

〈研究論文(學術)〉

N-Methylmorpholine *N*-Oxide 수용액을 이용한 셀룰로오스 섬유들간의 용제접착에 의한 종이의 물성 변화

이양헌 · 박찬헌 · 이현진 · 이선희

동아대학교 의상섬유학부
(1999년 1월 19일 접수)

Changes in Physical Properties of Paper by Solvent-Bonding between Cellulose Fibers Using Aqueous Solution of *N*-Methylmorpholine *N*-Oxide

Yang Hun Lee, Chan Hun Park, Hyun Jin Lee, and Sun Hee Lee

Division of Fashion and Textiles, Dong A University, Pusan 604-714, Korea
(Received January 19, 1999)

Abstract—To examine the increase of paper strength by solvent-bonding using *N*-methylmorpholine *N*-oxide (NMMO), a paper was treated with aqueous solutions of NMMO, concentrated at 90°C for selected periods of time, and pressed for 5 seconds followed by washing and drying. The effect of the increasing NMMO concentration on bonding state and some important properties of samples were mainly investigated. With increasing concentration of NMMO, the degree of bonding between fibers was increased, the fiber cross-sectional shape was changed from 'thin ribbonlike' to 'round rodlike' by swelling with solvent, and the longitudinal waves (crimp) were introduced to fibers, hence the shrinkage, weight per unit area, and thickness of paper were increased. Consequently, the tensile strength and elongation, under standard and wet conditions, and the stiffness were increased, and the water absorption was decreased generally with increasing concentration of NMMO. The moisture regain of treated samples was lower than that of the untreated sample, because of the reduction of space between fibers. But the moisture regain was increased a little with increasing concentration of NMMO due to the fiber swelling with NMMO followed by structural relaxation.

1. 서 론

종이는 전통적으로 섬유와 물의 현탁액을 망(screen)으로 걸러 성형 초조(抄造)한 판상(板狀)

섬유제품, 즉 일종의 부직포라고 할 수 있으며, 섬유로는 천연 셀룰로오스인 목재 펄프가 주로 이용되고 있다.

일반적인 종이의 제조과정¹⁾은, 먼저 섬유상 원료

인 건조필프를 수중에서 기계적인 작용에 의하여 슬러리(slurry) 상태로 만들고 필요에 따라 첨가제를 혼합하여 균일한 완전지료(完全紙料: furnish)를 제조한다. 이렇게 만들어진 완전지료에서 적절한 망(網)을 이용하여 섬유들을 걸러내어 지층(地層)을 형성시키고 섬유간 접착력을 부여하여 적합한 강도 및 내수성을 갖게 하는 초지공정(抄紙工程)을 거친다.

종이의 원료로 쓰이는 셀룰로오스 섬유는 그 분자구조가 뻗뻗하고 많은 극성기를 가지고 있어 분자간 결합력이 크므로 용융이 불가능할 뿐만 아니라 용해력이 큰 용매가 귀하여 가공성이 좋지 못하다. 따라서 제지 과정에서도 섬유들간의 접착력은 융착이나 용제접착 방식이 불가능하여 별도의 접착제를 완전지료에 혼합하는 방법을 사용하고 있으며, 일반적으로는 물감이나 잉크의 흡수에 방해가 되지 않기 위하여 수용성 접착제를 사용하고 있다.

한편, 셀룰로오스의 가공성을 향상시키기 위하여 셀룰로오스를 용해시킬 수 있는 여러 가지 방법들이 연구되어 왔으나, 대부분 고중합도 셀룰로오스의 용해가 어렵거나 용해과정 중 셀룰로오스의 심각한 분해를 수반하는 등의 많은 문제점이 노출되어 실제로 셀룰로오스 가공공정에는 많이 이용되지 못하였다²⁻¹¹⁾. 그런데, N-methylmorpholine N-oxide (NMMO)는 고중합도의 셀룰로오스에 대하여도 고농도의 용액을 형성할 수 있고 용해과정 중 셀룰로오스의 분해를 거의 수반하지 않는다는 사실이 밝혀지면서¹²⁻¹⁷⁾, 이를 이용한 새로운 레이온 제조법이 개발되어¹⁸⁾ 근래에는 소비자들로부터 호평을 받고 있기도 하다. 최근에는 NMMO를 이용한 셀룰로오스 섬유들 사이의 용제접착에 의한 면사(綿絲)의 의미(擬麻) 가공법이 개발되어 보고된 바 있다¹⁹⁾. 즉, NMMO를 이용하여 면사를 구성하는 면섬유를 부분적으로 용해·접착시킴으로써 섬유의 자유도를 떨어뜨려 실의 강연도 및 강도를 증가시킨 것이었다.

