

타닌접착제를 위한 시베리아산 낙엽송 수피 온수추출물의 한외여과 특성*1

조 남 석*2

Ultrafiltration Characteristics of Hot-Water Extracts from Siberian Larch Barks for Tannin-based Adhesives*1

Nam-Seok Cho*2

ABSTRACT

Hot-water soluble extracts were prepared from medium-sized barks of Siberian larch (*Larix gmelinii*). The extracts were fractionated by ultrafiltration method for producing uniform quality of adhesives. Molecular weight distribution of the extracts was ranged of 100 to 300,000. pH of the extracts affected amounts of flux, and the range of pH 6~pH 8 was proper for wood adhesives, because of easy concentration and fast gelation time. Removal of particles greater than 0.45 μ m from the extracts increased both filtration speed (flux) and yields of solids in the filtrates.

In ultrafiltration process, operating pressure, filtrate temperature, and flow rate significantly increased with the increase of individual condition. Ultrafiltration using PM10 membrane was very effective to fractionate and concentrate the extracts. Removal of large particles greater than 0.45 μ m from the extracts increased filtration speed (flux) and yields of solids in the filtrates. A gelation time was accelerated with the increasing pH of the extracts and its concentration. The Stiasny precipitate (26%) from the filtrate obtained by PM 10 membrane was very lower than that (78%) of the retentates. This ultrafiltration method was efficient for obtaining high yield purified phenolic compounds.

Keywords: Extracts, Siberian larch bark, adhesives, tannin, ultrafiltration

1. 서 론

수피로부터 추출한 타닌계 접착제를 실용화하기 위해

서 가장 중요하게 고려되어야 할 사항은 주원료인 추출성분의 조성을 균일하게 하여 제조되는 접착제의 품질을 균일하도록 하는 일과 제조공정을 보다 경제적인 시스템으로 확립시키는 일이다.

*1 접수 1996년 12월 18일 Received December 18, 1996

본 연구는 한국과학재단 특정연구과제(93-08-00-03) 연구비 지원에 의해 수행되었음.

본 연구를 화학가공에 의한 침엽수재의 품질귀화 및 고부가 Biopolymer 개발연구의 제3보로 함.

*2 충북대학교 농과대학 College of Agriculture, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

타닌추출물은 수피의 분쇄-추출-여과-농축-건조의 공정을 거치는데, 이러한 과정에서 에너지소비의 비율이 가장 큰 부분은 추출과 농축공정이다. 따라서 추출공정의 합리화를 위해서는 보다 고농도의 추출액을 얻는 방법과 농축공정을 여하히 값싸게 단시간에 완료시키느냐 하는 것이다.

한외여과막을 사용하는 농축은 제거할 추출약품의 상변화를 동반하지 아니하고, 펌프의 구동력만으로 추출물의 농축을 행할 수 있는 방법이므로 제조에너지 측면에서 가장 경제적이다. 한외여과 농축법을 적용하는 경우 막공극보다 작은 분자의 성분들은 투과, 손실되므로 추출성분을 농축하여 그대로 이용하는 경우와 비교하였을때 성분의 변화가 예상되기 때문에 얻어지는 추출물의 집착 성능 또한 변화할 것으로 예상된다.

본 연구에서는 에너지 절약방법으로 그 효과가 가장 큰 것으로 평가되고 있는 한외여과 농축법에 관하여 검토하였다. 여기에서는 수피추출액에 대한 제조조건 및 적정 농축정도를 조사하였다. 그리고 이 추출액을 사용한 집착제 제조를 위한 적정조건의 구명 및 높은 집착강도를 달성하기 위한 조건도 아울러 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 추출물의 조제

1차년도 실험결과 낙엽송 수피의 경우는 국내산보다는 시베리아산 수피의 추출물함량이 월등히 많았으므로, 시베리아산 낙엽송수피를 시료로서 사용하였다. 중간크기(20~60mesh)로 분쇄한 낙엽송 수피에 10배의 물을 가하고 60분간 끓인 다음 동양여과지 N0.2로 여과하고, 잔사에 대하여 동일한 조작을 한번 더한 후, 2종의 여과액을 합쳐서 공시추출액으로 하였다. 이 추출액의 고형분 농도는 1%, pH는 4였다.

