

## 탈리그닌한 자기가수분해 시료로부터 준비한 카복시메틸화 시료의 특성\*1

조 남 석\*2†

### Characteristics of Carboxymethylated Substrates from Delignified Autohydrolyzed Substrates\*1

Nam-Seok Cho\*2†

#### 요 약

본 연구는 자기가수분해전 처리를 통하여 제조한 반응성이 높은 셀룰로오스(high reactive cellulose, HRC)기질의 카복시메틸화(carboxymethylation, CM화) 특성을 알기 위하여 수행되었으며, 비교를 위하여 시판 알파 셀룰로오스(commercial  $\alpha$ -cellulose, CAC) 및 침엽수 리파이어나기계펄프(Refiner mechanical pulp, RMP) 2종의 시료를 사용하였다. HRC는 12시간 당화처리로 70%, 24시간 처리로 90%, 72시간 처리로 99.5%의 높은 당화율을 나타냈다. 아울러 Cellulase 효소활성에 있어서 처리 전후에 측정된 CMCase 및 Avicelase의 효소활성의 큰 변화가 없었다. 이에 대하여 72시간 처리로 CAC는 57%의 당화율을, 리그닌을 많이 포함하는 RMP는 38%의 매우 낮은 당화율을 보였다.

CM화시 리그닌함량이 낮은 HRC 및 CAC시료의 CM화가 용이하였고, 1.13-1.15의 높은 치환도를, 리그닌함량이 많은 RMP는 0.85 정도의 낮은 치환도를 나타냈다. 모든 시료에서 알칼리의 농도는 30%, 3시간 처리가 가장 높은 치환도를 보여주었다. CM화물로부터의 수용성부분은 HRC 및 CAC에서 98-98.5%, RMP로부터는 31.5%로 매우 낮았다. 비표면적이 낮은 RMP는 보수도가 매우 낮았으며, 비표면적이 높았던 CAC 및 HRC는 435% 및 321%의 매우 높은 보수도 값을 나타냈다. 팽윤도에 있어서는 비표면적과는 무관하게 HRC, RMP 그리고 CAC 순으로 팽윤율이 커졌다.

\*1 접수 2003년 2월 15일, 채택 2003년 4월 11일

본 연구는 1998 농림기술센터의 연구비 [농특과제 "저이용 목질계재료를 이용한 고반응성 기질의 제조 및 고부가 신소재 개발연구"] 지원에 의하여 수행되었음.

\*2 충북대학교 산림과학부 School of Forest Resources, Chungbuk National University, Cheongju, Korea

† 주저자(corresponding author) : 조남석(e-mail: nscho@chungbuk.ac.kr)

## ABSTRACT

This study was performed to evaluate the characteristics of the carboxymethylated substrate from high reactive autohydrolyzed cellulose (HRC) and those of commercial  $\alpha$ -cellulose (CAC) and refiner mechanical pulp (RMP). Saccharification rates of HRC substrate were achieved over 70% with 12 hr hydrolysis, about 90% with 24 hr, and 99.5% with 72 hr. CMCase and avicelase activities of cellulase onozuka were  $4.09 \mu\text{m G/mg}\cdot\text{min}$  and  $14.0 \mu\text{m G/mg}\cdot\text{min}$ , respectively. There were no any significant changes in cellulase activities with this substrate. The saccharification rates of CAC and RMP were very low, 57% and 38% with 72 hr, respectively.

Those lignin-zero autohydrolyzed substrates, HRC and CAC, were highly carboxymethylated at the high alkali concentration, near 30%, for 3 hr. reaction, and resulted in 1.13-1.15 of D.S., besides 0.85 of D.S. from RMP. Water solubilities of carboxymethylated substrates were increased with an increase of D.S., 98-98.5% from HRC and CAC and 31.5% from RMP. RMP which has low specific surface area showed lower water retention values, compared to high values of 435 and 321% from CAC and HRC, respectively. There were no direct relationship between surface area and swelling ratio of the substrates.