따라서, 본 연구에서는 일반적인 종이의 단점인 강도, 특히 습윤 강도가 매우 약하다는 점을 보완하고자 하는 목적으로, 종이를 구성하는 셀룰로오스 섬유들간을 NMMO를 이용하여 여러 가지 조건으로 용제접착을 위한 처리를 하여 그 결과를 여러 측면에서 검토해 보았다.

2. 실험

2.1. 시료 제조 및 처리

초지: 필프(신무림제지(주) 제공)를 소량의 물과 함께 조리용 믹서로 혼합·분산시켜서 적량의 물을 가하여 필프/물의 비를 2g/L로 조성한 분산액을 제조한 다음, 일정량을 메쉬(mesh)에 조심스럽게 부어 물을 제거하고 110°C의 온도를 유지하는 건조기에서 건조시켜서 원시료로 이용하였다.

NMMO 수용액 처리: 먼저 시판 NMMO(50wt.%, Aldrich)를 이용하여 0, 10, 20, 30, 40, 50 wt.%의 수용액을 제조하고 여기에 항산화제로서 n-propyl-gallate를 1wt% 첨가하였다. 이렇게 제조된 NMMO 수용액에 시료를 충분히 침지시킨 후, 꺼내어 직사각형 망사들에 펼쳐 놓고, pick-up율을 500%로 유지한 상태에서 90°C의 건조기에 넣어 10, 20, 30, 40, 50분간 농축시켰다. 농축이 끝난 시료는 같은 온도를 유지하고 있는 프레스에서 약 10kg/cm²의 약한 압력으로 5초간 가압한 다음 증류수로 충분히 수세한 후 흡습지를 사용하여 탈수시키고, 110°C의 hot stage에서 1분씩 3회 press하여 건조시켰다.

2.2. 주사형 전자 현미경(SEM)에 의한 관찰

NMMO처리에 의한 구성섬유간 접착상태를 관찰하기 위하여 SEM(JSM 35CF, Jeol, Japan)으로 30분간 농축시킨 시료들의 표면상태를 배율 150으로 촬영하였다.

2.3. 수축률 측정

KS K 0600에 준하여 처리 전 시료에 대한 처리 후 시료의 수축률을 측정하였다.

2.4. 두께 및 무게 측정

KS M 7021에 준하여 시료의 두께 및 단위 면적당 무게를 측정하였다.

2.5. 인장특성 측정

KS M 7014, 7027에 의거하여 AUTOGRAPH (AGS-500D, Shimadzu, Japan)를 이용하여 full

scale 5kg, test speed 50mm/min, chart speed 500 mm/min의 조건으로, 폭 1.5cm, 길이 5cm의 시료에 대한 표준상태 및 습윤상태의 하중-신장 곡선을 작성하여 인장강도 및 신도를 측정하였다.

2.6 강연도 측정

KS K 0539에 준하여 시료의 강연도를 슬라이드 법으로 측정하였으며, 이때의 시료 크기는 1.5×12 cm로 하였다.

2.7 흡수도 측정

KS M 7094 클램법에 준하여 1분간에 올라간 물의 흡수 높이를 측정하였다.

