



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

농학박사 학위논문

전분 알데하이드와 카르복시메틸
셀룰로오스를 가교시킨 다당류
고흡수성 수지의 제조 및 특성

Preparation and Characterization of
Polysaccharide Superabsorbent Polymers
Crosslinked with Starch Aldehydes and
Carboxymethylcellulose

2019년 2월

서울대학교 대학원
바이오시스템·소재학부
바이오소재공학전공
이 정 민

전분 알데하이드와 카르복시메틸
셀룰로오스를 가교시킨 다당류
고흡수성 수지의 제조 및 특성

지도교수 박 종 신

이 논문을 농학박사 학위논문으로 제출함

2018년 11월

서울대학교 대학원
바이오시스템·소재학부
바이오소재공학전공
이 정 민

이정민의 박사 학위논문을 인준함

2018년 12월

위 원 장 현 진 호



부 위 원 장 박 종 신



위 원 김 태 일



위 원 기 창 석



위 원 곽 영 제



초 록

다당류 고흡수성 수지를 제조하기 위하여 전분 알데하이드와 카르복시 메틸셀룰로오스를 사용하였다. 특히 다른 가교제 없이 용액 공정으로 고흡수성 수지를 제조하기 위하여 전분 알데하이드를 도입하였다. 전분 알데하이드는 산 조건에서 카르복시메틸셀룰로오스의 수산기와 반응을 시킴으로써 아세탈 가교를 형성하였다.

고흡수성 수지의 제조에 앞서, 전분 알데하이드는 전분의 입자 형태가 유지되는 비균질 반응과 호화를 통해 입자 형태를 깨뜨리는 균질 반응으로 각각 제조하였다. 산화를 통해 제조된 전분 알데하이드는 적외선 분광분석, X선 광전자 분광분석, ^{13}C 고체상 핵자기공명 분광분석으로 구조 분석을 하였으며, 제조 과정에서 글리코사이드 결합과 무수글루코오스 고리의 C-2, C-3 결합이 동시에 끊어지는 것을 확인하였다. 주사전자 현미경 분석은 전분 알데하이드의 표면이 찌그러진 입자 또는 매우 주름진 평면으로 존재함을 확인하였다.

산화된 전분의 알데하이드기 치환도와 점도를 측정하였을 때, 산화제의 양이 증가함에 따라 치환도가 증가하고 점도가 감소하는 경향을 보였다. 비균질 반응의 결과에서는 밀 전분 알데하이드가 높은 아밀로펙틴 함량 및 작은 입자 크기로 인해 치환도가 높았다. 균질 반응의 결과에서는 옥수수 전분 알데하이드가 낮은 점도와 높은 치환도를 나타냈다. 비균질 및 균질 반응의 생성물을 비교하였을 때, 옥수수 전분 알데하이드는 균질 반응의 생성물이, 나머지 전분 알데하이드는 비균질 반응의 생성물이 더 큰 치환도를 보였다.

다당류 고흡수성 수지는 적외선 분광분석, X선 광전자 분광분석, ^{13}C 고체상 핵자기공명 분광분석, 열 중량 분석을 통해 아세탈 가교가 형성되었음을 확인하였다. 흡수가 발생하면, 물 확산에 의해 다당류 간의 수소 결합이 깨지고 CMC에 존재하는 카르복실기들의 반발력이 생기면서, 아세탈 가교의 한계점까지 팽윤이 일어났다. 자유흡수능을 측정하였을 때, 전분 알데하이드의 치환도와 카르복시메틸셀룰로오스의 함량이 증가할수록, 자유흡수능은 상승하였다. 최대 자유흡수능은 비균질 반응의 생성물 중에서 밀 전분 알데하이드를 사용했을 때 251.2 g/g, 균질 반응의 생성물 중에서 옥수수 전분 알데하이드를 사용했을 때, 228.5 g/g이었다. 겔 분율은 전반적으로 자유흡수능에 반비례하였다.

고흡수성 수지의 대표군을 선정하여 흡수 거동을 분석하였다. 전체 흡수 과정은 pseudo-second-order swelling kinetic model을 따랐다. 흡수와 고분자 사슬의 관계를 분석한 Fickian diffusion model에서는 전분 알데하이드를 사용한 고흡수성 수지가 고분자 사슬의 유동성 증가로 자유흡수능이 향상되는 것을 확인하였다. 주사전자현미경 분석에서는 높은 자유흡수능을 보였던 고흡수성 수지일수록, 다공성 구조를 보였다.

본 연구를 통해 아세탈 가교에 기반하여 친환경적인 다당류 고흡수성 수지를 제조할 수 있었다. 다당류 고유의 생분해성과 본 연구에서 구현한 고흡수성을 동시에 접목한다면, 다당류 고흡수성 수지의 활용 범위는 크게 넓어질 것으로 기대된다.

주요어: 고흡수성 수지, 다당류, 전분 알데하이드, 카르복시메틸셀룰로오스

학 번: 2013-30342

목 차

초 록	i
목 차	iii
List of Tables	vii
List of Figures	viii
1. 서 론	1
2. 문헌연구	5
2.1 고흡수성 수지의 원리	6
2.2 고흡수성 수지의 제조 공정	8
2.2.1 중합 및 가교에 의한 망상 구조 형성	8
2.2.1.1 라디칼 중합에 의한 고분자 중합 및 가교	8
2.2.1.2 다른 방법에 의한 고분자 중합 및 가교	13
2.2.2 성능 강화를 위한 여러 공정들	15
2.2.2.1 나노 복합화	15
2.2.2.2 표면 가교	16
2.2.2.3 Interpenetrating polymer network(IPN) 구조	19
2.3 다당류 기반 그래프트 공중합체의 제조	21
2.3.1 전분	21
2.3.2 CMC	25
2.3.3 알긴산	26

2.3.4	키토산	30
2.3.5	기타 다당류	32
2.4	다당류로만 구성된 고흡수성 수지	33
2.4.1	기존 공정을 응용한 가교	33
2.4.2	다당류 알데하이드를 이용한 가교	35
2.4.2.1	전분 알데하이드의 특징과 활용	36
2.4.2.2	고흡수성 수지로서의 활용	38
3.	재료 및 방법	41
3.1	재료	41
3.2	실험방법	42
3.2.1	전분 알데하이드의 제조	42
3.2.2	전분 알데하이드/CMC 고흡수성 수지의 제조	44
3.2.3	전분 알데하이드와 고흡수성 수지의 구조 분석	45
3.2.3.1	적외선 분광분석	45
3.2.3.2	X선 광전자 분광분석	45
3.2.3.3	핵자기공명 분광분석	47
3.2.3.4	주사전자현미경 분석	47
3.2.3.5	열 중량 분석	47
3.2.4	전분, 전분 알데하이드, 고흡수성 수지의 성질 측정	48
3.2.4.1	전분의 아밀로오스 함량 계산	48
3.2.4.2	전분 알데하이드의 치환도 정량	48
3.2.4.3	전분 알데하이드의 점도 측정	49
3.2.4.4	고흡수성 수지의 자유흡수능 측정	50

4. 결과 및 고찰	52
4.1 전분 알데하이드의 제조 공정 및 수율	52
4.2 전분 알데하이드의 구조 및 성질	56
4.2.1 전분 알데하이드의 구조 특성	56
4.2.1.1 적외선 분광분석	56
4.2.1.2 X선 광전자 분광분석	62
4.2.1.3 핵자기공명 분광분석	65
4.2.1.4 주사전자현미경 분석	68
4.2.2 전분 알데하이드의 치환도와 점도의 분석	76
4.2.2.1 전분 알데하이드의 치환도 계산	76
4.2.2.2 점도 측정 및 치환도와의 상관관계 분석	80
4.3 전분 알데하이드/CMC 고흡수성 수지의 구조 .	90
4.3.1 적외선 분광분석	90
4.3.2 X선 광전자 분광분석	95
4.3.3 핵자기공명 분광분석	99
4.3.4 열 중량 분석	102
4.4 전분 알데하이드/CMC 고흡수성 수지의 흡수능 .	107
4.4.1 고흡수성 수지 제조 공정의 최적화	107
4.4.2 자유흡수능 분석	109
4.4.3 겔 분율 분석	116
4.4.4 흡수 거동의 분석	120
4.4.5 형태학적 특성	135

5. 결 론	142
참고문헌	146
Abstract	168

List of Tables

Table 1. The various SAPs prepared by radical polymerization.	12
Table 2. The various SAPs prepared by copolymerization of starch and synthetic polymers.	24
Table 3. The various SAPs prepared by copolymerization of cellulose derivatives and synthetic polymers.	27
Table 4. The various SAPs prepared by copolymerization of chitosan and synthetic polymers.	31
Table 5. The ingredient compositions that were used to prepare starch aldehydes.	43
Table 6. The samples with structural analysis.	46
Table 7. The yields of starch aldehydes.	53
Table 8. The relative concentrations of C in starch and starch aldehydes with different binding modes.	64
Table 9. The DS of starch aldehydes.	77
Table 10. The relative viscosity of starch and starch aldehydes.	81
Table 11. The apparent viscosity of starch and starch aldehydes at first and last points.	84
Table 12. The relative concentrations of C in SAPs with different binding modes.	97
Table 13. The equilibrium water absorbency of various polysaccharide SAPs.	108
Table 14. The swelling parameters of SAPs in the pseudo-second-order swelling kinetic model.	128
Table 15. The swelling parameters of SAPs in the Fickian diffusion model.	133

List of Figures

Figure 1. The swelling mechanism of SAPs.	7
Figure 2. Reaction scheme of the poly(AA- <i>co</i> -AM) SAP synthesis. The polymer network of the hydrogel contains covalent crosslinks (a) and anionic carboxylate groups (b).	10
Figure 3. Digital pictures of lipophilic polyelectrolyte gels before and after swelling in 2-butanone for 2 days.	14
Figure 4. Swelling behavior of the gels; (a) photographs of the highly swelled gels in deionized water and (b) saline, respectively; (c) photograph of the swollen hydrogel and (d) it can be stretched for 5 times as initial length.	17
Figure 5. Schematic representation of the swelling and flow of aqueous solutions through the (left) uncrosslinked and (right) surface-crosslinked superabsorbent polymer particles in the gel bed.	18
Figure 6. Proposed pathway for the synthesis of the starch- <i>g</i> -poly (sodium acrylate) matrix.	22
Figure 7. The crosslinking reaction between cellulose aldehydes and chitosan.	40
Figure 8. The FT-IR spectra of starch and starch aldehydes; (a) TC series, (b) TP series, and (c) TW series.	57
Figure 9. The FT-IR spectra of starch and starch aldehydes; (a) MC series, (b) MP series, and (c) MW series.	58

Figure 10. The FT-IR spectra of starch and starch aldehydes in a range of 1800-1300 cm^{-1} wavenumber; (a) TC series, (b) TP series, and (c) TW series.	59
Figure 11. The FT-IR spectra of starch and starch aldehydes in a range of 1800-1300 cm^{-1} wavenumber; (a) MC series, (b) MP series, and (c) MW series.	61
Figure 12. The XPS spectra of starch and starch aldehydes; (a) MC0, (b) MC20, (c) MP0, (d) MP20, (e) MW0, and (f) MW20.	63
Figure 13. The ^{13}C solid NMR spectra and chemical structures; (a) MW0 and (b) MW20.	66
Figure 14. The FE-SEM images of starch and starch aldehydes; (a) TC0, (b) TC10, (c) TC20, (d) TC30, (e) TP0, (f) TP10, (g) TP20, (h) TP30, (i) TW0, (j) TW10, (k) TW20, and (l) TW30.	69
Figure 15. The FE-SEM images of starch and starch aldehydes; (a) MC0, (b) MC10, (c) MC20, (d) MC30, (e) MP0, (f) MP10, (g) MP20, (h) MP30, (i) MW0, (j) MW10, (k) MW20, and (l) MW30.	71
Figure 16. The diameter distribution of starch granules; (a) corn starch, (b) potato starch, and (c) wheat starch.	74
Figure 17. The absorbance of starch at 620 nm.	78
Figure 18. The apparent viscosity of starch and starch aldehydes as a function of shear rate; (a) TC series, (b) TP series, and (c) TW series.	82
Figure 19. The apparent viscosity of starch and starch aldehydes as a function of shear rate; (a) MC series, (b) MP series, and (c) MW series.	83

Figure 20. (a) The formation mechanism of acetals and (b) the crosslinking reaction between starch aldehydes and CMC.....	91
Figure 21. The FT-IR spectra of SAPs; (a) TC0/CMC, TP0/CMC, TW0/CMC series and (b) MC0/CMC, MP0/CMC, MW0/CMC series.	92
Figure 22. The FT-IR spectra of SAPs; (a) TC20/CMC, TP20/CMC, TW20/CMC series and (b) MC20/CMC, MP20/CMC, MW20/CMC series.....	93
Figure 23. The FT-IR spectra of SAPs in a range of 1800–1200 cm ⁻¹ wavenumber; (a) TC20/CMC, TP20/CMC, TW20/CMC series and (b) MC20/CMC, MP20/CMC, MW20/CMC series.....	94
Figure 24. The XPS spectra of SAPs; (a) MC0/CMC 1/3, (b) MC20/CMC 1/3, (c) MP0/CMC 1/3, (d) MP20/CMC 1/3, (e) MW0/CMC 1/3, and (f) MW20/CMC 1/3.....	96
Figure 25. The ¹³ C solid NMR spectra and chemical structures; (a) CMC, (b) MW0/CMC 1/3, (c) MW20/CMC 3/3, (d) MW20/CMC 2/3, and (e) MW20/CMC 1/3.....	100
Figure 26. The (a) TGA and (b) DTG curves of CMC and SAPs.	104
Figure 27. The equilibrium water absorbency of SAPs using native starch and heterogeneous starch aldehydes.....	110
Figure 28. The equilibrium water absorbency of SAPs using gelatinized starch and homogeneous starch aldehydes.....	114
Figure 29. The gel fraction of SAPs using native starch and heterogeneous starch aldehydes.....	117
Figure 30. The gel fraction of SAPs using gelatinized starch and homogeneous starch aldehydes.....	118

Figure 31. The swelling curves of heterogeneous starch aldehydes/CMC 1/3 SAPs; (a) initial swelling curves and (b) whole swelling curves.....	121
Figure 32. The swelling curves of homogeneous starch aldehydes/CMC 1/3 SAPs; (a) initial swelling curves and (b) whole swelling curves.....	122
Figure 33. The swelling kinetic fitting curves using pseudo-second-order swelling kinetic model; (a) TC series, (b) TP series, and (c) TW series.....	126
Figure 34. The swelling kinetic fitting curves using pseudo-second-order swelling kinetic model; (a) MC series, (b) MP series, and (c) MW series.....	127
Figure 35. The swelling kinetic fitting curves using Fickian diffusion model; (a) TC series, (b) TP series, and (c) TW series.....	131
Figure 36. The swelling kinetic fitting curves using Fickian diffusion model; (a) MC series, (b) MP series, and (c) MW series.....	132
Figure 37. The FE-SEM images of lyophilized SAPs; (a) TC0/CMC 3/3, (b) TC0/CMC 1/3, (c) TC20/CMC 3/3, (d) TC20/CMC 1/3, (e) TP0/CMC 3/3, (f) TP0/CMC 1/3, (g) TP20/CMC 3/3, (h) TP20/CMC 1/3, (i) TW0/CMC 3/3, (j) TW0/CMC 1/3, (k) TW20/CMC 3/3, and (l) TW20/CMC 1/3.....	136
Figure 38. The FE-SEM images of lyophilized SAPs; (a) MC0/CMC 3/3, (b) MC0/CMC 1/3, (c) MC20/CMC 3/3, (d) MC20/CMC 1/3, (e) MP0/CMC 3/3, (f) MP0/CMC 1/3, (g) MP20/CMC 3/3, (h) MP20/CMC 1/3, (i) MW0/CMC 3/3, (j) MW0/CMC 1/3, (k) MW20/CMC 3/3, and (l) MW20/CMC 1/3.....	138

1. 서 론

고흡수성 수지(superabsorbent polymers, SAPs)는 다량의 물, 염수, 생리적인 유체 등을 흡수하여 팽창할 수 있는 선형, 분지형, 가교 형태의 친수성 고분자 중합체이다 [1, 2]. 고흡수성 수지는 친수성기의 존재, 고분자 사슬의 뛰어난 유연성, 고분자 사슬 사이의 큰 공간으로 인해 흡수 능력이 매우 뛰어나다 [3]. 일반적으로 고흡수성 수지는 10-1000배 정도의 흡수가 가능하며, 이러한 특성으로 인해 고흡수성 수지는 일회용 기저귀, 생리대, 농업 및 원예용 토양보수제, 약물 전달체, 흡수 패드 등 많은 제품에 널리 사용된다 [4].

최초의 고흡수성 수화겔은 1938년 개발된 아크릴산(acrylic acid, AA)과 divinylbenzene의 중합체이며 [5], 최초의 상업용 고흡수성 수지는 1970년대에 미국 농무부에서 개발된 것으로서 옥수수 전분과 폴리아크릴로니트릴(poly(acrylonitrile), PAN)의 공중합체를 가수분해 시켜서 얻은 H-SPAN이다 [6]. 그 이후로 현재까지 가장 많이 이용되고 있는 고흡수성 수지의 핵심 원료는 아크릴산 또는 아크릴아마이드(acrylamide, AM)이다 [7, 8].

고흡수성 수지 제조에 있어서 가장 보편적으로 사용되는 방식은 라디칼 중합이며, AA와 AM 단량체의 용해, 중화, 개시제 및 가교제의 첨가 순으로 공정이 진행되어 최종적으로 AA와 AM 사슬의 망상 구조가 형성된다 [9]. 그 외에도 산화환원 중합(redox polymerization) [10], 방사선 중합(radiation-induced polymerization) [11], 유화 중합(emulsion polymerization) [12] 등의 다양한 고분자 중합 방법들이 고흡수성 수지

의 제조 공정에도 사용된다. 또한 점토 광물 등을 이용한 나노복합재료 제조 [13], 표면 가교 처리 [14], interpenetrating polymer network(IPN) 구조 도입 [15] 등을 이용하여 흡수능 향상을 시도하는 사례도 많다.

이와 같이 성능이 뛰어나거나 상업적으로 활용할 수 있는 고흡수성 수지의 대부분은 생분해가 되지 않는 아크릴산이 주원료이므로, 사용 후 폐기하는 과정에 있어서 환경 문제를 일으킬 수 있다 [16]. 이러한 문제를 극복하기 위해서는 기존의 합성 고분자를 대체해야 할 필요성이 있으며, 천연 고분자인 다당류를 도입한 고흡수성 수지에 대하여 그 연구가 최근 몇 년 동안 활발히 진행되었다 [17]. 다당류를 이용한 고흡수성 수지의 제조에 있어서 가장 대표적인 방법은 다당류와 비닐 단량체를 그래프트 공중합체로 제조하는 것이다 [2].

이렇게 제조된 대부분의 다당류/AA(또는 AM) 공중합체는 흡수능이 높으나, 합성고분자인 AA(또는 AM)의 낮은 분해성은 여전히 잔존해 있으므로, 환경 문제에서 완전히 자유로울 수는 없다 [18, 19]. 결국 근본적인 문제를 해결하기 위해서는 다당류만으로 구성된 고흡수성 수지를 제조할 필요성이 있다. 다당류로만 구성된 고흡수성 수지 또는 수화겔의 제조에서는 이온 결합, 방사선 조사, 친환경적인 가교제 사용 등의 방법이 개발되었다 [20-22]. 하지만 각각의 방법은 다당류 간의 물리적 결합이 다소 약한 점, 방사선 조사를 위한 추가 설비가 필요한 점, 다당류가 아닌 제3의 물질을 도입한다는 점에서 약점이 있다.

이러한 약점을 극복하기 위해 용액 공정을 통하여 2종의 다당류를 화학적으로 직접 결합하는 것이 고려될 수 있다. 산업적인 측면에서 보자면, 기존의 고흡수성 수지를 제조하는 공정은 중화제, 개시제, 가교제 등의 첨가가 필연적이고, 각 단계별 공정을 최적화하는 조건도 다르다. 즉, 상대적으로 단순한 방법을 이용하여 첨가물 없이 다당류의 직접 결합으

로 제조된 고흡수성 수지는 친환경성 소재 분야에서 그 잠재력이 크다고 볼 수 있다.

다당류 간 화학 결합의 핵심 전략으로는 한쪽 다당류의 수산기를 다른 관능기로 치환시켜서 가교제 역할을 수행하게 만드는 것이다. 많은 개질 방법 중에서도 산화는 무수글루코오스(anhydroglucose) 고리의 2번 탄소와 3번 탄소의 결합을 끊고, 각각의 수산기를 다이알데하이드(dialdehyde)로 치환시키는 방법이다. 이 공정은 다른 공정과 비교하였을 때, 상대적으로 쉽게 반응성이 높은 알데하이드 관능기를 얻을 수 있어서 예전부터 주목을 받아왔다 [23-25]. 특히 다당류 중에서도 상대적으로 간단한 구조를 갖는 전분의 경우에 수산기가 알데하이드기로 치환되면, 흡수능이 소폭 증가한다 [23].

전분과 더불어 대표적 다당류 중 하나인 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC)는 셀룰로오스의 수산기를 카르복시메틸기로 치환시킨 물질이다. CMC는 산업 분야에 널리 활용되고 있으며, 특히 극성의 카르복실기 말단은 물 흡수에 유리하여 고흡수성 수지로 활용이 가능하다 [26-28]. 따라서 본 연구에서는 전분 알데하이드(starch aldehydes)의 자체 흡수능 증가 및 높은 반응성에 기반하여, 친수성 CMC와 용액공정으로 직접 가교시킨 고흡수성 수지를 제조하였다.

먼저 과요오드산나트륨(sodium periodate, NaIO_4)을 사용하여 전분을 전분 알데하이드로 개질하였다. 이러한 과정을 통해 과요오드산나트륨의 함량과 전분의 종류에 따라 알데하이드기 치환도(degree of substitution, DS)가 서로 다른 전분 알데하이드를 얻을 수 있었다. 또한 전분 알데하이드의 제조는 전분 고유의 입자 구조를 깨뜨리지 않는 비균질 반응(heterogeneous reaction)과 전분을 호화시킨 후에 산화를 진행하는 균질 반응(homogeneous reaction)으로 나누어 진행하였다.

총 18종의 전분 알데하이드를 성공적으로 제조하였으며, 제조된 전분 알데하이드에 대하여 적외선 분광분석, X선 광전자 분광분석, ^{13}C 고체상 핵자기공명 분광분석을 이용하여 화학적 구조의 변화를 확인하였다. 주사전자현미경은 표면의 형태 변화를 관찰하는데 이용하였고, 화학적 정량은 알데하이드기의 치환도를 계산하였으며, 점도 측정을 시행하였다. 이를 통해 각각의 전분 알데하이드가 갖는 특징들을 파악할 수 있었다.

고흡수성 수지의 제조는 전분 알데하이드와 CMC 수산기의 반응으로 아세탈(acetal) 결합이 형성되는 것을 이용하였다. 18종의 전분 알데하이드와 산화제 처리를 하지 않은 6종의 전분을 합친, 총 24종의 재료를 각각 CMC와 무게 대비 3대3, 2대3, 1대3의 비율로 혼합하여 모두 72종의 고흡수성 수지를 제조하였다. 모든 고흡수성 수지는 5회 반복으로 자유 흡수능과 겔 분율을 측정하였다.

자유흡수능의 측정 이외에 72종의 고흡수성 수지 중에서 대표군을 선정하였고, 적외선 분광분석, X선 광전자 분광분석, ^{13}C 고체상 핵자기공명 분광분석, 열 중량 분석을 이용하여 아세탈 결합의 유무를 확인하였다. 주사전자현미경을 이용하여 표면의 형태를 분석하였으며, 흡수 거동을 정확하게 파악하기 위해 팽윤 이론 및 수식을 동원하여 심층적인 분석을 하였다. 또한 전분 알데하이드의 분석 결과와 고흡수성 수지의 흡수능 사이에 어떠한 상관관계가 존재하는지를 분석 및 규명하였다.

2. 문헌연구

천연고분자 중에서도 다당류는 그 활용범위가 매우 넓은 바이오매스 기반 재료의 주요 원천이다 [29]. 다당류는 재생성, 생분해성, 생체적합성이 매우 우수하며 물에 대한 흡수나 용해가 뛰어나기 때문에 겔 형태의 제품으로 활용하기에 이상적인 소재이다 [30]. 따라서 다당류는 식품, 화장품, 바이오소재 등으로 활용될 수 있는 무한한 잠재력이 있다. 바이오소재 분야에서는 약물 전달, 임플란트의 코팅, 조직 공학, 창상 치료 등에 있어서 많은 연구 사례들이 보고되어 있다 [31, 32].

다당류가 겔 형태로 활용하기에 이상적인 점은 바꾸어 말하면 의료용 소재에 국한하지 않고, 흡수성이 요구되는 산업 소재로 다양하게 응용될 수 있음을 의미한다. 그것이 바로 바이오매스인 다당류에 기반하여 제조 및 개발된 고흡수성 수지이다. 특히 친환경 소재 개발에 대한 요구가 점점 늘어나는 현 시점에서 다당류의 무독성, 생분해성, 상대적으로 저렴한 비용 등의 특성은 큰 관심을 갖게 만드는 요소이다 [33]. 이처럼 다당류의 잠재력은 높으나, 그 자체로는 성능과 겔 안정성이 다소 떨어지므로 많은 연구진들은 물리적 또는 화학적인 가교를 이용한 여러 개질 방법들을 제시하였다 [34].

본 절에서는 합성 고분자를 이용한 연구 사례를 중심으로 고흡수성 수지의 일반적인 특징을 정리하고, 이어서 다당류를 첨가하여 고흡수성 수지를 제조한 연구들을 요약하겠다. 최종적으로는 합성 고분자를 배제하고 다당류만을 이용한 연구들을 요약하고, 그 의의를 살펴보겠다.

2.1 고흡수성 수지의 원리

고흡수성 수지는 다량의 물, 염수, 생리적인 유체 등을 흡수하여 팽창할 수 있는 선형, 분지형, 가교 형태의 친수성 고분자 중합체이다 [1, 2]. 고흡수성 수지는 Figure 1에 제시된 것과 같이 고분자 주 사슬에 친수성 카르복실기가 존재하며, 고분자 사이의 공간으로 물이 들어오면서 평형 상태를 이루게 된다. 이때, 고분자 사슬은 카르복실기의 정전기적 반발로 인해 사슬 내의 공간이 넓어지며, 더욱 많은 양의 물이 들어와서 카르복실기와 수소 결합을 형성한다. 흡수의 범위는 고분자 사슬의 가교 지점에 따라 달라지며, 최종적으로 고분자는 용해되지 않고 3차원 망상 구조를 형성하여 겔 형태로 존재하게 된다 [3, 35, 36]. 일반적으로 고흡수성 수지는 10-1000배 정도의 흡수가 가능하며, 이러한 특성으로 인해 고흡수성 수지는 일회용 기저귀, 생리대, 농업 및 원예용 토양보수제, 약물 전달체, 흡수 패드 등 많은 제품에 널리 사용된다 [4].

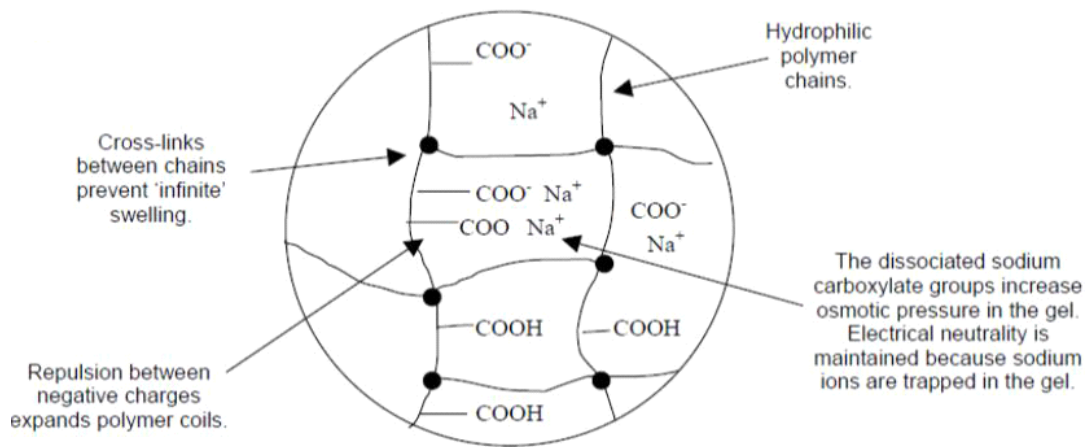


Figure 1. The swelling mechanism of SAPs [36].

2.2 고희수성 수지의 제조 공정

최초의 고희수성 수화겔은 1938년 개발된 AA와 divinylbenzene의 중합체이며, 1950년대 후반에 개발된 1세대 수화겔은 hydroxyalkyl methacrylate 단량체를 기반으로 제조되었다. 팽윤은 약 40-50% 정도였으며, 콘택트렌즈 개발에 이용되었다 [5].

상업 용도로서 최초의 고희수성 수지는 1970년대에 미국 농무부에서 개발되었으며, 옥수수 전분과 PAN의 공중합체를 가수분해 시켜서 얻은 H-SPAN이다 [6]. 그 이후로 현재까지 국내·외 다수 연구소나 기업으로부터 다양한 원료들에 기반하여 고희수성 수지들이 연구되거나 상업적으로 대량 생산이 되었는데, 가장 핵심 원료는 가교된 AA 또는 AM이다 [7, 8]. 최근 5년간의 연구 사례를 중심으로 고희수성 수지의 제조 공정은 크게 다음과 같이 요약할 수 있다.

2.2.1 중합 및 가교에 의한 망상 구조 형성

2.2.1.1 라디칼 중합에 의한 고분자 중합 및 가교

고흡수성 수지 제조에 있어서 가장 보편적으로 사용되는 방식이며, 다음과 같이 진행된다. 먼저 증류수에 AA와 AM 단량체를 용해시키는데, ice bath 상에서 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH)을 첨가하여 중화의 과정을 거친다. 이후에 개시제와 가교제를 넣고 가열하여 라디칼 중합 및 가교 반응을 일으키게 된다. 중합 방식에 따라 개시제와 가교제의 종류는 다양하나, 라디칼 중합 기준으로 가장 많이 사용되는 개시제는 과황산암모늄(ammonium persulfate, APS) 또는 과황산칼륨(potassium persulfate, KPS)이며, 가장 많이 사용되는 가교제는

N,N'-methylenebisacrylamide(MBA)이다. 중합이 끝난 고흡수성 수지는 최종적으로 Figure 2와 같은 AA와 AM의 공중합체로 구성된 망상 구조가 형성된다 [9].

Jiang과 Zhao가 제조한 고흡수성 수지는 AA/AM 공중합체를 이용한 가장 전형적인 사례로 볼 수 있다 [37]. 연구진들은 각종 성분들의 함량을 바꾸어 가며, 최고 성능을 발휘하기 위한 세부적인 조건에 대하여 연구를 하였다. 그 결과로 증류수 용매 대비 AA의 함량은 25 wt%, AA 함량 대비 AM의 함량은 50 wt%, AA 함량 대비 APS 개시제의 함량은 0.3 wt%, AA 함량 대비 MBA 가교제의 함량은 0.03 wt%, AA의 중화도는 75%, 반응 온도는 60 °C일 때, 자유흡수능은 약 1147 g/g, 0.9 wt% 염수 흡수능은 약 115 g/g으로 나타났다.

그 외에도 공정은 유사하지만, 다른 원료들을 사용한 사례들도 다수 존재하였다. Zhang 등은 AA, KPS 개시제, triallylammonium chloride 가교제를 사용하여 고흡수성 수지를 제조하였다 [38]. 용매 대비 AA의 함량은 30 wt%, AA 함량 대비 KPS 개시제의 함량은 0.17 wt%, AA 함량 대비 가교제의 함량은 0.14 wt%, AA의 중화도는 75%일 때, 25 °C와 200 °C 조건에서 동일하게 약 841 g/g의 자유흡수능을 보였다. 1 wt% 염수 흡수능은 300 °C 조건에서 74 g/g이었다.

Sunitha 등은 methacrylic acid, sodium methacrylate, acrylonitrile을 도입하여 고흡수성 수지를 제조하였다 [39]. 자유흡수능은 350-990 g/g, 0.3 wt% 염수 흡수능은 60-130 g/g을 보였으며, 0.9 wt% 염수 및 6200 Pa 압력 조건에서 가압흡수능(absorbency under load)이 11-20 g/g으로 나타났다.

Sharma와 Madras는 양이온성 단량체인 [2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethylammonium chloride와 다양한 가교제를 활용하여 고흡수성 수

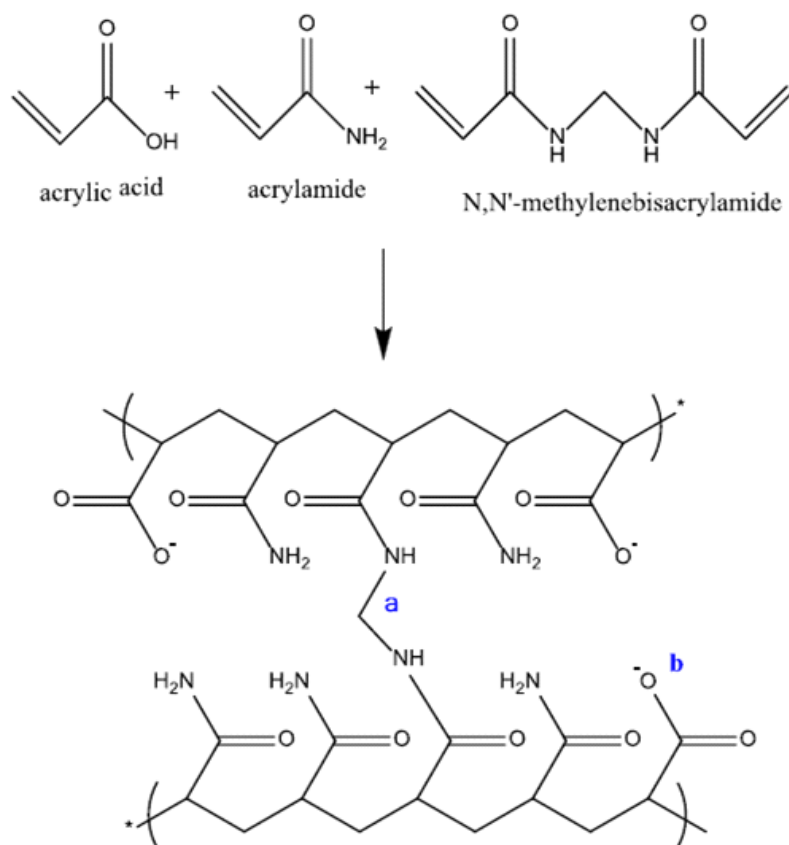


Figure 2. Reaction scheme of the poly(AA-co-AM) SAP synthesis. The polymer network of the hydrogel contains covalent crosslinks (a) and anionic carboxylate groups (b) [9].

지를 제조하였다 [40]. 그 중에서도 trimethylol propane triacrylate 가교제를 사용했을 때, 자유흡수능이 최대 730 g/g을 보였다. 또한 Congo red, Amido black, Alizarin cyanine green 염료의 흡착을 시도했으며, 고흡수성 수지가 팽윤된 상태에서 염료에 따라 1182-1867 mg/g의 평형 흡착량(equilibrium adsorption capacity)이 나타났다.

Cipriano 등은 기계적 성질이 우수한 고흡수성 수지를 제조하였다 [41]. 이들은 *N,N*-dimethylacrylamide 기반의 자가 가교를 활용하였다. 다른 다관능성 가교제는 넣지 않고, 이온성 공단량체인 sodium acrylate를 첨가하여 라디칼 중합을 시도하였다. 이렇게 제조된 소재는 건조 조건에서 최대 1350%까지 신장이 가능했으며, 자유흡수능은 약 3000 g/g을 나타냈다. 또한 습윤 상태에서도 최대 400%까지 신장이 가능했다.

Gonçalves 등은 농업용 고흡수성 수지를 목적으로 AA, potassium acrylate, *N*-isopropyl acrylamide, sulfopropyl methacrylate potassium salt를 단량체로 사용하고, bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate 가교제와 KPS 개시제를 사용하여 라디칼 중합을 하였다 [42]. 여러 가지의 공정 조건 중에서 AA와 sulfopropyl methacrylate potassium salt 단량체의 양은 늘리고 bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate 가교제의 양은 줄였을 때, 자유흡수능은 최대 2618 g/g이었다. 또한 최대의 흡수능을 나타낸 고흡수성 수지에 대하여 토양 보수능과 더불어 요소(urea)를 모델 비료로 하여 방출 성능 또한 평가하였다. 고흡수성 수지가 2 wt% 만큼 첨가된 토양은 그렇지 않은 토양보다 약 50% 정도 보수능이 향상되었으며, 50시간에 걸쳐 요소가 방출되는 현상을 보였다. 그 외 사례들은 Table 1과 같이 정리하였다.

Table 1. The various SAPs prepared by radical polymerization.

Materials	Properties	Ref.
AA, AM (commercial)	<ul style="list-style-type: none"> - SAP addition to cements - Purpose: prevention of autogenous shrinkage (volume decrease of cement by hydration [43]) for high performance concretes - Water absorbency: 475 g/g 	[44]
AA, AM (commercial)	<ul style="list-style-type: none"> - SAP addition to cements - Purpose: reducing the groundwater flow through the crack in concretes 	[45]
AA, AM, APS, MBA	<ul style="list-style-type: none"> - Purpose: self-sealing of the crack in mortars - Water absorbency in pH 12: 450 g/g 	[46]
AA, APS, MBA	<ul style="list-style-type: none"> - Equilibrium adsorption capacity of Cu(II): 243.91 mg/g - Recycle property - Water absorbency: 97.93 g/g 	[47]
AA, AM, MBA	<ul style="list-style-type: none"> - Water absorbency: 125.0 g/g - Saline absorbency: 62.7 g/g 	[9]

2.2.1.2 다른 방법에 의한 고분자 중합 및 가교

Hicyilmaz 등은 산화환원 중합을 이용하여 고흡수성 수지를 제조하였다 [10]. 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid(AMPS) sodium salt 단량체, MBA 가교제, *N,N,N',N'*-tetramethylenediamine(TEMED) 개시제, APS 개시제를 사용하였다. 이렇게 1차적으로 합성된 소재는 차아염소산나트륨(sodium hypochlorite) 처리를 하여 생성물의 N-H 결합 일부를 N-Cl 결합으로 치환시켰다. 염소 치환의 결과로 자유흡수능은 소폭 감소하였으나, 염소가 약 0.65 wt%만큼 치환된 경우에 최대 185 g/g의 자유흡수능과 더불어 황색포도상구균과 대장균에 대한 살균 능력이 뛰어난 것으로 확인되었다.

Chen 등은 전해질 단량체인 methacryloxyethyl dimethyloctane ammonium trifluoromethanesulfonimide와 친유성 중성 단량체인 dodecyl acrylate의 방사선 중합 및 가교 반응을 통해 유기 용매 흡수제를 Figure 3과 같이 제조하였다 [11]. 제조된 친유성 전해질 겔을 비극성 유기 용매에 넣으면, 이온성 그룹들이 해리되면서 일반적인 고흡수성 수지의 원리와 동일하게 정전기적 반발력과 삼투압을 일으켜서 유기 용매를 많이 흡수할 수 있었다. 그 결과로 20 이하의 유전 상수를 가지는 유기 용매를 흡수할 수 있었고, 1,2-dichloroethane과 dichloromethane의 경우는 각각 199.4 g/g과 204 g/g의 흡수가 가능했다.

Kovačić와 Silverstein은 AMPS 단량체를 기반으로 고흡수성 수지를 제조하였다 [12]. 이들은 유화중합을 이용하였는데, 단량체, MBA 가교제, APS 개시제, 계면 활성제가 있는 수용액 상에 톨루엔을 떨어뜨려서 안정적인 O/W 형태의 고내상 에멀션(high internal phase emulsion)을 얻었다. 그 뒤에 TEMED 환원제를 첨가하여 고분자를 합성하였다. 고흡수성 수지는 자유흡수능이 최대 338 g/g, 인공 소변 흡수능이 최대 90

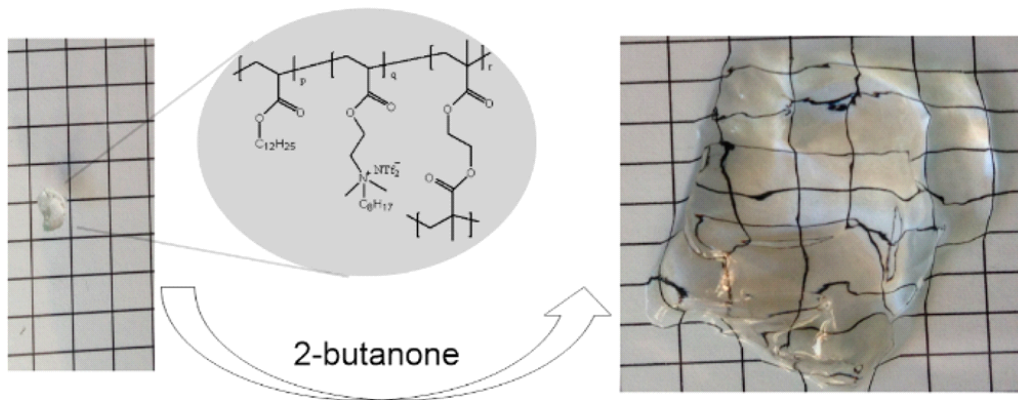


Figure 3. Digital pictures of lipophilic polyelectrolyte gels before and after swelling in 2-butanone for 2 days [11].

g/g 이었으며, 또한 팽윤된 상태에서도 60%의 압축 변형에 파괴되지 않는 기계적 물성을 보였다.

Mahida와 Patel은 inverse microemulsion polymerization을 이용하여 poly(NIPAAm/AA/*N*-allylisatin)이라는 나노겔 형태의 고흡수성 수지를 제조하였다 [48]. 제조 공정은 먼저 sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate를 톨루엔에 첨가하여 질소 조건 하에 교반하였고, 이와 동시에 *N*-isopropylacrylamide, AA, *N*-allylisatin 수용액을 만들었다. 이후에는 분산상을 얻기 위해 수용액을 톨루엔에 천천히 떨어뜨려서 W/O microemulsion을 형성시켰다. 그리고 가교제인 ethylene glycol dimethacrylate와 표면 활성 개시제인 azobisisobutyronitrile을 첨가하여 고분자를 얻을 수 있었다. 연구진들은 합성된 소재를 통해 수소 결합과 정전기적 인력의 도움으로 As(V)와 Cd(II) 중금속 이온을 제거하고자 하였다. 자유흡수능은 약 390 g/g이었으며, 초기 1000 ppm의 농도 대비 As(V)는 약 87%, Cd(II)는 약 73%의 이온이 흡착되었다.

2.2.2 성능 강화를 위한 여러 공정들

2.2.2.1 나노 복합화

흡수능을 높이기 위해 나노복합재료 형태의 고흡수성 수지를 제조한 사례가 많았는데, 대표적인 예는 점토 광물을 들 수 있다. 점토 광물이 고분자 망상 구조에 있으면, 고분자 사슬의 꼬임 현상이 방지되고, 그로 인해 친수성을 띠는 카르복실기와 수산기 사이의 수소 결합이 약해지게 된다. 따라서 흡수된 물을 붙잡을 수 있는 공극이 더 많아지게 되어서 흡수능을 끌어올리는데 기여하게 된다 [13]. 다만 너무 많은 양의 광물은 가교 밀도의 증가를 일으켜서 물을 붙잡는 공극을 감소시키므로, 최적의

조건을 설정하는 것이 중요하였다 [49].

Jiang과 Zhao는 AA/AM 공중합체 제조 과정에 광물인 kaolin clay를 첨가하여 흡수능 향상 여부를 확인하였는데, 특히 광물 첨가 이전에 0.9 wt% 염수 흡수능이 약 115 g/g이었으나, kaolin clay의 첨가로 염수 흡수능이 189 g/g으로 향상되었다 [37].

Qi 등은 AA, AMPS의 공중합체와 점토 광물인 attapulgite가 복합화된 고흡수성 수지를 제조하였다 [50]. 제조된 고흡수성 수지는 pH가 6.1-7.0일 때, 0.9 wt% 염수 흡수능이 약 50 g/g이었다. 또한 일반적인 염수 조건에서의 Na^+ , Cl^- 뿐만 아니라 K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} 의 다양한 양이온과 Br^- , NO_3^- , I^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 의 다양한 음이온 조건에서 흡수능을 측정하였고, 9-57 g/g의 흡수능을 나타냈다.

Zhong 등은 AA를 중합하여 고흡수성 수지를 제조하는 과정에서 일반적인 MBA 가교제 첨가를 대조군으로 놓고, MBA 대신에 다관능성 가교와 수소 결합이 풍부한 vinyl-hybrid silica 나노입자를 사용하여 나노복합겔을 제조했다 [51]. Figure 4와 같이 제조된 소재는 높은 강도, 신축성, 회복력을 보였다. 나노입자의 함량이 0.7 wt%일 때, 나노복합겔은 파괴 강도 370 kPa과 파괴 신도 2200%의 우수한 기계적 성질과 더불어 자유흡수능은 약 2300 g/g, 염수 흡수능은 약 220 g/g을 나타냈다.

2.2.2.2 표면 가교

분말 형태의 고흡수성 수지에 물이 스며들면, 겔화가 일어나면서 gel bed를 형성하게 된다. 이때 Figure 5와 같이, 상황에 따라서는 gel bed의 위쪽 표면에만 급격한 흡수가 일어나서 겔들이 서로 뭉치며, 전체적으로 고르게 흡수되지 못한다. 이러한 현상을 gel blocking이라 하며, 표면 가교는 이 문제를 해결할 수 있다. 표면 가교는 각각의 입자들이 팽윤 동

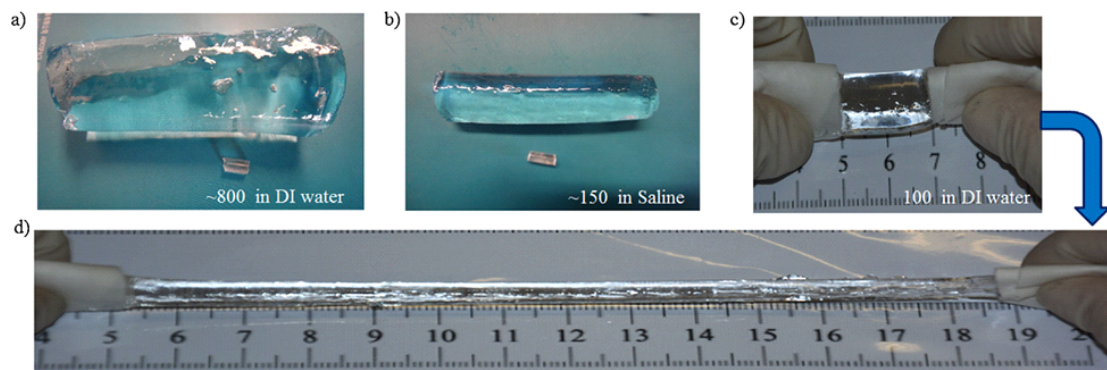


Figure 4. Swelling behavior of the gels; (a) photographs of the highly swelled gels in deionized water (about 800 g/g) and (b) saline (about 150 g/g), respectively; (c) photograph of the swollen hydrogel (swelling ratio=100) and (d) it can be stretched for 5 times as initial length [51].

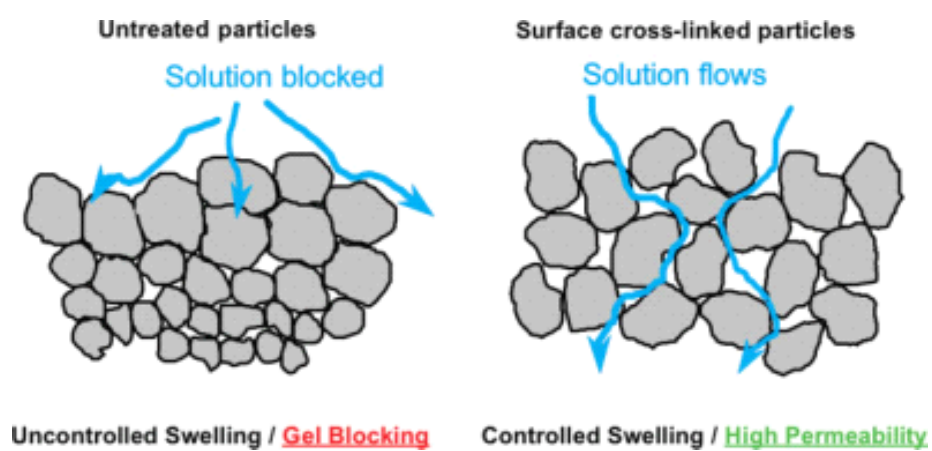


Figure 5. Schematic representation of the swelling and flow of aqueous solutions through the (left) uncrosslinked and (right) surface-crosslinked superabsorbent polymer particles in the gel bed [14].

안에 뭉치지 않고 모양을 잘 유지하게 만들며, air pocket의 형성으로 인해 물의 흐름과 흡수를 더 원활하게 만든다 [14].

