

# 산소-약알칼리게 펄프화법에 있어서 펄프의 분자량 분포의 특징

박승영\*<sup>1)</sup>, 松本雄二<sup>2)</sup>, 飯塚堯介<sup>2)</sup>, 조 남석<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>한국화학연구소 펄프제지연구센터, <sup>2)</sup>일본 동경대학 생물재료과학,

<sup>3)</sup>충북대학교 산림과학부

## 1. 서론

분자상 산소를 함유한 산소, 과산화수소, 오존 및 과산화물 등은 염소를 함유한 시약들을 대체할 수 있는 중요한 탈리그닌 시약들로 기대된다. 이들 시약 중의 분자상 산소는 환경부하가 적은 펄프제조를 위한 대표적인 기술로 생각된다. 산소 탈리그닌법은 염소 및 다른 표백제에 비하여 경제적이며, 표백의 전처리 수단으로 폭넓게 이용되어 왔지만, 반응선택성이 낮은 치명적인 약점을 가지고 있어 탈리그닌도를 50%로 제한하고 있다<sup>1,2)</sup>.

본 연구는 산소-약알칼리게 펄프화법의 가능성에 주목하여 펄프의 분자량분포에 대하여 검토하였다. 구체적으로는 벚과 식물의 산소-아황산염펄프화법과 산소-암모니아펄프화법을 행하여, 그 결과를 산소-알칼리(NaOH)펄프화법과 단독의 알칼리(NaOH)펄프화법의 분자량 분포를 비교 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료 및 실험방법

재료 및 실험방법은 전연구<sup>3)</sup>와 동일하다.

### 2.2 펄프의 분자량 측정

분자량 분포의 측정은 펄프를 니트로화(니트로에스테르화)하여, GPC로 측정하였다.

#### 2.2.1 니트로 펄프의 조제

硝化混酸의 조제는<sup>4)</sup> 발연초산(비중1.52)과 농초산(비중1.38)을 혼합해서, 비중 1.50의 농초산을 만들어, 이것의 100g에 대하여 404g의 오산화린을 조금씩 첨가하였다. 오산화린은 물엿처럼 플라스크의 아래에 체류하므로 때때로 저으면서 이것을 완전히 용해 시켰다(24h). 펄프의 절건 시료를 25ml용 플라스크 용기에 약 50mg 넣고, 거기에 초화혼산 10ml를 넣어, 상온의 냉욕중에서 60분간 반응시켰다. 반응종류후 1G4 휠터글라스에 옮기어 이온교환수로 세정하였다. 그리고 40℃에서 24시간 진공건조 시켰다.

#### 2.2.2 GPC의 측정용시료 조제

니트로화한 시료 5g을 GPC용 THF10ml에 넣어 때때로 진탕하면서 10시간 용해하여,

PTFF 필터(공경  $0.50\mu\text{m}$ )에서 여과하고, HPSEC으로 분석했다. 즉 벚과식물 유래의 니트로화 펄프는 목재유래의 것에 비교하여 용해도가 낮고 육안으로도 입상의 불용부가 인정되었다. 따라서 불용부의 비율을 측정하기 위하여 니트로화한 시료 20mg을 THF 40ml 에 첨가하여 10시간 진탕한 다음 1G4 필터글라스로 여과해 불용부를 측정하였다.

### 2.2.3 GPC 측정조건

칼럼 : Water Styragel HRI, HR3, HR4 THF계 칼럼( $7.8\times 300\text{mm}$ )

용매 : THF

流速 : 1.0ml/min

검출기 : UV(270nm)

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 산소-약알칼리펄프화가 펄프의 분자량분포에 미치는 영향

Table1 Solubility of nitrated pulps in THF

	Pulping Conditions	Kappa number	Solubilization in THF	
			Solubility, %	Time required
Kinuhikari holocellu.	-	-	67.0	10h
NH <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	1.5M	6.4	73.0	10h
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -O <sub>2</sub>	1.0M + 1.0M	6.9	70.0	10h
NaOH-O <sub>2</sub>	0.030M	5.5	86.2	10h
NaOH	0.5M	6.5	90.0	10h
KP from soft wood	-	-	93.2	2h
Holocellu. from KP	-	-	94.0	2h

