

셀룰로오스에 아크릴산의 방사선 그라프트 반응: III. 셀룰로오스의 흡수특성

권오현* · 노영창†

*한양대학교 대학원 공업화학과, 한국원자력연구소 동위원소·방사선응용연구팀
(1997년 12월 26일 접수, 1998년 3월 16일 채택)

Radiation-Induced Grafting of Acrylic Acid onto Cellulose: III. The Water Absorption Characteristics

Oh Hyun Kwon* and Young Chang Nho†

*Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
Radioisotopes · Radiation Application Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-606, Korea
(Received December 26, 1997; accepted March 16, 1998)

요약: 아크릴산과 가교제로서 1,2-propanediol dimethacrylate (PDDMA) 및 1,1,1-trimethylolethane triacrylate (TMETA)를 셀룰로오스에 방사선 그라프트 중합시킨 후 5% 수산화나트륨 수용액으로 처리하여 흡수성 재료를 제조한 다음, 순수한 물과 염화나트륨 수용액에 대한 흡수성에 대하여 고찰하였다. 가교제로서 다관능성 단량체가 포함된 아크릴산 그라프트 셀룰로오스의 흡수력은 PDDMA는 0.75부피%에서 TMETA는 1.0부피%에서 최대점을 나타내었다. 방사선 그라프트 중합법에 의하여 제조한 흡수성 셀룰로오스와 상용화된 여성용 생리용품과의 물 및 염화나트륨 수용액에 대한 흡수율을 비교해 본 결과 여성용 생리용품의 경우 물에 대한 흡수율은 21 g/g이고 염화나트륨 수용액에 대한 흡수율은 22 g/g을 나타내었으나, 본 방사선 그라프트 중합법에 의하여 제조한 셀룰로오스는 물과 염화나트륨 수용액에 대하여 최대 298 g/g, 54 g/g의 우수한 흡수능을 나타내었다.

Abstract: In this study, a water adsorbent was synthesized by radiation grafting of acrylic acid and multifunctional monomers such as 1,2-propanediol dimethacrylate (PDMA) and 1,1,1-trimethylolethane triacrylate (TMETA) onto cellulose and its subsequent treatment with 5% NaOH. Its absorbency on H₂O and 0.9 % NaCl aqueous solution was examined. The highest absorbency on water and on 0.9% NaCl aqueous solution was obtained from the addition of 0.75 vol % PDDMA and of 1.0 vol % TMETA onto acrylic acid solution, respectively. The absorbency of commercial hygienic band on water and NaCl aqueous solution was 21 g/g and 22 g/g, respectively. However, that for acrylic acid-grafted cellulose including TMETA was 298 g/g and 54 g/g, respectively.

Key words: Radiation-induced Graft Polymerization, Cellulose, Acrylic Acid, Multifunctional Monomer, Water Adsorbent

1. 서 론

방사선조사에 의한 고분자 재료의 합성이나 개질은 방사선이 고체중에서나 저온에서도 용이하게 화학반응을 일으키게 할 수 있는 특징이 있어서 화학적 방법으로 가공할 수 없는 고기능성 고분자 재료나 첨단소재 개발에 중요한 수단이 되고 있으며, 공해물질 발생 및 에너지 소비를 줄일 뿐 아니라 배연, 하수 등 공해물질을 처리할 수 있고, 또 고품질의 각종 제품을 생산할 수 있다[1]. 방사선 그라프트 중합법은 고분자막이나 직포, 부직포, 합성지 등의 기존 소재의 특성을 손상하지 않고 이온이나 관능기를 도입하는 특징을 갖게 할 수 있어서 기능성 고분자물질의 제조기술, 환경공해물질의 처리기술 등에 이용이 가능하다[2].

그라프트 중합에는 방사선[3], 자외선[4], 플라즈마[5] 및 화학개시제 등이 사용되고 있으나 화학개시제에 의한 방법은 폴리올레핀계 섬유를 전혀 변형시키지 않고 그라프트 중합시킬 수 없고, 자외선에 의한 방법도 표면 상태가 좋지 않아 유효한 수단이 되지 못

하며, 플라즈마에 의한 방법은 고분자표면을 가공하여 단량체와 고분자 라디칼간의 그라프트 중합으로 새로운 기능성 고분자의 합성이 가능하나 아직까지 상용으로의 적용이 제한되고 있다. 그러나 방사선에 의한 방법은 고분자재료의 표면 뿐만 아니라 그라프트 반응조건에 따라서는 고분자재료의 내부까지도 균질의 개질이 가능하기 때문에 흡착, 분리, 탈취 등의 기능을 지닌 유기화합물과 고분자 라디칼과의 화학결합으로 기능성 작용기의 도입이 용이하다[6].

오래전부터 사용되어온 탈지면, 펄프, 면 등의 흡수제는 모세관 현상에 의해서 기체의 사이에 물을 흡수하기 때문에 흡수력도 낮고 또한 압력을 받으면 흡수된 물이 쉽게 토출되어 버린다. 이러한 흡수제의 대응으로서 폴리비닐알콜, 폴리하이드록시메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 등의 가교고분자가 개발되어 흡수성 고분자재료로서 활용되었으며, 미국농무성에서는 전분에 아크릴산을 그라프트시켜 자체무게보다 1000배 이상 흡수할 수 있는 고흡수성 재료를 제조하였다. 고흡수성 고분자는 대개 흡수된 후에 거의 물에 용해된 상태와 같이 되어 기계적 물성이 현저히 감소하여 반복 사용은 불가능하다. 예를 들면 최근에 유아용 기저귀에 많이 사용되는 폴리아크릴산계 흡수성 재료는 흡수가 되면 기계적 물성이 현저히 감소하게 되어 반복사용할 수 없다. 한편 폴리아크릴산을 수산화나트륨으로 처리하면 흡수성이 증진되며, 폴리아크릴산에 다

† 주 저자 (e-mail : ycnho@nanum.kaeri.re.kr)

관능성 단량체를 소량 첨가하여 망상구조를 갖게 함으로써 보지력이 우수한 고흡수성의 물질을 합성할 수 있다[7]. 고흡수성 고분자의 흡수력은 순수한 물에 대하여 전분계 고분자가 300~1000 g/g 이고, 0.9% 염화나트륨 수용액에 대해서는 40~65 g/g으로 낮아진다. 그러나 고흡수성 고분자의 응용예를 고찰하려면 많은 경우 염화나트륨 수용액에 대한 흡수력이 요구된다.

