

펄프에 함유된 α -셀룰로오스의 함량이 셀룰로오스의 에스테르화반응에 미치는 영향

박상희 · 김진우 · 이 수[†]

국립창원대학교 화공시스템공학과
(2009년 10월 1일 접수 ; 2009년 12월 15일 채택)

Effect of α -cellulose content in pulps on esterification of cellulose

Sang-Hee Park · Jin-Woo Kim · Soo Lee[†]

Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, Korea
(Received October 1, 2009 ; Accepted December 15, 2009)

Abstract : Cellulose triacetate (CTA) was prepared from cotton linter and pulps which contain various contents of α -cellulose. CTA which contains 2.8 of degree of substitution (DS) and 222 of degree of polymerization (DP) was obtained from V-81 pulp under the heterogeneous system. The DS was measured by the titration method, and the DP was obtained by measurement of viscosity. FT-IR spectrometer (FT-IR 6300, JASCO) was used to analyze the chemical structure of raw materials and cellulose triacetate, and X-ray diffractometer (X-pert MPD PW3040, Philips) was used to confirm the crystal structure and to calculate the relative crystallinity index (RCI). As α -cellulose content in pulp increased, the acetylation yield increased. Besides with a kind of pulp, it contains insoluble residue which was mainly formed due to the formation of glucomannan triacetate and xylan diacetate during the esterification.

Keywords : pulp, cotton linter, α -cellulose, esterification, insoluble residue, degree of substitution, degree of polymerization

1. 서론

셀룰로오스는 3개의 수산기를 가지고 있어 친수성이 높고 각각의 세포들이 수소 결합을 하고 있다. 셀룰로오스는 식물의 세포벽의 구성하는 주요 물질로서 자연에 풍부하고 독성이 없으며 재생가능하다. 그 뿐 아니라 생분해 특

성과 개질 특성을 가지고 있어 다양한 분야에서 사용될 수 있는 가능성을 가진 천연 고분자이다 [1-3]. 이 셀룰로오스의 대표적인 개질체가 셀룰로오스 트리아세테이트이고 이로부터 제조된 필름이 다양한 분야에서 사용되고 있다. 셀룰로오스 트리아세테이트 필름은 낮은 복굴절, 광학 등방성, 우수한 치수 안정성 및 열적 안정성을 가지고 있어 편광판 보호 필름, 멤브레인, 광학 보상 필름, 그리고 사진 건판 등에 활용되고 있다 [4-7].

[†]주저자 (e-mail : slee@changwon.ac.kr)

셀룰로오스 트리아세테이트를 제조하기 위해서 최초로 카튼린터가 사용되었지만 카튼린터의 재배 특성상 가격이 상승하여 경제적인 문제가 대두되고 있는 실정이다 [8, 9]. 따라서 이를 대체하기 위해서 사탕수수, 우드펄프, 대나무, 밀짚, 그리고 쌀겨 등의 많은 식물 자원으로부터 셀룰로오스 트리아세테이트를 제조하려는 연구가 진행되고 있다 [10-13]. 이와 같이 셀룰로오스 트리아세테이트를 제조하는데 있어 가장 중요한 것은 천연 식물 자원의 셀룰로오스 순도이고 그 측정 기준 중의 하나가 α -셀룰로오스의 함량이다. 이는 가성소다 17.5%에 처리하였을 때, 녹지 않고 남아 있는 셀룰로오스이고 헤미셀룰로오스와 같이 저 분자의 셀룰로오스는 녹아서 없어지게 된다 [14].