#### (1) 니트로 펄프화에 있어서 THF의 용해도

벚과 식물의 경우 실리카가 다량 함유되어 있기 때문에 점도를 정확히 측정하는 것은 곤란하므로, 펄프를 니트로화하여 GPC에 의해 분자량분포에 대해서 정보를 얻으려고 검토해보았다. 그런데 이 방법에 대하여도 약간의 문제가 있었다. 그것은 GPC용매로 해서 이용한 THF에 대하여 니트로화한 펄프의 용해도가 충분하지 않았다. Table 1에 나타낸 것처럼 니트로화한 침엽수의 KP경우 THF에 첨가하고 나서 2시간 이내에 93%가 용해하였지만 벚과 식물에서 얻은 이들 시료의 경우는 10시간 지났어도 약70%에서 90%의 용해도에 멈추었다. KP처럼 실리카가 포함되지 않은 펄프에서도 니트로화의 용해도는 약90%에 멈추어 있다. 실리카가 THF에 불용인 것을 고려하여도 벚과 식물 펄프의 경우는 KP보다 용해도가

낮고, 그 경향은 실리카 함유량이 높은 펄프일수록 증가한다. 그러나 용해성이 가장 낮은 벗과 식물 펄프에서도 70%는 THF에 용해하고 있어, 그 GPC상의 거동은 펄프를 구성하는 탄수화물의 분자량에 관한 정보를 얻을 수 있다고 생각해서 고찰을 계속하였다.

(2) GPC에 의한 분자량분포의

측정 및 교정

측정하기에 먼저 폴리스티렌(PS)을 표준으로 하는 환산분자량을 얻기 위하여, 각각 다른 분자량을 가진 PS의 GPC를 측정하고 검량선을 작성하여 Fig. 1에 나타냈다. 여기에서 이용한 분자량은 3600, 8500, 35000, 470000, 1440000, 2610000, 3700000 등 7종류였다. 용출시간은 18.5분을 경계로 해서 고분자영역과 저분자영역으로 나누어지지만 어느 영역도 PS의 분자량과 용출시간 간에는 높은 상관으로 一次近似되었다. 最小 2乘法으로 近似한 결과를 이하에 나타낸다.

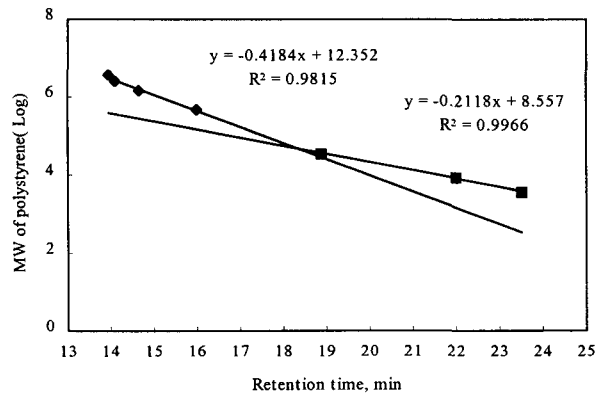


Fig. 1. Calibration curve by PS standard

고분자 영역  $\text{Log MW} = -0.4184x + 12.352$

저분자 영역  $\text{Log MW} = -0.2118x + 8.557$

이것을 近似式을 이용하여 PS상당의 분자량(MWpolystyrene)을 계산하였다. 그 값을 Meyerhoff<sup>5)</sup>의 문헌치를 기초로 해서 벗과 식물 중합도를 교정하였다. 이 문헌에서 얻어진 환산계수를 Table 2에 나타냈다. 이 계수를 PS의 분자량에 곱한 것으로부터 cellulose 혹은 펄프중의 탄수화물 중합도를 유추할 수가 있다.

