

셀룰로오스 에스테르화에 의한 종이의 강도변화

이 명 구*¹ · 유 재 국*¹

Improvement of Physical Properties of Paper by Esterification of Cellulose

Myoung-ku Lee*¹ and Jae-Kook Yoo*¹

ABSTRACT

This treatment was applied to bleached softwood kraft pulp handsheets in an effort to improve physical strength of paper. Paper strength was improved by esterification of cellulose and polycarboxylic acid. Because hydrogen bond of carboxyl group is stronger than that of hydroxyl group, polycarboxylic acid forms stronger hydrogen bond than cellulose does.

1,2,3,4,-cyclopentanetetracarboxylic acid (CPTA) and sodium dihydrogen phosphate (NaH_2PO_4) were used as polycarboxylic acid and catalyst, respectively.

This reaction was confirmed by the weight gain of the handsheets, by FTIR spectrum and by changes in mechanical properties of sheets.

Wet tensile strength was improved when handsheets were treated with polycarboxylic acid. However, tear strength and burst strength decreased.

서론

일반적으로 제조되는 종이의 강도에는 한계가 있다. 종이의 강도에 영향을 미치는 인자들로써 평량, 섬유간 결합 면적과 결합수, 습부압착의 정도, 함수율 등이 있으며 이와 같은 인자들을 변화시켜 종이의 강도를 향상시키는데는 한계가 있다. 소비자들이 요구하는 종이의 품질이 다양화와 함께 고품질의 종이를 요구하기 때문에 종이의 강도 향상은 필수적인 요소로 되었다. 이와 같이 종이의 강도를 향상시키기 위하여 지력증강제를 사용하게 된다.

일반적인 지력 증강제는 건조강도 증강제와 습윤강도 증강제로 분류하여 사용되어져 왔고, 습윤

강도 증강제를 사용하여도 어느 정도의 건조강도 향상이 나타난다고 알려져 있다.³⁾ 그러나 지금까지 사용된 습윤강도 증강제인 formaldehyde 계열 약품의 사용시 formaldehyde 가스가 방출되어 인체나 동물의 눈이나 피부를 자극하고, 장기간 노출시에는 암을 유발시키는 문제를 가지고 있고,^{1,6,10)} 특히 epichlorohydrin계열의 습윤강도 증강제는 폐수에서 유기염소화합물이 발생하는 문제를 가지고 있어 사용이 제한되고 있다. 이에 따라 사용상에 문제가 없는 약품이 요구되었고, 이에 대응하는 연구가 이루어졌다.⁴⁾

Polycarboxylic acid는 셀룰로오스에 존재하는 수산기와 반응하여 에스테르 결합을 형성하고, 결합된 polycarboxylic acid의 수소결합력이 셀룰로오스의 경우보다 더욱 강하기 때문에 종이의

*1 강원대학교 제지공학과 (Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chunchon, 200-701, Korea).

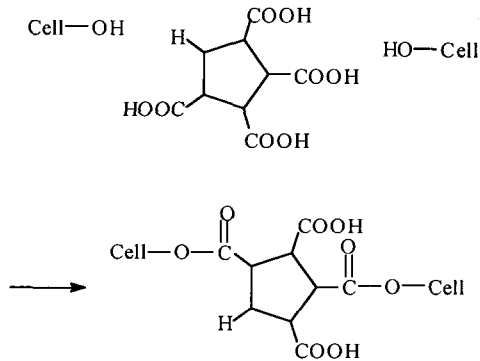


Fig. 1. Crosslinking of cellulose and CPTA by esterification.

