

爆碎法을 이용한 木質系 biomass의 綜合的 利用(Ⅱ)*¹ —爆碎材로부터 Carboxymethyl cellulose의 製造—

韓相烈*² · 張竣福*³ · 李鍾潤*²

Total Utilization of Woody Biomass by Steam Explosion(Ⅱ)*¹

—The Preparation of Carboxymethylcellulose from Exploded Wood—

Sang-Yeol Han*² · Jun-Pok Chang*³ · Jong-Yoon Lee*²

ABSTRACT

Steam explosion process is one of the most efficient pretreatment method for the utilization of lignocellulosic biomass. The carbxyethyl-cellulose(CMC) was prepared with steam exploded wood(EXW), pine(*Pinus densiflora*) and oak(*Quercus mongolica*), by standard method using isopropyl alcohol and monochloroacetic acid.

The range of water solubility of carboxymethylated pine exploded wood was 45.2~66.8 % and those of oak was 60.7~84.7 %. The degree of substitution(D.S) of carboxymethylated pine exploded wood was 0.11~0.33 and oak exploded wood was 0.48~0.76. The color of carboxymethylated pine and oak exploded wood was brown-black.

When carboxymethylated EXW was purified by sulfuric acid, the yield of carboxymethylated wood was lower than non-treated one. However, the color was still brown-black although after delignification.

In carboxymethylated EXM prepared after delignification, the water solubility and degree of substitution(D.S) of pine were 81.4~95.9 % and 0.71~0.79, and those of oak were 76.2~89.5 % and 0.79~1.05. The values were higher than non-treated.

The degree of substitution of purified carboxymethylated wood prepared with delignified EXM, pine and oak were 0.50~0.71 and 0.70~0.88. The color of carboxymethylated wood was white.

In carboxymethylated wood preparede after delignification of EXM, swelling ratio and water retention value of pine were 95.9~96.5 and 580.0~751.2, those of oak were 76.2~89.5 and 124.3~307.6

Keywords : Steam explosion, exploded wood, carboxymethylation, water soluble, degree of substitution, FT-IR, swelling ratio, water retention value

*¹ 接受 1994年 3月 23日 Received March 23, 1994

本 研究是 1989年 韓國科學財團 目的基礎研究 (課題番號 KOSEF 87-0510) 支援에 의해 遂行되었음.

*² 慶北大學校 農科大學 College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu, 702-701, Korea

*³ 中部大學校 Joongbu University, Kumsan 312-940, Korea

1. 緒 論

폭쇄처리는 효과적인 목질계 biomass 자원이용을 위한 우수한 전처리법으로 평가되고 있으며, 특히 목질계 자원의 사료¹³⁾, 에너지¹⁵⁾, 펄프⁶⁾ 및 화학공업 원료⁵⁾ 등을 위한 전처리법으로 많이 연구되고 있다. 그러나 사료화, 에너지화, 펄프화 등에 관한 연구는 많이 수행되어 보고되고 있지만, 폭쇄처리材를 화학공업원료화하여 이용하고자 하는 연구는 거의 보고되어 있지 않다.

李 등⁹⁾은 목질계 biomass 자원의 효율적 종합 이용이라는 과제아래 목재를 폭쇄처리한 다음 사료⁹⁾, 에너지화를 위한 당화⁹⁾, 화학공업기초 원료材⁹⁾로의 이용을 위한 연구를 수행하여 그 결과를 이미 보고 한 바 있다.

