

# 高吸水性 樹脂의 特性和 研究開發動向 \*1

朴 相 範 \*2

## Characteristics of Super Absorbent Polymer and State of the Art \*1

Sang-Bum Park \*2

### 1. 머리 말

다량의 물을 흡수, 보유하는 성질을 가진 고흡수성수지(super absorbent polymer)가 개발되어, 과거 10 여년간 종이기저귀, 여성생리용품을 비롯한 각종 위생용품 등에 널리 보급되어 사용량이 대폭 증대함에 따라 새로운 고분자재료의 하나로서 많은 관심이 모아지고 있으며, 또한 이들 고흡수성수지를 이용한 용도개발이 활발히 이루어지고 있다. 현재, 고흡수성수지는 주로 물을 흡수하는 성질 혹은 고분자(polymer)내에 흡수된 물(고체화된 물)을 이용코자 하는 용도로 개발되어 있다.

실제로 다량의 물을 함유하는 겔 재료 (gel material)는 오래전부터 우리들 주위에서 친숙하게 접촉해온 재료이며(예컨대, 두부, 곤약, 젤리 등), 이들 겔체는 열적으로 가역적인 것 또는 이온가교를 지닌 것이 보통이며, 모두 고분자의 수용액에 불리적(가열→냉각), 화학적( $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ 에 의한 이온가교)처리를 실시하여 얻어지고 있다.

이에 반해, 현재 고흡수성수지로서 흥미를 갖게 하는 것은 물과 접촉하는 것만으로 매우 빠르게, 자기 중량의 수백배의 물을 흡수하여 겔상체를 형성하며, 게다가 이 겔상체는 열적으로 불가역적인 성질, 즉 폴리머 자체가 가교(혹은 이에 대신하는 구조)에 의해 상호 망상화된 구조(interpenetrating network structure)를 지니고 있다는 점이다.

고흡수성수지는 한 스푼의 분말로 한 바깥쓰분

의 물을 순식간에 흡수하여 두부와 같은 겔로 고화하는 특성을 지니고 있다. 1974년 미국 농무성 북부연구소(NRRL)의 연구발표를 계기로 미국, 일본의 여러 화학회사가 연구개발에 착수하여 1980년 전후부터 각 회사의 고흡수성수지가 제품으로 출하되기 시작하였으며, 국내에서도 1980년말 연구개발에 착수하여 현재 일부 시판되고 있으나, 미국, 일본 등의 연구개발과 관련된 특허정보와 비교해 볼 때, 아직 극히 미미한 실정이다.

고흡수성수지는 그 개발에 이어 생리용 냅킨, 종이기저귀에 채용되어, 흡수성능의 개량이 높게 평가되어 큰 시장을 획득하였으며, 이어 양산화→저코스트화→응용범위의 확대라고 하는 호순환을 맞이하기에 이르렀다.

고흡수성수지는 개발된 지 20년, 실용화되고 나서 10여년을 경과하고 있는데, 그 간의 성장은 실로 눈부시다. 하지만, 그 원동력이 된 것은 위생재료분야에서의 대량소비이며, 공업·농원예분야에 있어서는 아직 용도개발의 단계에 머물고 있는 실정이다.

이웃 일본의 경우, 현재 위생용도에서의 수요능력은 거의 한계에 도달한 것으로 판단하고, 각 수지메이커는 외국으로 시장을 모색하고 있다.

위생분야는 도입기에서 성장기를 거쳐 성숙기에 접어 들고 있으나, 농업·공업분야 있어서는 아직 도입기를 벗어나지 못하고 있는 상황이다. 그러나, 농공업의 잠재수요는 위생분야를 훨씬 상회할 것

\*1 接受 1994年 3月 8日 Received March 8, 1994

\*2 林業研究院 Forestry Research Institute, Seoul 130-012, Korea

으로 예상되며, 장래 전망을 살펴볼 때 현재는 농업분야에서의 기반확립이 보다 중요한 것으로 생각된다.

최근에는 여러 수지메이커가 고흡수성수지의 연구개발을 착수하고 있으며, 海水나 汚水에도 강한 흡수성을 가진 특수품이나 영구적인 내구성을 지닌 제품 등 각종 고흡수성수지가 개발되고 있다.

고흡수성수지의 상품화에 가장 성공한 일본에 있어서의 기술개발동향의 선행지표인 특허정보를 살펴보면, 현재는 수지메이커 뿐만 아니라 전기메이커, 자동차메이커, 사무기메이커, 의약품메이커, 화장품메이커, 토목·건축회사 등의 수지이용기업이나 대학, 국공립연구기관 등에서의 적극적인 연구개발 자세를 역력히 엿볼 수 있다.

1990년대를 맞이하여 고흡수성수지는 메이커와 사용자의 이와 같은 왕성한 연구개발경쟁에 뒷받침되어 기계화학재료(mechanochemical material), 전자재료(electronics material), 의료가재, 건축·토목자재, 충격흡수재, 공기조습재 등 새로운 기능재료로서 더욱 크게 분야를 넓혀가고 있으며, 특히 외부의 자극에 즉시 응답하는 자극응답성 재료 등의 지능재료(intelligent material)나 “아기거저귀로부터 사막의 녹화까지”라는 구호아래 지구환경녹화자재로서 활발히 연구개발되고 있다.

한편, 고흡수성수지를 비롯하여 여러가지 물질의 고흡수성 상태 즉, 하이드로겔(hydrogel, 함수겔, 흡수겔)은 현재 가장 관심을 끌고 있는 최첨단의 물리화학적 토끼이기도 하다. 겔에 관한 여러 현상의 기초 원리의 해명과 함께 이들을 이용한 응용의 가능성이 검토되고 있다.

전술한 바와 같이 고흡수성수지를 이용한 각종 제품이 이미 우리들 주위에 상용되고 있으나, 지식과 관심의 부족 또는 목재공업분야에서의 이용도 미흡 등으로 인해 목재를 취급하는 사람들에게는 전혀 상관이 없는 것으로 간주되어 왔다.

이에 본 자료에서는 고분자를 전문으로 하지 않은 기술자나 일반의 관심있는 분들에게 하이테크 시대의 다기능재료인 「고흡수성수지」에 대한 이해를 도와 새로운 아이디어의 창출에 도움이 될 수 있도록 고흡수성수지의 개념, 구조, 종류, 흡수원리, 제조방법, 특성 및 각종 응용예를 정리하였다.

