

아세트산-물 용매계에 의한 木材의 有機酸 蒸解效果

李宜鎭 · 趙炳默¹⁾

Effects of Acetic Acid-Water Solvents on the Organic Acid pulping of Wood

Sun-Ho Lee · Byoung-Muk Jo¹⁾

要 約

무공해 대체 펄프화법 개발의 일환으로 비교적 최근에 많은 연구가 이루어지고 있는 아세트산-물 용매 증해법을 이용하여 현사시나무와 소나무를 펄프화 하였다. 펄프 특성의 변화에서 현사시나무는 거의 모든 아세트산 증해조건에서 우수한 펄프화 경향을 보였지만 소나무는 저온에서 증해가 거의 일어나지 않았다. 현사시나무의 최적 증해조건은 증해농도 95%, 증해온도 185℃, 증해시간 0.5hr이었다. 구성당 성분의 거동은 현사시나무와 소나무에서 glucose만이 소량 감소하는 반면 그외의 당성분들은 다량 용출되었다. 폐액중의 용출 아세트산 리그닌에 대한 기초적인 성질을 살펴본 결과 현사시나무의 아세트산 리그닌의 원소조성은 C가 63.88%, H가 5.45%, O가 30.67%이며 C₉의 formula는 C₉H_{9.15}O_{3.24}였고 소나무의 아세트산 리그닌의 조성은 C가 61.85%, H가 6.14%, O가 32.01%이며 C₉의 formula는 C₉H_{10.65}O_{3.50}이었으며 두 수종의 아세트산 리그닌 중합 평균분자량은 현사시나무가 731이며 소나무는 725였다.

ABSTRACT

There are a lot of serious problems associated with conventional pulping processes, such as kraft and sulfite. In order to tackle these difficulties, organic acid pulping of *Populus tomentiglandulosa* T. Lee and *Pinus densiflora* S. et Z. have been investigated as an alternative method. The acetic acid cooking of *Populus tomentiglandulosa* T. Lee achieved good delignification with pulp yields of 55-65% under almost all cooking conditions. In the acetic acid cooking of *Pinus densiflora* S. et Z., it was not cooked at a low temperature. The strength properties of the acetic acid pulps from *Populus tomentiglandulosa* T. Lee showed the optimum with 95% acetic acid concentration at 185℃ maximum cooking temperature for 0.5hr cooking time. The strength properties of the acetic acid pulps from *Pinus densiflora* S. et Z. displayed excellent tear strength in comparison with those of the other softwoods. In the process of acetic acid cooking, glucose has been removed a little, but other sugars have been eliminated.

¹⁾ 강원대학교 임과대학 제지공학과 Dept. of paper science and Engineering, Kangwon Nat'l Univ.

The elemental compositions and C_9 formulas of acetosolv lignins from *Populus tomentiglandulosa* T. Lee were 63.88% carbon, 5.45% hydrogen and 30.67% oxygen and $C_9H_{9.15}O_{3.24}$. The elemental compositions and C_9 formulas of acetosolv lignins from *Pinus densiflora* S. et Z. were 61.85% carbon, 6.14% hydrogen and 32.01% oxygen and $C_9H_{10.65}O_3$.⁵⁰ The Wt.av.MWT's of the acetosolv lignins from *Pinus tomentiglandulosa* T. Lee and *Pinus densiflora* S. et Z. were 731 and 725.

Key words: Kraft, sulfite, acet acid cooking, delignification, strength property

1. 緒 論

最近에 石油波動으로 인한 에너지 危機意識의 高潮와 環境保全에 대한 規制가 점차 強化됨에 따라 過多한 에너지 消耗 뿐만 아니라 심각한 公害問題를 야기시키는 既存 펄프화법의 代替에 보다 많은 關心이 集中되게 되었다. 이러한 문제점들을 해결하기 위한 시도의 일환으로서 개발된 organosolv 펄프화법은 木材成分의 全量利用과 새로운 無黃의 脫리그닌 방법이 라는 면에서 상당한 關心을 끌여 왔다. 有機酸法 중에서도 現在 研究가 활발히 進行되고 있는 아세트산 利用 펄프화법은 펄프수율이 높고, 폐액의 回收 및 再活用이 容易할 뿐만 아니라 廢液으로 부터 溶出成分을, liquid-liquid extraction으로 쉽게 分離할 수 있어서 環境汚染 問題의 解決은 물론, 資源을 效率的으로 제이용할 수 있는 最上의 方法으로 各광을 받고 있다.³² 그러나 이에 대한 研究는 주로 포플러와 가문비나무 등, 극히 소수의 樹種에 局限되어 있고 諸般 부수적인 問題點에 대한 검토가 未洽하여 이를 實用化 하기에는 아직 遼遠한 狀態이다. 따라서 本 研究는 국내 수종의 아세트산을 이용한 펄프화 가능성을 타진하기 위하여 현시나무와 소나무의 아세트산-물 용매계에 의한 펄프화 特性을 調査하고, 蒸解 條件別에 따른 糖成分의 舉動 廢液중의 溶出 아세트산 리그닌에 대한 기초적인 性質을 分析, 檢討하였다. 특히 酸^{10, 19, 20} 또는 鹽基^{12, 14}를 觸媒로 사용한 Alcohol 류, Phenol 類^{18, 22}, Keton 類⁹, amine 類¹⁷ 및 窒酸 펄프화³에 대해서도 많은 研究가 있었으나 아직껏 만족할만한 效果는 얻지 못하고 있다. 그러나 Wiltshire²⁷가 低溫에서 아세트산을 사용하여 效果的으로 木材로 부터 리그닌을 除去할 수 있다고 主張한 이래, 최근에 와서 有機酸을 사용한 木材成分의 綜合的 利用에 대한 研究가 활발히 進行되고 있다. 즉, Lyubavskya¹¹는 15%아세트산을

sodium sulfite 工程에 添加하여 蒸解를 行하였으며, Sakakibara²⁰ 역시 少量의 아세트산을 有機溶媒에 첨가하여 物理的 性質이 良好한 펄프를 製造한 바 있다. 또 Dehass와 Lang⁸은 高濃度의 아세트산으로 침엽수와 활엽수를 高溫蒸解하여 우수한 펄프를 얻었음을 報告하면서 蒸解液 내의 溶含有量이 15%를 超過하면 多糖類의 加水分解로 펄프수율이 減少되고, 脫리그닌 反應이 느려져 리그닌의 沈澱이 惹起된다고 主張하였다. 그리고 Davis⁷ 등은 아세트산의 濃度와 液比를 각각 87.5%와 8:1로 하여 가문비나무를 펄프한 結果, 良好한 품질의 펄프를 얻었다. 이밖에도 최근의 여러 研究에서 아세트산 용매가 高收率 펄프의 生産에 有利하고, 리그닌 溶出에도 우수한 選擇性을 지니고 있음을 밝혔다.^{7, 23, 30} 한편 아세트산의 脫리그닌 機構에 대해서는 Davis⁹ 등이 아세트산 펄프화 중에 일어나는 脫리그닌 反應 메카니즘에 대해 言及하기 시작한 이래, Limz와 Casten¹⁵은 자작나무의 아세트산 蒸解溶出 리그닌의 γ -炭素 위에 acetyl group이 10%까지 置換되어 있음을 報告 하였다. 그리고 Terazawa^{23, 24} 등과 Limz¹⁶ 등은 spectroscopic 技術을 이용하여 아세트산의 脫리그닌 反應時, 리그닌의 알콜性 水酸基의 아세틸화와 β -aryl ether 結合의 開裂에 대해 자세히 報告한 바 있다. 그러나 아세트산-물 용매계에 의한 木材의 펄프화법은 비교적 最近에 시도된 펄프화 方法이기 때문에 그 活用化를 위해서는 앞으로 보다 集中的인 研究가 冀望된다.

