

재생셀룰로오스 제조에 미치는 산화방지제의 영향에 관한 연구

이 수[†] · 이상원

창원대학교 화공시스템공학과
(2010년 8월 24일 접수 ; 2010년 9월 17일 채택)

The effect of antioxidants on the properties of regenerated cellulose

Soo Lee[†] · Sang-Won Lee

*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, Korea
(Received August 24, 2010 ; Accepted September 17, 2010)*

Abstract : Regenerated cellulose was prepared from Buckeye wood pulp V60 via dissolution in *N*-methylmorpholin *N*-oxide (NMMO) solvent system. The effect of antioxidants such as, *n*-propylgallate (PG), tris(nonylphenyl) phosphite (TRIS), ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt (EDTA), and magnesium sulfate on the properties of regenerated cellulose was studied using X-ray diffraction, copper index calculation, and viscometry. Only addition of more than 0.01% of PG into NMMO solvent was effective to avoid the reduction of the degree of polymerization(DP) of regenerated cellulose during dissolution at 110°C. However, the early stage(within 0.5h of dissolution process) degradation of cellulose was not prevented eventhough up to 0.5% PG was applied to hot NMMO system.

In addition, to recover the expensive NMMO after cellulose regenerating process, the washing filtrate was studied using simple techniques, such as refractive index, pH, and conductivity measurements. Through conductivity measurement result, 4-time of washing was enough to remove the NMMO completely from regenerated cellulose.

Keywords ; regenerated cellulose, pulp, EDTA, viscometry, NMMO, conductivity

1. 서론

N-methylmorpholin *N*-oxide(NMMO) 용매를 이용한 재생 셀룰로오스의 제조공정은 기존의 Viscose공정의 유해성 문제를 해결하면서

새로운 물성을 갖는 섬유를 얻을 수 있는 방법이다[1-2]. 그러나 셀룰로오스를 NMMO-H₂O 계에 녹일 경우 온도를 110°C 이상으로 올려야 하기 때문에 심각한 셀룰로오스의 분해에 의한 중합도(DP) 저하가 발생하게 된다. 산화방지제가 없는 경우, 150°C에서 20분만 가열하면 셀룰로오스의 DP가 800에서 180정도로 급격히 저

[†]주저자 (E-mail : slee@changwon.ac.kr)

하됨과 동시에 물에 용해되는 분해물도 약 30%에 이른다.[3] 이러한 분해를 방지하지 않고서는 우수한 물성을 가지는 셀룰로오스 섬유를 제조할 수 없기 때문에 분해 방지에 관한 연구가 필수적이다.

일반적인 셀룰로오스의 분해는 화학적, 열적, 기계적 및 방사에너지 등과 같은 다양한 에너지에 의해 일어나며 그 반응 경로는 매우 복잡하며 분해방지를 위한 방법도 용이하지 않다[4]. 특히 NMMO에 의한 셀룰로오스의 용해 및 방사과정에서 피할 수 없는 산화성 분해 반응은 ionic 단계와 radical 단계를 거치며 진행되는데 1차적으로 셀룰로오스 분자가 free radical 형성체로 되는 반응을 산소가 도와 주며, 2차적으로 중금속이온에 의해 촉진된다고 하였으며[5], 105-200°C 사이에서는 열 분해와 동시에 분해된 셀룰로오스 chain이 산화된 glucose unit의 carbonyl기와 반응하여 acetalization이 일어나 DP가 증가할 수도 있다고 하였다[6].



또한 150°C, 16시간에서 위의 반응식에 의한 NMMO 자체의 NMM 또는 morpholine으로의 전환율은 30%에 이르나, 120°C에서는 24시간까지 별 변화가 없었고, 셀룰로오스의 존재하에서는 NMMO의 전환은 매우 적었으며, 저분자량의 glucose와 cellobiose의 경우에는 비록 산화방지제가 존재하더라도 전혀 다른 물질로 전량 변환되었다. 이는 aldehyde end group이 결정적 영향을 미치고 있음을 반영하는 것이다 [7-10].

