

# 균질계에서 얻은 셀룰로오스 유도체의 광이성질화 현상 연구

노영란 · 박근호 · 이 수

창원대학교 공업화학과  
(2000년 11월 23일 접수, 2000년 12월 22일 채택)

## Photoisomerization of Cellulose Derivatives Obtained from Homogeneous System

Young-Ran No · Keun-Ho Park · Soo Lee

Dept. of Chemical Technology, Changwon National University,  
#9 Sarim-dong, Changwon, Kyoungnam, 641-773, Korea  
(Received, November 23, 2000 ; Accepted December 22, 2000)

**Abstract** : Cellulose tosylate(CT) was prepared by reaction of cellulose with p- toluenesulfonylchloride in DMAc/LiCl homogeneous system. In order to study a reversible photoisomerization of disperse red 1(DR-1) attached on natural polymer, cellulose tosylate containing DR-1(DR-1/CT adduct) was prepared at 110°C in DMAc, and the changes of UV/Vis spectra of its solutions and thick film were investigated by alternate irradiation technique. From the UV/Vis spectra of DR-1/CT adduct dissolved in cosolvents, such as DMAc, DMAc/THF, DMAc/benzene, and DMAc/chloroform and irradiated with 360 nm and 450 nm lights, we found out changes of UV/Vis spectra were reversible in all solvents systems and we found out changes of UV/Vis spectra were reversible at thick film, also.

**Keywords** : cellulose tosylate, disperse red 1, photoisomerization, homogeneous system.

### 1. 서론

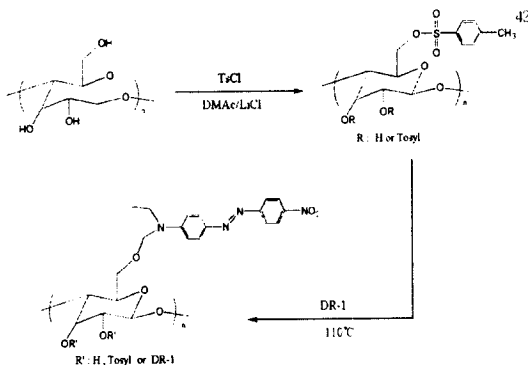
셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부하면서도 재 활용이 가능한 유기물질이지만 천연의 그 자체로는 용도가 한정되어 여러 분야에의 활용이 극히 제한되어 있다. 그러므로 셀룰로오스는 일단 녹여진 후 원하는 제품으로 성형되어야 하는데, 셀룰로오스의 용융온도는 분해온도보다 높으므로 이를 녹이기 위한 방법으로는 현재 용매를 이용한 용해방법 밖에 없다.[1]

셀룰로오스의 균일상 개질을 위한 가장 일반적인 용매 중 하나는 Mc-Cornik 에 의해 처음으로 기술한 N,N-dimethylacetamide(DMAc)/LiCl 계이다. 이것은 여러가지 셀룰로오스 에스테르와 에테르의 합성에 사용되어져 왔다. 활성효과와 보호기 기술을 사용하는 셀룰로오스 균일상 반응에서 생성되는 유용한 중간체인 cellulose p-toluenesulfonates (tosylates) 는 치환체의 분포특성과 전체 치환도(DS)에 의존하는 화학적 안정도 뿐만 아니라 DMAc/LiCl 에서

0.4~2.3 넓은 DS 범위내에서 유기-용해성 cellulose tosylate의 균일 합성이 가능해 졌다.[2]

이차 비선형 광학 특성을 나타내는 chromophore 를 고분자에 도입하는 방법으로는 guest host system, crosslinked system, main chain system, side chain system 등이 알려져 있으며, 아조벤젠기를 side chain으로 도입한 고분자의 경우는 정보 저장 및 상온에서 유발되어지는 이방성 구조 및 cis-trans 이성질화를 이용해 전기 광학적인 현상에 적용이 많이 되어지고 있다.[3] 이런 물질들은 높은 화학적 안정성을 가지고 있을 뿐만 아니라 높은 nonlinear susceptibility를 가지고 있고 물성의 저하 없이 기록의 재생, 삭제가 다양하게 반복될 수 있는 특징을 가지고 있다. 또한 고분자에 아조 염료를 함유하고 있는 광학물질들은 dynamic holography와 광 스위치 및 optical harmonic generation용으로도 많이 사용되어지고 있다.[4]

본 연구에서는 Scheme 1에 나타낸 바와 같이 DMAc/LiCl을 사용한 셀룰로오스 균질계에서



Scheme 1. Preparation of DR-1/CT adduct.

