Journal of Radiation Industry 5 (3) : 249~252 (2011)

감마선이 알칼리 리그닌의 분자구조에 미치는 영향

김두영 · 전준표 · 신혜경 · 강필현*

한국원자력연구원 방사선공업환경연구부

Effect of Gamma Ray on Molecular Structures of Alkali-Lignin

Du Yeong Kim, Joon Pyo Jeun, Hye Kyoung Shin and Phil Hyun Kang*

Radiation Research Division for Industry and Environment,
Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea

Abstract - Lignin is one of the natural macromolecules. Every year large amount of lignin arises from the cellulose production as a by-product worldwide. The use of lignin as a precursor to carbonaceous materials has gained interest due to its low cost and high availability. Therefore, we improved the properties of alkali-lignin by exposing to gamma ray in this study. The alkali-lignin is irradiated by Gamma ray irradiation with varying doses. The char yields of alkali-lignin were investigated by increasing up to 50 kGy. The cross-linking and bond scission of alkali-lignin occur simultaneously during gamma ray irradiation. The crosslinking was predominantly accelerated by gamma ray irradiation up to 50 kGy. Bond scission predominantly occurs between 50 and 500 kGy. ESCA analysis indicated that the alcoholic carbon increase up to 50 kGy. Solution viscosity was increased as absorbed dose increased up to 20 kGy. In addition, the aromatic ring was not influenced by irradiation at doses ranging from 20 to 500 kGy as shown in FT-IR results.

Key words : Lignin, Gamma irradiation, Thermal property

서 론

리그닌(lignin)은 일반적으로 침엽수나 활엽수 등의 목질부를 구성하는 다양한 구성성분 중에서 셀룰로오스에 화학적으로 결합되어 존재하는 지용성 페놀고분자를 의미한다(Zhang *et al*. 2011). 리그닌은 지구상에서 셀룰로오스 다음으로 풍부한 천연물질로서 페놀성 화학물질을 대체할 유일한 천연 물질로 주목을 받고 있으며 지구상에서 셀룰로오스 다음으로 풍부한 천연물질이기 때문에 양적인 잠재력은 산업적인 가능성을 더욱 높게 한다(엄 등 2009).

리그닌은 펄프공정 중에 불필요한 물질로 제거되고 특히 환경 오염과 관련한 펄프 공정 중의 폐액 처리문제는 현재 중요한 문제 중 하나이다. 이 펄프 산업 폐액 중의 리그닌은 전 세계에 연간 5,100만 톤 이상으로 추산되고 있다. 최근에는 막대한 양의 버려지는 리그닌을 분리 정재하거나 플라스틱의 원료 및 탄소섬유의 전구체 등의 고부가가치 소재로 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다(Hwang *et al*. 2004; Ko *et al*. 2007).

방사선 화학반응은 방사선을 물질에 조사하여 방사선 원이 물질을 통과할 때 물질의 원자나 원자단 등을 전

* Corresponding author: Phil Hyun Kang, Tel. +82-63-570-3061,
Fax. +82-63-570-3068, E-mail. phkang@kaeri.re.kr

리시켜 이온이 생성되어 발생하는 반응으로, 공업적으로는 고분자 재료의 가교반응이 주로 이용되고 있다. 감마선은 전자선과 함께 대표적으로 사용되는 방사선원으로 에너지효율이 좋아 공업적으로 많이 이용되고 있다. 감마선은 전자선에 비해 투과력이 강하여 두께가 두꺼운 시료에도 연속적으로 처리할 수 있어 에너지 효율을 증가 시킬 수 있고 시료의 전처리 과정을 생략할 수 있는 장점을 갖고 있다(Miao *et al*. 2010).

본 연구는 초기단계 연구로서 알칼리 리그닌의 분자구조에 대한 감마선의 영향을 살펴보는 데 그 목적을 두고 있다.

재료 및 방법

본 연구에서 사용된 알칼리 리그닌(Mn=~10,000, sulfur contents=4%)은 Sigma Aldrich (USA)에서 구입하여 사용하였다. 감마선 조사 실험은 한국원자력연구원 정읍방사선과학연구소의 감마선조사장치를 이용하였으며 10 kGy hr^{-1}의 조사선량율로 20, 50, 70, 100, 200, 500 kGy의 선량을 조사하였다. 전자선이 조사된 알칼리 리그닌 시료는 TGA (TA Instrument, SDT-Q600)를 이용하여 흡수선량에 따른 열적특성을 분석하였다. 분석용 시료의 무게는 일정하게 하였으며 질소분위기에서 분당 10°C의 승온 속도를 유지하며 750°C까지의 범위에서 실험하였다. 흡수선량에 따른 알칼리 리그닌의 화학구조 분석에는 FT-IR (Bruker, Tensor 37, Germany)을 사용하였으며 결합구조분석에는 MultiLab 2000 모델을 이용하여 ESCA 분석하였다. 알칼리 리그닌의 방사선 흡수선량에 따른 가교 및 분해반응의 정도를 분석하기 위해 알칼리 리그닌 수용액의 점도변화를 Brookfield viscometer를 통해 확인하였다. 알칼리 수용액은 10 g의 증류수에 5 g의 리그닌을 용해시켜 제조하였으며 점도측정을 위해 3번 spindle을 사용하였다.

