

TMP의 LB 공용용매 처리 시 젯산/베타인 몰 비율이 리그닌 함량 및 수초지 특성에 미치는 영향

최경화 · 이명구^{1†} · 류정용[†]

접수일(2016년 3월 22일), 수정일(2016년 4월 6일), 채택일(2016년 4월 7일)

Effect of Molar Ratios of DES on Lignin Contents and Handsheets Properties of Thermomechanical Pulp

Kyoung-Hwa Choi, Myoung-Ku Lee^{1†} and Jeong-Yong Ryu[†]

Received March 22, 2016; Received in revised form April 6, 2016; Accepted April 7, 2016

ABSTRACT

This study was conducted to investigate the effects of deep eutectic solvent (DES) treatment on properties of TMP fibers and handsheets. DES was prepared by mixing of lactic acid and betaine (L and B), and the molar ratio of these two components mixtures was controlled to 2:1 (L:B=2:1) and 5:1 (L:B=5:1). As results, lignin was partly extracted from the TMP fibers. Especially, the delignification of TMP samples was promoted according to the increase of the molar ratio of lactic acid. Except for tear index, both tensile index and burst index of handsheets were increased when higher molar ratio of lactic acid was mixed for DES preparation. However, the LB DES treatment of TMP fibers didn't give any effect on the optical properties of TMP handsheets. The plausibility of TMP fiber was to be enhanced by LB DES treatment.

Keywords: *Deep eutectic solvent, LB (lactic acid and betaine), TMP (thermomechanical pulp), Klason lignin, handsheet properties*

• 강원대학교 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea)

1 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: jyryu@kangwon.ac.kr

‡ 공동교신저자(Co-corresponding Author): E-mail: mkleee@kangwon.ac.kr

1. 서론

녹색기술(green technology)은 위험하거나 환경을 오염시키는 물질의 사용과 생성을 감소시키면서 화학제품과 공정을 설계하는 기술로서 환경과 경제적 효과를 동시에 만족시킬 수 있도록 화학공정을 조절할 수 있다는 장점 때문에 지난 10년간 이에 대한 관심이 급증되어 왔다. 환경적으로 다양한 유해 물질을 배출해 온 제지산업에서도 친환경적인 대체기술을 개발하기 위한 다양한 노력들이 시도되어 왔다.

현재까지 액상추출에는 일반적으로 유기용매가 사용되어 왔는데 유기용매는 값이 싸고 추출효율이 높다는 장점을 가지고 있지만 대부분 독성을 가지고 있으며 높은 휘발성에 기인하여 안정성이 낮을 뿐만 아니라 환경오염 문제를 야기시킬 수 있다는 단점을 가지고 있다. 이와 같은 유기용매의 단점을 극복하기 위해 다양한 녹색 용매(green solvent)에 대한 연구가 진행되고 있으며, 대표적인 사례로 이온성 용매를 들 수 있다. 이온성 용매(ionic liquids, ILs)는 양이온과 음이온의 이온결합으로 이루어진 물질로서 100℃ 이하의 온도에서 액체 상태로 존재하며, 고온에서도 액체로 안정하고, 증기압이 거의 0에 가깝기 때문에 친환경용매로 많은 관심을 받고 있다. 또한 다양한 무기물, 유기물, 고분자 물질을 용해시킬 수 있고, 소수성, 용해도, 점도, 밀도 등의 물리화학적 특성을 쉽게 변화시킬 수 있어서 “designer solvent”라 불리며 특히 추출과 분리 분야에 많이 활용되고 있다.^{1,2)} 그러나 다수의 이온성 용매들은 유기용매처럼 독성을 가지고 있으며, 생분해성이 낮기 때문에 모든 이온성 용매를 친환경 용매로 보기엔 문제가 있으며, 제조과정이 복잡하고 가격이 높아 그 사용 또한 제한되고 있다. 공융용매(deep eutectic solvent, DES)는 이러한 단점을 해결하기 위해 개발된 친환경적 대체 용매이다.

