

# 양이온성 자일란의 Hw-BKP에의 흡착특성과 이에 따른 종이 물성 변화

이상훈<sup>1</sup> · 이학래<sup>1†</sup> · 윤혜정<sup>1</sup> · Zhu Hong Xiang<sup>2</sup>

(2010년 5월 11일 접수: 2010년 6월 11일 채택)

## Adsorption of cationic birchwood xylan on Hw-BKP and its effect on paper properties

Sang Hoon Lee<sup>1</sup>, Hak Lae Lee<sup>1†</sup>, Hye Jung Youn<sup>1</sup>, and Zhu Hong Xiang<sup>2</sup>

(Received May 11, 2010; Accepted June 11, 2010)

### ABSTRACT

The possibility of applying birchwood xylan in papermaking process to improve dry strength of paper was investigated. Unmodified xylan barely adsorbed onto pulp fibers while cationically modified xylan adsorbed substantially. Adsorption of cationically modified xylan by quaternarization with 3-chloro-2-hydroxypropy trimethylammonium chloride improved dry strength of paper. Chemical structure and degree of substitution of the cationically modified xylan was determined by 400 MHz <sup>13</sup>C NMR spectroscopy and elemental analyzer. The amount of adsorbed xylan on cellulose fibers was greater when the cationicity was moderate, and it was interpreted that the conformation of this cationic xylan adsorbed on fiber surface was more favorable for greater adsorption due to its greater loop formation tendency while highly cationic xylan tends to adsorbed in stretched conformation. The physical properties of handsheets increased as the amount of adsorbed cationic xylan increased. On the other hands, the optical properties decreased with xylan adsorption.

**Keywords** : hemicellulose, cationic xylan, birchwood, HPLC, <sup>13</sup>C NMR, zeta potential, strength additive

1 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공 Department of Forest Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, 151-921, Seoul, Rep. Korea

2 Institute of Light Industry & Food Engineering, Guangxi University, China

† Corresponding author: E-mail: lhakl@snu.ac.kr

## 1. 서론

헤미셀룰로오스는 목재와 기타 식물 등에 의해 생합성되어 식물체 내에 대량으로 저장되어 있는 다량체이다. 지구상에서 해마다 생산되는 헤미셀룰로오스는 약 60억톤에 달하는 것으로 추산되고 있어 최근들어 새로운 재생 자원으로서의 가능성이 더욱 주목받고 있다. 헤미셀룰로오스는 셀룰로오스에 비해 중합도는 낮지만 목재 내에서 셀룰로오스를 보호하고 매트릭스 역할을 하는 물질로 근래에 들어 제지분야에서도 펄핑 공정에서 추출된 헤미셀룰로오스를 섬유에 재흡착시킴으로써 지력증강제 등으로 이용하고자 하는 방안이 주목을 받고 있다. Köhnke 등<sup>1)</sup>은 글루크로노자일란이 흡착된 펄프의 물성을 평가하고 자일란이 흡착된 펄프는 고해도 상승에 이어 종이의 물성 상승효과를 보였다고 하였다. 이는 헤미셀룰로오스가 셀룰로오스 섬유 사이에 흡착되어 섬유간의 수소결합 면적이 증가하기 때문이라고 하였다. 목재 외에도 식물과 씨앗에서 추출한 헤미셀룰로오스를 지력증강제로 이용하여 종이의 강도를 향상시키기 위한 연구도 진행된 바 있다.<sup>2,3)</sup> 또, 셀룰로오스에 흡착된 헤미셀룰로오스는 섬유 피브릴의 각질화 현상을 완화시켜 건조된 펄프강도를 유지시키는 효과도 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>4)</sup>

이러한 효과를 지닌 헤미셀룰로오스는 우선적으로 섬유에 흡착되어야만 그 효과를 발현하게 된다. 헤미셀룰로오스의 흡착량을 증가시키기 위한 방법으로 Linder 등<sup>5)</sup>은 알칼리 조건 하에서 고온으로 처리하는 방법을 제시한 바 있다. 알칼리와 고온의 조건이 헤미셀룰로오스의 흡착에 효과적인 이유는 자일란의 결합부에 존재하는 음전하를 띤 우론산을 제거하는데 유리하기 때문이다. 이는 음전하를 띤 우론산이 헤미셀룰로오스의 섬유에 대한 흡착성을 저하시키는 이유이기 때문이다. 특히 고온의 알칼리 조건에서는 우론산기의 분해가 촉진되고, 이에 따라 우론산기의 함량이 저하된 자일란 분자간의 반발력이 감소하면서 분자간 응집현상이 촉진되고 이에 따라 자일란 응집체가 형성되어 섬유 표면에 흡착이 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나 자일란의 흡착을 촉진시키기 위해서 고온의 열에너지를 추가로 사용하는 것은 현장 적용성에 있어서 쉽게 충족시키기 어려운 부분이 될 수도 있으며, 또한 자일란의 우론산기가 제거되면 흡착효과가 증가할 수는 있

지만 아직도 자발적인 흡착이 발생할 수 있는 상황은 아님에 주시할 필요가 있다. 자일란의 셀룰로오스 섬유에 대한 흡착성을 개선하기 위해서는 소극적인 우론산기의 제거방법보다는 적극적으로 흡착성 개선에 도움이 될 수 있는 작용기를 도입하는 방법을 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

Schwikal 등<sup>6)</sup>은 펄프형성을 위해 자작나무에서 추출된 자일란을 양이온성 용매인 2-hydroxypropyl trimethylammonium xylan(HPMA)과 반응시켜 양이온성 자일란을 제조한 바 있다. 이들은 자일란의 치환도를 반응시간, 온도, 치환용매의 농도에 따라서 조절할 수 있다고 하였다. 또 양이온성 자일란의 구조를 <sup>13</sup>C NMR로 확인한 바 있다.

