DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 20, No. 4, 1976
Printed in Republic of Korea

단백질에 대한 그라프트 공중합(제 1 보). Cerium(IV) 이온에 의한 비닐 단위체의 견섬유에 대한 그라프트 공중합

趙 義 煥 · 安 光 德

한국과학원 화학 및 화학공학과

(1976. 4. 13 접수)

Graft Copolymerization to Proteins(I). Cerium(IV) Ion-Initiated Graft Copolymerization of Vinyl Monomers to Silk Fibroins

Iwhan Cho and **Kwang-Duk Ahn**

Department of Chemical Science, Korea Advanced Institute of Science, Seoul, Korea

(Received April 13, 1976)

요 약. 단백질 섬유인 견섬유에 ceric ammonium nitrate를 촉매로 사용하여 acrylamide 또는 acrylonitrile을 그라프트공중합 하였다. 공중합의 표준반응조건은 세륨염 0.025 *M*, acryamide 0.5 *M*, 초산 25 %, 온도 30 °C, 반응 시간 3시간으로 하였으며 견섬유의 욕비 (bath ratio)는 1 : 200으로 하였다. 이상의 반응조건에서 세륨염의 농도가 0.01 *M* 일때와 7 % 초산수용액일 때에 그라프트율이 최대로 되었다. Acrylamide 농도, 온도, 반응시간의 변화에 대하여는 이 변수들의 값이 커짐에 따라 그라프트율이 증가되었다. Acrylonitrile을 단위체로 사용하면 질산용액에서의 그라프트율 이 초산수용액에서 보다 높았지만, acrylamide 사용시와는 달리 그라프트율은 현저히 낮았다. 이밖에 그라프트된 견섬유의 Lowe시약(동-글리세린 수용액)에 대한 용해도, 적외선 분석 및 분자량을 조사하고 호모 중합체의 생성에 대하여 검토 하였다.

ABSTRACT. Cerium(IV) ion-initiated graft copolymerizations of acrylamide and of acrylonitirle to silk fibroins were investigated. When acrylamide was used, the change in ceric ammonium nitrate concentration exhibited a maximum in degree of grafting at 0.01 *M*. Also observed was that the change in acetic acid content in reaction media gave a maximum in degree of grafting at 7 % acetic acid in water. Degree of grafting was increased generally with increase in acrylamide cocentration, reacton time and reaction temperature. When acrylonitrile monomer was used for grafting, different results were obtained. Addition of nitric acid was more effective in enhancing the degree of grafting than the addition of acetic acid. Generally the grafting of acrylonitrile to silk fibroins was less efficient than the grafting of acrylamide.

The portion of grafted silk fibroins insoluble in Lowe's reagent exhibited the IR absorption bands characteristics to both vinyl polymers and silk fibroins, indicating the grafting of vinyl monomers to silk fibroins. To examine the molecular weight of graft vinyl polymer, a sample of grafted silk

was hydrolyzed by 10% sodium hydroxide. Viscosity measurements indicated that the molecular weight of the graft polymer was in the range of 10^5.

1. 서 론

단백질의 견섬유에 대한 화학적 개질은 견 피브로인의 극성 아미노산 잔기와 화학반응을 시킴으로써 가능하다[1~3]. 그라프트 공중합에 의하여 적당한 비닐 단위체를 천연섬유에 도입하여 합성섬유의 성질을 부가시키는 방법은 개질의 한 좋은 방법으로 알려져 있으며[4], 그라프트 공중합의 효과는 공중합의 개시방법과 사용된 단위체의 종류, 그라프트율, 반응조건 등에 따라서 달라진다. 견섬유에 대한 그라프트공중합은 보통 산화환원계에서 이루어졌는데, 다수의 연구가 과산화물계 개시제를 사용하였다[5].

Mino와 Kaizerman[6]은 세륨(IV) (이하 Ce^{IV}로 약함)염에 의한 그라프트 공중합 방법을 보고하였는데, 알코올이나 티올, 글리콜, 알데히드, 아민류 같은 산화성 작용기를 가진 중합체에 Ce^{IV} 이온을 반응시키면 중합체에 자유 라디칼이 생성되고, 비닐 단위체 존재하에서 그라프트 공중합반응이 일어난다고 주장하였다. Ce^{IV} 이온 방법에 의한 그라프트 공중합은 많은 장점이 있어서 셀룰로오스, 단백질 등 산화성 작용기를 포함한 중합체에 대한 비닐 단위체의 그라프트 공중합에 많은 적용이 이루어졌다[4].

견섬유에 대한 그라프트 공중합에 사용된 단위체로는 acrylamide (AM), acrylonitrile (AN), alkyl acrylate, alkyl methacrylate, styrene 등으로 다양한 데, methyl methacrylate (MMA)와 styrene은 실용화 가능성이 있다고 보고 되었다[2,5]. Ce^{IV} 이온 방법으로 그라프트 공중합시킨 단위체로는 AM[7]와 methacrylamide (MAM)[8], MMA[9]로 그 연구가 한정되어 있다. 보통 Ce^{IV} 이온 방법에 의한 그라프트 공중합반응은 산성 수용액 (pH 1.0~2.2)에서 행하여졌는데, 鈴木 등[9]은 초산수용액에서 MMA를 견섬유에 그라프트 공중합시켜 좋은 결과를 얻었다.

