

(서울대학교 工科大学 人造纖維研究室) (4990. 5. 受理)

落綿의 精製 및 이를 原料로 하는 醋酸纖維素의 分子量 分配曲線에 關한 研究

金 東 一 · 盧 益 三

Studies of Purifying Waste Cotton for Esterification & Molecular Weight Distribution Curve of Cellulose Acetate.

Purified cellulosic materials suitable for the production of cellulose esters can be prepared from waste cotton (carding waste from textile mill).

The most desirable conditions in purifying waste cotton were obtained. Waxy materials were removed by boiling in 2-3% soda ash solution for more than 30 minutes in open vessel at atmospheric pressure. As for bleaching, it is desirable to use the bleaching powder solution containing 1% available chlorine for 60 minutes at 35 deg. C. Purified cellulosic material was acetylated to fibrous cellulose triacetate, which was fractionated in the solution of 70% mono-chloroacetic acid using water as a precipitant, and the degree of polymerization and molecular weight of each fraction were measured viscometrically, thereon, molecular weight distribution curve was drawn. Analyzing the shape of this curve, most of the polymers were concentrated on the part of higher degree of polymerization.

Purified waste cotton was also analysed, the result was that this cellulosic material can be used as a raw material for cellulose esters and ethers.

College of Engineering, Seoul University

Dong Il Kim

Ick Sam Noh

1. 緒 論

本 研究는 綿紡績工場의 副産物인 落綿을 精製하여 纖維素에스텔 또는 에틸의 原料가 될수 있는 精製方法에 關한 諸條件을 深究하고 이리하여 얻은精製落綿을 原料로 使用하여 三醋酸纖維素를 製造하고 그 分子量分配曲線을 檢討하였다.

II. 試料 및 實驗方法

a) 原料落綿

試料로서의 落綿은 京城紡績 永登浦工場에서 梳綿機의 Takerin에서 採取하였음. 이落綿은 微黃褐色이며 綿花의 種子 또는 莖等의 挾雜物이 많이 介在하여 있음.

b) 脫脂

若干 大型의 挾雜物을 핀셋으로 골라낸 後 試料 60g (水分含量 5~6%)을 3000ml 入 비커에서 各種 濃度의 炭酸소다 溶液 1200ml에 담그어 纖維素의 酸化를 防止하기 위해⁽¹⁾ 落綿이 空氣에 接觸되지 않게 하여 各種時間 煮沸한 後 처음 溫水로 5회 冷水로 10회씩 洗滌함. 이때 大部分의 挾雜物은 물에 떠내려가서 除去된다.

c) 漂白

漂白劑로는 市販의 漂白粉과 過酸化水素를 使用하였음.

(1) 漂白粉漂白

乾燥한 脫脂落綿 10g을 有効鹽素濃度 1%로한 漂白粉溶液 334ml에 넣어(綿의 濃度 3%) 35°C ± 0.5°C 로⁽²⁾ 調節한 恒溫槽에서 各種時間 漂白함. 漂白時에는 5분마다 攪拌을 잘 하였고 漂白完了後에는 冷水로 10회, 洗滌하고 다음

Na₂ S₂O₃ 溶液에 10分間 浸漬한 後 다시 물로 10回 洗滌하여 遠心脫水 乾燥함.

(L) 過酸化水素漂白

過酸化水素濃度 1% 綿濃度 3% 漂白溫度 35° ± 0.5°C, PH9의 緩衝溶液에서 漂白粉과 同一한 操作으로 行함. (지오硫酸曹達溶液으로 洗滌은 略함)

C) 醋化 (纖維狀三醋酸纖維素의 製造)⁽³⁾

(1) 前處理

精製落綿을 90~95°C의 定溫器에서 含有水分 1%以下로 乾燥한 것을 desiccator 中에서 室溫까지 冷却한 後 99.5% 以上の 氷醋酸中에 浸漬하고 water bath에서 95~99.5°C로 2時間 處理한 것을 遠心脫酸하여 纖維素에 對해 20%前後의 氷醋酸이 附着한 것을 醋化에 使用함.