$\text{DP}_{\text{cellulose}} = \text{MW}_{\text{polystyrene range}} \times C$

Table 2 Value of C for various MWpolystyrene range (Meyerhoff 1967)

C=0.0015	At 3,300,000-450,000 MWpolystyrene range
C=0.00167	At 450,000-160,000 MWpolystyrene range
C=0.00195	At 160,000-50,000 MWpolystyrene range

예를 들면 폴리스틸렌의 분자량 300만에 상당하는 니트로 cellulose의 중합도는 4500정도인 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 0.2M, 0.5M, 1.0M NaOH 단독 증해에서 얻은 펄프의 GPC를 나타낸 것이다. 알칼리 농도가 높을 수록 잔류시간 14분 부근에 나타나는 고분자 구분의 피크가 다음 저분자 측에 shift함과 함께 잔류시간 19분에 나타내는 저분자 피크가 상대적으로 감소한다. 이런 결과는 고분자 구분의 피크는 cellulose에서 유래하는 것, 저분자 피크는 hemicellulose에 유래하는 것으로 생각되며, 합리적으로 설명할 수 있다고 생각되었다.

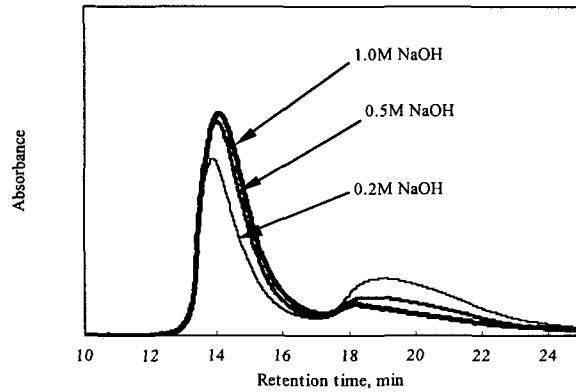


Fig.2. Molecular weight distribution of nitrated pulp(NaOH pulping)

즉 알칼리 농도가 높게 되면 cellulose의 해중합이 진행되어 저분자화와 함께 펄프중의 hemicellulose의 잔류율은 낮아지므로 저분자화 구분의 비율은 감소하게 된다. 머무름 시간 14분 및 19분의 피크는 상기의 식을 이용하면 니트로 cellulose환산으로 각각 중합도는 약 4700, 70에 상당한다.

### (3) 산소-약알칼리계 해중합에서 얻어진 펄프의 분자량 분포

Fig. 3에 나타낸 것처럼 고분자의 피크는 cellulose에서 유래하는 것, 저분자의 피크는 hemicellulose에 유래하는 것으로 가정해서 해석하면, 탄수화물 수율이 높았던 산소-아황산염증해 펄프는 hemicellulose 구분의 비율이 높은 것을 알 수 있다.

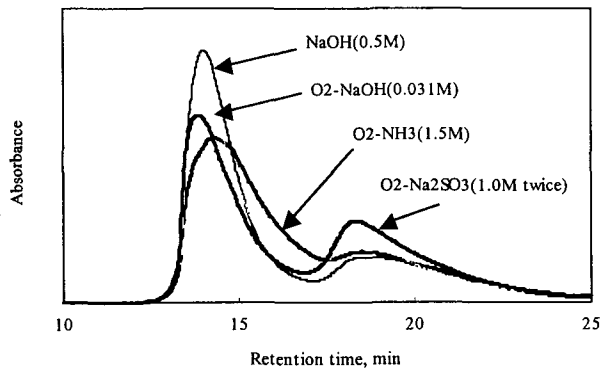


Fig.3. Molecular weight distribution of nitrated pulps

즉 hemicellulose가 분해하지 않고 잔류 되어 있는 것이 탄수화물 수율이 높은 원인이라고 해석되었다. 이것에 비하여 산소압을 걸지 않은 단독 알칼리 증해에서는 hemicellulose 구분의 비율이 상당히 감소되어 있는 것으로 나타났다.

한편 산소-알칼리증해보다도 탄수화물의 수율이 낮은 산소-암모니아 증해에서는 특징적인 것으로 해서 cellulose 구분의 분자량분포가 다른 펄프보다도 낮은 영역에 나타나져 있고, 그리고 hemicellulose 구분과 사이의 곡선이 명료하게 나타나지 않은 것을 알 수있다. 즉 산소-암모니아 증해에서는 분자량 분포에서도 탄수화물의 분해가 진행되고 있는 것이 시사되었다.

