

## 비드형 고흡수성 수지의 제조 및 특성연구

안교덕 · 윤민중<sup>†</sup>

충남대학교 자연과학대학 화학과

(2014년 4월 8일 접수, 2014년 5월 20일 수정, 2014년 5월 28일 채택)

### Preparation and Characterization of Bead Type Superabsorbent Resin

Kyo Duck Ahn and Minjoong Yoon<sup>†</sup>

Dept. of Chemistry, Chungnam National University, Gung-dong 220, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received April 8, 2014; Revised May 20, 2014; Accepted May 28, 2014)

**초록:** 종래의 역상 현탁중합 방법을 개선하여 서방성 재료로 적합한 비드형 고흡수성 수지를 제조하고 그것의 물리적 특성을 관찰하였다. 단량체로 아크릴산과 아크릴 아마이드를, 가교제로는 *N,N*-메틸렌 비스아크릴 아마이드를 사용하였다. 단량체 수용액의 점도는 하이드록시에틸셀룰로오스(HEC)로 조절하였고 분산안정제로 에틸셀룰로오스와 폴리부타디엔계를 조합하여 사용하였고, 분산상으로는 혼합용매를 사용하여 단량체 수용액과 비중을 유사하게 조절하여 사용하였다. 제조된 비드의 주사전자현미경(SEM) 분석결과, 입자의 표면에 수십 nm 직경의 기공들이 존재함을 확인하였다. 비드 입자의 크기는 단량체 수용액의 점성을 조절함에 따라 500~3000  $\mu\text{m}$  범위의 크기 분포를 보였다. 비드의 흡수량 및 흡수속도는 입자크기에 반비례하였으며 1 g 수지가 5시간 동안에 흡수하는 최대 수분량은 평균 170~200 g이었다. 한편, 이러한 흡수량은 수용액의 pH 변화에 의존하였으며 pH 5~11 범위에서 최대의 흡수량을 보였으며, NaCl과 MgCl<sub>2</sub> 염이나 에탄올과 프로필렌글리콜의 농도 증가에 따라서는 흡수량이 급격하게 저하되었다. 흡수 후 방출 거동을 관찰한 결과 상온에서 700시간으로 서방성 재료로 사용가능성을 확인하였다.

**Abstract:** Bead type super-absorbent resins to be used for release-control were prepared by modification of the inverse suspension polymerization, and their physical properties were characterized. Acrylic acid and acrylamide were used as monomers, and *N,N*-methylenebisacrylamide was used as crosslinker, controlling the viscosity of monomer solution by adding hydroxyethylcellulose (HEC). SEM studies of the synthesized beads verified that the bead surfaces had many pores with their diameters of several tens nm. The bead sizes were in the range of 500~3000  $\mu\text{m}$ , depending on the viscosity of the monomer solution. Both absorbent amount and absorbent rate of the beads were inversely proportional to the bead size, and the maximum water absorbent amount of 1 g beads was determined to be ca. 170~200 g for 5 hrs. The absorbent rate was also dependent on pH change of the aqueous solution, exhibiting the maximum rate in pH ranging from 5 to 11. The absorbent rate decreased as the concentration of salt (NaCl and MgCl<sub>2</sub>) or ethanol and ethylene glycol increased. Release time of the water absorbed into the bead resins was 700 hrs, confirming the usefulness of the resin for the good release-control materials.

**Keywords:** bead, superabsorbent, release-control, inverse-suspension.

## 서 론

고흡수성 고분자 수지는 자체중량의 수십 내지 수천 배의 물을 흡수한 후 어느 정도의 압력을 가해도 물을 쉽게 방출하지 않는 특성을 가지는 기능성 고분자의 일종이다.<sup>1-3</sup> 이런 특성으로 고흡수성 고분자는 위생용품인 종이기저귀, 생리대,

모우패드 등에 주로 사용되어져 오고 있으며 그 외에도 원예용으로 보수제, 수경 재배용 모판 등에 화장품용, 건축용, 전기전자용, 기타 수분제거 및 수처리용, 젤형 방향제, 휴대용 화장실, 인공눈 등에 널리 이용되어져 왔다. 또한 쉽게 물을 방출하지 않는 특성을 이용하여 서방성 비료, 서방성 농약, 서방성 약제 및 생활용품 등에도 응용되어지고 있다.<sup>4-6</sup> 이상과 같이 고흡수성 수지는 용도에 따라서 높은 흡수능, 안정한 보수력, 빠른 흡수 속도, 기계적 강도 등의 물리적 특성의 개선이 요구되어지고 있어 이에 따른 연구개발이 진행되어지고