**Keywords:** autohydrolysis, RMP, commercial  $\alpha$ -cellulose, high reactive substrates, carboxymethylated substrate, specific surface area, saccharification

## 1. 서 론

세계에서 공업적으로 사용되는 셀룰로오스의 수요량은 3,500 만톤에 달하는데, 그 원료는 고도로 정제된 목재로부터 제조된 화학펄프, 면화 등이며, 이들 원료의 반가량이 목재로부터 공급되고 있다. 오늘날 셀룰로오스를 원료로 한 화학공업 가운데 양적으로 가장 큰 비중을 차지하고 있는 분야는 섬유공업이고, 고성능 기능성을 가진 셀룰로오스 유도체로서 역삼투막, 한외여과막, 정밀여과막, 투석막의 수요가 매우 많으며, 이 이외에도 셀룰로오스의 난연화, 이온교환체, 흡착제, 광전도체, 생물 활성물질, 액정분야에까지 걸쳐, 그 용도가 매우 다양하여 금후의 기술개발이 크게 기대되고 있는 실정이다.

셀룰로오스의 유도체는 그 용도가 매우 많으며, 따라서 가장 많이 이용되고 있는 셀룰로오스의 에틸화 제품 가운데 카복시메틸화(Carboxymethylation, 이하 CM화) 유도체가 있다. CM화 유도체로서는 카복시메틸셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC)로서 우리에게 가장 잘 알려졌으며, 이는 알칼리셀룰로오스에 monochloroacetic acid를 작용시켜 만드는 바, 그 제조공정에서 용제의 사용여부에 따라 수매법

(水媒法)과 용매법(溶媒法)의 2가지 방법(Green, 1963)이 있는데, 일본의 경우 용매법(Nakano 등, 1990)을 중심으로 한 공업화가 진척되었다.

이러한 CM화는 전술한 셀룰로오스 제품으로서의 용도 이외에 펄프 및 종이의 결합강도를 증진시키기 위한 연구(Fujimoto 등, 1974; Alince, 1976; Green, 1963) 또한 많이 진행되었으며, CM기 치환도의 증가와 종이의 강도가 직선적인 증가하였다고 보고하였다. 근년에 와서 기능성 고분자에 관련된 연구(Freeman and Pyle, 1977; Kim 등, 1989; Okamura, 1981; Ohara, 1972)가 주목을 끌고 있으며, cellulose가 종래의 소재로서의 용도로부터, 유도체화를 통한 기능성 고분자 재료의 제조 및 그 용도 개발에 관심이 기울어지고 있는 실정이다. 셀룰로오스 유도체(Haines, 1970; Bikales, 1971; Tesoro and Willard, 1971; Balsler and Iseringhausen, 1975; Buytenhuys and Bonn, 1977)로서 이용되는 분야는 섬유 및 직물의 호료제조, 성형프라스틱, 필름, 식품첨가물, 화장품, 각종 의약품, 농약, 도료, 도기, 폭약 등 광범위하게 이용되고 있다. 나아가서 고성능 기능성을 가진 유도체로서 역삼투막, 한외여과막, 정밀여과막, 투석막의 수요가 매우 많으며(세계 시장의 수요량 약 3,500만

튼), 이 이외에도 셀룰로오스의 난연화, 이온교환체, 흡착제, 광전도체, 생물 활성물질, 액정분야에까지 걸쳐, 그 용도가 매우 다양하여 금후의 기술개발이 크게 기대되고 있는 실정이다. 이러한 다양한 용도를 가지는 CM화가 폭쇄처리만으로는 높은 치환도를 얻을 수 없는 것으로 보고(한 등, 1994)되면서 치환도를 높이기 위한 CM화의 처리조건 검토가 요구되고 있다.

