J. Korean Ind. Eng. Chem.,
Vol. 10, No. 4, June 1999, 581-585

표면처리반응에 의한 용해속도조절용 Hydroxypropyl Methyl Cellulose의 제조

이 무 진†* · 신 영 조

*삼성정밀화학, 부산대학교 고분자공학과
(1999년 3월 15일 접수, 1999년 5월 3일 채택)

Preparation of Hydroxypropyl Methyl Cellulose with Controlled Solubility Rate by Surface Treatment Reaction

Moo-Jin Lee†* and Young-Jo Shin

*Samsung Fine Chemicals Co., Mecellose Team, Ulsan 680-090, Korea
Department of Polymer Science & Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received March 15, 1999; accepted May 3, 1999)

요 약: 합성 셀룰로오스 에테르류의 일종인 하이드록시프로필 메틸셀루로오스(HPMC)에 40 wt % glyoxal 용액과 KH_2PO_4를 혼합, 용해시키고 HPMC의 표면에 분사, 반응시켜 알카리용액에서도 녹는 시간(용해속도)을 조절할 수 있는 표면처리된 HPMC를 제조하였고, 두 물질의 첨가비율을 달리하였을 때 나타나는 용해특성을 규명하였다. 순수한 HPMC류의 표면을 가교제인 glyoxal로 처리하면 중성의 용액에서는 분산을 일으키고, 용액을 알카리화 함으로써 즉시 용해되어 점성을 나타내나, 소량의 인산염을 동시에 첨가 반응시킨 미세분말상태의 HPMC는 용액의 액성에 관계없이 분산이 되고 일정시간 경과한 후에 급속히 용해되어 점성을 나타내게 되는 성질을 알 수 있었다. Glyoxal과 KH_2PO_4의 첨가량이 많을수록 용해지연시간이 길게 되었고, 반응은 75~85 ℃에서 60분의 반응조건이 적당하였다. 특히 glyoxal과 KH_2PO_4처리에서 유기용매를 사용하지 않고 수용액 상태로 반응시킴으로써 반응후 유기용매의 제거공정이 필요 없게 되었고, 또한 HPMC의 반응 치환도를 변화함으로써 수용액뿐 아니라 유기용제에서도 용해속도를 조절할 수 있는 HPMC를 얻을 수 있었다.

Abstract: The surface treated hydroxypropyl methylcellulose(HPMC) which could adjust the soluble time was synthesized when 40 wt % glyoxal solution and KH_2PO_4 were sprayed and reacted. And also, the solution dynamic characteristics at different ratios of two adding agents were identified. If the surface of HPMC was treated with only glyoxal, the dispersion was observed in the neutral solution and the viscosity was increased after directly dissolved as the solution become alkali condition. But the fine-powder type of HPMC which reacted with glyoxal and KH_2PO_4 was dispersed regardless of pH of solution and observed that it was dissolved and its viscosity increased after elapsing some time. With increasing amount of glyoxal and KH_2PO_4, the soluble time was delayed. The reaction condition was about 60 min at 75~85 ℃. Especially, the removal process of organic solvent after reaction was not required due to reaction under water solution without organic solvent during glyoxal and KH_2PO_4 treatment. And also, the HPMC which could adjust the soluble rate in water or organic solvent by changing the reacted degree of substitution of HPMC was synthesized.

Key words: *Hydroxypropyl methylcellulose, Glyoxal, KH_2PO_4, Soluble time, pH of solution*

