

일회용 기저귀와 생리대에 활용되는 고흡수성 고분자

강 승 구

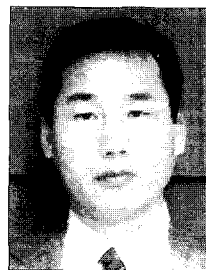
1. 서 론

유체를 저장하는 매개체로서 고흡수성 고분자를 응용하는 기본적인 생각은 이미 오래 전에 제안되었다.¹⁻³ 그러나 실제 상업적으로 성공한 고흡수성 고분자의 출현은 1980년 초부터 가능하였다. 이에 대한 이유로는 사용 가능한 고분자들의 독성에 대한 검증방법이 확립됨과 더불어 일회용 기저귀에 대한 소비자들의 호응에 따른 것이다. 이러한 고흡수성 고분자의 상업적인 성공은 새로운 고흡수성 소재나 다른 분야에 대한 다양한 응용 - 예를 들면, 폐수처리,^{4,5} 식품 포장재료,⁶ 농업용 저장재료,⁷ 약물 제어방출용 재료(drug controlled release),⁸ 그리고 광케이블용 흡수성 재료에⁹ 대해 관심을 불러 일으켰으며 최근에 이에 대한 연구자료나 특허들이 양산되고 있는 추세이다.

단순히 고분자의 흡수성에 관한 한 많은 소재들이 고흡수성 고분자로서 자격을 갖추고 있으나 이들의 상업적인 성패는 원료물질의 가격이나, 그들의 물리적 특성, 제조방법의 용이성, 그리고 응용 분야에 따라서 결정되고 있다. 대표적인 일례가 일회용 기저귀에 사용되는 고흡수성 고분자이다. 초기에 유체에 흡수성을 가진 다양한 고흡수성 고분자들이 고려 대상이었으나 원료물질의 경제성과 물리적 성능에 따라서 아크릴산(acrylic acid)과 아크릴아마이드(acrylamide)만이 마지막까지 경합을 벌였다. 그런데 아크릴아마이드 단분자가 신경계통에 대해 강한 독성이 있는 것으로 밝혀짐에 따라서 인체적용에 제한을 갖게 되었다. 이에 따라 아

크릴산계(acrylic acid)가 일회용 기저귀를 위한 고흡수성 고분자로서 채택되었으며 현재까지 이르고 있다.

초기의 일회용 기저귀를 위한 고흡수성 고분자는 흡수성 자체가 가장 큰 연구개발 과제였다. 다른 한편으로 기저귀 제조업체에서는 좀더 작으면서 뛰어난 성능을 가진 기저귀를 개발하고 있었는데 이를 위해서 기저귀 내에 좀더 많은 양의 고흡수성 고분자가 필연적으로 요구되었다. 그런데 기저귀 내에 고흡수성 고분자의 함량이 증가함에 따라서 유체에 팽윤(swollen)된 고흡수성 고분자 입자들 간에 접촉현상으로 인해 기저귀 내로 흡수된 유체의 흐름을 방해하는 현상(gel blocking)이 발견되었다. 이를 개선하기 위해 고흡수성 고분자 입자 표면을 가교제(crosslinker)와 반응시킴으로써 입자 표면이 단단한 고흡수성 고분자를 얻는 방법이 개발되었다.¹⁰⁻¹⁴ 이러한 코어-셸(core-shell) 형태의 고흡수성 고분자는 실제적으로 어느 정도의 하중이 가해진 상태에서 흡수성 뿐만 아니라 유체의 투과율(permeability)이 뚜렷하게 증가함으로써 현



강승구

1987 한양대학교 화학과 (학사)
 1992 한국과학기술원 화학과 (박사)
 1993~ 코오롱 중앙연구소 선임연구원
 1996
 1996~ Univ. of North Carolina at
 1999 Chapel Hill (Post-Doc.)
 1999~ Degussa, Research Scientist
 현재

Superabsorbent Polymers for Diaper and Hygienic Band

Degussa, Research Scientist (Seung Koo Kang, Degussa, Absorbent Technologies, 2401 Doyle Street, Greensboro, NC 27406, USA)

재 얇으면서 성능이 우수한 일회용 기저귀를 개발할 수 있었다.

본고에서는 일반적인 고흡수성 고분자의 기본적인 정의와 특성, 그리고 일회용 기저귀에 사용하고 있는 고흡수성 고분자인 폴리아크릴산 (poly acrylic acid) 고분자에 대한 제조공정, 최근 연구동향, 그리고 고흡수성 고분자의 응용 및 주요 소재 등에 대해서 다루고자 한다.

2. 고흡수성 고분자의 정의, 특성 및 종류

고흡수성 고분자는 고분자 사슬간에 가교결합을 통한 3차원 망상구조를 가진 친수성 고분자이다. 유체의 주요 성분인 물분자에 대해서 흡수성을 갖는 것은 고흡수성 고분자의 친수성 그룹이다. 특히 이러한 친수성 그룹이 전하를 가지게 되면 흡수성은 수백 배 또는 수천 배 이상으로 증가하게 된다. 이들이 유체를 흡수하는 메카니즘은 화학적 그리고 물리적인 부분으로 나누어서 해석할 수 있다. 먼저 화학적 메카니즘은 고분자 내의 친수성 그룹과 물분자간의 상호작용을 통해서이다. 대표적인 예로 카

르복실 그룹 (carboxylates)이 이에 속하며 이들은 물에 대한 강한 친화력을 갖고 있다. 특히 이들 그룹이 가성소다 (NaOH)와 같은 염기에 의해 중화되어 전하를 가지게 되면 정전기력을 통해서 이온들과 직접적인 접촉을 일으키며 동시에 이온들은 많은 양의 물분자들을 동반한다. 같은 전하를 가진 카르복실 이온들은 반발력에 의해서 일정한 공간을 차지하려고 하며 주위에 충분한 물분자들의 공급은 이러한 반발력을 도운다. 결과적으로 뭉쳐 있는 고분자 사슬들은 팽창을 하게 된다. 따라서 고분자 내에 전하를 가진 친수성 그룹이 증가하면 할수록 고분자 사슬들간의 팽창과 더불어 더 많은 양의 물분자를 수용할 수 있게 된다. 한편 물리적 현상으로 고흡수성 고분자 망상구조는 사슬들 간에 작은 통로들을 가지고 있으며 이 사슬들은 모세관 현상에 의해서 유체들을 빨아들인다. 이로 인해 더욱 많은 양의 수용액이 삼투압작용에 의해서 고분자사슬 내로 들어올 수 있다. 이러한 전체적인 메카니즘을 **그림 1**에 나타내었다.