목질계 biomass의 약 1/2을 차지하고 있는 셀룰로오스는 glucose, ethanol을 거쳐 석유화학공업의 主原料인 ethylene으로 전환이 가능하며¹¹⁾, 천연고분자인 셀룰로오스구조의 물성은 석유에서 합성된 고분자와 큰 차이가 있으나, 이들과 유사한 성질을 갖는 고분자로의 변환이 가능하여 장래 석유 대체자원으로서의 개발 가능성은 무한하다고 하겠다. 이러한 성질로 인해 셀룰로오스에 각종 관능기를 부가시켜 제조되는 셀룰로오스유도체는 기능성 고분자의 화학공업분야에서 옛부터 큰 비중을 차지하며 왔다. 근세기에 들어 석유화학공업의 발달과 더불어 쇠퇴하였으나, 석유자원의 고갈에 대비한 대체자원으로서 최근 다시 각광을 받아 셀룰로오스유도체에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다. 공업적으로 사용되는 셀룰로오스유도체의 원료는 주로 목재 펄프와 cotton등이 있다. 이들 중 고순도로 정제된 화학펄프(순도 95~99%)는 rayon, 초산 셀룰로오스등의 생산에 다량 사용되고 있다. 그러나 고순도로 정제된 화학 펄프는 제조비용이 많이 들며, cotton등은 공급에 한계가 있다. 따라서 비교적 저가인 목재자원으로부터 기능성 셀룰로오스유도체의 제조방법 개발이 요구되고 있다.

본 연구에서는 폭쇄전처리한 목재자원에서 화학공업 원료재 개발을 위한 각종 셀룰로오스유도체 개발에 관한 연구의 일부로 폭쇄처리재 및 폭쇄후 탈리그닌 처리한 시료로 Carboxymethyl(CM)化合物을 조제하고 그 성상을 조사하여, 목질계 biomass 자원에서 공업화학 원료재의 생산가능성 검토와 이를 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 材料 및 方法

2. 1 목재의 폭쇄처리 및 폭쇄재의 탈 리그닌처리
소나무(*Pinus densiflora*)와 신갈나무(*Quercus mongolica*)의 chip을 前報¹⁵⁾와 동일하게 폭쇄처리하였으며, 폭쇄재의 탈리그닌 처리는 李 등¹⁵⁾이 효과적인 방법으로 제시한 아염소산나트륨을 사용, Table 1과 같은 조건으로 처리하였다.

Table 1. Delignification condition of pine and oak exploded wood

Species	Explosion condition (Kg/cm ²) - (min)	Delignification method
<i>Pinus densiflora</i>	30-3	2% NaClO ₂ * for 2~1 hour
	30-6	
	30-9	
<i>Quercus Mongolica</i>	20-3	1% NaClO ₂ for 2 hour
	20-6	
	25-3	
	25-6	

* 2~1 hour : Retreated for 1 hour after treated for 2 hours.

2. 2 Carboxymethyl化 처리 및 정제

2. 2. 1 CM化 처리

소나무와 신갈나무 폭쇄재 및 아염소산나트륨으로 탈lignin처리한 폭쇄재를 isopropyl alcohol (IPA)을 용매로 하는 표준용매법¹⁶⁾에 의해 CM化하였다.

전건시료 15 g을 IPA 400 ml중에 현탁시켜 교반하면서 30 %수산화나트륨 수용액 40 ml를 30분에 걸쳐 적하하고 실온에서 1시간 반응시킨 후 monochloroacetic acid 18 g을 서서히 첨가하였다. 반응물을 55 °C의 욕조에서 3시간 방치한 다음 냉각시킨 후 여과하여 용매를 제거하고 CM化合物을 80 % methanol 중에 현탁시켰다. 현탁액에 90 % 초산을 첨가하여 과잉을 알칼리를 중화시키고 여과한 후 80 % methanol, 무수 methanol로 반복 세정한 후 60 °C에서 진공건조하였다.

2. 2. 2 CM化合物의 정제

조제된 CM化合物을 황산 정제법¹⁷⁾으로 정제하였다.

粗CM化合物 5 g을 15~20 % 황산 수용액에 40~50 °C에서 30~60분간 침지시키고 잘 교반하면 CMC산으로 되어 물에 불용이 된다. 충분히 증류

수로 세척한 후 원심분리한다. 얻어진 정제 CMC 산을 교반하면서 탄산나트륨 수용액을 가해 완전히 중화하여 CMC 산을 나트륨염형으로 한다. 이것을 건조, 분쇄하여 정제 CM 化合物을 얻었다.

