

비닐기를 함유한 셀룰로오스 아세테이트의 합성 및 비닐 단량체와의 그래프트 공중합

이 수[†] · 김 진 우 · 오 영 세* · 이 화 섭**

창원대학교 공업화학과, *한일합섬 기술연구소, **한국과학기술연구원
(1996년 8월 12일 접수)

Graft Copolymerization of Vinyl Monomers on Cellulose Acetate Containing Vinyl Groups

Soo Lee[†], Jin Woo Kim, Young Se Oh*, and Haw Sup Lee**

Dept. of Chemical Technology, Changwon National University

*R & D Center, Hanil Synthetic Fiber Co., Ltd., **KIST

(Received August 12, 1996)

요 약: 부분 가수분해되어 free hydroxyl기를 함유하고 용해성이 우수한 셀룰로오스 아세테이트(HCA)를 allyl isocyanate(AIC)와 반응시켜 urethane linkage를 통한 비닐기를 직접 도입한 후, 이를 여러 비닐 단량체(AN, AM 및 AA)와 여러 종류의 개시제 및 반응 조건 하에서 그래프트 공중합을 실시하였다. 얻은 HCA-AIC adduct의 비닐기 함량은 0.6~1.0 meq/g이었다. 개시제에 대한 그래프트 수율은 AIBN<BPO<KPS의 순이었으며, 비닐 단량체에 대한 수율은 AN<AA<AM의 순으로 증가하였다. HomoPAN을 함유한 그래프트 공중합 가교 blend film의 저장 탄성율은 HCA 또는 HCA 필름보다 감소하였다. 온도에 따른 $\tan \delta$ 의 변화로부터 homopAN을 함유한 가교 blend film의 T_g 의 감소를 확인할 수 있었으며, 가교 blend film에 함유된 PAN 단일중합체는 그래프트 공중합체에 단순히 분산되어 있는 것이 아니라, 강한 물리적 결합을 가지고 존재하는 것으로 판단된다.

ABSTRACT: Partially hydrolyzed cellulose acetate (HCA), which contains enough free hydroxyl groups and exhibits good solubility in most organic solvents, was reacted with allyl isocyanate (AIC) in pyridine to introduce polymerizable vinyl groups (0.6~1.0 meq/g) through urethane linkage. And, graft copolymerization with several vinyl monomers was also carried out with various initiators. The effect of the types of initiators on the graft yield was very significant and in the order of AIBN<BPO<KPS. Graft yield was also varied with the types of monomers (AN<AA<AM) in this system. The storage modulus of the crosslinked blend film was less than that of HCA-AIC adduct film. Judging from the change of $\tan \delta$ curves, T_g of the crosslinked blend film was also reduced. Different from the simple solution blend of HCA and homoPAN, it was thought that PAN homopolymer in the crosslinked blend film was not simply dispersed but combined through strong physical interaction.

Keywords: vinyl containing cellulose acetate, graft copolymerization, in-situ blending.

서 론

셀룰로오스는 자연에 매우 풍부하며, 값도 비교적 저렴하고, 열적·기계적 성질이 우수하며, 쉽게 염색되는 장점으로 인하여 섬유용 재료로써 각광을 받고 있다. 그러나, 일반 용매에 잘 용해되지 않아 방사가 용이하지 않으며, 가소성과 치수안정성이 낮아 착용시 잘 구겨지는 단점이 있다. 이러한 성질을 개선하기 위하여, 물리적 또는 화학적으로 셀룰로오스의 구조를 바꾸어야 할 필요성을 가지고 있다. 물리적 개질로는 팽윤 또는 regeneration의 방법이 있으며, 화학적 개질로는 셀룰로오스의 hydroxyl기를 에스테르화나 에테르화 등을 통하여 치환하여, 수소결합을 제거하여 용해가 쉽도록 하는 방법, 다관능성기를 가진 화합물과 반응시켜 가교에 의한 치수안정성을 향상시키는 방법, 성능이 우수한 합성고분자를 셀룰로오스에 그래프트시켜서 두 고분자의 우수한 성질을 갖도록 하는 방법 등이 알려져 있다.

셀룰로오스에 그래프팅하는 방법은 라디칼,¹⁻⁴ 양이온,^{5,6} 또는 음이온에⁷⁻⁹ 의한 그래프팅 및 radiation을 이용하여 셀룰로오스에 active site를 도입하여 비닐 단량체를 중합하는 방법,¹⁰⁻¹² 고리화합물의 단계개환 중합¹³⁻¹⁶ 및 말단에 반응성기를 함유한 고분자를 셀룰로오스에 직접 결합시키는 방법¹⁷⁻¹⁹ 등 매우 다양한 방법으로 전개되어 왔다.

비닐 단량체의 라디칼에 의한 그래프팅에 관한 연구는 Ce (IV)를 이용한 경우가 대부분이다. 또한, Ce (IV) 이외에도 Mn (III)²⁰ 또는 Mn (IV) 이온,^{21,22} 오존-산소 혼합물,²³ dimethylaniline-Cu(II),²⁴⁻²⁶ aryl diazonium,^{27,28} periodate 이온²³ 등을 이용하여 셀룰로오스에 라디칼을 도입하고 비닐 단량체를 그래프팅한 경우도 문헌에 보고되고 있다. 이러한 그래프팅 방법은 셀룰로오스 자체뿐만 아니라, 화학적으로 1차 개질된 셀룰로오스 치환체, 예를 들면, cyanoethylated, carboxymethylated, carbamoyl-ethylated, phosphorylated 및 acetylated 셀룰로오스에도 적용이 가능하다. 그러나, 일차 hydroxyl기를 함유한 셀룰로오스 및 유도체에 비닐기를 도입한 후 다른 비닐 단량체와의 라디칼 개시제에 의한 그래프팅에 관한 연구는 거의 발표된 바가 없다. 현재까지 알려진 내용은 지방족 및 방향족 hydroxyl기를 가지

고 있는 합성고분자 및 셀룰로오스와 같은 천연고분자에 acrylic acid chloride,³⁰ methacryloyl-ethyl-enimine³¹ 및 2-diallylamino-4,6-dichloro-s-triazine³² 등과 반응시켜 비닐기를 도입한 후 styrene과 함께 그래프트 공중합시킨 예가 발표되었을 뿐이며, 셀룰로오스에 *N*-methylolacrylamide를 산성 촉매하에서 반응시켜서 acylamidomethylated 셀룰로오스를 얻는 것도 수율은 낮으나 가능하다고 보고된 바가 있다.³³ 하지만, 염기하에서 반응하면 Michael 반응이 일어나, 비닐기를 셀룰로오스에 도입할 수 없다.

