

再生펄프를 利用한 카르복시메틸셀룰로오스의 製造(I)^{*1} —再生펄프의 Carboxymethylation反應性を 中心으로—

崔正憲^{*2}·趙炳默^{*3}·吳正壽^{*2}

The Preparation of CarboxymethylCellulose from Recycled Fiber(I)^{*1}

—The Reactivity in Carboxymethylation of Recycled Fiber—

Jeong-Heon Choi^{*2} · Byoung-Muk Jo^{*3} · Jung-Soo Oh^{*2}

ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate the preparation of the carboxymethylcellulose from recycled fiber, especially on the reactivity of carboxymethylation. Using a deinked pulp and a dissolving pulp, Green's method is adapted to the carboxymethylation. We conformed that the carboxymethyl group is led for recycled fiber by FT-IR analysis. The recycled fiber is more reactive than the dissolving pulp because the recycled fiber had been defiberated and pretreated with alkali. It suggests that deinking process is in accordance with pretreatment of CMC process. Therefore, it may be possible to prepare CMC from the recycled fiber economically.

Keywords : CMC, recycled fiber, dissolving pulp, defiberated, alkali, Green's method

1. 緒 論

人類는 예부터 植物纖維를 多様な 用途로 利用하여 왔다. 植物纖維資源은 주로 셀룰로오스를 일컫으며 植物셀룰로오스는 天然再生産과 再活用이 가능한 資源으로 最近 그 重要性이 새롭게 認識되고 있다.

植物셀룰로오스를 가장 많이 消費하는 部分이 종이제조로서, 종이의 再活用問題는 國民的인 關心을 모으고 있다. 이것은 環境問題와 關聯하여 쓰레기를 줄이면서, 國家資源戰略的인 面에서는

所重한 資源을 再活用한다는 趣旨로서 대단히 바람직한 일이라고 여겨진다.¹⁾

記錄에 의하면 우리의 先祖들은 종이製造에도 뛰어났을 뿐만아니라 종이의 再活용에도 叡智를 발휘해 왔다. 그예로서 추위가 닥치면 선비들이 北邊에서 國境을 지키는 將卒들에게 읽고 난 冊들을 보내는 慣例가 있었는데, 이 책장을 뜯어서 紙衣를 만들어 입거나, 종이의 纖維를 풀어 옷솜으로 대신하면 그렇게 따스할 수 없다 하였으며, 또 종이를 풀어서 신발도 만들었다 한다. 이 事實로 미루어 볼 때 우리의 先祖들이 오늘날의 科學的인

*1 接受 1993年3月15日 Received March 15, 1993

*2 東國大學校農科大學 College of Agriculture, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

*3 江原大學校林科大學 College of Forestry, Kwangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

用語로 正確하게 說明하기는 어렵겠지만, 적어도 종이의 本質은 明確하게 理解하고 있었으며, 쓰고 난 종이를 適切하게 再活用해 왔다고 볼 수 있다.²⁾ 이런 선조들의 훌륭한 傳統은 오늘날의 밑거름이 되어서 最近, 脫墨分野에서 많은 研究成果들이 國內 研究陣과 現場技術陣에 의하여 發表되고 있으며,^{3,5)} 國內技術水準도 相當한 것으로 評價받고 있다.¹⁾

그러나, 지금까지 종이의 再活用分野가 다시 종이를 製造하는 部分에 集中되어 있는 바, 종이를 回收하여 다시 종이를 製造할 경우, 製造費는 當然히 적게 들겠지만,¹⁾ 일단 한번 사용된 종이는 原來的 纖維가 가지고 있던 固有한 物性이 相當히 低下되게 마련이다. 特히, 強度의 低下와 白色度 등의 低下로 인하여 完成된 製品의 價格競爭의 面에서는 再生종이가 꼭 바람직한 것만은 아니다. 따라서 現在 우리나라에서는 再生用紙를 相對的으로 價格이 싸고 質의 面에 다소 餘裕가 있는 化粧室用 化粧紙나 골板紙 등의 製造에 使用하고 있다.