2. 3 Carboxymethyl 化合物의 성상분석

2. 3. 1 수가용화율 측정

CM 化合物 1g에 증류수 300~500 ml를 첨가하여 3~4회에 걸쳐 水추출로 여과분별하여 수가용분을 얻었다. 얻어진 가용분은 45 °C 이하에서 감압 농축하여 동결, 건조한 후 55~60 °C에서 진공건조하여 수가용화율을 구하였다. 수불용분은 methanol로 용매치환한 다음 진공건조하여 중량을 측정하였다.

2. 3. 2 치환도 측정

CM 化合物의 치환도 측정은 酸洗淨적정법^{17,18)}으로 하였다.

CM 化合物 2g에 methanol-질산 혼합액(무수 methanol 10 + 70 % 질산 100 ml) 40 ml를 첨가하여 실온에서 3~4시간 교반한 후 여과하여 80 % methanol로 5회 이상 충분히 세정하고 다시 무수 methanol로 세정한 다음 105 °C 건조기에서 4 시간 건조시킨다. 건조시료 0.3 g을 100 °C에서 1 시간 건조시킨 후 함수량을 구한 다음 250 ml 삼각플라스크에 넣고 70 % methanol 15 ml를 첨가하여 10 분정도 방치후 증류수 200 ml와 0.5 N 수산화나트륨 50 ml를 정확히 첨가한다. 이것을 실온에서 3~5시간 교반하여 얻어진 현탁액에 phenolphthalein을 지시약으로 하여 0.4 N 염산 수용액으로 역적정한다.

치환도는 다음식에 의해 구하였다.

$$D.S = \frac{0.162 A}{(1 - 0.058 A)}$$

$$A : \frac{\text{milliequivalents of NaOH}}{\text{per gm of sample}}$$

2. 3. 3 팽윤도 측정

시료 0.3 g을 100 ml용 mass cylinder에 넣고 증류수 50 ml를 첨가하여 실온에서 48시간 방치하여 시료를 충분히 팽윤시킨다.

팽윤된 시료의 부피를 구하여 다음식에 의해 팽윤도를 구했다.¹⁷⁾

$$\text{팽윤도} = \frac{\text{팽윤된 시료의 부피 (ml)}}{\text{시료의 건조중량 (g)}}$$

2. 3. 4 보수율(保水率) 측정

시료 0.3g에 증류수 50 ml를 첨가하여 48시간 동안 충분히 팽윤시킨 다음 원심분리기로 5000 rpm에서 20분간 脫液하고 중량을 구하여 다음식에 의해 보수율을 구했다¹⁷⁾.

$$\text{보수율} = \frac{\text{원심탈액 후의 중량 (g)}}{\text{시료의 건조중량 (g)}} \times 100$$

2. 4. CM 化合物의 IR 분석

CM 化合物 2 mg을 시료로 채취, KBr 정제를 제작하여 FT-IR (JEOL Co.)로 측정하였다.

3. 結果 및 考察

3. 1 폭쇄재의 탈 lignin 처리

Table 2는 李 등¹¹⁾이 폭쇄재의 효과적인 탈 lignin 방법으로 제시한 Table 1과 같은 조건으로 소나무 및 신갈나무 폭쇄재를 처리한 결과이다.

Table 2. Properties of pine and oak exploded wood with sodium chlorite.

Species	Explosion condition	Yield (%)	Klason lignin (%)
<i>Pinus *1</i> <i>densiflora</i>	30-3	56.6	10.0
	30-6	50.6	5.1
	30-9	47.8	0.8
<i>Quercus *2</i> <i>mongolica</i>	20-3	68.9	9.1
	20-6	55.7	2.3
	25-3	54.3	3.6
	25-6	56.3	0.3

*1 treated with 2% sodium chlorite for 2hr and 1hr.

*2 treated with 1% sodium chlorite for 2hr.

Yield, Klason lignin : % based on exploded wood.

소나무 폭쇄재의 경우 수율은 47.8~56.6 %, lignin 함량은 0.8~10.0 %로 나타났다. 굴참나무 폭쇄재의 경우 수율은 54.3~68.9 %, lignin 함량은 0.3~9.1 % 범위로 나타났다.