cellulose tosylate를 합성하고, 이를 back bone으로 아조기를 포함하는 Disperse Red 1 (DR-1)을 side chain system으로 도입하여 얻은 셀룰로오스 유도체를 UV, FT-IR 을 통해 분석하였다. 반응 조건에 따른 DR-1의 도입량을 측정하였고, 이 고분자를 용액상에서 광조사에 따른 *cis-trans*의 가역적인 광이성질화 현상과 용매 변화에 따른 흡광도 변화, 인지질이 광이성질화에 미치는 영향도 조사하였으며, 필름을 제작하여 필름상에서의 광이성질화를 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

합성에 사용된 셀룰로오스(DP 850)는 Buckeye사의 제품을 사용하였고, 용해시 용매는 동양화학의 1급 N,N-dimethylacetamide(DMAC)와 덕산약품의 lithium chloride(LiCl)을 사용하였다. 토실화에는 용매로 동양화학의 1급 triethylamine(TEA)과 동양화학의 DMAC를, 일본 Junsei사의 특급 4-toluenesulfonyl chloride(TsCl)을 정제 없이 사용하였다. 염료는 Aldrich사의 Disperse Red 1(dye content 95%, DR-1)을 사용하였고, 반응시 첨가된 potassium hydroxide(KOH)는 동양화학의 1급 시약을 사용했다. 세척시에는 덕산약품 공업용 에탄올을 사용하였다. 또 광이성화 현상을 위해 사용된 용매로는 동양화학의 DMAC, Hayashi Pure Chemical사의 1급 tetrahydrofuran(THF), 동양화학의 1급 클로로포름, 동양화학 1급의 벤젠을 사용하였다.

본 연구에 사용된 물질의 분석에는 Shimadzu사의 UV-2100을 사용하였으며, FT-IR은 Nicolet사의 IMPACT 410을 사용하였다. 광조사에는 미국 ORIEL사에서 제작한 Xe/Hg 500 W 램프와 450

nm 및 360 nm 필터를 사용하였다. 광조사는 용액의 경우 밀봉한 석영셀에 Xe/Hg 램프와 약 40 cm의 거리를 유지시키면서 450 nm 필터를 부착해 5분간 광조사를 한 후 UV/Vis spectroscopy를 사용해 흡광도를 측정하였으며, 다시 360 nm 필터를 부착 후 동일 장치에서 역시 흡광도를 측정해 변화를 관찰하였다.

### 2.2. DR-1을 함유한 cellulose tosylate 제조

500 mL 3구플라스크에 셀룰로오스 17.2 g과 DMAC 400 mL를 넣어 160°C에서 1 시간 교반시킨 후 100°C로 낮추어 LiCl 35 g을 천천히 가하고, 셀룰로오스가 완전히 녹을 때까지 상온에서 24 시간 교반하였다.

셀룰로오스의 토실화에서 첫 번째로 셀룰로오스가 완전히 녹은 후 DMAC에 혼합한 TEA 86 mL를 넣고 교반 시키면서 8°C로 냉각시켰다. 냉각 후 30 분 이내에 TsCl 17 g을 DMAC 21.5 mL에 녹여 적가하였다. 24시간 교반 후, 얼음물에 침전시키고, 증류수와 에탄올로 여러 번 세척하였다. 아세톤에 재용해 시켜 증류수에 재침전하고, 증류수와 에탄올로 여러 번 세척한 뒤 감압 여과하여 50°C, 600 mmHg하의 진공건조기에서 7일간 건조하여 21 g의 cellulose tosylate(DS=1.12)를 얻었다. 그리고, 두 번째 실험은 셀룰로오스가 완전히 녹은 후 DMAC에 혼합한 TEA 86mL를 넣고 교반 시키면서 8°C로 냉각시켰다. 냉각 후 30분 이내에 TsCl 35 g을 DMAC 52 mL에 녹여 적가하였다. 24시간 교반 후, 얼음물에 침전시키고, 증류수와 에탄올로 여러 번 세척하였다. 아세톤에 재용해 시켜 증류수에 재침전하고, 증류수와 에탄올로 여러 번 세척한 뒤 감압 여과하여 50°C, 600 mmHg하의 진공건조기에서 7일간 건조하여 34 g의 cellulose tosylate(DS=1.58)를 얻었다. DS는 Table 1에 나타낸 S의 함량을 이용하여