본 연구에서는 견섬유에 대한 개질의 한 방법으로써 비닐 단위체의 그라프트 공중합을 택하였다. 그라프트 공중합반응의 개시에는 그라프트 반응이 우수한 것으로 알려진 Ce^{IV}염을 사용하였고 비닐 단위체로서는 다루기 쉬운 AM와 좀더 좋은 효과가 기대되는 AN을 사용하였고, 반응용액으로서는 질산이나 초산의 수용액을 사용하였다.

2. 실 험

2.1. 견섬유 시료

실험에 사용한 견섬유는 평직 견포로서 다음과 같은 통상적인 정련과정을 거쳐 세리신과 색소, 오물을 제거하였다. (1) 합성세제로 세척, (2) 0.5%와 0.25%의 스테아르산나트륨 수용액으로 처리 (80~100°C, 40분간), (3) 0.05%와 0.025%의 탄산나트륨으로 세척, (4) 온·냉 증류수로 각각 5~6회 세척한 후 70°C로 건조, (5) 속스렛추출(에탄올 용매, 2시간)한 후, 온·냉증류수로 여러번 세척하고 건조 시켰다. 앞으로 견섬유 시료라 함은 이상의 정련과정을 거친 견포를 칭한다.

2.2. 시 약

Ceric ammonium nitrate (CAN) 혹은 ammonium hexanitratocerate, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$: 시판 시약(GR)을 사용하여 매 2일마다 0.1~0.02*M*의 수용액을 신선하게 만들고 냉장고에 보관시켜 사용했다.

Acrylamide : 시판 일급시약을 벤젠/메탄올 10/1 용액에서 재결정 시키거나, 진공승화시켜 사용했다.

Acrylonitrile : 70 cm×2.5 cm (직경)의 칼럼에 실리카겔(Wako gel C-300)을 채우고 공업용 AN을 통과시켜 정제하고, 질소기체를 충전하여 냉장고에 보관하였다.

Lowe 시약[11]: 증류수 200 m*l*, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 20g 과글리세린 10 g의 혼합용액에 진한 수산화나트륨 용액 약 60 m*l*를 가하여 침전이 모두 용해

되도록하여 만들었다 (pH 12~13).

기타시약 : 시판 특급과 일급을 사용했다.

2.3. 그라프트 공중합반응

(1) AM 단위체 사용의 경우. 메스플라스크에서 CAN과 AM의 표준농도 용액을 만들고 반응기 안에서 희석시켜 적당한 농도로 만들었다.

반응기로는 100 m*l* 또는 250 m*l* 의 3구플라스크에 질소기체 입구, 출구와 온도계를 부착시켜 사용하였고, 이 플라스크를 항온조속에 장치하였다. 반응기 내에서의 용액은 그 비중을 약 1로 보아 견섬유 시료 중량의 200배가 되게 용액을 채웠다(시료의 浴比 1:200).

장방형으로 자른 견섬유 시료를 진공건조기(약 70 °C, 약 1 mmHg)에서 5시간 이상 건조시킨후 정확한 무게를 측정하였다. 이 시료를 반응기에 넣고 적당한 농도가 되도록 AM 표준용액과 초산을 가하고, 질소기체를 15분쯤 통과시켰다. 다음에 적당한 농도가 되도록 CAN 표준용액을 가하고 질소기체를 계속 통하며 소정시간 동안 자제젓게로 저어주며 반응시켰다.

반응완료 후 pH 미터로 pH를 측정하고, 반응내용물을 과잉량의 메탄올에 쏟아 부어 호모 중합체를 침전시키고 반응견섬유는 냉수로 세척하였다. 그라프트된 견섬유는 60 °C의 온도에서 증류수를 갈아 주며 하루 이상 교반하여, 그라프트 되지않은 호모 중합체를 용출시켰다. 용출시킨 견섬유를 다시 진공건조기에서 70 °C로 5시간 이상 건조시킨 후 정확한 무게를 측정하였다.

시료의 반응 전후 무게는 0.1 mg 단위까지 측정하였고, 결과는 반올림하여 mg 단위로 계산하였다.

(2) AN 단위체 사용의 경우

실험방법은 AM를 사용할 경우와 동일한데, 반응용액으로 초산을 사용하고, 또 CAN을 직접 질산용액에 녹여서 사용하기도 하였다. Polyacrylonitrile(PAN)은 물과 초산에 불용성이므로 반응용액 내에서 침전으로 생성된 호모중합체를 여과하여 분리하였다. 그라프트 견섬유에 부착된 호모 중합체는 속스렛 추출기에서 DMF로 9시간 동안 추출하고, 다시 실온에서 DMF로, 교반시키며 3일간 용출시킨 후 증류수에서 5시간 교반하여 세척하였다. 다음 70 °C의 진공건조기에서 건조시켜 무게를 측정하였다.

