

화학적 개질에 의한 셀룰로오스의 기능화

이 수

1. 서 론

다당(polysaccharide)은 매우 중요한 천연고분자로서,¹ 단당류들이 glycosidic결합을 통하여 연결된 형태이다. 그 중 셀룰로오스는 가장 풍부하며 재생가능한 고분자 중의 하나로 재료적인 측면에서도 매우 흥미있는 물질이다. 이러한 셀룰로오스의 기본 반복단위는 글루코오스이다. 셀룰로오스는 목화로부터 정제가 필요없는 고순도 상태로 얻을 수 있으며,² 나무와 식물 및 농업폐기물 등으로부터 혼합된 상태로 얻을 수도 있으나, 이 경우에는 화학적, 기계적 또는 열적인 탈리그닌화 과정을 통하여 리그닌과 헤미셀룰로오스 등을 제거하여야 한다. 또한, 셀룰로오스는 각 anhydroglucose unit에 있는 3개의 수산기의 규칙적인 배치에 의한 분자간 또는 분자내 수소결합을 통해 chain간의 강력한 결합을 가지고 있어 결정화가 비교적 잘 일어난다. 일반적으로 천연 셀룰로오스는 약 70%의 결정 부분을 함유하고 있어 매우 우수한 기계적 성질을 가지고 있을 뿐 아니라, 비교적 높은 열안정성, 수분 친화성, 느린 생분해성 등으로 인해 섬유 및 제지산업의 중요한 재료로 사용되어져 왔다. 하지만 유기용매에 대한 난용성으로 인해, 섬유 이외의 응용에는 한계가 있어 많은 연구자들은 화학적 개질을 통해 보다 우수한 성질의 고분자재료로의 응용을 위한 연구를 활발히 전개시켜 왔다. 본 총설에서는 일반적으로 잘 알려진 셀룰로오스의 화학적 개질방법인 에스테르화 및 에테르화에 관하여 간단히 설명하고, 현재 관심을 끄는 위치선택적으로 셀룰로오스의 수산기를 개질시키는 방법에 관하여 중점적으로 기술하고, 그의 응용 가능성에 관하여 고찰하고자 한다.

2. 본 론

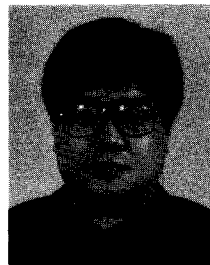
저분자량의 화학물질에 의한 셀룰로오스의 수산기의 부분 및 완전개질을 통하여 성질이 완전히 다르며, 용제에 대한 용해성이 우수하고, 가공이 용이하며, 보다 유연성이 큰 셀룰로오스 유도체를 얻을 수 있다. 이 중 가장 잘 알려진 일반적인 개질방법은 무기산 및 유기산에 의한 에스테르화 반응과 유기염화물에 의한 에테르화 반응이다.

2.1 일반적인 셀룰로오스의 화학적 개질방법

2.1.1 무기산에 의한 에스테르화 반응

무기산에 의한 셀룰로오스의 에스테르화 반응의 대표적인 것은 질산과의 반응에 의한 질산 셀룰로오스의 제조를 들 수 있다. 이 니트로화 반응은 Braconnot에³ 의해 1833년에 처음으로 알려졌으며, 현재 공업적으로 사용하는 공정은 1847년에 완성되었다.⁴ 그 후 Hyatt는⁵ Celluloid®에 관한 특허를 획득하였다. 질산기의 함량에 따라 다음의 4가지로 분류할 수 있으며 그 용도 또한 다르다.

1) 면화약 : 13.0-13.7%의 질소함량을 가지고 있으며, 중합도 1,500 정도로 균용 총포 화약 및 추진제 원료로 사용된다.



이 수

- 1977 서울대학교 공업공학과(학사)
- 1983 국방과학연구소 연구원
- 1983~ 루이지애나주립대학교 화학과
- 1988 (이학박사)
- 1988~ 남미시시피주립대학교 고분자
- 1990 학과 연구원, 분석실 스태프
- 1990~ 한일합성 기술연구소 부장
- 1992 (책임연구원)
- 1992~ 창원대학교 공업화학과 조교수
- 현재

Functionalization of Cellulose Through Chemical Modifications

창원대학교 공업화학과(Soo Lee, Changwon National University, Department of Chemical Technology, Changwon 641-773, Korea)

2) 다이아미트: 12.1-12.8%의 질소함량을 가지고 있으며, 중합도 800-1,200 정도로 총포 무연화약 및 다이아미트로 사용된다. 또한, 이것은 면화약보다 용해성이 우수하나, 락카로 사용할 수는 없다.

3) Pyroxylin: 11.5-12.2%의 질소함량을 가지고 있으며, 중합도 100-500 정도로 용해성이 매우 우수하여 여러 점도의 락카로 사용된다.

4) 플라스틱 제조용: 10.5-11.5%의 질소함량을 가지고 있으며, 중합도 300-400 정도로 플라스틱 재료 및 장뇌와 혼합하여 플라스틱 겔로 사용된다.

질산 셀룰로오스는 폭발성으로 인해 섬유 소재로는 사용되지 않으나, Celluloid[®]라는 상표로 빗, 칼의 손잡이, 단추 및 탁구공 등 플라스틱 재료로는 아직도 많이 활용되고 있다. 또한, 질산 셀룰로오스는 강산과 강염기에 매우 약하며 빛에 의해 가소제가 쉽게 빠져 나오기 때문에 가소제의 선정에 주의하여야 한다. 황산 셀룰로오스나 인산 셀룰로오스도 알려져 있으나, 그 용도가 그리 크지 않다.

