

## Hyperbranch 고분자 층이 있는 셀룰로오스 제조

구송희, 양유미, 곽영제  
 송실대학교 유기신소재·파이버공학과

### Preparation of Hyperbranched Polymer Layers on Cellulose

Song-Hee Koo, Yu-Mi Yang, Young-Je Kwark

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul, Korea

#### 1. 서론

물질의 화학적인 특징은 많은 경우에 표면성질에 의해 결정된다. 이 때문에 표면성질을 특정한 목적에 맞게 변화시키는 연구들이 활발히 진행되고 있다. 표면의 성질 변화를 극대화시키기 위해서는 표면에 도입되는 기능기의 수를 최대한 늘일 필요가 있다. 표면 개질의 방법으로 많이 사용되는 표면개시중합법은 기능기의 수가 충분하지 않은 표면에 적용될 때 개시점의 수가 너무 낮아서 충분한 양의 고분자층을 형성하기가 불가능하거나 혹은 너무 시간이 많이 걸리게 될 수 있다. 이를 극복하기 위해 본 연구에서는 hyperbranched 고분자를 표면에 중합하는 방법을 적용하였다. Vinylbenzylchloride (VBC)는 atom transfer radical polymerization(ATRP)으로 중합할 때 hyperbranched 고분자를 형성한다. 따라서 셀룰로오스의 표면에 도입된 개시점으로부터 VBC를 중합하여 hyperbranched 고분자층을 있는 셀룰로오스를 제조하고자 하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 시약과 분석

단량체인 VBC는 사용 전에 두 번 증류하여 정제하였다. 그 외의 시약은 시판제품을 별도 정제 없이 사용하였다. 용액 상에서 중합된 poly(VBC)는 GPC 분석을 하였고, polystyrene을 기준물질로 사용하여 분자량 및 분자량분포 값을 얻어냈다. Cell-Br의 표면에 부착된 염소원소를 확인하기 위해 SEM-EDS(JEOL사 JSM-6360A모델)를 분석하였다.

##### 2.2 개시제가 도입된 셀룰로오스의 제조

2×3 cm 크기의 filter paper를 acetone과 toluene에 각각 5분씩 초음파 세척한 후 무수 toluene (20 mL)에 넣었다. 질소기류 하에서 BiBB(230 mg, 1.0 mmol), TEA (111 mg, 1.1 mmol), 소량의 DMAP를 용액에 넣고 상온에서 12시간 동안 반응시켰다. 처리된 셀룰로오스는 dichloromethane과 ethanol에 각각 3분씩 초음파 세척한 후 건조하였다.

##### 2.1 셀룰로오스 표면에서의 vinylbenzylchloride의 중합

개시제가 도입된 셀룰로오스에 VBC 0.6180 g (4.05 mmol), Cu(I)Cl 0.0040 g (0.0405 mmol), bipyridine 0.0063 g (0.0405 mmol)를 dimethyl formamide(DMF) 2.9601 g에 넣고 130 °C에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후에 처리한 셀룰로오스는 분리해내어 tetrahydrofuran으로 3분 동안 초음파 세척하였다. 또한 같은 계 내의 용액 상에서 중합된 poly(VBC)는 alumina에 통과시켜 촉매를 제거한 후 methanol에 적하하여 침전을 잡고 여과한 후 진공 건조하여 얻어냈다.

