

셀룰로오스에 아크릴산의 방사선 그래프트 반응: II. 다관능성 단량체와 산의 첨가 효과

권오현·노영창*·이영무

한양대학교 공과대학 공업화학과, *한국원자력연구소 하나로센터 동위원소·방사선응용연구팀
(1997년 11월 27일 접수, 1998년 3월 5일 채택)

Radiation-Induced Grafting of Acrylic Acid onto Cellulose: II. Effects of Multi-Functional Monomer and Acid on the Grafting

Oh Hyun Kwon, Young Chang Nho*, and Young Moo Lee

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Radioisotopes · Radiation Application Team, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-606, Korea

(Received November 27, 1997, Accepted March 5, 1998)

요약 : 아크릴산의 셀룰로오스에 대한 방사선 그래프트 반응에서 가교제로서 다관능성 단량체를 첨가할 경우 그래프트 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 작용기가 2개인 1,2-propandiol dimethacrylate(PDDMA)와 작용기가 3개인 1,1,1-trimethylolethane triacrylate(TMETA)를 아크릴산에 대한 부피분율로 첨가하여 그래프트 반응을 수행하였다. 그래프트 반응시 다관능성 단량체의 함량, 조사선량, 반응온도, 반응시간 등이 그래프트율에 미치는 효과에 대하여 조사하였다. 아크릴산에 가교제로서 다관능성 단량체를 첨가하여 그래프트 반응을 시킬 때 2관능성 단량체인 PDDMA는 0.75부피%, 3관능성 단량체인 TMETA는 1.0부피%에서 최대의 그래프트율을 나타내었다. 아크릴산에 PDDMA가 소량 함유된 그래프트 반응에서 그래프트용액에 산을 첨가하면 그래프트율은 감소하였으며 강산일수록 감소현상은 증가하였고, TMETA는 산을 첨가하여 그래프트 반응을 시키면 그래프트율은 증가하였다. 3관능성 단량체인 TMETA가 포함된 그래프트 반응에서 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 와 산을 동시에 첨가하면 산을 첨가하지 않은 경우보다 높은 그래프트율을 나타냈고, 산만을 첨가하면 과다한 단일중합체의 형성으로 그래프트 반응을 수행할 수가 없었다.

Abstract : Cellulose grafted with acrylic acid(AAc) was prepared by radiation grafting technique. The effects of reaction temperature, reaction time, monomer concentration, and the crosslinkers on the AAc grafting reaction on cellulose were examined. The amount of AAc grafted on the cellulose reached maximum at the concentration of 0.75vol% difunctional crosslinker and 1.0vol% trifunctional crosslinker, respectively. In the presence of acid, the amount of AAc grafted on the cellulose was decreased when reaction solution contains difunctional crosslinker, while that was increased when reaction solution contains trifunctional crosslinker. In the grafting reaction of cellulose with AAc and TMETA, mixture containing ferrous sulfate and acid enhanced further AAc grafting yield than mixture containing ferrous sulfate only.

1. 서론

방사선 이용기술은 세계적으로 여러 분야에서 산업화 되었거나 산업화를 위한 연구개발이 추진되고 있으며, 이미 방사선열균[1], 표면도장경화, 전선피복재, 열수축성 튜브[2], 타이어고무 등의 가교[3], preceramic 전구체인 무기계 고분자의 가교[4] 등 여러가지 방사선이용기술이 산업화되어 이용되고 있다. 이외에도 우라늄[5], 중금속 포집재료[6], 고선택성 분리막[7], 고성능 유해기체 흡착재료[8], 의약품의 서방화기술 등의 기능성 고분자물질의 제조기술, 환경공해물질의 처리기술 등이 산업계에서 이용되고 있거나 산업화를 위한 연구가 추진중에 있다.

그래프트 중합에는 방사선[9], 자외선[10], 플라즈마[11] 및 화학개시제 등이 사용되고 있으나 화학개시제에 의한 방법은 폴리올레핀계 섬유를 전혀 변형시키지 않고 그래프트 중합시킬 수 없고, 자외선에 의한 방법도 표면 상태가 좋지 않아 유효한 수단이 되지 못하며, 플라즈마에 의한 방법은 아직까지 산업적 적용이 어렵다. 그러나 방사선법은 고분자재료의 표면 뿐만아니라 그래프트 반응

조건에 따라서는 고분자재료의 내부까지도 균질의 개질이 가능하기 때문에 흡착, 분리, 탈취 등의 기능을 지닌 유기화합물과 고분자 라디칼과의 화학결합으로 기능성 작용기의 도입이 용이하다 [12]. 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 있어서 그 응용분야는 광범위하다. 방사선 그래프트 중합법은 고분자막이나 직포, 부직포, 합성지 등의 기존 소재의 특성을 손상하지 않고 이온이나 관능기를 도입하는 특징을 갖게 할 수 있어서 기능성 고분자 물질의 제조기술, 환경공해물질의 처리기술 등에 이용이 가능하다.

방사선 그래프트 방법은 크게 전조사법과 동시조사법으로 나눌 수 있으며, 이들은 각각 다른 특징을 갖고 있다. 전조사법은 고분자재료를 먼저 조사하여 라디칼을 생성시킨 다음 단량체와 접촉하여 그래프트 반응을 진행시키기 때문에 단일중합체 생성이 적은

