Journal of Radiation Industry 6 (3) : 251~255 (2012)

감마선을 이용한 케나프 펄프 표면의 Poly(ethylene glycol) Methacrylate 그라프트 중합반응

오 두 리 · 전 준 표 · 강 필 현*

한국원자력연구원 공업환경연구부

Surface Graft Polymerization of Poly(ethylene glycol) Methacrylate onto Kenaf Pulp using Gamma-ray Irradiation

Doori Oh, Joon Pyo Jeun and Phil Hyun Kang*

Radiation Research Division for Industry and Environment, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea

Abstract - Pulp is typically used for paper industry to manufacturing various types of papers. However simply chemical modification makes enable the pulp to a wide range of application in various industrial fields. To bring the polymerization the gamma ray irradiated on the mixture of kenaf and PEGMA in various dose ranges from 20 to 60 kGy. As a results, the graft degree of 20.0% was obtained from 475 g of gamma ray irradiated pulp and PEGMA. After the polymerization, the chemical structure and morphology of the surfaces were examined by Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscope. Chemical structure of grafted pulp has significantly growth in carbonyl content with increasing the radiation dose. Also surface morphology was distinctly changed with decreased the degree of roughness and increasing the diameter. These results were explained gamma ray irradiation improve performance of graft polymerization efficiency.

Key words : Pulp, Graft polymerization, Gamma-ray, Poly(ethylene glycol) methacrylate

서 론

펄프란 목재나 그 밖의 섬유 식물에서 기계적 · 화학적 또는 그 중간 방법에 의하여 얻는 셀룰로오스 섬유의 집합체로서 제조방법에 따라 기계펄프와 화학펄프로 구분되며 신문용지, 백상지, 아트지의 제조 등 대부분이 제지산업에 이용되고 있다(Hassanpour *et al.* 1999). 최근 펄프의 주성분인 셀룰로오스를 이용한 유도체들로 광범위한 영역의 응용이 이루어지고 있다. 셀룰로오스는 용매나 화학물질의 처리에 따라 결정 구조가 달라지게 되며, 특히 셀룰로오스에스터나 셀룰로오스에스테르는 플라스틱, 필름, 섬유 등 치환기의 종류에 따라 다양하게 이용되고 있다(진 등 2008). 이와 같이 셀룰로오스 화합물에 그라프트 공중합체를 통해 강도와 물성을 강화시키는 연구가 다양하게 진행 중이다.

공중합을 통해 천연고분자의 전형적인 물성은 화학적

* Corresponding author: Phil Hyun Kang, Tel. +82-63-570-3061, Fax. +82-63-570-3068, E-mail. phkang@kaeri.re.kr

변형이 쉽게 가능하며 특히 그라프트 공중합은 물리적 구조 변형이 필요한 블록 공중합과는 달리 백본 물질에 단량체를 결합시키면 되기 때문에 쉽게 응용될 수 있는 장점을 갖는다(히사다 켄지 2009).

방사선을 이용한 중합은 고체 상태나 저온에서도 용이하게 화학반응을 일으킬 수 있고 개시제나 촉매를 사용하지 않기 때문에 생성물 및 환경의 오염 문제가 적어 주목 받고 있다(Franjo *et al.* 2008). 방사선 그라프트는 고분자A를 단량체 B와 함께 조사하여 그라프트 중합시키는 동시조사법, 고분자A를 산소 존재 하에서 방사선을 조사하여 과산화고분자가 생성되어 단량체와 중합하는 과산화물법, 조사된 고분자에 단량체를 접촉시켜 확산되어 trapped radical 위치에 도달하여 단일중합체가 거의 생성되지 않는 trapped radical법 등이 있다(노 1992).

방사선을 이용한 그라프트 공중합에 있어서 선형 고분자에 감마선을 조사하여 공유결합 일부가 분자간 가교 혹은 분자붕괴현상을 일으키는데 이는 등방성분해 혹은 이방성분해를 통해 생성된다. 분자간에 가교가 생기면 두 개의 고분자간에 주쇄간 결합으로 인해 분자량이 증가하며 붕괴가 일어나면 분자량은 감소하게 된다(히사다 켄지 2009).

단량체는 방사선에 의해 단일중합체를 생성하므로 불필요한 단일중합체의 생성을 막기 위해서는 단량체의 농도를 줄이는 것이 유리하다(노 1992). 그러므로 고농도의 단량체에 고분자를 융해시키는 것보다 단량체에 대한 고분자의 팽윤도를 증가시키면 높은 그라프트율을 얻을 수 있다(Park *et al.* 1999).

