

(서울대학교 工科大学 人造纖維研究室) (4290. 5. 受理)

醋酸纖維素의 醋化溫度가 分子量分配曲線에 미치는 影響

金東一 盧益三 車敬模

Study on the Molecular Weight Distribution Curve of Cellulose Triacetate Acetylated Under Various Temperatures

Fibrous cellulose triacetate prepared from purified cotton under various temperatures was dissolved in the solution of 70% monochloroacetic acid and it was fractionated using water as a precipitant. Eight fractions were obtained through the stepwise precipitation. Degree of polymerization and molecular weight of each fraction were measured viscometrically.

Integral and differential molecular weight distribution curve were drawn for each sample prepared under various temperatures and were carefully observed.

On this experimental study, following conclusions were obtained: Fractional precipitation can be carried out for fibrous cellulose triacetate in the solution of 70% monochloroacetic acid using water as a precipitant.

The differences on the shapes of molecular weight distribution curve were occurred on account of the various acetylation temperatures. At the relatively higher acetylation temperatures, the cellulose was randomly degraded and the portion of low degree of polymerization was increased. Commercial acetate, therefore, may not be prepared at above 40°C according to the molecular weight distribution curve regardless of higher viscosity and average degree of polymerization.

It was concluded that the optimum acetylation temperature for commercial acetate was approximately 30°C.

Coll. of Eng., Seoul National University

Dong Il Kim, Ick sam Noh
Kyong Mo Cha

I. 緒論

本研究은 工業的으로 可能할만한 여러 溫度에서 纖維素를 醋化하여 얻은 纖維狀 三醋酸纖維素에 對하여 著者들이 考案한 分別沈澱法인 모노크로로 醋酸溶液으로 부터 물을 沈澱劑로 使用하는 方法에 依해서 分別沈澱하고 그 分子量 分配曲線을 考察하였다.

II. 實驗方法

a) 纖維狀三醋酸纖維素의 製造⁽¹⁾

(1) 原料纖維素

纖維素原料로는 英國藥局方의 脫脂綿 (A. Barton & Sons Ltd 製)을 使用하였으며 이를 90~95°C에서 含有水分1%以下로 乾燥한 것을 desiccator 中에서 室溫까지 冷却한 後 秤量하여 使用하였다.

(2) 前處理

上記方法으로 秤量한 纖維素原料를 99.5% 以上の 氷醋酸中에 浸漬하고 Water bath 中에서 95~99.5°C로 2時間 處理한 것을 遵心脫酸하여 纖維素에 對해 20% 前後의 氷醋酸이 附着한 것을 廣口試藥瓶에 貯藏하여 使用하였다.

(3) 醋化浴의 調製

600c.c. 入 廣口試藥瓶 瓶中에 無水醋酸(日本セロイド會社製)과 氷醋酸을 넣고 5°C以下로 冷却한 다음 濃硫酸(日製 試藥一級品 66°Bé 比重 1.8364)을 滴加 混合하고 非溶劑로 精製벤젠을 添加混合함.

醋化浴의 組成

原料纖維素	10 g
無水醋酸	100 cc
氷醋酸	6.5 cc
濃硫酸	0.14 cc
벤젠	175 cc

(c) 醋化方法

以上과 같이 調製한 醋化浴中에 前處理한 脫脂綿 12g(冰醋酸이 20% 附着되어 있으므로 纖維素로는 10g에 該當함)을 添加 混合한 後 徐徐히 溫度를 올려 一定한 醋化溫度까지 올려 溫度差 ± 0.3°C로 調節되는 恒溫箱속에 放置한 後 時時로 反應物의 小量을 採取하여 에틸알콜, 물의 順序로 洗滌 乾燥한 것을 크로로호름을 溶媒로 하여 그 溶解性을 觀察함. 反應物이 크로로호름에 完全透明하게 溶解함에 이르렀을때에 反應을 中止하고 反應液을 壓搾 除去한 後 알콜, 물의 順序로 洗滌하고 最後로 蒸溜水中에서 2時間씩 2回 끓인 것을 遠心脫水 乾燥하여 製品으로 함.

b) 醋化度

Howlet 及 Martin 氏의 方法⁽³⁾에 依하였다.

