

열수 및 알칼리 용액을 이용하여 국산 목재 칩으로부터 선추출한 헤미셀룰로오스의 특성과 이에 따른 수초지 물성 변화

서동일 · 이상훈 · 심규정 · 이학래[†] · 윤혜정
(2011년 12월 5일 접수, 2011년 12월 27일 채택)

Characteristics of pre-extracted hemicelluloses from Korean mixed wood by hot water and alkali solution and its effect on handsheet properties

Dongil Seo, Sang Hoon Lee, Kyujeong Sim, Hak Lae Lee[†], Hye Jung Youn
(Received December 5, 2011; Accepted December 27, 2011)

ABSTRACT

Hemicelluloses pre-extracted from Korean mixed wood chip were investigated as a wet-end additive. Hemicelluloses dissolved in hot water and alkali solution were isolated by ethyl alcohol precipitation from pre-extractives. They showed molecular weight of 9,000 ~ 27,000 g/mol as revealed by size exclusion chromatography. The reduction of molecular weight through hot water extraction was caused by autohydrolysis. Chemical composition of the hemicelluloses were analyzed with high-performance liquid chromatography and UV-Vis spectroscopy. As the surface charge of isolated hemicelluloses were negative, the adsorption of hemicelluloses onto softwood unbleached kraft pulp fiber was promoted by poly-DADMAC. The physical properties of handsheets increased as the molecular weight of hemicellulose increased. On the other hands, the optical property decreased with hemicellulose adsorption.

Keywords: hemicellulose, pre-extraction, isolation, SEC, molecular weight, strength additive

1. 서론

대표적 화학 펄핑인 크라프트 펄프화 공정에서 목재

칩에 함유된 헤미셀룰로오스는 펄핑 초기에 상당량 용출되어 흑액으로 방출된다. 흑액은 보일러에서 연소되어 공장 내 필요한 전력과 스팀으로 활용되고 있으나,

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부(Dept. of Forest Sciences, Seoul National University, 151-921, Seoul, KOREA)
[†] 교신저자(Corresponding Author), E-mail: lhakl@snu.ac.kr

헤미셀룰로오스는 발열량이 낮아 에너지 생산에 기여하는 바가 리그닌에 비해 적다. 또한 헤미셀룰로오스의 용출을 줄이게 되면 펄프 수율이 증가하는 이점도 얻을 수 있다. 이러한 관점에서 볼 때 헤미셀룰로오스의 용출을 억제하거나 용출된 헤미셀룰로오스를 회수하여 재이용하는 것이 자원의 효율적 이용 측면에서 바람직하다고 할 수 있다. 이를 위해 크라프트 펄핑에 앞서 헤미셀룰로오스를 추출해내려는 연구가 최근 각광을 받고 있는 바이오리파이너리 연구와 더불어 많이 행해진다.¹⁻⁸⁾

Al-dajani 등⁹⁾은 사시나무로부터 바이오연료 생산을 위한 헤미셀룰로오스의 추출을 위해 크라프트 펄핑에 앞서 알칼리로 처리하는 방안에 대한 연구를 수행한 바 있다. 이들은 알칼리 선추출을 통해 크라프트 펄핑 시 소모되는 약품을 절감하고 펄핑 시간을 단축할 수 있었으며, 그 결과 얻어진 펄프는 인장강도가 약간 감소하였으나 광학적 성질은 개선되었다고 보고하였다. Komiyama 등¹⁰⁾은 자일란 함량이 높은 케나프로부터 수산화칼륨을 이용한 알칼리 추출과 에틸알코올 정제를 통하여 자일란을 얻고, 화학적 구조를 분석하는 연구를 수행하였다. Westbye 등¹¹⁾은 자작나무로부터 얻은 자일란이 풍부한 추출물로부터 리그닌을 제거하기 위한 연구를 수행하였다. 이들은 Solid-liquid 추출에 이어 liquid-liquid 추출을 통해 12%의 분율을 가졌던 리그닌을 3%로 줄일 수 있었다. 리그닌 제거에 따라 추출물의 분자량은 12,000 Da에서 15,000~28,000 Da로 증가하였다.

