

과산화수소 표백조건에 따른 면셀룰로오스의 특성 변화

허용대 · 성용주^{1†} · 정양진 · 김덕기 · 김태영

접수일(2013년 6월 3일), 수정일(2013년 6월 17일), 채택일(2013년 6월 20일)

Changes in the Properties of Cotton Cellulose by Hydrogen Peroxide Bleaching

Yong-Dae Heo, Yong Joo Sung^{1†}, Yang-Jin Joung, Duk-Ki Kim and Tae-Young Kim

Received June 3, 2013; Received in revised form June 17, 2013; Accepted June 20, 2013

ABSTRACT

The cotton contains various impurities such as protein, wax, pectins, coloring matter, even though cotton has been a major source of pure cellulose. The purification processes have been commonly applied to obtain the pure cellulose. However the excessive purification treatments could lead to the damage in the cellulose structure which could result in the degradation of cellulose and the limited application of cotton cellulose. In this study, the changes in cellulose structural properties such as crystallinity and DP(degree of polymerization) by the various conditions of the purification processes were investigated. The less toxic agents such as hydrogen peroxide and sodium silicate were applied for the purification treatment in this study. The increase in the process times, the temperature and the applied amount of chemical agents resulted in the more purified cellulose. The DP of cotton cellulose was increased at the first weak conditions by the reduction of small molecules such as pectin, wax, and so on. Especially the 2 % addition amount of H₂O₂ with Na₂SiO₃ resulted in the higher value in the DP and the brightness compared to the 1.5 % addition amount of H₂O₂. However, the 4 % addition amount of H₂O₂ with Na₂SiO₃ showed the decreased value because of excessive treatment. In case of the changes in the crystallinity (Gjk), the highest value of the crystallinity was obtained by the 2% addition amount of H₂O₂ on the cotton cellulose, which showed similar with the change in the DP.

Keyword : Cotton, cellulose, crystallinity, DP, hydrogen peroxide, sodium silicate

• 한국조폐공사 기술연구원(Korea Minting, Security Printing & ID Card Operation Corporation, Technology Research Institute, 54 Gwahang-no, Yuseong-gu, Daejeon 305-713 KOREA)

¹ 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과(Dept. of Biobased Materials, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-Gu, Deajeon, 305-764, KOREA)

† 교신저자(Corresponding author) : E-mail : yosung17@cnu.ac.kr

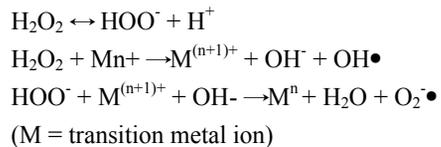
1. 서론

지구 식물세포의 주요 구성성분인 셀룰로오스는 매년 1.5×10^{12} 톤 정도 지속적으로 재생산되고 있는 친환경적이고 재생가능한 대표적인 바이오매스 자원이다.¹⁾ 이러한 셀룰로오스는 분자 간 또는 분자 내의 수소 결합, 쌍극자간의 상호작용, 반데르 발스 힘 등에 의해 강한 결합 구조를 가지고 있기 때문에 일반적으로 용매에 용해되기 어려운 특징을 가지고 있다. 특히, 각각의 셀룰로오스 분자들은 미세 피브릴과 이러한 피브릴들이 서로 다발을 형성하여 강력한 네트워크 구조를 이루고 있다.²⁾ 이들 셀룰로오스 분자들은 비스듬히 연결된 직선상의 다발을 형성하는 결정 구조를 가지고 있는데, 이러한 결정 구조 내에 셀룰로오스 분자들끼리의 결합이 불규칙하게 이루어져 있는 비결정 영역과 소위 '결점(defect)'이라 불리는 뒤틀림 또는 포개진 부분을 종종 포함하고 있는 것으로 알려져 있다.³⁾ 셀룰로오스 분자 내에 결정영역과 비결정영역은 셀룰로오스 다발 내에 무작위로 분포되어 있는데 셀룰로오스의 특성에 많은 영향을 주는 이러한 결정영역과 비결정영역의 상대적 분포 정도를 일반적으로 상대결정지수(relative crystallinity index(CrI))로 정량화하여 나타낸다. 이러한 결정화도는 측정방법에 따라 다르게 산출되어 실제 셀룰로오스 결정화 정도를 정확하게 정량하기는 매우 어려운 일로 알려져 있다. 그럼에도 불구하고 실제 상대결정지수(CrI) 값은 셀룰로오스의 평균 결정화도와 물리 및 화학적 처리에 의한 결정화도 변화 등을 평가하는데 널리 사용되어 왔다.⁴⁾ 현재 결정화도를 평가하기 위해서 X-ray, 전자, 중성자 등에 의한 산란법 중 X-ray에 의한 회절정도를 평가하는 방법이 가장 많이 사용되고 있는데, 추가적으로 IR, FT-IR, Raman 및 NMR 분광법 등의 방법들도 적용되고 있다.⁵⁾ 결정화도는 셀룰로오스의 화학적인 반응성과 밀접한 관련이 있고,⁶⁾ 특히 고순도 셀룰로오스를 기반으로 제조되는 용해용 펄프에서 이러한 화학적 반응성은 매우 중요한 품질 인자라고 할 수 있다.⁷⁾