따라서 본 연구는 자기가수분해 처리한 목질계시료를 이용하여 제조된 고반응성의 시료를 재료로 하여 CM화의 최적 제조조건을 구명하고, 제조된 CM화 시료의 기질로서의 특성을 조사하고자 실시하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

본 실험에서는 전보(조 등, 2002)에서 제조된 고반응성 셀룰로오스(high reactive cellulose, HRC, 입자의 크기 20 - 30mesh, 리그닌함량 0 - 0.2%), 시판 알파셀룰로오스(commercial  $\alpha$ -cellulose, CAC) 및 캐나다로부터 수입한 침엽수 리파이나기계펄프(Refiner mechanical pulp, RMP) 3종의 시료를 사용하였다. 공시재료의 반응성을 측정하기 위하여 공시재료의 효소적 당화특성을 분석하였는바, 효소로서는 시판 Cellulase Onozuka를 사용하였으며, 이의 활성은 CMCase가 4.1  $\mu\text{m G/mg}\cdot\text{min}$ , Avicelase가 14.3  $\mu\text{m G/mg}\cdot\text{min}$ 이었다. 효소적 당화는 소정량의 시료에 일정 농도의 효소를 30 ml의 삼각후라스크에 넣고 40°C에서 pH 4.5의 sodium acetate 완충용액을 가하여 소정시간 동안 효소당화를 행하였으며, 그 후 당화잔사를 glass filter 1G3를 사용 여과시키고, 이를 105  $\pm$  3°C의 건조기에서 항량이 될 때까지 건조 평량하여 당화율(Cho, 1989; 박 등, 1993)을 구하였다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 카르복시메틸화

Isopropanol 을 이용한 표준용매법(Green, 1963)

에 의해 CM화를 수행하였다. 15 g의 시료를 400 ml의 isopropyl alcohol에 넣고 잘 교반하면서 소정농도의 NaOH 40 ml를 30분간 천천히 적하시키면서 교반을 계속, 실온에서 1시간 반응시켰다. 다음 monochloroacetic acid 18 g을 30 분간에 걸쳐서 천천히 가해 주며, 반응용기를 55°C의 항온수조로 옮겨, 교반하면서 소정시간 동안 반응시켰다. CM화는 제조조건에 따라 상이한 CM기의 치환도가 상이한 바, monochloroacetic acid와의 반응시간을 1, 2, 3 및 4시간 그리고 사용되는 알칼리의 농도를 10, 20, 30 및 35%로 변화시키면서 최적 CM화 반응조건을 검토하였다. 반응이 끝나면 바로 여과하여 얻은 CM화물을 80% ethanol에 현탁시키고, 현탁액중의 과잉으로 포함되어 있는 알칼리를 중화시키고 여과하여 30% ethanol로 3회 세척하고, 다시 100% ethanol로 수회 세척하여 진공 건조시켜 CM화물을 얻었다.

#### 2.2.2 CM화물의 성상분석

CM화물을 실온에서 3회 이상 이온교환수로 추출하여 물가용부와 물불용부를 얻었다. Carboxymethyl (CM)기의 함량은 CM화 시료 4 g에 메틸알콜성 질산 100 ml를 가하고 교반 후 유리여과기로 여과 후, 80% 에틸알콜 1 l를 서서히 가하며 세척하고, 진공 건조시킨 시료 2 g을 80% 메틸알콜 15 ml로 충분히 적신 다음, 물 250 ml, 0.5 N NaOH 50 ml를 가한후, 실온에서 4-5 시간 교반하고, 현탁액을 페놀프타레인을 지시약으로 하여 0.4 N HCl로 적정하여 다음식으로 구하였다.

$$\text{CM기 양}(\text{meq/g}) = \frac{\text{NaOHmeq} - \text{HClmeq}}{\text{CM화물의 전건중량}(\text{g})}$$

CM화물의 비표면적은 질소흡착법(김, 1988; 전, 1992)으로 측정하였으며, 보수도는 KS 표준법에 의하여 900G의 원심력으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 기질의 효소적 당화특성

본 실험에 공시한 HRC, CAC 및 RMP의 반응성을

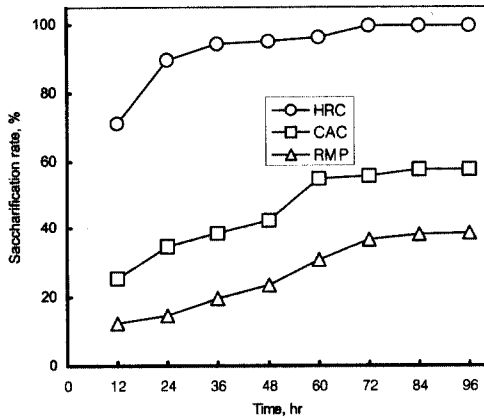


Fig. 1. Saccharification rate of substrates.

