

왕겨기반 고순도 셀룰로오스의 제조

이영주 · 성용주[†]

접수일(2012년 6월 5일), 수정일(2012년 6월 15일), 채택일(2012년 6월 20일)

Preparations Purified Cellulose from Rice Hull

Young Ju Lee, Yong Joo Sung[†]

Received June 5, 2012; Received in revised form June 15, 2012; Accepted June 20, 2012

ABSTRACT

In this study, purified cellulose was prepared from rice husk which is one of the major agricultural residues in Korea. The various bleaching processes such as ozone bleaching, ClO₂ bleaching and H₂O₂ bleaching were applied to remove residual lignin and impurities. In order to increase the contents of α -cellulose contents, the effects of acid and alkali treatments were evaluated. Although the multi stages of the bleaching processes resulted in less than 0.5 % residual lignin contents, the application of ozone led to the decrease in DP(degree in Polymerization) and α -cellulose contents. The alkali treatment after bleaching processes resulted in pure cellulose which showed more than 98% of α -cellulose contents.

Keywords : rice husk, purified cellulose, bleaching process, α -cellulose, alkali treatment

1. 서론

화석원료를 기반으로 한 산업발전에 의한 지구환경 변화에 대한 우려가 커지고 지속가능한 성장이 전 세계적인 화두가 되면서 기존의 화석원료를 기반으로 한 에너지 및 소재원료의 대체자원으로 바이오매스의 활용에 대한 관심은 더욱 커지고 있다. 매년 지구상에서 1년 동안 발생하는 바이오매스 추정통계량은 약 1,550억 톤으로 이는 지구 전체 석유매장량과 유사한 규모인데 적절한 활용방안과 사용기술이 개발된다면 화석원료

의 대체가 가능할 것으로 예상되고 있다.1) 실제 대부분의 식물 바이오매스는 셀룰로오스, 리그닌, 헤미셀룰로오스의 세 가지 주요 성분으로 구성되어 있고 이중 셀룰로오스의 경우 종이의 원료로 널리 활용될 뿐만 아니라 의류용 소재 및 산업용 재료로서 폭넓게 사용되어 왔다. 최근 들어 재생 가능한 친환경적 자원으로 그 자원적 가치가 커짐에 따라 더욱 다양한 활용을 위한 집중적인 연구개발의 대상이 되고 있다.²⁾

셀룰로오스의 산업용 소재로서의 활용은 주로 정제된 셀룰로오스 물질인 용해성 펄프(Dissolving Pulp)

• 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과 (Dept. of Biobased Materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): yosung17@cnu.ac.kr

또는 마이크로 결정성 셀룰로오스(MCC: Micro-Crystalline Cellulose)를 주원료로 이루어지는데 이러한 고순도 셀룰로오스는 과거에는 주로 알파 셀룰로오스의 함량이 높은 고가의 면섬유 등을 원료로 제조되었다. 그러나 면 재배지가 한정되고 기후변화로 인한 생산량 감소 등 원료수급 및 가격의 상승 등으로 인해 다양한 목재펄프를 기반으로 불순물의 제거 등을 통해 고순도의 셀룰로오스를 제조하고 있다.^{3,4)}

목재 이외의 다양한 리그노셀룰로오스 바이오매스를 기반으로 하여 고순도의 셀룰로오스를 제조하기 위한 연구개발들도 지속적으로 수행되어왔는데, He 등은 대나무를 사용하여 셀룰로오스 아세테이트를 만들기 위한 용해성펄프의 제조와 적용된 정제처리에 의한 셀룰로오스의 특성변화를 연구하여 보고하였다.⁵⁾ 또한 Montanéa 등은 증기폭쇄 전처리 및 알칼리 기반 탈리그닌 방법 등을 적용하여 밀집으로부터 용해성펄프의 제조 및 제조 중 분리되는 리그닌 및 헤미셀룰로오스의 활용에 대한 연구결과를 보고한 바 있다.⁶⁾