2.8 수분율 측정

KS M 7023에 준하여 시료의 수분율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구성섬유의 접착상태

구성 섬유들간의 접착상태를 확인하기 위하여 원 시료 및 여러 농도의 NMMO 수용액으로 처리한 후 30분간 농축시킨 시료들의 표면을 확대 촬영한 SEM사진을 Fig. 1에 나타내었다. NMMO 농도 10%에서는 섬유들간의 간격이 좁아진 정도로 보이며 20%에서는 부분적으로 접착이 일어나기 시작하여 농도가 증가함에 따라 그 접착 부위가 점차 증가하여 40, 50%의 고농도에서는 상당수의 섬유들이 서로 한 덩어리가 될 정도로 접착이 많이 일어남을 알 수 있다. 이와 같이 셀룰로오스 섬유의 용해가 발생하는 것으로 알려져 있는 80%²⁰⁾보다 훨씬 낮은 농도에서도 용제접착이 발생하는 것은 본 실험의 농축과정에서 수분증발에 의한 농도 증가 현상이 발생하기 때문인 것¹⁹⁾으로 생각된다.

한편, 원시료의 경우 납작한 리본 모양이던 섬유가 처리농도의 증가와 함께 NMMO에 의하여 팽윤되어 점차 둥근 막대 모양으로 변화되었으며, 동시에 비교적 펼쳐진 상태이던 섬유들이 접착 부위가 증가

함에 따라 점차 많이 휘어진 권축 형태를 나타냄을 알 수 있다.

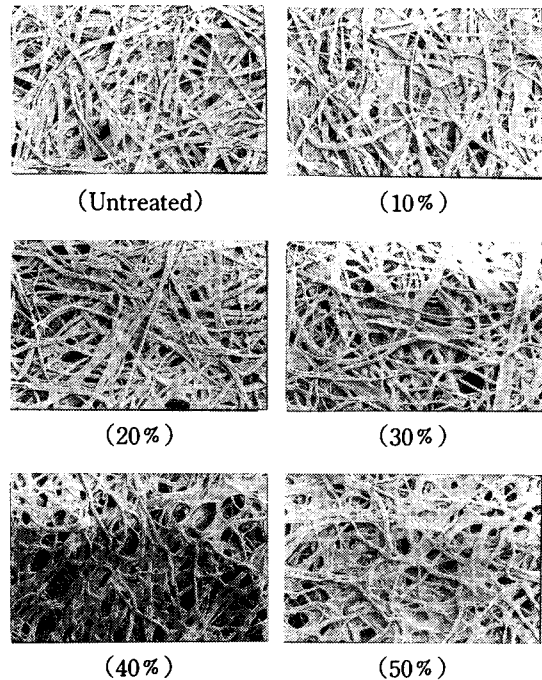


Fig. 1 SEM photographs($\times 150$) of samples untreated and treated with aqueous solutions of NMMO and concentrated for 30 min.

3.2 수축률 변화

Fig. 2는 NMMO의 농도 증가에 따른 농축 시간별 수축률의 변화를 나타낸 것이다. 전반적으로 보면 농축시간이 10분인 경우에는 NMMO 농도 30% 이상에서, 20분인 경우는 20% 이상에서, 30분 이상인 경우는 10% 이상에서 수축률이 증가하기 시작하여 NMMO 농도가 증가함에 따라 계속 증가하였다. NMMO 처리에 의한 수축의 발생은 섬유 자체의 팽윤 수축과 함께 섬유의 권축 발현에 의한 섬유 말단간의 거리가 짧아지기 때문이라 생각된다. 농축 시간이 30분 이상일 경우에는 농축시간 차이에 따른 수축률의 차이가 뚜렷이 나타나지 않았으며, 50% NMMO 수용액으로 처리한 후 10분간 농축시킨 시료의 경우에는 섬유들 사이에 수용액 성분이 과잉

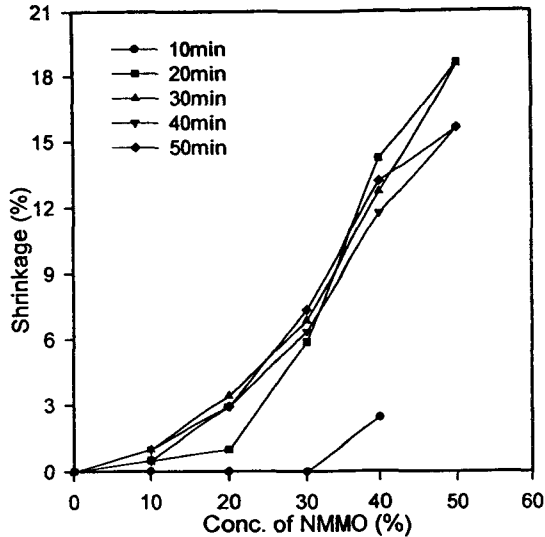


Fig. 2 Effect of NMMO concentration on the shrinkage of treated samples.

