

최 종  
연구보고서

# 액화목재의 기능소재 개발

Development of functional materials from  
liquefied wood

기능소재 개발

Development of functional materials from liquefied wood

액화목재의 구조분석

Structure elucidation of liquefied wood

임업연구원  
(강원대학교, 중부대학교)

농림부



## 최종 보고서

1999년도 농림기술개발사업에 의하여 완료한 액화목재의  
기능소재 개발에 관한 연구의 최종 보고서를 별첨과 같이 제출  
합니다.

- 첨부 : 1. 최종보고서 10부  
2. 최종보고서 디스켓 1매

2000년 12월 20일

주관연구기관 : 임업연구원

총괄연구책임자 : 도금현 (인)

주관연구기관장 : 임업연구원장

직인

농림부장관 귀하

## 제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “액화목재의 기능소재 개발” (세부과제 “기능소재 개발”, “액화목재 구조분석”)의 최종보고서로 제출합니다.

2000. 12. 20

주관연구기관명 : 임업연구원  
총괄연구책임자 : 도 금 현  
세부연구책임자 : 공 영 토  
연 구 원 : 여 운 홍  
연 구 원 : 강 인 애  
연 구 원 : 강 창 호  
연 구 원 : 손 동 원  
협동연구기관명 : 강원대학교  
협동연구책임자 : 황 병 호  
협동연구기관명 : 중부대학교  
협동연구책임자 : 장 준 복

여 백

## 요 약 문

### I. 제 목

액화목재의 기능소재 개발

### II. 연구개발의 목적 및 중요성

최근 인류 최대의 3가지 문제, 즉 인구폭발, 신흥공업국 및 개발도상국의 공업화로 가까운 장래에 석유를 포함한 자원의 고갈과, 인간의 이러한 산업활동의 결과로 인한 지구환경 악화문제 등의 소위 3대 과제가 심각하게 제기되고 있다. 이들은 우리들이 생각하고 있는 이상으로 절박한 문제이다. 대기중 탄산가스 농도의 증가원인은 산림면적의 감소보다 석유사용의 증가로 인한 것이 2.5배나 높다고 한다. 이에 대한 대응책이 에너지 과학분야의 사람들에 의해 진지하게 고려되고 있으나, 목재분야에서도 바이오매스의 기능성 유기재료화 검토라는 형태로 적극적으로 추진되고 있다. 이러한 측면에서 친환경성 재료인 목재성분을 석유계 합성수지의 원료로 대체 이용코저 하는 것은, 지구환경보전 뿐만 아니라, 석유의 소비를 직접적으로 줄인다는 점에서도 큰 의의를 지니고 있다.

금후 지구환경 보전과 자원의 효율적 이용의 두가지를 동시에 추구하기 위하여는 목재이용의 단계를 한차원 높이는 것이라고 할 수 있다. 즉, 지금까지 주로 고체형태로만 이용되던 목재를 액체상태로 만들어 석유계 합성수지의 원료로 대체하는 기술 등이 여기에 포함된다. 석유계 합성수지의 대체재료로 목재 등 리그노셀룰로오스의 이용은 『목재자원

의 차세대 이용』이라 불리워지고 있다. 이러한 배경에는 목재는 지구환경보전에 우호적인 재료, 즉 친환경성 재료이기 때문이며, 석유화학공업 이후의 대체산업으로서 목재화학공업이 등장하리라 예측되고 있기 때문이다.

본 연구는 목재성분을 액화시킨 액화목재의 석유계 합성수지 대체에 의한 석유계 자원의 소비절감 및 생활폐기물중의 목질계 자원을 재활용코저 수행하였다.

### III. 연구개발 내용 및 범위

1. 액화목재 제조방법 개발(특허 제 173442호, 제 267751호)
2. 액화목재의 기능소재 개발
  - 가. 액화목재를 이용한 폴리우레탄 발포재 제조(특허 제 239218호)
  - 나. 액화목재·폴리프로필렌 섬유(원단) 제조
  - 다. 액화목재 접착제 제조
  - 라. 액화목재·폴리프로필렌 플라스틱 제조
  - 마. 액화목재 필름제조
  - 바. 액화목재 혼련수지의 색상 개선
  - 사. 액화목재 플라스틱·필름의 생분해 검정
3. 액화목재의 구조 분석
  - 가. 액화목재의 성상 분석
  - 나. 액화탄수화물의 성상 분석
  - 다. 액화리그닌의 성상 분석

#### IV. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

- 본 연구 결과, 폐목질재료를 액화시켜 액화목재를 제조함으로써 이들 폐목질재료의 새로운 이용 가능성을 제시하였으며,
- 액화목재 제조방법으로는 3가지의 용매를 이용한 제조 방법을 개발하여 2종의 특허를 취득하였으며,
- 기능소재 개발부문에서는 발포재, 플라스틱, 섬유, 접착제, 필름 등의 연구를 수행하였으며, 특히 액화목재를 이용한 발포재의 제조(특허취득), 플라스틱의 제조 및 섬유의 제조는 기존의 제품과 물성면이나 공정면에서 큰 차이가 없어 무난히 사용 가능할 것으로 생각 됨.
- 구조분석 부문에서는 액화목재 자체의 성분과, 탄수화물 및 리그닌을 액화하여 이들의 화학구조를 GC-MS 등으로 기기분석하여 구조를 동정 확인하였음.
- 연구성과를 국유특허 매각 등으로 산업화를 실시코져 함.



여 백

## SUMMARY

This research was carried out of the manufacture of functional materials from liquefied wood made from waste wooden materials. Universities of Kangwon and Joongbu have co-operated with researchers of the Forest Research Institute since 1995. This High Technology Development Project was funded by the Ministry of Agriculture and Forestry. The major findings and conclusions were as follows:

Modified woods were dissolved above 95% in a shorter time and at lower temperatures as compared with untreated wood. However, the liquefaction method of modified wood wasn't a good method because of the use of lots of chemicals and the drying of modified wood before liquefaction treatment

The effects of temperature, liquid ratio and time in process control of liquefaction from *Pinus koraiensis* wood powder by phenol were evaluated by response surface methodology. Temperature was a more important factor influencing the liquefaction yield than reaction time and liquid ratio. Constant coefficients of all static analysis results showed very high significant levels. On the other side, temperature, reaction time and liquid ratio had no effect on residue sugar yields. Constant coefficients of static analysis results showed low significant levels. The optimal condition for the liquefaction by phenol was estimated to be 160°C, 30 minutes at the

wood powder and phenol ratio of 1: 2.

In the case of polyhydric alcohols, temperature was an important factor influencing the liquefaction yield as phenol. The optimal condition for the liquefaction was estimated to be 170°C, 60 minutes at the wood powder and polyhydric alcohol ratio of 1: 2.5.

In the liquefaction by dioxane and water, it was easy to collect used solvents because of the low boiling point but necessary to raise heating fluidity.

We took out two korean patents for the manufacturing of liquefied wood (korean patent no. 173442, 267751).

In this research, many functional materials, for example poly urethane foams, polypropylene fiber, wood adhesives, plastics and films, were made from liquefied wood.

Foams with liquefied wood were manufactured by means of current manufacture processing of urethane foam. The increaser weights of liquefied wood, the decreaser density of the foam. If the adding amounts of liquefied wood were above 20% against total weight of the foam, the making of foams with liquefied wood was difficult because of high viscosity. This was an economical and environmental method because foams were foamed at room temperature and freon gas wasn't used a foaming agent. In this way, we took out a korean patent for the manufacturing of urethane foam used liquefied wood (korean patent no. 239218).

Polypropylene fiber was made from polypropylene adding 5% of liquefied wood. This fiber could take a second dyeing ability to polypropylene that doesn't take a dyeing ability after first dyed.

Adhesives made from liquefied wood had enough dry strength above KS level but hadn't a good wet strength.

Plastics were manufactured by polypropylene and liquefied wood. DSC(Differential Scanning Calorimetry) and TGA (Thermogravimetric analysis) results of liquefied wood and polypropylene composites were shown that thermal properties of these composites were similar to those of virgin polypropylene. Tensile strength and elongation values of liquefied wood and polypropylene composites with 10wt% liquefied wood were similar to those of virgin polypropylene. However, these properties were decreased when liquefied wood contents were more than 10wt%. The combination of MAPP (Maleic anhydride polypropylene), as a coupling agent, with liquefied wood and polypropylene composites had no effect on increasing physical properties and compatibility of liquefied wood and polypropylene.

Films with liquefied wood were manufactured by high density polyethylene, low density polyethylene and liquefied wood. As plastics, tensile strength and elongation values of liquefied wood and high density polyethylene films or liquefied wood and low density polyethylene films with 10wt% liquefied wood were similar to those of virgin high density polyethylene or low

density polyethylene. However, blowing of the film was very difficult above 30%wt liquefied wood against total weight of the film because of some remains of liquefied wood.

Liquefied wood was a dark brown color. Many methods were tried to improve its color. However, there were few effects on improving of its color. To add some pigment of polypropylene when they were mixing between liquefied wood and polypropylene was the best method for improving its color.

15 rotting fungus were selected to be able to grow in the liquefied wood. From the decay test, Foams with liquefied wood had a degradable property because a little mycelium grew in the foam and broken structures were found by SEM(scanning electron microscope). Then, plastics and films had a little loss in weight 8 weeks after the decay test.

Liquefactions of the korean pine wood(*Pinus Koraiensis sieb. et zucc.*), carbohydrates,  $\alpha$ -cellulose, cellobiose, kraft pulp lignin from korean pine, lignosulfonate and acetosolv lignin were carried out in the presence of polyalcohol(ethyleneglycol and polyethylene glycol), phenol and dioxane using sulfuric acid as a catalyst at various temperature and time. Liquefied mixture of samples were extracted with water, chloroform, n-hexane and ethyl acetate and ethanol, fractionated on silica gel column. The fraction were then analyzed using GPC, GD, FT-IR, GC-MS,  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$ .

The results were summarized as follows.

Molecular weight distribution of the carbohydrates in liquefied wood were 500-1,000 with phenol and dioxane, that of lignin in liquefied wood were 1,000.

In the liquefied wood, the liquefied compounds from cellulose and hemicellulose were a) alcohol compounds such as 1,2-propanediol (propylene glycol), 2-methyl-1,3-pentadiol and 1,1'-oxybis-2-propanol, b) ether compounds such as 2-ethyl-4-methyl-1,3-dioxolane and methyl tetradecenyl ether, c) hydroxyl ether compounds such as 2-(2-hexoyethoxy) ethanol, 1-ethoxy-2-propanol, 2-(2-hydroxypropoxy)1-propanol, 1-isopropanoxy-2-propanol, 1,1'-[(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis-(oxy)]bis-2-propanol, bis(1-methyl-2-hydroxyethyl) ether, d) compounds with some of the functional groups of carbonyl, hydroxyl, ether and C=C such as 4-methyl-2-furanmethanol, 4-methyl-1,3-dioxolan-2-one, 3,4-dimethoxy-2-penten-2-one, 4-methoxy-3-isobutoxy-2-pentanone, 2,3-dimethyl-3-methoxy-1-pentene and 10-methyl-9-hydroxy-octadecanoic acid ethyl ester, e) pyranoglucose derivative 2,3-dihydroxy-5-hydroxymethylcyclopentanate.

The liquefied compounds from lignin of the wood such as eugenol, guaiacyl propane (2-methoxy-4-propylphenol), 3,4-bis(4'-hydroxy-3'-methoxyvenzyl)tetrahydrofurane and benzoic acid were identified. The liquefied compounds from the extractive of the wood such as (Z)-9-octadecenoic acid 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester,

dehydroabiatic acid 2'-hydroxypropanyl ester were also identified.

Degradation and dehydration reaction occur during liquefaction of wood carbohydrate under the acid catalyst, glycosidic linkages can easily be hydrolyzed, a series of further degradation products and condensed compound may be formed hydroxymethylfurfural(HMF) from hexose sugar, mainly glucose. Further degradation, HMF is converted to levulinic acid and formic acid.

In the liquefied cellulose, 2,2'-methylenebisphenol, 4,4'-methylene bisphenol, 3-methyl-2-hydroxyphenyl-2'-hydroxyphenylmethane, 1-methoxy-4-(2-phenylethenyl)-benzene, (E)-2-hydroxy-4'-methoxy-stilbene, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethanol, 1,1-bis(2'-hydroxyphenyl)-ethane 2,4'-ethylenebisphenol, etc. 30 phenol derivatives and 2,4-dimethyl-5,7-decadienol-1,4, 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone were identified.

In the liquefied cellobiose with polyalcohol, levulinate compound may be formed from the condensed compound of solvent and degraded carbohydrate. In the liquefied cellobiose, glucose, ethanone, acetic acid etc. were identified.

In the liquefied KP lignin, guaiacol was identified as the largest amount. In the liquefied lignosulfonate, guaiacol, acetic acid phenyl ether, 3-syringyl-1,3-dibutanol, 1-phenylethanone furancarboxylic acid pentanic acid-3-ester, 4-phenyl-1-butanol and

ethanol were identified.

From the above results, reaction pathways on the liquefaction of lignin and cellulose were proposed : The radical reaction pathway for lignin, the electrophilic substitution reaction for the cellulose and the acid hydrolysis, dehydration, oxidation reaction for the wood. Phenol as a solvent did not react with any compound in the lignin liquefaction, but it might react with the reaction intermediates as well in the cellulose and the wood liquefaction



여 백

# CONTENTS

Part I. Introduction .....	21
Part II. Development of functional materials from liquefied wood .....	27
Chapter 1. Introduction .....	27
Chapter 2. Manufacture of liquefied wood .....	29
Section 1. Manufacture of liquefied wood from modified wood .....	29
Section 2. Manufacture of liquefied wood from untreated wood by phenol .....	36
Section 3. Manufacture of liquefied wood from untreated wood by polyhydric alcohol.....	42
Section 4. Manufacture of liquefied wood from untreated wood by dioxane and water.....	44
Section 5. Liquefaction Optimization by Response Surface Methodology .....	46
Conclusion .....	56
Chapter 3. Manufacture of functional materials from liquefied wood .....	57
Section 1. Manufacture of polyurethane foam .....	57
Section 2. Manufacture of polypropylene fiber .....	64
Section 3. Manufacture of adhesives .....	67
Section 4. Manufacture of plastics .....	77

Section 5. Manufacture of films .....	85
Section 6. Improvement color of liquefied wood and its materials .....	98
Conclusion .....	111
Chapter 4. Degradation of functional materials made from liquefied wood .....	113
Section 1. Selection of fungus .....	113
Section 2. Degradation of polyurethane foam made from liquefied wood and PPG .....	120
Section 3. Degradation of plastics and films made from liquefied wood and PP .....	122
Section 4. Degradation of films made from liquefied wood and LDPE/HDPE .....	125
Conclusion .....	129
References .....	130
 Part III. Structure elucidation of liquefied wood .....	 145
Chapter 1. Introduction .....	145
Chapter 2. Characteristics analysis of liquefied wood .....	148
Section 1. Characteristics analysis of liquefied wood ....	148
Section 2. Characteristics analysis of liquefied wood with polyalcohols .....	160
Section 3. Characteristics anlaysis of liquefied wood with phenol .....	179
Conclusion .....	196

Chapter 3. Characteristics analysis of liquefied	
carbohydrates .....	198
Section 1. Characteristics analysis of liquefied	
carbohydrates .....	198
Section 2. Characteristics analysis of liquefied cellulose	
with phenol .....	211
Section 3. Characteristics analysis of liquefied	
cellobiose .....	230
Conclusion .....	244
Chapter 4. Analysis of liquefied lignins .....	245
Section 1. Analysis of liquefied acetosolv lignin .....	245
Section 2. Analysis of liquefied lignosulfonate and kraft	
lignin .....	255
Conclusion .....	279
References .....	281

여 백

# 목 차

제 1 장	서론 .....	21
제 1 절	연구개발의 목적과 범위 .....	21
제 2 장	기능소재 개발 분야 .....	27
제 1 절	서설 .....	27
제 2 절	액화목재의 제조방법 .....	29
1항	화학처리 목분의 액화목재 제조 방법 .....	29
2항	무처리 목분의 폐놀에 의한 액화목재 제조방법 .....	36
3항	무처리 목분의 다가알콜에 의한 액화목재 제조방법 ...	42
4항	무처리 목분의 저비점 용매에 의한 액화목재 제조방법 ...	44
5항	반응표면분석법에 의한 최적 액화목재 제조조건 구명 ...	46
결론	.....	56
제 3 절	기능소재 개발 .....	57
1항	액화목재를 이용한 발포재 제조 .....	57
2항	액화목재를 이용한 폴리프로필렌 섬유 제조 .....	64
3항	액화목재를 이용한 접착제 제조 .....	67
4항	액화목재를 이용한 플라스틱 제조 .....	77
5항	액화목재를 이용한 필름제조 .....	85
6항	액화목재의 색상 개선 .....	98
결론	.....	111
제 4 절	액화목재 플라스틱 및 필름의 생분해 검정 .....	113
1항	액화목재에 활력을 갖는 부후균 탐색 .....	113
2항	액화목재 발포재의 생분해 검정 .....	120

3항	액화목재와 폴리프로필렌수지 혼련에 의한 플라스틱 및 필름의 생분해 검정 .....	122
4항	액화목재와 저밀도 및 고밀도 폴리에틸렌수지 혼련 필름의 생분해 검정 .....	125
	결론 .....	129
	참고문헌 .....	130
제 3 장	액화목재의 구조분석 분야.....	145
제 1 절	서설 .....	145
제 2 절	액화목재의 성상분석 .....	148
1항	액화목재의 성상분석 .....	148
2항	폴리알코올 액화목재의 성상분석 .....	160
3항	폐놀 액화목재의 성상분석 .....	179
	결론 .....	196
제 3 절	액화 탄수화물의 성상분석 .....	198
1항	액화 탄수화물의 성상분석 .....	198
2항	폐놀 액화 cellulose의 성상분석 .....	211
3항	액화 cellobiose의 성상분석 .....	230
	결론 .....	244
제 4 절	액화 리그닌의 성상분석 .....	245
1항	초산리그닌 액화물의 분석 .....	245
2항	리그노설포네이트와 크라프트리그닌 액화물의 분석 ...	255
	결론 .....	279
	참고문헌 .....	281

# 제 1 장 서 론

## 제 1 절 연구개발의 목적과 범위

대부분의 목재는 온도가 높아지면 액체가 되고 온도가 낮아지면 고체로 되나, 목재는 온도가 높아지면 타 버린다. 이러한 원인은 목재는 탄수화물과 리그닌이 복합적으로 결합되어 있고, 셀룰로오스의 60~70%가 결정화 되어 있는 등의 이유 때문이다. 이로 인하여 지금까지 목재는 액체화가 불가능하였다. 고체인 물체가 액체로 되면 이동, 수송, 제품의 균질성 등의 면에서 매우 많은 장점을 지니게 된다. 따라서 대량소비를 위하여는 고체보다 액체가 유리한 경우가 월등히 많다.

목재화학 연구의 가장 오래된, 그리고 가장 큰 목표 중 하나는 목재성분을 플라스틱, 비닐 등의 합성수지의 원료로 사용코저 하는 것이다. 이론적으로, 또 실험실적으로는 목재성분으로 석유계 합성수지의 모든 제품, 즉 플라스틱, 비닐 등의 모든 제품의 제조가 가능하나, 산업적 측면으로는 불가능하였다. 즉 제조경비면에서 석유계의 합성수지 보다 월등히 비싸게 되는 불리점이 있었다. 이로 인하여 한정자원인 석유계 자원의 대체를 위한 바이오매스자원의 변환이용의 실현이 매우 어려웠던 것이 사실이며, 이 문제는 오늘날에도 목재화학공학 연구 분야의 중대한 관심사의 하나이다.

근대문명은 플라스틱 문화라고 할 정도로 플라스틱 제조기술이 매우 발달해 왔다. 이러한 기술의 바탕인 고분자 연구분야에서는 플라스틱류가 자연분해성이 되기 위하여는 이들 원료인 수지를 식물성분에서 얻어야 한다는 지구규모의 크나 큰 목표를 정해 놓고 있다. 이러한 명제는 오랜 동안의 연구결과 얻어진 결론으로서, 금후 플라스틱 연구의 일차적인 관심은



원료수지에 있다는 것을 잘 나타내고 있다.

이상 열거한 두개의 연구분야의 요구충족을 위하여는 목재성분을 보다 경제적인 방법으로 합성수지의 원료로 사용하는 것이다. 이러한 점에서 목재성분을 저분자화하여 액체화시키는 목재액화 기술은 대단히 중요한 기술이며, 더우기 석유계의 합성수지 보다 저렴한 방법으로 목재를 액화시킬 수 있다면 이는 기존의 석유계 합성수지 제조공업을 위협할 수 있는 매우 중대한 기술 중 하나이다.

한편 지금까지 생활폐기물은 대개 매립이나 연소에 의존 처리되어 왔으나, 생활폐기물의 매립은 거의 모든 국가에서 매립지가 부족하고 매립에 소요되는 경비 또한 매우 크며, 매립 후에는 지하수를 오염시켜 또 다른 환경을 오염시키는 등의 문제점을 야기시키고 있다. 또 생활폐기물을 연소시켜 에너지원으로 활용코저 하나 폐기물의 연소는 dioxin 이라는 독성물질이 배출되기 때문에 세계적으로 금지추세에 있다. 최근 dioxin이 발생되지 않는 새로운 연소방법이 개발되어 있다고 하나, 실제로 자원의 재활용 면에서 폐기물의 연소는 억제시켜야 한다는 논리가 강하게 나타나고 있다. 따라서 목질계 폐기물의 재활용은 산림자원의 절약에 의한 지구 환경보전과 폐기물의 매립이나 연소로 인한 이차적 오염을 방지할 뿐만 아니라, 특히 자원의 활용 차원에서, 즉 폐기자원을 이용한다는 측면에서, 극히 중대한 연구과제중 하나이다. 고도산업 사회에서 대량생산, 대량소비, 대량폐기의 경제시스템은 이미 한계에 도달하고 있어, 대전환이 불가피한 상황이라고 공통 인식하고 있다. 목재산업의 경우 폐기목재의 처리, 처분이 매우 어려운 현실로 다가와 있다. 우리나라의 경우 생활폐기물중 목재와 종이류가 차지하는 비율은 23%이다. 미국의 경우 생활폐기물중 목재와 종이류가 41%를 차지하고 있어, 우리나라의 경우 앞으로 생활폐기물중 목재와 종이류의 발생량은 앞으로도 계속 증가될 것으로 추정된다.

액화목재의 원료는 짚 등의 농산폐기물은 물론이고, 건축 폐자재, 생활폐기물 중 목재와 종이류도 이용 가능하여 금후 이 기술이 정착되면 자원의 재활용은 물론 환경보전에도 중요한 의의를 지니고 있다. 아울러 화석자원에 의존하고 있는 석유화학 공업의 후속 산업으로서, 목재화학 공업의 진출이 실현될 것이며, 이것은 반드시 실현되어야 할 21세기 인류의 최대 당면과제중 하나이다.

본 연구는 목질재료를 액화시켜 발포재, 플라스틱, 필름, 접착제, 섬유 등 기존의 석유화학제품의 원료물질로서 사용하기 위하여 이들의 제조 방법을 개발하여 이들의 물성을 평가하고, 또한 액화목재의 성분을 분석, 구명하고자 수행하였다.

여 백



여 백

## 제 2 장 기능소재 개발 분야

### 제 1 절 서 설

목재는 재생산 가능한 생물자원이고, 사용 후 폐기되면 자연상태에서 분해가 가능한 자연분해성 재료라는 점에서 석유계 합성수지 재료와는 근본적인 차이가 있다. 이러한 식물자원을 이용하여 석유계 합성수지를 대체하는 무공해의 새로운 소재를 개발하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.

화학적으로 목재는 일정한 배열을 하고 있는 약 50%의 셀룰로오스와 20~30%의 헤미셀룰로오스, 20~30%의 리그닌이 결합하고 있는 우수한 천연 복합재료이다. 그러나, 통상 3대 주요원료에는 목재가 포함되지 않는다. 이는 목재가 금속, 플라스틱, 유리 또는 세라믹의 경우와는 달리 열에 의한 유동성이 없어 가공법이 협소하기 때문이다. 목재가 열유동성이 없는 것은 첫째 셀룰로오스의 60~70%가 결정화 구조를 가진 결정성 고분자이며, 둘째 리그닌이 3차원 망상구조를 한 초거대 고분자인 점, 셋째 목재는 리그닌과 다당류간에 화각결합이 존재하고 있다는 점에 기인한다.

따라서 가공법이 협소한 목재에 플라스틱과 같은 성질을 부여하거나, 용액상으로 만들어 줄 수 있다면 목재의 가공법을 근본적으로 확대할 수 있을 것이다. 또한 이와같은 성질이 부여되면 파티클보드나 섬유판으로도 사용할 수 없는 목분이나, 대패밥, 임지폐잔재등 폐목질자원을 고부가가치로 제품의 원료로 사용 가능할 것이다.

이에 대한 연구로서 외국의 경우, 에테르화 또는 에스테르화 등 극히 일반적인 화학처리로 목재가 열 유동성 및 용제가용성을 갖는다는 것이 알려졌다. 또한 화학처리를 하지 않은 목질재료도 용제에 의해 액상으로 변

화시키는 방법이 알려지고 있다. 우리나라의 경우, 임업연구원에서 1991년부터 목재의 용액화에 대한 연구를 수행하여 액화목재 제조법을 개발하였다. 이 방법은 白石 등의 방법에 비해 반응온도나 반응시간 등에 있어 훨씬 우수한 방법이다.

그리고 이들 액화목재의 이용방법으로는 발포재료의 이용, 탄소섬유로의 이용 등이 거론되고 있으나 아직 미진한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 석유화학 원료를 대체할 수 있는 기능소재를 개발할 목적으로 폐목질 자원으로부터 액화목재를 제조하는 방법과 액화목재를 이용하여 발포재, 플라스틱, 필름, 섬유, 접착제 등을 제조법을 개발하고 이들 물성을 비교하였으며, 생분해성을 검정하였다.

## 제 2 절 액화목재의 제조 방법

### 제 1 항 화학처리 목분의 액화목재 제조 방법

#### 1. 공시재료

공시재료로는 잣나무 및 리기다소나무를 분쇄기(willey mill)로 분쇄하여 40-60 mesh 부분의 목분을 기건상태로 건조하여 사용하였다.

#### 2. 시험방법

##### 가. 목분의 전처리

##### 1) 아세틸화

전건 목분 2g 을 상온에서 초산 1.9ml로 2시간 전처리시킨 후 초산 13.3ml, 무수초산 5.6ml 및 황산 0.1ml를 첨가하여 40-50℃에서 5시간 반응시켰다. 반응목분을 1G2 글래스필터에 증류수로 여액이 중성이 될때까지 세척한 후 건조기에 건조하여 증량증가율을 산출하였다.

$$\text{증량증가율(\%)} = \frac{B-A}{A} \times 100$$

A : 처리전 전건 목분 무게(g)

B : 처리후 전건 목분 무게(g)

##### 2) 카르복시메틸화

전건목분 15g 을 isopropyl alcohol 400ml에 넣고 10분간 교반시킨 후 30% 수산화나트륨 수용액 40ml을 30분 동안 첨가한 후 1시간 동안 교반 시켰다. 이후 18g의 클로로초산(monochloroacetic acid)을 30분 동안 첨가한 후 55℃에서 3.5시간 동안 반응시켰다. 반응종료 후 액을 제거하여 70% 메틸알콜에 목분을 넣고 교반하면서 90% 초산으로 중화시킨 후 액을 여과하고 다시



메틸알콜로 수회 세척하여 여액이 중성이 될때까지 반복한 후 60℃ 건조기에 서 건조하여 1)과 동일한 방법으로 증량증가율을 산출하였다.

#### 나) 화학처리 목분의 액화목재 제조

아세틸화 목분 또는 카르복시메틸화 목분을 내압 용기에서 페놀, 비스페놀 A, *m*-크레졸, polypropyleneglycol(PPG)등을 적정 증량비율로 첨가하여 100-150℃에서 30-60분간 반응시킨 후 3G4 글래스필터로 여과하고, 내압용기 내벽에 묻은 액화물은 다이옥산 또는 디메틸포름아미드로 씻어 3G4 글래스필터로 여과한 후, 건조 후 무게를 측정하여 역산으로 액화목재의 수율을 측정하였다.

$$\text{액화수율(\%)} = 100 - \frac{A-B}{A} \times 100$$

A : 처리전 전건 목분 무게

B : 처리후 전건 목분 무게

## 2. 시험결과

### 가. 전처리 목분의 증량증가율

아세틸화 및 카르복시메틸화 처리를 한 목분의 증량증가율은 각각 Table 2-1 및 2-2와 같다.

Table 2-1. Weight increase of wood powders by the acetylation.

Species	Treatment temp. (°C)	Weight increase(%)
<i>Pinus rigida</i>	40	10.2
	50	14.5
<i>Pinus koraiensis</i>	40	23.6
	50	22.9

목재에 아세틸화나 카르복시메틸화 처리등 전처리를 하면, 목재내 수산기에 아세틸기나 카르복시메틸기가 치환되어 목분의 중량은 증가하게 된다. 리기다소나무 아세틸화 처리목분의 경우, 40℃에서 10.2%, 50℃에서 14.5%의 중량증가율을 나타냈으며, 잣나무의 경우 40℃에서는 23.6%, 50℃에서 22.9%의 중량증가율을 나타내어 리기다소나무에 비해 중량증가율이 높았다.

카르복시메틸화 처리후 목분의 중량증가율은 처리온도 55℃에서 리기다소나무와 잣나무의 수종간에는 큰 차이가 없이 약 20% 정도의 중량증가율을 보였다. 이는 森田등이 목분을 화학처리한 결과, 아세틸화 목분의 중량증가율은 42%, 카르복시메틸화 목분의 중량증가율은 32%인 것에 비하여 중량증가율이 낮은 편이었다. 이것은 화학처리 시약 및 방법의 차이에 인한 것으로 생각된다.

Table 2-2. Weight increase of wood powders by the carboxymethylation.

Species	Treatment temp. (°C)	Weight increase(%)
<i>Pinus rigida</i>	55	20.2
<i>Pinus koraiensis</i>	55	20.9

#### 나. 전처리 목분의 액화 목재 제조

아세틸화 리기다소나무의 폐놀에 의한 액화목재 제조는(Table 2-3) 150℃, 60분에서 열화제이철 또는 황산촉매하에서 거의 완전히 액화되었으며, 100℃, 30분간의 반응으로도 95% 이상의 액화목재를 제조할 수 있었다. 이때 액화율을 제고하기 위해서는 촉매를 사용하는 것이 타당하다. 이는 白石등이 발표한 지방산에스테르화 목재의 폐놀에 의한 액화조건인 200-270℃에서 20-150분간 처리한 조건보다 온도의 강하 및 시간을

많이 단축시킨 것이다.

Bisphenol A에 의한 아세틸화 리기다소나무의 액화는 150℃, 30분에서 염화제이철 또는 황산을 촉매로 사용할 경우 96.5%가 액화되었다 (Table 2-4). 그러나 100℃에서는 처리시간과 촉매에 상관없이 용해되지 않았다. 이는 비스페놀 A의 용점이 150℃ 부근으로 페놀의 41℃, *m*-크레졸의 12℃에 비해 높기 때문에 100℃에서는 액화가 어렵다고 생각된다.

따라서 비스페놀 A로 아세틸화 목분을 액화하기 위해서는 150℃ 이상의 온도를 필요로 한다.

*m*-크레졸에 의한 액화는 염화제이철 또는 황산촉매를 사용하여 150℃에서 30분간 처리했을 때 98.6%가 액화되었으며, 100℃ 30분간의 반응으로도 95% 이상의 액화가 가능하였다 (Table 2-5). *m*-크레졸에 의한 아세틸화 목분의 액화조건은 페놀과 거의 같은 조건이었다.

Table 2-3. Liquefaction of acetylated *Pinus rigida* wood powder by phenol.

Treatment temp(℃)	Treatment temp(min.)	Catalysts	Liquefaction (%)
150	60	FeCl <sub>3</sub>	95.8
	60	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	98.9
	30	FeCl <sub>3</sub>	94.9
	30	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	99.9
100	60	FeCl <sub>3</sub>	97.9
	60	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	98.9
	30	FeCl <sub>3</sub>	96.0
	30	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	98.4

1. Composition of mixture: acetylated wood powder 2g + phenol 5g + catalysts
2. Liquefaction was measured by remaining weight after filtering by 3G4 glass filter.

Table 2-4. Liquefaction of acetylated *Pinus rigida* wood powder by bisphenol A.

Treatment temp(°C)	Treatment temp(min.)	Catalysts	Liquefaction (%)
150	60	FeCl <sub>3</sub>	90.4
	60	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	88.6
	30	FeCl <sub>3</sub>	96.5
	30	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	95.0
100	60	FeCl <sub>3</sub>	Insoluble
	60	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	Insoluble
	30	FeCl <sub>3</sub>	Insoluble
	30	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	Insoluble

Note : Compositions of mixture and liquefaction were same as Table 2-3.

아세틸화 잣나무 목분의 페놀에 의한 액화(Table 2-6)는 아세틸화 리기다소나무의 페놀에 의한 액화와 거의 같은 경향으로 150°C에서 황산촉매를 사용하여 30분간 처리했을 때 액화율은 97-99%로 거의 완전히 액화되었다.

Table 2-5. Liquefaction of acetylated *Pinus rigida* wood powder by *m*-cresol.

Treatment temp(°C)	Treatment temp(min.)	Catalysts	Liquefaction (%)
150	60	FeCl <sub>3</sub>	96.4
	60	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	98.5
	30	FeCl <sub>3</sub>	98.6
	30	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	97.6
100	60	FeCl <sub>3</sub>	97.8
	60	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	94.6
	30	FeCl <sub>3</sub>	98.2
	30	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	99.1

Note : Compositions of mixture, catalysts and liquefaction were same as Table 2-3.

Table 2-6. Liquefaction of acetylated *Pinus koraiensis* wood powder by phenol.

Treatment temp(°C)	Treatment temp(min.)	Catalysts	Liquefaction (%)
150	60	FeCl <sub>3</sub>	97.0
	60	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97.6
	30	FeCl <sub>3</sub>	97.2
	30	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99.8

Note : Compositions of mixture, catalysts and liquefaction were same as Table 2-3.

Fig. 2-1은 카르복시메틸화 리기다소나무 목분을 황산 촉매 하에서 150°C, 60분간 반응시켰을 경우 페놀, *m*-크레졸 및 bisphenol A의 액화효과이다. 카르복시메틸화 목분은 아세틸화 목분과 같이 페놀과 *m*-크레졸에서는 90% 이상의 액화가 가능하였으나 비스페놀 A에서는 90% 이상 액화가 되지 않았다. 비스페놀 A는 카르복시메틸화 목분에서도 역시 아세틸화 목분과 마찬가지로 페놀이나 *m*-크레졸에 비해 액화율이 저조하였다.

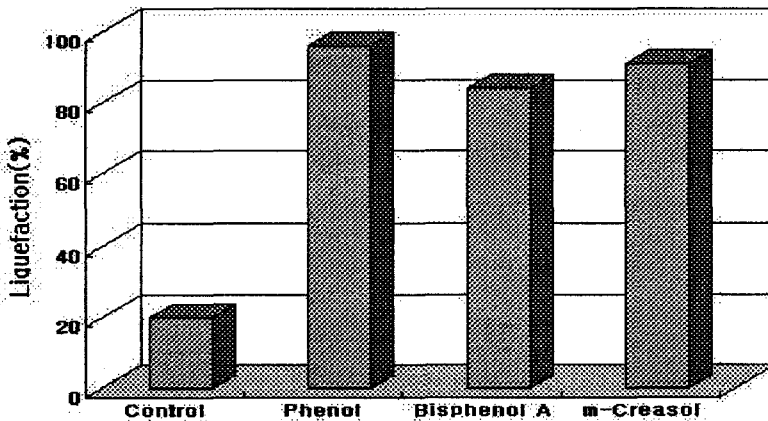


Fig. 2-1. Effect of solvents on the liquefaction of carboxymethylated wood powder of *Pinus rigida*.

Note : Control - None catalyst by phenol.

카르복시메틸화 잣나무 목분을 무촉매, 황산 촉매 또는 염화제이철 촉매하에서 150℃, 60분간 용제별로 처리한 결과(Fig. 2-2), 무촉매로 페놀에 액화시킨 것은 12% 정도밖에 액화되지 않았지만 황산 촉매를 사용한 경우 80-95%의 액화율을 나타내었다.

염화제이철 촉매를 사용한 경우에는 51-75%의 액화가 가능하였다. 따라서 카르복시메틸화 목분은 아세틸화 목분과는 달리 촉매의 영향을 많이 받으며, 황산촉매가 염화제이철 촉매보다 액화에 효과적이었다. 이는 카르복시메틸화는 아세틸화에 비해 수산기에 치환되는 분자량이 커서 황산 촉매에 의한 산가수분해가 금속염에 의한 분해보다 영향을 많이 받는 것으로 생각된다.

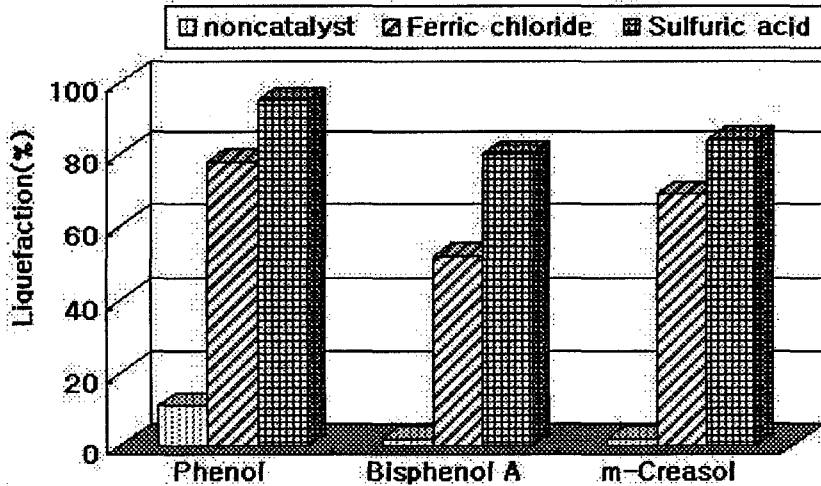


Fig. 2-2. Effect of catalysts on the liquefaction of carboxymethylated wood powder of *Pinus koraiensis*.

아세틸화 목분의 polypropylenglycol(PPG)에 의한 액화율은 페놀류에 비해 낮았다(Fig. 2-3). PPG와 아세틸화 목분을 중량비 3:1로 혼합하여 150℃에서 60분간 반응시켰을 경우 무촉매의 경우에는 액화율이 40%정도였으며, 염화제이철 촉매를 PPG중량에 대해 10% 첨가하여 반응시켰을 때

는 65% 정도가 액화되었다. 황산축매를 PPG증량에 대해 10% 첨가하여 반응시켰을 때는 75% 정도까지 액화 가능하였다. 이는 아세틸화 목분을 페놀류에 액화한 경우 90% 이상 액화되는 것에 비해 매우 낮은 액화율을 나타내었다.

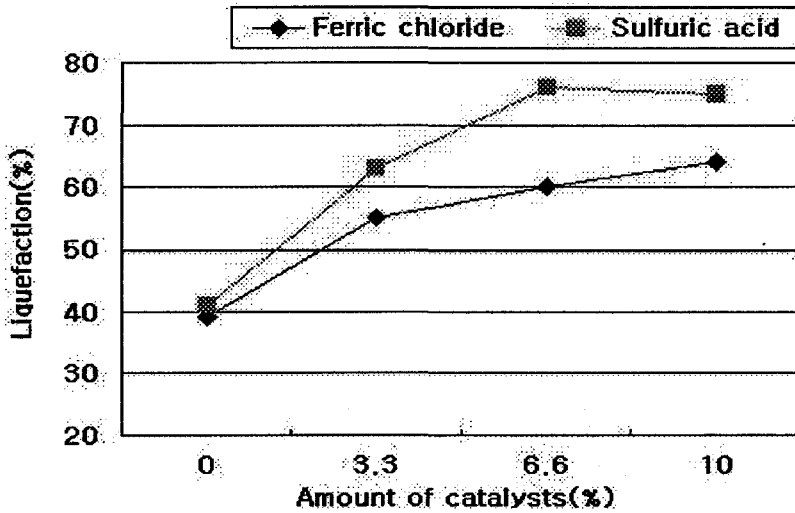


Fig. 2-3. Effect of catalyst contents on the liquefaction of acetylated *Pinus koraiensis* wood powder by PPG at 150 °C for 60min..

## 제 2 항 무처리 목분의 페놀에 의한 액화목재 제조 방법

### 1. 공시재료

공시재료로는 잣나무, 리기다소나무 및 은사시나무 성숙재를 분쇄기 (willey mill)로 분쇄하여 40-60 mesh 부분의 목분을 기건상태로 건조하여 사용하였다. 또한 잣나무와 리기다소나무를 자동대패할때, 발생한 대패밥(두께 0.4mm)을 기건하여 사용하였다.

## 2. 시험방법

무처리 목분, 대패밥 등을 각각 내압용기에 넣고 소정량의 페놀, PEG(polyethyleneglycol), 글리세린 등을 단독 또는 혼합으로 첨가하여 150-200℃에서 10-120분간 처리하여 액화목재를 제조하였다.

## 3. 시험결과

현재까지 목재의 주성분 중 리그닌의 열연화점은 127-235℃, 셀룰로오스의 열연화점은 231-253℃, 헤미셀룰로오스의 열연화점은 167-217℃ 정도로 알려져 무처리 목분의 액화는 불가능하다고 알려져 왔다. 그러나 리기다소나무와 잣나무 목분 및 대패밥을 페놀류로 200℃에서 60분간 반응 시킨 결과 화학처리 목분과 같이 액화가 가능하다는 것을 알 수 있었다(Table 2-7, 2-8).

Table 2-7. Liquefaction of *Pinus rigida* wood powder and wood shavings by phenol at 200℃.

Species	Treatment temp(min.)	Catalysts	Liquefaction (%)
wood powder	60	none	19.5
	60	FeCl <sub>3</sub>	92.6
	60	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	98.4
wood shavings	60	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	91.7
	120	FeCl <sub>3</sub>	96.3
	180	FeCl <sub>3</sub>	97.2

Note : Compositions of mixture, catalysts and liquefaction were same as Table 2-3.

리기다소나무 목분을 200℃에서 황산축매 하에서 60분간 반응시켰을 때 98% 이상이 액화되었으며, 염화제이철 축매하에서도 90%이상이 액



화되었다. 대패밥의 경우에도 황산축매 하에서 90% 이상의 액화가 가능하였다. 잣나무의 경우는 리기다소나무의 액화율과 거의 같은 경향으로 200℃에서 무축매하에서 60분간 반응시켰을 경우 12% 정도 밖에 액화되지 않았지만 같은 조건에서 황산 축매나 염화제이철 축매를 사용함으로써 86-98% 액화가 가능하였다.

Table 2-8. Liquefaction of *Pinus koraiensis* wood powder and wood savings by phenol at 200℃.

Species	Treatment temp(min. )	Catalysts	Liquefaction (%)
wood powder	60	none	11.6
	60	FeCl <sub>3</sub>	86.7
	60	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	98.7
wood shavings	120	FeCl <sub>3</sub>	97.5
	180	FeCl <sub>3</sub>	95.6

Note : Compositions of mixture, catalysts and liquefaction were same as Table 2-3.

Fig. 2-4는 잣나무 목분의 황산축매 하에서 페놀류에 의한 처리시간 및 온도에 따른 액화율을 표시한 것이다.

150℃에서 30분간 반응 시켰을 때에는 70%정도가 액화되었으나 90분간 반응시키면 95%이상이 액화 가능하였다. 그러나 180℃에서는 30분간의 반응만으로도 90%이상의 액화가 가능하였다. 이는 白石이 연구한 자작나무 무처리 목분을 페놀로 200℃에서 2.5시간 처리하여 액화시킨 방법보다 반응시간을 많이 단축시킬 수 있었다.

목재에 어느정도의 수분을 함유한 것도 액화가 가능한지를 알아보기 위해 목분과 페놀의 중량비를 같게하고 물을 목분 중량의 2배 함유하게 하여 황산 축매를 첨가, 180℃에서 60분간 반응시킨 결과(Table 2-9), 황산 축매

의 첨가량이 증가함에 따라 액화율이 증가하며, 황산 촉매의 첨가량이 0.8ml 때에는 90%이상의 액화가 가능하였다. 따라서 목분에 어느정도의 수분이 함유되어 있어도 액화에는 별다른 어려움이 없음을 알 수 있었다.

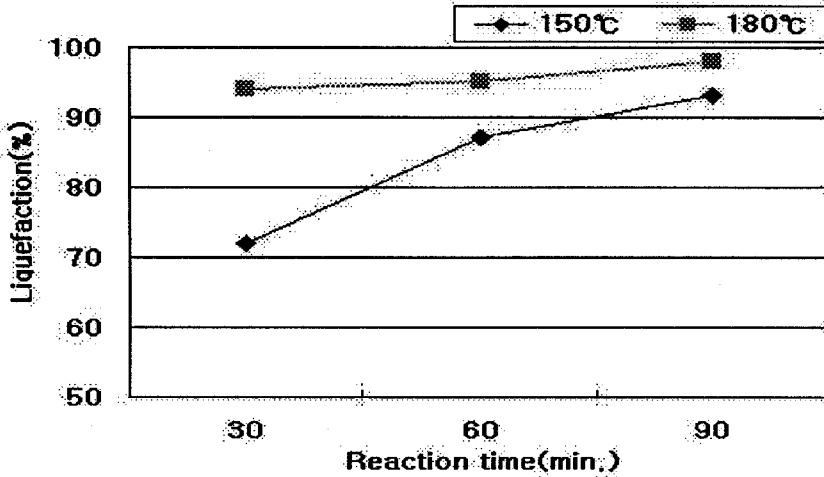


Fig. 2-4. Effect of treatment time on the liquefaction of *Pinus koraiensis* by phenol.

Table 2-9. Liquefaction of *Pinus koraiensis* wood powder by means of mixture composition at 180°C for 60min..

Mixture composition				Liquefaction (%)
wood powder (g)	Phenol (ml)	H <sub>2</sub> O (ml)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	
2	2	4	0.2	40.6
2	2	4	0.4	75.4
2	2	4	0.6	82.4
2	2	4	0.8	90.4

한편, 반응시간별 액화율과 잔존물의 리그닌을 측정한 결과는 Fig. 2-5와 같았다. 목재성분중 70% 이상을 차지하고 있는 탄수화물의 분해속도는 시간이 경과할수록 급속히 액화되지만 리그닌은 시간이 경과하여도 급속한 액화는 되지 않았다.

수종에 따른 액화반응의 양상을 알아보기 위해 활엽수재인 은사시 목분의 액화반응을 검토하여 잣나무 목분의 액화양상을 비교한 결과(Fig. 2-6), 침엽수재와 활엽수재의 액화반응은 120℃-140℃에서 약간의 차이가 있었지만, 전체적인 경향은 큰 차이가 없었다. 그리고 은사시재의 경우 액화온도는 140℃와 160℃에서 잔존리그닌의 함량이 원목분의 리그닌 함량보다 높은 것으로 나타났는데, 이것은 일부 페놀의 잔존에 의한 것으로 생각된다.

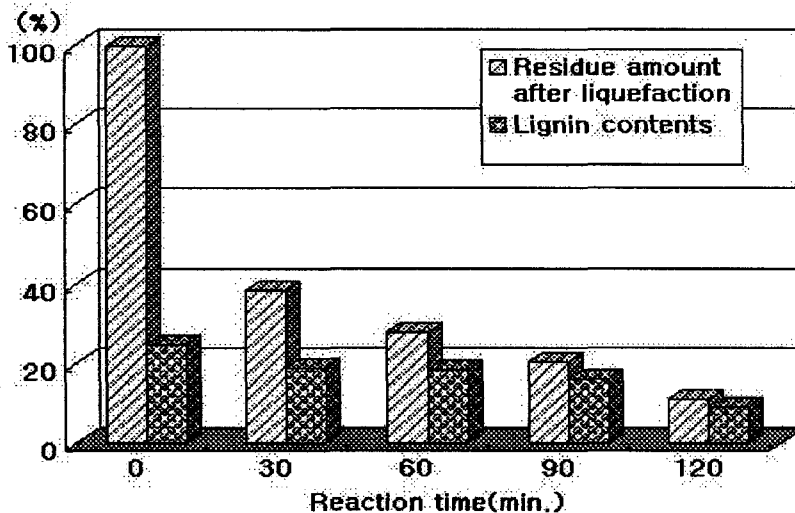


Fig. 2-5. Comparison of lignin contents and residue amounts after liquefaction of *Pinus koraiensis* wood powder by phenol at 180°C.

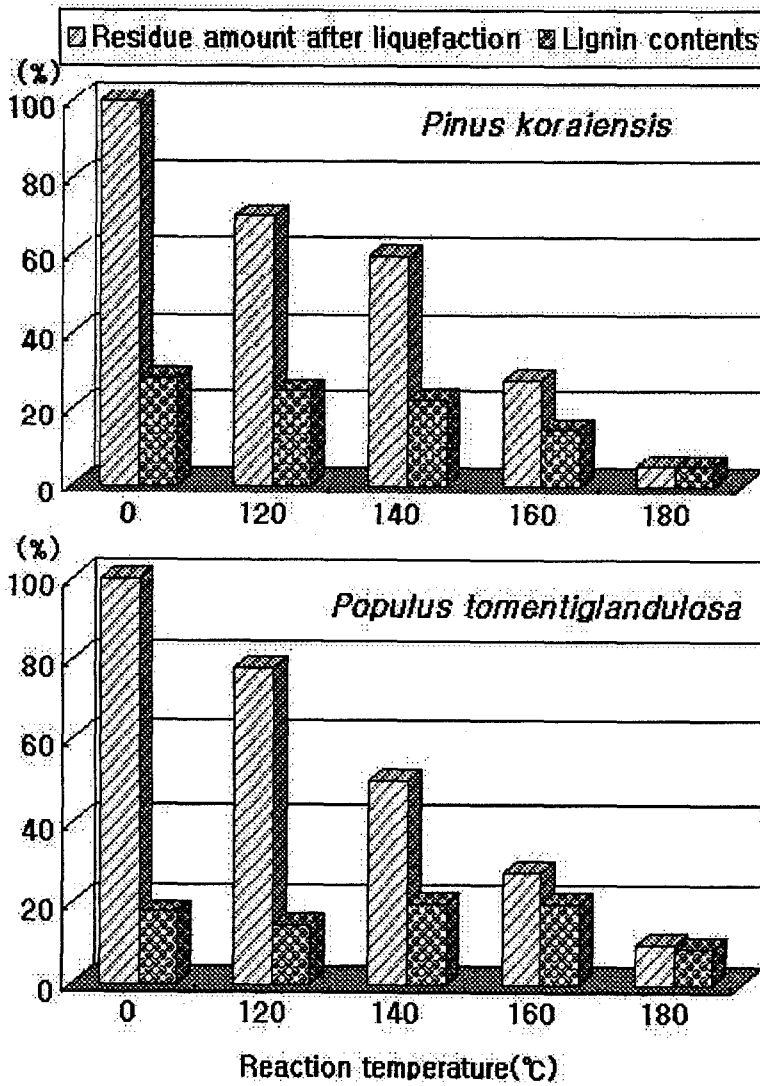


Fig. 2-6. Characteristic of liquefaction with *Pinus koraiensis* and *Populus tomentiglandulosa* by phenol for 60 min.

### 제 3 항 무처리 목분의 다가알콜에 의한 액화목재 제조 방법

#### 1. 공시재료

공시재료로는 잣나무를 분쇄기(willey mill)로 분쇄하여 40-60 mesh 부분의 목분을 기건상태로 건조하여 사용하였다. 그리고 기타 목질재료로서 일반신문지용 고지 및 용해용 펄프도 사용하였다.

#### 2. 시험방법

무처리 목분, 신문용지 및 펄프등을 각각 내압용기에 넣고 소정량의 PEG(polyethyleneglycol), 글리세린 등을 단독 또는 혼합으로 첨가하여 150-200℃에서 10-120분간 처리하여 액화목재를 제조하였다.

#### 3. 시험결과

무처리 목분의 다가알콜류에 의한 액화(Table 2-10)는 앞서 폐놀에 의한 액화와 거의 같이 황산 촉매량과 PEG 첨가량에 따라서 8.8%-70% 정도의 액화가 가능하였다.

그러나 Table 2-11에서 보는바와 같이 PEG와 글리세린, 에틸렌글리콜 등을 같이 혼합하여 반응시키면 액화율은 상당히 높아짐을 알 수 있다. 목분과 PEG, 글리세린, 에틸렌글리콜을 혼합하여 황산 촉매를 사용해 상압환류냉각 방법에 의해 180℃, 60분간 반응시킨 경우 76%-87%의 액화가 가능하였으며, 스테인레스 액화장치에 의한 액화 방법으로 180℃에서 60분간 처리하면 70-97%의 액화가 가능하였다. 그리고 목분의 중량에 대해 PEG의 중량비가 많을수록 액화율이 높으며, 스테인레스 액화장치에 의한 액화가 상압환류냉각에 의한 액화보다 액화율이 높았다.

또한 종이 및 펄프도 목분과 마찬가지로 PEG, 글리세린, 에틸렌글리콜의 혼합용액을 황산 촉매하에서 180℃, 60분간 반응시키면 90%이상의 액화율을

나타내었다( Table 2-12). 그러므로 다가알콜류에 의한 목질재료의 액화에는 이들 용제의 단독에 의한 것 보다는 글리세린이나 에틸렌글리콜과 같은 것들을 혼합하여 액화시키면 액화율이 월등히 높아짐을 알 수 있었다.

Table 2-10. Liquefaction of *Pinus koraiensis* wood powder by PEG at 180°C for 60min..

Mixture composition			Liquefaction (%)
wood powder (g)	PEG # 400 (ml)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	
2	10	0.05	41.4
2	10	0.10	70.6
2	10	0.20	40.8
2	10	1.00	24.5
2	12	1.00	29.1
2	12	1.50	8.8
10	48	1.20	38.7

Table 2-11. Liquefaction of *Pinus koraiensis* wood powder by polyhydric alcohols at 180°C for 60min..

Mixture composition					Liquefaction (%)	Remark
wood powder (g)	PEG (ml)	GL (ml)	EG (ml)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)		
2	7	3	2	0.2	84.6	Liquefaction under atmospheric pressure in glass
2	5	3	2	0.2	87.2	
2	3	3	3	0.2	76.4	
2	7	3	2	0.2	92.6	Liquefaction in stainless reactor
2	5	3	2	0.2	88.2	
2	3	3	3	0.2	70.7	
2	7	3	2	0.1	97.4	
2	5	3	2	0.1	93.3	

Note : EG=PEG#400, GL=glycerin, EG=ethyleneglycol

Table 2-12. Liquefaction of paper and pulp by polyhydric alcohols at 180℃ for 60min..

Materials (g)	Mixture composition				Liquefaction (%)	Remark
	PEG (ml)	GL (ml)	EG (ml)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)		
Paper 2	7	3	2	0.1	91.2	Liquefaction in stainless reactor
Pulp 2	5	3	2	0.1	95.0	

Note : EG=PEG#400, GL=glycerin, EG=ethyleneglycol

이 방법은 액화목재를 발포재료로 사용할 경우 발포체의 제조원료인 발포제 전용 폴리올을 대체할 수 있는 가능성이 있다. 통상의 경우 액화시 사용된 용매(페놀류)를 목재성분과 분리하여야 하나 다가알콜 혼합 액화법은 액화시 용매로 사용된 폴리올을 발포반응시 이용이 가능하기 때문에 액화후 목재성분을 분리하지 않아도 되는 장점이 있다. 그러나 이 방법은 액화목재의 발포공정(발포시 투입되는 각종 약제의 혼합량등)이 확정된 후 그에 따른 액화공정을 적용하는 것이 필요하다고 여겨진다.

#### 제 4 항 무처리 목분의 저비점용매에 의한 액화목재 제조 방법

##### 1. 공시재료

- 가. 목질재료 : 잣나무 미박피 목분( 20~60메쉬)
- 나. 저비점 용매 : 디옥산(Dioxane, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, 비등점 101.1℃), 물(H<sub>2</sub>O)
- 다. 촉매 : 황산
- 라. 열유동성 부여 첨가제 : ε- 카프로락탐

## 2. 시험방법

### 가. 액화목재 제조

상기 목분과 디옥산·물의 혼합 용매(디옥산:물=4:1) 및 촉매를 적정 비율로 혼합하여 스테인레스 반응기에 넣고, 일정 시간동안 반응시켜 액상의 물질을 제조하였다. 제조된 액상의 물질을 글래스필터로 여과한 후 잔사의 무게를 측정하여 전항의 방법과 같이 액화율을 구하였다.

### 나. 액화목재 분말제조

상기의 방법으로 제조한 액화목재에 50% 수산화나트륨으로 중화한 후, 회전식 감압진공농축기로 용매를 회수하여 액화목재 분말을 제조하였다.

### 다. 열 유동성 보완

나일론 6의 원료인  $\epsilon$ -카프로락탐을 원 목분의 증량에 대해 10% 첨가하여 액화목재를 제조하거나, 제조된 액화목재 분말에 대하여  $\epsilon$ -카프로락탐을 10% 증량비를 첨가하여 열 유동성을 향상시켰다.

## 3. 시험결과

<표 2-13>에서 보는 바와 같이 목분 2g과 디옥산·물의 혼합용매 15g 및 황산 0.1ml를 넣고 반응시간을 1시간으로 고정한 뒤, 액화반응 온도에 따른 액화 수율을 조사하였다. 반응온도 150℃에서는 원 목분의 60% 정도가 액화되었으나, 170℃에서는 86%, 190℃에서는 94%가 액화되었다. 이 수율은 페놀류 또는 다가알콜류로 액화하였을 때와 큰 차이가 없는 것이었다.

<표 2-14>는 목재를 액화할 때 열 유동성을 향상시키기 위하여 나일론의 원료물질인  $\epsilon$ -카프로락탐을 액화하기 전에 목재증량에 대하여 10%를 첨가하여 액화목재를 제조한 결과이다.



Table 2-13. Liquefaction of *Pinus koraiensis* wood powder by dioxane

Test No.	wood powder (g)	Dioxane (g)	H <sub>2</sub> O (g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	Temp. (°C)	Time (min)	Liquefaction (%)
1	2	12	3	0.1	150	60	60
2	2	12	3	0.1	170	60	86
3	2	12	3	0.1	190	60	94

Table 2-14. Liquefaction of *Pinus koraiensis* wood powder by dioxane and  $\epsilon$ -caprolactam

wood powder (g)	Dioxane (g)	H <sub>2</sub> O (g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	$\epsilon$ -caprolactam (g)	Temp. (°C)	Time (min)	Liquefaction (%)
20	60	15	1	2	190	60	95

상기의 방법들은 페놀류에 의해 제조된 액화목재보다는 다소 열유동성이 떨어지지만 카프로락탐을 첨가하여 열유동성 향상 문제를 해결할 수 있을 것으로 생각된다. 반면에 이 방법은 액화수율이 높고, 용제의 회수가 간단하고 회수율이 높은 장점이 있어 페놀류나 다가알콜류에 의한 액화목재 제조방법보다 에너지 절약 등에 의한 생산비의 절감이 가능하고, 공해유발의 원인을 감소시킬 수 있을 것으로 생각된다.

## 제 5 항 반응표면분석법에 의한 최적 액화목재 제조조건 구명

### 1. 공시재료

본 연구에 사용된 목재는 잣나무 간벌재를 미박피 상태에서 톱밥제조기로 톱밥을 제조하여 40~60메쉬의 목분을 사용하였다. 시약은 일급을

사용하였다.

## 2. 시험방법

### 가. 목분의 액화, 액화율 및 환원당 수율 측정

상기 목분을 내압용기에 넣고 목분의 중량에 대하여 1~3배의 페놀 또는 다가알콜을 2%의 황산을 함께 넣어 적정 온도와 시간을 가하여 액화 반응을 시켰다. 반응후 액화목재를 1G4 글래스필터로 여과한 후 잔사의 양을 측정하여 액화율을 구하였다. 액화된 목재 성분은 10% 수산화나트륨으로 중화한 후 회전감압농축기를 사용하여 분말상으로 제조하였다.

환원당 정량은 페놀-황산법으로 측정하였다. 즉, 액화목재 분말 100mg을 0.1N 수산화나트륨에 용해한 후 용해액 1ml를 채취하여 tab test tube에 넣고 5% 페놀용액 1ml와 농황산 5ml를 첨가하여 15분간 실온에서 방치하였다. 그 후 25℃의 water bath에서 20분간 방치하여 오렌지색으로 발색시켰다. 이때 증류수를 1ml 채취하여 동일한 방법으로 반응시켜 blank로 사용하였다. hexose의 경우는 490nm에서, pentose의 경우는 480nm에서 UV 비색 측정하여 미리 검량되어 있는 검량선을 이용하여 환원당의 수율을 측정하였다.

### 나. 액화조건 설계 및 회귀 분석

액화반응의 조건을 조사하기 위하여 RSM(Response Surface Methodology)을 사용하였고 실험계획은 중심합성계획(central composite design)을 적용하였다. 독립변수는 Table 2-15와 같이 반응온도(100~180℃), 반응시간(10~50분) 반응액비 (1: 1~3)으로 설정하고  $-a$ ,  $-1$ ,  $0$ ,  $1$ ,  $a$ 의 다섯 수준으로 부호화 하였다.

종속변수인 액화수율과 환원당율은 독립변수( $X_i$ )인 액화반응 온도

( $X_1$ ), 시간( $X_2$ ), 액비( $X_3$ )에 의해 영향을 받으므로 중심합성계획에 따라 15 군으로 구분하였으며, SAS (Statistical Analysis System) program을 사용하여 회귀분석을 실시하였다.

이 때 세 개의 독립변수에 대한 2차 회귀모형식은 다음과 같다.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{11}X_1^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{22}X_2^2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{33}X_3^2$$

여기서 Y는 종속변수이고  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ 는 독립변수,  $b_0$ 는 회귀계수이다.

RSM 분석에 의한 액화율과 환원당 수율의 경향과 예측은 contour map을 작성하여 분석하였다.

Table 2-15. Levels of liquefaction conditions in experimental design

$X_i$	Liquefaction conditions	solvent	Level				
			$- \alpha$	-1	0	1	$\alpha$
$X_1$	Temperature( °C)	Phenol	100	120	140	160	180
		Polyhydric alcohols	100	125	150	175	200
$X_2$	Time(min.)	Phenol	10	20	30	40	50
		Polyhydric alcohols	10	30	50	70	90
$X_3$	Liquid ratio	Phenol	1	1.5	2	2.5	3
		Polyhydric alcohols	1	1.5	2	2.5	3

### 3. 시험결과

#### 가. 페놀에 의한 최적액화목재 제조 조건 구명

##### 1) 목분의 액화율과 환원당을

중심합성계획에 의한 잣나무 목분의 액화 조건별 액화율과 환원당은 Table 2-16과 같다. 액화율은 온도에 큰 영향을 받는 것으로 나타

났다. 즉, 120℃에서는 반응시간과 액비에 상관없이 50%대 이하로 나타났으며, 140℃에서는 모두 60%대, 160℃ 이상에서는 70% 이상의 액화율을 나타내었다. 이는 Table 2-17의 액화율과 환원당에 대한 반응온도와 반응시간 및 반응액비의 반응표면 회귀식에서도 알 수 있다. 즉, 반응온도( $X_1$ )에 대한 식의 계수 값이 18.596으로 반응시간( $X_2$ )과 반응액비( $X_3$ )에 대한 식의 계수 값인 4.816과 3.797보다 높게 나타나 반응온도가 반응시간이나 반응액비 보다 액화율에 보다 큰 영향을 주는 것으로 생각된다. 이때의  $R^2$  값은 0.9861로 매우 높게 나타났다.

Table 2-16. Liquefaction and Residue sugar yields from the RSM on *Pinus koraiensis* liquefaction by phenol

No.	Temperature (°C)	Time (min.)	Liquid ratio	Liquefaction yield (%)	Residue sugar yield (%)
1	120 (-1)	20 (-1)	1.5 (-1)	42.6	28.7
2	120 (-1)	20 (-1)	2.5 (1)	39.5	28.6
3	120 (-1)	40 (1)	1.5 (-1)	48.2	26.2
4	120 (-1)	40 (1)	2.5 (1)	52.8	26.6
5	160 (1)	20 (-1)	1.5 (-1)	70.1	27.1
6	160 (1)	20 (-1)	2.5 (1)	93.2	23.1
7	160 (1)	40 (1)	1.5 (-1)	81.8	21.5
8	160 (1)	40 (1)	2.5 (1)	92.6	24.7
9	140 (0)	30 (0)	2 (0)	62.3	22.5
10	100 (- $\alpha$ )	30 (0)	2 (0)	36.1	28.2
11	180 ( $\alpha$ )	30 (0)	2 (0)	95.2	29.8
12	140 (0)	10 (- $\alpha$ )	2 (0)	51.4	25.7
13	140 (0)	50 ( $\alpha$ )	2 (0)	69.5	25.2
14	140 (0)	30 (0)	1 (- $\alpha$ )	56.6	23.7
15	140 (0)	30 (0)	3 ( $\alpha$ )	69.5	29.8

( ) : coded variables

Table 2-17. Regression model for response variable

Response variable	Regression model	R <sup>2</sup>
Liquefaction yield	$Y = 61.895 + 18.597X_1 + 4.816X_2 + 3.797X_3 + 1.722X_1^2 + 4.055X_1X_2 - 0.118X_2^2 - 0.980X_1X_3 - 0.598X_2X_3 + 0.803X_3^2$	0.9861
Residue sugar yield	$Y = 22.757 - 0.841X_1 - 0.063X_2 + 0.105X_3 + 1.894X_1^2 - 0.069X_1X_2 + 0.636X_2^2 + 0.024X_1X_3 + 1.016X_2X_3 + 1.097X_3^2$	0.4170

$X_1$  = temperature (°C),  $X_2$  = time(min.),  $X_3$  = liquid ratio

환원당 수율은 약 20~30%의 환원당 수율을 나타내었으나, 반응온도, 반응시간 및 반응액비에 대하여 일정한 경향은 나타나지는 않았다. 즉, 반응온도( $X_1$ )에 대한 식의 계수 값은 -0.841, 반응시간( $X_2$ )과 반응액비( $X_3$ )에 대한 식의 계수 값은 -0.063, 0.105로 나타나 3종 변수에 대한 큰 차이는 없었으며, R<sup>2</sup> 값도 0.4170으로 상당히 낮았다.

## 2) 목분의 액화율과 환원당을 예측

자나무 목분의 폐놀에 의한 액화율과 환원당을 3D- 및 contour map을 작성하여 예측하였다. Fig. 2-7과 2-8은 액화율을 예측한 값이다. 온도와 시간과의 관계를 보면 140°C 이하에서는 반응시간을 길게 하여도 70%이상의 액화율을 나타내기는 곤란하며, 170°C 이상에서는 짧은 시간에도 80%이상의 액화율을 나타내는 것을 예측할 수 있다. 온도와 액비와의 관계를 보면, 액비에는 큰 영향을 받지 않으며 단지 온도가 높아질수록 비례해서 액화율이 상승함을 알 수 있다. 즉, 액화율 70%이상을 얻기 위해서는 액비와는 무관하게 온도가 150°C 이상은 되어야함을 예측할 수 있다. 시간과 액비와의 관계에 있어서는 45분 이상 반응에 의해서 70% 이상의 액화율을 나타낼 수 있었다. 이 결과는 고구마 전분박의 액화와 거의 유사한 경

향을 나타내었다. 다만, 액화율은 고구마 전분박 보다 높은 경향을 보였다. 이는 고구마 전분박의 경우 대부분이 글루코스로 구성된 반면, 목재에는 리그닌이 상당수 존재하여 이것이 액화율에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

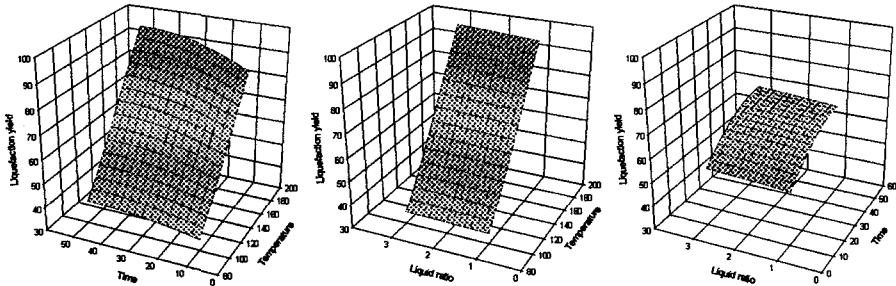


Fig. 2-7. 3D-map for liquefaction yields from *Pinus koraiensis* wood powder by phenol

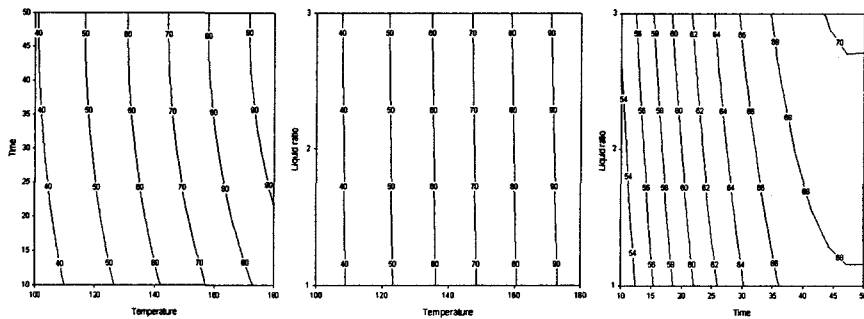


Fig. 2-8. Contour map for liquefaction yields from *Pinus koraiensis* wood powder by phenol

Fig. 2-9와 2-10은 환원당 수율을 예측한 값이다. 온도와 시간, 액비와 온도, 액비와 시간과의 관계에 있어서 일정한 경향성은 나타내지 않았다. 다만 반응시간이 길어질수록 미세하게나마 환원당율이 낮아지는 경향을 보였다.

이상의 결과를 종합해 보면, 페놀에 의한 최적 액화목재 제조조건은

반응온도 160℃, 반응시간 30분, 목분과 페놀과의 반응액비 1: 2의 조건이 액화율 80%이상 환원당을 25%이상으로 나타나 최적액화 조건임을 예측할 수 있었다.

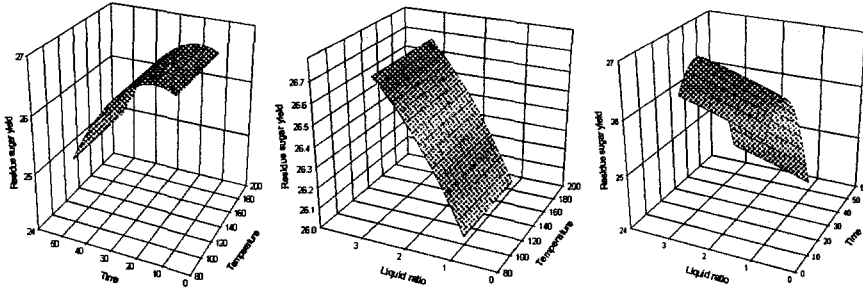


Fig. 2-9. 3D-map for Residue sugar yields from *Pinus koraiensis* wood powder by phenol

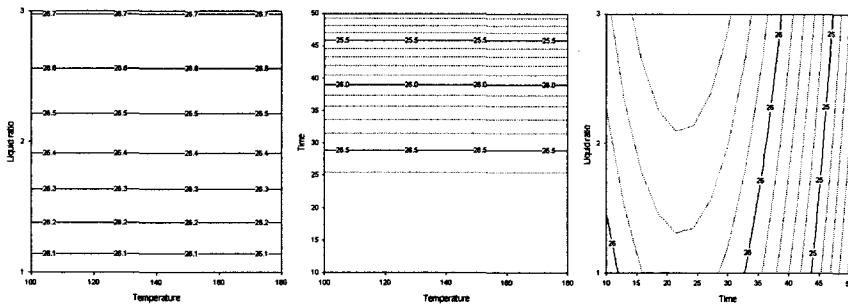


Fig. 2-10. Contour map for Residue sugar yields from *Pinus koraiensis* wood powder by phenol

## 나. 다가알콜에 의한 최적액화목재 제조 조건 구명

### 1) 목분의 액화율과 환원당을

중심합성계획에 의한 잣나무 목분의 액화 조건별 액화율과 환원당은 Table 2-18과 같다. 액화율은 페놀에 비해 다소 낮은 10.5%~91.9%를 나타내었으며, 환원당 수율은 페놀에 비해 다소 높은 27.4~37.3%를 나타내었다. Table 2-19는 액화율과 환원당 수율의 회귀식을 나타낸 것이다.

액화율은 반응온도에 가장 큰 영향을 받았으며 환원당 수율은 반응온도, 반응시간 및 반응액비에 대하여 일정한 경향은 나타나지는 않았으나, 액비가 높을수록 환원당 수율이 높았다.