2.1.2. 유기산에 의한 에스테르화 반응

셀룰로오스 에스테르는 일반적으로 천연 셀룰로오스를 유기산, 무수유기산 및 acid halide로 반응시켜 얻을 수 있으나, 탄소수가 4 이상인 유기산은 경제성이 없어 잘 사용되지 않는다. 셀룰로오스 에스테르 중 섬유나 수지에 가장 많이 활용되고 있는 것은 초산 셀룰로오스로 치환도 (DS=degree of substitution)에 따라 수용성 (DS=1.0)인 것부터 유기용제에 가용인 완전 치환 (DS=3)된 것까지 다양한 종류가 시판되고 있다. 이러한 초산 셀룰로오스는 1865년 Schutzenberger에 의해 면이나 무수 초산을 140 °C로 가열하여 얻었으며,⁶ 그 후 황산 촉매를 사용하여 상당히 낮은 온도에서도 에스테르화 반응이 가능하게 되었다.⁷ 또 얻은 cellulose tri-acetate를 부분 가수분해하여 아세톤에 가용인 cellulose di-acetate를 얻을 수 있으며, 이것이 현재 공업적으로 가장 많이 활용되고 있다.⁸ 그러나, 흡습성과 다른 합성고분자와의 상용성이 많이 떨어지고 가공 온도도 높아 사용에 제한을 받기도 하는데 이러한 단점은 탄소수가 3-4개인 유기산과의 에스테르화로 극복할 수가 있으며, 현재 미국의 Eastman Chemical Co.에서만 상품화하고 있다. 또한, 탄소수가 4 이상인 지방족 또는 방향족 유기산과의 에스테르화는 반응성이 낮으며, 원가도 많이 들기 때문에 cellulose succinate와 phthalate를 제외하고는 큰 주목을 받지 못하고 있다. 보다 우수한 물성을 함유하여 의학용이나 복사용으로 사용되는 혼합 셀룰로오스 에스테르로는 cellulose acetate phthalate가 대표적인데, 초산-초산나트륨 방법으로 제조되고 있다.⁹

표 1에 여러 유기산으로 에스테르화된 cellulose triacetate의 물성을 표시한 것으로 탄소수가 증가할수록

표 1. Properties of Cellulose Esters(DS=3)

| Cellulose Ester | MP (°C) | 탄화점 (°C) | 밀도 (g/mL) | 인장강도 (MPa) |
|-----------------|---------|----------|-----------|------------|
| cellulose | - | - | - | - |
| acetate | 306 | 315 | 1.52 | 71.6 |
| propionate | 234 | >315 | 1.28 | 48.0 |
| butyrate | 183 | >315 | 1.23 | 30.4 |
| pentanoate | 112 | >315 | 1.17 | 18.6 |
| hexanoate | 94 | >315 | 1.13 | 13.7 |
| laurate | 91 | >315 | 1.00 | 5.9 |
| palmitate | 106 | 315 | 0.99 | 4.9 |

녹는점, 인장강도 및 밀도가 감소하고 있음을 보여 주고 있다.¹⁰ 반면에 극성용제에 대한 용해도는 증가한다. 또한 혼합 에스테르의 경우에는 조성비에 따라 다양한 물성을 나타낸다.¹¹

이러한 셀룰로오스 에스테르의 용도를 살펴 보면, 초산 셀룰로오스는 섬유, 프라스틱, 필름 및 락카 등으로 사용된다. Cellulose tri-acetate는 사진용 필름으로 사용되며, 초산 셀룰로오스는 담배 필터, 치솔재료 등에 이용되며, 필름은 투명성과 용이한 가공성으로 인해 포장용,¹² 역삼투막^{13,14} 및 투명 압력테이프에¹⁵ 많이 사용된다. 또 hollow fiber 형태로 인공신장이나 정수용으로도 사용된다.^{16,17} 점도가 낮은 초산 셀룰로오스는 종이, 금속, 유리 등의 코팅용 및 셀룰로오스계 필름의 접착제로도 사용된다.¹⁸ 최근에는 초산 셀룰로오스의 생분해성에 관한 연구도^{19,20} 활발히 진행되고 있으며, 이러한 생분해성 성질을 이용해 약물전달체로의 이용도 발표되고 있다.²¹ Cellulose acetate propionate나 butyrate와 같은 혼합 에스테르 유도체는 열가소성 플라스틱으로 시트나 필름 및 코팅재료로 다양하게 사용되고 있으며, 가소제 및 합성플라스틱과의 상용성, 투명성 및 강인성 등이 초산 셀룰로오스보다 우수하다. Cellulose acetate propionate butyrate는 알키드수지와 함께 자동차나 가구의 코팅용으로 광범위하게 활용된다.²² 또한 cellulose acetate butyrate는 서리방지 광학재료, 콘택트렌즈 및 산소투과막으로도 이용된다.^{23,24}

2.1.3 에테르화 반응

대부분의 시판 셀룰로오스 에테르는 Williamson 에테르 합성법으로 생산된다. 먼저 셀룰로오스를 가성소다로 처리한 후, 적절한 alkyl chloride와 60-140 °C에서 반응시켜 에틸셀룰로오스²⁵ 또는 메틸셀룰로오스²⁶ 얻는다. 만약 ethylene oxide로 반응시키면 하이드록시에틸셀룰로오스,²⁷ chloroacetic acid를 반응시키면 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를²⁸ 얻을 수 있다.