c) 分別沈澱

試料 0.5 ± 0.001g을 精秤하여 70% 모노크로로醋酸 80ml에 溶解한 다음 25 ± 5°C로 調節한 恒溫槽속에서 沈澱劑인 물을 뷰렛 下端에 고무管으로 連結한 徑約 0.2~0.3mm의 毛細管으로 大略 一定한 速度로 注入하였다. 分別沈澱은 豫備實驗에서 乳濁度標準을 미리 認識하여 두고 各試料마다 各部分에 對한 加水量을 거의 同一하게 하였다. 물 添加 後에는 곧 遠心分離器의 沈澱管에 넣어 4000 RPM으로 5~10分間 廻轉시켜 沈降 分離하고 다음 沈澱物은 다시 비커에 옮겨 多量의 물을 加하여 漏斗(3番)에 부어 濾液이 酸性을 나타내지 않을때 까지 물로 씻어 乾燥 秤量하였다. 沈澱은 모두 8-fraction으로 分別하였고 最終 fraction(fraction-8)에 있어서는 以上과 沈澱이 생기지 않을때 까지 多量의 물을 加하여 沈澱시켰다.

b) 粘度測定

乾燥試料 10 ± 0.1 mg을 메타크레졸 10 ml에 溶解시키고 그 粘度를 오스트왈트氏粘度計로서 25 ± 0.02°C의 恒溫槽中에서 溶液의 一定量流下 速度를 測定하였다. 各試料마다 12回 測定하고 그 平均値를 내었다.

e) 重合度 及 分子量計算

溶液의 粘度와 溶媒의 粘度에서 比粘度를 求하고 다음의 Staudinger의 粘度式에서 重合度를 算出하였다.

$$\eta_{sp}/c = KP^{(3)} \quad \text{但 } c = g/2 \text{ 濃度}$$

K는 25°C 메타크레졸 溶媒에서 6.3×10^{-4} 이다⁽⁴⁾

[註] η_{sp}/c 는 實際로 一定하지 않고⁽⁵⁾ 濃도에 따라 若干 變化하며 $c \rightarrow 0$ 即 無限 稀釋한 濃度 (η_{sp}/c)_{c→0}에서는 一定한 값을 나타낸다. 故로 여기서는 0.1%인 매우 稀薄한 溶液에서 粘度測定을 하였으므로 本質粘度(Intrinsic viscosity)인 (η_{sp}/c)_{c→0}와 큰 差異가 없었다. 即 本 研究의 豫備實驗에서 c를 여러가지로 해서 零으로 外插하여 얻은 重合도와 c를 0.1%로 하였을 때의 重合度 差異는 3~5 程度였다. 다시 말하면 本質粘度에서 算出 하였을때 重合도가 3~4 낮음을 볼수 있었다. 그러나 이 差가 極少하였고 또 本 實驗에서는 相對的인 重合度의 大小를 論하는 것인 만큼 c를 0.1%인 稀薄 濃度에서 粘度測定을 해도 分子量分配曲線의 形態에는 別影響이 없었다.

f) 分子量分配曲線의 作圖

(1) 積分曲線

分子量分配微分曲線을 만들기 위하여 먼저 積分曲線을 그렸다.

試料로 三醋酸纖維素의 各 分別物을 秤量하여 全試料에 對한 重量 %를 냈다. 다음 橫軸에 重合度(또는 分子量)縱軸에 重量 %를 잡고 各 分別物의 重合도에 該當하는 重量 %를 階段的으로 plot 하면 總計 100%가 된다. 그리고 各 階段의 重心點을 連結하면 積分曲線이 얻어 진다. 이 積分曲線上의 點은 그에 該當하는 橫軸上의 重合度 以上の 總重合物의 全試料에 對한 重量 %를 意味하게 된다.

(2) 微分曲線

이때도 역시 橫軸에 分子量 또는 重合度 縱軸에 重量 %를 잡는다.

微分曲線은 各 重合도에 該當하는 積分曲線上의 負의 傾斜(Negative Slope)를 말하는 것인데 여기서는 積分曲線에서 重合도를 20單位씩 잘라 그 안에 包含되는 曲線이 縱軸에 投射되는 길이 即 重量 %를 微分曲線의 縱軸에 plot 하고 橫軸에는 重合도를 20單位씩 짜든 中心點 即 平均値를 plot 하였다. 故로 이 微分曲線上의 點은 그 點에 該當하는 橫軸上의 分子量 또는 重合도를 가진 部分의 全試料에 對한 重量 % 即 weight fraction을 말한다.

