

효과적인 치환기 조절에 의한 메틸셀룰로오스의 조제 (Facile Regioselective Methylation of Cellulose)

이명구 · 이경환 · 장종원 · 이주희

1. 서론

펄프 섬유의 주성분은 셀룰로오스로서 D-anhydroglucopyranose 반복단위가 β -D-glucosidic 결합에 의하여 연결된 선상 고분자이다. 각각의 글루코스에는 1개의 1차 수산기 (-OH)기와 2개의 2차 수산기가 있으며 종이의 많은 성질이 이 수산기에 의하여 변화된다. 제지공정에서 간과해서는 안될 이 수산기는 산소와 분자간 또는 분자내 수소결합을 형성하며 종이의 섬유결합(fiber-to-fiber bond)의 형성에 중요한 역할을 할 뿐만 아니라, 셀룰로오스로 하여금 물에 대한 높은 친화력을 지니게 한다. 3개의 수산기의 물리·화학적인 성질의 올바른 이해를 통하여 효과적인 치환반응에 의한 특수기능지를 제조할 수 있다. 일반적으로 C-2의 수산기가 anomeric carbon의 영향으로 C-3나 C-6의 수산기 보다 상대적으로 강산이며, C-3의 수산기는 다른 수산기 보다 분자내 수소결합을 형성하는 경향이 강하며, C-6의 수산기는 다른 수산기 보다 분자간 수소결합을 형성하는 경향이 강한 것으로 알려져 있으며, 이러한 셀룰로오스의 분자간 또는 분자내 수소결합력이 종이나 필름의 형성은 물론 이들의 물리화학적인 성질에 큰 영향을 미친다. 따라서 에스테르화 반응이나 에테르 반응을 통하여 이 수산기의 일정한 위치를 선택적으로 비활성기로 치환하므로 종이나 필름에 특수한 기능을 부여할 수 있다.

일반적으로 셀룰로오스가 용해된 상태(homogeneous reaction)와 용해되지 않은 상태(heterogeneous reaction)에서 일어나는 화학반응이 다르므로 반응조건을 설정할 때는 반드시 고려하여야 한다. 특히 heterogeneous reaction인 경우는 셀룰로오스 수산기의 accessibility가 반응속도와 치환도(degree of substitution, DS)에 큰 영향을 미치며, 셀룰로오스 사슬에 존재하는 수산기의 불균일한 치환도 고려하여야 한다. 지금까지의 연구결과에 의하면 수용성 용매에서 반응이 진행되는 경우의 반응성은 C-2 OH > C-6 OH > C-3 OH 순으로 감소하며, 비수용성 용매에서는 C-6 OH > C-2 OH > C-3 OH 순으로 감소하는 것으로 알려져 있으며, 셀룰로오스 유도체의 기능성 성질은 주로 치환체 면에서 보면 치환기의 종류, 치환도(degree of substitution, DS), 그리고 치환의 균일성(uniformity of substitution)등에 의해 크게 영향을 받는다. 여기서 치환의 균일성은 글루코스내에서의 치환기의 균일성(in a glucose unit) 뿐만 아니라 셀룰로오스 사슬 전체의 균일성(along a cellulose chain)이 고려되어야 하며, 전자의 경우는 주로 수산기의 상대적 반응성과 밀접한 관계가 있다. 따라서 셀룰로오스 유도체의 치환기의 조절은 셀룰로오스의 고기능화 면에서 뿐만 아니라 liquid crystal polymers, selective membrane, multilayered assemblies, recognition devices, 그리고 bioactive materials과 같은 고기능성 제품 개발에도 매우 중요하다. 또한 선택적인 치환 반응을 통하여 앞서 언급한 분자간 또는 분자내 수소결합이 셀룰로오스의 물리·화학적 성질에 미치는 영향을 이해할 수 있으며, 이러한 면에서 선택적으로 치환된 셀룰로오스 유도

체는 매우 중요하다.

이에 본 연구에서는 일반적으로 C-6의 1차수산기가 C-2나 C-3의 2차수산기보다 강한 수소결합을 형성 함을 이용하여 Avicel에 polyethylene glycol(PEG)로 전처리하여 주로 C-2와 C-3의 수산기를 반응 시킨 후 가스 크로마토그래피(GC)로 반응을 확인하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시 재료

Avicel(Aldrich Chemical Co.,Inc. M.W 36,000-40,000)
N,N-dimethylacetamide(DMAc; Kanto Chemical),
Lithum chloride(Yakuri Pure Chemical Co., Ltd)
Polyethylene Glycol(PEG; Katayama Chemical Co. DP 4,00)
Methyl Iodide(WAKO Pure Chemical Industries)
Barium Hydroxide(Junsei Chemical Co., Ltd.).
Sodium Borohydride(Junsei Chemical Co., Ltd.)
Acetic Acid(DUKSAN Chemical)
Acetic Anhydride(Junsei Chemical Co., Ltd.)
Methylene Chloride(Junsei Chemical Co., Ltd.)

2.2 실험 방법

2.2.1. 1% Avicel-DMAc/LiCl 용액 제조

실험에 사용된 모든 시료는 일정한 건조조건에서 건조하여 사용하였다. Avicel은 50℃에서 진공 건조시켰으며, DMAc는 molecular sieve(3A)로 건조시켰다.

- ① 일정량의 Avicel과 DMAc를 삼각플라스크에 취하여 24시간 교반시켰다.
- ② Avicel/DMAc 용액을 165℃에서 교반 후 5.4g의 LiCl을 첨가 후 100℃에서 2시간 반응시켰다.
- ③ 50℃에서 24시간 반응시켰다.
- ④ 원심 분리하여 미 용해분을 제거했다.
- ⑤ 셀룰로오스 용액의 농도를 계산 후 정확히 1% Avicel-DMAc/LiCl 용액을 제조했다.