강도향상을 얻을 수 있다.⁵⁾ 뿐만 아니라 Fig. 1에서와 같이 하나의 카르복시산이 다른 두 개의 셀룰로오스와 에스테르화를 통한 가교결합에 의하여 습윤강도의 향상도 얻을 수 있다.²⁾

Di- 또는 polycarboxylic acid를 사용한 연구는 1960년대 초기에 세탁과 건조를 반복함에 있어서 직물 또는 옷의 초기 모양을 유지하기 위하여 시도되었다. 이 기술은 1920년대 영국에서 처음으로 시작되었고, 미국에서는 1940년대부터 사용되기 시작하였다.¹⁾

본격적인 연구는 1960년대 초기에 Gagliardi와 Shippee⁹⁾에 의해 cotton과 di- 또는 polycarboxylic acid사이의 반응을 연구하였고, 같은 시기에 Rowland 등⁷⁾에 의해 셀룰로오스의 가교결합을 위한 빠른 경화 공정이 소개되었다.

이러한 연구를 바탕으로 직물분야와 동일한 원료를 사용하는 종이제조분야에서는 Horie와 Biermann¹¹⁾이 BTCA(1,2,3,4,-butane tetracarboxylic acid)를 polycarboxylic acid로, NaH_2PO_4 (sodium dihydrogen phosphate)를 촉매로 사용하여 종이의 습윤강도 향상에 대한 연구를 하였으며, Daniel²⁾에 의해 카르복시기를 4개 가지고 있는 BTCA(1,2,3,4,-butane tetracarboxylic acid)와 3개 가지고 있는 citric acid사이의 강도 차이를 연구하였다.

따라서 본 연구는 카르복시기를 4개 가지는 1,2,3,4,-cyclopentanetetracarboxylic acid (CPTA)⁸⁾와 sodium dihydrogen phosphate (NaH_2PO_4)¹⁰⁾를 촉매로 사용하여 종이의 강도변화를 살펴보고, 반응 여부 확인은 종이의 무게증가율과 FTIR을 사용하여 확인하였고, 이에

따른 종이의 강도변화를 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

본 실험에서는 종이의 원료로서 침엽수 표백 크라프트 펄프를 사용하였다.

2.2 시약

본 실험에서는 이온교환 증류수를 사용하였고, 시약으로 1,2,3,4,-cyclopentanetetracarboxylic acid(CPTA)는 Pfalts & Bauer 제품을 사용하였고, NaH_2PO_4 는 Aldrich사 제품을 사용하였다.

2.3 수초지 제조

침엽수 표백 크라프트 펄프를 Valley Beater를 사용하여 400mL CSF까지 고해한 후 평량 100g/m²에 해당되는 수초지를 제조하였다.

2.4 약품 제조

셀룰로오스의 에스테르화 용액은 CPTA와 NaH_2PO_4 의 몰비를 변화시켜 조제하였다.

종이를 에스테르화 용액에 함침시키면 셀룰로오스의 수산기와 카르복시산의 카르복시기가 에스테르화 반응을 한다.

이 과정에서 촉매가 카르복시산의 카르복시기와 반응을 하기 때문에 용액 제조시에 카르복시산이 가지고 있는 카르복시기의 몰수를 고려하여 제조하였다.

2.5 약품 처리

제조된 약품으로 수초한 종이를 함침처리를 한다.

1) Table 1.에 의해 제조된 약품에 수초지를 1분간 함침한다.

Table 1. Preparation of treatment solution

Mole ratio (Carboxylic acid/catalyst)	0.76	1.90	4.86
Carboxylic acid(mol)	0.08	0.20	0.51
Catalyst(NaH ₂ PO ₄)(mol)	0.42		

- 2) 함침 처리는 1, 3, 5회 반복 실시한다.
- 3) 함침 처리가 끝난 시료를 85℃에서 5분간 건조한다.
- 4) 건조 후에 160℃에서 1분 30초간 경화시킨다.
- 5) 경화과정이 끝난 후 반응하지 않고 잔존하는 약품을 제거하기 위하여 흐르는 물에서 충분히 세척한다.

이와 같은 방법으로 약품처리를 한 후에 처리전과의 무게변화율을 비교하기 위하여 무게를 측정한다.