본 연구에서는 펄프를 시멘트 등 산업용재의 보강재로 활용하기 위하여 케나프와 poly(ethylene glycol) methacrylate (PEGMA)의 그라프트 중합반응을 실시하였으며 이 반응에 방사선을 이용하였다. 방사선이 그라프트 반응에 미치는 영향을 평가하기 위하여 중량확인을 통해 그라프트율을 확인하였으며 그라프트에 따른 케나프의 특성 변화를 확인하기 위하여 FT-IR, TGA, SEM 이미지를 분석하여 화학구조, 열적 특성 및 케나프의 표면 특성을 관찰하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 실험에서 사용한 케나프 목재는 첨단방사선과학연구소에서 공급받아 사용하였으며, 심과 외피를 분리하여 외피만 자연 건조하여 사용하였다. 케나프를 팽윤시켜 생성된 라디칼에 단량체의 접근을 용이하게 하기 위하여 용매로 메탄올을 사용하였으며 분자량 360의 poly(ethylene glycol) methacrylate (PEGMA, Sigma Aldrich, USA)를 단량체로 사용하였다.

2. 감마선 그라프트

케나프는 자연 건조시켜 외피만 분리하여 10 mm 이하로 잘게 자른 후 가닥 분리하였으며, 질소 분위기에서 고준위 감마선 가속기의 ^{60}Co에서 방출되는 감마선을 10 kGy h^{-1} 조건으로 조사를 수행하였다. 케나프 표면에 PEGMA의 그라프트 중합은 고준위 감마선을 이용한 동시조사법으로 이루어졌으며, 조사 전 케나프는 충분히 가닥 분리하여 용매 메탄올로 3회 세척하여 상온에서 자연 건조한 후 25 g을 20% PEGMA 450 g과 함께 폴리에틸렌 백에 넣고 감마선을 조사하여 그라프트 중합을 진행하였다. 감마선 흡수선량에 따른 그라프트율의 변화를 알아보기 위하여 감마선의 흡수선량은 20, 40, 60 kGy로 조사하였고, 조사 후에는 잔류 단량체와 생성된 단일중합체를 제거하기 위해 케나프를 체에 걸러낸 후 메탄올로 각 3회 세척하여 상온에서 24시간 이상 건조하였다.

3. 기기분석

PEGMA가 그라프트 중합된 케나프의 다양한 흡수선량 조사 전후의 화학구조 및 특성을 파악하기 위해 FT-IR (Bruker, TENSOR 37)을 이용하여 분석하였다. 시료는 감쇠전반사법을 통해 측정하였으며 4 cm^{-1}의 분해능으로 64스캔을 하였다. 케나프의 열적 안정성을 평가하기 위해 열중량분석법 (TGA, TA Instruments, SDT-Q600)을 사용하였으며, 질소 분위기에서 승온 속도를 분당 10˚C로 하여 상온에서부터 700˚C까지 측정하였다. 또한 그라프트 중합 후에 발생하는 케나프의 표면의 변화를 관찰하기 위하여 SEM (Jeol, JSM 5910LV) 이미지를 분석하였다.

결과 및 논의

1. 감마선 흡수선량에 따른 그라프트율의 영향

단량체를 이용하여 케나프에 감마선 그라프트 중합반응을 통한 고강도의 펄프를 제조하기 위한 연구로 조사량의 변화에 따른 그라프트율은 아래 식을 통해 계산되었다. 또한 케나프 시료는 A-B-C로 명명하였으며, A는 펄프(P), B는 단량체 PEGMA의 농도, C는 감마선 총흡수선량을 나타낸다. 그라프트율(graft degree)이란 반응전

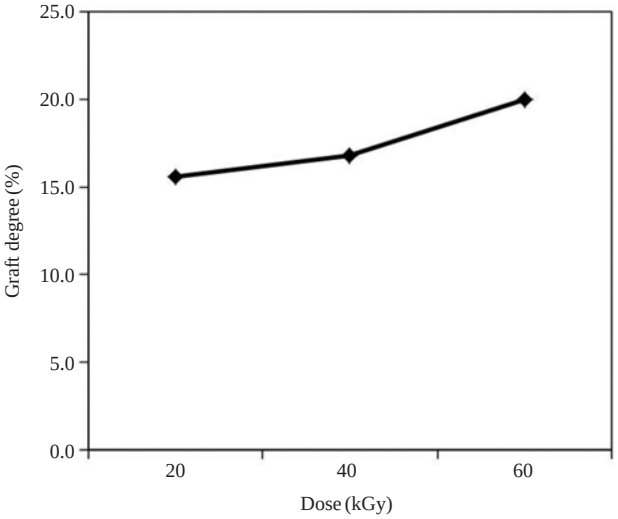


Fig. 1. Graft degree of kenaf-PEGMA in various doses of the gamma ray irradiation.

