

# 산소와 이산화염소에 의한 홀로셀룰로오스의 분자량분포

김영훈\* · 김세종 · 윤병호

강원대학교 제지공학과

## 1. 서론

지금까지 ECF(elemental chlorine-free)표백에서 염소를 대체하는 탈리그닌제로는 이산화염소와 산소가 사용되어 왔다. 이산화염소는 탈리그닌, 피치 제거, 백색도 향상 및 백색도 안정 등 표백능력이 뛰어나고, 산소처리하는 약품 비용(operation cost)이 싸며 표백 공정 중에서 발생하는 BOD, COD, Color, 그리고 AOX (Absorbable Organic Halide) 등의 방출을 상당히 많이 줄일 수 있는 환경친화(親和)적인 표백방법이다. 따라서 현재 ECF 표백의 탈리그닌 단계에서는 산소와 이산화염소를 병용하는 OD처리가 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 알칼리성의 산소처리로 탈리그닌 정도가 높아짐에 따라 표백의 선택성이 떨어져 헤미셀룰로오스는 물론 셀룰로오스가 분해되어 펄프의 강도가 저하되는 문제가 있다. 특히 헤미셀룰로오스의 용해에 따라 폐액 중에서 용존유기화합물 (dissolved organic compounds) 농도가 높아져 폐액이 처리되더라도 높은 오염물 농도로 유지하여 폐쇄된 시스템 (closed-loop cycle)에 큰 문제가 될 수 있다. 반면 이산화염소처리에서는 탄수화물이 안전하다. 따라서 산소와 이산화염소의 상호작용을 충분히 고려하고 O처리와 D처리의 탈리그닌도 (delignification degree)를 조절함으로써 펄프 수율 감소, 강도저하 및 오염증가 등 문제들을 최소화시킬 수 있다.

본 연구에서는 홀로셀룰로오스를 사용하여 OD, ODO, DOD표백을 함으로서 산소와 이산화염소를 사용한 펄프표백에서 셀룰로오스분해를 최소화할 수 있는 표백단을 GPC(Gel Permeation Chromatography)를 사용하여 분자량을 측정함으로써 알아보고자한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

강원대학교 부속 연습림에서 채취한 침엽수를 사용하여 홀로셀룰로오스를 제조하였으며 제조된 홀로셀룰로오스의 기본적 성질들은 Table 1. 과 같다.

**Table 1. The Properties of Holocellulose**

|              |      |
|--------------|------|
| Kappa Number | 2.18 |
| Viscosity    | 9.81 |

## 2.2. 시약

제조한 ClO<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich사의 N, N-Dimethylacetamide (DMAC)를 사용하였으며, 산소표백시 제조된 Auto clave를 사용하였다. 점도 측정시 사용한 Cupric diethyleneamine (CED)은 GFS Chemicals사의 것을 사용하였다. 또한 Aldrich Chemical사의 lithium chloride (LiCl)을 사용하였다.

## 2.3 실험방법

### 2.3.1 OD, ODO, DOD처리의 실시

OD탈리그닌 시 O 처리와 D 처리의 실험조건은 다음 Table2.와 같다. 여기서 이산화염소 탈리그닌은 CST형의 반응조(反應槽) 중에서, 산소 탈리그닌은 표백반응조 중에서 실시한다.

**Table 2. D<sub>0</sub> 및 O 탈리그닌 단계 의 조건**

| 산소 (O)                           |      | 이산화염소 (D)            |      |
|----------------------------------|------|----------------------|------|
| O <sub>2</sub> 압력 (atm)          | 5    | Kappa factor         | 0.20 |
| Retention Time (hr)              | 1.0  | Retention Time (hr)  | 1.0  |
| Temperature (°C)                 | 100  | Temperature (°C)     | 60   |
| End pH                           | 11.5 | End pH               | 2.5  |
| MgSO <sub>4</sub> (% O. D. Pulp) | 0.5  | Pulp consistency (%) | 3    |
| Pulp consistency (%)             | 10   |                      |      |

직접 채취한 목분을 사용하여 목재의 주성분중 리그닌만을 제외시킨 Holocellulose를 제조하고 제조된 홀로셀룰로오스에 표백조건에 따라 OD, ODO, DOD처리를 실시한다.

