

## Polyacrylonitrile과 셀룰로오스 아세테이트의 그라프팅에 관한 연구<sup>1\*</sup>

이 명 구<sup>2</sup> · 원 종 명<sup>2</sup>

### Grafting of Preformed Polyacrylonitrile onto Cellulose Acetate<sup>1\*</sup>

Lee, Myoung-Ku<sup>2</sup> and Jong-Myoung Won<sup>2</sup>

#### 요 약

자유라디칼 반응기구에 의한 그라프팅 반응은 셀룰로오스의 낮은 반응 참여율, 반응의 저조한 반복성, 반응조절의 난이점, 특히 homopolymer의 높은 발생율로 인한 그라프팅 반응의 낮은 치환도 등의 문제를 지니고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 음이온중합 방법으로 polyacrylonitrile을 조제한 후 셀룰로오스 아세테이트와 균일계 반응조건에서 이분자 친핵치환(SN<sub>2</sub>) 반응기구에 의하여 그라프트 공중합 반응을 실시하였으며, 시간의 변화에 따른 겔의 형성과 그라프트 공중합 반응 전 후의 셀룰로오스 아세테이트의 FTIR spectra의 중요한 흡수대를 비교하여 반응을 확인하였다.

#### ABSTRACT

The cellulose modification can be made in steps, giving a range of new products having properties quite different from the parent cellulose. Effective molecular weight control and narrow molecular weight distribution of the polyacrylonitrile can be accomplished by anionic polymerization technique. Preformed polyacrylonitrile was grafted precisely onto cellulose acetate by SN<sub>2</sub> reaction mechanism in a simple and effective way under homogeneous reaction condition. The 3.5g of completely dried cellulose acetate(DS=2.4) dissolved in 50ml of dry THF was transferred to the 215ml polyacrylonitrile solution. The mixture was stirred vigorously under nitrogen atmosphere for 2 hrs. FTIR spectra of cellulose acetate and grafted cellulose acetate were taken, and their characteristic bands were identified.

*Key words* : Grafting, nucleophilic substitution reaction, cellulose acetate, polyacrylonitrile

<sup>1</sup> 접수 1998년 10월 8일 Received on October 8, 1998.

<sup>2</sup> 강원대학교 제지공학과 (Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chunchon, 200-701, Korea)

\* 본 연구는 1996년도 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 수행되었음.

## 서론

제지용 펄프의 화학적 구성성분은 셀룰로오스이며, 이 셀룰로오스의 기본 구성단위는  $\beta$ -D-glucopyranose 단위로 glycosidic 결합에 의하여 각 단위가 연결되어 거대한 고분자를 형성한다. 이러한 셀룰로오스의 기본 구성단위는 평균 3개의 수소결합을 형성할 수산기를 갖고 있기 때문에 친수성이 매우 강하여 우리가 흔히 알고 있는 건조제인 오산화인( $P_2O_5$ )의 결합력만큼 강하게 물과 수소결합을 형성하므로 물을 흡수하는 성질을 지니게 된다. 이러한 천연 셀룰로오스가 갖고 있는 물의 흡수성을 증가시켜 셀룰로오스의 사용범위를 확대시키기 위한 노력의 일환으로 셀룰로오스 유도체에 대한 연구가 끊임없이 계속되어 왔다.

일반적으로 셀룰로오스와 합성고분자가 지니는 장점을 동시에 실현시키기 위한 목적으로 1950년대 초부터 그라프팅(grafting)에 관한 연구가 시작되어 현재까지 많은 연구 논문들이 발표되었다. 그러나 현재까지 대부분의 그라프팅은 자유라디칼(free radical) 반응기구에 의존하고 있으나 여러가지 단점을 지니고 있다<sup>1,6,10</sup>. 예를 들면 그라프팅 반응에 셀룰로오스의 참여도가 낮으며, 반복성이 나쁘고, 라디칼의 반응성으로 인하여 전체 반응의 조절이 힘들고, homopolymer의 발생율이 높아 결국 그라프팅은 치환도가 낮은 고분자만 소수 발생하게 된다<sup>14</sup>. 특히 그라프팅 반응에 셀룰로오스가 많이 참여하지 못하며 고분자의 곁사슬(side chain)이 생성되는 것은 그라프팅 반응이 균일계 반응(homogeneous reaction) 조건에서 일어나지 않고 불균일계 반응(heterogeneous reaction) 조건에서 일어나기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 자유라디칼 그라프팅 반응이 지니는 단점을 해결하기 위하여 음이온 중합(anionic polymerization)방법으로 polyacrylonitrile을 먼저 합성한 후 셀룰로오스 아세테이트와 균일계 반응 조건에서 친핵치환 반응기구(nucleophilic substitution reaction mechanism)에 의해 합성고분자와 셀룰로오스 유도체의 그라프팅 공중합을 실시한다. 이와 같은 합성 방법을 통하여 치환반응의 용이한 조절에 의해 polyacrylonitrile이 지니는 미생물에 대한