이상과 같이 매우 복잡하고 다양한 셀룰로오스의 분해를 방지하기 위하여 본 연구에서는 NMMO/H₂O 용제하에서의 재생셀룰로오스 제조를 통한 용해 조건 및 산화방지제의 종류에 따른 최적 DP 저하 방지 조건을 선정하였으며, 공정 중의 여액의 분석을 통한 수세 조건을 확립하려 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료 및 시약

셀룰로오스는 미국의 Buckeye사의 V60 (DP = 890, α-cellulose 함량 = 94.7%)을 65°C에서 48시간 건조 후 사용하였다. 용매로 사용된 50% NMMO(독일 BASF사)를 농축하여 87% monohydrate NMMO를 사용하였으며 산화방지제로는 Aldrich사의 n-Propylgallate(PG), Tris(nonylphenyl) phosphite (TRIS), Ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt (EDTA) 를 정제 없이 사용하였고, 황산마그네슘은 동양화학의 1급 시약을 정제 없이 사용하였다. Copper No. 측정에 사용된 시약은 동양화학의 탄산수소나트륨, 무수 황산나트륨으로 1급 시약을 정제하지 않고 사용하였다. Ferroin 지시약은 알려진 방법으로 직접 제조하여 사용하였다.[11]

2.1.1 용액 및 재생셀룰로오스의 제조

V60 pulp 30 g과 monohydrate NMMO 470 g을 믹서기를 사용하여 premixing 한 후 110°C에서 각각 30분에서 2시간 동안 300 rpm으로 교반시켜 셀룰로오스를 용해시켰다.

셀룰로오스 용액을 film화하여 고상화 시키기 위해 상온에서 2-3일간 방치하여 응고시켰다. 응고된 재생셀룰로오스를 파쇄한 후 35 mesh sieve로 분리한 후 80°C의 증류수에 10분간 교반한 후 glass filter(1G3)를 사용하여 여과하였다. 여과액은 지정용기에 저장하고 3회 더 반복하여 매회 마다 여과액을 지정용기에 저장하여 여액 분석용 시료로 사용하였으며, 재생셀룰로오스 샘플은 진공 오븐에 넣어 60°C에서 3일간 진공 건조시켜 보관하였다.

2.1.2 셀룰로오스 용액의 점도 분석

셀룰로오스 용액은 V60과 NMMO를 120°C에서 교반하여 6%의 농도가 되게 하였으며 각기 다른 산화방지제를 용액의 전체 무게에 대하여 1% 첨가하여 dope을 제조한 후 CP-52 spindle을 사용하여 Cone-plate 점도계(Brookfield사, DV-II+)로 측정하였다.

2.1.3 재생 셀룰로오스의 물성 분석

(1) DP 측정

140°C 진공 오븐에서 2시간 건조한 재생셀룰로오스를 0.1 g/dL의 농도로 녹인 후 Ubbelohde 점도관(Cannon F1)을 사용하여 농

도에 따른 시간을 측정하였다. 각각의 농도에서 측정된 시간을 blank 용매의 시간으로 나누어 상대점도를 구하고 이로부터 계산된 환원점도와 본성점도를 농도에 대해 외삽하여 고유점도 $[\eta]$ 를 구한다.

$$[\eta] = 0.0133 \times DP^{0.905}$$

$$DP = 118.33 \times [\eta]^{1.105}$$

(2) Copper Number 측정

건조된 재생셀룰로오스 샘플 1 g을 정확히 달아 200 mL 플라스크에 넣은 후 10%(w/w) 황산구리 용액 5 mL와 탄산나트륨 용액 95 mL를 끓여 sample이 담겨 있는 플라스크에 넣고 100°C에서 끓인다. 정확히 3시간 후 Glass filter 3G3를 사용하여 용액을 여과하고 탄산나트륨 용액 1 대 뜨거운 증류수 4의 비율로 섞어 반복 수세를 한다. 수세한 시료를 철백반 용액 25 mL와 2N 황산 용액 25 mL로 여과하고 여과액에 Ferroin 지시약을 2-3방울 떨어뜨린다. 농도를 알고 있는 황산세륨암모늄 용액으로 이 여과액을 적정하고 아래의 식에 따라 Copper No.를 계산한다.[12]