으로 남아있어서 그 다음 단계의 프레스 과정의 진행이 어려워서 완성된 시료를 제작하지 못하여 모든 측정에서 제외되었다.

3.3 두께 및 무게 변화

Table 1에 NMMO의 농도 증가에 따른 농축 시간별 두께 및 단위 면적 당 무게를 나타내었다. 전반적으로 그 변화 경향이 뚜렷하지는 않지만 NMMO 농도 증가에 따라 무게는 대체로 증가하는 반면,

두께는 농축 시간별로 약간씩 차이가 나지만 대체로 10, 20%의 낮은 농도에서 감소하였다가 30, 40%에서는 증가하며 40, 50%에서는 다시 감소하는 경우가 많았다. 이와 같이 무게의 증가에도 불구하고 두께가 감소하는 경우가 발생하는 이유는, NMMO 수용액의 작용에 의하여 섬유가 부분적으로 용해된 상태에서 가압되는 과정을 거치기 때문에 섬유들간의 간격이 좁아지고 접착이 이루어지며 나아가 섬유 표면의 용출 등의 메커니즘에 의한 것이라 생각된다.

3.4 인장특성 변화

Fig. 3은 시료의 인장특성 변화를 알아보기 위하여 농축시간 30분인 경우의 표준상태 및 습윤상태의 대표적인 하중-신장 곡선을 나타낸 것이다.

표준 상태의 경우 전반적으로 NMMO 농도가 증가함에 따라 강도 및 신도가 증가하였으며 곡선의 기울기도 대체로 증가하는 경향을 나타내었다. 습윤 상태에서도 강도 및 신도가 증가하였으며 특히 NMMO 농도 50%의 경우 신도의 증가가 두드러지게 나타났다. NMMO 농도가 0% 및 10%인 경우는 섬유간의 접착이 거의 발생하지 않은 상태이기 때문에 인장 강신도가 매우 작았고, 특히 습윤상태의 인장시험에서는 NMMO 농도가 0%일 경우는 아예 측정이 불가하였으며 10%의 경우에도 절단점이 불분명하여 신도의 평가가 불가능하였다.

Table 1. Thickness and weight of samples treated with aqueous solutions of NMMO

Item	Thickness ($\times 10^{-3}$ mm)					Weight (mg/cm ²)				
	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
CT*										
CN**										
0	112	112	112	112	112	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
10	107	107	110	112	111	6.3	6.5	6.7	6.6	6.3
20	108	101	109	103	112	6.3	6.4	6.8	6.6	6.6
30	105	112	114	114	115	6.3	6.6	7.0	7.0	7.0
40	111	112	115	111	115	6.4	8.3	7.9	8.0	8.1
50	-	108	117	112	115	-	8.4	9.8	8.5	8.1

*Concentrating Time (min)
 **Concentration of NMMO (%)

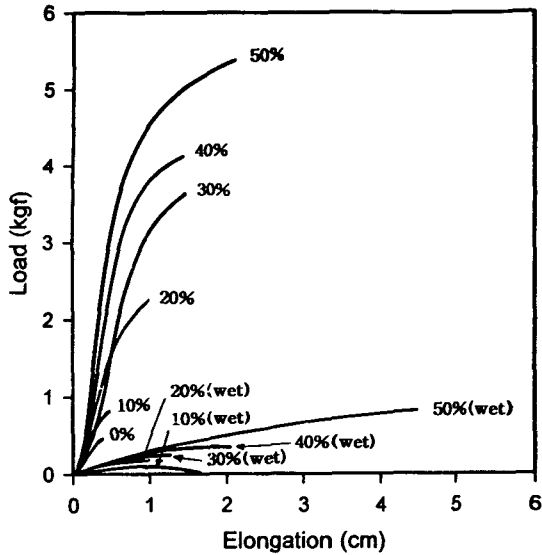


Fig. 3 Typical load-elongation curves of samples treated with aqueous solutions of NMMO and concentrated for 30 min.