3. 2 폭쇄재에서 조제한 CM 化合物의 성상

소나무 및 신갈나무 폭쇄재를 isopropyl alcohol을 용매로 하는 표준용매법에 의해 조제한 CM 化合物의 성상은 Table 3 과 같다.

소나무 폭쇄재 CM 化合物은 CM 化에 사용된 폭쇄재에 대해 97.2~111.5 %로 얻어졌으며, 폭쇄조

Table 3. Characteristics of carboxymethylated pine and oak exploded wood.

Species Exp. condition (Kg/cm ² -min)	<i>Pinus densiflora</i>				<i>Quercus mongolica</i>			
	Yield (%)	Water soluble (%)	Klason lignin (%)	D.S	Yield (%)	Water soluble (%)	Klason lignin (%)	D.S
20-3	-	-	-	-	108.8	60.9	16.2	0.48
20-6	-	-	-	-	98.8	78.4	17.2	0.58
20-9	-	-	-	-	109.9	80.3	17.1	0.51
25-3	-	-	-	-	108.8	84.7	14.3	0.57
25-6	111.5	45.2	36.3	0.26	105.4	69.3	16.9	0.59
25-9	112.3	61.0	30.5	0.23	110.0	72.7	22.0	0.60
30-3	100.3	55.3	34.5	0.17	94.5	75.4	20.6	0.61
30-6	111.3	47.8	34.3	0.29	98.3	73.0	26.7	0.76
30-9	107.5	58.7	39.5	0.29	100.2	65.7	29.6	0.67
35-3	97.2	55.9	35.9	0.30	110.0	73.2	24.4	0.73
35-6	100.9	54.9	44.8	0.33	100.6	64.3	43.4	0.64
35-9	98.8	57.4	42.0	0.11	93.9	62.0	30.4	0.51
40-3	113.3	60.8	37.3	0.26	-	-	-	-
40-6	105.1	56.2	42.3	0.12	-	-	-	-
40-9	99.1	66.8	43.2	0.14	-	-	-	-

* Yield, % based on exploded. Water soluble and Klason lignin, % based on crude CMC.

간에 따른 일정경향은 없었다. 수가용화율은 45.2~66.8 %로 나타났으며, 이 결과는 Lam Thi Bach Tuyet 등¹⁶⁾의 침엽수 refiner mechanical pulp(RMP)를 사용하여 조제한 CM化物의 수가용화율 23.3~36.2 %보다 높게 나타났다. 일반적으로 CM化物의 수가용화율은 리그닌함량이 증가하면 감소한다고 보고되어 있다¹⁶⁾. 본 실험에 사용된 시료의 리그닌함량이 41.5~56.1 %임을 감안하면 수가용화율은 상당히 높은 값을 나타내고 있다. 이러한 이유에 대한 설명으로 저분자화 된 리그닌이 CM化되어 가용성이 증가되기 때문으로 생각되며, L.T Bach Tuyet 등¹⁹⁾의 mealed wood lignin을 사용한 CM化物의 보고와 일치한다. 또한 폭쇄 과정에서 생성된 단당류의 CM化物 때문으로도 추측된다.

한편 폭쇄제에서 조제한 소나무 CM化物의 치환도(D.S)는 0.11~0.33으로 나타났으며, 이것은 시판되는 CMC의 치환도가 0.4~1.6범위임을 고려하면 실용적으로 사용하기에는 부족한 것으로 생각된다. 또한 CM化物이 수용성이 되는 치환도가 0.4 이상임을 고려하면 낮은 치환도에서 높은 수가용화율을 나타낸다는 것은 다른 요인에 의한 영향으로 생각된다.

