

<研究論文(學術)>

“본 연구는 1992년도 산학협동재단 연구비 지원에 의한 결과임”

## 폐 cellulose계 biomass자원의 재활용

### — I. 목면 폐기물로부터 cellulose acetate 및 methyl cellulose 합성 —

이성구 · 최길영\* · 김수진 · 정우영 · 조순채 · 이종문

전북대학교 섬유고분자연구실 (전주 560-756)

\*고성능 고분자 연구팀(대전시 유성구 KRICT)

(1993년 8월 31일 접수)

## Recycling of Waste Cellulose Biomass

### — I. Synthesis of Cellulose Acetate and Methylcellulose from Waste Cellulose —

Sung-Goo Lee, Kil-Yeong Choi\*, Woo-Yeong Chong, Soo-Jin Kim, Soon-Chae Cho,  
John-Moon Rhee

*Fibre & Polymer Chem. Lab., Chonbuk National University  
Chonju 560-756, Korea*

*\*High-Performance Polymer Team(KRICT)  
(Received August 31, 1993)*

**Abstract**—Cellulose acetate and methyl cellulose were synthesized from waste cellulose in order to make waste knit on value added highly. Crystalline waste cellulose by oxidation using  $HIO_4$  and then acetylation was decrystallized. A degree of crystallinity was measured by X-ray diffraction and the structure was identified by FT-IR spectroscopy, respectively. Cellulose acetate was prepared from the reaction of decrystallized cellulose with acetic acid, conc- $H_2SO_4$  and acetic anhydride. Also, structure identification by FT-IR and a degree of crystallinity by X-ray diffraction were performed. DS of the synthesized cellulose acetate was 2.8 and viscosity average molecular weight was 238,000. Also, methyl cellulose was synthesized by treating cellulose acetate with NaOH and iodomethane. DS of the synthesized methyl cellulose was 3.0. Glucose unit with three hydroxy groups was all substituted by methoxyl groups. It was identified by FT-IR spectroscopy. Also, the thermal properties of the synthesized methyl cellulose were examined by DSC. It showed two melting peaks at 220°C and 240°C in the 2nd scan. It proved that DS=3.0 of methyl cellulose was a thermotropic liquid crystal.

## 1. 서 론

천연고분자인 cellulose는 hemicellulose, lignin, pectin 등과 함께 목면, 마, 목재 등의 고급식물 세포막을 구성하는 다당류로서 지구상에 가장 많이 존재하는 유기 화합물이다.

1800년대 후반에 시작한 rayon 과 celluloid 산업과 함께 출발한 cellulose에 대한 연구는 1900년대 초반에 한때 전성기를 이루었으나. 1960년대에

는 그 연구가 목재 화학 일부를 제외하고 중단되었으며, 합성고분자 연구로 전환해가는 양상을 보이고 있었다. 그러나. 자원의 고갈과 환경 오염문제가 대두되면서 생분해성과 처리의 용이성의 장점을 갖고 있는 cellulose 쪽으로 다시 연구방향이 바뀌었으며, cellulose biomass 자원에 대한 연구가 1980년대 후반부터 보다 활발히 진행되어 오고 있다.<sup>1-3)</sup>

북미를 비롯한 세계 여러나라들의 cellulose에 대한 연구는 주로 3가지 측면 즉, 1) cellulose 의

용매 2) 액정 cellulose 3) cellulose 의 graft copolymer 분야에 집중되고 있다.

먼저, cellulose의 용매에 관한 연구를 살펴보면 cellulose는 그 기원에 따라 결정의 형태, 결정의 크기, 결정화도가 각기 다르다. 이런 이유 때문에 고상 cellulose의 반응에서는 화학반응도 불균일하고 같은 유도체들의 물성도 여러가지 반응조건에 따라 현저히 다르다. 그래서 이러한 문제점들을 해결하기 위해 cellulose의 용매에 대한 연구가 지난 10여년간 계속 진행되어 왔다.

Chanzy, Dube 및 Marchessault 등은 cellulose의 용매로 유기용매인 N-methylmorpholine-N-oxide 와 물로 이루어진 계를 발표하였으며, American Enka 사는 이를 이용하여 rayon에 필적하는 건·습강도를 갖는 섬유를 얻었으나 용매가 고가라는 결점이 있다.<sup>5)</sup>

Turbak 등<sup>6)</sup>은 cellulose와 complex를 이루는 DMSO/methylamine을 최초로 사용하였으며, petrov<sup>7)</sup>는 중성용매인 bis( $\beta$ - $\gamma$ -dihydroxypropyl)-disulfide를 사용하였으며, 이는 분자량이 높은 cellulose를 용해시킬 수 있어 많은 주목을 끌고 있다.

