

초산펄프화법에 의해 신문고지로부터 제조된 셀룰로오스 아세테이트의 분석

임부국^{1)†} · 이종윤¹⁾ · 양재경²⁾ · 장준복³⁾

(2003년 1월 4일 접수; 2003년 2월 5일 채택)

The Analysis of Manufactured Cellulose Acetate Using Old Newsprint by Acetosolv Pulping

Bu-Kug Lim^{1)†}, Jong-Yoon Lee¹⁾, Jae-Kyung Yang²⁾, and Jun-Pok Chang³⁾

(Received on January 4, 2003; Accepted on February 5, 2003)

ABSTRACT

Recently, interest in utilization plan of recycling paper have been enhanced. Therefore, this research aimed to develop the manufacture process of cellulose acetate using old newsprint by acetosolv pulping process. And the manufactured cellulose acetate was also analyzed, especially based on chemical properties.

The summarized results in this research were as follows;

Reaction time, kind and amount of catalyst, and ratio of liquor to material were varied during acetosolv pulping process of old newsprint. Ratio of liquor to material did not give the significant difference in reaction product. Delignification rate was increased with increasing reaction time during acetosolv pulping, but yield and degree of substitution decreased with increasing reaction time. Sulfuric acid are better catalyst than hydrochloric acid in acetosolv pulping process for old newsprint, and optimal addition amount of catalyst was 1% based on reaction material. Delignification, yield, and degree of substitution were influenced by the catalyst and reaction time. Under pulping condition of 120°C in 1/12 liquor to material ratio and 60min, degree of substitution was about 0.7. The acetylation reaction was not completely caused by these reaction condition. The examination of the FT-IR spectra revealed that absorption band(1200cm⁻¹, 1,750cm⁻¹) caused by carbonyl group were confirmed.

Keywords : *Old newsprint, Cellulose acetate, Acetosolv pulping, Delignification, degree of substitution*

1) 경북대학교 임산공학과 (Wood Sci. & Tech., Kyungpook Nat'l Univ., Daegu 702-701, Korea)

2) 경상대학교 산림과학부 (Faculty of Forest Science, Gyeongsang Nat'l Univ., Jinju, 660-701, Korea)

3) 중부대학교 생명과학부 (Div. of Life Sci., Joongbu Univ., Kumsan B12-940, Korea)

† 주저자(Corresponding author): E-mail: bukuglim@hanmail.net

1. 서론

고지는 제지산업에 재이용되고 있지만, 혼합된 고지의 경우에는 제지용 소재로의 사용이 매우 어렵기 때문에 그 이용도가 매우 낮다.¹⁾ 이러한 이유로 최근 고지의 고부가가치화 및 새로운 용도 개발에 관한 연구가 매우 활발히 진행되고 있으며, 이러한 연구의 일환으로 고지를 이용한 셀룰로오스 유도체의 제조 및 셀룰로오스 아세테이트를 이용한 생분해성고분자 소재 개발에 관한 연구가 많이 행해지고 있다.²⁾

셀룰로오스 유도체는 목질 및 비목질계 소재의 셀룰로오스를 화학적 처리함으로써 얻어지는 생성물을 지칭하고, 치환되는 관능기의 종류에 따라 다양한 화학공업의 원료로 사용되고 있으며,³⁾ 이러한 셀룰로오스 유도체 중 셀룰로오스 아세테이트는 래커, 플라스틱, 필름, 의류용 원사와 담배필터용 토우 제조 및 한외여과용 고분자 분리막, 생분해성 고분자 소재로 현재 이용되고 있다. 셀룰로오스 유도체의 생분해성 고분자 적용에 관한 연구로서 최근 Zhang 등⁴⁾은 셀룰로오스 아세테이트와 폴리카프로락톤의 블렌딩에 의해 제조된 고분자물의 생분해성을 연구하여 생분해 고분자 소재의 제조 가능성을 입증하였으며, Yoshioka 등⁵⁾은 셀룰로오스 유도체의 가소화 연구에서 셀룰로오스 아세테이트의 치환도에 따른 생분해능과 생분해 메커니즘을 보고한 사례가 있다. 최근 이러한 셀룰로오스 아세테이트의 용도가 점차 확대됨에 따라 그 사용량이 점차 증가하고 있는 실정에도 불구하고, 우리나라의 경우 대부분 수입에 의존하고 있는 실정에 있어 셀룰로오스 아세테이트의 국산화 기술 개발 및 고기능성의 셀룰로오스 아세테이트 제조 기술의 개발이 요구되고 있다. 목질계 자원을 원료로 하는 셀룰로오스 아세테이트의 제조기술은 용매로서 초산을 아세틸화 시약으로는 무수초산을 사용하고, 촉매제로 황산 또는 인산을 사용하는 방법이 가장 일반적이며,⁶⁾ 유기산 펄프화의 일환인 초산펄프화 등에 따른 방법들이 현재 제안되어져 있다.⁷⁾ 유기산 펄프화는 1931년 Kleinert 등⁸⁾에 의해 최초로 확립되었으며, 1970년대 펄프화 과정 동안에 발생하는 환경오염의 방지를 위해 많은 연구가 시행되어져 왔다. 한편 Goyal 등⁹⁾은 유기산 펄프화 조건에 따른 펄프의 품질 특성 및 잔존 리그닌 특성에 관해 연구한 사례가 있으며, 이외에도 초산펄프화에 관한 연구가 많았지만, 현재까지 신문고지 자원을 이용한 셀룰로오스 아세테이트의 제조와 이를 이용한 새로운 소재 개발에 대한 연구는 미비한 실정에 있다.