Table 2-18. Liquefaction and Residue sugar yields from the RSM on *Pinus koraiensis* liquefaction by Polyhydric alcohols

No.	Temperature (°C)	Time (min.)	Liquid ratio	Liquefaction yield (%)	Residue sugar yield (%)
1	125 (-1)	30 (-1)	1.5 (-1)	24.2	28.7
2	125 (-1)	30 (-1)	2.5 (1)	23.3	27.4
3	125 (-1)	70 (1)	1.5 (-1)	30.7	31.4
4	125 (-1)	70 (1)	2.5 (1)	39.8	32.5
5	175 (1)	30 (-1)	1.5 (-1)	67.4	28.6
6	175 (1)	30 (-1)	2.5 (1)	84.8	34.6
7	175 (1)	70 (1)	1.5 (-1)	60.1	33.9
8	175 (1)	70 (1)	2.5 (1)	91.9	36.4
9	150 (0)	50 (0)	2 (0)	55.5	29.8
10	100 (-α)	50 (0)	2 (0)	10.5	28.6
11	200 (α)	50 (0)	2 (0)	81.5	32.7
12	150 (0)	10 (-α)	2 (0)	18.3	31.6
13	150 (0)	90 (α)	2 (0)	55.8	30.9
14	150 (0)	50 (0)	1 (-α)	39.8	37.7
15	150 (0)	50 (0)	3 (α)	49.3	36.4

Table 2-19. Regression model for response variable

Response variable	Regression model	R <sup>2</sup>
Liquefaction yield	$Y = 53.393 + 22.376X_1 + 6.287X_2 + 5.373X_3 - 0.434X_1^2 - 2.900X_1X_2 - 3.598X_2^2 + 5.125X_1X_3 + 3.050X_2X_3 - 0.947X_3^2$	0.9224
Residue sugar yield	$Y = 30.0844 + 1.4933X_1 + 1.0047X_2 + 0.4476X_3 - 0.0942X_1^2 - 0.0875X_1X_2 + 0.1179X_2^2 + 1.0875X_1X_3 - 0.1375X_2X_3 + 2.1680X_3^2$	0.7707

X<sub>1</sub> = temperature (°C), X<sub>2</sub> = time(min.), X<sub>3</sub> = liquid ratio



## 2) 목분의 액화율과 환원당을 예측

잣나무 목분의 폐놀에 의한 액화율과 환원당을 3D- 및 contour map을 작성하여 예측하였다. Fig. 2-11과 2-12는 액화율을 예측한 값이다. 온도와 시간과의 관계를 보면 160℃, 50분 이상일 때 액화율 60% 이상 가능하다는 것을 예측할 수 있다. 온도와 액비와의 관계를 보면, 160℃, 액비 2.5이상일 때 액화율 60% 이상이 가능하였다. 시간과 액비와의 관계에 있어서는 시간이 길어질수록, 액비가 높을수록 액화율이 높았다.

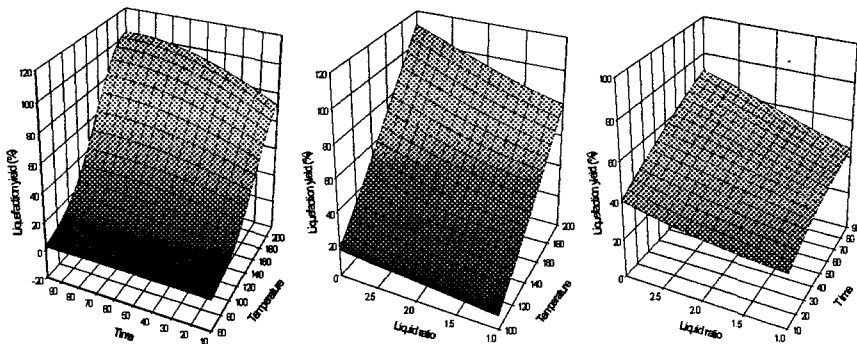


Fig. 2-11. 3D-map for liquefaction yields from *Pinus koraiensis* wood powder by Polyhydric alcohols

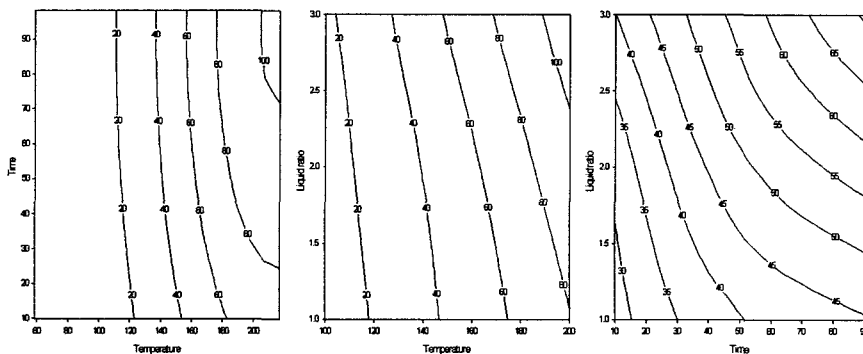


Fig. 2-12. Contour map for liquefaction yields from *Pinus koraiensis* wood powder by Polyhydric alcohols

Fig. 2-13과 2-14는 환원당 수율을 예측한 값이다. 온도와 시간, 액비와 온도, 액비와 시간과의 관계에 있어서 일정한 경향성은 없었으나 액비가 높을수록 환원당율이 높아지는 경향을 나타내었다.

이상의 결과를 종합해 보면, 다가알콜에 의한 최적액화목재 제조조건은 170℃, 60분 액비 1:2.5로 예측할 수 있으며, 이때의 액화율은 70%이상, 환원당율은 30%이상을 얻을 수 있는 것으로 추정된다.

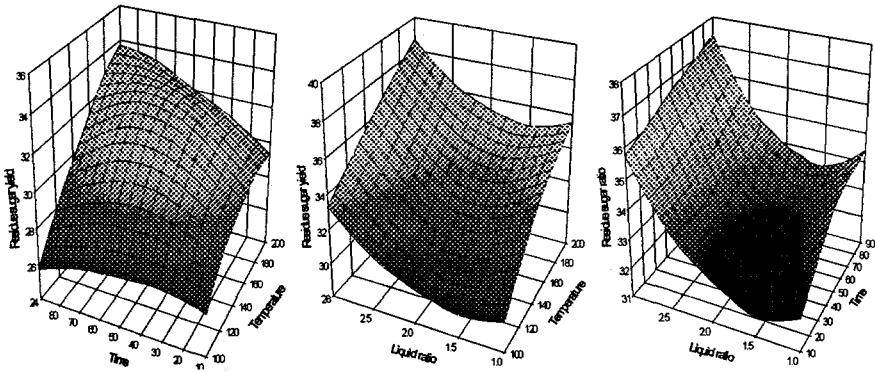


Fig. 2-13. 3D-map for Residue sugar yields from *Pinus koraiensis* wood powder by Polyhydric alcohols

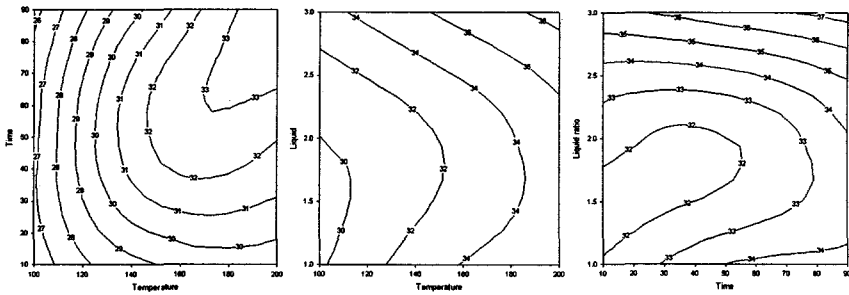


Fig. 2-14. Contour map for Residue sugar yields from *Pinus koraiensis* wood powder by Polyhydric alcohols

## 결 론

이상의 액화목재의 제조방법과 최적액화조건을 조사한 결과,

- 화학처리 목분의 액화방법은 저온에서도 높은 액화율을 나타내지만, 목분에 먼저 아세틸화나 카르복실화와 같은 전처리를 해야함으로 여기에 사용되는 시약과, 세척문제 그리고 처리 후 다시 목분을 건조시킨 후 액화처리를 해야함으로 환경적인 면, 경제적인 및 시간적인 면에서 그다지 좋은 방법이라 할 수 없다.
- 페놀에 의한 무처리 목재의 최적 액화조건은 반응온도 160℃, 반응시간 30분, 목분과 페놀과의 반응액비 1: 2의 조건이 이었다. 특히 페놀에 의한 액화목재 제조방법은 원료에 어느정도의 수분을 함유하고 있어도 액화에는 아무런 지장이 없어 도시생활폐기물중의 폐목질재료나 간벌에 의한 임지폐잔재의 용도 확대에 기여할 수 있을 것으로 생각된다.
- 무처리 목재의 다가알콜에 의한 최적 액화조건은 반응온도 170℃, 반응시간 60분, 목분과 다가알콜과의 반응액비 1: 2.5의 조건이 이었다. 이 방법으로 제조된 액화목재는 다가알콜 자체가 발포재의 원료로 사용가능하기 때문에 발포재 제조용으로 사용시에는 용매의 회수가 필요 없이 사용가능할 것으로 생각된다. 단, 액화목재 분말로 제조하기에는 다가알콜의 비점이 너무 높아 어려움이 있었다.
- 무처리 목재의 저비점용매에 의한 액화목재 제조방법은 사용용매의 비점이 낮아 용매회수가 매우 용이하지만 열유동성을 제고시킬 필요가 있다.

이들 액화목재 제조방법은 “액화목재의 제조방법(특허 제 173442호, 1998년 10월 29일 등록)” 과 “저비점 용매를 이용한 목재 및 목질재료의 액화방법(특허 제 267751호, 2000년 7월 7일 등록)” 으로 특허를 취득하였다.

### 제 3 절 기능소재 개발

#### 제 1 항 액화목재를 이용한 발포재 제조

##### 1. 공시재료 및 방법

###### 가. 액화목재의 발포재 제조

임업연구원 중부임업시험장 시험림에서 벌채한 50년생 잣나무를 박피하지 않은 상태로 톱밥을 만든 후 40~60 mesh의 목분을 선별하여 공시재료로 사용하였다. 액화목재의 제조는 2절의 무처리 목분의 폐놀에 의한 액화목재 제조방법에 의해 제조하였다.

발포재 제조는 액화목재를 회전감압농축기로 용매를 완전히 제거하여 분말상으로 만든 후 기존의 폴리우레탄 발포재 제조방법을 이용하여 가교제, 정포제, 촉매, 발포제등을 적정비율로 혼합하여 발포시켰다. Fig. 2-15는 액화목재의 우레탄발포재 제조 공정 모식도이다. 사용된 약제는 다음과 같다.

Parts	Chemicals
Solvent	Acetone
Polyol	M4701 PEG # 400
Cross linking agents	Prophylene oxide
Initialize agent	Glycerine Triethanolamine
Control agent	L-6900 L-5614 L-8404
Catalyst	DABCO-33
Foaming agent	Dichloromethane
CMDI	Isocyanate

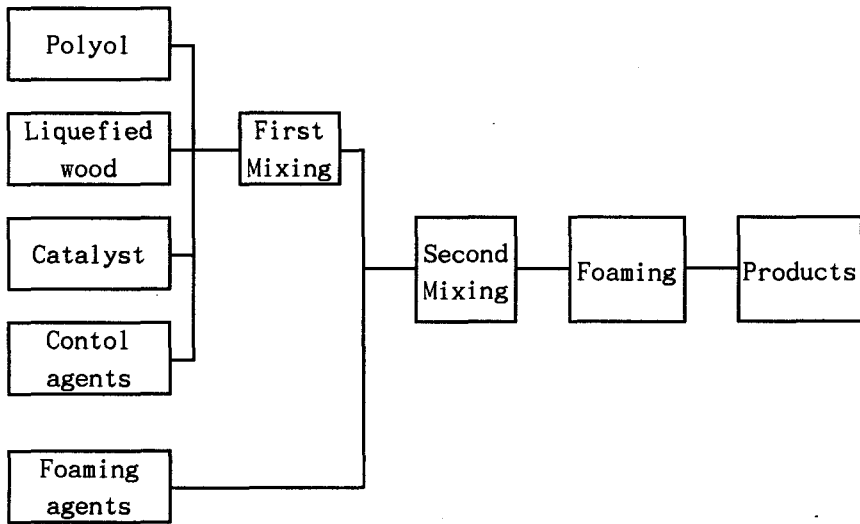


Fig. 2-15. Scheme of foaming process with liquefied wood.

나. 폐기 폴리우레탄 발포재의 재액화 및 이용

제조과정상 제품의 불량율이 5~7%정도 발생되어, 폐기되고 있는 폴리우레탄 발포재를 재액화시킨 후 이를 발포시켜 재이용코자 하였다. 재액화 방법은 목재의 액화방법과 유사한 조건인 <표 2-20>의 방법으로 처리하였다.

<표 2-20> 폐기 폴리우레탄 발포재의 재액화조건

처리온도 (℃)	처리시간 (분)	수율 (%)	비 고
170 ~ 180	30 ~ 60	90 이상	초자 상압환류 액화

※ 여과 : 100mesh 스텐레스망 사용

용매로는 폴리카보네이트(PC)를 사용하였고, 촉매로 황산 1%를 혼합하여 액화반응시켰다. 액화반응 후의 미액화 잔사는 100mesh의 스텐레스망을 사용하여 여과하였고, 철망을 통과한 양으로 액화수율을 측정

하였다. 폐기 폴리우레탄 발포재를 액화시킨 액화물은 폴리우레탄 발포재의 원료인 폴리올과 1:1 또는 적당비율로 혼합한 후 정포제, 발포촉매 등을 혼합하여 one-shot법으로 발포처리하였다. 발포재의 물성은 통상의 방법으로 밀도와 압축강도를 측정하였다.

## 2. 시험결과

### 가. 액화목재의 발포재 제조

액화목재의 발포 방법에 따라 발포재의 외관적인 특성과 강도를 조사하였다. Table 2-21은 액화목재 발포재의 약제혼합 조성을 3 가지로 구분하여 제조한 발포재의 외관적 특성을 나타낸 것이다.

즉 A, B, C는 현재 폴리우레탄 발포재 제조 시 사용되는 폴리올을 혼합한 것이며, D, E, F는 폴리우레탄 발포재는 사용되지 않으나 화공약품 중 수산기(-OH기)를 지닌 분자량 400정도의 폴리올로 대체하여 발포한 것이다. G와 H는 다른 폴리올은 사용하지 않고 액화목재만을 사용하므로써 액화목재의 혼합양을 최대로 높여 발포한 방법이다.

A, B, C군은 발포가 양호하며 수축이나 할렬이 발생하지 않았다. D, E, F군은 발포는 비교적 양호하였으나 내부에 할렬이 일부 나타났으며, 액화목재만 사용한 G, H군도 발포는 비교적 양호하였다. 그러나 Table 2-22에서 보듯이 기존의 폴리올을 사용한 발포재에 비해 액화목재만을 사용한 경우는 강도 면에서 조금 낮은 값을 나타냈다. 대체 폴리올을 사용한 경우는 밀도와 강도가 높게 나타났다. 이는 발포제로 dichloromethane을 사용하였기 때문인 것으로 생각된다. Fig.2-16은 액화목재의 혼입량이 액화목재로 제조한 폴리우레탄 발포재의 밀도에 미치는 영향을 측정한 것이다. 액화목재의 첨가량이 7g일 때 제조된 발포재는 밀도가 0.088이었으며, 액화목재의 첨가량이 12g일 때는 발포재의 밀도가 0.074로 나타나 액화목재의 첨가량이 많아질수록 밀도는 낮아짐을 알 수 있었다. 액화목재의 첨가량을 폴리올에 대해 20%이상 첨가할

때에는 점도 상승으로 인하여 발포가 곤란하였다.

Table 2-21. Manufactural conditions and external properties of urethane foams with liquefied wood by phenol

chemicals	Exp. No.	mixture ratio of chemicals (g)							
		A	B	C	D	E	F	G	H
Liquefied Wood		4	4	4	4	4	4	4	4
Acetone		1.27	1.66	1.04	2.49	2.06	2.58	0.86	2.66
Polyol(M)		3.23	3.00	3.06	-	-	-	-	-
Polyol(P)		-	-	-	2.01	2.10	2.25	-	-
Crosslinking agents									
(Propylene Oxide)		1.50	1.58	2.05	1.63	1.66	1.75	4.17	1.65
Initialize									
(Glycerine)		0.52	0.57	0.54	0.52	0.52	0.57	1.07	-
(Triethanolamine)		0.42	1.08	0.61	1.59	1.52	1.53	1.11	0.72
Control agents									
(L-6900)		0.18	0.13	0.11	0.11	0.08	0.14	0.07	-
(L-5614)		-	0.13	-	-	-	-	-	-
(B-8404)		-	-	0.12	-	-	-	0.09	0.11
Catalyst									
(DABCO-33)		0.12	0.11	0.12	0.11	0.11	0.11	0.07	0.22
Foaming agents									
(Dichloromethane)		-	-	-	2.04	1.14	2.11	-	2.36
(MDI)		9.67	10.2	11.47	9.75	9.80	9.10	8.17	6.37
External properties									
foaming		fine	fine	fine	fine	fine	common	fine	fine
shrinkage		none	none	partial	none	partial	none	none	none
crack		none	none	none	inside	none	inside	none	none

Note : Polyol(M) : Polypropylene glycol #1000, Polyol(p) : Polyethylene glycol #400  
DABCO-33 : 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octane, MDI : 4,4'Methylbis(phenyl isocyanate).

Table 2-22. Density and strength of urethane foams with liquefied wood by phenol

Exp. No.	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	Compression hardness (kg/cm <sup>2</sup> )	Tear strength (g/cm)
B	0.038	2.23	1.77	21
D	0.114	8.85	13.56	98
G	0.031	0.08	1.34	15

Fig. 2-17은 이소시아네이트(MDI)의 첨가량이 액화목재로 제조한 폴리우레탄 발포재의 밀도에 미치는 영향을 측정한 것이다. 이소시아네이트의 첨가량이 18g일때는 발포재의 밀도가 0.086이었으며, 20g 이상일 때는 발포재 밀도가 0.081로 나타났다. 즉, 이소시아네이트의 첨가량이 많아질 수록 발포재의 밀도가 낮아지며, 일정량 이상이 되면 밀도에는 큰 변화를 미치지 않는 것으로 나타났다.

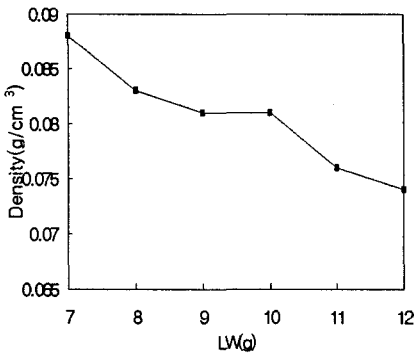


Fig 2-16. Relationship between density of foams and amounts of liquefied wood by phenol.

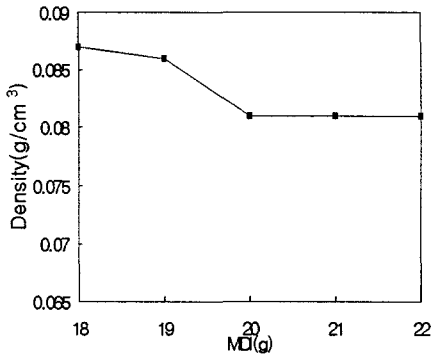


Fig. 2-17. Relationship between density of foams and amounts of MDI.

이들 액화목재의 혼입량과 이소시아네이트(MDI)의 혼입량 등을 고려한 결과, 액화목재의 적정 발포조건은 Table 2-23과 같다. 먼저 페놀로 제조한 액화목재 분말을 아세톤과 1:1의 비율로 잘 혼합하여 용해하였다. 이 용액 17g에 폴리올 83g을 혼합한 후, 실리콘 정포제로서 실록산 폴리옥시알킬렌 코폴리머 1.5g과 발포촉매로서 1,4-디아자(2,2,2)비스클로로옥탄(DABCO 33-LV)1.5g을 첨가하여 1차 교반하였다. 여기에 다시 액화목재와 폴리우레탄 증량을 합한 100g과 폴리메릭MDI 100g을 혼합하여 2차 교반하면 실온에서 1분내에 발포가 된다. 이 발포재는 황갈색으로 밀폐 공극이 많았다.



Table 2-23. Effective mixture condition for foaming and properties of the foam

Ratio of chemicals(g)				MDI	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Compression hardness (kg/cm <sup>2</sup> )
LW	Polyol	Control agent	Catalyst			
17	83	1.5	1.5	100	0.08 ~ 0.05	3.5~2.0

Note : LW : Liquefied wood, Polyol : Polypropylene glycol,  
 Control agent : Siloxane polyoxyalkylene copolymer  
 Catalyst: DABCO-33(1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octane),  
 MDI:4,4'Methylenebis(phenyl isocyanate).

이 방법은 미 박피 무처리 목분을 원료로 하여 실온에서 제조하고, 기존의 발포재 제조 시 사용하는 프레온가스를 사용하지 않는 방법으로, 이는 일본의 경도대학에서 제조한 방법인 목분을 메틸화, 아세틸화 및 에틸화 등 화학전처리한 후 제조한 액화목재를 분말화하지 않고 80~120℃에서 발포하여 밀도가 0.04~0.30인 발포재를 제조하는 방법보다 약품사용 면이나 에너지사용 면에서 매우 경제적이고 친환경적인 방법인 것으로 생각된다. 또한 본 방법은 미 반응의 용매를 전부 회수하여 순수 목재성분만을 발포재의 원료로 사용하므로 생분해 면에서도 경도대학의 방법보다 유리할 것으로 생각된다.

사진 1은 액화목재를 이용하여 폴리우레탄 발포재를 제조한 시작품이다.

< 사진 2-1> 제 2장 끝에 표시

## 나. 폐기 폴리우레탄 발포재의 재액화 및 이용

폴리우레탄 발포재는 제조과정상 제품의 불량율이 통상 5~7% 정도 발생되고 있다. 이 폴리우레탄 발포재는 열경화성 수지이기 때문에, 통상의 열가소성 수지와 달리 열에 의한 용융이 불가능한 실정에 있다. 따라서 이들 폐기물(사진2-2)을 소각처리하거나 위탁 처리하고 있다. 위탁처리할 경우, 4톤트럭 1대당 약 20만원을 지불하고 있다고 한다. 이러한 폐기되는 폴리우레탄발포재를 재액화하여 이를 다시 발포시켜 발포재로 이용코저 하였다.

폐기되는 폴리우레탄 발포재의 액화수율은 90% 이상으로 나타났다. 액화방법은 내압용기인 스텐레스관에서도 가능하나, 상압에서 용매를 환류시키는 방법도 가능하며, 목재의 액화방법보다는 다소 완화된 조건에서 액화가 가능하였다.

이 액화물을 단독으로 또는 폴리올과 50:50의 비율, 또는 적당한 비율로 혼합한 후, Table 2-24와 같이 정포제, 발포촉매 및 발포제(MDI)를 혼합하여 교반시키는 one-shot법으로 발포시켰다(사진 2-3). 이 발포재의 물성은 기존의 폴리우레탄 발포재와 유사하였다.

따라서 이 기술은 폐기되는 폴리우레탄 발포재를 소각 처리할 경우 발생하는 2차적인 환경오염을 막을 수도 있고, 폐자원을 보다 효율적으로 이용한다는 점에서 매우 중요한 기술이라고 여겨진다. 금후 이 연구결과는 우리 목재분야가 아닌 플라스틱 관련분야에서 발표하여 정확한 검정을 받아보고자 한다. 이렇게 되면 우리 목재연구 분야의 연구결과가 석유계 합성수지 고분자 연구가들의 관심을 다소 끌 수 있을 것으로 본다.

Table 2-24. Properties and manufactural conditions of foams with liquefied waste polyurethane foam by polycarbonate

mixture ratio of chemicals(g)					density (g/cm <sup>3</sup> )	compression hardness (kg/cm <sup>2</sup> )
WPUF	Polyol 401	control agents	catalyst	MDI		
20	-	0.3	0.3	20	0.056	3.39
				22	0.058	2.70
				24	0.057	3.29
15	5	0.3	0.3	20	0.059	2.80
				22	0.059	3.36
				24	0.063	4.00
10	10	0.3	0.3	20	0.058	3.70
				22	0.057	3.40
				24	0.056	2.40
5	15	0.3	0.3	20	0.049	2.20
				22	0.052	3.40
				24	0.050	3.00

1. WPUF : liquefied waste polyurethane foam
2. MDI : Methylene-diphenyl-diisocyanate

< 사진 2-2, 2-3 > 제 2장 끝에 표시

## 제 2 항 액화목재를 이용한 폴리프로필렌 섬유 제조

### 1. 공시재료 및 방법

섬유용으로 사용되고 있는 폴리프로필렌(MI=3.5)에 액화목재를 5% 혼입하기 위하여 <표 2-25>와 같은 조건으로 혼련시킨 펠렛을 제조하였으며, 섬유를 만들기 위한 방사조건은 <표 2-26>과 같다. 제조된 섬유의 물성은 통상의 섬유물성시험방법으로 실시하였다. 이 섬유로 직조된 천의 광변색은 수은램프 등에 의한 광변색시험법에 의하여 색상의 변화정도를 측정하였다.

<표 2-25> 액화목재의 혼련조건

혼입비율(%)		혼련온도 (℃)	혼련시간 (분)	압출압력 (kg/cm <sup>2</sup> )	비 고
액화목재	폴리프로필렌				
5	95	260	2	60~80	이중 간접 열매체법 채용
30	70	250	2	60~80	

<표 2-26> 액화목재 혼련 폴리프로필렌(PP)의 섬유방사조건

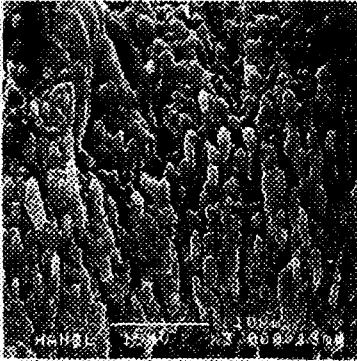
혼입비율(%)		방사 직경 (mm)	방 사 구멍수 (개)	연신 율 (배)	건조 온도 (℃)	섬유 직경 (데니어)	인장강도 (g/데니어)	신장률 (%)
액화목재	폴리프 로필렌							
5	95	0.5	90	3:1	20	400	4.5	8
30	70	0.6	80	3:1	20	600	4.0	7

※ 1데니어:길이45m, 질량150mg의 실(3데니어:길이동일, 질량450mg)

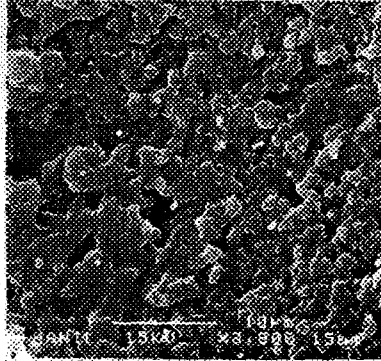
## 2. 시험결과

폴리프로필렌의 밀도는 isotatic구조를 지닌 것이 0.91g/cm<sup>3</sup>으로 플라스틱의 원료 중 밀도가 가장 낮으나, 기계적 성질은 폴리에틸렌보다 양호하다. 또 내약품성과 내유성(耐油性)이 우수하나, 접착과 인쇄 및 염색이 매우 곤란한 결점을 지니고 있다. 그러나 섬유로 이용될 때에는 강도가 양호하여 로프, 어망, 레저용품(천막, 배낭 등) 등으로 널리 사용되고 있으나, 염색이 곤란한 결점을 지니고 있다.

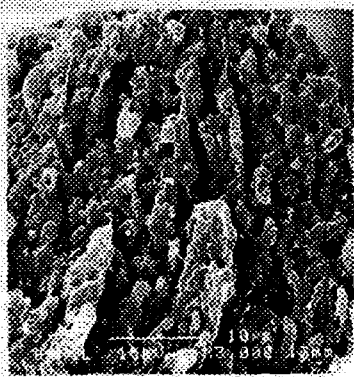
이러한 폴리프로필렌 수지(MI=3.5)에 액화목재를 5% 혼합하여 혼련시킨 펠렛(master batch)을 만들어, 이를 폴리프로필렌섬유 제조 공정에 적용하여 섬유를 제조하였다. 즉 액화목재가 5% 함유된 폴리프로필렌 섬유를 제조하였다. 이 섬유의 직경과 물성은 <표 2-26>과 같았으며, 기존의 폴리프로필렌 섬유와 유사하였다. 이 섬유의 단면을 전자현미경으로 관찰한 결과 [사진 2-4]와 같았다.



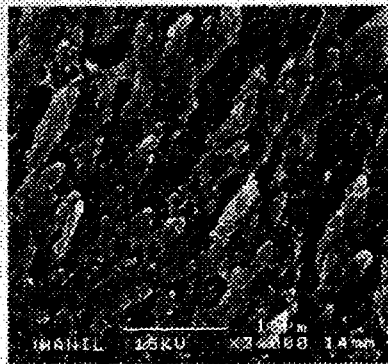
폴리프로필렌(PP)섬유 원사



액화목재혼련(5%) PP섬유



액화목재혼련(5%)PP섬유:자주색



액화목재혼련(5%) PP섬유:스편사

[사진 2-4] 액화목재 전자현미경 관찰사진

이 사진에서 폴리프로필렌(PP)섬유 원사(原絲)와 액화목재 혼련(5%) PP섬유를 비교해 보면, 폴리프로필렌의 입자와 입자 주위를 액화목재가 둘러싸고 있다는 것을 알 수 있다. 또 폴리프로필렌섬유 원사에는 잘 나타나지 않았던 미세한 기포와 미세한 결정성 입자가 나타나 있다. 이 결정성 입자는 목재의 셀룰로오스 결정구조가 미처 용해되지 못하여 액화목재내에 잔존하였고, 이것이 폴리프로필렌 섬유의 단면에 나타난 것으로 추정된다. 또 나타난 기포는 액화목재 내에 일부 잔존하고 있던 용매가 휘발되면서 생겨난 것으로 추정된다.

이 섬유는 색상이 갈색을 띠기 때문에 이를 탈색 처리한 후, 각종의 색깔로 염색시키면 [사진 2-5], [사진 2-6]과 같이, 염색(後染)과 인쇄가 가능한 폴리프로필렌 섬유를 제조할 수 있었다. 즉 지금까지 세계적으로 염색이 불가능하여 다양한 색상이 요구되는 의류용으로 사용이 불가능하였던 폴리프로필렌 섬유(수지)에 액화목재를 5% 정도 혼합하여 섬유를 제조한 결과, 염색(後染)이 가능하였다. 다시 말하면 액화목재를 소량 혼합한 결과, 폴리프로필렌 섬유의 최대 결점인 염색기능이 부여·창출된 것이다. 금후 이 연구는 보다 구체적인 물성 구명을 위해 노력코자 하며, 이를 위하여는 실험장비의 확보가 뒤따라야 할 것이다.

< 사진 2-5, 2-6 > 제 2장 끝에 표시

### 제 3 항 액화목재를 이용한 접착제 제조

#### 1. 공시재료 및 방법

##### (가) 페놀액화물의 제조

액화는 <그림 2-18>에 모식도를 나타낸 바와 같이, 먼저 냉각관, 스테러 및 온도계가 부착된 플라스크에 탈지 자작나무 목분, 일정량의 페놀 및 목분 1g당 1mmol의 황산을 가해, 150℃에서 일정시간 반응시켜 행하였다. 액화율은 액화생성물을 메탄올로 희석한 후 1G4그래스필터로 여과하고 남은 잔사를 전건하여 구하였다.

페놀 액화물 중의 미반응 페놀의 함량은 메탄올 가용부를 일정량(500ml)이 되도록 희석한 후, HPLC에 의한 검량선으로부터 구하였다. 또한, 페놀-목재액화물은 가용부를 증화한 후, 물과 공비(共沸, 共沸), 감압하, 45℃하여 미반응의 페놀을 제거하여 조제하였다. 페놀-목재액화물 중에 미반응 페놀은 HPLC에 의해 제거된 것을 확인하였다. 또한 페놀-목재액화물 중에

목재성분과 결합한 페놀성분의 비율은 다음식으로 구하였다.

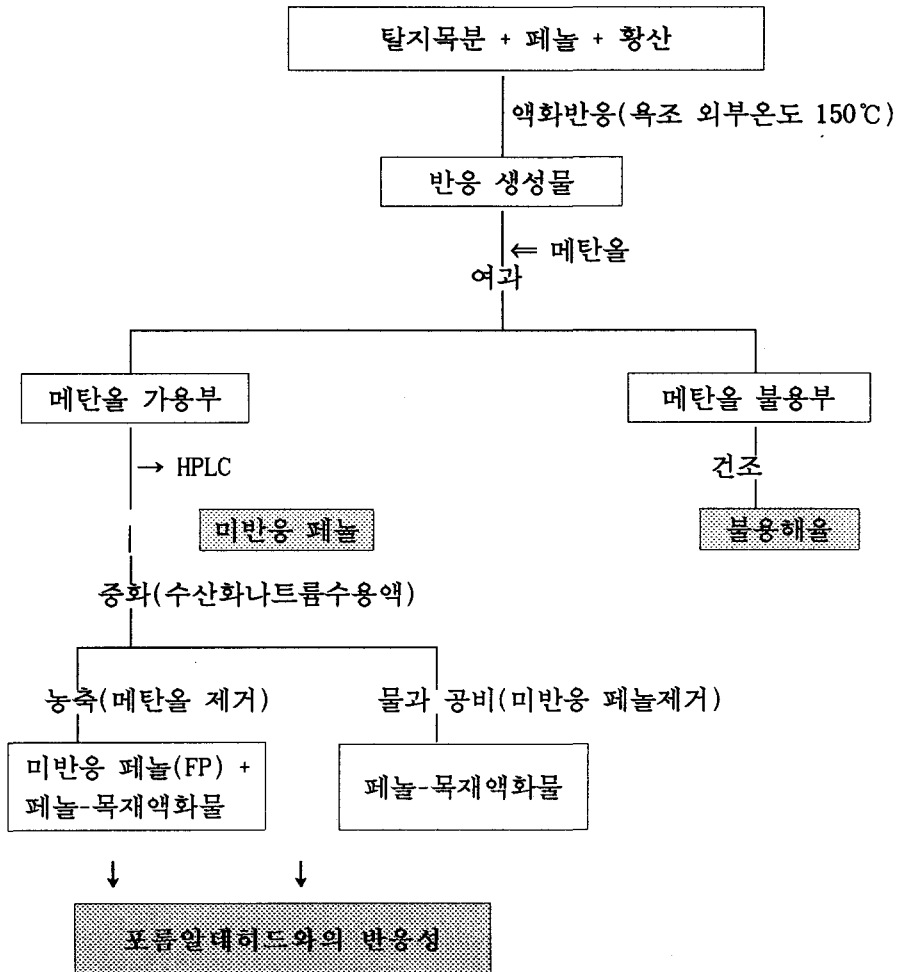
$$\text{목재성분과 결합한 페놀성분의 비율(\%)} = \frac{(Po - FP)}{(Wo - Wr) + (Po - FP)} \times 100$$

Po : 액화반응시 첨가한 페놀량(g)

FP : 액화반응후 반응하지 않은 유리 페놀량(g) ⇒ HPLC로 측정

Wo : 액화반응시 투입한 목분의 전건중량(g)

Wr : 메탄올 불용해량(g)



<그림 2-18> 페놀-목재액화물 제조 모식도.

## (나) 포름알데히드와 반응성 검토

일정량의 페놀 또는 페놀-목재액화물에 소정 비율의 포름알데히드 (35%, pH 7), 수산화나트륨 및 메탄올을 가해 전용량을 일정하게 하였다. 이 액 1ml를 유리관에 취한 다음 소정시간 반응시킨 후, 얼음물에 냉각하였다. 페놀-목재액화물과 포름알데히드와의 반응성은 반응에 따른 포름알데히드의 소비량으로부터 평가하였다. 반응물 중의 미반응의 포름알데히드는 다음과 같은 염산히드록실아민법으로 구하였다.

반응물을 30ml의 메탄올에 용해한 후, pH 3.0으로 조절하였다. 여기에 1mol/l 수산화나트륨 수용액 10ml와 1.8mol/l 염산히드록실아민 수용액 6ml를 첨가하여 상온에서 30분간 방치하였다. 그 후 1mol/l 염산을 사용하여 pH미터에 의한 중화적정으로 미반응의 포름알데히드를 구하였다.

## (다) 접착제 • 합판제조 및 접착력 측정

### 1) 접착제 제조

페놀수지, 페놀-액화목재 및 페놀-액화목재와 페놀의 중량을 조절하여 기존의 페놀수지 접착제 제조 방법에 준하여 접착제를 제조하였다. 수지의 불휘발분과 pH는 표준임업실시요령(접착제 품질 시험 방법)에 준하였다.

### 2) 합판의 제조

제조된 접착제로 두께 2.1mm의 소나무류 중판과 두께 1.4mm의 케루잉재 표리판을 사용하였으며, 제조 조건은 다음과 같다.

- 도포량 : 13g/25×25cm,
- 열압온도 및 압력 : 135℃, 10kgf/cm<sup>2</sup>
- 열압시간 : 1분/mm
- 수지조합 : 수지 60g + 소맥분 12g



### 3) 접착력 측정

제조된 합판을 임업시험실시요령(합판의 접착력 시험 방법)에 준하였다.

## 2. 시험결과

### (가) 페놀 액화물의 특성

먼저 페놀-목재액화물의 특성에 미치는 페놀과 목분의 비(중량/중량), 즉 액비의 영향을 조사하였다. <표 2-27>에 나타난 바와 같이, 목분에 대한 페놀의 첨가 비율이 높으면 액화율은 다소 증가하나, 액비가 3이상에서는 거의 차이가 없었다. 그러나, 페놀-목재액화물에서 미반응의 페놀을 전부 제거한 액화목재 시료의 경우, 페놀의 첨가 비율이 높을수록 목재성분과 결합한 페놀의 양은 증가하였고, 중량평균분자량은 감소하였다. 또한, 액비를 2로 조정하여 반응시킨 결과, 목재성분과 결합 페놀성분의 함량이 거의 같은 페놀-목재액화물의 제조가 가능하였다.

<표 2-27> 페놀-목재 액화물의 특성에 미치는 액비(중량)의 영향

페놀/목분비 (중량/중량)	페 탄 율 불용해율 (%)	미반응 페놀량 (%)	페놀-목재액화물		
			결합페놀량 (%)	페놀성분/목재 성분의 비	중량평균 분자량
2	31.9	65.8	50.1	1.003	2384
3	22.8	67.5	55.8	1.264	2115
4	23.5	74.6	57.0	1.327	1010

1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>첨가량 : 1mmol/1g 목분

2) 액화반응온도(유욕) : 150℃, 60분

액화반응 시간에 따른 페놀-목재액화물의 특성은 <표 2-28>과 같다. 반응시간이 길어짐에 따라 액화율과 첨가량에 대한 미반응의 페놀량이 감

소하는 반면, 중량평균 분자량은 감소하다가 다시 증가하였고, 페놀리시스에 의한 액화반응의 진행과 동시에 축합반응도 같이 일어난다고 사료된다.

<표 2-28> 페놀-목재 액화물의 특성에 미치는 액화반응시간의 영향

액화반응 시간 ( hr. )	메 탄 올 불용해율 (%)	미반응 페놀 (%)	페놀-목재액화물		
			결합페놀 (%)	페놀성분/목재 성분의 비	중량평균 분자량
1	22.8	67.5	55.8	1.264	2115
2	18.6	58.3	60.6	1.537	1735
4	15.3	57.9	59.8	1.490	1742

1) 페놀/목분 = 3/1 (중량), 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>첨가량 : 1mmol/1g 목분

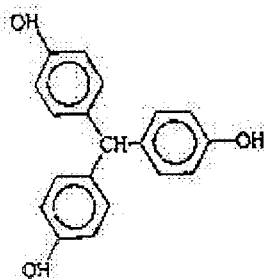
3) 액화반응온도(유욕) : 150℃

(나) 페놀-목재액화물과 포름알데히드와의 반응성

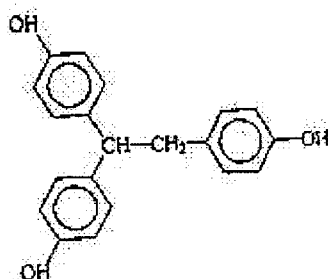
페놀-목재액화물과 포름알데히드와의 반응을 확인하기 위해 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트라에 의한 검토를 행하였다. 山田 등의 연구결과에 의하면 목재의 주성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌의 액화는 리그닌, 헤미셀룰로오스, 셀룰로오스의 순으로 진행되며, 전체적인 액화속도는 셀룰로오스의 액화에 의해 좌우된다고 하였다. 또한, 목재의 액화에는 수 많은 반응이 복잡하게 진행되나, 그 중의 셀룰로오스의 액화기작의 하나로 셀룰로오스가 분해되어 5-하이드록시푸프랄을 거쳐 루블릭산이나 개미산 등이 생성되고, 액화용매인 페놀과 반응하여 아래에 나타낸 바와 같은 화합물을 확인하였다. 확인된 것은 단지 2종류의 화합물이나, 이와 같은 페놀-목재액화물(페놀/목재=3/1, 150℃에서 60분)과 포름알데히드를 60℃에서 180분간 반응시킨 생성물의 NMR스펙트럼을 <그림 2-19>에 나타내었다.

또한 비교를 위해 포름알데히드와 반응시키지 않은 페놀-목재액화물도 같이 나타내었다. 페놀-목재액화물과 포름알데히드와의 반응물에는 페놀

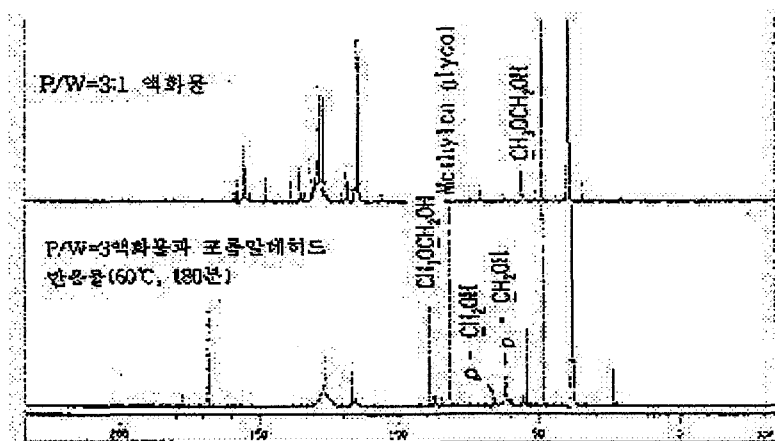
액화물에는 나타나지 않는 새로운 시그날이 61.9와 66.8ppm에 나타났다. 이것은 각각 *o*, *p*-메틸을 치환 페놀의 메틸올기의 시그날로 확인되었다. 이것으로 부터 페놀-목재액화물의 페놀성분에 포름알데히드가 부가하여, 양자간에 새로운 반응물이 생성한다는 것이 확인되었다.



화합물 1



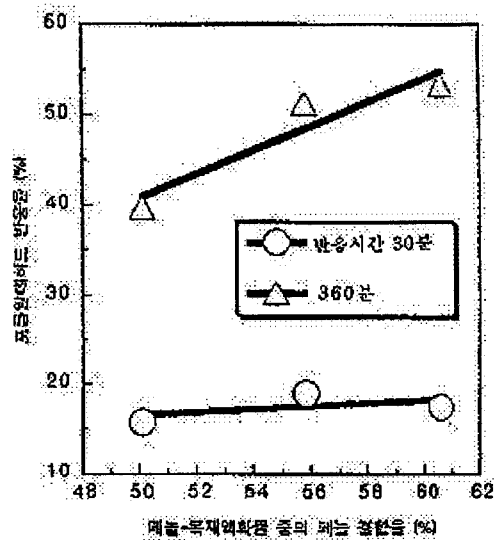
화합물 2



<그림 2-19> 페놀-목재액화물 및 액화물과 포름알데히드반응물의 <sup>13</sup>C-NMR 스펙트라.

다음은 페놀-목재액화물 중의 페놀성분 함량이 포름알데히드 반응성에 미치는 영향을 조사하였다. <그림 2-20>에 액화물 중에 페놀성분이 50~60%인 페놀-목재 액화물과 포름알데히드를 60℃에서 30분 및 360분 반응시켰을 때의 포름알데히드 반응율을 나타내었다.

액화물 중의 페놀결합량이 높을 수록 포름알데히드와의 반응성도 높았다. 따라서, 페놀-목재 액화물을 효율적으로 수지화하기 위해서는 가능한 한 페놀의 결합율이 높은 액화물을 제조하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

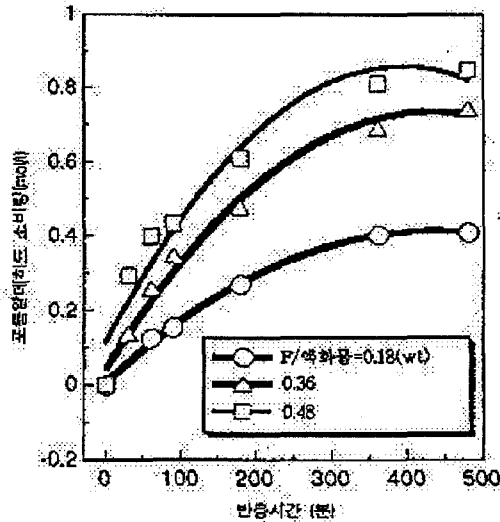


<그림 2-20> 액화물 중의 페놀결합량과 포름알데히드의 반응성.

(다) 페놀-목재액화물과 포름알데히드의 반응성에 미치는 포름알데히드 첨가량의 영향

<그림 2-21>에 액화물 중 페놀결합량이 55.8%로 목재성분보다 페놀성분이 다소 높은 액화물 1g당 포름알데히드 반응량을 나타내었다. 포름알데히드 첨가량이 많을 수록 액화물 1g당 포름알데히드 반응량이 많았다. 또한 반응시간이 길어짐에 따라 포름알데히드 반응량도 증가하다가 350분

이후에는 거의 일정하게 되었다. 따라서 페놀-목재액화물을 수지화할 경우 액화물 중의 결합페놀량이나, 미반응 페놀의 함량에 따라 포름알데히드 첨가량을 조절하여야만 할 것으로 사료된다.

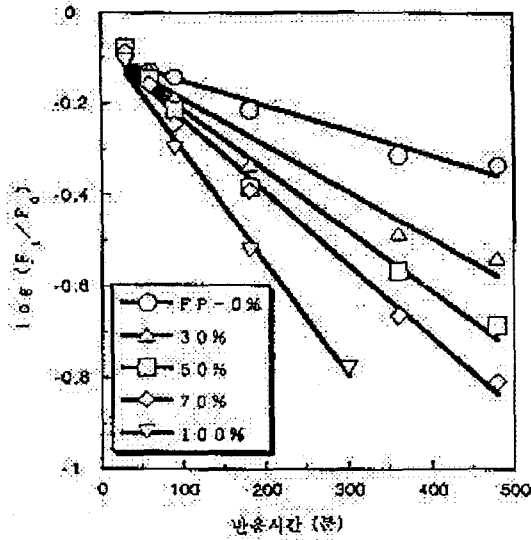


<그림 2-21> 액화물 1g당 포름알데히드 반응량의 경시변화.

- 액화조건 : 페놀/목분 = 3/1, 150°C, 60분,
- 반응조건 : 60°C

(라) 페놀-목재액화물과 포름알데히드의 반응성에 미치는 미반응 페놀의 영향  
 목재와 페놀을 반응시켜 얻은 액화생성물은 페놀이 목재성분과 결합한 페놀-목재액화물과 미반응 페놀로 구성되어 있다. 따라서 페놀-목재액화물과 페놀의 포름알데히드에 대한 반응성은 액화물의 수지화에 매우 중요한 포인트가 된다. <그림 2-22>에 페놀결합량이 55.8%인 페놀-목재액화물에 미반응 페놀의 함량이 다른 액화물과 포름알데히드의 소비속도를 나타내었다. 액화생성물 중에 미반응의 페놀이 많을수록 포름알데히드의 소비속도는 작았다. 또한 미반응의 페놀이 전혀 포함되어 있지 않은 페놀-목재액화물의 포름알데히드와 반응속도는 페놀단독계에 비해 약 2.4배 감

소하였다.



<그림 2-22> 액화물과 포름알데히드와의 반응성에 미치는 유리페놀의 영향

- 액화조건 : 페놀/목분 = 3/1, 150℃, 60분,
- 반응조건 : 포름알데히드/액화물 = 0.48(중량)

이것은 액화물 중의 반응사이트가 유리 페놀의 반응사이트 보다 적기 때문이다. 즉, 페놀은 3관능성인데 반하여 목재-페놀액화물 중 페놀성분의 관능기는 목재성분과 결합되었기 때문에 반응사이트가 상대적으로 적어지게 된다. 이상의 결과에서 페놀-목재액화물을 수지화 할 경우 미반응 페놀량의 효율적인 컨트롤이 필요하다.

(마) 액화목재 접착제 합성 및 접착력

<표 2-29>는 수지의 조성, 합성한 수지의 불휘발분 및 상태접착력을 나타내었다. 페놀수지(수지-가)는 포름알데히드/페놀의 몰비 2.0, 수산화나트륨/페놀의 몰비 0.2 및 페놀과 같은 양의 메탄올(분말상인 페놀에 의

한 액화목재를 용해하기 위해 사용)을 플라스크에 넣고 20분에 걸쳐 95℃ 까지 승온 후 95℃에서 2시간 반응시켜 합성하였다.

<표 2-29> 수지의 조성, 불휘발분, pH 및 상태접착력

수지의 종류	조성	불휘발분 (%)	pH	상태접착력 (kg/cm <sup>2</sup> )
수지-가	페놀 : 100 부 37% 포르말린 : 172.5 부 40% NaOH : 21.3부 메탄올 : 100부	32.4	10.2	13.5
수지-마	페놀-액화목재 : 75부 페놀 : 25 부 37% 포르말린 : 172.5 부 40% NaOH : 21.3부 메탄올 : 100부	38.5	10.4	16.7
수지-바	페놀-액화목재 : 50부 페놀 : 50 부 37% 포르말린 : 172.5 부 40% NaOH : 21.3부 메탄올 : 100부	44.3	10.3	17.0
수지-사	페놀-액화목재 : 25부 페놀 : 75 부 37% 포르말린 : 172.5 부 40% NaOH : 21.3부 메탄올 : 100부	36.9	10.4	14.3
수지-다	페놀-액화목재 : 100부 37% 포르말린 : 172.5 부 40% NaOH : 21.3부 메탄올 : 100부	36.9	10.4	14.3
수지-3	페놀-액화목재 : 100부 37% 포르말린 : 83.2 부 40% NaOH : 10.6부 메탄올 : 100부	33.4	10.0	11.1

미반응 페놀을 제거한 페놀-액화목재 수지(수지-다)는 페놀수지(수지-가)의 페놀 대신에 페놀-액화목재를 사용한 점이 다르다. 즉, 먼저 페놀-액화목재를 같은 양의 메탄올에 용해시킨 후 수지-가와 마찬가지로 포르말 데히드, 알카리를 처리하여 동일한 조건으로 반응시켜 합성하였다. 그러나

수지-다는 95℃에서 1시간 30분에서 겔화가 되어 본 조건으로는 제조가 불가능하였다. 따라서 페놀에 의한 액화목재만으로 수지 합성을 시도한 결과, 수지-다 보다 포르말데히드(액화목재 100부, 37%포르말린 83부)와 알카리(수지-다 의 1/2)의 양을 줄임으로써 수지화가 가능하였다(수지-3).

또한 미반응 페놀의 함량에 따른 수지화 및 접착 특성을 구명하기 위해 수지-마, 수지-바 및 수지-사를 합성하였다. 이들 3종의 수지는 수지-가와 모든 조건이 동일하나 단지 페놀-액화목재에 대한 미반응 페놀의 중량비를 1:0.5(수지-마), 1:1(수지-바), 0.5:1.5(수지-사) 로 조절하였다.

상대접착력은 11.1~17.0 kg/cm<sup>2</sup>으로 비교적 양호한 접착력을 나타내었으나, 내수접착력은 접착력이 낮아 측정하기가 곤란하였다. 이는 불휘발분이 낮기 때문인 것으로 생각된다.

이상의 결과를 요약하면, 페놀-액화목재만으로 수지 합성이 가능하였으며, 접착성능은 미반응의 페놀이 존재하는 것이 다소 우수하였다. 그러나 액화목재를 이용하여 목재용 수지 접착제를 제조하기 위해서는 수지의 조성, 반응조건(온도, 시간)에 대한 보다 체계적인 검토가 필요하다.

#### 제 4항 액화목재를 이용한 플라스틱 제조

##### 1. 공시재료 및 방법

##### 가. 공시재료

본 연구에 사용된 목재는 잣나무(*Pinus koraiensis*) 간벌재를 미박피 상태에서 톱밥제조기로 톱밥을 제조하여 사용하였다. 액화 용매는 페놀을 사용하였다. 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)수지는 용융지수(Melt Index, MI) 3.5g/10min.인 분말형 수지와 안정제를 (주)한화소재에서 분양받아 사용하였다. 또한 액화목재와 폴리프로필렌의 상용성을 높이기 위한 상용화제로서 MAPP(Maleic anhydrated polypropylene)인 Eastman Co.의 Epolene E-43을 사용하였다.(Table 2-30)



Table 2-30. Properties of coupling agent used in this study.

Coupling agent	Acid number	Average Molecular weight		Softening point (°C)	Viscosity (mPa·s)
		Mn	Mw		
Eploene E-43	45	3,900	9,100	157	400 (190°C)

#### 나. 액화목재 제조

잣나무 미분과 목분과 폐놀을 1: 3의 중량비로 혼합하고 황산촉매를 목분에 대하여 3~5wt% 첨가하여 20 l 용 로터리다이제스터에 넣고 180°C에서 90분간 반응시킨 후 원심분리기로 용해물과 잔사를 분리한 다음 25G2 글래스필터로 다시 여과하여 액상의 액화목재를 회수하였다. 이 액상의 액화목재는 120~130°C에서 회전식 진공감압농축기를 사용하여 미반응 폐놀이 제거된 액화목재 분말을 제조하였다.

#### 다. 액화목재와 폴리프로필렌 혼련수지의 펠렛제조

액화목재분말과 PP수지를 적정비율로 혼련기(HAKKE Rheomix, Germany)에 의해 200°C에서 15분간 균일하게 혼련하였다. 이렇게 혼련된 수지는 분쇄후 단축압출기(Stand-alone Extruder, E19/25D, Brabender, Germany)로 압출하여 펠렛을 제조하였다. 압출조건은 Table 2-31과 같다.

Table 2-31. Extrusion conditions in this study.

Heater position	Temp. (°C)	Speed (rpm)
Barrel 1	170	15~25
Barrel 2	180	
Barrel 3	190	
Die	200	

라. 액화목재와 폴리프로필렌 혼련수지의 열적 특성

상기 방법으로 제조한 액화목재와 PP 혼련수지를 DSC(Differential Scanning Calorimetry)와 TGA(Thermogravimetric analysis) 분석을 하였다. 시료 5~20g을 10℃/min.의 속도로 승온시키면서 50℃에서 500℃까지 측정하였으며, 사용된 가스는 질소가스로 시료량에 따라 분당 12~40ml 주입하였다.

마. 액화목재와 폴리프로필렌 혼련수지의 강도적 성질

액화목재와 PP 혼련수지의 시험편은 플라스틱 규격시험편 금형을 갖춘 사출기로 제조하였다. 사출조건은 Table 2-32와 같으며 시험편은 폭 10mm, 두께 4mm인 1호형 인장시험편과 폭 10mm, 두께 4mm, 길이 80mm이상의 휨강도 시험편으로 제조되었다.

Table 2-32. Injection molding conditions in this study.

Heater (°C)			Injection pressure (psi)	Device pressure (psi)
Front	Middle	Nozzle		
180	190	210	1,000	1,500

인장시험기(LLOYD LR series testing machine)를 사용하여 KSM 3006, 플라스틱의 인장성 측정방법과 KSM 3008, 경질플라스틱의 굴곡성 시험방법에 따라 인장강도, 인장응력, 신장을 및 휨강도를 측정하였다. 인장 시험시 인장속도는 50mm/min.으로 하였으며, 휨강도 시험은 원형지지대간 거리를 50mm, 가압봉의 가압속도를 5mm/min.으로 하여 최대하중에서의 휨강도를 측정하였다. 모든 결과는 5~6회 측정하여 평균값으로 하였다.

## 2. 시험결과

### 가. 액화목재와 폴리프로필렌 혼련수지의 열적 특성

Fig. 2-23과 Fig. 2-24는 액화목재와 PP 혼련수지의 DSC와 TGA 그래프이다. PP수지의 경우, 170℃ 부근에서 용융되며 450℃ 부근에서 열분해가 되는 것으로 나타났다. 그러나 액화목재 단독의 경우, TGA 분석에서는 미약하게나마 200~250℃ 부근에서, 또 400~420℃ 부근에서 중량감소를 나타내었지만, DSC 그래프에서는 액화목재의 열유동성을 판단하기가 상당히 어려웠다. 액화목재 분말을 10, 30, 50wt%를 첨가한 혼련물의 DSC 그래프와 TGA 그래프에서는 PP수지 단독의 경우와 거의 같은 경향으로 나타났다. 따라서 펄스를 용매로 사용한 액화목재의 경우, 액화목재와 PP 혼련수지는 PP수지 자체와 유사한 열적 특성을 나타내므로 기존 PP수지 성형 조건을 그대로 적용시킬 수 있을 것으로 생각된다.

### 나. 액화목재와 폴리프로필렌 혼련수지의 혼련 특성

액화목재 분말은 PP분말과 적정 중량비로 혼련하고, 이때 PP 분말에 대하여 1wt%의 안정제를 첨가하였다. 압출기로만 혼련할 경우, 액화목재 분말을 10wt% 첨가할 경우에는 압출에 큰 문제가 없었다. 그러나 액화목재 분말을 30wt% 첨가하여 압출할 경우에는 압출기에 투입 전에 PP분말과 액화목재분말간의 비중차이로 인해 고른 분산상태를 보이지 못하여 일정한 비율로 투입되지 못하였다. 그리고 액화목재 분말간의 마찰력 부족으로 압출기 내부로의 투입이 용이하지 못하여 압출기의 다이(die)부에서의 혼련물은 균일한 분산을 보이지 못하고 기포가 발생하였다. 이렇게 얻어진 혼련펠렛은 재압출해야만 비교적 양호한 상태의 혼련펠렛을 제조할 수 있었다. 액화목재 분말을 50wt% 첨가하여 압출할 경우에는 이런 현상이 더 심하여 압출기에서 혼련이 불가능하였다. 이때 대부분의 액화목재 분말은 압출기의 투입부로 다시 밀려나오며 투입되더라고 전진하지 못하고 스크류에 붙어 탄화되는 현상

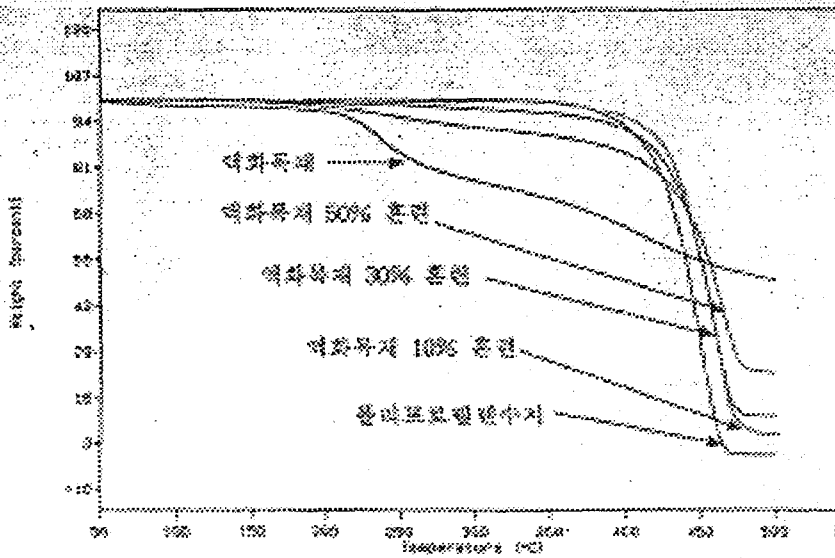


Fig.2-23. TGA thermograms of Liquefied wood- Polypropylene composites

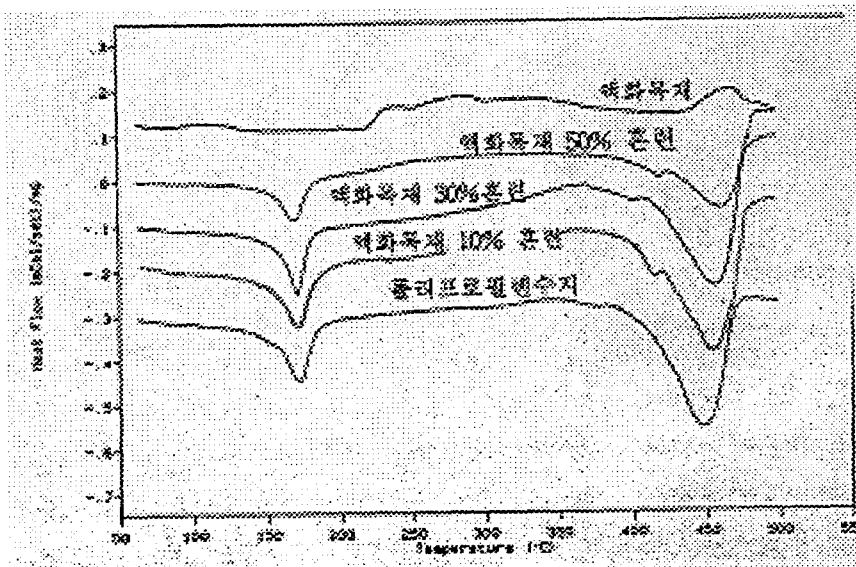


Fig.2-24. DSC thermograms of Liquefied wood- Polypropylene composites

을 보였다. 즉, 단축 압출기만을 사용하여 액화목재와 PP수지를 혼련할 경우에는 액화목재를 30wt%이상 첨가하여 혼련시키는 것이 불가능하리라 생각된다.

이를 해결하기 위하여 혼련기로 압출하기 전에 먼저 PP와 액화목재를 200℃에서 15분간 1차 혼련한 후, 혼련된 수지를 분쇄기로 분쇄하여 이것을 압출기로 2차 혼련을 할 경우에는 액화목재 분말을 50wt% 혼합한 경우에도 압출이 원활하였다. 사진 2-7은 혼련기, 압출기 및 펠렛제조기이다. 특히 압출기는 본 농림기술개발과제를 수행하면서 갖춘 장비로서 이 과제의 수행이외에도 학교 등 타 연구기관에서도 많이 이용을 하고 있어 이 분야의 연구에 많은 도움이 되고 있다.

#### <사진 2-7> 제 2장 끝에 표시

##### 다. 액화목재와 폴리프로필렌 혼련수지의 강도적 성질

사출기로 제조된 시험편을 KSM 3006, 플라스틱의 인장성 측정 방법에 의해 측정한 결과(Table 2-33), 액화목재가 10wt% 혼련된 경우에는 대조구인 PP자체의 강도와 거의 같은 인장강도를 나타내고 있다. 그리고 인장탄성계수는 액화목재 첨가로 약간 증가하였으며 신장율은 다소 증가하였다.

이것은 액화목재가 소량 첨가됨으로서 PP에 대한 보강효과를 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 액화목재가 30wt%와 50wt% 첨가된 경우에는 인장탄성계수가 급격한 감소를 보이며, 인장탄성계수의 증가와 함께 신장율도 급격히 감소되었다. 또한 액화목재의 함량이 증가할수록 친수성인 액화목재가 소수성인 PP수지에 고르게 분산되지 못하기 때문에 물성에서의 감소를 나타낸다고 생각된다. 목섬유나 펄프를 사용하여 PP와 혼련한 경우에도 목섬유나 펄프의 함량이 증가할수록 인

장강도, 신장율은 감소하며 인장탄성계수는 다소 증가함을 나타내고 있다. 즉, 목섬유나 펄프의 함량이 0~50% 증가함에 따라 인장강도는 280~120kg/cm<sup>2</sup>로 감소하고, 인장탄성계수는 0.8~1.5×10<sup>4</sup>kg/cm<sup>2</sup> 또는 1.3~3.5×10<sup>4</sup>kg/cm<sup>2</sup>로 증가하고, 신장율은 300~1%정도로 급격히 감소된다. 액화목재-PP 혼련수지의 경우에는 목섬유, 펄프를 이용한 PP 혼련수지와 비교해서 거의 유사한 물성을 나타내고 있으며, 이것은 폴리에틸렌에 28%까지 전분을 첨가하여 필름을 제조한 경우와도 유사한 인장강도 값을 나타내고 있어, 물성면에서는 목분이나 전분을 혼련한 수지에 뒤지지 않으리라고 생각된다.

Table 2-33. Physical properties of Liquefied wood(LW)-Polypropylene(PP) composites.

Composition (wt%)		Tensile strength	Tensile modulus	Elongation
PP/LW	MAPP*	(kg/cm <sup>2</sup> )	(×10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup> )	(%)
100/0		300.00	5.38	98.8
90/10	0	303.25	5.92	113.8
70/30		240.80	6.00	24.4
50/50		174.39	8.25	9.0
70/30		3	232.40	5.63
50/50	197.10		4.43	5.0

※ based on the total weight of LW and PP

목분과 폴리프로필렌 복합재의 물성을 개선하기 위해 두 물질간의 결합성을 증진시키는 상용화제로서 MAPP(Maleic anhydride polypropylene)의 첨가가 효과적이며, 셀룰로오스 섬유를 MAPP로 표면 개질하게 되면 MAPP가 에스테르반응으로 셀룰로오스 섬유와 공유결합을 형성하여 폴리프로필렌과의 상용성을 향상시킨다. 그러므로 액화목재와 PP간의 상용성을 향상시켜

물성을 개선시키기 위해 MAPP를 전체 질량에 대해 3wt% 첨가하였으나 본 실험에서는 물성의 증가효과를 얻을 수 없었다. 그리고 사출된 시험편은 내부와 표면부로 서로 분리되는 듯한 상태를 보였는데, 이것은 Eastman Co.의 MAPP가 저분자량 물질로서 PP와 혼련시 분자량 차이로 인한 상분리가 일어나는 것으로 여겨진다. MAPP가 PP와 액화목재간의 상용성을 향상시키는 반면, 저분자량인 MAPP의 첨가로 PP수지 자체의 물성을 저하시킬 수 있다는 것을 보여준다. MAPP를 3wt% 첨가하는 것은 본 실험에서 과량 사용된 것으로 판단되며, MAPP의 함량을 조절할 필요가 있다. 또한 액화목재분말에 포함되어 있는 용매나 수분 등과 같은 휘발성 물질이 열성형 과정에서 휘발되어 내부 결함이 생성될 수 있으며, 액화목재의 함량이 증가하게 되면 분산성의 문제와 함께 휘발성 물질에 의한 내부 결함으로 강도와 신장율에서의 감소가 나타나는 것으로 생각된다. 최대하중에서의 휨강도를 비교해 보면, 액화목재가 첨가됨에 따라 취약해지므로 최대하중에서의 변형은 감소함을 보이지만, 휨강도는 PP수지 단독의 휨강도와 큰 차이를 보이지 않았다(Fig. 2-25).

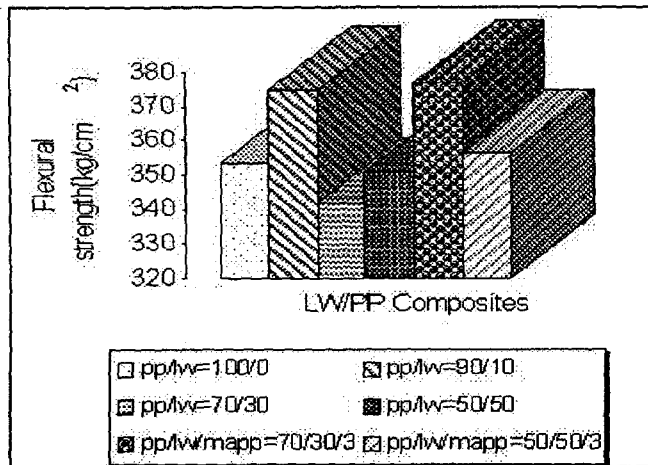


Fig. 2-25. Flexural properties of Liquefied wood(LW)-Polypropylene(PP) composites. (based on the total weight of LW and PP)

사진 2-8, 2-9는 액화목재와 폴리프로필렌 수지를 혼련한 펠렛과 플라스틱의 시작품이다.

〈사진 2-8, 2-9〉 제 2장 끝에 표시

이상의 결과를 요약하면, 액화목재를 10wt% 첨가한 경우, PP수지 자체와 비교해서 인장강도, 신장율은 비슷하거나 오히려 높은 경향을 나타내지만, 액화목재를 30wt%이상 첨가할 경우에는 인장강도가 감소되며, 특히 신장율에서의 급격한 감소를 보이는 반면, 액화목재의 첨가에 따른 휨강도에서의 감소는 적었다. 그리고 MAPP를 3wt% 첨가한 경우, 상용화제로서의 영향보다는 분자량 저하로 인한 PP자체의 물성을 저하시키는 영향이 더 크게 작용한 것으로 생각된다.

## 제 5항 액화목재를 이용한 필름 제조

### 1. 플레이트상 액화목재 필름제조

#### 가. 공시재료 및 방법

##### 1) 재료

가) 목분 : 잣나무 미박피 목분(20~80메쉬)

나) 액화용매 : 페놀류, 디옥산

다) 촉매 : 황산

라) 수지 : 필름용 폴리프로필렌 수지(PP, MI=11), 저밀도폴리에틸렌 수지(LDPE, MI=3), 고밀도폴리에틸렌 수지(HDPE, MI=0.28)

##### 2) 실험방법

가) 액화목재 제조 : 액화목재의 플라스틱 제조방법과 동일하게 제조하였다.



나) 액화목재 분말 제조 : 액화목재의 플라스틱 제조방법과 동일하게 제조하였다.

다) 액화목재와 수지의 혼련 : 액화목재 분말과 필름용 폴리프로필렌수지(MI=11), 저밀도폴리에틸렌수지(MI=3) 및 고밀도폴리에틸렌수지(MI=0.28)를 적정비율에 의해 혼련기로 200℃에서 15분간 균일하게 혼련시켰다.

라) 액화목재 혼련 필름의 강도적 특성 : 액화목재와 혼련한 수지를 (주) 대림산업연구소에서 열압기로 200℃에서 10분간 열압 후, 냉압기로 다시 냉압하여 필름을 만든 후 시험편을 절단하여 인장강도를 측정하였다.

## 나. 시험결과

### 1) 액화목재 필름용 혼련수지 제조

폐놀로 제조한 액화목재 분말을 필름용 PP, LDPE, HDPE와 혼련하여 제조한 수지는 열 유동성이 있어 이들 수지와 혼련성이 양호하였다. 그러나 디옥산으로 제조한 액화목재 분말은 폐놀로 제조한 액화목재보다 열 유동성이 다소 떨어지기 때문에 혼련성이 다소 낮았다.

### 2) 액화목재 필름 물성

<표 2-34>, <표 2-35> 및 <표 2-36>은 이들 혼련수지를 열압기로 두께 1mm정도의 필름을 제조하여 인장강도를 측정한 결과이다.

필름용 PP, LDPE, HDPE와 혼련한 경우, 액화목재 첨가량이 많아질수록 인장응력은 증가하고, 인장강도는 감소하며 특히 신장율의 감소는 매우 컸다. 이러한 경향은 사출용 시험편에서와 거의 유사한 경향이였다.

이러한 신장율의 감소는 필름성형시 큰 문제점으로 나타날 것이다. 이를 해결하기 위하여는 앞서 언급한 블로잉 시의 기포생성과 균일한 분산을

<표 2-34> 액화목재와 필름용 PP수지를 혼련한 필름의 강도적 특성

수지 \ 물성	인장강도 (kg/mm <sup>2</sup> )	인장응력 (kg/mm <sup>2</sup> )	신장율 (%)
페놀액화물(10%) + 필름용PP수지(90%)	3.21	68.8	11.5
필름용 PP수지 (MI=11, 대조구)	3.40	57.3	393.5

<표 2-35> 페놀로 제조한 액화목재와 필름용 PE수지를 혼련한 필름의 강도적 특성

수지 \ 물성	인장강도 (kg/mm <sup>2</sup> )	인장응력 (kg/mm <sup>2</sup> )	신장율 (%)
페놀액화물(10%) + LDPE수지(90%)	0.89	7.2	412.2
페놀액화물(30%) + LDPE수지(70%)	0.66	10.8	175.6
LDPE수지(대조구)	0.99	6.7	465.3
페놀액화물(10%) + HDPE수지(90%)	1.70	23.2	110.2
페놀액화물(30%) + HDPE수지(70%)	0.92	29.6	111.1
HDPE수지(대조구)	1.69	18.6	878.6

<표 2-36> 디옥산으로 제조한 액화목재와 필름용 PE수지를 혼련한 필름의 강도적 특성

수지 \ 물성	인장강도 (kg/mm <sup>2</sup> )	인장응력 (kg/mm <sup>2</sup> )	신장율 (%)
디옥산액화물(10%) + LDPE수지(90%)	0.72	7.5	75.5
디옥산액화물(30%) + LDPE수지(70%)	0.37	6.7	17.0
LDPE수지(대조구)	0.99	6.7	465.3
디옥산액화물(10%) + HDPE수지(90%)	1.26	23.9	64.9
디옥산액화물(30%) + HDPE수지(70%)	0.74	18.7	27.8
HDPE수지(대조구)	1.69	18.6	878.6

해결하여야 한다. 그러기 위하여는 먼저 액화목재 분말이 갖고 있는 함수율을 최대한 적게 하여야 할 것으로 생각된다. 또한 혼련하기 전에 Henschel mixer와 같은 장치를 이용하여 PP나 PE수지의 표면에 액화목재와

기타 첨가물을 고루 도포하여 분산을 균일하게 하는 작업을 할 필요가 있다고 생각된다.