1. 서 론

물 또는 유기용제에 용해되는 셀룰로오스 에테르류들은 시멘트와 같은 알카리성분을 갖는 건축분야에 혼화제로 사용되어 작업능률 및 끈기를 향상시키거나, 고분자 emultion반응과 latex paints 및 paint remover에서 용액에 용해되어 분산제의 역할을 한다. 셀룰로오스 에테르류들은 중성과 알카리성의 용액에서 빠른 시간에 용해하여 점성을 나타내는 성질을 가지고 있어서, 습식용해방법으로는 연속적으로 사용할 수 없는 덩어리(lump)지는 현상이 일어나게 된다. 그러므로 셀룰로오스 에테르류를 수용액에 덩어리지지 않고 녹이기 위한 표면처리방법이 알려져 있다. 유기용제 용해성을 갖는 가교제를 isopropanol과 같은 유기용제를 사용하여 제조하는 경우[1,2]에 반응후 유기용제를 제거해야 하는 공정이 별도로 필요하게 되었고, glyoxal(Gx) 수용액만으로 제조하는 경우[3,4]에는 용액의 액성이 산성 및 중성에서는 일정시간 분산이 된 후 용해되어 점성을 나타내게 되나, 알카리성에서는 용해시간이 빨라지는 현상이 일어나게 되어, 연속적인 적용에서는 알카리성분의 잔류액에 의해 glyoxal을 처리한 셀룰로오스 에테르가 즉시 용해되어 덩어리지는 현상이 일어나기 때문에 항상 중화시킨 후 재작업을 해야하는 불편함이 있었다. 그래서 본논문에서는 중성용액뿐 아니라 알카리성용액에서도 일정시간 분산후 점성을 발휘케 하도록 용해특성을 변화시킨 셀룰로오스 에테르류의 일종인 hydroxypropyl methylcellulose(HPMC)의 표면처리반응 방법에 중점을 두고 연구하였다. 특히 40% Gx 수용액과 KH_2PO_4의 처리량 및 용매의 pH에 따른 용해지연효과를 검토하였고, 또한 수용액과 유기용매에서의 용해거동을 비교 연구하였다.

† 주 저자 (e-mail: leemooji@sansung.co.kr)

2. 실험방법

2.1. 시 약

본 연구에 사용한 HPMC유도체는 150 L 용량의 소형반응기(Model DVT-130, Lödige Co., Germany)로 합성하였다. 합성된 유도체는 ASTM D 2363-79에 준하여 점도, 수분 및 불순물을 분석하였다. 40 wt % Gx 수용액(Nippon Gohsei)과 KH_2PO_4(Sigma) 및 용액의 pH 조절에 사용된 가성소다(Aldrich)와 염산(Aldrich)은 정제없이 그대로 사용하였다.

2.2. 기 기

용액의 점도발현시간은 점도계(Model Viskograph-E, Bravender Co., Germany)를 사용하여 첨가한 HPMC의 시간경과에 대한 점도 발현변화를 측정하였다. 실험에 사용한 용액 및 HPMC를 용해시킨 수용액의 pH는 pH Meter(Model 691, Metrohm Co., Swiss)를 사용하였다.

2.3. HPMC의 표면처리 합성방법

약 35~45%의 셀룰로오스를 함유하고 있는 침엽수재를 prehydrolyzed 전처리를 거쳐 낮은 분자량의 polysaccharide인 알카리 용해성 hemicellulose(25~35%)와 천연 접착제로 알려진 lignin(20~30%)을 분리, 정제시켜 sheet모양으로 제조된 α-cellulose 함량이 92~95%인 펄프을 사용하여 다음과 같이 HPMC 유도체를 제조하였다. 고순도의 펄프를 rotary knife가 장착된 cutting mill을 사용하여 분쇄시킨 후, 0.35 mm 이하의 크기로 분급하고 50 wt %의 가성소다수용액에 침적시켜 셀룰로오스을 구성하는 무수글루코오스 단위에 포함되어 있는 3개의 수산기와 mercer화 반응을 시킨 다음 propylene oxide(PO)와 methyl chloride(MC)를 투입하여 고온(90~97 ℃), 고압(23~25 bar)하에서 합성하였다[5-7]. 합성 후 미반응의 가성소다 및 수분을 제거하기 위해 여과하였고 건조 및 분쇄공정을 거쳐 분말 형태의 HPMC를 제조하였다. 여기에서 Gx로 표면반응시키는 방법으로는 제조과정에서 건조하기 전에 Gx 수용액을 HPMC 표면에 분사시켜 건조와 동시에 표면반응을 하는 방법과 완전히 건조시킨 미세분말에 Gx 수용액을 분사한 후 혼합하면서 온도를 높여 표면반응시키는 방법이 있다. 본 논문에서는 Figure 1에 나타낸 pilot에서 후자의 반응방법으로 제조하여 실험에 사용하였다. Pilot내에 분말 HPMC를 넣고 질소분위기로 유지하여 혼합하면서 미리 KH_2PO_4를 용해시킨 40% Gx 수용액을 상온에서 일정량 분사시켰다. 분사후 pilot 내부를 60~90 ℃의 범위로 서서히 승온하고 일정온도에서 30~120분간 유지하여 표면반응시킨 시료를 실험에 사용하였다.

