

전분계 고흡수제의 연속, 비연속 제조방법 및 가교반응에 관한 연구

안정숙 · 윤기중

단국대학교 섬유공학과

1. 서론

고흡수제는 다량의 물을 흡수할 수 있고, 물에 용해되지 않으며 특히 외압 하에서도 흡수된 물을 보유할 수 있는 물질이며¹⁾, 농업, 원예, 식품, 의료용, 화장품, 토목 및 건축용으로 널리 사용되고 있다. 현재 일반적으로 사용되고 있는 고흡수제는 특성 조절이 용이한 합성수지계이다. 대량으로 소비되고 있는 합성수지계 고흡수제는 생분해성이 낮아 새로운 환경오염 문제로 대두되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 생분해성 흡수제에 관한 연구가 진행되고 있으며, 대표적인 것으로 전분계 및 셀룰로오스계 등의 천연고분자의 이용을 들 수 있다. 그러나 천연 고분자를 이용하는 고흡수제는 합성수지계에 비하여 매우 적다. 전분을 이용하는 제품이 미국에서 원예용으로 일부 시판되고 있으나 셀룰로오스를 이용하는 경우는 그 사용예가 매우 드물다. 1970년대 미국 농무성 북부연구소에서 아크릴로니트릴이 그래프트된 전분의 가수분해물에 대한 연구가 진행되어 NaOH/nitrile기의 몰비 1.25에서 가수분해를 시켜 700배 정도의 증류수 흡수력을 갖는 전분계 고흡수제가 개발되었다.²⁾ 전분에 아크릴로니트릴과 소량의 공단량체를 공중합하는 방법등의 다양한 연구개발이 있었다.³⁾ 근래에는 알칼리로 NaOH를 사용하며 NaOH/nitrile기의 몰비 0.6에서 가수분해를 시켜 최대 1000배 이상의 증류수를 흡수하는 전분계 고흡수제를 제조할 수 있다고 한다.⁴⁾

전분계 고흡수제의 경우 충분히 높은 흡수도의 제품을 제조하는 것은 용이하다. 그러나 별도의 가교제가 사용되지 않으므로 가교 정도가 낮아 겔강도가 낮으며 흡수속도가 높은 제품을 제조하기 힘들다는 단점이 있다. 또한 제조 공정면에서 보면 공중합체 제조후 건조하여 알칼리 가수분해시키므로 공정상의 문제점도 있다.

본 연구에서는 공정의 단순화를 위하여 전분에 아크릴로니트릴을 공중합시킨 후 건조과정을 생략하고 알칼리 가수분해하였다. 또한 그래프트 공중합체의 가수분해시 NaOH/nitrile기의 몰비를 변화시켜 PAN의 함량을 낮추면서도 시판중인 전분계 고흡수제와 유사한 흡수제를 합성하고자 하였다. 전분계 고흡수제의 단점을 개선하기 위해 전분에 epichlorohydrin을 사용하여 가교결합을 도입하고 특성변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

옥수수 전분(선일 포도당)은 60°C 진공오븐에서 20시간 건조 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 아크릴로니트릴(AN, 藥理化學工業株式會社), ceric ammonium nitrate(CAN, Aldrich Chemical Company Inc., 99% ACS reagent grade), NaOH, 메탄올 등의 시약은 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 가교제인 epichlorohydrin(ECH, 藥理化學工業株式會社)은 정제후 4Å molecular seive를 넣어 보관하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 공중합체 제조 및 가수분해

5% 전분 slurry를 질소기류하에서 85~95℃로 1시간 호화시킨 후 25℃로 냉각하여 단량체 AN을 첨가하고 질산에 녹인 CAN용액을 개시제로 사용하여 2시간 반응시켰다. 개시제의 농도는 anhydroglucose unit(AGU) 100몰에 대해 Ce^{+4} 이온 1몰을 사용하였다. 켈달법에 의해 %add-on을 구하고 일정량의 NaOH를 가하여 0.6~2.2 NaOH/nitrile기의 몰비로 95~100℃에서 교반하며 가수분해시켰다.

2.2.2. 전분 가교

5% 전분 slurry를 85~95℃에서 1시간 호화시킨후 40℃로 냉각하여 1N NaOH를 일정량 가하여 pH 11로 한 다음 전분 무게에 대하여 0~5%의 ECH를 가하여 반응시켰다.

2.3. 측정 방법

2.3.1. 자유낙하에 의한 흡수도 측정

일정량의 HSPAN을 증류수, 0.9% NaCl, 모의 소변(simulated urine)⁵⁾에 1시간 침지시키고, 침지후 흡수되지 않은 용액을 여과지를 통해 3시간 자유 낙하시켜 흡수도를 측정하였다.