의 펄프중량(W_0)에 대해 반응에 의한 중량의 증가분(ΔW)을 백분율로 나타낸 값이다.

$$\text{Graft degree}\,(\%) = \Delta W / W_0 \times 100$$

Fig. 1과 같이 그라프트 중합 후 케나프의 중량은 동시조사법을 이용하여 감마선을 조사한 후에 증가함을 확인할 수 있었다. 20 kGy의 감마선 흡수선량에서 15.6%의 그라프트율을 나타냈으며 40 kGy에서는 16.8%, 60 kGy에서는 20.0%의 그라프트율로 감마선 흡수선량에 비례하여 증가함을 보였다. 이와 같이 방사선 흡수선량의 증가에 따라 그라프트율이 증가하는 이유는 조사량이 증가함에 따라 라디칼의 생성 또한 증가하여 반응성이 증가한 것으로 보여진다.

2. FT-IR분석

감마선 조사를 이용하여 반응시킨 케나프가 단량체 PEGMA와 그라프트 중합이 이루어졌는지 확인하기 위하여 적외선 분광법을 이용하여 구조를 확인하였다(Fig. 2). 3,300 cm^{-1}의 넓고 강한 흡수 밴드는 펄프와 천연섬유의 셀룰로오스가 갖는 전형적인 hydroxyl의 -OH stretching에 의한 것이며, 2,850～2,970 cm^{-1}의 밴드는 CH_2와 CH_3 그룹의 CH 진동에 의한 것이다. PEGMA의 그라프트 중합 후 에스테르의 −C=O의 이중결합 피크인 1,720 cm^{-1}는 감마선 조사량이 증가함에 따라 증가하였으며, 또한 1,240 cm^{-1} 근방의 −C−O의 단일결합 피크도 그라프트 중합하지 않은 케나프에 비해 약하게 증가함을 확인할 수 있었다(Akerholm *et al*. 2002; 박 등 2009).

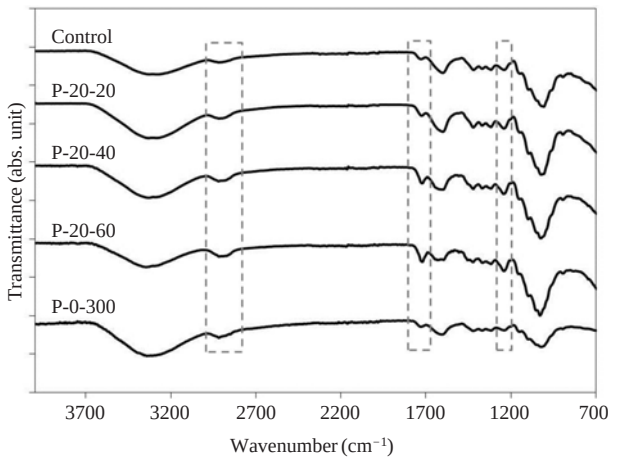
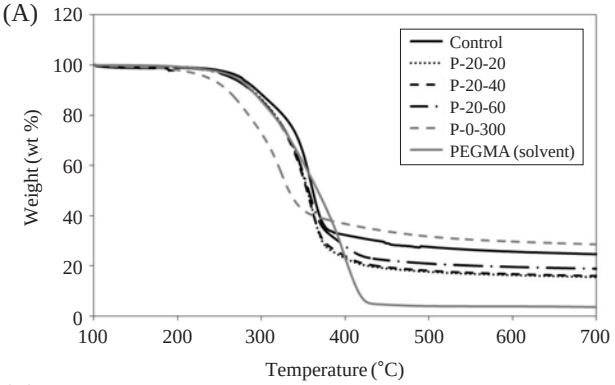


Fig. 2. Infrared spectra of un-grafted kenaf and PEGMA-grafted kenaf.

(A)



(B)

Sample	Control	P-20-20	P-20-40	P-20-60	P-0-300	PEGMA
Weight percent (%)	24.62	15.51	15.97	18.86	28.56	3.59

Fig. 3. Thermal properties of gamma ray grafted kenaf: (A) TGA curves and (B) residue.