결과 및 논의

TGA분석을 통한 흡수선량에 따른 알칼리 리그닌 시료의 열 특성은 Fig. 1에 나타내었다. 흡수선량에 따른 초기 열분해 거동은 비슷하게 나타났으나 열분해가 급격히 일어나는 300～400°C 구간을 지난 후에는 열분해 감소율이 흡수선량에 따라 미세하게 차이가 남을 확인할 수 있었고 이 차이는 흡수선량에 따른 잔류량 차이를 발생하게 하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이, 조사전의 알칼리 리그닌의 잔류량이 39.10 wt%였던 것에 비해

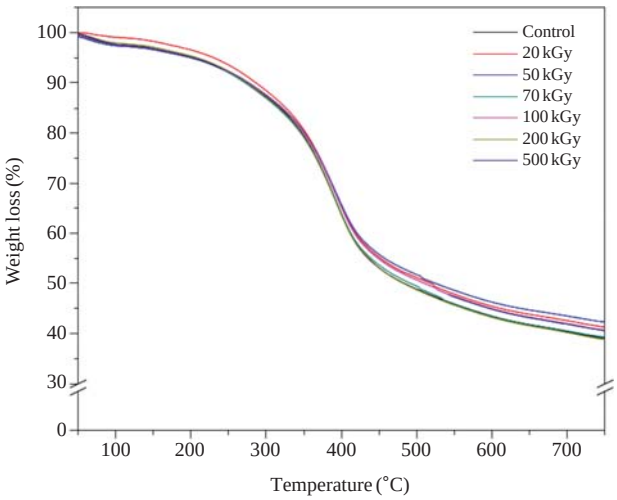

Fig. 1. TGA curves of alkali lignin under different irradiation doses.

Table 1. Char residue of alkali-lignin irradiated at various doses

	Radiation dose (kGy)						
	0	20	50	70	100	200	500
Residue (%)	39.10	41.28	42.31	39.32	40.67	38.8	40.65

흡수선량 50 kGy에서는 42.31 wt%로 소폭 상승한 데 이어 500 kGy에서는 잔류량이 40.65 wt%로 소폭 감소하는 현상을 확인하였다. 이 현상은 방사선 조사에 따른 경쟁적인 가교 및 분해반응에 의한 것으로 알칼리 리그닌의 경우 초기 50 kGy까지는 가교반응이 우세하여 열안정성이 향상되나 그 후에는 분해반응이 우세하게 되면서 열안정성이 떨어지는 것으로 판단된다(Li *et al*. 2002).

흡수선량에 따른 알칼리 리그닌의 FT-IR 스펙트럼 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 스펙트럼을 통해 ether, methoxyl, aryl기 등의 산소가 함유된 작용기 그룹들을 관찰할 수 있었다. 3,400～3,200 cm^{-1}의 흡수피크는 O-H 기의 stretching에 의한 것이고, 1,458 cm^{-1}의 흡수피크는 methoxyl기 (-OCH_3)의 stretching피크이다(Jiang *et al*. 2010). 또한 1,225 cm^{-1}과 1,270 cm^{-1}의 피크는 aryl group인 C-O의 stretching에 의한 것이고, 반면에 1,030 cm^{-1}는 alcohol의 C-O stretching피크이다. 방사선을 조사함에 따라 1,125 cm^{-1}의 ether (C-O-C)피크와 1,270 cm^{-1}의 C-O피크의 intensity가 미세하게 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 이는 방사선 조사에 의한 주쇄의 절단 후 생성된 것으로 판단된다. 1,596 cm^{-1}, 1,520 cm^{-1}, 그리고 1,412 cm^{-1}는 aromatic ring vibration피크로 구조적 안정성으로 인하여 방사선을 조사하여도 변화가 없음을 확인할 수 있었다(Rohella *et al*. 1996; Haensel *et al*. 2004).