本 研究에서는 再生펄프를 利用하여 既存의 종이 製造 대신 產業的인 加價가 매우 높은 셀룰로오스誘導體 中の 하나인 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose : CMC)를 直接 製造하고자 하였다. CMC는 Jansen이 1918年 最初로 合成한 物質로서 Cellulose Ether化物이며 吸濕性 高分子이다.⁶⁾ 吸濕성이 나타나는 範圍는 置換度(degree of substitution: D. S.) 0.6~0.8 정도이며 產業的으로 가장 많이 생산되는 製品은 置換度 0.8~1.0 範圍이다. 生産量은 全世界의 年間 300,000 M/T 以上이며 主用途는 食品添加劑, 分散劑, 糊劑 등으로 多樣하게 使用되고 있다.⁷⁾

그러나, CMC는 原料를 溶解用 펄프를 사용하므로 상당히 價格이 높아서 그 利用價値에 비하여 生産量이 많다고 볼 수 없는 實情이다. 그러므로 CMC의 原料로 再生펄프를 利用하여 값싸게 제조하는 것이 可能하다면 產業的인 價値가 매우 높기 때문에 앞으로 大量生産의 契機가 될 수 있을 것이다.

製造工程 側面에서 CMC 製造는 반드시 알칼리에 의한 纖維의 膨潤處理가 必須的인데, Wachiro等⁸⁾에 의하면 纖維의 알칼리膨潤은 纖維의 decrystallization을 誘導하여 接近度(accessibility)를 높인다고 하였다. 또한 R. Freytag等⁹⁾도 綿纖維의 알칼리處理는 前洗滌(scouring)과

머서리化(mercerization)를 일으켜 accessibility를 增加시킨다고 하였다. 脫墨工程 역시 알칼리에 의하여 纖維를 膨潤시킨 後 剝離作用에 의해 脫墨處理하는 것이 一般的이다.

따라서 알칼리處理 目的은 差異가 있지만 이 共通된 處理方法을 잘 活用할 수 있다면 보다 좋은 條件에서 소기의 成果를 얻을 수 있을 것이다. 이에 대하여 Nickerson¹⁰⁾은 再生纖維는 非結晶領域의 增加로 CMC反應이 더 잘 일어난다고 하였다. 그러므로, 脫墨工程은 纖維의 短纖維化를 誘導하여 종이를 再生産한다는 면에서는 負의 效果를 나타내지만 CMC 製造에는 오히려 正의 效果를 나타낼 수도 있을 것이다.

한편 CMC製造原料에 關하여 L. T. B. Tuyet等¹¹⁾은 lignocellulosic material인 RMP를 調製한 後 直接 CMC를 製造한 바 있다. 그러나, 이 역시 virgin pulp에 가까운 製造特性을 나타내어 經濟性 面에서는 多少의 難點이 豫想된다.

本 研究에서는 再生펄프를 利用하여 CMC를 製造하려는 研究의 第 1 報로서 再生纖維의 carboxymethylation 反應關係를 重點的으로 考察하고자 한다.

2. 材料 및 方法

2.1 材料

供試材料로 再生펄프는 國內 S 製紙(株)에서 分讓받은 commercial grade 脫墨펄프를(deinked pulp : D. I. P.) 使用하였다. 이 펄프는 印刷用紙(white ledger紙)를 再生한 펄프로서 用途는 化粧紙 製造用이며, 脫墨工法은 floatation法이고 脫墨處理時 NaOH濃度は 3% 程度, pH調節用으로 약간량이 추가로 投入되었다고 한다.

對照區는 原糖레이온(株)에서 分讓받은 레이온 製造用 commercial grade 溶解用펄프(dissolving pulp : D. P.)를 使用하였다.