공업적으로 셀룰로오스 트리아세테이트를 만들기 위해 99% 이상의 α -셀룰로오스의 함량을 가지는 카튼린터를 사용하지만 목재로부터 고순도의 α -셀룰로오스를 함유하는 펄프를 만드는 데는 그 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 서로 다른 α -셀룰로오스를 함유하는 세 가지 펄프와 카튼린터를 사용하여 에스테르 반응 후 α -셀룰로오스의 함량이 에스테르화 반응에 미치는 영향에 대해 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에 셀룰로오스 트리아세테이트를 합성하기 위해서 미국 Buckeye사의 V81 (α -셀룰로오스 = 97.0%), V60 (α -셀룰로오스 = 94.7%) 그리고 Weyerhaeuser사의 TR922 (α -셀룰로오스 = 86.0%) 세 가지 펄프를 사용하였고 한국 애경화학에서 제공해준 카튼린터 (α -셀룰로오스 = 99.0%)와 비교 실험하였다. Table 1에 펄프와 카튼린터의 특성을 비교하여 나타내었다. 펄프의 분산 용매와 반응물로 한국 대정화학의 acetic acid와 acetic anhydride (1st grade)를 각각 사용하였고 촉매로 일본 Junsei사의 perchloric acid (1st grade)를 사용하였다. 그리고 셀룰로오스 트리아세테이트의 치환도와 용해도를 측정하기 위해서 한국 대정화학의 sodium hydroxide (NaOH), hydrochloric acid (HCl), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc), chloroform, methylene chloride (DCM) 그리고 ethanol (EtOH)을 사용하였다.

2.2. 분석기기 및 방법

반응 후 화학적 변화를 확인하기 위해서 일본 JASCO사의 적외선 분광분석기 (FT-IR 6300)를 사용하였고 결정구조를 확인하기 위해서 미국 Philips사의 X선 회절장치 (Xpert MPD PW3040)을 사용하였다. 그리고 가시광선 영역에서의 투과도를 측정하기 위해서 일본 Shimadzu사의 자외선/가시광선 분광기 (UV 2100)을 사용하였다.

Table 1. The specifications of various pulps and cotton linter

Pulps	Cotton linter	V-81	V-60	TR922
cupriethylene-diamine (CED) viscosity (0.5%), cP	50	7.2	5.0	3.5
α -cellulose, %	99.0	97.0	94.7	86.0
S ₁₀ , %	-	3.7	7.3	15.0
S ₁₈ , %	-	1.9	3.7	-
Ash, %	-	0.06	0.06	0.04
DP	-	390	354	312
Relative crystallinity index (RCI)	90.81	79.95	83.69	78.73
XRD pattern	Cellulose I	Cellulose IV ₁		

* S₁₀ and S₁₈ : soluble portion (%) of pulp in 10% and 18% NaOH respectively

Table 2. The properties of cellulose triacetate prepared from the pulps and cotton linter

Pulps		Cotton linter	V-81	V-60	TR922
DS		2.8	2.8	2.9	2.9
DP		-	222	191	-
Solubility	CHCl ₃	Insol.	Sol.	Sol.	Insol.
	DCM:EtOH (8:2)	Insol.	Sol.	Sol.	Insol.

* Sol. : sample is perfectly dissolved, Insol. : small amount of insoluble part are remained

2.2.1. 치환도 (DS) 측정

ASTM D 871 - 96 (Reapproved 2004) 표준 테스트 방법에 따라서 105°C 건조기에서 2 시간 이상 건조한 셀룰로오스 트리아세테이트를 1 g을 정량하여 코니칼 비이커에 넣고, DMAc 15 mL를 가하여 셀룰로오스 트리아세테이트를 용해시킨다. 여기에 75% 에탄올 용액 40 mL를 넣고 랩으로 완전 밀봉한 후 50~60°C에서 30 분간 교반 한 후 0.5 N NaOH 수용액 40 mL를 넣고 랩으로 완전 밀봉 후 50~60°C에서 15 분간 교반하고, 상온에서 48 시간 더 교반하여 둔다. 위 용액에 phenolphthalein 지시약을 2~3방울 가한 다음, 0.5 N HCl 표정용액으로 적정하여 pH를 측정하면서 종말점을 찾는다. 이상과 같은 동일한 절차로 blank 수용액을 만들어 동일한 방법으로 종말점을 찾아 아래의 식으로부터 치환도 (DS)를 계산하였다 [15].

$$\% \text{ Acetyl} = [(A \times N_b) - (B \times N_a)] \times 4.3 / W$$

A : NaOH 첨가량 (mL)

N_b : NaOH 의 노르말 농도

B : HCl 첨가량 (mL)