Table 1. Elemental Analysis of Cellulose Tosylate

	S(%)	Cl(%)	DS <sub>Tosyl</sub>
CT 1	10.70	0.40	1.12
CT 2	12.47	0.43	1.58

Table 2. Conversion of Cellulose Tosylate

	Cellulose	TsCl	Conversion(%)
CT 1	17.2g	17g	59.10(21g/35.53g)
CT 2	17.2g	35g	78.96(34g/43.06g)

아래의 식으로 구하였다. Table 2에는 cellulose tosylate의 conversion을 나타내었다.

$$DS = \frac{162 \cdot S}{32.02 \cdot 100 - 154.15 \cdot S}$$

여기서, S=sulfur content(%)

DR-1과 cellulose tosylate의 반응은 건조된 cellulose tosylate(DS=1.58) 1.5 g 분말을 DR-1 7.5 g, DMAc 73.5 g과 KOH 0.0745 g을 미량의 증류수에 녹여 첨가하여, 110°C 질소분위기 하에서 12, 24 및 36 시간 반응시켰다. 이를 증류수에 침전시킨 후, 에탄올로 수차례 세척하여 미반응 DR-1을 완전히 제거하였다.

### 2.3. Film 제조 및 용액상에서의 광이성질화 현상

DR-1/CT adduct를 용매 DMAc에 완전 용해 후 유리기판 위에 얇은 필름상으로 제작 후 상온에서 24 시간, 진공건조기에서 48 시간 완전 건조 후 450 nm 필터 및 360 nm 필터를 이용하여 5 분씩 광조사를 한 후 흡광도 변화를 관찰하였다. 광이성질화 현상을 측정하기 위해 UV/Vis spectroscopy를 사용해 측정하였다. 용액상에서는 DR-1/CT adduct를 용매로서 DMAc 단일용매와 DMAc/벤젠, DMAc/클로로포름 및 DMAc/THF 혼합용액(1:1 v/v)을 사용해 각 용매에 따른 광이성질화 현상을 관찰하였다. 인지질 첨가시 광이성질화 현상도 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 시료의 분석

Fig. 1은 셀룰로오스와 cellulose tosylate IR 스펙트럼 피크이다. Cellulose tosylate에서 3500 cm<sup>-1</sup> 부근의 넓은 피크는 셀룰로오스의 -OH기로 완전히 토실화가 되지 않은 것으로 생각되어진다. 또 1364 cm<sup>-1</sup> 피크와 1177 cm<sup>-1</sup> 피크는 tosyl ester의 -SO<sub>2</sub> 기로 p-toluenesulfonyl chloride가 도입된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 DR-1이 도입된 cellulose tosylate IR 스펙트럼 피크로 1764 cm<sup>-1</sup>에서 니트로화물의 -NO<sub>2</sub> 신축진동 피크와 1244 cm<sup>-1</sup>에서 아민의 -C-N 신축진동 피크가 나타나는 것으로 보아 아조 화합물인 DR-1이 도입된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 cellulose tosylate에 DR-1을 반응시킨 것으로서 반응온도 110 °C에서 각각 반응시간을 12시

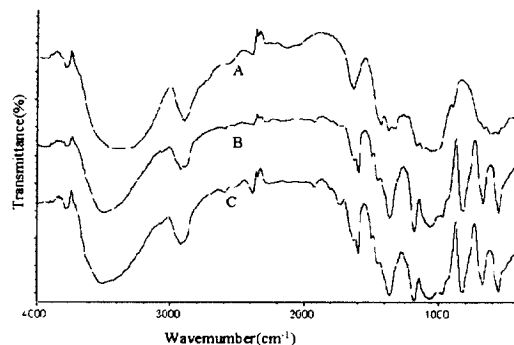


Fig. 1. FT-IR spectra of (A) cellulose, (B) cellulose tosylate(DS=1.12), and (C) cellulose tosylate(DS=1.58).

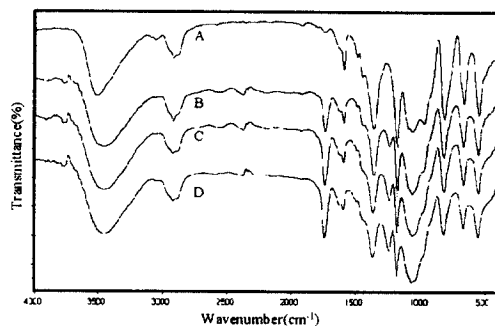


Fig. 2. FT-IR spectra of (A) cellulose tosylate, (B) DR-1/CT(12hr), (C) DR-1/CT(24hr), and (D) DR-1/CT(36hr).

