

폭쇄법을 이용한 목질계 바이오매스의 종합적 이용 (III)*¹ - 소나무와 신갈나무 폭쇄재로부터 셀룰로오스 아세테이트의 제조 -

李鍾潤*² · 張垞福*³ · 梁載卿*²

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

- The Preparation of Acetate from Pine and Oak Exploded Wood -

Jong-Yoon Lee*² · Jun-Pok Chang*³ · Jae-Kyung Yang*²

ABSTRACT

Acetylcellulose(AC) was prepared with steam exploded wood(EXW) and EXW after delignification with sodium chlorite, pine (*Pinus densiflora*) and oak (*Quercus mongolica*) woods.

The color of acetylated pine and oak exploded wood was brown, degree of substitution(D.S) of pine was 1.47~2.09, and this of oak was 1.49~2.29. The hemicellulose content of acetylated pine and oak exploded wood was 0~3.4% and 1.49~11.3%, individually.

The degree of substitution of acetylated wood prepared from delignified EXW in the pine and oak wood was 0.50~0.71 and 0.70~0.88, individually. Hemicellulose content of acetylated EXW with sodium chlorite after delignification in the pine and oak wood was less than 1% and 0.6~2.5%. The color of acetylated wood after delignification was white.

IR-spectra of acetylated pine and oak EXW after delignification were found that peaks at around 1740cm⁻¹ and 1200cm⁻¹ increase markedly, due to ester carbonyl group.

Keywords : Exploded wood, acetylation, degree of substitution, chemical composition, sugar composition, FT-IR

1. 서 론

셀룰로오스 아세테이트는 섬유공업 뿐만 아니라

플라스틱, 필름 등 여러분야에서 광범위하게 사용되고 있는 중요한 셀룰로오스 유도체이다. 그러나 셀룰로오스 아세테이트 제조원료는 α-셀룰로오스

*¹ 접수 1994년 11월 21일 Received November 21, 1994
본 연구는 1987년 한국과학재단 목적기초연구(연구기간 1987.9-1990. 8, 과제번호 KOSEF 87-0510)의 연구비 지원에 의해 수행되었음. 한국임학회 하계학술발표대회(1989. 7. 경산)에서 발표되었음.
*² 경북대학교 농과대학 College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
*³ 중부대학교 Joongbu University, Kumsan 312-940, Korea

함량이 96% 이상인 고순도로 정제된 먼 린터나 화학펄프가 사용된다(Ueda *et al.*, 1988 ; Matusmura & Saka, 1992). 목재펄프 중에는 헤미셀룰로오스가 함유되어 있으며, 미세구조도 먼 셀룰로오스와 차이가 있어 초화과정 및 제품에도 차이가 있다. 목재펄프는 먼 셀룰로오스보다 초화반응속도가 빠르며, 얻어진 아세톤 가용성 초산셀룰로오스는 아세톤 용액의 흐름, 고점도의 원인이 되며, 얻어진 펄프, 섬유는 린터보다 낮다(Min *et al.*, 1993). 이러한 이유 때문에 경제적인 관점에서 낮은 α -셀룰로오스 함량을 가진 목재펄프를 사용한 셀룰로오스 아세테이트 제조에 관한 연구가 보고되고 있지만(Matusmura & Saka, 1992), 저순도의 목재펄프는 헤미셀룰로오스의 함량이 많아서 초화과정에서 이들이 헤미셀룰로오스 아세테이트를 형성하여 아세테이트의 품질을 저해하는 요인으로 작용하기 때문에 α -셀룰로오스 함량이 96% 이하인 목재를 아세테이트 제조원료로 사용하지 않고 있다(Ueda *et al.*, 1988).

셀룰로오스 아세테이트에 관한 연구는 대부분 먼 셀룰로오스나 린터에서 제조된 것이며, 1950년대 중반에는 셀룰로오스 아세테이트 불용분과 혼탁성, 불용분과 헤미셀룰로오스와의 관계에 대한 연구(Gardner & Chang, 1974 ; Wilson & Tabke, 1974)가 많았고, 최근에 목재펄프를 사용한 셀룰로오스 아세테이트제조에 관한 연구가 보고되고 있다(Matusmura & Saka, 1992 ; Ueda *et al.*, 1988).