여기서 ODO의 경우, Control인 OD 중의 O단계를 시간을 기준으로 나누어 두 단계를 진행시킨다. 여기서는 기존의 OD 탈리그닌 시 O처리가 1 시간으로, ODO 탈리그닌 시는 두 단계의 O처리가 각각 15/45, 30/30, 45/15 시간 등으로 변화시킨다. 또한 DOD의 경우 Control인 OD 중의 D단계를 이산화염소의 첨가량(kappa factor)을 기준으로 나누어 두 단계를 진행시킨다. 여기서는 기존의 OD 탈리그닌 시 D처리를 0.20의 kappa factor로 실시하고, DOD 탈리그닌 시는 두 단계의 D처리의 kappa factor를 각각 0.05/0.15, 0.1/0.1, 0.15/0.05 등으로 변화시킨다. OD와 ODO, DOD를 비교하여 최적의 표백조건을 찾아낸다.

### 2.3.2 표백처리된 홀로셀룰로오스의 분자량 측정

분자량분포는 Arlene. Siva 및 Murray L. Laver의 방법에 의하여 실시하는데 주요 내용은 다음과 같다.

- 1) 펄프 시료를  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  및  $50.0 \pm 2\%$ 의 상대습도 조건하에서 24-48 시간 동안 수분함량을 균일화시킨다. 그리고 Wiley mill를 사용하고 20-mesh의 망을 통과한 부분을 수집한다.
- 2) 용매인 N,N-Dimethylacetamide (DMAC, high purity, HPLC grade)는 molecular sieve에 의해 5일 동안 건조시킨다.
- 3) 연마된 펄프를 DMAC에 넣고  $150^\circ\text{C}$ 에 0.5-2.0 시간으로 가열한다. 그 후  $100^\circ\text{C}$ 까지 냉각시키고 건조된 lithium chloride (LiCl)를 가한다. 이때 펄프 시료의 농도는 0.8-1.6% weight/volume (40-80mg/5ml), LiCl의 농도는 8% weight/volume (0.4g/5ml)으로 한다. 이 혼합물을  $50^\circ\text{C}$ 까지 냉각시켜, 12-48시간동안 계속 교반(攪拌)한다. 그리고  $23^\circ\text{C}$ 에서 6-24시간으로 고체 물질이 전부 용해될 때까지 계속 교반(攪拌)한다. 청액(淸液)을 50ml의 volume flask에 옮겨 DMAC로 희석한다. 마지막으로 SEC분석기기에 주입하기 전에 Millipore  $0.45 \mu\text{m}$  Millex-HV filter에 거쳐 여과한다.
- 4) SEC의 구성은 다음 Table3과 같다.

**Table 3. Conditions for Size Exclusive Chromatography (SEC)**

| Mobile Phase  | Column                                       | Flow Rate | Temp ( $^\circ\text{C}$ ) | Inject volume                    | Detector        | Standard    |
|---------------|--|-----------|---------------------------|----------------------------------|-----------------|-------------|
| DMAC/0.5%LiCl | Ultrastayragel ( $10^3, 10^4, 10^5, 10^6$ A) | 1.0ml/min | 30                        | 400-100 $\mu\text{l}$ per column | RI, UV at 280nm | Polystyrene |

### 3.결과 및 고찰

#### 3.1 OD와 DOD

Polystyrene(Mw=114000, 6610, 1680)을 사용하여 검량선을 작성했으며, 이 물질을 기준으로 OD 및 DOD처리한 홀로셀룰로오스의 상대평균분자량을 정량하였다. 우선 OD처리의 경우 상대평균분자량은 55602정도로 측정되었으며 분자량 분포곡선은 저분자 영역까지 상당히 넓게 분포된 것을 알 수 있다. 이는 전처리로 산소를 사용함으로써 이 산소가 상당히 셀룰로오스 분해에 기여함을 알 수 있다. DOD표백에서는 Kappa factor 0.05/0.15의 경우 오히려 평균분자량은 소량 저하되었으며 이는 적은 량의 이산화염소 전처리의 경우 다음 단의 산소처리에 끼치는 영향이 없기 때문으로 사료된다. 그러나 Kappa factor 0.1/0.1의 경우 상대평균분자량이 100773으로 거의 두 배 가까이 상승했으며 분자량 분포에 있어서도 고분자 영역에만 한정되어 분포된 것을 볼 수 있다. 또한 kappa factor 0.05/0.15의 경우 상대평균분자량이 78385로 다시 감소하였다.(Fig.1.~ Fig.4.)