그리고, Yamazaki 및 Hata 등은 SO<sub>2</sub>/amine 계에 대한 폭넓은 연구를 하고 있으며, Williams<sup>10)</sup>, Chu<sup>11)</sup>, Clermont<sup>12)</sup>등 많은 사람들이 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 이용한 cellulose 용해를 연구하고 있다.

한편, cellulose 계 액정에 대한 국내외의 연구는 1976년 Wierboxy와 Gray 등<sup>13)</sup>이 보고한 이래 cellulose 및 cellulose 유도체의 액정에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 1980년에 Chanzy와 Pegu<sup>14)</sup>가 N-methylmorpholine-N-oxide-water 계를 이용하여 발표하였고, 1981년에 Petel 과 Gilbert<sup>15)</sup>는 trifluoroacetic acid-methylene chloride 혼합 용매를 이용하여 cellulose 와 cellulose 유도체가 액정거동을 보임을 발견했다.

끝으로, cellulose 의 graft copolymer 에 대한 국내외 연구동향을 보면 최근에 와서 자원의 고갈과 환경의 오염문제로 비분해성 합성고분자가 사용 규제를 받자, 많은 연구자의 연구가 활기를 띤 분야이며, 이는 생분해성이 있는 cellulose 을 plastic화 하려는 시도로서 미국등지에서 많은 연구자들이 참여, 노력하고 있다.

이와 같이 cellulose 에 관한 연구가 여러가지

방향으로 많이 진행 되었으나, 폐 cellulose를 이용한 고부가가치화에 관한 연구는 거의 찾아 볼 수 없다. 그러므로, 본 연구에서는 knit 제품의 제조 시 발생하는 폐 cellulose를 이용하여 고부가가치의 cellulose 유도체를 합성하였다. 즉, 폐 cellulose의 화학적인 수식을 용이하게 하기 위하여, 비결정화를 행하였고, 비결정화된 cellulose에 화학적인 수식처리를 하여 cellulose와 methyl cellulose를 합성하였다. 합성된 cellulose acetate와 methyl cellulose는 습식방법과 기기분석적인 방법을 통하여 구조확인 및 열적성질 등을 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

#### 2.1.1 시 료

Knit 제품의 제조 시 재단공정에서 발생하는 폐 cellulose를 (주)백양으로부터 입수하여 일반적인 방법<sup>16)</sup>으로 정제하여 사용하였다.

#### 2.1.2 시 약

Acetic acid, acetic anhydride, HIO<sub>4</sub>, iodomethane 등은 Aldrich사의 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, dimethylsulfoxide(DMSO)는 Aldrich사제 1급시약을 CaH<sub>2</sub>를 넣고 하루동안 방치한 후, 감압증류로 정제하여 사용하였다. (58 °C, 5mmHg)

Methylene chloride와 methanol은 Aldrich사의 1급시약을 molecular sieve 4Å에서 하루동안 방치한 후 단순증류를 하여 사용하였다. 진한 황산과 NaOH는 Junsei사제 1급시약을 정제없이 그대로 사용하였다.

### 2.2 폐 cellulose 비결정화

폐 cellulose에 화학적인 수식을 용이하게 하기 위하여 cellulose의 비결정화에 관한 여러가지 방법들이 연구되어 알려져 있으나, 본 연구에서는 이들 방법 중 두가지 방법을 선택하여 각각 조건을 변화시키면서 행하였다.

#### 2.2.1 HIO<sub>4</sub>를 사용하는 방법<sup>17)</sup>

500ml 짜리 beaker에 교반을 하면서 폐 cellulose

5g을 넣고 0.2N HIO<sub>4</sub> 250ml를 가한 후 온도와 시간을 변화시키면서 비결정화를 시켰다. 비결정화된 폐 cellulose는 증류수로 pH 7이 될때까지 세척한 후 하루동안 감압건조 (60°C, 5mmHg)하여 시료로 사용하였다.