## 2. 액화목재와 LDPE수지 혼련에 의한 블로잉 필름 제조

### 가. 재료 및 방법

#### 1) 공시재료

- 목분 : 잣나무 미박피 목분(20~80메쉬)
- 용매 : 페놀
- 촉매 : 황산
- 수지 : 저밀도폴리에틸렌수지(LDPE, MI=3)

#### 2) 액화목재 분말 제조

제조된 액화목재를 글래스필터로 여과하여 여과액을 50% 수산화 나트륨으로 중화한 후, 회전식 감압진공농축기로 용매를 회수하여 액화 목재 분말을 제조하였다.

#### 3) 액화목재와 저밀도폴리프에틸렌 수지의 혼련 및 펠렛 제조

액화목재 분말과 저밀도폴리에틸렌수지를 적정비율로 내부 혼련기로 균일하게 혼련시켰다. 혼련 조건은 180℃에서 60~80min<sup>-1</sup>의 속도로 15분간 혼련하였다. 혼련된 수지는 분쇄한 뒤 압출기로 펠렛을 제조하였다. 압출조건은 Barrel 1은 170℃, Barrel 2는 180℃, Barrel 3은 190℃ 및 Die는 200℃로 하여, 분당 25~30rpm으로 압출하여 펠렛제조기에서 지름 2mm, 길이 3mm로 절단하였다.

#### 4) 액화목재 혼련 수지의 열적 특성

액화목재 혼련 수지의 열적 특성은 경북대학교에서 DSC 및 TGA 분석을 하였다. 분석조건은 약 20mg의 수지를 25℃에서 500℃까지 분당 5℃씩 승온하였다. 질소가스는 분당 40ml를 주입하였다.

## 5) 액화목재 혼련 필름의 제조 및 강도 특성

액화목재 혼련 수지의 필름은 (주)대림산업연구소에서 블로잉 방법으로 제조하였다. 필름 제조조건은 압출조건과 같으며, die에서 공기주입으로 제조된 원통형 필름을 분당 4m의 속도로 감아올렸다. 인장강도 시험은 필름을 인장시험편 2호형으로 절단하여 만능강도시험기 (Hounsfield사, H-50K)로 분당 200mm의 속도로 인장하였다.

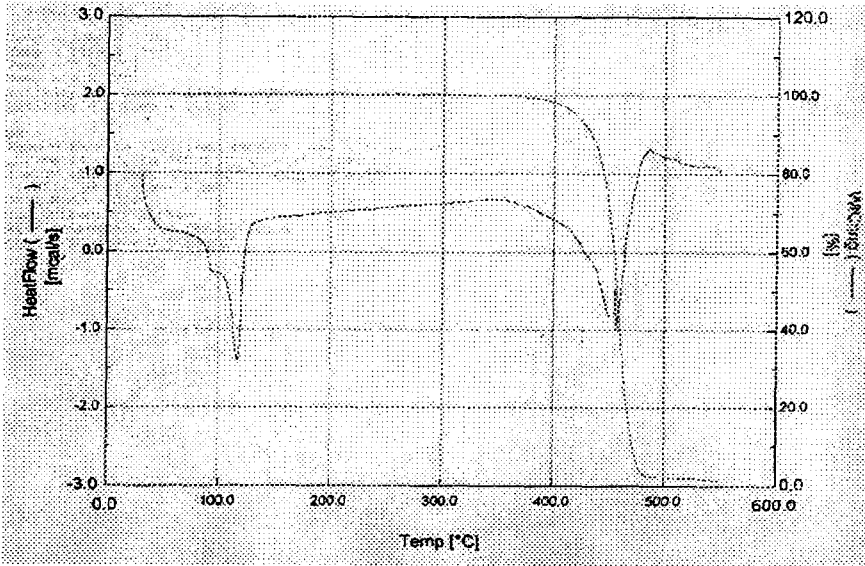
### (나) 시험결과

#### 1) 액화목재 혼련 수지의 열적 특성

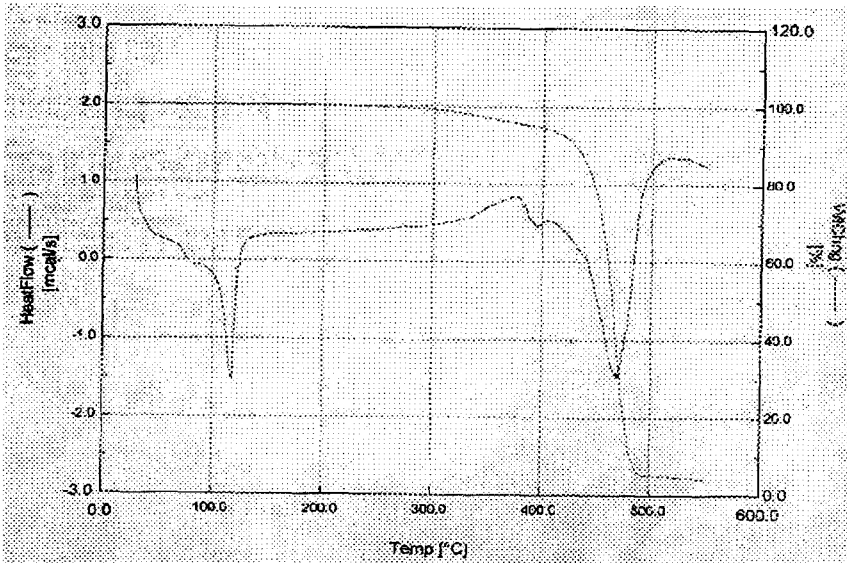
액화목재 혼련펠렛의 열적특성을 DSC 및 TGA 분석을 하였다. <그림 2-25>는 저밀도폴리에틸렌수지의 DSC 및 TGA 분석그래프이며, <그림 2-26> 과 <그림 2-27>은 페놀로 제조한 액화목재와 저밀도폴리에틸렌수지를 혼련한 수지의 DSC 및 TGA 분석그래프이다.

저밀도폴리에틸렌 수지의 경우, 110~130℃ 부근에서 용융되며 400℃ 부근에서부터 열분해가 되는 것으로 나타내었다. 그러나, 전년도에 시험 결과에 의하면 액화목재 단독의 경우, TGA분석에서는 미약하게나마 200℃~300℃ 부근에서, 또 330℃~420℃ 부근에서 중량감소를 나타내었지만, DSC 그래프에서는 액화목재의 열 유동성을 판단하기가 상당히 어려웠다.

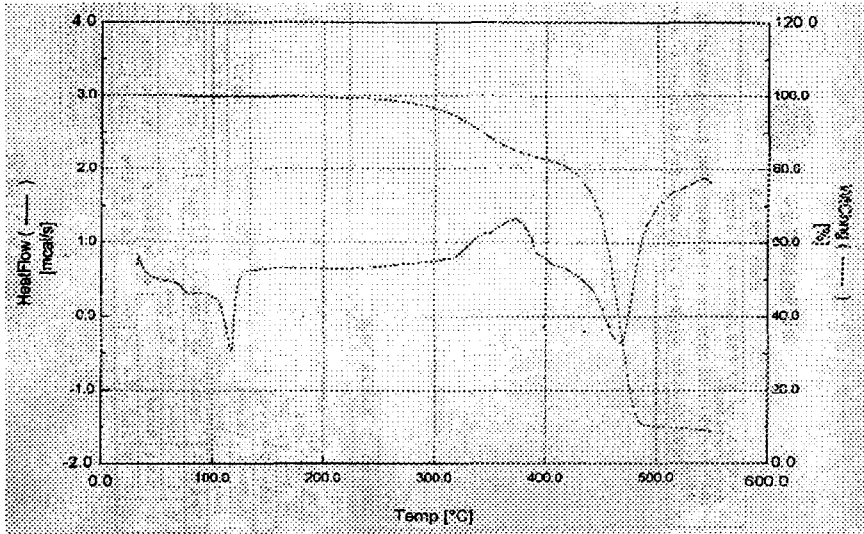
액화목재 분말을 총 중량에 대하여 10%와 30%를 첨가한 DSC 그래프와 TGA 그래프에서는 저밀도폴리에틸렌수지 단독의 경우와 거의 같은 경향으로 나타났다. 액화목재 분말이 혼련된 경우, TGA그래프에서 300℃ 부근에서부터 중량 감소가 시작되었고, 30% 혼련된 경우에는 350℃에서 중량 감소가 뚜렷이 나타났다. 이것은 액화목재 분말에 의한 영향이라고 생각된다. 따라서 페놀을 용매로 사용한 액화목재의 경우, 액화목재 분말을 30% 첨가하여 사용하여도 기존의 블로잉 필름제조시의 온도 조건을 그대로 적용시킬 수 있을 것으로 생각된다.



<그림 2-25> 저밀도폴리에틸렌수지의 DSC 및 TGA그래프



<그림 2-26> 액화목재와 저밀도폴리에틸렌수지를 혼련한 수지의 DSC 및 TGA 그래프(액화목재 10wt%)



〈그림 2-27〉 액화목재와 저밀도폴리에틸렌수지를 혼련한 수지의 DSC 및 TGA 그래프(액화목재 30wt%)

## 2) 액화목재와 저밀도폴리에틸렌수지를 혼련한 수지의 블로잉 필름제조 및 강도

액화목재 혼련수지의 필름제조 시에는 액화목재의 함수율 관리와 균일한 분산이 블로잉에 큰 영향을 주었다. 따라서 액화목재의 함수율을 최소화하기 위하여 액화목재 분말 제조 후 진공감압건조기와 열풍순환건조기에서 10일간 건조하여 함수율을 0.3%이하로 하였다.

건조된 액화목재를 저밀도폴리에틸렌수지에 10% 중량비를 첨가한 경우, 연한 갈색계통의 블로잉 필름의 제조가 가능하였다. 그러나 일부 불순물이 존재하는 부위는 블로잉의 압력을 견디지 못하고 찢어지는 현상이 발생하였으며, 갈색을 띤 필름의 색상이 균일하지 않고 얼룩져 보였다. 그러나, 분산제를 첨가하여 혼련조건을 조절한다면 완전한 균일성을 지닌 필름제조가 가능하리라 생각된다. 액화목재를 저밀도폴리에틸렌수지에 30% 중량비를 첨가한 경우, 많은 불순물의 존재와 분산이 불균일하여 블로잉되

지 않고 필름이 찢어지는 현상이 발생하였다. <사진 2-10>은 액화목재와 저밀도폴리에틸렌수지 혼련 블로잉 필름이다.

<사진 2-10> 제 2장 끝에 표시

<표 2-37>은 액화목재와 저밀도폴리에틸렌수지를 혼련한 수지의 블로잉 필름의 강도이다. 액화목재를 10% 첨가한 필름의 인장강도는 147kgf/cm<sup>2</sup>으로 대조구인 저밀도폴리에틸렌 수지로 제조한 필름의 206kgf/cm<sup>2</sup>에 비하여 약 28%정도 감소하였다. 신장율은 액화목재를 10% 첨가한 필름의 경우 279%로, 저밀도폴리에틸렌수지 필름의 296% 보다 약 6%정도 낮은 값을 나타내었다.

<표 2-37> 액화목재와 저밀도폴리에틸렌수지를 혼련한 수지의 블로잉 필름의 물성

수 지	물 성	인장강도 (kgf/cm <sup>2</sup> )	신장율(%)
대조구 (저밀도폴리에틸렌수지)		206	296
액화목재(10%) + 저밀도폴리에틸렌수지(90%)		147	279

\* 액화목재 30% 첨가한 경우, 블로잉 곤란으로 강도 측정 불가능

앞에서 언급한 블로잉시의 문제점을 해결하기 위하여 액화액을 중화시킨 다음 중화염을 제거하기 위하여 다시 한번 글래스필터로 여과한 후 농축하여 액화목재 분말을 얻었으며, 이를 진공감압건조기와 열풍순환건조기에서 건조시켰다. 또한 분산제로서 총질량에 대해 0.2%의 zinc stearate를 액화목재와 LDPE펠릿과 함께 상온에서 교반기를 사용하여 먼저 혼합한

다음, 혼련기를 사용하여 혼련하였다. 이때 교반에 의해 마찰열로 zinc stearate가 녹아 LDPE펠렛에 어느정도 도포되면서 액화목재가 이전보다는 LDPE 펠렛 주위에 도포되는 양이 다소 증가한 것으로 보이나 아직 많은 양의 액화목재가 LDPE와 분리된 상태로 남았다. 압출과 블로잉 조건을 상기 방법과 동일하게 하여 블로잉한 결과, 앞의 문제점이 계속 나타났다. 이것은 압출기 내에서 용융된 액화목재와 LDPE의 점도 차이가 너무 크기 때문인 것으로 생각된다.

본 실험의 기계적 강도를 측정하기 위해 혼련수지 펠렛을 압축성형하여 1mm 두께의 시트상으로 제조한 뒤 인장시험편 2호형으로 절단하여 <표2-38>과 같이 인장강도와 신장율을 얻었다.

액화목재가 10% 첨가된 경우 대조구에 비해 인장강도는 26%, 신장율은 24%가 감소하였으나 20%이상 첨가되면 인장강도와 신장율에서 대조구에 비해 50% 정도까지 감소되는 경향을 보였다.

따라서 액화목재를 이용한 블로잉 필름의 제조는 먼저 액화목재의 점도 등 액화 목재 자체의 물성을 정확히 조사하고 이와 상용성이 있는 적절한 수지를 찾는 다음 헨셀 믹서로 분산을 균일하게 할 필요가 있을 것으로 생각된다.

<표 2-38> 액화목재와 LDPE수지를 혼련한 수지의 압축성형 시트의 물성

	인장강도(kgf/cm <sup>2</sup> )	신장율(%)
대조구(LDPE)	130.2	1021.3
LDPE+LW10%	96.8	776.7
LDPE+LW20%	74.8	579.0
LDPE+LW30%	64.6	129.4

※ 용매 : 페놀



### 3. 액화목재와 HDPE수지 혼련에 의한 블로잉 필름 제조

#### 가. 재료 및 방법

1) 공시재료 : 폐놀에 의해 제조된 잣나무 액화목재, 고밀도폴리에틸렌수지(HDPE, MI=0.28), 탄산칼슘, Zinc-Stearate, Glycidyl Methacrylate

#### 2) 액화목재 분말 제조

제조된 액화목재를 글래스필터로 여과하여 여과액을 50% 수산화나트륨으로 중화한 후, 회전식 감압진공농축기로 용매를 회수하여 액화목재 분말을 제조하였다.

#### 3) 액화목재와 고밀도폴리프로에틸렌 수지의 혼련 및 펠렛 제조

액화목재 분말, 고밀도폴리에틸렌수지, 탄산칼슘 등 첨가제를 적정비율로 내부 혼련기로 균일하게 혼련시켰다. 혼련 조건은 200℃에서 60~80min<sup>-1</sup>의 속도로 15분간 혼련하였다. 혼련된 수지는 분쇄한 뒤 압출기로 펠렛을 제조하였다. 압출조건은 Barrel 1은 170℃, Barrel 2는 190℃, Barrel 3은 200℃ 및 Die는 190℃로 하여, 분당 25~30rpm으로 압출하여 펠렛제조기에서 지름 2mm, 길이 3mm로 절단하였다.

#### 4) 액화목재 혼련 수지의 열적 특성

액화목재 혼련 수지의 열적 특성은 경북대학교에서 DSC 및 TGA 분석을 하였다. 분석조건은 약 20mg의 수지를 25℃에서 500℃까지 분당 5℃씩 승온하였다. 질소가스는 분당 40ml를 주입하였다.

#### 5) 액화목재 혼련 필름의 제조 및 강도 특성

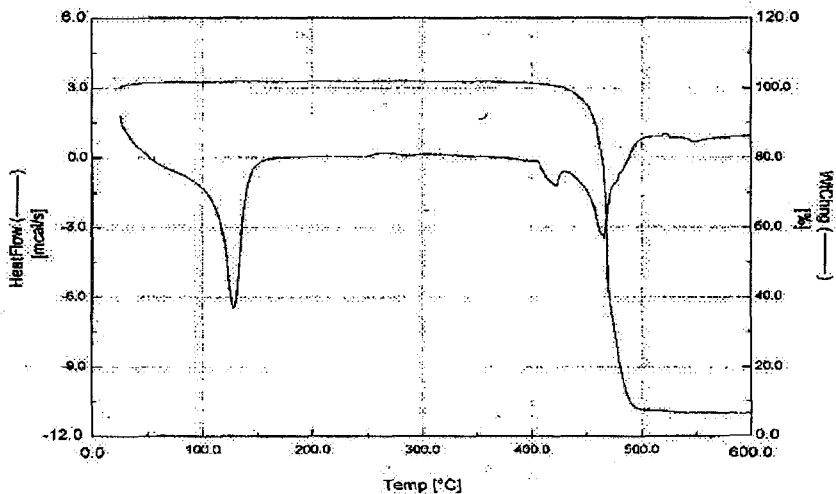
액화목재 혼련 수지의 필름은 기술표준원에서 블로잉 방법으로 제조하였다. 필름 제조조건은 압출조건과 같으며, die에서 공기주입으로 제조된 원통형 필름을 분당 4m의 속도로 감아올렸다. 인장강도 시험은 필름을 인장시험편 2호형으로 절단하여 만능강도시험기 (Hounsfield사, H-50K)로 분당 200mm의 속도로 인장하였다.

(나) 시험결과

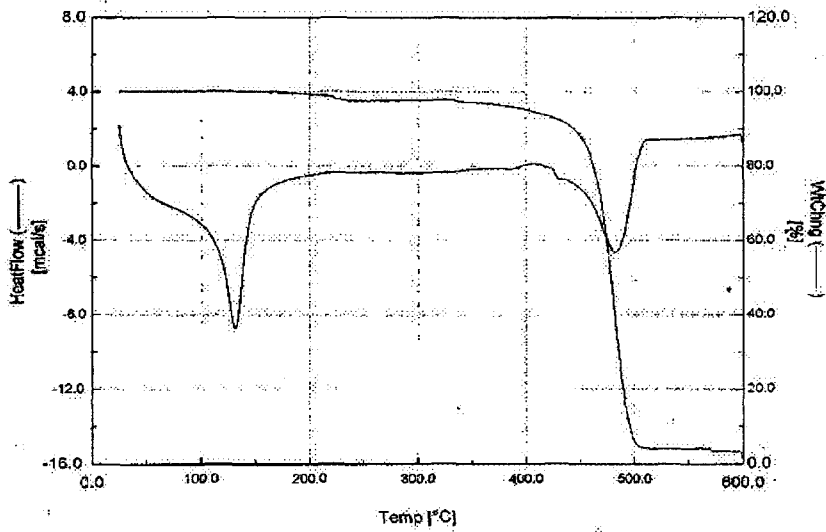
1) 액화목재 혼련 수지의 열적 특성

액화목재 혼련펠렛의 열적특성을 DSC 및 TGA 분석을 하였다. <그림 2-28>은 고밀도폴리에틸렌수지의 DSC 및 TGA 분석그래프이며, <그림 2-29>는 고밀도 폴리에틸렌과 액화목재의 DSC 및 TGA 분석그래프이며, <그림 2-30>은 액화목재와 고밀도폴리에틸렌 및 탄산칼슘을 첨가하여 혼련한 수지의 DSC 및 TGA 분석그래프이다.

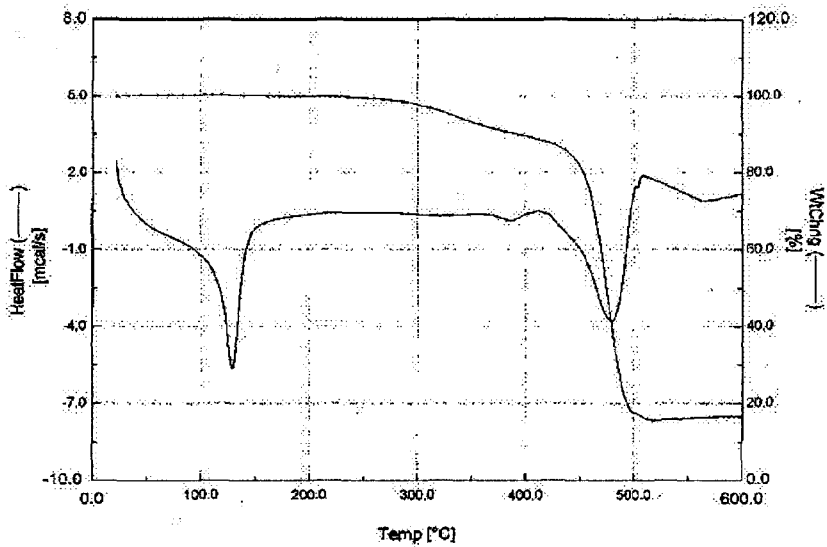
고밀도폴리에틸렌 수지의 경우, 110~120℃ 부근에서 용융되며 400℃ 부근에서부터 열분해가 되는 것으로 나타내었다. 액화목재 분말 10%와 고밀도폴리에틸렌수지 90%를 첨가한 경우, DSC 그래프와 TGA 그래프에서는 고밀도폴리에틸렌수지 단독의 경우와 거의 같은 경향으로 나타났다. 액화목재 분말10%, 고밀도폴리에틸렌수지70% 및 탄산칼슘 30%를 첨가하여 혼련한 경우, TGA그래프에서 300℃ 부근에서부터 중량 감소가 시작되었다. 그러나 전체적인 열유동성에 있어서는 큰 차이가 없어 기존의 블로잉 필름제조시의 조건을 그대로 적용할 수 있을 것으로 생각된다.



<그림 2-28> 고밀도폴리에틸렌수지의 DSC 및 TGA그래프



<그림 2-29> 고밀도폴리에틸렌수지 90% + 액화목재 10% 혼련수지의 DSC 및 TGA그래프



<그림 2-30> 고밀도폴리에틸렌수지 70% + 액화목재 10% + 탄산칼슘 20% 혼련수지의 DSC 및 TGA그래프

2) 액화목재와 고밀도 폴리에틸렌 혼련 필름의 강도 특성

표 2-39는 액화목재와 고밀도폴리에틸렌수지를 혼련한 수지의 블로잉 필름의 물성을 나타낸 것이다. 액화목재 10%와 고밀도폴리에틸렌수지 90%를 첨가하였을 때와 액화목재 15%를 고밀도폴리에틸렌수지 85% 및 상용 화제와 활제를 첨가하였을 때 경우 대조구(고밀도폴리에틸렌수지)에 비해 인장강도가 낮게 나타났다. 그러나 액화목재 10%와 고밀도폴리에틸렌수지 85%에 상용화제와 활제 및 탄산칼슘을 첨가하여 제조한 필름은 인장강도와 신장율이 대조구와 비슷하거나 높게 나타났다. 그러나 액화목재를 30% 이상 첨가한 것은 블로잉이 곤란하였다. 사진 2-11은 액화목재와 고밀도폴리에틸렌수지 및 탄산칼슘과 상용화제를 첨가하여 제조한 블로잉 필름의 사진이다

<표 2-39> 액화목재와 고밀도폴리에틸렌수지를 혼련한 수지의 블로잉 필름의 물성

수 지	물 성	인장강도 (kgf/cm <sup>2</sup> )	신장율(%)
대조구 (고밀도폴리에틸렌수지)		163	395
액화목재(10%) + 고밀도폴리에틸렌수지(90%)		103	408
액화목재(10%) + 고밀도폴리에틸렌수지(90%) + Zinc-Stearate(0.5%) + Glycidyl Methacrylate(3%)		158	377
액화목재(15%) + 고밀도폴리에틸렌수지(85%) + Zinc-Stearate(0.5%) + Glycidyl Methacrylate(3%)		61	90
액화목재(10%) + 고밀도폴리에틸렌수지(70%) + Zinc-Stearate(0.5%) + Glycidyl Methacrylate(3%) + CaCO <sub>3</sub> 20		170	422

\* 액화목재 30% 첨가한 경우, 블로잉 곤란으로 강도 측정 불가능

<사진 2-11> 제 2장 끝에 표시

## 제 6 항 액화목재의 색상 개선

### 1. 공시재료

액화목재는 입업연구원에서 제공한 잣나무 수피제거 액화목재와 수피를 포함한 액화목재를 사용하였으며, 액화조건은 다음과 같다.

시료 : 수피제거 잣나무, 수피포함 잣나무

용제 : Polyethylene glycol(#400)+ethylene glycol(#42)=6+4

액비 : 4, 촉매: 0.1% 황산

반응조건 : 180℃, 90분

### 2. 시험방법

#### 가. 액화 목재의 색상개선

##### 1) 산화 표백 및 환원 표백

##### 가) 과산화수소표백

리그닌 등의 액화목재 성분을 거의 용출시키지 않고 유기 착색물을 탈색시키는 능력이 있는 과산화수소 표백을 기계펄프에 2% 첨가하는 것의 2.5~2.0배까지 첨가하여 <표 2-40>과 같은 조건으로 실시하였다.

표 2-40. 과산화수소 표백조건

시료번호	1	2	3	4	5	6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	5	10	15	20	30	40
액화목재 농도(%)	50	50	50	33	33	33
NaOH (%)	2.0	2.0	2.0	1.5	1.5	1.5
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	6.25	12.5	18.75	25	37.5	50
MgSO <sub>4</sub> (%)	0.03	0.0625	0.094	0.125	0.1875	0.25
온도	50	50	50	50	50	50
초기 pH	10.5	10.5	10.5	9	9	9
표백시간(hr)	1	1	1	0.5	0.5	0.5

나) 차아염소산염(NaClO)표백 (1)

차아염소산나트륨은 최고로 오래된 표백제로 소위 표백분 형태로 입수한 차아염소산염을 이용하는 1단 표백이 모든 표백의 중심이다. 옛날에는 이 차아염소산염에 의한 1단 표백만 행하였으나, 이렇게 하여 얻는 백색도에는 한도가 있어 백색도를 더 높이기 위하여 염소계 표백을 실시한 후 잔류 리그닌을 알칼리로 추출하는 것을 되풀이 하는 다단표백을 실시하여 목표하는 백색도를 얻을 수 있지만, 액화목재는 액체상태로서 원론적으로 알칼리추출을 실시할 수 없으므로 다단표백을 실시할 수 없다. 따라서 본 실험에서는 1단 표백만 실행할 수 있었다. 목재화학펄프 표백기준에 맞추어 처음에는 1~3%까지 나중에는 10~30배까지 <표 2-41>의 조건으로 1단 차아염소산염표백을 실시하였다.

표 2-41. 차아염소산염 표백조건

시료번호	1	2	3	4	5	6
NaClO (%)	1	2	3	10	20	30
액화목재 농도(%)	50	50	50	50	50	50
온도 (C)	40	40	40	40	40	40
시간	3	3	3	3	3	3
초기 pH	10.5	10.5	10.5	11.0	11.0	11.0

다) 차아염소산염(NaClO)표백(2)

차아염소산염 처리는 용액화물에 5배량의 차아염소산나트륨 수용액을 첨가한 다음 실온 및 50℃에서 1시간 처리한 다음 증류수를 첨가하여 반응을 종료시킨 다음 여과, 건조시켜다. 처리조건은 <표 2-42>와 같다

라) 아염소산염(NaClO<sub>2</sub>) 처리

아염소산염처리는 용액화물에 5배량 및 10배량의 아염소산염수용액을 첨가한 후 실온 및 70℃에서 일정시간 처리한 다음 증류수를 첨가하여 반응을 종료시킨 다음 여과하여 건조시켰다. 처리조건은 <표 2-43>과 같다.

표 2-42. 차아염소산염(NaClO)처리조건

액비	NaClO농도	처리온도	처리시간
1 : 5	1%	실온	1시간
		50℃	
	3%	실온	
		50℃	
	5%	실온	
		50℃	
10%	실온		
	50℃		

표 2-43. 아염소산염(NaClO<sub>2</sub>) 처리조건

구분	액 비	처리온도	NaClO <sub>2</sub> 첨가량(g)	처리시간	시료번호
A	1:5	실온	2	3	I
			2-2	1-2	J
			2-2-2	1-1-1	K
B	1:5	실온	4-4	1-2	A
		70℃	4-4	1-2	C
		실온	4-4-4	1-1-1	E
		70℃	4-4-4	1-1-1	G
C	1:10	실온	2-2	1-2	B
		70℃	2-2	1-2	D
		실온	2-2-2	1-1-1	F
		70℃	2-2-2	1-1-1	H
		실온	1.4-1.4-1.4	1-1-1	L
		70℃	1.4-1.4-1.4	1-1-1	M

\* A, C는 액화목재 10g사용, B는 액화목재 20g 사용.

\* NaClO<sub>2</sub> 첨가량 2-2 및 처리시간 1-2는 2g첨가 1시간 반응후 2g첨가 2시간 반응, 첨가량 4-4-4 및 처리시간 1-1-1은 4g첨가 1시간 반응후 다시 4g첨가 1시간 반응후 다시 4g첨가 1시간 반응시킨것임.

과량의 아염소산염 처리시 액화물 전체가 액상으로 되는 경우는 액을 농축하여 메탄올에 투입하여 침전물로서 회수하였고, 일부는 아염소산염 처리 후 과산화수소를 처리한 다음 농축하여 메탄올에 투입하여 침전물을 회수하였다. 각 처리조건은 <표 2-44>와 같다.

표 2-44. 아염소산염 및 기타 복합처리조건

액비	시료상태	처리온도	처리방법				시료번호
			NaClO <sub>2</sub> 처리		6% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 처리	메탄올처리	
			첨가량(g)	처리시간			
1 : 10	분말상	실온	5-5-5-5	1-1-1-1	무처리	처리	가
		70℃					나
	용액상	실온					다
		70℃					라
1 : 5	용액상	실온	4-4-4	1-1-1	처리	처리	마
		70℃	4-4-4	1-1-1			바
		실온	5-5	1-1			사
		70℃	5-5-5	1-1-1			자

마) 하이드로설파이트 표백

착색물질을 용출시키지 않은 점은 과산화수소와 비슷하나 과산화수소는 산화에 의한 표백이지만 하이드로설파이트는 환원표백이라는 점이 다르다. 과산화물 및 차아염소산염으로 효과가 없을시 기계펄프 표백에 흔히 사용하며 기계펄프에 적용하는 1%보다 5~15배 정도 첨가하여<표 2-45>의 조건으로 실시하였다.

표 2-45. 하이드로설파이트표백 조건

시료번호	1	2	3
ZnS O (%)	5	10	15
액화목재농도(%)	25	25	25
Na PO (%)	5	10	15
온도(C)	60	60	60
초기 pH	4	4	4
표백시간(hr)	1	1	1



## 2) 오존처리

펄프공업에 있어서 최근 무공해 표백법의 하나로 많이 시도되고 있는 오존표백을 액화목재에 적용시켜서 액화목재의 탈색효과를 조사하였다. 오존표백에 사용한 실험조건은 다음과 같다

오존발생장치: Model No.2000, Jelight Co., U.S.A.

투입산소량: 2 LPM

처리시간: 0.5 hr, 1.0 hr, 1.5 hr

액화목재 사용량: 10 gm(수피포함, 수피제거)

투입용제 : Acetic acid : methanol : H<sub>2</sub>O = 16 : 3 : 1 (v/v)  
100 ml, 200 ml, 300 ml

## 3) 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>) 처리

제지공업에서 이산화티탄은 소량 첨가로도 높은 백색도를 얻을수 있는 백색도 증강제로서 알려져 있다. 냉수추출 불용잔사 및 액화물에 이산화티탄을 처리하여 색상개선 효과를 조사하였다. 이산화티탄은 Dupont사의 Ti-pure R-902를 사용하였다. 이산화티탄 처리조건은 <표 2-46>과 같다.

표 2-46. 액화목재의 이산화티탄 처리조건

수피제거 액화목재			수피포함 액화목재		
시료번호	액화목재 (g)	TiO <sub>2</sub> 첨가량 (g)	시료번호	액화목재 (g)	TiO <sub>2</sub> 첨가량 (g)
DB-1	40.0	4.0	B-1	30.0	3.0
DB-2	40.0	8.0	B-2	30.0	6.0
DB-3	40.0	12.0	B-3	30.0	9.0
DB-4	40.0	16.0	B-4	30.0	12.0
DB-5	40.0	20.0	B-5	30.0	15.0
DB-6	40.0	24.0	B-6	30.0	18.0
DB-7	40.0	28.0	B-7	30.0	21.0
DB-8	40.0	32.0	B-8	30.0	24.0
DB-9	40.0	36.0	B-9	30.0	27.0
DB-10	40.0	40.0	B-10	30.0	30.0

나. 액화목재 혼련(5%) PP섬유의 색상 개선

1) 다단표백

액화목재혼련(5%) PP섬유는 목재펠프와 마찬가지로 고체이므로 <표 2-47>과 같이 HEDED 5단 표백을 실시하였다.

표 2-47. 액화목재혼련(5%)PPTJADB의 HEDED 5단 표백 조건

처리단	약품첨가량(%)	농도 (%)	온도 (C)	시간 (hr.)	pH
H	10	2	40	3	11
E		2	70	1	11
D		2	70	3	4
E		2	70	1	11
D		2	70	3	4

2) 과산화수소표백

다단표에 의해서도 백색도가 그다지 증가하지 않아서 액화목재 표백에서 가장 효과가 좋았던 과산화수소를 사용하여, HEDED 다단표백한 액화목재 혼련(5%)PP섬유를 다시 <표 2-48>의 조건으로 표백하였다.

표 2-48. 액화목재혼련(5%)PP섬유의 과산화수소 표백조건

약품첨가항	농도(%)	온도(C)	시간(hr)	pH
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 100	2	50	3	11
NaOH 5				
NA <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 100				
MgSO <sub>4</sub> 5				

다. 탈색처리 시료의 색상 분석

탈색시료는 임업연구원의 Hunter식 색차계(HunterLab Model D25, Hunter Associates Lab. INC, USA)를 사용하였으며, 색차(ΔE) 및 명도감소율(Yd)은 표준임업실시요령에 의거 측정하였다.

### 3. 연구결과

#### 가. 액화목재의 색상개선

##### 1) 산화표백 및 환원표백

##### 가) 과산화수소 표백

시료번호 0은 대조구로서 액화목재 원액인데, 콜탈형태로 pH가 4, 액화목재성분이 96.85% 였으며 백색도가 완전히 0이었다. 또 콜탈성이고 여과할 때 빠져나가 버리므로 표백수율을 측정할 수 없었다. 기대했던 대로 과산화수소를 15%첨가 했을 때 백색도가 미표백펄프 수준도 안되는 11.0%로 밖에 되지 않았다. 백색도를 높이기 위하여 과산화수소를 액화목재의 반응으로 높은 열과 포말이 잔뜩 형성되었다가 식으면서 포말이 없어지고 흰색으로 변했던 액화목재가 갈색으로 변하여 표백효과가 없어졌다(표 2-49). 과산화 수소표백에 의하여 액화목재는 백색도가 약간 높아 지지만, 백색도 57.8% 기계펄프에 과산화수소를 1% 첨가하여 백색도 67.6%를 얻는데 비하면 실용적이라고 할 수 없다.

표 2-49. 과산화수소표백에 의한 액화목재 백색도

시료번호	0	1	2	3	4	5	6
백색도(%)	측정 불능	측정 불능	측정 불능	11.0	12.7	13.7	15.6

##### 나) 차아염소산염(NaClO) 표백(1)

액화목재는 리그닌과 착색불순물이 대부분이고, 또 액화상태에서 다단 표백에 의한 알칼리추출을 실시할 수 없었기에, 차아염소산염이 리그닌과 반응하여 흑갈색을 나타내 리그닌을 용출하지 않는 한 <사진 2-12>와 같이 차아염소산염을 30%까지 첨가하여도 백색도의 향상은 전혀 기대할 수 없었다.

<사진 2-12> 제 2장 끝에 표시

다) 차아염소산염( $\text{NaClO}$ ) 표백(2)

차아염소산염( $\text{NaClO}$ )으로 처리한 결과는 <표 2-50>과 같다. 차아염소산염에 의한 탈색처리는 처리과정중에 탈색되었다가 재 착색되었고, 건조중에도 재착색되어 탈색처리법으로는 부적합한 것으로 나타났다.

표 2-50. 액화목재의 차아염소산염에 의한 탈색처리

액비	$\text{NaClO}$ 농도	처리온도	처리시간	수율(%)	색상
1 : 5	1%	실온	1시간	19.5	탈색안됨
		50℃		18.6	
	3%	실온		18.3	황색으로 탈색후 흑갈색으로 재착색
		50℃		17.8	
	5%	실온		18.0	“
		50℃		17.3	
	10%	실온		16.4	“
		50℃		16.1	

라) 아염소산염( $\text{NaClO}_2$ ) 표백

액화목재를 각종 농도의 아염소산염( $\text{NaClO}_2$ )으로 처리한 액화목재의 색차분석 결과는 <표 2-51>과 같다.

아염소산염 처리조건에 따른 색상에 있어서는 시료번호 K, L, M, P 및 G의 조건이 탈색이 잘된 우수한 색상이 얻어졌다. 색차에서도 무처리 시료에 비해 처리조건에 따라 많이 개선 되었으며 특히 액화목재 10g을 아염소산염으로 액비 1:5, 실온에서 2g씩 한시간 간격으로 3회 반복처리한 K의 결과가 색도 38.2 및 명도차에서 가장 우수한 조건으로 나타났다. 그 외에 액비 1:10, 실온에서 아염소산염 1.4g씩 한시간 간격으로 3회 반복처리에서 좋은 결과를 나타냈다. 사진에서도 K, L, M 및 P의 조건으로 처리한 시료에서 분명하게 백색도가 개선된 결과를 나타내고 있다. 액화목재의 처리에서는 액비 1:5, 실온에서 아염소산염을 2g씩 한시간 간격으로 3회 반복

처리가 색차 및 명도에서 효과적인 방법으로 나타났다.

표 2-51. 아염소산염 처리한 액화목재의 색차분석

시료 번호	L	a	b	$\Delta E$	YI	Yd
A	14.88	4.21	3.66	4.9	2.24	-94.8
B	18.26	5.06	6.69	8.1	3.37	-193.0
C	34.73	6.01	13.18	25.6	12.06	-948.7
D	33.40	5.18	13.01	24.3	11.16	-870.4
E	15.00	4.34	3.71	4.9	2.30	-100.0
F	12.19	1.45	2.64	5.7	1.49	-29.6
G	33.98	7.06	14.79	25.5	11.57	-906.1
H	31.53	5.81	12.40	22.3	9.95	-765.2
I	25.99	3.92	9.58	16.3	6.76	-487.8
J	36.34	4.71	14.58	27.7	13.19	-1047.0
K	45.86	6.11	19.24	38.2	21.10	-1734.8
L	44.35	8.37	20.17	37.2	19.67	-1610.4
M	38.91	9.82	18.74	31.8	15.09	-1212.2
N	31.68	7.41	11.38	22.1	10.00	-769.6
P	44.64	6.79	15.00	35.6	19.93	-1633.0
무처리	10.71	6.73	4.33	-	-	-

< 사진 2-13 > 제 2장 끝에 표시

<표 2-52>는 다량의 아염소산염을 반복처리한 결과를 나타낸 것으로서 처리함에 따라 액화목재는 잔사가 남아있지 않고 완전히 용해되었으며, 이것을 농축하여 메탄올에 침적시키면 분말로 형성된다. 시료번호 (사) 및 (자)의 조건을 제외하면 색차 및 명도에서 아주 우수하게 나타났다 그러나 아염소산염의 투입량이 너무 많아 좋은 탈색방법으로는 생각되지 않는다. 특히 분석결과 회수된 잔사에는 탈색에 사용된 아염소산염의 일부가 메탄올 투입과정에서 침전물로 형성되었고 또한 액화목재의 성분과 염소가 상당량 결합하고 있다고 생각된다.

표 2-52. 아염소산염과 복합처리한 액화물의 색차분석

시료 번호	L	a	b	$\Delta E$	Yl	Yd
가	46.92	3.55	17.42	38.6	22.02	-1815
나	58.35	4.02	17.50	49.5	34.05	-2861
다	66.24	0.71	12.86	56.3	43.88	-3716
라	55.19	4.63	16.50	46.1	30.46	-2549
마	36.35	5.21	16.49	28.4	13.22	-1050
바	42.32	1.07	20.03	35.7	17.94	-1460
사	43.68	8.63	17.54	35.6	19.08	-1559
자	33.27	7.43	12.89	24.1	5.84	-408
무처리	10.71	6.73	4.33	-	1.15	-

< 사진 2-14 > 제 2장 끝에 표시

마) 하이드로설파이트 표백

하이드로설파이트 5, 10% 표백은 Hunter백색도 측정기로는 측정 불가능하였고, 하이드로설파이트 15% 표백에 의하여 11.7%의 백색도를 얻을 수 있었다. 백색도 67.6%인 기계펄프에 하이드로설파이트 1%를 첨가하여 백색도 71.7%를 얻는 것에 비하면 실용적이라 할 수 없다(표 2-53).

표 2-53. 하이드로설파이트표백에 의한 액화목재 백색도

시료번호	1	2	3
백색도(%)	측정불능	측정불능	11.7

과산화수소나 하이드로설파이트 표백 역시 백색도를 10%정도 올리는데 사용되는 표백제이므로 다단표백을 실시하지 않고는 표백펄프와 같이 80%의 백색도를 얻기란 불가능하였다.

## 2) 오존처리

사진 2-15는 오존으로 액화목재를 탈색처리 한 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 오존은 탄소-탄소 2중결합과 3중결합을 개열하는 것으로 알려져 있고 리그닌과의 반응성이 높아 실온하에서도 리그닌을 저분자물질로 까지 쉽게 분해시킨다. 또한 강하게 오존을 처리하면 리그닌의 방향핵이 완전히 파괴되는 것으로 알려져 있다. 이러한 이유로 인해 펄프의 표백에 있어서도 오존 처리가 효과적인 처리법으로 많이 연구되고 있다.

액화목재를 오존으로 표백 처리한 결과 처리시간 및 투입용제량에 따른 농도차에 따라서도 탈색의 효과가 나타나지 않았다.

이것은 목재가 액화과정에서 성분이 이미 저분자화 되어 있고 또한 현저하게 변질이 되어 있기 때문이라고 생각된다. 그러나 오존처리는 여러 가지 인자에 의해 시료농도, 오존농도, 오존반응량, pH, 첨가제, 온도 등에 따라 많은 영향을 받기 때문에 액화목재의 경우 펄프와는 다른 반응결과를 나타낼수 있기 때문에 보다 체계적인 연구가 필요하다고 생각된다.

### <사진 2-15> 제 2장 끝에 표시

## 3) 이산화티탄 처리 액화목재의 분석

액화목재의 백색도 개선을 위해 액화목재에 이산화티탄을 처리하여 색도 개선 효과를 검토하였다. 통상적으로 이산화티탄은 다른 안료에 비해 굴절률이 높고 백색도가 상당히 높기 때문에 소량 첨가로도 높은 불투명도와 백색도를 얻을수 있기 때문에 제지공정에서는 종이의 불투명도 및 백색도 증강제로서 아주 우수한 것으로 알려져 있다.

<표 2-54, 2-55>는 수피제거 액화목재 및 수피포함 액화목재의 용액상에 이산화티탄을 첨가한 색차분석 결과를 나타낸 것이다.

수율은 이산화티탄 첨가량을 제외한 액화목재에 대한 목재성분의 수율을

나타낸 것으로 냉수추출잔사의 수율과 비슷한 값을 나타내고 있다.

수피를 포함한 액화목재와 수피를 제거한 액화목재간의 큰 차이는 인정되지 않았으며, 수피를 제거한 경우가 수피를 포함한 경우보다 이산화티탄 첨가량에 따른 균일한 색도차와 명도차를 나타내고 있다. 양자 모두 티탄의 첨가량에 따라 색상개선 효과가 나타났다. 특히 이산화티탄 첨가에서는 수피포함 및 수피제거 액화목재 모두 액화물에 대해 30%정도의 이산화티탄 첨가가 색도 개선에 효과적인 양으로 나타났다.

표 2-54. 수피제거 액화목재 이산화티탄 처리물의 색차분석

시료번호	수율(%)	L	a	b	ΔE	Yl	Yd
DB-1	16.9	42.04	-0.13	1.55	29.9	17.67	-1093.9
DB-2	14.3	37.98	-1.80	2.92	26.0	14.41	-873.7
DB-3	17.3	55.37	-0.87	5.62	43.6	30.62	-1968.9
DB-4	15.4	48.42	-0.35	5.32	36.6	23.38	-1479.7
DB-5	15.5	47.62	0.26	5.69	35.9	22.67	-1431.8
DB-6	13.7	45.61	0.53	5.78	33.9	20.79	-1304.7
DB-7	13.8	51.48	0.23	5.26	39.7	26.51	-1691.2
DB-8	17.7	54.23	-0.09	4.68	42.3	29.45	-1889.9
DB-9	17.6	53.37	-0.78	4.99	41.5	28.49	-1825.0
DB-10	16.9	52.33	0.08	5.56	40.5	27.39	-1750.7
무처리	-	10.71	6.73	4.33	-	-	-

표 2-55. 수피포함 액화목재 이산화티탄 처리물의 색차분석

시료번호	수율(%)	L	a	b	ΔE	Yl	Yd
B-1	16.9	21.77	-2.28	1.91	10.1	4.72	-218.9
B-2	14.3	30.93	-0.87	1.66	18.9	9.50	-541.9
B-3	17.3	50.07	-0.82	4.67	38.2	25.03	-1591.2
B-4	15.4	51.52	-0.93	4.94	39.7	26.52	-1691.9
B-5	15.5	52.98	-1.19	4.86	41.1	27.98	-1790.5
B-6	13.7	57.47	-1.08	4.65	45.5	32.99	-2129.1
B-7	13.8	63.51	-1.16	3.37	51.5	40.33	-2625.0
B-8	17.7	59.94	-0.96	3.21	47.9	35.93	-2327.7
B-9	17.6	61.40	-0.89	2.82	49.3	37.70	-2447.3
B-10	16.9	62.34	-0.84	3.41	50.3	38.85	-2525.0
무처리	-	10.71	6.73	4.33	-	-	-



사진 2-16은 이산화티탄으로 처리한 결과를 나타낸것으로서 사진상에서도 위의 결과는 분명하게 나타나고 있다.

〈사진 2-16〉 제 2장 끝에 표시

나. 액화목재혼련(5%) 폴리프로필렌 섬유의 색상개선

1) 다단표백

〈표 2-56〉과 같이 표백수율은 평균 98%였다. 다단표백중 가성소다 추출단에서 황색의 물이 상당히 빠져 나오는 것이 관찰되었는데 〈사진 2-17〉에서처럼 덜 빠져 나온 액화목재가 섬유표면에 붙어 있는 것을 볼 수 있다.

〈사진 2-18〉에서와 같이 목재펠프보다 10~30배로 약품을 많이 첨가하여도 백색도는 증가하지 않았다. 그 이유는 PP섬유의 용점이 164~170℃인데, 70℃에서 표백하므로 섬유의 속까지 표백이 되지 않기 때문으로 생각된다. 〈사진 2-19, 2-20〉은 HEDED 5단표백한 후 과산화수소 표백한 액화목재혼련(5%)PP섬유로 표면은 표백되었으나 가운데는 표백되지 않음을 알 수 있다.

표 2-56. 액화목재 혼련(5%)PP섬유의 HEDED 5단표백 수율

표백조건	수율(%)
HEDED 10%	98.8
HEDED 20%	97.6
HEDED 30%	98.1

〈사진 2-17, 2-18, 2-19, 2-20〉 제 2장 끝에 표시

## 2) 과산화수소표백

<사진 2-21>에서는 과산화수소 표백결과로 목재펄프의 100배에 가까운 약품을 첨가 하여도 더 이상의 백색도 증가는 기대할 수 없었다. 또 표백 수율은 99.7%로서 과산화수소 표백에 의해서는 거의 추출되지 않는다는 것을 알 수 있다. 또한 실의 표면이 상당히 흐트러져 있어 인장강도를 측정해 본 결과 <표 2-57>과 같이 심한 조건의 표백으로 섬유가 40%정도 약화된 것을 알 수 있었다.

표 2-57. 액화목재 혼련(5%)PP섬유의 인장강도

구분	인장강도(Kg)
액화목재혼련(5%)PP섬유	3.1
HEDED5단 표백한 후 과산화수소 표백한 액화목재혼련(5%) PP 섬유	1.9

<사진 2-21> 제 2장 끝에 표시

## 결 론

이상의 액화목재를 이용한 기능소재 개발 연구 결과,

- 액화목재를 이용한 폴리우레탄 발포재는 기존의 제품과 물성면에서 큰 차이가 없었으며, 제조공정의 변형없이 발포재를 제조할 수 있었다. 다만 페놀로 제조한 액화목재의 경우, 발포시 점도 상승 관계로 액화목재를 30%이상 첨가하기는 곤란하였다. 그러나, 다가알콜류로 제조한 액화목재를 이용할 경우 사용한 다가알콜류가 폴리올의 원료로 가능하기 때문에 액화목재 자체를 발포재의 폴리올로 대체할 수 있을 것으로 생각된다.

- 폐 폴리우레탄 발포재를 액화목재의 제조방법으로 재 액화하여 이를 폴리우레탄 발포재의 원료로 사용하여 발포재를 제조할 수 있었다. 이는 환경오염 및 폐 자원의 효율적 이용면에서 크게 기대된다.
- 폴리프로필렌 섬유 제조시 액화목재를 5% 첨가함으로써 폴리프로필렌 섬유의 최대 문제점인 후염성(後染性)을 부여할 수 있었으며, 또한 미세한 기포와 공극이 많이 있어 통기성과 보온성에도 효과적이라 생각된다.
- 액화목재를 이용한 접착제의 경우, 상태접착력은 KS 기준을 상회하였으나 내수접착력은 충족시키지 못하였다.
- 액화목재와 폴리프로필렌수지를 혼련하여 플라스틱을 제조한 결과, 액화목재를 30% 첨가하여도 열적 특성이나 물성면에서 큰 차이가 없었다. 오히려 액화목재를 10% 첨가한 경우에는 강도 보강효과가 있는 것으로 생각된다.
- 액화목재와 고밀도폴리에틸렌수지 또는 저밀도폴리에틸렌수지와 혼련하여 필름을 제조할 경우, 판상 필름 및 블로잉 필름 모두 액화목재를 30%이상 첨가하기는 곤란하였으며, 특히 블로잉 필름을 제조할 경우 액화목재를 20%이상 첨가하기가 곤란하였다. 따라서 이 부분은 계속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.
- 액화목재의 짙은 갈색은 화학적 처리로는 큰 효과가 없었다. 단, 이산화티탄을 첨가하여 명도를 개선할 수 있었으며, 색상은 안료 수지를 첨가하여 개선할 수 있을 것으로 생각된다.

이들 액화목재의 기능소재 개발 중 발포재의 제조법은 “액화목재를 이용한 폴리우레탄 발포재의 제조방법(특허 제 239218호, 1999년 12월 20일 등록)” 으로 특허를 취득하였다.

## 제 4 절 액화목재 플라스틱·필름의 생분해성 검정

### 제 1 항 액화목재에 활력을 갖는 부후균 탐색

#### 1. 공시재료 및 방법

##### 가. 공시균

액화목재의 부후균주 선발용 공시균은 임업연구원 목재보존연구실에서 보존중인 균주 *Alternaria alternata*(Fries) Keissler(FRI 20111) 외 230균주를 그 대상으로 하였다.

##### 나. 배지의 조성

배지의 조성은 glucose 25g, malt extract 10g, peptone 5g,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.3g,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.2g을 증류수에 녹여 전량이 1,000ml이 되게 조정하였으며, 고형배양기는 위의 배양액 1,000ml에 한천 20g을 첨가하여 사용하였다.

##### 다. 액화목재 부후균주의 선발시험

액화목재 부후균주의 선발시험은 다가알콜류로 만든 액화목재 0.5%를 상기의 배지에 첨가하고, 미리 성장시켜둔 균주를 직경 10mm의 콜크 볼로러 찍어내어 한가운데 접종하고 그 성장을 검토하여 균주를 선발하였다.

##### 라. 선발된 액화목재 부후균주의 농도별 부후 가능성 조사

상기의 방법으로 선발된 균주를 대상으로 하여 액화목재의 농도를 1%, 3%, 6%로 높게 조정하여 그 성장량을 측정, 분해가능성을 검토하였다.

#### 2. 시험결과

##### 가. 액화목재의 부후균주 선발

230여 목재부후균중 액화목재에 활성균주는 <표 2-58>의 15

균주였다. 이중 담자균류는 갈색부후균 1종과 백색부후균 6종이며, 그 외는 불완전균류나 자낭균류가 포함되어 있다. 선발된 대부분의 담자균류는 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스 성분을 이용하는 균으로 알려져 있으나, 불완전균류중 *Penicillium* 속의 균은 표면백색균이며 목질이 용은 거의 없는 균이다. 특히 *Phialophora* 속의 균은 냉각탑이나 저목장속에 오랫동안 저장되었던 고탄수올재에서 발견되는 균으로, CCA처리 목재방부제의 방부효력을 저하시키는 균으로 알려져 있다.

사진 2-22는 액화목재 배지에서 성장한 균주이다. 가운데 흰 부분이 부후균이 성장한 것으로 액화목재의 부후가능성을 알 수 있다.

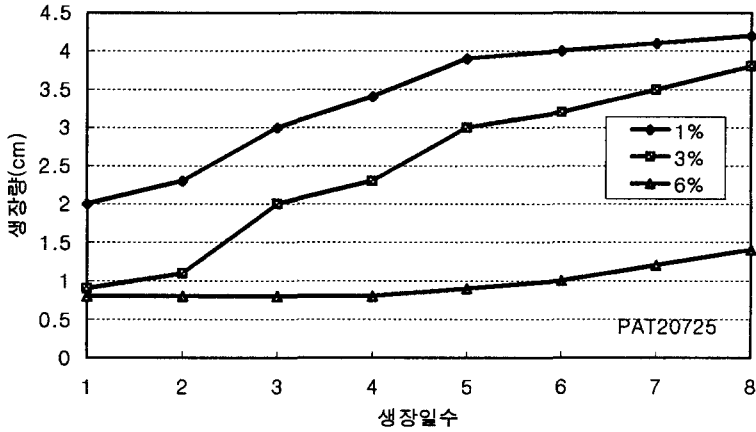
<표 2-58> 액화목재의 부후균주 선발

구 분	균 주
갈색부후균	<i>Lentius lepideus</i> (FRI 20641)
백색부후균	<i>Ganodema lucidum</i> (FRI20431) <i>Inonotus cuticularis</i> (FRI 20621) <i>Schizophyllum commune</i> (FRI 20962) <i>Panus conchatus</i> (FRI 20721) <i>Pleurotus cystidiosus</i> (FRI 20863) <i>Polyporeiius brumalis</i> (FRI 20912)
불완전균류 및 자낭균류	<i>Phellinus linteus</i> (FRI 20815) <i>Penicillium citrinum</i> (FRI 20751) <i>Tricoderma viride</i> (FRI 21052) <i>Phialophora atrovirens</i> (FRI 20751) <i>Phialophora pedrosoi</i> (FRI 20931) <i>Phialophora hetromorpha</i> (FRI 20832) <i>Phialophora heteromorpha</i> (FRI 20833) <i>Phialophora heteromorpha</i> (FRI 20841)

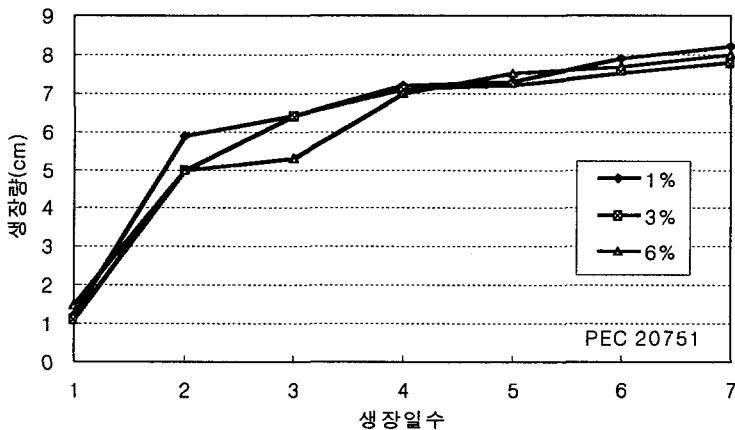
<사진 2-22> 제2장 끝에 표시

나. 선발균주의 농도별 성장량 조사

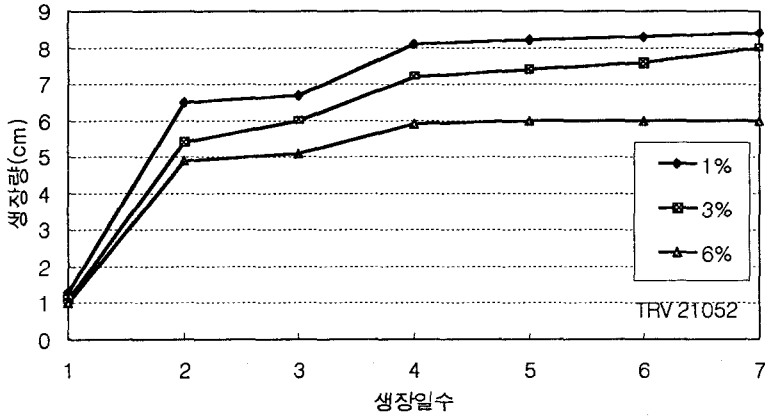
선발된 균주를 대상으로 하여 농도를 높혀 가면서 그 성장량을 조사하여 향후 필름상, 분말상 액화목재의 부후 균주로의 가능성을 검토하여 보았다. 그 결과는 <그림 2-31>에서 <그림 2-39>와 같다.



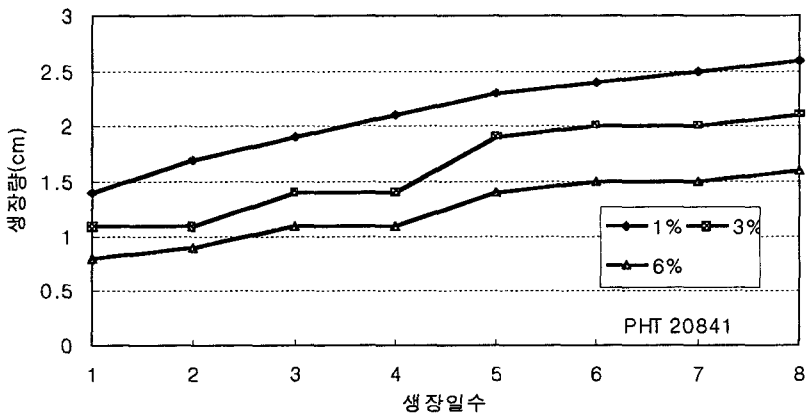
<그림 2-31> 농도를 달리한 액화목재에서 *Phialophora atrovirens*의 성장량



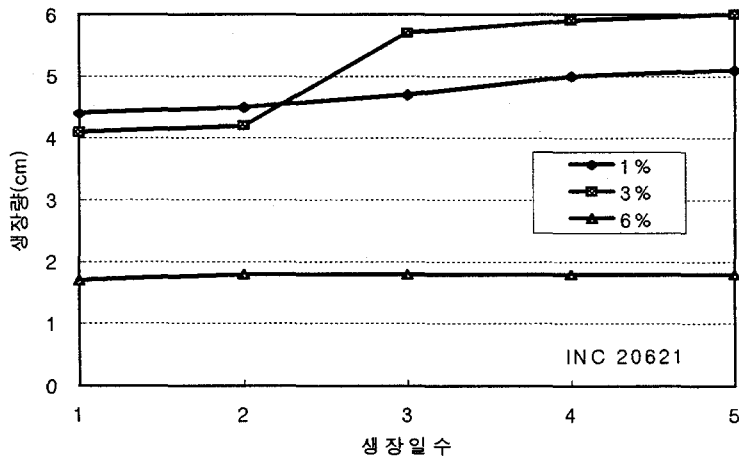
<그림 2-32> 농도를 달리한 액화목재에서 *Penicillium citrinum*의 성장량



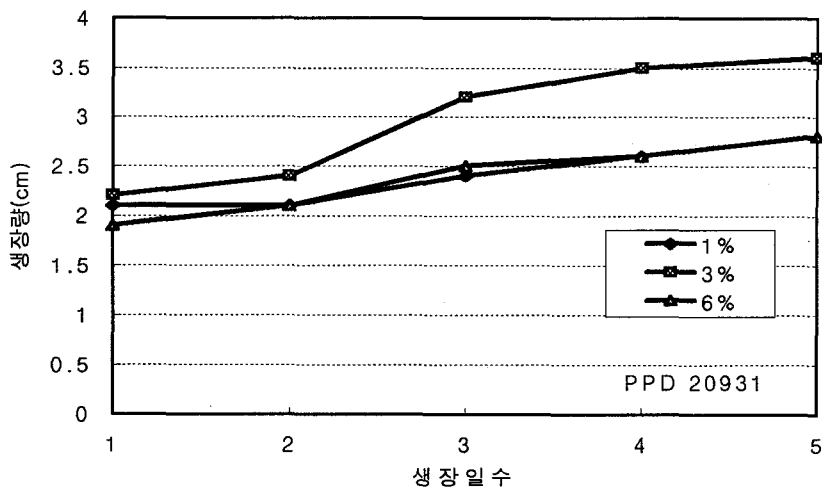
<그림 2-33> 농도를 달리한 액화목재에서 *Tricoderma viride*의 성장량



<그림 2-34> 농도를 달리한 액화목재에서 *Phialophora heteromorpha*의 성장량

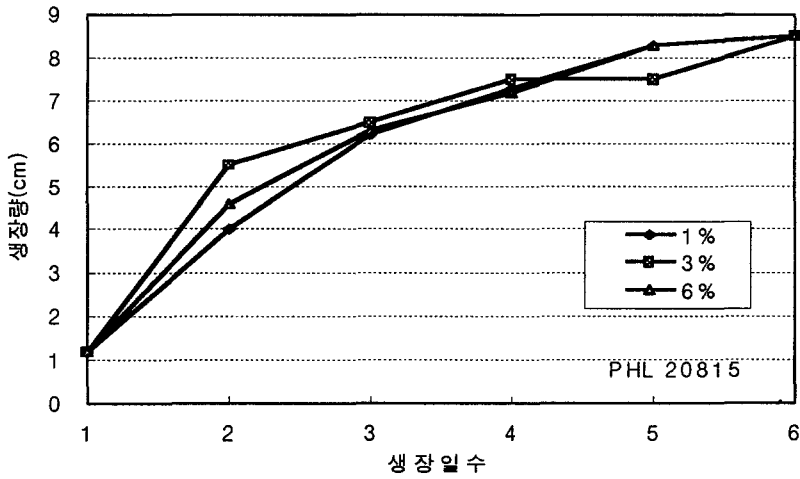


<그림 2-35> 농도를 달리한 액화목재에서 *Inototus cuticularis*의 성장량

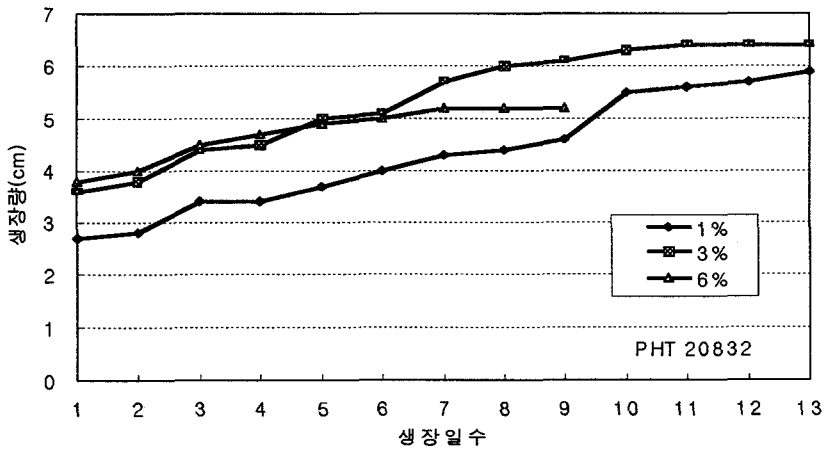


<그림 2-36> 농도를 달리한 액화목재에서 *Philalophora pedrosoi*의 성장량

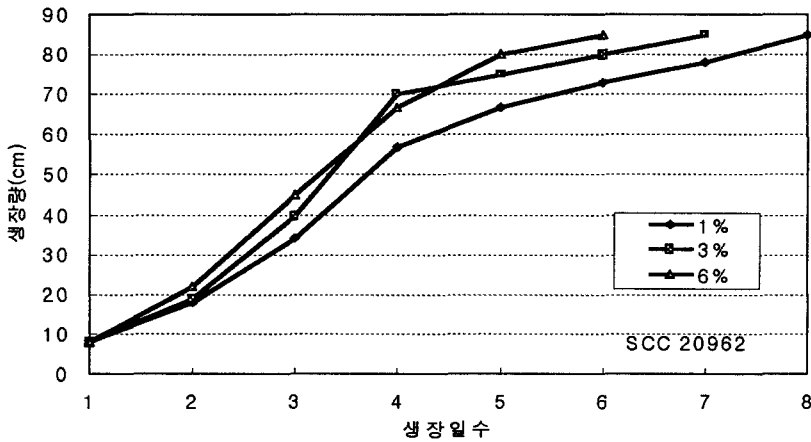




<그림 2-37> 농도를 달리한 액화목재에서 *Phellinus linteus*의 성장량



<그림 2-38> 농도를 달리한 액화목재에서 *Phialophora heteromeopha*의 성장량



<그림 2-39> 농도를 달리한 액화목재에서 *Schizophyllum commune*의 성장량

*Phialophora atrovirens*는 1%와 3%에서의 초기의 성장량은 완만하게 증가하였으나 8일 이후에는 그 직경의 크기가 4cm에 못미쳐 생장이 멈추었으며, 6%로 액화목재의 농도를 높혔을 경우에는 생장이 극히 나빠 이후 필름상이나 분말상의 액화목재의 분해는 힘들 것으로 보이며, *Penicillium citrinum*의 경우는 6%로까지도 그 생장이 아주 빨랐으며, 성장 일주일 만에 페트리디쉬의 끝에 균사가 닿았다. 이 균주의 액화목재상에서의 생장은 액화목재의 분해에 의한 것인지, 혹은 영양물질을 이용해 표면에서만 균사를 덮어가는 지는 더 관찰해 보아야 하겠으나 이후, 필름상이나 분말상으로 실험을 연결시켜 관찰해 볼 필요가 있겠다. *Tricoderma viride*는 1%와 3%에서의 생장은 우수한 편이었으나 6%에서는 그 생장의 정도가 떨어져서 균사생장 직경의 크기가 5cm 정도에 멈추었다. *Phialophora heteromorpha*의 경우에는 그 생장이 1%, 3%, 6%에서 모두 극히 부진하여 이후의 실험에서는 포함시키지 않도록 하였다. *Inototus cuticularis*은 1%와 3%에서의 생장은 6cm 정도에서 멈추었으며, 6%에서는 거의 성장하지 못해 그 분해력

이 의심되었다. *Phialophora pedrosoi*의 경우는 균사의 생장이 5일에 4cm 이하로 멈추어 액화목재의 분해력이 우수하지 못하였다. 그러나 *Phelinus linteus*는 군사생장 6일에 1%, 3% 뿐만아니라 6%에서도 그 생장이 아주 우수하여 이후의 실험에 적극 검토할 예정이다. *Phialophora hetromeopha*는 그 생장의 정도가 느리고, 13일 이후에는 균사의 활력이 많이 떨어져 생분해의 가능성이 낮다고 볼 수 있다. 유일하게 높은 군사 활력을 보인 백색 부후균 *Schizophyllum commune*는 6%에서도 아주 빠른 군사생장과 활력을 보여 목재성분의 이 액화목재에서 부후균의 이용가능성이 기대된다.

## 제 2 항 액화목재 발포재의 생분해 검정

### 1. 공시재료 및 방법

#### 가. 강제부후시험

전항에서 선발된 균주를 부후력 시험용 석영사 배양기에 배양하고, 군사가 배양기 전면을 피복하였을 때 E.O Gas로 멸균한 플라스틱망을 깔고, 그 위에 액화목재가 폴리올로서 17% 혼입되어 있는 폴리우레탄 발포재를 길이 1.5cm의 정육면체로 재단한 시험편을 셋팅하였다. 강제 부후촉진 60일이 경과한 후 부후진행 정도를 광학현미경으로 관찰하였다.

#### 나. 야외 토양 부후시험

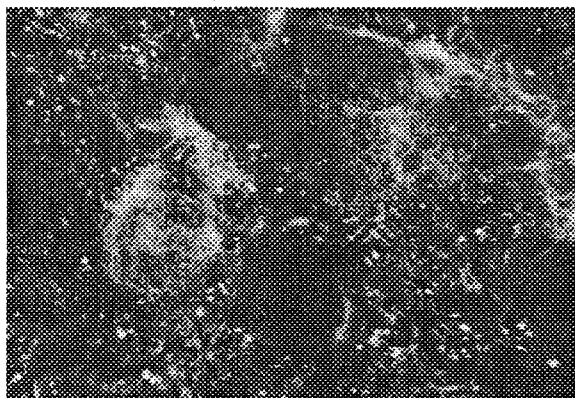
임업연구원내에 깊이 10~15cm가 되게 땅을 파서 그 곳에 액화목재 폴리우레탄 발포재를 묻고 7년이 경과한 뒤 발포재의 부후정도를 SEM(JEOL JSM 5410, 강원대 소장)으로 관찰하였다.

### 2. 시험결과

#### 가. 강제부후시험

선발된 15균주에서 액화목재가 폴리올로서 17중량% 혼입된 폴

리우레탄 발포재를 부후시키는지 여부를 광학현미경으로 관찰한 결과, 발포셀을 군사체가 둘러싸고 있으나, 셀피막안으로는 군사가 침투하지 못하였다. 그러나 균처리전 보다 발포셀상의 불투명부로 존재하던 부위의 색상이 밝아지고, 군사층의 두터운 부위가 더욱 투명해져 있는 양상을 띄었다[사진 2-23]. 이것은 발포재의 불투명층을 형성하는 일부 성분이 목재부후균이 분비하는 효소 등의 작용에 의해 성분 변화가 일어났기 때문으로 추측된다. 특히 발포재의 셀은 개체의 공극을 갖고 있으나, 완전히 단독으로 밀폐된 상태이기 때문에 군사가 셀각을 파괴하기에는 다소간 장기간의 부후기간이 필요할 것으로 사료된다.

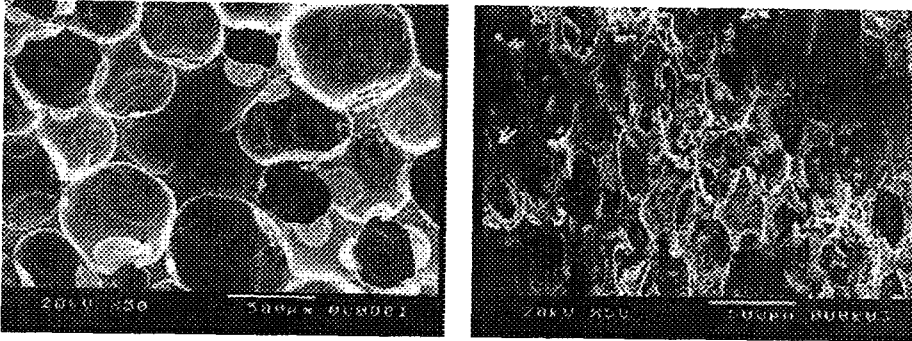


〈사진 2-23〉 발포재에 성장한 군사

#### 나. 야외 토양 부후시험

액화목재 발포재를 임업연구원 내의 토양에 7년간 묻어 부후시험을 한 결과, 육안적으로는 가장자리의 일부가 훼손된 것이 있었지만 전반적으로는 크게 변화한 것은 없었다. 이와 같이 부후속도가 다소 늦은 것은 당시 장비가 미비하여 액화목재 분말을 제조할 때 물에 의한 일부 당의 손실에 의한 것으로 생각된다. 그러나, 이 부후처리 발포재를 SEM으로 관찰한 결과, 사진 2-24의 부후처리 전의 액화목재 발포재의 경우에는 발포재의

공극이 일정한 모양으로 균일하게 나타나고 있으나, 토양부후처리 후의 액화목재 발포재의 경우는 그 양상이 많이 파괴되어 있음을 볼 수 있다.



부후처리전 액화목재 발포재

토양 부후처리후 액화목재 발포재

<사진 2-24> 액화목재 발포재의 토양부후처리 전후의 SEM 사진

### 제 3 항 액화목재와 폴리프로필렌수지 혼련 플라스틱의 및 필름의 생분해 검정

#### 1. 공시재료 및 방법

##### 가. 토양미생물에 의한 생분해 검정

- 1) 시험편 : 폴리프로필렌 수지(MI=3.5) 필름, 액화목재 10% 혼련 수지 필름, 액화목재 30% 혼련 수지 필름 및 액화목재 50% 혼련 수지 필름

- 2) 분해균 : 토양미생물

##### 나. 선발된 부후균에 의한 생분해 검정

- 1) 플라스틱 생분해

- 가) 시험편 : 폴리프로필렌 수지 필름(MI=3.5), 액화목재 10% 혼련 수지 필름, 액화목재 30% 혼련 수지 필름

및 액화목재 50% 혼련 수지 필름

나) 분해균 : *Schizophyllum commune* (치마버섯) FRI 20961

## 2) 필름 생분해

가) 시험편 : 필름용 폴리프로필렌 수지, 페놀액화목재(50%)+PP(50%),  
디옥산 액화목재(50%)+PP(50%)

- 분해균 : 갈색부후균(TYP), 백색부후균(COV)

## 다. 시험방법

1) 토양미생물에 의한 생분해 검정 : 임업연구원 뒷산에 낙엽층을 걷어내고 표면에서 5cm의 깊이로 상기 필름들을 매립하였다. 6주, 12주, 24주 경과 후 시편을 꺼내어 중량감소율과 인장강도를 측정하였다.