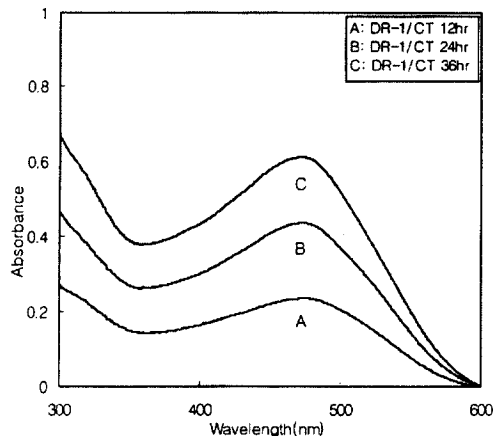


Fig. 3. UV/Vis spectra of DR-1/CT adduct in DMAc.

간, 24시간 및 36시간으로 변화시켜 UV/Vis 흡광도 곡선을 관찰한 것이다. 반응온도 110 °C에서 반응시간 12 시간일 때는 472.4 nm에서 흡광도 0.235의 최고점 흡광도를 36 시간 반응에서는 473.3 nm에서

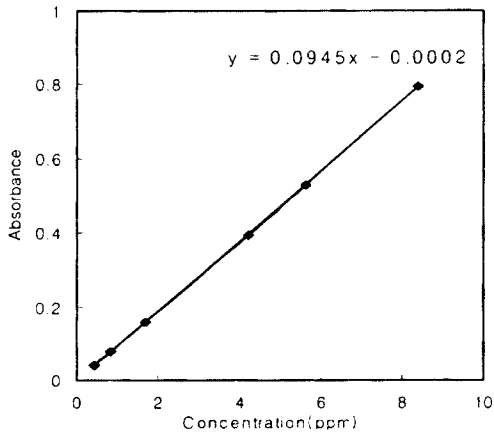


Fig. 4. Calibration curve of DR-1 in DMAc.

0.437의 최고점 흡광도를 가지고, 72시간 반응에서는 473.3 nm에서 0.612의 최고점 흡광도를 가지는 것을 볼 수 있다. Fig. 4는 Beer-Lambert법칙에 의한 DR-1의 검량선이고, 반응시간에 따른 DR-1의 도입량을 보면, 110 °C 반응온도에서 반응시간 12 시간에는 염료함량이 DR-1이 도입된 cellulose tosylate 1 g당 2.167 mg 이고, 24 시간의 경우는 3.933 mg 이고, 36시간의 경우는 5.496 mg 이다. 반응시간이 길어질수록 염료의 도입량이 증가함을 알 수 있었다. 이와 같이 IR, UV/Vis 등의 분석 장치를 이용하여 cellulose tosylate의 합성과 광학적 특성이 있는 물질로 알려진 DR-1의 도입을 확인하였다.

3.2. DR-1을 함유한 cellulose tosylate 용액상에서의 광이성질화 현상

Fig. 5의 벤젠을 용매로 한 경우에는 450 nm 광

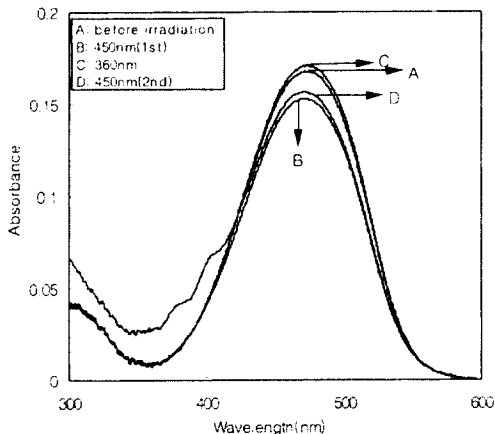


Fig. 5. UV/Vis spectra changes of the DR-1 by light irradiation(5 min.) in benzene.

조사에서 약 0.015정도로 흡광도가 감소하는 것을 볼 수 있고, 다시 360 nm 광조사 에서는 흡광도가 0.170로 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 다시 4500 nm에서 광조사 시에는 흡광도가 0.157으로 감소하여 DR-1은 광조사에 따른 흡광도 변화가 가역적으로 발생함을 알 수 있었다. 하지만 용매를 클로로포름을 사용하여 DR-1의 흡광도 변화를 관찰한 결과 흡광도 변화가 가역적으로 발생하지 않음을 알 수 있었다. 용매를 DMAc와 THF 사용하였을 때도 역시 DR-1의 광이성질화가 관찰되지 않았다. 여기에서 볼 수 있듯이 DR-1자체 만으로도 가역적인 광이성질화 현상은 분자 구조, 온도, 용매 등의 광이성질화 현상을 발생시키는 주요 변수 중에서 용매에 의존성이 있는 것으로 사료되어진다. 즉 아조기의 이중결합이 용매의 종류에 의해 변화하는 폭과 간섭 현상의 발생 여부가 결정되어 지는데 중요한 역할을 한다고 할 수 있다.