2.6 종이의 물성 측정

TAPPI Standard에 의하여 인장강도, 습윤 인장강도, 인열강도, 파열강도를 측정한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 약품의 반응

3.1.1 무게 변화율

에스테르화 반응 용액 처리 전·후의 무게를 측정하여 무게 변화율을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타난 것처럼 모든 부분에서 무게변화율은 4% 미만의 미세한 변화를 보여준다. 카르복시기와 촉매의 몰비가 증가할수록 감소하고, 함침 횟수가 증가할수록 무게변화율이 증가하는 것을 볼 수 있다.

3.1.2 FTIR 분석

Fig. 3은 약품처리를 하지 않은 종이의 FTIR 스펙트럼이고 Fig. 4는 약품처리를 한 후의 FTIR 스펙트럼이다. FTIR 스펙트럼을 살펴보

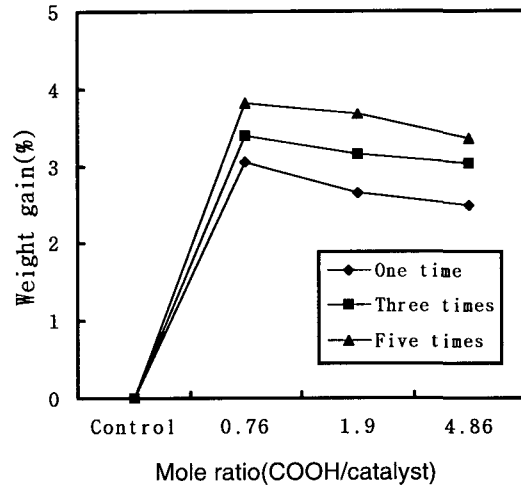


Fig. 2. Weight gain of ester-crosslinked handsheet.

면, Fig. 4에서 새로이 생성된 1739cm⁻¹의 흡수는 카르보닐기의 stretching에 의한 것으로 카르복시기와 수산기와의 에스테르화 반응에 의해 생성된 것이다. 이것으로 종이를 약품에 함침처리를 함으로써 에스테르화 반응에 의하여 카르복시산과 셀룰로오스가 결합한다는 것을 알 수 있다.

3.1.3 점도

셀룰로오스의 에스테르화 반응 시 산에 의한 가수분해 발생과 이에 따른 강도 변화상태를 확인하기 위하여 점도를 측정하였다. 처리용액의 농도변화에 따른 점도변화 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 여기에서 알 수 있듯이 함침횟수가 증가할수록, 몰비가 증가할수록 점도가 감소하는 것을 볼 수 있다.

이것은 카르복시산의 첨가량 증가에 따른 산과의 반응기회가 증가한 때문으로 생각된다.