측정하기 위하여 효소적 당화처리를 수행한 결과를 Fig. 1에 나타냈다. HRC는 12시간 당화처리로 70%가 넘는 당화율을 나타냈으며, 24시간이 지나면서 90% 이상의 당화율을, 72시간 처리로 99.5%의 높은 당화율을 기록하여 본 시료가 매우 우수한 반응성을 가진 기질로 평가할 수 있었다. 이에 대하여 시판 CAC는 리그닌을 거의 포함하지 않고 있는 시료임에도 불구하고 24시간 당화처리를 하더라도 약 35%의 당화율을, 60시간의 당화처리로 55%의 당화율을 나타내는데 그쳤다. 한편 리그닌을 많이 포함하는 RMP의 경우에는 그 당화율이 매우 낮아서 24시간 처리로 약 15%의 당화율을, 60시간 처리로 31%의 당화율을, 72시간 처리로 약 38%의 당화율을 나타내는데 그쳤다. 본 실험에서 제조한 HRC 기질은 리그닌함량이 0 - 0.2%의 시료(조 등, 2002)로서 당화율이 높은 이유로서는 자기가수분해 과정에서 시료의 accessibility가 높아졌기 때문으로 생각되며, 아울러 당화처리후 Cellulase Onozuka의 효소활성에 있어서 CMCase가 4.09  $\mu\text{m G/mg.min.}$ , Avicelase가 14.0  $\mu\text{m G/mg.min.}$ 로서 큰 활성의 변화가 없었다. 이러한 결과는 본 기질이 효소의 흡착이나 셀룰레이스효소의 활성을 저하시키지 않았음을 알 수 있었다.

### 3.2. 리그닌함량에 따른 CM화

공시시료인 HRC 및 CAC는 리그닌함량이 거의 없

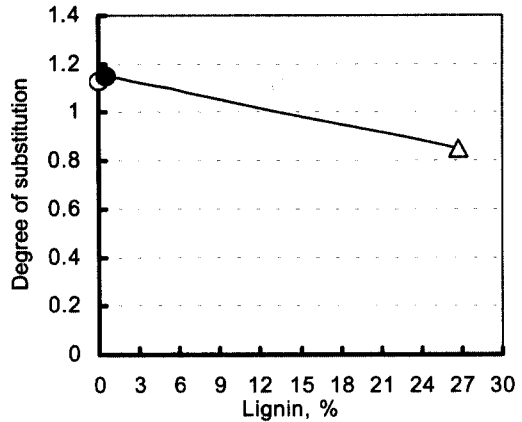


Fig. 2. The effect of lignin content on carboxymethylation. HRC: ○, CAC: ●, RMP: △

는 순수한 셀룰로오스였으며, 시판 RMP는 리그닌함량이 26.8%로 매우 높았다. 표준용매법을 적용, 55°C에서 소정시간 동안 반응시켜 얻은 CM화물의 치환도는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 리그닌함량이 낮은 시료의 CM화가 용이하였고, 1.13-1.15의 높은 치환도를 나타냈으며, 리그닌함량이 많은 RMP는 0.85 정도의 낮은 치환도를 나타냈다. Tuyet 등 (1981)은 RMP의 CM화시 약 1.44의 치환도를 나타냈으며, 기질의 리그닌함량이 CM화에 그다지 영향을 주지 않고 거의 모든 중성당 및 셀룰로오스가 CM화되는 것으로 보고 하였으나, 본 실험에서 사용한 RMP의 표면이 리그닌으로 피복되었기 때문에 CM화가 효과적으로 일어나지 못한 것으로 나타난 본 실험의 결과가 타당한 것으로 사료된다.