그러므로, 본 연구에서는 일차적으로 셀룰로오스 아세테이트 (치환도=2.7)에 반응성을 증가시키기 위해 부분 가수분해시켜, 일차 hydroxyl기를 함유하고 용해성이 우수한 셀룰로오스 아세테이트 (HCA, 치환도=2.2)를 제조하고, 이렇게 제조된 HCA를 비닐기를 함유한 isocyanate인 allyl isocyanate (AIC)와의 반응을 실시하여 urethane linkage를 통한 비닐기를 직접 도입하였으며, 이를 acrylonitrile (AN), acrylamide (AM), 및 acrylic acid (AA) 등 여러 비닐 단량체와 다른 라디칼 개시제 조건하에서 그래프트 공중합하여 개시제 영향 및 얻은 최종 HCA 공중합체와 중간 adduct의 물성을 thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction, rheovibron 및 scanning electron microscopy (SEM), 핵자기공명, 적외선분광법 등을 이용하여 분석하였다. 또한, HCA-AIC adduct를 사용하여 *in situ* 그래프팅 방법으로 단일중합체를 함유한 가교 blend film의 제조도 실시하였다.

실험

시 약. 셀룰로오스 아세테이트는 Sigma사 제품을 그대로 사용하였으며, 중합용 단량체인 AN 및 AA는 Aldrich 1급 시약을 질소하에서 감압증류하였으며, 개시제인 AIBN은 메탄올에서 재결정하였으며, AM, AIC, BPO, KPS와 18-crown-6는 Aldrich 1급 시약을 정제없이 사용하였다. 그 외 용제를 포함하여 다른 시약은 일제 Junsei 1급 시약이었으며, 재정제 과정을 거치지 않고 사용하였다.

측정방법. ¹H 및 ¹³C NMR spectra는 Bruker WP-200 spectrometer를 사용하여 DMSO-*d*₆ 용제

에 시료를 녹여 60 °C에서 측정하여 얻었고, chemical shift는 tetramethylsilane을 기준으로 down field로 이동된 δ 값을 ppm으로 표시하였다. IR spectra는 시료를 KBr로 pellet를 만들어 Jasco IR-700 spectrophotometer를 사용하여 분해능 4 cm^{-1} , 주사회수 64회로 얻었으며, 그래프트된 공중합체, 가교 필름 및 가교 blend film의 성질은 Rigaku D/Max-2200 X-ray diffractometer (35 kV, 20 mA, Cu- K_{α} ray), Orientec DDV-OIFP Rheovibron (11 Hz, 25-250 °C) 및 DuPont N9900 열분석기 (승온속도 10 °C/min)를 사용하여 조사하였다. 또한, Jeol JSM 6400 scanning electron microscope를 사용하여 그래프트된 공중합체 및 가교 blend film의 표면 형태를 조사하였다. 이차 개질된 셀룰로오스 아세테이트의 acetyl기의 치환도 (DS, degree of substitution)는 ^1H NMR spectrum의 acetyl proton과 glucose proton의 적분면적을 이용하여 다음식으로 계산하였다.

Acetyl DS

$$= \frac{10 \times (\text{acetyl proton의 면적})}{3 \times (\text{glucose proton의 면적}) + (\text{acetyl proton의 면적})}$$

그래프트 수율은 다음 식에 의하여 산출하였다.

그래프트 수율 (%)

$$= \frac{\text{그래프트 공중합체 무게} - \text{기본 중합체 무게}}{\text{기본 중합체 무게}} \times 100$$

셀룰로오스 아세테이트의 부분 가수분해. 20 g의 건조된 셀룰로오스 아세테이트를 120 mL의 초산과 40 mL의 물이 든 300 mL 플라스크에 넣어 분산시킨 후, 진한 염산 5 mL를 20 °C에서 30분간 서서히 가한다. 30 °C에서 24시간 반응시킨 후, 100 mL의 물을 첨가하고 1.5 L의 메탄올과 물로써 세척하고 40 °C 진공오븐에서 24시간 건조하여 18.5 g의 부분 가수분해된 HCA를 얻었다. HCA의 분석 결과는 아래와 같았다. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 333K): 1.8-2.1 (acetate CH_3), 3.2-3.9 (glucose $\text{CH}_2\text{-OH}$ and $\text{CH}_2\text{-OAc}$), 3.9-4.7 (glucose C-1, C-4, C-5 pro-

tons), 4.7-5.5 (glucose C-2, C-3 protons). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 333K): 20.2, 20.5 (acetate CH_3), 59.3 (glucose C-6), 62.2 (acetylated C-6), 71.5 (C-2, C-3, C-5), 74.8 (acetylated C-2), 79.7 (glucose C-4), 99.3 (acetylated C-1), 102.3 (glucose C-1), 168.9, 169.2, 170.2 (acetyl C=O). IR (KBr): 1755 (ester), 3503 cm^{-1} (-OH).

HCA와 Allyl Isocyanate의 반응. 10 mL의 피리딘 또는 DMF에 1 g의 부분 가수분해된 HCA를 용해시킨 후, 25 °C에서 1 g의 AIC를 syringe로 가하고, dibutyltin dilaurate (T-12)를 촉매로 가한다. 적절한 온도 (60~80 °C)에서 12시간 반응시킨 후, 20 mL의 메탄올에 침전시킨다. 감압여과하고 메탄올로써 수차례 세척하고 40 °C 진공오븐에서 24시간 건조하여 비닐기가 도입된 셀룰로오스 치환체 (HCA-AIC adduct)를 얻는다.