Moini 등은 AA와 polyethylene glycol diacrylate(PEGDA) 가교제를 이용하여 고흡수성 수지를 제조하고, 추가적으로 아세톤과 물의 무게비가 9대1인 용액에 3-[(2,3-epoxypropoxy)-propyl]-trimethoxysilane을 녹여서 고흡수성 수지의 표면 개질을 시도하였다 [52]. 그 결과로 자유흡수능은 268 g/g에서 189 g/g으로 감소하였으나, 겔 강성(저장 탄성률, G')은 1990 Pa에서 2790 Pa로 향상되었으며, 또한 가압흡수능은 18 g/g에서 30 g/g으로 향상되었다.

Shahi 등은 높은 가압흡수능과 더불어 황색포도상구균에 항균성을 갖는 고흡수성 수지를 제조하였다 [53]. 먼저 아크릴산 단량체에 APS와 TEMED 개시제, PEGDA 가교제를 이용하여 고흡수성 수지를 제조하였고, 이후에 cetyltrimethylammonium bromide를 에탄올/물 혼합액에 녹여서 표면개질을 시도하였다. 최종 생성물의 자유흡수능은 최대 280 g/g 이었고, 가압흡수능은 표면 개질에 의해 14 g/g에서 24 g/g으로 상승하였다. 제조된 고흡수성 수지의 최소억제농도(minimum inhibition concentration)는 약 4 mg이었고, 최대 11시간 동안 박테리아의 성장을 크게 억제시키는 것으로 나타났다.

2.2.2.3 Interpenetrating polymer network(IPN) 구조

IPN 구조는 일부 선형 또는 가지 형태의 거대 분자들이 고분자 망상 구조에 서로 맞물린 형태를 말한다 [15]. 특히 고흡수성 수지에서는 기계적 강도를 증가시키는데 도움을 주는 것으로 알려져 있다 [54]. IPN을 이용해서 기존보다 성능을 증가시킬 수도 있지만, 새로운 특성을 부여할 수도 있다. 아래의 연구 사례들은 후자에 해당된다.

Hong 등은 semi-IPN 구조의 고흡수성 나노복합겔을 제조하였다 [55]. 먼저 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)를 octadecylamine 처리로 개질하고, 동시에 AM과 MBA를 폴리에틸렌글리콜(poly(ethylene glycol)) 수용액에서 짧게 중합을 하였다. 이후에 두 생성물을 서로 섞어주고, APS 개시제를 넣어 고분자 사슬의 길이를 늘렸으며, 최종적으로 NaOH 처리를 하여 생성물을 얻었다. 제조된 나노복합겔은 GO의 함량이 5 wt%일 때, 자유흡수능은 최대 441 g/g을 보였다. 특히 친수성 GO의 첨가로 물과 기름의 혼합액에서 물만 선택적으로 흡수하는 능력이 뛰어나, 기름으로부터 탈수, 흡수, 분리를 하는 공정에 잠재성이 있음을 입증하였다.

Prabhakar와 Kumar는 2단계의 IPN 공정을 통해 폴리아닐린(polyaniline)이 함침된 전도성 고흡수성 수지를 제조하였다 [56]. 먼저 일반적인 라디칼 중합에 의해 AA 기반의 고흡수성 수지를 제조하였다. 그리고 생성물을 아닐린 수용액에 충분히 침지시킨 후, 다시 APS 개시제/염산 도판트(dopant) 수용액에 침지시켜서 AA 사슬 내에 아닐린의 중합이 가능하도록 만들었다. pH가 2, 6.9, 11일 때, 각각 흡수능이 약 15 g/g, 약 30 g/g, 약 60 g/g으로 나타났으며, 폴리아닐린의 함량이 2 wt%일 때, 3.71 mS/cm의 전기 전도도를 보였다.

2.3 다당류 기반 그래프트 공중합체의 제조

상술한 바와 같이 성능이 뛰어나거나 상업적으로 활용할 수 있는 고흡수성 수지의 대부분은 생분해가 되지 않는 아크릴산이 주원료이다 [16]. 따라서 친환경 소재에 대한 요구가 늘어남에 따라, 기존 합성 고분자의 대체를 목적으로 천연 고분자를 도입한 고흡수성 수지에 대하여 그 연구가 최근 몇 년 동안 활발히 진행되었다 [17]. 특히 다당류는 바이오매스 기반 고흡수성 수지에 있어서 핵심적인 원료이다. 전분, CMC, 알긴산(alginate) [57], 키토산(chitosan) [58] 등을 이용한 연구 등이 존재한다.

다당류를 이용한 고흡수성 수지의 제조에 있어서 성능 향상을 위하여 시도된 방법 중, 가장 대표적인 사례는 Figure 6과 같이 다당류와 비닐 단량체의 그래프트 공중합체를 제조하는 것이다 [2]. 몇몇 경우를 제외하고, 다당류와의 공중합에 사용되는 비닐 단량체는 AA와 AM(또는 AA/AM 공중합체)이었다. 소재로 이용된 다당류의 종류에 따라 다음과 같이 연구 사례들을 정리하였다.

2.3.1 전분

전분은 재생성과 생분해성이 있는 다당류이며, 다양한 식물 원료로부터 얻어진다. 전분은 선형의 α -(1→4) glucose unit으로 구성된 아밀로오스(amylose)와 선형의 α -(1→4) glucose unit 및 분지가 있는 α -(1→6) glucose unit이 같이 존재하는 아밀로펙틴(amylopectin)으로 구성된다 [29]. 전분의 무수글루코오스 단위(anhydroglucose unit, AGU) 형태는 다른 다당류에 비해 단순하며, 수산기가 매우 많은 점 때문에 라디칼 중합에 의한 그래프팅 시도에 있어서 이점이 많다 [59].

주요 사례들을 보면, Zhang 등은 10 MeV의 전자 빔 조사를 통해 카

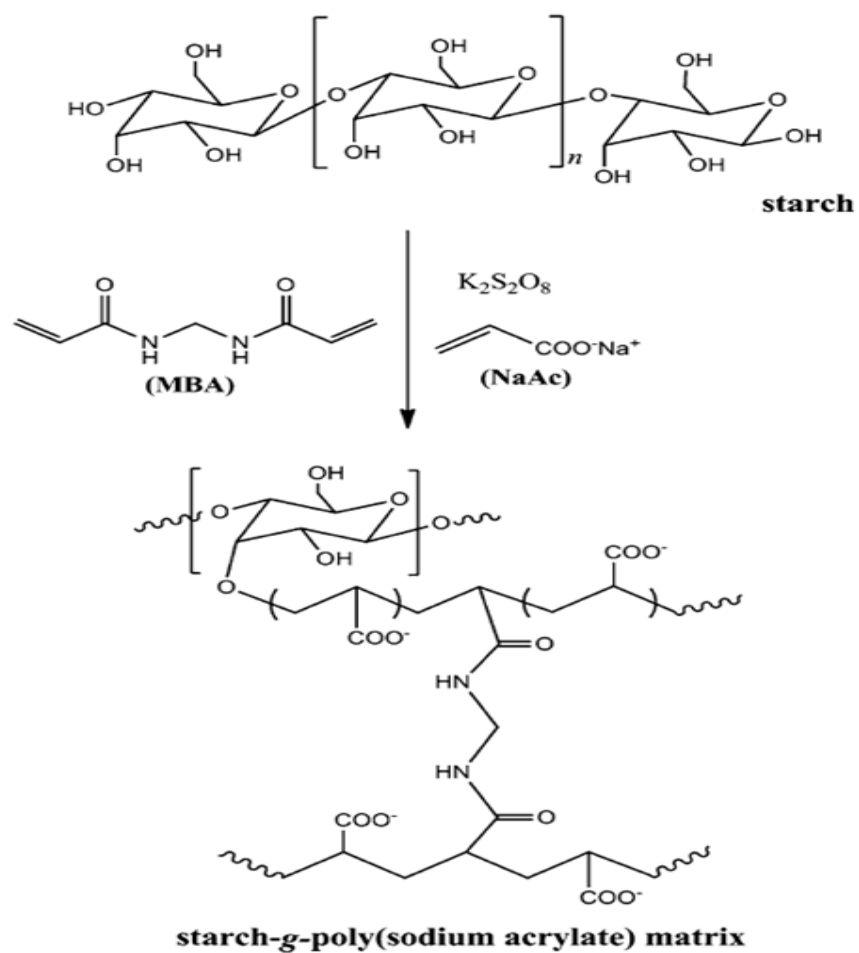


Figure 6. Proposed pathway for the synthesis of the starch-*g*-poly (sodium acrylate) matrix [60].

사바(cassava) 전분과 AM의 공중합체를 제조하였다 [61]. 최적의 조건은 전분 AGU 대비 AM의 몰비가 4.5, AM 대비 MBA 가교제 몰비가 0.004일 때였다. 제조된 고흡수성 수지에 추가로 가수분해를 할 경우에, 자유흡수능과 0.9 wt% 염수 흡수능은 더욱 상승하였으며, 75 °C에서 120분 가수분해의 경우에 각각 1452 g/g과 83 g/g의 최대값을 보였다.

Liu 등은 여러 종류의 전분과 AA의 공중합체를 만들었다 [62]. 사용한 전분은 옥수수 전분, 고구마 전분, 감자 전분, 찹쌀, 밀가루였다. 자유흡수능은(2559-2739 g/g) 감자 전분, 옥수수 전분, 고구마 전분, 찹쌀, 밀가루 순으로 나타났고, 염수 흡수능(93-104 g/g)은 고구마 전분, 옥수수 전분, 감자 전분, 밀가루, 찹쌀 순이었다. 연구진들은 감자 전분이 큰 팽윤력(swelling power)과 용해도가 있기 때문에, AA와의 높은 반응성으로 고흡수성 수지에 적합할 것으로 판단하였다. 이에 비해 고구마 전분은 아밀로오스 함량과 팽윤력이 낮고, 찹쌀 전분은 단백질과 지방의 함량이 많으며, 밀가루는 글루텐이 많기 때문에 흡수능 발현에 단점이 될 것으로 분석하였다.

Xiao 등은 대부분 아밀로펙틴으로 구성된 찹옥수수 전분, 일반 옥수수 전분(아밀로오스/아밀로펙틴 비율이 27/73), Gelose 50 전분(아밀로오스/아밀로펙틴 비율이 50/50)을 각각 AM에 그래프팅을 하였으며, 비료 방출 성능을 확인하기 위해 요소를 탑재시켜서 고흡수성 수지를 제조하였다 [63]. 전분에 따른 흡수능 비교에서는 아밀로오스 함량이 높은 Gelose 50을 사용했을 때 가장 큰 값을 보였으며, 최적 조건에서 최대 253.3 g/g의 자유흡수능을 보였다. 탑재된 요소는 40일에 걸쳐서 서서히 방출되는 것을 확인하였다. 그 외 사례들은 Table 2와 같이 정리하였다.

Table 2. The various SAPs prepared by copolymerization of starch and synthetic polymers.

Materials	Properties	Ref.
Starch, AA, MBA, APS, Alginate	<ul style="list-style-type: none"> - Drug loading by alginate solution - Water absorbency: 45 g/g - pH sensitivity 	[64]
Starch, AA, MBA, KPS, Zeolite	<ul style="list-style-type: none"> - Inverse suspension polymerization - 10 wt% zeolite addition - Water absorbency: 655 g/g - Saline absorbency: 75 g/g 	[65]
Starch, AA, MBA, KPS, Cellulose nanowhiskers	<ul style="list-style-type: none"> - 10 wt% cellulose nanowhiskers addition - Water absorbency: 481 g/g 	[60]
Starch, AA, AMPS, MBA, Sodium bicarbonate	<ul style="list-style-type: none"> - Porogen: sodium bicarbonate - High porosity - Water absorbency: 1878 g/g - Saline absorbency: 119 g/g 	[66]
Starch, AM, MBA, Ethyl cellulose	<ul style="list-style-type: none"> - Internal coating by ethyl cellulose - External coating by starch/AM - Water absorbency: 126.4 g/g - Fertilizer release property 	[67]

2.3.2 CMC

CMC는 셀룰로오스의 수산기를 카르복시메틸기로 치환시킨 주요 유도체이며, 음이온의 수용성 물질이다. CMC는 높은 점도를 갖고 있어서 세제, 식품, 제지 및 섬유 산업에 널리 사용되는 물질이다 [26, 27]. 극성의 카르복실기 말단은 셀룰로오스를 반응성이 강한 물질로 만들고, 물 흡수에도 유리하므로, 고흡수성 수지 분야에서 CMC를 매우 광범위하게 활용할 수 있다 [28].

Hemvichian 등은 방사선을 이용해 CMC/AM의 그래프트 공중합체를 제조하였다 [68]. 농약을 방출할 수 있는 소재로서 활용하기 위해 질산칼륨(potassium nitrate)을 모델 약물로 설정하여 성능을 시험하였다. 제조된 고흡수성 수지는 190 g/g의 자유흡수능을 보였으며, 7일에 걸쳐 질산칼륨이 서서히 방출되는 것을 확인하였다.

Dai와 Huang은 파인애플 껍질로부터 유래한 CMC와 광물의 일종인 carclazyte를 혼합한 후에, AA/AM 공중합체를 그래프팅하여 고흡수성 수지를 제조하였다 [69]. 광물 복합화의 효과로 자유흡수능은 420.17 g/g에서 515.24 g/g으로 향상되었으며, 0.9 wt% 염수 흡수능은 28.03 g/g에서 37.89 g/g으로 향상되었다. 또한 요소나 Triton X-100 용액에서도 높은 흡수능이 나타나서 토양 보수제나 이온 흡착 용도로의 잠재성을 보였다.

Wang 등은 GO 시트가 첨가된 CMC/AA 공중합체를 제조하였다 [70]. 최적의 조건은 AA 7.2 g을 기준으로 MBA 가교제 0.05 wt%, CMC 12 wt%, GO 0.6 wt%, AA 중화도 80%였으며, 자유흡수능과 0.9 wt% 염수 흡수능의 최대값은 각각 750 g/g과 85 g/g이었다. 또한 GO의 첨가로 열과 원심분리의 조건 속에서도 물을 유지하는 성능이 10-20% 정도 증가하였다.

Sung 등은 CMC에 여러 탄소 재료들을 혼합하여 수화겔을 제조하였다 [71]. 탄소 재료로는 GO, 환원된 GO, 활성탄을 각각 사용하였고, 중합 방식에서는 에피클로로히드린(epichlorohydrin, ECH) 가교제를 사용하는 일반적인 용액 공정과 MBA 가교제를 사용하면서 전자 빔을 조사하는 공정을 각각 거쳤다. 용액 공정에서는 GO를 사용한 경우에 자유흡수능과 염수 흡수능이 각각 142.4 g/g과 51.3 g/g의 최대값을 나타냈지만, 겔 분율(gel fraction)이 20.4%에 불과했다. 전자 빔 조사에서는 GO를 사용한 경우에 자유흡수능은 감소(71.5 g/g)했으나, 염수 흡수능은 소폭 증가(55.9 g/g), 기계적 강도와 겔 분율(67.3%)은 확연하게 증가했다.

Zhang 등은 frontal polymerization을 이용하여 AA, CMC, 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT) 기반의 고흡수성 수지를 제조하였다 [72]. Frontal polymerization은 일반적인 열 중합과는 다르게 반응 최초에 열이 공급되면, 반응 자체에 의한 열 방출이 열 손실보다 높기 때문에, 자발적인 반응이 일어날 수 있는 장점이 있다 [73]. 제조된 소재는 최대 643 g/g의 자유흡수능을 보였고, 무엇보다도 MMT의 추가로 다공성 구조가 형성되면서, 그 자리에 토양과 물이 서로 안정적인 응집을 이루며 토양 용수량(water holding capacity)의 향상을 가져왔다. 그 결과로 대조군 대비 52.4%만큼 토양 용수량이 향상되었다. CMC 이외의 다른 셀룰로오스 유도체들을 이용하여 고흡수성 수지를 제조한 사례들은 Table 3과 같이 정리하였다.

2.3.3 알긴산

알긴산은 갈조류에서 유래한 다당류이며, 1-4-linked β -D-mannuronic acid의 M block과 그것의 c-5-epimer, α -L-guluronic acid의 G block으로 구성되어 있다 [57]. Ca^{2+} 와 같은 2가의 양이온과 물리적

Table 3. The various SAPs prepared by copolymerization of cellulose derivatives and synthetic polymers.

Materials	Properties	Ref.
Quaternized cellulose, ECH	<ul style="list-style-type: none"> - Cellulose modification by 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride: quaternized cellulose preparation - Crosslinking by ECH - Water absorbency: 983.9 g/g - Cell viability: 80% - Antibacterial property 	[74]
Maleylated cotton stalk cellulose, AA	<ul style="list-style-type: none"> - Photopolymerization of AA - Crosslinking by maleylated cotton stalk cellulose - Water absorbency: 1100 g/g - Saline absorbency: 125 g/g - High water retention in soils - Biodegradation: 50 wt% decrease after 120 days 	[75]
Wheat straw cellulose, AA, MBA, PVA	<ul style="list-style-type: none"> - Radical polymerization - Semi-IPN structure by poly(vinyl alcohol) (PVA) - Water absorbency: 198.5 g/g - Saline absorbency: 26.3 g/g - High water retention in soils - Fertilizer release property 	[15]

Table 3. (continued).

Materials	Properties	Ref.
Hemicellulose, AA, MBA, KPS, PVA	<ul style="list-style-type: none"> - AA grafting onto hemicellulose - Semi-IPN structure by partially phosphorylated PVA - Increasing of thermal and mechanical properties - Water absorbency: 1085 g/g - Saline absorbency: 87 g/g 	[76]
CMC, Butyl acrylate, AA, MBA, APS	<ul style="list-style-type: none"> - Butyl acrylate grafting onto CMC - Increasing gel strength - Water absorbency: 554 g/g - Saline absorbency: 96 g/g 	[77]
HEC, AA, MBA, APS, Diatomite	<ul style="list-style-type: none"> - AA grafting onto hydroxyethyl cellulose (HEC) - Addition of diatomite - Water absorbency: 1174.85 g/g - Saline absorbency: 99.55 g/g 	[78]

인 가교를 통해 수화겔을 형성하는 성질은 매우 잘 알려져 있으며, 화학적 가교를 통해 고흡수성 수지로 활용한 사례도 많다.

Thakur 등은 양이온성 염료인 methylene blue를 제거할 목적으로, 라디칼 중합을 이용한 알긴산과 AA의 그래프팅 과정에 titanium oxide를 첨가하여 고흡수성 수지를 제조하였다 [79]. 자유흡수능은 최대 412.98 g/g이었으며, 평형 흡착량은 2257.36 mg/g을 보였다.

Rashidzadeh와 Olad는 알긴산, AA, AM, MMT를 *in-situ* 중합 방식으로 고흡수성 수지를 제조하였다 [80]. 첨가된 MBA 가교제의 양이 0.75 wt%일 때, 397.2 g/g의 자유흡수능을 보였으며, MMT의 양에 따라 최대 460.016 g/g까지 자유흡수능을 향상시켰다. 또한 토양에서 30일에 걸쳐 비료의 방출량을 전체 대비 60.69%까지 늦출 수 있었고, 토양 보수능 또한 30일에 걸쳐 최초 대비 78.09%까지 유지하였다.

Gharekhani 등은 알긴산, AA, AM을 사용한 그래프트 공중합체에 rice husk ash를 복합화한 고흡수성 수지를 제조하였다 [81]. 복합재료 형태의 고흡수성 수지는 그렇지 않은 것과의 자유흡수능을 비교하였을 때, 830 g/g에서 1070 g/g으로 성능이 향상되었다. 0.9 wt% 염수와 0.9 psi 조건의 가압흡수능 평가에서도 복합화로 인해 35.89 g/g에서 80.8 g/g으로 성능이 향상되었다.

Tally와 Atassi는 전자레인지로 이용하여 AA/AM 공중합체에 알긴산과 음이온성 계면활성제가 첨가된 다공성 고흡수성 수지를 제조하였다 [82]. 최적의 조건은 계면활성제의 농도가 1.92 mM일 때였으며, 가장 높은 흡수 속도는 $63.84 \text{ g/g min}^{-1}$, 최대 흡수능은 1078 g/g이었다. 또한 Pb(II)에 대하여 최대 480.77 mg/g의 흡착량을 보였다.

2.3.4 키토산

키토산은 키틴(chitin)의 탈아세틸화로 만들어진 유도체이며, D-glucosamine과 N-acetyl-D-glucosamine으로 구성되어 있다 [58]. 다당류 중에서 반응성이 뛰어난 아민기가 존재한다는 점 때문에 화학적 가교에 있어서 다른 다당류보다 이점이 있다.

Ge와 Wang은 독성이 있는 라디칼 개시제나 가교제의 도움 없이 친환경적 공정으로 키토산/AA 고흡수성 수지를 제조하였다 [83]. Oil bath에 반응조를 설치하여 포름산 용매에 키토산을 용해시키고, 천천히 NaOH로 부분 중화시킨 AA를 첨가하였다. 열 조건에서 키토산 아민과 AA 카르복실기 사이의 자발적인 반응이 일어나 가교가 형성되었다. 수율은 89%였으며, 자유흡수능은 644 g/g으로 나타났다.

Ferfera-Harrar 등은 키토산과 AM의 그래프트 공중합체에서 MMT의 함량을 다르게 한 고흡수성 수지를 제조하였다 [84]. 제조된 고흡수성 수지는 MMT가 박리된 형태의 다공성 구조를 띄었으며, 5 wt%의 MMT 첨가 및 가수분해를 통하여 자유흡수능과 0.9 wt% 염수 흡수능을 모두 350 g/g 이상으로 향상시켰다. 또한 황색포도상구균과 대장균을 대상으로 항균성 또한 입증하였다.

Essawy 등은 키토산의 아민기와 셀룰로오스의 수산기를 thiourea formaldehyde로 먼저 가교시킨 후, 이것을 AA와 공중합하여 고흡수성 수지를 제조하였다 [85]. 물과 염수에서의 흡수능은 각각 390 g/g, 39.5 g/g을 나타냈다. 또한 인산칼륨(potassium dihydrogen phosphate)과 질산암모늄(ammonium nitrate)을 고흡수성 수지에 탑재하여 토양 보수제로서의 성능을 확인하였는데, 최대 28일에 걸쳐 서서히 물이 방출되었으며, 비료 성분은 최대 60일에 걸쳐 약 80%가 방출되었다. 그 외 사례들은 Table 4와 같이 정리하였다.

Table 4. The various SAPs prepared by copolymerization of chitosan and synthetic polymers.

Materials	Properties	Ref.
Chitosan, AA, MBA, KPS,	<ul style="list-style-type: none"> - Chitosan-g-AA/rice husk ash composites - Water absorbency: 25 g/g - Methylene blue adsorption: 1450-1950 mg/g - Recycle property 	[86]
Quaternary ammonium chitosan, AA, MBA, KPS,	<ul style="list-style-type: none"> - Copolymerization of quaternary ammonium chitosan and AA/AM - Water absorbency: 750 g/g - Saline absorbency: 88 g/g - Antibacterial property 	[87]
Carboxy methyl chitosan, AA	<ul style="list-style-type: none"> - Copolymerization of carboxymethyl chitosan and AA - Water absorbency: 1000 g/g - Rapid hemostasis - Applications to wound dressing 	[88]

2.3.5 기타 다당류

Chandrika 등은 persulfate-TEMED의 산화환원 중합을 이용하여 guar gum과 AA의 그래프트 공중합을 시도하였다 [89]. 또한 foam stabiliser와 porogen을 이용한 후처리 공정을 통해 고흡수성 수지에 다공성을 부여하고자 하였다. 다공성이 없는 시료는 팽윤이 시작된 후에 하루가 지나도 약 80 g/g을 조금 못 미치는 자유흡수능을 보였으나, 다공성 시료는 8시간 만에 약 160 g/g의 자유흡수능을 보였다. 또한 pH에 따라 염기성, 중성, 산성 순으로 흡수능이 높았으며, 20 mM 염수에 대하여 23.2 g/g의 흡수능을 보였다.

Feng 등은 xanthan gum, AA, APS 개시제, MBA 가교제와 더불어 loess clay를 복합화한 고흡수성 수지를 제조하였다 [90]. Loess clay의 함량이 2 wt%일 때, 최대 610 g/g의 자유흡수능을 보였으며, pH 5-10 범위에서 흡수능이 크게 변화하지 않았다.

Shen 등은 다당류인 tara gum과 AA의 그래프트 공중합체를 제조했으며, polyquaternium-7 항균제를 탑재하였다 [91]. Tara gum 1 g 대비 항균제가 0.5 g 탑재되었을 때, 기계적, 열적 물성이 향상되었다. 이와 더불어 자유흡수능과 0.9 wt% 염수 흡수능은 각각 712 g/g, 68 g/g이었으며, 황색포도상구균과 대장균에 대한 항균 효과도 뛰어난 것으로 확인되었다.

2.4 다당류로만 구성된 고흡수성 수지

기존의 연구 결과에서 알 수 있듯이 대부분의 다당류/AA(또는 AM) 공중합체는 흡수능이 높으며, 부가적인 성능도 충분히 기대할 수 있다. 그러나 합성고분자인 AA(또는 AM)은 생분해성이 좋지 않아 소재를 폐기할 때, 환경 문제에서 자유로울 수 없다 [18, 19].

전분/AM 고흡수성 수지에서 α -amylase에 의해 전분이 분해되는 경우나 [16, 18], 매립을 통해 일정한 수준으로 전분이 분해되는 것을 기대할 수는 있지만 [92], 완전한 생분해는 충족시키지 못한다. 더욱 구체적으로 한 가지 사례를 살펴보면, Xu 등은 sea buckthorn branches 폐기물을 재활용하기 위해 접착성이 있는 도파민(dopamine) 단백질을 코팅하였고, 이것을 AA와의 그래프트 공중합체로 고흡수성 수지를 제조하였다 [93]. 연구진들은 토양 매립 후 90일이 지났을 때의 생분해도를 확인하였는데, AA 대조군은 약 11.2 wt%의 분해가 일어났고, 합성된 재료는 약 33.5 wt%의 분해가 일어났다.

즉, 천연 고분자의 그래프트로 생분해성을 소폭 증가시킬 수는 있지만, 여전히 분해 시간은 길고 AA는 완전히 분해될 수가 없다. 이러한 문제를 극복하기 위해 여러 연구진들은 다당류 또는 천연고분자로만 구성된 수화겔 또는 고흡수성 수지를 제조하였으며, 가교 반응에 이용된 핵심 공정을 중심으로 관련된 문헌을 분류하였다.

2.4.1 기존 공정을 응용한 가교

기존의 수화겔 또는 고흡수성 수지 제조에 이용된 공정들이 다당류로만 구성된 소재에도 응용되었다. 가장 단순한 공정은 이온 결합을 이용한 물리적 가교이다. Mahdavinia 등은 kappa-카라기난(κ -carrageenan),

알긴산, 산화철을 이용하여 자성을 띄면서 pH 감응성이 있는 약물 전달용 수화겔을 제조했다 [20]. 수화겔은 K^+ 와 Ca^{2+} 를 이용한 물리적 결합으로 제조되었다. pH나 자성에 의한 약물 방출 성능은 있었으나, 자유흡수능은 산화철 입자가 없을 때 최대값이 15.4 g/g이므로, 큰 효과를 기대할 수는 없었다. Maciel과 Ferreira는 키토산과 iota-카라기난(*i-carrageenan*)의 물리적 결합을 이용하여 polyelectrolyte complex를 제조하였으며, 흡수능은 pH 8 조건에서 약 23 g/g을 보였다 [94]. Costa 등은 다당류인 펙틴(pectin)/키토산과 더불어 MMT가 첨가된 나노복합겔을 제조하였다 [95]. 가교 방식으로는 양이온성 키토산과 음이온성 펙틴의 이온 결합만을 활용하였다. 펙틴과 키토산을 1대2의 비율로 혼합하고 MMT를 2.0%만큼 첨가했을 때, 자유흡수능이 약 90 g/g을 보였다.

방사선 조사를 통한 가교 또한 공정의 편리함으로 인해 많이 이용되었다. Fekete 등은 4개의 셀룰로오스 유도체들(CMC, MC(methyl cellulose), HEC, HPC(hydroxypropyl cellulose))을 대상으로 방사선 조사를 통해 유도체들 각각의 자가 가교를 시도하였다 [21]. 그 결과로 팽윤 후 48시간을 기준으로 자유흡수능이 CMC 206.0 g/g, HEC 112.9 g/g, MC 25.8 g/g, HPC 22.1 g/g으로 나타났다. 겔 분율은 흡수능과 반대의 경향을 보였으며, CMC는 30-40%의 겔 분율을 보였다. 비슷한 방식으로 전분과 CMC를 가교시킨 결과에서는, 전분과 CMC의 함량 비율이 3대7일 때, 약 350 g/g의 자유흡수능과 약 55%의 겔 분율을 나타냈다 [96]. El-Naggar는 CMC와 알긴산을 방사선 조사로 가교를 시켜서 중금속 흡착을 위한 소재를 제조하였다 [97]. CMC와 알긴산의 함량이 1대1일 때, 자유흡수능이 약 70 g/g을 보였으며, 겔 분율은 약 60%였다. 또한 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 에 대하여 흡착 성능을 확인하였다.

기존의 합성 고분자 계열 고흡수성 수지가 MBA 가교제를 많이 이용

한 것과 같이, 다당류 소재에도 짧은 사슬의 가교제들이 이용되었다. 다당류는 기본적으로 수산기가 많기 때문에 이와 반응시킬 수 있는 가교제로는 ECH와 글루타알데하이드(glutaraldehyde)를 대표적인 예로 들 수 있다. 이들은 독성 가교제임에도 불구하고, 높은 효율성 때문에 많이 이용되었다. 연구 사례를 보면, Tang 등은 키틴과 CMC를 이용한 고흡수성 수지를 제조했으며, 가교제로는 ECH를 사용했다 [98]. 연구진들은 키틴이 강한 주 사슬로 공극의 벽 구조를 유지한 상태에서 CMC의 높은 흡수 효과를 기대하였다. 실제로 자유흡수능이 약 1300 g/g을 나타냈으며, 0.1 mol/L 염수 흡수능은 약 150 g/g을 나타냈다. 하지만 높은 자유흡수능에 도달하는데 시간이 오래 걸리는 것이 단점이었다. Ngwabebhoh 등은 Direct Red 80 염료 제거를 목적으로 키토산과 전분을 글루타알데하이드로 가교시킨 수화겔을 제조하였다 [99]. 자유흡수능은 최대 15 g/g이었으며, 염료의 평형 흡착량은 312.77 mg/g이었다. 염료 흡착 성능은 잘 나타났으나, 흡수능이 낮은 것이 단점이었다. 최근에는 독성 가교제를 대체하기 위해 친환경성 가교제 또한 이용되고 있다. Narayanan 등은 키토산, 구연산, 요소를 1대2대2의 비율로 혼합하고 가열 과정을 통해 고흡수성 수지를 제조하였다 [22]. 상대적으로 간단한 공정으로 매우 효과적인 가교 결합을 형성할 수 있었으며, 자유흡수능 또한 1시간 안에 1250 g/g을 보였다.

2.4.2 다당류 알데하이드를 이용한 가교

다른 가교제를 도입하지 않고, 다당류 자체를 화학적 가교에 활용하려는 시도가 있었다. 다만 키토산의 아민기와 같은 특별한 경우가 아니라면, 대다수의 다당류는 수산기만을 갖고 있으므로, 목적을 달성하기 위해서는 다당류의 개질이 필연적이다. 많은 개질 방법 중에서 다당류의 산

화는 무수글루코오스 고리의 2번 탄소와 3번 탄소의 결합을 끊고, 각각의 수산기를 다이알데하이드로 치환시키는 방법이다. 이 공정은 다른 공정과 비교하였을 때, 상대적으로 쉽게 반응성이 높은 알데하이드 관능기를 얻을 수 있어서 예전부터 주목을 받아왔다 [23-25]. 여기에서는 다이알데하이드 형태의 다당류, 그 중에서도 가장 연구가 많이 진행된 전분 알데하이드를 중심으로 그 특징을 요약하고, 이를 활용한 사례를 정리하고자 한다.

2.4.2.1 전분 알데하이드의 특징과 활용

전분 알데하이드는 원래 전분보다 흡수성이 증가한다. Veelaert 등에 따르면, 감자 전분은 원래 1.2 g/g의 흡수능을 보이지만, 40% 산화된 경우에는 결정성의 감소로 2.5 g/g으로 성능이 증가한다 [23]. 그 이유는 40%가 산화되는 시점부터 결정성과 구조 배향성이 사라지기 때문이다.

Wongsagon 등은 타피오카 전분 알데하이드에 대하여 보다 심층적인 분석을 하였다 [100]. 전분 알데하이드의 열적 특성은 시차주사열량분석법(differential scanning calorimetry, DSC)을 통해 분석하였는데, 알데하이드기 치환도가 증가할수록 전분의 호화와 관련된 endothermic pattern이 이동하였다. 이것은 호화 또는 용해 온도가 상승한 것을 가리키며, 이러한 현상은 일부 알데하이드 분자들이 인접한 수산기와 스스로 헤미아세탈(hemiacetal) 결합을 하면서 생긴 결과물로 분석하였다. 호화에 필요한 enthalpy는 치환도의 증가에 따라 점점 감소하였는데, 이것은 결정성 구조가 깨지면서 전분 입자가 녹는데 필요한 에너지가 감소한 것으로 분석하였다. 또한 전분 알데하이드의 팽윤력 증가를 확인하였으며, 이것은 치환도의 증가에 따라 알데하이드기의 수화 특성이 증가하여 물을 잘 붙잡고 있는 것으로 분석하였다.

앞선 연구들이 전분 입자가 유지된 상태에서 전분 알데하이드를 제조하고 분석한 경우라면, Zhang 등은 옥수수 전분의 호화 및 냉각 과정을 거친 후에 과산화수소에 의한 산화 반응을 일으키고, 그 특징을 분석하였다 [101]. 결정성의 변화는 이전의 연구 결과와 상응하였으며, 열 중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 통해 알데하이드기 치환도가 증가할수록 분해 온도는 감소함을 확인하였다. Dimethyl sulfoxide (DMSO) 용매를 이용하여 고유 점도(intrinsic viscosity)를 측정한 결과, 치환도와 점도는 반비례 관계가 나타났다. 이것은 산화제에 의해 글리코사이드 결합(glycosidic bond)이 깨지면서 분자량이 감소되는 것으로 분석하였다.

Mathew와 Adlercreutz는 감자 전분에 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl(TEMPO) 처리를 하여 산화를 시켰으며, 여러 가지 특성을 확인하였다 [102]. 전분에 TEMPO 처리를 하게 되면, 무수글루코오스 고리의 6번 탄소에 위치한 수산기가 알데하이드를 거쳐 최종적으로 카르복실산 형태가 된다 [103]. TEMPO 처리를 한 산화 전분은 상술한 산화 전분과 화학적 구조에서 차이를 다소 보이지만, 연구진들이 언급한 산화 전분의 주요 특성들은 기존의 결과와 상응하였다. 그 중에서도 물 팽윤력과 기름 흡착 능력을 평가하였는데, 산화 전분은 물 팽윤력과 기름 흡착 능력이 모두 일반 전분보다 증가하였다. 팽윤력은 3.6 g/g에서 5.8-7.6 g/g으로 향상되었는데, 그러한 이유는 산화를 거치면서 전분 입자들 간의 결합력이 약해졌기 때문으로 분석하였다.

여러 연구진들은 글루타알데하이드 가교제를 대체하기 위한 목적으로 전분 알데하이드를 이용한 여러 가지 시도들을 하였다. 전분 알데하이드를 글리세롤과 반응시켰을 때는 아세탈 결합의 형성으로 필름을 제조할 수 있었다 [104, 105]. 특히 알데하이드와 아민 사이의 결합은 더욱 안정

하기 때문에 Schiff base reaction을 이용한 가교를 많이 시도하였으며, 키토산을 결합시켜서 제조한 필름 [106], 젤라틴과 결합시켜서 제조한 마이크로캡슐 등이 그 예이다 [107]. 약물 방출 소재에서는 polyvinylamine과 결합시켜서 doxorubicin을 방출하는 겔과 [108] *N*-succinyl chitosan과 결합시켜서 curcumin을 방출하는 겔이 [109] 있으며, 생물학적 조직을 고정화하는 소재로도 이용하는 등 [25], 점점 전분 알데하이드에 대한 연구들이 늘어나는 추세이다.

2.4.2.2 고흡수성 수지로서의 활용

전분 알데하이드를 제조하는 공정은 다른 다당류에도 그대로 적용할 수 있기 때문에 소재 개발에 있어서 활용 범위가 넓지만, 고흡수성 수지로 인정할만한 소재는 아직까지 연구 사례가 적다. 여기에서는 다당류(전분) 알데하이드를 흡수 용도로 사용한 몇 사례를 제시함으로써, 고흡수성 수지로서의 잠재력을 확인하겠다.

Mu 등은 저온에서 전분 알데하이드와 콜라겐을 결합시킨 cryogel을 제조하였다 [24]. 전분 알데하이드를 첨가함에 따라 cryogel에서 단백질의 denaturation 온도를 상승시키는 효과가 있었으며, 자유흡수능은 최대 32 g/g을 보였다. 또한 cryogel을 혈액과 접촉시켜서 용혈 반응(hemolysis)의 정도를 확인하였는데, 전분 알데하이드/콜라겐의 함량 비율과 무관하게 모두 기준치인 5% 미만을 보여서, 향후 의료용 소재로 활용될 수 있는 가능성을 보여주었다.

Ghasemzadeh 등은 키토산의 자가 가교를 이용하여 항균성 막을 제조하였다 [110]. 키토산의 수산기 일부를 알데하이드기로 치환시켰으며, 아민기와의 반응성을 이용해 자가 가교를 할 수 있었다. 추가적으로 질산염을 첨가하여 필름 캐스팅을 하였다. 흡수능 결과는 일반적인 고흡수성

수지와 다른 경향성이 나타났다. 증류수와 염수에서의 흡수능은 20 g/g 전후를 나타냈지만, AlCl_3 용액에서 오히려 흡수능이 40 g/g으로 증가하였다. 또한 pH 2 조건에서 100 g/g에 가까운 흡수능을 보였다.

Alam과 Christopher가 제조한 소재는 다당류 알데하이드를 이용하여 친환경성과 고흡수성을 모두 만족시킨 것으로 평가할 수 있다 [111]. 이들은 softwood kraft pulp로부터 유래한 셀룰로오스 섬유를 산화시켜서 수산기의 27.5%를 알데하이드기로 치환했으며, 키토산에는 카르복시메틸기를 도입하였다. Figure 7에서 나타낸 모식도와 같이 개질된 두 다당류의 결합으로 고흡수성 수지를 제조할 수 있었다. 자유흡수능은 610 g/g을 나타냈으며, 0.9 wt% 염수 흡수능은 85 g/g을 나타냈다. 이 연구진들은 대조군으로 사용한 상업용 소재보다 새롭게 개발한 소재의 성능이 더 높음을 주장하고 있으며, 앞서 간략히 정리를 했던 다당류/합성 고분자 그래프트 공중합체들과 비교하였을 때도 성능이 비슷하거나 오히려 더 높은 모습을 보여주고 있다. 따라서 다당류 알데하이드를 이용한 전략은 앞으로 친환경 고흡수성 수지를 개발하는데 있어서 매우 핵심적인 전략이 될 것으로 판단되었다.

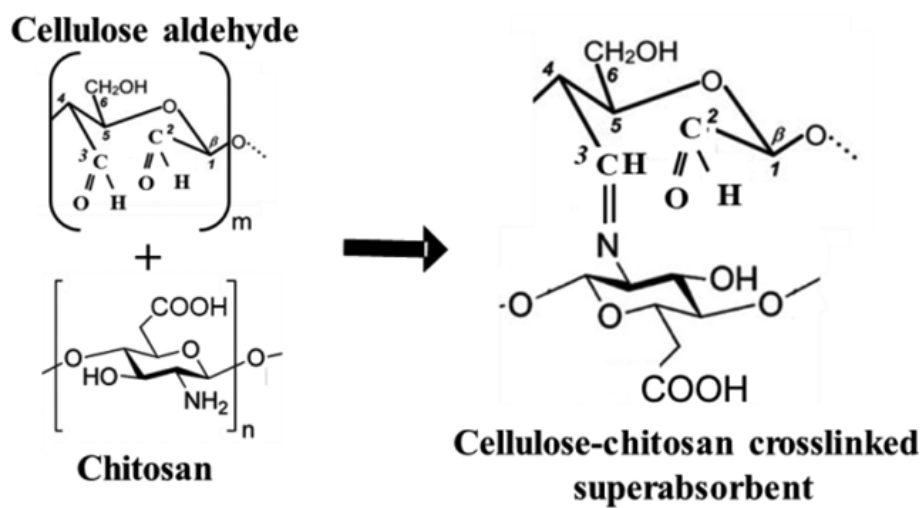


Figure 7. The crosslinking reaction between cellulose aldehydes and chitosan [111].

3. 재료 및 방법

3.1 재료

전분 알데하이드를 제조하기 위해 옥수수 전분, 감자 전분, 밀 전분을 사용하였다. 옥수수 전분과 감자 전분은 Samchun Pure Chemical, Co., Ltd.(Pyeongtaek, Korea)에서 구매하였고, 밀 전분은 Sigma-Aldrich, Co., Ltd.(St Louis, MO, USA)에서 구매하였다. 전분의 아밀로오스 함량 계산에 있어서, 에탄올, 수산화나트륨, 아세트산은 Samchun Pure Chemical, Co., Ltd.(Pyeongtaek, Korea)에서, 아이오딘-아이오딘화칼륨 (I_2 -KI) 용액은 한양상사에서 구매하였다.

전분의 산화 공정에 사용된 과요오드산나트륨과 메탄올은 모두 Samchun Pure Chemical, Co., Ltd.(Pyeongtaek, Korea)에서 구매하였다. 전분 알데하이드의 특성 분석에 이용된 황산은 Junsei Chemical, Co., Ltd.(Tokyo, Japan)에서, DMSO는 Samchun Pure Chemical, Co., Ltd.(Pyeongtaek, Korea)에서 구매하였고, 수산화나트륨은 전분의 아밀로오스 함량 계산에 이용한 것과 동일하였다. 고흡수성 수지를 제조하기 위해 분자량 90,000의 CMC는 Sigma-Aldrich, Co., Ltd.(St Louis, MO, USA)에서 구매하였고, 분자량 700,000의 CMC는 Acros Organics(Belgium, WI, USA)에서 구매하였다. 촉매로 사용한 황산은 전분 알데하이드의 특성 분석에 이용한 것과 동일하였다.

3.2 실험방법

3.2.1 전분 알데하이드의 제조

전분 알데하이드는 크게 두 가지 공정으로 나누어 제조하였다. 첫째, 전분 고유의 입자 형태를 깨뜨리지 않는 비균질 반응을 하였다. 실온에서 500 mL의 증류수에 과요오드산나트륨을 완전히 용해시켰으며, 첨가된 과요오드산나트륨의 양은 각각 10.69 g, 21.38 g, 32.07 g이었다. 이후에 24.3 g의 옥수수 전분, 감자 전분, 밀 전분을 각각 과요오드산나트륨 수용액에 넣고, 히팅맨틀을 이용하여 16시간 동안 40 °C로 가열하였다. 그 결과로 백색의 슬러리가 형성되며, 이것을 증류수와 메탄올로 세척하여 60 °C에서 24시간 동안 건조시켰다. 최종적으로 분쇄 과정을 거쳐서 백색의 분말을 수득하였다.

둘째, 전분 고유의 입자를 깨뜨리는 균질 반응을 하였다. 500 mL의 증류수에 24.3 g의 옥수수 전분, 감자 전분, 밀 전분을 각각 넣고, 90 °C에서 1시간 동안 호화 과정을 거쳤다. 호화가 끝난 전분 현탁액은 다시 실온으로 냉각시키고, 현탁액에 과요오드산나트륨을 각각 10.69 g, 21.38 g, 32.07 g을 첨가하였다. 이어서 히팅맨틀을 이용하여 16시간 동안 40 °C로 가열하였다. 그 결과로 분홍색의 현탁액이 형성되었으며, 이것을 과량의 메탄올에 부어서 침전물을 얻었다. 원심분리(5000 rpm, 30분)를 통해 침전물만 수득하였고, 침전물에 대하여 증류수 세척 및 원심분리와 메탄올 세척 및 원심분리를 번갈아 가며 실시하였다.(각각의 원심분리는 5000 rpm, 15분) 세척의 결과로 백색의 슬러리가 형성되며, 60 °C에서 24시간 동안 건조시켰다. 최종적으로 분쇄 과정을 거쳐서 백색의 분말을 수득하였다. Sample ID와 성분은 Table 5에 나타내었다.

Table 5. The ingredient compositions that were used to prepare starch aldehydes.

Sample ID	Source of starch	NaIO ₄ /AGU of starch (molar ratio)	Processing method
TC0	Corn	0	
TC10	Corn	1/3	
TC20	Corn	2/3	
TC30	Corn	3/3	
TP0	Potato	0	
TP10	Potato	1/3	heterogeneous
TP20	Potato	2/3	
TP30	Potato	3/3	
TW0	Wheat	0	
TW10	Wheat	1/3	
TW20	Wheat	2/3	
TW30	Wheat	3/3	
MC0	Corn	0	
MC10	Corn	1/3	
MC20	Corn	2/3	
MC30	Corn	3/3	
MP0	Potato	0	
MP10	Potato	1/3	homogeneous
MP20	Potato	2/3	
MP30	Potato	3/3	
MW0	Wheat	0	
MW10	Wheat	1/3	
MW20	Wheat	2/3	
MW30	Wheat	3/3	

3.2.2 전분 알데하이드/CMC 고흡수성 수지의 제조

다당류 고흡수성 수지의 제조는 크게 두 단계로 나뉘어 시행되었다. 첫 번째 단계는 높은 흡수능을 얻기 위한 공정의 최적화였다. 제조된 전분 알데하이드와 CMC를 100 mL 증류수에 넣었다. 전분 알데하이드/CMC의 혼합 비율은 1 g/1 g(3대3)이었으며, 다당류가 혼합된 증류수는 90 °C에서 1시간 동안 교반 및 가열하였다. 다당류가 완전히 용해되었을 때, 황산을 혼합물에 첨가하고 5분 동안 교반하였다. 수득된 현탁액은 폴리스타이렌(polystyrene) 주형에 부은 후, 진탕배양기(SI-600R, JEIO TECH, Daejeon, Korea)를 이용하여 24시간 동안 열풍 건조를 하였다. 이때, 건조 온도는 각각 100, 70, 50 °C였다. 그 결과로 필름 형태의 1차 생성물을 얻었으며, 주형으로부터의 박리 및 분쇄 과정을 거쳤다. 분쇄는 가정용 믹서기를 이용하였으며, 최종 수득한 분말의 크기는 전반적으로 300–500 µm 범위였다.

첫 번째 단계를 통해 수득한 생성물들은 자유흡수능을 간단히 평가하였다. 이 결과에 기반하여 공정 조건을 확립하고, 두 번째 단계에서는 Table 5에 명시한 24종의 모든 전분 및 전분 알데하이드를 CMC와 다양한 비율로 혼합하여 고흡수성 수지를 제조하였다. 전분 알데하이드/CMC의 혼합 비율은 기존의 3대3을 포함하여, 0.8 g/1.2 g(2대3)과 0.5 g/1.5 g(1대3) 비율을 추가하였다. 황산 촉매의 양은 0.05 mL, 열풍 건조의 온도는 50 °C로 확정하였다. 총 72종의 고흡수성 수지가 제조되었으며, 이 중에서 일부 시료는 자유흡수능 측정과 더불어 추가적인 특성 분석을 시행하였다. 고흡수성 수지의 Sample ID는 “전분 알데하이드/CMC X/Y”로 명명하였다.(예를 들어 MW30/CMC 1/3은 MW30 전분 알데하이드 0.5 g, CMC 1.5 g을 넣어 고흡수성 수지를 제조했음을 의미함)

3.2.3 전분 알데하이드와 고흡수성 수지의 구조 분석

전분 또는 전분 알데하이드와 이를 이용한 고흡수성 수지를 분석함에 있어서, 모든 시료의 구조는 조금씩의 차이가 있더라도 완전히 다른 구조를 갖지는 않을 것으로 판단하였다. 따라서 유의미한 차이를 보일 것으로 판단되는 대표군을 선정하여 구조 분석을 실시하였고, 구조 분석을 실시한 Sample ID는 Table 6에 나타내었다. 각종 기기를 사용한 구조 분석 전에는 모든 시료에 대하여 데시케이터(SANPLY DRY KEEPER, SANPLATEC Corp., Osaka, Japan)에서 24시간 동안 건조시켰다.

3.2.3.1 적외선 분광분석

전분의 수산기가 알데하이드기로 치환되었는지, 전분 알데하이드와 CMC가 가교 되었는지를 확인하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광분석기(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR, Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)를 이용하였다. 시료는 650-4000 cm^{-1} 의 범위에서 측정하였다.