DES는 두 가지 이상의 고체 혹은 액체 물질들의 혼합물로 높은 용점을 가지는 두 화합물이 혼합되어 분자 간 수소결합을 형성하는 것에 기인하여 상온에서 액화된다. 이와 같은 DES는 아미드, 당, 알코올, 유기산 등의 천연 물질을 원료로 하는 친환경 용매로서 제조가 용이하고, 별도의 정제과정을 요구하지 않아 생산단가가 저렴하고, 무독성, 비인화성, 비휘발성 등의 성질을 가지고 있어 안정성이 우수하며, 재생이 가능하고 생분해성 용매로 회수가 용이하다. 또한 구성물인 각 물질들의 물리화학적

성질을 그대로 가지고 있기 때문에 조성 물질 및 비율 등의 조절을 통해 다양한 용도로 사용 가능하다.^{1,2-6)} 특히 리그닌 및 셀룰로오스 등 목재 주성분의 선택적 추출이 가능하기 때문에 기존 펄프화 약품의 친환경 대체물로서 적용 가능성이 클 것으로 판단된다. 또한 기 언급한 바와 같이 용점이 낮아 비교적 낮은 온도에서 적용 가능하므로 DES를 이용할 경우 기존의 크라프트 펄프화 온도인 170℃보다 낮은 온도(60℃)에서 펄프화가 가능하여 에너지 소비를 절감할 것으로 판단된다. 이에 리그노셀룰로오계 바이오매스 추출을 위해 공융용매를 적용한 연구가 시도되고 있다.³⁻⁷⁾

일레로, Francisco 등³⁾과 Kroon 등⁴⁾은 젖산(lactic acid), 말산(malic acid), 옥살산(oxalic acid) 등의 수소결합주개(hydrogen bond donor, HBD)와 염화콜린(choline chloride), 베타인(betaine), 프롤린(proline), 히스티딘(histidine) 등의 수소결합받개(hydrogen bond acceptor, HBA)를 혼합하여 제조한 DES를 처리할 경우 상당량의 리그닌이 추출된 반면 셀룰로오스 및 전분 등의 탄수화물 성분은 거의 추출되지 않아 리그닌만 선택적으로 용출시키는 효과가 우수하다고 보고하였다. 또한 젖산(lactic acid)과 염화콜린(choline chloride) 및 베타인(betaine)을 혼합하여 제조한 DES를 이용하여 벗짚을 처리한 후 리그닌, 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 등 각 성분의 추출효율을 분석한 Kurmar 등⁵⁾의 연구에 의하면 DES 용매를 이용하여 리그닌의 효율적인 선택적 추출이 가능하며, 또한 비교적 간단한 방법으로 리그닌 및 DES의 분리, 회수가 가능한 것으로 나타났다. 따라서 DES를 펄프화 과정에 적용할 경우 생산단가 절감과 함께 펄프 품질의 개선 또한 가능할 것으로 판단된다. 이에 국내 펄프·제지산업의 국가경쟁력 제고를 위해서 DES를 적용한 펄프화 공정 개발이 시급하다. 해외의 경우 펄프·제지산업에 DES를 적용하는 다양한 시도가 이루어지고 있으나 아직은 초기단계로 현재 펄프 산업분야의 경우 화학 펄프 제조 시 뿐만 아니라 CTMP 등과 같은 기계펄프 제조 시에 적용 가능한지에 대한 다방면의 연구가 진행되고 있다. 반면 우리나라의 경우에는 펄프·제지 분야에 DES를 적용하는 연구는 전혀 이루어진 바 없다.