(3) 중합율의 산출

견섬유 시료의 처리전 무게를 W_0, 용매추출후의 그라프트된 견섬유의 무게를 W_g, 호모 중합체의 무게를 W_h 라하면 다음 관계식에 따라 중합율을 계산하게 된다. 그라프트 견섬유에서 호모 중합체의 완전한 제거는 곤란하므로 약간의 비추출된 호모 중합체가 W_g에 가산되어 있을 것으로 생각된다. 무게증가량 ΔW는

$$\Delta W = W_g - W_0$$

사용한 단위체의 무게를 W_m 이라고 하면

전중합율(% yield of polymerization) =

$$\left(\frac{\text{단위체 전중합량}}{\text{단위체 무게}}\right)\cdot 100 = \frac{W_h + \Delta W}{W_m}\cdot 100 \quad (1)$$

그라프트율(% degree of grafting) =

$$\left(\frac{\text{그라프트 양}}{\text{견섬유 무게}}\right)\cdot 100 = \frac{\Delta W}{W_0}\cdot 100 \quad (2)$$

그라프트 효율(% grafting efficiency) =

$$\left(\frac{\text{그라프트 양}}{\text{단위체 전중합량}}\right)\cdot 100 = \frac{\Delta W}{\Delta W + W_h}\cdot 100 \quad (3)$$

2.4. 그라프트 견섬유의 가수분해

그라프트된 공중합체를 분리하기 위해 다음과 같이 염기 가수분해를 시켰다.

그라프트 견섬유 무게의 40배쯤 되는 양의 10% 수산화나트륨 수용액에서 5시간 이상 가열(70~90 °C)하여 견섬유가 완전히 녹아나게 한 다음, 유리거르게로 여과한 용액을 냉각시킨 후 과잉량의 메탄올에서 Polyacrylamide (PAM)를 침전시켜 분리하였다. 이 침전을 다시 물에 용해시키고 과잉량의 메탄올에서 재침전 시킨 후 회수하여 건조시켰다.

2.5. Lowe 시약에 의한 견섬유의 용해

처리 혹은 미처리된 견섬유를 그 무게의 100배쯤 되는 양의 Lowe 시약에 저어주며 녹였다, 미처리의 견섬유는 쉽게 용해되어 유리거르게에 걸리지 않고 모두 여과되며 거른액에 묽은 황산을 가하면 진한청색의 침전상태를 거쳐 점차 연한 청색이 되고 pH 2~3에서 견피브로인의 침전이 생긴다.

그라프트 견섬유는 2일 이상 저어주며 녹인

후 여과하여 녹지 않은 부분을 분리하였다. 용해되어 걸러진 부분에 묽은 황산을 가하여 pH를 2~3까지 내려도 침전이 생기지 않으면 다시 과잉량의 메탄올을 가하여 침전을 회수할 수 있다.

2.6. 분자량의 측정과 적외선 스펙트럼

점도계는 Cannon-Fenske형 (KIMAX size 100)을 사용하였고, 적외선 분광기는 PERKIN-ELMER, model 267을 사용하였다.

중합체의 농도를 0.5 g/dl로 조절하여 inherent viscosity (η_{inh})를 측정하였다. 분자량은 inherent viscosity (c=0.5 g/dl)를 intrinsic viscosity([η])로 가정하여 추정하여 보았고, 농도가 c=0.5 g/dl 이하이면 매우 묽은 용액으로 보아 다음의 실험식 (4)를 사용하여 intrinsic viscosity로 계산하였다[17].

$$[\eta]=\frac{\eta_{sp}/c}{1+0.28\eta_{sp}} \quad (4)$$

PAM와 PAN의 분자량은 용매로서 1 N $NaNO_3$와 DMF를 사용하여 다음 관계식으로부터 계산하였다[18].

1 N $NaNO_3$ 용매, 30 °C에서 PAM의 분자량

$$[\eta]=3.73\times10^{-4}\ (\bar{M}_w)^{0.66} \quad (5)$$

DMF 용매, 25 °C에서 PAN의 분자량

$$[\eta]=2.33\times10^{-4}\ (\bar{M}_w)^{0.75} \quad (6)$$

그라프트 견섬유는 분말로 만들기가 극히 곤란한데, 본 실험에서는 Lowe 시약에 용해시킨 후, 이를 침전시켜 얻은 물질을 분말로 만들고 KBr과 섞어서 정제를 만들어 적외선 흡수스펙트럼을 얻을 수 있었다.

3. 결 과

3.1. 개시제 농도의 영향

Fig. 1에 CAN 농도의 변화에 대한 그라프트율의 증감을 나타내는 실험결과를 보였다. CAN의 농도가 증가하면 그라프트율도 따라서 증가되지만 어느 정도 이상의 농도에서는 오히려 감소되는 경향을 보인다. 즉 Ce^{IV} 염의 농도가 주어진 반응조건에서 0.01 M 정도일 때 최대의 그라프트율을 보인다.

3.2. 반응용액의 pH와 초산및 질산의 첨가에 의한 영향

CAN은 물에 잘 용해하지만 산성용액에서 그 활성이 더 큰 것으로 알려져 있다[12]. Ce^{IV} 염을 쓰는 대부분의 실험이 묽은 질산등의 산성용액에서 이루어졌다. 본실험에서는 鈴木등[9]의 실험과 같이 초산수용액에서 그라프트 반응을 진행시켰다.