### 2.2.2 Acetylation 방법<sup>18)</sup>

1L 짜리 beaker에 교반하면서 폐 cellulose 5g 을 넣고 24, 36% NaOH 용액 500ml를 가하여 30분동안 mercerization 시켰다. Mercerization 된 폐 cellulose를 원심 분리기에 넣고 3,000 rpm에서 5분동안 원심분리하여 무게가 약 10g 정도 되게 한 후, acetic anhydride 500ml 에 30분동안 담가 놓았다. 30분이 지난 후 여과하여 acetic anhydride를 제거한 후, 물로 pH 7이 될 때까지 세척하고 감압건조하였다(60°C, 5mmHg).

### 2.3 Cellulose acetate 합성

비결정화된 cellulose 5g을 1L 짜리 beaker에 넣고, 500ml를 증류수를 가한후 2시간 동안 교반하였다. 여과하여 증류수를 제거하고 acetic acid 150 ml를 가하여 2시간 동안 교반한 후, 여과하여 acetic acid를 제거하였다.

Acetic acid 가 흡착된 cellulose에 acetic acid 90 ml, 진한 황산 0.5ml, acetic anhydride 25ml 를 각각 가하고, 상온에서 교반하면서 3시간 동안 반응을 시킨다. 3시간 동안 반응을 시킨 후 증류수 4ml, acetic acid 9ml를 다시 가하고, 2시간동안 교반하여 반응을 종결시킨다.

반응물은 물에 침전을 잡고, 여과하여 감압건조하였다. (60°C, 5mmHg)

### 2.4 Methyl cellulose 합성

온도계와 교반기가 부착된 250ml 짜리 4구 round flask에 cellulose acetate 2g을 넣고, DMSO 120ml와 증류수 2ml를 가하고, 11g의 NaOH 분말을 분산시킨다. 질소 기류하에 한시간 동안 교반한 후, iodomethane 12.4ml를 dropping funnel을 통하여 서서히 추가한다. 첫번째 iodomethane을 가한 후 2, 3, 4시간 후 각각 2.1ml를 가하고, iodomethane을 다 가한 후 온도를 70°C로 올려 질소

분위기하에서 20시간 동안 반응을 시킨다. 반응이 끝난 반응물을 상온으로 냉각시키고, 20ml의 증류수/methylene chloride (50/50 vol%)에 가하여 methylene chloride 층을 분리한다. Methylene chloride를 증류수로 3회 세척하고 감압하에 syrup상태가 될때 까지 methylene chloride를 증발시킨다. Syrup상태의 반응물은 200ml의 methanol에 침전을 잡고 여과하여 백색의 powder를 얻었으며, 감압하에 건조하였다(60°C, 5mmHg).

### 2.5 IR 분광 분석

미국 Biorad사의 Digilab FTS-80 FT-IR Spectroscopy를 이용하여 KBr로 pellet를 만들어 cellulose 및 cellulose 유도체에 대한 spectrum을 얻었다.

### 2.6 DSC (Differential Scanning Calorimetry) 분석

비결정화된 cellulose 및 cellulose 유도체의 열적성질을 조사하기 위하여 미국 Du Pont 사의 Du Pont 2100 910 DSC를 사용하였다. DSC의 실험조건은 질소류하에 10°C/min의 속도로 상온에서 200°C까지 1차 scan을 하고, 상온으로 냉각시킨 후, 다시 300°C까지 10°C/min로 2차 scan을 하여 thermogram을 얻었다.

### 2.7 X-ray Diffraction 분석

cellulose 및 cellulose 유도체의 결정화도에 관한 정보를 얻기 위하여 일본 Rigaku 사의 D/MAX III B XRD를 사용하여, powder 상태의 시료를 angle을 2°에서 40°까지 변화시켜 X-ray diffractogram을 얻었다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 폐 cellulose의 전처리

Knit제품 제조 시 재단공정에서 발생되는 폐 cellulose는 평균 중합도가 8,500~9,500사이의 분자량이 큰 목면으로 제직되어 있기 때문에 cellulose 유도체를 합성하기 위하여는 적절한 전처리가 필요하다.

전처리 방법에는 기계적인 방법과 화학적인 방법으로 크게 나눌수 있다. 본 연구에서는 기계적인 방법으로 knife type milling M/C를 사용하여 제직 상태의 폐 cellulose를 화학적인 수식이 용이한 powder상태로 만들었다.

Powder 상태의 폐 cellulose에는 knit제품을 만드는 과정에서 사용한 형광물질이 소량 함유되어 있으므로 2%의 NaOH 수용액으로 처리하여 정제하였다. 정제된 cellulose의 순도는 일반적으로 알려져 있는 방법<sup>19)</sup>에 의해 결정하였으며 99.5% 이상이였다.

