

최 중
연구보고서

농업용 전분계 고흡수제의 개발 및 제품화에 관한 연구

Development of Starch-based Agricultural Superabsorbent

연구기관

서울대학교

농림부



제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “농업용 전분계 고흡수제의 개발 및 제품화에 관한 연구” 과제의
최종보고서로 제출합니다.

2000 . 10 . 29 .

주관연구기관명 : 서울대학교

총괄연구책임자 : 박 종신

연 구 원 : 나 성기

연 구 원 : 양 준호

연 구 원 : 김 대현

협동연구기관명 : 단국대학교

협동연구책임자 : 윤 기중

연 구 원 : 임 경률

연 구 원 : 안 정숙

연 구 원 : 전 택진

요 약 문

I. 제 목

농업용 전분계 고흡수제의 개발 및 제품화에 관한 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

농원에용 토양보수제로 사용되는 전분계 고흡수제는 AN 단량체를 전분에 그래프트 공중합시킨후, 알칼리를 이용하여 가수분해하는 2단계에 걸쳐 제조되는데, 시판되는 전분계 고흡수제의 경우 합성수지 성분인 %PAN이 50%이며, 증류수 흡수도는 약 400배(g/g) 정도이다. 이의 경우, 토양내에서 분해가 되더라도 합성수지성분인 PAN쇄는 분해가 되지 않고 남아 있어, 토양의 저해요소로 작용할 수 있으며, 합성수지인 PAN이 다량 소요되므로 가격이 비싼 단점이 있다. 또한 전분계 고흡수제는 흡수도는 높으나 보수력 및 흡수속도, 겔강도 등의 물성이 약하여 이용에 한계가 있다. 그러므로, 본 연구에서는 합성수지 성분인 %PAN을 25%이하로 낮추면서도 기존의 전분계 고흡수제와 유사한 흡수도를 가지면서도 생분해성이 향상된 고흡수제를 제조하며, 그래프트 공중합 및 가수분해의 두 단계로 제조되는 공정상의 복잡성을 해소하기 위해 연속공정을 개발하여 공정단계를 단축시키고자 한다. 또한 가교제로 epichlorohydrin을 도입하여 전분계 고흡수제의 단점인 낮은 보수력 및 흡수속도, 겔강도가 향상된 농업용 전분계 고흡수제를 개발하는데 그 목적이 있다.

III. 연구개발 내용 및 범위

본 연구의 내용은 합성수지 성분인 %PAN을 25%이하로 낮추면서도 높은 흡수도를 가지며, 가교제 도입으로 보수력, 흡수속도, 겔강도 등의 물성이 향상된 전분계 고흡수제를 연속공정에 의해 제조하여 농원에용 토양 보수제로 사용될 수 있는 전분계 고흡수제를 개발하는 것이다. 이를 위해 AN 단량체를 전분에의 그래프트 공중합 공정 확립 및 HSPAN의 제조에 관한 연구, 그래프트 공중합과 가수분해의 연속공정 개발, 연속공정을 위한 Pilot system의 개발, 가교제 도입을 통한 물성 향상에 관한 연구, 제조된 전분계 고흡수제의 생분해성 및 토양 실험에 관한 것이 본 연구의 범위이다. 본 연구의 자세한 내용 및 범위를 아래와 같다.

- 그래프트 중합 및 중합 생성물의 분석을 통한 중합 조건 확립
- SPAN의 가수분해에 의한 HSPAN의 제조 및 물성 분석
- 그래프트 공중합 및 가수분해의 연속공정의 개발
- 연속공정에 의한 HSPAN의 제조 및 물성 분석을 통한 최적조건 확립
- 전분의 가교결합 반응 및 가교시기별 가교된 HSPAN의 제조와 물성 분석
- Drum drier를 이용한 Pilot system의 개발
- 제조된 HSPAN의 생분해성 실험
- 제조된 HSPAN의 토양 실험
- HSPAN 제조를 위한 최적 Formulation 확립

IV. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

1. 비팽윤 granular 전분과 호화전분을 이용하여 AN 그래프트 공중합체를 생성하여 각각의 SPAN에 대해 SEM 및 X-ray diffractoin, DSC를 통한 구조분석, yield, %PAN, monomer conversion, grafting efficiency를 비교해 본 결과 호화전분을 이용하여 SPAN 및 HSPAN을 제조하는 것이 더 효과적이었다.
2. 개시제로 CAN 개시제 및 Fe^{2+}/H_2O_2 개시제를 사용하여 제조된 SPAN을 제조하였으며, 중합메카니즘을 각각 비교하였다. 또한 각각의 SPAN에 대한 monomer conversion, grafting efficiency, %PAN, 측쇄의 분자량을 측정하여 중합에 대한 최적조건을 확인하였다. SPAN의 특성면에서 CAN 개시제가 더 효율적이었으며, Fe^{2+}/H_2O_2 개시제를 사용시에는 Method II가 더 효과적이었다.
3. CAN 개시제를 사용시, 중합의 최적조건은 중합온도 25℃, 개시제 농도 100AGU/ Ce^{4+} , 반응시간은 2시간이었다. Fe^{2+}/H_2O_2 개시제를 사용시에는 중합온도 25℃, Method II에 따른 개시제 농도는 ferrous ion의 경우 1.02×10^{-3} mol, hydrogen peroxide의 경우 1.646×10^{-2} mol, 반응시간은 2시간이 최적조건이었다.
4. %PAN이 55%인 경우, NaOH/nitrile 몰비가 0.6에서 최대흡수도 760배, %PAN이 26%인 경우에는 NaOH/nitrile 몰비가 0.8에서 최대흡수도 500배 이상인 HSPAN을 얻을 수 있었다. 0.9% NaCl 수용액에서 약 45배의 흡수도를 가졌으며, 입자크기면에서 볼때 100~200 μm 에서 최대흡수도를 가졌다.
5. 비연속식 공정에 비해 연속식 공정에서 최대흡수도를 갖기 위해 가수분해시 소요

되는 알칼리의 양이 더 많았으며, %PAN이 20%인 SPAN의 경우 NaOH/nitrile 몰비 1.0에서 최대흡수도 300배 이상을 얻을 수 있었다. %PAN에 따른 최대흡수도 및 보수력, 흡수속도는 연속식 공정과 비연속식 공정에서 큰 차이는 없었으나, 최대흡수도를 얻기 위해 가수분해시 소요되는 시간은 연속식 공정에서 좀더 길었다.

6. Epichlorohydrin을 사용하여 전분을 가교시, 전분의 3차원적 구조의 변화를 X-ray diffraction, FT-IR, ¹³C NMR을 통해 확인할 수 있었으며, epichlorohydrin의 함량이 증가할수록 가교밀도는 증가하였고, 이에 따라 가교된 전분의 용해도, 팽윤도는 감소하고, 점도는 증가하였다.
7. SPAN의 %PAN은 중합후 가교가 중합전 가교 및 비가교 SPAN보다 높았다. 가교된 HSPAN의 흡수도는 epichlorohydrin 첨가량이 5% 이상에서 급격히 감소하였으며, 가교시기별로 볼때, 중합후 가교에 의한 HSPAN의 흡수도가 가장 높았다. 가교도가 증가함에 따라 보수력은 최대 15%까지 증가하였으며, 가교시기별로는 큰 차이를 보이지는 않았다. 가교제 함량이 증가함에 따라, 흡수속도는 증가하였으며, 가교시기별로는 가수분해후 가교의 경우가 가장 우수했다. 겔강도는 가교제 농도가 5%이상일때 현저히 증가하였으며, 가수분해후 가교반응에 의해 제조된 HSPAN의 겔강도가 가장 우수하였다. 그러므로 가교된 HSPAN의 제조시 흡수도에 대해서는 중합후 가교반응이 효율적이었고, 보수력, 흡수속도, 겔강도의 물성 측면에서는 가수분해후 가교반응이 효율적이었으며, 가교제 함량은 5%이내로 하는 것이 효율적이다.
8. Pilot system 구성을 위한 연속공정의 최적조건은 중합시 온도 25℃, 개시제 농도 100AGU/Ce⁴⁺, 반응시간 2시간이며, 가교반응시 온도 40℃, pH 11, 반응시간 2시간, 가수분해시 온도 95℃, NaOH/nitrile 몰비 1.0~1.4, 반응시간 1~3시간이었다. 건조를 위한 drum drier의 최적 formulation은 drum 회전속도 1rpm, drum 표면 온도 130℃, drum 간격 1mm이었다.
9. powder, mat, film, flake 형태의 HSPAN을 각각 비교해 보면, 흡수도에서는 powder 형태가 가장 우수하였으며, 그 다음으로 mat, film, flake의 순이었다. 흡수속도에서는 mat가 가장 우수하고 powder, flake, film의 순이었으며, 보수력에서는 film이 가장 우수하였고, 그 다음이 flake, powder, mat 순으로 나타났다.
10. 전분과 HSPAN(%PAN이 각각 25%, 50%) 및 SYN-PAN에 대한 곰팡이 및 박테리아에 의한 생분해성 및 토양분해성 실험 결과 전분계 고흡수제의 생분해가

능성을 확인할 수 있었다.

11. 고흡수제가 첨가될 경우 투수계수가 감소하여 토양 보수효과가 향상되었으며, 0.5%의 고흡수제를 함유하는 토양에서 1차 관개시 30일후에도 30~40%의 수분을 보유하며, 2차관개후에도 25~35%의 수분을 보유하였다. 고흡수제가 포함되지 않은 control 토양과 고흡수제가 0~0.7%까지 포함된 토양에서 강남콩 발아실험을 수행한 결과, control에서는 64%, 0.05%에서는 76%의 발아율을 보였으며, 0.1% 이상에서는 모두 90% 정도의 발아율을 보였다.

본 연구에서는 합성수지 성분을 줄여 기존의 전분계 고흡수의 흡수도를 유지하면서도 생분해성이 향상되며, 겔강도, 보수력, 흡수속도가 향상된 전분계 고흡수제의 개발 및 활용에 대한 가능성을 제시하였으며, 농업용 토양보수제 뿐만이 아니라 농산물 포장재 조성물, plant growth composition 및 수경재배용 인공 토양 등 그 용도가 다양하게 확대될 수 있어 농업의 경쟁력을 향상시킬 수 있으므로, 이를 위해서는 계속된 투자와 연구가 필요하다고 사료된다.

SUMMARY

I. Title

Development of Starch-based Agricultural Superabsorbent

II. Purpose and Necessity

The superabsorbent used as agricultural soil moisturizer is made by the two step process ; copolymerization of AN-grafted starch followed by hydrolysis with alkali. The %PAN of commercial starch-based superabsorbent is 50% and the distilled water absorbency is about 400(g/g). In this case, the PAN segments residues after the degradation process might be harmful to the soil environment. And also this material is ver expensive by using the relatively expensive synthetic PAN. On the other hand, the starch based superabsorbent has good absorbing ability but has poor physical properties such as water retention, absorbing speed, gel strength, which are limitations of its uses. In this study we made a starch-based superabsorbent which has low %PAN down to 25% and almost the same absorbency as synthetic one and the better boidegradability. And in order to reduce the complexibility of the two-step process which is copolymerization followed by hydrolysis, a continuous process was developed. Epichlorohydrin was used as crosslinking agent to improve the water retention, absorbing speed, and gel strength of our agricutrural starch based superabsorbent.

III. Contents and scope

The contents of this study is the development of agricultural starch-based superabsorbent that could be used as soil moisturizer by lowering the %PAN down to 25%. The material developed should have the same water absorbency level as synthetic one and still good water absorbency, absorbing speed, and gel strength by introducing crosslinking agent. Therefore, the contents of this study will be the establishment of copolymerization process of grafting AN monomers to strach molecules, the processing of HSPAN, the development of continuous

process which covers from the copolymerization to the hydrolysis, the development of the pilot system for continuous process, the improvement of physical properties by introducing crosslinking agent, the biodegradability testing and soil testing. The details for this study are as follows ;

- The establishment of the polymerization condition by the analysis of the product
- The processing of HSPAN by the hydrolysis of SPAN
- The development of continuous process covering the copolymerization and the hydrolysis
- The establishment of the optimum condition in processing of HSPAN by the analysis of the physical properties of products.
- The development of the pilot system using the drum dryer
- The biodegradability testing of HSPAN product
- The soil testing of HSPAN product.
- The establishment of the optimum formulation for HSPAN processing.

IV. Results of the research and suggestions of its application

1. SPAN was prepared from unswollen granular and swollen starch. The structures, yield, %PAN, monomer conversion, and grafting efficiency of each SPAN were investigated by using SEM, X-ray diffraction and DSC. SPAN and HSPAN prepared from swollen starch were more efficient.

2. AN monomers were copolymerized with starch using CAN and $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ as initiators and the copolymerization mechanisms of each initiator were compared. The monomer conversion, grafting efficiency, %PAN, and molecular weight of side-chain of each SPAN were measured. From these results, the optimum conditions of copolymerization was established. As far as the properties of SPAN are concerned, CAN was more efficient than $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and Method II was more efficient than Method I in the case of using $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

3. When CAN was used as initiator, the optimum conditions of copolymerization were determined to be reaction temperature of 25°C, initiator concentration of 100 AGU/ Ce^{4+} , and reaction time of 2hrs. When $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ was used as initiator, the optimum conditions were determined to be reaction temperature of 25°C, ferrous

ion of 1.02×10^{-3} mol and hydrogen peroxide of 1.646×10^{-2} mol by method II, and reaction time of 2hrs.

4. HSPANs prepared from SPAN of 55% and 26% PAN had the maximum absorbency of 760g/g in NaOH/nitrile mole ratio of 0.6 and 500g/g in that of 0.8. The absorbency in 0.9% NaCl solution was 45g/g. HSPAN had a maximum absorbency if particle size was in the range of 100~200 μ m.
5. The continuous method required more NaOH than the discontinuous method to obtain the maximum absorbency and SPAN of 20% PAN had a maximum absorbency of 300g/g in NaOH/nitrile mole ratio of 1.0. The differences of a maximum absorbency, water retention value and absorption rate between the continuous and discontinuous methods were not big but the reaction times to obtain the maximum absorbency was longer in the continuous method.
6. In crosslinking starch with epichlorohydrin(ECH), the 3-dimensional changes of starch were investigated by X-ray diffraction, FT-IR, and ^{13}C NMR. As the ECH contents increased, the crosslinking density and viscosity of starch increased, the solubility of starch decreased.
7. SPAN crosslinked after copolymerization had the higher %PAN than those crosslinked before copolymerization and noncrosslinked. The absorbency of crosslinked HSPAN sharply decreased at 5% ECH contents and the absorbency of HSPAN crosslinked after copolymerization was higher than those of HSPAN crosslinked before copolymerization and after hydrolysis. As the crosslinking density increased, the water retention value increased by 15%. The absorption rate of HSPAN increased with ECH contents and was the most superior for the HSPAN crosslinked after hydrolysis. The gel strength highly increased at 5% ECH content and was the most superior for the HSPAN crosslinked after hydrolysis. Therefore, crosslinking after copolymerization was the most efficient in terms of absorbency and crosslinking after hydrolysis was the most efficient in terms of water retention value, absorption rate and gel strength. And ECH content below 5% was efficient.
8. The optimum conditions in the continuous process for the pilot system were

found to be temperature of 25°C, initiator concentration of 100AGU/Ce⁴⁺, reaction time of 2hrs in copolymerization step and temperature of 40°C, pH of 11, reaction time of 2hrs in crosslinking step and temperature of 95°C, NaOH/nitrile mole ratio of 1.0~1.4, reaction time of 1~3hrs in hydrolysis step. The optimum formulations for the product to be dried by a drum drier were drum rotation rate of 1rpm, drum surface temperature of 130°C, drum distance of 1mm.

9. If we compare the properties of various types of HSPAN, powder was the most superior in the absorbency and mat, film and flake in turn. In absorption rate, mat was the most superior and powder, flake, and film in turn. In water retention value, film was the most superior and flake, powder, mat in turn.
10. From the results of degradability test of starch, HSPAN(%PAN=25%, 50% respectively) and SYN-PAN degraded by fungi, bacteria and soil, the biodegradability of HSPAN was concluded to be ensured.
11. If HSPAN was added to soil, the water retention of soil was improved. The soil added with HSPAN of 0.5% by weight maintained 30~40% of water supplied 30 days after first irrigation and maintained 25~35% after second irrigation. As a result of germination test of kidney bean in the control soil without HSPAN and soils added with HSPAN of 0~0.7%, the degree of germination was 64% in control soil, 76% in soil with 0.05% HSPAN, and 90% in soil with 0.1% HSPAN.

In this research, we showed the very high possibility of the development and application of HSPAN of which the biodegradability, gel strength, water retention value and absorption rate were improved and high absorbency was maintained by decreasing the synthetic component of HSPAN. And also HSPAN has a possibility of being used as packaging material for agricultural products, plant growth composition and artificial soil for hydroponic culture. Therefore, for the commercialization of the product of this research, continuous investments and researches are considerably required.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	14
1. Background	14
2. Purpose and necessity	20
3. Contents and scope	23
Chapter 2. Manufacturing of starch-g-copolymer	24
1. Introduction	24
2. Copolymers from the granular starch and the gelatinized starch	26
3. Copolymerization using ceric ion as initiator	38
4. Copolymerization using $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ initiator	51
5. Comparison of ceric ion and $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ as initiators	59
6. Summary	63
Chapter 3. Development of continuous process	67
1. Introduction	67
2. Manufacturing HSPAN and its properties	70
3. Development of the continuous process of the graft copolymerization and the hydrolysis	75
4. Crosslinking of HSPAN	96
5. Summary	126
Chapter 4. Developing the system for the manufacturing HSPAN	130
1. Introduction	130
2. Composition of Pilot system	132
3. Summary	141
Chapter 5. Manufacturing the superabsorbent in various shapes	143
1. Introduction	143
2. Manufacturing of HSPAN film and its properties	144
3. Manufacturing of HSPAN mat and its properties	156
4. Summary	161

Chapter 6. Biodegradability and soil test of the HSPAN 163

- 1. Introduction 163
- 2. Biodegradability 164
- 3. Soil test 176
- 4. Summary 184

Conclusion 186

목 차

제 1 장 서론	14
제 1 절 연구의 배경	14
제 2 절 연구개발의 필요성과 기대효과	20
제 3 절 연구개발의 목표 및 내용	23
제 2 장 전분 그래프트 공중합체의 형성	24
제1절 서 설	24
제2절 granular 전분 및 호화전분으로부터의 공중합체 형성	26
제3절 Ce4+ 개시제를 이용한 공중합 반응	38
제4절 Fe2+/H2O2 redox system을 이용한 공중합 반응	51
제5절 Ce4+ 개시제 및 Fe2+/H2O2 개시제의 비교	59
제6절 결과 요약	63
제 3 장 연속공정의 개발	67
제1절 서 설	67
제2절 전분계 고흡수제(HSPAN)의 제조 및 물성	70
제3절 그래프트공중합과 가수분해 반응의 연속공정 개발	75
제4절 HSPAN의 가교반응	96
제5절 결과 요약	126
제 4 장 전분계 고흡수제 제조를 위한 시스템 개발	130
제1절 서 설	130
제2절 Pilot system의 구성	132
제3절 결과 요약	141
제 5 장 다양한 형태의 전분계 고흡수제의 제조	143
제1절 서 설	143
제2절 HSPAN film의 제조 및 물성	144
제3절 HSPAN mat의 제조 및 물성	156
제4절 결과 요약	161

제 6 장	전분계 고흡수제의 생분해성 및 토양 실험	163
제1절	서 설	163
제2절	생분해성 실험	164
제3절	토양 실험	176
제4절	결과 요약	184
종합 결론	186

제 1 장 서론

제 1 절 연구의 배경

좋은 식량의 근원이 되는 식물에 영양분을 공급한다. 토질에 따라 특정 식물은 번식하거나 소멸하게 된다. 이는 토양 자체의 특질과도 관계가 있으나 그 토양이 식물의 성장에 필요한 적정량의 물을 보유하는 능력에도 달려 있다. 즉, 농작물의 생산성이 높은 토양은 단위구조가 발달하여 마치 스펀지와 같은 구조를 갖고 있어 보수력이 좋고, 배수성 및 통기성이 높아 식물뿌리의 성장에 적합해야 한다. 이에 반해 모래질이 많은 토양의 경우 물의 침투속도가 높고 보수력이 낮아 일반 식물의 성장이 어렵다. 반면 점토의 경우에는 표면이 말라붙어 썩이 뚫고 나오지 못할 수도 있다. 따라서 생산성이 낮은 토양에 고흡수제를 활용할 경우 아래와 같이 다양한 효과를 얻을 수 있다.

- 1) 토양의 보수력의 향상
- 2) 토양내의 공극의 수와 크기 증가
- 3) 토양의 compaction 방지
- 4) 토양 온도의 일교차의 감소
- 5) 비료 성분의 일부를 흡수하는 보비 효과

그러므로 농원에분야의 고흡수제 사용은 농작물의 증산을 위한 보다 적극적인 방법이라 할 수 있을 것이다.

고흡수제가 개발되기 이전인 1950년대에도 고분자를 이용한 토양의 개질에 대한 연구가 있었다. Peters는 1953년 고분자 전해질인 calcium carboxylate 고분자 및 가수분해된 PAN의 토양보수제로써의 효과에 대해, 1956년 Allison과 Moore는 vinyl acetate와 maleic acid의 공중합체 및 가수분해된 PAN의 토양의 crusting방지제 및 보수제로써의 효과에 대해 발표한 바 있다.

고흡수제가 개발되자 이의 토질개선에의 이용에 대한 연구가 있었으나 경제적으로 실용성이 없어 실제 사용은 극히 제한되어 왔다. 그러나 고흡수제를 보다 저렴하게 생산할 수 있게 되어 토양보수제로써의 이용이 확장된다면 많은 물량이 요구될 것이다. 기저귀 한개당 5-8g의 고흡수제가 사용되나, 토양보수제로 사용할 경우 표면 60cm 깊이의 토양에 0.5% 정도 첨가하더라도 평방 미터당 1kg 정도는 소요될 것이다. 실제 고흡수제를 토양보수제로 사용한 실험 결과를 보면 모래가 90%인 Sagehill sand에서 가장 효과가 컸다. Ritzville loam(coarse-silty, mixed, mesic Calciorthidic Haploxerolls, 41% sand, 11% clay), Shano silt loam(coarse-silty, mixed, mesic Xerollic Camborthids, 34% sand, 6% clay), 및 Sagehill sand(coarse-loamy, mixed, mesic, Xerollic Camborthids, 90% sand, 2%

clay)의 세가지 토양에 전분계 고흡수제(가수분해된 starch-g-polyacrylonitrile: HSPAN)를 0.5% 까지 가함에 따라 관개시 토양 내부로의 물의 침투속도가 저하되었다. 특히 0.5% H-SPAN이 첨가된 Sagehill sand의 경우 3개월에 걸쳐 총 다섯번 관개하였을때 첫관개 이후의 물의 침투속도는 현저히 감소하였다(표 2). 관개시 토양의 팽윤도가 증가하였으나 물이 침투됨에 따라 팽윤되었던 상부층은 관개전의 상태로 되돌아 갔다. H-SPAN은 Shano silt loam과 Ritzville loam의 보수력에는 큰 효과가 없었으나(표 3) Sagehill sand의 보수력을 향상시켰고 이 효과는 관개를 거듭함에 따라 더욱 현저히 나타나, 두번째 관개 이후에는 砂土인 Sagehill sand가 Ritzville loam이나 Shano silt loam과 유사한 보수력을 나타내었다.

또한 Hemyari와 Nofziger는 H-SPAN을 첨가하였을 때 crust의 modulus of rupture가 현저히 감소하는 것을 관찰하였다(표 4).

한편 가교밀도가 높은 농업용 고흡수성 폴리마 입자(직경 1-3mm 정도)를 첨가하면 토양의 보수성 뿐만 아니라 통기성도 향상된다는 보고도 있다. 관개시 토양의 용적이 10-60% 정도 증가하고 건조시에 고흡수성 폴리마가 수축되더라도 토양은 처음의 용적까지는 되돌아 가지않기 때문에 토양입자 간격을 넓혀 통기성을 향상시키는 작용이 있다 한다. 또한 토양수분의 증가로 토양의 온도변화가 적게되어 식물의 성장에 좋은 효과를 미친다고 한다. 이와 같이 고흡수제를 토양에 첨가함으로써 보수력의 증가 뿐 아니라 crust강도의 감소, 토양의 주야 온도변화 감소, 비료보유 능력향상¹⁸등의 다양한 효과를 볼수 있다.

실제 농산물 재배시 고흡수제를 사용한 실험결과가 발표된 바 있다. 담배 재배시 묘판에서의 立木이 저조한 주요 요인중의 하나는 토양 표면이 말라 붙는데 있다. 씨가 발아할 즈음에 밭 표면의 흙이 말라 있으면 뿌리를 내리지 못하여 묘목이 시들게된다. 그러므로 묘판이 마르지 않도록 자주 물을 줘야하는데 고흡수제를 사용할 경우 물주는 빈도를 줄이면서 묘판의 표면층이 말라붙는 것을 방지할 수 있다. 또한 이식시키기 위해 묘판에서 뽑은 묘목은 종종 수시간-수일 방치될 수 있다. 이때 뿌리가 건조되면 묘목 생존율이 저하될 수 있으며 이식후 회복 시간은 마른 뿌리에서 새로운 뿌리가 나오는데 요하는 만큼 지연된다. 묘목의 뿌리를 고흡수제로 처리함으로써 뿌리가 건조되는 것을 방지할 수도 있다.

Hamilton등은 씨를 묘판에 뿌릴때 첨가되는 고흡수제 및 흙의 양에 따른 발아율에 대해 보고하였다(표 5). 온실에서 900cm²당 1-2g의 H-SPAN첨가로 담배씨의 발아율이 증가하였으나 그 이상에서는 오히려 감소하였고, 파종시 고흡수제와 함께 흙도 혼합하여 뿌렸을때 발아율이 가장 좋았다. 그러나 밭에 파종하였을 때는 발아율의 증가가 없었다. 원인을 규명하기 위해 그들은 토양, 비료 및 염이 고흡수제의 보수력에 미치는 효과를 살핀 결과, 원래의 토양과 물로 씻긴(leached) 토양중의 고흡수제의 보수력에는 현저한 차이가 있었고 또한 비료나 염이 존재해도 보수력이 현저히 감소하는 것을 밝혔다. 이상으로부터 그들은 고흡수제 사용시에는 파종 전

에 토양을 leach해야하며 비료는 발아된 후에 가해야 한다고 귀결지었다.

그들은 또한 담배 묘목을 이식하는 과정에 뿌리를 고흡수제 겔(증류수 11당 고흡수제 4g)에 담금으로서(root dipping) 생존율을 증가시켰다. 특히 덥고 건조한 기후 후에는 뽑은지 4시간 후에 묘목을 이식했을 경우, 처리된 묘목의 생존율이 95%인데 비해 미처리 묘목의 생존율은 65%에 불과했다. 이식된지 2주 후에는 고흡수제 처리되었던 묘목들이 미처리 묘목들 보다 컸고 뿌리도 더욱 발달되어 있었다. 기후가 양호할 때는, 묘목을 뽑은 후 6시간 이상 방치하고 이식할때에는 고흡수제의 효과를 볼 수 있으나 1시간 경과 후 이식한 경우에는 큰 차이가 없었다. 6시간 방치후 이식했을때 1주일후에 죽거나 몹시 시든 묘목은 미처리 묘목의 경우 30%였으나 고흡수제로 처리한 묘목의 경우 14%에 불과했다. 그들은 처리된 묘목의 성장이 균일하고 이식후 성장이 빨리 시작되기 때문에 수확량이 증가될 것이라 제의한다.

야채, 꽃, 곡물, 목초등의 재배에 있어 파종으로부터 발아까지의 기간이 극히 중요하고 발아율은 이때의 환경에 의해 결정된다. 파종후의 발아율 저하를 일으키는 원인으로서는 종자 중의 수분부족, 토양 수분의 과부족, 병균에 의한 피해, 해충에 의한 피해등을 들 수 있다. 앞서 언급된 담배의 경우와 같이 고흡수제를 종자와 함께 뿌릴 수도 있지만, 고흡수제로 종자표면을 coating한후 파종하여 건조한 기후에서도 발아율을 높이고 발아일수를 단축하려는 연구도 있다. 발아된 종자를 파종하는 경우 고흡수제의 겔 중에 분산시킨후 기계적으로 뿌리는 유체파종도 시도 되었다. 이때 고흡수제 겔은 완충작용을 하여 발아한 종자를 보호 하기도한다. 이 방법으로 시금치나 당근을 파종했을때 90%이상의 발아율을 얻을수 있다 한다. 항공산포용으로 개발된 고흡수제 응용품도 있다. 두장의 망 사이에 고흡수제 및 종자를 넣고 낙하되기 쉬운 모양으로 잘라(수mm-수cm) 경사지등 접근하기 어려운 곳에 파종을 가능하게 하는 방법도 개발되어 있다. 낙하후 고흡수제로 인해 종자의 건조가 방지되고 또 수분을 흡수하여 팽윤하게되면 정착을 확고히 하여 발아 및 성장이 용이하게 되는 장점이 있다. 또 식물(예: 양파)의 구근과 고흡수제(뿌리가 나오는 부위)를 열수축성 tube로 함께 포장하여 구근을 보호하면서 수재배도 용이하게 하는 예도 있다. 고흡수제 섬유외 부직포에 종자를 일정 간격으로 위치시키고 실로 감아 긴 종자 집합체를 형성하여 파종을 쉽게하는 방법도 제안되었다.

육묘상자의 흙 대신에 고흡수제를 사용한 사례도 있다. 육묘용 보수 시이트(sheet)를 사용하면 물을 주는 빈도를 줄일수 있고 발육도 촉진된다는 특허도 다수 있다. 적절한 습도를 요하는 버섯등의 재배시 배양기내에 소량의 고흡수제를 사용할 수도 있고, 버드나무 버섯의 재배에서와 같이 70-80%의 높은 습도가 요구될때는 용기 입구에 고흡수제 시이트를 위치시킨 사례도 있다. 고흡수제와 조명등만을 이용하여 수재배(hydroponics)하는 예도있다.

이상과 같이 현재 까지의 고흡수제 이용실례는 다양하나 실용화하는 데는 실질적인 문제점들이 있어 보편화 되지 못하고 있다. 현재의 문제점을 보면 토양에 따른

상이한 효과, 경제성, 토양 내에서의 내구성 등이 있다.

표1. 대표적인 고흡수제들의 특성비교

고 흡 수 제	제 품 형 태	흡수배율	흡수속도	겔 강도	건조시내열성	습윤시내열성	내자의선성	수지·무고상용성
폴리아크릴산염계	분말, 구상	300-1,000	신속	약	◎	○	○	×
비닐아세테이트-아크릴산에스터 공중합체 가수분해물	구상	500-700	중	강	○	◎	○	◎
PVA-무수말레인산 반응물	분말	100	느림	중	○	○	×	×
이소부틸렌 무수말레인산 공중합체	분말	200-400	신속	중	○	○	○	○
PAN 가수분해물	섬유, 분말	150	느림	약	×	×	×	×
PEO 계	분말	50	느림	중	○	○	○	○
전분-g-PAN 가수분해물	분말	300	느림	약	×	×	×	×
전분-g-아크릴산 가수분해물	분말	300-800	느림	약	×	×	×	×
Carboxymethyl cellulose계	분말, 미세 섬유	200	느림	약	×	×	×	×

표2. 첨가된 고흡수제양에 따른 침투시간

(17.1cm × 17.8cm × 152cm 의 column에 flood irrigation, Ritzville loam 과 Shano silt loam : 20cm 의 물이 60cm 침투하는데 요하는 시간, Sagehill sand : 1차 관개시는 20cm의 물이, 2-5차 관개시는 10cm 의 물이 50cm 침투하는데 요하는 시간)

H-SPAN 무게 %	Ritzville loam	Shano Silt loam	Sagehill sand				
			1차	2차	3차	4차	5차
0.0	16.5	7.5	0.8	0.7	0.7	0.8	0.6
0.1	15.5	7.5	1.0	1.2	1.2	2.0	1.2
0.3	18.0	8.0	1.7	8.3	6.0	9.0	9.0
0.5	22.0	10.0	3.4	38.7	63.0	85.0	88.0

표3. 시간에 따른 고힐수제 처리 토양의 보수량
 (17.1cm×17.8cm×152cm의 column에 flood irrigation시 상부 60cm층에 보유된)

관개후 경과일수	H-SPAN 함량(무게%)			
	0.0	0.1	0.3	0.5
<u>Ritzville</u>				
<u>loam</u>				
1	24.2	24.1	23.6	23.6
3	22.2	22.2	21.5	21.1
10	20.2	20.2	19.4	18.7
20	19.1	19.1	18.3	17.5
<u>Shano silt loam</u>				
1	22.3	23.0	24.0	23.8
3	20.3	21.1	21.4	21.0
10	18.3	19.1	18.9	18.4
20	17.2	18.1	17.6	17.0
<u>Sagehill sand</u>				
1차관개후				
1	10.0	12.2	16.4	19.7
3	8.3	10.6	13.9	17.1
10	6.8	9.0	11.6	14.6
20	6.1	8.3	10.9	13.4
2차관개후				
1	11.0	15.8	20.3	21.0
3	8.8	12.3	17.7	19.7
10	6.9	9.4	15.3	18.3
5차관개후				
1	10.7	14.2	18.0	20.7
3	8.7	11.8	16.0	20.2
10	7.0	9.8	14.0	20.0

표4. 고흡수제 함량에 따른 simulated crust의 modulus of rupture

H-SPAN 함량(%)	Modulus of rupture(bars)		
	Teller sandy loam ^{a)}	Tillman-Hollister clay loam ^{b)}	Cobb loamy sand ^{c)}
0.0	0.875	0.776	0.441
0.025	0.817	0.614	0.389
0.05	0.461	0.601	0.374
0.1	0.343	0.548	0.280
0.2	0.191	0.495	0.176
0.4	0.142	0.341	0.112

a) Teller sandy loam: 12% clay, 24% silt, and 64% sand

b) Tillman-Hollister clay loam: 33% clay, 42% silt, and 25% sand

c) Cobb loamy sand: 8% clay, 6% silt, 86% sand

표 5. 고흡수제의 양 및 첨가 방법에 따른 발아율

H-SPAN g/900cm ²	첨가방법		
	씨 + H-SPAN	씨 + H-SPAN + 25g 흡	씨 + H-SPAN + 500g 흡
0	34	41	36
0.5	71	24	86
1	79	96	98
2	92	97	100
5	72	80	94
10	34	33	88
20	19	20	39

고흡수제는 농업분야에서 야채나 과일과 같은 농산물의 freshness를 향상시키기 위한 포장재의 구성물로 활용될 수 있다. 일반적으로 추수후 농산물은 시간경과에 따라 그 가치가 하락하게 되는데, 이는 농산물의 호흡에 의한 수분증발로 withering 현상과 농산물 구성분의 분해로 인한 당도감소가 발생하기 때문이다. 농산물을 장기간 보관하기 위해서는 온도, 습도, 기체성분조성등의 최적조건을 확립하여야 하는데, 이를 위해 저온 보관, CA 저장(저산소, 고이산화탄소 농도조건에서 보관), 동결 보관 및 고가의 냉장고를 이용하기도 하지만, 여전히 그 기능성 및 비용에 있어서 한계가 있다. 그러므로 일반적인 농산물의 보관에는 저온에서 포장재로 sealing하여 보관하게 되는데, 이때 포장재는 수분증발억제 및 CA 조건을 충족시키게 된다.

고흡수제를 이용한 농산물 포장재 재료로는 paper, plastic film등이 주로 이용되고 있으며, Tsuji 등은 합성수지 필름, microporous film(pore diameter 30 μ m, 수분

투과율 $100\text{g}/\text{m}^2/24\text{h}$), 두 film에 삽입된 고흡수성 layer로 구성된 포장재를 개발하기도 하였다.(Tsuji et al. (US Patent 4,939,030)) 이의 경우, 합성수지 필름은 산소 및 이산화탄소 농도를 조절하는 기능을 하게 되고, 이때 사용된 고흡수성 layer 및 microporous film은 증발하는 수분을 흡수하여, 최적 습도를 유지하고, heat sealability를 부여하여 농산물의 freshness 향상에 크게 기여할 수 있다.

고흡수제는 plant growth composition으로도 사용될 수 있는데, 이때 고흡수제는 다공성 growth medium내에서 water retention 향상시키고, growth medium의 성질을 향상시키는 기능을 하게 된다(US Patent 4,559,074). 특히, porous growth medium이 sand, sandy soil인 경우 토양의 water retention property가 매우 약하기 때문에 더욱 효과적이다. 즉, 식물의 뿌리가 medium내에서 쉽게 정착할 수 있는 환경을 만들고, 토양의 수분 함량에 따라 wetting 및 drying 과정을 반복하면서 water retention을 향상시키게 된다.

고흡수제는 수경재배를 위한 인공토양으로 사용될 수 있다. 이때, 인공토양은 water retention, shape retention, root holding property, air holding property 등 soil conditioning effect를 갖출 것을 요구한다. 실제로 acrylic amide monomer와 acrylic crosslinkable comonomer를 이용하여 water-swallowable nontoxic polymeric material을 개발하였는데, 사막과 같은 불모지를 집약농업을 위한 토양으로 변화시키기 위해 활용하기도 하였다.(Japanese laid-open patent 145908, EP 122797)

이외에도 고흡수제내에 식물의 발아 및 생장에 필수적인 영양소나 해충방제를 위한 농약을 loading하여, 고흡수제가 팽윤함에 따라 필요한 시기에 서서히 방출하는 기능을 수행하는 분야로도 활용될 수 있다.

제 2 절 연구개발의 필요성과 기대효과

1. 기술적 측면

고흡수제(superabsorbent)는 물에 녹지않고 자체중량 보다 월등 많은 양의 물을 흡수하는 고분자이다. 자체 중량의 수 백배 이상의 증류수를 흡수하며, 물에 염이 존재할때는 수십배의 물을 흡수하는 재질로, 특히 外壓하에서의 保水力이 뛰어난 물질이다. 고흡수제의 흡수원리는 다음과 같다. 고흡수제 내에 존재하는 친수성기(ex. $-\text{COONa}$)들은 물이 흡수됨에 따라 해리되면서 음전하를 띄게되고 이들 同種이온 상호간의 반발력에 의해 고분자는 팽윤되어 더욱 많은 양의 물을 흡수하게 된다. 액체내에 해리된 이온들이 존재할때는 고흡수제 대이온(Na^+)의 活動度가 낮아지기 때문에 고흡수제의 電荷는 순수 물에서보다 낮아져 同種이온을 함유하는 segment간의 반발력의 감소로 부피증가가 감소하여 흡수력이 감소한다.

고흡수제의 개발은 1974년 3월 International Nonwovens and Disposables Association이 주관한 Nonwoven Product Technology에 대한 Technical Symposium에서 시료 1g당 약 700g의 물을 흡수하는 hydrolyzed starch-g-polyacrylonitrile 고흡수제가 USDA, Northern Regional Research Laboratory에 의해 발표되면서 활성화 되어, starch系, cellulose系 및 합성수지系의 세 방면에서 진행되었다. 합성수지系 고흡수제는 대부분 -COONa기를 함유하며 가교된 고분자로서, 대표적인 것으로 가교된 poly(sodium acrylate)가 있다. cellulose 및 starch系 고흡수제는 일반적으로 섬유소 또는 전분에 아크릴로니트릴 등을 그래프트시킨 후 그래프트쇄에 존재하는 니트릴기를 가수분해시켜 -COONa로 하여 흡수력을 갖게 한다.

합성수지系의 경우 대부분 골조를 이루는 고분자쇄를 적절히 가교시키는 반면 cellulose系나 starch系의 경우에는 일반적으로 별도의 가교제를 사용하지 않는다. starch系의 경우에는 가수분해 과정에서 가교결합이 일어난다고 하나, 가교제를 부가한 합성수지系 고흡수제 보다는 가교정도가 낮기때문에 흡수속도, 겔 강도등의 특성이 열등하다.

2. 경제·산업적 측면

현재는 고흡수제 재료로써 합성수지系가 가장 많이 사용되고 있으며 cellulose系나 starch系는 活用度가 적다. cellulose系 고흡수제는 산업적으로 거의 생산되지 않고있으며, starch系 고흡수제의 경우에는 대부분 농업분야(토양보수제) 또는 에탄올/휘발유(gasohol)에서 수분을 제거하는 filter등에 사용되고 있다. 그 이유는 합성수지系 고흡수제의 경우 입자크기 조절등 생산공정이 용이하고 가교결합의 도입에 의해서 보수력, 겔 강도등을 조절할 수 있으나, cellulose나 전분系 고흡수제의 경우 heterogeneous系에서 반응들이 진행되어 fabrication(입자 크기 조절등)이 어려우며 흡수속도, 겔 강도등의 특성이 합성수지系 보다 열등하기 때문이다. 그러나 전분系 고흡수제의 경우에는 함유된 전분이 토양중에서 완전히 분해·흡수되는 환경친화성을 가지며 사용용도에 따라 fabrication 조건은 달리하여 분해시간을 조절할 수도 있다는 장점이 있다. 미국의 경우에는 이러한 고흡수제가 상품화되어 있으나 우리나라에는 전무한 실정이다. 따라서 이 연구를 통해 전분계 고흡수제 개발이 국산화되면 중장기적으로 엄청난 수입대체 효과와 내수 시장의 확대를 기대할수 있다.

3. 사회·문화적 측면

본 연구에서 개발될 재료는 고흡수제로서 농업용 특히 원예용으로 활용범위가 매우크고 특히, 생분해성이므로 환경보호적 측면에서 크게 기여할 것이다. 개발된 기술이 농공단지에 이관되면 수입대체에 의한 소득증가로 직결되며 원예 제품의 고품질화에도 상당한 효과를 거둘 것이다.

4. 국내·외 관련기술의 현황과 문제점

Starch系 고흡수제의 개발이 가능하게 된 것은 다음과 같다. 우선 1958년 Mino와 Kaizerman이 ceric ion을 개시제로 하여 폴리비닐알코올에 아크릴로니트릴을 그래프트 시키는 방법을 개발하여 cellulose 및 starch를 그래프트 시키는 연구가 시작되었다. 美 중부 corn belt에 소재한 농무성 북부지역 연구소에서는 starch의 산업적 활용에 대한 연구의 일환으로 starch의 그래프트 중합 연구가 전개되었다. 아크릴로니트릴, 메틸메타크릴레이트, 아크릴산 및 그의 에스테르, 비닐아세테이트, 스티렌, 아크릴아미드, 부타디엔 등 다양한 단량체의 그래프트 중합에 대한 연구가 전개되었다. 1960년대 중반에는 동 연구소에서 전분계 중점제를 개발하기 위해 starch-g-PAN(St-g-PAN, starch: PAN=1:1)의 가수분해물에 대한 연구가 있었다. 이때 St-g-PAN의 가수분해에 사용된 알칼리의 양은 KOH/PAN 몰비로 2.7-10.8이었고, St-g-PAN 가수분해물(HSPAN)의 점도는 가수분해시 KOH/PAN 몰비가 작을수록 컸다. 1970년대 초에 전술한 여러가지 연구를 바탕으로 HSPAN 고흡수제가 개발되었는데, 이때는 약 1.25의 알칼리/PAN 몰비를 사용하였다. 이 고흡수제는 자체중량의 약 700배의 脫이온水 및 약 55배의 模造尿(simulated urine)를 흡수하며 45g의 원심분리 후에도 흡수된 액체의 65-75%를 보유한다. 근래에는 약 0.6의 NaOH/PAN 몰비를 사용하며, 흡수력은 증류수의 경우 자체중량의 1000배 이상의 증류수를 흡수할 수 있다고 한다.

starch系 고흡수제에 대한 연구는 계속되어, starch에의 아크릴산 또는 아크릴산 나트륨염의 그래프트 중합, starch에의 아크릴로니트릴과 소량의 comonomer의 공중합후의 가수분해등 다양한 연구 개발이 있었다. carboxylate기를 함유하는 anionic 고흡수제 외에도 triethyl-aminoethylacrylate chloride 단량체와 methylene bisacrylamide 가교제를 사용한 cationic 흡수제에 대한 연구도 발표된 바 있다. starch系 고흡수제의 흡수력은 뛰어났으나 균일한 입자크기의 제품 생산이 용이치 않고 보수력 및 겔 강도 또한 낮아 활용도가 낮다.

전술한 바와 같이 전분계 고흡수제의 문제점은 fabrication 방법(입자크기 조절등), 보수력 및 겔 강도 등이다.

또한 현재까지의 전분系 고흡수제에 대한 연구는 높은 흡수력 및 흡수속도에 중점을 두었기 때문에, 대부분 전분:아크릴로니트릴 비가 1:1인(55% add-on: 그래프트 중합체내 그래프트된 합성고분자의 함량) 그래프트 중합체를 사용하여 왔다. 최근 reactive extrusion에 의한 starch-g-polyacrylonitrile의 제조에 대한 연구에서, extruder내의 짧은 residence time으로 인하여 회분식 중합에서 보다 add-on이 낮은 그래프트 중합체가 얻어졌다^{9,10}. 이를 가수분해시켜 고흡수제로의 사용 가능성을 알아보기 위해 가수분해시 사용하는 알칼리/PAN비를 변화시킨 결과 300g증류수/g시료

에 가까운 흡수력을 얻을 수 있었다. extrusion에 의한 변수를 제거하기 위해 resin kettle을 사용하여 회분식 방법에 의해 low add-on 그래프트 중합체들을 합성하여 가수분해 실험한 결과 역시 300g중류수/g시료 정도의 흡수력을 얻을 수 있었다. 즉 low add-on 전분계 고흡수제로부터 시판 전분계 고흡수제(~400g중류수/g시료)와 유사한 흡수력을 얻을 수 있는 가능성이 있다.

전분계 고흡수제의 보수력 및 겔 강도를 향상시키기 위해, 그래프트 공중합체를 가수분해시킨 후 가교제로서 epichlorohydrin을 미량 사용하여 반응시켜 보았다. 가교반응시킨 시료의 경우에는, 흡수시킨 시료(280g중류수/g시료)를 90 g 下에 원심분리해도 흡수된 물의 70%를 보유하여 가교반응시키지 않은 시료에 비해 약 10% 향상되었다. 상기 예비실험 결과 가교제를 도입함으로써 보수력 및 겔 강도를 향상시킬 수 있는 가능성을 확인하였으며 적절한 가교제 및 그의 반응조건들을 찾는 것이 懸案이다. 또한 전분계 고흡수제의 활용도를 넓히기 위해서는 fabrication(입자크기 조절등) 문제가 해결되어야 한다.

제 3 절 연구개발의 목표 및 내용

본 연구에서는 우선 아크릴로니트릴 함량이 낮은 St-g-PAN으로 부터 적절한 흡수력을 갖는 고흡수제를 합성하는 방법을 찾고자 한다. 또한, 가수분해시 사용되는 알칼리의 전분대비 농도의 가수분해 조건이 흡수력에 미치는 영향을 관찰한다. 즉, %add-on이 약 10~50%인 St-g-PAN을 합성하여 이들의 가수분해에 대해 연구한다.

또한 전분계 고흡수제의 단점인 낮은 흡수속도, 보수력과 겔강도를 개선하기 위하여 가교제를 전분계 고흡수제의 합성과정 중에 도입하는 방법에 대해 연구하고자 한다. 그래프트 중합 전, 그래프트 중합 후 또는 가수분해 후의 가교제와의 반응을 비교 검토하여 가장 효과적인 방법을 찾는다.

중합 또는 가수분해 이후에 drum drier등을 사용하여 실험실내에서 flake 형태의 시제품을 제작한다. 제작된 시제품의 물성 및 분해성등을 평가하여 feed back과 제작을 반복하여 end-use에 맞는 최종 formulation을 확립한다.

토양보습제로서의 목표물성은 약 300배의 중류수 흡수배율, 신속한 흡수속도, 평균이상의 겔강도 등이 되겠다. 또한 처리토양의 보수량은 관개후 경과일수 약 20일 후에 측정하여 최초흡수량의 30% 이상을 유지시킬 수 있는 재료를 개발하도록 한다. 처리토양에서의 흡수도는 목표치를 20배로 하였다. 고흡수제 첨가시 토양에의 물의 침투시간은 관개시 상부 60cm의 침투시간이 30분 이하로 목표치를 설정하였다.

생분해성 문제는 너무 지나치게 빨리 분해가 되어도 바람직하지 못하므로 약 3개월정도 후에 분해가 진행될 수 있도록 조절되어야 하며, 토양속에서의 반복된 흡수탈수후에도 흡수도를 monitor하여 적절한 흡수도 유지를 모색할 것이다.

제 2 장 전분 그래프트 공중합체의 형성

제1절 서 설

전분은 glucose unit를 반복단위로 하는 천연고분자로서, 선형고분자인 amylose (분자량 $10^5 \sim 10^6$)와 가지구조의 고분자인 amylopectin(분자량 $10^7 \sim 10^9$)의 두가지 성분으로 구성되어 있으며, 이 외에 전분에는 소량의 lipid, protein, phosphate group등이 함유되어 있다. 이러한 성분들의 함량차이는 전분의 유전학적 종에 따라 다양하게 나타나고, 전분의 형태학적 구조와 크기, 성질에 영향을 끼치게 되며, 그에 따른 산업적 활용도 또한 다양하다.

전분은 glucose unit내의 풍부한 hydroxy group에 의한 강한 수소결합을 통해 granule 형태를 유지하고 있으며, amylose와 amylopectin이 전분의 granule내에서 배열되어 crystalline과 amorphous area로 구성된 복잡한 구조를 가지고 있다. 특히 전분은 amylopectin의 짧은 side chain에 의해 double helix 구조를 형성하며, double helix가 결정화되면서 crystalline lamellae(crystallite)를 형성하고, amylose와 amylopectin의 긴 사슬 부분이 배향되지 않은 amorphous 영역을 형성하여 semi-crystalline 구조를 형성하게 된다. 전분 granule내 crystallite 존재 때문에, 전분은 복굴절을 나타내게 되고, 편광을 갖게 된다.

일반적으로 granule 형태의 전분은 실온에서 수용액상에서 용해되지 않으며, 부분적으로만 팽윤하는 성질을 갖고 있다. 하지만 semi-crystalline 전분이 과량의 수분 존재하에서 가열되면, 수분을 흡수하여 팽윤하게 되면서, 개개 전분 분자간 수소결합이 파괴되어 더욱더 많은 양의 수분을 흡수하게 되고 비가역적인 팽윤을 일으키게 되는데, 이러한 현상을 소위 gelatinization이라 한다. 이때에 전분은 결정화도가 상당히 감소하고, 복굴절이 사라지며, 점도가 높은 slurry가 된다. 하지만, 비가역적으로 호화된 전분을 다시 서서히 냉각하게 되면, 전분의 amorphous 영역을 형성하던 amylose의 single-helical structure의 재결정화가 일어나는 retrogradation이 일어나기도 한다.

한편, 전분의 다양한 분야에의 응용을 위한 개질에는 전분의 산화반응, 치환반응, 그래프트 공중합 반응, 산 및 효소에 의한 가수분해 등이 이용된다. 이중 전분에 다양한 비닐계 단량체를 그래프 공중합시킬 때, starch에 자유라디칼을 형성하는 개시제로는 ceric 이온, manganese 3가 이온, 과산화수소-ferrous 이온계, ozone-산소전처리, Co 또는 electron beam irradiation 등을 이용할 수 있으며, 이중 CAN 개시제가 starch에 vinyl monomer를 그래프트 공중합시 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 CAN 개시제의 경우 고가인 것에 반해, Fe^{2+}/H_2O_2 는 자연계에 풍부히 존재하고 가격이 저렴한 장점이 있다. 위와 같은 redox system을 이용한 free radical에 의한 그래프트

공중합시, 우선 전분 주쇄에 macroradical을 형성하게 되며, 이 macroradical이 비닐달량체와 propagation polymerization을 일으키게 된다. 이때 사용된 개시제의 농도, 단량체의 농도, 중합온도, 반응조의 역량비 등이 grafting efficiency, 측쇄의 분자량, grafting frequency, 그라프트 쇠의 분포등에 영향을 미치게 된다. 또한 단량체가 전분 slurry내로 얼마나 잘 분산되어 있는가도 중요한 인자가 될 수 있다.

그러므로 본 연구에서는 우선 호화전분과 미팽윤 granule 전분을 사용하여 AN 단량체를 그라프트 공중합 시킬 때, 최종 반응산물의 성질 및 구조에 대한 효과를 살펴보았다. CAN 개시제를 이용하여 호화전분 및 미팽윤 granule 전분에 AN 단량체를 그라프트 공중합시켜 Un-SPAN 및 S-SPAN을 제조하였으며, SEM과 wide-angle X-ray diffraction을 이용하여 각각의 구조를 살펴보고, DSC를 이용하여 열적 거동의 차이를 살펴 보았다. 또한 공중합된 각각의 SPAN의 yield, %PAN, grafting efficiency, monomer conversion과 SPAN의 가수분해를 통해 제조된 HSPAN의 흡수도를 살펴보았다. 또한 전분주쇄에 free radical을 형성하기 위한 redox system으로 Ce^{4+} 와 Fe^{2+}/H_2O_2 system을 각각 이용하여, 그 반응 mechanism을 살펴보고, 제조된 SPAN의 물성을 살펴보았으며, 이를 바탕으로 전분계 고흡수제를 제조하기 위한 그라프트 공중합체 형성의 최적조건을 찾고자 하였다.

제2절 granular 전분 및 호화전분으로부터의 공중합체 형성

1. 재료 및 실험 방법

가. 재료

전분((주)삼양제넥스)은 60℃ 진공 오븐에서 20시간 건조한 후 사용하였다. acrylonitrile(AN, Yakuri Pure Chemicals co.), ceric ammonium nitrate(CAN, Aldrich Chemical Company Inc., 99+% ACS reagent grade), NaOH, 메탄올 등의 시약은 정제하지 않고 그대로 사용하였다

나. granular 전분을 이용한 SPAN(Un-SPAN)의 제조

건조된 전분 20g에 증류수 380ml를 첨가하여 농도를 5%로 한 후, AN 단량체(8, 9, 10g)와 CAN 개시제(농도 100AGU/Ce⁴⁺)를 첨가하여 2시간동안 교반하면서 중합하였다. 반응완료후 메탄올로 침전, 탈수, 여과한후 60℃ 진공오븐에서 20시간 건조하여 SPAN을 얻었다.