초산첨가에 대한 그라프트율의 변화를 *Table* 1과 *Fig.* 2에 나타냈다. 이때 반응용액의 pH변화도 함께 표시했는데, 초산의 양이 7 %이고 pH가 2.2일 때 주어진 반응조건에서 그라프트율이

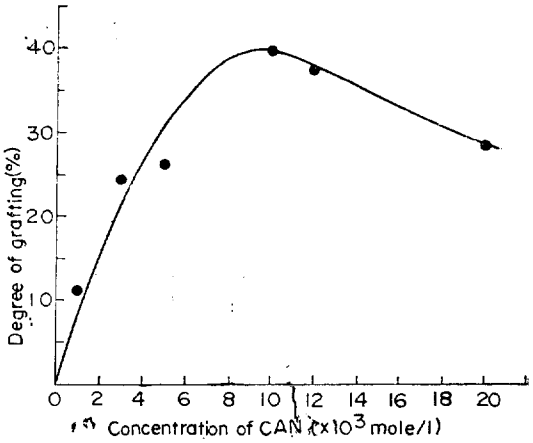

Fig. 1. Degree of grafting *vs.* CAN concentration. Reaction condition: AcOH 25%, AM 0.5M, 30±1°C, 3hrs, bath ratio 1:200.

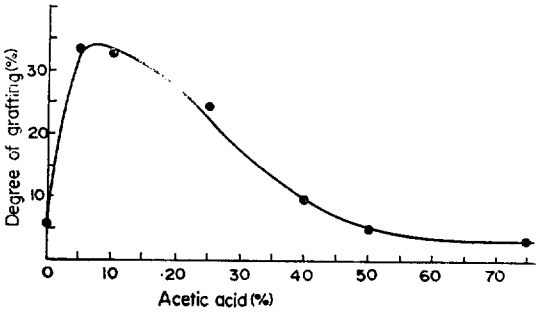

Fig. 2. Degree of grafting *vs.* percentage of acetic acid for the ceric ion-initiated graft copolymerization of acrylamide to silk fibroins. Reaction condition: CAN 0.0025 M, AM 0.5 M, 30±1 °C, 3 hrs, bath ratio 1:200.

최대인 것을 알 수 있다.

증류수에서는 CAN의 농도가 0.02 *M*, 0.005 *M* 일때 용액의 pH는 각각 1.3, 1.9 였으나 CAN이 용해되어 있는 25 % 초산용액에서의 pH는 1.5내지 2.1 사이였다(20°C). 온도와 CAN의 농도에 따라 약간의 pH 변화가 있었으나 반응 전후에서는 pH 변화가 없었다.

질산이나 초산등의 산을 가하지 않은 수용액에서 반응을 하면 (*Table* 1과 같은 조건) 전중합율(49.1%)에 비하여 그라프트율(5.6%)과 그라프트효율 (1.6 %)이 매우 저조하다. 이때는 매우 많은 양의 호모 중합체가 생성되었다. 초산을 사용하지 않았거나 질산용액에서 또는 탄산나트륨수용액으로 pH를 높인 용액에서 그라프트 반응을 하였을 경우도 다량의 호모 중합체가 생성되어 그 용출이 매우 곤란하였다. 반면에 초산용액중에서 그라프트 반응시키면 호모중합체의 생성량이 적고, 용출이 용이했다. 초산용액에서 반응시키면 생성된 호모 중합체의 양과 그라프트율과는 비례하는 것으로 관찰되었다.

3.3. 반응온도와 반응 시간의 영향

Table 2에 반응온도에 대한 AM의 그라프트율을 나타내었고, *Table* 3에는 반응시간에 대한 AM의 그라프트율을 표시하였다.

반응온도가 20 °C로 되기까지는 주어진 반응조건에서 중합반응이 거의 없으나, 그 이후는 온도가 상승함에 따라 그라프트율이 비례하여 증가하였다. 또한 반응시간이 길어지면 그라프트율이 단조롭게 증가하는 것을 알수 있다.

3.4. AM 단위체 농도의 영향

AM 농도에 대한 전중합율, 그라프트율 및 그라프트 효율의 변화를 *Fig.* 3에 도시하였다. 이때 반응온도는 40 °C로 하였다. 그라프트율은 AM의 농도가 0.5 *M* 이상되면 급격히 증가하는데 비해 전중합율과 그라프트율은 대체로 비례하여 조금씩 증가한다.

3.5. AN 단위체의 그라프트 공중합

Table 4에 단위체로서 AN을 사용했을 때 반

Table 1. Effect of acetic acid concentration and solution pH on the ceric ion-initiated graft copolymerization of acrylamide to silk fibroins.

Reaction condition: CAN 0.0025 *M*, AM 0.5 *M*, 30±1°C, 3 hrs, bath ratio 1:200.

Sample	Weight of sample	Acetic acid	pH	Weight increase	Degree of grafting
44	0.274 g	0 %	2.35	0.015 g	5.6 %
72	0.227	5	2.2	0.075	33.1
66	0.292	10	2.1	0.096	32.9
62	0.304	25	1.9	0.074	24.4
50	0.275	40	1.5	0.027	9.8
64	0.304	50	1.5	0.015	4.9
35	0.261	75	1.2	0.009	3.4

Table 2. Effect of reaction temperature on the ceric ion-initiated graft copolymerization of acrylamide to silk fibroins. Reaction condition: CAN 0.0025 *M*, AM 0.5 *M*, AcOH 25 %, 3 hrs.