3.2 종이의 기계적 성질 변화

3.2.1 인장강도

인장강도의 변화는 Fig. 6에서 알 수 있듯이 거의 일정한 강도를 나타내었다. 이론적인 면으로 보아서는 강도의 향상이 나타나야 하지만 일정한

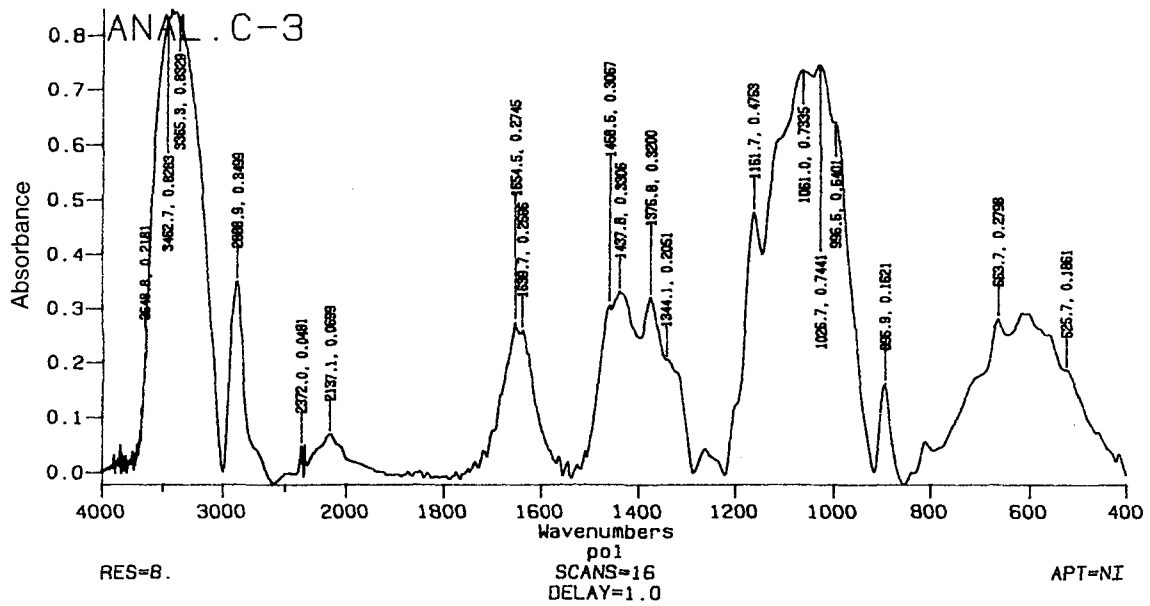


Fig. 3. FTIR spectrum of untreated handsheet.

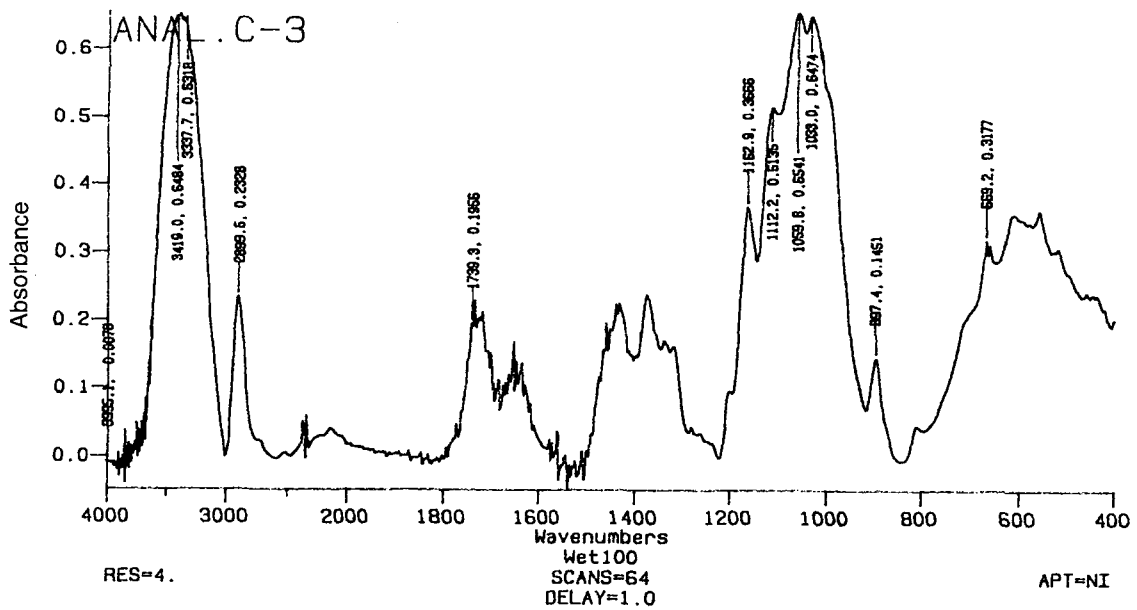


Fig. 4. FTIR spectrum of treated handsheet.

강도를 유지하는 것은 반응 중 산에 의한 가수분해가 발생하여 셀룰로오스의 저분자화가 발생하였기 때문이다. 일반적으로 습윤강도를 향상시키는 지력증강제는 습윤강도만 향상시키는 것이 아니라 건조강도도 함께 증가시키는 것으로 알려져 있다.

