

Cyanoethyl화에 의한 제지용 섬유의 화학적 개질효과에 관한 연구*1

윤세영*2 · 조병목*3 · 오정수*2

A Study on Chemical Modification Effect of Papermaking Fiber by Cyanoethylation*1

Se-Young Yoon*2 · Byoung-Muk Jo*3 · Jung-Soo Oh*2

ABSTRACT

Since there are three hydroxyl groups on each anhydroglucose ring of the cellulose, the renewable resources, we can get various functional papers by the chemical modification of cellulose.

The reaction involving the introduction of the β -cyanoethyl(-CH₂-CH₂-CN) group into organic substances containing reactive hydrogen atoms is known as cyanoethylation.

Cellulose reacts with acrylonitrile in the presence of strong alkalis in a typical manner of primary and secondary alcohols to form cyanoethyl ethers. In cyanoethylation, important factors of reaction are temperature, concentration of the NaOH, and addition rate of acrylonitrile.

FT-IR spectra of cyanoethyl group was confirmed at 2250cm⁻¹, which corresponds the introduction of aliphatic nitrile group. Effect of cyanoethyl DS(dgree of substitution) on strength properties was resulted that cyanoethylated BKP of DS 0.04 appeared to be the best choice for overall strength properties. Also, excellent thermal stability in aging characteristics was obtained.

Keywords : Functional papers, chemical modification, cyanoethyl cellulose, heat stability, strength properties

1. 서론

종이는 목재섬유와 물의 현탁액을 망으로 걸러 성형조한 판상섬유제품으로서 재생가능하면서도 열, 전기절연성, 필터기능, 난연·폐기성이 뛰어나고 가격이 저렴하다는 이점 이외에도 아직 대체제가 발견되지 않고 있다는 점을 감안하면 그 사용량은 계속 증가세를 유지할 것으로 보인다.

최근에는 기록, 포장, 흡수성의 종래 종이의 3대 기능뿐만 아니라 관련산업의 발전, 수요의 다양화 등 환경변화에 의해서 그리고, 종이의 고부가가치화, 차별화를 위해서 여러 가지 기능이 강화된 종이, 즉 내열성, 내수성, 기계적인 특성, 내약품성, 생체적용성 등의 개량된 기능을 가진 종이가 출현하게 되었다. 이러한 기능지는 소재섬유의 개질, 타재료와의 혼합초지, 2차가공 및 구조화를 통해 특수기능이 부가되며, 식품, 전기, 전자, 건축, 화학, 의료 관련 산업 등에 있어서 주요재료가 되고 있다

*1 접수 1997년 2월 15일 Received February 15, 1997

*2 동국대학교 생명자원과학대학 College of Life Resources Science, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

*3 강원대학교 산림과학대학 College of Forest Science, Kwangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea

(藤原, 1995).

종이의 기능화 원리 중 원료개질에 의한 기능화는 종이를 구성하고 있는 소재자체를 화학적으로 변성시켜 새로운 기능을 부여하는 방법으로 섬유의 고유성질은 본질적으로 변하지 않으며 셀룰로오스의 분자레벨에서의 변성을 의미하는 것이다.

한편 시아노에틸화는 셀룰로오스 수산기에 acrylonitrile을 부가시킨 cellulose ether化物로서 강도향상과 함께 防微性和 高誘電性, 熱安定性を 부여할 수 있다(鈴木, 1994). 이는 친수성인 셀룰로오스 수산기의 수소성기로의 변화와 섬유표면의 열가소성 발현에 의해 얻어지는 것으로 여겨지고 있다. 일반적으로 acrylonitrile은 강염기 촉매인 NaOH의 존재하에 활성수소(-OH)를 가지고 있는 유기 무기화합물에 부가되어 시아노에틸기를 가진 유도체($RH + CH_2 = CHCN \rightarrow R-CH_2-CH_2CN$)가 된다. 이는 일종의 Michael 반응으로 acrylonitrile의 이중결합으로 된 시안기가 전기적 흡인성 때문에 β 탄소의 전자탈리가 촉진되어 acrylonitrile이 $CH_2-CH-CN$ 의 형으로 분극하고 친전자적 부가가 일어나기 쉽게 된다.(Conrad, 1959; Frick *et al.*, 1957)

제지용 섬유의 시아노에틸화처리법은 공업적으로 기상법과 액상법으로 나눌 수 있는데 액상법은 다시 1단법 및 2단법이 있다. 기상법은 알칼리 용액으로 팽윤시킨 섬유를 아크릴로니트릴의 증기 중에 반응시키는 방법이다. 이에 반하여 액상법은 액체상태의 acrylonitrile과 반응시키는 방법이다(水谷, 1961). 이러한 시도들은 시아노에틸기로 치환시킨 종이섬유의 고유전성을 이용하여 전기절연지 등의 특수지의 제조에 응용하는 방법들이다. 그러나 이러한 방법들은 미표백된 크라프트펄프(UKP)에서만 시험되었기 때문에 리그닌과의 반응관계 등 명확하지 않은 면들이 많다.

