

물리화학적 처리에 의한 린터의 결정성 변화에 관한 연구

박희정 · 손하늘 · 서영범[†]

접수일(2014년 8월 12일), 수정일(2014년 8월 18일), 채택일(2014년 8월 20일)

Cotton Linter Crystallinity Variations Caused by Electron Beam Irradiation and Acid Treatment

Hee Jung Park, Ha Neul Sohn and Yung Bum Seo[†]

Received August 12, 2014; Received in revised form August 18, 2014; Accepted August 20, 2014

ABSTRACT

The crystallinity and molecular weight of cotton linter need to be controlled to be more easily dissolved in NMMO during manufacture of clothing fabrics. Electron beam irradiation and sulfuric acid treatment were used as pre-treatment to reduce molecular weight of cotton linter more efficiently, and after the pre-treatment, peroxide bleaching was followed in alkaline condition. After those processes, the crystalline indices of the cotton linters were measured by XRD method, and other properties such as their alpha cellulose contents and degree of polymerization were measured. It was found that the crystallinity index of cotton linter was decreased as the irradiation of electron beam increased while increased as the dose of sulfuric acid increased. These results strongly suggested that electron beam damaged the crystalline structure of the cellulose directly while sulfuric acid dissolved mostly non-crystalline area of the cellulose structure.

Keywords: Cellulose crystallinity, electron beam irradiation, sulfuric acid, alpha cellulose, degree of polymerization, cotton linter

1. 서론

다양한 식물체에 존재하는 셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부한 천연고분자이자 고등식물의 주 구성성

분으로 현재 제지 및 방직 산업, 바이오에탄올을 비롯한 다양한 분야에서 이용되고 있다.^{1,2)} 현재 셀룰로오스계 펄프를 대량으로 얻을 수 있는 주된 원천은 목재이며, 펄프제지산업에 근간을 이루고 있다. 또한 다양

• 충남대학교 환경소재공학과 (Dept. of Bio-based Materials, Coll. of Agri. and Life Sci., Chungnam National Univ., Daejeon, Yousung-Gu, Gung-Dong, 305-764)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: ybseo@cnu.ac.kr

한 산업의 친환경 원천소재로 사용되고 있으며, 최근 방직용 섬유산업에서 주목을 받고 있는 리오셀(Lyocell)의 주원료가 되기도 한다. 1997년 오스트리아 렌징사에서는 목재펄프를 친환경 셀룰로오스 용제인 NMMO(N-methylmorpholine N-oxide)에 용해하여 제조한 리오셀 제품을 전 세계에 독점적으로 공급하고 있다. 그러나 목재의 과도한 사용이 온실가스 제거에 어려움을 초래함으로 환경적인 문제로 대두되면서, 이를 대체할 원료에 대해 다각도로 연구가 진행되고 있다.^{3,4)} 면(cotton)은 알파셀룰로오스 함량이 95% 이상이며, 목재와는 달리 매년 지속적인 수확을 할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 또한 목재를 원료로 만드는 재생 섬유(regenerated fiber)인 리오셀은 강도가 우수하고, 생산과정이 친환경적인 장점이 있지만 옷감을 만들면 마찰이 가해질 때에 피브릴이 많이 발생하여 문제가 되고 있으며, 이를 극복하기 위한 연구들이 다양하게 진행되고 있다. 하지만 최근 면린터를 NMMO에 용해하여 제조한 방직용 재생섬유가 목재펄프로 제조한 리오셀 섬유보다 피브릴 발생이 적다는 연구들이 발표되고 있다.⁵⁻⁷⁾ 면 린터의 이러한 장점을 살려서 산업적으로 이용할 수 있다면 목재펄프로 제조되는 리오셀을 능가하는 고급 제품의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

면 린터 펄프를 NMMO에 효과적으로 용해시키기 위해서는 중합도 800-1500으로 조정하는 것이 필요한데, 이는 CED(cupriethylenediamine)점도로는 5-10 cPs로 나타나게 된다. 또한 고급 방직용 섬유로 제조하기 위해서는 알파셀룰로오스 함량과 펄프의 순도를 나타내는 백색도가 높아야 한다. 결정화도도 중요한데, 결정화도가 낮은 것이 NMMO의 용해에 있어서 유리하다. 하지만 결정화도가 옷감의 품질에 미치는 영향에 있어서는 다양한 의견이 존재하므로, 필요에 따라 결정화도를 조절할 수 있는 기술을 확보하는 것이 필요하다고 판단된다. 결정화도 측정방법에는 다양한 방법이 존재하지만 크게 XRD 방법과 NMR을 이용한 방법으로 분류할 수 있다.⁸⁻¹¹⁾ XRD는 결정화도를 측정할 때 각도별로 측정된 반사강도곡선에서 peak height 법, peak deconvolution 법, amorphous cellulose 부분의 제거법 등을 사용하여 결정화도를 측정하게 된다.⁹⁾