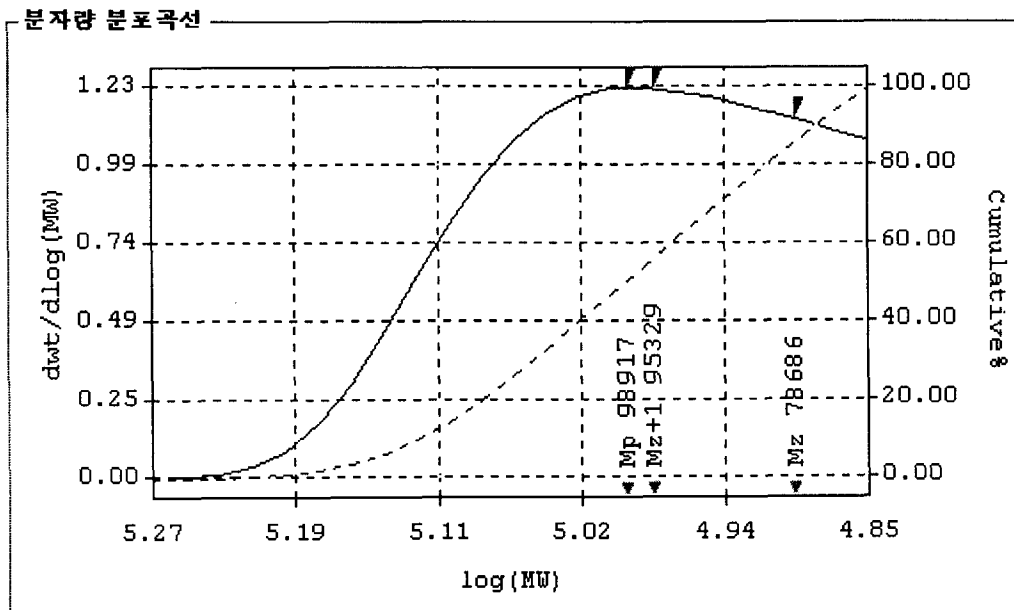


Fig. 1. GPC Differential and Cumulative MWD Plots for Holocellulose Treated with OD.

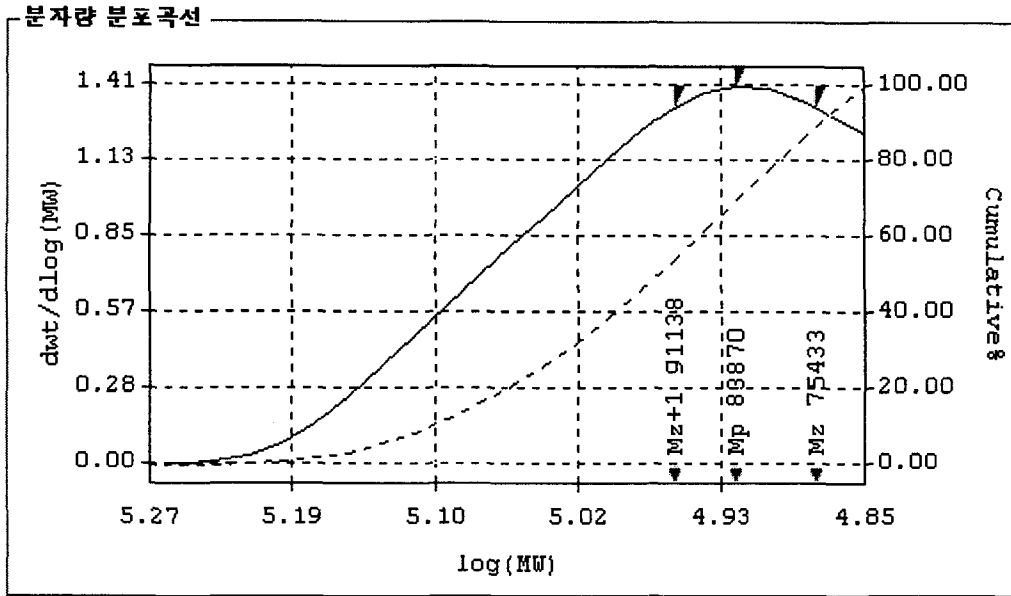


Fig. 2. GPC Differential and Cumulative MWD Plots for Holocellulose Treated with DOD(0.05/0.15)

