

셀룰로오스로부터 기능성 신소재 개발에 관한 연구*1

— 염소화셀룰로오스로부터 반응성셀룰로오스의 제조 —

조 남 석*2

On the Development of Functional New Derivatives from Cellulose*1

— Manufacturing of Reactive Cellulose Derivatives
from Chlorinated Cellulose —

Nam-Seok Cho*2

ABSTRACT

Chlorodeoxycellulose derivatives have recently assumed importance since the halogen atoms can be changed with other functional groups to afford new derivatives of cellulose. Also, chlorinated cellulose has been employed as an intermediate in the preparation of various functional cellulose derivatives.

In this study chlorodeoxycellulose was prepared by reaction of methylcellulose with methanesulfonylchloride in N,N-dimethylformamide. Subsequently, conversion of the above chlorinated cellulose to unsaturated cellulose was carried out by potassium tertiary butoxide in dimethyl sulfoxide. An anhydrocellulose as an intermediate for the reactive functional derivatives was made by simple alkali treatment. Preparation condition of allylated methylcellulose by using allylchloride and its thermal behavior were also described.

Keywords : Chlorodeoxycellulose, cellulose derivatives, chlorinated cellulose, methylcellulose, allylated methylcellulose

1. 緒 論

셀룰로오스는 지구상에 가장 많이 존재하고 있는 천연 유기고분자로서, 유한성을 가지고 있는 석유, 석탄등의 화석자원과는 달리 태양에너지만 있으면 엽록소를 가지고 있는 녹색식물에 의해 매년

끊임없이 생산되는 천연의 다당류 자원 (宇田, 1977)이다. 지구상에서 생성되고, 분해되는 과정을 반복하고 있는 바이오메스(Biomass, 생물체량) (川井, 1981; 須之部, 1982) 가운데서도 식물자원 (Phytomass)의 대부분은 셀룰로오스로 이루어져 있으며, 또한 자연계의 물질 순환계에 포함된 재생

*1 接受 1994년 10월 4일 Received October 4, 1994.

本 研究는 93年度 韓國學術振興財團의 研究費(地方大重點) 支援으로 遂行되었음.

*2 忠北大學校 農科大學 College of Agriculture, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

산 가능자원으로서 그 중요성이 더욱 인식되고 있다(鈴木, 1981). 따라서 이들 셀룰로오스를 중요한 생물자원으로서 평가함은 당연한 결과라고 하겠다.

셀룰로오스는 섬유상, 입자상, 필립상, 분말상 등의 여러가지 형태를 취하며, 많은 수산기를 가지고 있어서 친수성을 띄나, 물에는 불용이다. 셀룰로오스를 화학적으로 개질하는 반응은 모두가 셀룰로오스의 분자내에 있는 수산기가 관여하는 반응이 그 대부분을 차지하는데, 셀룰로오스의 분자내, 분자간에서는 수소결합이 존재하여 셀룰로오스 그 자체의 반응성은 매우 나쁘다. 그 때문에 이들 수소결합을 파괴시켜 셀룰로오스 유도체를 제조하는 방법(Haines, 1970; Bikalis, 1971)이 실용화되고 있을 뿐이며, 셀룰로오스의 폴리머블렌드(polymer blend) 및 그래프트화(grafting) 등에 관한 연구나 성공은 거의 없는 실정이다. 이에 이들 셀룰로오스의 반응성을 높일 목적으로 일부의 수산기를 에스테르결합 혹은 에테르결합으로 치환시켜 수소결합을 파괴하는 방법이나 용매로 치환시켜 비결정화시키는 방법 등이 시도(大河, 1972) 되어 왔다.

셀룰로오스는 열가소성이 없으며, 가열하면 용융하지 아니하고 분해되기 시작하여 성형이 불가능할뿐 만 아니라 많은 합성고분자 가용의 유기용제에 셀룰로오스를 용해시키는 방법이 알려지지 않았으며, 셀룰로오스 원료의 형상으로 다시 성형시키기 위해서는 셀룰로오스를 일단 용매에 용해시킬 필요가 있으며, 따라서 셀룰로오스의 용매에 관한 연구는 유기용매계 용제가 최초로 출현한 1947년 이래 오늘날까지도 계속되고 있다.

근년에 와서 기능성 고분자에 관련된 연구(中尾, 1971)가 주목을 끌고 있으며, 셀룰로오스에 관해서도 종래까지의 소재로서의 용도로부터, 유도체를 만들므로서 인한 기능성 고분자 재료의 제조 및 그 용도개발에 관심이 기울여지고 있는 실정이다.

지금까지 셀룰로오스를 용해시키는 방법은 셀룰로오스를 유도체로 하여 유기용제 가용으로 하는 것을 제외하고는 모두 물을 매체로 하는 용해방법을 채용하고 있다. 1800년대에 이미 동암모니아용액 혹은 크산틴산염(xanthate)를 사용하여 셀룰로오스를 용해시키는 방법이 고안되었으며, 이 방법은 오늘날까지도 비스코오스 레이온, 셀로판 등의 제조에 공업적으로 이용되고 있다. 금속착염을 이용한 셀룰로오스 용제로서는 동에틸렌디아민, Co, Ni, Cd, Zn 등의 암모니아 및 에틸렌디아민의

수용액 등이 1910~1950년대에 걸쳐 출현하였다. 유기물-물계의 셀룰로오스의 용제로서는 C, S, N 등의 소위 오니움(Onium) 수산화물 수용액이 1910~1940년대에 발견되었다.

