

# 水化 셀룰로오스로 製造한 카르복시메틸 셀룰로오스의 置換 特性\*1

崔元實 · 安元榮\*2

## Substitution Characteristics of Carboxymethyl cellulose made from Hydrocellulose\*1

Won-Sil Choi · Won-Yung Ahn\*2

### ABSTRACT

The effect of acid treatment of cellulose on the substitution characteristics of carboxymethylation was studied in this paper. Five samples of hydrocellulose(HC), all prepared from  $\alpha$ -cellulose by hydrolysis with five reaction times and determined on average molecular weight and polydispersity, were carboxymethylated to carboxymethyl cellulose (CMC). The CMCs from HCs were examined upon degree of substitution(DS), distribution of carboxymethyl groups in anhydroglucose units of the cellulose, and unsubstituted anhydroglucose(USAG) content.

The DS of CMCs increased with increasing the hydrolysis time except CMC from HC at 1 hour hydrolysis time. In carboxymethylation the availability of hydroxyl groups on anhydroglucose units in HCs was the highest on OH(2), and the relative availability of OH(6) increased with the increasing of the hydrolysis time. The USAG contents were more deviated than that calculated based on Spurlin's model, and had a strong tendency of decreasing with increasing the hydrolysis time. The reactivity of HC was lower than that of  $\alpha$ -cellulose and the relative availability of OH(6) in HC increased with the hydrolysis time.

*Keywords* : carboxymethylation, hydrocellulose, degree of substitution, anhydroglucose, hydrolysis.

### 1. 緒 論

카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)는 固有의 溶解特性, 電氣分解 溫度 接着劑에 대한 安定性, 剪斷特性(shearing behavior), 레올로지(rhe-

ology), 粘性化 特性 등과 같은 物理·化學 特性에 의해, 糊劑, 保水劑, 結合劑, 安定劑, 保護 콜로이드, 膜形成劑 등으로 利用되고 있다. 이러한 CMC의 物理·化學的 特性은 카르복시메틸기의 分布, 置換度 및 分子量에 의하여 결정

\*1. 接受 1992年 6月 17日 Received June 17, 1992.

\*2. 서울대학교 農業生命科學大學, College of Agriculture & Life Science, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea.

되며, 化學 側面에서 더 중요한 CMC의 置換 特性은 反應條件과 材料셀룰로오스의 性質에 따라 置換 特性이 달라지게 되고, 특히 중요한 것은 셀룰로오스의 反復 單位인 無水글루코스內 水酸基의 위치와 水酸基間의 水素結合에 따른 水酸基의 反應性, 平均 分子量과 多分散도와 같은 分子量 特性이다.

CMC의 分子量 特性은 일반적으로 原材料 즉, 셀룰로오스에 酸處理를 하여 容易하게 조절 되는데, 셀룰로오스의 高分子 性質 때문에 셀룰로오스의 反應性이 影響을 받는다. 그러므로 셀룰로오스에 酸處理를 할 境遇 分子量 特性이 변화되는 것은 이미 잘 알려져 있는 바, 相對的으로 각 水酸基의 置換 特性 즉 反應性이 어떻게 변화할 것인가를 究明할 필요가 있으며, 이러한 究明은 셀룰로오스의 利用과 酸性 環境에 露出된 셀룰로오스의 化學的 特性에 관한 分析, 셀룰로오스의 利用 및 CMC의 特性을 豫測하는데 基礎資料로 이용될 수 있다.

셀룰로오스의 鹽酸加水分解 反應에 관하여 Kuga 等<sup>16)</sup>은 GPC를 통한 水化 셀룰로오스의 分子量에 관한 研究에서 分子量이 감소할때 多分散度 變異는 原材料에 따라 다른 樣相을 보인다고 報告 하였다.

Cosgrove 等<sup>5)</sup>은 平均 重合度 4200의 린터를 알칼리 蒸解와 차아염소산 漂白을 하여 分子量 分布를 研究하였는데 分子量의 分布는 分解方法에 따라 다르고 原材料에 비해 增加하며, 또한 分子量 分布는 셀룰로오스의 一部分 만이 試藥에 接近性을 가짐을 나타내며 接近度는 處理時間이 길어짐에 따라 增加된다고 提示하였다. 또한 Nickerson<sup>19)</sup>은 X線 回折로 셀룰로오스 結晶의 크기를 決定하였는데, 再生 셀룰로오스의 境遇 平均 分子量이 減少한다는 것은 結晶領域의 크기가 減少하고 相對的으로 接近性和 反應性이 높은 非結晶領域이 增加함을 意味한다고 報告하였다.

Dyer와 Arnold<sup>7)</sup>은 置換度(D.S) 0.75~0.77의 CMC를 시료로 셀룰로오스의 1차 水酸基과 2차 水酸基의 反應度를 조사한 結果 2차 水酸基보다는 1차 水酸基의 置換도가 높음을 報告하였다. 그러나 Rowland 等<sup>21)</sup>은 여러 試料로 diethylaminoethyl cellulose를 만들어 각 水酸基의 接近度를 評價하여 水酸基의 反應性을 測定하였는데, 水化 셀룰로오스와 天然 木花綿의 境遇 纖維의 表面에서 OH(6)의 利用可能도가 OH(3)

에 비해 優勢하였고 머서리화 木花綿의 境遇 OH(6)와 OH(3)의 利用可能도가 거의 같았으며, 또한 水化 셀룰로오스, 천연 木花綿, 머서리화 木花綿 各各의 境遇 모두 OH(2)의 利用可能도가 OH(6)의 利用可能도에 비해 30% 정도 더 優勢하였다고 報告하였다. 또한 Iiyama 等<sup>11)</sup>은 CMC로 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR 分光分析을 실시한 結果, 水酸基의 카르복시메틸기에 대한 相對反應速度는 OH(2) > OH(6) > OH(3)의 順임을 確認하였다.