본 연구에서는 목재의 주성분 중 하나인 자일란의 효과적 활용 방안으로 자일란을 양이온성 치환기를 갖도록 변성시키고, 이를 펄프섬유에 흡착시키는 방안을 탐색하였다. 또 이러한 처리가 종이의 물리적 성질에 어떤 효과가 있는지 평가하였다. 먼저 자작나무에서 추출된 상용 자일란을 양이온성 용매와의 치환반응을 통해 치환도가 각각 다른 양이온성 자일란을 제조하였다. 준비된 양이온성 자일란은 표백 활엽수 펄프 섬유에 흡착시켜 흡착량을 평가하였다. 이와 더불어 양이온성 자일란의 처리에 따른 종이의 물리적, 광학적 특성 변화를 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

양이온성 자일란을 제조하기 위해서 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride(CHMAC)를 양이온성 용매로 사용하였다. 이들의 반응은 아래 Fig. 1에 도시하였다.

공시 펄프로서 활엽수 표백크라프트펄프(Hw-BKP, Eucalyptus)를 이용하였고 헤미셀룰로오스 시료로는 Sigma Aldrich사로부터 구입한 자작나무(X0502)에서 추출된 분말형 자일란을 이용하였다(Table 1). 양이온성 자일란 제조를 위해 용매로는 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride(CHMAC)를 사용하였다.

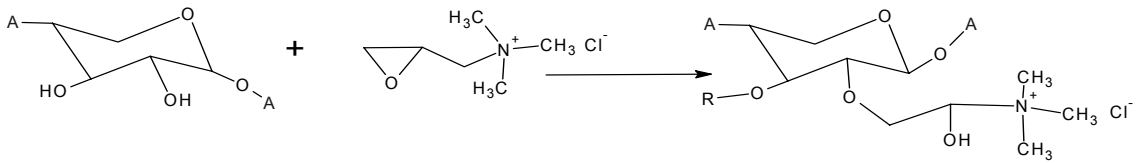


Fig. 1. The cationization of xylan with 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride (CHMAC).

Table 1. Detected chemical composition of xylan extracted from birchwood

	Detected sugar components	Sugar composition (%)	Chemical composition (%)
Hemicellulose	Xylose	97.0	93.9
	Arabinose	0.6	
	Glucose	1.6	
	Galactose	0.8	
Lignin	Klason lignin	-	2.7
	Acid soluble lignin	-	3.1
Ash	ash	-	0.3

## 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 1시간 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, 칼럼으로는 직경 4 mm, 길이 250 mm인 CarboPacma 100 칼럼을 사용하였다. 당분석 시에는 전개액으로 3 mM 농도의 KOH를 사용하였다. 이 전개액의 유량은 0.8 mL/min로 하여 총 70분간 전개하였다. 초기 50분은 3 mM의 KOH를, 51-60분에는 100 mM의 KOH를, 60-70분에는 다시 3 mM의 전개액을 사용하였다.

### 2.2.3 양이온성 자일란 제조

에탄올 용액에 0.12 mol의 자일란 OH기와 CHMAC의 질량비가 1:2가 되도록 한 후, 2시간 동안 60°C의 항

온수조에서 반응시키고 난 다음, 40°C 오븐에서 건조시켜 분말형 자일란을 얻었다. 반응 시 CHMAC와 같은 질량비의 NaOH를 촉매로서 사용하였다.

### 2.2.4 원소분석

치환된 양이온성 자일란의 치환도 DSN(Degree of Nitrogen Substitution)을 구하기 위해 CHNO 원소분석을 실시하였다. 시료를 1014°C의 온도에서 연소시키고 석영관 내의 구리층을 통과시키면 조성 원소별로 분석에 용이한 기체 분자(CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)로 전환시켰다. 이들 혼합가스들이 GC칼럼을 통과시키면서 분리하고 열전도검출기(TCD)를 이용하여 측정하였다. 표준시료를 이용하여 검량곡선을 작성한 후, 각 원소별 함량을 구하고 이로부터 치환도를 산출하였다.

### 2.2.5 NMR 분석

양이온성 자일란의 치환 여부를 확인하기 위해 400MHz NMR을 사용하였다. 건조된 양이온성 자일란을 0.6 mL D<sub>2</sub>O에 분산시켜 70°C에서 용해시킨 후 5 mm NMR 튜브에 넣고 측정하였다. 측정 시에는 아세트론을 대조 용매로 사용하였다.

### 2.2.6 치료조성

전건 40 g의 Hw-BKP를 2000 mL의 물에 넣고 해리기로 30,000 rev으로 해리하였다. 희석된 치료의 전기

전도도는 상수의 전기전도도와 유사하도록 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 Fig. 2와 3에 나타내었다.

우선 8000 mL의 물에 1% 자일란 수용액을 전건 섬유 대비 투입하는 양과 동일하게 투입하여 충분히 교반시킨 후, 여액을 받아내었다. 이 여액을 Filtrate A라 칭하였다 (Fig. 2). 이를 약산(황산 3%)으로 가수분해 처

리를 하고 HPLC 당 분석을 실시하였다 (Fig. 3).