그래프팅 실험. 0.50 g의 HCA-AIC adduct를 15 mL의 DMF에 녹이고 1.5 mole% (전단량체에 대한 농도) KPS와 3.0 mole%의 18-crown-6을 5 mL의 물에 녹여 첨가한 후 70 °C에서 5분간 라디칼 생성을 위해 방치한 후 계산된 양의 비닐 단량체 (AN, AM 및 AA)를 첨가하고 24시간 중합시킨 후 500 mL의 메탄올에 침전시킨다. 감압여과하고, 메탄올로 수차례 세척하고, 40 °C 진공오븐에서 24시간 건조한다. 또한, 가능한 경우 생성 그래프트 공중합체로부터 반응 중 수반된 비닐 단량체의 단일중합체를 100 mL의 적절한 용제로 Soxhlet 추출법으로 제거한 후 순수한 그래프트 공중합체를 얻는다. BPO와 AIBN을 개시제로 사용한 경우도 다른 조건은 같았으며, 용제로 15 mL의 DMF만을 사용하였다.

In situ 그래프팅에 의한 가교 필름 및 Blend Film의 제조. 0.50 g의 HCA-AIC adduct를 10 mL의 DMF에 녹이고, 1.5 mole% (전단량체에 대한 농도) KPS를 1 mL의 물에 녹여 첨가한 후, 70 °C에서 2분간 라디칼 생성을 위해 방치한 후 0.50 g의 AN을 첨가하고 Teflon으로 제조한 직경 10 cm의 Petri dish에 부은 다음 유리판으로 덮어서 70 °C 오븐에서 12시간 반응시킨 다음, 유리판을 제거하고 40 °C 진공오븐에서 용제를 완전히 제거한다. 중합된 필름을 분리하여 메탄올로 세척하고 말려서 PAN 단일중합

체를 함유한 가교 blend film을 제조하였으며, 단순 가교 필름은 앞의 가교 blend film을 300 mL DMF에 2일 동안 담그어 homoPAN을 제거한 후, 팽윤된 필름을 메탄올로 DMF를 제거하여 40 °C 진공오븐에서 24시간 건조하였다.

결과 및 고찰

셀룰로오스 아세테이트의 부분 가수분해. 시판 셀룰로오스 아세테이트 (D.S.=2.7)는 아세톤, 피리딘, THF, DMSO, DMF 등의 용제에 가용이어서 이러한 용제 속에서의 homogeneous한 화학 반응을 통하여 개질할 수 있으나, glucose unit 당 free한 일차 hydroxyl기가 너무 적기 때문에 부분적으로 acetyl기를 가수분해하여 D.S.=2.2 정도인 HCA로 만든 후 개질반응을 실시하였다. 초산용액에서의 염산에 의한 가수분해 과정은 매우 단순하나, 가수분해가 과다하게 일어날 경우 일반 유기용제에 불용인 regenerated 셀룰로오스가 생성되기 때문에 세심한 주의가 필요하다. 즉, 반응 중간에 수차례 sampling을 통하여 아세톤에 불용일 때까지만 가수분해시켜야 한다. 이렇게 얻은 HCA는 여전히 피리딘, DMSO, DMF에 가용이었다. Fig. 1(A)의 IR spectrum 분석 결과, HCA는 가수분해 전의 셀룰로오스 아세테이트에 비해 1755 cm^{-1} 의 ester $\text{C}=\text{O}$ 및 2950 cm^{-1} 의 C-H stretching band는 줄어들었으며, 3500 cm^{-1}

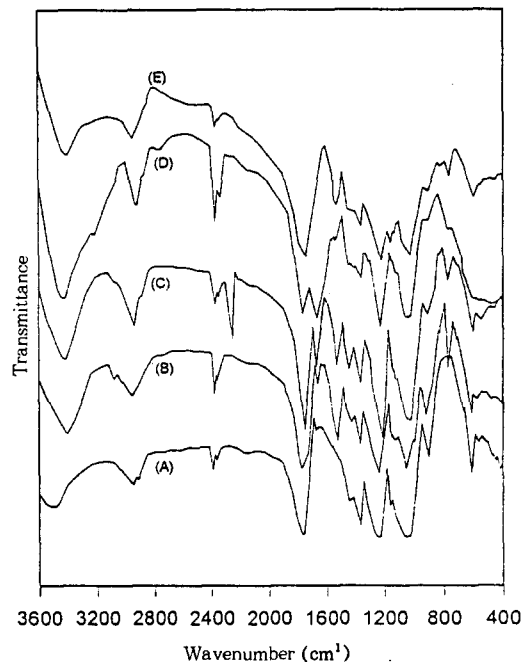
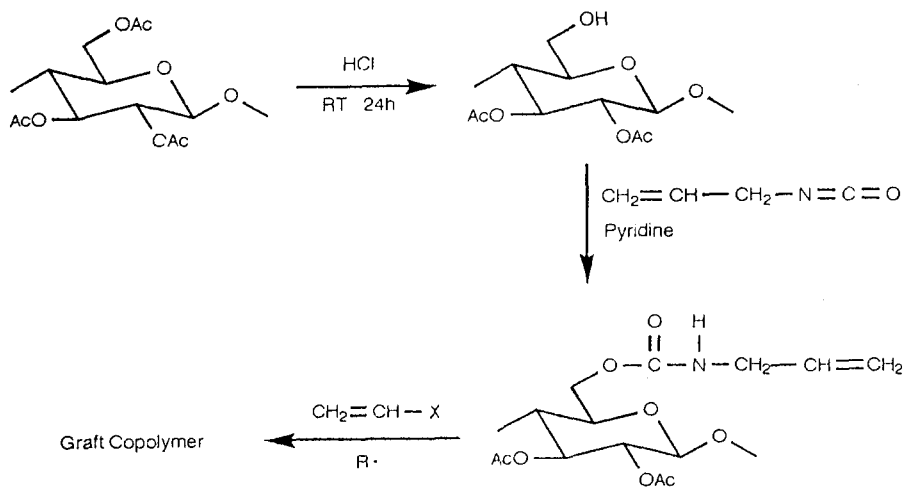


Figure 1. Infrared spectra of (A) HCA, (B) HCA-AIC adduct, (C) HCA-AIC-g-PAN, and (D) HCA-AIC-g-PAA.