바이오매스에서 추출한 헤미셀룰로오스를 펄프 섬유에 흡착시켜 제지용 첨가제로 사용하려는 연구도 많이 이루어지고 있는데, Ramirez 등¹²⁾은 옥수수 껍질 등으로부터 추출한 아라비노자일란(arabinoxylan)을 칩업수 크라프트 펄프에 흡착시키는 연구를 진행하였다. 이들은 증기와 알칼리를 이용하여 자일란을 추출한 결과 알칼리를 이용하여 추출한 자일란의 DP(degree of polymerization)가 높았으며 증기 추출에 의한 자일란은 DP가 낮았다고 보고하였다. 추출된 자일란은 펄프가 고해되기 전에 투입하여 고해 시 물리적으로 섬유에 흡착되도록 한 결과 최종적으로 강도적 특성이 증가하는 결과를 얻었다. Köhnke 등¹³⁾은 글루쿠로노아라비노자일란(glucuronoarabinoxylan)의 셀룰로오스 섬유로의 흡착에 관한 연구를 수행하였다. 이들은 보리 껍

질로부터 정제한 분자량 약 20,000 g/mol의 자일란을 80, 120℃의 고온에서 섬유에 흡착시킨 결과 온도가 높을수록 흡착량이 많았고 이에 따라 종이의 강도가 향상된다고 보고하였다. Lyocell 모델에 흡착된 자일란의 AFM 관찰을 통해 응집된 자일란이 광학적 성질을 저해하는 요소로 작용하였음도 밝혔다. Lee 등¹⁴⁾은 펄프 섬유에 대한 자일란의 흡착을 증가시키기 위해 치환 반응으로 양이온성 자일란 유도체를 제조하기도 하였다.

본 연구에서는 크라프트 펄핑 시 용출되어 에너지원으로 사용되고 있는 헤미셀룰로오스의 적극적 활용 방안을 모색하기 위해 펄프화 이전에 국산 목재 칩으로부터 헤미셀룰로오스를 추출하고, 이를 정제하여 제지용 첨가제로 활용하기 위한 방안을 탐색하였다. 먼저 추출 조건에 따른 헤미셀룰로오스의 특성을 분석하기 위하여 추출한 헤미셀룰로오스의 분자량과 전하밀도를 측정하고 당분석을 실시하였다. 본 연구에서는 섬유 표면의 헤미셀룰로오스를 재흡착시키기 위해 기존의 방식과 같이 고온의 조건을 이용하지 않고 양이온성 고분자 전해질인 poly-DADMAC을 섬유에 선흡착시키는 방법을 사용하였다. 이후 헤미셀룰로오스가 재흡착된 펄프 섬유를 이용하여 수초지하고 이들의 물리적, 광학적 성질의 변화를 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

헤미셀룰로오스 선추출을 위한 칩으로 무림P&P(주)로부터 분양받은 국산 활엽수 혼합 칩 (Korean mixed hardwood chip)을 온도 25℃, 상대습도 50%에서 보관하여 사용하였다. 이들 칩의 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등 화학 성분은 표준법(TAPPI Test method T222 om-98, T249 cm-00)에 의해 측정하고 Table 1에 나타냈다.

목재 칩으로부터 선추출물을 얻기 위해 열수와 알칼리 용액을 사용하였다. 알칼리 용액은 수산화나트륨을 용해하여 준비하였다.

선추출물로부터 헤미셀룰로오스를 정제하기 위해 아세트산(glacial, Showa)과 에틸알코올(95%, Samchun)을 사용하였으며, 정제 후 메틸알코올(99.5%, Samchun)로 침전물을 세척하였다.

Table 1. Chemical composition of Korean mixed hardwood chip

Composition	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Extractives	Ash
%	45.9	21.4	26.9	2.4	0.5

헤미셀룰로오스의 재흡착 및 수초지 실험을 위해서 공시 펄프로 Sw-UKP를 해리하여 사용하였다. 고분자 전해질과 헤미셀룰로오스의 흡착 및 세척 공정을 통한 실험에 적합하도록 해리한 펄프를 200 메시 와이어에서 진동 스크리닝하였고, 지료의 농도가 0.5%가 되도록 희석하였다.

펄프 섬유와 헤미셀룰로오스의 흡착을 위한 양이온성 고분자 전해질로 분자량 500,000 g/mol의 poly-DADMAC (polydiallyldimethylammonium chloride, Sigma-aldrich)을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 헤미셀룰로오스 추출 및 정제

실험실용 배치 다이제스터를 이용하여 국산재 칩으로부터 선추출물을 얻기 위한 조건을 Table 2에 나타냈다. 전전 300 g의 국산재 칩을 사용하였고, 이때 액비는 4:1이었다. 추출 방법으로 수산화나트륨을 투입하지 않은 열수 추출 방법과 수산화나트륨을 4%와 16% 투입한 알칼리 추출의 총 세 가지 방법을 사용하여 추출을 실시하였다. 선추출은 온도 150℃에서 90분간 실시하였으며, 최고 온도에 도달하기까지 45분이 걸렸다. 이는 H-factor로 약 260에 해당한다.