현재 용해성 셀룰로오스의 원료로 면과 목재섬유가 많이 사용되고 있는데 특히, 면셀룰로오스의 경우 원료 자체에 포함된 소량의 단백질, 왁스, 펙틴, 무기물 등을 제외하면 순수한 α -셀룰로오스로 구성되어 있고, 표백 등의 정제 과정 후에는 순도 99% 이상의 α -셀룰

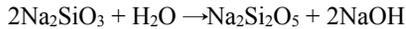
로오스를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 셀룰로오스 자체가 목재섬유 유래 셀룰로오스보다 높은 중합도를 가지고 있기 때문에 정제 과정에서의 중합도 저하를 최소화할 수 있는 장점이 있어 매우 우수한 용해성 펄프 원료로 활용되어 왔다.⁸⁾ 실제 면이나 목재섬유로부터 용해성 펄프의 제조를 위해서는 우선 95% 이상의 고순도 α -셀룰로오스를 추출하여야 하는데 이를 위하여 다양한 표백처리가 적용되어 왔다. 특히 목재섬유의 경우 잔류 리그닌의 제거효율이 뛰어난 염소표백이 많이 사용되었지만 1980년대에 염소표백 후 방류수에 폴리염화다이옥신과 푸란 화합물 등의 독성물질이 검출되면서 염소를 대체할 수 있는 친환경적인 방법들이 개발되어 왔다.⁹⁾ 대표적인 방법으로 산소, 오존, 과산화수소, 효소 등을 이용한 TCF(Total Chlorine Free) 표백을 들 수 있는데 이러한 표백방법을 적용시 제품의 품질이 저하되는 단점이 있어 실제로는 ClO_2 를 이용한 ECF(Elemental Chlorine Free) 펄프가 2001년 유럽, 미국, 캐나다에서 전체 표백법의 약 96% 이상을 차지하게 되었다.¹⁰⁾

TCF 표백 중 과산화수소는 셀룰로오스 기반 천연섬유 산업에서 가장 널리 사용되고 있는 친환경표백제로서 최적의 표백조건에서 셀룰로오스의 저분자화(degradation)가 거의 발생하지 않고, 단독으로 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있다.¹¹⁾ 과산화수소는 pH 및 온도가 증가함에 따라 perhydroxyl anion(HOO^-)이 많이 생성되어 표백작용이 활발하게 일어나지만 표백액 내에 금속이온이 증가하면 금속이온에 의해 과산화수소의 분해를 증가시켜 아래와 같이 hydroxyl radicals($OH\bullet$)의 생성을 촉진시킴으로서 셀룰로오스의 저분자화를 가속화시키는 특징이 있다. 따라서 이를 방지하기 위해서 규산나트륨, 황산마그네슘, EDTA 등을 적용하는 기술들이 소개되었다.¹²⁻¹³⁾



이러한 과산화수소 표백시 적용되는 보조제 중에서도 특히 규산나트륨은 알칼리 과산화수소 표백 시 pH 완충제로 과산화물의 분해를 현저히 감소시켜 표백액 자체의 내부 안정성을 높여줄 뿐만 아니라 금속이온 표

면에 보호막 형성, 펄프와의 반응을 용이하도록 해주는 침투제 역할을 동시에 수행하는 장점이 있어 표백 효과를 높여주는 것으로 보고되었는데,¹⁴⁻¹⁵⁾ 규산나트륨이 pH 완충제로서 역할을 하는 이유는 아래 반응에 의해 지속적으로 알칼리가 생성되기 때문으로 알려져 있다.¹⁵⁾



$$\% \text{ Total Alkali} = \% \text{ NaOH} + [0.115 \times \% \text{ Na}_2\text{SiO}_3] (\text{as applied as a } 41^\circ \text{Be solution})$$

따라서 본 논문에서는 용해성 셀룰로오스 제조를 위한 면의 과산화수소 표백 시 이러한 규산나트륨의 적용 등에 의한 셀룰로오스의 중합도 저하 변화정도를 평가하고 중합도 저하를 최소화 할 수 있는 공정조건에 대하여 알아보하고자 하였다. 또한 면 셀룰로오스의 중합도 변화에 따라 결정화도의 변화를 평가하여 표백공정에 의한 셀룰로오스의 특성변화를 살펴보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에 적용된 면셀룰로오스 원료는 정선 처리된 중국산 second cut linter(2011년산)를 적용하였고 적용된 면 원료의 회분과 백색도는 각각 1.3% (900℃, 4시간), 34.4%로 나타났다.

