

## 수팽윤성 고분자

한 양 규·김 영 하·민 경 세\*

## 서 론

수팽윤성고분자란 물을 흡수, 팽윤, 겔화시켜 어느정도의 압력을 받아도 물을 방출하지 않는 특성을 갖는 고기능성고분자를 의미한다.

흡수능 만으로 생각할 때는 자체 무게당 10배 이하의 팽윤도를 갖는 물질 즉, 곡류의 주성분인 전분, 해초류인 한천 그리고 소프트 콘택트 렌즈, 등도 넓은 의미의 수팽윤성고분자이다. 그러나 본고에서 뜻하는 수팽윤성고분자는 팽윤도가 1백배 이상 심지어 1천배 이상의 고흡수능과 높은 보수력을 갖는 고흡수성 고분자를 말한다.

고흡수성고분자는 1969년 미국 농무성 북부연구소에서 W. M. Doan 등에 의해 전분계 반합성 고분자가 개발된 후, 최초로 1978년 미국의 Henkel사와 일본의 삼양화학공업에 의해 각각 상품화되었다. 이후 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 폴리아크릴산염, 폴리비닐알코올(PVA), 아크릴레이티드 공중합체(MMA-VAC) 가수분해물 등의 수용성고분자를 주성분으로 한 가교화된 합성고분자들이 미국 및 일본을 중심으로 생산화되어 고흡수성고분자의 주류를 이룬다.

이들 제품은 기존의 흡수재료로 사용되던 종이, 면, 펄프, 합성스폰지 등과 비교하여 흡수능이 월

등하다. 특히 종래의 흡수재들은 압력을 받으면 흡수한 물을 거의 모두 쉽게 방출하는데 반하여, 고흡수성고분자는 거의 배출하지 않는 강한 가압보수능을 갖고 있다. 이런 장점으로 인하여 최근 위생용품(종이거저귀, 생리용품, 의료용 붕대)을 중심으로 농업용 토양보수제, 산업용 실링재, 토목건축용 지수제 등의 광범위한 용도로 그 수요가 급격히 신장되고 있다.

전세계 소비량은 '83년 6,500, '84년 10,000, '86년 30,000 '87년 약 60,000톤에 도달하는 등 최근 매년 100% 이상씩 급격히 증가하고 있다. 이와같이 단기간에 세계적인 규모로 급성장한 고분자 신소재는 일찌기 찾아볼 수 없으며, 최근 치열한 개발경쟁품이 되고 있다.

본고에서는 지금까지 개발된 수팽윤성고분자의 특성, 구조, 종류 및 일반적인 용도에 대해 검토해보고자 한다.

## 수팽윤성 고분자의 종류

수팽윤성고분자는 수용성고분자와 가교도가 높은 겔상의 친수성고분자인 이온교환수지의 중간물로서 겔상의 수불용화된 형태를 갖는다.

Table 1은 수팽윤성 고분자를 원료, 친수화방법, 불용화방법 및 제품의 형태에 따라 분류한 것이다.

## Water Swellable Polymers

한국과학기술원 고분자화학실, 코오롱유화 주식회사\*(Yang-Kyoo Han and Young-Ha Kim, Polymer Chemistry Lab., KAIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea, Kyung-Seh Min\* Kolon Petrochemical Co., Ltd., 42, 1-Ga, Ulgi-Ro, Jung-Gu, Seoul, 100-191, Korea)

Table 1. 수팽윤성 고분자의 분류

1. 원료면으로부터	a) 천연물: 셀룰로오스계(CMC 계), 전분유도체계 b) 합성고분자: Poly(acrylic acid)계 Poly(ethylene oxide)계 Polyether계, PVA계 c) 그래프트 고분자: 셀룰로오스(전분) 그래프트고분자
2. 친수화 방법으로부터	a) 친수성 단량체의 중합 b) 소수성고분자에 대한 친수성단량체의 그래프트 중합 c) 소수성고분자에 대한 친수기 도입
3. 수분용화 방법으로부터	a) 가교제에 따른 망상구조화 반응 b) 자기가교에 따른 망상화 반응 c) 방사선 조사 d) 수용성 고분자에 소수기 또는 결정구조의 도입
4. 제품형태별로부터	a) 분말상 b) 필름상 c) 섬유상

이들 수팽윤성고분자의 흡수능은 원료의 친수성 또는 수용성에 따라 크게 다르므로 원료의 선택과 친수화한 방법이 중요하다. 이들 수팽윤성고분자들 중 반합성고분자인 전분그래프트아크릴로니트릴 가수분해물(H-SPAN)이 흡수능이 가장 높다. 그러나 이것은 전분이 천연물인 관계로 산지 및 기후에 따라 제품의 품질이 변하는 단점이 있다. 따라서 최근에는 흡수능이 다소 감소하여도 제품의 균일성이 있고 용도에 맞는 제품의 개질이 용이한 합성고분자가 주류를 이룬다.

### 수팽윤성 고분자의 구조

수팽윤성고분자의 구조는 이온성을 갖는 전해질 가교고분자가 대부분이다. 이것은 흡수능의 경우 폴리에틸렌옥시드, 폴리비닐알코올 등과 같은 비전해질 가교고분자보다 물과의 친화력이 강하여 10 배 이상의 흡수능을 갖기 때문이다.

