

셀룰로오스 카보네이트 유도체로부터 재생 셀룰로오스 섬유의 제조

(VI. 셀룰로오스 카보네이트의 치환도 및 용해도 평가)

오상연 · 류동일 · 신윤숙* · 김환철** · 김학용** · 정용식**

전남대학교 섬유공학과, *전남대학교 의류학과, **전북대학교 섬유공학과

Preparation of Regenerated Cellulose Fiber

from the Cellulose Carbonate Derivative

(VI. Degree of substitution and estimation of solubility)

1. 서론

본 연구자들은 이산화탄소(CO₂)에 의한 셀룰로오스 카보네이트의 제조 및 재생 셀룰로오스 섬유 제조에 대한 몇몇 기초 연구성과를 발표한 바 있다[1, 2]. 이번 연구에서는 이산화탄소와의 반응을 통해 제조된 셀룰로오스 카보네이트 유도체의 치환도 변화에 따른 용해성을 평가하고 상그림표를 작성하였다.

2. 실험

2.1. 시료

셀룰로오스 펄프(Cellunier-F[®], Rayonier Fernandina Mill, 중합도 850, α-셀룰로오스 함량 92%)를 가로, 세로 1 mm 크기로 분쇄하여 사용하였다. 이산화탄소는 공업용 탄산가스(> 98%)를 사용하였다.

2.2. 셀룰로오스 카보네이트의 제조

전보[1, 2]의 연구결과를 바탕으로 에틸아세테이트(ethyl acetate)에 침지된 천연 셀룰로오스 분말을 이산화탄소와 반응시킨 후 여과하고 최초 셀룰로오스 무게의 1.2배 이하가 되도록 압착한 후 사용하였다. 카보네이션은 이산화탄소 20~50 bar, -5~15 °C로 변화하여 2 시간동안 반응을 진행하였다.

2.3. 셀룰로오스 카보네이트 용해 및 상그림표 작성

용해온도 -12~9°C, 셀룰로오스 카보네이트 농도 1~9wt.% 내에서 한 농도와 온도를 선택하여 1시간 용해시킨 후 용해온도 및 셀룰로오스 카보네이트의 함량변화에 따른 셀룰로오스 카보네이트의 용해성을 확인하고 상그림표를 작성하였다.

2.4. 치환도 측정

○ 용액 A의 제조; 0.5 wt% CaO 수용액 500 ml에 임의의 농도인 셀룰로오스 카보네이트 용액 10 ml를 혼합한 후 적정에 필요한 50 ml를 정확히 취한다.

○ 용액 B의 제조; 0.5 wt% CaO 수용액 500 ml에 사용된 용매 10 ml를 혼합한 후 적정에 필요한 50 ml를 정확히 취한다.

용액 A와 B에 메탄올에 용해시킨 경도지시약(eriochrome black T)를 3방울 가한 후 0.01 M EDTA-2Na(ethylene diamine tetraacetic acid-2Na)를 사용하여 붉은색에서 무색이 될 때까지 적정한다.

$$DS = \frac{C \times 162}{D \times 1000 \times 56.08} \frac{(mg) \cdot (g/mol)}{(g) \cdot (mg/g) \cdot (g/mol)}$$

C (CaO의 무게차, mg) = 셀룰로오스에 치환된 CO₂의 무게(mg) = 용액 A와 B의 적정부피의 차(ml)
D (적정시 용액 A에 함유된 셀룰로오스 카보네이트의 무게, g).

여기서 56.08과 162는 각각 CaO 및 셀룰로오스의 분자량이다.