반면 조사량이 많아야 하는 단점이 있다. 반면 동시조사법은 단량체와 고분자 재료를 동시에 방사선에 조사시켜 그래프트시키기 때문에 조사량은 적어도 되지만 단량체 역시 라디칼이 생성되어 단일중합체가 많이 생성되는 단점이 있다. 동시조사법에서는 고분자의 자유라디칼 수율이 단량체의 수율보다 클 때 높은 그래프트 퍼센트를 기대할 수 있다. 하지만 아크릴산이나 아크릴레이트 등의 단량체들은 라디칼 수율이 비교적 높은 것으로 알려져 있기 때문에 동시조사법에 의한 그래프트반응은 매우 어렵다. Mehta 등[13]은 전조사법에 의한 아크릴산의 폴리프로필렌에 대한 그래프트반응에서 그래프트율을 높이기 위하여 아크릴산을 잘 용해시키는 물과 메탄올을 용매로 사용하여 용매의 효과를 조사하여 물이 가장 좋은 용매임을 보고하였는데, 메탄올 용매에서는 생성된 라디칼이 메탄올에 전이됨으로써 그래프트 반응이 억제되는 반면 물에서는 이러한 라디칼 전이 현상이 전혀 진행되지 않기 때문으로 설명하고 있다. 본 연구에서는 고흡수성 셀룰로오스를 제조할 목적으로 셀룰로오스에 아크릴산과 다관능성 단량체를 방사선 그래프트 반응시킬 때 다관능성 단량체의 농도, 조사선량, 반응온도, 반응시간 등이 그래프트율에 미치는 효과에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

기재인 셀룰로오스는 영국 Whatman사의 여과지 No. 1을 사용하였고, 단량체인 아크릴산(이하 AAc로 약함)과 FeSO₄·7H₂O 금속염은 Wako Pure Chemical사 제품을 사용하였으며, 가교제로 사용한 다관능성 단량체(multi-functional monomer, 이하 MFM이라 약함)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 한국원자력연구소에 설치되어있는 Co-60 γ-선(AECL type C-188)을 4.92 rad/hr의 선량율로 조사하여 라디칼을 생성시킨 후 -130℃에서 보관하였다. 메탄올 또는 증류수/메탄올에 적량의 금속염을 녹인 다음 아크릴산과 가교제로서 다관능성기를 아크릴산에 대한 부피분율로 혼합하여 유리 앰플에 주입하였는데 혼합용액의 부피는 50ml로 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℃이하의 순수한 물로 단량체 및 단일중합체를 제거하였다. 그리고 무게 감소가 없을 때까지 60℃이하에서 감압건조한 다음 처음 시료무게에 대한 그래프트 중합후의 무게차로 식 (1)과 같이 그래프트율을 계산하였다.

$$\text{그래프트율 (\%)} = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 W_g와 W₀는 각각 아크릴산과 다관능성기가 그래프트된 셀룰로오스와 그래프트 반응전의 순수 셀룰로오스의 무게를 나타낸다.

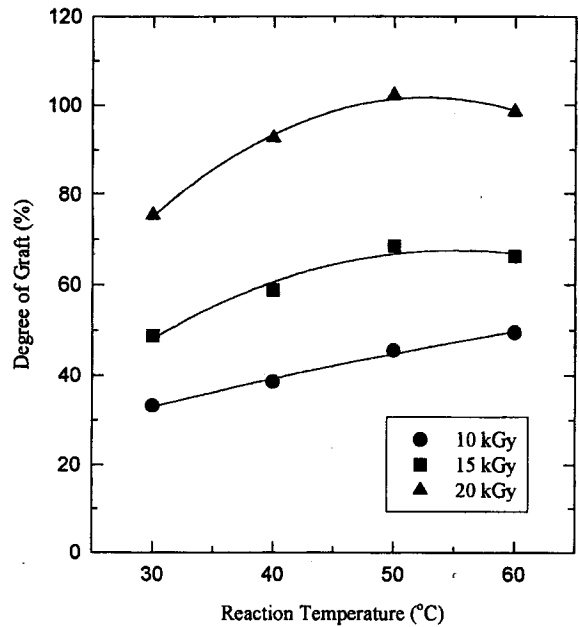


Fig. 1. Effects of reaction temperature and irradiation dose on the grafting of AAc onto preirradiated cellulose. Aqueous solution contains 20 vol% AAc and 5×10⁻⁵M FeSO₄·7H₂O. Reaction time was 1 hour.

2.3. 적외선분광분석(FT-IR)

아크릴산 또는 아크릴산과 다관능성 단량체가 그래프트된 셀룰로오스의 구조확인 및 그래프트율에 따른 구조변화를 확인하기 위하여 Nicolet Co. FT-IR Model 205 spectrometer를 사용하여 KBr의 배합비를 200대 1의 비율로 혼합하여 시편을 제조한 다음 파장 범위 4000-400 cm⁻¹ 범위에서 32 scan하고 resolution을 4로 하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

아크릴산의 방사선 그래프트 반응에서 가교제로서 다관능성기의 첨가효과를 알아보았다. 작용기가 2개인 PDDMA와 작용기가 3개인 TMETA를 아크릴산에 대한 부피분율로 첨가하여 그래프트 반응을 시킬 때 다관능성기의 농도, 조사선량, 반응온도, 반응시간 등이 그래프트율에 미치는 효과에 대하여 고찰하였다.

3.1. 아크릴산의 그래프트 반응

Fig. 1은 그래프트 반응온도가 그래프트율에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 30, 40, 50, 60℃에서 그래프트 반응시킨 결과를 나타낸 것이다. 반응온도가 상승할수록 그래프트율은 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 2는 단량체 농도가 그래프트율에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 단량체 농도를 10~70부피%로 각각 달리하여 그래프트 반응시킨 결과이다. 단량체 농도가 증가함에 따라 그래프트율 역시 계속 증가하여 50~60부피%에서 최정점을 나타냈으며 70부피%에서는 오히려 감소하였다. 이 최정점은 바로 Trommsdorff 효과에 의해서 유발되는 것으로 해석되며, 용매를 사용하는 그래프트 반응에서 일반적으로 나타나는 현상이다[14]. 그래프트 반응시 가능한 적은 조사량으로 높은 그래프트율을 얻는 것은 매우 중요하다. 황산과 같은 무기산을 그래프트 용액에 첨가하지 않으면 그래프트