(L) 醋化浴의 組成及調製

精 製 落 綿	10g
無 水 醋 酸	100ml
氷 醋 酸	6.5ml
濃 硫 酸	0.14ml
벤 젠	175ml

600ml入 廣口試藥瓶에 無水醋酸과 氷醋酸을 넣고 5°C 以下로 冷却한 後에 濃硫酸 (化學用一級試藥 66°Bé)을 滴加 混合하고 非溶劑로서 精製한 벤젠을 添加混合하였다.

(C) 醋化方法

以上과 같이 調製한 醋化浴中에 前處理한 精製落綿 12g(20%의 氷醋酸이 附着되어 있으므로 纖維素로는 10g에 該當함)을 30分間에 걸쳐 醋化浴中에 投入하고 溫度를 徐徐히 올려 30°C 까지 올려서 溫度差 ±0.3°C로 調節한 恒溫箱속에 放置한 後 醋化가 거이 終了할 무렵에 가서 30分 마다 反應物의 小量을 採取하여 에틸알콜, 물의 順序로 잘 씻고 乾燥시킨것이 크로로호름에 完全透明하게 溶解할 때를 反應의 終點으로 定하고 反應液을 壓搾 除去한 後에 알콜, 물의 順序로 洗滌하고 最後로 蒸溜水中에서 2時間씩 2回 煮沸한 것을 遠心脫水 乾燥하여 製品으로 함.

e) 粘度測定과 分子量及重合度計算

乾燥한 三醋酸纖維素 10±0.1mg을 10ml의

m-Cresol에 溶解시켜 25±0.02°C로 調整한 恒溫槽內에서 오스트왈드氏 粘度計로 이의 粘度を 測定하고 重合度는 Staudinger氏의 粘度式⁽⁴⁾으로 算出하였다.

分子量은 三醋酸纖維素의 基本單位分子量 288을 重合度에 乘하여 算出하였으며 Staudinger의 定數인 Km値는 6.3×10⁻⁴(25°C 메타크레올 溶媒)⁽⁵⁾으로 計算하였다.

f) 醋化度測定

Howlet 及 Martin 氏의 方法⁽⁶⁾에 依해 測定하였다.

g) 各種試料의 白色度比較

肉眼으로 識別하여 다음과 같은 區別을 해 놓았다. 純白, 白, 微微黃, 微黃白, 白黃, 黃, 黃褐. (註) 純白은 U.S.P. 脫脂綿의 色을 基準으로 하였다.

h) 比較實驗

落綿으로 부터 만든 三醋酸纖維素의 性質을 比較하기 위하여 脫脂綿 (英國藥局房)으로 부터 同一한 條件으로 만든 三醋酸纖維素와 美國 세라니즈會社製 三醋酸纖維素 (Staple fiber 商品名 Arnel)를 使用하여 이들의 粘度の性質을 比較하였고 精製落綿으로 부터 만든 三醋酸纖維素의 性質을 더욱 仔細히 究明함과 同時에 工業的인 製品이 될수 있는지의 如否를 밝히기 위해 分別沈澱法에 依하여 重合度 分布狀態를 檢討하였고 또 精製落綿의 分析을 팔프試驗法⁽⁷⁾을 適用하여 行하고 人絹用팔프의 標準組成과 比較하였다.

i) 分別沈澱 및 分子量分配曲線의 作圖

分別沈澱에는 溶媒로 70% 보노크로로醋酸, 沈澱劑로 물을 使用하여 25°C에서 階段的으로 8-fraction을 分別하고 各 fraction의 粘度測定으로 重合度 및 分子量을 計算하여 分子量分配積分曲線 및 微分曲線을 作圖하였다. 分別操作 및 分配曲線의 作圖는 本論文과 同時 發表될 論文 (金東一, 盧統三, 車敬模; 醋酸纖維素의 醋化溫度가 分子量 分配曲線에 미치는 影響)의 分別沈澱方法 및 作圖方法에 準하였다. 試料는 實驗番號 32-B試料와 英國藥局房 脫脂綿으로 同一 條件에서 醋酸纖維素로 實驗하여 比較하였다.