그림 1에서 보여주고 있듯이 고흡수성 고분자 내에는 여러가지 상태 즉, 이온들과 함께 고분자 친수성 그룹에 결합하고 있는 (bound water), 중간상

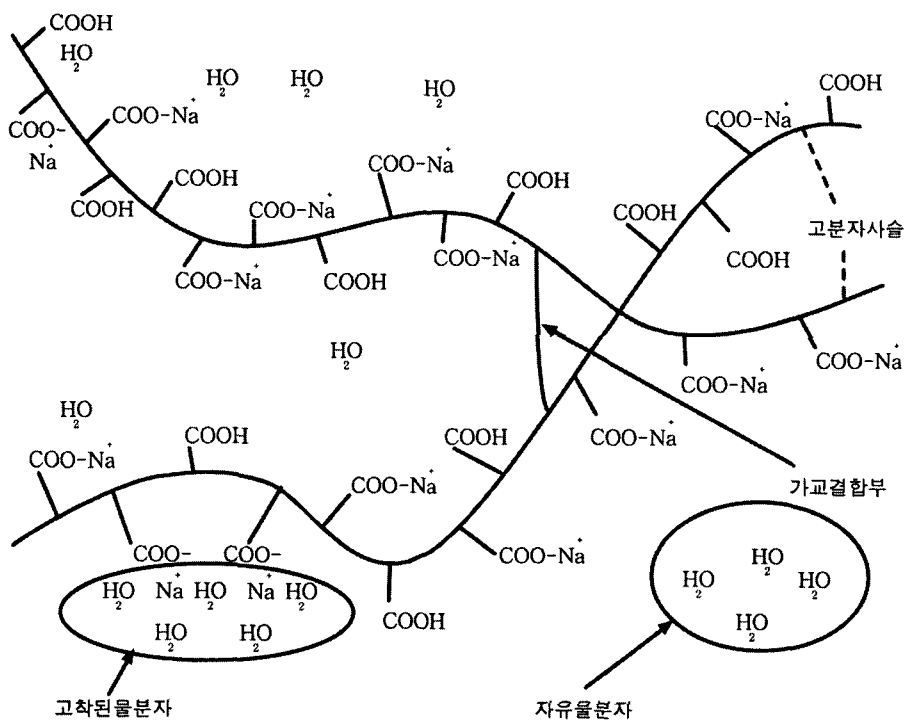


그림 1. 부분적으로 이온화된 폴리 아크릴산 고흡수성 고분자 사슬과 상호작용 하고있는 물분자들의 개략도.

표 1. 일회용 기저귀에 사용되는 고흡수성 고분자의 기본적인 물성치

중요한 물리적 특성	원하는 물성치
유체 흡수용량 (고분자 1그램이 함유할 수 있는 유체량)	탈이온수 : 300-400 g/g, 0.9% 식염수 : 25-35 g/g
겔 강도 (팽윤된 겔을 변형시키려는 외부적인 힘에 대한 저항력)	40-80 Kdynes/cm ²
압력하에서 흡수량 (absorption under pressure) (정해진 압력[0.2-0.9 psi]하에서 고흡수성 고분자의 흡수용량)	0.9% 식염수 : 5-30 g/g
흡수 속도 (고분자내에 유체가 전부 흡수될 때까지 걸리는 시간)	1-10 분
추출물 (고흡수성 고분자내에 수용성 고분자 [Uncrosslinked] 의 총량)	3-15% (1시간)

태에 있는 (interfacial water), 그리고 자유롭게 고분자 사슬 내에서 움직일 수 있는 (free water) 물분자들이 공존하고 있다. 일반적으로 한 개의 이온에 대해서 적게는 5-7개로부터 많게는 15-20개의 물분자가 고착되어 함께 움직이며 이들은 건조 후

에도 증발되지 않고 고분자의 친수성 그룹에 붙어 있는 것으로 보고되고 있다.

한편 산업적인 측면에서 고흡수성 고분자 대부분은 일회용 기저귀에 적용됨으로써 이에 사용하는 고흡수성 고분자를 다음과 같이 정의하였다. 먼저 고분자 자체의 무게보다 적어도 15배 이상의 유체를 포함할 수 있어야 할 뿐만 아니라 충분한 양의 유체를 하중이 가해진 상태에서 지탱할 수 있어야 하며 이들은 수용액을 함유할 수 있되 수용액에 용해되면 안된다 (water insoluble). 현재 일회용 기저귀에 사용되는 고흡수성 고분자의 기본적인 물리적 특성을 표 1에 나타내었다.

이러한 특성치들은 일회용 기저귀에 사용하는 고흡수성 고분자에 대한 물성을 판단하는 기본적인 지침자료로 사용되고 있고 이를 기준으로 다양한 고분자들이 고흡수성 고분자소재로서 개발되었으며 이를 표 2에 나타내었다. 이들 각각의 고분자들은 그들의 물리적 성능이나 원료물질의 가격 등을 감안하여 다양한 응용분야에 활용되고 있다. 또한 이들 고분자들 간에 공중합을 통한 고흡수성 고분자들도 활발히 연구되었다. 폴리아크릴산에 전분 (starch)을