Fig.1은 전해질 수팽윤성고분자의 대표적인 구조 모델로서 초산비닐과 메틸메타크릴레이트의 공중합체를 가수분해하여 얻은 폴리비닐알코올-폴리아크릴산-폴리아크릴산나트륨염의 공중합체이다. 이것은 비닐알코올의 결정부분과 아크릴산 또

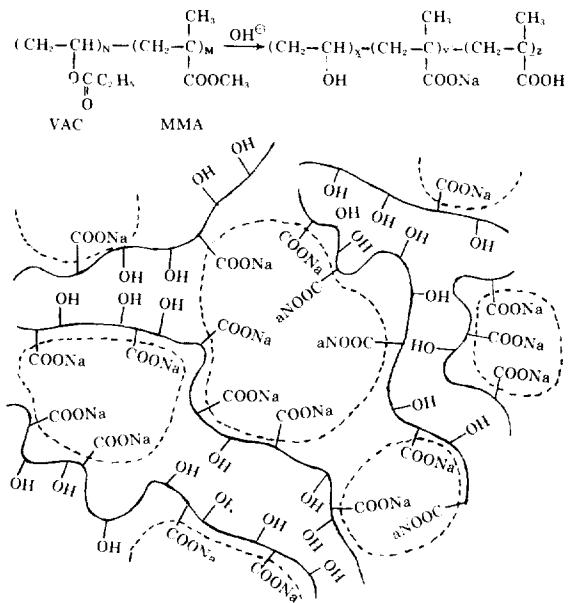


Fig. 1. 가수분해된 VAc-MMA 공중합체의 구조모형

는 아크릴산나트륨의 부정형부분의 이상(two phase) 구조를 형성하는 것으로 관찰되고 있다.

따라서 비닐알코올의 수산기들 사이의 수소결합으로 인한 결정부분이 물리적 가교결합 역할을 한다. 그러나 가수분해시 비닐알코올과 아크릴산으로부터 유도된 화학적 가교결합(에스테르결합)이

약간 도입되는 것으로 알려지고 있다. 한편 전해질 형태의 아크릴산나트륨염은 주쇄로부터 이탈되어 팽창된 cluster 구조를 갖는 것으로 보고되고 있다.

이외의 수팽윤성고분자들의 구조는 확실하지는 않지만 대부분 고분자 전해질의 삼차원 구조를 갖는 것으로 믿어지고 있다.

### 수팽윤성 고분자의 특성

고분자의 흡습성과 흡수성은 열역학적 관점으로 보면 동일하지만 응용면에서 약간의 차이가 있다. 흡습성은 수분 흡착성과 관계되며, 흡수성은 고분자 전해질과 수분과의 이온세기에 기인한다. 따라서 이들 성질은 이온성의 정도와 가교정도에 따라 변화함을 Fig.2로 부터 알 수 있다.

Fig.2에서 점선부분은 이온을 함유하는 고분자로서 이온화도와 가교도에 따라 강한 망상구조, ionomer, 고분자 전해질로 분류된다. 이들 중 강한 망상구조와 ionomer는 반복단위당 이온성기의 수

가 1보다 적다. 이때 가교도가 20몰% 이상 일때는 강한 망상구조를 갖고, 10몰% 정도의 가교도를 가질 때는 ionomer로 불리운다. 그러나 고분자 전해질은 반복단위당 이온성기의 수가 1 이상인 고이온화된 고분자로서 흡습성과 흡수성이 매우 크다. 또 각 영역의 상호관계를 보면 매우 흥미롭다. 예를 들면 좌상의 공유결합 망상구조에 소량의 이온성 comonomer를 넣으면 혼합가교 물질이 되고 또 선상 고분자 전해질에 소량의 공유결합 가교를 도입하거나 Ca<sup>++</sup>와 같은 양이온으로 중화시키면 수팽윤성 고분자를 얻게 된다.

### 흡 습 성

고분자의 흡습성은 수증기상과 고분자상간의 수분배에 관한 평형문제이다. 열역학적 관점으로 볼 때 수증기상과 고분자상의 화학 potential이 같다고 생각되므로 표준상태의 물 1 mole을 수증기상으로부터 고분자상으로 이동시키는데 필요한 자유에너지는 표준 화학 potential( $\Delta\mu^\circ$ )의 차로 계산된다.

