

일본에서의 최근의 셀룰로오스의 연구동향¹ —제2회 일본셀룰로오스학회 ('95 Cellulose R & D) 에 참가하여—

김 남 훈²

Recent Advances of Cellulose Research in Japan¹ —'95 Cellulose R & D, 2nd Annual Meeting of the Cellulose Society of Japan—

Nam-Hun Kim²

1. 緒 言

자원 및 환경문제와 관련하여 셀룰로오스의 중요성이 증가되는 가운데 지난 해인 1994년은 160여년의 셀룰로오스 연구역사에 있어 중요한 의미를 갖는 시기로 생각된다. 왜냐하면 셀룰로오스 한 분야의 학회가 일본에서 탄생되어 제 1 회 학회가 동경에서 개최되었고(1994. 4. 8~9. 동경도립대학), "Cellulose Communications"라는 이름으로 계간지가 7월에 발간되었다. 또한 셀룰로오스에 관한 국제 계간지 "Cellulose"가 영국에서 창간되어 6월에 창간호가 발간되는 등 셀룰로오스에 관한 연구가 더욱 활발해진 때문이다.

지난 6월 16, 17 양일간 京都의 京都大學(Kyoto University) 목질과학연구소에서 제 2 회 셀룰로오스학회가 개최되어 2건의 특별강연과 66건의 연구발표가 있었다. 참고적으로 지난 해와 올해는 셀룰로오스연구회의 성격으로 개최되었으나 이번 학회기간중 이사회에서 셀룰로오스학회로 정식 의결하였음을 밝힌다.

학회의 참가인원은 대회본부 집계로 약 300명(지난 대회 약 200명)으로 비교적 작은 규모의 학회로 생각되지만 참가자의 구성을 보면 임산분야를 비롯하여 고분자, 섬유, 식품등의 광범위한 분야의 연구자 및 기술자가 참가하고 있음을 알 수 있었다. 대회의 명칭을 "Cellulose R & D"로 한 것은 일반 학회에서는 발표하기 어려운 제

품개발에 관한 사항까지도 상호토론할 수 있도록 Research 와 Development의 조화를 이루기 위한 세심한 배려에서 붙여진 것이라고 한다.

대회가 치루어진 경도대학 목질과학연구소는 일본 유일의 대학부설 목질자원의 연구소로서 저자가 유학할 당시는 목재연구소의 명칭을 갖고 있었으나, 연구영역의 증가 및 기구의 확충과 함께 1991년에 현재의 이름으로 개칭되었다고 한다. 금번 대회가 치루어진 목질실험동(목질 hall)은 기구확충과 더불어 연구실 등의 필요에 의해 주로 목질재료를 이용하여 건축된 지상 3층의 임산인이 자랑할만한 훌륭한 건물로 생각되었다. 1층과 2층은 각 실험실과 연구실이고 3층은 각종 규모의 회의나 세미나 등을 개최할 수 있도록 회의실로 꾸며져 있었다.

지금부터 일본 셀룰로오스학회의 분위기와 발표된 연구중에서 새로운 내용과 본인이 관심있게 경청한 연구를 간단히 소개하고자 한다.

2. 발표내용

이번 대회에서의 발표내용은 기초에서 응용까지 폭넓은 분포를 보였다. 즉 박테리아 및 tunicin 셀룰로오스의 생합성 및 구조, 결정구조 및 변태구조, 셀룰로오스 유도체, 섬유 및 막, 효소분해, 액정 등 기초에서 응용까지 여러 분야에 걸쳐서 발표되었다.

*1 접수 1995년 11월 20일 Received November 20, 1995

*2 강원대학교 임과대학 College of Forestry, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

첫번째 발표자인 Kimura 등(Kyoto University)은 몇개의 피낭구조와 형성기구를 발표하였는데, 피낭 중에 존재하는 원형의 Tunic cord는 microfibril (이하 MF)의 집합체로 직경 10~20m이고, glomerulocyte라는 세포가 셀룰로오스 MF의 형성에 관련한다고 보고하였다.

Tahara 등(Bio-polymer Research Co.)은 박테리아셀룰로오스(이하 BC)를 pH 5와 pH 4의 조건에서 배양하여 특성을 조사한 결과 중합도, 결정의 크기, 상대결정화도(X선 및 NMR법), 영률 등이 pH 4의 조건에서 배양한 쪽이 크게 나타나 BC 생산균이 분비하는 endoglucanase 활성이 BC의 구조형성에 영향을 미치는 것으로 생각하였다.