$$CN = \frac{V \times N \times 0.06354}{W} \times 100$$

여기서,

V: 소요된 황산세륨암모늄 용액의 부피
N: 사용된 황산세륨암모늄 용액의 농도
W: 시료의 건조 중량

(3) 결정화도 분석

재생셀룰로오스 분말의 결정화도 분석은 Philips사의 X선 회절 분석기(X'pert NPD PW3040)를 사용하였고, scan step size는 0.02°, scan step time은 0.5 s의 조건으로 $2\theta = 5^\circ$ 에서 35°까지 측정하였다.

2.1.4 여액의 특성 분석

(1) 여액의 굴절률 측정

셀룰로오스 용액으로부터 재생셀룰로오스를 제조한 후 수세과정에서 얻은 1차 여과액을 굴절계(KEM사, RA-500)로 굴절률을 측정하였다.

(2) pH 및 전도도 측정

Glass filter(3G3)로 여과한 여액을 4%로 농도를 보정하여 pH(Horiba사, F-11) 및 전도도(Istek사 Model 43C)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화방지제에 따른 용액 점도

V60 pulp를 NMMO에 용해시키는 시간에 대한 점도 감소를 측정하기 위하여 산화방지제를 첨가하지 않은 조건에서 cone-plate 점도계로 교반 속도에 따른 점도를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 일반적으로 고분자 용액에서 pulp의 중합도가 높을수록, 용액의 온도가 낮을수록, 용액 내 셀룰로오스 농도가 높을수록 점도는 증가한다.

점성 거동의 이러한 경향은 용해시간의 증가에 따른 셀룰로오스 분자의 산화성 열분해에 의한 분자량 저하가 점도 감소의 원인으로 보이며, 또한 용해시간이 증가함에 따라 NMMO의 분해로 인해 점도가 감소되었다고 판단된다.

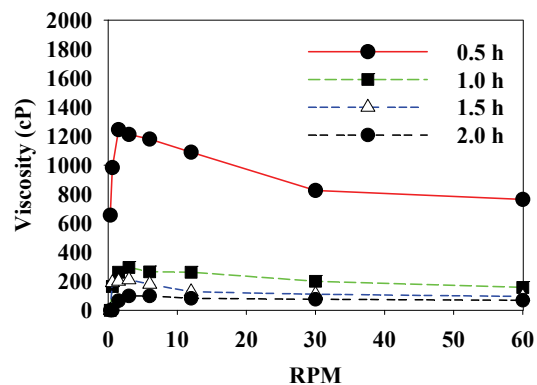


Fig. 1. Viscosities of 6% cellulose solution in NMMO prepared under various dissolution times.

또한, 동일 조건에서 다양한 산화방지제를 1% 첨가하여 용해시간 1시간과 2시간에서의 점도를 측정하여 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다.

Fig. 2에서는 용해 시간이 1시간에서의 용액 점도로 PG가 1% 첨가된 경우의 점도가 높은 값을 보이며 다른 산화방지제는 첨가되지 않은

것과 비슷한 매우 낮은 점도를 보였다.

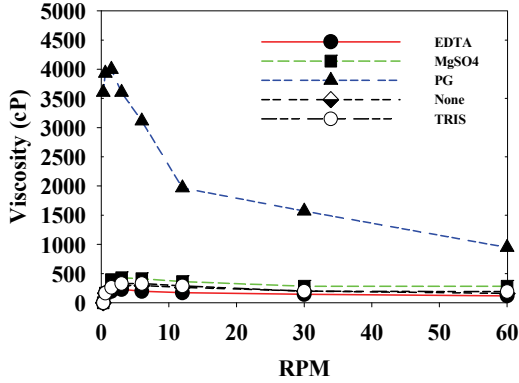


Fig. 2. Viscosities of 6% cellulose solution in NMMO containing 1% various antioxidants (1h of dissolution time).