溶解用펄프는 sheet狀態로 使用하였으며, 脫墨 펄프는 含水率이 50~130 %로 一定하지 않으므로 50℃恒溫乾燥器로 3日間 乾燥시켜 含水率이 10%가 된 後 使用하였다. 前處理로서 解離시키기 위하여 家庭用블렌더에 蒸留水 950ml와 試料 各 各 50g을 넣은 後 1分間 回轉시켰다. 이를 50℃恒溫乾燥器에서 2日間 乾燥한 後 다시 室溫에서 1日間 放置한 後 試料로 使用하였다. 乾燥 後의 含水

率은 各各 溶解用펄프 8.9%, 脫墨펄프 9.7%였다.

2. 2 方法

2. 2. 1 化學粗成分分析

化學粗成分은 셀룰로오스誘導體製造時 가장 重要한 -cellulose, holocellulose 및 灰分을 다음 方法에 의해 分析하였다.

- 회분 : TAPPI Standard T150s-58
- α-cellulose : JIS P8101
- holocellulose : Wise's Method

2. 2. 2 Carboxymethylation

Carboxymethylation은 가장 標準的인 方法인 J. W. Green의 方法¹²⁾을 採擇하였다. 室溫에서 1000ml用 삼각플라스크에 위의 試料 各各 15g(氣乾重量)을 넣고 여기에 isopropanol 400ml을 加하여 magnetic stirrer로 30分 동안 纖維를 充分히 解離시킨 後, 30% 濃度의 NaOH 水溶液 40ml를 加하고 1 時間동안 더 攪拌하였다. mono-chloroacetic acid 18g을 加하고 30 分동안 攪拌한 後, 알루미늄 호일로 삼각플라스크의 入口를 막고, 55℃ 恒溫水槽에서 소정의 時間동안 反應시켰다. Buchner funnel에 종이필터(Whatman No. 2)를 깔고 反應이 끝난 시료를 부어서 濾液을 排水시키고 纖維狀物質을 유리봉으로 저으면서 70% methanol 100ml를 加하였다. 다시 여기에 90% 水酢酸 15ml와 70% methanol 100ml를 加하여 中和시킨 後 濾過하여 洗滌하고, absolute methanol 100ml로 洗滌한 後, 60℃의 恒溫乾燥器에서 乾燥시켰다.

2. 2. 3 置換度分析

置換度の 分析은 Acid wash法¹²⁾을 使用하였다. 酸試藥은 100ml의 窒酸에 1000ml의 methanol을 서서히 加하면서 混合하여 調劑한다. 500 ml用 삼각플라스크에 2. 2. 2에 의하여 製造한 CMC 試料 10g을 取하고 위의 酸試藥을 200ml 加하고 4시간동안 shaking incubator에서 흔들면서 反應시켰다. 反應이 끝난 後 30分간 定置시키고 buchner funnel에 종이필터(Whatman No. 2)를 깔고 內容物을 부어서 서서히 排水시켰다. 여기에 70% methanol 200ml씩 10回 洗滌하였다. 다시 無水methanol 300ml를 加하여 30 分間 定置한 後, 80℃의 恒溫乾燥器에서 乾燥시켰다.

이 試料 2g을 取하여 100℃의 恒溫乾燥器에서

全乾시키고, 무게를 正確히 測定한 다음 여기에 無水 methanol 100ml를 加하고 5分間 저어서 纖維가 완전히 解離된 後, standard 0.1 N NaOH solution 10ml를 加하고 2分間 흔들여 준 後 standard 0.1 N HCl solution을 한 방울씩 떨어뜨리면서 phenolphthalein용액을 指示藥으로 하여 適定하였다.

置換度는 다음 式에 의해 計算하였다.

$$D.S. = 162 \times f(10 - A) / [1000 - 58f \times (10 - A)]$$

여기에서,

D.S. : Degree of Substitution

f : factor

A : consumed HCl solution(ml)

3. 結果 및 考察

3. 1 試料의 化學成分

使用한 試料의 주요한 化學粗成分을 分析한 結果는 Table 1. 과 같다.

