

전자선이 조사된 리그닌을 이용한 카르복시메틸 리그닌의 합성 및 흡착 특성

이진영 · 이영주 · 강필현 · 전준표[†]

한국원자력연구원 첨단방사선연구소 공업환경연구부

(2015년 8월 7일 접수, 2015년 11월 20일 수정, 2015년 11월 23일 채택)

Synthesis and Adsorption Properties of Carboxymethyl Lignin with Irradiated Lignin by Electron Beam

Jin-Young Lee, Yeong-Ju Lee, Phil-Hyun Kang, and Joon-Pyo Jeun[†]

Research Division for Industry and Environment, Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute,
29 Geumgu-gil, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 56212, Korea

(Received August 7, 2015; Revised November 20, 2015; Accepted November 23, 2015)

초록: 리그닌에 전자선을 300 kGy로 조사하고 적외선 분광분석과 핵자기공명 분석을 이용하여 리그닌의 특성변화를 분석하였다. 조사된 리그닌에 카르복시메틸화 반응으로 카르복시기를 도입하여 흡착제로 사용하기 위한 카르복시메틸리그닌(CML)을 제조하였다. 적외선 분광분석으로 리그닌에 카르복시기가 성공적으로 도입되었음을 확인하였고, 첨가제 함량 및 전자선 조사가 CML의 치환율에 미치는 영향을 평가하였다. 제조 조건별 CML을 제조하고 전위차 적정법으로 치환율을 분석하여 첨가제의 주입 조건을 최적화하였다. 마지막으로 치환율이 다른 CML에 대한 그라파이트의 흡착에 있어 용액의 pH가 미치는 영향을 평가하기 위해 pH에 따른 CML과 그라파이트의 표면활성 및 CML에 대한 그라파이트의 흡착률을 측정하였다.

Abstract: Carboxymethyl lignin (CML) as an adsorbent was synthesized via caboxymethylation using an irradiated lignin at dose of 300 kGy. FTIR and NMR spectroscopy were utilized to confirm the structural change of lignin by an electron beam. The successful introduction of carboxylic acid group into the lignin surface was confirmed by FTIR. Potentiometric titration method was examined to determine the degree of substitution (DS) of carboxylic acid group of lignin surface. The results indicated that the degree of substitution in the prepared CML increases to the use of an irradiated lignin. Zeta potential and adsorption rate were utilized to characterize the surface activity and adsorption properties of prepared CML.

Keywords: carboxymethyl lignin, electron beam, degree of substitution, surface activity, adsorption.

서 론

최근 전세계적으로 문제가 되고 있는 화석연료의 과도한 사용으로 발생하는 부족한 천연 자원과 환경 악화로 인해 바이오 매스에서 발생하는 부산물의 재활용이 폭넓은 관심을 끌고 있다.¹ 이 중 리그닌은 목질계 바이오 매스에서 발생하는 부산물 중 가장 많은 비율을 차지하고 있는 천연고분자 중 하나로서 초목의 세포벽에 다량으로 존재하여 초목을 구성하고 있는 요소들간의 보호제 역할을 하고 있으며, 하나의 초목에 25%가 포함되어 있어 펄프공정 혹은 바이오 연료 생산과정에서 발생하는 부산물로서 연 50만톤 이상 얻어지고 있으나 구조적인 특이성으로 인해 합성이나 용융가공에 부적

합하여 고분자 산업에 대한 활용성이 떨어져 대부분 보일러 연료로 사용되는 것으로 알려져 있다.^{2,3}

천연 고분자를 산업적으로 활용하기 위한 연구가 활발하게 이루어 지고 있는데, 특히 많은 하이드록시기 및 아미노기를 포함하고 있는 셀룰로오스와 키토산의 산업적 활용 가능성에 대한 연구가 꾸준히 이루어지고 있다. 이 중 셀룰로오스는 물에 대해 난용성을 지니고 있어 유도체화하여 많이 사용하는 데, 대표적으로 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)가 있다. 수용성 물질로 개질된 셀룰로오스는 제약, 식품, 화장품 및 다양한 제품의 원료로 널리 사용되고 있다.⁴ 리그닌 역시 수많은 페놀릭 하이드록실, 카르복실, 벤질 알코올, 메톡시, 그리고 알데하이드와 같은 수 많은 작용기를 포함하고 있어 활용성이 기대되는 천연자원 중 하나이다.⁵ 리그닌은 현재 효소나 촉매를 이용한 구조 변환 및 고부가가치 물질로 전환에 대한 연구가 이루어지고 있으나, 고가의 반응기 및 다량의 첨가제

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jpjeun@kaeri.re.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

주입으로 인해 경쟁력이 떨어지고, 구조의 복잡성으로 인해 부산물이 다량으로 발생하여 산업 적용에 어려움을 겪고 있다. 또한 셀룰로오스와 마찬가지로 물을 포함하는 여러 용매에 대한 난용성으로 인해 취급이 까다로워 지용성 페놀릭 하이드록시기를 다른 작용기로 치환하여 활용하는 연구가 몇몇 연구팀에서 이루어지고 있다.^{6,7} 특히, 킬레이트 금속 이온과 비슷한 작용을 하는 카르복시기의 도입으로 수용성 고분자로서 활용성을 높일 뿐만 아니라, 수중 금속 흡착제와 같은 산업용 원료로서 활용 가능성이 매우 높을 것으로 기대된다.