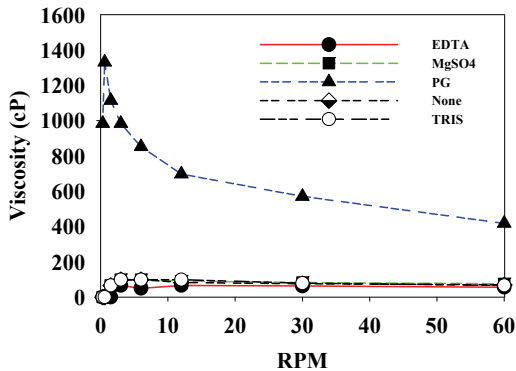


Fig. 3. Viscosities of 6% cellulose solution in NMMO containing 1% various antioxidants (2h of dissolution time).

Fig. 3에 나타낸 바와 같이 용해시간이 2시간 인 경우 용해시간 1시간에 비해 PG의 경우와 다른 산화방지제를 첨가한 경우의 점도폭이 작아졌으나 여전히 500 cP 정도의 점도 차이를 보이고 있으며 PG 이외의 경우는 150 cP 이하의 낮은 점도를 나타내었다.

PG가 1% 첨가된 셀룰로오스 용액의 경우 1시간 이내에서는 점도가 비슷한 경향을 보이나 2시간에서는 급격한 감소를 보이고 있다.

Magnesium sulfate가 첨가된 셀룰로오스 용액의 경우는 1시간 이상의 용해시간에서는 그 효과가 미미하였다. Tris가 1% 첨가된 셀룰로

오스 용액의 경우와 물속의 중금속 불순물을 흡착하여 산화 방지를 가능케하는 EDTA가 첨가된 셀룰로오스 용액의 경우도 산화방지효과를 크게 나타내지 못하는 것으로 판단된다. 결론적으로 기존의 여러 종류의 산화방지제는 PG를 제외하고는 NMMO계 셀룰로오스 용액에서의 산화방지효과는 거의 없는 것으로 판단된다.

3.2. 재생셀룰로오스의 DP 변화

셀룰로오스는 용해과정에서 산화성 분해가 일어나며 결과적으로 DP의 감소를 보인다. 본 연구에서 선정된 PG를 산화방지제로 선정하여 PG 첨가량에 따른 재생 셀룰로오스의 DP를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다.

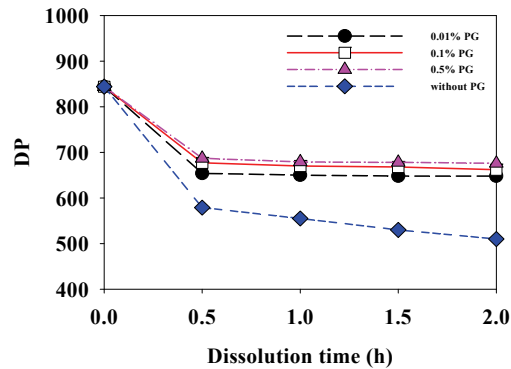


Fig. 4. DP of regenerated cellulose from NMMO solution containing various amounts of PG.

재생셀룰로오스의 DP는 PG의 첨가 유무에 관계없이 110°C에서 30분 용해과정에서 DP=890에서 각각 DP=630(PG유)와 DP=610(PG무)로 감소하였으나, PG를 첨가한 경우 용해시간이 진행되어도 DP의 감소를 거의 볼 수 없었다. 이에 반해 PG를 첨가하지 않은 경우는 반응이 진행될수록 DP가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과로부터 셀룰로오스 용해시 산화방지제가 첨가되지 않은 경우에는 용해시간이 30분 이상일 때는 DP의 급격한 감소를 피할 수 없으나 PG를 첨가한 경우에는 용해시간이 증가하더라도 DP의 저하 폭이 그렇게 크지 않아 섬유 제조용 방사 dope를 제조하기에 적합하다고 판단되며 단지 0.01% PG의 첨가만으로도 초기 30분의 용해시간 이후의 급격한 중합도의 저하는 방지할 수 있다.