### 3.2 Cellulose의 비결정화

Cellulose는 glucose unit가 연결되어 이루어진 고분자량체의 천연고분자이다. 또한 glucose unit 하나에 hydroxyl기 (-OH)가 3개 포함되어 있기 때문에 hydroxyl기의 반응성을 이용하여 각종 화학적인 수식방법으로 고부가가치의 여러가지 cellulose 유도체를 합성하고 있다.

Cellulose를 원료로하여 화학적인 수식에 의해 cellulose 유도체를 합성하거나, cellulose에 각종 물성을 부여하기 위하여 다른 monomer를 graft 반응시키는 경우에 가장 큰 문제로 대두되는 것이 cellulose의 결정화도이다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 cellulose는 기원에 따라 결정화도가 다르며, knit제품에 사용되는 목면 cellulose는 결정화도가 71.3%로 매우 높다.

Table 1. Crystallinity of various cellulose

| Cellulose                       | Crystallinity(%) |
|---------------------------------|------------------|
| Ramie                           | 72               |
| Cotton linter                   | 71.3             |
| Chemical grade pulp             | 68.6             |
| Bleached sulphate pulp (pine)   | 68.0             |
| Bleached sulphite pulp (birch)  | 67.9             |
| Bleached sulphate pulp (birch)  | 65.1             |
| Bleached sulphate pulp (bamboo) | 59.9             |
| Rayon                           | 45               |
| Fortisan                        | 74               |

(Source : K. Fengel, G. W. Wegener, "Wood" p 90, Walter de Gruyter Berlin, New York, 1984)

그러므로, 목면으로 부터 얻어진 cellulose의 esterification, etherification 등의 치환 반응에 의해 합성된 cellulose 유도체는 같은 물질이라도 glucose unit당의 치환기의 수에 따라 여러가지 물성이 매우 큰 차이를 나타낸다. 또한 -OH기 3개 모두를 원하는 group으로 완전히 치환시키는 것이 매우 어렵다.

이와같은 문제점을 해결하기 위하여 여러 연구자들은 cellulose 유도체의 원료물질인 cellulose를 비결정화시키는 방법에 관하여 많은 연구를 수행하였다. Fig.1에 폐 cellulose 와 비결정화된 cellulose (DC-2)의 IR spectrum을 나타내었으며, Table 3에는 IR spectrum의 peak를 해석하여 정리하였다. Fig. 1에는 폐 cellulose와 비결정화된 cellulose 모두 동일한 peak를 나타내는 것으로 부터 비결정화 실험을 하는 동안 화학적인 변화가 전혀 없는 것을 알 수 있었다.

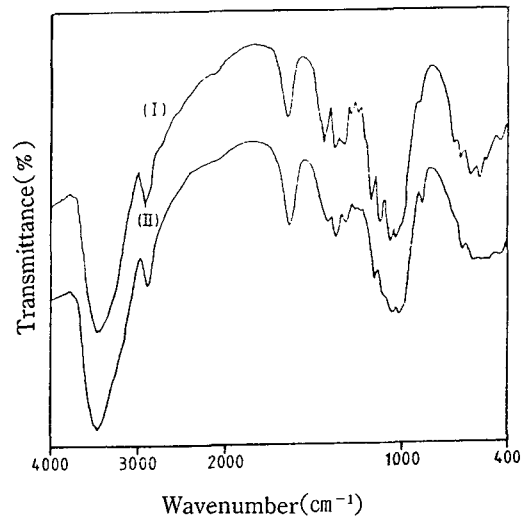


Fig. 1. IR Spectra of waste cellulose and de-crystallized cellulose.

I : Waste cellulose II : DC-2

한편, cellulose의 비결정화에 따른 IR spectrum 상에서 peak의 intensity가 변하였고, 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다. cellulose가 비결정화 되면서 1,429cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 CH<sub>2</sub> scissoring 에 의한 특성 peak 가 1,420cm<sup>-1</sup>로 shift 하였으며 intensity 가 줄어드는 반면에, 897cm<sup>-1</sup>에서 나타나는

C, 탄소와 인접한 원자의 vibration mode에 의한 특성 peak의 intensity가 증가하였다.

이와 같은 결과는 결정성 cellulose가 비결정화가 되면서 나타나는 현상으로 Nelson<sup>20)</sup>의 보고와 잘 일치하고 있다.

