

## PAN 그래프트 알긴산계 고흡수성 수지의 합성

김 유 주, 고 석 원

서울대학교 섬유고분자공학과

### 1. 서 론

흡수성 고분자는 주로 기저귀, 생리대, 농업용 뿌리 덮개 등에 사용되며, PAN(폴리아크릴로니트릴) 그래프트 전분으로 대표되는 그래프트 공중합체<sup>1,2</sup>와 가교된 아크릴레이트 고분자로 대표되는 수용성 단량체의 단중합체<sup>3</sup> 또는 공중합체<sup>4</sup>등에 대한 연구가 가장 활발히 이루어져 왔다. 이들 고흡수성 재료들은 염용액에 대한 흡수도가 낮다는 단점이 있으며, 보다 강한 이온기를 도입하거나<sup>5</sup>, 고흡수성 재료가 양쪽성을 나타낼 경우<sup>6</sup>, 염에 대한 흡수도가 개선된다는 연구결과가 보고된 바 있다. 이와같이 강한 이온기를 도입하거나 양쪽성을 나타내도록 하기 위해서는 지지체를 개질하거나, 위와같은 기능성을 나타내는 단량체를 공중합시키는 방법이 대부분이다. 이중 지지체를 개질하는 방법의 경우, 다양한 기능기를 비교적 간단한 방법으로 도입할 수 있기 때문에 여러가지 기능기에 의한 고흡수성 재료의 성능향상을 꾀할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 기능기 도입에 의한 성능향상을 위해, 물에 녹아서 기능기 도입이 용이하고, 자체에 카복실기를 가지고 있어서 흡수도에 유리하게 작용할 것으로 예측되는 알긴산을 지지체로 선택하여, 우선 개질되지 않은 알긴산에 PAN을 그래프트시키고 이를 알칼리 가수분해하여 고흡수성 재료로서의 사용가능성을 알아보았다.

알긴산은 물에 녹기 때문에 전분에서 필요한 호화과정을 거치지 않고 곧바로 그래프트 공중합시킬 수 있어서 공정이 간단해질 수 있고, 자체내에 카복실기를 가지고 있기 때문에 높은 흡수도를 얻을 수 있을 것으로 기대하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 시약

알긴산(sodium alginate, 관동화학주식회사)은 1급 시약을, ceric ammonium nitrate (Aldrich, CAN)는 특급시약을 그대로 사용하였고, 아크릴로니트릴은 1급 시약을 정제하여 사용하였다.

#### 2.2 고흡수성 수지의 합성

##### 2.2.1 그래프트 공중합

알긴산을 물에 녹인 후 질소기류하에서 30분간 교반한 후, 질산수용액에 녹인 CAN을 천천히 적가하고 CAN과 알긴산 용액이 완전히 섞인 후, AN을 천천히 적가하여 일정온도에서 일정시간동안 반응시켜 sodium alginate-g-polyacrylonitrile(SA-g-PAN)을 합성하였다.

##### 2.2.2 가수분해

SA-g-PAN을 수산화나트륨 수용액으로 가수분해하여 hydrolized sodium alginate-g-

polyacrylonitrile(HSA-g-PAN)을 얻었다.

### 2.3 분석 및 제 측정

#### 2.3.1 add-on(%) 및 그래프트율(%)의 측정

add-on(%) 및 그래프트율(%)은 아래식에 의하여 계산하였다.

$$\text{Add-on}(\%) = \frac{A-B}{B} \times 100 \quad \text{그래프트율}(\%) = \frac{A-B}{B} \times 100$$

A : SA-g-PAN의 무게(g)

A : 호모폴리머 제거 후 SA-g-PAN의 무게(g)

B : SA의 무게(g)

B : SA의 무게(g)

#### 2.3.2 여과법에 의한 흡수도 측정

HSA-g-PAN 일정량을 탈이온수 또는 염수용액에 넣고 30분간 방치하고, 300mesh체에 부어 일정시간 방치한 후 무게를 측정하여 아래의 식과 같이 흡수도를 계산하였다.

$$\text{Absorbency}(g - \text{water}/g - \text{sample}) = \frac{\text{흡수된 물의 무게}}{\text{건조시료의 무게}}$$

#### 2.3.3 원심탈수법에 의한 흡수도 측정(water retention value, WRV)

HSA-g-PAN 일정량을 물에 넣고 30분간 방치한 후 300mesh 체에 부어 30분간 방치하고 원심분리기로 30분간 탈수하여 2.3.2와 같은 식으로 흡수도를 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 최적 그래프트 공중합 조건의 확립