Table 2의 ESCA 원소 함량분석은 방사선을 조사함에 따라 C, O, S, N의 함량 비율이 큰 변화가 없음을 나타내고 있고, 이는 방사선 조사에 의해 산화 반응이 수반되지 않음을 보여준다.

ESCA분석을 통하여 알칼리 리그닌 표면의 화학적 변화를 관찰하였으며 C1s피크에 대한 분석 결과는 Fig. 3과 Table 3에 나타내었다. 감마선 조사량이 50 kGy일 때까지는 alcoholic carbon에 해당되는 C1s b피크가 감소하다가 조사량이 더 증가하여 200 kGy에 도달할 경우 C1s b피크가 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 방사선에 의해 경쟁적으로 이루어지는 가교반응과 분해반응으로 인한 것으로 50 kGy까지는 가교반응이 우세하여 alcoholic carbon의 함량이 상대적으로 줄어들고 이후 분해반응이 우세하게 됨에 따라 주쇄가 절단되면서 alcoholic carbon과 같은 극성 관능기의 함량이 늘어나는 결과로 판단된다. 이와 같은 결과는 앞서 확인한 FT-IR 결과와 일치한다.

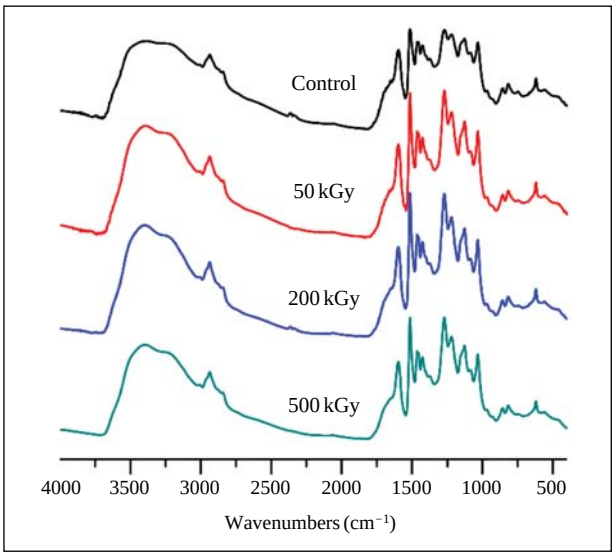

Fig. 2. FT-IR spectra of alkali-lignin irradiated at various doses.

방사선 조사량에 따른 solution viscosity 값을 아래 Table 4에 나타내었다. 방사선 조사 전 시료의 점도 값이 100 rpm의 측정환경에서 54 cps인 데 비해, 방사선 조사량이 20 kGy에서는 점도가 62 cps로 상승하였고 이 값은 이후 조사량이 증가함에 따라 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 앞의 TGA, ESCA 분석결과에 대한 고찰들과 마찬가지로 방사선 조사 초기에는 주쇄의 가교반응이 분해반응보다 우세하게 됨에 따라 분자량 상승이 이루어져 solution viscosity값이 상승하고(Toth *et al*. 1993) 이후 분해반응이 가교반응에 비해 우세하게 됨에 따라 분자량이 줄어 들어 solution viscosity값이 서서히 떨어지는 것으로 판단된다.

Table 2. ESCA survey elemental ratios

Radiation dose (kGy)	Elemental contents (wt%)			
	C	O	S	N
0	73.3	25.09	1.13	0.04
50	73.19	24.28	1.22	0.76
200	74.13	24.14	1.13	0.24

Table 3. Binding energies of C1s ESCA signal

Radiation dose (kGy)	Area (%)			
	C1s a	C1s b	C1s c	C1s d
0	69.80	21.97	7.11	1.10
50	71.92	17.86	8.24	1.96
200	68.66	23.28	5.59	2.45

Table 4. Solution viscosity of alkali-lignin irradiated at various doses

	Radiation dose (kGy)						
	0	20	50	70	100	200	500
Viscosity (cps)	54	62	60	56	56	48	39