이상에서 살펴본 물을 매체로 하는 셀룰로오스의 용제는 물에 의한 셀룰로오스 및 셀룰로오스 유도체의 변질 등을 피할 수 없고, 셀룰로오스의 수산기에 다른 원자 혹은 원자단을 치환시키기가 매우 어렵고, 치환시킨다 하더라도 그 치환도가 매우 낮아서 새로운 기능성을 부여하기가 매우 어려운 문제점을 가지고 있으며, 특히 매체로서 물을 사용하기 때문에 물을 제거하는 과정에서 수축 등의 문제와 함께 그만큼 건조비용이 소요되기 때문에 물을 사용하지 않은 非水系 용제의 개발(Boehm, 1958; Horton, 1973)이 무엇보다도 큰 과제로 되고 있다.

셀룰로오스의 비수계용제에 있어서도 Fowler(1947), 秦等(1966), Nakao(1972) 등에 의한 용제 등이 제안되고 있으나, 반응성의 용이, 치환도의 향상, 치환기 분포의 균일화 등에 여러가지 문제점을 주고 있다. 셀룰로오스의 염소화는 방염성을 부여하고, 부후에 대한 저항성을 부여하며, 아울러 내수성 및 내유성도 있음이 알려지고 있다. 특히, 최근에는 셀룰로오스에 도입된 할로젠 원소를 다른 기능성그룹으로 치환시켜 새로운 유도체를 제조할 수 있다는 사실이 알려지면서 염소화셀룰로오스가 여러가지의 기능성을 가진 셀룰로오스 유도체 제조를 위한 중간체에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 셀룰로오스 유도체의 조제 및 기능성화와 관련하여 셀룰로오스의 용해, 염소화 및 알릴화를 통한 반응성 풍부한 중간체의 제조 등을 제 1의 연구 목적으로 하였으며, 이러한 셀룰로오스 중간유도체를 통한 제 2의 기능성 부여 여부를 검토하여 새로운 기능성 셀룰로오스 유도체의 제조를 검토하고자 하였다.

2. 材料 및 方法

2.1 공시재료

공시수종인 신갈나무(*Quercus mongolica*)는 충북대학교 연습림(월악산)에서 벌채한 다음, 박피, 건조시킨 후, 40~60 mesh의 목분을 조제하였다. 목재의 화학적 조성분석을 위하여 에틸알코올:벤젠(1:2 v/v) 혼합 용매를 사용하여 8 시간 탈지, 기건시켜 사용하였다.

2. 2 화학적 조성분석

공시목의 화학적 조성은 KS Standard 법에 준하여 분석하였으며(신 등, 1983), 그 결과는 Table 1과 같다. 구성당은 Borchardt와 Pier(1970)의 alditol acetate 법에 준해 분석하였으며, 결과는 Table 2에 나타냈다.

2. 3 홀로셀룰로오스 및 알파셀룰로오스의 조제

홀로셀룰로오스는 활엽수 목분을 사용하여 Chlorite법에 의하여, 알파셀룰로오스는 17.5 %의 NaOH를 사용, 셀룰로오스를 24~26℃ 에서 4 시간 반응시킨 후, 메틸알코올로 4~5회 충분히 세척, 진공건조시켜 제조하였다.

2. 4 Microcrystalline 셀룰로오스의 조제

고순도 알파셀룰로오스를 2.5 N HCl을 이용하여 105℃ 에서 15분간 반응시키고, 셀룰로오스를 콜로이드상으로 분산시킨 다음, 분무건조시켜 제조하였다.

2. 5 메틸셀룰로오스의 조제

17.5 %의 NaOH로 전처리하여 알칼리셀룰로오스를 제조한 후 dimethyl sulfate를 사용하여 질소 기류하에서 메틸화를 행하였다(Whistler, 1963).

Table 1. Chemical composition of oak wood.

| Chemical components | Content (%) |
|---------------------|-------------|
| Extractives | |
| Cold-water | 1.65 |
| Hot-water | 2.88 |
| 1% NaOH | 17.04 |
| EtOH-benzene | 3.55 |
| Holocellulose | 73.87 |
| Lignin | 23.56 |
| Pentosan | 22.40 |
| Ash | 0.46 |

Table 2. Sugar composition of oak wood.

| Sugar composition | Content (%) |
|-------------------|-------------|
| Arabinose | 2.8 |
| Xylose | 25.5 |
| Mannose | 1.3 |
| Galactose | trace |
| Glucose | 70.4 |
| Rhamnose | trace |

2. 6 셀룰로오스 중간유도체의 제조

2. 6. 1 무수셀룰로오스 유도체(3,6-anhydro-cellulose)의 제조

(阿, 1970; Vigo & Welch, 1970; Yoshimura, 1965; Fumasoni & Shippa, 1963; Polyakov & Rogovin, 1957-1963)

감압건조시킨 알파셀룰로오스를 탈수처리한 디메틸포름아미드(이하 DMF로 약함.) 및 chloral의 혼합용액에 넣고, 실온에서 충분히 교반하면서 방치하여 일주일 후 투명하고도 끈적끈적한 셀룰로오스의 용액을 얻었다.

Methanesulfonyl chloride (이하 MeSCI로 약함, 셀룰로오스 1g 에 대하여 15ml)를 사용한 셀룰로오스의 염소화는 DMF-Chloral계(셀룰로오스 1g 에 대하여 DMF 100ml, chloral 10g)에 용해시킨 셀룰로오스용액에 MeSCI을 가하고, 75℃ 에서 소정시간 염소화하였다. 반응이 끝난 반응생성물은 교반하면서 냉수 중에 떨어뜨려 여과, 수세한 후, 반응과정에서 생성되었을 formyl 기를 탄산소오다 수용액 (pH 9.5~10) 으로 16시간 검화시킨 다음, 24시간 투석 후 건조시켰다(Horton et al., 1973).