3.3 재생셀룰로오스의 구리화값

셀룰로오스 분자는 물, 산, 염기에 대한 화학 반응성이 있어 구조적인 변화를 받기 쉽다. 이러한 변화에 의한 셀룰로오스의 분해에 따른 분자량을 확인하기 위하여 구리화값을 측정하였다. 구리화값 분석은 말단기 정량법의 일종으로 고분자의 수평균분자량을 예측할 수 있는 방법이다.

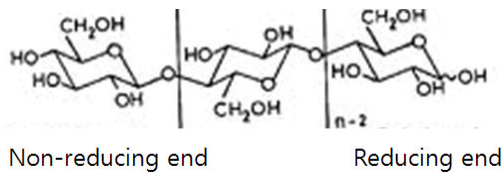


Fig. 5 Chemical structure of cellulose

Fig. 5의 셀룰로오스 분자의 오른쪽 end-group에서 C₁의 alcohol group은 aldehyde로의 환원성(reducing)을 가지며, 왼쪽 end-group에서 C₄의 alcohol group은 비환원성을 가진다. 그러므로 주쇄가 가수분해 등에 의해 절단이 일어나면 반드시 말단기는 각각 환원성과 비환원성을 가지게 된다. 이렇게 생긴 알데하이드성 말단기는 화학 반응성이 있어 미미하지만 환원성을 나타내며 알칼리완충용액 속에서 황산구리의 구리이온을 환원시켜 제일산화구리를 생성하는데 이것은 셀룰로오스 분자사슬의 절단 정도를 나타내는 척도가 된다.

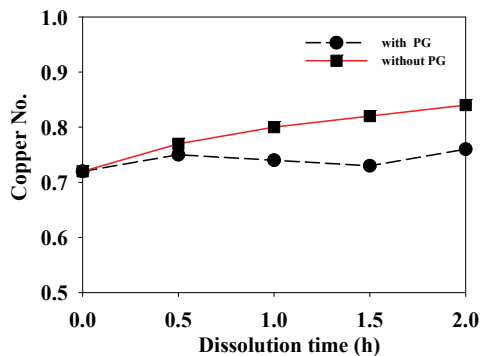


Fig. 6. Copper numbers of regenerated celluloses from NMMO solution with or without PG.

Fig. 6에 나타난 바와 같이 구리화값도 재생셀룰로오스의 점도에 의한 분자량 산출 결과와

유사하게 용해가 진행될수록, 또한 PG가 첨가되지 않은 쪽이 증가한 경향을 보이고 있다.

이것은 산화가 진행될수록 환원성 말단기가 증가하여 구리화값이 증가하였기 때문이며, 분해는 주로 glucosidic bond에서 일어나고 있다고 결론 지을 수 있다.

3.4. 재생셀룰로오스 결정영역의 변화

다양한 산화방지제를 첨가한 NMMO 용액으로부터 제조된 재생셀룰로오스의 결정성의 변화를 알기 위한 XRD 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

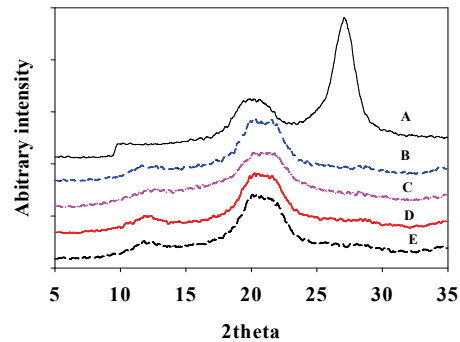


Fig. 7. XRD patterns of original cellulose(A), regenerated celluloses from MgSO₄(B), Tris(C), EDTA(D), and PG(E).