Fig. 2에는 폐 cellulose와 비결정화된 cellulose (DC-2, DC-4)의 X-ray diffractogram을 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 폐 cellulose는 14.6, 16.2, 22.6°(2θ)에서 각각 101, 101, 102의 결정에 의한 특성 peak가 강하게 나타나고 있으며, DC-4에서는 이들 peak의 intensity가 현저하게 줄어들었고, 완전히 비결정화가 된 DC-2는 전혀 결정에 의한 peak가 나타나지 않았다.

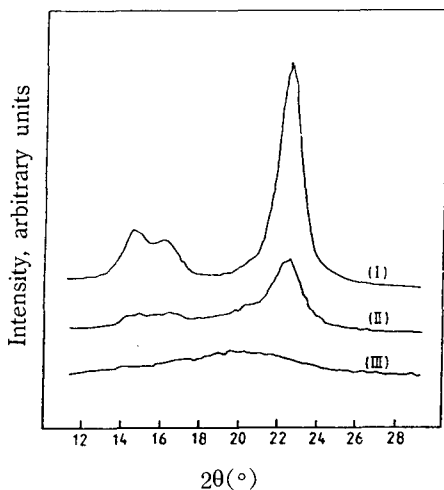


Fig. 2. X-ray diffractograms of waste cellulose and decrystallized cellulose.

- I : Waste cellulose
- II : DC-2
- III : DC-4

IR-spectrum과 X-ray diffractogram으로 부터 HIO<sub>4</sub>를 사용하여 폐 cellulose가 완전히 비결정화 되었다는 것을 확인하였다.

또한, acetylation에 의한 폐 cellulose의 비결정화를 각각 24, 36%의 NaOH 수용액으로 실험한 시료를 IR과 X-ray diffraction으로 확인한 결과 결정화도가 0인 비결정화된 cellulose를 얻었다.

본 연구에서는 두가지 방법에 의해 폐 cellulose를 비결정화시켰으며, Table 2에 HIO<sub>4</sub>를 사용한

방법의 반응조건과 결정화도를 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 온도가 높을수록 짧은 시간에 완전히 비결정화된 cellulose를 얻을 수 있었다.

이와 같은 현상은 강산화제인 HIO<sub>4</sub>에 의한 cellulose의 산화반응이 흡열반응이기 때문에 반응의 온도가 증가함에 따라 비결정화가 빨리 진행된다.

Table 2. Reaction condition of decrystallized cellulose

| Sample | Reagent               | Reaction Condition |          | Relative Crystallinity(%) |
|--------|-----------------------|--------------------|----------|---------------------------|
|        |                       | Temp.(°C)          | Time(hr) |                           |
| DC-1   | 0.2N HIO <sub>4</sub> | 70                 | 1        | 0                         |
| DC-2   | “                     | 70                 | 3        | 0                         |
| DC-3   | “                     | 70                 | 5        | 0                         |
| DC-4   | “                     | 50                 | 3        | 16.8                      |
| DC-5   | “                     | 50                 | 7        | 0                         |
| DC-6   | “                     | 50                 | 15       | 0                         |
| DC-7   | “                     | 50                 | 24       | 0                         |
| DC-8   | “                     | 25                 | 72       | 0                         |

Cellulose의 결정화도는 IR spectrum 중 특성 peak의 흡광도를 비교하여 결정하는 방법, 밀도를 측정하는 방법과 X-ray diffractogram으로 결정하는 방법의 세 가지가 있다.

Table 3. Absorption band assignment from cellulose FT-IR spectrum

| Wavenumber(cm <sup>-1</sup> ) | Band causing absorption                                       |
|-------------------------------|---|
| 3,400                         | OH stretching   |
| 2,900                         | CH stretching   |
| 1,429                         | CH <sub>2</sub> scissoring motion                             |
| 1,375                         | CH bending  |
| 1,335                         | O-H in-plane bending  |
| 1,315                         | CH <sub>2</sub> wagging                                       |
| 1,277                         | O-H bending   |
| 1,225                         | O-H in-plane bending  |
| 1,163                         | C-O-C antisymmetric stretching                                |
| 1,111                         | Mode of cellulose ring stretching                             |
| 893                           | Vibrational mode of C <sub>1</sub> and four atoms attached it |

본 연구에서는 Nelson 등<sup>20)</sup>이 제시한 X-ray diffractogram을 이용하는 방법으로 아래식으로 부터 결정화도를 구하였다.

$$\% \text{ Crystallinity} = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

여기서  $I_{002}$  = 002 peak 의 intensity ( $2\theta = 22.6^\circ$ )  
 $I_{am}$  = 101 peak 의 intensity ( $2\theta = 16.2^\circ$ )

X-ray diffractogram으로 부터 비결정화된 cellulose의 결정화도를 구한 결과 DC-4를 제외한 모든 시료가 0을 나타내어 비결정화가 잘 되었다는 것을 알 수 있었다.