Fig. 4는 암모니아 증해에 있어서 유산 마그네슘을 첨가한 것의 GPC 변화를 나타냈다. 유산 마그네슘 첨가량 6%에서는 cellulose구분이 고분자 측에 shift함과 함께 hemicellulose구분의 비율이 상대적으로 증가되어 cellulose구분과 사이의 곡간이 명료하게 나타났다. 마그네슘이온의 첨가로부터 cellulose, hemicellulose의 산화 분해가 억제된 것을 시사한다. 이러한 GPC의 결과를 검증하기 위하여 중성당 분석을 검토하였다.

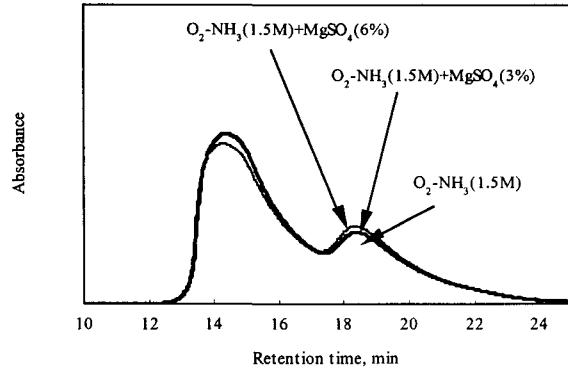


Fig.4. Molecular weight distribution of nitrated pulp

### 3.2 산소-약알칼리 증해가 중성당 성분에 미치는 영향

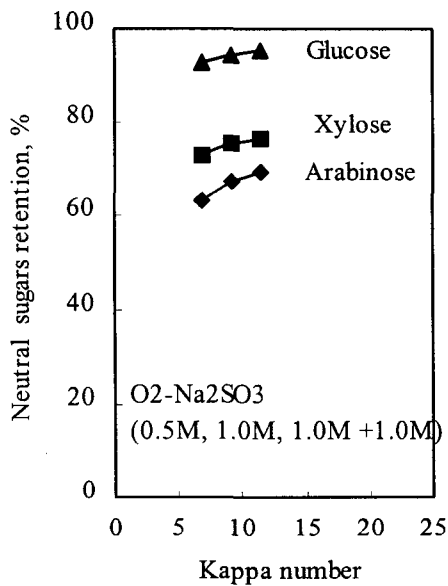


Fig. 5. Neutral sugars retained in oxygen-sulfite pulps

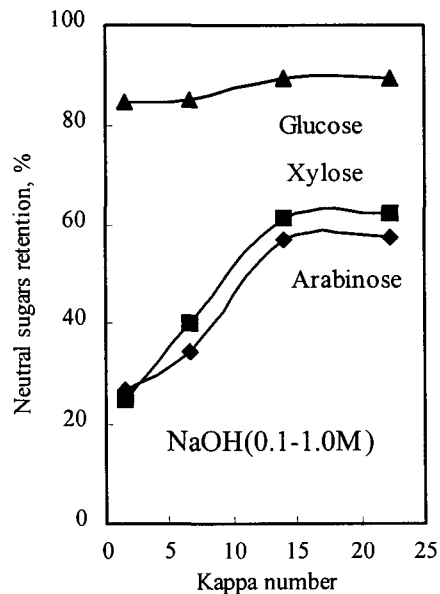


Fig. 6. Neutral sugars retained in soda pulps

단독 알칼리(NaOH)증해와 산소-아황산염증해에서 kappa가와 중성당 잔류율과의 관계를 Fig. 5 및 6에 나타냈다. 단독 알칼리 증해의 경우, 탈리그닌이 진행함에 따라서 hemicellulose에 유래하는 중성당의 잔류율이 현저하게 감소하는 것을 알았다. 한편 산소-아황산염 증해에서는 탈리그닌이 진행해도 glucose의 잔류율이 상당히 높을 뿐만 아니라

hemicellulose에 유래하는 중성당의 잔류율도 별로 감소하지 않은 것을 알았다. 이 결과는 조금전의 GPC의 결과와 일치하는 것이다.