또 다른 실험에서는 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 받아내었다. 이 여액을 Filtrate B라 칭하였다 (Fig. 2). 이를 약산(황산 3%)가수분해 처리를 한 후 HPLC 당 분석을 실시하였다 (Fig. 3). 자일란의 흡착율은 여액 A, B의 당 정량 분석한 결과로부터 아래와 같이 구하였다.

$$\text{Adsorption ratio}(\%) = \frac{\text{Filtrate A} - \text{Filtrate B}}{\text{Filtrate A}} \times 100$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 양이온성 자일란 제조

양이온성 자일란(Cationic xylan, CX)의 양이온성의 치환도를 평가하기 위해 CHNO 원소분석을 실시하였다. 또 이들 시료의 전하밀도 값을 측정하고 이와 비교하였다. 각 양이온성 자일란 시료의 치환도 (Degree of Nitrogen Substitution, DSN)를 아래의 공식에 의해서 산출하여 Table 2에 나타내었다.<sup>6)</sup>

$$\text{DSN} = (60\% \times \text{N}) / (14\% \times \text{C} - 72\% \times \text{N})$$

상용 자일란의 전하밀도는 -0.609 meq/g로 측정되었고, DSN은 0.006%로 나타났다. 즉 상용 자일란은 우론산에 의해 음전하를 띠고 있었으며, 양이온성 치환기가 도입되지 않았으므로 질소함량은 매우 낮았다. CHMAC와 상용 자일란과의 반응 조건에 따라서 에탄올 용액에 자일란의 OH기와 CHMAC의 질량비가 1:2가 되도록 한 후, 1-2 시간 동안 항온수조에서 60°C에서 반응시키고 40°C 오븐에서 건조시켜 분말형 자일란을 얻었다. 반응 시 CHMAC와 같은 질량비의 NaOH를 촉매로서 사용하였다. 치환도의 조절을 위해 자일란과 양이온성 반응물의 반응시간을 달리하였다. CX-1은 1시간 동안 반응시켜 제조한 것이며 CX-2와 CX-3은 각각 1.5시간과 2시간으로 반응시간을 증가시킨 결과를 의미한다. 제조된 자일란 중 CX-3의 전하밀도가 +0.528 meq/g으로 가장 높은 것으로 측정되었고, CX-2는 0.349 meq/g으로 중간값을 보였다. 원소분석 결과 얻어진 치환도는 전하밀도에서 얻은 결과와 높은 상관관계를 나타내었다 (Table 2).

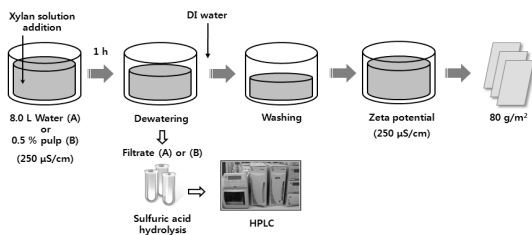


Fig. 2. Xylan adsorption and handsheet forming procedures.

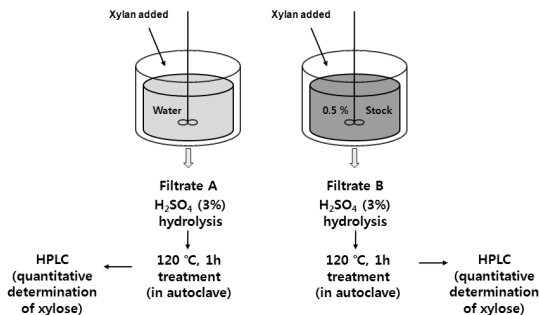


Fig. 3. The calculation of adsorption ratio with filtrates.

**Table 2. Charge density and nitrogen substitution of cationic xylan**

Xylan	Reaction temperature (°C)	Reaction time (h)	Charge density (meq/g)	DSN (%)
XB	-	-	-0.609	0.006
CX-1	60	1.0	+0.113	0.150
CX-2	60	1.5	+0.349	0.191
CX-3	60	2.0	+0.528	0.259

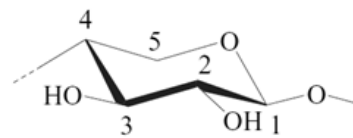
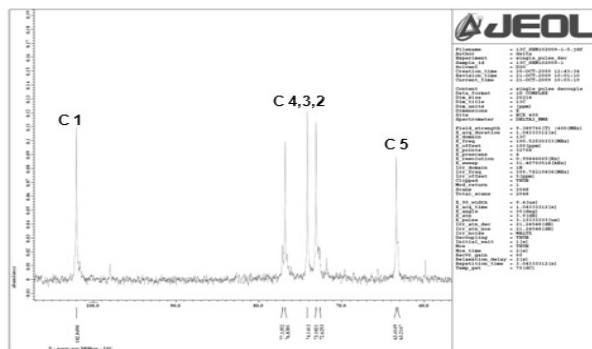
\* XB : Birchwood Xylan

\* CX : Cationic Xylan

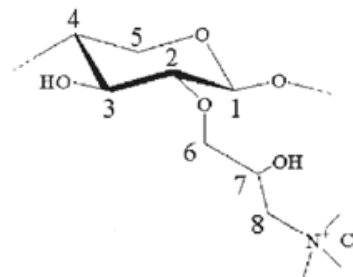
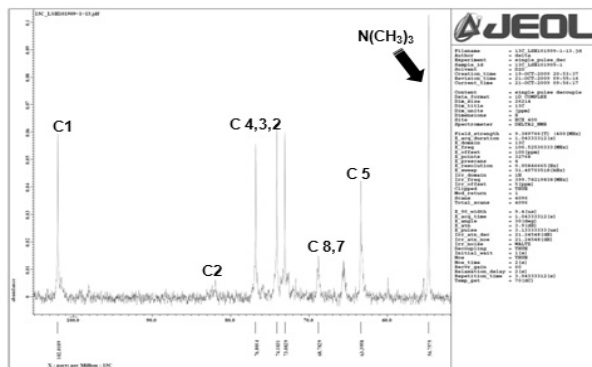
Schwikal 등<sup>6)</sup>에 따르면 치환도는 반응 온도, 시간 및 촉매로 쓰이는 NaOH의 농도에 따라서 또 자일란과 양이온성 물질의 질량비에 따라서 달라질 수 있다고 하였다. 본 연구에서는 촉매의 농도와 자일란:양이온성 용매의 질량비를 1:2, 반응온도를 60°C로 고정하고 반응시간을 달리하여 치환도를 조절하는 방법을 활용하였다. Table 2에서 보는 것과 같이 반응시간이 증가됨에 따라서 높은 양전하를 띠는 양이온성 자일란이 얻어졌다.