염소화 셀룰로오스로부터 celluloseen 의 제조는 염소화 셀룰로오스반응액을 여과하고, 물로 세척한 다음, pH 9~10 의 탄산소오다 수용액 중에 4 시간 동안 방치시켰다. 생성물을 여별, 세척하고 건조시켜 6-chloro-6-deoxycellulose 시료로 하였다.

Celluloseen은 chlorodeoxycellulose를 아세틸화한 다음, Dimitrov 등(1968)의 방법에 따라 KOH/MeOH 및 t-BuOK/DMSO(dimethylsulfoxide, 이하 DMSO로 약함.)로 처리하여 5,6-celluloseen을 조제하였다. 상기화합물 5,6-celluloseen을 알칼리처리하여 3,6-anhydrocellulose를 조제하였다.

염소화셀룰로오스 중의 염소의 정량은 3~4 mg 의 시료를 연소플라스크에 넣고, 0.3 %의 과산화수소용액 0.5 ml와 산소를 넣고, 플라스크 중에서 연소시킨 다음, 생성된 염소이온을 과산화수소수에 흡수시켜, diphenylcarbazone를 지시약으로 하여, 0.01 N 과염소산 제2수용액으로 적정하여 정량하였다(穂積, 1968).

2. 6. 2 알릴화셀룰로오스 유도체의 제조

알릴화셀룰로오스는 Isogai 등(1984)의 방법에 준하여 제조하였다. 즉, 메틸셀룰로오스에 소정량의 DMSO를 넣고, 60℃에서 교반하면서 완전용해

시킨 다음, 이를 2~3분간 질소기류를 흘린 다음, 소정량의 분말상 NaOH를 가하고 질소기류하에서 교반, 반응시켰다. 이때 가하는 NaOH의 양은 메틸셀룰로오스 중에 잔존하는 전수산기의 10배 물에 해당되도록 하였다.

위에서와 같이 제조한 메틸셀룰로오스용액에 염화알릴을 첨가하고 오일배스에서 실온으로부터 70℃까지 온도를 올리고, 그 후 70℃를 유지한 채 4 시간 반응 후 실온까지 냉각시키고, 95% 메틸알코올에 떨어뜨려, 침전되는 알릴화 메틸셀룰로오스를 여과, 분리하였다. 이 침전은 수차례 95% 메틸알코올로 충분히 세척, 진공건조시켰다.

생성물의 정제는 알릴화 메틸셀룰로오스의 침전을 클로르포름용액에 녹이고, 증류수를 가해, 수층 부분은 분리시키는 조작을 수회 반복한 다음, 분리된 클로르포름층을 50℃ 이하의 온도 및 감압하에서 용매를 제거하여 점조한 용액을 얻었다. 이 점조한 용액에 메틸알코올을 가하면 백색분말의 완전알릴화 메틸셀룰로오스가 석출되었는데, 이를 여별, 세척 후, 건조시켜 공시하였다.

2. 6. 3 알릴화 메틸셀룰로오스 유도체의 특성 (Huseman, 1950; Meyer, 1950)

2. 6. 3. 1 치환도 측정 (Kilzer, 1971; 大西, 1976)

알릴화셀룰로오스 중의 알릴기 함량은 Kondo (1988)의 방법을 적용하여 원소분석을 행한 후 다음 식에 의거 치환도를 계산하였다.

$$C(\%) = \frac{91.2 + 36 X}{184.4 + 40 X} \times 100$$

여기에서 X : 알릴기의 치환도

184.4:methylglucose 단위(D.S. 1.6)의 분자량

184.4+40X:알릴화 methylglucose 단위의 분자량

91.2+36X:알릴화 methylglucose 단위중 탄소의 양

2. 6. 3. 2 열분해 특성

(Shafizadeh et al., 1976; Lewis et al., 1963) 알릴화 셀룰로오스 유도체의 열분해 특성을 조사하기 위하여 시료를 대기 및 헬륨가스 분위기에서 열중량-시차주사열량계(TG-DSC, Thermogravimetry-Differential Scanning Calorimeter, 日本 理學電氣(株)製)를 사용하여 실온으로부터 500℃ 까지 측정하였다.

3. 結果 및 考察

3. 1 셀룰로오스의 염소화

DMF·Chloral계에 용해시킨 셀룰로오스용액에

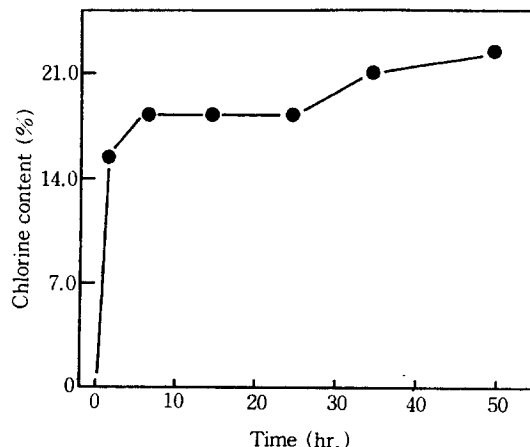


Fig. 1. Cl content of cellulose with chlorination time at 75°C.

MeSCl을 가하여 염소화한 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 셀룰로오스의 염소화는 그림에서 보는 바와 같이 반응초기에 신속하게 진행되었는데, 반응 1시간에서의 염소함량이 16%로 나타났고, 그 이후 반응시간이 증가되어 25시간이 될 때까지 18%의 수준을 유지하였다. 더욱 반응을 계속하여 35시간만에 염소함량은 다소 증가하여 21%를 나타냈으며, 그 이후에도 서서히 증가하여 50시간 반응시킨 경우 24% 전후의 염소함량을 나타냈다.