Spurlin<sup>24)</sup>은 셀룰로오스 誘導體를 8개의 未置換, mono-, di- 및 tri-substituted monomer의 混成重合體로 看做하고 置換體의 分布에 관한 統計的인 모델을 設定하여 각 水酸基의 相對速度常數와 未置換된 單量體 分率로부터 각 單量體의 構成 分率을 計算하였고, 計算된 結果는 methyl cellulose와 ethyl cellulose에 대한 實驗結果와 一致하였음을 報告하였다. 이러한 Spurlin의 모델이 제시된 이후 置換體의 分布에 관한여 많은 연구가 遂行되어 왔는데, Reuben과 Conner<sup>21)</sup>은 置換度 0.55~2.17수준의 CMC를 <sup>13</sup>C-NMR를 分析하여 카르복시메틸기의 分布樣相을 調査한 結果, 置換體의 置換樣相은 세계 水酸基의 相對速度常數에 의해 支配된다고 報告하였다. Sjöström<sup>23)</sup>은 置換度 0.57과 0.84의 CMC 加水分解液에 대해 GLC-MS 분석을 실시한 結果, 水酸基의 反應性和 置換體의 分布에 관한 기초 자료인 未置換된 無水글루코스 (unsubstituted anhydroglucose, USAG) 含量은 置換度 0.57의 境遇가 높았고 mono-, di- 그리고 tri-substituted 글루코스의 含量은 置換度 0.84의 境遇가 높으며, 또한 OH(2)와 OH(6) 間의 相對速度常數比는 USAG 含量의 減少와 더불어 置換度 0.84의 境遇가 높음을 報告하였다. 그러나 Gelman<sup>8)</sup>은 0.78~0.97 범위의 置換度, 408~5750 범위의 重量平均 重合度를 가지는 CMC 에 대해 cellulase를 처리하여 카르복시메틸기의 사슬내 分布樣相을 조사하였는데, 일반적으로 置換도가 增加하면 CMC내 USAG 含量은 減少하지만 같은 水準의 置換度라 할지라도 置換體의 分布는 달라질 수 있고, 置換體의 分布는 巨大 分子의 均一性을 고려할 때 置換도와 더불어 셀룰로오스의 多分散도가 因子가 되나 置換도와 平均 分子量에 獨立的으로 일어나는 境遇도 있다고 主張하였다.

본 연구에서는  $\alpha$ -셀룰로오스를 溫度 50°C,

濃度 1 N 鹽酸으로 加水分解하여 水化 셀룰로오스로 만든후 GPC를 통해 分子量 特性을 조사하였고, 이 水化 셀룰로오스로 이소프로필알콜을 溶媒로 하는 溶媒法으로 CMC를 製造하고 逆適定法을 통하여 置換度를,  $^1\text{H-NMR}$  分光分析을 통하여 無水글루코스內 카르복시메틸基의 分布를, GLC 分析으로 CMC內 未置換된 無水글루코스 含量을 調査하여, 셀룰로오스에 대한 鹽酸處理가 셀룰로오스의 分子量 特性과 카르복시메틸基의 置換 特性에 어떠한 影響을 미치는가를 究明하였다.

## 2. 材料 및 方法

### 2.1 供試 材料

#### 2.1.1 $\alpha$ -셀룰로오스

Sigma(U.S.A.)社에서 製造한 No. C-8002  $\alpha$ -cellulose fiber(99.5%, reagent grade)를 사용하였다.

#### 2.1.2 水化 셀룰로오스(HC)의 製造

$\alpha$ -셀룰로오스로 鹽酸加水分解를 Table 1 과 같은 條件으로 行한후, 蒸溜水, 아세톤 順으로 洗滌, 濾過하여 殘留 鹽酸과 鹽을 除去하고 48 時間 동안 常溫에서 건조하여 眞空下의 脱水기에 貯藏하였다. 그리고 製造한 水化 셀룰로오스를 1, 3, 6, 27, 그리고 54時間의 鹽酸加水分解 時間別로 各各 HC1, HC2, HC3, HC4와 HC5로, 處理를 하지 않은  $\alpha$ -셀룰로오스를 C로 區分하였다.

Table 1. Preparation of HCs from  $\alpha$ -cellulose by HCl-catalyzed hydrolysis.

Contents	Conditions
Conc. of HCl	1 N
Liquid /solid	150ml HCl /4g $\alpha$ -cellulose
Reaction temp.	50°C
Reaction time*1 (hrs)	1(HC1), 3(HC2), 6(HC3), 27(HC4), 54(HC5)

\*1 The reaction times are settling time with frequent stirring

### 2.2 實驗方法

#### 2.2.1 窒酸 셀룰로오스(cellulose nitrate)의 製造

2.1.2에서 製造된 각각의 水化 셀룰로오스를 30초간 混合器에서 보풀화(fluffing)하고  $\text{P}_2\text{O}_5$  하에  $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 1.5時間 동안 乾燥하였다.

窒化用 混合酸液( $\text{HNO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{P}_2\text{O}_5 = 64 : 26 : 10$ , wt /wt) 100g이 든 500ml 비이커를  $0^\circ\text{C}$ 로 冷却시키고, 全乾된 셀룰로오스 1.0g을 조금씩 넣으면서 완전히 섞은후, 攪拌하면서 정확히 60分間 定置하였다.

