

액화리그닌의 성분분석

황병호¹, 趙菊蘭¹, 공영토², 도금현²

Component Analysis of Liquefied Lignins

Hwang, Byung-Ho¹, Julian Zhao¹, Young-To Kong² and Guem-Hyun Do²

¹ 강원대학교, ² 임업연구원 목재가공과

I. 서 론

고갈되어 가는 화석자원의 대체자원으로서 목질계 바이오매스의 이용에 관한 연구는 국내 외적으로 매우 중요하게 대두되고 있다. 목질계 바이오매스는 재생산 가능할 뿐만 아니라 환경친화형 자원으로서 화석자원의 폭 넓은 용도를 가능케 할 수 있으므로 심도 깊게 연구 개발해야 할 중요한 문제이다. 이러한 실정에서 목재의 액화연구는 목재성분의 효율적 이용, 고부가가치화, 신소재 개발 등 환경친화형 바이오폴리머로서 신소재 제품의 개발이 기대되고 있다.

본 연구는 액화목재의 기능소재 개발연구의 일환으로서 액화목재의 성분 분리, 즉 탄수화물과 리그닌의 거동을 조사하던 중, 액화 변환된 리그닌 물질들을 유기용매로 분리하고 IR, NMR, GC-MS를 이용한 기기분석을 통하여 액화리그닌 물질을 분석하였다.

II. 실험 및 방법

2.1 재료 및 시료제조

액화리그닌 시료로는 시판되고 있는 lignin sulfonic acid(LSA, 동경화성사 L0098 GE01)와 잣나무 KP 리그닌을 조제하여 사용하였다. KP 리그닌 조제방법은 잣나무 목분을 KP조건하에서 증해하고 폐액을 pH9 이하로 조정하여 침전리그닌을 분리하고 아세톤 또는 THF에 용리시킨 후 증류수에 재침전시키고 진공여과하여 수집 건조하였다

2.2 리그닌의 액화처리

시료 리그닌설포산과 KP리그닌을 목재액화조건 Table 1과 같이 액화시켰다.

Table 1. Treatment condition and liquefaction yield of LSA and KP lignins

| Time (min.) | Temp. (°C) | Solvent | Yield | Remark |
|-------------|------------|--------------------------------|----------------------------------|--------|
| 60 | 180 | phenol (N ₂ gas) | 99.4% (LSA) 99.9% (KP lignin) | 1G-4 |

2.3 액화리그닌의 분리

상기 조건하에서 액화한 리그닌을 Fig. 1, 2와 같이 용매로 분리하여 각 fraction으로 분별하였다.

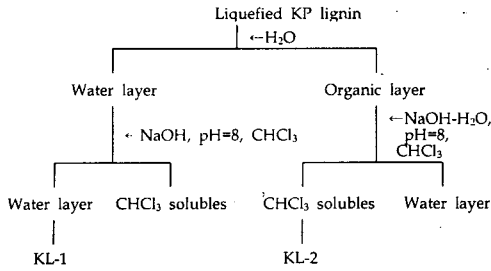


Fig. 1 The extraction of liquefied kraft lignin from *Pinus koraiensis*.

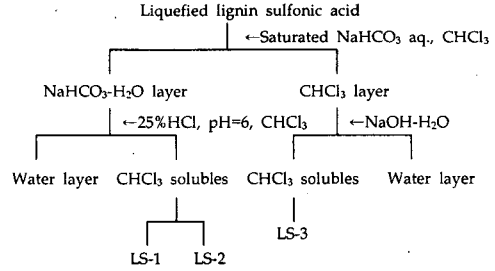


Fig. 2 The extraction of liquefied lignin sulfonic acid.

2.4 분석기기

KP리그닌과 리그닌설폰산, 그리고 각 분획 fraction KL-1, KL-2, LS-1, LS-2, LS-3의 IR 스펙트라는 BIO-RAD사 FT-IR Spectrometer(SPC-3200)와 JASCO사 IR-Report-100을 사용하여 무정형 분말 분획물은 KBr pallet 제조법으로, syrup상 분획물은 NaBr판으로 측정하였다.