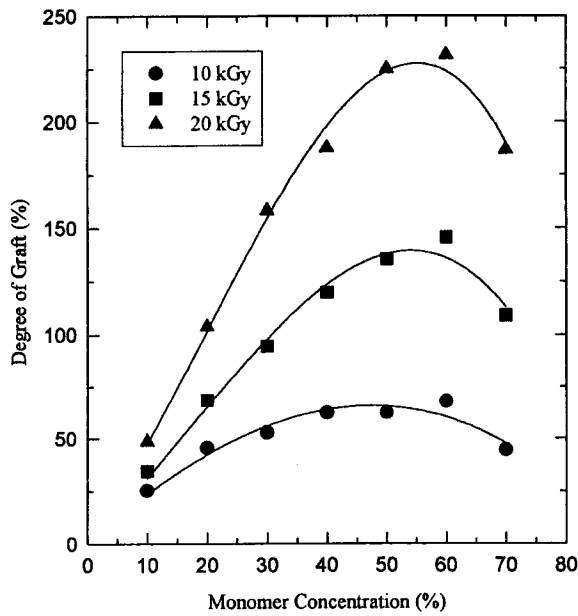
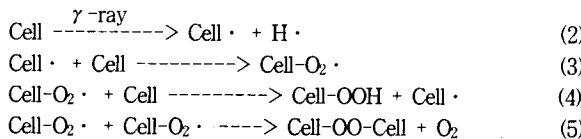


Fig. 2. Effects of monomer concentration and irradiation dose on the grafting of AAc onto preirradiated cellulose. Aqueous solution contains 5×10^{-5} M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Reaction temperature and time were 50°C and 2 hours, respectively.

율이 매우 낮은 반면 황산의 첨가량이 증가하면 그라프트율도 급격히 증가한다[15]. 따라서 본 연구에서도 그라프트율을 증가시키기 위하여 그라프트 용액에 산을 첨가하여 그 효과를 고찰하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3은 Co-60 γ -선을 이용하여 셀룰로오스에 15kGy로 조사한 다음 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 함량을 5×10^{-5} M로 일정히 하고 황산, 염산, 질산 및 아세트산의 첨가량을 변화시켜 그라프트율을 구한 것이다. 그라프트 용액에 산을 첨가하지 않을 때 50%미만의 그라프트율을 보였으나 산을 첨가하면 200%이상의 그라프트율을 나타냈다. 또한 황산을 첨가하는 경우 황산의 농도가 증가할수록 그라프트율은 급격히 증가하였으나, 2×10^{-2} M 이상의 농도에서는 거의 변화가 없는 것으로 보아 2×10^{-2} M 정도의 황산을 그라프트 용액에 첨가하는 것이 최적 조건임을 알 수 있었으며 그 반응효율은 황산 > 질산 > 염산 > 아세트산 순으로 나타났다.

금속염 존재하에서 무기산 첨가시 그라프트 상승효과에 대하여 다음과 같이 설명할 수 있다. 공기중에서 셀룰로오스에 방사선을 조사하면 수소원자가 떨어져 나가거나 또는 일부의 주사슬이 절단되어 자유라디칼이 생성되고, 주위에 산소가 존재할 경우 자유라디칼이 산소와 반응하여 diperoxide (Cell-OO-Cell) 또는 hydroperoxide (Cell-OOH)가 생성된다. 따라서 셀룰로오스에 방사선이 조사되면 다음과 같은 반응이 일어나며, 조사된 셀룰로오스에는 라디칼과 과산화물이 존재하게 된다.



이때 열을 가하게 되면 과산화물이 분해되어 peroxy 라디칼이 식 (6), (7)에서와 같이 형성된다.

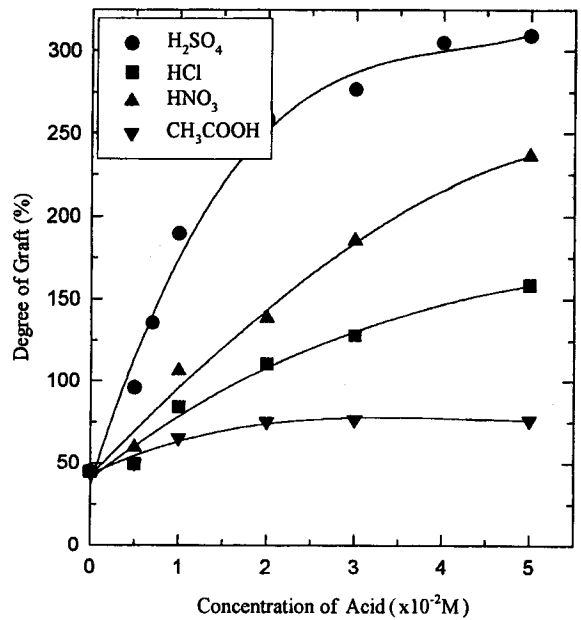
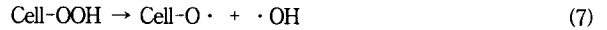
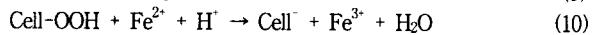
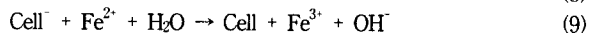


Fig. 3. Effect of acid concentration on the grafting of AAc onto 15kGy irradiated cellulose. Aqueous AAc solution contains 5×10^{-5} M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Reaction was performed at 50°C for 1 hour where monomer concentration of solution was 20 vol%.



고분자 라디칼의 연쇄이동 (단량체로의 전이) 또는 hydroperoxide의 분해로 생성된 hydroxyl 라디칼은 단량체를 개시하여 단일중합체를 생성시키는데, 이때 금속염을 사용하면 hydroxyl 라디칼을 hydroxide 이온으로 변화시켜 단일중합체의 생성을 식 (8)와 같이 억제시킬 수 있다. 한편 금속이온 Fe^{2+} 는 단일중합체의 생성을 억제시키는 동시에 식 (9)과 같이 성장되고 있는 고분자 라디칼을 소멸시키기도 한다.



