

폴리카르복시산 가교제를 이용한 고흡수성 PVA 필름의 제조

구광희 · 윤성종 · 장진호[†]

금오공과대학교 나노바이오텍스타일공학과

Preparation of Superabsorbent PVA Films with Polycarboxylic Acid Crosslinkers

Gwang-Hoe Koo, Sung-Jong Yoon and Jinho Jang[†]

Dept. of Nano-Bio Textile engineering, Kumoh National Institute of Technology, Kumi, Korea

(Received: June 30, 2009/Revised: July 17, 2009/Accepted: August 13, 2009)

Abstract— PVA films were crosslinked with dimethylol dihydroxy ethylene urea (DMDHEU) and three polycarboxylic acids of butanetetra-carboxylic acid (BTCA), citric acid and malic acid. Different factors influencing the crosslinking treatment with BTCA were investigated including BTCA and sodium hypophosphite (SHP) concentration, curing temperature and time. The cured films was extracted with boiling water and gel fraction was calculated based on weight change of the PVA films. The gel fraction of PVA films increased with increasing curing temperature and time. And the resistance to water and thermal stability of the crosslinked PVA films improved with the BTCA crosslinking treatment. While crosslinking with citric acid gave the highest gel fraction among the crosslinkers, crosslinking with malic acid showed the highest absorbancy in 0.9% saline solution, which was attributed to lower crosslink density and high number-average molecular weight between crosslinks. The superabsorbent PVA films could be prepared by adjusting the crosslinking condition of PVA with polycarboxylic acids.

Keywords: Poly(vinyl alcohol), polycarboxylic acid, gel fraction, superabsorbent, thermal stability

1. 서 론

Poly(vinyl alcohol)(PVA)는 일반적으로 비닐알콜 단량체로 중합할 수 없기 때문에 비닐아세테이트의 라디칼 중합에 의하여 폴리비닐아세테이트(PVAc)를 제조한 후 비누화를 통해 제조된다. PVA는 히드록시기 간의 강한 수소결합으로 유리전이온도가 85°C 정도이고 용점이 255~267°C이나, 약 140°C에서 열분해가 시작되어 용융이 곤란하므로 물을 용매로 사용하여 성형된다¹⁻³⁾. PVA는 종이 접착제 및 섬유용 호제로도 사용되고, 원료 자체가 인체에 무해할 뿐 아니라, 우수한 내약품성을 지니고 있어 의료용 섬유 분야에도 적용되고 있다. 또한 고온에서의 형태안정성과 산소 차단성이 우수하여 포장용 필름으로 널리 사용될 뿐 아니라, 우수한 조막성을 가지는 결정성 고분자이고 가시광 투과율이 우수하여 액정표시장치의 편광 필름 등 광학용 필름으로도 사용된다³⁻⁶⁾.

PVA의 경우 알데히드, 이관능성 알데히드, 메틸롤멜라민과 같은 유기화합물과 봉산, 알루미늄, 아연염과 같은 무기화합물을 통해 화학적인 가교를 통해 내용매성과 내수성을 향상시킨다²⁾. PVA나 poly(ethylene oxide)(PEO) 등과 같은 수용성 고분자는 방사선⁷⁾이나 자외선^{8,14,15)} 조사법으로 가교시킬 수 있다. 이는 γ -선과 UV 조사를 통해 고분자 사슬에 라디칼을 생성되고 인접한 고분자의 히드록시기나 라디칼과 반응하여 분자간 가교를 형성하여 수화겔을 제조한다. 에폭시 또는 히드록시기를 갖는 고분자는 열처리에 의한 가교가 가능하다. 예를 들어 면은 DP가공에서 사용되는 가교제로서 dimethyloldihydroxyethylene urea(DMDHEU) 등 N-메틸롤 화합물이 사용되지만 인체에 유해한 포르말데히드가 유리되어 환경친화적이지 않은 문제점이 있다⁹⁻¹¹⁾.