3.2.3.2 X선 광전자 분광분석

결합에너지를 측정함으로써 원소의 조성 및 화학 결합 상태를 확인하기 위하여 X선 광전자 분광분석기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, AXIS-HSi, KRATOS, U.K)를 이용하였다. X선은 Mg K α 광원을 사용하였으며, X선 에너지는 1253.6 eV였다. 모든 실험 결과는 0.1 eV 간격으로 분석하였으며, C1s의 결합에너지인 284.5 eV를 이용하여 보정하였다.

Table 6. The samples with structural analysis.(√ marks: corresponding analysis)

Sample ID	IR	XPS	NMR	SEM	Sample ID	IR	XPS	NMR	TGA	SEM
TC0	√			√	TC0/CMC 3/3	√				√
TC10	√			√	TC0/CMC 1/3	√				√
TC20	√			√	TP0/CMC 3/3	√				√
TC30	√			√	TP0/CMC 1/3	√				√
TP0	√			√	TW0/CMC 3/3	√				√
TP10	√			√	TW0/CMC 1/3	√				√
TP20	√			√	TC20/CMC 3/3	√				√
TP30	√			√	TC20/CMC 1/3	√				√
TW0	√			√	TP20/CMC 3/3	√				√
TW10	√			√	TP20/CMC 1/3	√				√
TW20	√			√	TW20/CMC 3/3	√				√
TW30	√			√	TW20/CMC 1/3	√				√
MC0	√	√		√	MC0/CMC 3/3	√				√
MC10	√			√	MC0/CMC 1/3	√	√			√
MC20	√	√		√	MP0/CMC 3/3	√				√
MC30	√			√	MP0/CMC 1/3	√	√			√
MP0	√	√		√	MW0/CMC 3/3	√				√
MP10	√			√	MW0/CMC 1/3	√	√	√	√	√
MP20	√	√		√	MC20/CMC 3/3	√				√
MP30	√			√	MC20/CMC 1/3	√	√		√	√
MW0	√	√	√	√	MP20/CMC 3/3	√				√
MW10	√			√	MP20/CMC 1/3	√	√		√	√
MW20	√	√	√	√	MW20/CMC 3/3	√		√		√
MW30	√			√	MW20/CMC 2/3			√		
					MW20/CMC 1/3	√	√	√	√	√

3.2.3.3 핵자기공명 분광분석

화학 결합 상태를 보다 명확하게 확인하려는 목적으로 500 MHz 고체상 핵자기공명 분광분석기(500 MHz Solid nuclear magnetic resonance spectroscopy, ^{13}C solid NMR, Bruker, Billerica, MA, USA)를 이용하였다. 전분 알데하이드 파우더는 중수(D_2O)나 DMSO-d_6 용매를 활용한 ^1H NMR 분석이 가능하나, 이를 이용한 고흡수성 수지는 그렇지 못하기 때문에, 동일하게 고체상 핵자기공명 분광분석을 이용하여 화학 결합을 분석하였다. 분석에는 보다 날카로운 형태의 피크를 얻기 위하여 크기가 $300\ \mu\text{m}$ 이하인 분말을 이용하였다. 실험조건은 spinning이 5 kHz, pulse delay가 5 s, contact time이 2 ms, scan number가 1 k였다.

3.2.3.4 주사전자현미경 분석

전분은 알데하이드기의 도입으로 인한 형태학적 구조를 관찰할 필요성이 있으며, 고흡수성 수지는 흡수능과 형태학적 구조의 관계를 확인할 필요성이 있었다. 따라서 전계방출 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, SIGMA, Carl Zeiss, Oberkochen, Germany)을 이용하여 형태학적 구조를 관찰하였다. 시편은 백금으로 코팅한 후에 2 kV의 전압에서 1000배로 관찰하였다. 전분 알데하이드는 필요에 따라 40000배로 확대하여 분석하였으며, 고흡수성 수지는 팽윤 이후에 동결 건조를 거친 시료를 이용하여 분석하였다.

3.2.3.5 열 중량 분석

열 중량 분석기(Thermo Gravimetric Analyzer, TGA, Discovery TGA, TA Instruments, Inc., USA)를 이용하여 전분 알데하이드 도입에

따른 고흡수성 수지의 열적 안정성 및 가교 여부를 확인하였다. 분석은 질소 조건 및 40-600 °C(승온 속도 10 °C/min) 범위에서 시행하였다.

3.2.4 전분, 전분 알데하이드, 고흡수성 수지의 성질 측정

3.2.4.1 전분의 아밀로오스 함량 계산

본 연구에서 사용된 옥수수 전분, 감자 전분, 밀 전분의 아밀로오스 함량은 문헌에 기재된 방법에 기반하여 [112], 다음과 같이 측정하였다. 0.1 g의 전분을 95% 에탄올 1 ml와 1 N NaOH 9 ml 혼합 용액에 20분 동안 침지시켰다. 이후에 100 °C에서 10분 동안 가열 및 호화를 시켰으며, 실온으로 냉각하여 90 ml의 증류수를 첨가하고 교반하였다.

교반이 끝난 전분 용액은 5 ml를 따로 덜어내고, 여기에 1 N 아세트산 1 ml와 아이오딘-아이오딘화칼륨 용액 0.2 ml를 첨가하여 발색을 일으켰다. 마지막으로 증류수 43.8 ml를 첨가하여 총 50 ml의 혼합액을 제조하였고, 20분간 방치한 후, 발색된 정도를 파악하기 위해 마이크로플레이트리더(Microplate Reader, Synergy H1 Hybrid Reader, BioTeK, Winooski, VT, USA)를 이용하여 620 nm에서의 흡광도를 측정하였다.

3.2.4.2 전분 알데하이드의 치환도 정량

전분의 수산기가 알데하이드기로 치환된 정도는 문헌에 기재된 방법에 따라 측정을 하였다 [113]. 먼저 0.2 g의 전분 또는 전분 알데하이드를 0.25 mol/L의 10 mL NaOH 수용액이 담긴 플라스크에 넣고, 70 °C의 water bath에서 2분간 용해시켰다. 이후에 냉수를 이용하여 1분간 급속도로 플라스크를 냉각시키고, 0.125 mol/L의 15 mL 황산 수용액을 첨가

하였다. 그리고 페놀프탈레인 용액을 소량 첨가한 후, 0.1 mol/L NaOH 수용액으로 화학적인 적정을 시도하였다.

종말점의 기준은 pH 7이며, 플라스크의 색 변화 관찰 및 pH 미터를 이용하여 정밀하게 종말점을 판단하였다. 종말점까지 적정된 NaOH의 양을 식 (1)에 대입하여 전분 알데하이드의 치환도를 계산할 수 있었다.

$$-CHO \% = \frac{(C_1 V_1 + C_2 V_2 - 2 \times C_3 V_3) \times 161}{m \times 1000} \times 100 \% \quad (1)$$

여기서 C_1 과 V_1 은 최초에 첨가된 NaOH의 농도 0.25 mol/L와 부피 10 mL를, C_2 와 V_2 는 적정에 이용한 NaOH의 농도 0.1 mol/L와 종말점까지 첨가한 부피를, C_3 와 V_3 는 중간에 첨가된 황산의 농도 0.125 mol/L와 부피 15 mL를 각각 가리킨다. m 은 적정에 사용된 전분 또는 전분 알데하이드의 질량 0.2 g을 의미하며, 161은 AGU의 분자량을 가리킨다.

3.2.4.3 전분 알데하이드의 점도 측정

전분 및 전분 알데하이드에 대한 점도 측정은 두 가지 방법으로 수행되었다. 첫째, 우벨로드(Ubbelohde) 점도계를 이용하여 25 °C 조건에서 점도를 측정하였고, 용매는 DMSO를 사용하였다. 전분은 DMSO에 상대적으로 쉽게 용해되나, 전분 알데하이드는 DMSO에 대한 용해성이 좋지 않았다. 따라서 모든 시료는 0.2 g/20 ml 농도와 90 °C 조건에서 밤새 교반시킨 후, 25 °C로 냉각하여 점도를 측정하였다.

둘째, 레오미터(Rheometer with a parallel-plate geometry, MARSIII, Thermo Fisher Scientific, rotational ramp CR(controlled rate) mode with continuous type, gap size: 0.1 mm, Waltham, MA, USA)를 이용

하여 점도를 측정하였으며, 용매는 증류수를 사용하였다. 전분과 전분 알데하이드 모두 0.1 g/10 ml 농도와 90 °C 조건에서 1시간 동안 호화 또는 용해시켰으며, 25 °C로 냉각하여 점도를 측정하였다.

3.2.4.4 고흡수성 수지의 자유흡수능 측정

고흡수성 수지의 흡수능은 티백(tea-bag) 방법을 사용하여 측정하였다 [5]. 이때, 티백마다 조금씩 무게의 편차가 있기 때문에, 측정하는 고흡수성 수지의 개수에 맞추어서 티백을 사전에 준비하였고, 건조 상태와 습윤 상태에서의 티백 무게를 사전에 측정하였다. 그 이후에 분말 형태의 고흡수성 수지 0.1 g을 티백에 담고, 증류수에 완전히 담근 후에 평형 상태(24시간)에 이르기까지 일정 시간마다 식 (2)에 수치를 대입하여 자유흡수능을 측정하였다.

$$\text{흡수능}(Q, \text{g/g}) = (W_{STSAP} - W_{ST} - W_{ISAP}) / W_{ISAP} \quad (2)$$

여기서 W_{STSAP} 는 팽윤된 고흡수성 수지가 담겨 있는 티백의 무게이고, W_{ST} 는 사전에 측정했던 팽윤된 티백 자체의 무게이며, W_{ISAP} 는 초기 건조 상태의 고흡수성 수지 무게인 0.1 g이다.

팽윤이 평형에 이르면, 팽윤된 고흡수성 수지가 담겨 있는 티백은 다른 용기로 옮겨서, 열풍 건조를 하루 동안 실시하였다. 건조 후에는 무게를 측정하여 식 (3)과 같이 겔분율을 계산하였다.

$$\text{겔분율}(\%) = (W_{DTSAP} - W_{DT}) / W_{ISAP} \times 100\% \quad (3)$$

여기서 W_{DTSAP} 는 고흡수성 수지가 담긴 상태로 건조된 티백 무게이고, W_{DT} 는 사전에 측정했던 건조된 티백 자체의 무게이며, W_{ISAP} 는 초기 건조 상태의 고흡수성 수지 무게인 0.1 g이다.

4. 결과 및 고찰

4.1 전분 알데하이드의 제조 공정 및 수율

전분 알데하이드를 비균질 반응과 균질 반응으로 각각 제조했을 때, 제조 공정의 양상이 조금씩 달랐다. 비균질 반응의 경우에는 관능검사 수준에서 평가할 때, 전분의 형태가 그대로 유지되었다. 따라서 전분과 과요오드산나트륨의 반응이 끝난 이후에 슬러리를 쉽게 분리할 수 있었고, 슬러리에 대한 세척 또한 용이하였다.

반응이 끝나고 남아 있는 과요오드산나트륨을 제거하기 위해서는 최소 3회 이상의 증류수 세척이 필수적이었다. 그렇지 않았을 때는 건조 과정에서 잔여 요오드산 염(iodate, IO_3^-)이 전분의 변성을 일으켜서 소재로 사용할 수 없게 되는 경우가 발생하였다 [114]. 또한 증류수 세척 이후에는 마지막으로 메탄올 세척이 필수적이었다. 메탄올을 첨가하지 않은 상태에서 바로 건조를 하게 되면, 슬러리들 내부에 깊숙이 침투한 물로 인해 단단한 결정이 형성되어 쉽게 분쇄가 되지 않으며, 역시 소재로 사용할 수 없게 되는 경우가 발생하였다.

제조된 전분 알데하이드의 수율은 Table 7에 나타냈다. 산화제의 양에 따른 수율의 경향성은 찾을 수 없었으나, 전분 종류에 따른 수율의 차이는 있었다. 특히 감자 전분을 이용한 경우에 전분 알데하이드 슬러리 중의 일부에서 겔화 현상이 나타났고, 슬러리 분리 및 세척에 있어 주의가 필요하였다. 이런 문제점이 낮은 수율의 원인으로 판단되었다. 옥수수 전분과 밀 전분을 이용한 경우에는 전분 알데하이드 수득이 상대적으로 쉬웠으며, 밀 전분을 이용했을 때의 수율이 가장 높았다.

Table 7. The yields of starch aldehydes(n=3).

Sample ID	Yield(%)
TC10	86.0
TC20	85.6
TC30	86.4
TP10	83.5
TP20	84.4
TP30	81.9
TW10	88.5
TW20	93.8
TW30	95.1
MC0	86.8
MC10	35.4
MC20	54.3
MC30	67.1
MP0	81.9
MP10	77.4
MP20	63.0
MP30	46.1
MW0	90.9
MW10	94.2
MW20	93.8
MW30	75.3

균질 반응의 경우에는 공정의 난이도가 크게 상승하였다. 전분을 호화시킨 후에 냉각을 시키면 반투명의 현탁액이 생성된다. 이 현탁액에 산화제를 넣고 16시간 동안 반응을 시키면, 현탁액들은 정도의 차이는 있지만 분홍색 계열의 색이 나타났다. 즉, 과요오드산 이온(periodate, IO_4^-)이 전분의 산화 반응에도 참여하지만, 일부는 요오드산 염의 형태가 되어 전분에 변성을 일으키는 것으로 보인다 [114]. 따라서 잔여 과요오드산 이온을 제거하는 것이 매우 중요한데, 가장 큰 문제는 현탁액에서 과요오드산 이온을 분리하는 것이 매우 어렵다. 비균질 반응에서는 과요오드산 이온 수용액과 전분 슬러리의 상분리가 명확하지만, 균질 반응에서는 서로 뒤섞여 있다. 더욱이 전분과 과요오드산 이온 모두 물에서는 잘 녹지만, 유기 용매에서는 잘 녹지 않는 성질도 같아서 용해도 차이에 의한 분리도 기대하기 어려웠다.

여러 가지 방법을 시도한 후에 가장 최적의 방법으로 결정한 것이 3.2.1에서 상술한 바와 같이 원심분리를 이용하는 것이었다. 분홍색을 띄는 현탁액을 과량의 메탄올에 붓고 원심분리를 통해 흰색의 침전물을 모두 수득하였다. 이 수득물에는 전분 알데하이드와 석출된 과요오드산나트륨이 혼재되어 있는데, 이것에 대하여 짧은 시간의 증류수 세척을 함으로써 전분 알데하이드의 용해 손실은 최소화하고, 상대적으로 용해 속도가 빠른 과요오드산나트륨만 용해되도록 유도하였다. 이것을 다시 원심분리하고, 이후는 메탄올 처리와 증류수 처리를 반복적으로 시행하였다.

최종적으로는 비균질 반응과 동일하게 백색의 분말을 수득하였다. 다만 Table 7에 나타난 것처럼 수율을 평가했을 때, 비균질 반응의 생성물과 다르게 균질 반응에서는 수율의 감소가 불가피하였다. 특히 옥수수 전분을 사용한 경우에 MC10과 MC20에서 수율의 급격한 감소가 나타났

으며, 산화제의 함량이 증가함에 따라 수율이 증가하는 경향성을 보였다. 이는 호화 과정을 거친 옥수수 전분이 원래 전분과 비교하여 용해도가 크게 상승했기 때문으로 생각되었다. 그로 인해 산화제의 양이 적을 때는 알데하이드기로 치환되지 못한 일부 전분이 과요오드산 이온과 함께 세척 과정에서 손실된 것으로 판단되었다.

감자 전분과 밀 전분을 사용한 경우에는 옥수수 전분을 사용한 결과와 다르게 산화제의 함량이 증가함에 따라 수율이 감소하였다. 감자 전분은 산화제의 양이 증가할수록 수율이 급격하게 떨어지는 단점이 있었으나, 밀 전분은 비균질 반응과 균질 반응에서의 수율 차이가 상대적으로 적었다. 따라서 밀 전분은 산화를 통한 전분 알데하이드 제조에 있어서 가장 이상적인 재료임을 확인할 수 있었다.

4.2 전분 알데하이드의 구조 및 성질

4.2.1 전분 알데하이드의 구조 특성

4.2.1.1 적외선 분광분석

일반 전분(TC0, TP0, TW0), 호화된 전분(MC0, MP0, MW0), 전분 알데하이드의 적외선 분광 스펙트럼을 Figure 8과 9에 제시하였다. 일반 전분 및 호화된 전분의 스펙트럼을 보면, 수소 결합을 형성하는 수산기로 인해 $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ 에서 강하고 넓은 피크가 나타났다 [115]. $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 피크를 자세히 살펴보면, 1156, 1081, 1018 및 929 cm^{-1} 에서 각각의 피크 강도는 다르지만, 충분히 식별할 수 있는 피크들이 등장하는데, 이것은 전분을 포함하여 다당류가 갖고 있는 C-O 결합을 확인시켜 주는 피크이다. 특히 1081 cm^{-1} 와 1018 cm^{-1} 에서 등장하는 피크는 전분의 무수글루코오스 고리와 관련된 C-O 신축(stretching)의 특성이었다. 1645 cm^{-1} 의 피크는 전분 내에 강하게 결합 및 흡수된 형태의 물을 보여주는 굴곡이다. 2930 및 2890 cm^{-1} 에서의 밴드는 C-H 신축을 보여주고 있다 [116, 117].

비균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드는 적외선 분광 스펙트럼에서 현저한 변화가 나타났는데, 알데하이드기의 C=O 진동(vibration)과 관련하여 1732 cm^{-1} 에서 작은 피크가 새롭게 나타났다 [25, 118]. 또한 Figure 10에서 나타낸 것과 같이, 1315 cm^{-1} 에서는 조금 더 강한 C-O 피크가 새롭게 등장하였다. 과요오드산나트륨의 함량에 따른 전분 피크의 변화를 조금 더 자세히 살펴보면, 새롭게 등장하는 1315 cm^{-1} C-O 피크의 강도는 점점 강해졌지만, 1156과 1081 cm^{-1} 에서의 피크 강도는

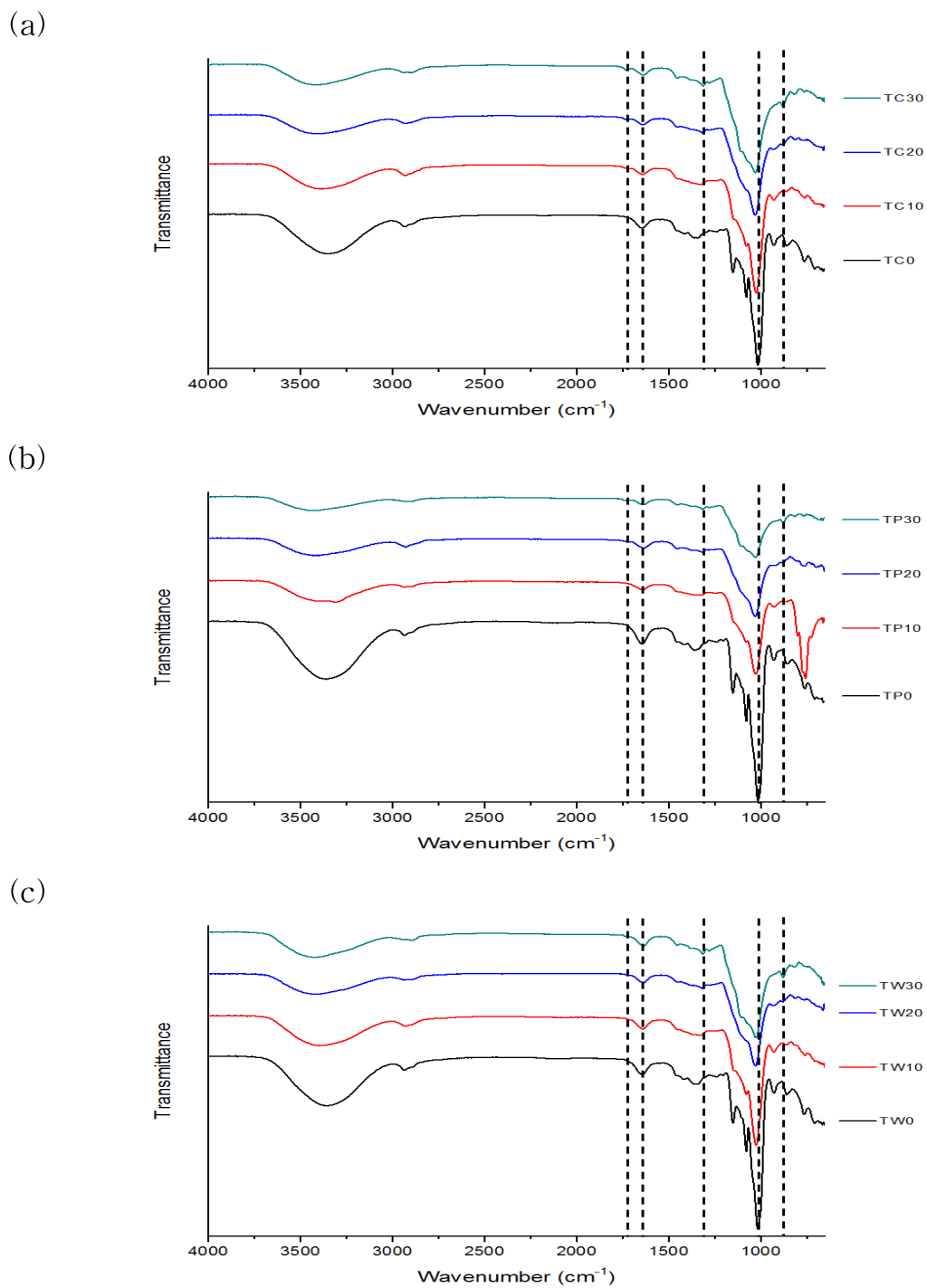


Figure 8. The FT-IR spectra of starch and starch aldehydes; (a) TC series, (b) TP series, and (c) TW series.(The dashed lines indicate 1732, 1645, 1315, 1018 and 875 cm^{-1} , respectively.)

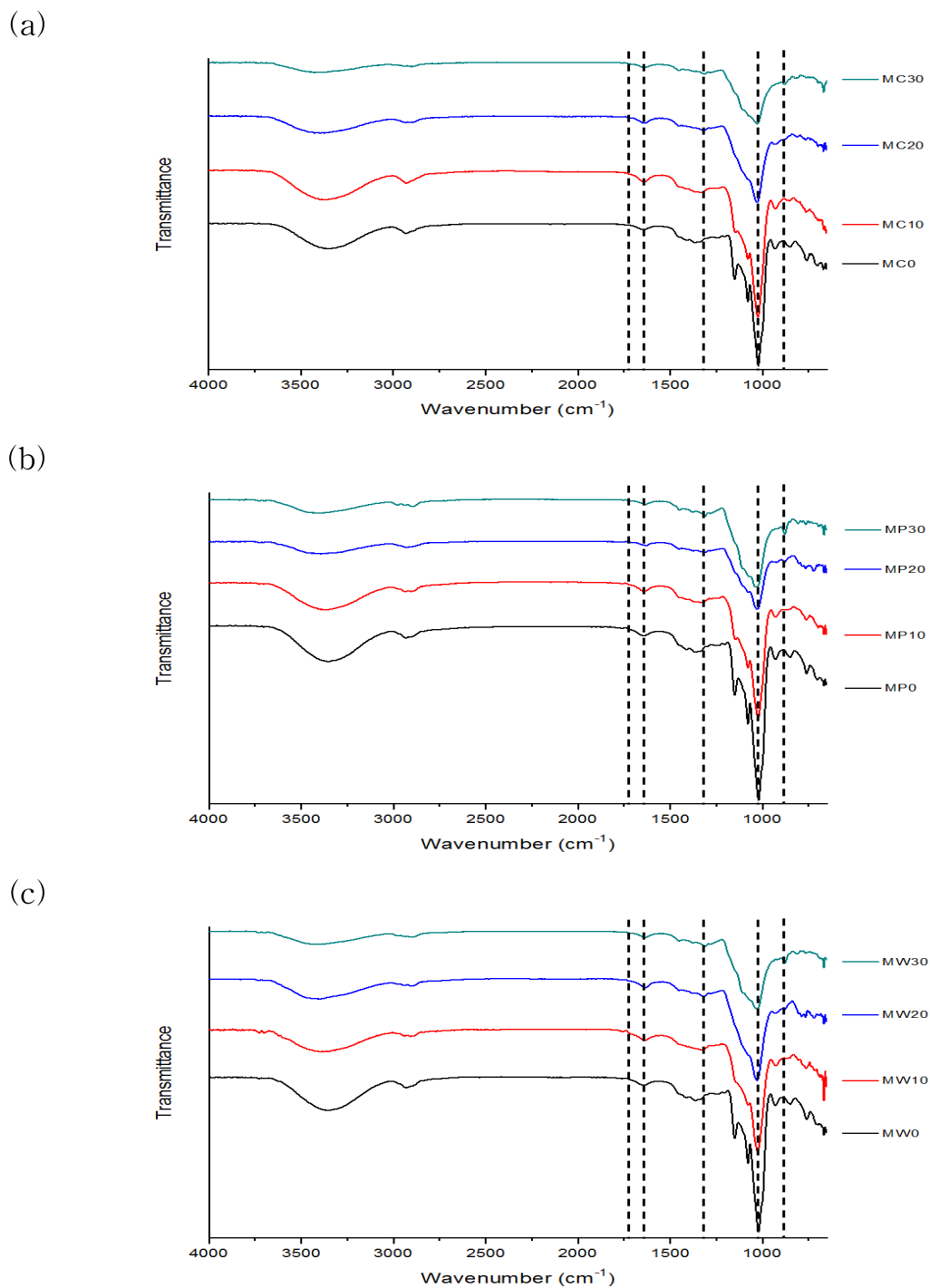


Figure 9. The FT-IR spectra of starch and starch aldehydes; (a) MC series, (b) MP series, and (c) MW series.(The dashed lines indicate 1732, 1645, 1315, 1018 and 875 cm⁻¹, respectively.)

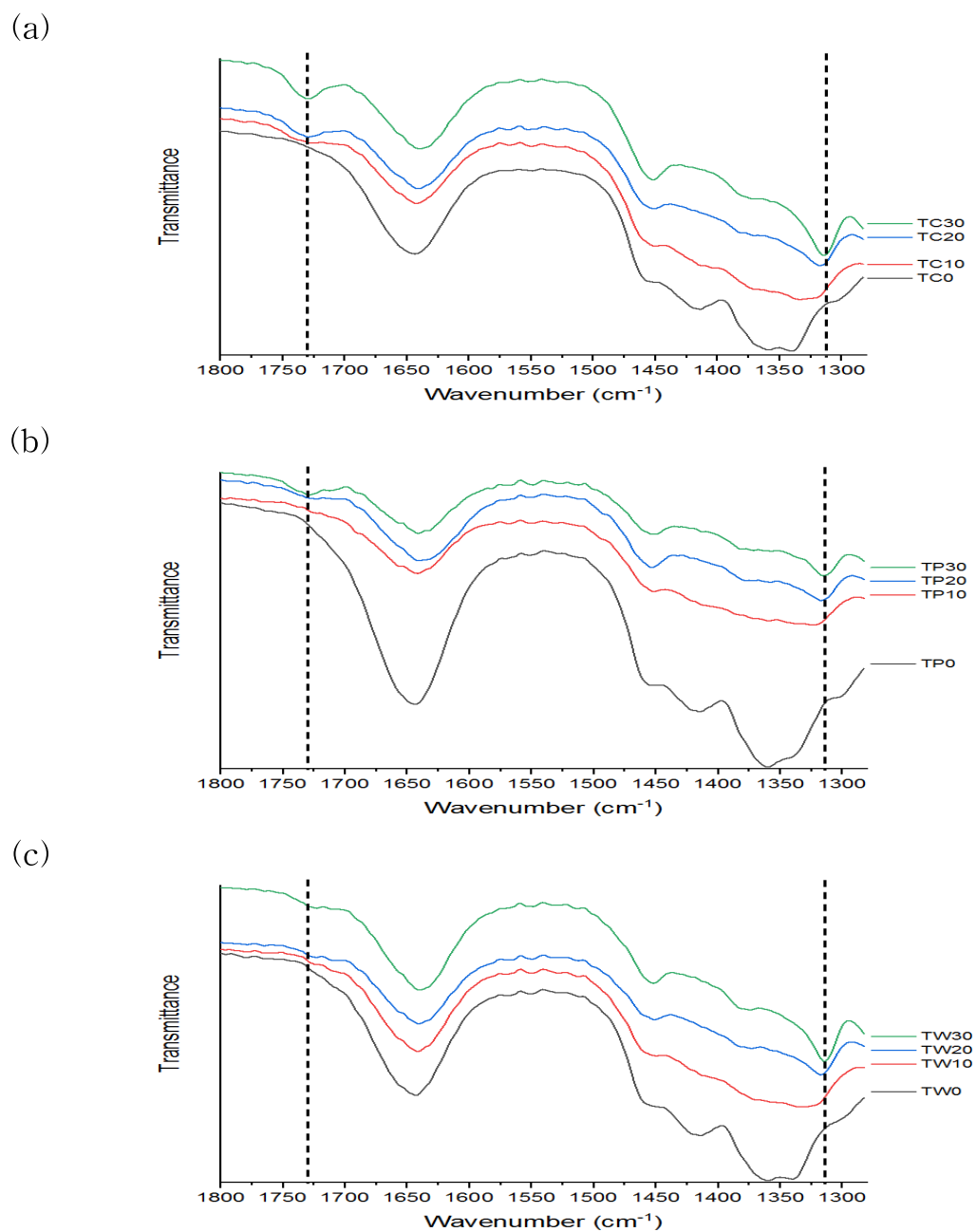


Figure 10. The FT-IR spectra of starch and starch aldehydes in a range of 1800–1300 cm^{-1} wavenumber; (a) TC series, (b) TP series, and (c) TW series. (The dashed lines indicate 1732 and 1315 cm^{-1} , respectively.)

점점 약화되었다. 다시 말하면, 전분의 지문 영역(fingerprint region)으로 일컬어지는 1156, 1081, 1018 cm^{-1} 에서의 3개 C-O 결합 피크가 점차적으로 약해지고, 마치 넓은 1개의 피크처럼 변화되는 현상이었다. 즉, 과요오드산 이온이 무수글루코오스 고리의 C-2와 C-3 결합을 깨뜨리고, 이어서 C-2와 C-3 위치에 있던 수산기가 알데하이드기로 치환되는 과정과 상응하는 결과였다 [105, 119]. 또한 929 cm^{-1} 의 고유 전분 피크는 약화되고, 875 cm^{-1} 에서 전분 알데하이드와 관련된 새로운 피크가 등장하는데, 이것은 치환된 알데하이드기의 일부가 아직 개질되지 않은 인접 무수글루코오스의 수산기와 헤미아세탈 결합을 형성한다고 추측할 수 있었다 [120].

균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드의 적외선 분광 스펙트럼은 비균질 반응으로 제조된 것의 스펙트럼과 유사하였지만, 약간의 차이가 있었다. 그 차이는 Figure 11에서 파악할 수 있는데, 비균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드는 1732 cm^{-1} 에서만 C=O 피크가 나타났지만, 균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드는 일부 시료에서 1760 cm^{-1} 의 피크가 나타났다. 또한 스펙트럼 형태를 자세히 살펴보면, 마치 변곡점을 보는 것처럼, 원래 1732 cm^{-1} 위치에 C=O 피크가 있었던 것 같은 형태를 보였다. 즉, 균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드는 산화 과정에서 인접한 무수글루코오스 고리의 수산기와 더욱 활발하게 반응하여 헤미아세탈 결합을 형성시키고, C=O 피크의 위치가 이동하는 것으로 판단하였다. C-O 결합과 관련된 1315 cm^{-1} 의 피크는 비균질 반응으로 제조된 것의 스펙트럼과 동일하였다. 그 외에 전분의 종류에 따른 스펙트럼 피크의 유의미한 차이나 규칙성은 반응의 형태와 무관하게 발견할 수 없었다.

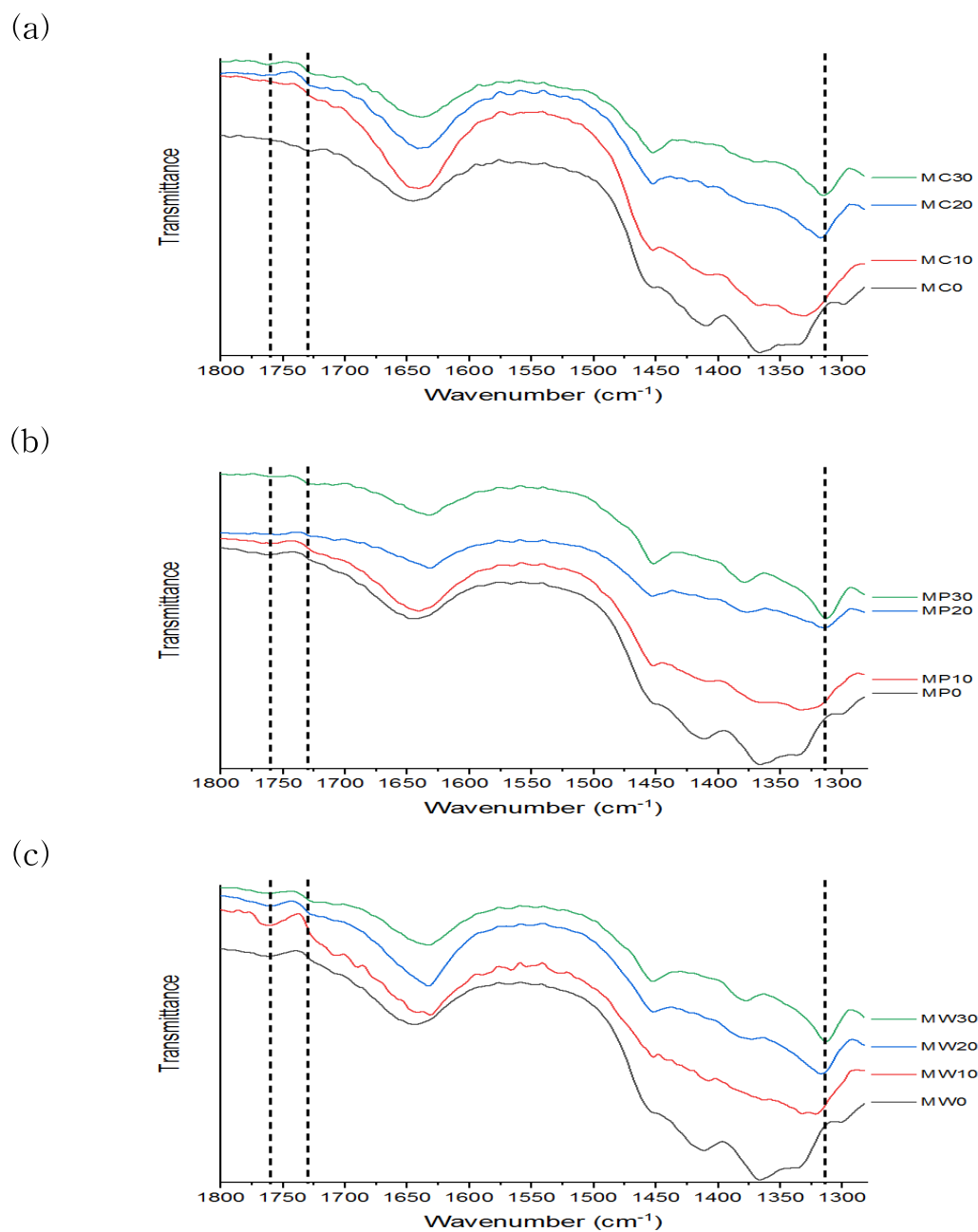


Figure 11. The FT-IR spectra of starch and starch aldehydes in a range of 1800-1300 cm⁻¹ wavenumber; (a) MC series, (b) MP series, and (c) MW series. (The dashed lines indicate 1760, 1732, and 1315 cm⁻¹, respectively.)

4.2.1.2 X선 광전자 분광분석

X선 광전자 분광분석은 재료 표면의 원소 변화를 측정할 수 있는 방법이다. 본 분석에서는 호화된 전분 및 균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드에서 탄소를 중심으로 화학적 결합이 어떻게 변화하는지를 확인할 필요가 있었다. Figure 12를 통해 탄소 원소(C1s)와 관련된 피크를 집중적으로 분석한 결과, C-C(탄화수소, C1s A) 결합이 나타나는 284.5 eV 부터 289 eV까지의 결합 에너지는 전분이 전분 알데하이드로 개질됨에 따라 크게 변화하였다. 전분과 전분 알데하이드의 deconvolution 피크를 보면, 전분 알데하이드의 C-C 결합 피크 강도는 원래 전분보다 더 증가하는 것이 확인되었다. 반면에 286.1 eV에서의 C-O(알코올, C1s B) 결합 피크 강도는 원래 전분보다 감소하였다. 또한 전분 알데하이드의 287.3 eV에서의 C-C=O(카르보닐, C1s C) 결합 피크 강도는 원래 전분보다 증가하였다. 이러한 사실들을 종합하면, 과요오드산나트륨에 의한 산화 과정에서 C-2와 C-3의 결합이 끊어지고 수산기가 알데하이드기로 치환되면서, C-O 결합이 C-C=O 결합으로 바뀐다는 것을 확인할 수 있었다 [113].

Table 8은 Figure 12로부터 얻은 피크의 넓이를 계산함으로써, 탄소와 관련된 화학적 결합의 종류가 정량적으로 어떻게 분포되는지 보여주고 있다. 피크 강도를 통해 해석된 것과 마찬가지로, 전분이 전분 알데하이드로 개질되면서 C-C 결합과 C-C=O 결합은 크게 증가하였지만, C-O 결합은 감소된 것을 확인하였다. 그런데 MP20은 피크 넓이의 변화와 더불어 다른 시료에서 볼 수 없는 피크의 이동이 나타났다.

일반적으로 X선 광전자 분광분석에서 피크의 이동은 원소가 산화된 상태이거나, 재료에 국부적으로 화학적, 물리적 환경이 변화되면서 발생하는 것으로 알려져 있다 [121]. 그런데 여기서 일컫는 산화는 금속 원소

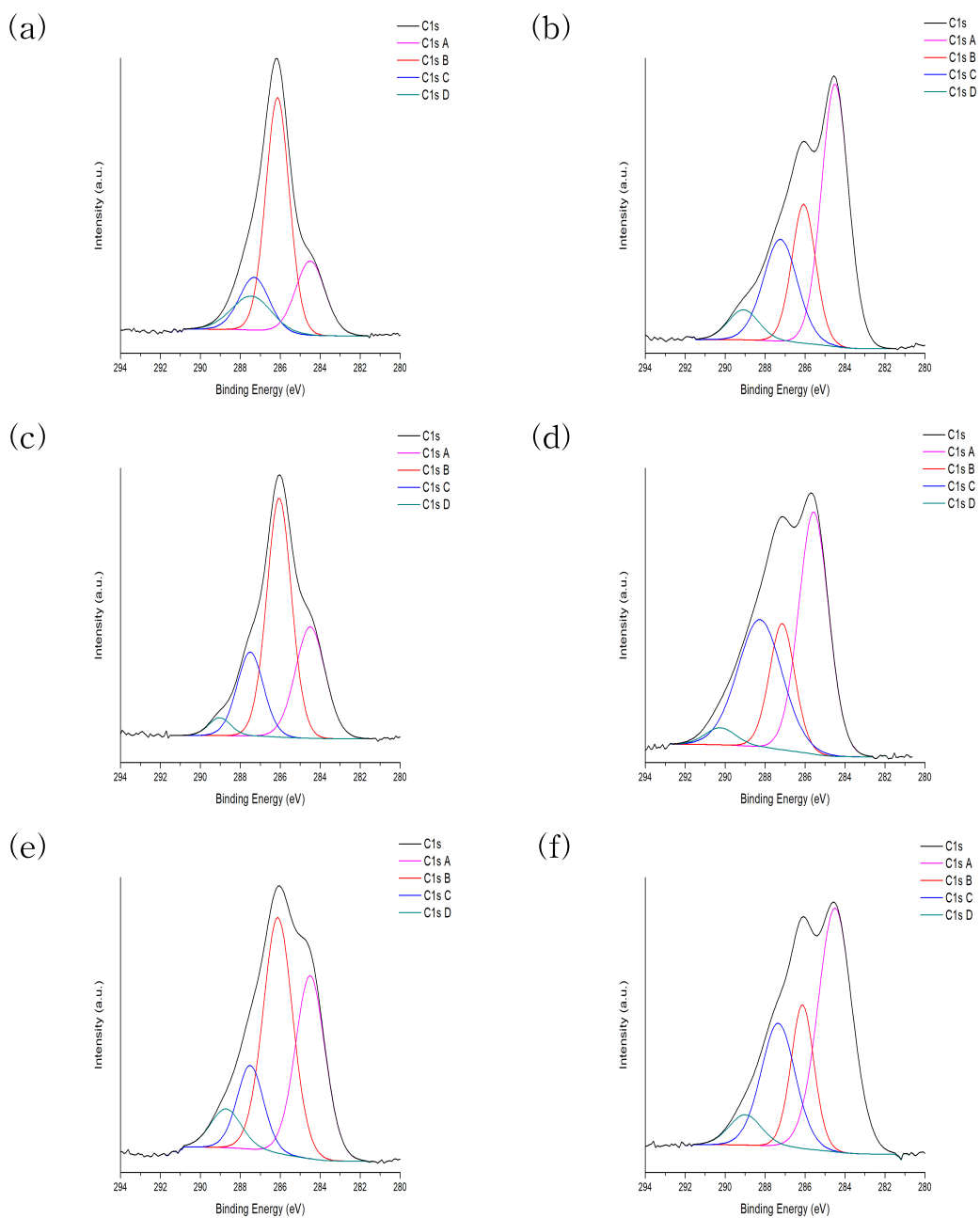


Figure 12. The XPS spectra of starch and starch aldehydes; (a) MC0, (b) MC20, (c) MP0, (d) MP20, (e) MW0, and (f) MW20.

Table 8. The relative concentrations of C in starch and starch aldehydes with different binding modes.

Sample ID	C1s A 284.5 eV C-C(At%)	C1s B 286.1 eV C-O(At%)	C1s C 287.3 eV C-C=O(At%)	C1s D 289.0 eV O=C-O(At%)
MC0	20.67	51.87	14.8	12.65*
MC20	48.12	22.29	23.37	6.22
MP0	28.1	49.87	18.71	3.33
MP20	43.58	19.35*	33.95*	3.12*
MW0	34.55	43.95	14.01	7.49
MW20	49.48	19.68	24.99	5.85

*: Peak shift occurs more than 0.3 eV.

와 산소가 결합한 TiO_2 , SnO_2 등을 가리킨다. 따라서 본 실험에서 제조한 시료와는 성격이 다르기 때문에, 다른 원인을 찾아보았다. X선 광전자 분광분석에 사용된 전분 알데하이드들은 균질 반응으로 제조된 것들이며, 앞서 4.1을 통해 공정 간에 과요오드산 이온이 일으키는 부반응을 상술하였다. 즉, 충분히 세척을 하였음에도 불구하고, 미량의 과요오드산 이온들이 국부적인 환경을 변화시켜서 구조 분석에 영향을 미쳤을 것이라고 추정하였다.

C1s D 피크인 O=C-O(에스테르) 결합은 매우 작은 함량으로 분석되었다. 인접한 결합 에너지 영역에 더 강한 C1s C 피크가 존재하기 때문에, 경우에 따라서는 피크 deconvolution에서 제외하여도 무방할 정도였다. MC0에서 상대적으로 큰 강도와 더불어 피크 이동이 나타난 C1s D가 존재하나, C1s C와 거의 겹치기 때문에 실질적으로는 MP0와 MW0 수준의 에스테르 결합이 있을 것으로 추정하였다. MP20에서도 C1s D 피크의 이동이 크게 나타났는데, 상술한 바와 같이 C1s D가 없거나 국부적인 환경 변화의 결과로 추정하였다.

4.2.1.3 핵자기공명 분광분석

전분 및 전분 알데하이드의 핵자기공명 분광분석 결과는 Figure 13과 같이 나타냈다. MW0는 호화 과정이 있었지만, 화학 구조는 크게 변화하지 않았으며, 원래 전분이 가져야 할 고유의 피크들이 모두 나타나는 것으로 확인되었다 [59, 67]. 무수글루코오스 고리에 위치한 모든 탄소들의 주요 피크 위치는 다음과 같았다. C-1은 102.94 ppm에서 나타났고, C-4는 83.232 ppm에서 나타났다. 스펙트럼에서 가장 큰 강도로 나타나는 72.054 ppm의 피크는 C-2, C-3, C-5를 가리키며, C-6는 59.406 ppm에서 나타났다.

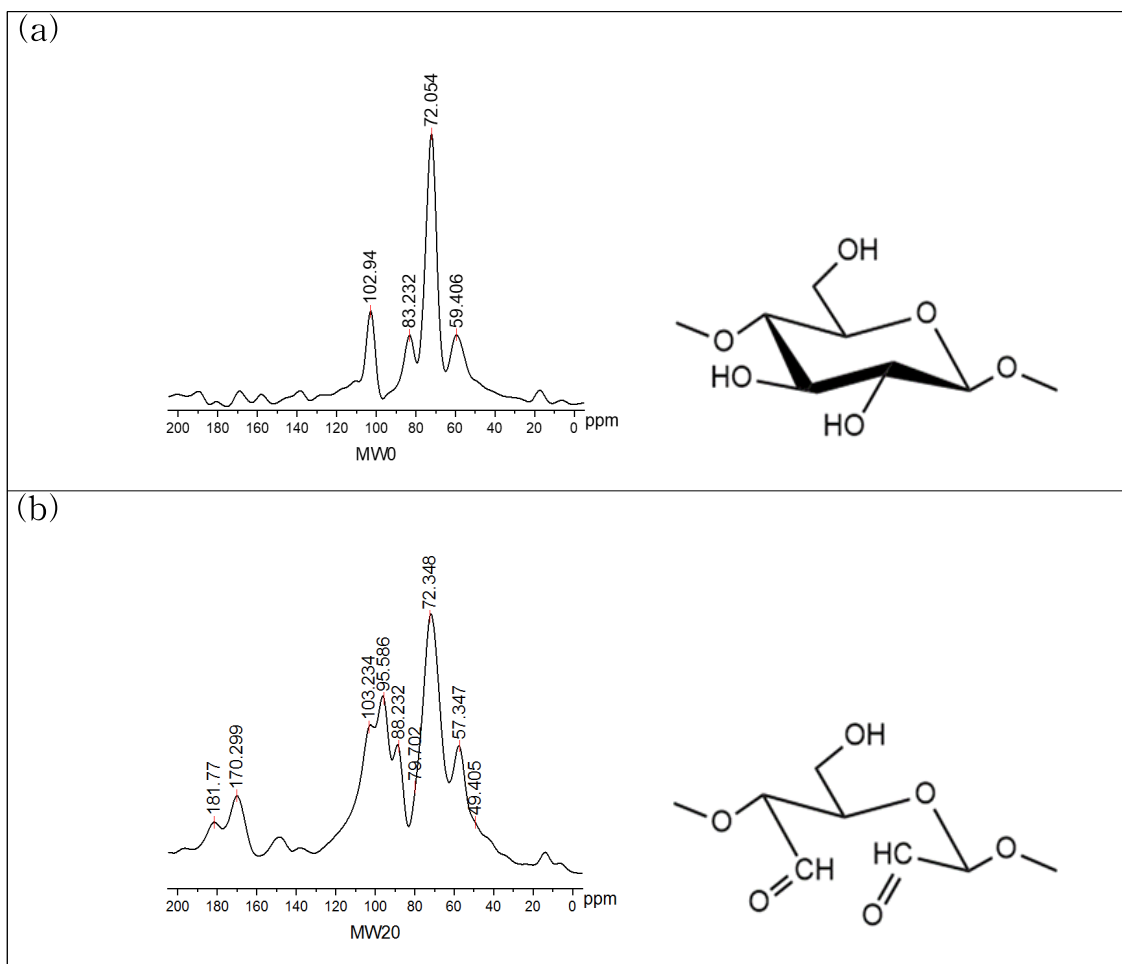


Figure 13. The ^{13}C solid NMR spectra and chemical structures; (a) MW0 and (b) MW20.

MW20은 비균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드를 분석한 기존 연구와 비교했을 때, 공통점과 차이점이 모두 나타났다. 기존 연구에서는 전분의 결과와 비교하여 피크들의 downfield shift가 일어났고, 167.1 ppm에서 C=O 카르보닐의 피크가 존재하는 것으로 알데하이드 개질이 되었음을 확인하였다 [101]. MW20의 피크를 upfield에서 downfield 방향으로 분석하면, 먼저 57.347 ppm에서 C-6 피크가 나타났다. MW0의 피크와 비교했을 때는 upfield shift가 나타났으며, 조금 더 날카로운 형태로 바뀌었다. C-2, C-3, C-5에 해당하는 72.348 ppm에서의 피크는 MW0 피크와 비교했을 때, 약간의 downfield shift와 더불어 조금 더 넓어진 형태였다. 가장 극적인 변화는 C-1과 C-4 피크에 있었다. 비균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드를 분석한 기존 연구에서는 약간의 피크 이동만 나타났지만, MW20에서는 전혀 다른 결과를 보여주었다. Upfield에서 downfield 방향으로 보았을 때, 88.232, 95.586, 103.234 ppm에서 각각 피크가 나타났다.