반면에 순수펄프, 예를 들어 cotton pulp를 대상으로 한 경우에는 주로 유도체 제조에 관한 연구들(Takaya *et al.*, 1991)이기 때문에 제지공업에 응용이 가능한 저치환도에서의 반응거동에 대한 보고가 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 표백화학 펄프를 대상으로 acrylonitrile을 알칼리 수용액에서 반응시키는 액상 1단법으로 시아노에틸화하여 그 반응특성과 반응에 영향을 주는 인

자에 대해서 검토하였다. 또한 시아노에틸화도에 따른 종이의 물성변화를 평가하고 열적 안정성의 변화를 검토하여 개질기능지로서의 특성을 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

공시재료로서는 캐나다産 Celgar bleached kraft pulp로서 경기도 안양시에 위치한 조일제지(주)에서 분양받았으며 반응과 초지시 사용하는 펄프는 SR 30°로 고해하여 사용하였다.

이 pulp의 initial CSF에서의 특성은 다음 표 1과 같다.

본 실험에 사용된 시약으로서는 acrylonitrile(비중 0.8 이하 AN)과 NaOH로서 1급 시약을 사용하였다.

2.2 방법

2.2.1 시아노에틸셀룰로오스의 제조

시아노에틸셀룰로오스의 제조방법은 다음과 같다.

2.1의 펄프시료에 강염기촉매로서 NaOH수용액을 가하여 충분히 혼합한 후 AN을 가하여 일정시간 동안 다시 혼합하고 소정온도에서 반응시켰다. 반응완료 후에는 20% 아세트산을 가하여 중화시키고 증류수로 완전히 세척한 후 55~60℃에서 진공건조시켰다. 여기에서 NaOH의 농도, AN의 농도, 반응온도와 시간에 따른 치환도의 변화를 분석하였다.

2.2.2 치환도의 분석

AN이 셀룰로오스에 도입되어 Cell-O-CH₂CH₂CN으로 치환되는 AN의 양을 정량하기 위해서는 전질소의 함량으로 측정되는데 micro-Kjeldahl법으로 치환도를 구하였다. 사용된 기종은 Tecator社 Kjeltac auto 1030 analyzer로서 측정방법은 다음과 같다.

2.2.1의 시료 약 0.5g을 Kjeldahl flask에 넣고 분해촉매로서 K₂SO₄ 3.5g와 Se 3.5mg 및 황산 10~20ml를 순차적으로 가하여 Kjeldahl digester나에서 400~450℃로 열분해시킨다. 최종적으로 변환된 (NH₄)₂SO₄ 용액을 Kjeldahl digester 장치내에서 40% NaOH 용액 일정량을 첨가하여 pH 7.0 정도로 중화시키고 증류시킨다. 여기에서 발생하는 NH₃알칼리 가스가 지시약

Table 1. Typical celgar pulp quality values in initial CSF.

Index	Burst Index (kPa · m ² /g)	Tear Index (mN · m ² /g)	Breaking Length(m)	Bulk Index (cm ³ /g)	Opacity (%)
BKP	2.6	16	5074	1.80	74.0

(Boric acid+Bromocresol green+Methyl red)에 의해 발색하게 되며 이를 0.1N H₂SO₄ 용액으로 적정하여 종말점을 구하였다. 여기에서 소비된 황산의 양으로 전질소의 함량과 치환도를 구하였으며 다음과 같은 식으로부터 유도하였다(中尾, 1995).

$$\text{Total nitrogen(\%)} = \frac{0.1N \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ f} \times A \times 14}{B} \times 100$$

$$\text{Degree of Substitution(DS)} = \frac{162 \times N}{14 \times n - 53 \times N}$$

- 단. A : Consumption of 0.1N H₂SO₄ (ml),
 B : Sample(mg),
 N : Nitrogen content of sample(mg),
 n : Sample(mg).

2.2.3 FT-IR분석

2.2.1의 시료를 적외선 분광분석기를 이용하여 셀룰로오스에 도입된 관능기를 분석하였다. 사용한 기종은 Nicolet사의 FT-800 spectrometer이며 각각의 시료에 KBr을 혼합하여 2mg/m²의 압력으로 pellet를 만든 후 시험에 사용하였다.

2.3 치환도에 따른 열분해 특성

시아노에틸 셀룰로오스 유도체의 열분해 특성을 조사하기 위하여 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning Calorimetry), 시차열분석기(DTA, Differential Thermal Analysis)를 이용하여 30℃~500℃까지 10℃/min.로 온도를 높여 Ar과 N₂의 기류하에서 측정하였다. 사용된 기종은 SETARAM사 TGDTA92, DSC92였으며 시료의 무게는 11~12mg 내외에서 측정하였다.

