

양이온성 자일란의 제조와 셀룰로오스와의 흡착 특성 평가

Study of the preparation and adsorption of the cationic birchwood xylan on cellulose fibers

이상훈^{1)*}, 이학래와, 윤혜정¹⁾, Zhu HongXiang²⁾

¹⁾서울대학교 산림과학부 환경재료전공, ²⁾ GuangXi University

1. 서 론

헤미셀룰로오스는 목재 내에서 셀룰로오스와 수소결합을 통해 연결되어 매트릭스 역할을 하여 셀룰로오스의 보호 및 강도 부여 효과를 주는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 이는 다양한 수종에서 추출된 헤미셀룰로오스를 셀룰로오스 표면에 재흡착시켜 강도 상승효과를 증명한 여러 연구 결과에서도 확인된 바 있다.²⁾⁻¹⁰⁾ 수종에 따라 추출되는 헤미셀룰로오스의 구성성분 및 구조는 다양하지만 활엽수 추출 시 자일로스 단당이 기본구조가 되어 α-D-GlucU가 9: 1 정도로 치환된 Glucuronoxylan 및 Glucumannan이 주요 물질로 추출되는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ Glucuronoxylan에 존재하는 우론산은 자일란이 음전하를 띠고 있는 원인이며, 셀룰로오스 표면에 대한 흡착을 결정짓는 중요한 요인이 된다. 같은 음전하를 띠는 섬유 표면과 자일란은 정전기적 반발력을 일으켜 흡착의 장애요인이 되며, 이것은 자일란을 섬유 표면에 흡착시켜 지력증강제로서 사용하기 위해서 필히 극복해야 하는 부분이다.

본 연구에서는 자작나무에서 추출된 상용 자일란을 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chlorided (CHMAC)를 치환 반응을 통해 양이온성 자일란을 만들고, 제조된 자일란의 구조 및 치환도를 400MHz NMR, FT-IR 및 원소분석기기를 통해 평가하였다. 또 이들 자일란의 Hw-BKP와의 흡착성을 알아보고, 흡착된 헤미셀룰로오스의 양을 정량하여 자일란의 흡착량에 따른 섬유의 표면특성 및 종이의 물성 변화를 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시 펄프로서 활엽수 표백크라프트펄프(Hw-BKP, Eucalyptus)를 이용하였고 헤미셀룰로오스 시료로는 Sigma Aldrich사로부터 구입한 자작나무(X0502)에서 추출한 분말형의 자일란을 이용하였다. 양이온성 자일란 제조를 위해 사용된 용매로는 CHMAC (N-3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride)가 사용되었다.

2.2 실험방법

2.2.1 헤미셀룰로오스 구성성분 분석을 위한 가수분해

전건 0.3 g의 분말형 자일란에 농도 40%의 황산 10 mL를 투입하여 50°C의 항온수조에서 1시간 동안 전처리 후, 증류수로 3배 희석하여 120°C 오토클레이브에서 1h 동안 반응시켰다. 반응 후엔 증류수로 황산의 농도를 3 %로 희석하고 남은 이물질은 여과지로 필터링하였다.

2.2.2 HPLC를 이용한 당분석

가수분해된 자일란은 바이오 액체 크로마토그래피로 당분석을 실시하였다. 분석에는 Dionex 2500 시리즈 기기를 이용하였으며, 4*250 mm(직경*길이) Carbopacma 100 칼럼을 사용하였다. 3 mM 농도의 KOH를 0.8 mL/min로 HPLC에 주입하여 당분석을 실시하였다. 총 70분간 측정하였으며 초기 0-50분은 3 mM의 KOH를, 51-60분에는 100 mM의 KOH를, 60.1-70분에는 다시 3 mM를 주입하였다.