이상과 같은 내용을 구체적으로 살펴보기 위하여 인장강도 및 신도를 산출하여 Fig. 4 및 5에 각각 나타내었다.

먼저 Fig. 4에서 보면, 표준상태의 강도는 NMMO

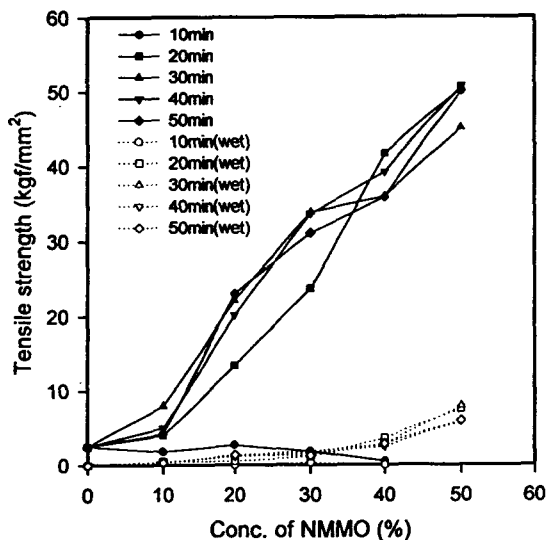


Fig. 4 Effect of NMMO concentration on the tensile strength of treated samples.

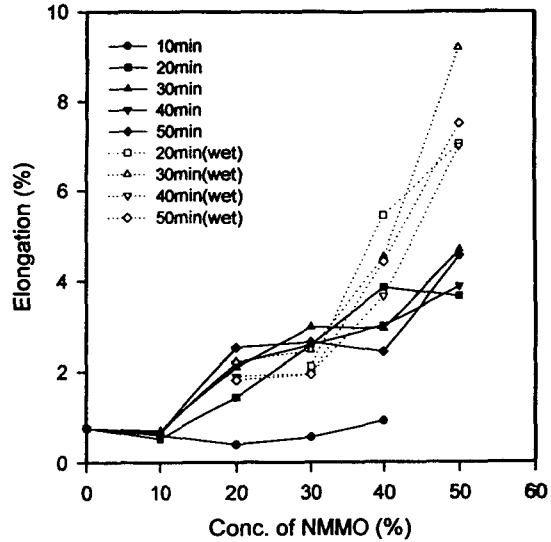


Fig. 5 Effect of NMMO concentration on the elongation of treated samples.

농도가 증가함에 따라 전반적으로 섬유들간의 접착이 제대로 발생하기 시작하는 20% 이상에서 뚜렷이 증가하였다. 농축시간별로 보면, 30분 이상 농축시킨 시료들간에는 거의 차이가 나타나지 않은 반면 20분 농축시킨 경우는 NMMO 농도 30%까지는 30분 이상에 비해 다소 작게 나타났으며, 10분간 농축시킨 경우에는 NMMO 농도가 증가함에 따라 오히려 약간 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 결과는, 10분간 농축시킨 경우에는 농축정도가 절대적으로 부족하여 섬유간 접착이 전혀 발생하지 않고 섬유의 팽윤에 의한 섬유들간의 응집력 감소에 따른 시료의 강도 감소가 약간 발생하며, 20분간 농축시킨 경우는 NMMO 농도 40% 이상에서, 30분 이상 농축시킨 경우는 NMMO 농도에 관계없이 충분한 농축이 발생하였기 때문이라 생각된다. 한편, 습윤상태의 강도를 보면 역시 농축시간 10분인 경우를 제외하고는 대체로 NMMO 농도 20%부터 증가하기는 하지만 표준상태에서와는 달리 40, 50%에서 큰 증가를 나타내었다. 이와 같이 표준상태에 비해서 더 높은 NMMO 농도에서 현저한 강도 증가를 나타내는 것은 습윤상태에서는 상대적으로 약하게 접착되어 있는 부위는 침투한 물에 의하여 접착력이 현저하게 약해지기 때문이라 생각된다.