N_a : HCl 의 노르말 농도

$$DS = \frac{3.86 \times \%acetyl}{102.4 - \%acetyl}$$

2.2.2. 중합도 (DP) 측정

ASTM D 871 - 96 (Reapproved 2004) 표준 테스트 방법에 따라서 105°C 건조기에서 2시간 이상 완전히 건조된 CTA 0.25 g을 정량하여 100 mL volumetric flask에 넣는다. 여기에

DCM:MeOH(9:1) 용매 75 mL를 정확하게 넣고 용해한다. 용해가 끝나면 플라스크를 25.0± 0.1°C로 조절된 항온 수조로 옮기고 플라스크 표선까지 DCM:MeOH(9:1) 용매를 채워 DP 측정용 희박용액을 제조한다. 제조된 용액 10 mL를 Ubbelohde 점도계에 넣고 25.0±0.1°C 항온수조에서 flow time을 5회 측정하고, 다시 일정량의 DCM:MeOH(9:1) 용매를 점도계에 넣어 용액을 희석시켜 세 가지 농도의 flow time을 구한다. 그리고 순수한 DCM:MeOH (9:1) 용매의 flow time을 측정하여 기준시간으로 정하고 시료의 최고, 최저시간을 제외하고 평균시간을 구한다. 평균시간을 기준시료로 나누어 상대점도를 구하고 상대점도로부터 고유점도([η], intrinsic viscosity), 중합도 (DP)를 구한다 [15].

2.3. 에스테르화 반응

펄프를 105°C 오븐에서 2시간 동안 건조한 후 데시게이트에서 냉각시켰다. 건조된 펄프 14 g을 칭량하고 활성화시키기 위해서 300 g의 증류수에 넣고 40°C에서 2시간 동안 교반한다. 그리고 활성화된 펄프를 acetic acid로 2회 용매 치환한다. 이와 같은 활성화 과정과 동시에 냉각기가 설치된 3구 플라스크 반응기 속에 200 g의 acetic acid와 1.12 g의 perchloric acid를 넣고 질소를 주입 한다. 준비된 펄프를 넣고 90g의 acetic anhydride를 서서히 적가하면서 40°C에서 60분간 반응시켰다. 반응이 끝난 후 차가운 물에 침전시키고 미 반응물과 acetic acid를 제거하기 위해서 여러 번 수세한다. 그리고 0.1 N Na₂CO₃로 중화시키고 다시 물과 메탄올로 수세하여 50°C vacuum 오븐에서 건조시켰다.

3. 결과 및 고찰

세 가지의 펄프와 카튼린터로부터 셀룰로오스 트리아세테이트를 합성하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 그 결과 모두 치환도가 2.8이상인 셀룰로오스 트리아세테이트를 얻었다. V-81과 V-60으로부터 얻은 셀룰로오스 트리아세테이트의 경우, 각각 중합도가 222와 191을 나타내었지만 TR922와 카튼린터로부터 얻은 셀룰로오스 트리아세테이트는 중합도를 측정하기 위해서 사용하는 DCM:EtOH(8:2) 용매에서 불용분을 포함하고 있었기 때문에 중합도를 구할 수가 없었다. 일반적으로 치환도가 2.8 이상인 경우, chloroform에 녹고 치환도가 2.0 이상인 경우, DCM:EtOH(8:2)에 녹는다. 따라서 불용분이 생기는 원인은 셀룰로오스 트리아세테이트의 치환도 영향 보다는 에스테르화 반응에서 나타나는 부산물인 것으로 판단된다. 펄프에는 α -셀룰로오스뿐만 아니라 헤미셀룰로오스라 불리는 자일란, 글루칸, 자일로글루칸, 그리고 글루코만난 등이 포함되어 있다. 이 헤미셀룰로오스는 선형 구조를 가지는 셀룰로오스와는 다르게 가지를 가지고 있기 때문에 에스테르화 반응 후 자일란 다이아세테이트 또는 글루코만난 트리아세테이트와 같은 부산물을 형성하게 된다 [16]. 이 부산물이 셀룰로오스 트리아세테이트와의 집합체를 이루어 불용분이 되는 것이다.