Sample	Weight of sample	Temp.	Weight increase	Degree of grafting
60	0.220 g	20± 1°C	0.002 g	0.7 %
62	0.304	30	0.074	24.4
24	0.230	40	0.317	37.9
32	0.236	50	0.189	80.0
61	0.307	60	0.299	97.4

Table 3. Effect of reaction time on the ceric ion-initiated graft copolymerization of acrylamide to silk fibroins. Reaction condition: CAN 0.0025 *M*, AM 0.5 *M*, AcOH 25 %, 30±1 °C.

Sample	Weight of sample	Reaction time	Weight increase	Degree of grafting
40	0.248 g	30 min.	0.001 g	0.4 %
54	0.223	1 hr	0.014	6.2
43	0.211	2	0.017	7.8
62	0.304	3	0.074	24.4
58	0.225	6.3	0.155	68.9

Table 4. Graft copolymerization of acrylonitrile to silk fibroins. Reaction condition: CAN 0.0025 *M*, 30 °C, 3 hrs, bath ratio 1:200.

Sample No.	AN	Reaction medium	Yield of polymerization	Degree of grafting	Grafting efficiency
69	2.00 g (0.51 *M*)	25 % ACOH	0.6 %	3.4 %	0.6 %
67	4.00 (1.02)	25 % ACOH	9.4	3.2	0.3
73	1.23 (0.53)	0.025*M* NHO_3	9.9	10.0	1.8
71	2.34 (1.06)	0.025*M* HNO_3	20.5	18.8	1.7

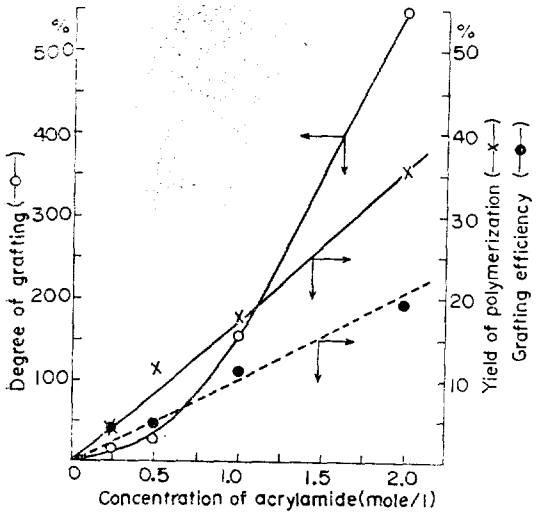

Fig. 3. Effect of acrylamide concentration on the ceric ion-initiated graft copolymerization of acrylamide to silk fibroins. Reaction condition: CAN 0.0025 *M*, AcOH 25 %, bath ratio 1:200, 40±1 °C, 3 hrs.

응조건에 따른 그라프트율의 변화를 나타낸다. 이때는 반응용액으로 초산과 질산을 사용했는데 AM 단위체의 경우와는 다른 결과가 나타났다. 즉 동일한 중합조건에서 반응용액이 질산일 경우가 초산일 때 보다 그라프트율이 더 크게 나타났다.

3.6. 호모 중합체와 그라프트 중합체의 분자량

Table 5에 호모 중합체의 분자량과 그라프트 공중합된 견섬유를 가수분해 하여 얻은 그라프트 중합체의 분자량을 계산하여 나타냈다. 그라프트율이 낮으면 호모 중합체의 생성량이 적고, 또 그라프트된 견섬유를 가수분해하여 그라프트 중합체를 회수하기 곤란하므로 분자량을 측정하지 못하였다.

Table 5에서 보면 분자량은 10^5정도 임을 알 수 있는데 호모 중합체보다 그라프트 중합체의 분자량이 다소 큰 것으로 나타났다. 일반적으로 그라프트율이 높고 호모 중합체의 생성량이 많을수록 중합체가 용매에 잘 안녹고 분자량도 큰 것으로 관찰되었다. 표에서 그라프트율과 분자량의 상호관계가 밀접하지 않은 것은 반응조건(CAN의 농도, AM의 농도등)이 동일하지 않은

Table 5. Molecular weights of the homopolymers and graft-polymers formed in the ceric ion-initiated graft copolymerizations of acrylamide and acrylonitrile to silk fibroins.

Sample Number	Degree of grafting[a]	Polymer[b]	Solvent	Concentration of polymer (c)	Flow time[c] (t)	$[\eta]^d$	Molecular weight ($\bar{M}_w \times 10^{-5}$)
55	156.6 %	homo-PAM	1 N $NaNO_3$	0.5 g/dl	96.5 sec	1.31 dl/g	2.36
56	547.0	homo-PAM	1 N $NaNO_3$	e	—	—	—
57	28.4	homo-PAM	1 N $NaNO_3$	0.5	93.2	1.23	2.15
47	97.1	graft-PAM	1 N $NaNO_3$	0.5	113.7	1.63	3.28
4	135.5	graft-PAM	1 N $NaNO_3$	0.5	81.8	0.976	1.51
56	547.0	graft-PAM	1 N $NaNO_3$	0.17	91.6	7.09	30.4
65	87.5	graft-PAM	1 N $NaNO_3$	0.5	571.0	4.86	17.16
67	3.2	homo-PAN	DMF	0.25	162.8	5.38	6.57
71	18.8	homo-PAN	DMF	e	—	—	—

[a]Degree of grafting of a given monomer to the silk sample. [b]homo=homopolymer, graft=graft-polymer obtained by hydrolysis of grafted silk. [c]Solvent flow time t_0: 1 N $NaNO_3$, 50.3 sec at 30 °C: DMF, 51.6 sec at 25 °C. [d]$\eta_{inh} \simeq [\eta]$, when the concentration(c) is 0.5 g/dl, otherwise $[\eta]$ is calculated from the equation (4). [e]The polymer was not completely soluble.