### 3.3 Cellulose acetate 합성

Knit 폐기물의 고부가가치화를 위하여 여러가지 산업분야에 널리 사용되는 cellulose acetate를 비결정화된 cellulose (DC-2)로 부터 합성하였다. 합성된 cellulose acetate의 치환도는 ASTM D-871에 준하여 측정하였다.

200 mesh 표준망체 (840 $\mu$ m)를 통과한 cellulose acetate를 과량의 0.5N NaOH 수용액으로 검화시킨 후, 남은 0.5N NaOH 용액을 0.5N HCl 수용액으로 적정하여, 같은 양의 black을 시료와 비교하고 다음 식으로 부터 % acetyl을 구했다.

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

여기서, A=시료에 가해진 NaOH 수용액의 ml수  
 B=black에 가해진 NaOH 수용액의 ml수  
 $N_b$ =NaOH 수용액의 normality  
 C=시료에 가해진 HCl 수용액의 ml수  
 D=black에 가해진 HCl 수용액의 ml수  
 $N_a$ =HCl 수용액의 normality  
 W=시료의 무게  
 4.3= % acetyl을 계산하는 factor

또한, 치환도는 % acetyl을 구하여 다음 식으로 부터 구했다.

$$\text{치환도 (DS)} = \frac{3.86 \times \% \text{ acetyl}}{102.4 - \% \text{ acetyl}}$$

위의 방법으로 측정된 결과 합성한 cellulose acetate의 % acetyl은 43%였으며, 치환도는 DS=2.80이었다.

한편, 합성된 cellulose acetate의 분자량은 acetone을 용매로 사용하여 ubbelode type의 점도계로 측정하여 intrinsic viscosity  $[\eta]$ 을 구하였으며, 다음 식<sup>21)</sup>으로 계산하여 점도 평균 분자량을 얻었다.

$$[\eta] = 0.0244 (\text{D.P.})^{0.760}$$

$$\text{D.P.} = 132 [\eta]^{1.32}$$

여기서, D.P.는 중합도이다.

unit의 분자량 = 162 + 42DS

여기서, DS는 acetyl 기의 치환도이다.

분자량 = DP  $\times$  unit의 분자량

합성된 cellulose acetate의 점도 평균 분자량  $M_w$ 는 238,000이었다.

Fig. 3에는 합성된 cellulose acetate를 나타내었으며, 1,750 $\text{cm}^{-1}$ 에서 ester의 C=O stretching에 의한 특성 peak가 크게 나타나는 것을 제외하고는 cellulose와 동일한 spectrum을 보여 주었다. 즉, IR spectrum으로 부터 acetylation이 되었다는 것을 확인하였다.

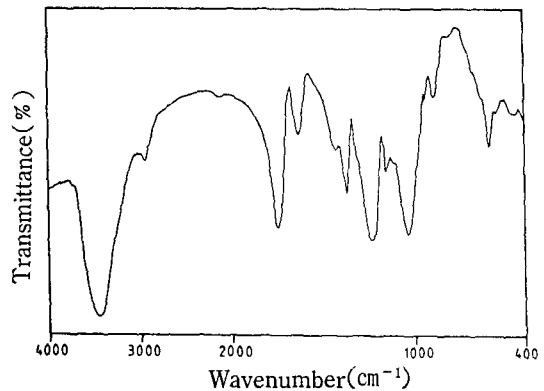


Fig. 3. IR spectrum of cellulose acetate.

합성된 cellulose acetate의 X-ray diffraction 은 Fig. 5에 나타내었고, 보는 바와같이 전형적인 비결정성의 peak이다. 이는 원료로 사용한 cellulose 자체가 비결정성이기 때문이며, esterification 반응이 일어남에도 불구하고 cellulose의 재결정이 전혀 일어나지 않았다는 것을 알 수 있다.

### 3.4 Methyl cellulose 합성

폐 cellulose의 고부가가치화를 위하여 여러가지 산업분야에 널리 사용되고 있는 methyl cellulose를 cellulose acetate(DS=2.8)를 사용하여 합성하였다.