2.2.3 양이온성 자일란 제조

에탄올 용액에 자일란의 OH기와 CHMAC의 질량비가 1: 2가 되도록 한 후, 2시간 동안 항온수조에서 60°C에서 반응시키고 40°C 오븐에서 건조시켜 분말형 자일란을 얻었다. 반응 시 CHMAC와 같은 질량비의 NaOH를 촉매로서 사용하였다. 반응 전 후의 무게로 수율을 평가하였다.

2.2.4 원소분석 (CHNO 분석)

CHNO 원소 분석으로 DS_N (Degree of Nitrozen Substitution)을 구하였다. 시료를 1014°C 의 온도에서 연소시켜 석영관의 구리층을 통과시키면 조성 원소별로 분석에 용이한 기체 분자(CO_2 , N_2 , H_2O)로 전환된다. 이들 혼합가스들이 GC칼럼을 통과하면서 각각 분리되고 열전도검출기(TCD)에 의하여 전기신호로 정량적으로 변환된다. 표준시료를 이용하여 검량곡선을 작성한 후, 각 원소별 함유량을 구하였다.

2.2.5 400 MHz NMR 및 FT-IR 분석

양이온성 자일란의 치환 여부를 확인하기 위해 400MHz NMR을 사용하였다. 건조된 양이온성 자일란을 0.6 mL D_2O 에 분산시켜 70°C 에서 용해시킨 후 5 mm NMR 튜브에 넣고 아세톤을 대조 용매로 사용하였다. 또한, 건조된 샘플을 KBr과 함께 압축시켜 얇은 판막을 형성하여 FT-IR 분석을 실시하였다.

2.2.6 지료조성

전건 40 g의 Hw-BKP를 2000 mL의 물에 넣고 해리기로 30,000 rev으로 해리하였다. 희석된 지료의 전기전도도는 $250 \mu\text{S}/\text{cm}$ 가 되도록 NaCl로 조절하였다.

2.2.7 자일란 수용액 제조

분말형의 자일란 및 양이온성 자일란을 증류수로 1%가 되도록 희석시키고 충분히 교반하여 자일란 용액을 제조하였다. 이를 전하밀도 측정 및 HPLC를 이용한 구성 당 농도 측정에 사용하였다.

2.2.8 헤미셀룰로오스의 흡착 실험

양이온성 자일란을 Hw-BKP에 흡착처리한 후, 흡착량을 정량하고 섬유 표면의 정전기적 특성 변화를 평가하였다. 또 수초지한 종이를 이용하여 종이의 물리적, 광학적 특성의 변화를 평가하였다. 이들 실험 방법을 그림 1에 나타내었다.

i) 8000 mL의 물에 1% 자일란 수용액을 전건 섬유 대비 투입하는 양과 동일하게 투입하여 충분히 교반시킨 후, 여액을 받아내어 약산(황산 3%)으로 가수분해 처리를 하고 HPLC 당 분석을 실시하였다. (여액 A)

ii) 농도 0.5 %인 지료 8000 mL에 자일란 수용액(1%)을 전건 섬유대비 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 % 첨가하고 1h 동안 교반시키면서 흡착처리한 후, 여액을 받아내어 약산(황산 3%)가수분해 처리를 한 후 HPLC 당 분석을 실시하였다. (여액 B)

iii) 위의 i)과 ii)의 방법과 동일하게 양이온성 자일란 수용액을 투입하여 흡착실험을 진행하였고, 흡착율은 여액 A, B의 당 정량 분석한 결과로 아래와 같이 구하여 자일란과 양이온성 자일란의 흡착량을 비교하였다.