일반적인 에틸셀룰로오스는 DS가 2.4-2.5(ethoxy기 47-48%)이며 가소제를 가하지 않았을 경우 -40 °C까지는 매우 유연하며, 인장시킬 수도 있다. 염기에는 매우 안정하며 가소제나 합성고분자와의 상용성이 우수할 뿐아니

라 지방족 탄화수소를 제외한 거의 전 유기용매에 가용이다. 흡습성 또한 2% 정도로 초산 셀룰로오스에 비해 낮다. 저온용 가스켓, 코팅 락카, 접착제, 범용필름 등으로 많이 사용되며, 직물코팅 및 보존재료로도 이용된다.

상업용 메틸 및 하이드록시에틸셀룰로오스는 DS가 1.7-1.9(매투시기 27-31%) 정도로 수용성이며, 낮은 온도에서 더 잘 녹는다. 온도를 올리면 점도가 상승하며 최종 겔이 된다. 이런 성질을 이용하여 섬유, 식품 및 접착제 공업의 증점제 및 유화제와 분산제로도 사용된다. 또한, 이것은 식용이 가능하므로 마요네즈, 샐러드 드레싱, 소스 등의 증점제로도 사용된다. CMC는 DS가 비교적 낮은 0.5-1.0 정도이며 수용성이다. 시판 CMC는 DS가 0.7-0.9 정도이며, 이것의 염형태는 생리학적으로 문제가 없어, 보호 콜로이드, 섬유 sizing제, 페인트 유화제, 식품 증점제 및 아이스크림과 화장품의 texturizer로 이용되기도 하나, 아직은 세제의 첨가제로 가장 많이 사용되고 있다.

2.2 위치선택적 개질 방법

일반적으로 셀룰로오스를 화학적으로 개질할 경우에는 무수글루코오스 단위의 3개의 수산기 중에서 특별히 어느 한 부분의 수산기에 개질이 우세하게 진행된다. 즉 무수글루코오스 단위의 각 수산기와의 반응되는 위치는 불균일 조건하에서의(heterogeneous) 개질에서는 산성도나 반응도의 차이에 의해서 좌우되며, DMAC/LiCl을 사용한 균일계에서는 거대한 치환기를 도입할 경우 C-6에서 일반적으로 우세하게 진행됨과 같이 반응물의 크기에 따라서도 영향을 받는다. 잘 알려진 예로 나트륨 셀룰로오스에 CS₂를 반응하여 크산테이트를 얻을 경우 C-2의 수산기에 가장 많이 치환됨을 볼 수 있으며, 표 2에 나타낸 바와 같이 셀룰로오스에 에테르화를 실시할 경우 반응물과 조건에 따라 C-2 또는 C-6의 수산기에 치환이 일반적으로 우세하게 진행되나 글루코오스의 세 수산기에서 전부 반응이 일어나고 있음을 알 수 있다.

그러므로, 보다 균질한 셀룰로오스 유도체를 얻기 위해서는 화학적 개질을 위치선택적으로 진행시킬 필요가 있으며, 이러한 경우 표 3의 5가지 방법을 고려하여 선택하여야 한다.

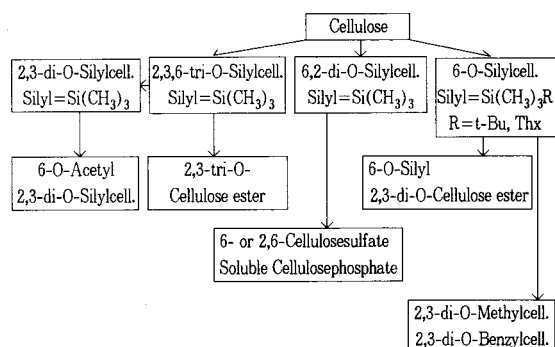
Scheme 1에 나타난 바와 같이 silyl ether는 반응의 종류에 따라 이탈기로 사용되던가, 보호기(protecting group)로 작용될 수 있기 때문에 셀룰로오스의 trialkyl silyl ether 유도체를 위치선택적 개질반응의 출발물질로 많이 활용하였다. 모든 2차 개질반응은 DMF, DMSO 또는 THF와 같은 비양성자성 극성용매 중에서 일반적으로 수행되며 수분의 함량이 매우 중요하므로 이의 제거가 필수적이다. 최종 silyl ether의 제거는 수용성 또는 비수용성 양성자성 용매계에서 이루어진다. 개질반응이 균일 용액계에서 일어 나거나 또는 고체상태에서 반응이 일어

표 2. Distribution of Substituents in Cellulose Ethers

| Reagent | Ratio of Substituents | | |
|---|-----------------------|------|------|
| | 2-O | 3-O | 6-O |
| 2-dimethylaminoethyl chloride ²⁹ | 1.27 | 0.35 | 1.00 |
| methyl chloride ³⁰ | 2.50 | 0.50 | 1.00 |
| dimethyl sulfate ³¹ | 1.75 | 0.50 | 1.00 |
| ethyl chloride ³² | 2.25 | 0.50 | 1.00 |
| sodium allyl sulfate ³³ | 0.70 | 0.20 | 1.00 |
| sodium chloro acetate ³⁴ | 0.80 | 0.40 | 1.00 |
| ethylene oxide ³⁵ | 0.30 | 0.10 | 1.00 |