따라서 본 연구에서는 신문고지로부터 초산펄프화법에 의한 셀룰로오스 아세테이트의 제조 특성과 제조된 셀룰로오스 아세테이트의 화학적 특성을 조사하는데 그 연구 목적이 있다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료 및 화학적 성상분석

본 연구에서는 경북대학교에서 발생하는 신문용지(ONP, Old newsprint)를 무작위로 선택한 다음, 건식지류해리기로 건식 해리펄프를 제조하여 공시재료로 사용하였다.¹⁰⁾ 한편 공시재료의 화학적 분석은 Klason lignin법¹¹⁾에 따른 리그닌 함량 측정, alditol-acetate법¹²⁾에 따른 탄수화물 분석, Tappi법에 따른 회분함량 분석¹³⁾을 행하였다.

2.2 셀룰로오스 아세테이트 제조

시료 10 g을 500 ml 용기의 둥근플라스크에 투입하고 용매로서 95% 초산, 반응촉매로서 염산과 황산을 Table 1의 조건으로 각각 혼합하여 투입한 다음, 가열하여 반응시켰다. 반응 후 시료를 filter paper를 이용하여 여과하고, 충분히 증류수로 세척하여 아세틸화 반응을 정지시킨 다음, 잔사를 회수하여 24시간 동안 기건시키고, 열기 건조기에서 다시 24시간 동안 건조시켜 셀룰로오스 아세테이트를 제조하였다.¹⁴⁾

Table 1. The condition of acetosolv pulping

Liquor / material (g/g)	10/1, 12/1, 15/1
Cooking temp. (°C)	120
Cooking time (min.)	30, 60, 90, 120
Catalysts	Hydrochloric acid, Sulfuric acid
Catalyst contents (%)	0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0

2.3 제조된 셀룰로오스 아세테이트의 분석

제조된 셀룰로오스 아세테이트의 화학적 성상을 알아보기 위하여 Klason lignin법으로 리그닌 함량을

측정하였고, 탈리그닌율을 계산하였으며, 제조된 셀룰로오스 아세테이트의 치환도를 측정하였다.¹⁵⁾

한편 최적조건으로 제조된 셀룰로오스 아세테이트에서 셀룰로오스에 아세틸기의 반응유무와 잔존하는 수산기의 함량 그리고 카르보닐기의 유무를 알아보기 위하여 각 시료를 KBr과 함께 미분쇄시킨 후 KBr 펠렛을 만들어서 FT-IR분석을 행하였다.¹⁶⁾ 이때 FT-IR의 분석조건은 다음과 같다.

Model : Mattson Instruments Inc. Galaxy 7020A
Spectral range : 4000 ~ 400cm⁻¹
Beam splitter : Coated on KBR
Detector : DTGS Resolution : 0.25cm⁻¹

3. 결과 및 고찰

3.1 공시재료의 화학적 성상 분석

셀룰로오스 아세테이트는 그 치환도에 따라 사용되는 용도가 매우 광범위하며, 이러한 이유로 사용되는 원료의 화학적 조성 분석은 셀룰로오스 아세테이트 제조에 있어 매우 중요한 지표로 사용된다.

