

# PAN 그래프트 공중합 나트륨 황산 전분 고흡수성 수지의 합성

임두원, 고석원  
서울대학교 섬유고분자공학과

## 1. 서론

고흡수성 수지는 물에 용해되지 않고 다량의 물을 흡수할 수 있는 물질로, 3 차원 구조를 가지면서 많은 친수성기를 함유하는 고분자물이며 위생, 식품, 화장품 관련 공업을 비롯하여 농업, 토목, 건축 등 각 산업분야에서 널리 이용되고 있다.

고흡수성 수지가운데 가장 활발히 연구되어온 것은 전분을 아크릴로 니트릴로 그래프트시키고 이를 가수분해 하여 carboxamide 기와 carboxylate 기를 도입하는 것으로서<sup>1)</sup>, 물에 대한 흡수도는 상당히 크지만, 인공뇨와 같은 염용액에 대한 흡수도가 낮은 것이 결함으로 지적되어 왔다. 이 것은 비단 전분계 고흡수성 수지뿐 아니라, 다른 고흡수성 수지에서도 나타나는 특성으로서, 물에 대한 흡수도 증가뿐 아니라 염용액에 대한 흡수를 증가시키는 것은 활용면에서 큰 의의를 갖게된다. 염용액에 대한 흡수도 향상을 위해서는 고흡수성 수지의 이온 밀도를 높이고 이온력을 강화시키는 것이 요구되는데, 기존에는 sulfone 산기를 가지는 공단량체를 이용하거나<sup>2)</sup>, 가교제에 강산성기를 도입하는 방법<sup>3)</sup>등이 수행되어 왔다. 이와는 달리 전분에 sulfone 산기와 유사한 강산성기인 황산기를 직접 도입하여도 흡수도, 특히 염용액에 대한 흡수도가 향상되리라 기대된다.

본 연구에서는 황산 셀룰로오스의 제조에 있어서 Schweiger 가 제시한 방법<sup>4)</sup>을 토대로 하여 황산 전분을 합성, 아크릴로 니트릴을 그래프트시키고 가수분해하여 고흡수성 수지를 합성한 다음 그의 흡수능을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

corn starch(Duksan), lithium chloride(LiCl)(純正化學), 65% 발연황산(Merck)은 1 급시약을 사용하였다. dimethyl acetamide(DMAc)(Shinyo), dimethyl formamide(DMF)(Duksan)는 특급시약을 molecular sieve 4Å존재하에서 보관하며 사용하였고, acrylonitrile(AN)(Yakuri)은 1 급시약을 5% 수산화나트륨 수용액으로 정제 후 사용하였다. 개시제 ceric ammonium nitrate (CAN)(Kanto)는 특급시약을, 기타 분석에 필요한 시약은 1 급시약을 그대로 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 DMF-SO<sub>3</sub> complex 의 제조

Schweiger 가 제시한 방법에 따라 제조하였다.

## 2.2.2 starch sulfate 의 합성

DMAc, LiCl 을 사용, 전분을 처리 후 DMF-SO<sub>3</sub> complex 를 적가 교반시켜 합성하였다.

## 2.2.3 그라프트 공중합

starch sulfate 를 탈이온수에 넣고 일정량의 개시제를 넣은 다음, 질소 기류하에서 AN 을 적가 교반하여 starch sulfate-g-polyacrylonitrile(SSPAN)을 합성하였다.

## 2.2.4 가수분해

여러가지 농도의 NaOH 수용액에 SSPAN 을 넣고 각기 다른 온도와 시간에서 가수분해 시켜 hydrolyzed sodium starch sulfate-g-polyacrylonitrile(HSSPAN)을 제조하였다.

## 2.3 측정방법

### 2.3.1 황정량

연소 플라스크법에 의해 정량하였다.

### 2.3.2 여과법에 의한 흡수도 측정

평균 입자 크기가 215 $\mu$ m 인 건조 시료 20 ~ 30 mg 을 탈이온수 50ml 에 넣고 30 분간 방치한 후 300mesh 체에 부어 1 시간 후 무게를 측정, 흡수도를 계산하였다.