포르말데히드를 전혀 사용하지 않는 가교제인 폴리카르복시산은 한 분자에 2개 이상의 카르복시

[†]Corresponding author. Tel.: +82-54-478-7715; Fax.: +82-54-478-7710; e-mail.: jh.jang@kumoh.ac.kr

산을 갖는 화합물로서 각각의 카르복시산이 히드록시기와 반응하여 에스테르형 가교로 형성한다. 폴리카르복시산에는 카르복시산 수에 따라 butanetetracarboxylic acid (BTCA), cyclopentanetetracarboxylic acid 등 tetracarboxylic acid와, propanetricarboxylic acid, propenetricarboxylic acid (aconitic acid), 2-hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylic acid (citric acid) 등 tricarboxylic acid이 있다¹²⁾. 예를 들면 폴리카르복시산 중 가교제로서 사과산을 이용한 면직물의 DP가공을 하여 방추도를 향상시킨 연구¹³⁾가 있다. BTCA는 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 산성 촉매 하의 고온 열처리에 의해 BTCA 내 인접한 카르복시기 가 탈수되면서 환상 무수물을 형성하고 셀룰로스의 히드록시기와 반응하여 에스테르 가교결합을 형성하여 고분자 네트워크를 형성한다.

일반적으로 고흡수성 수지는 이온성 단량체의 중합 및 가교를 통해 친수성 고분자 네트워크를 형성함으로써 제조되고, 이온성을 갖는 고분자 겔은 높은 이온밀도에 의한 삼투압 효과로 흡수성이 우수하여 자기 중량의 수십 배까지의 물을 흡수하는 물질이다¹⁶⁾. 고흡수성 수지는 상처치료용 드레싱, 붕대, 기저귀, 여성의 생리대 등과 같은 의료용 소재 또는 생활용품으로 사용되고 있으며, 순수한 물이 아니라 인체의 다양한 체액을 흡수하는 기능이 우수해야 한다.

이 연구에서는 비이온성이면서 수용성 고분자인 PVA를 다양한 가교제로 분자간 가교하여 내수성과 흡수성을 동시에 향상시키고자 한다. 또한 이온성을 띌 수 있는 다가 카르복시산 가교제로 가교함으로써 PVA가 가교된 고분자 네트워크 내 이온밀도를 증가시켜 고흡수성을 갖는 PVA 필름을 제조하고자 한다. 본 연구는 세 가지 폴리카르복시산과 DMDHEU에 의해 PVA 필름을 가교하고 가교제에 따라 고분자의 흡수성에 미치는 영향을 조사한 것이다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

PVA 필름은 일본 Nihon Gosei사 제품으로 겹화도는 약 95%이고 중합도는 1,700이며 atactic구조이다. 폴리카르복시산 가교제로서 카르복시기의 수에 따라 사과산(malic acid, MA), 구연산(citric acid, CA), 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid (BTCA), dimethyloldihydroxyethylene urea (DMDHEU, DM)를 사용하였고 촉매로는 sodium hypophosphite (SHP)를 사용하였다. 사과산, 구연산과 촉매는 Daejung Chemicals & Metals Co. Ltd에서, BTCA는 Aldrich사에서, 촉매를 함유한 DMDHEU 가공액은 Clariant에서 구입하여 정제없이 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 PVA필름의 가교

폴리카르복시산 가공액은 다양한 농도의 가교제와 SHP 촉매의 수용액으로 이때 촉매의 양은 가교제에 대해 다양한 몰비로 첨가하였다. PVA 필름을 상온에서 가공액에 10분간 침지 후 90°C에서 5분간 건조하고, 150~190°C 범위에서 5분까지 변화시켜 열처리하였다. 특별한 언급이 없으면 BTCA 가공 시 표준조건은 11% BTCA, 0.3mol%의 SHP의 가공제 조성에서 190°C에서 3분간 처리한 것이다. 가교제의 종류에 따른 구체적인 처리조건은 Table 1과 같다.

2.2.2 가교된 PVA 필름의 겔화율과 흡수성

가교된 PVA 필름을 30°C로 1시간 동안 진공 건조시킨 무게(W₁)와 끓는 물에서 용해시킨 후 건조 무게(W₂)를 측정하여 아래 식 (1)로부터 겔화율(gel fraction, %GF)을 구하였다.