신갈나무 폭쇄제 CM化物은 사용된 폭쇄제에 대하여 93.9~110.0 %로 얻어졌다. 수가용화율은 폭쇄조건에 따라 차이는 있지만, 60.9~84.7 %로 소나무에 비해 높게 나타났으며, 리그닌함량도 14.3~43.4 %로 나타났다. 치환도분포는 0.48~0.76의 범위로 나타나 소나무보다 3~4배 높은 경향을 나타냈다. 두 수종간의 비교에서 신갈나무 폭쇄제에서 조제한 CM化物이 소나무에서 조제한 CM化物보다 수가용화율 및 치환도가 높게 나타났다. 사용된 소나무 및 신갈나무 폭쇄제의 리그닌함량은 李 등¹⁴⁾이 보고한 것처럼 소나무 42.5~58.5 %, 신갈나무 28.3~45.9 %로 소나무가 높게 나타났다. 이것은 Lam Thi Bach Tuyet 등¹⁶⁾의 RMP에서 제조된 CMC에 관한 보고에서 CM化物의 수가용화율은 시료의 lignin함량이 증가하면 감소한다는 보고와 일치하고 있다. lignin함량이 증가함에 따라 CM化物의 수가용화율이 감소한 이유는 lignin에 의한 탄수화물의 CM화 반응의 방해와 CM화된 탄수화물의 용출방해 등의 이유가 보고되고 있다. 粗CM化物중에는 염화나트륨, 글리콜산나트륨 및 중화에 사용된 염의 나트륨등이 불순물로 존재하기 때문에 이들을 정제, 제거할 필요가 있다.

Table 4. Characteristics of carboxymethylated pine and oak wood exploded wood purified with sulfuric acid.

Species	<i>Pinus densiflora</i>		<i>Quercus mongolica</i>	
	Exp. condition (Kg/Cm ² -min.)	Yield* (%)	Yield* (%)	D.S
20-3	-	-	62.8	0.70
20-6	-	-	55.0	0.75
20-9	-	-	36.5	0.94
25-3	-	-	46.5	0.81
25-6	63.4	0.53	39.1	0.88
25-9	57.9	0.64	36.5	0.92
30-3	68.5	0.64	38.6	0.73
30-6	67.1	0.71	40.9	0.80
30-9	63.8	0.55	30.5	0.77
35-3	65.2	0.66	30.7	0.78
35-6	64.8	0.51	52.4	0.80
35-9	55.0	0.51	34.3	0.77
40-3	61.0	0.46	-	-
40-6	57.4	0.74	-	-
40-9	59.0	0.79	-	-

* Yield, % based on carboxymethylated EXW.

Table 4는 폭쇄재에서 조제한 CM化物을 황산정제법으로 정제한 CM化物의 성상을 나타낸 것이다.

소나무 CM化物의 정제 수율은 55.0~68.8%로 나타났고 치환도는 0.46~0.79로 나타났다. 신갈나무 CM化物의 정제 수율은 30.5~62.9%로, 치환도는 0.70~0.94로 나타났다. 폭쇄재에서 조제한 粗CM化物에 비해 수율이 낮은 이유로 CMC의 안정화반응과정에서 생성된 염화나트륨, glycolic acid, 황산 및 황산나트륨등이 정제과정에서 용출되기 때문이며¹⁷⁾, 이외에 폭쇄과정 중에서 단당류화된 탄수화물 및 저분자 수용성화된 lignin의 용출 때문이라고 생각된다. 특히 신갈나무의 경우 정제 수율이 낮은 이유는 소나무와 신갈나무의 수종간에 나타나는 lignin의 구조적 차이 때문이라고 생각된다. 이것은 *李 등*²⁰⁾의 소나무, 졸참나무 폭쇄재의 온수추출, methanol추출, alkali추출 잔사중의 lignin함량을 측정된 결과 졸참나무재가 폭쇄중에 lignin의 저분자화로 인해 methanol 추출과정에서 소나무보다 추출물량이 많았다는 것으로부터 생각할 수 있다.

한편 CM化物의 황산정제물은 갈색 또는 흑갈색을 나타내며, 이는 잔류 lignin에 의한 것으로 생각되며, 고부가가치의 고급제품개발을 위해서는 탈 lignin등의 전처리가 필요하다고 생각된다.

Table 5. Characteristics of carboxymethylcellulose obtained from delignified pine and oak exploded wood.