Fig.1은 개시제인 CAN농도에 따른 SA-g-PAN의 add-on(%) 및 그래프트율(%) 변화를 나타낸 것이다. CAN농도가 증가함에 따라 add-on(%) 및 그래프트율(%)도 증가하다가 5AMU/Ce<sup>4+</sup>에서 최대값을 나타내었다. CAN의 알긴산에 대한 개시반응은 셀룰로오스나 전분과 같이 인접하는 히드록실기와 complex를 형성한 후 라디칼을 형성할 것으로 추정된다. 따라서 개시제 농도가 증가함에 따라 add-on(%) 및 그래프트율(%)이 증가하는 현상은 개시제 농도가 증가하면서 더 많은 개시라디칼이 형성되고 따라서 그래프트 반응이 쉽게 일어나기 때문이며, 최적 개시제 농도 이상에서는, 증가된 개시 라디칼이 그래프트 반응을 개시하기 보다는 termination반응에 더 기여를 하기 때문에 add-on(%) 및 그래프트율이 감소하는 것으로 생각된다. 이러한 현상은 ceric ion을 이용한 셀룰로오스에의 그래프트 공중합에 있어서도 보고된 바 있다<sup>7</sup>.

Fig.2는 단량체인 AN농도에 따른 SA-g-PAN의 add-on(%) 및 그래프트율(%) 변화를 나타낸 것으로, add-on(%)은 실험범위내에서 AN양이 증가함에 따라 증가하였으나, 그래프트율은(%)은 8g에서 최대값을 나타내었다.

### 3.2 SA-g-PAN의 알칼리 가수분해

SA-g-PAN은 알긴산이 분자내에 카복실기를 가지고 있지만, 이것만으로는 고흡수성을 나타내지 않기 때문에 PAN을 알칼리 가수분해하여 카복실기로 바꿔주어야 한다.

Fig.3 및 Fig. 4는 SA-g-PAN을 수산화나트륨 수용액의 농도를 변화시키며 가수분해한

후의 물에 대한 흡수도, 원심탈수법에 의한 흡수도, 및 염용액에 대한 흡수도를 나타낸 것이다. 실험범위내에서 수산화나트륨의 농도가 증가함에 따라 흡수도는 증가하였으나, 원심탈수법에 의한 흡수도 및 염용액에 대한 흡수도는 5N의 농도에서 최대값을 나타내었다. 이러한 현상은 수산화나트륨 농도가 증가함에 따라 가교결합이나 고분자 사슬의 절단에 의하여 고분자 network으로부터 떨어져 나온 분자쇄들이 생성되는데, 물을 흡수하면, 이들이 팽창된 고분자 network내에 다른 분자들과 섞여서 마치 network의 일부처럼 거동하게 되고, 외력이 가해지지 않는 흡수도의 경우, 그대로 흡수도에 기여를 하게 되지만, 원심력에 의해 탈수되는 경우나, 소량의 물을 흡수하여 거의 팽창되지 않은 염용액의 경우 이들이 고분자 network으로부터 분리되어 흡수도에 기여하지 못하기 때문에 발생하는 것으로 사료된다.

Fig. 5 및 Fig. 6은 SA-g-PAN을 알칼리 가수분해 온도를 변화시키면서 가수분해한 후의 물에 대한 흡수도, 원심탈수법에 의한 흡수도 및 염용액에 대한 흡수도를 나타낸 것이다. 실험범위내에서 온도가 증가함에 따라 흡수도는 증가하였으나, 원심탈수법에 의한 흡수도 및 염용액에 대한 흡수도는 100℃에서 최대값을 나타내었다. 이와 같은 현상은 수산화나트륨 농도변화에 따른 흡수도 변화에서 설명한 것과 같은 원인 때문인 것으로 생각할 수 있다.

#### 4. 결론

알긴산에 개시제로 ceric ammonium nitrate를 사용하여 PAN을 그래프트 시키고 (SA-g-PAN), 이것을 알칼리 가수분해하여 고흡수성 물질을 제조하였다(HSA-g-PAN). 제조된 HSA-g-PAN은 흡수도 1700(g/g)이상, 원심탈수법에 의한 흡수도 530(g/g), 염용액에 대한 흡수도 128(g/g)로 우수한 흡수능을 나타내어서 알긴산이 고흡수성 재료로서 사용될 수 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 알긴산에 여러가지 기능기를 도입할 경우 고흡수성 재료로서의 여러가지 성능향상을 꾀할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 5. Reference

1. T. Smith, U.S. Patent, 3,661,815(1972).
2. R.A. Mooth, U.S. Patent, 4,155,888(1979).
3. R.N Bashaw and B.G. Harper, U.S. Patent, 3,229,769(1966).
4. Wen-Fu Lee and Ren Jey Wu, *J. appl. polym. sci.*, **62**, 1099(1996).
5. 特開昭(日) 61-36309(1986).
6. Wen-Fu Lee and Ren Jey Wu, *J. appl. polym. sci.*, **64**, 1701(1997).
7. S.B. Vitta, E.P. Stahel and V.T. Stannett, *J. Mocomol. Sci. Chem.*, **A22**, 579(1985).