고흡수성 재료의 흡수력은 순수한 물에 대해서는 흡수력이 우수하지만, 0.9%의 염화나트륨을 함유하고 있는 체액에 대한 흡수력은 대단히 낮다. 그러나 고흡수성 고분자의 응용예를 확대시키려면 많은 경우 염화나트륨 수용액에 대한 흡수력이 요구되며, 현재 상품화 되어있는 여성용 생리용품은 대부분 천연 셀룰로오스로 체액에 대한 흡수력은 15~25 g/g 정도로 낮다. 한편 셀룰로오스에 아크릴산과 다관능성기를 방사선 그래프트시킨 후 수산화나트륨 수용액을 처리하여 고흡수성 셀룰로오스를 제조한 연구는 현재까지 보고된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 고흡수성 셀룰로오스를 제조하기 위하여 아크릴산과 다관능성기를 셀룰로오스에 방사선 그래프트 중합시킨 다음[10-12] 수산화나트륨 수용액을 처리하여 흡수성 재료를 제조한 후, 순수한 물 및 염화나트륨 수용액에 대한 흡수성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

기체인 셀룰로오스는 영국 Whatman사의 여과지 No. 1을 사용하였고, 단량체인 아크릴산 (이하 AAc로 약함)과 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 금속염은 Wako Pure Chemical사 제품을 사용하였으며, 황산은 Merck사 제품을 사용하였다. 가교제로 사용한 다관능성 단량체 (multi-functional monomer)로는 2 관능성 단량체인 1,2-propandiol dimethacrylate (이하 PDDMA로 약함)와 3 관능성 단량체로는 1,1,1-trimethylol ethane triacrylate (이하 TMETA로 약함)로 Polysciences사의 제품을 사용하였다.

2.2. 방사선 조사에 의한 아크릴산과 다관능성기의 그래프트 반응

셀룰로오스를 3.0×4.0 cm (약 0.1 g)크기로 절단한 시료에 한국 원자력연구소에 설치되어 있는 Co-60 γ -선 (AECL type C-188)을 4.92 rad/hr의 선량율로 조사하여 라디칼을 생성시킨 후 -130 °C에서 보관하였다. 메탄올 또는 증류수/메탄올에 적량의 금속염을 녹인 다음 아크릴산과 가교제로서 다관능성기를 아크릴산에 대한 부피분율로 혼합하여 유리 앰플에 주입하였는데 혼합용액의 부피는 50 mL로 일정하게 하였다. 다관능성기를 도입시키기 위하여 2 관능성 단량체인 PDDMA와 3 관능성 단량체인 TMETA를 단량체인 아크릴산에 대한 부피분율로 각각 0.25, 0.50, 0.75, 1.0% 첨가하여 적절한 용매하에서 질소가스를 이용하여 10분간 퍼징시킨 다음 전조사 시료를 넣고 다시 10분간 퍼징시켜 반응 앰플내의 공기를 제거하였으며 적정 온도를 유지시킨 물중탕에 반응 앰플을 넣고, 그래프트 반응을 수행하였다. 그래프트 반응 후, 앰플에서 셀룰로오스 시료를 꺼내어 60 °C 이하의 순수한 물로 단량체 및 단일중합체를 제거하였다. 그리고 무게 감소가 없을 때까지 60 °C 이하에서 감압건조한 다음 처음 시료무게에 대한 그래프트 중합후의 무게차로 식 (1)과 같이 그래프트율을 계산하였다.

$$\text{그래프트율 (\%)} = \frac{W_g - W_o}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 W_g 와 W_o 는 각각 아크릴산과 다관능성기가 그래프트된 셀

룰로오스와 그래프트 반응전의 순수 셀룰로오스의 무게를 나타낸다.

2.3. 흡수성 셀룰로오스 제조

아크릴산이 그래프트된 셀룰로오스와 아크릴산에 가교제로서 다관능성 단량체를 소량 첨가하여 그래프트시킨 셀룰로오스를 반응 앰플에 50 mL로 일정하게 유지시킨 5%의 수산화나트륨 수용액으로 50 °C에서 2시간 동안 처리하였다. 그리고 시료를 꺼내어 순수한 물로 미반응된 수산화나트륨이 제거될 때까지 반복하여 세척한 후, 무게감소가 없을 때까지 60 °C 이하에서 감압건조시켜 흡수성 셀룰로오스를 제조하였다.

2.4. 셀룰로오스의 흡수실험

제조한 고흡수성 셀룰로오스의 물 및 체액흡수성 실험으로서 0.9% 염화나트륨 수용액에 대한 흡수성에 대하여 고찰하였다. 일반적으로 고흡수성 고분자가 용매 또는 용액중에서 팽윤되어 평형에 도달하였을 때의 체적, 즉 팽윤평형시의 흡수량을 흡수력이라 하며, 본 연구에서는 시료를 용매중에 일정시간 침적시킨 후, 팽윤된 겔의 중량 또는 체적을 측정하는 질중량측정법을 사용하였으며 순수한 물 및 0.9% 염화나트륨 수용액에 상온에서 3시간 동안 침적시켜 충분히 흡수시킨 후 꺼내어 한쪽 끝을 고리에 10분 동안 매달아 표면에 붙어있는 용매를 제거한 후 무게를 측정하였다. 이때 흡수율은 흡수하기전의 중량과 물 또는 염화나트륨 수용액을 흡수한 후의 중량차로 식 (2)와 같이 흡수율을 측정하였다.

$$\text{흡수율 (\%)} = \frac{W_h - W_s}{W_s} \times 100 \quad (2)$$

여기에서 W_o 와 W_h 는 각각 흡수하기 전의 셀룰로오스와 흡수 후의 셀룰로오스 무게를 나타낸다.