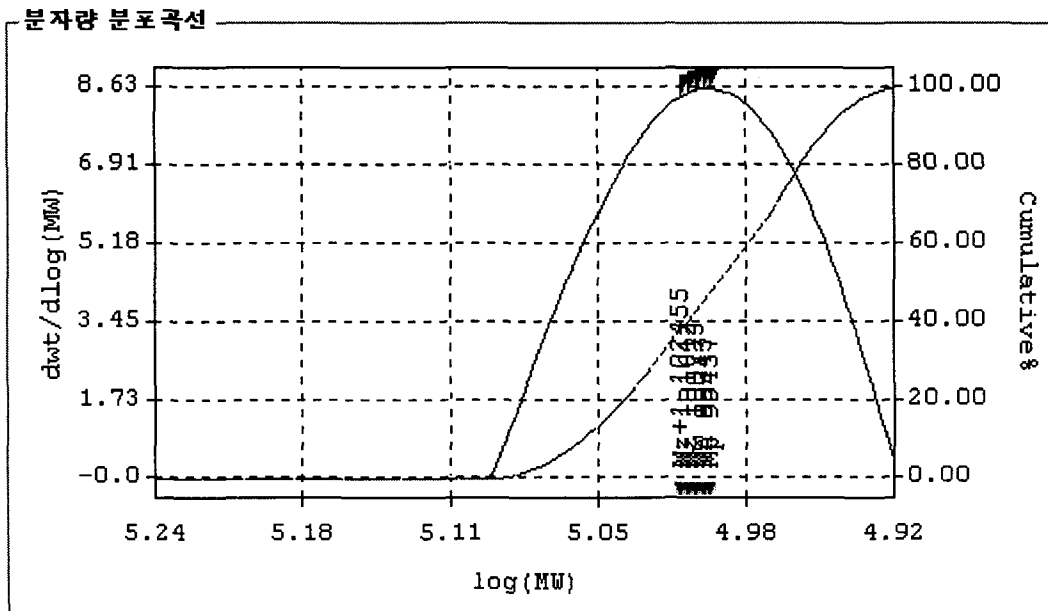


Fig.3. GPC Differential and Cumulative MWD Plots for Holocellulose Treated with DOD(0.1/0.1)

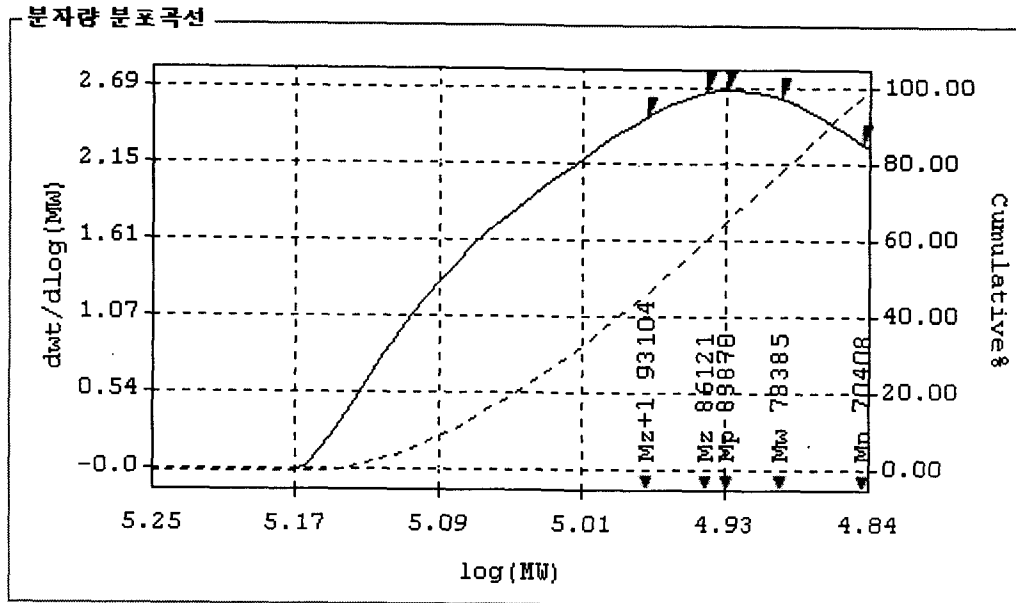


Fig. 4. GPC Differential and Cumulative MWD Plots for Holocellulose Treated with DOD(0.15/0.05)