$$\%GF = \frac{W_2}{W_1} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

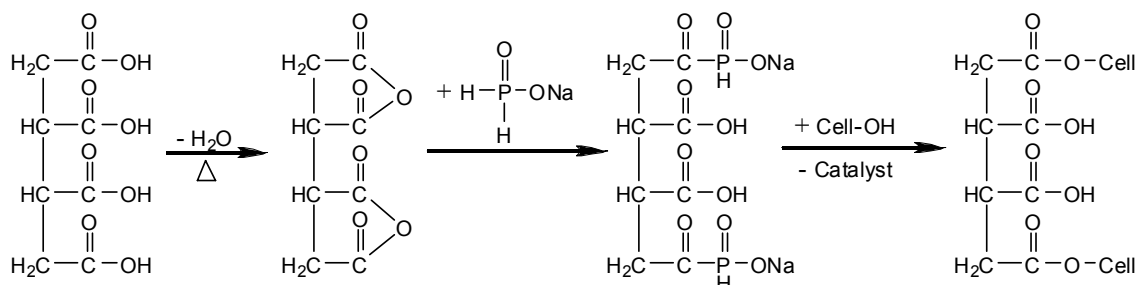


Fig. 1. The crosslinking mechanism of cellulose with BTCA.

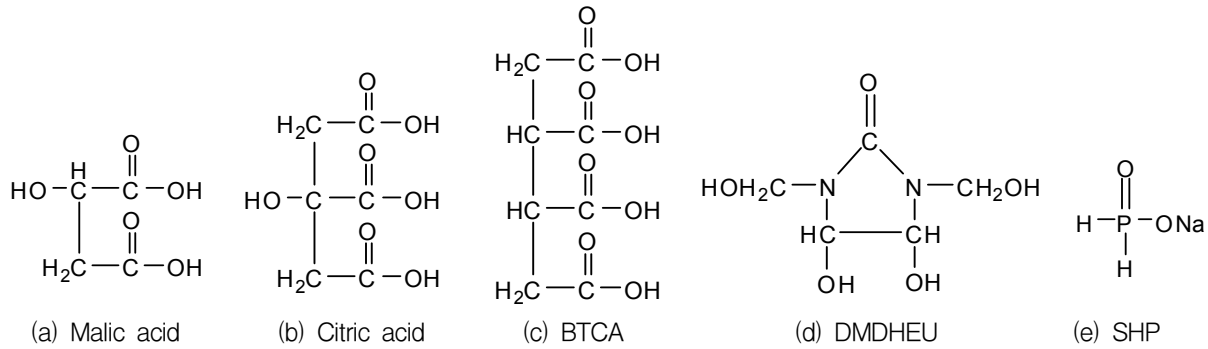


Fig. 2. The molecular structures of crosslinkers and a catalyst.

Table 1. Crosslinking conditions of PVA films

Sample name	Crosslinker conc.(wt%)	SHP(mol%)	WPU*(%)	Curing
MA-1	10			
MA-2	12			
MA-3	14			
CA-1	8	0.3		
CA-2	12			
CA-3	16			
BTCA-1		0.1	60	190°C for 3min
BTCA-2	11	0.3		
BTCA-3		0.5		
DM-1	2			
DM-2	6	-		
DM-3	10			

* WPU(%) : wet pickup

또한 가교 후 용해되지 않은 PVA의 건조 무게 (W_a)와 30°C 항온수조에서 48시간 동안 흡수시킨 후 200메쉬에 팽윤된 겔을 거르고 30분 동안 방치하여 표면에 부착된 물을 제거한 후 흡수한 물 또는 0.9% 생리식염수 무게(W_b)를 측정하여 식 (2)로 흡수도(%WA)를 구하였다.

$$\% WA = \frac{W_b - W_a}{W_a} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

Flory-Rehner 모델¹⁴⁾에 따라서 가교길이라 할 수 있는 가교분자의 수평균 분자량(M_c)을 식 (3)으로 계산하였다.

$$\frac{1}{M_c} = \frac{2}{M_n} - \frac{(1/d_p) V_1 [\ln(1 - v_{2s}) + v_{2s} + \chi v_{2s}^2]}{v_{2s} \left[(v_{2s}/v_{2r})^{1/3} - \frac{1}{2}(v_{2s}/v_{2r}) \right]} \dots\dots\dots(3)$$

여기서, χ 는 Flory-Huggins 계수로서 27°C에서 물과 PVA의 경우 0.41이고, V_1 은 물의 몰부피이며, v_{2s} 와 v_{2r} 은 각각 팽윤된 겔과 겔 자체의 몰부피이고, M_n 은 PVA의 수평균 분자량이다.

가교된 고분자의 가교밀도(d_x)는 가교길이라 할 수 있는 가교분자의 수평균 분자량(M_c)의 역수로 구하였고,

$$d_x = \frac{1}{v M_c} \dots\dots\dots(4)$$

이 식에서 v 는 PVA의 비중이다.