2.4. DS, MS의 측정

PO와 MC을 반응시켜 합성한 HPMC의 특성은 두 약품의 치환량에 의해 크게 의존되며, PO와 반응하여 치환된 hydroxypropyl량을 몰치환(molar substitution, MS)이라 하고, MC와 반응하여 치환된 methoxyl량을 치환도(degree of substitution, DS)라 한다. 이 MS, DS의 치환량 분석은 ASTM D3876-96에 준하여 분석하였다.

2.5. Glyoxal 정량

Gx은 dialdehyde화합물로 셀룰로오스 에테르류의 수산기와 반응하여 헤미아세탈 형태로 결합하는 가교제로 사용되며, 결합된 헤미아세탈은 알카리에 의해 쉽게 분해되어 글리콜산를 생성하고 셀룰로오스 에테르는 물에 용해되어 점성을 나타내게 된다. 분석방법으로는 표면처리된 HPMC 20 mg을 1000 mL의 1% borate 수용액에 녹인 후, 0.1 N Girard-T시약을 가하고 Figure 2와 같은 반응

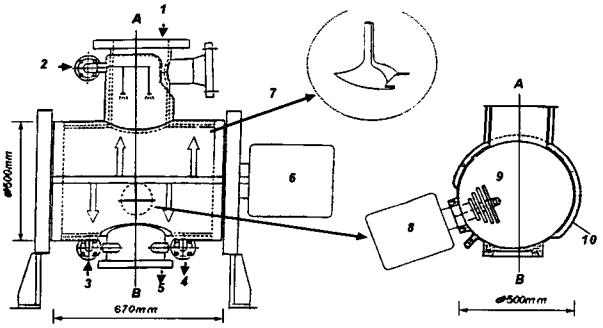

Figure 1. Experimental apparatus for preparation of surface treated HPMC with cross-linking agent.

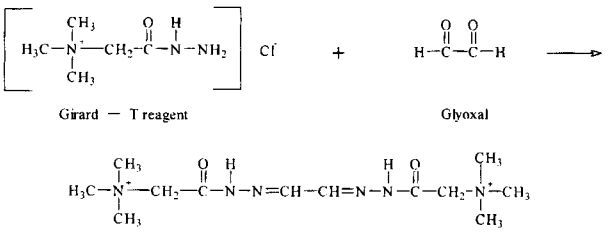

Figure 2. Reaction of glyoxal and Girard T reagent.

식으로 발색시켜 325 nm의 -N=CH-CH=N-에 의한 흡광도를 측정하여 Gx을 정량하였다.

2.6. 인산이온 정량

표면처리된 HPMC 약 2 g을 1000 mL의 증류수에 녹인 후, KS M 0100에 준하여 분석하였다. 인산이온과 몰리브덴산 암모늄과의 산조건하에서 생성되는 hetero-poly화합물을 1-2-4 염화암모늄으로 환원시켜 660 nm의 흡광도를 측정하는 몰리브덴청법을 사용하여 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응조건에 따른 반응수율 영향