산이 존재함으로써 hydroperoxide가 분해될 때 식 (10)과 같이 산화·환원반응을 촉진시켜 같은 수의 $\text{Cell}\cdot$ 라디칼 생성을 유도하여 이것이 모두 그라프트 반응에 이용되기 때문에 금속염과 산이 동시에 존재하면 금속염의 영향으로 반응식 (8)과 같은 효과로 인하여 단일중합체의 생성이 억제될 뿐만 아니라 산의 영향으로 반응식 (9)로부터 생성된 hydroxide 이온이 식 (10)과 같이 소멸되기 때문에 그라프트 성장 반응은 종결되지 않고 계속 진행되므로 그라프트율은 산이 존재하지 않을 때보다 현저히 증가하게 된다.

셀룰로오스에 아크릴산의 그라프트 유무를 확인하기 위하여 적외선 분광분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 1730 cm^{-1} 부근에서 아크릴산의 특성 피크인 -C=O 기에 의한 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 아크릴산이 그라프트되었음을 확인 할 수 있었으며, 그라프트율이 증가함에 따라 이 특성피크는 증가하였다.

3.2. 2관능성기의 첨가

Fig. 5는 방사선 그라프트 반응에서 가교제로서 다관능성기를 첨

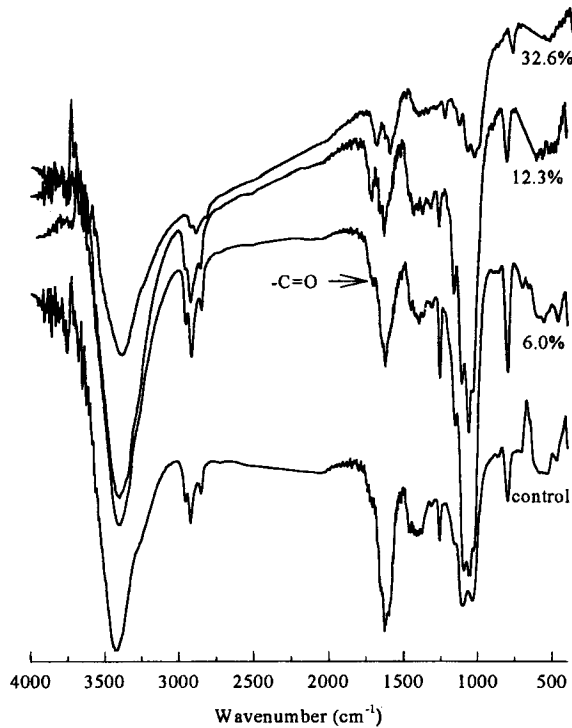


Fig. 4. FT-IR spectra of control and AAc-grafted cellulose with different grafting yields.

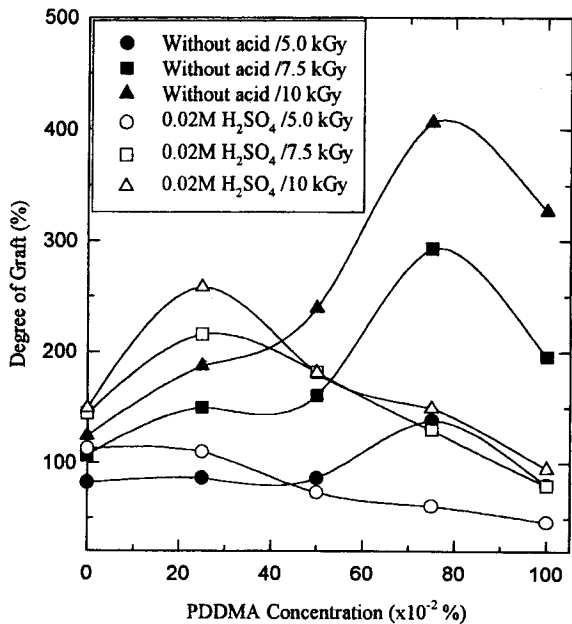


Fig. 5. Effects of PDDMA concentration and irradiation dose on the co-grafting of AAc and PDDMA onto preirradiated cellulose in 40 vol% AAc methanol solution. Reaction was performed at 50°C for 3 hours.

가할 경우 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 가교제로서 PDDMA를 아크릴산에 대한 부피분율로 각각 0.25, 0.50, 0.75, 1.0% 첨가하여 그래프트율을 구하였다. 그래프트 용액에 황산을 첨가하지 않은 경우 2개의 작용기를 갖고 있는 가교제인 PDDMA

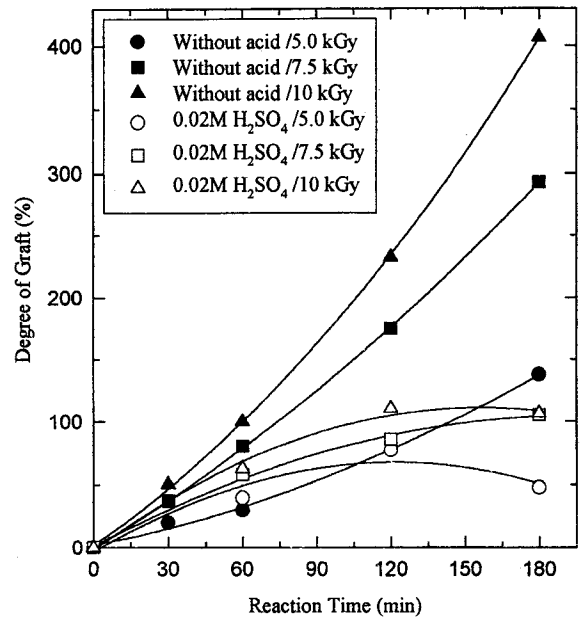
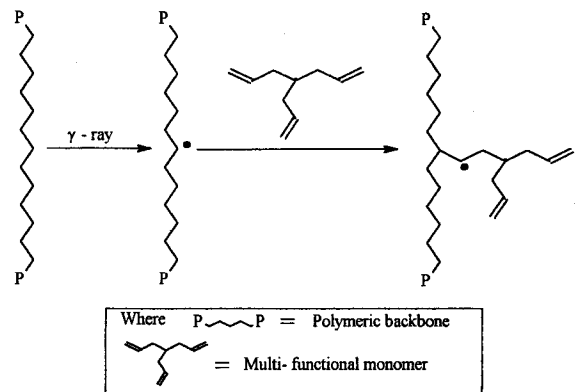


Fig. 6. Effects of reaction time and irradiation dose on the co-grafting of AAc and 0.75% PDDMA onto preirradiated cellulose in 40 vol% AAc methanol solution. Reaction temperature was 50°C.



