

산소-약알칼리계 처리가 셀룰로오스의 거동에 미치는 영향

박승영^{1)*} · 宋本雄²⁾ · 飯塚堯介²⁾ · 송봉근¹⁾ · 조남석³⁾

- 1) 한국화학연구원 펄프제지연구센터, 2) 일본 동경대학 생물재료과학,
3) 충북대학교 산림과학부

1. 서론

산소 탈리그닌법은 염소 및 다른 표백제에 비하여 경제적이며, 표백의 전처리 수단으로 폭넓게 이용되어 왔지만, 반응선택성이 낮은 치명적인 약점을 가지고 있어 탈리그닌도를 제한되고 있다. 따라서 탄수화물의 중합도 저하를 억제하기 위한 유효한 방법으로 마그네슘염의 첨가가 제안되었으나, 효율적인 탄수화물의 보호제 역할은 하지 못하고 있다.

따라서 본 연구에서는 린터 셀룰로오스를 이용하여 KP 리그닌을 첨가 전후, 산소-약알칼리계 처리가 셀룰로오스의 거동에 어떻게 영향을 미치는지 검토하였다

2. 재료 및 방법

기본적 반응조건은 린터 셀룰로오스 5g을 이용하여 산소가압이 가능한 반응 장치에서 산소-수산화나트륨처리, 산소-암모니아처리, 산소-설파이트처리 등을 검토하였다. 반응 온도는 120℃, 반응 최고 온도 도달시간 30분, 반응유지시간 60~120분, 액비는 40:1로 처리하였다. 시약농도는 소정의 농도로 하였다. 그리고 셀룰로오스 대 크라프트 리그닌을 10% 첨가하여 위와 동일한 조건으로 검토하였다. 또한 린터 셀룰로오스에 NaBH₄로 환원처리하여 산소-암모니아 처리하여 위와 동일한 조건으로 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산소-약알칼리계 처리가 셀룰로오스의 수율에 미치는 영향

그림 1은 린터 셀룰로오스의 산소-약 알칼리 처리가 셀룰로오스에 어떻게 영향을 미치는지 반응시간의 경과에 따른 수율의 변화를 나타낸 그래프이다. 산소-수산화나트륨 처리보다 산소-약알칼리계(NH₃, Na₂SO₃) 처리가

반응시간이 경과하여도 셀룰로오스의 분해가 억제되어 수율이 높은 것으로 나타났다. 특히 산소-설파이트 처리는 다른 처리에 비교하여 반응시간이 240분 경과하여도 셀룰로오스가 고도로 안정되어 분해가 거의 일어나지 않는 것으로 나타났으며, 수율의 변동이 전혀 없음을 시사하였다.

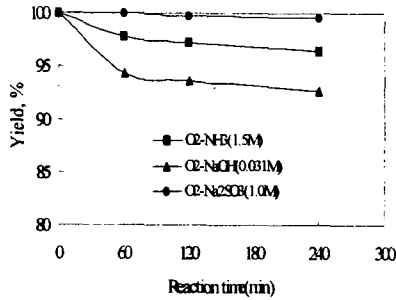


Fig. 1. Changes of intercellulose yield during oxygen-weak alkali treatment

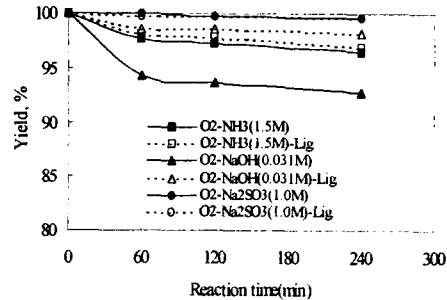


Fig. 2. Changes of cellulose linter yield during oxygen-weak alkali treatment

3.2 산소-약알칼리 처리시 KP리그닌 첨가가 셀룰로오스의 수율에 미치는 영향

린터 셀룰로오스에 크라프트 리그닌 첨가가 산소-약알칼리 처리에 있어서 셀룰로오스의 분해거동에 어떻게 영향을 미치는 알아보았다.