2. 材料 및 方法

2.1. 供試材料

2.1.1. 供試材

本 實驗에 사용된 供試木으로는 강원도 춘천시 효자동 소재 강원 대학교 구내림에서 생육이 良好한 현

사시나무(*populus tomentiglandulosa* T. Lee)와 소나무(*pinus densiflora* S. et Z.)를 각각 選定 採伐하여 供試하였다.

2.2. 實驗方法

2.2.1 펄프화

供試 chip 100 g (전건중량)을 정량하여 Fig.1과 같은 自動溫度調節裝置가 부착되어 있는 1L 용량의 전기가열식 digester에 넣고 증해액을 채운 다음, Table 1의 증해조건에 따라 아세트酸-물 溶媒系 펄프화 증해를 행하였다.

蒸解完了後, 먼저 펄프와 폐액을 분리하고 이어 세척을 행한 다음 8 cut flat screen으로 펄프를 精選하여 각 처리별로 total yield와 screen yield 및 screen rejects를 각각 算出 하였다.

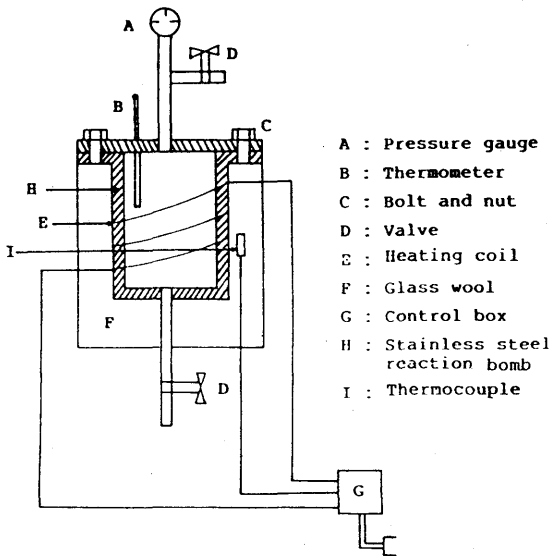


Fig. 1. Cooking digester.

Table 1. Acetic acid cooking conditions.

Chemical concentration (%) (Acetic acid : Water(V/V))	85:15, 90:10, 95:5
Liquor to wood ratio	5:1
Max. Cooking temp. (°C)	165, 175, 185
Time to max. temp. (hr)	0.5
Time at max. temp. (hr)	0.5, 1.0, 1.5

2.2.2. 펄프의 蒸解度 測定

2.2.2.1. Kappa number의 測定

Tappi standard T 236 cm-85에 의거하여 각 증해 조건별로 제조된 펄프의 Kappa number를 측정하였다.

2.2.2.2. Klason lignin의 定量

Tappi standard T 222 om-83에 따라 각 증해 조건별로 조제된 펄프의 Klason lignin을 정량하였고 아래의 식에 따라 Klason lignin의 含量을 구하였다.

$$\text{Lignin (\%)} = A/W \times 100$$

A: weight of lignin(g)

W: Oven-dry weight of test of specimen(g)

2.2.2.3. 脫리그닌率의 測定

脫리그닌率(%)은 식(1) 및 (2)에 의거하여 다음과 같이 산출하였다.³⁰⁾

$$\text{Residual lignin} = \text{Klason lignin} \times \text{pulp yield} \dots\dots (1)$$

$$\text{Delignification} = 100\% - \frac{\text{residual lignin}}{\text{lignin content in wood}} \dots\dots (2)$$

2.2.3. 펄프의 強度的 性質 測定

Sheet machine (Toyoseiki)을 사용하여 각 수준의 펄프별로 평량 60g/m²의 초지 sheet를 각각 10枚씩 초조하였다. 수초지는 Tappi standard T 402 om-83에 따라 온도 20±2°C, 상대습도 50±2%로 조절되는 恒溫恒濕室에서 조습처리를 실시하였다. 이를 공시시료로 하여 Tappi standard T 220 om-83에 따라 強度的 性質 測定용 시편을 채취한 다음, 인장강도(T 494 om-83), 인열강도(T414om-81), 파열강도(T403 os-76) 및 내절도(T511 om-83)를 10회 반복 測定하고, 아래의 식에 그 값을 각각 算出하였다.

$$\text{Tensile index (N·m/g)} = \frac{653.8 \times \text{tensile break load, Kg}}{\text{basis weight, g/m}^2}$$

$$\text{Tear Index (mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}) = \frac{9.807 \times \text{force to tear single sheet, g} \times 16}{\text{basis weight, g/m}^2}$$

$$\text{Burst Index (kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}) = \frac{98 \times \text{bursting strength, Kg/cm}^2}{\text{Basis weight, g/m}^2}$$

$$\text{Folding Endurance} = \log(\text{the number of folds}) + 1.813 - \log(\text{basis weight, g/m}^2)$$

2.2.4. 펄프의 構成糖 分析

아세트산 펄프화 과정에서의 목재 構成糖의 變化를 알아보기 위해 공시목과 증해펄프에 대하여 alditol-acetate法^{4, 5, 13, 26)}으로 糖 分析을 行하였다.

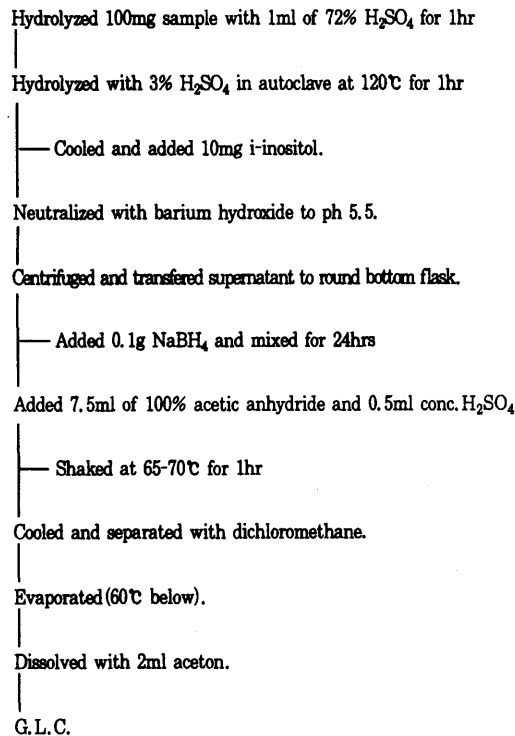


Fig. 2. Flow diagram showing procedure for insoluble carbohydrates analysis by alditol-acetate method.

