

國産 크라프트 펄프의 카르복시메틸化時 암모니아 膨潤處理가 카르복시메틸셀룰로오스와 카르복시메 틸셀룰로오스 溶液의 特性에 미치는 效果*1

安炳局*2 · 安元榮*2

Effects of Ammonia Swelling Treatment in Carboxymethylation of Domestic Kraft Pulp on Characteristics of Corboxymethylcellulose(CMC) and CMC Solution*1

Byoung Kuk Ahn*2 · Won Yung Ahn*2

SUMMARY

To investigate the effects of swelling treatment by ammonia on characteristics of carboxymethylcellulose(CMC) and CMC solution, the domestic kraft pulp pretreated with 5%, 10%, 15% and 20% NH_4OH solution, was carboxymethylated by the standard method, and then the CMC prepared was tested.

The physical properties of CMC and CMC solution, such as degree of substitution, transparency, viscosity, weight increase and solubility, were measured, and the comparison with commercial domestic CMC used as a food additive was done.

The results obtained were as follows:

1. In CMC manufactured by standard solvent method, hardwood bleached kraft pulp(LBKP) was more substituted than softwood bleached kraft pulp(NBKP), and viscosity of NBKP was higher than that of LBKP.

2. When ammonia swelling treatment was done, degree of substitution gradually decreased with increasing concentration of NH_4OH , and degree of substitution of LBKP decreased with a larger range than that of NBKP.

3. When ammonia swelling treatment was done, transparency of CMC solution from LBKP was hardly effected, but in case of NBKP gradually increased with increasing concentration of NH_4OH .

4. When ammonia swelling treatment was done, viscosity of CMC solution was higher than that of CMC solution without ammonia swelling treatment. Especially, CMC of high viscosity could be manufactured in 5%, 10% concentration levels of NH_4OH .

5. In CMC manufactured from domestic NBKP, CMC at the range of 0.40 to 0.50 in DS was dispersed

*1. 接受 1990年 4月 2日 Received April 2, 1990

*2. 서울대학교 農科大學 College of Agriculture, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea

easily and quickly dissolved, and CMC at more than 0.50 in DS was dispersed slowly in water solution.

6. In comparison with commercial domestic CMC used as a food additive, CMC manufactured from domestic NBKP was higher in DS, and was lower in viscosity and transparency.

Keywords: Ammonia swelling, Carboxymethylation, Carboxymethylcellulose(CMC), CMC solution, Degree of substitution, Kraft pulp, Solubility, Transparency, Viscosity.

1. 緒 論

精製된 셀룰로오스를 수산화나트륨, 모노클로로초산과 反應시킴으로써 生成되는 carboxymethylcellulose(CMC)는 pKa값이 約 4程度인 多電解質로서 그 구조는 다음과 같다.

行한다.

CMC의 製造는 크게 물을 溶媒로 使用하는 水媒法과 이소프로판올을 溶媒로 使用하는 溶媒法으로 大分된다. 이 中 水媒法은 다시 셀룰로오스를 수산화나트륨으로 處理하여 알칼리 纖維素(마셀화)로 만든 다음, 여기에 모노클로로초산 또는

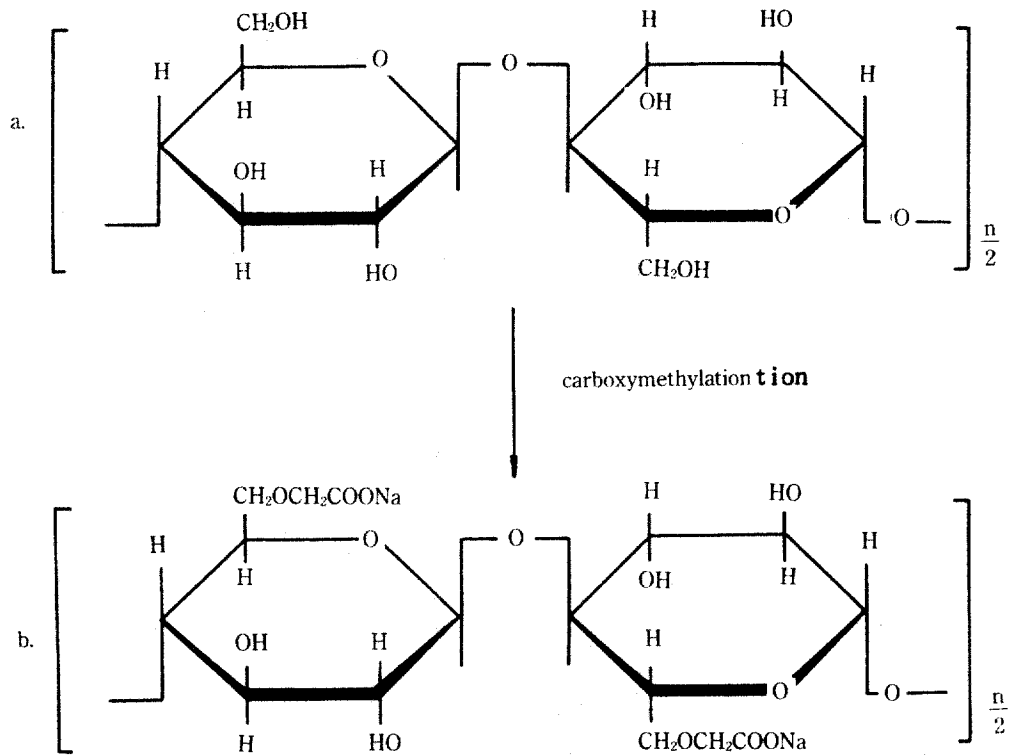


Fig. 1. Structure of cellulose and sodium carboxymethylcellulose

a:cellulose b:carboxymethylated structure n: number of β-D-anhydroglucose

CMC는 製紙 塗工用, 染料 사이징用, 洗劑用, 食品添加用, 化粧品用, 종이 사이징用, 그리고 接着劑, 페인트, 熔接棒, 窯業製品, 플라스틱, oil-well drilling用으로 使用되고 있으며, 醫藥品 製造에도 利用되고 있는 實情이다. 이렇게 多樣한 用途로 利用되고 있는 CMC는 糊劑, 保水劑, 結合劑, 安定劑, 保護 콜로이드, 膜形成劑로써의 機能을 遂