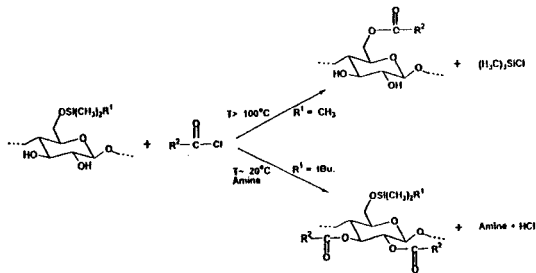
표 3. Strategies of Regioselective Modification of Cellulose

| Method | Reaction | 1차치환도 (DS) | Examples |
|--------|--|------------|---|
| 방법1 | 1차적으로 잘 떨어져 나갈 leaving group을 도입한 후 그곳에 직접 2차 반응시키거나, protecting기를 2차 도입한 후 1차 관능기를 제거하는 방법 | DS < 3 | 6-O-triarylsilyl-cellulose의 acylation |
| 방법2 | 1차 관능기를 완전히(DS=3) 도입한 다음 regioselective하게 1차 관능기를 제거하여 free hydroxy기를 얻어 2차 개질하는 방법 | DS = 3 | cellulose triacetate의 부분 deacetylation 후의 sulfonation |
| 방법3 | 1차 관능기를 완전히(DS=3) 도입한 다음 regioselective하게 2차 개질한 후 남은 1차 관능기를 제거하는 방법 | DS = 3 | cellulose trinitrate의 sulfonation |
| 방법4 | 두 관능기를 경쟁적으로 반응시키고 난후 보다 불안정한 관능기를 제거하는 방법 | - | cellulose의 aceto-sulfonation한 후 deacetylation |
| 방법5 | 1차 관능기를 nonregioselective하게 도입한 후 C-2 또는 C-3의 free hydroxy기보다 2차 관능기를 도입하고 1차 관능기를 완전히 제거하는 방법 | DS < 3 | cellulose diacetate의 서로 다른 sulfation |



Scheme 1. Diagram of cellulose modification via trialkylsilyl intermediate.

나는가에 따라 위치에 따른 치환도는 매우 달라지게 된다. 또한, 균질 용액계의 경우라도 비수용액계에서의 에테르화 과정 중 불용성 알칼리 수산화물의 첨가에 따라 서로 위치에 따른 치환도는 달라질 수 있다. 일반적으로 위치선택적 개질의 분포는 ¹³C NMR 분광학의 면적 적분을 통해 얻는다.³⁶ 또한, 고분자의 치환 균일도를 확인하기 위해서는 글루코오스 단위를 절단하여 크로마토그래



Scheme 2. Regioselective acylation of cellulose under different conditions.

피법을 이용한다.³⁷⁻³⁹ 이상의 방법으로 수행된 2차 개질을 살펴보면 다음과 같다.

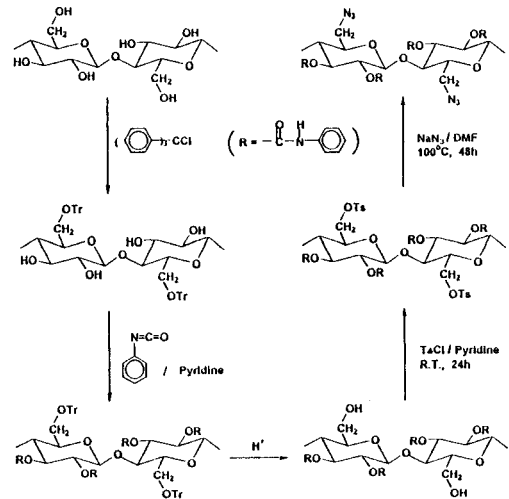
2.2.1 위치선택적 에스테르화 반응

지방족 및 방향족 유기산에 의한 위치선택적 셀룰로오스 에스테르는 6-*O*-trialkylsilyl cellulose를 적절한 acyl chloride와의 반응으로 수행할 수 있는데 **Scheme 2**의 경우와 같이 3차 아민이 없는 조건에서 100 °C 이상으로 반응시키면 6-*O*-trialkylsilyl기가 떨어져 나가면서 그 위치에 에스테르기가 도입되며,⁴⁰ 3차 아민 존재하, 상온에서 반응시키면 trialkylsilyl기는 보호기로 작용되어 C-2와 C-3의 수산기와 에스테르 반응을 일으키게 된다.^{41,42} 무수 아세트산과 셀룰로오스가 DMAC/LiCl 또는 *N*-ethylpyridinium chloride와 같은 용제에서와 같이 균질계에서는 C-6의 수산기가 C-2, C-3의 이차 수산기에 비해 3-4배 더 잘 반응하는 것으로 알려져 있다.⁴³ 셀룰로오스의 수산기와 trialkylchlorosilane을 pyridine 또는 NH₃ 등과 같은 약염기 존재하에서 DMSO, DMF, NMP 등 aprotic용제속에서 반응시키면 trialkylsilyl cellulose를 얻을 수 있으며, 이때의 반응도는 6-OH > 2-OH > 3-OH의 순서이다.⁴⁴

다른 방법으로는 cellulose tri-acetate를 DMSO, 지방족 아민(dimethyl amine 또는 hexamethylene diamine 등)과 약간 물중의 균일계중에서 탈아세틸화하면 C-6의 아세틸기는 많이 제거되지않고 오히려 C-2와 C-3에 아세테이트기가 많이 제거된 셀룰로오스 유도체를 얻을 수 있다.⁴⁵ 또한, 셀룰로오스를 trifluoroacetic acid에 완전히 용해하여 에스테르화시키면, 초반에는 C-6위치에서 위치 선택적으로 우세하게 진행되다가 이차 수산기에도 에스테르화가 일어나게 된다.