G.L.C. chromatography의 분석은 Table 2의 조건으로 행하였다.

Table 2. The operating conditions of G.L.C. carbohydrates analysis

Items	Conditions
Column	3% ECNSS-M
Column temp.	190°C
Injection temp.	220°C
Detector temp.	250°C
Carrier gas	Nitrogen, 30ml/min.
Detector	F. I. D.

G.L.C. (pye Unicam series 304 chromatography with UP 4810 computing intergrator)

2.2.5. 溶出 아세트산 리그닌의 分析

Table 2의 條件으로 증해완료된 폐액을 약 10ml 취한 후, 증해수를 사용하여 그농도를 묽게 하였다. 이 폐액을 high speed centrifuge(Beckman, Model J2-21 Centrifuge)에서 15,000r. p.m으로 약 20분간 원심처리를 행하여 리그닌을 분리 시켰다. 이때 순수한 리그닌을 얻기 위해서 아세톤을 첨가, 용해와 물침 처리를 반복하면서 원심분리 시켜 정제 아세트산 리그닌을 얻고자 하였다. 이어 분리된 리그닌을 진공동결건조기(SB4, ChemLab England)로 -60°C에서 48시간 건조시켜 분말상의 용출 아세트산 리그닌을 얻었다.

2.2.5.1. 元素 分析

아세트산 리그닌의 원소 분석은 PERKIN-ELMER Model 240 C 원소 분석기로 행하였다. 아세트산 리그닌 2mg을 정량하여 980°C의 온도로 연소관에서 태운 후, 이때 구리환원관을 통하여 환원되어 나오는 CO₂로 탄소값을 결정하고, 이어 H₂O로 수소값을 정한다음, 나머지를 산소로 결정하여 C, H, O의 조성을 구하였다.

2.2.5.2. 分子量 分布의 測定

Table 3의 條件으로 용출 아세트산 리그닌의 G. P. C 분석을 행하여 그 분자량의 분포를 측정하였다.

2.2.5.3. 赤外線 分光 分析

아세트산 리그닌 0.5mg을 100mg의 分光分析용 KBr과 混合 분쇄한것을 KBr pallet에 넣고, 10ton/cm²의 압력으로 2분간 가압처리하여 투명한 원판을 만든 다음, Infrared spectrophotometer (PYE UNICAM SP 3-300, Philips사)로 IR

spectra를 얻었다.

3. 結果 및 考察

Table 4. The operating conditions of G.P. C. lignin analysis

Items	Conditions
Columns	Ultrastyrigel 500-linear-linear
Solvent	THF
Temperture	25°C
Flow rate	1.0 ml/min.
Injection volum	120 μ l
Concentration	1% (wt/wt percent)
Detector	RI
Calibration	Polystyrene

3. 1. 증해 조건별에 따른 펄프수율 및 증해도의 변화

3. 1. 1. 현사시나무의 펄프수율 및 증해도의 변화

Table 1의 조건에 따라 증해한 현사시나무의 아세트산-물 용매계 펄프화 결과는 Table 4와 같다.

Table 4에서 볼 수 있는 바와같이, 약액농도 95%, 증해온도 165 $^{\circ}$ C, 증해시간 0.5hr일 경우에만 screen rejects가全然없을 만큼 증해정도가 양호했다. 펄프의 수율면에서 볼 때, 약액농도 90%의 경우

Table 4. Acetic acid pulping properties of *Populus tomentiglandulosa* T. Lee

Cooking conditions			Pulp yield (%)			Kappa Delignification (%)			
Acetic acid concen. (%)	Max. cooking temp. ($^{\circ}$ C)	Time at max. temp. (hr)	Screened	Screen rejects	Total	number	fication (%)		
85	165	0.5	61.88	-	61.88	45.1	79.2		
		1.0	59.55	-	59.55	24.9	89.0		
		1.5	56.56	-	56.56	26.0	89.0		
	175	175	0.5	59.67	-	59.67	27.8	87.6	
			1.0	51.68	-	51.68	21.8	91.6	
			1.5	56.92	-	56.92	22.4	90.5	
		185	185	0.5	63.30	-	63.30	36.4	82.8
				1.0	57.64	-	57.64	26.4	88.7
				1.5	56.60	-	56.60	33.0	86.1
90	165	0.5	64.04	-	64.04	38.0	81.9		
		1.0	64.40	-	64.40	34.5	83.5		
		1.5	57.73	-	57.73	21.0	91.0		
	175	175	0.5	66.38	-	66.38	30.2	86.1	
			1.0	59.46	-	59.46	22.4	90.1	
			1.5	60.57	-	60.57	27.0	87.8	
		185	185	0.5	61.01	-	61.01	38.9	82.3
				1.0	66.24	-	66.24	34.5	83.0
				1.5	56.39	-	56.39	43.2	82.9
95	165	0.5	54.58	3.25	57.83	42.2	81.8		
		1.0	63.50	-	63.50	33.0	84.4		
		1.5	65.20	-	65.20	31.6	85.1		
	175	175	0.5	63.36	-	63.36	41.9	80.2	
			1.0	61.99	-	61.99	31.8	85.3	
			1.5	56.00	-	56.00	34.3	85.7	
		185	185	0.5	55.57	-	55.57	35.5	85.3
				1.0	63.69	-	63.69	39.8	81.1
				1.5	61.48	-	61.48	44.5	79.6

Liquor/wood= 5/1

Lignin content of *Populus tomentiglandulosa* T. Lee = 18.8%

가 높은 수율을 나타낸 반면에 약액농도 95%일 때 펄프의 수율이 65~66%수준으로 가장 높게 나타났다. 한편 탈리그닌율은 오히려 저농도의 약액조건에서 보다 높은 결과를 보였다. 이러한 경향은 Young 등³⁰⁾ 이 포플러를 공시목으로 하여 저농도(50.5%)에서 부터 고농도(85.5%)의 약액수준에 걸쳐 증해를 실시한 결과, 약액농도 75.0%에서 가장 양호한 탈리그닌율이 나타났고, 87.5%에서 최고의 펄프수율을 얻은 결과와 비교해 볼 때, 펄프수율 면에서는 약간 상이함을 보이나 탈리그닌율 면에서는 일치성이 있는 것으로 판단된다.

증해온도의 변화에 따른 펄프의 수율과 탈리그닌율과의 관계를 살펴보면 증해온도의 변화와 펄프의 수율과는 어떤 관계성을 나타내지않고 각 증해조건마다 각기 다른 최적의 조건을 지니는 반면에 탈리그닌율은 대체적으로 증해온도가 175℃일 때 최고치를 나타내며 그 이상이나 이하의 증해온도에서는 감소하는 경향이였다.