본 실험에서 對照區로 사용한 펄프는 分析 結果, 용해용 펄프는 一般的인 溶解用 펄프의 特性을 갖고 있다고 할 수 있으며, 再生펄프의 境遇 灰分의 값이 3.3%로 높은 理由는 原來의 펄프가 갖고 있는 灰分量外에도 脫墨이 완전히 되지 않았기 때문에 종이製造時의 添加物이 남아 있는 影響 때문일 것이다. 再生펄프는 holocellulose 含量이 79.8%, α-cellulose 46.4%인데 비하여 溶解用 펄프는 각각 97.3%, 93.2%로 再生펄프의 α-cellulose의 含量이 현저히 낮은 것은 原來의 종이製造시 virgin pulp의 α-cellulose의 含量이 낮고, 脫墨工程에서의 化學處理로 인하여 cellulose가 變形되었기 때문이다.

實驗에 使用된 펄프의 粗成分分析結果를 檢討하면 이 再生펄프는 未漂白半化學펄프 정도의 quality를 갖고 있는 것으로 思料된다.

Table 1. Cemical composition of the samples

Item	Ash	Holocellulose	α-cellulose
Dissolving pulp	trace	97.3	93.2
Recycled pulp	3.3	79.8	46.4

* unit : (%)

3. 2 Carboxymethylation 反應分析

FT-IR을 사용하여 carboxymethylation反應을 分析하였다. (Fig. 1)

사용한 機種은 Perkin Elmer 社의 FT-IR 1725X Spectrometer機種으로 溶劑는 nujol을 使用하였다. 그림에서 (A)는 無處理 溶解用펄프와 CMC化 溶解用펄프, (B)는 無處理 脫墨펄프와 CMC化 脫墨펄프의 FT-IR chart이다. glucose에 있는 OH기는 3300cm^{-1} 에서 나타나지만 여기에서는 分明하지 않은데, 이것은 CMC가 水溶性 高分子로서 水分을 吸水하였을 수도 있으며, 置換度가 1.0 程度로 낮은 水準이어서 이 部分의 變化가 明確하지 않기 때문이다. 變化가 分明하게 일어나는 部分이 1645cm^{-1} 部分과 1600.7cm^{-1} 부근인데, 이것은 glucose에 있는 6번 位置의 CH_2OH 에 置換이 일어나 $\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{COONa}$ 로 바뀌면서 나타나는 C-O stretching으로 思料된다. 이것은 Sigma사의 標準chart¹³⁾에서도 確認되며, T. Nakano等¹⁴⁾이 에틸알콜-물용매계로 CMC化한 木粉의 FT-IR 分析結果와도 잘 一致한다. 따라

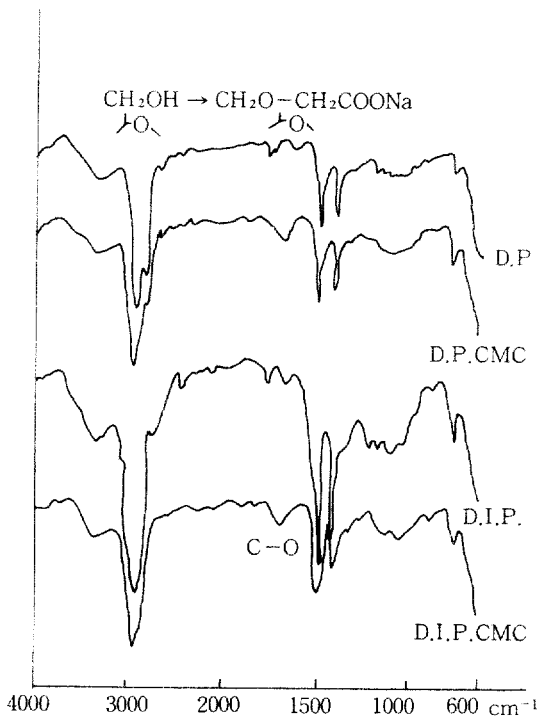


Fig. 1. FT-IR analysis of CMC

서, 本 實驗에서 意圖한 대로 脫墨펄프에 카르복시메틸기가 導入되었다고 思料된다.