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: mjyoon@cnu.ac.kr

있다.<sup>7-10</sup>

고흡수성 수지는 아크릴산 및 아크릴산염과 같은 친수성기를 갖는 단량체를 가교제와 함께 공중합하여 합성하는데, 중합 방법으로는 괴상중합 및 용액중합, 역상 현탁중합, 역상 유화중합 등이 주로 사용되고 있다. 현재 상업적으로 주로 괴상중합과 용액중합의 방법으로 합성한 후 건조 분쇄하는 과정을 거쳐 생산되어지고 있다. 이러한 중합방법으로는 일정한 형태를 갖는 생성물을 얻을 수가 없어서, 비드와 같이 일정한 형태를 갖는 제품을 합성하기 위해서는 주로 역상 현탁중합방법이 이용되어진다. 역상 현탁중합에서 보통 입자크기는 사용원료, 계면활성제의 HLB 값, 분산 안정제의 종류 및 양, 개시제의 종류 및 양, 가교제의 종류 및 양, 교반속도, 온도 조건 등 다양한 요인에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 왔다.<sup>11-13</sup> 그러나 기존의 역상 현탁 중합방법으로는 만들 수 있는 입자크기가 대략 100~600  $\mu\text{m}$  정도로 입자크기를 키우는데 한계가 있다. 고흡수성 수지를 다양한 용도(특히 서방성 재료)로 사용되기 위해서는 입자의 크기가 일정 크기 이상이며, 흡수능을 유지하고, 장기간 방출 특성을 갖는 비드형 수지의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 입자크기를 키우기 위하여 단량체와 용매의 비중을 유사하게 조절하여 낮은 교반 속도에서 분산이 잘 되도록 하였으며, 단량체를 5000~40000 cps까지 증점시켰다. 또한 입자의 뭉침을 제어하기 위하여 고분자계 신규 분산안정제 2종을 조합하여 사용하였다. 이러한 개선된 역상 현탁중합방법에 의해, 평균 입자크기 800  $\mu\text{m}$  이상, 입도분포 500~3000  $\mu\text{m}$ 을 가지며, 흡수 후에도 젤 강도를 유지하는 비드형태의 고흡수성 수지를 합성하였다. 또한 합성된 비드형 고흡수성 수지의 물성을 규명하기 위하여 흡수 후 입자의 젤강도, SEM을 통한 입자의 표면관찰, 입자크기에 따른 수지의 흡수능, pH 변화에 따른 흡수능, 염용액 및 유기용매 혼합용액에서의 흡수능, 서방성 재료로 사용하기 위한 방출특성 등을 조사 분석하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 본 연구에 사용된 단량체인 acrylic acid, acrylamide와 가교제인 *N,N*-methylenebisacrylamide는 Sigma-Aldrich사 제품을 정제없이 사용하였고, acrylic acid 중화에 사용된 NaOH(동양화학제품)는 증류수에 녹여 50%로 제조하여 사용하였다. 분산매의 비중을 맞추기 위하여 dichloroethane과 methylcyclohexane은 국산 시약급(동양, 대정)을 적절한 비율로 혼합하여 사용하였으며, 분산제로는 ethylcellulose는 Hercules 사 제품과 malenized polybutadiene(HEC)(Mw 2500)은 Satomer 사 제품을 혼합 사용하였고, 단량체의 점성을 높이기 위하여 사용한 hydroxyethylcellulose(HEC)는 Hercules 사 고점도제품(HHE급)을 사용하였다. 개시제로 사용한

potassium persulfate는 Sigma-Adrich 사 제품을 사용하였다.

**비드상 고흡수성 수지 합성.** 종래의 역상 현탁중합 방법을 개선하여 비드상 고흡수성 수지를 합성하였다. 배플이 장착된 2L 사구 원통형 반응기에 교반기, 응축기, 온도계, 질소 가스 도입관을 장착하고 일정한 온도를 유지할 수 있는 냉각 순환기에 연결하였다.

Dichloroethane과 methylcyclohexane을 혼합하여 비중이 1.0-1.1이 되게 조절된 유기용매 600 g에 분산안정제인 ethylcellulose 1 g과 malenized polybutadiene(Mw 2500)을 2.5 g을 넣고 질소로 공기를 치환시킨 후 60 °C에서 2시간 이상 교반시켜 분산안정제를 완전히 용해시켰다. 다른 비이커에 acrylic acid 50 g과 증류수 100 g을 넣고 온도를 20 °C 이하로 유지시키며 50% NaOH 40.8 g을 이용하여 중화시킨 후(중화도 75%) 여기에 acrylamide 125 g와 가교제인 *N,N*-methylenebisacrylamide 0.7 g(가교도 0.2%)를 넣고 완전히 용해시켰다. 여기에 증점제인 HEC를 일정 양 넣고 완전히 분산될 때까지(6-8시간) 교반시켜 주면, 증점제 투입량에 따라 단량체의 점도가 변화되는데 완전 용해되어 증점되었을 때의 점도는 대략 5000-40000 cps이었다(브룩필드 점도계, 0.6 rpm, Spindle #2). 증점된 단량체에 개시제로 potassium persulfate 1.0 g를 증류수 5 g에 완전 용해시켜 넣고 잘 혼합한 후 반응기에 천천히 첨가하며 교반 속도를 125 rpm으로 고정시키고 반응기 온도를 65 °C로 유지시켜 4시간 동안 중합 반응을 진행시켰다. 여기에 사용되는 임펠라 형태는 전체적으로 고무 분산시킬 수 있는 4-blade pitched paddle 형태가 적합하며 액의 높이에 따라 적절한 갯수의 임펠라를 사용하였다. 다시 반응 용액의 온도를 70 °C로 올려 2시간 동안 숙성 반응을 진행시켰다. 중합반응이 완결된 후에 반응기 바닥부분에 65% 정도의 물을 함유한 비드상의 수지가 쌓이게 되면, 반응기를 30 °C 이하로 냉각시키고 필터를 하여 용매를 제거한 후 메탄올을 투입하여 수분을 제거하는 과정을 2회 반복하였다. 마지막으로 필터된 수지들을 에탄올로 세척한 후 열풍 건조기를 이용 110 °C에서 4시간 동안 건조시킴으로써 완전 구형의 입자크기 500-3000  $\mu\text{m}$ 의 비드형태의 수지를 얻었다. 비드들의 입자크기 및 입도분포의 조정은 단량체의 점도, 교반속도, 임펠라의 형태, 분산안정제의 사용량을 가지고 조절이 가능하였으며, 본 실험에서는 교반속도와 분산안정제 양 및 임펠라는 일정하게 고정하고 단량체의 점도를 가지고 입자크기를 조절하였다.