본 연구는 목질계 바이오매스의 종합적 이용연구의 일환으로 목재의 효과적인 전처리법으로 제안되고 있는 폭쇄법을 이용하여 목재를 해섬시키고, 폭쇄처리된 폭쇄재 및 이를 아염소산나트륨으로 탈리그닌처리한 폭쇄재에서 셀룰로오스 아세테이트 제조를 시도하여 목재에서 아세테이트의 생산, 개발가능성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료

前報(Lee *et al.*, 1992)와 같이 소나무(*Pinus densiflora*)와 신갈나무(*Quercus mongolica*)를 폭쇄처리한 다음 20~60메쉬로 분쇄한 폭쇄재 및 아염소산나트륨으로 탈리그닌 처리한 폭쇄재를 아세틸화 시료로 사용하였다. 아염소산나트륨으로 탈리그닌

Table 1. Chemical compositions of exploded wood which were delignified with sodium chlorite.

Species	Explosion condition (Kg/cm ² -min)(%)	Lignin (%)	Neutral sugar composition(%)		
			Xylose	Mannose	Glucose
<i>Pinus densiflora</i> *1	30-3	10.0	4.3	2.6	93.1
	30-6	5.1	1.6	0.8	97.6
	30-9	0.8	1.0	-	99.0
<i>Quercus mongolica</i> *2	20-3	9.1	11.6	2.0	86.4
	20-6	2.3	7.6	0.9	91.5
	25-3	3.6	6.2	0.8	93.0
	25-6	0.3	3.6	0.5	95.9

*1 Retreated for 1 hour after treating for 2 hours with 2% sodium chlorite.

*2 Treated with 1% sodium chlorite for 2 hours.

Yield, Klason lignin : % based on exploded wood.

처리한 폭쇄재의 화학적 조성은 Table 1과 같다.

2.2 아세틸화

2.2.1 시료의 활성화

10g의 건조시료를 100ml의 이온교환수에 10분간 침적시킨 후 1G3 glass filter로 여과하고 20ml의 빙초산에 분산시켜 10분간 교반하며, 새로운 빙초산을 사용하여 같은 조작을 1회 반복하였다. 그 후 마개가 부착된 500ml용량의 삼각플라스크에 빙초산 180ml와 전한 황산 1.0ml를 넣고 25°C에서 활성화한 시료 10g을 넣어 뚜껑을 밀봉한 다음 1분간 강하게 진탕혼합하였다.

여기에 무수초산 50ml를 넣고 다시 1분간 강하게 교반시키면서 물·빙초산(3:7, v/v) 혼합액 25ml를 첨가하였다. 30분간 교반을 계속한 후 1.5 l의 증류수에 교반하면서 조금씩 주입시켰다. 이때 주입액이 겔상의 덩어리를 형성하면 적하를 중단하고 빙초산을 넣어 희석한 후 다시 떨어뜨리며, 초산 셀룰로오스가 습과 같은 앙금상이면 계속 적하하였다. 반대로 생성물이 미세한 입자로 된 유탁액일 때는 교반속도를 약간 늦추었다.

침전된 초산 셀룰로오스를 여과하여 증류수에 분산시킨 후 여과 세정을 반복하였다. 고형의 탄산나트륨을 페놀프탈레인 지시약이 안착된 핑크색을 나타낼 때까지 첨가하였다. 이것을 다시 여과하여 염과 물을 제거한 후 건조시켜 아세틸화물을

얻었다.

