

Kenaf 셀룰로오스로 제조한 고흡수성 고분자의 생분해성 연구

이 명구¹, Dan Wang², 박은호¹

1 강원대학교 제지공학과

2 Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key and Open Lab. on Forest Chemical, SFA, Nanjing 210042, China

1. 서 론

고흡수성 고분자(SAPs, superabsorbent polymers)는 약한 가교결합을 이루고 있고, 물불용성이며, 압력을 가해도 거대한 양의 물을 흡수하고 보유할 수 있는 친수성 고분자이다. 미국 농업 연구소(USDA, U.S. Department of Agriculture)에서 1974년 고흡수성 고분자가 보고된 이후로 많은 관심을 갖기 시작하였고, 일회용 종이기저귀, 생리대, 농업과 원예, 토목건설, 의료와 화장품 등 넓은 범위에서 사용되어 왔다. 대부분 상업적으로 이용하는 고흡수성 고분자는 분자량이 매우 높고, 생분해성이 없다. 고흡수성 고분자는 생분해성이 없기 때문에 환경오염에 큰 영향을 미치므로 생분해성이 있는 고흡수성 고분자를 개발하기 위한 연구가 필요한 실정이다. 셀룰로오스는 가격이 저렴하고, 재사용이 가능하며, 생분해성을 갖는 풍부한 천연원료이다. 최근 몇 년간 목화, 밀짚, 황마와 같은 셀룰로오스와 비닐 단량체의 graft 공중합에 의해 제조되는 고흡수성 고분자에 대한 연구는 매우 중요한 분야가 되었다.

본 연구에서는 생분해가 가능한 고흡수성 고분자를 제조하기 위하여, kenaf의 bast, core, 그리고 whole로 제조된 표백 크라프트 펄프를 사용하였고, 가교 결합제로 NMBA, 산화 환원 개시제로 SBS/APS, 폴리머로 AA와 AM을 사용 하였다. 제조된 고흡수성 고분자를 kenaf cellulose의 종류, pH, 염류 용액, 온도에 의한 영향에 대해 분석 하였다. 또한 생분해성을 알아보기 위하여 JISK 6950에 배양하여 무게 손실에 대해 분석 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

Kenaf 품종은 미국 농업연구소로부터 분양받은 tainung-2를 전라북도 부안군 계화면 간척지에서 152일 동안 재배한 것을 사용하였다.

2.1.1 시약

Acrylic acid(Assay 99%, Junsei), Acrylamide(Assay 98.0%, Yakuri), N,N'-methylenebisacrylamide(Assay 97%, Lancaster), Sodium bisulfite(Assay 64~67.4%, Yakuri), Ammonium peroxodisulfate(Assay 95%, Kanto)를 정제하지 않고 공급받은 대로 사용 하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 펄프 제조 및 표백

Kenaf의 bast와 whole을 digester를 이용하여 증해하였으며, active alkaline는 20%, 액비는 10 : 1로 하였다. 최고온도는 160°C 도달시간은 60분으로 설정하였고, 최고온도 유지시간은 40분으로 하였다. 제조된 펄프를 DEDED과정으로 5단 표백하였다.

2.2.2 SAPs 제조

AA용액을 sodium hydroxide 수용액에서 중화 시켰다. 중화도를 80%로 하기 위하여 sodium hydroxide와 AA의 몰비를 4:5로 하였다. 정량한 AM, NMBA, 표백펄프(bast, core, and whole)를 플라스크에 첨가하였다.30분간 질소 기체하에서 반응을 시켰다. 정량한 SBS와 APS를 첨가하고, 60°C의 항온수조에서 60분간 반응 시켰다. 생성된 SAPs를 작은 조각으로 잘라서 95% ethanol로 2~3회 세척을 하였다. 세척 후 60°C vacuum oven에 24시간 동안 건조를 시켰다. 건조된 SAPs를 분쇄 후, 40-mesh로 입자를 선별 하여 샘플을 제조 하였다. 샘플의 구성 성분은 Table1.과 같다.