이는 펄프의 주성분인 셀룰로오스에 PEGMA가 결합하여 나타난 결과로 케나프에 단량체인 PEGMA가 그라프트 중합이 되었음을 확인할 수 있었다.

3. TGA분석

Fig. 3은 그라프트 중합한 케나프와 감마선 조사에 사용되었던 단량체 PEGMA를 진공 건조하여 용매를 증발시킨 후 불활성 분위기에서의 TGA분석결과이다. PEGMA를 포함하지 않은 채 감마선(300 kGy)을 조사한 케나프 시료에서는 대조군 시료와 비슷한 중량감소를 나타내었으며 200°C에서 350°C 사이에서 급격하게 무게가 감소

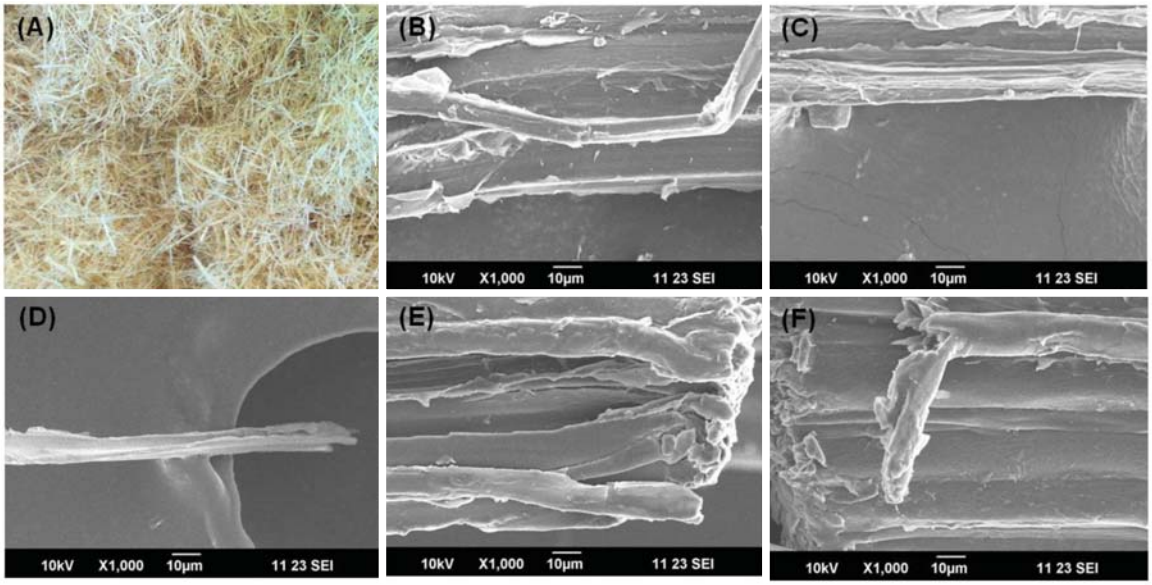


Fig. 4. The picture of kenaf pulp (A) and SEM micrographs of Control (B), (C) P-0-300, (D) P-20-20, (E) P-20-40 and (F) P-20-60.

하였다. 이는 300˚C에서 400˚C 급격한 감소를 일으키는 다른 케나프와는 다르게 높은 방사선의 흡수선량으로 인해 셀룰로오스가 파괴되어 비교적 낮은 온도에서 쉽게 열분해가 이루어지기 때문이다(Tan *et al*. 2010). 또한 PEGMA와 감마선 동시조사를 하여 그라프트 중합한 케나프에서는 흡수선량이 증가할수록 잔류량이 증가하였다. PEGMA로 그라프트 중합한 케나프(P-20-20, 40, 60)와 그라프트 중합하지 않은 케나프(P-0-0, 300)의 잔류량은 약 10%가 차이가 나는데 이는 그라프트 중합 이후에 케나프에 결합되어있던 PEGMA가 분해되어 상대적으로 적은 잔류량을 갖는 것이다.