3. 3 纖維解離效果에 따른 CMC의 特性變化

實驗에 使用한 脫墨펄프와 溶解用펄프는 몇 가지 差異점을 갖고 있는데 우선 溶解用펄프가 國內 生産이 되지 않아 반드시 sheet狀으로 供給되는데 反하여 脫墨펄프는 國內에서 많이 生産되고 있어 slurry의 形態로 供給받을 수 있기 때문에 解離工程을 省略할 수 있다. 또한 CMC製造時 纖維가 解離되어 있을 경우, 表面積이 넓어져서 보다 效率의 일 것이라고 생각된다.

解離效果가 CMC제조시 미치는 影響을 알아보기 위하여 任意로 條件을 設定하여 傾向을 比較하였다. 實驗에 使用한 試料를 풀어 주면서 sheet狀의 試料를 손으로 찢은 것(0), 試料를 가정용블렌더로 1분간 解離시킨 것(1), 다시 3분간 더 回轉시켜 充分히 解離시킨 것(3)으로 나누어 카르복시메틸화한 후 各各의 置換도를 比較하였다.

Fig. 2에 나타난 것처럼 脫墨펄프는 解離時間이 增加하면서 置換도가 약간 減少하거나 一定하나, 溶解用펄프는 解離시간이 길어서 解離程度가 增加할수록 置換도도 增加하였다. 이같은 結果로 볼 때 CMC제조시의 原料狀態는 解離된 펄프를 利用하는 것이 有利하다고 생각되며, 解離狀態로 供給받을 수 있는 脫墨펄프가 이러한 觀點에서는

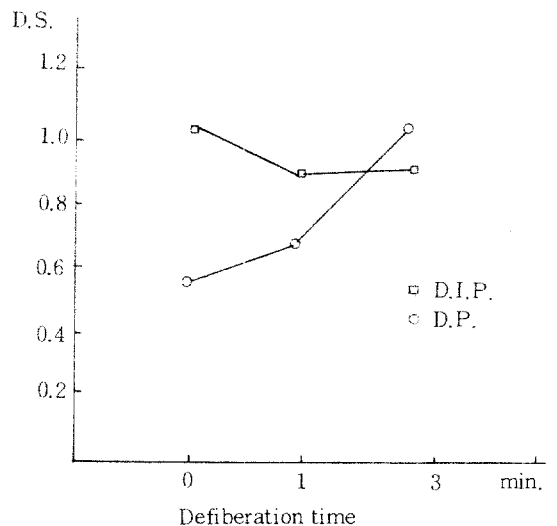


Fig. 2. Effect of defibration on the CMC

産業化시에는 상당히 유리할 것으로 思料된다. 다만, 崔等¹⁵⁾의 水媒法에 의한 CMC製造研究에서 提示되었던 置換基의 分布 및 分子量分布 등은 置換度와 마찬가지로 CMC의 特性을 決定하는 重要한 要素이며 解離된 原料의 경우 특히 분자량 분포의 變化가 일어날 것이 豫想되므로 이는 앞으로 계속 檢討되어야할 事項이다.