반응 메카니즘은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 보고되고 있는데, 먼저 DMF와 MeSCl 간에서 iminium 염이 형성되고, 이 염과 셀룰로오스가 반응하여 셀룰로오스의 염소화가 일어나게 된다.

염소화셀룰로오스 유도체의 조성을 제조조건별로 분석한 결과를 Table 3에 나타냈다. 반응온도 75℃에서 1시간 반응시킨 경우와 5시간 반응시킨

Table 3. Properties of Chlorinated cellulose derivatives.

| Reaction condition | | Products | | |
|--------------------|------------|------------|--------|------|
| Temp. (°C) | Time (hr.) | Weight (g) | Cl (%) | D.S. |
| 75 | 1 | 0.96 | 18.6 | 0.94 |
| 75 | 5 | 1.09 | 21.0 | 1.08 |
| 100 | 1 | 1.12 | 20.0 | 1.02 |
| 100 | 3 | 1.15 | 21.2 | 1.02 |

Cellulose 1 g, MeSCl 10 ml,
DMF/Chloral(molar ratio) = 5/2

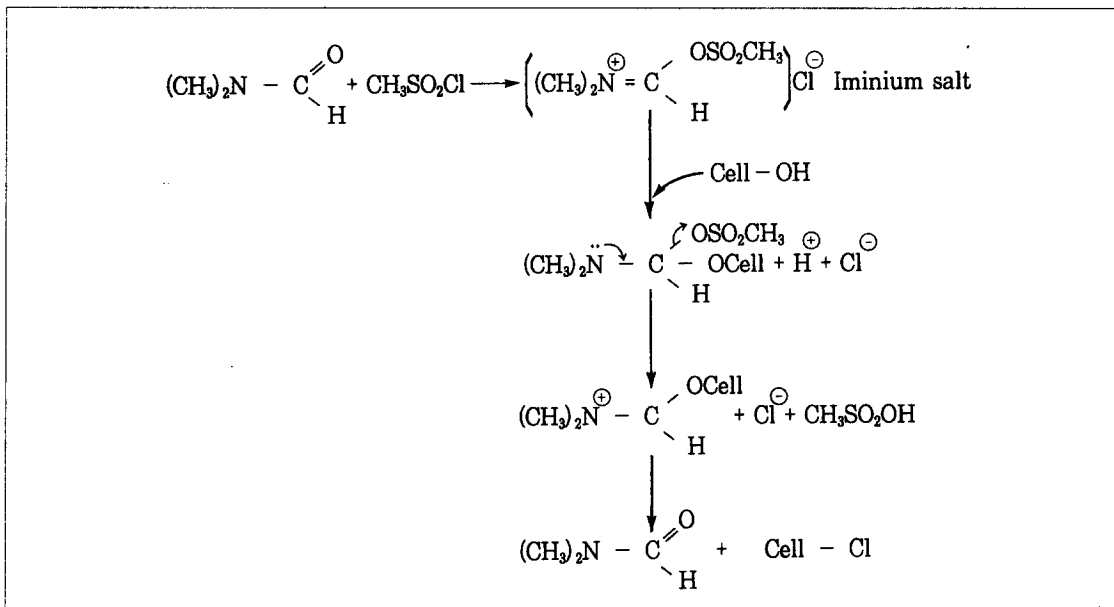


Fig. 2. Reaction scheme of preparation for chlorinated cellulose with methylsulfonyl chloride in N, N-dimethylformamide(Srivastava et al., 1972).

Table 4. Effect of reaction time and temperature on the preparation of 6-chloro-6-deoxycellulose.

| Temperature (°C) | Time (hr.) | Color of products | Chlorine (%) | D.S. |
|------------------|------------|-------------------|--------------|------|
| 62 | 5 | white | 0.64 | 0.02 |
| | 16 | white | 1.67 | 0.06 |
| | 48 | white | 2.36 | 0.10 |
| 80 | 5 | white | 1.68 | 0.07 |
| | 24 | white | 2.69 | 0.11 |
| | 48 | tan | 3.40 | 0.14 |
| 97 | 1.5 | white | 1.44 | 0.07 |
| | 24 | tan | 4.30 | 0.19 |
| | 48 | brown | 3.5 | 0.16 |

경우, 치환도에 약간 차이가 있었으며, 5시간 반응 시킴으로서 높은 치환도를 얻을 수 있었다. 반응온도를 100°C로 올림으로서 유도체의 수율이 다소 증가되었으며, 반응시간을 1시간, 3시간 처리하였을 때 염소의 함량에는 다소 차이가 있었으나, 유도체의 수율 및 치환도에는 차이가 없음을 알 수 있었다.

3. 2 6-chloro-6-deoxycellulose 및 Celluloseen의 제조

Table 4의 조건으로 제조한 6-chloro-6-deoxy-

cellulose의 물성을 조사한 결과, 표에서 보는바와 같이 62°C 및 80°C와 같은 비교적 낮은 온도조건에서는 백색의 유도체가 얻어졌으며, 염소의 치환도도 최고 0.11까지 올릴 수 있었다. 80°C에서 반응시간을 48시간으로 늘리던가, 97°C의 높은 온도에서의 반응은 염소의 치환도를 0.14~0.19까지도 올릴 수 있었으나, 유도체의 변색을 초래하였다.