폐목재, 리그닌 흑액 및 각종 목재에서 추출한 리그닌 원재료를 흡착제로 활용한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 폐목재에서 추출한 리그닌으로 수행한 중금속 흡착 연구에서 납이 가장 높은 흡착률을 보였고 구리, 카드뮴, 아연, 니켈 순으로 나타났으며, 이때 중금속 이온의 흡착은 pH에 영향을 받는다고 설명하였다. 또한 리그닌 내 페놀릭 작용기와 카르복시기의 흡착능력을 비교하였을 때 페놀릭 작용기가 흡착에 더 영향을 미친다고 평가하였다.⁸ 유칼립투스 흑액에서 추출한 리그닌으로 87.05 mg/g의 구리를 제거하는데 성공하였고,⁹ 펄프공정에서 발생하는 흑액으로부터 리그닌을 추출하여 납과 아연을 이용한 흡착실험에서 납 1587 mg/g과 아연 73 mg/g을 각각 흡착하였다.¹⁰ 리그닌에 대한 중금속 흡착현상은 하나의 메커니즘이 아닌 이온교환, 표면흡착, 복합체 형성을 포함하는 복합 메커니즘으로 이루어졌다고 제안하였고 이러한 현상에 대한 이해를 위해 더 많은 연구의 필요성을 요구하였다.⁸⁻¹⁰ 그러나 수중에 분산된 중금속 입자들은 복합적이고 표면이 고르지 못하여 흡착특성을 평가하기에 난점이 있기 때문에, 매우 균일한 구조를 가질 뿐만 아니라 표면이 강한 소수성인 그래파이트를 활용하여 카르복시메틸리그닌(carboxymethyl lignin, CML)의 흡착 특성에 대한 연구를 수행하였다.¹¹⁻¹⁴

일반적으로 전자선과 감마선과 같은 방사선을 이용한 가공은 가공시간을 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라 화학물질의 사용을 최소화 또는 방지할 수 있어 친환경적인 가공기술로 주목받고 있다.¹⁵ 최근 방사선을 천연고분자에 적용한 기술로는 셀룰로오스 내부의 glycosidic 결합을 전자선으로 파괴하여 셀룰로오스의 가수분해에 필요한 황산의 사용을 저감할 수 있는 나노셀룰로오스 제조기술에 대한 연구가 이루어지고 있으며 셀룰로오스 및 키토산에 감마선을 조사하여 생체용 수화젤을 제조하는 기술이 널리 사용되고 있다. 또한 기계적 강도와 내열성을 향상시킨 전선 절연재료, 수도 및 가스관, 플라스틱 인공 관절 등을 제조하는데 활용되고 있다.^{16,17}

본 연구에서는 리그닌의 산업적 활용성 향상을 위해 리그닌에 전자선을 조사하였을 때 나타나는 리그닌의 구조변화를 알아보고 수산화나트륨(NaOH) 용액 및 클로로아세트산(CAA)의 함량을 변화시켜 리그닌 유도체 CML을 제조하였다. 첨가제 함량 및 전자선 조사가 CML의 카르복시메틸기의 치환율에 미치는 영향과 제타포텐셜 분석기를 이용하여 표면활성

을 분석하고 마지막으로 그래파이트 흡착특성을 평가하였다.

실 험

시료준비. CML 제조에 사용된 리그닌(kraft lignin, 분자량 35000, 4% sulfur), 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨(sodium carboxymethyl cellulose, CMC, 분자량 250000, 치환율 0.7), 클로로 아세트산(monochloroacetic acid, CAA), 수산화 나트륨, 아세트산은 Sigma-Aldrich Co.에서 구입하였으며, 에탄올(ethanol, 95%)은 SK Chemical Co.에서 구입하였다. 흡착실험에 사용된 그래파이트(nanofibers, 90%)는 NanoMirae Co.에서 구입하였고 모든 시약은 특별한 정제 없이 사용하였다. 사용된 물은 2차 증류수이다.

리그닌에 대한 전자선 조사. 리그닌은 선형전자선 가속기(ELV-8 type, EBtech Co., Korea)를 사용하여 2.5 MeV, 25 mA의 조건에서 10 m/min의 컨베이어 이동속도로 25 kGy/scan으로 선량으로 100, 200, 300 kGy로 조사하였다. 이 때 시료는 2.5 MeV 전자선이 균일하게 조사되도록 최대 두께 0.5 cm로 알루미늄 백에 균일하게 넣어 질소 주입 후 밀봉하였다. 전자선 조사를 마친 리그닌 분말은 뷰흐너 깔대기(Buchner funnel)를 이용하여 감압여과를 실시하였으며, 산성화된 물(pH 2.0)로 깨끗하게 세척하여 수분이 완전히 제거될 때까지 12시간 이상 40 °C 오븐에서 보관하였다.