모노클로로초산나트륨鹽을 加하는 알칼리법과 셀룰로오스에 모노클로로초산나트륨 溶液을 加하여 混和, 破碎한 後, 수산화나트륨 溶液을 添加하는 直接性이 있으며, 이 두 方法 모두 셀룰로오스, 수산화나트륨, 모노클로로초산나트륨 및 물의 不均一系 反應으로서 反應溫度는 50~60℃, 反應時間은 4時間以上 處理해서 카르복시메틸화시키고

反應 後 황산을 處理하여 水不溶性의 遊離酸으로 만들고 副生成하는 食鹽이나 글리콜산을 除去한 後, 炭酸나트륨으로 中和하여 製品化하거나 境遇에 따라서는 메탄올로 洗淨하기도 한다. 이소프로판올을 使用하는 溶媒法은 셀룰로오스에 4~30 倍의 80~90% 이소프로판올을 加하고 다시 수산화나트륨을 反應시켜 알칼리 纖維素로 만든 다음, 여기에 모노클로로초산을 添加하여 70~80°C의 溫度로 2~4時間 동안 反應시키고 反應 終了 後, 遊離酸으로서 含水 메탄올로 食鹽, 글리콜산 등을 除去하여 製造하는 方法으로 置換도가 水媒法の 境遇 通商 0.6~0.8程度인데 反하여, 溶媒法の 境遇 모노클로로초산의 反應 效率이 좋기 때문에 置換도를 1.5程度까지 높일 수 있다.

水溶液 中에서 나트륨鹽 CMC는 擬可塑性和 搖變性を 나타내는 特性을 지니고 있으며, 標準條件 下에서 可能的 最大 粘度는 纖維狀 原料 物質에 의해 決定되는데, 일반적으로 木材펄프는 낮은 粘度를 나타내는 反面, 木花纖維는 가장 높은 粘度를 나타낸다.

粘性溶液을 形成할 수 있는 能力(thickening 效率)은 CMC 製造 中 調節할 수 있으며, CMC는 大部分의 셀룰로오스 에테르와 마찬가지로 濕潤하면 凝集하려는 性質이 있고, 粘末狀 CMC를 격렬하게 攪拌하면서 물에 添加할 경우, 가장 잘 溶解되는 特性이 있다.

國內의 경우 2個 會社에서 CMC를 生産하고 있는데, 이 中 寶樂(株)의 경우 α -cellulose의 含量이 90% 以上인 溶解用 펄프를 輸入하여 水媒法으로 製造하고 있으며, 이렇게 生産된 CMC는 食品添加用, 醫藥用으로 利用되고 있다.

그리고, 藥品에 對한 確認 試驗으로 粘度, 透明度, 置換度 測定을 行하고 있다. 이들 CMC 生産業體들은 CMC의 纖維素 原料로서 國產 製紙用 크라프트 펄프를 使用하지 않고 溶解用 펄프를 輸入하여 CMC 製造에 利用하고 있다.

本 實驗에서는 國內 펄프會社에서 製造한 針葉樹 漂白 크라프트펄프와 闊葉樹 漂白 크라프트 펄프를 各各 카르복시메틸화시킨 다음, 製造된 CMC의 特性을 調査하고, 이 資料로부터 製紙時

使用되는 종이 사이징용 CMC等에의 利用 可能性을 摸索하고자 한다. 이를 爲하여 板狀의 製紙用 펄프를 藥品과 容易하게 反應할 수 있는 形態로 變形시켜 카르복시메틸화시킨 다음, CMC 펄프 原料의 國產化 可能性 與否의 基準이 되는 粘度, 置換度, 透明度 등을 調査하고자 한다. 特別히, 藥品과 的 反應이 容易하도록 家庭用 블렌더로 機械的 處理를 實施한 펄프에 濃度別로 암모니아를 處理하여 카르복시메틸화 시킴으로써 카르복시메틸화 工程에 있어서 암모니아 膨潤處理의 效果를 考察하고자 한다.

CMC 製造方法은 1918年 Jansen에 依하여 처음으로 特許化 되었으며, 그 以後로 反應物들은 크게 變化하지 않았으나, 製造 工程은 많은 變化를 가져왔다.

Jansen에 依하여 처음으로 着想되고, 以後에 Chowdhury와 Höppler에 依해 改善된 나트륨鹽 CMC의 傳統的인 製造工程 中 일어나는 反應들은 다음과 같다.

CMC를 실제 使用하는데 있어서 CMC의 여러 가지 性質들은 가장 重要한 構造的 인자인 置換도와 置換體의 分布에 크게 依存한다. 置換도의 測定 方法에는 滴定法, 重量法, 比色法 등이 있는데, Eyer 등(1947)이 滴定法을 利用하여 置換도를 測定하였고, Francis(1953), Conner등(1950)이 重量法을 利用하여 測定하였으며, Mukhopadhyay (1973)이 比色法으로 置換도를 測定하였다. McLaughlin과 Herbst(1950)는 물의 存在下에서 셀룰로오스, 수산화나트륨, 클로로초산나트륨을 使用하여 나트륨鹽 CMC를 製造하였는데, 溫度, 過量의 수산화나트륨, 물과 셀룰로오스의 比率, 混合時間, 試藥 添加方法 등의 效果를 調査하였으며, 製造된 나트륨鹽 CMC의 置換度 中 가장 높은 置換도는 2.8임을 보고하였다.