본 연구의 선행연구에서는 전자빔 조사(electron beam irradiation)와 황산처리의 전처리를 면 린터에 실시하는 경우 면 린터 펄프를 NMMO에 용해 가능한

점도로 쉽게 조절할 수 있다는 것을 확인하였다.⁴⁾ 전자빔공정은 물의 사용량을 현저히 줄이며, 면 린터의 분자량을 조절하였으며, 황산은 적은 양의 사용으로도 중합도를 효과적으로 떨어뜨리며, 백색도 향상을 가져왔다.^{4,12-14)} 두 가지 전처리 방법은 기존의 가성소다와 과산화수소를 이용한 공정의약품사용량을 현저히 줄일 수 있는 결과를 가져왔다. 본 연구에서는 면 린터 전처리에 사용되었던 전자빔, 황산 처리를 실시하는 과정에서 이들 공정에 의해 면 린터의 결정화도가 어떻게 영향을 미치는지 조사하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

면섬유는 목화로부터 채취되며 크게 씨앗과 씨앗에 붙어있는 린터(linter), 씨앗에 분리되어있는 스테이플(staple)로 구분이 된다. 씨앗에서 린터섬유를 분리되는 과정(de-linting 공정) 시 첫 번째 컷팅을 하여 얻어진 린터를 1st cut linter라 하며, 두 번째 컷팅으로 얻어진 섬유를 2nd cut linter 라고 한다. 본 연구에서는 한국 조폐공사에서 제공받은 중국산 1st cut linter 섬유를 이용하였다.

2.2 면 펄프 제조

2.2.1 면 린터 전처리

전자빔과 황산 전처리가 면 린터 펄프의 분자량, 중합도, 결정화도, 알파셀룰로오스 함량에 어떤 영향을 미치는지 확인하기 위해 알칼리조건에서 과산화수소를 이용하는 표백공정을 실시하기 전에 다음과 같이 전처리를 실시하였다.

2.2.1.1 전자빔 전처리

전자빔 처리는 1회 조사 시 2 kGy 에너지가 샘플에

Table 1. Electron beam accelerator for irradiation

Current	1.9 mA
E-beam energy	2.5 Mev
Conveyor speed	10 m/min
Window-target distance	30 cm
Window length & width	150 cm & 7.5 cm

처리되었으며 전자빔 조사 횟수를 조절하여 8, 10, 12, 14 kGy로 조사하였다. 0 kGy는 전자빔 처리를 하지 않은 원료이다. 전자빔처리는 대전에 있는 주)이비테크에서 실시하였고 구체적인 처리조건을 Table 1에 나타내었다.

2.2.1.2 산 전처리

산 전처리로는 황산을 전처리로 사용하여 면 린터의 표백공정 이전에 실시되었고, 0, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0%로 산의 농도를 달리하여 100°C에서 30 분간 실시하였다. 0%의 경우 황산의 첨가가 없이 물을 이용하여 동일조건에서 처리하는 자기 가수분해(auto-hydrolysis)을 실시하였다. 자기 가수분해법은 처리시간이 짧아 에너지 사용량이 적으며 폐액이 적게 발생하는 장점을 갖고 있다.¹⁵⁾

2.2.2 표백조건

전자빔이나 황산의 전처리가 끝난 샘플들은 알칼리 조건에서 과산화수소 표백을 실시하였다. 면 린터의 건조중량에 대해 가성소다는 8, 10, 12%를 각각 사용하였으며, 과산화수소는 5%를 사용하였다. 반응은 30 분에 걸쳐 100°C 도달 후 60 분간 온도를 유지하였다. 액비를 10:1로 하였으므로 가성소다의 농도는 0.2-0.3 N로서 cellulose II 형태로의 결정구조의 변화는 기대하기 어려웠다.⁸⁾ 실제 XRD 측정에서도 cellulose II 형태가 전혀 발견되지 아니하였다. 전처리 없이 가성소다와 과산화수소의 첨가량을 높여서 전처리 경우와 동일한 면 린터의 분자량을 달성하기도 하였는데, 이때는 가성소다를 15-20% 사용하였고, 과산화수소는 18%로 고정하였다. 이 경우에도 가성소다의 농도는 0.375-0.500 N이여서 cellulose II 형태가 발견되지 아니하였다.