3. 4 反應時間에 따른 CMC의 置換度の 變化

CMC製造時 適定反應時間을 알아보기 위하여 카르복시메틸화펄프의 反應時間에 따른 置換度の 變化를 알아보았다. Fig. 3에서 나타난 바와 같이 脫墨펄프는 反應初期 즉, 反應 1時間만에 이미 S. 1.0 以上の 높은 置換度を 나타내었으나, 溶解用 펄프로 D.S. 1.0이 되게 하기 위하여는 脫墨펄프보다 2倍의 時間이 必要하였다. 이는 펄프해리 상태 및 탈묵펄프 섬유에 대한 反應液 浸透의 용이성 등이 영향을 미치지 않았나 생각된다. 즉, 탈묵펄프의 化學組成成分 分析結果(Table 1), α -cellulose含量이 극히 낮은 것으로 보아 脫墨펄프의 結晶構造가 상당량 崩壞되어 있는 것으로 생각되기 때문에 反應액이 셀룰로오스 分子 内部로의 浸透가 용이하며, α -cellulose含量이 높아 結晶性이 높은 것으로 생각되는 溶解用펄프보다도 反應이 쉽게 일어난 것으로 思料된다. 反應時間은 産業化했을 경우 經濟性과 밀접한 關係를 갖고 있기

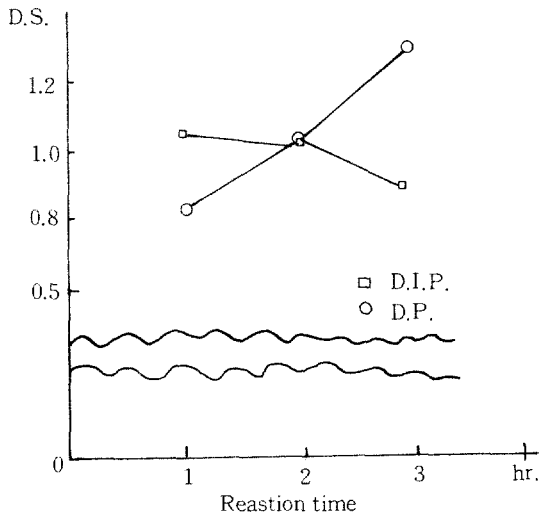


Fig. 3. Effect of reaction time

때문에 短時間內에 目的하는 置換度の CMC를 할 수 있다는 것은 매우 有利한 点이라고 생각된다.

3. 5. 알칼리濃도에 따른 CMC의 置換度の 變化

CMC製造에 있어서 適定알칼리濃度を 調査하기 위하여 脫墨펄프와 溶解用펄프에 各各 5, 10, 15, 20 및 30% 濃度の NaOH 수용액으로 前處理後 카르복시메틸화하여 置換度を 測定하였다. 본 실험에서 채택한 Green의 方法¹²⁾은 前處理 NaOH 濃度を 30%로 設定하고 있다. 실험결과 Fig. 4와 나타난 바와 같이 NaOH濃도가 增加할수록 置換도가 增加하였으나 탈묵펄프는 치환도 1.0程度의 CMC製造를 위하여는 10% 前後의 알칼리농도로 充分하였다. 용해용펄프로 치환도 1.0의 CMC를 製造하기 위하여 용해용펄프는 알칼리농도 20%以上을 必要로 하는 것에 비하면 時間, 經費節減 面에서 매우 有利한 것으로 생각되며, 이는 脫墨過程時 使用되는 알칼리 3~5%의 NaOH 處理가 前處理效果를 上昇시켜 주기 때문으로 思料된다.

4. 結 論

再生纖維를 利用하여 産業的인 價値가 매우 높은 셀룰로오스誘導體 중의 하나인 카르복시메틸 셀룰로오스를 直接 製造하고, 第 1 報로 反應性을 中心으로 分析하였다.

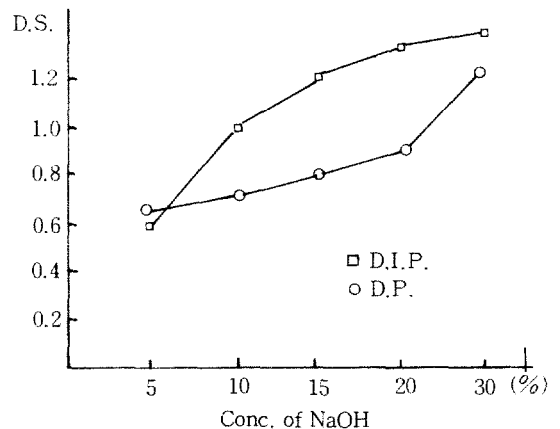


Fig. 4. Effect of NaOH concentration

carboxymethylation 방법은 Green의 방법을 利用하였으며, 對照區로는 既存의 카르복시메틸셀룰로오스의 原料인 溶解用펄프를 使用하였다. 反應與否를 FT-IR로 分析한 結果, carboxymethyl基의 導入이 確認되었다.