반응을 마친 선추출물은 칩과 분리시켰고, 상온에서 교반하며 온도를 낮추었다. 이때 얻어지는 선추출물의 명칭을 수산화나트륨 투입량(0/4/16%)에 따라 각각 N0, N4, N16이라 하였다. 선추출물의 온도가 상온으로 낮아진 다음 이들의 pH를 측정하였다.

선추출물의 헤미셀룰로오스 순도를 높이기 위해 에틸알코올 침전을 통한 정제를 실시하였다.¹⁵⁾ 우선 아세트산으로 선추출물의 pH를 3-4로 조정하였다. 이후 초기에 얻어진 선추출물 부피의 3배에 해당하는 에틸알코올을 투입하고, 헤미셀룰로오스를 5℃에서 24시간

동안 침전시켰다. 이후 원심분리를 통해 헤미셀룰로오스 침전물을 선추출물로부터 분리시키고 메탄올을 이용하여 침전물을 세척하였다. 세척을 마친 헤미셀룰로오스를 동결 건조하여 파우더 형태로 만들었다. 에틸알코올로 정제된 헤미셀룰로오스는 수산화나트륨 투입량(0/4/16%)에 따라 N0E, N4E, N16E로 명하였다.

정제하지 않은 선추출물과 정제한 헤미셀룰로오스의 분자량을 측정하기 위해 SEC(Size Exclusion Chromatography)를 사용하였다. 표준 물질로 Sigma-Aldrich사의 Pullulan을 사용하였다. 컬럼으로 Waters사의 ulrahydrogel 120, 250, 500, 1000을 사용하였고, 분석에는 Dionex사의 RI system을 사용하였다.

정제한 헤미셀룰로오스의 성분 분석은 HPLC(High-Performance Liquid Chromatography)와 UV-Vis Spectroscopy를 이용하여 수행하였다. 헤미셀룰로오스를 황산 가수분해하여 얻은 여과액을 HPLC spectra system(TSP)을 이용하여 당을 분석하였다. Klason lignin method를 통해 acid insoluble lignin의 함량을, UV-Vis spectrophotometer를 통해 acid soluble lignin의 함량을 측정하였다. Mutek사의 PCD(Particle Charge Detector)를 이용해 헤미셀룰로오스의 전하밀도를 측정하였다.

2.2.2 수초지 제작 및 평가

Sw-UKP 섬유에 헤미셀룰로오스를 양이온성 고분자 전해질인 poly-DADMAC을 전처리하고 흡착시켰다. 가장 먼저 NaCl을 투입하여 지료의 전기전도도를 상수와 유사하도록 250 μ S/cm로 조절하였다. 지료에 poly-DADMAC을 투입하고 30분간 교반하여 섬유 표면에 양이온성 패치가 형성되도록 하였다. 지료 내에 존재하는 미흡착 고분자 전해질을 제거하기 위해 지료를 상수로 2회 세척하였고, 동시에 여액을 받아 전하요

Table 2. Operating conditions for pre-extraction from wood chip

Wood	Liquor to wood ratio	NaOH addition	Extraction temp. & time	H-factor
Korean mixed wood chip	4:1	0, 4, 16%	150℃, 90 min.	260

구량을 평가하였다. 수초지 제작에 적절한 양의 poly-DADMAC의 투입량을 결정하기 위하여 첨가량에 따른 제타전위 변화를 평가하여 Fig. 1에 나타냈다. 섬유용 제타전위는 System zeta potential(Mütek)로 측정하였다. Poly-DADMAC 0.05% 투입에 의해 섬유용 제타전위는 +20 mV로 변화되었으며, 이때 여액의 전하 요구량을 측정된 결과 펄프 섬유에 흡착하지 않은 고분자 전해질이 거의 없는 것으로 나타나 poly-DADMAC의 투입량을 0.05%로 설정하였다. 즉 이 경우에는 펄프 섬유에 poly-DADMAC이 충분히 흡착되었으며, 미흡착상태의 poly-DADMAC은 거의 없는 상태라 할 수 있다.