본 연구에서는 국내에서 발생되는 폐기성 바이오매스 중 발생량이 많고 발생 시기 등이 연중 일정하여 자원적 가치가 높은 왕겨를⁷⁾ 기반으로 고부가가치 고순도 셀룰로오스의 제조 가능성을 평가하여 보았다. 특히 알칼리 펄핑 후 얻어진 왕겨펄프로부터 잔류리그닌 및 불순물을 제거하기 위하여 비염소계 표백으로 친환경적 방법인 오존표백⁸⁾과 일반적으로 널리 이용되고 있는 ClO₂ 표백방법과 H₂O₂를 적용하여 비교평가 하였다. 또한 알파셀룰로오스의 순도를 높이기 위한 방법으로 약 알칼리/약산을 이용하여 정제하였고 그 영향을 평가하였다. 이러한 연구를 통하여 향후 농산부산물 왕겨를 기반으로 한 고순도 셀룰로오스의 제조를 위한 기본 자료를 확보하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서 사용된 왕겨는 충남 논산에 위치한 미곡 종합처리장에서 분양받아서 사용하였고, 증류수로 세척하여 도정 잔유물 및 불순물을 제거한 후 건조하여 항온항습실에 보관하며 실험을 진행하였다.

2.2 왕겨성분분석

왕겨 내 존재하는 구성성분의 특성을 평가하고자 표준 시험법(TAPPI Standard Method T207 cm-99)에 의거하여 냉수추출(Cold water extraction) 및 온수추출에 의한 추출량을 평가하였고, 비극성용매에 대한 추출물 양도 평가하였다. 왕겨 내 lignin의 함량은 Klason-lignin 측정법(TAPPI Standard Method T222 om-98)을 적용하여 평가하였으며, 시료 내의 무기성분은 TAPPI Standard Method T211 om-02에 따라 연소로 525±25 °C에서 4시간 동안 연소시킨 후 잔류 회분함량을 측정하였다.

2.3 왕겨펄프 제조

왕겨에서 셀룰로오스를 분리하기 위해 실험용 증해기를 이용하여 NaOH를 적용하여 유효알칼리(EA: Effective Alkali) 15.5%의 조건으로 증해조건을 설정하고 증해온도 170 °C에서 120 분간 증해를 실시하였으며 이때 리그닌 분해 촉매제로 안트라퀴논(Anthraquinone) 0.1%을 첨가하였다. 증해처리 후 얻어진 왕겨펄프는 40-200 mesh를 사용하여 미해리분과 미세분을 분리한 후 사용하였다. (Table 1)

2.4 왕겨펄프의 정선

2.4.1 오존표백 방법

오존표백 시 펄프의 pH 조건에 따라 섬유 반응성 및 오존표백의 산화력이 달라지기 때문에 아세트산을 이용⁹⁾하여 pH를 3으로 맞추어 각각 표백을 실시하였다. 실험에서 사용한 오존 발생기 내에서 공급되는 오존 유량은 0.5 LPM/min으로 조절하였고, 실험에 사용한 왕겨 섬유의 농도는 약 20%로 맞추어 사용하였다. 오존표백 효과를 높이기 위해 오존 2단 처리를 하였으며 오존 1단(Z₁) 처리에서는 시간에 따른 표백효과를

Table 1. Pulping condition for rice hull pulp

Conditions	
Effective Alkali (EA) (%)	15.5
Temperature (°C)	170
Cooking Time (min)	120
Liquor ratio	5:1
Anthraquinone (AQ) (%)	0.1

Table 2. Bleaching conditions for Chlorine dioxide bleaching and Hydrogen peroxide bleaching

	Chemicals Concentration	Temperature (°C)	Reaction time (min)
Chlorine dioxide: D	ClO ₂ : 5 %	70	90
Hydrogen peroxide: P	H ₂ O ₂ : 5 %	70	90

평가하기 위하여 오존 처리시간을 60 분, 90 분, 120 분으로 처리하였으며 오존처리 후 세척 후 탈수하였다. 오존 1단 표백단계를 거친 시료 중 백색도가 높고 잔류 리그닌 함량이 낮은 120 분처리 조건의 시료를 이용하여 오존 2단 표백 (Z₂) 처리를 실시하여 펄프특성의 변화를 평가하였다. 오존 2단 표백은 앞서 실시한 오존 표백조건과 동일하게 하였으며 다만 처리시간의 변화를 주지 않고 가장 많은 탈리그닌 효과를 얻을 수 있었던 조건인 pH 3 에서 120 분간 처리하였다.