### 3.2 OD와 ODO

ODO처리의 경우 반응 시간에 관계없이 전체적으로 상대평균분자량이 상승하였다. 세 가지 처리 조건 모두 상대평균분자량이 110000이상으로 OD처리보다 높게 나타났으며 특히 반응시간 30/30일 경우 가장 상대평균분자량이 크게 나타났다. 분자량 분포면에서는 고분자영역에서 가장 분포가 두드러졌으나 저분자영역까지 넓게 분포한 것을 알 수 있다. 이 GPC분석을 통해 셀룰로오스 보호 측면에서 기존의 OD처리보다는 약간의 산소처리를 이산화염소처리 전·후에 배열한 표백단이 우수함을 알 수 있다. 이는 산소와 이산화염소 표백처리의 서로에 대한 어떤 상호작용에 기인한 것으로 볼 수 있으며, 이러한 산소처리와 이산화염소 혹은 산소계표백제의 상호작용에 대한 연구는 앞으로 좀 더 지켜보아야 할 것이다.(Fig.5.~Fig.8.)

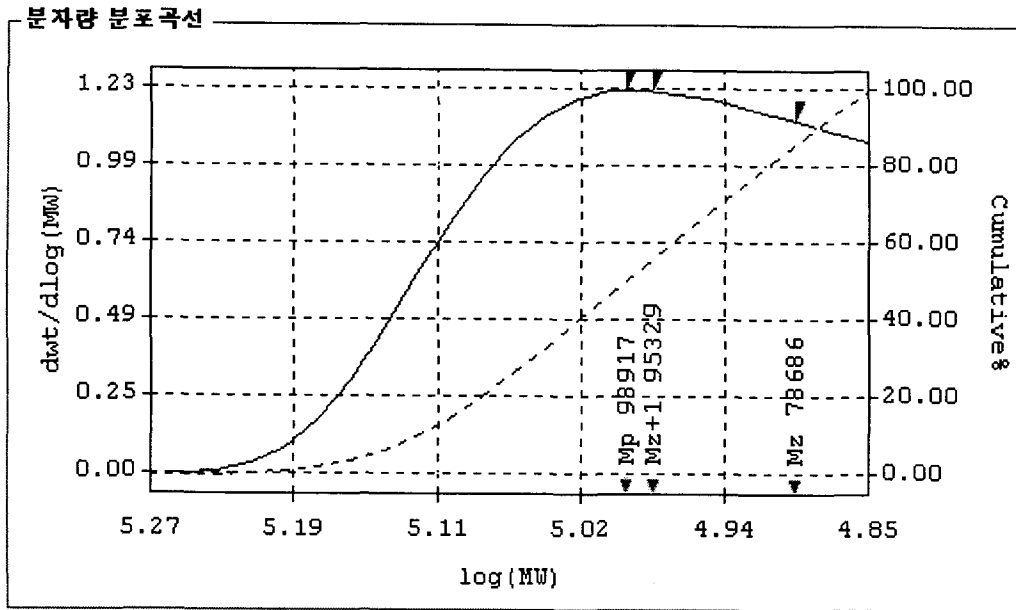


Fig. 5. GPC Differential and Cumulative MWD Plots for Holocellulose Treated with OD.