**비드 형태 및 크기 분포 분석.** 비드의 형태는 육안으로 형태를 관찰하였고 입자크기 분포는 tayer standard screen scale을 사용하여 KS표준체가름법으로 측정하였다.

**IR 및 표면분석.** 비드의 결합 구조분석을 위하여 FTIR (Perkin-Elmer FTIR frontier)을 사용하였으며, SEM(JEOL, JSM6700F)을 이용하여 3000~30000배로 확대하여 비드의 표면 구조를 관찰하였다.

**합성된 수지의 젤강도, 흡수율 및 방출속도 분석.** 합성된 수지의 물 흡수 후 젤강도 평가를 위해 푸쉬풀 게이지(DS 2-200N)를 이용하여 파괴 강도를 측정하였다.

합성된 비드의 특성 분석시 시료의 무게는 1.0 g, 측정 횟수는 3회 측정 후 평균값을 기록하였다. 흡수율의 오차 범위는  $\pm 5$  이내 였다.

수지의 최대 흡수량 측정은 일본표준인 JIS K 7223법에 의해 실험하였다. 비드 시료 1.0 g을 0.001 g까지 정확히 측정 후 탈이온수 1 L와 함께 비이커에 넣고 규정시간(3-24시간) 침지시킨 후 250 mesh 체에 붓고 10분간 방치하여 표면의 물을 제거한 후 흡수된 시료의 무게를 0.001 g까지 정확히 측정하였다. 흡수량( $W$ )은 식 (1)로 계산하였다.

$$\text{흡수량(g/g)} = \frac{W_s(\text{g}) - W_d(\text{g})}{W_d(\text{g})} \quad (1)$$

여기서,  $W_s(\text{g})$ 는 물을 흡수한 후 비드 수지의 질량이며  $W_d(\text{g})$ 는 물을 흡수하기 전 비드의 질량이다.

비드 수지의 흡수속도의 측정은 일본표준인 JIS K 7224법 고흡수성 수지의 흡수속도 시험 방법에 의해 실험하였다. 시료의 질량(1 g)과 SUS 망의 무게를 정확히 측정 후 시료를 SUS망에 넣고(망의 크기: 50-100  $\mu\text{m}$ ) 1000 mL 비이커에 20~25  $^{\circ}\text{C}$  증류수를 500 mL를 채우고 측정용 장치를 물에 완전히 잠기게 넣음과 동시에 시간을 측정하였다. 30분 간격으로 꺼내 5분간 방치하여 표면의 물을 제거한 후 무게를 측정 기록하였으며, 300분간 진행한 후 흡수량을 계산하여 시간별로 그래프에 도시하였다.

제조된 비드 수지의 흡수량에 대한 pH 의존성을 조사하기 위하여 흡수될 수용액으로 탈이온수 대신에 여러 가지 pH 별(1~14) 표준 buffer 용액을 사용하여 앞서 기술된 흡수량 측정법과 동일한 방법으로 실험하였다.

혼합용액에 대한 흡수량의 변화를 측정하기 위하여 물 대신 흡수용액으로 ethanol, propylene glycol을 각각 10, 20, 30, 50% 수용액을 제조하여 사용하였으며 앞서 기술된 흡수량 측정방법과 동일한 방법으로 실험하였다.

방출속도 측정은 완전 흡수된 비드형 고흡수성 수지를 일정 온도 및 일정습도를 유지하는 항온항습조에 보관하면서 시간별로 감소하는 비드 무게를 측정하는 방법으로 실험하였다.