다. 호화 전분을 이용한 SPAN(S-SPAN)의 제조

건조된 전분에 증류수를 첨가하여 농도를 5%로 한후 가열하여 95℃에서 1시간동안 교반하면서 호화시켰다. 전분 slurry를 25℃까지 냉각시킨후, AN 단량체와 CAN 개시제를 첨가하였으며, 이후의 과정은 위와 동일하다.

라. SPAN의 특성

제조된 SPAN의 %PAN 및 monomer conversion, grafting efficiency, grafting frequency는 DMF extraction과 Kjeldahl법에 의한 질소함량을 이용하여 다음식에 의해 구하였다. 또한 SPAN내에는 St-g-PAN뿐만 아니라 PAN 단독중합체도 존재하는데, PAN 단독중합체는 DMF에 용해시켜 추출할 수 있다. 1g SPAN을 80ml DMF에 넣고 자석식 교반기로 21시간 교반한 후 600G로 20분간 원심분리하고 상청액을 가만히 따랐다. 다시 80ml DMF를 첨가하고 3시간 교반 후 600G로 원심분리하고 상청액을 따라낸 후 200ml 메탄올로 수세, 여과, 건조하여 St-g-PAN을 분리하였다. DMF 상청액에 존재하는 가용성 성분은 감압 증류한 후 건조하였다. 상기 두 가지 부분들의 건조무게를 칭량하여 PAN단독중합체의 함량을 구하였다. 중합된 PAN쇄의 분자량은 Ubbelohde 점도계를 이용하여 구한 고유 점도를 아래의 식에 대입하여 분자량을 구할 수 있다. 우선 PAN 단독중합체를 제거한 St-g-PAN중의 전분성분만을 염산수용액에 환류시켜 가수분해시키면 PAN 그래프트쇄만 존재하게 된다. 1g DMF 불용 성분을 플라스크에 넣고 냉각기를 장치하였다. 75ml 0.5N HCl 수용액을 첨가한 후 교반하면서 95℃까지 가열 한 후 2시간 환류시켰다. 냉각 후 200ml 메탄올로 수세, 여과한 후 진공 오븐

에서 건조하여 PAN 그래프트쇄만을 얻을 수 있으며, 이를 DMF에 녹여 25°C의 항온조에서 Ubbelohde 점도계를 이용하여 구한 고유 점도를 아래의 식에 대입하여 분자량을 구했다.

$$\%PAN = N \text{ content} \times \frac{\text{Weight of AN repeating unit}}{\text{Atomic weight of N}} (\%)$$

$$\text{Monomer conversion}(\%) = \frac{\text{형성된 PAN}}{\text{charged AN}} \times 100$$

$$\text{grafting efficiency}(\%) = \frac{\text{grafted PAN} \times 100}{\text{grafted PAN} + \text{homopolymer PAN}}$$

$$G.F(\text{AGU/graft}) = \frac{(100 - \text{PAN 그래프트쇄의 함량}) / \text{AGU의 분자량}}{\text{PAN 그래프트쇄 함량} / \text{grafted PAN의 분자량}}$$

$$[\eta] = 3.92 \times 10^{-4} Mo^{0.75}$$

마. HSPAN의 제조 및 물성

2g의 Un-SPAN 및 S-SPAN에 NaOH/nitrile mole ratio가 1.0~2.2가 되도록 일정농도의 NaOH 수용액 18ml를 첨가하여 잘 저어준후 95°C 오븐에서 3시간동안 반응시켰다. 가수분해의 완료는 색변화로 확인할 수 있으며, 반응이 완료된 후 과량의 메탄올로 수세, 여과한 후 60°C 진공오븐에서 건조하였다. absorbency는 건조된 20~30mg의 Un-HSPAN 및 S-HSPAN을 과량의 증류수에 30분간 침지후, 30분간 여과지법에 의한 자유낙하후 다음식에 의하여 구하였다.

$$\text{Absorbency} = \frac{\text{흡수HSPAN의 무게} - \text{건조HSPAN의 무게}}{\text{건조HSPAN의 무게}}$$

바. SEM 및 Wide-angle X-ray diffraction

SEM(JSM 5410LV : JEOL, Japan)을 이용하여 호화된 전분 및 비팽윤 granule 전분과 각각의 그래프트 공중합 생성물의 구조를 살펴보았으며, X-선 회절분석은 GADDS(General Area Detector Diffraction System, Bruker, Germany)를 이용하였으며, 40kV, 30mA, distance는 100mm, beamtime 120 sec으로 하여 실온에서 측정하였다. granule starch와 Un-SPAN, S-SPAN은 60°C 진공오븐에서 충분히 건조한 후 사용하였으며, 호화된 전분은 재결정화에 의한 retrogradation을 방지하기 위해 호화후 동결건조하여 사용하였다.

사. 열분석

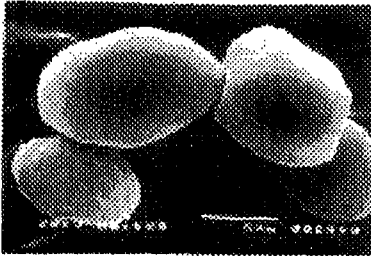
위의 각각의 시료에 대해 열적 거동은 DSC (TA 2910, TA Instruments, USA)을 이용하였다. Hermetic aluminium pan을 이용하였으며, heating rate는 10°C/min으로 하였다.

2. 결과 및 고찰

가. SEM 및 X-ray diffraction

Fanta 등은 SEM을 이용하여 비팽윤 granule 전분에 AN 단량체를 그래프트 공중합 시킬 때 그래프트된 PAN쇄의 분포 및 위치에 대해 연구하였는데, 그에 따르면 %PAN이 22%인 SPAN은 주로 전분 입자의 표면에서 공중합이 일어나는 반면 44%인 SPAN은 전분의 내부에서도 상당한 정도로 공중합이 일어난다고 하였다. 이때, 개시제로 사용되는 Ce^{4+} 이온 및 AN 단량체의 전분 내부로의 확산 및 확산의 균일성이 중요하며, 전분 내부로의 확산에는 입자의 팽윤정도가 크게 영향을 미친다. 그러므로 본 연구에서는 호화전분과 미팽윤 granule 전분을 사용하여 AN 단량체를 그래프트 공중합 시킬 때, 최종 반응산물의 성질 및 구조에 대한 효과를 살펴보고자 하였다.

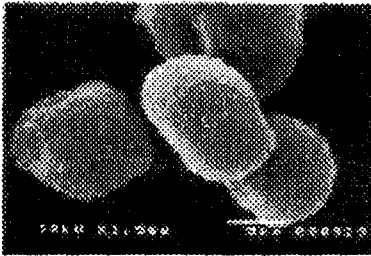
우선 Figure 1에서는 미팽윤 전분과 호화전분 및 그로부터 제조된 각각의 SPAN의 SEM 사진을 나타내었다. 호화전분(Figure 1의(b))의 경우 95°C에서 1시간 동안 호화시킨 후, amylose의 재결정화에 따른 retrogradation을 방지하기 위해 동결건조하여 SEM 사진을 찍었다. 그림에서 보이는 바와 같이, 미팽윤 전분을 이용한 그래프트 공중합체(Un-SPAN, (c))의 경우 전분의 granule 형태를 그대로 유지하면서 전분의 표면에서 그래프트가 되었음을 확인할 수 있다. 반면, (b)에서 보이는 호화전분의 경우, 전분의 호화과정에서 granular integrity에 영향을 미치는 수소결합이 깨어져 전분의 granular structure가 완전히 붕괴된 형태를 보여주고 있으며, 이로부터 제조된 그래프트 공중합체(S-SPAN, (d)) 또한 초기 전분의 granule 형태가 붕괴되어 있음을 확인할 수 있다. (d)의 경우, (b)에서 보이는 바와 같이 구조가 파괴된 호화전분에의 그래프트 공중합후 메탄올을 이용한 수세, 탈수, 침전과정에서 응집된 형태를 보여주고 있다.



(a) Native starch



(b) Lyophilized starch



(c) Un-SPAN



(d) S-SPAN

Figure 1. SEM micrographs of each samples.

Figure 2에서는 각각의 시료에 대한 wide-angle X-ray diffraction 결과를 나타내었다. 일반적으로 전분은 crystal unit cell의 형태에 따라 A-type, B-type, C-type으로 나누어 지는데, A-type crystal은 단사정계의 결정내에 배열된 7개의 double helix로 구성되어 있으며, 4개의 물분자가 포함되어 있다. 이에 반해 B-type은 6개의 double helix가 6방정계를 형성하며 36개의 물분자가 포함되어 있으며, C-type은 A-type과 B-type의 중간형태로 알려져 있다[9, 10]. Figure 2에서 보이듯이, (a)의 native corn starch는 2θ 값이 15° , 17° , 18° , 23° 에서 결정 peak이 나타나는 전형적인 A-type 결정의 diffraction pattern을 보여주고 있는 반면, (b)의 호화후 동결건조된 starch의 경우 amorphous pattern을 보여주고 있다. 또한 (c)에서 보이는 바와 같이, native granular corn starch에서 제조된 Un-SPAN은 2θ 값이 18° 의 peak을 제외하고 유사한 pattern을 보여주는 반면, 호화전분에서 제조된 S-SPAN은 (b)와 유사한 pattern을 보여주고 있어, Figure 1의 SEM 사진과 유사한 결론을 얻을 수 있었다. 다만, (d)의 14° 와 17° 에서 보이는 약간의 결정 peak은 호화전분의 재결정화에 따른 결과로 보인다.

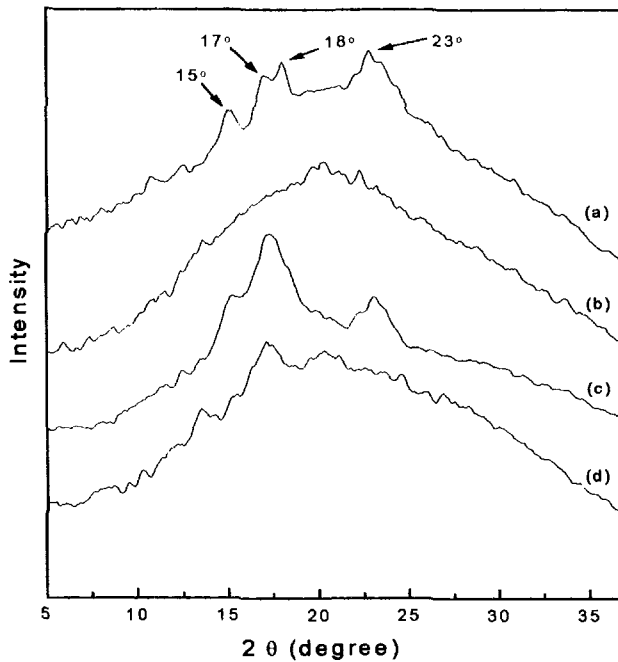


Figure 2. Wide-angle X-ray diffractograms : (a) native corn starch, (b) lyophilized starch (c) Un-SPAN, (d) S-SPAN

나. Thermal analysis

수분 존재하에서 전분을 가열하게 되면 전분의 ordered structure가 파괴되며, 이러한 과정은 DSC에 의해 order-disorder transition이라 불리는 endothermic process로 특징지어진다. 이때, transition은 melting과 gelatinization이라 불리는 두가지 mechanism에 의해 일어나며 수분함량에 의해 크게 좌우된다. melting은 수분함량이 30wt%이하이고, system에 free water가 없을 때 발생하며 wide endothermic peak을 나타내고, gelatinization은 수분함량이 70wt%이상이고, excess free water가 있을 때 발생하며 narrow endothermic peak을 나타낸다고 하였으며, 일반적으로 melting temperature가 gelatinization temperature보다 높으며, 수분함량에 따라 다양한 온도에서 transition과 관련되는 endothermic peak을 나타낸다고 하였다[2]. 또한 소량의 수분 존재하에서 호화된 전분은 DSC에서 두 개의 endothermic peak을 나타내며, 그중 높은 온도에서의 endothermic peak은 dried crystallite structure의 disordering과 관련된다고 하였다[11].

Figure 3에서는 위에서 언급된 각각의 시료에 대한 DSC thermogram을 나타내었다. (a)의 native corn starch과 (c)의 Un-SPAN의 경우 낮은 온도와 높은 온도에서 각각 두 개의 broad and narrow endothermic peak을 나타낸 반면, (b)의 lyophilized starch와 (d)의 S-SPAN은 단지 한 개의 broad endothermic peak을 나타내었다. (b)와 (d)의 경우, Figure 2의 X-ray diffraction pattern에서도 확인된 바와 같이 거의 완전히 amorphous한 구조를 갖고 있기 때문에 dried crystallite structure의 disordering과 관련되는 높은 온도에서의 두 번째 endothermic peak은 나타나지 않은 것으로 보인다. 다만, (a) ~ (d)에서 보이는 broad endothermic peak의 maximum heat absorption temperature가 (a)와 (c)는 159°C와 157°C, (b)와 (d)는 각각 124°C와 128°C로 큰 차이를 보이고 있다. 이는 granular structure가 완전히 파괴되어 amorphous 구조를 보이고 있는 (b), (d)와는 달리, (a)와 (c)의 경우 amorphous region과 crystalline region이 강한 수소결합에 의해 granular structure내에 함께 묶여 있기 때문인 것으로 보인다.

다. SPAN의 특성

미팽윤 granule 전분과 호화 전분을 이용하여 제조한 Un-SPAN과 S-SPAN의 yield, %PAN, monomer conversion, grafting efficiency는 각각 Figure 4 ~ Figure 7에 나타내었다. 그림에서 보이는 바와 같이 AN 첨가량에 따른 각각의 SPAN의 yield, %PAN, monomer conversion, grafting efficiency 모두가 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 Un-SPAN의 경우 S-SPAN에 비해 yield와 %PAN, monomer conversion은 낮은 값을 보이고 있는 반면, grafting efficiency는 높은 값을 보이고 있다. 이는 앞

서 말한 바와 같이, 미팽윤 granule 전분과 호화전분의 구조차이로 설명할 수 있다.

즉, 전분에의 그라프트 공중합시 그라프트 효율과 그라프트 쇠의 분포는 개시제 및 비닐 단량체의 확산에 의해 영향을 받는데, 비닐단량체를 전분에 그라프트 공중합 시키는 메커니즘을 살펴보면, 먼저 Ce^{+4} 이온에 의해 전분 주쇄에 macroradical 이 형성되고, 이 macroradical에 의해 비닐단량체가 반응하여 initiation이 완료되며, 이후 AN 단량체가 연속적으로 반응하면서 propagation이 진행된다. 이때, 미팽윤 granule 전분의 경우 Ce^{+4} 이온에 의한 macroradical의 형성은 전분의 표면에만 한정되지만, 호화전분의 경우 호화과정에서 전분의 granule 형태가 파괴되어 형성된 전분 호화겔 상에 Ce^{+4} 이온이 더욱 더 균일하게 확산·분포되어 Ce^{+4} 이온에 의한 macroradical 형성의 기회가 더 커진다. 마찬가지로 AN 단량체 또한 호화된 전분의 경우에서 확산이 더욱 더 균일하게 진행되어 전분 macroradical에의 접근 가능성이 더 클 것으로 생각된다. 그러므로 호화전분에서 %PAN 및 yield, monomer conversion 이 더 큰 것으로 생각된다. 반면, PAN homopolymer의 형성은 주로 전분의 macroradical로부터 AN 단량체로의 chain transfer에 의해 진행된다. 전술한 바와 같이, 전분 주쇄에 macroradical의 형성은 호화전분을 사용한 경우 더 크며, 따라서 chain transfer의 가능성도 더 클 것으로 생각된다. 그러므로 Un-SPAN의 경우 homopolymer content가 S-SPAN보다 더 적으며, grafting efficiency는 더 큰 것으로 생각된다. 각각의 Un-SPAN 및 S-SPAN에 대한 분석결과는 Table 6에 나타내었다.

Table 6. The results of the analysis of Un-SPAN and S-SPAN

Starch	AN(g)	Yield(g)	%PAN	Monomer conversion(%)	Grafting efficiency(%)	Homopolymer content(g)
Unswollen 20g	8	22.893	20.2	57.8	88.0	0.555
	9	23.61	22.1	58.0	96.2	0.201
	10	24.866	24.4	60.7	99.6	0.249
swollen 20g	8	23.033	20.8	59.9	73.9	1.249
	9	24.65	25.3	69.3	70.5	1.843
	10	26.693	30.2	80.6	82.9	1.375

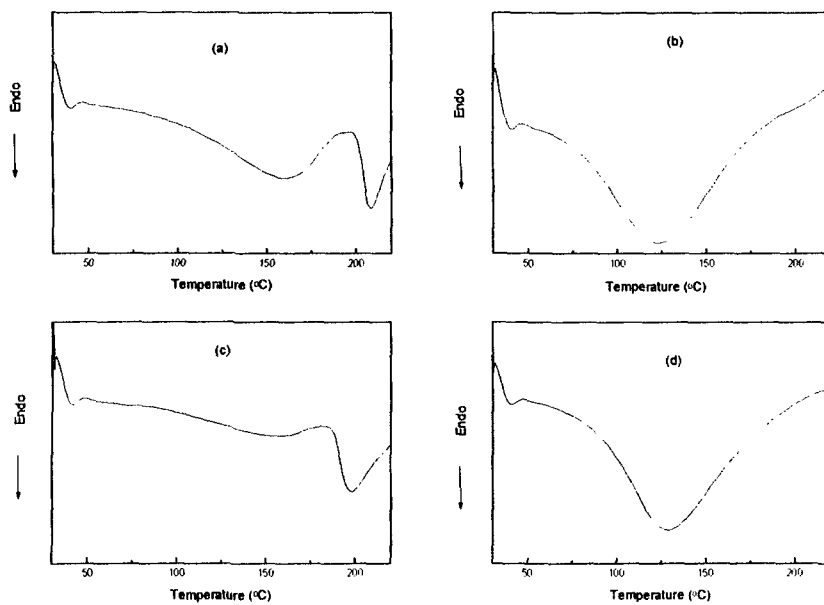


Figure 3. DSC thermograms of (a) native corn starch, (b) lyophilized starch, (c) Un-SPAN, (d) S-SPAN (heating rate : 10°C/min)

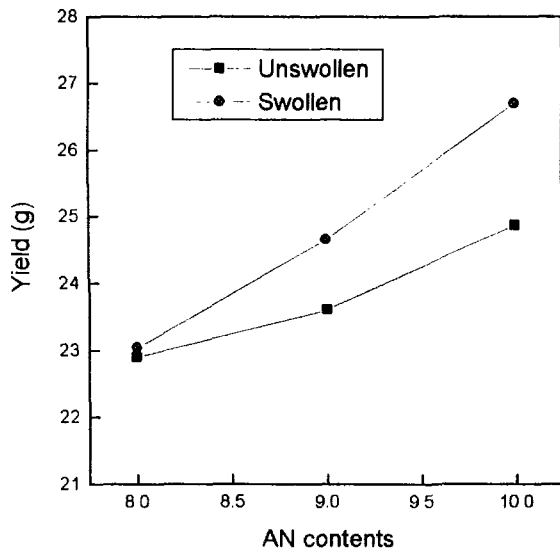


Figure 4. Yields of SPAN prepared from unswollen and swollen starch as a function of AN contents.

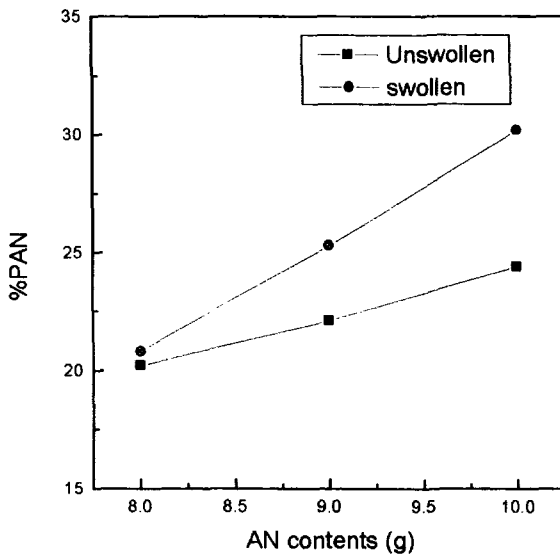


Figure 5. %PAN of SPAN prepared from unswollen and swollen starch as a function of AN contents.

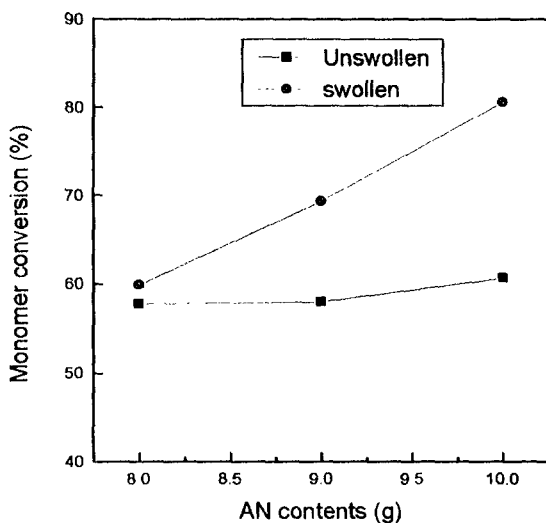


Figure 6. Monomer conversion of SPAN prepared from unswollen and swollen starch as a function of AN contents.

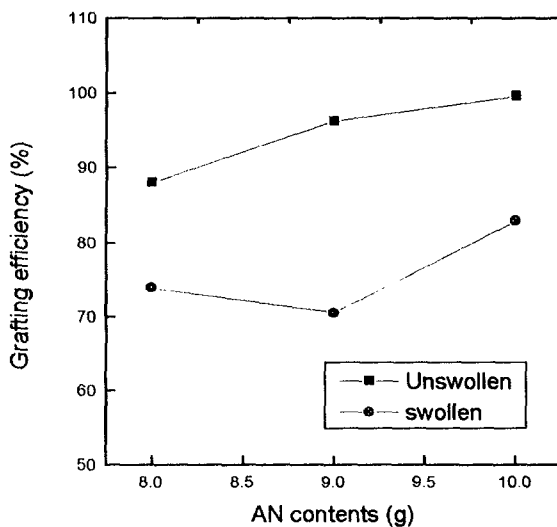


Figure 7. Grafting efficiency of SPAN prepared from unswollen and swollen starch as a function of AN contents.

라. Absorbency of HSPAN

Figure 8에서는 각각의 Un-SPAN 및 S-SPAN을 가수분해하여 구하여진 HSPAN의 흡수도를 가수분해시 사용된 NaOH의 양에 따라 나타내었다. 사용된 NaOH 양에 있어서는 NaOH/nitrile 몰비가 1.8에서 최대의 흡수도를 보이고 있다. 일반적으로 SPAN의 가수분해는 OH^- 이온이 $-\text{CN}$ 의 탄소원자를 친핵성 공격함으로써 시작되며, naphthyridine 형태의 중간체를 형성하면서 짙은 적갈색을 띠게 되며, 가수분해가 더욱 진행되면 이것이 carboxamide와 carboxylate로 바뀌면서 다시 담황색을 띠게 된다[12]. 그러므로 가수분해의 완료는 색변화로써 확인할 수 있으며, 일반적으로 가수분해가 최대로 진행되었을 경우 carboxylate : carboxamide의 비는 2:1로 알려져 있다.[13] 그러므로 가수분해시 사용된 NaOH 양이 적은 경우 가수분해가 충분히 진행되지 못하여 친수성을 띠는 carboxylate로의 전환이 적으며, 이로 인해 흡수도가 낮은 것으로 생각된다. 또한 NaOH의 양이 너무 많으면, 전분 주쇄 자체의 절단이 일어나 수용성 성분이 증가하게 되며 흡수도는 오히려 감소하는 것으로 생각된다. 또한 Figure 9에서는 그래프트 공중합시 첨가된 AN의 함량에 따른 최대흡수도를 나타내었는데, %PAN이 증가할수록 최대흡수도가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 가수분해시 형성되는 친수성기가 %PAN이 증가할수록 더 많아지기 때문이다.

한편, Figure 8과 9에서 보여지는 바와 같이, Un-SPAN으로부터 제조된 HSPAN(Un-HSPAN)의 흡수도는 S-SPAN으로부터 제조된 HSPAN(S-HSPAN)에 비해 상당히 낮은 흡수도를 보이고 있다. 이는 가수분해 과정중에 형성된 겔의 색변화로도 확인할 수 있는데, 3시간 동안 S-SPAN을 가수분해시 적갈색에서 담황색으로의 겔의 색변화를 명확히 확인할 수 있었지만, Un-SPAN의 경우 3시간 이후에도 담황색으로 색이 명확하게 변화하지 않았다. 이는 친수성을 띠는 carboxylate로의 전환이 완전하게 일어나지 않았음을 의미한다.

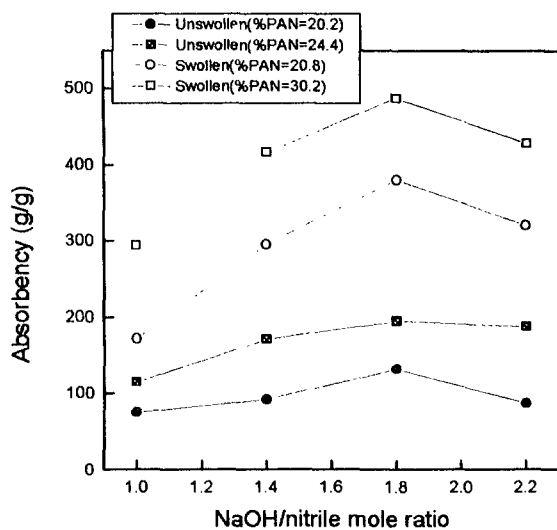


Figure 8. Absorbency of HSPAN hydrolyzed from Un-SPAN and S-SPAN as a function of NaOH/nitrile mole ratio.

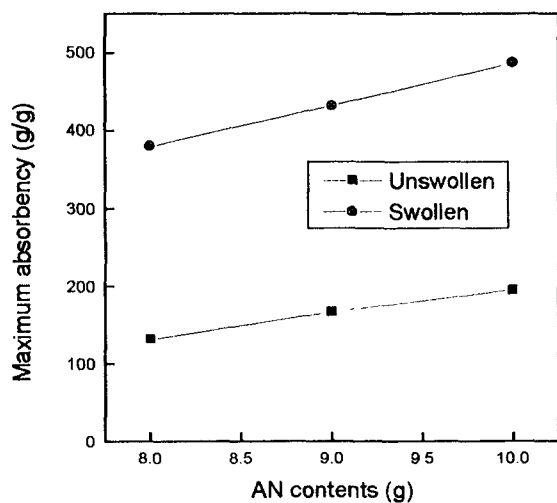


Figure 9. Maximum absorbency of HSPAN hydrolyzed from Un-SPAN and S-SPAN as a function of AN contents.

제3절 Ce^{4+} 개시제를 이용한 공중합 반응

1. 재료 및 실험 방법

가. CAN 개시제를 이용한 SPAN의 제조

제조된 SPAN의 특성에 대한 AN 첨가량, 개시제 농도, 중합온도의 효과를 살펴보기 위하여 아래와 같이 실험을 행하였다. 우선 건조된 전분 50g에 증류수를 첨가하여 농도를 5%로 한 후, 가열하여 95°C에서 1시간동안 교반하면서 호화시켰다. 전분 slurry를 중합온도까지 냉각시킨후 AN 단량체와 CAN 개시제를 첨가하여 2시간동안 교반하면서 중합하였다. 반응완료후 메탄올로 침전, 탈수, 여과한후 60°C 진공오븐에서 20시간 건조하여 SPAN을 얻었다. 이때, 중합온도는 2, 25, 50°C 하였으며, AN 첨가량은 12, 16.7, 20, 25 및 65g, CAN 개시제 농도는 50, 100, 300, 600 AGU/ Ce^{4+} 로 하였다.

나. SPAN의 특성

제조된 SPAN의 %PAN 및 monomer conversion, grafting efficiency, grafting frequency는 DMF extraction과 Kjeldahl법에 의한 질소함량을 이용하였으며, 중합된 PAN쇄의 분자량은 Ubbelohde 점도계를 이용하여 구한 고유 점도를 위의 식에 대입하여 분자량을 구하였다(Fig. 10).

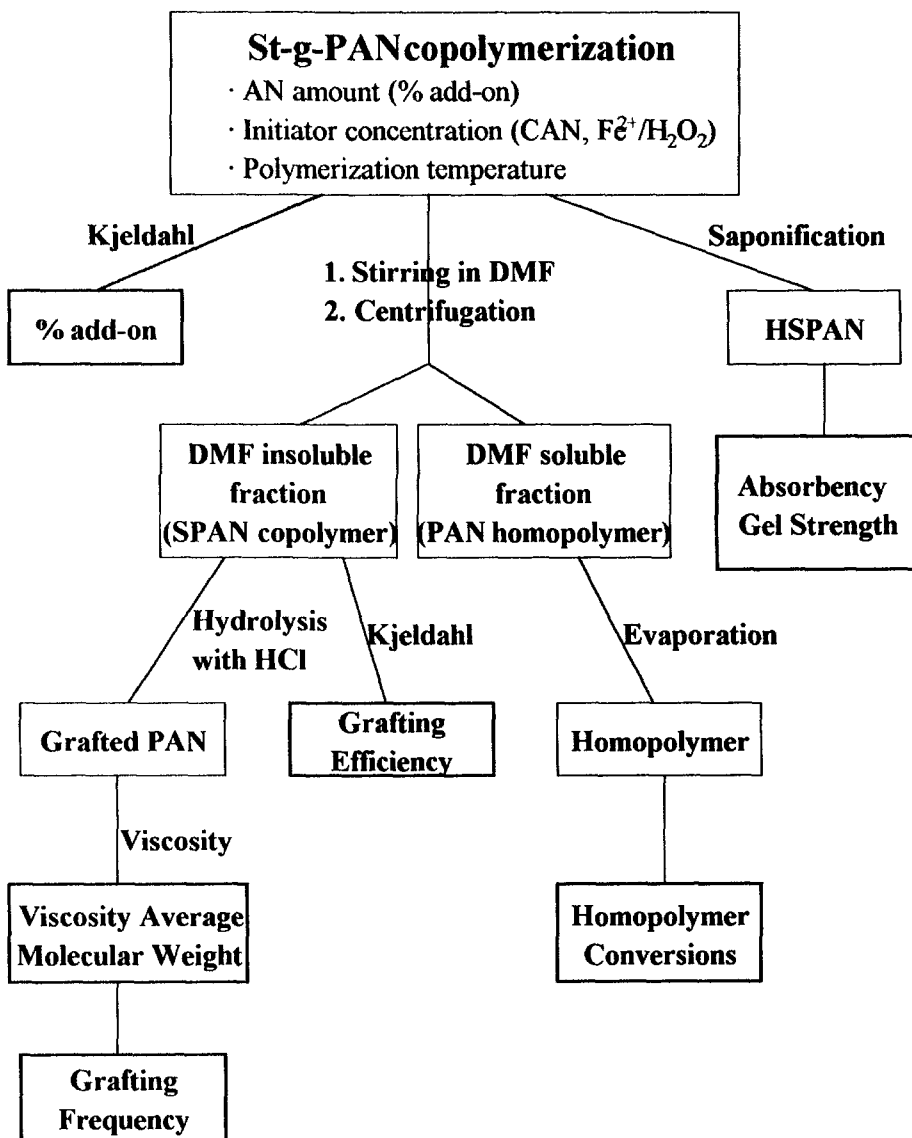


Fig 10. Graft copolymerization of St-g-PAN and its analysis

2. 결과 및 고찰

가. 첨가량에 따른 SPAN의 특성

본 연구에서 전분 slurry를 5%로 하여 85~95°C에서 1시간 호화시킨 후, AN을 각각 12, 16.7, 20, 25 및 65g를 첨가하였다. 개시제 첨가 후 25~30°C 에서 2시간 반응시켜 각각 58.8g, 60.2g, 63.4g, 69.6 및 108.9g의 중합체를 얻었다. Fig. 11은 각각의 중합체의 conversion을 나타낸 것으로 conversion은 AN 첨가량과는 독립적으로 90% 이상의 값을 나타내는 것을 볼 수 있다. Fig. 12는 AN 첨가량별 % add-on의 변화를 나타낸 것으로 이 때 % add-on은 켈달법에 의한 질소 정량법에 의해 산출하였다. AN은 첨가량이 증가할수록 % add-on이 각각 10, 16, 20, 26, 55%로 증가하는 경향을 볼 수 있다. Fanta 등에 의하면 약 50% add-on의 SPAN은 granular와 호화전분에서 쉽게 얻을 수 있으며, % add-on이 높을 경우에는 granule matrix 전체에 그래프트가 되나, 낮은 % add-on(약 20%)을 갖는 SPAN의 경우는 granule 표면 쪽에 그래프트가 많이 된다고 보고되어진 바가 있다. 따라서 starch:SPAN의 비율은 SPAN의 제조뿐 만 아니라 HSPAN의 제조에도 중요한 인자가 된다.

Fig. 13은 AN 첨가량에 따른 grafting efficiency를 나타낸 것으로 각각의 경우에 모두 95% 이상의 grafting efficiency를 가지는 것을 볼 수 있으며, 이는 중합시에 생성되는 단독중합체의 함량이 5% 이내를 의미하며 이전의¹⁸ 보고와도 일치하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 14와 15는 그래프트된 PAN만을 따로 분리하여 PAN 그래프트쇄의 분자량과 G. F의 변화를 나타낸 것이다. AN 첨가량이 증가할수록 PAN 그래프트쇄의 분자량이 증가하였고, AN 첨가량에 따른 그래프트 빈도의 변화는 특별한 경향이 없는 것을 볼 수 있다. Fanta등에 의하면 % add-on이 약 50%인 SPAN을 중합할 때는 미팽윤 granular상의 전분을 사용시에 그래프트 PAN쇄의 분자량은 약 100000정도이고, 그래프트 빈도는 600정도라고 보고된 바가 있었다. 호화하지 않은 전분과 비교할 때 660000정도로 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 호화된 전분으로 고분자량을 얻을 수 있는 것은 molecular architecture의 영향이라는 보고가 있다.

Fig. 16은 % add-on에 따른 SPAN의 분자량과 그래프트 빈도의 변화를 나타낸 것으로 % add-on이 증가할수록 SPAN의 분자량은 증가하나, 그래프트 빈도의 변화는 특별한 경향이 없는 것을 볼 수 있다

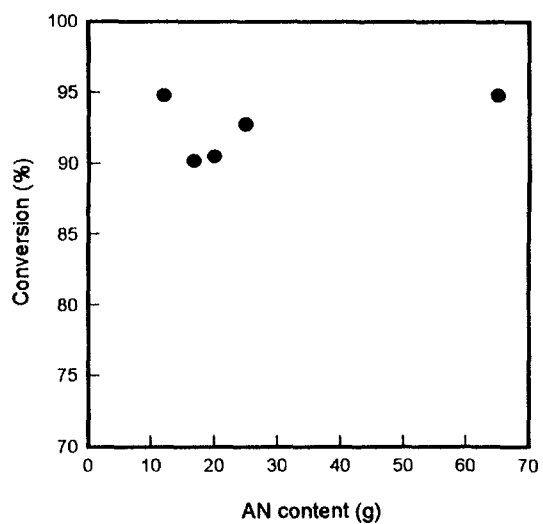


Fig. 11. Changes in the conversion of SPAN with AN content.

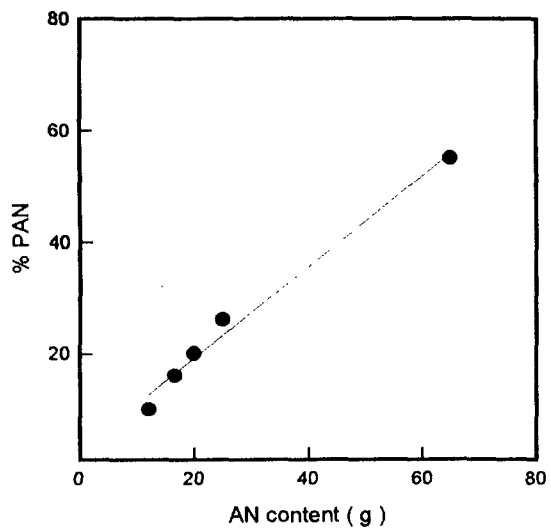


Fig. 12. Changes in the % PAN of SPAN with AN content.

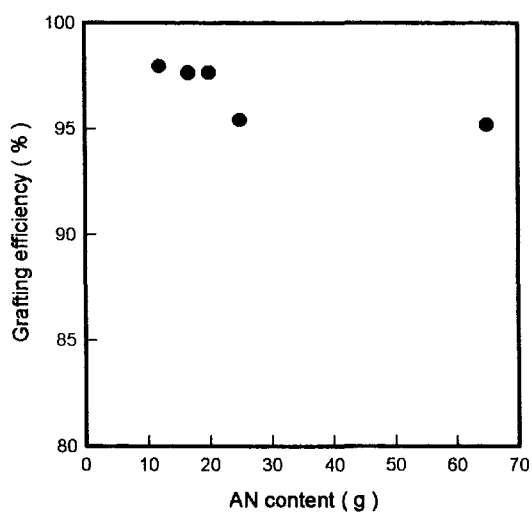


Fig. 13. Changes in the graft efficiency of SPAN with AN content.

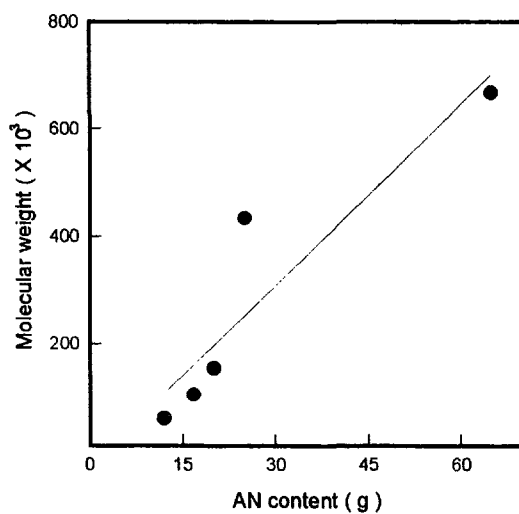


Fig. 14. Changes in the molecular weight of SPAN with AN content.

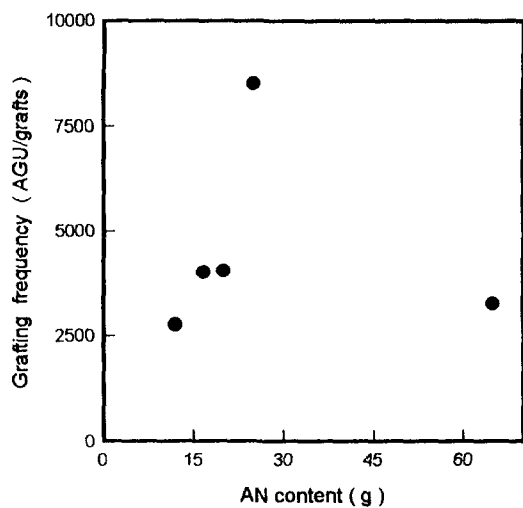


Fig. 15. Changes in the graft frequency of SPAN with AN content.

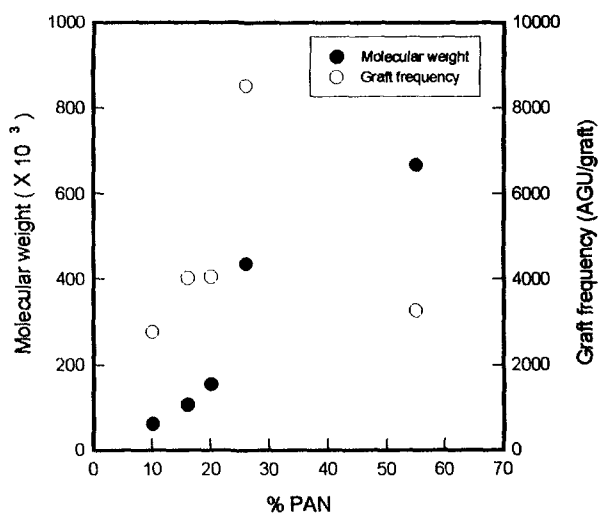


Fig. 16. Changes in the molecular weight and graft frequency of SPAN with % PAN

나. 개시제의 농도에 따른 효과

CAN 개시제는 고가의 시약이므로 전분에 대한 CAN의 물비를 변화시켜 종합하여 최적 개시제의 농도를 알아보고자 하였다. 이 때 개시제의 농도는 각각 50, 100, 300, 600 AGU/Ce⁴⁺으로 하고 25~30℃의 종합 온도 범위에서 2시간 동안 반응시켰다. Fig. 17과 18은 개시제의 농도에 따른 conversion과의 % add-on의 변화를 나타낸 것으로 개시제의 농도를 50, 100 및 300 AGU/Ce⁴⁺으로 사용하였을 때는 모든 경우에 90% 이상의 conversion을 나타냈으며 상대적으로 전분에 대한 CAN의 농도가 낮은 600 AGU/Ce⁴⁺으로 사용하였을 경우에는 56%정도의 conversion을 나타내었다. 또한 % PAN의 경우에도 50, 100 그리고 300 AGU/Ce⁴⁺의 농도를 사용하였을 경우에는 55%이상의 % PAN을 나타냈으며 600 AGU/Ce⁴⁺의 농도의 경우에는 42%로 상대적으로 낮은 % PAN을 가짐을 확인하였다.

이전의 연구에서 1000 AGU/Ce⁴⁺의 농도를 종합하였을 경우 % PAN이 겨우 8%에 지나지 않았다는 보고가 있었다. 그러므로 CAN의 농도가 너무 낮을 경우에는 개시제 농도에 따른 conversion과 % PAN이 감소하는 것을 알 수 있었다. Fig. 19는 개시제의 농도에 따른 grafting efficiency에 대한 변화를 나타낸 것으로 개시제의 농도 변화와 grafting efficiency간의 상관 관계는 확인하지 못하였으며 각각의 경우 모두 95%의 grafting efficiency를 가짐을 확인하였다.

Fig. 20 개시제 농도에 따른 분자량의 변화에 대해 나타낸 것으로 분자량 차이 역시 50, 100 그리고 300 AGU/Ce⁴⁺에서는 거의 차이가 없었으며 CAN의 농도가 600 AGU/Ce⁴⁺으로 낮을 때에는 분자량 또한 낮아지는 경향을 볼 수 있었다. Fig. 21은 개시제 농도에 따른 그래프트 빈도 변화를 나타낸 것으로 그래프트 빈도는 크게 변화하지 않았다. 종합시에 CAN의 농도가 SPAN을 가수분해하여 얻어지는 HSPAN의 흡수력과 solubility에 큰 영향을 줄 수 있다는 보고²¹가 있었으며 본 연구에서는 CAN의 농도가 약 100 AGU/Ce⁴⁺으로 사용할 때 가장 효과적이었다는 것을 알 수 있었다.

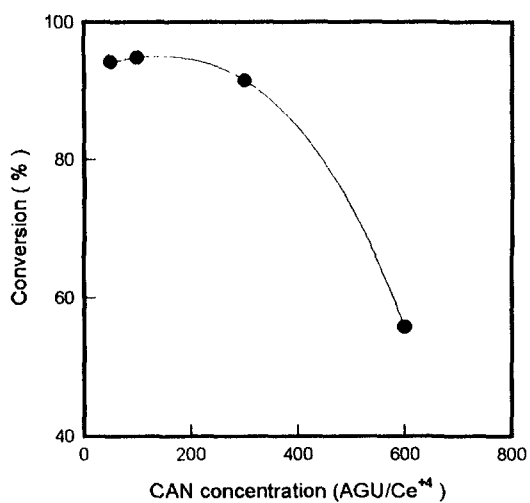


Fig. 17. Changes in the conversion of SPAN with CAN concentration.

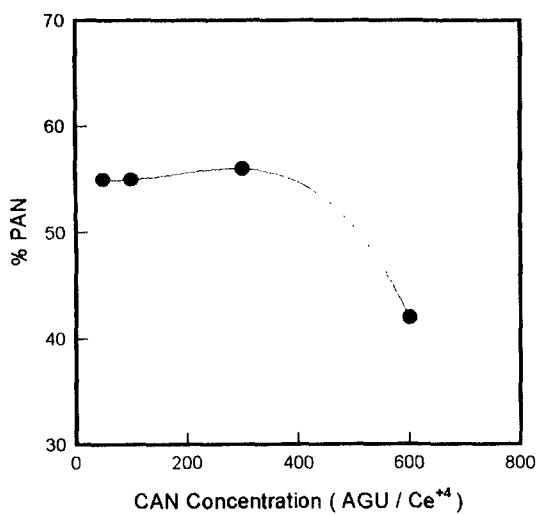


Fig. 18. Changes in the % PAN of SPAN with CAN concentration.

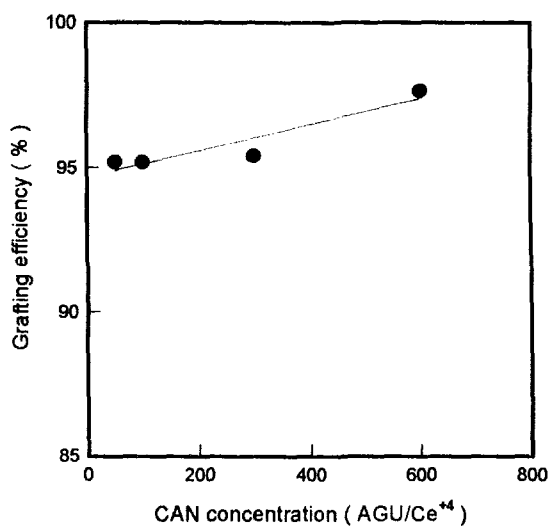


Fig. 19. Changes in the graft efficiency of SPAN with CAN concentration.

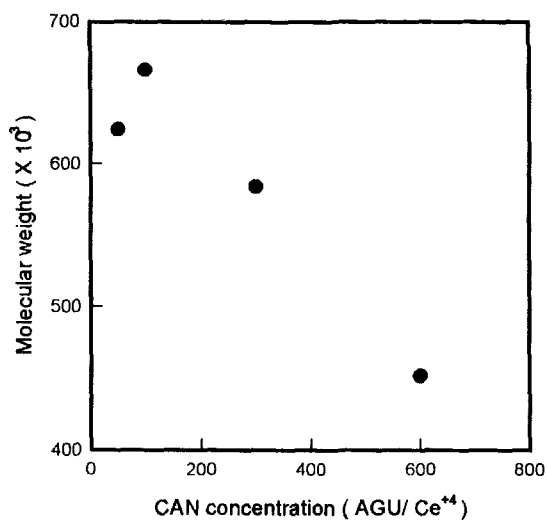


Fig. 20. Changes in the molecular weight of SPAN with CAN concentration.

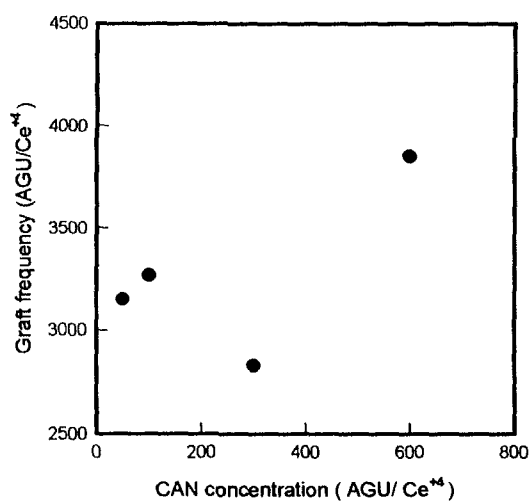


Fig. 21. Changes in the graft frequency of SPAN with CAN concentration.

다. 중합 온도에 따른 효과

중합 온도를 개시제의 농도를 100 AGU/Ce⁴⁺으로 하여 각각 2, 25 및 50℃로 2시간 반응시킨 후 생성된 SPAN을 분석하였다. Fig. 22는 중합 온도에 따른 conversion의 변화량을 나타낸 것으로 2, 25 및 50℃의 반응 온도에 대해 각각 95, 94 및 91의 conversion을 얻을 수 있었다. 중합 온도는 conversion에 의존적인 요소가 아님을 알 수 있었다. Fig. 23은 중합 온도에 따른 % PAN의 변화를 나타낸 것으로 중합 시간을 30분으로 제한하였을 때 중합 온도를 30℃에서 10℃로 내리면 그래프트 중합체에서 PAN 함량이 크게 감소하나 반응 시간이 충분할 경우(3시간)에는 중합 온도가 % PAN보다는 중합 속도에 더욱 영향을 받는다는 보고가 있었다.

본 실험에서는 AN 첨가량과 개시제의 농도 변화에 대한 결과와 마찬가지로 conversion과 % PAN이 비슷한 경향을 가짐을 볼 수 있었다. Fig. 24는 중합 온도에 따른 grafting efficiency를 나타낸 것으로 grafting efficiency 또한 90%이상의 값을 나타내었다. Fig. 25는 중합 온도에 따른 분자량의 변화를 나타낸 것으로 분자량의 경우 25℃에서 가장 큰 경향을 나타내었다. 그러나 중합 도중의 점성이 나타나기 시작하는 시점을 볼 때에 중합 온도를 50℃로 하는 경우에는 중합 초기에는 점성이 급격히 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 경향은 본 연구에서 도입한 중합 온도 이외의 상이한 중합 온도에서도 유사한 경향을 나타냈다는 보고가 있다.

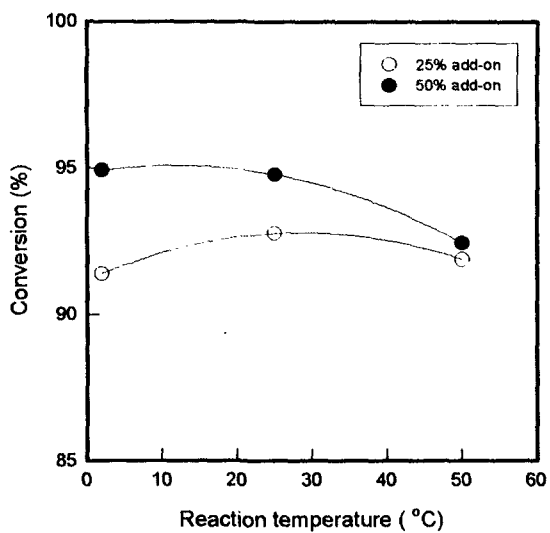


Fig. 22. Changes in the conversion of SPAN with % PAN

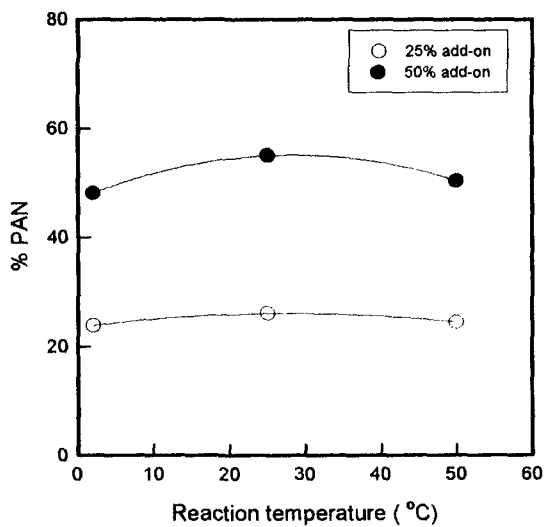


Fig. 23. Changes in the % PAN of SPAN with reaction temperature.

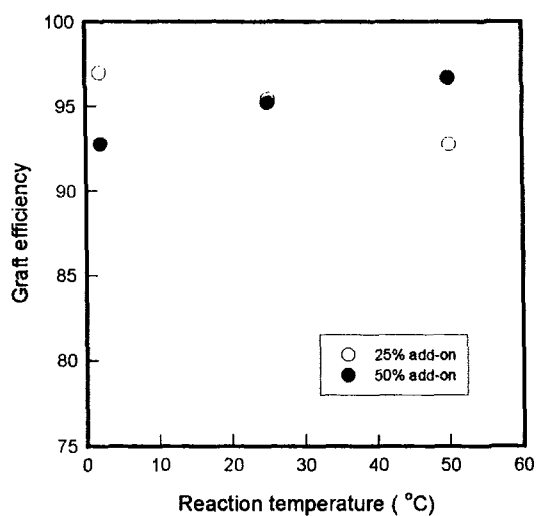


Fig. 24. Changes in the graft efficiency of SPAN with % PAN

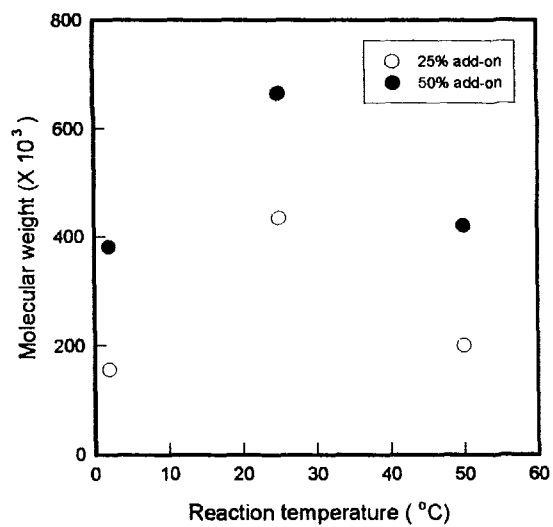


Fig. 25. Changes in the molecular weight of SPAN with % PAN

제4절 Fe²⁺/H₂O₂ redox system을 이용한 공중합 반응

1. 제조 및 실험 방법

가. Ferrous ion/hydrogen peroxide 개시제를 이용한 SPAN의 제조

건조된 전분 50g에 증류수를 첨가하여 농도를 5%로 한 후, 가열하여 95°C에서 1시간동안 교반하면서 호화시켰다. 전분 slurry를 중합온도까지 냉각시킨후 AN 단량체 및 개시제를 첨가하여 2시간동안 교반하면서 중합하였다. 이때, 개시제의 첨가순서에 의한 효과를 살펴보기 위해 표-6과 같이 Method I과 Method II에 의해 반응을 시켰으며, 반응완료후 메탄올로 침전, 탈수, 여과한후 60°C 진공오븐에서 20시간 건조하여 SPAN을 얻었다. 이때, 중합온도는 2, 25, 50°C 하였으며, AN 첨가량은 12, 16.7, 20, 25 및 65g, Fe²⁺ 및 H₂O₂의 농도는 각각 2.55×10^{-4} ~ 4.08×10^{-3} 로 하였다.

나. SPAN의 특성

제조된 SPAN의 %PAN 및 monomer conversion, grafting efficiency, grafting frequency의 측정은 위와 같다.