2.3 결정화도의 측정

결정화도의 측정은 Park 등이 XRD의 peak height 법, peak deconvolution 법, amorphous subtraction 법에 대해 NMR 을 사용하는 방법과 비교하여 상세히 설명하였는데, 특히 peak height 법은 cellulose II의 경우 사용할 수 없으며, NMR 법에 비해 결정화도 값이 매우 큰 점을 지적하였다.⁹⁾ 하지만 상대적인 결정화도 값을 서로 비교할 때에는 NMR 측정값과 동일한 순서가 될

수 있다고 밝혔다. Park의 데이터를 이용하여 분석한 결과 오히려 peak height 측정값들이 NMR 측정값과 더 높은 상관관계를 보이고 있음을 Fig. 1에서 보이고 있다.⁹⁾ 결정화도 절대값의 측정방법이 아직까지 불분명한 현실에서 본 연구에서는 NMR 방법과 가장 잘 일치하는 peak height 법을 사용하였다.

결정화도 측정을 위해 한국조폐공사가 소유하고 있는 PANalytical (Almelo, Netherlands)사의 X'pert pro MPD를 사용하였으며, tension 40 KV, current 20 mA, 시작점은 3.0525도 (2θ), 끝점은 39.9075도 (2θ)로 하였으며, offset 은 0.1도 (2θ), scan step time 은 186.66 초로 측정하였다. XRD를 이용한 결정화도의 측정은

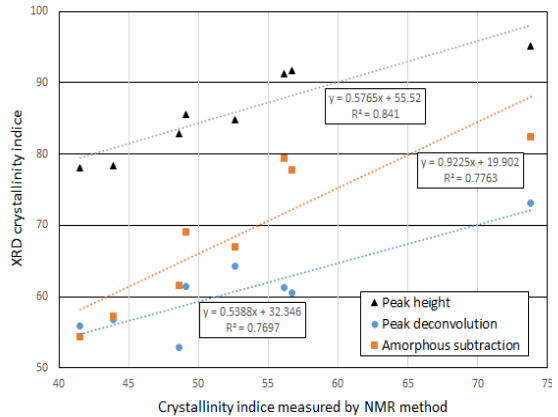


Fig. 1. Relationship of NMR method with XRD peak height, XRD peak deconvolution, and XRD amorphous subtraction method in the measurement of crystallinity index (obtained and plotted the data from reference 9).

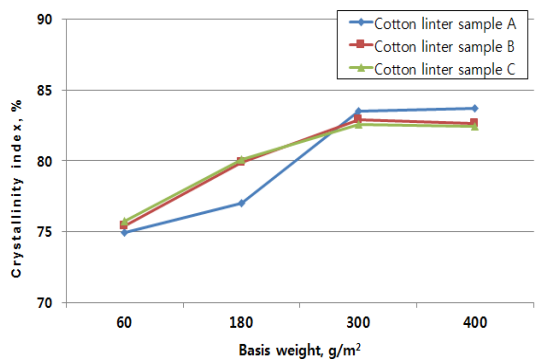


Fig. 2. Change of cotton linter crystallinity index according to their basis weight.

표백공정까지 마친 면 린터를 1-2 mm 크기로 잘라서 평량 300 g/m² 이상의 패드형 샘플을 만들어 측정하였다. Fig. 2는 본 연구에서 제조된 면 린터의 경우 샘플패드의 평량에 따른 결정화도 값을 보이고 있다.