카르복시메틸화 반응을 이용한 CML 제조. CML은 리그닌과 CAA를 이용한 에테르화 반응으로 제조되었다.¹⁸ 반응기에 리그닌 10 g과 72% 에탄올 용액 270 mL를 투입하여 마그네틱바로 완전히 분산시킨 다음, 리그닌이 분산된 에탄올 용액에 30% NaOH 수용액을 상온에서 30분 동안 한 방울씩 떨어뜨려 투입하고 90분 동안 교반한 후, CAA를 30분에 걸쳐 천천히 투입하고 180분 동안 다시 교반하였다. 55 °C로 승온하여 30분 동안 추가반응 후, 유도체화 반응을 종결하였다. 반응이 끝난 용액은 뷰흐너 깔대기를 이용하여 에탄올로 수차례 세척하여 미반응 NaOH와 CAA를 제거하고, 반응용액의 pH가 7.0이 될 때까지 아세트산을 천천히 투입하였다. 마지막으로 에탄올로 다시 몇 차례 세척하고 40 °C에서 시료의 무게가 일정하게 될 때까지 건조하여 카르복시메틸리그닌 나트륨을 얻었다. 30% NaOH 수용액과 CAA는 설정된 조건에 따라 투입하였다.¹⁹

구조변화 분석. 전자선 조사가 리그닌 구조에 미치는 영향을 ¹H와 ¹³C 핵자기공명 분석법을 이용하여 분석하였다. ¹H와 ¹³C 핵자기공명 분석은 700 MHz 핵자기공명 분광기(NMR spectrometer, Bruker ADVANCEIII 700, Germany)를 사용하였고, 분석에 필요한 샘플은 DMSO-d₆(99.8% D) 1 mL에 리그닌(¹H NMR: 25 mg, ¹³C NMR: 250 mg)을 주입한 후 40 °C에서 용해시켜 준비하였다.²

비조사 및 조사 리그닌 구조변화와 제조된 CML의 합성 여

부를 알아보기 위해 적외선 분광분석을 실시하였다. 적외선 분광분석은 적외선 분광기(FTIR spectrometer, Brucker Vertex 70 spectrometer, Germany)를 이용하여 투과모드에서 측정하였다. 4000-400 cm^{-1} 범위에서 4 cm^{-1} 의 분해능으로 64번 스캔하여 측정하였고, 샘플은 리그닌 5 wt%를 KBr와 혼합하여 펠릿 형태로 준비하였다.

전위차 적정. 카르복시메틸 유도체에서 카르복시기의 치환을 분석법은 적외선 스펙트럼을 이용한 상대값 측정 또는 전위차 적정 양으로부터 얻어지는 절대값 분석 두 가지 방법이 있다. 본 연구에서는 전위차 적정을 이용하여 치환율을 분석하였다. 제조된 CML과 95% 에탄올 60 mL를 교반하여 충분히 용해시켰다. 그리고 2 M 질산 10 mL를 추가하여 5분 동안 끓는점까지 가열한 후, 15분 동안 교반시키고 감압여과하여 침전물을 얻었다. 침전물은 잔류하는 미반응 질산과 추출된 나트륨이 제거될 때까지 80% 에탄올로 수 차례 세척하였다. 마지막으로 침전물을 메탄올로 세척하고, 완전히 건조될 때까지 오븐에 보관하였다. 완전히 건조된 CML 0.5 g을 250 mL의 삼각 플라스크에 중량하고, 100 mL의 증류수를 첨가하여 교반하였다. 0.5 N 수산화나트륨을 첨가하고 약 15분 동안 끓였다. 이어서 지시약으로 페놀프탈레인을 주입한 CML 용액에 0.3 N 염산으로 적정하였다.

카르복시메틸기 함량(%CM)과 치환율(DS)은 각각 식 (1)과 (2)를 이용하여 계산하였다. V_b 는 빈 적정샘플에 사용된 염산의 부피, V_s 는 적정샘플에 사용된 염산의 부피, N 은 적정에 사용된 염산의 노르말 농도이며, M 은 사용된 샘플의 무게이다.^{19,20}

$$\%CM = [(V_b - V_s) \times N \times 0.058 \times 100] / M \quad (1)$$

$$DS = 162 \times \%CM / [5800 - (57 \times \%CM)] \quad (2)$$

제타포텐셜. pH가 CML과 그라파이트의 제타포텐셜에 미치는 영향은 위상분석광산란(phase analysis light scattering, PALS) 기술을 이용한 제타포텐셜 분석기(zeta potential analyzer, Brookhaven Zeta PALS, USA)를 이용하여 분석하였고, 3번 측정한 평균값을 사용하였다.

흡착률. 제조된 CML 중 치환율이 가장 높은 0.6인 CML을 100 mL CML 수용액으로 제조하고 1.0 g의 그라파이트와 함께 반응기에 주입하였다. 수중에 분산되어 흡착형성이 이루어지고 난 후, 그라파이트 현탁액을 채취하여 원심분리를 실시하였다. 그라파이트가 흡착된 CML의 양은 UV-Vis 분광광도계(UV-Vis spectrophotometer, UV-2450, Japan)를 이용하여 작성된 검정선으로 흡착률을 구하였다.