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

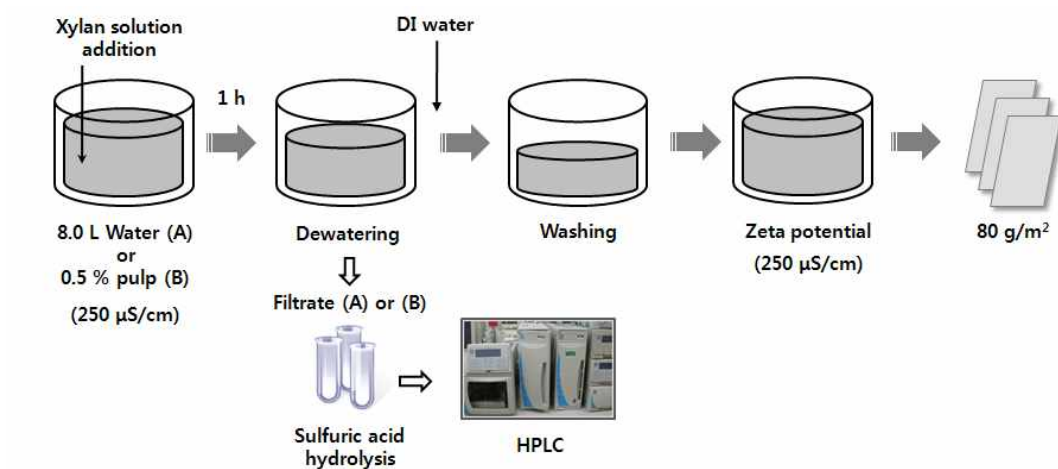


그림 1. 양이온성 자일란의 흡착처리와 여액의 당 정량 분석 과정.

3. 결과 및 고찰

3.1 양이온성 자일란의 특성 분석

자작나무에서 추출한 자일란(XB)과 CHMAC의 화학 반응 후의 예상되는 구조를 그림 2에 나타내었다. 양이온성 자일란(CX)의 양이온성기의 치환도를 평가하기 위해 CHN 원소분석을 실시하여 각 샘플의 전하밀도 값과 비교하였다. 각 샘플의 탄소 원자 대비 질소 원자의 비율로 치환도(Degree of Nitrogen Substitution, DS_N)를 아래의 공식에 의해서 구하여 표 1에 나타내었다.

$$DS_N = (60\% \times N) / (14\% \times C - 72\% \times N)$$

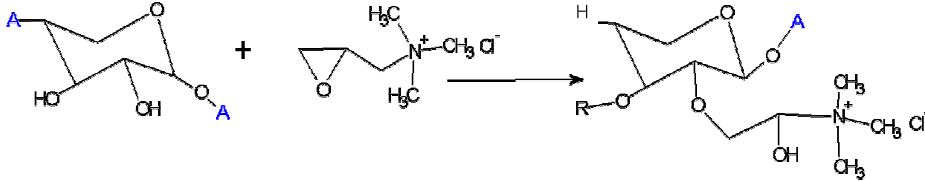


그림 3. 자일란과 CHMAC와의 화학반응 과정.

표 1. 자일란과 양이온성 자일란의 전하밀도 및 치환도

	Charge density, meq/g	DS _N , %
XB	-0.609	0.05
CX-1	+0.113	-
CX-2	+0.349	0.19
CX-3	+0.528	0.26

* XB : Birchwood Xylan

* CX : Cationic Birchwood Xylan

상용 자일란의 전하밀도는 -0.609 meq/g로 측정되었고, DS_N은 0.05%로 측정되었다. 우론산에 의해 음전하를 띠고 있는 것으로 판단되며, 양이온성 치환기가 도입되지 않았으나 소량의 질소원소가 존재하는 것으로 나타났다. CHMAC과의 합성 조건에 따라서 다른 전하밀도를 갖는 양이온성 자일란을 얻었다. 제조된 자일란 중 CX-3의 전하밀도가 +0.528 meq/g으로 가장 높은 것으로 측정되었고, CX-2와 CX-1 순서로 높은 양이온성 전하밀도를 갖는 자일란을 얻었다. 원소분석 결과에서도 전하밀도에서 얻은 결과와 일치하였다.