특히, 고흡수성수지를 목재산업에 이용한 예는 거의 전무한 관계로 필자 또한 이 글을 읽고 난 목재공업 관계자 여러분과 새로운 이용 가능 분야를 함께 모색해 나아가기를 간절히 기원합니다.

## 2. 고흡수성수지란?

일반적으로 카르복실기(COO<sup>-</sup>) 등과 같은 친수성기를 다량으로 지닌 고분자는 수용성고분자(water soluble polymer)가 되지만, 이를 적당한 가교제(crosslinker)로 가교하면 불용성으로 변해, 소위 이온교환수지(ion exchange resin)가 만들어진다.

고흡수성수지란 구조적으로는 수용성고분자를 약간 가교하여 물에 불용화시킨 것으로, 자기 중량의 수백배의 물을 재빨리 흡수하여 하이드로겔을 형성한다. 즉, 「물저장고」로서의 기능을 살려 생리용 냅킨이나 종이 거저귀 등 위생용품으로 응용되고 있으며, 그 시장의 신장과 더불어 현재 각광을 받고 있다.

물을 흡수하는 재료로서는 옛부터 탈지면, 천, 스폰지, 펄프 등이 이용되어 왔으나, 이들 재료는 물리적인 모세관 현상에 의해 기재(substrate)의 간극에 물을 흡수할 뿐으로, 흡수량도 적고, 또한 압력에 의해 흡수된 물이 간단히 밖으로 빠져나와 버리는 것이었다.

고흡수성수지가 개발된 경과를 표 1에 나타내었다. 고흡수성수지가 최초로 세간의 주목을 끈 것은 1974년 미국 농무성의 북부연구소가 “糊化전분에 폴리아크릴로니트릴을 그라프트중합한 후, 이를 가수분해하여 얻어진 수지(super sluper라 명명)가 자기 중량의 수백배의 물을 흡수함을 발견하였다”고 Chemical Week지에 발표한 때부터였다<sup>5)</sup>.

그 경이적인 흡수력이 주목되었으나, 실제로는 이러한 발표가 있기 이전에 이미 고도로 팽윤하는 겔은 1950년초에 A. Katchalsky에 의해 보고<sup>1)</sup>되었으나, 용도가 개발되지 못한 채 20년 이상이나 방치되어 있었다.

미국농무성은 Grain Processing, Super Absorbent Company 등 약 40개사의 기업에 고흡수성수지의 제조에 관한 기술을 제공하였다. 이에 대

표 1. 고흡수성수지의 개발 경과

1951년	A. Katchalsky 등 가교폴리메타크릴산나트륨
1974년	미국농무성 북부연구소 전분/아크릴로니트릴 그라프트중합체 가수분해물
1978년	日本三洋化成(株) 전분/아크릴산 그라프트 중합체
1978년	고흡수성수지의 생리용품으로의 응용
1979년	日本花王(株) 아크릴산중합체
1982년	아기거저귀로의 응용

하여 라이선스를 취득하지 못한 미국, 유럽, 일본의 기업은 전분, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 아크릴산, 폴리비닐알콜 등을 이용하여 독자적으로 연구개발을 추진하여 1970년대 말에 많은 기업이 개발에 성공하였다.

고흡수성수지가 최초로 실용화된 것은 1978년이며, 미국과 일본의 위생메이커가 생리용 냅킨, 失禁用 패드에 채용하였다. 이를 계기로 일본의 三洋化成이 기업화에 착수하였으며, 이후 계속하여 수지메이커의 참여에 의해 급격히 성장하기 시작하였다<sup>12)</sup>.

미국 농무성에서 개발한 고흡수성수지는 풍부하게 산출되고 있는 옥수수를 유효이용하는 것이 목적이었으나, 새로운 소재로서 확립되기 시작한 것은 농업용도의 개척으로서가 아니라, 생리용 냅킨이나 종이 기저귀로의 상품화에 의해서이다. 위생용도는 특히 일본을 중심으로 발전하여 전세계로 파급되고 있다.

현재는 생리용 냅킨의 90% 이상, 종이기저귀의

80% 이상에 고흡수성수지가 사용되고 있는 것으로 알려지고 있다<sup>10~14, 18, 22)</sup>.

### 3. 고흡수성의 원리

고흡수성수지는 다량의 물을 흡수하여 팽윤한다. 이와 같이 고분자가 3차원의 網目狀으로 가교되어 팽윤하고 있는 상태를 일반적으로 겔(gel)이라 일컫는데, 겔의 물리화학적 여러 성질과 그 메카니즘은 현재 제일선의 연구자들에 의해 활발히 연구되고 있는 과제이다. 최근, 겨우 그 정량적인 취급이 가능하게 되었으나, 겔의 모든 현상을 수식화하는 데는 다소 시간을 필요로 할 것 같다.

고흡수성수지가 왜 다량의 물을 흡수하여 팽윤하는가에 대한 설명은 여기에서는 종래부터 행하여지고 있는 P. J. Flory의 고분자전해질의 팽윤현상을 열역학적으로 다룬 반정량적인 식에 의해 해석해 보기로 한다.<sup>2)</sup>