2.2 실험 방법

2.2.1 표백 및 세척

표백처리에 의한 결정화도 변화를 최소화하기 위해 일반적인 면펄프 제조 공정에서 이루어지는 증해 및 표백의 2단계 과정을 따르지 않고 증해와 표백을 동시에 실시하는 처리공정을 적용하였다. 이때 과산화수소의 표백처리 농도는 10%(액비 9:1)로 하였고, 전건섬유 10 g을 계량하여 미리 조성된 표백액 90 g과 상온에서 혼합하였다. 표백액 조성은 증류수, 과산화수소, 규산나트륨(41° Be)을 순서대로 투입하였고, 최종 pH가 11이 되도록 수산화나트륨으로 조정하였다. 원료와 표백액은 손으로 충분히 혼합하여 표백액에 의해 원료가 잘 침지되도록 하였고, 폴리에틸렌 봉지에 넣고 밀봉기를

이용하여 2중 밀봉하였다. 원료와 표백액의 혼합 후 100℃로 미리 데워진 항온수조에 투입하였고, 이후 60분 동안 100℃ 항온수조에서 반응시켰다. 폴리에틸렌 봉지는 무거운 금속으로 눌러서 충분히 잠기도록 하였고, 60분 후 곧바로 꺼내어 밀봉을 해제하고 pH 측정을 위해 폐액을 채취하였다. 얻어진 처리시료는 5 L의 증류수로 10초간 손으로 세척 후 300 μm mesh의 채로 거르고, 전체 무게가 30 g정도 되도록 탈수시켰다. 이러한 과정을 4회 반복한 후, 증류수로 세척하여 처리시료를 제조하였고 이후 상온에서 건조하여 그 특성변화를 평가하였다.

2.2.2 잔류 과산화수소 함량 측정

과산화수소의 투입량 대비 잔류 과산화수소 함량을 측정하였다. 먼저 표백 후 폐액을 정확히 1 g을 채취하여 메스플라스크에 넣고 250배로 희석하였다. 이 용액 25 mL를 취하여 250 mL 삼각플라스크에 옮기고 0.01 N 황산 용액 20 mL를 가한 후, 0.01 N 과망간산칼륨 용액(농도계수=1)으로 연한 보라색이 될 때까지 적정하였다. 이때 얻어진 데이터를 Eq.[2]에 적용하여 잔류 과산화수소의 함량을 구하였다.

$$\text{Residual contents of } \text{H}_2\text{O}_2 (\%) = \frac{V \times f \times 0.0017007}{W \times \frac{25}{250}} \times 100$$

Eq.[1]

W : 시료의 사용량(g)

V : 0.01 N 과망간산칼륨 소비량(mL)

f : 0.01 N 과망간산칼륨 농도계수

2.2.3 백색도 측정

백색도는 KS M ISO 2470(2006)에 의거 ISO 백색도 측정기를 이용하여 평가하였다. 백색도 측정을 위한 쉬트 제조를 위해 건조된 시료 5 g을 증류수 500 mL와 혼합하여 분쇄기로 15초간 분쇄 후 부호너 깔대기를 이용하여 여과탈수 시켰다. 탈수된 시트를 3.5 kg/cm² 압력의 롤프레스를 3회 통과시켜 압착탈수 시키고, 40℃의 건조기에서 5시간 동안 건조한 후 백색도를 측정하였다.

2.2.4 중합도 측정

중합도 측정을 위해 상온 건조된 시료를 23 ± 1℃, 50

±2%의 항온항습실에서 24시간 조습처리 후 평형함수율을 측정하여 시료를 채취하였고, 점도는 Tappi standard T230 om-94에 의거 CED(Cupriethylenediamine) 용액을 이용하여 평가하였다. 각 시료의 점도를 측정한 후 다음 Eq.[2]에 의하여 DP로 환산하였다.¹⁶⁾

$$DP = 961.38 \times \log \eta_T - 245.3 \quad \text{Eq.[2]}$$

η_T : the TAPPI T230 viscosity in cP

2.2.5 α -셀룰로오스 함량 측정

각 시료의 α -셀룰로오스 함량은 KS M 7044에 의거하여 측정되었다. 이러한 α -셀룰로오스 함량으로 α -셀룰로오스의 순도를 유추하였다.

2.2.6 결정화도 측정

결정화도 측정은 백색도 측정을 위해 제작된 시트를 적용하여 이루어졌다. 이때 각 시트를 지름이 13 mm가 되도록 원형으로 잘라서 시료 거치대에 고무찰흙에 붙인 후, 표면이 거치대와 평평하게 고정시킨 다음 XRD(X-ray Diffractometer)를 이용하여 각 시료의 셀룰로오스 결정화도를 측정하였다. 사용된 기기는 PANalytical-X'pert PRO를 이용하였고, 운전조건은 측정범위 0~30°, 스캔속도 1°/min, 전압 40 kV, 전류 30 mA, 측정시간은 5 min로 하였다. 측정된 결과를 바탕으로 결정화도는 Segal법¹⁷⁾과 적분강도법¹⁸⁾을 사용하여 도출하였다. Segal법의 결정화도 도출방법은 002면에서의 최대값과 $2\theta = 18^\circ$ 에서의 최소값으로 Eq.[3]

로 구하였다. 결정화도의 정확한 도출을 위해 $2\theta = 18^\circ$ 근처에서의 최소값을 I_{am} 으로 사용하였다. 적분강도법을 통한 결정화도 도출을 위해 XRD로 측정된 값은 Eq.[4]을 기본으로 하는 소프트웨어 'PROFIT'으로 적분하여 계산하였다. 결정영역과 비결정영역의 구분을 위해 프로그램에서 FWHM(Full-Width-at-Half-Maxium)의 값이 3 \geq 이면 비결정영역, 3 < 이면 결정영역으로 설정하여 계산하였다. 그 후 Eq.[5]에 의거하여 결정화도를 도출하였다. Fig. 1은 'PROFIT' 프로그램에서 결정영역과 비결정영역 peak를 설정한 이미지를 나타낸 것이다.