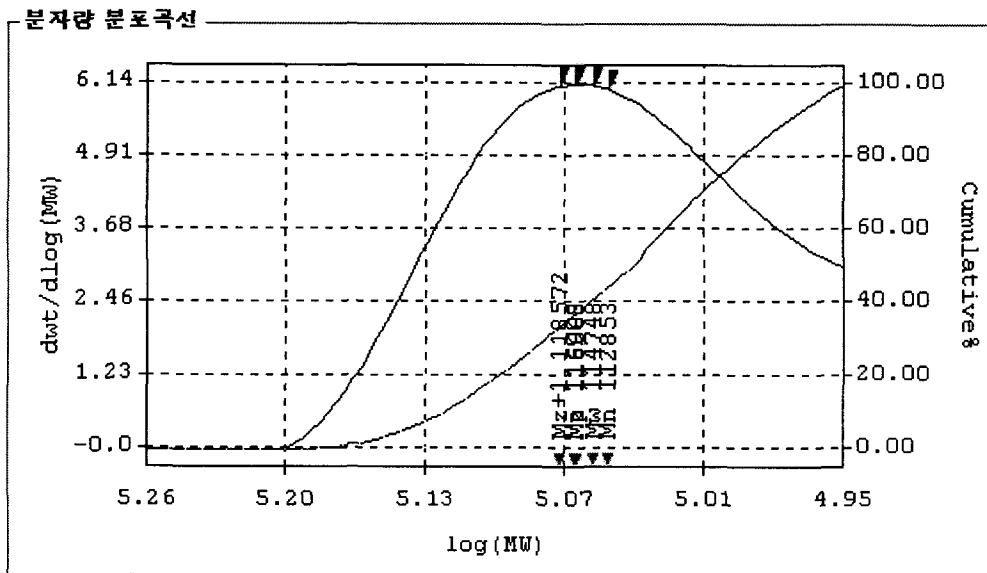


Fig. 6. GPC Differential and Cumulative MWD Plots for Holocellulose Treated with DOD(15/45).

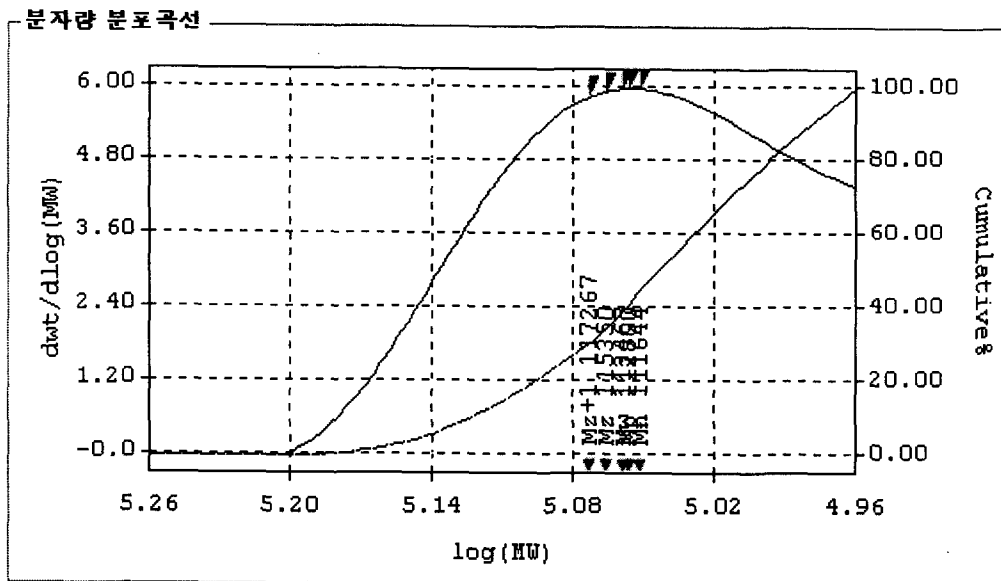


Fig. 7. GPC Differential and Cumulative MWD Plots for Holocellulose Treated with ODO(30/30).

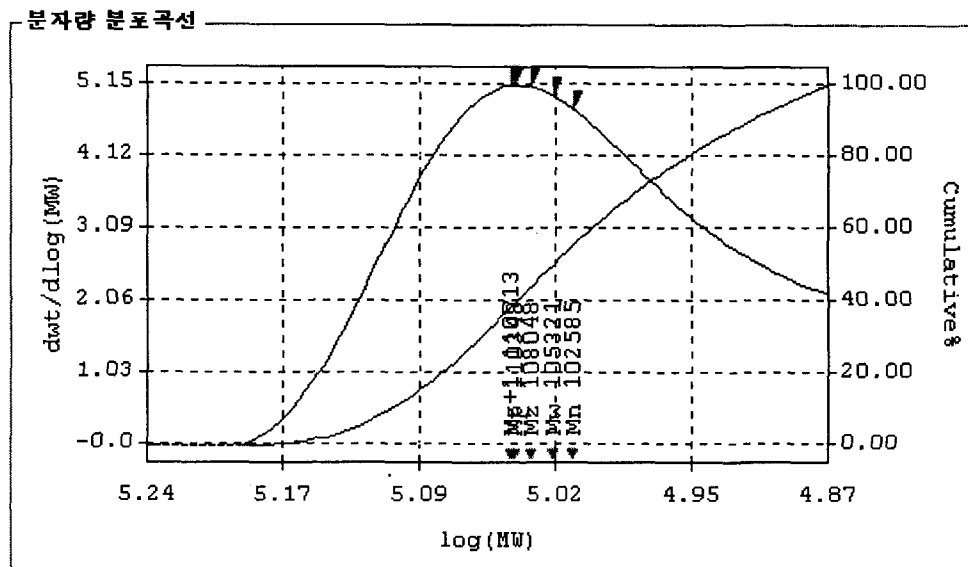


Fig. 8. GPC Differential and Cumulative MWD Plots for Holocellulose Treated with DOD(45/15).