저항성을 이용한 항균지와 고흡수지 등의 특수기능지 기술개발을 위한 기초자료로 이용하고자 한다<sup>7,13</sup>.

이러한 연구는 오늘날 산업의 여러 분야에서 각광을 받고 있는 고흡수 특수기능지 개발과 매우 밀접한 관계가 있다. 즉 셀룰로오스에 합성고분자를 도입하여 고흡수성을 증가 시키면서 셀룰로오스 고유의 성질인 생분해성을 유지시키기 위한 연구는 셀룰로오스와 기본단위가 동일한 전분의 그라프팅 방법에 유래하고 있다<sup>4,20</sup>.

현재 사용되는 흡수재료인 탈지면, 펄프 등은 제한된 수소결합과 모세관 현상으로 물을 흡수하고 외부에서 압력이 주어지면 흡수된 물이 대부분 제거되지만, 고흡수성 수지는 수백 배에서 수천배 이상의 물을 흡수할 수 있으며 외부의 압력이 낮은 경우는 흡수된 물이 그대로 유지되는 특징을 지니고 있다.

이러한 고흡수지에 대한 연구는 1950년대에 Flory가 고흡수지의 흡수현상<sup>5</sup>을 발표한 이후 식품, 의약, 농업, 토목, 건축, 그리고 화장품 등의 분야에서 널리 사용됨에 따라 흡수성을 더욱 향상시키기 위한 응용개발이 계속 진행되고 있다<sup>3</sup>. 셀룰로오스의 고흡수성을 증가시키는 방법은 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 가교결합(crosslinking)에 의하여 불용성으로 전환시키거나<sup>2,7</sup>, 셀룰로오스에 비닐계 고분자를 그라프팅하는 방법<sup>8,19</sup>이 있으며 일반적으로 후자의 경우가 많이 이용되고 있다<sup>9</sup>. 셀룰로오스에 비닐계 고분자를 그라프팅시키는 방법은 반응 자체가 불균일계 반응이고 셀룰로오스의 결정화도가 크기 때문에 수율이 낮게 나타난다.

## 재료 및 방법

### 2.1 시약

용매로 사용한 tetrahydrofuran(THF)은 나트륨(Na)을 이용하여 질소 기류하에서 증류 정제하여 사용하였으며, dimethylformamide(DMF)는 calcium hydride( $CaH_2$ ) 중에서 진공 건조하여 사용하였다. 반응하는 동안 수분이 없어야 하므로 모든 시약은 사용하기 직전에 정제하여 사용하였으며, 주사바늘을 이용하여

반응 플라스크에 직접 첨가하였다. 셀룰로오스 아세테이트(DS=2.4)는 진공 데시케이터에서 건조하여 사용하였으며, acrylonitrile은 calcium hydride 중에서 진공 건조하여 사용하였다. 특히 THF의 정제는 본 실험의 특성상 정제장치를 특별 제작하여 정제의 효율을 높이고 정제된 용매를 반응플라스크에 직접 주사바늘을 이용하여 첨가하므로 공기 중의 수분과의 접촉을 완전히 차단하였다.

## 2.2 Sodium naphthalene 용액의 조제

Morton의 방법<sup>11)</sup>에 의하여 개시제 sodium naphthalene 용액을 조제하였다. 즉 나프탈렌 3g를 100ml 반응용기에 넣은 후 고무 septum으로 막고 질소를 공급하여 반응 용기 내부의 산소를 제거한 후 주사바늘(double-ended needle)을 이용하여 50ml의 THF를 첨가하였다. 질소를 공급하여 외부 공기와의 접촉을 피하며 300mg의 나트륨과 magnetic stirrer bar가 들어있는 삼구플라스크에 이 용액을 첨가하여 실온에서 3시간 동안 교반시킨 후 냉장고에 보관하였다.