### 3.2 양이온성 자일란 특성 평가

미치환 자일란과 치환반응 후의 샘플인 CX의 구조를 보다 자세히 평가하기 위해 400 MHz <sup>13</sup>C NMR을 사용하여 분석하였다. Fig. 4와 5는 각각 치환반응 전과 치환반응 후의 자일란을 Carbon 13 NMR로 측정할 결과이다. 건조된 양이온성 자일란을 0.6 mL D<sub>2</sub>O에 분산시켜 70°C에서 용해시킨 후 5 mm NMR 튜브에 넣고 아



**Fig. 4. <sup>13</sup>C NMR spectra of birchwood xylan (XB).**



**Fig. 5. <sup>13</sup>C NMR spectra of cationic xylan (CX).**

세톤을 대조 용매로 하여 분석하였다.

Fig. 4에서 보는 것과 같이 반응되지 않은 자일란의 <sup>13</sup>C NMR 분석 결과 102 ppm에서 1번 탄소가 확인되었고 4, 3, 2번 탄소가 73.1 - 77.1 ppm 피크에서 관찰되었다. 5번 탄소는 64.4 ppm에서 나타나 4-linked β-xylopyranosyl 구조를 확인할 수 있었다. Katrin 등<sup>6)</sup>이 분석한 자작나무에서 추출한 자일란의 NMR 결과에 따르면 102.5, 77.5 - 72.0, 63.4 ppm에서 1-5번 탄소의 신호가 검출되었다고 하였다. 이는 본 연구에서 실시된 결과와 매우 유사한 결과이다.

Fig. 5는 양이온성 자일란의 <sup>13</sup>C NMR 분석 결과이다. 양이온성 자일란 또한 자일란 측정 방법과 동일하였다. 1-5번 탄소는 자일란과 유사한 ppm에서 측정되었다. 2번 탄소는 두 지점에서 파악되었는데 CHMAC가 치환된 2번 탄소가 76.8 ppm에서 피크가 나타났고 치환되지 않은 2번 탄소가 82 ppm에서 나타났다. 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride에 의한 7번, 8번 탄소는 65.7, 68.8 ppm에서 확인되었다. CHMAC의 ammonium의 메틸기가 54.8 ppm에서 확인되었다. 결과적으로 NMR 분석을 통해 자일란과 양이온성 자일란의 구조적 차이를 확인하여 치환반응에 의해 양이온성으로 변형된 자일란을 제조되었음을 알 수 있었으며 원소분석으로 치환도를 평가할 수 있었다.

### 3.3 셀룰로오스 섬유에 흡착된 양이온성 자일란의 흡착량 평가

Figs. 6-7은 미치환 자일란(XB)과 양이온성 자일란(CX)의 전건 섬유 투입 대비 흡착된 비율 즉 흡착률과 흡착량을 HPLC로 측정된 자일로스 농도로부터 구하여 도시한 결과이다. 앞서 설명한대로 각 흡착실험의 여액 A, B를 채취하여 황산가수분해 과정을 거친 후, HPLC로 구성당의 농도를 측정하였다. 여액 A와 B의 농도 측정치의 차이로부터 앞의 공식에 의거 흡착율을 구하고 이로부터 다시 섬유에 대한 흡착량을 구하였다. 실험에 쓰인 자일란은 양이온 처리되지 않은 자일란과 치환도 및 전하밀도가 다른 양이온성 자일란 3 종류였다.

Fig. 6과 7에서 보는 것과 같이 미치환된 자일란 XB의 흡착율은 매우 낮았고, 따라서 흡착량도 매우 미미한 수준이었다. 같은 음전하를 띠고 있는 미치환 자일

란 XB와 셀룰로오스 표면 사이에 정전기적 반발력이 발생하므로 이들의 흡착이 거의 진행되지 못한 것으로 판단된다. 즉, 섬유로부터 추출된 자일란은 우론산이 결가지로 존재하여 음전하를 띠므로 섬유에 대한 흡착력이 낮은 것으로 보인다. 이러한 가정은 우론산기를 양이온성으로 치환한 자일란의 경우 흡착율이 급격히 상승하는 결과로도 설명될 수 있다. Fig. 6에서 보는 것과 같이 양이온성 자일란의 경우 초기 투입량이 1-2% 일 경우 흡착율은 40-70%까지 상승하였다. 이후 흡착율은 점차 감소하여, 자일란 투입이 10%로 상승되면 다시 약 20%까지 감소하였다. 흡착량으로 보면 2% 투입 시점까지 흡착량이 급격히 상승하다가 이후로는 완만한 상승을 보였으며 5% 투입 시점부터는 흡착량은 거의 일정한 경향을 보였다.

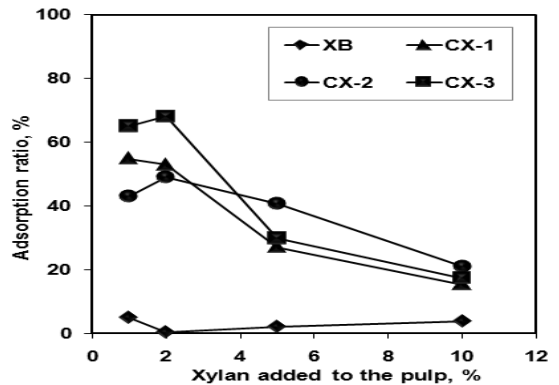


Fig. 6. Adsorption ratios of cationic xylans as a function of cationic xylan dosage.