2.5. 전자현미경(SEM) 관찰

아크릴산과 다관능성 단량체를 그래프트시켜 제조한 고흡수성 셀룰로오스의 미세구조를 관찰하기 위하여 전자 현미경 (JEOL JSM-840A)을 사용하여 가속전압을 15~25 KV로 하여 Au를 증착시켜서 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

셀룰로오스에 아크릴산과 다관능성 단량체를 방사선 그래프트 중합시킨 후 5% 수산화나트륨 수용액을 처리하여 고흡수성 셀룰로오스를 제조한 다음, 순수한 물과 체액흡수성 실험으로서 0.9% 염화나트륨 수용액에 대한 흡수성에 대하여 고찰하였다.

3.1. 그래프트 반응

Figure 1은 방사선 그래프트 반응에서 가교제로서 다관능성기를 첨가할 경우 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 가교제로서 PDDMA를 아크릴산에 대한 부피분율로 0.75% 첨가하여 그래프트율을 구할 때 반응시간에 따른 그래프트율의 변화를 나타낸 것이다. 황산을 첨가하지 않은 경우는 반응시간이 증가함에 따라 그래프트율이 급격히 증가하나 황산을 첨가한 경우는 2시간까지는 그래프트율이 약간 증가하다가 그 이후로는 그래프트율이 일정하였다. 아크릴산과 가교제로서 PDDMA를 사용한 그래프트 반응에 황산을 첨가하면 그래프트율은 현저히 감소하였다. 이와 같은 현상은 메탄올 용매하에서 2개의 단량체를 사용하여 황산 존재하에서 그래프트 반응을 시킬 때 황산이 아크릴산에 대해서는 그래프트 반응을 촉진시키는 역할을 하지만 다른 단량체에 대해서는 그래프트

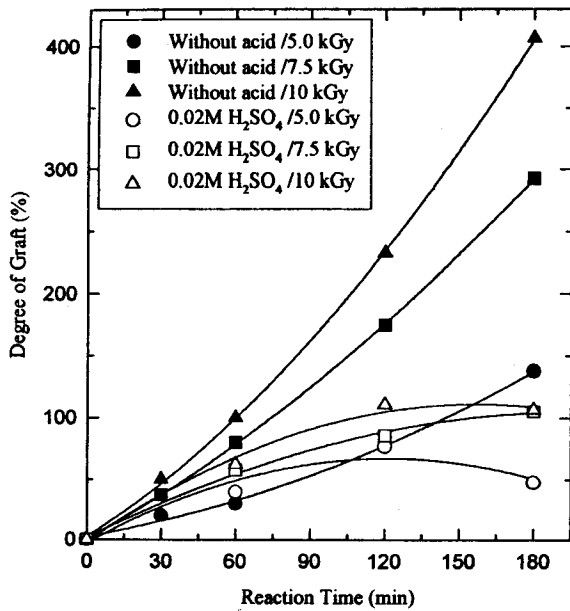


Figure 1. Effect of reaction time and irradiation dose on the co-grafting of AAc and 0.75% PDDMA onto preirradiated cellulose in 40% AAc methanol solution. Reaction temperature was 50 °C.

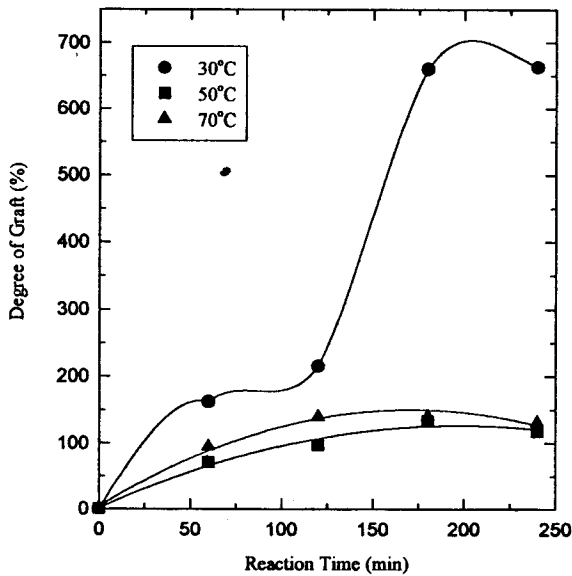
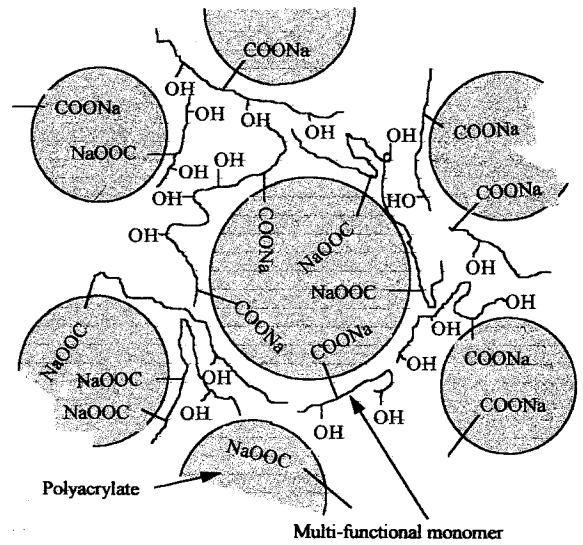
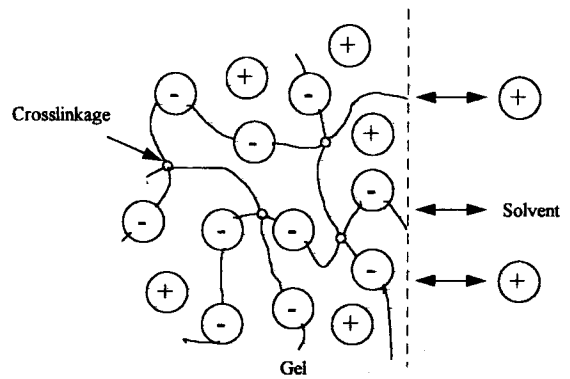


Figure 2. Effect of reaction time on the co-grafting of AAc and 0.5% TMETA onto 10 kGy preirradiated cellulose in water/methanol(40/60%) containing 2.5×10^{-5} M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 0.02 M H_2SO_4 . Monomer concentration was 40%.