2.2 한외여과

추출성분 중 이용가능한 유효성분을 완전히 회수하기 위해서는 분획분자량이 1000 정도 되는 막이 요구되지만, 이러한 막을 사용하였을 경우 시스템이 고압화되지 않으면 안되고, 투과되는 유량이 매우 적어질 수 밖에 없다. 따라서 본 실험에서는 미리 측정된 분자량분포로부터 유효성분의 대부분이 회수가능하고, 조작압력도 비교적 낮아도 되는 분획분자량 10,000의 한외여과막을 선정, 실험하였다. 여과막의 모듈은 농축액의 회수 및 세척이 용이하고, 눈막힘을 최소로 하기 위하여 고안된 막을 사용하였다. 사용된 한외여과장치는 Amicon TCF 10,

PM 10 membrane(분자량 cut-off 10,000, 유효면적 40cm², 깊이 0.45mm)를 사용하여 25ml가 될 때까지 농축하였으며, 투과액과 잔사액 모두를 동결건조시켰다. 펌프속도 100ml/min., 가동압력은 2kg/cm², 온도 20℃였다.

2.3 겔화시간 측정

타닌추출물 100에 대하여 paraformaldehyde 10을 첨가하여 고형분 농도가 45%가 되도록 조제한 혼합액을 시료로서 사용하였다. 겔화시간은 고형분농도 45%로 조제한 시료를 사용하여 50℃에서 측정하였다.

2.4 포름알데히드와의 반응성(Stiasny reaction)

동결건조시킨 시료 10mg을 10ml의 증류수에 녹이고, 10M HCl 1ml, 35% HCHO 2ml를 가한 다음, 환류냉각기를 붙여 30분간 가열한다. 반응생성물을 뜨거운 상태에서 IG3의 유리여과기로 여과하고, 침전물을 온수로 5회 세척한 다음, 55℃에서 CaCl₂를 사용한 진공데시케타에서 2시간 고진공상태로 하여 건조시켜 평량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 추출물의 성상

온수를 사용한 수피추출물의 고형분농도는 1%였으며, pH는 4로서 약간 산성을 띄었다. 분자량 분포의 측정 결과는 Fig. 1과 같다. Dextran을 표준품으로 하여 분자량을 측정된 결과, 분자량은 100~300,000의 매우 넓은 분포를 가지고 있었으며, 35,000에 주피크, 8,000 근

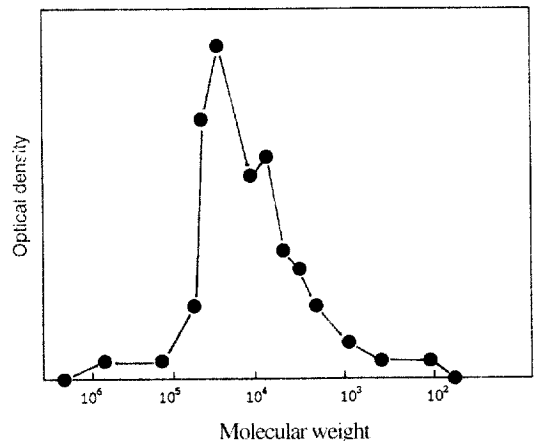


Fig. 1. Molecular weight distribution of hot-water extracts from Siberian larch bark.

처에 제 2의 피크 및 5,000 근처에 제 3의 피크를 가지는 것으로 나타났다.

3.2 한외여과 특성

3.2.1 여과막의 특성

Fig. 2 는 한외여과시 여과액의 pH와 투과유량과의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 pH가 높을수록 투과유량이 직선적으로 변화했으며, pH 의존성이 매우 큼을 알 수 있었다. 이는 pH가 높을수록 알칼리에 용해되는 추출성분이 많아지기 때문인 것이 주원인이고, 이올러 막면의 부착 및 눈막힘이 줄어들기 때문인 것도 부수적으로 일어나기 때문으로 생각된다.

pH가 높아지면 추출물의 농축에 걸리는 시간이 단축되는 것으로 알려지고 있는데, pH를 조절함으로써 농축 효율을 높일 수 있음을 알 수 있다. 그러나 pH가 높아지

면 접착제 제조시 켈화시간을 단축시키게 되므로 접착제 제조가 목적인 경우에는 pH를 6~8 정도로 하는 것이 적절하다.

