

제지용 섬유의 Carbamoylethyl화에 의한 화학적 개질 효과

정 명준*¹, 조 병목*², 오 정수*¹

1. 서 론

종이의 구조 및 형성은 주로 섬유와 섬유간의 수소결합과 반데르 발스 힘에 의한 결합력에 기인한다. 단순 펄프 섬유만으로 형성된 종이는 수분이나 물 접촉에 의해 쉽게 그 결합력이 파괴되는 경향이 있다. 그러므로 수분이나 물에 의한 섬유간 결합을 보호하기 위하여 종이에 사이징이나 습강처리를 필요로 한다. 사이징 처리는 물의 침투를 억제할 뿐이며 일단 물이 침투되면 강도적 성질이 급격히 저하되는 특징이 있다. 반면 습강처리는 물을 흡수해도 그 강도를 유지할 수 있는 것이 특징으로서 위생용지나 산업용 포장지 뿐 아니라 각종 습강이 요구되는 지종에 다양하게 이용되고 있다(이 등, 1996).

이러한 습강지에는 주로 요소-포름알데히드 수지, 멜라민-포름알데히드 수지, 에폭시화 폴리 아미드 수지, 글리옥실화 폴리아크릴아미드 수지, 폴리에틸렌 이민 등의 습윤지력 증강제 등을 이용하고 있다. 습윤지력 증강제의 첨가로는 보통 건조강도의 20~40%의 습윤지력만을 얻을 수 있으며 또한 각종 폐수 부하로 인하여 투입량에 제한을 받고 있는 실정이다. (원, 1996; Scott, 1989)

따라서 본 연구에서는 습윤지력 증강제를 첨가하여 습윤강도를 부여하는 방식과는 달리 친수성의 셀룰로오스로 구성된 제지용 섬유를 화학적으로 개질시키는 방법을 채택하였다. 이러한 처리는 섬유간에 새로운 결합을 형성시킴으로써 섬유 고유의 성질을 유지시키면서 습윤강도를 향상시킴과 동시에 건조강도도 함께 향상시키는데 그 목적이 있다. 셀룰로오스섬유의 개질은 여러 연구자들에 의해 보고된바 있으며 이중 Suzuki(1994)는 제지용 섬유를 알칼리 촉매하에서 acrylonitrile로 cyanoethyl화하고 이를 다시 알칼리 촉매하에서 과산화수소를 이용하여 carbamoylethyl화 한 후 알칼리 조건하에서 차아염소산나트륨 처리를 하는 3단계 공정을 거쳐 N-chlorinated pulp를 제조하여 습윤강도를 개선시켰으며, smith(1970)는 전분을 카바모일에틸화 한 후 이를 다시 차아염소산나트륨으로 처리 한 후 지료에 첨가하여 습윤강도를 증가시켰다. 그러나 본 연구에서는 제지용 섬유를 carbamoylethyl화 한 후 이를 다시 N-chlorocarbamoylethyl화하는 2단계 과정으로 습윤강도를 발현시키기 위한 전단계로서 제지용 섬유를 수산화나트륨의 알칼리 촉매하에서 acrylamide를 이용하여 제지용 섬유를 carbamoylethyl화하여 최적 반응 조건을 구명하고자 했다.

이러한 carbamoylethyl화에서 수산화나트륨의 농도, 반응 온도, acrylamide의 첨가량, 반응 시간에 따른 반응 효과를 검토하였으며, 그리고, 기기분석을 통한 화학적 분석과 치환도에 따른 강도특성 그리고 열적 안정성 등에 대하여 구명하고자 하였다.

*1 동국대학교 산림자원학과 (Department of Forest Resources, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea)

*2 강원대학교 제지공학과 (Department of Paper Technology, Kwang-Weon National University Chuncheon, 200-701, Korea)

2. 재료 및 방법

2.1 Pulp

공시재료로서는 미국산 침엽수 BKP로서 (주)삼화제지로부터 분양받았으며, 실험에 사용된 모든 펄프의 고해는 여수도 40 °SR로 조절하여 사용하였다.

2.2 Carbamoylethyl cellulose의 제조

Cellulose를 NaOH 촉매하에서 acrylamide(CH₂CHCONH₂)를 첨가하여 20℃(상온조건)와 40℃에서 각각 carbamoylethyl cellulose를 제조하였다.

Cellulose의 carbamoyethyl화 반응의 예를 그림 1에 나타내었다.