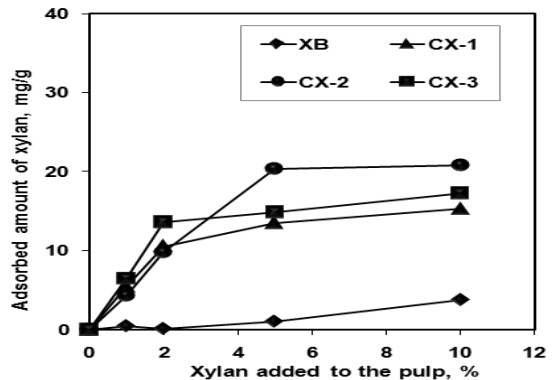


Fig. 7. Adsorbed amounts of cationic xylans as a function of cationic xylan dosage.

흡착량은 CX-2가 가장 많았고, 양전하 밀도가 가장 높은 CX-3가 다음으로 많았으며, 치환도가 가장 낮은 CX-1의 흡착량이 가장 낮게 나타났다. 치환도와 전하 밀도가 가장 높은 CX-3의 흡착량이 가장 클 것으로 예상했지만, 오히려 CX-2의 흡착량이 가장 높았다.

고분자전해질의 흡착량은 기질 위에서 고분자전해질이 취하는 컨포메이션과 관련이 있다. 일반적으로 고분자전해질의 전하밀도가 높을수록 흡착된 고분자전해질의 형태는 직선상으로 기질 위에 밀착되는 모습을 보이게 된다. 하지만 전하밀도가 적절한 경우 잘 발달된 루프-테일형 흡착양상을 보이게 된다. 이러한 루프-테일형 흡착형태를 띠게 되는 경우에는 단위면적당 흡착량이 증가되는 결과가 나타난다. 이러한 관점에서 CX-2가 가장 많은 흡착량을 보인 것은 흡착형태가 루프-테일 형을 보였기 때문이라 판단된다. 이에 반해 치환도가 높은 CX-3는 루프가 작게 형성된 상태의 흡착 특성을 보였기 때문에 흡착량이 상대적으로 낮게 나타난 것으로 해석된다. 흡착량과 달리 치환도가 높은 CX-3의 초기 흡착율이 가장 높았다는 사실은 고치환도의 CX-3와 기질간의 흡착반응이 더욱 신속하고 강하게 발생함을 보여준다.

Fig. 8은 자일란 및 양이온성 자일란이 흡착된 섬유의 제타전위를 측정된 결과이다. 흡착처리 되지 않은 Hw-BKP의 제타전위는 -90 mV 정도였으며, XB와의 흡착반응 후의 제타전위 값은 -95 mV로 약간 더 감소하였다. 이것은 음전하를 띤 XB가 섬유에 미량 흡착되기도 하지만 그 흡착량이 매우 낮다는 것을 보여준다.

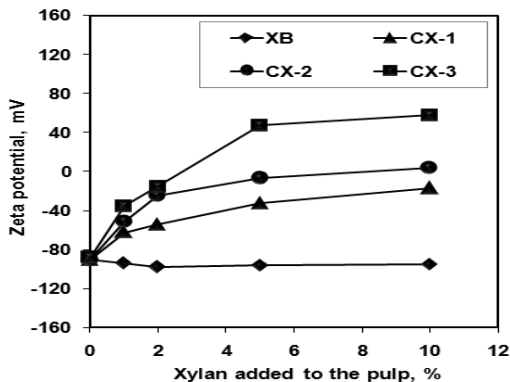


Fig. 8. Effect of xylan and cationic xylans addition on zeta potential of pulp fiber.

흡착 후의 제타전위가 감소한 것은 섬유보다도 자일란의 음전하밀도가 높다는 것을 의미한다. 이는 표백펄프 섬유의 음전하가 주로 헤미셀룰로오스의 카르복실기의 이온화에 의해 결정된다는 것을 생각할 때 당연한 것이다. 반면, 양이온성 자일란과의 흡착반응 후 펄프섬유의 제타전위는 자일란의 흡착량이 많아질수록 양전하 방향으로 증가하였다. CX-3의 경우 투입량이 2% 조금 넘어서는 부분부터 제타전위의 역전현상이 나타났고, 10% 투입 시 섬유의 제타전위는 +57 mV까지 크게 증가하였다.

CX-2의 흡착량이 CX-3에 비해 더 높게 나타났지만, 섬유의 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 (Fig. 9).

양이온성 자일란의 표백 활엽수 펄프섬유에 대한 흡착특성을 치환도가 다르게 준비된 새로운 자일란 시료를 이용하여 한번 더 평가하였다. 이들의 전하밀도는 아래와 같았다. 본 실험에서도 자일란을 양이온화 시켰으며 그 결과 전하밀도가 0.207 meq/g에서부터 0.428 meq/g에 이르는 세가지 시료가 준비되었다 (Table 3).