Figure 1과 같은 pilot내에 미리 합성한 HPMC를 일정량 넣고 질소로 내부 공기를 치환하여 HPMC의 산소에 의한 저분자(중합도저하)로의 분해를 방지하기 위해 질소분위기로 유지, 혼합하면서 미리 일정비율로 KH_2PO_4를 용해시킨 Gx수용액을 상온에서 분사시켰다. 분사 후 pilot내부를 2~10 ℃/min의 속도로 승온하여 60~90 ℃에서 30~120분간 유지하여 표면반응시켜 제조하였다. 반응 후 내부를 상온으로 냉각하였고, 입자 덩어리를 제거하기 위해 100 mesh(140 μm) screen으로 분급하여 실험에 사용하였다. 반응온도에 대한 Gx수율의 영향을 Figure 3에 나타내었다. 반응을 위한 조건에서 승온온도를 급격하게 올렸을 경우 시료가 변색되었으나, 2~5 ℃/min의 승온속도에서는 원래의 시료 색깔을 유지할 수 있었다. Gx의 반응은 약 40 ℃에서 반응이 시작되었으나, 반응시간을 줄이기 위해 75~85 ℃로 승온하여 그 온도에서 60분 이상 유지, 혼합에 의해 높은 반응수율을 얻을 수 있었다. Gx의 최대 반응수율은 90~92%로 나타났으며, pilot내부의 반응압력을 0~4 kg/

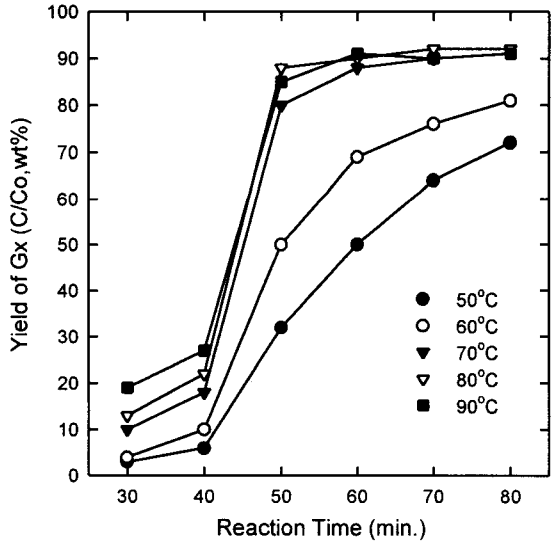

Figure 3. Comparision of the reaction yields of glyoxal depending on temperature as a function of reaction time(heating rate 3~4 ℃/min).

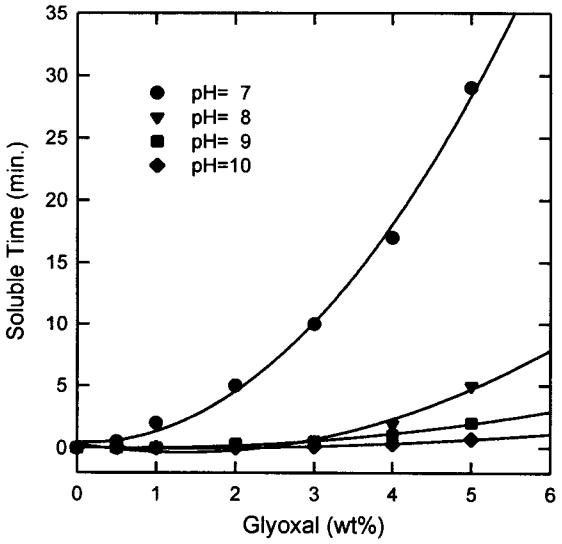

Figure 4. Effect of the amount of glyoxal in the different pH of aqueous solution on the soluble time of the surface treated HPMC(4000 cps viscosity of 2% aq. solution of HPMC with DS = 1.42 and MS = 0.20).

cm^2까지 변화를 주었으나 압력에 의한 반응의 영향은 없는 것으로 판단되었다.

3.2. 수용액의 pH에 의한 용해지연시간 변화

표면처리된 HPMC의 용해에 있어서 용액의 pH에 따른 지연시간의 영향을 Figure 4에 나타내었다. Gx의 처리량이 많을수록 용해지연시간은 길어짐을 알 수 있었으나, 최초 용액의 액성이 알카리성이 강할수록 용해지연시간은 급격하게 짧아져 표면처리의 영향이 거의 없음을 알 수 있었다. 동일한 지연시간을 갖기 위해서는 용액이 알카리성이 강할수록 많은 양의 Gx를 처리해 주어야 하였다. Figure 5는 동일한 Gx량에 있어서 KH_2PO_4의 처리량에 대한 용해지연시간의 변화를 나타내었다. 액성에 관계없이 어떠한 용액