본 연구에서는 펄프·제지 분야에 DES를 적용하는 연구의 일환으로 DES를 이용하여 열기계펄프(thermo-mechanical pulp, TMP) 내 리그닌 성분을 일부 추출시킴으로써 고품질의 TMP 제조가 가능한지의 여부를 평가

하고자 하였다. 이에 리그닌 용출력이 우수하다고 보고 된³⁻⁵⁾ 젖산/베타인(lactic acid/betaine, LB) DES를 몰비를 다르게 제조하고, 이를 TMP에 처리하여 DES 구성분들의 몰비에 따른 리그닌 추출효율을 비교 분석하였으며, 또한 DES 처리가 수초지의 강도 및 광학적 특성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서는 국내산 소나무를 혼합한 잡목 기반의 열기계펄프(thermomechanical pulp, TMP)를 펄프 시료로서 사용하였다. 또한 DES 제조를 위한 HBD 시약으로 젖산(lactic acid, C₃H₆O₃, 90%, analytical reagent)을, HBA 시약으로 베타인(betaine, C₅H₁₁NO₂, 98%, analytical reagent)을 사용하였으며, 클라손 리그닌 분석 시약으로 황산(sulfuric acid, H₂SO₄, 98%, analytical reagent)을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 공용용매 제조

본 연구에서는 리그닌을 선택적으로 잘 용출시킨다고 보고된²⁻⁴⁾ 젖산/베타인(lactic acid/betaine, LB) DES를 사용하였는데, LB DES는 젖산과 베타인의 몰비를 2:1과 5:1로 각각 달리하여 잘 혼합한 후 투명한 액체가 될 때까지 70°C의 온도에서 일정 속도로 교반하여 제조하였다.

2.2.2 공용용매 처리

TMP 시료 30 g을 1 L 반응기에 넣고 DES와 물을 Table 1의 조건으로 첨가한 후 60°C의 항온수조 내에서 12 시간 동안 교반하여 반응시켰다. 자세한 실험조건은 Table 1과 같다.

Table 1. DES treatment conditions

		Contents
Solvent	DES content (% , w/w)	70
	Water content (% , w/w)	25
Solid content (% , w/w)		5
Temperature (°C)		60
Reaction time (hours)		12

2.2.3 클라손 리그닌 분석

몰비를 달리하여 제조한 각 LB DES 처리에 따른 TMP의 리그닌 함량 변화를 분석하기 위해 TAPPI standard method T 222에 의거하여 클라손 리그닌 함량을 측정하였다.

2.2.4 수초지 제조 및 특성 분석

몰비를 달리하여 제조한 각 LB DES 처리에 따른 TMP 수초지들의 특성 변화를 비교분석하기 위해 RDA(retention and drainage analyzer, GIST, Korea)를 이용하여 평량 100 g/m²으로 수초지를 제조하였다. 각 수초지들의 물리적, 광학적, 강도적 특성 등을 분석하기에 앞서 ISO 187에 의거하여 상대습도 50±2%, 온도 23±1°C로 조절된 항온항습실에서 24시간 이상 조습처리하여 주었다. 이후 ISO 534에 의거하여 수초지의 평량(A&D Phoenix GH-200, German) 및 두께(L&W Micrometer, Sweden) 등을 측정하여 수초지의 밀도를 분석한 후 역수를 취하여 수초지의 벌크를 계산하였다. ISO 1924-2, ISO 2758, ISO 1974 등에 의거하여 강도적 특성으로 인장강도(L&W Tensile tester, Sweden), 파열강도(L&W bursting strength tester, Sweden), 인열강도(Elmendorf Tearing tester, USA) 등을 측정하였으며, ISO 2470, ISO 5631, ISO 2471에 의거하여 El-repho 3300 (L&W, Sweden)을 이용하여 백색도, 색도, 불투명도 등을 측정하였다. 각 조건에 따른 수초지의 물성들은 10회 이상 반복 측정한 후 평균하여 그 평균값으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 클라손 리그닌 함량

몰비를 달리하여 제조한 두 가지 LB DES 처리에 따른 TMP의 리그닌 추출효율을 평가하기 위해 클라손 리그닌을 분석한 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 LB DES 처리한 TMP 시료의 클라손 리그닌 함량이 낮게 나타나 LB DES 처리에 의해 리그닌이 추출되는 것으로 나타났다. 젖산의 몰비율에 따른 추출효율을 살펴보

면 LB 2:1의 경우에는 1.39%, LB 5:1의 경우에는 1.84%의 리그닌이 추출되어 젖산의 물비율이 높을수록 리그닌 추출효율이 증가되었다.