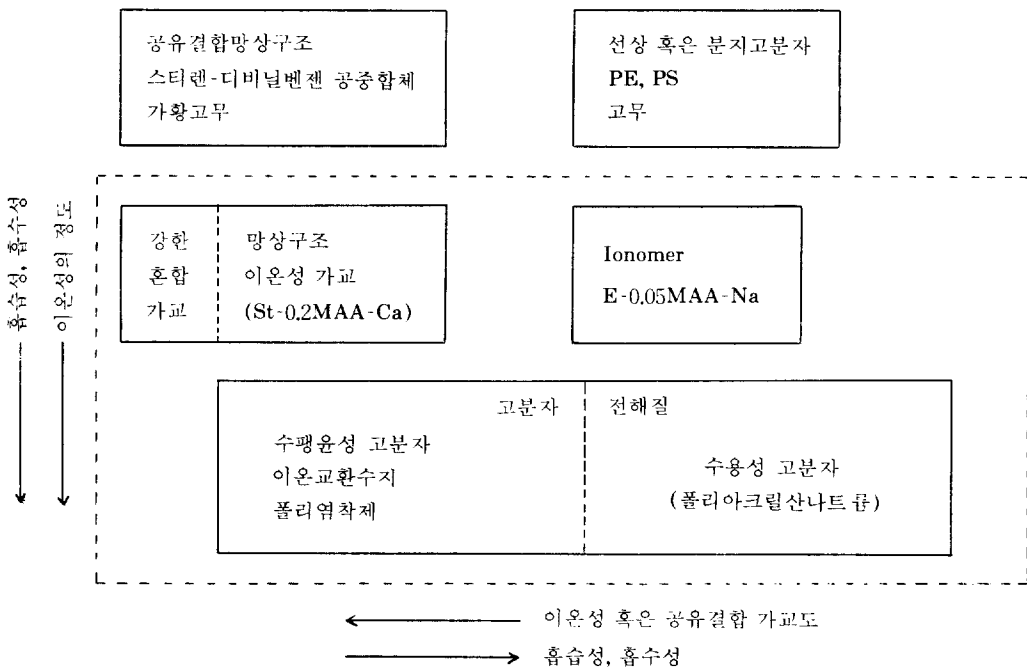


Fig. 2. 이온성 및 가교도에 따른 고분자의 분류

$$\Delta\mu^\circ = RT(\ln P/P_0 - \ln C)$$

여기서  $P/P_0$ 는 상대증기압이며,  $C$ 는 고분자의 구조단위 기준으로 계산된 물의 mole 분율이다. 따라서 흡습성은 특정온도에서 특정한 상대증기압 ( $P/P_0$ )에 대한 흡수량 즉 흡습 등온곡선으로 표시할 수 있다(Fig.3).

Fig.3으로부터 고분자 전해질의 경우 흡습성이 가장 큰 것을 알 수 있다. 또한 흡습성은 고분자 전해질의 화학구조뿐만 아니라 물리적 구조에도 크게 기인한다. 즉 결정영역에서는 분자간 상호작용이 강하여 물이 침투할 수 없으나, 무정형 영역에서는 전해질 이온들의 상호 반발력에 의해 팽윤되어 물이 침투되기 쉽기 때문이다.

### 흡수성

Fig.4는 고분자 전해질로 만들어진 이온망상과 대응이온(혹은 가동이온) 및 물로 구성되어 있는 수팽윤성고분자의 이론적 모형으로서, 흡수원리는 다음과 같이 생각된다.

수팽윤성 고분자에서는 전해질의 전하가 나타내는 전기적 흡인력으로 인하여 가동이온의 농도는 수팽윤성 수지의 외측보다도 내측에 항상 많기 때문에 침투압이 발생한다. 따라서 수팽윤성 고분자의 흡수능은 이들 침투압, 물과 고분자 전해질 사이의 전해질 이온간의 반발력에 의한 분자 팽창과 가교결합으로 인한 팽창억제의 상호작용에 의해 지배된다. Flory의 정량적 이론에 따르면 흡수배율  $Q$ (혹은 수팽윤도)는 아래식으로 표시할 수 있다.

$$Q^{5/3} = \left[ \left( \frac{i}{2 \cdot \nu_e S^{1/2}} \right)^2 + \left( \frac{1}{2} - X_1 \right) / V_1 \right] / (\nu_e / V_0)$$

여기서  $i/\nu_e$ 는 흡수전 고분자 이온망상에 고정된 전하농도,  $S$ 는 외부용액의 전해질 이온강도,  $(1/2 - X_1)/V_1$ 는 이온망상과 물과의 친화력,  $\nu_e/V_0$ 는 가교밀도,  $i$ 는 이온화도,  $\nu_e$ 는 고분자 구조 단위 mol 용적,  $V_0$ 는 팽윤전의 체적,  $\nu_e$ 는 탄성 변형의 유효한 chain수(가교점사이 분자량의 역수에 비례)이다.

윗 식으로부터 이온화도가 클수록 수팽윤도  $Q$ 는 증가하는 반면에 가교밀도와 외부용액의 농도가 증가하면 감소함을 알 수 있다. Fig. 5는 일반적인 수용성 고분자를 일부 가교시켜 얻은 수팽윤성고분자와 전분에 수용성고분자를 그래프시켜 얻은 고흡수성 고분자의 가교도효과를 보여준다.

또 수팽윤성고분자의 흡수능은 탈이온수와 비교해서 생리식염수, 혈액, 농업, 원예용 비료수 등의 액체의 경우 훨씬 감소한다. 즉 가해진 용액의 pH와 염농도에 따라 크게 변한다(Fig. 6). 이것은 대응이온이 고분자 전해질 분자사이의 전기적 반발력을 감소시키는 완충작용을 하기 때문이다. 따라서 최근에는 외부 용액의 농도와 pH에 영향을 안받는 고분자가 개발되고 있다.