2.2.3 가교된 PVA 필름의 분석

ATR 분석은 FT-IR 분광분석기(Tensor 27, Bruker)를 사용하여 필름을 ZnSe 결정의 한쪽 면에 접촉하고 일정 압력을 가한 후 측정하였다. 또한 가교된 PVA 필름의 열적 거동을 조사하기 위해 열중량분석기(TGA Q500, TA)를 사용하여 질소 분위기

하에서 20°C/min의 승온속도로 600°C까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PVA와 BTCA의 가교 반응

Fig. 3은 가교된 PVA 필름의 구조변화를 ATR 분석을 통해 확인한 것이다. PVA 필름의 경우 3264cm⁻¹에서 OH의 신축진동과 2864, 2832cm⁻¹와 1417, 1325cm⁻¹에서 C-H의 신축과 굽힘 진동 피크를 볼 수 있다. BTCA의 경우 3579, 3502cm⁻¹에서 OH, 1703cm⁻¹에서 C=O의 신축진동과 3400에서 2400cm⁻¹에서 넓은 COOH 피크를 확인하였다. PVA 필름에 11% BTCA를 0.3mol% SHP과 함께 190°C에서 3분간 처리한 경우 PVA의 OH와 BTCA의 COOH의 피크가 감소하고 1718, 1236, 1087cm⁻¹에서 C=O, O-C-C와 C-O-C 피크가 생성되는 것으로 보아 PVA의 히드록실기가 BTCA의 카르복시기가 에스테르 결합하였음을 확인하였다.

Fig. 4는 열처리 온도에 따른 가교된 PVA 필름의 ATR 스펙트럼이다. 열처리 온도가 170°C 이상으로 증가함에 따라 PVA의 OH와 BTCA의 미반응 COOH에 의한 적외선 흡수가 사라졌다. C=O 피크는 150°C에서 190°C까지 열처리 온도를 증가시킨 경우 1708cm⁻¹에서 1718cm⁻¹로 증가하였다.

이는 미반응 카르복시기 C=O(1703cm⁻¹)가 처리 온도 증가에 따라 가교 반응에 의해 에스테르의 C=O 피크(1720cm⁻¹)가 혼합되어 나타나기 때문이다. 또한 에스테르 결합의 O-C-C와 C-O-C 결합의 진동도 강해지므로 에스테르 결합 형성이 고온에서 더 용이하게 일어난 것으로 사료된다¹³⁾.

3.2 BTCA에 의한 PVA 필름의 가교

폴리카르복시산 중 대표적인 가교제인 BTCA를 통해 PVA 필름의 가교조건을 조사하였다. Fig. 5는 PVA 필름에 가교제 농도를 달리하여 0.3mol% SHP과 함께 160°C에서 3분간 처리하였을 때 겔화율과 흡수도 변화이다. 가교제 농도가 11wt%까지 증가함에 따라 겔화율이 최고로 증가하였고 이 때 물에 대한 흡수도는 약 900 % 정도로 일정하였다. 이는 열처리 온도가 상대적으로 낮아 BTCA와 PVA 사슬의 에스테르 결합을 하는데 충분하지 않아 PVA 필름 내부에 미반응의 카르복시기가 존재하기 때문이다. 그리고 겔화율이 약 60% 미만에서도 약 1,000%의 높은 흡수도를 보이는 것으로 보아

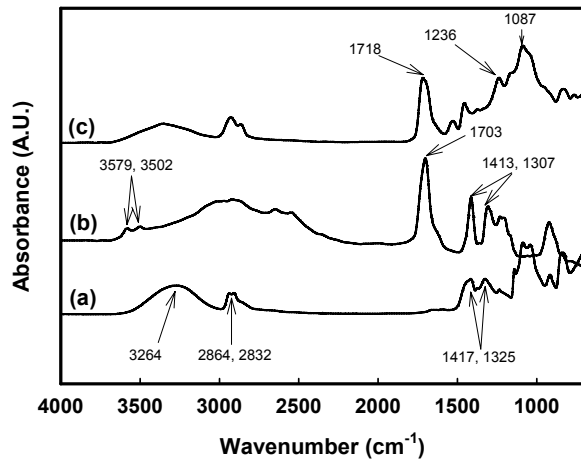


Fig. 3. FT-IR spectra of (a) PVA, (b) BTCA and (c) crosslinked PVA film.