## 2.3 Polyacrylonitrile의 조제

본 실험에서는 Morton의 음이온 중합방법의 따라 polyacrylonitrile을 조제하였다<sup>11)</sup>.

먼저 완전히 건조 시킨 300ml 삼구플라스크에 magnetic stirrer bar를 넣은 후 DMF와 THF를 각각 100ml 씩 첨가한 후 드라이아이스와 아세톤을 첨가하여  $-78^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시켰다. 반응 용액을  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 격렬하게 교반시키면서 주사바늘을 이용하여 개시제를 극히 소량 첨가하여 반응용액의 색이 연한 청녹색으로 변화되면 개시제 0.14mmole 첨가하였다. 이어서  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 격렬히 교반시키며 acrylonitrile 16ml를 20분에 걸쳐 서서히 첨가한 후 1시간 동안 더 교반시키며 반응을 진행시켰다.

## 2.4 Acrylonitrile과 셀룰로오스 아세테이트의 그래프팅 반응

오산화인( $\text{P}_2\text{O}_5$ )을 이용하여 완전히 건조시킨 셀룰로오스 아세테이트(DS=2.4) 3.5g을 질소기류하에서 50ml의 THF에 용해시킨 후 앞서 조

제한 polyacrylonitrile 용액 215ml에 첨가하였다. 반응 혼합물질을 2시간 동안 반응시킨 후 메탄올로 반응을 종결시켰다. 침전물을 여과 후 메탄올과 물로 세척하였다. 아세톤으로 24시간 동안 세척하여 미반응의 셀룰로오스 아세테이트를 제거한 후 DMF를 사용하여 48시간 동안 추출하여 미 반응의 homopolyacrylonitrile을 제거한 후 수율을 측정하고 FTIR로 반응을 확인하였다.

## 결과 및 고찰

음이온 개시제에 의한 중합반응이 오래 전부터 광범위하게 연구되어 왔으며<sup>12,15-16)</sup>, 특히 대기 중의 수분을 차단하고 반응에 사용되는 에테르나 탄화수소계 용매를 완전히 정제하여 중합반응을 진행시키면 사슬 종결단계가 발생하지 않으므로 생성된 고분자의 분자량분포가 일정하게 나타나고 특히 분자량을 예측할 수 있는 장점이 있으므로<sup>18)</sup> 본 실험에서는 균일계반응 조건하에서 polyacrylonitrile을 조제한 후 셀룰로오스 아세테이트에 그래프팅하였다. 일반적으로 polyacrylonitrile의 합성에는 삼차 아미드나 알킬 설폭사이드와 같은 비양자성 용매(aprotic solvent)를 사용하지만 본 실험에 설폭사이드를 사용하면 알칼리 금속착물과 반응하므로 삼차아미드인 DMF를 사용하여 저온에서 반응시켰다.

## 3.1 개시제 sodium naphthalene 용액의 조제

방향족 음이온 라디칼인 sodium naphthalene과 sodium biphenyl에 관한 연구는 1960년 후반 Szwarc에 의하여 시작되었으며<sup>17)</sup>, Fig. 1에서와 같이 이 반응은 알칼리 금속의 전자 하나(radical)가 나프탈렌으로 전이하므로 이루어진다



Fig. 1. Preparation of sodium naphthalene radical

## 3.2 균일계반응 조건하에서 polyacrylonitrile의 조제

생성된 연한 청녹색의 나프탈렌 음이온 라디칼의 전자 하나가 acrylonitrile로 전이하여 acrylonitrile 라디칼 음이온을 형성하고(Fig. 2), 2개의 음이온 라디칼이 반응하여 dianion을 생성한다(Fig. 3).