Table 1. Compositions of SAPs derived from kenaf cellulose, AA, and AM

| Sample Codes | Cellulose | AA (g) | AM (g) | H ₂ O (g) | Q (g/g) |
|--------------|--------------------|--------|--------|----------------------|---------|
| C1 | Kenaf core, 1.58g | 18 | 12 | 100 | 440 |
| C2 | Kenaf core, 3.34g | 18 | 12 | 100 | 351 |
| B1 | Kenaf bast, 1.58g | 18 | 12 | 100 | 687 |
| B2 | Kenaf bast, 3.34g | 18 | 12 | 100 | 635 |
| W1 | Whole stalk, 1.58g | 18 | 12 | 100 | 459 |
| W2 | Whole stalk, 3.34g | 18 | 12 | 100 | 366 |

0.06g of NMBA, 0.14g of SBS and 0.31g of APS were used in each sample.

2.2.2.1 Deionized Water에서 흡수성

건조된 샘플(0.1 g)의 팽윤이 평형상태에 도달하도록 상온에서 10시간 이상 deionized water에 충분히 팽윤 시킨다. 팽윤된 gel의 잔여 수분을 제거하기 위해 5분 동안 체에서 여과하고, 흡수 평형(Q_{eq})을 구하기 위해 무게를 측정하였다. 평형식은 다음과 같다.

$$Q_{eq} \text{ (g/g)} = \frac{\text{swollen gel (g)} - \text{dried sample (g)}}{\text{dried sample (g)}}$$

2.2.2.2 Saline Solutions과 pH 등급에 따른 흡수성

건조된 샘플(0.5 g)을 saline solution(NaCl (eq), CaCl₂ (eq), FeCl₃ (eq))의 각각 다른 농도에서 10시간 이상 팽윤을 시킨 후, 여과를 하여 그 무게를 측정한다. 용액의 pH값은 물에 HCl 또는 NaOH를 첨가하여 조절한 후 동일한 방법으로 무게를 측정한다.

2.2.2.3 보수성

충분히 팽윤된 gel(18g)을 100℃의 열풍건조기에 넣고 건조를 하였다. 매 시간마다 이 gel의 무게를 측정하여 손실된 물의 무게를 계산 하였다.

2.2.2.4 생분해성

SAPs 샘플(0.1g)을 activated sludge에 넣고 25℃의 JISK 6950에서 25일 동안 배양 하였다. Activated sludge는 쓰레기 투기 장소에서 수거하여 사용 하였다. 생분해성은 샘플들의 무게 손실에 대한 모니터링으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Saline solution이 흡수성에 미치는 영향

SAPs의 물의 흡수성은 saline solution의 영향을 받는데, Table 2.은 NaCl(aq), CaCl₂(aq), FeCl₃(aq)의 농도에 따른 흡수성을 나타낸 것이다. 이는 deionized water에서 SAPs의 흡수력을 나타낸 것으로 그 결과 B1>W1>C1, B2>W2>C2 순서로 나타났고, 이는 SAPs의 흡수력은 kenaf 셀룰로오스의 bast>whole>core의 영향을 받은 결과 이다. 이 결과는 kenaf 셀룰로오스의 평균 길이와도 일치하고, 장섬유 일수록 더 좋은 네트워크 구조를 형성할 수 있기 때문이라 생각 된다. 동일한 셀룰로오스의 경우에는 kenaf 셀룰로오스의 함량이 작은 것이 흡수성이 더 좋은데, 그 이유는 셀룰로오스 고분자의 친수성보다 graft polymer chain의 친

수성이 더 높기 때문이다. NaCl, CaCl₂, FeCl₃의 농도가 증가함에 따라 흡수력이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 Na⁺, Ca²⁺, Fe³⁺와 같은 용액 내에 있는 양이온 때문이다. 양이온이 carboxylate 기를 중화 시켰을 것이다. 용액의 이온 농도가 증가함에 따라 gel의 침투압이 감소하기 때문에 용액의 이온전하가 높아짐에 따라 물 흡수성은 감소한다. Table 2.에서 물 흡수성이 Na⁺ > Ca²⁺ > Fe³⁺인 것도 양이온 전하가 증가하기 때문이다.