Table 2는 공시재료의 주요 화학적 성상을 분석한 결과로서, 리그닌 함량의 경우 18.5%로 나타났고, 회분함량은 4.1%로 나타났다. 폐지중의 회분은 초지 공

정 중 loading제로 사용되는 talc, clay 등의 첨가에 의해 증가하는 것으로 알려져 있으며, 통상적으로 코팅되지 않은 종이의 경우 회분함량은 2~5%정도로 알려져 있다.¹⁷⁾

당조성 분석 결과 공시재료의 77%이상이 글루코오스 잔기로 구성되어 있었으며, 만노스잔기의 함량은 14.6%로서 자이로스잔기의 함량보다 7.8%가 높았다. 일반적으로 목재 중 탄수화물 성분은 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스에서 기인되며, 셀룰로오스의 경우 글루코오스 잔기로 구성된 단일 고분자물이고, 헤미셀룰로오스의 경우 이종의 단량체가 혼재하여 존재하는 고분자물이다. 특히 헤미셀룰로오스의 경우 침엽수재는 주로 글루코만난으로 구성되어 있으며, 활엽수재의 경우는 글루쿠로노자이란으로 구성되어 있는 특징이 있다.¹⁸⁾ 따라서 상기에서 신문지의 만노스잔기 함량이 자이로스 잔기의 함량보다 높다는 것은 신문지가 침엽수재 섬유로 구성되어 있음을 나타내고 있는 것이다.¹⁹⁾

3.2 셀룰로오스 아세테이트의 제조 특성 및 제조된 아세테이트의 분석

3.2.1 액비에 따른 영향 및 화학적 특성

반응시간 60분, 촉매의 양을 각각 1%로 하고 액비를 Table 1의 조건으로 하여 처리한 신문고지의 처리 결과를 Table 3에 나타내었다.

초산펄핑시 증해액인 초산의 양에는 상관없이 촉매

Table 2. Chemical components of old newspaper

(unit : %)

Materials	Lignin content	Ash content	Carbohydrate content	Sugar composition			
				Arabinose	Xylose	Mannose	Glucose
ONP	18.5	4.1	76.0	1.3	6.8	14.6	77.3

Table 3. Effect of liquor to material ratio in acetosolv cooking

Catalyst	Liquid ratio (g/g)	Yield (%)	Lignin contents (%)	D.R.(%)*	D.S.**
Hydrochloric acid	1/10	77.6	13.7	45.0	0.6
	1/12	74.7	13.8	44.5	0.5
	1/15	72.6	13.6	45.5	0.6
Sulfuric acid	1/10	73.3	12.9	48.1	0.7
	1/12	70.5	12.6	49.6	0.7
	1/15	72.0	12.1	51.4	0.7

* D.R. : Delignification ratio

** D.S. : Degree of substitution

Table 4. Effect of reaction time in acetosolv cooking

Catalyst	Reaction time(min.)	Yield (%)	Lignin contents (%)	D.R. (%)*	D.S.**
Hydrochloric acid	30	83.2	14.9	40.0	0.4
	60	74.7	13.8	44.5	0.5
	90	73.8	12.6	49.4	0.5
	120	72.7	10.8	56.6	0.5
Sulfuric acid	30	76.2	14.7	40.8	0.4
	60	70.5	12.6	49.6	0.7
	90	69.0	11.3	54.7	0.7
	120	65.1	9.3	62.7	0.6

* D.R. : Delignification ratio

** D.S. : Degree of substitution

로 사용한 염산과 황산에 의해 수율, 탈리그닌율, 치환도에서 약간의 차이가 있다. 그러나 동일촉매를 사용한 경우, 액비에 따른 차이는 거의 나타나지 않는다. Table 3에 나타난 것처럼 염산촉매를 사용한 경우 액비가 1/10인 것과 1/15인 것을 비교해보면 수율에서 약 5%정도의 차이가 있으나 탈리그닌율과 치환도에서는 별다른 차이가 없었다. 황산촉매를 사용한 경우에는 수율면에서 약 1.5%정도의 차이밖에 나지 않으며, 치환도는 염산촉매를 사용한 경우와 유사하였다. 황산촉매의 경우 염산촉매보다 수율차가 적고 탈리그닌율과 치환도가 높은 것은 황산이 염산보다 촉매로서의 작용이 더 우수하기 때문에 원시료에 존재하는 수소결합의 개열과 에스테르기들을 더욱 빠르게 도입시키기 때문에 이러한 결과가 나타난 것으로 생각된다.²⁰⁾

3.2.2 반응시간에 따른 영향 및 화학적 특성

액비를 1/12, 첨가된 촉매의 양을 각각 1%로 하고 반응시간을 Table 1에 따라 처리하였을 때, 신문고지의 처리 결과를 Table 4에 나타내었다.

