

Virgin pulp와 recycled pulp를 이용한 carboxymethyl cellulose의 합성 및 분석

강광호, 김형진

국민대학교 임산생명공학과

Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose Using Virgin Pulp and Recycled Pulp

Kwang-Ho Kang, and Hyoung-Jin Kim

Department of Forest Product & Biotechnology, College of Forest Science, Kookmin
University

1. 서 론

Cellulose derivatives는 물에 용해가 가능하여 다양한 산업분야에서 폭 넓게 사용되고 있으며, 대표적으로 methyl cellulose (MC), hydroxypropyl cellulose (HPC), hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC), methyl ethyl cellulose (MEC) 등이 있다.¹⁾ 다양한 cellulose derivatives 중에서 carboxymethyl cellulose (CMC)는 glucose unit 중 C2, C6, C3의 hydroxyl group를 carboxymethyl group로 치환하여 만들어 지는 것으로 1918년 최초로 합성되어 1920년 독일에서 상용화된 제품이 출시되었다.²⁾

현재 CMC는 식품, 의약품, 세제, 화장품 등 다양한 산업분야에서 사용되고 있으며 제지산업용 코팅 바인더로도 폭 넓게 사용되어지고 있다.³⁾ 특히 최근 제지산업 분야에서 섬유에 음전하적 특성을 더욱 부여하여 섬유간 결합력을 증대시키거나 각종 첨가제의약품 발현 효과 증대 및 충전제의 보류 향상 등을 위해 CMC를 wet-end chemical로 적용하려는 연구가 활발하게 진행 중이다.⁴⁻⁷⁾

일반적으로 pulp의 cellulose와 CMC는 모두 음전하적 특성을 나타내기 때문에 cellulose에 CMC를 보류시키는 것은 상당히 어려운 작업이다. 그러나 CMC의 치환도 (D.S : degree of substitution)를 0.5 이하로 조절하면 cellulose와 CMC의 전하적인 반발력이 낮아져 수소결합을 할 수 있는 기회를 갖게 된다. 또한 CMC의 치환도가 0.3

이하로 낮게 조절되어 합성된 경우는 물에 용해되지 않는 특성을 보여 wet-end chemical로 적당하지 않게 된다.⁸⁻⁹⁾ 따라서 CMC를 합성하는 조건 중 CMC의 치환도를 0.3~0.5 정도로 조절했을 때 제지용 wet-end chemical로서의 적합성을 띄게 된다.

본 연구에서는 일반적으로 CMC를 제조할 때 사용되는 cotton fiber 대신 제지공정의 주원료인 virgin pulp(NBKP : Nadelholze Bleached Kraft Pulp, LBKP : Laubholz Bleached Kraft Pulp)와 recycled pulp(OCC : old corrugated container)를 이용하여 CMC를 합성하였다. 합성된 CMC는 수율, 치환도를 측정하였고 ATR-IR을 이용하여 CMC의 특성을 분석하여 제지공정용 wet-end chemical로서의 적합성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

CMC 합성에 사용된 cellulose 원료는 NBKP, LBKP 및 OCC를 사용하였다. NBKP는 Northwood Canada (lodgepole/spruce/sub-alpine fir mixed), LBKP는 칠레산의 eucalyptus를 사용하였으며, OCC는 A사로부터 분양 받아 사용하였다. Isopropanol은 J.T Baker 사의 HPLC 급 solvent를 사용하였고, MCA (monochloroacetate)와 Nitric acid 70%는 Wako 사의 것을 사용하였다. Methyl alcohol 99.85%, 0.5N-Hydrochloric acid standard solution, 0.5N-Sodium hydroxide standard solution, Phenolphthalein 98% 및 sodium hydroxide 97%는 Dae Jung 사의 것을 이용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 Carboxymethyl cellulose 합성

NBKP, LBKP 및 OCC의 주원료를 20×20 mm 정도의 크기로 손으로 찢은 뒤 milling machine을 사용하여 분쇄한다. 분쇄된 pulp는 70 mesh screen이 장착된 분급기 (fractionation machine)을 이용하여 정선처리 한다. 정선된 pulp는 24 시간 동안 105 °C oven dryer에 넣고 전건시킨 뒤 사용하였다.