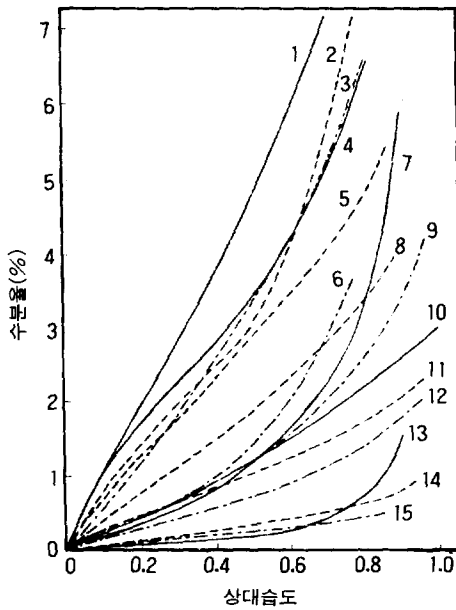
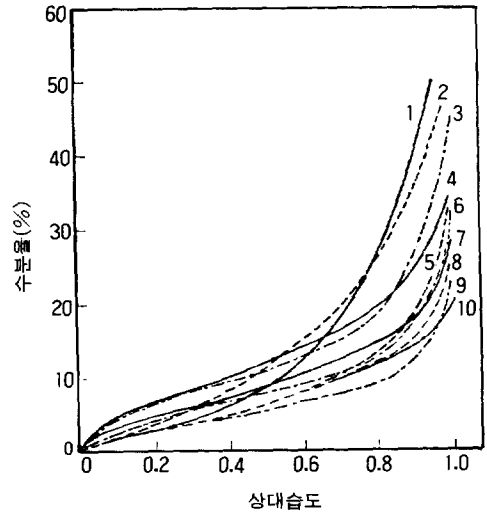
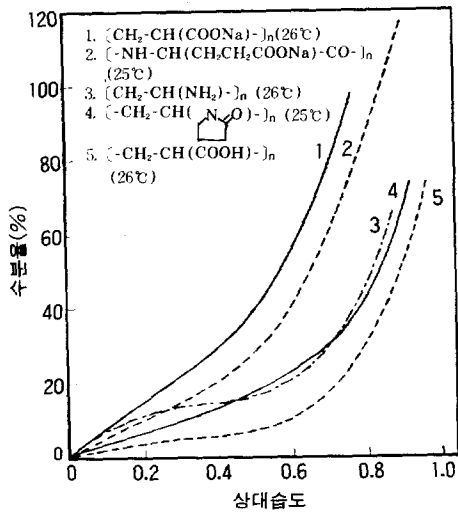
### 가압보수능

종이, 펄프, 스폰지 등 종래의 흡수재료에서는 전혀 볼 수 없는 특징이다. 종래의 흡수재료가 섬유간 틈새에 물을 저장하는 모세관현상에 따른 물리적 흡수에 반하여, 수팽윤성고분자는 이온의 세기에 따른 화학적 흡수현상이므로 흡수능이 매우 높음은 물론, 가교에 의해 물의 이탈을 방지하기 때문에 일단 흡수한 물은 겔상 내에서 유동성을 잃어버리므로 어느정도의 압력하에서도 물이 유리되지 않는 강한 보수력을 보인다(Fig.7).

### 물성

수팽윤성고분자의 물성은 크게 흡수능, 흡수속도, 겔강도의 세가지로 나눈다. Fig. 8은 세가지 물성의 상호관계를 보여준다. Table 2는 수팽윤성고분자 물성의 일반적인 측정방법을 나타낸 것이다.

상기한 3가지 물성이 모두 높은 수지가 고흡수성 재료로서 이상적이나 실제로 수팽윤성 고분자는 흡수능은 높으나 흡수속도가 기존의 흡수재료에 비해 떨어진다. 이런 단점은 섬유상의 모세관현상과 다공성 granule상에 따른 제품의 표면적을 크게 함으로써 보완할 수 있다. 또한 실용적으로는 흡수속도가 좋은 펄프나 섬유질을 병용하여 해결



6.  $[-NH-(CH_2)_3-CO-]_n$  (23~26°C)  
 7. silk (25, 30°C)  
 8.  $[-NH-CH_2-CO-]_n$  (31, 50°C)  
 9.  $[-CH_2-C(CH_3)(COOH)-]_n$  (40°C)  
 10. cotton (25, 30°C)  
 11.  $[NHCOORCONHR-]_n$  (27~40°C)

1. cellulose diacetate (25, 30°C)  
 2.  $[-CH_2-C(CH_3)(CH_2OH)-]_n$  (25°C)  
 3. cellulose triacetate (30°C)  
 4.  $[-NH-(CH_2)_5-NH-CO-]_n$  (25, 30°C)  
 5.  $-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-$  (23, 25, 30°C)  
 6.  $[-CH_2-CH(COCH_3)-]_n$  (25°C)  
 7.  $[-CH_2-CH(OCOCH_3)-]_n$  (40°C)  
 8. cellulose nitrate (40°C)  
 9. ethyl cellulose (50°C)  
 10.  $[-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_8-CO-]_n$  (23°C)  
 11.  $[-CH_2-CH(CN)-]_n$  (-25~50°C)  
 12.  $[-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$  (-20~50°C)  
 13.  $[-CH_2-CH(Cl)-]_n$  (30°C)  
 14.  $[CO-C(CH_3)(COOCH_2CH_3)-]_n$  (25, 30°C)  
 15.  $[-CH_2-CH(OCH_2CH(CH_3)_2)-]_n$  (25°C)

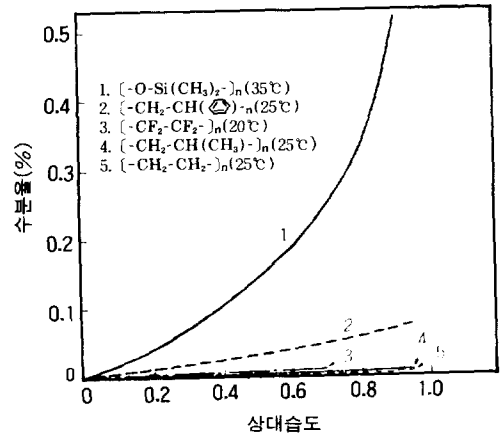
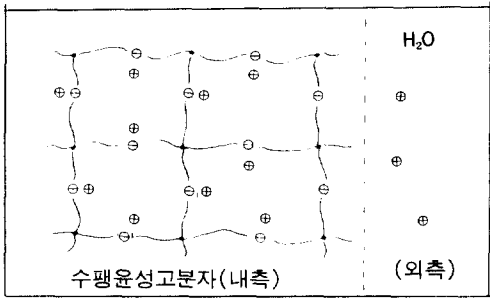


