

# 카르복시메틸셀룰로오스 제조공정을 이용한 수용성 섬유 제조 및 파일럿 플랜트 개발

송호준, 이승문, 최영민, 정의현, 산지브 마킨, 박진원†

연세대학교 화학공학과 우)120-749 서울시 서대문구 신촌동 134

(접수일자 : 2005. 10. 24 / 채택일자 : 2005. 11. 18)

## Synthesis of Water-soluble Fiber using Carboxymethylcellulose(CMC) and Development of Pilot Plant

Ho-Jun Song, Seungmoon Lee, Youngmin Choi, Eui-Hyun Chung, Sanjeev Maken, Jin-Won Park†  
Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134, Shinchon-dong, Seodaemun-gu,  
Seoul 120-749, Korea

### 요 약

수산화나트륨(NaOH) 용액에 의한 머서화(mercerization) 반응과 모노클로로아세트산(monochloroacetic acid, MCA)에 의한 에테르화(etherification) 반응에 의해 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethylcellulose, CMC)를 제조하였다. 각 제조단계에서의 반응시간, 시약 농도, 온도 등을 변수로 하여 결과물에 대한 영향을 고찰한 이전의 연구결과를 바탕으로 작용기 여부를 알기 위한 FT-IR 분석과 에탄올 회수에 관한 연구도 수행하였다. 회수한 에탄올은 GC-MASS 분석 결과 머서화 공정이 끝난 후 97%, 에테르화 공정이 끝난 후 83% 이상의 높은 순도를 보였다. 실험실 규모 반응기에서 일정량 이상의 섬유가 반응하면 효율이 낮아졌으며 이를 파일럿 플랜트로 확장하면 섬유 약 40겹이 최대치로 나타났다. 또한 파일럿 플랜트에서는 NaOH와 MCA의 비율이 약 3 : 4.5 일 때 최대의 용해도를 나타내었다.

**주제어** : 카르복시메틸셀룰로오스, 머서화, 에테르화, 에탄올 회수, 파일럿 플랜트

**Abstract** : Carboxymethylcellulose(CMC) which is water-soluble fiber was manufactured by mercerization and etherification in the earlier study. Experimental parameters were conversion time for each step, concentration of reagent and temperature. To know the presence of functional group, CMC was analyzed by FT-IR(Fourier Transform Infrared) spectroscopy. Ethanol was recovered using evaporator and purity of ethanol analyzed by GC-MASS was 97% and 83% after mercerization and etherification respectively. For the pilot plant, if CMC is folded by 40 times it showed maximum efficiency. Maximum solubility was obtained when the ratio of NaOH and MCA is 3 : 4.5.

**Key words** : Carboxymethylcellulose, Mercerization, Etherification, Recovery of ethanol, Pilot plant

† Corresponding author : jwpark@yosnei.ac.kr

## 1. 서 론

최근 목재, 곡물, 식물성기름 등의 재생 가능한 천연자원이 화석연료를 대체할 수 있는 에너지원으로 각광을 받고 있다[1]. 셀룰로오스는 지구상에 가장 풍부한 재생 가능한 천연자원으로써 광합성에 의해 해마다  $10^9 \sim 10^{12}$  톤씩 생성된다[2]. 별목되는 목재 총량 중 5%가 아황산염이나 황산염 펄핑에 의해 셀룰로오스로 생산되며 이 중 약 500만 톤이 정제된 셀룰로오스로 가공된다.

정제된 셀룰로오스는 분자 내에서 3번 위치의 히드록시기와 인접한 글루코오스 잔기의 산소 원자 간의 수소결합, 분자 간 6번 위치의 히드록시기간의 수소결합, 글리코시드의 산소결합에 의하여 물에 용해되지 않는 특성을 나타낸다. 정제된 셀룰로오스의 35%는 화학적 부산물인 셀룰로오스 에스테르(25%)와 셀룰로오스 에테르(10%)로 전환되는데[3] 이러한 셀룰로오스 유도체들은 수용성을 나타내며 여러 기술로의 응용이 가능하다. 특히 셀룰로오스 에테르는 구조 변화를 통해 수분보유능력, 가소성(pseudoplasticity), 막이나 착물 형성, 표면 활성 등의 물성 변화를 유도할 수 있으므로 광범위한 응용이 가능하다[4,5]. 게다가, 셀룰로오스 에테르는 피부와 점막에 생리학적으로 무해하므로[6] 셀룰로오스 에테르는 의약학, 미용, 식품 산업에 사용될 수 있다[7-9].