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad \text{Eq.[3]}$$

CrI : the relative degree of crystallinity

I_{002} : the maximum intensity of the 002 lattice diffraction

I_{am} : the intensity of diffraction in the same units at $2\theta = 18^\circ$

$$G_{jk} = r \frac{C_0^{d/2}}{H_k \pi} [1 + C_0 x_{jk}^2]^{-1} + (1-r) \frac{C_1^{2/1}}{H_k \pi^{1/2}} \exp[-C_1 x_{jk}^2] \quad \text{Eq.[4]}$$

$$\%C = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad \text{Eq.[5]}$$

%C : Crystallinity (%)

A_c : the areas under the crystalline peaks

A_a : the amorphous halos

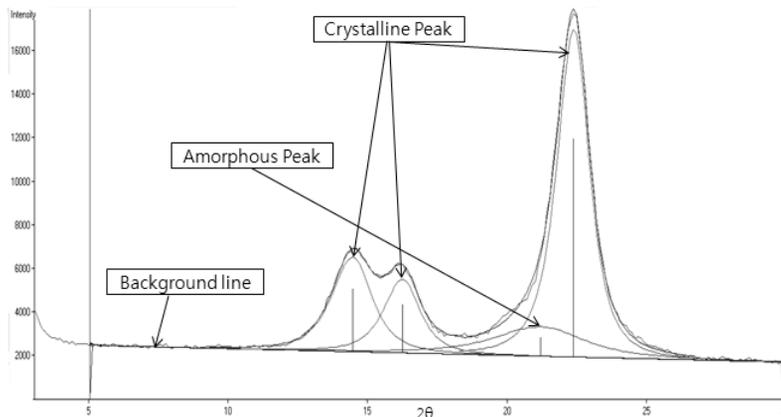


Fig. 1. The image of the peak and the background to set crystalline region and amorphous region from XRD data of cotton cellulose.

3. 결과 및 고찰

3.1 온도, 표백시간에 따른 섬유 특성 변화

본 실험에서는 표백처리 시간과 온도가 면셀룰로오스의 중합도 및 백색도가 어떠한 변화를 보이는지 살펴보고자 하였다. Fig. 2에서 나타난 바와 같이 중합도의 경우 표백시간이 증가함에 따라 처음 30분까지는 급격하게 감소하였지만 그 이후에는 완만하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 특히 온도가 높을수록 그 감소폭은 더 커지

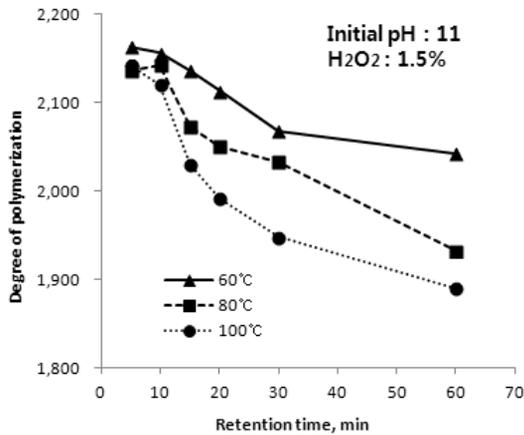


Fig. 2. The changes in DP according to the temperature and the retention time with 1.5% addition amount of H₂O₂.

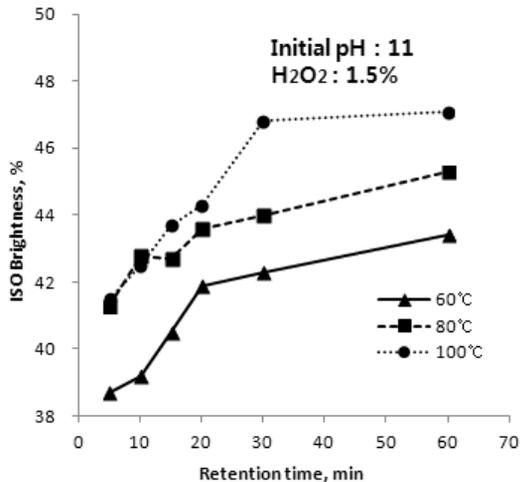


Fig. 3. The changes in brightness according to the temperature and the retention time with 1.5% addition amount of H₂O₂.