표 2. 고흡수성 고분자로 응용 가능한 고분자들과 그들의 장단점

고분자 물질	장 점	단 점	비 고
폴리아크릴 아마이드 (Polyacryl amide)	- 가격 저렴 - 고분자량 가능 - 제조방법 용이	- 단량체의 독성	- 인공합성 고분자 - 폐수처리 - 농업용 재료
폴리아크릴산 (Polyacrylic acid)	- 가격저렴 - 흡수성이 뛰어남 - 제조방법 용이	- 단량체의 독성	- 인공합성 고분자 - 일회용 기저귀 - 수처리
폴리메타크릴산 (Polymethacrylic acid)	- 독성이 약함 - 흡수성 뛰어남	- 폴리아크릴산에 비하여 원료물질 가격이 비싸며 흡수성이 떨어짐.	- 인공합성 고분자 - 폐수처리 - 약물제어 방출용 (drug controlled release) 소재
폴리에틸렌 옥사이드 (Polyethylene oxide)	- 가격저렴 - 유연성 - 독성이 약함	- 고 분자량을 얻기 힘들 - 제조공정이 어려움 (단량체가 기체상태) - 가교 고분자를 만들기 어려움	- 폐수처리 - 약물투입 조절용 소재
폴리 비닐 알코올 (Polyvinyl alcohol)	- 접착력이 우수 - 강도가 우수	- 원료물질 가격이 상대적으로 비쌘 - 고 분자량을 얻기가 어려움	- 인공고분자 - 첨가제 - 가교제
젤라틴 (Gelatin)	- 무독성 - 식용 가능	- 가격이 비쌘 - 흡수성이 떨어짐	- 천연고분자 - 식품첨가제
폴리 사카라이드 (Polysaccharides)	- 무독성 - 생분해성	- 원료물질이 비싸며 제한적임 - 흡수성이 약함	- 천연고분자 - 식품 첨가제
셀룰로오스계 (Sodium carboxymethylcellulose)	- 생분해성 - 접착력 우수	- 흡수성이 약함	- 천연 합성 고분자 - 고흡수성 수지
키토산 (Chitosan)	- 생분해성 - 원료물질 풍부함	- 가격이 비쌘 - 흡수성이 약함	- 천연 고분자 - 고흡수성 수지

그라프트 중합시킨 폴리아크릴산-전분 그라프트 고분자나¹⁵ 또는 비슷한 방법에 의해서 얻어진 폴리아크릴산-폴리비닐알코올 그라프트 고분자들이 대표적인 예다.

현재 상업적으로 가장 성공한 고흡수성 고분자는 폴리아크릴산 고분자이다.¹⁶ 이들은 가교 결합을 통해서 3차원 망상구조를 형성하며 가성소다에 의해 부분적으로 중화된다. 아크릴산 단량체의 원료 물질인 프로필렌은 가격이 저렴할 뿐만 아니라 제조된 폴리아크릴산 고분자는 흡수성에서 가장 뛰어나다. 이들은 주로 일회용 기저귀에 사용되고 있으며 지속적인 연구개발을 통해 다양한 기능을 가진 고흡수성 고분자들이 생산되고 있다.

3. 고흡수성 고분자의 제조과정

문헌상으로 고흡수성 고분자는 다양한 중합방법에 의해서 얻어질 수 있었다. 현재 일회용 기저귀에 사용되는 폴리아크릴산 고분자는 용액중합을 통해서 얻어지고 있다.^{1-3,17} 이에 대한 이유로는 용액중합을 통해서 얻어진 고분자는 현재 가장 활발히 연구되고 있는 부분인 고흡수성 고분자의 후처리 가공

예를 들면 입자표면처리 등이 용이하기 때문이다. 이에 따라 용액중합에 대한 제조공정을 소개하기로 하겠다. **그림 2**는 용액중합을 통한 고흡수성 고분자의 제조에 따른 순서도이다.

그림에서 보듯이 아크릴산 단분자 용액이 가성소다 수용액과 함께 가장 먼저 반응용기 안에 준비된다. 이때 가교제가 함께 투입된다. 용액 내에서 말단반응 (terminal reaction)을 일으키는 산소를 제거하기 위해서 질소가스를 주입한다. 상온에 있는 반응용액 내로 개시제를 첨가함으로써 발열중합반응이 시작되며 중합용액의 온도가 빠른속도로 상승한다. 중합이 시작됨과 동시에 젤이 형성되기 시작하며 불투명한 젤리와 같은 상태로 변하게 된다. 30분 이내에 95% 이상의 단분자들은 고분자로 변환된다. 중합반응이 끝난 젤 덩어리를 잘게 부수고 이를 건조시킨다. 약 150~170 °C의 건조온도에서 10~15분이면 건조가 완료된다. 건조된 젤 덩어리는 분쇄기를 통해서 원하는 입자크기로 만들어지며 이들을 체로 걸러서 (screening) 일정한 크기 (150~850 μm)의 입자들만 모집한다. 이보다 작은 미세분말 입자들은 다음 중합공정에 재사용된다. 얻어진 입자들은 사용용도에 따라서 후처리 공정을 거친다. 후처리 공정으로는 가교제에 의한 표면

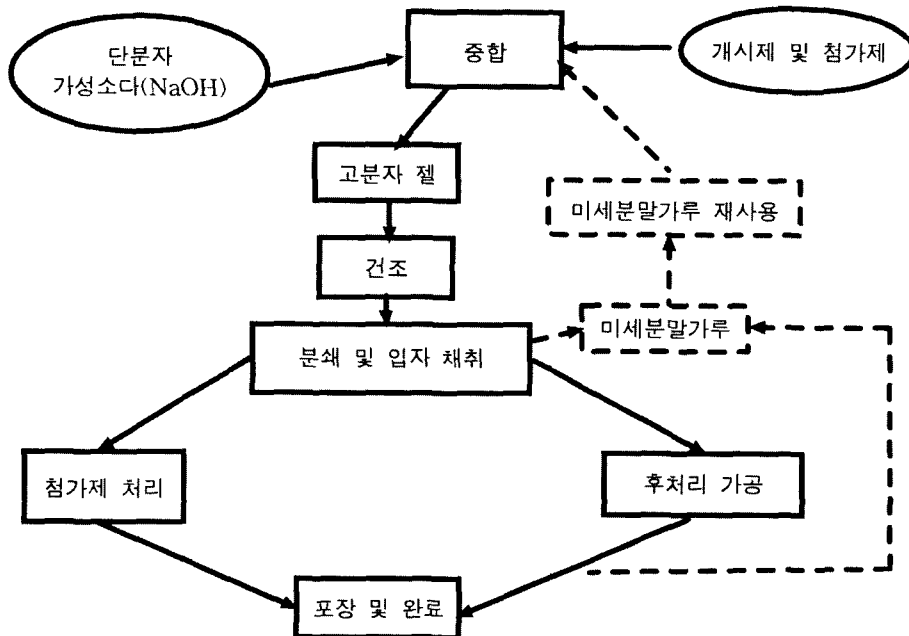


그림 2. 고흡수성 고분자의 제조과정 순서도.

