J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.3, No.1, March 1992, 172-178

Chitosan에 대한 아크릴로니트릴의 광개시 그라프트 공중합

김 완 영 · 김 종 배* · 육 경 창 · 박 선 이

전북대학교 공업화학과, *전북대학교 화학공학과
(1992년 1월 16일 접수, 1992년 2월 10일 채택)

Photo - Induced Graft Copolymerization of Acrylonitrile onto Chitosan

Wan - Young Kim, Chong - Bae Kim*
Gyeong - Chang Yug and Sun - Ny Park

Dept. of Chem. Tech., Chonbuk National Univ., Chonju, Chonbuk 560 - 756, Korea.
*Dept. of Chem. Eng., Chonbuk National Univ., Chonju, Chonbuk 560 - 756, Korea.
(Received January 16, 1992; accepted February 10, 1992)

요 약: $F^{3+}(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$을 광증감제로 하여 Chitosan 필름에 아크릴로니트릴 단량체를 수용액상에서 자외선 조사하여 그라프트 공중합시켰다.

그라프트 공중합체의 확인은 IR 스펙트럼과 전자 현미경으로 행하였다. 단량체의 농도, 광증감제의 농도, 중합반응시간, 중합반응온도 등 여러 중합반응의 파라미터를 조사하였다.

단량체의 농도와 광증감제의 농도가 증가할수록 퍼센트 그라프팅은 증가하였으며 중합반응시간과 중합반응온도가 증가하여도 퍼센트 그라프팅은 증가하였다.

Abstract: The graft copolymerization of acrylonitrile(AN) onto chitosan film by using $Fe^{3+}(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ as a photosensitizer in an aqueous medium was carried out under ultraviolet(UV) irradiation.

The grafted copolymer was identified by using IR spectroscopy and scanning electron microscope. The effects of various polymerization parameters involving monomer concentration, photosensitizer concentration, polymerization time and polymerization temperature were investigated.

As monomer concentration and photosensitizer concentration were increased, the percent grafting was increased up to limiting value. And also the percent grafting was found to increase by increasing the polymerization time and temperature.

1. 서 론

Chitin질 (Chitin/Chitosan)은 생체고분자로 게, 새우등 갑각류의 껍질, 바퀴벌레, 투구벌레 등 곤충류의 표피, 오징어, 조개등 연체동물의 기관, 버섯과 같은 균류의 세포벽등에 함유되어 있으며 지구상에 풍부하게 분포되어 있는 다당류이다[1]. Chitin/Chitosan은 그 화학구조가 셀룰로오스와 아주 비슷하며, 2번 탄소의 수산기가 아세트아미드기/아미드기로 치환된 것으로 Fig. 1에 이들 3종류의 다당류의 화학구조를 나타내었다.

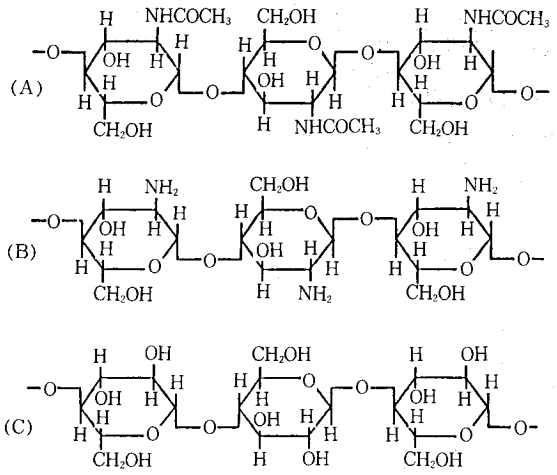


Fig. 1. Structural formula of the chitosan related substaneous.
(A) Chitin, (B) Chitosan, (C) Cellulose.

Chitin질에 관한 활발한 연구는 1960년대부터이므로 셀룰로오스의 연구에 비하여 매우 늦은 감이 있으나, 이용될 분야가 많은 천연자원으로서 최근 각광을 받고 있다[2]. 구조상으로 셀룰로오스와 유사하여 셀룰로오스와 비슷한 성질을 가지고 있으며 여러 응용이 기대되므로 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나 chitin질은 질소를 약 7% 함유하는 아미노 다당이므로, 셀룰로오스와는 다른 면을 살리는 반응과 이용법이 개발될 가능성을 갖고 있는 새로운 소재이다.