증해시간의 변화에 따른 펄프의 수율과 탈리그닌율과의 관계는 펄프의 수율면에서 볼 때, 약액농도가 85%와 90%일 경우 증해시간 증가함에 따라 펄프의 수율이 감소하는 반면, 약액농도 95%에서는 증가하는 경향을 보였다. 한편 증해시간의 증가에 따라 펄프수율은 공히 감소하였다. 그리고 약액농도 85% 조건에서 증해시간의 증가에 따라 수율이 감소되었으나 고농도(90%와 95%)에서는 증해시간 1.0hr일때 가장 고수율을 나타내었다. 탈리그닌율 면에서는 증해시간의 증가에 따라 탈리그닌율이 모두 상승하였다.

Young³⁰⁾ 등은 포플러를 공시목으로 하여 증해시

간을 1.0hr에서 4.0hr까지 연장 실험한 결과, 탈리그닌율은 상승하나, 펄프수율은 감소함을 발표한 바 있는데, 현사시나무의 경우 탈리그닌율 면에서는 일치하나, 펄프수율 면에서는 일부 조건에서 약간 다른 경향을 보였다. 한편 Aziz와 Mcdonough²⁾ 는 현사시나무와 같은 속의 수종인 포플러를 공시목으로 하여 아세트산과 ethyl acetate를 각각 30%씩 혼합한 증해액으로 펄프화 하였을 때의 수율이 53%였으나 크라프트 증해 시에서는 44%의 수율을 얻었음을 보고한 바 있다. 이들의 결과와 현사시나무 아세트산 펄프의 수율을 비교하여 보면 본 실험의 경우가 대략 15%정도 높은 수율을 나타냈다. 이처럼 본 실험의 아세트산 펄프수율이 높은 것은 약액농도를 85% 이상의 고농도로 증해한 결과 때문인 것으로 추정된다. 이는 DeHass와 Lang⁸⁾ 이 주장한 바와같이 증해액 중의 약액농도가 85% 이하일 경우, 다당류의 가수분해로 인해 펄프의 수율이 현저히 감소한다는 결론과 일치하는 것으로 사료된다. 즉, 고농도의 아세트산이 목재의 팽윤을 제제시키는 역할을 함으로서 탄수화물의 용출과 가수분해가 둔화되는 현상이 일어나기 때문이다.^{1),30)} 한편 탈리그닌율이 전반적으로 최저 79%에서 최고 91% 범위임을 감안해 볼 때, 이 수치는 결코 다른 펄프화법에 뒤지지 않는 수준으로 현사시나무에 대한 아세트산 펄프화법의 실용 가능성이 충분하다고 판단된다.

3. 1. 2. 소나무의 펄프수율 및 증해도의 변화

Table 2의 조건으로 증해한 소나무의 아세트산 펄프화 결과는 Table 5과 같다.

Table 5. Acetic acid pulping properties of *Pinus densiflora* S. et Z.

Cooking conditions			Pulp yield(%)			Kappa number	Delignification (%)
Acetic acid concn. (%)	Max. cooking temp. (℃)	Time at max. temp. (hr)	Screened	Screen rejects	Total		
85	185	1.0	44.41	10.35	54.76	66.9	81.6
		1.5	57.10	1.42	58.52	52.0	84.7
90	185	1.0	57.90	3.39	61.29	63.5	80.5
		1.5	64.29	-	64.29	64.5	79.2
95	185	1.0	58.76	1.25	60.01	72.1	78.3
		1.5	63.28	-	63.28	60.8	80.7

Liquor/wood = 5/1

Lignin content of *Pinus densiflora* S. et Z. = 27.9%

供試 소나무를 현사시나무와 동일한 조건으로 아세트산 펄프화한 바, Table 5에서 볼 수 있듯이 현사시나무의 경우와는 전혀 다른 결과를 얻었다. 즉, 증해시간이 0.5hr인 경우에는 전혀 증해가 이루어지지 않았으며, 증해시간 1.0hr과 1.5hr의 조건에서도 증해온도 185℃에서만 펄프화가 가능하였다. 이와같은 현상은 활엽수인 현사시나무와 침엽수인 소나무를 구성하고 있는 구성요소 및 조성의 차이는 물론 리그닌의 구조적 차이와도 관련이 있다는 Davis¹²⁾ 등의 주장에 부합되는 것으로 판단된다.

약액농도의 변화가 펄프의 수율과 탈리그닌율에 미치는 영향을 살펴보면 펄프수율 면에서 볼 때 약액농도가 90%일 경우, 펄프수율이 61.29% 와 64.29%로서 가장 높았으며 그 이상의 약액농도에서는 약간 감소하는 경향이였다. 탈리그닌율의 변화는 약액농도가 85%일 경우 가장 양호하였으며 그 이상의 농도에서는 감소를 나타냈다. 소나무 아세트산 펄프의 수율과 탈리그닌율의 이러한 결과는 Davis¹²⁾ 등이 75%의 아세트산으로 공시목인 가문비나무를 증해온도 185℃와 증해시간 1.5hr 으로 증해했을 때의 펄프수율 64.2%, 탈리그닌율 53.4%의 결과와 비교해보면 펄프수율은 비슷하나 탈리그닌율의 결과는 보다 양호하였다.

한편 Young⁵⁾은 가문비나무를 아세트산 농도 87.5%, 증해시간 2.0hr, 그리고 증해온도 185℃의 조건으로 증해하여 55.3%의 펄프수율을 얻었으며, Aziz²⁹⁾ 등은 가문비나무를 70%의 아세트산과 20%의 ethyl-acetate를 혼합한 약액으로 증해온도 170℃에서 4.0hr 증해시켜 64.6%의 펄프수율을 얻고, 소나무를 대상으로 하여 아세트산과 ethyl-acetate를 각각 30% 혼합한 약액으로 증해온도 170℃에서 2.0hr 반응시켜 65.1%의 펄프수율을 얻었다고 발표하였는데, 본 실험에서 얻은 침엽수의 아세트산 펄프수율의 결과도 대략 이와 비슷하였다.

이상에서 살펴본 아세트산을 사용한 소나무의 펄프화는 활엽수제인 현사시나무에 비하여 고농도와 고온의 증해조건이 요구되는 문제점이 대두되었다. 이러한 문제점은 이미 언급했듯이 양 수종간의 리그닌의 구조적 차이에 기인되는 것으로 사료된다. 즉, 침엽수 리그닌은 거의 guaiacyl타입으로 구성되어 있어서 phenyl propane 단위의 aromatic ring C₅ 간에 강한 탄소-탄소 결합이 형성되어 있는 경우가 많으므로 이결합을 약화시키기 위해서는 더 많은 에너지가 필요하기 때문으로 생각된다. 그러나 과다하게 증해온

도를 높이면 이에 따라 리그닌의 축합도 가속화될 소지가 있으므로 고온에서 증해할 때는 증해시간을 잘 조절해야 한다.¹²⁾ 따라서 침엽수제의 아세트산 펄프화에는 보다 많은 검토가 수반되어야 할 것이다.