2.3 셀룰로오스 아세테이트의 성상분석

2.3.1 치환도 측정

아세틸화물 1g을 250ml용량의 삼각플라스크에 넣고 75% 메탄올 40ml를 넣어 50~60°C에서 30분 방치한 후 여기에 0.5N NaOH수용액 40ml를 첨가하고 15분간 반응시킨 후 뚜껑을 밀봉하여 실온에서 48시간 방치하였다. 여기에 페놀프탈레인 지시약을 넣고 0.5N HCl로 적정하였다. 아세틸기 함량 및 치환도는 다음 식에 의해 구했다.

$$\text{아세틸}(\%) = [(A-B)Nb - (C-DNa)] \times 4.3/W$$

A : 시료에 첨가된 NaOH의 ml

B : Blank에 첨가된 NaOH의 ml

Nb : NaOH 수용액의 규정농도

C : 시료에 첨가된 HCl의 ml

D : Blank에 첨가된 HCl의 ml

Na : HCl 수용액의 규정농도

W : 시료의 중량(g)

4.3 : Factor

$$\text{치환도(D.S)} = 3.86 \times \% \text{아세틸} / (102.4 - \% \text{아세틸})$$

2.3.2 리그닌의 정량

아세틸화물의 리그닌함량은 클라손 리그닌 정량법으로 정량하였다.

2.3.3 당분석

아세틸화 시료를 72% 황산으로 가수분해한 다음 알디톨-아세테이트 유도체로 만들어 GC로 분석하였으며, 분석조건은 前報(Lee *et al.*, 1989)와 같다.

2.3.4 IR분석

각 시료를 KBr과 함께 미분쇄시킨 후 KBr pellet를 만들어서 FT-IR (JEOL Co.)를 사용하여 IR 흡수곡선을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폭쇄 아세틸화물의 분석

Table 2는 소나무 폭쇄재에서 조제한 아세틸화물의 성상을 나타낸 것이다.

소나무 폭쇄시료에서 얻어진 아세틸화물은 폭쇄

Table 2. Degree of substitution(DS) and chemical composition of acetylated exploded pine wood.

Explosion condition (Kg/cm ² -min.)	Yield (%)	Lignin (%)	DS	Neutral sugar composition		
				Xylose	Mannose	Glucose
25-6	119.5	31.0	1.72	0.8	0.8	98.4
25-9	119.2	29.7	2.09	0.8	1.4	97.8
30-3	117.0	25.6	1.87	1.8	1.6	97.0
30-6	119.0	32.2	1.74	0.8	0.8	98.4
30-9	119.7	34.3	1.62	-	0.3	99.7
35-3	120.3	32.8	1.60	0.2	0.6	99.2
35-6	110.0	28.4	1.98	-	-	100.0
35-9	113.9	34.9	1.47	-	-	100.0
40-3	112.7	37.1	1.62	-	0.6	99.4
40-6	112.0	34.3	1.64	-	0.3	99.7
40-9	108.7	43.2	1.47	-	0.5	99.5

중에 잔존하는 리그닌으로 인해 연갈색을 띠는 불용성 잔사로 얻어졌다. 수율은 108.7%~120.3%로 폭쇄조건에 따른 일정한 경향치는 나타나지 않았다. 소나무 폭쇄 아세틸화물의 리그닌함량은 폭쇄조건별 시료에 따라 약간의 차이는 있으나 25.6~43.2%로 나타났다.

시료로 사용된 소나무 폭쇄시료의 리그닌 함량이 42.5~55.1%임을 고려하면 10% 전후의 리그닌이 아세틸화에 사용된 용제에 용해되어 용출되었음을 알 수 있다. 소나무 아세틸화물의 치환도는 1.47~2.09로 나타났다. 이 결과는 Matsumura등(1992)의 α -셀룰로오스함량이 87.5%인 저순도 침엽수 아황산 펄프에서 조제한 아세틸화물의 치환도 2.98~3.01보다 아주 낮은 치환도이다. 이들은 역시 저순도의 펄프에서 얻어진 아세틸화물의 불용분은 고순도의 펄프에서 얻어진 것 보다 25배나 많았으며, α -셀룰로오스함량이 90% 이하인 펄프에서는 불용분인 아세틸화물의 급격한 증가를 보고했다. 이 원인은 역시 펄프중에 존재하는 헤미셀룰로오스임을 지적했다. 같은 이유에서 폭쇄 펄프에 존재하는 많은 양의 리그닌 중 일부는 아세틸화 과정에서 용제에 용출되지만 대부분은 펄프중에 잔존하여 불순물로서 아세틸화의 방해, gel의 형성 및 착색을 일으키는 인자로 작용한다고 생각된다.