셀룰로오스의 주요 특성 중 하나는 간단한 화학적 수식(modification)을 통해 유도체로 전환될 수 있다는 점이다. 셀룰로오스의 용해도는 치환도(degree of substitution, DS) 뿐만 아니라 글루코오스 단위 내의 성분 분포와 셀룰로오스 사슬(chain)에 의존한다는 사실은 잘 알려져 있다. Kötzt 등[10]은 독특한 방법으로 합성된 CMC 샘플의 전기화학적, 고분자적 특성화에 대한 연구로 CMC 응용의 새로운 지평을 열었다. 김병석 등[11]은 폐목면으로부터 직접적으로 고치환도 CMC를 제조하는 반응조건에 대해 연구하였는데 합성된 CMC는 X-선 회절, IR 분석, 점도 측정을 통해 분석되었다. 결과적으로 이들이 폐목면으로부터 합성한 CMC의 점도가 목재 펄프로 만든 CMC의 그것보다 높았다. Racz와 Borsa[12]는 광범위한 카르복실 함량의 셀룰로오스

섬유의 카르복시메틸화(carboxymethylation) 중의 팽윤에 대하여 여러 변수들을 변화시키며 연구하였는데, 연구된 변수들 중 수산화나트륨의 농도가 가장 주된 요인임을 밝혀냈다.

본 연구는 카르복시메틸셀룰로오스 제조공정을 이용한 상온에서의 수용성 섬유제조에 관한 연구로서 오늘날 매우 광범위하게 이용되고 있는 부직포를 원재료로 하였다. 부직포는 합성섬유 또는 천연섬유로 제조되고 있다. 그러나 합성섬유는 제조 시 여러 가지 환경오염을 야기하며 천연섬유는 재활용하기 어렵고 분해가 되지 않아 처리 시 환경오염을 야기한다. 따라서 완전 분해가 쉽고 빨리 이루어진다면 이러한 문제를 쉽게 해결 할 수 있기 때문에 수용성 부직포가 개발되었다. 그러나 현재 상품화된 수용성 부직포는 95 °C 이상의 고온욕 처리에 의해 물에 녹일 수 있는 폴리비닐알콜 스테이플 단섬유(PVA)로 이루어진 부직포로서 자수용 기포 등 일부 산업에서만 이용이 가능하며 자수용 기포로 PVA 부직포를 이용 시 자수제품의 원가가 높아지며 고온욕 처리 과정 중 제품에 손상이 생기는 단점이 있다.

이전의 연구[13]에서는 이러한 부직포의 단점을 보완하기 위해 셀룰로오스 재생 섬유인 비스코스 레이온으로 상온에서 수용성인 CMC 성분의 부직포를 개발하였다. 즉, 셀룰로오스 성분의 비스코스 레이온을 머셔화 반응과 에테르화 반응을 거쳐 시간, 온도, 농도를 변수로 하여 CMC를 제조하고, 제조한 CMC의 상온에서 물에 대한 용해 특성과 카르복시기 치환도를 계산하였다. 또한 섬유 제조 시 인장강도가 약해지는 결점을 보완하기 위하여 첨가제 투입에 의한 인장강도 강화효과를 알아보았다.

본 연구에서는 이전 연구로 밝혀낸 최적 조건에 기초하여 300배 scale-up 한 실험실 규모 반응기를 제작하여 최적화하였고, 다시 370배 scale-up 한 파일럿 플랜트를 제작하여 운전최적화 조건을 도출하였다. 제조된 섬유의 수용성질을 파악하기 위해 FT-IR 분석을 행하였고 생산을 위한 공정 시 비용절감을 위한 에탄올 회수장치를 만들어 에탄올을 회수하였다. 회수한 에탄올은 GC-MASS 분석을 통해 순도를 계산하였다.