하지만 α -셀룰로오스의 함량이 99.0%인 카튼린터도 치환도는 2.8이었지만 불용분을 포함하고 있었다. 이는 펄프에 비해 상대적으로 매우 높은 점도를 가지고 있어 분자량이 높은 카튼린터를 사용했기 때문에 위의 에스테르화 반응 조건에서는 특정 용매에 완전히 녹는 셀룰로오스 트리아세테이트를 얻을 수 없었다.

Fig. 1에 에스테르 반응 전 후의 적외선 스펙트럼을 나타내었다. 3300 cm^{-1} 에서 반응전의 펄프와 카튼린터가 가지고 있는 특징적인 -OH peak가 에스테르 반응 후 사라졌고 1750 cm^{-1} 과 1240 cm^{-1} 에서 에스테르의 -C=O 이중결합 peak와 -C-O 단일결합 peak가 각각 강하게 나타나고 1370 cm^{-1} 부근에서 아세틸기의 메틸에 있는 -C-H peak가 새롭게 나타났다. 이를 통해서 아세틸화 반응이 일어났음을 확인하였다.

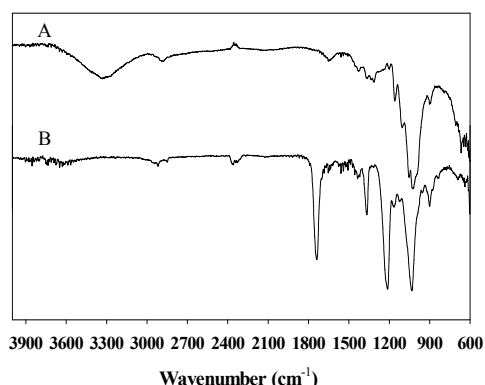


Fig. 1. FT-IR spectra of (A) pulp and (B) cellulose triacetate.

Fig. 2에 나타난 XRD 형태를 살펴보면, 펄프와 카튼린터가 서로 다른 결정 구조를 가지는 것을 알 수가 있다. 일반적으로 자연에 존재하는 셀룰로오스의 결정 구조는 카튼린터 (Fig. 2B)와 같이 2θ 값 14.7° , 16.4° , 그리고 22.5° 에서 peak가 나타나는 cellulose I 이고 펄프 (Fig. 2A)와 같이 2θ 값 $13 \sim 18^\circ$ 사이에서 폭넓은 peak를 가지는 결정 구조가 cellulose IV₁이다. Cellulose I의 구조를 가지는 셀룰로오스를 열처리하게 되면 cellulose IV₁의 구조를 가지는 셀룰로오스가 만들어진다. 이는 펄프의 결정 구조 변화는 펄프속의 헤미셀룰로오스나 리그닌을 제거하는 공정에서 생긴 것으로 판단되고 공정을 거치면서 셀룰로오스의 결정 영역이 비결정 영역으로 바뀌었기 때문이다. 하지만 에스테르 반응 후 동일한 결정 구조를 가지는 셀룰로오스 트리아세테이트 (Fig. 2C)를 합성할 수 있고 이 셀룰로오스 트리아세테이트는 2θ 값 8.5° , 17.5° 그리고 22.5° 에서 각각 3개의 peak를 나타내는 CTA I의 결정 구조를 가진다.

그리고 Fig. 3에 1% 셀룰로오스 트리아세테이트 용액 (DCM:EtOH = 8:2)의 가시광선 영역에서의 투과도를 나타내었다. 먼저 V-81과 V-60 펄프로부터 제조된 셀룰로오스 트리아세테이트 용액의 투과도를 살펴보면 α -셀룰로오스의 함량이 더 많은 V-81 펄프로부터 제조된 셀룰로오스 트리아세테이트가 더 우수한 투과도를 보였다. 또한, α -셀룰로오스의 함량이 가장 높은 카튼린터의 경우, 불용분을 포함하고

있음에도 불구하고 깨끗한 V-60 펄프로부터 제조된 셀룰로오스 트리아세테이트보다 더 우수한 투과도를 나타내는 것을 알 수가 있다. 이를 통해 낮은 α-셀룰로오스의 함량이 불용분을 제거할 뿐만 아니라 셀룰로오스 트리아세테이트의 색상에도 영향을 미치는 것으로 사료된다.