Kuga 등(University of Tokyo)은 이전 어느 BC에서 생성되는 native band cellulose가 cellulose II임을 보고하여 천연상태에서도 cellulose II가 생합성됨을 밝혔다. 금회의 발표에서는 이 native band cellulose를 산가수분해 처리후 얻어지는 저중합도 셀룰로오스의 분자량 분포, 결정구조, 용해성 등을 조사하였는데, 산처리에 의해 중합도의 급격한 저하하는 사실로부터 규칙적인 folding model 구조를 지지하는 획기적인 증거를 제시하였다. 또 ^{13}C -NMR의 결과에서 산처리후에 peak가 날카롭게 변화하는 것으로부터 분자쇄의 folding 부분의 불규칙성을 시사하였다. Kuga 등은 또다른 발표에서 셀룰로오스 생합성 중에 염료가 셀룰로오스의 결정구조에 미치는 영향을 조사하여, 염료가 셀룰로오스의 결정화를 저해하고 염료에 따라 생성되는 결정구조에 차이가 있음을 밝혔다(Congo Red와 Tinopal LPW의 복합체는 cellulose I, Direct Red 80의 복합체는 cellulose II).

Kondo 등(Forestry & Forest Products Research Institute)은 고배향, 고결정화도의 cellulose II를 제조하기 위하여 cellulose gel film을 약 2배까지 연신하였다. 연신에 의해 cellulose II의 배향성은 증가하였으나 결정화도는 거의 증가하지 않음을 나타내어 결정화도를 증가시키기 위해서는 연신 전에 분자간 수소결합을 억제할 필요가 있는 것을 밝혔다. 또, 2배 이상의 연신을 위해 PVA, PEO 등의 고분자와 blend하여 연신하는 방법에 의해 실험한 결과 120°C의 낮은 온도에서도 잘 배양된 cellulose IV의 결정이 형성됨을 밝혔다.

Miyamoto 등(Asahi Chemical Industry Co.)은 cellobiose를 이용하여 여러가지의 conformation을 취해 가장 안정된 에너지를 갖는 구조를, NMR chemical shift를 컴퓨터로 계산하여 03~05'와 02~06'의 분자내

수소결합을 갖는 구조가 바람직하다고 보고하였다.

Saito 등(University of Tokyo)은 chitin의 결정변태기구를 조사하여 beta형에서 alpha형으로의 결정변화는 6N 이상의 농도의 염산으로 처리한 경우에 일어나며 squid pen chitin이 다른 종류의 chitin보다 팽윤이 잘 일어나는 것은 분자쇄내의 약한 수소결합에 기인하는 것으로 추측하였다.

Chitin의 결정변태기구는 불가역적으로 일어나는데(천연상태의 beta에서 처리 후는 alpha로), 용해되지 않고 고체상태로 분자쇄의 chain polarity가 변화되는 것은 cellulose II로의 변화와 비슷하여 흥미롭게 생각되고 있다.

Isogai(University of Tokyo)는 중수(D₂O)와 NaOH의 여러 농도의 수용액과 암모니아를 이용하여 셀룰로오스를 처리하여 NMR법으로 조사한 결과 결정변화의 최소조건은 결정내의 수소결합이 일단 절단되어야 한다고 보고하여 셀룰로오스의 유도체 제조 등에 있어서 수소결합의 제어의 중요성을 강조하였다.

Nakatsubo 등(Kyoto University)은 개환중합법(ring-opening polymerization)에 의해 20개의 glucose 단위를 갖는 유도체를 합성하는데 성공하였는데, 이것은 고분자 셀룰로오스의 제조 가능성을 시사하는 중요한 연구로 주목되었다.

Tokoh 등(Kyoto University)은 목재세포벽의 셀룰로오스의 생합성과정에서 hemicellulose의 영향을 조사하였다. 즉, 초산균을 acetylglucomanan을 첨가한 배지에서 배양하여 생성된 셀룰로오스 MF를 TEM으로 관찰하였는데, 헤미셀룰로오스를 첨가하지 않는 초산균은 리본모양의 MF를 생산하는데 비해 만난을 첨가한 시료에서는 MF에 비틀린 부분이 존재하고 이 부분에서는 MF이 다소 loose하게 존재함을 밝혔다. 또 만난이 존재하는 경우는 결정의 크기가 감소하여 만난의 존재는 MF의 결정화를 저해하고 결정의 구조를 변화시키는 요인으로 생각하였다.