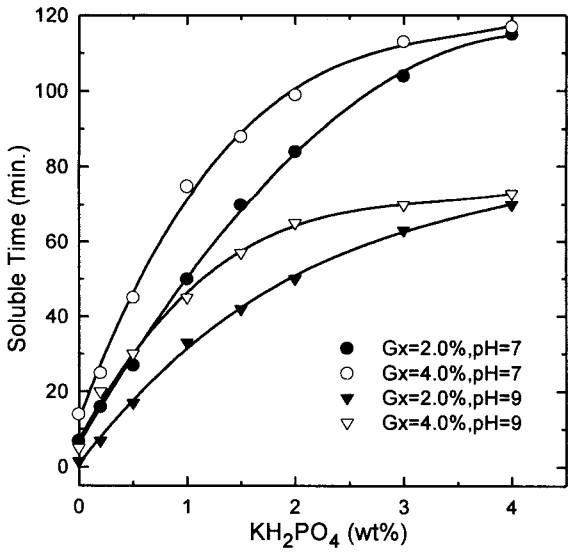

Figure 5. Effect of the amount of KH_2PO_4 with same treated amount of Gx in the different pH of aqueous solution on the soluble time(HPMC; DS = 1.45, MS = 0.25).

에서도 KH_2PO_4 처리량이 증가할수록 지연효과가 나타났으며, 이는 알카리성에서는 Gx보다 KH_2PO_4의 용해지연효과가 큼을 알 수 있었다. 지연효과를 나타내는 용해메카니즘에서 Gx은 HPMC의 미반응 수산기와 가교반응에 의해 생성된 dialdehyde가 수용액에서 먼저 반응하여 결합이 끊어진 후 HPMC의 용해가 일어나기 때문에 용해지연이 일어나는 것이며, KH_2PO_4는 인산염이 수용액에 급속하게 용해되어 수용액의 pH을 알카리성에서 약산성으로의 변화시키기 때문에 HPMC의 용해거동을 늦추어 주는 것으로 판단되었다. Glyoxal 및 KH_2PO_4에 의한 용해거동. Gx 단독처리 및 KH_2PO_4를 혼합처리한 HPMC의 용해시간에 대한 용해거동을 Figure 6에 나타내었다. 유사한 용해지연시간을 갖는 HPMC에 있어서 Gx단독처리의 경우는 수용액에 용해되어 점도를 발휘하는 용해거동에서 점도발현곡선의 기울기가 낮아져서 서서히 점도를 발현하는 경향이 나타났으나, KH_2PO_4를 함께 처리한 경우는 동일한 지연시간이 경과한 후에 급격하게 점도를 발현하는 용해거동을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 순수한 HPMC에 소량의 Gx만을 반응시켰을 때 나타나는 시료의 점도발현곡선과 동일한 기울기의 용해거동 곡선임을 알 수 있었다. 그러므로 강알카리 용액에서 Gx와 KH_2PO_4를 함께 처리해 줌으로써 용해지연시간을 길게 하면서 점도가 발현되는 용해거동을 유사하게 할 수 있었다.

3.3. 수용액 및 유기용제에서의 용해거동

알카리성의 수용액 또는 유기용제에 대한 표면처리된 HPMC의 용해거동을 Figure 7에 나타내었다. Figure 8은 순수한 HPMC를 합성하는 반응식을 나타내었으며, Figure 9는 약품의 치환량에 따른 메타놀(MeOH)과 메틸렌글로라이드(MCL)의 혼합유기용제에서의 용해특성을 나타내었다. 유기용제에 대한 용해성은 일반적으로 HPMC를 합성하기 위해 셀룰로오스 단위에 치환되는 화합물인 MC와 PO의 치환량에 의해 지배를 받고 있었으며[8,9], MC반응에 의해 생성되는 소수성기인 methoxyl기의 양과 PO에 의해 생성되는 친수성기인 hydroxypropyl기의 양이 많이 치환될수록 유기용제의 넓은 혼합비율에서 용해되어 점성을 나타내는 것을 알 수 있었다. Figure 7에서 약품을 고치환시킨 HPMC에 Gx와 KH_2PO_4로 표면처리한 경우에는 수용액에서와 같이 유기용제에서도 유사한 용