Timell(1949)이 CMC의 과요오드산화에 관한 研究 結果를 土臺로 1次 알콜性 水酸基에 對한 置換反應의 相對速度가 2次 알콜性 水酸基의 境遇보다 더 크다고 報告한 以後로 置換體의 分布에 關하여 Rydholm(1950), Dyer(1952), Croon(1959), Nishiuchi(1970), Buytenbuys(1977), Parfondry(19

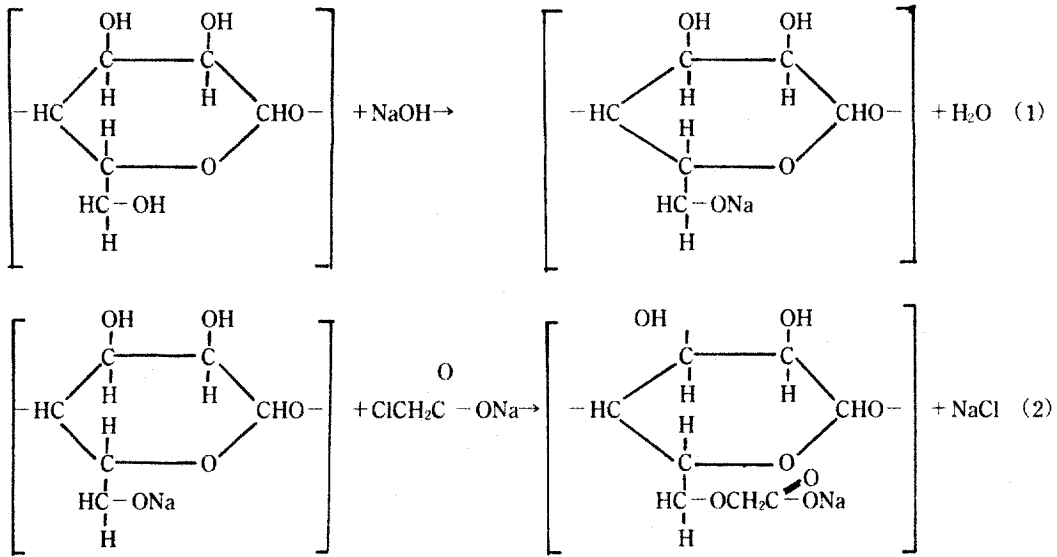


Fig. 2. Reaction in traditional process of Na-CMC

77), Ho(1980), Ishii(1981)등이 많은 연구를 수행하였다. Rydholm, Croon, Nishiuchi, Ishii 등은 글루코스잔기의 C₆위치에서의 상대속도 상수(K₆)가 가장 높고, 그 다음이 C₂ 위치에서의 상대속도 상수(K₂)임을 보고하였고, 그 이외의 사람들은 K₂가 K₆보다 더 크다는相反된 결과를 보고하였다. Ho와 Klosiewicz(1980)는 90°C의 황산용액 중에서 CMC를加水分解함으로써 형성된置換된 글루코스에 대하여 1H-NMR을 사용하여 CMC의置換도와置換體들의平均分布를 빠르고正確하게測定하는 방법을 보고하였는데, 카르복시메틸화에 대한 셀룰로오스水酸基들의反應성은 OH(2), OH(6), OH(3)順으로減少한다는 것을確認하였다. 이들의實驗은 60~90MHz 1H-NMR을 사용하여 해상력이 낮은缺點을 가지고 있어 이를補完하기 위하여 Lam Thi Bach Tuyet等(1985)이 400MHz 1H-NMR Spectrometer를 사용하여 CMC와 CMS(carboxymethylstarch)의加水分解産物을調査한結果, CMC와 CMS의總置換도는各其 1.71, 1.47이고,置換體의分布는 C₃位置를基準으로各其 C₂:C₃:C₆=2.1:1:1.8과 7.3:1:3.9이었음을報告하였다.

CMC의溶解特性을調査하고木材細胞壁에서 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌間的結

합을調査하기 위해糖類分析을實施한論文을살펴보면, Lam Thi Bach Tuyet等(1985)이 1H-NMR을 사용하여 카르복시메틸화된多糖類加水分解産物의 1H-NMR Spectra를測定한實驗에서 카르복시메틸화된 RMP셀룰로오스의約 1/2이 물에 녹고,大部分의 헤미셀룰로오스는木材細胞壁에서多糖類와 리그닌의化學的 또는物理的인結合때문에溶解되는 것이妨害받고 있다고報告하였고, Lam Thi Bach Tuyet等(1985)이木材細胞壁내에서의 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 간의物理的結合과化學的結合에 관한研究에서 xylan과 셀룰로오스分子一部가針葉樹細胞壁의 리그닌分子에化學的으로結合되어있음을確認하였다.

Kenji Iiyama등(1986)은 CMC와 카르복시메틸 RMP를 3번 카르복시메틸화시킨結果, CMC의置換도는 2.87이었고, carboxymethyl RMP의置換도는 2.46임을報告하였다.

Lignocellulosic materials의 이용에 관하여 Lam Thi Bach Tuyet等(1986)이研究하였는데 카르복시메틸화된 기계펄프로부터液體吸收材의製造와 그性質에 관한論文에서 카르복시메틸화된 RMP中에 리그닌의 3차원 구조와 결합되어溶解되지 않는水不溶性部分은液體吸收材로開發된

商業用 水不溶性 CMC보다 카르복시메틸基의 置換度가 훨씬 더 크고, 血液 中の 헤모글로빈을 특정하게 吸收하므로 液體吸收材로 商業用 液體吸收材 보다 그 性質이 훨씬 좋다고 報告하였으며, 카르복시메틸화된 기계펄프로부터 金屬 킬레이트劑의 調劑에 관한 論文에서 RMP-I(水不溶性 部分)은 弱酸性型 陽이온 交換樹脂의 交換能과 유사한 4.7meq/g의 값을 가지고, RMP-I의 cysteine methyl ester amide와 glycine sodium salt amide 誘導體는 망간, 철, 아연, 카드뮴, 납과 같은 金屬이온에 대하여 높은 킬레이트 生成能을 나타내는 훌륭한 水不溶性 킬레이트제임을 報告하였다.

카르복시메틸화 工程을 최적화하고, 促進시키기 위한 많은 研究가 繼續되어 왔는데, Fahmy와 Mansour(1966), Olaru(1978), Dautzenberg(1980) 등은 알칼리화 단계가 重要한 影響인자라고 報告하였다. NaOH와 셀룰로오스의 몰비가 약 1인 경우가 0.4~1.0의 置換도를 얻을 수 있는 최적條件이고, 벤젠, 톨루엔, 에탄올, 이소프로판올 등의 有機溶媒를 添加함으로써 모노클로로초산과의 反應速度가 增加된다고 하였다.