양이온성 자일란을 투입하기 전 지료의 제타전위는 약 -90 mV였지만, 양이온성 자일란이 투입되자 제타전위는 음전하에서 양전하 방향으로 변화하였다. CX 2, 3의 경우 투입량이 2% 이상되는 시점부터 지료는 양전하로 역전되기 시작하였다. 전하밀도가 가장 낮은

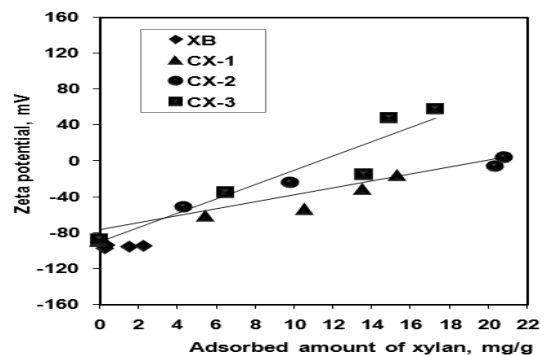


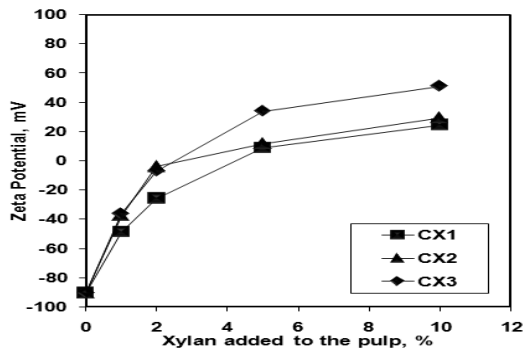
Fig. 9. Zeta potential as a function of adsorbed amount of xylan and cationic xylans on pulp fiber.

**Table 3. Charge density of cationic birchwood xylan used for making handsheet**

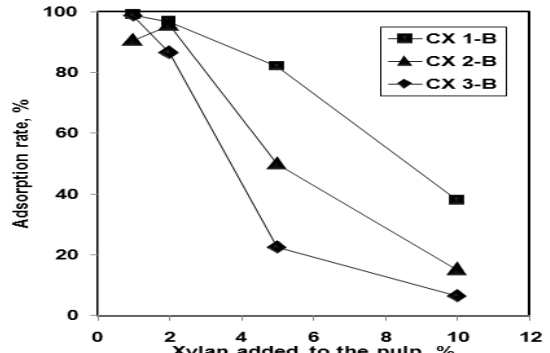
Xylan	Reaction temperature (°C)	Reaction time (h)	Charge density (meq/g)
XB	-	-	-0.609
CX-1	60	1.0	+0.207
CX-2	60	1.5	+0.341
CX-3	60	2.0	+0.428

\* XB : Xylan

\* CX : Cationic Xylan



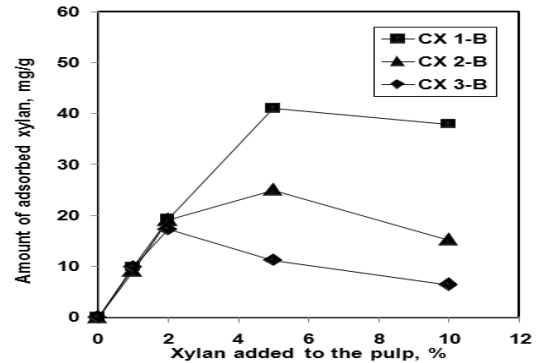
**Fig. 10. Effect of cationic xylans on zeta potential of pulp fiber.**



**Fig. 11. Adsorption rate as a function of cationic xylans added to the pulp.**

CX1은 투입량이 5%가 되는 시점부터 역전현상이 나타났다. 최대 투입량에서는 약 +50 mV까지 상승하였다. 투입된 양이온성 자일란의 전하밀도가 클수록 제타전위의 값도 상승하였다.

Figs. 11-12는 투입량에 따른 흡착된 양이온성 자일란의 흡착율 및 흡착량을 나타내고 있다. 전하밀도가 가장 높은 CX3의 흡착율은 투입량이 1%일 때 거의 대부분 흡착되었지만 투입량이 늘어남에 따라 급격하게 흡착율이 감소하여 10 %의 투입량에서는 흡착율이 6% 정도까지 감소하였다. 반면 전하밀도가 가장 낮은 CX1의 흡착량은 전건 섬유 대비 1%의 낮은 투입량에서 100%에 가깝게 흡착된 후, 투입량이 증가함에 따라서 흡착율은 역시 감소하였지만 그 감소폭은 CX3보다 크게 낮아 과량의 투입량에서도 약 37%의 흡착율을 기록하였다. 이는 흡착율 결과를 전건 섬유 g 당 흡착된 자일란의 흡착량으로 나타낸 Fig. 12의 결과에서도 확인할 수 있다. 흡착량은 CX1이 가장 높았으며 CX3가 가장 낮았다. 낮은 투입량에서의 흡착량은 비슷한 수준이었지만 투입량의 증가에 따라서 흡착량의 차이도 커졌



**Fig. 12. Amount of adsorbed cationic xylans as a function of xylan added to the pulp.**

다. 이는 각 양이온성 자일란의 분자량이 동일하다고 가정한다면 양이온성 용매의 치환도에 의한 전하밀도의 차이 때문인 것으로 보인다. 흡착량은 고분자의 컨포메이션에 의한 것으로 여기지고 있는데, 전하밀도가 큰 자일란은 앞서 흡착량 평가에서 언급한대로 상대적으로 강한 정전기적 반발력으로 인해 좀 더 펼쳐진 형태

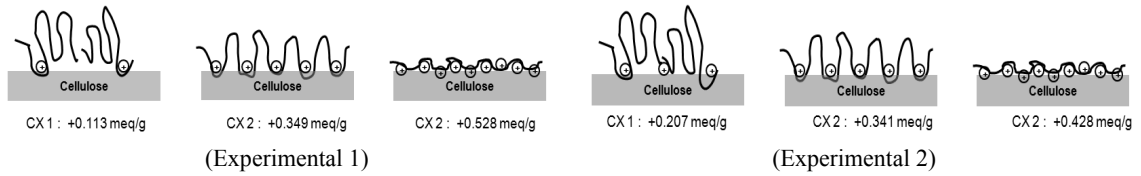


Fig. 13. The conformation of the cationic xylans adsorbed on the cellulose surface.