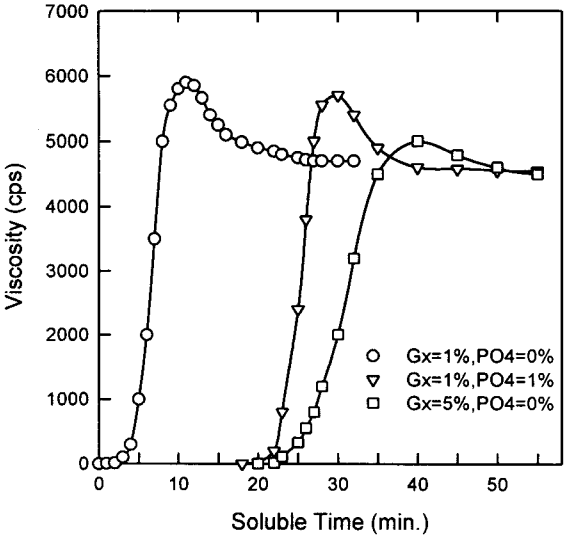

Figure 6. Comparision of soluble curve of the surface treated HPMC with Gx and KH_2PO_4 in the pH = 7.0 of deionized water (4700 cps viscosity of 1% aq. solution of HPMC with DS = 1.80 and MS = 0.20).

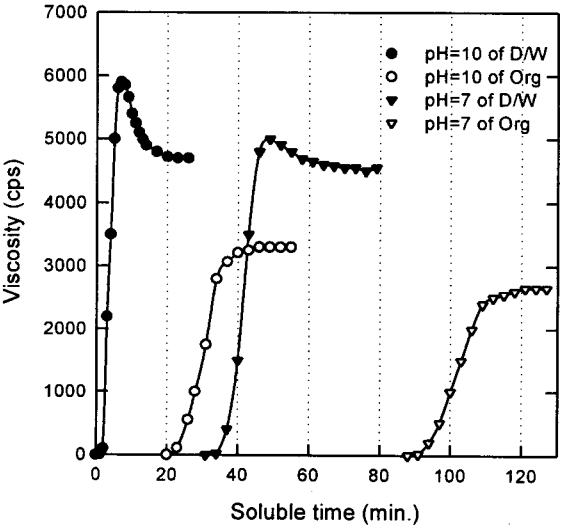

Figure 7. Comparision of soluble curve on the 1.0% solution of surface treated HPMC in the deionized water and organic solvent as a function of pH of solvent. D/W; deionized water, Org; mixed organic solvent of methanol(50) + methylene chloride(50), HPMC; substitution of methoxyl 19.5%(DS = 1.42) and hydroxypropyl 27.5%(MS = 0.85).

해지연효과와 용해거동이 나타났으나, 용해후의 최종 발현점도는 수용액보다 낮게 유지되었다. Figure 9에서 methoxyl기와 hydroxypropyl기의 낮은 치환량에서는 유기용제에 전혀 용해되지 않고 분산만 일어났으며, 치환량이 클수록 유기용제에 용해성이 높아져서 점성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

알카리성 용액에서도 용해지연효과를 갖도록 HPMC의 표면처리를 최종 분말상태에서 처리하기 위한 반응조건과 처리량에 대한

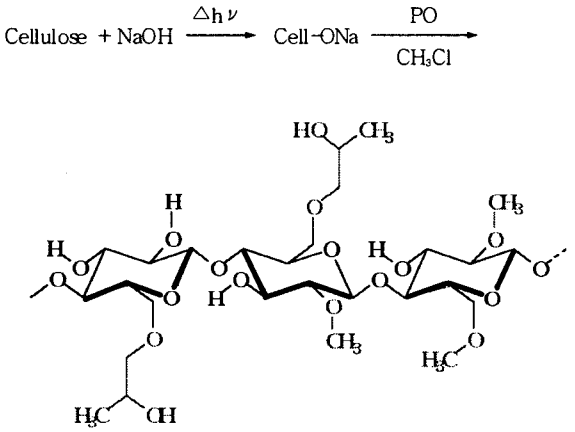

Figure 8. The general chemical structure of hydroxypropyl methylcellulose derivatives.