Fig. 3. 고분자 구조에 따른 흡습등온 곡선



(-) : 고분자 전해질, (+) : 가동이온, (●) : 가교점

Fig. 4. 수팽윤성고분자 구조의 이론적 모형도

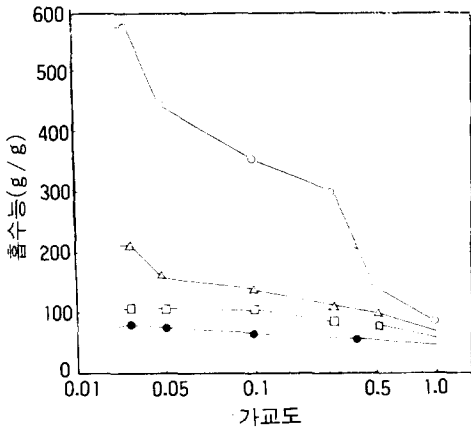


Fig. 5. 수팽윤성 고분자의 흡수능에 미치는 가교도 효과

- : Starch-poly(sodium acrylate),
- △ : Poly(sodium acrylate)
- : Carboxymethyl cellulose
- : Poly(vinyl alcohol)

할 수 있다. 한편 중합체의 표면적이 클수록 흡수속도는 높아지나 실제로 너무 미세한 분말상 가루는 팽윤시 서로 뭉쳐 팽윤이 방해되므로 거친 입자로서 표면적을 증가 시키는 다공질 제품이나 비늘편상의 flake가 높은 흡수속도를 보인다. 섬유상 제품은 모세관 현상으로 인하여 흡수속도가 다공성이나 flake상보다 높지만 흡수능이 매우 낮은 단점이 있다. 그러므로 제품의 용도에 따라 상기한 3가지 흡수능을 조절하는 상품설계가 필요하다.

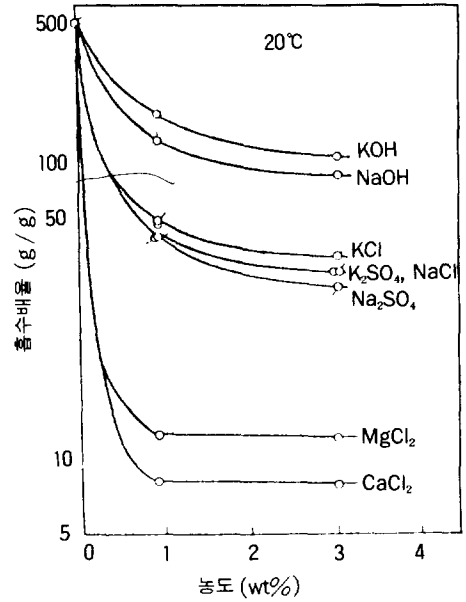


Fig. 6. 전해질 용액들 중에서의 흡수능

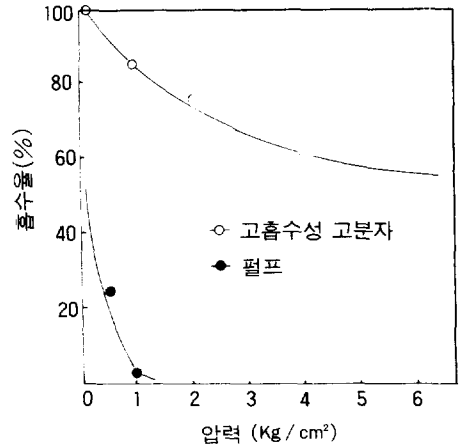


Fig. 7. 압력하에서의 흡수능

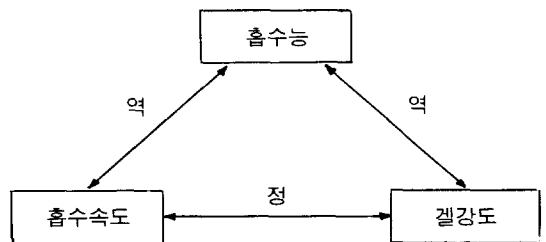


Fig. 8. 수팽윤성고분자 물성의 상호관계

Table 2. 물 성

요구특성	측정법	방 법
흡수능	여과법	수지를 과잉의 액체중에서 일정시간동안 팽윤시킨 후 스크린 위에서 과잉의 액체를 여과하여 흡수량을 측정한다.
	Sheet법	수지를 부직포속에 넣고 팽윤시킨 후 흡수량을 측정한다.
흡수속도	모세관법 (DW법)	수지를 구멍이 있는 판위에 놓고 액면과 접촉시켜 흡인량을 측정한다.
겔 강도	유동법	비커에 일정양의 수지를 넣고 소량의 물을 가하여 팽윤된 겔이 유동성을 나타내기 시작하는 점을 측정한다.
	Vortex법	일정양의 액체가 들어 있는 비커를 교반하면서 수지를 투입하여 겔화되어 교반이 일어나지 않는점을 측정한다.
	원심탈수법	수지를 부직포속에 넣고 팽윤탈수시킨후 흡수량을 측정한다.