겔현상 중에는 이 식을 적용할 수 없는 부분도

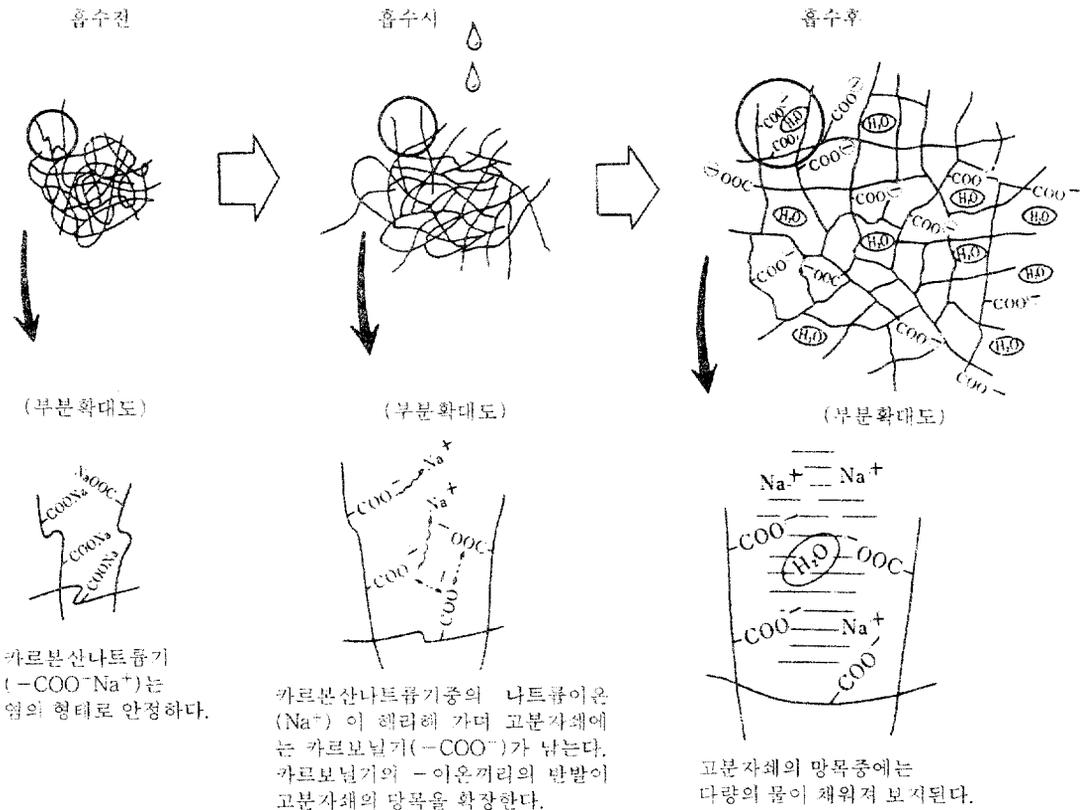


그림 1. 고흡수성의 원리

인정되고 있으나, 고흡수성수지의 주요한 특징은 이 Flory식에 의해 대부분 설명이 가능하다.

고흡수성수지는 기본적으로 물과 친화성이 높은 이온성기(+)이온과 -이온이 결합하여 염의 상태로 되어 있는 기)를 가진 고분자로, 고분자의 분자 상호간에 결합을 갖는 즉, 가교된 구조를 지니고 있다. 그 가운데, 이온성기로서 카르복산나트륨기(-COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>)를 가지는 아크릴산나트륨계 중합체의 가교물은 공업적으로 생산이 용이하며, 또한 가격이 저렴하기 때문에 가장 일반적으로 이용되는 고흡수성수지이다.

고흡수성의 원리를 그 대표적인 가교폴리아크릴산나트륨을 예로 나타내면, 그림 1과 같다.

흡수전에는 고분자의 긴 사슬이 상호간에 얽혀져 있으며, 부분적으로 사슬간에 결합(가교)하여 3차원 망상구조로 이루어진 것이 전체적으로 치밀하게 구성되어 있다. 각각의 고분자 사슬은 친수성으로 전리하기 쉬운(물속에서 +이온과 -이온으로 분해하기 쉬운) 카르복산나트륨기(-COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>)를 가지고 있으므로, 물과 접촉하면 물에 녹

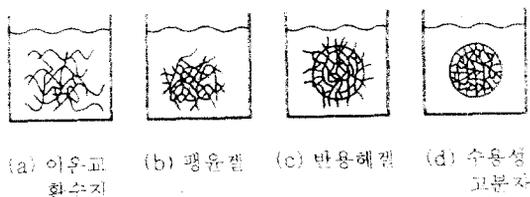


그림 2. 수용성고분자와 가교고분자전해질의 물속에서의 모식도<sup>(1)</sup>

으려고 하면서 퍼져 나간다. 고분자 망목내로 물이 침투해 들어오면 카르복산나트륨기중의 나트륨 이온(Na<sup>+</sup>)은 해리하고, 고분자 사슬에는 그 잔기인 카르복실기(-COO<sup>-</sup>)가 남게 된다. 고분자 사슬의 카르복실기들은 -이온으로 서로 전기적으로 반발하기 때문에, 고분자 사슬의 망목을 다시 눌러 확장시켜 간다. 그리하여, 망목내에는 물이 가득 채워진 채로 保持되는 구조가 된다.

동시에 +이온과 -이온을 3차원 망목계내에 많이 보유하여 이온의 농도가 높은 고분자흡수겔에는 계외의 물이 고분자의 내부로 침입하려고 하는 침투압도 작용한다. 또한, 고분자이온은 - 전하끼리의 반발에 의해 확장되어 가며, 고분자와 물과의 친화력도 작용하여 망목내에는 다량의 물이 잔적된다.

만약, 이 경우 분자간 가교에 의한 3차원 망목구조가 없으면, 고분자의 분자사슬은 막대모양으로 되어 무한대로 확장하여 물 속에서 용해해 버리는 소위, 수용성고분자가 된다. 그러나, 적당히 가교되어 있는 고분자전해질인 고흡수성수지는 고분자이온사이가 가교되어 있으므로 무한히 확장하는 것이 불가능하다(그림 2).

고흡수성수지가 흡수하여 생긴 흡수겔에는 그림 3에 나타낸 것처럼, 겔내에 물을 가두어 두려고 하는 흡수력(고흡수성수지와 물과의 친화력, 물의 겔로의 침투압)과 흡수작용을 억제하려고 하는 힘(고흡수성수지의 3차원 망목에 기인하는 고무탄성력) 등이 작용한다. 결국, 친화력과 침투력의 합계가 망목의 탄성력과 평형을 이룬 지점에서 물의 흡수·보유와 분자사슬의 확장은 멈추어지고, 마침