전건된 NBKP, LBKP 및 OCC 70 mesh screen accept fiber 20 g을 1000 mL 삼각플라스에 넣고 isopropanol 600 mL를 첨가한다. 교반기를 이용하여 약 400 rpm으로 교반을 하는 중에 NaOH 10 % solution 용액 53.2 mL를 10분 동안 천천히 첨가한 뒤

Virgin pulp와 recycled pulp를 이용한 carboxymethyl cellulose의 합성 및 분석

1 시간 동안 교반 시킨다. Hot plate에 삼각플라스크를 정치시키고 MCA를 6, 7, 8 g 첨가하여 약 400 rpm으로 60 °C에서 1 시간 동안 반응시킨다. 반응 후 Buchner funnel에 heavy-duty filterpaper를 이용하여 methanol (600mL×2회)로 세척 한 후 ethanol (900mL×4회)로 세척한다. 세척된 CMC는 Tappitin에 넣고 60 °C에서 24 시간 동안 건조시킨 뒤 무게를 측정하여 아래 식을 이용하여 수율을 계산하였다.

$$Yield\ of\ CMC,\ \% = \frac{CMC}{P+M} \times 100$$

CMC : weight of CMC, g

P : weight of dried pulp, g

M : weight of monochloroacetate, g

2.2.2 Carboxymethyl cellulose의 치환도 측정

합성된 CMC는 ASTM D 1439-03 (2008)에 의거하여 측정하였으며, acid wash법을 이용하였다. 합성된 CMC 4g을 250 mL 삼각플라스크에 넣고, 99% ethanol 75 mL을 첨가한다. 자석 교반기를 이용하여 교반을 실시하는 중에 농질산 5 mL를 천천히 첨가한 후 5 분 동안 끓이고, heating 없이 15 분 동안 재 교반한 후 Buchner funnel에 heavy-duty filter paper를 이용하여 세척하고 여과한다. 세척은 99% ethanol 100 mL를 이용하여 1차 세척한 뒤 60 °C의 80 % ethanol 750 mL(150 mL×5회)로 2차 세척했으며, 세척이 끝난 CMC는 105 °C의 oven dryer에서 3 시간 동안 건조 시켰다. 건조 후 처리된 CMC 약 1~1.5 g을 500 mL 삼각플라스크에 넣고, deionized water 100 mL와 0.5N NaOH 25 mL를 첨가한 뒤 20 분 동안 끓이며 교반한다. 교반 후 phenolphthalein 지시약을 소량 첨가 한 뒤 자색에서 무색이 될 때까지 0.5N HCl로 적정하고 아래 식을 이용하여 치환도를 계산하였다.

$$A = (BC-DE)/F$$

$$G = 0.162A / (1-0.0584A)$$

A : 시료 무게 당 산 소비량

B : NaOH solution 첨가량, mL

C : NaOH solution의 노르말 농도

D : 적정에 사용된 HCl solution 첨가량, mL

E : HCl solution의 노르말 농도

F : 사용한 acid carboxymethyl cellulose의 양, g

G : carboxymethyl cellulose의 치환도

2.2.3 CMC의 ATR-IR 분석

NBKP, LBKP 및 OCC을 원료로 MCA 투입량에 따라 합성된 CMC의 관능기를 ATR-IR (Alpha-P model, Bruker Co., Germany)을 이용하여 분석하였다. ATR-IR의 resolution은 4 cm^{-1} , sample scan 횟수는 16번, peak range는 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 으로 설정하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성 CMC의 수율 및 치환도 측정

MCA의 첨가량에 따라 NBKP의 cellulose가 어느 정도 carboxymethylation되는지 분석하기 위하여, NBKP 6g(o.d.)에 대하여 MCA를 1~6 g 투입하여 합성된 CMC의 수율 및 치환도를 측정하였다.

Fig. 1 및 2는 NBKP 6g (o.d.)에 MCA를 1~6g 투입하여 CMC를 합성할 때의 수율을 나타낸 결과이다. MCA의 첨가량이 증가함에 따라 합성된 CMC는 수율은 감소하였으며 치환도는 증가하였다. 특히 MCA 첨가량 증가에 따른 수율 및 치환도는 일차 곡선을 나타내었으며 R^2 값은 수율의 경우 0.9967, 치환도의 경우 0.9877을 나타내었다.