합성된 methyl cellulose는 methoxyl group을 측정하여 치환도를 결정하였다. Methoxyl group의 측정은 습식방법<sup>23)</sup>으로 하였으며, 아래의 식으로 methoxyl기의 함량과 치환도를 계산하였다.

$$\% \text{OCH}_3 = 517.2(a \cdot n) / W$$

여기서, a=thiosulfate 용액의 ml수  
 n=thiosulfate 용액의 normality  
 W=시료의 무게

위 식으로부터 구해진 % methoxyl로부터 다음 식으로 치환도 DS를 구하였다.

$$DS = \frac{1.62 \times \% \text{OCH}_3}{31 - 0.14 \times \% \text{OCH}_3}$$

합성된 methyl cellulose의 % CH<sub>3</sub>는 44.6%였으며, 치환도 DS=3.0으로 glucose unit에 있는 -OH기 3개 모두가 methoxyl group으로 치환되었다.

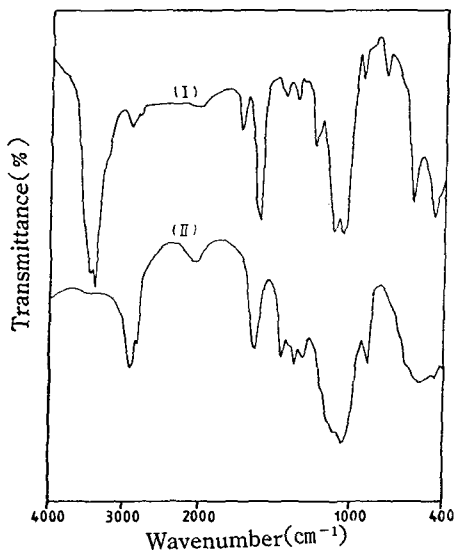


Fig. 4. IR spectra of methyl cellulose.  
 I : DS=1.7  
 II : DS=3.0

Fig. 4에는 합성된 methyl cellulose와 시약용 methyl cellulose(일본 Wako사제 1급시약 DS=1.

7)의 IR spectrum을 나타내었다. 합성된 methyl cellulose는 3,400cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 -OH의 stretching에 의한 특성 peak와 1,750cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 C=O stretching에 의한 특성 peak가 전혀 나타나지 않은 반면에, 시약용 methyl cellulose는 methyl기로 치환되지 않고 남아 있는 -OH 기에 의한 특성 peak가 3,400cm<sup>-1</sup>에서 크게 나타나고 있다.

이 결과로부터 합성된 methyl cellulose는 -OH기가 전부 methoxyl 기로 치환되었다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5에는 합성된 methyl cellulose와 시약용 methyl cellulose (DS=1.7)의 X-ray diffractogram을 나타내었으며, 보는 바와 같이 합성된 methyl cellulose가 비결정성이라는 것을 확인할 수 있었다.

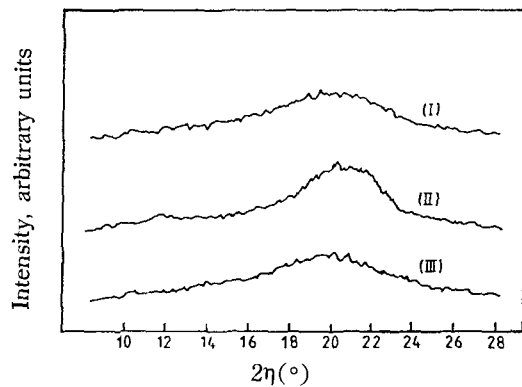


Fig. 5. X-ray diffractograms of cellulose acetate and methyl cellulose.  
 I : Cellulose acetate  
 II : Methyl Cellulose(DS=1.7)  
 III : Methyl cellulose(DS=3.0)

Fig. 6에는 methyl cellulose의 DSC thermogram을 나타내었다. 치환도 DS=1.7 시약용 methyl cellulose는 scan에서도 300°C까지 base line만 감소할 뿐 아무런 peak의 변화가 없었다. 그러나 합성된 치환도 DS=3.0인 methyl cellulose는 2차 scan에서 220°C와 240°C에서 두개의 melting peak를 강하게 나타내었다.