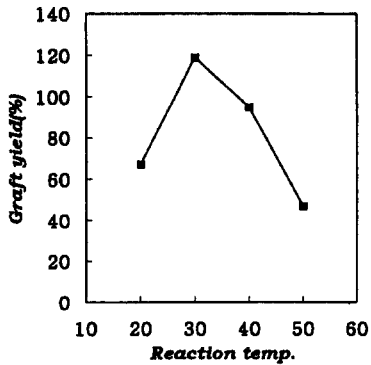
### 2.3.3 염용액에 대한 흡수도 측정

0.9% NaCl 용액에 대해 위의 방법과 같이 측정하였다.

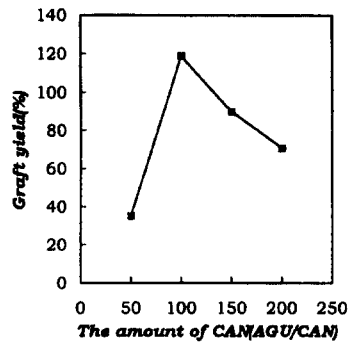
## 3. 결과 및 고찰

Schweiger 가 제시한 황산 셀룰로오스 제조법을 그대로 전분에 적용하였으나 높은 치환도를 얻지 못하였는데, 그 이유는 전분의 반응성이 낮기 때문이다. 전분의 반응성을 높이기 위해 DMAc-LiCl 계를 이용, 전분을 호화 시키고 반응시켜 높은 치환도를 얻을 수 있었다. 전분을 아크릴로 니트릴을 비롯한 여러 단량체로 그라프트 공중합시킨 연구는 매우 많으며 그에 대한 이론들도 잘 정리되어있다. 그러나 황산 전분에 대한 그라프트 공중합에 관해서는 연구가 이루어져있지 않다. 그래서 기존에 연구된, 전분과 아크릴로 니트릴의 그라프트 공중합 조건을 참고로 치환도 0.81 인 황산 전분으로 실험을 진행하였다.

Fig.1 은 온도에 따른 그라프트율을 측정한 것으로 온도가 높아짐에 따라 그라프트율이 증가하는 경향을 보이다가 30°C 를 지나면 다시 저하되는 현상을 나타내었는데, 이러한 현상은 개시제의 최적 활성온도와 관련이 있다고 생각된다. 개시활동은 CAN 에서 분해되어 나오는 Ce<sup>4+</sup>이온에 의해 지배 되고, 반응 온도가 Ce<sup>4+</sup>이온의 효율적 분해와 반응에 중요한 영향을 미치는데<sup>9)</sup>, 황산 전분을 사용한 이번 실험에서는 30°C 가 가장 효율적인 온도로 나타났다. Fig.2 는 개시제의 양에 따른 그라프트율을 측정한 것으로 개시제의 양이 증가함에 따라 반응 좌석이 증가, 그라프트율도 증가하는 경향을 보였지만, 개시제의 양이 적정치를 넘을 경우 오히려 감소하는데 이는 Ce<sup>4+</sup>에 의한 전분 라디칼의 산화반응<sup>10)</sup>으로 그라프트 공중합할 수 있는 좌석이 감소하기 때문이라 생각된다.



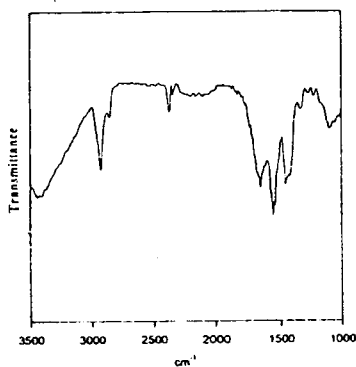
**Fig. 1. Curve of graft yield vs reaction temp.**  
 starch sulfate 2g, AN 4g, CAN 100AGU/Ce<sup>4+</sup>  
 liquor ratio 1:20, reaction time 2hr