反應 生成物을 거친 多孔度(1G2)의 fritted-glass funnel에 옮기고 吸入·濾過하여 패드로 만들면서 過量的 窒化用 混合酸液을 除去한후, 300ml  $0^\circ\text{C}$  물에서 攪拌·濾過, 300ml 상온의 물에서 洗滌·濾過한후, 200ml의 물로 5분 끓여 安定化, 脫水의 과정을 順次的으로 3회 실시한다음, 60mesh의 網위에서  $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 1時間 乾燥하였다. 生成된 窒酸 셀룰로오스의 置換度는 Micro-Kjeldahl 法에 의하여 測定하였다.

#### 2.2.2 CMC의 製造

氣乾된 셀룰로오스 試料 15g을 이소프로필알콜 400ml가 담긴 삼각 플라스크에서 攪拌·浸漬시키고, 여기에 30% 水酸化나트륨 水溶液 40ml를 常溫에서 30분에 걸쳐 添加하면서 1時間 동안 持續的으로 攪拌하여 알칼리 셀룰로오스로 만들고  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  18g을 30분에 걸쳐 添加한 후  $55 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 恒溫水槽에서 3時間 동안 放置시켰다.

反應 生成物을 濾過한 후 纖維狀의 物質을 80% 메탄올 水溶液 1ℓ에 넣고 攪拌하면서 90% 아세트酸 水溶液으로 中和하고 80% 메탄올 水溶液으로 3번, 無水 메탄올로 2번 洗滌한다음  $60^\circ\text{C}$ 에서 乾燥하여 CMC를 精製·製造하였다. 그리고 HC 1, HC 2, HC 3, HC 4 및 HC 5의 水化 셀룰로오스로 製造된 CMC를 各各 CMC 1, CMC 2, CMC 3, CMC 4 및 CMC 5로, C로 CMC를 CMC C로 區分하였다.

#### 2.2.3 CMC 置換度の 決定

##### 2.2.3.1 酸性形(acid-form) CMC의 製造

삼각플라스크(200ml)에 메탄올 100ml와 1N 窒酸 30ml를 넣고 2.2.2에서 製造된 全乾 CMC (sodium salt-form) 2g을 添加한 다음, 삼각플라스크를 密封시키고, 3時間동안 섞어준 후 15분간 放置하고 液相위 浮遊物을 버리고 分液깔대기에서 80% 메탄올로 30ml씩 10번 洗滌한다음  $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 에서 4時間 동안 乾燥하여 酸性形 CMC를 製造하였다.

##### 2.2.3.2 逆適定法에 의한 置換度の 測定

精確히 무게를 잰 全乾된 酸性形 CMC 1g에 蒸溜水 100ml, 1.0 N NaOH 10.0ml를 順次的으로 添加하고 完全히 糊化될 때까지 攪拌한후, phenolphthalein 指示藥을 넣고 標準 鹽酸水溶液으로 中性까지 適定하여 消耗된 標準 鹽酸水溶液의 量으로 式(1)에 의해 置換度를 구하였다.

$$DS = \frac{162 \times f \times (10.0 - C \times N)}{1000 \times S - (58 \times f \times (10.0 - C \times N))} \dots (1)$$

여기서 S : oven-dry weight of acid-form CMC sample(g)

C : volume of standard HCl solution (ml)

N : normality of HCl solution

f : correction factor of standard HCl solution

## 2.2.4 機器分析

### 2.2.4.1 GPC 分析

셀룰로오스의 分子量 特性을 구하기 위하여 2.2.1에서 製造된 窒酸 셀룰로오스 各各을 취하여 0.2% THF 용액으로 만들고, 이 용액 200 $\mu$ l를 취하여  $\mu$ Bondagel(Waters) E-4, E-5, E-6 column, THF eluent, 1 ml/min flow rate, polystyrene standard, Waters R 401 differential refractometer detector로 하는 GPC를 實施하였다.

### 2.2.4.2 <sup>1</sup>H-NMR 分光分析

製造된 全乾 酸性形 CMC(2.2.3.1參照) 0.3g에 72% 黃酸 3ml를 가하고 잘 섞고 常溫에서 1時間 동안 放置하여 試料를 安定化시키고 여기에 84ml 물을 가한후 autoclave에서 水蒸氣壓 1.05 $\pm$ 0.21kg/cm<sup>2</sup>로 2時間 加熱하였다. 常溫으로 冷却시키고 飽和 Ba(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 水溶液으로 pH를 2.8로 減少시키고 1時間 放置한후 pH가 2.8인가를 確認·調節하였고, 물을 加하여 258.4g이 되도록 하고 遠心分離하여 上騰液을 모았다. 모은 上騰液을 減壓 蒸發하여 물을 除去하고, 다시 메탄올 30ml를 가하여 잘 섞은 후 再蒸發시켜 hydrolyzate residue를 얻었다. 加水分解 殘基를 D<sub>2</sub>O에 녹이고 TMS 標準物質로 하여 60-MHz <sup>1</sup>H-NMR 分光分析을 實施하였다.

### 2.2.4.3 GLC 分析

加水分解 殘基를 2.2.4.2에서와 같이 製造한 다음 pyridine에 녹여 30.0ml로 만들고 2.0ml를 시험관에 취하고, 內部 標準物質 myo-inositol 4~8mg과 4ml HMDS, 2ml TMCS를 加하고 60에서 약 10분간 방치하고 silyl化 試藥을 蒸發 除去하여 silyl 誘導體를 만들고, 2.0ml의 pyridine에 再溶解시켜 Table 2.와 같은 條件으로 GLC 分析을 實施하였다.