결과 및 토론

리그닌의 구조 변화. 비조사 리그닌과 전자선을 100, 200,

300 kGy의 조사량으로 조사한 리그닌의 적외선 분광스펙트럼을 Figure 1에 나타냈다. 전자선 조사량 200 kGy까지는 스펙트럼의 변화가 거의 나타나지 않았으나 300 kGy로 조사된 리그닌의 스펙트럼에서 일부 파장에서 눈에 띄는 변화가 발생하였는데, 이러한 현상은 리그닌의 구조적 안정성에 기인한다.

전자선 조사량 300 kGy 리그닌의 스펙트럼 변화는 3380, 1656, 1510, 1263, 그리고 1152 cm^{-1} 에서 두드러지게 나타났다. 이 중 3400 cm^{-1} 에 해당하는 하이드록시기 파장은 약간 두드러졌고, 카르복시기를 나타내는 파장인 1656 cm^{-1} 은 강화되어 굴곡이 사라졌으며, 리그닌 단위체 중 하나인 과시아실에 해당하는 파장인 1510, 1263, 그리고 1152 cm^{-1} 은 일부 약화되었다.

전자선에 의한 리그닌 구조 변화를 더 자세히 알아보기 위해 ^1H 과 ^{13}C 핵자기공명 분광기로 분석하여 각각 Figure 2와 3에 나타냈다. 조사되지 않은 리그닌과 300 kGy로 조사된 리그닌의 ^{13}C 핵자기공명 스펙트럼에서는 지방족 카르복시기의 탄소에서 비롯된 카르보닐에 관련된 영역인 176.4~171.6 ppm과 과시아실 단위체에 해당하는 방향족 탄소의 148.6~101.8 ppm, 지방족 결사슬에 존재하는 리그닌 내부 결합들과 메톡실기는 각각 87.2~60.1과 56 ppm, 그리고 지방족 결사슬 내 포화탄화수소 구조에 해당하는 34.9~9.8 ppm에서 파장이 나타나는 것으로 확인되었다. 300 kGy로 조사된 리그닌의 스펙트럼에서는 지방족 결사슬에 해당하는 거의 모든 파장(176.4~171.6, 87.2~60.1 그리고 34.9~9.8 ppm)들이 눈에 띄게 강화되었다. 특히, aromatic carbons에 해당하는 148.6~101.8 ppm 영역 내 파장은 대부분 약화되었으나 과시아실 단위체 내 존재하는 페놀릭 하이드록시기에 해당하는 140.9 ppm 파장은 오히려 강화되었다(Figure 2).

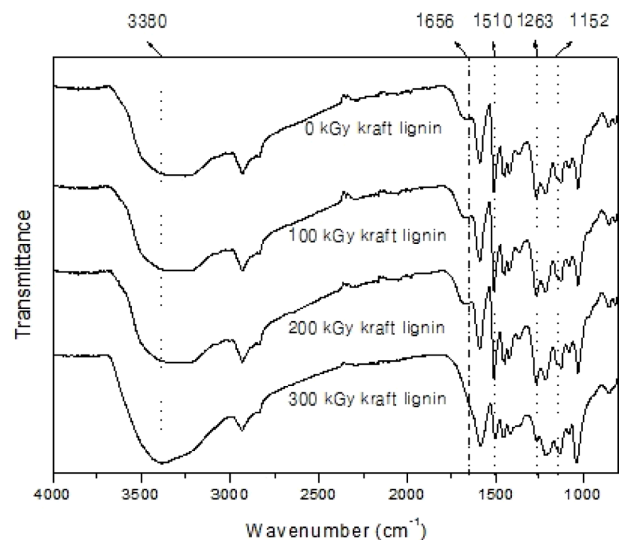


Figure 1. FTIR spectra of original and irradiated lignin at various doses.

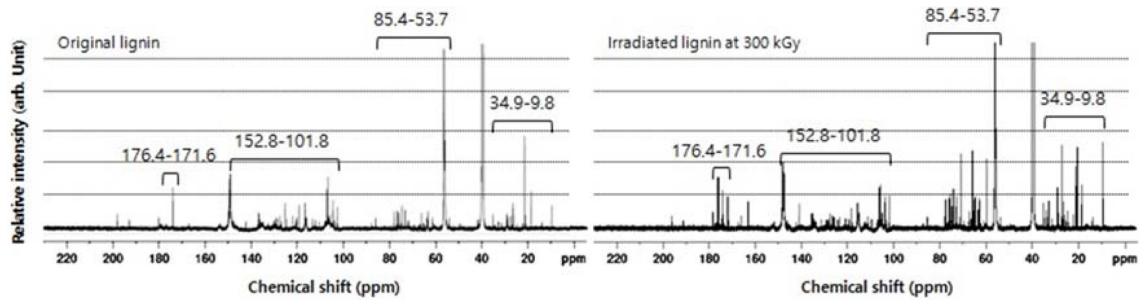


Figure 2. ^{13}C NMR spectra of original and irradiated lignin at 300 kGy.