2. 결과 및 고찰

가. Fe²⁺/H₂O₂ 개시제의 첨가 순서에 따른 SPAN 공중합체의 물성

본 연구에서 개시제로 사용된 CAN은 일반적으로 전분에 AN을 그래프트시켜 공중합체를 제조하는데 범용적으로 사용되고 있다. 그러나 ferrous salt는 CAN과 비교할 때 자연계에 풍부하고, 비교적 저가인 장점이 있어 1970년대 Fanta 등에 의해 ferrous ion/hydrogen peroxide를 이용한 전분 개시 기구에 대한 연구가 최초로 보고되었다. 이 때 ferrous ion/hydrogen peroxide의 개시 기구는 두 화합물의 첨가 순서와 방법에 따라 상이해지고 또한 공중합체의 최종 물성에도 크게 영향을 줄 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 ferrous ion/hydrogen peroxide 개시제의 투입 순서를 표-7과 같이 변화시켜 공중합체를 제조하고 이들의 물성을 확인한 뒤 ferrous ion/hydrogen peroxide 개시제 system에서의 최적 조건을 찾고자 하였다.

Table 7. Different reaction conditions of SPAN with addition order of Ferrous ion.

	Method 1	Method 2
Addition order of Fe ²⁺	AN → Fe → H ₂ O ₂	Fe → AN → H ₂ O ₂
Reaction temperature	25 ± 2°C	
Initiator concentration	Fe ²⁺ 1.646 × 10 ⁻² mol/L,	
	H ₂ O ₂ 1.02 × 10 ⁻³ mol/L	

Fig. 26과 Fig.27은 ferrous ion/hydrogen peroxide 개시제의 투입 순서를 변화시킨 method 1과 2의 상이한 조건으로 공중합하였을 때의 SPAN의 물성을 나타낸 것이다. 69%와 80%의 conversion을 얻었으며, % add-on의 경우는 각각 37.1%, 48.9%의 결과를 얻었다. grafting efficiency의 경우에도 각각 52.2%, 59.7%의 결과를 얻었다. 그래프트 분자량의 경우에는 110,100, 194,000의 결과를 얻었으며 각각 1,152와 1,592의 그래프트 빈도를 얻었다.

위의 결과로 보아 Method의 2의 경우가 Method 1의 경우보다 conversion, % add-on, grafting efficiency, 그래프트쇄의 분자량 등이 모두 높은 값을 나타냈다. 그러므로 이후의 중합은 Method 2의 방법으로 진행하였다.

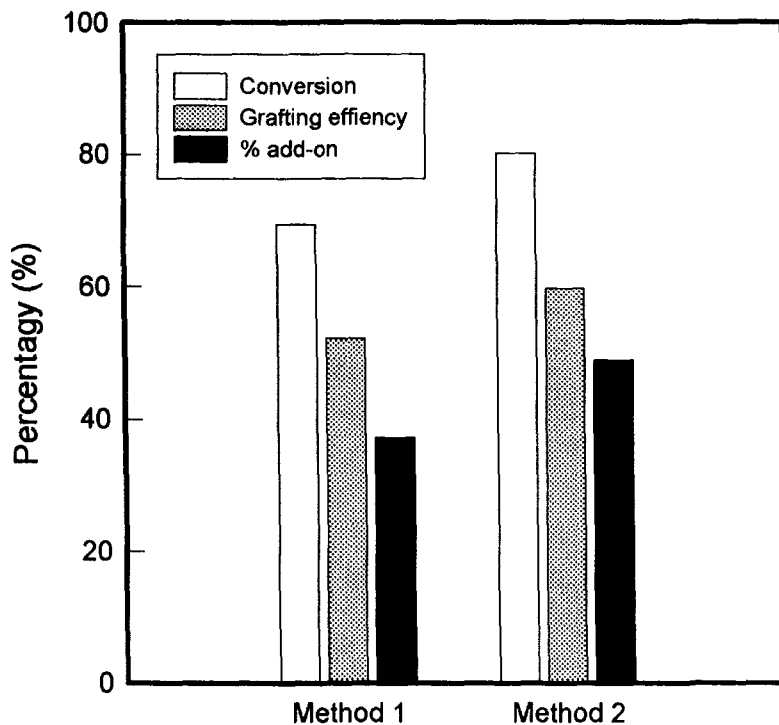


Fig. 26. Variation of the conversion, % add-on, and graft efficiency of SPAN with different reaction methods.

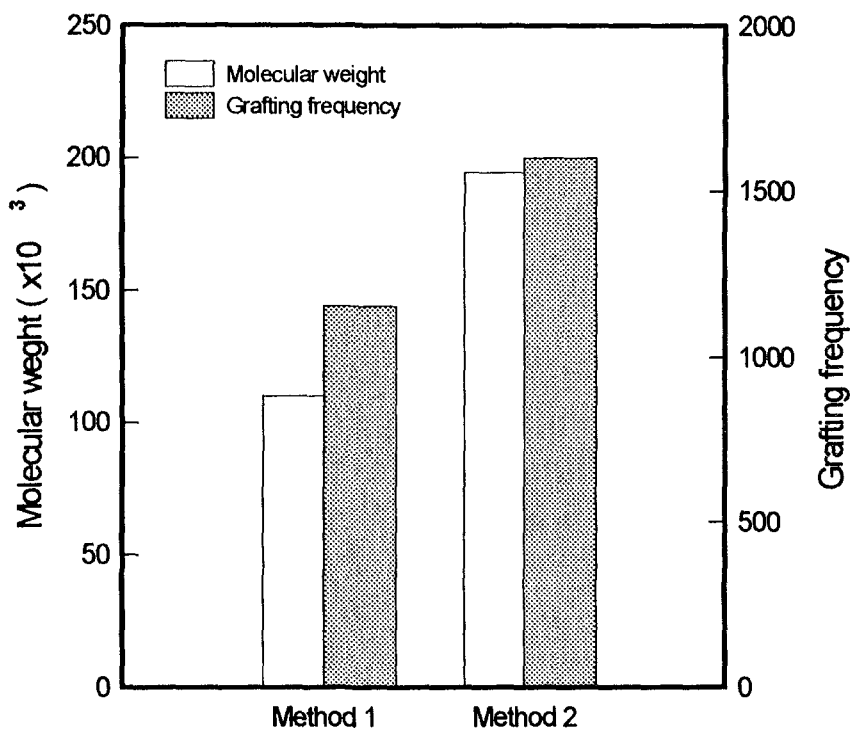


Fig. 27. Variation of the molecular weight and graft frequency of SPAN with different reaction methods.

나. 개시제의 농도에 따른 SPAN의 물성

보고에 의하면 미팽윤 granular 전분을 그래프트할 때 저 농도의 ferrous ion을 사용시에는 그래프트 빈도는 감소하고 그래프트 PAN쇄의 분자량은 증가한다고 한다. 또한 농도가 증가할수록 conversion은 증가한다고 하였다. 또한 grafting efficiency는 감소하는데 이는 ferrous 이온의 농도가 너무 높으면 단독 중합체 생성에 유리하기 때문이다. Fig. 28와 29는 ferrous ion의 농도에 따른 conversion과 % PAN의 변화를 나타낸 것으로 과산화수소 농도 1.646×10^{-2} mol을 사용하여 ferrous ion의 농도를 $2.55 \times 10^{-4} \sim 4.08 \times 10^{-3}$ 으로 변화시키면서 conversion과 % PAN을 관찰하였다. ferrous ion의 농도가 증가할수록 conversion과 % PAN이 증가하는 경향을 보였다. 이는 미팽윤 granular 전분에서의 변화와 유사한 경향을 볼 수 있었다. 미팽윤 granular 전분의 사용시에, 과산화수소의 농도가 증가할수록 conversion, grafting efficiency, 그래프트 빈도가 증가하고, 반면에 그래프트된 쇠의 분자량은 감소한다고 하였다. Fig. 30과 31은 과산화수소의 농도에 대한 conversion과 % PAN의 변화를 나타낸 것이다. ferrous ion의 농도를 1.02×10^{-3} mol을 사용하여 과산화수소를 $1.65 \times 10^{-3} \sim 3.29 \times 10^{-2}$ 로 변화시키면서 conversion과 % PAN을 관찰하였다. 과산화수소의 농도가 증가할수록 conversion과 % PAN이 증가하는 경향을 볼 수 있었다.

다. 중합 온도에 따른 효과

중합온도를 각각 5, 25, 40 및 60°C에서 각각 중합하여 그 효과를 알아보았다. 5, 25, 40 및 60°C에서의 conversion의 변화는 Fig. 32에서 나타내었다. 25, 40 및 60°C에서는 거의 비슷한 conversion을 나타내었으며 5°C에서는 conversion이 감소하는 경향을 볼 수 있다. Fig. 33에서는 각각의 온도에 대한 % PAN의 변화를 나타낸 것이며, conversion의 변화 경우와 유사하게 25, 40 및 60°C에서는 거의 비슷한 % PAN을 얻었으며 5°C에서는 감소하는 것을 알 수 있었다. Fig. 34은 각각의 온도에 대한 grafting efficiency의 효과를 나타낸 것이며 5, 25, 40 및 60°C에서 각각 59.1, 55.6, 68.9 및 60.9%의 값을 얻었다. Fig. 35에서는 온도에 따른 분자량 변화를 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 분자량은 증가하는 경향을 보였으며, 문헌에 의하면 미팽윤 granular 전분을 사용시 온도가 5~60°C 온도에서 중합한 결과 11,000~100,000으로 분자량의 증가를 보였다. 이는 본 연구의 결과와 유사함을 알 수 있었다. 그래프트 빈도의 변화는 5, 25, 40 및 60°C에서 중합하였을 때 각각 1,230, 1,559, 1,681, 2,103의 값을 얻었다.

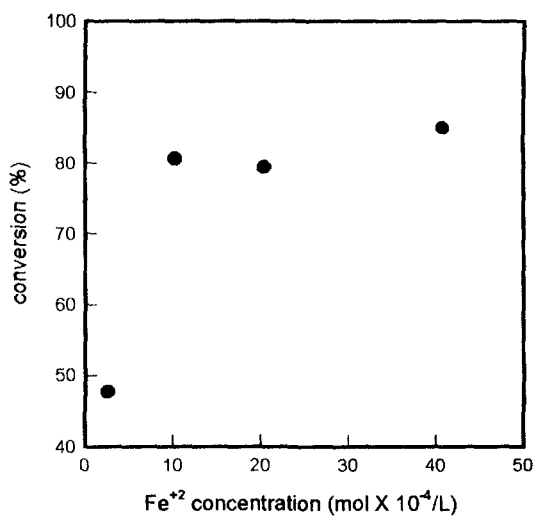


Fig. 28. Changes in the conversion of SPAN with Fe⁺² concentration.

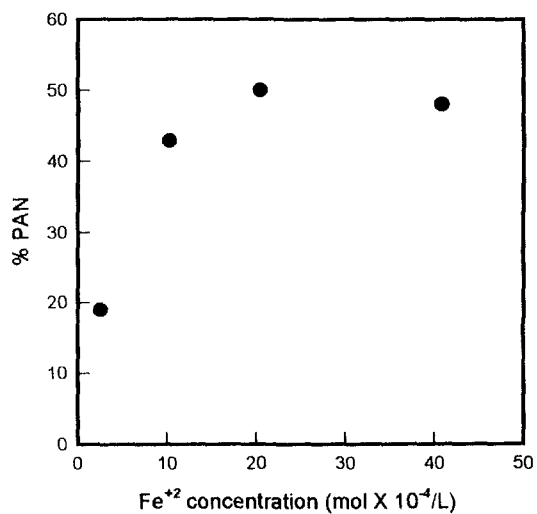


Fig. 29. Changes in the % PAN of SPAN with Fe⁺² concentration.

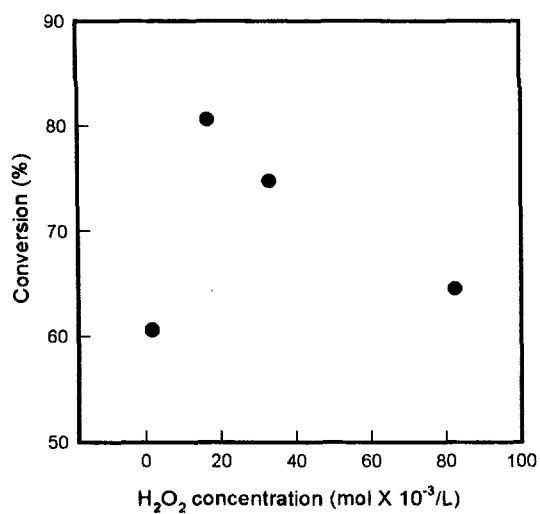


Fig. 30. Changes in the conversion of SPAN with H₂O₂ concentration.

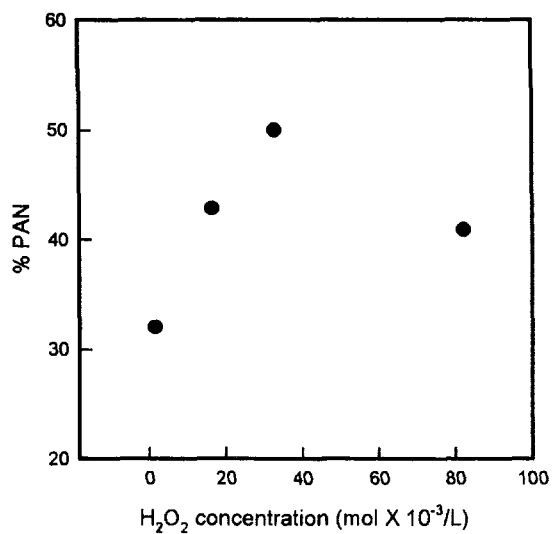


Fig. 31. Changes in the % PAN of SPAN with H₂O₂ concentration.

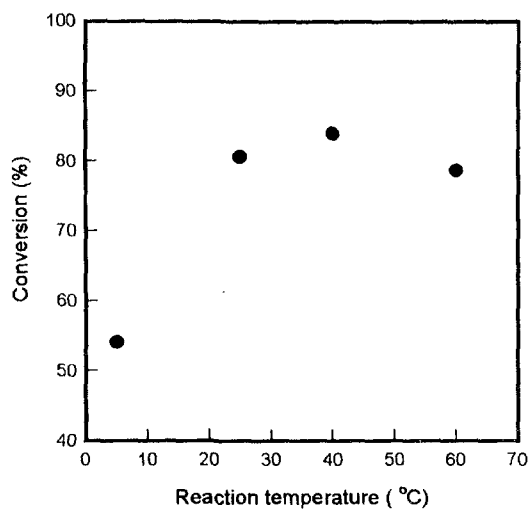


Fig. 32. Changes in the conversion of SPAN with reaction temperature.

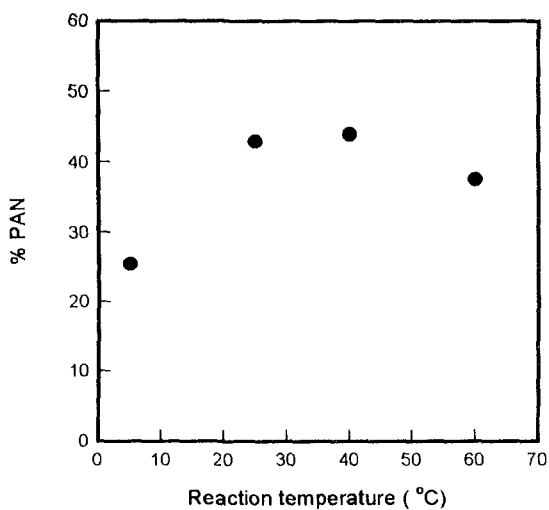


Fig. 33. Changes in the % PAN of SPAN with reaction temperature.

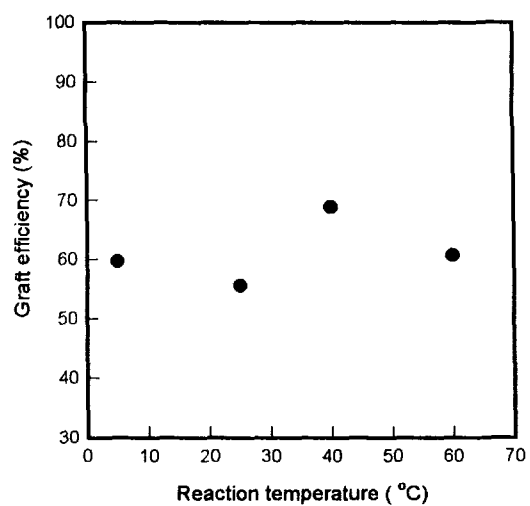


Fig. 34. Changes in the graft efficiency of SPAN with reaction temperature.

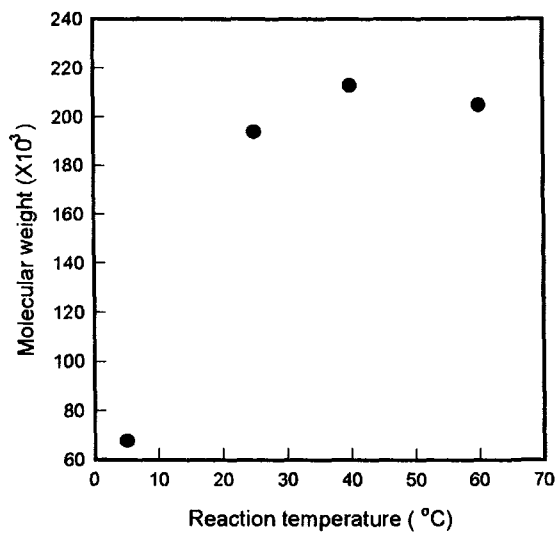


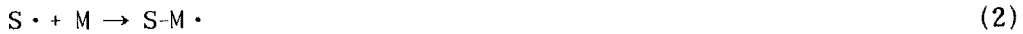
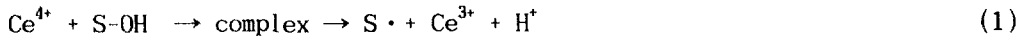
Fig. 35. Changes in the molecular weight of SPAN with reaction temperature.

제5절 Ce⁴⁺ 개시제 및 Fe²⁺/H₂O₂ 개시제의 비교

1. Ce⁴⁺ 개시제 및 Fe²⁺/H₂O₂ 개시제의 반응 mechanism

CAN은 전분에 다양한 비닐계 단량체를 그래프 공중합시킬 때 가장 광범위하게 사용되고 있다. CAN은 복합체로 존재하지만 용액 상태에서는 ammonium 이온과 nitratocerate 이온으로 분리된 후 다시 분리가 일어나 최종적으로 Ce⁴⁺가 생성된다. 이렇게 생성된 Ce⁴⁺는 전분의 C2 및 C3 위치의 hydroxy group과 chelate의 중간체를 형성한 후 환원되어 전분 주쇄에 macroradical을 형성하게 되며, 이 macroradical이 비닐달량체와 propagation polymerization을 일으키게 되며, 그 반응 mechanism은 다음과 같다.

<Initiation>



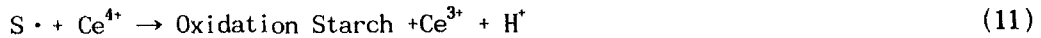
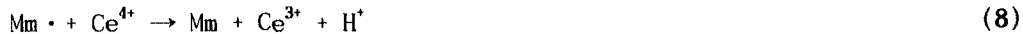
<Propagation>



<Chain Transfer>



<Termination Reaction>

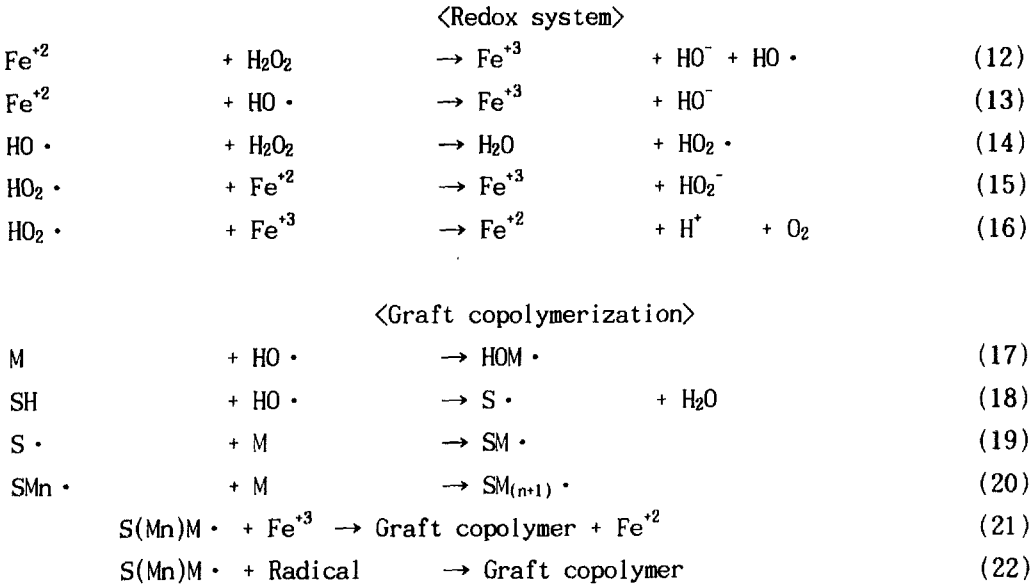


S-OH : starch, M : monomer

Ce⁴⁺ : Ce(IV), Ce³⁺ : Ce(III)

이때, 그래프트 공중합은 위의 반응 (2), (4)에 의해 진행되며, (3)과 (5)의 반응 및 성장하는 chain의 transfer(반응 6)에 의해 PAN homopolymer가 형성되기도 하며, 종결반응은 ceric 이온의 환원, combination(, proportionation, chain transfer)에 의해 일어난다.

한편, Fe(II)/H₂O₂ 개시제를 이용하여 vinyl monomer(M)를 polysaccharide(SH)에 그래프트 공중합시킬 때 mechanism은 아래와 같이 나타내진다.



Fe⁺²의 초기농도는 (12)에서 형성되는 HO · radicals의 수에 영향을 미치고, HO · radicals의 수는 (17)과 (18)을 통해 형성되는 homopolymer와 copolymer 각각의 양에 영향을 미친다. 또한 H₂O₂/Fe⁺²의 비율은 (12)~(16)의 반응전체에 영향을 미치는데, H₂O₂/Fe⁺²의 비율이 낮은 경우 (12)과 (13)만이 일어나고 (14)~(16)는 일어나지 않는다. H₂O₂/Fe⁺²의 비율이 증가함에 따라 (13)와 (14)에서 HO · radical에 대한 경쟁이 일어나게 되며, H₂O₂/Fe⁺²의 비율이 높은 경우에는 (15)와 (16)에서 HO₂ · radical에 대한 경쟁이 더욱 지배적이게 된다. homopolymer의 형성보다 graft copolymer의 형성이 더 많이 일어나기 위해서는 HO · radical이 homopolymerization을 개시하기 보다는 starch chain으로부터 수소원자를 더 효과적으로 끌어내야 한다. 이를 위해서 Fe⁺² 이온이 반응동안에 starch chain에 근접해 있어야 한다. 그러므로 앞서 얘기한 개시제의 첨가순서에 따른 중합의 효과에서 Method 2의 경우가 Method 1의 경우보다 conversion, % add-on, grafting efficiency, 그래프트쇄의 분자량 등이 모두 높은 값을 나타낸다고 볼 수 있다.

2. Ce⁴⁺ 개시제 및 Fe²⁺/H₂O₂ 개시제에 의한 SPAN의 비교

SPAN의 중합시, 사용된 개시제인 CAN 과 ferrous-hydrogen의 농도에 따른

conversion의 변화를 Fig. 36에 나타내었다. CAN과 ferrous이온을 사용하는 두 경우 모두 AN 첨가량과 conversion에 대해서는 특별한 상관관계는 얻지 못하였다. 그러나, CAN을 사용시에는 90%이상 높은 conversion을 갖는 반면, ferrous 이온을 사용한 경우에는 80%이하의 conversion을 나타내는 경향을 보였다. 따라서 conversion은 AN에 대해 독립적인 요소이며, 개시기구가 conversion에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. Fig. 37은 % add-on과 grafting efficiency에 관한 비교이다. % PAN에 대한 경향은 conversion의 경향과 유사하였다. CAN의 경우는 95%이상의 grafting efficiency를 갖는 반면 ferrous 이온을 사용한 경우에는 grafting efficiency가 훨씬 낮았다. 이러한 경향들은 ferrous를 사용시에는 homopolymer가 많이 생성되었다는 것을 의미한다. Ferrous 이온을 사용하여 중합한 SPAN에 단독 중합체를 제거하기 위한 DMF extraction 전, 후의 % PAN을 비교하여 이러한 사실을 확인 할 수 있었다. 즉 단독 중합체를 제거하기 전·후의 % PAN이 크게 차이가 나는 것을 볼 수 있었으며, 이는 후의 HSPAN제조에 있어서도 고려되어야 할 사항이라고 생각하였다. Fig. 38은 중합온도별 분자량 비교에 관한 것이다. CAN사용하는 경우와 ferrous이온 사용하는 경우를 비교해 볼 때 CAN을 사용하는 경우에 높은 분자량을 얻을 수 있었다. CAN을 사용하는 SPAN의 경우에는 25°C에서 분자량이 가장 높았으며 이전의 여러 현상과 조합해 볼 때 최적 온도라는 것을 확인 할 수 있었다. ferrous이온 사용하는 경우에는 25°C이상에서는 거의 비슷한 분자량을 가짐을 확인하였다.

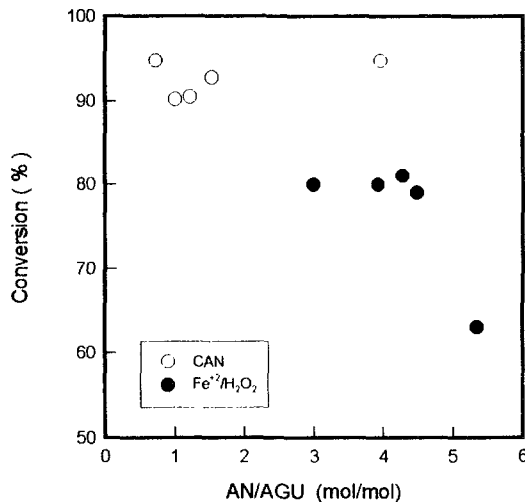


Fig. 36. Changes in the conversion of SPAN with AN initiator type.

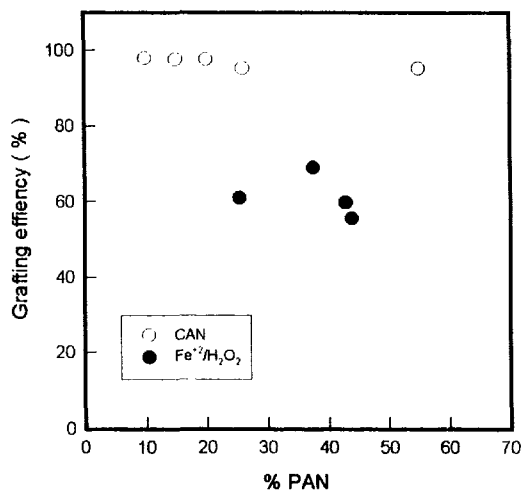


Fig. 37. Changes in the grafting efficiency of SPAN at initiator type.

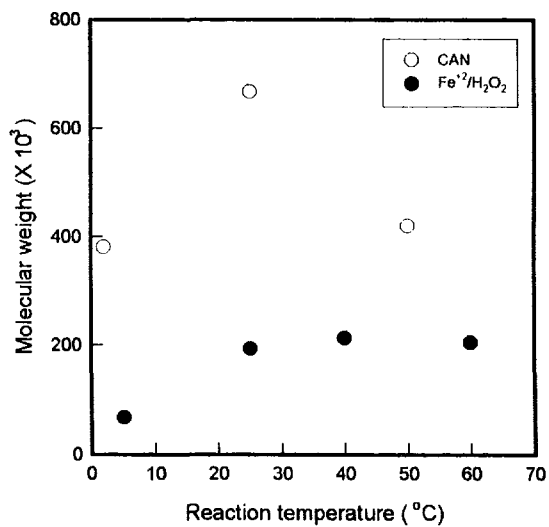


Fig. 38. Changes in the molecular weight of SPAN at various reaction temperature.

제6절 결과 요약

본 연구에서는 미팽윤 granular 전분과 호화전분을 이용하여 AN 그래프트 공중합체를 생성하였으며, 각각의 SPAN에 대해 SEM 및 X-ray diffractoin을 통한 구조분석, yield, %PAN, monomer conversion, grafting efficiency를 비교해 보았다. 또한 개시제로 CAN 개시제 및 Fe^{2+}/H_2O_2 개시제를 사용하여 제조된 SPAN을 제조하였으며, 중합메카니즘을 각각 비교하였다. 또한 각각의 SPAN에 대한 monomer conversion, grafting efficiency, %PAN, 측쇄의 분자량을 측정하여 중합에 대한 최적조건을 확인하였다.

1. SEM 사진 분석결과, 호화전분은 호화과정에서 전분 granule 내의 수소결합이 파괴되어 granule의 형태를 유지하지 못하고 파괴된 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 미팽윤 전분으로부터 제조된 Un-SPAN은 전분 granule의 형태를 유지하고 있지만, 호화전분으로부터 제조된 S-SPAN은 호화과정에서 granule 구조가 파괴된 후 메탄을 침전과정에서 응집된 구조를 보여주고 있었다.

2. X-ray diffraction 분석결과, native corn starch는 전형적인 A-type 결정형태를 나타내었으며, 호화전분은 amorphous 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 granular starch에서 제조된 Un-SPAN은 granular starch와 유사한 diffraction pattern을 보인 반면, 호화전분에서 제조된 S-SPAN은 amorphous한 구조를 보여주고 있었다.

3. DSC thermogram에서, native corn starch와 Un-SPAN은 두 개의 endothermic peak을 보인 반면, lyophilized starch와 S-SPAN은 한 개의 broad endothermic peak을 보였으며, broad endothermic peak에서의 maximum heat absorption temperature는 granular structure를 유지하고 있는 native corn starch와 Un-SPAN이 각각 159°C와 157°C로 더 높았다.

4. Un-SPAN과 S-SPAN은 모두 AN 함량이 증가함에 따라 yield, %PAN, monomer conversion, grafting efficiency 모두가 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 Un-SPAN의 경우 S-SPAN에 비해 yield와 %PAN, monomer conversion은 낮은 값을 보이고 있는 반면, grafting efficiency는 높은 값을 보였으며, homopolymer 함량 또한 더 낮았다. Un-HSPAN과 S-HSPAN은 NaOH/nitrile 몰비가 1.8에서 최대흡수도를 보였으며, %PAN이 증가할수록 각각의 최대흡수도는 증가하는 경향을 보였다. 반면, Un-HSPAN의 흡수도는 S-HSPAN보다 상당히 낮았다.

5. CAN 개시제를 사용시, AN 첨가량을 12~65g까지 첨가하여 %PAN이 10~55%인 SPAN을 얻었으며, grafting efficiency는 모두 95%이상이었고, homopolymer 함량은 5%이내였다. AN 함량이 증가할수록 %PAN이 증가하였으며, PAN의 분자량 또한 AN 함량이 증가할수록 커진다는 것을 알 수 있었다.
6. CAN 개시제의 농도는 각각 50, 100, 300, 600 AGU/Ce⁴⁺로 하였으며, 50~300 AGU/Ce⁴⁺에서는 90% 이상의 monomer conversion을 얻었지만, 600AGU/Ce⁴⁺에서는 56%의 낮은 conversion을 얻었으며 %PAN 또한 다른 농도에 비해 낮았다. grafting efficiency의 경우 모두 95%이상을 얻었지만, 고흡수제의 흡수도에 영향을 미칠 수 있는 PAN 측쇄의 분자량은 600AGU/Ce⁴⁺에서 가장 낮았으며, 중합조건으로는 100AGU/Ce⁴⁺가 가장 효과적이었다.
7. CAN 개시제 사용시, 중합온도는 각각 2, 25, 50℃로 하였으며, monomer conversion, %PAN, grafting efficiency는 모두 유사하였지만, 측쇄의 분자량은 25℃에서 가장 높았다.
8. Ferrous ion/hydrogen peroxide 개시제의 투입순서를 달리하여 각각 Method I(AN/Fe/H₂O₂)과 Method II(Fe/AN/H₂O₂)에 따라 제조할 경우, monomer conversion, grafting efficiency, %PAN, 측쇄의 분자량은 모두 Method II에서 더 높았다.
9. Ferrous ion 농도가 증가할수록 conversion과 %PAN이 모두 증가하였지만, 농도가 너무 높으면 오히려 grafting efficiency는 감소하였다. hydrogen peroxide의 경우에도 농도가 증가할수록 conversion과 %PAN이 증가하는 결과를 얻을 수 있었으며, ferrous ion의 경우 1.02×10^{-3} mol, hydrogen peroxide의 경우 1.646×10^{-2} mol이 각각 최적조건임을 알 수 있었다.
10. 중합온도의 경우 2, 25, 40, 60℃로 달리 하였으며, 25~60℃에서 conversion은 유사하였지만, 2℃에서는 크게 감소하였다. 또한 grafting efficiency는 40℃에서 최대였으며, 온도가 증가할수록 측쇄의 분자량은 증가하였다.
11. 개시제로 사용된 CAN의 경우, Fe²⁺/H₂O₂보다 monomer conversion, grafting efficiency, %PAN 및 측쇄의 분자량이 더 높았으며, 더 효과적이었다.

참고문헌

- C. C. Chen, J. C. Vassalo, P. K. Chatterjee, in "Absorbency", P. K. Chatterjee ed., p.198, Elsevier, N.Y., 1985.
- N. W. Taylor, G. F. Fanta, W. M. Doane and C. R. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1343(1978).
- G. F. Fanta, R. C. Burr and W. M. Doane, "Cross-linking in Saponified Starch-g-Polyacrylonitrile", ACS Symposium, Series, No. 187, 1982.
- G. F. Fanta, "Block & Graft Copolymerization", 1, R. J. Ceresa ed., Vol. 1, p.24, 1973.
- G. F. Fanta, R. C. Burr and W. M. Doane, *Starch*, **39**, 322(1987).
- G. F. Fanta, R. C. Burr, W. M. Doane and C. R. Russell, *Starch*, **30**, 237(1978).
- F. E. Okieiman, F. Egharevba and A. Jideonwo, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **184**, 1(1991).
- G. F. Fanta, R. C. Burr, W. M. Doane and C. R. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 229(1979).
- G. F. Fanta, R. C. Burr and C. E. Rist, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1889(1971).
- G. F. Fanta, R. C. Burr and W. M. Doane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4449(1984).
- G. F. Fanta, R. C. Burr and W. M. Doane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2015(1979).
- G. F. Fanta, R. C. Burr and W. M. Doane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 425(1979).
- G. F. Fanta, R. C. Burr and W. M. Doane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3021(1976).
- L. A. Gugliemelli, M. O. Weaver, C. R. Russel and C. E. Rist, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2007(1969).
- F. E. Okieiman, J. E. Nkumah and F. Egharevba, *Eur. Polym. J.*, **25**, 423(1989).
- C. R. Russell, "Highly Absorbent Starch-Based Polymer", 5-6, Technical Symposium, Shoreham Americana, Washington, D. C., 1974.
- G. F. Fanta, R. C. Burr, and W. M. Doane, and C. R. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2551(1971).
- G. F. Fanta, R. C. Burr and W. M. Doane, *Staerke*, **28**, 382(1976).
- R. C. Burr, G. F. Fanta, C. R. Russell, and C. E. Rist, *J. Macromol. Sci.*, **A1**, 1381(1967).
- G. F. Fanta, F. L. Baker, R. C. Burr and W. M. Doane. *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1315 (1970).
- G. F. Fanta, R. C. Burr, and W. M. Doane, and C. E. Rist, *J. Macromol. Sci.*,

- Chem.*, **4**(2), 331(1970).
- M. O. Weaver, L. A. Gugliemeli, W. M. Doane, C. R. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 3015(1971).
- C. Rodehed and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3309(1986).
- D.B. Peters, R.M. Hagan, and G.B. Bodman, *Soil Sci.*, **75**, 467 (1953).
- L.E. Allison and D.C. Moore, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **20**, 143 (1956).
- D.E. Miller, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**, 628 (1979).
- D.E. Miller, Agronomy Progress Report, No. 87, University of California Davis, 1978.
- P. Hemyari and D.C. Nofziger, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 799 (1981).
- 장태환, 김명중, 렉키 고분자기술, **15**, 49 (1990).
- J.L. Hamilton and R.H. Lowe, *Tobacco Sci.*, **26**, 17 (1982).
- 伏見 隆夫 編著, 고희수성폴리아-開發·應用 아이디어集, 工業調査會, 1990.
- 特開昭 58-76005 (1983.5.9).
- 特開昭 58-16604 (1983.1.31).
- 實開昭 61-80281 (1986.5.28).
- 實開昭 61-56819 (1986.4.16).
- 實開昭 61-43868 (1986.3.22).
- 特開昭 58-201903 (1983.11.25).
- 特開昭 59-151814 (1984.8.30).
- 實開昭 60-147252 (1985.9.30).

제 3 장 연속공정의 개발

제1절 서 설

고흡수제는 자체 중량의 수백배 이상의 증류수를 흡수하며, 특히 외압하에서도 보수력이 우수하고 물에 녹지 않는 고분자 재질이다. 고흡수제는 자체의 망상구조내에 친수성기인 $-COONa$ 기를 다수 함유하고 있다. 이들 친수성기는 $-COO^-$ 기로 해리되며, 이 때 생성되는 음전하간의 상호 반발에 의해 분자쇄간의 거리가 더욱 증가되고 그 공간속으로 더욱 많은 양의 물이 흡수된다.

고흡수제는 원료면에서 구분해 볼 때 합성수지계, 셀룰로오스계 그리고 전분계 등이 있다. 합성수지계는 별도의 가교제를 사용해서 고분자쇄를 적절히 가교시키지만 전분계와 셀룰로오스계는 별도의 가교제를 사용하지 않으나 그래프트 공중합체 또는 공중합체를 알칼리로 가수분해할 때 가교결합이 가능하다고 한다. 현재 일반적으로 사용하고 있는 고흡수제는 특성조절이 용이한 합성수지계이고, 전분계는 미국에서 원예용으로 일부 시판중이며 셀룰로오스계는 거의 사용되고 있지 않다. 제품형태면으로는 분말상, film상, 섬유상 등으로 구분할 수 있으며, 고흡수제의 특성에 따라 위생제, 농업원예용, 토목건축용, 의료용등 매우 다양한 용도를 가지고 있다.

전분계 고흡수제의 개발이 가능하게 된 것은 1958년 Mino & Kaiserman이 ceric ion을 개시제로 하여 폴리비닐알코올(PVA)에 아크릴로니트릴(AN) 단량체를 그래프트시키는 방법을 제시한 이후부터이다. 미 농무성 북부연구소에서도 전분의 산업적 활용에 대한 연구의 일환으로 전분에 아크릴로니트릴, 메틸메타아크릴레이트, 비닐아세테이트, 스타이렌 등 다양한 단량체를 그래프트 공중합하는 연구가 있었다. 1960년대 중반에는 수용성 고분자를 만들기 위해 전분계의 아크릴로니트릴 공중합 생성물(SPAN)의 가수분해물(HSPAN)에 대한 연구가 있었는데, 이 때 PAN쇄에 존재하는 니트릴기를 친수성기로 가수분해시키기 위해 사용된 알칼리의 양은 $KOH/nitrile$ 기의 몰비로 2.7~10.8이었다. 전분계 고흡수제를 합성하는 과정은 그래프트 중합과 가수분해의 두단계로 대별할 수 있다. 그래프트 중합은 starch 고분자쇄에 가수분해 가능한 polyacrylonitrile기를 도입하는 과정으로 아크릴로니트릴(AN)의 라디칼 중합에 의한다. starch에 자유라디칼을 형성하는 개시제로는 ceric 이온이 주로 사용되거나 manganese 3가 이온, 과산화수소-ferrous 이온계, ozone-산소전처리, Co 또는 electron beam irradiation 등을 이용할 수도 있다. 그래프트 중합과정에서 AN의 동족 중합도 일어난다.

가수분해 과정은 $NaOH$ 나 KOH 와 같은 알칼리로 그래프트 중합체의 니트릴기를 흡수성을 지닌 carboxylate로 변환시키기 위한 공정이다. 니트릴기의 가수분해는 두단계 반응으로, 일차적으로 carboxamide를 형성하고, 이것이 재차 가수분해되어

carboxylate를 형성한다. 일반적으로 완전한 가수분해는 일어나지 않으며, 가수분해 물의 carboxylate대 carboxamide비는 대략 2:1 정도이다. 알칼리 처리시 반응물질은 적갈색을 띄는데, 이는 PAN쇄가 공액정도가 높은 naphthyridine계의 중간체를 형성하는데 기인한다. 가수분해가 진행됨에 따라 적갈색에서 담황색, 무색으로 변하기 때문에 가수분해 완료시기를 쉽게 판단할 수 있다. 이상의 전분계 고흡수제를 제조하는 과정은 Fig. 39와 같이 나타낼 수 있다.

이와같이 AN의 그래프트 공중합 및 그래프트쇄의 가수분해의 두단계에 거쳐 전분계 고흡수제를 제조하는 이유는 자체내에 -COOH기를 함유하는 아크릴산은 그래프트 공중합이 잘 일어나지 않기 때문이다. 1970년대에 HSPAN 고흡수제가 개발되었는데, 당시 NaOH/nitrile기 몰비 1.25에서 가수분해시켜 700배 정도의 증류수 흡수도를 보였다. 근래에는 알칼리로 NaOH를 사용하며 NaOH/nitrile기 몰비 0.6에서 가수분해시켜 최대 1000배 이상의 증류수를 흡수하는 전분계 고흡수제를 제조할 수 있다고 한다.

이같이 전분계 고흡수제의 경우 충분히 높은 흡수도의 제품을 제조하는 것은 용이하나, 별도의 가교제가 사용되지 않으므로 가교정도가 낮아 겔강도가 낮으며 흡수속도가 높은 제품을 제조하기 힘들다는 단점이 있다. 시판중인 HSPAN은 PAN 그래프트쇄 및 PAN 단독중합체의 총합량인 %PAN이 50%정도인 전분계의 아크릴로니트릴 공중합 생성물(SPAN)을 알칼리로 처리하여 그래프트쇄의 니트릴기를 카르복실레이트 및 카르복시아미드기(2:1)로 가수분해시켜 제조하며 증류수 흡수도는 400g/g시료 정도이다. 이 HSPAN은 전분성분이 생분해되더라도 50% 정도의 PAN은 생분해되지 않는다. 그러므로 PAN의 함량을 줄이면 그만큼 생분해성이 증가하게 되어 환경오염방지에 기여하고, 또한 AN의 사용량이 줄어 경제적으로 HSPAN을 생산할 수 있게 될 가능성이 있다. 한편 고흡수제의 흡수속도는 그 조성보다는 오히려 물리적 요인 즉, 입자의 표면적, 모세관 현상 그리고 gel blocking등에 의해 영향을 받는데 기본적으로는 표면적이 클수록 또는 모세관 현상이 현저할수록 흡수속도는 커진다. 표면적을 크게 하는 것으로는 입자를 미세하게 하거나 다공화하는 방법 등이 있다. 하지만 표면적이 너무 커도 gel blocking이 발생한다. 이 gel blocking을 최소화하는 방법은 우선 적정량의 가교제를 사용하여 고흡수제의 흡수속도를 증가시켜 gel층을 통한 액체의 이동을 향상시키는 방법, 입자크기를 조절하여 표면에 gel층이 형성되지 않도록 하는 방법 및 중합시에 계면활성제를 첨가하여 중합하는 방법등이 있다.

그러므로 본 연구에서는, CAN 개시제를 사용하여 전분 그래프트 중합체를 제조시 전분계 고흡수제의 흡수도에 영향을 미치는 높은 monomer conversion, grafting efficiency, PAN 축쇄의 분자량을 얻을 수 있는 최적조건으로 제시된 중합조건(개시제 농도 100AGU/Ce⁴⁺, 중합온도 25°C, 중합시간 2시간)을 이용하여 SPAN을 제조하고, 가수분해시 사용된 NaOH/nitrile 몰비를 다양하게 조절하여 최대 흡수도를 얻을 수 있는 공정조건을 찾고자 하였다.

또한 공정단계를 단축시키고 공정상의 단점을 극복하기 위해, 그래프트 공중합후

수세, 여과, 건조 과정을 생략하고 동일 반응조에서 바로 가수분해 과정을 진행하는 연속식 공정에 대한 최적조건 확립하고자 하였으며, 가교제로 epichlorohydrin을 도입하여 제조된 HSPAN의 흡수속도 및 보수력, 겔강도를 향상시키고자 하였다.

가교제를 도입시, 가교제 도입시기가 제조된 전분계 고흡수제의 물성에 영향을 미칠 수 있으므로, 그래프트 공중합전, 그래프트 공중합후, 가수분해후의 세 단계로 나누어 가교반응을 진행하였으며, 그래프트 공중합반응, 가교반응, 가수분해반응을 연속적으로 실행하기 위한 최적조건을 확립하고자 하였다.

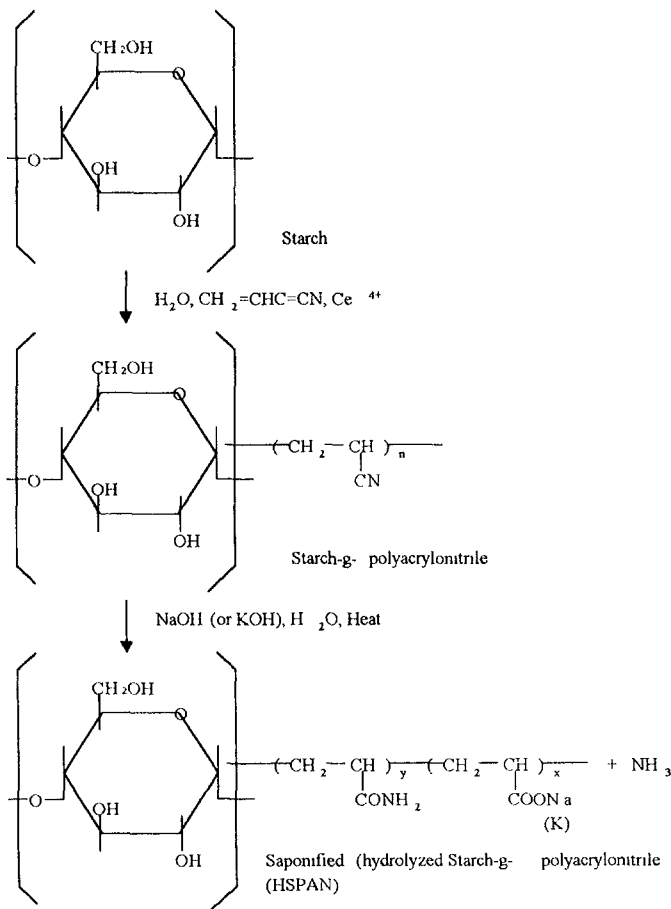


Fig. 39. Reaction step of HSPAN preparation.

제2절 전분계 고흡수제(HSPAN)의 제조 및 물성

1. 제조 및 실험 방법

가. HSPAN의 제조

5% 전분 slurry를 제조하고 질소기류하에 90℃에서 1시간 동안 호화시킨 후, 25℃까지 냉각시키고, 여기에 AN 단량체를 첨가한후 1N 질산 용액에 CAN 개시제를 농도가 100 AGU/Ce⁴⁺가 되도록 녹여 첨가한 후 2시간 동안 중합반응을 시켰다. 중합반응물을 과량의 메탄올로 수세, 여과한후 건조시켜 SPAN을 제조하였다. PAN 그래프트쇄 및 PAN단독중합체를 함유하는 건조된 SPAN 2g을 50ml 삼각플라스크에 넣고 알칼리/nitrile기의 몰비가 각각 0.6~2.2가 되도록 적절한 농도의 NaOH 또는 KOH 18ml를 붓고 잘 저어 주었다. 수분 손실을 최소화하고 가수 분해시 생성되는 암모니아 가스를 방출시키기 위해 삼각플라스크의 상단 부분을 잘 막은 후에 조그만 구멍을 만들었다. 이와 같이 준비한 시료를 90~95℃의 건조오븐에 넣고 1~3시간 열처리하여 가수 분해하였다. 가수분해의 진행은 가수분해물의 시간에 따른 색의 변화로 알 수 있으며, 가수분해가 완료되면 가수분해물에 메탄올 50ml를 첨가하여 1분간 분쇄시킨 후 여과하고 다시 메탄올로 수세, 여과한 후 60℃의 진공 오븐에서 20시간 동안 건조하였다.

나. Particle size의 결정

10, 30, 100 mesh를 층으로 쌓은 후 제조된 HSPAN을 차례로 올려놓고 잘 흔들어서 particle size별로 분류한 후 현미경을 이용하여 HSPAN의 입자크기를 결정하였다.

다. HSPAN의 흡수도 측정

Absorbency는 건조된 20~30mg의 HSPAN을 과량의 증류수 및 0.9% NaCl 수용액에 30분간 침지후, 30분간 여과지법에 의한 자유낙하시켜 과량의 수분을 제거한후 다음 식에 의하여 구하였다.

$$\text{Absorbency} = \frac{\text{흡수HSPAN의 무게} - \text{건조HSPAN의 무게}}{\text{건조HSPAN의 무게}}$$

2. 결과 및 고찰

현재 시판중인 전분계 고흡수제는 %PAN이 약 50%이고, 흡수도는 약 400배 정도이다. 이의 경우, 전분 성분이 분해가 되더라도 합성고분자 성분인 PAN쇄는 분해가 되

지 않고 여전히 토양내에 존재하게 된다. 한편 %PAN이 25% 이하이면서도 가수분해시 사용되는 알칼리의 양을 조절하여 높은 흡수도를 갖는 HSPAN을 제조할 수가 있다.

그러므로 본 연구에서는 AN 첨가량별로 상이하게 중합한 SPAN을 alkali/nitrile의 몰비를 상이하게 변화시키면서 HSPAN의 물성 변화를 살펴보고자 하였다.

Fig. 40은 NaOH/nitrile기 몰비에 따른 HSPAN의 무게의 변화를 나타낸 것이다. 알칼리의 농도가 증가함에 따라 가수분해물의 무게는 초기에는 증가하다가 농도가 커지면 다시 약간 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상에서 초기의 증가는 PAN쇄의 nitrile기가 carboxamide 혹은 알칼리 금속 carboxylate로 치환되는 정도의 증가에 따른 무게의 증가에 기인하고, 일정 농도 이상에서의 감소는 알칼리에 의한 주쇄의 절단으로 수용성 성분이 증가되어 무게가 감소되었다고 사료된다. 가수분해 후의 carboxamide기의 존재는 고흡수제의 질소함량을 측정하여 확인하였으며, 이를 Fig. 41에 나타내었다. 가수분해시의 알칼리 농도가 증가할수록 가수분해가 활발히 진행되어 친수성기가 증가하므로 N 함량이 감소됨을 알 수 있다. 알칼리는 가수분해시에 일부가 전분의 히드록시기와 반응하거나 전분쇄를 가수분해시키는데 소모될 수 있기 때문에 알칼리가 충분치 않을 경우 nitrile기의 가수분해가 최대로 일어나지 않을 수 있다. 또한 알칼리의 농도가 너무 높다면 전분 분자쇄의 분해가 증가할 가능성이 있으므로 최대 흡수도를 위한 알칼리 사용량은 0.6~2.0사이라고 예상할 수 있었다. 또한 % PAN이 26%인 시료의 경우 기존의 가수분해 조건인 NaOH/nitrile기 몰비 0.6에서는 가수 분해가 충분히 일어나지 않았음을 알 수 있으며 상기 몰비가 2.0정도 되어야 가수분해물의 N 함량이 평형치에 달하는 것으로 보아 가수분해 측면에서는 월등히 높은 알칼리 농도가 요구됨을 알 수 있었다.

Fig. 42는 다양한 % add-on의 SPAN을 가수분해하여 얻은 HSPAN의 흡수도의 변화를 나타내었다. % PAN이 높을수록 높은 흡수도를 보이고 있다. 이는 % PAN이 높을수록 가수분해 후 친수성기의 함량이 높기 때문이다. % PAN이 55%인 경우에는 기존의 보고대로 NaOH/nitrile기 몰비 0.6에서, 26% PAN인 경우에는 NaOH/nitrile기 몰비 0.8에서 최대의 흡수도를 보이고 있다. 이는 전분 함량이 높을 경우 NaOH중 일부가 가수분해에 소요되지 못하고 전분과 complex를 이루거나 전분의 분해에 소요되기 때문이다. 이 결과는 전술했던 해석과 일치하는 결과이다.

Fig. 43에서는 증류수, 0.9% NaCl 수용액 HSPAN의 흡수도를 비교함으로써 전해질 용액에서의 흡수도의 변화를 나타내었다. % PAN이 26%인 SPAN을 상이한 NaOH/nitrile기 몰비에서 가수분해 한 HSPAN의 자유낙하법에 의해 측정된 흡수도이다. 증류수 흡수도는 500배 이상이었으나 0.9% NaCl 수용액 흡수도는 45배 이하였다. 전해질의 농도가 높을수록 전해질 용액에 대한 흡수도가 감소하는 현상으로 볼 수 있다. 이러한 현상은 고흡수제의 흡수기구를 통해 해석할 수 있다. 고흡수제의 흡수 기구는 모세관 현상 및 확산에 의한 것으로 받아들여지고 있고 흡수된 물은 Rodehed와 Randy등이 DSC연구를 통해 bound water 및 free water로 존재한다고 발표

하였다. Flory의 이온망상이론에 의하면 흡수도를 부여하는 요인으로는 고분자의 전해질과 물과의 친화력 그리고 gel 내부의 가동 이온의 농도가 높아서 발생하는 침투압 등이 있다. 또한 흡수도를 억제하는 요인은 망상 구조에 기인한 탄성이다. 이온의 침투압이 낮을수록 즉 외부용액의 전해이온의 농도가 높을수록 흡수도가 낮아진다는 것을 알 수 있으며 본 연구에서도 또한 이러한 현상을 확인할 수 있었다.

흡수도에 영향을 미치는 HSPAN의 물리적 요인중의 하나로는 HSPAN의 입자크기에 의한 영향을 들 수 있다. Fig. 44는 입자크기에 의한 HSPAN의 흡수력 변화를 나타내었다. 이론적으로는 입자크기가 작을수록 표면적이 넓어 흡수도가 우수해야 하지만 실제로는 입자 크기가 너무 작아도 흡수도가 감소한다. 100~220 μm 사이의 입자들에 대해 보고된 결과와 일치한다. 이는 HSPAN의 표면이 액체를 흡수하여 hydrogel을 형성하여 용매의 확산이 용이치 않아 흡수도가 감소되었다고 생각된다.