Explosion condition (Kg/cm ² -min.)	Yield (%)	Lignin content(%)		Water soluble (%)	D.S	
		Klason	ASL*			
<i>Pinus densiflora</i>	30-3	118.1	10.9	0.5	95.9	0.71
	30-6	118.9	5.6	0.4	90.4	0.79
	30-6	118.9	4.5	0.3	81.4	0.74
<i>Quercus mongolica</i>	20-3	97.3	10.9	0.3	76.2	0.79
	20-6	101.9	4.0	0.3	83.0	0.87
	25-3	101.9	7.6	0.4	79.4	1.05
	25-6	113.0	0.9	0.2	89.5	0.90

* ASL, Acid soluble lignin.

3. 3 탈 lignin폭쇄재에서 조제한 CM化物의 성상

Table 5는 소나무 및 신갈나무 폭쇄재를 *李 등*¹¹⁾이 효과적인 탈 lignin법으로 보고한 아염소산나트륨으로 탈 lignin처리한 시료를 CM화한 결과를 나타낸 것이다.

소나무 CM化物은 118.1~118.9%의 수율을 나타냈다. 수가용화율은 탈 lignin하지 않은 시료보다 탈 lignin시료의 수가용화율이 높게 나타났으며, 이것은 폭쇄재중 탄수화물의 CM화를 방해하는 인자인 lignin이 제거됨에 따라 실질적인 CM화가 일어나는 탄수화물이 많이 존재하기 때문이다.

CM化物의 치환도는 0.71~0.79로 나타났다. 색에 있어서도 연한 미색을 나타내 시료의 탈 lignin처리에 의해 고품질의 CM化物을 얻을 수 있었다.

한편 lignin함량과 수가용화율의 관계에서 lignin함량이 높을수록 수가용화율은 감소하는 것으로 알려져 있으나, 소나무의 탈 lignin시료는 반대의 경향을 나타냈다. 신갈나무에서도 CM化物은 97.3~113.0%의 수율을 나타냈으며, 치환도는 79~1.05로, 역시 시료의 탈 lignin처리에 의해 품질이 개선된 CM化物을 얻을 수 있었다. 수가용화율은 Lam Thi Bach Tuyet 등¹⁶⁾의 RMP에서 조제한 CMC의 수가용화율 23.3~36.2%보다 2배 이상 높았다.

Table 6은 탈 lignin한 폭쇄시료를 CM화하고 다시 황산으로 정제한 CM化物의 성상을 나타낸 것이다.

소나무와 신갈나무 CM化物의 수율은 71.3~82.3% 및 80.0~84.6%로 나타났다. 이것은 粗CM化物에 존재하는 염화나트륨, glycol산 나트륨, 중화에 사용된 염의 나트륨등 불순물로 존재하

Table 6. Characteristics of purified carboxymethyl cellulose obtained from delignified pine and oak exploded wood.

Explosion condition (Kg/cm ² -min)	Yield (%)	Lignin content(%)		D.S	
		Klason	ASL * (%)		
<i>Pinus densiflora</i>	30-3	82.3	3.2	0.4	0.64
	30-6	79.2	0.6	0.4	0.71
	30-9	71.3	1.8	0.3	0.55
<i>Quercus mongolica</i>	20-3	80.9	3.3	0.9	0.70
	20-6	84.4	0.6	0.8	0.75
	25-3	84.6	1.1	0.9	0.81
	25-6	83.9	1.8	0.4	0.88

Table 7. Swelling ratio and water retention value of carboxymethylated pine and oak exploded wood after delignified with sodium chloride.

Explosion condition (Kg/cm ² -min)	Swelling ratio (ml/g)	Water retention value(%)	
<i>Pinus densiflora</i>	30-3	95.9	751.2
	30-6	96.0	692.5
	30-9	96.5	580.0
<i>Quercus mongolica</i>	20-3	76.2	161.7
	20-6	83.0	185.9
	25-3	79.4	124.3
	25-6	89.5	307.6

는 것들이 정제과정에서 제거되기 때문으로 생각된다¹⁷⁾. Lignin도 정제과정에서 일부 제거되어 낮게 나타났으며, 치환도 역시 낮게 나타났다. 한편 제품의 색에서도 폭쇄재 및 탈 lignin처리한 폭쇄재에서 조제한 CM화물의 색보다 양호한 백색을 나타냈다.