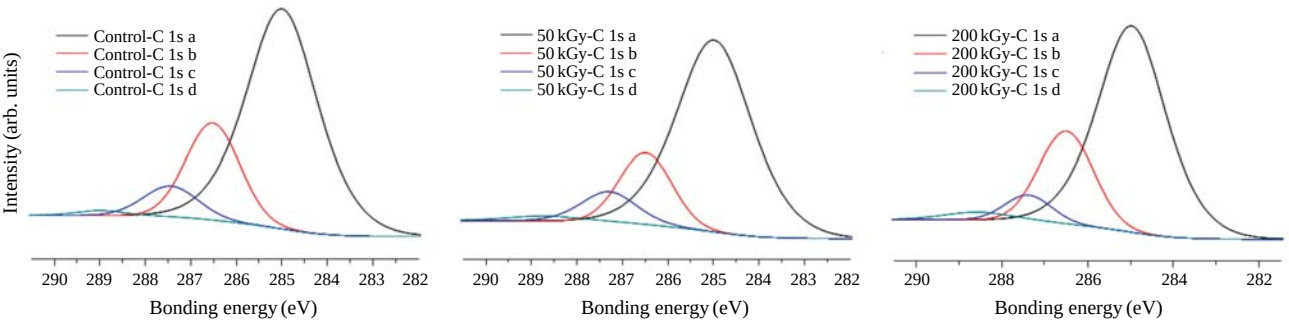

Fig. 3. Deconvolution of the C1s peak by ESCA analysis of alkali-lignin as a function of irradiation doses.

결 론

본 연구에서는 알칼리 리그닌의 감마선 영향과 흡수선량에 따른 화학구조 변화, 내열 특성 변화를 분석하였다. 초기 50 kGy까지는 감마선 조사량이 증가함에 따라 경쟁적으로 일어나는 가교반응이 분해반응보다 우세하지만 70 kGy부터는 분해반응이 우세한 것을 TGA, ESCA, 점도 측정 분석으로 확인할 수 있었다. 열분석 결과 750°C에서의 50 kGy 감마선을 조사한 알칼리 리그닌의 잔류량은 42.31 wt%로 감마선 처리를 하지 않은 39.10 wt%에 비해 소폭 상승함을 확인할 수 있었고, 그 이후 70～500 kGy에서는 잔류량이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. FT-IR 결과에서 aromatic ring은 감마선에 의해 분해되지 않음을 확인할 수 있었고 ESCA 분석을 통해 alcoholic carbon의 함량이 초기 50 kGy까지는 줄어들다가 그 이후 증가했음을 확인할 수 있었다. Brookfield viscometer를 통한 감마선 흡수선량에 따른 알칼리 리그닌 수용액의 점도 측정 결과 가교반응이 우세한 50 kGy까지는 분자량 상승에 의해 점도가 상승하는 것을 확인할 수 있었고 70 kGy 이후부터는 흡수선량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 확인할 수 있었다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부 지원 원자력연구개발사업에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

엄인용, 김광호, 최준원. 2009. 친환경 천연고분자 소재로서 리그닌의 생성, 구조 및 활용. 섬유기술과 산업. **13**(1): 26-38.

Haensel T, Comouth A, Lorenz P, Ahmed SIU, Krischok S, Zydziak N, Kauffmann A and Schaefer JA. 2009. Pyrolysis of cellulose and lignin. *Appl. Surf. Sci.* **225**:8183-8189.

Hwang BH. 2004. Historial consideration of lignin models for native lignin structure. *J. Kor. For. En.* **23**(1):45-68.

Jiang X, Naoko E and Zhong ZP. 2010. Characterization of pyrolytic lgnin extracted from bio-oil. *Chin. J. Chem. Eng.* **18**(6):1018-1022.

Ko JJ and Kim SK. 2007. Lignocellulos biodegradation and interaction between cellulos and lignin under sulfate reducing conditions. *J. of KORRA* **15**(4):131-137.

Li B, Zhang X and Su R. 2002. An investigation of thermal degradation and charring of larch lignin in the condensed phase: the effects of boric acid, guanyl urea phosphate, ammonium dihydrogen phosphate and ammonium polyphosphate. *Polym. Degrad. Stabil.* **75**:35-44.

Li J, Li B and Zhang X. 2002. Comparative studies of thermal degradation between larch lignin and manchurian ash lignin. *Polym. Degrad. Stabil.* **78**:279-285.

Miao P, Wu D, Zeng K, Xu G, Zhao C and Yang G. 2010. Influence of electron beam pre-irradiation on the thermal behaviors of polyacrylonitrile. *Polym. Degrad. Stabil.* **95**:1665-1671.

Rohella RS, Sahoo N, Paul SC, Choudhury S and Chakravortty V. 1996. Thermal studies on isolated and purified lignin. *Thermochim. Acta.* **287**:131-138.

Toth A, Faix O, Rachor G, Bertoti I and Szekely T. 1993. ESCA (XPS) study on light-induced yellowing of thermomechanical and chemothermomechanical pulps. *Appl. Surf. Sci.* **72**: 209-213.

Zhang J, Lin X, Luo X, Zhang C and Zhu H. 2011. A modified lignin adsorbent for the removal of 2,4,6-trinitrotoluene. *Chem. Eng. J.* **168**:1055-1063.

Manuscript Received: August 26, 2011
Revised: September 2, 2011
Revision Accepted: September 9, 2011