## 결과 및 토론

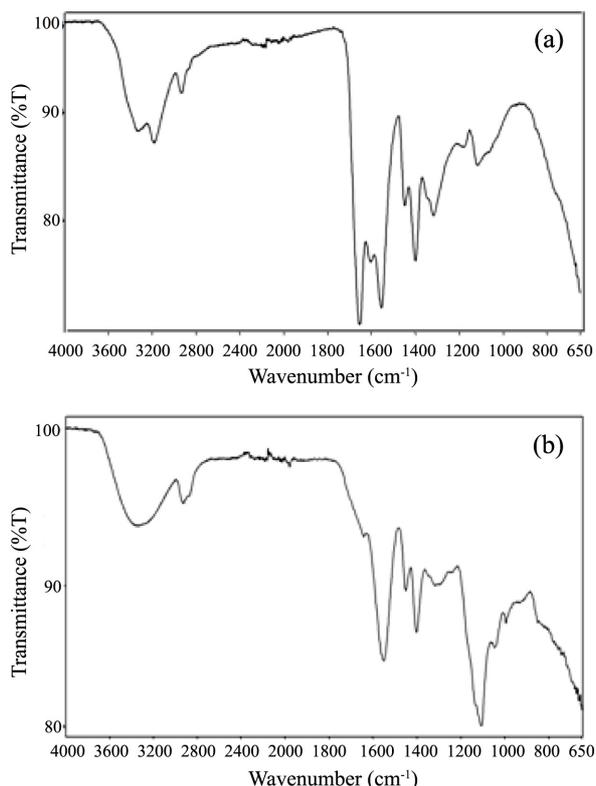
**비드상 고분자 수지의 합성.** 비드상 고분자 수지의 합성은 앞서 언급한 실험 방법에 의해 합성을 진행하였다. Table 1에서는 합성조건에 따른 비드 입자의 형상 및 크기를 알 수 있다. Table 1에서 보면 P1과 P2 실험의 경우 일정 교반속도에서 단량체의 점도가 증가하면 입자의 크기가 커지는 것을 알 수 있고, P1, P2와 P2, P3의 경우를 비교해 보면 단량체의 점성과 교반속도를 고정시키고 분산매의 비중을 변화시켰을 때 비중이 단량체 수용액과 비슷한 P1과 P2의 경우는 125 rpm이라는 교반만으로 입자가 형성이 되었지만 P3와 P4의 경우는 입자가 뭉치는 현상이 발견되었다. P3와 P4의 경우도 교반속도를 250 rpm으로 증가시켰을 경우는 P5, P6에서 보듯이 구형의 입자는 만들어 졌으나 입자크기가 작아졌다. 본 실험을 통해서 사용한 단량체의 점도 및 교반속도가 입자 크기에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 또한 입자크기와 형상을 유지시키기 위한 변수로 단량체와 사용된 분산매 비중 차이도 영향을 주는 것을 알 수 있다. 단량체와 분산매의 비중 차이가 크게 되면 충분한 교반력을 주기 위해 임펠라의 회전속도를 높여야 하고 이렇게 되면 입자의 크기가 작아지기 때문에 분산매와 단량체의 비중을 유사하게 맞춰야 원하는 크기의 입자크기를 얻을 수 있게 되는 것이다. 본 실험에서는 분산매의 비중과 단량체의 비중의 차이를 최소화하여 작은 교반력으로도 최대의 분산 효과를 발휘하여 입자크기를 키울 수 있도록 하였다. 본 실험에서 제조하는 비드형 고흡수성 수지가 서방성 제제로 사용되도록 적당한 강도와 흡수율을 갖기 위하여 여러 차례의 반복 실험을 거쳐서 가교도는 0.2%, 중화도는 75%의 아크릴산과 아크릴 아마이드의 비율을 1:2.5로 하여 합성을 진행하였다.

Figure 1(a)와 (b)은 각각 공중합으로 합성된 비드상 고흡

**Table 1. Physical Properties of the Polymer Resins Synthesized under the Different Conditions**

	Viscosity of monomer solution (cps)	Specific gravity of dispersion solvent	Stirring velocity (rpm)	Average particle size ( $\mu\text{m}$ )	Water absorption rate (g/g)	Particle shape
P1	5000	1.0 <sup>a</sup>	125	859	192	Globular
P2	15000	1.0	125	948	175	Globular
P3	5000	0.87 <sup>b</sup>	125	-	195	Agglomerate, Shapeless
P4	15000	0.87	125	-	192	Agglomerate, Shapeless
P5	5000	0.87	250	480	225	Globular
P6	15000	0.87	250	586	215	Globular

<sup>a</sup>Mixing of dichloroethane and methylcyclohexane (6.5:3.5). <sup>b</sup>Used only methylcyclohexane.



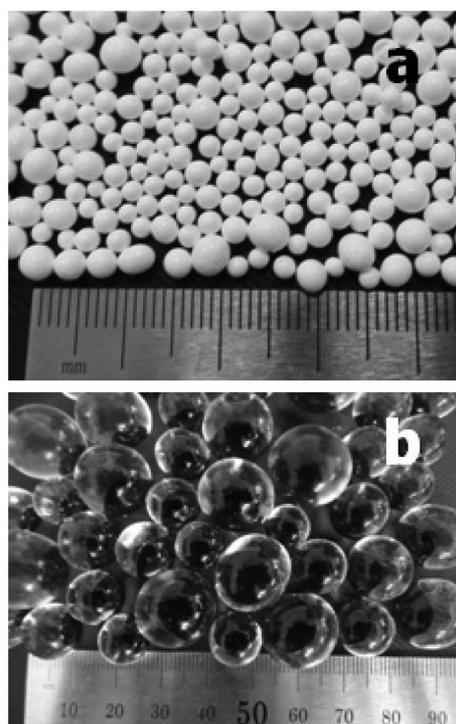
**Figure 1.** FTIR spectra of the bead typed superabsorbent (a); the SAP (polyacrylic acid) (b).

수성 수지와 아크릴산으로만 중합된 고흡수성 수지의 IR 그래프이다. 본 실험에서 제조한 비드상 수지는 아크릴산과 아크릴 아마이드 공중합체로서, 폴리아크릴산으로만 제조된 수지와 다르게 아크릴산과 아크릴 아마이드의 C=O, CONH<sub>2</sub> carbonyl과 amide stretching에 의한 특성 피크 두 개가 1500~1700 cm<sup>-1</sup> 부근에서 관찰되었다.