2.4 알파셀룰로오스 함량 측정

면 펄프의 알파셀룰로오스 함량은 KSM 7044에 의거하여 측정하였으며, 다음 식을 이용하여 알파셀룰로오스 함량을 계산하였다.

$$\text{alpha cellulose(\%)} = \frac{W}{S \times R} \times 100$$

W : 잔류 섬유 건조무게 (g)

S : 시료 (g)

R : 함수율

2.5 CED (Copper(II)-ethylenediamine) 방법을 이용한 점도측정

각 시료의 점도를 평가하기 위하여 전건무게 0.25 g의 시료를 0.5% CED (Copper(II)-ethylenediamine complex)용액에 용해 후 캐논-펜스케 점도계 (Cannon-Fenske)를 이용하여 25±0.1 °C의 온도하에 측정하였다. 유하시간을 측정하여 아래 식에 대입하여 점도 값을 산출하였다.

$$V = Ctd$$

V: 용액의 점도 (cPs)

C: 점도계정수

t: 유하시간

d: 용액의 밀도

3. 결과 및 고찰

3.1 전처리가 없는 경우

전자빔이나 황산의 전처리 없이 가성소다와 과산화수소의 사용으로 면 린터의 분자량을 떨어뜨리는 경우, 상당한 양의 가성소다와 과산화수소가 필요하였다. 실제적으로 가성소다와 과산화수소를 함께 사용하여 1회 처리로서 적절한 면 린터의 분자량을 얻기 위해서는, 면 린터 건량기준으로 각각 18, 20, 25%를 사용

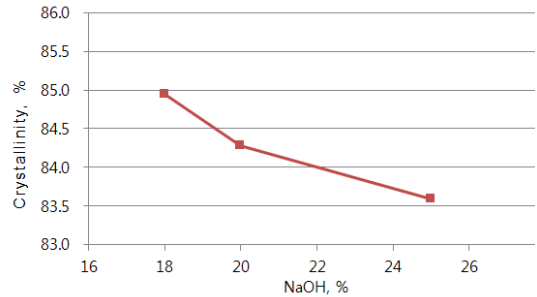


Fig. 3. Relationship between crystallinity index and NaOH addition level in cotton linter.

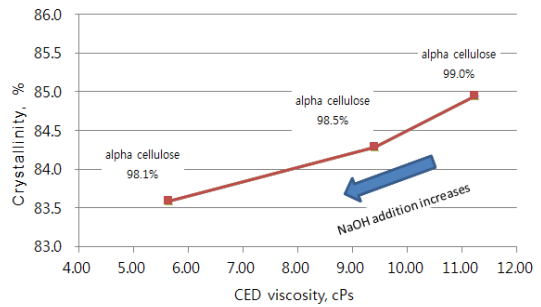


Fig. 4. Relationship between crystallinity index and CED viscosity caused by NaOH+H₂O₂ treatment in cotton linter.

하고, 과산화수소를 모두 동일하게 18%로 함께 사용함으로써 달성할 수 있었으며, 이 때 CED 점도를 5-11 cPs 로 얻을 수 있었다.⁴⁾ 반응조건은 30 분에 걸쳐 100°C 도달 후 60분간 100°C 를 유지하였다.

가성소다와 과산화수소만으로 면 린터 처리를 실시하는 경우의 결정성의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 약품 투입량이 높아질수록 면 린터의 결정성이 낮아짐을 알 수 있었다. 또한 약품량이 많아지면 분자량의 지표가 되는 점도가 떨어지게 되는데 점도가 낮아짐에 따라 결정성도 낮아지는 것을 Fig. 4에서 보이고 있다. 처리된 면 린터의 점도가 높아지면, 분자량이 높아지게 되고, 그 때 알파셀룰로오스의 함량이 함께 높아짐을 Fig. 4는 보이고 있다.

3.2 전자빔 조사

면 린터에 전자빔을 조사함으로써 분자량을 떨어뜨리는 기존의 연구들이 있으며,^{13,16)} 본 연구에서는 분자량을 떨어뜨리기 위한 전자빔조사와 백색도를 높이기

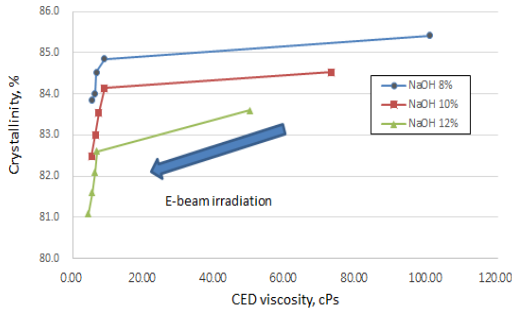


Fig. 5. Relationship between crystallinity index and CED viscosity caused by E-beam treatment in cotton linter.