펄프 섬유에 헤미셀룰로오스를 흡착시키고 수초지를 제작하는 전 과정은 Fig. 2와 같다. 초기 지료의 전기전도도를 조절하고, poly-DADMAC을 투입하여 30분간 반응시켰다. 소량으로 판명되었으나 잔류하는 미흡

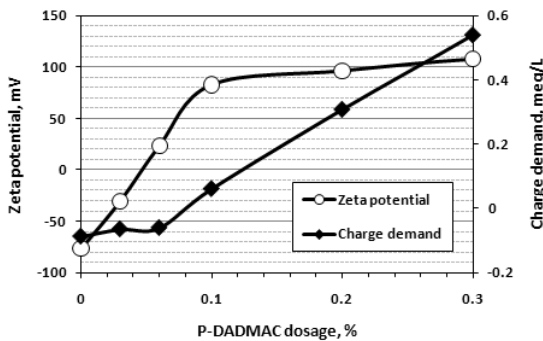


Fig. 1. Effect of poly-DADMAC dosage on zeta potential of Sw-UKP, and charge demand of the stock filtrate.

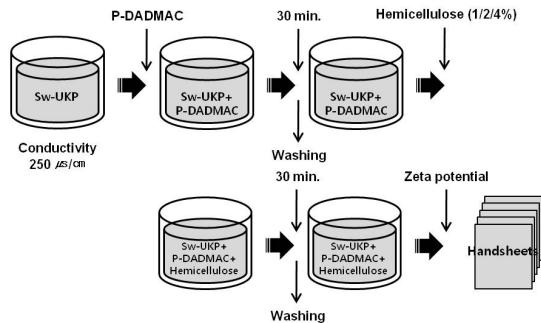


Fig. 2. Adsorption of isolated hemicellulose onto Sw-UKP fiber.

착 고분자 전해질을 제거하기 위해 세척을 실시하였다. 각 단계에서 2회 세척한 결과 지료의 전기전도도가 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하로 되어 미흡착 고분자 전해질이 거의 제거된 것으로 판단하였다. 세척 후에는 전기전도도를 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 재조정하였다. 이렇게 준비된 펄프 슬러리에 헤미셀룰로오스를 전건 섬유대비 1, 2, 4% 투입하고 30분간 반응시킨 후 헤미셀룰로오스 흡착에 따른 펄프 섬유용 제타전위를 측정하였다.

수초지의 물리적 성질과 광학적 성질은 TAPPI Test method에 의거하여 인열강도, 인장강도 (T403 om-97, T494 om-96)와 백색도 (T452 om-98)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 추출 및 정제된 헤미셀룰로오스의 특성

열수 또는 알칼리 추출에 의해 얻어진 선추출물의 pH를 Fig. 3에 나타냈다. 열수 추출의 경우에 고온, 고압의 조건에서 목재 칩으로부터 아세트산이 생성되어 추출물의 pH가 3~4 사이의 값을 나타냈다. 이처럼 pH가 낮다는 것은 열수 추출 시에 리그닌이 용해되어 나오기 보다는 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스가 자가 가수분해 될 가능성이 있음을 의미한다. 이러한 산성 조건은 추출물의 분자량에도 큰 영향을 미친다. 추출물의 분자량을 Fig. 4에 나타냈다. 여기에서 보는 것과 같이 열수 추출된 N0는 추출 시 진행된 자가 가수분해의 영향으로 분자량이 5,000 g/mol로 매우 낮게 측정되었다. 수산화나트륨이 4% 투입된 경우에도 여전히 칩으로부터 생성되는 산에 의해 추출물의 pH가 산성을 나타냈

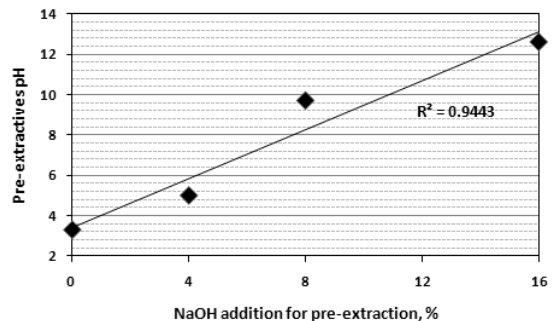


Fig. 3. pH of pre-extractives as a function of NaOH addition.

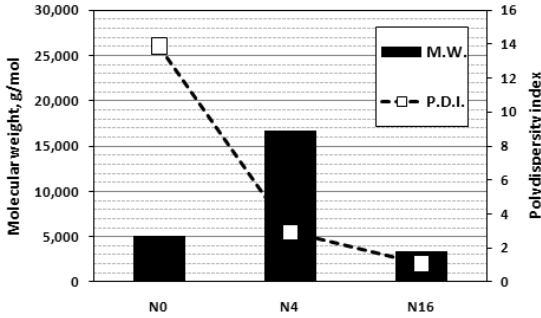


Fig. 4. Molecular weight and polydispersity index of pre-extractives.