3.2. 증해 조건별에 따른 아세트산 펄프의 기계적 성질 변화

3.2.1. 현사시나무 아세트산 펄프의 강도 변화

현사시나무 아세트산 펄프의 강도 측정 결과는 Table 6과 같다.

현사시나무 아세트산 펄프의 강도는 인장강도가 24.12~47.13(N·m/g), 인열강도 21.42~31.20(mN·m²/g), 파열강도 0.92~2.47(kPa·m²/g), 그리고 내절도 0.44~1.26의 범위로서 같은속의 포플러 아세트산 강도치보다 상당히 낮았다.^{30),32)}

약액농도와 강도특성과의 변화관계를 살펴보면 짧은 증해시간에서는 약액농도의 변화에 따라 일정한 경향없이 강도의 변화가 심함을 볼 수 있지만 증해시간이 긴 경우에는 약액농도의 변화에 따라 강도의 변화정도가 극히 미미함을 볼 수 있다. 이러한 사실은 곧 펄프의 강도가 증해시간이 짧을 때는 약액농도에 주로 영향을 받으나, 증해시간이 길어지면 약액농도의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

증해온도의 변화에 따른 강도변화는 증해온도가 높아감에 따라 전반적으로 강도가 저하되는 반면 일률적인 경향을 보이지 않는것도 있었다.

증해시간의 변화에 따른 강도변화의 영향을 알아보면 저온증해에서는 긴 증해시간에서, 고온증해에서는 짧은 경우에 각각 우수한 펄프의 강도치를 얻었다. 따라서 고온의 조건에서 증해시간을 연장시키는 것은 상당한 강도 저하를 가져오는데 이는 장시간의 증해에 따른 탄수화물의 붕괴와 관련있는 것으로 유추할 수있다.

이상의 결과를 종합해볼 때, 현사시나무 아세트산 펄프의 강도는 약액농도 95%, 증해온도 185℃, 증해시간 0.5hr의 조건에서 인장강도 47.13(N·m/g), 인열강도 30.38(mN·m²/g), 파열강도 2.35(kPa·m²/g) 및 내절도 1.26으로 이때가 가장 최적의 증해조건으로 판단 되었다.

그러나 이러한 현사시나무 아세트산 펄프의 강도수준은 같은 속인 포플러 아세트산 펄프의 것보다는 훨씬 낮은 것이다. 한편, Davis와 Young³⁰⁾ 등은 포플러 아세트산 펄프의 그것과 비교하여 인열강도를 제외한 모든 강도가 상당히 낮음을 밝힌 바 있다. 따라

Table 6. Strength properties of *Populus tomentiglandulosa* T. Lee acetic acid pulps

Cooking conditions			°SR (unbeat- ing)	Tensile index (N·m/g)	Tear index mN·m ² /g)	Burst index (kPa·m ² /g)	Folding endurance
Acetic acid concen. (%)	Max. cooking temp. (°C)	Time at max. temp. (hr)					
85	165	0.5	13	38.11	26.27	1.77	1.02
		1.0	19	41.73	28.58	2.19	1.22
		1.5	16	37.26	27.48	2.47	1.15
	175	0.5	17	37.07	25.70	2.04	0.97
		1.0	19	38.36	24.59	1.88	1.00
		1.5	18	34.90	26.25	2.05	0.95
	185	0.5	16	42.61	27.46	2.28	1.25
		1.0	18	35.39	24.09	2.10	0.85
		1.5	15	31.92	21.42	1.69	0.46
90	165	0.5	12	36.98	26.20	1.80	1.00
		1.0	14	40.38	25.64	2.24	0.92
		1.5	17	40.07	27.58	2.37	1.07
	175	0.5	17	39.59	30.38	2.29	1.08
		1.0	17	39.48	24.04	2.44	1.06
		1.5	17	34.49	28.23	2.04	0.87
	185	0.5	15	38.17	24.54	1.79	0.59
		1.0	18	35.57	24.49	1.87	0.64
		1.5	17	29.37	22.81	1.54	0.49
95	165	0.5	10	24.12	23.18	0.92	0.44
		1.0	14	40.12	29.10	1.93	1.03
		1.5	18	36.23	27.29	2.18	0.95
	175	0.5	14	40.98	31.20	2.14	0.90
		1.0	19	37.47	26.78	2.26	0.90
		1.5	17	32.61	29.61	1.96	0.68
	185	0.5	17	47.13	30.38	2.35	1.26
		1.0	19	37.74	26.10	2.37	1.16
		1.5	20	30.07	22.29	1.33	0.51

서 우수한 강도특성을 지니는 현사시나무 아세트산 펄프를 제조하기 위해서는 보다 다각적인 연구 분석이 있어야 할 것으로 판단된다.

3.2.2 소나무 아세트산 펄프의 강도변화
소나무 아세트산 펄프의 강도측정 결과는 Table 7 과 같다.

Table 7. Strength properties of *Pinus densiflora* S. et Z. acetic acid pulps

Cooking conditions			°SR (unbeat- ing)	Tensile index (N·m/g)	Tear index mN·m ² /g)	Burst index (kPa·m ² /g)	Folding endurance
Acetic acid concen. (%)	Max. cooking temp. (°C)	Time at max. temp. (hr)					
85		1.0	10	20.72	40.06	2.10	1.03
		1.5	12	21.39	40.95	1.59	1.21
90	185	1.0	10	22.81	43.86	1.86	1.34
		1.5	11	25.74	44.73	2.03	1.43
95		1.0	11	20.48	46.27	1.48	0.88
		1.5	10	22.28	44.66	2.43	1.17

약액농도의 변화에 따른 강도특성은 인열강도의 경우는 약액농도의 증가에 따라 상승하나, 파열강도는 반대로 감소하였다. 한편 인장강도와 내절도는 약액농도 90%에서 각각 25.74(N·m²/g)과 1.43으로 상승의 값을 나타냈다.

약액농도의 증가에 따라 인열강도는 증가하여 95%에서 최고치를 나타낸 반면에 인장강도, 인열강도 및 내절도는 90%에서 가장 최고의 값을 보였다. 따라서 여러가지 증해조건 중 약액농도 90%, 증해온도 185℃, 증해시간 1.5hr의 조건에서 인장강도 25.74(N·m²/g), 인열강도 44.73(mN·m²/g), 파열강도 2.03(kPa·m²/g) 및 내절도 1.43으로 가장 우수한 강도특성을 나타내었다. 이 강도값은 Davis⁷⁾ 등

이 발표한 약액농도 87.5%, 증해온도 185℃, 증해시간 2.0hr에서 펄프화한 가문비나무의 펄프 강도치와 비교하면 인장강도는 낮은 반면, 인열강도는 높고 파열강도는 거의 비슷 하였다.

3.3. 아세트산 펄프의 당구성

3.3.1. 현사시나무 아세트산 펄프의 당구성 변화 증해온도 및 약액농도의 변화에 따른 현사시나무 아세트산 펄프의 구성당 변화를 alditol-acetate법과 Table 2의 G.L.C.조건으로 분석한 결과는 Fig.3 및 Table 8와 같다.