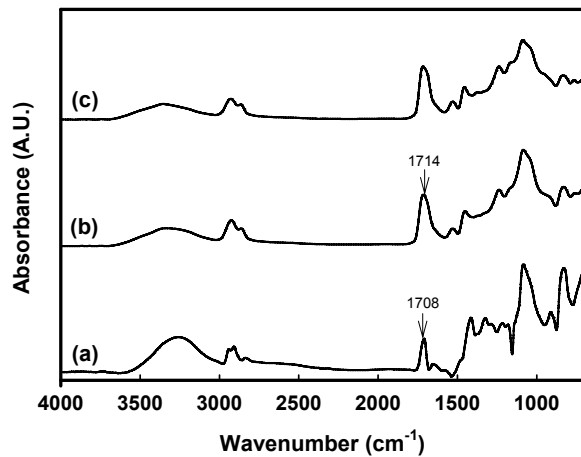


Fig. 4. ATR spectra of crosslinked PVA films depending on curing temperature; (a) 150°C, (b) 170°C and (c) 190°C.

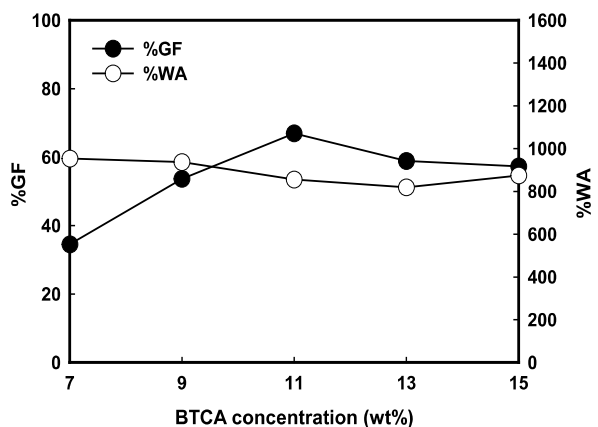


Fig. 5. Effect of BTCA concentration on gel fraction and water absorbency(0.3mol% SHP, 160°C, 3min).

겔화율 증가를 통해 고흡수성 수지 제조가 가능하리라 예상된다.

Fig. 6은 11wt%의 BTCA 농도로 190°C에서 3분간 처리하였을 때 촉매 농도에 따른 겔화율과 흡수도 변화를 나타낸 것이다. SHP 촉매 함량이 증가함에 따라 겔화율이 증가하였지만 흡수도는 감소하였다. 이는 촉매가 BTCA의 환상 무수물의 에스테르 가교반응을 촉진시키기 때문에 가교도가 높아지기 때문이다. 0.1mol% SHP 처리조건에서는 약 44%의 겔화율을 보였고 약 1600%의 흡수성을 보이는 고흡수성 수지를 제조할 수 있었다. 따라서 촉매 농도를 적절히 조절한다면 용이하게 다양한 겔화율과 흡수성을 갖는 고흡수성 필름을 제조할 수 있을 것으로 판단된다.

다음은 11wt% BTCA, 0.3mol% SHP을 PVA 필름에 3분간 처리할 때 처리온도에 따른 가교된 PVA 필름의 물성 변화이다(Fig. 7). 촉매농도와 마찬가지로 처리온도가 증가함에 따라 겔화율은 증가하고 흡수도는 감소하였다. 폴리카르복시산을 이용한 가교에 있어서 고온 처리는 가교제의 탈수반응을 용이하게 하여 환상 무수물이 쉽게 형성되므로 PVA 사슬간의 가교가 용이하기 때문이다. 하지만 이에 따라 필름 내부에 존재하는 미반응의 카르복

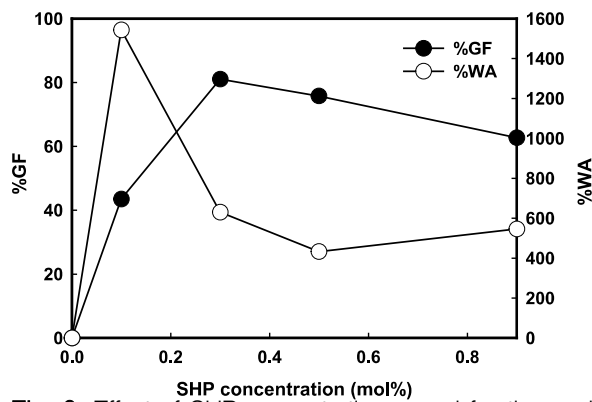


Fig. 6. Effect of SHP concentration on gel fraction and water absorbancy.