의 O-H stretching band는 약간 증가함을 보였다. Fig. 2(A)에 있는 HCA의 ^1H NMR spectrum은 acetyl proton의 확인은 가능하였으나, glucose의 proton의 자세한 분석은 용이하지 않았다. 그러나,



Scheme 1. Graft copolymerization of vinylic monomer onto HCA-AIC adduct.

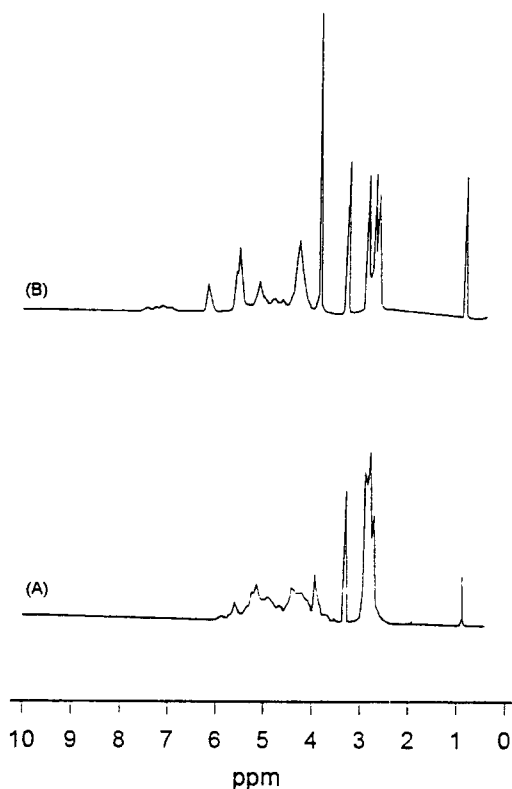


Figure 2. ^1H NMR spectra of (A) HCA and (B) HCA-AIC adduct ($\text{DMSO}-d_6$, 333K).

면적적분에 의한 acetyl기의 치환도 계산에는 매우 유용하였으며 그 결과 DS는 2.2였다. HCA의 ^1H 및 ^{13}C NMR spectrum의 특정 피이크는 실험 부분에 자세히 밝혔다.

부분 가수분해된 HCA와 Allyl Isocyanate의 반응. Scheme 1에 있는 바와 같이, 1g의 HCA와 1g의 AIC의 반응은 피리딘 용액하에서 80°C , 12시간에 1 meq/g 정도의 비닐기를 함유한 셀룰로오스 치환체를 얻을 수 있었다.

또한, Table 1에 나타난 바와 같이 HCA의 무개에 대해 2배의 AIC를 사용하여도 HCA에 도입된 비닐기의 함량은 증가하지 않았다. 특이한 결과는 12시간 이상의 반응에서는 오히려 비닐기의 도입이 줄어들고 있는데 이는 HCA에 도입된 우레탄결합이 시간이 진행됨에 따라 분해되기 때문으로 판단된다.

비닐기의 도입은 Fig. 1(B)의 IR spectrum에서와

Table 1. Reaction of Allyl Isocyanate with HCA^a

HCA ^b (g)	AIC (g)	temp. ($^\circ\text{C}$)	time (h)	weight gain (g)	allyl bound (meq/g)
(1)	(1)				
1.008	1.008	60	24	0.146	0.460
1.003	1.003	80	12	0.316	1.000
0.995	0.995	80	18	0.239	0.763
0.992	0.992	80	24	0.207	0.662
1.010	1.010	80	48	0.263	0.827
(1)	(2)				
1.005	2.010	80	12	0.295	0.932
0.978	1.956	80	18	0.306	0.993
1.088	2.176	80	24	0.237	0.692
1.011	2.022	80	48	0.240	0.754

^a Reaction condition: solution in 15 mL of pyridine.

^b Partially hydrolyzed cellulose acetate (DS=2.2).

같이 1527 cm^{-1} 의 urethane N-H stretching, 1647 cm^{-1} 의 C=C stretching, 3082 cm^{-1} 의 vinylic C-H stretching band의 존재로 확인할 수 있었으며, urethane의 C=O stretching band는 아세테이트의 C=O stretching band와 겹쳐서 분명히 알기는 힘들었다. 그러나, HCA-AIC adduct는 여전히 유기용제인 DMSO에 가용이어서 Fig. 2(B)와 Fig. 3(B)의 ^1H 및 ^{13}C NMR spectra를 용이하게 얻을 수 있었다. ^1H NMR spectrum으로 glucose의 proton은 분명히 구별하기가 어려웠으나, 3.6 ppm의 allylic CH_2 , 5.0 ppm 근처의 $-\text{CH}=\text{CH}_2$, 5.75 ppm의 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 및 7.0 ppm의 urethane N-H proton의 존재로 반응이 잘 진행되었음을 알 수 있었으며, ^{13}C NMR spectrum으로는 42.7 ppm의 allylic 탄소, 114.8과 135.3 ppm의 vinyl 탄소, 154.8 ppm의 urethane기의 탄소의 존재로 adduct의 합성이 이루어졌음을 보다 분명히 알 수 있었다.

HCA-AIC Adduct와 비닐 단량체와의 그래프트 중합. HCA-AIC adduct와 AN, AM 및 AA의 그래프트 공중합체의 합성을 AIBN, BPO 및 KPS 등과 같이 다른 개시제를 사용하여 시도하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 HCA-AIC adduct의 비닐기에 대해 30 eq의 AN과의 공중합에서는 개시제가 KPS인 경우에만 반응 5분 이내에서 swollen gel을 생성하였으며, 반응 후 PAN 단일중합체를 제거하였을 때, 40% 이상의 그래프트 수율을 얻을 수 있었다.