이러한 현상을 해석하기 위해 선행 연구를 참고하였다. 전분 알데하이드를 키토산과 결합시킨 사례를 보면, 전분 알데하이드의 ^{13}C 핵자기공명 분광분석 스펙트럼은 세 개의 피크가 85-89, 93, 99 ppm에서 나타나는데 [29], 99 ppm의 피크는 전분에서도 존재하는 C-1의 피크로 판단할 수 있었다. 연구진들은 새롭게 등장한 85-89, 93 ppm의 피크를 각각 헤미아세탈 형태의 C-2와 C-3를 가리키는 것으로 판단했고, 본 연구의 결과와 비교하였을 때는 피크 위치에 있어서 매우 유사하였다. 다만 피크 모양에 있어서는 선행 연구의 세 피크는 각각 단독의 피크로 존재했다면, 본 연구의 피크는 세 개가 합쳐져서 하나의 큰 피크처럼 나타났다는 것이 차이였다.

다른 사례로는 이당류인 수크로오스(sucrose)의 수산기를 알데하이드

기로 치환시킨 연구를 참고하였다 [122]. 이 연구에서는 산화된 수크로오스에 대하여 ^1H 핵자기공명 분광분석을 시도하였는데, 3.5-3.9 ppm에서는 날카로운 여러 피크들이 모여서 하나의 영역을 형성하였고, 4.5-4.7 ppm과 8.1 ppm에서는 매우 날카로운 단일 피크가 형성되었다. 수크로오스 알데하이드나 MW20 모두 물에 대한 용해성이 좋으며, 수크로오스 알데하이드의 주요 피크 위치를 MW20에 환산하였을 때, 거의 위치가 일치한다는 점에서 피크 분석의 유사성이 있다고 판단하였다.

선행 연구와 MW20의 스펙트럼을 종합하면, 다음과 같은 구조 변화를 예상할 수 있었다. MW20은 호화 과정을 거쳤기 때문에, 과요오드산 이온이 수산기의 알데하이드기 치환과 더불어 인접한 무수글루코오스 고리와 글리코사이드 결합도 잘 끊는 것으로 추측된다. 글리코사이드 결합이 끊어진 상태에서 알데하이드기는 인접한 수산기와 자가 결합을 할 수 있는 가능성도 더욱 커진다고 볼 수 있다. 따라서 88.232, 95.586 ppm에서는 헤미아세탈 결합을 반증하는 피크가 나타났으며, 103.234 ppm에서는 C-1 피크가 나타난 것으로 판단하였다.

마지막으로 MW20은 170.299, 181.77 ppm에서 피크가 검출되었는데, 이것은 알데하이드기 치환에 의한 C=O 카르보닐 피크로 판단되며, 기존의 비균질 반응으로 전분을 산화시킨 연구 및 수크로오스를 산화시킨 연구의 결과 모두와 상응하였다.

4.2.1.4 주사전자현미경 분석

Figure 14는 일반 전분과 비균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드, Figure 15는 호화된 전분과 균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드의 표면을 주사전자현미경으로 관찰하여 얻은 사진이다. Figure 14를 살펴보

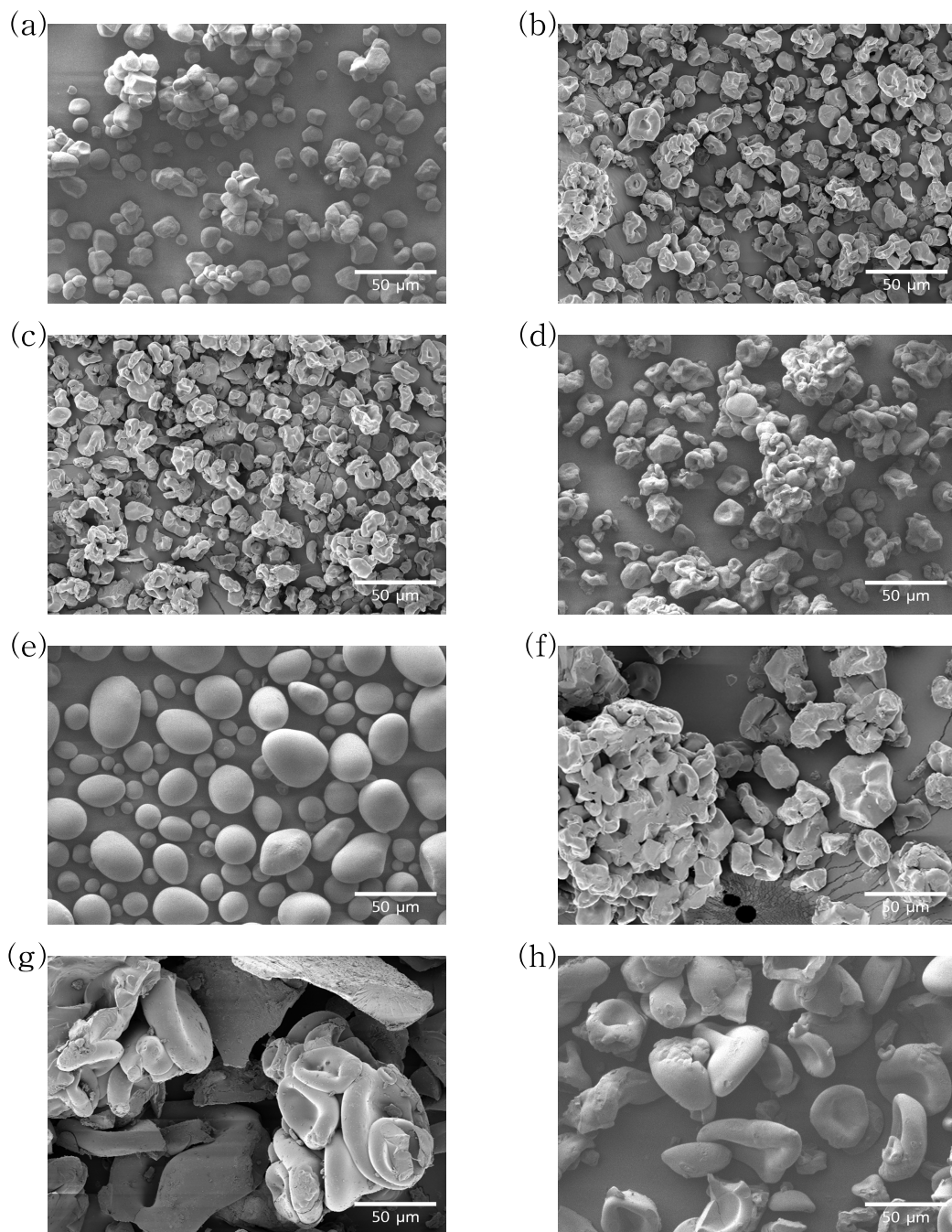


Figure 14. The FE-SEM images of starch and starch aldehydes($\times 1000$, scale bar: 50 μm); (a) TC0, (b) TC10, (c) TC20, (d) TC30, (e) TP0, (f) TP10, (g) TP20, (h) TP30, (i) TW0, (j) TW10, (k) TW20, and (l) TW30.

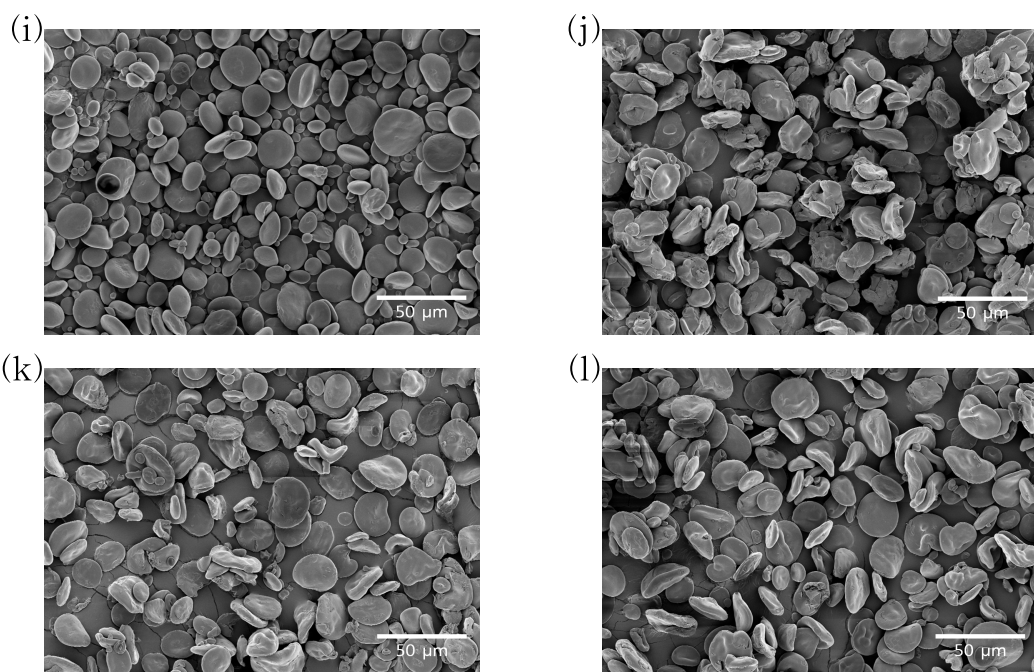


Figure 14. (continued).

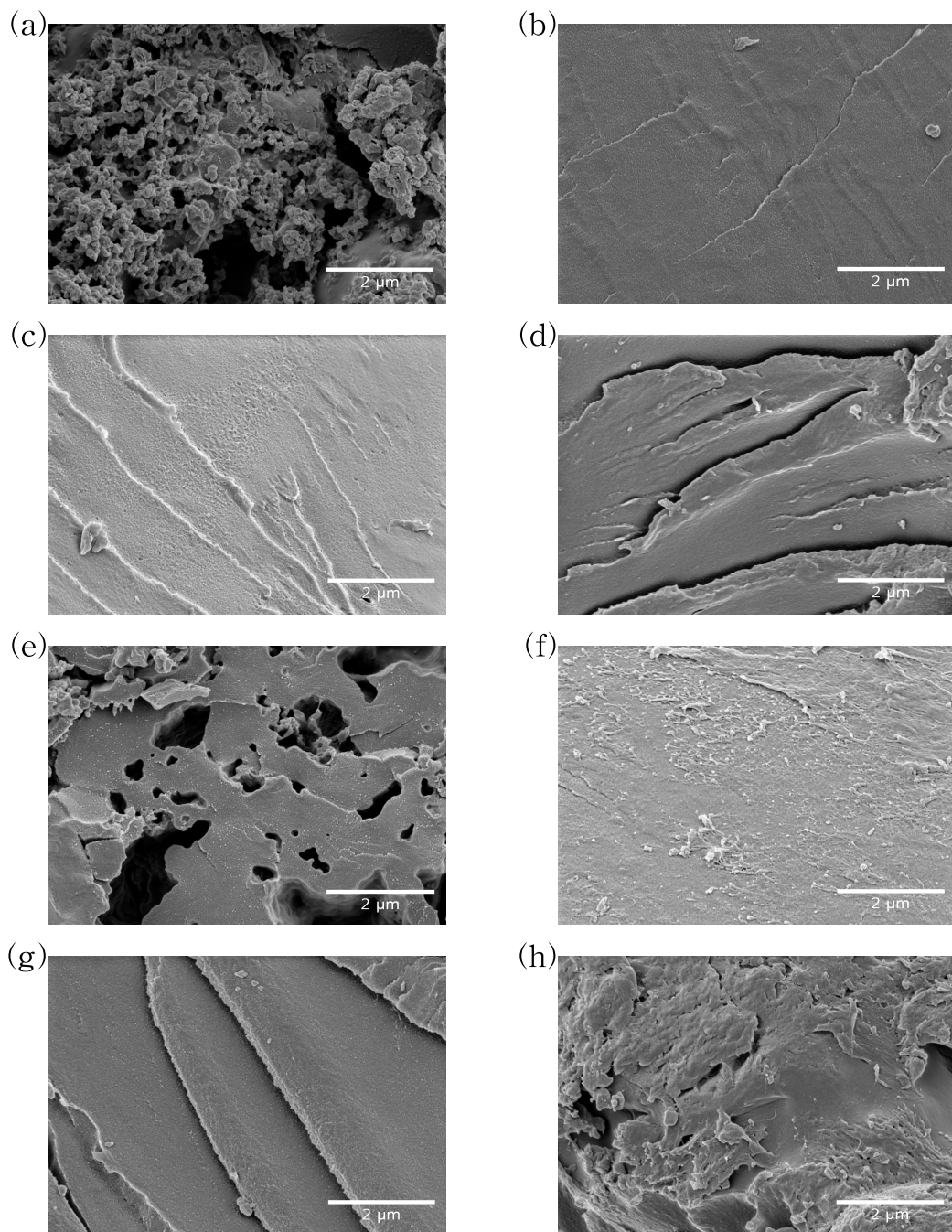


Figure 15. The FE-SEM images of starch and starch aldehydes($\times 40000$, scale bar: $2 \mu\text{m}$); (a) MC0, (b) MC10, (c) MC20, (d) MC30, (e) MP0, (f) MP10, (g) MP20, (h) MP30, (i) MW0, (j) MW10, (k) MW20, and (l) MW30.

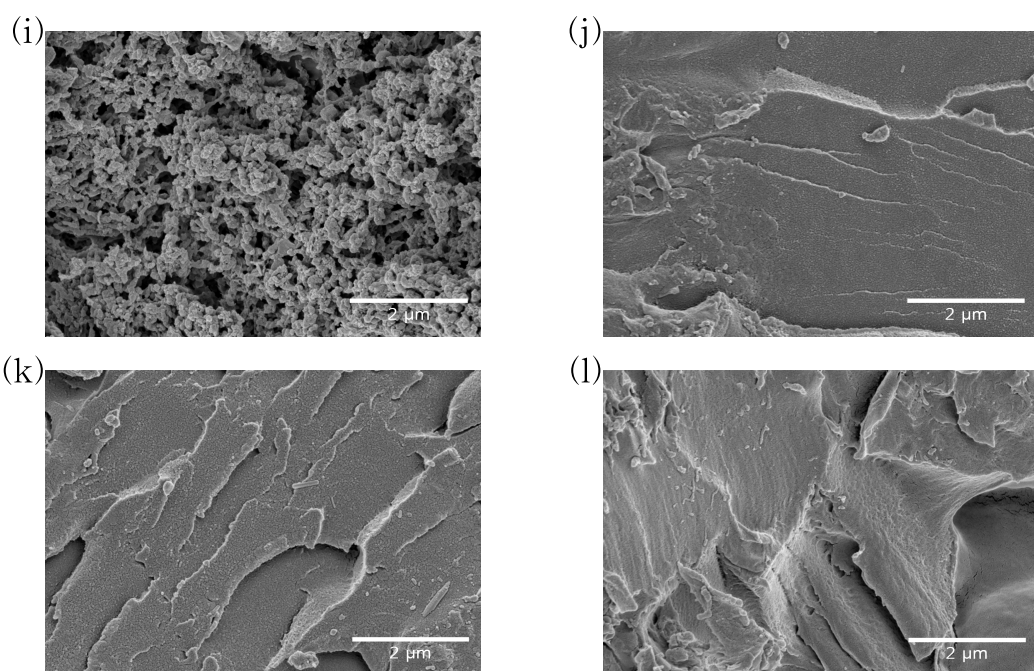


Figure 15. (continued).

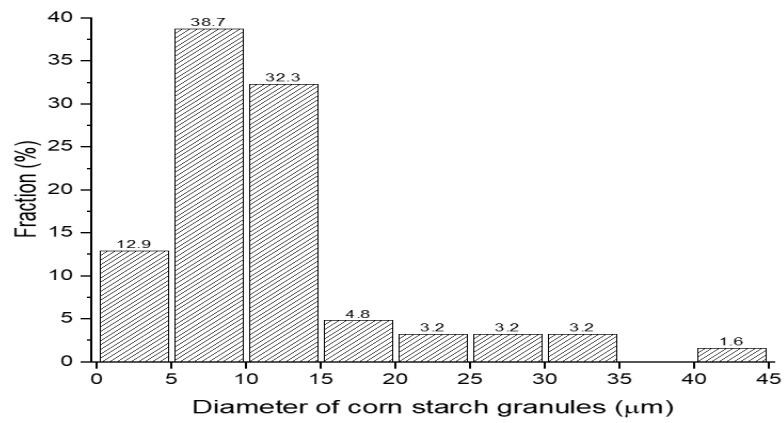
면, 옥수수 전분인 TC0은 둥글거나 또는 각진 형태의 입자, 감자 전분인 TP0은 구형 또는 타원형의 큰 입자, 밀 전분인 TW0은 도넛 또는 원판 형태의 입자 모양을 갖고 있다. 전분의 종류와 무관하게 입자의 표면은 매우 매끄러운 모습이었다.

전분의 종류에 따라 입자들의 크기가 달라졌는데, 이것을 정량적으로 파악하기 위해 ImageJ 프로그램을 사용하였다. ImageJ에 주사전자현미경으로부터 얻은 이미지를 입력하여, 원형으로 표시되는 입자들의 이미지를 따로 추출하였고, 추출된 이미지로부터 원의 넓이를 계산함으로써 입자의 지름을 구할 수 있었다. Figure 16을 보면, 옥수수 전분은 5-15 μm 범위에서 전체 입자의 약 70%가 분포하였고, 크기가 큰 입자는 많지 않았다. 감자 전분은 5-15 μm 범위에서 전체 입자의 약 50%가 분포하였고, 크기가 큰 입자 또한 다른 전분에 비해 많았다. 밀 전분은 5-15 μm 범위에서 전체 입자의 약 60%가 분포하였고, 옥수수 전분보다는 크기가 큰 입자가 많았다. 따라서 전분 입자의 크기는 감자, 밀, 옥수수 순임을 도출하였다.

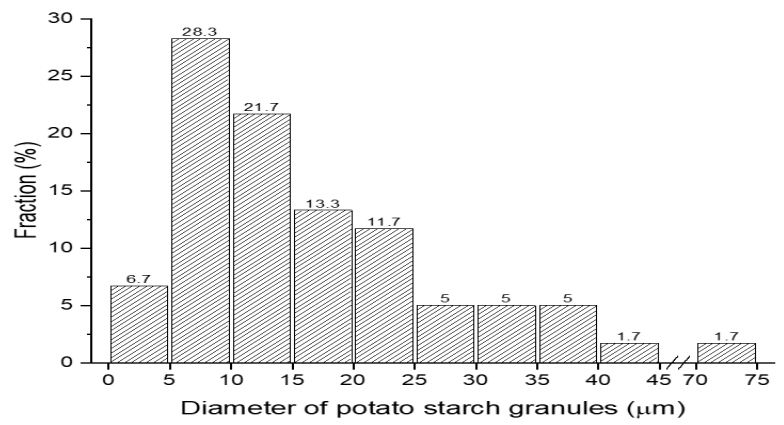
산화제의 첨가는 입자의 모양에 뚜렷한 변화를 가져왔다. 전분의 종류는 다르더라도, 전분들은 산화 과정을 거치면서 모두 입자 모양이 일관되게 변형되었다. 원래 가지고 있던 각이 지고, 둥글고, 원판 형태였던 모습에서 표면에 조금씩 굴곡이 지거나, 폭 파인 형태의 모습을 보이기도 하였다. 산화제의 함량이 증가함에 따라, 산화에 의해 글리코사이드 결합이 끊어지면서 입자 표면이 고르지 못하게 되므로, 입자에 구덩이가 생기거나 상당히 주름진 모습으로 변형되었다 [119, 123].

전분 알데하이드의 입자는 확연하게 lima bean 또는 헤모글로빈과 같은 형태를 보여 주었고, 전분 입자의 내부가 쉽게 부식되었음을 예측할 수 있었다. 이전의 연구에 따르면, 전분의 비결정 영역은 주로 전분 입자

(a)



(b)



(c)

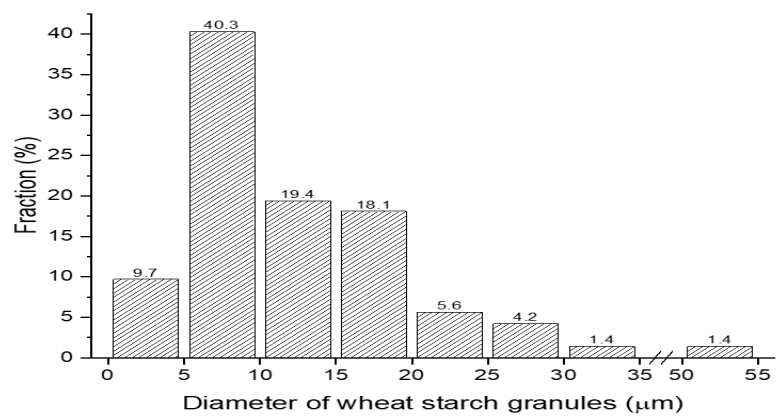


Figure 16. The diameter distribution of starch granules; (a) corn starch, (b) potato starch, and (c) wheat starch.

내에 위치하며, 결정 영역은 주로 외부에 존재한다 [124]. 따라서 lima bean 또는 헤모글로빈과 같은 전분 알데하이드의 입자 형상은 과요오드 산 이온에 의한 산화가 결정 영역보다 비결정 영역에서 더 발생하기 쉽다는 것을 나타냈다. 또한 산화제를 많이 첨가한 TC30, TP30, TW30 시료는 일부 전분 알데하이드 입자들이 응집되는 현상이 발생하여, 입자의 크기가 원래 전분보다 더 커지는 모습도 나타났다. 이러한 응집은 산화제에 의해 강력한 해중합(depolymerization)이 발생하여 입자 사이의 상호 작용이 증가한 결과로 볼 수 있었다 [119, 123].

균질 반응으로 제조된 시료들은 호화 과정을 거쳤기 때문에, 산화제 첨가 여부와 관계없이 표면의 형태가 모두 급격하게 변화되었다. 비균질 반응으로 제조된 시료들과 비교하였을 때, 입자의 전반적인 크기가 매우 크게 증가하였다. 1차적으로는 호화를 통해 결정성이 약화되면서, 사슬들의 응집이 발생하는 것으로 판단되며, 2차적으로는 생성물 수득에 있어서 분쇄 능력에 한계가 있었기 때문이었다. 따라서 표면 형태의 변화를 정확하게 분석하기 위해 40000배로 확대하여 관찰을 시행하였다.

Figure 15를 통해, 균질 반응으로 제조된 시료 또한 표면 차이가 유의미하게 발생함을 확인할 수 있었다. 산화제 처리를 하지 않은 경우에는 아주 작은 입자들이 매우 밀집하여 응집된 모습을 나타내었으며, 매끄러운 표면과 굴곡진 표면이 공존하는 모습이였다. 또한 응집된 입자들의 사이사이에 공극이 많은 것도 확인되었다. 반면에 전분 알데하이드의 경우에는 마치 평면을 구성하는 것처럼 표면 형태가 나타났다. 특히 산화제의 양이 증가할 때, 표면의 굴곡이 더욱 심해지는 양상이었다. 즉, 호화된 전분들은 결정 영역과 비결정 영역의 구분이 약해진 채로 뒤엉켜 있는 상황이고, 추가로 산화제에 의한 해중합이 겹치면서 매우 큰 응집이 일어나 평면 형태를 이루는 것으로 판단되었다. 이러한 응집에는 알

데하이드기와 인접한 수산기와의 자가 결합 또한 영향이 있을 것이라고 판단되었다. 균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드에서는 전분의 종류에 따른 형태학적 차이가 사실상 거의 없는 것으로 나타났다.

4.2.2 전분 알데하이드의 치환도와 점도의 분석

4.2.2.1 전분 알데하이드의 치환도 계산

산·염기 적정 및 식 (1)을 통해 얻은 %값의 알데하이드 함량은 100개의 AGU에 있는 카르보닐기 수를 정량한 것이다 [119]. 따라서 치환도의 관점에서 AGU 하나 당, 수산기가 얼마나 알데하이드기로 치환되었는지를 알기 위해 환산 과정을 거쳤으며, 그 결과는 Table 9에 나타내었다. Table 9로부터 공정의 종류, 전분의 종류와 관계없이 과요오드산나트륨의 함량이 증가함에 따라 전분 알데하이드의 치환도 또한 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 산화제가 10.69 g이 첨가된 경우에는 치환도가 조금 증가하고, 21.38 g이 첨가될 때에 치환도가 급격하게 증가하며, 32.07 g이 첨가될 때에 조금 더 증가하여 실질적인 최대값에 도달하는 것으로 나타났다.

같은 양의 산화제를 첨가했다라도 전분의 종류에 따라 치환도는 조금씩 달라졌는데, 그 원인을 파악하기 위해 전분의 아밀로오스 함량을 분석할 필요가 있었다. 문헌을 통해 확인된 전분의 아밀로오스 함량은 옥수수 20-28%, 감자가 19-38%, 밀이 17-34%로써 편차가 매우 컸기 때문에 [125-128], 아이오딘-아이오딘화칼륨 용액을 이용한 비색정량을 직접 시도하였다. 비색정량을 통해 계산된 전분의 흡광도는 Figure 17에 나타냈으며, 감자 전분의 아밀로오스 함량이 많고, 옥수수 전분과 밀 전분의 아밀로오스 함량이 비슷한 수준임을 확인하였다.

Table 9. The DS of starch aldehydes(mean±SD, n=5).

Sample ID	Aldehyde content (%)	DS (max=2)	Sample ID	Aldehyde content (%)	DS (max=2)
TC10	23.3±0.7	0.47±0.01	MC10	29.2±1.0	0.58±0.02
TC20	62.0±0.7	1.24±0.01	MC20	64.1±1.3	1.28±0.03
TC30	88.3±0.8	1.77±0.02	MC30	82.1±1.7	1.64±0.03
TP10	29.0±0.8	0.58±0.02	MP10	28.4±1.0	0.57±0.02
TP20	62.8±0.8	1.26±0.02	MP20	58.8±0.7	1.18±0.01
TP30	86.7±0.8	1.73±0.02	MP30	80.2±1.5	1.60±0.03
TW10	29.5±1.0	0.59±0.02	MW10	29.2±1.0	0.58±0.02
TW20	67.9±0.8	1.36±0.02	MW20	60.9±0.8	1.22±0.02
TW30	89.4±0.7	1.79±0.01	MW30	84.5±0.7	1.69±0.01

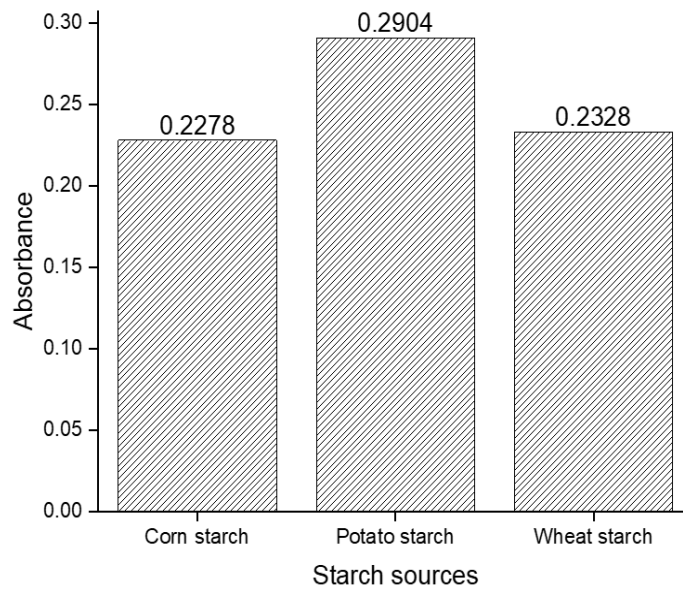


Figure 17. The absorbance of starch at 620 nm(n=5).

Table 9와 Figure 17로부터, 비균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드의 결과들을 자세하게 고찰하였다. 비균질 반응을 이용한 기존의 연구에 따르면, 무정형을 띄는 아밀로오스 함량이 증가하고 결정성을 띄는 아밀로펙틴 함량이 감소함에 따라, 산화의 정도는 증가하였다 [129]. 그러나 반대로 아밀로펙틴 함량이 증가함에 따라, 치환도가 증가한다는 보고도 존재하였다 [130]. 이 연구에서는 차아염소산나트륨에 의한 다당류의 산화 및 카르복실기 형성에 있어서, 카르복실기의 형성은 6-12 및 13-24 정도의 중합도를 갖는 짧은 아밀로펙틴 사슬의 분지점(branching point) 근처에서 일어나기 쉽다고 주장하였다. 아밀로펙틴 함량이 많아지면, 짧은 아밀로펙틴 사슬과 분지점 또한 증가한다고 보았다 [131].

본 연구에서는 감자 전분의 아밀로오스 함량이 가장 컸지만, 비균질 반응에서의 알데하이드기 치환도는 밀 전분이 가장 컸기 때문에, 기존 연구 결과를 복합적으로 적용하여 고찰할 필요성이 있었다. 감자 전분은 치환도 향상에 있어서 높은 아밀로오스 함량이 긍정적으로 작용하지만, 상술하였던 주사전자현미경 분석에서 입자의 크기가 다른 두 전분에 비해 크다는 점은 부정적일 것으로 판단하였다. 실제로 감자 전분의 알데하이드기 치환도는 옥수수 전분 알데하이드의 값보다 크고, 밀 전분 알데하이드의 값보다 작았다. 하지만 아밀로오스 함량과 입자의 크기에 있어서 큰 차이가 없음에도, 옥수수 전분 알데하이드와 밀 전분 알데하이드의 치환도가 다른 이유는 불분명하였고, 추가적인 실험이 필요하였다.

다음으로는 균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드의 치환도를 고찰하였다. 가장 큰 특징으로는 감자 전분을 호화시켜서 전분 알데하이드를 제조한 경우에 치환도가 가장 작았다. 즉, 호화를 통해 전분의 입자 형태가 깨졌더라도, 전분 본래의 아밀로오스 함량이 산화와 밀접한 관련이 있는지를 확인할 필요성이 있었다. 호화된 전분을 전이 금속 이온과 과

산화수소를 이용하여 산화시킨 사례를 보면 [118], 분지 형태의 아밀로펙틴 사슬들이 아밀로펙틴 사슬 간의 거리와 아밀로펙틴/아밀로오스 사슬 간의 거리를 증가시켜 산화제가 잘 침투하게 만든다고 보았으며, 그에 따라 아밀로펙틴 함량이 높을수록 치환도가 높아진다고 주장하였다.

선행 연구 결과를 본 연구에 적용하면, 호화 및 균질 반응으로 전분 알데하이드를 제조하였을 때, 아밀로펙틴 함량이 적은 감자 전분은 알데하이드기 치환도가 낮게 나타났다고 해석할 수 있었다. 하지만 비균질 반응 및 균질 반응의 결과물 모두에 있어서, 전분의 종류에 따른 치환도 차이를 정확하게 해석하기 위해서는 점도 계산을 통한 분자량 예측이 반드시 필요하다고 판단하였다.

4.2.2.2 점도 측정 및 치환도와의 상관관계 분석

DMSO 용매와 우벨로드 점도계를 이용하여 측정된 상대 점도(relative viscosity)는 Table 10에 나타내었고, 증류수와 레오미터를 이용하여 측정된 겔보기 점도(apparent viscosity)는 Figure 18, 19와 Table 11에 나타내었다. 예측된 바와 같이, 일반 전분 또는 호화된 전분은 매우 높은 점도를 나타냈으나, 전분 알데하이드는 전분의 종류와 공정에 관계없이 산화제의 첨가량에 비례하여 점도가 감소하였다. 전분과 전분 알데하이드는 모두 전단 속도(shear rate)가 증가함에 따라 겔보기 점도가 감소하였으며, 이것은 전형적인 비뉴턴 유체(non-Newtonian fluid)에서 보이는 전단 담화(shear-thinning) 거동이었다 [132].

일반 전분과 비균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드의 점도를 자세히 분석하였다. 일반 전분에서는 감자 전분이 상대 점도와 겔보기 점도 모두에서 다른 전분보다 매우 높다는 것이 확인되었고, 전분 종류별 점도의 크기는 감자, 밀, 옥수수 순으로 나타났다. 같은 양의 산화제를 사

Table 10. The relative viscosity of starch and starch aldehydes (DMSO solvent, n=3).

Sample ID	Relative viscosity	Sample ID	Relative viscosity
TC0	5.46	MC0	4.99
TC10	1.30	MC10	1.34
TC20	1.25	MC20	1.19
TC30	1.15	MC30	1.13
TP0	19.85	MP0	12.20
TP10	1.26	MP10	1.48
TP20	1.16	MP20	1.24
TP30	1.10	MP30	1.15
TW0	6.86	MW0	5.49
TW10	1.25	MW10	1.30
TW20	1.13	MW20	1.21
TW30	1.11	MW30	1.17

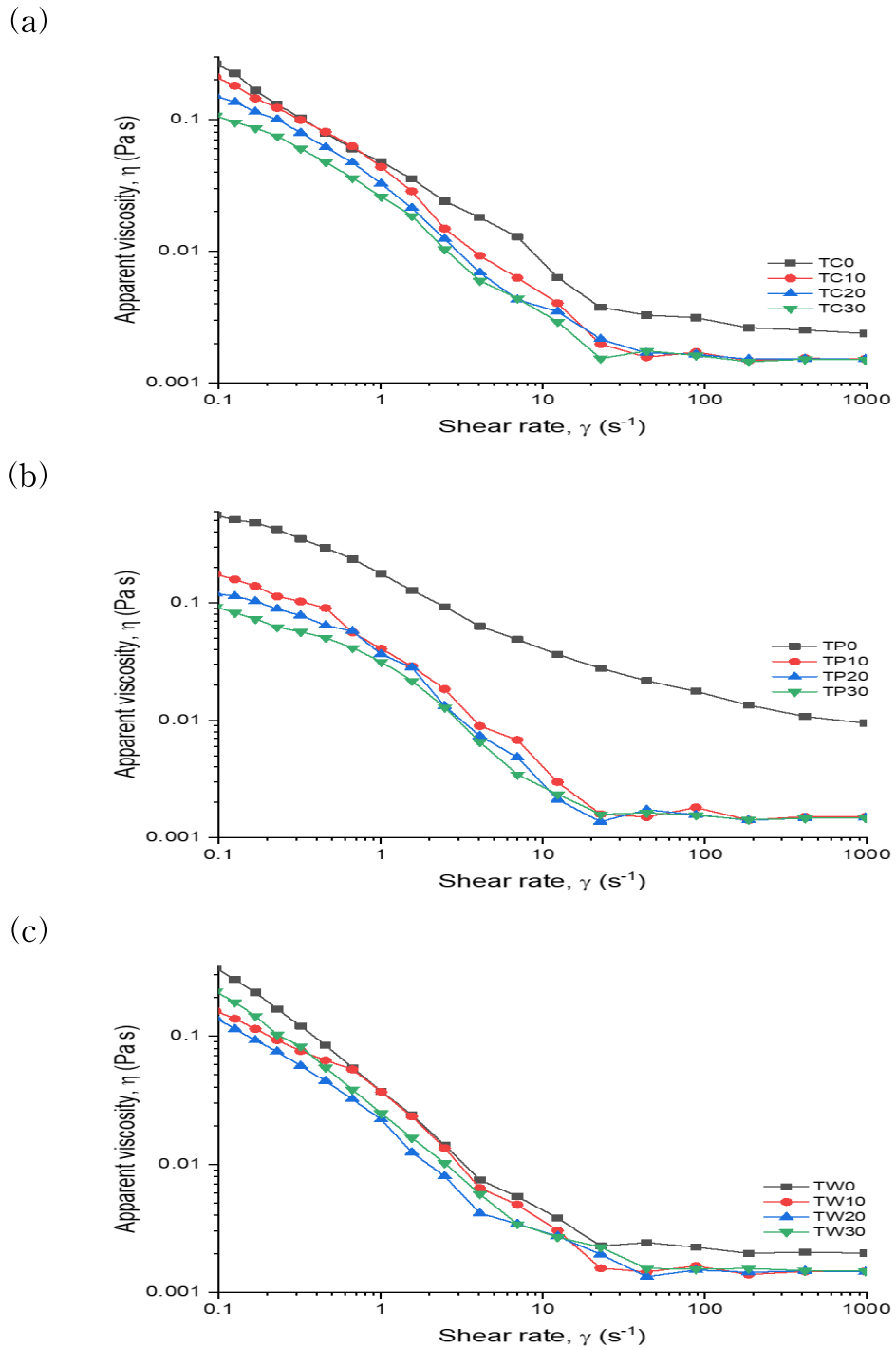


Figure 18. The apparent viscosity of starch and starch aldehydes as a function of shear rate (in distilled water, $n=3$); (a) TC series, (b) TP series, and (c) TW series.

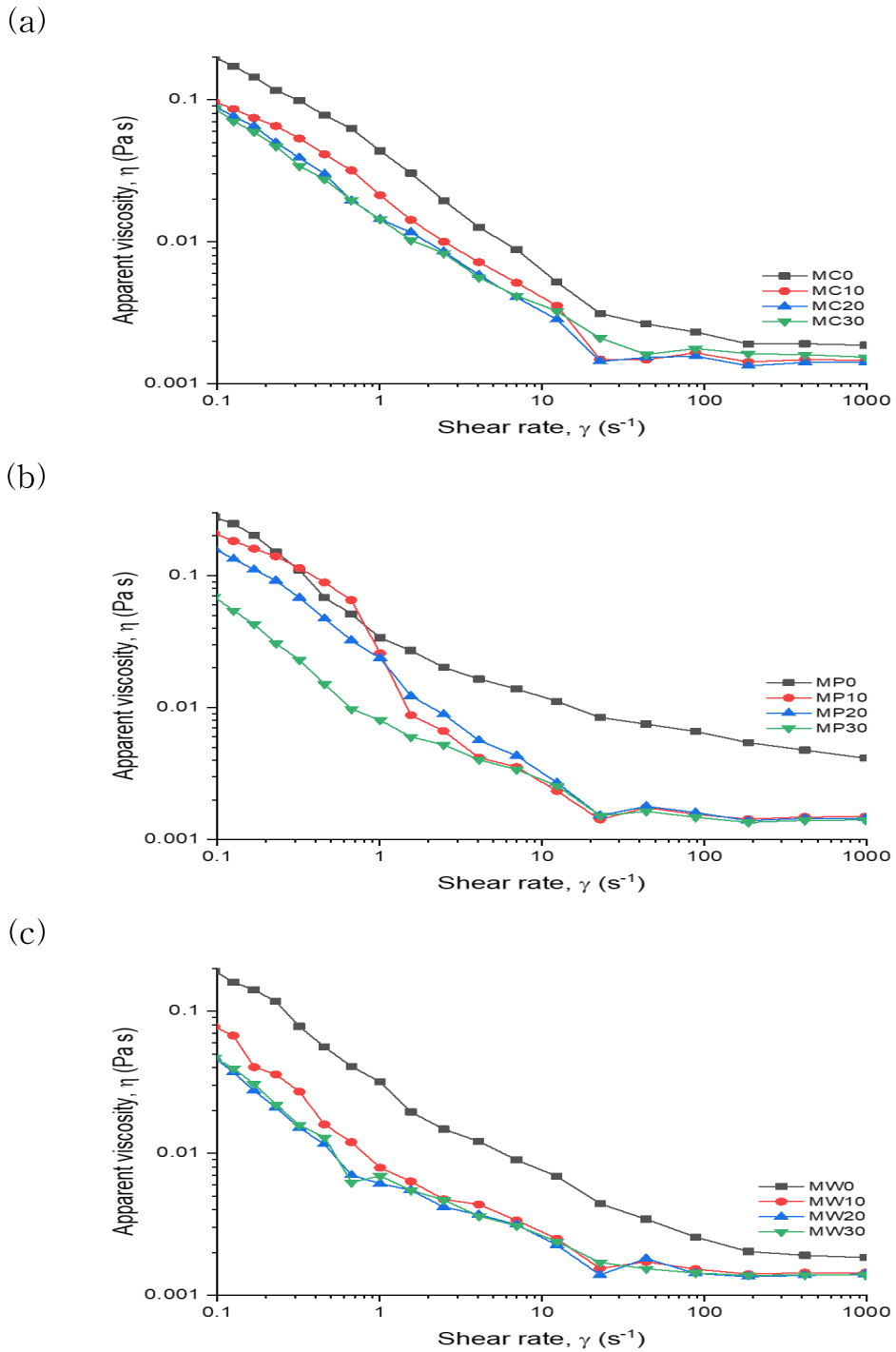


Figure 19. The apparent viscosity of starch and starch aldehydes as a function of shear rate (in distilled water, $n=3$); (a) MC series, (b) MP series, and (c) MW series.

Table 11. The apparent viscosity of starch and starch aldehydes at first and last points(in distilled water, n=3).

Sample ID	Apparent viscosity		Sample ID	Apparent viscosity	
	0.096 s ⁻¹	980 s ⁻¹		0.096 s ⁻¹	980 s ⁻¹
TC0	2.65×10 ⁻¹	2.38×10 ⁻³	MC0	1.99×10 ⁻¹	1.87×10 ⁻³
TC10	2.11×10 ⁻¹	1.52×10 ⁻³	MC10	9.70×10 ⁻²	1.47×10 ⁻³
TC20	1.51×10 ⁻¹	1.51×10 ⁻³	MC20	9.03×10 ⁻²	1.42×10 ⁻³
TC30	1.07×10 ⁻¹	1.50×10 ⁻³	MC30	8.73×10 ⁻²	1.54×10 ⁻³
TP0	5.56×10 ⁻¹	9.45×10 ⁻³	MP0	2.77×10 ⁻¹	4.14×10 ⁻³
TP10	1.75×10 ⁻¹	1.50×10 ⁻³	MP10	2.10×10 ⁻¹	1.49×10 ⁻³
TP20	1.20×10 ⁻¹	1.48×10 ⁻³	MP20	1.60×10 ⁻¹	1.44×10 ⁻³
TP30	9.23×10 ⁻²	1.47×10 ⁻³	MP30	6.92×10 ⁻²	1.41×10 ⁻³
TW0	3.38×10 ⁻¹	2.02×10 ⁻³	MW0	1.91×10 ⁻¹	1.84×10 ⁻³
TW10	1.57×10 ⁻¹	1.46×10 ⁻³	MW10	7.77×10 ⁻²	1.44×10 ⁻³
TW20	1.38×10 ⁻¹	1.45×10 ⁻³	MW20	4.72×10 ⁻²	1.41×10 ⁻³
TW30	2.23×10 ⁻¹	1.47×10 ⁻³	MW30	4.68×10 ⁻²	1.39×10 ⁻³

용한 비균질 반응의 전분 알데하이드끼리 점도를 비교하면, 0.096 s^{-1} 의 전단 속도에서 일부 밀 전분 알데하이드의 겔보기 점도가 조금 높게 나타났지만, 전반적으로는 옥수수, 감자, 밀 전분 알데하이드 순으로 점도가 나타났다. 전분 알데하이드의 점도는 Table 9의 치환도 결과와 반비례하는 경향성이 있었다.

옥수수 전분은 아밀로오스 함량이 적고, 점도는 가장 낮은 특성이 있었다. 점도는 일반적으로 분자량과 상관관계가 있으므로, 바꾸어 말하면 전체 분자량이 작을 것으로 예측이 된다. 4.2.2.1에서 상술한 바에 의하면, 전분의 산화가 잘 일어나기 위해서는 무정형을 띄는 아밀로오스의 함량이 많던가 [129], 다수의 아밀로펙틴으로부터 짧은 아밀로펙틴 사슬 및 분지점이 많아야 한다 [131]. 하지만 옥수수 전분은 아밀로오스 함량이 가장 적고, 전체 분자량 또한 작기 때문에 아밀로펙틴에 의해 형성되는 분지점의 수도 적을 것으로 판단되었다. 즉, 산화 반응에 있어서 세 개의 전분 중에 가장 불리한 조건임을 유추할 수 있었다. 실험 결과에서도 옥수수 전분 알데하이드는 치환도가 다른 두 전분에 비하여 상대적으로 작고 점도가 높기 때문에, 산화제에 의해 수산기가 알데하이드기로 치환되는 것과 글리코사이드 결합이 깨져서 분자량이 감소하는 것 [113, 119] 모두에 있어서 다른 두 전분보다 상대적으로 그 효과가 덜하다는 것이 입증되었다.

감자 전분은 아밀로오스 함량이 많고, 점도는 가장 높은 특성이 있었다. 4.2.2.1에서 감자 전분의 높은 아밀로오스 함량은 산화 반응에 장점이 있고, 큰 입자는 단점이라고 상술하였지만, 입자의 크기로만 단점을 규명하기에는 다소 부족함이 있었다. 그런데 점도 측정 결과는 감자 전분이 매우 큰 분자량을 가지고 있을 것이라고 유추할 수 있었으며, 큰 분자량이 산화에 더욱 단점으로 작용할 것이라고 판단할 수 있었다. 따라서 이러

한 장단점을 옥수수 전분과 밀 전분에 각각 적용하여, 그 경향성에 대한 해석을 시도하였다. 감자 전분의 아밀로오스 함량이 옥수수 전분보다 높은 점은 산화 반응의 큰 장점으로 작용하였고, 높은 알데하이드기 치환도를 나타냈다. 감자 전분 알데하이드의 점도가 옥수수 전분 알데하이드의 값보다 작은 점은 글리코사이드 결합의 해중합도 활발하게 일어났음을 반증했다.

그런데 밀 전분은 옥수수 전분과 비슷한 아밀로오스 함량을 가짐에도, 감자 전분 알데하이드와 밀 전분 알데하이드를 비교했을 때, 밀 전분 알데하이드의 치환도는 더 크고, 점도는 비슷하거나 조금 낮았다. 이러한 현상은 아밀로펙틴 사슬의 분지점이 얼마나 많을지에 중점을 둔 해석이 필요하였다. Hanashiro에 따르면 [133], 전분의 아밀로펙틴 사슬은 중합도에 따라 6-12의 A 사슬, 13-24의 B1 사슬, 25-36의 B2 사슬, 37 이상의 B3 사슬로 구분된다. 그리고 전분의 산화에 있어서 A와 B1 사슬의 분지점에서는 치환 반응이 우세하게 나타나고, B2와 B3 사슬에서는 해중합이 우세하게 나타난다 [130]. 따라서 점도가 매우 높은 감자 전분은 B2와 B3 사슬이 매우 많아 분자량이 크고, 산화 과정에서 알데하이드기 치환보다 해중합이 조금 더 우세할 것으로 유추하였다. 밀 전분은 옥수수 전분보다 점도가 조금 높다는 점을 통해 A와 B1 사슬이 많을 것으로 예상되었고, 알데하이드기 치환과 글리코사이드 해중합에 있어서 가장 이상적인 결과가 도출되었다고 판단하였다.

다음으로는 호화된 전분과 균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드의 점도를 자세히 분석하였다. 호화된 전분은 원래 전분보다 점도가 감소하였고, 전분 종류별 점도의 크기는 상대 점도에서 감자, 밀, 옥수수 순으로 나타났고, 겔보기 점도에서 감자, 옥수수, 밀 순으로 나타났다. 용매에 대한 친화력에 따라 경향성은 살짝 달랐지만, 감자 전분의 점도가 제일

높은 것은 변함이 없었다. 전분 알데하이드의 점도 경향성은 용매에 따라 조금씩 달라졌다. 먼저 DMSO를 이용한 상대 점도 측정에서는 같은 양의 산화제가 들어간 전분 알데하이드끼리 비교하였을 때, MP10과 MP20의 점도가 높았다. 반면에 산화제의 양이 최대일 때는 MW30의 점도가 제일 높았으며, 전반적으로 MC 계열은 다른 두 전분보다 점도가 낮았다. 증류수를 이용한 겔보기 점도 측정에서는 MP10과 MP20의 점도가 높은 것은 동일하나, 산화제의 양이 최대일 때는 MC30의 점도가 제일 높았으며, 전반적으로 MW 계열의 점도가 다른 두 전분보다 낮았다.

점도와 치환도 사이에는 어떤 관계가 있는지를 살펴보았다. 먼저 옥수수 전분 및 전분 알데하이드는 4.1에서 상술한 바와 같이 호화에 의한 용해도 증가가 점도와 치환도에 영향을 미쳤다. 밀 전분 및 전분 알데하이드와 점도를 비교하였을 때, 물에 대한 친화력 증가로 겔보기 점도는 높고, DMSO에 대한 친화력 감소로 상대 점도는 낮았다. 용해도 증가로 인한 전분 알데하이드의 수율 저하는 부정적인 요인이지만, 바꾸어 말하면 그만큼 개질되지 않은 전분들이 많이 제거되었다는 의미이기도 하다. Table 9로부터 옥수수 전분 알데하이드의 치환도는 다른 두 전분보다 상대적으로 크다는 점, MC30의 겔보기 점도가 높다는 점을 통해 옥수수 전분 알데하이드는 알데하이드기로 치환된 글루코오스의 함량이 높고, 이들의 수소 결합이 상대적으로 증가했음을 추정하였다.