2.3 FT-IR 분석

평균 30g/m²의 carbamoylethyl화 sheet를 적외선 분광분석기를 이용하여 섬유에 도입된 관능기를 분석하였다.

2.4 Carbamoylethyl cellulose의 치환도 분석 치환도 분석

셀룰로오스에 acrylamide가 도입되어 cellulose-O-CH₂CH₂CONH₂로 치환되는 acrylamide의 양을 정량하기 위해 micro-kjeldahl법으로 치환도를 계산하였다. 치환도 분석은 Tecator사 Kjeltac Auto1030 Analyzer를 사용하였으며, 아래의 식과 같이 소비된 황산의 양으로 전질소의 함량을 계산하였다.

$$\text{Total Nitrogen(\%)} = \frac{0.1N H_2 SO_4 f \times \text{소비량} \times 14}{\text{시료량} \times \text{희석배수}} \times 100$$

얻어진 Total Nitrogen(%)를 이용하여 다음 식으로 부터 치환도를 산출하였다.

$$\text{Degree of Substitution (DS)} = \frac{162 \times N}{14 - (71 \times N)}$$

여기서, N : 시료의 질소함량 (mg)

f : 0.1N H₂SO₄의 factor

2.5 수초지의 물성 평가

0.4%로 조절된 지료를 KS M 7030에 따라 수초지를 각 조건에 대하여 평균 60g/m²으로 제조하였다. 단, 수초지의 1차, 2차 pressing은 각각 2분 동안만 행하였다.

제조된 수초지로 인장강도(KS M 7014), 인열강도(KS M 7016), 파열강도(KS M 7017), 내절도(KS M 7065)를 시험하였다.

2.6 열적 안정성 평가

무처리 sheet와 carbamoethyl화 sheet를 열풍건조기를 이용하여 105℃에서 2시간동안 완전히 건조시킨 후 175℃에서 24시간동안 열화시킨 후 열화된 sheet의 물리적 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 FT-IR 분석

FT-IR로 반응기의 도입을 분석한 결과를 그림 2에 나타내었다.

그림 2에 나타낸 FT-IR 스펙트럼은 각각 무처리 BKP sheet, carbamoylethyl화 sheet를 사용하여 얻었다. 스펙트럼 A는 무처리 BKP sheet로부터 얻었으며 흡수밴드 1641cm^{-1} 은 free water에 의한 peak이며, 스펙트럼 B는 치환도 0.04의 carbamoylethyl화 시킨 sheet로부터 얻었으며 흡수밴드 1662cm^{-1} 는 carbamoylethyl화에 의한 고체 상태 amide I의 신축진동에 의해 나타난 것으로 생각된다(박, 1983).

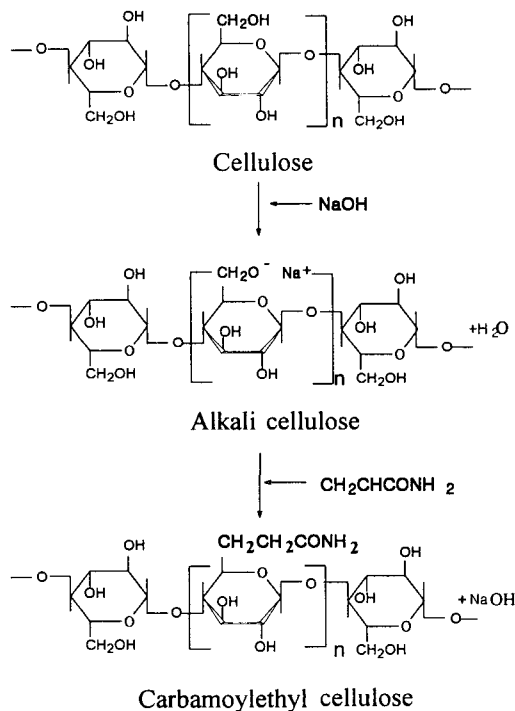


Fig. 1. The mechanism for the reaction of cellulose with acrylamide in alkali catalyst.