2.3.2. 흡수속도 측정

흡수속도는 demanded wettability tester⁵⁾를 이용하여 각 2회 측정후 평균값으로 계산하였다.

2.3.3. 보수력 측정

수분을 흡수한 HSPAN 일정량을 원심분리기에서 170G로 10분 또는 600G에서 30분간 원심분리시킨 후 탈수된 수분을 제거하고 최초의 무게와 비교하여 측정하였다.

2.3.4. 가교도 측정

Hamstrand⁶⁾등의 방법에 의하여 가교반응 후 미반응 ECH를 formaldehyde로 전환시켜 chromotropic acid법에 의하여 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 연속, 비연속 제조방법의 비교

시판중인 HSPAN은 PAN 그래프트쇄 및 PAN 단독중합체의 총합량(%PAN)이 50%정도인 전분-g-폴리아크릴로니트릴 공중합체(SPAN)를 알칼리 수용액으로 처리하여 그래프트쇄의 니트릴기를 카르복실레이트 및 카르복시아미드기(2:1)로 가수분해시켜 제조하며 증류수 흡수도는 400g물/g시료 정도이다. 이 HSPAN은 전분 성분이 생분해되더라도 50%정도의 PAN은 생분해되지 않는다. PAN 함량을 줄이면 그만큼 생분해성이 증가하게 되어 환경오염방지에 기여하고, AN의 사용량을 감소시킬 수 있다. 또한 공중합후의 건조과정을 생략하여 공정을 단순화 할 수 있다면 HSPAN을 경제적으로 생산할 수 있을 것이다. Fig. 1은 연속식 및 비연속식 공정에 의해 생산된 HSPAN의 흡수도이다. 연속식 및 비연속식 공정 모두 기존의 알칼리 가수분해조건인 0.6 NaOH/nitrile기의 몰비에서는 낮은 흡수도를 나타내었으며, 최대 흡수도는 각각 1.0과 0.8 NaOH/nitrile기의 몰비에서 나타난다. 두 공정을 비교할 때 흡수도면에서는 큰 차이를 보이지 않았으며, 알칼리 농도가 지나치면 흡수도가 낮아지는 현상을 보였다. 이는 일정농도 이상에서는 알칼리에 의해서 분자쇄 절단현상이 일어났기 때문이라 생각된다. Fig. 2는 연속공정에 의해 제조된 HSPAN의 증류수, 0.9% NaCl, 모의 소변(simulated urine)흡수도 변화이다. 증류수에 비하여 염용액의 흡수도는 현저히 낮으며, 이는 외부 용액의 전해질농도가 높아져 이온의 침투압이 감소되어 나타나는 흡수도 감소 경향이다. Fig. 3에서는 연속식 및 비연속식 공정에 의해 제조되어진 각 HSPAN의

%PAN에 대한 흡수도 변화를 나타내었다. %PAN이 증가할수록 흡수도가 증가하였으며, 연속식과 비연속 시료의 흡수도간에는 큰 차이가 없었다. Fig. 4에서 연속식 공정에 의해 제조된 HSPAN의 흡수거동을 나타내었다. 각각의 경우 70분까지의 흡수 중에서 약 80%정도는 30분 이내로 흡수되는 경향을 보였다. 또한 demanded wettability법에 의한 최대흡수량은 1.0, 1.4, 1.8, 2.2, 0.6 NaOH/nitrile기 몰비의 순으로 작아졌으며, 이는 자유낙하법에 의한 흡수량과 거의 동일한 경향을 나타낸다. Fig. 5는 연속식 및 비연속식 공정에 의해 제조되어진 HSPAN중 흡수도가 유사한 HSPAN의 흡수거동의 변화이다. 각각의 공정이 거의 유사한 흡수속도 경향을 나타내었다. 최대 흡수량의 1/2를 흡수하는 시간을 기준으로 팽윤속도상수를 구하였을 때 팽윤속도상수는 각각 1.49×10^{-1} 과 1.00×10^{-1} 으로 거의 유사한 값을 가진다. Fig. 6은 연속식 공정에 의해 제조된 HSPAN의 경우, 가수분해 조건에 대한 팽윤속도상수의 변화를 나타낸다. 팽윤속도상수는 NaOH/nitrile기 몰비 0.6으로 가수분해시켰을 경우 가장 컸으며, 알칼리 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. Castel⁵⁾등은 친수기의 양을 고정시키고 알칼리 농도를 변화시켰을 때 흡수속도가 감소함을 보고하였는데, 이러한 결과와 일치한다. 그러나 흡수속도의 편차가 작으므로 흡수속도는 알칼리의 농도보다는 입자의 크기, 모세관현상, gel blocking등의 물리적인 요인에 의해 더 크게 영향을 받을 것이라 생각된다.