2.2.2. PEG-DMAc 용액 제조

Polyethylene glycol의 첨가량이 수소결합에 미치는 영향을 조사하기 위하여 polyethylene glycol의 첨가량을 변화시켜 반응시켰다.

2.2.3. 셀룰로오스의 메틸화반응

- ① 1% Avicell-DMAc/LiCl 용액 60ml에 일정량의 PEG용액과 1.40g의 NaOH를 첨가하여 질소 기류하에서 1시간 반응시켰다.

- ② CH_3I 전체 소요량의 2/3을 첨가 후 상온에서 2시간 반응 후 남은 양의 1/9을 첨가하고 1시간 반응을 2회 반복했다.
- ③ 반응이 종료된 후 생성물을 80% 메탄올로 침적·세척 후 건조시켰다.
- ④ 선택적으로 메틸화 반응을 마친 시료 50mg을 취하여 3ml의 72% 황산(w/w)에 완전히 용해시킨 후 황산의 농도를 3%로 희석했다.
- ⑤ 가수분해 후 시료를 autoclave에서 120°C autoclave에서 1시간 동안 가열시킨 후 실온으로 냉각시켰다.
- ⑥ 40ml를 취하여 수산화바륨으로 pH를 5.5로 조정했다.
- ⑦ 원심 분리하여 상등액 25ml에 sodium borohydride(NaBH_4)를 첨가 후 2시간 반응시켰다.
- ⑧ 과량의 sodium borohydride는 초산으로 분해시킨 후 완전히 농축했다.
- ⑨ 완전히 건조된 시료에 10~20ml 무수초산과 0.5ml의 72% 황산을 첨가 후 130°C에서 아세틸화 반응시켰다.
- ⑩ 반응이 종료된 후 반응물을 methylene chloride로 추출한 후 건조하여 가스 크로마토그래피 분석을 실시했다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 Fig.2는 avicel의 메틸화 반응물을 가스 크로마토그래피로 분석한 결과이다. 크로마토그램을 살펴보면, 5.35분 앞에 나온 피크들은 용매를 나타내고, 치환된 avicel을 나타내는 것은 10.69분 이후의 것들이다. 맨 아래는 시판되는 치환도 1.8의 메틸 셀룰로오스를 나타내는 것이다. S2,3,6, S2,6, S3,6, S2,3, S6, S2, S3, S6, S0의 순으로 나타나며 avicel과 PEG 비에 따른 치환도의 변화를 볼 수 있다.

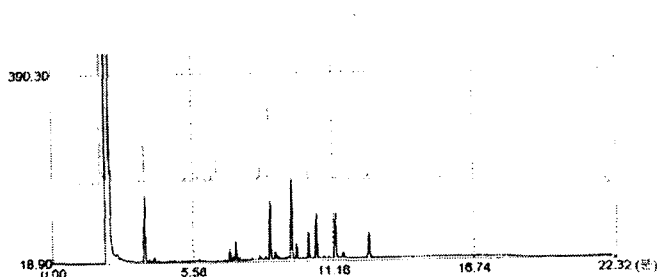


Fig. 1 Chromatogram of Ratio of Avicel to PEG 1:2.

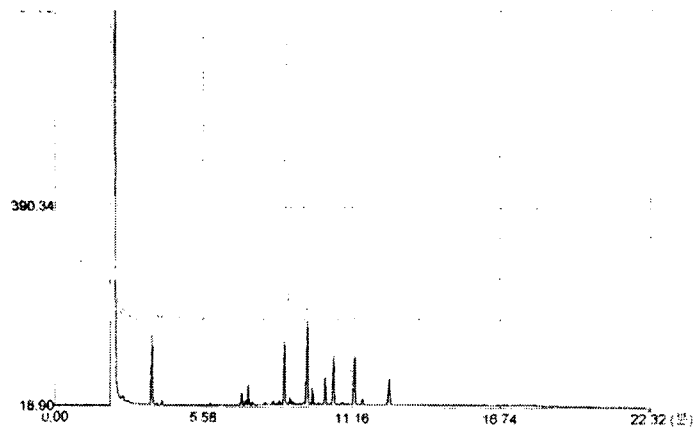


Fig. 2 Chromatogram of Ratio of Avicel to PEG 1:1.

Fig. 1은 avicel과 PEG의 비가 1:2일 때의 결과를 나타낸 것이다. 전체적인 치환도는 2.4 정도를 나타낸다. 선택적인 치환은 1차 수산기에 대한 블록이 완전히 발생하지는 않았지만, 어느 정도 이루어진 것을 알 수 있었다.

Fig. 2은 avicel과 PEG의 비가 1:1일 때의 결과를 나타낸 것이다. 치환도는 1:2일때와 비슷하게 나타났으며, 선택적인 치환은 PEG와 셀룰로오스의 1차 수산기와의 수소결합에 의한 블록이 발생하지 않아 6번 탄소의 수산기에도 많은 치환이 발생한 것을 알 수 있었다.

4. 결론

이상의 결과를 통하여 PEG를 사용하여 C-6의 1차 수산기는 수소결합으로 보호하여 C-2와 C-3의 수산기를 선택적으로 메틸화 시킬 수 있음을 알 수 있다.

참고 문헌

1. A. Isogai, A. Ishizu, J. Nakano, *J. Appl. Polym. Sci.*, 341(31), 1986
2. T.Kondo, A Isogai, A. Ishizu, and J. Nakano, *J. Appl. Polym. Sci.*,55(34), 1987
3. Jean-Francois Masson and R. St. John Manley, *Macromolecules*, Vol. 25, No.2,1992