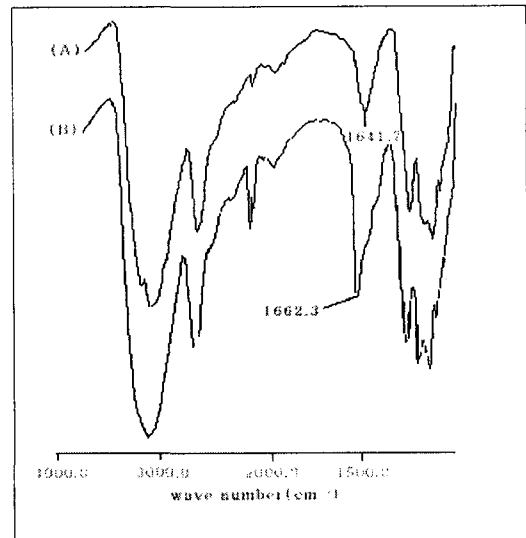


Fig. 2. FT-IR spectra of untreated(A), carbamoylethylated(B) sheet.

3.2 Carbamoylethyl화 sheet의 제조 특성

3.2.1 알칼리 농도와 반응 시간에 의한 영향

Carbamoylethyl화는 알칼리 촉매하에서 반응되기 때문에 알칼리 농도를 조절하여 반응 특성을 검토하였으며 그 결과를 그림 3에 나타냈다.

알칼리 농도가 1%와 2%에서는 초기 1시간에 급속히 치환되었으며 반응 시간이 경과함에 따라 치환도는 점진적으로 증가되는 경향을 보였다. 특히 NaOH 농도 1%보다 2%에서 더 높은 치환도를 나타냄을 알 수 있었다.

그러나 NaOH 4% 농도에서는 초기에는 치환도가 높아지다가 2시간 이후부터는 점진적으로 치환도가 떨어지는 특성을 나타냈으며, 8%에서는 초기에 급속히 치환도가 증가하다가 시간의 경과와 함께 급격히 감소하는 특성을 나타냈다. 이러한 현상은 알칼리 조건이 고농도일수록 더 쉽게 팽윤되기 때문에 초기 반응은 알칼리 농도에 따라 증가를 하는 것으로 사료된다. 또한 carbamoylethyl화 반응은 carbamoylethyl기가 알칼리 촉매의 작용을 받아 카르복시에틸기로 되는 부반응을 수반하며, 그 반응식은 다음과 같다(조 등, 1992; Savage *et al.*, 1954; Ragheb *et al.*, 1997).



즉, 고농도의 알칼리 조건일수록 반응시간이 경과함에 따라 carbamoylethyl기가 카르복시에틸기로 치환되어 실제 carbamoylethyl화의 치환도가 감소되는 것으로 생각된다.

그러므로 초기 반응에서는 알칼리 농도가 높을수록 치환도가 증가되었으며, 반응 시간이 길수록 저농도의 알칼리 조건에서 치환도가 우수할 것으로 생각된다.

3.2.2 반응 온도와 반응 시간의 영향

온도에 따른 치환도를 평가하기 위하여 NaOH 2%, acrylamide 0.5M를 투입하여 반응 온도 20℃와 40℃에서의 치환도를 비교 평가하였다.

그림 4에 나타낸 바와 같이 carbamoylethyl화에 따른 치환도는 20℃보다 40℃에서 약 2배 정도 높은 것으로 나타났다.

3.2.3 아크릴 아마이드의 첨가량과 반응 시간에 따른 변화

그림 5는 carbamoylethyl화에 있어 acrylamide의 첨가량과 반응 시간과의 관계를 검토하기 위하여 펄프 슬러리에 acrylamide 0.10, 0.25, 0.50, 1.00M을 NaOH 농도 2%, 반응 온도 40℃조건에서 첨가했을때의 치환도 변화를 나타낸 것이다.

Carbamoylethyl화에 따른 cellulose의 치환도는 반응시간의 경과에 따라, acrylamide의 첨가량이 증가 할 수록 치환도가 비례적으로 증가함을 알 수 있었다.

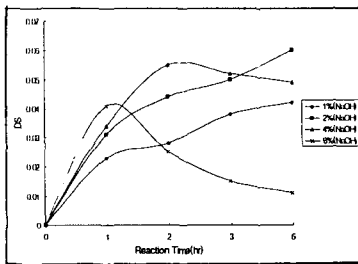


Fig. 3. Degree of substitution versus reaction time according to the addition ratio of alkali.

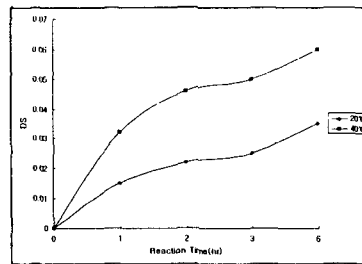


Fig. 4. Degree of substitution versus reaction time according to the temperature condition during carbamoylethylation reaction.