또한, PG를 1% 첨가하여 용해시간을 달리하여 얻은 재생셀룰로오스의 XRD 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

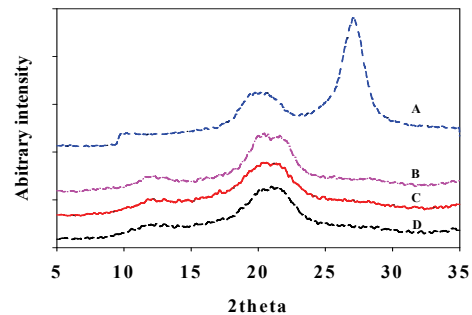


Fig. 8. XRD patterns of original cellulose(A), regenerated celluloses under different dissolution times; 0.5h(B), 1h(C), and 2h(D).

용해하지 않은 셀룰로오스 자체는 21°와 27° 부근에서 회절 피크를 확인함으로써 결정영역을 가짐을 알 수 있다. 이러한 회절 피크가 NMMO에 용해된 후 재생된 경우 결정영역이 크게 감소하였으며 Fig. 7에서와 같이 산화방지제의 종류가 다른 조건에서 재생된 셀룰로오스와 Fig. 8의 결과와 같이 1% PG를 함유한 NMMO 용액에서 용해시간을 달리하여 얻은 재생 셀룰로오스의 결정영역은 변화가 없었다.

3.5. 여액의 분석을 통한 수세 효과 측정

재생셀룰로오스의 수세 조건은 여액에서 NMMO 및 기타 분해산물의 제거조건을 확인하기 위하여 용해시간이 다른 셀룰로오스 용액 30 g을 85°C에서 수세하며 각각의 여액의 굴절률 측정하여 Table 1과 같은 결과를 얻었다. 2차 여액부터는 증류수와 비슷한 값을 나타내어 굴절률로서 2, 3, 4차 여액의 굴절률을 측정할 수 없었다. 이것은 NMMO 및 분해산물이 거의 존재하지 않음을 의미하는 것이다. 그러나 PG의 유무에 관계없이 1차 여액의 굴절률은 증가하는 추세를 나타내었다.

Table 1. Refractive index of filtrates after 1st regenerated cellulose washing

Dissolution time (h)	Refractive Index	
	with PG	without PG
0.5	4.6981	4.5620
1.0	4.7738	4.8341
1.5	4.7987	4.8751
2.0	4.9710	4.9021

또, Table 2에 용해시간별로 재생셀룰로오스를 얻고, 이를 1차 수세한 여액의 pH와 전도도의 변화를 나타내었다.

1차 여액의 전도도는 용해시간이 길수록 증가하는 경향을 보였으며 pH는 7.4 - 7.7 사이의 중성으로 근소한 차이를 나타내었다. 일반적으로 전도도 값의 상승은 용해가 고온에서 진행될 때 용해시간이 길수록 분해산물이 증가하기 때문이라 판단된다.

끝으로 Table 3에서와 같이 수세 횟수에 대한 전도도 측정 결과 PG 유무에 관계없이 3차 여액 이후로는 3 μ S 미만의 값을 보이며, 4차

여액에서는 사용된 증류수의 전도도 1.47 μ S에 매우 근접한 값을 보였다. 따라서 4차 수세 정도로도 분해산물 및 NMMO는 충분히 제거되며, 궁극적으로 전도도 측정 방법만으로도 수세 공정을 제어할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 2. Conductivity and pH of filtrates after 1st regenerated cellulose washing

Time (h)	with PG		without PG	
	pH	Conductivity (μ S, 25°C)	pH	Conductivity (μ S, 25°C)
0.5	7.54	31.20	7.65	26.26
1.0	7.52	30.60	7.62	27.99
1.5	7.51	31.60	7.62	32.99
2.0	7.50	32.90	7.48	35.10

Water; pH(6.2), conductivity(1.47 μ S).

