

## Cellulose-graft-vinyl alcohol 공중합체의 제조 ( I )

성운정, 채동욱, 김동복\*, 임경울, 김병철

한양대학교 응용화학부 섬유고분자공학과

한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터

## A Study on the Preparation of Cellulose-graft-Vinyl Alcohol Copolymers ( I )

Y. J. Seong, D. W. Chae, D. B. Kim\*, K. Y. Lim, and B. C. Kim

*Division of Chemical Engineering, Hanyang University*

*#17 Haingdang, Seongdong, Seoul 133-791, Korea*

*\*KIST Polymer Hybrid Center*

### 1. 서 론

개시된 셀룰로오스에 비닐계 단량체를 그래프트시킨 공중합체는 셀룰로오스 자체의 물리화학적 특성을 개질할 수 있어 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[1,2]. 특히 이러한 셀룰로오스 공중합체들 중에서 강한 수소 결합력을 갖는 비닐알코올이 그래프트될 경우 다양한 용도로의 활용을 기대할 수 있다. 한편 아민옥사이드 수화물로부터 제조된 재생셀룰로오스 섬유인 Lyocell은 습윤 상태에서의 기계적 성질이 우수하고 부드러운 촉감과 같은 고유한 물성을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라 환경친화적인 제조 공정으로 인해 최근 크게 주목을 받고 있다. 그러나 고배향된 분자쇄와 피브릴간의 약한 결합력으로 인해 외부 마찰을 받을 경우 섬유 표면에서 많은 피브릴이 형성되고 이러한 피브릴은 제직 및 염색 과정에 많은 문제를 야기시킬 수 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 형성된 피브릴을 효소 분해시키거나 섬유 표면을 코팅하는 물리적인 방법과 셀룰로오스의 알코올기와 반응할 수 있는 저분자 가교제를 사용하여 셀룰로오스 분자쇄를 가교시키는 화학적인 방법이 보고된 바 있다[3-5]. 그러나 이들은 제조된 섬유 상태에서 별도의 후가공 공정을 거치는 방법으로서 생산 단가를 증가시킬 뿐만 아니라 피브릴 억제에 대한 근본적인 해결 방안으로는 미흡하다. 따라서 현재 섬유의 미세구조 제어를 통한 근본적인 해결 방안이 요구되고 있으나 이에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 셀룰로오스에 비닐알코올이 그래프트된 공중합체(Cell-g-VA)의 첨가를 통해 피브릴 형성을 억제하고자 하였다. 즉, 제조 공정상에서 이들 공중합체를 첨가할 경우 섬유 자체의 배향성을 저하시킬 수 있을 뿐만 아니라 그래프트된 VA의 알코올기가 셀룰로오스 분자쇄들을 물리적으로 가교시킬 경우 피브릴 형성을 억제할 수 있을 것으로 사료된다. 따라서 금번 연구에서는 반응 시간 및 비닐아세테이트(VAc) 단량체 함량을 변화시켜 일차적으

로 공중합체(Cell-g-VAc)를 제조하고 이를 검화하여 얻어지는 Cell-g-VA 공중합체의 제조 공정에 대한 기초 자료를 얻고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시 료

SIGMA Co.에서 공급된 중합도 600의  $\alpha$ -cellulose를 24 시간 건조하여 사용하였으며 vinyl acetate는 1 % NaOH 수용액으로 정제하였고 CaCl<sub>2</sub>로 잔존하고 있는 수분을 제거하였다. 개시제로는 cerium ammonium nitrate[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>,Ce(IV)]를 사용하였다.

### 2.2 Cell-g-VAc 공중합체 제조

셀룰로오스 8 g을 증류수 200 ml에 분산시켜 35℃에서 30 분간 호화시킨 후 개시제인 Ce(IV) 7 % 수용액을 서서히 투입하였다. 이 후 곧바로 소정의 VAc를 투입한 후 35 ℃에서 반응시켰다. 이 때 반응 시간의 효과를 알아보기 위해 VAc의 양을 25 g으로 고정시키고 반응 시간을 각각 0.5, 1, 2, 3, 6, 12 및 24 시간으로 변화시켰으며 E 또한 단량체 함량의 효과를 알아보기 위해 반응 시간을 3시간으로 고정시키고 VAc의 함량을 각각 5, 10, 15, 20 및 25 g으로 변화를 시켰다. 반응 종결 후 반응물을 여과하고 여과물에 존재하는 미반응 단량체 및 homopolymer를 제거하기 위하여 각각 증류수 및 아세톤으로 충분히 세척하였다. 이 때 그라프트 함량비(percentage of graft, %G<sub>VAc</sub>)와 전환율(conversion%)은 아래의 식(1)과 (2)로부터 구하였다.