한편, 고분자물질의 성질을 개선한다든지 특이한 성질을 갖는 새로운 물질을 창출하기 위하여 블렌딩, 공중합, Composite forming 등을 포함한 많은 방법들이 사용되어 왔으며, 이들 방법 중에서 공중합, 특히 그라프트 공중합은 고분자물질의 화학적, 물리적성질등을 개선하는데 자주 이용되어온 방법이다[3]. 이와 같은 그라프트 공중합에는 화학적인 방법, 광 조사에 의한 방법, 방사선 조사에 의한 방법이 있으며, 주로 방사선 조사에 의한 그라프트 공중합을 실시하고 있다. 광 조사에 의한 그라프트 공중합은 방사선 조사에 의한 방법에 비하여 중합 반응이 불균일하게 일어난다는 등의 결점이 있지만, 인체에 해가 적으며 설비 가격이 저렴하고 조작 방법이 손쉽다는 장점도 있어 비교적 광범위하게 이용되고 있다[4-10].

본 연구에서는 Chitin 유도체인 Chitosan의 필름에 비닐계 단량체인 아크릴로니트릴을 광 조사에 의하여 그라프트 공중합시킬 때, 단량체의 농도, 광증감제로 사용한 Fe^{3+}의 농도, 중합반응시간, 중합반응온도등 여러 파라미터들의 영향을 고찰하였다.

2. 실 험

2. 1. 시료 및 시약

Chitosan은 일본 동경화성공업(주)제품을 메탄올, 물, 에테르, 아세톤의 순으로 Soxhlet 추출하여 사용하였으며, Fig. 2에 나타낸 중화적정곡선으로 탈아세틸화도는 약 81% 정도임을 확인하였다.

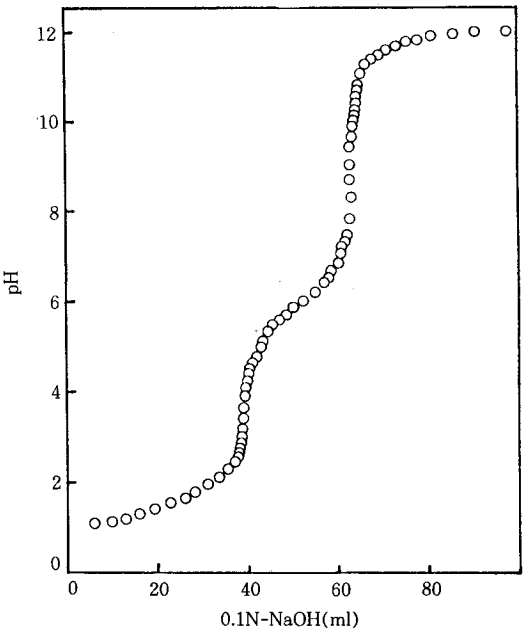


Fig. 2. Titration curve of chitosan sample dissolved in HCl with NaOH solution.

아크릴로니트릴은 특급 시약을 증류하여 사용하였고, 광증감제로 사용한 Fe^{3+}($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)및 기타 시약은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2. 2. Chitosan 필름의 제조

Chitosan 4g을 2vol% 아세트산 수용액 400ml

에 가하여 실온에서 24시간 교반시켜 녹인 다음, 글라스필터를 사용하여 잘 녹지 않는 chitosan과 불순물을 제거하여 캐스팅 용액을 만들었다. 일정 두께의 테를 두른 깨끗한 유리판 위에 이 용액을 균일하게 부어 캐스팅한 후, 건조기에서 40 ℃로 24시간동안 건조시켰다. 잔존하는 아세트산을 제거하기 위하여 1N-NaOH 수용액에 3일 동안 침적시킨 후 증류수로 수회 세척하였다. 이 필름을 60℃에서 48시간 진공건조시킨 후 시료로 사용하였다.

본 실험에서 사용한 chitosan 필름의 두께는 100±10㎛이었다.

2.3. 그라프트 공중합

광증감제로 사용한 $Fe^{3+}(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$수용액에 chitosan 필름을 60분 동안 침적·팽윤시키고, 이 chitosan 필름과 단량체인 아크릴로니트릴(AN)수용액을 함유한 Pyrex tube에 질소가스를 주입시켜서 반응용기의 내부를 질소가스로 치환시킨 후, 광원으로 이화학용 수은 램프 H400-P(400W high pressure mercury lamp)를 사용하여 단량체의 농도, 광증감제의 농도, 중합반응시간, 중합반응온도 등을 변화시키면서 그라프트 공중합을 실시하였다.