2.2.2 위치선택적 에테르화 반응

일반적인 셀룰로오스의 C-2, C-3 위치의 alkyl ether의 도입은 6-*O*-trialkylsilyl cellulose나 6-*O*-tritylcellulose와 적절한 alkyl halide를 강염기하에서 반응시킨 후 탈실릴화 또는 탈트리틸화하여 얻을 수 있다. 그 중에서 벤질기의 도입은 6-*O*-*t*-hexyldimethylsilyl cellulose를 출발물질로하여 THF용제하에 benzyl chloride와 NaH로



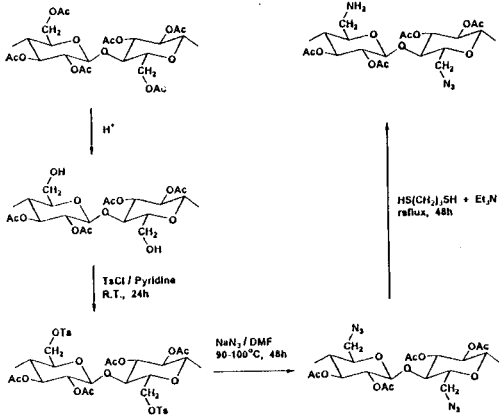
Scheme 3. Regioselective modification of cellulose by Usov.

반응시킨 후 (Bu)₄N⁺F⁻로 탈실릴화하는 방법이 가장 우수하며, lauryl기의 도입역시 6-*O*-*t*-hexyldimethylsilyl cellulose를 THF용제하에서 lauryl chloride와 NaOH로 반응시킨 후, HCl로 탈실릴화하여 얻었다. 그러나 HCl에 의한 탈실릴화를 하면 불용의 고체상태를 얻게 된다. 셀룰로오스의 C-2, C-3에의 carboxymethyl기의 도입은 6-*O*-tritylcellulose를 sodium chloroacetate와 NaOH 존재하의 DMSO에서 불균일한 조건에서의 카르복시메틸화를 진행시키면 된다.⁴⁶ 또한 Nehls에⁴⁷ 따르면 셀룰로오스를 Ca(SCN)₂/CH₂O/H₂O에 용해시킨 후 아세틸화시키면 6-methylol cellulose를 얻을 수 있다고 발표하였다.

2.2.3 위치선택적 아미노기의 도입 반응

Roberts 등은⁴⁸ 셀룰로오스를 sodium 2-aminoethyl sulfate와 반응시켜 *O*-(2-aminoethyl)cellulose를 얻고 이들을 가수분해하여 각 수산기의 위치에 대한 치환도를 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 이 때 표준물질로 사용한 위치선택적으로 치환된 글루코오스는 blocking-deblocking 방법을 이용하여 얻었으며, 그 결과 C-6에 가장 잘 일어났으며, C-3에는 거의 반응이 일어나지 않았다.

보다 위치선택적으로 셀룰로오스에 아미노기를 도입하기 위하여 Usov 등은^{49,50} **Scheme 3**과 같은 방법으로 6-deoxycellulose 유도체를 얻은 후 2차 개질하였다. 즉, C-6를 구조가 매우 큰 trityl chloride와 반응시켜 보호한 후 C-2와 C-3의 수산기를 phenylisocyanate와 2단계 반응시켜 용해도를 증가시킨 후, C-6의 trityl기를 탈보호화시킨 후, 토실화와 NaN₃에 의한 친핵성 치환반응으로 6-azidodeoxycellulose 유도체를 얻고 LiAlH₄에 의한 환원반응으로 6-aminodeoxycellulose 유도체를 얻었



Scheme 4. Regioselective preparation of 6-aminodeoxyacetylcellulose acetate.

다. Teshirogi^{51,52} 등도 위치선택적 개질반응을 Usov의 반응과 동일한 방법으로 진행시켰으나, C-2와 C-3의 phenylcarbamoyl기가 그대로 유지된 6-aminodeoxycellulose 유도체를 얻었다.

Teshirogi는⁵³ 2-aminodeoxycellulose도 합성하였으며, DMF-SO₃ 용제하에서 항혈전성을 갖는 필름을 만들었다.

또 다른 방법으로는 2,3-O-diphenylcarbamoylcellulose를 산화시켜 6-carboxaldehyde를 얻은 다음 hydroxylamine과 반응한 후 얻어진 oxime을 LiAlH₄로 환원시켜 6-aminodeoxycellulose를 얻었다.⁵⁴ 그 후 Yalpani는⁵⁵ Bosso의⁵⁶ 방법으로 제조된 oxo cellulose를 환원적 아미노화 방법으로 2-aminodeoxycellulose와 3-aminodeoxycellulose를 얻는 방법을 밝혔다.