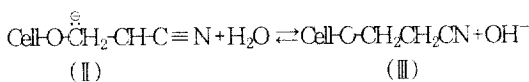
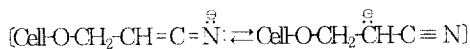
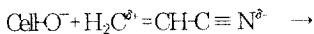
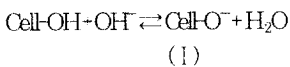


Fig. 1 The mechanism for the reaction of cellulose with acrylonitrile.

2.4 저치환 시아노에틸 셀룰로오스의 물리적 성질의 평가

2.4.1 치환도에 따른 초지 및 물성 평가

시아노에틸 셀룰로오스는 SR 30°의 BKP를 NaOH 0.31mol/l, 50℃에서 일정량의 AN을 첨가하여 2시간 동안 반응시킨 후 아세트산으로 pH를 5~6 정도로 맞추어 반응을 억제시킨 다음 handsheet machine으로 중성조건에서 초지하였다. 이렇게 제조된 각각의 시료의 치환도를 측정된 후 수초지를 제작하고 물성 비교평가는 TAPPI Standard Method와 KS에 따라 실험하였다.

2.4.2 열적 안정성의 비교평가

2.4.1의 방법에 따라 제조된 각각의 시아노에틸화 sheet를 열풍건조기를 이용하여 열적안정성을 시험하였다. sheet machine에서 제조된 sheet를 105℃에서 2시간 동안 완전히 건조시킨 후 175℃에서 24시간 aging시킨 후 열화된 sheet의 강도특성을 비교분석하였다.

2.5 주사전자현미경(SEM) 관찰

무처리 BKP sheet와 그것을 고온 열화시킨 sheet 그리고 DS 0.04로 시아노에틸화하여 고온열화시킨 sheet의 변화양상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, 기종 : XL-30)을 이용하였다. 먼저 각각의 시편을 양면 점착 테이프로 시료대에 고착시키고 금을 이용하여 2.5mm 두께로 coating을 한 후 SEM에서 검경하고 사진 촬영을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시아노에틸 셀룰로오스의 제조와 반응효율에 관한 연구

3.1.1 시아노에틸 셀룰로오스의 제조 기작

셀룰로오스가 염기 촉매하에 아크릴로니트릴과 첨가반응하는 경우는 일종의 Michael형 반응으로서 온화한 조건이라 셀룰로오스를 ether화 시키는 간편한 방법인데 그러한 첨가반응은 셀룰로오스를 많은 새롭고 유용한 유도체로 전환시키는 것으로 알려져 왔다.

일반적인 Michael반응은 염기성 촉매하에서 alpha-, beta-불포화 ketone, ester, amide, nitril, nitroalkene, 혹은 sulfone이 활성수소를 가진 혼합물에 첨가되는 반응이다. 여기에서 촉매의 기능은 활성수소를 가진 혼합물로부터 전자를 이동시켜 불포화 acceptor의 beta carbon을 공격하여 anion free 상태로 만드는 것이다. 그러므로 AN과 다가알콜인 셀룰로오스와의 반응 기작은 Fig. 1과 같이 정리할 수 있다.

이 반응에서 NaOH는 반응전체를 통해 그 농도가 일정하고 cellulosate ion(I)의 생성은 알칼리 농도에 따른 평형에 의존하게 되며, 이 cellulosate ion(I) 농도의 증가와 AN 농도의 증가는 시아노에틸 셀룰로오스(III)의 생성을 유리하게 할 것으로 기대된다.

3. 1. 2 반응조건에 따른 치환도의 변화

3. 1. 2. 1 알칼리에 의한 영향

알칼리를 섬유에 반응시킬 경우 섬유의 swelling과 mercerization이 일어나 반응성이 향상됨은 잘 알려진 사실이다. Fig. 2은 시아노에틸 반응시 여러가지 알칼리 농도에서 시간 변화에 따른 치환도의 변화를 나타낸 것이다.

이 결과에서 보면 NaOH의 농도가 1 mol/l 인 경우 반응이 초기에 급속하게 진행되어 2시간이 경과했을 때 DS 0.05에 도달하고 그 이후는 조금씩 감소하는 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 그리고 NaOH 0.5 mol/l 의 농도에서는 반응이 서서히 증가하다가 3시간이 경과했을 때 가장 높은 치환도를 나타내며 NaOH 0.25 mol/l 의 경우 반응시간이 증가함에 따라 서서히 증가함을 알 수 있다.