Table 2. Effect of concentration of NaCl solution on swelling capacity of the SAPs

| SAPs | Q g/g | | | | | | | | | |
|------|-----------------|------------|-----|-----|--------------------------|-----|-----|--------------------------|-----|-----|
| | deionized water | NaCl, wt % | | | CaCl ₂ , wt % | | | FeCl ₃ , wt % | | |
| | | 0.05 | 0.1 | 0.3 | 0.05 | 0.1 | 0.3 | 0.05 | 0.1 | 0.3 |
| C1 | 440 | 94 | 61 | 48 | 82 | 57 | 17 | 64 | 34 | 6 |
| C2 | 351 | 75 | 45 | 39 | 64 | 42 | 19 | 51 | 15 | 6 |
| B1 | 687 | 127 | 81 | 78 | 102 | 62 | 18 | 99 | 38 | 9 |
| B2 | 635 | 83 | 56 | 53 | 81 | 58 | 20 | 61 | 11 | 7 |
| W1 | 459 | 98 | 71 | 61 | 95 | 63 | 18 | 82 | 21 | 7 |
| W2 | 366 | 72 | 46 | 45 | 70 | 48 | 17 | 56 | 10 | 12 |

3.2 pH가 흡수성에 미치는 영향

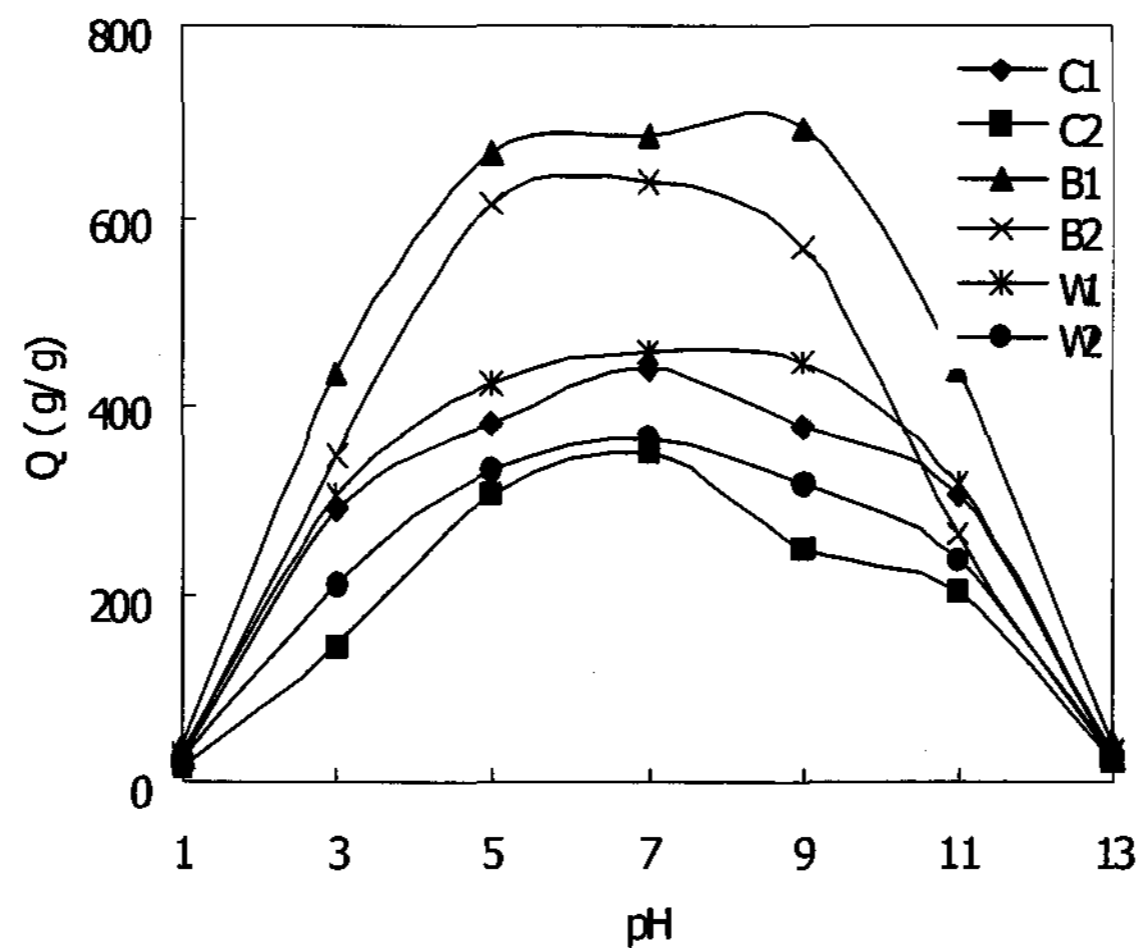


Figure 1. Effect of pH values on swelling capacity of SAPs derived from kenaf

Figure 1. 는 SAPs의 pH값에 따른 흡수력 변화를 나타낸 것이다. 그림을 보면 pH 값이 5이하에서부터 흡수력은 급격히 저하되는데, 이는 carboxylate 기가 H^+ 이온과 상호작용으로 음이온의 반발작용이 감소하여 흡수력이 감소하는 것이다. 5~9의 pH값에서는 carboxylate 기가 이온화 되어 COO^- 기의 정전기적 현상 때문에 높은 흡수력을 나타낸다. 9이상의 pH값에서는 용액내의 과도한 양이온으로 스크린 효과를 일으켜 흡수력이 감소하는 것이다.