### 3.3. 반응조건에 따른 카복시메틸화

CM화는 제조조건에 따라 상이한 CM기의 치환도를 나타내는데, Fig. 3은 반응시간에 따른 치환도의 변화를 나타낸것으로서 모든 시료에서 반응시간이 증가함에 따라 치환도가 점차 증가하였으며, 3시간이 가장 높은 치환도를 나타냈고, 그 이상 반응을 진행시켜도 치환도는 증가되지 않았다. HRC 및 CAC는 비교적 높은 1.13-1.15 정도의 치환도를 나타내는데 대

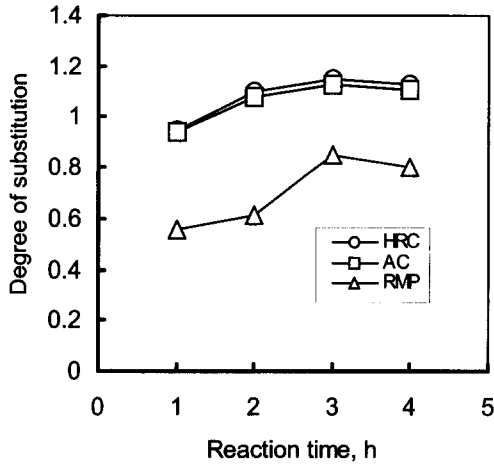


Fig. 3. The effect of reaction time on carboxymethylation.

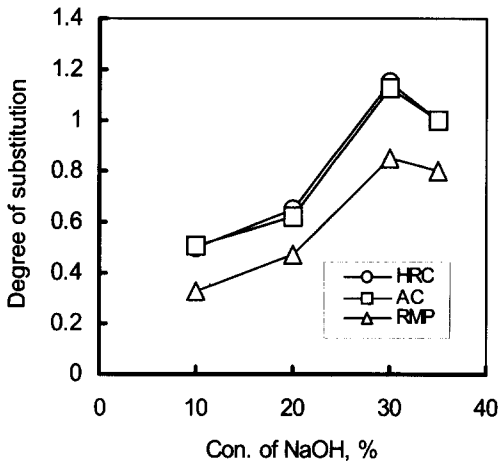


Fig. 4. The effect of NaOH concentration on carboxymethylation.

하여, RMP의 경우는 치환도가 0.56-0.85 정도의 매우 낮은 치환도를 보였으며, 리그닌이 많이 포함된 시료의 경우에는 0.85 이상의 치환도를 올리기가 불가능하였다.

Fig. 4는 알칼리의 농도가 CM화에 미치는 영향을 본 것으로서 알칼리 농도가 10-30%까지는 치환도가 급격히 증가되었으며, 30%의 농도에서 가장 높은 치환도를 달성할 수 있었고, 이 이상으로 알칼리 농도가

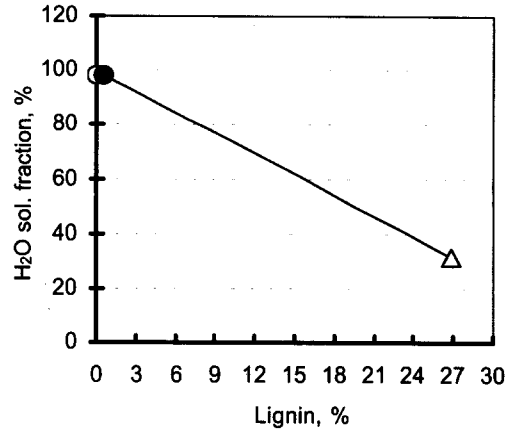


Fig. 5. The effect of lignin content on watersolubilization. HRC: ○, CAC: ●, RMP: △

높아도 오히려 치환도가 저하되었다. 여기에서도 HRC 및 CAC는 거의 유사한 치환도를 나타내는데 대하여, RMP는 낮은 치환도를 나타냈다. Nakano 등 (1990)은 NaOH/ClCH<sub>2</sub>COOH의 몰비가 CM화에 크게 영향을 보고하였으며, 몰비가 1/1 혹은 거의 2/1의 조건에서 최대 치환도를 나타냈으며, 이보다 높은 알칼리 농도에서는 급격한 치환도 저하를 나타냈다. 이러한 결과로부터 CM화의 NaOH 농도의존성이 서로 일치함을 알 수 있었다.