반응을 억제시키는 작용을 하기 때문으로 해석된다. 예를 들어 PTFE에 HEMA와 styrene을 황산 존재하에서 그래프트시킬 경우 Styrene의 양이 증가할수록 그래프트 상승효과가 나타나는 것이 한 예[9]로 이러한 현상에 대해서는 지금까지 확실히 규명된 바 없다. Figure 2는 10 kGy로 전조사한 셀룰로오스에 0.5부피% 함량의 3관능성기인 TMETA를 아크릴산과 함께 그래프트 용액에 주입하



Scheme 1. The proposed structure of cellulose absorbent hydrogel.



Scheme 2. Schematic diagram of swelled gel.

여 그래프트시킬 때의 반응시간에 대한 그래프트율 변화를 나타낸 결과이다. 반응시간이 경과할수록 그래프트율은 증가하였으며 반응 온도가 30 °C인 경우에 최대의 그래프트율을 나타내었다.

3.2. 셀룰로오스의 흡수성

아크릴산에 다관능성 단량체가 첨가되면 고분자 라디칼에 다관능성 단량체에 있는 한 개의 작용기가 결합하고, 이 작용기에 단량체가 결합하든가 또는 다관능성 단량체가 결합하여 나간다. 한편 다관능성 단량체의 반응하지 않은 다른 작용기도 다른 단량체와 결합하여 새로운 사슬로 성장하고, 이러한 새로운 성장 사슬은 라디칼과 결합하여 중합이 종결되거나 인접해 있는 성장 분자쇄 라디칼과 결합하여 가교된 그래프트 구조를 지니게 되어 셀룰로오스를 망상구조화한다[10]. 그리고 망상구조화된 셀룰로오스를 수산화나트륨 수용액으로 처리하여 가수분해시키면 Scheme 1처럼 우수한 흡수능을 지닌 흡수성 셀룰로오스를 제조할 수 있다.

가교된 고분자 전해질의 흡수력은 P. J. Flory의 이온망목이론으로 설명할 수 있다[7]. 흡수력을 갖게하는 요인은 고분자 전해질과 물과의 친화력 및 Scheme 2와 같이 가동이온농도가 겔의 내측이 높기 때문에 발생하는 삼투압으로 설명되며, 이온의 삼투압과 고분자 전해질의 물과의 친화력에 비례하고 가교밀도에 반비례한다(식 3).

$$\text{흡수력 (g/g)} = \frac{P_o + P_a}{D_c} \quad (3)$$

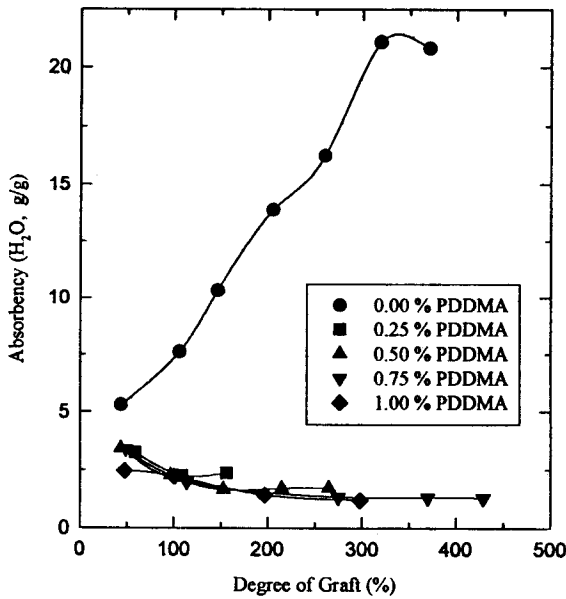


Figure 3. H₂O absorbency of AAc/PDDMA-grafted cellulose.

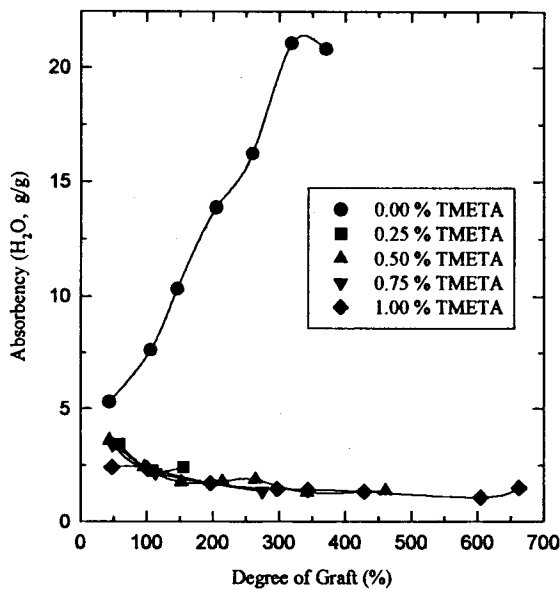


Figure 4. H₂O absorbency of AAc/TMETA-grafted cellulose.

여기서 P_0 는 이온의 삼투압, P_a 는 고분자 전해질의 물과의 친화력 그리고 D_c 는 가교밀도를 나타낸다.