그림 2는 린터 셀룰로오스의 크라프트 리그닌을 첨가하여 산소-약알칼리 처리하는 동안 반응시간과 셀룰로오스의 수율과의 관계를 나타낸 것이다. 실선은 산소-약알칼리계 처리를 나타낸 것이고, 점선은 크라프트 리그닌을 첨가하여 산소-약알칼리 처리한 것을 나타낸 것이다. 그림 2에서 보는 것처럼 단독의 린터 셀룰로오스 산소-약알칼리계 처리보다 크라프트 리그닌을 첨가하여 산소-약알칼리 처리한 경우 셀룰로오스의 분해가 억제되어 수율이 증가한 것으로 나타났다. 특히 린터 셀룰로오스에 KP 리그닌을 첨가하여 산소-수산화나트륨 처리한 경우 셀룰로오스의 분해가 고도로 안정되어 다른 처리에 비교하여 6포인트 수율이 증가한 것으로 나타났다.

Yokohama등¹⁾은 산소-알칼리 표백중 산소 활성종은 pH가 강알칼리일수록 리그닌과 당을 동시에 공격하고 pH가 약알칼리일수록 당보다는 리그닌을 공격하기 쉽다고 결론 내렸다.

따라서 산소-알칼리 표백에 있어서 셀룰로오스의 분해를 억제하기 위해서

는 반응 전후 약알칼리영역의 유지와 리그닌의 존재가 산소 활성화중에 의한 공격을 억제하여 섬유의 손상을 줄이고 셀룰로오스 수율을 높일 수 있는 것으로 사료되었다.

3.3 산소-약알칼리계 처리가 셀룰로오스의 점도에 미치는 영향

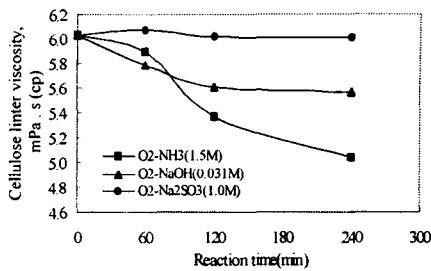


Fig. 3. Changes of linter cellulose viscosity during oxygen-weak alkali treatment

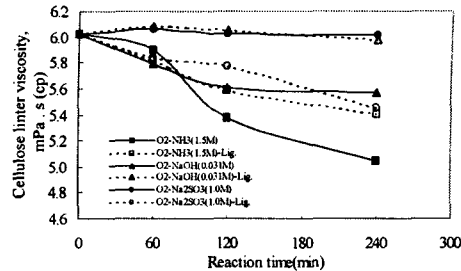


Fig. 4. Changes of linter cellulose viscosity during oxygen-weak alkali treatment

친환경적인 산소-알칼리 표백에 있어서 중심 과제는 셀룰로오스의 점도 억제 인자를 해명하는데 있다고 사료된다. 그림 3은 린터 셀룰로오스의 산소-약알칼리에 처리에 의한 반응시간과 점도의 변화를 나타낸 그래프이다. 산소-수산화나트륨 처리는 반응시간이 진행함에 따라서 점도가 서서히 감소하였으나, 산소-암모니아 처리는 다른 처리에 비교하여 반응시간이 진행함에 따라 급격히 점도가 저하되는 것으로 판단되었다. 이것은 산소 활성화중에 의한 셀룰로오스 공격이 산소-수산화나트륨 보다 산소-암모니아에서 산소 활성화종이 다량 발생하여 셀룰로오스의 분해가 쉬운 것으로 사료된다. 따라서 이는 산소-약알칼리계 있어서 반응 시약에 따라 점도의 변화가 심하다는 것을 의미하며 반응 시약의 선택의 중요성을 제공하고 있다.