CHMAC와 반응된 양이온성 자일란의 치환 여부를 알아보기 위해 FT-IR 분석을 실시하였다 (그림 3). 2910 cm⁻¹에서 양이온성 용매의 C-N에 의한 흡수대가 나타나고 있다. 또 1044 cm⁻¹에서 glucosidic결합으로 된 C-O-C 결합이 관찰되었으며, 1467과 1169 cm⁻¹에서 C-H와 C-O 결합에 의한 피크가 나타났고, 3400-3200 cm⁻¹에서는 강한 O-H 흡수대가 확인되었다(그림 3). NMR 결과의 3.1ppm에서 나타나는 강한 피크는 양

이온성 치환기의 α-C-N 결합에 의한 것으로 분석된다(그림 4).

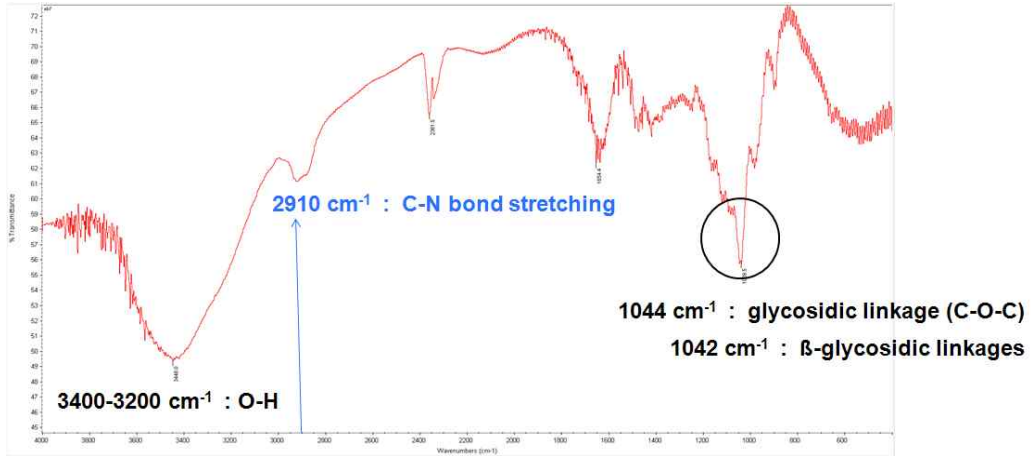


그림 4. 양이온성 자일란의 FT-IR 측정 결과.

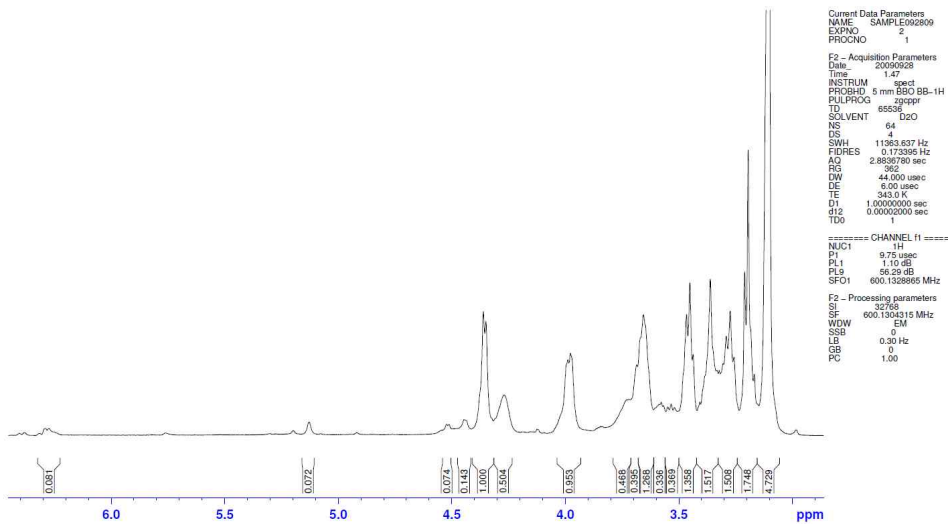


그림 5. 양이온성 자일란의 400MHz proton NMR 측정 결과.