2.4.2 다단 염소 및 과수표백

목재펄프의 표백을 위하여 일반적으로 적용되는 ClO₂(D)와 H₂O₂(P)를 각각 적용하여 표백을 실시하였다. 염소계 표백으로 가장 강력한 표백효과 가져오는 ClO₂(D) 5 % 용액을 항온수조에서 90 분간 반응시켜 그 영향을 평가하였다. 또한 산소계 표백으로 다단표백 단계에서 여러 표백단계를 거친 후 잔류하는 리그닌의 제거하기 위해 많이 사용하는 H₂O₂를 5 % 농도로 적용하여 항온수조에서 90 분 반응시켜 표백을 실시하였다. 각각의 표백조건은 Table 2에 나타내었다.

2.4.3 산/알칼리 처리

왕겨펄프의 표백 후 시료 내 잔류하는 헤미셀룰로오스 및 분수물을 추가적으로 제거하고 α -cellulose 함량을 높이기 위해 Table 3 에 나타난 조건으로 산/알칼리 처리 실험을 실시 하였다. H₂SO₄ 45 % 수용액을 이용하여 항온수조 70 °C에서 90 분 반응시킨 후 산가수분해 반응을 멈추기 위해 0.5N NaOH 수용액을 이용하여 중화 후 증류수를 이용하여 세척하여 잔류 셀룰로오스의 특성을 평가하였다. 또한 알칼리 처리 시에는 왕겨

Table 3. The condition fo Acid/Alkali treatment

	Chemical	Time (min)	Temperature (°C)
Acid treatment	H ₂ SO ₄ 45 %	90	70
Alkali treatment	NaOH 12 %	120	18

셀룰로오스를 NaOH 12 % 수용액 200 ml에 침지 반응시키고 18 °C에서 120 분 교반하면서 알칼리 처리하였으며 처리 후 증류수로 세척하여 잔류 알칼리를 제거하였다.

2.5 왕겨 셀룰로오스 특성분석

2.5.1 리그닌 및 알파셀룰로오스 함량측정

오존표백 처리한 펄프 내 잔류리그닌을 측정하기 위해 TAPPI 법에 따라 Klason lignin (TAPPI Standard Method T222 om-9⁸)을 적용하여 측정하였고, KS M ISO 302를 적용하여 Kappa No.를 측정하였다. 또한 각 처리에 의해 얻어진 시료의 알파셀룰로오스 함량은 KS M 7044에 의거하여 측정하였다.

2.5.2 셀룰로오스 백색도 측정

오존표백 처리 후 섬유의 백색도 측정을 위해 Spectrophotometer (Model CM-600d, Konica Minolta, Japan)를 이용하여 ISO 2470 에 의거하여 측정하였으며, 백색도 측정을 위하여 표백시료를 평량 200 g/m²으로 제작한 후 측정하였다.

2.5.3 셀룰로오스 분자량 측정

표백 처리 등에 의한 셀룰로오스의 분자량 변화를 평가하기 위하여 각 표백 및 정제 단계별 시료의 셀룰로오스 점도 측정을 실시하였다. 이때 하여 CED 용액을 이용한 점도 측정을 실시하였다. CED(Cupriethylene diamine) 용액을 이용한 점도 측정은 CANNON viscometer을 이용하여 TAPPI Test Method 230 및 KS M ISO 5351에 의거하여 측정하였다. 측정할 시료 전건무게 0.25 g을 200 ml 삼각 플라스크에 넣고 피펫을 이용하여 증류수 25 ml를 주입하였고, 시료가 충분히 젖을 수 있게 하고 이때 수분의 증발을 막기 위해 밀봉하였다. 시료가 충분히 젖으면 유리구슬 수개와 CED 용액을 피펫을 이용하여 25 ml 첨가하였다. 이때 공기와의 접촉을 최소한으로 하기위해 N₂ 가스를 주입하면서 CED 용액을 첨가하였다. CED 용액을 첨가 후 파라필름을 사용하여

입구를 막고 N2 가스를 2 분 정도 주입한 후 시료가 완전히 용해될 때 까지 약 15-20 정도 셰이커를 사용하여 용해시켰다. 용해된 셀룰로오스는 Cannon 점도계 Size 150을 이용하여 25±0.1 °C의 온도 하에서 점도계에 표시된 두선사이의 유하시간을 측정하여 점도 V값을 아래 식에 대입하여 측정하였다.¹⁰⁾

$$V = Ctd$$

V : 25°C 하에서의 셀룰로오스 용액의 점도 (cPs)