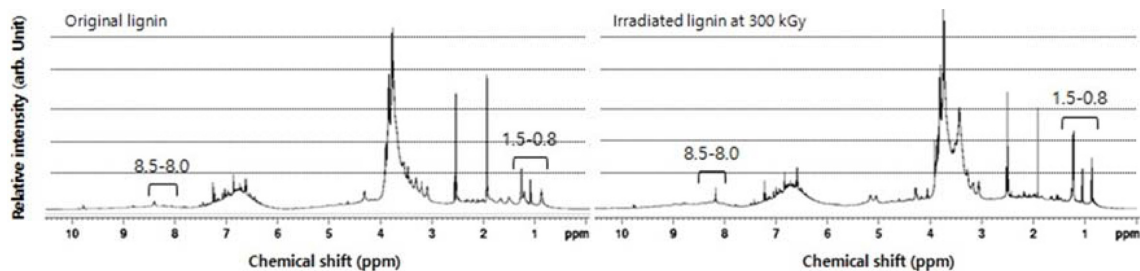


Figure 3. ^1H NMR spectra of original and irradiated lignin at 300 kGy.

300 kGy로 조사된 리그닌과 조사하지 않은 리그닌의 ^1H 핵자기공명 스펙트럼의 변화를 분석하였다(Figure 3). 9.4~8.0 ppm 영역은 페놀릭 하이드록시기, 그 중에서도 리그닌 단위체의 페놀릭 하이드록시기는 8.5~8.0 ppm 영역에서 피크가 나타나고 1.5~0.8 ppm 영역은 지방족 결사슬 내 존재하는 수소에 해당하는 피크이다. 300 kGy 조사된 리그닌 스펙트럼에서 보여지듯이 0.9, 1.1, 1.3 그리고 8.2 ppm에서 조사되지 않은 리그닌의 스펙트럼에 비해 상대적으로 강한 파장이 나타났다.

전자선에 의한 리그닌 구조변화를 ^1H 과 ^{13}C 핵자기공명 분광기와 적외선 분광기를 이용해 분석한 결과, 전자선에 의해 나타나는 스펙트럼의 변화가 동일한 경향을 나타내었다. 결과적으로 전자선이 리그닌 내부의 $\beta\text{-O-4}$ 와 $\alpha\text{-O-4}$ 와 같은 aryl ether 결합을 분해하여 유도체화 반응에 필요한 하이드록시기의 생성에 긍정적인 역할을 하는 것으로 판단된다.

카르복시메틸리그닌 합성. 셀룰로오스와 셀룰로오스에 카르복시메틸화를 통해 합성되는 CMC, 그리고 리그닌과 리그닌 유도체인 CML에서 나타나는 화학적 변화를 적외선 분광 분석기를 이용하여 분석하였고 그 스펙트럼을 Figure 4에 나타냈다. Figure 4에 보듯이 셀룰로오스와 CMC의 구조적 차이는 하이드록시기에 해당하는 3450 cm^{-1} 과 카르복시기에 해당하는 1600 cm^{-1} 파장에서 나타남을 알 수 있다. 이를 바탕으로 하여 비조사 리그닌과 CML의 구조특성을 비교하였을 때 하이드록시기와 카르복시기의 파장이 크게 형성되어 카르복시메틸화 반응이 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다. 또

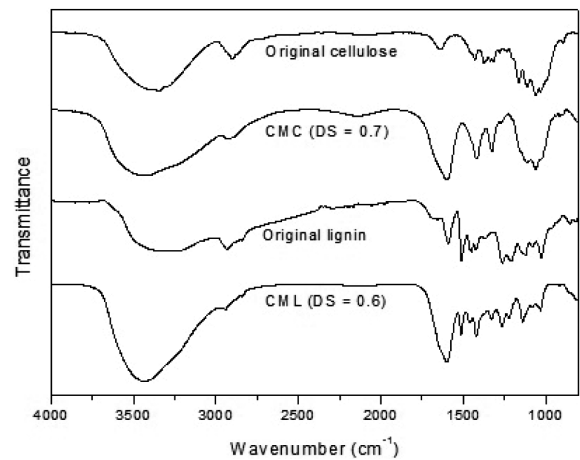


Figure 4. FTIR spectra of original cellulose, CMC, lignin, and CML.

한 각기 다른 선량으로 조사된 리그닌으로 제조된 CML의 구조적 차이점은 나타나지 않았고 스펙트럼의 강도만 미세하게 증가하였다(Figure 5).