2) 선발된 부후균에 의한 생분해 검정 : 배양기 조성은 glucose 25g, malt extract 10g, peptone 5g,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.3g,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.2g을 증류수에 녹여 전량이 1,000ml가 되게 조정하였으며, 고형배양기는 위의 배양액 1,000ml에 한천 20g을 첨가하여 사용하였다.

선발된 균주인 SCC 20961을 고형배양기상에서 7일간 성장시킨 다음, 코르크볼러로 일정한 크기로 찍어내어, 500ml의 진탕배양용기에 200ml 배양액을 채우고 접종하였다. 균사가 충분히 자란 다음, 시편을 넣고 계속 진탕배양한 후 일정기간이 경과한 후 시편을 꺼내어 중량감소율과 인장강도를 측정하였다.

## 2. 시험결과

### 가. 토양미생물에 의한 생분해 검정

<표 2-59>는 액화목재와 사출용 폴리프로필렌수지(MI=3.5)를 혼련하여 제조한 플라스틱 필름의 중량감소율을 나타낸 것이다. 대조구인 폴리프로필렌 수지의 경우, 중량감소율이 없었다. 그리고 액화목재를 혼련한

수지 역시 토양에서 6주, 12주, 24주 후와 진탕배양에서 4주 후 중량 감소율의 차이가 크게 나타나지 않았다.

〈표 1-59〉 액화목재와 사출용 폴리프로필렌수지(MI=3.5) 혼련 필름의 중량 감소율

처리방법	중량감소	중량감소율(%)			
		PP(대조구)	액화목재 10% 혼련	액화목재 30% 혼련	액화목재 50% 혼련
토양미생물	6주 처리	0.0	0.4	0.4	0.1
토양미생물	12주 처리	0.0	0.4	0.4	0.0
토양미생물	24주 처리	0.0	0.1	0.6	0.3
	백색부후균	0.0	0.4	0.3	0.3

※액화목재 용매 : 페놀

#### 나. 선발된 부후균에 의한 생분해 검정

〈표 2-60〉과 〈사진 2-25〉는 페놀류로 제조한 액화목재 50%와 필름용 폴리프로필렌수지(MI=11) 50%를 혼련한 것과 디옥산으로 제조한 액화목재 50%와 필름용 폴리프로필렌수지 50%를 혼련한 것으로 필름을 제조한 후 6주간 갈색부후균과 백색부후균에 진탕배양한 후 중량감소율을 측정한 결과와 사진이다.

대조구인 폴리프로필렌수지와 페놀로 제조한 액화목재에서는 중량감소율이 거의 없었다. 그러나 디옥산으로 제조한 액화목재의 경우 갈색부후균과 백색부후균에서 거의 20%에 가까운 중량감소율을 나타내었다.

그리고 페놀로 제조한 액화목재의 경우, 사진에서와 보는 바와 같이 대조구인 폴리프로필렌수지에는 균의 생장이 거의 없으나 페놀로 제조한

액화목재의 필름에는 균의 생장이 양호하여 부후가능성을 나타내었다.

<표 2-60> 액화목재와 필름용 폴리프로필렌수지(MI=11) 혼련 필름의 중량감소율

혼련수지	중량감소율(%)	
	갈색부후균(TYP)	백색부후균(COV)
폐놀액화물 50%+폴리프로필렌수지 50%	0	0
디옥산액화물 50%+폴리프로필렌수지 50%	18.7	17.9
대조구(폴리프로필렌수지)	0.2	0

<사진 2-25> 제2장 끝에 표시

#### 제 4 항 액화목재와 저밀도 및 고밀도 폴리에틸렌수지 혼련 필름의 생분해 검정

##### 1. 공시재료 및 방법

###### 가. 공시재료

- 1) 균주 : 부후개떡버섯(*Tyromyces palutris*, FRI 21055),  
구름버섯 (*Coriolus versicolor*, FRI 20251)

2) 필름 : 액화목재와 저밀도폴리에틸렌 수지 혼련 필름, 액화목재와 고밀도폴리에틸렌 혼련 필름 및 탄산칼슘 첨가 필름

나. 공시배양기 : 배양기는 배양병(바닥외경 8~9cm, 입구직경 6~7cm, 높이 15~18cm의 원통형 병)에 석영사(20~30mesh) 100g을 넣고 글루코스(시약1급) 2.5%, 펩톤 0.5%, 맥아추출물 1.0%, 인산제2수소카리 0.3%, 황산마그네슘 0.2%를 함유한 배양액을 28ml 넣고, 배양기를 가로로 눕힌 뒤 고압부에서 120℃(1기압)로 30분간 멸균하였다.



다. 항균조작 : 시험편은 건조중량을 측정한 하였으며, E.0가스로 24시간 멸균한 후 공시균의 균층위에 놓고, 온도  $26\pm 2^{\circ}\text{C}$ , 관계습도 70%의 배양실에서 8주간 두었다. 균 배양은 상기 배양액 100ml를 500ml용 어깨달린후라스크에 넣고,  $120^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 멸균 후 실온에서 24시간 정치하여 공시균을 접종하였다. 온도  $26\pm 2^{\circ}\text{C}$ , 관계습도 70%에서 120rpm으로 왕복진탕 배양하여 1~2주일 후 균립이 형성되면, 배양기의 표면에 약 3ml를 산포 접종하였다. 배양기의 표면에 균층이 완전히 형성되면 시험에 사용하였다.

라. 검정 : 8주가 경과된 시험체를 꺼내 표면의 균사를 흐르는 물에 조심하여 떼어내고  $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 48시간 건조하여 약 30분간 데시케이터에서 방치하여 실온과 같게한 후 중량을 측정하여 그 감소율을 구하였다. 또한 강도시험기로 강도도 측정하였다.

## 2. 시험결과

### 가. 액화목재와 저밀도폴리에틸렌 수지 혼련 필름의 생분해 검정

<사진 2-26>은 액화목재와 저밀도 폴리에틸렌수지 혼련 필름의 부후개떡버섯(*Tyromyces palutris*, FRI 21055)에 의한 균의 접종 7일 후의 성장상태를 나타낸 것이다. 대조구인 LDPE 단독의 경우 균사가 성장하지 못하였으나, 액화목재를 첨가한 경우 균사가 시험편 위로 성장하고 있는 것을 알 수 있다.

### <사진 2-26> 제2장 끝에 표시

표 2-61은 액화목재와 저밀도폴리에틸렌 수지 혼련 필름의 8주간 부후처리 후의 중량감소율과 강도를 측정한 것이다. 두께에 무관하게 하였

다. 액화목재가 많이 첨가될수록 중량감소율은 미세하게나마 증가하고 강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 액화목재를 30% 첨가하였을 경우에는 블로잉에 되지 않아 블로잉 필름의 부후측정은 곤란하였다.

<표 2-61> 액화목재와 저밀도폴리에틸렌 수지 혼련 필름의 중량감소율 및 강도

	TYP(갈색부후균)			COV(백색부후균)		
	중량 감소율 (%)	Tensile Strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	중량 감소율 (%)	Tensile Strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
LD	0.10	145.0	942.7	0.54	137.1	977.2
LD10	0.18	118.1	349.0	0.45	104.9	412.4
LD20	0.35	99.47	139.6	0.51	90.21	174.8
LD30	0.63	87.28	80.69	1.31	77.07	88.12
LD F	0.27	156.5	192.9	2.61	166.2	215.9
LD F10	0.13	138.6	178.7	1.04	148.1	259.4

1. 인장시험편(두께 5mm)

LD : LDPE, LD10 : LDPE 90%+액화목재 10%, LD20 : LDPE 80% +액화목재 20%,

LD30 : LDPE 70%+액화목재 30%

2. 필름

LD F : LDPE, LD F10 : LDPE 90%+액화목재 10%

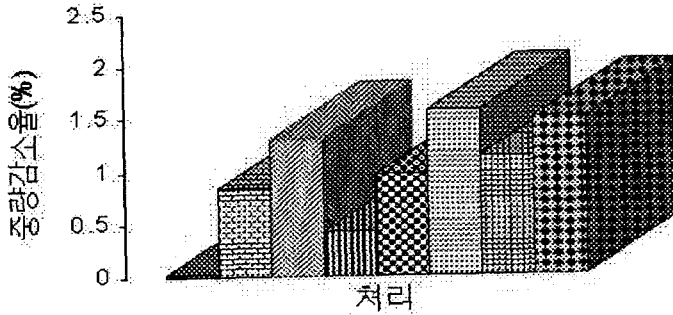
LDPE 70%+액화목재30%는 필름형성 곤란

나. 액화목재와 고밀도폴리에틸렌 수지 혼련 필름의 생분해 검정

그림 2-40은 액화목재와 고밀도폴리에틸렌수지 및 탄산칼슘을 첨가하여 제조한 플레이트상 필름의 갈색 및 백색부후균으로 8주간 부후처리한 후의 중량감소율을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 갈색부후균보다는 백색부후균에서 다소 높은 중량감소율을 나타내었으며, 대조구인 고밀도 폴리에틸렌 수지 필름은 백색 및 갈색 부후균 모두 0.3% 이하의 중량감

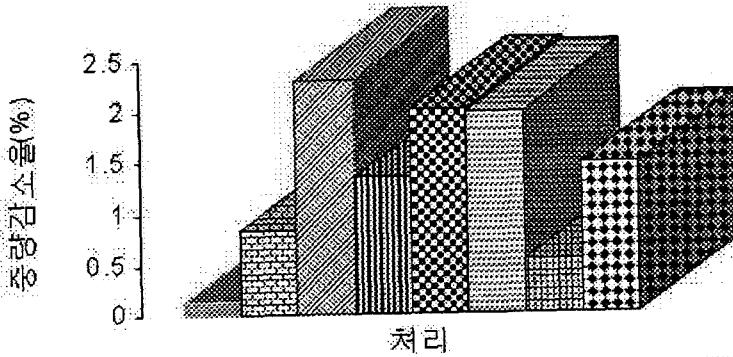
소율을 나타낸 것에 비하여 액화목재 및 탄산칼슘을 첨가한 필름은 1~2.5%의 중량감소율을 나타내었다.

갈색부후균



HDPE	HDPE 70 + CaCO <sub>3</sub>
HDPE 80 + LW 10 + CaCO <sub>3</sub> 10	HDPE 70 + LW 10 + CaCO <sub>3</sub> 20
HDPE 70 + LW 20 + CaCO <sub>3</sub> 10	HDPE 60 + LW 20 + CaCO <sub>3</sub> 20
HDPE 90 + LW 10	HDPE 80 + LW 20

백색부후균



HDPE	HDPE 70 + CaCO <sub>3</sub>
HDPE 80 + LW 10 + CaCO <sub>3</sub> 10	HDPE 70 + LW 10 + CaCO <sub>3</sub> 20
HDPE 70 + LW 20 + CaCO <sub>3</sub> 10	HDPE 60 + LW 20 + CaCO <sub>3</sub> 20
HDPE 90 + LW 10	HDPE 80 + LW 20

<그림 2-40> 액화목재와 고밀도폴리에틸렌수지 및 탄산칼슘을 첨가한 필름의 생분해성 검정

## 결 론

액화목재와 액화목재를 이용한 발포재, 플라스틱 및 필름의 분해성을 검토한 결과,

- 액화목재에서 생장 가능한 15균주를 선발하였으며, 특히, 백색부후균인 *Schizophyllum commune*는 아주 빠른 군사생장과 활력을 보였다.
- 액화목재 발포재의 경우, 강제부후시험에서 발포재의 공극에 부후균의 생리대사에 의한 것으로 추정되는 불투명층이 확인되었으며, 토양부후처리 결과, 처리전에 비해 많은 변형이 있음을 SEM으로 확인하였다.
- 액화목재와 폴리프로필렌수지, 저밀도 및 고밀도에틸렌수지의 혼련에 의한 플라스틱과 필름의 경우, 디옥산 액화물에서 중량감소가 많았으며, 약 1~2.5%의 중량감소를 나타내었다.

## 참 고 문 헌

- 도금현, 공영토, 조태수. 1992. 목재의 용액화( I ) -페놀류에 의한 목질재료의 용액화-. 임연 연보. NO. 45 : 9~15.
- 도금현, 공영토. 1995. 목재의 용액화( II )-액화목재의 성분 분석-. 목재공학 23(2) : 19~25.
- 박상진, 이종윤, 조남석, 조병득. 1993. 목재과학실험서. 광일문화사. pp591~593.
- 白石 信夫. 1982. 改質木材溶液. 日本公開特許 昭 57-2360.
- 白石 信夫, 小野寺 祥, 大谷 要, 増本 雄徳, 坪内 克己, 馬屋原 隆. 1992. 木質系發泡体およびその製造方法. 日本特許公報 平 4-73356.
- 공영토, 도금현. 1998. 액화목재의 제조방법. 대한민국 특허 제173442호
- 공영토, 도금현, 강인애. 2000. 저비점용매를 이용한 목재 및 목질재료의 액화 방법. 대한민국 특허 제267751호.
- 공영토, 도금현, 강인애. 1999. 액화목재를 이용한 폴리우레탄 발포재의 제조방법. 대한민국 특허 제239218호.
- 신민철, 차동수, 도금현, 박현진, 공영토. 2000. 반응표면분석에 의한 고구마 전분박 액화 조건의 최적화. 한국목재공학회 2000 학술발표논문집 : 186~190.

福井作減. 1982. 還元糖の定量法. 學會出判センター、. 東京. pp 44~47

김미라. 1995. 산화 폴리에틸렌과 산화 촉매제를 함유한 새로운 분해될 수 있는 전분-폴리에틸렌 비닐의 생산과 특성. 대한환경공학회지. 17(5) : 489-496.

KS M 3006. 1983. 플라스틱의 인장성 측정방법.

KS M 3998. 1983. 경질플라스틱의 굴곡성 시험방법.

Derek Samuel Brackman. 1975. Photodegradable polyethylene composition containing poly(4-methylpentene) and a photosensitizer. United States Patent H 3,880,952.

Hajime Kishi, Mariko Yoshioka, Akira Yamanoi, Nobuo Shiraishi. 1988. Composites of wood and polypropylenes I. *Mokuzai Gakkaishi*. Vol. 34. No. 2. 133-139.

G. E. Myers, I. S. Chahyadi, C. A. Coberly, D. S. Ermer. 1991. Wood flour/ polypropylene composites : Influence of maleated polypropylene and process and composition variables on mechanical properties. *Intern. J. Polymeric Mater.*. Vol. 15. 21-44.

Johan M. Felix, Paul Gatenholm. 1991. The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene. *J. of Appl. Polym. Sci.*. Vol. 42. 609-620.

Lynn J. Taylor, John W. Tobias. 1980. Degradable article. United States Patent H 4,191,320.

Roque L. Evangelista, Zivko L. Nikolov, et al. 1991. Effect of compounding and starch modification on properties of starch-filled low-density polyethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30. 1841-1846.

Ronald J. Dennenberg, Rodney J. Bothast, Thomas P. Abbott. 1978. A new biodegradable plastic made from starch graft poly(methyl acrylate) copolymer. *J. of Appl. Polym. Sci.* Vol. 22. 459-465.

Setsuko Takase, Nobuo Shiraishi. 1989. Studies on composites from wood and polypropylenes II. *J. of Appl. Polym. Sci.* Vol. 37. 645-659.

中野準三 飯塚焼介 共譯. 1994. リグニン化學研究法. ゴニ出版. 東京 PP 182-192.

조헌정. 윤병호 외. 1995. 펄프제지공학. 선진문화사. 서울 pp 165-186

박상진. 이종윤. 조남석. 조병묵 공역. 1993. 목재과학실험서. 광일문화사. 서울 pp 161-166.

임업연구원. 1993. 표준임업연구실시요령. 임업연구원. 서울. pp 419.

紙パルプ技術協會. 1992. 紙技術便覽. 紙パルプ技術協會. 東京. pp197-205.

木質新素材ハンドブック編輯委員會. 1996. 木質新素材ハンドブック。  
技報堂. 東京 pp.133-222.

高橋吉次郎. 1992, 最新紙加工便覧. テジクタイムス. 東京. pp 449-450.

大江札三郎 外. 1991. ハルブおよび紙. 文永堂. 東京 pp 172.

江口郎友. 1974. 活性炭工業. 重化学工業通信社. 東京. pp 12-85.

炭素材料學會編. 1988. 活性炭-基礎と應用. 請談社. 東京. pp 45-89.

眞田雄三. 藤元薫. 1992. 新版活性炭-基礎と應用. 請談社. 東京. pp.121-157.

Brill,H.C. and F.L.Hecklu. 1960. Titanium dioxide retention. Tappi.  
43(4) : 229-237.

Avery L.P. 1979. Evaluation of retention aids. Tappi. 62(2) : 43-46.

Medwick V. Byrd Jr. Gratzl J.S. 1992. Delignification and bleaching  
of Chemical pulp with ozone. Tappi 75(3) : 207-213.

Norman L., V.L. Babara and A. Skothod. 1992. A survey of the use of  
ozone in bleaching pulp. Tappi 75(1) : 145-151.

Kojima Y. 1993. The state of the art in ozone bleaching. Japan Tappi.  
47(2) : 213-233.



- Satoh Y., I. Ishizu, J. Nakano. 1984. Studies on Ozone bleaching of pulp. Japan Tappi 39(9) : 958-964.
- Joachimides T. 1990. High brightness mechanical pulp. Japan Tappi. 44(5) : 581-588.
- Ishikawa H., N. Iida, K. Okubo and T. Oki. 1981. Bleaching of high yield pulp with NaClO peroxide. Japan Tappi. 35(3) : 270-279.
- Ishikawa H., N. Iida, K. Okubo and T. Oki. 1982. Bleaching of pulps with sodium hypochlorite, hydron peroxide. Japan Tappi. 57(6) : 642-651.
- Ishikawa H., K. Okubo and T. Oki. 1978. On the Brightening of Lignin by neutral peroxide. Japan Tappi. 32(6) : 368-376.
- Sugaizumi M. 1989. Evaluation of whiteness. Japan Tappi. 43(4) : 395-400.
- Hosoya S., J. Nakano. 1972. Reaction of lignin during hypochlorite bleaching reaction of anillyl alcohol and veratryl alcohol with sodium hypochlorite. Mokuzai Gakkaishi. 18(9): 457-462.
- Kano T., T. Iwamida and Y. Sumi. 1977. Effect of sodium chlorite on the brightening of high yield pulp. Mokuzai Gakkaishi. 23(4) : 199-203.



<사진 2-1>



<사진 2-2>

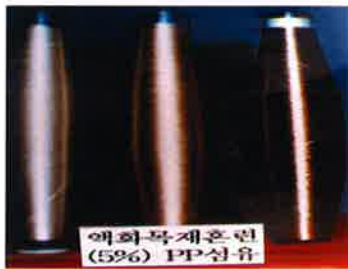


<사진 2-3>

<사진 2-1> 액화목재를 이용하여 제조한 폴리우레탄 발포재 시작품

<사진 2-2> 폐기 폴리우레탄 발포재

<사진 2-3> 폐기 폴리우레탄 발포재를 액화후 재발포처리한 제품



<사진 2-5>



<사진 2-6>

<사진 2-5> 액화목재혼련 PP섬유

<사진 2-6> 액화목재 혼련 pp섬유 및 원단



혼련기



압출기



펠릿제조기

<사진 2-7> 혼련기, 압출기 및 펠릿제조기



PP펠릿



액화목재 10%혼련펠릿



액화목재 30%혼련펠릿

<사진 2-8> 제조된 펠릿



빙설기



자동차 기어손잡이

<사진 2-9> 액화목재 혼련 플라스틱 시제품



대조구 (LDPE)



LDPE+액화목재 10wt%



LDPE+액화목재 30wt%

<사진 2-10> LDPE와 액화목재 혼련 블로잉 필름



액화목재(10%) + HDPE(90%)



액화목재(10%) + HDPE(90%)  
+ Zn-St(0.5%) + Gly-Me(3%)

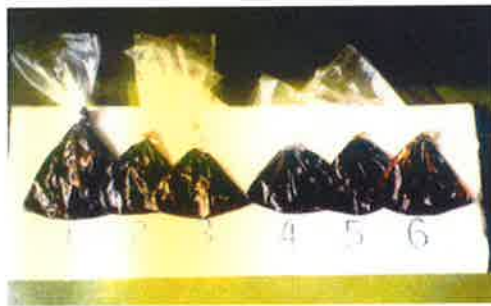


액화목재(15%) + HDPE(85%)  
+ Zn-St(0.5%) + Gly-Me(3%)

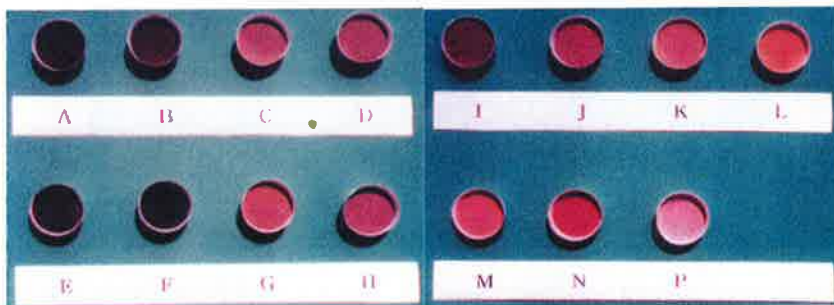


액화목재(15%)+HDPE(85%)+CaCO<sub>3</sub>(20%)  
+ Zn-St(0.5%) + Gly-Me(3%)

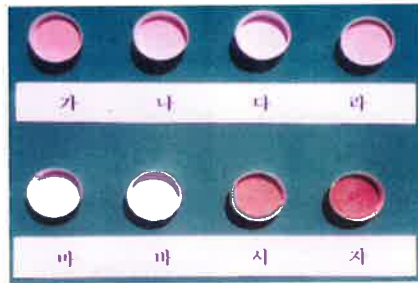
<사진 2-11> HDPE와 액화목재 혼련 블로잉 필름



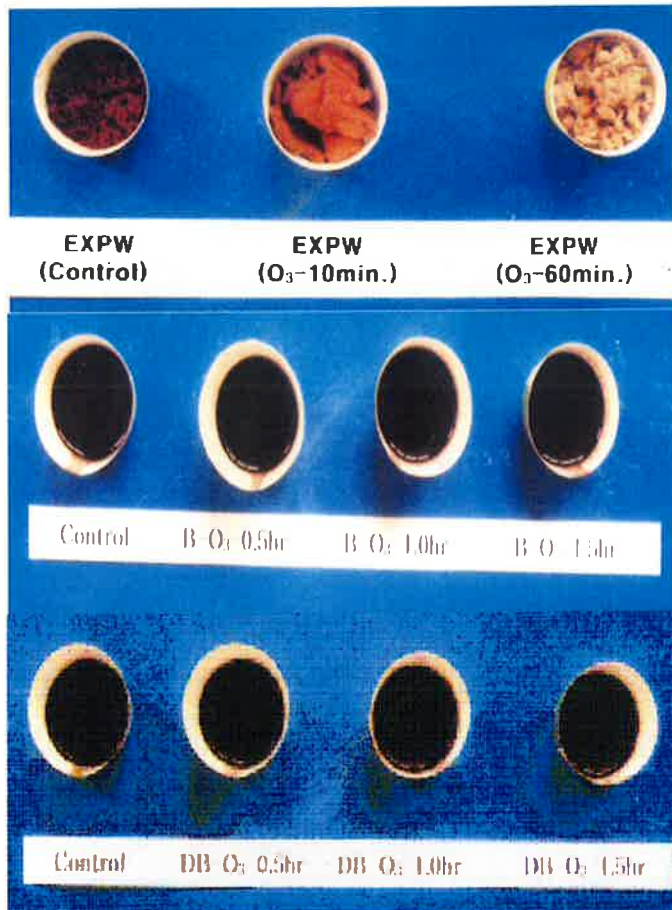
<사진 2-12> 차아염소산 표백 후 백색도



<사진 2-13> 아염소산염처리 액화목재



<사진 2-14> 아염소산염과 복합처리한 액화목재



<사진 2-15> 오존처리한 액화목재



<사진 2-16> 이산화티탄처리 액화목재



<사진 2-17>

<사진 2-18>

<사진 2-17> HEDED 5단표백한 액화목재혼련(5%) PP섬유의 400배 현미경 사진  
 <사진 2-18> 액화목재혼련(5%) PP섬유의 HEDED 5단표백



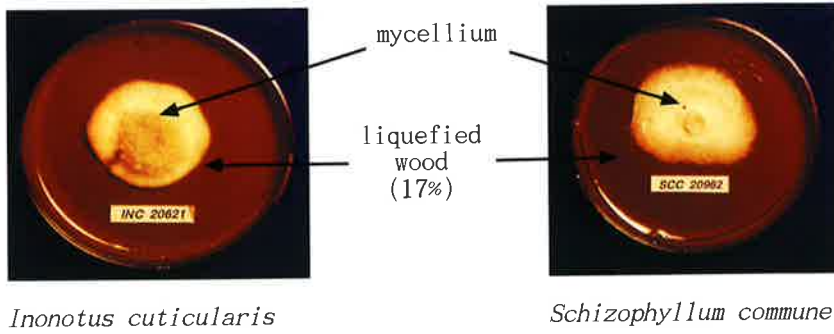
<사진 2-19> 미표백 액화목재혼련(5%) PP섬유의 400배 현미경 사진



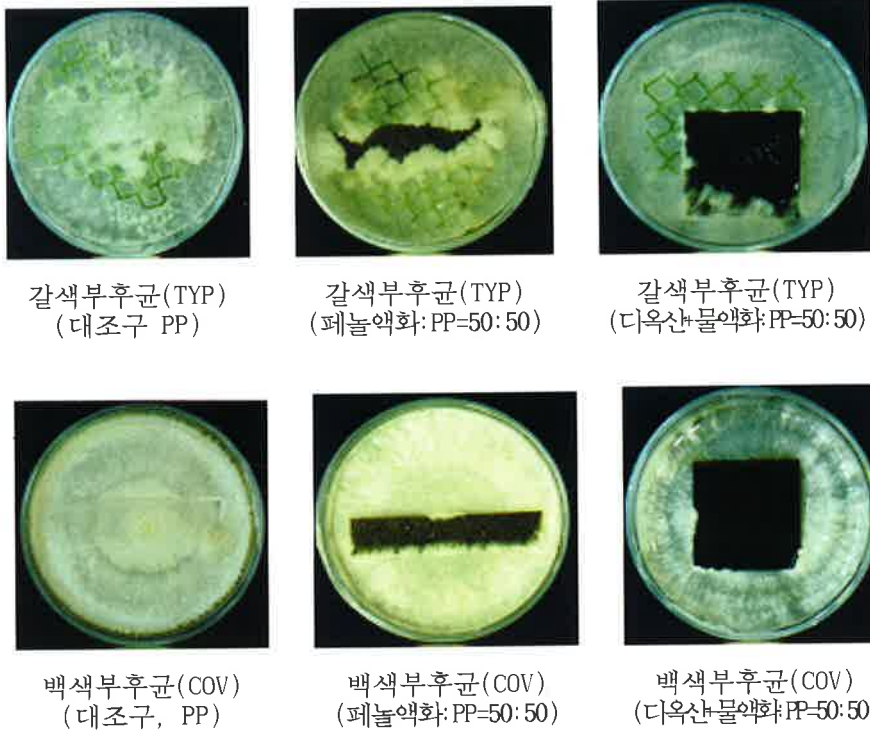
<사진 2-20> HEDED 5단표백 후 과산화수소 표백한 액화목재혼련(5%) PP섬유의 400배 현미경 사진



<사진 2-21> 액화목재혼련(5%) PP섬유의 HEDED 5단표백 후 과산화수소 표백

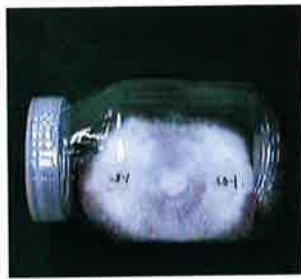


<사진 2-22>  
액화목재 배지에 성장한 균주



<사진 2-25> 부후균에서의 액화목재와 폴리프로필렌 수지 혼련 필름의 부후 (접종 10일 후)





대조구(LDPE)



액화목재 10% 혼련 필름



액화목재 20% 혼련 필름



액화목재 30% 혼련 필름

<사진 2-26> 액화목재와 저밀도폴리에틸렌 수지 혼련 필름의 부후

- ※ 1. 균주 : 부후개떡버섯(*Tyromyces palutris*, FRI 21055)
- 2. 접종 7일 후

## 제 2 세부과제

### 액화목재의 구조 분석 분야

세부연구책임자 : 강원대학교 황병호  
증부대학교 장준복  
연구원 : 강원대학교 조국란  
경북대학교 엄태진  
경상대학교 양재경  
경북대학교 임부국

여 백

## 제 3 장 액화목재의 구조 분석 분야

### 제 1 절 서 설

최근 석유가격의 이상 급등락과 가까운 장래 현재 에너지원의 주체인 화석자원(원유, 석탄)의 고갈이 예측됨에 따라 태양에너지, 핵융합, 바이오매스변환 에너지등 화석자원을 대체하는 에너지 및 대체자원에 대한 연구개발이 매우 중요한 과제로 대두되고 있다. 또한 자원국가주의가 대두됨에 따라 세계 각국은 자원을 보호와 무욕 생산에 철저를 기하고 있다. 그러므로 자원의 이용과 환경 보호측면에서 수억 톤에 이르고 있는 폐잔재, 농업폐기물, 도시 폐기물 중의 셀룰로오스계 유기폐기물을 액체연료로 변환한다면 석유사용량의 상당한 부분을 보충할 수 가 있을 것이다. 미국의 경우 연간 생산되는 셀룰로오스계 물질의 1/2정도를 연료로 액화한다면, 석유수요량의 절반정도를 충당 할 수 있다고 보고한 바 있다.

특히 목질계 자원은 재생 가능할 뿐만 아니라 목재성분은 석유계에서 생산되는 모든 합성수지제품의 제조가 가능하다.

일본에서는 목재의 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 중에 존재하는 많은 수산기를 에스테르화, 에테르화로 전처리 하고 유기용매로 액화하여 얻어진 액화목재를 각종 수지의 원료로 대체하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 우리나라에서도 목질계자원 및 폐지를 이용하여 액화물을 제조하고, 친환경적인 생분해성 발포재와 플라스틱 제품제조등에 관한 연구가 발표되고 있다. 그러나 아직 산업적 측면에서는 기술개발이 정착되지 못하였으나, 미래에 석유를 대체하는 대체자원으로서 연구가 필요한 분야이다

석유로부터 제조되는 플라스틱등의 제품들은 사용 후에 수십년 또는 수백년 동안 공해물질로 남게되어 환경문제에도 심각한 영향을 미치게 되지만 목질계 자원은 자연분해 되는 환경친화형 재료로 지구 환경문제에 훨씬 영

향을 적게 미치게 될 뿐만 아니라 목재성분을 저분자화하고 액화시켜서 이용한다면 매우 바람직할 것이다. 따라서 목질계 폐자원, 폐지 및 도시쓰레기중의 목질계 폐자원을 액화하여 효율적으로 이용하기 위하여 목재의 액화반응의 제어 및 액화반응기구에 관한 연구는 매우 중요하다.

식물바이오매스인 리그노셀룰로오스 바이오매스 액화 (lignocellulosic biomass liquefaction) 연구는 반세기 이상의 긴 역사를 가지고 있다. 리그노셀룰로오스로 구성된 목재의 액화(wood liquefaction)에 관한 다양한 실험과 액화목재의 이용에 관한 연구는 몇 십 년 전부터 큰 관심이 고조되어 왔다.

목재액화는 목재 펄프화(pulping)나 그와 유사한 공정뿐만 아니라 목재로부터 액체연료나 고부가가치 화학제품 원료의 생산과 매우 깊은 관계가 있다. 바이오매스를 메탄올이나 에탄올등의 액체연료 변환시키기 위한 방법은 직접적 또는 간접적인 액화로 분류한다. 이러한 분류는 사실상 1940년에 사용된 석탄기술의 분류에 기초를 둔 것이다. 직접적 액화는 목재를 고온 고압 하에서 수소화 분해하여 액체연료를 제조하는 방법을 말하며, 이 방법은 수소를 첨가하여 수소화 분해하는 것으로 원료가 수산기를 다량 함유하고 있으므로 가열분해하면 탈수반응에 의한 축합반응이 일어나고, 탄화가 촉진되는 것이 직접 액화의 장애로 지적되고 있다. 미국 광산국(Bureau of Mines)에서 개발한 방법은 셀룰로오스계 유기폐기물을 CO와 함께 고온, 고압하에서 처리하며, 이 방법은 탄수화물로부터 CO가 직접 탈탄산 제거되어 CO<sub>2</sub>로 되어 탄화산소로 변환된다.

Appell등은 신문폐지에 합성가스와 염기성탄산염을 첨가하고, 250~450°C에서 반응시켜 타르 오일을 43%까지 얻었다. 西崎등은 여러 가지 촉매와 H<sub>2</sub>를 가하여 220~400°C에서 수소화한 결과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>과 NiO촉매가 효과적이고, 발열량 7,000Kcal/g에 달하는 증유를 얻었다.

Zagatto등은 간접적 액화로 메탄올을 생산하는 방법중의 하나는 목재를 가스화하여 H<sub>2</sub> 와 CO<sub>2</sub> 로 구성된 합성가스(syngas)로 기화하고 합성가스를 정제한 후, 적당한 비율로 H<sub>2</sub> 와 CO로 변환시켜 메탄올을 합성하는 연구를 발표하였으며, 다른 한 방법으로 목재를 목탄으로 전환하고 수증기를 통과시켜 메탄올을 합성한 바 있다.

바이오매스에서 고부가가치 화학제품 원료로 변환하는 연구도 점차 중요시되어 가고 있다. 일본에서 白石등은 목재의 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 구조 중에 많이 있는 수산기를 에스테르화 또는 에테르화 등의 전처리 한 후 유기용매에 의해 목재를 액화하여 얻어진 액화목재를 각종 수지의 원료로 대체하고자 하는 연구결과를 발표한 바 있다.

최근 액화목재의 화학성분을 제어하기 위하여 목재 액화기구의 연구가 착수되었다. 白石등은 리그닌 모델 화합물 guaiacyl-guaiacyl β-0-4 리그닌 이량체 모델화합물을 고온에서 액화하여, 액화물들을 HPLC로 분리 한 후 GC-MS, <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C-NMR을 사용하여 화학구조를 확정하였고 radical 리그닌 고온액화 반응기구를 보고하였다. 山田등은 페놀로 목재 액화처리 시 cellulose의 거동에 대해 보고했고, 역시 山田등은 폴리알코올을 사용한 cellulose의 액화에서 그 분해 특성에 대하여 보고하고 있다.

국내에서는 孔등, 張등 및 黃등에 의한 액화목재의 성분 및 구조분석 및 제품화에 대한 연구가, 李 및 張등은 폐지의 액화 및 제품개발에 대한 몇몇 소수 연구자들에 의한 액화연구가 보고되어 있다.

본 연구는 목분, 탄수화물, 셀룰로오스, 셀로비오스 및 리그닌을 폴리알코올인 에칠렌글리콜과 플리에칠렌글리콜, 페놀 및 다이옥산으로 각각 액화한 후 액화물에서 성분들을 추출분리하여, GPC, GC, FT-IR, GC-MS, <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C-NMR로 액화과정중의 목재성분의 변화상태와 그 구조분석과 동시에 액화반응경로를 추적하였다.

## 제 2 절 액화목재의 성상분석

### 제 1항 액화목재의 성상분석

#### 1. 공시재료

공시재료는 임업연구원 제공 잣나무(*Pinus koraiensis*) 목분을 사용하였다.

#### 2. 연구방법

##### 가. 목재의 액화

잣나무 목분을 사용하여 다음과 같은 조건으로 액화하였다

용 제 : 1) 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG)  
+에틸렌글리콜(ethyleneglycol, EG)

2) 페놀(phenol) 3) 다이옥산(dioxane)

액화온도 : 130℃~180℃(10℃단위) 액화시간 : 30분, 60분

축 매 : 황산( 0.1ml/시료1g당) 액 비 : 4:1(페놀은 3:1)

PEG와 EG로 액화한 목재는 유리여과기로 여과하여 액화율을 구하고, 환원당 및 분자량분포를 측정하였다.

페놀로 액화한 목재는 유리여과기로 여과하여 액화율을 구하고 액화물을 수산화나트륨으로 중화시킨 다음 미반응 페놀을 감압, 농축하여 제거하여 분말상 시료를 얻었으며, 이를 분석에 사용하였다.

##### 나. 액화목재의 분석

#### 1) 환원당 정량

회수된 액화시료를 페놀-황산법으로 환원당을 정량하였다

#### 2) 액화목재 탄수화물의 분자량분포 측정

액화목재의 탄수화물 분자량을 gel chromatography를 이용하여 측정하였다. 회수된 액화시료(분말상 또는 액상)를 0.1N NaOH에 용해시켜 Shepadex G50 medium(1×100cm)에 주입한 후 용출시켰다. 용출액은 7ml씩을 fraction collector (Gilson Co., FC205)를 이용하여 분취하여 각 분취 fraction중의 환원당을 페놀-황산법으로 검출하였다. 한편, 표준물질은 Blue dextran( $M_w$  1000)과 Cellobiose( $M_w$  348)을 사용하였다.

### 3) UV흡광도 측정

분말상으로 회수된 액화물을 0.2N NaOH 수용액에 용해시켜 UV를 사용하여 200-400nm에서 흡광도를 측정하였다. 분석은 Kontron Instrument사의 UVIKON 930 double beam spectrophotometer를 사용하였다.

### 4) 리그닌의 분자량분포 측정

회수된 액화시료를 0.1N NaOH에 용해시켜 Shepadex G50 medium(1×100cm)에 주입한 후 용출시켰다. 용출액은 7ml씩을 fraction collector (Gilson Co., FC205)를 이용하여 분취하여 UV detector(Eyela Co. 280nm)로 검출하였다. 한편, 표준물질은 Blue dextran( $M_w$  1000)과 Cellobiose( $M_w$  348)을 사용하였다.

### 5) FT- IR분석

분말상으로 회수된 액화물을 KBr 진충법으로, 액상의 시료는 NaCl 판을 이용하여 Mattson Instrument사의 Galaxy 7020 FT-IR을 사용하여 분석하였다.

FT-IR 분석조건은 다음과 같다

Model : Mattson Instruments inc. Galaxy 7020A

Range : 400 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$       Beam splitter : Galated on KBr

Detector : DTGS      Resolution : 0.25  $\text{cm}^{-1}$



### 3. 연구결과

#### 가. 액화목재의 분석

##### 1) 목재의 액화율 및 환원당정량

Table 3-1은 PEG와 EG혼합용제, 페놀 및 다이옥산을 각각 용제로 하여 액화한 목재의 액화율이다

Table 3-1. Liquefaction rate of korean pine with PEG+EG, phenol, dioxane.

Condition		Liquefaction rate(%)		
Temperature(℃)	Time(min.)	PEG+EG	Phenol	Dioxane
130	30	-	80.6	--
	60	-	87.4	-
140	30	39.6	87.5	46.3
	60	47.4	93.9	73.2
150	30	48.7	92.3	59.0
	60	67.9	98.5	86.2
160	30	69.3	98.1	80.0
	60	87.4	99.3	98.1
170	30	89.7	98.4	94.4
	60	91.1	98.6	98.5
180	30	91.2	-	-
	60	98.8	-	-

PEG와 EG를 용제로 사용하여 잣나무 목분을 액화한 결과 액화율은 최저 39.6%에서 최고 98.8%로 나타났다. 140℃와 150℃에서는 액화라기 보다는 리그닌의 일부와 탄수화물의 일부가 산 가수분해를 받아 용출되고 50%정도는 잔사상으로 남았다. 160℃, 60분 이상의 조건에서 87% 이상의 액화율이 얻어졌다.

페놀로 잣나무를 액화한 경우 130℃에서도 80% 이상의 액화율을 나타냈다. PEG와 EG를 용제로 사용한 경우보다 액화율이 매우 높게 나타났다. 160℃, 60분 이상의 액화조건에서는 액화율의 큰 차이가 없었다. 목재 액화에는 페놀이 매우 효과적인 용제임을 알 수 있다.

다이옥산으로 잣나무를 액화한 경우 액화율은 액화조건이 강해짐에 따라 증가하였다. 150℃, 60분 이상의 액화조건에서는 80%이상의 액화율을 나타냈다

Fig.3-1~3에는 PEG와 EG, 페놀, 다이옥산을 용제로 한 잣나무 액화물의 환원당을 정량한 결과를 나타낸것이다.

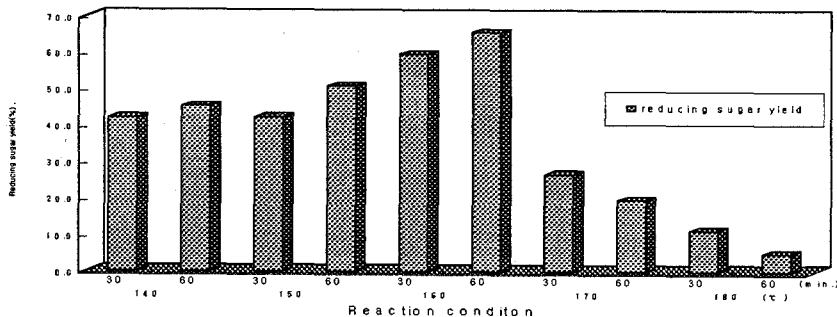


Fig.3-1. Reducing sugar of korean pine liquefied with PEG and EG.

환원당 분석 결과 160℃, 60분에서 최대의 환원당 수율을 나타냈고 그 이상의 액화조건에서는 환원당이 급격히 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 낮은 액화조건에서는 액화조건이 강해짐에 따라 탄수화물이 산에 의해 가수분해되어 환원당의 수율이 증가하여 160℃, 60분에서 최대를 나타내고 그 이상으로 액화조건이 강해짐에 따라 환원당의 수율이 감소하는 것에서 액화과정에서 탄수화물의 2차적 변질이 일어났다고 예상된다.

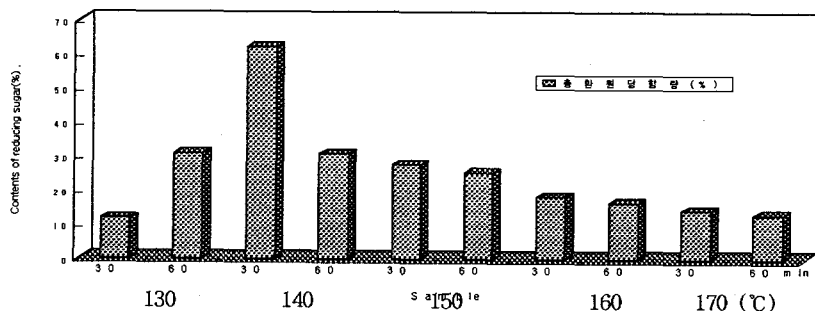


Fig.3-2. Reducing sugar of korean pine liquefied with phenol.

페놀로 잣나무를 액화한 경우 환원당 수율은 140℃, 30분 액화조건에서 최고의 환원당 수율을 나타냈다. 그 이상의 조건에서는 환원당 수율이 급격히 감소하였다. 역시 140℃, 30분이상의 조건에서는 당이 현저히 변질됨을 알 수 있다. 다른 용제에 비해 140℃, 30분을 제외하면 전체적으로 환원당 수율이 낮게 나타났다.

Fig.3-3은 다이옥산을 용제로 잣나무를 액화한 액화물의 환원당을 정량한 결과이다.

환원당 분석 결과 160℃, 30분에서 최대의 환원당 수율을 나타냈고 그 이상의 액화조건에서는 환원당이 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 낮은 액화조건에서는 액화조건이 강해짐에 따라 당이 산에 의해 가수분해되어 환원당의 수율이 증가하여 160℃, 30분에서 최대를 나타내고 그 이상으로 액화조건이 강해짐에 따라 환원당의 수율이 감소하여 당의 2차적 변질이 일어났음을 짐작할 수 있다.

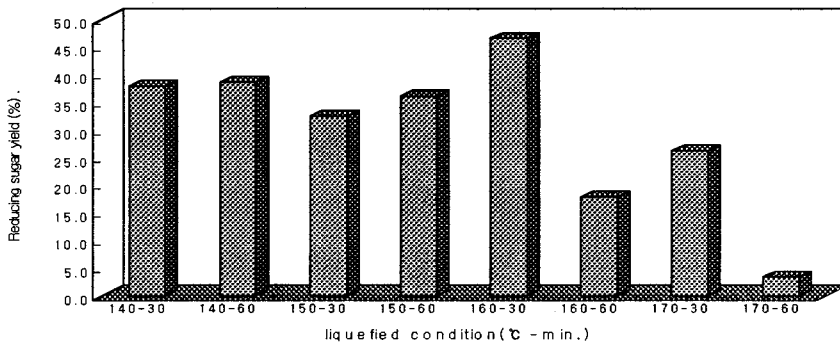


Fig.3-3. Reducing sugar of korean pine liquefied with dioxane.

## 2) 액화목재의 분자량분포

Fig. 3-4는 페놀로 액화한 액화목재중 탄수화물의 분자량분포를 나타낸 것이다

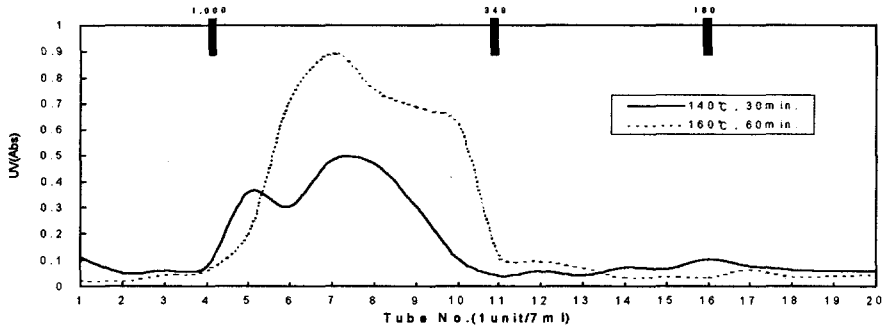


Fig. 3-4. Molecular weight distribution of carbohydrate obtained from korean pine liquefied with phenol.

실선은 160°C, 60분 액화, 점선은 140°C, 30분 액화한 것이다. 140°C, 30분 액화한 경우 환원당 수율이 가장 높게 나타나 160°C, 60분 액화한 것과의 탄수화물의 분자량을 비교하여 나타냈다. 탄수화물은 액화과정에서 현저하게 가수분해되어 저분자화 되었고, 대부분은 올리고머 형태로 존재함을 알 수 있다. 액화조건이 강해짐에 따라 분자량 분포가 고분자역으로 나타나 축합등이 일어났음을 짐작할 수 있다

Fig. 3-5는 180°C, 60분에서 페놀과 다이옥산으로 액화한 액화목재중 탄수화물의 분자량분포를 비교하여 나타낸 것이다

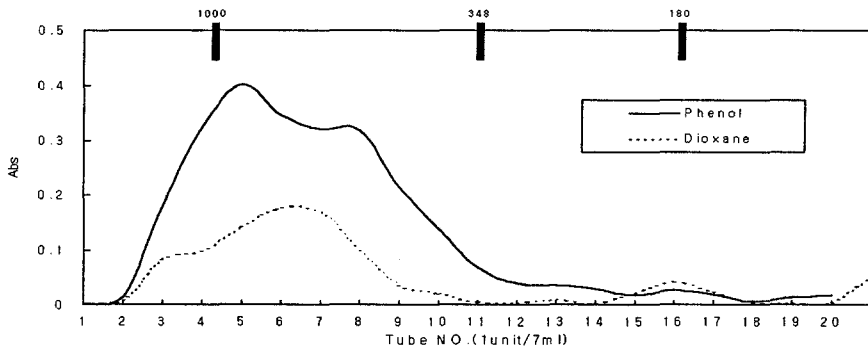


Fig. 3-5. Molecular weight distribution of carbohydrate obtained from korean pine liquefied with phenol and dioxane.

두 용제간에는 비슷한 분자량 분포를 나타냈지만, 페놀의 경우가 dioxane보다 약간 고분자영역의 분자량 분포를 나타내고 있어 페놀과 당분 해물과의 축합등을 예상 할 수 있다.

나. 액화 목재의 리그닌 분석

1) 액화 목재 리그닌의 정량

Table 3-2는 액화목재의 액화수율과 Klason lignin의 분석 결과이다

Table 3-2. Klason lignin and liquefaction rate of liquefied wood.

Content	Dioxane	PEG:EG	Phenol
Klason Lignin(%)	25.9	52.4	-
Liquefaction yield(%)	71.3	81.5	121.0

Klason lignin : based on liquefied wood

Liquefied yield : based on wood

액화목재의 수율을 액화에 사용된 목재에 대하여 71.3%에서 121.0%로 나타났으며, 여기에는 용제 및 산 촉매인 황산도 포함되어 있다. 용제중에서는 페놀이 액화수율이 가장 높게 나타났다. Klason lignin 함량은 액화물에 대한 비로 폴리알코올을 용제로 사용한 경우가 가장 높았다. 이 결과에서 폴리알코올류인 PEG와 EG 혼합용제 및 다이옥산으로 액화한 액화물에는 상당량 리그닌 존재하고 있고 이들은 원래의 리그닌 형태를 유지하고 있음을 알 수 있다.

2) 액화목재 리그닌의 nitrobenzene oxidation

Table 3-3은 액화목재 리그닌의 nitrobenzene oxidation 분석결과이다.

Table 3-3. Nitrobenzene oxidation of liquefied wood lignin(%).

Liquid	Vanillin	Syring aldehyde	Vallinic acid	Syringic acid	Total
Dioxane	2.7	-	0.6	-	3.3
Phenol	2.1	-	0.1	-	2.2

액화목재 리그닌의 nitrobenzene oxidation 분석결과 vanillin의 수율이 페놀 및 다이옥산 액화물에서 2.1% 및 2.7%로 일반적인 목재에서 나타나는 25% 전후의 값보다 낮게 나타나 리그닌의 변성이 심하게 나타남을 알 수 있으나 리그닌의 핵은 원형을 유지하고 있음을 알 수 있다.

### 3) UV 흡광도 측정

Fig.3- 6은 액화목재에서 회수한 리그닌의 UV흡광도를 나타낸 것이다

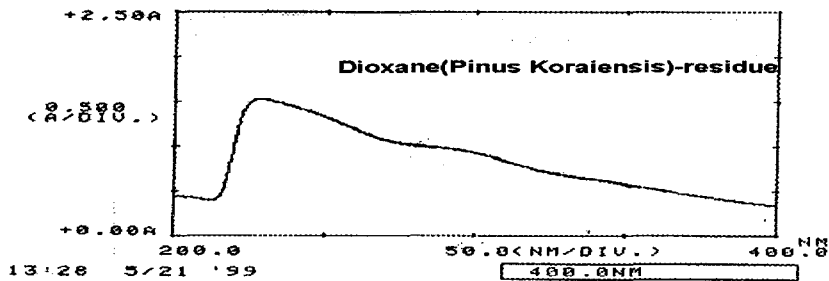


Fig.3-6. UV-spectrum of lignin obtained from korean pine liquefied with dioxane

잣나무를 다이옥산으로 액화하여 회수한 분말상 액화물을 Klason lignin법으로 정량후 남은 잔사상의 리그닌의 흡광도를 나타낸 것이다. 280nm 부근에서 흡광도를 나타내 리그닌이 원래의 리그닌의 형태를 유지함을 알 수 있다.

Fig. 3-7은 액화목재에서 회수한 리그닌중 여과액의 UV흡광도를 나타낸 것이다.

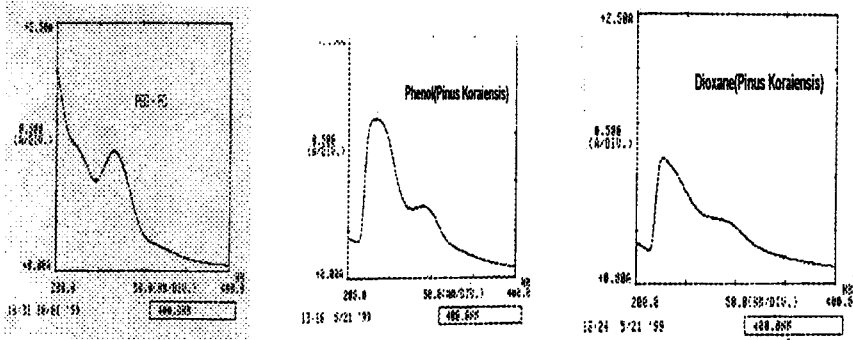


Fig. 3-7. UV-spectra of soluble lignin obtained from liquefied korean pine.

잣나무를 PEG와 EG 혼합용제, 페놀, 다이옥산을 용제로 각각 액화하여 회수한 분말상 액화물을 Klason lignin법으로 정량후 여과액 중에 존재하는 산가용형으로 존재하는 가용성저분자 리그닌의 흡광도를 나타낸 것이다. 역시 가용형으로 존재하는 저분자 fraction에서도 280nm 부근에서 흡광도를 나타내 리그닌이 원래의 리그닌의 형태를 유지함을 알 수 있다. Nitrobenzene oxidation 결과 등을 고려하면 리그닌은 액화과정에서 저분자형태로 분해되며, 상당한 변성이 일어남을 알 수 있고, 극히 일부는 개열된 형태의 저분자 리그닌 분해산물을 생성한다고 생각된다, 그러나 Klason lignin정량 결과와 산가용부의 UV 측정결과를 종합하면 대부분의 리그닌은 저분자화는 되어 있으나 리그닌 방향핵을 가진 원래의 리그닌 골격은 유지하고 있음을 알 수 있다.

#### 4) 리그닌의 분자량 분포

Fig. 3-8은 페놀로 140℃, 30분 및 160℃, 60분 액화한 액화목재 리그닌의 분자량분포를 나타낸 것이다

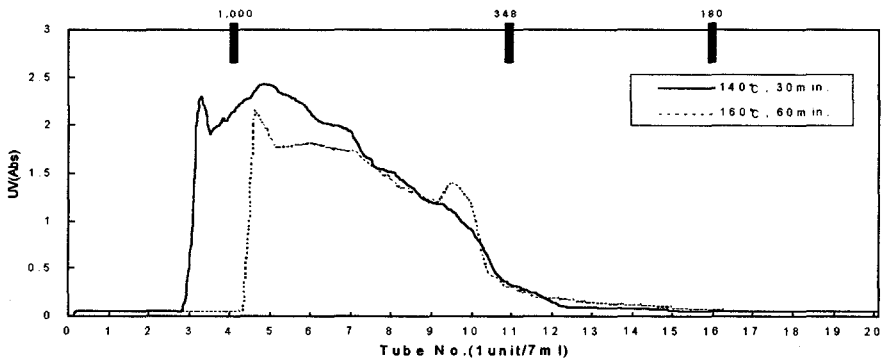


Fig. 3-8. Molecular weight distribution of lignin obtained from Korean pine liquefied with phenol.

액화목재 리그닌의 분자량은 140°C, 30분 액화한 경우 1,000 이하의 분자량 분포를 나타낸 반면, 160°C, 60분 액화한 경우는 1,000부근과 400부근에서 극대분포를 나타냈다. 결과 액화조건이 강해짐에 따라 리그닌은 저분자화가 일어남을 알 수 있다.

Fig. 3-9는 180°C, 60분에서 페놀과 다이옥산으로 액화한 액화목재 리그닌의 분자량분포를 비교하여 나타낸 것이다.

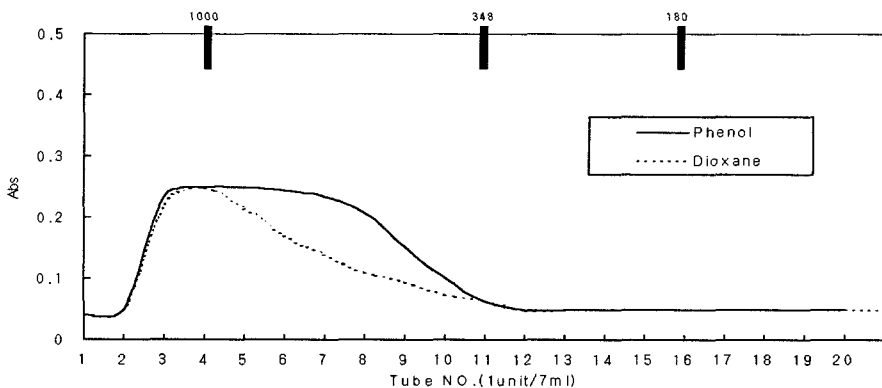


Fig. 3-9. Molecular weight distribution of lignin obtained from Korean pine liquefied with phenol and dioxane.



페놀 및 다이옥산으로 액화한 경우 다이옥산쪽이 고분자영역에 리그닌의 분자량분포가 나타났다. 페놀에 의한 리그닌의 저분자가화가 많이 일어남을 알 수 있다.

### 5) 액화목재의 FT-IR분석

Fig.3-10은 페놀 및 다이옥산을 용제로 잣나무를 액화하여 분말상으로 얻은 액화물의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

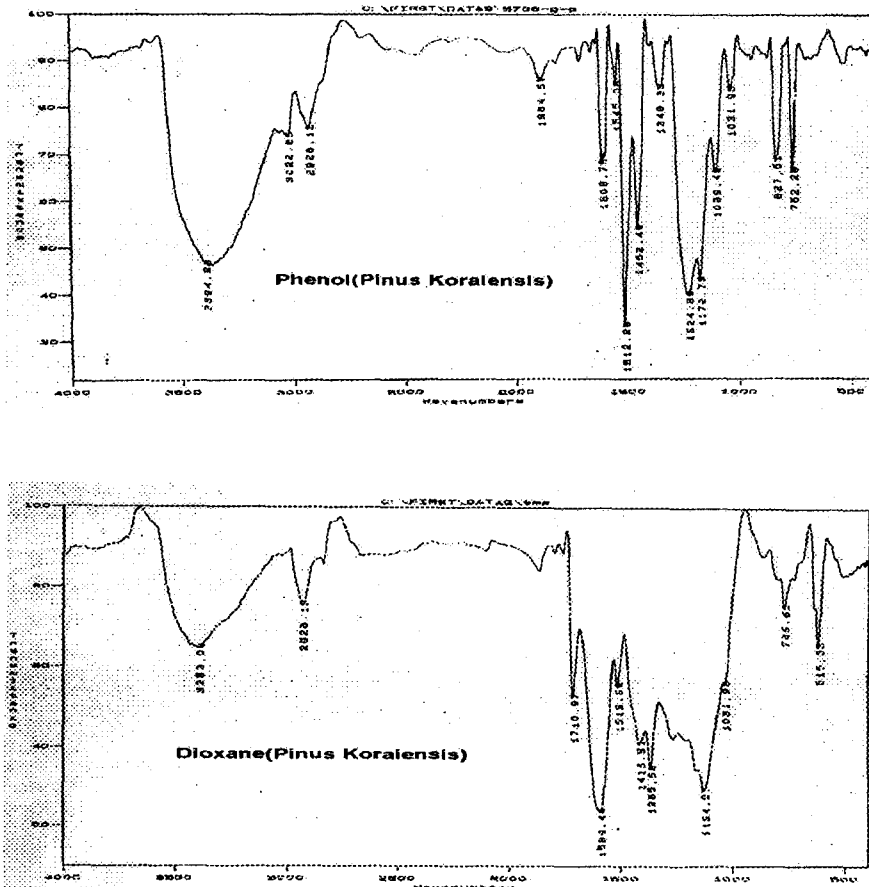


Fig.3-10. FT-IR of korean pine liquefied with phenol, dioxane.

폐늘 및 다이옥산으로 180℃에서 60분간 액화한 액화목재의 FT-IR분석 결과 폐늘의 경우 1010 cm<sup>-1</sup>부근의 탄수화물에서 유래하는 피크가 거의 나타나지 않아 원시료에 비해 탄수화물이 현저히 변질 되었음을 알 수 있다. 또한 폐늘에서 유래하는 흡수대가 나타나 일부 리그닌이 폐늘과 결합하고 있거나 완전히 제거되지 않은 폐늘이 액화 목재중에 존재한다고 판단된다. 다이옥산의 경우 1124cm<sup>-1</sup>부근의 탄수화물에서 유래하는 피크가 나타났다.

## 제 2항 폴리알코올을 액화목재의 성분분석

### 1. 공시재료

임업연구원에서 제공한 잣나무(*Pinus koraiensis*) 목분을 사용하였다.

### 2. 연구방법

#### 가. 목재의 액화

박피한 잣나무 목분을 용매는 폴리알코올류를 사용하여 180℃에서 30-90분 액화처리 하였다.

#### 나. 액화목재에서 성분의 분리

액화목재의 성분분석을 위하여 우선 주요 성분별로 분리해야 하는데 Fig. 3-11과 같은 방법으로 추출 분리 하였다.

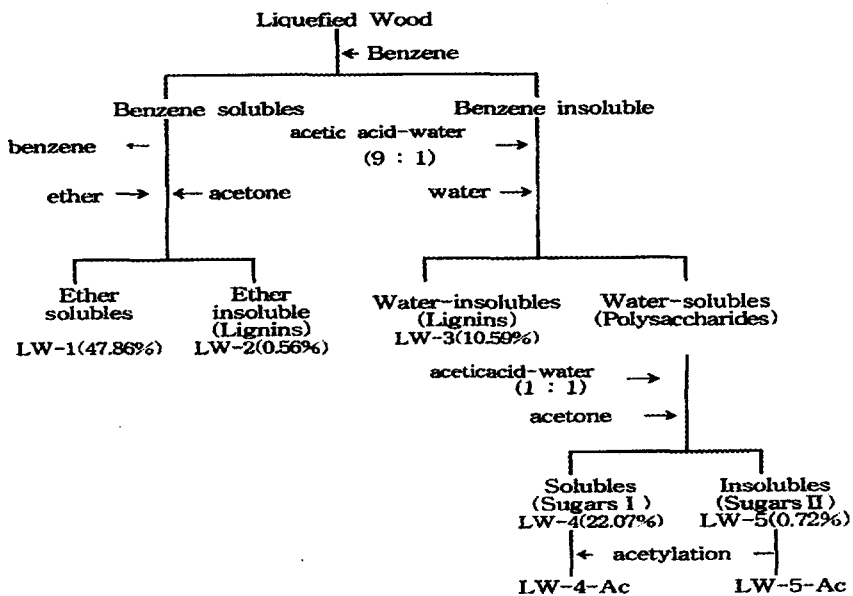


Fig. 3-11. Fractionation of liquefied wood with polyalcohol.

## 다. 액화물의 분석

### 1) 액화목재의 산가 및 수산기가 측정

#### 가) 산가

액화목재 1g을 디옥산/물(6:4)혼합용액으로 100배 희석, 0.1 N 수산화칼륨 수용액으로 적정하면서 pH의 변화를 측정하여 액이 중성이 될 때의 수산화 칼륨의 적정량 측정하여 다음 식에 의거 산도를 구하였다.

$$\text{산가(Acid value, mg KOH/g)} = 56.1 \times V \times N / W$$

V : 중성이 될 때의 수산화 칼륨 소비량(ml)

N : 적정시 사용된 수산화 칼륨의 농도

W : 샘플의 무게(g)

#### 나) 수산기가

액화 목재 1.5g과 무수프탈산/피리딘(42g/300ml) 수용액 25ml를 냉각기가 부착된 후라스크에 넣고 98±2°C의 정온구조에서 가끔 흔들며 주면서 2시간 반응시켰다. 이때 액화물이 없는 공시험을 대조구로 같이 반응시켰다. 반응이 끝난 후라스크를 실온까지 방치 냉각시킨 후, 대조구에 페놀프타레인+피리딘 용액(1W/v %) 10여 방울을 떨어뜨린 후 0.5 N 수산화나트륨 수용액으로 적정하여 붉은색이 나타날 때를 종점으로 하여 이때의 pH를 측정하였다. 액화물은 대조구의 pH 값이 될 때까지 0.5 N 수산화나트륨수용액을 적정하였다. 수산기가는 다음의 식에 의거 산출하였다.

$$\text{수산기(OH value, mg KOH/g)} = [ \{ 56.1 \times (B-C) \times f \} / W ] + A$$

B : 공시험의 적정에 소비된 0.5 N 수산화나트륨용액의 양(ml)

C : 시료의 적정에 소비된 0.5 N 수산화나트륨용액의 양(ml)

f : 0.5 N 수산화나트륨의 팩터

A : 산가                      W : 샘플의 무게

## 2) FT-IR 분석

각 분획물 LW-1~LW-5의 스펙트럼은 BIO-RAD사 FT-IR Spectrometer (SPC-3200)를 사용하였고, 무정형 분말 분획물일 경우는 KBr 진충법으로, syrup상 분획물일 경우는 NaCl판을 이용하여 측정하였다.

## 3) $^{13}\text{C}$ -NMR 분석

액화목재의 분획물 LW-1~LW-5를  $\text{CDCl}_3\text{-d}$  또는 DMSO 용매에 용해시켜 Varian사의  $^1\text{H}(^{13}\text{C})\text{-NMR}$ (Gemini 200MHz) Spectrometer로 측정하였다.

## 4) GC-MS 분석

각 분획물 LW-1~LW-5를 VG Analytical 사의 GC-Mass Spectrometer(VG 70-VSEQ)를 사용하여 질량을 분석하였다.

## 3. 연구결과

액화목재의 성분분리를 Fig. 3-11과 같이 분리하여 얻은 분획물 LW-1~5 fraction에 대한  $^1\text{H}(^{13}\text{C})\text{-NMR}$  스펙트라, IR 스펙트라, GC-MS 분석 결과를 요약 고찰하기로 한다.

### 가. 액화목재의 산가 및 수산기가 측정

우레탄 발포체 제조 시 사용되는 폴리올의 산가 및 수산기는 이소시아네이트의 인덱스 산출에 아주 중요하다. 본 실험에서 제조된 액화물의 산가 및 수산기는 표 3-4와 같다.

Table 3-4. Acid and hydroxyl value of liquefied wood

contents	Acid value, (mg KOH/g)	Hydroxyl value ( mg KOH/g)
after concentration	48.32	279
beforeconcentration	40.11	153

액화물을 원심분리하여 액화되지 않은 잔사만을 제거한 경우(농축전), 산가 및 수산기가의 값이 액화물을 농축하여 용제의 일부를 제거한 경우보다 각각 높게 나타났다. 이는 용제로 사용된 에틸렌글리콜( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) 등의 산가 및 수산기가가 농축에 의해 그 값이 줄어든 것으로 생각된다. 또한 이 값은 Yao등이 자작나무와 옥수수 전분을 혼합하여 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등으로 제조한 액화물의 수산기가가 값이 300~400인데 비하여 그 값이 조금 낮은 편이다. 이는 옥수수 전분 단독인 경우의 수산기가가 값이 400인 점을 생각해 볼 때 옥수수 전분의 영향인 듯하다.

#### 나. 분획물의 IR 스펙트라

Fig. 3-11과 같이 분리한 분획물 LW-1~5의 IR 스펙트라에 대해 요약한 것을 표 3-5에 나타냈었다. Fig. 3-12는 LW-1의 IR로  $3366\text{cm}^{-1}$ 에 hydroxyl기와  $\text{NH}_2$ 기,  $2872\text{cm}^{-1}$ 에 강한 methyl, methylene기,  $1734\text{-}1718\text{cm}^{-1}$ 에 carbonyl기,  $1108\text{cm}^{-1}$ 에서 매우 강한 ether 또는 alcohol기의 흡수가 보인다.

Fig. 3-13은 LW-2의 IR로  $3385\text{-}3587\text{cm}^{-1}$ 에 N-H 신축진동,  $3200\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ 에 hydroxyl기, O-H 결합신축진동,  $3630, 3587\text{cm}^{-1}$ 에 O-H free 신축진동의 피크가 보이며,  $2872\text{cm}^{-1}$ 에 매우 강한 methyl, methylene기,  $1732\text{-}1721\text{cm}^{-1}$ 에 매우 강한 carbonyl기,  $1108\text{cm}^{-1}$ 에 ether기의 흡수가 보인다.

Fig. 3-14는 LW-3의 특징적인 IR 스펙트라로서  $3400\text{cm}^{-1}$ 에 hydroxyl기,  $2873\text{cm}^{-1}$ 에 methyl, methylene기,  $1735\text{-}1703\text{cm}^{-1}$ 에 carbonyl기  $1251\text{cm}^{-1}$ 에 매우 강한 carboxyl기의 흡수가 특징이다.

Fig. 3-15는 LW-4의 특징적인 IR 스펙트라로서  $3369\text{cm}^{-1}$ 에 hydroxyl기,  $2873\text{cm}^{-1}$ 에 methyl, methylene기,  $1736\text{cm}^{-1}$ 에 매우 약한 carbonyl기,  $1100\text{cm}^{-1}$ 에 매우 강한 ether, alcohol기의 흡수가 보인다.

Fig. 3-16은 LW-5의 IR 로서  $3360\text{cm}^{-1}$ 에 매우 강한 hydroxyl기,  $1100\text{cm}^{-1}$ 에 매우 강한 ether, alcohol기의 흡수가 나타나고 있다.

결과, 잣나무 액화목재 중의 방향환이나 탄수화물환이 많이 파괴되어 여러 종류의 지방족 ether, carboxyl, alcohol 등으로 변환된 것을 알 수 있다.