반응,^{10-14,18,19} 입자 날림 방지를 위한 첨가제,²¹ 및 입자의 흐름을 원활하기 하기 위한 윤활제 (flowing aids)의 첨가,^{21,22} 그리고 입자내의 수분 흡수 방지 (anti-caking) 등이²³ 포함된다. 이러한 후처리 가공은 비교적 투자하는 에너지나 시간 그리고 비용에 비해 효과적인 결과를 얻을 수 있는 방법으로, 최근의 고흥수성 고분자에 관한 연구들은 주로 이러한 응용연구에 초점이 맞추어지고 있다. 후처리를 끝낸 입자들은 포장되며 이로써 전공정이 완료된다.

4. 최근 연구 동향

고흡수성 고분자의 일회용 기저귀에 대한 성공적인 적용으로 인해 고흥수성 고분자의 물리적 성질을 개선하는 것에 관심이 집중되었을 뿐만 아니라 이들 각각의 물리적 특성이 일회용 기저귀의 성능에 어떻게 영향을 미치는지에 대해서 연구진행되어 왔다. 이를 이해하기 위해서 고흥수성 고분자의 물리적 성질 중에서 최근에 연구관심이 되고 있는 부분을 소개하고 또한 이들이 일회용 기저귀의 성능에 어떻게 영향을 미치는지 살펴보도록 하겠다. 또한 새로운 고흥수성 고분자 소재에 대한 최근의 경향을 소개하도록 하겠다.

4.1 흡수성

고흡수성 고분자에 있어서 흡수성은 가장 기본적인 중요한 성질이라 할 수 있다. 초기의 고흥수성 고분자는 단순히 하중을 가하지 않은 상태에서 측정된 흡수성을 기준으로 하였다. 그러나 최근 들어 실제적인 흡수성은 아기가 어른들이 기저귀를 착용하고 있는 상태를 가정한 즉 하중이 가해진 상태에서 얻어진 흡수성이 신빙성이 있는 것으로 밝혀짐에 따라 이에 대한 연구에 비중을 두고 있다. 이에 따라 최근에는 두 조건 - 하중이 없이 또는 하중이 가해진 상태에서 - 에서 얻어진 흡수성을 종합하여 평가하는 방법이 일반화되어 가고 있다. 하중을 가하지 않은 상태에서의 대표적 측정방법이 티백 테스트이다 (CRC = Centrifuged Retention Capacity). 이를 간단히 설명하면 다음과 같다. 티백내에 특정 크기 (300~500 μm)의 고흥수성 고분자를 약 0.2 g 넣은 다음 티백을 봉합한다. 봉합한 티백을 0.9% 식염수용액에 담근다. 30분 후에 티백을 꺼낸 다음 원심분리기에 넣어서 1600 rpm

의 속도로 3분 동안 돌린다. 티백을 꺼낸 후 무게를 측정한다. 이 방법은 고흥수성 고분자 밖에 존재하거나 입자들 사이에 끼어있는 유체들을 제거함으로써 순수하게 고흥수성 고분자가 함유하고 있는 유체의 함량을 반영한다. 한편 하중을 가한 상태에서의 측정방법은 다음과 같다. 원통형으로 되어있는 (약 1 인치 지름) 플라스틱관을 약 5 cm 길이로 자른 후 한쪽에 체 (screen)를 입힌다. 티백테스트와 마찬가지로 같은 입자 크기의 고흥수성 고분자를 0.16 g을 플라스틱 원통안에 넣은 후 그 위에 플라스틱관에 맞는 원통형 금속을 넣어서 하중을 가하게 된다. 일반적으로 사용하는 하중은 0.3, 0.6 그리고 0.9 psi이다. 시험용 그릇판에 프리츠 (fritt)를 넣은 후에 거름종이를 그위에 올려놓는다. 시험용액 (0.9% 식염수)을 시험용 그릇판에 넣어서 용액높이가 프리츠의 높이와 같도록 유지한 후 준비된 표본들을 프리츠 위에 올려놓는다. 1시간 동안 놓아둔 후 꺼내서 무게를 측정한다. 실제적으로 하중이 가해지지 않은 상태에서 측정된 값은 일회용 기저귀의 흡수용량과 밀접한 관계를 보여주며, 하중이 가해진 상태에서 얻어진 값들은 기저귀의 오줌샘 (leaking) 방지를 예측하는데 관련되고 있다. 하중이 가해진 상태에서 얻어지는 흡수성은 주로 표면처리를 통해서 증가하며 이들 흡수치들은 어느 정도 증가한 후 더 이상 증가하지 않는 것으로 보고되고 있다. 따라서 현재 흡수성에 대한 연구는 하중이 가해진 상태에서도 충분한 흡수성을 유지하며 하중이 가해지지 않은 상태에서 좀 더 높은 흡수성을 가질 수 있는 방법으로 진행되고 있다.

4.2 단단함 (Stiffness)과 투과성 (Permeability)

일회용 기저귀 내에 고흥수성 고분자를 사용한 이래로 오줌을 흡수하는 부분에 있어서는 눈에 띄는 발전을 가져왔다. 이러한 고무적인 현상은 좀더 극단적인 조건에도 부응할 수 있는 일회용 기저귀를 연구하게 되었다. 대표적인 경우가 아기가 오줌을 세 번 이상 누었을 때에도 처음 착용할 때처럼 건조한 느낌을 유지하면서 기저귀로부터 오줌샘을 방지하는 것이다. 이를 위한 가장 효과적인 방법으로 제안되는 것이 어떻게 오줌을 기저귀 전체로 가능한 한 빨리 분산시킬 수 있는가 하는 문제이다. 이를 위해서는 고흥수성 고분자가 충분한 흡수성을 가지고 있어야 할 뿐만 아니라 이들의 물리적 특성도 뒷받침되어야 한다. 이러한 특성을 만족하기 위해서는 고흥수성 고분자가 단단함과 유체에 대한

투과성이 매우 밀접하게 관련되고 있음을 발견하였다. 단단함이란 일반적으로 0.9 psi의 하중이 가해진 (0.9 AUL = Absorption Under Load) 상태에서 얻어진 흡수성을 하중이 가해지지 않은 상태에서 얻어진 흡수성 (CRC)에 대해서 나는 값으로 정의한다. 일반적으로 이 값 (0.9 AUL/CRC)이 0.9 이상이 되면 단단하다고 표현한다. 이러한 단단함을 높이기 위해서 가교제의 함량을 증가시키거나 새로운 표면반응물질을 개발하는 쪽으로 접근하고 있다. 투과성은 유체가 고흡수성 고분자를 투과하는 정도이다. 투과성은 입자의 단단함과 밀접한 관계를 가지고 있으며^{2,24,25} 고흡수성 고분자 입자간에 공간을 가능한 한 많이 만들거나 입자표면에 소수성을 증가시킴으로써 투과도를 높일 수 있다. 이들 성질은 특히 오줌의 양이 많으면서 체중이 무거운 성인용 기저귀의 개발에 중요한 물성이 되고 있다.