Table 3. Conductivity of filtrates

Washing Time	Conductivity(μ S, 25°C)	
	with PG	without PG
1st	30.50	27.99
2nd	4.11	4.80/
3rd	2.98	2.44
4th	1.78	1.55

* Dissolution time; 1h.

4. 결론

1. 기존에 알려진 산화방지제에 의한 셀룰로오스의 용액의 점도 저하방지는 PG를 제외하고는 효과가 미미하였다.
2. NMMO 용액으로부터 얻은 재생셀룰로오스의 평균중합도는 0.01%의 PG 첨가만으로도 초기 30분에서는 중합도 저하(890 \rightarrow 630)가 심각하였으나 그 이후 약 2시간 용해시간까지는 중합도가 유지되었다.
3. Copper No는 용해시간이 길수록 또한, PG가 첨가되지 않은 경우 높은 값을 나타내었다. 이것은 용해시간이 길고 산화방지제가 첨가

되지 않으면 그 분해 정도가 크다는 것을 의미한다.

4. 여액의 굴절률을 측정할 결과 수세를 2회 이상한 여액의 결과는 증류수와 거의 비슷하여 굴절계로 측정할 수 없었다.
5. 수세회수에 따른 여액의 전도도의 변화는 PG 유무에 관계없이 3차 여과액 이후로는 3 μ S 미만의 값을 보였으며, 4차 여액에서는 사용된 증류수의 전도도 1.47 μ S에 매우 근접한 값을 보였다. 따라서 4차 수세 정도로도 분해산물 및 NMMO는 충분히 제거되며, 궁극적으로 전도도 측정 방법만으로도 수세공정을 제어할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. T. Röder, and B. Morgenstern, The influence of activation on the solution state of cellulose dissolved in N-Methylmorpholine-N-oxide monohydrate, *Polymer*, **40**, 4143, (1999).
2. T. Rosenau, A. Potthast, I. Adorjan, A. Hofinger, H. Sixta, H. Firgo, and P. Kosma, Cellulose solutions in NMMO - degradation processes and stabilizers, *Cellulose*, **9**, 283, (2002).
3. M. Marx-Figini, and R. V. Figini, Studies on the mechanical degradation of cellulose, *Angew. Makromol. Chem.*, **224**(1), 179, (1995).
4. T. Rosenau, T. Elder, A. Potthast, S. Herbert, and P. Kosma, The lyocell process: Cellulose solutions in N-Methylmorpholine-N-oxide(NMMO)-degradation processes and stabilizers, 12th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 2003, Madison, Wisconsin, p. 305.
5. D. Entwistle, E. H. Cole, and N. S. Wooding, The Autoxidation of Alkali Cellulose, Part II, *Text. Res. J.*, **19**, 609, (1949).
6. A. Potthast, T. Rosenau, and P. Kosma, "Advances in Polymer Science, Polysaccharides II: Analysis of Oxidized Functionalities in Cellulose", **Vol. 205**, pp. 1-48, 2006.
7. H. Vink, Degradation of cellulose and cellulose derivatives by acid hydrolysis, *Makromol. Chem.*, **94**(1), 1 - 14, (1966).
8. T. Rosenau, A. Potthast, H. Sixta, P. Kosma, The Chemistry of Side Reactions and Byproduct Formation in the System NMMO / Cellulose, *Progr. Polym. Sci.*, **26**(9), 1763-1837, (2001).
9. T. Rosenau, A. Potthast, J. Röhring, A. Hofinger, H. Sixta, and P. Kosma. A solvent-free and formalin-free Eschwiler-Clarke methylation for amines, *Synth. Commun.*, **32**(3), 457, (2002).
10. J. J. Suol, J. Saurina, F. Carrasco, X. Colom, and F. Carrillo, Thermal degradation of lyocell, modal and viscose fibers under aggressive condition, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **87**(1), 41, (2007).
11. Lawrence L. Stookey, U. S. Patent Re30,888, Ferroin Reagent (1982).
12. "Methods in Carbohydrate Chemistry" Volume III, Cellulose, Academic Press, New York, pp. 43-48, 1963.