이온의 삼투압은 수용액중의 이온농도 및 고흡수성 고분자의 이온밀도로 결정되고, 수용액중의 이온농도는 고흡수성 고분자의 성능에는 영향을 주지 않는다. 또한 고분자 전해질의 물과의 친화력은 고흡수성 고분자의 이온강도로 결정된다. 따라서 흡수력은 고흡수성 고분자의 이온밀도, 이온강도 및 가교밀도의 개선이 각각 검토되어야 하며, 구체적으로 강산성 단량체의 사용, 이온밀도의 상승화, 분자량의 증대, 공중합성이 큰 균일한 가교제 사용 등이 있다. 고분자 전해질의 물과의 친화력은 친수기 (-COOH, COONa)가 많을수록 높게 되며, 어느정도 이상에서는 가교밀도가 높으면 흡수력은 오히려 저하된다.

Figure 3과 4는 가교제로서 2관능성 단량체인 PDDMA와 3관능

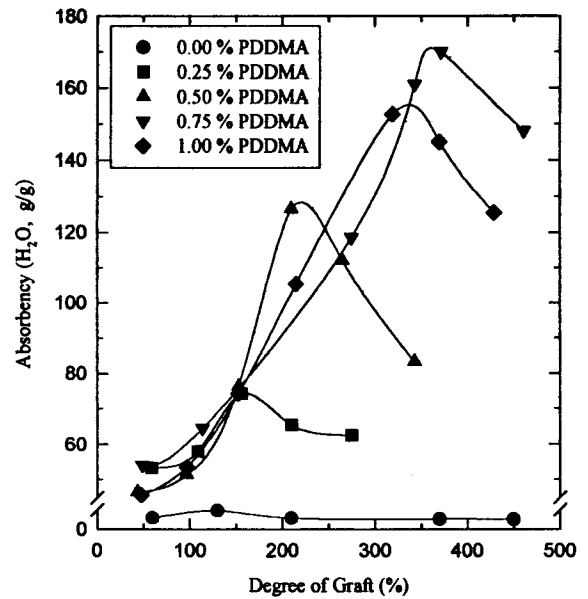


Figure 5. H₂O absorbency of AAc/PDDMA-grafted cellulose treated with 5% NaOH aqueous solution at 50 °C for 2 hours.

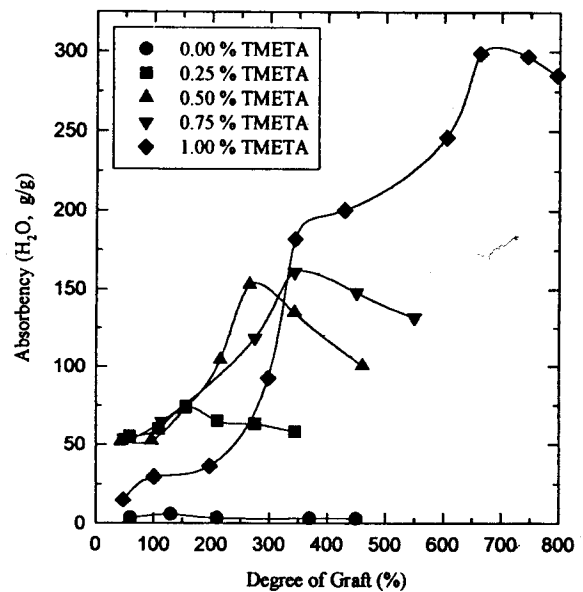


Figure 6. H₂O absorbency of AAc/TMETA-grafted cellulose treated with 5% NaOH aqueous solution at 50 °C for 2 hours.

성 단량체인 TMETA가 단량체인 아크릴산에 대한 부피분율로 0, 0.25, 0.50, 0.75 및 1.0%를 각각 첨가하여 그래프트 반응시킨 후 그래프트율에 따른 순수한 물에 대한 흡수율의 변화를 나타낸 결과이다. 다관능성기가 포함되지 않은 아크릴산만 그래프트된 셀룰로오스의 경우는 그래프트율이 증가함에 따라 흡수율이 증가하였으며, 최고 23 g/g의 흡수율을 나타내었으나, 가교제인 다관능성기가 첨가된 아크릴산 그래프트 셀룰로오스는 5 g/g미만으로 낮았으며 그래프트율이 증가할수록 감소하였다.

Figure 5와 6은 가교제로서 PDDMA와 TMETA를 단량체인 아크릴산에 대해서 0, 0.25, 0.50, 0.75 및 1.0%씩 각각 첨가하여 그래프트 반응시킨 후, 이것을 5% 수산화나트륨 수용액으로 50 °C에

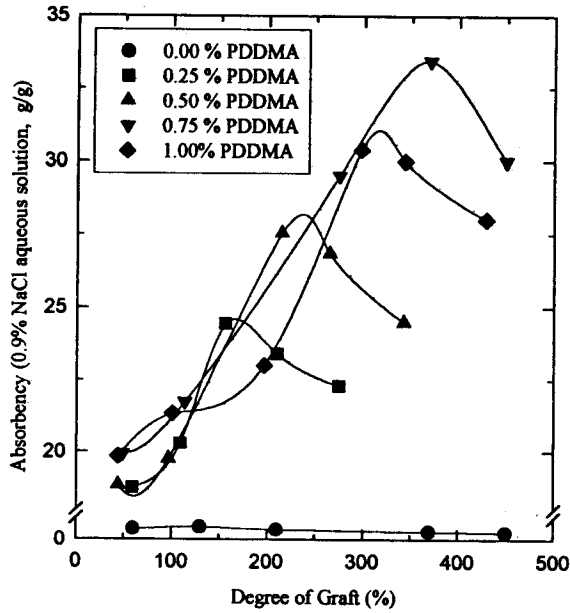


Figure 7. NaCl aqueous solution absorbency of AAc/PDDMA-grafted cellulose treated with 5% NaOH aqueous solution at 50 °C for 2 hours.