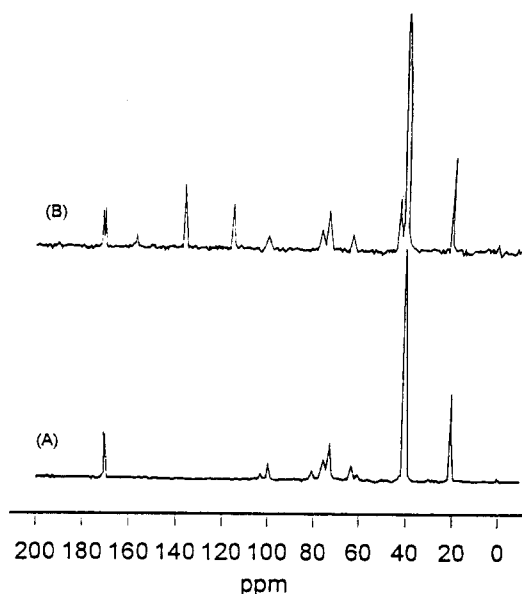


Figure 3. ^{13}C NMR spectra of (A) HCA and (B) HCA-AIC adduct ($\text{DMSO}-d_6$, 333K).

Table 2. Graft Copolymerization of HCA-AIC Adduct with Acrylonitrile under Various Initiators

HCA-AIC adduct (g)	AN (g)	initiator	time (h)	homoPAN (g)	graft polymer (g)	grafting yield (%)
(1eq)	(30eq)	(1.5mol%)				
0.503	0.558	AIBN ^a	24	—	0.544	8.15
0.503	0.562	BPO ^a	24	—	0.546	8.55
0.499	0.551	KPS ^b	12	0.073	0.719	44.09
0.500	0.552	KPS ^b	24	0.077	0.789	57.75
0.505	0.559	KPS ^c	24	0.055	0.852	68.71
(1eq)	(100eq)					
0.505	1.837	KPS ^b	24	1.040	0.834	56.47

Total monomer : ^a1.00 g/15 mL DMF,

^{b, c}1.00 g/15 mL DMF + 5 mL H_2O .

Initiator conc. : ^{a, c}1.5 mol%/total monomer,

^b1.5 mol% KPS + 3 mol% 18-crown-6/total monomer.

Reaction condition : 70 $^{\circ}\text{C}$.

Homopolymer of AN was isolated by extraction with DMF.

Allyl group in HCA-AIC adduct : 0.687 (meq/g).

그러나, AIBN과 BPO를 개시제로 사용한 경우에는 24시간 반응에서도 gel이 아닌 용액상태 유지하였기 때문에 반응 후 PAN 단일중합체를 제거할 수

없었다. 이 때 PAN 단일중합체를 제거하지 않은 총 PAN의 함량도 8% 정도로 매우 낮았다. KPS를 개시제로 사용한 경우, 18-crown-6을 첨가하더라도 예상과는 달리 그래프트 수율이 증가하지 않고 오히려 줄어드는 경향을 보였다. 즉, DMF/ H_2O 계에서는 KPS의 용해도가 crown ether의 영향은 받지 않기 때문으로 판단된다. 또, AN을 HCA-AIC adduct의 비닐기에 대해 30 eq에서 100 eq로 증가한 경우에도 그래프트 수율은 별로 증가하지 않았으며, PAN 단일중합체의 양만 20배 가량 증가하였다.

Fig. 1(C)에 나타낸 PAN이 그래프트된 셀룰로오스 아세테이트의 IR spectrum을 살펴보면, 2245 cm^{-1} 의 nitrile stretching band의 존재와 1647 cm^{-1} 의 비닐 $\text{C}=\text{C}$ stretching band와 3082 cm^{-1} 의 비닐 $\text{C}-\text{H}$ stretching band가 상당히 감소했으나, 여전히 이 absorption band가 남아 있음을 볼 수 있다. 즉, 아직도 그래프트 공중합체에 비닐기가 남아 있으므로 AN의 그래프트 중합은 부분적으로 진행되었음을 알 수 있다.

또한, Table 3에 나타난 바와 같이 단량체가 AM의 경우에도 total monomer의 1.5 mol%의 개시제를 사용했을 경우, KPS인 경우 가장 그래프트 수율이 높았으며, AIBN 및 BPO의 경우에는 그래프트 수율이 매우 낮았으며 PAM 단일중합체의 생성도 적었다. 그러나, AIBN과 BPO의 경우에도 3 mol% 정도를 사용했을 경우에는 최종 그래프트 수율이 100% 이상이었다. 이 경우 PAM 단일중합체의 생성도 KPS를 사용한 경우보다는 현저히 적었다. AM의 그래프트 중합의 경우도 AN의 경우와 마찬가지로 KPS를 개시제로 사용한 경우, 18-crown-6을 첨가하더라도 예상과는 달리 그래프트 수율이 증가하지 않고 오히려 줄어드는 경향을 보였다. AM을 HCA-AIC adduct의 비닐기에 대해 30 eq에서 100 eq로 증가한 경우에도 그래프트 수율은 별로 증가하지 않았으며, PAM 단일중합체의 양만 10배 가량 증가하였다.

Fig. 1(D)에 나타낸 AM이 그래프트된 HCA의 IR spectrum을 살펴보면, 1651 cm^{-1} 과 1550 cm^{-1} 의 amide I 및 II band, 3210 cm^{-1} 의 N-H stretching band의 존재와 1647 cm^{-1} 의 비닐 $\text{C}=\text{C}$ stretching band와 3082 cm^{-1} 의 비닐 $\text{C}-\text{H}$ stretch-

Table 3. Graft Copolymerization of HCA-AIC Adduct with Acrylamide under Various Initiators

HCA-AIC adduct(g)	AM (g)	initiator	homoPAM (g)	graft polymer(g)	grafting yield(%)
(1eq)	(30eq)	(1.5 mol%)			
0.502	0.736	AIBN ^a	0.115	0.500	—
0.506	0.740	BPO ^a	0.133	0.500	—
0.503	0.735	KPS ^b	0.345	0.984	95.63
		(3.0 mol%)			
0.504	0.732	AIBN ^c	0.225	1.015	101.39
0.502	0.737	BPO ^c	0.242	1.027	104.58
(1eq)	(100eq)	(1.5 mol%)			
0.501	2.445	KPS ^d	1.762	1.481	195.65
0.501	2.445	KPS ^e	2.023	1.351	169.66

Total monomer : ^{a, c} 1.00 g/15 mL DMF,

^{b, d, e} 1.00 g/15 mL DMF + 5 mL H₂O.