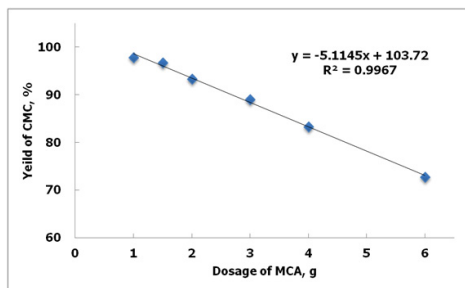


Fig. 1. Yield of CMC according to the dosage of MCA

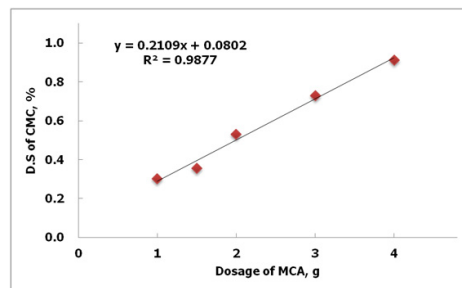


Fig. 2. Degree of substitution of CMC according to the dosage of MCA

Fig. 3 및 **4**는 NBKP, LBKP 및 OCC pulp 20g(o.d)에 MCA를 각각 6, 7, 8g 첨가하여 합성된 CMC의 수율과 치환도를 나타내었다. **Fig. 3**에서와 같이 MCA의 첨가량이 증가함에 따라 CMC의 수율은 낮아졌지만 큰 차이는 보이지 않았다. 특히 virgin pulp를 이용하여 CMC를 합성할 때 MCA의 투입량을 30%에서 40%로 증가시킨 경우 NBKP는 0.61%, OCC는 0.2%로 수율이 소폭 감소되었지만 LBKP의 경우 1.88% 감소율을 보여 상대적으로 MCA 첨가량에 따른 합성된 CMC의 수율이 더 크게 감소됨을 알 수 있었다. 또한 **Fig. 4**의 치환도 결과에서와 같이 CMC 합성에서 MCA의 첨가량을 30%에서 40%로 증가시킨 경우 NBKP의 치환도는 0.14, OCC의 치환도는 0.13 증가하였지만, LBKP의 경우는 0.08 증가하여 상대적으로 LBKP가 NBKP 및 OCC pulp를 이용하여 합성된 CMC에 비하여 치환도의 변화가 완만함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과를 통해 LBKP를 이용하여 합성된 CMC는 NBKP 및 OCC pulp에 비해 수율이나 치환도를 더 조절하기 어려운 것으로 판단되었다. 또한 virgin pulp 및 recycled pulp를 이용하여 낮은 치환도를 갖는 CMC를 제조 할 수 있었다.

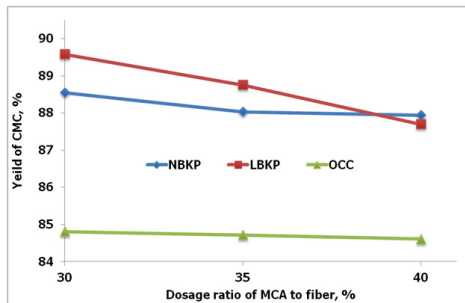


Fig. 3. Yield of CMC synthesized by NBKP, LBKP, and OCC pulp according to the dosage ratio of MCA

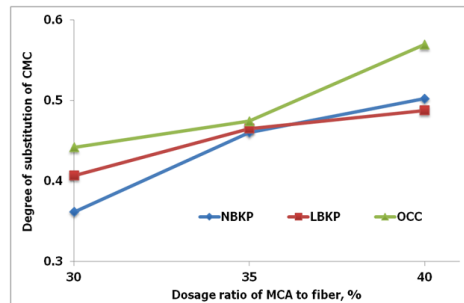


Fig. 4. Degree of substitution of CMC synthesized by NBKP, LBKP, and OCC pulp according to the dosage ratio of MCA

3.2 합성 CMC의 ATR-IR 결과

NBKP, LBKP 및 OCC pulp에 MCA를 각각 6, 7, 8g 첨가하여 합성된 CMC를 ATR-IR을 이용하여 화학적인 관능기를 분석하였다. **Fig. 5**는 Sigma Aldrich에서 상업용으로 시판중인 CMC와 NBKP, LBKP 및 OCC pulp를 이용하여 합성된 CMC를 ATR-IR로 분석하여 얻어진 흡광도 값을 나타낸 결과이다. 상업용 CMC와 합성된

CMC의 ATR-IR의 흡광도 값은 상당히 유사하게 나타났지만 합성된 CMC의 경우 880 cm^{-1} 에서 흡광을 보여 CO_3^{2-} 의 관능기가 다소 존재함을 나타냈다.⁹⁾