반응시간을 다르게 하여 처리한 결과를 살펴보면, 반응시간이 증가하면 수율은 감소하나 탈리그닌율과 치환도가 증가함을 알 수 있다. 두 가지 촉매의 경우 반응초기에서의 수율과 탈리그닌율은 비슷하였다. 그러나 전체적인 결과를 살펴보면 염산촉매의 경우 탈리그닌율이 약 17% 증가하지만 황산촉매의 경우 약 22%의 탈리그닌율을 증가를 보인다. 이러한 이유는 앞에서 말한 것처럼 황산촉매가 염산촉매에 비해 반응성이 높아 탈리그닌율이 높고, 수율은 다소 감소된다고 생각된다. 반응시간이 90분과 120분의 경우를 살펴보면 수율감소에 비해 탈리그닌율 증가가 더 많이 이루

어짐을 알 수 있다. 이러한 것은 반응저해요소로 작용하는 헤미셀룰로오스와 일부 글루코오스가 가수분해되어 손실되기 때문이라고 생각된다.²¹⁾ 그리고 반응시간이 더욱 증가하게 되면 탈리그닌효과보다는 탄수화물의 붕괴가 더 많이 일어나 지나친 수율 감소를 초래할 것으로 생각된다.

3.2.3 촉매첨가량에 따른 영향 및 화학적 특성

액비를 1/12, 반응시간을 60분으로 하고 첨가되는 촉매의 양을 Table 1에 따라 반응시켰을 때, 신문고지의 처리 결과를 Table 5에 나타내었다.

촉매량의 첨가에 따른 반응변화를 살펴보면, 촉매의 첨가량이 높아짐에 따라 탈리그닌율은 증가하였지만, 치환도의 경우 촉매 첨가량이 1.0%이상에서는 치환도 변화가 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 촉매의 첨가량이 증가할수록 시료에서의 리그닌 붕괴와 탄수화물의 붕괴가 비례적으로 증가하기 때문으로 생각된다. 황산촉매를 사용한 결과와 염산촉매를 사용한 결과를 살펴보면 황산촉매를 사용할 때 수율감소와 탈리그닌율의 증가가 급격히 이루어졌다.

첨가되는 촉매의 양이 동일한 경우 황산촉매를 사용한 경우가 염산촉매를 사용한 경우보다 탈리그닌율과 치환도가 우수하였으며, 한편 첨가되는 촉매의 양이 증가할수록 탈리그닌율과 치환도는 증가하였다. 이러한 결과는 반응이 진행될수록 첨가된 양에 따라 시료에 존재하는 β -1,4-glucoside 결합과 리그닌의 망상구조를 더욱 빨리 개열시키고 글루코오스 분자에서 수산기의 탈리와 에스테르기의 도입을 촉진시키지만 일정 양 이상의 촉매첨가는 오히려 탄수화물의 붕괴를 초래할뿐만 아니라 황산촉매를 사용하는 경우에 있어

Table 5. Effect of added catalyst amounts in acetosolv cooking

Catalyst	Catalyst contents (%)	Yield (%)	Lignin contents (%)	D.R. (%)*	D.S.**
Hydrochloric acid	0	92.7	23.1	7.2	0.1
	0.5	83.5	15.3	38.7	0.3
	1.0	74.7	13.8	44.5	0.7
	1.5	71.9	11.6	53.3	0.6
	2.0	68.3	10.3	58.7	0.6
Sulfuric acid	0	93.2	23.4	6.2	0.1
	0.5	72.7	14.0	43.7	0.5
	1.0	70.5	12.6	49.6	0.7
	1.5	64.5	10.9	56.3	0.7
	2.0	60.0	8.3	66.8	0.7

* D.R. : Delignification ratio

** D.S. : Degree of substitution

서는 지나친 수율감소가 일어날 것으로 생각된다.

3.2.4 촉매량과 반응시간이 탈리그닌율과 치환도에 미치는 영향

Fig 1은 처리조건 중 탈리그닌율과 치환도의 상관관계를 나타낸 것이다.