## 2. 실험재료 및 실험방법

### 2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 재생셀룰로오스 섬유는 (주) 텍스텍에서 제공한 일반 비스코스레이온이며 머서화 반응에 사용된 NaOH는 Duksan Pure Chemical사, 에테르화 반응에 사용된 모노클로로아세트산 (CH<sub>2</sub>ClCOOH)은 Yakuri Pure Chemicals사의 제품을 사용하였다. 그리고 모든 용매는 Duksan Pure Chemical사의 에탄올을 사용하였다.

### 2.2. 실험실 규모 반응기를 이용한 CMC 제조 및 용해도 측정

CMC를 제조하여 수용성을 평가하는 방법은 이전의 연구방법[13]과 동일하였다. 즉, 실험실 규모 반응기에서 비스코스레이온은 45~50 °C 온도조건에서 40% NaOH로 1시간 동안 머서화, 30% MCA로 1시간 동안 에테르화 되었으며 이는 이전 연구[13]에서 도출된 최적의 제조조건이다. 최적 효율을 도출하기 위하여 시편의 면적(무게)을 달리하여 각각의 용해도를 측정해 보았다. 물에 대한 용해도는 다음의 식으로 계산하였다.

$$Solubility(\%) = \left( \frac{M-R}{M} \right) \times 100$$

M : mass(g) of manufactured CMC sample

R : mass(g) of insoluble sample

제작한 실험실 규모 반응기는 기존 실험의 300배 규모이며 이를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 가로 30 cm × 세로 20 cm × 높이 18 cm (용량 약 10.8 l) 의 스테인리스 재질이며 1회 반응 시 최대 약 57600 cm<sup>3</sup> (약 960 g)의 수용성 섬유를 제조하도록 제작되었다.

### 2.3. 파일럿 플랜트를 이용한 CMC 제조

실험실 규모 반응기의 다음 단계로 Fig. 2의 실제 공정과 유사한 파일럿 플랜트를 제작하여 운전하였다. 머서화와 에테르화는 실험실 규모 반응기와 같은