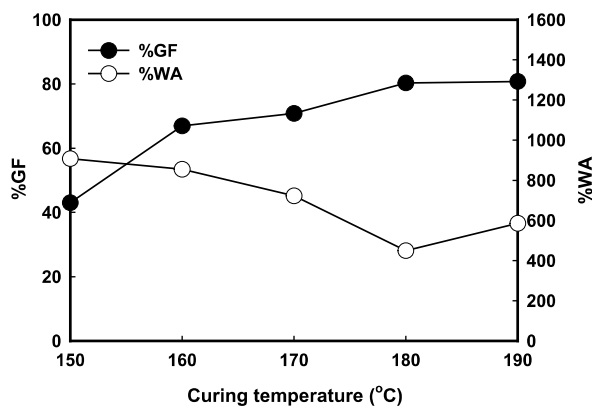


Fig. 7. Effect of curing temperature on gel fraction and water absorbancy.

시기의 수도 감소하고 가교밀도는 높아지기 때문에 전체적인 흡수도가 감소한다.

가교된 필름의 열안정성을 알아보기 위해 열중량분석을 시행한 결과를 Fig. 8 및 9와 Table 2에 제시하였다. 190°C에서 가교된 PVA 필름은 미처리 필름보다 초기 열분해 온도가 13°C 증가하였고 잔류탄화물의 양도 3%정도 증가하였으며 미처리 PVA와는 전혀 다른 열분해 거동을 보였다. 이는 가교된 PVA 네트워크가 형성되어 열안정성이 다소 향상되었기 때문이다.

Fig. 10은 11wt% BTCA, 0.3mol% SHP을 PVA 필름에 190°C에서 처리시간에 따른 가교된 PVA 필름의 변화이다. 겔화율은 3분간 처리한 경우가 가장 높았고 처리시간이 증가하여도 더 이상 증가하지 않았으며 가교가 진행됨에 따라 흡수도는 감소하였다. 따라서 BTCA를 이용한 PVA 필름의 가교에 있어서 내수성 향상을 위한 최적조건은 11wt% BTCA, 0.3mol% SHP의 가공액을 190°C에서 3분간 처리할 때이고, 고흡수성 수지를 제조하기 위해서는 촉매 농도가 0.1mol% SHP 농도일 때이다.

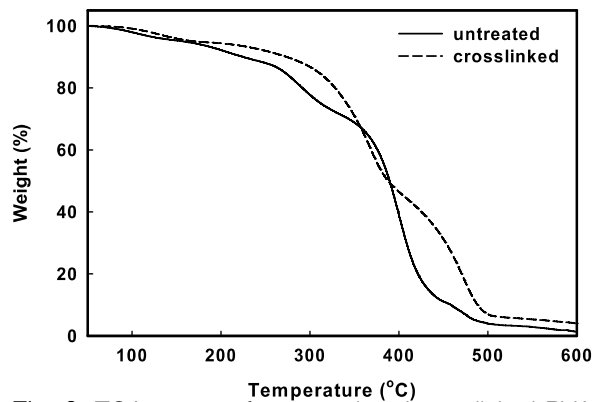


Fig. 8. TGA curves of untreated and crosslinked PVA films.

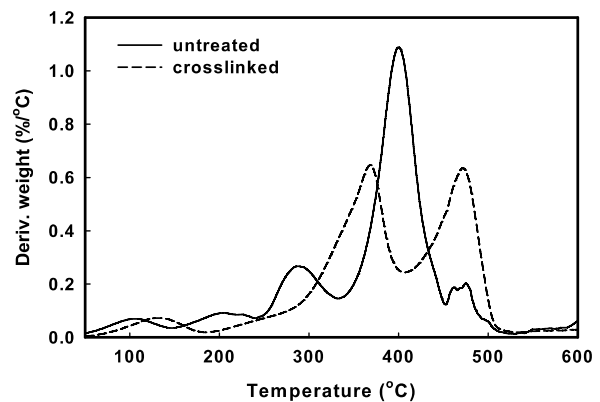


Fig. 9. DTGA curves of untreated and crosslinked PVA films.