Table 3-5. Assignment of Infrared Absorption Bands in Liquefied Wood

Position in $\text{cm}^{-1}$					Bond Origin
LW-1	LW-2	LW-3	LW-4	LW-5	
3366	3400 3384, 3587	3384	3369	3360	O-H stretching(H-bonded) N-H stretching
2872	2872	2873	2873		
1734	1732-1 721	1735-1 703	1736		methyl, methylene groups carbonyl stretching carboxyl group
1108	1108	1251 1109	1100	1100	

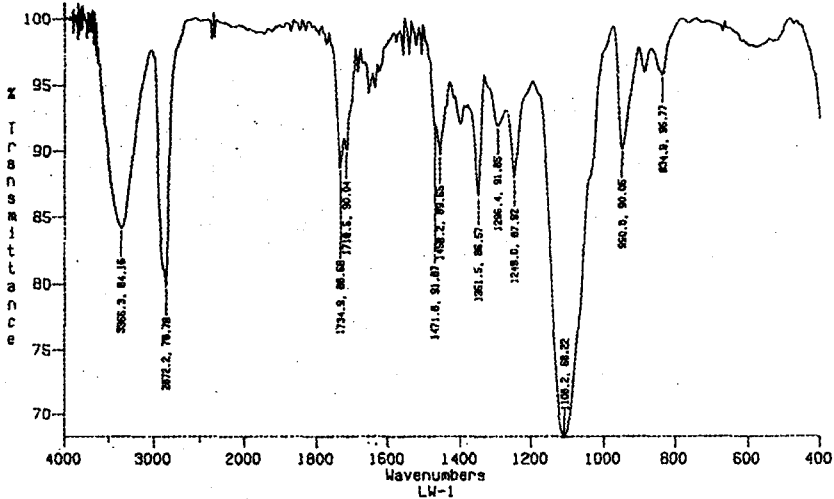


Fig. 3-12. IR Spectrum of LW-1

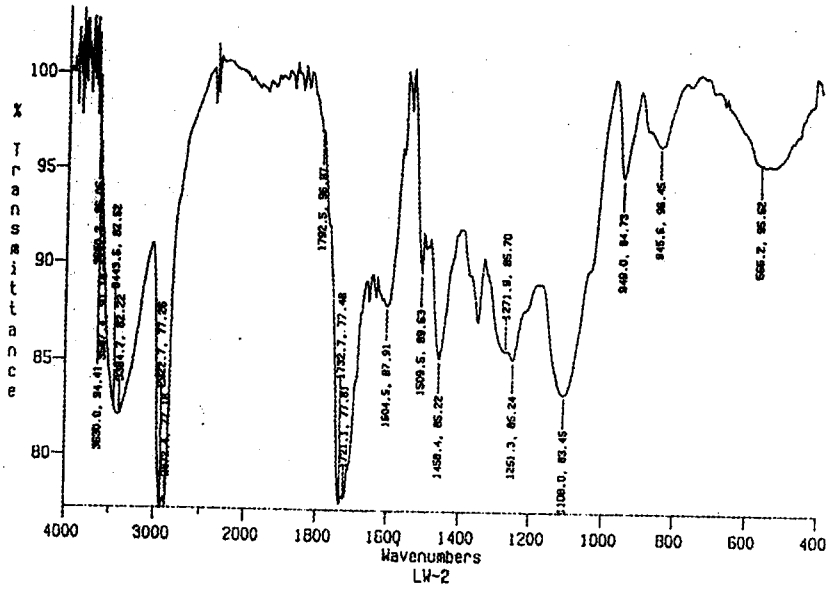


Fig. 3-13. IR Spectrum of LW-2

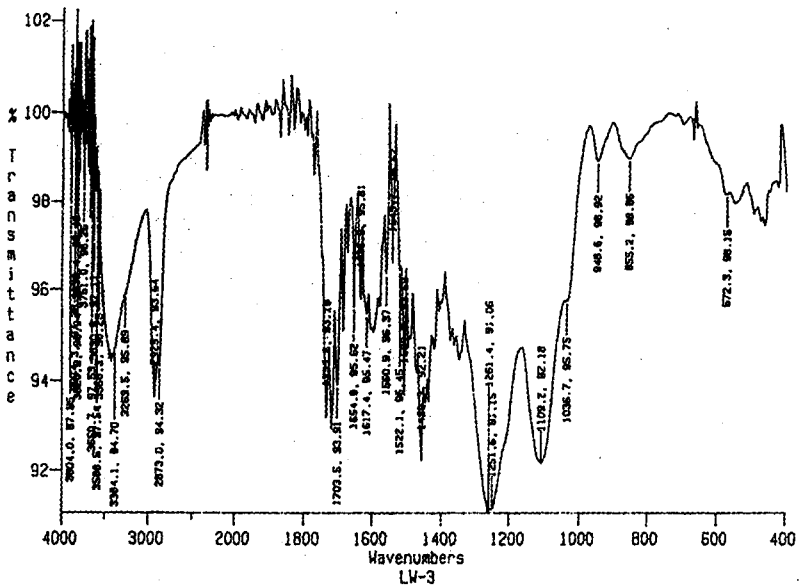


Fig. 3-14. IR Spectrum of LW-3



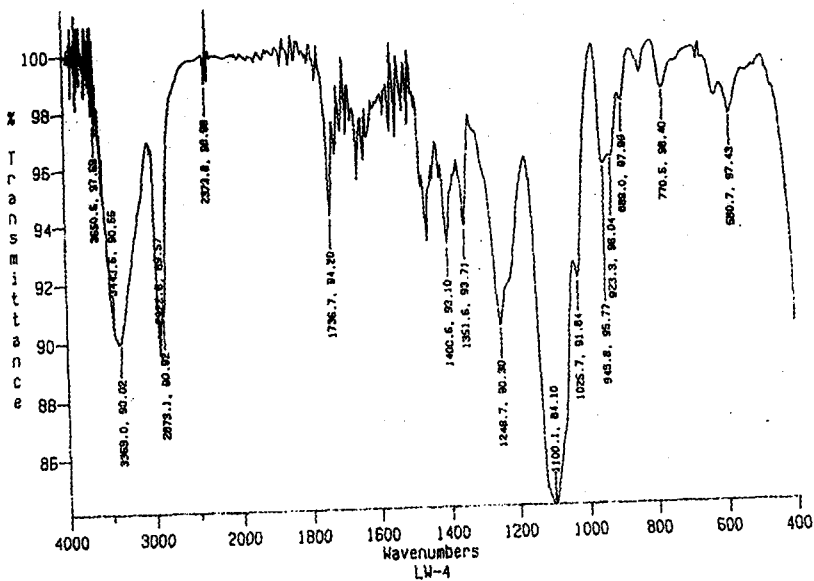


Fig. 3-15 IR Spectrum of LW-4

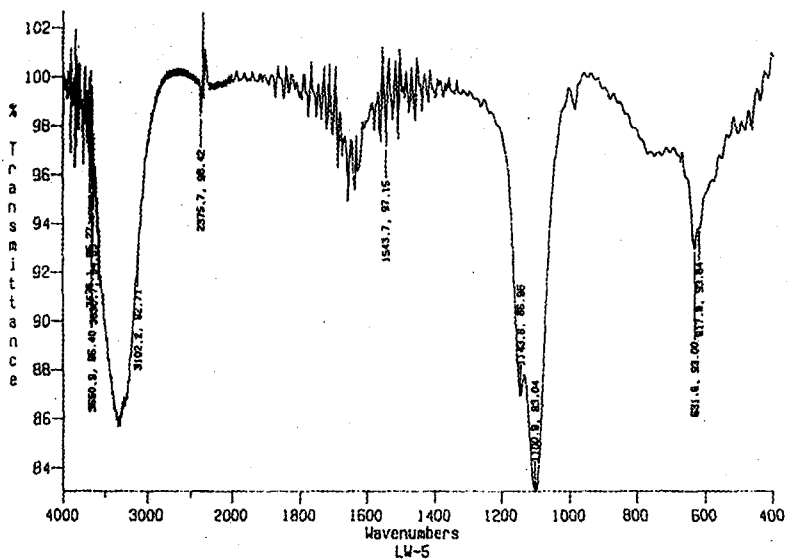


Fig. 3-16. IR Spectrum of LW-5

다. 분획물의  $^1\text{H}$ 와  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트라

각 분획물 LW-1~LW-5의  $^1\text{H}$ -NMR과  $^{13}\text{C}$ -NMR 각 피크의 해석을 Table 3-6, Table 3-7에 요약하였다.

Table 3-6.  $^1\text{H}$ -NMR Assignment of LW-1, LW-2, LW-3, LW-4, and LW-5 Fractions

Signals (ppm)					Assignment
LW-1	LW-2	LW-3	LW-4	LW-5	
4.17-4.25 3.74 3.72 3.70 3.66 3.62	3.54-3.77	3.55 3.44 3.39 3.26 3.21	3.66  3.20-4.19	3.60  3.06-4.21	HC-O, HC-O, H <sub>3</sub> C-O
2.74-2.77 2.58-2.64					
			2.18	2.07	CH <sub>3</sub> -C=
2.09-2.20		2.10	2.01-2.10		H-C-CO H <sub>2</sub> C-CO H <sub>3</sub> C-CO
	1.70-1.87 1.26			1.14	methylene, methyl

Table 3-7.  $^{13}\text{C}$ -NMR Assignment of LW-1, LW-2, LW-3, LW-4, and LW-5 Fractions

Signals (ppm)					Assignment
LW-1	LW-2	LW-3	LW-4	LW-5	
173.0 160.0					carbonyl
				107.0	C=C
72.9 72.5	72.8		72.8 72.5	79.4 79.7 78.0	HC-O
70.6 70.2 70.4 70.3 70.1 69.1	70.0	69.9	70.6 70.5 70.4 70.2 69.8 69.7		HC-O, H <sub>2</sub> C-O
66.3 63.8 61.6 61.5	61.8		61.6		methoxyl
38.0 37.9		34.5		30.5	methylene
29.9 27.9					methyl (acetyl)

Fig. 3-17의 LW-1의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트라에서 2.09-2.20ppm의 methylene기의 수소, 2.74-2.77ppm의 methyl기의 수소, 3.62, 3.66, 3.70ppm의 강한 피크는 methoxyl, O-methylene, O-methyne의 수소이다. 또한 4.18-4.26ppm은 O-methyl기의 흡수피크이다.

$^{13}\text{C-NMR}$  스펙트라에서는 27.95ppm에서 methyl기의 탄소, 29.89에서는  $\text{C}=\text{O}-\text{CH}_3$ 의 탄소가, 37.9-38.0ppm은  $\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$ 의 탄소 흡수피크이다. 또한 61.56ppm은 methoxyl기, 70.42, 70.24, 70.57ppm은 methylene, O-methyne의 탄소 흡수가, 162.9, 173.0ppm은 ketone기의 탄소 흡수가 보인다.

Fig. 3-18의 LW-2 분획물의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트라에서 1.26ppm은 C-methyl기, 1.69-1.87ppm은 C-methylene기, 3.54-3.77ppm은 methoxyl기의 흡수가 보인다.  $^{13}\text{C-NMR}$  스펙트라에서는 7.00ppm에서 C-O의 흡수가 보인다.

Fig. 3-19의 LW-3의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트라에서 2.10ppm은 알코올성 acetoxyl기, 3.44ppm은 매우 강한 methoxyl기의 흡수가,  $^{13}\text{C-NMR}$  스펙트라에서 30.46ppm은 acetyl기, 69.59ppm에서는 H-C-O 또는  $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$ 의 흡수가 보인다.

Fig. 3-20의 LW-4의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트라에서 3.66ppm의 매우 강한 methoxyl기의 피크가 보이며, 4.19ppm은 O-methylene기의 피크가 보인다.  $^{13}\text{C-NMR}$ 에서는 61.64ppm은 methoxyl기의 피크이며, 70.04~72.83ppm의 피크들은 O-methylene, O-methyne기의 피크들이다.

Fig. 3-21의 LW-5의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트라에서 1.14ppm은 C-methyl기, 2.07ppm은  $=\text{C}-\text{CH}_3$ 기, 3.60ppm은 H-C-O기, 3.01~4.21ppm은 HC- $\text{CH}_3$ 기,  $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$ 의 피크들이다.  $^{13}\text{C-NMR}$ 에서 30.45ppm은  $\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ , 78.01, 79.74, 79.41ppm은  $=\text{CH}-\text{O}$  등이며, 107.00ppm은  $=\text{CH}_2$ 의 흡수이다.

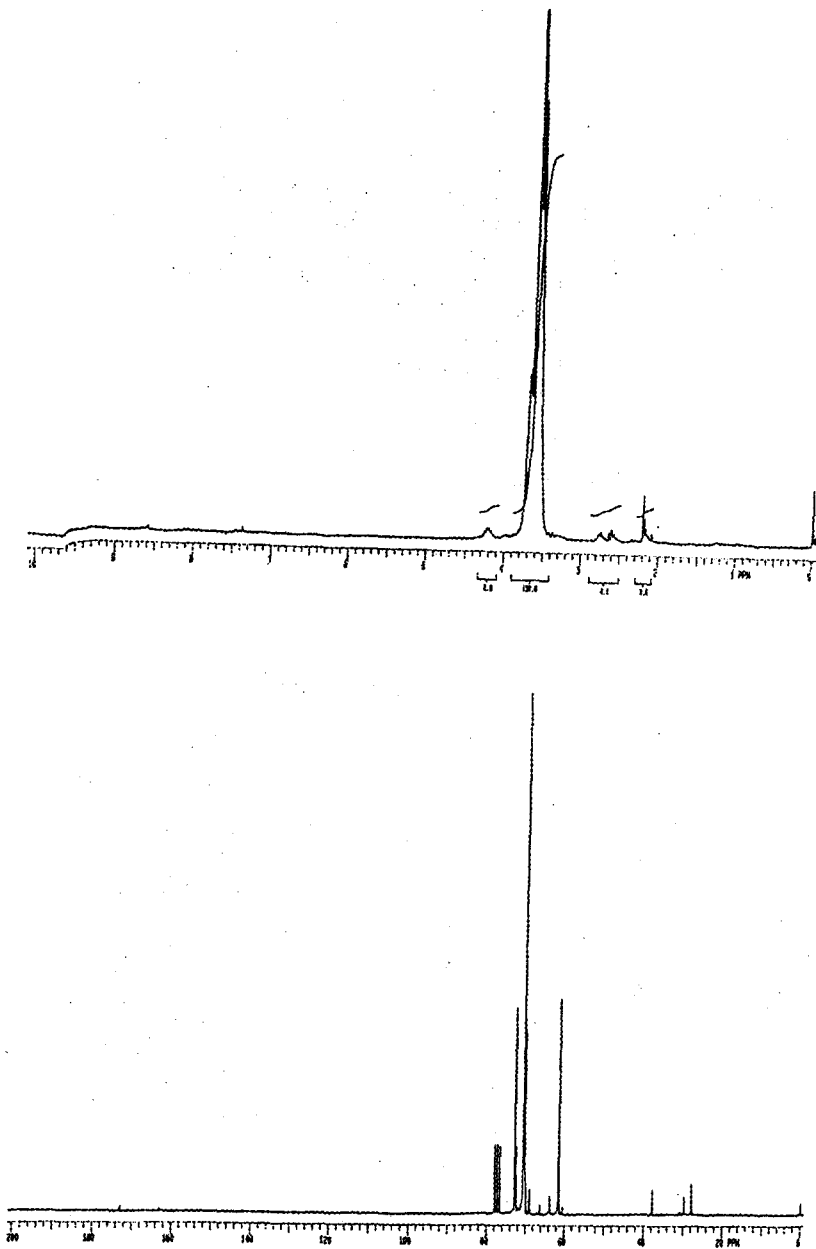


Fig. 3-17.  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of LW-1

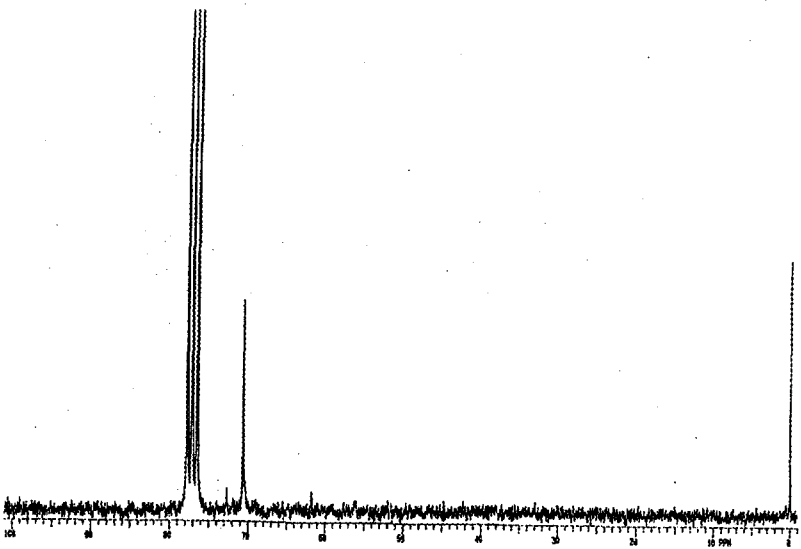
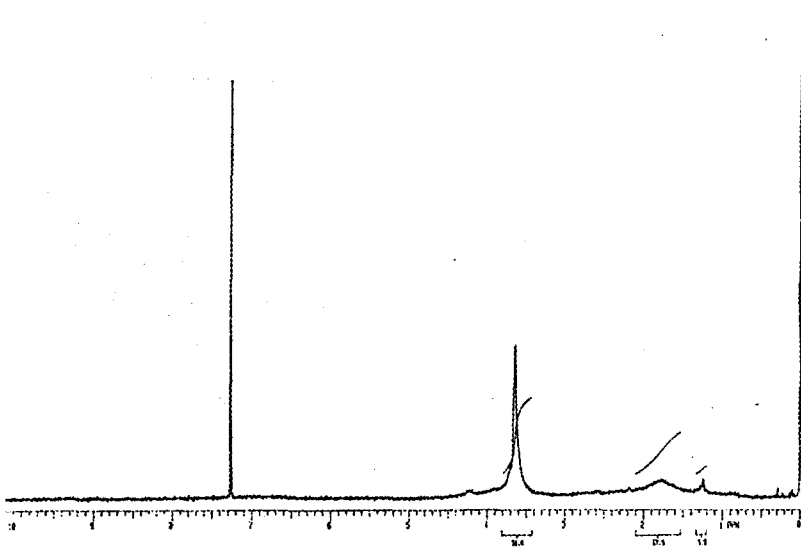


Fig. 3-18.  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of LW-2

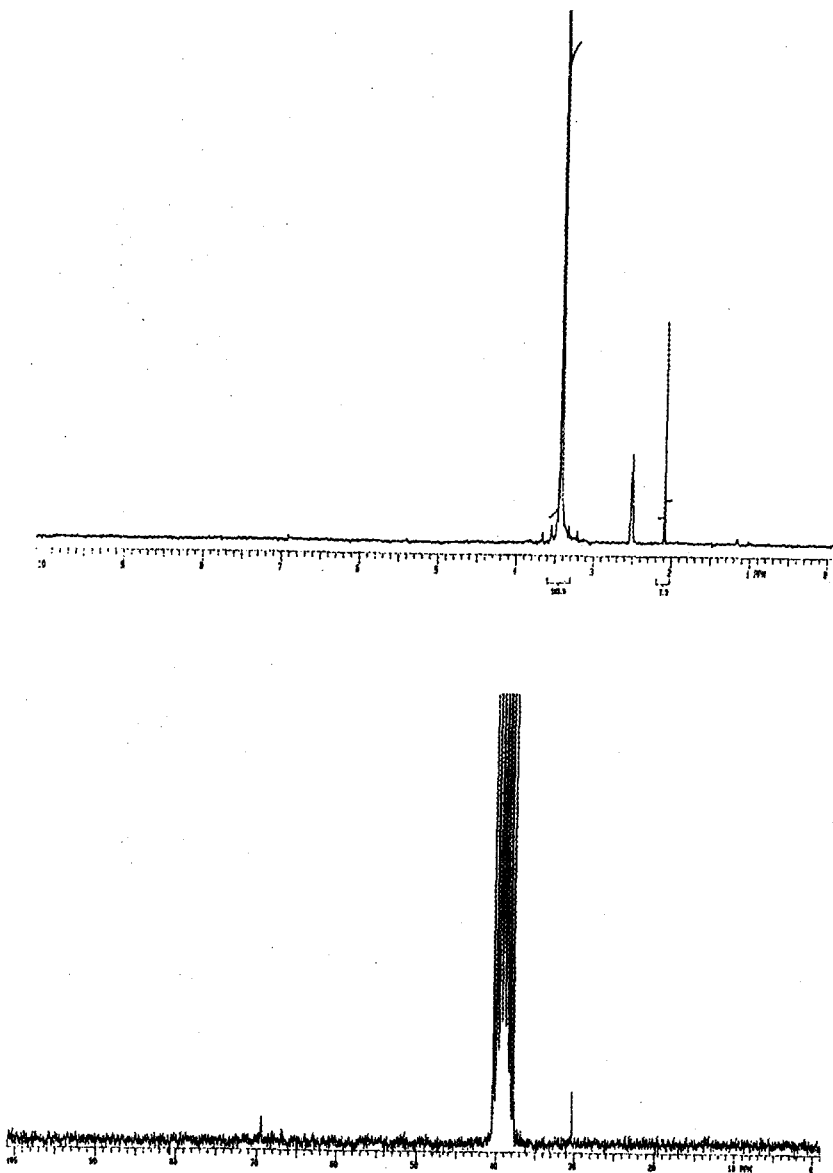


Fig. 3-19.  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of LW-3

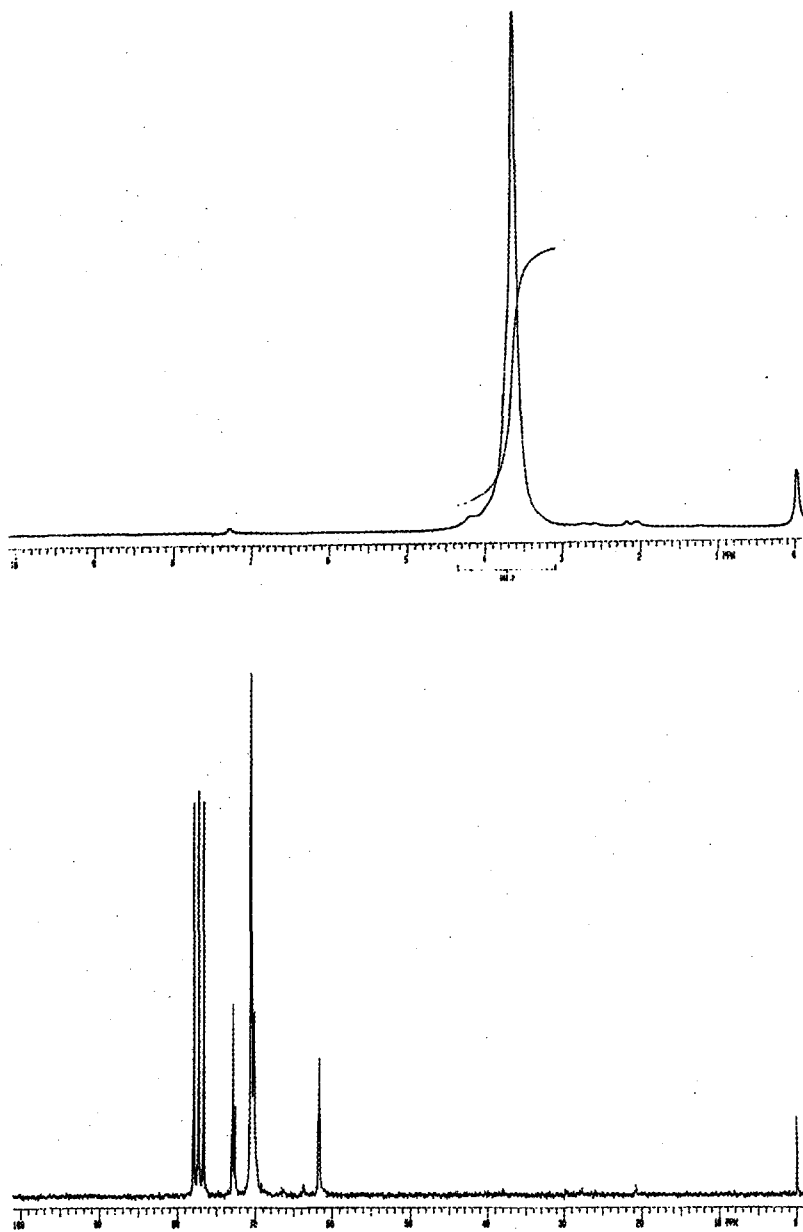


Fig. 3-20.  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of LW-4

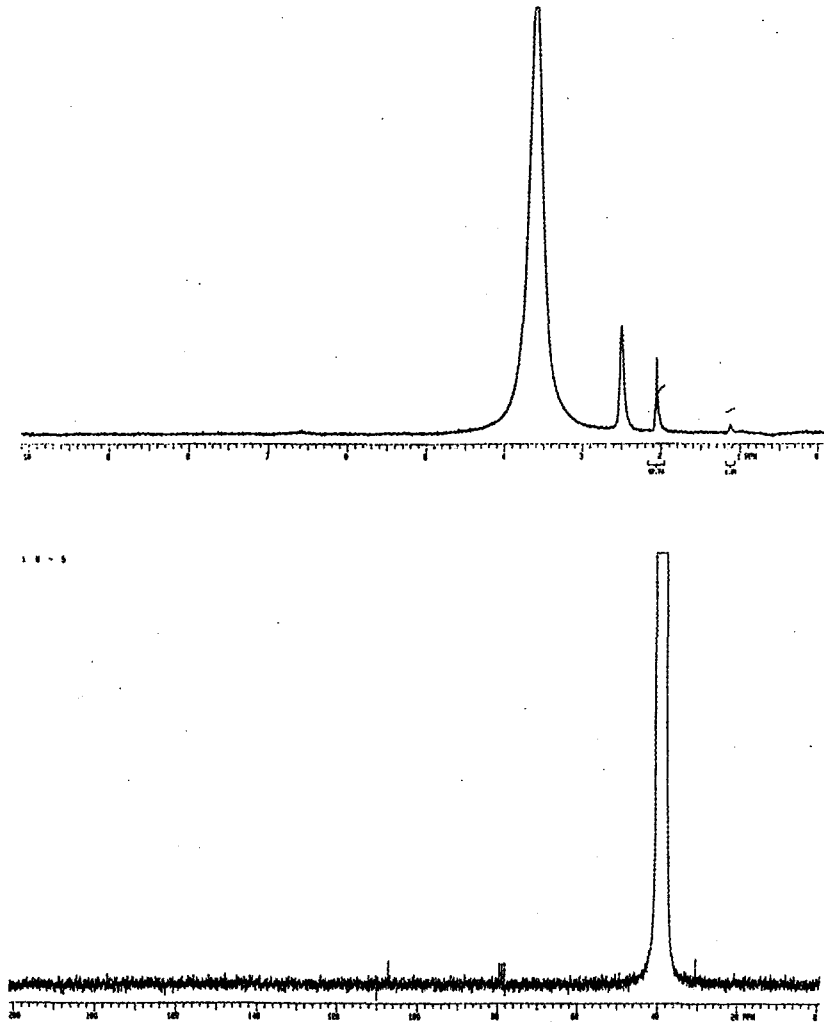


Fig. 3-21.  $^1\text{H}$ -NMR and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of LW-5

이상의 결과,  $^1\text{H}$ -NMR이나  $^{13}\text{C}$ -NMR에서도 방향환의 흡수피크나 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스의 환이 개열된 것을 알 수 있었다.



4) 분획물의 GC-MS 분석

가) LW-1 fraction의 분석

GC-MS 분석결과를 Table 3-8에 정리하였는데, 리그닌 구조들이 개  
열된 것으로 예측되는 분해물들은 3-cyclohexenylmethylketone,  
3-methyl-4- hydroxybutylaldehyde, methoxyethoxyacetamide, methyl  
4-oxo-pentanoate 등이며, 미지물질은 M+ 218, 253, 239, 267, 281, 283  
등이다

Table 3-8. GC-Mass data of LW-1 fraction of liquefied  
wood from *Pine koraiensis*

RT (min.)	Area	Assignment	Mass list(m/z %)
13.295	5155312	3-cyclohexenyl methylketone	124, 96, 81, 53, 43
15.153	370765	3-methyl-4- hydroxybutylaldehyde	102, 86, 73, 57, 39
15.494	1189707	methoxyethoxypropane	118, 87, 75, 58, 43
17.350	736541	2-hydroxyethoxyacetamide	119, 103, 89, 75, 59, 45(100)
18.080	22574291	2-hydroxyethoxyacetamide	119, 103, 89, 75, 59, 45(100)
18.388	851233	2-methoxy-N- (2-methoxyethyl)acetamide	147, 103, 89, 72, 59, 45(100)
18.852	13842616	methyl 4-oxopentanoate	130, 118, 99, 87, 71, 55, 43(100)
19.083	1311555	N,N-bis(mithoxymethyl) formamide	133, 117, 101, 89, 73, 58, 45(100)
22.705	12342175	unknown	253, 207, 174, 145, 143, 99(100), 71, 43
22.092	11684151	unknown	218, 175, 151, 143, 121, 99(100), 71, 43
22.118	36590434	unknown	253, 207, 191, 163, 119, 102, 89, 45(100)
28.712	36348738	unknown	239, 207, 195, 163, 133, 103, 89, 45(100)
31.423	27454635	unknown	267, 239, 209, 175, 133, 103, 89, 45(100)
25.654	40040565	unknown	281, 208, 163, 133, 103, 89, 45(100)
34.297	14116235	unknown	283, 207, 177, 133, 101, 89, 73, 45(100)

나) LW-2 fraction의 분석

Table 3-9는 LW-2의 분석결과인데, 역시 리그닌 구조들이 심하게 개  
열된 것으로 예측된다. 즉, coniferylalcohol를 비롯하여 hydroxymethyl-  
2-methoxyethoxyacetate, 1,3-propandieryl-2'-methoxyethoxyacetate, 1,2,4-  
butantrieryl-4-(2'-methoxyethoxy)acetate 등이며, M+ 281이 미지물질이었다.

Table 3-9. GC-Mass data of LW-2 fraction of liquefied  
wood from *Pine koraiensis*

RT (min.)	Area	Assignment	Mass list(m/z %)
18.004	15407248	2-(2-hydroxyethoxy) acetamide	119, 101, 89, 87, 75, 58, 45(100)
22.361	2923046	coniferyl alcohol	180, 152, 137(100), 122, 94, 69, 69, 39
22.049	18931823	hydroxymethyl 2-methoxyethoxyacetate	164, 133, 119, 102, 89, 75, 58, 45(100)
25.600	21755635	1,3-propandieryl 2'- methoxyethoxyacetate	208, 163, 133, 103, 89, 58, 45(100)
28.629	16791339	1,2,4-butantrieryl 4-(2'- methoxyethoxy)acetate	238, 195, 163, 151, 133, 89, 73, 45(100)
29.000	10429243	unknown	281, 207, 165, 143, 99(100), 43

다) LW-3 fraction의 분석

LW-3의 분석결과를 Table 3-10에 요약, 정리하였는데, 역시 리그닌  
과 관련되는 물질이나 탄수화물과 관련되는 분해물들의 혼합제일 것으로  
예측된다. 즉, 1-acetyloxy-2-propanone, 2-isopropoxyethyl acetate,  
monoethyl malonate, malonic acid derivative, 2,2'-bi-1,4-dioxane  
derivative 등이다.

라) LW-4 fraction의 분석

LW-4의 분석결과를 Table 3-11에 정리하였는데, 탄수화물의 유도체들

로 생각된다. 즉, 분해되어 생성된 유기산들이 많으며, D,L-aspartic acid와 2,4,4',6,6'-pentadeuterocyclohexa-2-en-1-ol, 2-(2-vinylloxyethoxy) ethanol, 2,6-dimethyl-5-hepten-1-ol, 1,3-dimethoxy-2-propanol, 2-methyl-1,3-dioxolane-2-propanoic acid, methyl ester, 1,2,4-trimethoxybutane, 2-methoxyethoxyacetic acid, 2,4,6,8-tetramethyl-1,3,5,7-tetroxocane 등이며, 미지물들은 M+ 117, 139, 147, 149, 207, 281, 221 등이 보인다.

Table 3-10. GC-Mass data of LW-3 fraction of liquefied wood from *Pine koraiensis*

Ret-Time (min.)	Area	Assignment	Mass list(m/z %)
12.800	1403184	1-acetyloxy-2-propanone	116, 103, 86, 73, 61, 43(100)
18.225	2647440	2-isopropoxyethyl acetate	146, 117, 102, 87, 73, 61, 43(100)
22.192	2761539	monoethyl malonate	132, 117, 99, 87(100), 73, 70, 58, 43
25.536	2695530	monoethyl malonate	132, 117, 101, 87(100), 73, 58, 43
27.066	1933502	malonic acid derivative	207, 177, 163, 131, 119, 87(100), 73, 45, 43
29.855	1890814	malonic acid derivative	355, 283, 267, 163, 131, 87(100), 45
32.519	1501105	malonic acid derivative	327, 265, 221, 209, 163, 133, 87(100), 45
28.412	3522723	2,2'-bi-1,4-dioxane derivative	205, 174, 163, 131, 117, 87(100), 43
30.984	3491956	2,2'-bi-1,4-dioxane derivative	327, 253, 205, 174, 131, 87(100), 43
33.626	3573457	2,2'-bi-1,4-dioxane derivative	327, 282, 219, 208, 174, 131, 87(100), 43
36.935	2676791	2,2'-bi-1,4-dioxane derivative	254, 253, 219, 174, 133, 131, 87(100), 43
41.661	1519438	2,2'-bi-1,4-dioxane derivative	269, 249, 219, 175, 149, 131, 87(100), 43

Table 3-11. GC-Mass data of LW-4 fractions of liquefied wood from *Pine koraiensis*

Ret-Time (min.)	Area	Assignment	Mass list(m/z %)
5.522	142833586	2,4,4,6,6,-pentadeutero cyclohexa-2-en-1-ol	98, 88, 87, 73, 62, 58, 45, 43
6.760	327332665	DL-aspartic acid	133, 88(100), 58, 43
7.153	6942537	unknown	117, 103, 88, 73, 61, 45(100)
13.459	17325195	unknown	139, 125, 111, 99, 81, 72, 59, 45(100)
13.618	12427387	2-(2-vinyloxyethoxy) ethanol	132, 115, 101, 89, 73, 59, 45(100)
14.392	11425678	2,6-dimethyl-5-hepten-1-ol	144, 129, 116, 99, 89, 74, 55, 43(100)
15.092	16556935	1,3-dimethoxy-2-propanol	120, 103, 88, 75, 58, 45(100)
15.986	14720853	unknown	147, 122, 118, 93, 87, 75, 58, 43(100)
18.103	5349065	2-methyl-1,3-dioxolane-2-propanoic acid methyl ester	174, 143, 115, 99, 87(100), 55, 43,
18.780	66753869	1,2,4-trimethoxybutane	148, 124, 119, 103, 89, 73, 59, 45(100)
19.211	6111191	2-methoxyethoxyacetic acid	134, 125, 101, 89, 73, 58, 45(100)
20.456	7906733	unknown	149, 133, 117, 102, 87, 75, 58, 45(100)
20.435	8129081	unknown	207, 151, 133, 107, 89, 63, 45(100)
22.753	26521352	unknown	207, 179, 147, 133, 103, 89, 73, 45(100)
23.538	10450898	2,4,6,8-tetramethyl-1,3,5,7-tetroxocane	176, 145, 133, 117, 101, 89, 58, 45
26.064	8904407	unknown	281, 223, 177, 133, 103, 73, 45(100)
26.302	5136357	unknown	281, 161, 133, 117, 73, 45(100)
26.890	7856355	unknown	221, 177, 133, 117, 89, 73, 45(100)

마) LW-5 fraction의 분석

LW-5는 (Table 3-12) 주로 탄수화물들의 분획물들이라 생각되는 것으로서, 1-indanol-4-propenyl phenol을 비롯하여 oligosaccharide와 adeninyloligosaccharide 등이 많이 존재하는 것이 특징이라 하겠다. 미지물질들은 M+ 207, 281 등이 보여진다.

Table 3-12. GC-Mass data of LW-5 fraction of liquefied wood from *Pine koraiensis*

RT (min.)	Area	Assignment	Mass list(m/z %)
7.882	6412017	1-indanol-4-propenyl phenol	134(100), 117, 103, 89, 77, 73, 59, 45
12.018	868833	unknown	207(100), 177, 163, 152, 133, 119, 103, 75, 44
12.732	1106534	unknown	281(100), 249, 193, 133, 125, 73, 45(100)
15.691	648112	oligosaccharide	355, 281, 267, 223, 193, 154, 87, 73(100)
18.573	293012	oligosaccharide	429, 341, 325, 251, 207, 147, 133, 73(100)
25.085	229041	oligosaccharide	331, 253(100), 195, 158, 154, 91, 77
26.210	420504	oligosaccharide	405, 343, 327(100), 253, 193, 156, 91, 75
27.676	348707	adeninyloligosaccharide	479, 417, 329, 267, 251, 197, 135(100), 73
29.295	369247	adeninyloligosaccharide	471, 403, 341, 282, 208, 197, 135(100), 73

### 제 3항 페놀액화 목재의 성상분석

#### 1. 목재의 액화

목재의 액화에는 잣나무 목분과 페놀을 1:3(W/W)비율로 혼합하였고, 촉매로 황산을 사용하였다. 산화방지를 위하여 질소 기류하에서 180℃에서 60분간 액화시켰다. 제조된 액화물은 다이옥산이나 아세톤으로 희석하여 1G4 그라스필터로 흡인, 여과하였다.

#### 2. 연구방법

##### 가. 액화목재에서 성분의 분리

잣나무 목분을 액화시킨 후 성분의 변화상태를 조사하기 위하여 다음과 같은 방법으로 추출하였다. 온수가용부는 저분자 탄소화합물과 추출 성분들일 것이며, 온수 불용부는 탄수화물과 리그닌의 고분자들일 것으로 판단된다.

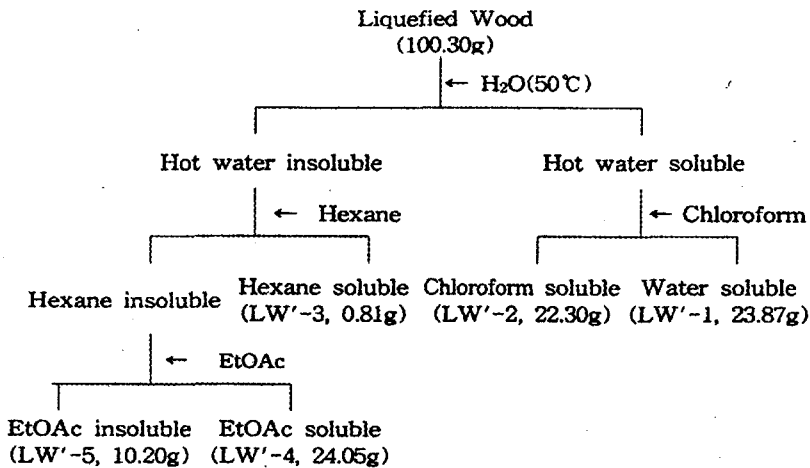


Fig. 3-22. Fractionation of liquefied wood with phenol.

## 나. 액화 분획물의 분석

### 1) FT-IR 분석

각 분획물 LW-1~LW-5의 스펙트럼은 BIO-RAD사 FT-IR Spectrometer (SPC-3200)를 사용하였고, 무정형 분말 분획물일 경우는 KBr 진충법으로, syrup상 분획물일 경우는 NaCl판을 이용하여 측정하였다.

### 2) $^{13}\text{C}$ -NMR 분석

액화목재의 분획물 LW-1~LW-5를  $\text{CDCl}_3\text{-d}$  또는 DMSO 용매에 용해시켜 Varian사의  $^1\text{H}$ ( $^{13}\text{C}$ )-NMR(Gemini 200MHz) Spectrometer로 측정하였다.

### 3) GC-MS 분석

각 분획물 LW-1~LW-5를 VG Analytical 사의 GC-Mass Spectrometer(VG 70-VSEQ)를 사용하여 질량을 분석하였다.

## 3. 연구결과

### 가. IR 분석

Fig. 3-23~27과 같이 분리한 분획물 LW'-1~5의 적외선분광분석 스펙트럼에 관하여 고찰하면, Fig.3-23은 LW'-1은 IR 스펙트럼분석 결과로,  $3500\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ 에 hydroxyl기,  $2950\text{-}2850\text{cm}^{-1}$ 에 강한 지방족 C-H결합,  $1720, 1635\text{cm}^{-1}$ 에 carbonyl기,  $1460\text{cm}^{-1}$ 에 methylene기,  $1260\text{-}1020\text{cm}^{-1}$ 에서 매우 강한 C-O기의 흡수 스펙트럼이 보인다.

Fig.3-24는 LW'-2의 IR 스펙트럼분석 결과로서,  $3500\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ 에 O-H 결합 신축진동의 피크가 보이며,  $2880\text{-}2860\text{cm}^{-1}$ 에 지방족 C-H결합,  $1775\text{cm}^{-1}$ 에 cyclic C=O,  $1715\text{-}1710\text{cm}^{-1}$ 에 carbonyl기,  $1460\text{cm}^{-1}$ 와  $1380\text{cm}^{-1}$ 에  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ 기,  $1140\text{cm}^{-1}$ ,  $1075\text{cm}^{-1}$ ,  $1040\text{cm}^{-1}$ 에 C-O결합의 흡수가 보인다.

Fig.3-25는 LW'-3의 IR 스펙트럼분석 결과로서  $3500\text{-}3300\text{cm}^{-1}$ 에

hydroxyl기, 2940, 2900, 2830 $\text{cm}^{-1}$ 에 지방족 C-H결합, 1730, 1720, 1710 $\text{cm}^{-1}$ 에 carvonyl기의 C=O흡수가 특징이다.

Fig. 3-26은 LW'-4의 IR 스펙트럼분석 결과로서, 3025 $\text{cm}^{-1}$ 에 방향족 C-H결합, 2950-2840 $\text{cm}^{-1}$ 에 지방족 C-H결합, 1700, 1670 $\text{cm}^{-1}$ 에 carboxyl기, 1620, 1460 $\text{cm}^{-1}$ 에 방향족의 C=C골격진동, 1380 $\text{cm}^{-1}$ 에 -CH<sub>3</sub>기, 1310 $\text{cm}^{-1}$ 에 C-O결합, 995, 970, 840 $\text{cm}^{-1}$ 에 C=C의 OOP흡수가 나타나고 있다.

Fig. 3-27은 LW'-4의 IR 스펙트럼분석 결과로 3025 $\text{cm}^{-1}$ 에 방향족 C-H결합 2980, 2830, 2725 $\text{cm}^{-1}$ 에 지방족 C-H결합, 1700 $\text{cm}^{-1}$ 에 carvonyl기, 1670, 1475-1455 $\text{cm}^{-1}$ 에 방향족의 C=C골격진동, 1380, 1370 $\text{cm}^{-1}$ 에 -CH<sub>3</sub>기, 1320 $\text{cm}^{-1}$ 에 C-O결합, 1000, 980, 850 $\text{cm}^{-1}$ 에 C=C의 OOP흡수가 나타나고 있다.

이들의 결과, 잣나무 액화목재의 성분은 원래의 탄수화물환이나 방향환이 일부 파괴되어 여러 종류의 지방족 ether, carboxyl, alcohol기 등으로 변환된 것을 알 수 있다. 즉 LW'-1~3은 탄수화물로부터 유래되는 기들이 많이 보이며, L'W4~5는 방향족이 남아있는 것을 알 수 있었다.

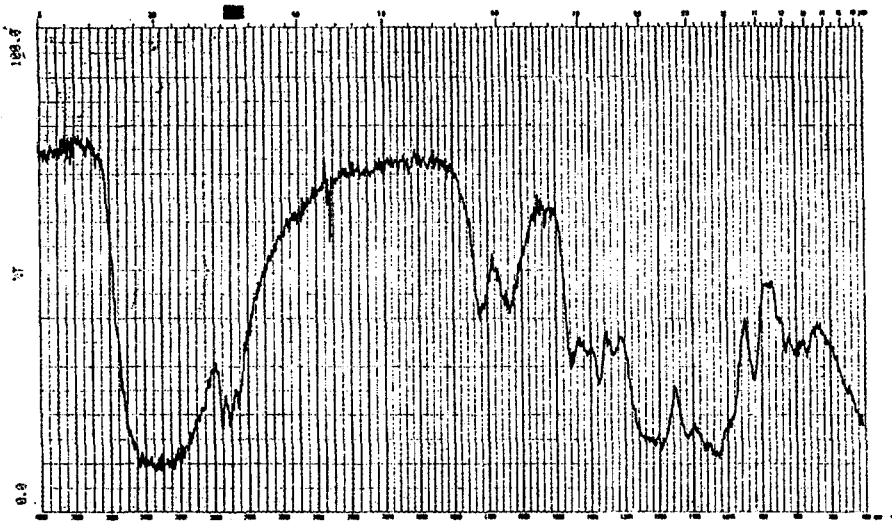


Fig. 3-23. IR spectrum of fraction LW-1 from the liquefied wood



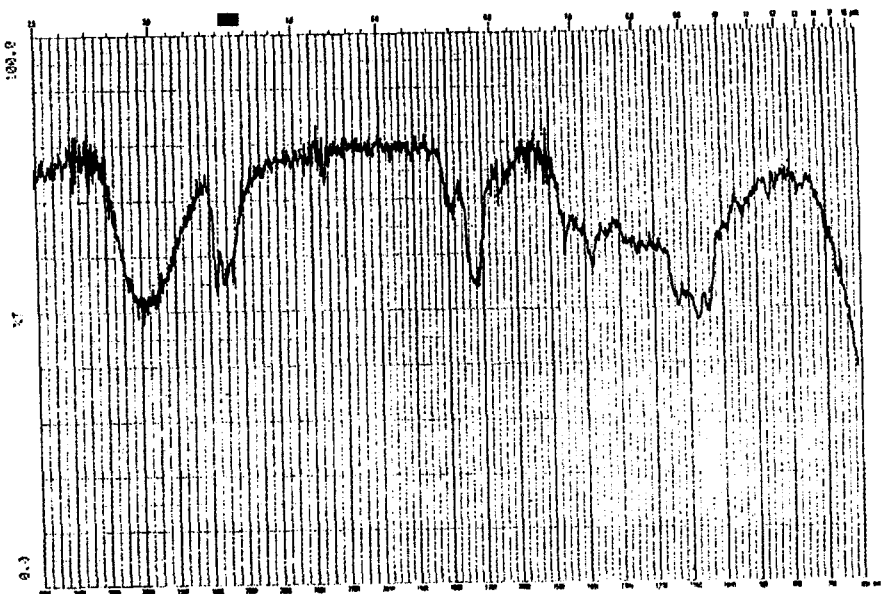


Fig.3-24. IR spectrum of fraction LW-2 from the liquefied wood

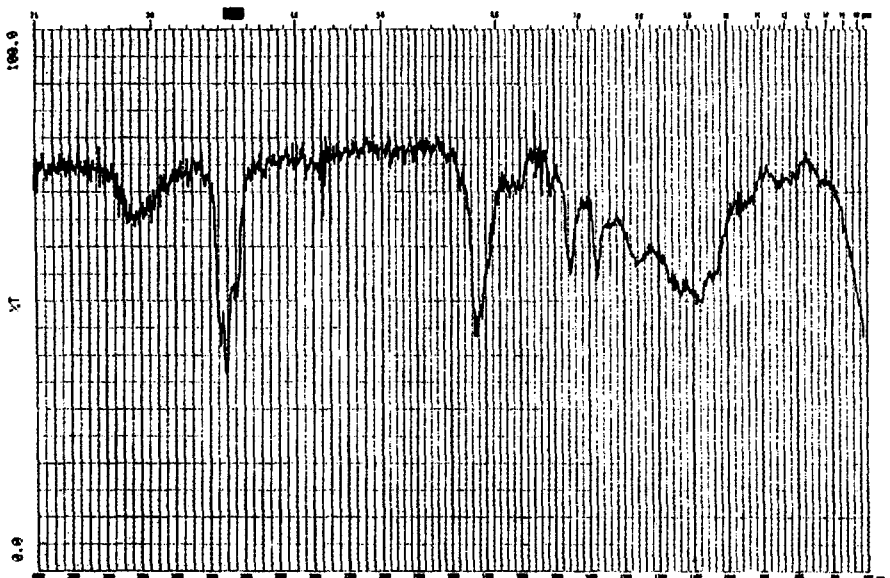


Fig. 3-25. IR spectrum of fraction LW-3 from the liquefied wood

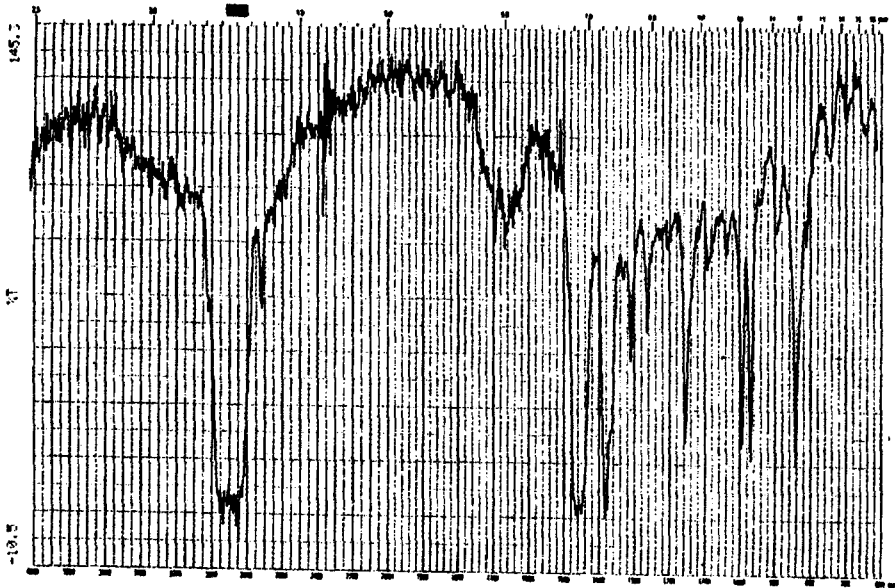


Fig. 3-26. IR spectrum of fraction LW-4 from the liquefied wood

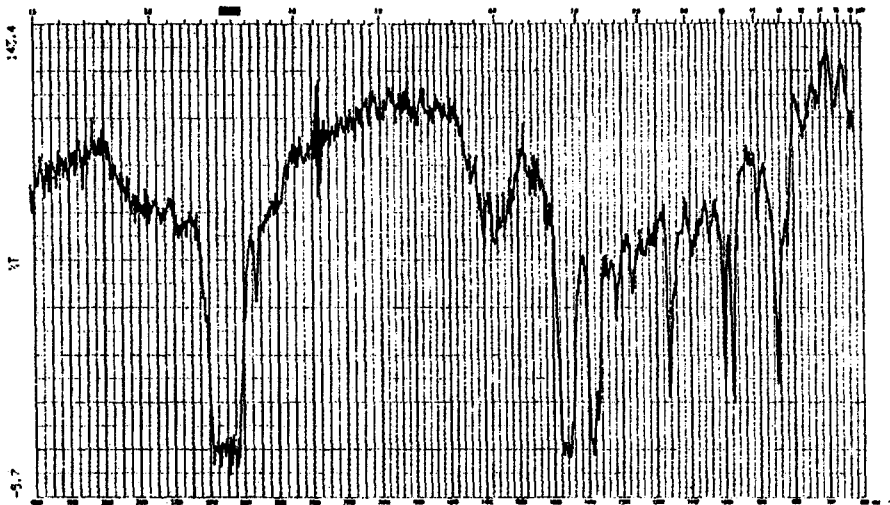


Fig. 3-27. IR spectrum of fraction LW-5 from the liquefied wood

나. GC-MS분석

미박피 잣나무 액화목재의 각각 분획물의 GC-MS를 HP사의 5890II GC, 5988 Mass Spectrometer를 사용하여 분석하였다.

1) 분획물 LW'-1

수용부인 분획물 LW'-1의 GC-MS 스펙트럼은 Fig.3-28과 같으며 그 중 약 61%인 7개 화합물의 스펙트럼을 측정하여 표 3-13에 요약하였다.

Table 3-13. GC-MS data of fraction LW'-1 from the liquefied wood.

RT (min.)	Area (%)	Probable compound	Mass fragment (m/z)
2.26	8.10	1,2-propanediol	76, 61, 45, 31
2.36	15.90	2-ethyl-4-methyl-1,3-dioxolane	116, 115, 87, 72, 59, 41, 31
2.43	5.79	2-ethyl-4-methyl-1-3-dioxolane	116, 115, 87, 72, 59, 41, 31
2.85	2.38	2-methyl-1,3-pentadiol	116, 98, 83, 69, 55, 41
2.91	0.85	2-methyl-1,3-pentadiol	116, 98, 83, 69, 55, 41
6.46	4.63	1-1'-oxybis-2-propanol	134, 89, 59, 45, 31
7.66	16.71	2-(2-hydroxypropoxy)-1-propanol	135, 103, 59, 45, 31
8.56	4.08	4-methyl-2-furanmethanol	112, 98, 81, 69, 53, 41, 31
14.71	0.49	1,1'-[(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis(oxy)]bis-2-propanol	192, 161, 117, 103, 59, 45, 31

RT 2.26min에 나타나는 화합물은 1,2-panediol, RT 2.36- 2.43min. 은 2-ethyl-4-methyl-1,3-dioxolane, RT 2.85-2.91 min. 은 2-methyl-1,3-pentadiol, RT 6.46min. 의 화합물은 1-1'-oxybis-2-propanol, RT 7.66min. 은 2-(2hydroxypropoxy)-1-propanol, RT 8.65min. 은 4-methyl-2-furan-methanol, RT 14.71min. 의 화합물은 1,1'-[(1-methyl-1,2-ethanediyl) bis(oxy)- 2-propanol의 구조로 결정하였다.

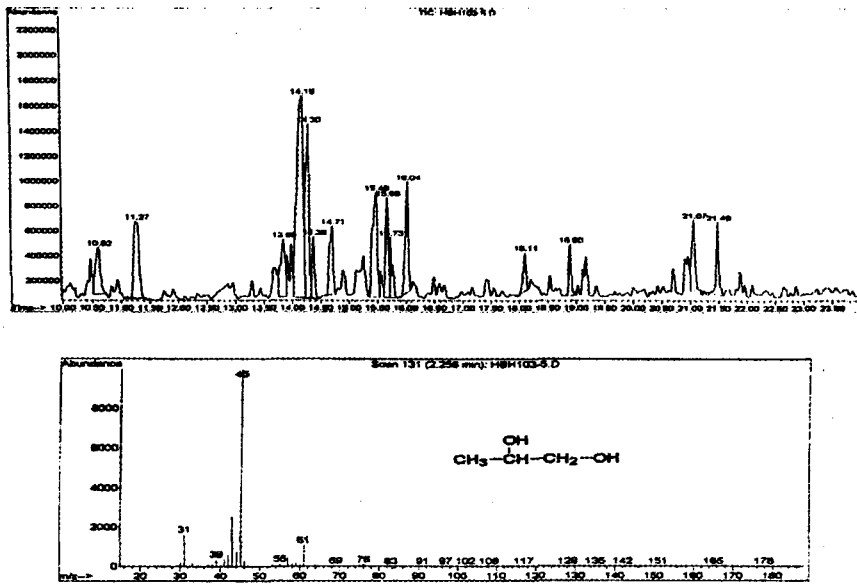


Fig. 3-28. GC-MS spectrum of fraction LW'-1

2) 분획물 LW'-2

분획물 LW'-2의 GC-MS 스펙트럼은 Fig. 3-29와 같으며 그 중 약 61%인 7개 화합물의 스펙트럼을 측정하여 표 3-14에 요약하였다.

Table 3-14. GC-MS data of fraction LW'-2 from the liquefied wood.

RT (min.)	Probable compound	Mass fragment (m/z)
2.0-2.12	1,2-propanediol	76, 61, 57, 45, 31
5.86	4-methyl-1,3-dioxolan-2-one	102, 87, 57, 43, 30
8.36	2-(2-Hydroxypropoxy)-1-propanol	135, 103, 59, 45, 31
14.39	1,1'-[(1-Methyl-1,2-ethanediyl)bis(oxy)]bis-2-propanol	192, 161, 117, 103, 59, 45, 31
15.46	3,4-dimethoxy-3-penten-2-one	144, 114, 99, 71, 59, 43, 31
27.05	4-methoxy-3-isobutoxy-2-pentanone	187, 157, 114, 99, 87, 71, 59, 43, 31

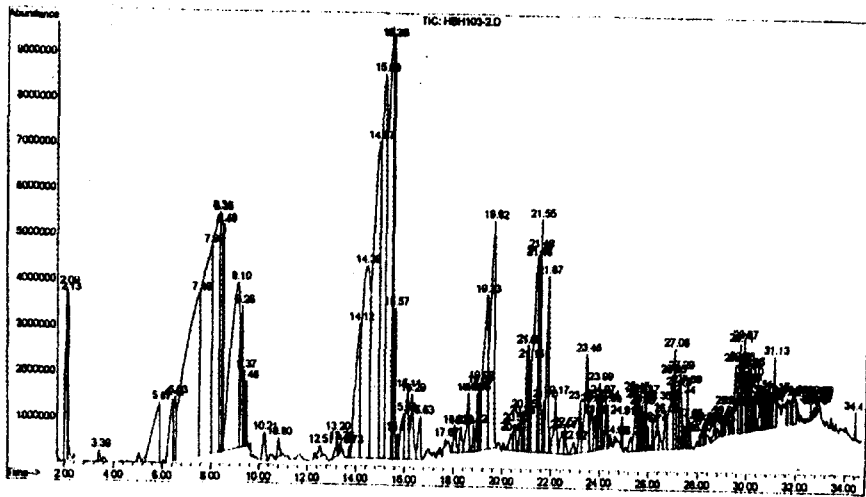


Fig. 3-29. GC-MS spectrum of fraction LW'-2

3) 분획물 LW'-3

분획물 LW'-3의 GC-MS 스펙트럼은 Fig. 3-30과 같으며 그 중 5개 화합물의 스펙트럼을 측정하여 표 3-15에 요약하였다.

Table 3-15. GC-MS data of fraction LW'-3 from the liquefied wood.

RT (min.)	Probable compound	Mass fragment (m/z)
13.31	2,3-dimethyl-3-methoxy-1-pentene	128, 127, 113, 97, 83, 70, 69, 55, 41, 31
14.83	eugenol	164, 149, 137, 131, 121, 103, 91, 77, 65, 55, 39
15.08	guaiacyl propane	166, 137, 122, 107, 101, 94, 77,
15.60	2-(2-hexoxyethoxy)ethanol	191, 159, 129, 113, 107, 99, 85, 75, 69, 57, 43, 31
32.29	10-methyl-9-hydroxyoctadecanoic acid ethyl ester	340, 296, 279, 264, 221, 165, 151, 111, 98, 81, 69, 55, 41

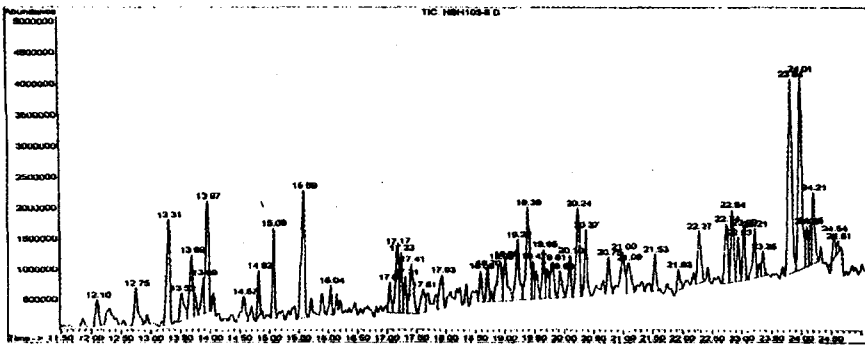
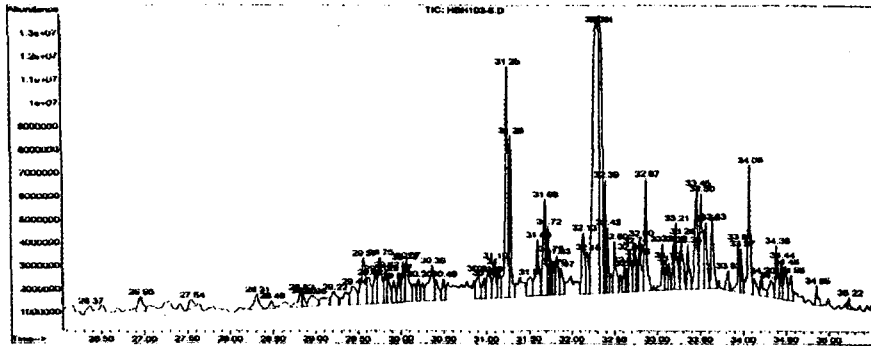


Fig. 3-30. GC-MS spectrum of fraction LW'-3

Table 3-16. GC-MS data of fraction LW'-4 from the liquefied wood.

RT (min.)	Probable compound	Mass fragment (m/z)
2.00	propylene glycol	76, 61, 45, 43
5.33	4-methyl-1,3-dioxolan-2-one	102, 87, 57, 43, 30
6.08	1,1'-oxybis-2-propanol	109, 101, 89, 71, 59, 45, 31
6.50	1-ethoxy-2-propanol	104, 103, 59, 45, 31
7.34	bis(1-methyl-2-hydroxyethyl)ether	127, 103, 59, 45, 41, 31
13.88	2,3-dihydroxy-5-hydroxymethyl-cyclopentanate	161, 130, 114, 99, 83, 87, 71, 59, 43, 31
32.23	(Z)-9-octadecanoic acid 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester	356, 265, 264, 221, 165, 151, 112, 98, 83, 69, 55, 41,
33.43	dehydroabietic acid 2'-hydroxy-propanyl ester	358, 254, 239, 225, 197, 173, 155, 141, 129, 117, 105, 91, 79, 59, 45, 43
34.39	(3R,4R)-3,4-bis(4'-hydroxy-3'-methoxybenzyl)tetrahydrofuran	344, 137, 122, 106, 94, 77, 65,

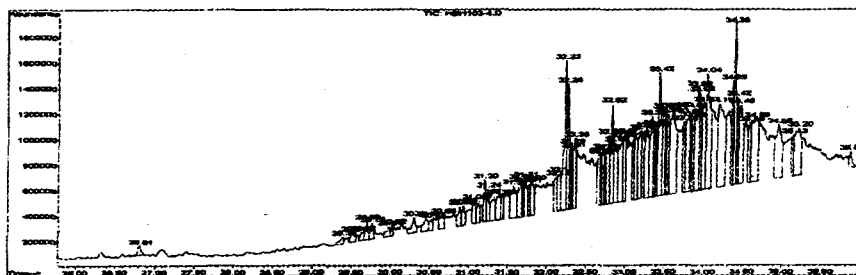
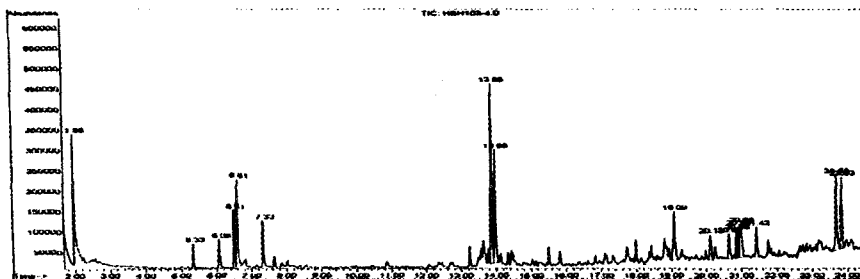


Fig. 3-31. GC-MS spectrum of fraction LW'-4

Table 3-17. GC-MS data of fraction LW'-5 from the liquefied wood.

R-T (min.)	compound	Molecular Weight
1.32	methyl tetradcenyl ether	226, 45, 45, 31
1.37	poly(1-isopropanoxy-2-propanol)	91, 74, 59, 58, 45, 43, 31
1.53	acetic acid ethyl ester	88, 70, 61, 45, 43
9.98	benzoic acid	122, 105, 77, 66, 51

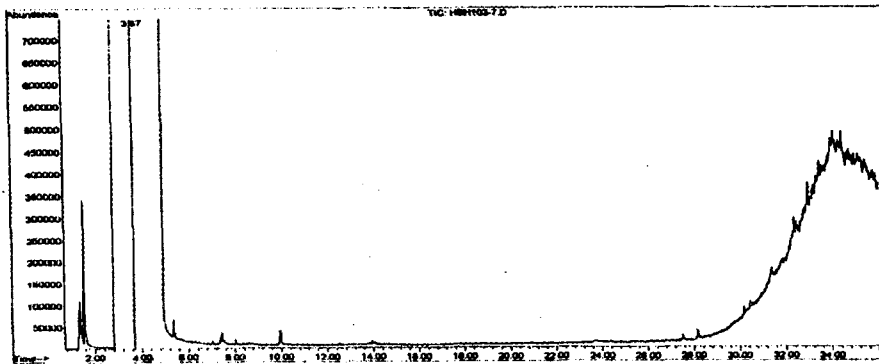


Fig. 3-32. GC-MS spectrum of fraction LW'-5

다.  $^1\text{H}$ - 및  $^{13}\text{C}$ -NMR 분석

1)  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼

분리한 액화물 분획물 LW'-1~5들의  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼은 Fig. 3-33~3-37이며, 그 분석 데이터들은 다음과 같다.

Fig. 3-33은 LW'-1의  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼인데, 1.02, 1.49ppm은 methyl, 3.71, 3.29 4.70ppm은  $\text{CH}_3\text{O}$ -,  $\text{CH}_2\text{O}$ -,  $\text{CHO}$ -기의 피크이다.

Fig. 3-34는 LW'-2 분획물의  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼인데, 0.74-1.12ppm은 methyl기, 1.43ppm은 methylene기의 피크이며, 2.17, 2.25, 2.77ppm은  $\text{CH}_3\text{-C=O}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C=O}$ ,  $\text{CH-C=O}$ 의 피크, 3.49, 3.95, 4.82ppm은  $\text{CH}_3\text{O}$ -,  $\text{CH}_2\text{O}$ -,  $\text{CHO}$ -기의 피크이다.



Fig. 3-35는 LW'-3 분획물의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼인데, 0.74-1.12ppm은 methyl기, 1.43ppm은 methylene기의 피크이고, 1.89ppm은  $\text{CH}_3\text{-C=C}$ 기의 피크, 2.04-2.44ppm은  $\text{CH}_3\text{C=O}$ ,  $\text{CJ}_3\text{C=O}$ 기의 피크, 3.49ppm은 methoxyl 기의 피크, 3.71-4.01ppm은  $\text{CH}_2\text{O-}$ ,  $\text{CHO-}$ 기의 피크이고, 5.18-5.28ppm, 6.56-6.68ppm은  $\text{C=CH}$ 와  $\text{C=CH}_2$ 기의 약한 피크이다.

Fig. 3-36은 LW'-4의  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  스펙트럼인데, 0.84-1.18ppm은 methyl기의 피크이고 3.40-3.60ppm은 methoxyl기, 4.05, 4.09ppm은  $\beta\text{-O-4}$  결합, 6.77ppm은 방향족 수소의 피크이다. 이들 피크는 전형적인 리그닌의 수소 스펙트럼이다.

Fig. 3-37은 Fig. 3-36과 유사한 피크를 보인 LW''-5의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼인데, 1.01, 1.09ppm은 methyl기의 피크이고 3.53ppm은 methoxyl기, 6.72ppm은 guaiacyl핵, 8.86, 8.69ppm은 phenol성 수산기 중의 수소의 피크이다. LW'-5는 LW'-4의  $^1\text{H-NMR}$ 와 비슷하며 이들은 리그닌으로 생각된다.

이들 데이터의 결과로, LW'-1~3은 탄수화물의 개열과 LW'-4~5는 리그닌의 방향환이 일부 개열되어서 각종의 탄화수소, 에스테르, 알코올로 변환된 것을 알 수 있었다.

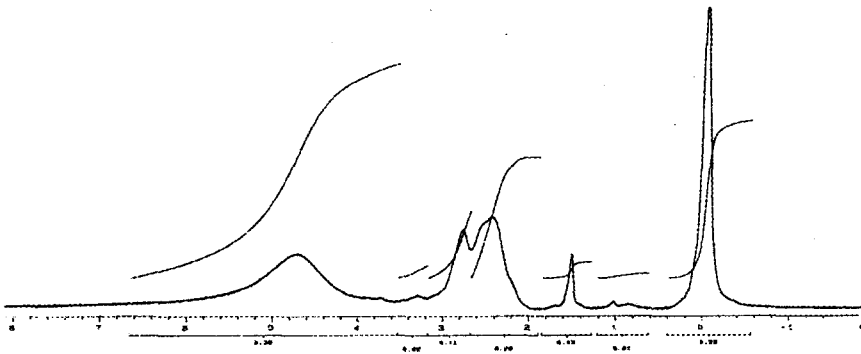


Fig. 3-33.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the fraction LW'-1

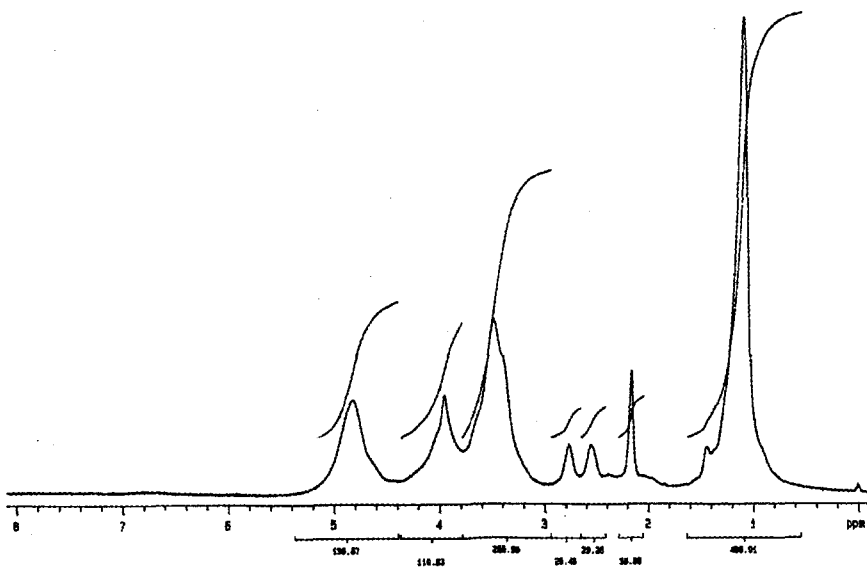


Fig. 3-34.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the fraction LW'-2

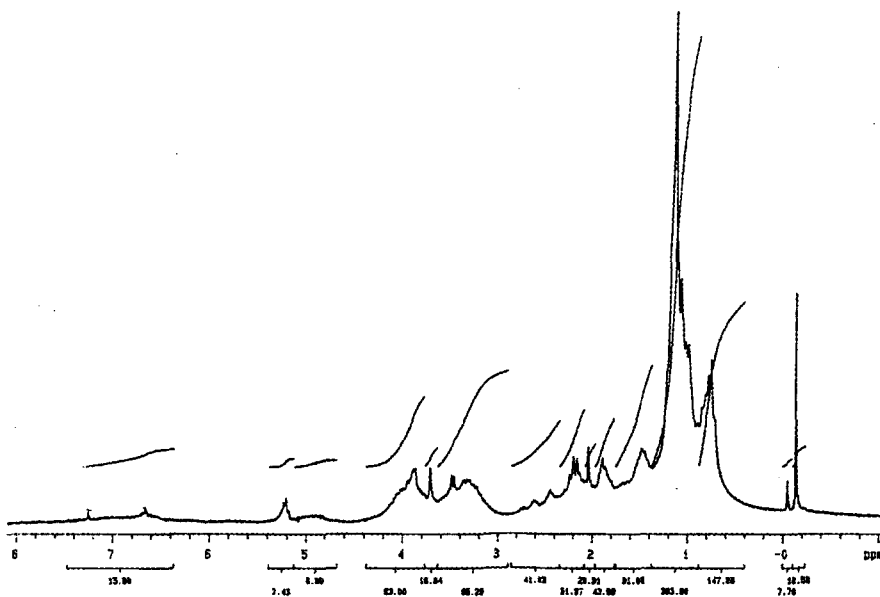


Fig. 3-35.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the fraction LW'-3

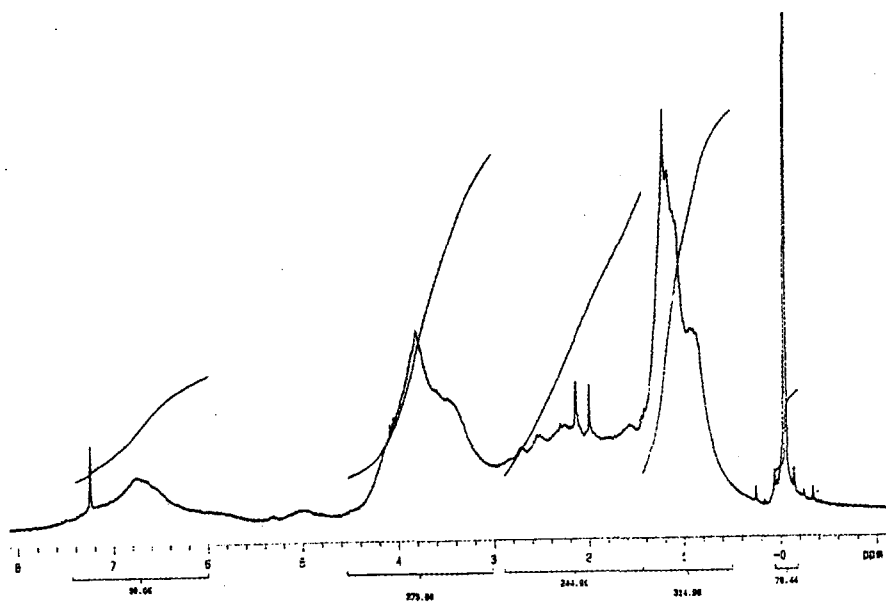


Fig. 3-36.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of the fraction LW'-4

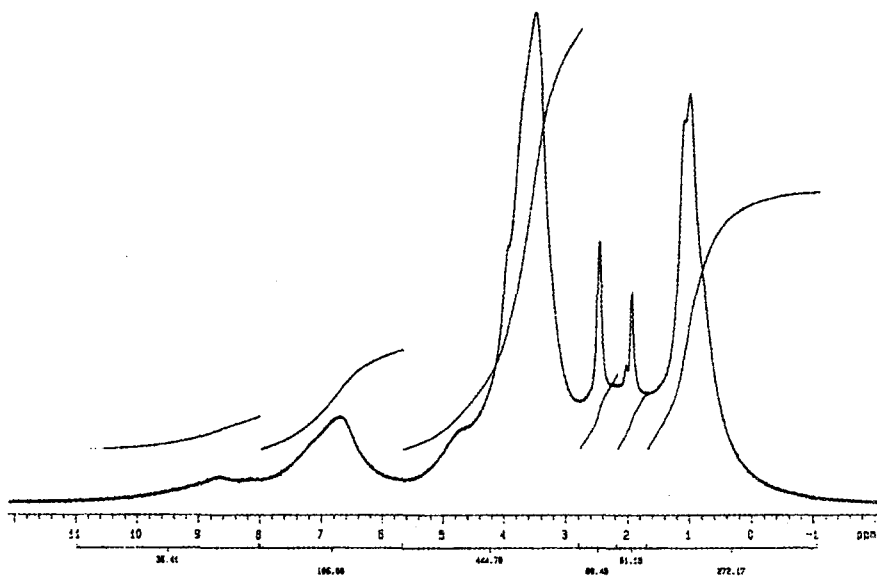


Fig. 3-37.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of the fraction LW'-5

## 2) $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼

Fig. 3-38~42와 같이 추출 분리한 액화 분획물 LW'-1~5 들의  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ) 스펙트럼이었다.

Fig. 3-38은 LW'-1의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼로서, 17.79-20.99ppm은 methyl, methylene의 피크, 36.93ppm은  $\text{CH}_2\text{-C=O}$ ,  $\text{CH-C=O}$ 의 피크이고, 62.99- 80.02ppm 은  $\text{CH}_3\text{O-}$ ,  $\text{CH}_2\text{O-}$ ,  $\text{CHO-}$ 기의 피크, 118.41, 118.42ppm은 이중결합의 피크가 나타나고 있다.

Fig. 3-39는 LW'-2 분획물의  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ) 스펙트럼으로서 13.68-17.87ppm은 methyl, methylene기의 피크이며, 25.52, 25.87, 27.20, 35.42ppm은  $\text{CH}_3\text{-C=O}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C=O}$ ,  $\text{CH-C=O}$ 기의 피크, 62.14-76.65ppm은  $\text{CH}_3\text{O-}$ ,  $\text{CH}_2\text{O-}$ ,  $\text{CHO-}$ 기의 피크, 103.6, 126.68ppm은 이중결합의 피크, 153.23ppm은  $\text{C=C-OCH}_3$ 기의 피크, 205.46ppm은  $\text{C=O}$ 기의 피크가 잘 나타나고 있다.