### 종류와 제법

#### 가교합성 고분자(전해질계)

폴리 아크릴산계 : 아크릴산 및 염 또는 에스테르를 원료로 한 많은 중합체가 보고되어 있다. 여러가지 가교성 단량체를 이용하여 중합과 동시에 가교결합을 형성하거나 우선 중합후에 가교제와 반응시켜 가교결합을 도입하고 있다. 고흡수성 수지에 적절한 공중합체의 조성으로는 아크릴산(40-87 몰%), C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>의 아크릴산에스테르(2-20%), C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>의 아크릴산에스테르(5-30%)와 가교성 단량체(0-30%)의 조성이 제안되고 있고, 적절한 조건에서 가교 공중합체를 만드는 여러가지 방법이 보고되어 있다. 다음은 아크릴산계 고흡수성 수지의 제조방법을 간단히 요약한 것이다.

i) 메틸메타크릴레이트 (MMA)와 초산비닐 (VAc) 을 공중합한 후 가수분해 하면 카르복실기와 하이드록실기로 전환된 폴리아크릴산-폴리비닐알코올의 고흡수성수지를 얻는다(Fig.1 참조). MMA와 VAc의 조성은 50:40 몰% 정도로서 벤젠 중에서 공중합한 후 메틸알코올에 분산시켜 알킬리 가수분해하여 아세톤과 물로 세척후 가열 건조시켜 얻는다(흡수:순수 500~700배)

ii) 또는 아크릴산과 에틸아크릴레이트의 공중합체를 중화한 수용액을 ethylene glycol diglycidyl ether와 반응시켜 가교결합을 도입한 후 필름상태로 가열 건조시켜 고흡수성 수지를 얻는 방법

이 있다.

이러한 화학적 가교제로는 이외에도 N-methyl acrylamide, urea-포르마린수지, bisoxazoline, epichlorohydrin, 1,3-dichloropropanol, glycerine diglycidyl ether 등이 유효하다. 또는 다가금속 이온을 이용하여 이온성 가교 결합을 도입한 예로서 폴리카르복실산형 분자에 Al<sup>3+</sup>을 도입한 고흡수성 수지도 알려져 있다.

iii) 아크릴산염을 사용한 예로는 아크릴산나트륨 수용액(40%)을 지방족 탄화수소 용매중에서 역유화중합하거나, 또는 수용액속에서 용액중합하여 얻는 경우도 있다(400~800배).

iv) 아크릴로니트릴(AN)을 가수분해하면 아크릴아미드를 거쳐 아크릴산의 구조를 얻는다. 따라서 AN공중합체도 중요한 고흡수성 수지의 중간체이다. 이외에 AN, 메타크릴산, N-methylacrylamide의 공중합물을 방사 후 진한 황산용액으로 처리후 건조하여 가교결합을 한 경우도 있고, AN, 아크릴아미드와 가교성 단량체인 2-acryamide-2-methylpropanesulfonic acid을 이용한 공중합체도 보고되어 있다.

폴리비닐 알코올계 : 폴리비닐알코올을 수용액 상태에서 방사선을 이용 가교화하거나 무수말레인산 또는 무수프탈산과 같은 고리형 산무수물 등의 화학적 가교제를 이용하여 불용화시키는 방법이 보고되었다. 흡수능은 순수의 경우가 150~300배 정도로 비교적 높지 않다. 그 이유는 전술한 바와

같이 분자사이의 높은 결합력으로 인한 결정성 때문이다.

### 반합성 고분자

전분(또는 셀룰로오스)에 아크릴로니트릴(AN), 아크릴아미드, 또는 아크릴산 등의 친수성 단량체를 그라프트 중합시킨 후 가수분해하여 얻는다. 그라프트 중합에는 개시제로서 세륨염이 가장 널리 사용되나, 도입되는 친수성 단량체의 특성에 따라 그라프트 중합시 수반되는 호모중합체의 생성을 억제 하는 조건 및 개시제를 선택하여야 한다. 그러나 이들 반합성고분자는 원료가 천연물이라는 특성때문에 품질관리의 어려움과 제조공정의 어려움으로 인하여 최근 합성고분자로 거의 대체되고 있다. 이들 그라프트 반합성고분자 이외에 carboxymethyl cellulose(CMC)는 carboxymethyl화도의 조절이 쉽고, 가교가 용이함은 물론 가공성(섬유화, sheet화)이 우수하여 고흡수성수지의 특수한 흡수재로 개발되어 사용되고 있다.

Table 3은 미국 농무성연구소에서 세계 최초로 고흡수성고분자로서 개발한 전분-AN 공중합체가수분해물(H-SPAN : hydrolyzed starch-g-polyacrylonitrile)과 종래에 흡수재료로 사용되던 셀룰로오스 섬유와의 물성을 비교한 것이다. 표로부터 일반 흡수재료에서는 볼 수 없는 우수한 가압보수능을 보유함을 알 수 있다.

### 비이온계 합성고분자

이들 고분자는 수산기, 에테르기, 아미드기 등을 갖는 비닐단량체를 가교제와 함께 중합, 중화시켜 얻는다(PVA, PEO, PAAM, PHEMA 등). 이들은

전술한 전해질계 고흡수성수지와는 달리 흡수능(50배 이하)이 현저히 떨어지지만, 가공성이 우수하여 산업, 공업용 실링제, 패킹제, 또는 hydrogel 형의 콘택트렌즈용 등의 특수한 용도로 이용되고 있다.

## 수팽윤성고분자의 용도

수팽윤성고분자는 현재 위생용 흡수제 및 농업용 토양보수제 등 한정된 용도로 개발 이용되고 있으나, 다양한 특성으로 인하여 최근 폐수처리용 고제, 석유회수 증진제, 산업용 실링제 및 토목건축용 지수재에 이르기까지 광범위한 용도로 개발되고 있다.

### 위생재료

위생재료분야의 최종용도를 제품별로 세분하면 크게 생리용 냅킨, 종이기저귀, 의료용시트의 세가지로 분류할 수 있다.