Table 2. TGA analysis of crosslinked PVA films with BTCA

Treatment	%GF	TGA analysis		
		Peak temp.(°C)		Char yield (%)
untreated	0	106, 206, 274, 388, 452		157.2
BTCA	82.5	132, 369, 472		170.2

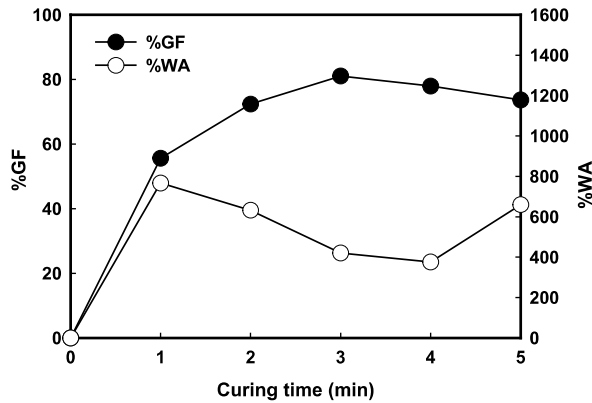


Fig. 10. Effect of curing time on gel fraction and water absorbancy.

3.3 가교제 종류에 따른 PVA 필름의 물성 변화

Table 3은 폴리카르복시산의 종류와 농도에 따른 겔화율, 물과 0.9% 생리식염수에 대한 흡수도, 가교분자의 분자량과 가교밀도를 나타낸 것이다. 사과산은 다른 가교제에 비해 가장 낮은 겔화율과 높은 흡수도를 보였고, 이온성을 가지는 식염수와 물의 흡수도 변화는 미미하였다. 사과산은 두 개의 카르복시산을 가지므로 환상의 무수물을 형성하고 PVA와 반응하여 다시 무수물을 형성할 수 없어 가교가 일어나기 어렵다. 하지만 두 개의 사과산이 반응하여 세 개 이상의 카르복시기를 갖게 되면 PVA와 반응하여 가교됨으로써 다른 폴리카르복시산보다 가교반응의 효율성이 상대적으로 낮기 때문이다¹³⁾. 구연산의 경우 가장 높은 겔화율(99%)을 보였지만 생리식염수 흡수도는 상대적으로 BTCA나 DMDHEU보다 높았다. 이는 사과산과 마찬가지로 가교제 분자 내에 존재하는 친수성의 히드록시기와 낮은 가교밀도에 의한 것으로 생각되고 사과산에 비해 가교밀도가 높아 물에 대한 흡수도는 다소 낮았다.

BTCA의 경우 구연산이나 DMDHEU 보다 낮은 겔화율을 보여 물의 흡수도는 높지만 생리식염수에 대한 흡수도는 가장 낮았다. 이는 높은 가교밀도에 의한 것으로 다른 가교제보다 가교밀도가 높아

Table 3. The absorbancy of crosslinked PVA films

Sample	%GF	Absorbancy (%)		M _c (g/mol)	d _x (mol/cm ³)
		water	saline		
MA-1	71.5	943	759	795	0.00175
MA-2	77.7	777	851	766	0.00182
MA-3	76.1	833	911	781	0.00178
CA-1	99.4	485	742	723	0.00193
CA-2	99.1	433	778	698	0.00199
CA-3	98.6	375	541	659	0.00211
BTCA-1	43.5	1,543	401	652	0.00214
BTCA-2	81.1	630	311	510	0.00273
BTCA-3	75.8	433	338	554	0.00251
DM-1	86.5	413	334	702	0.00198
DM-2	98.1	573	398	759	0.00183
DM-3	98.5	616	482	761	0.00184

치밀하게 가교된 PVA 네트워크가 형성되기 때문이다. 가교된 PVA의 겔화율과 흡수도는 가교밀도에 직접 연관됨을 확인하였다.

가교제를 이용한 PVA의 가교는 형태안정성을 요하는 분야에서 내수성을 향상시킴으로써 적용 분야가 넓어질 것이라고 사료된다. 가교제 중 BTCA의 경우 촉매 농도를 달리하여 가교밀도를 조절함으로써 흡수성을 조절할 수 있는 고흡수성 수지로도 사용될 수 있다. 또한 보다 환경친화적이라고 볼 수 있는 사과산을 가교제로 이용하면 내수성 향상보다는 고흡수성 수지 제조에 효율적임을 알았다.