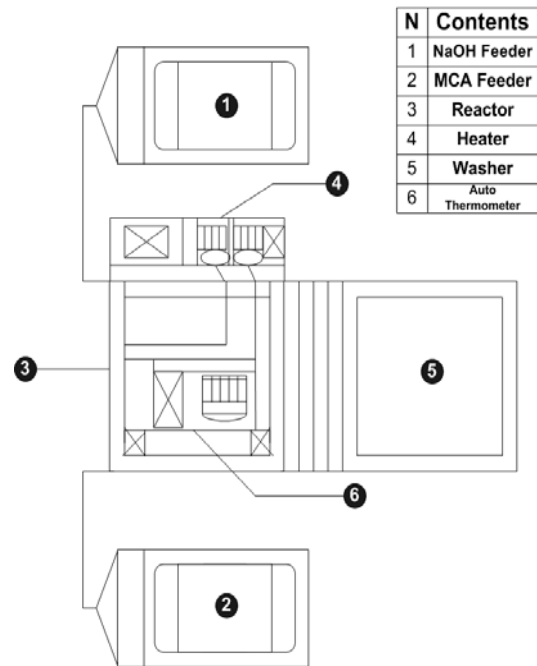


Fig. 1. Schematics of lab scale reactor

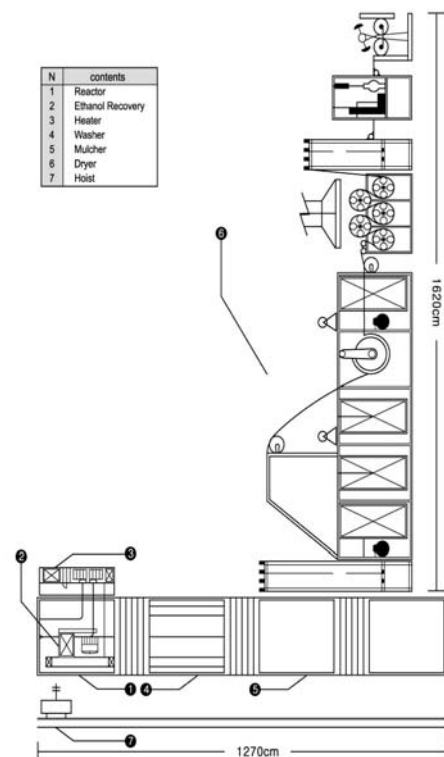


Fig. 2. Schematics of pilot plant

방법으로 운전하였고 반응기 덮개 부분에 냉각기를 설치하여 용매를 회수하였다. Scale-up의 영향으로 인한 NaOH와 MCA의 비율에 따른 용해도 차이를 고찰하기 위해 3 : 4, 3.5 : 4, 3 : 4.5 비율로 머서화와 에테르화를 진행하였다. 또한 건조 시에 시편의 인장 강도가 약해지므로 건조와 동시에 롤링작업을 할 수 있는 기계를 장착하여 완제품 생산을 가능케 하였다.

파일럿 플랜트의 반응기는 가로 200 cm × 세로 200 cm × 높이 100 cm (용량 약 4000 l) 의 스테인리스 재질이며 섬유의 고정과 분리를 할 수 있도록 서랍식의 내부 반응기를 제작하여 호이스트로 이용하였다. 파일럿 플랜트는 1회 반응 시 최대 960 m<sup>3</sup> (약 38.4 kg) 의 수용성 섬유를 제조할 수 있다.

## 2.4. CMC의 FT-IR 분석

비스코스레이온으로부터 제조된 수용성 CMC 섬유의 친수성기인 히드록시기와 카르보닐기의 유무를 알기 위해 각 시료를 KBr과 함께 미분쇄한 후 KBr 펠렛을 만들어 FT-IR (BRUKER., TENSOR 27) 분석을 행하였다.

## 2.4. 에탄올 회수

머서화와 에테르화과정 중 용매로 사용된 에탄올을 재활용하기 위해 에탄올, NaOH 수용액, MCA 용액의 혼합물을 증류하여 에탄올을 회수하였다. 에탄올의 비등점은 78 °C, 순수한 NaOH와 MCA의 비등점은 각각 1390 °C, 189 °C인 점을 감안하여 수용성 섬유를 만들 때 반응기 안에 다량 존재하는 액체 혼합물을 증류기와 응축기를 이용하여 회분증류 하였다. 머서화와 에테르화가 끝난 후의 각각의 혼합 용액을 증류하였으며 회수한 에탄올의 순도를 GC-MASS로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 실험실 규모 반응기

시편의 면적(무게)에 따른 용해도를 측정하여 실험의 한계량을 측정하였다. 실험결과 Fig. 3에 나타나

바와 같이 28800 cm<sup>2</sup> (480 g) 까지 일정한 용해도를 유지하였고 그 이상으로 시편 면적이 넓어질수록 용해도가 감소하면서 시편들의 부분차가 나타나기 시작하였다.

물 형식으로 실험하였을 경우 시편의 안쪽까지 용액이 잘 침투하지 못하는 현상이 나타나므로 물을 푼 후 차곡차곡 쌓아서 실험하였다. 이 경우 역시 여러 겹으로 중첩될수록 용액의 침투성이 떨어져 수용성이 감소한다. 이 점을 보완하기 위하여 쌓는 일정 층마다 칸막이를 두어 시편의 겹침 현상을 최소화하였다.

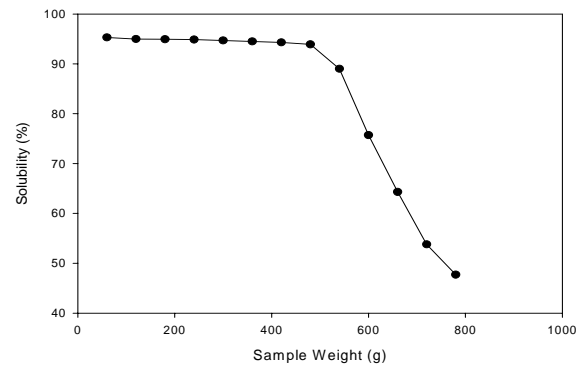


Fig. 3. Effect of sample weight on CMC solubility

### 3.2. 파일럿 플랜트 반응기

수용성 섬유(CMC) 제조의 대형화의 마지막 과정으로 실험실 규모 반응기의 약 370배 규모인 파일럿 플랜트로 CMC를 제조하였다. Fig. 4에서와 같이 일