생리용냅킨 : 생리용냅킨은 과거부터 종이와 탈지면을 이용한 것이 주류를 이루어 왔으나, 최근 이들 제품의 부피와 무게를 최소화하기 위하여 고흡수능과 보수력이 뛰어난 수팽윤성 고분자를 사용하면서부터 제품의 미니화 및 고급화하는 경향이 있다. 종래제품의 총중량이 약 8g인데 반하여 고흡수성수지의 삽입으로 5~6g 또는 3~4g에 달하는 초박형 미니타입의 제품이 가능하게 되었다. 생리용냅킨에 고흡수성수지의 도입을 78년 일본의 삼양화성이 최초로 실행한 후 소비자들로부터 우수한 성능 및 뛰어난 착용감을 인정받아 수요가

Table 3. 셀룰로오스 섬유와 H-SPAN의 흡수능 비교

재료	흡수액	흡수량(흡수액g/고분자1g)	
		무가압	45g/cm <sup>2</sup> 가압
셀룰로오스 섬유	탈이온수	40	2.1
	인공오줌*	32	1.8
H-SPAN	탈이온수	650-1000	410
	인공오줌*	54	40

\*탈이온수 97.09%, 요소 1.94%, NaCl 0.80%, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.11%, CaCl<sub>2</sub> 0.06%가 함유됨



급신장하게 되었다. 이후 일본 및 전세계로 파급되어 종이기저귀와 함께 수팽윤성고분자 수요의 70% 이상을 점유하게 되었다.

· 종이기저귀 : 종이기저귀는 생리용납킨과 함께 수팽윤성고분자의 최대 용도중 하나이며, 최근 보급율의 급신장으로 수요가 폭등하고 있다. 종이기저귀는 생리용납킨과 마찬가지로 표면재(부직포 등), 흡수보지재(면상 필름, 흡수지), 방수재(폴리에틸렌 필름 등)로 구성되어 있다. 표면재는 통기성이 우수하고, 감촉이 좋으며, 습기저항성이 높은 폴리에스테르섬유가 주류를 이루고 있다. 초기에는 단지 흡수재인 필름을 방수지로 피복된 제품이었으나, 최근 흡수 보지재인 필름에 고흡수성수지를 첨가하여 사용함으로써 필름의 단점인 흡수력과 보수력을 훨씬 향상시킬 뿐 아니라 제품의 박리화와 소형화를 이룩하였다.

Table 4는 종이기저귀에 사용되는 각종 흡수재의 성능을 고흡수성수지와 상호 비교한 것이다.

· 의료용 시트 : 위생재료분야의 의료용 시트는 수술용, 치료용, 각종 매트용으로 분류할 수 있지만 소재별로는 이불용톱개와 일회용 부직포재로 구분된다. 고흡수성고분자의 대상으로는 세척이 필요하지 않는 부직포재에 국한되지만 고분자를 첨가한 매트를 톱개시트위에 사용하는 것도 고려될 수 있다. 일회용 부직포재는 폴리에틸렌 필름을 라미네이트(laminate) 가공하여 흡수성과 방수성 기능을 부여하고 있다. 일회용 시트의 수요는 수술용, 치료용이 주류를 이루고 있고 구체적인 용도는 다음과 같다.

1. 인공투석 환자

2. 수술시 환부의 아래
3. 분만이나 산부인과의 진료용
4. 수혈과 체혈시 혈액흡수용

수요처별로는 투석센터, 산부인과, 수술실 등이다. 일본의 경우 투석(dialysis) 환자용에는 일회용 시트 보급율이 약 70%이며 가까운 장래에 100%에 도달할 것으로 예상된다.

이와같은 일회용 시트나 흡수매트에 고흡수성고분자를 이용하면 기존의 의료용 흡수재인 필프나 탈지면 보다 흡수능 및 보수력이 뛰어나 환부의 청결성을 높이고, 자주 교체해야 하는 번잡성을 피할 수 있다. 이들 제품에 대한 고흡수성고분자의 수요는 현재까지 극히 낮으나 장래 고흡수성고분자 소비의 주도적 역할을 할 것으로 사료된다.

농업 및 원예용도

수팽윤성고분자를 토양개량제로 이용하는 방법은 각사마다 연구가 활발히 진행되고 있으나 실용화된 예는 현재 거의 없다. 그 원인을 열거하면 다음과 같다. ① 토양의 종류 및 기후에 따라 효과가 상이함 ② 토양에 혼합된 후 물성의 저하 및 분해성 ③ 연구기간이 길며, 재현성의 불확실 등을 생각할 수 있다.

토양개량제로서의 구체적 용도는 야채재배용, 식수용, 사막 및 야산 녹화용, 가정원예용 및 묘목재배용에 이르기까지 광범위하다. 수팽윤성고분자를 토양에 혼합할 경우 예상되는 기능 및 역할을 모식적으로 표시하면 Fig. 9과 같다. 수팽윤성고분자를 토양에 첨가한 후 물을 흡수하면 고분자가 흡수, 팽윤하여 체적이 증가한다. 수팽윤성고분자를 사용하지 않은 토양과 비교할때 흡수된 물은

Table 4. 종이기저귀용 흡수재의 성능비교

성능	소재	필프	고흡수성수지	부직포	흡수지
보수력		△	○	×	△
순간흡수		○	△	△	×
흡수후 감촉성		×	○	○	×
박형소형화		△	○	×	×