反應의 效率性을 置換度를 中心으로 分析한 結果는 다음과 같다.

1. 脫墨펄프는 脫墨工程中 纖維가 解離되기 때문에 溶解用펄프보다 製造效率性에서 優秀 하며, 反應時間 面에서도 反應初期에 높은 置換度를 얻을 수 있었다.
2. 脫墨펄프는 脫墨工程중 알칼리를 使用하기 때문에 보다 낮은 濃度에서도 높은 置換度를 얻을 수 있었다.
3. 脫墨工程이 CMC製造工程의 前處理工程과 잘 一致하므로 經濟的으로 CMC를 製造할 可能性이 매우 높다.

參 考 文 獻

1. 辛 東韶. 1991. 商品包裝廢棄物의 回收 및 再活用 促進方案. *TappiK*. vol. 24(4) : 49-57
2. 李 圭泰. 1987. 종이옷·종이신. 이규태 코너 제 5권. 기린원 : 208-209
3. 吳 世均. 1990. 古紙의 脫墨技術. 製紙技術者 研修教育. 韓國펄프종이工學會 : 9-29
4. 朴 元義. 1991. 골판紙原紙概論. 골판紙包裝 物流講座. 韓國골판紙工業協同組合 : 57-100
5. 金 秀千. 1990. 脫墨裝置. 製紙技術者研修教 育. 韓國펄프종이工學會 : 31-59
6. Jansen, E. 1918. German Patent 332, 203
7. Just, E. K. and T. G. Majewics. 1985. Cellulose ethers. in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed. vol. 3. : 226-269
8. Wachiro, T., N. Tokie, O. Kyoko, M. Kinuko, K. Noriko, S. Satomi, K. Sadako

- and M. Kyoko 1986. Chemical modification of cotton fiber by alkali swelling and substitution reaction, acetylation, cyanoetylation, benzoxylation, and oleoylation. *J. Appl. Polym. Sci.* vol. 32 : 5175-5192
9. Freytag, R. and J-Jacques Donze. 1983. Alkali treatment of cellulose fibers. *Handbook of fiber science and technology*. vol. 1 part A. Marcel Dekker Inc. N. Y. : 93-165
10. Nickerson, W. B. 1957. The relative crystallinity of cellulose ethers. *Carbohydr. Res.* 57 : 39-49
11. Tuyet, L. T. B. et al. 1987. Preparation of carboxymethylcellulose from refiner mechanical pulp. *Mokuzai Gakkaishi* 33(12) : 2-9
12. Green, J. W. 1963. O-Carboxymethylcellulose. in *Method in Carbohydrate Chemistry* vol. 3. Academy Press N. Y. : 322-327
13. Keller, R. J. 1986. The sigma library of FT-IR spectra. vol. 1. Sigma Chemical Co. Inc. N. Y. : 1154-1156
14. Nakano, T., H. Sensho, E. Susumu and M. Akira 1989. Carboxymethylation of wood by ethanol-water reaction medium. *Mokuzai Gakkaishi*. vol. 36(3) : 193-199
15. 崔 元實, 安 元榮. 1992. 水化셀룰로오스로 製造한 카르복시메틸셀룰로오스의 置換特性. *木材工學*. 20(2) : 81-90
16. Cosgrove, J. D., B. C. Head, T. J. Lewis, S. G. Graham and J. O. Warwicker. 1985. A GPC study of cellulose degradation. in *Cellulose and its derivatives*. Ellis Horwood Ltd. : 143-152