소나무 아세틸화물의 당조성은 폭쇄조건이 강한 시료일수록 xylose잔기 및 mannose잔기의 양이 적

Table 3. Degree of substitution(DS) and chemical composition of acetylated exploded oak wood.

Explosion condition (kg/cm ² -min.)	Yield (%)	Lignin (%)	DS	Neutral sugar composition		
				Xylose	Mannose	Glucose
20-3	91.4	13.1	2.18	9.8	1.5	88.6
20-6	87.4	11.4	2.20	4.7	1.0	94.3
20-9	87.7	11.7	2.15	0.8	1.5	97.7
25-3	88.6	12.0	2.29	3.3	1.8	94.9
25-6	102.6	14.4	1.76	2.0	0.9	97.1
25-9	96.7	9.8	1.53	0.9	0.3	98.8
30-3	88.1	10.9	2.14	1.0	1.5	97.5
30-6	88.4	8.3	2.22	0.7	0.4	98.9
30-9	114.6	20.7	1.65	0.5	0.2	99.3
35-3	105.6	17.6	1.72	0.7	-	99.3
35-6	102.5	27.5	1.49	0.2	-	99.8
35-9	99.4	15.5	1.95	0.3	-	99.7

었다. 이와같은 결과는 폭쇄시료 자체의 당조성도 같은 경향으로 대부분이 리그닌과 셀룰로오스로 구성되어 있음을 나타낸다.

Table 3은 신갈나무 폭쇄재에서 조제한 아세틸화물의 분석결과이다.

신갈나무 폭쇄시료에서 얻어진 아세틸화물은 소나무와 마찬가지로 폭쇄중에 잔존하는 리그닌으로 인해 연갈색을 띠는 불용성 잔사로 얻어졌다. 수율은 87.4~114.6%로 소나무 보다 낮았다. 아세틸화물의 리그닌 함량은 8.3~27.5%로 소나무 아세틸화물보다 낮았다. 이것은 폭쇄재의 리그닌 함량에서도 신갈나무가 소나무보다 약 15~20% 정도의 낮은 것에서 기인한다고 생각되며, 이러한 원인은 침엽수와 활엽수재 리그닌의 구조적인 차이 때문이라고 생각된다.

신갈나무 아세틸화물의 치환도는 1.49~2.29로 나타났으며, 낮은 압력으로 폭쇄된 신갈나무 아세틸화물의 치환도가 소나무 아세틸화물보다 높았다. 이것은 폭쇄과정에서 저분자화된 탄수화물에 의한 것으로 생각되며, 강한 조건으로 폭쇄된 시료에서 치환도가 낮은 이유는 저분자화된 당 분해물이 리그닌과의 축합에 의해 난용성화되고, 각질화되기 때문이며, 이 결과는 *李 등(1992)* 유기용제 추출 결과에서 입증되고 있으며, *Kamiya 등(1961)*이 주장한 건조 및 기계적 분쇄에 의한 아세틸화 반응성의 저하는 주로 각질화 현상때문이며, 펄프의 과격한 건조는 펄프의 아세틸화 반응성을 저하시

Table 4. Degree of substitution(DS) and chemical composition of acetates prepared from delignified exploded woods.

Explosion condition (Kg/cm ² -min.)	Yield (%)	Lignin (%)	DS	Neutral sugar composition		
				Xylose	Mannose	Glucose
P 30-3	149.4	1.0	2.40	0.1	0.5	99.4
P 30-6	147.2	2.3	2.63	0.1	0.2	99.6
P 30-9	159.6	0.4	2.81	-	-	100.0
Q 20-3	170.7	3.6	2.16	2.1	0.4	97.5
Q 20-6	173.6	3.6	2.62	1.5	0.2	98.3
Q 25-3	151.7	2.1	2.52	0.9	0.5	98.6
Q 25-6	164.4	0.8	2.77	0.5	0.1	99.4

P : *Pinus densiflora*, Q : *Quercus mongolica*

킨다는 주장과도 일치한다.