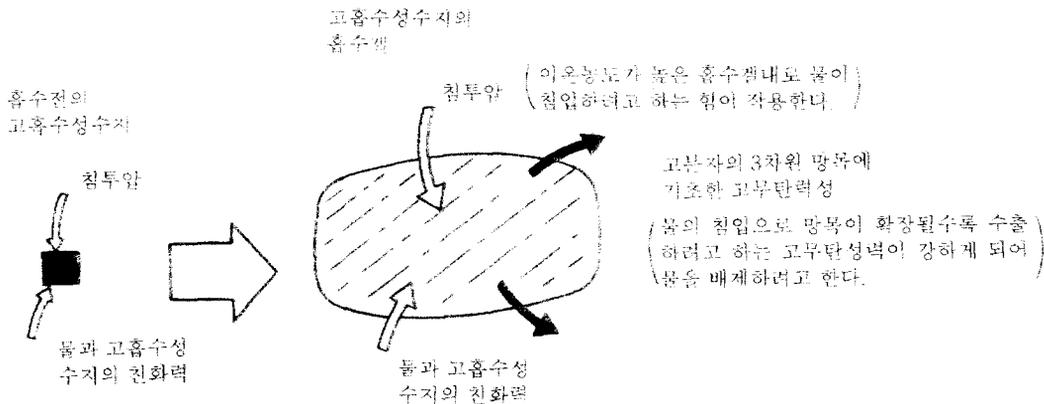


그림 3. 고흡수성수지의 흡수겔에 작용하는 힘

내 안정된 하이드로겔이 만들어진다.

이상과 같은 현상, 즉 고분자전해질의 용액 중에서의 팽윤에 관한 Flory의 식에서 흡수력 Q(흡수 후의 중량/흡수전의 중량)는 다음 식 1로 나타낼 수 있다<sup>2)</sup>.

$$Q_{5/3} = \frac{\left(\frac{1}{2} \times \frac{i}{V_u} \times \frac{1}{S^{1/2}}\right)^2 + \frac{\left(\frac{1}{2} - x_1\right)}{V_1}}{\frac{V_e}{V_0}} \dots\dots(\text{식 1})$$

여기서, Q : 흡수력

(팽윤후 겔중량 / 팽윤전 겔중량)

i : 중합체 단위당 전하

V<sub>u</sub>: 중합체 반복단위의 분자체적

S : 외부용액의 이온강도

x<sub>1</sub>: 용매와 고분자의 상호작용인자

V<sub>1</sub>: 용매의 몰체적

V<sub>0</sub>: 팽윤 전의 중합체 체적

V<sub>e</sub>: 망목 중의 분자쇄의 유효수

이 식에서 제 I 항의 (1/2×i/V<sub>u</sub>×1/S<sup>1/2</sup>)은 이온의 침투압을, 제 II 항의 (1/2-x<sub>1</sub>)/V<sub>1</sub>은 고분자전해질의 물과의 친화력을, 제 III 항의 (V<sub>e</sub>/V<sub>0</sub>)는 가교밀도를 나타내므로, 식 1은 다음의 식 2와 같이 간단히 정리할 수 있다.

$$\text{흡수력} = \frac{\text{침투압} + \text{고분자와 물의 친화력}}{\text{가교밀도}} \quad (\text{식 2})$$

이 식으로부터

① 외부용액의 이온농도가 높으면 흡수력은 저하하며(그림 4),

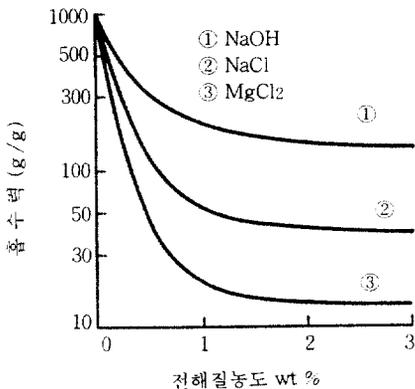


그림 4. 전해질농도와 흡수력

② 고분자에 친수성기가 많을수록 흡수력은 높아지며(그림 5),

③ 가교밀도가 높으면 흡수력이 저하한다는 것을 알 수 있다(그림 6).

①~③은 그림 4~6의 실험결과로부터도 확인되고 있다. 그림 4는水中的 Na, Ca, Mg이온의 농도가 증가하면 흡수력이 크게 저하하는 것을 나타내고 있다. 고흡수성수지를 위생용도로 응용하는 경우에는 오줌 또는 체액 중에 이들 무기이온이 함유되어 있으므로 이 특성이 매우 중요하다. 오줌이나 체액 중에 함유되어 있는 이온의 영향에 의해 흡수력이 이온교환수 측정시의 1/10정도로 저하해 버리기 때문이다, 이것은 고분자전해질의 특성으로서 피할 수 없는 결점이다.

또한, 고분자전해질과 물과의 친화력에 대해서도 그림 5에 나타난 바와 같이 전분과 아크릴산의 공중합 비율과 흡수력의 관계에서 처럼 상기 식의 관계가 명확하다. 즉, 친수기(-COOH, -COONa)가 많을수록 흡수력이 높아진다.

