

초산매질에서 3 초산섬유소로부터 2 초산섬유소의 합성

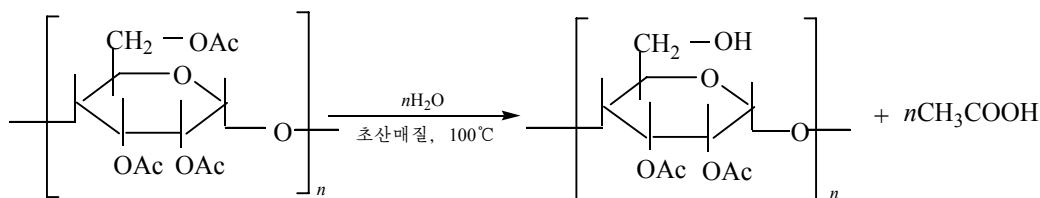
안준명, 리용철, 김영호, 차승하

2초산섬유소는 담배려과봉, 탁구알, 려과막제조 등 인민경제 여러 분야에 널리 쓰이는 재료이다.[4] TAC(3초산섬유소)로부터 DAC(2초산섬유소)의 제조방법에는 류산+질산혼산법이 알려져있으나 초산에 의한 제조방법[1]은 적게 알려져있다.

우리는 초산매질에서 파3초산섬유소로부터 2초산섬유소를 제조하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

실험에 리용된 TAC의 초화도는 60~61%이며 초산은 90% 분석순을 리용하였다. 초산매질에서 TAC의 탈초화반응식은 다음과 같다.



TAC로 된 파필림에서 화상층과 가소제를 제거한 TAC 40g을 90%의 초산수용액 450mL와 혼합하고 온도를 천천히 올리면서 섬유소를 완전히 용해시킨다. 다음 100°C에서 2h동안 교반시키면서 반응을 계속하고 얻어진 반응물을 3배 되는 물에 천천히 부어넣으면서 휘젓는다. 이때 얻어지는 습모양의 DAC를 물로 여러번 세척하여 유리초산을 완전히 제거한 다음 중합도와 초화도를 결정하였다. 유리초산의 제거는 pH가 중성이 되는 것으로 확인한다.

DAC를 아세톤에 용해시키고 25°C에서 우벨로드점도계(자체제작)를 리용하여 고유점도를 결정한 후 다음의 관계식으로부터 분자량을 결정하였다.

$$[\eta] = KM^a \quad (1)$$

여기서 $[\eta]$ 는 고유점도, M 은 분자량, K 와 $a(0.5 \sim 1)$ 는 상수이다. K 와 a 는 고분자와 용매의 종류와 온도에 의존하며 DAC-아세톤계(25°C)에 해당하는 상수값은 $K=1.33 \times 10^{-1} \text{ mL/g}$, $a=0.616$ 이다.[3]

식 (1)로부터 분자량을 결정하고 중합도를 계산하면 $P=197$ 로서 출발상태의 TAC의 중합도($P=198$)와 거의 차이가 없었다. 이것은 반응과정에 중합도변화가 없다는것을 보여준다.

초화도를 결정하기 위하여 DAC를 95%의 메틸알콜에서 1h동안 평운시키고 NaOH용액으로 60°C에서 3h동안 비누화시켰다. 다음 표준염산용액으로 적정한 후 여기에 표준염

산용액을 더 첨가하고 표준가성소다용액으로 역적정하였다.

초화도 A (질량%)는 다음식으로 계산하였다.

$$A = \{[(V_0 - V_1)N_1 - (V_2 - V_3)N_2]M/m\} \times 100 \quad (2)$$

여기서 V_0 은 빈실험에 소비된 표준염산용액의 체적, V_1 은 적정에 소비된 표준염산용액의 체적, N_1 은 표준염산용액의 몰농도, V_2 은 빈실험에 소비된 표준가성소다용액의 체적, V_3 은 적정에 소비된 표준가성소다용액의 체적, N_2 는 표준가성소다용액의 몰농도, M 은 초산기의 분자량, m 은 시료의 질량이다.

실험결과 및 고찰

반응시간의 영향 반응시간에 따르는 초화도변화는 표와 같다.

표. 반응시간에 따르는 초화도변화

반응시간/h	1	2	3	4
초화도/%	59.1	57.9	54.3	52.1

반응온도 100℃, TAC농도 10질량%

변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 초화도가 서서히 작아지는데 100℃에서 54.3%였다.

초산농도의 영향 초산의 농도에 따라 초화도변화를 고찰한 결과는 그림 2와 같다.