II. 實驗結果

第1表 2% 알카리濃度使用時
Table 1 Removing Waxy Materials in 2% Alkaline Solution

實驗番號 No.	脫脂時間 (分) Boiling time	漂白時間 (分) Bleaching time	白色度 Whiteness	醋化時間 (時間) Acetyla- tion time	醋酸化度 % Contained acetic acid	η_{sp}/c	重合度 D.P.	分子量 M.W.
21	10	30	微黃色 (slightly yellow)	—	—	—	—	—
22	20	30	微微黃色 (more slightly yellow)	—	—	—	—	—
23	30	60	〃	25	60.8	0.1967	312	89.800
24	40	60	〃	25	61.6	0.1977	314	90.400
25-A	10-10	60	〃	—	—	—	—	—
25-B	10-10	120	〃	26 $\frac{1}{2}$	61.0	0.1771	281	80.900
26-A	20-20	60	白 (white)	25 $\frac{1}{2}$	61.6	0.2015	320	92.200
26-B	20-20	120	〃	26	62.0	0.1699	270	77.800

第2表 3% 알카리濃度使用時
Table 2. Removing Waxy Materials in 3% Alkaline Solution

實驗番號 No.	脫脂時間 (分) Boiling time	漂白時間 (分) Bleaching time	白色度 Whiteness	醋化時間 (時間) Acetylation time	醋酸化度 % Contained acetic acid	η_{sp}/c	重合度 D.P.	分子量 M.W.
31	30	※ B.P. 10 H ₂ O ₂ 20 B.P. 10 H ₂ O ₂ 20	白 (white)	25 $\frac{1}{2}$	59.7	0.2252	357	102.800
32-A	40	〃	〃	26 $\frac{1}{2}$	61.2	0.2333	370	106.600
32-B	40	60	〃	26 $\frac{1}{2}$	62.3	0.2184	347	100.000
32-C	40	H ₂ O ₂ 60 B.P. 10	〃	26 $\frac{1}{2}$	60.0	0.2299	365	105.100
33	20-20	B.P. 10 H ₂ O ₂ 20 B.P. 10 H ₂ O ₂ 20	〃	26	61.0	0.2412	383	110.300

※ Bleaching Powder

第3表 比較試料의 粘度及分子量
Table 3. Viscosity & Molecular Weight of Comparative Sample

	醋化時間 hrs Acetylation time	醋化度 % Contained Acetic acid	η_{sp}/c	重合度 D.P.	分子量 M.W.
脫脂綿 Absorbent Cotton (英國藥局房)(B.P.)	23 $\frac{3}{4}$	60.3	0.2100	333	95.900
Arnel		59.5	0.2071	329	94.700

第4表 32-B號試料の分別
Table 4. Fractionation of Sample 32-B

Fraction No.	Wt. of P.P.T.	Wt %	η_{sp}/c	D.P.	M.W.
1	0.0459	9.75	0.2143	340	97,900
2	0.0530	11.06	0.2042	324	93,300
3	0.1642	34.23	0.1967	312	89,800
4	0.0845	17.54	0.1916	304	87,500
5	0.0442	9.23	0.1815	288	82,900
6	0.0404	8.44	0.1644	261	75,200
7	0.0201	4.20	0.1448	230	56,200
8	0.0231	5.45	0.1191	189	54,400
loss	0.0217				

第5表 比較試料の分別
Table 5. Fraction of Comparative Sample

Fraction No.	Wt. of P.P.T.	Wt %	η_{sp}/c	D.P.	M.W.
1	0.0473	10.05	0.1983	315	90,700
2	0.0286	6.07	0.1878	298	85,800
3	0.0549	11.56	0.1807	287	82,500
4	0.1132	24.06	0.1761	280	80,500
5	0.0738	15.67	0.1708	271	78,000
6	0.0751	15.93	0.1505	239	68,800
7	0.0507	10.77	0.1221	194	55,800
8	0.0272	5.79	0.0643	102	29,400
loss	0.0297				