### 3.4. CM화 시료의 성상

#### 3.4.1. 물 불용부의 함량

Fig. 5는 제조된 CM화물로부터 수용성부의 양을 측정된 결과로서 치환도가 높은 HRC 및 CAC의 CM화물로부터는 98 - 98.5%의 수용성부분을 얻었으나, 리그닌함량이 높은 RMP로부터는 31.5%의 매우 낮은 양을 얻었다. 이러한 결과는 잔존하는 리그닌이 CM화를 방해할 뿐만 아니라 치환도가 0.85정도 CM화되었으나 이들의 용출이 물리적으로 저해되는 것으로 생각된다. CMC가 물에 용해되기 위해서는 0.4이상의 치환도만 되면 충분하다고 알려져 있다(岡部, 青木, 1972). Tuyet 등 (1981)의 연구결과에 의하면

Table 1. Specific surface area and water retention value of CM products

CM products	Specific surface area m <sup>2</sup> /g	Water retention value %	Swelling ratio ml/g
HRC	218	321	78
CAC	243	435	94
RMP	168	137	85

RMP의 CM화시 약 1.44의 높은 치환도를 나타냈음에도 불구하고 물불용부가 30 - 36% 밖에 되지 않았는데, 이 원인으로서 CM화된 부분의 용출이 리그닌에 의해 물리적으로 방해를 받은 것으로 보고하고 있다.

### 3.4.2 내부표면적 및 보수도

CM화 시료의 물성을 측정된 결과, Table 1에서 보는 바와 같이 비표면적은 RMP가 162 m<sup>2</sup>/g로서 매우 낮았고, HRC 및 CAC가 각각 218 m<sup>2</sup>/g 및 243 m<sup>2</sup>/g으로 매우 높았다. 비표면적이 낮은 RMP는 보수도도 매우 낮았으며, 비표면적이 높았던 CAC 및 HRC는 435% 및 321%의 매우 높은 보수도 값을 나타냈다. 팽윤도에 있어서는 HRC가 가장 낮았고, RMP, CAC 순으로 팽윤율이 커지는 결과로부터 팽윤율은 비표면적과는 큰 관계가 없는 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

공시한 고반응성시료(HRC)는 12시간 당화처리로 70%가 넘는 당화율을 나타냈으며, 24시간이 지나면 90% 이상의 당화율을, 72시간 처리로 99.5%의 높은 당화율을 기록하여 본 시료가 매우 우수한 반응성을 가진 기질로 평가할 수 있었다. 아울러 Cellulase Onozuka의 효소활성에 있어서 처리전후의 CMCase 및 Avicelase의 효소활성이 큰 변화가 없었다는 결과로부터 본 기질이 효소의 흡착이나 활성을 저하시키지 않았음을 알 수 있었다. 한편 CAC 및 RMP는 72시간처리로 각각 57%, 38%의 낮은 당화율을 보였다.

CM화시 리그닌함량이 낮은 HRC 및 CAC 시료의 CM화가 용이하였고, 1.13-1.15의 높은 치환도를 나타냈으며, 리그닌함량이 많은 RMP는 0.85 정도의 낮

은 치환도를 나타냈으며, 그 이상의 치환도를 올리기가 불가능하였다. 모든 시료에서 알칼리의 농도는 30%, 3 시간 처리가 가장 높은 치환도를 보여주었다.