Fig. 3-40은 LW'-3 분획물의  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ) 스펙트럼으로서, 1N기의 피크이고, 127.92, 128.14, 128.31은  $\text{C=C}$  기의 피크가 잘 나타나고 있다.

그 외에 guaiacy기의 피크들이 110.1(C-2), 110.3(C-2), 115.1(C-5), 115.2(C-5), 120.1(C-6), 142.1(C-3), 143.1(C-3), 145.0(C-4), 148.1 (C-4)ppm 로 약하게 나타나고 있다.

Fig. 3-41은 LW'-4의  $^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ) 스펙트럼로서 리그닌 탄소의 스펙트럼을 볼 수 있다. 12.4-16.78ppm은 methyl기, 26.20, 27.38, 27.97ppm은  $\text{CH}_3\text{C=O}$ 의 피크이며, 20.18, 32.44ppm은  $\text{C}\beta(\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ 의 피크이고, 36.15ppm은  $\text{C}\alpha(\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ 의 피크이다. 54.23ppm은 methoxyl기 64.27ppm 은  $\beta\text{-O-4 C}\gamma$ , 68.06, 69.24, 70.11, 71.91ppm은  $\text{C}\alpha$ 이다. 109.56-157.2ppm은 방향족 탄소의 피크이며, 112.75ppm은  $\text{C}_2\text{-G}$ , 127.20, 128.54ppm은  $\text{C}_5\text{-G}$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_5\text{-phenol}$ , 144.92ppm은  $\text{C}_4\text{-G}$ 이다. 171.50, 203.20ppm은  $\text{C=O}$ 기이다. 리그닌과 관계있는 피크들이 많이 나타나고 있다.

Fig. 3-42는 LW'-5의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼인데, 13.01-19.69ppm의 methyl기의 피크, 54.52-58.73ppm은 methoxyl기, 62.89-63.89ppm은  $\beta$ -O-4의  $\text{C}_\gamma$ , 104.7ppm은 방향족의  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_6$ , 144.46-146.30ppm은 방향족, 169.38, 180.19ppm은 carbonyl, acetyl기등이 보이고 있으나 그 양은 매우 적은 편이다.

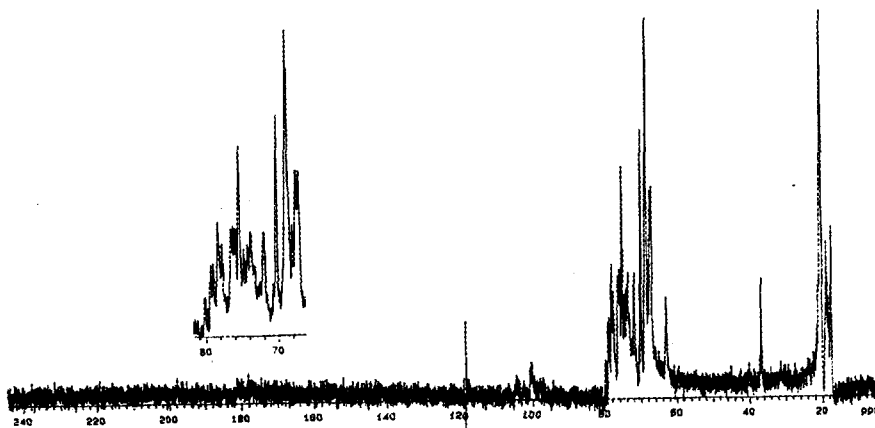


Fig. 3-38.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of the fraction LW'-1

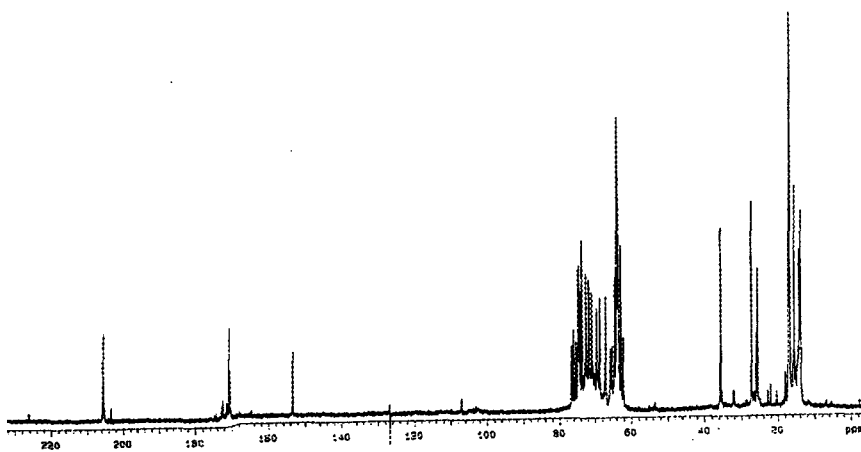


Fig. 3-39.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of the fraction LW'-2

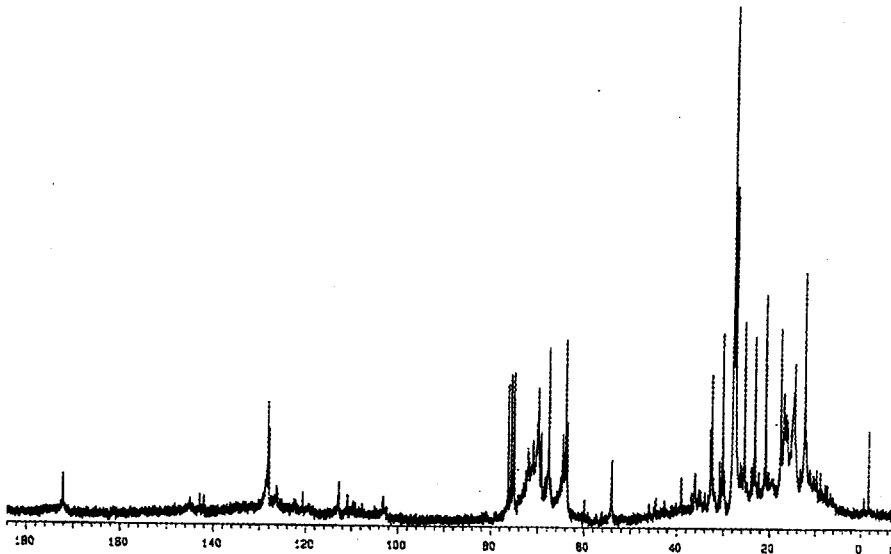


Fig.3-40. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of the fraction LW'-3

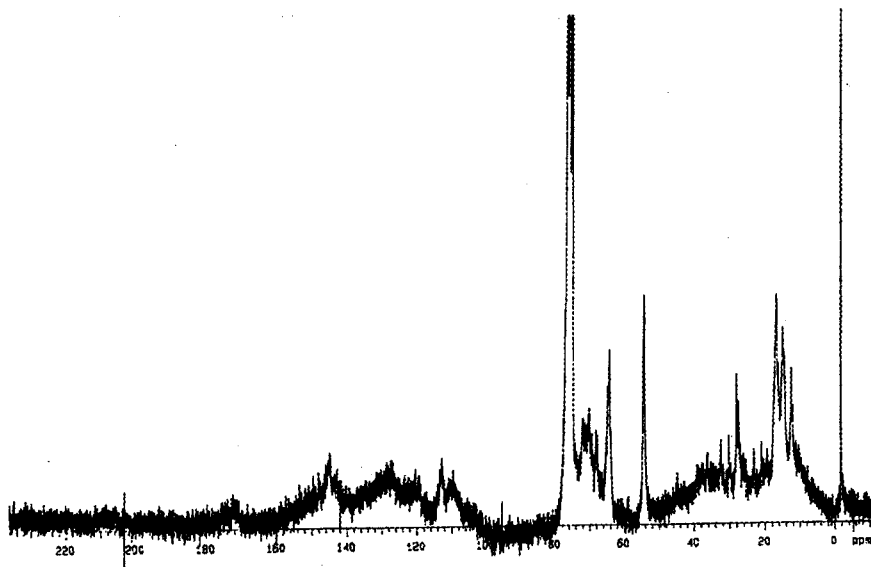


Fig.3-41. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of the fraction LW'-4

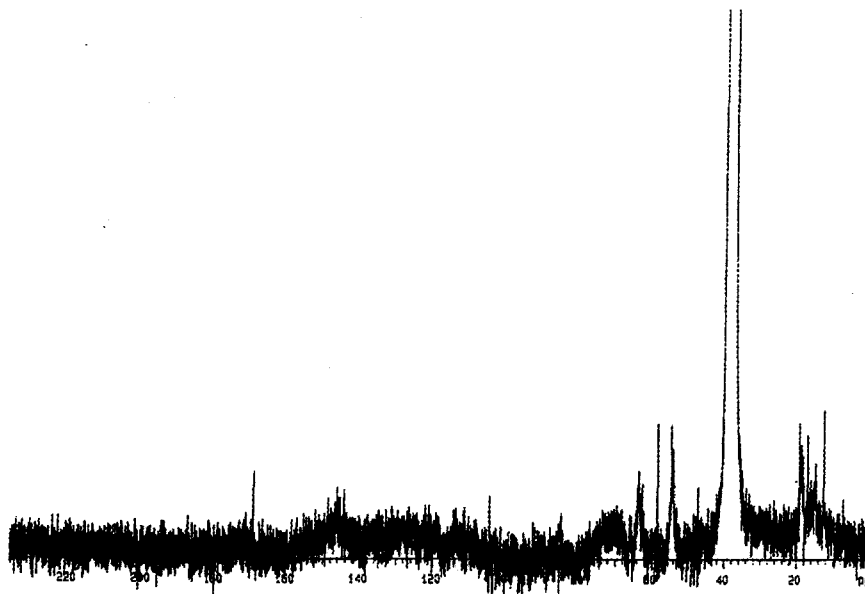


Fig.3-42.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of the fraction LW'-5

## 결 론

1. 액화목재의 분석 결과 PEG와 EG 혼합용제로 액화한 경우  $160^{\circ}\text{C}$ , 60분의 액화조건에서 액화율은 87.4%, 페놀을 용제로 액화한 경우  $140^{\circ}\text{C}$ , 30분의 액화조건에서 액화율은 87.5%, 다이옥산을 용제한 경우  $160^{\circ}\text{C}$ , 30분의 액화조건이 액화율 80.0%, 환원당 함량이 가장 높은 조건으로 나타났다.

액화물의 분자량 분포는 페놀과 다이옥산을 용제한 경우 액화물 중의 탄수화물은 500-1,000정도를 나타냈으며, 액화조건이 강해짐에 따라 분자량이 고분자 영역으로 나타나 축합등이 일어났음을 알 수 있었다.

액화목재의 리그닌 분석 결과 일부는 액화과정에서 저분자화 되며, 리그닌의 변성이 심하게 일어남을 알 수 있었고, 극히 일부는 방향핵이 개열

된 저분자 리그닌의 분해산물을 생성하지만 대부분의 리그닌은 방향족을 가진 분자량 1,000정도의 저분자 리그닌으로 존재하고 있었다. 역시 액화 조건이 강해짐에 따라 고분자영역으로 나타나 용제와 또는 당분해물과의 축합등이 일어났다고 생각된다.

2. 폴리알코올 액화목재의 분석결과를 요약하면, 리그닌과 추출물에 유래하는 벤젠핵들이 개열되어 지방족화합물들로 변환된 것과, 탄수화물과 관련하는 당의 환들도 개열되어 지방족 화합물이나 지방족 산화물들로 변환된 것을 알 수 있었다.

3. 폐놀 액화목재의 분석결과 잣나무 액화물로부터 24개 화합물의 구조를 분석하였다. 잣나무 액화물 중에 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스로 부터 분해되는 물질들이 많은 것으로 판단되었다. 또한 pyranoglucose 유도체 2,3-dihydroxy-5-hydroxy methyl cyclopentanate도 분석되었다. 이 결과는 목재 액화과정에서 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스가 산 촉매인 황산에 의해 가수분해되어 C-O결합이 개열된 후 탈수축합반응 및 산화반응을 일으킨 것으로 생각된다.

리그닌으로 부터 분해되는 물질로 eugenol, 2-methoxy-4-propylphenol, 3,4-bis(4'-hydroxy-3'-methoxybenzene)tetrahydrofuran, benzoic acid 등을 분석하였다. 이들은 리그닌 중의 guaiacyl propane, 4-hydroxyphenyl propane, phenylpropane 구조단위의 축쇄결합이 분해되었음을 알 수 있었다.

목재 부성분이 액화물과 반응하여 생성된 물질로서, (Z)-9-octadecenoic acid 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester, dehydroabiatic acid 3'-hydroxypropyl ester 등을 분석하였다.



## 제 3 절 액화 탄수화물의 정상분석

### 제 1 항 액화 탄수화물의 정상분석

#### 1. 공시재료

시료는 단당류는 Arabinose, Xylose, Mannose, Galactose, Glucose를, Oligo당은 Cellobiose, 다당류로는  $\alpha$ -Cellulose를 사용하였다.

#### 2. 연구방법

##### 가. 탄수화물이 액화

탄수화물의 액화는 각각의 당류를 2g 사용하여 폴리알코올은 polyethylene glycol과 ethylene glycol 혼합액으로 페놀류는 페놀을 사용하여 액화하였다. 각각의 액화 조건은 다음과 같다.

##### 1) 폴리알코올류를 사용한 탄수화물의 액화

용제 : Polyethylene glycol(#400)+ethylene glycol(#42)=6+4

액비 : 4, 촉매 : 황산 0.1ml

액화온도 : 180°C~198°C,

액화시간 : 30~120분

액화시킨 후 액화물을 2G2 Glass filter로서 여과하여 액화수율을 구하였고, 액화잔사와 여과된 액화물을 구분하여 각각 분석을 하였다.

##### 2) 페놀류를 사용한 목재의 액화

용제 : 페놀, 액비 : 4, 촉매 : 황산 0.1ml

액화온도 : 180°C~198°C, 액화시간 : 30~120분

액화시킨 후 액화물을 2G3 Glass filter로서 여과하여 액화 수율을 구하였고, 액화물을 수산화나트륨 수용액으로 pH 6.5로 중화한 다음 감압 농축하여 분말상의 시료를 얻어 이를 분석에 사용하였다.

## 나. 액화 탄수화물의 분석

액화 탄수화물은 분석은 원소분석, 중성당 및 IR 분석을 하였다.

### 1) 액화 잔사의 원소분석

탄수화물을 액화한 후 여과한 잔사를 경북대학교 공동실험실습실에 의뢰하여 Carlo Erba EA1108 원소분석기로 분석하였다.

### 2) 액화물의 당분석

탄수화물을 액화하여 액화물을 여과액과 잔사로 구분한 다음 여과액은 72% 황산으로 가수분해 유무를 구분하고, 잔사는 황산으로 가수분해한 후 alditol-acetate 유도체로 만들어 Shimadzu Gas Chromatograph GC-14A를 사용하여 분석하였다.

분석조건은 다음과 같다

Column : 400×0.4cm glass column

Packing materials : PEGA(0.2%)+PEGS(0.2%)+Silicone GE XF-1150(0.4%)

Detector : Flame ion detector(FID)

Column temp. : 190℃, Injec. temp. : 220℃, Detec. temp. : 250℃

Carrier gas : N<sub>2</sub> , 1.2kg/cm<sup>2</sup>,

### 3) 액화물의 FT-IR분석

액화탄수화물을 액화액과 잔사로 구분하여 액화잔사는 KBr 진충법으로, 액화액은 NaCl판을 이용 Mattson Instrument사의 Galaxy 7020 FT-IR을 사용하여 분석하였다. FT-IR 분석조건은 다음과 같다

Model : Mattson Instruments inc. Galaxy 7020A

Range : 400 ~ 4000 cm<sup>-1</sup>

Beam splitter : Galated on KBr

Detector : DTGS

Resolution : 0.25 cm<sup>-1</sup>

### 3. 연구결과

#### 가. 폴리알코올 액화 탄수화물의 분석

##### 1) 탄수화물의 액화율

폴리알코올로 탄수화물 및 cellulose를 액화한 액화율은 다음과 같다

Table 3-18. Liquefied rate of carbohydrate with EG and PEG.

Liquor ratio	Tem.	Time	Carbohydrate	Liquefaction rate
4 : 1	190℃	60분	Arabinose	38.7
			Xylose	39.7
			Mannose	87.0
			Galactose	81.5
			Glucose	81.5
			Cellobiose	80.0
			Cellulose	79.5

Table 3-19. Liquefaction rate of cellulose with EG and PEG.

Liquor ratio	Liquefied condition		Liquefaction rate
	Temperature	Time(Min. )	
4 : 1	180℃	30	76.0
		60	79.5
		90	75.3
		120	78.9
	190℃	30	79.9
		60	78.6
		90	79.2
		120	78.3

탄수화물의 액화율은 탄수화물간에는 차이가 나타나지 않았다. 특히 5탄당의 경우 액화율이 낮았고, 6탄당은 높게 나타났다. 일반 목분의 액화율 85%이상에 비하면 낮게 나타났다. 이것은 일반 목분의 경우 목분에 함유된 연화점이 낮은 목재종의 리그닌이 액화에 유리하게 작용하기 때문이라 생각된다.

셀룰로오스의 액화에서는 액화온도 및 시간의 변화에 관계없이 액화율은 큰 차이가 없었으며, 180℃의 온도에서 30분 정도의 액화로도 충분하다고 생각된다. 그러나 탄수화물의 액화과정에서 일부 탄수화물의 탄화가 예측되며, 심한 착색이 나타났다. 이것은 촉매로 첨가한 황산에 의한 격렬한 산화반응, 탈수, 축합반응 및 가수분해반응등에 의해 탄수화물이 현저히 변질되었기 때문이라 생각된다.

## 2) 액화 탄수화물의 원소분석

탄수화물 액화잔사의 원소분석 결과는 다음과 같다.

Table 3-20. Elements analysis of liquefied carbohydrate with EG+PEG.

Carbohydrate		Elements			
		C	H	O	S
Korean pine	Wood meal	48.52	6.36	45.12	0
	Ligufied	64.20	6.85	28.33	0.62
Xylose	Original	40.45	7.18	52.37	0
	Liquefied	65.75	4.65	29.60	0
Glucose	Original	40.55	7.20	52.25	0
	Liquefied	64.18	4.70	31.22	0
Cellulose	Original	42.36	6.55	51.06	0
	Liquefied	49.78	4.28	45.94	0

액화 탄수화물의 원소분석 결과 액화에 사용한 원시료의 원소값보다 잔사의 원소분석 값에서 탄소의 비율이 증가하고 수소 및 산소의 비율이 현저히 감소하였다. 위의 결과로 보아 액화과정에서 목분 및 탄수화물은 촉매로 사용한 황산에 의해 180℃ 이상의 고온에서 탈수, 축합반응이 일어났거나 또는 일부의 탄화나 잔사중에 존재하는 유리 용제등의 영향에 의한다고 판단되지만 어떤 요인에 의한 것인지는 정확히 해명하기 어려웠다. 다만 NMR등의 분석등에서 Furfural구조가 나타난 것을 보면 탈수, 축합반응이 일어났음을 알 수 있다. 위 결과에서 시료에 대한 용제의 비율과 촉매로 사용한 황산의 첨가량을 조절할 필요가 있다고 판단된다.

### 3) 폴리알코올 액화 탄수화물의 당분석

액화 탄수화물의 당분석 결과는 다음과 같다

용제를 아세틸화 한 후 분석한 결과 에칠렌글리콜은 13분대에서, 폴리에칠렌글리콜은 44분대에 피크가 확인되었다. 실험에 사용된 표준 탄수화물을 아세틸화 한 후 분석한 결과 18분대에서 arabinose, 25분대에서 xylose, 47분대에서 mannose, 55분대에서 galactose의 피크가 확인되었고, 잣나무 목분을 당분석한 결과 64분대에서 glucose, 90분대에서 내부표준물질로 사용한 inositol의 피크가 확인되었다.

액화물의 당분석 결과 용제에서 기인한 피크가 대부분이었고 탄수화물에서 기인한 피크는 소량으로 나타나 대부분의 탄수화물이 액화과정에서 탈수, 축합을 하였거나, 일부 탄화 또는 환의 개열 등 현저히 변질된 형태로 존재한다고 생각된다. 액화물의 여과 후 잔사의 당분석 결과 탄수화물의 피크는 소량의 복잡한 피크로 나타나 액화 잔사 중의 당은 현저히 변질된 형태로 존재함을 알 수 있다. 그리고 액화 탄수화물의 당분석결과는 탄수화물간에는 차이가 없이 비슷한 결과를 나타냈다.

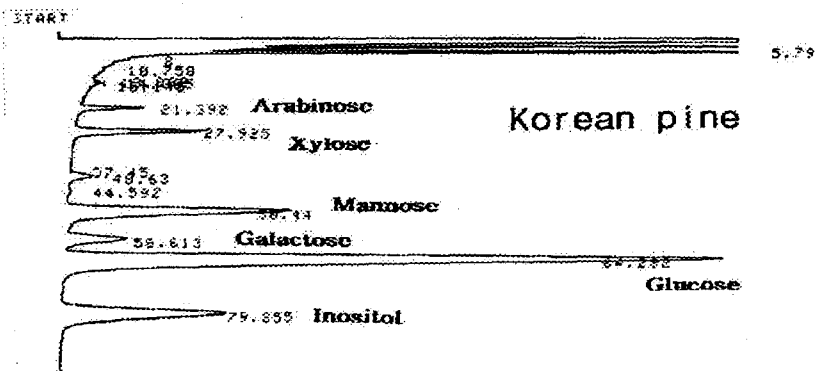
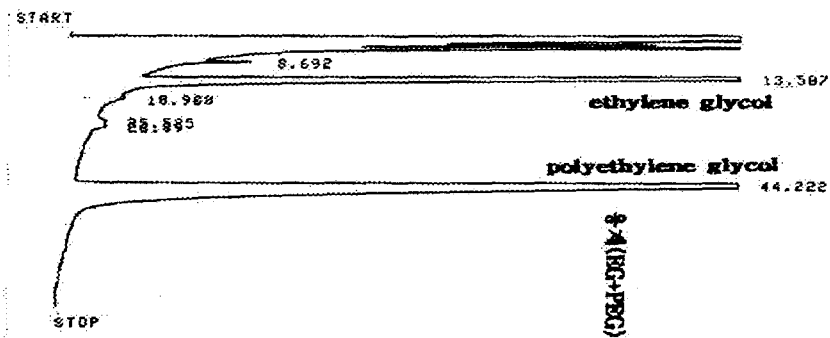
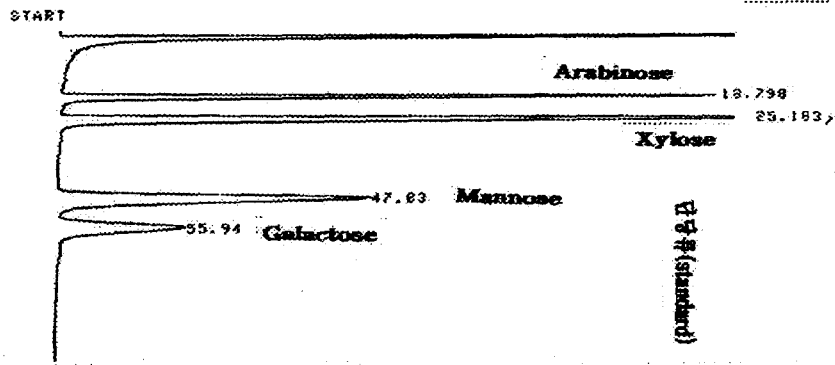


Fig.3-43. Gas chromatography of EG+PEG, standard sugar and wood meal.

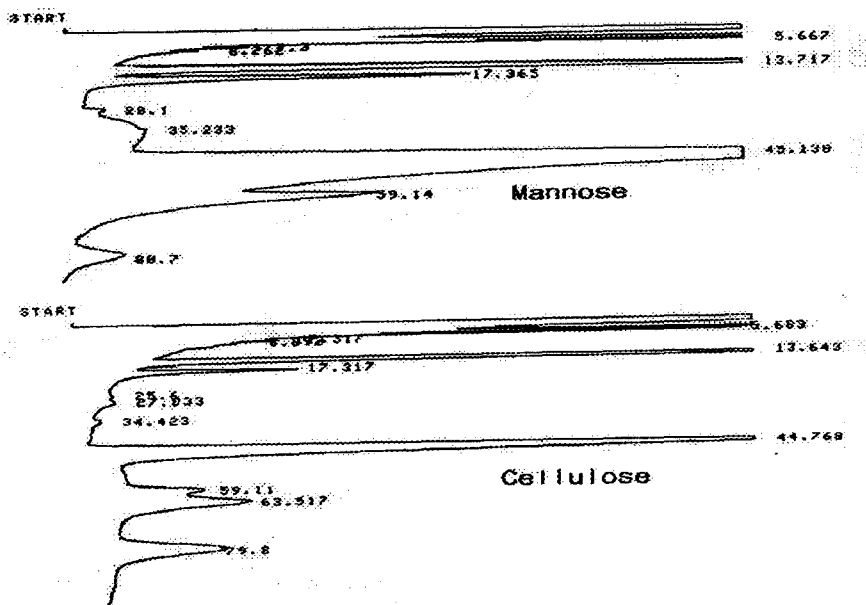


Fig.3-44. Gas chromatography of liquefied carbohydrate with EG+PEG.

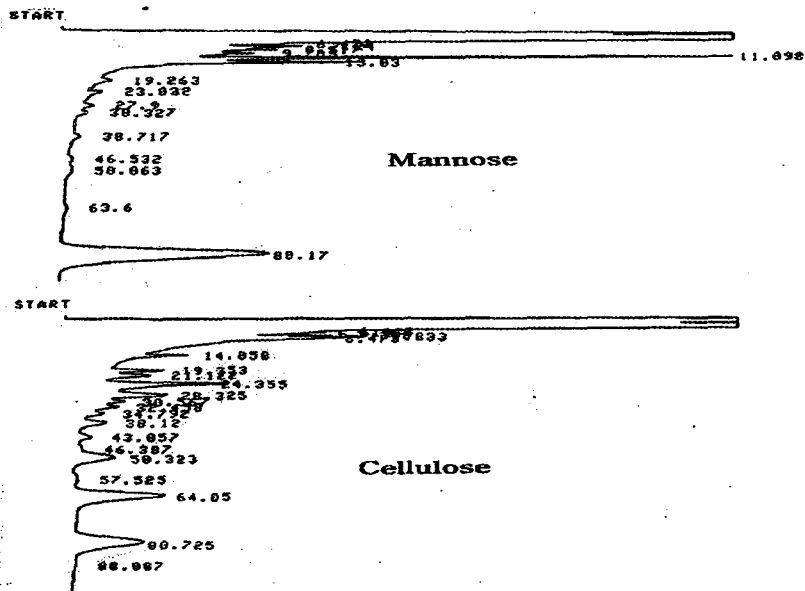


Fig.3-45. Gas chromatography of liquefied carbohydrate residues.

#### 4) 폴리알코올 액화 탄수화물의 FT-IR분석

탄수화물의 IR 흡수피크는 aldopyranose에서 유래하는 피크가 667~1000 $\text{cm}^{-1}$ 에 나타나며, mannopyranose의 경우는 876 $\text{cm}^{-1}$  와 893 $\text{cm}^{-1}$ 에서, 869~865 $\text{cm}^{-1}$  부근에서는 gluco-, manno-, galactopyranose의 흡수대가 나타난다. Xylopyranose는 976 $\text{cm}^{-1}$ , 963 $\text{cm}^{-1}$ , 898 $\text{cm}^{-1}$  부근에서 흡수대가 나타나며, arabinose는 763 $\text{cm}^{-1}$ , 843 $\text{cm}^{-1}$ , 846 $\text{cm}^{-1}$  부근에서 흡수피크가 나타나며, glucose는 917 $\text{cm}^{-1}$ , 890 $\text{cm}^{-1}$ , 770 $\text{cm}^{-1}$  부근에서 흡수피크를 나타낸다. 용제로 사용한 폴리에틸렌글리콜 과 에틸렌글리콜 및 촉매인 황산의 혼합용제의 IR 흡수대는 3375 $\text{cm}^{-1}$ 부근에서는 용제에서 흡착된 수산기의 피크가, 2883 $\text{cm}^{-1}$ 부근에서는 에틸렌기 및 메틸기에서 유래하는 흡수대가, 1087 $\text{cm}^{-1}$  부근은 글리콜류의 C-OH에서 유래하는 강한 흡수대가 나타났다.

셀룰로오스 IR의 경우는 3200-3600 $\text{cm}^{-1}$ 에 수산기에서 유래하는 흡수대가, 1100-1200 $\text{cm}^{-1}$ 는 탄수화물에서 유래하는 고유가 피크가 나타나며, 액화물의 경우 3200-3600 $\text{cm}^{-1}$ 부근에서 강한 흡수대가 나타났으며 이것은 용제의 수산기에서 유래한다고 생각되며, 액화잔사의 경우 1710 $\text{cm}^{-1}$ 부근의 흡수 피크는 山田등이 보고한 것처럼 폴리알코올인 EG 및 PEG와 당분해물 인레블린산에스텔인 2-hydroxyethyllevulinate에 기인한 피크로 인정된다.

1640 $\text{cm}^{-1}$ 부근에서는 카르보닐기에서 유래하는 흡수 피크가, 1251 $\text{cm}^{-1}$ 에 매우 강한 caboxy기 피크가, 1100 $\text{cm}^{-1}$ 에는 매우 강한 ether, alcohol기의 흡수가 나타난다. 위의 결과로 보아 액화과정중에 탄수화물은 분해되어 현저히 변질된 형태로 존재하며, 당분해물과 용제간의 결합 및 분해물 자체의 축합물등 복잡한 화합물을 형성한다고 생각된다.



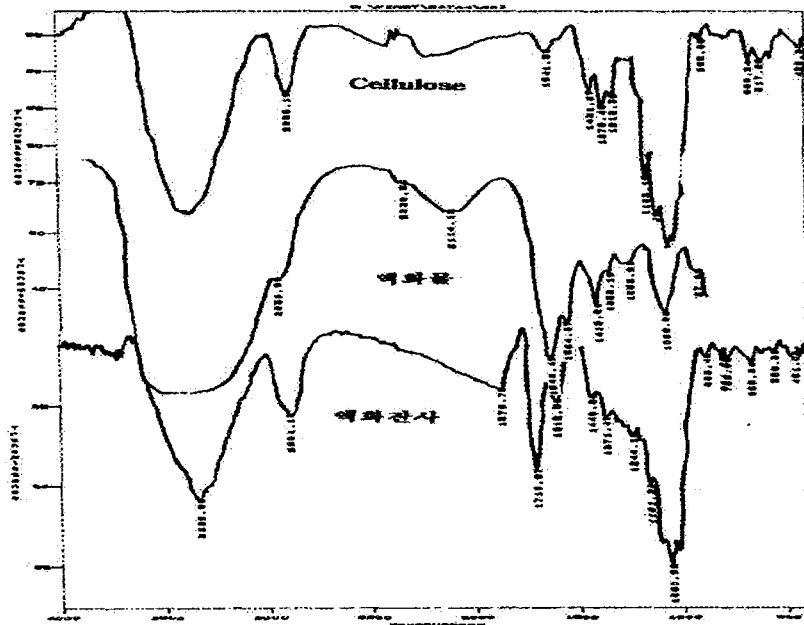


Fig.3-46. FT-IR of liquefied cellulose with EG and PEG.

## 나. 페놀액화 탄수화물의 정상분석

### 1) 페놀액화 탄수화물의 액화율

페놀로 탄수화물을 액화한 액화율은 xylose 94.3%에서 최고 arabinose 98.8%로 대부분의 탄수화물이 액화되었으며, 각 탄수화물간 액화율의 차이는 크지 않았다. 都 등의 보고에 의하면 잣나무 목분을 페놀로 150℃로 액화한 경우에도 액화율은 30분 반응에서는 70%, 90분 반응에서는 95% 이상이, 180℃에서 30분 반응만으로도 90%이상 액화가 가능하다고 보고하고 있다. 탄수화물만의 액화도 목분과 같이 높은 액화율을 나타냈다.

Table 3-21. Liquefaction rate of carbohydrate with phenol.

Liquefied condition			Carbohydrates	Liquefaction ratio(%)
Liquorratio	Temp.	Time(Min.)		
4 : 1	180℃	60	Arabinose	98.8
			Xylose	94.3
			Galactose	98.2
			Mannose	99.0
			Glucose	95.7
			Xylan	94.5
			Cellobiose	97.3
			Cellulose	96.2

張 등의 크레졸을 사용한 액화에서 200℃, 60분에서 89% 정도의 액화율을 보고 등과 비교하면, 페놀을 사용한 목재의 액화는 폴리알코올류 및 크레졸을 사용한 것보다 높은 액화율을 나타내고 있다. 목재의 액화율로 보면 페놀이 좋은 용제라고 생각되나 제품개발적인 측면에서는 각 용제마다 특성이 있다고 생각된다. 특히 촉매로 사용된 황산은 시료 증량에 대해 8% 정도의 많은 양이 사용되었기 때문에 액화반응은 페놀에 의한 가용매분해보다 산 가수분해 반응에 의해 크게 지배된다고 생각된다.

## 2) 페놀액화 탄수화물의 당분석

액화 탄수화물의 당분석 결과는 Fig.3-47과 같다. 당분석 결과는 분말상 시료를 가수분해한 후 당분석을 한 것으로서 일반적으로 각각의 당은 특정 시간대에 고유의 피크를 나타낸다. 그러나 액화한 당은 몇 개의 피크를 나타냈으나 일반적인 당의 분석 결과와는 현저히 다르다. 그러므로 대부분의 당이 액화과정에서 현저히 변질되었음을 알 수 있다. 다른 탄수화물에서도 비슷한 결과를 나타냈다. 일반적으로 탄수화물을 황산을 사용

하여 고온으로 반응시키면 탈수, 축합에 의해 당이 현저히 변질된 형태의 당 축합물을 형성하는 것으로 알려져 있고, cellulose나 xylan 등의 탄수화물은 고온의 반응에서 탈수, 축합이 일어나 당 축합물이 생성되며, 일부는 furfural 등으로 변하는 것으로 알려져 있다. 58분대의 피크는 내부표준물질로 사용한 inositol의 피크이다.

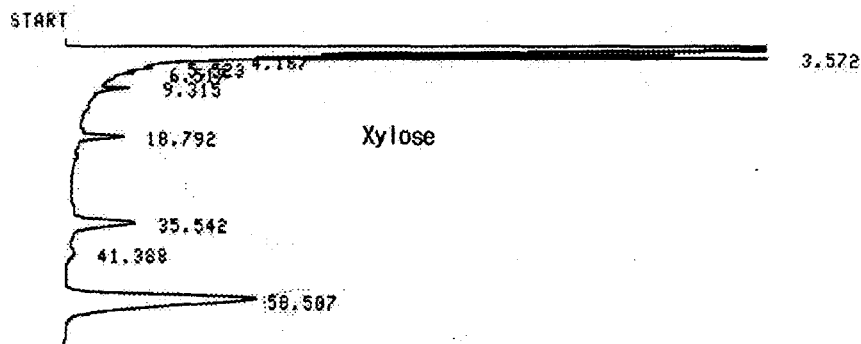


Fig.3-47. Gas chromatography of liquefied xylose with phenol.

### 3) 페놀 액화 탄수화물의 FT-IR 분석

각 액화 탄수화물의 IR 흡수대는 거의 비슷한 경향을 나타냈다. 시료로 사용한 셀룰로오스의 경우  $3375\text{cm}^{-1}$ 는 전형적인 OH기의 흡수대를 나타내고 있으며,  $2900\text{cm}^{-1}$ 는 C-H 흡수대를 나타내며,  $1033\text{cm}^{-1}$ 와  $1163\text{cm}^{-1}$  사이에는 전형적인 C-OH 흡수대를 나타내고 있다.

액화 셀룰로오스의 경우  $3034\text{cm}^{-1}$ 에는 방향족의 C-H 결합,  $1454\text{cm}^{-1}$ ~ $1595\text{cm}^{-1}$ 사이에는 방향족의 C=C 골격진동이,  $2950$ - $2840\text{cm}^{-1}$  지방족의 C-H 결합,  $1705\text{cm}^{-1}$ ,  $1695\text{cm}^{-1}$ 에 carbonyl기,  $1172\text{cm}^{-1}$ 와  $1228\text{cm}^{-1}$ 에는 매우 강한 C-O 결합의 흡수가,  $831$ ,  $769\text{cm}^{-1}$ 에는 방향족의 면외변각진동의 흡수가 나타나고 있다. 액화 셀룰로오스는 탄수화물 고유의 흡수대가 거의

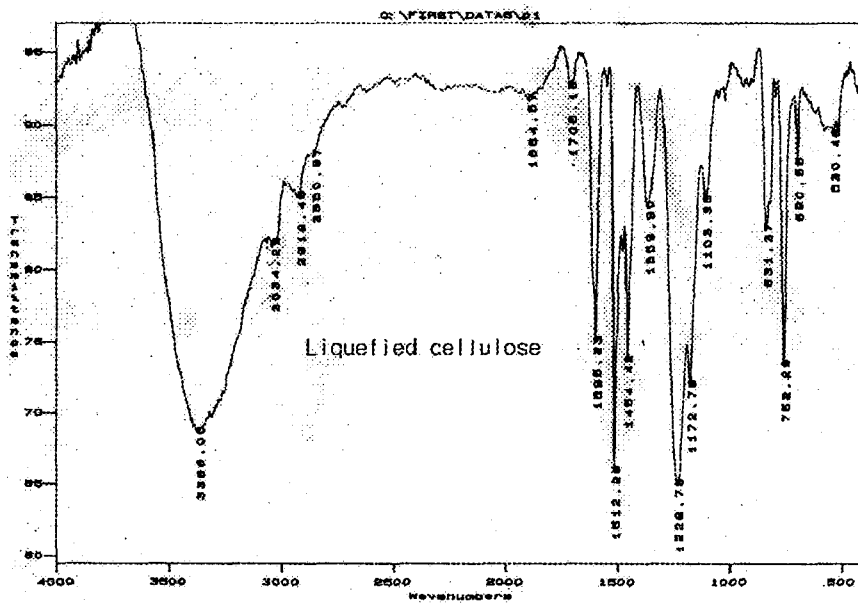
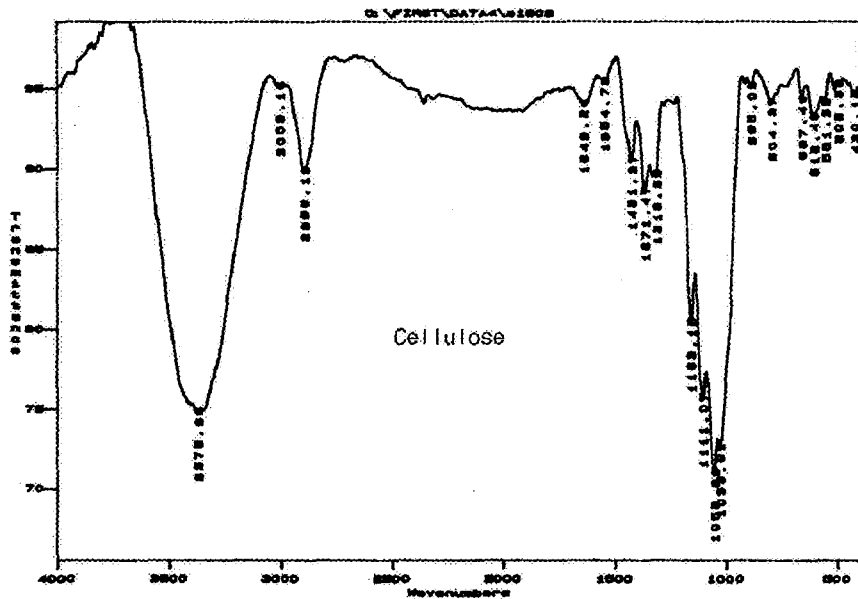


Fig.3-48. FT-IR of cellulose and liquefied cellulose with phenol.

나타나지 않아 원시료에 비해 상당히 변질되었음을 알 수 있다. 또한 감압.농축에 의해 용제인 페놀이 변질된 당과 결합을 하거나 일부는 제거되지 않고 유리상태로 분말상 시료중에 존재한다고 생각된다.

이상의 결과, 액화율은 5탄당과 6탄당간에는 많은 차이가 있었으나, 5탄당 및 6탄당내에서는 큰 차이가 없었다. 액화물의 원소분석 결과 탄소의 비율이 증가한 반면 수소와 산소의 비율은 현저히 감소하였다. 이는 탄수화물이 액화과정에서 일부는 탄화되었거나 또는 용제와 결합했다고 생각된다.

액화물의 당분석 결과 대부분은 용제에서 기인한 피크가 대부분이었고 탄수화물의 피크는 소량으로 나타났으며, 잔사의 경우 탄수화물의 피크는 소량의 복잡한 피크로 나타나 액화과정에서 탈수, 축합과 일부의 탄화 환의 개열등 현저히 변질된 형태로 존재한다고 생각된다. 일부는 폴리알코올과 결합한 것으로 추측된다.

IR분석 결과 액화물은 탄수화물에서 유래하는 피크는 현저히 감소하여 액화 탄수화물이 현저히 변질된 형태임을 나타냈다.

## 제 2 항 페놀 액화 cellulose의 성상분석

### 1. 공시재료

액화 셀룰로오스 시료는  $\alpha$ -cellulose(Sigma chemicals, C-8002, 47H0383)를 사용하였다.

### 2. 연구방법

셀룰로오스 액화는  $\alpha$ -cellulose와 페놀을 1: 6.2(W/W)비율로 혼합하였고, 촉매로 황산을 사용하였다. 산화방지를 위하여 질소 기류하에서 180℃에서 60분간 액화시켰다. 제조된 액화물은 다이옥산이나 아세톤으로 희석하여 1G4 그라스필터로 흡인, 여과하였다.

#### 가. 액화목재에서 성분의 분리

셀룰로오스 액화물에 수용성 탄수화물이 생성될 수 있기 때문에 알칼리성 물로는 페놀을 제거할 수 없으므로 그 액화용액을 감압농축시켜 아세톤과 일부 페놀을 제거하였고, Fig.3과 같이 칼럼크로마토그래피를 통해서 분획 분리하였다.

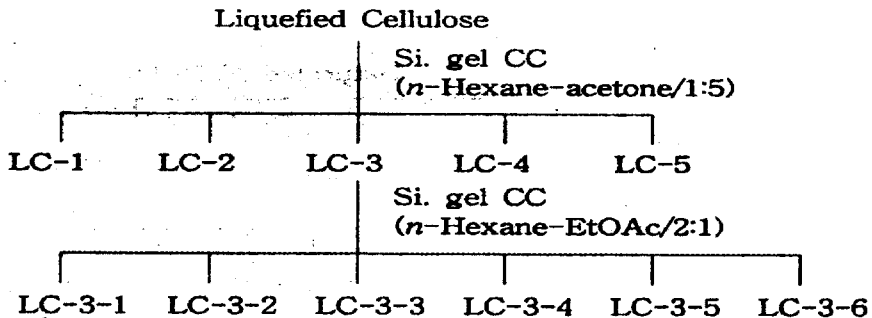


Fig.3-49. Fractionation of liquefied cellulose.

우선 실리카겔 칼럼크로마토그래피(n-헥산-아세톤/1:5, 32×300mm)에 의하여 분획물 LC-1~5를 얻었다. 그중 분획물 LC-3을 다시 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(n-헥산-에틸아세테이트/2:1, 32×321mm)로 분리하여 분획물 LC-3-1~3-6으로 분획하였다.

### 3. 연구결과

#### 가. IR 분석

$\alpha$ -cellulose를 액화 처리한 후 1G4 글라스필터로 여과시켜 통과된 액화셀룰로오스의 성상을 조사하기 위하여 Fig 3-50과 같이 적외선분광분석스펙트럼을 분석하였으며, 그 데이터를 Table 3-22에 요약 정리하였다.  $\alpha$ -셀룰로오스와 액화 셀룰로오스의 적외선분광분석 스펙트럼을 비교하면 3020-3500 $\text{cm}^{-1}$ 에 수산기의 신축진동, 1350-1450 $\text{cm}^{-1}$ 에 methine과 methylene 기, 1000-1260 $\text{cm}^{-1}$ 에 C-O결합의 신축진동이 잘 나타나고 있다. 그러나 액화

Table 3-22 . Assignment of the infrared absorption bands of the liquefied cellulose

Absorption frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )		Band origin
$\alpha$ -cellulose	liquefied cellulose	
3200-3500(s)	3175-3500(s)	O-H stretching, (H-bonded)
2810-2890(m)		aliphatic C-H
	1735, 1720(w)	carbonyl C=O
	1690, 1688, 1670(m)	ester carbonyl CO(OR)
	1640-1580(s)	aromatic C=C, stretching
	1532(s)	aromatic C=C, stretching
1430-1440, 1345(W)	1450, 1360(s)	methine, methylene
	1200-1260(s)	C-O stretching
950-1140(S)	1150, 1080, 1000(w)	C-O
	825, 750(S)	aromatic =C-H, OOP bending

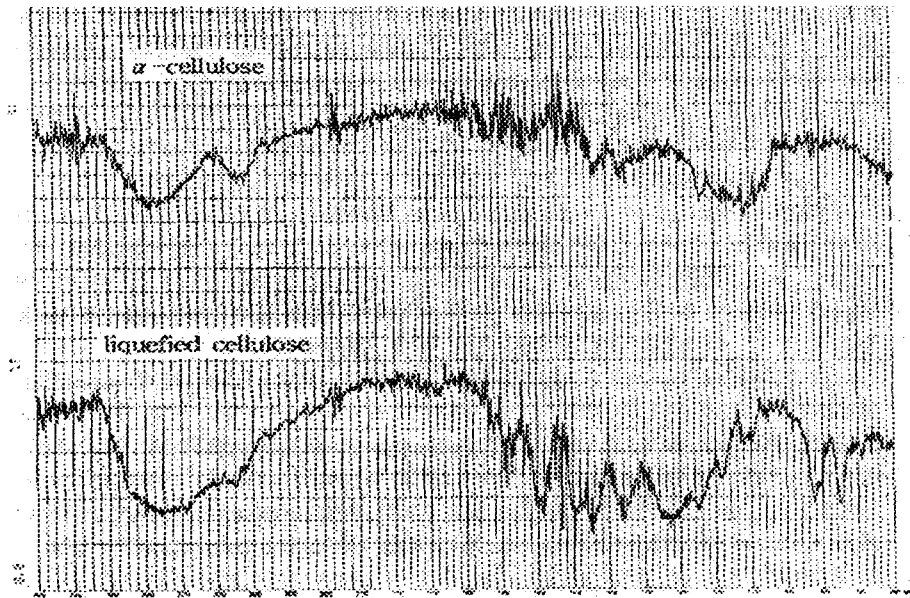


Fig.3-50. IR-spectrum of  $\alpha$ -cellulose and liquefied cellulose.

셀룰로오스는  $1670-1735\text{cm}^{-1}$ 에 carbonyl기의 신축진동,  $750, 825\text{cm}^{-1}$ 에 방향족의 면외변각진동의 흡수가 나타나고 있다. 이 결과로부터 셀룰로오스의 액화반응은 수산기의 산화반응과 반응중간체와 페놀이 재결합하는 것을 알 수 있다.

#### 나. GC-MS분석

##### 1) 액화셀룰로오스 혼합물의 GC-MS 분석

액화된 셀룰로오스 혼합물중의 각각 액화물의 함유량분포와 주요 성분의 구조를 조사하기 위하여 이 액화물을 GC-MS로 분석하였다. 이 결과는 Fig. 3-51과 같은 gas chromatography spectrum에서 113개의 화합물을 검출 하였으며, 그 중의 54%인 11개 화합물의 Ms spectrum을 측정하였다. 그 데이터를 Table 3-23에 요약 정리 하였다.



Table 3-23. GC-MS data of the chemical compounds from the liquefied cellulose

RT (min.)	Area (%)	Probable compound	Mass fragment (m/z)
4.28	13.61	phenol	94, 79, 66, 55, 39
6.05	0.61	2,4-dimethyl phenol	122, 107, 94, 91, 77, 65, 51, 39
6.75	1.57	<i>p</i> -isopropyl phenol	136, 121, 103, 91, 77, 65, 51, 39
7.63	1.12	1-ethyl-3,5-dimethyl benzene	134, 119, 105, 91, 77, 65, 51, 39
15.6-16.0	17.23	2,2'-methylene bisphenol	200, 181, 165, 152, 128, 107, 94, 77, 63, 51
16.49	2.33	(E)-2-hydroxyl-4'-methoxy-stilbene	224, 212, 183, 165, 152, 118, 107, 89, 77, 63, 51, 39
16.88	5.67	4, 4'-methylene bisphenol	200, 183, 181, 165, 152, 141, 128, 115, 107, 94, 77, 63, 51, 39
17.16	5.00	3-methyl-2-hydroxyphenyl-2'-hydroxyphenylmethane	214, 107, 181, 91, 77, 63, 51, 39
17.34	1.19	<i>o</i> -isopropyl phenol	136, 121, 107, 91, 77, 65, 51, 39
17.87	3.26	1-methoxy-4-(2-phenylethenyl)-benzene	210, 181, 165, 152, 105, 90, 76, 63, 51, 39
20.12	1.16	(E)-2,4'-dihydroxystilbene	212, 183, 165, 152, 118, 107, 77, 63, 51, 39
22.31	1.37	1-phenyl-1-(4'-hydroxyphenyl) methanol	200, 181, 165, 152, 121, 107, 77, 63, 51, 39

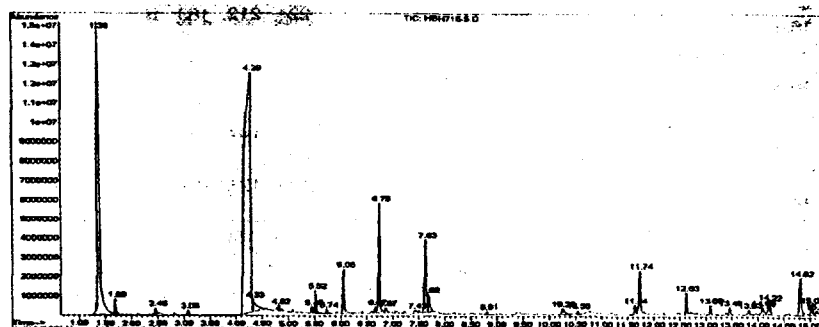
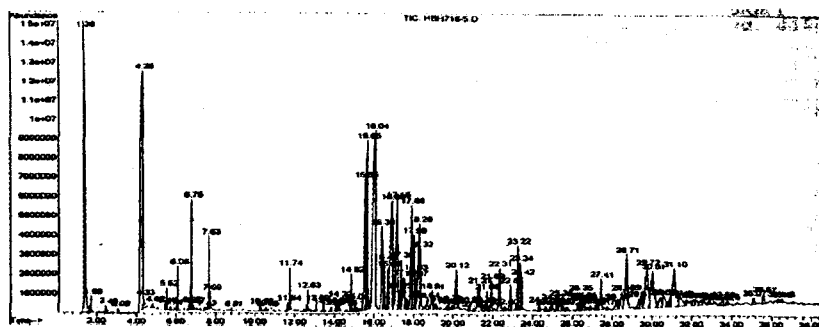


Fig.3-51. GC-MS spectrum of liquefied cellulose.

GC-MS 분석결과, 액화셀룰로오스 중에 1:6.2로 투입된 페놀의 함유량은 13%만 있었고, 모든 액화물의 구조에서 phenol ring이나 benzen ring이 있었다. 그 중 전형적인 구조는 17.23%인 2,2'-methylene bisphenol, 56.75%인 4,4'-methylene bisphenol 5%인 3-methyl-2-hydroxyphenyl-2'-hydroxyphenylmethane등 이었다. 이와 같이 셀룰로오스의 액화 시에 페놀은 용매의 역할을 하면서 셀룰로오스의 분해반응에 관여하는 것으로 생각된다. 그리고 페놀과 황산의 존재하에 셀룰로오스의 액화분해반응은 methyl, methylene, ethyl기까지 분해할 수 있는 것을 알 수 있었다.

## 2) 분획물의 GC-MS 분석

셀룰로오스 액화물을 분획하지 않은 상태로 GC-MS를 측정하여, 상술한 결과와 같은 약 54%에 해당하는 화합물을 분석할 수 있었고, 다른 액화물의 구조를 알기 위하여 그 액화 혼합물을 Fig. 3-49와 같이 실리카겔 칼럼크로마토그래피로 분리한 후 다시 각 분획물의 GC-MS를 측정하였다.

### 가) 분획물 LC-1

셀룰로오스 액화물 분획물 LC-1 의 GC-MS에서 면적 71.24%인 RT 22.34 min.에 나타나는 피크는 액화 셀룰로오스의 GC-MS 에서 22.31 min.

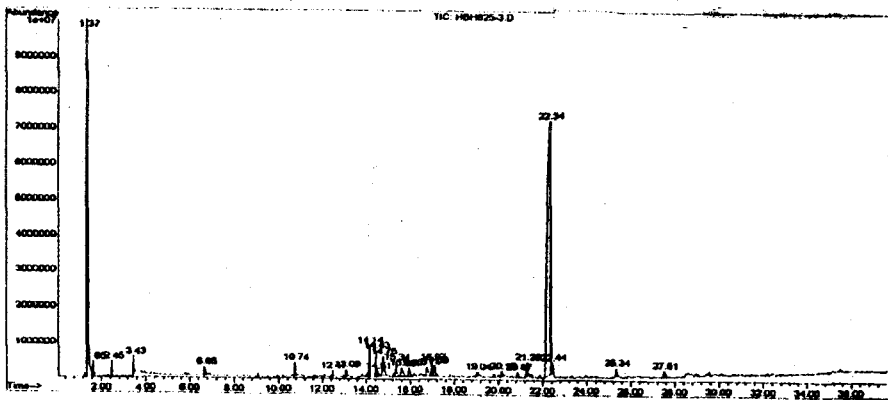


Fig.3-52. GC-MS spectrum of the fraction LC-1 from liquefied cellulose.

에 나타나고 있는 피크와 동일하다. 그러므로 분획물은 주로 1-phenyl-1-(4'-hydroxyphenyl)methanol로 결정하였다.

나) 분획물 LC-2

셀룰로오스 액화물 분획물 LC-2의 GC-MS는 Fig 3-53과 같다. 그 중의 약 50%인 21개 화합물의 MS spectrum을 측정하였고, 결과를 Table 3-24에 요약 정리하였다.

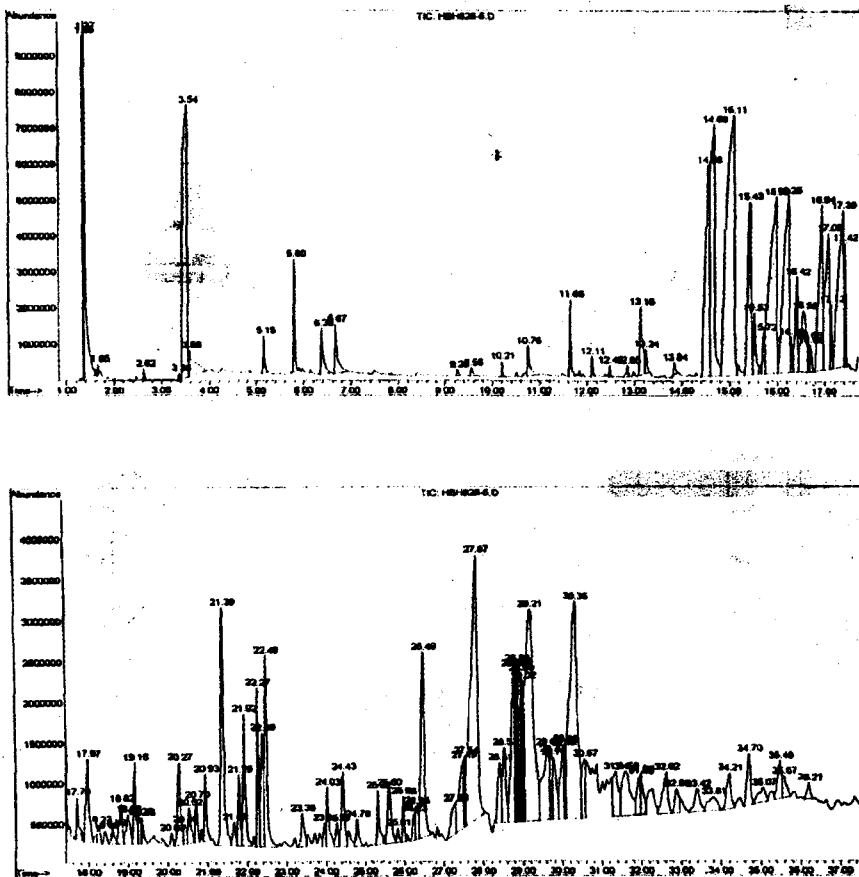


Fig. 3-53. GC-MS spectrum of the fraction LC-2 from liquefied cellulose.

Table.3-24. GC-MS data of the chemical compounds from fraction LC-2.

RT (min.)	Area (%)	Probable compound	Mass fragment (m/z)
5.15	0.24	2-ethylphenol	122, 107, 91, 77, 65, 51, 39
5.80	0.64	<i>p</i> -isopropylphenol	136, 121, 103, 91, 77, 65,
6.38	0.53	1,4-benzenediol	110, 81, 65, 53, 39
6.67	0.62	1-ethyl-3,5-dimethylbenzene	134, 119, 105, 91, 77, 65,
11.66	0.57	1-(4'-hydroxyphenyl)-3-hydroxy-2-hexanone	208, 165, 152, 135, 107, 77, 57, 41, 31
13.14	0.86	9H-xanthen-9-one	196, 168, 139, 114, 84, 63, 50
14.55	4.13	1-(4-hydroxyphenyl)-2-phenylpropene	210, 181, 163, 152, 105, 93, 76, 63
15.10	14.46	2,2'-methylenebisphenol	200, 181, 165, 152, 128, 107, 94, 77, 51, 39, 28
15.40	2.57	2,2'-isopropylidenediphenol	228, 213, 199, 181, 165, 152, 134, 119, 107, 91, 77
15.53	0.58	(E)-2-hydroxy-4'-methoxy-stilbene	224, 212, 195, 183, 181, 165, 152, 128, 118, 89, 77, 63, 51, 39
15.98	5.51	4,4'-methylenebisphenol	200, 183, 181, 152, 107, 94, 77
16.21	4.51	3-methyl-2-hydroxyphenyl-2'-hydroxyphenyl methane	214, 107, 91, 77, 65, 51
16.41	1.14	<i>o</i> -isopropylphenol	136, 121, 107, 103, 91, 77,
16.55	1.48	1,2-bis(4'-hydroxyphenyl)-ethane	214, 199, 181, 91, 77
16.94	2.79	1-methoxy-4-(2-phenylethenyl)-benzene	210, 181, 165, 152, 105, 90, 76
17.05	2.64	3-methyl-2-hydroxyphenyl-2'-hydroxyphenylmethane	214, 107, 91, 77, 65, 51, 39
17.12	0.41	4- <i>p</i> -hydroxyphenyl-2,2,4-trimethylchroman	268, 253, 211, 197, 159, 121, 106, 91, 75, 65,
17.38	0.46	4,4'-(1-methylethylidene)bisphenol	228, 213, 197, 183, 181, 135, 119, 91, 77, 28
17.42	0.62	4-(1-methylpropyl)phenol	150, 121, 107, 103, 91, 77
19.15	0.49	(E)-2, 4'-dihydroxystilbene	212, 183, 165, 152, 118,
27.86	4.52	1,2-bis(2'-hydroxyphenyl)-ethane	200, 199, 181, 165, 152, 107, 91, 77

## 다) 분획물 LC-3

셀룰로오스 액화물의 분획물 LC-3을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(*n*-헥산 : 에틸아세테이트/2:1)를 사용하여 분획물 LC-3-1~3-6으로 분획하였다. 각각 분획물들의 GC-MS spectrum은 Fig. 3-54~59와 같으며, 분석결과를 Table 3-25~29에 요약 정리하였다.



② 분획물 LC-3-2

Fig.3-54는 분획물 LC-3-2의 GC-MS이며 14개 액화물을 검출하였다. 그 중의 7개 액화물을 MS분석하였으며 결과를 Table 3-26에 요약 정리하였다.

Table.3-26. GC-MS data of the fraction LC-3-2.

RT (min.)	Area (%)	Probable compound	Mass fragment (m/z)
4.13	1.16	phenol	94, 79, 66, 55, 39, 27
7.60	0.39	1-ethyl-3,5-dimethyl benzene <sup>†</sup>	134, 119, 105, 91, 77, 65, 51, 39
8.15	0.58	2,6-dimethoxyphenol	154, 139, 111, 96, 93, 79, 65, 51
10.53	0.54	ethyl 4-hydroxyphenyl acetate	180, 107, 77, 51, 39
15.49	3.23	2,2'-methylenebisphenol	200, 181, 165, 152, 128, 107, 94, 77, 63, 51, 39
16.68	50.15	1,1-bis(2'-hydroxyphenyl)methane	214, 200, 181, 165, 152, 128, 107, 94, 77, 63, 51, 39
19.04	7.07	4,4'-(1-methylethylidene)bis-phenol	228, 213, 197, 181, 165, 152, 135, 121, 107, 91, 77, 65, 51, 39

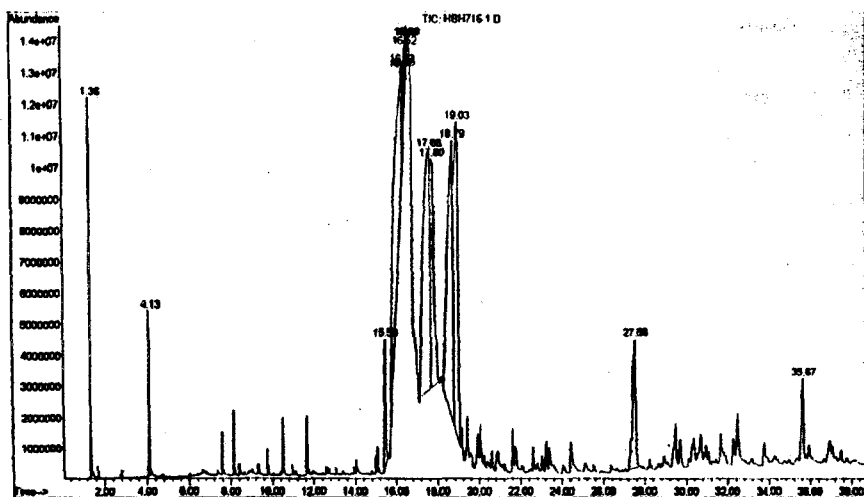


Fig.3-55. GC-MS spectrum of the fraction LC-3-2 from liquefied cellulose.

③ 분획물 LC-3-3

분획물 LC-3-3의 GC-MS spectrum 이며, 그 중의 7 개 액화물의 결과를 Table 3-27에 요약 정리하였다.

Table.3-27. GC-MS data of the fraction LC-3-3.

RT (min.)	Area (%)	Probable compound	Mass fragment (m/z)
7.33	0.31	1, 4-benzenediol	110, 94, 81, 63, 53, 39,
7.61	0.39	1-ethyl-3,5-dimethyl benzene	134, 119, 105, 91, 77, 65,
15.75	1.61	2,2'-methylenebisphenol	200, 181, 165, 152, 128, 107, 94, 77, 63, 51, 39
16.77	11.41	4,4'-methylenebisphenol	200, 183, 181, 165, 152, 128, 107, 94, 77, 63, 51
17.39	1.24	1,2-bis(4'-hydroxyphenyl)ethane	214, 199, 181, 169, 152, 128, 115, 107, 91, 77, 65,
18.15	1.37	4,4'-(1-methylethylidene)-bisphenol	228, 213, 181, 165, 152, 135, 119, 107, 99, 91, 77,
29.12	2.60	1,2-bis(2'-hydroxyphenyl)ethane	199, 181, 152, 128, 107, 77

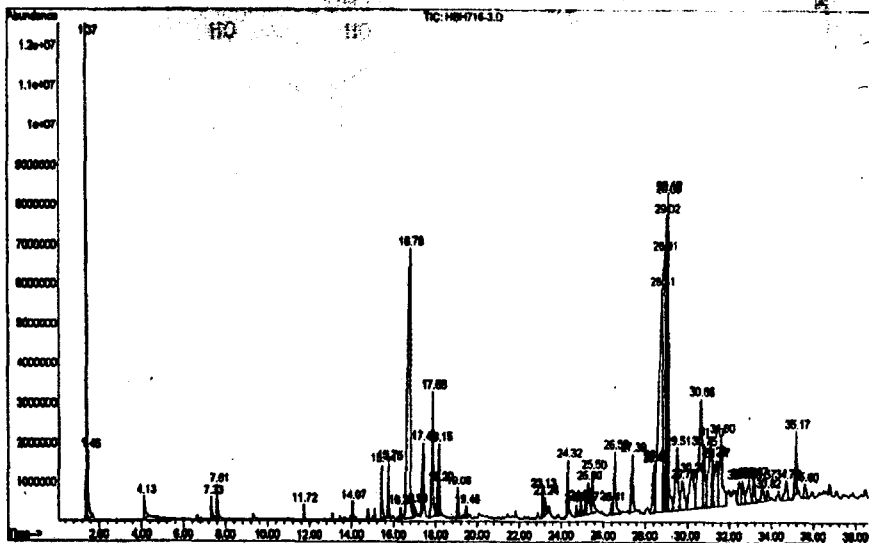


Fig.3-56. GC-MS spectrum of the fraction LC-3-3 from liquefied cellulose.

④ 분획물 LC-3-4

분획물 LC-3-4의 셀룰로오스 액화물의 GC-MS에서는 9 개 화합물의 mass spectrum을 측정하였으며, 결과 표 3-28에 요약 정리하였다.

Table.3-28. GC-MS data of the fraction LC-3-4.

RT (min.)	Area (%)	Probable compound	Mass fragment (m/z)
3.46	3.69	phenol	94, 79, 66, 55, 39
14.91	7.90	2,2'-methylenebisphenol	200, 181, 165, 152, 128, 107, 94, 77, 63, 51
15.90	13.61	4,4'-methylenebisphenol	200, 183, 181, 165, 152, 128, 107, 94, 77, 63, 51, 39
16.52	3.02	1,2-bis(4-hydroxyphenyl)ethane	214, 199, 181, 152, 128, 103, 91, 77
17.01	5.15	3-methyl-4-hydroxyphenyl-2'-hydroxyphenyl methane	214, 107, 181, 91, 77, 65, 53
17.30	4.52	4,4'-(1-methylethylidene)bisphenol	228, 213, 197, 181, 165, 152, 135, 119, 105, 91, 76, 65, 51
17.34	0.79	<i>o</i> -isopropylphenol	136, 121, 107, 103, 91, 77, 63, 53, 39
26.38	2.73	1,2-bis(2'-hydroxyphenyl)ethane	214, 199, 181, 165, 152, 128, 107, 91, 77, 63, 51, 39
29.37	2.57	2,4'-ethylenebisphenol	214, 199, 181, 165, 152, 131, 115, 99, 77, 63, 51, 39

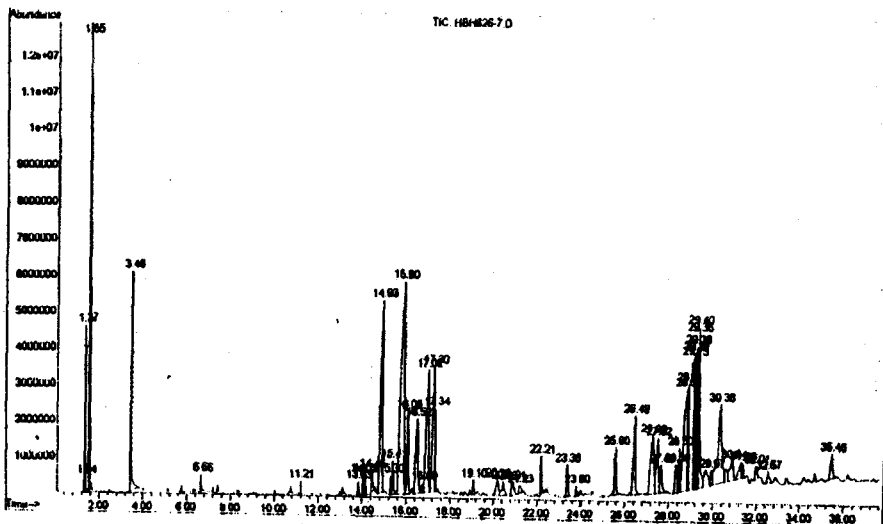


Fig.3-57. GC-MS spectrum of the fraction LC-3-4 from liquefied cellulose.



⑤ 분획물 LC-3-5

분획물 LC-3-5의 GC-MS spectrum이며, 그 중의 6개 액화물을 다음과 같이 MS분석하였으며, 결과를 Table 3-29에 요약 정리하였다.

Table.3-29. GC-MS data of the fraction LC-3-5.

RT (min.)	Area (%)	Probable compound	Mass fragment (m/z)
4.14	0.77	phenol	94, 77, 66, 55, 39
7.61	2.55	1-ethyl-3,5-dimethyl benzene	134, 119, 105, 91, 77, 65, 51, 39
15.44	4.62	2,2-'methylenebisphenol	200, 181, 165, 152, 128, 107, 94, 77, 63, 51, 39
16.32	1.65	(E)-2-hydroxy-4'-methoxy-stilbene	224, 212, 195, 183, 165, 152, 141, 128, 118, 107, 89, 77, 63, 51, 39
26.29	1.18	2,4-dimethyl-5,7-decadienol-2,4	198, 126, 112, 97, 83, 72, 59,
31.13	18.33	1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethanol	230, 199, 181, 166, 152, 128, 107, 77, 55, 39

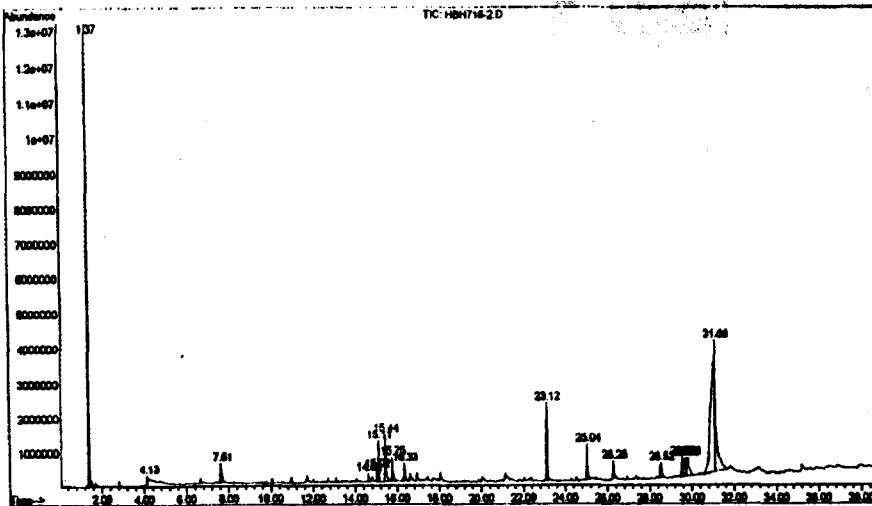


Fig.3-58. GC-MS spectrum of the fraction LC-3-5 from liquefied cellulose.

⑥ 분획물 LC-3-6

Fig. 3-59는 분획물 LC-3-6의 GC-MS spectrum이며, RT 6.66min.에 나타나고 있는 피크를 MS측정하였다. mass spectrum에서 분자이온과 base이온은 m/z 134(100%)이며, 이 화합물은 분획물 LC-3-3 의 GC-MS RT 7.61min.에 나타나는 화합물과 같은 fragmentation며, 1-ethyl-3,5-dimethyl benzene의 구조로 결정하였다.

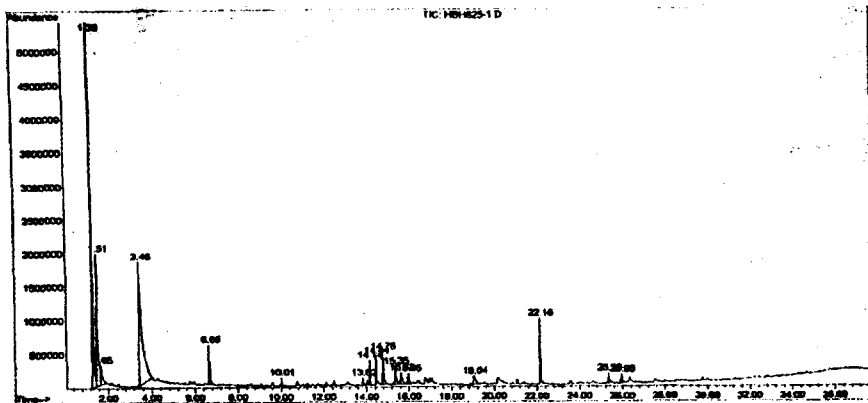


Fig.3-59. GC-MS spectrum of the fraction LC-3-6 from liquefied cellulose.

라) 분획물 LC-4

Fig.3-60은 분획물 LC-4의 GC-MS spectrum이며, 그 중의 3개 액화물을 다음과 같이 MS 분석하였으며, 결과를 Table 3-30에 요약 정리하였다.