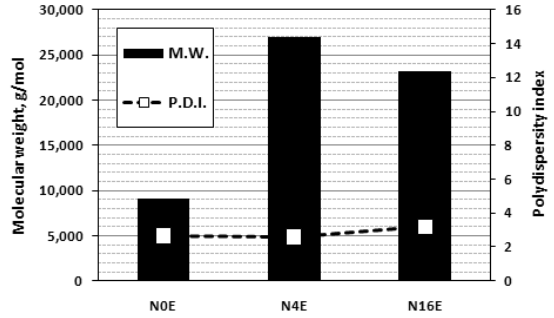


Fig. 5. Molecular weight and polydispersity index of hemicelluloses isolated from pre-extractives.

다 (Fig. 3). 하지만 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 추출물의 분자량은 16,500 g/mol로 자가 가수분해되는 정도가 심하지 않았음을 알 수 있었다. 오히려 산에 의한 헤미셀룰로오스의 분해와 알칼리에 의한 리그닌의 용해가 제한됨으로써 가장 큰 분자량을 나타냈다. 수산화나트륨 16% 투입 시에는 추출물 내에 잔존하는 알칼리의 양이 많기 때문에 높은 염기성을 유지하고 있었다. 따라서 칩의 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스 성분이 자가 가수분해되는 효과는 거의 나타나지 않았을 것으로 판단된다. 그러나 알칼리에 용해되어 추출 및 분해된 리그닌의 영향으로 전체 추출물의 분자량이 크게 감소하였다.

Fig. 5는 에틸알코올 침전을 통해 얻은 헤미셀룰로오스의 분자량을 나타낸다. N0E는 정제를 했음에도 추출 시 진행된 자가 가수분해의 영향으로 분자량이 9,000 g/mol로 가장 작았다. 4%와 16%의 알칼리를 이용하여 추출하고 알코올 정제된 N4E와 N16E는 선추출물에 용해되어 있던 리그닌이 제거된 관계로 분자량이 각각 27,000 g/mol과 24,000 g/mol로 상승하였다 (Fig. 5). 특히 N16E는 그러한 경향이 매우 두드러졌다. N16E에 용해되어 나온 리그닌의 함량이 N4E에 비해 다소 많은 것을 고려하면 N4E와 N16E에 존재하는 헤미셀룰로오스의 분자량은 동일한 수준인 것으로 생각



Fig. 6. Isolated hemicelluloses from pre-extractives.

된다.

Fig. 6은 정제한 헤미셀룰로오스를 동결 건조한 사진이다. 보는 바와 같이 선추출 시 수산화나트륨 투입량이 많아질수록 짙은 색을 나타냈다. 수산화나트륨의 투입량이 많아지면 리그닌의 용출도 늘어나는데, 파우더의 색깔 비교를 통해 정제한 후에도 여전히 리그닌 함량 등에서 차이가 있음을 예상할 수 있었다.

Table 3에는 정제된 헤미셀룰로오스를 성분 분석한 결과를 나타냈다. 수산화나트륨의 투입량이 많았던 헤미셀룰로오스에는 ASL(acid soluble lignin)과 AIL(acid insoluble lignin)의 함량이 높다는 것을 확인할 수 있었다. N0E는 글루코오스의 비율이 가장 높았는데 헤

Table 3. Chemical composition of isolated hemicelluloses.

%	Glucose	Xylose	Arabinose	AIL	ASL	Ash	Etc.
N0E	40.6	36.7	0.0	8.6	1.6	2.3	10.2
N4E	36.7	40.6	1.6	9.4	1.6	5.1	5.0
N16E	17.2	43.8	1.5	19.4	4.9	10.2	3.0

미셀룰로오스로부터 유래한 글루코오스에 선추출 시 자가가수분해에 의해 분해된 셀룰로오스로부터 유래한 글루코오스가 더해진 때문으로 판단된다. 일반적으로 알칼리 추출에서 알칼리 함량을 증가시킬수록 리그닌 뿐만 아니라 헤미셀룰로오스의 추출도 증가하는데 수산화나트륨의 투입이 많았던 정제물에는 자일로오스 함량이 높게 나타났다. 이는 활엽수 헤미셀룰로오스의 대부분을 차지하는 글루쿠로노자일란으로부터 유래한 것으로 판단된다. 정제한 헤미셀룰로오스의 전하 밀도는 수산화나트륨 투입량이 많을수록 높게 나타났다 (Fig. 7).