로 섬유표면에 흡착될 가능성이 클 것으로 판단된다. 이는 결국 흡착될 수 있는 섬유 표면의 면적이 줄어드는 것을 의미하게 된다. 반면 상대적으로 전하밀도가 작은 고분자는 수축된 형태로 존재할 가능성이 크기 때문에 섬유에 루프-테일 형 흡착양상을 보일 가능성이 크기 때문에 같은 면적안에서 보다 많은 양의 분자들이 흡착될 수 있을 것으로 판단된다.

그러나 흡착량 평가를 위한 첫번째 실험에서는 낮은 전하밀도의 양이온성 자일란의 흡착량이 가장 낮았다. 이는 사용된 자일란의 전하밀도 차이에 의한 것으로 보인다. 즉 양이온성 작용기의 함량이 너무 낮은 경우에는 섬유와 양이온성 자일란과의 정전기적 인력이 낮아 흡착이 매우 미미한 수준으로 발생한다고 판단된다.

### 3.4 양이온성 자일란의 흡착이 종이 물성에 미치는 영향

양이온성 자일란이 흡착된 Hw-BKP로 제작된 수초지의 물리적 특성과 광학적 특성을 평가하였다. 수초지 제작을 위해 사용된 양이온성 자일란은 흡착량 평가를 위해 사용되었던 양이온성 자일란과 동일한 것으로 이

들의 전하밀도는 Table 3과 같았다. 그 결과 자일란이 흡착되면서 종이의 인장강도는 상승하였다. 초기 강도에 비해 최대 40%의 인장강도 상승효과가 있었다.

Fig. 14에서 투입량이 상승함에 따라서 인장강도는 상승하지만 5% 이상에서는 비슷한 수준이거나 오히려 감소하였는데 이는 흡착량이 자일란 투입량 10%에서 감소하기 때문이다. 과량의 양이온성 자일란의 투입은 음전하를 띠고 있는 지료가 중화되는 수준을 크게 넘어서서 섬유 표면전위가 양전하로 변화되기 때문인 것으로 보인다.

Fig. 15는 양이온성 자일란의 흡착량에 따른 종이의 인장강도를 나타낸 것으로 흡착량과 종이의 인장강도와의 상관관계를 알 수 있다. 여기에서 보는 것과 같이 양이온성 자일란의 흡착량 증가에 따라 강도가 증가하는 경향을 보였다. 이는 섬유에 흡착된 자일란이 지층 형성 시 접착제 역할을 하기 때문으로 판단된다. 섬유가 교차하고 있다고 할지라도 두 섬유 사이에 거리가 4Å 이내로 접근하지 못하면 수소결합이 형성될 수 없는데 이러한 부분에 자일란이 존재하면 섬유사이에 접착제 역할을 하여 종이의 건조강도를 증가시킬 수 있다.

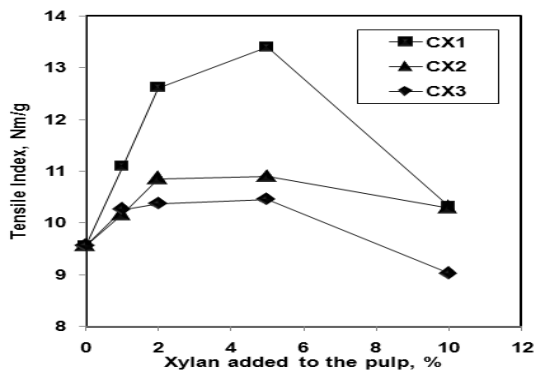


Fig. 14. Tensile index as a function of cationic xylans added to the pulp.

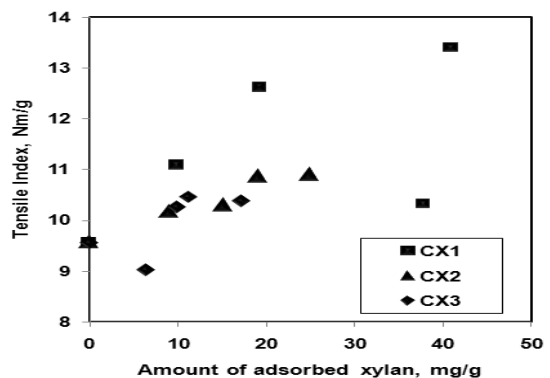


Fig. 15. Tensile index as a function of the amount of adsorbed cationic xylans.

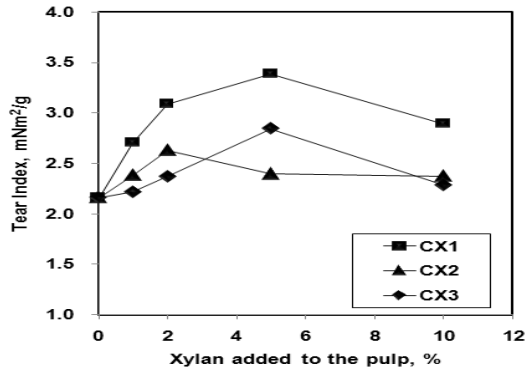


Fig. 16. Tear index as a function of cationic xylans added to the pulp.

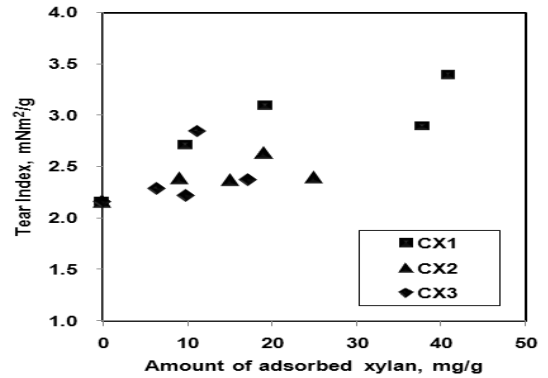


Fig. 17. Tensile index as a function of the amount of adsorbed cationic xylans.