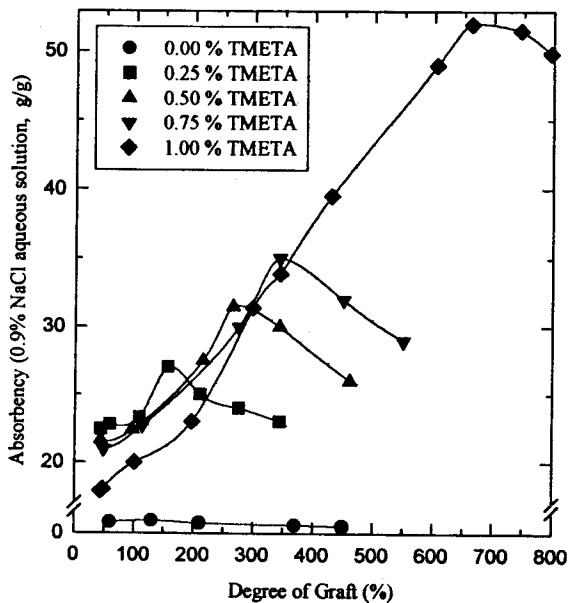


Figure 8. NaCl aqueous solution absorbency of AAc/TMETA-grafted cellulose treated with 5% NaOH aqueous solution at 50 °C for 2 hours.

서 2시간 동안 처리하여 그래프트율에 따른 순수한 물에 대한 흡수율의 변화를 나타낸 결과이다. TMETA가 포함되지 않은 아크릴산만 그래프트된 셀룰로오스는 그래프트율에 관계없이 6 g/g 미만으로 거의 일정한 값을 나타내었으나 가교제인 다관능성기가 포함된 아크릴산 그래프트 셀룰로오스의 흡수율은 그래프트율이 증가함에 따라 급격히 증가하였다. PDDMA와 TMETA가 0.25부피% 포함된 경우는 그래프트율이 156%일 때 76, 74 g/g의 흡수율을 각각 나타내었고, 0.5부피% 포함되었을 때는 그래프트율 200%와

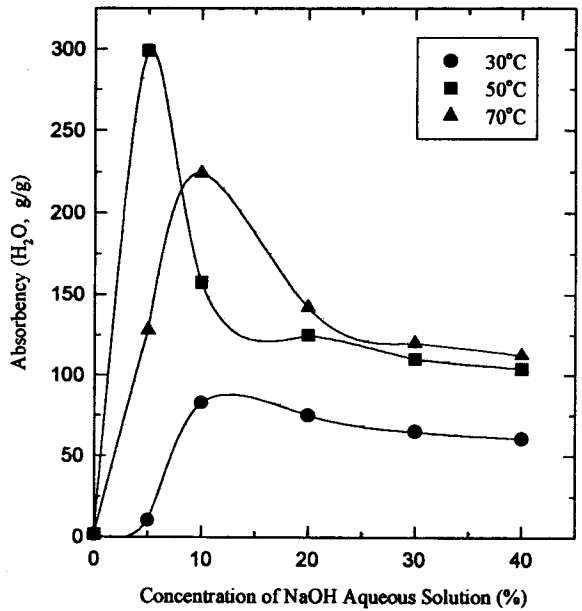


Figure 9. Effect of NaOH concentration on the water absorbency when AAc and TMETA-grafted cellulose was treated with NaOH aqueous solution for 2 hr, Degree of grafting: 663%.

265%에서 128과 152 g/g의 흡수율을 나타내었다. 또한 0.75부피% 첨가되었을 경우는 PDDMA는 375%, TMETA는 343%의 그래프트율에서 170과 161 g/g의 흡수율을 나타내었고 1.0부피% 첨가된 경우 그래프트율이 320%와 663%에서 150 및 299 g/g의 흡수율을 나타내었다.

고흡수성 재료의 흡수력은 순수한 물에 대해서는 흡수력이 우수하지만, 체액에 대한 흡수력은 대단히 낮다. 그러나 고흡수성 고분자의 응용예를 확대시키려면 많은 경우 체액에 대한 흡수력이 요구되며, 현재 상품화 되어있는 여성용 생리용품은 대부분 천연 셀룰로오스로 체액에 대한 흡수력은 15~25 g/g 정도로 낮다. 따라서 본 연구에서도 체액에 대한 흡수성에 대하여 연구하였으며 체액흡수성 실험으로서 0.9% 염화나트륨 수용액에 대한 흡수실험 결과 흡수율은 급격히 낮아져서 PDDMA는 33 g/g, TMETA는 54 g/g의 흡수율을 나타내었으며 이를 Figure 7, 8에 나타내었다.

이와 같은 현상은 수산화나트륨이 처리되지 않은 -COOH형 셀룰로오스보다는 수산화나트륨이 처리된 -COONa형 셀룰로오스가 내측의 이온밀도가 커서 가동이온농도가 높기 때문에 발생하는 삼투압 현상으로 설명할 수 있으며, NaCl 수용액에 대한 흡수력의 경우 이온밀도가 서로 같으므로 이러한 삼투압현상이 적게 일어나고 따라서 흡수력은 현저히 감소하였다.

가교제로서 다관능성 단량체인 PDDMA와 TMETA가 소량 포함된 아크릴산 그래프트 셀룰로오스의 흡수력은 고흡수성 고분자의 분자량의 증대나 가교밀도 등에 따라 증대되며 어느정도 이상에서는 가교밀도가 높으면 흡수력은 오히려 저하되었는데 PDDMA는 0.75%에서 TMETA는 1.0%에서 최대의 흡수율을 나타내었다.