Scheme 1. Interaction of multi-functional monomer with growing grafted chain radicals.

를 그래프트용액에 첨가하면 그래프트율을 높이는 동시에 그래프트쇄를 가교시킨다. PDDMA가 첨가되면 고분자 라디칼에 PDDMA에 있는 한 개의 비닐기가 결합하고, 이 것에 단량체가 결합하거나 또는 PDDMA가 결합하여 나간다. 한편 PDDMA의 반응하지 않은 1개의 다른 비닐기도 다른 단량체와 결합하여 새로운 사슬로 성장하고, 이러한 새로운 성장 사슬은 라디칼과 결합하여 중합이 종결되거나 인접해 있는 성장 분자쇄 라디칼과 결합하여 가교된 그래프트 구조를 지니게 된다. PDDMA가 존재할 경우 현저한 그래프트율의 증가는 주로 이러한 결과지의 그래프트 사슬에 기인한 것으로 다관능성기가 0.75부피% 첨가되었을 때 최대의 그래프트율을 나타내었다. 그러나 그래프트 용액에 황산을 첨가하면 첨가하지 않은 경우보다 그래프트율은 현저히 감소하였고 0.25부피%에서 최대점을 나타내었다.

무기산 존재하에서 2개의 단량체를 사용하여 그래프트 반응을 시킬 때 산이 한 개의 단량체에 대해서는 그래프트 증대효과를 나

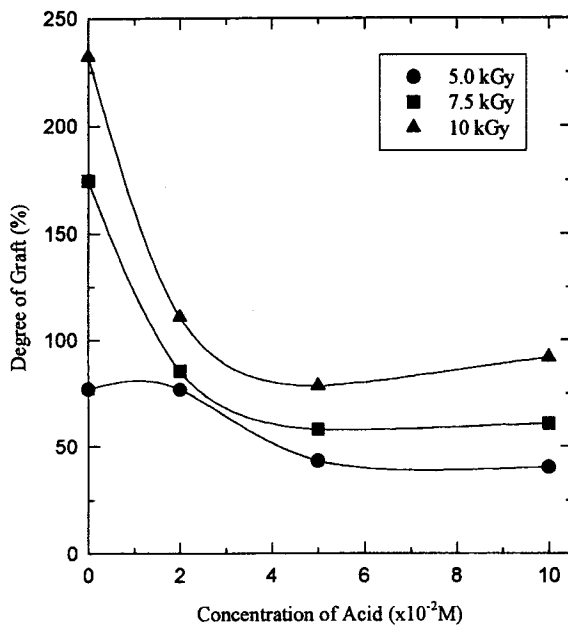


Fig. 7. Effects of H_2SO_4 concentration on the co-grafting of AAc and 0.75% PDDMA onto preirradiated cellulose in 40 vol% AAc methanol solution. Reaction was performed at 50°C for 2 hours.

타내지만 다른 단량체에 대해서는 억제효과를 나타내는 경우가 있는데, 예를 들어 PTFE에 HEMA와 Styrene를 황산 존재하에서 그라프트시킬 경우 Styrene의 양이 증가할수록 그라프트 상승효과가 나타나는 것이 한 예로[16] 이러한 현상에 대해서는 지금까지 확실히 규명된 바 없다.

Fig. 6에서는 그라프트 용액에 아크릴산과 PDDMA를 0.75부피% 첨가하여 그라프트시킬 때 그라프트율의 변화를 나타낸 것이다. 황산을 첨가하지 않은 경우는 반응시간이 증가함에 따라 그라프트율이 급격히 증가하나 황산을 첨가한 경우는 2시간까지는 그라프트율이 약간 증가하다가 그 이후로는 그라프트율이 일정하였다. 또한 Fig. 7에서는 PDDMA의 함량을 0.75부피%로 고정하고 황산의 농도를 증가시키면서 그라프트시킨 경우로 황산의 함량이 증가할수록 그라프트율이 감소하는 경향을 나타내며 0.05M까지는 급격히 감소하다가 이후는 일정해지는 것으로 나타났다. 아크릴산과 가교제로서 PDDMA를 사용한 그라프트 반응에 황산을 첨가하면 그라프트율은 현저히 감소하였다. 이와 같은 현상은 메탄올 용매하에서 2개의 단량체를 사용하여 황산 존재하에서 그라프트 반응을 시킬 때 황산이 아크릴산에 대해서는 그라프트 반응을 촉진시키는 역할을 하지만 다른 단량체에 대해서는 그라프트 반응을 억제시키는 작용을 하기 때문으로 해석된다[8].

Fig. 8은 셀룰로오스를 10kGy로 전조사한 다음 메탄올에 아크릴산과 0.75부피%의 PDDMA를 넣고 황산, 염산, 질산 및 아세트산의 첨가량을 1.0M까지 변화시키면서 그라프트율을 구한 것이다. 황산, 염산 및 질산의 경우 산의 함량이 증가할수록 0.02M까지는 급격히 감소하다가 일정해졌다. 그러나 아세트산의 경우 0.02M에서 그라프트율이 급격히 증가하여 360% 정도에 도달하였고 이후 서서히 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 8의 결과를 보면 전조사한 셀룰로오스에 산을 첨가하여 아크릴산을 그라프트시킬 경우 산은 황산 > 질산 > 염산 > 아세트산의 비교적 강산 순으로 그라프트율을 증가시키는 효과를 나타냈다. 한편 아크릴산에 가교제인 PDDMA를 첨가한 그라프트 반응에서 황