위한 표백공정을 연속적으로 실시하였다. 전자빔 조사는 0, 8, 10, 12, 14 kGy의 에너지를 받도록 조정하였다. 또 표백공정에서는 가성소다를 8, 10, 12% 사용하였으며, 이는 전처리 없이 가성소다만을 사용하는 경우에 비해 절반의 약품량이었다. 분자량을 나타내는 CED 점도와 결정성과 관계를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 결정화도는 동일 CED 점도 하에서도 표백공정의 가성소다 처리량에 따라 결정화도가 차이가 확연히 드러나는 것을 볼 수 있었다. 즉, 동일 점도 하에서도 결정화도를 조절할 수 있는 가능성을 보였다. 또한 CED 점도가 약 10 cPs에 이르기까지 크게 변화되지 않는 것을 볼 수 있었다. 하지만 10 cPs 이하에서는 급격하게 결정화도가 저하되는 것을 관찰하게 된다. Fig. 6은 전자빔 조사량과 결정화도에 대한 관계를 보이고 있다. 이 두개의 그래프를 살펴보면 전자빔의 처리에 의해서 결정화도는 전자빔의 처리량만큼 일정하게 저하되지만, 분자량 혹은 CED 점도의 경우, 적은 전자빔 조사량에 대해서도 초기에 급격하게 낮아질 수 있

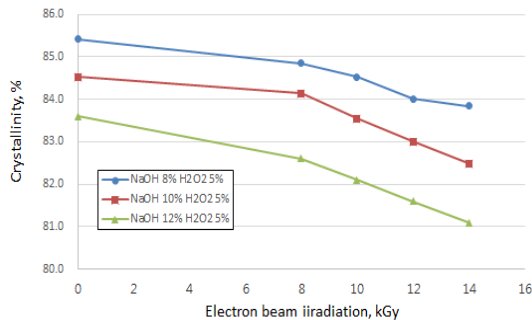


Fig. 6. Relationship between crystallinity index and electron beam irradiation in cotton linter.

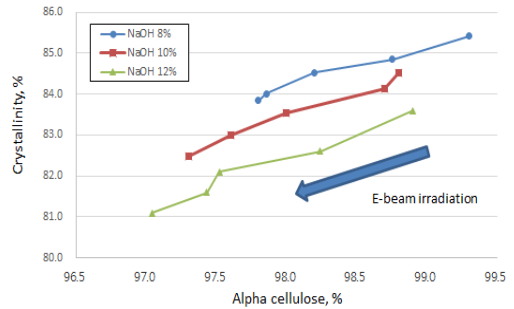


Fig. 7. Relationship between crystallinity index and alpha cellulose caused by E-beam treatment in cotton linter.

음을 알 수 있었다. Fig. 7은 알파셀룰로오스 함량에 따른 결정화도 변화를 보이고 있다. 전자빔 처리가 증가하면 알파셀룰로오스의 함량이 감소하며, 알파셀룰로오스 함량이 적어질수록 결정화도가 감소하는 모습을 보였다. 즉 전자빔 처리는 결정영역을 공격하여 결정화도를 낮추는 동시에, 알파셀룰로오스도 분자량이 낮은 베타셀룰로오스로 변화시키는 역할을 하는 것으로 판단되었다.

3.3 황산 전처리

황산전처리의 경우, Fig. 8에서 보는 바와 같이 전자빔 조사와 반대의 모습을 보이고 있었다. 즉, 약 10 cPs 전후에서 급격한 결정화도의 증가를 나타내는 점이 있었다. Fig. 9에서는 황산 전처리 시 황산투입량에 따라 결정화도가 일정하게 증가하는 모습을 보이고 있었으며 이는 전자빔처리의 경우인 Fig. 6와 정확히 반대되는 결과를 보였다. 이러한 결과는 적은 양의 황산 전처리

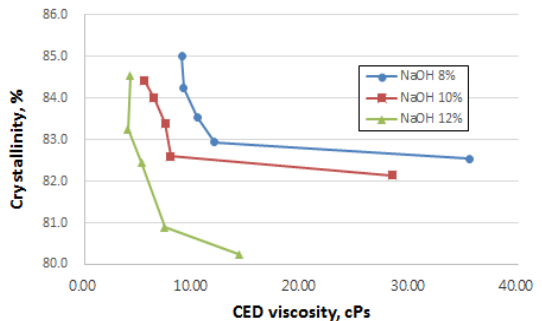


Fig. 8. Relationship between crystallinity index and CED viscosity caused by sulfuric acid treatment in cotton linter.