$$\%G_{VAc} = \frac{\text{반응물의 무게} - \text{반응전 셀룰로오스의 함량}}{\text{반응전 셀룰로오스의 함량}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{전환율}(\%) = \frac{\text{반응물의 무게} - \text{반응전 셀룰로오스의 함량}}{\text{첨가한 단량체의 함량}} \times 100 \quad (2)$$

### 2.3 검화

Cell-g-VAc 공중합체 4 g을 5~10 ℃ 메탄올 200 ml에 분산시킨 후 40% NaOH 수용액 5 ml를 서서히 투입하고 온도를 25~30℃로 올려 5 시간 반응시켰다. 반응물은 여과한 후 부산물인 초산나트륨과 PVA homopolymer를 각각 메탄올과 물로 제거하였다. 이 때 그라프트된 VA의 함량비(percentage of graft, %G<sub>VA</sub>)는 아래의 식(3)으로부터 구하였으며 이 때 검화시 셀룰로오스의 질량 감소는 없다고 가정한다.

$$\%G_{VA} = \frac{\text{검화후 잔존 VA의 함량}}{\text{반응전 셀룰로오스의 함량}} \times 100 \quad (3)$$

## 3. 결과 및 고찰

Figure 1은 순수 셀룰로오스, Cell-g-VAc 공중합체와 Cell-g-VA 공중합체의 IR 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 먼저 Cell-g-VAc 공중합체의 스펙트럼에서 VAc의 그라프트를 확인할 수 있는 에스테르기에 기인한 stretching 피크가 1730 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타났으며 검화 후 사라지는 것을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 Cell-g-VAc

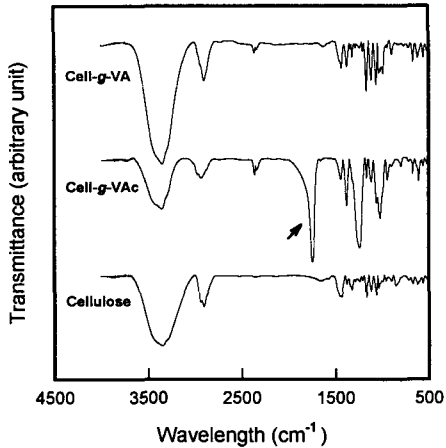


Figure 1. IR spectra of pure cellulose, Cell-g-VAc copolymer and Cell-g-VA copolymer.

와 전환율을 나타낸 것으로 단량체의 함량이 증가함에 따라  $\%G_{VAc}$ 도 함께 증가하지만 전환율은 단량체를 15 g 이상 투입할 경우 감소하였다. 이러한 결과는 단량체의 함량이 증가할수록 그래프트되는 함량이 많아지지만 어느 정도의 함량을 초과하게 되면 그래프트 공중합보다는 자체적 중합이 우세해지기 때문이다[6]. 이러한 결과는 아세톤 추출로 얻은 순수 PVAc의 함량 분석을 통해 재확인할 수 있었다.

Figure 4는 다양한 반응 시간에서 제조된 Cell-g-VAc 공중합체를 검화한 후의  $\%G_{VA}$ 를 나타낸 것으로 이 때  $\%G_{VA}$ 는  $\%G_{VAc}$ 와 마찬가지로 셀룰로오스 1 g당 그래프트된 VA의 함량비를 의미한다. 반응 시간이 1 시간에서 2 시간으로 증가함에 따라  $\%G_{VA}$ 는 증가하지만 반응 시간이 2 시간에서 3 시간으로 증가하였을 때는  $\%G_{VA}$ 는 현저히 감소하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 반응계 내에서 VAc가 그래프트 공중합되는 과정이 자체 중합되는 과정과 유사하기 때문인 것으로 추정된다. 일반적으로 VAc 단량체로부터 PVAc를 중합할 경우 반응이 어느 정도 진행되면 연쇄이동에 의해 주로 아세틸기에 라디칼이 형성되어 branch가 생성 및 성장하고 이러한 branch는 검화 과정을 거칠 경우 제거되는 것으로 알려져 있다. 따라서 반응이 계속적으로 진행될 경우 PVAc의 중합도는 증가할 수 있으나 PVAc를 검화하여 얻은 PVA의 중합도는 일정하게 나타난다[7]. 3 시간 이상 반응시킨 공중합체에서 유사한  $\%G_{VA}$ 를 나타낸 것은 Figure 2에 나타낸 것과 같이 반응 시간이 길어질 경우  $\%G_{VAc}$ 는 증가하더라도 그래프트된 VAc의 주쇄상에 branch가 형성되고 검화 공정에 의해 제거되기 때문인 것으로 추정된다. 따라서 Figure 5의 결과에서도 단량체의 함량이 10 g에서 15 g으로 증가할 경우 그래프트되는 VAc의 함량은 증가하지만 15 g 이상 투입할 경우 branch 형성에 의해  $\%G_{VA}$ 는 크게 변하지 않는 것을 확인할 수 있다.

및 Cell-g-VA 공중합체가 형성되었음을 추정할 수 있었다.

