

저치환 시아노에칠화 목재펄프와 아크릴아미드와의 공중합과 그 가수분해물의 흡수특성

문 성 필, 김 재 필, 이 종 문*

전북대학교 농과대학 임산공학과, *전북대학교 공과대학 고분자공학과

1. 서언

고흡수성 폴리머는 비교적 근래 개발되어, 생리 위생용품으로 대량 소비되고 있다. 그러나 이러한 고흡수성 폴리머는 흡수율이 낮고 합성고분자로서 생분해성이 낮아 환경오염 문제등이 대두되고 있다. 따라서 앞으로 그 대체물의 개발이 시급한 실정이다. 한편, 생분해성의 천연고분자인 셀룰로오스를 원료로하는 고흡수성 폴리머 제조에 대한 연구는 근래 일부 보고되고 있으나, 대부분 수용성 셀룰로오스 유도체를 이용한 균일상 반응이다. 본 연구에서는 섬유상의 고흡수성 폴리머 제조뿐만 아니라 반응성을 향상시킬 목적으로 표백화학 목재펄프를 가볍게 시아노에틸화(CE화)하고, 이를 아크릴아미드(AM)와 공중합 시켜, CE기의 도입에 따른 공중합 특성을 검토하였다. 또한 이를 공중합물은 알칼리 가수분해후, 그 가수분해물의 흡수 특성에 대하여 중점적으로 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 공시재료

(주)한솔제지에서 입수한 미국산 표백화학펄프(NBKP; 알파셀룰로오스 89.2%, 회분 0.16%)를 CE화 및 공중합 시료로 사용하였다.

2.2 공중합 및 공중합물의 가수분해

전보¹⁾에 준하여 제조한 저치환 CE화 표백화학펄프(CE-NBKP, DS: 0.13~0.63) 및 NBKP 각 2g을 질소주입관, 시료주입구가 있는 중합관(폭 4.5cm, 350ml용량)에 넣고 10g의 AM와 함께 공중합을 행하였다. 이때의 중합 개시제는 1.92N의 질산용액 10ml에 3.32mmol/l의 ceric ammonium nitrate(CAN)을 녹인 용액이며, 가교제는 N, N'-methylene-bis-acrylamide(MBAA)를 AM에 대하여 0.03% 사용하였다. 전체 액량과 공중합 온도는 80ml 및 40℃로 하였으며, 반응중에는 계속적으로 질소를 공급하였다. 반응후의 공중합물은 중류이온 교환수로 수화에 걸쳐 충분히 세정하고 함수 이소프로판을, 이소프로판으로 세정후 실온에서 진공건조하였다.

건조한 공중합물 1g에 0.5N NaOH용액 200ml를 넣고 열판에서 30분간 자비시켜 가수분해하였다. 가수분해후 내용물은 충분히 냉각시키고 초산으로 중화하고 원심분리, 세정, 탈수, 진공 건조하여 고흡수성 폴리머를 제조하였다.

2.3 가수분해물의 흡수특성

준비된 각각의 흡수용액에 40~50mg의 시료를 넣고 24시간 방치후 200매쉬망이 깔린 부후너 여두상에서 감압 여과하여 계산하였다. 염류용액의 흡수율은 시료를 지정농도의 염류농도에 24시간 흡수시키고 200매쉬 망이 깔린 G1 글라스필터로 감압여과하여 구하였다.

가수분해물의 흡습속도는 일정 상대습도를 유지 할 수 있는 다양한 포화염류용액이 존재하는 용기(RH: 11~100%)에 40mg의 시료를 넣고 20℃에서 측정하였다. 흡습등온곡선은 상술한

각각의 상대습도에서 시료가 흡습평형에 도달할 때까지 방치한 후의 무게와 흡습후 시료 를 105°C에서 1일간 건조시킨 후의 중량차로 부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 공중합 특성

치환도 0.13~0.63의 CE-NBKP를 AM과 공중합 시키면, CE화 하지 않은 경우에 비하여 초기 공중합 속도가 약간 떨어졌다. 특히 치환도 0.6부근의 시료는 그 이하의 시료에 비하여 초기 젤 생성이 지연되었다. 그러나 치환도 0.63의 시료의 경우, 일단 젤 생성이 이루어지면 그 이후의 중합은 가속되는 것으로 생각되었다. 한편, 치환도 0.13과 0.35의 두 시료간의 중합속도 차는 거의 없었다.

3.2 가수분해물의 흡수특성

NBKP로부터 제조한 공중합물의 알칼리 가수분해물(NBKP-AM-Hyd.)의 순수 흡수율은 이미 보고된 결과²⁾와 유사하게 수율 215%에서 최대흡수율, 2700g/g을 나타내었다. 그러나 CE-NBKP-AM-Hyd.의 경우, 최고흡수율을 나타내는 수율범위는 약 400%였으며, 이때의 순수 흡수율은 3700~5400g/g으로서 NBKP-AM-Hyd.보다 현저하게 높았다. 염수에 대한 흡수율은 NBKP-AM-Hyd.의 경우, 최대 54g/g, CE-NBKP-AM-Hyd.의 경우, 74g/g으로서 폴프의 CE화에 의하여 염수 흡수능력 또한 개선되었다. 그러나 순수의 흡수율에 비하여 염수 흡수율은 매우 낮으므로 앞으로 그 개선에 대하여 중점적으로 검토해야 할 것으로 사료되었다. 염류용액에 대한 흡수성은 본 셀룰로오스계 고흡수성 폴리머의 경우, 전해질 고분자이므로 염의 농도 및 종류에 따라 흡수율이 크게 영향을 받았다. 한편, 가수분해물의 상전이 현상 유무를 검토하기 위하여 농도가 서로 다른 함수 메탄을 용액에서의 흡수율을 검토한 결과, 메탄을 농도증가와 함께 완만하게 흡수율 감소가 일어났으며, 80%메탄을 농도에서 상전이라고 생각될 수 있는 현상이 관찰되었다.

CE-NBKP-AM-Hyd.의 흡수율은 pH에 크게 영향을 받았으며, 최대 흡수율은 pH 7에서 관찰되었다. 한편, CE-NBKP-AM-Hyd.의 온도 의존성은 거의 없었다.

4. 결 론

NBKP에 약간의 CE기의 도입함에 의하여 AM와의 공중합시, 초기 공중합 속도가 늦은 경향이 있었으나, 이들 공중합물의 가수분해물은 순수 및 염수의 흡수율에 있어서 뛰어난 특성을 나타내었다. 즉, CE-NBKP를 AM과 공중합 시키면, NBKP의 경우와는 달리, 광범위한 공중합 수율 범위에서 그 가수분해물은 뛰어난 흡수율을 나타내며, 최대의 흡수율은 공중합 수율 약400%에서 관찰되었다. 이때의 순수흡수율은 CE치환기의 도입양에 따라 약간 상이하지만, 3800~5400g/g의 범위였다. 0.9% 염수의 최대 흡수율은 74g/g 이었다.

CE-NBKP-AM-Hyd.의 흡수율은 염류의 농도 및 그 종류에 의하여 큰 영향을 받았으며, 흡수 용액의 pH에 또한 민감하였다. 그리고 이들 가수분해물은 현저하지 않지만, 상전이 현상 또한 관찰되었다.

참고문헌

1. 김재필, 문성필, 김병석, 박상범, 제28회 한국 폴프 종이공학회 발표요지(서울), p.13, 1995.
2. M. Yoshinobu, M. Morita, and I. Sakata, J. Appl. Polym. Sci., 45, 805(1992).