이러한 현상은 알칼리 조건이 고농도일수록 셀룰로오스의 수산기가 시아노에틸기로 치환됨에 따라 분자간 수소결합력이 약화되고 이로 인해 알칼리에 쉽게 팽윤되기 때문에 급격한 치환도의 증가가 일어나는 것으로 생각된다.

반응은 용매로서 물을 사용했기 때문에 불균일계이므로 pulp의 농도가 일차적인 영향을 미치기는 하지만 AN은 알칼리의 존재하에 물과도 반응하여 가수분해를 일으키게 되며 그 가수분해속도는 20℃에서 1% NaOH 조건하에서 $1.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 이다(坂島等, 1969).

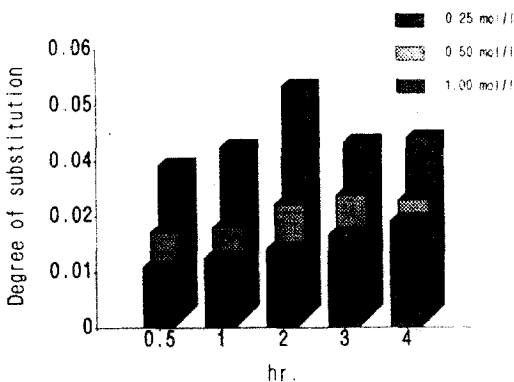


Fig. 2. Effect of NaOH concentration on the degree of substitution.

또한 알칼리 농도의 증가로 인하여 cellulosate ion의 생성이 유리하게 되지만 과량의 알칼리는 시아노에틸 셀룰로오스와 역반응을 일으켜 carbanion(II)을 만들 가능성도 있기 때문에 반응이 최고점을 지난 후 서서히 감소되는 것으로 생각된다(김, 1989).

3. 1. 2. 2 AN의 농도와 시간에 따른 영향

3. 1. 2. 1의 결과에 따라 NaOH농도 조건을 1mol/l 로 고정하고, 온도 50℃의 조건에서 AN의 농도와 시간에 따른 치환도의 측정결과를 다음 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 알칼리의 농도에 의해 치환도가 2시간 이후 부터는 조금씩 감소하는 경향을 보이는 하지만 초기부터 AN의 농도에 따라 치환도가 증가하는 경향을 나타내었다. 30분 반응에서 AN 0.08 mol/l 는 DS가 0.007, 0.13 mol/l 는 0.016, 0.19 mol/l 는 0.027이며 0.25 mol/l 는 DS가 0.032를 나타내고 있는 것으로부터 AN의 농도증가에 따라 큰 폭으로 치환도가 증가한다.

이는 시아노에틸화 반응의 반응속도는 알칼리에 의한 cellulosate ion의 생성속도에 의해 지배되나 일정농도의 알칼리 조건에서 시아노에틸셀룰로오스의 생성량은 AN농도의 증가에 의해 현저하게 증가되는 것으로 생각된다.

3. 1. 2. 3 반응온도의 영향

AN과 물의 공비점이 70.7℃인 점과 제지공정 조건을 감안하여 같은 조건에서 온도만 20, 30, 40, 50℃로 변화시켜 실험하였다.

Fig. 4의 결과에서 보면 치환도는 반응시간 2시간에서 각각 0, 0.018, 0.038, 0.049를 나타내므로 온도증가에 따라 거의 직선적으로 치환도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과를 전분과 비교하였을 때 온도상승에 따

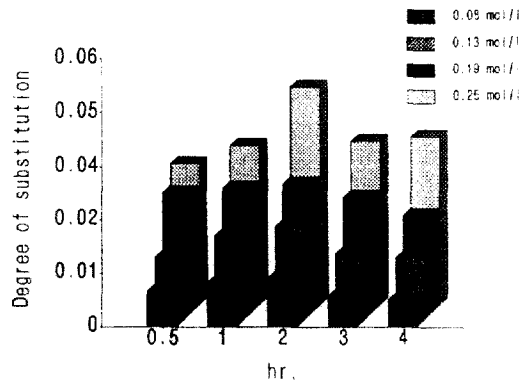


Fig. 3. Effect of the relation between concentration of a acrylonitrile and reaction time on degree of substitution by cyanoethylation.

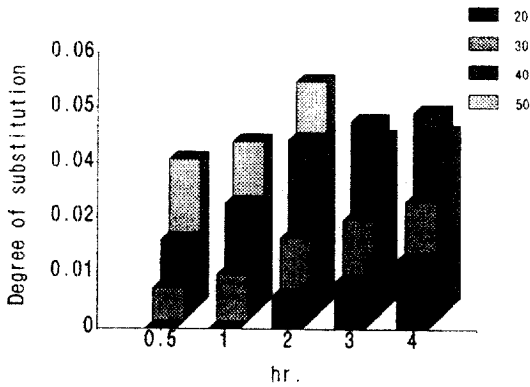


Fig. 4. Effect of the temperature during reaction on the degree of substitution.