카르복시메틸리그닌의 치환율. CML의 치환율에 있어 합성 반응 중 첨가되는 CAA와 30% NaOH의 첨가량과 리그닌에 대한 조사량이 미치는 영향을 분석하여 Table 1과 Figure 6에 도시하였다. 유도체화 반응 시 첨가되는 CAA의 함량을 12.0 g, 30% NaOH 용액 함량 27 mL 그리고 300 kGy 조사된 리그닌을 사용하였을 때 최대 치환율 0.6을 얻었고 동일

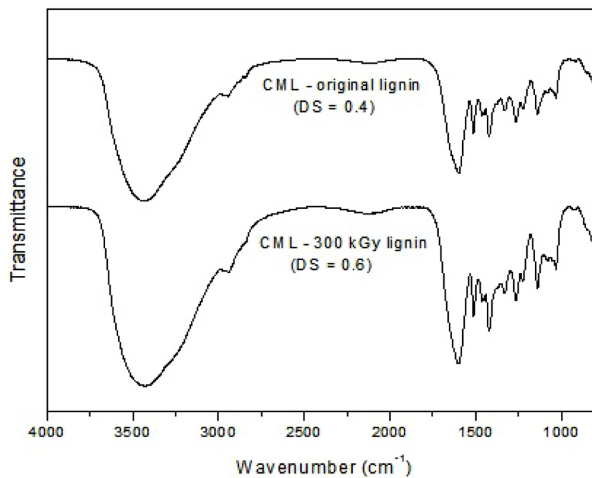


Figure 5. FTIR spectra of CML: original and irradiated lignin at 300 kGy.

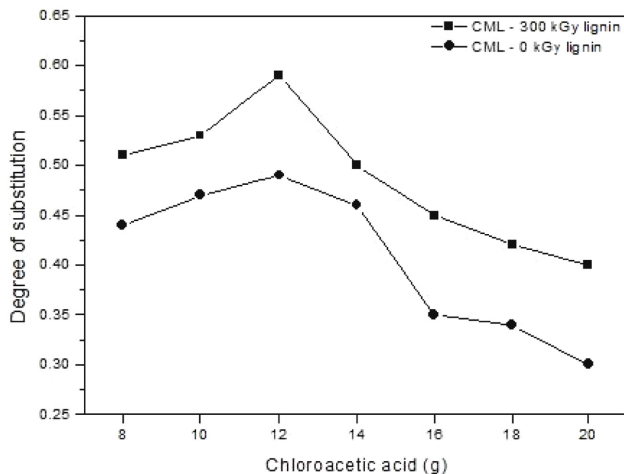
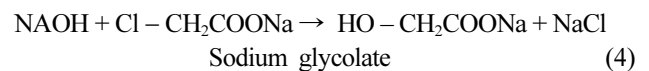
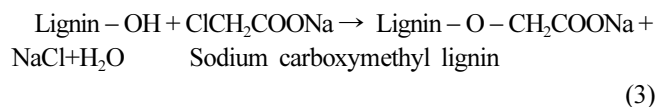


Figure 6. Effects of CAA on DS of CML.

한 조건에서 비조사 리그닌으로 합성한 CML의 치환율은 0.5 였다(Table 1). 전자선 조사에 의한 치환율의 변화는 Figure 6에서 보여지는 바와 같이 비조사 리그닌으로 합성된 CML 보다 300 kGy로 조사된 리그닌으로 제조된 CML의 치환율

이 모든 조건에서 높게 나타났으나 전체적인 경향은 동일하였다. 전자선이 조사된 리그닌의 치환율이 비조사 리그닌에 비해 높게 나타나는 이유는 리그닌 구조변화 실험에서 보여진 것과 같이 전자선이 리그닌 내부 ether 결합을 분해하여 유도체화 반응에 필요한 페놀릭 하이드록시기를 생성시키기 때문이다. 그러나 CAA과 30% NaOH의 함량이 일정량 이상 첨가되었을 때 치환율이 감소하는 현상이 발생하였는데, 이러한 현상은 CAA의 함량이 일정량을 초과할 경우 주반응인 카르복시메틸화 반응보다 부반응인 글리콜산염의 생성반응이 우세해져 원활한 유도체화 반응이 이루어지지 못하기 때문이다. 본 연구에서 수행한 합성반응에서 나타날 수 있는 카르복시메틸화 치환반응과 글리콜산염 생성반응을 식 (3)과 (4)에 각각 나타냈다.



그라파이트 흡착에 pH가 미치는 영향. 일반적으로 용액의 pH는 용액 내 존재하는 약산 작용기의 전리에 막대한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 수많은 카르복시기 및 페놀릭 하이드록시기로 구성된 CML은 용액의 pH에 따라 물리화학적 특성이 변화할 뿐 아니라 흡착거동에도 영향을 미칠 것으로 예상된다. 용액의 pH에 따른 CML과 그라파이트의 제타포텐셜을 분석하고(Figure 7), 이에 따른 CML 표면에 그라파이트의 흡착률을 평가하였다(Figure 8).

CML과 그라파이트의 등전점은 pH 2.4와 4.0로 각각 나타났다. 그라파이트의 제타포텐셜은 등전점 이후부터 pH 4.2까지 급격하게 감소한 이후 pH 10.0까지 거의 감소하지 않은 반면, CML의 제타포텐셜은 치환율에 관계없이 pH 증가에 따라 꾸준히 감소하여 pH 6.4에서 가장 낮게 나타났다. 이는 CML의 표면이 용액의 pH 증가에 따라 카르복시기의 이온화가 유발되어 음전하 상태로 존재하고 그라파이트 역시 pH

Table 1. Effects of Mono-chloroacetic Acid and 30% NaOH on the Degree of Substitution of Carboxymethyl Lignin with Irradiated Lignin at 300 kGy

CAA(g) \ NaOH(mL)	23	25	27	29	31
8	- ^a	0.47	0.51	0.45	-
10	-	0.49	0.53	0.47	-
12	0.44	0.46	0.60	0.49	0.41
14	-	0.44	0.50	0.53	-
16	-	0.43	0.45	0.50	-

^aDo not experiment.