4.3 흡수속도

아기가 일회용 기저귀를 장시간 예를 들면, 자는 밤동안 착용하면 몇번의 오줌을 눈후에 기저귀의 건조성이 떨어지는데 이에 따른 피부 짓무름이나 오줌냄 방지를 위해서는 오줌이 기저귀 전체로 골고루 흡수되어야 한다는 사실이 밝혀졌다. 이러한 요구조건을 만족시키기 위해서는 두 개의 다른 흡수속도를 가진 고흡수성 고분자를 기저귀내에 사용함으로써 장시간의 기저귀 사용에 따른 부작용을 최소화할 수 있음이 발견되었다. 일반적으로 흡수속도는 단위 면적당 입자수에 비례한다. 따라서 입자크기를 작게 하거나 입자의 밀도를 낮춤으로써 흡수속도를 증가시킬 수 있다.^{26,27} 반면에 소수성 물질을 표면에 코팅하거나 칼슘 또는 알루미늄과 같은 다가이온을 중화제로 사용함으로써 흡수속도를 늦출 수 있다.

4.4 새로운 고흡수성 고분자

새로운 타입의 고흡수성 고분자에 대한 연구 또한 활발히 진행되고 있다. 이들 연구는 크게 세가지 방향에서 접근을 시도하고 있다. 그중의 하나가 고흡수성 고분자 신소재 자체를 연구하는 것이며 다음으로 다른 형태를 가진 고흡수성 고분자, 그리고 마지막으로 일회용 기저귀에 사용되는 다양한 소재들에 흡수성을 갖게 하는 것이다.

새로운 소재를 이용한 고흡수성 고분자로는 생분해성 고흡수성 고분자와 분자내에 이온이 혼합된 고흡수성 고분자가 관심을 끌고 있다. 먼저 생분해성 고흡수성 고분자는 사용한 일회용 기저귀의 처

리에 따른 잠재적인 환경공해 문제에 대비하기 위한 것이다. 일례로서 사용한 일회용 기저귀처리된 미국에서 문제가 제기되어 약 20개주에서 땅에 묻는 것을 금지시켰거나 부가세를 적용하고 있다. 이러한 이유로 천연 고분자 자체 또는 천연고분자와 인공고분자를 혼합한 형태의 생분해성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재까지 가장 성공적으로 알려진 생분해성 고분자는 천연 셀룰로오스로부터 변형시킨 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스 (sodium carboxy methylcellulose)이다.²⁸ 원료물질인 셀룰로오스 자체가 상대적으로 저렴함이 유리한 점으로 작용하고 있다. 또한 인공 고분자인 폴리아크릴산 위에 천연 고분자를 그래프트 중합시킨 형태도 연구되고 있다. 다른 한편으로는 양이온을 가진 고흡수성 고분자와 음이온을 가진 고흡수성 고분자를 혼합시켜 만들어진 고흡수성 고분자에 대한 관심이 증가하고 있다. 대표적인 예가 폴리아크릴산과 폴리비닐아민 (polyvinylamine)을 혼합시킨 것으로 이들은 기존에 사용하고 있는 폴리아크릴산에 비해서 흡수성뿐만 아니라 투과성이 우수하며 기저귀에 사용하는 다른 소재들과의 뛰어난 접착성을 보여주고 있다.²⁹ 현재 폴리비닐아민의 원료물질인 비닐아민 단량체의 가격과 상업적인 제조공정에 어려움이 있으며 이에 대한 대응으로 비슷한 유형의 연구가 최근에 활발히 진행중이다.

다른 형태를 가진 고흡수성 고분자에 대한 연구 또한 최근에 관심을 모으고 있는 분야이다. 왜냐하면 일회용 기저귀내에서 고흡수성 고분자를 제외한 대부분은 섬유형태로 구성되어 있기 때문에 이들과 고흡수성 고분자 간의 좀더 적합한 결합을 통해서 기저귀의 성능을 높일 수 있기 때문이다. 대표적인 시도가 섬유형태를 가진 고흡수성 고분자이다.³⁰⁻³³ 기본적인 아이디어는 서로 반응 가능한 두 개의 성분 예를 들면, 아크릴산과 하이드록시 화합물을 주성분으로 이용하여 공중합체를 얻은 다음 이들을 방사하여 섬유형태를 얻는 것이다. 고분자 수용액으로부터 방사된 섬유는 고열(150 °C)에서 용매인 물을 건조시킴과 동시에 두성분 간의 가교반응 (esterification)을 일으킴으로써 고흡수성 고분자 섬유가 얻어진다. 이러한 섬유형태의 고흡수성 고분자는 같은 형태를 가진 기저귀의 셀룰로오스계 섬유들과 물리적 혼합이 용이할 뿐만 아니라 분산이 용이하여 기저귀의 성능을 높일 수 있었다. 가격 면에서 아직까지는 일반 고흡수성 고분자보다 2-3

배 비싼 단점이 있다. 이로 인해 현재는 상대적으로 성능에 따른 가격차이가 큰 여성용 생리대에 제한적으로 응용되고 있다. 다른 형태로는 폴리올레핀계와 고흡수성 고분자를 혼합하여 용융방사 (melt extrusion)시켜 만든 고흡수성 필름 그리고 폴리우레탄 폼 (foams)에 액체형 고흡수성 고분자를 코팅하여 제조한 고흡수성 폼이 연구되고 있다.