라 치환도가 증가하는 사실은 일치하지만 시아노에틸 전분의 제조시 반응온도가 15~20℃의 낮은 온도에서도 DS 0.8~0.9의 높은 반응성을 나타내는 것과는 큰 차이가 있다(坂島, 1969). 이는 전분에 비해 셀룰로오스의 높은 결정성과 낮은 팽윤성, 그리고 반응의 불균일성에 기인하는 것이다.

3.2 FT-IR에 의한 정성분석

FT-IR로 반응기의 도입을 분석한 결과를 치환도에 따라 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 (a)는 무처리 BKP이며 (b)는 0.04, (c)는 0.1, 그리고 (d)는 0.27의 시아노에틸셀룰로오스의 FT-IR spectra이다. 3300cm⁻¹ 부근에서 glucose-OH기의 신축진동을 나타내고 있으며 무처리 BKP에서는 나타나지 않는 2250cm⁻¹ 부근에서 DS 0.1과 0.27의 시아노에틸셀룰로오스는 지방족 니트릴기의 신축진동이 나타나고 있으며 치환도가 큰 (d)에서 peak의 크기가 상대적으로 증가함을 확인하였다.

이로써 저치환가 매우 낮은 (b)는 IR로 검증하기가 곤란하였지만 DS 0.1, 0.27의 경우는 IR에 의한 시아노에틸기의 정성분석이 가능한 것을 확인할 수 있었다.

3.3 열분해 특성

반응 중에 생성될 수 있는 AN의 잔류 호모폴리머를 분석하기 위한 시차주사열량계(DSC)의 열분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Schwecker 등(1972)은 셀룰로오스와 polyacrylonitrile을 혼합하여 열분석한 결과에서 278℃에서 polyacrylonitrile에 의한 열분해 peak가 나타난다고 하였다.

Fig. 6의 (a)는 미반응 BKF이고 (b)는 DS 0.04,

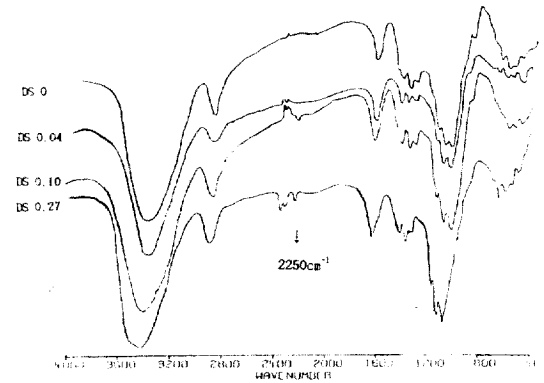


Fig. 5. Determination of cyanoetylation by FT-IR spectra.

(c)는 DS 0.25의 시료로서 시아노에틸기 치환에 의한 흡열 peak의 변화를 가져옴을 알 수 있다. 무처리의 경우 310℃부근에서 흡열을 시작하지만 치환도가 높을수록 흡열이 시작되는 곳이 높아져 DS 0.25의 경우 350℃부근에서 흡열반응을 하였다. 그리고 처리지에서 AN의 호모폴리머에 의한 peak는 없는 것으로 보아 제조된 시료에는 AN의 호모폴리머는 없는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 DS가 0.25의 경우에는 265℃부근에서 특정한 흡열 peak가 나타났다. Schwecker 등(1972)은 이 peak는 다른 무처리지에서는 볼 수 없는 시아노에틸기의 치환에 의해 나타난 것으로 치환도가 증가할수록 이 새로운 peak는 더욱 면적이 커지고 원래의 셀룰로오스 흡열 peak는 더 작아진다고 하였다. 또한 새로 생성된 peak의 면적과 높기와 DS를 plott하여 각각 0.987, 0.991의 높은 직선적인 상관관계가 있다고 보고하였으며 기존에 많은 시약과 시간을 요하는 다양한

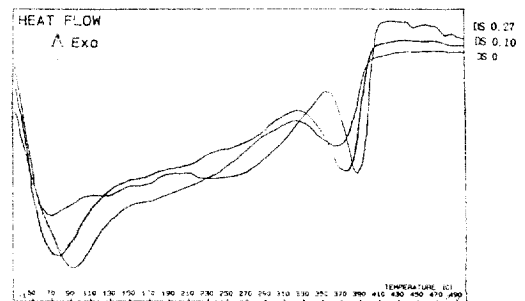


Fig. 6. DSC curves of cyanoethyl BKP, nitrogen atmosphere; at 10°C/min.