카르복시메틸셀룰로오스의 原料가 되는 펄프의 形態가 置換도와 CMC溶液의 性質에 影響을 미치는데, Fahmy와 Mansour(1966), Durso(1976) 등은 未漂白펄프, 목재 등을 原料 物質로 사용하여 實驗한 結果, CMC의 品質이 使用한 原料 物質에 따라 다르다는 것을 確認하였다. 또한 Nelson과 Kalkipsakis(1964), Alince(1976)는 펄프와 레이온을 가변계 카르복시메틸화 시킴으로써 強度의 性質이 改善됨을 報告하였다.

以上에서 CMC의 製造工程과 關聯된 研究, 置換度 測定 方法의 開發, 置換體 分布의 測定, 置換도와 粘度의 調節 研究 등이 CMC의 오랜 利用, 그리고 産業에서의 CMC의 廣範圍한 利用과 더불어 活潑히 進行되어 왔으며, 最近에는 原料 物質의 多樣化 研究, CMC의 用途 開發에 注力하고 있는 實情이다. 아울러 木材化學的 側面에서 重要하다고 생각되는 研究動向은 카르복시메틸화를 매개로 木材 內 세 가지 主成分 間的 結合을 推定하는 것이다.

本 研究는 國產 製紙用 펄프를 利用한 CMC 製造時 CMC性質에 影響하는 펄프의 特性을 살펴보고, 암모니아 膨潤處理가 CMC와 CMC溶液의 特性에 미치는 影響을 調査하여, 國內 産業에서 多方面으로 利用되고 있는 CMC의 纖維素 原料를 國産化 하고자 하는 데에 實質的인 意味가 있다고 하겠다.

2. 材料 및 方法

2.1. 實驗材料

2.1.1. 펄프

펄프는 國內 東海펄프(주)에서 製造한 針葉樹 漂白 크라프트 펄프(NBKP)와 闊葉樹 漂白 크라프트 펄프(LBKP)를 韓國製紙(株)로 부터 分讓받아 供試펄프로 하였으며, holocellulose의 含量은 아염소산나트륨法으로 測定하였고, 其他 項目은 TAPPI Standard에 따라 實驗하였으며, 그 結果는 表 1과 같다.

Table 1. Characteristics of pulp

Component	Kraft Pulp	
	NBKP	LBKP
Fiber length (mm)	1.38	0.85
Moisture content (%)	7.10	7.54
Holocellulose (%)	97.1	96.8
α -Cellulose (%)	85.4	80.2
Cold water extractives (%)	0.75	0.69
Hot water extractives (%)	0.87	0.92
Alcohol-Benzene extractives (%)	8.94	8.71
Ash (%)	1.13	0.68
Klason lignin (%)	0.28	0.81

2.2. 實驗方法

2.2.1. 펄프의 機械的 前處理

2.2.1.1. 解纖

針葉樹 漂白 크라프트 펄프와 闊葉樹 漂白 크라프트 펄프를 各各 全乾무게로 20g을 取하여 蒸溜水 780ml와 함께 家庭用 블렌더에 넣은 다음 1分間 解纖하였으며, 解纖 後 60mesh의 標準網體로

脫水시키고 鋼鐵板으로 壓搾한 다음, 乾燥機에 넣어 全乾시켰다.

2.2.1.2. 磨碎

全乾된 試料를 다시 家庭用 블렌더에 넣은 다음, 30秒間 磨碎하고 磨碎後, 試料를 대기 중에 充分히 放置하여 氣乾시켰다.

2.2.2. 암모니아 膨潤處理

氣乾된 試料 15g과 NH_4OH 를 液比 15:1로 500 ml 비이커에 넣은 다음, 상온에서 48時間 동안 處理하였으며, 處理條件은 表 2와 같다.

Table 2. Conditions of ammonia swelling treatment

Items	Condition
Liquor ratio	15 : 1
Concentration	5%, 10%, 15%, 20%
Temperature	28°C
Time	48hr

2.2.3. CMC의 製造

30% 水酸化나트륨溶液 40ml를 常溫에서 30分 동안 한방울씩 添加하면서 15g의 氣乾된 試料 或은 암모니아 處理 後의 試料와 isopropanol 400ml를 잘 攪拌시킨 후, 1시간 동안 攪拌를 繼續하고, monochloroacetic acid(ClCH_2COOH) 18g을 30分間에 걸쳐 添加하였으며, 그 混合液을 잘 攪拌하면서 55°C의 水槽에서 3時間 동안 放置하였다.

그 混合液을 여과시키고, 纖維狀 物質을 80% methanol 水溶液 1ℓ에 넣고 攪拌한 다음, 그 懸탁액을 아세트산으로 中和시켰다. 生成物이 濾過에 依하여 모아지고, 80% 메탄올 水溶液으로 3번 세척하고, 無水 메탄올로 2번 洗滌한 다음, 60°C에서 乾燥시켰다.

2.2.4. CMC의 特性試驗

2.2.4.1. 含水率 測定

CMC를 約 3g 取한 다음, 秤量瓶 무게를 除去한 狀態로 105°C의 乾燥機에 2時間 동안 放置하였다. 그 秤量瓶을 冷却시킨 다음, 무게를 測定하고 다시 30分 동안 乾燥機에 放置시킨 後 冷却시키고 무

게를 測定하였다. 恒量에 到達할 때까지 이 課程을 反復하고, 다음 式으로 CMC의 含水率을 計算하였다.

$$\text{含水率(\%)} = (A/B) \times 100$$

A: 乾燥減量(g)

B: 試料의 무게(g)

2.2.4.2. 置換度 測定

200ml 삼각플라스크에 methanol 100ml와 1N HNO_3 30ml를 넣고, 여기에 CMC 2g을 添加한 다음, 삼각플라스크를 密封시키고, 3時間 동안 攪拌하였다.