한편으로 일회용 기저귀 내의 주성분은 셀룰로오스계와 폴리에스테르계 섬유이다. 이들이 일회용 기저귀 내에 차지하는 양은 약 50% 가까이 되면서도 흡수성이 없다. 따라서 이들 섬유에 흡수성을 갖게 할 수 있다면 기저귀의 무게를 훨씬 가볍게 할 수 있을 뿐만 아니라 기저귀 처리에 따른 부작용을 줄일 수 있다. 그중에 관심을 갖고 있는 방법이 액체형태의 고흡수성 고분자 용액을 섬유표면에 코팅하여 친수성을 높임과 동시에 흡수성을 갖게 하는 것이다. 현재 상태로는 다양한 접근방법이 시도되고 있으며 아직까지 성공적인 예는 보고되지 않고 있다.

5. 응용 및 주요 소재

5.1 일회용 기저귀

1980년대 초의 고흡수성 고분자를 사용한 일회용 기저귀의 출현은 하나의 획기적이면서 성공적인 이야기 중에 하나였다. 이는 고흡수성 고분자의 성공적인 응용에 따른 또 하나의 석유화학 원료물질의 경제적인 가치 창출을 가져왔을 뿐만 아니라 일회용 기저귀의 성능면에서도 획기적인 발전을 가져왔다. 일회용 기저귀에 투입되는 고흡수성 고분자의 양은 초기의 약 20%로부터 꾸준히 증가하여 최근에는 45-55%까지 증가하였다. 이에 대한 몇 가지 이유는 일회용 기저귀의 크기의 감소, 고흡수성 고분자의 기능성 증가, 그리고 경비절감 효과이다. 초기의 일회용 기저귀를 위한 고흡수성 고분자는 주로 흡수성 자체에 초점을 맞추었으며 최근에는 기저귀의 디자인이나 성능 그리고 소비자들의 경제능력 등에 따라서 좀더 다양한 등급의 고흡수성 고분자들이 생산되고 있다. 또한 기저귀 내에서 고흡수성 고분자의 역할, 예를 들면, 오줌냄새 제거, 오줌샘 방지, 기저귀 표면의 건조성, 그리고 기저귀에 사용되는 펄프와의 상호작용을 이해하는데 초점이 맞추어지고 있다. 대표적인 기저귀의 단면

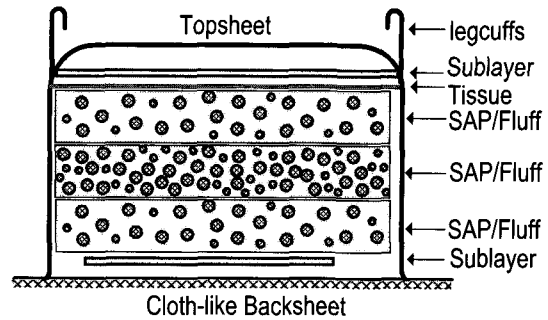


그림 3. 일회용 기저귀의 단면도.

을 그림 3에 나타내었다.

일회용 기저귀에 사용하는 주요 고흡수성 고분자는 앞부분에서 다루었듯이 가성소다에 의해서 부분적으로 중화시킨 폴리아크릴산이다. 당분간 이보다 저렴하면서 뛰어난 물성을 가진 소재는 찾기 힘들 것이라고 예측하고 있으며 새로운 응용에 따라서 중화제나 표면처리 방법을 통해서 물성을 개선해 나가고 있는 추세이다.

5.2 여성용 생리대

여성용 생리대에 고흡수성 고분자를 사용하는 아이디어는 상당히 일찍 제안되었다. 그러나 무기염이온 (inorganic salts)을 함유하고 있는 소변과는 달리 생리혈안에는 다양한 생체성분들 예를 들어 단백질, 아미노산, 그리고 지방 등을 포함하고 있기 때문에 단순한 흡수성보다는 표면적에 의해 영향을 받는 것으로 알려졌다. 따라서 과거에는 기존 소재들의 표면적을 극대화시킬 수 있는 물리적인 형태의 디자인에 초점을 맞추어왔다. 최근 들어서 섬유형태의 고흡수성 고분자나 기능성을 가진 고흡수성 고분자의 출현과 함께 이들을 사용한 여성용 생리대가 좀더 뛰어난 성능을 발휘하는 것으로 알려짐으로써 여성용 생리대에 고흡수성 고분자의 사용이 늘어나고 있는 추세이다. 이들을 통한 흡수성의 증가에 따라 좀더 작고 얇은 형태의 생리대가 선보이고 있다.³⁴ 그림 4는 고흡수성 고분자를 사용한 여성용 생리대의 단면을 보여 주고 있다. 이들을 위한 주요 고분자 소재는 일회용 기저귀에서와 같이 폴리아크릴산 고분자이다.

5.3 성인용 기저귀

선진국을 중심으로 최근의 의료기술의 발달로 인한 노인 인구의 증가가 두드러지고 있다. 이에 따라 이들을 위한 성인용 기저귀가 관심을 끌게 되었으며 가장 급속도로 증가하고 있는 추세이다. 전반

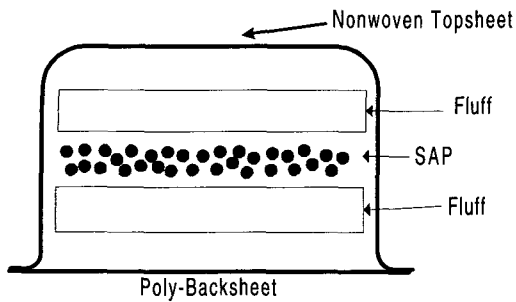


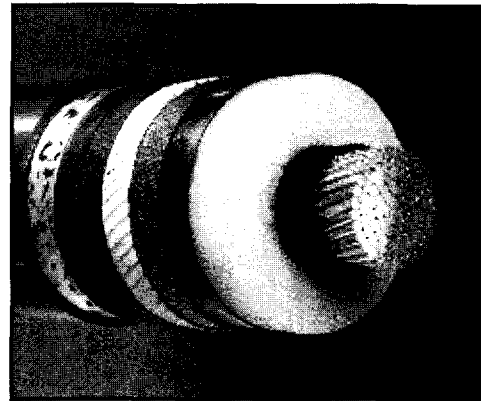
그림 4. 여성용 생리대의 단면도.