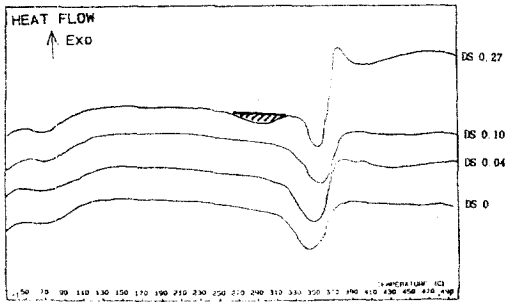


Fig. 7. DTA curves of cyanoethyl BKP.
Atmosphere: 10°C/min.

셀룰로오스 에테르나 에스테르들의 치환도를 측정하기 위해서 DTA를 이용하여 유도체들의 고유한 peak를 동정하고 그 peak의 높이와 면적을 이용하여 치환도를 신속하고 간편히 구할 수 있다고 하였다.

하지만 본 연구에서는 극저치환도의 영역에서는 이 특정 peak가 나타나지 않았으므로 DTA를 이용한 치환도의 계산은 DS 0.2이상에서는 가능한 것으로 사료된다.

3.4 저치환 시아노에틸셀룰로오스의 물리적 성질의 평가

3.4.1 저치환 시아노에틸셀룰로오스의 치환도에 따른 특성

SR 30°의 BKP를 NaOH 0.31mol/l, 50°C에서 일정량의 AN을 첨가하여 2시간 동안 반응시킨 후 제조한 각각의 시아노에틸셀룰로오스를 DS 0.03, 0.04, 0.06으로 증가시키면서 치환도가 매우 낮은 경우에서의 역학적 특성을 비교 실험하였다.

인장, 파열, 내절 강도에 있어서 무처리 sheet보다 시아노에틸화 sheet에서 현저하게 강도가 증가하는 경향을 보이는데 치환도 0.04에서 가장 우수한 강도특성이 나타났다. 시아노에틸화 sheet의 인열강도는 대체로 감소하는 경향을 나타내고 있다.

Table 2에서 보는 바와 같이 인장강도는 DS가 0.04

에서부터 강도가 향상되며 파열강도는 전체적으로 11~15%정도 향상되다가 치환도가 증가함에 따라 조금씩 감소함을 나타낸다. 시아노에틸화도에 따라 가장 두드러진 경향을 나타내는 것은 내절강도로서 치환도에 따라 각각 1.4, 2, 1.8배로 월등히 강도가 향상됨을 알 수 있다. 인열강도는 다른 강도특성과는 달리 시아노에틸화에 의해 조금씩 감소하는 경향을 나타내고 있다.

이상의 결과에서 친수기인 아세틸화와는 차이가 있지만 시아노에틸화도 마찬가지로 저치환도의 영역에서 시트의 강도가 증가될 수 있는데 이는 건조과정에서의 표면의 thermoplastic화로 추가적인 fiber-to-fiber결합을 형성하여 강도의 향상이 발현되나 치환도가 높아지면 자체가 가진 소수기로 인하여 강도가 감소하는 것으로 사료된다.

Harpen(1958)은 DS 0.06의 시아노에틸화한 린터 펄프에 있어 파열, 인열, 내절도의 향상을 확인하였다. 그리고 Spadord(1958)는 시아노에틸화한 린터 펄프종이에 대해 고해도와 내절도의 관계를 조사하여 DS 0.05-0.23영역에서의 내절강도의 증가와 치환도 0.3이하에서의 강도저하를 확인하였다. 또한 水谷(1961)은 DS 0.4의 시아노에틸화 크라프트 펄프에서 인장과 인열 강도의 저하를 확인하였다.

3.4.2 부분 시아노에틸화에 의한 sheet의 열적 안정성의 평가

셀룰로오스는 다른 유기 화합물과 마찬가지로 열적으로 불안정하여 심지어 상대적으로 낮은 온도에서도 서서히 열화되어 물리적 특성과 고유의 색이 서서히 변화를 일으키게 되며 가끔씩 낮은 70°C의 온도에서조차도 열화가 일어나 절대온도에 반비례하여 반응율이 지수적으로 증가한다.

셀룰로오스의 가열열화에 대하여 수분이 특히 현저한 촉진작용을 가지고 있는 것은 잘 알려져 있는데 그 수분은 외부에서 흡수된 수분 및 산화분해에 의해 셀룰로오스에 생성된 수분으로 생각되어지고 있다. 따라서 본 실험은 aging test의 변수로서 수분을 제거하기 위해 105°C

Table 2. Effect of between the degree of substitution and strength properties by cyanoethylation.

DS	Breaking length (km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Fording endurance (Times)	Tear index (mN · m ² /g)
0	7.54	4.19	770	109.75
0.03	7.54	4.79	1039	99.85
0.04	7.69	4.76	1528	99.24
0.06	7.58	4.71	1359	96.60

Table 3. Effect of aging of untreated and cyanoethylated BKP handsheet at 175°C, 24hr. on the physical properties of the paper.