Kataoka 등(Forestry & Forest Products Research Institute)은 분화 중의 가도관 세포벽을 1차벽 형성기의 세포와 2차벽 퇴적기의 세포로 구분하여, 셀룰로오스의 구조를 현미 FT-IR법을 이용하여 자세히 조사하였다. 그 결과, 1차벽의 셀룰로오스는 cellulose I_α가 풍부하고 2차벽의 셀룰로오스는 cellulose I_β가 풍부함을 확인하였는데 이것은 MF 형성시 확대생장의 응력에 의한 때문으로 생각하였다. 즉 세포벽 확장과 함께 1차벽이 형성되는(MF에 인장응력이 발생하는 것으로 생각함) 때에는 열역학적으로 불안정한 구조인 삼사정계의 결정

이 형성되는 것으로 생각하였다.

Hayashi 등(Forestry & Forest Products Research Institute)은 cellulose I 형이 풍부한 셀룰로오스를 효소분해시켰을때, 남은 잔사는 cellulose I 가 풍부한 시료를 분해시킨 때의 잔사는 길이 500~600nm의 거의 길이가 일정한 단섬유가 관찰되었고 이 단섬유의 전자선 회절결과 결정성이 높은 cellulose의 회절도를 나타냈다. 하나의 MF 중에 I_{α} 와 I_{β} 가 반복적으로 존재한다는 기왕의 연구결과로 미루어볼때, 효소분해에 의해 LODP가 존재하는 것으로 생각하였다.

Nonaka 등(Onkyo Co.)은 멧개 셀룰로오스를 미세섬유화하여 스피커의 진동판에의 응용을 검토하였다.

Nakama 등(University of Tokyo)은 알칼리팽윤에 의한 멧개셀룰로오스의 MF의 면배향을 조사하여 (110)이 알칼리팽윤에 의해 면배향이 발생하는 것을 보고하였고, Nishiyama 등(University of Tokyo)은 Ramie섬유의 알칼리 팽윤과정에서 발생하는 형태 및 역학적 성질의 변화를 조사하였다. 팽윤과정에서 Ramie섬유는 오른쪽 방향으로 비틀림이 발생하였고 결정내 팽윤이 발생하지 않는 낮은 농도의 알칼리에서도 비틀림이 발생하는 사실로부터 MF의 둘레에 비결정부분이 존재하는 것으로 생각되었다. 또 알칼리 팽윤시료의 MF경사각이 그다지 크지않은 사실로부터, 알칼리 팽윤섬유는 셀룰로오스분자쇄의 굴곡성이 풍부한 용액 혹은 고무와 비슷한 상태인 것으로 생각되었다.

Kubojima 등(University of Tokyo)은 향판용 spruse재를 열처리하여 미세구조의 변화를 조사하였다. 그 결과 질소가스 중에서의 처리가 목재성분의 산화를 방지하여 영율이 증대되고 손실정점은 감소하는 효과를 나타냈다. 또 결정화도 및 결정의 폭은 열처리초기에 증가하는 현상을 보여주어 열처리에 의한 효과가 분위기에 따라 다른 것을 실험적으로 증명하였다.

Wada 등(University of Tokyo)은 고온수증기처리에 의한 셀룰로오스의 구조와 물성을 조사하였다. 현재까지 cellulose I_α는 고온수증기처리에 의해 cellulose I_β로 전이됨을 여러 연구자에 의해 확인되었다. Wada 등은 이 사실을 다시 확인하였고 적도선의 회절점(단사정계의 경우 d1(110)과 d2(110)의 면 간격의 변화를 측정하여 고온수증기 처리에 의해 d1은 감소하고 d2는 증가하는 현상을 정량적으로 밝혔다. 또 처리 후에 영율이 감소하였는데 그 원인으로 결정의 전이, 면배향의 변화, 라멜라의 파괴, 셀룰로오스의 가수분해 등을 들고 있으나, 명백한 해석은 검토 중으로 결론을 맺었다.

Ishikawa 등(University of Tokyo)은 셀룰로오

스 I, II, III, IV의 결정 미세구조와 인장응력과의 관계를 검토하여 섬유유인장변형과 결정격자의 변형을 역학적 병렬모델로 설명하였다.

이상의 발표 이외에 Koda 등(Nagoya University)의 셀룰로오스유도체의 보수성, Kai 등(Tokyo Metropolitan University)의 염료 존재하에서 셀룰로오스의 합성(3진), Baba 등(Kyoto University)의 유카리 인장응력제의 형성초기에 나타나는 유전자의 cDNA cloning(고셀룰로오스성 목재생산을 목표로 한 연구), Shuto 등(Daicel Chemical Industries, Ltd.)의 cellulose acetate의 결정성 평가, Hayashi 등(Hokkaido University)의 BC 대량생산을 위한 기초연구 등도 관심을 끈 연구였다.