Fig. 3은 그라프트 공중합에 사용한 중합반응장치를 나타낸 것으로 광원과 필름과의 거리를 약 12cm정도로 하였으며, 반응용기를 회전시켜 반응계에 자외선이 균일하게 조사되도록 하였다.

그라프트 공중합 반응 후 그라프트되지 않은 chitosan 필름상의 호모폴리머는 필름을 dimethylformamide(DMF)와 증류수로 수차례 반복세척(진탕)하여 제거하였다. 퍼센트 그라프팅과 단량체의 그라프트 효율은 그라프트된 필름을 진공건조기 속에서 60℃로 48시간동안 건조한 다음 중량증가로 부터 다음 식을 사용하여 계산하였다.

$$\text{Percent grafting}(\%) = \frac{\text{final film weight} - \text{initial film weight}}{\text{initial film weight}} \times 100$$

$$\text{Graft efficiency}(\%) = \frac{\text{weight of grafts}}{\text{total weight of homopolymer and grafts}} \times 100$$

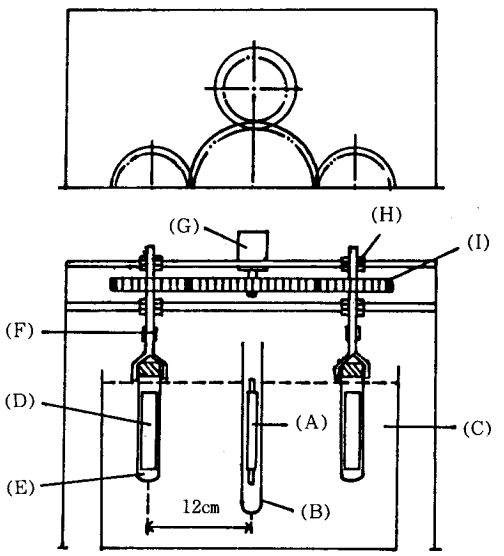


Fig. 3. Apparatus for photoinduced graft copolymerization.
(A) UV lamp
(B) Pyrex immersion well
(C) water bath
(D) film
(E) Pyrex tube containing the reaction mixture
(F) connecting device
(G) motor
(H) bearing house
(I) gear

2.4. IR 스펙트럼 및 표면구조 조사

단량체 AN의 chitosan 필름에의 그라프트 공중합을 확인하기 위하여 IR 스펙트럼과 표면구조를 조사하였다. IR 스펙트럼은 Perkin Elmer Model 683 적외선 분광 광도계를, 표면구조는 Hitachi사의 주사전자 현미경(X-650)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 그라프트 공중합의 확인

Fig. 4는 미처리 필름과 퍼센트 그라프팅이 4.8,

10.4%인 필름의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그라프트 공중합이 일어난 필름의 경우 2250cm^{-1}부근에서-C≡N stretching 에 기인한 강한 흡수 band가 새로 나타난 사실로부터 AN에 의한 그라프트 공중합이 올바르게 일어났음을 확인하였다.

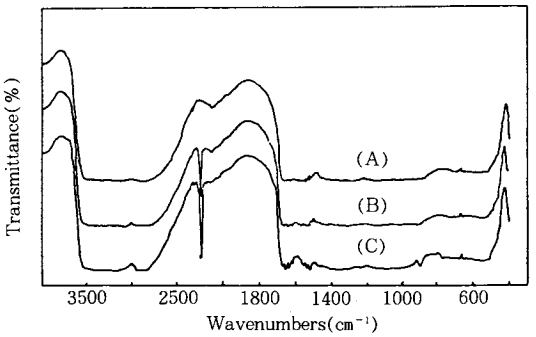
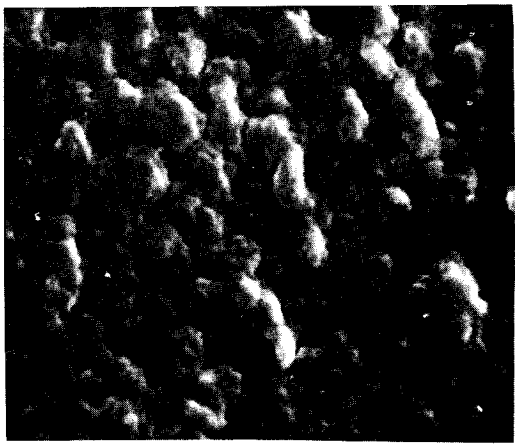


Fig. 4. IR spectra of (A) original chitosan film and (B),(C) chitosan-g-AN film. Percent grafting(%); (B)4.8,(C)10. 4.