攪拌 후, 15分間 靜置시키고 液狀 위 浮游物을 버린 다음, 삼각 funnel로 여과시키고, 80% methanol 300ml를 取하여 30ml씩 10회 수세하였으며, 105°C의 乾燥機에서 4時間 동안 乾燥시켰다.

乾燥 後 試料 中 1g을 取하여 200ml 삼각플라스크에 넣고, 蒸溜水 100ml, 1N NaOH 10ml를 順次的으로 添加한 다음, 完全히 호화시키고 페놀프탈레인 指示藥을 添加한 다음, 1N HCl로 적정하였으며, 다음의 試算式으로 置換度を 求하였다.

$$\text{置換度} = \frac{162f(10-C)}{1000S - \{58f(10-C)\}}$$

S: CMC시료의 무게(g)

C: 적정에 使用된 1N HCl의 부피(ml)

f: factor

2.2.4.3. 粘度測定

1% CMC 溶液에 2번 spindle의 눈금 부위까지 B型 粘度計를 내린 다음, rpm 6으로 測定하였는데, 1分間 회전시킨 후 눈금을 읽고 測定된 눈금×50을 粘度로 하였다.

2.2.4.4. 透明度 測定

外管에 1% CMC溶液을 12cm 位置까지 넣고, 그 外管을 幅 1mm, 間隔 1mm의 15줄의 平行線을 겹게 고은 白紙 위에 놓은 다음, 內管을 外管에 넣고 上下로 움직이면서 그 上部로부터 透視할 때, 線이 判別되지 않을 때까지의 內管의 밑部分까지 液의 높이를 測定하여 液의 높이×10을 透明度로 3회 反復하여 測定하였다.

2.2.4.5. pH 測定

1% CMC溶液을 使用하여 pH Meter로 3회 反復 測定하였다.

2.2.4.6. 重量增加率

펄프를 카르복시메틸화하였을 때의 重量의 增加率을 意味하며, 다음 式으로 計算하였다.

重量增加率(%)

$$= \frac{\text{카르복시메틸화 後 全乾무게(g)} - \text{펄프의 全乾무게(g)}}{\text{펄프의 全乾무게(g)}}$$

×100

2.2.4.7. 溶解性 試驗

400ml 바이커에 물 200ml를 넣고, magnetic stirrer上에서 電子回轉子를 回轉시키고, 여기에 CMC 2g을 넣는 순간부터 물에 녹아 더 이상 溶解 狀態에 變化가 없을 때까지의 時間을 測定하였다.

3. 結果 및 考察

3.1. CMC 및 CMC 溶液의 物性

3.1.1. CMC의 物性

針葉樹 漂白 크라프트 펄프(NBKP)와 闊葉樹 漂白 크라프트 펄프(LBKP)로부터 CMC를 製造하여 그 物性を 調査한 結果는 表3과 表4에 나타난 바와 같다. NBKP의 境遇, 重量增加率은 약 42%에서 49%까지의 값을 나타내었으며, 置換度(DS)는 0.27에서 0.48, 含水率은 8.3%에서 11.1%까지의 값을 나타내었다. LBKP의 境遇, 重量增加率은 약 34%에서 48%까지의 값을 나타내었으며 置換도는 0.40에서 0.83, 含水率은 8.6%에서 13.5%까지의 값을 나타내었다.

특히, 암모니아를 處理하지 않고 LBKP로부터 CMC를 製造하였을 때, 置換도는 0.83으로 相當히 높게 나타났으며, 含水率은 LBKP의 境遇가 NBKP의 경우보다 全般的으로 약간씩 높은 값을 나타내었다. 현재 國內에서 食品添加用으로 供給되고 있는 CMC의 含水率은 5.13%로써 본 實驗에서 製造한 CMC의 含水率과는 약간의 차이가 있음을 알 수 있다.

3.1.2. CMC 溶液의 物性

NBKP와 LBKP로부터 製造한 CMC의 溶液 特性을 調査한 結果는 表5와 表6에 나타난 바와 같다. NBKP의 경우, 粘度는 130cps에서 385cps까지의 값을 나타내었고, 透明度는 25mm에서 89mm까지의 값을 나타내었으며, pH는 5.6에서 9.8사이의 값을 나타내었다. 이에 反하여 LBKP의 경우, 粘度는 90cps에서 170cps까지의 값을 나타내었고, 透明度는 35mm에서 61mm까지의 값을 나타내었다. 現在 國內에서 食品添加用으로 供給되고 있는 CMC의 粘度는 1000cps이고, 透明度는 95mm로써 本 實驗에서 製造한 CMC와 比較해 볼 때, 粘度와 透明度에서 相當히 큰 차이가 있음을 알 수 있고, 本 實驗에서 製造한 CMC는 粘度가 比較的 낮다고 볼 수 있으며, 透明度는 대체적으로 바람직하지 못한 값을 갖는다고 볼 수 있다. 여기서 pH가 알칼리성에 가까운 理由는 反應終了後 存在하는 過剩의 알칼리가 完全히 水세되지 못한 狀態로 製造된 CMC중에 남아있기 때문인 것으로 생각된다.

Table 3. Characteristics of CMC from NBKP

Items	Concentration of NH ₄ OH(%)				
	0	5	10	15	20
Weight increase(%)	45.8	44.0	46.7	48.9	42.3
Degree of substitution	0.46	0.48	0.48	0.37	0.27
Moisture content(%)	11.1	9.6	9.4	8.3	8.5

Table 4. Characteristics of CMC from LBKP

Items	Concentration of NH ₄ OH(%)				
	0	5	10	15	20
Weight increase(%)	48.2	39.7	34.0	40.6	38.4
Degree of substitution	0.83	0.59	0.48	0.41	0.40
Moisture content(%)	13.5	10.4	9.6	9.8	8.6

Table 5. Characteristics of CMC solution from NBKP

Items	Concentration of NH ₄ OH(%)				
	0	5	10	15	20
Viscosity(cps)	130	260	385	250	165
Transparency(mm)	25	62	65	71	89
pH	5.6	9.4	9.7	9.8	8.2