일반적으로 수산화나트륨 수용액은 셀룰로오스의 구조를 약간이지만 파괴하는 것으로 알려져 있기 때문에 수용액을 처리함에 있어서 수산화나트륨수용액의 농도는 중요한 변수가 되며 이에 따라 흡수율이 달라지기 때문에 적절한 농도를 선택하는 것은 매우 중요하다. 따라서 이에 대한 연구를 수행하였으며 결과를 Figure 9, 10에 나타내었다. Figure 9에서 보는 바와 같이 수산화나트륨 수용

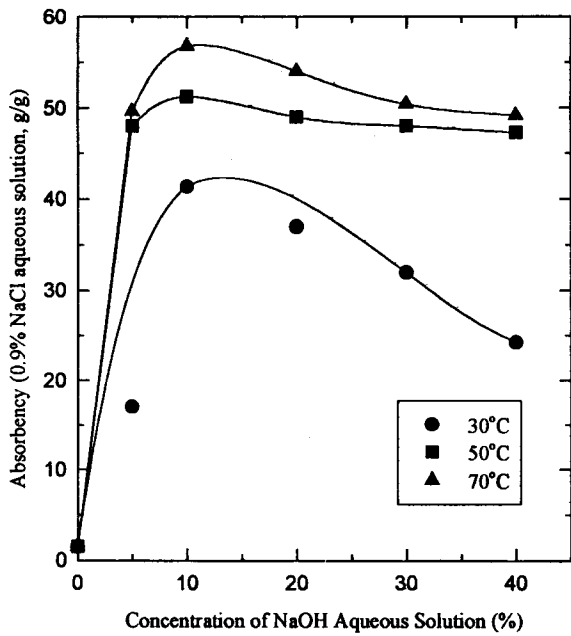


Figure 10. Effect of NaOH concentration on 0.9% NaCl solution absorbency when AAc and TMETA-grafted cellulose was treated with NaOH aqueous solution for 2 hr. Degree of grafting: 663%.

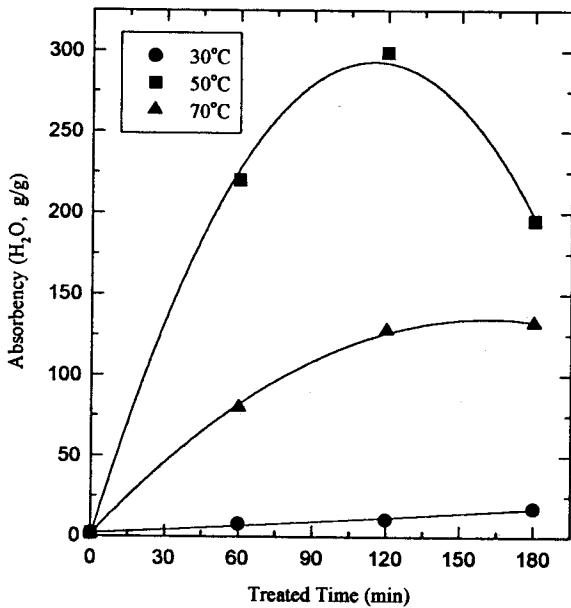


Figure 11. Effect of treating time and temperature on the water absorbency when AAc and TMETA-grafted cellulose was treated with 5% NaOH aqueous solution. Degree of grafting: 663%.

액의 농도가 5%일 때 최대의 흡수율을 나타내었고 수산화나트륨 수용액의 농도가 증가할수록 흡수율은 감소하였다. Figure 10에서는 수산화나트륨 수용액의 농도에 따른 0.9% NaCl 수용액의 흡수율의 변화를 나타낸 것으로 수산화나트륨 수용액의 농도가 5~10%일 때 최대의 흡수율을 나타내었다. Figure 11에는 5% NaOH

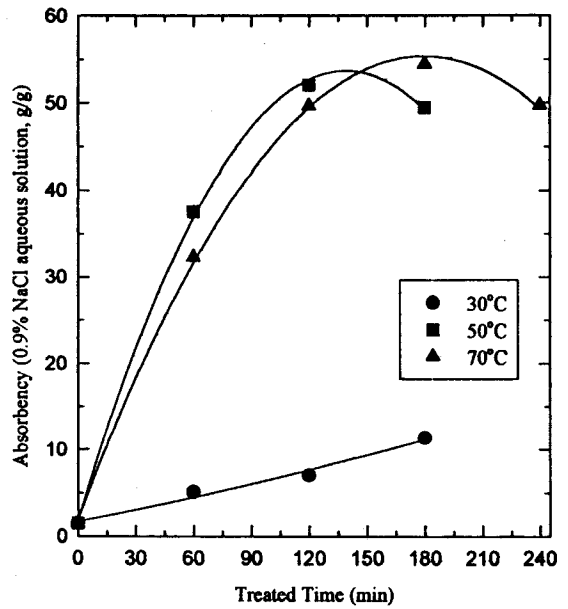


Figure 12. Effect of treating time and temperature on 0.9% NaCl solution absorbency when AAc and TMETA-grafted cellulose was treated with 5% NaOH aqueous solution. Degree of grafting: 663%.

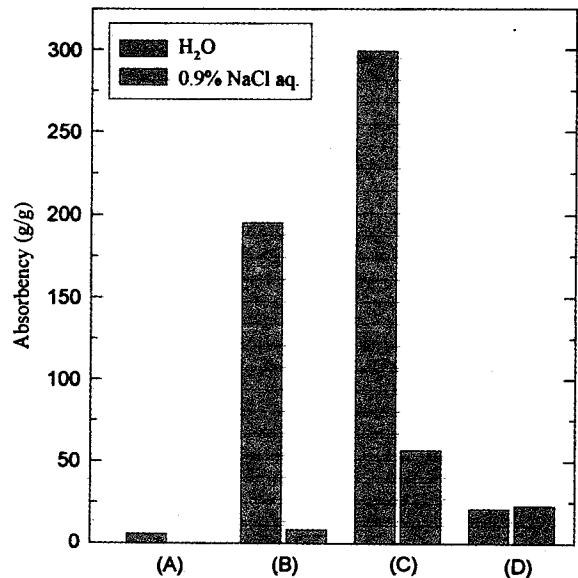


Figure 13. Plot of the absorbency of AAc-g-Cell, (AAc+PDDMA)-g-Cell, and (AAc+TMETA)-g-Cell. (A) AAc-g-Cell, (B) (AAc+PDDMA)-g-Cell, (C) (AAc+TMETA)-g-Cell, (D) Commercial hygienic band.