본 저자도⁵⁷ 용해성이 우수한 aminodeoxycellulose 유도체를 얻기 위해 상업용 cellulose tri-acetate를 Scheme 4와 같이 부분적으로 가수분해하여 여전히 아세톤, DMF, DMSO 등에 녹는 초산 셀룰로오스를 얻고 토실화반응을 시킨 다음 NaN₃로 반응시켜 azidodeoxycellulose를 얻은 후 여러 방법으로 환원시켰다. LiAlH₄로 환원한 경우, 아세틸기가 모두 제거된 6-aminodeoxycellulose를 얻었으며, 1,3-propandithiol로 환원한 경우는 아세틸기가 살아 있는 6-aminodeoxycellulose acetate를 얻을 수 있었다. 이러한 위치선택적인 여러 셀룰로오스 유도체는 핵자기 공명법으로 확인할 수 있었다.

Clode와 Horton은⁵⁸ 위와 유사한 방법으로 6-O-tritylcellulose(DS=1.0)를 아세틸화하여 초산 셀룰로오스 유도체를 얻은 다음 광분해에 의해 위치선택적 6-알데히드 유도체를 얻어 질량분석기로 확인한 논문을 발표한 바도 있다.

2.2.4 위치선택적 크산테이트 및 카바메이트의 제조

비스코오스 레이온 공정의 중간 물질인 셀룰로오스 크산테이트는 Na-셀룰로오스를 가스 상태의 CS₂와 반응시키면 DS=0.5정도까지는 C-2에서 우세하게 반응이 진행되며 Na-cellulose slurry를 액체상태의 CS₂와 반응시키면 C-6에서 우세하게 반응이 진행된다.⁵⁹ 비스코오스 레이온섬유를 NaOH수용액으로 처리하면 C-2 부분의 크산테이트기가 먼저 소멸되며 장시간 후 C-6 부분의 크산테이트기가 감소한다. 이러한 이유는 보다 불안정한 C-2부분의 크산테이트로부터 CS₂가 떨어져 나와 C-6 부분에 transxanthation되기 때문으로 알려져 있다.⁶⁰ DMAC/LiCl에 용해된 셀룰로오스와 p-toluenesulfonic acid와의 tosylation반응에서는 C-3<C-2<C-6의 순서였으며, 최종물질의 위치선택성은 없었다.⁶¹

2.2.5 위치선택성이 물성에 미치는 영향

셀룰로오스 유도체의 위치선택성(regioselectivity)이 물성에 미치는 영향에 관한 내용은 아직까지는 별로 발표되지 않았다. 그러나, 각 개질반응에서 무수글루코오스 단위의 각 수산기의 반응성 및 분자간 상호작용에 의한 용해도에 관한 내용은 비교적 많이 알려져 있다. Stein에⁶² 따르면 완전히 치환된 trimethylsilyl cellulose(DS=3)는 산에 의한 가수분해의 경우, C-2와 C-3의 silyl기들은 고분자쇄에 의해 완전히 방해받고 있으며 또한 반응성도 떨어져서 C-6 위치의 실릴기가 가장 빨리 제거됨을 밝혔다. 치환형태에 따른 셀룰로오스 유도체의 용해도는 표 4에 나와 있는 바와 같이 초산 셀룰로오스의 경우, 불규칙하게 또는 위치선택적으로 탈아세틸화하느냐에 따른 DS에 따른 여러 용제의 용해도는 매우 다른 결과를 보이고 있다.⁶³

이것은 셀룰로오스의 친수성 수산기와 친유성 아세테이트기의 balance에 의한 것이며, 또한 치환위치에도 크게 영향을 받고있기 때문으로 판단된다.

Kondo와 Sawatari는⁶⁴ polyethylene oxide(PEO)와 2,3-dimethylcellulose 및 6-methylcellulose와의 분자간 상호작용을 조사한 결과 PEO는 2,3-dimethylcellulose와 강한 수소결합을 보여주고 있다고 하였다. 즉, 이것은 C-6에 수산기가 존재할 경우 PEO의 산소와 C-6의 수산기 수소와 수소결합이 가능함을 의미하는 것이다.

2.2.6 위치선택적으로 개질된 셀룰로오스 유도체의 응용

경비가 많이 들기 때문에 셀룰로오스의 위치 선택적인 개질은 현재로는 산업적인 측면에서 크게 실용성은 없으나, 미래에는 그 용도가 다양해 이러한 단점을 극복할 수 있을 것이다. 그 가능성을 크게 두가지로 나누어 보면 첫째 분자구조가 잘 알려지고 잘 정렬된 거대분자를 막이나 센서 등 고기능성 제품 생산에 활용할 수 있을 것이다. Scaul은⁶⁵ trialkylsilyl cellulose로부터 거대 분자구조를 그대로 유지한 셀룰로오스 초박막을 규칙적인 Langmuir-Blodgett 층을 얻어 HCl로 처리하여 얻었으며, Schwarz

표 4. DS Range of Complete Solubility of Cellulose Acetates with Different Patterns of Substitution in Various Liquid-liquid Mixtures

| Liq.-liq. mixture | DS range of solubility | |
|---|------------------------|-----------------------------|
| | Static distribution | Regioselective distribution |
| water | 0.8-1.0 | insoluble |
| water/pyridine(3:1 v/v) | 0.5-1.2 | insoluble |
| water/pyridine(1:1 v/v) | 0.6-2.0 | 1.2-1.6 |
| pyridine | 0.8-2.7 | 1.2-2.8 |
| DMF | 1.8-2.7 | 1.3-2.8 |
| pyridine/acetone(1:1 v/v) | 1.3-2.7 | 1.5-2.6 |
| acetone | insoluble | insoluble |
| acetone/chloroform(1:1 v/v) | 2.3-2.7 | insoluble |
| ethyl lactate | 1.6-2.7 | 2.1-2.8 |
| chloroform | 2.7-2.9 | 2.6-2.9 |
| statistical deacetylated in CH ₃ COOH/H ₂ SO ₄ | | |
| regioselective deacetylated in hexamethylene diamine/DMSO | | |