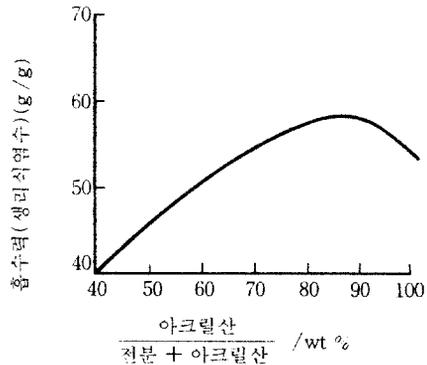


그림 5. 전분 / 아크릴산 공중합비율과 흡수력

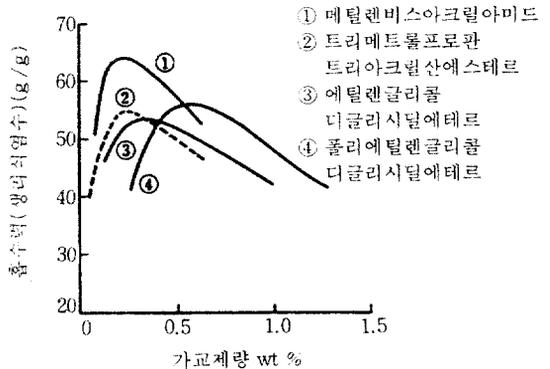


그림 6. 가교제의 공중합량과 흡수력

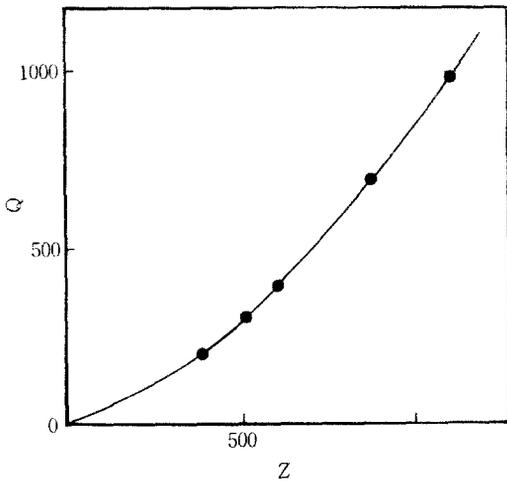


그림 7. 가교점간의 평균중합도 Z와 흡수력 Q

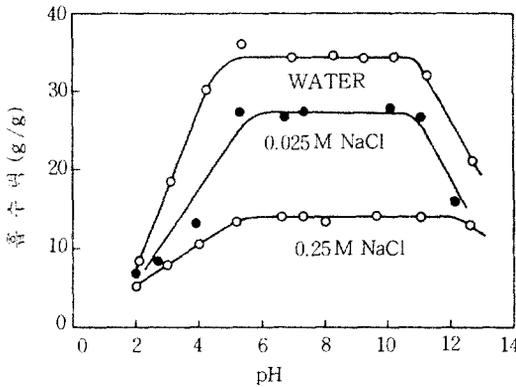


그림 8. 외부용액의 pH와 흡수력

그림 6 은 각종 가교제의 첨가량과 흡수력과의 관계를 나타낸 것으로, 가교제의 첨가에 의해 흡수력이 향상하지만 어느 일정수준 이상이 되면 망목의 탄성율이 증대하여 역으로 팽윤을 억제하게 되어 흡수력은 저하하는 경향을 나타낸다.

또한, 동일 조성의 고분자에서는 분자량(분자쇄)이 커질수록 흡수량이 증대한다. 고분자의 분자량과 흡수량과의 관계에 대해서는 Katchalsky에 의해 그림 7 과 같이 얻어지고 있다<sup>1)</sup>. 그림에서 알 수 있듯이 가교점간의 평균중합도가 커지면 흡수력도 커진다. 이와 같이 흡수력을 높이는 요인의 하나로서 고분자의 분자량이 가능한 커지도록 중합하는 방법을 생각할 수 있다.

그 밖의 특성으로서 그림 8 에 나타낸 바와 같이 pH의 변동에 의해 흡수력은 영향을 받는다. 고

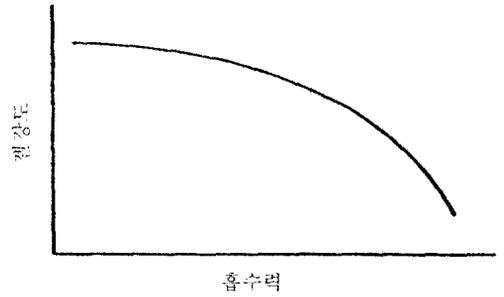


그림 9. 흡수력과 겹강도의 관계

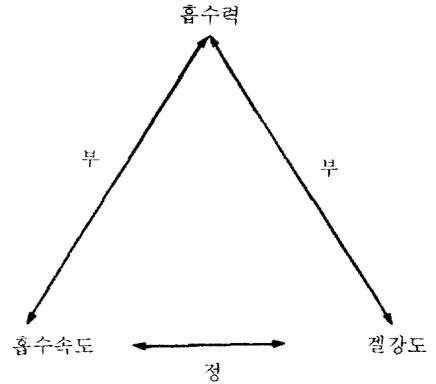


그림 10. 흡수력, 흡수속도 및 겹강도간의 상관관계

흡수성수지의 제조에서는 카르복실기에 부착하는  $\text{Na}^+$ 와  $\text{H}^+$ 의 비율, 그 중화도를 조절함으로써 거의 중성이 되도록 설정하고 있다.

겹의 특성으로서 흡수력을 중심으로 설명하였는데, 고흡수성수지의 특성으로서는 흡수력 뿐만 아니라 흡수속도 및 겹강도도 중요하다. 그림 9 에서 알 수 있듯이 가교밀도의 상승에 의해 겹강도를 크게 하면 흡수력은 저하한다. 일반적으로 흡수력, 흡수속도 및 겹강도 사이에는 그림 10 에 나타낸 것과 같은 상관관계가 인정되고 있으므로, 흡수력을 높이려고 하면 겹강도 및 흡수속도는 반대로 저하하는 경향을 나타낸다. 따라서, 용도에 따라 이들 특성의 균형을 유지하는 것이 중요하다.

한편, 고흡수성수지가 흡수하여 팽윤하는 속도에 관해서는 겹의 팽윤에 관한 최근의 사고, 즉「물 등의 용매의 확산」이 아니라, 「고분자 망목의 확산」이라는 사고로부터 확산방정식이 도출되고 있다. 이에 의하면 흡수, 팽윤하는데 요하는 시간 T 는 「겹의 특징적인 길이」(겹의 크기) a의 자승에

비례하는  $T\alpha a^2/D$ (D는 고분자 망목의 확산정수)로 나타내어 진다. 따라서 동일조성의 고분자에서는 입자가 작을수록 빨리 팽윤하게 된다. 실용적으로는 흡수속도를 높이기 위하여 폴리머의 입자사이즈를 작게하거나 다공화하는 방법이 행하여지고 있다.

#### 4. 고흡수성수지의 종류

고흡수성수지는 이온성기를 가진 수용성고분자에 가벼운 가교결합을 도입하여 3차원 망목구조를 갖게한 것으로, 기본이 되는 고분자의 종류나 제조방법, 가교방법 등에 따라 여러 종류의 고흡수성수지가 제조되고 있다. 원료 고분자에 의해 분류한 고흡수성수지의 종류를 표 2에 정리하였다.

이들 고흡수성수지는 각각 서로 다른 특징을 지니고 있는데, 대표적인 몇가지 고흡수성수지에 대하여 그 특성비교를 표 3에 나타내었다. 이해를 돕기 위해 각종 고흡수성수지의 화학구조식을 그림 11에 나타내었다.

고흡수성수지의 기본성능을 평가하는 기준은 흡수력, 흡수속도, 흡수젤 상태에서의 기계적 안정성, 보수성, 고분자 및 흡수젤의 열·광·산화 등에 대한 화학적 안정성 등이다.