감자 전분 알데하이드는 전반적으로 점도가 높고, 치환도 또한 낮았다. 감자 전분은 원래 점도가 매우 높았고, 호화된 상태에서도 마찬가지였으므로, 산화제의 작용 속도가 다른 전분보다 상대적으로 늦어서 산화가 덜 일어난 것으로 판단되었다. 또한 4.2.2.1에서 상술한 바와 같이, 호화된 전분의 산화에서는 아밀로펙틴이 많을수록 산화에 유리하기 때문에 [118], 감자 전분은 알데하이드기 치환 및 글리코사이드 결합의 해중합에

있어서 가장 불리하였다. 호화된 밀 전분은 아밀로펙틴 함량 및 점도의 관점에서 볼 때에 옥수수 전분과 비슷한 수준이었다. 따라서 밀 전분 알데하이드의 치환도와 점도 또한 옥수수 전분 알데하이드의 결과와 비슷하였다.

마지막으로 비균질 반응과 균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드의 점도와 치환도를 비교하였다. 일반적인 예상으로는 균질 반응이 비균질 반응보다 더욱 빠른 속도로 글루코오스의 수산기를 알데하이드기로 치환시키고, 글리코사이드 결합의 해중합이 일어날 것으로 보았다. 하지만 Table 9-11의 결과를 보면, 비균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드가 높은 치환도와 낮은 점도를 보였으며, 옥수수 전분 알데하이드만 예외였다. 이러한 이유는 균질 반응으로 전분 알데하이드를 제조할 때, 전분을 호화시키고 산화 반응의 조건으로 생각하는 과정에서, 전분의 retrogradation이 일어났기 때문이었다. Retrogradation은 호화로 인해 흩어져 있던 아밀로오스 및 아밀로펙틴 사슬들이 재결합하여 다시 규칙적인 구조를 형성하는 과정을 가리킨다 [134].

Retrogradation이 일어나면, 아밀로오스 사슬이 먼저 수축하고 뭉치면서 수소결합을 형성하며, 이후에 아밀로오스와 아밀로펙틴의 수소결합, 더 나아가 아밀로펙틴 간의 수소 결합이 나타나게 된다 [135]. 그 결과로 아밀로오스는 다른 글루코오스와 결합하여 40-70 AGU 길이의 이중 나선을 형성하며 [134, 136], 아밀로펙틴은 작은 사슬의 재배열을 통해 재결정이 나타나면서 B-type polymorph를 형성한다 [134]. 따라서 retrogradation이 된 전분들은 입자라는 물리적 경계가 없어진 채로 응집이 된다. 이는 산화제가 응집된 구조 사이로 침투하는 것을 늦추는 효과로 이어질 가능성이 있으며, 치환된 알데하이드기가 인접 수산기와 자가결합을 할 수 있는 가능성 또한 증가할 수 있다.

호화된 옥수수 전분을 산화시킨 경우에만, 비균질 반응의 결과물보다 높은 치환도와 낮은 점도를 보였는데, 이는 상술한 바와 같이 용해도 증가로 인한 수율의 감소가 미반응물의 제거로 이어짐으로써 생긴 긍정적 효과로 판단되었다. 전분의 종류 및 산화 공정의 차이로 파생된 전분 알데하이드의 특성 차이는 제조된 고흡수성 수지의 성능에도 영향을 미칠 것으로 예상되었다.

4.3 전분 알데하이드/CMC 고흡수성 수지의 구조

4.3.1 적외선 분광분석

전분 알데하이드와 CMC 수산기가 산 촉매 조건에서 결합하여 헤미아세탈 또는 아세탈 결합이 형성되는 기작은 Figure 20에 나타냈으며, 다양한 구조 분석 기법을 통해 가교 유무를 확인하였다. 먼저 적외선 분광 분석을 시행하였고, 스펙트럼은 Figure 21과 22에 나타냈다. 일반 전분 (또는 호화된 전분)과 CMC를 사용하여 제조된 고흡수성 수지의 스펙트럼 형태는 전분과 CMC의 주요 피크가 합쳐진 것 같은 모습이었으며, 새로운 화학 결합 피크는 발견되지 않았다. 이는 전분과 CMC의 물리적인 혼합을 반증한다. 1591과 1414 cm^{-1} 에서의 피크는 CMC의 6번 탄소와 관련된 COO^- 신축과 CH_2 에 기인하였다 [27, 28]. 또한 1016 cm^{-1} 에서의 넓은 피크, 1075와 1103 cm^{-1} 에서의 미세한 어깨 피크, 약 1150 cm^{-1} 에서의 변곡점 형태 스펙트럼 등은 전분 글루코오스 고리의 C-O 신축과 관련된 피크들이 CMC의 완만한 피크와 합쳐져서 생긴 결과로 분석되었다.

전분 알데하이드와 CMC의 화학적 가교로 제조된 고흡수성 수지의 적외선 분광 스펙트럼은 다음과 같은 피크 특성을 보였다. 전분 알데하이드의 도입으로 생긴 가장 명확한 피크 변화는 1720-1730 cm^{-1} 에서의 피크였다. 이것은 미반응 전분 알데하이드의 C=O 피크와 CMC 말단의 카르복실기 피크가 겹쳐지면서 생긴 것이며, 약간 넓은 형태였다. 또한 1700-1200 cm^{-1} 사이에 여러 피크들이 나타났는데, 그 특성을 파악하기 위해 Figure 23과 같이 해당 영역을 확대하여 분석하였다.

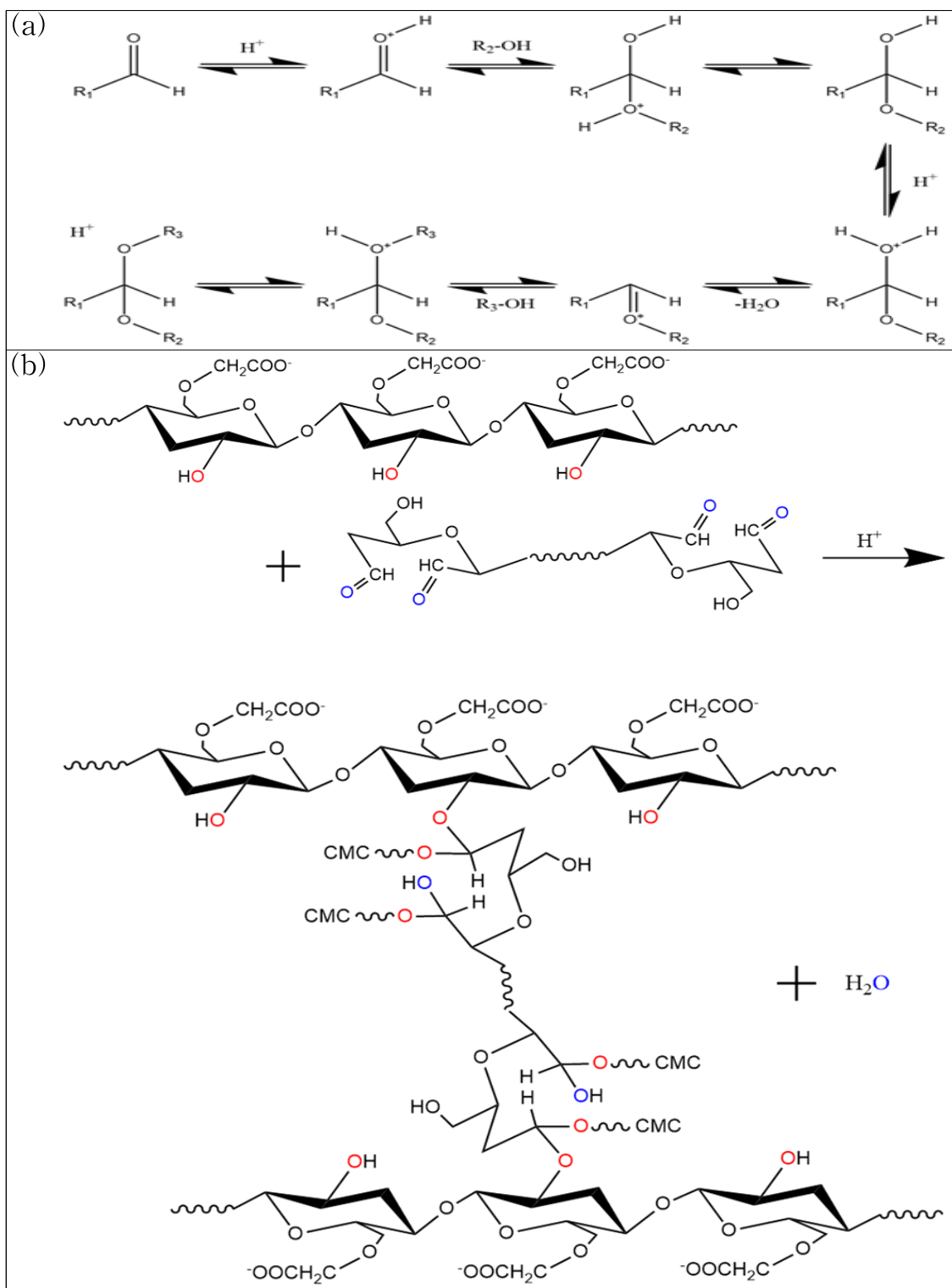
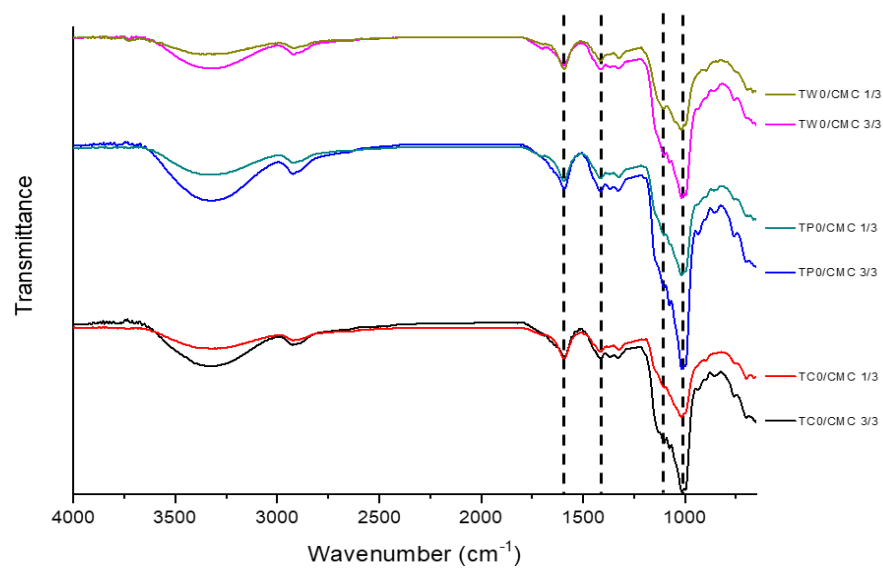


Figure 20. (a) The formation mechanism of acetals and (b) the crosslinking reaction between starch aldehydes and CMC.

(a)



(b)

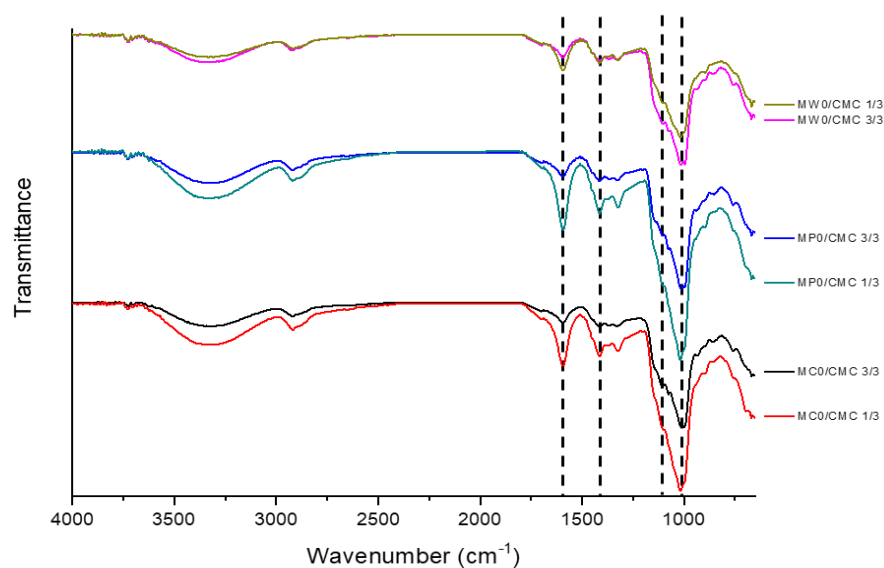
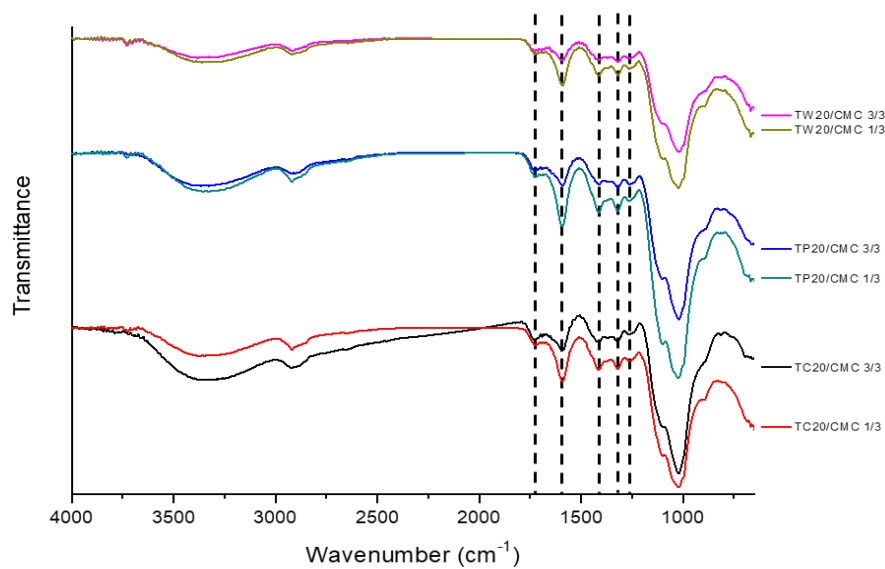


Figure 21. The FT-IR spectra of SAPs; (a) TC0/CMC, TP0/CMC, TW0/CMC series and (b) MC0/CMC, MP0/CMC, MW0/CMC series. (The dashed lines indicate 1591, 1414, 1103, and 1016 cm^{-1} , respectively.)

(a)



(b)

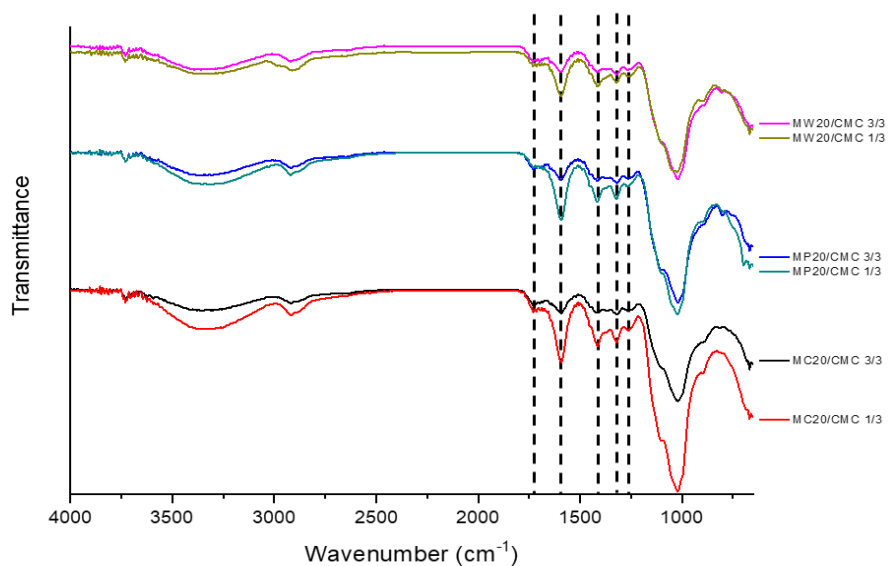
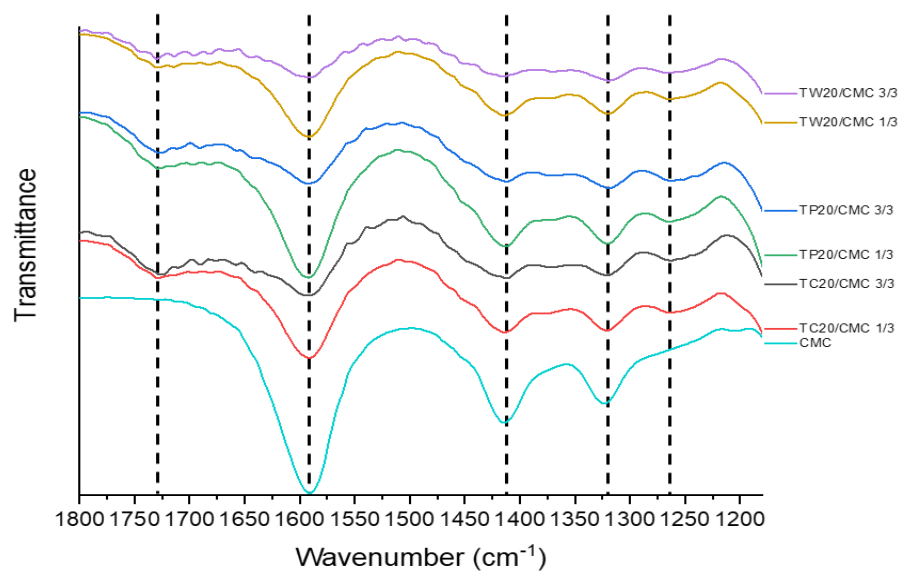


Figure 22. The FT-IR spectra of SAPs; (a) TC20/CMC, TP20/CMC, TW20/CMC series and (b) MC20/CMC, MP20/CMC, MW20/CMC series.(The dashed lines indicate 1730, 1592, 1412, 1320, and 1263 cm^{-1} , respectively.)

(a)



(b)

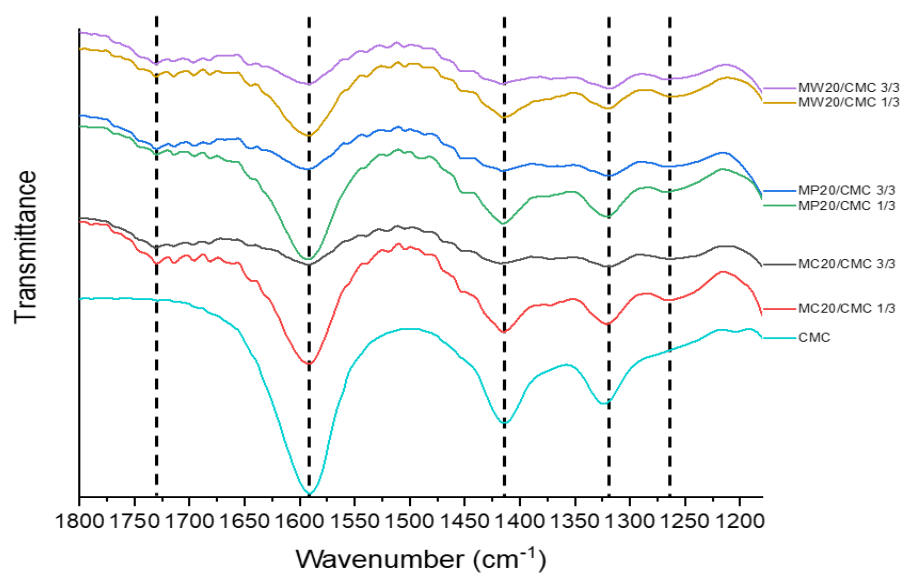


Figure 23. The FT-IR spectra of SAPs in a range of 1800–1200 cm^{-1} wavenumber; (a) TC20/CMC, TP20/CMC, TW20/CMC series and (b) MC20/CMC, MP20/CMC, MW20/CMC series. (The dashed lines indicate 1730, 1592, 1412, 1320, and 1263 cm^{-1} , respectively.)

Figure 23을 보면, 특징적인 피크들의 위치는 각각 1592, 1412, 1320, 1263 cm^{-1} 이다. 1592와 1412 cm^{-1} 의 피크는 상술한 바와 같이 CMC의 6번 탄소와 관련된 COO^- 신축과 CH_2 에 기인한다. 1320 cm^{-1} 의 피크는 전분 알데하이드와 CMC에서 공통적으로 나타나는 C-O 피크이다. 그런데 1263 cm^{-1} 에서의 피크는 전분 알데하이드나 CMC 모두에서 발견할 수 없었던 새로운 피크이며, 전분 알데하이드와 CMC의 아세탈 결합을 반증해 주는 피크로 판단된다. 이와 유사하게 PVA를 글루타알데하이드로 가교시킨 필름의 적외선 분광분석 결과에서도, 가교제의 함량이 증가함에 따라 이 위치에서의 피크가 강해지는 경향성을 확인하였다 [137].

따라서 전분 알데하이드는 고흡수성 수지에서 가교제 역할을 수행하고 있음이 확인되었다. 지금까지 상술한 결과들은 공정의 종류와 관계없이, 전분의 종류와 관계없이 동일하게 나타났다.

4.3.2 X선 광전자 분광분석

제조된 고흡수성 수지에 대한 X선 광전자 분광분석 결과는 Figure 24와 Table 12에 나타냈다. 특히 Figure 12와 Table 8에서 밝힌 전분 및 전분 알데하이드의 X선 광전자 분광분석 결과와 비교하여 고흡수성 수지에서는 어떤 점이 달라졌는지를 분석하였다. 먼저 C-C 결합을 나타내는 284.5 eV부터 O=C-O 결합을 나타내는 288.3 eV까지, 피크들의 강도와 넓이가 변화했음을 확인하였다. 탄화수소 C-C 결합을 가리키는 C1s A 피크는 전분 및 전분 알데하이드를 사용한 모든 고흡수성 수지에서 강도와 넓이가 감소하였다. 알코올 C-O 결합을 가리키는 C1s B 피크 또한 MP20/CMC 1/3을 제외하고 강도와 넓이가 모두 감소하였다. 반면에 카르보닐 C-C=O 결합을 가리키는 C1s C 피크는 MP20/CMC 1/3을 제외하고 매우 큰 폭으로 강도와 넓이가 증가하였으며, 에스테르나 카르

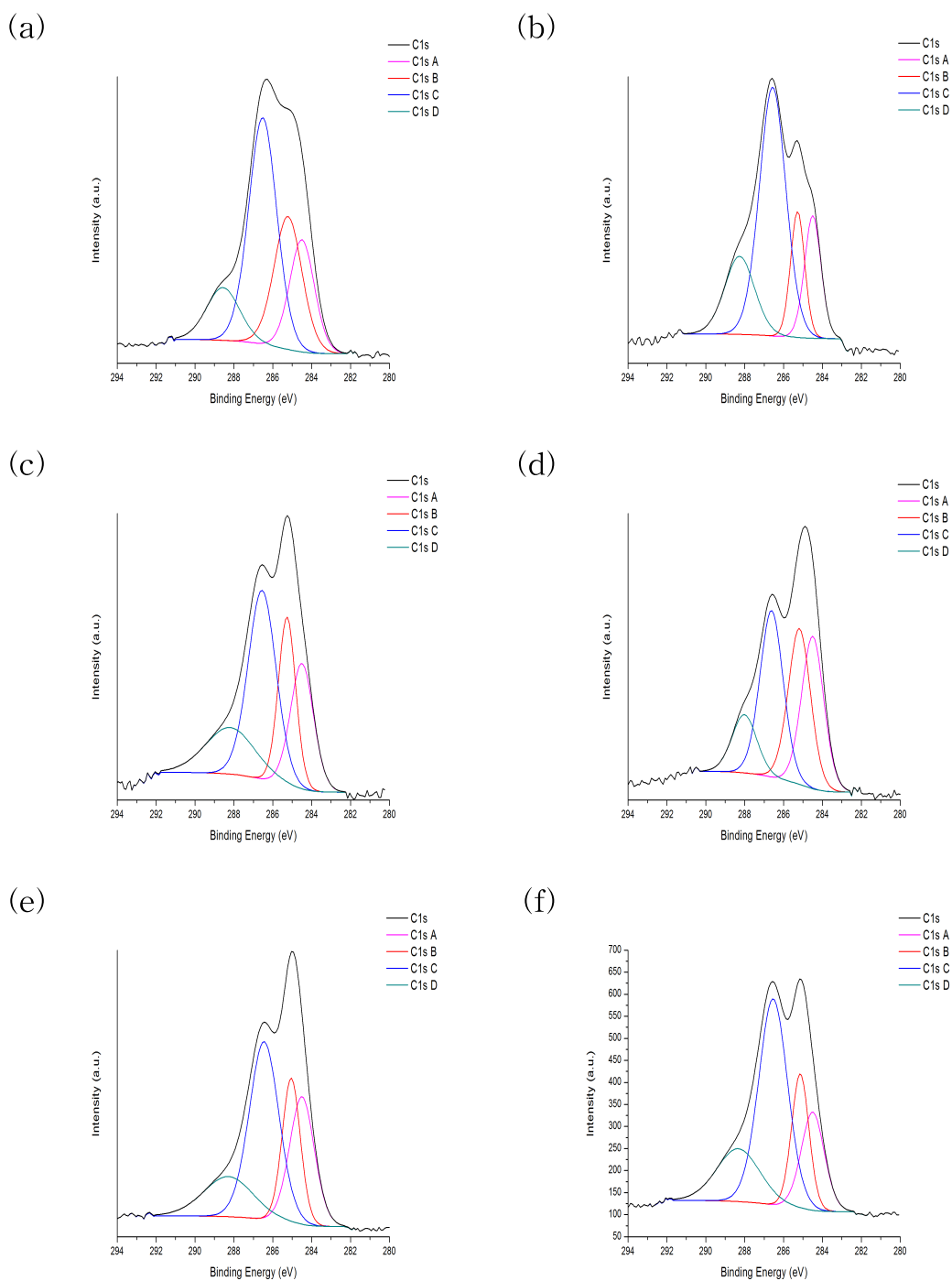


Figure 24. The XPS spectra of SAPs; (a) MC0/CMC 1/3, (b) MC20/CMC 1/3, (c) MP0/CMC 1/3, (d) MP20/CMC 1/3, (e) MW0/CMC 1/3, and (f) MW20/CMC 1/3.

Table 12. The relative concentrations of C in SAPs with different binding modes.

Sample ID	C1s A	C1s B	C1s C	C1s D
	284.5 eV C-C(At%)	285.2 eV C-O(At%)	286.5 eV C-C=O(At%)	288.3 eV O=C-O(At%)
MC0/ CMC 1/3	19.01	25.52	43.55	11.92*
MC20/ CMC 1/3	15.96	13.95	51.8	18.29
MP0/ CMC 1/3	21.74	21.76	39.38	17.12
MP20/ CMC 1/3	27.79	28.59	31.77	11.85*
MW0/ CMC 1/3	24.29	20.15	40.38	15.18
MW20/ CMC 1/3	17.72	18.25	46.37	17.66

* : Peak shift occurs more than 0.3 eV.

복실산을 가리키는 C1s D 피크 또한 MC0/CMC 1/3을 제외하고 강도와 넓이가 증가하였다.

이번에는 고흡수성 수지에서 전분 및 전분 알데하이드의 도입에 따른 피크 넓이의 차이를 살펴보았다. 이때, 4.2.1.2에서 상술한 바와 같이 MP20/CMC 1/3은 MP20의 공정 과정에서 발생한 문제로 인해 국부적인 환경 변화가 피크 형태에 영향을 미쳤을 가능성이 있고, MC0/CMC 1/3은 MC0의 C1s D 피크를 다르게 해석할 가능성이 있으므로, 이 사례는 제외하고 분석을 시도하였다. 전분 알데하이드(MC20, MW20)를 사용하여 제조된 고흡수성 수지는 그렇지 않은(MC0, MW0) 시료와 비교하여 C-C 결합과 C-O 결합이 더 낮은 비율로 나타났지만, C-C=O 결합은 더 높은 비율로 나타났다.

본 연구에서 사용한 CMC의 X선 광전자 분광분석 결과는 C-C, C-O, C-C=O, O=C-O 피크별로 각각의 넓이가 51.75, 23.61, 14.46, 10.17 At%였으므로, 이는 고흡수성 수지에서 C-C=O 피크의 넓이 증가가 단순히 CMC 자체의 구조로부터 기인한 것이 아님을 반증한다. 실제로 Liu 등은 키틴에 AA를 도입하여 고흡수성 수지를 제조한 연구 결과에서, AA의 그래프트로 -COO와 관련된 피크의 넓이가 증가한 것이 화학 결합 형성의 근거라고 밝혔다 [138]. 따라서 X선 광전자 분광분석 결과와 상술한 적외선 분광분석의 결과를 종합하면, 전분 알데하이드와 CMC의 반응으로 아세탈 가교가 형성되었음을 설명할 수 있다. 다만 호화된 전분(MC0, MW20)을 사용하여 제조된 고흡수성 수지에서도 C-C=O 피크의 넓이가 늘어났기 때문에, 단순한 물리적 혼합도 피크 변화에 영향을 미치는 요소임을 고려해야만 했다.

또한 Table 8과 12를 비교하면, 고흡수성 수지에서 deconvolution된 주요 피크들의 위치는 전분 알데하이드의 주요 피크들보다 더 낮은 결합

에너지의 방향으로 이동하였다. 일반적인 X선 광전자 분광분석에서 산화 및 환원, 또는 전하가 큰 다른 원소가 결합하였을 때, 원래 원소들의 피크 위치가 조금씩 이동하는 것이 알려져 있으나, 본 연구에서 제조한 소재와는 다른 경우이기 때문에 피크가 이동한 현상만으로 화학 결합을 단정 지을 수는 없었다. X선 광전자 분광분석 결과를 정리하면, 전분 알데하이드를 도입한 고흡수성 수지는 분명히 피크의 위치 이동과 넓이 변화에 있어 유의미한 결과가 있었으나, 그것이 화학적 결합에 의해 파생된 것이라고 단정하기에는 다소 어려움이 있었으며, 추가적인 구조 분석을 필요로 했다.

4.3.3 핵자기공명 분광분석

CMC 및 제조된 고흡수성 수지에 대한 핵자기공명 분광분석 결과를 Figure 25에 나타내었다. 먼저 CMC의 주요 피크들을 살펴보았는데, 기본적인 피크의 형태는 전분과 유사하였다. C-1은 104.41 ppm에서 나타났고, C-4는 84.408 ppm에서 어깨 피크 모양으로 나타났다. C-2, C-3, C-5를 가리키는 매우 날카로운 피크는 73.231 ppm에서 나타났다. C-6는 58.23 ppm에서 나타났다. 마지막으로 C-6에 있는 카르복실기와 관련된 피크가 167.357, 179.123 ppm에서 나타났다.

고흡수성 수지의 피크에 있어서 전분과 전분 알데하이드 사용에 따라 극적인 피크 모양의 차이가 나타나지는 않았다. 하지만 선행 연구 자료를 토대로 차이점 몇 가지를 찾아낼 수 있었다. Capitani 등은 CMC에 divinyl sulfone 가교를 하고 핵자기공명 분광분석을 시도하였는데 [139], 일반 CMC와 가교된 CMC 사이에는 다음과 같은 차이가 있었다. C-2, C-3, C-5의 피크가 합쳐져 가장 날카로운 강도를 보이는 70-75 ppm에서 가교가 되지 않은 CMC는 피크의 간격이 얇았지만, 가교가 된 CMC

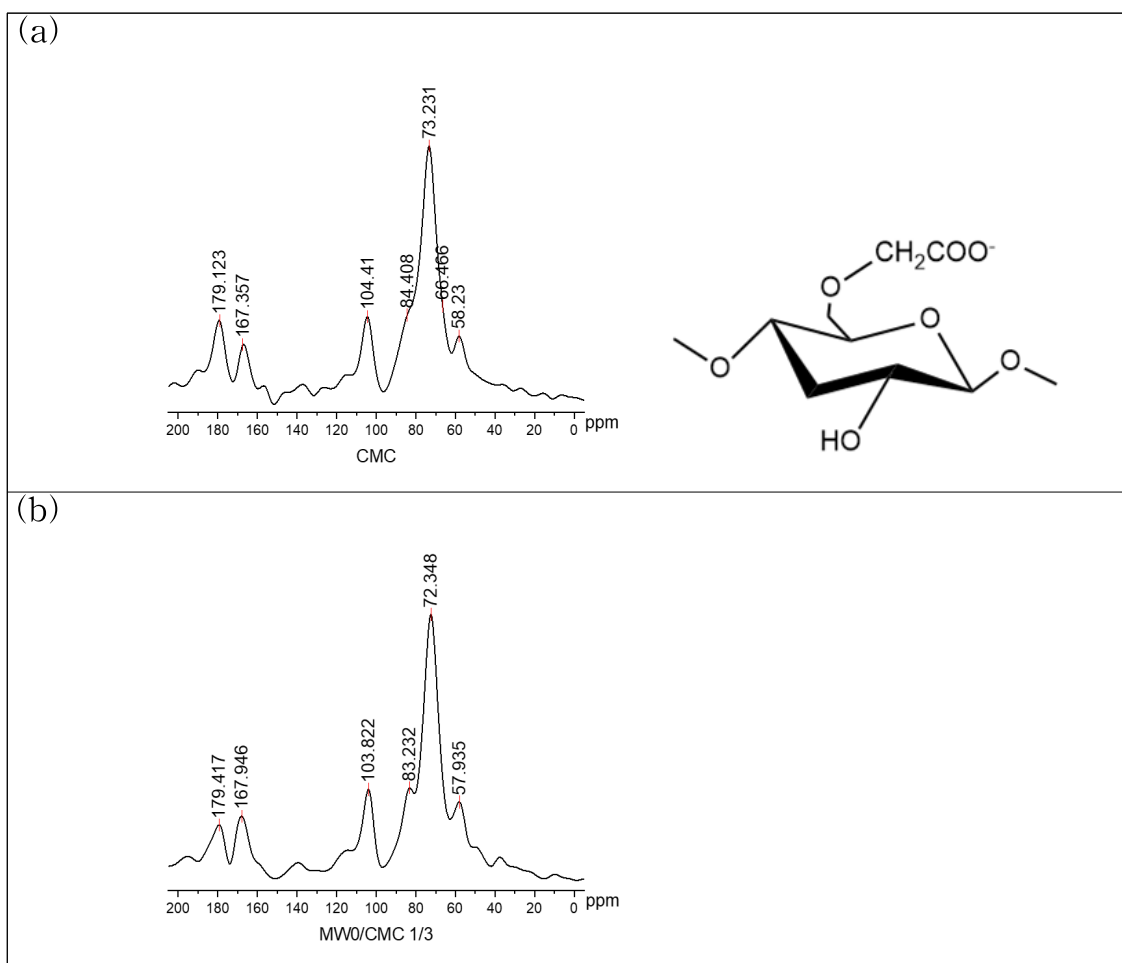


Figure 25. The ^{13}C solid NMR spectra and chemical structures; (a) CMC, (b) MW0/CMC 1/3, (c) MW20/CMC 3/3, (d) MW20/CMC 2/3, and (e) MW20/CMC 1/3.

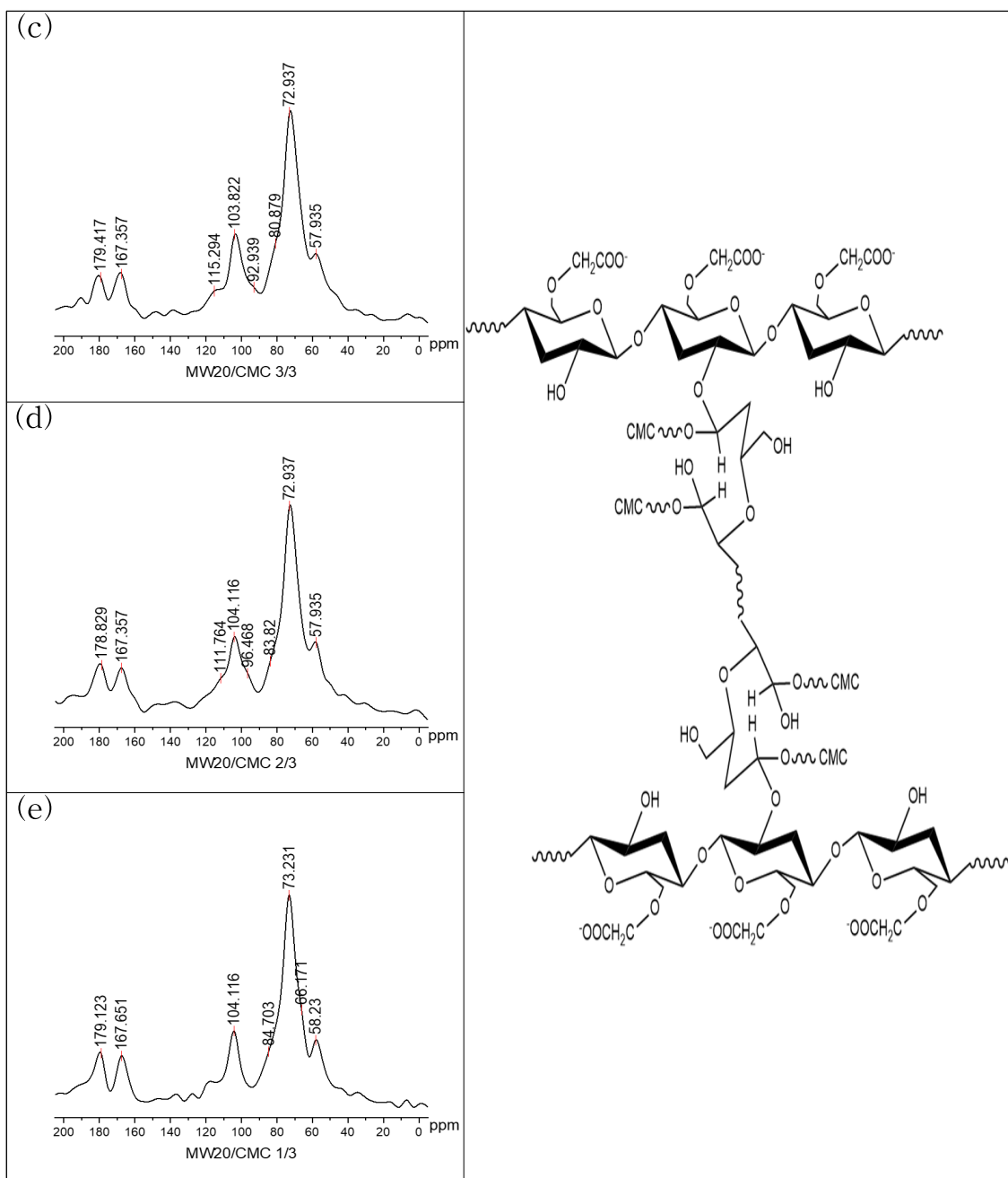


Figure 25. (continued).

는 탄소 원자들 간에 공명 현상이 나타나서 간격이 벌어짐을 밝혔다. 또한 C-4와 C-6의 위치에서도 피크가 넓어지는 현상이 나타난다고 분석하였다.

이렇게 피크가 넓어지는 현상은 본 연구에서 제조된 고흡수성 수지에도 비슷하게 나타났다. 전분(MW0)과 CMC가 물리적으로 혼합된 경우에는 두 개의 피크를 섞어놓은 듯한 모습과 더불어 C-4 위치인 83.232 ppm에서 어깨 피크가 선명하게 나타났다. 그리고 C-1 위치인 103.822 ppm에서 날카로운 단일 피크만 나타났다. 반면에 전분 알데하이드(MW20)와 CMC를 가교시켜서 아세탈 결합을 형성한 경우에는 C-4 위치에서의 뚜렷한 어깨 피크가 사라지고, 변곡점 형태가 나타났다. 추가적으로 C-1 위치의 피크가 살짝 넓어지면서, 92-97 ppm에서 변곡점이 등장하였다.

MW20/CMC 3/3은 92.939 ppm에서, MW20/CMC 2/3은 96.468 ppm에서 각각 변곡점이 나타났으며, MW20/CMC 1/3은 CMC 함량이 크게 증가함에 따라 이 위치에서 변곡점 피크가 나타나지 않는 것으로 판단하였다. 기존의 연구들은 90-110 ppm에서 아세탈 결합과 관련된 탄소들의 피크를 명확하게 제시하고 있다 [140, 141]. 그러나 본 연구에서는 아세탈 결합 피크와 다당류 C-1 위치의 피크가 겹친다는 점, 온전히 다당류만이 사용된 고흡수성 수지라는 점 때문에, 다당류의 C-1 피크가 훨씬 강하게 나타나고 아세탈 결합 피크는 변곡점 형태로 약하게 나타난 것으로 추정하였다. 따라서 전분 알데하이드와 CMC의 가교에 대한 정확한 판단을 위해 추가 분석이 필요하였다.

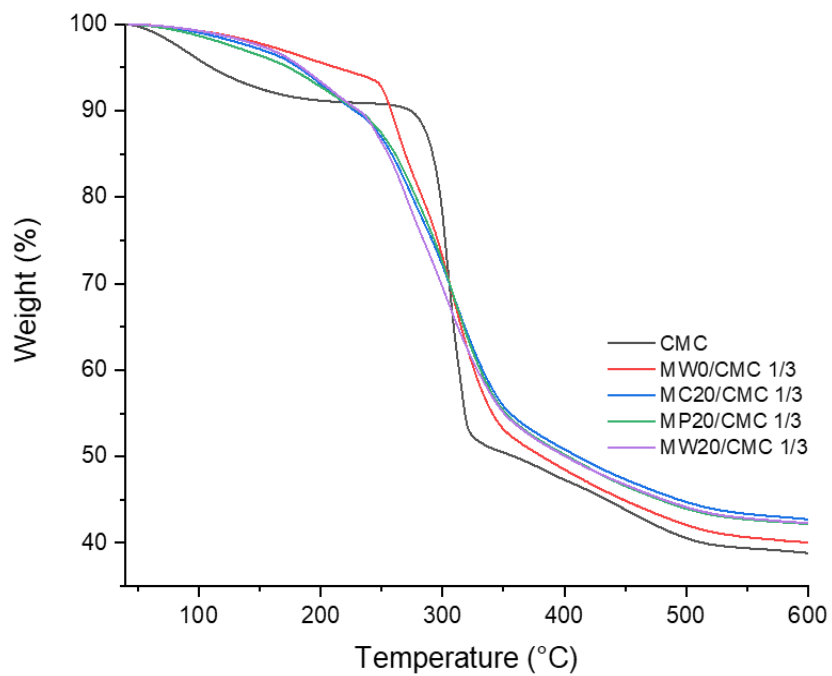
4.3.4 열 중량 분석

전분 알데하이드와 CMC의 가교를 확인하기 위해 열 중량 분석을 시

행하였다. 열 중량 분석에서 대조군은 CMC 및 전분/CMC의 물리적 혼합을 대표하는 MW0/CMC 1/3을 사용하였으며, 실험군은 전분 종류별로 각각의 전분 알데하이드가 CMC와 가교 반응이 일어났는지를 확인하기 위해 MC20/CMC 1/3, MP20/CMC 1/3, MW20/CMC 1/3을 대표로 사용하였다. 측정된 결과는 Figure 26에 나타내었다. 열에 의한 중량 감소는 크게 2단계에 걸쳐 나타남을 확인할 수 있었다. 1단계에서는 다당류 고분자에 있는 물의 손실이 나타났다 [102, 142]. 2단계에서는 글루코오스 고리의 해중합 및 분해, 물의 손실이 복합적으로 나타나면서 매우 큰 중량 감소가 나타났다 [102]. 기존의 연구 결과를 살펴보면, 고흡수성 수지에 도입된 전분 알데하이드는 산화 과정에서 글루코오스 고리의 해중합 및 분해가 이루어지므로, 분해가 시작되는 온도(T_{onset})와 최대의 분해 속도를 보이는 온도(T_{max})가 개질되지 않은 전분보다 빨라지게 되는 것이 일반적이다 [101, 102].

Figure 26으로부터 T_{onset} 은 이러한 경향성이 그대로 나타났다. 전분 알데하이드를 도입한 고흡수성 수지는 CMC 및 MW0/CMC 1/3과 비교하여 급격한 중량 감소가 꽤 이른 시점부터 시작되는 것을 쉽게 확인할 수 있었다. 그런데 T_{max} 에 있어서는 경향성이 달라졌다. 미분 열 중량 곡선(derivative thermogravimetry, DTG)에서 고흡수성 수지는 260-275 °C 범위에 작은 피크가 나타나는데, 이것은 CMC의 피크 위치를 미루어 본다면, 분명히 전분 또는 전분 알데하이드의 T_{max} 와 관련이 있는 지점이다. 전분 알데하이드가 도입됨에 따라, 이 피크는 전분을 도입했을 때 (260 °C)보다 오히려 온도가 높은 방향(270-275 °C)으로 이동이 나타났다. 이러한 현상은 전분 알데하이드를 수산기와 반응시켜 아세탈 결합을 형성하였을 때, C=O 결합이 C-O-C 결합으로 바뀌므로써, 열적 안정성 (T_{max})이 증가된 사례와 유사하였다 [142].

(a)



(b)

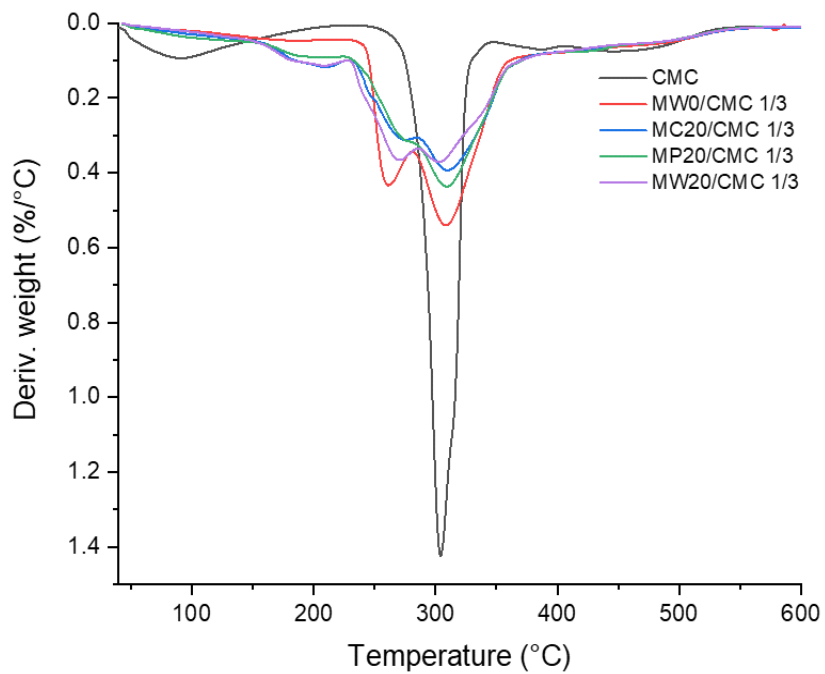


Figure 26. The (a) TGA and (b) DTG curves of CMC and SAPs.

또한 CMC의 T_{\max} 는 304.21 °C에서 나타났는데, MW20을 사용한 시료를 제외하면, 나머지 시료들은 모두 온도가 높은 방향으로 T_{\max} 피크가 이동하였다. 전분을 사용했을 때는 308.31 °C로 피크가 이동하였고, MC20과 MP20을 사용했을 때는 각각 309.26 °C, 309.16 °C로 더욱 크게 이동하였다. 따라서 열적 안정성이 증가하였다고 볼 수 있으며, 이는 고분자의 혼합이나 가교에 의한 효과 등을 간접적으로 확인할 수 있게 해준다. 특히 미분 열 중량 곡선의 형태는 전분 및 전분 알데하이드 도입에 따른 분명한 차이를 보여준다. 전분을 단순히 CMC와 혼합한 시료는 사실상 전분과 CMC의 T_{\max} 피크가 따로 존재하는 인상을 준다면, MC20과 MP20을 도입한 시료는 전분 알데하이드의 T_{\max} 가 어깨 피크 형태로만 나타났다. MW20을 도입한 시료도 전분보다는 피크의 분리가 덜 일어나는 모습이였다.

전분 알데하이드와 CMC의 이상적인 가교 반응이 이루어졌다면, 미분 열 중량 곡선은 단일 피크의 T_{\max} 가 나타나야 했지만, 본 연구에서 제조한 고흡수성 수지는 완전한 단일 피크가 도출되지는 않았다. 하지만 ECH 가교제를 사용하여 다당류를 가교시킨 기존의 연구에서도 어깨 피크가 나타난 점 [98], T_{\max} 피크의 이동과 더불어 중량 감소가 CMC 및 전분/CMC 혼합물과 비교하여 완만한 점, 600 °C에서의 중량이 CMC 및 전분/CMC 혼합물과 비교하여 증가한 점 [110] 등은 가교 효과를 충분히 확인할 수 있는 결과들이었다.

수행된 고흡수성 수지의 구조 분석에서 핵심 결과를 모두 종합하면, 적외선 분광분석에서는 새로운 C-O 피크가 나타났고, X선 광전자 분광분석에서는 C-C=O 피크의 넓이가 넓어졌다. 핵자기공명 분광분석에서는 아세탈 결합의 피크 유무를 판단하는데 다소 어려움이 있었으나, 열중량 분석에서는 가교 효과를 간접적으로 확인할 수 있었다. 따라서 전

분 알데하이드/CMC 고흡수성 수지는 아세탈 결합으로 가교된 구조임을 확인할 수 있었다.