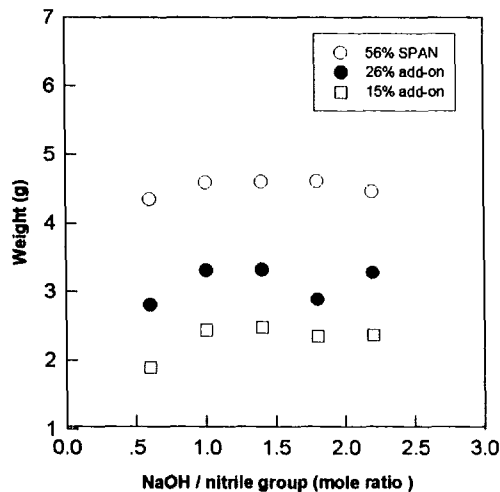


Fig. 40. Effect of NaOH/nitrile group mole ratio in hydrolysis on the weight of hydrolysis product. (condition : 3g SPAN + 27 ml NaOH solution, 90~95°C, 3hr)

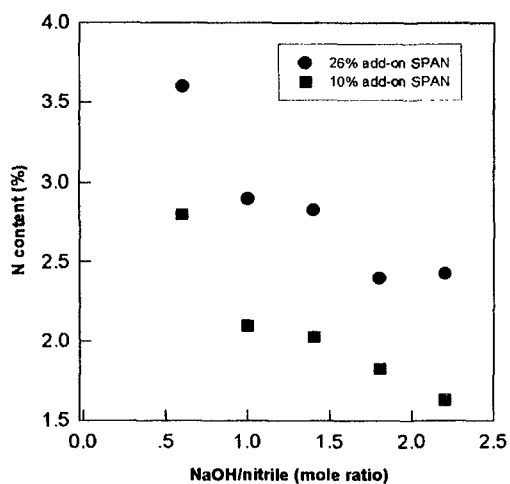


Fig. 41. Residual nitrogen content of HSPAN from hydrolysis of SPAN at various group mole ratio.

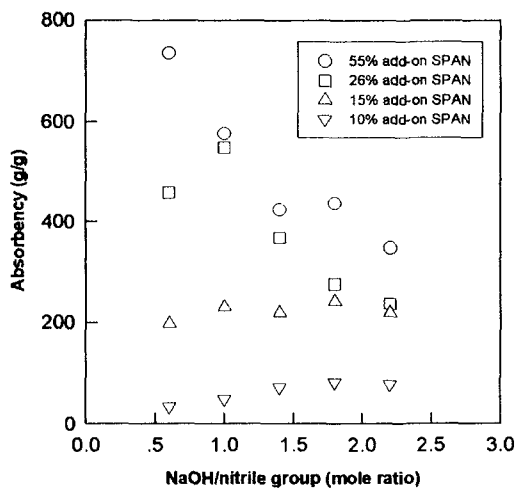


Fig. 42. Distilled water absorbency of HSPAN from hydrolysis of SPAN of different % PAN at various NaOH/nitrile group mole ratio.

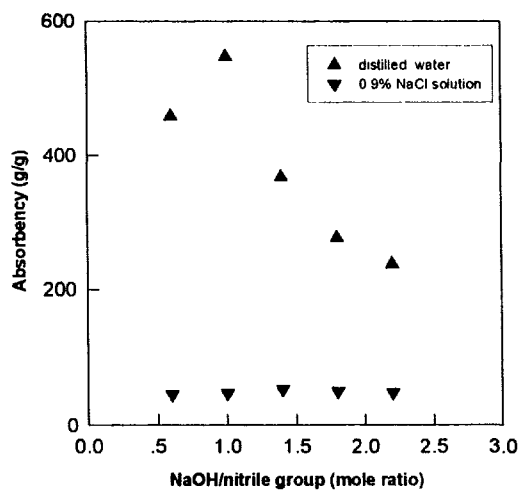


Fig. 43. Absorbency of HSPAN from hydrolysis of SPAN at various NaOH/nitrile group mole ratio.

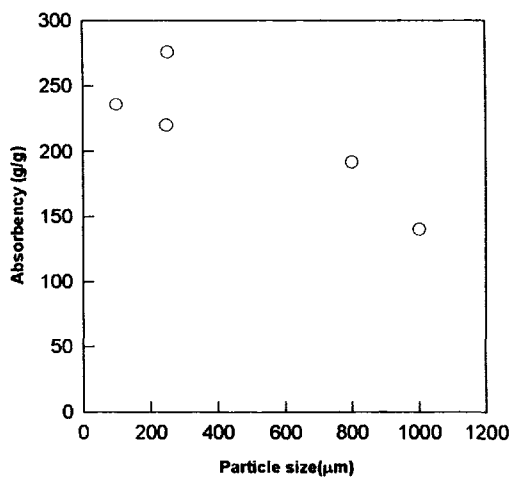


Fig. 44. Effect of particle size on the absorbency of HSPAN from hydrolysis of SPAN(% PAN=26) at NaOH/nitrile group mole ratio of 1.0.

제3절 그라프트공중합과 가수분해 반응의 연속공정 개발

1. 제조 및 실험 방법

가. CAN 개시제를 이용한 연속식 공정

4구 반응조에 교반기, 질소주입관, 냉각기, 온도계 등을 장치하고, 5% 전분 slurry를 질소기류하에서 85~95℃로 1시간 호화 시킨 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. 반응후 1N NaOH 수용액을 가하여 pH 7로 중화시켰다. 켈달법에 의해 공중합체내의 PAN쇄의 총 함량인 %PAN을 구한후, 메탄올에 의한 수세, 여과, 건조 과정을 생략하고 일정량의 NaOH를 가하여 0.6~2.2 NaOH/nitrile기의 몰비로 95~100℃에서 교반하며 가수분해 시켰다. 가수분해 완료 후 과량의 메탄올을 첨가하여 mixer로 분쇄한 후 여과하였다. 다시 메탄올로 2회 수세, 여과하여 60℃ 진공 오븐에서 건조하였다.

나. ferrous ion-H₂O₂ 개시제를 이용한 연속공정

위의 방법과 동일하게 호화시킨 후 25℃까지 냉각시키고, 앞의 Method II의 방법을 적용하여 ammonium iron(II)sulfate hexahydrate를 0.5g을 증류수 10ml에 용해시켜 첨가하였다. ammonium iron(II)sulfate hexahydrate 용액 첨가 10분후 AN을 가하여 5분간 교반하였으며 28% 과산화수소 3ml를 증류수 100ml로 희석하여 10분간 적하한 후 2시간 반응시킨 후 2.1의 방법에 의해 가수분해하였다.

다. 자유낙하에 의한 흡수도

20~30mg HSPAN을 칭량하여 증류수, 0.9% NaCl, 모의 소변(simulated urine) 각 50ml에 1시간 침지시키고, 침지 후 흡수되지 않은 용액을 여과지를 통해 3시간 자유낙하시킨 후 무게를 칭량하였다. 흡수도는 위의 식에 대입하여 계산하였다.

라. 흡수속도

흡수속도는 demanded wettability 측정법으로 각 2회 측정후 평균값으로 계산하였다. 뷰렛에 증류수를 채운 후 코르크로 막고 셀 상단의 높이와 뷰렛에 연결된 공기구 명의 높이를 같게 하여 수압이 작용하지 않도록 하였다. 셀의 윗부분에 체를 올려놓고, 그 위에 직경 5cm의 원통을 올려놓았다. 일정량의 HSPAN을 체위에 놓고 시간 경과에 따른 뷰렛의 수위차이로부터 흡수되는 양을 측정하여 흡수속도를 분석하였다.

마. 팽윤 속도 상수 (Swelling kinetic constant)

demanded wettability 측정법에 의하여 측정된 최대흡수도의 1/2를 흡수하는 시간을 특성화시간이라 가정하여 다음의 식에 대입하여 계산하였다.

$$\log \frac{Q_{\max}}{Q_{\max} - Q} = \frac{k}{2.303} T$$

Q_{\max} : 최대 흡수도 (*Maximum absorbency*)

Q : 특성화 흡수도 (*Characteristic absorbency*)

T : 특성화 시간 (*Characteristic time*)

k : 팽윤 특성화 상수 (*Swelling kinetic constant*)

바. 보수력

보수력은 고흡수제가 수분을 흡수한 후 외압 하에 수분을 보유하는 세기이다. 수분을 흡수한 HSPAN 일정량을 원심분리기에서 170G로 10분 또는 600G에서 30분간 원심 분리시킨 후 탈수된 수분을 제거하고 최초의 무게와 비교하여 측정하였다.

$$\text{보수력} = \frac{\text{원심분리 후 HSPAN}(g)}{\text{원심분리 전 HSPAN}(g)}$$

사. 적외선 분광 분석

가수분해시 nitrile기의 카르복시아미드와 카르복실레이트기로의 전환 여부를 확인하기 위하여 FT-IR spectrophotometer (Mattson, U. S. A)를 사용하였다. 시료는 20시간 진공 오븐에서 건조후 KBr-펠렛법으로 분해능은 8cm^{-1} , scan 수는 32로 하여 분석하였다.

2. 결과 및 고찰

가. CAN 개시제에 의한 연속식 공정

본 연구에서는 25% PAN이하로 전분에 아크릴로니트릴을 공중합시킨 후 수세, 건조 과정을 생략하고 동일한 반응조에서 직접 알칼리 가수분해하는 연속식 공정을 사용하여 고흡수제를 합성하였으며 이를 Fig. 45에서 나타내었다. 연속식 공정으로 가수분해하면, 공중합 후 반응기내 처음 투입한 물과 그라프트 공중합체, 단독중합체 등이 모두 공존하게 되므로 기존의 방법보다 액량비가 월등 높은 상태에서 가수분해가 진행된다. 이러한 연속식 공정이 실제공정에 적용된다면 공정 단축의 효과뿐만 아니라 기존의 제조방법에서 나타났던 가수분해시 점도의 증가로 교반이 어려운 문제와 가수분해반응 후 생성물 수거시에 나타났던 문제점 등도 해결될 것이라 기대된다.

또한 건조과정이 생략되므로 기존의 비연속식 공정보다는 분자쇄가 이완된 상태에서 가수분해반응이 진행되므로 흡수거동면에서 상이한 효과를 나타낼 것이라 생각된다.

그러나 연속식 공정은 기존의 비연속식 공정보다 액량비가 높은 상태에서 가수분해되므로 이는 투입한 알칼리 용액의 농도를 희석시키는 효과를 나타낼 수 있으며, 수세과정이 생략되므로 개시제 등이 그대로 잔존하게 된다. 특히 개시제로 사용되는 Ce^{+4} 이온의 경우, 가수분해시 사용되는 NaOH의 히드록시이온이 -CN의 탄소원자를 친핵성 공격하는 것을 방해할 것으로 생각된다. 그러므로 연속식 공정으로 가수분해하였을 때 가수분해반응 여부를 확인하였으며, 가수분해시 사용되는 알칼리 몰비 (NaOH/nitrile)를 기존의 비연속식 공정의 알칼리 몰비와 비교하였으며 연속식 공정으로 합성한 고흡수제를 기존의 비연속식 공정으로 합성한 고흡수제의 물성과 비교하여 전분계 고흡수제 합성시 연속식 공정의 도입 가능성을 알아보하고자 하였다. 또한 전분계 고흡수제의 단점을 개선하기 위해 전분에 epichlorohydrin을 사용하여 가교결합을 도입하고 특성변화를 고찰하고자 하였다.

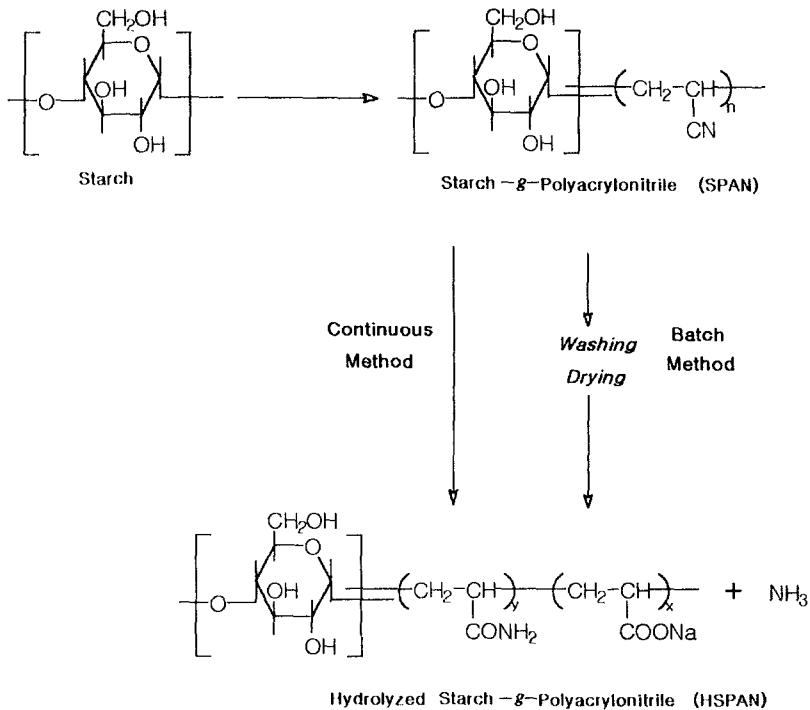


Fig. 45. HSPAN prepared by Continuous Method and Batch Method.

1) 연속식 제조방법에 의한 HSPAN의 합성

가) SPAN의 알칼리 가수분해

SPAN을 알칼리 가수분해하면 PAN쇄의 니트릴기는 가수분해되어 카르복시아미드기로 되고 재차 가수분해되어 암모니아를 발생하면서 카르복실레이트기를 형성하는 과정으로 진행되나 인접기간의 효과에 의해 카르복실레이트기로의 완전한 전환은 일어나지 않는다. 보고에 의하면 카르복실레이트기와 카르복시아미드기는 약 2:1의 비율을 갖는다고 한다. 가수분해의 완료시기는 반응물의 색 변화로 알 수 있으며, 가수분해 반응의 초기에는 적갈색이 나타나는데, 이는 PAN쇄의 니트릴기가 히드록시 이온에 의해 공액정도가 높은 naphthyridine-type구조를 형성하기 때문이며 가수분해가 진행됨에 따라 담황색을 거쳐 색이 사라지게 된다.

연속식 공정으로 합성된 HSPAN의 알칼리 가수분해시간에 따른 IR 스펙트럼의 변화를 Fig. 46에서 나타내었다. 2245cm^{-1} 에서 나타나는 니트릴피크는 가수분해시간에 따라 점점 감소하여 반응시간 90분 후에는 거의 사라지는 경향이 나타났다. 또한 가수분해시 1675 와 1556cm^{-1} 의 카르복시아미드에 기인한 피크가 나타났으며, 1400 과 1556cm^{-1} 에서 카르복실레이트에 기인한 새로운 피크가 나타났다. 이러한 결과로부터 가수분해시 생성되는 카르복시아미드와 카르복실레이트의 존재를 확인하였다.

Fig. 47에서는 연속식 공정으로 합성된 HSPAN의 가수분해시간에 따른 질소 함량을 정량 분석하여 나타내었다. 가수분해하기전의 SPAN(%PAN=24)의 질소함량은 6.3%이었으나 가수분해시간이 증가함에 따라 점차 감소하여 2.45%까지 감소하는 경향이 나타났다. 반응시간 90분 후에는 평형치에 도달하였다. 이로부터 가수분해시간이 증가함에 따라 니트릴기가 카르복시아미드를 거쳐 카르복실레이트로 되는 반응이 더 많이 진행됨을 알 수 있으며 이는 Fig. 46에서 나타나는 결과와 일치한다.

Fig. 48는 연속식 및 비연속식으로 제조된 HSPAN의 가수분해 시간에 따른 흡수도의 변화이다. 최대흡수도에 도달하는 시간은 비연속식 공정보다 연속식공정에서 다소 더 오래 소요되었으며, 가수분해시간에 따라 HSPAN의 흡수도는 증가하였다가 최대 흡수도 도달이후부터는 가수분해 시간이 증가함에 따라 오히려 흡수도가 감소하였다. 이는 고분자 사슬의 절단에 의한 현상이라 생각된다.

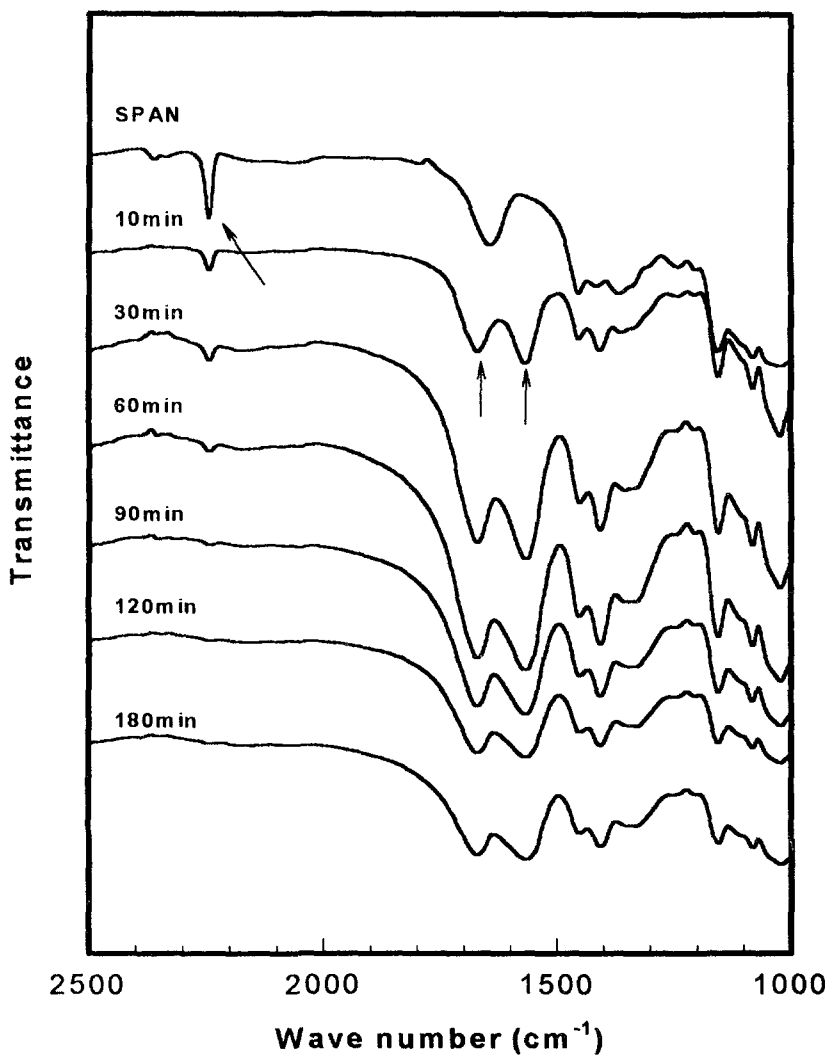


Fig. 46. Variation of infrared spectra of HSPAN with hydrolysis time

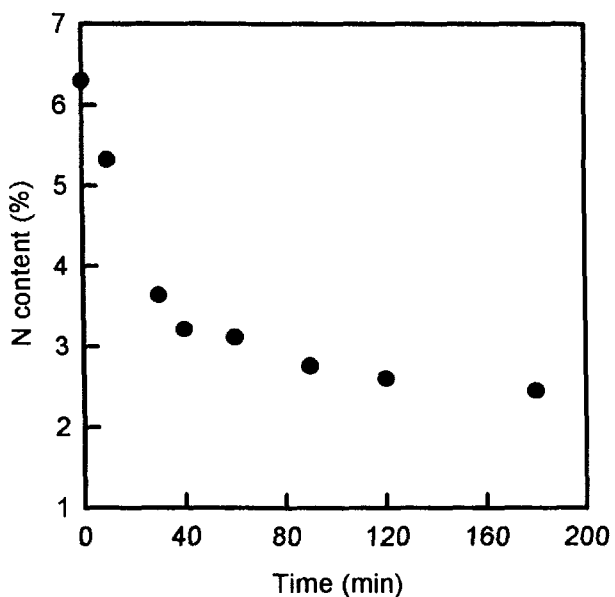


Fig. 47. Changes in the residual nitrogen content of HSPAN with hydrolysis time.

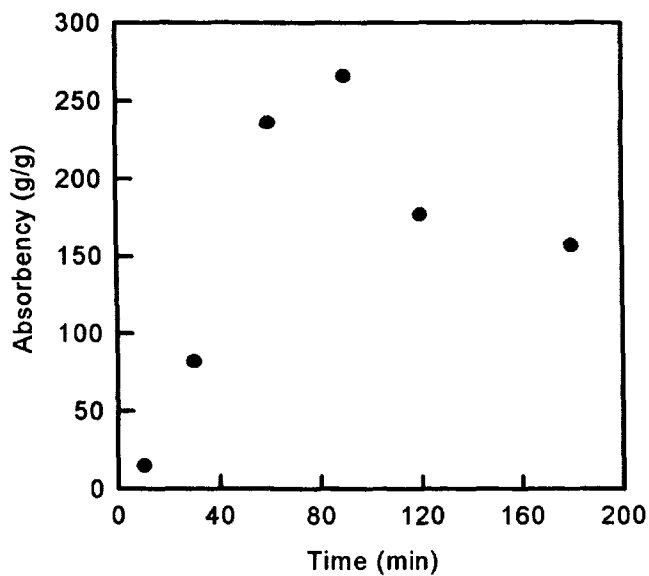


Fig. 48. Changes in the distilled water absorbency of HSPAN with hydrolysis time.

나) 연속식 공정으로 합성한 HSPAN의 특성 변화

(1) 흡수도

고흡수제의 흡수도 측정법에는 여러 가지가 있으나 요구되는 분석에 따라 흡인력, 보유력, 겔화력을 측정하는 방법들로 구분된다. 그러나 측정법이 통일되어 있지 않기 때문에 동일시료의 경우에도 측정법에 따라 큰 차이를 보인다. 또한 입자의 크기에 따라 상이한 흡수도를 나타낼 수도 있다. 일반적으로 평형팽윤에 도달하였을 때의 흡수도를 계산하며, 본 연구에서는 평균 입자크기 0.25mm의 시료를 사용하여 자유낙하법과 demanded wettability법으로 흡수도를 측정하였다.

Fig. 49에서는 연속식 공정과 비연속식 공정에서 제조된 HSPAN의 %PAN 함량에 따른 최대흡수도를 나타내었다. %PAN이 증가함에 따라 최대흡수도는 증가하는 경향을 보였으며, 두 공정에서 최대흡수도에서의 큰 차이는 보이지 않았다. 이에 반해 Fig. 50에서는 24% PAN의 SPAN을 연속식 및 비연속식 공정으로 가수분해하여 합성된 HSPAN의 알칼리 몰비에 대한 흡수도 변화를 나타내었는데, 연속식 방법의 경우에는 몰비 1.0, 비연속식 제조방법의 경우에는 몰비 0.8에서 최대흡수도를 나타내었으며, 두 공정간의 최대흡수도간에 큰 차이를 보이지 않았다. 연속공정의 경우 가수분해를 위해 NaOH를 첨가하기 전 수세하는 과정이 생략되기 때문에 그래프트 중합에 의한 불순물(AN 단량체, 저분자량의 단독중합체 및 그래프트 생성물, CAN 개시제와 질산 등)의 영향이 클 것으로 판단된다. 특히 개시제로 사용되는 금속양이온인 Ce^{4+} 이온의 경우, NaOH의 $-OH^-$ 이 $-CN$ 의 탄소원자를 친핵성 공격하는 것을 직접 방해할 것으로 판단되며, 이로 인해 연속 공정시 SPAN의 가수분해에 소요되는 NaOH의 양이 더 많아지는 것으로 생각된다. Castel 등은 전분계 고흡수제의 가수분해시 알칼리 농도가 증가함에 따라 흡수도가 증가하다가 NaOH/nitrile의 비가 약 1.7일 때 최대흡수도를 가지며, 이보다 높은 비율에서는 흡수도가 감소함을 보고하였다. 또한 NaOH/nitrile의 비율 변화시 용해성분의 양을 측정하여 OH^- 농도가 증가함에 따라 용해성분의 양도 증가하였으며, 이는 고분자 사슬의 절단에 의한 현상이라 생각하였다. 본 연구에서도 이와 유사한 경향이 나타났으며, 알칼리 농도가 증가할수록 가수분해가 일어나 흡수도가 증가하나 고분자 사슬의 절단 등의 현상에 의해 일정 농도 이상에서는 오히려 흡수도가 감소하는 것으로 생각된다.

24% PAN의 SPAN을 연속식 및 비연속식 공정으로 가수분해하여 합성된 HSPAN의 알칼리 몰비변화에 따른 질소 함량의 변화를 Fig 51에서 나타내었다. 기존의 알칼리 가수분해 조건인 NaOH/nitrile기 몰비 0.6에서는 충분히 가수분해가 일어나지 않았으며, 연속식의 경우에는 1.0, 비연속식의 경우에는 0.8몰비에서 평형치를 나타내었고, 각 공정의 질소 평형치는 유사한 값을 나타내었다.

이상의 흡수도는 증류수에 대한 것이었으나 실제 고흡수제가 활용될 때는 흡수되는 물이 순수하지 않고 각종 이온들을 함유하므로 실질적으로 염흡수도가 중요하다.

본 실험에서는 체액과 같은 염농도인 0.9% NaCl과 모의 소변을 사용하여 염흡수도를 살펴보고자 하였다. Fig. 52에서는 20% PAN의 SPAN을 연속식 공정으로 가수분해하여 합성된 HSPAN의 증류수, 0.9% NaCl, 모의 소변의 흡수도 변화를 나타내었다. 0.9% NaCl과 모의 소변의 흡수도는 거의 유사한 값을 나타내고 있으며 최대흡수도는 약 45배정도이다. 시판되는 기저귀(상품명: 하기스, 유한킴벌리)의 염흡수도가 약 40배 정도이므로 시판되는 고흡수제의 염흡수도와 거의 유사한 값이라고 할 수 있다. 또한 300배 이상인 증류수 흡수도에 비해 염용액의 흡수도는 현저히 낮음을 알 수 있다. 이러한 현상은 Flory의 이온 망상구조로 설명되어질 수 있다. Flory는 가교 고분자의 흡수도를 부여하는 요인을 고분자 전해질과 물과의 친화력 및 gel 내부의 가동 이온의 농도가 높아서 발생하는 침투압 등으로 설명하였고 흡수도를 억제하는 요인은 망상구조에 기인한 탄성 등으로 설명하였다. 이들의 기여도에 따라 흡수도가 결정된다. 그러므로 염용액의 흡수도 저하는 외부용액에 해리된 염이 존재할 때 고분자 전해질의 대이온의 활동도가 저하되므로 이온망상구조 내부로의 삼투압이 감소하기 때문이다.

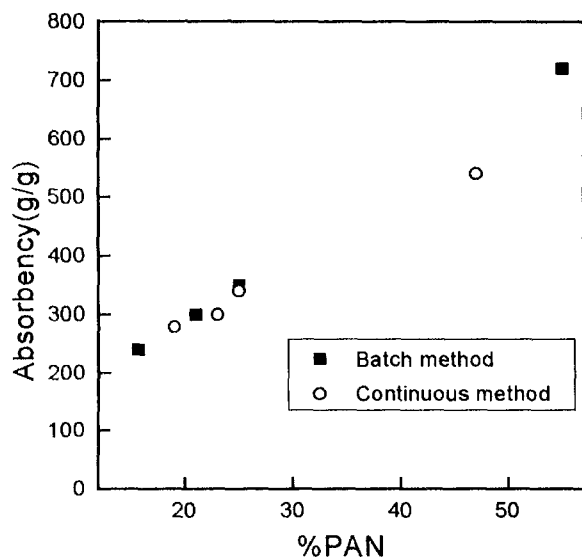


Fig. 49. Maximum absorbency of HSPAN as a function of %PAN.

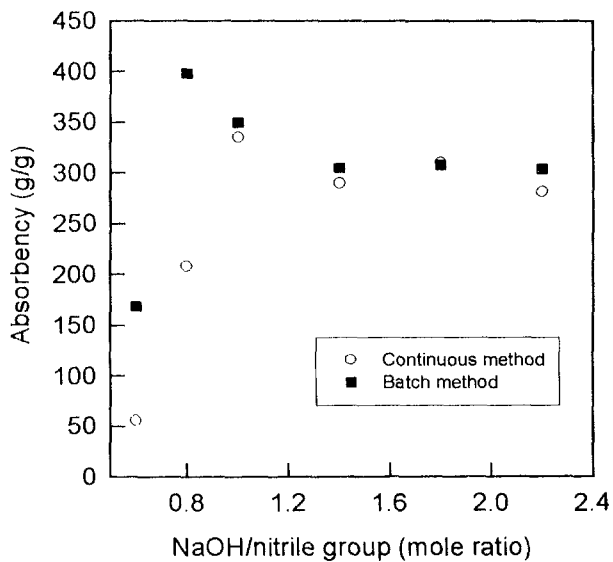


Fig. 50. Changes in the distilled water absorbency of HSPAN hydrolyzed at various alkali/nitrile group mole ratios (SPAN: %PAN=24).

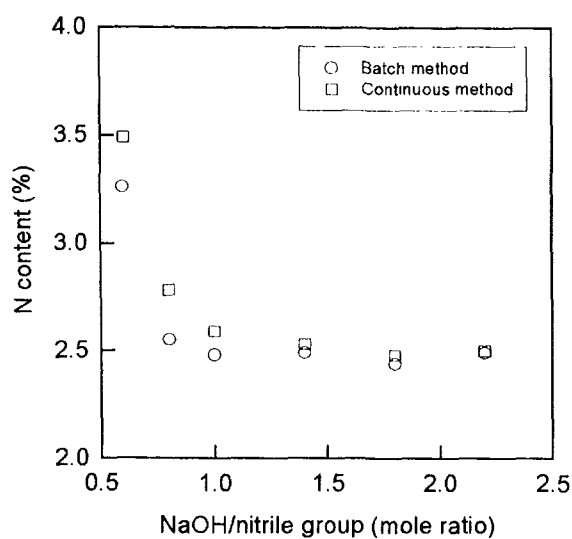


Fig. 51. Changes in the residual nitrogen content of HSPAN hydrolyzed at various NaOH/nitrile group mole ratios (SPAN: %PAN=24).

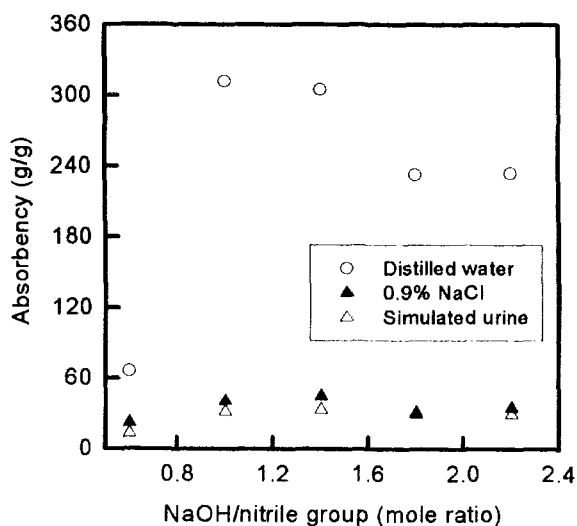


Fig. 52. Changes in the absorbency of HSPAN prepared by continuous method at various NaOH/nitrile group mole ratios (SPAN: %PAN=20).

(2) 보수력

Fig. 53은 연속 및 비연속식 공정에 의해 합성된 HSPAN의 가수분해전 SPAN의 %PAN에 따른 보수력의 변화이다. 연속 및 비연속식 공정에 의해 합성된 HSPAN은 %PAN에 따라서는 각 조성에서 거의 유사한 보수력을 나타내었다. 각각의 공정으로 합성된 HSPAN은 170G로 10분간 원심분리하였을 경우에 90%이상의 보수력을 나타내었고, 600G로 30분간 원심분리하였을 경우에는 약 70~80%의 보수력을 나타내 연속식 및 비연속식 방법에 의하여 제조되어진 HSPAN간의 보수력은 거의 유사한 경향을 나타내었다.

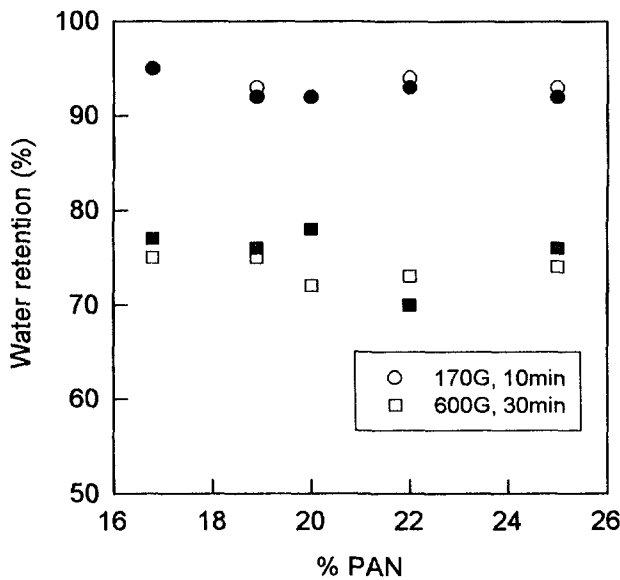


Fig. 53. Changes in the water retention of HSPAN prepared by batch and continuous method after centrifuging (continuous method; ○: 170G, 10min, □: 600G, 30min batch method; ●: 170G, 10min, ■: 600G, 30min).

(3) 흡수속도

24% PAN의 SPAN을 연속식 공정으로 가수분해하여 합성된 HSPAN의 알칼리 농도에 대한 흡수 거동의 변화를 Fig. 54에 나타내었다. 총 70분간의 흡수 중 약 80%는 30분 이내로 흡수되었으며, demanded wettability법에 의한 최대 흡수도는 각각 1.0, 1.4, 1.8, 2.2 및 0.6 몰비 순으로 감소하였고 이 결과는 자유낙하법에 의한 흡수도의 경향과 일치한다.

연속 및 비연속식 공정에 의해 합성되어진 HSPAN의 흡수거동을 비교하기 위하여 각 공정으로 합성된 HSPAN 중 최대흡수도가 유사한 HSPAN의 흡수거동을 Fig. 55에서 나타내었다. 초기의 흡수 거동은 연속식 공정의 경우 약간 빠른 경향을 나타내지만 시간이 경과할수록 연속 및 비연속식 공정의 흡수 경향은 거의 유사한 거동을 나타내고 있다. 연속식 공정으로 합성된 HSPAN이 초기에 흡수도가 증가하는 것은 SPAN을 건조하지 않고 직접 가수분해하므로 분자쇄가 비연속식의 경우보다는 팽윤된 상태에서 반응이 진행되기 때문이라고 생각된다.

Fig. 56은 연속식 공정에 의해 합성되어진 HSPAN의 알칼리 몰비에 대한 팽윤속도상수의 변화를 나타낸 것이다. 알칼리 몰비가 증가할수록 팽윤속도상수는 감소하는 경향이 나타났다. 이는 Castel 등이 친수기의 양을 고정시키고 알칼리 농도를 증가시켰을 때 흡수속도가 감소함을 보인 것과 유사한 결과이다. 그러나 가수분해가 충분히 일어났다고 생각되는, 1.0몰비이상에서는 팽윤속도상수의 편차가 매우 적으므로 흡수속도는 알칼리의 농도보다는 입자의 크기, 모세관 현상, gel blocking등의 물리적인 요인에 의해 더 크게 영향을 받을 것이라 생각된다.

Fig. 57에서 연속식 공정으로 합성된 HSPAN의 입자 크기에 따른 흡수거동의 변화를 나타내었다. 일반적으로 입자의 크기가 커지면 동일한 무게에 대하여 표면적이 줄어들게 되므로, 큰 입자일수록 흡수속도가 느리고, 또한 입자의 표면적이 클수록 흡수속도는 증가하지만 실제로는 표면적이 가장 큰 평균 입자 0.15 mm에서는 오히려 흡수속도가 감소하며 최대흡수도 또한 감소하는 현상이 나타났다. 이와 같은 결과는 작은 입자의 경우 표면에 겔이 형성되어 내부로의 흡수가 차단되는 gel blocking이 일어나기 때문이라 생각된다.

Fig. 58는 연속식 공정으로 합성된 HSPAN의 입자 크기에 따른 팽윤속도상수의 변화이다. 팽윤속도상수는 평균입자 0.25mm에서 가장 높아 이 경우 흡수속도가 가장 빠른 경향을 나타내었다.

Table 8에서는 연속식 및 비연속식 공정에 의해 합성되어진 HSPAN의 물성을 비교하여 나타내었다. %PAN이 24%인 SPAN을 연속식과 비연속식 공정에 의해 가수분해하여 합성된 HSPAN의 경우, 흡수도, 보수력 및 흡수거동면에서 거의 유사한 경향을 나타내었다. 그러므로 연속식 공정으로 HSPAN을 합성하여도 기존의 HSPAN과 유사한 물성을 가진 HSPAN을 합성할 수 있을 것을 확인하였다.

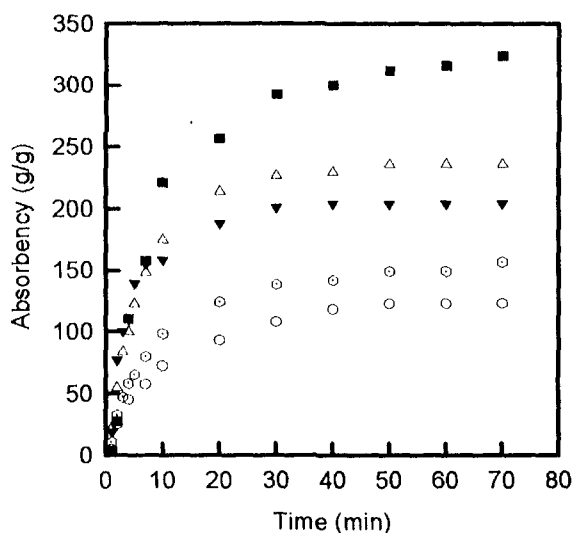


Fig. 54. Absorption behavior of HSPAN prepared by continuous method at various NaOH/nitrile group mole ratios (○: 0.6, ■: 1.0, △: 1.4, ▼: 1.8, ⊙: 2.2).

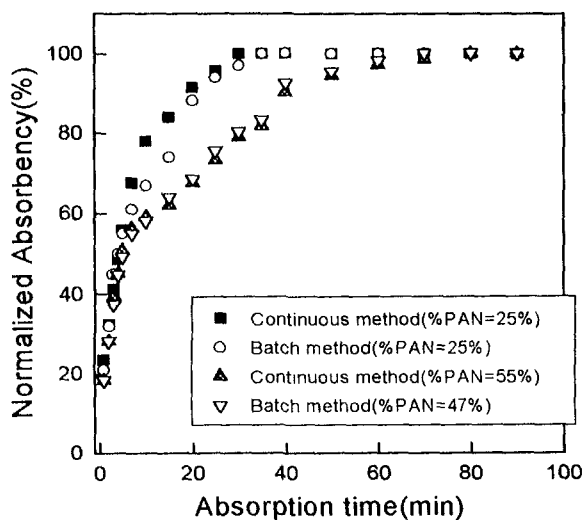


Fig. 55. Comparison of the absorption behavior of HSPAN prepared by batch and continuous method

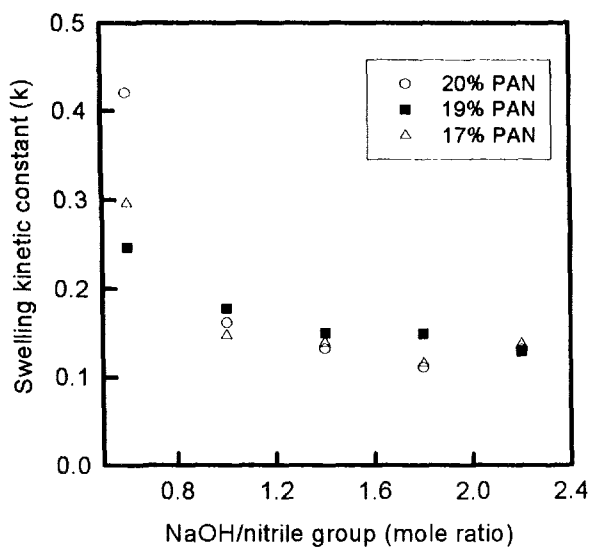


Fig. 56. Changes in the swelling kinetic constant(k) of HSPAN prepared by continuous method at various NaOH/nitrile group ratios(SPAN : %PAN= 20, 19, 17).

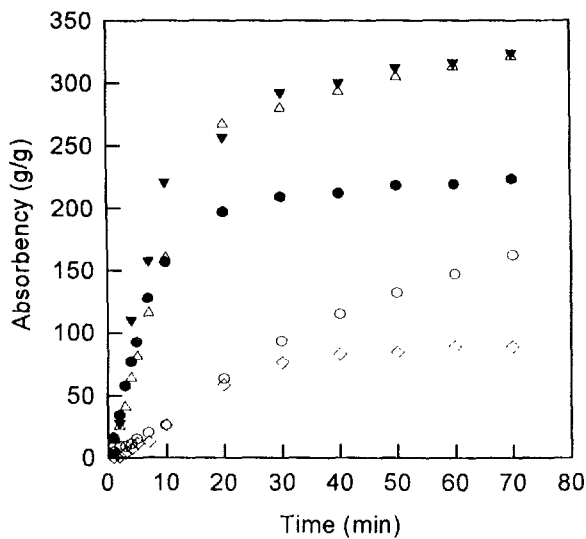


Fig. 57. Effect of particle size on the absorption behavior of HSPAN prepared by continuous method (○: 1.0, ●: 0.8, △: 0.48 ▼: 0.25, ◇: 0.15mm).

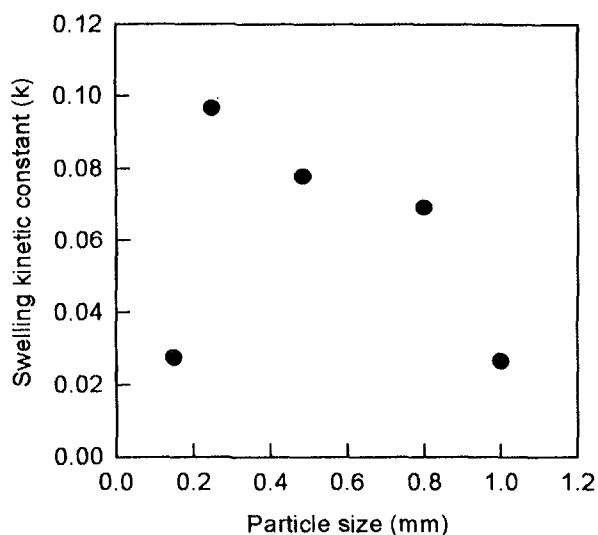


Fig. 58. Effect of particle size of the swelling kinetic constant(k) of HSPAN prepared by continuous method (SPAN: %PAN=24).

Table 8. Comparison of continuous and batch methods

	Continuous method	Batch method
Absorbency (g/g)	335	394
Optimum NaOH/nitrile group mole ratio	1.0	0.8
Water retention	170G : 93% 600G : 74%	170G : 92% 600G : 76%
Absorbency behavior	Similar behavior	
Swelling kinetic constant	1.49×10^{-1}	1.01×10^{-1}

나. ferrous ion-H₂O₂ 개시제를 사용한 연속식 공정

전분계 고흡수제 합성시, 라디칼 중합의 개시제는 CAN이 주로 사용되고 있으나 망간염이나 ferrous ion-H₂O₂, 방사선 등도 이용될 수 있다. 농업용 보수제는 토양내에 대량 살포되어지므로 가격면에서 저렴해야 한다. 그러나 현재 범용적으로 사용되는 CAN 개시제는 가격이 고가인 단점을 가지고 있으므로 자연계에 풍부한 ferrous salt를 사용한다면 가격면에서 잇점을 갖게 될 것이라 생각된다. ferrous ion-H₂O₂를 이용한 전분개시기구에 대한 연구는 1970년대 Fanta 등에 의해 최초로 보고되어졌으며 과산화수소와 Fe²⁺이온의 산화환원반응에 의해 라디칼이 형성되어 전분을 개시함으로써 이루어진다.

본 실험에서는 ferrous ion-H₂O₂ 개시제를 사용하여 %PAN이 약 26%인 SPAN을 합성하였으며, 그 특성을 아래와 같다.

Table 9. Characterization of SPAN by ferrous ion-H₂O₂ as initiator.

% PAN	Grafting efficiency (%)	Molecular weight	Grafting frequency (AGU/graft)
25.8	80	68,000	1200

CAN을 사용하여 개시한 SPAN은 grafting efficiency가 90%이상으로 나타나고 있으나 ferrous ion-H₂O₂ 개시제를 사용한 경우에는 약 80%로 나타나 CAN 사용시 보다 homopolymer가 많이 생성됨을 알 수 있었다. 또한 분자량의 경우에도 범용적으로 사용되는 CAN을 개시제로 사용하는 경우보다 낮게 나타났다. SPAN을 가수분해하면 PAN쇄의 니트릴기는 알칼리 금속 카르복실레이트기 및 카르복시 아미드로 바뀌며 이의 비율은 2:1 정도이고, 부산물로 암모니아 기체가 발생한다. 가수분해의 완료시기는 반응물의 색변화로 알수 있는데 가수분해 초기에는 PAN쇄의 니트릴기가 히드록시 이온의 작용으로 공액정도가 높은 naphthylidine 유사구조를 형성하기 때문에 반응물 질은 적갈색을 띠게되며 반응이 진행됨에 따라 담황색으로 변하고 다시 무색으로 변한다. 본 실험에서 사용된 연속공정은 SPAN의 수세, 건조과정이 생략되므로 가수분해시 반응조내에 개시제로 사용된 Fe³⁺이온이 그대로 잔존하게 된다. Fe³⁺이온은 공기가 제거된 물이나 공기가 제거된 OH⁻의 묽은 용액과는 거의 반응하지 않으나 뜨거운 NaOH 용액에서는 산화되어 적갈색의 Fe(III) 과산화물(Fe₂O₃·H₂O)을 형성하게 된다. 그러므로 ferrous ion-H₂O₂ 개시제를 사용하여 SPAN을 합성하고 연속적으로 가수분해할 경우 색변화로 반응의 완결시기를 판단하는데는 어려움이 있다. ferrous ion-H₂O₂ 개시제를 사용하여 합성한 SPAN의 가수분해시간에 따른 고흡수제의 질소함

량의 변화를 Fig. 59에 나타내었다. 가수분해전의 SPAN의 질소함량은 약 6.8%이며 가수분해시간이 증가할수록 질소함량은 점차 감소하여 반응시간 90분부터 평형치에 이르고 있으며 이러한 결과는 CAN 개시제로 합성한 SPAN의 가수분해시간과도 유사한 결과이다. 또한 가수분해시간이 증가할수록 질소함량이 감소되므로 SPAN내의 니트릴기가 카르복시아미드를 거쳐 카르복실레이트로 되는 반응이 더 많이 진행됨을 알 수 있다.

질소함량분석으로부터 HSPAN의 화학적 변화를 정량적으로 알 수 있으며, ferrous ion- H₂O₂ 개시제를 사용하여 26% PAN의 SPAN을 합성하고 이를 연속적으로 가수분해하여 합성된 HSPAN의 알칼리 몰비 변화에 따른 질소 함량의 변화를 다음에서 나타내었다.

Table 10. Nitrogen contents of HSPAN by ferrous ion-H₂O₂ as initiator

NaOH/nitrile group mole ratio	N%	Carboxamide: Carboxylate
0.6	5.3	0.29
1	3.5	0.95
1.4	2.6	1.62
1.8	2.32	1.94
2.2	2.29	1.98

가수분해하기전의 SPAN (%PAN=24)의 질소함량은 6.8%이며, 기존의 알칼리 가수 분해 조건인 NaOH/니트릴기 몰비 0.6에서는 5.3%, CAN 개시제 사용시 최대흡수를 나타내었던 1.0 몰비에서는 3.5%의 질소함량을 나타냈다. 이로부터 생성된 카르복시 아미드기의 함량을 추측할 수 있으며 이를 카르복실레이트기와 카르복시아미드기의 비로 나타내면 0.6 몰비에서는 0.29, 1.0 몰비에서는 0.95로 나타난다. 앞에서 기술한 바와 같이 일반적으로 가수분해시 생성되는 카르복실레이트기와 카르복시아미드기의 비는 약 2:1로 알려져 있다. 이를 기준으로 환산하면 각각 14%와 47% 정도의 가수분해가 진행되었다고 할 수 있으므로 기존의 알칼리 몰비에서는 충분히 가수분해가 일어나지 않았다고 생각된다. 최대 흡수도를 나타내고 있는 1.8몰비에서는 2.32% 질소함량을 나타내며 카르복실레이트기와 카르복시아미드의 비로 나타내면 1.94로 약 97%의 가수분해가 일어났다고 할 수 있다.

Fig. 60은 ferrous ion-H₂O₂ 개시제를 사용하여 합성한 SPAN의 가수분해시간에 따른 고흡수제의 흡수도의 변화이다. 가수분해시간이 증가할수록 흡수도는 증가하는 경향을 나타내고 있으며 반응시간 90분에서 최대 흡수도를 나타내고 있다. 그러나 반응시간이 더 길어지면 흡수도가 감소하는 현상이 나타났으며 이는 고분자쇄의 절단에 의한 현상이라 생각된다. 이상의 결과들로부터 ferrous ion-H₂O₂ 개시제를 사용하여 합성한 SPAN의 연속적으로 가수분해하여 고흡수제의 합성할 수 있는 가능성을 확인하였다.

기술한바와 같이 Fe⁺³ 이온은 고온의 알칼리용액과 반응하여 적갈색의 산화물을 형성하기 때문에 ferrous ion-H₂O₂ 개시제를 사용하여 연속적으로 가수분해할 때 좀 더 과량의 알칼리 용액을 요구하리라 생각된다. Fig. 61에서 ferrous ion-H₂O₂ 개시제를 사용하여 합성한 SPAN의 알칼리 몰비에 따른 흡수도의 변화를 나타내었다. 알칼리 농도가 증가할수록 흡수도는 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 CAN 개시제로 합성한 SPAN(%24)이 알칼리 몰비 1.0에서 최대 흡수도를 나타내었으나 ferrous ion-H₂O₂ 개시제를 사용하여 합성한 SPAN(%26)의 경우에는 알칼리 몰비 1.8에서 최대 흡수도를 나타내 좀 더 과량의 알칼리가 요구됨을 알 수 있었다. 이는 알칼리의 일부가 Fe⁺³ 이온과 반응하여 침전이 일어나기 때문이라 생각된다. 또한 CAN으로 개시한 경우에는 최대 흡수도가 300이상으로 나타났으나 ferrous ion-H₂O₂ 개시제를 사용한 경우는 약 240으로 흡수도가 낮게 나타났다. 0.9% NaCl 용액의 최대 흡수도는 알칼리 몰비 1.8에서 약 32배로 나타났다.

Fig. 62는 ferrous ion-H₂O₂ 개시제를 사용하여 합성한 SPAN의 알칼리 몰비에 따른 흡수 거동의 변화이다. demand wettability법에 의한 최대 흡수도는 1.8, 2.2, 1.4, 1.0 및 0.6 몰비 순으로 감소하였으며 최대 흡수의 80%는 20분 이내로 흡수되었다. 이러한 현상은 CAN 개시제로 합성한 고흡수제의 특성과 유사하다.

이상의 결과를 통해 ferrous ion-H₂O₂ 개시제를 사용하여 그래프트 공중합체를 합성하고 이를 연속적으로 가수분해하여 고흡수제를 합성할 수 있음을 확인하였다.

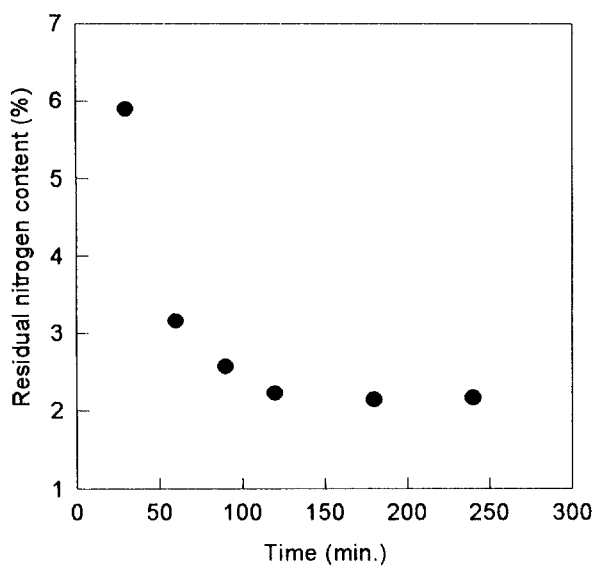


Fig. 59. Changes in the residual nitrogen content of HSPAN with hydrolysis time.