는⁶⁶ 물과 에탄올 같은 액체 혼합물을 분리할 수 있는 polyelectrolyte 복합막을 polydiallylammonium chloride와 Na-황산 셀룰로오스로부터 얻었다. 이때 높은 기계적 성질과 높은 분해능 및 높은 flux rate를 위해서는 Na-황산 셀룰로오스의 치환위치가 매우 중요하였다. 둘째는 규칙성의 입체구조와 에너지 특성이 요구되는 생체 적합 기구 및 제품을 생산하는데 사용될 수 있다. 즉, 개질된 위치에 따른 황산 셀룰로오스나 인산 셀룰로오스가 혈액 응고나 유해한 혈단백질의 활성화 등을 억제하는 기능에 미치는 영향을 조사한 결과, C-2와 C-3에 많이 치환될수록 항혈전성이 증가하였다.⁶⁷

3. 결 론

셀룰로오스의 위치선택적 개질방법은 공학뿐 아니라 유기화학 측면에서도 새로운 분야이며, 연구해야 될 과제도 매우 많다. 즉, 2차 또는 3차 개질, 셀룰로오스를 재생한 후 2차 개질과, 보다 복잡한 구조를 가진 고분자를 만들기 위한 작용기의 위치선택적 도입 등이다. 또한, 고분자쇄 전체를 따라 완전히 균일한 치환위치를 가진 유도체의 합성도 매우 중요하다.

고분자 재료의 측면에서 볼 때, 무수글루코오스 단위의 치환위치의 조절은 용해도, 막으로 사용 가능성, 항혈전성 등 셀룰로오스 유도체의 물성에 도입된 작용기의 기하학적인 구조에 의한 상호인력이 매우 중요한 영향을 미침을 알았다. 하지만 아직도 이에 관한 연구가 더욱 더 활발해져야만 정확한 위치선택성에 따른 고분자 물성에 관한 결론을 도출할 수 있을 것으로 사료된다. 이상의 방법과는 달리 셀룰로오스에의 접목 및 다른 고분자와의 블렌드에 의한 개질도 흥미있는 연구 주제이며 리그닌 및 헤

미셀룰로오스를 함유한 목재를 직접 화학적으로 개질하는 방법도 연구되고 있다.

참 고 문 헌

1. M. Yalpani, "Polysaccharides", Elsevier, New York, 1988.
2. H. B. Brown and J. O. Ware, "Cotton", McGraw-Hill, New York, 1958.
3. H. Braconnot, *Ann*, **1**, 242 (1833).
4. C. F. Schonbein, *Philos. Mag.*, **31**, 7 (1847).
5. J. W. Hyatt and I. S. Hyatt, U. S. Patent 105,388 (1870).
6. P. Schutzenberger, *Comp. Rend.*, **61**, 485 (1865).
7. A. Franchimont, *Comp. Rend.*, **68**, 711 (1879).
8. G. W. Miles, U. S. Patent 835,350 (1906).
9. C. J. Malm and C. E. Waring U. S. Patent 2,093,462 (1937).
10. C. J. Malm and G. D. Hyatt, "Cellulose and Cellulose Derivatives", ed by Otto et al., vol. V, p. 766, John Wiley & Sons, New York, 1954.
11. C. J. Malm, *Sven Kem. Tidskr.*, **73**, 10 (1961).
12. D. L. Patel and D. R. Gilbert, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1449 (1981).
13. P. Aptel and I. Cabasso, *Desalination*, **36**, 25 (1981).
14. S. Sourirajan, W. L. Thayer, and O. Gutowy, U. S. Patent 4,145,295 (1979).
15. B. Wright, *Adhes. Age*, **14**, 25 (1971).
16. R. E. Kesting, Ger. Offen. 2,619,250 (1976).
17. A. G. Baxter, M. E. Bednas, T. Mathuura, and S. Sourirajan, *Chem. Eng. Commun.*, **4**(4-5), 471 (1980).
18. W. Ueno and N. Minagaiwa, Ger. Offen. 2,104,032 (1971).
19. C. M. Buchanan, R. M. Gardner, R. J. Komarek, S. C. Gedon, and A. W. White, "Biodegradable Polymers and Packaging", ed. by C. Chin et al., p. 133, Technomic, Lancaster, 1993.
20. R. M. Gross, A. Richard, G. D. Gu, D. Eberiel, and S. P. McCarthy, *Plast. Eng.*, **29**, 21 (1995).
21. M. Singh, K. Bala, and P. Vasudevan, *Makromol. Chem.*, **183**, 1897 (1982).
22. R. J. Brewer and W. C. Wooten, U. S. Patent 4,166,809 (1979).
23. R. J. Brewer, P. M. Grant, and R. B. Taylor, U. S. Patent 4,133,783 (1979).
24. K. Landt and P. Neuber, Ger. Offen. 2,412,426 (1975).
25. R. W. Swinehart and A. T. Maasberg, U. S. Patent 2,254,249 (1941).
26. W. Suida, *Montash. Chem.*, **26**, 413 (1905).
27. A. E. Broderick, U. S. Patent 2,682,535 (1954).
28. E. D. Klug and J. S. Tinsley, U. S. Patent 2,517,577 (1950).
29. E. J. Roberts and S. P. Rowland, *Can. J. Chem.*, **45**, 261 (1967).
30. I. Croon, *Svensk Papperstid.*, **61**, 919 (1958).
31. I. Croon and B. Lindberg, *Svensk Papperstid.*, **60**, 843 (1957).
32. I. Croon and E. Flamm, *Svensk Papperstid.*, **61**, 963 (1958).