3.2. 수초지 특성 분석

3.2.1 강도적 특성

물비를 달리하여 제조한 두 가지 LB DES 처리에 따른 TMP 수초지들의 강도적 특성을 분석한 결과는 Figs. 2-4에서 나타냈다. 먼저 Fig. 2에서 보는 바와 같이 LB DES 처리에 의해 인장지수가 증가되었으며, 특히 LB 5:1을 처리한 경우의 변화가 LB 2:1을 처리한 경우보다 인장지수 증가폭이 높아 젖산의 물비율이 높을수록 그 증가폭이 높아지는 것으로 나타났다. LB DES 처리에 의한 TMP 수초지의 파열지수 또한 증가되었으며, LB 5:1을 처리한 경우의 변화가 LB 2:1을 처리한 경우보다 증

가폭이 높게 나타나 인장지수와 유사한 결과를 나타냈다 (Fig. 3). 이러한 결과들은 리그닌 추출효율에 상응하는 결과로 LB DES 처리에 의해 리그닌이 추출되어 TMP의 셀룰로오스 함량이 상대적으로 높아져 셀룰로오스 섬유 간 수소결합이 증가된 것에 기인된 것으로 판단된다. 반면 Fig. 4에서 보는 바와 같이 인장지수 및 파열지수와 반대로 LB DES 처리에 의해 인열지수는 감소되었으며, LB 5:1을 처리한 경우의 변화가 LB 2:1을 처리한 경우보다 감소폭이 높게 나타나 젖산의 물비가 높을수록 보다 감소되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 시편의 벌크가 줄어들고 밀도가 높아짐에 따라 인열하중이 집중됨에 따른 현상으로 판단된다.

3.2.2 벌크

물비를 달리하여 제조한 두 가지 LB DES 처리에 따른

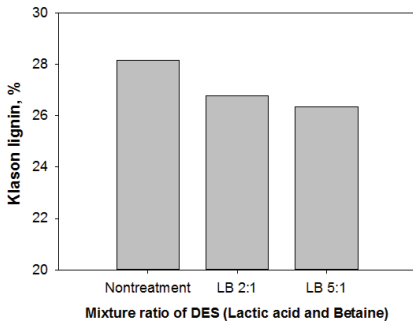


Fig. 1. Klason lignin content of TMP at two mixing ratios of LB DES (Lactic acid & betaine).

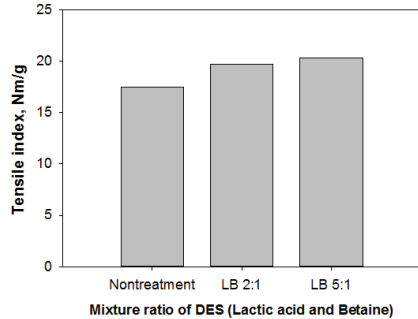


Fig. 2. Change in the tensile index of TMP handsheets at two mixing ratios of LB DES (Lactic acid & betaine).

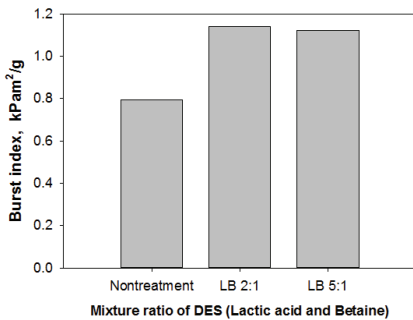


Fig. 3. Change in the tensile index of TMP handsheets at two mixing ratios of LB DES (Lactic acid & betaine).