산촉매를 사용한 초산펄핑은 유기용매펄프화법의 한가지 방법이며 목재성분분리법으로 사용되어 왔다. 초산펄핑에서 반응온도, 반응시간 그리고 첨가되는 촉

매의 양이 주된 영향인자이다. 고온에서의 처리는 초산이 세포내강으로의 침투를 촉진시킴과 동시에 리그닌을 선택적으로 공격한다고 보고되었으며, 반응시간은 초산과 리그닌의 반응에 의한 리그닌용출을 지속적으로 증가시키고 시료의 탄수화물붕괴를 억제시킨다.²⁰⁾ 그러므로 초산처리에 있어서 시료에 존재하는 리그닌 망상구조가 초산과의 반응에 의해 분해되며, 리그닌의 제거는 셀룰로오스 아세테이트의 제조에 있어서 필수적이다. Fig. 1의 결과를 살펴보면 첨가된 촉매량이 증가할수록 초기에 급격하게 탈리그닌율과 치환도가 증

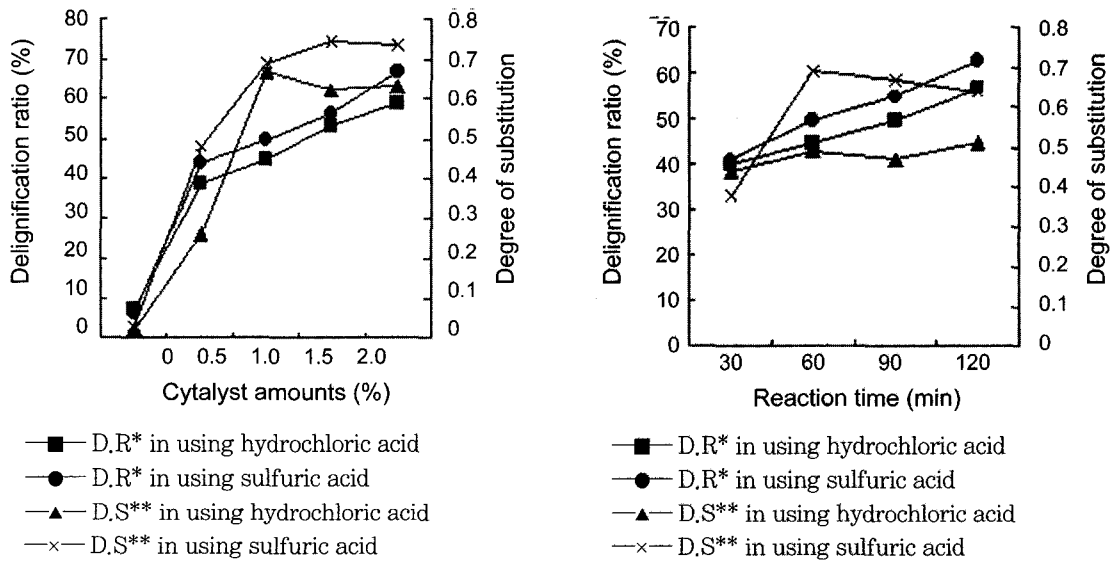


Fig. 1. Relationship of Delignification ratio and Degree of substrate in acetosolv cooking

가함을 알 수 있으며, 치환도의 경우 1%의 촉매첨가량 까지 직선적으로 증가하였다. 그러나 1%이후의 반응에서는 탈리그닌올이 치환도에 영향을 미치지 않았다. 염산촉매를 사용한 경우 탈리그닌올은 증가하나 치환도는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 탈리그닌올의 상승이 치환도에 직접적인 영향을 미치지 못하는 것으로 생각된다.

침엽수재의 TMP펄프로 제조되는 신문지에 존재하는 리그닌은 구아이어아실 단위로 구성되어있으며, 이러한 리그닌성분들은 방향핵들이 C₅위치에서 탄소-탄소 결합을 하는 강고한 망상구조로 되어 있어 원시료로의 초산의 침투 및 탈리그닌작용을 억제한다고 보고되어 있다.²¹⁾ Fig. 1의 반응시간에 따른 염산촉매와 황산촉매의 탈리그닌올과 치환도와와의 관계를 살펴보면 반응시간이 30분일 때 탈리그닌올과 치환도가 비슷하였으나 60분 후의 반응시간에서는 황산촉매를 사용한 것이 염산촉매를 사용한 것보다 탈리그닌올이 우수하였다. 그러나 60분 이후의 반응시간에서는 탈리그닌올이 증가하더라도 치환도는 증가하지 않았으며 황산촉매를 사용한 경우 오히려 치환도가 감소하였다. 그러므로 탈리그닌올이 치환도에 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 이상의 결과에서 신문지고지에서 황산촉매가 탄수화물과 결합을 하고 있는 리그닌에 대한 선택적 공격성이 우수하다고 생각되며, 반응시간이 길어질수록 그 차이는 더욱 커지는 것으로 생각된다. 그리고 위의 결과에서 탈리그닌올은 반응초기에 촉매의 반응활성에 의해 결정이 되며, 이와 동시에 치환도도 결정되는 것으로 생각된다.