Table 6. Characteristics of CMC solution from LBKP

Items	Concentration of NH ₄ OH(%)				
	0	5	10	15	20
Viscosity(cps)	90	170	150	130	113
Transparency(mm)	55	61	47	35	37
pH	6.1	9.7	9.5	9.7	7.2

3.2. 암모니아 膨潤處理의 효과

3.2.1. 암모니아 處理가 CMC의 置換도에 미치는 影響

NBKP의 경우, NH₄OH의 濃도가 增加함에 따라서 5%와 10% 處理時 置換도가 약간 增加하고 점차 減少하는 傾向을 보였다. LBKP의 境遇 NH₄OH 無 處理時보다 NH₄OH 處理時에 置換도의 急激한 減少를 보였으며, NH₄OH의 濃도가 增加함에 따라서 漸次 減少하는 傾向을 보였다. 全般的으로 LBKP가 NBKP보다 같은 濃度 수준에서 더 높은 置換도를 나타내었다. 特히, NH₄OH를 處理하지 않고 카르복시메틸화하였을 때, LBKP로 製造한 CMC의 置換도는 0.83으로 NBKP로 製造한 CMC의 置換도 0.46와는 큰 差異가 있었다. 이는 여러가지 要因에 依하여 解析할 수 있겠으나 가장 큰 要因은 闊葉樹의 纖維長이 針葉樹의 纖維長보다 짧아 같은 期間의 攪拌過程 中 藥品과의 反應이 比較的 容易하게 이루어질 수 있는 점이라고 생각된다. NBKP와 LBKP 各各의 경우, NH₄OH 濃度別 CMC의 置換도를 調査한 結果는 그림 3과 같다.

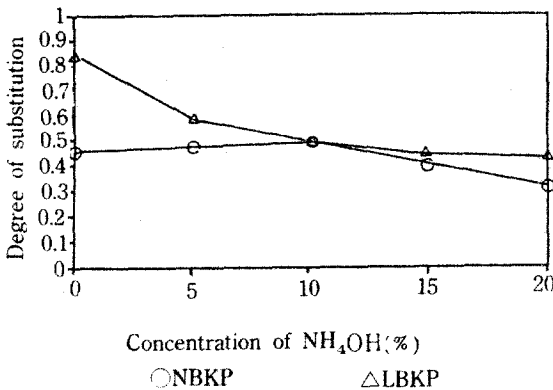


Fig. 3. Degree of substitution in different concentration levels of NH₄OH

3.2.2. 암모니아 處理가 CMC의 透明度에 미치는 影響

NBKP의 경우, NH₄OH를 處理하지 않고 카르복시메틸화하였을 때보다 NH₄OH 處理를 한 後 카르복시메틸화하였을 때, 透明度는 增加하였고, NH₄OH의 濃도가 增加함에 따라서 透明度는 약간씩 增加하는 趨勢를 보였다. LBKP의 경우, NH₄OH를 處理하지 않고 카르복시메틸화하였을 때와 比較하여 볼때, 透明度는 NH₄OH 5%의 濃度 水準에서만 增加하였고, 5%를 除外한 濃度에서는 NH₄OH 濃도가 增加함에 따라서 약간씩 減少하는 傾向을 보였다. NBKP와 LBKP 各各의 경우, NH₄OH 濃度別 CMC의 透明度를 調査한 結果는 그림 4와 같다.

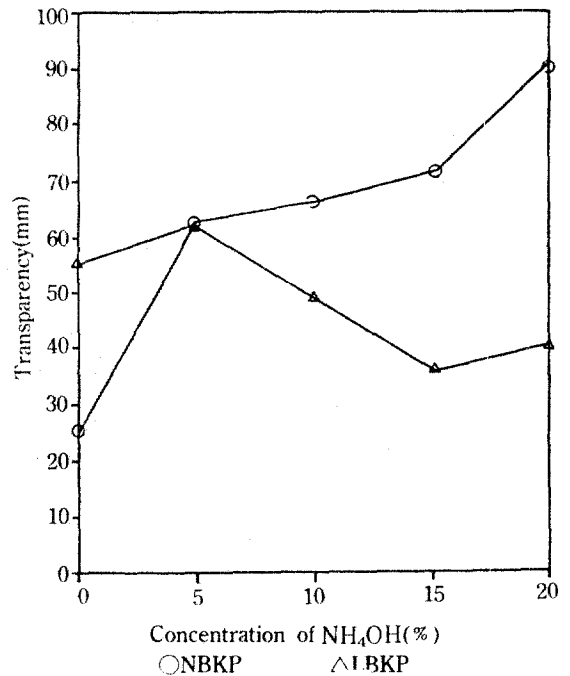


Fig. 4. Transparency of CMC solution in different concentration levels of NH₄OH

3.2.3. 암모니아 處理가 CMC의 粘度에 미치는 影響

NBKP의 경우, NH₄OH를 處理하지 않고 카르복시메틸화하였을 때보다 NH₄OH 處理를 한 後 카르복시메틸화하였을 때, 粘度는 5%, 10%, 15% 水準에서 상당히 增加하였고, NH₄OH 濃度 增加에 따라서 粘度는 5%, 10%에서 增加하다가 15%, 20

% 水準에서 점차 減少하는 傾向을 보였다.

LBKP의 경우 NH_4OH 를 處理하지 않고 카르복시메틸화하였을 때보다 NH_4OH 를 處理하고 카르복시메틸화하였을 때, 粘度는 增加하였으며, 5% 水準에서 그 값은 가장 컸고, NH_4OH 濃度 增加에 따라서 粘度는 漸次的으로 減少하는 傾向을 보였다. NBKP의 경우가 LBKP의 경우보다 全般的으로 粘度가 높았으며, 이는 NBKP가 LBKP보다 纖維長이 더 길기 때문인 것으로 생각된다. NBKP와 LBKP 各各의 경우, NH_4OH 濃度別 CMC의 粘度를 調査한 結果는 그림 5와 같다.