3.2. 가교 반응

전분의 가교결합을 위해 흔히 쓰이는 가교제로는 phosphorous oxychloride⁷⁻⁸⁾, epichlorohydrin⁹⁻¹⁰⁾, 무수아디프산¹⁰⁾, sodium trimetaphosphate¹¹⁾등이 있다. 그중 epichlorohydrin이 가장 효과가 큰 것으로 알려져 있다.¹²⁾ Fig.7에서는 시간별 가교도를 구하였다. 반응 시간에 따라 가교도는 증가하였으며, 1시간 반응후에도 50%이상의 ECH가 반응하였다.

4. 결론

24% add-on의 HSPAN에서, 1.0 NaOH/nitrile기의 몰비로 연속공정을 도입하여 가수분해시킬 경우 335배의 최대흡수도를 갖는 고흡수제를 제조할 수 있었다. 이는 비연속공정을 도입하여 0.8 NaOH/nitrile기의 몰비로 가수분해시킬 경우와 유사한 결과를 나타냈다. 흡수거동을 나타내는 팽윤속도상수도 연속공정 및 비연속 공정에서 각각 1.49×10^{-1} , 1.00×10^{-1} 로 거의 유사한 값을 나타냈다. 따라서 고흡수제 제조시 연속 공정을 도입할 경우 공정 단축의 효과를 기대할 수 있다. 또한 epichlorohydrin을 사용하여 pH 11, 40°C에서 가교 반응시켰을 때, 1시간 반응 후에도 50%이상 반응하였다.

참고문헌

1. C. C. Chen, J. C. Vassalo, and P. K. Chatterjee, "Absorbency", P. K. Chatterjee Ed., p. 198, Elsevier, N.Y., 1985.
2. C. R. Russel, "Technical Symposium", p. 169, 5-6, Shoreham Americana, Washington, D. C., 1974.
3. G. F. Fanta, R. C. Burr, W. M. Doane, and C. R. Russel, *Starch*, **30**, 237(1978).
4. G. F. Fanta, R. C. Burr, W. M. Doane, *Starch*, **39**, 322(1987).
5. D. Castel et al., *J. Polym. Sci.*, **39**, 11(1990).
6. G. E. Hamstrand, B. T. Hofreiter, and C. L. Mehlretter, *Cereal Chem.*, **37**, 519(1960).

7. G. E. Felton, and H. H. Shopmeyer, *U. S. Patent*, 2,328,537(1943).
8. H. L. Wetzstein , and H. H. Shopmeyer, *Chem. Abstr.*, 13489(1950).
9. M. Konigsberg, *U. S. Patent*, 2,500,950(1950).
10. O. B. Wurzburg, *U. S. Patent*, 2,935,510(1960).
11. H. C. Srivastva, and M. M. Patel, *Starch*, **38**, 149(1986)
12. M. W. Rutenberg, D. Solarek, "Starch Derivatives" , p.344, Academic Press, N. Y., 1987.

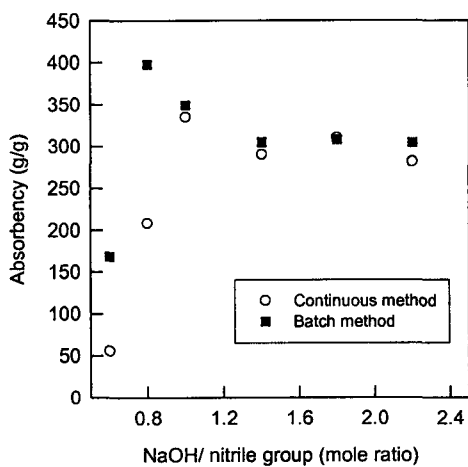


Fig. 1. Distilled water absorbency of HSPAN from hydrolysis of SPAN(%PAN=20) at various alkali/nitrile group mole ratios.

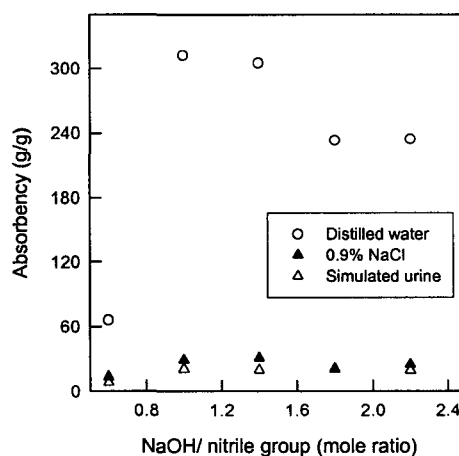


Fig. 2. Absorbency of HSPAN from hydrolysis of SPAN(%PAN=20) by continuous method at various alkali/nitrile group mole ratios.