Srivastava 등(1972)에 의하면 6-chloro-6-deoxycellulose를 KOH/MeOH 혹은 t-BuOK/DMSO로 처리하여 탈할로젠처리를 하였으나, 치환도가 그다지 높지 않았다. 따라서 본 실험에서는 chlorodeoxycellulose를 아세틸화한 다음, Dimitrov 등(1968)의 방법에 따라 KOH/MeOH 및 t-BuOK/DMSO로 처리하여 5,6-celluloseen을 조제하였으며, 특히, 후자의 시약은 탄수화물 화합물의 탈할로젠 반응을 목적으로 사용한 것이다. 그 결과는 Table 5와 같다.

KOH/MeOH로 탈할로젠처리를 하였을 경우 불포화도가 비교적 낮았는데, 이는 탈할로젠 반응 과정에서 글루코오스단위의 C₃ 및 C₆ 간에 無水 환(ring)이 생성되기 때문인 것으로 생각된다. 이에 대해서 t-BuOK/DMSO 탈할로젠 처리를 하게 되면 불포화도 값이 올라가며, 결과적으로 chlorodeoxycellulose가 효과적으로 5, 6-celluloseen으

Table 5. Preparation of 5,6-celluloseen and its degree of substitution.

| Cellulose | Reagents | Temp. °C | Time hr. | Celluloseen D.S. (C=C) |
|------------------------------|---------------|----------|----------|------------------------|
| Chlorodeoxycellulose | | | | |
| Cl S. (Cl) 0.14 | KOH / MeOH | 70 | 24 | 0.04 |
| D.S. (Cl) 0.23 | t-BuOK / DMSO | 30 | 20 | 0.20 |
| Chlorodeoxycellulose acetate | | | | |
| D.S. (Cl) 0.25 (OAc) 1.33 | KOH / MeOH | 70 | 24 | 0.10 |
| D.S. (Cl) 0.25 (OAc) 1.34 | t-BuOK / DMSO | 95 | 4 | 0.13 |
| D.S. (Cl) 0.57 (OAc) 1.85 | t-BuOK / DMSO | 30 | 1 | 0.20 |

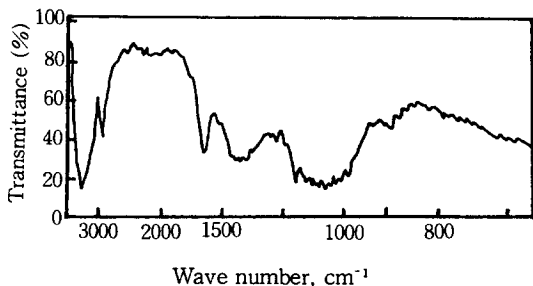


Fig. 3. IR spectrum of 5,6-celluloseen.

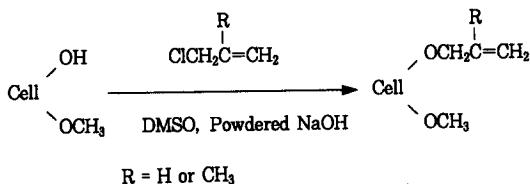


Fig. 4. Preparation scheme of allylated cellulose ethers from methylcellulose.

로 정량적으로 전환되는 결과를 나타냈다.

Fig. 3은 5,6-celluloseen의 IR 스펙트럼을 나타낸 것인데, 2925 cm⁻¹에서 CH₂에 의한 강한 신축진동 흡수대를 보여 주었고, 1658~1638 cm⁻¹에서는 외부 말단환의 C=C 이중결합의 특징적인 신축진동을 보여주고 있다.

그리고 이 화합물, 5,6-celluloseen을 알칼리 처리함으로써 3,6-anhydrocellulose가 생성되었다.

3. 3 알릴화 메틸셀룰로오스 유도체의 제조 및 물성

메틸셀룰로오스를 DMSO 및 NaOH를 가해 용해시킨 다음, 염화알릴을 첨가하여 알릴화반응을 시켰으며, 반응이 일어나는 동안 질소를 계속 흘릴 필요는 없으며, 반응용기내가 질소분위기면 충분하였다. 생각할 수 있는 알릴화 반응기구는 Fig. 4

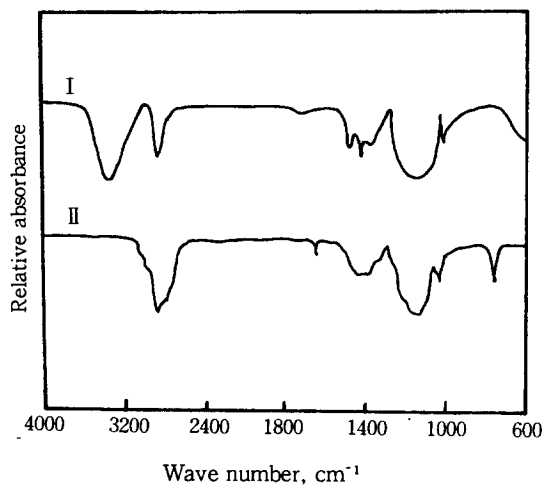


Fig. 5. IR spectra of allylated products.
I : methylcellulose (D.S.=1.6)
II : allylated methylcellulose

와 같다.