함침횟수가 증가할수록 강도의 감소가 많이 나타났으나, 물비의 변화가 강도에 미치는 역할은 크지 않았다. 이것은 함침횟수가 증가할수록 산과 반응이 증대되어 셀룰로오스의 저분자화가 많이 발생하는 것으로 생각되고, 물비가 증가할수록

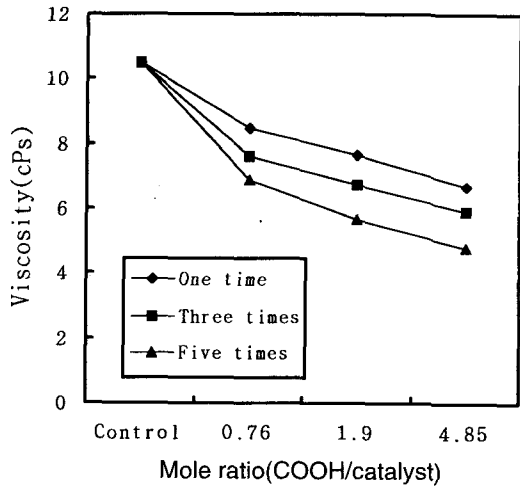


Fig. 5. Viscosity of ester-crosslinked handsheet.

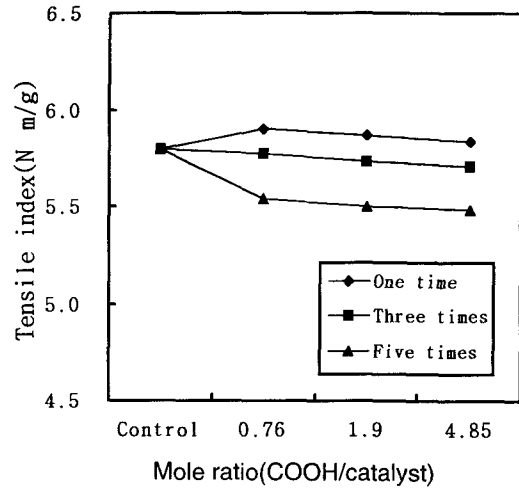


Fig. 6. Tensile index of ester-crosslinked handsheet.

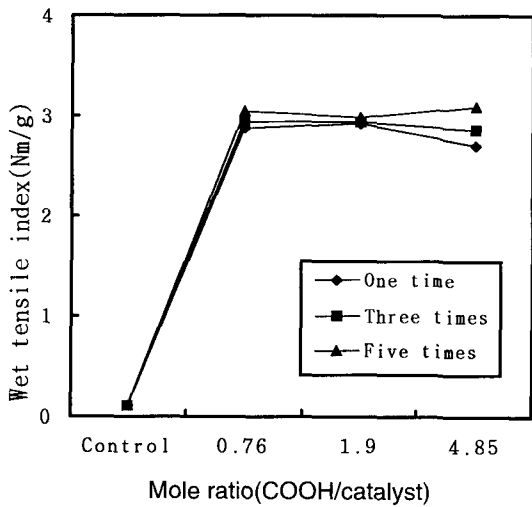


Fig. 7. Wet tensile index of ester-crosslinked handsheet.

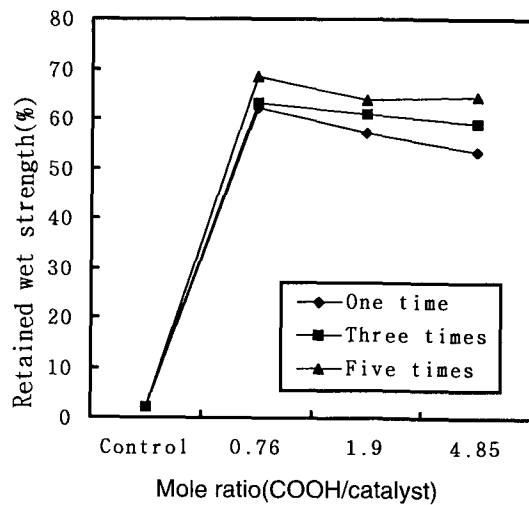


Fig. 8. Retained wet strength of ester-crosslinked handsheet.