데 그 원인이 있는 것으로 생각된다.

4. 고 찰

4.1. Ce^{IV}염의 농도와 그라프트율의 관계

Ce^{IV} 이온에 의한 산화환원 반응은 자유 라디칼 중간물질을 통하여 진행된다[12]. 이때 생성된 라디칼에 의하여 개시되는 비닐 중합반응은 보통의 라디칼 중합반응과 상이한 양상을 보인다[13].

생성된 라디칼은 비닐 중합반응을 개시할 수도 있지만, 즉시 Ce^{IV} 이온에 의하여 재산화되어 비활성화하게 된다. 또한 중합반응이 전파단계를 거쳐 종결단계에 이르면 보통의 짝지음(coupling)이나 동종간주고받기 (disproportionation) 외에 특이하게도 Ce^{IV} 이온에 의한 산화성 종결반응 (oxidative termination)이 일어나게 된다. 즉 Ce^{IV} 이온은 라디칼 중합반응의 개시단계와 종결단계에 공통으로 참여하게 됨으로 그라프트율이 최대로 되는 Ce^{IV} 염의 농도가 존재하게 된다. 이러한 관점에서 저자들은 Ce^{IV} 이온이 참여하는 중합반응에 대한 반응속도론적 계산을 별도로 발표할 예정이다[19].

Fig. 1 에서 보면 25 % 초산수용액에서 그라프트율이 최대로 되는 CAN의 농도는 0.01 M 정도이다. 주어진 조건에서 宋등[8]은 0.03 M, 鈴木등[9]은 0.013 M의 Ce^{IV} 염농도에서 최대의 그라프트율을 보인다고 보고 하였다.

4.2. 그라프트 공중합반응에 대한 반응용액의 효과

Table 1 에서 보면 초산의 양이 약 7 % (pH 2.2)인 때가 최대의 그라프트율을 나타낸다. 宋등[8]은 질산의 농도가 0.013 M(CAN 0.0025 M, MAM 1 M, 50°C, 2 hr), 杉山등[7]은 pH가 1.8 (CAN 0.001 M, AM 0.7M, 30°C, 1hr), 鈴木등[9]은 초산의 양이 40~50 % (CAN0.005M, MMA 0.98M, 40° C, 욕비 1:100)일때 그라프트율이 최대로 된다고 보고한 바 있다.

여기서 고려할 수 있는 점은 초산과 Ce^{IV} 이온과의 착물형성에 관한 문제이다. 초산은 Ce^{IV}염에 의한 산화가 어려운 것으로 알려져 있지만, 산화성기를 가진 다른 유기화합물처럼 리간드로서 Ce^{IV} 이온과 착물형성은 가능하다. Ce^{IV}염에 의한 2,3-butanediol의 산화반응에서 보면 수화된 Ce^{IV} 이온의 착물에 한 두개의 유기물 리간드가 치환된 착물이 산화반응에 더 민감하다.[12] 이 사실로 미루어 초산의 양이 많아지면 견피브로인과 Ce^{IV} 이온의 착물 형성이 억제되어서 산화반응이 곤란하게 되고 그라프트 공중합반응

이 어려워질 것이다. 반면에 초산의 양이 적어서 리간드 치환이 적어지면, Ce^{IV} 이온이 견피브로인의 산화성 잔기와 착물을 만들어 라디칼의 생성이 가능하고 그라프트 반응이 일어나게 될 것이다. 이런 이유로 초산농도에 따라 그라프트율이 변하게 되고 최대의 그라프트율을 나타내는 최적의 초산농도가 존재하게 된다.

4.3. 그라프트된 견섬유의 Lowe 시약에 대한 용해성과 IR 흡수 스펙트럼

견섬유는 Lowe 시약에 냉온에서 7～10 %가 용해되는 것으로 알려져 있다[11]. 실제로 처리하지 않은 견섬유를 Lowe 시약에 저어주며 용해시키면 1시간 이내에 녹아서 완전히 여과되었다. 거른 용액에 산을 가하면 견피브로인의 침전이 생긴다. 그러나 그라프트된 견섬유는 수일이 지나도 용해되지 않았다.

Fig. 4에 견피브로인, PAM, 그라프트공중합체, 혼합물 등의 적외선 흡수스펙트럼을 1,200～1,800 cm^{-1} 파장 범위에 대하여 도시하였다. 이 밖의 파장범위에서는 흡수띠에 별차이가 없는 것으로 나타났다. a는 견피브로인의 IR 스펙트럼으로 아미드 I(1,650 cm^{-1}), II(1,530 cm^{-1}), III(1,230 cm^{-1})의 흡수띠가 쉽게 구별된다. b는 그라프트 중합반응시에 생긴 PAM의 호모 중합체(시료 56의 중합반응에서 생성)에 대한 스펙트럼으로 문헌의 흡수띠와 잘 일치한다.