Fig. 5는 출발물질인 메틸셀룰로오스 및 알릴화 메틸셀룰로오스의 IR 스펙트라를 나타낸 것으로서 그림에서 명백한 바와 같이 메틸셀룰로오스(I)의 스펙트럼에서 볼 수 있는 3400 cm⁻¹ 부근의 수산기로부터 유래하는 흡수대가 알릴화 메틸셀룰로오스에서는 완전히 소실되어 버린 스펙트럼을 관찰할 수 있었다. 한편 메틸셀룰로오스의 경우에도 알릴기의 C=C의 신축진동을 나타내는 1640 cm⁻¹ 부근의 흡수가 관찰되지 않았는데 대하여, 알릴화 메틸셀룰로오스(II)의 스펙트럼에서는 이 흡수가 나타나고 있다. 따라서 메틸셀룰로오스가 가지고 있던 모든 수산기는 알릴화에 의해 에테르화된 것으로 생각된다. 이러한 알릴화 메틸셀룰로오스는 클로르포름, 벤젠 및 아세톤 등의 유기용제에 용해되었다.

충분한 정제를 위해서는 상기의 알릴화 메틸셀룰로오스의 침전을 클로르포름용액으로 추출, 정제작업을 수회 반복하여 50℃ 이하의 온도 및 감압하에서 용매를 휘발시켜 점조한 용액을 얻고, 이 용액에 100 ml의 95% 메틸알코올을 가함으로써 백색분말의 완전 알릴화 메틸셀룰로오스가 석출되었으며, 이를 40℃ 이하에서 건조시켰다.

3. 3. 1 알릴화 메틸셀룰로오스 유도체의 치환도

Fig. 6은 분말상 NaOH 첨가량에 대한 알릴화 메틸셀룰로오스의 치환도를 나타낸 결과이다.

반응온도 70℃에서 4시간 반응시켜 생성물의 치환도를 측정하였으며, 이때 분말상 NaOH의 양과 염화알릴은 동일한 몰비로 하였다. NaOH의 첨가량이 증가됨에 따라 치환도가 급격히 증가되었으며, 알칼리 첨가량 7.5몰 정도에서 그 증가량이 둔화되었다. 수율은 이론값의 95%였으며, Fig. 5의 IR 스펙트럼에서 3400 cm⁻¹ 부근의 수산기에 유래하는 흡수대가 인정되지 아니한 사실로부터 셀룰로오스분자에 본래 존재하는 수산기의 10배량 상당의 시약을 첨가함으로써 셀룰로오스가 가지고 있던 수산기 전부를 완전하게 알릴화 시킬 수 있었다.

Fig. 7은 반응온도를 달리하였을 경우, 반응시간이 알릴기의 치환에 미치는 영향을 조사한 결과이다. 그림에서 명백한 바와 같이 반응온도가 높은 70℃ 이상(90℃ 포함)에서는 반응시간이 증가하더라도 치환도에 미치는 온도의 영향이 그다지 나타나지 않았으며, 3시간이 지나면서 2.2 정도의 치환도를 나타냈으며, 반응시간을 6시간 이상 연장하더

라도 2.4 이상의 치환도까지는 올라가지 않았다. 이에 대하여 50℃에서는 반응시간의 증가와 함께 알릴기의 치환이 직선적으로 증가되는 경향으로 나타났으며, 7.5시간 반응시키더라도 계속 증가되었으나, 70℃ 이상의 치환도에는 이르지 못하였다.

3. 3. 2 열분해 특성

할로겐화 셀룰로오스가 난연성을 가진다는 것은 오래 전부터 알려진 사실이나 염소와 관련된 열분해 반응에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았었다.

그러나, Ishii 등(1978)에 의한 염소화셀룰로오스의 열분해 연구가 상당히 진전되기에 이르렀다.

알릴화 셀룰로오스유도체의 열분해 특성을 열중량-시차주사열량계(TG-DSC)를 사용하여 조사하였으며, 시료를 대기 및 헬륨가스 분위기에서 실온으로부터 500℃까지 측정하였다. Fig. 8은 공기 및 헬륨가스 중에서 측정한 알릴계 셀룰로오스의 TG-DSC곡선을 나타낸 것이다. 먼저 공기 중에서 측정된 알릴화 메틸셀룰로오스의 경우(I)를 보면 TG곡선이 최대치를 넘어서면 직후 DSC곡선에 발열 피크가 출현하였으며, 계속해서 TG곡선은 낮아지는 모양으로 나타나고 있다. 이와같은 사실은 알릴계셀룰로오스가 2중결합을 가지고 있으므로 결국 산소가 있는 상태에서는 산소에 의한 산화를 받기 쉽기 때문에 먼저 산화가 일어나서 열중량 증가를 일으킨 다음, 열분해가 진행된 것으로 해석된다. 이와같은 산화는 대기중 100℃ 부근에서 일어나며,

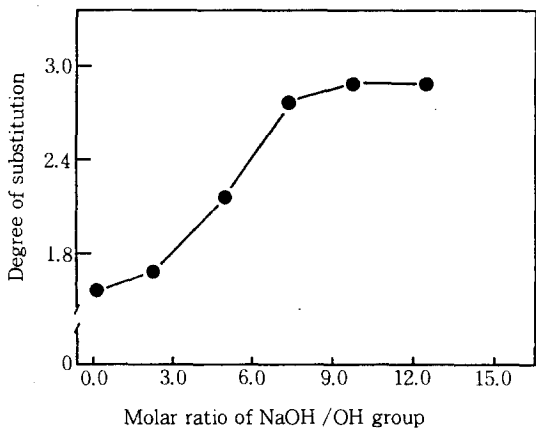


Fig. 6. Degree of substitution of allylated methylcellulose v.s. the amounts of powdered NaOH.