DS	Breaking length (km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Remark*
0	3.1	1.89	26.3	60%
0.03	4.3	1.98	25.5	43%
0.04	5.0	2.16	25.2	36%
0.06	4.6	1.85	25.4	40%

*1 Diminution rates of breaking length after aging at 175°C, 24hr.

에서 완전히 건조시킴으로써 수분에 의한 열화축진을 방지하였다. 그 후 여러 시료들을 175°C에서 24시간 aging 시킨 결과 시아노에틸화 sheet는 무처리 sheet보다 강도특성이 향상되며 무처리 sheet보다 열화가 덜 일어나는 것으로 나타났다.

Table 3에서 보는 바와 같이 인장강도, 파열강도에서는 DS 0.04에서 강도특성이 가장 향상되었으며 내절도에서는 무처리의 경우 열화에 의해 거의 측정이 불가능할 정도로 회수가 감소하였으며 DS 0.03의 경우는 열화되었지만 무처리보다는 향상됨을 알 수 있다. 인열강도의 경우는 열화된 후에도 역시 무처리보다 감소하였다.

그러나, aging에 의한 열화에 의해 무처리는 인장강도의 경우 58.8%의 감소가 일어나고 파열강도는 54.8%, 내절도는 99.7%, 인열강도는 75.9%로 감소하지만 DS 0.04의 경우 인장강도의 감소는 36%밖에 일어나지 않으며 DS 0.06의 경우도 39.5%정도로 감소하였다.

이 시아노에틸화 sheet는 가장 산화되기 쉽고 수분을 생성하기 쉬운 것으로 알려진 1차 수산기를 시아노에틸기로 치환하여 수분의 생성을 억제시키는 한편 동시에 열산화에 의한 수분의 축진작용을 경감시킴으로써 셀룰로

오스의 열안정성을 향상시키는 것으로 알려져 있다(水谷, 1957). 또한 SEM에 의해 확인한 결과, 열에 의한 표면의 thermoplastic화로 추가적인 fiber-to-fiber 결합을 형성하여 열에 의한 강도의 손실을 보완한다고 사료된다.

3.5 주사전자현미경에 의한 관찰

3.4에서 실험한 시트를 파열강도의 측정 후 파단면을 주사현미경으로 관찰한 후 사진촬영을 하였다. Photo. 1은 무처리지를 나타낸 것으로 파단면에서도 섬유손상이 되지 않아 섬유의 말단부가 거의 완전한 형태로 존재함을 알 수 있다.

Photo. 2는 DS 0.04 sheet의 파단면을 나타낸 것으로 섬유말단부가 거의 완전한 형태를 가지고 있으나 섬유둘레에 부분적으로 많은 미세섬유들이 돌출되어 있음을 볼 수 있다. 이는 소량의 알칼리 처리와 시아노에틸기의 치환에 따른 수소결합의 파괴로 인한 것으로 생각된다.

Photo. 3과 4는 각각 고온 aging에 의한 열화된 sheet로서 시아노에틸화한 sheet에서는 sheet 표면에 고온에 의한 thermoplastic화 현상이 일어나 무처리 열화 sheet에 비해 섬유간 경계가 뚜렷하지 않음을 알 수



Photo. 1. Scanning electron microscopy of the untreated BKP sheet..



Photo. 2. Scanning electron microscopy of cyanoethylated BKP sheet (DS 0.04).

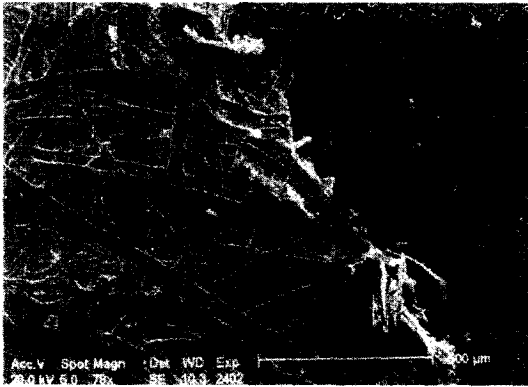


Photo. 3. Scanning electron microscopy of untreated BKP heat after 24hr aging at 175°C.

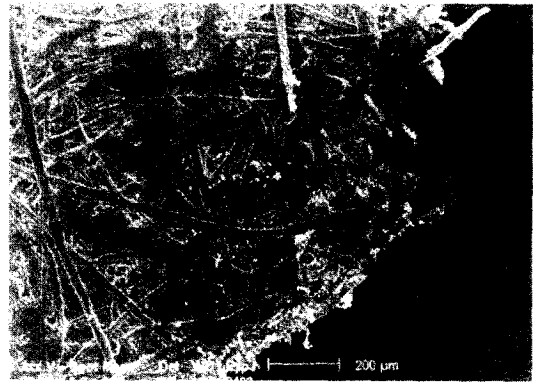


Photo. 4. Scanning electron microscopy of the cyanoethylated BKP sheet after 24hr aging at 175°C (DS 0.04).