4.4 전분 알데하이드/CMC 고흡수성 수지의 흡수능

4.4.1 고흡수성 수지 제조 공정의 최적화

전분 및 전분 알데하이드를 도입한 고흡수성 수지를 제조하는데 있어서 최적의 공정을 찾기 위해, 여러 변수를 적용하여 몇 개의 시료를 제조하였다. 그 중에서 가장 큰 변수는 CMC의 분자량과 건조 온도였다. 최초 실험에서는 기존 연구 중에 아세탈 결합을 이용한 필름 제조의 사례를 참고하여 [104, 105, 142], 100 °C의 고온에서 열풍 건조를 시켰다. CMC는 분자량 90,000인 것을 이용하였는데, 물에 대한 용해도가 높으면서 점도가 낮아 공정을 제어하는데 이점이 있었다.

제조된 고흡수성 수지에 대한 자유흡수능 측정 결과는 Table 13에 나와 있다. 결과에서 나타나듯이 재료는 잘 만들어졌으나, 자유흡수능은 TP30 전분 알데하이드를 도입했을 때가 최대 28.0 g/g을 보여서 기대만큼 높지 않았다. 따라서 이후 실험에서는 흡수능 개선을 위해 분자량 700,000의 CMC를 도입하였고, 자유흡수능이 최대 58.7 g/g으로 상승하는 효과가 있었다. 이는 CMC의 분자량이 크게 증가함에 따라 고흡수성 수지의 친수성이 더욱 증가하고, 망상 구조 내에 들어온 물과 CMC 사슬의 수소 결합이 증가하여 흡수능 상승이 이루어진 것으로 판단하였다.

하지만 고흡수성 수지의 기준에서는 자유흡수능이 여전히 작았고, 더욱 성능을 높이기 위해 열풍 건조의 온도를 낮추기로 결정하였다. 온도를 낮춤으로써, 다당류의 열 변성 방지로 재료의 안정성은 증가시키고, 가교를 조금 느슨하게 만들어서 물이 망상 구조 내에 잘 들어오게 하는 효과를 기대하였다. 건조 온도는 각각 70 °C와 50 °C를 적용하였다. 그 결과로 70 °C 조건에서 제조된 고흡수성 수지는 최대 81.7 g/g의 자유

Table 13. The equilibrium water absorbency of various polysaccharide SAPs(n=5).

Temperature	Water absorbency by each samples(g/g)							
	TC0	TC10	TC20	TC30	TP0	TP10	TP20	TP30
100 °C CMC $M_w=90\text{kDa}$	4.4	13.4	18.4	19.2	7.0	17.3	24.1	28.0
100 °C CMC $M_w=700\text{kDa}$	7.6	24.0	44.7	58.7	10.6	34.8	43.3	57.0
70 °C CMC $M_w=700\text{kDa}$	9.0	61.4	79.0	80.1	9.1	52.9	79.0	81.7
50 °C CMC $M_w=700\text{kDa}$	9.4	69.6	88.7	95.3	6.9	84.6	110.9	131.9

흡수능을 보였고, 50 °C 조건에서 제조된 소재는 최대 131.9 g/g의 자유 흡수능을 보였다.

건조 온도 하락에 따른 자유흡수능의 상승 효과가 뚜렷하였으며, 마지막으로 40 °C 이하의 건조 조건을 적용하여 고흡수성 수지를 제조하였다. 그러나 건조 시간이 매우 길어짐과 더불어, 제조된 고흡수성 수지는 용해되는 현상이 나타났다. 이러한 결과를 모두 종합하여, 최적화 조건은 분자량 700,000의 CMC 사용, 0.05 mL의 황산 촉매 사용, 열풍 건조 50 °C로 확정하였다.

공정 조건의 최적화 이후에는 Table 5에 명시한 24종의 모든 전분 및 전분 알데하이드를 CMC와 무게 대비 3대3, 2대3, 1대3의 비율로 각각 혼합하여 72종의 고흡수성 수지를 제조하였다.

4.4.2 자유흡수능 분석

제조된 72종의 다당류 고흡수성 수지에 대하여 자유흡수능을 측정하였다. 고흡수성 수지는 24시간 동안 팽윤된 이후에 평형 상태에 도달했다. 먼저 일반 전분과 비균질 반응의 전분 알데하이드를 사용한 고흡수성 수지의 자유흡수능 결과를 분석하였으며, 평형 상태의 자유흡수능은 Figure 27에 나타내었다. 일반 전분을 사용했을 때의 가장 큰 특징은 전분의 종류, 전분과 CMC의 혼합 비율에 관계없이 8시간을 전후로 자유흡수능이 최대값을 보이다가(TC0/CMC 1/3에서 최대 40.2 g/g) 이후에는 감소하는 모습이였다. 자유흡수능의 감소는 소재의 용해 또는 흡수된 물이 붙잡히지 못하고 다시 방출되는 것과 관련이 있는데, 실험을 통해 확인된 원인은 전자보다는 후자와 더 관련성이 컸다. 고흡수성 수지에 화학적 가교가 전혀 존재하지 않고, 물리적인 수소 결합만이 있기 때문에, 효과적인 팽윤이 어려웠다. 하지만 분자량이 매우 큰 전분과 CMC의

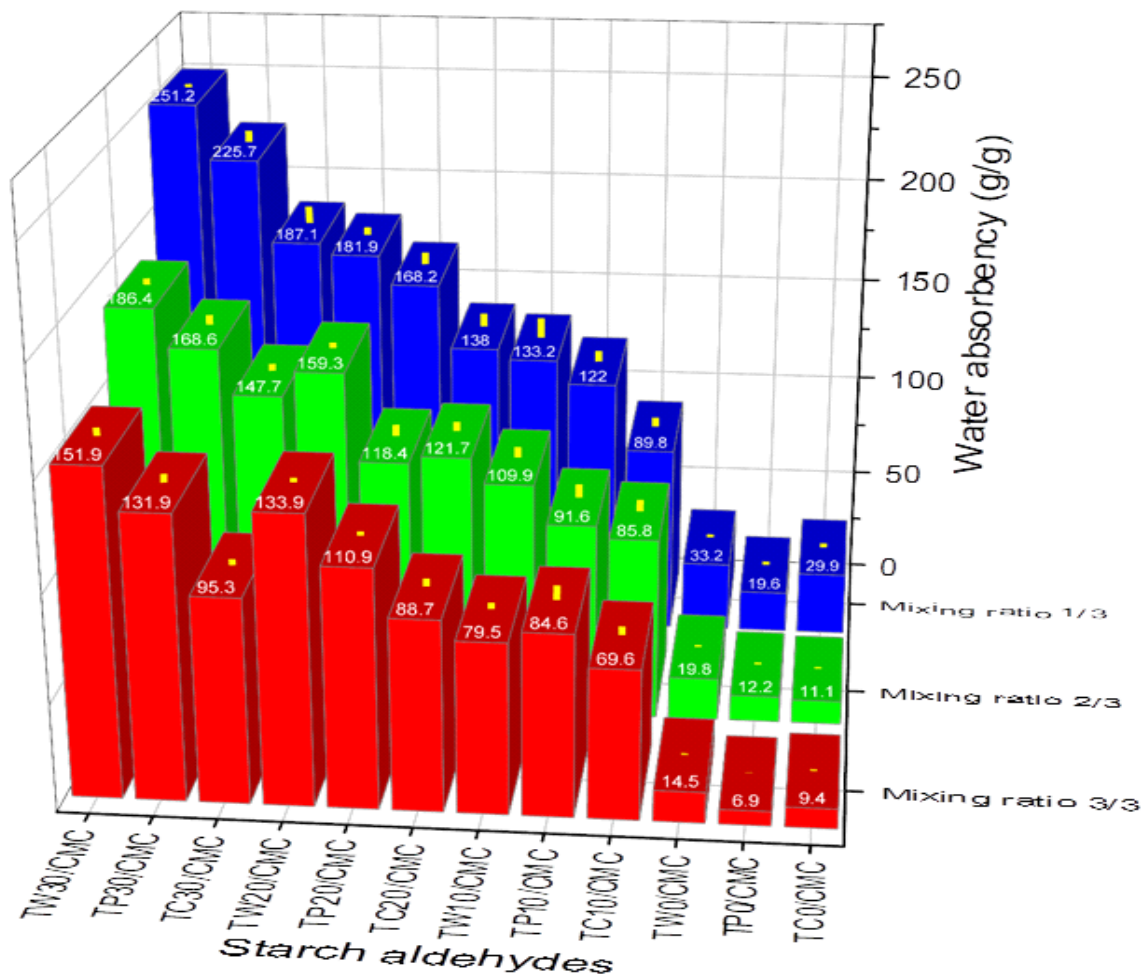


Figure 27. The equilibrium water absorbency of SAPs using native starch and heterogeneous starch aldehydes(mean±SD, n=5).

혼합, 고온 가열, 건조를 거쳐 고흡수성 수지를 제조했으므로, 뒤엀킨 사슬 간에 매우 많은 수소 결합이 형성되어 있어서 그로 인해 소재가 용해되는 현상은 잘 나타나지 않았다.

전분의 종류에 따른 자유흡수능의 차이를 보면, 8시간까지의 자유흡수능은 옥수수 전분을 사용했을 때(TC0/CMC 2/3이 25.9 g/g, TC0/CMC 1/3이 40.2 g/g), 가장 크게 나타났다. 그러나 8시간 이후에는 흡수된 물을 유지하는 능력이 저하되었다. 이때부터 최종 평형 상태에 이를 때까지는 밀 전분이(TW0/CMC 1/3이 평형상태일 때 33.2 g/g) 물을 유지하는데 있어서 장점이 있는 것으로 분석되었다. 감자 전분은 점도가 높았고, 그에 따라 사슬의 길이가 매우 길 것이기 때문에, 다른 두 전분보다 흡수 공간이 부족하여 흡수능이 떨어지는 것으로 판단되었다. 친수성의 CMC는 전분과의 혼합에 있어서, CMC의 함량이 증가됨에 따라 흡수능을 향상시키는 효과를 가져왔다.

비균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드를 고흡수성 수지에 사용한 경우에는 자유흡수능에 있어서 큰 상승을 가져왔다. 전분 알데하이드의 도입으로 자유흡수능은 평형 상태에 이를 때까지 지속적으로 상승하였으며, 자유흡수능의 분포는 TC10/CMC 3/3이 최소값 69.6 g/g, TW30/CMC 1/3이 최대값 251.2 g/g을 보였다. 전분 알데하이드를 도입한 고흡수성 수지에서 가장 큰 특징은 전분 알데하이드의 치환도가 증가할수록 자유흡수능이 상승하였고, CMC의 함량이 늘어날 때도 자유흡수능이 상승하였다. 상술한 바와 같이 고흡수성 수지에는 아세탈 결합이 형성되어 있으므로, 그로 인해 전분 알데하이드와 CMC 사이에는 망상 구조가 존재한다. 고흡수성 수지의 일반적인 기작과 동일하게, 표면 흡착이나 확산 등에 의해 물이 고흡수성 수지에 들어오면, 1차적으로 매우 긴 사슬에서 파생되는 수소 결합에 의해 물이 붙잡히게 된다. 2차적으로

물과 CMC의 카르복실기가 상호 작용이 일어나게 된다. 결국 더 많은 양의 물이 내부로 유입되면서 아세탈 가교의 한계점까지 고흡수성 수지가 팽창하는 것이다.

보통의 단분자 또는 단량체 가교제의 경우는 가교 결합력이 매우 크기 때문에, 너무 많은 가교제가 고흡수성 수지 제조에 사용되면, 물이 유입될 공간이 부족하거나 고흡수성 수지의 팽창이 잘 되지 않아서 흡수가 저하된다. 그러나 본 연구에서 제조한 고흡수성 수지는 다른 가교제의 도움 없이, 사슬이 긴 다당류끼리의 물리·화학적 결합만 있는 상태이다. 그래서 아세탈 결합이 증가하면, 다당류 사이에 공간이 벌어져서 물을 가두거나 팽창이 가능해지므로, 흡수능이 상승된 것으로 보인다. 전분 알데하이드는 제조 공정에서 산화제가 치환도의 증가뿐만 아니라, 해중합으로 글리코사이드 결합도 끊어버리기 때문에, 높은 치환도와 짧은 사슬을 가진 전분 알데하이드는 가교제에 더욱 적합한 형태가 된다. 여기에 CMC의 양이 증가하면, 상호 작용이 가능한 카르복실기의 숫자가 증가하기 때문에 흡수능이 더욱 상승되는 것으로 판단된다.

사용한 전분의 종류에 따라 흡수능이 어떻게 달라지는지 분석하였다. 같은 양의 산화제를 사용하여 제조된 전분 알데하이드/CMC 고흡수성 수지를 서로 비교했을 때, 밀, 감자, 옥수수 전분 알데하이드 순으로 자유흡수능의 차이가 나타났다.(예를 들어 TW20/CMC 1/3은 181.9 g/g, TP20/CMC 1/3은 168.2 g/g, TC20/CMC 1/3은 138.0 g/g) 이러한 결과는 상술한 전분 알데하이드의 치환도 및 점도와 관련되어 있다. 특히, 밀 전분 알데하이드는 다른 두 전분과 비교하여 치환도는 크며, 점도가 낮아 사슬의 길이가 짧을 것으로 예측되므로, 아세탈 결합에 의한 가교 및 물 흡수에 있어서 좋은 효과를 발휘한 것으로 분석되었다. 옥수수 전분과 감자 전분 알데하이드를 비교했을 때는 상대적으로 높은 치환도와 더

불어 사슬의 길이가 짧을 것으로 예측되는 감자 전분 알데하이드를 사용했을 때, 고흡수성 수지의 성능이 더 좋은 것으로 판단되었다.

다음으로는 호화된 전분과 균질 반응의 전분 알데하이드를 사용한 고흡수성 수지의 자유흡수능 결과를 분석하였으며, 평형 상태의 자유흡수능은 Figure 28에 나타내었다. 호화된 전분을 사용한 경우에도 전분의 종류, CMC의 비율에 관계없이 8시간에서의 자유흡수능이 최대값(MC0/CMC 1/3이 최대 45.2 g/g)을 보이다가 이후에는 감소하는 모습이였다. 24시간에서의 최종적인 자유흡수능은 MC0/CMC 1/3이 최대 32.1 g/g을 나타냈다. 일반 전분과 호화된 전분을 사용하여 각각 고흡수성 수지를 제조했을 때의 흡수능을 비교하면, 호화된 전분을 사용한 재료가 더욱 이점이 있었다. 호화된 전분을 사용한 경우에는 전분의 종류에 관계없이 8시간에서의 자유흡수능이 증가하였으며, 그 이후에 물 흡수가 떨어지는 정도 또한 일반 전분을 사용한 경우보다는 완만한 감소를 보여서, 최종 자유흡수능 또한 큰 값을 보였다. CMC의 양이 많아지면, 앞선 결과와 동일하게 흡수능이 증가하였다. 전분의 종류별로 흡수능을 비교했을 때는 감자 전분의 흡수능이 제일 작았으며, 옥수수 전분이 밀 전분보다 조금 더 큰 자유흡수능을 보였다. 감자 전분은 호화된 상태에서도 다른 두 전분에 비해 여전히 점도가 높았기 때문에, 흡수능이 제일 작은 것으로 분석되었다.

균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드를 사용하여 고흡수성 수지를 제조한 경우에도 전분 알데하이드의 치환도가 증가할수록, CMC의 함량이 증가할수록 자유흡수능이 증가하는 현상은 기본적으로 동일했다. 최소값은 MP10/CMC 3/3이 51.3 g/g이었으며, 최대값은 MC30/CMC 1/3이 228.5 g/g이었다. 하지만 자유흡수능에 대한 세부적인 분석을 했을 때는 비균질 반응의 전분 알데하이드를 이용한 것과 다른 점이 있었다.

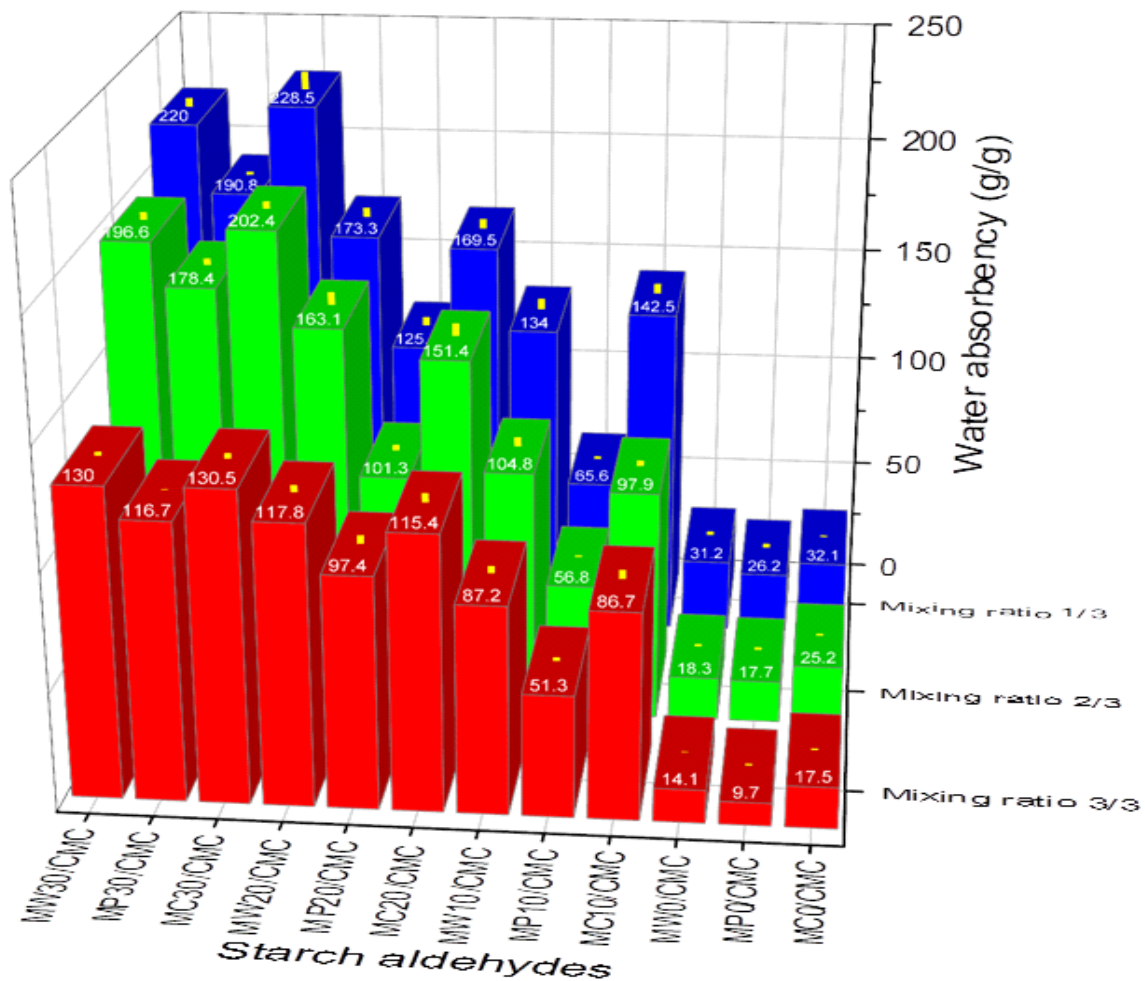


Figure 28. The equilibrium water absorbency of SAPs using gelatinized starch and homogeneous starch aldehydes(mean±SD, n=5).

가장 큰 차이는 전분의 종류별로 자유흡수능의 크기를 비교했을 때, 감자 전분 알데하이드를 사용한 소재에서 성능이 낮았다.

상술한 점도 측정 결과에서 감자 전분 알데하이드는 상대 점도와 겔보기 점도 모두 옥수수 및 밀과 비교하여 그 값이 높았으며, 치환도 역시 다른 두 전분 알데하이드보다 낮았다. 즉, 사슬의 길이는 길지만 관능기는 적다는 의미이므로, 고흡수성 수지의 성능에 필요한 아세탈 가교를 충분히 형성시키지 못할 것으로 판단되었다. 이러한 차이는 자유흡수능의 하락으로 이어졌으며, 가장 자유흡수능이 크게 발휘되는 조건에서도 200 g/g을 넘어서지 못하고, 최대 190.8 g/g에 그쳤다.

옥수수와 밀 전분 알데하이드를 이용하여 제조된 고흡수성 수지는 상호 간에 자유흡수능 차이가 크게 나지는 않았다. 약간의 차이지만, MC10과 MC20을 사용한 고흡수성 수지가 MW10과 MW20을 사용한 것보다 각각 자유흡수능이 크게 나타났고, MW30을 사용한 고흡수성 수지가 MC30을 사용한 것보다 자유흡수능이 크게 나타났다. 이는 옥수수와 밀 전분 알데하이드의 치환도를 비교한 결과와 매우 유사하였다. 비균질 반응의 전분 알데하이드를 도입한 경우와 동일하게, 치환도가 높을수록 자유흡수능이 증가하는 현상을 그대로 따랐다고 판단되었다.

최종적으로 일반 전분과 호화된 전분을 사용한 고흡수성 수지를 제외하고, 비균질 반응과 균질 반응 중에서 어떤 전분 알데하이드를 사용해야 고흡수성이 발현되는지를 비교하였다. 자유흡수능을 비교하였을 때, 전분의 종류에 따라 그 양상은 다르게 나타났다. 옥수수 전분 알데하이드를 사용했을 때는 균질 반응으로 제조된 것이 치환도는 크고, 점도는 낮아서 더 큰 자유흡수능의 결과로 이어졌다.(TC30/CMC 1/3이 187.1 g/g, MC30/CMC 1/3이 228.5 g/g) 감자 전분 알데하이드를 사용했을 때는 비균질 반응으로 제조된 것이 치환도와 점도의 측면에서 이점이 있으

므로, 더 큰 자유흡수능을 보였다.(TP30/CMC 1/3이 225.7 g/g, MP30/CMC 1/3이 190.8 g/g) 밀 전분 알데하이드를 사용했을 때는 전분 알데하이드 공정에 따른 흡수능 차이가 상대적으로 작았으나, 비균질 반응으로 제조된 것이 자유흡수능에서 조금 더 이점을 보였다.(TW30/CMC 1/3이 251.2 g/g, MW30/CMC 1/3이 220.0 g/g)

4.4.3 겔 분율 분석

고흡수성 수지의 겔 분율을 분석한 결과는 Figure 29와 30에 나타내었다. 전반적으로 겔 분율은 자유흡수능 결과에 반비례하여 나타났다. 일반 전분 또는 호화된 전분을 사용한 고흡수성 수지의 겔 분율을 살펴보면, 겔 분율은 MW0/CMC 1/3이 최소값 72.0%를, TP0/CMC 3/3이 최대값 86.4%를 보였다. 이는 물리적인 수소 결합만으로도 팽윤 후 건조 과정에서 고흡수성 수지의 구조가 단단히 유지되고 있음을 의미하였다. 호화된 전분을 사용하거나 CMC 함량을 늘리는 등의 공정은 자유흡수능 향상에 도움을 주었지만, 겔 분율의 관점에서는 용해 성분이 늘어나는 결과가 되어 그 값이 감소하였다.

전분 알데하이드를 사용한 고흡수성 수지는 자유흡수능의 큰 상승을 가져왔지만, 반대로 겔 분율은 큰 하락을 가져왔다. 대표적인 결과로 비균질 반응으로 제조된 밀 전분 알데하이드와 균질 반응으로 제조된 옥수수 전분 알데하이드가 고흡수성 수지에 도입되었을 때, 자유흡수능에서는 매우 긍정적인 효과를 얻었지만, 겔 분율은 제일 낮았다.(TW30/CMC 3/3이 최소 겔분율 25.8%, MC20/CMC 3/3이 최소 겔분율 24.0%)

이러한 현상의 이유는 가교 과정에서 일부 전분 알데하이드의 미반응물이 고흡수성 수지의 구조 안정성을 깨뜨렸기 때문이다. 전분과 CMC를 혼합한 경우에는 두 다당류의 사슬 길이가 매우 길고, 사슬의 수산기

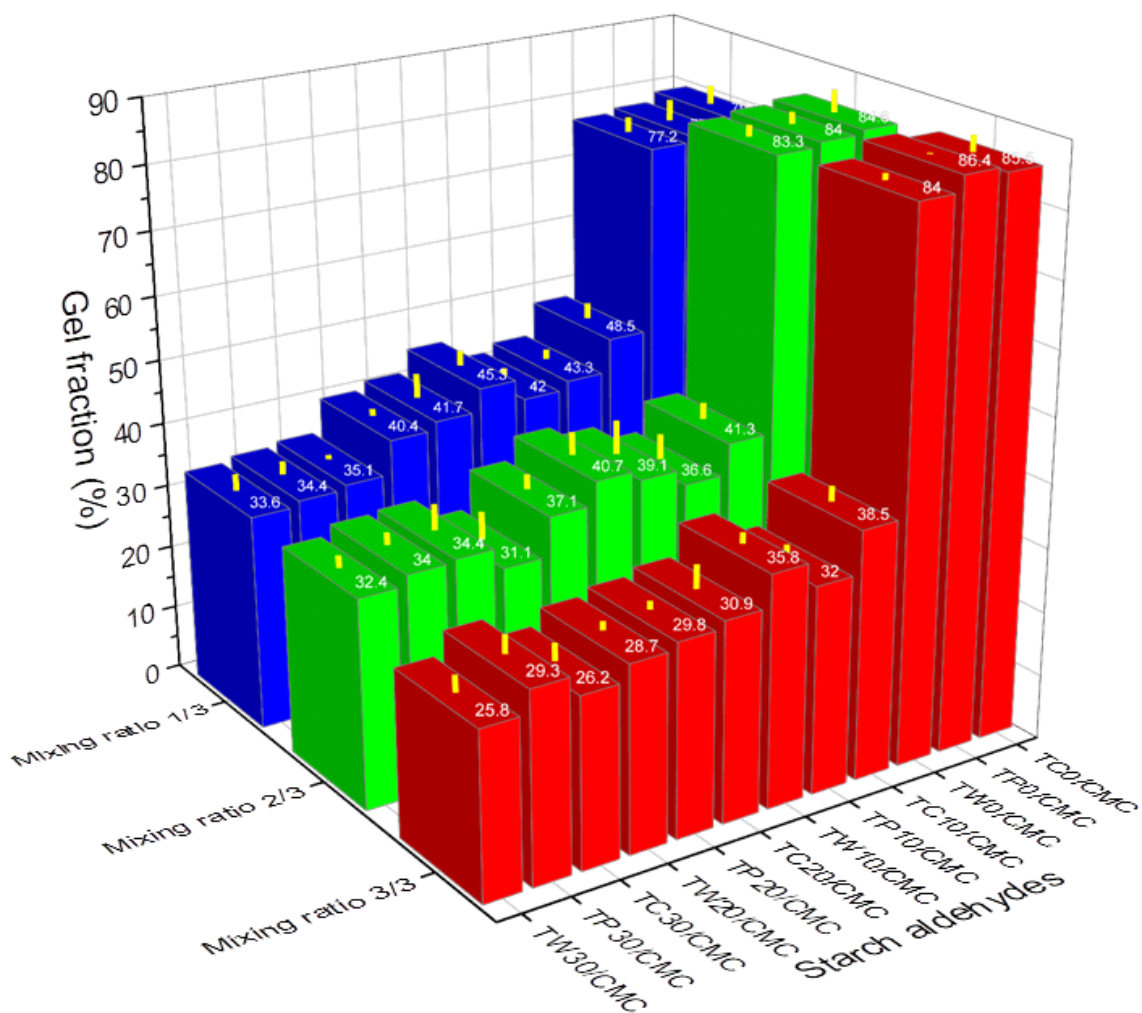


Figure 29. The gel fraction of SAPs using native starch and heterogeneous starch aldehydes(mean±SD, n=5).

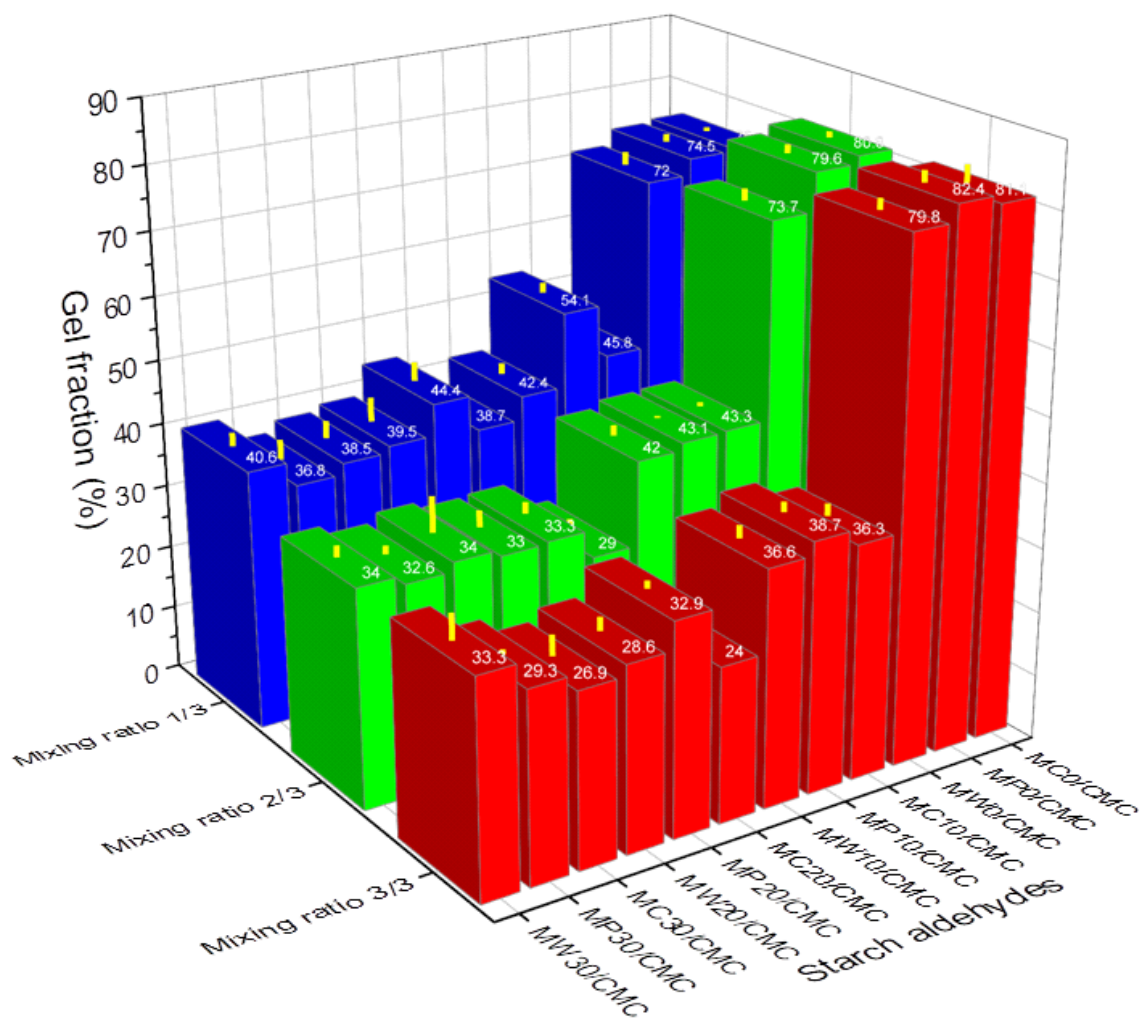


Figure 30. The gel fraction of SAPs using gelatinized starch and homogeneous starch aldehydes(mean±SD, n=5).

간에 수소 결합이 매우 많이 존재하기 때문에, 구조 안정성과 겔 분율이 높았다. 오히려 구조 안정성이 매우 높아서 물의 확산이 제대로 되지 않으므로, 자유흡수능 또한 낮았다. 전분 알데하이드와 CMC의 화학적 가교에서는 전분 알데하이드가 CMC 사이에 끼어 들어가 아세탈 가교를 형성한다. 그런데 4.3.1과 4.3.3에서 상술한 구조 분석 결과에 따르면, 고흡수성 수지에 미반응 알데하이드기가 잔존하였고, 아세탈 가교 효율은 다소 떨어졌다. 또한 전분 알데하이드는 전분보다 점도가 낮기 때문에 분자량도 작을 것으로 예측되며, 바꾸어 말하면 수소 결합에 있어서 전분 알데하이드/CMC의 가교는 전분/CMC의 혼합보다 결합력이 낮을 것으로 판단된다.

일반적인 고흡수성 수지에서 이용되는 저분자량의 가교제들은 가교 효율이 높기 때문에, 가교제의 도입으로 수소 결합의 일부가 사라지더라도, 그보다 강한 공유 결합을 통해 높은 겔 분율을 구현할 수 있다. 하지만 본 연구에서 사용한 전분 알데하이드는 가교제 역할을 수행함에 있어서 높은 자유흡수능의 구현은 성공하였으나, 가교 효율 및 구조 안정성의 저하로 다당류의 일부가 용해된 것으로 추정하였다.

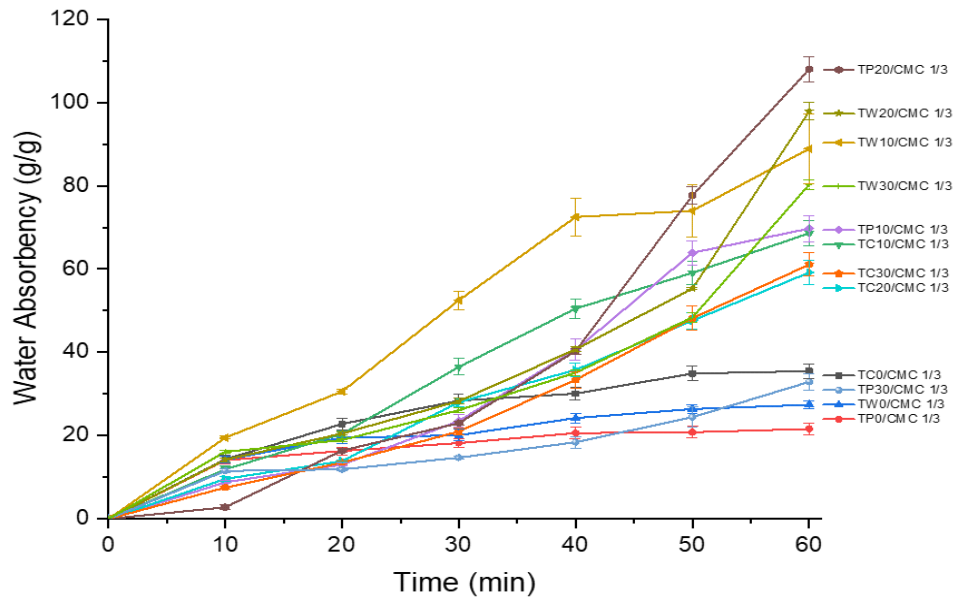
CMC의 함량 증가는 일반 전분 및 호화된 전분을 사용한 고흡수성 수지에서 겔 분율의 감소를 일으켰지만, 전분 알데하이드를 사용한 재료에서 최저 5.1%부터(TP30/CMC 1/3) 최대 15.4%만큼(MP10/CMC 1/3) 겔 분율을 상승시켰다. CMC 자체는 용해가 잘 되는 물질이지만, 분자량이 매우 크다. 따라서 전분 알데하이드와 같이 사용하였을 때는 긴 고분자 사슬에서 기인한 수소 결합들이 망상 구조의 불안정성을 보완하는 것으로 판단되었다.

4.4.4 흡수 거동의 분석

72종의 고흡수성 수지 중에서 전분 또는 전분 알데하이드를 CMC와 1/3 비율로 혼합시켜 제조한 고흡수성 수지는 다른 혼합 비율을 적용한 소재에 비하여 자유흡수능이 컸다. 따라서 이 소재들을 대표군으로 선정하고, 전반적인 흡수 거동을 확인하였다. Figure 31과 32에 초기 1시간 이내와 24시간 동안의 흡수능 곡선을 나타내었는데, 흡수능 곡선에서는 전반적으로 세 가지의 특징이 있었다. 첫째, 흡수가 시작되고 1시간 이내에 급격한 흡수능의 상승이 나타났다. 이것은 고흡수성 수지에서 나타나는 전형적인 특성이었다. 둘째, 치환도가 높은 전분 알데하이드를 사용한 고흡수성 수지는 최종 흡수능은 가장 높았더라도, 초기 흡수능은 예상보다 높지 않았다. 오히려 낮은 또는 중간의 치환도를 갖는 전분 알데하이드를 사용한 소재에서 초기 흡수능이 높은 경우가 다수 존재하였다. 셋째, 전분과 CMC를 혼합한 소재에서는 초기 흡수능과 최종 흡수능이 모두 낮았다.

이러한 사실을 바탕으로 전분 알데하이드의 도입과 흡수 거동의 관계를 더욱 자세히 분석하기 위해서는 swelling kinetic model의 적용이 필요했다. 먼저 고흡수성 수지가 팽윤을 시작하여 24시간 후의 평형에 이르는 과정을 분석하는 모델을 찾아보았다. 여러 연구를 통해 알려진 대표적인 모델은 pseudo-first-order swelling kinetic model(이하 first-order 모델)과 pseudo-second-order swelling kinetic model(이하 second-order 모델)이었다. 두 가지 모델 모두 흡착의 기작을 밝히는데 있어서 중요한 역할을 하는데, first-order 모델은 흡착 속도가 흡착제의 solid capacity 수와 연관되어 있다는 사실에 기반하며 [143], second-order 모델에서의 흡착 거동은 흡착제의 available equilibrium absorptive site와 occupied site의 수 차이가 제곱의 관계에 있다는 개념

(a)



(b)

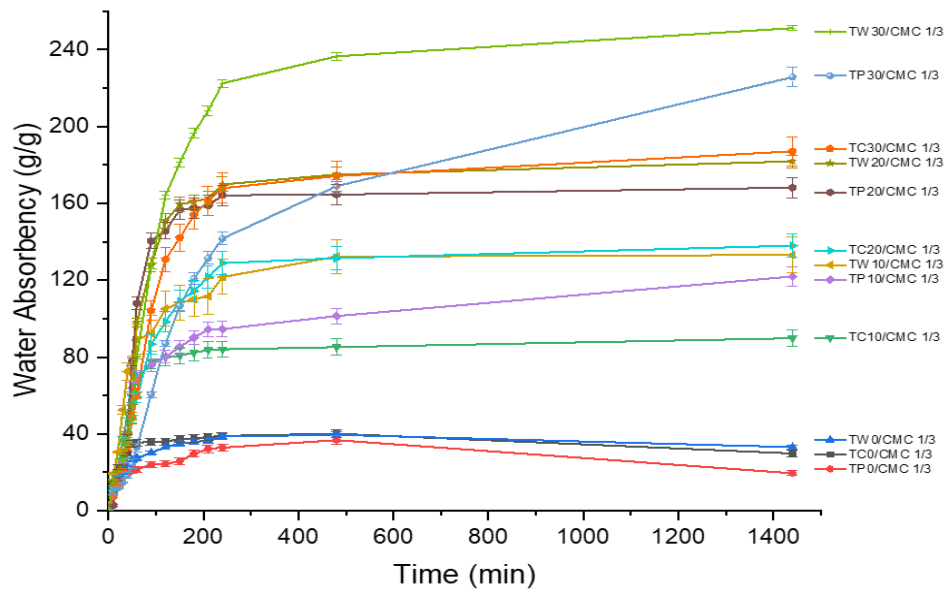
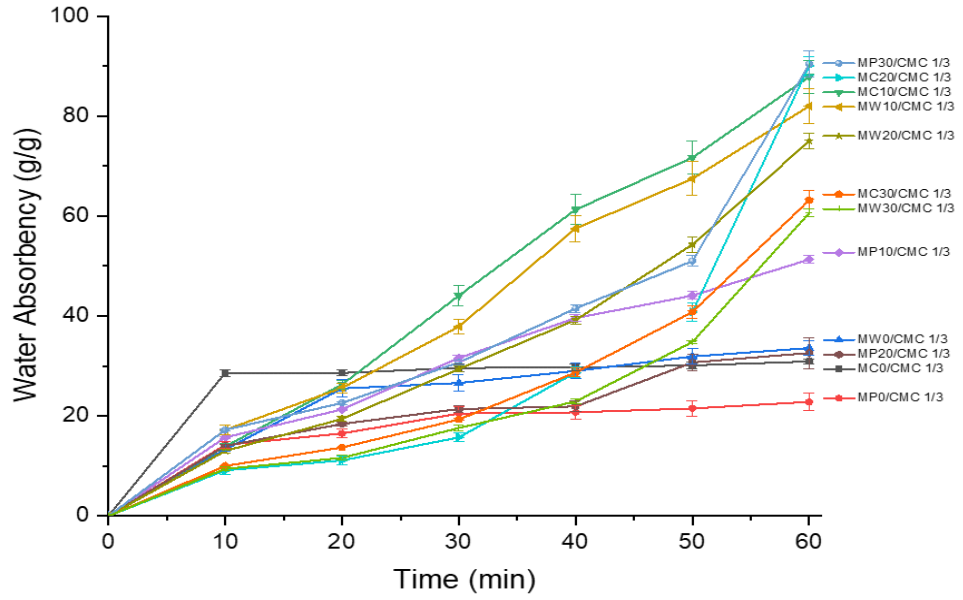


Figure 31. The swelling curves of heterogeneous starch aldehydes/CMC 1/3 SAPs(mean \pm SD, n=5); (a) initial swelling curves and (b) whole swelling curves.

(a)



(b)

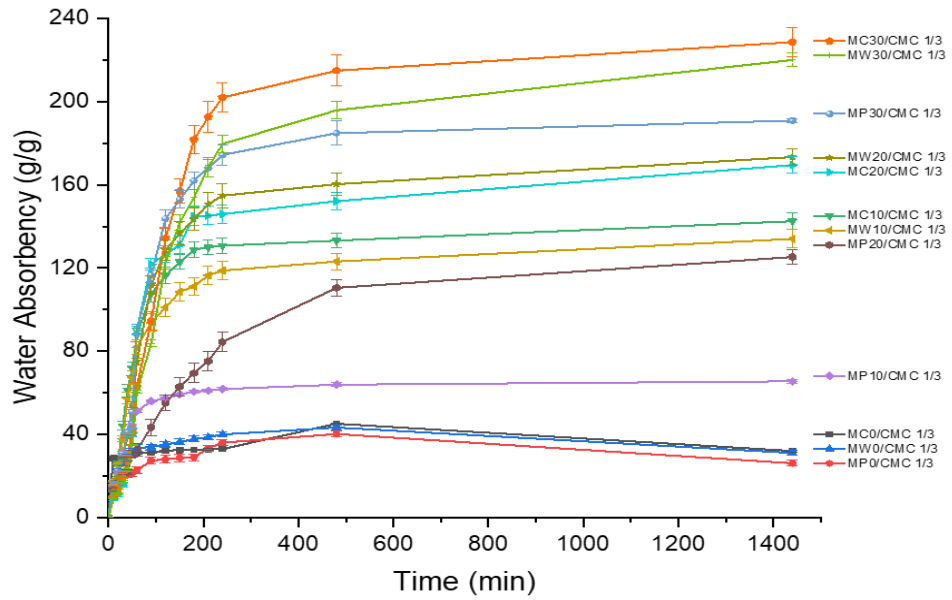


Figure 32. The swelling curves of homogeneous starch aldehydes/CMC 1/3 SAPs(mean \pm SD, n=5); (a) initial swelling curves and (b) whole swelling curves.

에 기반한다 [144].

흡수 거동에 있어 first-order 모델은 식 (4)와 같이 표현되며 [143, 144], $t=0$ 부터 $t=t$ 까지, $Q_t=0$ 부터 $Q_t=Q_t$ 까지 적분을 하여 식 (6)을 얻게 되므로, t 와 $\ln[(Q_e-Q_t)/Q_e]$ 의 직선 그래프를 그려 분석이 가능하게 된다.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (4)$$

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} dQ_t = k_1 dt \quad (5)$$

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad \text{OR} \quad \log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$

$Q_t(\text{g/g})$ 는 시간 $t(\text{min})$ 에서 고흡수성 수지의 흡수능, $Q_e(\text{g/g})$ 는 평형 상태일 때의 흡수능, $k_1(\text{min}^{-1})$ 은 속도 상수이다. first-order 모델은 초기 단계의 확산에 의한 흡수 거동을 분석하는데 좋지만 [145], 식 (6)의 형태에서 알 수 있듯, 평형 상태에 가까워질수록 $\ln[(Q_e-Q_t)/Q_e]$ 가 크게 변하기 때문에 고흡수성 수지의 전체 흡수 거동을 정확하게 분석하기에는 어려움이 있다.

Second-order 모델은 식 (7)과 같이 표현되며 [143, 144], $t=0$ 부터 $t=t$ 까지, $Q_t=0$ 부터 $Q_t=Q_t$ 까지 적분을 하여 식 (9)를 얻은 후에, 식을 재배열하여 최종적으로 식(10)을 얻게 된다. 특히 식 (10)에서 t 와 t/Q_t 의 직선 그래프를 그려 분석이 가능하게 된다.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_s(Q_e - Q_t)^2 \quad (7)$$

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)^2} dQ_t = k_s dt \quad (8)$$

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} = \frac{1}{Q_e} + k_s t \quad (9)$$

$$Q_t = \frac{k_s \times Q_e^2 \times t}{1 + k_s \times Q_e \times t} \quad \text{OR} \quad \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_s Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (10)$$

$Q_t(\text{g/g})$ 와 $Q_e(\text{g/g})$ 는 앞서 first-order 모델에서 설명한 내용과 동일하며, $k_s(\text{g/g min}^{-1})$ 는 속도 상수이다. t 와 t/Q_t 가 0에 수렴할 때는 절편인 $1/k_s Q_e^2$ 이 남게 되는데, 절편의 역수인 $k_s Q_e^2$ 을 가리켜 $k_{is}(\text{g/g min}^{-1})$ 라 하고, 이는 초기 속도 상수를 의미한다. Second-order 모델은 first-order 모델보다 장점이 있다. Second-order 모델은 물과 고흡수성 수지 계면의 상호작용에 의한 흡수 거동을 분석하기 때문에[145], 고흡수성 수지의 흡수 원리와 부합한다.

Schott은 흡수 속도(dQ_t/dt)가 두 가지 요소와 직접 비례한다고 보았는데 [146], 첫째는 시간 t 에서 흡수된 물의 상대적인 비율($[W_{inf} - W]/W_{inf}$)이며, 둘째는 internal specific boundary area(S_{int})로써 시간 t 에서 물과 상호 작용이 아직 일어나지 않은 고분자 네트워크의 영역이다. 물은 반결정성의 고분자 네트워크를 팽윤시키고, 사슬 사이를 관통하여 사슬 간의 수소 결합을 깨뜨린다. 수소 결합이 깨져서 인접한 고분자 사슬의 분리와 수화가 일어나면, 고분자와 물은 새로운 수소 결합을 형성하고 [147], 시간 t 에서의 물 흡수가 W_{inf} 에 가까워짐과 동시에 S_{int} 는 줄어든다. 따라서 S_{int} 는 $[W_{inf} - W]/W_{inf}$ 와 비례한다고 볼 수 있으며, 최종적으로 dQ_t/dt 가 $[W_{inf} - W]/W_{inf}$ 의 제곱에 비례하는 second-order 모델을 만족하게 된다. 또한 second-order 모델은 식(10)의 형태에서 알 수 있듯이 평형 상태에 가까워지면 t/Q_t 와 t/Q_e 가 거의 같아지기 때문에 실험값과 수식의 오차가 적고, 실험값인 Q_t 만 이용하여 이론적으로 Q_e 를 구할 수 있다. 실제로 고흡수성 수지의 흡수 거동을 분석한 사례를 보면, 대부분의 경우에는 second-order 모델이 실제 측정값과 이론값의 일치도가 컸

다 [81, 144].

따라서 본 연구에서 제조한 전분 알데하이드/CMC 고흡수성 수지에도 동일하게 second-order 모델을 적용하였다. Figure 33과 34는 second-order 모델을 적용한 그래프이며, Table 14는 second-order 모델로부터 계산된 Q_e , k_{is} , k_s 를 나타낸다. 그래프의 R^2 값을 살펴보면, 고흡수성 수지의 자유흡수능 결과로부터 얻어진 t/Q_t 데이터(점)와 second-order 모델의 직선 그래프(선)는 잘 들어맞았다. 그러므로 제조된 다당류 고흡수성 수지의 흡수 거동은 일반적인 고흡수성 수지의 결과와 유사함이 확인되었다.

계산된 지표들을 더욱 구체적으로 분석하였다. 먼저 Q_e 가 24시간에서의 실제 흡수능($Q_{t=1440}$)과 얼마나 일치하는지를 살펴보았다. 일반 전분 또는 호화된 전분을 사용한 경우에는 8시간 이후에 흡수능이 감소하였으므로, t 에 대한 t/Q_t 의 그래프를 그리는 과정에서 8시간까지의 흡수능 측정 결과만 반영하였다. 그래서 전분을 사용한 고흡수성 수지의 Q_e 는 실제 실험값보다 크게 나타났다. 흥미로운 점은 전분 알데하이드를 사용한 경우에도 Q_e 는 실제 실험값보다 더 크게 나타났다. 전분 알데하이드의 치환도가 커질수록 실험값 대비 오차의 정도가 더 컸다. 예를 들어 TP30/CMC 1/3은 24시간에서의 자유흡수능이 225.7 g/g이었지만, 이론적인 평형 상태의 흡수능은 282.3 g/g이었다.