천연고분자를 원료로 한 고흡수성수지는 흡수속도가 빠른 점에서는 우수하지만, 흡수젤 상태에서의 기계적 강도나 화학적 안정성 등의 점에서는 폴리아크릴산나트륨계와 같이 합성고분자를 원료로 한 것이 훨씬 뛰어나다.

일본, 미국, 유럽의 각 회사에서 제품으로 시판되고 있는 고흡수성수지에 대하여 표 4에 정리하였다. 이들 고흡수성수지는 분말상, 구상, 섬유상, 필름상 등 여러가지 형태로 제품화되어 있다. 현재 시판되고 있는 고흡수성수지는 많은 종류의 폴리머가 합성되고 있으나, 흡수능력의 우수함 등으로 인해 가교폴리아크릴산나트륨계가 주류를 이루고 있다.

또, 그 이용형태도 생리용품과 같이 적층시트사이에 끼워져 사용되거나, 겔로방지시트와 같이 시트의 형태를 취하거나, 또는 고무와 섞어 止水帛 재료로 이용되는 등 다양하다(표 5 참조).

#### 5. 고흡수성수지의 제조법 및 연구개발동향

고흡수성수지는 전술한 바와 같이 기본적으로는 수용성고분자를 부분가교하여 불용화한 것이다. 그 제조법에 대해서는 여러가지 방법이 검토되고 있

표 2. 고흡수성수지의 종류(원료 고분자에 의한 분류)<sup>32)</sup>

〈천연고분자류〉	
· 전분계	전분-아크릴로니트릴 그라프트 중합체 가수분해물 전분-아크릴산 그라프트중합체 전분스틸렌술폰산 그라프트중합체 전분-비닐술폰산 그라프트중합체 기타 전분계
· 셀룰로오스계	셀룰로오스-아크릴로니트릴 그라프트중합체 셀룰로오스-스틸렌술폰산 그라프트중합체 카르복시메틸셀룰로오스의 가교체 기타 셀룰로오스계
· 기타 다당류계	히알루론산 아가로스 리그노셀룰로오스
· 단백질	콜라겐 기타 단백질
〈합성고분자류〉	
· 폴리비닐알콜계	폴리비닐알콜 가교중합체 PVA흡수젤 동결·해동탄성체 기타 PVA계
· 아크릴계	폴리아크릴산나트륨 가교체 아크릴산나트륨-비닐알콜 공중합체 (아크릴산메틸·초산비닐 공중합체 검화물) 폴리아크릴로니트릴계 중합체 검화물 히드록시에틸메타크릴레이트 폴리머(HEMA) 기타 아크릴계
· 기타 부가중합체	초산비닐-말레인산 공중합체 검화물 비닐피로리돈계(공)중합체 기타 부가중합체
· 폴리에테르계	폴리에틸렌글리콜·디아크릴레이트 가교중합체 기타 폴리에테르계
· 축합계 폴리머	에스테르계 폴리머 아미드계 폴리머 기타 축합계 폴리머
· 기타 합성고분자계	

며, 수많은 특허가 신청되어 있다. 이들 특허문헌을 정리하여 보면, 먼저 원료면에서는 천연물인 전분, 셀룰로오스 유도체, 합성수지계로 대별되며, 반응형 식면에서는 그라프트중합계, 카르복시메틸화계, 가교합성수지계로 구분할 수 있다. <sup>3,4,6-9,15,17,18,20,21,23-37)</sup>

표 3. 각종 고흡수성수지와 그 특성비교<sup>22)</sup>

고흡수성수지	제품형태	흡수배율 (g/g)	흡수속도	흡수겔 압축강도	건조품 내열성	습윤품 내열성	내자외선성	수지고부 상용성
폴리아크릴산염계	분말, 구상	300~ 1,000	속	약	◎	○	○	×
초산비닐-아크릴산 에스테르 공중합체 겹화물	구상	500~ 700	중	강	○	◎	○	◎
PVA-무수말레인산반응물	파쇄상	100	지	중	○	○	○	×
이소부틸렌-말레인산 공중합체 가교물	파쇄상	200~ 400	속	중	○	○	○	○
폴리아크릴로니트릴계 겹화물	섬유, 분말	150	속	약	×	×	×	×
폴리에틸렌옥사이드계	분말	50	속	중	○	○	○	○
전분-아크릴로니트릴 그라프트중합체 겹화물	분말	300~ 800	속	약	×	×	×	×
카르복시메틸셀룰로오스 (CMC)의 가교체	분말, 미세섬유	200	속	약	×	×	×	×