Initiator conc. : ^{a, b, d} 1.5 mol%/total monomer,

^c 3.0 mol%/total monomer,

^e 1.5 mol% KPS + 3 mol% 18-crown-6/total monomer.

Reaction condition : 70 °C, 24h.

Homopolymer of AM was isolated by extraction with water for 48 h.

Allyl group in HCA-AIC adduct : 0.687 (meq/g).

ing band의 소멸로 AM의 그래프트 중합이 완전히 진행되었음을 알 수 있다.

0.50 g의 HCA-AIC adduct에 의한 AA의 그래프트 공중합의 경우(AA는 HCA-AIC adduct의 비닐기에 대해 30 eq), 1.5 mol%의 KPS와 3.0 mol%의 18-crown-6를 개시제로 하여 70 °C에서 24시간 중합한 결과 그래프트 수율 50.10%를 얻었다. 이때 homoPAA의 양은 0.01 g 이하였다.

Fig. 1(E)에 나타난 AA가 그래프트된 HCA의 IR spectrum을 살펴 보면, 3000 cm⁻¹에서 3200 cm⁻¹의 broad한 acid O-H stretching band의 존재와 1647 cm⁻¹의 비닐 C=C stretching band와 3082 cm⁻¹의 비닐 C-H stretching band가 상당히 감소했으나, 여전히 이 absorption band가 남아 있음을 볼 수 있다. 즉, 아직도 그래프트 공중합체에 비닐기가 남아 있으므로 AA의 그래프트 중합도 AN의 경우와 같이 부분적으로 진행되었음을 알 수 있다.

이상의 결과로 미루어 볼 때 높은 그래프트 수율만을 얻기 위해서는 KPS를 개시제로 사용하고, 단량체를 HCA-AIC adduct의 비닐기에 대해 30 eq 정

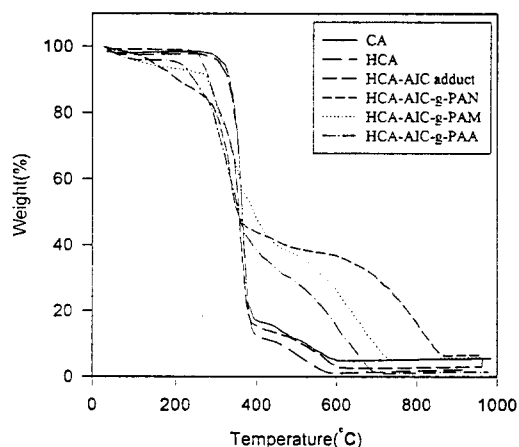


Figure 4. TGA thermograms of CA, HCA, HCA-AIC adduct, HCA-AIC-g-PAN, HCA-AIC-g-PAM, and HCA-AIC-g-PAA.

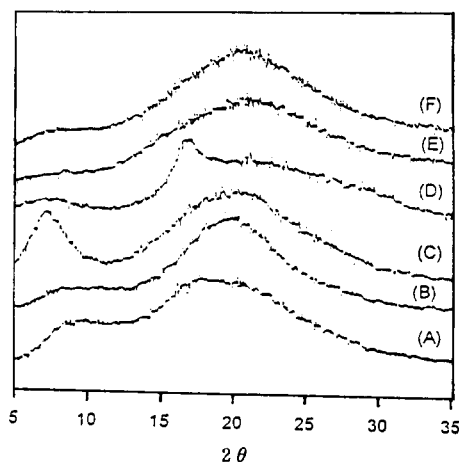


Figure 5. X-ray diffractograms of (A) CA, (B) HCA, (C) HCA-AIC adduct, (D) HCA-AIC-g-PAN, (E) HCA-AIC-g-PAM, and (F) HCA-AIC-g-PAA.

도로 가하여 그래프트 중합시키는 것이 가장 바람직하며, AM의 그래프트가 가장 잘 일어나고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4에 나타난 그래프트 공중합체의 TGA thermogram을 살펴보면, AM 또는 AA가 그래프트된 경우는 HCA-AIC adduct에 비해 200 °C 이하에서는 약간의 무게 감소를 보이고 있는데 이는 친수성기의 도입에 따른 수분의 영향으로 인한 것으로 생각된다. 하지만 전반적인 thermogram의 결과 3가지