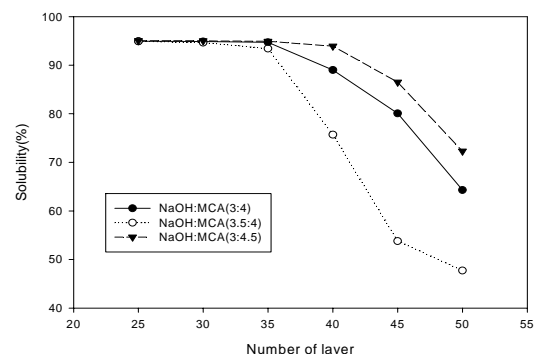


Fig. 4. Effect of number of layer and ratio of NaOH to MCA on CMC solubility

정량 이상의 섬유가 중첩되면 용해도가 감소하며 이에 따라 부분적으로 일정한 용해도를 유지하지 못하는 현상이 나타난다. 롤 형식으로 실험하였을 경우 시편의 안쪽까지 용액이 잘 침투하지 못하므로 서랍식의 내부반응기를 제작하여 물을 푼 후 차곡차곡 쌓아서 실험하였다. 일정 용해도를 유지할 수 있는 섬유의 최대 겹수는 약 40겹이었으며, 최대 용해도를 갖기 위한 NaOH와 MCA의 최적 비율은 약 3 : 4.5이었다.

### 3.3. 작용기 존재 여부

제조된 수용성 섬유(CMC)의 친수성기 조사를 위한 FT-IR 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. FT-IR 스펙트럼의 3500  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 히드록시기 피크가 크게 형성되어 있는 것으로 보아 시료를 물에 녹일 때 친수성기로서 결정적인 작용기 역할을 하는 것으로 사료된다. 또한 1700  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 카르보닐기, 1000  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 에스테르의 존재를 확인할 수 있었다.

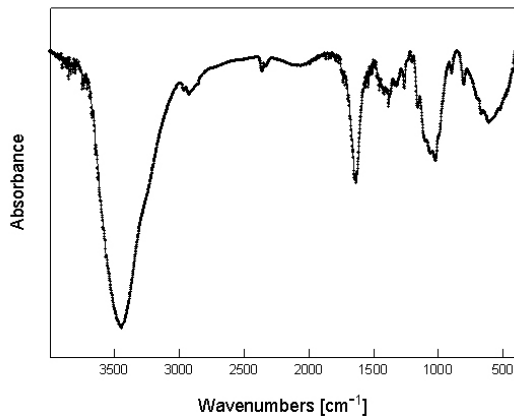


Fig. 5. FT-IR spectra of water-soluble fiber(CMC)

### 3.4. 에탄올 회수

Heating mantle을 이용하여 82 °C의 온도에서 에탄올을 분리해 낼 수 있었다. Fig. 6과 Fig. 7은 머서화 공정과 에테르화 공정이 끝난 후 GC-MASS를 이용하여 에탄올의 순도를 분석한 것이며 각각 97.413%와 83.24%의 높은 순도를 나타냈다. 그 밖의 불순물로는 아세트알데히드 등이 검출되었다.