#### 3. 결과 및 고찰

##### 3.1 GPC분석 결과

VBC는 ATRP 반응 시 vinyl기와 benzyl chloride기의 두 개의 반응 부분을 가지고 있다. 따라서 VBC를 ATRP로 중합하면 hyperbranched polymer가 얻어진다. 중합이 셀룰로오스의 계면에 도입된

alkyl bromide를 개시 전으로 하여 진행된다면 셀룰로오스의 표면에 hyperbranched 고분자 층을 형성할 수 있게 된다. (Figure 1) 이 반응에서는 셀룰로오스의 표면에서만이 아니라 용액상에서도 VBC의 benzyl chloride를 개시점으로 하는 고분자가 생성된다. 따라서 이를 분석하면 셀룰로오스의 표면에 도입된 hyperbranched 고분자의 구조를 간접적으로 알아낼 수 있다. Figure 2는 이렇게 용액 상에서 얻은 고분자의 GPC spectrum이다. 수평균 분자량 3346, PDI 2.34의 분자량 분포가 매우 넓은 고분자가 얻어졌는데 이는 생성된 고분자가 가지가 많이 달린 구조를 가졌음을 나타낸다. Figure 3은 처리된 셀룰로오스 표면의 FT-IR 결과이다. 중합전의 셀룰로오스에서는 볼 수 없었던 3000 cm<sup>-1</sup> 이상의 peak이 중합 후에 생기는 것으로 보아 셀룰로오스의 표면에 poly(VBC) 층이 생겼음을 확인할 수 있었다.

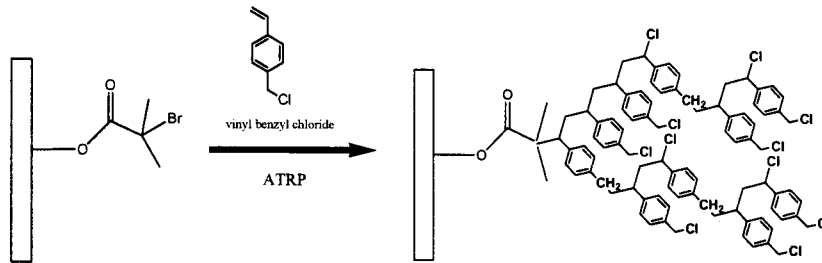


Figure 1. Preparation of hyperbranched poly(VBC) on cellulose via ATRP mechanism

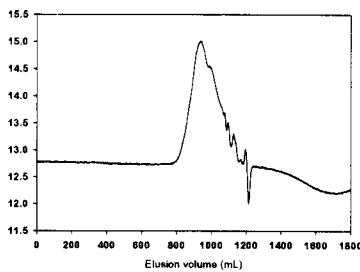


Figure 2. GPC spectrum of poly(VBC) prepared in the solution phase.

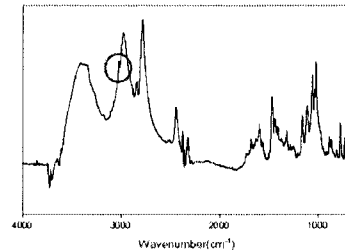


Figure 3. FT-IR of hyperbranched poly(VBC) on cellulose.

#### 4. 결론

ATRP법으로 hyperbranched 고분자를 형성하는 VBC를 alkyl bromide기가 도입된 셀룰로오스와 같이 중합함으로써 셀룰로오스의 표면에 hyperbranched 고분자 층을 형성할 수 있었다. Poly(VBC)의 말단 부분이 가지는 benzyl chloride기는 ATRP의 개시제로 사용될 수 있다. 따라서 이 그룹을 개시제로 이용하여 ATRP 법으로 다른 단량체를 중합한다면 poly(VBC) 도입 전의 셀룰로오스에 있는 alkyl bromide 만을 개시점으로 이용하는 경우보다 많은 고분자를 셀룰로오스의 표면에 도입할 수 있을 것이다. 현재 methyl acrylate와 fluorinated acrylate를 중합하여 셀룰로오스에 초발수성을 도입하는 연구가 진행 중이다.

#### 5. 참고문헌

- (1) Anna Carlmark and Eva E. Malmstrom, *Biomacromolecules*, 4, 1740 (2003).
- (2) J.D. Jeyaprakash, S. Samuel, R.Dhamodharan and Jurgen Ruhe, *Macromolecules*, 23, 277 (2002)
- (3) Jianzhong Du and Yougming Chen, *Macromolecules*, 37, 6332 (2004)