제조된 CM화물로부터 수용성부의 양을 측정된 결과, 치환도가 높은 HRC 및 CAC 로부터는 98 - 98.5%, 리그닌함량이 높은 RMP 에서는 31.5%의 수용성부분을 얻을 수 있었다. CM화 재료의 물성을 측정된 결과, 비표면적은 RMP가 낮았고, 보수도도 매우 낮았으며, 비표면적이 높았던 CAC 및 HRC는 435% 및 321%의 매우 높은 보수도 값을 나타냈다. 팽윤도에 있어서는 HRC, RMP 그리고 CAC순으로 팽윤율이 커졌다.

## 참 고 문 헌

1. 김규성. 1988. 질소흡착법에 의한 활성탄의 세공구조 측정. 전남대학교 석사학위논문.
2. 박상진, 이종윤, 조남석, 조병목, 1993. 목재과학실험서. 광일문화사. pp. 489~534.
3. 전학제. 1992. 촉매개론. 도서출판 한림원. pp. 14~56.
4. 조남석, 김병로, 백기현. 2002. 저급목재의 자기가수분해 전처리에 의한 고순도 셀룰로오스기질의 제조. 목재공학 30(4): 8~16.
5. 한상열, 장준복, 이종윤. 1994. 폭쇄법을 이용한 목질계 바이오메스의 종합적 이용(II). -폭쇄재료로부터 Carboxymethyl cellulose의 제조. 목재공학 22(2): 30~36.
6. 岡部次郎 青木隆, 1972. 日本特許昭 47-29070 (1972. 7. 31).
7. Alince, B, Interfiber bonding by partial carboxymethylation of pulp, 1976. Svensk Papperstidn. 8: 259~262.
8. Balsler, K. and M. Iseringhausen, 1975. Cellulose ather. In: Ullmann Encyklopadie der Technischen Chemie, 4th Ed, vol. 9, Verlag Chemie, Weinheim,

- pp. 192~212.
9. Bikales, N. M., 1971. Ethers from alpha, beta - unsaturated components, *Cellulose Cellulose Derivatives*, 811-833, Wiley Intersci. N.Y.
  10. Buytenhuys, F. A. and R. Bonn, 1977. Distribution of substituents in C M C, *Papier* 31: 525~527.
  11. Cho, N.S., 1989. Autohydrolysis and enzymatic saccharification (I). *Korea Tappi* 21(3): 24~34.
  12. Freeman, C. and L. Pyle, 1977. Methane Generation by Anaerobic Fermentation, Intermediate Technol. Publ. Co, London. pp. 121~250.
  13. Fujimoto, R., W. Wakasaki, M. Hosono, and W. Tsuji, 1974. Carboxymethylation of cotton fabrics by one step method, *Sen-I gakkaiishi* 30(5,6): 137~143.
  14. Green, J.W., 1963. Carboxymethyl Cellulose. *In* : Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. III, Academic Press, N.Y. pp. 322~327.
  15. Haines A. H., 1970. Relative reactivity of OH groups in carbohydrates, *Adv. Carbohydr. Chem. Bioeng.* 33: 101~109.
  16. Kim, S. K., S. I. Hong, and T. J. Kang, 1989. Liquid crystalline properties of phenylacetoxo- and trimethylsilyl-cellulose, *In*: *Cellulose, Structural and Functional Aspect*, Ellis Horwood Ltd, pp. 361~366.
  17. Nakano Takato, S. Honma, S. Ehata, and A. Matsumoto. 1990. Carboxymethylation of wood by ethanol-water reaction medium. *Mokuzai Gakkaishi* 36(3): 193~199.
  18. Ohara, H., 1972. Chemical Reaction of High Polymer, I, Tokyo Kagakudojin.
  19. Okamura, K., 1981. Chemistry of Organic Resources, Tokyo Kagakudojin.
  20. Tesoro, G. C. and J. J. Willard, 1971. Crosslinked cellulose. *In*: *Cellulose and Cellulose Derivatives* (Bikales, N.M. and L. Segal Eds.), Wiley Intersci. N.Y., pp. 835~875.
  21. Tuyet, L. T. B., A. Ishizu, and J. Nakano. 1981. Preparation of carboxymethyl cellulose from refiner mechanical pulp. *Kamipa Gikyoshi* 35(9): 44~50.