II. 實驗結果

Table 1. Viscosity and Molecular Weight of Each Sample

試料 Sample	Acetylation temp. 醋化溫度 C°	Acetylation time 醋化時間 hrs.	Contained Acetic acid 醋化度 %	η_{sp}/C	平均 D.P. (av.D.P.)	平均分子量 av.M.W.
A	20	94	60.7	0.1999	713	91,000
B	30	23 $\frac{3}{4}$	60.3	0.2100	333	95,800
C	40	12	60.5	0.1860	295	84,900
D	50	3	61.6	0.2471	392	113,000
E	60	2 $\frac{1}{2}$	61.3	0.2019	340	97,800

Table 2. Fractionation of Sample A

Fraction No.	wt. of P.P.T. (g)	wt. %	η_{sp}/C	D. P.	M. W.
1	0.0359	7.56	0.3063	486	140,000
2	0.0335	7.05	0.2995	475	136,800
3	0.0630	13.27	0.2918	463	133,400
4	0.0902	18.94	0.2864	455	131,000
5	0.1106	23.23	0.2728	433	142,800
6	0.0728	15.33	0.2489	359	113,700
7	0.0433	9.12	0.2137	339	97,500
8	0.0262	5.50	0.1719	281	80,900
10ss	0.0244	—	—	—	—

Table 3. Fractionation of Sample B

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	95,800
3	0.0549	11.66	0.1807	287	82,600
4	0.1132	24.06	0.1764	280	80,600
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
10ss	0.0297	—	—	—	—

Table 4. Fractionation of Sample C

Fraction No.	wt. of P.P.T.	wt. %	η_{sp}/C	D. P.	M. W.
1	0.0315	6.78	0.2509	392	112,800
2	0.1281	27.54	0.2123	337	97,100
3	0.0752	16.19	0.1910	303	87,200
4	0.0862	18.53	0.1724	274	79,900
5	0.0457	9.84	0.1511	240	69,100
6	0.0522	11.23	0.1298	206	59,300
7	0.0226	4.75	0.1032	164	47,200
8	0.0239	5.14	0.0787	125	36,000
10ss	0.0346	—	—	—	—

Table 5. Fractionation of Sample D

Fraction No.	wt. of P.P.T.(g)	wt. %	η_{sp}/C	D. P.	M. W.
1	0.0501	10.58	0.2807	446	134,100
2	0.0637	13.46	0.2581	410	118,000
3	0.0579	12.43	0.2443	388	111,700
4	0.0890	14.59	0.2249	357	102,800
5	0.0915	19.33	0.2065	328	94,500
6	0.0810	17.11	0.1933	307	88,500
7	0.0336	7.73	0.1458	233	67,100
8	0.0226	4.77	0.0617	98	28,200
10ss	0.0272	—	—	—	—

Table 6. Fractionation of Sample E

Fraction No.	wt. of P.P.T.	wt. %	η_{sp}/C	D. P.	M. W.
1	0.0511	10.51	0.3123	496	142,800
2	0.0331	6.81	0.2751	437	125,700
3	0.0902	18.54	0.2708	430	123,800
4	0.0772	15.88	0.2550	405	116,600
5	0.0523	10.76	0.2322	369	106,300
6	0.1048	21.57	0.1830	288	83,000
7	0.0537	11.05	0.1675	266	76,600
8	0.0237	4.88	0.0384	61	17,600
10ss	0.0143	—	—	—	—