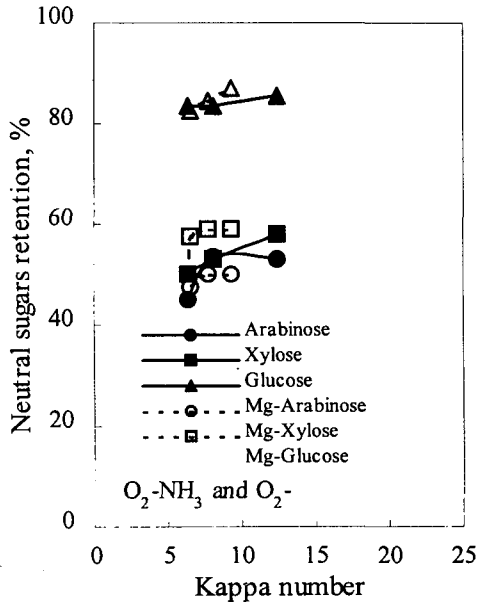


Fig. 7. Neutral sugars retained in oxygen-ammonia pulp

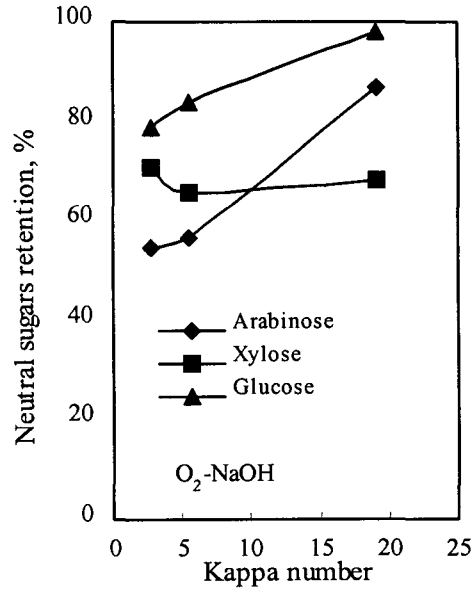


Fig. 8. Neutral sugars retained in oxygen-sodium hydroxide pulps

한편 산소-암모니아증해와 산소-알칼리증해에 있어서 kappa가 및 중성당의 잔류율과의 관계를 Fig. 7 및 8에 나타냈다. GPC의 결과에서 탄수화물의 분해가 시사한 산소-암모니아증해의 경우 hemicellulose에 유래하는 중성당의 잔류율이 낮을 뿐만 아니라 glucose의 잔류율도 별로 높지 않은 것이 밝혀졌다. 또한 유산마그네슘을 첨가한 경우 hemicellulose 유래의 중성당 잔류율은 개선된 것을 알았다. 그렇지만 산소-알칼리 증해보다도 중성당 잔류율이 낮고 특히 hemicellulose구분의 잔류율이 낮게 나타나있다.

#### 4. 결론

산소탈리그닌법은 친환경적인 펄프화법으로서 산소-약알칼리계 펄프화법의 가능성에 주목하여 펄프의 분자량분포에 대하여 검토하였다.

산소-아황산염펄프화법은 거의 완전히 탈리그닌된 상태에서 탄수화물수율이 아주 높았다. 이것은 cellulose, hemicellulose의 중합도가 저하되지 않고 고수율로 잔류되었기 때문이다. 산소-암모니아펄프화법에서는 다른 산소-알칼리펄프화법에 비교하여 hemicellulose의 잔류율이 낮고, cellulose의 저분자화도 인정되었지만 그 기구는 불분명하다.

## 인용문헌

1. Croon I. and S. Dillen, Tappi J., 51(5), 97(1968)
2. Hatler N., Norrstrom H. and S. Rydin, Svensk Papperstidn., 73(21), 696(1970)
3. Park, S.Y., K. Koda, Y. Matsumoto, K. Iiyama and G. Meshitsuka, Japan Tappi 54(9), 81-87(2000)
4. Tappi Standard Method, T230 om-94, Tappi (1994)
5. Meyerhoff, G. and Jovanovic, S., : J. Polym Sci., B, 5, 495-499(1967)