Table.3-30. GC-MS data of the fraction LC-4

RT (min.)	Area (%)	Probable compound	Mass fragment (m/z)
10.75	4.16	9H-xanthene	181, 152, 126, 115, 91, 76, 63, 51, 39
14.44	16.61	2,2'-methylenebisphenol	200, 181, 165, 152, 128, 107, 94, 77, 63, 51, 39
14.76	11.76	2-[(4-hydroxyphenyl)methyl]-phenol	200, 183, 181, 165, 152, 128, 107, 94, 77, 63, 51, 39

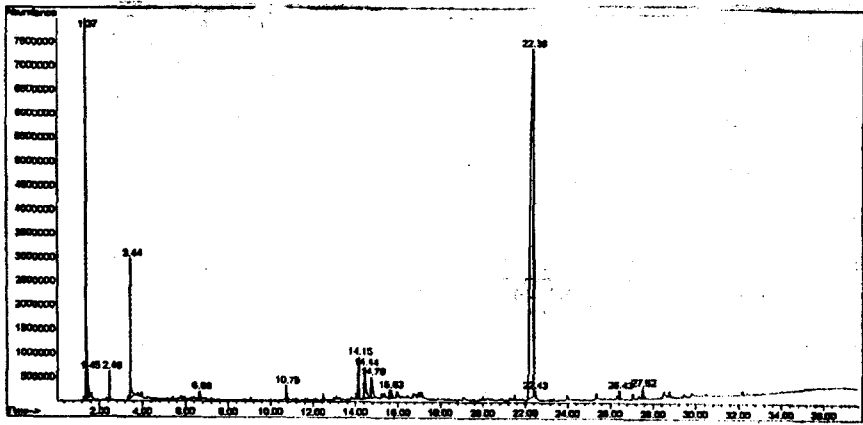


Fig.3-60. GC-MS spectrum of the fraction LC-4

마) 분획물 LC-5

Fig.3-61은 분획물 LC-5의 GC-MS spectrum 이다. RT 15.1과 23.1min.에 나타나는 화합물은 용매중의 불순물인 1,2-benzenedicarboxylic acid dibutyl ester(butylphthalate)의 구조로 결정하였다. RT 2.8분의 화합물은 4-hydroxy-4-methyl-2-pentane의 구조로 결정하였다.

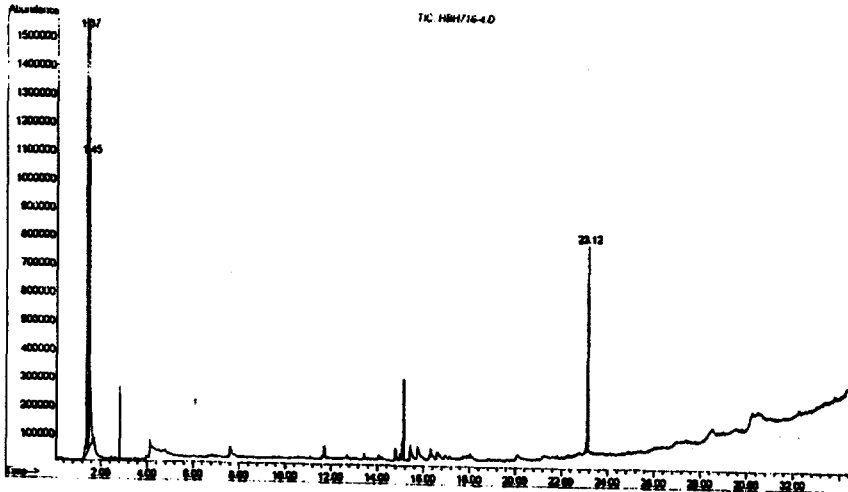


Fig.3-61. GC-MS spectrum of the fraction LC-4 .

### 3) $^1\text{H}$ - 및 $^{13}\text{C}$ -NMR 分析

셀룰로오스 액화물의 구조는 GC-MS로 분석하였고 그들의  $^1\text{H}$ - 및  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum의 특징을 알기 위해 일부 분획물의  $^1\text{H}$ - 및  $^{13}\text{C}$ -NMR을 측정하였다.

#### 가) 분획물 LC-3-5의 $^1\text{H}$ - 및 $^{13}\text{C}$ -NMR

분획물 LC-3-5의  $^1\text{H}$ -NMR spectrum(400MHz, acetone- $d_6$ )은 Fig. 3-62~63과 같다. 이 분획물의 GC-MS spectrum에 의하여 그 중에 함유량이 18%로 제일 많은 화합물 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethanol의 시그널은 그의  $^1\text{H}$ - 및  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼에서 상대적으로 잘 볼 수 있었다.

즉,  $^1\text{H}$ -NMR는  $\delta$  : 2.92(3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 6.57, 6.85(4H, d,  $J=8.5$ , H-2, 6, 2', 6'), 6.93, 6.95(4H, d,  $J=8.5$ , H-3, 5, 3', 5')이었다.  $^{13}\text{C}$ -NMR는  $\delta$  : 31.22( $\text{CH}_3$ ), 51.21(C-OH), 114.07, 114.36(C-2, 6, 2', 6'), 128.27(C-3, 5, 3', 5'), 135.87(C-4, 4'), 154.902(C-1, 1')이었다.

1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethanol의 구조는  $^1\text{H}$ -NMR 2.92ppm에서 singlet으로 나타나는 피크와  $^{13}\text{C}$ -NMR 31.22ppm에서 나타나는 피크에 의하여 수소가 없는 탄소와 결합하는  $\text{CH}_3$ 기가 존재함을 알 수 있다. 그리고  $^{13}\text{C}$ -NMR 51.22ppm에서는 산소와 결합된 탄소의 피크가 잘 나타나게 나타나는 *p*-hydroxyphenol의 방향족의 수소와 탄소는  $^1\text{H}$ -NMR  $\delta$  : 6.57, 6.58(4H, d,  $J=8.5$ , H-2, 6, 2', 6'), 6.93, 6.95(4H, d,  $J=8.5$ , H-3, 5, 3', 5'),  $^{13}\text{C}$ -NMR  $\delta$  : 114.07, 114.36(C-2, 6, 2', 6'), 128.27(C-3, 5, 3', 5'), 135.87(C-4, 4'), 154.902(C-1, 1')로 잘 나타나고 있으므로 이 화합물을 1,1-bis(4-hydroxy-phenyl)ethanol의 구조로 결정하였다.

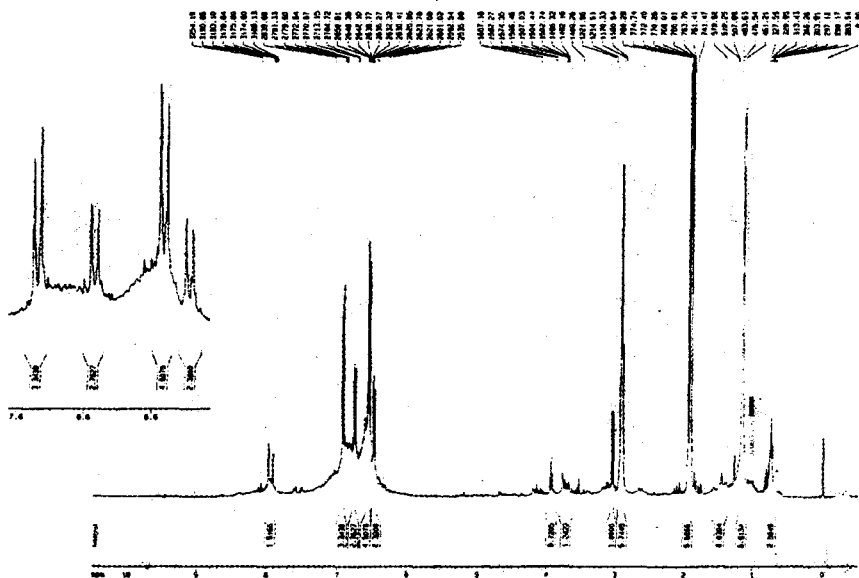


Fig.3-62.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of the fraction LC-3-5.

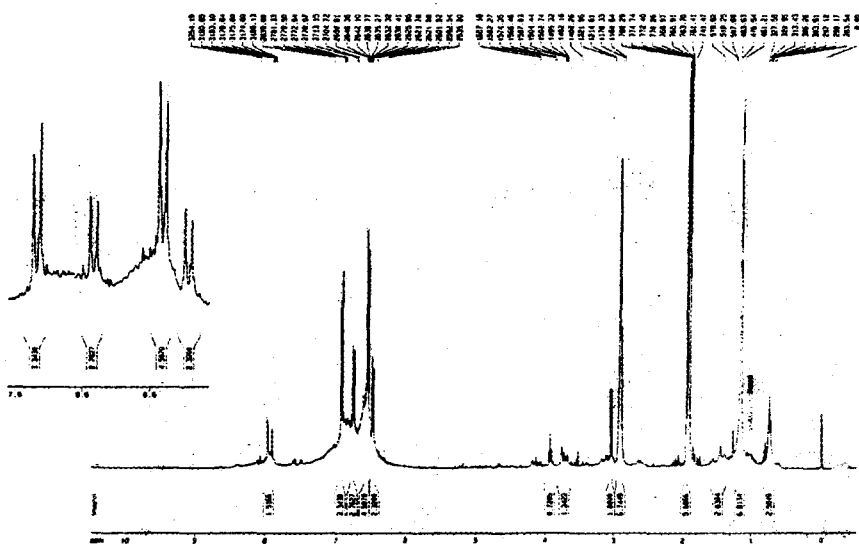


Fig.3-63.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of the fraction LC-3-5.

#### 4) 셀룰로오스의 액화특성

$\alpha$ -cellulose는 페놀 및 황산과 1 : 6.2 : 0.05(g/g/ml) 비율로 혼합하여 질소기류 하에서 180C에서 60분의 액화처리한 후 변화된 셀룰로오스의 성분분석을 IR, NMR, GC-MS에 의하여 실시한 결과는 다음과 같다.

셀룰로오스의 액화율이 98.8%로 높은 것으로 보아 상당히 저분자화된 것을 알 수 있었다. 셀룰로오스 액화물 중의 13.6%인 페놀함유량은 용매로 투입된 페놀의 양보다 매우 적은데 이는 액화 생성된 화합물의 구조 중에 거의 hydroxy phenyl기나 phenyl기가 존재하기 때문에 셀룰로오스는 액화시 산 촉매에 의하여 C-C, C-O 결합의 일부 개열함과 동시에 페놀과 반응함을 알 수 있었다.

Fig.3-64와 같은 약 80%인 33개 셀룰로오스 액화물의 구조를 분석하였고 그 중의 많이 검출된 물질은 phenol핵이 주종을 이루는 2,2'-methylene bisphenol, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethanol, 4,4'-methylene bisphenol, 3-methyl-4-hydroxyphenyl-2'-hydroxyphenyl-methane, 1-methoxy-4-(2-phenylethenyl)benzene, (E)-2,4'-dihydroxystilbene, 1-phenyl-1-(4'-hydroxyphenyl)methanol, 1,2-bis(2'-hydroxy-phenyl)ethanol, p-isopropyl phenol 등이 검출되었다. 이는 액화과정에서 셀룰로오스가 산 촉매에 의하여 먼저 탈수된 후 열분해하였고, 중간체인 methyl hydrogen sulfate, ethyl hydrogen sulfate 등이 다소 생성되었으며, 이 중간체는 phenol의 2번과 4번 위치를 공격하여 친전자 치환반응이 이루어진 것으로 해석할 수 있었다.

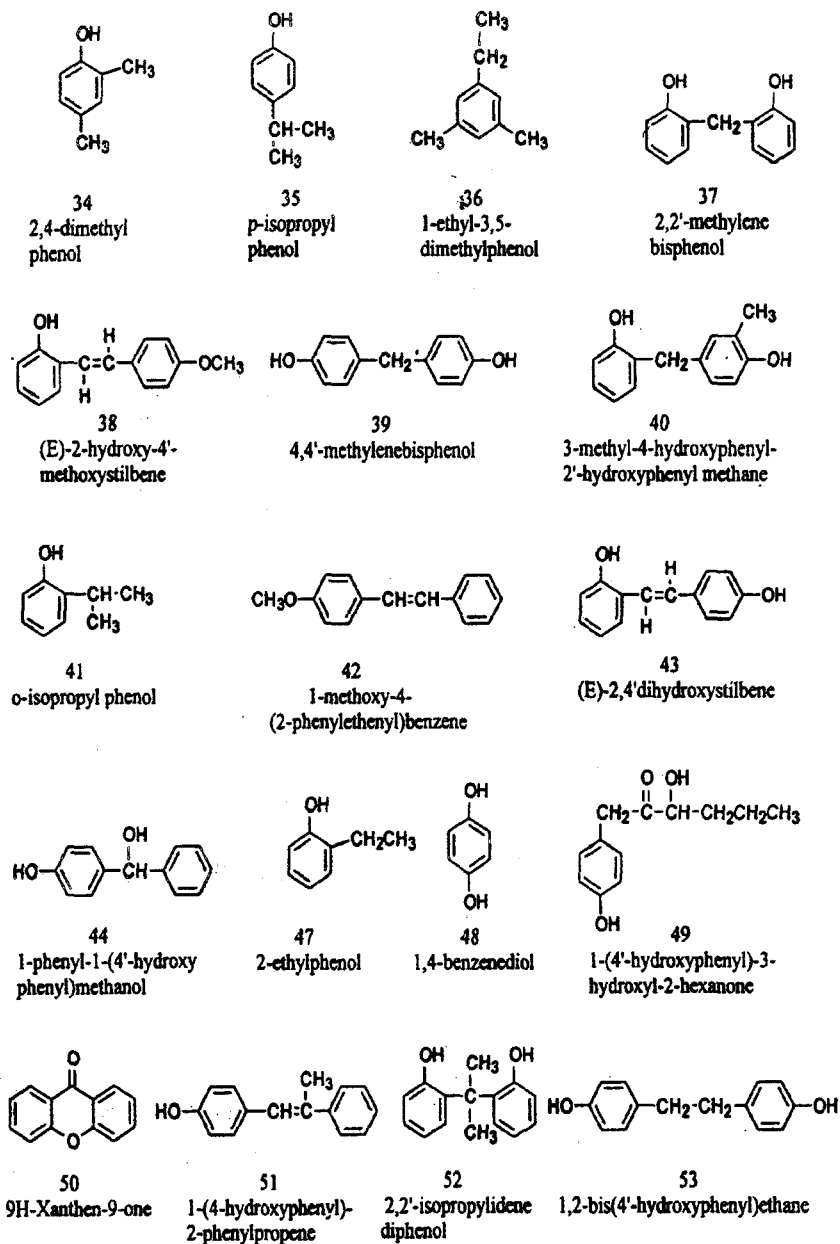


Fig.3-64. Structure of the compounds from the liquefied cellulose.

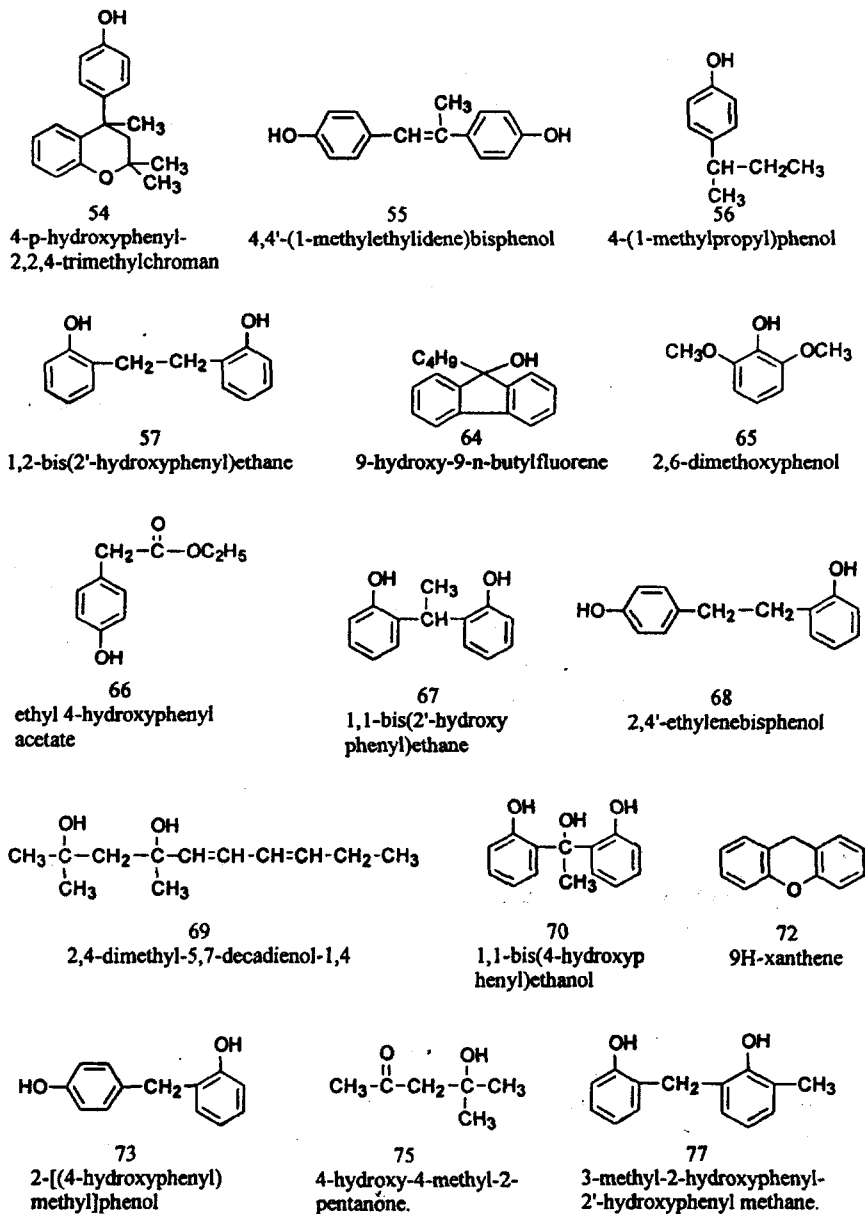


Fig.3-64. Structure of the compounds from the liquefied cellulose.



### 제 3 항. 액화 cellobiose의 성상분석

#### 1. 공시재료

공시재료로 탄수화물의 액화는 cellulose와 cellobiose(Aldrich Co.)를 사용하였다.

#### 2. 연구방법

##### 가. 시료의 액화

탄수화물의 액화는 잣나무의 액화조건에서 가장 좋은 조건을 선택하여 셀룰로오스 및 셀로비오스를 액화하였다. 액화조건은 PEG와 EG 혼합용제는 160℃, 60분 및 180℃, 60분 으로, 페놀은 140℃, 30분 및 160℃, 60분으로, 다이옥산은 160℃, 30분 및 180℃, 60분으로 액화했으며 촉매로 황산( 0.1ml /시료1g당)을 첨가했으며, 액비는 4 : 1(페놀 3 : 1)로 하였다. 액화 후 액화물을 2G3 유리여과기로 여과하여 액화율을 측정하고 액화물을 회수하여 다음의 방법으로 분획, 단리하였다.

##### 나. 액화물의 분획

###### 1) PEG와 EG 혼합용제 액화물의 분획

폴리알코올인 PEG와 EG 혼합용제와 페놀 및 다이옥산을 사용하여 액화한 셀룰로오스와 셀로비오스를 다음 모식도와 같이 분획하였다.

액화물을 NaOH와 Ba(OH)<sub>2</sub> 용액으로 중화한 후 클로포름으로 추출하여 클로로포름 가용부(fraction B)와 클로로포름 불용부로 구분하였고 클로로포름 불용부는 농축한후 에탄올에 투입하여 침전물인 염을 여과하여 제거하고 감압농축하여 fraction C를 얻었다

## 2) 폐놀 및 다이옥산 액화물의 분획

폐놀 액화물은 액화후 물로 순차 추출하고 추출액을 증화시킨 다음, 다이옥산 액화물은 액화물을 증화시키 후 농축하여 메탄올에 투입 형성된 염을 제거한 다음 염이 제거된 액을 클로로포름으로 추출하여 클로로포름 가용부(fraction B)와 클로로포름 불용부로 구분하였고 클로로포름 불용부는 농축한후 에탄올에 투입하여 침전물인 염을 여과하여 제거하고 감압농축하여 분말상 시료로서 fraction C를 얻었다.

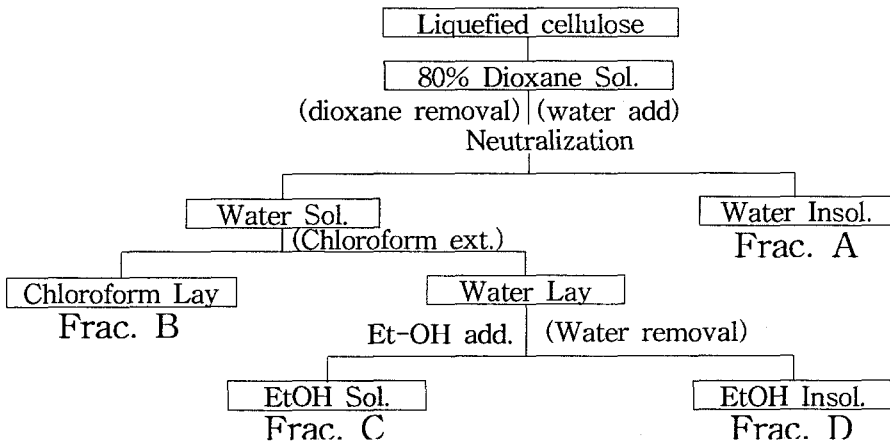


Fig.3-64. Fractionation of liquefied cellulose and cellobiose.

## 3) 액화물에서 수가용물의 단리

Cellobiose 액화물을 냉수로 추출한 후 활성탄과 이온교환수지 (ambelite IR-120)를 사용하여 불순물을 제거하고 정제하였다.

## 4) 액화물의 분석

### 가) FT-IR분석

액화 분획물을 KBr 진충법으로, 액상의 시료는 NaCl 판을 이용하여

Mattson Instrument사의 Galaxy 7020 FT-IR을 사용하여 분석하였다.

FT-IR 분석조건은 다음과 같다

Model : Mattson Instruments inc. Galaxy 7020A

Range : 400 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$       Beam splitter : Galated on KBr

Detector : DTGS      Resolution : 0.25  $\text{cm}^{-1}$

#### 나) 액화물의 $^{13}\text{C}$ -NMR분석

분획물을 DMSO에 용해시켜 Varion사의 Varion Unity Plus 300 (300MHz) NMR Spectrometer로 분석하였고, 분석조건은 다음과 같다

Magnet : 300 MHz, Spectrum width : 100 KHz

Sample con. : 100mg/2.0ml

#### 다) 액화물의 GC-MS분석

액화 분획물의 GC-MS분석은 분획된 액화물을 아세틸화 시킨 후 경북대 공동실험실습실에 의뢰하여 분석을 하였다. 분석조건은 다음과 같다.

Model : Shimadzu GC-MS QP-1000A

Column : CBP5-M25-0.25      Injector Tem. : 250 $^{\circ}\text{C}$

Column Tem. : 200 $^{\circ}\text{C}$       Detector Tem. : 250 $^{\circ}\text{C}$

180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간 유지한 후 270 $^{\circ}\text{C}$ 까지 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . 승온 하였다.

#### 라) 냉수추출 액화물의 분석

추출. 정제한 시료를 Shimadzu Gas Chromatograph GC-14A를 사용하여 분석하였으며, 분석조건은 다음과 같다

Column : 400 $\times$ 0.4cm glass column

Packing materials : Porapak Q

Detector : Flame ion detector(FID)

Column temp.:160 $^{\circ}\text{C}$ , Injec. temp.:180 $^{\circ}\text{C}$ , Detec. temp.:220 $^{\circ}\text{C}$

Carrier gas : N<sub>2</sub> , 1.2kg/cm<sup>2</sup>,

### 3. 연구결과

#### 가. PEG와 EG를 용제로 한 액화물의 분석

액화물의 분석은 Fig.3-65에서 분획한 fraction C를 대상으로 했다.

##### 1) 액화 분획물의 IR분석

Fig.3-66은 PEG와 EG로 액화한 cellobiose 액화물의 FT-IR 분석 결과이다. Cellulose액화 분획물의 분석 결과도 같은 경향을 나타냈다.

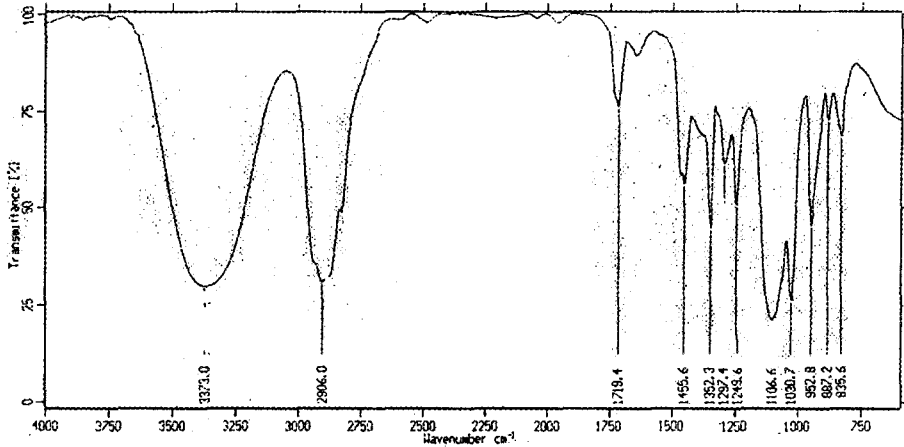


Fig.3-66. IR-spectrum of liquefied cellobiose with EG and PEG.

Cellobiose의 흡수대는  $1030-1170\text{cm}^{-1}$  영역에서 고유의 흡수 피크를 나타내지만 액화 분획물의 경우 이 영역에서 cellobiose의 흡수대와는 차이를 나타내고 있으며, 수산기의 피크가 크게 나타나는 것은 용제인 PEG와 EG에서 유래하는 수산기도 상당량 혼재함을 알 수 있다.  $3373\text{cm}^{-1}$ 에 hydroxyl기,  $2906\text{cm}^{-1}$ 에는  $\text{CH}_2\text{cm}^{-1}$ ,  $1455\text{cm}^{-1}$ 에는 OH기  $1352\text{cm}^{-1}$ 에는 CH결합,  $1249\text{cm}^{-1}$ 에는  $\text{CH}_2$  신축진동  $1106, 1030, 952\text{cm}^{-1}$ 에는  $\text{CH}_2$  신축진동 및 CO, C-C결합에 기인하는 피크가 보인다. 특히 山田등은  $1720\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수대는 액화과정에서 EG 및 PEG와 당분해물인 레블린산이 에스테르 결합한 화합물인 2-hydroxyethyl levuinate에서 기인하는 피크로 보고하고 있으며, 연구결과  $1719\text{cm}^{-1}$ 에 흡수피크가 나타나고 있어 山田등의 보고와 일치

하고 있다. Cellobiose의 폴리알코올 액화시 탄수화물의 산화 또는 개열된 당분해물 및 당 분해물과 용제와 결합한 화합물을 형성함을 알 수 있다.

2) 액화 분획물의  $^{13}\text{C}$ -NMR 분석

Fig.3-67은 PEG와 EG로 액화한 cellobiose액화물의  $^{13}\text{C}$ -NMR 분석결과를 나타낸 것이다

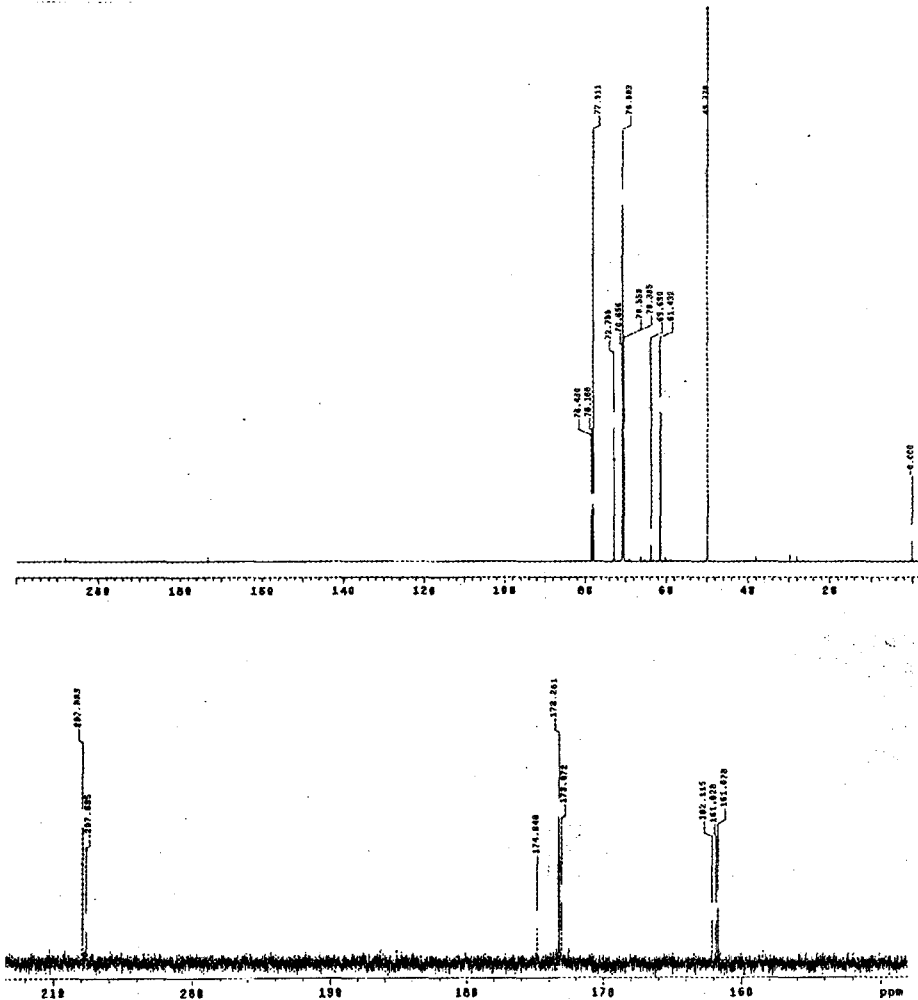


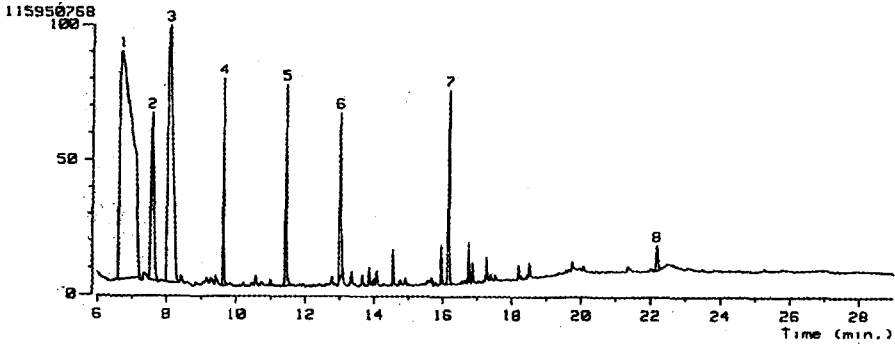
Fig.3-67.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of liquefied cellobiose with EG and PEG.

207ppm, 173-4ppm 및 161ppm대에 형성된 peak는 레블린산에서 기인하는 피크로 생각되며. 탄수화물에서 기인하는 피크는 나타나지 않았다. 또한 glycoside 결합에 관여하는 탄소도 관찰되지 않는 점을 고려해볼 때 PEG와 EG 혼합용제를 사용한 경우 탄수화물은 액화과정에서 현질한 변질을 받으며 앞에서 서술한 것처럼 액화과정에서 EG 및 PEG와 당분해물인 레블린산이 에스테르 결합한 화합물인 2-hydroxymethyl levulinate를 형성하기 때문에 당류의 형태로는 존재하지 않기 때문이라고 생각된다.

일반적으로 셀룰로오스는 산성하의 hydrolysis에서는 단당류까지 분해된 후 레블린산과 개미산으로까지 분해되는 거동을 나타내며, 폴리알콜류 액화조건하에서는 acidolysis로서 레블린산은 에스테르로서 생성되는 것으로 알려져 있다. 본 액화조건은 물을 첨가하지 않음으로서 촉매인 황산에 의한 탈수, 축합반응에서 생성된 hydroxymethylfurfural(HMF)이 계속 분해되어 레블린산과 개미산까지 분해되는 반응과 동시에 용제인 폴리알콜류와 당분해물과의 레블린산에스테르 화합물이 생성된다고 생각된다.

### 3) 액화 분획물의 GC-MS 분석

Fig. 3-68은 PEG와 EG로 액화한 cellobiose액화물의 GC-MS 분석결과를 나타낸 것이다. RT 8.06min.에 나타나는 화합물은 1,2-ethanediol(ethylene glycol)의 구조로 밝혀졌고, RT 12.9 Min.대에 나타나는 화합물은 diethyleneglycol로, RT 16.16 min.에 나타나는 화합물은 2,5-dimethyl-3-ethyl-acetyl furan의 구조로 결정하였다. 분석결과 액화과정에서 촉매인 황산에 의한 탈수, 축합반응에서 생성된 hydroxymethylfurfural(HMF)이 계속 분해되어 레블린산과 개미산까지 분해되는 반응과 동시에 용제인 폴리알콜류에 의한 레블린산 에스테르가 생성물 및 용제가 혼재함을 알 수 있다.



No.	RT[min]	Area	Area%	Height	Height%	Width[sec]	INTEG
1	6.67	231056.81	50.78	9358.91	15.79	23.18	BB
2	7.55	40738.82	8.95	6858.80	11.57	5.58	BB
3	8.06	103032.66	22.64	10546.47	17.79	9.17	BB
4	9.62	15538.58	3.42	8486.10	14.32	1.72	BB
5	11.43	20226.65	4.45	8257.96	13.93	2.30	BB
6	12.99	20902.54	4.59	6830.85	11.52	2.87	BB
7	16.16	19568.54	4.30	7934.20	13.39	2.32	BB
8	22.17	3944.86	0.87	999.79	1.69	3.70	BB

Fig.3-68. GC-MS spectrum of liquefied cellobiose with EG and PEG.

#### 4) 냉수추출 액화물의 GC 분석

Fig.3-69는 PEG와 EG로 액화한 cellobiose 액화물에서 냉수추출한 수 가용물의 GC 분석결과를 나타낸 것이다.

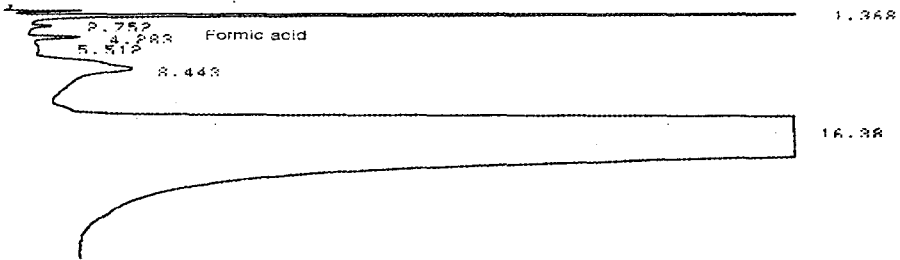


Fig.3-69. GC spectrum of water extracts with liquefied cellobiose.

분석결과 4.283분대에 나타난 피크는 개미산이다. 탄수화물은 액화과정에서 촉매인 황산에 의한 탈수, 축합반응에서 생성된 HMF이 계속 분해되어 레블린산과 개미산까지 분해되는 것을 알 수 있다.

나. 페놀을 용제로 한 액화물의 분석

1) 액화 분획물의 IR분석

Fig. 3-70은 페놀로 액화한 cellobiose액화물의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다. Cellulose액화 분획물의 분석 결과도 같은 경향을 나타냈다.

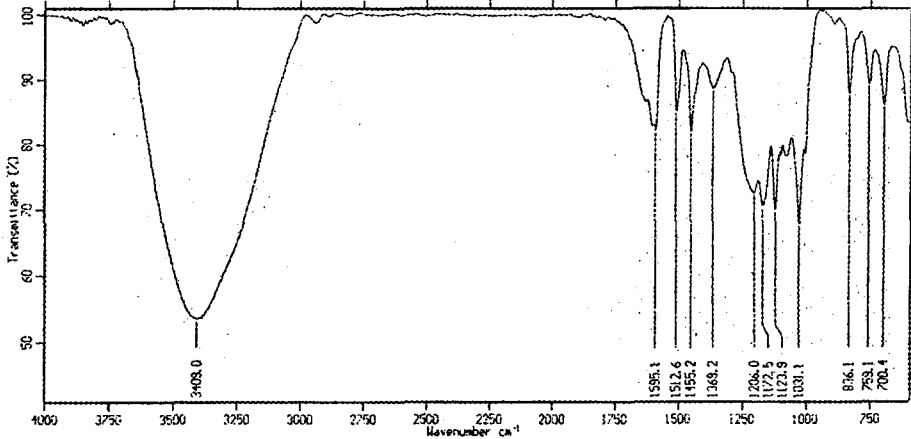


Fig. 3-70. IR-spectrum of liquefied cellobiose with phenol.

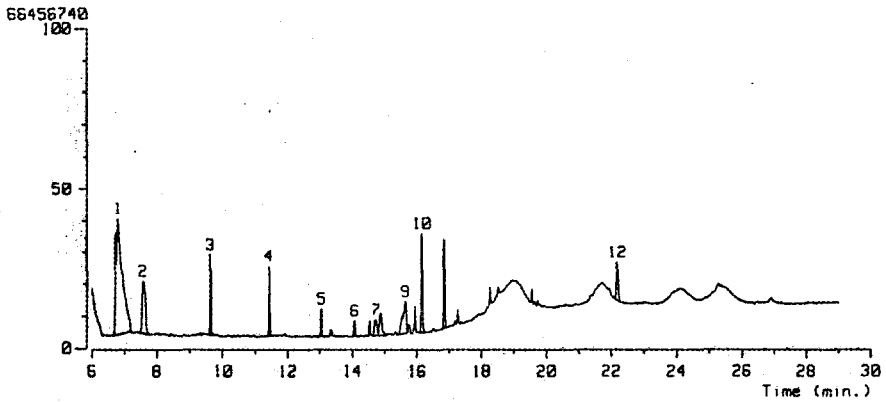
분석결과  $1455\text{cm}^{-1} \sim 1595\text{cm}^{-1}$  사이에는 방향족의 C=C 골격진동이,  $1705\text{cm}^{-1}$ ,  $1695\text{cm}^{-1}$ 에 carbonyl기,  $1172\text{cm}^{-1}$ 와  $1206\text{cm}^{-1}$ 에는 매우 강한 C-O 결합의 흡수가,  $836$ ,  $759\text{cm}^{-1}$ 에는 방향족의 =C-H 결합의 흡수가 나타나고 있다. 결과로 부터 셀룰로오스의 액화반응은 수산기의 산화반응과 반응중 간체와 페놀이 재결합하는 것을 알 수 있다

2) 액화 분획물의  $^{13}\text{C}$ -NMR 분석

Fig. 3-71은 페놀로 액화한 cellobiose액화물의  $^{13}\text{C}$ -NMR 분석결과를 나타낸 것이다.  $114.01\text{--}157.5$  ppm은 방향족의 탄소 피크이며,  $103.0$  ppm은 방향족의 C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>,  $155.0\text{ppm}$ 의 peak는 목재분해물과 결합한 페놀의 C<sub>4</sub>에서,  $157.5\text{ppm}$ 에서는 미반응 페놀의 수산기를 가진 C<sub>4</sub>에 귀속된다. 페놀을 사







No.	RT[min]	Area	Area%	Height	Height%	Width[sec]	INTEG
1	6.78	32561.86	47.93	2298.35	17.74	13.30	BB
2	7.57	7109.04	10.46	1023.35	7.90	6.52	BB
3	9.62	3230.94	4.76	1587.08	12.25	1.91	BB
4	11.43	2191.17	3.23	1378.68	10.64	1.49	BB
5	13.04	893.99	1.32	525.63	4.06	1.60	BB
6	14.07	787.34	1.16	293.77	2.27	2.52	BB
7	14.73	1755.58	2.58	306.70	2.37	5.37	BV
8	14.88	2506.08	3.69	438.69	3.39	5.36	VB
9	15.63	4777.35	7.03	617.84	4.77	7.26	BB
10	16.14	5190.67	7.64	1966.59	15.18	2.48	BB
11	16.84	4177.85	6.15	1765.10	13.63	2.22	BB
12	22.17	2758.54	4.06	751.53	5.80	3.45	BB

Fig. 3-72. GC-MS spectrum of liquefied cellobiose with phenol.

RT 14.07min.에 나타나는 화합물은 2-acetyl-5-methylfuran의 구조로, RT 14.73min.에 나타나는 화합물은 4-methoxy-2',5'-dimethylbiphenyl 구조로, RT 15.63min.의 화합물은 4-methoxymethyl-4'-methylbiphenyl 구조로, RT 16.14min.의 화합물은 phenol의 구조로, RT 16.84min.과 22.17min.의 화합물은 1,2-benzenedicarboxylic acid의 구조로 나타났다.

#### 4) 냉수추출 액화물의 GC 분석

Fig. 3-73은 페놀로 액화한 cellobiose 액화물에서 냉수추출한 수가용 물의 GC 분석결과를 나타낸 것이다.

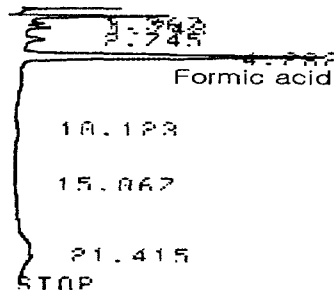


Fig.3-73. GC spectrum of water extracts with liquefied cellobiose.

분석결과 4.282분대에 나타난 피크는 개미산으로 탄수화물은 액화과정에서 레블린산과 개미산까지 분해되는 것을 알 수 있다.

다. 다이옥산을 용제로 한 액화물의 분석

1) 액화 분획물의 IR분석

Fig.3-74는 다이옥산으로 액화한 cellobiose액화물의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

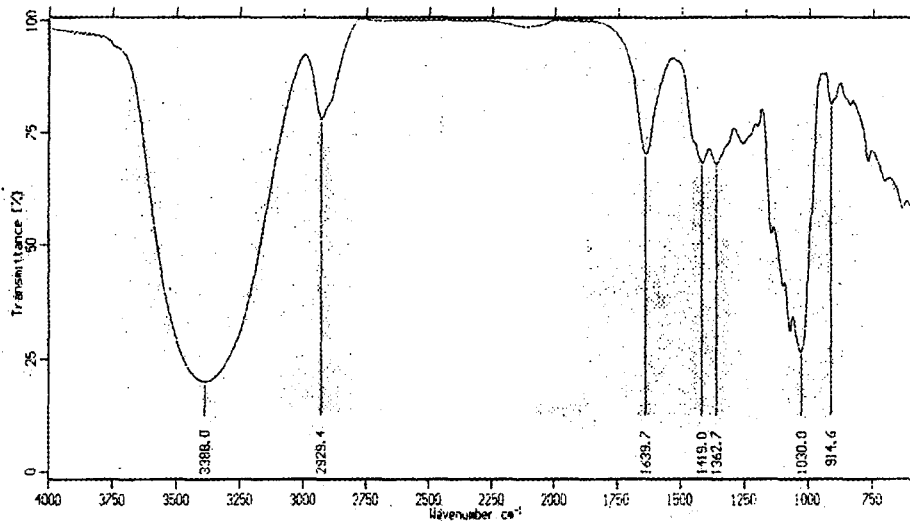
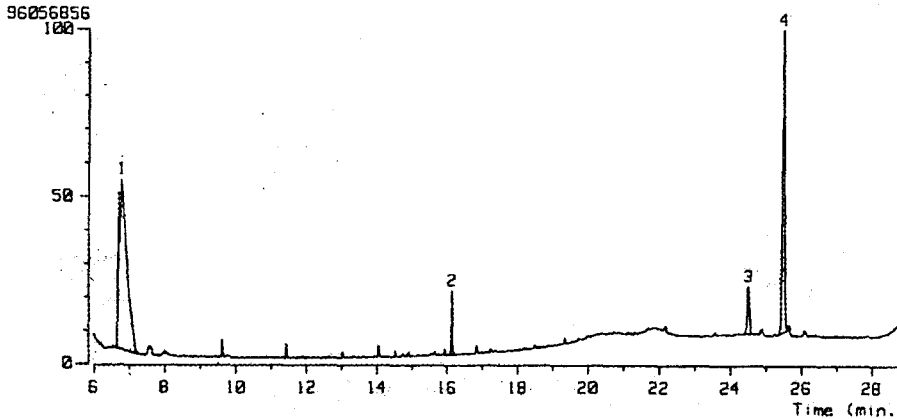


Fig.3-74. IR-spectrum of liquefied cellobiose with dioxane.



### 3) 액화 분획물의 GC-MS 분석

Fig.3-76은 다이옥산으로 액화한 cellobiose액화물의 GC-MS 분석결과를 나타낸 것이다.



No.	RT [min]	Area	Area%	Height	Height%	Width[sec]	INTEG
1	6.76	72604.18	61.87	4617.69	29.01	14.76	BB
2	16.14	3896.59	3.32	1742.99	10.95	2.10	BB
3	24.49	5595.67	4.77	1284.30	8.07	4.09	BB
4	25.46	35252.89	30.04	8272.20	51.97	4.00	BB

Fig.3-76. GC-MS spectrum of liquefied cellobiose with dioxane.

RT 6.76 min.에 나타나는 화합물은 acetic acid의 구조로, RT 16.14min.에 나타나는 화합물은 ethanone의 구조로, RT 24.49 min.에 나타나는 화합물은  $\alpha, \beta$ -D-glucose의 구조로, RT 25.46 min.에 나타나는 화합물은 sorbitol의 구조로 결정하였다.

### 4) 냉수추출 액화물의 GC 분석

Fig.3-77은 다이옥산으로 액화한 cellobiose 액화물에서 냉수추출한 수가용물의 GC 분석결과를 나타낸 것이다.

분석결과 4.278분대에 나타난 피크는 개미산으로 탄수화물은 액화과정에서 레불린산과 개미산까지 분해되는 것을 알 수 있다.

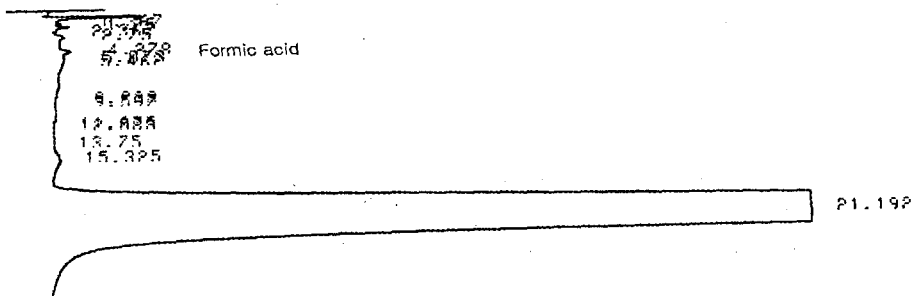


Fig.3-77. GC spectrum of water extracts with liquefied cellobiose.

따라서, 폴리알콜류 액화에서는 acidolysis로서 레블린산은 에스테르로서 생성되는 되며, 탄수화물은 촉매인 황산에 의한 탈수, 축합반응에서 생성된 hydroxymethylfurfural(HMF)이 계속 분해되어 레블린산과 개미산까지 분해되는 반응과 동시에 용제인 폴리알콜류와 당분해물과의 레블린산에스테르 화합물이 생성된다고 생각된다.

페놀을 용제로 한 셀로비오스의 액화과정은 cellulose와 마찬가지로 탈수, 축합반응에서 생성되는 HMF와 페놀과의 반응물, HMF 자기축합물 및 더 복잡한 고분자물질들을 형성하거나 계속되어 레블린산과 개미산까지 분해된다고 생각된다. 분석결과 페놀 및 개미산등 6개의 화합물을 확인하였다.

다이옥산으로 액화한 탄수화물의 경우 가수분해된 단당류와 이들 단당이 더 분해된 당분해물질과 이들의 화합물이 혼재하고 있다고 생각된다. glucose를 비롯한 4개의 화합물의 존재를 확인하였다.

위 결과 요약을 근거로 액화과정중의 탄수화물의 분해과정은 다음의 그림과 같이 진행된다고 본다.

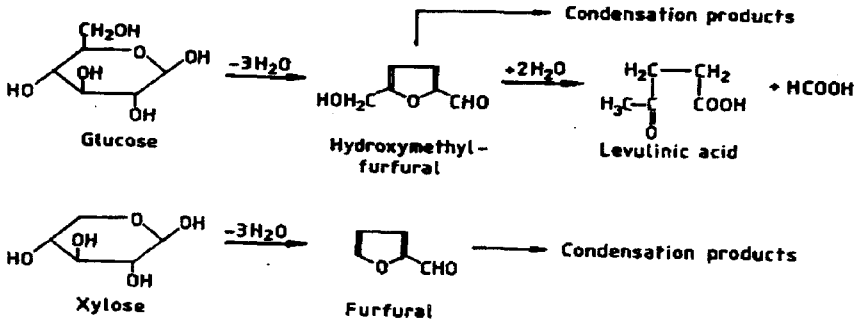


Fig.3-78. Probable pathway of the formation of degradation products during liquefaction of carbohydrates.

## 결론

1. 셀룰로오스는 액화시 산 촉매에 의하여 C-C, C-O 결합의 일부 개열함과 동시에 페놀과 반응함을 알 수 있었다. 페놀 액화물의 구조분석 결과 phenol핵이 주종을 이루는 33개 셀룰로오스 액화물의 구조를 분석하였다

2. 폴리알쿨류로 cellobiose 액화물 분석결과 탄수화물은 촉매인 황산에 의해 탈수, 축합되어 HMF로 분해되고 계속 레블린산과 개미산까지 분해되며 동시에 용제와 당분해물과의 레블린산에스텔 화합물이 생성이 예측된다.

3. 페놀을 용제로 한 셀로비오스의 액화과정은 cellulose와 마찬가지로 탈수, 축합반응에서 생성되는 HMF와 페놀과의 반응물, HMF 자기축합물 및 나아가 더 복잡한 고분자 물질을 형성하거나 계속되어 레블린산과 개미산까지 분해되며, 분석결과 페놀 및 개미산등 6개의 화합물을 확인하였다.

4. 다이옥산으로 액화한 탄수화물의 경우 가수분해된 단당류와 이들 단당이 더 분해된 당분해물질과 이들의 화합물이 혼재하고 있었고, 구조분석 결과 glucose를 비롯한 4개의 화합물의 존재를 확인하였다.

## 제 4 절 액화리그닌의 정상분석

### 제 1 항 초산 리그닌 액화물의 분석

#### 1. 연구방법

##### 가. 리그닌의 액화

리그닌은 초산 리그닌을 시료로 목재 액화에 사용된 3종의 용제를 사용하여 다음과 같은 조건으로 액화하였다.

용 제 : 1) 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG)  
+에틸렌글리콜(ethyleneglycol, EG)  
2) 페놀(Phenol) 3) 다이옥산(dioxane)

액화온도 : 180℃

액화시간 : 60분

축 매 : 황산( 0.1ml/시료 1g)

액 비 : 4 : 1(반응액/시료)

PEG+EG 및 Dioxane으로 액화한 리그닌은 냉수중에 투입하여 침전시킨 후 여과하여 잔사로서 분말상의 리그닌을 회수하여, 여과액중의 리그닌과 구분하여 분석하였다.

페놀액화 리그닌은 아세톤을 첨가하여 수회 감압, 농축하여 미반응 페놀을 제거하여 분말상으로 리그닌을 회수하였다.

여과액중의 리그닌은 UV흡광도를 측정하였고 분말상으로 회수된 리그닌은 IR분석, gel chromatography, nitro-benzene oxidation, <sup>1</sup>H-NMR분석을 하였다.



## 나. 액화 리그닌의 분석

### 1) UV흡광도측정

분말상으로 회수된 리그닌을 0.2N NaOH 수용액에 용해시켜 UV를 사용하여 200-400nm에서 흡광도를 측정하였다. 분석은 Kontron Instrument사의 UVIKON 930 double beam spectrophotometer를 사용하였다.

### 2) Nitro-benzene oxidation

액화물에서 단리한 리그닌을 2N KOH 4ml와 Nitro-benzene 0.3ml와 혼합하여 bomb에 투입한 다음, 160°C의 oil bath에서 2시간동안 반응시켰다. 반응후 냉각시킨다음 0.1N KOH 20ml로 세정을 하였다. 여과액과 세정액을 합하여 분액여두를 사용하여 chloroform 30ml로 2회 추출을 하고 상등액을 1N HCl로 pH 2-3으로 조절하였다. 이것을 chloroform 30ml로 2회 추출한 다음, 10ml의 증류수를 첨가하고 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가하여 하룻밤동안 탈수 시켰다. 이것을 다시 chloroform 30ml로 세척 후 여과액을 감압 농축하여 G.C로 분석하였다. G.C의 분석조건은 아래와 같다.

Model : Shimadzu Co. GC-14A.

Column : QF-1/Gaschrom Q

Packing material : OV101

Detector : Flame Ionization Detector(FID)

Column temperature : 150-240°C 2°C/min.

Injection temperature : 220°C

Detector temperature : 250°C

Carrier gas : Nitrogen, 1.5kgf/cm<sup>2</sup>

Inner standard : 40μg acetoguaiacon

### 3) 분자량분포 측정

단리한 리그닌을 gel chromatography로 분자량을 측정하였다. 측정 방법의 전항과 같다.

### 4) FT-IR분석

분말상으로 회수된 리그닌을 KBr 진충법으로 Mattson Instrument사의 Galaxy 7020 FT-IR을 사용하여 분석하였다. 분석조건의 위의 조건과 같다.

### 5) 액화 리그닌의 $^1\text{H-NMR}$ 분석

액화 리그닌의 분말상 시료를  $\text{CDCl}_3$ 에 용해시켜 Bruker사의 Advance Digital 400(400MHz)의  $^1\text{H-NMR}$  Spectrometer로 분석하였다.

## 2. 연구결과

### 가. 리그닌의 UV흡광도 측정

Fig. 3-79는 초산리그닌을 PEG와 EG 혼합용제 및 다이옥산으로 180℃, 60분간 액화하여 물에 투입하여 침전된 잔사형태의 리그닌을 회수한 후 여과한 여과액중 가용되어 있는 리그닌의 UV흡광도를 측정한 결과이다.

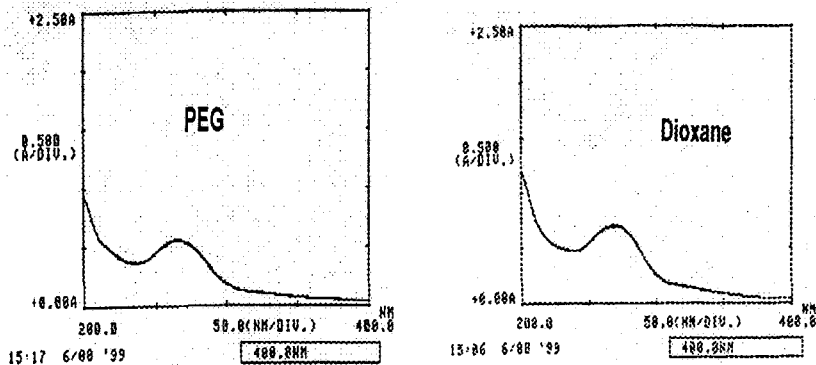


Fig. 3-79. UV-spectra of water soluble lignin obtained from acetic acid lignin liquefied with PEG+EG and dioxane.

리그닌의 흡광도는 잔사형태로 회수되는 리그닌과 마찬가지로 여과액 중에 저분자 형태로 용해되어 존재하는 리그닌에서도 280nm에서 흡수를 나타내 리그닌의 방향핵이 개열되지 않고 존재함을 알 수 있다. 전년도 연구 결과에서 액화에 의해 리그닌의 방향핵이 개열된다고 보고하고 있으나 본 실험결과 액화과정에서 리그닌의 일부는 방향핵의 개열등이 예상되나 대부분은 리그닌의 방향핵을 가지고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 IR분석 및 니트로벤젠 산화 및 NMR등의 분석을 통해서 입증되고 있다.

나. Nitrobenzene oxidation

Table 3-31은 초산 리그닌을 각 용제로 액화하여 얻은 액화 리그닌의 Nitrobenzene oxidation 분석을 한 결과이다.

Table 3-31. Nitrobenzene oxidation of liquefied Ac-OH lignin(%).

Solvent	Vanillin	Syring-aldehyde	Vallinic acid	Syringic acid	Total
Ac-OH	22.2	-	-	-	22.2
Dioxane	6.9	-	0.9	-	7.8
PEG:EG	3.9	-	0.9	-	4.8
Phenol	6.3	-	-	-	6.3

초산리그닌에 비해 액화한 리그닌의 경우 산화분해물이 초산리그닌에 비해 현저히 감소하였다. 이것은 액화과정에서 리그닌의 축합, 혹은 탈메톡실반응과  $\beta$ -arylether 결합의 개열에 의해 생성된 저분자 리그닌의 재축합과 같은 화학적 변화가 일어났기 때문이라 생각된다. 리그닌은 방향을 가지고 있음을 알 수 있다. 특히 PEG와 EG 혼합용제가 다른 용제 보다 리그닌의 변성이 심하게 일어났음을 알 수 있다.

다. 액화 리그닌의 분자량 분포

Fig.3-80은 초산리그닌을 각 용제로 액화하여 얻은 액화 리그닌의 분자량분포를 나타낸 것이다. 리그닌의 분자량 분포를 측정된 결과 시료로 사용한 초산 리그닌은 분자량 1,000이상의 영역에서 분포의 최대치를 나타낸 반면 다른 리그닌들은 분자량 1,000부근에 최대치를 나타내고 있다. 페놀로 액화한 경우에는 저분자량 영역에 또 하나의 분포를 나타내고 있는데 이는 리그닌중에 존재하는 페놀로 추측된다. 이 결과에서 목재의 액화시 리그닌의 저분자화와 더불어 리그닌의 변성이 심하게 일어남을 알 수 있다.

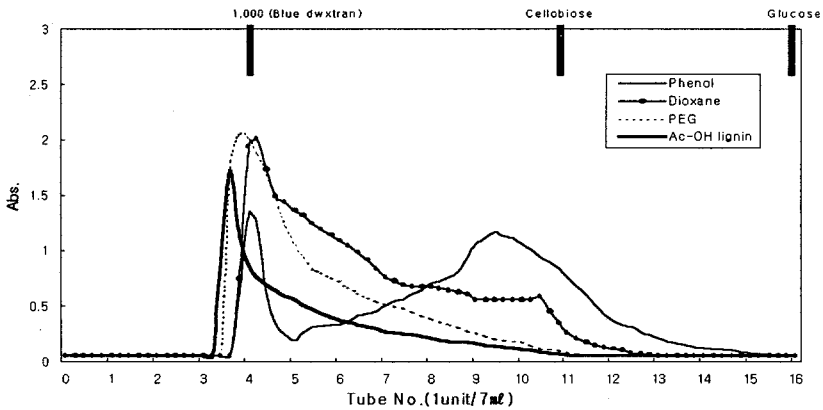


Fig.3-80. Molecular weight distribution of liquefied lignin.

라. 액화 리그닌의 FT-IR분석

Fig.3-81~82는 초산리그닌 및 초산 리그닌을 각 용제로 액화하여 회수한 리그닌의 FT-IR 분석결과를 나타낸 것이다. 일반적인 리그닌의 흡수대는  $1740\sim1715\text{cm}^{-1}$ 에는 에스테르 카르보닐기의 흡수대가,  $1700\sim1645\text{cm}^{-1}$ 에는 방향핵과 공역하는 카르보닐기 흡수대가,  $1625\sim1610\text{cm}^{-1}$ 에는 공역 이중결합의 흡수대가 나타나나 리그닌에서는 일반적으로  $1600\text{cm}^{-1}$ 부근의

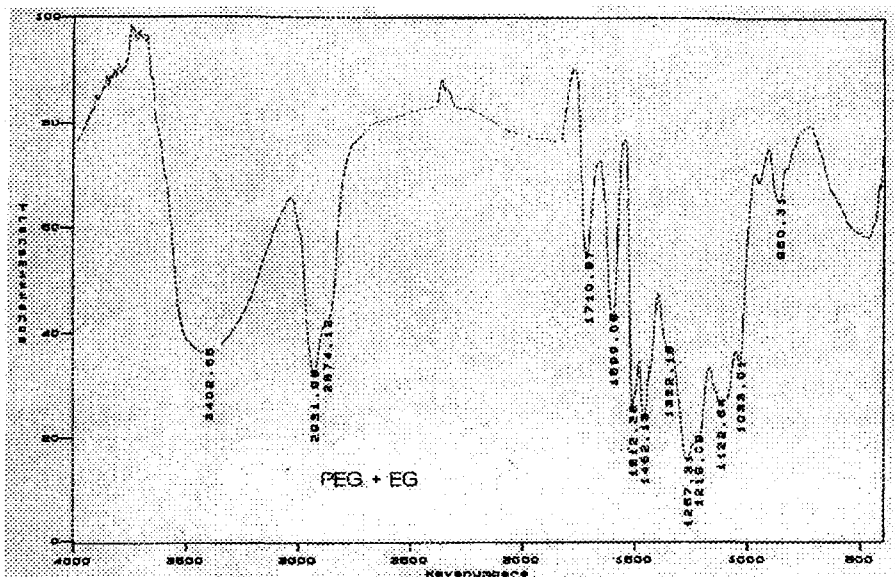
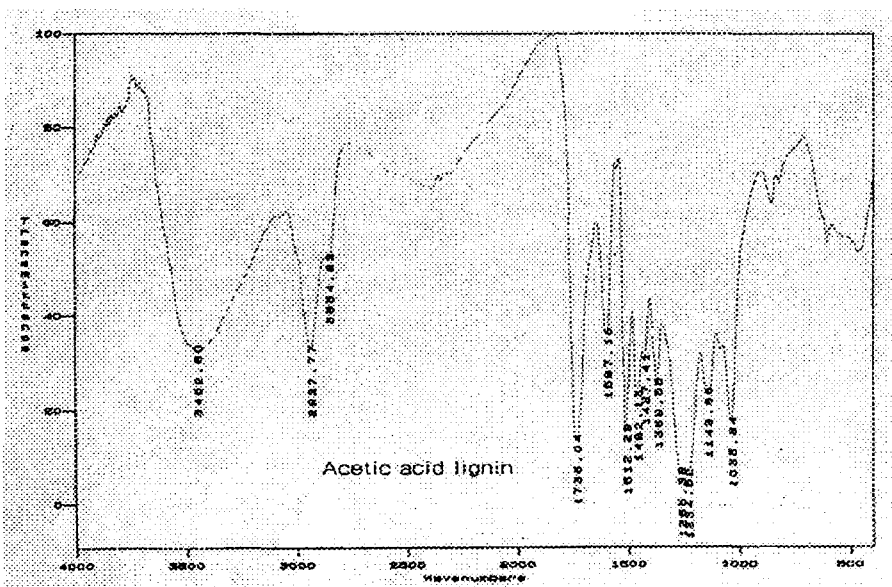


Fig.3-81. FT-IR of acetosolv lignin and liquefied acetosolv lignin with PEG and EG

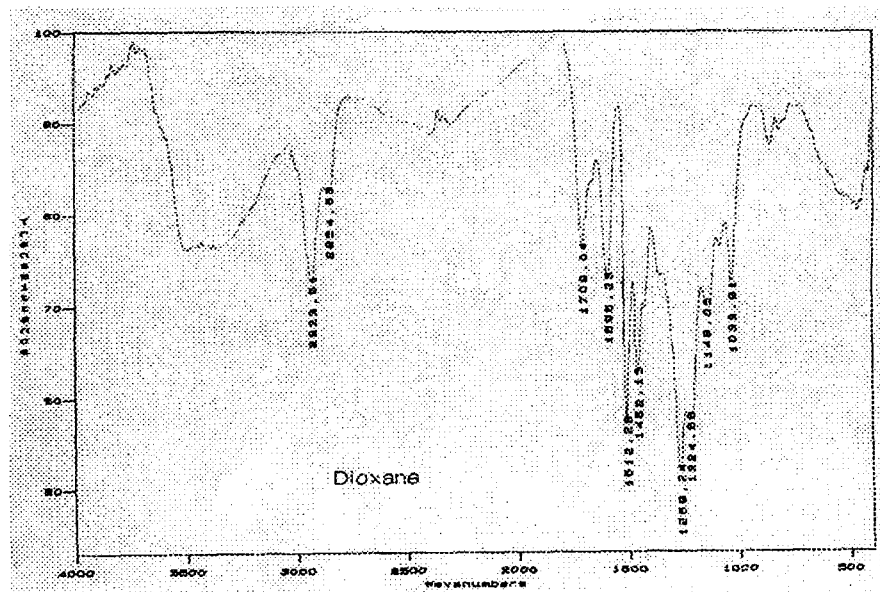
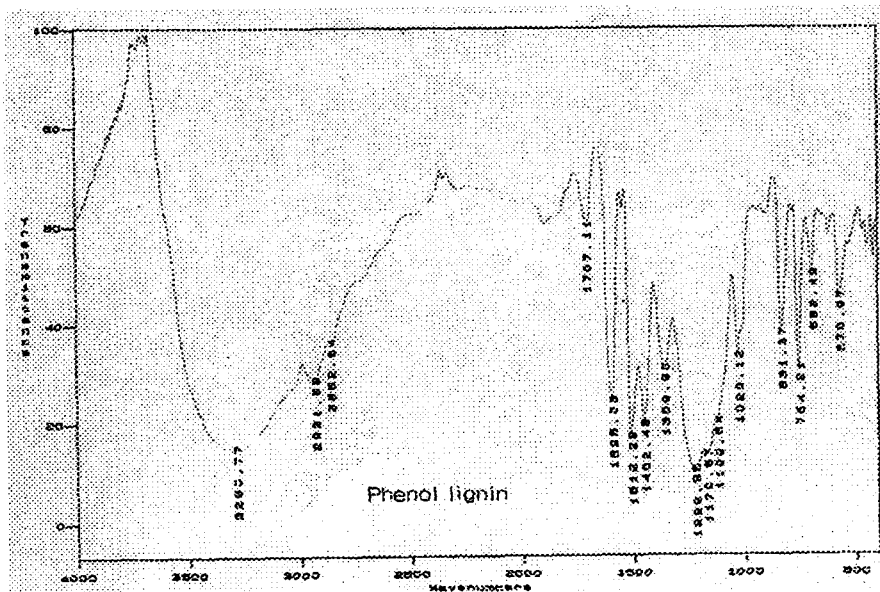


Fig.3-82. FT-IR of liquefied acetosolve lignin with phenol and dioxane.

방향족 흡수대와 같이 나타난다,  $1600\text{cm}^{-1}$ ,  $1510\text{cm}^{-1}$ ,  $1425\text{cm}^{-1}$ 에서는 방향족의 흡수대가,  $1370\text{cm}^{-1}$ 에는 C-H 변각진동의 흡수대가 나타나며,  $1270\text{cm}^{-1}$ 에는 guaiacyl 핵의 흡수대가,  $1130\text{cm}^{-1}$ 에는 syringyl 핵의 흡수대가 나타난다.

초산 리그닌의 경우 전형적인 리그닌의 흡수대를 나타내고 있다.  $1736\text{cm}^{-1}$ 에 흡수피크가 크게 나타나 것은 acetyl기에 기인한다고 생각된다.  $1265\text{cm}^{-1}$ 에는 전형적인 guaiacyl 핵의 흡수와  $1035\text{cm}^{-1}$ 에는 제1에테르의 흡수가 나타나고 있다.

각 리그닌의 IR 분석 결과 일반적으로 리그닌 고유의 흡수대를 나타내고 있다.  $1710\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수대가 초산 리그닌에 비해 현저하게 줄어든 것은 초산 리그닌에 존재하는 acetyl기의 탈리가 일어났기 때문이라 생각된다. PEG와 EG를 용제로 액화한 리그닌의 경우 측쇄반응이 IR 상으로는 약하게 일어났음을 알 수 있고 초산 리그닌과의 큰 차이는 나타나지 않았다. 페놀 액화 리그닌의 경우  $3290\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수대가 크게 나타난 것은 페놀성 수산기가 복합적으로 관여하기 때문이라 생각된다. 다이옥산 액화 리그닌의 경우 수산기의 피크가 급격히 줄어들었으나, 그 외에는 전형적인 리그닌의 흡수대를 나타냈다.

#### 라. 리그닌의 $^1\text{H-NMR}$ 분석

Fig. 3-83~84는 초산 리그닌 및 초산 리그닌을 PEG와 EG 혼합용제, phenol 및 dioxane으로 각각 액화한 리그닌을 무수초산/피리딘 용액으로 아세틸화 시킨 후  $\text{CDCl}_3$ 에 용해시켜 측정의  $^1\text{H-NMR}$  분석 결과를 나타낸 것이다.

분석결과 무반응 초산 lignin에 비하여 PEG, phenol, dioxane을 용제로 사용하여 액화한 lignin은 측쇄 -OH(1.4 - 2.0ppm)에 도입된 아세틸기

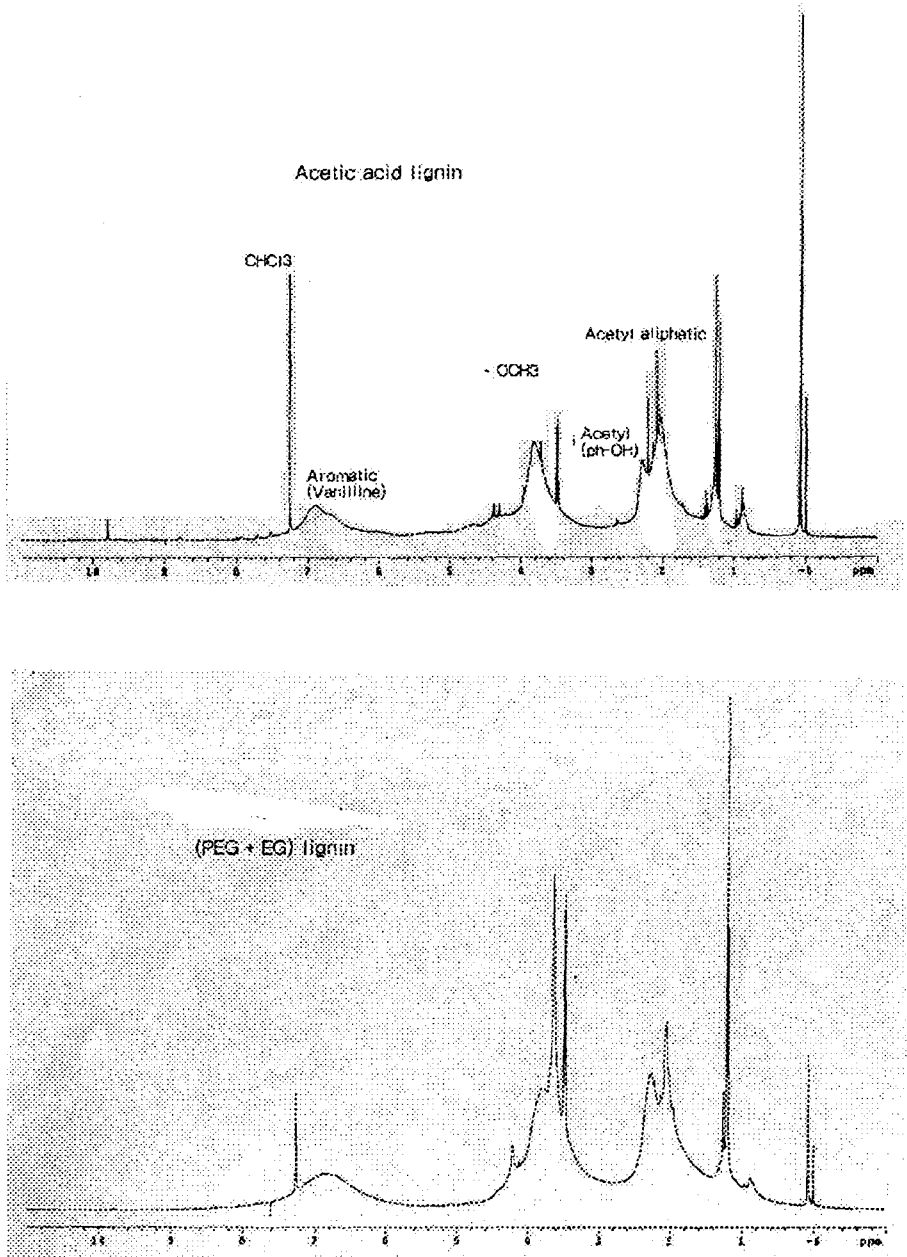


Fig. 3-83.  $^1\text{H-NMR}$  of acetosolv lignin and liquefied acetosolv lignin with PEG and EG.