C : 교정에 의해 구해진 점도계정수

t : 셀룰로오스의 유하시간

d : 용액의 밀도 (25 °C에서의 표준점도 용액의 밀도는 0.86 g/ml이며, 교정에 의해 구해진 점도계정수는 0.0329)

각각 측정된 CED 점도값을 Mark-Houwink 식에 대입하여 중합도(Degree of Polymerization)을 추정하였다.

$$Mark-Houwink Equation : [\eta] = 0.98 * 10^{-2} DP^{0.9}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 왕겨 성분분석 결과

실험에서 사용된 왕겨의 구성성분을 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. 왕겨는 목재에 비해 상대적으로 많은 양의 수용성 저분자성분을 가지고 있는 것으로나

Table 4. Chemical composition of Rice hull

	w.t %
Rice hull	
Cold water extracts	2.54
Hot water extracts	6.49
Alcohol-benzen extracts	0.59
Ash	13.7
Klason Lignin	23.45
Holocellulose	64.82

타났고, 특히 13 % 이상의 높은 무기질을 함유하고 있는 것으로 분석되었다. 이때 홀로셀룰로오스의 함량은 약 65 % 가량인 것으로 나타났다.

3.2 표백처리에 의한 왕겨펄프의 변화

3.2.1 오존 1단(Z₁) 표백에 따른 영향

펄핑 처리한 시료를 오존 1단(Z₁) 표백을 이용하여 시간별 처리한 결과를 Table 5에 나타내었다. 왕겨섬유의 백색도는 표백시간의 증가에 따라 증가하였고 잔류 리그닌의 양도 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 전체적으로 증가하는 것으로 나타났으며 특히 pH 3의 조건으로 처리한 시료의 백색도 값이 처리 시간이 증가함에 따라 높아지는 것을 볼 수 있었다.

3.2.2 오존 2단(Z₂) 표백에 따른 영향

오존 1단 표백실험에서 백색도 및 리그닌 함량이 가장 낮은 결과를 가져온 120 분 오존 1단 표백 처리된 시료를 이용하여 2단 표백을 실시하였고 1단 표백과 같이

Table 5. Brightness and residual lignin in rice hull fiber after ozone bleaching(Z₁)

	Ozone bleaching (Z ₁)					
	Control			pH 3		
	60 min	90 min	120 min	60 min	90 min	120 min
Brightness (%)	34.36	37.67	37.72	31.19	36.95	44.43
Residual lignin (%)	2.393	2.194	1.561	3.98	1.78	1.62

Table 6. Brightness and residual lignin in rice hull fiber after multi stage ozone bleaching (Z₁-Z₂)

	Multi stage Ozone bleaching (Z ₁ -Z ₂)			
	Control		pH 3	
	1 st Treatment	2 nd Treatment	1 st Treatment	2 nd Treatment
Brightness (%)	37.72	86.04	44.43	83.84
Residual lignin (%)	1.56	0.35	1.62	0.43

Table 7. The changes in brightness and residual lignin content depending on the bleaching treatment stages

Bleaching Sequence	Brightness (%)	Residual lignin content(%)
SP	23.84	6.34
SP-D	47.86	1.535
SP-D-P	81.23	0.29
SP-D-P-P	84.62	0.25

*SP : Soda Pulping *D: ClO₂ bleaching *P: H₂O₂ bleaching

120 분의 처리시간으로 표백하였다. pH를 조절하지 않은 pH 7의 control 조건과 pH 3의 표백조건에서 얻어진 펄프의 백색도와 잔류리그닌 함량은 정리하여 Table 5에 나타내었다. 다단오존 표백 후 최종 시료의 리그닌 함량은 두 가지 조건에서 모두 0.5% 미만인 것으로 나타났고 백색도도 80% 이상을 나타내었다.