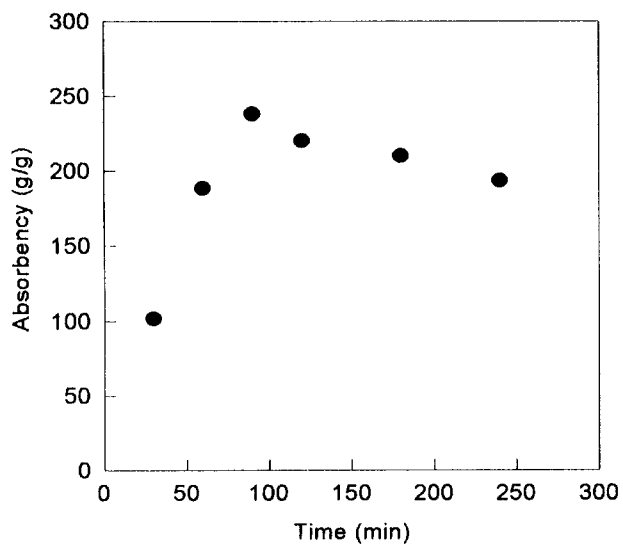
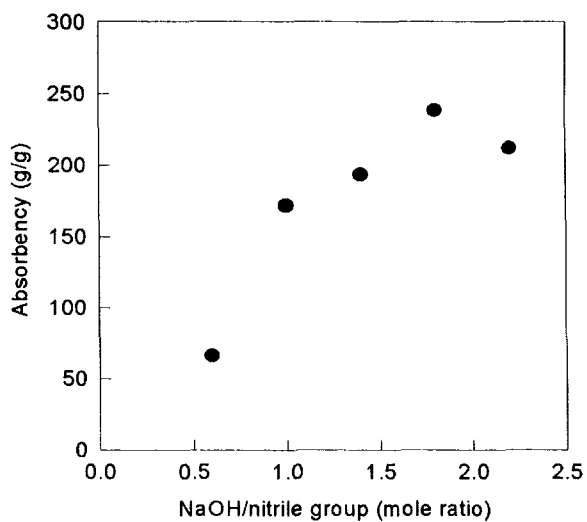
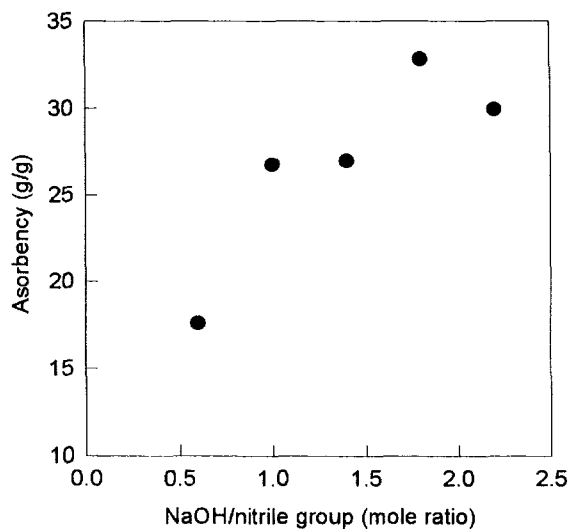


Fig. 60. Changes in the absorbency of HSPAN with hydrolysis time.



a) distilled water



b) 0.9% NaCl solution

Fig. 61. Changes in the absorbency of HSPAN with NaOH/nitrile group mole ratios.

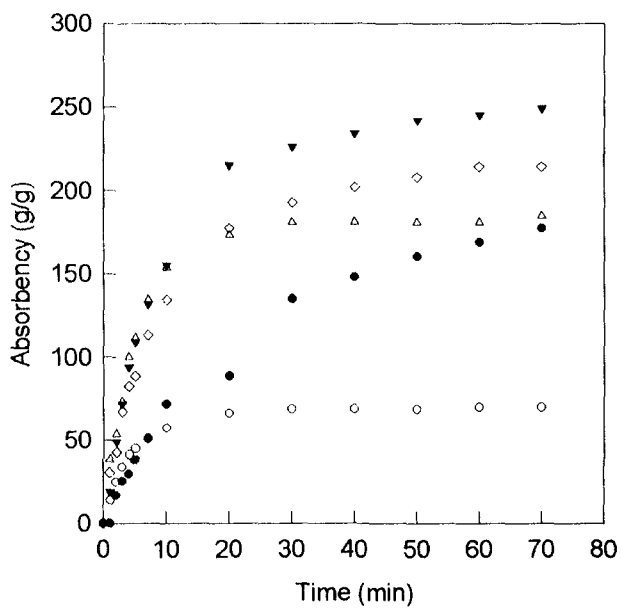


Fig. 62. Absorption behavior of HSPAN at various NaOH/nitrile group mole ratios (○: 0.6, ●: 1.0, △: 1.4, ▼: 1.8, ◇: 2.2).

제4절 HSPAN의 가교반응

1. 제조 및 실험 방법

가교된 HSPAN(x-HSPAN)을 합성하는데 있어 가교반응시기와 가교 반응시 사용된 가교제의 농도에 따른 효과를 관찰하고자 다음과 같이 중합 전, 중합 후 및 가수 분해 후에 가교제를 사용하였다.

가. 중합 공정 전 가교

교반기, 질소 주입관, 냉각기, 온도계 등을 장치한 4구 반응조에 질소가스를 주입하면서 건조된 전분 10g을 넣고 190ml의 증류수를 가하여 농도를 5%로 하였다. 이를 위의 방법과 동일하게 호화시킨 후 40℃까지 냉각하였다. 여기에 NaOH/AGU의 물비가 0.3이 되도록 NaOH 수용액을 첨가하여 pH 10정도에서 5분간 교반시켰다. 가교제는 전분의 무게에 대하여 0~20% 첨가하여 40℃에서 4시간 반응시켰다. 그래프트 공중합은 산성 조건하에서 반응하기 때문에 이에 염산 용액 일정량을 가하여 pH를 5~7정도로 한 후 위의 방법에 따라 그래프트 공중합시켰다.

나. 중합 공정 후 가교

제조된 SPAN 10g을 152ml의 증류수에 첨가하여 위의 방법과 동일한 방법으로 가교 반응을 수행한 후 200ml의 메탄올로 2회 수세, 여과한 후 건조하였다.

다. 가수 분해 후 가교

500ml 비이커에 200ml 증류수를 가한 후 알칼리 수용액으로 pH10 정도 되게 하였다. 가교제를 첨가하여 용해시킨 후 1g HSPAN을 첨가하여 40℃에서 4시간 반응시켰다. 반응 후 300ml 메탄올로 2회 수세 여과 후, 건조하였다.

라. 적외선 분광 분석

가교된 전분의 구조변화를 살펴보기 위하여 FT-IR spectroscopy로 분석하였으며, wavenumber는 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$, scan 횟수는 64회로 측정하였다. 가교제(epichlorohydrin) 첨가량 0, 3, 5, 10, 30%로 가교된 전분을 60℃ 진공오븐에서 24시간 건조한 후 KBr을 이용하여 pellet을 제조하여 측정하였다.

마. X-Ray diffraction 분석

가교된 전분(powder)에 대한 x-ray diffraction은 General Area Detector Diffraction System(GADDS, BRUKER, Germany)를 이용하였으며, Power는 40kV, 30mA, Distance는 100mm, Beamtime 120 sec으로 하여 실온에서 측정하였다.

사. ^{13}C NMR spectroscopy 분석

가교하지 않은 전분과 가교된 전분을 JNM-MY60(JEOL, Japan)을 이용하여 solid(powder) 상태로 측정하였다.

아. 가교도

Hamerstrand 등의 방법에 따라 가교후의 전분을 3회 수세하여 미반응 ECH를 모았다. 상청액중의 5~20ml를 2N NaOH 1ml를 가하여 마개를 막은 후 95°C에서 1시간 처리한 후 상온에서 냉각시켰다. 1ml의 10N 황산, 5ml의 0.1M sodium periodate 및 5ml의 1.0M sodium arsenite 첨가하고 총 50ml로 희석한 후 10분간 암소에 보관하였다. 위의 용액중의 1ml를 취하여 10ml의 chromotropic acid용액과 혼합하여 100°C에서 30분간 발색시켰다. 상온에서 냉각 후 분광광도계로 570nm에서 흡광도를 측정하여 미리 구한 검량선으로부터 잔류 ECH함량을 구하였다.

자. 전분의 용해도 및 팽윤력

Schoch 방법을 약간 변화시켜 다음과 같이 측정하였다. 전분 1g와 물 30ml를 원심 분리 bottle에 담아 잘 분산시킨 다음 80°C에서 1시간 가열한 후 3000rpm에서 1시간 원심 분리하였다. 상청액은 110°C에서 건조하여 항량 무게(A)를 측정하여 아래 식에 의하여 용해도를 구하였으며, 침전물의 무게(B)로부터 팽윤력을 계산하였다.

$$\text{용해도 (\%)} = \frac{A \times 100}{\text{시료의 무게 (g)}}$$

$$\text{팽윤력} = \frac{B \times 100}{\text{시료의 무게} \times (100 - \text{용해도})}$$

차. 가교 전분의 점도

시료를 약 5% slurry로 만들어 30°C에서 Brookfield viscometer (모델명: RVF 100377)로 R.V 6에서 10rpm으로 측정하였다.

카. 가교된 HSPAN의 특성

흡수도, 흡수속도, 팽윤 속도 상수 및 보수력은 위와 동일한 방법으로 측정하였다. 겔강도 측정법은 아직 표준화된 방법이 없기 때문에 다음과 같은 방법을 사용하여 측정하였다. 원통형 cylinder의 밑부분에 mesh 325(45 μm)의 sieve를 고정시키고 흡수시킨 HSPAN을 일정량 넣고 Instron compression load cell로 일정위치까지 하강시켰다. 흡수된 물이 유실되면서 load cell로 측정되는 하중이 감소하므로 이때 나타나는 최대하중으로 겔강도를 비교하였다.

2. 결과 및 고찰

전분계 고흡수제는 천연상태에 풍부한 전분을 matrix로 하므로 가격이 저렴하고 환경친화적인 고분자이며, 흡수력 또한 우수한 편이나 낮은 겔강도와 흡수속도로 인해 실제 용도가 한정되어 농업, 원예 등의 분야에서 일부 사용되고 있다. 전분계 고흡수제는 그래프트 공중합시에 PAN쇄의 macroradical간 혹은 전분 radical과 PAN쇄의 macroradical간의 연쇄이동에 가교의 가능성과 가수분해물의 수용액을 140℃이상의 고온에서 가열, 건조하면 흡수도가 현저히 감소함으로써 가열, 건조에 의한 가교 가능성을 제시한 보고 등으로 자체내의 가교 가능성들이 제시되고 있으나 이러한 부반응에 의한 가교 정도는 매우 낮으므로 별도의 가교제를 사용하여 가교시키는 연구가 진행되고 있다.

전분계 고흡수제에 대한 가교화 반응의 연구는 가교 가능한 site를 가진 공단량체를 사용하여 중합하는 방법과 고분자와 가교제를 반응시키는 방법 등이 사용되고 있다. 전분과 polyacrylic acid 중합계에서 methylene bisacrylamide(MBAA), trimethylol propanetriacrylate 및 ethylene glycol diacrylate 등의 가교 가능한 단량체와 공중합한 보고가 있으며, Castel 등은 공중합시 가교 site로 작용할 수 있는 trimethylamino-ethylacrylate chloride(CMA) 와 methylene bisacrylamide를 그래프트 공중합하여 팽윤거동을 살펴보았다.

전분의 가교결합을 위해 흔히 쓰이는 가교제로는 전분에 많이 사용되는 가교제로서는 포스포러스 옥시클로라이드, 무수아디프산, sodium trimetaphosphate, 에피클로로히드린 등이 있으나, 이 중에서 에피클로로히드린이 가장 효과적인 가교제로 알려져 있으며, 또한 Chamber 등은 전분계 고흡수제에 epichlorohydrin을 가교시킬 때 보수력의 향상 및 gel blocking과 dust content의 감소 등의 효과를 보고하였다.

가. 가교결합 반응

I.K. Huang 등은 poly(acryloyl hydroxyethyl starch) microsphere를 제조하여 microsphere의 dynamic swelling 거동에 대한 가교의 효과를 다음과 같이 설명하고 있다(Fig. 63). 비팽윤된 상태에서 가교도가 높은 구조는 가교도가 낮은 구조에 비해 pore size(space)가 더 작으며, 후자의 경우 crosslink-points간 더 많은 chain folding이 존재하기 때문에 chains의 불규칙한 배열을 낳는다. 그러므로 물은 가교도가 낮은 구조에서 더 빠르게 스며들어서 이동하게 된다. 그러므로 가교밀도가 증가할수록 초기 팽윤속도는 감소한다. 그러나 물이 구조를 fully swollen state로 확장시키기 위해서는 microsphere 내부의 모든 가능한 공간을 점령해야 한다. 그러므로 가교도가 높은 구조에서 제한적인 공간 때문에 팽윤명형에 이르는 시간이 더 빠르다. 이에 반해, 가교도가 낮은 구조에서는 팽윤과정동안 물이 우선 folded chains

과 반응해서 folded chains의 unfolding, rearrangement, rotational movement 등을 일으켜야 하며, microsphere가 팽윤함에 따라 초기에 folded chains에 의해 차지되어 있던 공간을 점령해야 한다. 그러므로 팽윤평형에 이르는 시간은 가교밀도가 낮은 구조에서 더 느리다. 그리고 내부공간에서의 차이에 의해 가교밀도가 낮을수록 팽윤도는 높아지게 된다.

그러므로 적당한 가교제를 사용하면 농업용 전분계 고흡수제의 단점인 낮은 흡수 속도와 겔강도, 보수력을 향상시킬 수 있으며, 이때 흡수도는 감소하게 된다.

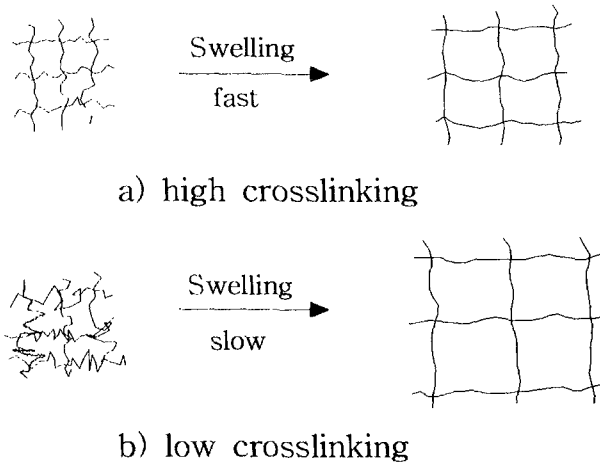
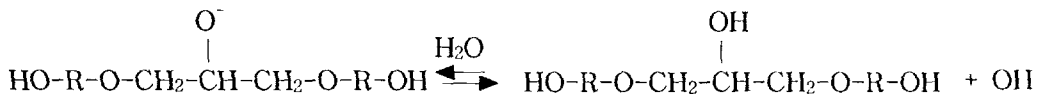
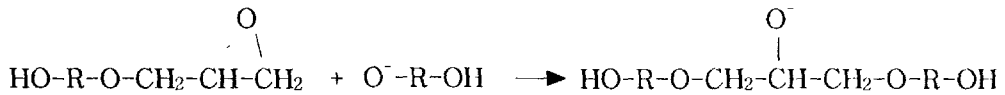
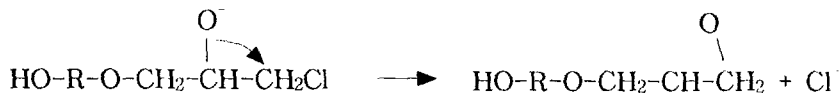
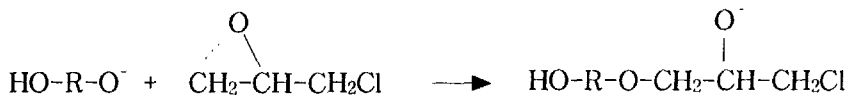
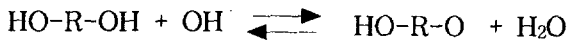
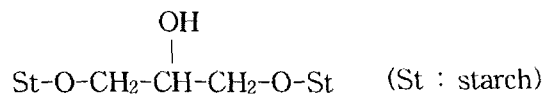


Fig. 63. The difference of swelling rate between lowly- and highly- crosslinked structures.

한편, epichlorohydrin은 활성수소를 가진 화합물과 반응하여 고리열립첨가물을 만들고, 페놀 또는 유기산의 금속염과 반응하여 글리시딜에테르 혹은 에스테르를 만들 수 있으며, epichlorohydrin이 dihydroxy compound와 알칼리 조건하에서 반응하여 글리시딜 에테르를 형성하는 과정은 다음과 같이 나타낼 수 있다



Lars Holmberg 등에 의하면, epichlorohydrin이 알칼리 조건하에서 polysaccharide와 반응을 하면 먼저 glycosyl 잔기와 그들의 치환그룹에 있는 hydroxy group과의 반응에 의해 2,3-epoxypropyl ether가 형성되고, epoxide가 water 혹은 인접한 hydroxy group과의 반응에 의해 개환된다고 하였다. 이때 인접한 hydroxy group은 같은 glycosyl 잔기의 것일 수도 있고, glycosyl 잔기에 있는 치환체의 것일 수도 있으며, 또한 interchain glycosyl 잔기 혹은 이 chain 잔기의 치환체의 것일 수도 있다. 이때는 chain간의 가교가 일어난다고 하였으며, 가교에 의한 구조는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

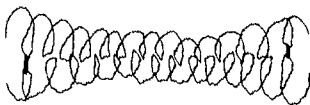


한편, epichlorohydrin을 이용하여 전분을 가교시킬때 전분의 구조가 가교결합에 의해 고정(setting)될 것이기 때문에, 가교반응을 시키는 시기에 따라 전분계 고흡수제의 흡수성이 상이할 수 있다. 그러므로 먼저 전분을 epichlorohydrin을 이용하여 가교시킨 후, ^{13}C NMR, X-ray, FT-IR을 이용하여 가교반응이 전분의 구조에 미치는 영향을 살펴본다. 그리고 가교제의 첨가량과 첨가시기가 흡수거동에 미치는 영향을 살펴보기 위해, 그래프트 중합전, 그래프트 중합후 그리고 가수분해 시킨 후 가교제와 반응시키는 방법들을 비교하고자 하였다.

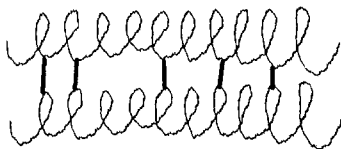
나. 가교반응에 의한 전분의 구조변화

전분이 물의 존재하에서 가열되면 gelatinization이라 불리는 비가역적인 order-disorder transition이 일어나게 된다. 이때 전분 granule은 물을 흡수하여 팽윤하게 되고, 결정화도가 감소하게 되며 복굴절이 사라진다. gelatinization 과정 동안 팽윤과 함께 일어나는 결정화도의 감소는 wide-angle X-ray scattering을 통해 확인할 수 있고, DSC를 이용하여 정량적으로 분석할 수 있으며, 복굴절의 손실은 결정화도보다 더 일찍 손실되기 시작해서 더 빨리 사라진다고 하였다. 또한 Cooke 등은 double helix content를 측정하기 위해 NMR을 사용하기도 하였는데, gelatinization 동안 결정화도와 분자배향이 상당정도 손실되는 것을 관찰하였다.

Yves Dumoulin 등은 native amylose starch granule을 epichlorohydrin으로 가교시켜 X-ray와 FT-IR을 이용하여, 가교에 의한 구조의 변화를 관찰하였다. 이들에 의하면, 가교반응시 먼저 알칼리 medium에서 호화가 일어나 amylose starch granule의 초기배향이 부분적으로 혹은 완전하게 파괴된다. 그리고 공유결합에 의한 가교반응과 건조과정에 의해 새로운 형태의 배향과 구조가 나타날 수 있다. 가교밀도의 증가, 즉 epichlorohydrin과의 반응에 의해 glyceric bridges가 증가하게 되면 chain의 mobility를 억제해서 초기의 배향된 구조(double helix)의 형성을 방해하게 되어 새로운 형태의 X-ray diffraction pattern이 나타나게 된다고 하였다. 또한 가교밀도가 낮은 경우 chain간 수소결합이 잘 일어나게 되어서 double helix의 형성이 더욱 용이하여 free water와 반응할 수 있는 hydroxy group의 수가 감소하지만, 가교밀도가 높은 경우 chain간 glyceric bridges에 의해 rigid network가 형성되어 free water의 penetration이 더 용이하며, 이로 인해 팽윤이 더욱 용이해진다고 하였다. (Fig. 64)



a) low crosslinking degree : most contracted network and high hydrogen-bonding



b) high crosslinking degree : much more interchain glyceric bridges, hydrogen bonding is hindered, more expanded and more disordered network

Fig. 64. Hypothetical representation of the covalent and H-bonding stabilization of cross-linked starch for low(a) and high(b) cross-linking degree.

이상에서 보는 바와 같이, 전분은 호화와 가교반응에 의해 그 구조가 변형될 수 있으며, 이후의 중합 및 가수분해에 의한 고흡수체의 흡수거동에도 큰 영향을 미칠 수 있다. 그러므로 호화된 전분을 epichlorohydrin으로 가교반응시켜 X-ray, FT-IR, NMR spectra를 통해 구조변화를 살펴보고자 하였다.

1) FT-IR 분석

Y. Dumoulin 등은 epichlorohydrin으로 가교된 amylose starch의 FT-IR spectra를 분석하여 가교밀도에 따른 전분의 hydration state에 대해 연구하였다. 그에 따르면, 가교밀도가 증가할수록 물과 polymer의 -OH group의 stretching vibration mode에 의한 3360cm^{-1} 에서의 peak이 더 broad 해 지고, 물분자의 vibration mode에 기인하는 staggered band가 1000cm^{-1} 이하에서 나타나며, 물분자의 vibration mode와 bending mode의 combination의 효과로 2200cm^{-1} 에서 broad profile이 나타난다고 하였다.

본 연구에서 사용된 가교제 첨가량에 따른 전분의 FT-IR spectra는 Fig. 65에 나타내었으며, Y. Dumoulin등과 유사한 경향을 나타내었다. 또한 2925cm^{-1} (CH_2 asymmetric and symmetric stretching), 1454cm^{-1} (CH_2 bending), 1413cm^{-1} 및 1365cm^{-1} (CH bending), 1336cm^{-1} (C-OH bending)에서의 peak이 intensity가 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 가교제로 사용된 epichlorohydrin에 의한 glycidyl linkage와 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{OH})-$ 의 효과로 생각된다.

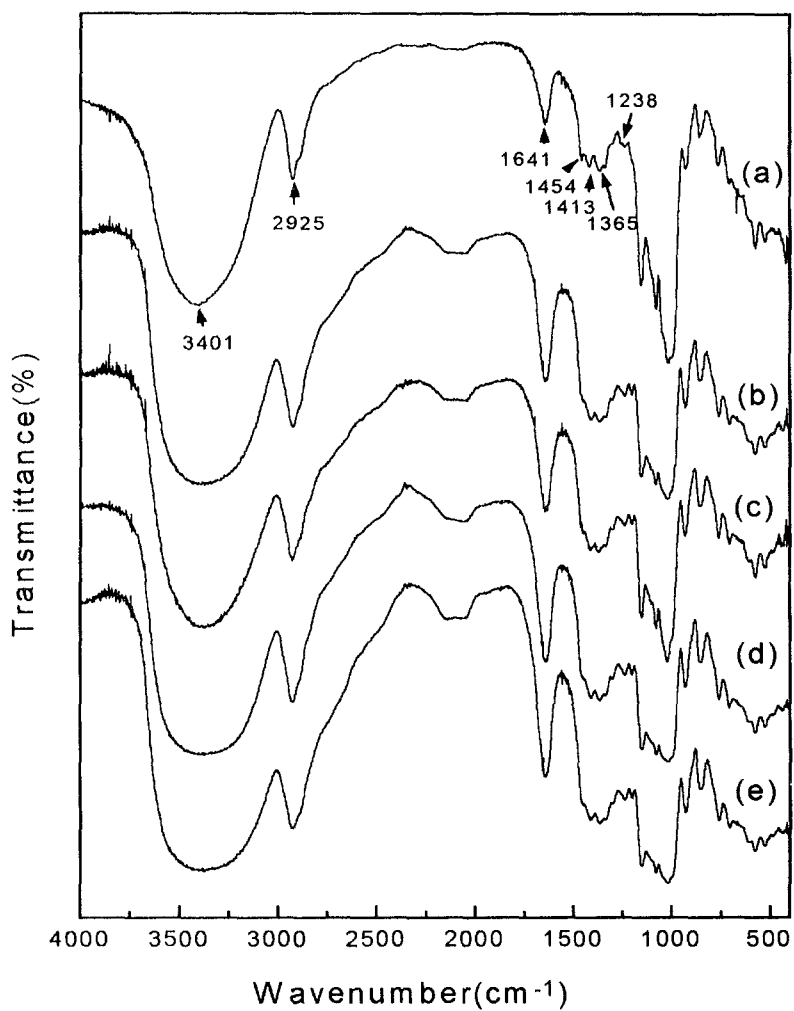


Fig. 65. Typical FT-IR spectra of crosslinked starch. (a : 0%, b 3%, c : 5%, d : 10%, e : 30%)

2) X-ray diffraction 분석

Yves Dumoulin 등에 의하면 native amylose starch의 경우 2θ 값이 $19.5\sim 20.5^\circ$ (distance 5.16\AA)와 $23.5\sim 24^\circ$ (4.49\AA) 부근에서 2개의 peak이 나타나는데, 전자는 double helix, 후자는 수소결합에 의해 안정화된 helix coil과 관계가 있다고 하였다. 또한 4.49\AA 의 peak은 broad해지고 5.16\AA 의 peak은 사라지는 반면 $6.94\sim 7.34\text{\AA}$ 부근에서 새로운 peak이 나타나는 것을 관찰하였는데, 이는 V-type single helix와 관련이 있으며, V-type single helix는 결정영역과 비결정영역 모두에 존재한다고 하였다.

이번 연구에서 사용된 native corn starch와 가교된 starch에 대한 x-ray diffraction pattern은 Fig. 66에 나타내었다. native corn starch에 대해서 살펴보면 각각 23° , $17.2\sim 18.2^\circ$, $14.9\sim 15.4^\circ$ 부근에서 세 개의 peak이 나타난다. 그림에서 알 수 있듯이 가교제를 10%, 30% 첨가한 전분의 x-ray pattern의 경우 세 개의 peak이 사라지거나 broad해지고, 새로운 peak이 $12.6\sim 13.6^\circ$ 부근에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한 결정화도의 측면에서도 native corn starch에 비해 상당히 감소하였다는 것을 알 수 있다. 이는 전분의 3차원적인 구조가 호화 및 가교반응, 건조과정에 의해 물리적, 화학적으로 변형되었다는 것을 의미한다.

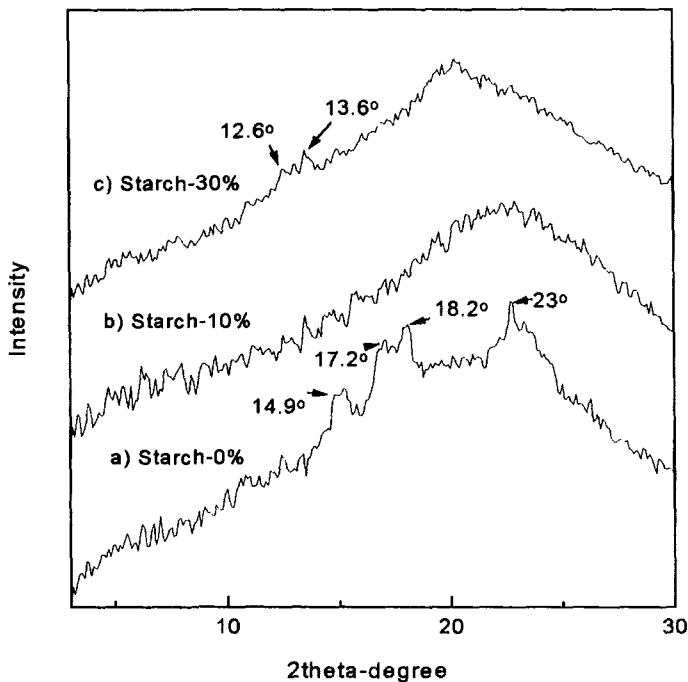
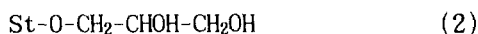
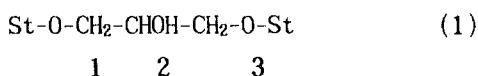


Fig. 66. X-ray diffraction pattern for native and crosslinked starch of various crosslinking degrees.

3) ^{13}C NMR 분석

가교된 전분에 대한 ^{13}C NMR를 Fig. 67에 나타내었다. 가교되지 않은 전분의 경우 각각 101.606ppm, 81.076ppm, 71.153ppm, 59.615ppm에서 네 개의 peak이 나타났다. 여기서 101.606ppm의 peak은 전분의 C1, 81.076ppm의 peak은 C4, 59.615ppm의 peak은 C6에 해당하며, 71.153ppm의 peak은 C2, C3, C5이 중첩되어 나타난 것이다. 그렇기 때문에 각 peak의 intensity는 대략 1:3의 비율을 갖는 것을 볼 수 있다. 또한 101.606ppm에 비해 81.076ppm의 peak이 현저히 작게 나타나는데, 이는 native corn starch의 amylose와 amylopectin의 비율에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 native corn starch의 경우 amylose와 amylopectin의 비율이 3:7정도이며, amylopectin의 경우 amylose의 C6 위치에서 α -1,6-glucocidic linkage을 이루고 있는데, 이때의 -O-C-O-에 의해 101.606ppm의 peak이 더 두드러지게 나타나는 것으로 생각된다.

한편 첨가된 가교제의 양이 증가함에 따라 각각의 peak의 intensity가 더 커지고 있다는 것을 알 수 있으며, 특히 101.606ppm과 81.076ppm의 peak이 더욱 뚜렷하게 나타난다. Lars Holmberg⁵⁾ 등에 의하면, epichlorohydrin이 알칼리 조건하에서 polysaccharide와 반응을 하면 먼저 glycosyl 잔기의 hydroxy group과의 반응에 의해 2,3-epoxypropyl ether가 형성되고, epoxide가 water 혹은 인접한 hydroxy group과의 반응에 의해 개환된다고 하였다. 이때 인접한 hydroxy group은 같은 chain내의 glycosyl 잔기의 것일 수도 있고, interchain glycosyl 잔기일 수도 있다. 그러므로 다음과 같은 두가지의 구조가 형성될 수 있다.



(1)의 경우 interchain glycosyl 잔기와의 반응에 의해 전분 chain간 가교가 일어난 것이고, (2)의 경우 물과의 반응에 의해 가교가 일어나지 않은 구조이다.

위에서 알 수 있듯이 81.076ppm에서의 peak이 더욱 뚜렷하게 나타나는 것은 전분의 C1과 C4간 glycidyl linkage와 유사한 반응이 전분과 epichlorohydrin간에 일어나기 때문이다. 59.615ppm의 peak의 경우 가교제 첨가에 의해 더 broad 해진 것을 볼 수 있는데, 이는 (2)의 경우와 같이 물과의 반응에 의해 -CH₂OH group이 형성되어 전분의 C6과 overlap되어 나타난 효과라고 생각된다. 마찬가지로 71.153ppm의 peak 또한 (1)과 (2)의 경우에서 볼 수 있듯이 2번의 -CHOH-의 증가에 기인한다고 생각된다.

가교된 전분의 ^{13}C NMR spectra에서 눈여겨 볼 것은 100ppm과 90ppm 사이에서 broad하

게 확장된 부분이 있는데, 이는 결정영역이 비결정영역으로 구조가 변하면서 나타난 결과이다. 이는 X-ray diffraction pattern에서도 확인된 바와 같이, 호화와 가교반응 및 건조과정의 영향으로 결정화도가 상당히 떨어지는 것과 일치한다.

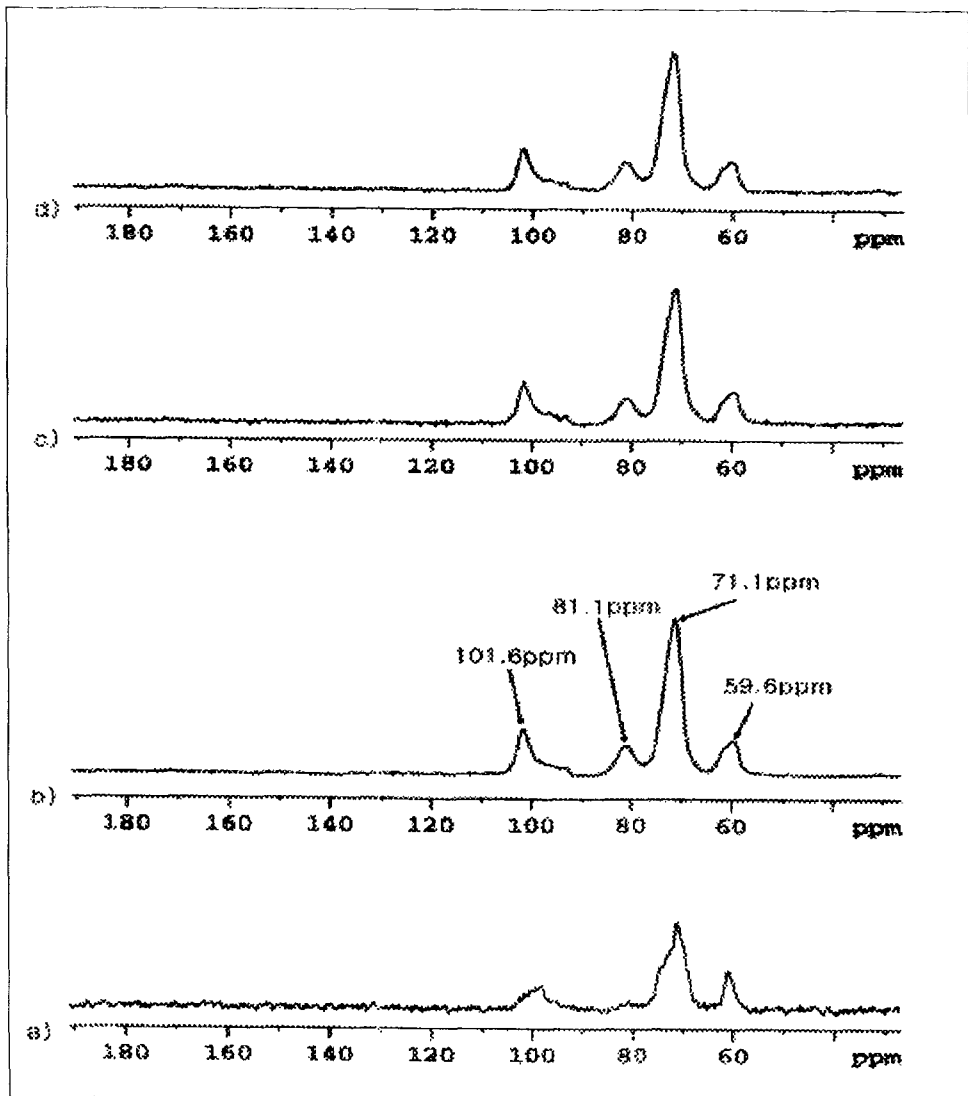


Fig. 67. ^{13}C NMR spectra of crosslinked starch of various crosslinking degree. (a : 0%, b : 5%, c : 10%, d : 30%)

다. 가교도 측정

일반적으로 전분에 많이 사용되는 가교제로서는 포스포러스 옥시클로라이드, 무수 아디프산, sodium trimetaphosphate, 에피클로로히드린 등이 있으나, 이 중에서 에피클로로히드린이 가장 효과적인 가교제로 알려져 있다. 전분에 대한 에피클로로히드린의 가교반응은 직접적으로 확인하기 어려우므로 미반응 에피클로로히드린을 정량하여 전분에 대한 가교도를 구하였다. 에피클로로히드린은 알칼리 조건하에서 글리세롤로 분해되고 이를 다시 periodate로 산화시키면 포름알데히드로 전환된다. 포름알데히드는 chromotropic산에 의해 보라색으로 발색되며 용액의 흡광도는 Lambert-Beer의 법칙에 따른다. 상이한 농도의 ECH용액을 분해시켜 포름알데히드 표준 용액을 만들어 검량선 작성하였으며, 전분 또한 알칼리 조건하에서 소량이 글리세롤로 전환되므로 blank 실험을 하였다. ECH 표준 용액을 분해하여 얻은 검량선을 Fig. 68에서 나타내었다.

Fig. 69은 전분에 5% ECH를 가교 반응시킬 때 가교 반응시간에 따른 ECH의 반응율과 전분의 가교도의 변화이다. 가교 반응시간이 증가할수록 ECH의 반응율은 증가하였으며 가교도도 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 1시간 가교 반응으로도 총 투입량의 50%이상의 ECH가 반응하였다. 이로부터 가교 반응을 연속식 공정에 포함시킬 수 있는 가능성을 기대할 수 있었다.

전분에 5% ECH를 가교시킬 때 가교반응 시간에 따른 전분의 용해도와 팽윤도의 변화를 Fig. 70에 나타내었으며 가교반응 시간이 증가할수록 가교도가 증가되어 전분의 가용성분이 감소되므로 용해도는 감소하였고, 팽윤도 또한 감소하였다.

Fig. 71는 전분에 5% ECH를 가교 반응시킬 때 가교 반응시간에 따른 전분의 Brookfield 점도의 변화이다. 가교시간이 증가할수록 점도는 증가하였으며, Fig. 70과 Fig. 71의 결과로부터 전분에 ECH가 가교되었음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

Fig. 72은 1시간 가교 반응시, ECH농도에 따른 ECH의 반응율과 전분의 가교도의 변화를 나타내었다. ECH의 농도가 증가할수록 반응율은 약간 감소하였으며, 전분의 가교도는 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과로부터 반응시간을 1시간으로 고정시켰을 때 가교제의 농도에 따라 가교도를 조절할 수 있을 것이라 생각된다.

Fig. 73은 1시간 가교 반응시, 가교도에 따른 전분의 용해도와 팽윤도의 변화이다. 가교도가 증가함에 따라 전분의 용해도와 팽윤도는 감소하는 경향을 나타내었다.

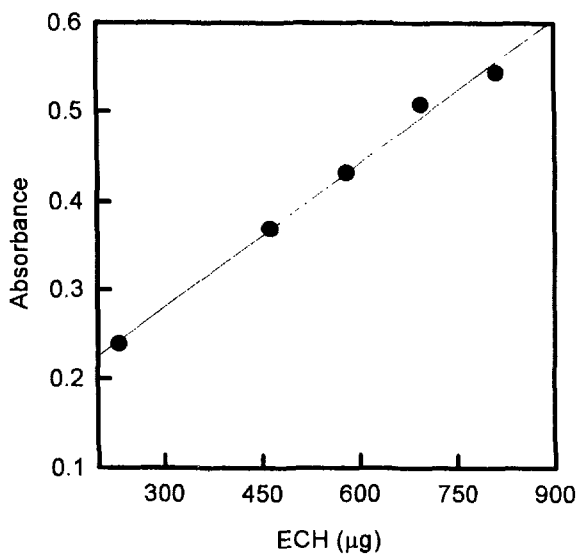


Fig. 68. A standard plot for ECH (μg).

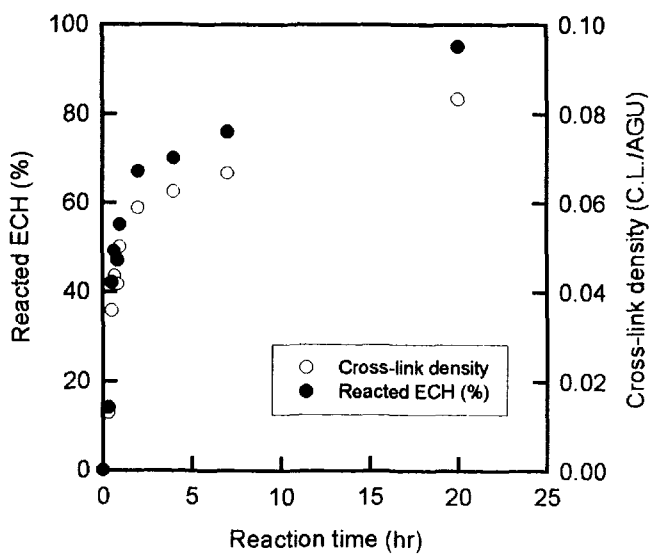


Fig. 69. Changes in the amount of reacted ECH and cross-link density of starch with reaction time at 40°C .

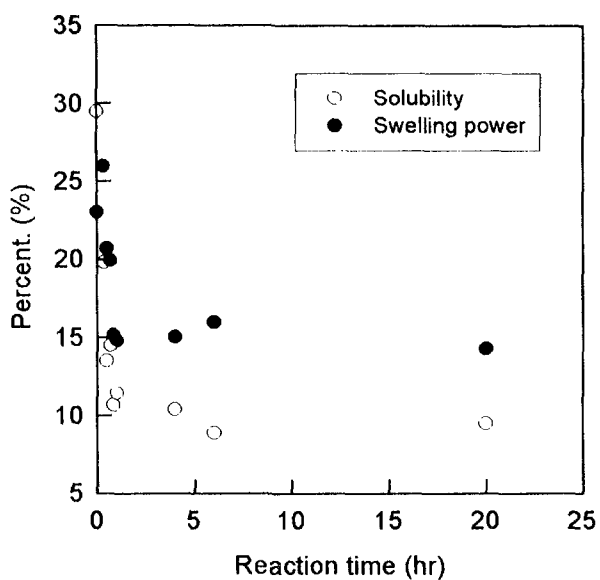


Fig. 70. Changes in the solubility and swelling power of starch with reaction time at 40°C.

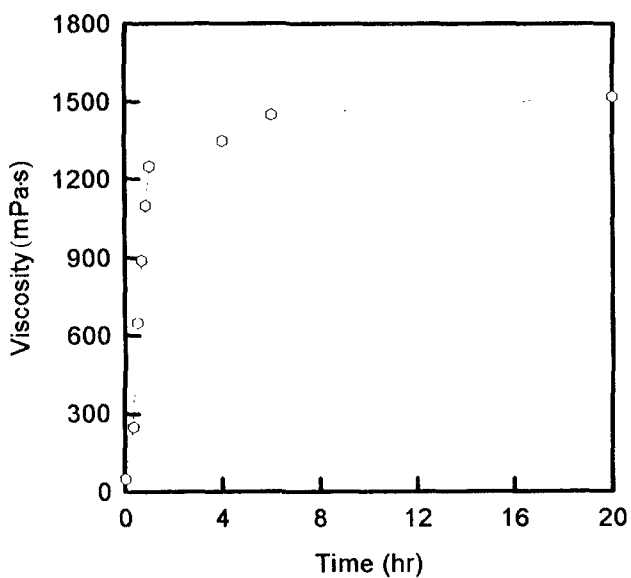


Fig. 71. Changes in the Brookfield viscosity of starch with reaction time at 40°C.

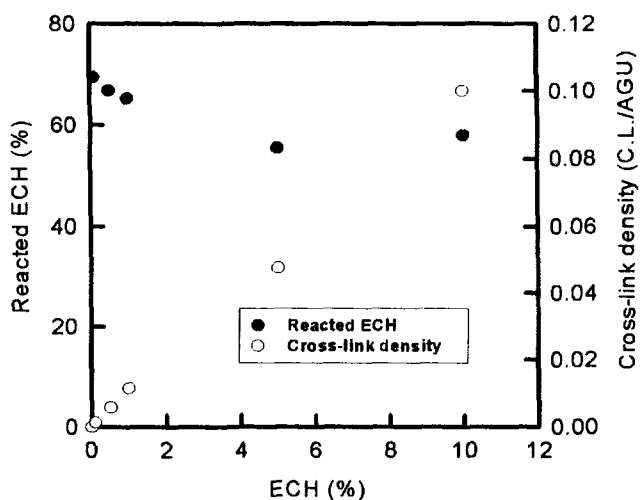


Fig. 72. Changes in the amount of reacted ECH and cross-link(C.L.) density of starch cross-linked with ECH at 40°C for 1 hour.

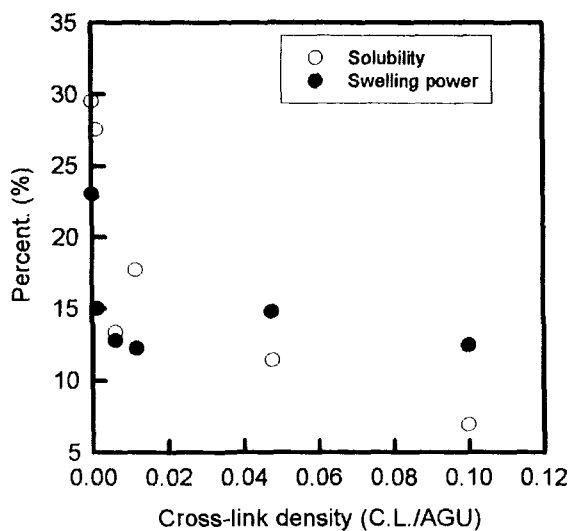


Fig. 73. Changes in the solubility and swelling power of starch cross-linked at 40°C for 1 hour with cross-link density.

라. 가교된 HSPAN의 특성

1) 가교 시기에 따른 가교도의 변화

고흡수제 합성시 가교반응시기는 그래프트 공중합전, 그래프트 공중합후, 가수분해후로 나눌 수 있다. 가교시기에 따른 전분과 ECH의 반응 거동을 살펴보기 위하여 전분과 ECH를 1:1 몰비로 반응 시켰을 때 시간에 따른 가교도의 변화를 Fig. 74에서 나타내었다. 각각의 가교시기에서 전체적인 반응 거동은 유사하였으며, 가교시간에 따라 가교도 0.2에서 0.7까지 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 24시간 반응시 평균 반응 수율은 약 60%였으며 반응한 ECH중 약 50%정도는 1시간 이내로 반응됨을 확인하였다. 가교시기에 따라서는 가수분해후 가교시 가교도의 증가가 가장 크게 나타나고 있으며, 그래프트 중합전, 그래프트 중합후의 순으로 감소하는 경향이 나타났다. 이러한 경향은 전분의 호화, 그래프트 PAN쇄의 존재, 가수분해시 팽윤정도 등이 요인이 되어 ECH의 침투정도가 상이하게 나타나게 되기 때문이라 생각된다. 실제 고흡수 가교시에는 Fig. 74와 같이 과량의 ECH를 사용하지 않으므로 Fig. 75에서는 전분 무게에 대하여 1, 3, 5, 7 및 9%의 ECH를 1시간 가교시켜 가교도를 나타내었다. 가교제의 농도가 증가할수록 가교도는 증가하는 경향을 나타내었으며, ECH 농도 3%까지는 가교시기에 상관없이 일정한 가교도를 나타내고 있다. ECH 농도 5% 이상에서 가교시기에 따른 효과가 나타나기 시작하였으며, Fig. 74의 결과와 유사하게 가교도는 가수분해후의 경우 가장 많이 증가하였고, 그래프트 공중합전, 그래프트 공중합후의 순으로 감소하는 경향이 나타났다

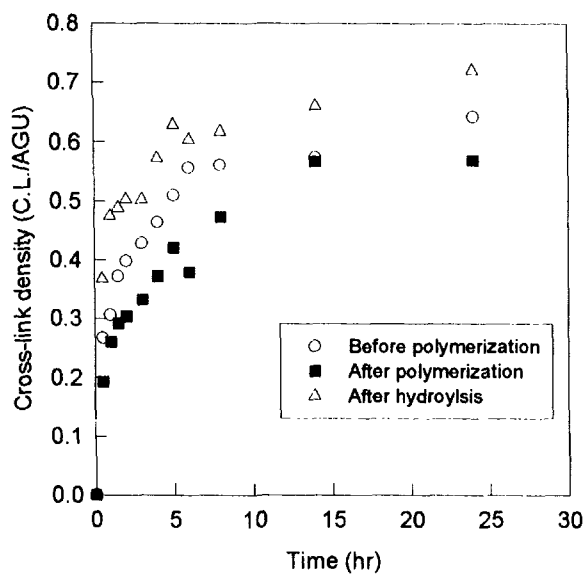


Fig. 74. Changes in the cross-link density of HSPAN with reaction time (reaction conditions: starch:ECH=1:1 mole ratio).

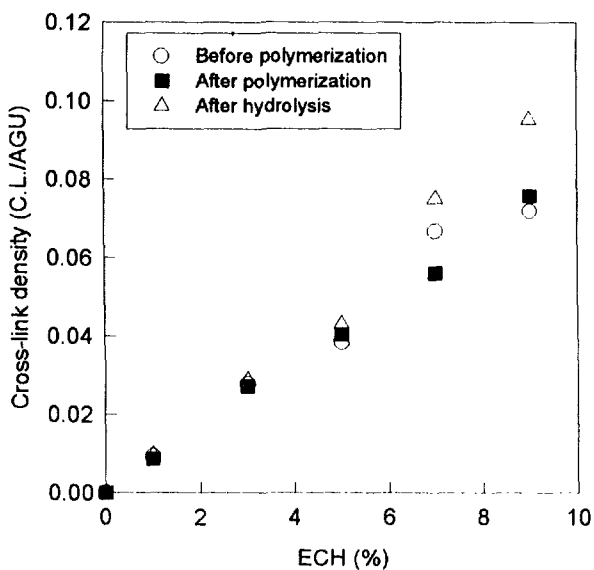


Fig. 75. Changes in the cross-link density of HSPAN with ECH concentration (cross-linked 1hr, 40°C).

2) SPAN 및 HSPAN에 대한 가교의 효과

Fanta 등은 그래프트 공중합시에 PAN macroradical끼리 혹은 전분 radical과 PAN macroradical간의 연쇄이동에 의해 가교결합이 생성될 수 있다고 하였다. 전분과 PAN 및 물리적으로 결합된 전분과 PAN이 DMSO에 완전히 용해되는데 반해 SPAN의 용해성은 현저히 감소하는 현상으로부터 가교결합의 존재를 확인하였다. 또한 가수분해물의 수용액을 140℃이상의 고온에서 가열, 건조하면 흡수도가 명확히 감소함으로써 가열에 따른 가교반응의 가능성을 제시하기도 하였다. 그러나 이와 같은 부반응에 의한 가교정도는 낮으리라 생각할 수 있으므로 별도의 가교제를 도입하여 고흡수제의 특성을 변화시키려고 하였다. 그래프트 공중합 전에 가교제를 사용하면 전분쇄간의 가교가 일어나 팽윤도(swelling ratio)의 감소 및 AN의 침투가 용이하지 않을 것을 예상할 수 있다. Fig. 76은 중합 전에 가교제의 첨가량을 변화시키면서 반응시킨 후, 일정량의 AN을 첨가하여 이에 따른 % PAN의 변화를 나타내었다. % PAN은 가교제의 첨가량이 5%까지는 급격히 감소하였으며, 5%이상에서는 거의 평형치를 이루고 있다. 이는 가교제가 전분과 반응하여 가교결합을 형성하기 때문에 AN의 침투력이 감소되어 PAN쇄로의 전환이 감소하였기 때문이라고 생각된다. 또한 그래프트 공중합전 가교하여 %PAN이 약 25정도인 그래프트 공중합체를 합성하고 이를 분석하여 table 11에 나타내었다. grafting efficiency는 약 90~94%의 분포를 가지며, 가교제의 첨가량이 증가할수록 분자량은 증가하고 그래프트 빈도는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 전분이 가교됨에 따라 개시제인 Ce^{IV} 의 접근 가능성이 감소하고 또한 전분을 개시할 때 요구되는 AGU단위의 2, 3-OH와 가교제의 일부가 반응했을 가능성이 있기 때문에 나타나는 현상이라 생각된다.

Fig. 77는 중합 전에 일정량의 가교제를 첨가하여 가교시킨 후 AN의 첨가량만을 변화시켰을 때와 가교제를 사용하지 않고 그대로 중합한 SPAN의 % PAN을 비교하여 나타내었다. % PAN은 AN의 첨가량이 전분의 사용량보다 많을 때는 가교제 미 사용시와 유사한 경향을 보이지만 AN의 첨가량이 적을 때는 다소 낮은 값을 보인다. 또한 10%의 가교제를 첨가하였을 경우에도 이와 같은 경향을 나타낸다. 따라서 % PAN이 25%정도인 SPAN을 얻고자 할 때는 AN의 첨가량을 다소 증가시켜야 함을 알 수 있다. Fig. 78에서는 일정량의 가교제를 첨가하고 AN 양만을 달리하여 중합전 가교 및 중합후 가교에 의해 제조된 SPAN의 %PAN을 나타내고 있다. 중합전 가교의 경우 Fig. 76와 Fig. 77에서와 같이 AN의 침투력의 감소로 인하여 PAN 쇄로의 전환이 용이치 않아 가교되지 않은 전분에 비해 %PAN이 낮지만, 중합후 가교의 경우 소량의 수용성 성분이 가교반응에 의해 결합되기 때문에 가교되지 않은 SPAN 보다 오히려 %PAN이 높은 것으로 보인다. 그러므로 중합된 SPAN의 %PAN의 측면에서는 중합전 가교보다는 중합후 가교가 더 효율적이라 할 수 있겠다.

SPAN을 가교시키고 가교제 함량에 따른 HSPAN의 무게 변화를 Fig. 79에 나타내었다. SPAN을 가교시키면 가교된 SPAN(X-SPAN)의 무게는 가교반응전보다 감소하였으

나, 가교제의 첨가량이 증가할수록 가교반응후의 무게 감소가 저하됨을 알 수 있는데, 이는 가교제가 용해성 부분과도 반응하여 불용성이 되었기 때문이라고 생각된다. Fig. 80은 HSPAN을 가수분해한 후 가교시켜 가교제 농도에 따른 흡수도의 변화를 나타낸 것이다. X-SPAN을 가수분해하여도 가교제의 첨가량이 증가할수록 X-HSPAN의 무게가 증가하였는데 이 역시 다량의 가교제가 용해성 부분의 생성을 감소시켰기 때문이라고 생각되며, 가수분해시의 알칼리 농도가 증가함에 따라 일정농도까지는 증가하고 있으며, 알칼리 농도가 더욱 증가하면 HSPAN의 무게 또한 감소하게 됨을 예상할 수 있다.

Table 11. Characteristics of graft copolymers prepared from cross-linked starch.