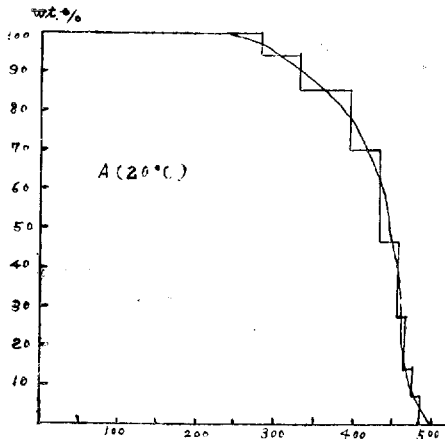


Fig 1. Integral Molecular Weight Distribution Curve of Sample A

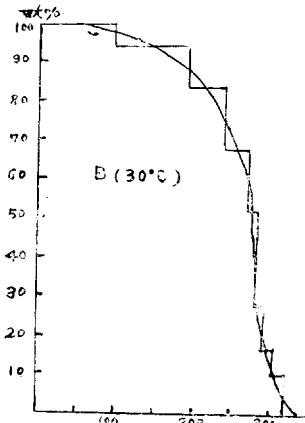


Fig 2. Integral Molecular weight Distribution Curve of Sample B

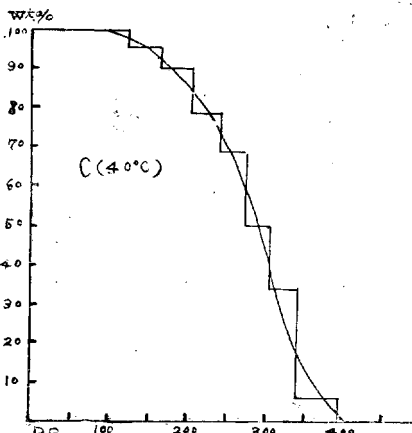


Fig 3. Integral Molecular Weight Distribution Curve of Sample C

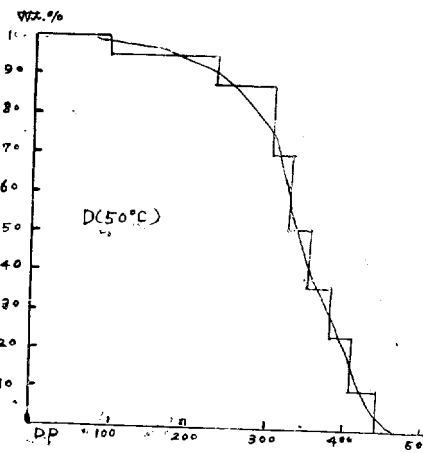


Fig 4. Integral Molecular Weight Distribution Curve of Sample D

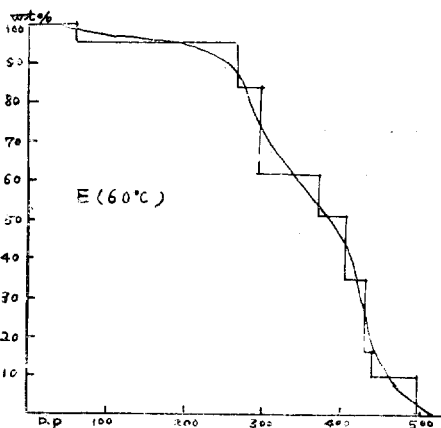


Fig 5. Integral Molecular Weight Distribution Curve of sample E

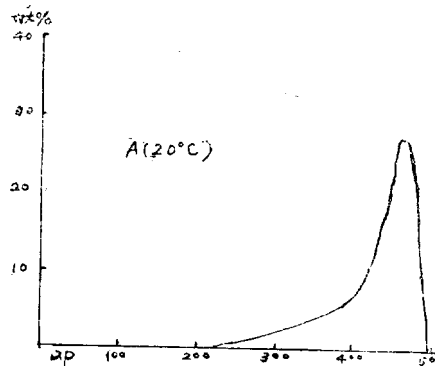


Fig 6. Differential Molecular Weight Distribution Curve of Sample A

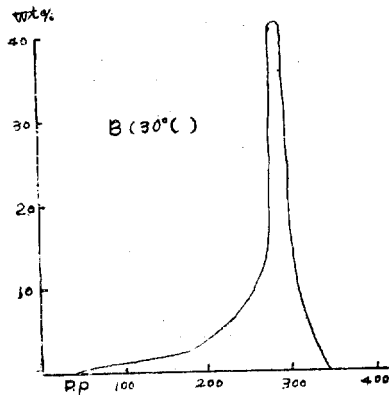


Fig 7. Differential Molecular Weight Distribution Curve of Sample B

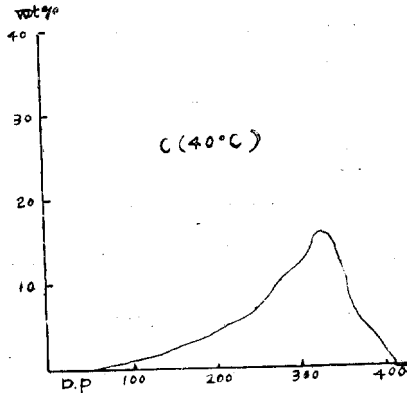


Fig 8. Differential Molecular Weight Distribution Curve of Sample C

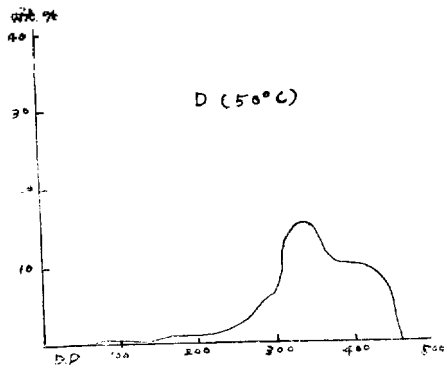


Fig 9. Differential Molecular Weight Distribution Curve of Sample D

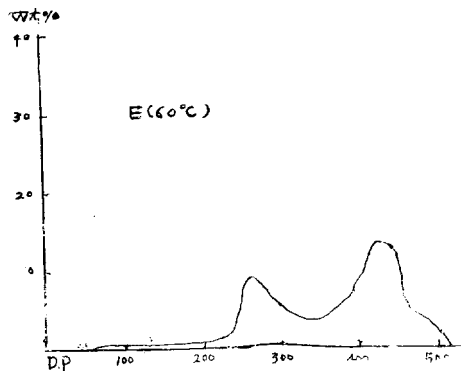


Fig 10. Differential Molecular Weight Distribution Curve of Sample E

IV. 實驗結果에 對한 考察

(1) 第1表에서 보는 바와 같이 醋化溫度가 10°C씩 增加함에 따라 醋化時間이 約 $\frac{1}{2}$ 씩 빨라 짐을 알수 있다.

(2) 第6~10圖에서 보던 醋化溫度에 따라 分配曲線이 顯著히 달라짐을 볼수 있다.

(3) A, B試料의 曲線은 天然纖維素의 分配曲線模樣과 近似한 것으로서 醋化時에 纖維素의 崩壞가 規則的이며 同時에 적게 일어났음을 알수 있다.