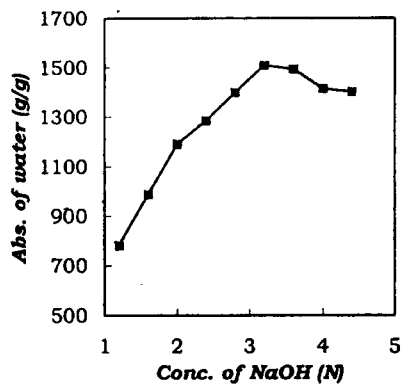
**Fig. 2. Curve of graft yield vs the amount of CAN.**  
 starch sulfate 2g, AN 4g, reaction temp. 30°C, liquor ratio 1:20, reaction time 2hr

고흡수성은 친수성기의 도입이 필수적이다. 따라서 니트릴기를 가수분해하는 과정은 매우 중요하다. PAN을 가수분해하면 니트릴기가 우선 carboxamide로 변환되고 이 것이 다시 carboxylate로 전환되는 반응이 일어난다<sup>7-8)</sup>. Fig.3은 30°C에서 개시제의 양을 100AGU/Ce<sup>4+</sup>으로하여 2시간 동안 교반, 합성한 graft yield 118.84%인 SSPAN 1g을 3.2N NaOH 수용액 10ml로 100°C, 1시간 가수분해시킨 고흡수성 수지의 IR 스펙트럼으로서 1655와 1562cm<sup>-1</sup> 부근에서 각각 carboxamide와 carboxylate기의 피크가 나타났다. 그림에서 알 수 있듯이 니트릴기는 가수분해 시 완전히 carboxylate로 전환되지않고 일부는 carboxamide로 남아있다. 그 이유는 생성된 carboxylate기가 이온반발에 의해 OH기의 접근을 방해하는 인접기효과 때문이다<sup>9)</sup>. Fig.4는 NaOH 농도에 따른 흡수도의 변화를 보인 것으로 3.2N일 때 가장 높은 흡수도를 보였다. NaOH 농도가 높아질 수록 carboxamide와 carboxylate의 생성이 많아지는 반면 농도가 지나치면 분자쇄의 절단으로 흡수도가 저하된다고 생각된다. Fig.5는 온도에 따른 흡수도 변화를 나타낸 경향인데 온도가 높아지면 친수성기의 도입이 많아져 흡수도가 상승하는 반면, 온도가 지나치게 높으면 고흡수성 수지의 손상이 오기 때문에 오히려 역효과가 나타나는 것으로 생각된다. Fig.6은 가수분해 시간에 따른 흡수도의 변화인데, 시간이 지날수록 친수성기의 도입이 많아지지만 지나치게 오래 가수분해를 시킬 경우 가교결합이나 고분자 사슬의 절단에 의해 흡수도가 낮아진다고 생각된다. Fig.7은 가수분해 시간에 따른 염용액의 흡수도를 측정된 것으로 물의 흡수와 유사한 경향을 나타내었다. Fig.8은 치환도를 변화시킨 황산 전분들에 관한 실험으로서 액량비 1:20, starch sulfate 2g, AN 4g, 개시제 100AGU/Ce<sup>4+</sup>를 사용, 30°C에서 2시간 교반하여 SSPAN을 합성한 후 3.2N NaOH 수용액 10ml에 SSPAN 1g을 넣고 100°C에서 1시간 가수분해시킨 각각의 HSSPAN의 흡수도를 측정된 것으로 치환도가 높을수록 높은 흡수능을 나타내었다. 이는

치환도가 높을수록 이온밀도와 이온강도가 모두 향상되기 때문에 흡수도가 상승된다고 생각된다.