Fig. 5에서 보면, 표준상태의 신도는 농축시간 10분의 경우를 제외하고는 전반적으로 NMMO 농도 20%에서부터 점차 완만한 증가를 나타내었으며, 습윤상태에서는 40, 50%에서 상당히 급격한 증가를 보여서 표준상태보다 큰 신도를 나타내었다. 이때 농축시간 10분인 것 모두, 농축시간 20분인 것 중 NMMO 농도 0에서 20%까지, 그리고 농축시간 30분 이상인 것들 중 NMMO 농도 0 및 10%인 것 모두 등은 약한 접착력 탓에 인장 시 시료의 절단점이 뚜렷이 나타나지 않아서 신도를 측정할 수 없었다. NMMO 농도가 증가할수록 신도가 커지는 것은 NMMO에 의한 팽윤에 따른 섬유자체의 신도 증가도 그 원인이 되겠지만, 그보다는 Fig. 1의 SEM 사진에서 보았던 것처럼 섬유의 굴곡형태(권축)가 심하게 나타나서 인장 시 이 권축이 펼쳐짐에 따른 신도 증가가 더 큰 원인이라 생각된다. 이러한 관점에서 보면 강도에서와는 달리 습윤상태 신도가 표준상태 신도보다 크게 나타나는 것도 습윤조건이 섬유의 유연성을 증가시켜서 권축이 쉽게 펼쳐질 수 있기 때문이라고 해석된다.

3.5 강연도 변화

NMMO 농도 증가에 따른 농축 시간별 강연도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 보면 농축시간 30분 이상인 것들은 NMMO 농도 20%까지, 농축시간 20분인 것은 20에서 30% 사이에 강연도가 증가한 후 그 이상의 농도에서는 거의 변화를 나타내지 않거나 오히려 약간 감소하는 경우도 있으며, 농축시간 10분인 것은 NMMO 농도가 증가하여도 강연도의 변화가 거의 없거나 오히려 약간 감소하는 것으로 나타났다.

NMMO 농도 증가에 따른 강연도 증가는 섬유간 접착에 따른 섬유의 자유도 저하가 주된 원인이라 생각된다. 다만, 일정 농도 이상에서 강연도의 변화가 거의 없거나 오히려 감소하는 것은 두 가지 정도의 요인이 작용하였을 것으로 판단된다. 즉, 본 실험에서 강연도 측정은 시료에 외력을 전혀 가하지 않는 슬라이드법에 의하였기 때문에, 구성 섬유들이 약하게라도 접착이 되어 있으면 강연도 증가 효과를 충분히 나타낼 수 있으므로 20% 또는 30% 이상의

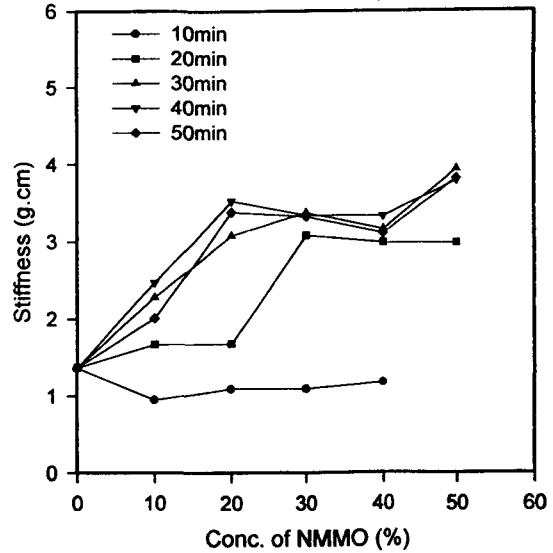


Fig. 6 Effect of NMMO concentration on the stiffness of treated samples.

농도에서 섬유간 접착에 의한 강연도 증가가 한계에 도달하였다고 볼 수 있으며, 또한 Table 1에서 언급되었듯이 NMMO 농도가 증가함에 따라 시료의 무게는 지속적으로 증가함에도 불구하고 두께는 40, 50%의 높은 농도에서 오히려 감소하는 경우가 많이 있었는데 이러한 두께의 감소가 강연도의 감소 요인으로 작용하였을 것으로 생각된다. 한편, 농축시간 10분인 경우에 강연도가 오히려 약간 감소하는 것은, 3.4항에서도 서술되었듯이 섬유간의 접착은 전혀 이루어지지 않고 섬유의 팽윤에 의한 섬유간 응집력이 약화되었기 때문이라 여겨진다.