주 ◎: 양호 ○: 보통 ×: 불량

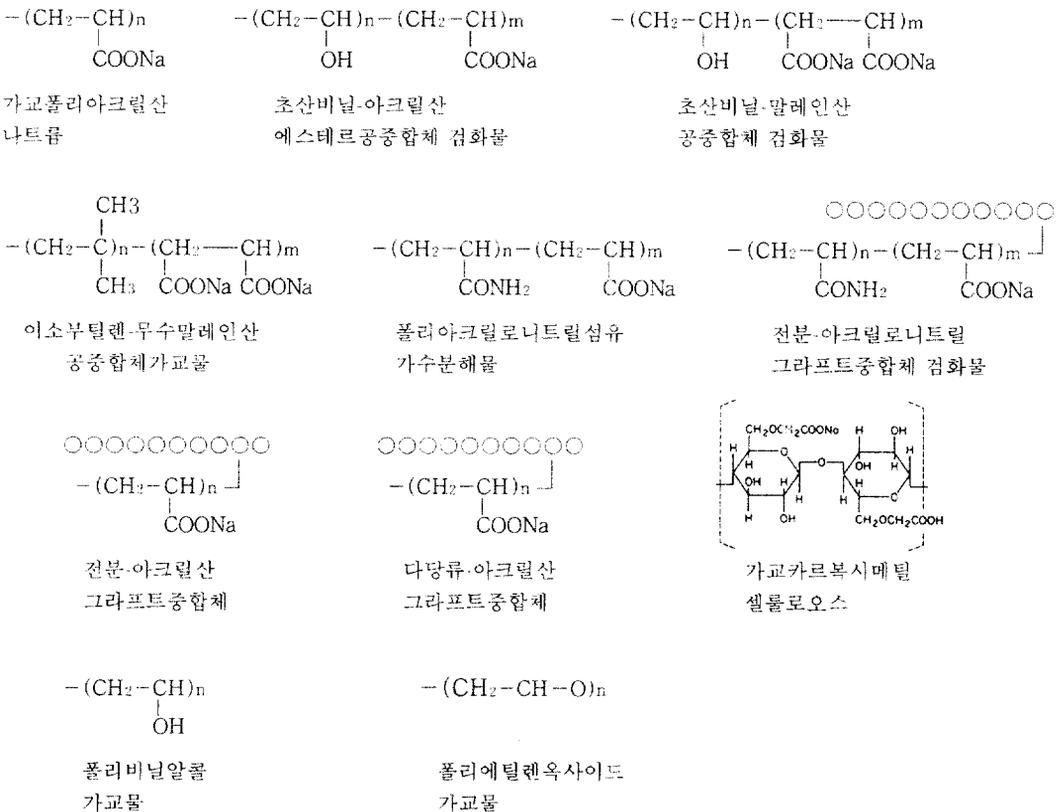


그림 11. 각종 고흡수성수지의 구조식

표 4. 고흡수성수지의 종류(상품명에 의한 분류)<sup>10~14,18,19)</sup>

제 조 원	상 품 명	형 상	흡수용량	비 고
旭化成工業	Superrubber	가제상 시 트	약 50 cc /g	벤베르그부직포의 셀룰로오스를 부분 카르복시메틸셀룰로오스화한 것
荒川化學工業 花王	Arasober Wonder-jel	백~담황색 분말	약 500배 400~500배	아크릴산칼륨계 중합체(수용액중합) 아크릴산나트륨계 중합체 (자기가교)
Kuraray Isoprene Chemical	Tawin KI gel	회색팔레트 백색분말	약 50배 200~500배	아크릴산나트륨계 중합체(자기가교) 이소부틸렌-무수말레인산 공중합체 (1:1의 교호공중합체)(알칼리수용액으로 무수말 레인산을 개환 중화한 후 가교제로 가교)
	KI gel sheet	부직포시트	800 g /m <sup>2</sup>	레이온 부직포에 KI 겔을 코팅한 것 (KI 겔 함량 15g /m <sup>2</sup> )
三洋化成工業 住友化學工業	Sanwet Sumikagel R Sumikagel N	백색분말 백색분말 백색분말	100~700배 약 30배 400~1,000배	전분-아크릴산 그라프트공중합체 에틸렌옥사이드계 중합체(염용액에서도 고흡수성) 아크릴산나트륨계 중합체(현탁중합) (자기가교)
	Sumikagel S	백색분말	500~700배	초산비닐-아크릴산염 공중합체의 검화물(PVA 부분의 결정화영역에서 분자간 결합에 의한 가교)
	Igetagel	담황색미립	약 500배	초산비닐-아크릴산염 공중합체의 검화 물(PVA부분의 결정화영역에서 분자간 결합에 의한 가교)(농원에용타입)
昭和電工 住友精化	Igetagel Green Preapple	다갈색미립 백색분말	수백배 약 1,000배	이게타겔과 특수광물과의 혼합물 아크릴산염 중합체
Daicel 化學 日澱化學	Aquakeep Jelfine	백색분말 백색분말·과립	400~1,000배 약 600배	아크릴산나트륨계 중합체(현탁중합)(자기중합) 카르복시메틸셀룰로오스계 중합체
日本Exlan	WAS Ransil F	담황색분말 섬유상	800~1,000배 약 150 cc /g	전분-아크릴로니트릴 그라프트중합체 폴리아크릴로니트릴내심·폴리아크릴산 나트륨 외층의 복합섬유
	Exlana H Exlana M	담황색입상 담황색유탁액	약 1,000배 80~120배	아크릴산염-아크릴아미드 공중합체 아크릴산염-아크릴아미드 공중합체
日本觸媒化學	Espack Aqualic	다갈색입상 백색과상	80~120배 130~250배	Exlana와 흡의 혼합물 아크릴산나트륨계 중합체(수용액중합)
日本合成化學	Aquahope AquareserviorGP	담황색분말	50~300배	(가교제에 의한 가교) 초산비닐-무수말레인산 공중합체의 검화물(분자내 COOH기와 OH기가 에스테르화 반응하여 자기가교)
	Mizumochi一番	담황색분말	약 150배	초산비닐-무수말레인산 공중합체의 검화물(분자내 COOH기와 OH기가 에스테르화 반응하여 자기가교)
三菱油化 明成化學	Diawet Aquaprene L	백색분말 담황색액체	500~1,000배 20~25배	아크릴산나트륨계 중합체 에틸렌옥사이드계 중합체(가교제에 의한 가교) (염용액에서도 고흡수성)
	Aquaprene P	담황색분말	약 30배	에틸렌옥사이드계 중합체(가교제에 의한 가교) (염용액에서도 고흡수성)
Lion	New Lion Polymer	백색분말	약 600배	다당류-아크릴산 그라프트중합체
東亞合成化學 Buckeye Cellulose	A20P CLD	백색분말	-	아크릴산나트륨계 중합체 카르복시메틸셀룰로오스계
Dow Chemical	Drytech, DWAL	분말상, 필름상		가교폴리아크릴산염계
Grain Processing	Water Lock GPC	분말상		전분-아크릴로니트릴 그라프트 공중합체 검화물
Henkel	SGP			그라프트공중합체 검화물
Hercules	Aqualon	섬유상		가교카르복시메틸셀룰로오스계
National starch	Permasorb			폴리아크릴산염계

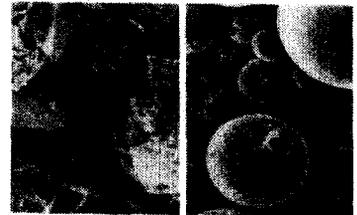
(표 4 Continued.)