3. 4 탈 lignin 폭쇄재에서 조제한 CM화물 팽윤도 및 보수율

Table 7 은 탈 lignin 폭쇄재에서 조제한 CM화물 중 수불용분의 팽윤도(swelling ratio) 및 보수율(water retention value)을 나타낸 것이다.

팽윤도는 소나무가 95.9~96.5이고, 신갈나무는 76.2~98.5의 값을 나타냈다. 이 값은 Rham Thi Bach Tuyet 등¹⁷⁾이 RMP에서 조제한 CM화물 중의 수불용분의 이온교환수에 대한 팽윤도 35~41에 비해 2배 정도의 높은 값을 나타낸 반면, 보수율은 소나무가 580.0~751.2 및 신갈나무 124.

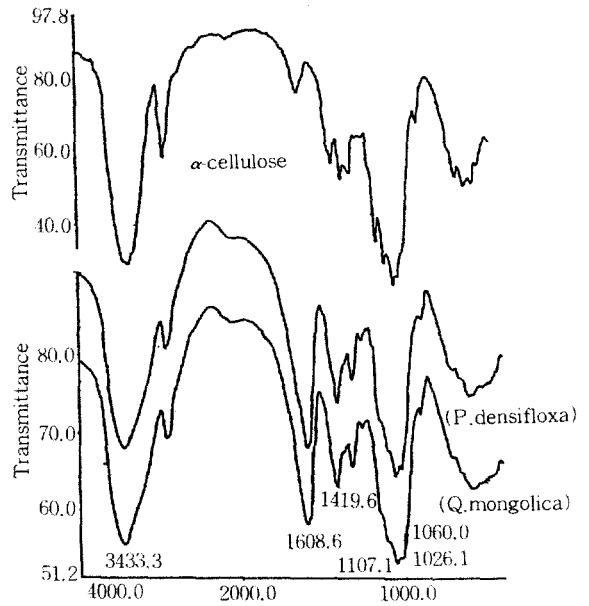


Fig. 1. IR-spectra of α -cellulose and carboxymethylated pine and oak exploded wood after delignification.

3~307.6으로 RMP에서 조제한 CM화물 중의 수불용분의 보수율 431~750과 같은 정도의 값을 나타내고 있다.

3. 5 CM화물의 IR분석

Fig. 1 은 소나무 및 신갈나무 폭쇄재 CM화물의 FT-IR분석한 그림이다. 셀룰로오스의 수산기는 3300 cm⁻¹ 및 2900 cm⁻¹부근에서 흡수피크를 나타낸다. Fig. 1 에서 소나무 및 신갈나무 폭쇄재 CM화물과 α -셀룰로오스의 흡수피크를 비교하면, 수산기 흡수피크의 감소와 1600~1700cm⁻¹에 -COO기의 흡수가 나타나 확실한 carboxy-methyl화가 일어났음이 입증되고 있다.

4. 結 論

목질계 biomass의 효과적인 이용방안의 하나로 폭쇄처리한 목재의 고도이용 및 부가치 증대를 위해 우리나라의 주요 수종인 소나무와 신갈나무를 폭쇄처리하고, 폭쇄처리된 시료를 isopropyl alcohol을 용매로 하는 표준용매법으로 CM화물을 제조하여 그 성상을 검토한 결과, 다음과 같았다.