액화리그닌의 각 분획 fraction의 $^1\text{H}(^{13}\text{C})\text{-NMR}$ 스펙트라는 DMSO 또는 D_2O 용매에 용해시켜 Varian Gemini 200과 Bruker 400MHz NMR Spectrometer로 측정하였다. 그리고, 각 분획 fraction의 GC-MS 스펙트라는 VG Analytical사의 GC-Mass Spectrometer(VG 70-VSEQ)를 사용하여 그 질량을 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

리그닌의 성분분리를 Fig. 1, 2와 같이 분리하여 얻은 분획물 KL-1, KL-2, LS-1, LS-2, LS-3 fraction에 대한 IR 스펙트라, $^1\text{H}(^{13}\text{C})\text{-NMR}$ 스펙트라, GC-MS 분석을 행하였으며, 리그닌의 액화 전후의 구조적 변화를 알기 위하여 시료 KP리그닌과 리그닌 설폰산도 IR과 NMR을 측정하여 비교 고찰하였다.

3.1 IR 스펙트라

Fig. 1, 2와 같이 분리한 KP 리그닌의 분획물 KL-1, KL-2와 리그닌 설폰산의 분획물 LS-1, LS-2, LS-3에 관하여 고찰하기로 한다.

Fig. 3은 액화반응 시키기전 KP 리그닌의 IR 스펙트럼로서, $3800\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ 는 자유 O-H 신축진동(stretching)이, 1749cm^{-1} 는 비공역 카보닐에스테르, 1660cm^{-1} 에는 카보닐의 신축진동이 잘 나타나고 있으며, $1605, 1500, 1460\text{cm}^{-1}$ 는 방향핵의 골격진동이, 1270cm^{-1} 에 guaiacyl 핵의 약한 흡수가 보이고 있으며, 668cm^{-1} 에 중간강도의 방향핵의 =C-H 흡수가 나타나고 있다.

Fig. 4는 KL-1 fraction의 IR로서 Fig. 3과 매우 유사하나 자유 수산기, 에스테르기, 카보닐기, 방향핵의 흡수가 상당히 강하게 나타나고 있는데 이는 전형적인 phenol의 흡수 패턴이다.

Fig. 5는 3400cm^{-1} 의 수산기, 1660cm^{-1} 의 카보닐기, $1600, 1595, 1465\text{cm}^{-1}$ 의 방향핵의 골격진동이, $1270, 1240\text{cm}^{-1}$ 의 guaiacyl 핵의 흡수가 보이며, $1020, 1005, 955\text{cm}^{-1}$ 는 용매 DMSO의 강한 피크이며, $805, 760\text{cm}^{-1}$ 에서 방향핵의 면외 변각진동이 나타나고 있는데 이는 방향핵의 변환을 의미한다. Fig. 5의 이러한 결과는 골격진동 방향핵이 변각진동 방향핵으로 많이 변화되었음을 알 수 있다.

Fig. 6은 lignin sulfonic acid의 IR 스펙트럼인데 $3500\text{-}3400\text{cm}^{-1}$ 에 강한 OH기의 신축진동이 1660cm^{-1} 의 매우 강한 카르보닐기의 신축진동이, $1605, 1585, 1460\text{cm}^{-1}$ 의 방향핵의 골격진동이, $1130, 1043\text{cm}^{-1}$ 는 방향핵의 면내 변각진동이, 668cm^{-1} 는 방향핵의 면외 변각진동이 잘

나타나고 있다.

Fig. 7의 LS-1 fraction은 Fig. 6과 비교하여 3860-3600cm⁻¹의 보다 강한 자유 수산기의 신축진동이 보다 강하게 나타나며, 방향핵의 약한 면내 변각진동이 나타나는 것이 특징이다.

Fig. 8은 LS-2 fraction의 IR로서, 3400cm⁻¹의 강한 수산기, 1595, 1500, 1460cm⁻¹는 방향핵의 골격진동이 약하게 나타나는 반면 805, 760cm⁻¹의 방향핵의 면외 변각진동이 강하게 나타나는 것이 특징이다. 또한 1265, 1240cm⁻¹의 guaiacyl 핵의 흡수도 비교적 강하게 나타나고 있다. 1050-995cm⁻¹의 강한 피크는 DMSO 용매 피크이다.

Fig. 9는 LS-3 fraction의 IR 스펙트럼로서 3400-3200cm⁻¹의 강한 수산기의 흡수가, 1595, 1495, 1470cm⁻¹의 방향핵의 골격진동이 비교적 강하게 나타나며, 1230cm⁻¹는 guaiacyl 핵의 강한 피크이다. 아울러 방향핵의 면외진동 피크도 강하게 나타나고 있다.

이상의 결과 방향핵의 변화와 guaiacyl 핵의 증가가 특징으로 나타나고 있다.