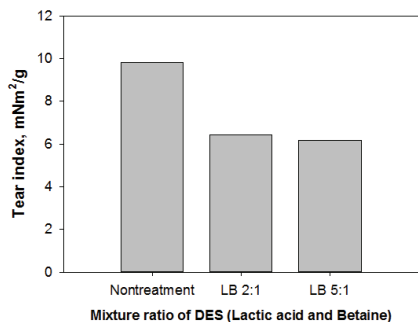


Fig. 4. Change in the tensile index of TMP handsheets at two mixing ratios of LB DES (Lactic acid & betaine).

TMP 수초지들의 벌크를 분석한 결과는 Fig. 5에 나타났다. 그림에서 보는 바와 같이 LB DES 처리에 의해 TMP 수초지의 벌크가 감소되었으며, 특히 LB 5:1을 처리한 경우의 변화가 LB 2:1을 처리한 경우보다 벌크의 감소폭이 높게 나타나 인장지수 및 파열지수 등의 강도 증가와 더불어 벌크가 감소되는 것으로 나타났다. 이는 앞서 기술된 바와 같이 LB DES 처리에 의해 리그닌이 추출되어 TMP 수초지 내 셀룰로오스 함량이 상대적으로 증가하여 섬유유의 유연성이 개선되고 섬유 간 수소결합이 증가된 것에 기인된 결과로 생각된다.

3.2.3 광학적 특성

물비를 달리하여 제조한 두 가지 LB DES 처리에 따른 TMP 수초지들의 광학적 특성 변화를 분석하기 위해 백

색도, 색도, 불투명도 등을 분석한 결과는 Figs. 6-9에 나타났다. 먼저 Fig. 6에서 보는 바와 같이 LB DES 처리에 의한 백색도 변화는 거의 나타나지 않았다. L^* 값의 경우에도 백색도와 마찬가지로 Fig. 7에서 보는 바와 같이 LB DES 처리에 의한 변화는 거의 나타나지 않았다. Fig. 8은 LB DES 처리에 따른 a^* 값과 b^* 값의 변화를 나타낸 그래프이다. 그림에서 보는 바와 같이 LB 5:1의 DES를 처리한 TMP 수초지의 경우 a^* 값과 b^* 값이 소폭 감소되었으며, LB 2:1의 DES를 처리한 경우에는 변화가 발생되지 않았다.

Fig. 9은 LB DES 처리에 따른 불투명도 변화를 나타낸 그래프이다. 그림에서 보는 바와 같이 불투명도 역시 백색도와 마찬가지로 LB DES 처리에 의해 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

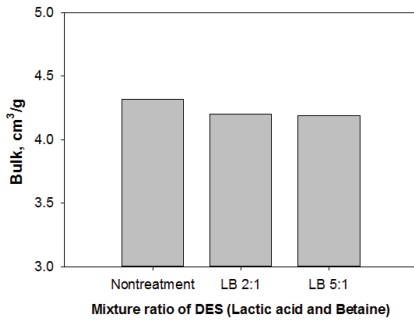


Fig. 5. Change in the bulk of TMP handsheets at two mixing ratios of LB DES (Lactic acid & betaine).

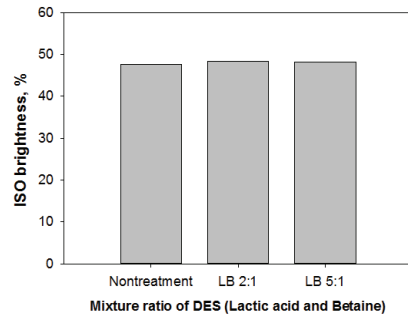


Fig. 6. Change in the brightness of TMP handsheets at two mixing ratios of LB DES (Lactic acid & betaine).

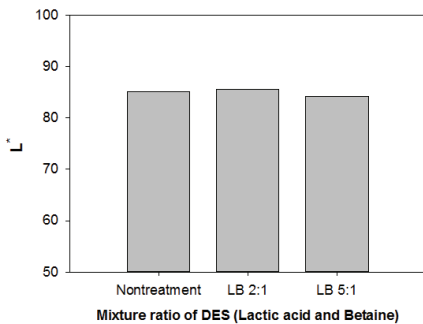


Fig. 7. Change in the L^* value of TMP handsheets at two mixing ratios of LB DES (Lactic acid & betaine).