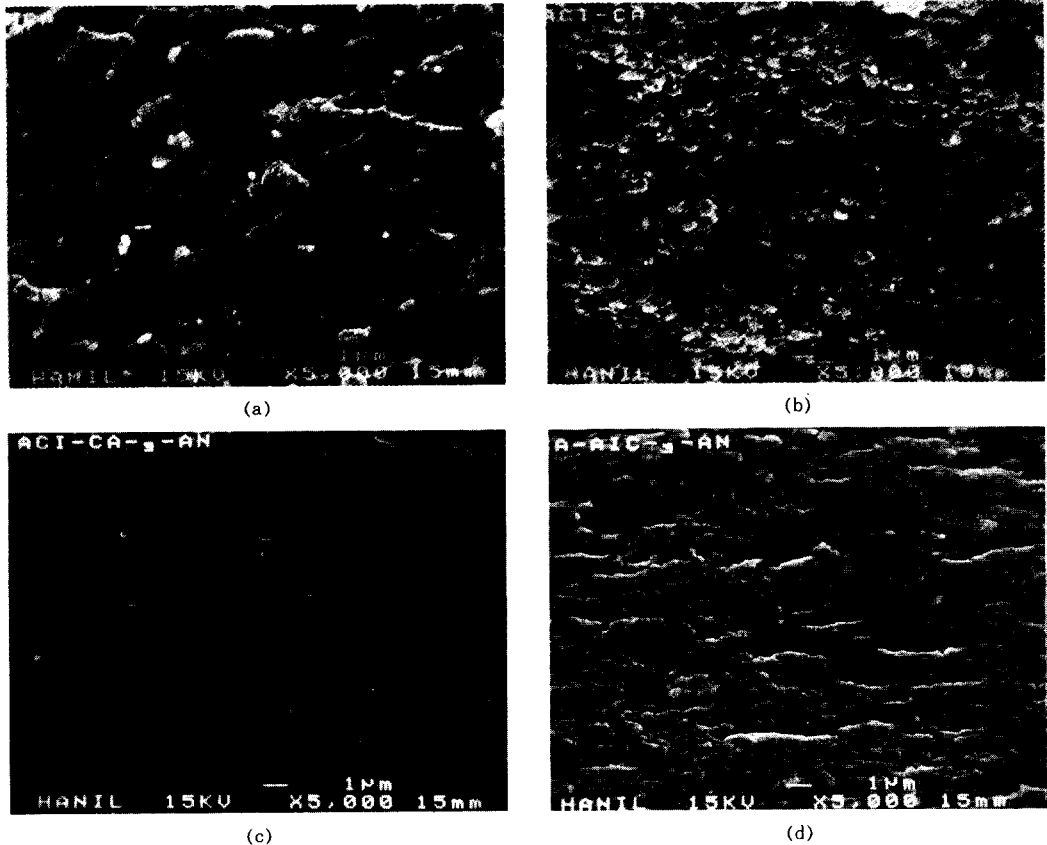


Figure 6. SEM micrographs of the fractured surface of films: (A) HCA, (B) HCA-AIC adduct, (C) HCA-AIC-g-PAN, and (D) HCA-AIC-g-PAN(washed).

그래프트 공중합체는 모두 400 °C 이상에서는 그래프트되지 않은 HCA 또는 HCA-AIC adduct에 비해 현저한 열적 안정성의 증가를 나타내었다.

Fig. 5에 나타난 각 그래프트 공중합체의 X-ray diffractogram을 살펴보면, 어느 경우나 그래프트 공중합체의 결정영역이 HCA에 비해서 큰 차이를 나타내지 않았으나, HCA-AIC adduct에 비해서 2θ 가 0-10° 인 영역의 결정 피이크가 완전히 소멸되었음을 보이고 있다. 이것은 HCA-AIC adduct에 비닐 단량체가 공중합되면서 결정영역이 많이 파괴되었다는 것을 의미한다.

In situ 그래프팅에 의해 제조된 가교 필름 물성. HCA-AIC adduct와 AN의 KPS에 의한 *in situ* 그래프트 공중합에 의해 제조된 가교 blend film (그래프트율 30%, PAN 단일중합체 60%)과 PAN 단

일중합체를 제거한 가교 필름의 SEM 단면 사진 (Fig. 6)을 살펴보면, HCA의 domain size가 중합이 일어나는 동안 상당히 줄어들었음을 알 수 있었으며, 특히 가교 blend film의 경우 homoPAN과 HCA-AIC-g-PAN간의 상분리를 관찰할 수 없을 정도로 phase mixing이 양호하였다. Fig. 7에 나타난 homoPAN을 함유한 가교 필름의 저장탄성율은 HCA 필름보다 감소하였는데, 이는 PAN이 도입됨으로써 HCA 결정영역이 감소되었기 때문으로 해석된다. Fig. 8은 sample들의 $\tan \delta$ 피이크를 나타낸 것이다. HCA 필름에서는 $\tan \delta$ 피이크를 확인할 수 없었으나, Fig. 7의 저장탄성율 곡선을 보면 약 220 °C 부근에서 약간의 유리전이를 거치면서 열분해됨을 알 수 있었고, HCA에 PAN이 가교로 도입됨으로써 비정질 부분의 유리전이온도가 선명하게 나타나

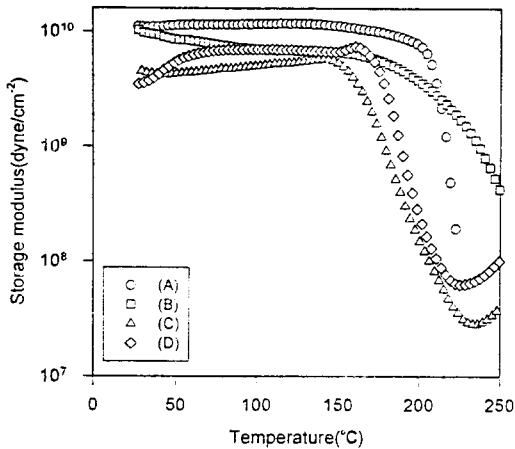


Figure 7. Storage modulus vs. temperature curves for the films of; (A) HCA, (B) HCA-AIC adduct, (C) HCA-AIC-g-PAN, and (D) HCA-AIC-g-PAN (washed).

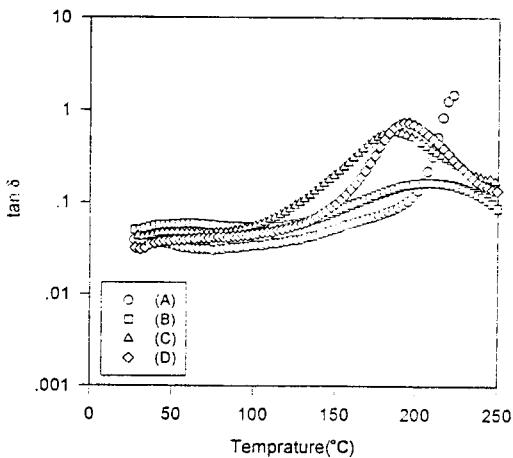


Figure 8. Tan δ vs. temperature curves for the films of; (A) HCA, (B) HCA-AIC adduct, (C) HCA-AIC-g-PAN, and (D) HCA-AIC-g-PAN (washed).