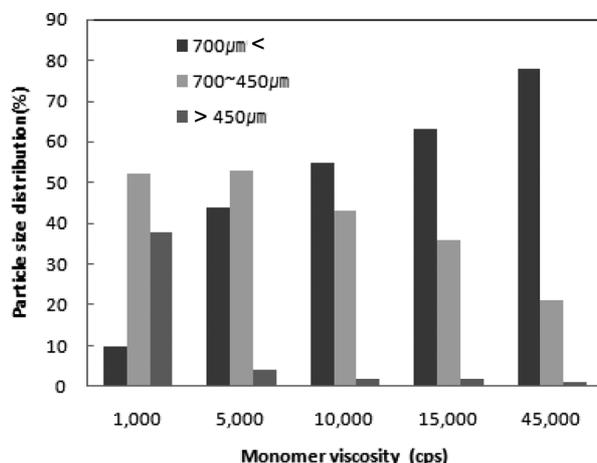
Figure 2에서와 같이 육안 관찰 결과로도 제조된 수지가 구형의 비드 입자들로 구성되었음을 확인할 수 있고 물을 흡수하기 전과 후에도 형상을 그대로 유지하는 것을 확인할 수 있다. 젤강도를 확인하기 위하여 최대로 흡수된 비드형 고흡수성 수지의 젤강도를 푸쉬풀 게이지를 이용하여 측정된 결과 평균 약 1.4 kgf의 값을 보였다. 젤강도 및 흡수력은 가교도와 밀접한 관계가 있어 가교도가 증가할수록 젤강도는 증가하나, 반대로 가교도와 젤강도가 증가하면 흡수력은 감소하는 것으로 알려져 있다.

일정 크기 이상의 비드상 입자로 제조하기 위하여 단량체의 점도를 HEC를 이용하여 1000~45000 cps까지 증점시킨 후 중합을 진행하였다. 단량체의 점도가 증가할수록 700 μm 이상의 입자분포가 증가하였다(Figure 3).

그러나 점도가 50000 cps 이상 증가하게 되면 입자형상이 비드상이 아닌 타원형으로 합성이 진행되었다. 이는 점도가 일정 범위를 넘어서게 되면 전단력에 의해 증점된 단량체의



**Figure 2.** Feature of the bead typed superabsorbent resin before (a); after swelling (b).



**Figure 3.** Particle size distribution vs. monomer viscosity.

끌림 현상이 발생하기 때문이다.

**비드 크기에 따른 흡수량 및 흡수속도.** 합성된 비드상 수지의 수분 흡수능은 비드 입자크기에 따라 크게 차이가 발생함을 관찰하였다. 즉, 일반적으로 입자크기가 증가할수록 흡수능은 감소하였다. Figure 4는 가교도 0.2%에서 합성된 수지의 입자크기에 따른 흡수속도 및 흡수능을 보여준다. 앞서서도 언급했듯이 가교밀도가 커지면 흡수능이 작아지며, 입자크기가 커지면 내부 탄성력이 커지게 되어 물의 흡수를 저해하게 되는 것이다. 흡수력은 수지 내의 전하밀도, 외부 전

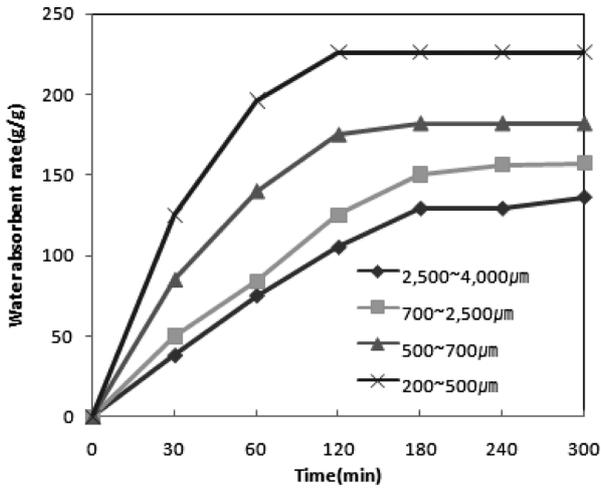


Figure 4. Water absorbent amount (g/g) of beads of different sizes as a function of time.

해질의 이온 강도, 물과의 친화력, 가교밀도 등에 영향을 받는데, 가교밀도 및 외부전해질의 이온 강도가 증가할수록 흡수력은 저하되며, 수지 내의 전하밀도가 높고 물과의 친화력이 높으면 흡수력은 증가된다. 또 다른 흡수력의 억제 요인으로는 망상 구조에 의한 고무 탄성력이다. 입자크기가 커지면 고무 탄성력이 증가하여 흡수력이 감소하게 된다. 그리고 입자크기가 클수록 상대적인 표면적이 작아 입자표면의 흡착되어 있는 표면수의 양이 상대적으로 적어 흡수력이 작아지

게 된다. 흡수속도는 입자크기가 커지면 늦어지는데, 상대적인 표면적이 입자크기가 작을수록 커지기 때문에 흡수속도는 입자크기와 반비례하게 되는 것이다.<sup>1</sup> 또 다른 이유로는 모세관 현상에 의해 내부에까지 흡수되는데 입자크기가 커지면 내부로 침투하기가 용이하지 않기 때문이다.

Figure 5는 합성된 비드의 표면을 SEM을 통해 각각 ×3000, ×5000, ×10000, ×30000배 확대하여 촬영한 사진이다. 현탁중합에 의해 제조되어 표면에 분산안정제와 같은 이물질이 흡착되어진 것을 관찰할 수 있으며, 10000배 이상 확대하면 기공이 관찰되는데 비드형 고흡수성 수지가 porous한 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 기공의 존재로 높은 표면적을 가지게 되어 물을 보다 쉽게 흡수할 수 있는 것으로 판단된다. 이러한 표면구조 특성은 특히 입자가 커지게 되면 흡수력과 흡수속도에 큰 영향을 주게 된다.<sup>14-16</sup> 따라서 기공도를 조절하기 위하여 여러 가지 합성 방법이 사용되어지고 있다.<sup>17-19</sup> SEM 측정 결과 기공크기가 대략 수십 nm 정도가 되는 것을 알 수 있다. 역상 현탁중합법에서 기공크기의 조절은 단량체의 희석비율로 조절이 가능한데 본 합성법에서는 탈이온수의 비율을 65% 단량체를 35%로 하여 합성을 진행하였다