최종적으로 신문고지의 초산펄프화에 있어 셀룰로오스 아세테이트를 제조하기 위한 최적 조건은 황산을 촉매로 1% 첨가하고 60분간 반응시킨 조건이 가장 우수한 조건으로 나타났다.

3.2.5 제조된 셀룰로오스 아세테이트의 FT-IR 분석

본 연구에서 최적 조건으로 제조된 셀룰로오스 아세테이트의 아세틸화 정도를 조사하기 위해 FT-IR로 유리 수산기의 존재 유무와 카르보닐기의 존재여부를 조사하였다. Fig. 2는 공시재료로부터 제조된 셀룰로오스 아세테이트의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다.

제조된 셀룰로오스 아세테이트의 FT-IR분석에서 3,500cm⁻¹ 부근에서의 수산기 피크가 형성되는 것으로 보아 아세테이트 제조 과정 동안 완전한 아세틸화

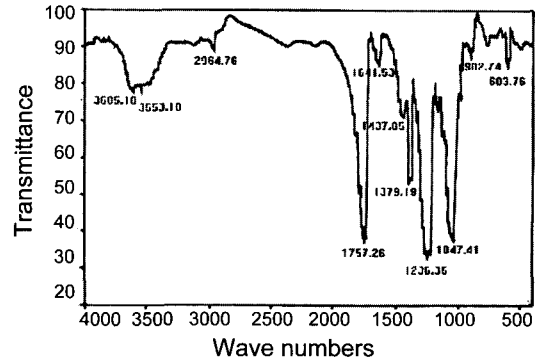


Fig. 2. FT-IR spectrum of acetylated products obtained from ONP

반응이 이루어지지 않았음을 보여주고 있지만, 셀룰로오스의 아세틸화 반응에 의해 나타나는 1200cm⁻¹ 및 1,750cm⁻¹ 부근에서의 ester carbonyl기의 흡수가 현저히 높게 나타났으며, 이러한 것은 폐지의 아세틸화 반응에 의해 C₂, C₃, C₆에 존재하는 수산기가 아세틸기로 치환되었음을 나타내고 있다. 그러나 제조된 셀룰로오스 아세테이트의 치환도를 고려해볼 때 초산 펄프화 과정 동안 완전한 아세틸화가 이루어지는 않았다고 생각되며, 이러한 아세틸화 반응이 완전히 이루어지지 못하는 이유는 첫 번째로 사용된 공시재료의 셀룰로오스 순도가 비교적 낮기 때문으로 생각되고, 두 번째로 비교적 높은 리그닌 함량으로 인해 아세틸화반응이 저해되었기 때문으로 생각된다.

4. 결론

최근 들어 고지의 고부가가치화에 따른 많은 연구가 시행되고 있으며, 특히 셀룰로오스 아세테이트의 용도 확대에 따라 고지의 셀룰로오스 유도체화가 많은 관심사가 되었다. 따라서 본 연구에서는 초산펄프화법에 의해 신문고지로부터 셀룰로오스 아세테이트의 제조 특성과 제조된 셀룰로오스 아세테이트의 화학적 특성을 조사하는데 그 연구 목적이 있다. 본 연구에서 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

신문고지의 초산펄프화에 있어 액비가 탈리그닌올과 수율에 미치는 영향은 거의 없었으며, 반응시간이 길어질수록 탈리그닌올은 증가하였지만, 수율과 치환도는 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 촉매의 종류와 촉매의 첨가량이 초산펄프화 과정 동안에 미치는