또한 Fig. 5의 전자 현미경 사진을 보면 그라프트된 chitosan (B),(C)는 original chitosan film (A)와는 전혀 다른 표면구조를 하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 사실로부터 chitosan 골격에 AN단량체가 그라프트 공중합 되었음을 확인하였다.

(A)

(B)



(C)

Fig. 5. The scanning electron micrographs of the surface of (A) Original chitosan film and (B),(C) chitosan-g-AN films. (A),(B); (×3,000),(C); (×10,000).

3. 2. 단량체의 농도가 그라프트 공중합에 미치는 영향

Fig. 6은 중합반응온도 50℃, 중합반응시간 6시간, Fe^{3+} 1mmol/ℓ일 때, 단량체 AN의 농도변화에 따른 퍼센트 그라프팅과 그라프트 효율의 변화를 나타낸 것이다.

퍼센트 그라프팅은 단량체 (AN)의 농도가 0.1mol/ℓ 까지는 급격히 증가하였으나 그 이상에서는 서서히 증가하였다. 1.4mol/ℓ이상의 농

도범위는 AN의 용해도 제한(25℃에서 AN의 용해도는 7.4%)으로 실시하지 못하였다.

단량체(AN)의 농도 증가에 의한 퍼센트 그라프팅의 증가는 그라프트 chain의 성장반응이 정지반응보다 더 크기 때문이라고 볼 수 있다.

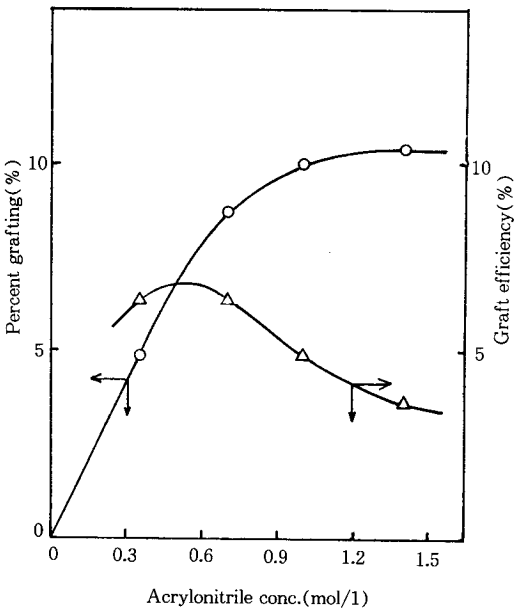


Fig 6. Effect of monomer concentration on the percent grafting and graft efficiency. polymerization temperature, 50℃; time, 6hr.; Fe^{3+} concentration, 1 mmol/ℓ.

즉, 단량체의 농도가 증가함에 따라 chitosan 내부로의 AN의 확산이 용이해져 chitosan 골격의 활성점과의 개시반응 및 성장반응 속도가 증가하기 때문이다. 또 단량체의 농도가 1.0mol/ℓ이상에서는 호모폴리머의 생성량이 많아지고 그라프트된 층에서의 단량체 농도 및 확산속도의 저하와 자외선의 침투가 제약을 받기 때문에 퍼센트 그라프팅은 서서히 증가한다고 생각된다.

또한 단량체의 그라프트 효율(%)은 0.5 mol/ℓ까지는 서서히 증가하다가 그 이상에서는 감소함을 알 수 있다. 이러한 사실은 골격고분자인 chitosan film의 중량과 광증감제인 Fe^{3+}의 농도가 일정하여 골격고분자인 chitosan에 생성될 수 있는 radical site가 한정된 상태인데 반하여 단량체의 농도가 증가하게 됨으로써 단량체의 농도 0.5mol/ℓ이상에서는 그라프트 효율이 감소함을 알 수가 있다.