**염용액의 흡수능.** 비드형 고흡수성 수지 외부용액의 이온 농도 변화에 따른 흡수율을 조사하기 위하여 순수한 증류수와 NaCl과 MgCl<sub>2</sub> 0.3, 0.9, 1.5, 2 wt%에서의 흡수능을 측정하였다(Figure 6). NaCl 0.3 wt% 용액에서의 흡수능은 탈이

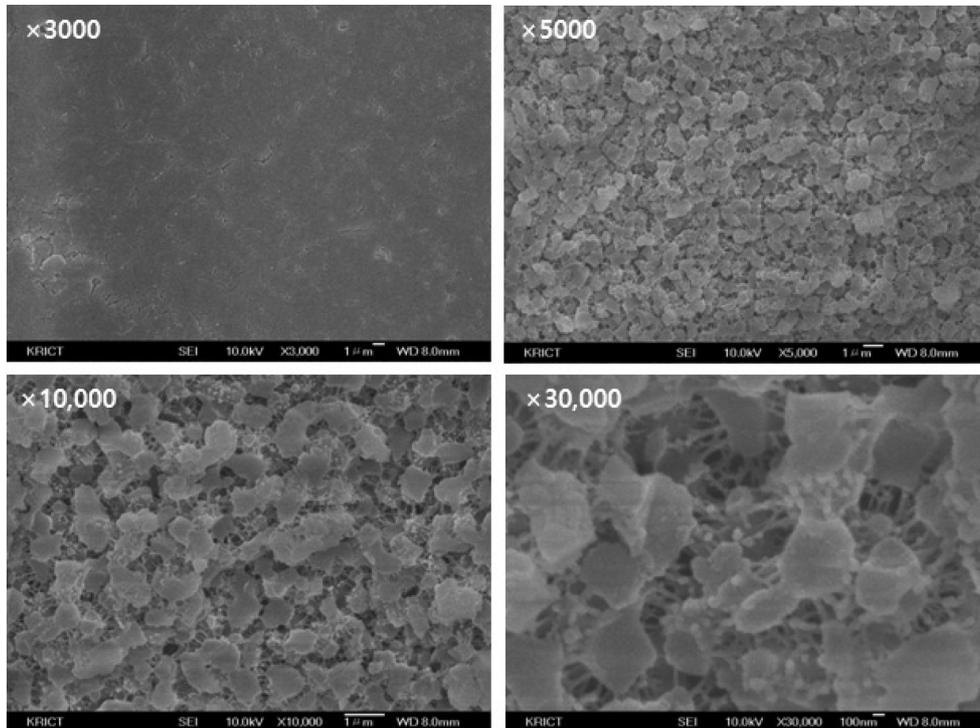


Figure 5. SEM images of a bead surface of the as-prepared resin.

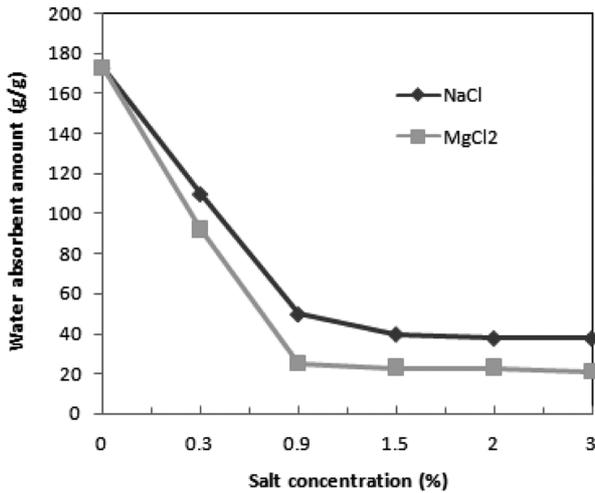


Figure 6. Water absorbent amount of the bead typed superabsorbent resin (1.0 g) vs. concentration of NaCl and MgCl<sub>2</sub>.

온수 대비 2/3 수준으로 MgCl<sub>2</sub> 0.3 wt% 용액에서는 1/3 수준으로 흡수능이 급격히 떨어지는 것을 알 수 있다. 흡수력의 감소는 흡수매개체에 포함되어진 염의 농도와 종류에 영향을 받는 것을 알 수 있다. 양이온의 종류(즉 양이온의 전하와 양이온의 이온반경의 차이)에 따라 흡수력에 영향을 주는 것이다.<sup>20-22</sup> 아크릴산과 같이 이온해리도가 높은 이온을 포함한 고흡수성 수지의 경우 팽윤의 주된 구동력인 고분자 내 외부간의 이온농도 차이에 있는데(고분자 주사슬의 해리된 COO<sup>-</sup> 이온간의 반발력에 의한 팽윤) 외부용액의 이온농도가 증가할수록 고흡수성 수지의 내부와 외부의 이온농도 차가 적어짐에 따라 팽윤도가 크게 감소되어 결국 흡수능 또한 현저하게 감소되는 것이다(charge screening effect). 팽윤도와 염용액의 농도의 관계는 식 (2)를 따른다.<sup>23</sup>

$$\text{Swelling} = k[\text{salt}]^{-n} \quad (2)$$

여기서,  $k$ 와  $n$ 은 상수로 고흡수성 수지 고유의 상수값이다.  $k$  값은 높은 염농도에서의 팽윤값이고,  $n$  값은 염이 가진 고유의 sensitivity 값이다. Figure 6에서 보면 1.5% 이상 농도가 되면 이온강도에 영향을 받지 않고 일정한 흡수능을 유지하게 된다. 합성된 비드형 고흡수성 수지에서의 NaCl에서의  $k$  값은 38이며 MgCl<sub>2</sub>에서의  $k$  값은 21이었다.