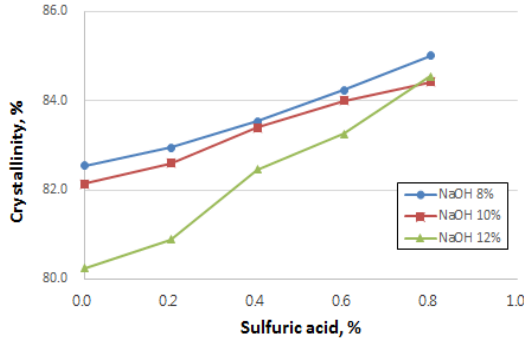


Fig. 9. Relationship between crystallinity index and sulfuric acid addition level in cotton linter.

에도 초기에 면 린터의 분자량 혹은 CED 점도가 급격히 저하하며, CED 점도 10 cPs 전후에서는 결정화도의 변화율이 급격히 커짐을 보이고 있었다. 황산 전처리 시 황산의 첨가량이 늘어나면서 결정화도가 높아지는 현상은 전자빔의 경우와 확연히 다른데, 그 이유로서는 황산의 경우 셀룰로오스의 결정영역의 침투에 제한이 되고, 비결정영역에서 강한 분해 능력을 보임으로서 결정영역의 양이 상대적으로 커진 결과로 판단되었다.

본 연구에서 알파셀룰로오스 함량은 보통 90-99%까지 나타나지만 결정화도는 비록 절대적인 수치라고 볼 수 없지만 80-90%로 나타나고 있다.⁹⁾ 이는 알파셀룰로오스 영역이 더 많고, 그 안에 결정영역이 존재한다는 판단을 할 수 있다. 즉 알파셀룰로오스 영역 안에는 비결정영역도 존재할 수 있음을 알 수 있다. NMR을 이용한 결정화도 측정의 경우에는 본 연구에 사용된 XRD의 peak height 방법에 의한 값보다 현저히 낮으므로, 알파셀룰로오스 영역 내에 비결정영역의 가능성은 매우 높다고 볼 수 있다.⁹⁾ Fig. 10은 전처리 공정에서 황산 첨가량의 증가에 따라 알파셀룰로오스는 감소하지만 결정화도는 오히려 증가하는 모습을 보이고 있다. 따라서 다음과 같은 판단이 가능하였다. 황산 전처리는 셀룰로오스의 결정영역의 침투가 매우 제한적이지만, 알파셀룰로오스를 전자빔처리보다 더 빠른 속도로 분자량이 낮은 베타셀룰로오스 이하로 분해시키며, 상당량을 수용성으로 만들어 전체 수율을 낮추는 것으로 판단되었다. 이 경우 결정영역의 손상이 적으므로, 결정영역이 늘어나며, 알파셀룰로오스의 함량은 낮아

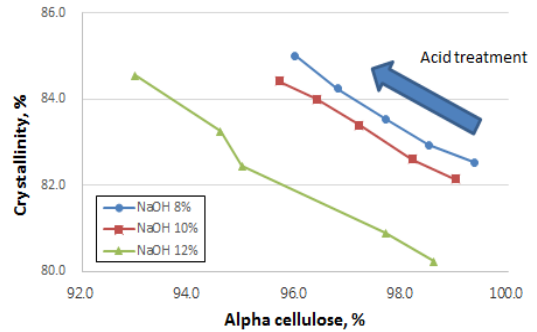


Fig. 10. Relationship between crystallinity index and alpha cellulose content caused by sulfuric acid treatment in cotton linter.

지는 현상이 일어날 수 있다. 실제 황산처리는 전자빔 처리에 비해 수율이 1-2% 낮아지는 것을 실험결과 지속적으로 발견할 수 있었다.