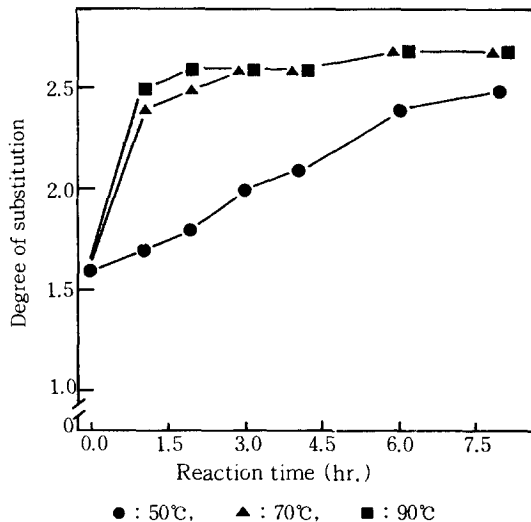


Fig. 7. Degree of substitution of allylated methylcellulose v.s. reaction time.

이는 알릴화 셀룰로오스의 2중결합에 대한 알파위가 산화되어 hydroperoxide가 생성되며, 이것이 자기분해되어 래디칼(radical)을 생성시킴으로서, 결국 이러한 래디칼이 셀룰로오스의 분자간 혹은 분자내에 가교결합을 형성시킨다는 현상이 확인되었다.

한편 헬륨가스 분위기에서 측정된 알릴화 메틸 셀룰로오스의 TG-DSC 곡선의 경우(II)는 200℃ 까지 안정된 상태로 남아 있었으며, 중량감소도 230℃를 넘어서야 나타났다. 그리고 DSC곡선의 흡열피크는 180~190℃ 범위에서 나타났다.

참고로 측정된 셀룰로오스의 TG곡선(III)을 보면 275℃ 부근에서 중량이 감소되기 시작하였으며, 그후 급격한 중량감소를 나타냈고, 345℃ 부근에서 최대분해속도에 달한 다음, 380℃ 부근에서 거의 모든 분해가 완료되었는데, 400℃에서의 잔사가 10% 정도로서 매우 낮은 것으로 나타났다. 한편 셀룰로오스의 DSC곡선은 TG곡선의 중량감소가 큰 온도영역에서 넓은 흡열피크를 나타냈다.

일반적으로 염소화셀룰로오스는 셀룰로오스에 비해 열분해 개시온도가 낮고(통상 100℃~180℃), 주요한 분해반응이 셀룰로오스의 분해가 시작되는 온도(250℃ 이상)에서는 이미 완료되었다. 또한 400℃에서의 잔사는 40~50%로서 매우 많은 편이었다.

염소화셀룰로오스를 비롯한 셀룰로오스유도체는 셀룰로오스에 비해 매우 낮은 온도에서 분해가

시작되면서 유도체 중의 염소원자가 탈리되고, 이러한 탈리된 염소원자는 염산을 생성하게 되고, 이렇게 생성된 염산은 축합, 탈수 및 탄화반응을 촉매하여 다량의 잔사를 생성케 한다고 할 수 있다. 따라서, 이러한 셀룰로오스의 유도체는 염산촉매 작용으로 난연성이 부여되는 것으로 결론지을 수 있다. 그러나, 알릴화 셀룰로오스의 난연특성에 관해서는 보다 상세한 검토가 필요하다.

4. 結 論

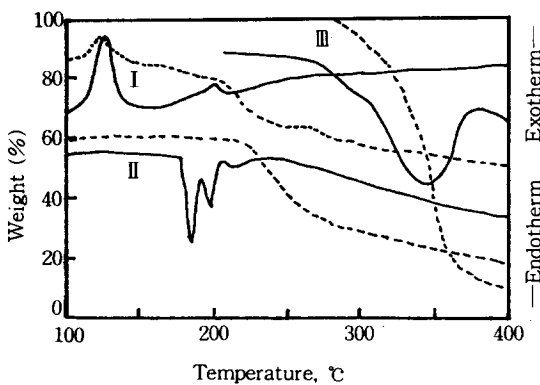
셀룰로오스유도체 제조 및 기능성화와 관련하여 본 연구에서는 비수계 용매를 사용하여 셀룰로오스의 염소화를 통한 중간유도체 및 메틸화셀룰로오스로부터 알릴화셀룰로오스를 제조하여 이의 새로운 기능성을 검토하고자 하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

MeSCl을 사용한 셀룰로오스의 염소화는 75℃에서 5시간, 100℃에서 1시간 반응시켜 약 20%의 염소함량을 가진 염소화셀룰로오스를 제조할 수 있었으며, 그 이상 반응시간을 증가시키더라도 더 이상 염소의 치환도가 올라가지 않았다.

염소화셀룰로오스를 KOH/MeOH 및 t-BuOK/DMSO로 처리함으로써 염소가 탈리되어 5,6-celluloseen이 생성되었는데, 치환도로부터 평가한 5,6-celluloseen의 생성은 후자의 용매가 보다 저온에서 훨씬 효과적인 것으로 나타났다.

메틸셀룰로오스와 염화알릴을 반응시켜 제조한 알릴화셀룰로오스의 알릴기 치환도는 50℃보다는 70℃ 혹은 90℃와 같은 높은 온도가 높은 치환도를 결과하였으며, 3400 cm⁻¹의 수산기 흡수대가 없어진 IR 스펙트럼으로부터 메틸셀룰로오스의 완전 알릴화가 일어난 것으로 판단되었다.