적으로 성인용 기저귀의 구조는 아기용 기저귀와 비슷하거나 같다. 다만 어른들이 갖는 무게를 고려하여 하중이 가해진 상태에서 성능을 발휘할 수 있는 타입의 고흡수성 고분자를 사용하고 있다. 과거에는 성인들이 방출하는 오줌의 양이 많은 것에 착안하여 주로 고흡수성 고분자의 흡수속도를 높이는 것에 초점이 맞추어졌으나 최근에는 고흡수성 고분자의 단단함이나 투과율에 초점을 맞추고 있다.^{35,36} 일회용 기저귀에서와 마찬가지로 폴리아크릴산 고분자를 주로 이용하고 있다.

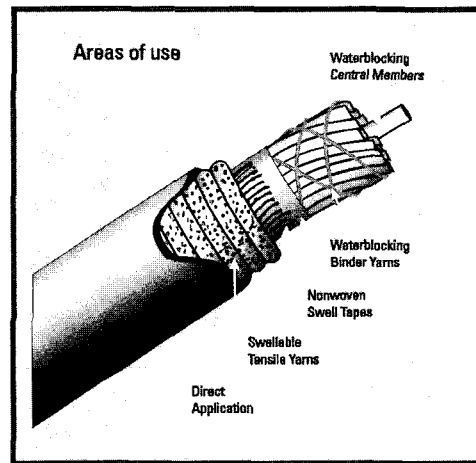
5.4 광케이블

최근의 정보통신의 급속한 발달은 광케이블의 수요증가와 더불어 광케이블의 새로운 디자인이나 성능개발을 요구하고 있다. 그 중에 하나가 광케이블 내로 침투하는 물을 차단하는 일이다. 광케이블은 주로 지하에 매설하게 되는데 외부로부터 가해지는 충격이나 힘에 의해서 광케이블의 바깥부분을 둘러싸고 있는 플라스틱 절연체에 틈이 생기고 그로 인해 주위에 있는 물이 광케이블 내로 침투하는 문제가 발생한다. 이러한 물의 침입은 결과적으로 전선들간의 합선을 일으켜서 광케이블의 손상을 가져온다. 이를 효과적으로 방지하기 위한 하나의 방법으로 전선 바깥부분에 고흡수성 고분자를 입힘으로써 침투한 물을 전선 바깥에서 흡수하게 하여 전선을 보호하는 기능을 강화시키고 있다. 현재 고흡수성 고분자를 입히는 방법은 고흡수성 고분자 입자를 케이블 위에 뿌리는 방법에서부터 고흡수성 고분자를 코팅처리한 테이프로 케이블을 감는 방법에 이르기까지 매우 다양하다.^{9,37,38} 그림 5는 광케이블의 단면도를 보여 주고 있다.

그림에서 보듯이 고흡수성 고분자가 다양한 형태로 광케이블에 사용되고 있음을 알 수 있다. 이를 위해서 고흡수성 고분자의 미세분말 가루를 이



(a)



(b)

그림 5. 광케이블의 단면도 (a) 및 사용되는 고흡수성 고분자 (b).

용하거나 액체상태의 폴리아크릴산을 케이블 위에 코팅한 후 건조공정시 높은 온도에서 가교반응을 통해서 고흡수성 고분자를 입히는 방법 등이 행해지고 있다.

5.5 농업용 방출 조절재료

고흡수성 고분자의 수용액 보존능력은 다양한 농업용 재료의 응용에 또한 적용되고 있다. 대표적인 예를 들면 농약성분을 녹인 수용액에 고흡수성 고분자를 넣으면 이들은 농약과 함께 전체 수용액을 흡수하게 된다. 이를 건조시키면 물은 날아가고 농약성분만 고흡수성 고분자내에 남게 된다. 이렇게 제조된 고흡수성 고분자를 땅에 뿌린 후에 비가 오게 되면 물을 먹은 고흡수성 고분자는 팽창하게 되며 비가 그친 후 고흡수성 고분자내의 수용액이 빠

저나가면서 동시에 농약을 방출하게 된다. 이러한 방법은 농약을 오랜시간 동안 서서히 방출하는 효과를 가져온다. 유사한 효과를 얻기 위해서 다양한 응용 사례가 보고되고 있다.^{39,40} 땅속에는 다양한 무기 염이온들이 존재하기 때문에 이들에 의해서 비교적 영향을 받지 않으면서 충분한 흡수성을 가진 비이온성 폴리아크릴아마이드를 주요 고분자 소재로 사용한다.

5.6 음식 포장재료

최근에 다양한 육류나 어류들이 슈퍼마켓에서 판매되는 것이 보편화됨에 따라 이들의 보관 방법과 더불어 포장상태가 소비자에게 거부감을 적게 일으키는 것이 큰 이슈 중에 하나이다. 이를 위해서 고흡수성 고분자를 함유한 패드(pad)를 플라스틱 포장재료 용기 바닥에 끼워 넣음으로써 육류로부터 흘러 나오는 수분이나 혈액을 효과적으로 흡수할 수 있게 되었다. 주요 고분자 소재로는 폴리아크릴산을 사용하며 미국의 경우 이에 사용하는 고흡수성 고분자 소재는 반드시 미국 식품 및 의약품 허가 기관(FDA)으로부터 허가를 받아야 한다. 기본적으로 발암을 일으킬 소지가 있는 성분의 사용은 금지되며 독성이 문제시되는 아크릴산 단량체의 함량을 1,000 ppm 이하로 유지하여야 한다.