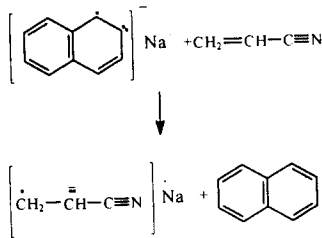


Fig. 2. Formation of acrylonitrile radical-anion

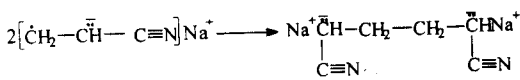


Fig. 3. Dimerization of acrylonitrile dianion

드라이 아이스와 아세톤을 첨가하여  $-78^{\circ}\text{C}$ 로 냉각된 반응 플라스크에 개시제를 극히 소량 첨가하면 반응액이 연한 청녹색을 나타내지만 acrylonitrile을 첨가하면 이 색이 소멸되었다. 반응에 필요한 개시제의 양은 kinetic molecular weight와 그래프트 반응에 첨가되는 acrylonitrile의 양을 고려하여 결정하였다. 즉 개시제 나프탈렌의 전자 전이가 신속히 진행되고 부반응과 종결단계가 나타나지 않음을 가정하면 일반적으로 형성된 고분자의 수평균 분자량이 kinetic molecular weight과 일치하므로 acrylonitrile의 양과 개시제의 양을 조절하여 원하는 분자량의 polyacrylonitrile을 조제할 수 있다. 본 실험에서는 kinetic molecular weight를 180,000으로 조절하였다.

### 3.3. 그래프팅 반응

전과단계를 거쳐 생성된 polyacrylonitrile dicarbanion(Fig. 4)은 친핵시약과 이분자친핵치환(SN<sub>2</sub>)반응에 의하여 최종 생성물이 얻어진다. 본 실험에서는 반응 용매에 용해되어 균일반응 조건을 충족시킴과 동시에 친핵반응의 효율성을 높이기 위하여 좋은 이탈기의 역할을

하는 셀룰로오스 아세테이트(DS=2.4)를 사용하였다. Polyacrylonitrile dicarbanion과 셀룰로오스 아세테이트의 반응식은 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 두 반응 물질이 모두 결합을 형성할 수 있는 작용기가 많기(poly-functional group) 때문에 crosslinking 반응을 예측할 수 있었으며 실제로 반응시간이 2시간 경과함에 따라 반응 용액의 점도가 점차 높아지고 겔이 생성되므로 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다. 아세톤으로 24시간 동안 세척하여 미반응의 셀룰로오스 아세테이트를 제거한 후 DMF를 사용하여 48시간 동안 추출하여 미반응의 homopolyacrylonitrile을 제거한 후 진공 건조하였다.

그라프팅 수율은 미반응의 출발물질을 제거한 후 셀룰로오스 아세테이트에 공유결합을 통하여 공중합된 반응물질의 무게를 백분율로 하여 계산하였으며(30%) 라디칼 반응에 의한 경우보다 높음을 알 수 있었다.

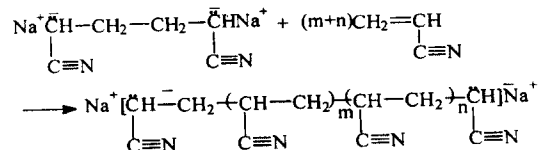


Fig. 4. Polymerization of polyacrylonitrile dicarbanion

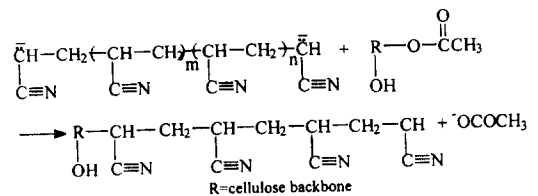


Fig. 5. Reaction of polyacrylonitrile dicarbanion and cellulose acetate

Fig. 6에서 알 수 있듯이 A는 셀룰로오스 아세테이트의 스펙트럼으로서  $3500\text{cm}^{-1}$ 에서 에스테르화 되지 않은 셀룰로오스의 OH 신축 진동을 나타내며,  $1730\text{cm}^{-1}$ 에서 강한 카르보닐 작용기의 흡수를 나타낸다. 이에 비하여 B는 polyacrylonitrile과 공중합을 한 셀룰로오스 아세테이트의 스펙트럼으로서  $2220\text{cm}^{-1}$ 에서 니트릴의 신축진동을 나타내므로 공중합 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다.