3. 3. 광증감제의 농도가 그라프트 공중합에 미치는 영향

Fig. 7은 중합반응온도 50℃, 중합반응시간 6시간, AN의 농도가 1.4mol/ℓ일 때, 광증감제로 사용한 Fe^{3+}의 농도변화에 따른 퍼센트 그라프팅을 나타낸 것이다. Fe^{3+}의 농도가 증가함에 따라 퍼센트 그라프팅은 서서히 증가하였으며 이러한 결과는 cellulose에 대한 광개시 그라프트 공중합의 경우와 일치한다[3].

Fe^{3+}을 광증감제로 사용한 본 연구의 그라프트 공중합 반응과정을 추론하여 보면 Fig. 8과 같이 (1) chitosan 골격 사이에 물분자가 침입하여 분자구조를 느슨하게 하는 과정 (2) 물분자에 의해 chitosan과 Fe^{3+}의 착물형성 과정 (3) 착물을 형성하였던 Fe^{3+}이 환원되면서 radical site를 형성하는 과정 (4) radical site를 가진 chitosan분자에 단량체가 부가되는 과정 등을 생각할 수 있다[3].

Fe^{3+}을 광증감제로 사용하지 않고 자외선 조

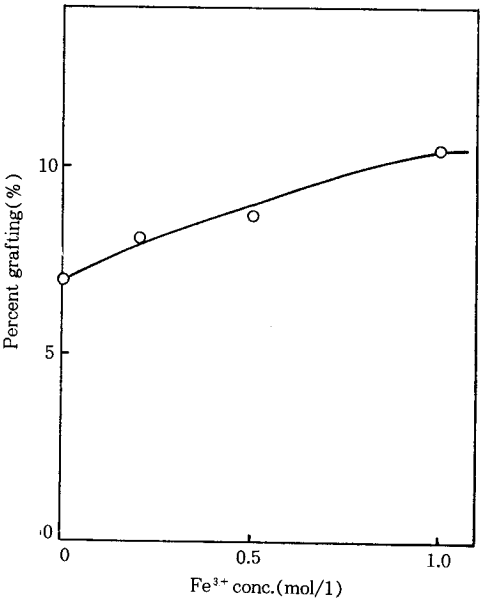


Fig. 7. Effect of photosensitizer concentration on the percent grafting. polymerization temperature, 50℃; time, 6hr.; acrylonitrile concentration, 1.4 mol/ℓ.

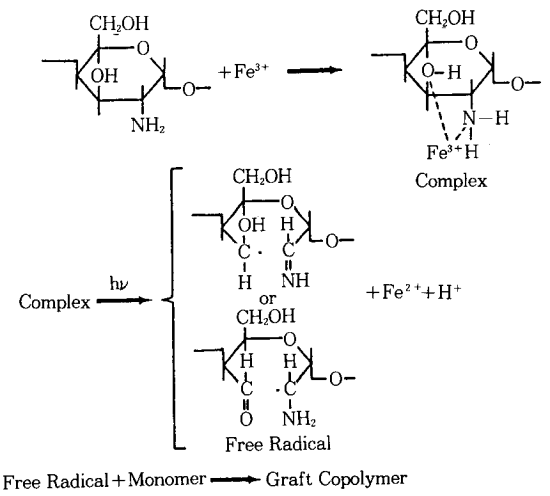


Fig. 8. Initiation of graft copolymerization by ferric ions.

사만으로도 Chitosan 골격에 radical site가 생성되어 그라프트 공중합이 일어나지만, 자외선 조사에 의해 (1) 착물을 형성하였던 Fe^{3+}이 환원되면서 radical site를 형성하는 과정이 촉진되고 (2) Fe^{3+}이 자외선을 흡수하여 hydroxy radical을 생성하여 ($Fe^{3+}(aq) \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + \cdot OH$) 그라프트 공중합을 촉진하므로 Fe^{3+}의 농도가 증가함에 따라 퍼센트 그라프팅이 증가한다고 생각된다[4, 11-18].

3. 4. 중합반응시간과 중합반응온도의 영향

AN의 농도 1.4mol/ℓ, Fe^{3+}의 농도 1.0mmol/ℓ인 조건하에서 중합반응 온도와 중합반응시간이 퍼센트 그라프팅에 미치는 영향에 대하여 조사하였으며 그 결과는 Fig. 9와 같다. 중합반응시간이 증가함에 따라 퍼센트 그라프팅은 증가하며, 중합반응시간 4시간 이후에서는 서서히 증가하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 반응시간 30분에서의 퍼센트 그라프팅은 아주 미미하였는데 이는 유도기간과 필름 내부나 반응용액에 잔존해 있는 산소의 영향때문이라고 생각된다.