신갈나무 아세틸화물의 당조성은 소나무 아세틸화물의 당조성과 같은 경향을 나타냈다. 특히 소나무 아세틸화물보다 헤미셀룰로오스의 함량이 높았으며, 특히 xylose잔기의 함량이 높았다. 치환도에도 영향을 나타내 헤미셀룰로오스 함량이 높은 아세틸화물에서 높은 치환도를 나타냈다. 역시 소나무와 마찬가지로 시료 중의 헤미셀룰로오스가 아세테이트를 형성하기 때문이라고 생각된다.

Table 4는 아염소산나트륨으로 탈리그닌 처리한 폭쇄재로 조제한 소나무 및 신갈나무 아세틸화물의 성상을 나타낸 것이다.

아세틸화물의 수율은 소나무의 경우 147.2~159.6%로, 신갈나무의 경우 151.7~173.6%로 얻어졌다. 탈리그닌 처리하지 않은 폭쇄시료에서 얻어진 아세틸화물의 수율보다 소나무의 경우 30.2~39.9%, 신갈나무의 경우 61.8~86.2% 정도 높았다. 치환도는 소나무의 경우 2.40~2.81로, 신갈나무의 경우 2.16~2.77로 얻어졌으며, 탈리그닌하지 않은 폭쇄재에서 얻어진 아세틸화물의 치환도 보다 높은 치환도를 나타냈다.

아세틸화물의 당분석 결과 소나무 아세틸화물의 헤미셀룰로오스 함량은 1%미만을 나타냈으며, 30kg/cm², 9분 폭쇄처리한 폭쇄재를 2% 아염소산나트륨으로 2시간 처리한 다음 다시 1시간 처리한 시료의 경우 헤미셀룰로오스가 없는 거의 순수한 셀룰로오스 아세틸화물을 얻을 수 있었다. 신갈나무 아세틸화물 역시 25kg/cm², 6분 폭쇄처리한 폭쇄재를 2% 아염소산나트륨으로 2시간 처리한 시료의 경우 헤미셀룰로오스 함량이 1% 미만

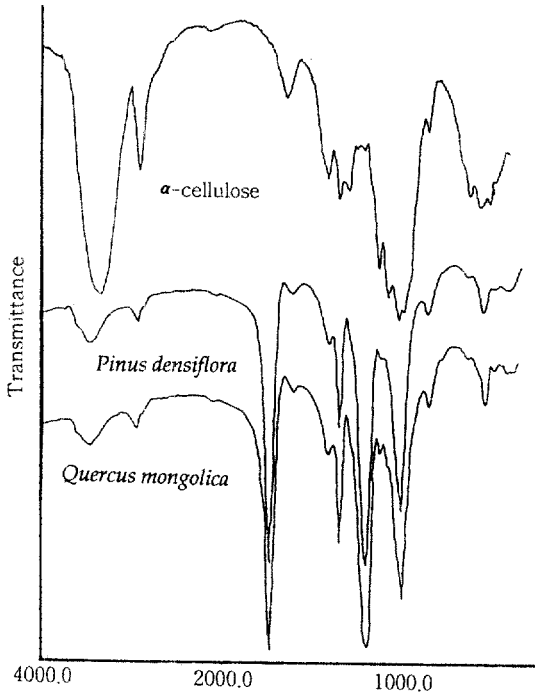


Fig. 1. IR spectra of α -cellulose and acetates prepared from delignified pine and oak exploded wood.

으로 나타났다. 이 결과는 Ueda 등(1988)이 침엽수 아황산펄프(α -셀룰로오스함량 97.5%)에서 얻어진 아세틸화물의 치환도 2.4 및 헤미셀룰로오스함량 0.8%보다 우수한 아세틸화물이 얻어졌다.