3.3 고온에서의 물 보수성

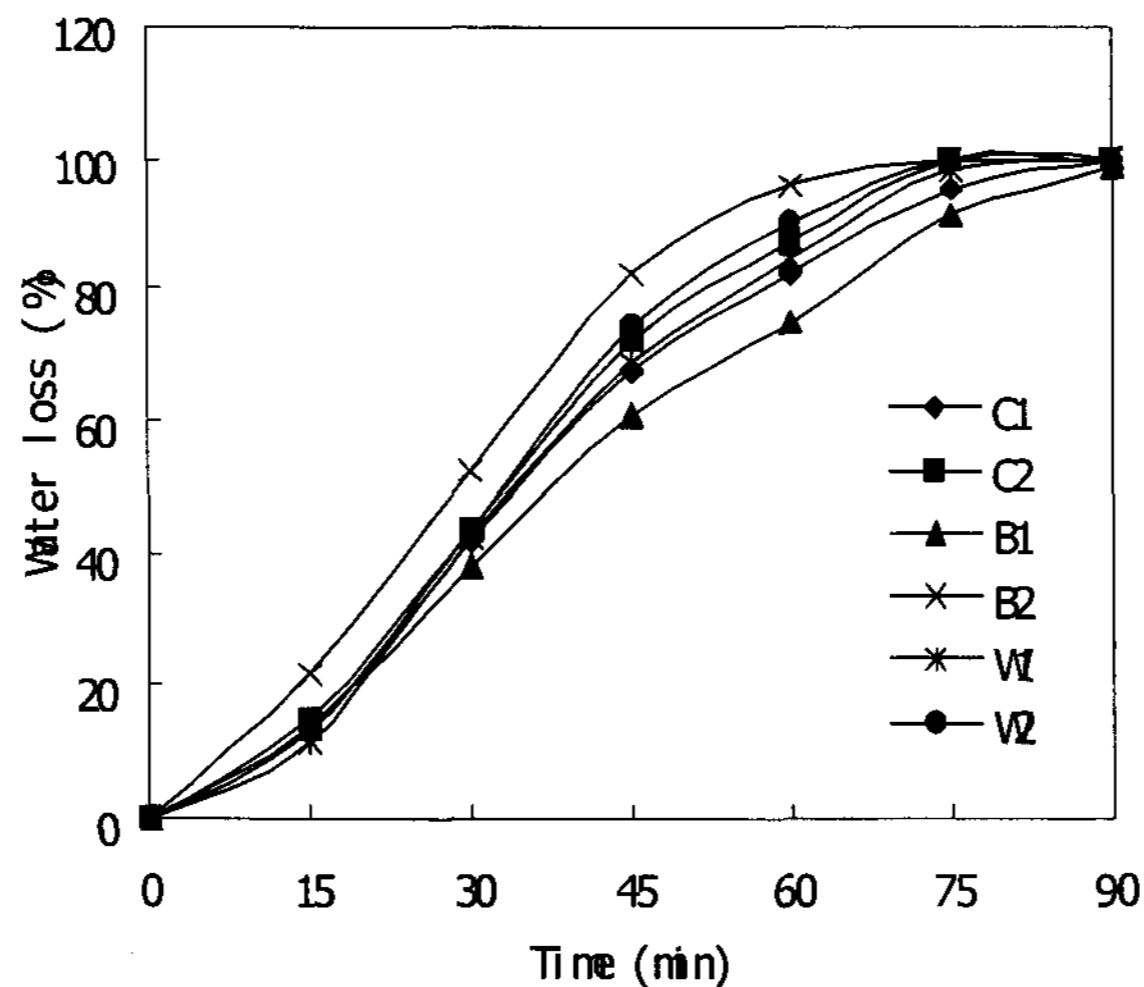


Figure 2. Thermal effects on water retention of SAPs derived from kenaf at 100°C

Figure 2.는 100°C의 열풍 건조기에 팽윤된 SAPs를 넣고, 시간이 경과됨에 따라 제거된 물의 양을 나타낸 것으로 시간이 경과하여도 많은 양의 물을 보유하고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 팽윤된 hydrogel이 표면에 얇은 막을 형성하고, 수소결합이 SAPs와 물 분자 사이의 건조 감소율을 줄이는 효과가 발생하기 때문이다.

3.4 생분해성

Table 3.는 샘플의 활성 슬러지에서 생분해를 나타낸 것이다. 시간이 경과함에 따라 SAPs의 무게 감소가 증가하는 것을 볼 수 있다. 동일한 셀룰로오스의 경우 셀룰로오

스의 함량이 높은 것이 무게 감소량이 더 높은 것을 볼 수 있다(C2>C1, B2>B1, W2>W1). 이는 셀룰로오스의 함량이 높을수록 더 높은 생분해성을 나타낸다는 것이다.

Table 3. Activated sludge degradation of SAPs derived from kenaf

| Time Period (Days) | % Weight Loss | | | | | |
|-----------------------|---------------|------|------|------|------|------|
| | C1 | C2 | B1 | B2 | W1 | W2 |
| 8 | 11.3 | 12.4 | 10.3 | 11.1 | 9.6 | 13.3 |
| 15 | 17.6 | 19.1 | 16.2 | 18.0 | 17.2 | 20.7 |
| 25 | 23.2 | 29.0 | 23.3 | 25.3 | 24.5 | 36.2 |