Table 8에서 볼 수 있는 바와 같이 현사시나무의

Table 8. Sugar composition of *Populus tomentiglandulosa* T. Lee Wood and acetic acid pulps

Cooking conditions			Sugar composition(%)					
Acetic acid concen. (%)	Max. cooking temp. (°C)	Time at max. temp. (hr)	Rha.	Ara.	Xyl.	Man.	Gal.	Glu.
85	185	1.5	T	T	2.67	0.22	T	97.14
90	185	1.5	T	T	5.31	0.41	T	94.28
		0.5	T	T	6.78	1.22	T	91.98
95	185	1.0	T	T	10.04	0.20	T	89.77
		1.5	T	T	6.55	0.64	T	92.81
Wood			T	T	36.78	1.49	T	61.73

T : Trace, below 0.1%
Man. : Mannose

Rha. : Rhamnose
Gal. : Galactose

Ara. : Arabinose

Xyl. : Xylose

Glu. : Glucose

당구성은 glucose가 61.73 %, xylose가 36.78%로 주를 이루고 있다. 그리고 mannose가 1.49%를 차지하며 나머지 당성분들은 미량 존재 할 뿐이었다.

현사시나무 공시목 중의 각 당의 량을 100으로 보았을때, 증해조건별로 펄프 중의 당성분 감소량을 백분율로 살펴보면 증해시간의 변화에 따른 펄프내의 당성분 변화는 xylose가 급격히 제거되는 현상을 보였다. 이와같은 결과는 증해 시 xylose가 용출, 제거됨과 동시에 고온, 고압하에서 furfural로 변화되기 때문인 것으로 추측된다. 그러나 증해시간 0.5hr에서 보다 1.0hr에서 잔존량이 더욱 증가된 현상은 산에 의한 결합으로 사료된다. mannose는 증해시간 1.0hr에서 92%까지 감소되어 다른 조건에서 보

다도 많이 손실됨을 나타내는 반면에 glucose는 증해시간과는 별 관계없이 9-14%의 적은 량만이 감소되었다.

약액농도의 변화에 따른 펄프내의 당성분 변화는 약액농도가 높을수록 각 당의 용출량이 점차 감소됨을 알 수 있다. 이는 고농도의 아세트산이 목재의 팽윤을 억제시키는 역할을 함으로서 탄수화물의 용출과 가수분해를 순화 시킨 결과로 사료된다. 이상의 현사시나무 아세트산 펄프내의 당성분 변화의 결과로 볼 때, 아세트산의 농도가 탄수화물의 안정성에 많은 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 실험에서와 같이 고농도의 아세트산을 사용하면 목재의 팽윤과 polyose의 용출을 억제함으로써 고수율의 펄프제조가 가능할 것으로 사료된다.

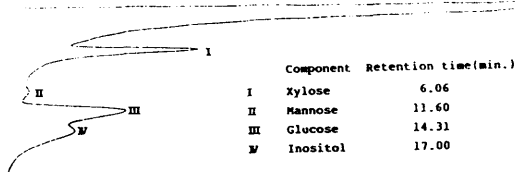


Fig. 3. Gas-liquid chromatogram of alditol-acetates (*Populus tomentiglandulosa* T. Lee).

3.3.2. 소나무 아세트산 펄프의 당구성 변화

소나무 아세트산 펄프의 구성당 변화는 Fig. 4 와 Table 9과 같다. Table 9에서 볼 때, 공시목인 소나무의 당구성은 glucose가 72.61%이며, 활엽수와는 달리 arabinose가 1.83% 존재하고 xylose는 적으나 mannose는 17.37%로 많이 존재한다. 이외의 당성분은 활엽수와 마찬가지로 미량이었다. 소나무 공시목 중의 각 당의 량을 100으로 보았을 때, 약액농도의 변화에 의한 펄프의 당성분 변화는 5탄

Table 9. Sugar composition of *Pinus densiflora* S. et Z. Wood and acetic acid pulps

Cooking conditions			Sugar composition (%)					
Acetic acid concn. (%)	Max. cooking temp. (°C)	Time at max. temp. (hr)	Rha.	Ara.	Xyl.	Man.	Gal.	Glu.
85			T	T	3.58	1.53	T	94.89
90	185		T	T	2.82	2.22	T	94.96
95		1.5	T	T	3.24	3.67	T	93.09
	Wood		T	1.83	8.20	17.37	T	72.61

T : Trace, below 0.1%
Man. : Mannose

Rha. : Rhamnose
Gal. : Galactose

Ara. : Arabinose
Xyl. : Xylose
Glu. : Glucose

당인 arabinose와 xylose는 70-75% 정도가 용출됨을 알 수 있었다.

그러나 6탄당은 약액농도의 변화에 영향을 받음으로서 아세트산 농도가 높을수록 용출되는 량이 적은 경향을 나타냈다. 이는 활엽수인 현사시나무 펄프의 당성분 변화와 같은 현상이었다. 따라서 침.활엽수 공히 아세트산 펄프화에서 탄수화물의 잔존량을 높려면 고농도의 약액이 유리하다고 판단된다.

3.4.1. 원소 조성

아세트산 리그닌의 원소분석 결과는 Table 10과 같다.

현사시나무 아세트산 리그닌은 소나무 아세트산 리그닌 보다 탄소의 함유량은 많은 반면에 수소와 산소의 함유량은 적게 나타났다. 그러나 아세트산 리그닌의 관능기를 정량함으로써 보다 확실하게 밝힐 수 있을 것이다.

3.4.2. 분자량 분포

용출된 아세트산 리그닌의 분자량 분포 상태는 Table 11의 결과와 같으며 두 수중간의 비교는 Fig. 5에 도시하였다.

Table 11는 현사시나무와 소나무 아세트산 리그닌의 여러가지 평균분자량과 중합도를 나타내는 것이다. 현사시나무 아세트산 리그닌의 중량평균분자량은 731, 수평균분자량은 649, Z-평균분자량은 873으로 소나무 아세트산 리그닌의 725, 630, 903과 거의 유사함을 나타내었다. Sarkanen²¹⁾ 등은 소나무와 활엽수 크라프트 리그닌의 분자량이 각각 3,500과

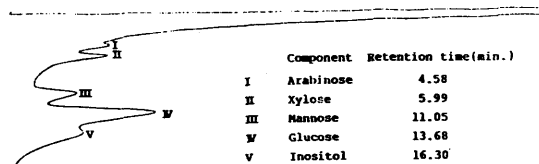


Fig. 4. Gas-liquid chromatogram of alditol-acetates (*Pinus densiflora* S. et Z.).