3.2 수초지 물성에의 영향

헤미셀룰로오스의 종류와 투입량 변화에 따른 섬유 표면의 제타전위 변화를 Fig. 8에 나타냈다. 헤미셀룰로오스 투입에 앞서 poly-DADMAC에 의한 패치 형성으로 약 +20 mV의 제타전위를 갖는 섬유를 준비하고

여기에 헤미셀룰로오스를 투입하면서 펄프 섬유의 제타전위를 측정된 결과 헤미셀룰로오스가 투입됨에 따라 섬유의 제타전위가 음전하로 변화되었다. 분자량과 전하밀도가 가장 작은 NOE는 1, 2, 4%로 투입을 늘림에 따라 지속적으로 제타전위의 절대치가 커짐을 보였는데, 이는 NOE의 고분자적인 특성상 1%의 투입으로는 양이온성 패치에 헤미셀룰로오스가 완전히 뒤덮이지 않았고 헤미셀룰로오스가 더 흡착될 사이트가 존재함을 의미한다. 이러한 현상은 헤미셀룰로오스 투입량에 따른 물성의 변화를 나타낸 Fig. 9와 10에서도 확인할 수 있었다. NOE가 투입된 수초지의 물성은 헤미셀룰로오스의 투입량이 많아질수록 흡착량도 늘어나 점착 강도가 향상되었다. 그러나 N4E, N16E의 경우에는 1% 투입으로도 제타전위 값의 최대치에 이르렀다 (Fig. 8). 이는 1% 정도의 헤미셀룰로오스 투입에 의해 표면에 더 이상 흡착력을 나타내는 양이온성 패치가 존재하지 않는다는 것을 의미한다. 헤미셀룰로오스의 투

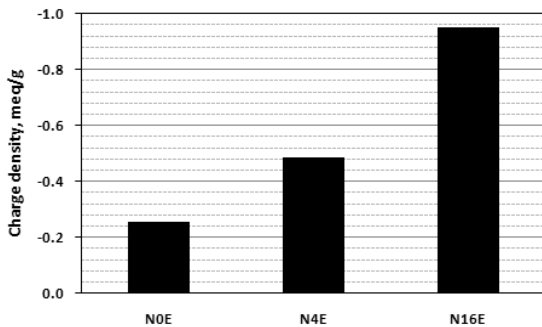


Fig. 7. Charge density of isolated hemicelluloses.

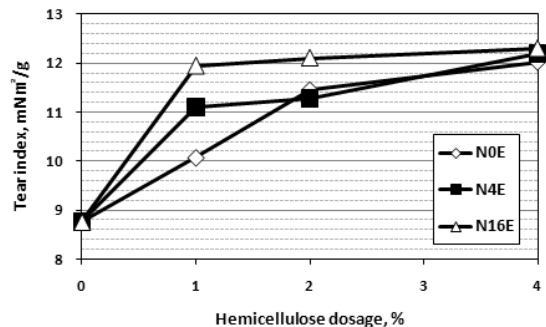


Fig. 9. Tear index as a function of hemicellulose dosage onto fiber.

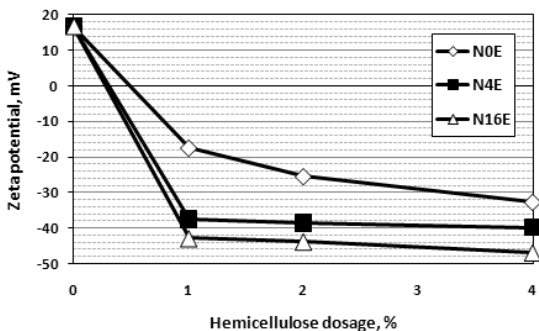


Fig. 8. Zeta potential as a function of hemicellulose dosage onto fiber.

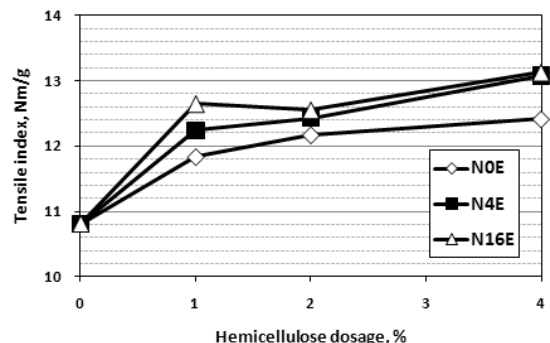


Fig. 10. Tensile index as a function of hemicellulose dosage onto fiber.