3.3 자일란의 흡착량 및 섬유 표면 특성 평가

그림 5는 합성 전의 자일란(XB)과 양이온성 자일란(CX)의 전건 섬유 투입 대비 흡착

된 비율을 HPLC의 자일로스 농도로 계산하여 비교한 결과이다. 2.2.8에서 설명한 바와 같이 각 흡착실험의 여액 A, B를 채취하여 황산가수분해 과정을 거쳐 HPLC로 구성당의 농도를 측정하고, HPLC로부터 얻은 여액 A와 B의 농도의 차이로 흡착율 및 흡착량을 구하였다. 실험에 쓰인 자일란은 양이온 처리되지 않은 자일란과 치환도 및 전하 밀도가 다른 양이온성 자일란 3가지였다. XB의 흡착율은 매우 낮았고, 따라서 흡착량도 매우 미비한 수준이었다. 같은 음전하를 띠고 있는 XB와 셀룰로오스 표면 사이에 정전기적 반발력에 의해 흡착이 거의 진행되지 못한 것으로 판단된다. 즉, 셀룰로오스와 결합되어 있던 자일란은 추출한 후에 우론산이 결가지로 존재하여 음전하를 띠게

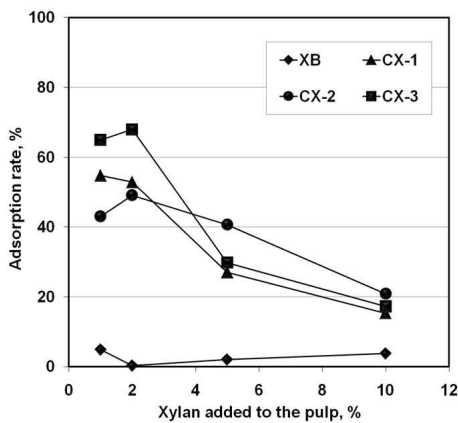


그림 6. XB와 CX의 Hw-BKP와의 반응 후 흡착율 변화.

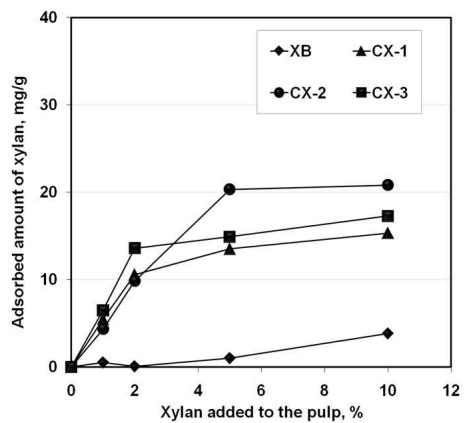


그림 7. XB와 CX의 Hw-BKP와의 반응 후 전건 섬유 대비 흡착량 변화.

되어 재흡착 시 장애요인으로 작용하게 된다. 이것은, 양이온성으로 치환된 자일란의 경우 흡착율이 급격히 상승하는 결과로 설명될 수 있다. 양이온성 자일란의 경우 초기 투입량이 1-2%일 경우, 흡착율은 40-70%까지 상승하였다. 이후 흡착율은 점차 감소하였고 10%의 자일란 투입 시 약 20%까지 감소하였다. 흡착량으로 보면 2% 투입 시점까지 흡착량이 급격히 상승하다 그 이후로 완만한 흡착량 상승을 보였으며 5% 투입 시점부터는 흡착량은 거의 일정한 경향을 보였다. 흡착량은 CX-2가 가장 많았고, 양전하 밀도가 가장 높은 CX-3가 다음으로 많았고, 치환도가 가장 낮은 CX-1의 흡착량이 가장 낮은 것으로 나타났다. 치환도와 전하밀도가 가장 높은 CX-3의 흡착량이 가장 클 것으로 예상했지만, 오히려 CX-2의 흡착량이 가장 높았다. 고분자전해질의 흡착