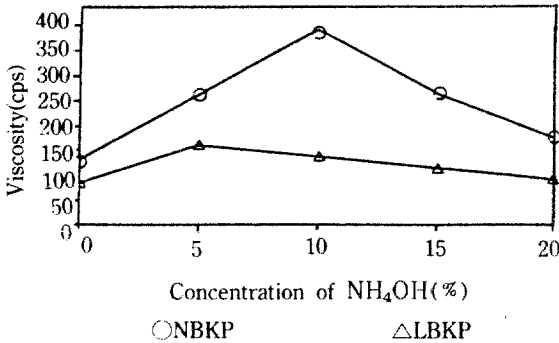


Fig. 5. Viscosity of CMC solution in different concentration levels of NH_4OH

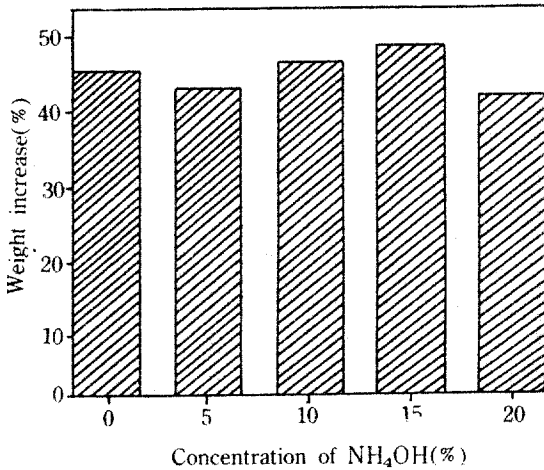


Fig. 6. Weight increase in different concentration levels of NH_4OH in CMC prepared from NBKP

3.2.4. 암모니아 處理가 CMC의 重量增加率에 미치는 影響

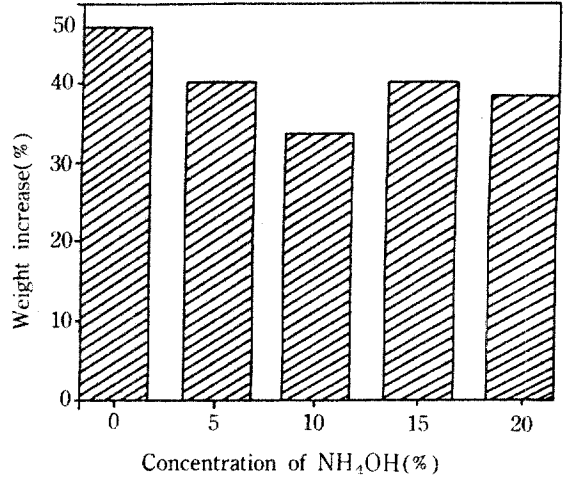


Fig. 7. Weight increase in different concentration levels of NH_4OH in CMC prepared from LBKP

NBKP의 경우, NH_4OH 處理의 影響이 뚜렷하게 나타나지 않았으나 LBKP의 경우, NH_4OH 를 處理하지 않고 카르복시메틸화하였을 때보다 NH_4OH 處理後 카르복시메틸화하였을 때, 重量增加率은 減少하였다. NBKP와 LBKP 各各의 경우, NH_4OH 濃度別 重量增加率은 그림 6, 그림 7과 같다.

3.2.5. 암모니아 處理가 CMC의 溶解性에 미치는 影響

CMC가 蒸溜水에 녹아 더 이상 溶解狀態에 變化가 없을 때까지의 所要時間(秒)를 溶解性的 難易基準으로 하였으며, NH_4OH 의 各濃度別 溶解時間을 調査한 結果는 表 7과 같다.

Table 7. Dissolving time with different concentration levels of NH_4OH

Items	Pulp									
	NBKP					LBKP				
Concentration (%)	0	5	10	15	20	0	5	10	15	20
Dissolving time (sec)	205	255	218	225	460	961	607	484	473	457
Remarks	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1

Remarks 1: well dispersed condition

2: poorly dispersed condition

NBKP의 경우, 置換度가 0%, 5%, 10% 水準에서 比較的 빠르고 均一한 狀態로 溶解, 分散되었으나,

15%, 20%에서는 分散이 잘 안되었고 溶液 上層部에 구름같이 응어리진 狀態를 維持하는 現象을 볼 수 있었다.

LBKP의 境遇, 10%, 15%, 20% 水準에서 高르게 分散되었으며, 0%, 5% 水準에서는 分散이 잘 안 되었다. 置換도가 CMC의 溶解時間에 미치는 影響은 그림 8, 그림 9에 나타나 있다.

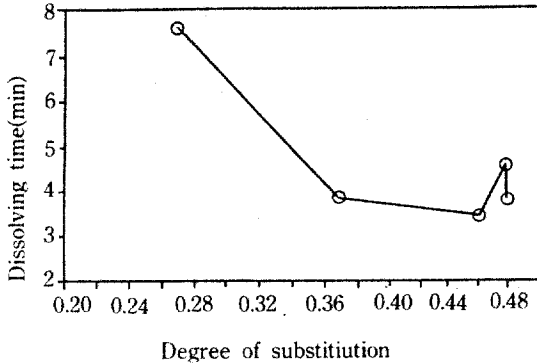


Fig. 8. Effect of DS on dissolving time in CMC from NBKP

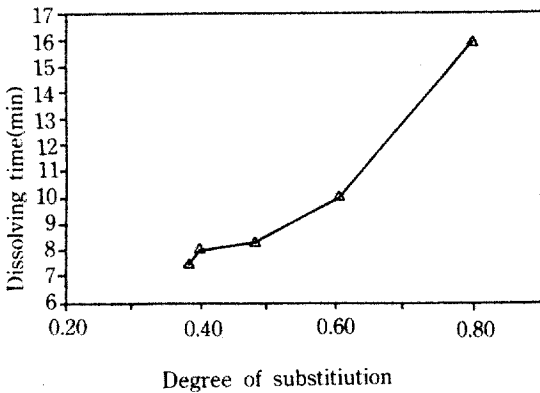


Fig. 9. Effect of DS on dissolving time in CMC from LBKP

이상에서 보는 바와 같이 置換도가 0.4~0.5 사이에서 比較的 高르게 分散되었고, 溶解되는 時間도 짧았으며, 0.4이하 혹은 0.5이상에서는 高르게 分散되지 않았고 일부의 경우에는 溶解되는 時間도 길었다.