3.2.3 다단 염소 및 과수표백의 영향평가

알칼리 펄핑 후 왕겨펄프(SP)를 ClO₂(D)와 H₂O₂(P)를 이용하여 다단 표백을 실시하였다. 각 단계별 표백 결과는 Table 7에서 보는 바와 같이 알칼리 펄핑 후 왕겨펄프(SP)에 잔류하는 리그닌의 양은 6% 이상이었지만 ClO₂(D) 1단 표백을 실시한 경우(SP-D) 잔류리그닌의 양이 1.5%로 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다. 특히, ClO₂(D) 표백에 이어서 H₂O₂(P)의 2단 표백의 경우(SP-D-P)에서는 잔류리그닌의 함량이 0.3% 미만으로 감소하고 백색도도 80% 이상이 되는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 셀룰로오스 특성변화

3.3.1. 셀룰로오스 분자량 변화

각각의 표백 및 정제처리에 의한 왕겨 셀룰로오스의 분자량 변화를 CED 측정법을 적용하여 측정하였고 중합도를 추정하여 Table 8에 나타내었다.

알칼리 펄핑후 ClO₂(D) 표백을 실시한 경우(SP-D) 셀룰로오스의 점도는 상승하지만 이후 추가적인 H₂O₂(P) 처리를 하게 되면(SP-D-P) 리그닌 등의 감소가 크게 일어나지만 셀룰로오스의 분자량도 크게 감소하는 것을 알 수 있었다. 특히, 이후에 H₂O₂(P)의 처리를 더하는 경우(SP-D-P-P) 셀룰로오스의 분자량의 추가적 감소가 발생하는 것을 볼 수 있었다.

헤미셀룰로오스 등의 제거를 위한 황산처리의 경우

Table 8. The changes in the DP(degree of polymerization) of rice husk cellulose depending on the purifying treatment

Sample	Viscosity (cPs)	DP
SP	19.23	3279.9
SP-D	25.13	4286.6
SP-D-P	15.30	1734.5
SP-D-P-P	14.26	2432.7
SP-D-P-H ₂ SO ₄ 45%	4.71	803.0
SP-D-P-NaOH 12%	28.76	4906.6
SP-Z1 (pH 3, 120 min)	5.42	924.1
SP-Z1-Z2 (pH 3, 120 min)	2.91	496.0
SP-Z1-Z2- H ₂ SO ₄ 45%	2.63	448.7

에 셀룰로오스의 가수분해 등을 발생시켜 셀룰로오스의 분자량이 감소되는 것을 확인하였고 알칼리 처리에 의해서는 헤미셀룰로오스 등 저분자량의 탄수화물의 용해는 발생되지만 셀룰로오스 성분은 잔류하기 때문에 처리 후 잔류된 셀룰로오스 분자량은 크게 상승하는 것을 확인할 수 있었다.

리그닌의 제거를 위한 오존처리를 실시한 경우 ClO₂(D)와 H₂O₂(P)의 처리 시 보다 급격한 셀룰로오스 분자량의 저하가 발생하는 것을 볼 수 있는데 이는 오존의 강한 산화력에 의해 셀룰로오스의 분해가 일어난 영향으로 생각된다.

3.3.2. 알파셀룰로오스 함량 변화

왕겨펄프의 정제 처리방법에 따른 각 처리방법별 시료의 알파셀룰로오스 함량을 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. ClO₂(D) 및 H₂O₂(P)의 다단표백은 리그닌 함량 등의 감소를 가져오지만 헤미셀룰로오스 등의 상대적 비율이 높아짐에 따라 α-cellulose 함량에서는 큰 변화를 가져오지 않는 것을 볼 수 있다. 다단표백을

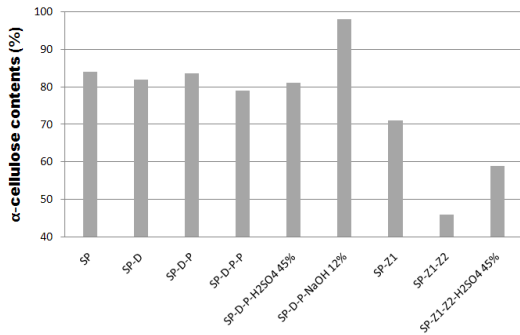


Fig. 1. The changes in α -cellulose contents of rice hull cellulose depending on the purifying treatment.