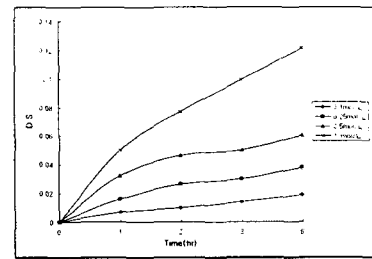


Fig. 5. Degree of substitution versus reaction time according to the concentration of acrylamide.

3.3 치환도에 따른 carbamoylethyl화 sheet의 강도 특성 비교

표백크라프트 펄프를 40 °SR로 고해한 후 carbamoylethyl화하여 치환도 D.S 0.03, 0.04, 0.05, 0.06의 수초지를 제조하여 강도적 특성을 비교 하였다.

그림 6은 carbamoylethyl화 sheet의 인장강도 특성을 나타낸 것으로서 무처리 sheet보다 carbamoylethyl화 sheet 경우 치환도가 증가함에 따라서 15~21% 정도의 인장강도 향상효과를 나타내었다.

그림 7은 carbamoylethyl화 sheet의 파열강도 특성을 나타낸 것이다. 파열강도는 carbamoylethyl화 sheet의 경우 치환도가 증가함에 따라서 무처리 보다 28~39% 향상되었다.

그림 8은 carbamoylethyl화 sheet의 내절도 특성을 나타낸 것이다. Carbamoylethyl화 sheet 경우 치환도가 증가함에 따라서 무처리 sheet보다 82~152% 정도로 두드러진 강도 향상 효과를 나타냈다.

그림 9는 carbamoylethyl화 sheet의 인열강도 특성을 나타낸 것으로 carbamoylethyl화 sheet의 경우 치환도의 증가에 따라 9~20%정도 강도가 감소하였다.

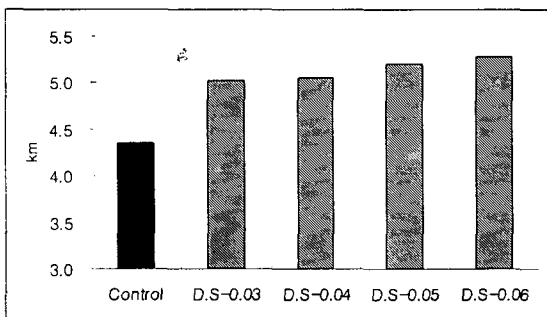


Fig. 6. The relationship between breaking length and DS by the carbamoylethylation.

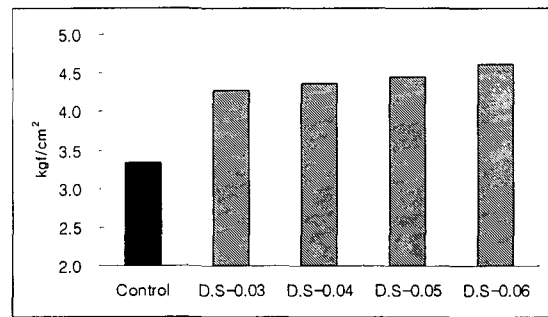


Fig. 7. The relationship between burst index and DS by the carbamoylethylation.

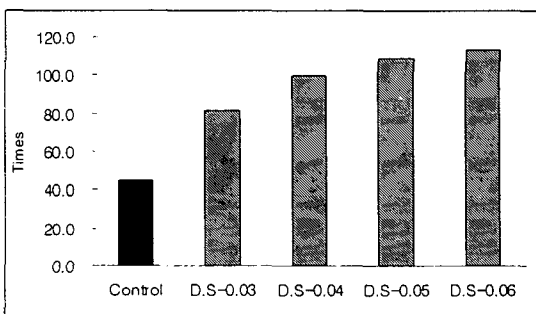


Fig. 8. The relationship between folding endurance and DS by the carbamoylethylation.

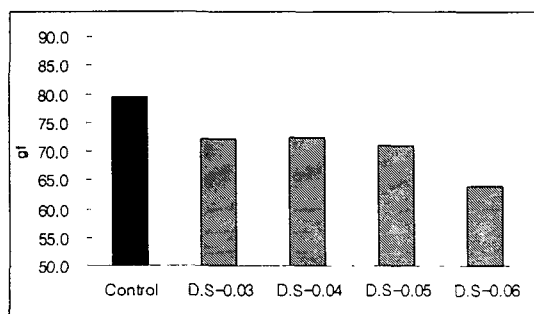


Fig. 9. The relationship between tear index and DS by the the carbamoylethylation.