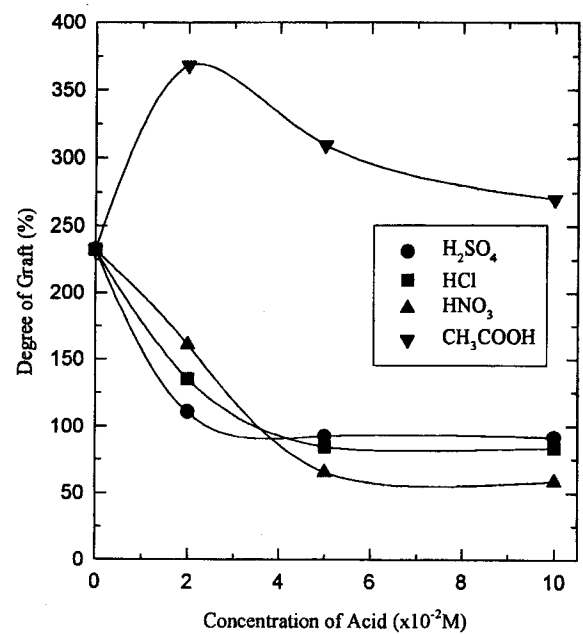


Fig. 8. Effects of acid concentration on the co-grafting of AAc and 0.75% PDDMA onto 10kGy preirradiated cellulose in 40 vol% AAc methanol solution. Reaction was performed at 50°C for 2 hours.

산, 염산 및 질산을 첨가한 경우에는 그라프트율이 감소하였으나 약산인 아세트산을 첨가한 경우에는 그라프트율이 크게 증가하였다. 이와 같은 현상은 어떤 용매하에서 아크릴산과 가교제로서 PDDMA를 첨가하여 산 존재하에서 그라프트 반응을 시킬 때 산이 아크릴산에 대해서는 그라프트 반응을 촉진시키는 역할을 하지만 PDDMA에 대해서는 그라프트 반응을 억제시키는 작용을 하기 때문이며 강산일수록 PDDMA에 대한 그라프트 억제반응을 촉진시키는 것으로 해석된다.

셀룰로오스에 아크릴산 또는 아크릴산과 다관능성기의 그라프트 유무를 확인하기 위하여 적외선 분광분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 1730 cm⁻¹ 부근에서 아크릴산의 특성 피크인 -C=O기에 의한 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 아크릴산이 그라프트되었음을 확인할 수 있었으며, 아크릴산과 PDDMA를 첨가하여 그라프트시킨 경우는 아크릴산만 그라프트시켰을 경우와 큰 차이가 나타나지 않았다. 이와 같은 현상은 1% 이하의 소량의 다관능성기를 첨가하여 그라프트 반응을 시키기 때문인 것으로 생각된다.

3.3. 3관능성기의 첨가

3개의 작용기를 가지고 있는 다관능성기인 TMETA를 아크릴산의 함량에 대한 부피분율로 첨가하여 그라프트 반응시킬 경우에 TMETA의 함량에 따른 그라프트율의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. TMETA의 함량이 증가할수록 그라프트율은 증가하였으며 1.09부피% 첨가하였을 때 최대의 그라프트율을 나타내었고, 조사량이 10kGy인 경우는 그라프트 용액이 고화되어 그라프트 반응을 수행할 수가 없었다. 한편 TMETA를 1.0부피% 이상 첨가하면 조사량에 관계없이 모두가 고화되어 그라프트율을 구할 수가 없었다.

또한 Fig. 11은 7.5kGy로 전조사한 셀룰로오스를 FeSO₄·7H₂O 수용액과 메탄올의 혼합용액에 아크릴산에 대한 0.75부피%의 TMETA를 넣고 황산, 염산, 질산 및 아세트산의 첨가량을 1.0M까지 변화시키면서 그라프트율을 구한 것이다. 아세트산을 첨가한 경

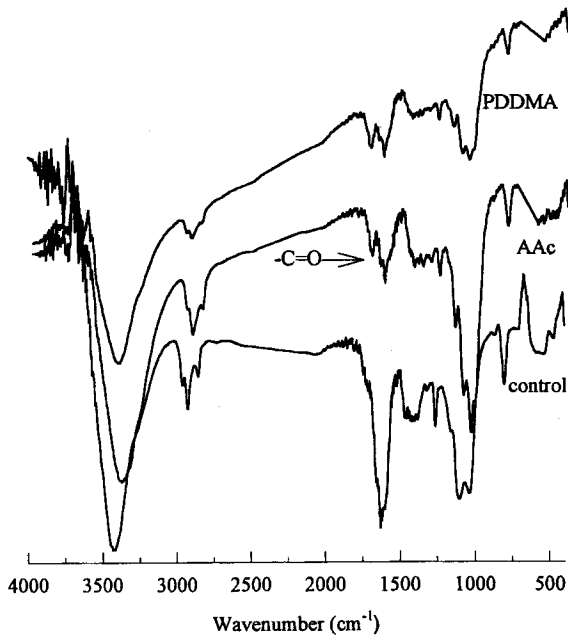


Fig. 9. FT-IR spectra of control, AAc-grafted, and AAc with PDDMA-grafted cellulose. Degree of grafting was 32.6%.

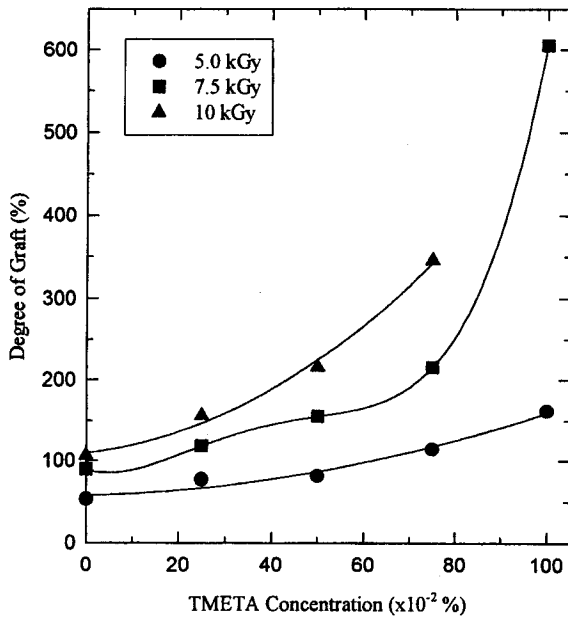


Fig. 10. Effects of TMETA concentration and irradiation dose on the co-grafting of AAc and TMETA onto irradiated cellulose. A water/methanol (40/60 vol%) solution contains 2.5×10^{-5} M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 0.02 M H_2SO_4 . Monomer concentration was 40 vol%, Reaction was performed at 30°C for 2 hours.