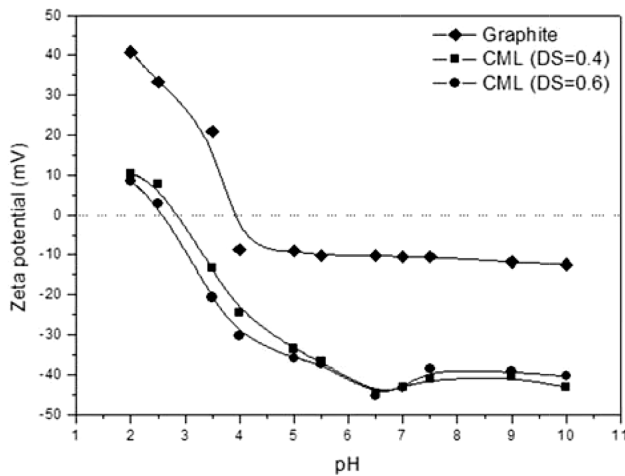


Figure 7. Zeta potentials of CML and graphite according to the pH of the solution.

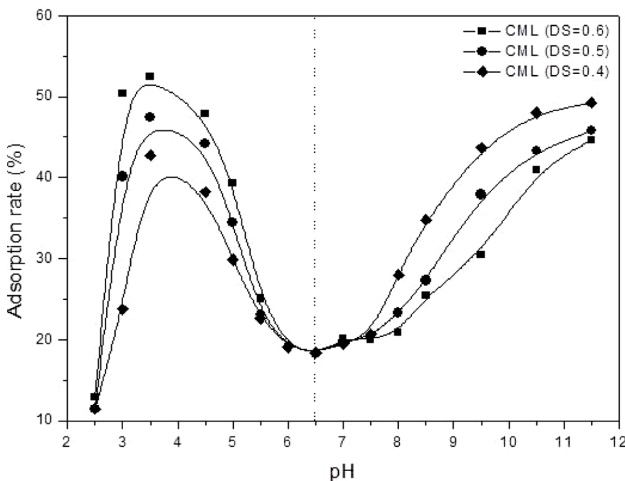


Figure 8. Effects of pH of the solution on the adsorption rate of CML on graphite.

4.2부터 표면이 음전하 상태로 존재하는 결과이다.

CML 용액 내 그래파이트 흡착률은 사용된 CML의 치환율에 관계없이 pH 2.0에서는 CML의 침전현상이 발생하여 분석이 불가능 하였으나 pH값이 증가하여 제타포텐셜 값이 낮아질수록 CML이 용해되기 시작하였다. pH 3.5에서 변곡점(치환율 0.6: 52.48%; 치환율 0.5: 47.43%; 치환율 0.4: 42.75%)이 나타났고 pH가 증가할수록 흡착률은 계속 감소하여 pH 6.5에서 18.17%(치환율 0.6), 18.22%(치환율 0.5)과 18.37%(치환율 0.4)로 가장 낮은 흡착률을 보인 후 다시 증가하였다. 치환율 0.6인 CML의 경우 약 pH 2.7에서 pH 6.4까지 발생하는 이온화된 카르복시기의 증가는 CML과 그래파이트 표면간 척력을 증가시켜 pH가 중성 상태에 도달하였을 때, 흡착보다 분산이 우세하게 이루어진 것이다.²¹ pH 6.4 이하의 산성 상태에서는 치환율 0.6 CML의 흡착률이 우세

하게 나타났으나 pH 8.0 이상에서는 치환율 0.4의 CML이 우세하였다. 치환율 0.5의 CML은 pH에 관계없이 치환율 0.4와 0.6 CML의 중간에 해당하는 흡착특성을 보였다.

알칼리 상태에서 낮은 치환율을 가지는 CML이 우수한 흡착특성을 보여주는 이유는 리그닌에 존재하는 하이드록시기와 그래파이트 표면간의 상호작용에 기인하는 것으로 알려져 있다.²² 다당류를 이용한 무기물의 흡착연구는 무기물 표면의 금속수산화물과 다당류의 하이드록시기가 상호작용을 일으켜 발생하는 것으로 알려져 있으며, 용액의 pH가 금속수산화물의 등전점 근처일 때, 다당류에 흡착된 무기물의 양이 최대에 도달하는 것으로 보고되었다.²²⁻²⁴ 따라서 알칼리 상태에서 그래파이트의 흡착률은 CML의 하이드록시기와 금속수산화물의 상호작용에 의해 증가하기 때문에 상대적으로 하이드록시기가 많은 CML(치환율 0.4)의 흡착률이 증가하게 되는 것이다. 결과적으로, 용액의 pH가 산성 쪽일 때 그래파이트의 흡착률은 CML에 존재하는 카르복시기의 양에 따라 결정되고 알칼리 상태에서는 하이드록시기에 의해 결정됨을 확인하였다.