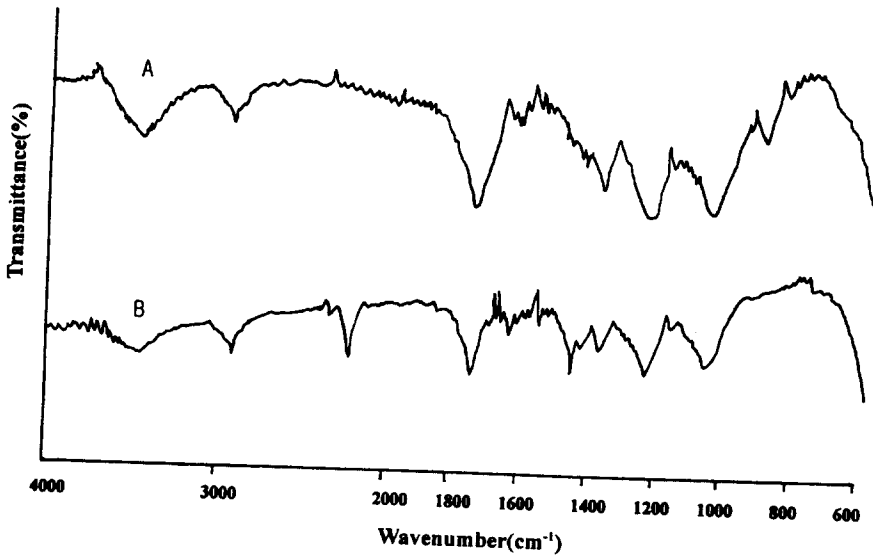


Fig. 6. FTIR spectra of reactant and product

### 결론

본 실험의 결과 자유라디칼이 지니는 반응의 단점을 해결함과 동시에 이분자 친핵치환반응으로 고분자 분자량과 그래프팅 반응의 용이한 조절을 통하여 polyacrylonitrile을 이용한 항균성과 고흡수성을 지닌 특수기능지의 개발 가능성을 확인였다. 또한 이러한 음이온 중합방법과 이분자 친핵치환반응을 여러 종류의 비닐계 고분자와 셀룰로오스 유도체의 그래프팅 반응에도 응용하여 목적에 따라 특수기능지와 셀룰로오스 유도체의 적용범위를 광범위하게 확대할 수 있다고 사료된다.

### 인용문헌

1. Arthur, Jr. J.C. 1970. Adv. Macromol. Chem., 2, 1.
2. Chatterjee, P.K., 1973. U.S. Patent, 3,731,686.
3. Chen, C.C., Vassalo, J.C. and Chatterjee, P.K. 1985. Absorbency (Chatterjee, P.K. Ed.). 198.
4. Fanta, G. F. and Doane, W. M., 1986. in Modified Starches, Wurzburg, O.B. ed.,

- CRC Press, Boca Raton, Florida, p149.
5. Flory, P. J., 1953. Principles of Polymer Chemistry, pp.584-589, Cornell University Press.
6. Hebeish, A. and Guthrie, J.T. 1981. The Chemistry of Technology of Cellulosic Copolymers, Springer-Verlag, N.Y.
7. Holst, A., 1979. Die Angewandte Makromol. Chem., 76/77, 177.
8. Hui, S. H. and Leoutre, P., J. 1975. Appl. Polym. Sci., 19, 1771.
9. Lepoutre, P., Hui, E. P., and Robertson, A. A., 1973. J. Appl. Polym. Sci., 17, 3143.
10. McDowell, D.J., Gupta, B.S., and Stannett, V.T., 1984. Prog. Polym. Sci. 10, 1.
11. Mortn, M., Milkovitch, R., McIntyre, D. B. and Bradley, L. J., 1963. J. Polymer Sci., A, 443.
12. Mulvaney, J. E., Overberger, C.G. and Schiller, A.M., 1961. Fortschr. Hochpolymer Forsch., 3, B. 106.
13. Okieimen, E.F. and Ebhoyate, J.E. 1986. J. App. Polym. Sci., 31, 1275.
14. Stannett, V.T. 1982. ACS Symp. Se. 187,

- 3, Hon, D. N.-S., American Chemical Society.
15. Szwarc, M., 1960. Makromol. Chem., 35, 132.
16. Szwarc, M., 1962. in advances in Chemistry Series: Polymerization and Copolymerization Processes, ACS, Washington D.C., pp 96-110.
17. Szwarc, M., 1968. Carbanions, Living Polymers, and Electron-Transfer Processes, Wiley-Interscience, New York.
18. Szwarc, M., Levy, M. and Milkovitch, R., 1957. J. Am. Chem. Soc., 78, 2656.
19. Vitta, S. B., Stahel, E. P. and Stannett, V. T., 1985. J. Macromol. Sci. Chem., A22, 579.
20. Weaver, M. O., Bagley, E. B., Fanta, G. F., and Doane, W. M., 1976. U.S. Patents 3,935,099; 3,981,100; 3,985,616; 3,997,484.