Fig. 1. Integral Molecular Weight Distribution Curve of Sample 32-B

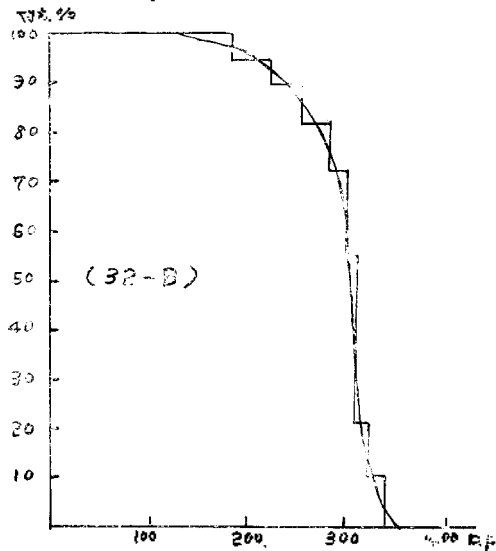


Fig. 2. Differential Molecular Weight Distribution Curve of Sample 32-B

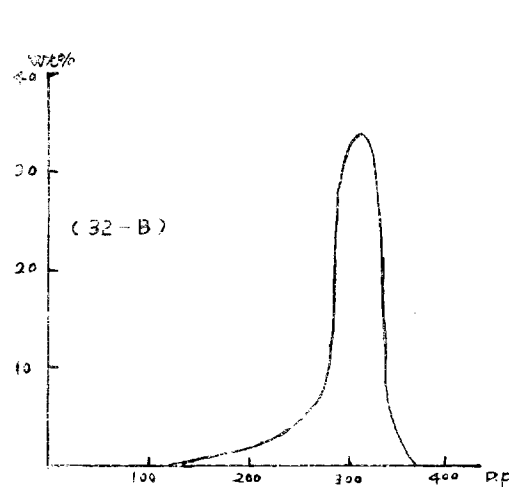


Fig. 3. Integral Molecular Weight Distribution Curve of Comparative Sample

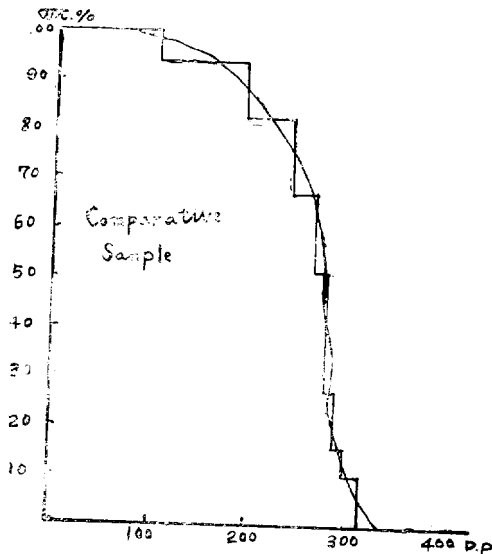
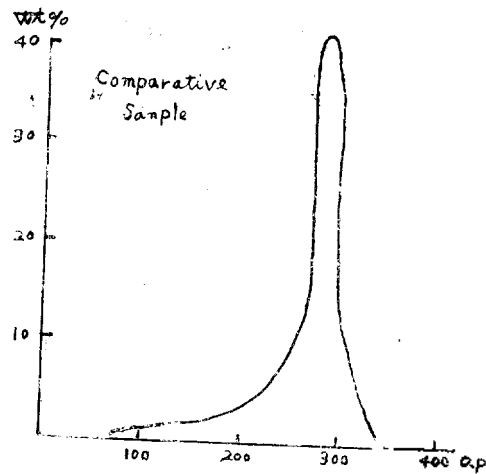


Fig. 4. Differential Molecular Weight Distribution Curve of Comparative Sample



第6圖 精製綿分析及比較表

Table. 6. Analysis and Comparison of Purified Cotton with Commercial Pulp

	Purified Cotton 33-B	Viscose Pulp 用 ⁽⁸⁾ Pulp for Viscose	硝化用 Pulp ⁽⁸⁾ Pulp for Nitration	醋化用 Pulp ⁽⁸⁾ Pulp for Acetylation	美國 Rayonier Inc. 製醋化用 Pulp ⁽¹²⁾ Pulp for Acetylation Fd. American Rayonier Inc.
α-Cellulose	98.93	90.0%以上	95~96%	95~98%	96.0%
β-r-Cellulose	—	4.8%	—	—	2.2
Pentosan	0.98	—	2.0%以下	1.0%以下	0.8
樹脂分 (Waxy Materials)	0.092	0.28%以下	0.1 "	0.1% "	0.16
灰分 (Ash)	0.088	0.14 "	0.1 "	0.1% "	0.05
重合度 (as Cellulose Acetate)	347	—	—	200~400	—

Ⅳ. 考察

(1) 第1表及第2表에서 보면 20分間の 脫脂로서는 醋化時 反應末期에 가서 크로로호름에 完全溶解가 되지 않고 殘存纖維가 많이 남게 된다. 이는 完全脫脂가 되지 않아 醋化가 完全히 일어나지 않는 것으로 생각된다.