3.6 흡수도 변화

종이의 용도와 관련하여 중요한 성질 중의 하나인 흡수도(吸水度)를 측정하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 전반적으로 NMMO 농도가 증가할수록 흡수도가 완만하게 감소하다가 40% 이상에서 더욱 급격하게 감소하였으며, 농축시간의 영향은 뚜렷이 나타나지 않았다. 섬유 집합체의 흡수는 주로 섬유들 사이의 공간을 따라 물이 이동하는 심지현상(wickability)에 의존한다. 따라서 NMMO 농도 증가에 따른 흡수도의 감소는 섬유간의 접착에 의하여 섬유들

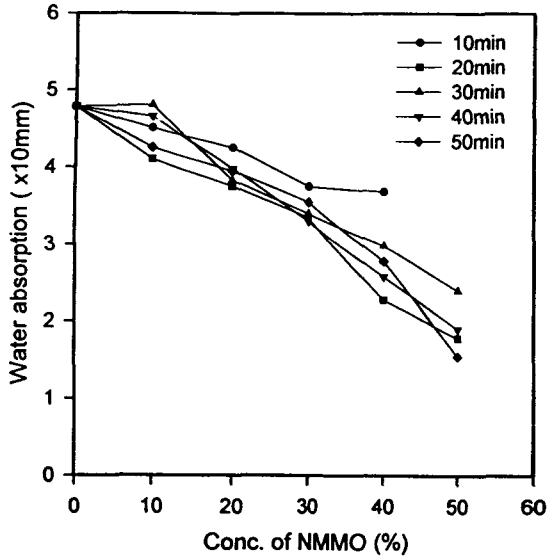


Fig. 7 Effect of NMMO concentration on the water absorption of treated samples.

사이의 공간이 점차 줄어들기 때문이며, 특히 40% 이상의 고농도에서는 앞의 SEM 사진에서 보았듯이 섬유 표면으로부터의 용출물이 섬유들 사이에 일종의 막 상태로 덮여지면서 몇몇 섬유들이 한 덩어리로 되어 섬유간 공간을 급격히 감소시킬 뿐 아니라, 개개의 섬유에 심한 권축이 나타나는 현상도 wickability의 저하를 초래하였을 것이다.

3.7 수분율 변화

NMMO 농도 증가에 따른 시료의 수분율 변화를 나타낸 Fig. 8을 보면, NMMO 농도 0%에 비하여 10%에서 일단 수분율이 감소하였다가 그 이상의 농도에서는 점차 완만하게 증가하였으며, 농축시간의 영향은 10분인 경우를 제외하고는 뚜렷이 나타나지 않았음을 알 수 있다. NMMO 농도 10%에서 수분율이 감소한 것은 섬유간의 간격이 좁아지면서 공기중의 수분을 접하게 되는 기회가 감소하기 때문이며 그 이상의 농도에서 다시 수분율이 증가하는 것은 섬유의 팽윤에 의한 내부구조 이완에 따른 흡습성 증가 때문이라 여겨진다.

4. 결 론

NMMO를 이용한 용제접착에 의한 종이의 강도

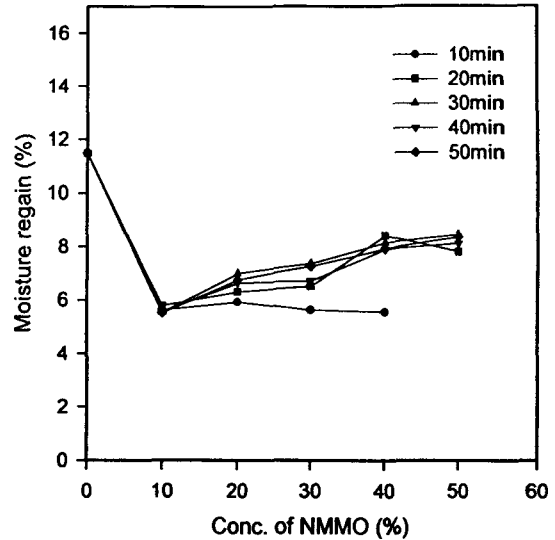


Fig. 8 Effect of NMMO concentration on the moisture regain of treated samples.