33. D. E. Hoiness, C. P. Wade, and S. P. Rowland, *Can. J. Chem.*, **46**, 667 (1968).
34. I. Croon and C. B. Purves, *Svensk Papperstid.*, **62**, 896 (1959).
35. I. Croon and B. Lindberg, *Svensk Papperstid.*, **59**, 794 (1956).
36. I. Nehl, W. Wagenknecht, B. Philipp, and D. Stscherbina, *Prog. Polym. Sci.*, **19**, 29 (1994).
37. U. Erler, P. Mischnick, A. Stein, and D. Klemm, *Polym. Bull.(Berlin)*, **29**, 349 (1992).
38. T. Heinze, U. Erler, I. Nehls, and D. Klemm, *Angew. Makromol. Chem.*, **215**, 93 (1994).
39. T. Heinze and K. Roettig, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **15**, 311 (1994).
40. A. Stein and D. Klemm, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 56 (1988).
41. B. Philipp and D. Klemm, *Das Papier*, **49**, 58 (1995).
42. B. Philipp and D. Klemm, *Das Papier*, **49**, 102 (1995).
43. T. Miyamoto, Y. Sato, T. Stribata, and H. Inagaki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2363 (1984).
44. D. Klemm, A. Stein, U. Erler, W. Wagenknecht, I. Nehls, and B. Philipp, "Cellulosics: Materials for Selective Separation and other Technologies", eds. by J. F. Kennedy, G. O. Philipp, and P. A. Williams, p. 221, E. Horwood, New York 1993.
45. B. Philipp, D. Klemm, W. Wagenknecht, M. Wagenknecht, I. Nehls, A. Stein, T. Heinze, U. Heinze, K. Helbig, and T. Camacho, *Das Papier*, **48**, 3 (1995).
46. A. Isogai, A. Ishizu, and T. Nakano, *Sen-i Gakkaishi*, **40**, T504 (1984).
47. I. Nehls, B. Lukanoff, B. Philipp, and A. Zschunke, *Acta Polym.*, **34**, 105 (1983).
48. E. J. Roberts and S. P. Rowland, *Can. J. Chem.*, **47**, 1571 (1969).
49. A. I. Usov, N. I. Nosova, S. I. Firgang, and O. P. Golova, *Polym. Sci., U.S.S.R.*, **1292** (1973).
50. A. I. Usov, N. I. Nosova, S. I. Firgang, and O. P. Golova, *Izv. Akad. Nauk, U.S.S.R, Ser. Khim.*, **11**, 2575 (1974): *Chem. Abst.*, **82**, 112209z (1975).
51. H. Cho, T. Teshirogi, M. Sakamoto, and H. Tonami, *Chem. Lett.*, 595 (1973).
52. T. Teshirogi, H. Yamamoto, H. Sakamoto, and H. Tonami, *Sen-i Gakkaishi*, **35**(12), T525 (1979).
53. T. Teshirogi, H. Yamamoto, H. Sakamoto, and H. Tonami, *Sen-i Gakkaishi*, **36**(12), T560 (1980).
54. Z. I. Kuznetsova, *Izv. Akad. Nauk, U.S.S.R, Ser. Khim.*, **5**, 1101 (1979): *Chem. Abst.*, **91**, 75898m (1979).
55. M. Yalpani, U. S. Pat. 4531,000 (1985).
56. C. Bosso, J. Defaye, A. Gabelle, C. C. Wong, and C. Pederson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (7), 1579 (1982).
57. W. H. Daly and S. Lee, *ACS Symp. Ser.*, **467**, 189 (1991).
58. D. M. Clode and D. Horton, *Carbohydr. Res.*, **19**, 329 (1971).
59. K. Kamide, K. Kowsaka, and K. Okajima, *Polym. J.*, **19**, 231 (1987).
60. H. J. Baer, H. Dautzenberg, and B. Philipp, *Faserforschung und Textiltechnik*, **17**, 551 (1966).
61. C. L. McCormick, T. R. Dawsey, and J. K. Newman, *Carbohydr. Res.*, **208**, 138 (1990).
62. A. Stein, Ph. D. dissertation, Univ. of Jena (1991).
63. W. Wagenknecht, I. Nehls, and B. Philipp, *Carbohydr. Res.*, **237**, 211 (1992).
64. T. Kondo and C. Sawatari, *Polymer*, **35**, 4423 (1994).
65. M. Schaub, G. Wenz, A. G. Wegner, A. Stein, and D. Klemm, *Adv. Mater.*, **5**, 919 (1993).
66. H. H. Schwarz, K. Richau, and D. Paul, *Polym. Bull.*, **25**, 95 (1991).
67. R. L. Whistler and G. A. Towle, *Arch. Biochem. Biophys.*, **135**, 396 (1961).