2.5 용해도 평가

용해도 평가는 셀룰로오스 카보네이트 용액을 광학현미경(OPHIPHOTPOL, Nikon, Japan) 200배율로 관찰하여 투명한 상태, 팽윤 상태 및 겔화 상태로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이산화탄소의 압력 및 카보네이션 온도 변화에 따른 치환도 평가

셀룰로오스 카보네이트는 다음과 같은 반응식(1)을 통해 제조되며 이때 치환도는 카보네이션 반응

시 이산화탄소의 압력 및 온도에 영향을 받는다. [Cellulose-OH + CO₂ → Cellulose-OCO₂H (1)]

이산화탄소의 압력이 20에서 50 bar로 증가되었을 때 셀룰로오스 카보네이트의 치환도는 0.47에서 0.75로 증가하였다(Figure 1). 동일한 이산화탄소의 압력 조건에서 낮은 온도에서 제조된 셀룰로오스 카보네이트일수록 더 높은 치환도값을 가졌다(Figure 2).

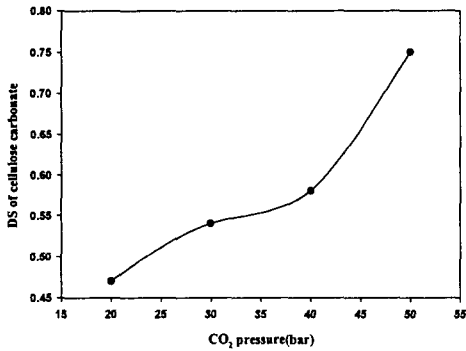


Figure 1. DS of the cellulose carbonate prepared by using different CO₂ pressure at 0 °C during carbonation.

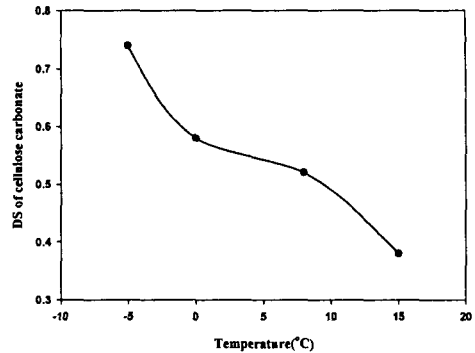


Figure 2. DS of the cellulose carbonate prepared by using different carbonation temperature at 40 bar of CO₂ pressure

3.2. 셀룰로오스 카보네이트의 상그림표

Figure 3은 전보[1]의 연구결과에 따른 셀룰로오스 카보네이트(DS= 0.58)의 상그림표이다. 10% NaOH:ZnO의 무게비가 100:3에서 100:0으로 작아질수록 용해 가능한 셀룰로오스 카보네이트 농도는 5.5~0wt.%로 감소하였다. 또한 10% NaOH 내의 ZnO의 함량에 관계없이 셀룰로오스 카보네이트 농도가 6wt.% 이상 용해하였을 경우 용액의 겔화가 발생하였으며 사용된 10% NaOH내의 ZnO의 함량이 감소할수록 낮은 셀룰로오스 카보네이트 농도에서 겔화가 시작되었다.

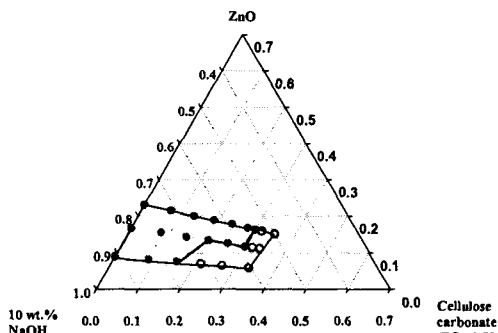


Figure 3. Phase diagram of cellulose carbonate(DS= 0.58)(●; soluble, ○; gel).

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2001-000-00522-0)지원으로 수행되었음.

4. 참고문헌

- 1) 오상연, 류동일, 신윤숙, 이화섭, 조성무, 셀룰로오스 카보네이트 유도체로부터 재생 셀룰로오스 섬유 제조(Ⅲ. 셀룰로오스 카보네이트 유도체의 상그림표), *Proceedings of the Korean Fiber Society Conference*, 215~218, (2001. 10).
- 2) 오상연, 류동일, 신윤숙, 김환철, 김학용, 셀룰로오스 카보네이트 유도체로부터 재생 셀룰로오스 섬유 제조(V. 용해조건 및 섬유의 물성개선), *Proceedings of the Korean Fiber Society Conference*, 5~6(2002. 11).