4. 결론

PVA 필름의 내수성과 흡수성을 향상시키기 위해 BTCA 등 폴리카르복시산을 가교제로 사용 시 가교제와 촉매 농도, 경화 온도 및 시간에 따른 겔화율, 흡수도, 가교밀도 등 물성 변화를 알아보고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폴리카르복시산 가교제를 이용해 PVA를 가교시켜 수화겔을 얻었고 최대 겔화율은 8wt% 구연산에서 99%이었다. 또한 가교된 PVA 필름은 초

기 열분해 온도가 상승하고, 열분해 속도가 감소하며 잔류탄화물의 양이 증가하여 내열성도 다소 향상됨을 확인하였다.

2. BTCA 가교의 경우 촉매농도에 따라 내수성과 흡수성을 조절할 수 있었고 약 0.1mol%의 SHP 농도에서 1600%의 흡수도를 가졌다.
3. 사과산의 경우 타 폴리카르복시산보다 낮은 가교 밀도를 보였으나 물과 식염수에 대한 흡수도가 높았다.
4. 구연산과 BTCA의 경우 각각 가장 높은 겔화율과 가교밀도를 가져 PVA 필름의 물에 대한 형태 안정성이 향상되었다.

본 연구결과는 가교된 PVA 필름은 내수성과 흡수성을 요구하는 분야로 적용 범위가 확대하는 데 기여할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 지방기술혁신사업(RTI04-01-04) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. H. F. Mark, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 3rd, Hoboken, USA, Wiley, pp.1308-1315, 2007.
2. C. A. Finch, "Poly Vinyl Alcohol; Properties and Applications", Interscience, London, pp.269-312, 1992.
3. J. P. Kim and D. H. Song, Manufacture of Highly Functional PVA Film and Its Application to Polarizing Film, *Polym. Sci. Technol.*, **15**(1), 31-37(2004).
4. S. K. Noh, K. H. Choi, J. W. Kwak, and W. S. Lyoo, Preparation and Application of Poly(vinyl alcohol) Having Various Molecular Parameters, *Polym. Sci. Technol.*, **15**(1), 4-11(2004).
5. J. Jang, G. H. Koo, S. H. Back, S. B. Park, I. H. Park, and E. J. Choi, Effect of Coloration Method on the Optical Properties of a Polarizing Film, *Textile Science & Engineering*, **43**(3), 121-126(2006).
6. G. H. Koo and J. Jang, Optical Properties of PVA Polarizing Films Surface-modified by UV Irradiation, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **18**(6), 49-56(2006).
7. E. A. Hegazy, K. M. El-Salmawy, and A. A. El-Naggar, Recovery of Heavy Metals from Aqueous Solution by Using Radiation Cross-linked Poly(vinyl alcohol), *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1649-1656(2004).
8. T. M. Miranda, A. R. Goncalves, and M. P. Amorim, Ultraviolet-induced Crosslinking of Poly(vinyl alcohol) Evaluated by Principal Component Analysis of FT-IR Spectra, *Polym. Int.*, **50**, 1068-1072(2001).
9. B. J. Trask-Morrell and B. A. Kottes Andrews, Common Thermoanalytical Characteristics of Durable Press Reactants Based on Cyclic Ureas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**(1), 229-245 (1988).
10. B. A. Kottes Andrews, J. M. Simoneaux, and R. J. Haper Jr., Formaldehyde Release and Cellulose Crosslinking with N-methylol Agents: A Delicate Balance, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **115**(1), 115-129(1983).
11. N. R. Bertoniere and W. D. King, Pore Structure and Dyeability of Cotton Crosslinked with DMDHEU and with DMDHI, *Text. Res. J.*, **59**, 608-613(1989).
12. C. M. Lee and C. H. Choi, Effect of pH on the Ester-crosslinking of Cotton Cellulose with PTCA and BTCA, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **9**(5), 30-41(1997).
13. B. H. Kim, J. H. Jang and S. W. Ko, Durable Press Finish of Cotton Fabric Using Malic Acid as a Crosslinker, *Fibers and Polymers*, **1**(2), 116-121(2000).
14. S. H. Emami and R. Salovey, Crosslinked Poly(ethylene oxide) Hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1451-1455(2003).
15. M. Doytcheva, D. Dotcheva, R. Stamenova, A. Orahovats, C. Tsvetanov, and J. Leder, Ultra-violet-induced Crosslinking of Solid Poly(ethylene oxide), *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2299-2307(1997).
16. F. L. Buchholz and A. T. Graham, "Modern Superabsorbent Polymer Technology", John Wiley & Sons, New York, USA, pp.51-67, 1998.