Fig. 1은 아염소산나트륨으로 탈리그닌처리한 폭쇄재로 조제한 소나무와 신갈나무의 아세틸화물을 FT-IR 분석한 결과이다.

얻어진 아세틸화물의 흡수스펙트럼은 α -셀룰로오스의 흡수스펙트럼에 비해 $3,450\text{ cm}^{-1}$ 부근의 수산기에 의한 흡수의 급격한 감소 및 $1,740\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,200\text{ cm}^{-1}$ 부근의 ester carbonyl기의 흡수가 현저히 증가하였다.

4. 결 론

목질계 바이오매스의 종합적 이용연구의 일환으로 목재의 효과적인 전처리법으로 제안되고 있는 폭쇄법을 이용하여 소나무(*Pinus densiflora*)와 신갈나무(*Quercus mongolica*)를 폭쇄처리한 폭쇄재

및 이를 아염소산나트륨으로 탈리그닌 처리한 폭쇄재에서 아세틸트를 조제하여 치환도, 중성당 분석 및 IR분석 등의 성상을 분석한 결과는 다음과 같았다.

폭쇄재에서 조제한 아세틸화물은 폭쇄재 중에 잔존하는 리그닌으로 인해 연갈색을 나타냈다. 아세틸화물의 치환도는 소나무의 경우 1.47~2.09로, 신갈나무는 1.49~2.29로 나타났으며, 중성당 분석 결과 소나무는 0~3.4%, 신갈나무는 0.2~11.3%의 헤미셀룰로오스 함량을 나타냈다.

아염소산나트륨으로 탈리그닌 처리한 폭쇄재로 조제한 아세틸화물은 백색의 분말로 얻어졌다. 아세틸화물의 치환도는 소나무의 경우 2.40~2.81로, 신갈나무는 2.16~2.77로 나타났으며, 중성당분석 결과, 소나무는 헤미셀룰로오스 함량이 1% 미만으로, 신갈나무는 0.6~2.5%로 나타났다. 특히 소나무에서는 30 kg/cm^2 , 9분 폭쇄재에서 헤미셀룰로오스가 없는 거의 순수한 셀룰로오스 아세틸화물을 얻을 수 있었다. 신갈나무는 25 kg/cm^2 , 6분 폭쇄재에서 헤미셀룰로오스 함량이 1% 미만으로 나타났다.

아세틸화물의 흡수스펙트럼은 $1,740\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,200\text{ cm}^{-1}$ 부근의 ester carbonyl 기에 의한 흡수가 현저히 증가하였다.

참 고 문 헌

1. 민두식, 윤병호, 이종윤. 1993. 목재화학. 선진문화사. 서울 : 139~142
2. Gardner, P. E. and M. Y. Chang. 1974. The acetylation of native and modified hemicelluloses. *TAPPI* 57:71~75
3. Kamiya, T., A. Noguchi and K. Imai. 1961. The evaluation of cellulose acetate pulp. *Sen-I Gakkaishi* 17(9):821~824
4. Lee, J. Y., J. P. Chang *et al.* 1989. Utilization of lignocellulosic biomass(I). *Mokchae Konghak* 17(2):65~73
5. Lee, J. Y., J. P. Chang, and J. K. Yang. 1992. Total utilization of woody biomass by steam explosion. *Mokchae Konghak* 20(3): 11~20
6. Matusmura, H. and S. Saka. 1992. Cellulose triacetate prepared from low-grade wood

- pulp I. *Mokuzai Gakkaishi* 38(3):270~276
7. Ueda, K., S. Saka and S. Soejima. 1988. Characterizing cellulose acetate prepared by a new acetylation and ripening process. *TAPPI* 71:183~187
8. Ueda, K, S. Saka, Y. Funaki and S. Soejima. 1988. Characterization of acetone-insoluble substances in cellulose acetate as prepared by an acetylation/ripening process from wood pulps. *Mokuzai Gakkaishi* 34(4): 346~353
9. Wilson, J. P. and R. S. Tabke. 1974. Influences of hemicelluloses on acetate processing in high catalyst systems. *TAPPI* 57: 77~80