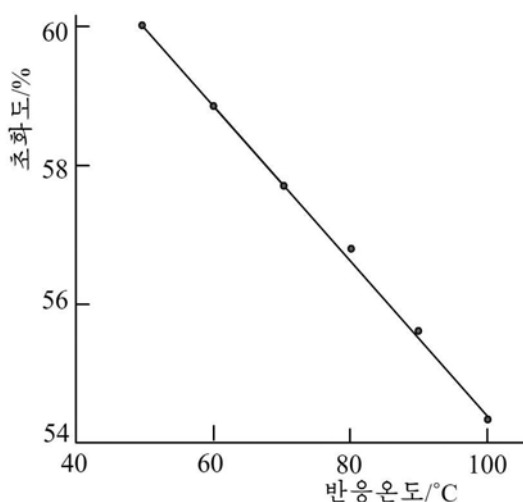


그림 1. 반응온도에 따르는 초화도변화
반응시간 3h, 초산농도 90%, TAC 10질량%

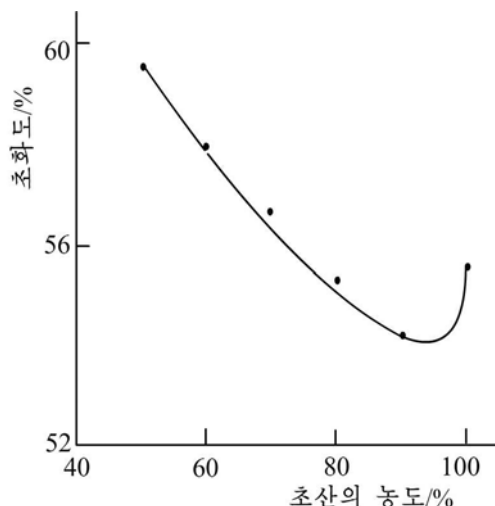


그림 2. 초산농도에 따르는 초화도변화
반응시간 3h, 반응온도 100℃, TAC 10질량%

그림 2에서 보는바와 같이 초산의 농도가 90%일 때 초화도가 54.3%였다.

TAC의 농도에 따르는 초화도변화 90% 초산에 풀려있는 TAC의 농도에 따르는 초화도변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 TAC의 농도가 높아지면 탈초화반응에 의하여 얻어지는 생성물의 초화도는 높아지며 목적하는 초화도를 가진 DAC를 얻으려면 초산에 대한 TAC

의 농도를 10질량%로 보장하는것이 필요하다.

이것은 초산에 대한 TAC의 용해도와 관계된다고 볼수 있다.

맺 는 말

초산매질에서 TAC로부터 DAC를 합성할 때 중합도변화는 없고 초화도만 변한다.

초화도는 초산농도와 반응온도, 반응시간과 TAC의 농도에 의존한다.

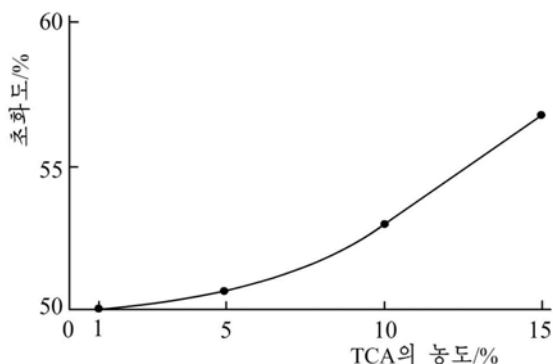


그림 3. TAC의 농도에 따르는 초화도변화
반응시간 3h, 초산농도 90%, 반응온도 100℃

참 고 문 헌

- [1] Zhao Tie Liu et al.; Reactive & Functional Polymers, 67, 104, 2007.
- [2] J. E. Kevin; Prog. Polym. Sci., 26, 1605, 2001.
- [3] J. Brandrup; Polymer Handbook, John Wiley & Sons, 219~233, 1999.
- [4] 徐步青; CN 103172911 A, 2013.

주체107(2018)년 7월 5일 원고접수

Synthesis of the Diacetylcellulose from the Triacetylcellulose in Acetic Acid Solvent

An Jun Myong, Ri Yong Chol, Kim Yong Ho and Cha Sung Ha

We found that the polymerization degree was unchanged and only the acetylation degree was changed when the diacetylcellulose(DAC) was synthesized from the triacetylcellulose(TAC) in acetic acid solvent. The acetylation degree depends on the concentration of acetic acid, the reaction temperature, the reaction time and the concentration of TAC.

Key words: triacetylcellulose, diacetylcellulose