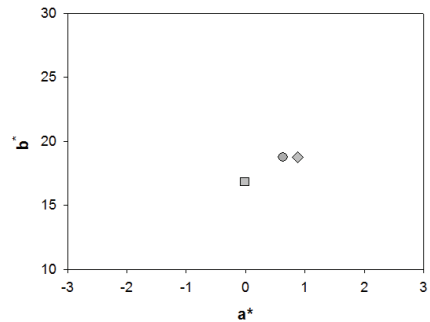


Fig. 8. Change in the a^* and b^* values of TMP handsheets at two mixing ratios of LB DES (Lactic acid & betaine).

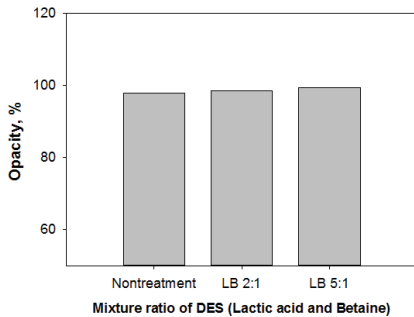


Fig. 9. Change in the opacity of TMP hand-sheets at two mixing ratios of LB DES (Lactic acid & betaine).

4. 결론

21세기 새로운 친환경 대체 용매로서 관심이 급증하고 있는 공용용매(DES)의 펄프·제지분야에의 적용가능성을 평가하기 위한 연구의 일환으로 LB DES(젯산/베타인 공용용매) 처리에 따른 TMP 내 리그닌 추출율 및 수초지 특성에 미치는 영향을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

LB DES 처리에 의해 TMP 내 리그닌이 일부 추출되었으며, 수소결합주개(HBD)인 젯산의 몰비율이 높을수록 리그닌 추출효율이 증가되었다. LB DES 처리에 따른 수초지의 강도적 특성은 인열지수를 제외한 인장지수 및 파열지수 모두 DES 처리에 의해 증가되었으며 젯산의 몰비율이 높을수록 증가폭이 보다 크게 나타나 리그닌 추출 효율에 일치하는 결과를 나타냈다. 반면 TMP 수초지의 광학적 특성은 LB DES 처리에 의해 거의 변화되지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 LB DES 처리를 통해 일부 리그닌을 추출함으로써 TMP 섬유의 유연성 개선을 통해 종이 강도 개선이 가능할 것으로 기대된다.

Literature Cited

1. Lee, Y. R., Lee, Y. J., and Row, K. H., Extraction of caffeic acid and rosmarinic acid from *Zostera marina* based on ionic liquids and

- deep eutectic solvent, *Korean Chemical Engineering Research* 52(4):481–485 (2014).
2. Yinzhe, J., and Row, K. H., Adsorption isotherm of ibuprofen on molecular imprinted polymer, *Korean Journal of Chemical Engineering* 22(2):264–267 (2005).
3. Francisco, M., van den Bruinhorst, A., and Kroon, M. C., New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): Screening as solvents for lignocellulosic biomass processing, *Green Chemistry* 14:2153–2157 (2012).
4. Kroon, M. C., Francisco, M., and van den Bruinhorst, A., Pretreatment of lignocellulosic biomass and recovery of substituents using natural deep eutectic solvents/compound mixtures with low transition temperatures, *US* 14/391,165 (2014).
5. Kumar, A. K., Parikh, B. S., and Pravakar, M., Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: Bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue, *Online version, Environmental Science and Pollution Research* (2015).
6. Domínguez de María, P., Recent trends in (ligno)cellulose dissolution using neoteric solvents: Switchable, distillable, and bio-based ionic liquids, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 89(1):11–18 (2014).
7. Zhang, Q., Benoit, M., De Oliverial Vigier, K., Barrault, J., and Jérôme, F., Green and inexpensive choline-derived solvent for cellulose decrystallization, *Chemistry—A European Journal* 18(4):1043–1046 (2012).