1. 폭쇄재에서 제조한 CM化合物은 소나무의 경우 수가용화율이 45.2~66.8%, 치환도는 0.11~0.33이었으며, 신갈나무의 수가용화율은 60.7~84.7%, 치환도는 0.48~0.76이었고, 두수종 모두 제품색은 갈색-흑색으로 나타났다.
2. 폭쇄 CM화한 CM化合物을 황산으로 정제한 경우, 정제하지 않은 경우 보다 수율은 감소하였으나 색상 역시 갈색-흑색으로 나타났다.
3. 탈 lignin처리재료 CM화한 CM化合物의 수가용화율 및 치환도는 소나무 81.4~95.9% 및 0.71~0.79, 신갈나무 76.2~89.5% 및 0.79~1.05로 무처리 폭쇄재로 제조한 CM化合物 보다 높았다.
4. 탈 lignin 폭쇄재로 CM화한 후 정제한 CM化合物의 치환도는 소나무 0.50~0.71로, 신갈나무는 0.70~0.88로 나타났으며, 제품의 색은 백색을 나타냈다.

參 考 文 獻

1. Togamura, Y. Miyazaki et al. 1983. *Japan J. Zootech. Sci.* 154(3):206~208
2. Bender, F., D. P. Heaney and A. Bowden. 1970. The potential of steamed wood as a feed for ruminants. *Forest Prod. J.* 20: 36~41
3. Dietrichs, H. H., M. Sinner and L. Puls. 1978. Potential of steaming hardwood and straw for feed and food production. *Holzforschung* 32:193~199
4. Wayman, M., J. H. Lora and E. Gulbinas. 1979. Material and energy balances in the production of ethanol from wood, Acs symposium series 90. chemistry for energy. American Chem. Soc.:183~200
5. Brownell, H. and J. N. Saddler. 1978. Steam pretreatment of ligno-cellulosic material for enhanced enzymatic hydrolysis. *Biotech. and Bioeng.* 29:228~235
6. Law, K. N. and S. L. Bi. 1989. Explosion pulping of black spruce. *Tappi* 72 (1): 111~114
7. Chaudhuri, P. B. 1989. Explosion pulping-exploratory trials. *Tappi* 72 (12):196~199
8. Lonikar, S. V., N. Shiraish and T. Yokota. 1985. Effect of the explosion pretreatment on the thermal softening and melting of esterified wood. *J. Wood Chem. and Tech.* 5 (1):111~133
9. 이종윤, 박상진, 조남석, 정근기, 1990. Conversion of biomass. KOSEF 87~0510. 동력자원부:158~160
10. 이종윤, 장준복, 엄찬호. 1991. 폭쇄처리에 의한 biomass자원의 전처리 및 당화 신공정의 개발(3). *펄프종이기술* 23(1):45~54
11. 이종윤, 장준복, 양재경, 엄찬호, 임부국. 1992. 폭쇄처리에 의한 biomass자원의 전처리 및 당화 신공정의 개발(4). *펄프종이기술* 24 (3):41~48
12. 이종윤, 장준복, 양재경, 엄찬호, 임부국. 1991. 폭쇄처리에 의한 biomass의 자원의 전처리 및 당화 신공정의 개발(5). *펄프종이기술* 23(4):49~56
13. 이종윤, 장준복, 한상열. 폭쇄처리한 목재로부터 Carboxymethyl셀룰로오스를 제조하는 방법. 특허출원 중.
14. 棚橋光彦. 1983. 爆砕法による 森林バイオマスの變換と綜合利用. *木材研究資料* 18:34~64
15. Lee, J. Y., J. P. Chang, and S. Y. Han. 1992. Total utilization of woody biomass by steam explosion (I). *Mokchae Konghak* 20 (3):11~20
16. Lam, Thi. Bach, Tuyet., A. Ishizu and J. Nakano. 1981. Preparation of carboxymethyl셀룰로오스 from refiner mechanical pulp(I). *Japan Tappi* 35(9):798~803
17. 渡邊綱市郎. 1981. 増補 水溶性 高分子. 化學工業社. 東京:43~58
18. Green, J. W. 1963. Method in carbohydrate chemistry Vol 3. Academic Press. New York:322~326
19. Lam, Thi. Bach, Tuyet, A. Ishizu and J. Nakano. 1981. Preparation of carboxymethyl cellulose from refiner mechanical pulp(II). *Japan Tappi* 36(11):52~56
20. Lee, J. Y. et al. 1989. Utilization of ligno-cellulosic biomass(I). *Mokchae Konghak* 17(2):65~73