영향을 조사한 결과 황산 촉매가 염산 촉매에 비해서 얻어지는 펄프의 품질 특성상 우수한 것으로 판단되며, 최적 촉매 첨가량은 기질에 대해 1%일때가 가장 우수한 것으로 나타났다. 탈리그닌을, 수율 및 치환도는 사용되는 촉매와 반응시간에 상관관계를 가지는 것으로 나타났으며, 본 연구에서 최적 조건으로 규명된 조건(온도 120℃, 반응시간 60분, 액비 1/12, 촉매 종류 황산, 촉매첨가량 1%) 하에서 제조된 셀룰로오스 아세테이트의 치환도는 약 0.7이었다. 이것은 상기의 최적 조건하에서도 완전하게 아세틸화 반응이 일어나지 않았음을 나타내었다. 한편 최적 조건으로 제조된 셀룰로오스 아세테이트의 FT-IR분석에서 수산기 피크가 관찰되어 완전한 아세틸화 반응이 일어나지는 않았지만, 1200cm⁻¹ 및 1,750cm⁻¹ 부근에서의 ester carbonyl기의 흡수가 현저히 높게 나타났다.

인용문헌

- 권기훈, 임부국, 양재경, 장준복, 이종윤, 폐지로부터 제조된 아세테이트의 성분분석, 한국목재공학회 추계학술발표논문집: 254-260(1999).
- M. Yoshioka, T. Miyazaki, and N. Shiraishi, Plasticization of Cellulose Derivatives by Reactive Plasticizers I, Mokuzaï Gakkaishi 42(4): 406-416(1996).
- 민두식, 이종윤, 윤병호, 목재화학, 선진출판사: 130-133(1981).
- Y. Zhang, J. Li, A. Chen and Y. Huang, Biodegradation of Cellulose Derivative/ Polycaprolactone Belnds, Cellulose Chemistry and Technology 34: 51-62(2000).
- M. Yoshioka, K. Okajima, T. Miyazaki and N. Shiraishi, Plasticization of Cellulose Derivatives by Reactive Plasticizers II, J. Wood Science 46: 22-31(2000).
- A. Hebeish, J. T. Guthrie, The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers, Springer-Verlag, 202-206(1981).
- A. A. S. Curvelo, J. Alaburda, V. R. Botaro, and J. R. Lechat, Acetosolv Pulping of Sugar Cane Bagasse, Tappi J. No. 11, pp. 217-220(1990).
- J. Gullichsen and H. paulapuro, Chemical pulping, TAPPI press, 411-412(1999).
- G. C. Goyal, J. H. Lora, and E. K. Pye, Autocatalyzed organosolv pulping of hardwoods, Tappi J. 75(2): 110-116(1992).
- 이호철, 임부국, 양재경, 이종윤, 폐지를 이용한 과실용 무공해 내포장재 개발, 한국폐기물학회지 15(5): 478-484(1998).
- 박상진, 이종윤, 조남석, 조병목, 목재과학실험서, 광일문화사: 480-481(1993).
- Bochardt, L. G., and Piper, C. V., A Gas Chromatographic Method for Carbohydrates as Alditol-Acetate, Tappi J. 53(2): 257-260(1970).
- TAPPI, Ash in paper and paper board, Tappi Standard Test Method: T413om-85(1992).
- 左野嘉拓, 常壓下におけるソルバソトパルプ化, 紙パ技協誌. 45(5): 525-539(1991).
- 양재경, 임부국, 이종윤, 목질계 biomass의 변환이용-기계펄프로부터 용해용 펄프의 제조-, 펄프종이기술 29(3): 51-59(1997).
- T. Kondo, A. Isogai, A. Ishizu, and J. Nakano, Preparation of Completely Allylated and Methallylated Cellulose from Methylcellulose and Cellulose Acetate, Journal of Applied Polymer Science 34: 55-63(1987).
- Casey, J. P., Pulp and Paper III, Wileyinter science: 1903-1094(1981).
- D. Fengel and G. Wegener, Wood, De Gruyter: 106-117(1984).
- 엄태진, 양재경, 목재부후균에 의한 재생 pulp의 표백 및 개질, 펄프종이기술 25(4): 53-59 (1993).
- D. fengel, G. Wegener, Wood-chemistry ultra-structure reactions: 496-502(1984).
- 石川久雄, 沖妙, 山下謙三, ブナ木粉の亞硫酸蒸解と酢化と關係(第1報) - ブナ木粉の亞硫酸蒸解と亞硫酸パルプ酢化, Mokuzaï Gakkaishi 5(6): 207-212(1959).