고흡수성 수지의 k_{is} 를 비교했을 때는 시료별로 예외가 조금씩은 있으나, 전반적으로 다음의 경향성이 나타났다. 전분을 사용한 고흡수성 수지는 작은 k_{is} 를 보였고, 치환도가 낮은(~10 계열) 전분 알데하이드를 사용한 소재의 k_{is} 는 크게 증가했다가, 전분 알데하이드의 치환도 증가와 더불어 k_{is} 가 감소하는 모습이었다. 이는 앞서 Figure 31과 32의 흡수능 곡선으로부터 초기 팽윤 거동을 해석한 결과와 유사하였다. 즉, 전분 또

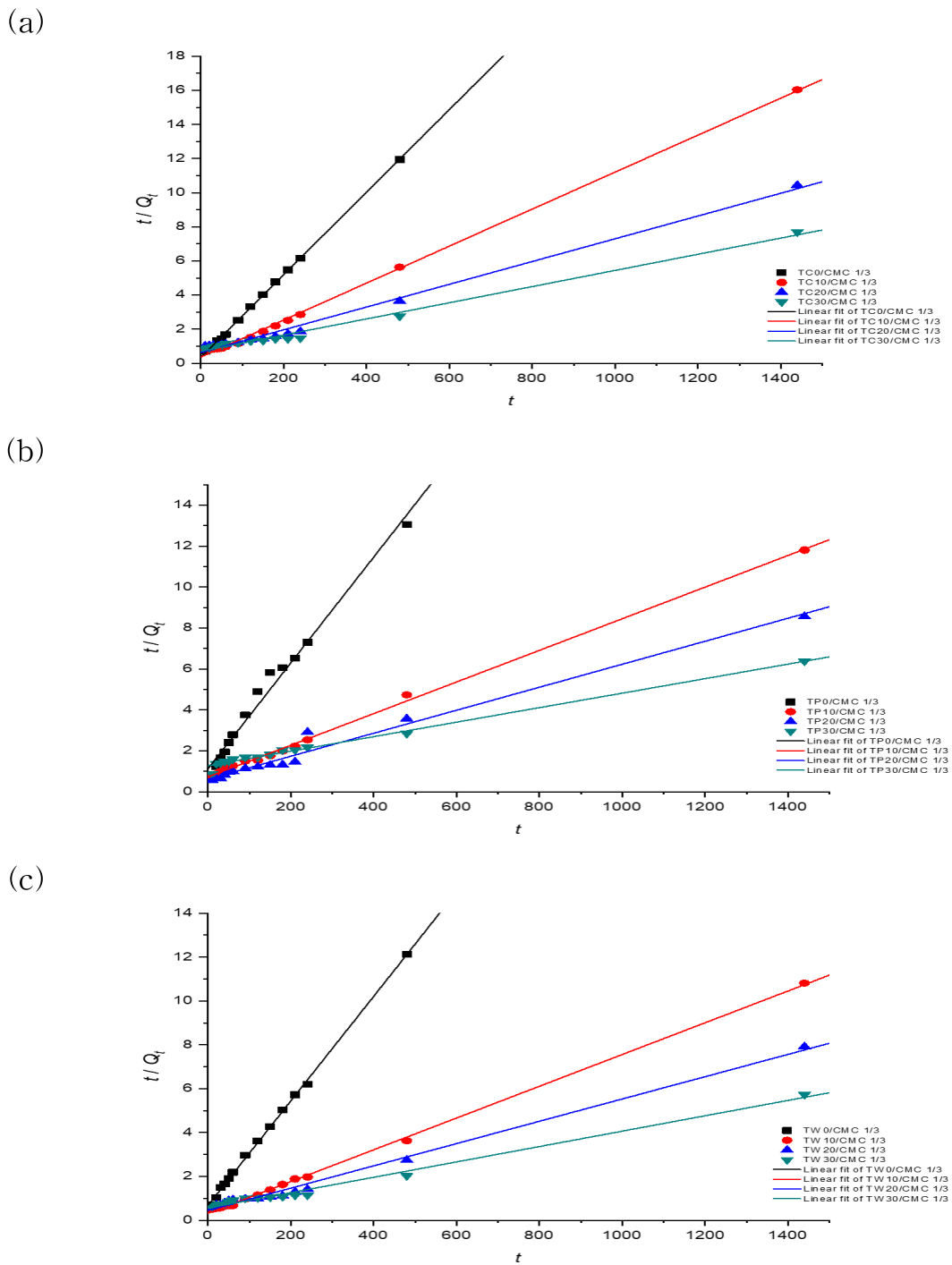


Figure 33. The swelling kinetic fitting curves using pseudo-second-order swelling kinetic model; (a) TC series, (b) TP series, and (c) TW series.

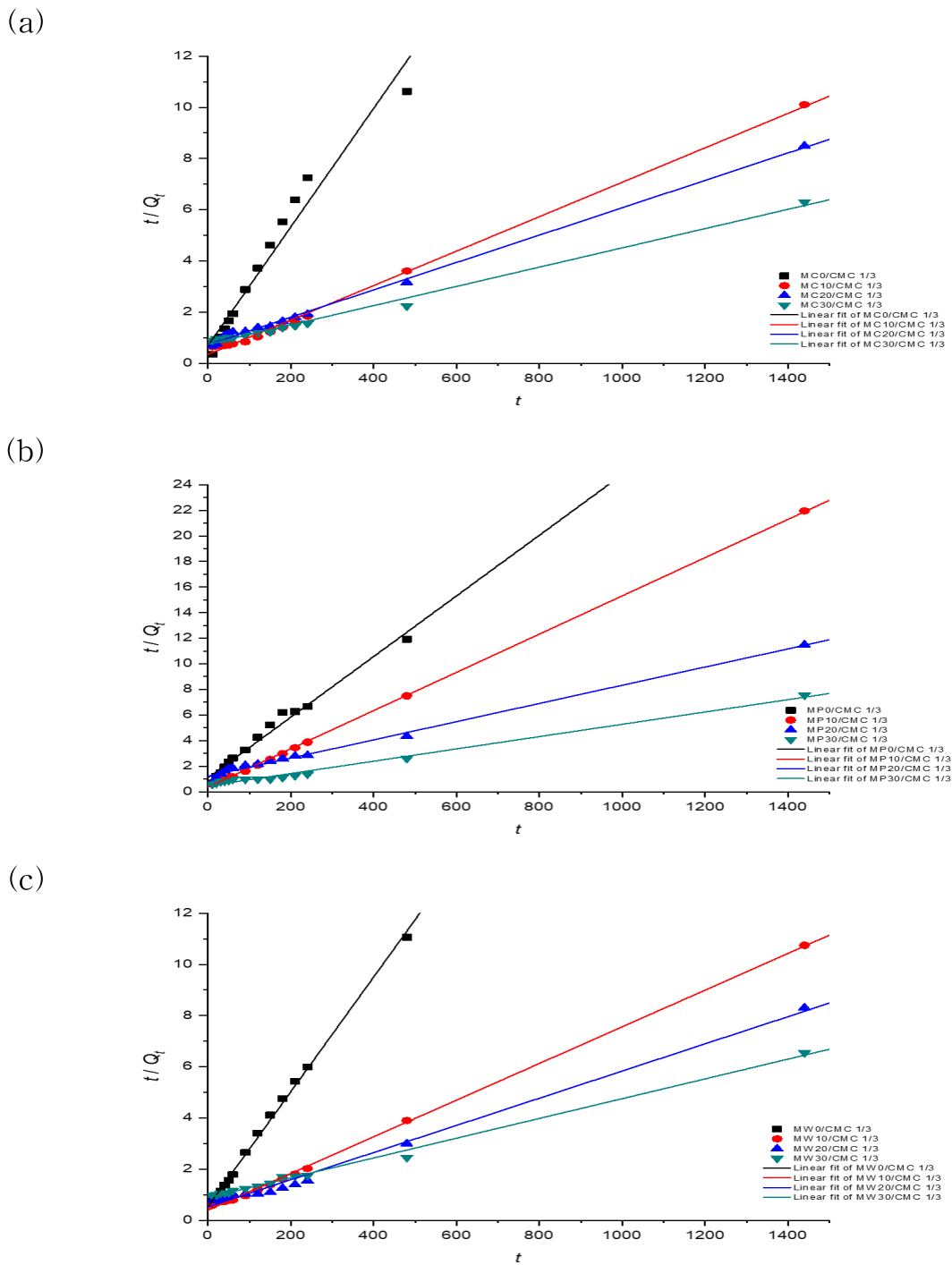


Figure 34. The swelling kinetic fitting curves using pseudo-second-order swelling kinetic model; (a) MC series, (b) MP series, and (c) MW series.

Table 14. The swelling parameters of SAPs in the pseudo-second-order swelling kinetic model.

Sample ID	$Q_{t=1440}$	Q_e	k_{is}	k_s	R^2
TC0/CMC 1/3	29.9	41.3	2.811	1.65×10^{-3}	0.999
TC10/CMC 1/3	89.8	92.2	2.762	3.25×10^{-4}	0.998
TC20/CMC 1/3	138	150	1.591	7.08×10^{-5}	0.991
TC30/CMC 1/3	187.1	211.2	1.418	3.18×10^{-5}	0.989
TP0/CMC 1/3	19.6	38.7	0.886	5.92×10^{-4}	0.985
TP10/CMC 1/3	122.0	129.5	1.369	8.16×10^{-5}	0.998
TP20/CMC 1/3	168.2	178.1	1.629	5.14×10^{-5}	0.976
TP30/CMC 1/3	225.7	282.3	0.784	9.83×10^{-6}	0.988
TW0/CMC 1/3	33.2	42.0	1.466	8.33×10^{-4}	0.999
TW10/CMC 1/3	133.2	138.1	3.122	1.64×10^{-4}	0.936
TW20/CMC 1/3	181.9	196.8	2.218	5.72×10^{-5}	0.991
TW30/CMC 1/3	251.2	285.7	1.784	2.19×10^{-5}	0.989
MC0/CMC 1/3	32.1	43.2	1.433	7.69×10^{-4}	0.868
MC10/CMC 1/3	142.5	148.7	2.885	1.31×10^{-4}	0.997
MC20/CMC 1/3	169.5	186.9	1.368	3.92×10^{-5}	0.997
MC30/CMC 1/3	228.5	265.7	1.340	1.90×10^{-5}	0.992
MP0/CMC 1/3	26.2	42.2	0.914	5.13×10^{-4}	0.980
MP10/CMC 1/3	65.6	66.9	2.701	6.03×10^{-4}	0.999
MP20/CMC 1/3	125.3	140.6	0.824	4.17×10^{-5}	0.992
MP30/CMC 1/3	190.8	207.9	2.148	4.97×10^{-5}	0.990
MW0/CMC 1/3	31.2	44.6	1.821	9.14×10^{-4}	0.997
MW10/CMC 1/3	134.0	139.6	2.503	1.28×10^{-4}	0.999
MW20/CMC 1/3	173.3	188.4	1.908	5.38×10^{-5}	0.991
MW30/CMC 1/3	220.0	258.9	1.122	1.67×10^{-5}	0.995

는 치환도가 낮은 전분 알데하이드를 사용한 고흡수성 수지는 초기의 급격한 흡수로부터 사실상 최종 성능이 결정되는 것으로 보였다.

추가적인 흡수 거동의 분석을 위하여 고흡수성 수지의 k_s 를 비교하였다. 이 지표에서는 흡수능이 높은 고흡수성 수지일수록, 바꾸어 말하면 치환도가 높은(~20, 30 계열) 전분 알데하이드를 사용한 고흡수성 수지일수록 그 값이 감소하였다. 그 이유로는 일반적인 고흡수성 수지에 있어서 흡수가 높은 소재는 다공성 구조를 가지고 있다. 그런데 흡수 초기에는 이러한 구조들이 평형 상태에 이르기까지 물을 흡수하는데 더욱 긴 시간을 요구하게 된다 [81, 148]. 초기의 확산 과정에서는 시간이 더 걸리지만, 이후에는 물리적인 확산보다 가교된 고흡수성 수지와 물의 상호작용이 흡수 거동을 제어하므로, 흡수능이 증가하는 것이다. 따라서 k_s 는 작지만, 최종적인 Q_t 와 Q_e 는 크게 증가하는 것으로 판단되었다. 전분 알데하이드의 치환도가 커질수록 $Q_{t=1440}$ 와 Q_e 의 차이가 커졌던 현상도 이와 상응하는 것으로 보이며, 완전한 평형 상태에 이르렀을 때의 자유흡수능은 본 연구의 결과보다 더 클 것으로 예상되었다.

Second-order 모델은 물 흡수에 의한 부피 변화에 기반하여 흡수 거동을 설명할 수 있는 장점이 있지만, 물 흡수가 재료에 미치는 현상을 정확히 설명하기에는 다소 부족하다 [149]. 따라서 이를 보완하기 위해 Fickian diffusion 모델을 추가로 적용하였다. 일반적으로 흡수에 의한 팽윤 과정은 unsolvated glassy 또는 partially rubbery state의 고분자가 relaxed rubbery region으로 변화하는 연속적인 공정으로 볼 수 있는데 [150], 고흡수성 수지에 이미 존재하는 작은 공극이나 공간에 물이 스며들면, 고분자 사슬의 부분적인 운동을 일으켜서 국부적인 사슬의 이완이 나타난다 [151]. Fickian diffusion 모델은 물 확산과 고분자 사슬 이완의 상대 속도를 기준으로 Case I, Supercase II, anomalous diffusion의 세

가지로 흡수 거동을 나눈다.

Case I은 확산 속도가 고분자 사슬의 이완보다 훨씬 낮은 Fickian diffusion이다. Supercase II는 이와 반대로 고분자 사슬의 이완보다 확산이 매우 빠르며, 물의 이동 속도는 고분자 사슬의 이완 또는 망상 구조 자체의 팽윤 능력에 의해 결정된다. Anomalous diffusion은 확산과 고분자 사슬의 이완 속도가 비슷할 때 나타나며, non-Fickian diffusion으로 일컬어진다 [152].

Fickian diffusion 모델은 식 (11)과 같이 표현되며, $\ln t$ 와 $\ln(W_t/W_{eq})$ 의 직선 그래프를 그려 분석이 가능하게 된다.

$$F = \frac{W_t}{W_{eq}} = Kt^n \quad \text{OR} \quad \ln(F) = \ln\left(\frac{W_t}{W_{eq}}\right) = \ln K + n \ln t \quad (11)$$

F 는 주어진 시간 $t(\text{min})$ 에서의 fractional uptake를 가리키고, W_t 와 W_{eq} 는 각각 시간 t 에서의 흡수된 물의 양(g)과 평형 상태에서의 흡수된 물의 양(g)을 가리킨다. K 는 고흡수성 수지가 갖는 고유의 비례 상수이고, n 은 고흡수성 수지에서 물이 확산되는 유형을 나타낸다.

Fickian diffusion 모델은 흡수를 시작하고 최대 1시간 30분까지 측정된 초기 흡수능 결과를 바탕으로 적용하였다. Figure 35와 36은 Fickian diffusion 모델을 적용한 그래프이며, 고흡수성 수지의 자유흡수능 결과로부터 얻어진 $\ln F$ 데이터(점)와 Fickian diffusion 모델의 직선 그래프(선)는 잘 들어맞았다. Table 15는 Fickian diffusion 모델을 적용하여 얻은 직선 그래프의 기울기로부터 각각의 n 을 계산한 결과이다. 계산된 결과로부터 초기 팽창 거동은 상술한 바와 같이 세 가지 특성이 있음을 확인할 수 있었다. 일반 전분 또는 호화된 전분을 사용하여 제조된 고흡수

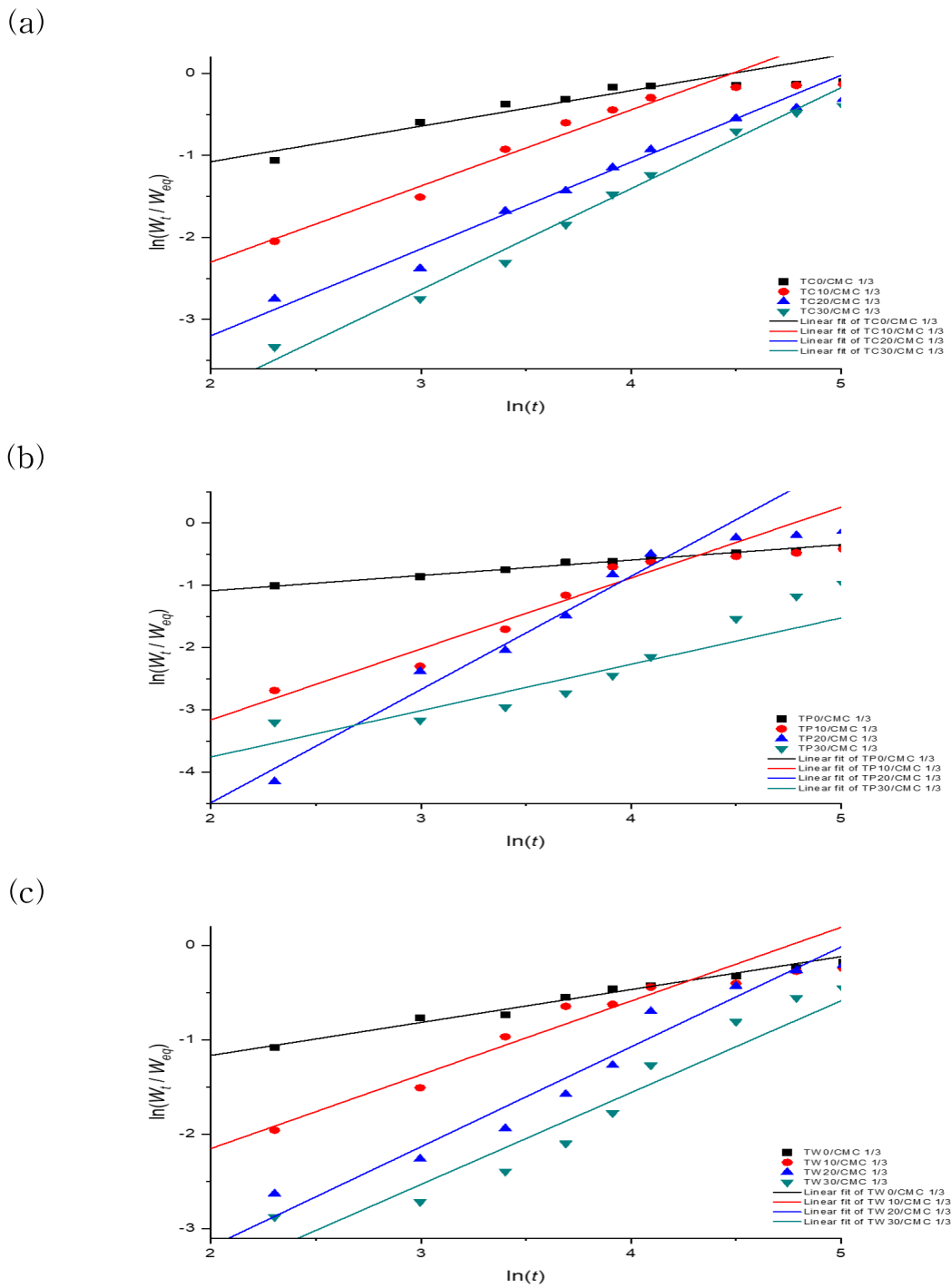
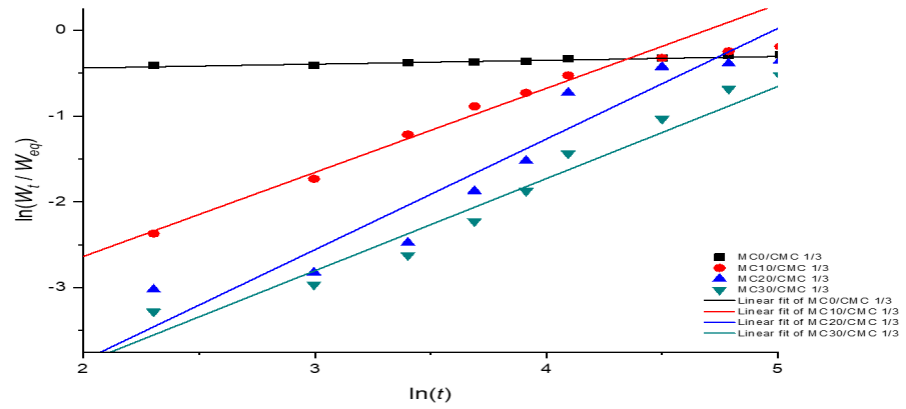
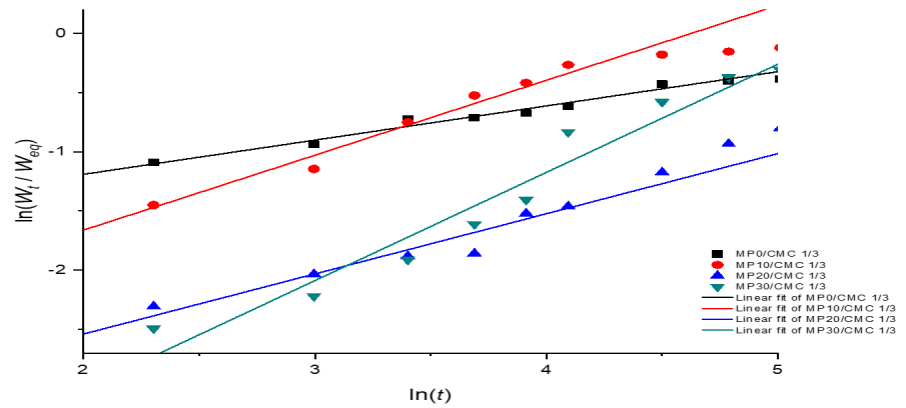


Figure 35. The swelling kinetic fitting curves using Fickian diffusion model; (a) TC series, (b) TP series, and (c) TW series.

(a)



(b)



(c)

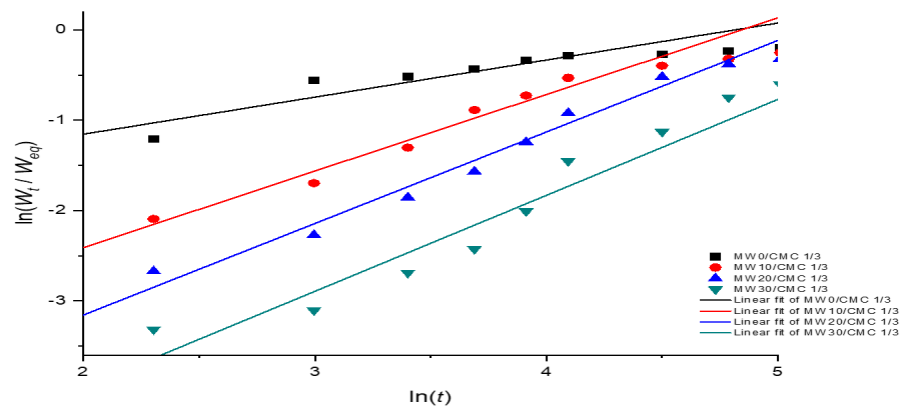


Figure 36. The swelling kinetic fitting curves using Fickian diffusion model; (a) MC series, (b) MP series, and (c) MW series.

Table 15. The swelling parameters of SAPs in the Fickian diffusion model.

Sample ID	n	K	R^2
TC0/CMC 1/3	0.434	1.43×10^{-1}	0.901
TC10/CMC 1/3	0.927	1.57×10^{-2}	0.964
TC20/CMC 1/3	1.059	4.90×10^{-3}	0.975
TC30/CMC 1/3	1.231	1.78×10^{-3}	0.981
TP0/CMC 1/3	0.247	2.05×10^{-1}	0.985
TP10/CMC 1/3	1.138	4.36×10^{-3}	0.928
TP20/CMC 1/3	1.817	2.96×10^{-4}	0.967
TP30/CMC 1/3	1.169	1.03×10^{-3}	0.958
TW0/CMC 1/3	0.349	1.55×10^{-1}	0.971
TW10/CMC 1/3	0.781	2.44×10^{-2}	0.936
TW20/CMC 1/3	1.058	4.95×10^{-3}	0.921
TW30/CMC 1/3	0.973	4.29×10^{-3}	0.865
MC0/CMC 1/3	0.045	5.89×10^{-1}	0.868
MC10/CMC 1/3	0.979	1.01×10^{-2}	0.985
MC20/CMC 1/3	1.290	1.62×10^{-3}	0.858
MC30/CMC 1/3	1.074	2.42×10^{-3}	0.924
MP0/CMC 1/3	0.289	1.70×10^{-1}	0.959
MP10/CMC 1/3	0.633	5.36×10^{-2}	0.969
MP20/CMC 1/3	0.508	2.86×10^{-2}	0.929
MP30/CMC 1/3	0.915	7.97×10^{-3}	0.903
MW0/CMC 1/3	0.410	1.39×10^{-1}	0.823
MW10/CMC 1/3	0.848	1.65×10^{-2}	0.969
MW20/CMC 1/3	1.013	5.61×10^{-3}	0.965
MW30/CMC 1/3	1.062	2.29×10^{-3}	0.888

성 수지에서는 공통적으로 n 이 0.5 미만의 값을 보였다.(TC0/CMC 1/3 에서 최대 0.434) 이것은 Case I 에 해당하는 Fickian diffusion의 거동이였다 [144]. 즉, 고흡수성 수지가 물의 단순 확산만으로 팽윤이 이루어지고 있으며, 물과 고분자 사슬의 상호 작용이 없음을 뜻한다. 이러한 거동은 최종적으로 평형 상태에서의 자유흡수능이 낮아지는 결과로 이어졌다.

전분 알데하이드를 사용한 고흡수성 수지는 전분 알데하이드의 치환도가 증가함에 따라 n 도 증가하는 경향을 보였으며, n 이 최소 0.508부터 (MP20/CMC 1/3) 최대 1.290까지의(MC20/CMC 1/3) 분포를 보였다. 치환도가 낮은 전분 알데하이드를 사용한 경우에는 전반적으로 n 이 0.5와 1 사이에 위치하였으며, 이것은 non-Fickian diffusion이 나타남을 의미하였다 [65, 153]. Non-Fickian diffusion은 다수의 고흡수성 수지에서 매우 잘 나타나는 현상이며, 고흡수성 수지의 기본 원리와도 잘 부합한다. 물이 고흡수성 수지로 확산이 되면, 아세탈 가교를 중심으로 다당류 사슬이 이완되고, 그로 인해 물과 다당류 사슬의 상호 작용 및 CMC에 존재하는 카르복실기의 반발력이 강해지면서, 추가적인 흡수와 팽윤이 매우 활발하게 일어나고 있음을 반증한다. 일반 전분 및 호화된 전분을 사용한 고흡수성 수지보다 높은 자유흡수능 결과가 자연스럽게 뒤따랐다.

전형적인 고흡수성 수지는 대부분이 non-Fickian diffusion만 나타나지만, 높은 치환도의 전분 알데하이드를 사용하여 제조된 고흡수성 수지에서는 n 이 1보다 큰 Supercase II diffusion이 나타났다 [154]. 이것의 의미를 해석하기 위해, Supercase II diffusion이 자주 등장하는 약물 방출용 소재의 분석 결과를 참고하였다. 약물 방출에서는 n 이 0.89보다 클 때, 이 거동이 약물 방출을 제어한다고 알려져 있다 [155]. 이 거동은 약물을 담고 있는 친수성의 glassy 고분자들이 주변의 물이나 체액을 흡수

함으로써, stress와 상 변이가 일어나게 되어 고분자 사슬이 붕괴되는 과정을 가리킨다.

치환도가 높은 전분 알데하이드를 사용한 고흡수성 수지에서의 Supercase II diffusion은 상술한 겔 분율 측정 결과와 관련하여 설명할 수 있었다. 앞서 고흡수성 수지의 겔 분율이 크게 저하된 원인으로써, 아세탈 가교의 낮은 효율로 인해 발생한 미반응 전분 알데하이드를 주목하였다. 미반응 전분 알데하이드는 매우 친수성을 띄면서 분자량이 낮은 것으로 예측되는데, 물이 흡수됨에 따라 이 사슬들이 전체 고분자 사슬의 유동성을 지나치게 증가시키는 것으로 판단되었다. 고분자 사슬의 유동성 증가는 더욱 물의 확산을 가속시키며, 국부적으로 다당류 일부 사슬을 분해시킬 수 있다. 따라서 Supercase II diffusion은 아세탈 가교를 중심으로 한 팽윤과 일부 고분자 사슬의 용해가 동시에 일어남으로써 발생한 결과로 추정하였다.

4.4.5 형태학적 특성

평형 상태에 이를 때까지 흡수가 일어난 고흡수성 수지에 대하여 동결 건조를 한 후, 주사전자현미경으로 표면을 관찰하였다. 관찰한 결과는 Figure 37과 38에 제시하였으며, 이를 토대로 흡수능과 형태학적 특성이 어떤 관계가 있는지를 분석하였다. 특히 사진 분석을 통해 공극의 크기를 간접적으로 파악하였을 때, 명확한 규칙성은 보이지 않았지만, 전반적인 경향성은 확인할 수 있었다.

일반 전분을 사용한 고흡수성 수지는 전체적으로 볼록한 표면 형태를 보이거나, 간혹 굴곡이 있으면서 공극이 조금 있는 구조를 보여주었다. 비록 공극이 존재하기는 하지만, 공극의 분포가 높은 망상 구조가 아니

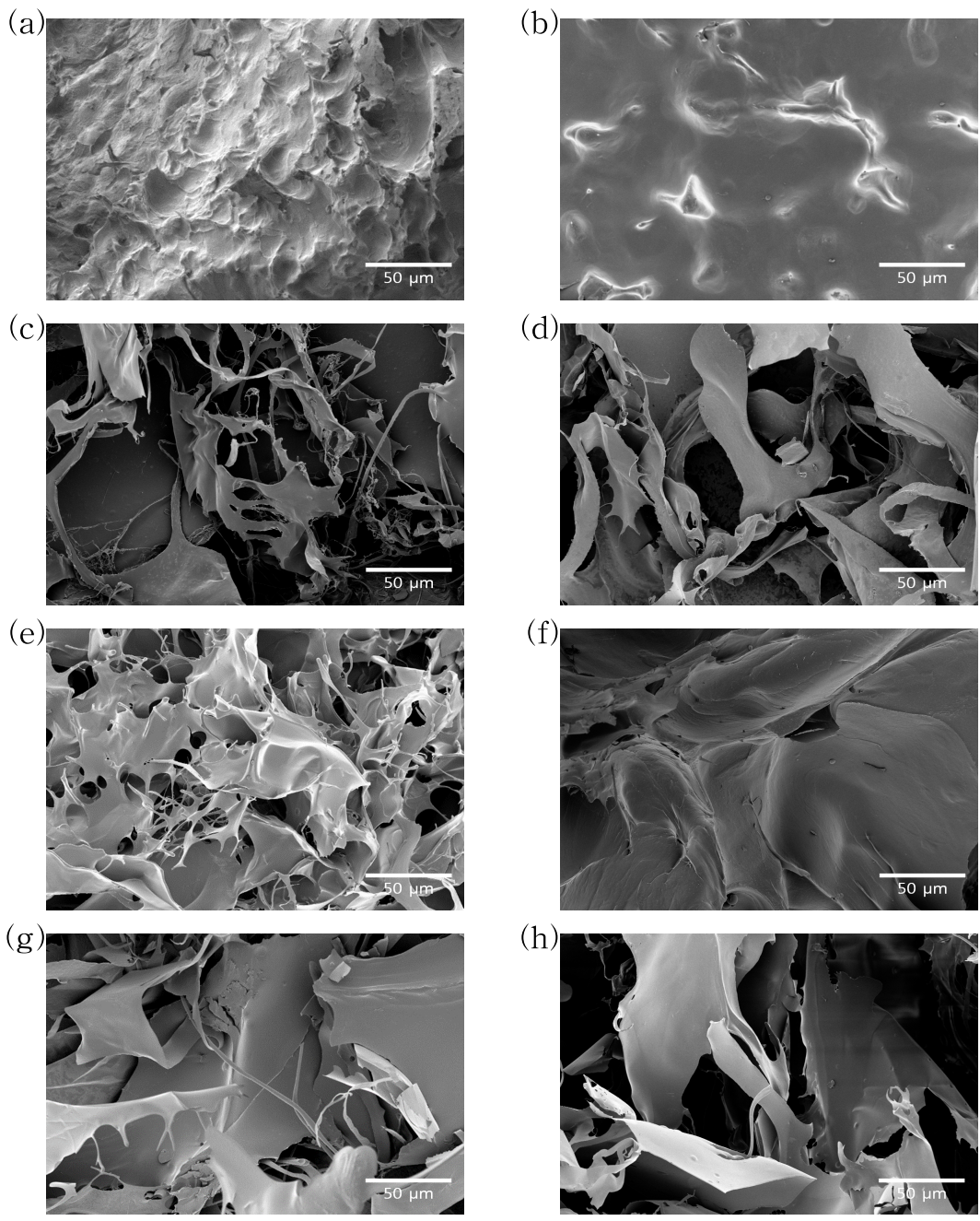


Figure 37. The FE-SEM images of lyophilized SAPs($\times 1000$, scale bar: $50\ \mu\text{m}$); (a) TC0/CMC 3/3, (b) TC0/CMC 1/3, (c) TC20/CMC 3/3, (d) TC20/CMC 1/3, (e) TP0/CMC 3/3, (f) TP0/CMC 1/3, (g) TP20/CMC 3/3, (h) TP20/CMC 1/3, (i) TW0/CMC 3/3, (j) TW0/CMC 1/3, (k) TW20/CMC 3/3, and (l) TW20/CMC 1/3.

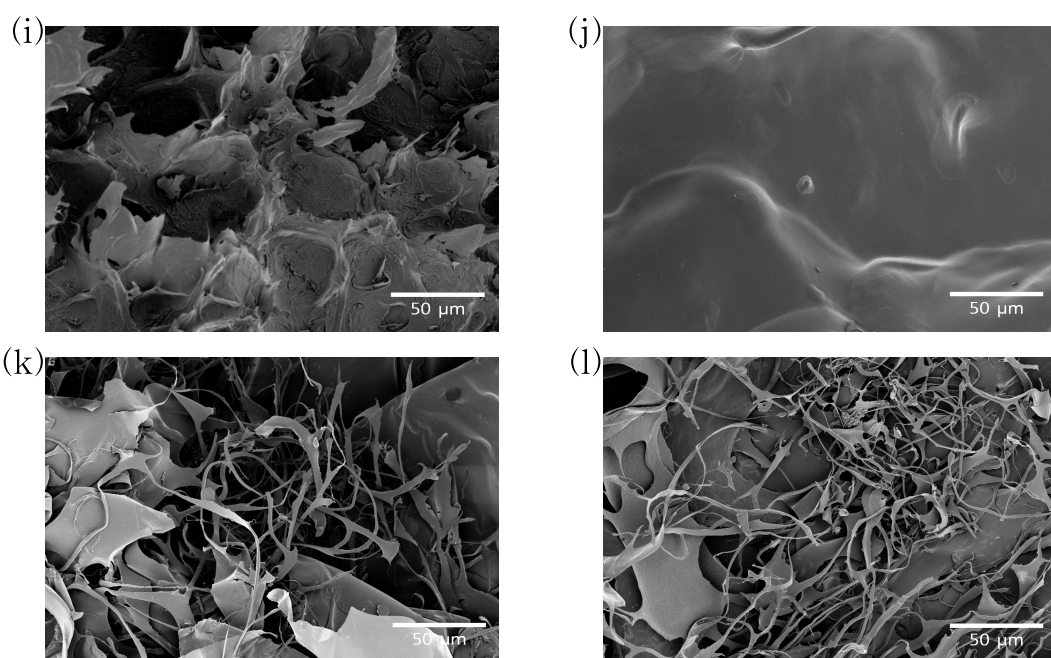


Figure 37. (continued).

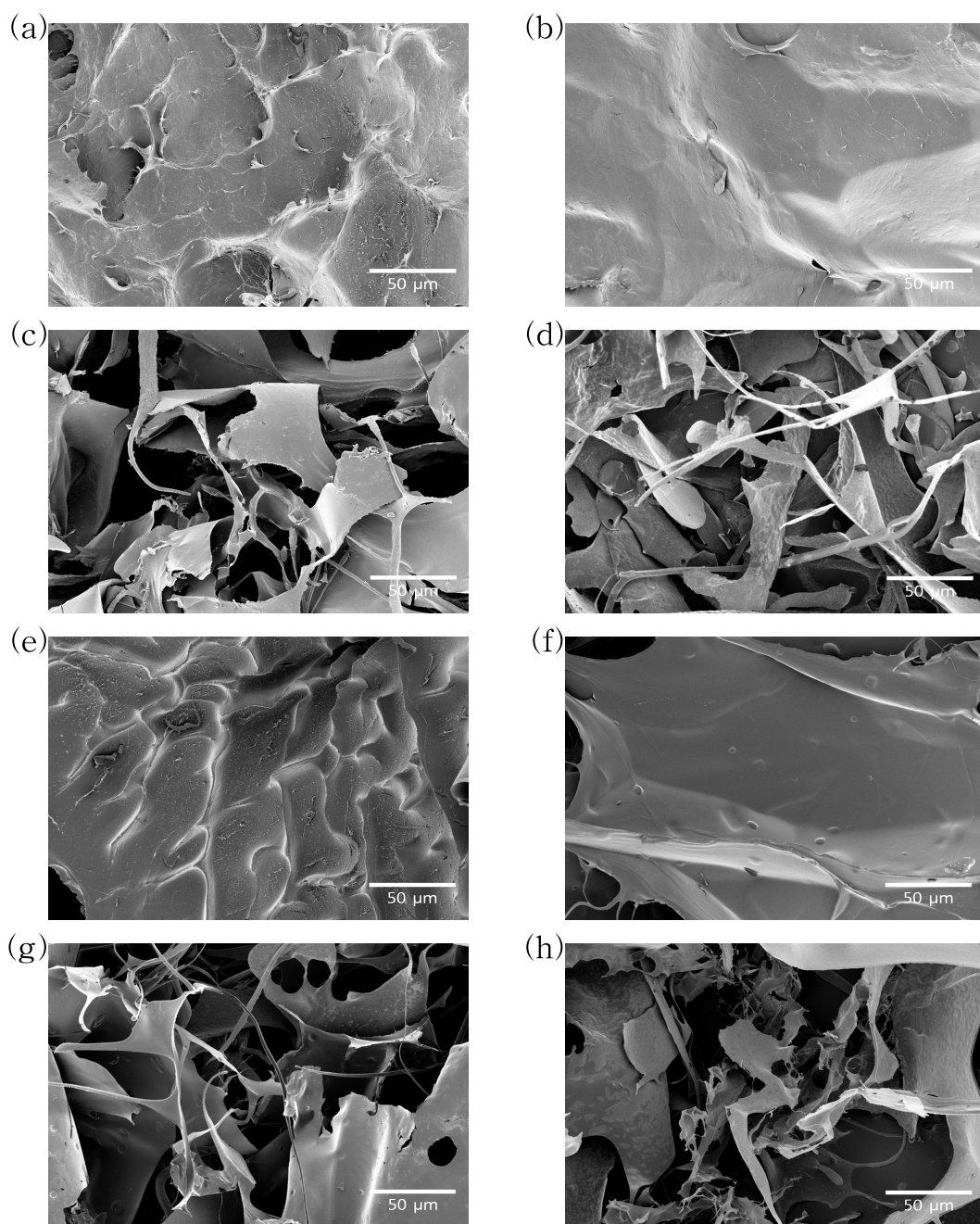


Figure 38. The FE-SEM images of lyophilized SAPs($\times 1000$, scale bar: $50\ \mu\text{m}$); (a) MC0/CMC 3/3, (b) MC0/CMC 1/3, (c) MC20/CMC 3/3, (d) MC20/CMC 1/3, (e) MP0/CMC 3/3, (f) MP0/CMC 1/3, (g) MP20/CMC 3/3, (h) MP20/CMC 1/3, (i) MW0/CMC 3/3, (j) MW0/CMC 1/3, (k) MW20/CMC 3/3, and (l) MW20/CMC 1/3.

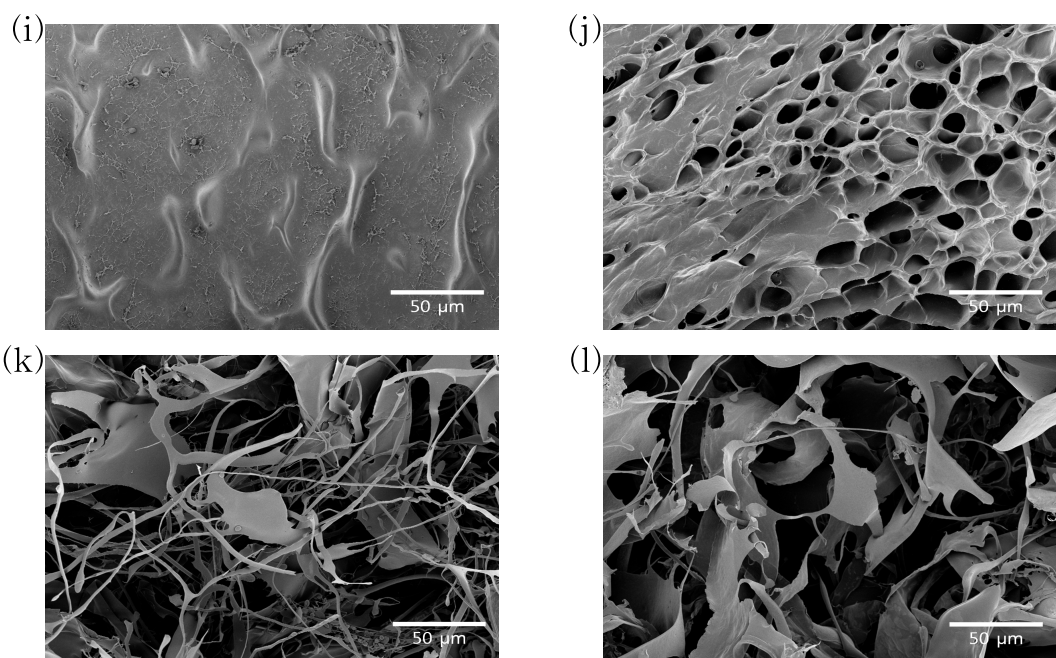


Figure 38. (continued).

기 때문에, 이러한 표면 구조는 다량의 물을 유지하는데 불리한 형태임을 파악할 수 있었다. 흡수능 결과에서는 밀 전분을 사용했을 때의 성능이 제일 좋았지만, 주사전자현미경 분석에서는 다른 전분을 사용한 고흡수성 수지의 사진과 비교했을 때, 유의미한 차이는 나타나지 않았다.

비균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드를 이용한 고흡수성 수지들의 사진에서는 예상한 바와 같이 굴곡진 평면 구조가 모두 사라지고, 거대하고 넓은 망상 구조가 존재하는 것이 확인되었다. 사진에서 나타난 공극의 크기는 일반 전분을 사용한 경우와 비교하여 현저하게 증가하였다. 이는 전분 알데하이드와 CMC가 아세탈 가교를 형성함으로써, 다당류 사슬 사이의 거리가 벌어지는 효과와 더불어, 전분 알데하이드 자체의 친수성에 기인하여 물의 확산이 촉진된 결과로 판단된다. 또한 상술한 Fickian diffusion model에서 n 이 0.5보다 큰 것과 상응하며, 고분자 사슬의 이완이 촉진되어 3차원 망상 구조가 증가한 것으로 볼 수 있었다 [13]. 상대적으로 느슨한 내부 구조와 큰 공극이 나타난 점은 흡수에 큰 이점이며, 실제 흡수능 결과도 높은 값을 보였다 [60, 156].

호화된 전분이나 균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드를 사용한 고흡수성 수지의 표면 형태는 앞서 분석된 결과와 비슷하였다. 다만 호화된 전분을 이용한 고흡수성 수지의 표면 형태는 일반 전분을 사용한 것과는 조금 다른 형태가 나타났다. 이들의 표면은 일반 전분을 사용하여 제조된 소재와 비교하였을 때, 조금 더 많은 공극이 있었고, 일부 시료에 있어서는 다공성 구조가 나타나기도 했다. 특히 표면이 조금 굴곡진 정도를 넘어서 거칠기가 더욱 강해지고, 주름이 매우 많은 형태를 보였다. 고흡수성 수지의 표면에 있는 주름들은 비표면적의 증가를 가져오고, 높은 비표면적은 중합체의 친수성 그룹과 물의 상호 작용을 통해 고분자 망상 구조로의 물 확산을 촉진하게 된다 [65]. 실제로 호화된 전분을 사

용했을 때의 흡수능이 일반 전분을 사용했을 때보다 증가하였으므로, 주름이 많은 표면 구조는 흡수능에 긍정적 영향이 있음을 분석할 수 있었다.

MC20, MP20, MW20을 이용하여 제조된 고흡수성 수지의 표면은 TC20, TP20, TW20을 이용하여 제조된 소재의 표면과 큰 차이가 없었다. 일정 수준 이상의 우수한 흡수능을 보이는 소재에서는 느슨하면서 공극이 다량으로 존재하는 표면 구조가 동일하게 나타났다.

흥미로운 점은 CMC의 첨가가 공극의 크기에 미치는 영향이었다. 일부 소재들은 CMC의 함량이 증가함에 따라 예상과 다르게 공극의 크기가 감소하였다. 본 연구에서 사용한 CMC는 분자량이 매우 크기 때문에, 전분 알데하이드와 CMC를 1대3으로 혼합하였을 때는 사슬들이 엉키면서 매우 큰 망상 구조를 이루고, CMC 사슬 간의 수소 결합도 커질 것으로 예상되었다. 바꾸어 말하면, CMC 사슬들이 고흡수성 수지에서 구조 안정성을 높이는 것으로 보이며, 상술한 겔 분율에서도 CMC의 첨가는 상당한 긍정적 효과가 있었다. 하지만 본 연구에서 제조한 고흡수성 수지는 공극의 크기를 정확하게 통제하는 것이 불가능했고, 표면의 일부 사진을 이용하여 공극의 크기를 추정한 것이므로, 명확한 결론을 제시하는 것은 어려웠다.

5. 결 론

본 연구에서는 전분 알데하이드와 CMC를 용액공정으로 직접 가교시킨 고흥수성 수지를 제조하였다. 특히 다른 가교제의 첨가 없이 용액 공정으로 고흥수성 수지를 제조하기 위하여 전분 알데하이드를 도입하였다. 전분 알데하이드는 전분의 입자 구조를 깨뜨리지 않는 비균질 반응과 전분을 호화시킨 후에 산화를 진행하는 균질 반응으로 각각 제조하였다. 또한 산화제인 과요오드산나트륨의 양과 전분의 종류를 다르게 하였으며, 전분 알데하이드에 미치는 영향을 분석하였다.

제조된 전분 알데하이드는 적외선 분광분석으로부터 C=O 피크와 C-O 피크를 확인할 수 있었다. 산화제 함량의 증가로 인해 이 피크들은 두드러졌고, 전분의 무수글루코오스 고리와 관련된 피크는 점점 약해졌다. X선 광전자 분광분석에서는 탄소 원자와 관련된 피크를 분석하여, 결합 에너지의 변화를 확인하였다. 전분이 전분 알데하이드로 변화함에 따라 카르보닐기와 관련된 C-C=O 결합의 피크와 그 넓이가 증가함을 확인하였다. ^{13}C 고체상 핵자기공명 분광분석에서는 알데하이드기의 치환과 글리코사이드 결합의 해중합으로 인해 구조 변화가 심해지면서, 전분 알데하이드의 스펙트럼에 상당한 변화가 있었으며, C=O 카르보닐 피크 또한 검출되었다. 이상의 구조 분석을 통해, 전분의 산화는 글리코사이드 결합 및 무수글루코오스 고리 내 C-2, C-3 결합의 끊어짐이 수반되면서, 수산기가 알데하이드기로 치환됨을 확인하였다. 주사전자현미경 분석에서는 전분 입자의 크기가 감자, 밀, 옥수수 순이었고, 비균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드의 입자가 찌그러진 형태로 변화되었으며,

균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드에서 주름진 평면이 다수 관찰됨을 확인하였다.

모든 전분 알데하이드는 공통적으로 산화제의 함량이 증가함에 따라 치환도가 증가하였고, 점도의 감소와 더불어 전단 담화 거동이 나타났다. 또한 전분의 아밀로오스 함량과 점도가 치환도에 어떤 영향을 미치는지 파악하였다. 비균질 반응에서 옥수수 전분은 아밀로오스 함량이 적고, 낮은 점도로 인해 아밀로펙틴으로부터 형성되는 분지점의 수도 적으므로, 산화에 불리한 조건이었다. 감자 전분은 산화에 있어서 아밀로오스 함량이 많다는 것은 장점이었지만, 점도와 입자의 크기가 큰 것은 단점으로 작용하였다. 밀 전분은 알데하이드기 치환에 필요한 짧은 중합도의 아밀로펙틴 사슬이 많고, 입자의 크기가 작아서 산화에 유리한 조건이었다. 따라서 비균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드의 치환도는 밀, 감자, 옥수수 순으로 나타났다.