3.2.2 압력의 영향

한외여과 가동 압력 및 투과유량과의 관계는 Fig. 3에 나타낸 것과 같다. 투과되는 유량은 압력이 높을수록 증가되고 있음을 알 수 있다. 농축효율을 높이기 위해서는 압력을 높게 하는 것이 바람직하지만 본 실험에서 사용되는 모듈의 최대 허용압력인 9~10kgf/cm²가 한계인 것으로 생각된다.

3.2.3 온도의 영향

Fig. 4는 액온과 투과유량과의 관계를 나타낸 것인데, 액온이 높을수록 투과유량이 증가됨을 알 수 있다. 일반적으로 온도가 높으면 유체의 점도가 낮아지고, 막면의 농도분극 및 gel 분극이 적어지기 때문에 투과유량이 증가되는 것으로 설명(橋本, 1980)되고 있다. 본 실험에

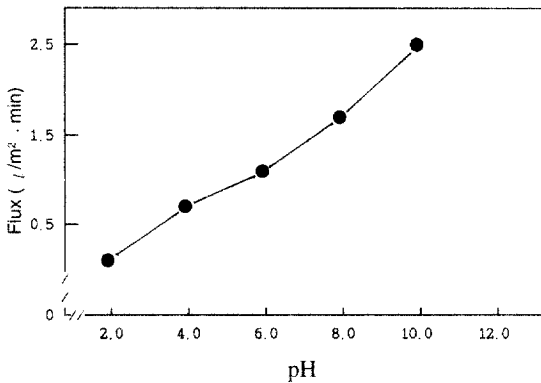


Fig. 2. The effect of pH on the amount of flux during ultrafiltration.

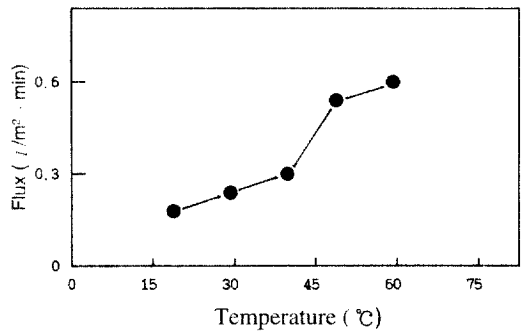


Fig. 4. Relationship between temperature and

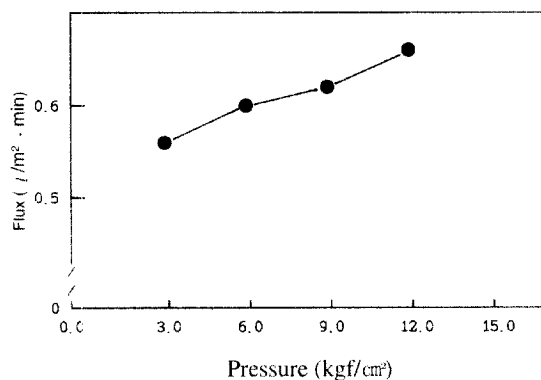


Fig. 3. The effect of pressure on the amount of flux during ultrafiltration.

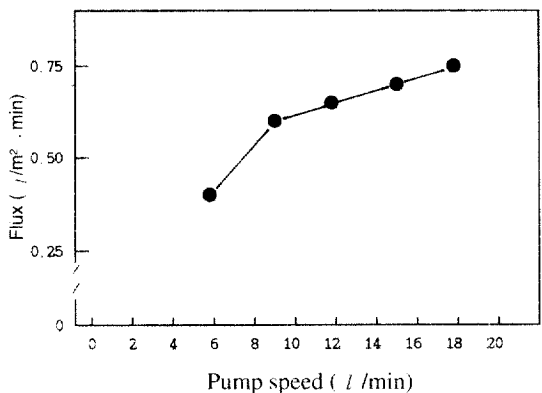


Fig. 5. Relationship between pump speed and flux.

서도 20℃를 기준으로 하였을 때 60℃에서 약 3배, 80℃에서 약 7배 정도로 유출량이 증가되었다.

3.2.4 유량의 영향

유량과 투과유량간에는 밀접한 관계가 있다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 유량이 크면 투과유량 또한 증가한다. 그러나 본 실험에서는 그 차이가 그다지 없었다.