알릴화셀룰로오스의 열분해 특성을 조사한 결과, 알릴화셀룰로오스는 분자내에 이중결합을 지므로 산소가 있는 상태에서는 산소의 산화작용이 먼저 일어난 다음 열분해가 일어났으며, 헬륨분위기에서 열분해시킨 경우에는 흡열피크가 180~190℃에서 나타났고, 200℃까지는 안정한 상태로 반응이 진행되다가, 230℃가 넘으면서 중량감소가 일어났다. 이에 대해 275℃가 되어야 중량감소가 일어나는 셀룰로오스에 비해 알릴화셀룰로오스와 같은 셀룰로오스유도체들은 더욱 낮은 온도에서 분해가 시작됨을 알 수 있었다.



I : in air, II : in He, III : cellulose, — : DSC, ---- : TG

Fig. 8. TG-DSC curves of allylated methylcellulose and cellulose in air and He environments.

參考文獻

1. Bikales, N. M. 1971. Ethers from alpha, beta-unsaturated components. *Cellulose & Cellulose Derivatives*. Wiley Intersci. N. Y.:811~833
2. Boehm, R. L. 1958. Chlorination of cellulose with thionyl chloride in a pyridine medium. *J. Org. Chem.* 23:1716~1720
3. Borchardt, L. G. and C. V. Pier. 1970. A gas chromatographic method for carbohydrates as alditol-acetates. *Tappi* 53(2):257~260
4. Dimitrov, D. G., L. S. Galbraikh and Z. A. Rogovin. 1968. A synthesis of new industrial cellulose performed by introducing double link in the 5,6-cellulose molecule. *Cellulose Chem. Tech.* 2:375~389
5. Fowler, W. F. et al. 1947. *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1936
6. Fumasoni, S. and G. Shippa. 1963. Chlorination of cellulose with thionyl chloride. *Ann. Chim (Rome)* 55:894~900
7. Haines A. H. 1970. Relative reactivity of OH groups in carbohydrates. *Adv. Carbohydr. Chem. Bioeng.* 33:101~109
8. Horton, D., A. E. Luetzow and O. Theander. 1973. Preparation of unsubstituted 6-aldehydocelluloses by photolysis of 6-azido-6-deoxycelluloses. *Carbohydr. Res.* 26:1~19
9. Huseman, E. and E. Siefert. 1950. *Makromol. Chem.* 128, 288
10. Ishii, T., A. Ishizu and J. Nakano. 1978. Thermal reaction of chlorodeoxycellulose. *Seni Gakkaishi* 34:T505~509
11. Isogai, A., A. Ishizu, and J. Nakano. 1984. Preparation of tri-O-substituted cellulose ethers by the use of a nonaqueous cellulose solvent. *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 3873~3882
12. Kondo, T. 1987. Development of functional cellulose derivatives. Ph. D. Dissertation of University of Tokyo. Tokyo, Japan
13. Lewis, F. A., F. Smith and A. M. Stephen. 1963. *Methods in Carbohydrate Chemistry*, 2. Academic Press, N. Y.:172~188
14. Meyer, K., M. Studer and A. J. A. van der Wyk. 1950. *Monatsch* 81, 151
15. Polyakov, A. I. and Z. A. Rogovin. 1963. Synthesis of new cellulose derivatives XXIII : Synthesis of chlorocellulose and its conversion of amino- and nitrocellulose. *Vysokomol Soedin* 5 :11~17
16. Shafizadeh, F., Y. Z. Lai and C. R. Nelson. 1976. *J. Appl. Poly. Sci.* 20:139~152
17. Srivastava, H. C., S. N. Harshe & M. M. Gharia. 1972. Synthesis of chlorodeoxycellulose and its conversion to 5,6-cellulose. *Text. Res. J.* 42:150~154
18. Vigo, T. L. and C. M. Welch. 1970. Fibrous chlorodeoxycellulose yarn. Its preparation, properties and reaction with nucleophilic sulfur and nitrogen compounds. *Text. Res. J.* 40:109~115
19. Whistler, R. L. 1963. *Methods in Carbohydrate Chemistry*.:271~274
20. Yoshimura, S. 1965 a. Preparation of completely soluble allylcellulose. *Seni Gakkaishi* 21:317~326
21. _____. 1965 b. Reaction between allylcellulose and vinyl monomer and properties of reaction product between allylcellulose and MMA. *ibid.* 21:358~364
22. _____. 1965 c. On the mechanisms of deterioration of the allylcellulose and its stabilizing method. *ibid.* 21:410~424
23. _____. 1965 d. Calculation of radical concentration at graft polymerization between allylcellulose and vinyl monomer. *ibid.* 21:479~490
24. _____. 1965 e. On the suspension graft polymer of superficially allylated pulp. *ibid.* 21:552~562
25. 신동소의 5 인. 1983. *林産化學*. 郷文社: 143~170
26. 大西昭男, 杉澤博. 1976. *化學の領域*:30, 84
27. 大河原信. 1972. *高分子化學反應*, 上. 化學同人
28. 穂積啓一郎 編. 1968. *有機微量 定量分析*. 南江堂:383~389
29. 須之部淑男, 増川重彦 譯. 1982. *Biomass - 生物 Energy 資源*. 共立出版

30. 阿藤質. 1970. 分析化学. 培風館:247
31. 鈴木卓. 1981. Concerning biomass resources and its conversion to energy. 紙パ技協誌 35:215~234
32. 宇田和夫. 1977. Celluloseを見なおす. 繊維と工業 33:81~86
33. 中尾統一. 1971. 新しい cellulose 溶剤. 繊維と工業 4:128~134
34. 中尾統一. 1972. 日本特許 1972-39951
35. 秦邦男, 横田金吾. 1966. Chemical behavior of high polymers in liquid sulfur dioxide. Part 1. Dissolution of natural cellulose. 繊維學會誌 22:96~102
36. 川井一之. 1981. 化学と生物 19: 50