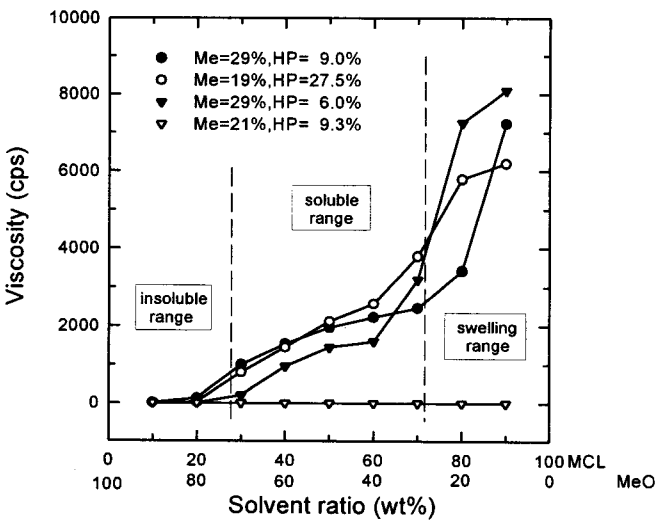

Figure 9. Effect of solubility of HPMC by the degree of substitution MC and PO in the different mixed ratio of MeOH and MCL.

용해거동을 실험하여 다음의 결론을 얻었다.

1) HPMC의 제조공정에서 여과후 분사하여 건조 및 분쇄열로 표면처리하는 방법은 반응수율이 낮았으나, 최종분말 상태의 HPMC에 분사하는 별도의 설비에서는 균일한 반응과 높은 수율을 얻을 수 있었다. 반응조건은 상온에서 75~85 ℃까지 2~5 ℃/min으로 승온하고 약 60분간 유지하면 제품의 외관이나 물성에는 변화가 없는 표면처리된 HPMC를 제조할 수 있었다.

2) Gx와 KH_2PO_4의 처리량이 많을수록 용해지연시간이 길어지며, 강알카리에서는 Gx의 효과가 미미하였으나, KH_2PO_4의 처리량에 의해 용액의 pH에 따른 지연시간을 조절할 수 있었다. 이는 KH_2PO_4가 HPMC보다 용액에 녹는 속도가 빠르고, 이에 의해 용액의 pH를 중성 및 약산성으로 조절하기 때문임을 알 수 있었다.

3) Gx처리만으로 용해지연시간을 갖는 액성에서 용해시간이 길어질수록 HPMC가 녹아 점성을 발휘하는 용해곡선의 기울기가 완만하게 되나, KH_2PO_4를 함께 처리하면 동일한 지연시간에서 용해곡선의 기울기가 급격하게 높아지는 용해거동을 알 수 있었다.

4) 수용액 뿐만 아니라 유기용제에서도 PO 또는 MC의 치환량을 높게 합성시켰을 경우 용해지연효과가 나타났으며, 약품의 치환량은 methoxyl기 28% 이상 또는 hydroxypropyl기 27% 이상이면 MeOH와 MCL의 유기혼합용제에 용해성이 있음을 알 수 있었다. 그리고 용해후의 점도는 수용액 보다 유기용제에서 낮게 나타났다.

참 고 문 헌

1. A. Holst and H. Lask, US Patent No. 3,936,441 (1976).
2. U. H. Felcht, US Patent No. 4,474,950 (1984).
3. H. Ziche, US Patent No. 3,997,508 (1976).
4. A. Holst, U.S. Patent No. 4,097,667 (1978).
5. S. M.Rodgers, Jr., US Patent No. 3,388,082 (1968).
6. J. Teng and F. Dai, US Patent No. 4,096,325 (1978).
7. G. K. Greminger, Jr., US Patent 3,839,319 (1974).
8. Wolfgang Gerhartz, Y. S. Yamamoto, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Vol. A5, p. 468, VCH Publishers, New York (1986).
9. "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", ed. by F. D. Snell, L. S. Ettre, Vol. 9, p. 78, Interscience Publishers, New York (1979).