**유기용제 혼합수용액에서의 흡수능.** 물과 친화성이 있는 에탄올 및 프로필렌글리콜 혼합용액에서의 흡수능은 Figure 7에 나타내었다. 에탄올과 프로필렌글리콜을 사용한 이유는 물에 용해되지 않는 유효성분을 용해시키고 유화시키는데 주로 사용되는 유기용매이기 때문이다. 용매와 물의 혼합용액에서의 용해도곱상수(solubility parameter)의 변화에 따라 흡수능의 차이가 보인다.<sup>24,25</sup> 고흡수성 수지의 음이온 그룹은 물에 의해서는 쉽게 용매화되지만 유기용매에 의해서는 쉽게 용매화되지 않기 때문에 유기용매 혼합용액에서의 흡수능이

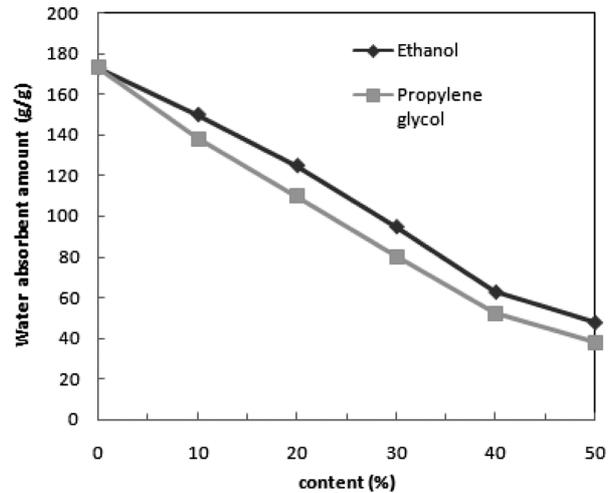


Figure 7. Water absorbent amount of the bead typed superabsorbent resin vs. % concentration of ethanol and propylene glycol.

현저하게 감소되는 것이다.

**상이한 pH 용액의 흡수능.** 합성된 비드형 고흡수성 수지의 pH 변화(1~14)에 따른 흡수능을 Figure 8에 나타내었다. pH 조절은 Aldrich사의 buffer 용액을 구입하여 그대로 사용하였다. pH가 1에서 5로 증가하면서 흡수능이 급격히 증가하였고 6에서 11부근에서는 일정한 값의 최대 흡수능을 보였다. 12에서 14로 증가하면 급격한 흡수능의 감소가 일어났다. 이는 아크릴산의 COO<sup>-</sup> 이온 사이의 반발력에 기인하는 것으로 pH가 6에서 11부근에서 음이온 음이온 사이(고분자 주사슬의 카르복시기) 반발력이 최대의 값을 갖게 되어 흡수력이 최대가 되는 것이다. pH 1에서 5로 증가하면서 COOH에서 COO<sup>-</sup>로 해리가 되면서 음이온간의 반발력이 커지게 되어 흡수능이 증가한다. 또한 pH가 11이상에서는 buffer 용액 중 금속이온이 COO<sup>-</sup>와 결합하게 되어 반발력이 감소하게 되

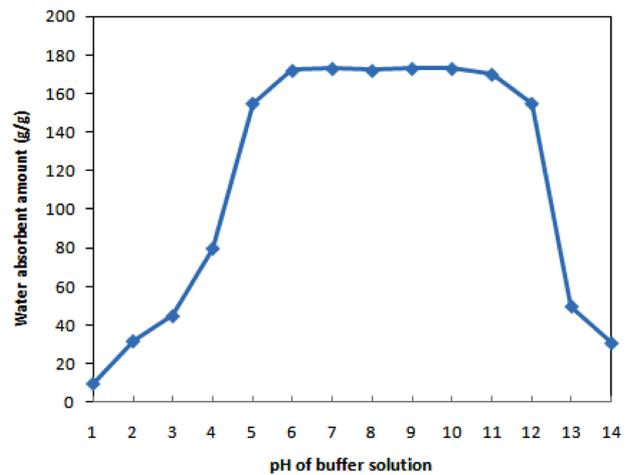


Figure 8. Water absorbent amount of the bead typed superabsorbent resin vs. pH.

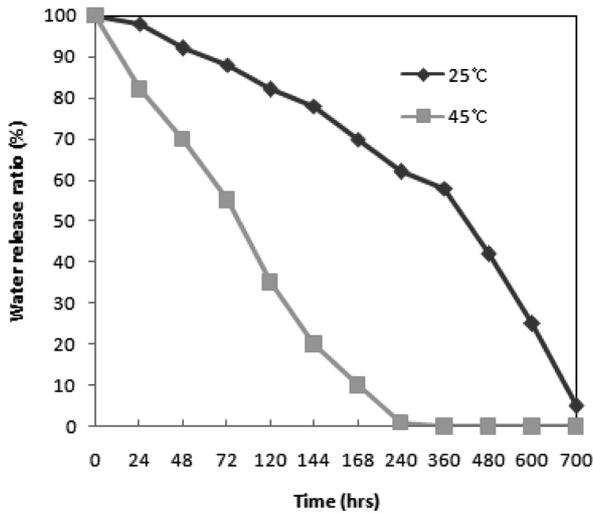


Figure 9. Water release ratios of the bead typed superabsorbent as a function of time at different temperatures.