(4) D, E試料의 曲線模樣은 매우 不規則的이며 纖維素의 崩壞가 不均一하게 일어났음을 알수 있고 C試料의 경우는 A, B試料와 D, E試料의 中間에 位置한다고 볼수 있다.

(5) 醋化溫度가 增加함에 따라 低重合度部分이 점점 增加한다. 即 分配曲線의 最大點(頂點)

이 次次 左로 移動함을 알수 있다.

(6) 醋化時 纖維素의 崩壞는 溫度에만 影響이 있는 것이 아니라 醋化時間에도 많은 影響이 있다. 即 D, E試料는 分配曲線에서 볼때는 低重合度部分이 많이 存在하나 醋化時間이 極히 짧으므로 纖維素의 崩壞는 不規則하게 일어났어도 全體的으로 崩壞는 적게 일어났기 때문에 平均分子量은 A, B, C試料보다 높다.

또 A試料가 B, C試料보다 醋化溫度가 낮음에도 不拘하고 平均分子量이 적음은 醋化時間이 甚히 길기 때문에 纖維素의 崩壞가 많이 일어난 것으로 推測된다.

(7) 以上에서 綜合하여 보건대 A, B試料 即 醋化溫度가 30°C까지는 工業的으로 醋酐纖維素를 製造할때 適合한 것으로서 人絹으로 紡絲하였을때 실의 強度, 伸度, 耐磨耗性等 諸般物理的性質이 優秀한 製品을 얻을 것으로 思料되며 40°C

以上으로 하였을 때는 製品の 粘度가 平均重合度로 볼때는 無關하다고 할수 있으나 實際로 製品の 性質이 適合하지 않을 것임으로 工業的 利用價値는 稀薄한 것으로 生覺한다.

V. 結 論

(1) 纖維狀 三醋酸纖維素는 70% 모노크로로醋酸溶液中에서 물을 沈澱劑로 加하여 分別沈澱이 可能하다.

(2) 醋化溫度에 따라 分子量分配曲線에 顯著的 差異가 있으며 溫度가 上昇함에 따라 纖維素의 崩壞는 不均一하며 低重合度部分이 增加한다. 따라서 40°C 以上の 醋化溫度에서는 그製品の 粘

度 또는 平均重合度가 높을지라도 그分配曲線의 形狀으로 보아 工業的으로 利用하는 것은 疑問視되며 30°C 内外가 適當醋化溫度라고 생각된다.

VI. Literatures cited

- (1) 金東一. 大韓化誌 1 26(1949)
- (2) F. Howlet. E.Martin; *J.Text.Inst.* 35 No. 1 T1~10 (1944)
- (3) Staudinger; "*Die Hochmolecularen Organischen Verbindungen*" *spinger, Berlin* (1932) p 451
- (4) 祖父江寬. 高分子構造論 (上) p 210
E. Heuser; "*The Chemistry of Cellulose*" (1944) p. 592
- (5) Kratky; G. Saito; *Cellulose Chemie* 16 85 (1935)