Table 2. GLC analysis of hydrolyzate residues

Contents	Conditions
Instrument	Pye-Uncam Series 304 Chromatograph (Philips Co, England)
Column	i.d. 2mm, length 2.0m Glass column packed with 3% SE-30
Detector	Flame Ionization
Temperature	
Injector	300°C
Detector	300°C
Column	180°C~225°C range
Carrier gas	Nitrogen (30 ml/min)
Injection volume	2.0 $\mu$ l

## 3. 結果 및 考察

### 3.1 水化 셀룰로오스(HC)의 分子量 特性

HC와  $\alpha$ -셀룰로오스(C)로 窒酸 셀룰로오스를 만들어 GPC를 實施하여 얻은 HC와  $\alpha$ -셀룰로오스의 平均 分子量은 Table 3과 같았고 (Fig. 1 參照), 酸加水分解에 시간에 따른 數平均 分子量(DPn), 重量平均分子量(DPw), 多分散度(Polydispersity)를 Fig. 2에 나타내었다.

HC의 平均 分子量은 鹽酸加水分解 1時間까지 急激한 增加를 보인후 이후 6時間까지 急激한 減少를 보이다가 6時間 이후는 緩慢하게 減少하였고 多分散度は 鹽酸加水分解 3時間까지 變化가 거의 없다가 이후에 增加(Fig.2, Table3 參照)하였는데, 이러한 結果는 Kuga 등<sup>16)</sup>의 高結晶性 셀룰로오스의 酸加水分解物의 分子量 研究와 같이 酸加水分解 初期에의 分子量增加와 多分散度の 감소, 이후에 반대의 傾向을 가진다.

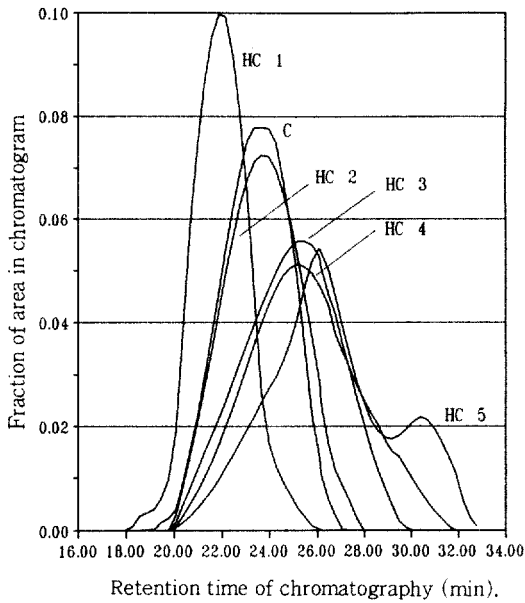


Fig. 1. GPC chromatogram of nitrocellulose

Table 3. Molecular weight characteristics of  $\alpha$ -cellulose(C) and HCs by GPC analysis

Time hrs*1	DPn*2	DPw*3	DPz*4	DPv*5	P*6	$[\eta]$ *7
0	1175	2269	2355	2009	1.93	0.33
1	2203	3487	1642	1143	1.58	0.59
3	645	1033	1574	1033	1.60	0.31
6	280	688	1410	688	2.46	0.20
27	151	556	1226	555	3.67	0.17
54	53	394	1089	394	7.43	0.12

\*1: HCl-catalyzed hydrolysis time

\*2: Number average degree of polymerization(DP)

\*3: Weight DP

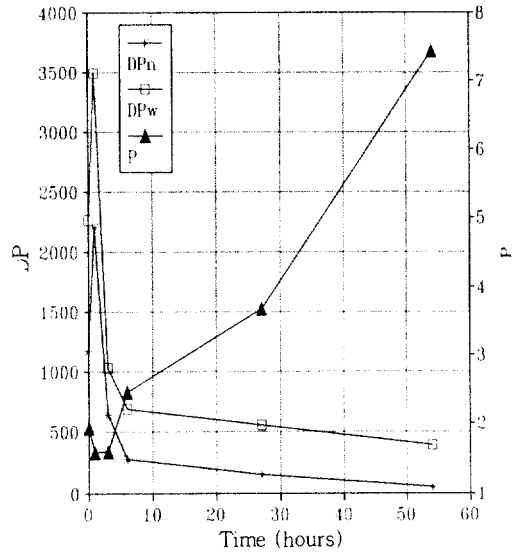
\*4: Centrifuge DP

\*5: Viscosity DP

\*6: Polydispersity

\*7: Intrinsic viscosity

그러므로 반응초기 多分散度の 減少와 Fig. 1의 分子量 分布에서 나타나 있는 것처럼, C의 分子量 分布가 鹽酸加水分解에 의해 HC 1의 高分子量 쪽으로 이동하였고 均一하였다.



Hydrochloric acid-catalyzed hydrolysis time

Fig. 2. Average molecular weight and polydispersity of  $\alpha$ -cellulose (C) and HCs by the HCl-catalyzed hydrolysis time

### 3.2 CMC의 置換度

$\alpha$ -셀룰로오스와 HC로부터 製造된 CMC를 逆適定法을 통하여 置換度(DS)를 측정된 結果는 Table 4와 같았다.

HC로 製造된 CMC는 Table 4에서 처럼  $\alpha$ -셀룰로오스로 製造된 CMC C보다 큰 置換도를 나타내었으나 CMC 1의 境遇 CMC C보다 置換도가 작게 나타났다.