입량은 일정하였으므로 이는 N4E와 N16E 헤미셀룰로오스의 음전하밀도가 높기 때문이라 할 수 있다. 즉 펄프 표면을 덮고 있는 일정량의 poly-DADMAC이 소량의 헤미셀룰로오스에 의해 완전 중화되는 현상이 발생한 것으로 판단된다. 만약 헤미셀룰로오스의 투입량을 더욱 세밀히 분할하여 조사한다면 N16E가 N4E보다 더욱 낮은 첨가량에서 최소값에 도달하였을 것으로 추측된다. 또 섬유의 제타전위가 N16E를 사용한 경우가 가장 낮고, 다음으로 N4E, N0E 였다는 것은 Fig. 7의 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 9와 10에서 보는 것과 같이 헤미셀룰로오스 1% 투입에 의해 상대적으로 높은 강도 향상을 보였으나 이상의 투입에 의한 강도 증가는 미미하게 나타났다. 여기에서 보는 것과 같이 헤미셀룰로오스의 재흡착에 의해 인열강도는 약 30%, 인장강도는 약 15% 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 강도 증가는 강도가 약한 활엽수 펄프를 원료로 사용하였을 경우에는 더욱 크게 나타났을 것으로 예상된다. 그러나 헤미셀룰로오스를 정제하고 흡착시키는데 들어가는 비용과 이를 통한 기대 효과 사이에는 큰 격차가 있다. 선추출한 헤미셀룰로오스를 실제 공정에서 사용하기 위해서는 보다 경제적인 정제법이 모색되어야 할 것으로 판단된다.

선추출된 헤미셀룰로오스를 섬유에 재흡착시킬 경우 종이의 백색도가 감소하는 단점이 나타났다 (Fig. 11). 이는 추출된 헤미셀룰로오스 자체의 색상이 열은 갈색을 띠기 때문이며, poly-DADMAC 역시 연한 황색을 나타내기 때문이다. 수초지의 백색도는 헤미셀룰로오스 내에 존재하는 리그닌의 비율이 높을수록 더욱

크게 감소하는 모습을 나타냈다. 따라서 수산화나트륨을 가장 많이 투입하여 선추출한 N16E 헤미셀룰로오스가 수초지에 적용된 경우에 백색도가 가장 크게 감소하였다. 특이한 점은 섬유 표면의 제타전위나 물리적 성질은 헤미셀룰로오스의 투입이 늘어남에 따른 변화율의 한계를 나타내었으나, 백색도의 감소는 비교적 지속적으로 진행되었다는 점이다. 이러한 백색도의 감소가 필연적인 것이라 한다면 헤미셀룰로오스의 처리는 강도의 중요성이 크고 백색도가 그다지 중요하지 않은 미표백펄프에 적용한다면 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 만약 인쇄용지에 적용하고자 한다면 헤미셀룰로오스의 정제 또는 표백기술을 개발할 필요성이 있다.

4. 결론

펄핑 시 리그닌과 함께 추출되어 소각되는 헤미셀룰로오스를 회수하여 그 특성을 분석하고, 제지용 첨가제로서의 가능성을 알아보기 위한 연구를 수행하였다. 열수와 수산화나트륨을 4%와 16% 투입한 알칼리 용액을 이용하여 얻어지는 선추출물로부터 헤미셀룰로오스를 분리, 정제하고 이를 양이온성 고분자전해질인 poly-DADMAC으로 처리된 섬유에 재흡착시키는 방법을 활용하였다. 아세트산과 에틸알코올을 이용하여 분리 정제한 헤미셀룰로오스는 추출 방법에 따라 구성 성분, 분자량, 전하밀도에서 차이를 나타냈다. 알칼리 함량이 높아질수록 리그닌의 함량이 증가함과 동시에 자일란으로 대표되는 활엽수 헤미셀룰로오스도 많이 추출되는 경향을 보였다. 알칼리를 사용하여 추출한 경우 추출물 내의 헤미셀룰로오스 분율이 증가할 뿐 아니라 전하밀도도 증가하였다. 알칼리를 사용하지 않은 열수 추출의 경우에는 목재성분의 자가 가수분해에 의해 생성된 산에 의해 추출 헤미셀룰로오스가 가수분해되어 매우 낮은 분자량의 산물이 얻어졌다. 선추출 시 수산화나트륨이 4, 16% 투입된 알칼리 선추출물은 산성이 강하지 않거나 염기성을 띄어 가수분해를 억제할 수 있었으며 결과적으로 추출산물의 분자량도 높게 나타났다. 추출, 정제된 헤미셀룰로오스를 섬유에 재흡착시키고 수초하였을 때 인장강도와 인열강도가 증가되었다. 분자량과 전하밀도가 낮았던 N0E는 4%를 투입