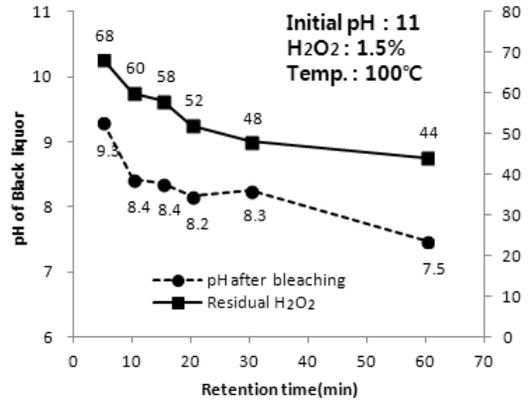


Fig. 4. The changes in pH and the residual H₂O₂ according to the retention time with 1.5% addition amount of H₂O₂ at the temperature of 100°C.

는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 3에서 나타난 백색도의 경우에도 처음 30분까지의 증가폭이 그 이후보다 더 큰 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들은 과산화수소 표백공정에서 온도와 시간이 최종 제품 물성을 결정하는 매우 중요한 인자라는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4에서는 100°C에서 표백처리 시간에 따라 표백 후 폐액의 pH, 잔류 과산화수소 함량을 나타낸 것이다. 결과에서 알 수 있듯이 표백시간이 증가함에 따라 과산화수소의 표백작용에 의해 산화가 진행되면서 pH와 잔류 과산화수소의 함량이 지속적으로 감소한다는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 과산화수소, 규산나트륨 첨가량에 따른 면 셀룰로오스 특성 변화

과산화수소와 규산나트륨 첨가량에 따른 표백처리 후 면 셀룰로오스의 중합도와 백색도 변화를 관찰하였다. Figs. 5~6에서 보는 것처럼 과산화수소 및 규산나트륨의 투입량이 증가함에 따라 백색도는 증가하였지만 중합도의 경우에는 규산나트륨 2% 첨가까지는 증가하는 경향을 나타내었지만 4% 첨가에서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 그리고 규산나트륨을 첨가하지 않았을 때 중합도는 과산화수소의 산화작용에 의해 지속적으로 감소하였다.

Fig. 7은 규산나트륨의 첨가량에 따라 표백 후 폐액의 pH를 나타낸 것인데, 규산나트륨 첨가량에 따라 pH

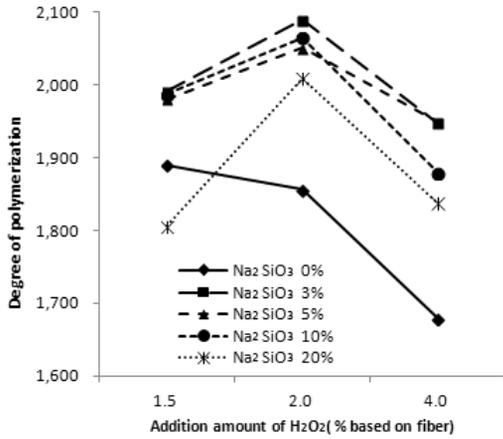


Fig. 5. The changes in DP depending on the addition amount of H₂O₂ and Na₂SiO₃.

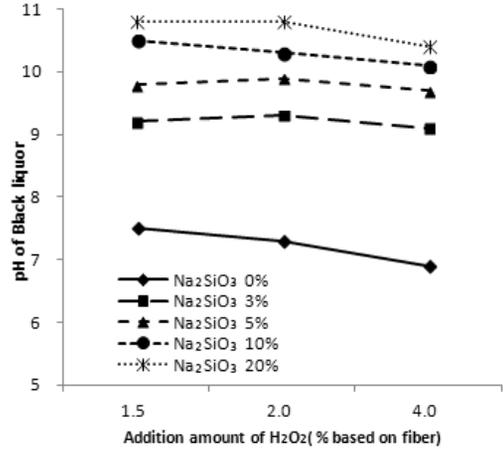


Fig. 7. The changes of Brightness depending on the addition amount of H₂O₂ and Na₂SiO₃.

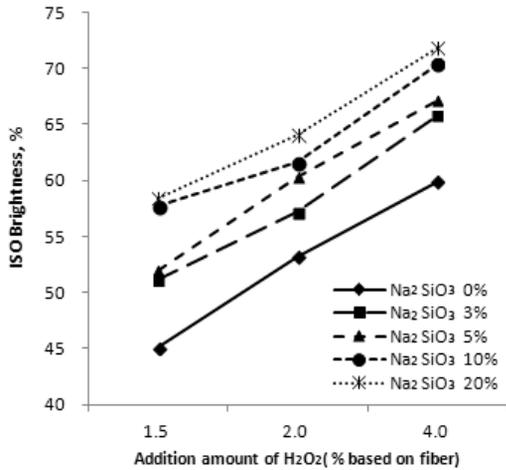


Fig. 6. The changes of Brightness depending on the addition amount of H₂O₂ and Na₂SiO₃.

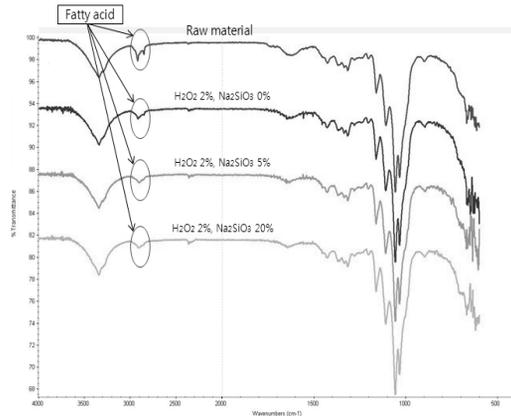


Fig. 8. The FT-IR data depending on the addition amount of Na₂SiO₃ with 2% of H₂O₂.