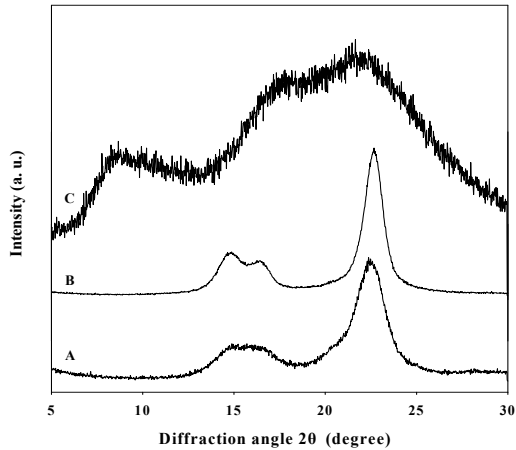


Fig. 2. X-ray diffractograms of (A) pulp, (B) cotton linter, and (C) cellulose triacetate.

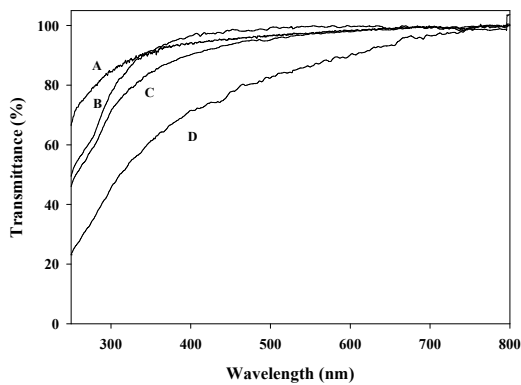


Fig. 3. Transmittance of 1% cellulose triacetate in DCM:MeOH (9:1); (A) cotton linter, (B) V-81, (C) V-60, and (D) TR922.

α-셀룰로오스의 함량이 에스테르화 반응 수율에도 영향을 주는 것으로 나타났다. Fig. 4에 나타난 반응 수율을 살펴보면, α-셀룰로오스의

함량이 99.0%인 카튼린터의 반응 수율은 96.6%로 가장 높았고 반대로 α-셀룰로오스의 함량이 86.0%인 TR922의 반응 수율은 가장 낮은 79.1%였다. 따라서 α-셀룰로오스의 함량이 증가한다는 것은 상대적으로 분자량이 낮은 헤미셀룰로오스의 양이 적은 것을 의미하고, 수세 과정에서 저분자량의 셀룰로오스 아세테이트의 손실되는 양을 줄일 수 있어 수율이 증가하는 것으로 판단된다.

반응 전후의 수분함량을 살펴보면, Fig. 5에 나타난 것과 같이 반응전의 펄프에 비해 반응 후 많게는 2% 정도의 수분 함량이 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이는 친수성인 -OH기에 소수성인 아세틸기가 치환되면서 셀룰로오스 표면이 소수화 되었기 때문이다.

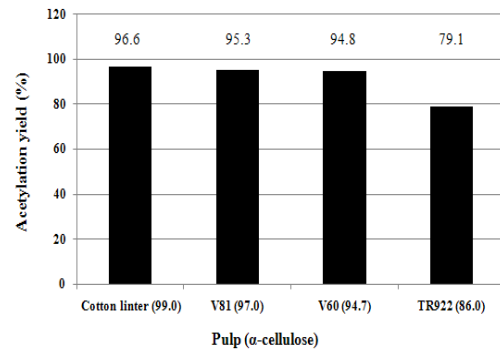


Fig. 4. Acetylation yield of cellulose triacetate; (A) cotton linter, (B) V-81, (C) V-60, and (D) TR922.