결론

본 연구에서는 전자선 조사된 리그닌을 이용하여 카르복시메틸화 반응으로 카르복시기를 도입시켜 흡착제로 사용가능한 CML을 제조하였다. 적외선 분광분석과 핵자기공명 분석을 통해 전자선에 의한 리그닌의 구조변환을 평가하여 카르복시메틸화 반응에 유익한 하이드록시기가 증가하였다. 또한 카르복시메틸화 반응에서 조건을 달리하여 제조된 CML에 적외선 분광분석과 전위차 적정법을 이용하여 카르복시기가 성공적으로 도입되었음을 확인하였고 첨가제 함량 및 전자선 조사가 CML의 치환율에 미치는 영향을 평가하였다. 평가결과, 비조사 리그닌으로 제조된 CML에 비해 300 kGy로 조사된 리그닌으로 제조된 CML의 치환율이 증가하였고 CAA 및 30% NaOH 용액 주입 조건을 최적화하였다. 제조된 CML의 제타포텐셜을 이용한 표면특성을 평가한 결과, CML의 카르복시기가 대부분 이온화되는 중성상태에서는 그래파이트 흡착보다 분산특성이 우세하게 나타났다. 또한 pH 6.4 이하에서는 카르복시메틸기의 치환율이 높은 CML(치환율 0.6)이 높은 흡착률을, pH 8.0 이상에서는 하이드록시기가 상대적으로 많은 CML(치환율 0.4)이 가장 높은 흡착률을 보였다.

감사의 글: 본 연구는 한국원자력연구원 기본연구사업 연구비 지원을 통하여 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. E. Amidon, C. D. Wood, A. M. Shupe, Y. Wang, M. Graves,

- and S. Liu, *J. Biobased Mater. Bio.*, **2**, 199 (2008).
2. T. Q. Yuan, J. He, F. Xu, and R. C. Sun, *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 1142 (2009).
3. R. J. A. Gosselink, E. De Jong, and B. Guran, *Ind. Crop. Prod.*, **20**, 121 (2004).
4. P. Methacanon, O. Chaikumpollert, P. Thavorniti, and K. Suchiva, *Carbohydr. Polym.*, **54**, 335 (2003).
5. K. V. Sarkanen and C. H. Ludwig, *Lignins: Occurrence, Formation, Structure, and Reactions*, Dekker, New York, 1971.
6. C. A. Cateto, M. F. Barreiro, and A. E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 2583 (2009).
7. H. Sadeghifar and C. Cui, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 16713 (2012).
8. X. Guo, S. Zhang, and X. Shan, *J. Hazard. Mater.*, **151**, 134 (2008).
9. D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, *J. Colloid Interf. Sci.*, **297**, 489 (2006).
10. S. K. Srivastava, A. K. Singh, and A. Sharma, *Environ. Technol.*, **15**, 353 (1994).
11. P. J. M. Carrott and M. M. L. R. Carrott, *Bioresour. Technol.*, **98**, 2301 (2007).
12. B. M. Cerrutti, C. S. de Souza, and A. Castellan, *Ind. Crop. Prod.*, **36**, 108 (2012).
13. L. Gan, M. Zhou, D. Yang, and X. Qiu, *Holzforschung*, **67**, 379 (2012).
14. L. Gan, M. Zhou, D. Yang, and X. Qiu, *Iran. Polym. J.*, **23**, 47 (2014).
15. J. Y. Sohn, J. S. Lim, S. J. Gwon, J. H. Shin, J. H. Choi, and Y. C. Nho, *Polymer*, **32**, 6 (2008).
16. S. I. Kuzina, I. A. Shilova, V. F. Ivanov, S. N. Nikol'skii, A. N. Shcherban', and A. I. Mikhailov, *High Energ. Chem.*, **47**, 192 (2013).
17. A. Bhattacharya, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 371 (2000).
18. D. W. O'Connell, C. Birkinshaw, and T. F. O'Dwyer, *Bioresour. Technol.*, **99**, 6709 (2008).
19. V. Pushpamalar, S. J. Langford, M. Ahmad, and Y. Y. Lim, *Carbohydr. Polym.*, **64**, 312 (2006).
20. D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, and W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry: Analytical Methods in Cellulose Chemistry*, Wiley, Wiley Interscience, 1998.
21. Y. Wu, S. Zhang, X. Guo, and H. Huang, *Bioresour. Technol.*, **99**, 16 (2008).
22. Q. Liu and J. S. Laskowski, *Int. J. Miner. Process.*, **26**, 297 (1989).
23. Q. Liu and J. S. Laskowski, *J. Colloid Interf. Sci.*, **130**, 101 (1989).
24. P. K. Weisseborn, L. J. Warren, and J. G. Dunn, *Colloid Surface A*, **99**, 11 (1995).