균질 반응에서는 전분의 아밀로펙틴 함량이 높을수록 알데하이드기 치환도가 높게 나타났다. 옥수수 전분 알데하이드는 용해도의 급격한 증가로 수율과 점도가 상대적으로 낮았지만, 치환도는 높았다. 밀 전분은 옥수수 전분과 아밀로펙틴 함량이 비슷하였기 때문에, 알데하이드기 치환도 또한 비슷하였다. 반면에 감자 전분은 아밀로오스 함량과 점도가 높기 때문에, 알데하이드기 치환도가 낮게 나타났다. 비균질 반응 및 균질 반응의 생성물을 비교하였을 때, 옥수수 전분 알데하이드를 제외한 나머지 재료에서는 비균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드의 치환도가 더 컸다. 그 이유는 호화 이후에 냉각 과정에서 전분의 retrogradation이 발생하였고, 이로 인해 아밀로오스 및 아밀로펙틴 사슬들이 재결합하여 다시 규칙적인 구조를 형성했기 때문이었다.

전분 알데하이드/CMC 고흡수성 수지는 전분 알데하이드와 CMC의

수산기 사이에 산 촉매에 의한 아세탈 결합을 형성시킴으로써 제조되었다. 제조된 고흡수성 수지의 적외선 분광분석에서는 아세탈 결합과 관련된 새로운 C-O 피크가 나타났고, X선 광전자 분광분석에서는 C-C=O 피크의 넓이가 더욱 넓어졌으며, ^{13}C 고체상 핵자기공명 분광분석에서는 가교에 의한 스펙트럼의 미세한 변화를 확인할 수 있었다. 또한 열 중량 분석에서 T_{max} 의 유의미한 변화가 나타나는 것을 통해, 전분 알데하이드/CMC 고흡수성 수지는 가교된 구조임을 파악할 수 있었다.

고흡수성 수지는 서로 다른 전분 및 전분 알데하이드 24종과 CMC와의 함량 비율 세 가지를 적용하여 총 72종을 제조하였다. 자유흡수능과 겔 분율의 측정은 모든 시료를 대상으로 하였다. 전분 알데하이드의 치환도와 CMC의 함량이 증가할수록, 자유흡수능은 상승하였다. 물이 고흡수성 수지에 확산됨에 따라 다당류 간의 밀집된 수소 결합이 깨지고, 고분자 사슬의 이완과 CMC에 존재하는 카르복실기들의 반발력이 생기면서, 아세탈 가교의 한계점까지 흡수가 일어났다.

비균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드를 사용했을 때는 밀의 경우가 제일 자유흡수능이 우수했고, TW30/CMC 1/3이 최대값 251.2 g/g을 나타냈다. 균질 반응으로 제조된 전분 알데하이드를 사용했을 때는 옥수수 경우의 경우가 제일 자유흡수능이 우수했고, MC30/CMC 1/3이 최대값 228.5 g/g을 나타냈다. 균질 전분 알데하이드를 사용했을 때는 옥수수의 경우를 제외한 나머지 소재에서 낮은 치환도로 인해 아세탈 가교가 덜 형성되므로, 비균질 전분 알데하이드를 사용한 고흡수성 수지보다 자유흡수능이 감소하였다. 고흡수성 수지의 겔 분율은 자유흡수능에 반비례하는 경향성을 보였다. 이는 아세탈 가교의 형성 과정에서 미반응 전분 알데하이드들이 구조 안정성을 떨어뜨렸기 때문으로 판단되었다.

전분 알데하이드/CMC 혼합 비율이 1/3인 24종을 대표군으로 하여 흡

수 거동을 이론적으로 분석하였을 때, 모든 고흡수성 수지는 전체 흡수 과정에 있어서 그 실험값이 pseudo-second-order swelling kinetic model과 잘 맞는 것을 확인하였다. 초기 속도 상수는 치환도가 낮은 전분 알데하이드를 사용한 고흡수성 수지가 가장 컸고, 속도 상수는 치환도가 높은 전분 알데하이드를 사용할수록 감소하였다. 흡수와 고분자 사슬의 관계를 분석한 Fickian diffusion model에서는 각각의 고흡수성 수지에 있어 다른 거동을 확인하였다. 일반 전분 또는 호화된 전분을 사용했을 때는 단순 확산인 Fickian diffusion이 나타나서 흡수능이 낮지만, 치환도가 높은 전분 알데하이드를 사용했을 때는 Supercase II diffusion이 나타나서 높은 흡수능과 더불어 고분자 사슬의 유동성이 너무 크게 일어나고 있음이 확인되었다. 평형 상태까지 흡수된 고흡수성 수지를 동결 건조한 후, 주사전자현미경으로 표면을 관찰한 결과에서는 높은 흡수능을 보였던 소재일수록, 다공성 구조가 나타났다.

본 연구에서 전분 알데하이드와 CMC를 이용하여 제조된 고흡수성 수지는 합성 고분자를 사용한 고흡수성 수지와 그 성능을 비교함에 있어서는 다소 부족함이 있었다. 하지만 용액 공정을 통해 다당류만으로 구성된 가교 중합체를 만들었다는 점에서 성과가 있었다. 알데하이드기와 수산기의 반응 산물인 아세탈 가교를 통해, 낮은 겔 분율의 한계점이 있었음에도, 약 250 g/g의 흡수능을 구현할 수 있었다. 기존에 알려져 있는 다당류의 생분해성과 본 연구에서 구현한 고흡수성을 동시에 접목한다면, 다당류 고흡수성 수지의 활용 범위는 현재 합성 고분자의 활용 범위 만큼 크게 넓어질 것으로 기대되었다.

참 고 문 헌

- [1] H. Kono and S. Fujita, "Biodegradable superabsorbent hydrogels derived from cellulose by esterification crosslinking with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic dianhydride," *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no. 4, pp. 2582-2588, Mar. 2012.
- [2] A. Pourjavadi, M. Sadeghi, and H. Hosseinzadeh, "Modified carrageenan. 5. Preparation, swelling behavior, salt- and pH-sensitivity of partially hydrolyzed crosslinked carrageenan-*graft*-polymethacrylamide superabsorbent hydrogel," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 15, no. 11, pp. 645-653, Nov. 2004.
- [3] A. Pourjavadi, Sh. Barzegar, and G. R. Mahdavinia, "MBA-crosslinked Na-Alg/CMC as a smart full-polysaccharide superabsorbent hydrogels," *Carbohydr. Polym.*, vol. 66, no. 3, pp. 386-395, Nov. 2006.
- [4] K. M. Raju, M. P. Raju, and Y. M. Mohan, "Synthesis and Water Absorbency of Crosslinked Superabsorbent Polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 85, no. 8, pp. 1795-1801, Aug. 2002.
- [5] M. J. Zohuriaan-Mehr and K. Kabiri, "Superabsorbent Polymer Materials: A Review," *Iran. Polym. J.*, vol. 17, no. 6, pp. 451-477, Jun. 2008.
- [6] A. Pourjavadi, G. R. Mahdavinia, and M. J. Zohuriaan-Mehr, "Modified Chitosan. II. H-ChitoPAN, a Novel pH-Responsive Superabsorbent Hydrogel," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, no. 11, pp. 3115-3121, Dec. 2003.

- [7] R. R. Mallepally, I. Bernard, M. A. Marin, K. R. Ward, and M. A. McHugh, "Superabsorbent alginate aerogels," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 79, pp. 202–208, Jul. 2013.
- [8] Q. Li, Z. Ma, Q. Yue, B. Gao, W. Li, and X. Xu, "Synthesis, characterization and swelling behavior of superabsorbent wheat straw graft copolymers," *Bioresour. Technol.*, vol. 118, pp. 204–209, Aug. 2012.
- [9] Q. Zhu, C. W. Barney, and K. A. Erk, "Effect of ionic crosslinking on the swelling and mechanical response of model superabsorbent polymer hydrogels for internally cured concrete," *Mater. Struct.*, vol. 48, no. 7, pp. 2261–2276, Jul. 2015.
- [10] A. S. Hicyilmaz, A. K. Seckin, and I. Cerkez, "Synthesis, characterization and chlorination of 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt-based antibacterial hydrogels," *React. Funct. Polym.*, vol. 115, pp. 109–116, Jun. 2017.
- [11] J. Chen, S. Wang, J. Peng, J. Li, and M. Zhai, "New Lipophilic Polyelectrolyte Gels Containing Quaternary Ammonium Salt with Superabsorbent Capacity for Organic Solvents," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 17, pp. 14894–14902, Sep. 2014.
- [12] S. Kovačič and M. S. Silverstein, "Superabsorbent, High Porosity, PAMPS-Based Hydrogels through Emulsion Templating," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 37, no. 22, pp. 1814–1819, Nov. 2016.
- [13] W. Wang and A. Wang, "Nanocomposite of carboxymethyl cellulose and attapulgite as a novel pH-sensitive superabsorbent: Synthesis, characterization and properties," *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, no. 1, pp. 83–91, Aug. 2010.

- [14] S. Jockusch, N. J. Turro, Y. Mitsukami, M. Matsumoto, T. Iwamura, T. Lindner, A. Flohr, and G. di Massimo, "Photoinduced Surface Crosslinking of Superabsorbent Polymer Particles," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 111, no. 5, pp. 2163–2170, Mar. 2009.
- [15] X. Li, Q. Li, Y. Su, Q. Yue, B. Gao, and Y. Su, "A novel wheat straw cellulose-based semi-IPNs superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers," *J. Taiwan Inst. Chem. Engrs.*, vol. 55, pp. 170–179, Oct. 2015.
- [16] S. P. Bhuniya, S. Rahman, A. J. Satyanand, M. M. Gharia, and A. M. Dave, "Novel Route to Synthesis of Allyl Starch and Biodegradable Hydrogel by Copolymerizing Allyl-Modified Starch with Methacrylic Acid and Acrylamide," *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, vol. 41, no. 11, pp. 1650–1658, Jun. 2003.
- [17] R. Fujioka, Y. Tanaka, and T. Yoshimura, "Synthesis and Properties of Superabsorbent Hydrogels Based on Guar Gum and Succinic Anhydride," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 114, no. 1, pp. 612–616, Oct. 2009.
- [18] P. Lanthong, R. Nuisin, and S. Kiatkamjornwong, "Graft copolymerization, characterization, and degradation of cassava starch-*g*-acrylamide/itaconic acid superabsorbents," *Carbohydr. Polym.*, vol. 66, no. 2, pp. 229–245, Oct. 2006.
- [19] C. Nakason, T. Wohmang, A. Kaesaman, and S. Kiatkamjornwong, "Preparation of cassava starch-*graft*-polyacrylamide superabsorbents and associated composites by reactive blending," *Carbohydr. Polym.*, vol. 81, no. 2, pp. 348–357, Jun. 2010.
- [20] G. R. Mahdavinia, Z. Rahmani, S. Karami, and A. Pourjavadi,

- “Magnetic/pH-sensitive κ -carrageenan/sodium alginate hydrogel nanocomposite beads: preparation, swelling behavior, and drug delivery,” *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.*, vol. 25, no. 17, pp. 1891–1906, Nov. 2014.
- [21] T. Fekete, J. Borsa, E. Takács, and L. Wojnárovits, “Synthesis of cellulose derivative based superabsorbent hydrogels by radiation induced crosslinking,” *Cellulose*, vol. 21, no. 6, pp. 4157–4165, Dec. 2014.
- [22] A. Narayanan, R. Kartik, E. Sangeetha, and R. Dhamodharan, “Super water absorbing polymeric gel from chitosan, citric acid and urea: Synthesis and mechanism of water absorption,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 191, pp. 152–160, Jul. 2018.
- [23] S. Veelaert, M. Polling, and D. de Wit, “Structural and Physicochemical Changes of Potato Starch Along Periodate Oxidation,” *Starch/Stärke*, vol. 47, no. 7, pp. 263–268, Jul. 1995.
- [24] C. Mu, F. Liu, Q. Cheng, H. Li, B. Wu, G. Zhang, and W. Lin, “Collagen Cryogel Cross-Linked by Dialdehyde Starch,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 295, no. 2, pp. 100–107, Feb. 2010.
- [25] X. Wang, Z. Gu, H. Qin, L. Li, X. Yang, and X. Yu, “Crosslinking effect of dialdehyde starch (DAS) on decellularized porcine aortas for tissue engineering,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 79, pp. 813–821, Aug. 2015.
- [26] P. Liu, M. Zhai, J. Li, J. Peng, and J. Wu, “Radiation preparation and swelling behavior of sodium carboxymethyl cellulose hydrogels,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 63, no. 3–6, pp. 525–528, Mar. 2002.
- [27] R. Barbucci, A. Magnani, and M. Consumi, “Swelling Behavior of Carboxymethylcellulose Hydrogels in Relation to Cross-Linking, pH, and Charge Density,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 20, pp. 7475–7480,

Oct. 2000.

[28] Y. Wang, X. Shi, W. Wang, and A. Wang, "Synthesis, characterization, and swelling behaviors of a pH-responsive CMC-*g*-poly(AA-*co*-AMPS) superabsorbent hydrogel," *Turk. J. Chem.*, vol. 37, no. 1, pp. 149-159, 2013.

[29] A. Serrero, S. Trombotto, P. Cassagnau, Y. Bayon, P. Gravagna, S. Montanari, and L. David, "Polysaccharide Gels Based on Chitosan and Modified Starch: Structural Characterization and Linear Viscoelastic Behavior," *Biomacromolecules*, vol. 11, no. 6, pp. 1534-1543, Jun. 2010.

[30] M. Rinaudo, "Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials," *Polym. Int.*, vol. 57, no. 3, pp. 397-430, Mar. 2008.

[31] A. D. Augst, H. J. Kong, and D. J. Mooney, "Alginate Hydrogels as Biomaterials," *Macromol. Biosci.*, vol. 6, no. 8, pp. 623-633, Aug. 2006.

[32] E. Khor and L. Y. Lim, "Implantable applications of chitin and chitosan," *Biomaterials*, vol. 24, no. 13, pp. 2339-2349, Jun. 2003.

[33] V. K. Thakur and M. K. Thakur, "Recent trends in hydrogels based on *psyllium* polysaccharide: a review," *J. Clean. Prod.*, vol. 82, pp. 1-15, Nov. 2014.

[34] M. R. Guilherme, F. A. Aouada, A. R. Fajardo, A. F. Martins, A. T. Paulino, M. F. T. Davi, A. F. Rubira, and E. C. Muniz, "Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review," *Eur. Polym. J.*, vol. 72, pp. 365-385, Nov. 2015.

[35] R. Pó, "Water-Absorbent Polymers: A Patent Survey," *J. Macromol.*

- Sci., Polym. Rev.*, vol. 34, no. 4, pp. 607–662, 1994.
- [36] P. A. Kumar, G. A. Kumar, and K. Vennela, “Role of water absorbing materials in vegetable production,” *J. Pharmacogn. Phytochem.*, vol. 7, no. 2, pp. 3639–3644, 2018.
- [37] J.-Q. Jiang and S. Zhao, “Acrylic superabsorbents: a meticulous investigation on copolymer composition and modification,” *Iran. Polym. J.*, vol. 23, no. 5, pp. 405–414, May 2014.
- [38] X. Zhang, X. Wang, S. Zhang, and W. Wu, “High-Temperature Resistant Superabsorbent Based on Poly(acrylic acid) with Triallylammonium Chloride as Crosslinking Agent,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 2, 41243, Jan. 2015.
- [39] K. Sunitha, R. Sadhana, D. Mathew, and C. P. R. Nair, “Novel superabsorbent copolymers of partially neutralized methacrylic acid and acrylonitrile: synthesis, characterization and swelling characteristics,” *Des. Monomers Polym.*, vol. 18, no. 6, pp. 512–523, Aug. 2015.
- [40] T. Sharma and G. Madras, “Effect of crosslinker on the swelling and adsorption properties of cationic superabsorbent,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 613–626, Jun. 2016.
- [41] B. H. Cipriano, S. J. Banik, R. Sharma, D. Rumore, W. Hwang, R. M. Briber, and S. R. Raghavan, “Superabsorbent Hydrogels That Are Robust and Highly Stretchable,” *Macromolecules*, vol. 47, no. 13, pp. 4445–4452, Jul. 2014.
- [42] A. A. L. Gonçalves, A. C. Fonseca, I. G. P. Fabela, J. F. J. Coelho, and A. C. Serra, “Synthesis and characterization of high performance superabsorbent hydrogels using bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate as

- crosslinker,” *Express Polym. Lett.*, vol. 10, no. 3, pp. 248–258, Mar. 2016.
- [43] C. Schröfl, V. Mechtcherine, and M. Gorges, “Relation between the molecular structure and the efficiency of superabsorbent polymers (SAP) as concrete admixture to mitigate autogenous shrinkage,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 6, pp. 865–873, Jun. 2012.
- [44] K. Farzarian, K. P. Teixeira, I. P. Rocha, L. D. Carneiro, and A. Ghahremaninezhad, “The mechanical strength, degree of hydration, and electrical resistivity of cement pastes modified with superabsorbent polymers,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 109, pp. 156–165, Apr. 2016.
- [45] H. X. D. Lee, H. S. Wong, and N. R. Buenfeld, “Self-sealing of cracks in concrete using superabsorbent polymers,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 79, pp. 194–208, Jan. 2016.
- [46] A. Mignon, G.-J. Graulus, D. Snoeck, J. Martins, N. De Belie, P. Dubrueel, and S. Van Vlierberghe, “pH-sensitive superabsorbent polymers: a potential candidate material for self-healing concrete,” *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 2, pp. 970–979, Jan. 2015.
- [47] Y. Yu, R. Peng, C. Yang, and Y. Tang, “Eco-friendly and cost-effective superabsorbent sodium polyacrylate composites for environmental remediation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 17, pp. 5799–5808, Sep. 2015.
- [48] V. P. Mahida and M. P. Patel, “Synthesis of new superabsorbent poly (NIPAAm/AA/*N*-allylisatin) nanohydrogel for effective removal of As(V) and Cd(II) toxic metal ions,” *Chin. Chem. Lett.*, vol. 25, no. 4, pp. 601–604, Apr. 2014.
- [49] J. Lin, J. Wu, Z. Yang, and M. Pu, “Synthesis and Properties of Poly(acrylic acid)/Mica Superabsorbent Nanocomposite,” *Macromol. Rapid*

- Commun.*, vol. 22, no. 6, pp. 422–424, Apr. 2001.
- [50] X. Qi, M. Liu, and Z. Chen, “Study on Swelling Behavior of Poly(sodium acrylate-co-2-acryloylamino-2-methyl-1-propanesulfonic acid)/Attapulgate Macroporous Superabsorbent Composite,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 55, no. 3, pp. 681–687, Mar. 2015.
- [51] M. Zhong, F.-K. Shi, Y.-T. Liu, X.-Y. Liu, and X.-M. Xie, “Tough superabsorbent poly(acrylic acid) nanocomposite physical hydrogels fabricated by a dually cross-linked single network strategy,” *Chin. Chem. Lett.*, vol. 27, no. 3, pp. 312–316, Mar. 2016.
- [52] N. Moini, K. Kabiri, M. J. Zohuriaan-Mehr, H. Omidian, and N. Esmaili, “Fine tuning of SAP properties via epoxy-silane surface modification,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 28, no. 9, pp. 1132–1147, Sep. 2017.
- [53] S. Shahi, M. J. Zohuriaan-Mehr, and H. Omidian, “Antibacterial superabsorbing hydrogels with high saline-swelling properties without gel blockage: Toward ideal superabsorbents for hygienic applications,” *J. Bioact. Compat. Polym.*, vol. 32, no. 2, pp. 128–145, Mar. 2017.
- [54] D. Myung, D. Waters, M. Wiseman, P.-E. Duhamel, J. Noolandi, C. N. Ta, and C. W. Frank, “Progress in the development of interpenetrating polymer network hydrogels,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 19, no. 6, pp. 647–657, Jun. 2008.
- [55] H. Hong, Z. Zhu, H. Sun, P. Mu, W. Liang, and A. Li, “Synthesis and Properties of GO-Doped Porous Hydrogel Nanocomposites with Semi-Interpenetrating Network Structure,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 301, no. 11, pp. 1345–1351, Nov. 2016.
- [56] R. Prabhakar and D. Kumar, “Effect of Preparation Conditions on the

Conductivity of Polyaniline Impregnated Polyacrylate Conducting Hydrogel,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 17, no. 7, pp. 5008–5014, Jul. 2017.

[57] S.-T. Oh, W.-R. Kim, S.-H. Kim, Y.-C. Chung, and J.-S. Park, “The Preparation of Polyurethane Foam Combined with pH-sensitive Alginate/Bentonite Hydrogel for Wound Dressings,” *Fiber. Polym.*, vol. 12, no. 2, pp. 159–165, Apr. 2011.

[58] A. Pourjavadi, V. Aghajani, and H. Ghasemzadeh, “Synthesis, Characterization and Swelling Behavior of Chitosan–Sucrose as a Novel Full-Polysaccharide Superabsorbent Hydrogel,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, no. 4, pp. 2648–2655, Aug. 2008.

[59] W. Zou, L. Yu, X. Liu, L. Chen, X. Zhang, D. Qiao, and R. Zhang, “Effects of amylose/amylopectin ratio on starch-based superabsorbent polymers,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no. 2, pp. 1583–1588, Jan. 2012.

[60] C. Spagnol, F. H. A. Rodrigues, A. G. B. Pereira, A. R. Fajardo, A. F. Rubira, and E. C. Muniz, “Superabsorbent hydrogel nanocomposites based on starch-*g*-poly(sodium acrylate) matrix filled with cellulose nanowhiskers,” *Cellulose*, vol. 19, no. 4, pp. 1225–1237, Aug. 2012.

[61] S. Zhang, W. Wang, H. Wang, W. Qi, L. Yue, and Q. Ye, “Synthesis and characterisation of starch grafted superabsorbent via 10 MeV electron-beam irradiation,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 101, pp. 798–803, Jan. 2014.

[62] T. G. Liu, Y. T. Wang, J. Guo, T. B. Liu, X. Wang, and B. Li, “One-step synthesis of corn starch urea based acrylate superabsorbents,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 32, 45175, Aug. 2017.

[63] X. Xiao, L. Yu, F. Xie, X. Bao, H. Liu, Z. Ji, and L. Chen,

- “One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer,” *Chem. Eng. J.*, vol. 309, pp. 607–616, Feb. 2017.
- [64] A. Chang, “pH-sensitive starch-*g*-poly(acrylic acid)/sodium alginate hydrogels for controlled release of diclofenac sodium,” *Iran. Polym. J.*, vol. 24, no. 2, pp. 161–169, Feb. 2015.
- [65] Y. Zhang, P. Gao, L. Zhao, and Y. Chen, “Preparation and swelling properties of a starch-*g*-poly(acrylic acid)/organo-mordenite hydrogel composite,” *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 10, no. 1, pp. 147–161, Mar. 2016.
- [66] Y. Meng and L. Ye, “Synthesis and swelling property of the starch-based macroporous superabsorbent,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 21, 44855, Jun. 2017.
- [67] D. Qiao, H. Liu, L. Yu, X. Bao, G. P. Simon, E. Petinakis, and L. Chen, “Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 147, pp. 146–154, Aug. 2016.
- [68] K. Hemvichian, A. Chanthawong, and P. Suwanmala, “Synthesis and characterization of superabsorbent polymer prepared by radiation-induced graft copolymerization of acrylamide onto carboxymethyl cellulose for controlled release of agrochemicals,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 103, pp. 167–171, Oct. 2014.
- [69] H. Dai and H. Huang, “Enhanced Swelling and Responsive Properties of Pineapple Peel Carboxymethyl Cellulose-*g*-poly(acrylic acid-*co*-acrylamide) Superabsorbent Hydrogel by the Introduction of Carclazyte,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 65, no. 3, pp. 565–574, Jan. 2017.
- [70] Z. Wang, A. Ning, P. Xie, G. Gao, L. Xie, X. Li, and A. Song,

“Synthesis and swelling behaviors of carboxymethyl cellulose-based superabsorbent resin hybridized with graphene oxide,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 157, pp. 48–56, Feb. 2017.

[71] Y. Sung, T.-H. Kim, and B. Lee, “Syntheses of Carboxymethylcellulose/Graphene Nanocomposite Superabsorbent Hydrogels with Improved Gel Properties Using Electron Beam Radiation,” *Macromol. Res.*, vol. 24, no. 2, pp. 143–151, Feb. 2016.

[72] R. Zhang, Z. Qiu, H. Qiu, and X. Zhang, “Frontal Polymerization of Superabsorbent Nanocomposites Based on Montmorillonite and Polyacrylic Acid with Enhanced Soil Properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 3, 39825, Feb. 2014.

[73] J. Li, J. Ji, J. Xia, and B. Li, “Preparation of konjac glucomannan-based superabsorbent polymers by frontal polymerization,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no. 1, pp. 757–763, Jan. 2012.

[74] N. Peng, Y. Wang, Q. Ye, L. Liang, Y. An, Q. Li, and C. Chang, “Biocompatible cellulose-based superabsorbent hydrogels with antimicrobial activity,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 137, pp. 59–64, Feb. 2016.

[75] A. Sawut, M. Yimit, W. Sun, and I. Nurulla, “Photopolymerisation and characterization of maleylatedcellulose-*g*-poly(acrylic acid) superabsorbent polymer,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 101, pp. 231–239, Jan. 2014.

[76] F. Peng, Y. Guan, B. Zhang, J. Bian, J.-L. Ren, C.-L. Yao, and R.-C. Sun, “Synthesis and properties of hemicelluloses-based semi-IPN hydrogels,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 65, pp. 564–572, Apr. 2014.

[77] J. M. Y. Khoo, S. Y. Chee, C. L. Lee, and S. Nagalingam, “Superabsorbent Polymer Prepared Using Carboxymethyl Cellulose

Derived from *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. (Kapok) Cotton,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 18, 40808, Sep. 2014.

[78] J. F. Mukerabigwi, S. Lei, L. Fan, H. Wang, S. Luo, X. Ma, J. Qin, X. Huang, and Y. Cao, “Eco-friendly nano-hybrid superabsorbent composite from hydroxyethyl cellulose and diatomite,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 38, pp. 31607–31618, 2016.

[79] S. Thakur, S. Pandey, and O. A. Arotiba, “Development of a sodium alginate-based organic/inorganic superabsorbent composite hydrogel for adsorption of methylene blue,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 153, pp. 34–46, Nov. 2016.

[80] A. Rashidzadeh and A. Olad, “Slow-released NPK fertilizer encapsulated by NaAlg-*g*-poly(AA-*co*-AAm)/MMT superabsorbent nanocomposite,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 114, pp. 269–278, Dec. 2014.

[81] H. Gharekhani, A. Olad, A. Mirmohseni, and A. Bybordi, “Superabsorbent hydrogel made of NaAlg-*g*-poly(AA-*co*-AAm) and rice husk ash: Synthesis, characterization, and swelling kinetic studies,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 168, pp. 1–13, Jul. 2017.

[82] M. Tally and Y. Atassi, “Synthesis and characterization of pH-sensitive superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-*g*-poly (acrylic acid-*co*-acrylamide) obtained via an anionic surfactant micelle templating under microwave irradiation,” *Polym. Bull.*, vol. 73, no. 11, pp. 3183–3208, Nov. 2016.

[83] H. Ge and S. Wang, “Thermal preparation of chitosan-acrylic acid superabsorbent: Optimization, characteristic and water absorbency,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 113, pp. 296–303, Nov. 2014.

- [84] H. Ferfera-Harrar, N. Aiouaz, N. Dairi, and A. S. Hadj-Hamou, "Preparation of Chitosan-*g*-Poly(acrylamide)/Montmorillonite Superabsorbent Polymer Composites: Studies on Swelling, Thermal, and Antibacterial Properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 1, 39747, Jan. 2014.
- [85] H. A. Essawy, M. B. M. Ghazy, F. Abd El-Hai, and M. F. Mohamed, "Superabsorbent hydrogels via graft polymerization of acrylic acid from chitosan-cellulose hybrid and their potential in controlled release of soil nutrients," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 89, pp. 144-151, Aug. 2016.
- [86] M. G. Vaz, A. G. B. Pereira, A. R. Fajardo, A. C. N. Azevedo, and F. H. A. Rodrigues, "Methylene Blue Adsorption on Chitosan-*g*-Poly (Acrylic Acid)/Rice Husk Ash Superabsorbent Composite: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamics," *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 228, no. 1, 14, Jan. 2017.
- [87] G. He, W. Ke, X. Chen, Y. Kong, H. Zheng, Y. Yin, and W. Cai, "Preparation and properties of quaternary ammonium chitosan-*g*-poly (acrylic acid-*co*-acrylamide) superabsorbent hydrogels," *React. Funct. Polym.*, vol. 111, pp. 14-21, Feb. 2017.
- [88] Y. Chen, Y. Zhang, F. Wang, W. Meng, X. Yang, P. Li, J. Jiang, H. Tan, and Y. Zheng, "Preparation of porous carboxymethyl chitosan grafted poly (acrylic acid) superabsorbent by solvent precipitation and its application as a hemostatic wound dressing," *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, vol. 63, pp. 18-29, Jun. 2016.
- [89] K. S. V. P. Chandrika, A. Singh, A. Rathore, and A. Kumar, "Novel cross linked guar gum-*g*-poly(acrylate) porous superabsorbent hydrogels: Characterization and swelling behaviour in different environments,"

Carbohydr. Polym., vol. 149, pp. 175–185, Sep. 2016.

[90] E. Feng, G. Ma, Y. Wu, H. Wang, and Z. Lei, “Preparation and properties of organic–inorganic composite superabsorbent based on xanthan gum and loess,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 111, pp. 463–468, Oct. 2014.

[91] J. Shen, B. Li, X. Zhan, and L. Wang, “A One Pot Method for Preparing an Antibacterial Superabsorbent Hydrogel with a Semi-IPN Structure Based on Tara Gum and Polyquaternium-7,” *Polymers*, vol. 10, no. 7, 696, Jul. 2018.

[92] A. P. Gupta, M. Sharma, and V. Kumar, “Preparation and Characterization of Potato Starch Based Low Density Polyethylene/Low Density Polyethylene Grafted Maleic Anhydride Biodegradable Polymer Composite,” *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 47, no. 9, pp. 953–959, 2008.

[93] X. Xu, B. Bai, C. Ding, H. Wang, and Y. Suo, “Synthesis and Properties of an Ecofriendly Superabsorbent Composite by Grafting the Poly(acrylic acid) onto the Surface of Dopamine-Coated Sea Buckthorn Branches,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 13, pp. 3268–3278, Apr. 2015.

[94] D. J. Maciel and I. L. de Mello Ferreira, “Properties evaluation of polyelectrolyte complex based on iota carrageenan and chitosan in acidic and basic media,” *Mater. Lett.*, vol. 229, pp. 142–147, Oct. 2018.

[95] M. P. Melo da Costa, I. L. de Mello Ferreira, and M. T. de Macedo Cruz, “New polyelectrolyte complex from pectin/chitosan and montmorillonite clay,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 146, pp. 123–130, Aug. 2016.

[96] T. Fekete, J. Borsa, E. Takács, and L. Wojnárovits, “Synthesis

of carboxymethylcellulose/starch superabsorbent hydrogels by gamma-irradiation,” *Chem. Cent. J.*, vol. 11, 46, May 2017.

[97] A. A. El-Naggar, “Radiation synthesis of superabsorbent hydrogels based on carboxymethyl cellulose/sodium alginate for absorbent of heavy metal ions from waste water,” *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 29, no. 1, pp. 16–27, Jan. 2016.

[98] H. Tang, H. Chen, B. Duan, A. Lu, and L. Zhang, “Swelling behaviors of superabsorbent chitin/carboxymethylcellulose hydrogels,” *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 5, pp. 2235–2242, Mar. 2014.

[99] F. A. Ngwabebhoh, M. Gazi, and A. A. Oladipo, “Adsorptive removal of multi-azo dye from aqueous phase using a semi-IPN superabsorbent chitosan-starch hydrogel,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 112, pp. 274–288, Aug. 2016.

[100] R. Wongsagon, S. Shobsngob, and S. Varavinit, “Preparation and Physicochemical Properties of Dialdehyde Tapioca Starch,” *Starch/Stärke*, vol. 57, no. 3–4, pp. 166–172, Apr. 2005.

[101] S.-D. Zhang, Y.-R. Zhang, X.-L. Wang, and Y.-Z. Wang, “High Carbonyl Content Oxidized Starch Prepared by Hydrogen Peroxide and Its Thermoplastic Application,” *Starch/Stärke*, vol. 61, no. 11, pp. 646–655, Nov. 2009.

[102] S. Mathew and P. Adlercreutz, “Mediator facilitated, laccase catalysed oxidation of granular potato starch and the physico-chemical characterisation of the oxidized products,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 14, pp. 3576–3584, Jul. 2009.

[103] Y. Kato, R. Matsuo, and A. Isogai, “Oxidation process of

water-soluble starch in TEMPO-mediated system,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 51, no. 1, pp. 69–75, Jan. 2003.

[104] S. Zhang, F. Liu, H. Peang, and Y. Wang, “An Investigation of the Effect of Semi-Acetal Formation on the Properties of Dialdehyde Starch and its Thermoplastic Blend with Glycerol,” *J. Macromol. Sci. B Phys.*, vol. 54, no. 7, pp. 836–850, 2015.

[105] J. Yu, P. R. Chang, and X. Ma, “The preparation and properties of dialdehyde starch and thermoplastic dialdehyde starch,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 79, no. 2, pp. 296–300, Jan. 2010.

[106] R. Tang, Y. Du, and L. Fan, “Dialdehyde Starch-Crosslinked Chitosan Films and Their Antimicrobial Effects,” *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, vol. 41, no. 9, pp. 993–997, May 2003.

[107] H. Chen, Z. H. Shan, M. W. Woo, and X. D. Chen, “Preparation and characteristic of gelatine/oxidized corn starch and gelatin/corn starch blend microspheres,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 94, pp. 326–334, Jan. 2017.

[108] Y. Li, C. Liu, Y. Tan, K. Xu, C. Lu, and P. Wang, “In situ hydrogel constructed by starch-based nanoparticles via a Schiff base reaction,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 110, pp. 87–94, Sep. 2014.

[109] E. A. Kamoun, “N-succinyl chitosan-dialdehyde starch hybrid hydrogels for biomedical applications,” *J. Adv. Res.*, vol. 7, no. 1, pp. 69–77, Jan. 2016.

[110] H. Ghasemzadeh, M. Sheikahmadi, and F. Nasrollah, “Full Polysaccharide Crosslinked-chitosan and Silver Nano Composites, for Use as an Antibacterial Membrane,” *Chin. J. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 8, pp. 949–964, Aug. 2016.

- [111] M. N. Alam and L. P. Christopher, "Natural Cellulose–Chitosan Cross-Linked Superabsorbent Hydrogels with Superior Swelling Properties," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 7, pp. 8736–8742, Jul. 2018.
- [112] B. O. Juliano, "A Simplified Assay for Milled–Rice Amylose," *Cereal Sci. Today*, vol. 16, no. 10, pp. 334–340, Oct. 1971.
- [113] Y. Zuo, W. Liu, J. Xiao, X. Zhao, Y. Zhu, and Y. Wu, "Preparation and characterization of dialdehyde starch by one–step acid hydrolysis and oxidation," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 103, pp. 1257–1264, Oct. 2017.
- [114] J. L. Lambert and G. T. Fina, "Iodine Clock Reaction Mechanisms," *J. Chem. Educ.*, vol. 61, no. 12, pp. 1037–1038, Dec. 1984.
- [115] T. Tikuisis, D. E. Axelson, and A. Sharma, "Nondestructive Quantitative Determination of Starch Content in Polyethylene by Solid State NMR and FTIR," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 33, no. 1, pp. 26–31, Jan. 1993.
- [116] J. M. Fang, P. A. Fowler, C. Sayers, and P. A. Williams, "The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions," *Carbohydr. Polym.*, vol. 55, no. 3, pp. 283–289, Feb. 2004.
- [117] J. W. Park, S. S. Im, S. H. Kim, and Y. H. Kim, "Biodegradable Polymer Blends of Poly(L-lactic acid) and Gelatinized Starch," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 40, no. 12, pp. 2539–2550, Dec. 2000.
- [118] Y.-R. Zhang, X.-L. Wang, G.-M. Zhao, and Y.-Z. Wang, "Preparation and properties of oxidized starch with high degree of oxidation," *Carbohydr. Polym.*, vol. 87, no. 4, pp. 2554–2562, Mar. 2012.
- [119] L. Zhang, P. Liu, Y. Wang, and W. Gao, "Study on physico–chemical properties of dialdehyde yam starch with different aldehyde group contents," *Thermochim. Acta*, vol. 512, no. 1–2, pp. 196–201, Jan. 2011.

- [120] H. Li, B. Wu, C. Mu, and W. Lin, "Concomitant degradation in periodate oxidation of carboxymethyl cellulose," *Carbohydr. Polym.*, vol. 84, no. 3, pp. 881–886, Mar. 2011.
- [121] D. Dobler, S. Oswald, and K. Wetzig, "Calibration of XPS – energy scale for determination of the oxidation states of doping elements in SnO₂ powders," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 374, no. 4, pp. 646–649, Oct. 2002.
- [122] H. Xu, H. Canisag, B. Mu, and Y. Yang, "Robust and Flexible Films from 100% Starch Cross-Linked by Biobased Disaccharide Derivative," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 11, pp. 2631–2639, Nov. 2015.
- [123] Q.-F. Yin, B.-Z. Ju, S.-F. Zhang, X.-B. Wang, and J.-Z. Yang, "Preparation and characteristics of novel dialdehyde aminothiazole starch and its adsorption properties for Cu (II) ions from aqueous solution," *Carbohydr. Polym.*, vol. 72, no. 2, pp. 326–333, May 2008.
- [124] W. Shujun, Y. Jinglin, G. Wenyuan, P. Jiping, L. Hongyan, and Y. Jiugao, "Granule structural changes in native Chinese Yam (*Dioscorea opposita* Thunb var. Anguo) starch during acid hydrolysis," *Carbohydr. Polym.*, vol. 69, no. 2, pp. 286–292, Jun. 2007.
- [125] D. Stawski, "New determination method of amylose content in potato starch," *Food Chem.*, vol. 110, no. 3, pp. 777–781, Oct. 2008.
- [126] S. Dhital, A. K. Shrestha, J. Hasjim, and M. J. Gidley, "Physicochemical and Structural Properties of Maize and Potato Starches as a Function of Granule Size," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, no. 18, pp. 10151–10161, Sep. 2011.
- [127] E. Bertoft, "Understanding Starch Structure: Recent Progress," *Agronomy-Basel*, vol. 7, no. 3, 56, Sep. 2017.

- [128] J. Waterschoot, S. V. Gomand, E. Fierens, and J. A. Delcour, "Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches," *Starch/Stärke*, vol. 67, no. 1-2, pp. 14-29, Jan. 2015.
- [129] S. Pietrzyk, T. Fortuna, M. Łabanowska, L. Juszcak, D. Gałkowska, M. Bączkowicz, and M. Kurdziel, "The effect of amylose content and level of oxidation on the structural changes of acetylated corn starch and generation of free radicals," *Food Chem.*, vol. 240, pp. 259-267, Feb. 2018.
- [130] D. Kuakpetoon and Y.-J. Wang, "Locations of hypochlorite oxidation in corn starches varying in amylose content," *Carbohydr. Res.*, vol. 343, no. 1, pp. 90-100, Jan. 2008.
- [131] D. Kuakpetoon and Y.-J. Wang, "Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content," *Carbohydr. Res.*, vol. 341, no. 11, pp. 1896-1915, Aug. 2006.
- [132] Y. Xie, M. Yan, S. Yuan, S. Sun, and Q. Huo, "Effect of microwave treatment on the physicochemical properties of potato starch granules," *Chem. Cent. J.*, vol. 7, 113, Jul. 2013.
- [133] I. Hanashiro, J. Abe, and S. Hizukuri, "A periodic distribution of the chain length of amylopectin as revealed by high-performance anion-exchange chromatography," *Carbohydr. Res.*, vol. 283, pp. 151-159, Mar. 1996.
- [134] S. Wang, C. Li, L. Copeland, Q. Niu, and S. Wang, "Starch Retrogradation: A Comprehensive Review," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 14, no. 5, pp. 568-585, Sep. 2015.
- [135] M. Tako, Y. Tamaki, T. Teruya, and Y. Takeda, "The Principles

of Starch Gelatinization and Retrogradation,” *Food Nutr. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 280–291, Jan. 2014.

[136] S. C. Alcázar-Alay and M. A. A. Meireles, “Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources,” *Food Sci. Technol.*, vol. 35, no. 2, pp. 215–236, 2015.

[137] H. S. Mansur, C. M. Sadahira, A. N. Souza, and A. A. P. Mansur, “FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde,” *Mater. Sci. Eng. C Biomim. Supramol. Syst.*, vol. 28, no. 4, pp. 539–548, May 2008.

[138] T. G. Liu, Y. T. Wang, B. Li, H. B. Deng, Z. L. Huang, L. W. Qian, and X. Wang, “Urea free synthesis of chitin-based acrylate superabsorbent polymers under homogeneous conditions: Effects of the degree of deacetylation and the molecular weight,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 174, pp. 464–473, Oct. 2017.

[139] D. Capitani, M. A. Del Nobile, G. Mensitieri, A. Sannino, and A. L. Segre, “¹³C Solid-State NMR Determination of Cross-Linking Degree in Superabsorbing Cellulose-Based Networks,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 2, pp. 430–437, Jan. 2000.

[140] R. T. Nguyen, H. R. Harvey, X. Zang, J. D. H. van Heemst, M. Hetényi, and P. G. Hatcher, “Preservation of algaenan and proteinaceous material during the oxic decay of *Botryococcus braunii* as revealed by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and ¹³C NMR spectroscopy,” *Org. Geochem.*, vol. 34, no. 4, pp. 483–497, 2003.

[141] H. T. T. Duong, F. Hughes, S. Sagnella, M. Kavallaris, A.

- Macmillan, R. Whan, J. Hook, T. P. Davis, and C. Boyer, "Functionalizing Biodegradable Dextran Scaffolds Using Living Radical Polymerization: New Versatile Nanoparticles for the Delivery of Therapeutic Molecules," *Mol. Pharm.*, vol. 9, no. 11, pp. 3046-3061, Nov. 2012.
- [142] S.-D. Zhang, Y.-R. Zhang, J. Zhu, X.-L. Wang, K.-K. Yang, and Y.-Z. Wang, "Modified Corn Starches with Improved Comprehensive Properties for Preparing Thermoplastics," *Starch/Stärke*, vol. 59, no. 6, pp. 258-268, Jun. 2007.
- [143] Y. S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochem.*, vol. 34, no. 5, pp. 451-465, Jul. 1999.
- [144] M. Zhang, Z. Cheng, T. Zhao, M. Liu, M. Hu, and J. Li, "Synthesis, Characterization, and Swelling Behaviors of Salt-Sensitive Maize Bran-Poly(acrylic acid) Superabsorbent Hydrogel," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 62, no. 35, pp. 8867-8874, Sep. 2014.
- [145] J.-P. Simonin, "On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics," *Chem. Eng. J.*, vol. 300, pp. 254-263, Sep. 2016.
- [146] H. Schott, "Swelling Kinetics Of Polymers," *J. Macromol. Sci., B Phys.*, vol. 31, no. 1, pp. 1-9, 1992.
- [147] R. A. Wach, H. Mitomo, F. Yoshii, and T. Kume, "Hydrogel of Radiation-Induced Cross-Linked Hydroxypropylcellulose," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 287, no. 4, pp. 285-295, Apr. 2002.
- [148] J. Liu, W. Wang, and A. Wang, "Synthesis, characterization, and swelling behaviors of chitosan-*g*-poly(acrylic acid)/poly(vinyl alcohol) semi-IPN superabsorbent hydrogels," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 22,

no. 5, pp. 627–634, May 2011.

[149] S. Wu, H. Li, and J. P. Chen, “Modeling Investigation of Volume Variation Kinetics of Fast Response Hydrogels,” *J. Macromol. Sci., C Polym. Rev.*, vol. 44, no. 2, pp. 113–130, May 2004.

[150] F. Ganji, S. Vasheghani-Farahani, and E. Vasheghani-Farahani, “Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review,” *Iran. Polym. J.*, vol. 19, no. 5, pp. 375–398, May 2010.

[151] H. El-Hamshary, “Synthesis and water sorption studies of pH sensitive poly(acrylamide-*co*-itaconic acid) hydrogels,” *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 11, pp. 4830–4838, Nov. 2007.

[152] J. R. Witono, I. W. Noordergraaf, H. J. Heeres, and L. P. B. M. Janssen, “Water absorption, retention and the swelling characteristics of cassava starch grafted with polyacrylic acid,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 103, pp. 325–332, Mar. 2014.

[153] S. Y. Ko, A. Sand, N. J. Shin, and Y.-J. Kwark, “Synthesis and Characterization of Superabsorbent Polymer Based on Carboxymethyl Cellulose-*graft*-Itaconic Acid,” *Fiber. Polym.*, vol. 19, no. 2, pp. 255–262, Feb. 2018.

[154] M. Evren, I. Acar, K. Güçlü, and G. Güçlü, “Removal of Cu^{2+} and Pb^{2+} ions by *N*-vinyl 2-pyrrolidone/itaconic acid hydrogels from aqueous solutions,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 92, no. 1, pp. 52–59, Jan. 2014.

[155] S. Kumar, A. Singh, S. Prajapati, and V. Singh, “Formulation and evaluation of once daily sustained release matrix tablets of Aceclofenac using natural gums”, *JDDT*, vol. 2, no. 1, pp. 16–24, Jan. 2012.

[156] Q. Wei, “Fast-swelling porous starch-*g*-poly(acrylic acid) superabsorbents,” *Iran. Polym. J.*, vol. 23, no. 8, pp. 637–643, Aug. 2014.

Abstract

Preparation and Characterization of Polysaccharide Superabsorbent Polymers Crosslinked with Starch Aldehydes and Carboxymethylcellulose

Lee Jung Min

Department of Biosystems & Biomaterials Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

The starch aldehydes and carboxymethylcellulose were used to prepare polysaccharide superabsorbent polymers. Particularly, the starch aldehydes were introduced to prepare the superabsorbent polymers by a solution process without any other crosslinking agent. The starch aldehydes were reacted with hydroxyl groups of carboxymethylcellulose under acid conditions to form acetal bridges.

Prior to the preparation of the superabsorbent polymers, the starch aldehydes were prepared as a heterogeneous reaction in which the particle form of the starch was maintained and a homogeneous

reaction in which the particle form was broken through gelatinization. The starch aldehydes prepared by oxidation were characterized by FT-IR, XPS, and ^{13}C solid NMR. As a result, it was confirmed that the glycoside bonds and the C-2 and C-3 bonds of the anhydroglucose ring were broken at the same time in the oxidation. FE-SEM confirmed that the surface of starch aldehydes were present as crushed particles or very corrugated planes.

When the degree of substitution(DS) and viscosity for starch aldehydes were measured, the DS increased and viscosity decreased with increasing amount of oxidizing agent. As a result of the heterogeneous reaction, wheat starch aldehydes showed high DS due to high amylopectin content and small particle size. As a result of the homogeneous reaction, corn starch aldehydes showed low viscosity and high DS. When the products of heterogeneous and homogeneous reaction were compared, corn starch aldehydes exhibited a higher DS at homogeneous reaction and the other starch aldehydes had a higher DS under heterogeneous reaction.

The acetal crosslinking of polysaccharide superabsorbent polymers was confirmed by FT-IR, XPS, ^{13}C solid NMR, and TGA. When the absorption occurred, the hydrogen bonds between the polysaccharides were broken by the water diffusion, and the repulsive forces of the carboxyl groups in CMC were generated. As a result, the swelling occurred to the limit of acetal crosslinking. When the water absorbency was measured, the water absorbency increased as the DS of starch aldehydes and the content of carboxymethylcellulose

increased. The equilibrium water absorbency was 251.2 g/g when using wheat starch aldehydes by heterogeneous reaction and 228.5 g/g when using corn starch aldehydes by homogeneous reaction, respectively. The gel fraction was inversely proportional to the water absorbency as a whole.

Representative group of superabsorbent polymers was selected and the absorption behavior was analyzed. The entire absorption behavior followed the pseudo-second-order swelling kinetic model. In the Fickian diffusion model analyzing the relationship between absorption and polymer chains, it was confirmed that the superabsorbent polymers using starch aldehydes improved the water absorbency by increasing the fluidity of the polymer chains. In the FE-SEM, the superabsorbent polymers with high water absorption showed a porous structure.

Through this study, it was possible to prepare environmental-friendly polysaccharide superabsorbent polymers based on acetal crosslinking. It is expected that the application range of polysaccharide superabsorbent polymers will be broadened if the inherent biodegradability of polysaccharides and high absorption property realized in this study are combined.

Keywords: Superabsorbent polymers, Polysaccharides, Starch aldehydes, Carboxymethylcellulose

Student Number: 2013-30342