산의 첨가량이 증가하기 때문에 셀룰로오스의 저분자화가 많이 발생하여 강도가 감소된 것으로 생각된다.

3.2.2 습윤강도

습윤인장강도 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 습윤인장강도는 에스테르화 반응 용액에 함침하면 미처리의 강도에 비하여 많은 증가를 나타낸다.

이것은 셀룰로오스의 수산기와 polycarboxylic acid의 카르복시기와의 에스테르화 반응에 의한 것으로 생각된다. 습윤인장강도의 증가폭을 더 확실하게 보기 위하여 습윤강도와 건조강도의 비를 Fig. 8에 나타내었다. 이것을 보면 건조강도에 비해서 습윤강도가 나타나는 것이 미처리에서는 5% 미만의 범위에서 나타나지만, 함침처리를 함으로 해서 모든 영역에서 50% 이상의 습윤강도가 나타나는 것을 볼 수 있으며 물비가 증가할수

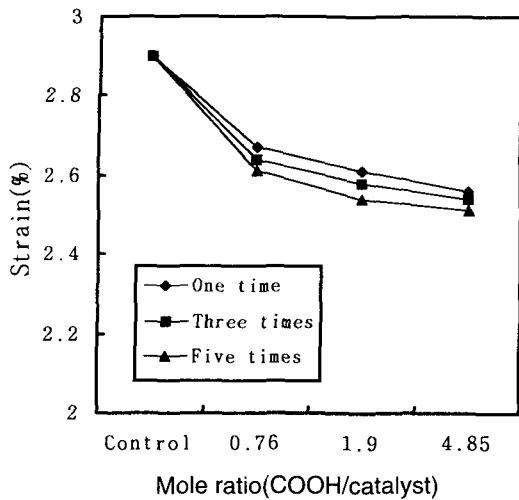


Fig. 9. Strain of ester-crosslinked handsheet.

록 강도의 향상은 저하되고, 함침횟수가 증가할수록 습윤강도의 발현비는 증가하였다.

3.2.3 Strain

에스테르화 용액처리 전·후의 신장을 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 에스테르화 반응 용액의 몰비가 증가할수록, 함침횟수가 증가할수록 신장율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 에스테르화 반응 후에 이루어지는 경화과정(curing)의 영향이라고 생각된다.

3.2.4 인열강도

인열강도 결과는 Fig. 10에 나타나 있다. 인열강도는 함침횟수가 증가할수록 강도가 저하되는 것을 볼 수 있고, 몰비에 따라 처음에 급속히 감소하다가 미세한 감소의 경향을 나타내는 것을 볼 수 있다. 이것은 함침과정에서의 산가수분해와 경화과정을 거치면서 섬유 유연성이 저하되는 현상에 기인한다고 생각되고, 몰비가 증가할수록 미세한 감소가 나타나는 것은 카르복시산 양의 증가에 의해 산가수분해의 기회가 증가하여 미세한 감소가 나타난다.

3.2.5 파열강도

파열강도 결과는 Fig. 11에 나타나 있다. 파열

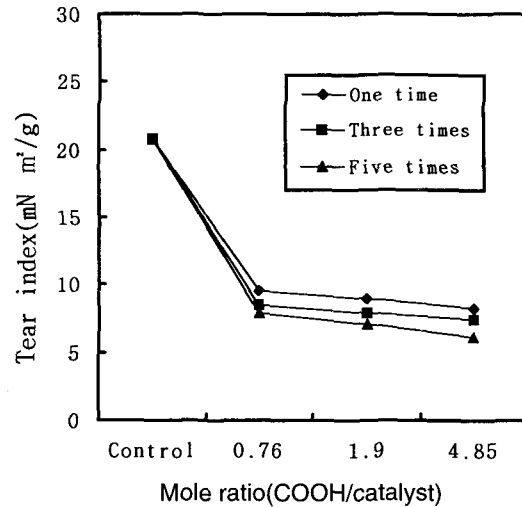


Fig. 10. Tear index of ester-crosslinked handsheet.