3. 4. 열적안정성 평가

열에 의한 열화로 인한 sheet의 물리적 특성의 변화를 알아 보기 위하여 무처리 sheet, carbamoylethyl화 sheet를 175℃에서 24시간동안 열화시켰으며, 그 결과는 표 1과 같다.

인장 강도의 경우 carbamoylethyl화 sheet의 강도저하가 조금 적게 나타났다.

내절도의 경우 DS 0.03의 carbamoylethyl화 sheet에서 가장 강도손실이 적었으며, 치환도가 증가 할수록 강도 손실이 커졌으나 무처리 보다는 높은 강도를 나타냈다.

파열강도와 인열강도도 carbamoylethyl화 sheet가 무처리 보다 높은 수치가 나타났다.

Table 2. Effect of aging treatment of untreated sheet, carbamoylethylated sheet and N-chlorocarbamoylethylated sheet at 175°C.

| Sample | Break length (km) | Fording endurance (Times) | Burst index (kPa · m ² /g) | Tear index (mN · m ² /g) |
|-------------|-------------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Control | 4.14 (5% ↓) | 1.99 (96% ↓) | 1.74 (48% ↓) | 16.73 (79% ↓) |
| CEC DS 0.03 | 4.99 (1% ↓) | 6.52 (92% ↓) | 2.61 (39% ↓) | 19.13 (74% ↓) |
| CEC DS 0.04 | 4.97 (2% ↓) | 5.53 (94% ↓) | 2.35 (46% ↓) | 19.01 (77% ↓) |
| CEC DS 0.05 | 5.14 (1% ↓) | 2.85 (97% ↓) | 2.72 (34% ↓) | 19.60 (72% ↓) |
| CEC DS 0.06 | 5.05 (4% ↓) | 2.02 (98% ↓) | 2.53 (45% ↓) | 18.53 (71% ↓) |

V. 결 론

제지용 섬유를 acrylamide를 이용하여 알칼리 촉매하에서 carbamoyethyl화 한 결과는 다음과 같다.

1. FT-IR을 이용하여 carbamoyethyl화 sheet에서 1662cm⁻¹에서 amide I의 신축진동을 확인하였다.
2. Carbamoyethyl화에서 초기 반응은 고농도의 알칼리 농도가 우수했으나, 반응시간이 경과함에 따라 저농도의 알칼리 조건이 바람직하였으며, 반응 온도는 40°C에서 효과가 보다 우수했으며, acrylamide의 첨가량에 비례해서 치환도가 증가했다.
3. 건조 강도 특성에서 인장강도는 DS 0.06에서 21%가 증가하여 가장 우수한 특성을 나타냈으며, 좌열강도와 내절도는 DS 0.06에서 각각 최고 39%와 152% 증가하여, 치환도가 증가할수록 강도가 향상됨을 확인 할 수 있었다.

인 용 문 헌

1. 박기채. 1983. 기본분석화학. 탐구당 : 180~201
2. 원종명. 1996. 지력 증강제의 기능 발현. 제지기술. 5 : 42~53
3. 윤세영. 1996. 제지용 섬유의 Cyanethyl화에 의한 화학적 개질효과에 관한 연구. 동국대학교 석사학위논문
4. 이학래, 이복진, 신동소, 임기표, 서영범, 원종명, 손창만. 1996. 제지과학. 광일문화사 : 313~333
5. 조남석, 이종윤, 윤병호, 황병호. 1992. 목재화학. 영남대학교출판사 : 79~81
6. Ragheb A. A., Rahman A. A. A., Hebeish A. 1997. Carbamoylethylation of arabamoylethylation of moghat mucilage. Huthig & Wepf Verlag, Zug(gw) : 23~35
7. Savage A B, A E Young, A T Masberg. 1954. Cellulose & Cellulose Derivatives. Interscience Publishers Inc. : 937~945
8. Scott, W. E. 1989. Properties of Paper: An Introduction. TAPPI Press : 1~4
9. Smith, H. E., S. H. Gordon, C. R. Russell, and C. E. Rist. 1970. Wet and Dry Strength Agent for Paper Derived From Carbamoylethyl Starch. TAPPI 53(9) : 1704~1708
10. Suzuki, K., Y. Terashima. 1994. Strength properties of water-resistant paper derived from N-chlorinated pulp and the water-resistance improving mechanism. Proceeding of Japan Tappi : 64~67
11. Wurzburg, O. B. 1987. Modified Starches: Properties and Uses. CRC Press, Inc : 185~186