우는 산의 함량에 관계없이 그래프트율은 일정하였고, 염산의 경우는 약간 증가하였지만, 황산과 질산을 그래프트 용액에 첨가하였을 때에는 그래프트율은 급격히 증가하였다. 결과적으로 가교제로서 3관능성기인 TMETA를 그래프트 용액에 첨가하여 그래프트 반응을 시킬 때 산의 반응효율은 황산, 질산 > 염산 > 아세트산 순으로

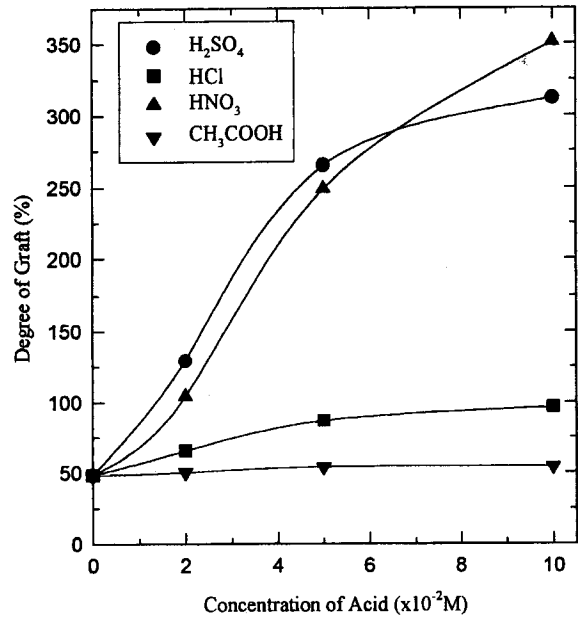


Fig. 11. Effects of acid concentration on the co-grafting of AAc and 0.50% of TMETA onto 7.5 kGy preirradiated cellulose. A water/methanol (40/60 vol%) solution contains 2.5×10^{-5} M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Monomer concentration was 40 vol%, Reaction was performed at 30°C for 2 hours.

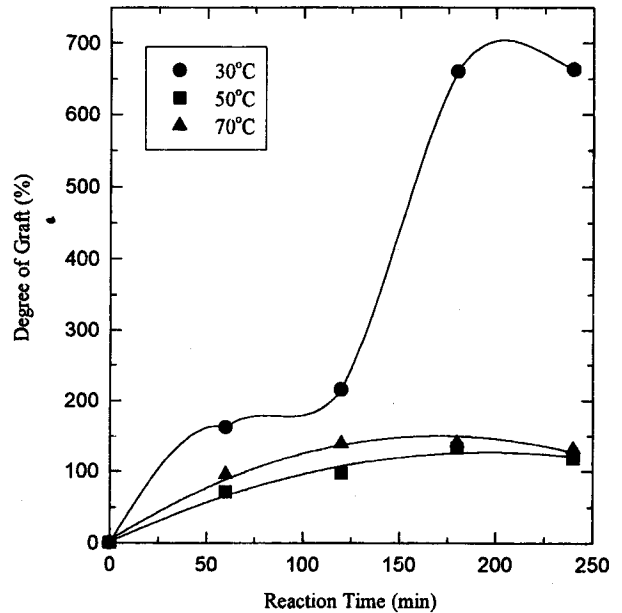


Fig. 12. Effects of reaction time on the co-grafting of AAc and 0.5 vol% TMETA onto 10 kGy preirradiated cellulose. A water/methanol (40/60 vol%) solution contains 2.5×10^{-5} M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 0.02 M H_2SO_4 . Monomer concentration was 40 vol%.

나타났다. 또한 그래프트 반응에서 2관능성기인 PDDMA를 첨가한 경우는 산이 PDDMA에 대해서 그래프트 반응을 억제시키는 작용을 하기 때문에 강산일수록 그래프트율은 낮았으나 3관능성기인 TMETA를 가교제로서 첨가한 경우는 강산일수록 그래프트율이

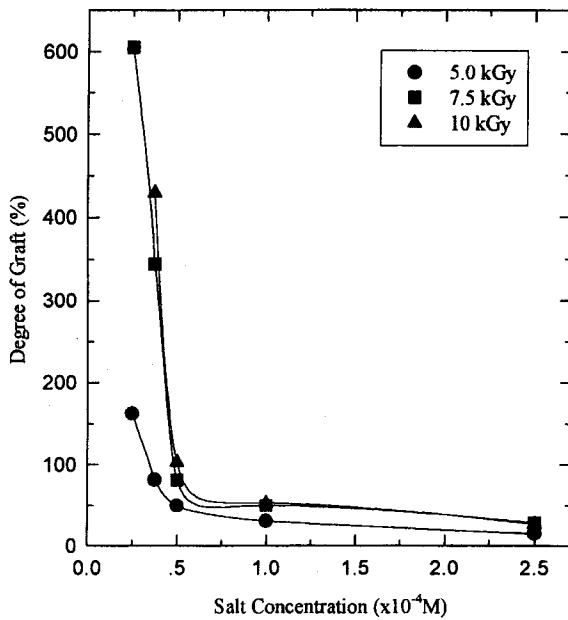


Fig. 13. Effects of salt concentration on the co-grafting of AAC and 1.0% TMETA onto preirradiated cellulose. A water/methanol (40/60vol%) solution contains $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 0.02 M H_2SO_4 . Monomer concentration was 40 vol%, Reaction was performed at 30°C for 2 hours.

높아지는 것으로 보아 산의 첨가효과는 가교제의 종류에 따라 크게 다른 효과를 나타냈다.