Table 4. DS of CMC

CMC	C	1	2	3	4	5
DS	0.89	0.84	0.92	0.93	0.95	0.98

分子量 特性和 置換度와의 關聯性을 보기 위하여 HC의 分子量 特性和 HC로 製造된 CMC 置換度와의 關係를 Table 3 과 Table 4로부터 Fig. 3과 Fig. 4에 圖解하였다. Fig. 3에서 CMC 1 과 CMC 2 間的 多分散度 差異는 거의 없음에도 置換도는 差異가 있었다. 그러나, Fig. 4에서 置換도는 平均 分子量의 減少에 따라 增加하는 傾向이었다. 그러므로 CMC 1과 CMC 2 間的 置換度 差異는 多分散度보다는 平

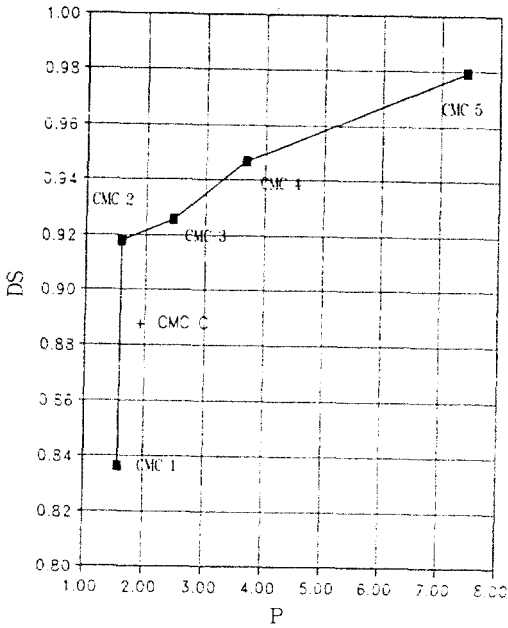


Fig. 3. Polydispersity of  $\alpha$ -cellulose(C) and HCs, and DS of CMCs

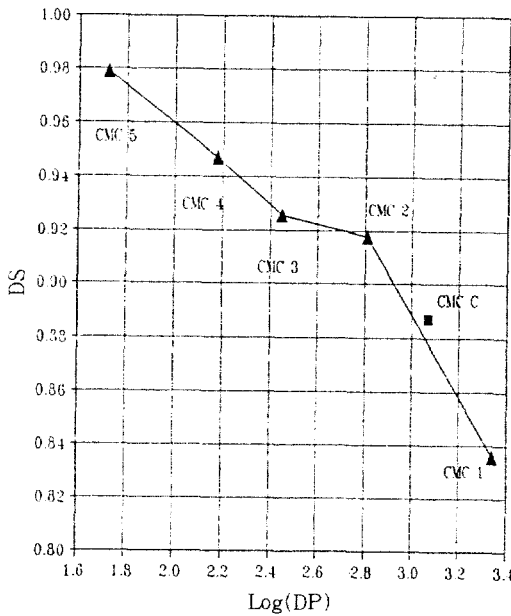


Fig. 4. Average DP of  $\alpha$ -cellulose(C) and HCs, and DS of CMCs

均 分子量의 差異에서 由來하며, 전체적으로는 鹽酸加水分解에 의한 平均 分子量의 減少는 置換도를 增加시키는 結果를 가져 온다고 생각된

다. 즉 Kuga 등<sup>16)</sup>의 主張에서 처럼, 鹽酸處理에 의하여 高結晶性 셀룰로오스의 結晶性 破壞가 일어난 것으로 생각된다.

### 3.3 카르복시메틸기의 CMC 單位體內 分布樣相

CMC의 鹽酸加水分解 殘基에 대하여 60MHz 水素核磁氣共鳴 分光分析을 실시하고 NMR spectrum의 4.0~4.5ppm사이 C2, C3 및 C6 위치의 carboxymethylene proton 피크를 해석한 結果는 Table 5과 같았고, Table 5으로부터 C와 HC내 水酸基의 相對速度常數(Table 6 參照)를 計算하였다.

Table 5에서 無水글루코스內 遊離 水酸基 各 各이 置換度에의 寄與도를 보기 위하여 NMR spectrum으로부터 molar DS를 얻었는데 OH(2)가 가장 컸고 OH(3)가 가장 작았으며 C-MC 1에서 鹽酸加水分解 反應時間이 긴 試料로부터 얻은 CMC 5쪽으로 갈수록 OH(6)의 molar DS는 增加하였다. 그리고 molar DS로부터 얻은 OH(6)의 OH(2)에 대한 相對 利用可能度는 置換度の 增加에 따라 增加한 반면 OH(3)의 境遇 減少하였다.

Table 5에서 OH(2)에 대한 OH(3)의 相對 利用可能度の 減少와 OH(6)의 相對的 水素結合 破壞率을 볼때, 鹽酸加水分解 時間增加에 따른 置換度 增加는 덜 配列된 地域의 增加에 따른 OH(6)의 相對 利用可能度の 增加에서 起因한다고 생각된다.

無水글루코스內 OH(2), OH(3) 및 OH(6) 각각의 相對 反應性を 조사하기 위하여 Table 6으로부터 相對速度常數를 구하였는바 Table 6과 같았고, 相對速度常數比는 OH(2) : OH(3) : OH(6) = 3.0 : 1.0 : 1.9로 Sjöström 등(1989)의 研究에서 얻은 相對速度常數比 2.0~2.5 : 1.0 : 1.5~1.9에 比하여 OH(2)의 相對速度常數가 높은 것으로 나타났다.