6. 결 론

고흡수성 고분자에 대한 연구는 아직도 많은 관심을 가지고 활발한 편이다. 불과 20년 전에 처음으로 도입된 일회용 기저귀를 위한 고흡수성 고분자는 빠른 속도로 연구개발이 진행되어 지금은 성숙단계에 들어서고 있다. 입자형태의 고흡수성 고분자가 일회용 기저귀를 위해서 가장 일반적으로 사용되고 있으며 고흡수성 고분자의 성능, 제조비용 절감, 그리고 소비자들의 경제능력에 따른 등급의 다양화가 최근의 주요 사안이 되고 있다. 아직까지는 입자형태의 고흡수성 고분자를 대체할 수 있는 뚜렷한 후보가 나타나고 있지 않다. 이유로는 가격적으로 가장 저렴할 뿐만 아니라 가장 큰 시장인 일회용 위생용품에 대한 응용에서 뛰어난 성능을 보여주고 있기 때문이다. 한편으로는 일회용 기저귀내에 사용하는 여러 가지 소재들 중에서 고흡수성 고분자에 의해서 대체될 수 있는 것들을 찾는 것도 관심사항중에 하나이다. 이를 위해서 기존의

입자형태보다는 다른 형태의 고흡수성 고분자 예를 들면, 섬유 또는 필름형태에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 가까운 미래에 중요한 쟁점이 될 소지가 있는 환경문제를 대비해서 생분해성 고흡수성 고분자 또한 무시할 수 없는 부문이다. 다른 한편으로는 고흡수성 고분자의 부가가치를 높일 수 있는 분야를 새로이 개척하는 것도 연구되고 있다. 의약품 소재, 농업용 소재, 센서, 그리고 광케이블에 대한 고흡수성 고분자의 활용이 이러한 분야라고 할 수 있다. 이러한 연구과제들은 고흡수성 고분자가 갖고 있는 유체에 대한 저장성 뿐만 아니라 적용 대상에 따른 적합한 물성을 필요로 하고 있다. 이를 위해 각각의 흡수성 소재들에 대한 특성과 다른 소재들과의 결합에 따른 물성변화를 이해 및 예측해야 하는 문제가 연구과제로 남아 있다.

감사의 글 : 본란의 그림 중 몇 개는 Degussa자 체 소장자료로서 이를 제공 및 사용 허가해 준 회사의 도움에 대해서 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. F. L. Buchholz and A. T. Graham, "Modern Superabsorbent Polymer Technology", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
2. F. L. Buchholz and N. A. Peppas, "Superabsorbent Polymers: Science and Technology", American Chemical Society, Washington D.C., 1994.
3. F. L. Buchholz, in "Absorbent Polymer Technology", L. Brannon-Peppers, R. S. Harland, Elsevier Science Publishers, New York, 1991.
4. Morikawa, Jpn. Kokai Tokyo Koho, 06-238, 261 (1994).
5. Y. Fujiura, K. Mita, and K. Shinoda, Eur. Patent Appl. 494,599 (1992).
6. A. M. DeGouw, J. Prins, and J. Dingerms, Eur. Patent Appl. 68,530 (1983).
7. H. Brondsted and J. Kopecek, in "Polyelectrolyte Gels, Properties, Preparation and Applications", eds. by R. S. Harland and R. K. Prud'homme, p. 285-304, American Chemical Society, Washington D.C., 1992.
8. R. Z. Greenley *et al.*, in "Polymeric Drugs and Drug Delivery Systems", eds. by R. L. Dunn,

- and R. M. Ottenbrite, p. 213–236, American Chemical Society, Washington D. C. 1991.
9. K. Hogari and F. Ashiya, in "Superabsorbent Polymers : Science and Technology", eds. by F. L. Buchholz, and N. A. Peppas, p. 128–140, American Chemical Society, Washington D.C., 1994.
 10. T. Tsubakimoto, T. Shimomura, and Y. Irie, U.S. Patent 4,666,983 (1987).
 11. K. Nagasuna *et al.*, Eur. Patent Appl. 605,150 (1994).
 12. F. Engelhardt *et al.*, U.S. Patent 5,331,059 (1994).
 13. H. Brehm and H.-G. Hartan, Ger. Offen. 4,333,056 (1995).
 14. M. Melius *et al.*, Eur. Patent Appl. 615,736 (1994).
 15. F. Masuda, K. Nishida, and A. Nakamura, U.S. Patent 4,045,387 (1977).
 16. F. L. Buchholz, *Trends Polym. Sci.*, **2**, 277 (1994).
 17. R. Po, *J. M. S. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C34**, 546 (1994).
 18. J. H. Burgert *et al.*, WIPO Int. Appl. 95–27,739 (1994).
 19. M. Date, T. Sumiya, and H. Takai, Eur. Patent Appl. 618,005 (1994).
 20. T. L. Staples, S. P. Wood, and W. L. Treptow, WIPO Int. Appl. 94–22,940 (1994).
 21. W. Reeves, Eur. Patent Appl. 690, 077 (1995).
 22. K. L. Krumel and A. B. Savage, U.S. Patent 4,080,358 (1978).
 23. F. Engelhardt *et al.*, Ger. Offen. 4,426,008 (1996).
 24. M. Plishke, M. Schmidt, and C. P. Bewick–Sonntag, Eur. Patent Appl. 640,330 (1995)
 25. K. Kajikawa *et al.*, U.S. Patent 5,478,879 (1995).
 26. W. G. –J. Chiang and J. L. McCrickkard, Eur. Patent Appl. 582,062 (1994).
 27. Y. Irie, T. Hatsuda, and K. Yonemura, U.S. Patent 5,275,773 (1994).
 28. U. Anbergen and W. Oppermann, *Polymer*, **31**, 1854–1858 (1990).
 29. T. W. Beihoffer *et al.*, WIPO Int. Appl. 99–25,393 (1999).
 30. A. S. Allen, D. Farrar, and P. Flesher, U.S. Patent 5,280,079 (1994).
 31. P. J. Akers and W. Brunskill, U.S. Patent 5,466,731 (1995).
 32. B. Le–Khac, U.S. Patent 5,026,784 (1991).
 33. K. K. Toyoba, Ltd., Jpn. Kokai Tokyo Koho, 04–161,513 (1992).
 34. R. S. Harland, R. T. Shet, and S. M. Yarbrough, U.S. Patent 5,241,009 (1994).
 35. E. F. Tai, WIPO Int. Appl. 90–8,789 (1990).
 36. C. B. Gartley, "Managing Incontinence", Jameson Books, Inc., Ottawa, IL 1985.
 37. H. Polle, Eur. Patent Appl. 375,685 (1990).
 38. H. Kobayashi *et al.*, WIPO Int. Appl. 88–10,001 (1988).
 39. K. S. Kazanskii and S. A. Dubrovskii, *Adv. Polym. Sci.*, **104**, 97 (1992).
 40. J. M. Woodhouse and M. S. Jhonson, *J. Arid Environments*, **20**, 375 (1991).