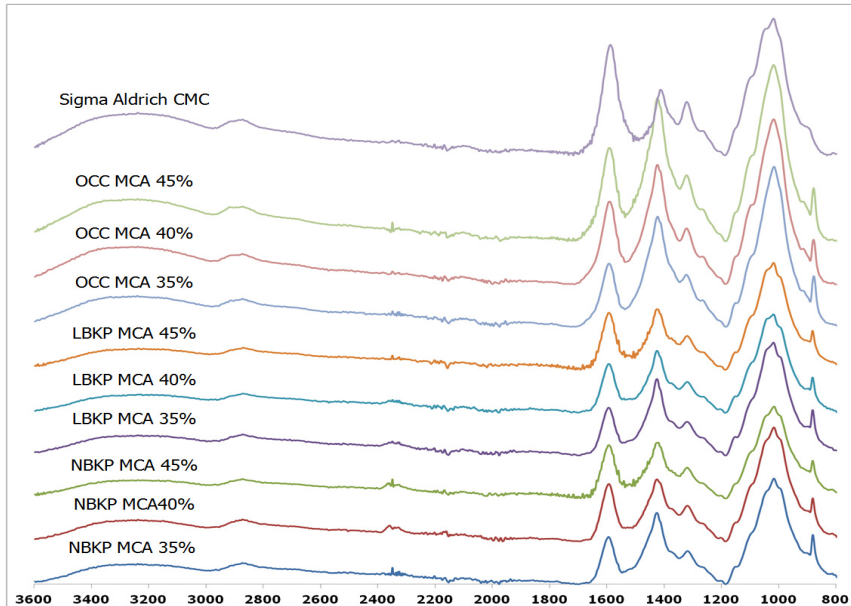


Fig. 5. ATR-IR results of synthesized and commercial CMC (wave length range : 800~3600 cm^{-1})

또한 Fig. 6은 NBKP, LBKP 및 OCC pulp를 이용하여 합성된 CMC와 상업용 CMC를 wave length 800~1700 cm^{-1} 의 흡광도 값을 나타낸 결과이다. 특히, 이 wave length에서의 흡광도 값은 CMC의 특징을 나타내주는 peak로서 $-\text{COO}^-$ asymmetric stretching을 나타내는 1583 cm^{-1} 및 1418 cm^{-1} 의 영역¹⁰⁾과 $-\text{OH}$ bending vibration을 나타내는 1300~1350 cm^{-1} 의 영역, $>\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2$ stretching을 나타내는 1000~1050 cm^{-1} 영역¹¹⁾이 나타났다. 이와 같은 결과는 NBKP, LBKP 및 OCC pulp를 이용하여 제조한 CMC가 상업용 CMC와 매우 유사하게 합성된 것을 보였다.