Kamide와 Saito<sup>4)</sup>의 研究에 의하면 셀룰로오스 分子間에는 OH(2)의 水素와 OH(6)의 酸素間에 水素結合이 존재하므로 2번 酸素의 電子密度가 6번 酸素의 電子密度보다 높고 따라서 OH(2)가 좀더 酸性을 띄어 反應性이 더 좋으며, 水素結合의 弱화는 OH(6) 酸素의 電子密度를 相對的으로 높혀 주어 反應性を 높혀준다고 한다.

그러므로 HC의 카르복시메틸화는 OH(2)에

Table 5. Molar DS and relative availability of hydroxyl groups in anhydroglucose units of HC based on <sup>1</sup>H-NMR spectrum data

Sample	Molar DS* <sup>1</sup>			Relative (availability* <sup>2</sup> )			Percent, of disrupted hydrogen bonding* <sup>3</sup>		
	C2	C3	C6	OH(2)	OH(3)	OH(6)	OH(2)	OH(3)	OH(6)
CMC 1	0.41	0.18	0.25	1	0.44	0.61	--	44	22
CMC 3	0.46	0.17	0.29	1	0.38	0.63	--	38	25
CMC 5	0.44	0.16	0.38	1	0.36	0.86	--	36	73

\*<sup>1</sup> Molar DS = (A/B) × C (A : peak area, B : sum of peak area between 4.0ppm and 4.5ppm, C : DS from back titration)

\*<sup>2</sup> Relative availability(RA) = (molar DS)/(molar DS at C3 position)

\*<sup>3</sup> Estimated percentages of disrupted hydrogen-bonding are : RA × 100 for OH(3), (RA - 0.5) / 0.5 × 100 for OH(6), based on accepting zero availability of OH(3) and 0.50 availability of OH(6) relative to OH(2) to be representative of surfaces of high order.

Table 6. Relative first-order rate constants of carboxymethylation of HC

OH group position,	Rate constant fractopm* <sup>2</sup>	Relative-rate constants*		
		f <sub>i</sub> /k <sub>2</sub>	f <sub>i</sub> /k <sub>3</sub>	f <sub>i</sub> /k <sub>6</sub>
i	f <sub>i</sub>	f <sub>i</sub> /k <sub>2</sub>	f <sub>i</sub> /k <sub>3</sub>	f <sub>i</sub> /k <sub>6</sub>
2	0.51 ± 0.07	1.0	3.0	1.6
3	0.17 ± 0.01	0.3	1.0	0.5
6	0.32 ± 0.09	0.6	1.9	1.0

\*<sup>1</sup> If molar DS is the function of 1 - exp(-bk<sub>i</sub>), from Spurlin's model, the rate-constant fractions, f<sub>i</sub>, of carboxymethylation of hydroxyl groups in HC are calculated by the slope from the plots LN(1 - X<sub>i</sub>) against LN(C<sub>0</sub>), where, b = constant, k<sub>i</sub> = reaction constants, X<sub>i</sub> = mole fraction of hydroxyl groups, C<sub>0</sub> = USAG mole fraction, i = 2, 3 and 6

\*<sup>2</sup> The rate constant fraction f<sub>i</sub> = k<sub>i</sub> / (k<sub>2</sub> + k<sub>3</sub> + k<sub>6</sub>)

서 가장 優勢하게 일어나며, 鹽酸加水分解 時間의 增加는 平均 分子量의 減少 및 多分散度의 增加와 더불어 水素結合의 弱화를 일으켜 카르복시메틸기에 대한 OH(6)의 反應性을 높이는 것으로 생각된다.

### 3.4 CMC內 未置換된 無水글루코스 含量

CMC內 USAG 含量을 알기 위하여 CMC 加水分解 殘基에 대한 GLC를 실시, 분석한 結果는 Table 7과 같았으며, USAG 含量은 CMC 1의 境遇 가장 높았고 CMC C와 CMC 5에서 낮게 나타났다.

Table 7. USAG in CMCs

CMC	C	1	2	3	4	5
USAG(%)	24.3	41.2	34.2	32.7	28.7	24.8

CMC內에서 USAG는 카르복시메틸화가 전혀 일어나지 않은 部分을 意味한다. Fig.5에서 置換度의 USAG 含量에의 影響을 나타내었는데 USAG 含量은 置換度의 增加와 더불어 減少하는 傾向을 보였지만 CMC C의 境遇 치환도가 낮음에도 낮은 USAG 含量을 나타냈으며, 이러한 傾向은 Gelman<sup>8)</sup>의 研究 結果와 類似하였다.

Spurlin<sup>24)</sup>에 따르면 USAG 含量은 置換도가 增加하거나 水酸基의 相對速度常數가 클수록 減少한다. Fig.5에서 USAG 含量은 α-셀룰로오스로 製造된 CMC C를 포함시켜 볼 때 置換도에 獨立적으로 變異하였고, HC로 製造된 CMC의 USAG 含量은 置換도가 增加할수록 減少하였고, α-셀룰로오스로 製造된 CMC C보다 높은 값을 나타내었으며, 또한 Table 6의 相對速度常數를 Spurlin의 model에 適用시켜 얻은 USAG 含量보다 置換도에의 依存性이 좀 더