(2) 脫脂時間 30分 以上에서는 醋化에 別差異가 없고 粘度도 거의 同一한 製品을 얻을 수 있다.

(3) 漂白粉漂白에 있어서는 纖維素의 崩壞에 많은 影響이 있음을 안다. 即 60分間 漂白한 것

과 120分間漂白한 것 과는 粘度에 많은 差異가 있다. 그러나 工業的인 製品의 粘度로서는 兩者가 다 利用될 수 있다

(4) 31號 32-A號, 33號試料와 같이 漂白粉과 過酸化水素로서 交代로 反復 漂白할 때는 漂白粉 單獨으로 하였을 때 보다 分子의 崩壞가 若干 적게 일어 남을 알 수 있다.

(5) 美國 웨라니즈 會社製의 三醋酸纖維素인 Arnel과 本 實驗에서 製造한 것을 比較해 볼 때 粘度及重合도가 近似한 값을 나타내고 있다

(6) 32-B號 試料과 英國藥局方의 脫脂綿을 同一條件에서 醋化하여 그의 分子量 分配曲線을 檢討 比較해 본즉 試料의 大部分이 高重合度 部分에 密集해 있어, 纖維素分子의 崩壞가 規定的으로 均一하게 일어 났으며 工業的인 製品으로 할수가있음을 알수있다.

(7) 32-B號 試料의 分析結果를 보면 비스코즈 製造用, 硝化用및 醋化用 原料纖維素로서 利用할수 있는 範圍內에 들어 있음을 안다.

V. 結 論

(1) 國內 綿紡績工場의 副産物인 落綿의 精製에 있어서 2% 乃至 3%의 炭酸소-다 溶液中에서 30 分以上의 煮沸로서 醋化用 原料纖維素에 適合하도록 脫脂를 할수 있다.

(2) 漂白에 있어서는 有效酸素濃度 1%의 漂白粉溶液으로 35°C에서 60分間 漂白하여 醋酸纖維素의 原料纖維素로 만들수 있다.

(3) 精製落綿과 脫脂綿으로 부터 만든 三醋酸纖維素의 分子量分配曲線을 比較 檢討한 結果 試料의 大部分이 高重合度 部分에 密集하여 있으며 天然纖維素와 近似한 分配曲線을 나타낸다.

(4) 精製落綿의 分析結果는 纖維素에 스텔用

原料纖維素로서 使用할수 있는 範圍內에 屬한다

(5) 上記와 같이 製造한 精製落綿은 三醋酸纖維素로 만들었을때 그 粘度的 性質이 美國 세라니-즈會社製 ARNEL과 對等한 製品을 만들수 있다.

Literature Cited:

- (1) 原木勝基; *パルプ及紙* p 73 76 (1953)
- (2) Nussbaum, Ebert; *Papier Fabr.* 1342 (1907)
C. Schwalbe' H. Wenzel; *Papier Fabr* 1625. 60. (1922)
- (3) 金東一; *大韓化誌* 1. 26 (1949)
- (4) Staudinger; "*Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen*" Springer, Berlin (1932) p. 451
- (5) Staudiner; K. Eder; *J. Prakt. Chem.* 159 39~69 (1941)
Chem. Abst. 37 3599⁶ (1943)
- (6) F. Howlet, E. Martin; *J. Text. Inst.* 35. No.1 T1~10 (1944)
- (7) 右田伸彦; *パルプ及製紙工業實驗法* p 169~175. 438~491 (1943)
- (8) 原木勝基; *パルプ 及 製紙工業實驗法* p 260 (1953)
- (9) 岡部太郎外 2人; *化學纖維* p. 321 (1956)