AM가 그라프트된 견섬유(시료 48, 그라프트율 82.4 %)를 Lowe 시약에서 2일간 용해시켜, 용액을 여과하여 회수한 회용해 부분의 스펙트럼이 c이고, 용해된 부분을 침전시켜 회수한 물질의 스펙트럼이 d이다. 비용해물질 (c의 물질에 해당)을 다시 하루 이상 증류수에서 용출시켰을 때 찌끼로 남은 물질의 스펙트럼이 e이다. f는 AM가 그라프로된 섬유 (시료 56, 그라프트율 547 %)를 가수분해 하여 과잉량의 메탄올에서 침전시켜 회수한 그라프트 중합체의 스펙트럼이고, g는 호모 중합체인 PAM을 동일한 가수분해 조건에서 처리한 후 메탄올에서 침전으

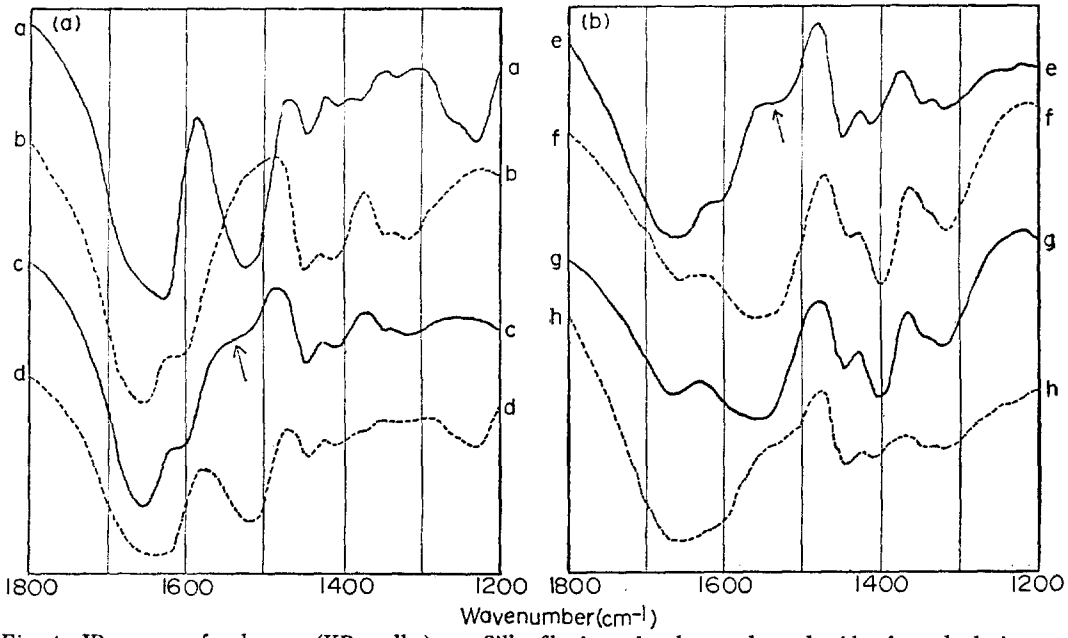

Fig. 4 IR spectra of polymers (KBr pellet). a: Silk fibroins, b: homopolyacrylamide formed during graft copolymerization, c: portion of AM grafted silk fibroins insoluble in Lowe's reagent, d: portion of AM-grafted silk fibroins soluble in Lowe's reagent, e: AM-grafted silk fibroins (a portion insoluble in Lowe's reagent), f: graft polyacrylamide obtained by base hydrolysis, g: homopolyacrylamide after subjected to base hydrolysis, h: mixture of silk fibroins and PAM (ratio 1/7).

로 회수한 물질의 스펙트럼이다. h의 스펙트럼은 견피브로인과 PAM의 1:7 혼합물에 대한 것이다.

스펙트럼 f와 g가 일치하는 것으로 보아 그라프트된 섬유를 염기가수분해 하여 회수한 물질이 PAM 이라고 확인할 수 있다. AM가 그라프트된 견섬유를 Lowe 시약에 녹였을 때, 용해되어 나온 물질이 견피브로인 임을 스펙트럼 d에서 알 수 있다. 반면에 c와 e의 스펙트럼을 호모 중합체의 스펙트럼인 b와 비교하여 보면 1,500~1,600 cm^{-1} 파장 사이에 어깨로서 (화살표) 새로운 흡수띠가 관찰된다. 이것은 PAM의 긴 사슬에 붙어있는 견피브로인으로 인한 흡수라고 생각된다. 견피브로인의 평균분자량이 33,000 또는 84,000정도라고 보고 되었는데[14], 그라프트 PAM의 평균 분자량을 50만 이상으로 본다면 견피브로인에 의한 적은 흡수는 타당하다. 실제로 견피브로인이 1/7로 희석된 스펙트럼 h를 보면 e의 스펙트럼과 일치하는 것을 알 수 있다.

견섬유와 PAM의 중합체 혼합물을 Lowe 시약에 2시간 30분 동안 용해시킨후 여과하였을 때 섬유상의 물질은 없고 PAM 만이 겔처럼 팽윤되어 여과되지 않았다. 과잉량의 메탄올과 묽은 황산으로 처리하여 분리 세척한 후 회수한 두 부분의 IR흡수 스펙트럼은 각각 피브로인과 PAM의 흡수띠를 보였다.