ECH (%)	% PAN	Grafting efficiency (%)	Molecular weight	Grafting frequency (AGU/graft)
0	25.9	93.4	61,000	11,000
1	26.0	91.3	82,000	14,000
3	24.6	91.6	79,000	15,000
5	25.1	90.2	85,000	16,000
7	25.3	90.4	126,000	23,000
9	24.8	93.7	103,000	19,000

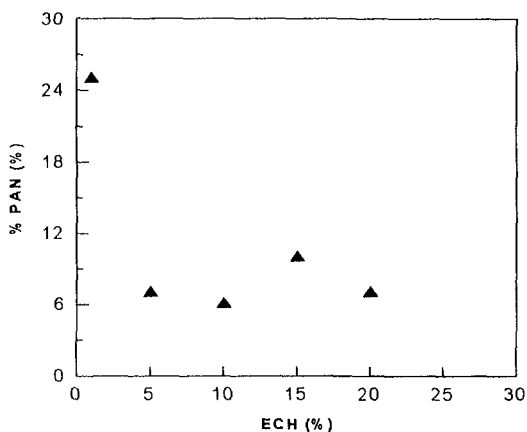


Fig. 76. Effect of the amount of epchlorohydrin(ECH) used in the cross-linking reaction % PAN of SPAN cross-linked before polymerization. (cross-linking condition : 10g starch, 4.3g AN, 40°C, 4hr, 190ml distilled water)

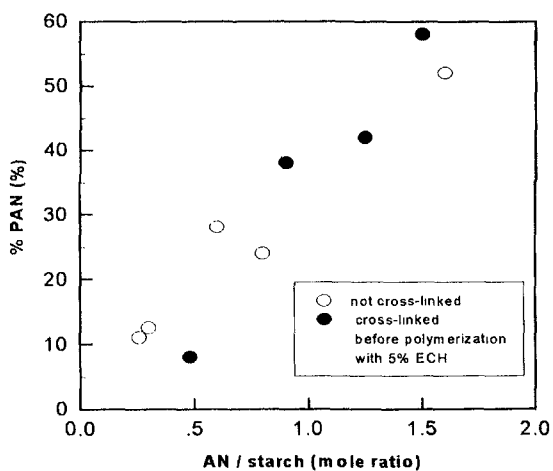


Fig. 77. Effect of AN/starch weight ratio on % PAN of SPAN. (cross-linked before polymerization with 5% ECH)

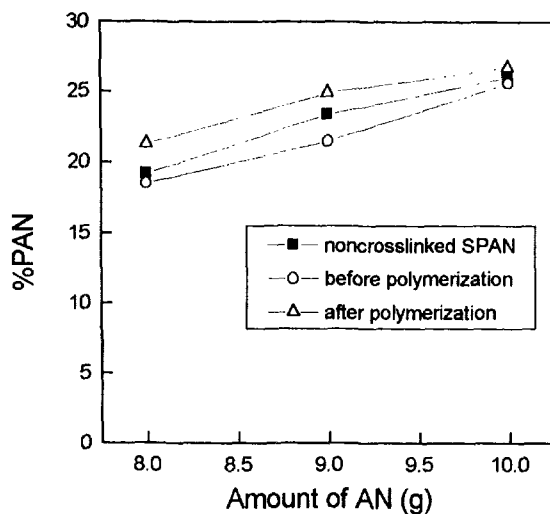


Fig. 78. Comparison of %PAN between non-crosslinked SPAN and crosslinked SPAN before

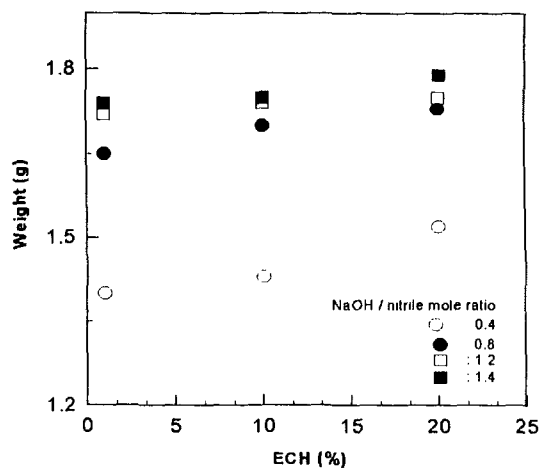


Fig. 79. Effect of epichlorohydrin(ECH) concentration in the cross-linking reaction on the weight of HSPAN from hydrolysis of SPAN cross-linked after polymerization.

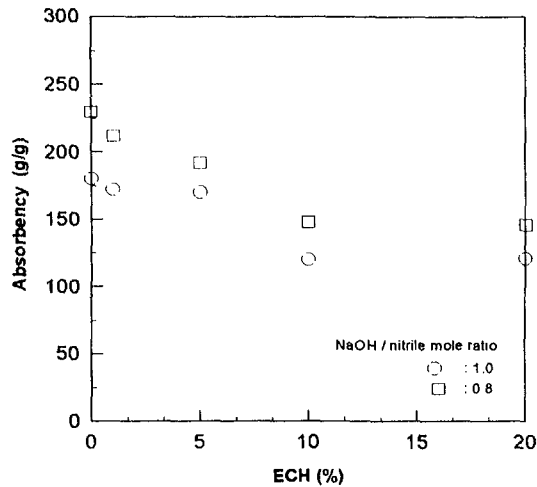


Fig. 80. Effect of epichlorohydrin concentration in the cross-linking reaction on the absorbency of HSPAN from hydrolysis of SPAN cross-linked after hydrolysis.

3) 흡수도의 변화

상이한 가교시기에서 ECH 농도에 따른 흡수도의 변화를 Fig. 81에서 나타내었다. ECH의 농도가 증가할수록 흡수도는 감소하였으며, 특히 ECH 농도 5%이상에서는 가수분해후 가교의 경우 흡수도의 감소가 현저하였다. 이러한 경향은 Fig. 75에서 ECH 농도 5%이상에서 가수분해 후 가교시 가교도가 현저히 증가하는 경향과 일치한다. 실제 고흡수제를 사용할 때는 흡수되는 물에 다량의 염(Ca^{+2} , Mg^{+2} 등)이 존재하게 되므로 염흡수도가 중요시된다. 체액과 같은 염농도인 0.9% NaCl 수용액으로 염흡수도를 측정하여 Fig. 82에 나타내었다. 염흡수도는 ECH의 농도가 증가함에 따라 감소하였으며 이러한 경향은 증류수 흡수도와 유사하였다. 그러나 염흡수도의 감소폭은 증류수 흡수도보다 훨씬 작게 나타났으며, 흡수도가 감소하였어도 ECH 농도 약 5%까지의 염흡수도는 기존의 시판 고흡수제의 염흡수도(약 35배)와 비교할 때 큰 차이를 나타내지 않았다. 그러므로 흡수도를 고려할 때 실제 가교제의 사용량은 전분 무게에 대하여 ECH 5%이내가 적절하리라 사용된다.

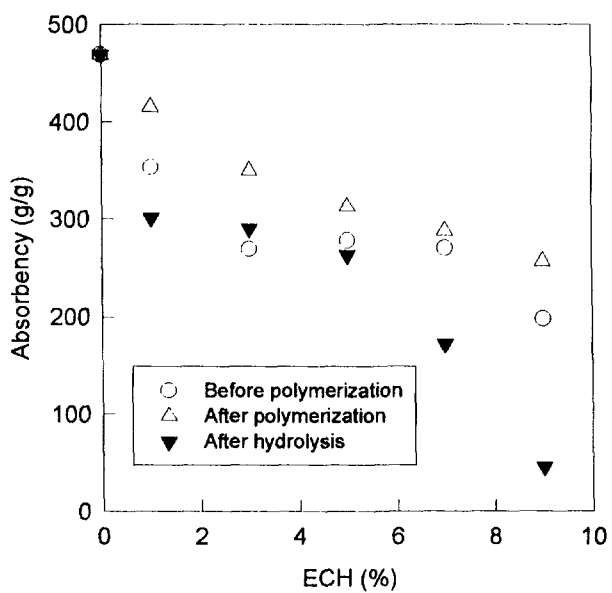


Fig. 81. Changes in the water absorbency of HSPAN with ECH concentration.

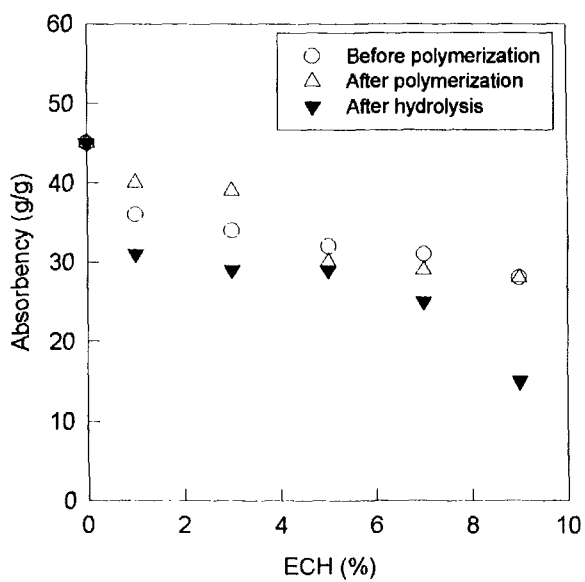


Fig. 82. Changes in the 0.9% NaCl solution absorbency of HSPAN with ECH concentration.

4) 보수력의 변화

Fig. 83에서는 원심력 170G에서 10분간 원심분리하여 보수력을 측정하고 그 결과를 나타내었다. 미가교 시료의 경우 약 93%의 보수력을 나타내고 있으며 가교시 보수력이 약간 증가하는 경향은 나타났다. 그러나 그 증가 정도는 크지 않았고, 가교 시기에 따라서는 차이가 나타나지 않았다.

Fig. 84에서는 원심력 600G에서 30분간 원심분리하여 보수력을 측정하고 그 결과를 나타내었다. 미가교 시료의 경우에 약 80%의 보수력을 나타내고 있었으며 ECH의 농도가 증가함에 따라 가교도는 증가되어 최대 15%까지의 보수력 증가가 있었으며 가교시기간에는 큰 상관관계를 나타내지 않았다.

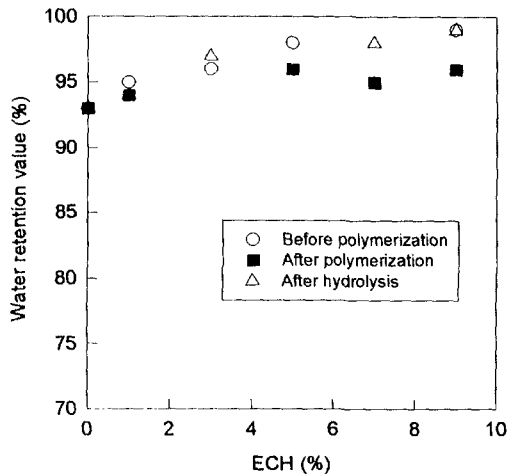


Fig. 83. Changes in the water retention value of HSPAN with ECH concentration (centrifuging condition: 170G, 10min).

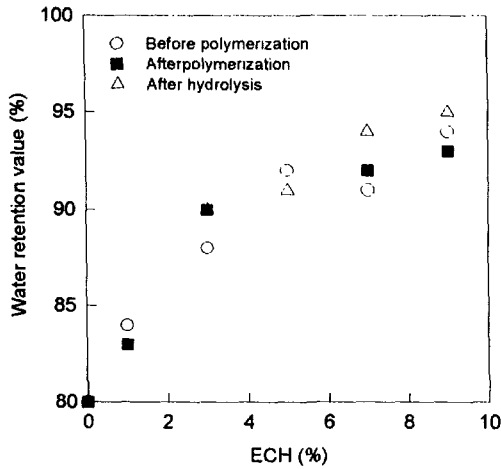
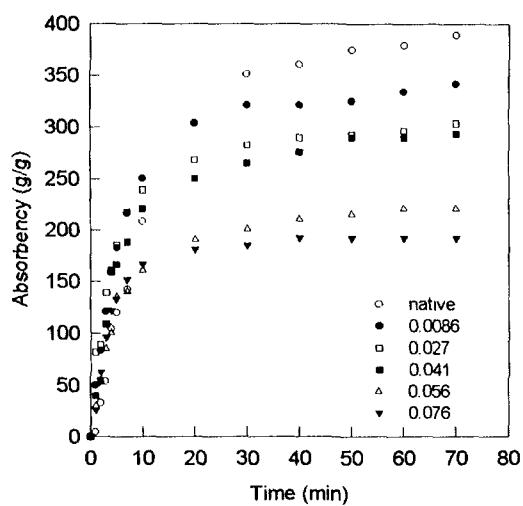


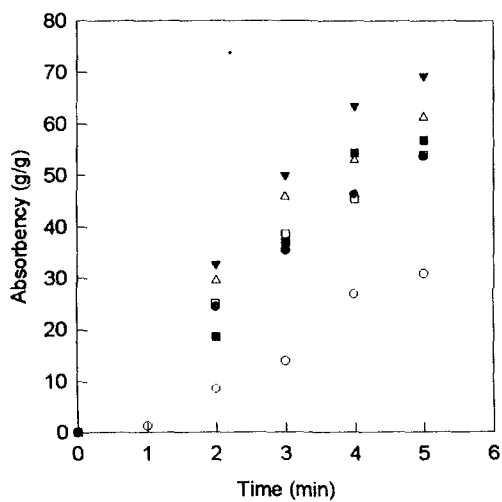
Fig. 84. Changes in the water retention value of HSPAN with ECH concentration (centrifuging condition; 600G, 30min).

5) 흡수속도의 변화

그라프트 공중합후에 가교하여 고흡수제를 합성하고 시간에 따른 흡수 거동을 Fig. 85에서 나타내었다. 미가교시료의 경우 최대흡수도의 약 80%는 20분내로 흡수 되는 경향을 나타내고 있으며, 가교도가 증가할수록 최대 팽윤에 도달하는 시간이 감소됨을 알 수 있었다. demand wettability test에 의한 최대 흡수도는 가교도가 증가할수록 감소하는 경향이 나타났으며 이러한 경향은 자유낙하법에 의한 흡수도 측정결과와 일치한다. (b)에서와 같이 초기 5분간의 흡수 거동을 나타내었으며 미가교 시료와 비교할 때 가교시에는 초기 흡수속도가 증가하는 경향을 나타내고 있고 가교도가 증가할수록 초기 흡수속도는 증가하는 경향을 나타냈다. Fig. 86에서 가교 시기에 따른 흡수거동의 변화를 알아보기 위해 ECH 1%에서 가교시기에 따른 흡수 거동을 비교하여 나타내었다. 전체적인 흡수거동(a)을 비교할 때 미가교의 경우보다 가교시에는 최대팽윤에 도달하는 시간 감소함을 알 수 있다, 또한 초기 5분간의 흡수 거동(b)을 비교할 때 미가교 시료보다는 가교시 초기 흡수가 빨랐으나 가교시 기간에는 큰 차이를 나타내지 않았다. ECH 농도 5%에서 가교시기에 따른 흡수 거동의 변화를 Fig. 87에서 나타내었다. ECH 1%보다는 최대 팽윤에 도달하는 시간이 감소 하였으며, 가교시기에 따라서는 가수분해후의 가교의 경우 초기 흡수속도가 가장 많이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 5%이상에서 가수분해 후 가교시 가교도가 현저히 증가하는 경향과 일치하는 결과이다.

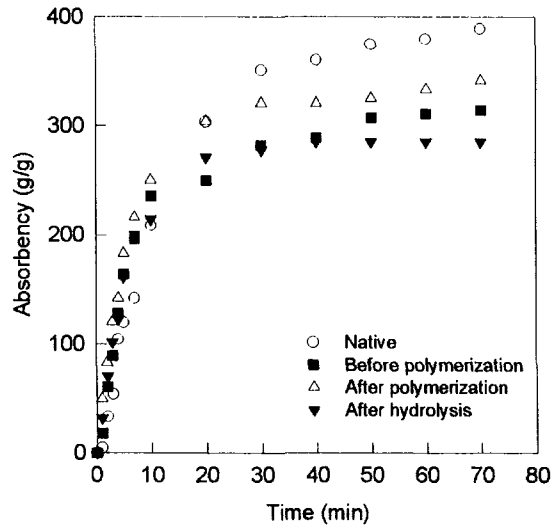


a)

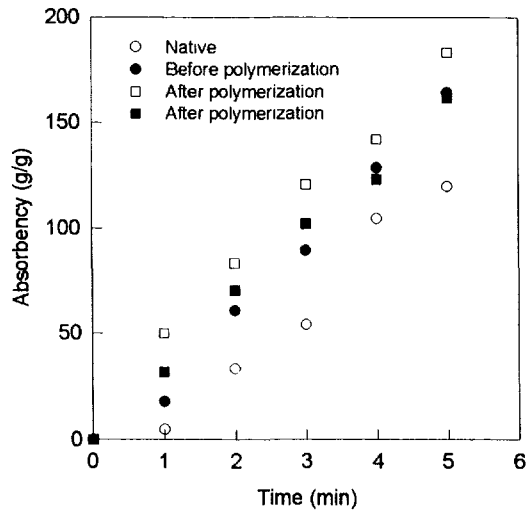


b)

Fig. 85. Absorption behaviour of HSPAN cross-linked after polymerization

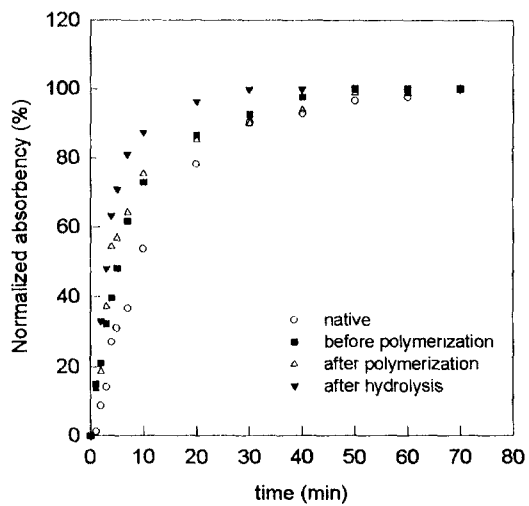


a)

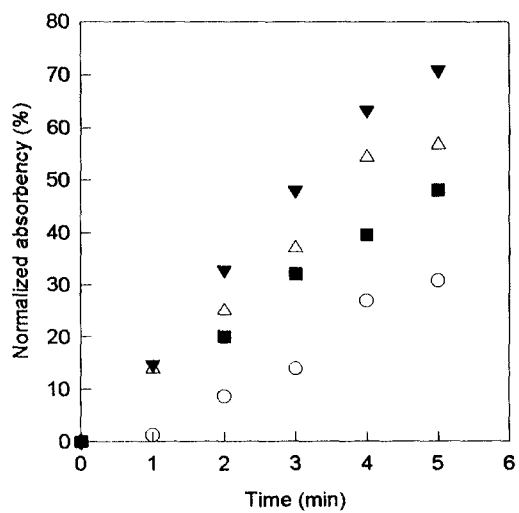


b)

Fig. 86. Comparison of absorption behavior of HSPAN cross-linked with 1% ECH at different stages.



a)



b)

Fig. 87. Comparison of absorption behavior of HSPAN cross-linked with 5% ECH at different stages.

Fig. 88은 demand wettability test에 의해 측정된 최대흡수도의 반을 흡수하는 시간을 나타내었다. ECH의 농도가 증가할수록 시간은 감소하는 경향을 나타내었으며, 가교시기별로는 가수분해 후에 가장 현저히 감소하였다.

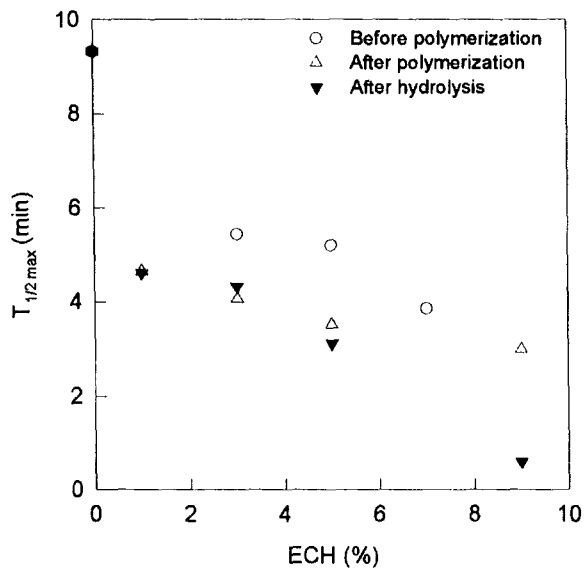


Fig. 88. changes in the $T_{1/2max}$ with ECH concentration for sample cross-linked at different stages ($T_{1/2max}$; time of half-maximum absorbency).

6) 겔강도의 변화

Fig. 89은 상이한 가교시기에 반응시켜 합성한 고흥수제의 겔강도 변화를 나타낸 것이다. 미가교 시료의 경우 0.36kg의 강도를 나타내며 가교제의 농도가 증가할수록 겔강도는 점차 증가하는 경향이 나타나고 있다. 가교제 농도면에서는 ECH의 농도 5% 이상부터 겔강도가 현저히 증가하는 경향이 나타났다. 또한 가교시기에 따라서도 겔강도의 변화는 상이하게 나타났으며 가수분해 후 가교의 경우 겔강도의 향상이 현저하였다. 이러한 결과는 Fig. 75의 가교도 측정 결과와 일치하는 결과이며 가교도가 증가할수록 겔강도가 증가함을 확인하였다.

이상의 결과들로 보아 전분계 고흥수제에 ECH를 가교제로 도입할 경우 보수력과 흡수속도 및 겔강도가 향상되는 효과를 얻을 수 있었으며, 가교수율과 물성면을 고려할 때 전분 무계의 5% 이내로 가수분해 후에 가교제를 도입하는 것이 적절할 것이라 사료된다.

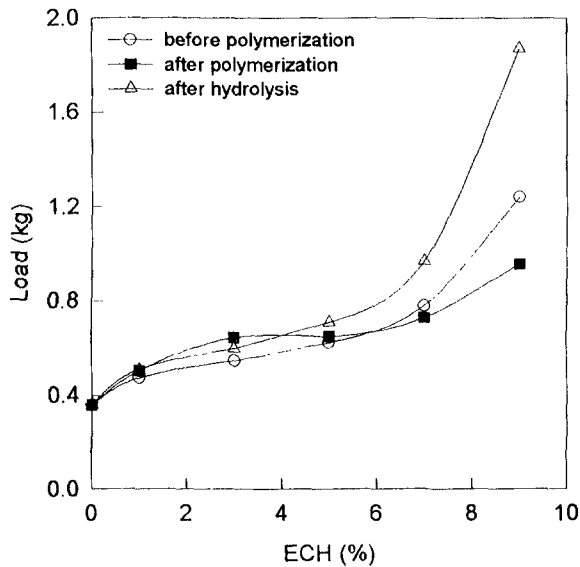


Fig. 89. changes in the gel strength with ECH concentration for sample cross-linked at different stages.

제5절 결과 요약

1. %PAN이 55%인 경우, NaOH/nitrile 몰비가 0.6에서 최대흡수도 760배인 HSPAN을 얻을 수 있었으며, %PAN이 26%인 경우에는 NaOH/nitrile 몰비가 0.8에서 최대흡수도 500배 이상을 얻을 수 있었다. 또한 0.9% NaCl 수용액에서 약 45배의 흡수도를 가졌으며, 입자크기면에서 볼때 100~200 μ m에서 최대흡수도를 가졌다. 그러므로 %PAN이 25%이하로 낮더라도 가수분해시 사용되는 알칼리의 양을 적절히 조절하여 높은 흡수도를 갖는 HSPAN을 제조할 수 있었다.

2. SPAN의 합성후 수세, 여과, 건조 과정이 생략되는 연속식 공정에서는 비연속식 공정에 비해 최대흡수도를 갖기 위해 가수분해시 소요되는 알칼리의 양이 좀더 많았으며, %PAN이 20%인 SPAN의 경우 NaOH/nitrile 몰비 1.0에서 최대흡수도 300배 이상을 얻을 수 있었다. 또한 %PAN에 따른 최대흡수도의 경우 연속식 공정과 비연속식 공정에서 큰 차이는 없었으나, 최대흡수도를 얻기 위해 가수분해시 소요되는 시간은 연속식 공정에서 좀더 길었다. 또한 연속식 공정과 비연속식 공정에 의해 제조된 HSPAN의 보수력 및 흡수속도에서는 큰 차이는 없었으나, %PAN이 낮은 HSPAN이 %PAN이 높은 HSPAN보다 초기 흡수속도는 빨랐다.

3. Fe^{2+}/H_2O_2 개시제를 사용하여 SPAN을 제조시, 개시제 순서의 측면에서는 Method II가 더 효율적이었으며, CAN 개시제에 비하여 monomer conversion, grafting efficiency, %PAN 및 측쇄의 분자량은 더 낮았지만, %PAN이 유사한 SPAN으로부터 제조된 HSPAN의 흡수도 및 보수력, 흡수거동은 CAN 개시제를 사용하여 제조된 SPAN의 가수분해물과 유사하였다.

4. Epichlorohydrin을 사용하여 전분을 가교시, 전분의 3차원적인 물리적, 화학적 구조에서의 변화를 확인할 수 있었다. 즉, X-ray diffraction을 통해 옥수수 전분은 $2\theta=23^\circ$, $17.2\sim 18.2^\circ$, $14.9\sim 15.4^\circ$ 에서 세 개의 결정 peak을 나타내는 전형적인 B-type의 결정구조를 가지고 있으나, 가교된 전분의 경우 위의 세 개의 peak이 broad 해지면서, $2\theta=12.6\sim 13.6^\circ$ 에서 새로운 peak이 나타난다. 또한 FT-IR에서도 epichlorohydrin에 의한 가교반응을 통해 glycidyl linkage에 해당하는 peak의 intensity가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 가교반응에 사용된 epichlorohydrin의 함량이 증가할수록 가교밀도는 증가하였으며, 이에 따라 가교된 전분의 용해도, 팽윤도는 감소하고, 점도는 증가하였다.

5. 중합전 전분을 가교시 AN의 침투력의 약화로 PAN 쇄로의 전환이 용이하지가 못하여 제조된 SPAN의 %PAN은 비가교 전분을 사용시보다 낮으며, 중합후 가교의 경우 소

량의 수용성 성분과 결합하기 때문에 비가교된 전분에 의한 SPAN 보다는 %PAN이 다소 높았다. 또한 중합전 가교시 %PAN은 epichlorohydrin을 1~5% 첨가할때까지는 급격히 감소하다 5%이상 첨가시에는 거의 평형을 이루었다. 또한 가교된 HSPAN의 제조시, 가교도는 epichlorohydrin을 3%까지 첨가할 때는 크게 변함이 없다가, 5% 이상 첨가시 크게 증가하였으며, 가교시기별로는 가수분해수 가교반응시 가교도가 가장 높았다.

6. 가교된 HSPAN의 흡수도의 측면에서, epichlorohydrin 첨가량이 5% 이상에서 흡수도는 급격히 감소하였으며, 이는 가교도가 5%이상에서부터 급격히 증가하는 것과 일치하는 결과이다. 염수용액에 대한 흡수도 또한 가교제 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 가교시기별로 볼때, 중합후 가교에 의한 HSPAN이 흡수도는 가장 높았다.

7. 보수력의 측면에서, 가교도가 증가함에 따라 최대 15%까지 보수력이 증가하였으며, 가교시기별로는 큰 차이를 보이지는 않았다.

8. 가교제 함량이 증가함에 따라, Demand Wettability에 의해 측정된 흡수속도는 증가하였으며, 가교시기별로는 가수분해후 가교의 경우가 가장 우수했다.

9. 젤강도의 측면에서, 가교제 농도가 5%이상일때 젤강도는 현저히 증가하였으며, 가수분해후 가교반응에 의해 제조된 HSPAN의 젤강도가 가장 우수하였다.

10. 그러므로 가교된 HSPAN의 제조시 흡수도의 측면에서는 중합후 가교반응이 효율적이었고, 보수력, 흡수속도, 젤강도의 물성 측면에서는 가수분해후 가교반응이 효율적이었으며, 가교제 함량은 5%이내로 하는 것이 효율적이다.

참고문헌

- F. E. Okieimen, J. E. Nkumah and F. Egharevba, "Studies on the Grafting of Acrylic Acid on Starch", *Eur. Polym. J.*, Vol. 25, 423 (1989)
- D. Castel, A. Ricard, R. Audebert, Starch-based superabsorbents, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 39, 11-29 (1990)
- Paul J. Jenkins, A. M. Donald, Gelatinization of starch : a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study, *Carbohydrate Research*, Vol. 308, 133-147 (1998)
- J. K. Huang, R. C. Mchta, P. P. Deluca, Evaluation of a Statistical Model for the Formation of Poly(Acryloyl Hydroxyethyl Starch) Microspheres, *Pharmaceutical Research*, Vol. 13, No. 4, 475-482 (1997)
- Lars Holmberg, Bengt Lindberg, Bengt Lindqvist, The reaction between epichlorohydrin and polysaccharides : Part 1, synthesis of some model substances with non-cyclic substituents, *Carbohydrate Research*, Vol. 262, 213-221 (1994)
- H. Liu, J. Lelievre, W. Ayong-Chee, *Carbohydrate Research*, Vol. 210, 79-87 (1991)
- D. Cooke, M.J. Gidley, *Carbohydrate Research*, Vol. 227, 103-112 (1992)
- Y. Dumoulin, S. Alex, P. Szabo, L. Cartilier, M. A. Mateescu, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 37, 361-370 (1998)
- C. C. Chen, J. C. Vassallo, and P. K. Chatterjee, "Absorbency" , P. K. Chatterjee Ed., p.198, Elsevier, N. Y., 1985.
- 伏見降未, "高吸水性 ポリマー開発應用 アイチ° ア集", p.45, 工業調社會, 1990.
- P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry" , p.584, Cornell University Press, 1953.9.
- F. E. Okieimen, J. E. Nkumah, and F. Egharevba, *Eur. Polym. J.*, 25, 423 (1989).
- L. A. Guglimelli, M. O. Weaver, C. R. Russell, and C. E. Rist, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 2007(1969).
- G. F. Fanta, R. C. Burr, C. R. Russell, F. L. Baker, and W. M. Doane, *Starch*, 29, 386(1977).
- T. Galliard, "Starch: Properties & Potential" , p.65, John Wiley & Sons, N. Y., 1987.
- 최수범, 럭키 고분자 기술, 12, 51(1990).
- D. Castel, A. Ricard, and R. Audebert, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 11(1990).

- D. R. Chamber, W. G. Chiang, G. T. Woodrum, U. S. Patent 5,597,873(1997).
- 김정현, 석사 학위논문, p.50, 단국대학교, 서울, 1995
- N. W. Taylor, G. F. Fanta, W. M. Doane, C. R. Russel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1342(1978).
- K. J. Yao and W. J. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1533(1994).
- G. E. Hamerstrand, B. T. Hofreiter, and C. L. Mehlretter, *Cereal Chem.*, **37**, 519(1960).
- T. J. Schoch, in “ methods in Carbohydrate Chemistry” , Vol.4, Academic Press, p.106, 1964.
- G. F. Fanta, R. C. Burr, W. M. Doane, *Starch*, **39**, 322(1987).
- M. O. Weaver, L. A. Guglimelli, W. M. Doane, and C. R. Russell *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 3015(1971).
- N. Grassie and I. C. Mcneill, *J. Polym. Sci.*, **39**, 211(1959).
- P. Leopoure, S. H. Hui, and A. A. Robertson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3143 (1969).
- T. Takata and I. Hiroi, *J. Polym. Sci.*, **2**, 1567(1964).
- 増田房義, “高吸水性ポリマー”, p.51, 共立出版, 1987.
- D. Castel, A. Ricard, and R. Audebert, *J. Macromol. Sci.*, **A25**, 235(1988).
- L. A. Guglimelli, M. O. Weaver, C. R. Russell, and C. E. Rist, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2007(1969).
- G. E. Felton and H. H. Shopmeyer, U. S. Patent 2,328,537(1943).
- H. L. Wetzstein and H. H. Shopmeyer, *Chem. Abstr.*, 13489(1956).
- O. B. Wurzburg, U. S. Patent 2,935,510(1960).
- H. C. Srivastava and M. M. Patel, *Starch*, **25**, 17(1963).
- M. Konigsberg, U. S. Patent 2,500,950(1950).
- B. T. Hofreiter, C. L. Meltretter, J. Bennie, and G. E. Hamerstrand, *Chem. Abstr.*, **54**, 13704(1960).
- F. R. Senti, R. L. Mellies, C. L. Meltretter, *Chem. Abstr.*, **59**, 3000(1963).
- M. W. Rutenberg and D. Solarek, in “Starch Chemistry and Technology” , Academic Press, New York, p.344(1987).

제 4 장 전분계 고흡수제 제조를 위한 시스템 개발

제1절 서 설

고흡수제는 자체 중량의 수십배에서 수백배의 물을 흡수할 수 있는 고분자 재료로서 seed coating, soil amendment 등의 농업분야와 personal care 등에 널리 사용되고 있으며, 특히 AN 단량체의 그라프트 공중합후 알칼리에 의한 가수분해에 의해 제조되는 전분계 고흡수제는 그 건조공정에 따라 powder, film, flake, mat 등의 다양한 형태로 제조될 수 있다. 하지만, 전분계 고흡수제의 경우 제조공정이 복잡할 뿐만 아니라 입자 크기 및 가교도의 조절이 용이치 않아 그 응용에서 많은 제한이 있다.

특히, 전분계 고흡수제의 실용화를 위한 제조공정의 측면에서는 다음의 사항들이 주요하게 고려되어야 하는데, 이에에는 ① 중간 공정단계(공중합후 수세, 여과, 건조)를 생략하여 공정단계를 단축, ② 공중합 및 가수분해후 미반응 monomer와 알칼리의 효율적인 제거, ③ 외부 염농도의 조절, ④ 건조공정을 위해 고흡물질을 높은 농도로 유지할 것 등이 포함된다. 이를 위해 공중합 단계에서는 휘발성이 높고, 반응성이 높은 monomer의 사용이 효율적이며, 가수분해 공정시 교반을 효율적으로 하기 위해서는 mixing 능력이 뛰어난 설비가 요구된다.

한편, 전분계 고흡수제의 건조방법에는 hot-air drying 법, drum drier를 이용한 건조방법, casting에 의한 건조방법, 동결건조에 의한 방법 등이 있으며, 각각의 방법에 따라 powder, flake, film, mat 형태의 전분계 고흡수제를 제조할 수 있으며, 건조방법에 따라 제조된 각각의 고흡수제의 최종 물성에도 크게 영향을 미치게 된다.

powder 형태의 전분계 고흡수제는 AN 단량체를 전분주쇄에 그라프트 공중합후 알칼리로 가수분해하여 형성된 팽윤된 겔상의 반응물을 메탄올로 수세, 여과한후 분쇄기로 분쇄하여 hot-air가 순환되는 oven 내에서 건조시켜 얻을 수 있으며, 흡수도는 높은 반면, 보수력 및 겔강도, 흡수속도가 낮은 단점이 있다. powder 형태의 고흡수제의 이러한 단점을 보완하기 위해 가교제를 도입할 수도 있다. flake 형태의 전분계 고흡수제는 powder 형태와 마찬가지로 가수분해후 고흡물질의 농도가 높은 dough 상의 반응물을 double drum 사이를 통과시켜서 얻을 수 있으며, 이때 drum의 표면온도, drum의 회전속도, drum간 간격이 주요변수로서 형성되는 flake의 물성에 큰 영향을 미칠 수 있다. film 상의 고흡수제는 가수분해후 형성된 반응물 혹은 powder 형태의 고흡수제를 적정농도로 팽윤시킨 뒤 Teflon으로 코팅된 평면위에서 casting에 의해 제조할 수 있으며, 대체로 powder 형태보다 흡수도 및 흡수속도는 낮지만,

팽윤된 겔의 형태 안정성 및 탄력성이 우수하다는 장점이 있다. 반면, 전분계 고흡수제를 이용하여 제조된 film의 경우 brittle한 성격으로 인해 물성의 한계가 있어, PVA와 같은 친수성 고분자와 blend시키기도 하며, HSPAN/PVA blend film의 경우 separation membrane 등으로 이용되기도 한다. mat 형태의 고흡수제는 powder 형태의 전분계 고흡수제를 팽윤시킨 뒤 급냉으로 얼린후 동결건조에 의해 제조될 수 있으며, 그 구조가 open 되어 있어, 흡수속도는 빠른 반면, 흡수도 및 보수력, 겔강도가 약하다는 단점이 있다. mat의 경우, 동결건조전 PVA와 혼합하여 freezing-thawing 과정을 수차례 반복한 후 동결건조시키면, 기계적 물성이 향상된 mat를 제조할 수도 있다.

본 연구에서는 합성수지 함량이 낮은 전분계 고흡수제를 제조함에 있어, 그래프트 공중합후 수세, 여과, 건조 과정을 생략하고 바로 가수분해를 수행하는 연속공정을 통하여 공정단계를 단축시키고, 형성된 가수분해물을 drum drier을 이용하여 flake 형태의 고흡수제를 제조할 수 있는 소규모의 Pilot 시스템을 개발하여, 그 제조공정 조건을 확립하는데 목적이 있다.

제2절 Pilot system의 구성

본 연구에서 구축하고자 하는 Pilot system은 그라프트 공중합 및 가수분해와 수세, 여과가 가능한 반응조 및 건조공정을 위한 Drum drier로 구성되며, 공정과정은 아래와 같다.

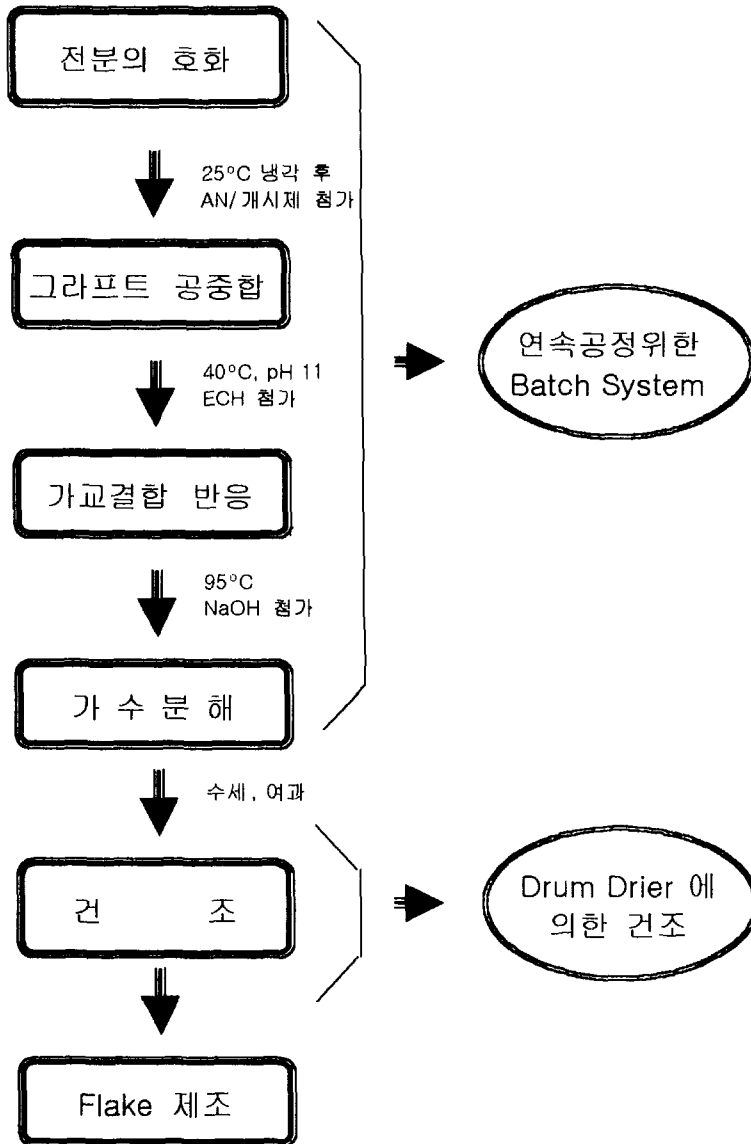


Fig. 90. Procedure for preparing HSPAN by Pilot system.

1. 연속공정을 위한 Batch System

전분계 고흡수제를 제조하기 위한 연속공정에서는 AN 단량체를 전분계의 그라프트 공중합후 수세, 여과, 건조 과정을 생략하고 바로 가수분해를 위해 소요되는 알칼리를 첨가하여 가수분해를 수행하게 된다. 또한 전분계 고흡수제의 단점인 낮은 보수력과 흡수속도, 겔강도를 향상시키기 위해 그라프트 중합전, 중합후, 가수분해후의 각 시기별로 가교제를 첨가하여 가교를 도입할 수 있으며, 상기의 그라프트 공중합, 가교반응, 가수분해 반응을 모두 동일 반응조에서 수행하게 된다. 이때, 반응조는 반응물의 첨가와 수세 및 여과에 의한 불순물의 제거가 용이하도록 하기 위해서 resin kettle 형태가 효율적이며, 질소기류의 공급과 가수분해시 발생하는 암모니아 가스의 배출을 위한 sample 및 monomer의 addition port와 vent port를 포함하고 있어야 한다. 또한 가수분해시 형성되는 고점성의 겔상의 반응물을 교반하기 위해서는 super mixer 형태의 교반기를 포함하고 있어야 한다. 이상의 조건을 만족하는 batch system 하에서 각각의 그라프트 공중합과 가교반응, 가수분해 반응을 위한 반응조건을 살펴보면, table 12와 같다.

Table 12. Reaction conditions of continuous method.

공정단계	온도	반응시간	기	타
그라프트 공중합	25℃	2시간	개시제농도	100AGU/Ce ⁴⁺
중합후가교반응	40℃	2시간	pH	11
가수분해반응	95℃	1~3시간	NaOH/nitrile	1.0~1.4

2. Drum drier의 구성

Drum drier는 주요하게 stainless steel drum과 geared drum motor, heater, knife, control panel로 구성되어 있으며, 이외에 sample container와 feeding port를 포함하고 있다.

drum은 직경이 $\phi 500$ 이며, 표면적은 7.222m^2 이다. drum의 회전축이 drum motor와 벨트로 연결되어 있으며, drum의 회전속도는 control panel에 의해 0~10rpm까지 조절이 가능하다. 본 연구에서 사용된 전분계 고흡수제의 건조시 요구되는 drum의 회전속도는 연속공정후 형성된 겔상의 반응물의 수분함량 및 점성, drum의 표면온도, 그리고 drum과 feeding port간 간격에 의해 결정되며, 대체로 반응물의 수분함량이 많고 점성이 높을수록, drum의 표면온도가 낮을수록, 그리고 drum과 feeding port간

간격이 넓을수록 drum의 회전속도는 더 낮아지게 된다. 이의 관계를 나타낸 것이 Table 13이다. heater는 니크롬선 코일로 구성되어 있고, drum의 내부에 설치되어 있으며, drum의 표면온도를 30~300℃까지 control panel을 통해 조절 가능하며, heating rate는 10℃/min이다. 실제 drum drier를 이용하여 전분계 고흡수제를 건조할 때의 drum 표면온도는 130~150℃이며, 요구되는 온도까지 heating 하는데는 15분 정도가 소요된다. 또한 knife는 drum drier의 축에 연결된 고탄력 스프링의 기능에 의해 drum에 밀착되어 있으며, drum이 회전함에 따라 건조된 고흡수제 flake를 sample container로 긁어내린다. 그리고 feeding port 뒷면에는 feeding port와 drum간의 간격을 조절할 수 있는 slit 간격조절판이 있다. slit 간격조절판은 drum 표면과 55°의 각도로 세워져 있으며, 상하로의 이동후 screw에 의해 고정될 수 있기 때문에 feeding port와 drum 표면과의 간격을 일정하게 조절하기 위해 사용된다. 실제 고흡수제가 feeding port를 통해 drum에 공급되면, slit 간격조절판에 의해 drum 표면에서 일정하게 유지된 간격 틈 사이를 지나며 얇게 퍼지고, drum 표면을 따라 회전하면서 건조되어 flake가 된다. 또한 control panel에는 drum motor와 heater, control source와 연결되어 drum의 회전속도 및 표면온도를 조절할 수 있는 회로를 포함하고 있다.

Drum drier의 내부투영도 및 표면도를 Fig. 91~94에서 나타내었으며, Fig. 95에서 Drum drier의 외관을 나타내었다.

Table 13. Drying conditions of HSPAN by drum drier.

Drum 표면온도	Drum 회전속도	drum 간격
100℃	0.5rpm	1mm
130℃	1rpm	1mm
130℃	0.5rpm	2mm
150℃	1.2rpm	1mm
150℃	0.8	2mm

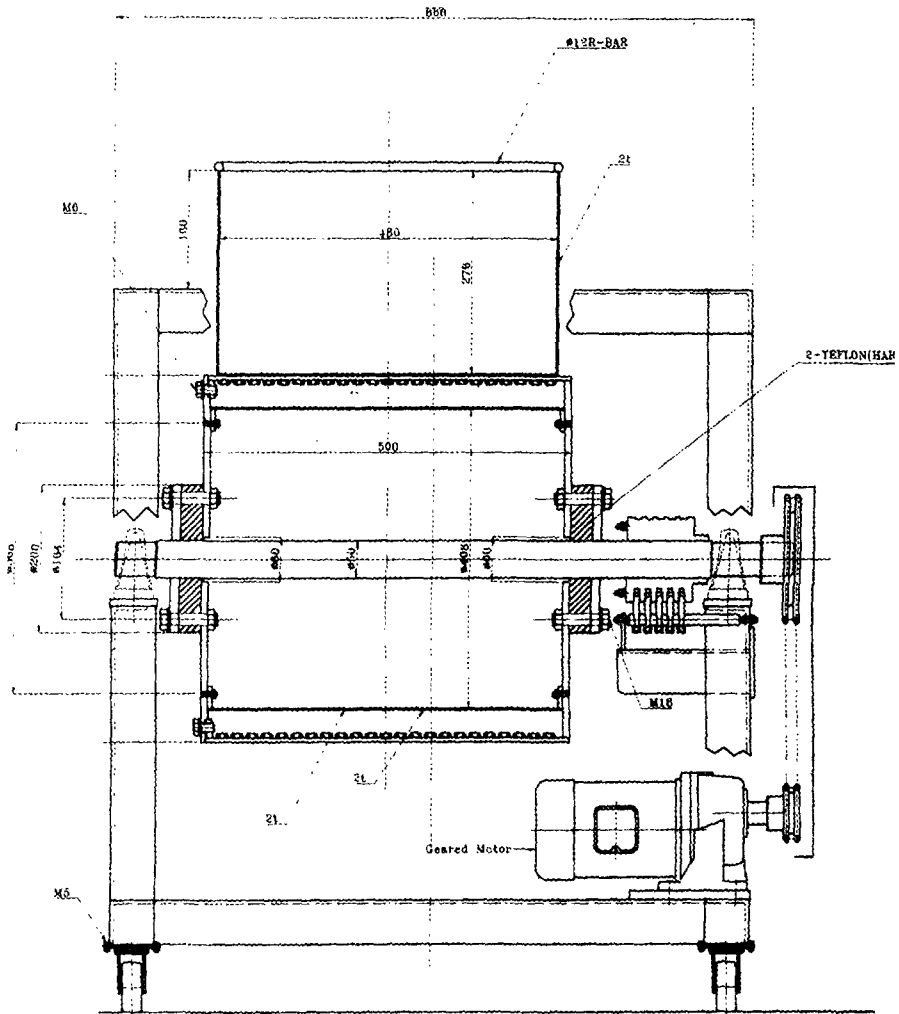


Fig. 91. Frontside projection of drum drier.

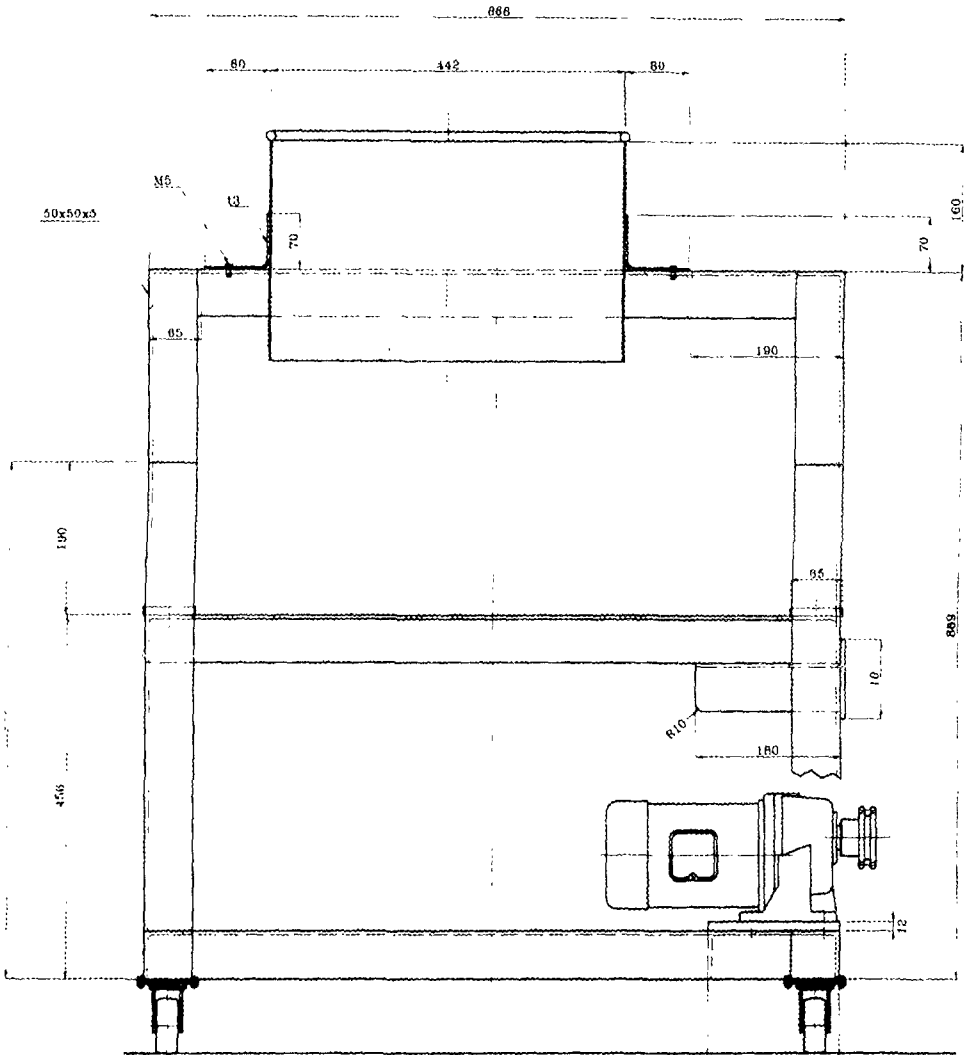


Fig. 93. Frontside surface of drum drier.

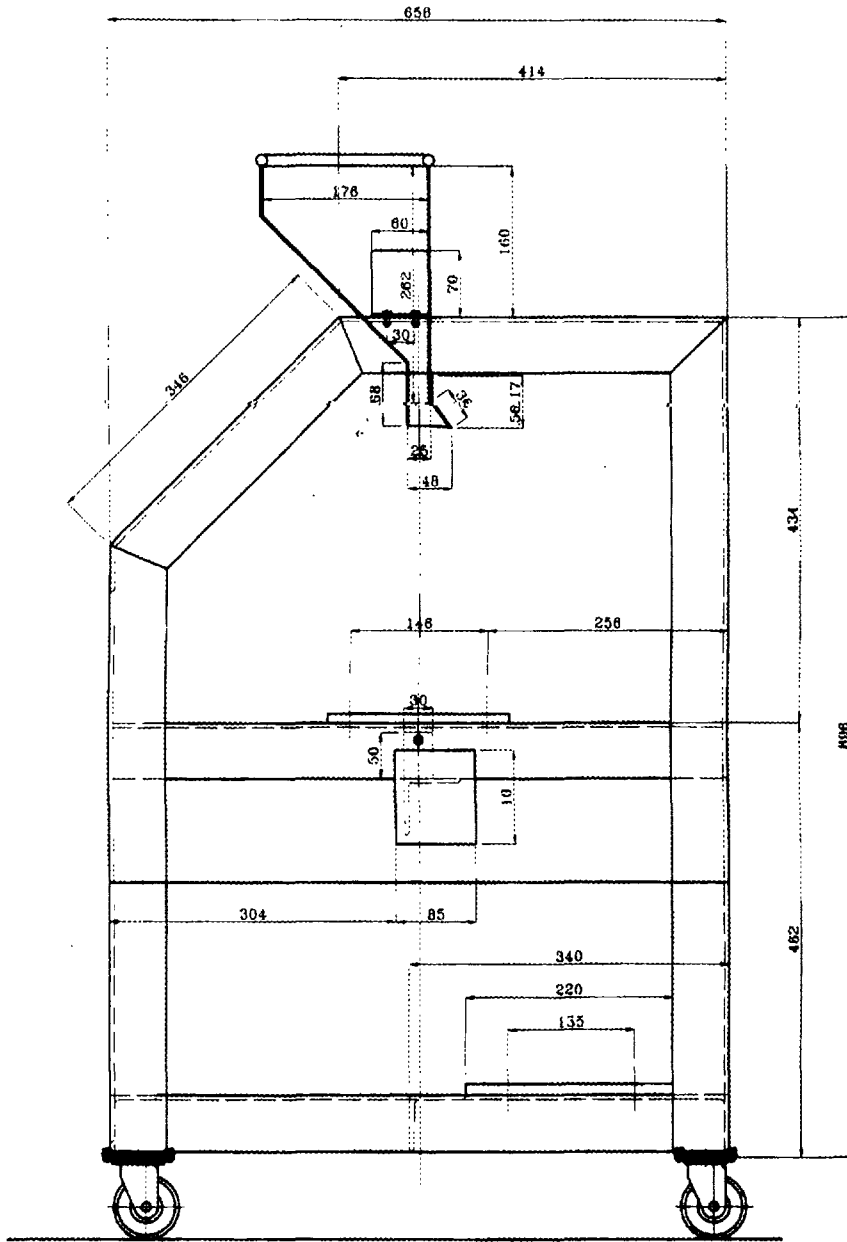
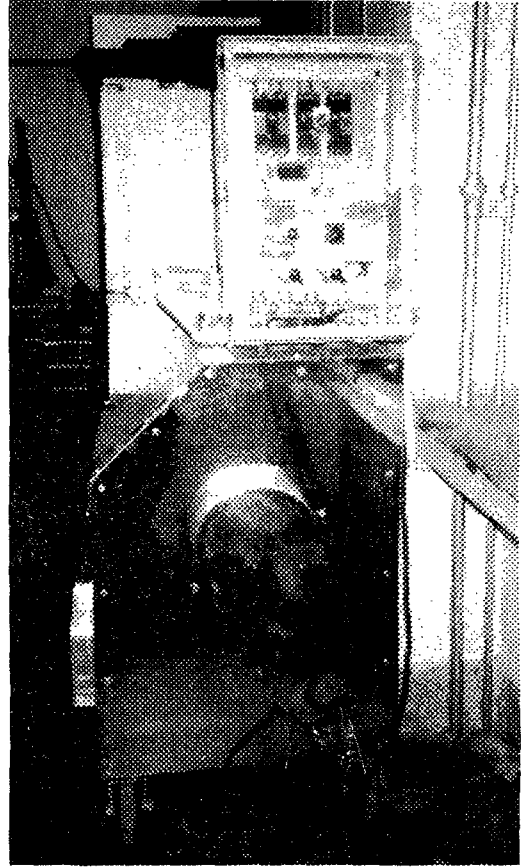


Fig. 94. Rightside surface of drum drier.



(a)



(b)

Fig. 95. Drum drier (a) frontside, (b) rightside.