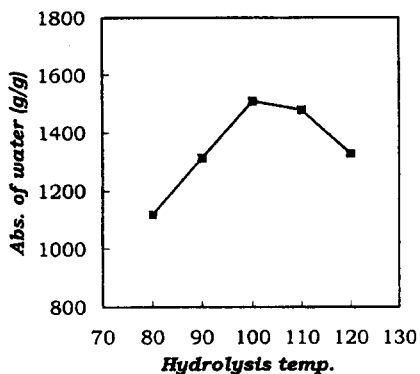


**Fig.3.** IR spectrum of HSSPAN



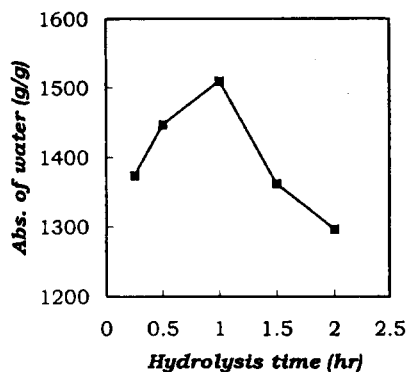
**Fig.4.** Dependence of water-absorbency on conc. of NaOH solution.

graft yield 118.84% SSPAN 1g, NaOH solution 10ml, hydrolysis temp. 100°C, hydrolysis time 1hr



**Fig.5.** Dependence of water-absorbency on hydrolysis temp.

graft yield 118.84% SSPAN 1g, 3.2N NaOH solution 10ml, hydrolysis time 1hr



**Fig.6.** Dependence of water-absorbency on hydrolysis time.

graft yield 118.84% SSPAN 1g, 3.2N NaOH solution 10ml, hydrolysis temp. 100°C

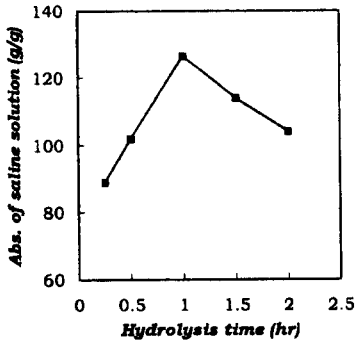


Fig. 7. Dependence of saline-absorbency on hydrolysis time.

graft yield 118.84% SSPAN 1g, 3.2N NaOH solution 10ml, hydrolysis temp.100°C

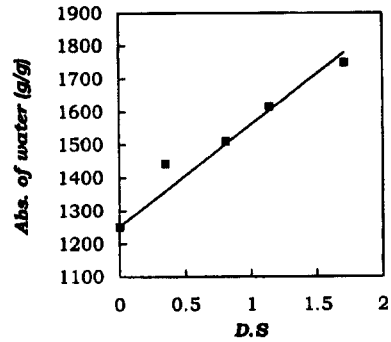


Fig. 8. Dependence of water-absorbency on D.S.

#### 4. 결론

starch sulfate 의 합성시 DMAc - LiCl 계를 사용하여 높은 치환도를 얻을 수 있었다.

그라프트 공중합의 최적온도는 30°C, 최적 개시제의 양은 100 AGU/Ce<sup>4+</sup> 이었다.

가수분해시 3.2N NaOH 수용액으로 100°C, 1 시간 가수 분해 시켰을 때 가장 높은 흡수도를 나타내었다.

치환도 0.81 인 황산 전분을 사용한 고흡수성 수지의 물에 대한 흡수도는 1591 배, 염용액에 대한 흡수도는 126 배가 최대값이었다.

동일 그라프트 조건에서 치환도가 높을수록 높은 흡수도를 나타내었다.

#### 5. 참고 문헌

1. L.A.Gulimelli, M.O.Weaver, C.R.Russell, and C.E.Rist, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2007 (1969).
2. 特開昭 (日) 61 - 36309 (1986).
3. 特開昭 (日) 57 - 42765 (1982).
4. R.G.Schweiger, *Cabohyd. Res.*, **21**, 219 (1972).
5. A.Hebeish and P.C.Mehta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1625 (1968).
6. R.K.Samal et al., *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C26(1)**, 81 (1986).
7. P.Lepoutre, S.H.Hui, and A.A.Robertson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3143 (1973).
8. M.O.Weaver, L.A.Gulimelli, W.M.Done, and C.R.Russell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 3015(1971).
9. N.Grassie and I.C.McNeill, *J. Poly. Sci.*, **39**, 211 (1959).