4.4. 호모 중합체의 생성에 관하여

반응용액의 pH와 사용된산 (질산 또는 초산)의 호모중합 반응에 대한 영향을 조사하기 위하여 행한 검토실험의 결과를 *Table* 6에 보였다. 이때 반응용기는 견섬유의 그라프트 반응시와 마찬가지로 질소 기체를 통하였다. *Table* 6에서 보면 CAN은 질산용액에서 견섬유와 같은 산화되는 유기환원제가 없어도 중합반응을 개시한다. 높은 온도에서는 중합반응이 잘 되지만, 초산용액에서는 질산용액에서와 달리 동일한 반응조건에서 중합반응이 없거나 아주 느리다는 것이 관찰되었다.

Takahashi등[15]은 Ce^{IV} 이온의 개시에 의한 AM의 호모 중합반응을 관찰하고, 이 반응을 Ce^{IV} 이온에 배위결합된 비닐 단위체가 참여하는 라디칼 메카니즘으로 설명했다. 그들은 IR과 NMR에 의해 수화된 Ce^{IV} 이온이 AM단위체와 π-착물을 형성한다고 증명 하였다. Gaylord[16]는 극성인 단위체가 수용액에서 주게-받게 착물 (monomer donor-acceptor complex)을 형성하여 중합반응이 진행 된다고 주장하였다. 그는 Ce^{IV} 이온이 존재않아도 극성 단위체가 물과 함께 주게-받게 착물을 만들어 호모 중합체를 생성한다고 주장하였고, Ce^{IV} 이온과 함께 셀룰로오스와 같은 그라프트될 수 있는 기질이 있으면 기질까지 포함하는 Ce^{IV} 이온-셀룰로오스-단위체의 주게-받게 착물을 만들게 된다고 주장하였다. 이 기질까지 포함하는 착물은 라디칼이나 자외선 조사에 의해 호모 중합반응이 가능하고, 역시

Table 6. Homopolymerizations of acrylamide by ceric ion.

CAN (mole/*l*)	AM (mole/*l*)	Reaction medium	pH	Temp. (°C)	Time (hr)	Polimerization[a]
0.	0.5	HNO_3	1.8	50	2	—
0.0025	0.5	—	2.4	31	4	—
0.0025	0.5	HNO_3	0.9	25	3	+
0.0025	0.5	HNO_3	0.9	30	2	+
0.0016	0.5	HNO_3	0.7	50	3	++
0.0025	0.5	25 % AcOH	1.8	31	4	—
0.0025	0.5	25 % AcOH	1.9	51	7	+

[a] —: No formation of polymer, +: slight formation of polymer, ++: much formation of polymer (conversion: 43.2 %).

기질에서 라디칼을 포착하여 그라프트 공중합반응이 가능하기도 하다. 이러한 착물의 형성은 견피브로인과 AM, AN 또 Ce^{IV} 이온 간에도 얼마든지 가능하므로 견섬유에 대한 그라프트 공중합반응과 동시에 호모 중합반응이 일어나게 된다고 생각할 수 있다.

인 용 문 헌

1. 鹽崎, 田中, 纖維, **22**, 73 (1970).
2. 鹽崎, 纖維加工, **26**, 166, 237 (1974).
3. 奥正已, "高分子物質の精製と化學反應," (高分子實驗學講座 12), P. 209~229, 共立出版株式會社, 東京, 日本, 1961.
4. 井手, 高分子加工, **23**, 237, 341, 383 (1974).
5. 越川, 染料と藥品, **15**, 54 (1970).
6. G. Mino and S. Kaizerman, *J. Polym. Sci.*, **31**, 242 (1958).
7. 杉山, 村瀨, 工業技術院纖工試報(日本), No. 70, 37 (1964).
8. 宋泰玉, 金英德, 盧益三, 연구보고(국립공업연구소), **16**, 7 (1966).
9. 鈴木, 木戶, 靑柳, 福井大纖工硏報, **7**, 25 (1969)
10. 崔炳熙, "蠶糸化學", P. 116, 鄕文社, 서울, 1972.
11. 문헌 3 (P. 227); 문헌 10 (P. 144).
12. K. B. Wiberg, Ed., "Oxidation in Organic Chemistry (Part A)", P. 243, Chapter IV (W. H. Richardson), Academic Press, New York, U. S. A., 1965.
13. G. Mino, S. Kaizerman and E. Rasmussen, *J. Polym. Sci.*, **38**, 393 (1959).
14. H. Neurath, Ed., "The Proteins", Vol. IV, P. 201, Chapter 20, Academic Press, New York, U. S. A., 1966.
15. T. Takahashi, Y. Hori, and I. Sato, *J. Polym. Sci.*, *Part A*-1, 6, 2091 (1968).
16. N. Gaylord, *J. Polym. Sci.*, *Part C*. No. 37, 153 (1972).
17. D. Braun, H. Chedron and W. Kern, "Techniques of Polymer Syntheses and Characterization," P. 66, Wiley-Interscience, New York, 1972.
18. H. Mark, N. Gaylord and N. M. Bikales, Eds., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology," Vol. 1, P. 177 and 375, Interscience Pub., New York, 1973.
19. 趙義煥, 安光德, 대한화학회지, **20**, 309 (1976).