## 4. 結 論

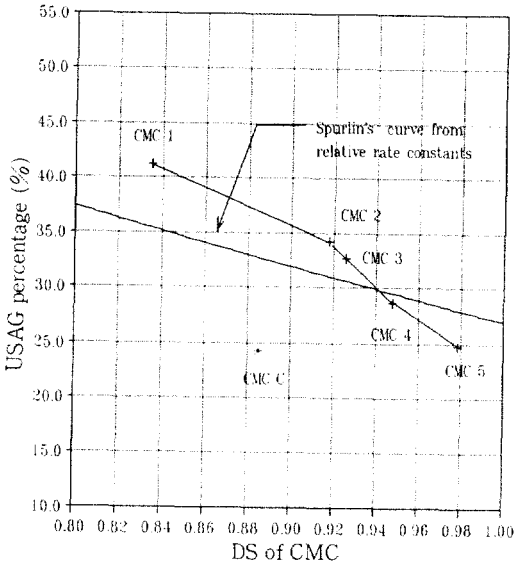


Fig. 5. Effect of DS on USAG in CMCs

높게 나타났으며(Fig.5 참조), 따라서 HC로 제조한 CMC의 곡선은 Spurlin 곡선보다 경사가 크고  $\alpha$ -셀룰로오스로 제조된 CMC보다 위에 존재하므로 HC의 반응성이  $\alpha$ -셀룰로오스보다 낮다고 사료된다.

Fig.5에서 HC로 제조된 CMC의置换도는  $\alpha$ -cellulose로 제조된 CMC의置换도보다 크므로 USAG함량은 낮게 나타나야 할 것이나, HC로 제조된 CMC내 USAG 함량이  $\alpha$ -cellulose로 제조된 CMC보다 높게 나타났고 HC로 제조된 CMC간에서는置换도가 높아짐에 따라 감소하였다. 또한 CMC C와 CMC 2를 비교하여 볼때置换도간의 유의성이 없음에도 USAG 함량은 차이점이 존재하였다. 이러한 사실은 같은置换도임에도 불구하고 그 반응성이 다름을 의미한다. 따라서 HC의 카르복시메틸화 반응은  $\alpha$ -cellulose에 비해 巨大構造内에서局部的으로 일어나며, 그局部的인 반응성은  $\alpha$ -cellulose보다 높다고 생각된다.

그러므로 셀룰로오스의鹽酸加水分解時間의增加는平均分子量減少와多分散度增加를同伴하는 덜配列된地域率의增加로 인하여 HC内水酸基의反應性を增加시키나, HC水酸基의反應성은  $\alpha$ -셀룰로오스内水酸基의反應性보다 낮다고 생각된다.

셀룰로오스에 대한 酸處理가 CMC 製造時 置换特性에 어떠한 영향을 미치는가를 究明하기 위하여,  $\alpha$ -셀룰로오스에 鹽酸을 處理하여 製造된 HC로부터 이소프로필알콜을 溶媒로 하는 溶媒法으로 CMC를 製造한 다음, CMC의 置换度, 無水글루코스 單位内 카르복시메틸基의 分布樣相 및 USAG 含量을 각각 逆適定法, NMR 및 GLC로 調査한 結果를 요약하면 다음과 같다.

1.  $\alpha$ -셀룰로오스의 鹽酸加水分解時, HC의 平均分子量은 酸加水分解 1時間에서 最大, 그 이후 減少하였고, 多分散度의 境遇 3時間에서 最小, 그 이후 增加하였다.

2. HC로 製造된 CMC의 置换도는 平均分子量이 가장 큰 HC 1으로 製造된 CMC 1의 境遇를 제외하고는,  $\alpha$ -셀룰로오스로 製造된 CMC C보다 컸고 HC 製造時의 鹽酸加水分解 時間이 길수록 增加하는 傾向을 띄었다.

3. HC의 카르복시메틸화는 OH(2)에서 가장 優勢하게, OH(3)에서 가장 劣勢하게 일어났고 OH(6)의 相對利用可能度는 HC 製造時 鹽酸加水分解 時間이 길수록 增加하였다.

4. HC로 CMC를 製造할 境遇 水酸基의 相對速度常數比는 OH(2) : OH(3) : OH(6) = 3.0 : 1.0 : 1.9로 OH(2)의 境遇가 가장 큰 것으로 나타났다.

5. HC로부터 製造된 CMC의 USAG 含量은  $\alpha$ -셀룰로오스로 製造된 CMC보다 더 높았고, HC 製造時의 鹽酸加水分解 時間이 길수록 減少하였다.

以上の 結果에서 셀룰로오스는 鹽酸加水分解를 받으면 反應時間에 따라 그 平均分子量과 多分散도가 변하며, 그 反應성은 CMC製造시 原材料에 비해 떨어지며 또한 OH(6)의 反應성이 다른 水酸基에 相對적으로 增加함을 알 수 있었다.

그러나 酸處理 效果가 셀룰로오스의 反應性 표면적의 변화에서 起因하는 것인지 結晶構造의 변화에서 일어나는 것인가에 관한 研究와, 위의 結論을 CMC이외의 다른 셀룰로오스 誘導體 製造에 어떻게 適用할 것인가에 대한 研究와 카르복시메틸基의 셀룰로오스 사슬을 따른 分布에 관한 分析 그리고 HC의 反應性 表面에 대한 立體化學 側面에서의 研究가 더 行해져야 할 것이다.