가 비례적으로 높아지는 것을 알 수 있다. 이는 규산나트륨이 물과 반응하여 지속적으로 알칼리를 생성하여 나타난 결과로 생각된다. 또한 규산나트륨의 첨가량이 증가함에 따라 셀룰로오스에 포함된 왁스의 구성분인 지방산이 Fig. 8의 FT-IR 이미지에서 보는 것처럼 지속적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 그리고 O-H peak의 세기도 점점 줄어들어 것을 보아 전체 중합도도 감소된다는 것도 확인할 수 있었는데 이는 Menaehem 등¹⁹⁾의 연구 결과와 일치되는 내용이다.

면 셀룰로오스의 물성을 고려한 최적 표백조건을 도

출하기 위하여 과산화수소 및 규산나트륨의 첨가량을 변화시켜 종합적인 평가를 실시하여 Table 1에 정리하여 나타내었다. Table 1에서 보는 것처럼 표백처리 후 셀룰로오스의 α-cellulose 함량, 즉 순도는 과산화수소 및 규산나트륨의 첨가량이 증가함에 따라 불순물들의 제거량도 증가되어 97% 이상으로 증가되었고, 백색도의 경우에는 과산화수소의 첨가량이 동일한 상태에서는 규산나트륨의 투입량이 증가함에 따라 지속적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 실제 TMP 표백 시 최적의 알칼리, 규산나트륨, 과산화수소의 투입량에 대해서 연구한 결과에 따르면 TA(Total Alkali)/

Table 1. The changes in the properties of cotton cellulose depending on the bleaching conditions

pH		Total Alkali (%)	TA/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ (% on fiber)	Na ₂ SiO ₃ (% on fiber)	α -cellulose contents (%)	Brightness (%)	DP
initial	Black liquor							
11.0	9.7	0.20	-	0	0	95.0	34.4	2,176
11.0	7.5	0.35	0.23	1.5	0	97.4	45.1	1,890
11.0	9.2	0.80	0.53	1.5	3	97.5	51.1	1,991
11.0	9.8	1.06	0.70	1.5	5	98.3	52.0	1,981
11.0	10.5	1.25	0.83	1.5	10	98.7	57.7	1,987
11.0	10.8	2.30	1.53	1.5	20	98.1	58.4	1,806
11.0	8.4	0.50	0.25	2.0	0	97.3	53.2	1,856
11.0	9.3	1.01	0.50	2.0	3	98.2	57.2	2,090
11.0	9.9	1.21	0.60	2.0	5	98.8	60.3	2,052
11.0	10.3	1.35	0.68	2.0	10	98.6	61.6	2,065
11.0	10.8	2.30	1.15	2.0	20	99.0	64.0	2,009
11.0	8.5	0.64	0.16	4.0	0	97.7	59.9	1,679
11.0	9.1	1.35	0.34	4.0	3	98.0	65.8	1,948
11.0	9.7	1.78	0.44	4.0	5	99.1	67.1	1,949
11.0	10.1	2.35	0.59	4.0	10	99.4	70.4	1,879
11.0	10.4	2.30	0.58	4.0	20	99.2	71.8	1,838

H₂O₂ 값이 0.6, 0.9, 1.2일 때 과산화수소의 투입량이 3, 2, 1%가 되면 최대의 백색도를 발현할 수 있다고 보고된 바 있지만,¹⁴⁾ 면 셀룰로오스의 표백을 실시한 본 실험의 경우에는 백색도가 지속적으로 증가하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다. 셀룰로오스 중합도의 경우는 규산나트륨을 3% 투입했을 때 가장 높은 것으로 나타났고, 5% 이상에서는 투입량이 증가함에 따라 지속적으로 감소하였다. 이와 관련하여 Setnius 등은 규산나트륨을 첨가하지 않았을 때는 pH가 급격하게 낮아져 표백작용기인 perhydroxyl ion(OOH⁻)보다 hydroxyl radicals(OH[·])에 의해 셀룰로오스의 중합도가 급격히 감소하였다고 보고한바 있다.¹²⁾ 하지만 규산나트륨 3% 조건에서는 pH가 유지 되었을 뿐만 아니라 원료 내에 존재하는 금속이온에 의한 과산화수소의 급격한 분해가 감소하여 백색도가 증가하였고, 또한 pH가 높게 유지되어 라디칼에 의한 셀룰로오스의 분해가 최소화되어 중합도가 유지되는 것으로 판단된다. 규산나트륨 5% 이상에서는 백색도는 지속적으로 증가하였지만 규산나트륨과 물의 반응으로 생성된 알칼리와 과산화수소의 hydroxyl radicals에 의해 중합도는 지속적으로 감소하는 것으로 나타났다.