그리고, NBKP가 LBKP의 경우보다 全般的으로 溶解되는 時間이 짧음을 알 수 있다.

4. 結 論

이상의 研究 結果에서 國產 針葉樹 漂白 크라프트 펄프와 闊葉樹 漂白 크라프트 펄프로부터 製造한 CMC의 特性和 CMC溶液의 特性을 綜合한 結論은 다음과 같다.

1. 標準溶媒法으로 製造한 CMC中 針葉樹 漂白 크라프트 펄프(NBKP)의 경우, 重量增加率は 45.79%이고, 置換도는 0.46, 粘度는 130cps, 透明度는 25mm인 반면, 闊葉樹 漂白 크라프트 펄프(LBKP)의 경우, 重量增加率は 48.20%, 置換도는 0.83, 粘度는 90cps, 透明度는 55mm로써 LBKP가 NBKP보다 置換이 더 잘 되었고, 粘度는 NBKP의 境遇가 LBKP의 境遇보다 높았다.

2. 펄프에 암모니아 膨潤處理를 實施한 境遇, 置換도는 NH₄OH의 濃도가 增加함에 따라서 漸次的으로 減少하였고, LBKP가 NBKP의 境遇보다 더 큰 幅으로 減少하였다.

3. 펄프에 암모니아 膨潤處理를 實施했을 때, LBKP의 경우, 암모니아 膨潤處理는 透明度에 거의 影響을 미치지 않았으며, NBKP의 境遇, 암모니아의 濃도가 增加함에 따라서 透明度는 약간씩 增加하는 趨勢를 보였다.

4. 펄프에 암모니아 膨潤處理를 實施한 境遇, 粘度는 암모니아 膨潤處理를 하지 않고 製造한 CMC溶液의 粘度보다 높았고, 特히 암모니아의 濃도가 5%, 10%일 때 높은 粘度의 CMC를 製造할 수 있었다.

5. 國產 NBKP와 LBKP로부터 製造한 CMC는 置換도가 0.4~0.5사이의 값을 가진 경우, 물에 容易하게 溶解, 分散되었으며, 0.5 이상인 경우, 溶解, 分散이 遲延되었다.

6. 國內에서 市販되고 있는 食品添加用 CMC와 比較해 볼 때, 國產 NBKP와 LBKP로부터 製造한 CMC는 置換度에서 높고, 粘度와 透明度에서 낮았다.

參 考 文 獻

1. ASTM Standard. 1978. D1439-72.
2. Bach Tuyet, L. T., K. Iiyama, and J. Nakano. 1985. Degree of substitution and distribution in carboxymethylcellulose. *Mokuzai Gakkaishi* 31:8-13.
3. Bach Tuyet, L. T., K. Iiyama, and J. Nakano. 1985. Analyses of carboxymethylated polysaccharides by the use of ¹H-NMR. *Mokuzai Gakkaishi* 31:14-19.
4. Bach Tuyet, L. T., K. Iiyama, and J. Nakano. 1985. Preparation and properties of liquid absorbent from carboxymethylated mechanical pulp. *Mokusai Gakkaishi* 31(9):752-760.
5. Browning, B. L. 1967. *Methods of Wood Chemistry*, Vol. II. 757 pp. Interscience Pub., New York.
6. Calkins, V. P. 1943. Microdetermination of glycolic and oxalic acids. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 15:762-763.
7. Clemett, C. J. 1973. Determination of the molar substitution of cellulose ethers using proton magnetic resonance. *Anal. Chem.* 45:186-188.
8. Conner, A. Z., and R. W. Eyler. 1950. Copper salt precipitation method for determining assay value and degree of substitution. *Anal. Chem.* 22:1129-1132.
9. Dyer, E., and H. E. Arnold. 1952. Distribution of hydroxyl groups in carboxymethylcellulose. *J. Amer. Chem. Soc.* 74:2677-2679.
10. Eyler, R. W., E. D. Klug, and F. Diephuis. 1947. Determination of degree of substitution of sodium carboxymethylcellulose. *Anal. Chem.* 19:24-27.
11. Francis, C. V. 1953. Determination of degree of substitution active agent. *Anal. Chem.* 25:941-943.
12. Green, J. W. 1963. *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Vol. III. Academic Press, New York. p.322.
13. Hader, R. N., W. F. Waldeck, and F. W. Smith. 1952. Carboxymethylcellulose. *Ind. Eng. Chem.* 44:2803-2812.
14. Ho, F. F. L., and D. W. Klosiewicz. 1980. Proton nuclear magnetic resonance spectrometry for determination of substituents and their distribution in carboxymethylcellulose. *Anal. Chem.* 52:913-916.
15. Ho, F. F. L., R. R. Kohler, and G. A. Ward. 1972. Determination of molar substitution and degree of substitution of hydroxypropylcellulose by nuclear magnetic resonance spectrometry. *Anal. Chem.* 44:178-181.
16. Lorand, E. J., and E. A. Georgi. 1937. The mechanism of cellulose benzylolation. *J. Am. Chem. Soc.* 59:1166-1170.
17. McLaughlin, R. R., and J. H. E. Herbst. 1950. The preparation of sodium carboxymethylcellulose. *Can. J. Research* 28B:731-736.
18. McLaughlin, R. R., and J. H. E. Herbst. 1950. The determination of the degree of substitution of carboxymethylcellulose over the entire substitution range. *Can. J. Research* 28B:737-744.
19. Mukhopadhyay, S., B. C. Mitra, and S. R. Palite. 1973. Determination of degree of substitution in sodium carboxymethylcellulose by a reverse dye partition technique. *Anal. Chem.* 45:1775-1776.
20. Spurlin, H. M. 1939. Arrangement of substituents in cellulose derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 61:2222-2227.
21. TAPPI Standard. 1988. T203, T204, T207, T208, T211, T222.
22. Walecka, J. A. 1956. An investigation of low degree of substitution carboxymethylcelluloses. *Tappi* 39(7):458-463.