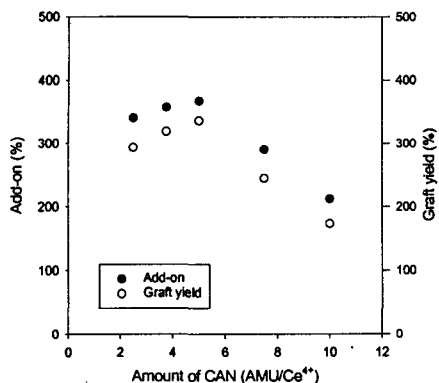


Fig. 1. The effect of amount of CAN on add-on(%) and graft yield(%).

sodium alginate 1.5g, AN 7g,  
reaction temperature 40°C, reaction time 2hr

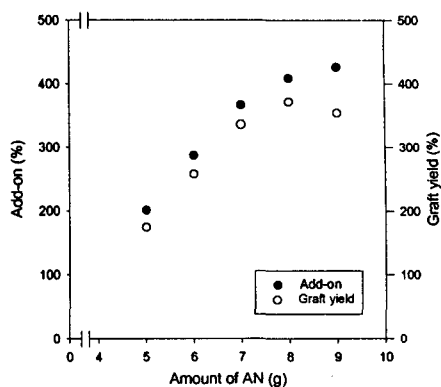


Fig. 2. The effect of amount of AN on add-on(%) and graft yield(%).

sodium alginate 1.5g, CAN 5(AMU/Ce<sup>4+</sup>),  
reaction temperature 40°C, reaction time 2hr

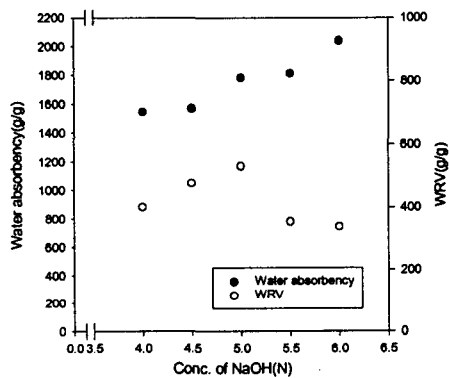


Fig. 3. Dependence of water absorbency and water retention value on concentration of NaOH solution.

SA-g-PAN 1g, NaOH solution 10ml  
hydrolysis temperature 100°C, time 1hr

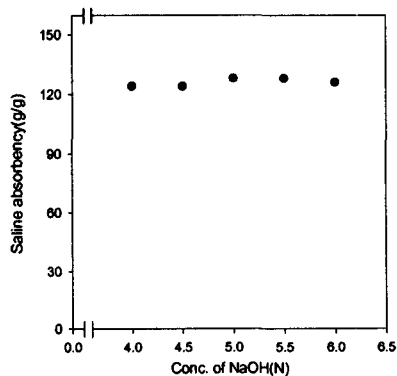


Fig. 4. Dependence of saline absorbency on concentration of NaOH solution.

SA-g-PAN 1g, NaOH solution 10ml  
hydrolysis temperature 100°C, time 1hr

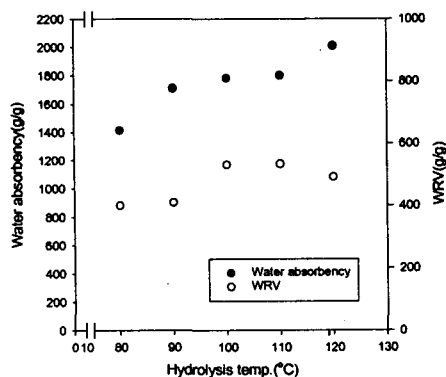


Fig. 5. Dependence of water absorbency and water retention value on hydrolysis temperature.

SA-g-PAN 1g, 5N NaOH solution 10ml  
hydrolysis time 1hr

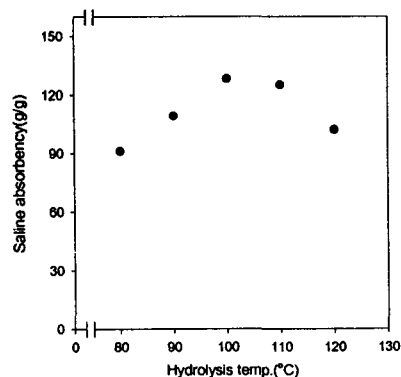


Fig. 6. Dependence of saline absorbency on hydrolysis temperature.

SA-g-PAN 1g, 5N NaOH solution 10ml  
hydrolysis time 1hr