3.3 표백조건에 따른 면 셀룰로오스 결정화도 변화

셀룰로오스의 결정화도는 동일한 X선 회절법으로 평가하였는데 동일한 데이터로부터 Segal법과 적분강도법을 각각 적용하여 분석방법에 따른 차이를 살펴본다. Table 2에서 보는 것처럼 Segal법을 적용하는 경우에는 적분강도법에 비해 비교적 높은 결정화도 값은 나타내는 특징이 있는 것을 확인할 수 있었다. 실제로 본 실험에 있어서 적분강도법을 이용한 결정화도(G_{jk}) 값은 표백 조건에 따라 차이가 뚜렷하게 나타났지만, Segal 등이 제안한 방법으로 산출된 결정화도(Cr₁)는 대부분의 시료가 거의 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있었다. 이렇게 동일한 X선 회절 데이터를 분석함에 있어서 분석방법에 따라 결정화도 값이 달라지는 것을 확인하였고 본 실험에서는 면 셀룰로오스 결정화도의 특성 변화를 좀 더 세밀하게 평가할 수 있는 적분강도법을 적용하여 평가하였다.

본 실험에서는 면셀룰로오스의 규산나트륨의 첨가량은 일정하게 유지하고, 과산화수소의 첨가량 변화에 따라 평가하였다. Fig. 9는 규산나트륨 첨가량이 0, 3, 5, 10, 20%일 때 과산화수소 투입량에 따른 결정화도

Table 2. The differences in crystallinity of cotton cellulose depending on the Segal method and the Pseudo-weight function

H ₂ O ₂ (% on fiber)	Na ₂ SiO ₃ (% on fiber)	DP	Crystallinity	
			Cr ₁	G _{jk}
0	0	2,176	80.9	64.9
1.5	0	1,890	84.9	88.3
2.0	0	1,856	84.3	80.1
4.0	0	1,679	83.5	82.0
1.5	3	1,991	84.0	88.7
2.0	3	2,090	84.6	89.8
4.0	3	1,948	83.0	75.6
1.5	5	1,981	83.8	78.7
2.0	5	2,052	84.0	88.7
4.0	5	1,949	83.7	73.1
1.5	10	1,987	82.7	73.5
2.0	10	2,065	83.9	80.3
4.0	10	1,879	82.6	75.4
1.5	20	1,806	83.5	72.7
2.0	20	2,009	83.4	83.6
4.0	20	1,838	83.6	81.1

의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼 규산나트륨을 사용하지 않았을 때는 과산화수소 투입량이 2% 일 때 가장 낮은 결정화도를 보였지만, 규산나트륨을 사용하였을 때는 과산화수소 투입량이 2% 일 때 가장 높은 결정화도를 보였다. 그리고 과산화수소 투입량이 1.5%에서 2%로 증가함에 따라 결정화도도 증가하는 경향을 나타냈지만, 2%에서 4%로 증가했을 때는 감소하는 경향을 보였다. 즉 면 셀룰로오스의 경우 가장 높은 결정화도는 규산나트륨의 투입량에 관계없이 과산화수소 투입량이 2%일 때인 것으로 나타났다.

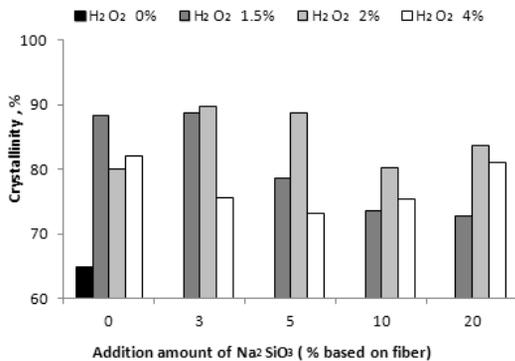


Fig. 9. The effects of the addition amount of H₂O₂ and Na₂SiO₃ on the crystallinity of cotton cellulose.

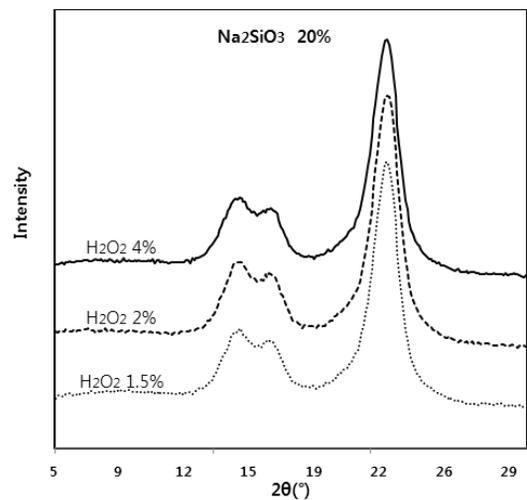


Fig. 10. The XRD graph according to the addition amount of H₂O₂ with Na₂SiO₃ 20%.

4. 결론

본 연구에서는 중국산 면린터로부터 용해성 셀룰로오스를 제조하기 위한 표백처리 조건에 따른 셀룰로오스의 특성변화를 살펴보았다. 특히 친환경적 표백방법으로 과산화수소와 규산나트륨을 적용하여 각각의 침

가량에 따른 면 셀룰로오스의 순도변화, 백색도, 중합도 및 결정화도 등의 변화를 비교 평가하였다. 결정화도의 평가에서 X선 회절값의 분석시 Segal법과 적분강도법을 각각 적용하여 비교하였고 실제 결정화도의 변화에 민감하게 나타나는 적분강도법을 적용하여 면셀룰로오스 결정화도 변화를 분석하였다.