(*SP: Soda Pulping, *D : ClO₂ bleaching, *P : H₂O₂ bleaching, *Z₁ : ozone bleaching (pH 3, 120 min treatment), *Z₂ : ozone bleaching (pH 3, 120min treatment))

실시한 시료의 알칼리 처리한 시료(SP-D-P-NaOH 12%)의 경우에는 잔류한 헤미셀룰로오스의 제거로 인해 알파셀룰로오스의 함량이 98% 수준까지 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 오존을 처리한 시료의 경우(SP-Z₁, SP-Z₁-Z₂)는 오존에 의한 셀룰로오스 분해 등으로 알파셀룰로오스 함량이 오히려 감소하는 결과를 가져왔다. 이러한 결과들로 용해성펄프를 위한 고순도 셀룰로오스의 생산을 위해서는 오존처리를 통한 펄프의 정제는 적절하지 않은 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 농산분산물인 왕겨로부터 고순도의 왕겨셀룰로오스를 추출하고 정제하는 방법을 알아보았다. 오존을 기반으로 한 표백방법과 ClO₂ 및 H₂O₂의 다단계표백 등에 의한 왕겨펄프의 특성변화를 평가하였고 산/알칼리 처리를 통해 알파셀룰로오스의 함량을 증대시키기 위한 방법을 알아보았다.

다단계오존 표백과 ClO₂ 및 H₂O₂의 다단계표백에서 모두 최종 시료의 리그닌 함량은 두 가지 조건에서 모두 0.5% 미만, 백색도는 80% 이상의 결과를 얻을 수 있었지만 오존표백의 경우 셀룰로오스의 분해를 가져오게 됨에 따라 셀룰로오스 분자량 및 알파 셀룰로오스의 함량에서 상대적으로 큰 감소를 가져오는 결과를 나타내었다. 용해성펄프를 위한 정제처리로 산/알칼리 처리

를 각각 실시한 결과 알칼리 처리에 의해 최종 셀룰로오스의 분자량 및 알파셀룰로오스 함량이 크게 개선됨을 확인할 수 있었다. 본 연구결과를 통해 셀룰로오스 구조의 파괴를 최소화하는 표백 및 정제방법을 적용하는 경우 왕겨로부터 고순도 셀룰로오스의 제조가 가능할 것으로 판단되었다.

사 사

본 연구는 농림수산식품부 농림기술개발사업의 지원에 의해 이루어졌습니다.

인용문헌

1. 김용진, 윤정준, 김상현, 신명교, 김경수, 해양바이오 에너지, BT Newsm 16(1) :6-33 (2009).
2. Samir, A.S.A.S., Fannie Alloin, F., Dufresne, A., Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field, Biomacromolecules, 6(2) : 612 - 626 (2005).
3. Henriksson, G., Christiernin, M., Agnemo, R., Monocomponent endoglucanase treatment increases the reactivity of softwood sulphite dissolving pulp, Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 32(5): 211-214 (2005)
4. Christov, L.P., Akhtar, M., Prior, B.A., The potential of biosulfite pulping in dissolving pulp production, Enzyme and Microbial technology 23(1): 70-74 (1998).
5. He, J., Cui, S., Wang, S.-Y., Preparation and crystalline analysis of high-grade bamboo dissolving pulp for cellulose acetate, J. of Applied Polymer Science, 107(2):1029 - 1038 (2008).
6. Montanéa, D., Farriola, X., Salvadóa, J., Jollezb, P., Chornetb, E., Fractionation of Wheat Straw by Steam-Explosion Pretreatment and Alkali Delignification. Cellulose Pulp and Byproducts from Hemicellulose and Lignin, Journal of Wood Chemistry and Technology 18(2): 171-191 (1998).
7. Sung, Y.J., Shin, S.J., Oh M-T., Chemical Composition of Rice Hull and Morphological Properties of Rice Hull Fibers, Journal of Korea TAPPI 41(3): 22-28

- (2009).
8. Paik, K-H., Kim, D.H., Kang, C-H., Alkaline Sulfite Pulping with the addition of anthraquinone and methanol(III), Journal of Korea TAPPI, 27(1): 23-31 (1995).
 9. Kang-Jae Kim., Tae-Jin Eom., Chemical Characteristics of Ozone Treated Pine Wood Meal, Journal of Korea TAPPI 43(1): 23-28 (2011).
 10. Lee, M.W., Park, J.S., Park, D.H., Seo, Y.B., Comparison of cellulose DP measurements using the CED (Cupriethylene diamine) and NMMO (N-methylmorpholine-N-oxide), Journal of Korea TAPPI 42(5): 62-65(2010).