Virgin pulp와 recycled pulp를 이용한 carboxymethyl cellulose의 합성 및 분석

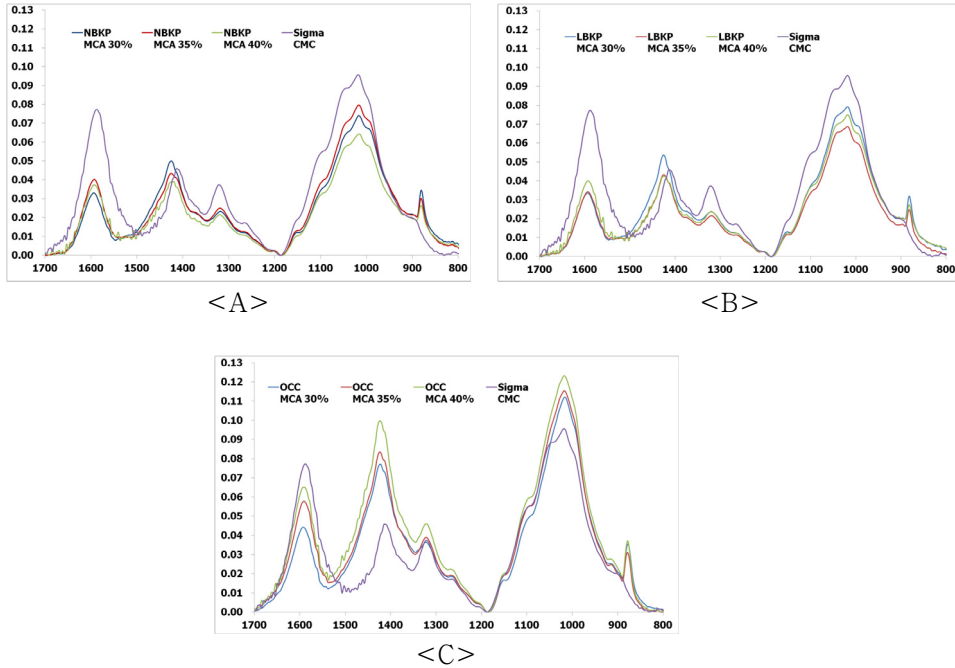


Fig. 6. ATR-IR results of synthesized CMC (A : NBKP, B : LBKP, C : OCC pulp) and commercial CMC (wave length range : 800~1700 cm^{-1})

4. 결론

제지공장의 주원료인 NKBP, LBKP 및 OCC pulp를 NaOH 10% solution과 MCA를 이용하여 methylation 시켜 CMC를 합성하였다. 그 결과 MCA의 첨가량에 따라 다양한 치환도를 갖는 CMC를 합성 할 수 있었으며, 특히 제지공정상의 wet-end chemical로 사용할 수 있는 치환도 0.35~0.5의 CMC는 MCA의 첨가량이 30~40%에서 합성되는 것으로 나타났다. 또한 cotton을 이용하여 제조된 상업용 제품의 CMC와 wood fiber를 이용하여 합성한 CMC의 ATR-IR의 분석 결과, 1583, 1418, 1320 및 1020 cm^{-1} 의 wave length에서 유사한 흡광도를 나타내어 성공적으로 CMC 합성이 되었음을 보였다.

특히 NBKP, LBKP 및 OCC pulp 70 mesh accept를 이용하여 CMC가 합성이 되었기 때문에 차후 연구에서는 제지공장에서 발생하는 3차 미세분을 이용해 CMC를 합성

하여 그 수율 및 치환도를 측정하고, 이를 제지 공정의 wet-end chemical로 사용할 때의 기타 약품 발현 특성 및 강도 변화를 측정할 것이다.

인용문헌

1. L. I. Kutsenko, A. M. Bochek, E. N. Vlasova, and B. Z. Volchek, Synthesis of carboxymethyl cellulose based on short fibers and lignified part of flax pedicels (boon), Russian journal of applied chemistry, 78(12):2011-2018 (2005).
2. Thomas H., and Katy P., Studies on the synthesis and characterization of carboxymethylcellulose, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 266:37-45 (1999).
3. A. M. Bochek, I. L. Shevchuk, and V. N. Lavrent'ev, Fabrication of microcrystalline and powdered cellulose form short flax fiber and flax straw, Russian Journal of Applied Chemistry, 76(10):1679-1682 (2003).
4. Blomstedt M., Mitikka-Elund M., and Vuorinen T., Simplified modification of bleached softwood pulp with carboxymethyl cellulose, Appita 60(4):309-314 (2007)
5. Blomstedt M., and Vuorinen T., Fractionation of CMC-modified hardwood pulp, Appita 59(1):44-49 (2006)
6. Blomstedt M., Kontturi E., and Vuorinen T., Optimising CMC soprtion in order to improve tensile stiffness of hardwood pulp sheets, Nord. Pulp Pap. Res. J. 22(3):336-342 (2007)
7. Watanabe M., Gondo T., and Kitao O., Advanced wet-end system with carboxymethyl-cellulose, TAPPI J. 3(5):15-19 (2004)
8. Gondo T., Watanabe M., Kitao O., and Isogai A., Application of carboxymethyl cellulose to mixed pulp slurries for wood-containing paper production, TAPPI J. MAY:32-37(2009)
9. N. A. Zakharov, Zh. A. Ezhova, E. M. Koval, V. T. Kalinnikiv, and A. E. Chalykh, Hydroxyapatite-Carboxymethyl Cellulose Nanocomposite Biomaterial, Inorganic Materials 41(5):509-515 (2005)

10. T. C. Linh, H. Le, R. John, and A. B. David, In Situ Particle Film ATR FTIR Spectroscopy of Carboxymethyl Cellulose Adsorption on Talc: Binding Mechanism, pH Effects, and Adsorption Kinetics, *Langmuir* 24:8036-8044 (2008)
11. D. R. Biswal, R. P. Singh, Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer, *Carbohydrate Polymers* 57:379-387 (2004)