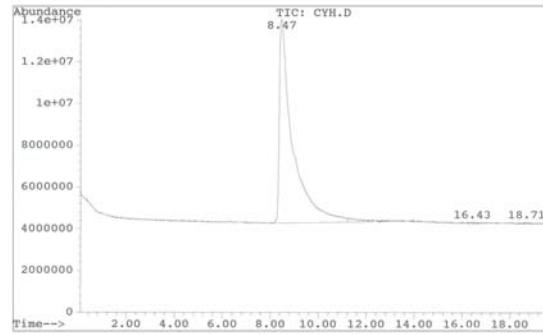


Fig. 6. Mass spectrum of ethanol after mercerization

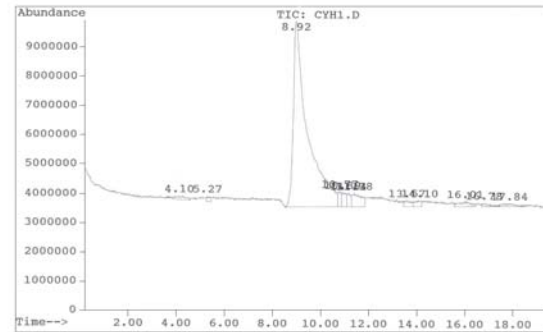


Fig. 7. Mass spectrum of ethanol after etherification

## 4. 결론

상온에서 수용성인 CMC 섬유를 대량으로 제조하기 위해 실험실 규모와 파일럿 플랜트 규모의 반응을 제작하여 운전하였다. 원재료인 비르코스레이온으로부터 45~50 °C 온도조건에서 40% NaOH, 30% MCA 용액으로 각각 1시간 동안의 머서화와 에테르화를 거쳐 CMC를 제조하였다. 실험실 규모 반응기에서는 28800  $\text{cm}^3$  (480 g)의 CMC가 용해도 측면에서 최적임을 알 수 있었으며, 파일럿 플랜트 반응기에서는 NaOH와 MCA를 3 : 4.5의 비율로 CMC를 제조할 때 최대의 용해도를 나타내었다. 용해도와 최대 중첩 겹수의 상호성을 고찰해 볼 때, 본 연구는 약 40겹이 최적으로 나타났으나 중첩 겹수는 반응기 크기나 운전 조건 등을 고려하여 최적점을 찾아야할 것으로 사료된다. FT-IR 분석을 통해 CMC의 수용성 특징을 나타내는 작용기는 히드록시기와 카르보닐기인 것으로 밝혀졌고, 간단한 증류 장치를 통하여 비교적 고

순도의 에탄올을 회수할 수 있으므로 에탄올 재활용 시 생산단가를 절감할 수 있다.

### 참고문헌

- [ 1] Humphery, A.E., Wilkman, C.R.: "Cellulose as a Chemical and Energy Resource" Wiley, 49-65 (1975)
- [ 2] Klemm, D., Philipp, B, Heinze, T., Heinze, U, Wagenknecht, W.: "Comprehensive cellulose chemistry" Wiley-VCH (1998)
- [ 3] Krässig, H., Schurz, J., Steadman, R.G., Schliefer, K., Albrecht, W.: "Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry" Wiley-VCH, 375-418 (1992)
- [ 4] Whistler, R.L., BeMiller, J.N.: "Industrial gums-polysaccharides and their derivatives" Academic Press (1973)
- [ 5] Kennedy, J.F., Phillips, G.O., Wedlock, D.J., Williams, P.A.: "Cellulose and its derivatives - Chemistry, biochemistry and applications" Ellis Horwood (1985)
- [ 6] Shelanski, S.H., Clark, A.M.: "Physiological action of sodium carboxymethyl-cellulose on laboratory animals and human subjects" Food Res., 13, 29-35 (1948)
- [ 7] Kern, W.: "Methyl- and carboxymethyl-cellulose in the gastrointestinal tract" Pharm. Ind., 21, 45-50 (1959)
- [ 8] Pomeranz, Y.: "Functional properties of food components" Academic Press (1991)
- [ 9] Belitz, H.-D. Grosch, W.: "Behrbuch der lebensmittelchemie" Springer (1992)
- [10] Kötz, J., Bogen, I., Heinze, T., Lange, S., Kulicke, W.-M.: "Peculiarities in the physical-chemical behaviour of non-statistically substituted carboxymethylcellulose" Colloids Surf. A, 183, 621-633 (2001)
- [11] Kim, B.S., Mun, S.P., Na, K.K., Rhee, J.M., Cho, S.C.: "Preparation of carboxymethylcellulose from cotton-knit-waste" Journal of the Korean Fiber Society, 31(2), 96-101 (1994)
- [12] Racz, I., Borsa, J.: "Swelling of Carboxymethylated Cellulose Fibers" Cellulose, 4(4), 293-303 (1997)
- [13] Song, H.-J., Choi, Y., Park, J.-W.: "A Study on the Water-soluble Fiber at the Room Temperature using Carboxymethylcellulose(CMC) Synthesis" Clean Technology, 11(2) (2005) In press.