3. Pilot system에 의한 HSPAN flake의 제조

AN 단량체의 그래프트 공중합시 AN 단량체를 8, 9, 10g 첨가하여 연속식 공정에 의해 HSPAN을 제조한 후, 과량의 수분을 제거하고 drum drier를 이용하여 flake 형태의 HSPAN을 제조하였다. 이때, 중요한 변수는 drum의 회전속도, drum 표면온도, drum 간격이다. 만약 drum의 표면온도가 낮으면, 과량의 수분이 충분히 제거되지 못하며, 온도가 너무 높게되면 수분은 효율적으로 제거되지만, 고흡수제 시료가 고온에 의해 변성되어 오히려 물성을 떨어뜨리게 된다. 또한 drum의 회전속도가 낮으면, HSPAN이 건조되어 나오는데 소요되는 시간이 오래 걸리며, 과량의 수분이 충분히 제거되지 못하게 된다. drum 간격의 면에서, 간격이 좁으면 팽윤된 겔상의 고흡수제 시료가 틈사이를 빠져나오기가 어려워 지며, 간격이 넓어지면, 형성되는 flake의 두께가 두꺼워 지므로 drum의 회전속도를 더 낮추든지 아니면 drum의 표면온도를 더 올려야만 한다. 더구나 flake의 두께가 두꺼워 지면, 흡수도 및 흡수속도 등의 물성에 영향을 미치게 되므로, 위 세가지 인자의 적절한 조합에 대한 연구가 필요하다. 그러므로 본 연구에서 drum drier의 최적조건은 drum 회전속도 1rpm, drum 표면온도 130℃, drum 간격은 1mm로 하였으며, 제조된 flake의 흡수도는 Table 14와 같다.

Table 14. Absorbency of various HSPAN.

%PAN	21%	25%	28%
Powder	270	320	480
Flake	72	95	130

제3절 결과 요약

1. Pilot system 구성을 위한 연속공정의 최적조건은 중합시 온도 25℃, 개시제 농도 100AGU/Ce⁴⁺, 반응시간 2시간이며, 가교반응시 온도 40℃, pH 11, 반응시간 2시간, 가수분해시 온도 95℃, NaOH/nitrile 몰비 1.0~1.4, 반응시간 1~3시간이었다.
2. 건조를 위한 drum drier는 stainless steel drum, drum motor, control panel, knife, sample container 및 slit 간격조절기로 구성되어 있으며, 최적 formulation 조건은 drum 회전속도 1rpm, drum 표면온도 130℃, drum 간격 1mm이었다.
3. 제조된 flake의 흡수도는 %PAN이 증가할수록 증가하였지만, powder 형태의 HSPAN에 비해서는 크게 떨어졌다.

참고문헌

- G. F. Fanta, R. C. Burr and W. M. Doane, "Cross-linking in Saponified Starch-g-Polyacrylonitrile", ACS Symposium, Series, No. 187, 1982.
- G. F. Fanta, "Block & Graft Copolymerization", 1, R. J. Ceresa ed., Vol. 1, p.24, 1973.
- G. F. Fanta, R. C. Burr and W. M. Doane, *Starch*, **39**, 322(1987).
- G. F. Fanta, R. C. Burr, W. M. Doane and C. R. Russell, *Starch*, **30**, 237(1978).
- F. E. Okieiman, F. Egharevba and A. Jideonwo, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **184**, 1(1991).
- G. F. Fanta, R. C. Burr and W. M. Doane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4449(1984).
- G. F. Fanta, R. C. Burr and W. M. Doane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2015(1979).
- G. F. Fanta, R. C. Burr and W. M. Doane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 425(1979).
- L. A. Gugliemelli, M. O. Weaver, C. R. Russel and C. E. Rist, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2007(1969).
- F. E. Okieiman, J. E. Nkumah and F. Egharevba, *Eur. Polym. J.*, **25**, 423(1989).
- C. R. Russell, "Highly Absorbent Starch-Based Polymer", 5-6, Technical Symposium, Shoreham Americana, Washington, D. C., 1974.
- G. F. Fanta, R. C. Burr, and W. M. Doane, and C. R. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2551(1971).
- G. F. Fanta, R. C. Burr and W. M. Doane, *Staerke*, **28**, 382(1976).
- R. C. Burr, G. F. Fanta, C. R. Russell, and C. E. Rist, *J. Macromol. Sci.*, **A1**, 1381(1967).
- G. F. Fanta, F. L. Baker, R. C. Burr and W. M. Doane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1315 (1970).
- M. O. Weaver, L. A. Gugliemeli, W. M. Doane, C. R. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 3015(1971).
- C. Rodehed and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3309(1986).
- D.B. Peters, R.M. Hagan, and G.B. Bodman, *Soil Sci.*, **75**, 467 (1953).
- L.E. Allison and D.C. Moore, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **20**, 143 (1956).
- D.E. Miller, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**, 628 (1979).
- D.E. Miller, Agronomy Progress Report, No. 87, University of California Davis, 1978.

제 5 장 다양한 형태의 전분계 고흡수제의 제조

제1절 서 설

전분계 고흡수제는 다양한 개시제를 이용하여 AN 단량체를 그래프트 공중합시킨 후 PAN쇄의 -CN기를 알칼리를 이용하여 -CONH₂와 -COONa로 바꾸어주는 가수분해의 두 단계에 의해 제조되며, powder, flake, pellet, film등 다양한 형태로 제조될 수 있다.

전분계 고흡수제를 film으로 제조할 경우, 건조상태에서 brittle한 성질 등으로 인한 물성의 한계를 나타낸다. 반면, PVA는 생분해성과 수용성을 갖는 결정성 고분자로, 우수한 필름형성능력을 가지고 있고, 유연성과 toughness등이 우수하여 물성이 좋지 않은 다른 소재와 혼합하여 물성강화에 주로 이용되는 대표적인 합성고분자로서, 전분을 이용한 thermoplastic film의 제조시 물성향상을 위해 이용되기도 한다. 한편, molecular separation, reverse osmosis membrane 등에 이용하기 위한 HSPAN/PVA blend film의 제조에 관한 연구가 수행된바 있으며, Turner 등은 HSPAN/PVA blend film을 제조하여 흡수거동 및 수분함량에 따른 mechanical properties에 대한 연구를 수행한 바 있다. 그러나 PVA를 이용한 blend film의 제조시 상분리의 문제가 여전히 제기되고 있으며, 특히 건조상태에서의 HSPAN/PVA blend film의 물성에는 한계가 있다.

Epichlorohydrin은 전분의 가교반응에 널리 이용되는 물질로, 알칼리 조건하에서 polysaccharide의 hydroxyl group과 반응하여 글리시딜 에테르를 형성할 수 있다. PVA 또한 자체의 분자쇄에 hydroxyl group을 풍부하게 함유하고 있어, epichlorohydrin과 반응을 일으킬 수 있을 것으로 생각되며, 따라서 HSPAN/PVA blend film 제조시, 상분리에 의한 물성약화를 epichlorohydrin과의 반응을 통해 극복할 수 있을 것으로 생각된다.

전분계 고흡수제의 다른 형태로 제조된 HSPAN을 팽윤시킨후, 동결건조의 방법에 의해 mat의 형태로 제조할 수 있으며, PVA와의 blend시에는 동결-건조 과정을 수차례 반복하여 그 물성을 향상시킬 수도 있다.

따라서 본 연구에서는 고흡수성 HSPAN/PVA blend film을 제조시 상분리에 의한 물성의 한계를 극복하기 위해 epichlorohydrin을 도입하여 물성을 향상시키고자 하였으며, 제조된 blend film의 흡수도, 용해도, 기계적 성질 및 열적거동에 대한 epichlorohydrin의 효과를 살펴보았다. 그리고 HSPAN을 팽윤시킨후, 동결건조 방식에 의해 mat를 제조하였으며, 흡수도 및 흡수거동을 살펴보았다. 이에 따라 powder, flake, film, mat 등 다양한 형태로 제조된 HSPAN의 물성을 비교해 보았다.

제2절 HSPAN film의 제조 및 물성

1. 제조 및 실험 방법

가. HSPAN/PVA blend film의 제조

옥수수전분 20g을 95℃에서 1시간 호화시킨후 25℃까지 냉각하고, AN 단량체 9g과 CAN 개시제(100AGU/Ce⁴⁺)를 첨가하여 2시간 중합시킨 후, NaOH/nitrile 몰비가 1.4가 되도록 NaOH 수용액을 첨가하여 100℃에서 3시간동안 가수분해하여 powder 형태의 HSPAN을 얻었으며, 이때 제조된 SPAN 및 HSPAN의 특성은 Table 15에 나타내었다. HSPAN/PVA blend film은 HSPAN과 PVA를 10:0~5:5의 비율(weight to weight)로 증류수에 녹인후, epichlorohydrin을 0~20%까지 첨가하여 pH 10, 40℃에서 2시간동안 반응시킨 후, casting에 의해 제조하였다.

Table 15. Characterization of SPAN(HSPAN) and PVA

	SPAN		HSPAN	PVA
%PAN	\bar{M}_v of side chain	Grafting frequency (AGU/grafts)	Absorbency of HSPAN (g/g)	Degree of polymerization
25	1.5×10^9	2800	350	1500

나. 흡수도 및 용해도

적정 무게의 blend film을 증류수에 3시간 침지시켜 충분히 팽윤시킨후 과량의 수분을 제거하고 무게를 측정하여 흡수도를 측정하고, 팽윤된 겔 필름을 오븐에서 건조한 후 무게를 측정하여 용해도 측정하였다.

$$\text{Solubility}(\%) = \frac{\text{팽윤전 건조된 film 무게}(g) - \text{팽윤후 건조된 film 무게}(g)}{\text{팽윤전 건조된 film 무게}(g)} \times 100$$

다. 기계적 성질

건조된 film(30mm×8m)의 기계적 성질은 Minimat(Rheometric Scientific INC.)을 이용하여 측정하였으며, 인장속도는 10mm/min로 하였다.

라. 열적거동

film의 열분해 거동은 TGA 1000(Rheometric Scientific INC.)을 이용하였으며, heating rate 20℃/min에서 측정하였다. 열적거동은 DSC(TA 2910, TA Instruments, USA)을 이용하였으며, Hermetic aluminium pan을 이용하여 heating rate 10℃/min에

서 측정하였다.

마. 적외선 분광분석

제조된 각각의 film을 60°C에서 12시간동안 건조한후 분쇄하여 KBr을 이용하여 pellet을 제작하였으며, 128회 scan하여 적외선 분광(FT-IR, M series, Midac co., U.S.A.)분석을 하였다.

2. 결과 및 고찰

가. Film의 구조분석

Epichlorohydrin은 페놀 또는 유기산의 금속염과 반응하여 글리시딜 에테르 혹은 에스테르를 형성할 수 있는 물질이다. 특히 전분과 같은 polysaccharide에는 hydroxy group이 풍부하게 존재하기 때문에 epichlorohydrin과의 반응에 의해 글리시딜 에테르를 형성할 수 있어, epichlorohydrin이 전분의 가교반응에 널리 이용되고 있다. 또한 PVA도 자체의 분자쇄에 hydroxyl group을 풍부하게 함유하고 있어, epichlorohydrin과 반응을 일으킬 수 있으며, 그 구조는 Fig. 96과 같이 나타낼 수 있다. 이때, (II)와 (IV)는 epichlorohydrin과의 반응이 각각 인접한 전분주쇄 혹은 PVA 주쇄 사이에서 일어나 가교가 형성되는 경우이고, (III)의 경우 전분주쇄와 PVA 간 반응에 의해 가교가 형성되는 경우이다. 특히 (III)의 경우 flexible한 PVA와 brittle한 전분을 일차적인 화학결합에 의해 직접 연결하기 때문에 상분리에 의한 물성약화를 극복할 것으로 생각된다. (I)과 (V)는 medium으로 사용된 물의 양이 많을 경우 일어날 수 있는 반응이다.

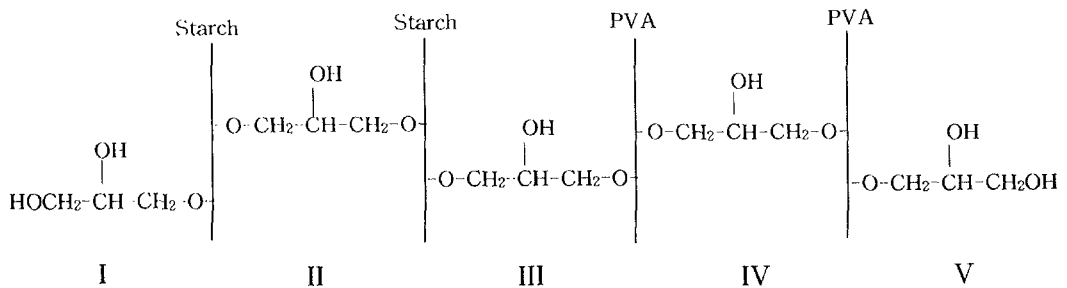


Fig. 96. Structures formed by the reaction with epichlorohydrin.

Fig. 97에서는 제조된 SPAN(Starch-g-PAN) 및 HSPAN(hydrolyzed Starch-g-PAN) powder의 FT-IR spectra를 나타내었다. (a)의 SPAN의 경우 2246cm^{-1} 에서 -CN기의 특성 peak를 나타내고 있으며, 알칼리를 이용한 가수분해 과정에서 -CN기가 -CONH₂와 -COONa로 바뀌면서 2246cm^{-1} 의 peak은 사라지고 -CONH₂와 -COONa기의 특성 peak인 1670cm^{-1} , 1569cm^{-1} , 1407cm^{-1} 에서 peak이 나타나고 있는 것을 (b)에서 확인할 수 있다. 또한 1153cm^{-1} 의 peak은 glycosidic bridge C-O-C stretching에 의한 peak으로 알려져 있다. Fig. 98에서는 0~20%까지 epichlorohydrin으로 가교반응된 HSPAN/PVA blend film(HSPAN:PVA = 8:2)의 IR spectra를 나타내고 있는데, epichlorohydrin의 함량이 증가함에 따라 glycosidic linkage를 나타내는 1153cm^{-1} 의 peak의 intensity가 상대적으로 증가하고 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 epichlorohydrin과의 반응시 Fig. 96의 II, III, IV과 같은 구조로 가교반응이 일어났음을 의미한다.

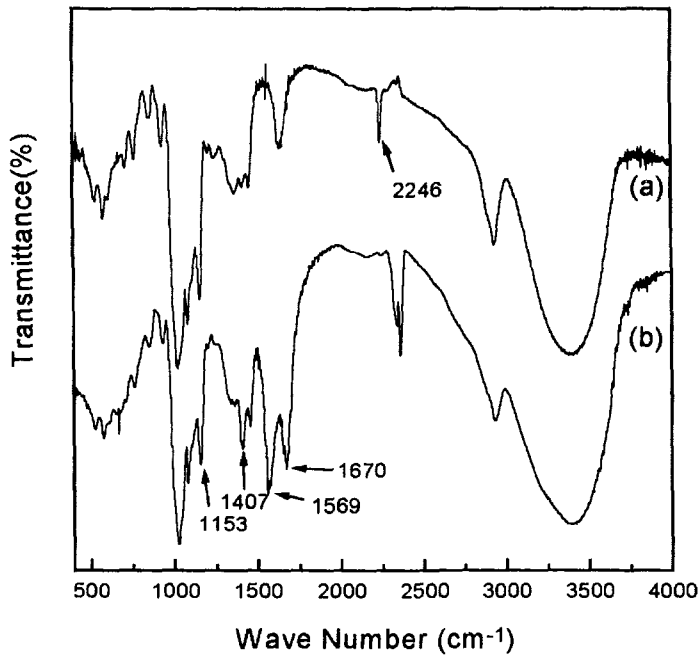


Fig. 97. IR spectra of (a) SPAN and (b) HSPAN powder.

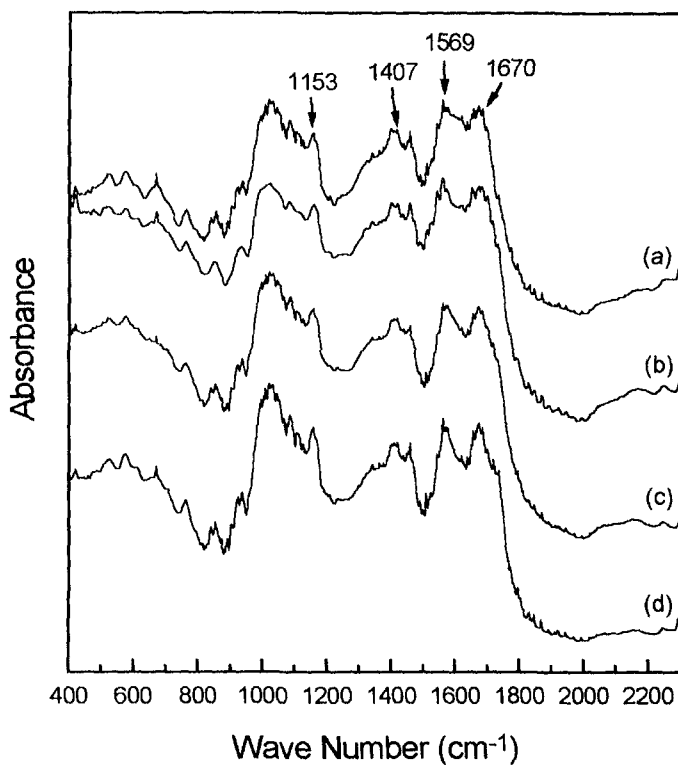


Fig. 98. IR spectra of HSPAN/PVA blend films(HSPAN : PVA = 8 : 2) crosslinked with epichlorohydrin : (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 20%.

나. 흡수도 및 용해도

제조된 HSPAN/PVA blend film의 흡수도는 Fig. 99에 나타내었으며, epichlorohydrin에 의해 가교된 film의 흡수도는 Fig. 100에 나타내었다. 그림에서 보이는 바와 같이 blend film의 흡수도는 PVA 함량이 증가함에 따라 고흡수성 성분인 HSPAN의 함량이 줄어들어 흡수도는 감소하였으며, 가교제 함량의 증가에 따라 흡수도가 크게 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 흡수도가 약 320배 가량인 HSPAN powder에 비해, film으로 제조하였을 경우 가교제가 첨가되지 않은 HSPAN film의 경우에도 흡수도가 175배로 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

또한 film의 용해도는 Fig. 101과 Fig. 102에 각각 나타내었는데, 용해도 역시 용해성 성분인 PVA 함량이 증가함에 따라 크게 증가하는 경향을 보이고 있으며, PVA가 포함되지 않은 HSPAN film의 경우에도 소량의 용해성 성분이 용해되어 작은 값의 용해도를 보이고 있다. 또한 Fig. 102에서는 가교제 함량이 증가함에 따라 용해도는 감소하는 경향을 보여주고 있는데, PVA 함량이 많을수록 용해도는 더 크게 감소하며, epichlorohydrin의 양이 20% 가량 첨가되었을 경우 거의 비슷한 용해도를 보이고 있는데, 이는 Fig. 96의 반응 (III)과 (IV)에 의해 더 많은 양의 PVA가 용해되지 않고 남아 있기 때문인 것으로 생각된다.

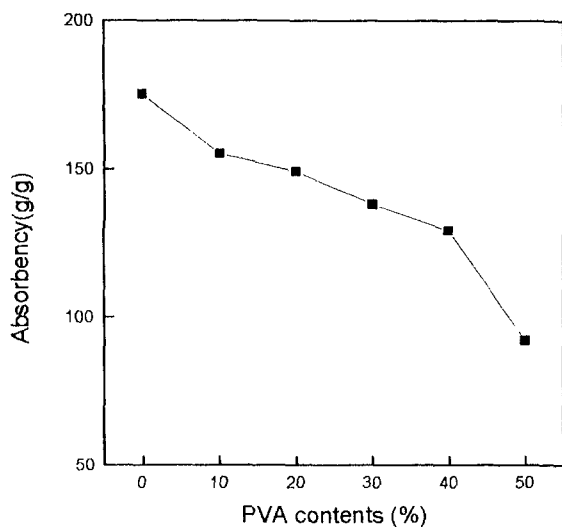


Fig. 99. Absorbency of HSPAN/PVA blend films as a function of PVA content.

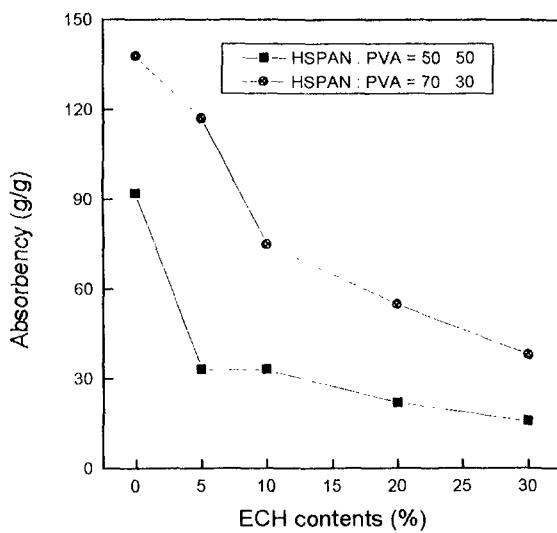


Fig. 100. Absorbency of HSPAN /PVA blend films as a function of ECH content.

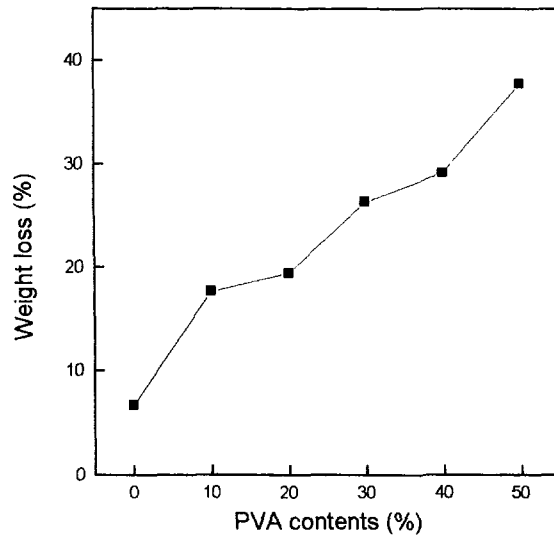


Fig. 101. Solubility of HSPAN/PVA blend films as a function of PVA content.

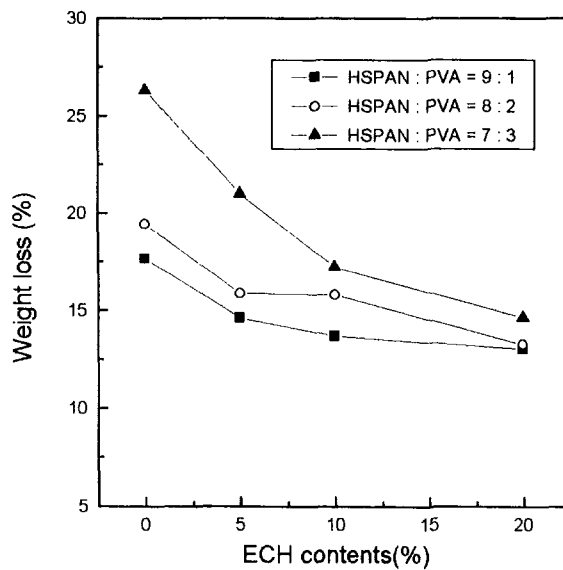


Fig. 102. Solubility of HSPAN /PVA blend films as a function of ECH content.

다. 기계적 성질 분석

제조된 blend film의 tensile test 결과는 Fig. 103와 Fig. 104에 나타내었다. Fig. 105에서 보이는 바와 같이, PVA와의 blend film이 HSPAN만으로 만들어진 film에 비해 breaking에서의 strength와 strain이 모두 우수한 것으로 나타났다. 반면, blend film은 PVA film에 비해 strength와 strain이 현저하게 낮았다. 또한 PVA 함량이 증가함에 따라 strain은 소량 증가하였으며, 그에 따라 tensile modulus는 감소하는 경향을 나타내었다. 반면, Fig. 104에서 보이는 바와 같이 epichlorohydrin의 양이 증가함에 따라 blend film의 strength와 strain이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 96의 반응 (III)과 같은 epichlorohydrin과의 반응에 의해 brittle한 HSPAN과 PVA 간의 상분리가 어느 정도 극복되었음을 의미한다. 그러나 20%의 epichlorohydrin에 의해 가교된 PVA film의 breaking elongation이 34%인 것과 비교하면, blend film의 경우 여전히 월등히 낮은 값을 보이고 있다.

Table 16. Properties of HSPAN/PVA blend films(ECH 0%).

Composition (HSPAN/PVA)	Thickness (mm)	Strength (MPa)	Elongation (%)	Modulus (MPa)	Absorbency (g/g)	Solubility (%)
100:0	0.102±0.001	12.47	1.94	641.46	175	6.72
90:10	0.101±0.002	25.79	4.44	584.81	155	17.65
80:20	0.073±0.002	31.65	5.72	553.77	149	19.42
70:30	0.075±0.006	28.93	6.49	445.82	138	26.29
60:40	0.064±0.006	29.95	8.22	364.27	129	29.11
50:50	0.078±0.004	27.56	10.62	259.63	92	37.72
0:100	0.082±0.005	39.48	63.44	62.23	-	-

Table 17. Properties of HSPAN/PVA blend films(HSPAN:PVA=7:3).

ECH content (%)	Thickness (mm)	Strength (MPa)	Elongation (%)	Modulus (MPa)	Absorbency (g/g)	Solubility (%)
0	0.075±0.006	28.93	6.49	445.82	138	26.29
5	0.074±0.002	33.74	7.56	446.29	117	20.99
10	0.085±0.011	34.75	9.91	350.66	75	17.20
20	0.075±0.004	35.06	10.49	334.22	55	14.63
30	0.074±0.007	35.78	13.37	267.61	38	11.25

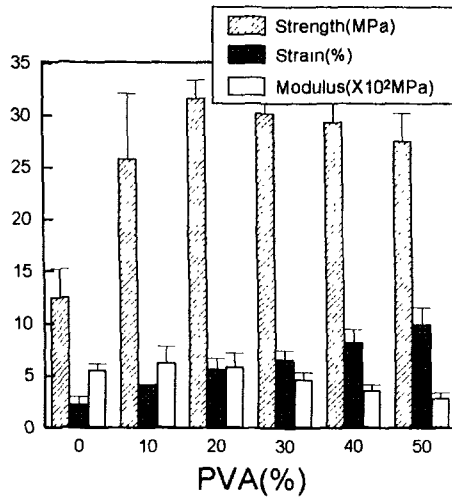


Fig. 103. Results of tensile test of HSPAN/PVA blend films as a function of PVA content(ECH %)

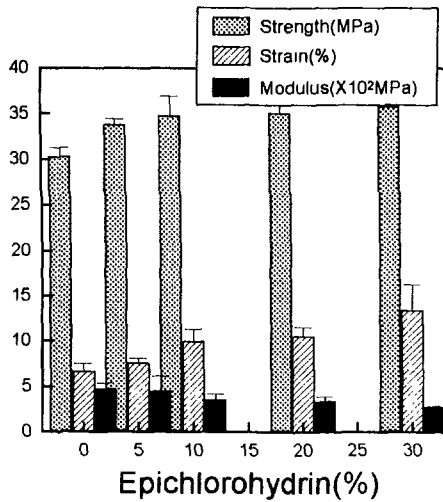


Fig. 104. Results of tensile test of HSPAN/PVA blend films as a function of ECH content(HSPAN:PVA=7:3)

라. 열분해 및 열적거동 분석

Blend film의 DSC에 의한 열적거동은 Fig. 105과 Fig. 106에 각각 나타내었다. Fig. 105에서 보이는 바와 같이, HSPAN은 32°C와 128°C, PVA는 49°C와 190°C에서 각각 두 개의 주요 endothermic peak이 나타나고 있다. epichlorohydrin 함량이 0%인 blend film(HSPAN:PVA=7:3)의 경우, HSPAN에 의한 128°C 부근에서의 broad한 endothermic peak과 PVA에 의한 49°C와 190°C에서의 endothermic peak이 나타나고 있다.

반면, Fig. 106에서 보이는 바와 같이 epichlorohydrin의 양이 증가함에 따라 각각의 128°C의 peak이 높은 온도쪽으로 이동하고 있는 것을 확인할 수 있으며, 190°C에서의 peak이 사라지고 있는 것을 확인할 수 있다. 즉, epichlorohydrin의 함량이 증가함에 따라, HSPAN과 PVA의 중간온도에서 peak이 나타나고 있다. 이는 HSPAN과 PVA간에 epichlorohydrin에 의한 가교반응의 결과로 compatibility가 증가한 결과로 여겨진다. 또한 TGA에 의한 열분해 분석 결과, blend film에서 PVA 함량이 적을수록, epichlorohydrin의 함량이 많을수록 열분해는 천천히 일어났으며, 이는 Fig. 107와 Fig. 108에서 확인할 수 있다.

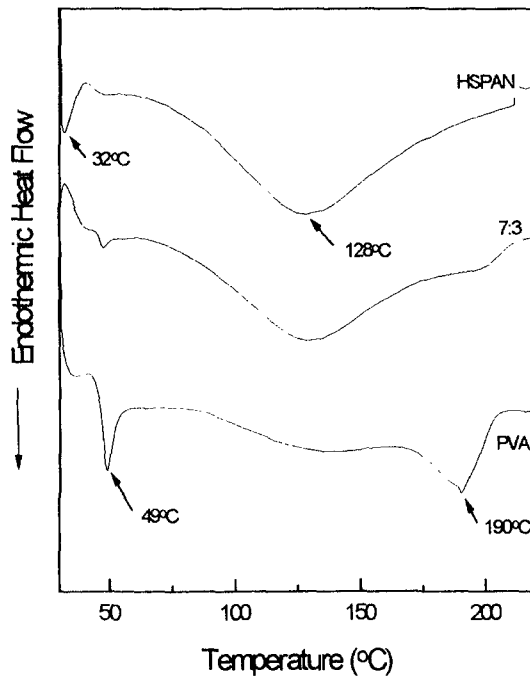


Fig. 105. DSC thermograms of HSPAN/PVA blend films(epichlorohydrin : 0%).

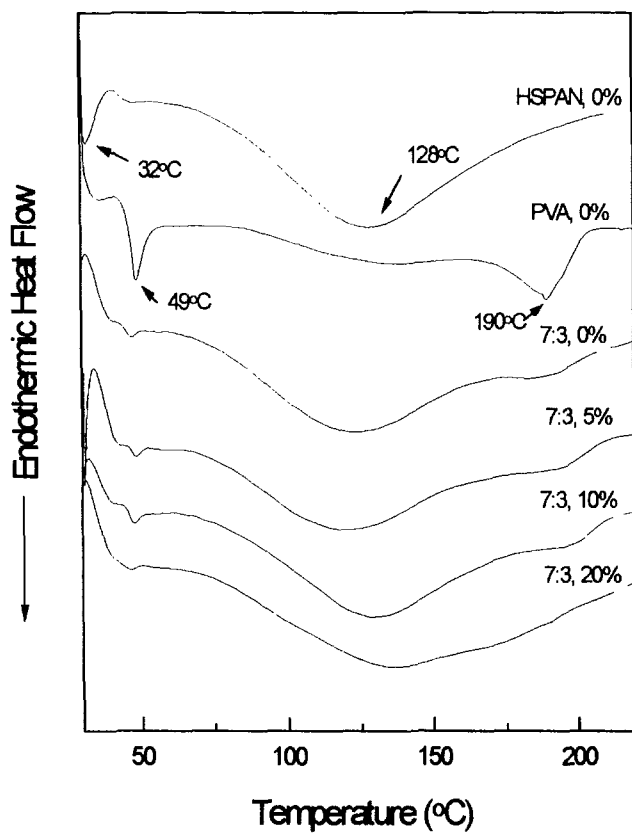


Fig. 106. DSC thermograms of HSPAN/PVA blend films (HSPAN:PVA = 7:3).

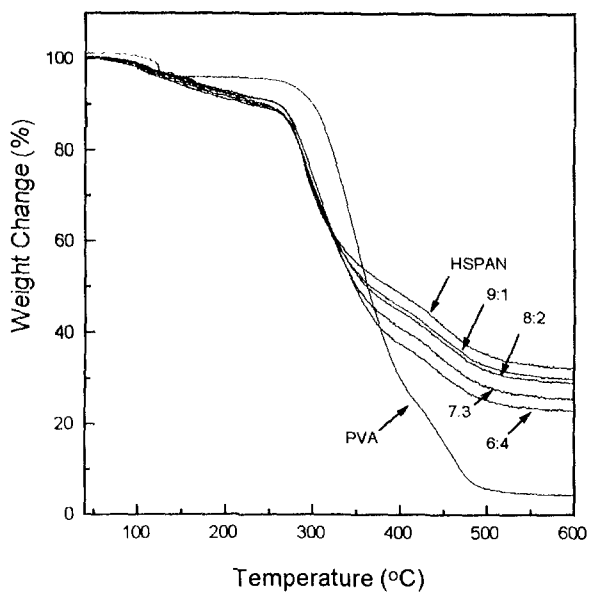


Fig. 107. TGA thermograms of HSPAN/ PVA blend films (epichlorohydrin 0%).

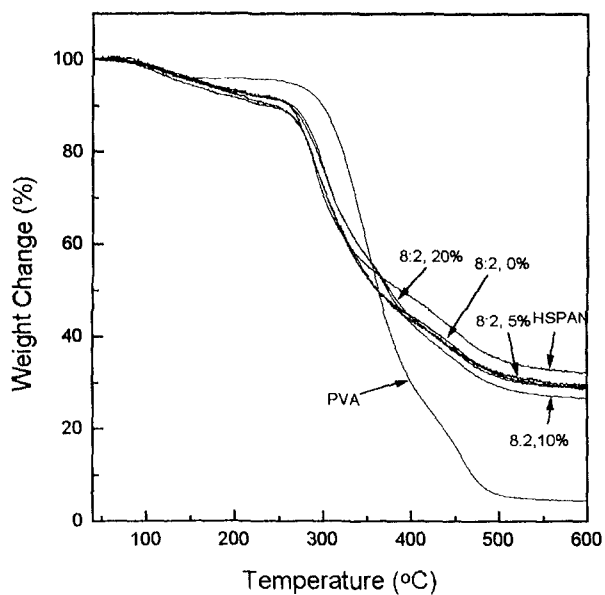


Fig. 108. TGA thermograms of HSPAN/ PVA blend films (HSPAN:PVA = 8:2).

제3절 HSPAN mat의 제조 및 물성

1. 제조 및 실험 방법

가. HSPAN 및 가교된 HSPAN의 제조

옥수수전분 20g을 95℃에서 1시간 호화시킨후 25℃까지 냉각하고, AN 단량체 8, 9g, 10g과 CAN 개시제(100AGU/Ce⁴⁺)를 첨가하여 2시간 중합시켜 각각 21, 25, 28%의 %PAN을 갖는 SPAN을 제조하였으며, NaOH/nitrile 몰비가 1.4가 되도록 NaOH 수용액을 첨가하여 100℃에서 3시간동안 가수분해하여 powder 형태의 HSPAN을 얻었다. 가교된 HSPAN은 위와 동일한 방법으로 SPAN을 제조한 후 pH 11에서 0~10%의 epichlorohydrin을 첨가하여 2시간동안 가교반응 시킨후 여기에 NaOH/nitrile 몰비 1.4의 알칼리를 첨가하여 연속적으로 가교된 HSPAN을 제조한 후 수세, 여과하여 건조하였다.

나. 동결건조에 의한 mat의 제조

위에서 제조된 각각의 HSPAN 및 가교된 HSPAN powder를 5% 농도로 팽윤시킨후 80℃에서 가열하면서 1~2시간동안 교반시켜 주었다. 균일하게 팽윤된 HSPAN을 -60℃에서 급동결 시킨 후 30℃에서 동결건조기를 이용하여 mat 형태의 HSPAN을 제조하였다.

다. 흡수도 및 흡수거동

제조된 HSPAN mat의 흡수도는 일정량의 시료를 증류수에 30분간 침지후, 자유낙하에 의하여 측정하였으며, 흡수거동은 Demand wettability를 이용하여 측정하였다.

2. 결과 및 고찰

가. 흡수도

제조된 HSPAN mat의 흡수도는 Fig. 109과 Fig. 110에 나타내었다. Fig. 109에서 중합시 사용된 AN 함량에 따라, 흡수도가 160배에서 230배로 증가하는 것을 확인할 수 있으며, Fig. 110에서 가교제 함량이 1~10%까지 증가함에 따라 180배에서 160배로 흡수도가 감소하는 경향을 확인할 수 있다. HSPAN mat의 경우 %PAN의 증가함에 따라 친수성 성분이 증가하기 때문에 흡수도가 증가하지만, open된 형태의 구조를 갖고 있기 때문에 powder 형태의 HSPAN에 비해 흡수도가 크게 증가하지는 않는 것으로 여겨지며, 가교제 첨가량에 따라서도 흡수도가 크게 감소하지는 않는 것으로 여겨진다.

나. 흡수속도

HSPAN mat의 demand wettability에 의해 측정된 흡수거동은 Fig. 111와 Fig. 112에서 나타내었는데, powder 형태의 HSPAN에 비해 %PAN이 다소 증가하는데도 평형에 도달하는데 소요되는 시간은 각각 6분, 8분, 15분으로 더 짧았으며, 초기 흡수속도 또한 %PAN이 28%인 HSPAN mat가 더 높게 나타나는 경향을 보이고 있다. 대체로 powder 형태의 HSPAN의 경우 수분흡수가 표면에서부터 일어나게 되는데, %PAN이 높은 SPAN으로부터 제조된 HSPAN의 경우, 초기 표면에서의 수분흡수에 의해 표면에 겔층이 형성되며, 내부로까지 수분이 흡수되기 위해서는 표면의 겔층을 투과, 확산하여야만 한다. 그러므로 %PAN이 높은 SPAN에서 제조될 수록 평형에 도달하는 시간은 지연되게 된다. 그러나 mat 형태의 경우, 앞서 언급한 바와 같이 구조가 open된 형태를 가지고 있기 때문에 내부로의 수분침투 및 확산이 powder형태보다 더욱 용이하며, 친수성 성분이 많을수록 수분 흡수는 더 빠를 것으로 여겨진다. 이에 반해 가교제 함량에 따른 흡수거동은 Fig. 112에 나타내었는데, 가교제 함량이 증가함에 따라 흡수속도가 조금 증가하지만, 크게 차이를 보이지는 않는다.

이상의 결과에서 powder, mat, film, flake 형태의 HSPAN을 각각 비교해 볼 수 있는데, 우선 흡수도의 측면에서는 powder 형태가 가장 우수하였으며, 그 다음으로 mat, film, flake의 순이었다. 흡수속도의 측면에서는 mat가 가장 우수하였으며, powder, flake, film의 순이며, 보수력의 측면에서는 film이 가장 우수하였고, 그 다음이 flake, powder, mat 순으로 나타났다. Fig. 113에서는 각각의 형태의 HSPAN의 형태를 보여주고 있다.

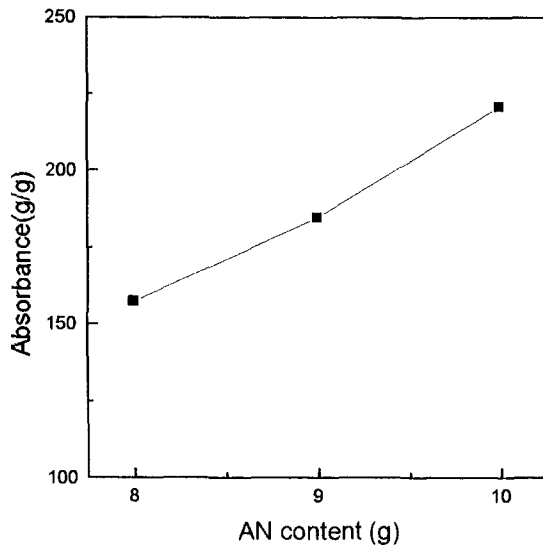


Fig. 109. Absorbency of HSPAN mat as a function of AN contents

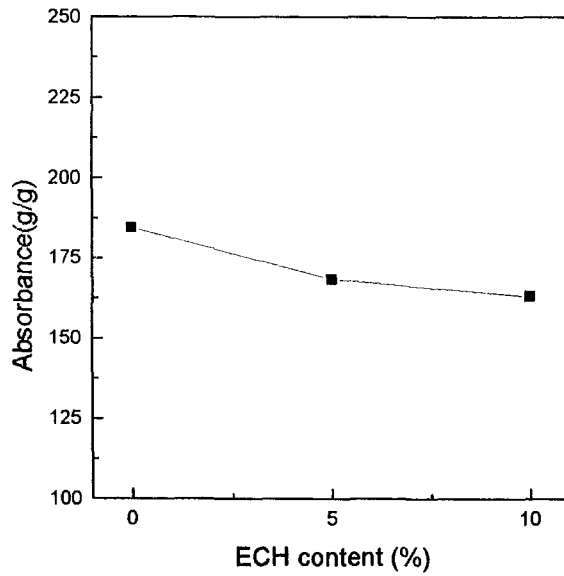


Fig. 110. Absorbency of HSPAN mat as a function of ECH contents

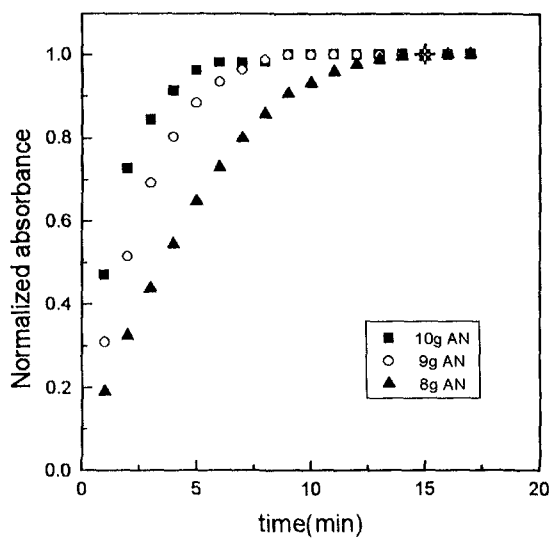


Fig. 111. Normalized absorbency of HSPAN mat as a function of AN contents

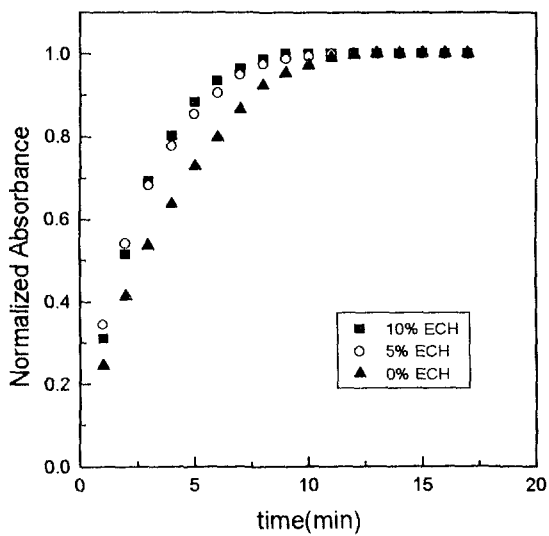
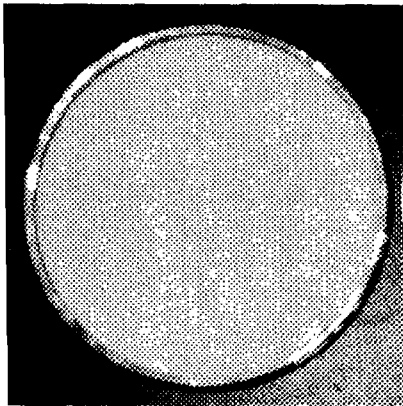
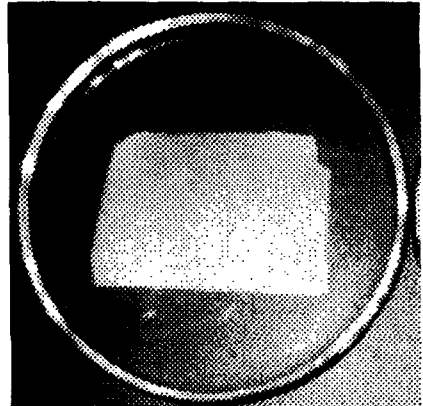


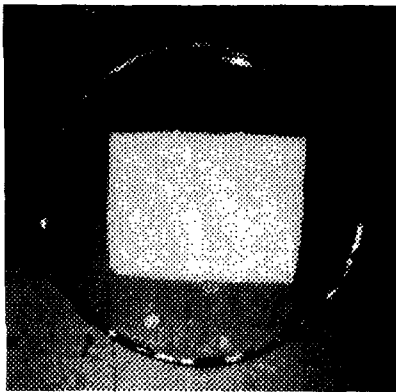
Fig. 112. Normalized absorbency of as a function of ECH contents



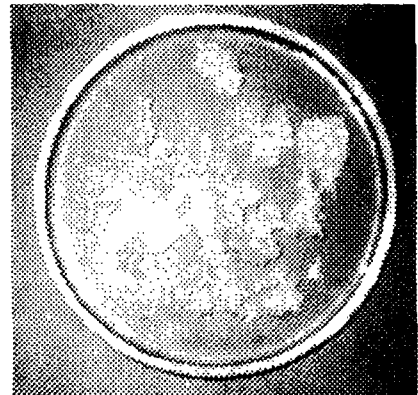
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 113. Various types of HSPAN : (a) powder, (b) film, (c) mat, (d) flake

제4절 결과 요약

1. 고흡수성 HSPAN/PVA blend film 제조시 PVA 함량이 증가할수록 고흡수성 성분이 감소하므로 흡수도는 감소하였다. 또한 ECH 함량이 증가할수록 가교에 의해 흡수도가 감소하였다.
2. blend film의 용해도 측면에서도 PVA 함량이 증가할수록 수용성 성분이 증가하여 용해도가 증가하는 반면, ECH 함량이 증가하면 HSPAN과 PVA간 반응에 의해 수용성 성분이 감소하므로 용해도는 감소하였다.
3. 기계적인 성질의 측면에서, HSPAN film에 비해 blend film의 PVA의 함량이 증가할수록 strength와 elongation이 증가하는 경향을 보였으며, ECH에 의한 가교반응에 의해 blend film의 strength와 elongation이 더 향상되었다.
4. DSC에 의해 HSPAN film은 32℃와 128℃, PVA film은 49℃와 190℃에서 각각 주요 endothermic peak을 보였으며, blend film에서 PVA 함량이 증가할수록 각각 네 개의 endothermic peak이 더 뚜렷해진다. 반면, ECH 함량이 증가함에 따라 128℃와 190℃ 사이에서 endothermic peak이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 epichlorohydrin과의 반응에 의해 HSPAN과 PVA간 compatibility가 향상 되었기 때문이다. 또한 TGA결과 blend film의 가교에 의해 열분해가 점점 더 느려지는 것을 확인할 수 있었다.
5. HSPAN mat의 흡수도는 %PAN이 증가할수록 증가하고, ECH의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보이지만, powder 형태에 비해 크게 증가하거나 감소하지는 않았다.
6. HSPAN mat는 open된 구조를 가지고 있기 때문에 powder 형태의 HSPAN에 비해 %PAN이 소량 증가함에 따라 흡수속도가 증가하였으며, ECH 함량이 증가하면 흡수속도가 증가하지만, 크게 증가하지는 않았다.
7. powder, mat, film, flake 형태의 HSPAN을 각각 비교해 보면, 우선 흡수도의 측면에서는 powder 형태가 가장 우수하였으며, 그 다음으로 mat, film, flake의 순이었다. 흡수속도의 측면에서는 mat가 가장 우수하였으며, powder, flake, film의 순이며, 보수력의 측면에서는 film이 가장 우수하였고, 그 다음이 flake, powder, mat 순으로 나타났다.

참고문헌

- 윤기종, 한국섬유공학회지, 28, 147(1991)
- B. Ranby, and D. Zuchowska, *Polymer Journal*, 19, 623(1987)
- M. E. Carr, S. Kim, K. J. Yoon, and K. D. Stanley, *Cereal Chemistry*, 69, 70(1992)
- R. C. Burr, G. F. Fanta, C. R. Russell, and C. E. Rist, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A2(1) 93(1968)
- G. F. Fanta, R. C. Burr, and W. M. Doane, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 899(1987)
- A. Bazuaye, F. E. Okieimen, and O. B. Said, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 433(1989)
- G. F. Fanta, R. C. Burr, and W. M. Doane, *Starch*, 36, 416(1984)
- C. Rodehed, and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 3323(1986)
- N. W. Taylor, G. F. Fanta, W. M. Doane, and U. R. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 1343(1978)
- G. F. Fanta, R. C. Burr and W. M. Doane, "Cross-linking in Saponified Starch-g-Polyacrylonitrile", *ACS Symposium, Series, No. 187*(1982)
- G. F. Fanta, R. C. Burr, and W. M. Doane, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 425 (1979)
- T. Chandy, and C. P. Sharma, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 2145 (1992)
- Y. Azuma, N. Yoshie, M. Sakurai, and Y. Inoue, *Chujo, Polymer*, 3, 4763 (1992)
- I. C. Um, and Y. H. Park, *Korean J. Seric. Sci.*, 40, 169 (1998)
- Z. Liu, Y. Feng, and X. S. Yi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 2667(1999)
- C. C. Lin, and T. S. Lee, *J. Chinese Inst. Chem. eng.*, 8, 149(1977)
- J. E. Turner, and M. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 1287(1980)
- L. Holmberg, B. Lindberg, and B. Lindqvist, *Carbohydrate Research*, 262, 213 (1994)
- L. Holmberg, B. Lindberg, and B. Lindqvist, *Carbohydrate Research*, 268, 47 (1995)
- Y. Dumoulin, S. Alex, P. Szabo, L. Cartilier, and M. A. Mateescu, *Carbohydrate Polymer*, 37, 361(1998)
- O. A. Bragina, V. V. Dorokhova, V. V. Kazanskii, G. A. Kalabin, V. P. Nizovtsev, A. V. Rokhin, and O. B. Sukmanskii, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 70, 647(1997)

제 6 장 전분계 고흡수제의 생분해성 및 토양 실험

제1절 서 설

고흡수제는 물에 녹지 않는 친수성 고분자로서 자체 중량의 수십배에서 수백배 이상의 증류수를 흡수하고, 특히 외압하에서도 보수력이 우수한 물질로서, 원료면에서 구분해 볼 때 합성수지계, 셀룰로오스계 및 전분계로 나눌 수 있으며, 생리 용품이나 일회용 기저귀와 같은 위생재, 보수재나 토양 개량재와 같은 농원에재 및 지수제나 결로방지제와 같은 공업용 및 건축자재 등의 분야에 사용되고 있다.

이중 고흡수제를 농원에용 토양 보수제로 사용시에는 식물의 성장을 증진시키기 위해 수분의 지속적인 공급원으로 작용해야 하며, 그 목적을 달성한 후에는 토양의 특성에 변화를 가져와서는 안되며, 환경에의 부하를 줄이기 위해 생분해성은 필수적이라 할 수 있다.

현재 일반적으로 사용되고 있는 고흡수제는 합성수지계이며 석유화학제품인 합성수지계 고흡수제의 경우에는 생산원가의 제약이 있고 토양내의 적용시 흡수능을 잃은 후에도 분해되지 않고 합성고분자성분이 잔류하여 토질을 변화시킬수 있다. 이에 대해 생분해성을 가져 공해 발생 문제를 야기시키지 않는 고흡수성 수지 조성물로는 가교된 합성수지계 고흡수제와 펄프 셀룰로오스 섬유와의 블렌드, 천연고분자인 나트륨 알기네이트를 이용한 고흡수성 수지 등이 있으나, 셀룰로오스계 고흡수제의 경우에는 우선 흡수력이 떨어지고 천연물질이긴 하나 농업용으로 사용하기에는 가격면에서 전분보다 비싸며 분해속도가 느리다.

현재 농원에용으로 시판중인 전분계 고흡수제는 PAN 그래프트쇄 및 PAN단독중합체의 총함량인 %PAN이 50%정도인 전분계의 아크릴로니트릴 공중합 생성물을 알칼리로 처리하여 그래프트쇄의 니트릴기를 카르복실레이트 및 카르복사마이드기(2:1)로 가수분해시켜 제조하며 이의 증류수 흡수도는 약 400g물/g시료 정도이다. 이 고흡수제는 전분성분이 생분해되더라도 50%정도의 PAN은 생분해되지 않는다.

생분해가 가능한 전분계 고흡수제를 이용한 포장재, 기저귀, 충전재 등의 흡수물품이 알려져 있으나 전분계 고흡수제 자체의 생분해성을 증진시키는 연구는 미비하다.

그러므로 본 연구에서는, 합성수지 함량이 낮은 전분계 고흡수제를 제조하여 곰팡이 및 박테리아에 의한 생분해 실험을 수행하여 생분해성을 시험하였다. 반면, 토양 보수제로 사용하기 위해서는 일정기간 동안 적정 수준의 수분을 보유하고 있어야 하므로, 가교제로 epichlorohydrin을 도입하여 토양보수력을 향상시키고자 하였으며, 제조된 HSPAN을 이용한 토양에서의 발아율 실험을 통하여, 실제 토양에의 적용가능성을 살펴 보았다.

제2절 생분해성 실험

1. 제조 및 실험 방법

가. HSPAN 및 가교된 HSPAN의 제조

5% 전분 slurry를 질소기류하에서 85~95℃로 1시간 호화 시킨 후 25℃로 냉각하여 단량체 AN을 첨가하고 질산에 녹인 CAN용액을 개시제로 사용하여 2시간 반응시켰다. 개시제의 농도는 100 AGU/Ce⁴⁺으로 하였으며, 반응후 일정량의 NaOH를 가하여 1.0~1.4의 NaOH/nitrile기 몰비로 95~100℃에서 교반하며 가수분해시켰다. 가수분해 완료 후 과량의 메탄올을 첨가하여 mixer로 분쇄한 후 여과하였다. 다시 메탄올로 2회 수세, 여과하여 60℃ 진공 오븐에서 건조하였다. 가교된 HSPAN의 경우, 중합반응 후 pH를 11로 조절하고 epichlorohydrin을 0~10% 가량 첨가하여 2시간 반응 시킨 후 가수분해 시켰으며, 이후의 공정은 동일하다.

나. Hydrolyzed poly acrylonitrile (SYN-HPAN)의 합성

Sorensen 의 방법에 의하여 4구 반응조에 교반기, 질소주입관, 냉각기, 온도계 등을 장치하고, 22ml의 AN에 40℃에서 교반하며 potassium persulfate용액(0.3g potassium persulfate + 10ml 증류수)을 가한후 1분 간 교반하였다. 그리고 sodium bisulfite용액(0.5g sodium bisulfite + 10ml 증류수)을 가하여 3시간 반응시켰다. 반응 후 중합물을 메탄올로 수세하여 2.1의 방법에 의하여 가수분해 하였다.