이와 같이 2차 scan 시 두 개의 melting peak가 나타난 것은 Isogai 등<sup>23)</sup>이 보고한 thermotropic liquid crystal의 열적 거동이다. 또한 Isogai 등은

같은 논문에서 치환도 DS=3인 methyl cellulose가 상온에서 smectic과 cholesteric의 texture를 나타낸다고 polarized microscopy의 결과를 보고하였다.

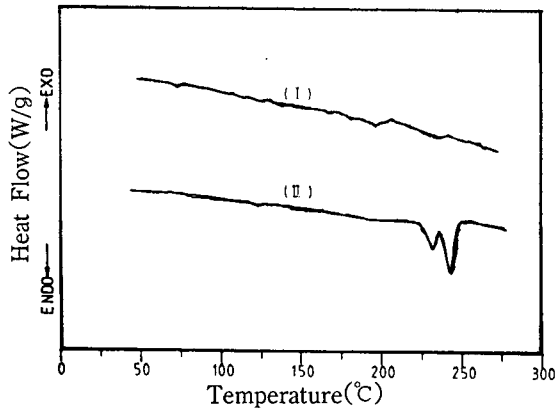


Fig. 6. DSC thermograms of methyl cellulose.  
I : DS=1.7 II : DS=3.0

#### 4. 결 론

본 연구의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 현재 전량 폐기물로 버려지고 있는 knit 제품의 제조 시 발생하는 폐 cellulose의 고부가가치화를 위하여 화학적인 수식으로 cellulose acetate와 methyl cellulose를 합성하였다.
2. Cellulose의 각종 치환 반응과 graft 반응 시 가장 큰 장애로 되고 있는 높은 결정화도를  $\text{HIO}_4$ 와 acetylation 방법으로 완전히 비결정화된 cellulose를 제조하였다.
3. 폐 cellulose로부터 치환도 DS=2.8인 cellulose acetate와 치환도 DS=3.0인 methyl cellulose를 합성하여 구조확인 및 결정화도를 규명하였다.
4. 합성한 methyl cellulose가 thermotropic liquid crystal 거동을 나타내는 것을 규명하였다.

#### 참 고 문 헌

1. V. T. Stannett, "Some recent developments in cellulose science and technology", pp 19~29, Ellis Horwood Limited, 1989.
2. 이동호, 고분자 과학과 기술, 2(5), 332(1991).
3. 이용현, 고분자 과학과 기술, 2(5), 319(1991).

4. H. Chanzy, M. Dube, R. H. Marchessault, J. Polym. Sci., Polym. Letter ED., **17**, 219(1979).
5. C. C. McCorsley, U. S. Patent 4, 145, 532, (1979).
6. A. F. Turbak, R. B. Hammer, R. E. Davies, H. L. Hergert, Chemtech, 51(1980).
7. V. G. Petrov, Chemical Abstracts, **63**, 10169 (1965).
8. S. Yamazaki, O. Nakao, Chemical Abstracts, **81** 15846g(1974).
9. K. Hata, K. Yokota, Chemical Abstracts **60** 4764g(1967).
10. H. D. Williams, U. S. Patent 3, 236, 669(1966).
11. N. I. Chu, Pulp and Paper Inst. of Canada Report # 42(1970).
12. L. P. Clermont, F. Bender, J. Polym. Sci., A-1 **10**, 1665(1972).
13. R. S. Werbowyj, D. G. Gray, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **34** 97(1976).
14. H. Chanzy, A. Peguy, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **18**, 1137(1980).
15. D. L. Patel, R. D. Gilbert, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., **19**, 1231(1981).
16. R. J. Whistler, et. al., "Methods in Carbohydrate Chemistry" Vol III, pp. 3~4, Academic press, 1963.
17. Chisso Co. Ltd., Japam KoKai Tokkyl Koho JP 82~17920(1982).
18. A. K. Kulshreshtha, N. E. Dweltz, J. Appl. Polym. Sci., **21**, 2085(1977).
19. R. J. Whistler, et. al., "Methods in carbohydrate Chemistry" Vol III, pp 29~31 Academic Press, 1963.
20. M. L. Nelson, R. T. O'connor, J. Appl. Polym. Sci., **8**, 1325(1964).
21. R. J. E. Cumberbirch, W. G. Har. andh, H. Textile Inst., **49**, T664. T679(1958).
22. R. J. Whistler et. al. "Methods in Carbohydrate Chemistry" Vol III, pp 277~280, Academic Press, 1963.
23. A. Isogai, A. Ishizu, J. Nakano, J. Appl. Polym. Sci., **31**, 341(1986).