3.4. 용출 아세트산 리그닌의 理化學的 性質

Table 10. Elemental compositions(%) and C9 formulas of acetosolv lignins

Lignin preparation	lignin source	C	H	O	C ₉ formula
Acetosolv lignin ^{a)}	<i>P. tomentiglandulosa</i> T. Lee	63.88	5.45	30.67	C ₉ H _{9.15} O _{3.24}
	<i>Pinus densiflora</i> S. et Z.	61.85	6.14	32.01	C ₉ H _{10.65} O _{3.50}

^{a)}Cooking conditions; Liquor concn. :95%, Cooking time:1.5hr, Cooking temp. :185℃

Table 11. Average molecular weights,DPs and dispersivities of acetosolv lignins

Acetosolv lignin ^{a)}	Wt. Per C ₉ -unit	Wt. av. Mwt	No. av. Mwt	No. av. Mwt	Disp.	DPw	DPn	DPz
<i>P. tomentiglandulosa</i> T. Lee	166	731	649	873	1.13	4	4	5
<i>Pinus densiflora</i> S. et Z.	164	725	630	903	1.15	4	4	6

^{a)}Cooking conditions;Liquor concn. :95%,Cooking time:1.5hr, Cooking temp. :185℃

2,900이라고 보고한 바 있는데, 그것과 아세트산 리그닌을 비교해 보면 아세트산 리그닌이 상당히 저분자화 되었음을 알 수 있었다. 이와 같이 아세트산 리그닌이 저분자화 된 결과는 현사시나무와 마찬가지로 소나무 역시 고농도의 약액과 고온의 증해조건으로 실험하였기 때문으로 여겨진다. 따라서 증해정도가 불량하다고 생각되어온 소나무 역시 증해조건을 잘 적용하면 양호한 펄프화 결과를 얻을 수 있다고 생각된다. Fig. 5는 현사시나무 아세트산 리그닌과 소나무 아세트산 리그닌의 각각의 분자량이 차지하는 면적비를 백분율로 모식화 한것으로 현사시나무 아세트산의 경우, 707의 분자량을 지니는 리그닌이 전체의

9.8%를 차지하며, 소나무 아세트산 리그닌은 644의 분자량을 지니는 것이 전체의 8.3%를 차지함으로 이 부분 분자량의 용출 리그닌이 가장 많이 존재함을 보여주었다.

3.4.3. 적외선 흡수 스펙트라

Fig. 6과 Fig. 7는 현사시나무와 소나무 아세트산 리그닌에 대한 적외선 흡수 스펙트라를 나타낸 것이다.

리그닌의 IR흡수영역에 대해서 살펴보면 3,800 ~ 2,100cm⁻¹ 부근에서는 포화탄화수소의 C-H신축진동과 수산기 및 C≡N 중합체의 흡수가 나타나며, 1,900 ~ 1,580cm⁻¹에서는 여러가지 형태의 carbonyl기의 신축진동 흡수가 보이며, 1,650~700cm⁻¹영역에서는 리그닌 방향족 구조의 흡수가 나타난다. Fig. 6의 현사시나무 아세트산 리그닌의 IR spectrum에서 볼때, 3,400cm⁻¹에서 방대한 수산기의 신축진동 흡수가 보이고, 2,940과 2,870cm⁻¹에서는 methyl기 또는 methylene기의 흡수가 나타났다. 1,730cm⁻¹부근에 에스테르 카르보닐기의 흡수가 보이며 1,595와 1,420cm⁻¹에 방향족의 골격진동에 의한 흡수가 보이고, 1,470cm⁻¹에 C-H 비대칭 변각진동의 흡수가 보였다. 1,360cm⁻¹에 C-H 대칭 변각진동의 흡수가 보이고, 1,320cm⁻¹에 syringyl핵의 흡수가 나타나며, 1,120cm⁻¹에 CH₂CH₃의 흡수 peak가 보이고, 815cm⁻¹에 방향족의 C-H 면의 변각진동의 흡수가 나타났다.

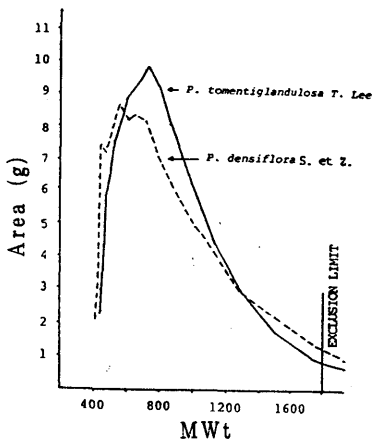


Fig. 5. Graphical representation of the MWD's of acetosolv lignins.

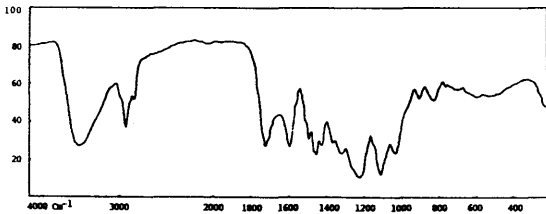


Fig. 6. IR spectrum of *Populus tomentiglandulosa* T. Lee acetosolv lignins.

Fig.7은 소나무 아세트산 리그닌의 IR spectrum 으로서, 3,400cm⁻¹에서는 방대한 수산기의 신축진동 흡수가 나타나고, 2,920cm⁻¹과 2,860cm⁻¹에 methylen기 또는 methyl기 흡수가 나타났다. 1,730cm⁻¹에서는 에스테르 카르보닐기의 흡수가 보이며, 1,590과 1,440cm⁻¹에 방향족의 골격진동 흡수가 보이고, 1,490cm⁻¹에 C-H 비대칭 면내변각진동의 흡수가 나타났다. 1,370cm⁻¹에 C-H 대칭 변각진동의 흡수가 보이고, 1,270cm⁻¹에 guaiacyl핵의 흡수가 나타났다. 1,130cm⁻¹에 syringyl핵의 흡수가 나타나고, 1,030cm⁻¹에서는 제1에테르의 흡수가 나타났다.

이상의 침·활엽수 아세트산 리그닌의 적외선 흡수 스펙트라 분석에서 보았듯이, 1,730cm⁻¹부근에 에스테르 카르보닐기의 흡수가 나타난 것으로 보아 아세트산의 아세틸기가 목재중의 리그닌에 도입결합된 것을 확인할 수 있었다.

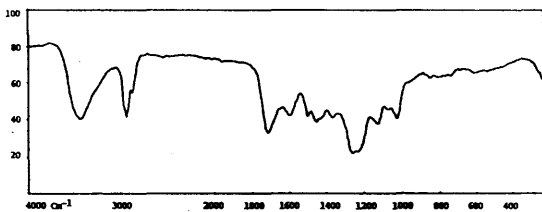


Fig. 7. IR spectrum of *Pinus densiflora* S. et Z. acetosolv lignins.