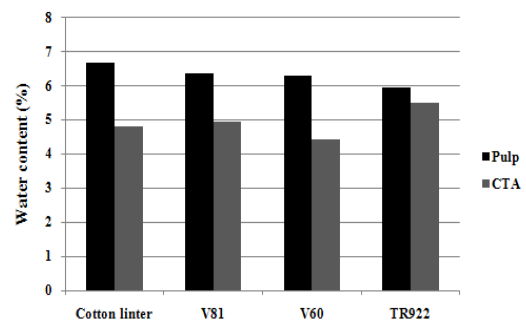


Fig. 5. Water contents of cellulose triacetate; (A) cotton linter, (B) V-81, (C) V-60, and (D) TR922.

4. 결론

본 연구에서는 다양한 α -셀룰로오스 함량을 가지는 펄프와 카튼린터로부터 셀룰로오스 트리아세테이트를 합성하고 α -셀룰로오스의 함량이 에스테르화 반응이 미치는 영향에 대해 알아보았다.

1. 촉매 perchloric acid와 반응물 acetic anhydride를 이용하여 40℃에서 60분간 반응시킨 결과, 4가지 서로 다른 α -셀룰로오스 함량을 가지는 펄프와 카튼린터로부터 치환도가 2.8 이상인 셀룰로오스 트리아세테이트를 합성하였다.
2. 상대적으로 낮은 α -셀룰로오스 함량을 가지는 TR922로부터 제조된 셀룰로오스 트리아세테이트의 경우, 특정 용매인 DCM: EtOH (8:2)속에서 불용분을 포함하고 있었고 이는 헤미셀룰로오스로부터 형성된 자일란 다이아세테이트와 글루코만난 트리아세테이트가 셀룰로오스 트리아세테이트와의 집합체 때문이다.
3. 펄프속의 α -셀룰로오스 함량이 증가함에 따라서 에스테르화 반응 수율도 증가하는 경향을 나타내었고 반응 후 최종 생성물인 셀룰로오스 트리아세테이트의 색상과 불용분 함량에 영향을 주는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. C. F. Liu, R. C. Sun, A. P. Zhang, J. L. Ren, and Z. C. Geng, *Polym. Degrad. and Stabil.*, **91**, 3040 (2006).
2. S. Richardson and L. Gorton, *Analyt. Chimica Acta*, **497**, 27 (2003).
3. B. Focher, M. T. Palma, M. Canetti, G. Torri, C. Cosentino, G. Gastaldi, *Indust. Crop. and Produc.*, **13**, 193 (2001).
4. T. Ozaki, H. Ogawa, and H. Sasai, US patent, 6, 683, 174 (2004).
5. Y. Nakanishi, H. Taniguchi, and K. Ueda, US patent, 7, 148, 344 (2006).
6. H. Sata, M. Murayama, and S. Shimamoto, "Cellulose Acetates: 5.4. Properties and Applications of Cellulose Triacetate Film", *Macromol. Symp.*, **208**, p. 323 (2004).
7. S. Loeb, L. Titelman, E. Korngold, and J. Freiman, *J. Membr. Sci.*, **129**, 143 (1997).
8. X. Fan, Z. W. Liu, J. Lu, and Z. T. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 6212 (2009).
9. Z. Yang, S. Xu, X. Ma, and S. Wang, *Wood Sci. Technol.*, **42**, 621 (2008).
10. S. Saka and K. Takanashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 289 (1997).
11. G. R. Filho, S. F. Cruz, D. Pasquini, D. A. Cerqueira, V. S. Prado, and R. M. N. Assuncao, *J. Membr. Sci.*, **177**, 225 (2000).
12. Z. Yang, S. Xu, X. Ma, and S. Wang, *Wood Sci. Technol.*, **42**, 621 (2008).
13. J. X. Zhang and H. Z. Chen, *J. Chem. Ind. Eng.*, **58**, 2548 (2007).
14. S. Saka and H. Matsumura, "Cellulos acetate : 2.3 Wood Pulp Manufacturing and Quality Characteristics", p. 37, *Macromol. Symp.*, **208**, Wiley-VCH (2004).
15. ASTM D 871-96 (Reapproved 2004), "Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate", West Conshohocken, PA 19428-2959, USA.
16. G. M. Shashidhara and K. H. Guruprasad, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 1765 (2005).