Thin channel 시스템을 이용하여 0.45 μ m 보다 작은 입자의 추출물을 시료로 하여, 추출액의 유출속도(여과속도)에 미치는 유입농도의 영향을 나타낸 것으로서 유입농도 2~10% 범위내에서는 유입되는 추출물의 고형분 농도가 증가되면 유출속도는 직선적으로 감소되는 것으로 나타났다. 또한 여과 과정에서 일어나는 한외여과 결과를 요약한 것이 표 1에 나타났다.

한외여과시 유출속도에 미치는 PM 10막은 1.88ml/cm²·min 정도로 유출속도가 매우 빠른 특성을 가지고 있는 막이었지만 표 1에서 보는 바와 같이 잔사액/여과액의 비가 60/40로서 매우 유사한 결과를 보여주었다. Yazaki(1985)에 의하면 분자량 1000cut-off막 사용시 여러 단을 거쳐야만 농축효과를 얻었다는 보고가 있는데 대하여, 이와 같이 분자량 10,000cut-off막을 사용함으로써 일단처리로 여과가 가능하였으며, 한외여과 효율도 높일 수 있었다.

3.3 겔화시간

추출물을 이용한 접착제 제조시 겔화시간과 접착제의 pH간에는 매우 밀접한 관계를 가진다. Fig. 6은 pH와 겔화시간과의 관계를 나타낸 것으로서, 모든 추출물의 겔화시간은 pH가 높을수록 겔화 시간이 단축된다. 그리고 한외여과를 안한 것보다는 한외여과를 한 것의 겔화시간이 짧았으며, 한외여과한 것이라도 2.5배로 농축시킨 것보다는 10배로 농축한 추출액의 경우가 겔화시간이 더 짧은 것으로 나타났다. 이와같이 겔화시간이 빠르다는 것은 포름알데히드와의 반응성이 높은 것을 의미하는 것이다.

Table 1. Fraction results of extracts smaller than 0.45 μ m by ultrafiltration.

L/I	Membrane
	PM 10
Feeding volume(ml)	100
Filtration time(min)	40
Volume of filtrate(ml)	80
Initial conc.(%)	1.50
Final conc.(%)	7.00
Initial flux(ml/cm ² ·min)	0.06
Final flux(ml/cm ² ·min)	0.03
Retentate / Filtrate	60/40

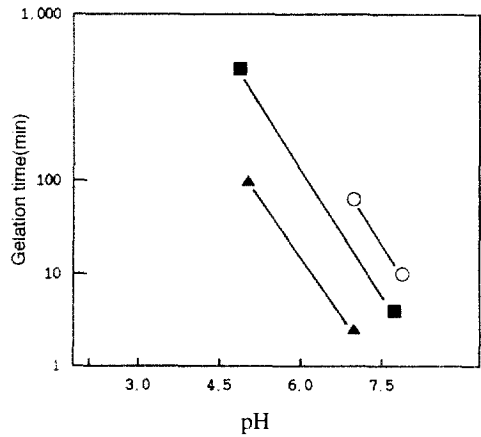


Fig. 6. The effect of pH on the gelation time of hot-water extracts with and without ultrafiltration.

Notes: ○: unfiltrates,
 ■: ultrafiltrates(2.5times concentrated).
 ▲: ultrafiltrates(10times concentrated).

3.4 추출물 분획시료의 Stiasny 반응 침전물

추출물 가운데 0.45 μ m 이하의 성분을 제거시키고, 한외여과 과정을 거쳐 농축한 시료에 대하여 포름알데히드와 반응하여 축합하는 물질을 측정하는 결과 표 2에서 보는 바와같이 0.45 μ m 이하의 한외여과 전 원액의 침전물 함량은 58%였으며, PM 10 여과막으로 여과시킨 여액(filtrates)은 26%였는데 대하여 잔류액(retentates)의 침전물량은 78%의 매우 높은 값을 나타냈다.

이 포름알데히드와의 반응에 관여하지 않는 것으로 생각되는 당류는 주로 글루코스 및 아라비노스로 보고되고 있는데, 이 양자의 함량을 측정함으로써 추출물이 접착제로서의 성능을 파악하는데 매우 유용한 지수가 된다.

한외여과법은 추출물의 분획에 매우 효과적이었으며, 적절한 한외여과 장치 및 여과막을 채택함으로써 저분자량 및 반응성이 적거나 없는 부분들을 효과적으로 제거시킴으로써 폐놀성 성분의 정제를 성공적으로 수행할 수 있었다.