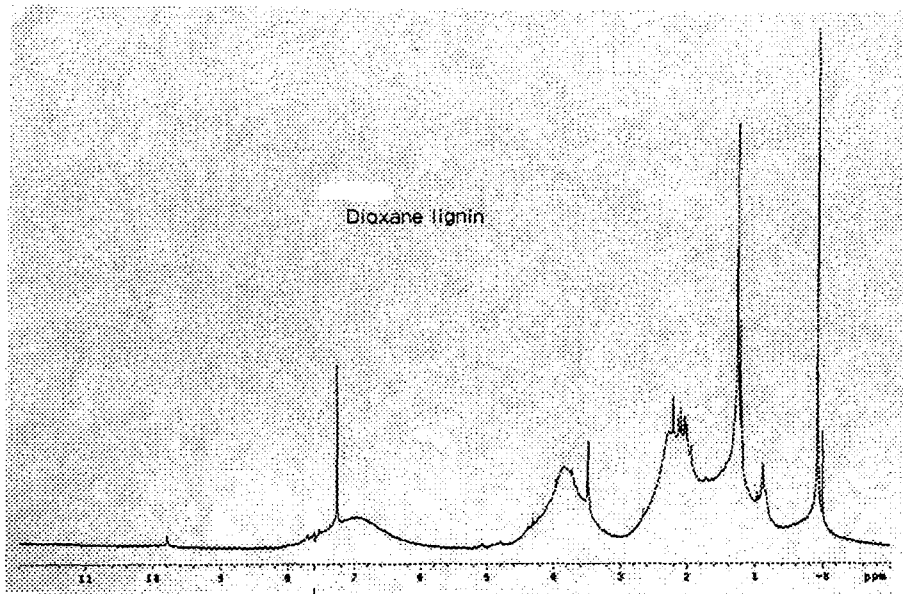
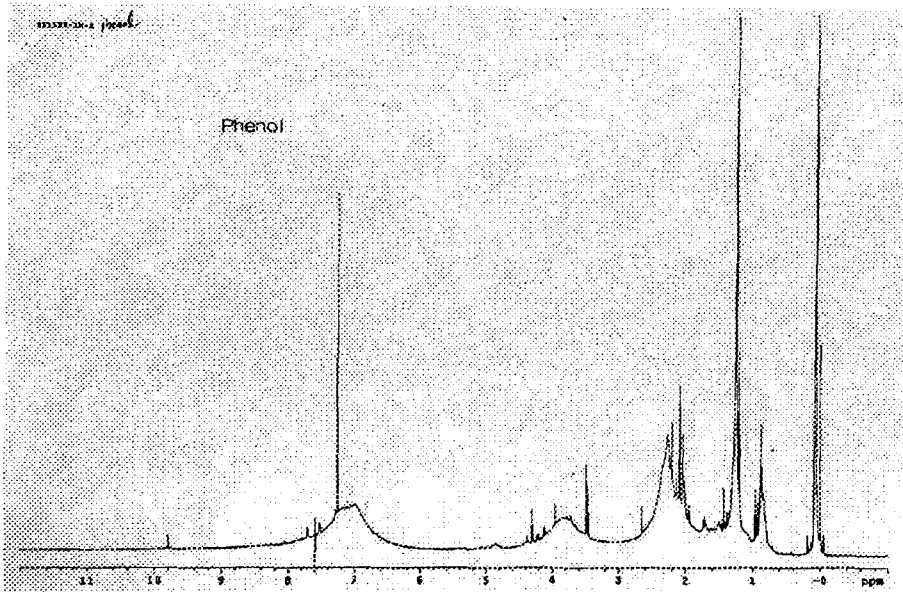


Fig.3-84.  $^1\text{H}$ -NMR of liquefied acetosolv lignin with phenol and dioxane.

유래의 proton 흡수가 PEG → dioxane → phenol의 순으로 약해진 것으로 PEG → dioxane → phenol의 순으로 lignin 측쇄구조에 변형이 많은 것으로 추측할 수 있다. 한편, 3.3 - 4.0ppm의 methoxyl기에서 유래하는 proton의 농도는 특히 phenol의 경우 현저히 감소하는 경향을 보이고 있으므로 phenol에 의한 액화처리시 방향핵 중의 탈 methoxyl반응이 많이 진행되는 것으로 판단된다. 그러나 페놀성수산기(2.2-2.6ppm)에 도입된 아세틸기 유래의 proton이나 guaiacyl핵(6.7-7.1ppm)에서 유래하는 proton은 초산 lignin의 그것과 그다지 상이하지 않는다는 점은 각 용제를 사용한 액화처리에 의해 방향핵에서의 화학적 변화는 미미하다고 할 수 있다.

이상의 결과, 액화 리그닌의 분석결과를 요약하면 액화과정에서 리그닌의 반응은 리그닌의 측쇄구조에 변형이 많이 나타났고 페놀의 경우 방향핵중의 탈 methoxyl반응이 많이 일어났다고 판단되며, 전체적으로 액화처리에 의한 방향핵에서의 화학적변화는 미미하다고 할 수 있다.

## 제 2항 리그노설포네이트와 크라프트리그닌 액화물의 분석

### 1. 공시재료

액화리그닌 시료는 시판되고 있는 리그노설포네이트(LSA, 동경화성사 L0098 GE01)와 잣나무로 조제한 크라프트 리그닌을 사용하였다. 크라프트 리그닌 조제방법은 잣나무 목분을 크라프트펄프 조건하에서 증해하여 폐액 중의 침전 리그닌을 분리하여 THF(tetrahydrofuran) 또는 아세톤에 용리시킨 후 증류수에 재 침전시켜서 그 침전을 진공여과하여 수집·건조하였다.

### 2. 연구방법

#### 가. 리그닌의 액화

리그닌의 액화는 시료인 리그닌설포산과 KP리그닌을 목재 액화조건

인 Table 3-32와 같이 액화시켰다. 액화물은 다이옥산이나 아세톤으로 희석하여 1G4 글라스필터로 흡인, 여과하였으며, 잔사의 무게를 측정하여 액화율을 구하였다.

Table 3-32. Treatment condition and yield of liquefied lignins

Time (min.)	Temp. (°C)	Solvent	Yield	Remark
60	180	phenol (N <sub>2</sub> gas)	99.4% (LSA) 99.9% (KP lignin)	1G4

#### 나. 기기분석

적외선분광분석 스펙트럼은 KBr 펠렛(pellet)을 제조하거나 NaCl판으로 측정하였으며, 기기는 BIO-RAD사의 FT-IR Spectrometer(SPC-300)와 JASCO사의 IR-Report-100을 사용하였다. 1H- 및 13C-NMR분석은 Varian Gemini 200과 Bruker 400MHz NMR-Spectrometer를 사용하여 측정하였다. GC-MS(Gas Chromatography-Mass Spectrometer)스펙트럼은 Hewlett-Packard사의 5890 II GC, 5898 Mass Spectrometer를 사용하여 각 분획물의 질량을 분석하였다.

#### 다. 액화리그닌

액화한 크라프트 리그닌과 리그노설포네이트 흑액을 알칼리성 증류수와 클로로포름으로 분리하여 각 분획물로 분별하였다.

##### 1) 크라프트 리그닌 액화물의 분리

잣나무 크라프트리그닌 2.43g을 액화한 후 액화물은 Fig.3-85와 같이 추출 분리 하였다. 황산과 일부 페놀을 제거하기 위하여 증류수를 사용하여 수용부와 수불용부로 나누었다. 수불용부 중에 잔존하는 페놀을 제거하기 위하여 클로로포름을 넣고 알칼리성 증류수(NaOH, pH=8) 충분히 세척시켜 수용성 부분 KL-1(0.06g)과 클로로포름용성 부분 KL-2(2.21g)를 얻었다.

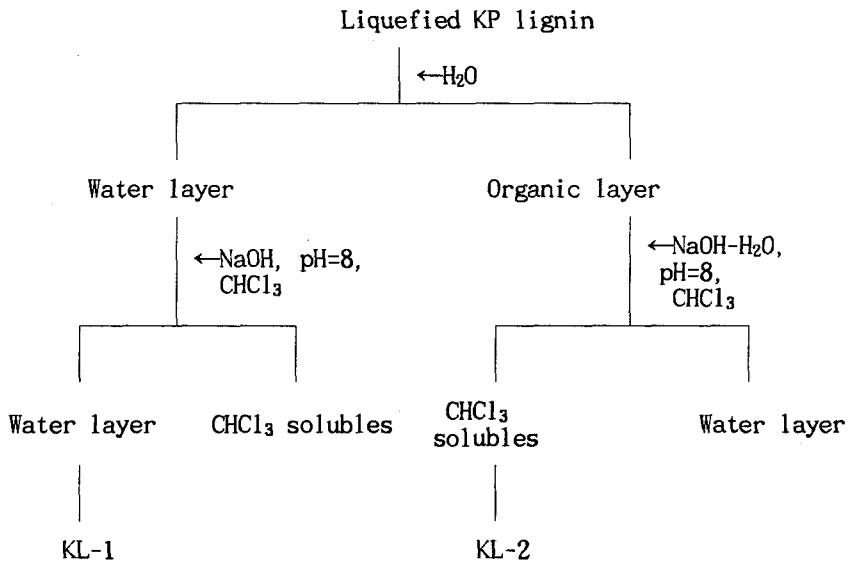


Fig. 3-85. The extraction of liquefied kraft lignin from Korean pine

## 2) 리그노설포네이트 액화물의 분리

리그노설포네이트 6.01g를 액화한 후 액화물은 Fig. 3-86과 같이 추출 분리하였다. 먼저 클로로포름으로 액화물을 용해한 후 포화  $\text{NaHCO}_3$  수용액으로 충분히 세척함으로써 황산을 함유하는 수층과 클로로포름층으로 분리하였다. 황산을 함유하는 수층은 25%  $\text{HCl-H}_2\text{O}$ 로 pH=6까지 중화시키고 클로로포름을 용매로 하여 클로로포름 용성부분 Ls-1(0.36g)을 추출하였다. E한 +황산을 제거한 액화물이 있는 클로로포름층은 폐놀을 제거하기 위하여  $\text{NaOH}$ 수용액(pH=8)으로 충분히 세척하여 클로로포름용성 부분 LS-2(5.40g)를 얻었다.

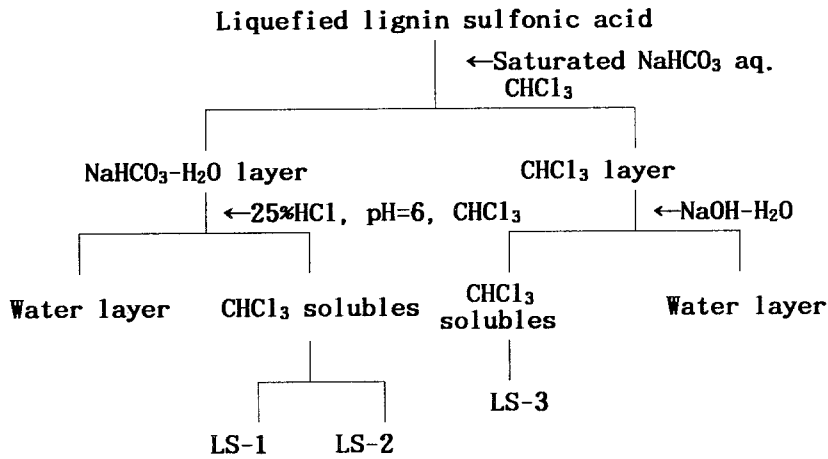


Fig.3-86. The extraction of liquefied liginosulfonic acid

### 3. 연구결과

#### 가. 액화 리그닌의 분석

리그닌을 용매 추출하여 얻은 분획물 KL-1, KL-2, LS-1, LS-2, LS-3 분획물에 대해 IR 스펙트럼,  $^1\text{H-NMR}$  및  $^{13}\text{C-NMR}$  스펙트럼, GC-MS 분석을 행하였다. 또한 리그닌의 액화 전후의 구조적 변화를 알기 위하여 시료 크라프트 리그닌과 리그노설포네이트도 IR과 NMR 스펙트럼을 측정하여 비교 고찰하였다.  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼의 해석은 Sarkanen(1971),  $^{13}\text{C-NMR}$  스펙트럼의 해석은 中野(1979), Mass 스펙트럼의 해석은 분석기기에 내장된 Library search와 Silverstien(1991)과 Wiley(1998)의 데이터를 기포로 하여 분석하였다.

#### 1) IR 分析

Fig.3-85~86과 같이 분리한 크라프트 리그닌의 분획물 KL-1, KL-2와 리그노설포네이트의 분획물 LS-1, LS-2를 분석하기 위하여 적외선 분광분

석 스펙트럼을 측정하였고, Table 3-33에 요약 정리하였다.

Table 3-33. Assignment of infrared absorption band in liquefied lignin.

KP lignin	Position in $\text{cm}^{-1}$					Band Origin
	KL-1	KL-2	LSA.	LS-1	LS-2	
3200-3500(w)	3180-3510(s)	3200-3500(s)	3200-3500(s)	3200-3510(m)	3100-3500(m)	O-H stretching H-bonded)
3025(m) 3050(m)	3070, 3100(s)	3010-3150(w)	3179, 3245(m)	3120-3130(m)	3070, 3120(w)	Aromatic C-H stretching
2850 2950(w)	2980(w)	2800-2990(w)	2850 2950(w)	2825-2980(w)	2850 2950(w)	Aliphatic C-H
1640-1749(s)	1630-1660(s)	1630-1675(m)	1610-1690(s)	1640-1660(w)	1710, 1770(w)	Ester, Carbonyl
1600-1610(m)	1580-1620(w)	1590-1600(m)	1580-1610(s)	1580-1600(s)	1590-1600(s)	Aromatic C=C stretching
1430(m) 1500-1560(s)	1560-1600(w)	1460(m) 1500(m)	1430(m) 1500-1530(s)	1450-1510(s)	1465-1500(s)	Aromatic C=C stretching
				1140(m)	1140(m)	S=O stretching
1130(w)		1130-1145(s)		1130(w)	1130-1145(s)	guaiacyl C-H
1160-1320(m)	1160-1300 1330(w)	1240, 1285(m)	1300, 1250(w)	1200-1265(m)	1160-1260(s)	C-O deformation
			1025(m)	1100(w)	1050, 1010(s)	S=O
			960, 980(m)		960(m) 980(w)	C-S deformation
815, 850(m)	760, 820(s)	760, 820(s)	800, 830(m)	755, 815(s)	690-880(s)	Aromatic =C-H OOP bending

크라프트 리그닌의 적외선분광분석 스펙트럼에서,  $3500-3200\text{cm}^{-1}$ 는 H-bonded 수산기의 신축진동(stretching)이,  $3025, 3050\text{cm}^{-1}$ 는 방향족의 C-H결합의 신축진동,  $2950, 2850\text{cm}^{-1}$ 는 지방성C-H결합의 신축진동, $1749\text{cm}^{-1}$ 는 비공역 카르보닐에스테르,  $1605, 1500, 1460\text{cm}^{-1}$ 는 방향족의 골격진동 (ring stretch)이  $1270\text{cm}^{-1}$ 에 guaiacyl 핵의 약한 흡수가 보이고 있으며,  $668\text{cm}^{-1}$ 에 중간강도의 방향족의 =C-H 면외변각진동(out-of plane bending) 등이 나타나고 있는데, 이는 리그닌의 전형적인 흡수 패턴들이다.

KL -1 분획물의 적외선분광분석 스펙트럼은 크라프트 리그닌의 적외선분광분석 스펙트럼과 매우 유사하나 H-bonded 수산기, 에스테르기, 카르보닐기, 방향족의 흡수가 상당히 강하게 나타나고 있는데  $3510-3180\text{cm}^{-1}$ 에 H-bonded수산기의 신축진동이,  $3070, 3100\text{cm}^{-1}$ 에 방향족의 C-H결합,  $2980\text{cm}^{-1}$ 에 지방성C-H 결합의 신축진동이, $1660-1630\text{cm}^{-1}$ 에 카르보닐기의 신축진동,  $820, 760\text{cm}^{-1}$ 에 방향족의 면외변각진동의 흡수가 나타나고 있다.

KL-2 분획물의 적외선분광분석 스펙트럼은  $3380\text{cm}^{-1}$ 의 수산기의 신축진동이,  $1660\text{cm}^{-1}$ 의 카르보닐기의 신축진동이,  $1600, 1595, 1465\text{cm}^{-1}$ 의 방향족의 골격진동이,  $1270, 1240\text{cm}^{-1}$ 의 C-O기의 신축진동이,  $1145, 1130\text{cm}^{-1}$ 의 guaiacyl 핵의 골격진도의 흡수가 보이며,  $1020, 1005, 995\text{cm}^{-1}$ 의 용매 DMSOdml 강한 피크이며,  $820, 760\text{cm}^{-1}$ 에서 방향족 =C-H결합의 면외 변각진동이 나타나고 있는데 이는 방향족의 변환을 의미한다. 이러한 결과는 골격진동 방향족이 변각진동 방향족으로 많이 변화 되었음을 알 수 있다.

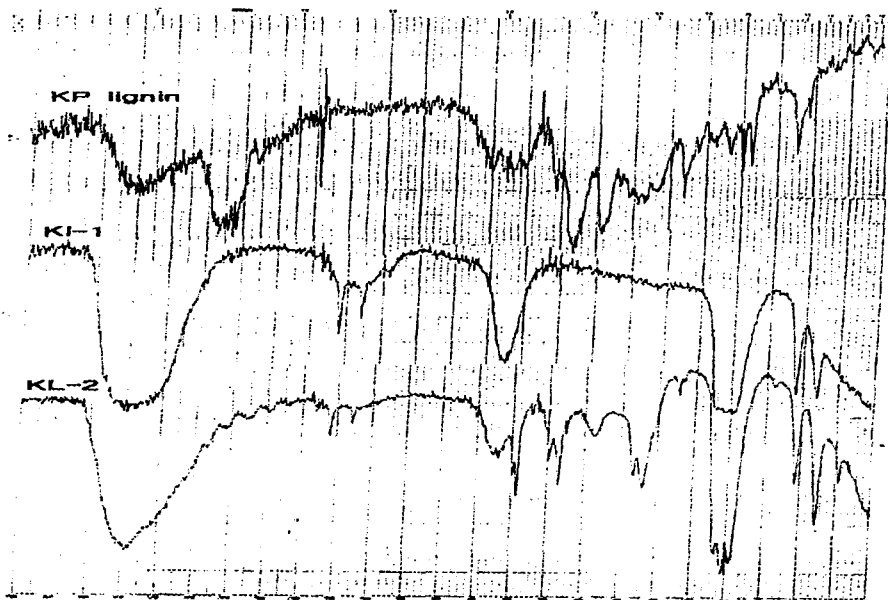


Fig.3-87. IR spectra of KP lignin and liquefied lignin fraction.

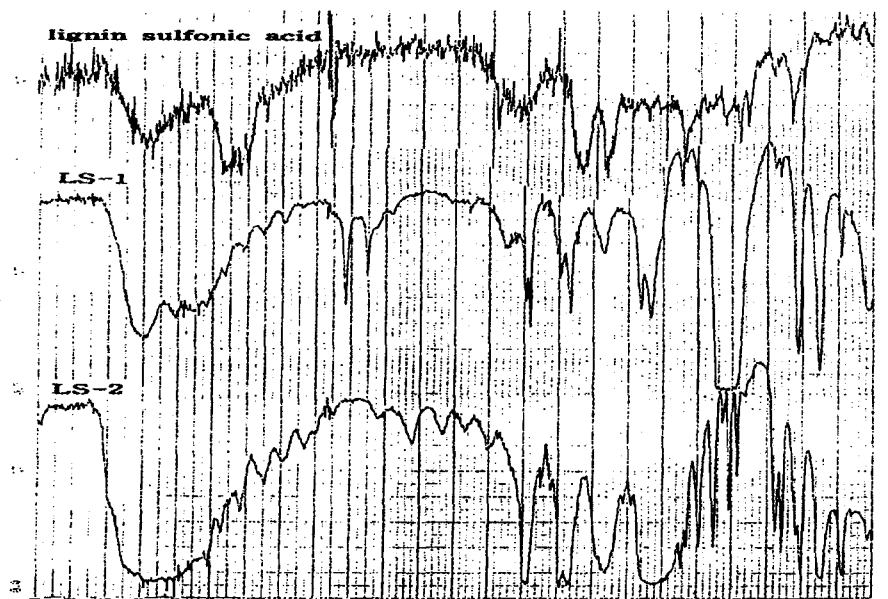


Fig.3-88. IR spectra of lignin sulfonic acid and liquefied lignin sulfonic acid fraction.



리그노설포네이트 액화 전의 적외선 분광분석 스펙트럼에서 3500-3400 $\text{cm}^{-1}$ 에 강한 OH기의 신축진동이, 1680 $\text{cm}^{-1}$ 의 카르보닐기의 신축진동이, 1605, 1585, 1460 $\text{cm}^{-1}$ 의 방향핵의 골격진동, 1140 $\text{cm}^{-1}$ 의 S=O결합의 신축진동, 830, 800 $\text{cm}^{-1}$ 은 방향핵 =C-H결합의 면외변각진동이 잘 나타나고 있다. LS-1 분획물의 적외선분광분석 스펙트럼에서도 유사한 피크가 나타나는데 3400 $\text{cm}^{-1}$ 에 강한 수산기의 신축진동과 1595, 1500, 1460 $\text{cm}^{-1}$ 에 방향핵의 골격진동이 약하게 나타나는 반면 805, 760 $\text{cm}^{-1}$ 에 방향핵의 면외 변각진동이 강하게 나타나는 것이 특징이다. 또한 1265, 1240 $\text{cm}^{-1}$ 의 guaiacyl 핵의 골격진동의 흡수도 비교적 강하게 나타나고 있다. 1140 $\text{cm}^{-1}$ 은 S=O결합의 신축진동이다. 1050-995 $\text{cm}^{-1}$ 에 강한 피크는 DMSO 용매 피크이다.

LS-2 분획물의 적외선 분광분석 스펙트럼로서 3400-3200 $\text{cm}^{-1}$ 에 강한 수산기의 흡수가, 1595, 1495, 1470 $\text{cm}^{-1}$ 의 방향핵의 골격진동이 비교적 강하게 나타나며, 1145, 1130 $\text{cm}^{-1}$ 은 guaiacyl 핵의 상한 피크이다. 아울러 690-880 $\text{cm}^{-1}$ 에 방향핵 C-H결합의 면외진동 피크도 강하게 나타나고 있다.

이상의 결과, 적외선분광분석 스펙트럼의 변화는 지방성 C-H 결합의 신축진동의 감소, guaiacyl 핵의 C-H결합의 신축진동과 카르보닐기 C=O의 신축진동의 증가가 그 특징으로 나타나고 있는데, 이는 리그닌의 에테르결합 등이 개열된 결과라고 생각된다.

## 2) GC-Mass 분석

액화 크라프트 리그닌의 분획물 KL-1, KL-2와 액화 리그노설포네이트의 분획물 LS-1, LS-2의 GC-MS 스펙트럼을 다음과 같은 조건하에 GC-MS를 측정하였고 기기에 내장되어 있는 Library search 분석 방법을 사용하여 분석하였다.

칼럼은 HP-FFAP (50m×0.2mm×0.33 $\mu\text{m}$ ), injector temperature 는 220 $^{\circ}\text{C}$ ,

carrier gas는 He 0.5ml/min., electron energy는 70eV을 사용하는 분석조건이었다.

GC-MS spectra는 Fig.3-89~92와 같으며 각 분획물의 mass 데이터를 table 3-34에 요약 정리하였다.

Table 3-34. GC-MS of liquefied KP lignin and liginosulfonic acid

Fraction	RT (min.)	Compound	Mass list(m/z %)
KL-1	24.59	phenol	94, 66, 39
KL-2	22.89	2-syringyl-2-butanol	173, 155, 133, 119, 104, 91, 55, 41
	23.14	guaiacol	124, 109, 81, 53
	23.69	3-syringyl-1,3-butandiol	243, 205, 173, 159, 155, 133, 119, 111, 91, 71, 43
	24.50	Phenol	94, 76, 39
LS-1	18.60	furancarboxylic acid-pentanic acid-3-ester	118, 110, 95, 89, 68, 63, 39
	20.10	acetic acid phenyl ester	136, 94, 77, 66, 43
	20.80	1-phenyl ethanol	120, 105, 77, 51
	23.13	guaiacol	124, 109, 81, 53
	23.53	3-syrigyl-1,3-dibutanol	243, 217, 173, 159, 155, 133, 119, 105, 91, 71, 43
	24.50	phenol	94, 66, 50
LS-2	6.77	ethanol	124, 109, 81, 63, 53
	23.24	guaiacol	124, 109, 81, 53
	23.49	3-phenyl-1-butanol	150, 119, 91, 56, 43
	24.12	3-syrigyl-1,3-dibutanol	243, 217, 173, 159, 155, 133, 119, 105, 91, 71, 43
	24.41	phenol	94, 76, 39

가) 분획물 KL-1

수가용부인 분획물 KL-1 의 GC-MS spectrum은 Fig. 8과 같으며 주로 3 개 화합물이 분리되었다. Mass에서 retention time 20.38min은 용매 DMSO 피크이며, 24.59min에 검출된 38%인 화합물은 페놀 1로 결정하였다.

나) 분획물 KL-2

분획물 KL-2는 유기농매 분획물로 GC-MS spectrum에서는 RT 9.11min에 나타나고 있는 용매 클로로포름의 피크 외에 면적 94%인 phenol의 피크가 24min에서 잘 나타나고 있다. 그리고 23.13min에 나타나는 면적 5%인 피크는 cyclobutene 양이온으로 이 화합물은 guaiacol의 구조로 결정하였는데 리그닌 분해물의 가장 중요한 화합물이다. RT 22.89min에 나타나는 물질은 2-syringyl-2-butanol의 구조로, 23.69min에 나타나는 화합물은 3-syringyl-1,3-dibutanol의 구조로 결정하였다.

다) 분획물 LS-1

분획물 LS-1의 GC-MS spectrum에서는 RT 9.12min.과 10.23min.에 나타나는 용매 클로로포름과 디옥산의 피크를 무시하면 주로 24min.는 면적 98%인 페놀의 피크이었다. RT 23min.에서는 guaiacol, RT 20.10min.의 피크는 acetic acid phenyl ester(phenyl acetate), RT 20.80min.의 피크는 1-phenyl ethanone으로, RT 23.53min에 피크의 물질 구조는 분획물 KL-2 RT 23.7min에 나타나는 물질과 같으며, 3-syringyl-1,3-dibutanol의 구조, RT 18.60min.에 나타나는 화합물의 구조는 furancarboxylic acid pentanic acid-3-ester로 추정하였다.

라) 분획물 LS-2

분획물 LS-2의 GC spectrum에 의하여 phenol을 제외하고 guaiacol과 ethanol를 분석하였다. 또한 RT 24.11min.에 나타나는 물질은 분획물 KL-2 RT 23.7min., 분획물 LS-1 RT 23.5min.에 나타나는 물질과 같다. 이 화합물을 3-syringyl-1,3-dibutanol의 구조로 결정하였다. 23.49min.에 나타나는 물질의 mass spectrum의 화합물을 3-phenyl-1-butanol의 구조로 결정하였다.

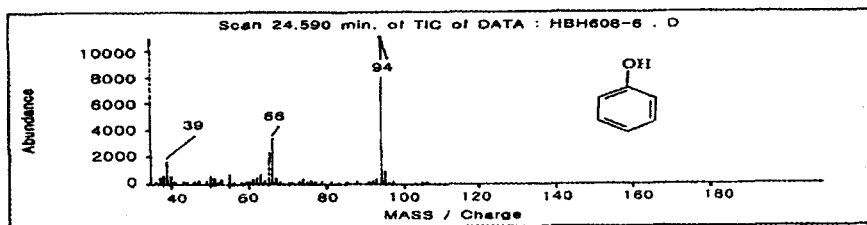
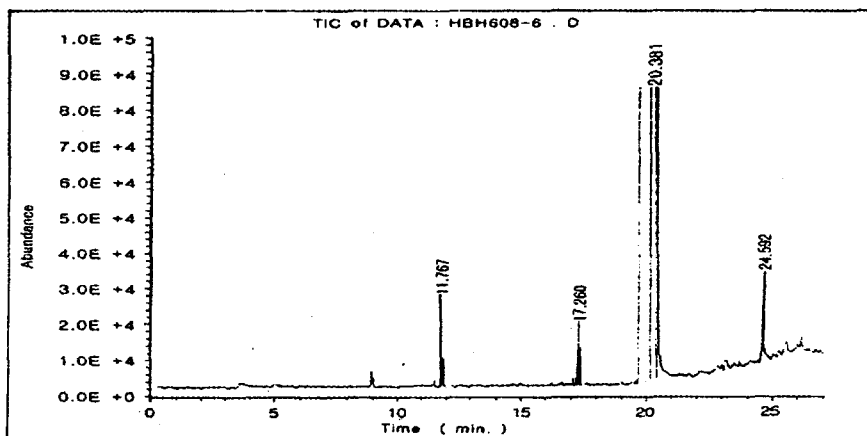


Fig.3-89. GC-MS spectrum of KL-1

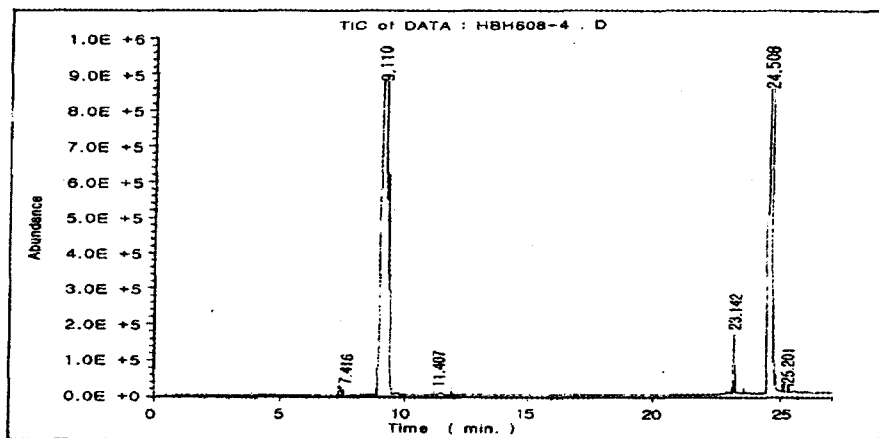


Fig.3-90. GC-MS spectrum of KL-2

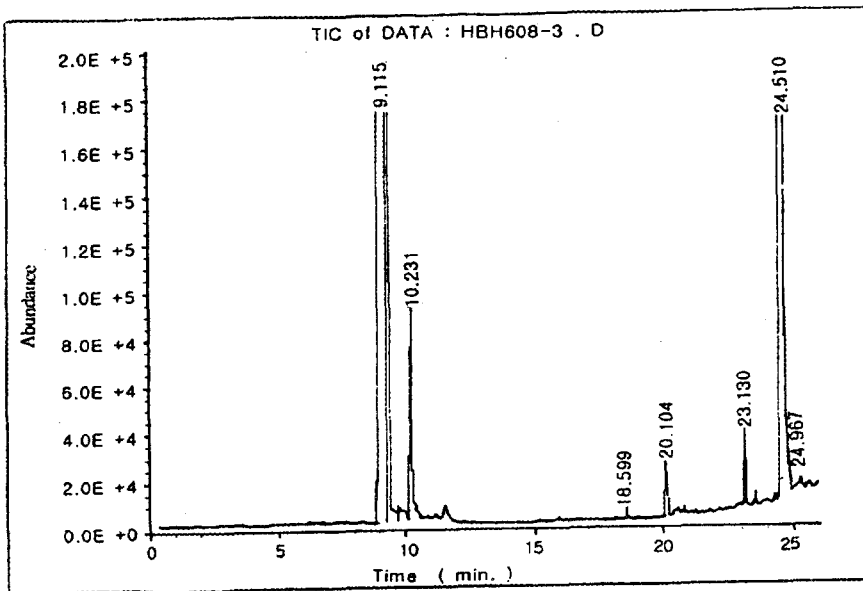


Fig.3-91. GC-MS spectrum of LS-1

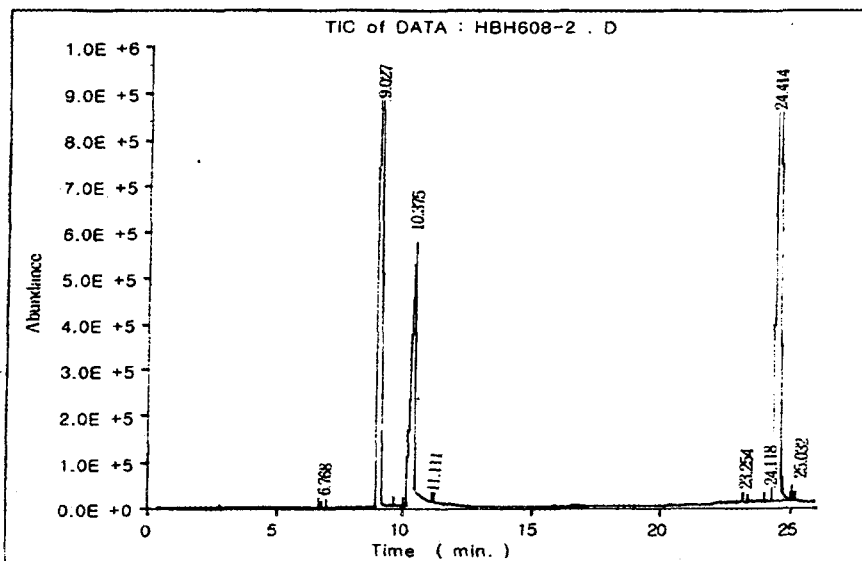


Fig.3-92. GC-MS spectrum of LS-2

### 3) $^1\text{H}$ - 및 $^{13}\text{C}$ -NMR 分析

두 시료, 크라프트 리그닌과 리그노설폰네이트, 그리고 그들의 액화 된 분획물들의  $^1\text{H}$ - 및  $^{13}\text{C}$ -NMR(400MHz, DMSO- $d_6$ )을 측정하였으며, 액화 전 후의 리그닌의 방향핵과 functional group의 chemical shift 등의 변화를 비교 분석하였다.

#### 가) $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼

크라프트 리그닌과 리그노설폰네이트, 그리고 액화 분리된 분획물들의  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼은 Fig.3-93~98이며, 그 해석 데이터들은 Table 3-35에 요약 정리하였다.

Fig. 3-93은 크라프트 리그닌의  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼로서 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 methoxyl기, 4.03-4.40ppm은 B-O-4 결합, 4.40-5.90ppm은 H-a, b, y 등의 피크이며, 2.00-2.05ppm은 지방족 알코올성 아세틸기이고, 2.05-2.09ppm은 페놀성 아세틸기의 피크이며, 6.56-1.93ppm은 methyl, methylenel의 피크이다.

Fig. 3-94는 KL-2 분획물의  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼인데, 0.874-1.52ppm은 methyl, methylene 기의 피크이며, 2.50ppm, 3.40ppm은 용매의 강한 피크이며, 6.74, 6.76(d, J=8.27)ppm과 7.14, 7.16, 7.18(t, J=8.27)ppm에서 방향핵의 coupling 수소의 시그널이 비교적 약한 피크로 나타내고 있지만 이는 페놀이 H-2, 6과 H-3,5의 피크로 생각된다.

Fig. 3-95는 KL-2분획물의  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼인데, 94%인 페놀 수소의 시그널이 잘 나타나고 있다. 즉, :6.78-6.86( $^1\text{H}$ , t, t J=1.0, 1.0, 7.6, H-4), 6.838, 6.840, 6.859, 6.861(2H, dd, J=1.0, 8.4, H-2,6), 7.16-7.22(2H, dd, J=2.0, 2.4, 2.0, 8.0, H-3,5), 9.41(HO-Ar)로 귀속한

Table 3-35. <sup>1</sup>H-NMR assignment of KL-1, KL-2, LS-1, LS-2, LS-3 fractions, KP lignin and lignin sulfonic acid.

Signals (ppm)						Assignment
KP lignin	KL-1	KL-2	LSA	LS-1	LS-2	
10.08 9.88-9.20 8.92-8.38	10.22 9.33 9.01	9.28 9.25 8.91	9.64  8.39	9.28 8.31 8.15	9.90-9.40 9.33-9.04 8.89 8.71-8.59	CHO Phenol OH
7.92	7.72, 7.71 7.68				7.77-7.61 7.52-7.45	
7.37-7.27 7.32-7.20		7.40-7.24	7.48-7.30	7.45-7.42	7.43, 7.41 7.39-7.20	H-Ar(카르보 닐과 공역)
7.19-7.17		7.22 7.16	7.18-7.05	7.18-7.14	7.12	H-Ar(수사 기와 공역)
7.13-7.02		7.13-6.96		7.04-7.02	7.08-6.91	H-Ar(p-CHO) H-G
6.98-6.88	6.94, 6.90 6.84, 6.78	6.93-6.88 6.78	6.93-6.89 6.80-6.73	6.99-6.80	6.99-6.81 6.71-6.59	H-Ar(p-OH) H-Ar-S
6.83-6.65 6.62-6.51 6.47-6.30	6.76, 6.74 6.70 6.67, 6.60 6.47, 6.34	6.77-6.68 6.66-6.58	6.69-6.58 6.50-6.33	6.78-6.66 6.63-6.55	6.71-6.59 6.58-6.50	Vinylic $\alpha$ -H H-Ar-S
5.43	6.17	6.17	6.17, 5.15	5.59, 5.22	5.42-5.23	Vinylic $\beta$ -H $\alpha$ -H( $\beta$ -1, $\beta$ -0-4)
5.09-4.03  3.67-3.47 3.33-2.83	4.19-3.40  3.40 3.08	3.92, 3.86, 3.83, 3.82, 3.79, 3.76, 3.74, 3.73, 3.57	4.93 3.86  3.71  3.61, 3.56, 3.30-3.14	4.07-2.50  3.78-3.57	4.70-3.60  3.47 3.39-2.57	H- $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ HC-O, HC-O, H <sub>3</sub> C-O
2.60-2.41	2.99-2.56 2.33 2.25-2.17	2.37 2.26 2.20 2.19	2.96-2.61 2.50, 2.22, 2.13-2.05	2.33, 2.27	2.33, 2.27, 2.21, 2.13-2.12	Aromatic H <sub>3</sub> C-CO
2.09-2.02 1.99-1.93 1.83 1.78-1.66 1.60-1.57	2.09, 1.98 1.91, 1.85, 1.76, 1.66, 1.63, 1.59		2.00  1.78	2.14 1.92	2.08	Aliphatic H <sub>3</sub> C-CO ArAc(o-Ar)
1.52-1.39 1.32-1.19 1.05-0.96 0.92-0.89 0.87-0.80 0.72-0.70 0.60-0.56 0.48-0.43	1.52, 1.45 1.31-1.24 1.15 1.00-0.99 0.86-0.74	1.52-1.49 1.35, 1.26, 1.19-1.16  0.88	1.29-1.12  0.87-0.78	1.44 1.26, 1.24, 1.15	1.59-1.40 1.23 1.16-1.11 1.09-1.06 0.86	methylene methyl

다. 5%인 guaiacol의 방향족 수소는 페놀 수소와 overlap됨으로 잘 나타나지 않지만 3.80ppm에서 methoxyl기의 피크가 잘 보인다.

Fig. 3-96은 리그노설포네이트의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼로서, 전형적인 리그닌 흡수 패턴이다. 즉, 1.12-1.29, 1.78-2.00ppm은 methyl, methylene기의 피크이고, 3.56-3.71ppm은 methoxyl 기의 피크, 3.86-4.93ppm은 H- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  등의 피크, 2.50, 4.20ppm의 강한 피크는 용매의 피크, 4.93-5.15ppm은 H $\alpha$ ,  $\beta$ -1,  $\beta$ -0-4의 피크들, 6.33-7.42ppm은 방향족의 피크이며, 8.39, 9.64ppm aldehyde, 혹은 hydroxyl기의 피크들이다.

Fig. 3-97은 LS-1 분획물의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼으로서, 98%인 페놀의 수소들의 시그널이 잘 나타나고 있다. 즉,  $\delta$ : 6.751-6.768(1H, tt,  $J=1.0, 1.0, 1.1, 7.3$ , H-4), 6.770-6.790(dd,  $J=1.0, 8.5$ , H-2, 6), 7.141-7.194 (2H, tt,  $J= 2.0, 2.4, 2.1, 7.6$ , H-3,5), 9.82(OH-Ac)로 귀속된다. 0.68%인 acetic acid phenyl ester와 0.24%인 1-phenyl ethanone의 acetyl 기의 시그널은 각각 2.08, 2.27 ppm에서 약하게 나타나고 있다. 또는 0.78%인 guaiacol의 methoxyl기의 시그널은 3.70ppm에서 singlet로 잘 나타나고 있다. 그리고 다른 약한 피크들은 13.61-3.94 ppm에서 methoxyl기  $\alpha$ -H,  $\beta$ H,  $\gamma$ -H 등이고, 6.50-7.41ppm은 방향족 수소의 피크이다.

Fig. 3-98은 LS-2 분획물의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼으로서 98.6%인 phenol  $J=7.3$ , H-4), 6.90, 6.92(2H, d,  $J=8.0$ , H-2,6), 7.20, 7.23, 7.25(2H, t,  $J=7.9$ , H-3,5), 9.43(1H, s, HO-Ac)으로 귀속된다. 그리고 0.21%인 ethanol 수소의 시그널들이 : 1.17, 1.18, 1.20(3H, t,  $\text{CH}_3$ ), 3.60-3.63 (2H, m,  $\text{CH}_2$ )로 귀속된다. 0.26%인 guaiacol의 methoxyl기의 시그널은 4.12ppm에서 나타나고 있다. 또는 다른 약하게 나타나는 피크들은 3.59 ppm에서 methoxyl기의 피크, 6.62-6.72, 6.95-7.15, 7.28-7.44ppm에서 방향족의 피크를 잘 나타나고 있다.



이상의 결과 방향족의 개열등의 큰 변화는 없었으나, 각종 에테르 결합, 측쇄의 변화가 있었음을 확인할 수 있었다.

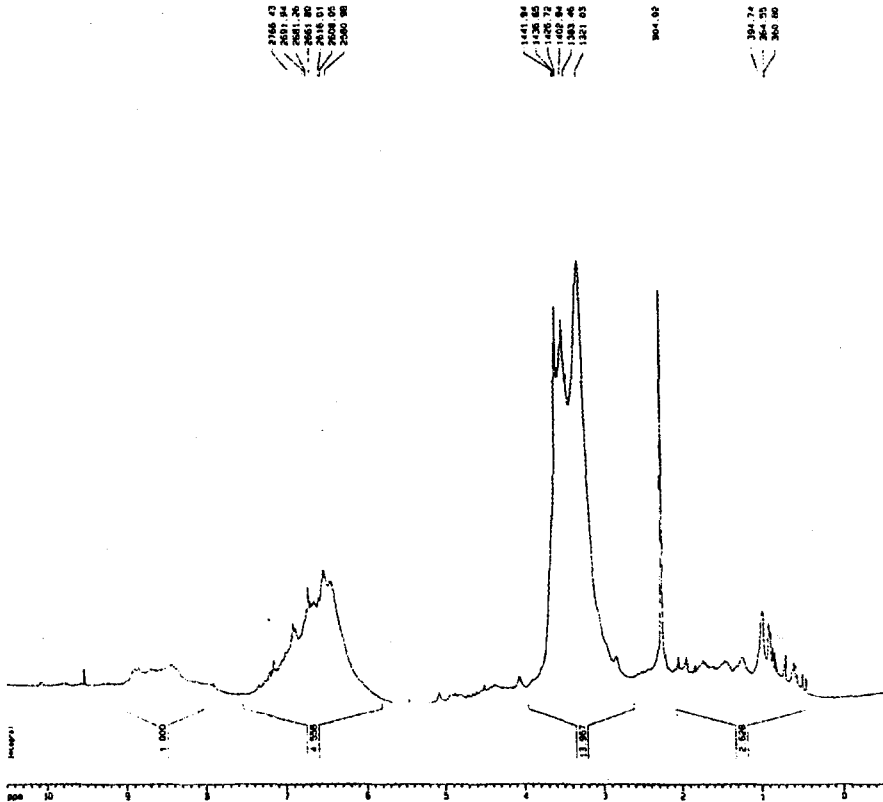


Fig.3-93.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of KP lignin

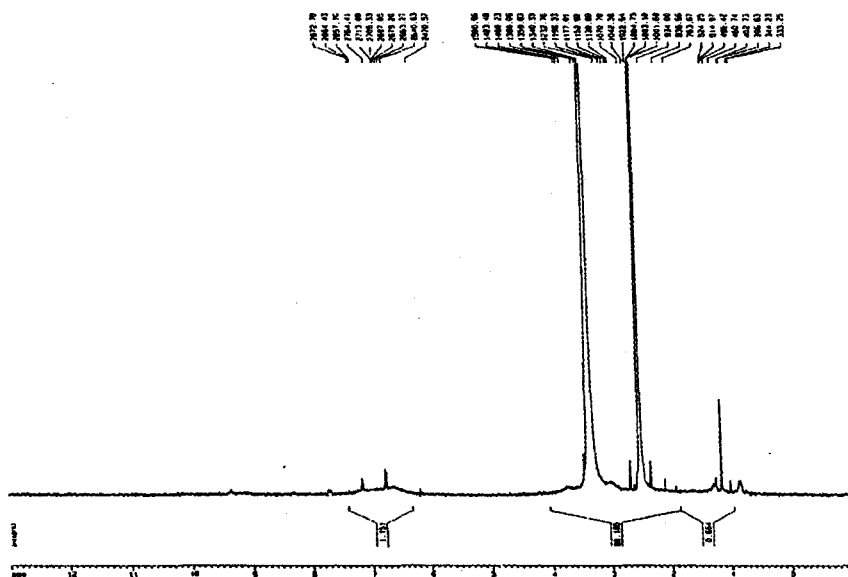


Fig.3-94.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of KL-1 from liquefied KP lignin

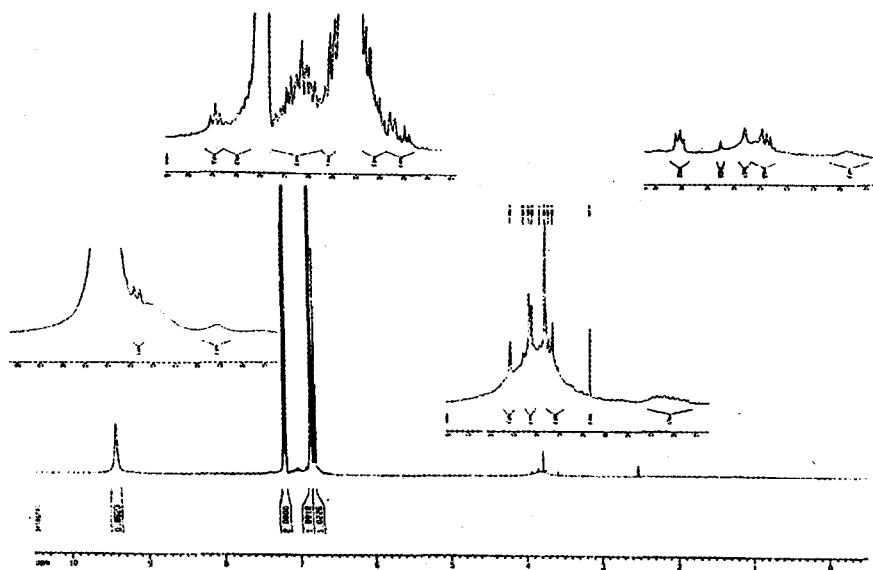


Fig.3-95.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of KL-2 from liquefied KP lignin

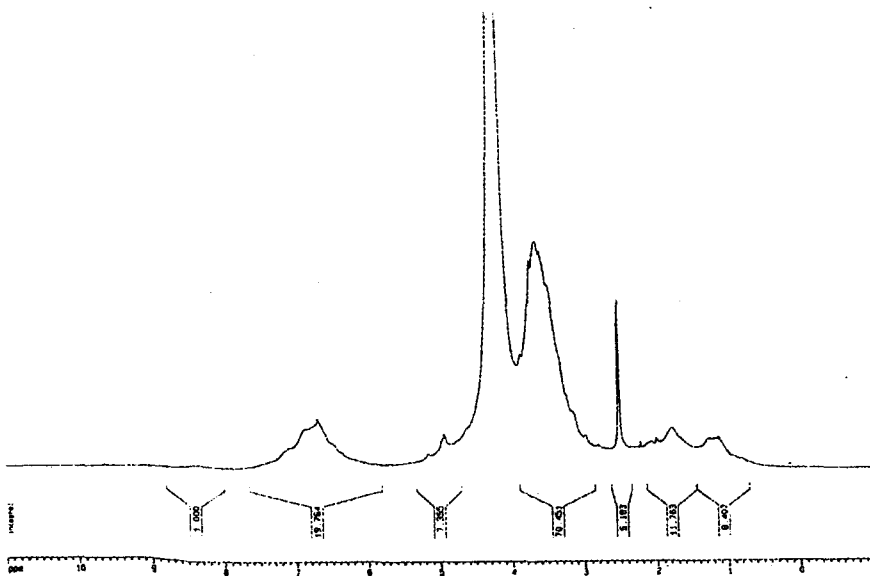


Fig.3-96.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of lignin sulfonic acid.

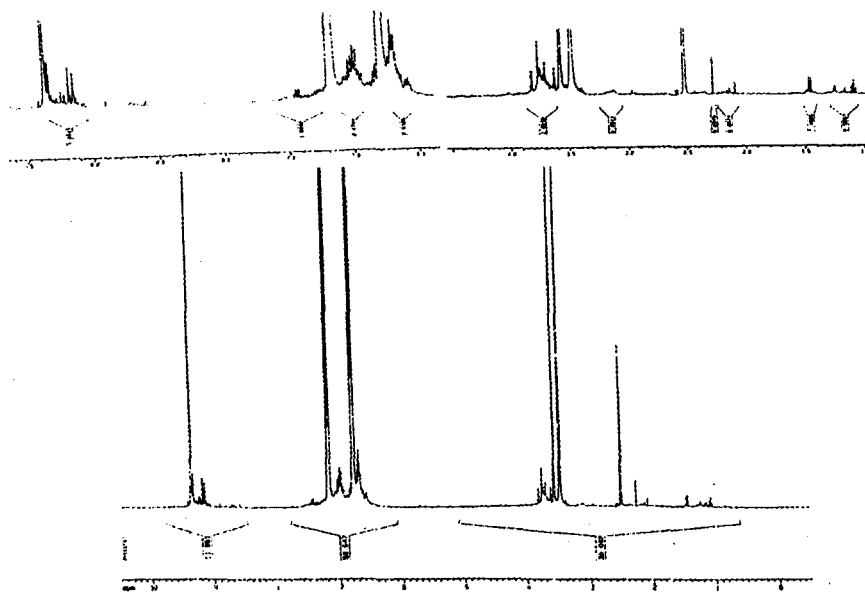


Fig.3-97.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of LS-1 from liquefied lignin sulfonic acid.

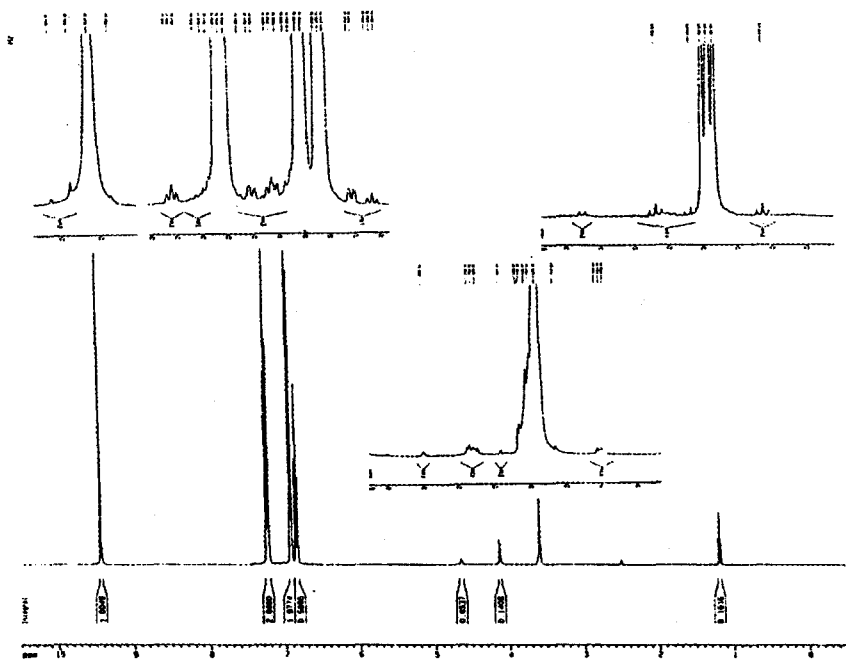


Fig.3-98.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of LS-2 from liquefied lignin sulfonic acid.

#### 나) $^{13}\text{C}$ -NMR 分析

리그닌 두 시료의 액화 분획물의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼은 Fig.3-99~103과 같으며 그 데이터를 Table 3-36~37에 요약 정리하였다.

Fig.3-99는 크라프트리그닌의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼으로 일반적인 리그닌의 흡수패턴을 잘 나타내고 있다. 즉, 191.2, 179.6, 174.7ppm에 CHO, COOH, C=O의 피크, 143.9-153.2ppm에 guaiacyl종의 methoxyl, 수산기와 결합된 탄소의 시그널이 나타나고 있으며, 그 중에 C4-G의 피크는 147.9, 147.4에서 잘 나타나고 있다.  $\delta$ : 134.2(CI-G), 132.0(C $\beta$ ), 128.8-129.8 (C6-phenol, C2, C $\beta$ ), 119.6-126.6 (C6-phenol, C2, C6-G), 115.1-115.7 (C5-G, C3, C5-Phenol), 110.8-111.7(C2-G)등 방향족탄소의 피크로 귀속된다.

Table 3-36. <sup>13</sup>C-NMR Assignment of KL-1, KL-2 fractions KP lignin

Signals (ppm)			Assignment
KP lignin	KL-2	LSA	
191.2 179.6, 174.7			COOH, CHO CH <sub>3</sub> CO
	159.6, 159.5 158.8, 158.0		C <sub>1</sub> -phenol
	157.3-156.4 155.7-155.3		C <sub>4</sub> -G
153.2		153.8-153.2	C <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> -S
148.3-143.9	149.4-148.4	149.0, 148.4	C <sub>3</sub> -G, C <sub>3</sub> , <sub>5</sub> -S
147.9, 146.5 145.2, 144.4 143.8	148.0, 146.9  139.0	148.4	C <sub>4</sub> -G
		137.0	C <sub>1</sub> , C <sub>4</sub> -S
134.2	131.4-130.9		C <sub>1</sub> -G
132.0	132.0		Cβ
129.8-128.8	129.4, 128.3		C <sub>6</sub> -phenol C <sub>2</sub> , Cβ
126.6-119.6	127.2, 121.3 122.7		C <sub>6</sub> -phenol C <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> -G
115.7-115.1	116.0-115.9 115.5-115.1 114.2, 112.6	116.2-114.1	C <sub>5</sub> -G C <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> -phenol
111.7-110.8	108.4		C <sub>2</sub> -G
		107.0, 105.2	C <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> -S
		96.1, 93.5	
74.2	90.9, 68.1	76.2-75.1 74.8-73.0 72.8-68.0	Cα
63.0		82.1-80.0	Cβ
60.4		62.0-60.5	Cγ
55.7	57.2, 55.8	55.3	CH <sub>3</sub> O
46.5, 45.4			
36.5, 34.6-33.8	37.8 36.2		Cα (Ar-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)
31.4	31.1 30.9		Cβ (Ar-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)
29.2-28.7 26.7, 24.9-22.2	  22.7	23.4 20.5	CH <sub>3</sub> -Ac
16.5, 14.1			CH <sub>3</sub>

Table 3-37.  $^{13}\text{C}$ -NMR Assignment of LS-1, LS-2, LS-3 fractions lignin sulfonic acid.

Signals (ppm)				Assignment
LSA	LS-1	LS-2	LS-3	
	181.3 176.4	170.3		COOH, CHO CH <sub>3</sub> CO
	159.1			C <sub>1</sub> -phenol
		156.6-156.0		C <sub>4</sub> -G
153.8-153.2		151.5	154.0	C <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> -S
149.0, 148.4	148.6, 146.9	147.9		C <sub>3</sub> -G, C <sub>3</sub> , <sub>5</sub> -S
148.4			145.3, 143.6 140.0	C <sub>4</sub> -G
137.0	137.1		136.6	C <sub>1</sub> , C <sub>4</sub> -S
	133.9	133.3		C <sub>1</sub> -G
	132.0			C $\beta$
	128.8-127.3	128.1, 127.9		C <sub>6</sub> -phenol C <sub>2</sub> , C $\beta$
	127.3	122.9	122.6	C <sub>6</sub> -phenol C <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> -G
116.2-114.1		113.1	119.2	C <sub>5</sub> -G C <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> -phenol
			110.5	C <sub>2</sub> -G
107.0, 105.2			108.7, 105.2	C <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> -S
96.1, 93.5		99.0, 93.9	101.8, 96.5	
76.2-75.1 74.8-73.0 72.8-68.0			73.6	C $\alpha$
82.1-80.0			87.7	C $\beta$
62.0-60.5			60.54	C $\gamma$
55.3	57.4	57.2-56.5	54.9	CH <sub>3</sub> O
	48.2, 46.5			
	38.3, 35.5 34.7-33.2	35.5		C $\alpha$ (Ar-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)
				C $\beta$ (Ar-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)
23.4 20.5	30.9-30.4 26.7-25.8 24.0-23.0	30.4 21.9, 21.4		CH <sub>3</sub> -Ac
	18.2, 15.8	19.66	16.9	CH <sub>3</sub>

Fig. 3-100은 액화리그닌 분획물 KL-2의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼으로 94%인 페놀 탄소의 시그널로 잘 나타나고 있다. 또한 같은 ppm에서 overlap이 피크가 많이 나타나고 있으므로 액화된 리그닌중에 페놀 구조를 갖고 있는 화합물이 많이 존재하는 것을 알 수 있다. 5%인 guaiacol의 탄소 피크는 57.2( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 114.01(C-3), 116.73(C-6), 120.33(C-5), 120.89(C-4), 148.36(C-1), 149.44(C-2) 등으로 귀속되었다.

Fig. 3-101은 리그노설포네이트의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼이며,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CHO}$  기의 탄소피크는 나타나지 않고, guaiacyl, syringyl기의 탄소 시그널이 나타나고 있다. 그리고 방향족 측쇄의 탄소 시그널이 68.0-72.8, 73.0-74.8, 75.1-76.2( $\text{C}\alpha$ ), 80.2-82.1( $\text{C}\beta$ ), 60.5-62.0( $\text{C}\gamma$ ), 55.3( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 23.4( $\text{CH}_3\text{CO}$ )등으로 귀속되었다.

Fig. 3-102는 리그노설포네이트의 액화분획물 LS-1의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼으로 98%인 페놀 탄소의 시그널이 잘 나타나고 있다. 0.68%인 acetic acid phenol ester와 0.24%인 1-phenyl ehanone의 아세틸기의 시그널은 각각 30.4, 21.4 ppm에서 약하게 나타나고 있다. 0.78%인 guaiacol의 메톡실기의 시그널은 55.9ppm에서 나타나고 있다.

Fig. 3-103은 리그노설포네이트의 액화 분획물 LS-2의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼으로 98.6%인 페놀탄소의 시그널이 잘 나타나고 있고, 0.21%인 에탄올 수소의 시그널이 18.8(C-2), 56.2(C-1)로 귀속되며, 0.26%인 guaiacol의 메톡실기의 시그널은 55.2ppm에서 나타나고 있고, 또 약하게 나타나는 피크들은 105.1-145.3ppm에서 방향족의 시그널이다. KL-2와 LS-2중의 guaiacol의 탄소 C1은 139-148ppm에서 나타나고 있으며, 메톡실기가 붙어 있는 방향족 탄소의 피크는 55-57ppm에서 잘 나타나고 있다.

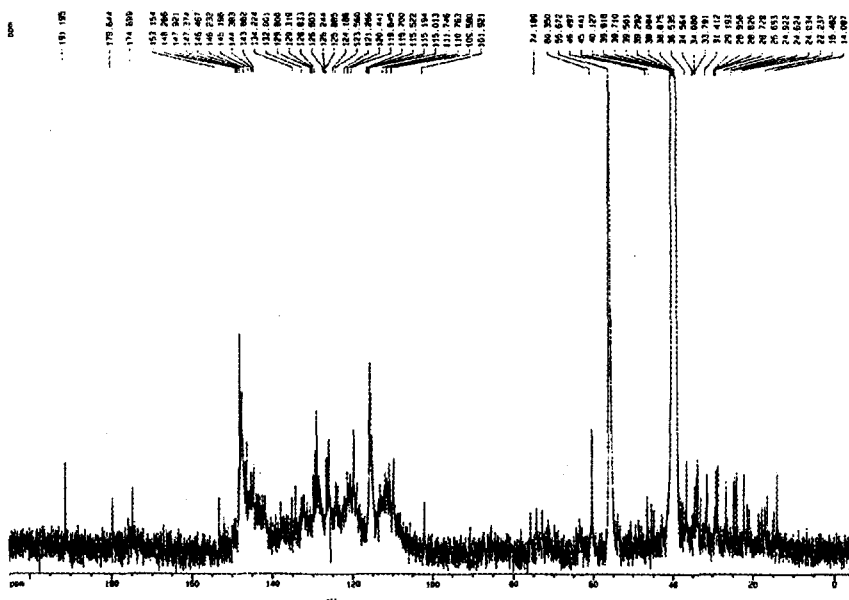


Fig.3-99.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of KP lignin

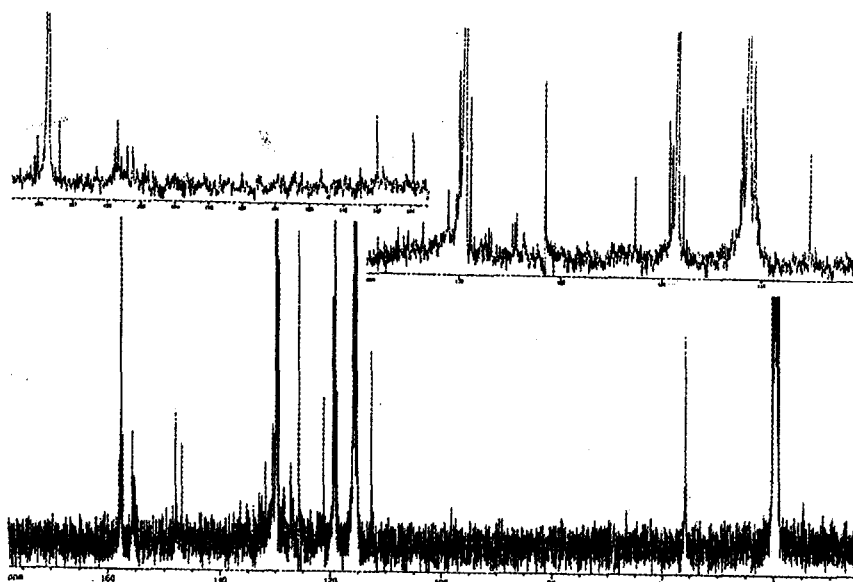


Fig.3-100.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of KL-2 from liquefied KP lignin.



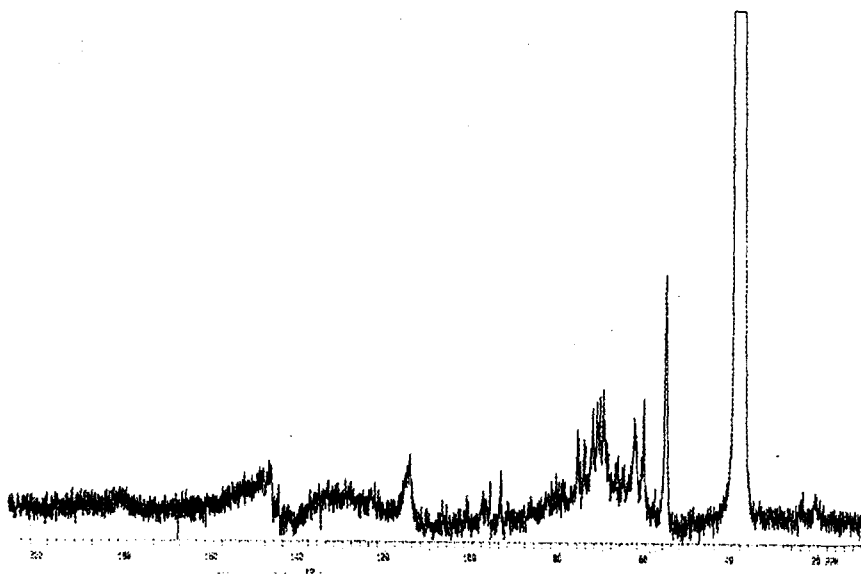


Fig.3-101.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of lignin sulfonic acid.

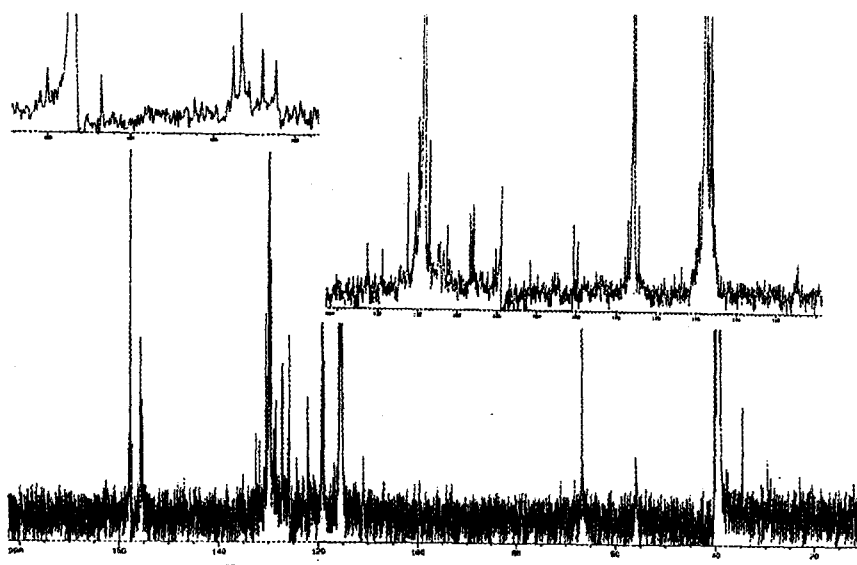


Fig.3-102.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of LS-1 from liquefied lignin sulfonic acid.

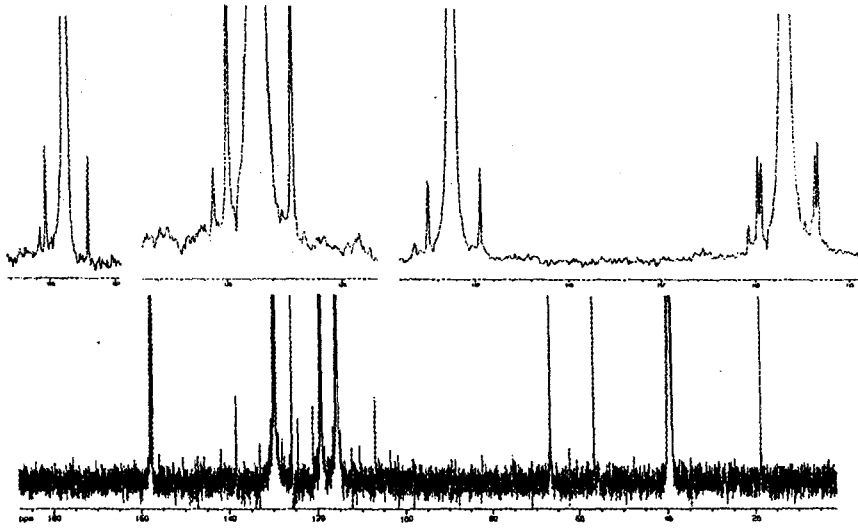


Fig.3-103.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of LS-2 from liquefied lignin sulfonic acid.

## 결 론

1. 액화 초산리그닌의 분석결과를 요약하면 액화과정에서 리그닌의 반응은 리그닌의 측쇄구조에 변형이 많이 나타났고 페놀의 경우 방향핵중의 탈 methoxyl반응이 많이 일어났다고 판단되며, 전체적으로 액화처리에 의한 방향핵에서의 화학적변화는 미미하다고 할 수 있다.

2. 크라프트리그닌과 리그노설포네이트의 액화물의 분석결과 액화율이 99.9%과 99.4%로 높고 상당히 저분자화된 것을 알 수 있었다.

3. 액화물중의 일부 8개 화합물은 구조 분석되었다. 그 중에서 페놀함유량이 매우 높은 것은 용매로 투입된 양과 시료 리그닌의 guaiacyl, syringyl, p-hydroxyphenyl prorane구조단위로부터 페놀로 개열 분해되었기 때문이라고 생각된다.

두번째 많이 검출된 물질은 guaiacyl핵의 주종을 이루는 guaiacol이다. 그 외 소량의 2-syringyl-2-butanol과 3-syringyl-1,3-dibutanol도 검출되었다. 이는 액화과정에서 리그닌중의 측쇄 및 각종 에테르결합이 개열되었음을 알 수 있다.

4. 리그노설포네이트 액화물에서는 ethanol, 3-phenyl-1-butanol, 1-phenyl acid-3-ester 등이 분석되었다.

## 참 고 문 헌

- 木質新素材技術研究組合. 1995. 木質新素材技術研究成果報告書. 木質新素材技術研究組合. 東京. P 182-192.
- 木質新素材ハンドブック編輯委員會. 1996. 木質新素材ハンドブック. 技報堂. 東京 pp.133-222.
- Shiraishi N. S.Onodera. M.Otani, T.Masumoto. 1985. Dissolution of Etherified or Esterified Wood into Polyhydric Alcohols or bisphenol A and Their Application in Preparing Wooden Polymeric Materials. Mokuzaï Gakkaishi. 31(5). 418-420
- Alma M.H., M.Yoshioka., Y.Yao., N.Shiraishi. 1995. Preparation of Oxalic Acid-Catalyzed Resinified Phenolated Wood and Its Characterization . Mokuzaï Gakkaishi.41(12). 1122-1131.
- Alma M.H. M.Yoshioka. Y.Yao. N.Shiraishi. 1995. Some Characterization of Hydrochloric Acid Catalyzed Phenolated Wood-Based materials. Mokuzaï Gakkaishi. 41(8). 741-748.
- 도금현, 공영토. 1995. 목재의 용액화(II)-액화목재의 성분분석- 목재공학. 23(2). 19-25
- Shimizu. 1975. Partially Methylated Uronic acid from Methylated Hardwood Xylan. Mokuzaï Gakkaishi. 21(12). 662-668.

- Ishii T. 1983.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectra of Cello-oligosaccharides in Polar Aprotic Solvents. *Mokuzai Gakkaishi*. 29(2). 153-157.
- Isogai A. A. Ishizu, J. Nakano. 1985. A New Methylation Method for Cell-Wall Polysaccharide. *Carbohydrate Research*. 138. 99-108.
- Ogawa K. M. Ymaura and I. Maruyama. 1994. Isolation and Identification of 3-O-Methyl-D-galactose as a Constituent of Neutral Polysaccharide of *Chlorella vulgaris*. *Biosci. Biotec. Biochem.* 58(5). 942-944.
- 도금현. 1994. 목재의 용액화와 액화목재의 용도개발. 경북대학교 박사학위 논문. P. 80.
- 荒本峻. 益子洋一郎. 山本修 譯. 1992. 有機化合物のスペクトルによる同定法. 東京化學同人. 東京. P. 377
- Pouchert C. J. 1983. The Aldrich Library of NMR Spectra. 2nd. Aldrich Chemical Company Inc. Wisconsin. P. 1194
- 도금현, 공영토, 조태수. 1992. 목재의 용액화( I )-페놀류에 의한 목질재료의 용액화-. *임연연보*. 45. 9-15
- 장준복. 1990. 산 촉매 첨가에 의한 목재의 솔보리시스. 경북대학교 박사학위논문. p. 81
- LeRoy F. Johnson and William C. Jankowski. 1972. Carbon-13 NMR

- D. Fengel, G. Wegener, 1983. Wood, Walter de Gruyter, p.274-279.
- K. Shimizu, 1976.  $\beta$ -Eliminative Degradation during Methylation of xylan by Hakomori's method, *Mokuzai Gakkaishi*, 22(1), 51-53.
- P. Colson and R. King, 1976. The  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of disaccharides of D-glucose, D-galactose, L-rhamnose as model for immunological polysaccharide, *Carbohydrate Research*, 47, 1-3.
- K. Bock and C. Pedersen, 1985. Carbon-13 NMR spectroscopy of monosaccharides, *Advance in carbohydrate chemistry and Biochemistry*, 47, 27-63.
- Kuroda K.I. and Y. Inoue, 1990, Analysis of lignin by pyrolysis gas chromatography, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 18-59
- Kuroda K.I. and K. Sakai, 1993, Analysis of lignin by pyrolysis gas chromatography, *Mokuzai Gakkaishi*, 39(5), 584-589.
- Kuroda K.I., 1994, Pyrolysis of arylglycerol- $\beta$ -propylphenyl ether lignin model in the presence of borosilicate glass-fibers, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 30, 173-182.
- Kuroda K.I. and K. Sakai, A. Yamaguchi, 1994, Analysis of sugi wood and its lignin preparation by pyrolysis gas-chromatography,

Mokuzai Gakkaishi, 40(9), 987-995.

Lin L. and N. shiraishi. 1997. Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts, Holzforschung, 51, 325-332.

Silverstein R.M., G.C. Bassler and T.C. Morrill, 1991, Spectrometric identification of organic compound, John Wiley & Sons, INC 5th edition, 16-29.

白石信夫, 1982, 改質木材溶液, 日本特許公報, 昭 57-2360.

白石信夫, 1998, 木材の液化, 應用および液化機構について, cellulose commun., 5(1), 2-12.

山田龜彦, 1998. アルコール系木材液化でのセルロースの分解特性, 第48回 日本木材學會大會 研究發表要旨集, 331.

山田龜彦, 小野鉦邦, 1996 木材の液化處理におけるセルロースの舉動, 第46回 日本木材學會大會研究發表要旨集, 280.

黒田建一, 1993, 木材の熱分解, 木材工業, 48(10), 460-465.

이병근, 황병호, 1989, 크라프트리그닌의  $^{13}\text{C}$ -NMR 특성, 목재공학, 17(4), 44-56