○:효과 좋음, △:약간효과, ×:효과없음

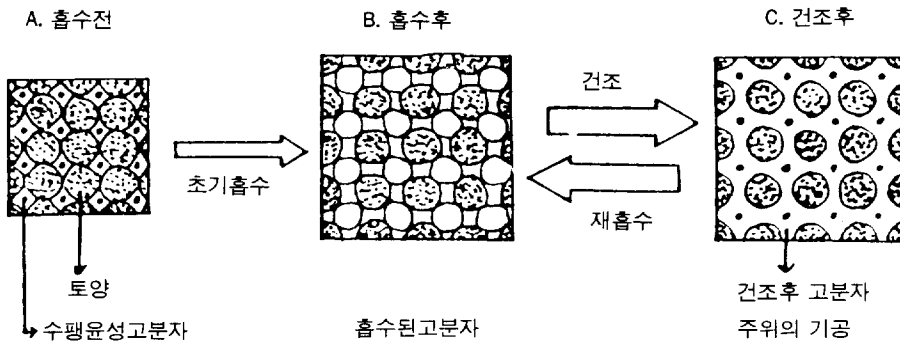


Fig. 9. 수팽윤성고분자의 토양내에서의 기능

수팽윤성고분자의 높은 보수력과 흡수능 때문에 증발에 따른 물의 손실을 적게할 뿐만 아니라, 흡수된 물을 천천히 배출시켜 식물의 성장 및 발아(germination)를 도와준다. 이들 기능을 이용하여 최근 묘목의 장거리 운송시 야기되는 묘목의 고사 문제를 해결하고 있다.

#### 산업 및 공업용도

산, 공업용의 소비량은 적지만 최근 착실히 수요가 신장하고 있다. 이들 분야의 용도에는 위생재와 달리 흡수능력과 흡수속도보다 물을 흡수, 팽윤한 켈의 강도가 매우 중요하다. 이외에 내열성, 내후성, 내구성, 안정성 및 각종 고무와의 상용성등이 중요하다. 현재 사용되고 있는 용도로는 산업용 실링재, 토목건축용 지수재, 석유회수증진제 및 전선용 흡수제가 있다.

#### 맺 음 말

수팽윤성고분자의 개발은 앞서 언급한 바와 같이 최근 개발된 최첨단 고기능성고분자 신소재로서 현재 합성고분자가 주류를 이루고 있다. 용도로는 아직까지 위생재료에서만 제품개발이 앞서 있을 뿐, 농업용 및 산업, 공업용의 개발은 현재 초보단계에 있으므로 이들 분야의 소비량은 미비하다.

고흡수성고분자의 전세계 수요동향은 최근 매년 100% 이상의 높은 신장율을 보이고 있다. 특히 90

년대 초반에는 수요가 10만톤에 달할 것으로 보여 선진국의 치열한 제품개발 또는 판매경쟁품이 되고 있다. 이들 재료의 국내 개발현황을 살펴보면 필자들이 코오롱유화와의 수년간에 걸친 연구결과, 아크릴산염계 합성고분자를 산업화한 이후, 일부 업체들이 제품개발 및 기술 도입을 추진하고 있어, 조만간에 과당경쟁이 예상된다.

금후 고흡수성고분자의 개발진망은 농업용, 산업용, 공업용도의 고농도 염용액에 대한 고흡수성을 갖는 내염성, 내열성, 고강성, 고탄성을 보유하는 특수용도의 고흡수성 고분자의 개발과 의약품 코팅제, 인공안구, 인공근육 등으로의 연구가 활발히 진행되어 수요 및 용도가 더욱 확대될 것으로 전망된다.

감사의 말 : 본 총설은 과학기술처의 특정연구개발사업의 연구지원에 따라 산업화 연구수행 중의 문헌조사로 이룩되었음을 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. *Chemical Week*, p. 24, July 21(1974).
2. G. F. Fanta, M. D. Weaver, and W. M. Doane, *CHEMTECH*, 675(1974).
3. L. A. Gugliemelli, M. O. Weaver, C. R. Rusell, and C. E. Rist, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2007 (1969).

4. P.J.Flory, "Principles of Polymer Chemistry" Cornell Univ. Press, 1953, Chap. 13.
5. H. Yasuda et al., *J. Polym. Sci.*, **9**, 1117(1971).
6. 特公昭 53-13495
7. 特開昭 51-112787
8. G.F.Fanta, *J.Polym.Sci.*, **C1**, 29(1973).
9. *C & EN*, Nov. 5, 23(1979).
10. G. F. Fanta and E. B. Bagley, *Encyclo. Polym. Sci. & Techn., Suppl.*, **2**, 665(1977).
11. R. J. Ceresa, "Block and Graft Copolymerization", John Wiley & Sons, 1973, Chap. 1.
12. 特開昭 53-17679
13. U.S. Pat., 3,981,100
14. 特開昭 53-91,994;56-131,608.
15. U.S. Pat., 4,134,863.
16. U.S. Pat., 4,056,502.
17. 特公昭 53-13495;61-58,658.
18. P. Lepoutre, S. H. Hui, and A. A. Robertson, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A10**, 681(1976).
19. 特開昭 53-149,190.
20. N.W. Taylor, E.B. Bagley, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 113(1977)
21. 한양규, 김영하, 과학동아, 1986, 6월호, p. 36.
22. 化學工業(日本), 1984, 2월호, p. 60.
23. 化學工業(日本), 1984, 2월호, p. 39.
24. 機能材料(日本), 1982, 4월호, p. 36.
25. 日經産業新聞, 昭和 62年 2月7日.
26. 日本工業新聞, 昭和 61年 8月21日.