## 参 考 文 献

1. Abdel-Malik, M.M. and M. Yalpani. 1989. Determination of substituent distribution patterns in CMC by  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy. in Cellulose : structural and functional aspects (eds. J.F. Kennedy, G.O. Phillips and P.A. Williams). Ellis Horwood Ltd. : 263-268
2. Abou-State, A., Fouad F. Abd El-Megeid and Samia A. Helmy. 1983. Some aspects of the structure and accessibility of bagasse cellulose as they relate to prehy prehydrolysis. *Holzforchung*. 37(6) : 293-296
3. Chaudhari, S.N.K., K.C.Gounden, G. Srinivasan and Vadiraj S. Ekkundi. 1987. High resolution  $^{13}\text{C}$ -N.M.R. spectroscopy of sodium carboxymethyl cellulose. *J. Polm. Sci. (Part A : Polymer Chemistry)*. 25 : 337-342
4. Clark, H., K. Kamide, S.B. Ross-Murphy and M. Saito. 1987. Biopolymers : in Advanced in polymer science 83-cellulose and cellulose derivatives. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg : 11-12
5. Cosgrove, J.D., B.C. Head, T.J. Lewis, S.G. Graham and J.O. Warwicker. 1985. A GPC Study of cellulose degradation. in Cellulose and its derivatives : Chemistry, biochemistry and applications (ed. J.H. Kennedy). Ellis Horwood Ltd. : 143-152
6. Dunbar, B.I. 1977. Simplified method for determining unsubstituted D-glucose residues in cellulose derivatives. *Carbohydr. Res.* 53 : 250-253
7. Dyer, E. and H.E. Arnold. 1952. Distribution of hydroxyl groups along the chain. *J. Am. Chem. Soc.* : 2677-2679
8. Gelman, R.A. 1982. Characterization of CMC : Distribution of substituent groups along the chain *J. Appl. Polm. Sci.* 27 : 2957-2964
9. Ho, F.F.L. and Daniel W. Klosiewicz. 1980. Proton N.M.R. spectroscopy for determination of substituents and their distribution in CMC. *Anal. Chem.* 52 : 913-916
10. Iiyama, K. and L.T.B. Tuyet. 1989. Preparation and properties of percarboxymethylated cellulose and high yield pulp. in Cellulose : Structural and Functional Aspects, ed. J.F. Kennedy, G.O. Phillips and P.A. Williams. Ellis Horwood Ltd. : 231-236
11. Iiyama, K., L.T.B. Tuyet and J. Nakano. 1989. Analyses of the distribution of substituents and the sugar composition of carboxymethylated lignocellulosic materials. in Cellulose : Structural and Functional Aspects, ed. J.F. Kennedy, G.O. Phillips and P.A. Williams. Ellis Horwood Ltd. : 257-262
12. Karabinos, J.V. and M. Hinert. 1958. Carboxymethyl cellulose. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 15 : 285-303
13. Kassig, H. 1985. Structure of Cellulose and its relation to properties of cellulose fibers. in Cellulose and its derivatives : Chemistry, biochemistry and applications, ed. J.H. Kennedy. Ellis Horwood Ltd. : 3-25
14. Kennedy, J.F. and E.H.M. Melo. 1989. Chemical method for the determination of carboxymethyl cellulose in industrial samples. in Cellulose : structural and functional aspects, ed. J.F. Kennedy, O. Phillips and P.A. Williams. Ellis Horwood Ltd. : 277-282
15. Kennedy, J.F., M. Paterson and E.H.M. Melo. 1989. New approaches to the modification of cellulose polymers. in Cellulose : Structural and Functional Aspects, ed. J.F. Kennedy, G.O. Phillips and P.A. Williams. Ellis Horwood Ltd. : 269-276
16. Kuga, S., N. Mutoh, A. Isogai, M. Usuda and R.M. Brown. 1989. Molecular weight distribution of native celluloses. in Cellulose : Structural and Functional

- Aspects, ed. J.F. Kennedy, G.O. Phillips and P.A. Williams, Ellis Horwood Ltd. : 81-86
17. Lewin, M. 1985. New chemical approaches to the structure of cellulose, in Cellulose and Its Derivatives : Chemistry, Biochemistry and Applications, ed. J.F. Kennedy, Ellis Horwood Ltd. : 26-35
  18. Neely, W.B. 1981, Infrared spectra of carbohydrates, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 38 : 13-104
  19. Nickerson, R.F. 1957. The Relative Crystallinity of celluloses, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 14 : 103-126
  20. Parfondry, A. and Arther S.P. 1977. <sup>13</sup>C-N.M.R. Spectroscopy of cellulose ethers, *Carbohydr. Res.* 57 : 39-49
  21. Reuben, J. and Herbert T.C. 1983. Analysis of the <sup>13</sup>C-N.M.R. spectrum of hydrolyzed O-(carboxymethyl) cellulose : Monomer composition and substitution patterns, *Carbohydr. Res.* 115 : 1-13
  22. Rowland, S.P. and Neelie R. Bertoniere. 1985. Cellulose chemistry and its applications(ed. T.P. Nevell), John Wiley & Sons, New York : 125-133
  23. Sjöström, E. 1989. Characterization of carboxymethylcellulose by gas-liquid chromatography, in Cellulose : Structural and Functional Aspects, ed. J.F. Kennedy, G.O. Phillips and P.A. Williams, Ellis Horwood Ltd. : 239-250
  24. Spurlin, H.M. 1939. Arrangement of substituents in cellulose derivatives, *J. Am. Chem. Soc.* 61 : 2222-2227
  25. Tezuka, Y., K. Imai, M. Oshima and T. Chiba, 1989. Determination of substituent distribution in cellulose ethers by means of <sup>13</sup>C-NMR study on their acetylated derivatives, in Cellulose : structural and functional aspects, ed. J.F. Kennedy, O. Phillips and P.A. Williams, Ellis Horwood Ltd. : 251-256