3.2 ¹H-NMR 스펙트라

두 시료, KP 리그닌과 리그닌 설포산의 액화 fraction들의 ¹H-NMR 스펙트라는 Fig. 10~16이며, 그 해석 데이터들은 Table 3에 요약 정리하였다.

Fig. 10은 KP 리그닌의 ¹H-NMR 스펙트라로서 일반적인 리그닌의 흡수 패턴을 잘 나타내고 있다. 즉, 7.92-9.88ppm의 aldehyde기, 6.88-7.37ppm은 방향핵의 피크, 2.30과 3.30ppm은 용매의 피크, 3.40-3.60ppm은 methoxyl 기, 4.03-4.40ppm은 β-O-4 결합, 4.40-5.90ppm은 H-α, β, γ 등의 피크이며, 2.00-2.05ppm은 지방족 알코올성 아세틸기이고, 2.05-2.09ppm은 페놀성 아세틸기의 피크이며, 6.56-1.93ppm은 methyl, methylene 기의 피크이다.

Fig. 11은 KL-1 fraction의 ¹H-NMR 스펙트라인데, 0.874-1.52ppm은 methyl, methylene 기의 피크이며, 2.50ppm은 용매, 3.40ppm은 용매의 강한 피크이며, 6.78-6.94ppm은 방향핵의 피크인데 비교적 약한 피크를 나타내고 있는데 이는 전형적인 phenol의 흡수 패턴이다.

Fig. 12는 KL-2 fraction의 ¹H-NMR 스펙트라인데, 1.16-1.52ppm은 methyl, methylene 기의 피크이고, 3.80ppm은 methoxyl 기의 피크, 3.82-3.92ppm은 H-α, β, γ 등의 피크이고, 6.78-6.93ppm은 방향핵(p-OH)의 피크, 6.96-7.13ppm은 guaiacyl 핵의 피크, 7.16-7.40ppm은 방향핵의 흡수 피크이다.

이상의 결과로부터 KP 리그닌은 액화반응 이후에 방향핵의 두드러진 감소현상과 메톡실기 증가현상이 나타나고 있는데 이는 리그닌 거대분자의 방향핵의 개열을 시사하고 있다고 생각된다.

Fig. 13은 리그닌 설포산의 ¹H-NMR로서, 전형적인 리그닌 흡수 패턴이다. 즉, 1.12-1.29, 1.78-2.00ppm은 methyl, methylene 기의 피크이고, 3.56-3.71ppm은 methoxyl 기의 피크, 3.86-4.93ppm은 H-α, β, γ 등의 피크, 2.50, 4.20ppm의 강한 피크는 용매의 피크, 4.93-5.15ppm은 Hα, β-1, β-O-4의 피크들, 6.33-7.42ppm은 방향핵의 피크이며, 8.39, 9.64ppm aldehyde의 피크들이다.

Fig. 14는 LS-1 fraction의 ¹H-NMR 스펙트라로서, 3.57-3.78ppm의 매우 강한 피크는 methoxyl 기의 피크이고, 6.55-7.04ppm은 방향핵의 피크로 나타내며, 9.28ppm은 aldehyde 기의 피크이다. Fig. 15와 16은 유사한 피크를 보이나 3.60ppm 부근의 methoxyl 기의 차이가 큰 점이 상이한 점이다.

이상의 결과로부터 리그닌 설포산의 액화반응에서도 방향핵의 감소현상과 메톡실기의 증가가 특징적이라 하겠다.

3.3 ¹³C-NMR 스펙트라

리그닌 두 시료의 액화 분획물의 ^{13}C -NMR 스펙트라는 Fig. 17~22와 같으며 그 데이터를 Table 4에 요약 정리하였다.

3.4 액화 분획물의 GC-MS 분석

3.4.1 KL-1 fraction의 분석

KP 리그닌 액화시 액화 용매로 사용한 phenol을 제거하기 위하여 H_2O 로 추출하고 재차 CHCl_3 으로 추출할 때 pH8까지 되도록 H_2O -NaOH를 첨가하였다. 이때의 수층에서는 sodium phenolate가 검출되었다.

3.4.2 KL-2 fraction의 분석

유기용매 분획물이므로 phenol과 guaiacol 등이 분석되었으며 미지물질도 있었다.

3.4.3 LS-1 fraction의 분석

LSA 액화시 사용한 phenol과 NaHCO_3 로 포화시켜서 chloroform으로 분리한 fraction인데, phenol이 주로 분석되었다.

3.4.4 LS-2 fraction의 분석

LSA의 분해물들인 다량의 phenol을 비롯하여 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene과 acetic acid phenyl ester, 1-phenyl ethanone, guaiacol, carbonic acid dipentyl ester, 등이 분석되었다.