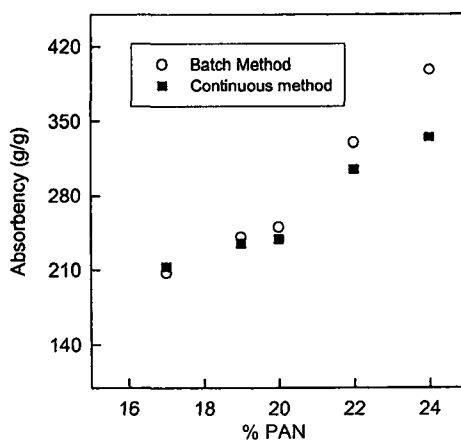


Fig. 3. Comparison of maximum absorbencies of HSPAN from hydrolysis of SPAN of various %PAN.

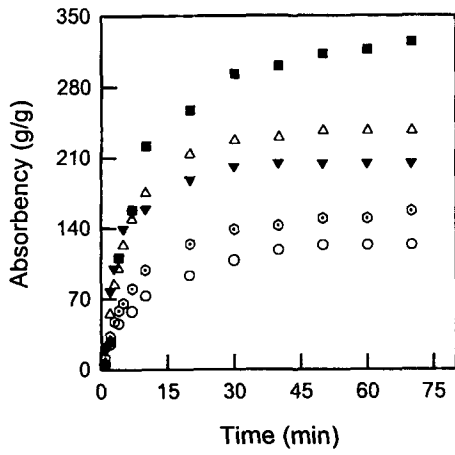


Fig. 4. Absorption behavior of HSPAN from hydrolysis of SPAN(%PAN=24) by continuous method at various NaOH/nitrile group mole ratios (○:0.6, ■:1.0, △:1.4, ▽:1.8, ⊙:2.2) .

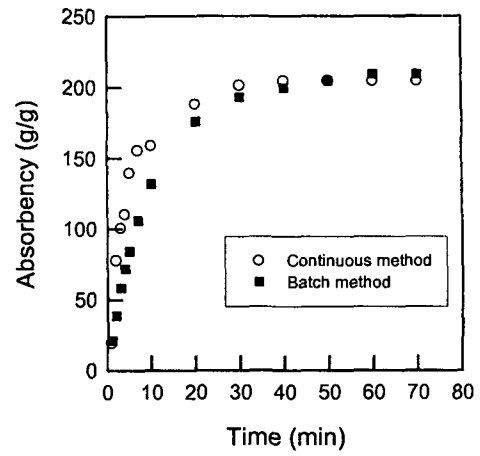


Fig. 5. Absorption behavior of HSPAN from hydrolysis of SPAN(%PAN=24).

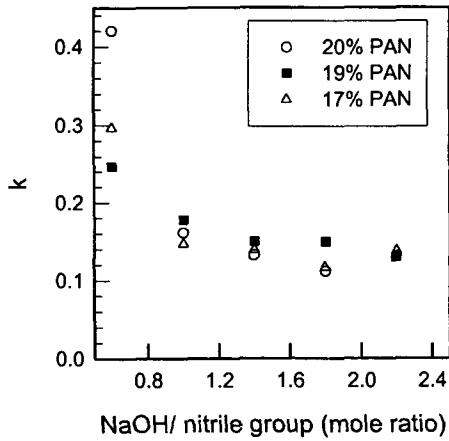


Fig. 6. The swelling kinetic constant(k) of HSPAN from hydrolysis of SPAN(%PAN=20,19,17) by continuous method at various NaOH/nitrile group mole ratios.

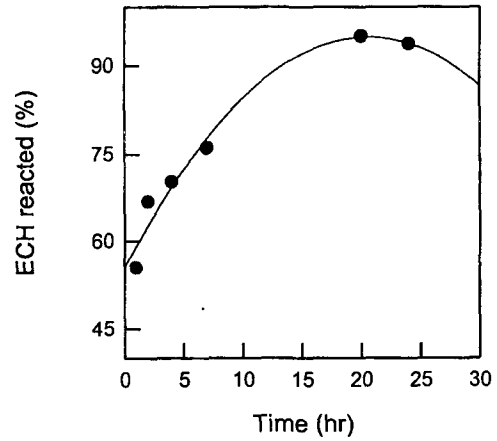


Fig. 7. Rate of reaction of epichlorohydrin with starch at 40°C.