4. 結 論

무공해 대체 펄프화법 개발의 일환으로 비교적 최근에 많은 연구가 이루어지고 있는 아세트산-물 용매 증해법을 이용하여 현사시나무와 소나무를 펄프화 하였을 때, 펄프특성의 변화와 그에 따른 당구성 성분들의 거동 및 폐액중의 용출 아세트산 리그닌에 대한 기초적인 성질을 검토한 바, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 현사시나무는 거의 모든 아세트산 증해 조건에서 우수한 펄프화 경향을 보였다.
2. 소나무의 경우에는 활엽수와는 달리 저온에서 아세트산 증해가 잘 일어나지 않았다. 이는 침엽수 리그닌과 활엽수 리그닌의 구조적 및 수중간의 해부학적 특성 차이에 기인되는 것으로 사료된다.
3. 현사시나무 아세트산 펄프는 약액농도 95%, 증해온도 185℃, 증해시간 0.5hr, 조건하에서 최고의 강도값을 나타내었다.
4. 소나무 아세트산 펄프는 일반 침엽수재 펄프와 비교할 때, 인열강도값이 특히 높게 나타났다.
5. 현사시나무와 소나무 아세트산 펄프의 구성당 변화를 보면, glucose만이 소량 감소하는 반면, 그 외의 당성분들은 다량 용출되었다.
6. 현사시나무 아세트산 리그닌의 원소조성은 C가 63.88%, H가 5.45%, O가 30.67%이며, C₉ formula는 C₉H_{9.15}O_{3.24}이었다.
7. 소나무 아세트산 리그닌의 원소조성은 C가 61.85%, H가 6.14%, O가 32.01%이며, C₉ formula는 C₉H_{10.65}O_{3.50}이었다.
8. 현사시나무와 소나무 아세트산 리그닌의 증량평균분자량은 각각 731 및 725이었다.

5. 參 考 文 獻

- 1) Apostrol, A. and Kozlow, V. P. 1979. Effect of Impregnation Birchwood Chips with Various Concentration of Acetic dn Some Physical and Mechanical Properties Izv. Vuz, Lesnoi Zh. no. 1:64-66.
- 2) Aziz, S. and McDonough, T. J. 1979. Ester Pulping-A brief evaluation, Tappi Journal, pp.137-138.
- 3) Ba, H. V. Ishizer, A. and Nakano, J. 1980. Studies on Nitric Acid Pulping. Japan Tappi 26 (1): pp.12-15.
- 4) Bochart, L. G. and Piper, C. V. 1970. A gas chromatographic method for carbohydrates as alditol-acetate, Tappi, 53(2):257-260.
- 5) Bochart, L. G. and Easty, D. B. 1983. Improvement in gas chromatographic method for carbohydrates as alditol-acetates, Tappi, 65(4):127-128
- 6) Davis, J. L. Nakatsubo, F. Murakami, K

- and Umezawa, T. 1987. Organic Acid Pulping of Wood IV. Reactions of aryl- β -guaiacyl ethers. J. Japen Wood Res. Soc. pp. 478-486.
- 7) Davis, J. L. Young, R. A. and Deodhar, S. S. 1986. Organic Acid Pulping of Wood. Part III. Acetic Acid Pulping of Sprus. J. Japen Wood Res. Soc. pp. 905-914.
 - 8) Dehass, G. and Lang, C. J. 1971. Non-Catalytic Process for the Production of Cellulose from Lignocellulosic Matrial Using Acetic Acid. U.S. Patent 3,553,076.
 - 9) Dehass, G. and Lang, C. J. 1974. Delignification with Ketons and Ammonia. Tappi, 57(5): 127-130.
 - 10) Lora, L. H. and Aziz, S. 1985. Tappi, 68 (8), 94-97.
 - 11) Lyubavskaya, R. A. 1974. Production of Semichemical Pulp Using Sodium Sulfite and Acetic Acid. Tr-Permsk. Fil., Vses. Nauchno-Proizvod. Dbedin. Bum. Promsit. I, pp. 35-44.
 - 12) Marton, R. and Granzow, S. 1982. Tappi, 65(6), 103-106.
 - 13) Mcdonald, K. L. and Grady, A. C. 1983. Gas chromatography for carbohydrate, Tappi, 66(2), 100-101.
 - 14) Nakano, J. Daima, H. Hosoya, S. and Ishizu, A. 1981. Proceedings of the 1981 International Symp. dn Wood and Pulping Chemistry, Vol. 2, 72-77.
 - 15) Nimz, H. H and Casten, R. 1985. Proc. of the 1985 Int. Symp. on Wood and pulping Chemistry, Vancoucer, p. 265.
 - 16) Nimz, H. H. and Proceedings of 1985 International Symp. on Wood and pulping Chemistry, Vancoucer, p. 267.
 - 17) Ogiyama, K. Taniguch, E. Sakaki, T. and Yasue, M. 1973. Pulp Properties Obtained by Delignification with Monoethanolamine. Kamipa Gikyoshi, 27(3), pp. 123-130.
 - 18) Sano, Y. and Sakakibara, A. 1984. Japan Wood Res. Soc. 30(7), pp. 569-579.
 - 19) Sarkanen, K. V. 1980. Acid Catalyzed Delignification of Lignocellulosics in Oganic Solvents. In "Progress in Biomass Conversion", Vo12, K. V. Sarkanen and Tillman, D. A., ed., N. Y. Academic Press, PP. 128-144.
 - 20) Sarkanen, K. V. 1971. Ludwig, C. H. : "Lignins", Wily-Interscience, New York, P. 695, p. 267.
 - 21) Schweers, W. 1974. Phenolm Pulping. A Potential Sulfur- free Papermaking Process. Chem. Tech. 4(8):490-493.
 - 22) Seiichi Yasuda and Noriaki Ito 1987. Behavior of Lignin in Organic Acid Pulping I. Reaction of Arylglycerol- β -aryl ethers with Acetic Acid. J. Japan Wood Res. Soc. pp. 708-715.
 - 23) Terazawa, K. Matsukura, N. and Hata, K. 1986. Proceedings of 36th Annual Meeting of Japan Wood Res. Soc., Shizuoka, p. 226.
 - 24) Terazawa, K. I. Natsukura, N. and Hata, K. 1986. Proceedings of 1986 Annual Meeting of Japan Wood Res. Soc., p. 312.
 - 25) Vidal, T. and Colompaster, J. f. 1984. Determination of carbohydrates as alditol-acetates by gas chromatography, Tappi, 70(9), 132.
 - 26) Wiltshire, W. A. 1944. Acetic Acid Digestion of Wood. Proc. Techn. Sect. Paper Makers' Assoc. of Great Brit. & Ireland. 24, pp. 347-353.
 - 27) Young, R. A. and Achmadi, S. 1983. Efficient Utilization of Woody Biomass: A Cellulo-se-Paticleboard-Synfuels Model. In "Biomass Ulilization" W. A. Cote, ed., Plenum Press, New York, pp. 567-610.
 - 28) Young, R. A. Davis, J. L. and Wiesmann, E. B. 1986. Proceedings of the 1985 International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, p. 266.
 - 29) Young, R. A. Davis, J. L. and Wiesmann. 1986. Organic Acid Pulping of Wood. Part II. Acetic Acid Pulping of Aspen

Holzforschung 40, pp. 99-108.
30) Young, R. A. Davis, J. L. Wiesmann, E.
B. Young, T. R. and Baierl, K. W. 1987.

Wood and Cellulosic. Industrial
Utilization, Biotechnology, Structure
and Properties. pp. 367-373.