종이의 인열강도 역시 양이온성 자일란의 흡착량에 따라서 증가하는 경향을 보여 양이온성 자일란의 사용으로 인장, 인열강도를 함께 증가시키는 결과를 얻었다 (Figs. 16-17). 본 연구에서 사용된 펄프가 해리 처리만 된 것을 감안하였을 때, 섬유장의 변화없이 섬유간 결합이 증가됨으로서 리파이닝 초기 상태와 같이 인장강도와 인열강도가 동반 상승된 것으로 판단된다.

종이의 광학적 특성으로 백색도와 백감도를 측정하였다 (Figs. 18-19). 두 특성 모두 투입량이 증가하면서 감소하는 결과를 보였다. 자일란 자체의 색이 황색을 띠고 있는 점으로 보아 섬유에 흡착되면서 백색도와 백감도가 감소하였다. 이러한 현상은 라이너지와 같은 고지를 사용하는 지중에서는 큰 문제가 되지 않을 수 있지만 백색도가 중요한 인쇄용지에 지력제로 사용했을 시

에는 단점으로 작용할 수 있다. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위해서는 헤미셀룰로오스를 추출하고 난 후의 isolation과정에서 리그닌의 제거를 더욱 확실하게 하는 방법이 있지만 이 과정에서 헤미셀룰로오스의 파괴로 분자량의 감소가 발생할 수 있다. 지력증강제 역할에서 분자량은 중요한 요소이므로 이 점을 잘 고려해야 할 것으로 보인다. 또는 자일란이 흡착된 펄프를 표백 과정을 통해 광학적 특성을 향상시킬 수 있는 방안을 고려해 볼 수 있다. 자일란이 흡착된 펄프가 표백 과정을 거쳐 백색도가 향상되었을 시 강도상승 효과에 미치는 영향 등에 관한 연구는 앞으로 활엽수에서 추출된 자일란을 인쇄용지에 지력증강제로서 적용하기 위해서 반드시 이루어져야 할 사항으로 사료된다.

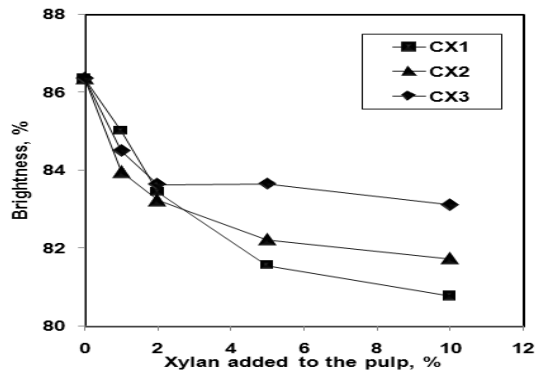


Fig. 18. Brightness as a function of cationic xylans to the pulp.

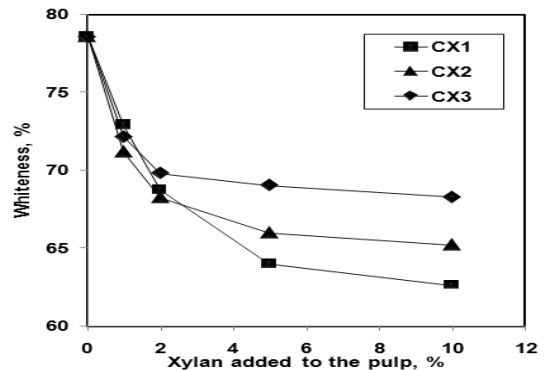


Fig. 19. Whiteness as a function of cationic xylans to the pulp.

## 4. 결론

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 제조하고,  $^{13}\text{C}$  NMR 분석을 통해 양이온성 자일란 유도체의 반응기를 확인하였다. 제조된 유도체의 치환도를 CHNO 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 판단되었다. 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. 치환도가 높은 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. 종이의 물리적 강도는 자일란의 흡착량이 증가함에 따라 상승하였는데 인장강도는 최대 40%까지 상승하였다. 그러나 광학적 특성은 자일란의 흡착에 따라 백색도와 백감도가 감소하는 경향을 보여 인쇄용지를 위한 사용을 위해서는 표백과정과 같은 정제기술의 접목이 필요할 것으로 보인다.

## 사 사

이 논문은 2009년도 정부(산림청)의 산림과학기술 개발사업의 재원으로 무림P&P(주)의 지원을 받아 수행된 연구임.

## 인용문헌

1. 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).
2. Bhaduri, S. K., I. N. Ghosh, et al., Ramie hemi-cellulose as beater additive in paper making from Jute-Stick kraft pulp. *Industrial Crops and Products* 4(2): 79-84 (1995).
3. Lima, D. U., R. C. Oliveira, et al., Seed storage hemi-celluloses as wet-end additives in papermaking. *Carbohydrate Polymers* 52(4): 367-373 (2003).
4. Felipe R. and Dmitry V. E., Effect of glucuronoxylan on the hornification of eucalyptus globulus bleached pulps, *macromolecular symposia*, 232: 121-128 (2006).
5. Linder, A., R. Bergman, et al., Mechanism of assembly of xylan onto cellulose surfaces. *Langmuir* 19(12): 5072-5077. (2003).
6. Katrin Schwikal, Thomas H, Anna E, Katrin P., Cationic xylan derivatives with high degree of functionalization, *macromolecular symposia*, 232: 49-56 (2006).