Table 2. Formaldehyde precipitates of the extracts <0.45 μ m and their fractions by ultrafiltration.

Extracts < 0.45 μ m	58
Filtrates PM 10	26
Retentates PM 10	78

4. 결 론

온수로 추출한 수피추출물은 pH 4로서 약간 산성을 띠었다. 분자량 분포의 측정결과 100~300,000의 매우 넓은 분자량분포를 가지고 있었으며, 35,000에 주피크, 8,000 근처에 제 2의 피크 및 5,000 근처에 제3의 피크를 가지는 것으로 나타났다.

한외여과시 여과액의 pH가 높을수록 투과유량이 직선적으로 변화였으며, pH 의존성이 매우 컸으며, pH를 조절함으로써 농축효율을 높일 수 있음을 알 수 있다. 그러나 pH가 높아지면 접촉제 제조시 겔화시간을 단축시키게 되므로 접촉제 제조가 목적인 경우에는 pH를 6~8 정도로 하는 것이 적절하다. 한외여과시 투과되는 유량은 가동압력이 높을수록 증가되었으며, 농축효율을 높이기 위해서는 압력을 높게 하는 것이 바람직하였다. 추출액의 액온이 높을수록 투과유량이 증가되었으며, 유량이 크면 투과유량 또한 증가하였다.

추출물의 겔화시간은 pH가 높을수록 겔화시간이 단축되었다. 그리고 한외여과를 안한 것보다는 한외여과를 한 것의 겔화시간이 짧았으며, 한외여과한 것이라도 2.5배로 농축시킨 것 보다는 10배로 농축한 추출액의 경우가 겔화시간이 더 짧은 것으로 나타났다. 한외여과과정을 거쳐 농축한 시료에 대하여 포름알데히드와 반응하여 축합하는 물질을 측정 한 결과, 한외여과 전 원액에 비해 침전물 함량은 70% 이상의 높은 값을 나타냈다.

한외여과법은 추출물의 분획에 매우 효과적이었으며, 적절한 한외여과 장치 및 여과막을 채택함으로써 저분자량 및 반응성이 적거나 없는 부분들을 효과적으로 제거시킴으로써 추출물 성분의 정제를 성공적으로 수행할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Jenkin, 1984. Adhesives from *Pinus radiata* bark extractives. *J. Adhesion* 16 : 299~310

2. McGraw, G. W., L. L. Lauducci, S. Ohara and R. W. Hemingway, 1989. H- and C-NMR studies on phenol-formaldehyde prepolymers for tannin-based adhesives. *J. Wood Chem. Tech.* 9 : 201

3. Pizzi, A., 1979a. Phenolic and tannin-based resins by reaction of coordinated metal ligands, I. Phenolic chelates. *J. Appl. Polymer Sci.* 24:1247

4. Pizzi, A., 1979b. Phenolic and tannin-based resins by reaction of coordinated metal ligands. II. Tannin adhesive preparation. Characteristics and application. *J. Appl. Polymer Sci.* 24 : 1257

5. Takano, R., 1987. Preparation of wood adhesives from Siberian larch extracts. *Bull. Toyama Wood Prods. Res. Inst. No.* 2 : 1~30

6. Yazaki, Y. 1983. Ultrafiltration of extracts from *Pinus radiata* bark. *Holzforchung* 37 : 87~90

7. Yazaki, Y. 1984. Viscosity of extracts from *Pinus radiata* bark. *Holzforchung* 38 : 79~84

8. Yazaki, Y. 1985. Improved ultrafiltration of extracts from *Pinus radiata* bark. *Holzforchung* 39:79-83

9. 송홍근·이학주·조성택, 1990. 침엽수 수피 축합 타닌과 페놀수지의 공축합에 의한 목재 접착제 개발. 임업연구원 보고 40 : 105

10. 송홍근·노정관, 1991. 침엽수 수피 축합타닌과 메틸올화 페놀 혼합계의 접착성능. 임업연구원 보고 41 : 52~58

11. 三輪一郎, 松永英夫, 1978. Urea-Melamine 樹脂. 日刊工業新聞社 : 174

12. 橋本光一, 1980. 膜による分離法. 日本講談社 : 66~67