한편 중합반응온도의 영향을 살펴보면, 각 반응시간에서 반응온도가 높아질수록 퍼센트 그라프팅이 증가하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 중합반응온도가 증가함에 따라 chitosan 필름의 팽윤이 촉진되고 Fe^{3+}과 단량체의 필름 내부로의 확산이 용이해지기 때문이라고 생각된다.

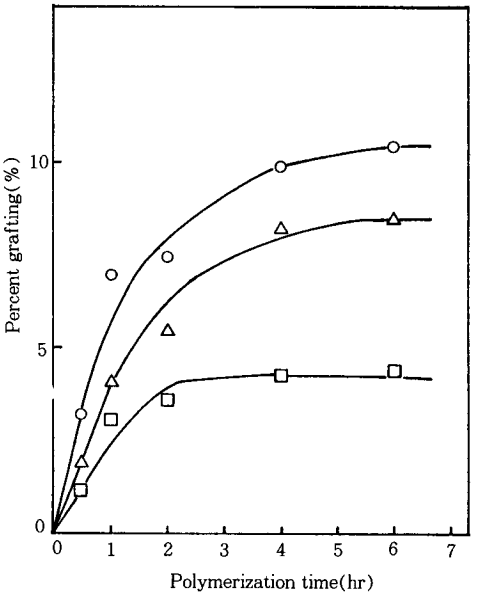


Fig. 9. Effect of polymerization time on the percent grafting. Fe^{3+} concentration, 1 mmol/ℓ; polymerization temperature, (○) 50℃, (△) 40℃, (□) 30℃. acrylonitrile concentration, 1.4 mol/ℓ.

4. 결 론

광증감제로 Fe^{3+}을 사용하여 단량체 AN을 chitosan 필름에 광그라프팅 시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 단량체 AN의 농도가 퍼센트 그라프팅에 미치는 영향은 AN의 농도가 증가할수록 퍼센트 그라프팅은 증가하였으나 1.4mol/ℓ에서 일정 값에 수렴하였다.
2. 퍼센트 그라프팅에 미치는 Fe^{3+} 농도의 영향은 Fe^{3+}의 농도가 증가할수록 퍼센트 그라프팅은 서서히 증가하였다.
3. 중합반응시간에 따른 퍼센트 그라프팅은 중합반응시간이 4시간까지는 급격히 증가하였으나 그 이후부터는 서서히 증가하여 일정

값에 수렴하였다. 또한 중합반응온도가 증가할수록 퍼센트 그라프팅은 증가하는 경향을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", Pergamon, Oxford, 1977.
2. キチソ, キトサソ研究會編, "キチソ, キトサソの應用", 技報堂, 1990.
3. R. J. Ceresa, "Block and Graft Copolymerization.", Vol.1, John Wiley and Sons, New York, 1973.
4. H. Kubota and Y. Ogiwara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 337(1972).
5. R. P. Seiber and H. Kubota, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2187(1975).
6. H. L. Needles and K. W. Alger, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**,2207(1975).
7. Y. Ogiwara, M. Kanda, M. Takumi, and H. Kubota, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**. 457(1981).
8. K. Kubota, N. Yoshino, and Y. Ogiwara, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 367(1983).
9. Y. Ogiwara and H. Kubota, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 15(1985).
10. H. Kubota, Y. Ogiwara, and S. Hinohara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 3045(1987).
11. H. Uri, *Chem. Rev.*, **50**, 357(1952).
12. F. S. Dainton and D. G. L. James, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 649(1958).
13. F. S. Dainton and D. G. L. James, *J. Polym. Sci.*, **39**, 299(1959).
14. F. S. Dainton and W. D. Sisley, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1377(1963).
15. Y. Nishijima and M. Yamamoto, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **72**, 31(1969).
16. Y. Ogiwara and H. Kubota, *J. Polym. Sci. A - 1*,**6**, 3119(1968).
17. Y. Ogiwara and H. Kubota, *J. Polym. Sci. A - 1*, **7**, 2087(1969).
18. H. Kubota and Y. Ogiwara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2611(1970).