량은 기질 위에서 고분자전해질이 취하는 컨포메이션과 관련이 있다. 또 흡착된 고분자 전해질의 형태는 전하밀도가 높을수록 직선상으로 기질 위에 밀착되는 모습을 보이게 된다. 하지만 전하밀도가 적절한 경우 잘 발달된 루프-테일 형 흡착양상을 보임으로써 흡착량이 증가되는 결과가 나타난다. 이러한 관점에서 CX-2가 가장 많은 흡착량을 보인 것은 흡착형태가 루프-테일 형을 보였기 때문이며, 이에 반해 치환도가 높은 CX-3는 루프가 작게 형성된 상태의 흡착특성을 보였기 때문으로 해석된다. 치환도가 높은 CX-3의 초기 흡착율이 가장 높았다는 사실은 고치환도의 CX-3와 기질간의 흡착반응이 더욱 신속하게 발생하였음을 보여준다.

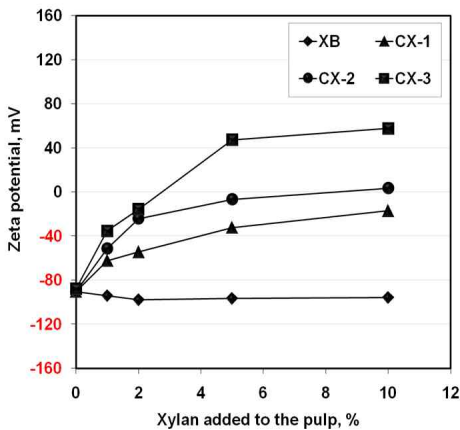


그림 8. 자일란과의 흡착반응 후 제타전위의 변화.

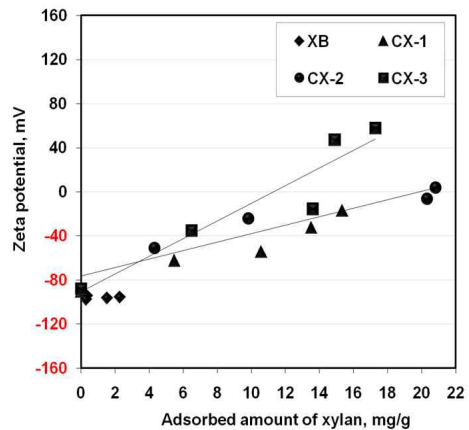


그림 9. 자일란의 흡착량에 따른 섬유표면 전위 변화.

그림 7은 자일란 및 양이온성 자일란이 흡착된 섬유의 제타전위를 측정된 결과이다. 흡착처리가 되지 않은 Hw-BKP의 제타전위는 -90 mV 정도였으며, XB와의 흡착반응 후의 제타전위 값은 -95 mV로 약간 더 감소하는 정도였다. 이것은 음전하를 띤 XB의 흡착량이 매우 낮았기 때문이다. 흡착후의 제타전위가 감소한 것은 섬유보다도 자일란의 음전하밀도가 높다는 것을 보여준다. 이는 표백펄프섬유의 음전하가 주로 헤미셀룰로오스의 카르복실기의 이온화에 의해 결정된다는 것을 생각할 때 매우 당연한 것이다. 반면, 양이온성 자일란과의 흡착반응 후 제타전위는 흡착량이 많아질수록 양전하 방향으로 증가하였다. CX-3의 경우 투입량이 2% 조금 넘어서는 부분부터 제타전위의 역전 현상이 나타났고, 10% 투입 시 섬유의 제타전위는 +57 mV까지 증가하였다.

CX-2의 흡착량이 더 많게 평가되었지만, 섬유질의 제타전위는 치환도가 높은 CX-3에 비해 낮았다. 이는 같은 양의 자일란이 표면에 흡착되었다 하더라도 치환도가 높은, 즉 양이온성 전하밀도가 높은 자일란이 흡착되었을 시의 제타전위가 높게 된다는 것을 보여준다 (그림 8).