3.4.5 LS-3 fraction의 분석

phenol과 guaiacol과 ethanol이 분석되었으며 미지물질도 있었다.

이들 데이터의 분석 결과, KP 리그닌이나 리그닌 설펜산이 질소기류하에서 180°C 에서 60분의 액화조건 하에서도 상당히 저분자화된 것을 알 수 있었다. 즉, phenol류와 phenyl ester 등 방향환으로 많이 변화되었고 분자량이 250이하의 물질들로 구조해석 되었다.

Table 5 GC-MS data of liquefied KP lignin and lignin sulfonic acid.

| Fraction | Ret-Time | Area (%) | Probable Assignment | Mass fragment (m/z) |
|----------|----------|----------|----------------------------------|------------------------------------|
| KL-1 | 24.590 | 61.32 | phenol | 94 , 66, 39 |
| | 22.886 | 4.82 | unknown | 173, 133, 119 , 91, 79, 43 |
| 23.142 | guaiacol | | 124, 109 , 81, 53 | |
| 23.690 | unknown | | 174, 142, 98, 83, 71 , 43 | |
| KL-2 | 24.508 | 93.67 | phenol | 94 , 76, 39 |
| | 23.176 | <0.001 | unknown | 86, 71 , 54, 43 |
| LS-1 | 24.637 | 19.28 | phenol | 94 , 66, 51 |
| | 18.599 | <0.001 | 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene | 110, 95 , 68, 52 |
| LS-2 | 20.097 | 0.68 | acetic acid phenyl ester | 136, 94 , 77, 66, 43 |
| | 20.803 | <0.001 | 1-phenyl ethanone | 120, 105 , 77, 51 |
| | 23.128 | 0.78 | guaiacol | 124, 109 , 81, 53 |
| | 23.531 | | carbonic acid dipentyl ester | 202, 173, 119, 91, 71 , 43 |
| | 24.504 | 98.94 | phenol | 94 , 66, 50 |
| | LS-3 | 6.765 | 0.21 | ethanol |
| 23.243 | | 0.26 | guaiacol | 124, 109 , 81, 63, 53 |
| 23.491 | | <0.001 | unknown | 246, 207, 175, 119 , 91, 57 |
| 24.116 | | 0.37 | unknown | 246, 159, 133, 105, 71 , 43 |
| 24.411 | | 99.16 | phenol | 94 , 66, 39 |

4. 결 론

KP 리그닌과 lignin sulfonic acid를 액화(180℃, 1hr.) 시켜 유기용매로 추출분리한 결과는 다음과 같다.

1. KP 리그닌의 IR 스펙트라에서 KL-1은 큰 변화가 없으나 KL-2는 방향핵의 감소 변화와 carbonylester도 크게 감소했으며, guaiacyl 핵은 증가현상이 있었다.

또한 LSA의 IR 스펙트라에서 LS-2는 carbonylester가 감소했으며, LS-1은 공역카르보닐기가 감소하였다.

2. KP 리그닌의 ¹H-NMR 스펙트라에서 KL-1은 방향핵의 큰 감소와 methyl기의 큰 증가현상이 두드러지며, KL-2는 역으로 방향핵의 큰 증가현상과 methoxyl기의 감소현상이 큰 것이 특징이다. 또한 LSA의 ¹H-NMR 스펙트라에서 LS-1, LS-2는 methoxyl기 와 방향핵의 증가와 측쇄의 감소현상이, LS-3은 방향핵과 알데히드기의 증가와 methoxyl기의 현격한 감소현상이 나타나고 있다.

3. KP 리그닌의 ¹³C-NMR 스펙트라에서 KL-2는 guaiacyl 핵의 증가현상이 나타났다. 또한 LSA의 ¹³C-NMR 스펙트라에서 LS-1, LS-2, LS-3는 방향핵, 즉 guaiacyl의 큰 증가현상이, methoxyl기의 감소현상이 나타났다.

4. KP 리그닌의 GC-MS 분석 데이터에서 KL-1-은 주로 sodium phenolate가, KL-2는 phenol과 guaiacol 등이 분석되었다. 또한 LSA의 GC-MS 분석 데이터에서 LS-1, LS-2, LS-3에서도 역시 phenol과 guaiacol, acetic acid phenyl ester, carbonic acid dipenyl ester 등이 분석되었으며, 변화된 리그닌중 구조 해석키 어려운 5개의 미지물질도 있었다.