다. 곰팡이를 이용한 생분해 실험

ASTM G 21-70에 나타난 방법을 응용하여 배양액으로는 Czapek Dox broth를 사용하였으며, 그 조성은 Table 15에 나타내었다. 실험에 사용된 균주는 *Aspergillus niger*(ATCC 9642), *Chaetomium globosum*(ATCC 6205), *Penicillium funiculosum*(ATCC 11797) 및 *Pulluaia pullulans*(ATCC 9348)로 모두 4종의 균주가 사용되었다. 300ml 플라스크에 전분, HSPAN(%PAN=50), HSPAN(%PAN=25) 및 SYN-HPAN을 각각 약 0.52g을 배양액 150ml에 첨가하였다. 각각의 플라스크를 autoclave에서 121℃, 15분간 멸균하였으며 균주의 spore를 10 μ l로 조절하여 접종하고 28~30℃의 배양기에서 6주간 배양하였다. 일정주기로 플라스크를 꺼내어 10000rpm에서 1시간 원심분리하여 상청액을 제거한 후 이를 메탄올로 수세하고 다시 20000rpm으로 15분간 원심분리하였다. 얻어진 시료를 다시 메탄올로 수세, 여과하여 60℃ 진공오븐에서 건조하였다.

라. 박테리아를 이용한 생분해 실험

고흡수제를 증류수에 팽윤시킨 후 상온에서 방치하고, 약 일주일후 박테리아에 오염된 고흡수제를 100ml LB Broth에서 접종한 후 30℃에서 사흘간 배양후 현미경으로 관찰하였다. 두 종류의 세균이 발생한 것을 관찰하였으며, agar plate에 spreading

하고 37°C에서 24시간 배양한 결과 역시 두 종류의 colony가 발생되었다. 각각의 colony를 떼어 10ml LB broth에 접종하고 배양하여, Inoculum으로 사용하였다. Carbon free-CD(Czupek Dox) Broth(200ml)에 HSPAN 고흡수제(2g)를 넣어 하룻동안 평운시킨후 autoclave하고, 미리 플라스크에 넣어둔 magnetic bar로 stirring하여 고흡수제를 골고루 분산시켰다. 고흡수제의 AN 함량(40wt%, 45wt%, 50wt%)과 ECH(3%, 5%, 10%)함량에 따라 각각 배지를 만들고, (+)control로 CD-broth를 사용하였고, (-) control 로는 Carbon-free-CD broth를 사용하였다. 이를 water bath(30°C)에서 shaking하며 배양하여 24시간 단위로 단백질량을 측정하였다. 단백질 정량에는 Lowry Method를 사용하였으며, 고흡수제 배지 및 control에서 2ml씩 취하여 2N NaOH 2ml에 넣고 20분간 끓여 세포 단백질을 추출하여 정량하였으며, 각각의 broth에 대한 조성은 Table 16과 같다.

Table 18. Formulation of the culture medium (ingredient per liter)

NaNO ₃	3.0 g
K ₂ HPO ₄	1.0 g
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.5 g
KCl	0.5 g
FeSO ₄ · 7H ₂ O	10.0 mg
Sucrose	30.0 g
Distilled water	1.0 L

Table 19. Composition of each broths

Components	CD broth	C & N free broth	HSPAN-broth
	(+) control	(-) control	
Sucrose	80g	-	10g
Sodium nitrate	3.0g	-	3.0g
Magnesium sulphate	0.5g	0.5 g	0.5g
Potassium chloride	0.5g	0.5 g	0.5g
Dipotassium hydrogen phosphate	1.0g	10.0 mg	1.0g
Ferrous sulphate	0.01g	30.0 g	0.01g
Distilled water(pH 7)	1000ml	1.0 L	1000ml

라. 토양 내 분해성 평가

고흡수제를 약 60cm의 깊이로 토양에 묻어 12주간 방치하였으며 일정기간마다 무게 감소량을 측정하여 분해성을 평가하였다.

2. 결과 및 고찰

가. 곰팡이에 의한 생분해성

전분은 포도당이 α -1,4-결합으로 연결된 직쇄상의 amylose와 amylose에 α -1,6-결합으로 측쇄를 형성하는 amylopectin으로 이루어져 있다. 이러한 전분은 식물체가 합성하는 가장 보편적인 저장 물질로서 많은 미생물들이 이를 분해하는 효소 amylase를 생산할 수 있다고 한다. 이 amylase는 크게 α -, β -형은 구분할 수 있으며 α -amylase는 전분을 이용하는 많은 미생물 특히 Bacillus, Pseudomonas, Clostridium, Aspergillus 속 등에서 많이 발견된다고 한다. 또한 β -amylase는 α -amylase와 동시에 작용하면 그 활성이 높아지며 Bacillus, Pseudomonas, Rhizopus 속 등에서 발견된다고 한다.

본 실험에서의 합성한 전분계 고흡수제는 전분을 matrix로 하므로 다른 고분자 물질에 비하여 생분해성이 높을 것이라 예상된다. 그러므로 그 분해성을 확인하고자 고분자 물질의 곰팡이에 대한 저항성을 시험할 때 자주 사용되는 4종의 곰팡이를 사용하여 순수 전분, 기존의 방법으로 합성한 고흡수제 (%PAN=50)와 낮은 % PAN을 갖는 고흡수제(%PAN=25) 및 PAN을 가수분해하여 얻어진 SYN-HPAN의 분해성을 비교하였다. 곰팡이는 성장하면서 균사체와 포자 등을 형성하게 된다. 그러므로 곰팡이가 성장하게 되면 이러한 부산물로 인하여 배지 안의 탁도(turbidity)가 증가하게 되는데 Fig. 114은 전분과 고흡수제(%50, %25 PAN), SYN-HPAN에 곰팡이를 접종하여 6주간 배양하고 그 형상의 변화를 나타낸 것이다. 곰팡이 접종후 약 3-4일 이후부터 배양액의 색이 탁해지는 현상이 나타났으며 약 1주일 이후부터는 균사체와 포자가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 6주 배양 후에는 모든 시료에 균사체와 함께 모두 색이 검게 변한 것을 볼 수 있었으며 이는 곰팡이의 포자에 의한 색변화라 생각된다. 또한 본 실험의 예비실험으로 평판배지의 표면에 곰팡이를 연속적으로 도말하여 3일간 배양한 후 이 평판의 가운데 각각 전분, 고흡수제(%PAN=50, 25), SYN-HPAN을 놓고 일주간 관찰한 결과 전분과 고흡수제의 경우는 곰팡이가 계속적으로 성장하는 것을 볼 수 있었으며 SYN-HPAN의 경우에는 처음에는 곰팡이가 성장하지 않다가 약 5일 이후부터 약간씩 자라는 경향이 나타났다. 이러한 결과들로 보아 전분, 전분계 고흡수제의 생분해 가능성을 예상할 수 있었다.

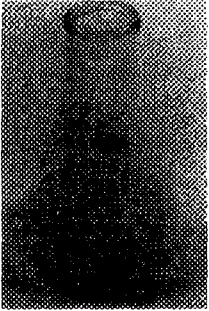
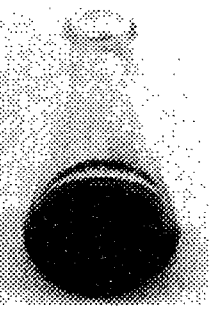
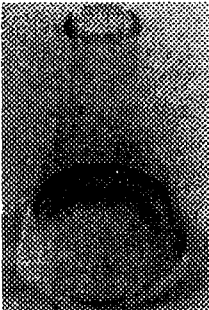

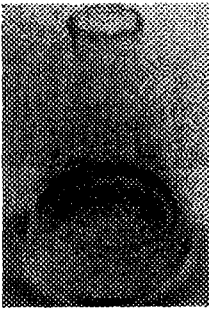


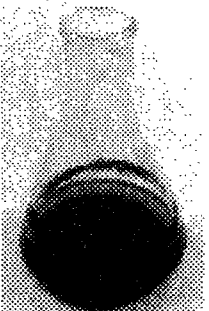
	control sample	inoculated sample
starch		
HSPAN (%PAN=50)		
HSPAN (%PAN=25)		
SYN-HPAN		

Fig. 114. Photographs of the fungal growth on starch, HSPAN, SYN-HPAN after 6weeks incubation.

Fig. 115은 각각의 시료들을 6주간 배양할 때 배양후의 분해시험결과를 시간에 따른 무게감소율로 나타낸 것이다. 전분, 고흥수제(%PAN=50, 25), SYN-HPAN이 모두 무게가 감소하는 경향을 나타내고 있었다. 특히 전분의 경우에는 2주~4주 사이 급격한 무게 감소를 나타내 6주후에는 약 94%의 무게 감량을 나타내고 있다. 고흥수제의 경우에 기존의 방법으로 합성한 고흥수제 (%PAN=50)는 2주~4주 사이에 급격한 무게 감소를 나타내고 있고 최대 약 70%까지의 무게감소가 나타났다. 25%PAN을 가수분해하여 합성한 고흥수제의 경우에는 기존의 고흥수제보다 2주~ 4주 사이에는 무게감소율이 더 크게 나타나고 있었다. 그러나 6주 후에는 최대 약 70%의 무게 감소율을 나타내 최종 무게 감소율은 거의 비슷하게 나타났다. SYN-HPAN의 경우에는 6주 후 최대 16%의 무게감량이 있었다.

Fig. 116는 분해 과정 중 배양액의 pH의 변화를 나타낸 것이다. 곰팡이 접종전 배양액의 pH는 7정도의 중성을 나타내었다. control의 시료의 경우 6주에도 큰 변화없이 pH는 약 7정도를 유지하였으나 곰팡이가 접종된 시료들의 경우에는 초기에는 중성이었으나 시간에 따라 점점 pH가 감소하여 6주 후에는 pH가 약 2~3정도로 산성화 되는 경향이 나타났으며 각각의 시료간에는 큰 차이가 나타나지 않았다. 이는 곰팡이가 배양액내에서 성장하며 생성하는 부산물에 의한 pH의 변화라고 생각된다. 이러한 결과들로 시료들의 생분해의 가능성을 예상할수 있었다.

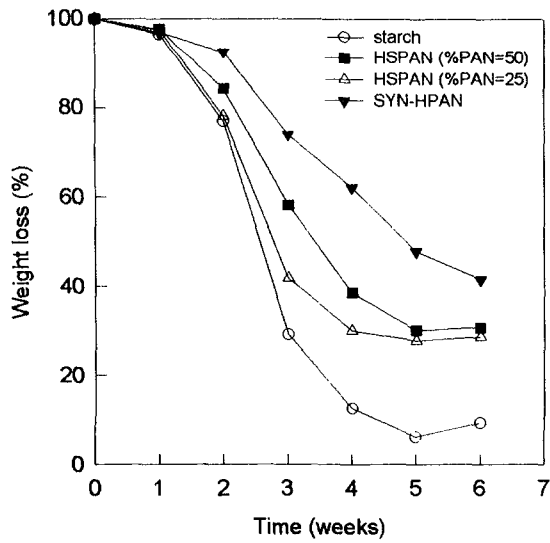


Fig. 115. Changes in the weight loss of starch, HSPAN, SYN-HPAN with incubation time.

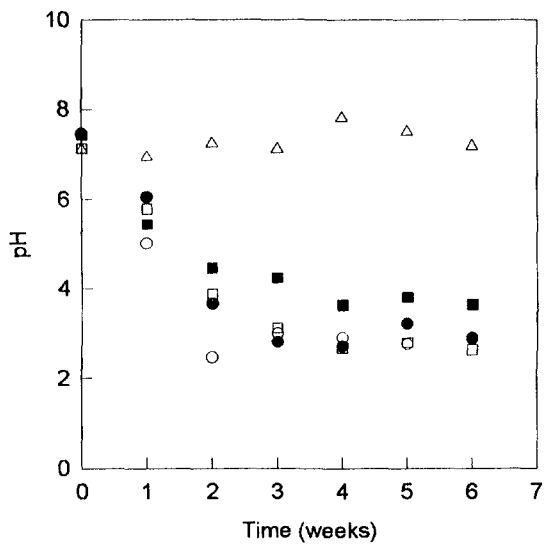


Fig. 116. Change in the pH of culture medium with incubation time (△: control, ○: starch, ●: HSPAN(%PAN=50), □: HSPAN(%PAN=25), ■: SYN-HPAN)

SYN-HPAN은 PAN을 가수분해함으로 만들어지며 이때 알칼리 금속 카르복실레이트와 카르복시아미드가 생성된다. Gosavi 등은 SYN-HPAN을 N-free 배양액에서 미생물에 의해 분해시켜서 SYN-HPAN이 최대 53%까지 분해됨을 보고하였다. 또한 Lenz는 고분자가 분해된다면 분자량의 감소가 일어나고 이는 가장 중요한 분해의 parameter가 된다고 하였다. 본 실험에서도 6주간 배양시에 SYN-HPAN은 약 16%의 무게감량이 있었고, 배양 후 형상 변화나 배양액의 pH의 변화를 볼 때 SYN-HPAN의 일부가 분해되었을 가능성을 예상할 수 있었다. 그러나 SYN-HPAN의 분자량을 측정하는 것은 매우 어려우므로 점도를 측정하여 이를 비교하고자 하였다. Fig. 117은 SYN-HPAN을 6주간 배양했을 때 점도의 변화를 나타낸 것이다. 곰팡이 접종한 후에 접종전보다 환원점도가 낮아지는 경향이 나타났으며 이러한 결과로 보아 SYN-HPAN의 일부가 생분해되었을 가능성이 있음을 예상할 수 있었다. 또한 이는 HSPAN내의 가수분해된 graft PAN쇄의 일부도 생분해될 수 있는 가능성을 의미하기도 한다. 또한 환원점도는 용액의 희석될수록 증가하는 경향이 나타났으며, 이러한 결과는 배양액내에 Mg^{+2} , Fe^{+2} 및 K^{+} 이온들이 존재하므로 SYN-HPAN의 COO-기를 봉쇄하는 screening effect때문이라 생각되며 용액의 농도가 희석될수록 상대적으로 Mg^{+2} , Fe^{+2} 및 K^{+} 이온들의 농도는 감소하는 효과가 있기 때문에 screening effect도 감소하여 나타나는 현상이라 생각된다.

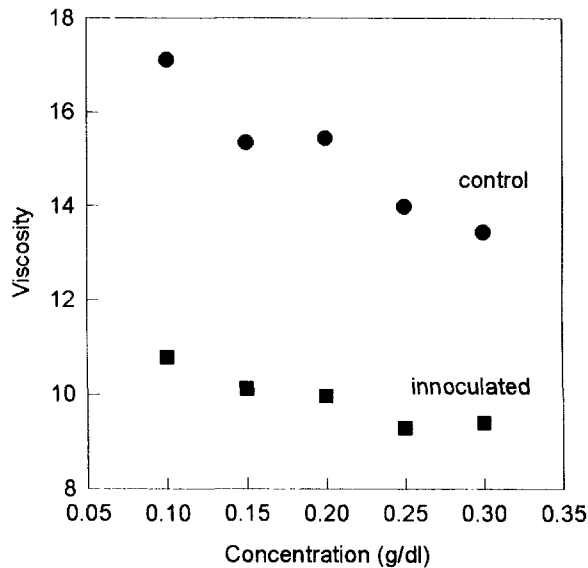


Fig. 117. Reduced viscosity of SYN-HPAN.

Fig. 118과 Table 20은 25% SPAN을 가수분해하여 얻어진 고흡수제를 4종의 곰팡이를 각각 접종하고 이를 6주간 배양하여 pH와 무게 감소율 및 형상변화를 나타낸 것이다. 무게 감소율은 *Aspergillus niger* > *Penicillium funiculosum* > *Pulluaia pullulans* > *Chaetomium globosum* 순으로 나타났으며 pH의 변화는 *Chaetomium globosum*를 제외하고는 2~4정도로 산성화되는 경향을 나타내고 있었다.

Table 20. Effect of the inoculation on the weight loss and pH of culture medium of HSPAN (%PAN=25)

	<i>penicillium funiculosum</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Pulluaia pullulans</i>	<i>chaetomium globosum</i>
initial weight(g)	0.520	0.520	0.520	0.520
final weight (g)	0.097	0.093	0.215	0.424
% degraded	~81	~82	~59	~18
initial pH	7.14	7.28	7.01	7.61
final pH	3.76	2.93	4.15	6.87

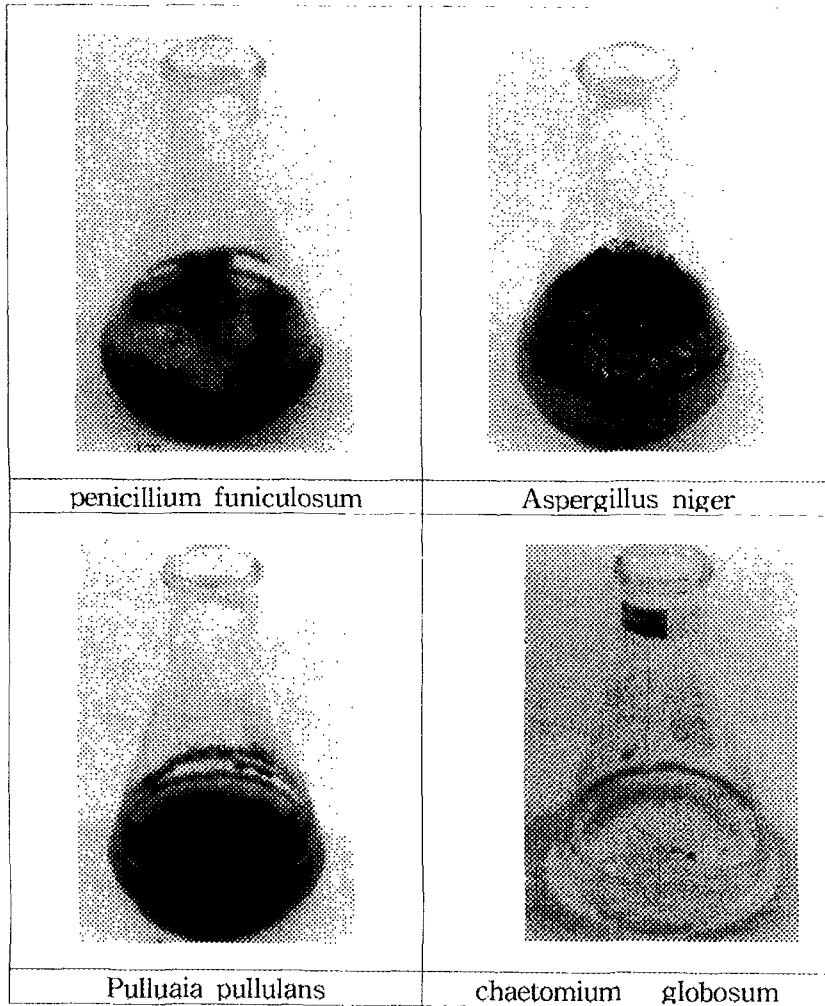


Fig. 118. Photographs of the fungal growth on HSPAN (%PAN=25) after 6weeks incubation.

나. 박테리아에 의한 생분해성

일정량의 전분계 고흡수제를 증류수에 팽윤시켜 5일간 실온에서 방치시키면, 팽윤된 겔내에 박테리아가 성장하게 되는데, 이들에 대한 현미경 관찰을 통해 rod 형과 sphere 형의 두가지 박테리아가 성장하였음을 확인할 수 있었다. 이들 박테리아를 분리하여 inoculum을 제조하고 접종한후, 12시간 간격으로 Lowry method에 의해 성장한 박테리아 세포의 단백질 함량을 측정하였다.

우선 Lowry method에 의해 Albumin을 이용하여 단백질 함량 표준곡선을 구하였으며, 이는 Fig. 119와 같다.

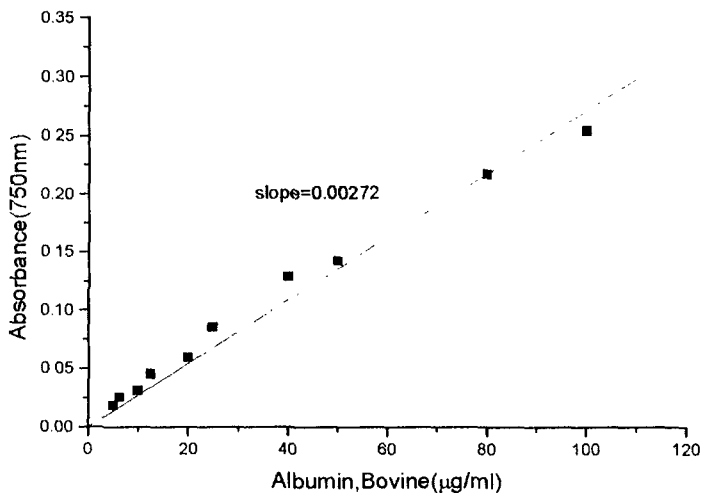


Fig. 119. Standard curve of Albumin by Lowry assay.

위의 표준곡선을 바탕으로 12시간 마다 측정된 박테리아 세포 단백질 함량은 Fig. 120과 Fig. 121에서 각각 나타내었다. 우선 Fig. 120은 종합시 첨가된 AN 함량에 따른 세포 단백질 함량을 나타낸 것으로, broth내 탄소원과 질소원이 없는 (-) control의 경우 일정한 값을 나타내지만, (+) control의 경우 큰 값으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이에 반해 탄소원으로 HSPAN이 사용된 broth에서는 AN 함량에 따라 (-) control 보다는 단백질 함량이 증가하지만, (+) control 보다는 적은 것이며, AN 함량이 적을수록 단백질 함량이 증가함을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 121에서 보이듯이 가교제 함량이 증가할수록 단백질 함량은 적은 것으로 보아 박테리아에 의한 분해가 늦어짐을 알 수 있다.

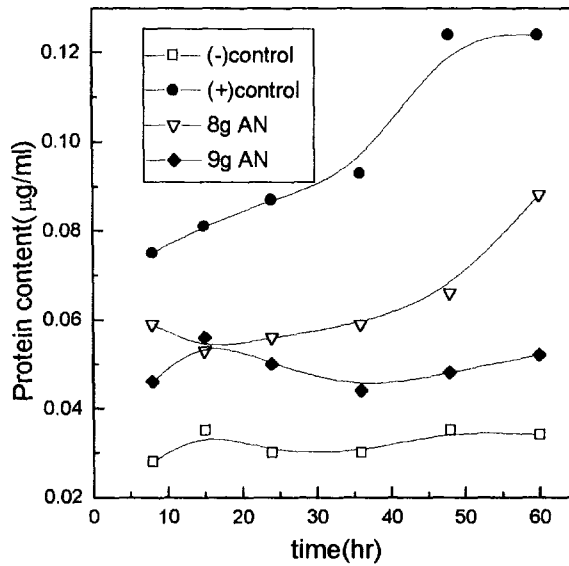


Fig. 120. Protein content of each broths as a function of AN contents

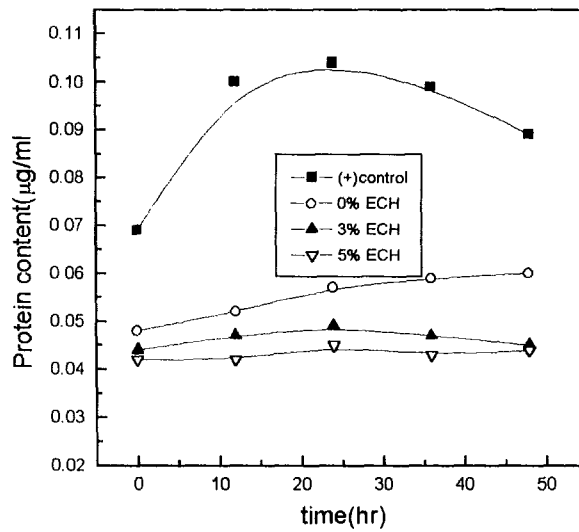


Fig. 121. Protein content of each broths as a function of ECH contents

다. 토양내의 분해성 평가

기존의 방법으로 합성한 고희수제(%PAN=50)와 %PAN=25인 SPAN을 가수분해하여 얻어진 고희수제를 토양 중에 묻어 시간에 따른 무게감소율의 변화를 fig. 122에 나타내었다. 각각의 고희수제는 시간에 경과함에 따라 무게감소율은 증가하는 경향을 나타냈으며 약 10주까지는 무게가 계속적으로 감소하나 10주 이후에는 감소폭이 작아지는 경향이 나타났다. 또한 12주까지의 무게감소율을 볼 때 기존의 고희수제는 약 11.3%, %PAN=25인 SPAN을 가수분해하여 얻어진 고희수제는 약 24.7%로 나타나 고희수제내의 전분의 함량이 높을수록 토양내의 분해성이 우수한 것으로 나타났다.

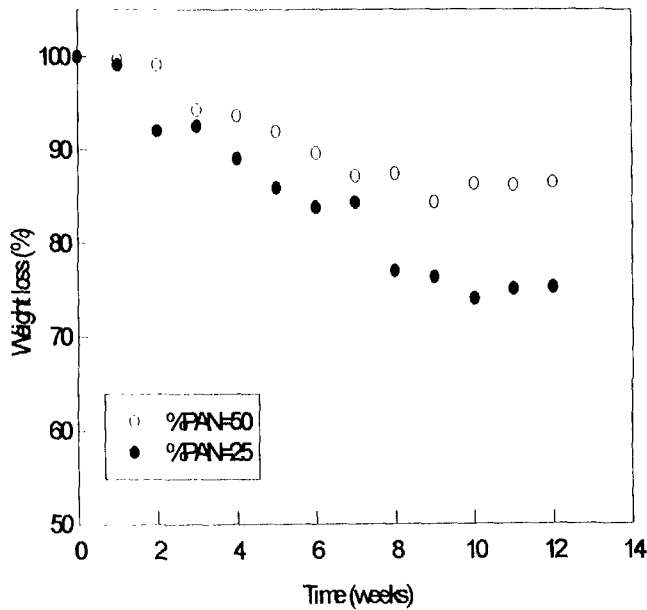


Fig. 122. Changes in the weight loss of HSPAN (% PAN=50, 25) during soil burial.

제3절 토양 실험

1. 제조 및 실험 방법

가. HSPAN 및 가교된 HSPAN의 제조

AN 함량별, 가교제 함량별 HSPAN은 위와 동일한 방법으로 제조되었다.

나. 토양의 입도 시험

토양내의 보수력 및 투수력 실험을 위해 2종의 토양(일반사, 주문진 표준사)이 사용되었다. 토양의 입도에 따라 상이한 특성이 나타나게 되므로 KS F 2302와 2309의 방법에 의하여 사용된 토양의 입도를 분석하였다.

다. 토양의 투수력 시험

고흡수제를 토양에 적용할 때 토양내의 투수 효과의 변화를 알아보기 위한 시험 방법으로 KS F 2332의 방법으로 시험하였다. Fig. 123과 같은 장치에서 시료용기에 넣은 시료를 배수구를 잠근 수조속에 놓고 물을 넣어 수조의 저부에서 상부로 천천히 침수하여 포화시켜 물의 유로가 생성되는 것을 보정하였다. 투수원통의 상단으로부터 물을 넣어 원통상부의 월류구로부터 월류시켰으며 일정한 수위를 유지시키며 수조의 배수구를 열어 배출되는 물의 양과 시간으로부터 투수계수를 측정하였다.

$$K(\text{cm/sec}) = \frac{L}{h} \times \frac{Q}{A(t_1 - t_2)}$$

K : 투수계수 (cm/sec)

h : 수두 (cm)

L : 시료의 높이

t : 시간 (sec)

A : 시료의 단면적

Q : t_1-t_2 시간에 월류한 수량 (cm^3)

라. 토양내 보수성 시험

건조한 2종의 토양의 무게를 칭량하고 이를 기준으로 고흡수제를 각각 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 및 0.7%를 잘 혼합하여 물을 부어 60일동안 2차에 걸친 관개를 시행하면서 토양의 무게변화를 관찰하여 보수성을 측정하였다.

마. 발아율 측정

건조한 2종의 토양의 무게를 기준으로 고흡수제를 각각 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 및 0.7%를 잘 혼합하였다. 각각의 토양에 강남콩 50개씩을 심어 발아율을 측정하였다.

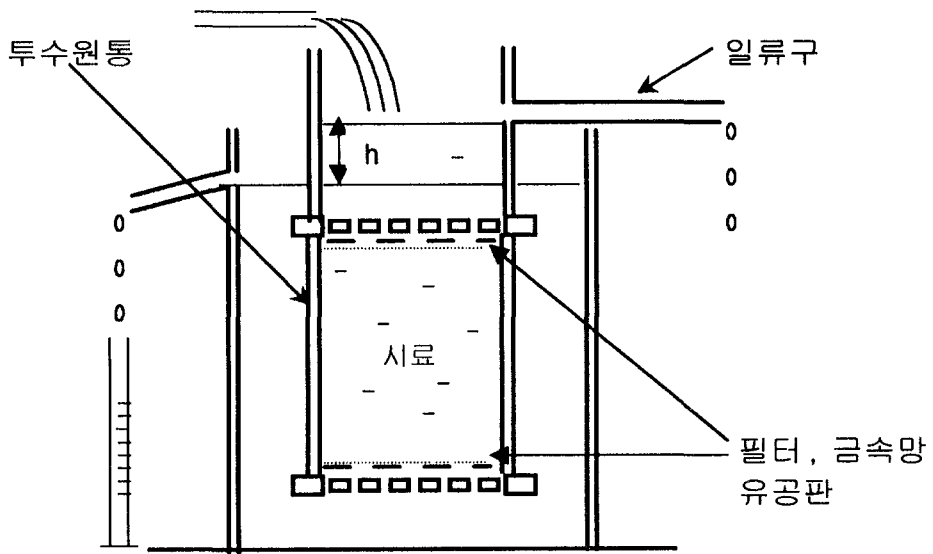


Fig. 123. 정수위 투수시험기 개략도

2. 결과 및 고찰

가. 토양의 입도 시험

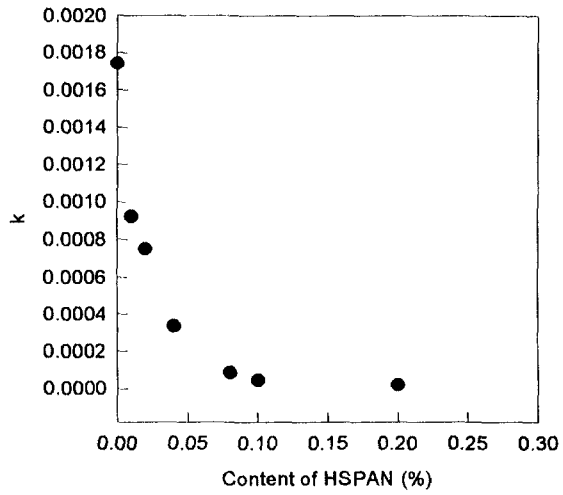
토양의 보수성과 투수성을 결정하는 인자는 여러 가지이지만 그 중 토양의 성질, 토양의 입자분포 등이 가장 크게 작용한다고 할 수 있다고 한다. 본 실험에서는 고 흡수제를 토양에 적용할 때 보수성과 투수성을 효과를 알아보기 위하여 일반사와 주문진표준사 이상 2종의 토양을 사용하여 실험하였으며 각각의 토양을 입도분석시험하여 그 결과를 table 21에 나타내었다.

Table 21. 일반사와 표준사의 입도 시험 결과

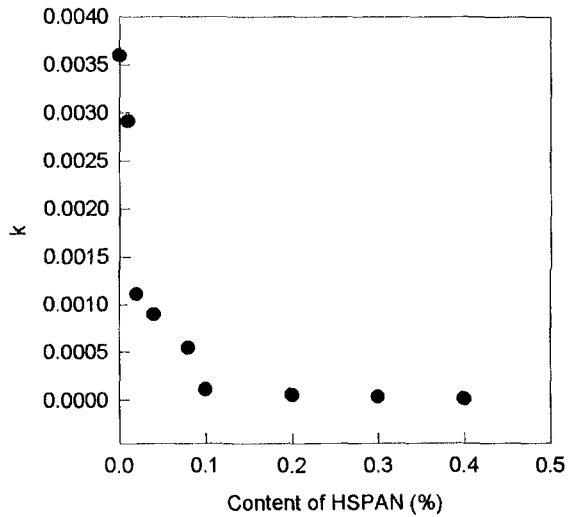
입 경 (mm)	주문진 표준사(%)		일반사(%)	
~0.074	0.5	0.5% silt	2.58	1.13% silt 1.46% clay
0.074~0.105	1.43		2.29	
0.105~0.25	10.43	99.5% sand	28.68	
0.25~0.425	87.67		13.40	95.69% sand
0.425~0.84			16.82	
0.84~2			7.91	
2~4.76			26.59	
4.76~			1.73	1.73% gravel

나. 토양의 투수력

Fig. 124은 일반사와 표준사에 토양의 무게를 기준으로 하여 고흡수제를 0, 0.1, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2, 0.3 및 0.4% 혼합하여 투수계수를 측정하여 그 변화를 나타낸 것이다. (a)는 일반사, (b)는 표준사의 경우를 나타내었는데, 각각 고흡수제의 첨가량이 증가할수록 투수계수는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 또한 투수계수의 감소는 0.1%이내에서 급격히 일어났다. 일반사와 표준사를 비교할 때 초기에는 표준사가 일반사보다 투수계수가 약2배였으나 고흡수제의 첨가량이 증가할수록 거의 유사한 값을 갖게 되었다. 그러나 일반사의 경우에는 초기에 $1.7401 \times 10^{-3} \rightarrow 1.8200 \times 10^{-5}$ 표준사의 경우에는 $3.5974 \times 10^{-3} \rightarrow 1.3600 \times 10^{-5}$ 로 변화하여 상대적으로 보수성이 낮은 표준사의 경우 더 효과가 큰 것으로 나타났다. Miller등은 전분계 고흡수제를 3종의 토양에 혼합하여 토양보수 효과를 알아보았는데 3종의 토양이 각각 상이한 효과를 나타내었으며 특히 원래 보수 효과가 떨어지는 사질 토양인 sagehill sand에서의 효과가 가장 우수한 것으로 나타났으며, 이러한 결과는 Fig. 124과 유사하다.



a) general sand



b) Chumunjin standard sand

Fig. 124. Changes in the coefficient of hydrolic conductivity with HSPAN content(%).

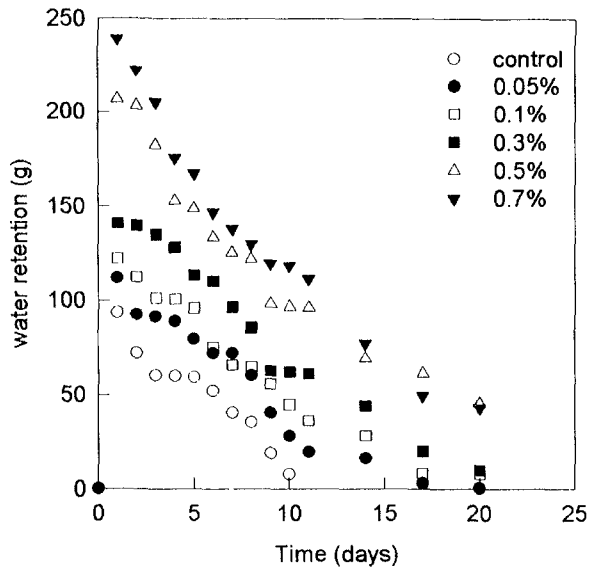
또한 0.1% 이하에서 투수계수가 급격히 감소하는 경향이 일어나므로 고흡수제를 소량만을 사용하여도 보수효과가 떨어지는 토양에서 효과를 얻을 수 있을 것이라 생각된다. 실제 토양에 적용시 1평방미터에 표면에서 60cm 깊이까지 고흡수제를 첨가한다고 가정할 때 고흡수제의 소요량을 계산하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

Table 22. 고흡수제 소요량

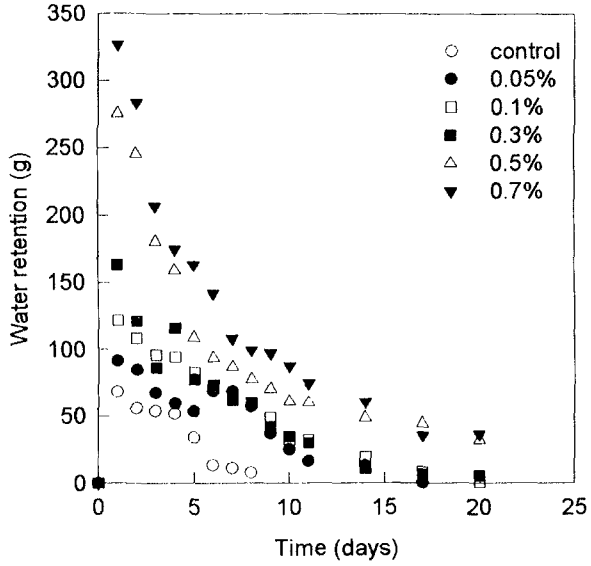
wt(%)	0	0.01	0.02	0.04	0.08	0.1	0.2	0.3	0.4
일반사 (kg)	0	0.10	0.19	0.38	0.76	0.95	1.90	2.86	3.81
표준사 (kg)	0	0.08	0.15	0.30	0.60	0.75	1.51	2.26	3.01

다. 토양내 보수력

Fig. 125은 300g의 토양에 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 및 0.7%의 고흡수제를 첨가하여 500ml 물을 가하여 시간에 따른 보수력을 변화를 측정하여 나타낸 것이다. 일반사와 표준사 모두 시간에 경과함에 따라 보수력은 감소하는 경향을 나타냈다. control 시료의 경우 물을 가한 후, 일반사의 경우는 10일, 표준사의 경우는 8일정도가 지나면 보수력이 0이 되지만 고흡수제의 첨가량이 증가할수록 토양내의 물을 보유하고 있는 시간이 증가하였으며 토양무게에 대하여 0.05%의 고흡수제를 첨가할 때 표준사의 경우는 14일, 일반사의 경우는 17일로 소량의 고흡수제를 사용하여도 토양내의 보수 효과가 있음을 알 수 있었다. 또한 0.5%이상의 고흡수제를 사용할 때에는 20일이 경과한 후에도 표준사는 30g이상, 일반사는 40g이상의 물을 흡수하고 있었으며 고흡수제를 첨가한 토양에 물을 가하면 최대 42%까지의 부피가 증가하는 현상이 나타났으며 증가된 부피는 시간이 지남에 따라 점차 감소하기는 하나 0.3% 이상에서는 다시 원상태로는 되돌아가지 않는 경향이 나타났다. Ouchi 등은 사토, 충적토, 화산회토에 각각 고흡수제를 0~0.5% 처리하여 토양의 삼상분포와 용적율의 변화의 관계를 고찰하였으며 이때 사질 토양에서 용적율이 가장 많이 변화했으며 고흡수제가 흡수하여 팽윤되었던 면적이 대부분 기상(공기)으로 변화됨을 보고하였다. 본 실험에서도 이와 유사한 현상을 관찰할 수 있었으며 이러한 결과들로 고흡수제를 토양에 적용시 토양의 보수성뿐만 아니라 통기성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.



a) general sand



b) 주문진 standard soil

Fig. 125. Changes in the water retention in soil with time

Fig. 126에서는 1kg의 일반사 토양에 0.5%의 고흡수제를 첨가하여 60일간 2차에 걸쳐 500ml의 증류수를 관개하였을 때의 토양 보수력의 변화를 나타내었다. Fig. 126에서는 중합시 첨가된 AN 함량에 따라 나타내었는데, 고흡수제가 포함되지 않은 일반사의 경우 1차 관개 및 2차 관개시 10일이 경과하면, 공급된 물의 대부분을 소실하는 것을 볼 수 있다. 그러나, 고흡수제가 0.5% 가해진 토양의 경우, 1차 관개후 30일이 경과하여도 공급된 물의 30~40% 가량을 보유하고 있으며 AN 함량이 많을수록 보유된 물의 양은 많았다. 또한 2차 관개시에도 1차 관개시보다는 보수량은 적지만, 역시 25~35%의 수분을 보유함을 알 수 있으며, 이는 2차 관개시에 비해 전분계 고흡수제의 분해로 인해 구조가 파괴되어 흡수력이 감소하였기 때문인 것으로 여겨진다.

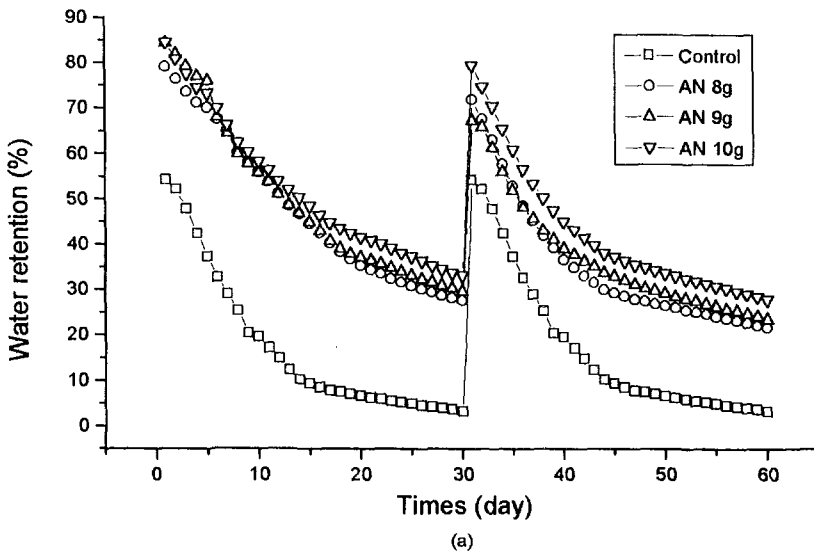


Fig. 126. Water retention value of standard sand containing 0.5% HSPAN as a function of (a) AN contents, (b) ECH contents.

라. 발아율

Fig. 127은 토양의 무게를 기준으로 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7%의 고희수제를 첨가하고 여기에 강남콩을 심어 발아율을 측정하여 그 결과를 나타낸 것이다 control 시료의 경우 발아율이 64%로 나타났으며 고희수제를 첨가할 때에 발아율은 증가하는 경향을 나타냈다. 0.05%의 고희수제를 첨가하였을 경우 76%의 발아율이 가지며 0.1% 이상의 고희수제 첨가시 하였을 경우에는 약 90%정도의 발아율을 가지나 고희수제의 양과는 크게 상관이 없었다.

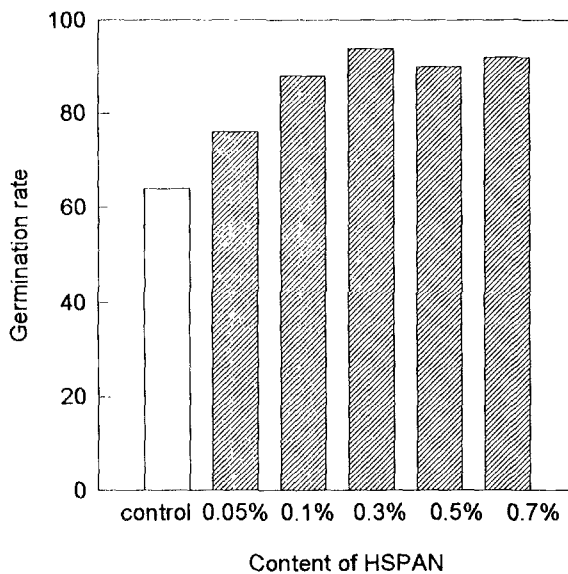


Fig. 127. Changes in the germination rate with HSPAN content.

제4절 결과 요약

1. 전분과 HSPAN(%PAN이 각각 25%, 50%) 및 SYN-PAN에 4종의 곰팡이를 접종하여 6주간 배양한 결과 전분과 고흡수제에서는 접종후부터 곰팡이가 계속 성장하지만, SYN-PAN에서는 5일 이후부터 성장하기 시작하였다. 또한 6주 배양후 전분이 94%, 고흡수제가 70%(%PAN=25%)이며, SYN-PAN은 16%의 무게감량을 보여 전분계 고흡수제의 생분해 가능성을 확인할 수 있었다.
2. 박테리아에 의한 생분해성 시험은 Lowry method에 기초하여 박테리아 세포 단백질 함량을 정량적으로 분석하여 수행하였으며, 고흡수제 broth에서 정량된 단백질 함량은 탄소원과 질소원이 모두 제공된 (+) control에 비해 적었지만, (-) control에 비해서는 월등히 높았다. 또한 AN 첨가량이 많을수록, 가교제 함량이 증가할수록 단백질 함량은 적었으나, 두드러진 차이는 없었다.
3. %PAN이 각각 25%와 50%인 SPAN에서 제조된 HSPAN에 대한 토양내 분해성은 일정 시간 경과후 무게 감량을 구하여 측정하였으며, 12주까지 25%인 HSPAN은 24.7%, 50%인 HSPAN인 11.3%의 무게감량을 보여 전분함량이 높을수록 토양 분해성이 우수한 것으로 나타났다.
4. 고흡수제가 첨가될 경우 투수계수가 감소하여 토양 보수효과가 향상되었으며, Sagehill sand에서 가장 효과가 우수하였다. 또한 토양 보수력에서 고흡수제가 첨가되지 않은 control 토양에서는 물 공급후 10일이 지나면 보유량이 거의 없어지지만, 고흡수제 첨가량이 증가할수록 보수력이 증가하였으며, 시간이 경과함에 따라 서서히 감소하였다. 즉, 0.5%의 고흡수제를 포함하고 있는 토양에서 1차 관개시 30일이 지나더라도 30~40%의 수분을 보유하며, 2차관개후에도 25~35%의 수분을 보유하였다.
5. 고흡수제가 포함되지 않은 control 토양과 고흡수제가 0~0.7%까지 포함된 토양에서 강남콩 발아실험을 수행한 결과, control에서는 64%, 0.05%에서는 76%의 발아율을 보였으며, 0.1%이상에서는 모두 90% 정도의 발아율을 보였다.

참고문헌

- G. F. Fanta, R. C. Burr, C. R. Russell, F. L. Baker, and W. M. Doane, *Starch*, **29**, 386(1977).
- T. Galliard, "Starch: Properties & Potential", p.65, John Wiley & Sons, N. Y., 1987.
- 최수범, 렉키 고분자 기술, **12**, 51(1990).
- D. Castel, A. Ricard, and R. Audebert, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 11(1990).
- G. E. Felton and H. H. Shopmeyer, U. S. Patent 2,328,537(1943).
- H. L. Wetzstein and H. H. Shopmeyer, *Chem. Abstr*, 13489(1956).
- O. B. Wurzburg, U. S. Patent 2,935,510(1960).
- H. C. Srivastava and M. M. Patel, *Starch*, **25**, 17(1963).
- M. Konigsberg, U. S. Patent 2,500,950(1950).
- B. T. Hofreiter, C. L. Meltretter, J. Bennie, and G. E. Hamerstrand, *Chem. Abstr.*, **54**, 13704(1960).
- F. R. Senti, R. L. Mellies, C. L. Meltretter, *Chem. Abstr.*, **59**, 3000(1963).
- D. R. Chamber, W. G. Chiang, G. T. Woodrum, U. S. Patent 5,597,873(1997).
- W. R. Campbell, "Preparative Methods of polymer Chemistry" (T. W. Eds.), p. 168, Interscience Publishers, N.Y., 1961.
- K. J. Yao and W. J. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1533(1994).
- G. E. Hamerstrand, B. T. Hofreiter, and C. L. Mehlretter, *Cereal Chem.*, **37**, 519(1960).
- G. F. Fanta and W. M. Doane, "Modified Starches: Properties and Uses" (O. B. Wurzburg Ed.), pp.149~178, CRE Press Inc., 1986.
- G. F. Fanta, R. C. Burr, W. M. Doane, and C. E. Rist, c
- M. W. Weaver, L. A. Gugliemelli, W. M. Doane, and C. R. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 3015(1971).
- T. Takata and I. Hiroi, *J. Polym. Sci.*, **2**, 1567(1964).
- U. R. Gosavi, R. L. Deopurkar, and U. S. Ghole, *Macromolecules*, **13**, 4264 (1999).
- R. W. Lenz in "advances in polymer Science" (R. L. Langer Eds), p. 1, Springer, Berlin, 1993.
- D. E. Miller, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**,628(1979).
- S. Ouchi, A. Nishikawa, and F. Fujita, *Jap. J. Soil Sci. Plant Nutr.*, **60**, 15(1989)

종합 결론

1. 미팽윤 granular 전분과 호화전분을 이용하여 AN 그래프트 공중합체를 생성하여 각각의 SPAN에 대해 SEM 및 X-ray diffractoin, DSC를 통한 구조분석, yield, %PAN, monomer conversion, grafting efficiency를 비교해 본 결과 호화전분을 이용하여 SPAN 및 HSPAN을 제조하는 것이 더 효과적이었다.
2. 개시제로 CAN 개시제 및 Fe^{2+}/H_2O_2 개시제를 사용하여 제조된 SPAN을 제조하였으며, 중합메카니즘을 각각 비교하였다. 또한 각각의 SPAN에 대한 monomer conversion, grafting efficiency, %PAN, 측쇄의 분자량을 측정하여 중합에 대한 최적조건을 확인하였다. SPAN의 특성면에서 CAN 개시제가 더 효율적이었으며, Fe^{2+}/H_2O_2 개시제를 사용시에는 Method II가 더 효과적이었다.
3. CAN 개시제를 사용시, 중합의 최적조건은 중합온도 $25^{\circ}C$, 개시제 농도 $100AGU/Ce^{4+}$, 반응시간은 2시간이었다. Fe^{2+}/H_2O_2 개시제를 사용시에는 중합온도 $25^{\circ}C$, Method II에 따른 개시제 농도는 ferrous ion의 경우 $1.02 \times 10^{-3} mol$, hydrogen peroxide의 경우 $1.646 \times 10^{-2} mol$, 반응시간은 2시간이 최적조건이었다.
4. %PAN이 55%인 경우, NaOH/nitrile 몰비가 0.6에서 최대흡수도 760배, %PAN이 26%인 경우에는 NaOH/nitrile 몰비가 0.8에서 최대흡수도 500배 이상인 HSPAN을 얻을 수 있었다. 0.9% NaCl 수용액에서 약 45배의 흡수도를 가졌으며, 입자크기면에서 볼 때 $100 \sim 200 \mu m$ 에서 최대흡수도를 가졌다.
5. 비연속식 공정에 비해 연속식 공정에서 최대흡수도를 갖기 위해 가수분해시 소요되는 알칼리의 양이 더 많았으며, %PAN이 20%인 SPAN의 경우 NaOH/nitrile 몰비 1.0에서 최대흡수도 300배 이상을 얻을 수 있었다. %PAN에 따른 최대흡수도 및 보수력, 흡수속도는 연속식 공정과 비연속식 공정에서 큰 차이는 없었으나, 최대흡수도를 얻기 위해 가수분해시 소요되는 시간은 연속식 공정에서 좀더 길었다.
6. Epichlorohydrin을 사용하여 전분을 가교시, 전분의 3차원적 구조의 변화를 X-ray diffraction, FT-IR, ^{13}C NMR을 통해 확인할 수 있었으며, epichlorohydrin의 함량이 증가할수록 가교밀도는 증가하였고, 이에 따라 가교된 전분의 용해도, 팽윤도는 감소하고, 점도는 증가하였다.

7. SPAN의 %PAN은 중합후 가교가 중합전 가교 및 비가교 SPAN보다 높았다. 가교된 HSPAN의 흡수도는 epichlorohydrin 첨가량이 5% 이상에서 급격히 감소하였으며, 가교시기별로 볼때, 중합후 가교에 의한 HSPAN의 흡수도가 가장 높았다. 가교도가 증가함에 따라 보수력은 최대 15%까지 증가하였으며, 가교시기별로는 큰 차이를 보이지는 않았다. 가교제 함량이 증가함에 따라, 흡수속도는 증가하였으며, 가교시기별로는 가수분해후 가교의 경우가 가장 우수했다. 겔강도는 가교제 농도가 5%이상일때 현저히 증가하였으며, 가수분해후 가교반응에 의해 제조된 HSPAN의 겔강도가 가장 우수하였다. 그러므로 가교된 HSPAN의 제조시 흡수도에 대해서는 중합후 가교반응이 효율적이었고, 보수력, 흡수속도, 겔강도의 물성 측면에서는 가수분해후 가교반응이 효율적이었으며, 가교제 함량은 5%이내로 하는 것이 효율적이다.

8. Pilot system 구성을 위한 연속공정의 최적조건은 중합시 온도 25℃, 개시제 농도 100AGU/Ce⁴⁺, 반응시간 2시간이며, 가교반응시 온도 40℃, pH 11, 반응시간 2시간, 가수분해시 온도 95℃, NaOH/nitrile 몰비 1.0~1.4, 반응시간 1~3시간이었다. 건조를 위한 drum drier의 최적 formulation은 drum 회전속도 1rpm, drum 표면온도 130℃, drum 간격 1mm이었다.

9. powder, mat, film, flake 형태의 HSPAN을 각각 비교해 보면, 흡수도에서는 powder 형태가 가장 우수하였으며, 그 다음으로 mat, film, flake의 순이었다. 흡수속도에서는 mat가 가장 우수하고 powder, flake, film의 순이었으며, 보수력에서는 film이 가장 우수하였고, 그 다음이 flake, powder, mat 순으로 나타났다.

10. 전분과 HSPAN(%PAN이 각각 25%, 50%) 및 SYN-PAN에 대한 곰팡이 및 박테리아에 의한 생분해성 및 토양분해성 실험 결과 전분계 고흡수제의 생분해 가능성을 확인할 수 있었다.

11. 고흡수제가 첨가될 경우 투수계수가 감소하여 토양 보수효과가 향상되었으며, 0.5%의 고흡수제를 함유하는 토양에서 1차 관개시 30일후에도 30~40%의 수분을 보유하며, 2차관개후에도 25~35%의 수분을 보유하였다. 고흡수제가 포함되지 않은 control 토양과 고흡수제가 0~0.7%까지 포함된 토양에서 강남콩 발아실험을 수행한 결과, control에서는 64%, 0.05%에서는 76%의 발아율을 보였으며, 0.1%이상에서는 모두 90% 정도의 발아율을 보였다.

본 연구에서는 합성수지 성분을 줄여 기존의 전분계 고흡수의 흡수도를 유지하면서도 생분해성이 향상되며, 겔강도, 보수력, 흡수속도가 향상된 전분계 고흡수제의 개발 및 활용에 대한 가능성을 제시하였으며, 농업용 토양보수제 뿐만이 아니라

농산물 포장재 조성물, plant growth composition 및 수경재배용 인공 토양 등 그 용도가 다양하게 확대될 수 있어 농업의 경쟁력을 향상시킬 수 있으므로, 이를 위해서는 계속된 투자와 연구가 필요하다고 사료된다.