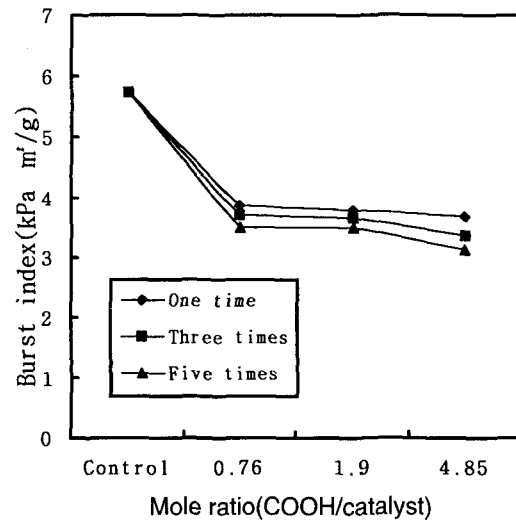


Fig. 11. Burst index of ester-crosslinked handsheet.

강도는 함침횟수가 증가할수록 강도가 감소되는 것을 볼 수 있고, 몰비가 증가하면 처음에는 급격히 감소하다가 미세하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 함침과정에서 나타나는 산가수분해와 경화과정을 거치면서 섬유의 유연성 저하와 stretch의 감소에 의한 것으로, 몰비의 감소에 따라 미세한 증가를 나타내는 것은 카르복시산의 양이 감소함에 따라 산가수분해의 영향이 감소하기 때문이다.

4. 결론

셀룰로오스와 카르복시산의 에스테르화반응에 의한 종이강도 향상의 경향은 인장강도는 거의 일정한 수준을 유지하는 반면, 습윤인장강도는 상당히 큰 폭의 증가를 나타내는 것을 볼 수 있다. 반면에 인열강도와 파열강도는 큰 폭의 감소를 나타내는 것을 볼 수 있다.

1. 인장강도는 셀룰로오스와 카르복시산의 에스테르화 반응에 의한 강도 향상이 산가수분해에 의한 강도저하를 보완하여 일정한 수준을 유지한다.
2. 습윤인장강도는 셀룰로오스와 카르복시산의 에스테르화 반응이 셀룰로오스간의 수소결합을 대신하여 종이의 수분이 증가하여도 어느 정도의 강도를 유지할 수 있기 때문에 습윤강도가 큰 폭으로 향상된다.
3. 인열강도는 산에 의한 가수분해와 경화과정을 거치면서 섬유 유연성이 감소하여 인열강도가 큰 폭으로 감소하였다.
4. 파열강도는 산에 의한 가수분해와 경화과정을 거치면서 섬유의 유연성 저하와 신장율의 감소에 의하여 파열강도가 감소한다.

이상의 실험결과를 살펴볼 때, 앞으로 이러한 경향의 연구는 산에 의한 가수분해를 방지하는 방법과 경과과정을 거치면서 생기는 유연성의 저하

현상을 방지할 수 있으면 습윤강도 향상 뿐만 아니라 강도의 일정한 수준도 함께 유지할 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Horie, D. and Biermann, C.J., *Tappi. J.* 77(8):135(1994).
2. Caulfield, D.F., *Tappi. J.* 77(3):205(1994).
3. Casey, J.P., *Pulp & Paper*, Vol. 3 Third Edition p.1609. Wiley Interscience, 1980.
4. Roberts, J. C., *Paper Chemistry*, p.76. Chapman and Hall, 1991.
5. Biermann, C.J., *Indian Journal of Chemistry* 27A:942(1988).
6. Welch, C.M., and Kottes-Andrews, B.A., *Textile Chemist and Colorist* 21(2):13(1989).
7. Rowland, S.P., Welch, C.M., and Bramann, M. A. F., *Textile Research J.* 37(11):933(1967).
8. Welch, C.M., *Textile Research J.* 58(8):480 (1988).
9. Gagliardi, D.D., and Shippee, F.B., *American Dyestuff Reporter* 52(April 15):300 (1963).
10. Welch, C.M., and Andrews, B.K., *U.S. Pat.* 4,975,209