4. 결 론

목재에서 추출된 자일란은 우론산에 의해 음전하를 띠므로 셀룰로오스 표면과의 흡착 반응성이 낮으므로 펄프섬유에 대한 자일란 흡착을 증가시키기 위해 양이온성 작용기를 치환 반응을 도입하여 양이온성 자일란 유도체를 제조하였으며 NMR, FT-IR 분석을 통해 양이온성 자일란 유도체의 반응기를 확인하였다. 제조된 유도체의 치환도를 CHN 원소분석을 통해 구하였으며, 이는 전하밀도의 결과와 일치하는 경향을 보였다.

양이온성 자일란의 섬유에 대한 흡착율은 치환되지 않은 자일란에 비해 크게 상승하였고, 이는 양이온성기와 섬유 표면과의 정전기적 인력에 의한 이온결합 때문인 것으로 보인다. 흡착율은 양이온성 자일란의 치환도와 섬유의 제타전위 변화와 관련 있는 것으로 나타났다. 즉, 양이온성기의 치환도가 높은 경우 낮은 첨가량에서 흡착율이 높았지만 투입량이 높은 경우에는 흡착율이 오히려 낮아졌으며, 이는 전하밀도 증가에 따른 흡착 고분자의 루프형태 감소 때문인 것으로 판단되었다. CX-3가 CX-2에 비해 흡착량은 적었지만, 섬유의 표면전위가 더 높은 것은 CX-3의 높은 양전하밀도가 흡착량 대비 더 높은 제타전위 변화를 가져오기 때문인 것으로 판단되었다.

5. 사 사

본 연구는 산림청의 산림과학기술개발사업의 지원에 의해 수행되었음.

6. 인용문헌

1. Taylor, J. G.; Halgler. C. H. Acta Bot. Neerl. 42, 153-163, (1993)
2. Brannvall, E. and M. E. Lindstrom., "The hemicellulose composition of pulp fibers and their ability to endure mechanical treatment." Tappi Journal **6**(10): 19-24.(2007).

3. Dahlam, O., J. Sjoberg, et al., "Effects of surface hardwood xylan on the quality of softwood pulps." *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **18**(3): 310-315, (2003).
4. Kohnke, T. and P. Gatenholm., "The effect of controlled glucuronoxylan adsorption on drying-induced strength loss of bleached softwood pulp." *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **22**(4): 508-515, (2007).
5. Mobarak, F., S. F. Elkalyoubi, et al., "Hemicelluloses as Additive in Papermaking .5. Rice Straw and Bagasse Hemicelluloses as Retention Aid for Fillers." *Cellulose Chemistry and Technology* **26**(1): 125-130. (1992).
6. Lima, D. U., R. C. Oliveira, et al., "Seed storage hemicelluloses as wet-end additives in papermaking." *Carbohydrate Polymers* **52**(4): 367-373. (2003).
7. Molin, U. and A. Teder., "Importance of cellulose/hemicellulose-ratio for pulp strength." *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **17**(1): 14-+. (2002).
8. Linder, A., R. Bergman, et al., "Mechanism of assembly of xylan onto cellulose surfaces." *Langmuir* **19**(12): 5072-5077. (2003).
9. Bhaduri, S. K., I. N. Ghosh, et al., "Ramie Hemicellulose as Beater Additive in Paper Making from Jute-Stick Kraft Pulp." *Industrial Crops and Products* **4**(2): 79-84. (1995).
10. Brannvall, E. and M. E. Lindstrom., "The hemicellulose composition of pulp fibers and their ability to endure mechanical treatment." *Tappi Journal* **6**(10): 19-24. (2007).
11. Sjostrom. E., *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, 2nd ed.: Academic Press: San Diego, (1992).