3.4 산소-약알칼리 처리시 KP리그닌 첨가가 셀룰로오스의 점도에 미치는 영향

린터 셀룰로오스에 KP 리그닌을 첨가하여 산소-약알칼리 처리가 셀룰로오스에 미치는 영향을 그림 4에 나타내었다. 셀룰로오스의 수율과 마찬가지로 린터 셀룰로오스에 KP 리그닌을 첨가하여 산소-약알칼리 계로 처리한 경우 산소 활성화종이 셀룰로오스보다는 리그닌의 공격을 우선적으로 하여 셀룰로오스의 분해가 억제 된 것을 알 수 있었다. 산소-수산화나트륨

처리에서 KP 리그닌을 첨가하였을 경우 반응 시간이 240분 경과했음에도 불구하고 전혀 셀룰로오스에 산소 활성종이 공격하지 않아 점도가 처음 그대로 유지하고 있는 것으로 판단되었다. 산소-암모니아 처리는 KP 리그닌을 첨가하였을 경우 점도가 억제 된 것으로 나타났으나, 산소-설과이트 처리는 반응시간이 진행함에 따라 셀룰로오스의 점도가 감소한 것으로 나타났다. 이것은 반응시간이 진행함에 따라 pH가 약알칼리에서 산성(pH 3.07)으로 떨어져 셀룰로오스의 점도가 감소한 것으로 사료된다.

3.5 산소-약 알칼리 처리시 셀룰로오스의 수율과 점도에 미치는 영향

그림 5는 산소-약알칼리게 처리한 린터 셀룰로오스의 수율과 점도와의 관계를 나타낸 그래프이다. 산소-수산화나트륨 처리한 린터 셀룰로오스는 수율이 감소함에 따라서 서서히 셀룰로오스 점도도 떨어지는 것을 알 수 있었고, KP리그닌을 첨가하였을 경우 수율의 증가와 점도가 고도로 억제 된 것을 알 수 있었다.

산소-암모니아 처리한 린터 셀룰로오스는 KP리그닌 첨가하였을 때도 마찬가지로 셀룰로오스 수율은 약간 감소하나 점도가 직선적으로 저하됨을 시사하였다.

따라서 산소-수산화나트륨 처리보다 산소-암모니아 처리가 산소-활성종의 공격에 의한 셀룰로오스의 분해가 심한 것으로 인정되었다.

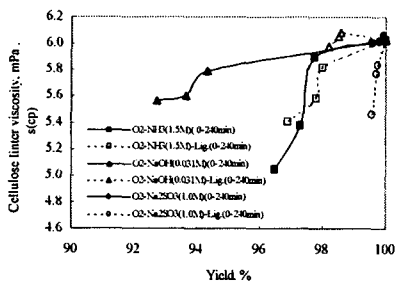


Fig 5. Changes of linter cellulose viscosity during oxygen-weak alkali treatment

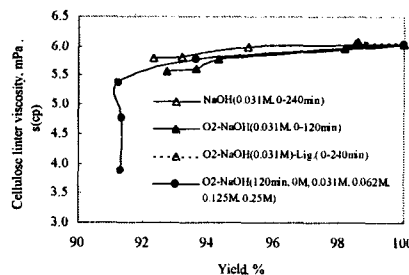


Fig 6. Changes of linter cellulose viscosity during oxygen-weak alkali treatment

3.6 산소-알칼리 처리시 셀룰로오스의 수율과 점도에 미치는 영향

그림 6은 린터 셀룰로오스에 단독 수산화나트륨 처리, 산소-수산화나트륨의 약알칼리 처리 및 농도별 처리, KP리그닌 첨가에 의한 산소-수산화나

트륨 처리에 대한 수율과 점도와의 관계를 나타낸 그래프이다.

등근 점의 실선은 산소-알칼리 처리의 수산화나트륨 농도에 따라서 셀룰로오스의 수율과 점도에 어떻게 영향을 미치는지 나타낸 결과이다. 수산화나트륨 0.062M까지는 수율이 감소함에 따라서 서서히 점도도 감소하는 것으로 나타났지만 0.062M이상 강알칼리영역에서는 점도가 직선적으로 감소하는 것으로 나타났다.