처리시간에 따른 각 온도에서의 물에 대한 흡수율을 나타내었다. 50 °C에서 2시간 처리하였을 때 최대의 흡수율을 나타내었으며, 30 °C의 경우 아주 낮은 흡수율을 나타내었다. 또한 0.9% NaCl 수용액에서의 흡수율은 50 °C와 70 °C의 경우 각각 2시간과 3시간 처리하였을 때 최대의 흡수율을 나타내었고, 30 °C의 경우 낮은 흡수율을 나타내었는데 이를 Figure 12에 나타내었다.

Figure 13에서는 본 연구에서 방사선 그래프트 중합에 의하여

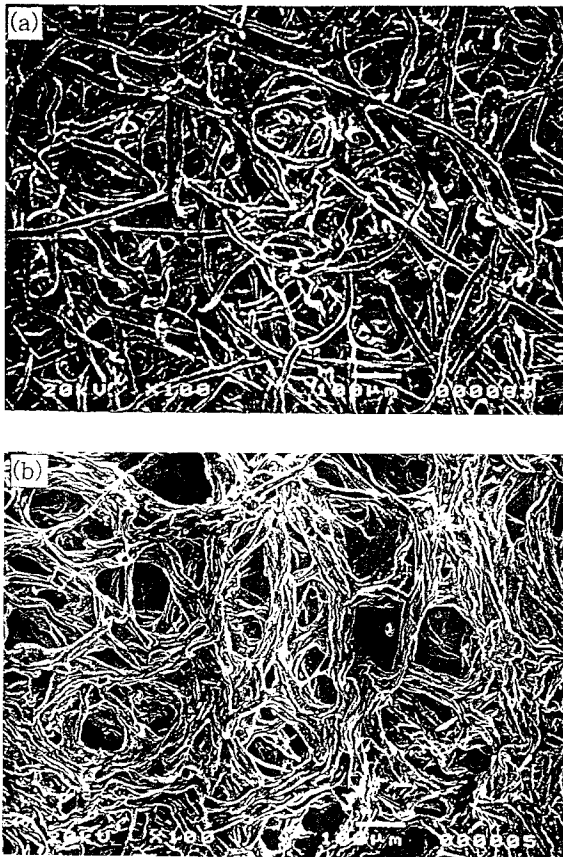


Figure 14. SEM photographs of (a) original cellulose and (b) grafted cellulose.

합성한 고흡수성 셀룰로오스와 상용화된 여성용 생리대와의 물 및 염화나트륨 수용액에 대한 흡수율을 비교하여 나타낸 것이다. 여성용 생리대의 경우 물에 대한 흡수율은 21 g/g이고 염화나트륨 수용액에 대한 흡수율은 22 g/g을 나타내었으나, 본 연구에서 합성한 아크릴산 그래프트 셀룰로오스 흡수제는 물과 염화나트륨 수용액에 대하여 최대 298 g/g, 54 g/g의 우수한 흡수능을 나타내었다.

방사선 그래프트 중합법에 의하여 제조된 셀룰로오스 흡수제의 전자현미경 사진을 Figure 14에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 셀룰로오스 흡수제는 다관능성 단량체의 가교역할로 인하여 망상구조를 갖고 있었다.

4. 결 론

고흡수성 셀룰로오스를 제조하기 위하여 아크릴산과 가교제로서 PDDMA 및 TMETA를 아크릴산에 대한 부피분율로 첨가하여 셀룰로오스에 방사선 그래프트 중합시킨 다음 수산화나트륨 수용액을 처리하여 흡수성 재료를 제조한 후, 순수한 물 및 염화나트륨 수용액에 대한 흡수성에 대하여 고찰하였다.

가교제로서 다관능성기가 포함된 아크릴산 그래프트 셀룰로오스의 흡수력은 PDDMA는 0.75부피%에서 TMETA는 1.0부피%에서 최대의 흡수율을 나타내었다.

셀룰로오스의 물에 대한 흡수력은 수산화나트륨이 처리되지 않은 -COOH형보다는 수산화나트륨이 처리되어 이온밀도가 큰 -COONa형이 가동이온농도가 높기 때문에 발생하는 삼투압으로 흡수력이 훨씬 컸으며, NaCl 수용액에 대한 흡수력의 경우 이온밀도가 서로 같음으로 이러한 삼투압현상이 적게 일어나고 따라서 흡수력은 현저히 감소하였다.

방사선 그래프트 중합법에 의하여 제조한 고흡수성 셀룰로오스와 상용화된 여성용 생리용품과의 물 및 염화나트륨 수용액에 대한 흡수율을 비교해 본 결과 여성용 생리용품의 경우 물에 대한 흡수율은 21 g/g이고 염화나트륨 수용액에 대한 흡수율은 22 g/g을 나타내었으나, 본 방사선 그래프트 중합법에 의하여 제조한 셀룰로오스는 물과 염화나트륨 수용액에 대하여 최대 298 g/g, 54 g/g의 우수한 흡수능을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. J. S. Park, Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **21**, 325(1997).
2. S. Kawasu, *Clean Technology*, **10**, 45(1994).
3. J. Okamoto, *Radiat. Phys. Chem.*, **29**, 469(1987).
4. Y. C. Nho, J. L. Garnett and P. A. Drorjanyan, *J. Polym. Sci.; Chem. Ed.*, **30**, 1219(1992).
5. Y. Ito, M. Inaba, D. J. Chung and I. Imanishi, *Macromolecules*, **25**, 7313(1992).
6. J. S. Park, Y. C. Nho, J. H. Jin, and M. Z. Lee, *J. of Korea Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 938(1996).
7. G. F. Fanta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 24(1979).
8. V. Haddadi-Asl, R.P. Burford and J. L. Garnett, *Radiat. Phys. Chem.*, **45**, 191(1995).
9. Y. C. Nho, J. L. Garnett, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **3**, 491(1992).
10. O. H. Kwon, Y. C. Nho, and Y. M. Lee, *J. of Korea Ind. & Eng. Chemistry*, **9**, 348(1998).
11. O. H. Kwon, Y. C. Nho, and H. S. Yang, *ibid*, **8**, 934(1997).
12. J. S. Park, O. H. Kwon, and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **21**, 718(1997).