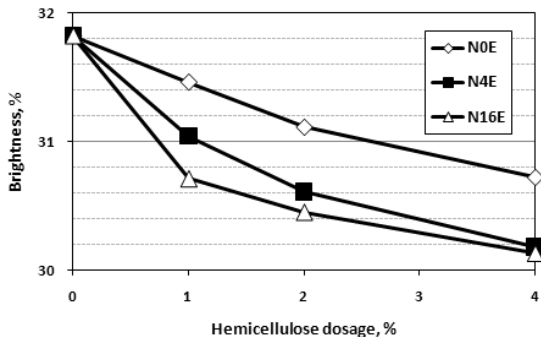


Fig. 11. Brightness as a function of hemicellulose dosage onto fiber.

할 때까지 지속적으로 강도를 향상시켰으나 상대적으로 분자량이 크고 전하밀도가 높았던 N4E와 N16E는 1% 투입으로도 강도의 최대치에 도달하였다. 헤미셀룰로오스의 투입에 따른 백색도의 감소가 확인되었으나 이를 극복하기 위한 정제 기술의 발달이 이루어진다면 선추출한 헤미셀룰로오스를 제지용 첨가제로 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 산림청의 2010년도 산림과학기술개발사업의 재원으로 무림P&P(주)의 지원을 받아 수행되었음.

인용문헌

1. Sim, K., Shin, H., Youn, H. J. and Lee, H. L., Isolation and purification of hemicelluloses in alkali pre-extractives from mixed hardwood, *J. Korea TAPPI* 42(4):64-70 (2010).
2. Cho, H., Shin, H., Sim, K., Youn, H. J. and Lee H. L., Pre-extraction of hemicelluloses from Korean mixed hardwood chips using hot water and alkali solution and its characteristics, *J. Korea TAPPI* 43(1):83-91 (2011).
3. Puls, J. and Schröder, N., Xylans from oat spelts and birch kraft pulp, *Macromolecular Symposia* 232(1): 85-92 (2005).
4. Roos, A. A. and Persson, T., Extraction of water-soluble hemicelluloses from barley husks, *Bioresource Technology* 100(2):763-769 (2009).
5. Sun, R. C. and Tomkinson, J., Physico-chemical and structural characterization of hemicelluloses from wheat straw by alkaline peroxide extraction, *Polymer* 41(7):2647-2656 (2000).
6. Teleman, A. and Tenkanen, M., Characterization of O-acetyl- (4-O-methylglucurono)xylan isolated from birch and beech, *Carbohydrate Research* 337(4):373-377 (2002).
7. Yoon, S. H. and van Heiningen, A., Kraft pulping and papermaking properties of hot-water pre-extracted loblolly pine in an integrated forest products biorefinery, *TAPPI J.* 7:22-27 (2008).
8. Yoon, S. H. and van Heiningen, A., Green liquor extraction of hemicelluloses from southern pine in an integrated forest biorefinery, *J. Industrial and Engineering Chemistry* 16:74-80 (2010).
9. Al-Dajani, W. W. and Tschirner, U. W., Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping Part 1: alkaline extraction, *TAPPI J.* 7:3-8 (2008).
10. Komiyama, H. and Kato, A., Chemical structure of kenaf xylan, *Carbohydrate Polymers* 72(4):638-645 (2008).
11. Westbye, P., Köhnke, T. and Gatenholm, P., Fractionation and characterization of xylan rich extracts from birch, *Holzforschung* 62(1):31-37 (2008).
12. Ramirez, F. and Puls, J., Sorption of corn cob and oat spelt arabinoxylan onto softwood kraft pulp, *Holzforschung* 62(3):329-337 (2008).
13. Köhnke, T. and Pujolras, C., The effect of barley husk arabinoxylan adsorption on the properties of cellulose fibres, *Cellulose* 15(4):537-546 (2008).
14. Lee, S. H., Lee, H. L., Youn, H. J. and Zhu, H. X., Adsorption of cationic birchwood xylan on Hw-BKP and its effect on paper properties, *J. Korea TAPPI* 42(2):1-11 (2010).
15. Lisboa, S. A. and Evtuguin, D. V., Isolation and structural characterization of polysaccharides dissolved in Eucalyptus globulus kraft black liquors, *Carbohydrate Polymers* 60(1):77-85 (2005).