어 흡수능이 급격하게 감소한다.<sup>14</sup>

한편, 비교적 넓은 범위(pH 6~11)에서 최대흡수능을 보이는 것은 이온반발력이 크게 영향을 받는 아크릴산 단량체를 단독으로 사용하지 않고, 비이온성 거동을 보이며 산 및 알칼리 영역에서도 흡수력의 영향을 상대적으로 적게 받는 비이온성 단량체인 아크릴아마이드와 아크릴산 단량체를 공중합하여 비드상 고흡수성 수지를 제조하였기 때문이라 할 수 있다.

**흡수 후 방출거동.** 서방성 재료로 중요한 특성 중 하나는 물을 흡수한 후에 방출하는 방출거동이다. Figure 9는 탈이온수를 최대로 흡수시킨 후 25 및 45 °C 항온조(상대습도 15%)에서의 방출속도를 나타낸 그래프이다.

45 °C에서 방출속도를 측정할 이유는 사용환경보다 가혹한 조건에서 방출속도를 테스트하여 일반적인 사용조건에서의 신뢰성을 확보하기 위함이다. 25 °C에서는 약 700시간, 45 °C에서는 약 240시간만에 물이 완전히 방출되는 것을 알 수 있다. 이것은 합성된 고흡수성 수지가 물을 보유하기 적합한 구조로 합성되어져 서방성(release-control) 재제로 응용하기에 적합하다고 판단되어진다.

## 결 론

본 연구에서는 개선된 역상 현탁중합 방법을 통하여 입자 크기가 500~3000 μm(평균입도 850 μm 이상)인 아크릴산과 아크릴아마이드가 공중합된 비드형 고흡수성 수지를 제조하였다. 합성된 수지의 비드 입자 표면은 수 nm 크기의 기공이 포함되어 있으며, 입자크기가 커질수록 흡수력은 감소하였고, 평균 최대 흡수력은 약 170~200 g/g이었다. pH 6에서 11 사

이에서 흡수능이 최대였으며, 염용액(0.3% NaCl과 MgCl<sub>2</sub>)에서의 흡수능은 탈이온수 대비 1/3~2/3로 급격히 감소되었으며, 또한 에탄올과 프로필렌글리콜 함량이 30%에서 흡수능이 1/2로 감소하였다. 흡수된 물의 방출속도는 온도의 증가하면 증가하였으며, 완전 방출은 25 °C에서 약 700시간이 소요되어 서방성(release-control) 제제로서 적합함을 확인하였다.

## 참 고 문 헌

1. F. L. Buchholz and A. T. Graham, *Modern Superabsorbent Polymer Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1998.
2. P. K. Chatterjee, *Absorbency*, Elsevier, New York, 1985.
3. N. W. Taylor and E. B. Bagley, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1607 (1977).
4. P. Lepoutre, S. H. Hui, and A. A. Robertson, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A10**, 681 (1976).
5. R. J. Po, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C34**, 607 (1994).
6. A. S. Hoffman, *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, Florida, 1996.
7. L. P. Krul, E. I. Narciko, Y. I. Matusевич, L. B. Yakimtsova, V. Matusевич, and W. Seeber, *Polym. Bull.*, **45**, 159 (2000).
8. A. Pourjavadi, A. M. Harzandi, and H. Hossenzadeh, *Eur. Polym. J.*, **40** 1363 (2004).
9. Y. Zhao, H. Su, L. Fang, and T. Tan, *Polymer*, **46**, 5368 (2005).
10. L. Yin, L. Fei, F. Cui, C. Tang, and C. Yin, *Biomaterials*, **28** 1258 (2007).
11. A. M. Cottenden, *J. Biomed. Eng.*, **10** 506 (1988).
12. T. Tanaka, S. T. Sun, Y. Hirokawa, S. Katayama, J. Kucera, Y. Hirose, and T. Amiya, *Nature*, **325**, 796 (1987).
13. B. W. Brooks and H. N. Richmond, *Chem. Eng. Sci.*, **49** 1053 (1987).
14. A. Pourjavadi and H. Hossinzadeh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 3163 (2010).
15. J. Chen and K. Park, *J. Control. Rel.*, **65**, 73 (2000).
16. J. Chen and K. Park, *Carbohydr. Polym.*, **41**, 259 (2000).
17. T. Gotoh, Y. Nakatani, and S. Sakohara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 895 (1998).
18. M. V. Badiger, M. E. Mcnail, and N. B. Graham, *Biomaterials*, **14**, 1059 (1993).
19. S. J. Smith and E. J. Lind, U.S. Patent 5,399,591 (1995).
20. H. Omidian, S. A. Hashemi, P. G. Sammes, and I. Meldrum, *Polymer*, **39**, 6697 (1998).
21. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
22. A. Pourjavadi, H. Hosseinzadeh, and R. Mazdi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 255 (2005).
23. G. Pass, G. O. Philips, and D. J. Wedlock, *Macromolecules*, **10**, 197 (1997).
24. E. A. Grulke, in *Polymer Handbook*, Wiley, New York, U.S.A., Vol. **2**, p 675 (1999).
25. M. J. Zohuriaan-Mehr, Z. Motazdi, K. Kabiri, A. Ershad-Langrodi, and I. Allashdadi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 5667 (2006).