4. 결 론

셀룰로오스를 기반으로 한 고흡수성 고분자를 제조하기 위해 kenaf 펄프를 사용 하여 grafting 중합 하였다. Grafted copolymers의 흡수력은 화학적 구성과 용액의 성질에 따라 변한다. SAPs에서 셀룰로오스의 함량이 증가함에 따라 흡수력은 감소한다. SAPs는 pH와 용액의 이온 농도의 변화에 따라 흡수력이 민감하게 반응하고 고온에서 좋은 보수성을 나타낸다. 또한 kenaf 셀룰로오스를 기반으로 한 SAPs는 활성 슬러지에서 생분해성을 나타내고, 셀룰로오스의 함량이 높을수록 생분해성이 더 높아진다.

5. 참 고 문 헌

1. M. O. Weaver, E. B. Bagley, G. F. Fanta, and W. M. Doane, U.S. Pat. 3, 981, 100 (1976).
2. J. R. Gross, in Absorbent Polymer Technology, L. Brannon-Peppas and R. S. Harland, Eds., Elsevier Science, New York, 1990, pp. 3-22.
3. V. T. Stannett, W. M. Doane, G. F. Fanta, in Absorbency; Chatterjee, P. K., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1984.
4. R. K. Samal, P. K. Sahao, H. S. Samantaray, J Macromol Sci Macromol Chem Phys 1986, 26, 81.
5. T. Sakiyama, C. H. Chu, T. Fujii, T. Yano, J Appl Polym Sci 1993, 50, 2021
6. M. Yoshida, M. Asano, M. Kumakura, Eur Polym Mater 1989, 25, 1197.