증가 효과를 알아보기 위하여, 여러 농도를 갖는 NMMO 수용액에 종이를 침지시킨 후 90°C의 온도에서 적정 시간 동안 농축시킨 다음 가압 후 수세·건조한 시료에 대하여, 접착상태를 비롯한 각종 물성들을 조사하여 NMMO 농도의 증가에 따른 영향을 중심으로 검토해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. NMMO의 농도가 증가할수록 섬유간 접착 정도가 증가하였고, 납작한 리본 모양의 섬유가 팽윤되어 둥근 막대 모양으로 바뀌고 동시에 권축이 형성되어서 시료의 수축률이 증가하였다.
2. 단위 면적 당 무게는 대체로 증가하였으며 두께는 낮은 농도에서 감소하였다가 증가한 후 고농도에서는 다시 감소하는 경우가 많았다.
3. 표준상태 및 습윤상태에서의 인장 강도 및 신도가 증가하였으며, 특히 습윤상태의 신도 증가가 두드러지게 나타났고, 강연도는 일정 농도까지 증가한 후 그 이상의 농도에서는 거의 변화가 없었다.
4. 흡수성은 섬유간 공간의 감소에 의하여 전반적으로 감소하였으며, 수분율은 낮은 농도에서 일단 감소하였다가 팽윤에 의한 섬유의 내부구조 이완에 따라 다소 증가하였다.

5. 전체적으로 보아 NMMO 처리에 의한 강도 증가 효과는 20% 이상에서 시작하여 농도가 증가할수록 점차 증대되었으며, 농축시간에 따른 차이는 30분 이상에서는 거의 나타나지 않았고 20분인 경우에는 NMMO 농도 30% 이하에서 약간 나타났으며 10분인 경우에는 전체적으로 농축효과가 부족한 것으로 나타나서, 농축시간은 20분에서 30분 정도가 적절한 것으로 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 동아대학교 학술연구조성비(자유공모)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. 李皓衍, "製紙工學", 大光書林, P.22(1977).
2. S. M. Hudson, et al. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, C18(1), 1(1980).
3. A. F. Turbak Ed., "ACS Symposium Series", No.58, 12(1977).
4. N. M. Bikales et al., "Cellulose and Derivatives", Vol. 5, Wiley, New York, Part 4(1971).
5. J. Brandrup et al., "Polymer Handbook", 2nd Ed., Wiley, New York, PP.5-101(1975).
6. K. Matsuzaki et al., *Sen-i Gakkaishi*, 38, 156 (1982).
7. K. Matsuzaki et al., *Gami-pa Gisutsu Gakkaishi*, 31, 545(1977).
8. H. Tonami et al., *Sen-i Gakkaishi*, 31, 81(1980).
9. 高錫元, *韓國纖維工學誌*, 19, 327(1982).
10. M. H. Litt et al., *U. S. Pat.* 4,028,132(1977).
11. B. Phillip et al., *East German Pat.* 75,635(1971).
12. D. L. Johnson, *U. S. Pat.* 3,508,941(1970).
13. N. E. Franks and J. K. Varga, *U. S. Pat.* 4,196,282(1980).
14. H. Chanzy, *Carbohydrate Polym.*, 2, 229(1982).
15. P. Navard, J. M. Haudin, *Br. Polym. J.*, 12, 174 (1980).
16. H. Chanzy, P. Noe, M. Pailliet, and P. Smith, *J. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 37, 239 (1983).
17. M. Dube, *J. Polym. Sci., Polym. Letter*, 22, 163 (1984).
18. C. C. McCorsley, *U. S. Pat.* 4,246,221(1981).
19. 이양현, 박찬현, 신은주, *한국섬유공학회지*, 33, 499(1996).
20. 천석원, 조성무, 이화섭, 김종득, *한국섬유공학회지*, 29, 420(1992).