특별강연에서는 북해도대학의 교수로 정년퇴직한 Hayashi 교수와 Sansho 주식회사의 Mizoto 氏が "셀룰로오스과학의 전망"과 "최근의 산업용 기능성다당류"라는 제목으로 각각 강연하였다. 사족을 붙이면, Hayashi 교수는 수십년동안 알칼리셀룰로오스의 구조에 관하여 연구를 수행해왔고, 셀룰로오스의 결정변태는 chain conformation(cellulose I 은 Bent형, cellulose II 는 Bent-Twisted형)의 변화에 의해 결정구조의 변화가 일어난다고 제안한 사람이다. 그는 강연에서 셀룰로오스의 I_{α} , I_{β} 의 구조, cellulose I 과 cellulose II 에의 변태구조를 셀룰로오스의 응용연구를 위해서도 더욱 명확히 연구되어야 하며, 천연상태의 셀룰로오스가 형성되는 기구도 명확히 밝혀야할 필요성이 있다고 하였다. 또 응용분야에서는 BC의 대량생산을 위한 연구, 생분해성 고분자의 연구가 더욱 활발해져야 한다고 결론지었다. Mizoto 는 산업용 기능성 다당류로서 셀룰로오스유도체와 전분 외에 구아검, 키토산, 펙틴 등의 이용방향에 대해 현장에서의 문제점도 함께 강연하였다.

3. 맺는 말

60 여건의 많지 않은 내용이었지만 최근의 셀룰로오스 연구의 동향과 앞으로의 연구방향을 제시하는 대회였다고 생각한다. 특히 이번대회를 빛낸 내용은 셀룰로오스의 생합성(목재세포벽의 1 차벽은 cellulose I_α 풍부, 2 차벽은 cellulose I_β 풍부), BC가 만드는 cellulose II 의 Native band cellulose (folding model 지지), 개환중합법에 의한 셀룰로오스의 합성(고분자셀룰로오스의 합성가능성 제시) 등으로 생각한다. 또한 셀룰로오스의 결정구조와 관련하여 알칼리 팽윤 셀룰로오스의 구조 및 성질의 연구가 많이 수행되고 있는 점도 주목되었다. 사용

된 재료에 주목하여 보면 현재 순수한 셀룰로오스로 얻어지고 역학적 강도가 크며 생분해성이 높은 성질을 가지고 있어 공업재료로 유망한 BC가 주를 이루었으며, Tunicin(명계) 셀룰로오스에 관한 관심도 상당히 높음을 알 수 있었다.

현재 일본에서 셀룰로오스의 연구가 활발히 진행되고 있는 곳은 東京大學 임산학과, 京都大學 목질연구소 및 화학연구소, 森林總合研究所 셀룰로오스연구팀, 北海道大學 工學部の 분자화학교실, 東京都立大 공업화학과, Asahi Chemical Industry Co. Ltd., Bio-Polymer Research Co. Ltd., Daicel Chemical Industries Ltd. 등이다. 특히 東京大學은 1996년 4월부터 셀룰로오스연구실이 개설될 계획으로 있어 일본의 셀룰로오스의 연구는 더욱 진작되리라 생각된다.

세계는 합성고분자의 중심에서 환경과 조화되는 생체고분자(협의로는 천연고분자)의 중심으로 변화되어가고 있다. 천연고분자 중에는 특히 셀룰로오스에 대한 인류의 기대는 크다. 셀룰로오스는 합성고분자에는 없는 생물분해성, 인체에의 무독 및 무자극성 식품으로 섭취가 가능하나 비영양성, 친수성이며 내수성, 고탄성율 등의

많은 이점을 가지고 있어 재료로부터 식품, 에너지에 이르기까지 폭넓은 분야에서 고기능재료로서의 활용이 기대된다.

목재의 고도이용의 관점에서 목재의 절반을 차지하는 셀룰로오스의 연구의 중요성은 충분히 이해하고도 남는다. 그러나 가장 풍부한 자원이면서도 목재셀룰로오스에 관한 연구는 아직 초보단계에 불과하다. 이번 대회에서도 목재셀룰로오스에 관한 연구는 상당히 적었다. 그러나 Kataoka 등의 1차벽 셀룰로오스와 2차벽 셀룰로오스의 연구결과는 목재셀룰로오스의 연구에 새로운 장을 여는 연구로 주목되었다. 응용의 중요성은 인식하면서도 “기초연구의 위에 응용이 이루어진다.”는 단순한 진실을 재확인한 학회였다고 생각된다. 끝으로 저자의 부족함으로 발표된 전 내용을 소개해드리지 못함을 죄송스럽게 생각하며 두서 없는 글을 매듭짓고자 한다.

사 사

본 원고를 마무리하는데 조언을 준 일본 삼림총합연구소의 Dr. Kondo와 Mr. Togawa에게 감사드립니다.