다양한 투입조건에서 실험한 결과 과산화수소 표백시 규산나트륨의 사용량이 증가함에 따라 셀룰로오스의 백색도는 지속적으로 증가하였지만, 중합도와 결정화도(Gjk)의 경우에는 과산화수소 투입량이 2% 일 때 가장 높은 값을 나타내고 이후 감소하는 경향을 확인하였다. 이는 과산화수소 2% 투입 조건에서 원료 내에 존재하는 펙틴, 왁스와 같은 저분자 물질들이 규산나트륨이 물과 반응하여 생성된 알칼리에 의해 효과적으로 제거됨과 동시에 pH가 적절하게 유지되어 과산화수소에 의한 표백효율이 상대적으로 높기 때문인 것으로 판단되었다. 향후 이러한 본 연구의 결과들은 면 셀룰로오스의 구조적 손실없이 고부가가치 용해성 셀룰로오스의 표백을 위한 조건 도출에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업(Grant No. 10035477)의 지원을 받아 수행되었음.

Literature Cited

1. Wang, Y., Zhao, Y., and Deng, Y., Effect of enzymatic treatment on cotton fiber dissolution in NaOH/urea solution at cold temperature, *Carbohydrate Polymers* 72(1):178-184 (2008).
2. Engstrom, A. C., Ek, M., and Henriksson, G., Improved accessibility and reactivity of dissolving pulp for the viscose process : pretreatment with monocomponent endoglucanase, *Biomacromolecules* 7:2027-2031 (2006).
3. Gumuskaya, E., Usta, M., and Kirci, H., The effects of various pulping conditions on crystalline structure of cellulose in cotton linters, *Polymer Degradation and Stability* 81(3):559-564 (2003).
4. Gumuskaya, E., and Usta, M., Dependence of chemical and crystalline structure of alkali sulfite pulp on cooking temperature and time, *Carbohydrate Polymers* 65(4):461-468 (2006).
5. Zugenmaier, P., *Crystalline cellulose and derivatives ; characterization and structure*, Springer, Germany, pp.4-5 (2008).
6. Ward, K., Crystallinity of cellulose and its significance for the fiber properties, *Textile Research J.* 20(6):363-372 (1950).
7. Ibarra, D., Kopcke, V., Larsson, P. T., Jaaskelainen, A. S., and Ek, M., Combination of alkaline and enzymatic as a process for upgrading sisal paper-grade pulp to dissolving-grade pulp, *Bioresource Technology* 101(19): 7416-7423 (2010).
8. Menachem, L., and Stephen, B. S., *Fundamentals and Preparation, Part. B*, Marcel Dekker, New York, p.113 (1983).
9. de Sousa, F., Kolar, M. C., and Kringstad, K. P., Influence of chlorine ratio and oxygen bleaching on the formation of PCDFs and PCDDs in pulp bleaching ; Part. 1 : a laboratory study, *Tappi J.* 72(4): 147-153 (1989).
10. Ek, M., Gellerstedt, G., and Henriksson, G., (ed.), *Pulp and paper chemistry and technology ; Vol. 1, Wood Chemistry and Wood Biotechnology*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, p.175 (2009).
11. Lewin, M., *Cellulose and synthetic fiber bleaching ; Chapter 2. Bleaching of cellulosic and synthetic fabrics*, Jerusalem, p.176-177 (1984).
12. Stenius, P., *Papermaking Science and Technology ; Book.3, Forest Products Chemistry*, Fapet Oy, Helsinki, pp.88-89 (2000).
13. Carlton, W. D., and Douglas, W. R., (ed.), *Pulp Bleaching - Principles and Practice; Chapter VI: Peroxide Bleaching of (Chemi)mechanical pulps*, TAPPI Press, Atlanta, pp.463-473 (1996).
14. Ali, T., McArthur, D., Stott, D., Fairbank, M., and Whiting, P., The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp; 2.The effects of time and temperature, 73rd Annual Meeting Reprints, CPPA, Montreal (1987).
15. Martin, L. S., The role of alkali in peroxide bleaching, *TAPPI J.* 48(9): 535-540 (1965).

16. Michael, J. K., (ed.), Pulp and paper manufacture: Third edition; Vol. 5. Alkaline Pulping, Joint executive committee of the vocational educational committees of the pulp and paper industry, Canada, p.405 (1989).
17. Segal, L., Greely, J. J., Martin, A. E., and Conrad, C. M., An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer, *Textile Research J.* 29:786-794 (1959).
18. Filho, G. R., de Assuncao, R. M. N., Vieira, J. G., Meireles, C. da S., Cerqueira, D. A., Barud, H. da S., Ribeiro, S. J. L., and Messaddeq, Y., Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: crystallinity and thermal properties, *Polymer Degradation and Stability* 92(2):205-210 (2007).