4. SEM분석

그라프트 중합 후 케나프 표면에서 일어나는 변화를 관찰하기 위해 SEM 이미지를 관찰하였다(Fig. 4). 또한 단량체와 감마선에 의한 영향의 비교를 위하여 단일 조건하에서 이미지를 관찰한 결과 반응시키지 않은 케나프(Fig. 4(B), (C))에서는 표면이 매우 거칠고 셀룰로오스의 굵기가 일정하지 않았으며 또한 셀룰로오스 가닥이 세섬화되지 않았다. Fig. 4(C)의 PEGMA 없이 감마선을 조사한 케나프에서는 Fig. 4(B)의 control 케나프에서 빈번하게 나타나던 불순물은 많이 사라지고 셀룰로오스 가닥은 분리가 되었으나 셀룰로오스 두께는 control과 비슷한 굵기를 보였다. 단량체 PEGMA를 감마선 동시 조사하여 그라프트 중합 한 케나프인 Fig. 4(D), (E), (F)에서는 셀룰로오스 표면의 거칠기가 크게 감소하였고 가닥의 끝은 브로드하게 변하였다. 그리고 가장 얇은 셀룰로오스가 약 5μm의 굵기를 갖는 control과는 달리 흡수선량 60 kGy를 조사한 펄프(Fig. 4(F))는 10μm 이상으로 증가하였다. 이는 셀룰로오스 가닥 위에 PEGMA가 그라프트 중합되어 코팅효과를 가져와 셀룰로오스의 물성을 변화시켜 거칠었던 표면이 부드러워지고 두께가 두꺼워짐을 확인하였다.

결 론

본 연구에서는 펄프를 PEGMA와 동시에 감마선 조사하여 그라프트 중합반응을 통해 방사선 그라프트 중합의 효율성을 확인하였다. 케나프의 펄프는 감마선을 이용하여 20～60 kGy까지 흡수선량에 따라 그라프트 중합하였고, 반응조건에 따른 화학구조 변화와 물리적 특성을 분석하였다. 펄프의 중량은 그라프트 중합 후 감마선의 흡수선량이 증가함에 따라 비례하여 증가하였으며 이는 조사량의 증가에 따른 라디칼 생성의 증가로 인해 그라프트 반응성이 증가하였기 때문이다. 그라프트 중합후의 케나프-PEGMA는 FT-IR을 통한 구조 분석에서 1,720 cm^{-1}의 −C=O 피크의 세기가 증가함을 확인할 수 있었으며 이를 통해 셀룰로오스와 PEGMA의 결합으로 인해 그라프트 중합이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 케나프는 감마선 조사에 의해 흡수선량이 증가할수록 표면의 굴곡도가 감소하였고 셀룰로오스의 굵기가 증가함을 통해 케나프 표면에 PEGMA가 그라프트 중합되었음을

알 수 있었다. 이와 같은 결과로 펄프를 이용한 감마선 그라프트 중합반응의 효율성을 확인하였으며 시멘트, 플라스틱 등 다양한 산업용 보강재로 활용이 가능할 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부 지원 원자력 연구개발사업에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

노영창. 1992. 방사선에 의한 그라프트 공중합. 고분자과학과 기술. **3**(6):481-488.

박상희, 김진우, 이 수. 2009. 펄프에 함유된 α-셀룰로오스의 함량이 셀룰로오스의 에스테르화반응에 미치는 영향. *Journal of the Korean Oil Chemists Society* **26**(4):428-433.

전성민, 류재호, 이성린, 윤혜정. 2008. 펄프 종류와 지료 내 미세분 함량이 고분자전해질 multilayering에 미치는 영향. *Journal of Korea Technical Association of the Pulp Paper Industry* **40**(3):15-22.

히사다 켄지. 2009. 전자선 그라프트 가공기술의 사업화. 한국섬유소재연구소. **65**(10):1-6.

Akerholm M and Salmen L. 2002. Dynamic FTIR spectroscopy for carbohydrate analysis of wood pulps. *Journal of Pulp and Paper Science* **28**(7):245-249.

Franjo R, Marica MM and Zvonimir H. 2008. Improvement of the polymer properties by radiation grafting and crosslinking. *Polimeri*. **29**(4):236-243.

Hassanpour S. 1999. Radiation grafting of styrene and acrylonitrile to cellulose and polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry* **55**:41-45.

Park JH, Lee KW, Hwang TS, Lee JW and Oh WJ. 1999. Hydrophilic modification of polypropylene microfiltration membrane by radiation-induced graft polymerization and water permeability. *Journal of Korean Industry Engineering Chemistry* **10**(6):954-959.

Tan WT, Radhi MM, Ab Rahman MZ and Kassim AB. 2010. Synthesis and characterization of grafted polystyrene with acrylonitrile using gamma-irradiation. *Journal of Applied Sciences* **10**(2):139-144.

Manuscript Received: July 18, 2012
Revised: August 2, 2012
Revision Accepted: August 10, 2012