있었다.

이 SEM사진들은 sheet의 역학적 특성과 깊은 관련성이 있는 것으로 열화된 sheet의 강도가 저하되는 원인과 치환에 따른 강도특성의 향상을 잘 설명해 주고 있다.

4. 결 론

1960년대에 이미 미국, 일본 등지에서 크라프트지의 시아노에틸화 처리법으로 절연지 개발에 성공하여 상업적으로도 이용되었으며 현재 복제 용액화와 저치환 시아노에틸화 처리에 의한 내수지로의 이용가능성 등이 보고 되고 있다.

본 연구에서는 AN을 알칼리 수용액에서 제지용 섬유와 반응시켜 시아노에틸화하여 그 반응특성과 반응에 영향을 주는 인자에 대해서 검토하였다. 또한 시아노에틸화도에 따른 종이의 물성변화를 평가하고 열적 안정성을 검토하여 개질기능지로서의 특성을 분석하였다.

본 연구의 결과로서 반응조건에 따른 치환도의 변화 양상은 알칼리의 농도와 AN의 농도, 그리고 반응시간과 온도에 영향을 받는데 알칼리의 농도가 높을 경우 반응이 초기에 급격히 진행되나 2시간 이후 반응율은 감소하였으며 농도가 낮을 경우는 반응이 서서히 일어나서 치환이 용이하게 이루어지지 않았다. 다른 조건이 동일할 경우 AN의 농도와 온도가 높을수록 반응이 향상되었으나 50°C에서는 2시간 이후 치환도가 점차 감소하였다. 이러한 원인은 AN의 알칼리 존재하에 물과의 반응에서 가수분해가 일어나고 또한 과량의 알칼리는 시아노에틸셀룰로스와의 역반응을 일으키기 때문이다.

치환도는 Kjeldahl법에 의해 계산하였으며 FT-IR로 정성분석을 한 결과 2250cm⁻¹ 부근의 band로부터 지방

족 니트릴기의 도입을 확인하였으나 치환도가 매우 낮은 영역은 band가 나타나지 않았다.

DSC와 DTA로 열분석을 한 결과 DSC는 치환도가 증가함에 따라 흡열 peak의 이동이 나타났으며 반응 중에 polyacrylonitrile의 생성이 일어나지 않았음을 확인하였고, DTA는 265°C에서 DS 0.27의 경우 특정한 cyanoethyl화에 따른 흡열 peak가 나타났다.

비교적 매우 낮은 치환도에서 강도특성을 조사한 결과 무처리에 비해 강도특성이 전반적으로 향상되었으며 DS 0.04에서 가장 우수한 강도특성을 나타내었다. 동일한 시트를 175°C에서 24시간동안 열화시킨 후의 강도특성은 DS 0.04 시트의 인장강도의 경우에서 가장 두드러진 열적안정성 효과가 있었다. 이러한 열적안정성과 강도향상효과는 섬유표면의 열가소화현상에 의한 것과 치환에 의한 수분의 열화축진을 방지함으로써 발현되는 것으로 사료되며 SEM 관찰에 의해 시아노에틸화 시트의 열처리 후 섬유 표면의 가소화를 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 김노수. 1989. 천연섬유의 개질기능화. 한국과학재단
2. Conrad, C.M. 1959. Mechanical behavior of cyanoethylated cotton textiles. *Text. Res. J.* 29(4) : 287~302
3. Frick, J. W., W. A. Reeves, and J. D. Guthrie. 1957. Chemical modification of cotton by reaction with activated olefinic compounds. *Text. Res. J.* 27 : 92~99
4. Schwenker, F.Jr. and P.K. Chatterjee. 1972. Characterization of cellulose deriva-

- tives by differential thermal analysis. *Tappi* 51(1) : 111~115
5. 水谷彦廣, 中村七男, 久保泰夫. 1961. シアノエチルクラフト紙の開発とその耐熱寿命. *東芝レビュー*, 16 : 1161
 6. 中尾時枝. 1995. シアノエチル化処理による未乾燥木綿繊維の高吸水性の永久維持. *Sen-I Gakkaishi* 51(8) : 375~382
 7. 鈴木功治. 1994. 繊維の化学改質により得られる機能紙. *紙バ技協誌* 48(6) : 763~770
 8. 藤原勝壽. 1995. 機能紙開発の技術的課題と展望. *紙バ技協誌* 49(1) : 160-168
 9. 坂島邦彦, 坂田 功, 千水 諒一. 1969. デンプンのシアノエチル化反応の速度論的研究. *工化* 72(7) : 136~148