단독의 수산화나트륨 처리, 산소-수산화나트륨 약알칼리 반응시간별 처리에서는 수율과 점도가 서서히 감소하는 것으로 나타났지만, KP리그닌을 첨가하였을 경우 셀룰로오스의 수율과 점도가 고정된 것을 알 수 있다.

Ishize²⁾는 셀룰로오스의 산소-알칼리처리에 있어서 특징은 무산소의 알칼리 처리에 비교하여 중량손실이 적다고 보고하였다. 이것은 산소-알칼리 처리에 의하여 알돈산 말단기가 생성되어 필링반응이 억제된 것으로 사료된다.

3.7 산소-암모니아 처리시 셀룰로오스의 전처리가 수율과 점도에 미치는 영향

산소-암모니아는 산소-수산화나트륨 처리에 비교하여 셀룰로오스의 점도 저하가 심한 것으로 나타났다. 그래서 산소-약알칼리 처리하기 전 린터 셀룰로오스에 NaBH_4 로 환원 처리하여 산소-암모니아 처리할 경우 셀룰로오스의 수율과 점도에 어떻게 영향을 미치는지 검토한 결과를 그림 7에 나타내었다.

사각 점은 린터 셀룰로오스의 환원처리 전후 산소-암모니아 처리가 셀룰로오스의 수율과 점도의 관계를 나타내었고, 등근 점은 린터 셀룰로오스의 환원처리 전후 KP 리그닌을 첨가하여 산소-암모니아 처리한 경우 수율과 점도의 관계를 나타낸 그래프이다.

NaBH_4 로 환원 처리하여 산소-암모니아 처리한 린터 셀룰로오스는 환원처리 전후 수율과 점도에 미치는 영향이 별로 없는 것으로 나타났다.

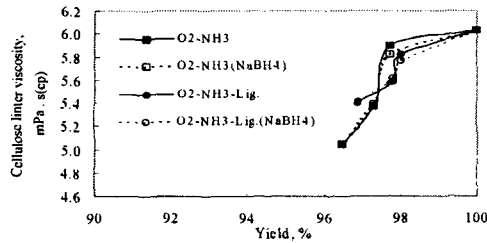


Fig. 7. Changes of linter cellulose viscosity during oxygen-ammonia treatment

4. 결론

산소-알칼리 표백법은 친환경적인 표백법으로 인정되나 헤미셀룰로오스 및 셀룰로오스 분해에 심각한 영향을 주고 있어 이에 대한 해명과 억제인자를 밝힌다는 것은 종래부터 중요한 연구과제로 여겨왔다. 그래서 린터 셀룰로오스를 이용하여 산소-약알칼리게 처리가 셀룰로오스에 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산소-알칼리 표백에 있어서 셀룰로오스의 분해를 억제하기 위해서는 반응후 전후 약알칼리영역의 유지와 리그닌의 존재가 산소 활성종에 의한 공격을 억제하여 섬유의 손상을 줄이고 셀룰로오스 수율을 높일 수 있는 것으로 사료되었다.
2. 산소-수산화나트륨 처리보다 산소-암모니아 처리가 산소-활성종의 공격에 의한 셀룰로오스의 분해가 심한 것으로 인정되었다.
3. 단독의 수산화나트륨 처리, 산소-수산화나트륨 약알칼리 반응시간별 처리에서는 수율과 점도가 서서히 감소하는 것으로 나타났지만, KP리그닌을 첨가하였을 경우 셀룰로오스의 수율과 점도가 고도로 안정된 것을 알 수 있었다.
4. NaBH₄로 환원 처리하여 산소-암모니아 처리한 린터 셀룰로오스는 환원 처리 전후 수율과 점도에 미치는 영향이 별로 없는 것으로 나타났다.

인용문헌

- 1) Yokoyama T., Fundamental studies on the degradation mechanisms of carbohydrate during oxygen-alkali bleaching process, Doctoral dissertation of The University of Tokyo, Japan, 145-188(1999)
- 2) Ishize , Japan Tappi, 27, 371(1973)