Fig. 12는 10 kGy로 전조사한 셀룰로오스에 0.5부피% 함량의 3관능성기인 TMETA를 아크릴산과 함께 그래프트 용액에 주입하여 그래프트시킬 때의 반응시간에 대한 그래프트율 변화를 나타낸 결과이다. 반응시간이 경과할수록 그래프트율은 증가하였으며 반응온도가 30°C인 경우에 최대의 그래프트율을 나타내었다.

Fig. 13은 3관능성기인 TMETA가 아크릴산에 대한 부피분율로 1.0% 포함된 그래프트 반응에서 그래프트율에 미치는 금속염의 농도 효과를 알아보기 위하여 5.0, 7.5 그리고 10 kGy로 전조사한 셀룰로오스를 단량체 농도 40부피%인 용액에 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 금속염을 적정 농도로 첨가하여 30°C에서 2시간 동안 그래프트 반응시킨 결과이다. 금속염을 사용하지 않고 증류수만 사용한 경우는 용액이 고화되어 그래프트율을 구할 수가 없었으며 금속염의 농도가 2.5×10^{-5} M일 때 최고 600%의 높은 그래프트율을 나타냈으나 금속염의 농도가 증가하면 그래프트율은 급격히 감소하였다. 또한 5×10^{-5} M의 금속염을 사용한 경우 10 kGy로 조사한 셀룰로오스는 고화되어 그래프트율을 구할 수가 없었다. 금속염이 존재할 경우 그래프트 반응 억제 영향에 대하여 Collinson[17] 등은 성장 고분자에 생성된 전자가 금속양이온의 불완전한 d-orbital로 이동함으로써 소멸되기 때문인 것으로 설명하고 있다. 이것은 다관능성기가 포함된 그래프트 반응에서도 그래프트 반응용액중의 금속염의 농도가 높으면 단일중합체의 생성을 억제시킬 뿐만 아니라 성장중의 자유라디칼 역시 금속에 의하여 소멸되기 때문에 그래프트율도 감소하는 경향을 보였다[15].

4. 결 론

아크릴산의 방사선 그래프트 반응에서 가교제로서 다관능성기를

첨가할 경우 그래프트 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 관능기가 2개인 PDDMA와 관능기가 3개인 TMETA를 아크릴산에 대한 부피분율로 첨가하여 그래프트 반응을 수행하였다. 그래프트 반응시 다관능성기의 함량, 조사선량, 반응온도, 반응시간 등이 그래프트율에 미치는 효과에 대하여 조사하였다.

가교제를 첨가하지 않은 아크릴산의 셀룰로오스에 대한 그래프트 반응에서 그래프트 반응온도가 그래프트율에 미치는 영향을 조사하여 본 결과 반응온도의 상승 및 황산의 첨가량 증가에 따라 그래프트율은 증가하는 경향을 나타내었으며, 단량체인 아크릴산의 농도가 60부피%일 때 최고의 그래프트율을 나타내었다.

아크릴산에 가교제로서 다관능성기를 첨가하여 그래프트 반응을시킬 때 2관능성기인 PDDMA는 0.75부피%, 3관능성기인 TMETA는 1.0부피%에서 최대의 그래프트율을 나타내었다. 아크릴산에 PDDMA가 함유된 그래프트 반응에서 그래프트용액에 산을 첨가하면 그래프트율은 감소하였으며 강산일수록 감소현상은 컷으나, TMETA에 산을 첨가하여 그래프트 반응을 시키면 그래프트율은 증가하였으며 황산, 질산 > 염산 > 아세트산의 비교적 강산 순으로 나타났다. 3관능성기인 TMETA가 포함된 그래프트 반응에서 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 산을 동시에 첨가하면 산을 첨가하지 않은 경우보다 높은 그래프트율을 나타냈었고, 산만을 첨가하면 과도한 단일중합체의 형성으로 그래프트 반응을 수행할 수가 없었다. 셀룰로오스에 아크릴산을 그래프트시키면 1730 cm^{-1} 부근에서 아크릴산의 특성 피크인 -C=O 기에 의한 흡수피크가 나타났으며 아크릴산과 다관능성기를 첨가하여 그래프트시킨 경우는 아크릴산만 그래프트시켰을 경우와 큰 차이가 나타나지 않았다.

참 고 문 헌

- G. S. Kang, J. H. Lee, H. B. Lee, *Polym. Sci. & Technol.*, **8**, 175(1997).
- P. M. Cook, British Pat., 1,161,259(1969).
- A. Mazuyama, *Radiation Chemistry*, **54**, 54(1992).
- A. T. Hemida, R. Pailler, and R. Naslain, *J. Mater. Sci.*, **32**, 2359(1997).
- N. Kabay, A. Katakai, and H. Egawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 599(1993).
- S. Tsuneda, K. Saito, and S. Frusaki, *J. Membrane Sci.*, **58**, 221(1991).
- G. Ellinghorst et al., *Sep. Technol.*, **18**, 889(1981).
- T. Sugo, *JPI Journal*, **28**[5], 532(1990).
- J. Okamoto, *Radiat. Phys. Chem.*, **29**, 469(1987).
- Y. C. Nho, J. L. Garnett, and P. A. Drorjanyan, *J. Polym. Sci.; Chem. Ed.*, **30**, 1219(1992).
- Y. Ito, M. Inaba, D. J. Chung, and I. Imanishi, *Macromolecules*, **25**, 7313(1992).
- J. S. Park, Y. C. Nho, J. H. Jin, and M. Z. Lee, *J. of Korea Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 938(1996).
- I. K. Mehta, S. Kumar, G. S. Chauhan, and B. N. Misra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1171(1990).
- G. Odian, M. Sobel, A. Rossi, and R. Klein, *J. Polym. Sci.*, **55**, 663(1991).
- Y. C. Nho and J. H. Jin, *J. of Korea Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 75(1996).
- Y. C. Nho, J. L. Garnett, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **3**, 491(1992).
- E. Collison et al., *Discussions Faraday Soc.*, **29**, 188(1960).