Fig. 6는 단일 용매 DMAc에 시료를 넣은 용액의 흡광도 변화를 관찰한 것이다. 처음 450 nm에서 광조사 후 흡광도는 0.540로 광조사 전에 비해 0.070정도 저하되었고, 360 nm에서 5 분 광조사 후에는 0.635의 흡광도가 되었다. 그후 다시 450 nm의 광조사 후에는 0.540로 처음 450 nm 광조사 시의 흡광도로 복원이 되었다. 혼합용매 중 DMAc/클로로포름(1:1 v/v)만 광이성질화 회복력이 다소 떨어졌다. 이것은 DR-1이 도입된 cellulose tosylate는 클로로포름 용매에서 아조기의 cis-trans변환이 간섭으로 인해 회복력이 다소 떨어지는 것으로 사료된다.

Fig. 7은 DMAc에 시료를 완전히 용해 후 인지질을 0.1 ml를 취해 혼합하여 광이성질화 현상을 관찰한 것이다. 광조사 전의 흡광도는 인지질을 첨가

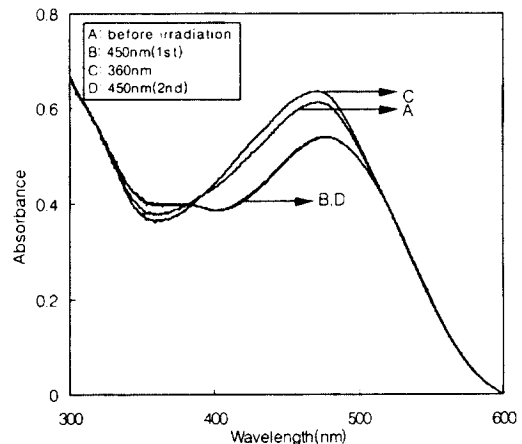


Fig. 6. UV/Vis spectra changes of DR-1/CT adduct by light irradiation(5 min.) in DMAc.

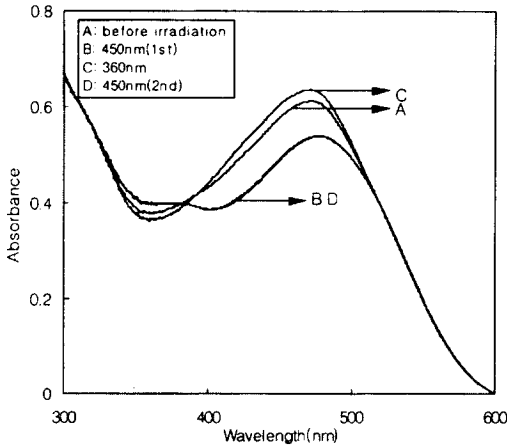


Fig. 7. UV/Vis spectra changes of DR-1/CT adduct by light irradiation(5 min.) in DMAc and phospholipid.

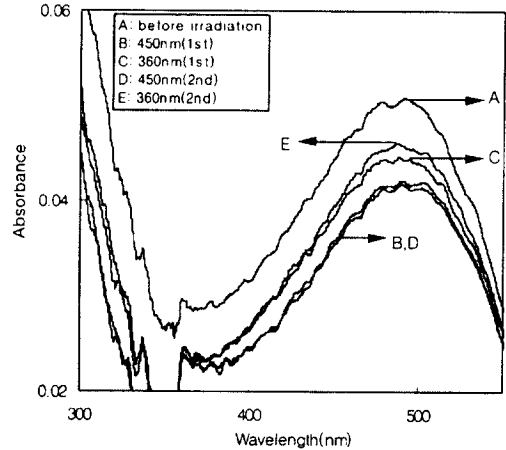


Fig. 8. UV/Vis spectra changes of DR-1/CT adduct film by light irradiation(5 min.).