### 3.3 각 표백단 별 PD의 변화

PD는  $M_w/M_n$ 으로 PD가 큰 값을 나타내면 그 만큼 분자량 분포곡선의 폭이 크다는 의미를 갖으며 이는 그만큼 셀룰로오스의 고분자의 분해가 이루어져 저분자화 됐다는 의미를 갖게된다. PD는 OD처리시 가장 큰 값을 나타냈으며 다음으로 DOD가 거의 OD 처리시와 비슷한 경향을 보였고 다른 표백조건의 경우 PD는 1정도로 비슷하게 나타났다. 이로 미루어 OD처리시 셀룰로오스의 고분자 영역의 분해가 가장 많이 일어난 것을 알 수 있으며 ODO처리시 분해가 적게 일어남을 알 수 있다.(Fig.9.)

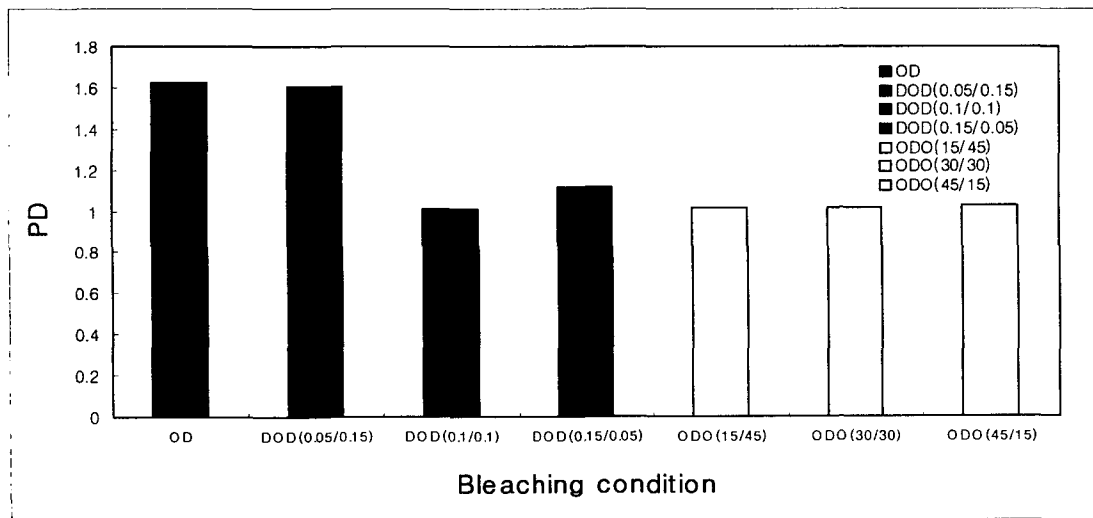


Fig. 9. Polydispersity(PD= $M_w/M_n$ ) versus Bleaching conditions.

## 4. 결론

홀로셀룰로오스를 사용하여 OD, ODO, DOD표백을 함으로서 산소와 이산화염소를 사용한 펄프표백에서 셀룰로오스분해를 최소화할 수 있는 표백단을 GPC(Gel Permeation Chromatography)를 사용하여 분자량을 측정하여 본 결과 OD처리가 가장 셀룰로오스의 분해가 심하였으며 기존의 D처리를 두 부분으로 나눈 DOD는 Kappa factor 0.1/0.1일 때 셀룰로오스 분해가 가장 적었다. 그리고 나머지 처리조건에서는 OD에 비해 약간의 셀룰로오스 분해 정도가 개선되었다. 또한 기존의 O처리를 두 부분으로 나눈 ODO처리의 경우 분자량이나 분자량 분포면에서 가장 좋은 결과를 나타내어 셀룰로오스 분해 정도가 가장 적은 것으로 나타났으며 이러한 효과는 ODO처리의 모든 조건에서 동일하게 일어났다. 이로써 OD 처리보다는 ODO처리가 상대평균분자량이나 분자량 분포측면에서 셀룰로오스 분해정도가 심하지 않다는 결론을 내릴 수 있었다.