4. 결론

면 린터의 분자량을 목표치에 따라 조절하고, 면 린터의 결정화도를 조절할 수 있는 기술을 개발하였으며 그 효과를 비교하였다. 전자빔이나 황산을 전처리로 사용하는 공정은 면 린터의 분자량을 낮추기 위한 기존 공정에서의약품사용량을 현저히 줄였으며, 결정화도에도 큰 영향을 미쳤다. 가성소다와 과산화수소를 사용한 기존의 공정은약품사용량이 증가할수록 결정화도가 감소하였다. 전자빔을 전처리로 사용하는 공정의 경우, 전자빔의 처리강도를 높임에 따라 결정화도가 감소하였으나, 황산 전처리의 경우는 처리강도가 높아질수록 결정화도가 증가하였다. 이는 황산의 경우 셀룰로오스의 결정영역의 침투가 어렵고, 비결정영역에서의 분해가 탁월함으로 상대적으로 결정영역의 비율이 높아진 결과로 판단되었다. 반면에 전자빔의 경우 셀룰로오스의 결정영역과 비결정영역을 함께 파괴시킴으로서 현저한 결정영역의 감소가 일어나는 것으로 판단되었다. 알파셀룰로오스 함량의 경우 전자빔이나 황산 전처리의 경우 모두 감소하였으며, 황산 전처리의 경우 알파셀룰로오스에 대한 분해가 전자빔 처리에 비해 더 심한 것으로 판단되었다.

사 사

본 연구는 산업통상부 한국산업기술평가원의 지원을 받아 산업원천기술개발과제 (과제명 : 셀룰로오스 재생섬유용 면 펄프 개발. 과제번호 10035477)로 수행되었습니다.

Literature Cited

1. Kim, G. S., and Cha, J. Y., Cellulose and lyocell fibers, Tech. Trend Report, Korea Institute of Science and Technology Information (2003).
2. Gang, T. J., and Cha, J. Y., Characterization and utilization of cellulose, Biological research information center, Biowave 9(7):1-11 (2007).
3. Park, Y. C., and Kim, G. J., Cotton cellulose regenerated fiber, Fiber Technology and Industry 14(2):71-77 (2010).
4. Park, H. J., Han, J. S., Son, H. N., and Seo, Y. B., Study of cotton linter pre-treatment process for producing high quality regenerated fibers for fabrics, Journal of Korea TAPPI 45(3):27-35 (2013).
5. Zhang, W., Okubayashi, S., and Thomas, B., Fibrillation tendency of cellulosic fibers: part3. Effects of alkali pretreatment of lyocell fiber, Carbohydrate Polymers 59(2):173-179 (2005).
6. Lee, S., Kim, J. W., and Jin, S. H., The Effect of chemical crosslinking in alkaline solution on fibrillation tendency and dyeability of lyocell fiber, Journal of the Korean oil chemists' society 27(2):168-174 (2010).
7. Huong, M. B., Anelise, E., and Thomas, B., Pilling in cellulosic fabrics, Part 2: A study on kinetics of pilling in alkali-treated lyocell fabrics, Journal of Applied Polymer Science 109(6):3696-3703 (2008).
8. Yue, Y., A Comparative study of cellulose I and II fibers and nano crystalls, MS thesis, School of renewable natural resources, Louisiana State Univ. (2011).
9. Park, S. K., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A., and Johnson, D. K., Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance, Biotechnology for Biofuels 3(10) (2010).
10. Kumar, A., Negi, Y. S., Choudhary, V., and Bhardwaj, N. K., Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste, Journal of Materials Physics and Chemistry 2(1):1-8 (2014).
11. Liu, Y., and Hu, H., X-ray Diffraction study of bamboo fibers treated with NaOH, Fibers and Polymers 9(6):735-739 (2008).
12. Park, D. H., Lee, M. W., Jung, S. Y., and Seo, Y. B., Study of variations of cotton linter pulp characteristics by electron-beam treatment, Proceeding of Spring Conference of Korea TAPPI, Seoul, pp. 157-167 (2011).
13. Seo, Y. B., Lee, M. W., Park, D. H., and Park, H. J., Use of a low-energy electron beam for degree of polymerization control of cotton linter, Industrial Engineering Chemistry Research 52(2):692-695 (2013).
14. Park, J. S., Development of electron beam radiation technology to regulate the molecular weight of cellulose materials, Master's thesis, Chungnam University (2011).
15. Garrote, G., Domínguez, H., and Parajo, J. C., Autohydrolysis of corncob: study of non-isothermal operation for xylooligosaccharide production, Journal of Food Engineering 52(3):211-218 (2002).
16. Henniges, U., Hasani, M., Potthast, A., Westman, G., and Rosenau, T., Electron beam irradiation of cellulosic materials-opportunities and limitations, Materials 6:1584-1598 (2013).