고 있음을 확인할 수 있었다. 특히 흥미로운 것은 셀룰로오스 아세테이트와 PAN 단일중합체의 60 : 40 blend film의 경우에서 보이는 비상용성으로 인한 두 개의 tan δ 피크가 본 실험에서 얻은 가교 blend film에서는 나타나지 않는다는 것이다. 즉, *in situ* 그래프트 공중합에 의해 제조된 가교 blend film에 함유된 PAN 단일중합체는 그래프트 공중합체에 단순히 분산되어 있는 것이 아니라, 매우 강한 물리적

결합을 가지고 존재하고 있는 것으로 판단된다. 끝으로, PAN 단일중합체를 제거한 가교 필름은 실온의 DMF 용제하에서 1700%의 swelling capacity를 보였으며, dimension은 가로, 세로, 높이가 각각 2배 증가하였다.

결 론

부분 가수분해되어 free hydroxyl기를 함유하고 용해성이 우수한 HCA를 AIC와 반응시켜 urethane linkage를 통한 비닐기를 직접 도입한 후, 이를 여러 비닐 단량체 (AN, AM 및 AA)와 여러 종류의 개시제 및 반응 조건하에서 그래프트 공중합을 실시하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 얻은 HCA-AIC adduct의 비닐기 함량은 0.6 ~ 1.0 meq/g이었다. 개시제에 대한 그래프트 수율은 AIBN < BPO < KPS의 순이었으며, 비닐 단량체에 대한 수율은 AN < AA < AM의 순으로 증가하였다.
2. HCA-AIC adduct와 AN의 KPS에 의한 *in situ* 그래프트 공중합에 의해 제조된 가교 필름 (그래프트율 30%)은 DMF 용제하에서 1700%의 swelling capacity를 보였다.
3. 40%의 PAN 단일중합체를 함유한 그래프트 공중합 가교 blend film 및 가교 필름의 저장탄성율은 HCA 필름보다 감소하였다.
4. 온도에 따른 tan δ 의 변화로부터 40%의 PAN 단일중합체를 함유한 그래프트 공중합 가교 blend film의 T_g 는 감소하였다.
5. 그래프트 공중합 가교 blend film에 함유된 PAN 단일중합체는 가교된 그래프트 공중합체에 단순히 분산되어 있는 것이 아니라, 강한 물리적 결합을 가지고 존재하고 있는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. Y. Iwakura, T. Kurosaki, K. Uno, and Y. Imai, *J. Polym. Sci.*, **C4**, 673 (1963).
2. G. Mino, S. Kaiserman, and E. Rasmussen, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1494 (1959).
3. J. C. Arthur, Jr., P. Baugh, and O. Hinojosa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 147 (1966).
4. I. Teresaki and M. Matsuki, *J. Soc. Text. Chem. Ind.*

- Japan*, **18**, 147 (1962).
5. D. D. Eley and A. W. Richards, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 425 (1949).
6. R. G. W. Norrish and K. E. Russell, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 91 (1952).
7. Y. Avny, B. Yom-Tov, and A. Zilka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3737 (1965).
8. J. H. McGregor, *J. Soc. Dyers Col.*, **67**, 66 (1951).
9. W. M. Thomas, *Fortschr. Hochpolymer-Forsch.*, **2**, 401 (1961).
10. J. A. Harris, J. C. Arthur Jr., and J. H. Carra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 905 (1978).
11. Y. Ogiwara, K. Hayase, and H. Kubota, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1 (1979).
12. V. H. Stannett and T. Memetea, *J. Polym. Sci. C*, **64**, 57 (1978).
13. D. R. Jackson and L. G. Lundsted, U. S. Pat. 2,677, 700 (1954).
14. G. C. Daul, R. M. Reinhardt, and D. J. Reid, *Text. Res. J.*, **24**, 738 (1954).
15. W. Cooper and R. K. Smith, *Makromol. Chem.*, **40**, 148 (1960).
16. Z. A. Rogovin and U. Z. Zhui, *Vysokomol. Soed.*, **1**, 1630 (1959).
17. Z. A. Rogovin, *J. Polym. Sci.*, **48**, 443 (1960).
18. C. W. Schroeder and F. E. Condo, *Text. Res. J.*, **27**, 135 (1957).
19. Y. Avny and R. F. Schwenker, Jr., *Text. Res. J.*, **37**, 817 (1967).
20. C. I. Simionescu, D. Feldman, and M. Hrihorov-Ciubotariu, *Chem. Abst.*, **63**, 15089 (1968).
21. A. Kantouch, S. Abdel-Fattah, and A. Hebeish, *Polym. J.*, **3**, 675 (1972).
22. A. Hebeish, A. Kantouch, M. I. Khalil, and M. H. El-Rafie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2547 (1973).
23. C. I. Simionescu and S. Oprea, *J. Polym. Sci. C*, **37**, 251 (1972).
24. M. H. El-Rafie, A. I. Waly, and A. Hebeish, *J. Polym. Sci.*, **14**, 2903 (1976).
25. T. Sato, M. Takada, and T. Otsu, *Makromol. Chem.*, **148**, 2903 (1971).
26. A. Bendak, M. I. Khalil, M. H. El-Rafie, and A. Hebeish, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 335 (1975).
27. C. I. Simionescu and S. Dumitriu, *J. Polym. Sci. C*, **37**, 187 (1972).
28. R. Benson, J. T. Guthrie, and R. B. Lartey, *Polymer*, **16**, 903 (1975).
29. E. L. Jackson and C. S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2009 (1937).
30. A. Akelah and D. C. Sherrington, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3377 (1981).
31. G. Faraone, G. Parasacco, and C. Cogrossi, *J. Polym. Sci.*, **5**, 16 (1961).
32. P. Zadorecki and P. Flodin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2419 (1985).
33. A. Kantouchi, A. Hebeishi, and M. H. El-Rafie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1912 (1971).
34. W. H. Daly and S. J. Wu, in "New Monomers and Polymers", p. 201-222, B. M. Culbertson and C. U. Pittman Eds., Plenum, New York, 1984.