하지 않은 경우의 흡광도 보다 0.036 감소한 0.570였고, 450 nm 광조사 후 흡광도는 0.5101로 감소하고, 360 nm 광조사 후 0.600로 증가하고, 다시 450 nm 광조사 후 0.510로 흡광도가 회복되었다. 광 조사전의 흡광도 감소는 DR-1이 포함된 cellulose tosylate의 농도가 감소한 것이 원인으로 인지질 첨가하지 않은 DMAc 용매의 경우 흡광도 변화 폭은 0.094 이고, 인지질 첨가한 경우는 0.089 흡광도 변화를 보였다. 본 실험에서는 용액상에서 인지질의 영향은 거의 없는 것으로 사료된다.

3.3. Film상에서의 광이성질화 현상

Fig. 8은 필름상태에서의 광이성질화 현상에 대한 흡광도 변화 곡선이다. DR-1/CT adduct를 용매 DMAc에 완전 용해 후 유리기판 위에 얇은 필름으로 제작 후 상온에서 24 시간, 진공건조기에서 48 시간 완전 건조 후 450 nm 필터 및 360 nm 필터를 이용하여 5 분씩 광조사를 한 후 흡광도 변화를 측정 한 것이다. 450 nm 필터를 이용하여 5분간 광조사를 먼저 하였다. 광조사 후에는 흡광도가 0.041로 광조사 전에 비해 대폭 하락하였고, 360 nm를 5 분 광조사 후에는 0.046로 약간 상승하였다. 그리고, 광이성질화 현상을 확인키 위해 다시 450 nm로 5 분간 광조사 후에는 0.043으로 흡광도가 감소하였고, 다시 360 nm로 광조사 후에는 0.047로 처음의 360 nm 광조사때 보다 약간 높은 흡광도를 보였다. 필름상태에서도 광이성화 현상이 관찰되어졌다. 용액뿐만 아니라 필름상에서도 광이성화 현상이 관찰됨에 따라 DR-1은 광이성화에 중요한 영향을 끼치는 인자인 용매뿐만 아니라 그 자체 구조로도 광이성

화 현상이 발생되고 있음을 알 수 있다.

4. 결론

셀룰로오스를 DMAc/LiCl 균질상에서 개질하여 cellulose tosylate를 얻었고, 이를 back bone으로 하여 chromophore인 DR-1을 side chain system으로 합성하였다. DR-1이 도입된 cellulose tosylate의 광조사에 따른 광이성질화 현상을 확인하기 위해 용액 상태, 필름 상태에서 흡광도 변화를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 셀룰로오스를 DMAc/LiCl 균질계에서 토실화를 하여 DS가 1.12, 1.58인 cellulose tosylate를 각각 21 g과 34 g을 얻었다.
2. DR-1을 천연고분자 유도체인 cellulose tosylate에 side chain으로 도입하였고, 이것을 IR, UV/Vis 분석 장치를 통해 분석한 결과 고분자 backbone 1 g당 각각 2.167 mg, 3.933 mg, 5.496 mg의 염료가 도입되었다.
3. DR-1이 도입된 cellulose tosylate를 용액 상태에서 광조사를 한 결과 DMAc 단일용매, 혼합용매 DMAc/벤젠과 DMAc/THF에서는 광이성질화가 잘 관찰되고 회복력도 우수하였으나, DMAc/클로로포름의 경우만 회복력이 다소 떨어졌다. 이것으로써 가역적인 광이성질화 현상은 용매에 의존을 한다고 할 수 있다.
4. 인지질 첨가에 따른 흡광도의 변화는 첨가하지 않았을 때와 거의 차이가 없으며, 용액상에서는 인지질의 영향이 거의 없는 것으로 사료된다.

5. DR-1/CT adduct를 필름으로 제조한 경우는 450 nm, 360 nm 에서 광조사 후 흡광도 변화를 관찰한 결과 가역적인 광이성질화 현상이 잘 관찰되었다.

### 참고문헌

1. Y. K. Hong, Y. B. Ban, S. M. Jo, and W. S. Lee, *J. Kor. Fiber Soc.*, **30**, 36(1993).
2. T. Heinze, K. Rahn, M. Jaspers, and H. Berghmans, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1891 (1996).
3. S. Hvilsted, M. Pedersen, N. C. R. Holme, and P. S. Ramanujam, *Am. Chem. Soc.*, **39**, 298(1998).
4. A. V. Lnrchev, A. N. Simonov, V. P. Shibaev, and A. I. Stadhanov, *Am. Chem. Soc.*, **39**, 274(1998).
5. D. S. Jung, K. H. Park, and S. Lee, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **16**, 273(1999).