Figure 2는 반응 시간에 따른  $\%G_{VAc}$ 를 나타낸 것으로 이 때  $\%G_{VAc}$ 는 셀룰로오스 1g당 그래프트된 VAc의 함량비를 의미한다. 반응 시간이 2 시간 이하일 경우  $\%G_{VAc}$ 는 급격한 증가를 보이지만 3 시간 이상 반응시킬 경우  $\%G_{VAc}$ 는 다소 증가하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 2 시간 이하로 반응시킬 경우 단량체가 셀룰로오스에 용이하게 접근할 수 있지만 어느 정도 반응이 진행된 후에는 입체 장애로 인하여 단량체가 셀룰로오스와 접하기 어렵기 때문인 것으로 추정된다[6].

Figure 3은 단량체 함량에 따른  $\%G_{VAc}$

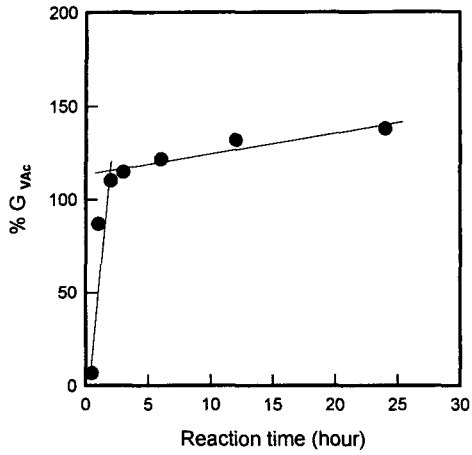


Figure 2. Changes in the %G<sub>VAc</sub> with reaction time.

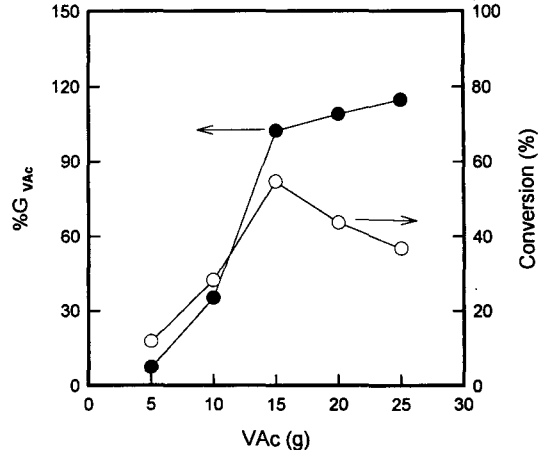


Figure 3. Changes in the %G<sub>VAc</sub> and conversion with VAc content.

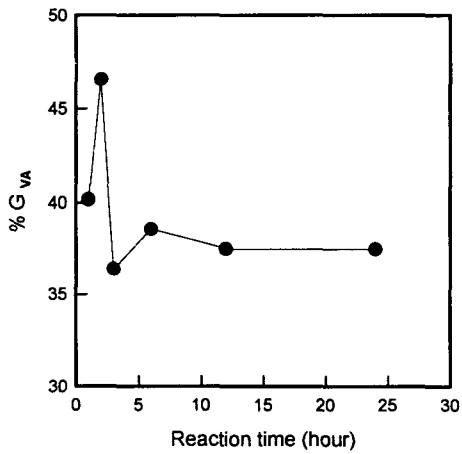


Figure 4. Changes in the %G<sub>VA</sub> with reaction time after saponification.

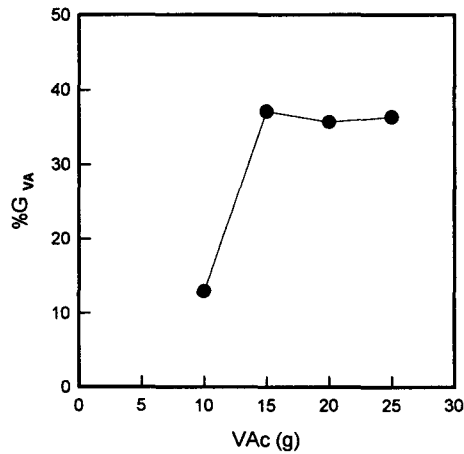


Figure 5. Changes in the %G<sub>VA</sub> with VAc content after saponification.

#### 4. 참고 문헌

1. C. Flaque and S. Montserrat, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 3051(1991).
2. E. A. A. Razik, *Carbohydrate Polym.*, **31**, 23(1996).
3. S. A. Mortimer and A. A. Pegui, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 305(1996).
4. E. S. Jeong, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 458(1996).
5. G. B. Diller, S. H. Zeronian, and M. Y. Yoon, *Text. Res. J.*, **64**, 270(1994).
6. P. Chowdhury and C. M. Pal, *European Polym Journal*, **35**, 2207(1999).
7. I. Sakurada(Ed.), "Polyvinyl Alcohol Fibers", Chap. 2, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.