제 조 원	상 품 명	형 상	흡수용량	비	고
Super Absorbent Co.	Magic Water Gel	-	-	전분-아크릴로니트릴 그래프트공중합체	검화물
CECA	Cecagum	-	-	알기네이트계	
Enka	Akucell	-	-	카르복시메틸셀룰로오스계	
Stockhausen	Favor	분말상	-	폴리아크릴산염계	
Unilever	Lyogel	-	-	전분-아크릴로니트릴 그래프트 공중합체	검화물
BASF	Luquasorb	분말상	-	가교폴리아크릴산염계	

주) 일본, 미국, 유럽의 예

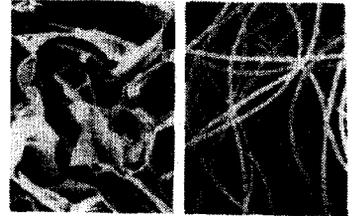
표 5. 고흡수성수지의 제품형태, 이용형태<sup>18,22)</sup>

- 분말상, 파우더상, 미분말상  
 (→(적층시트 사이에 끼워져) 생리용품, 종이기저귀 등)  
 (→(기체에 배합되어) 습포제, 첩부제, 화장재 등)
- 球形粒狀(pearl), 球狀(bead), 플레이크(flake)狀, 소블록(입자경 수 mm~)  
 (→ 토양개량제, 보수제, 건조제, 탈수제 등)
- 벌크(Bulk)상, 과상  
 (→ 방향제, 냄새제거제 등)
- 섬유상  
 (→ 制電性(帶電防止性)섬유 등)
- 필름, 시트, 부직포상, 적층체  
 (→ 결로방지시트, 콘크리트양생매트, 농업용 필름, 식품선도유지시트 등)
- 성형물(고흡수성수지단독에 의한)  
 (→ 완구, 인공근육, 콘택트렌즈 등)
- 성형물(고흡수성수지와 다른 고분자와의 블렌드에 의한)  
 (→ 실링재, 止水板, 팩킹, 가스켓 등)
- 발포체, 다공체  
 (→ 흡수분침 등)
- 액상  
 (→ 봉합제(sealant), 빠테, 도료, 코팅제, 인공눈 등)



무정형

구형



인편상

장섬유

## 5. 1 그래프트중합계

### 5. 1. 1 전분· 그래프트중합계

이 제조법은 미국 농무성 북부연구소에서 최초로 개발한 것이다. 그 개요는 세륨염 촉매를 이용하여 전분에 아크릴로니트릴을 그래프트중합하여 얻은 중합물을, 알칼리로 가수분해하여 그래프트한 폴리아크릴로니트릴을 폴리아크릴아미드 및 폴리아크릴산나트륨으로 변환시켜, 이것을 정제, 건조시킨 것이다(그림 12 참조).

얻어진 수지는 다수의 친수성기가 있는 전분을 줄기(trunk, 幹)로, 이온성기가 있는 아크릴산유도체連鎖를 가지(branch, 枝)로 하는 그래프트 공중합체의 구조를 가지므로 강한 친수성이 있다. 계

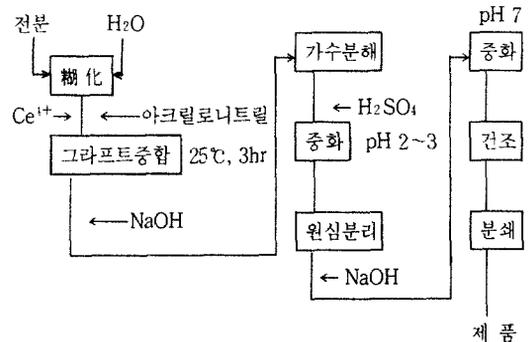


그림 12. 전분 / 아크릴로니트릴 그래프트중합체 가수분해물의 제조예

다가, 그라프트중합시 아크릴로니트릴의 라디칼 상호간의 중첩반응(radical coupling reaction) 등으로 폴리머 분자상호간의 3 차원 망목구조(three dimensional network structure)가 형성된다.

그러나, 이 방법에서는 가수분해시의 반응액이 高粘稠液으로 변하여 제조상 난점이 되므로, 이러한 난점을 개량한 것으로서 미국 Grain Processing사에서는 가수분해를 물-메탄올 혼합용매중에서 행하는 방법을 제안하고 있다. 그 결과, 얻어진 고흡수성수지는 흡수력은 다소 낮지만, 매우 높은 흡수속도를 지닌다.

또, 원료인 전분을 예컨대 가교전분, 카르복시메틸화전분, 시아노에틸화전분 등의 화학처리전분으로 변환하여 사용하는 방법도 제안되고 있다.

그라프트공중합(graft copolymerization)의 예로서는 술폰산함유단량체와 아크릴로니트릴의 병용예가 있다. 이 경우, 이온교환수에서 약 5,000배의 흡수배율을 가지는 것으로 보고되고 있으나, 생리식염수에 대한 흡수력은 약 50 배로 매우 낮은치를 보이고 있다.

이상 언급한 제조법은 어느 것이나 그라프트중합체를 가수분해하여 정제하는 방법이다. 공정의 합리화, 코스트 등의 면에서는 가수분해공정이 없는 쪽이 바람직하며, 이 방면에서의 개량제조법이 제안되고 있다. 지금까지 제안된 가수분해공정을 필요로 하지 않는 제조법으로서는 아크릴산(출발단량체)을 가교성단량체와 함께 전분에 그라프트공중합하고, 중화하는 방법 또는 아크릴아미드와 술폰산함유단량체를 전분에 그라프트공중합하여 중화하는 방법 등이 있다. 가수분해 및 중화공정을 생략하는 가장 좋은 제조법은 전분에 아크릴산나트륨을 직접 그라프트중합하는 것이지만, 현재 직접 그라프트할 수 있는 중합촉매는 발견되어 있지 않다.

전분에 대한 그라프트중합에 관해서는 질산제2세륨염의 레독스(redox)계 중합촉매를 이용한 일련의 연구결과가 A. E. Staley사 및 미국농무성에서 보고되어 있다. 이들 보고에 의하면 전분에 대한 그라프트율이 가장 높은 것은 메틸메타크릴레이트(MMA), 아크릴로니트릴(AN)이며, 이어 아크릴산(AA), 아크릴아미드(AM), 초산비닐(VAc)의 순이며, 그 외의 단량체는 대부분 그라프트중합이 일어나지 않는 것으로 되어 있다.

그 외 아크릴로니트릴을 중심으로 알콕시드를 이용한 이온그라프트중합의 연구어나 전분과 폴리 아크릴산나트륨의 수용액을 가열·혼연함에 의해 그라프트중합체가 얻어진다는 보고도 있으며, 그

라프트중합체의 제조법 자체도 금후의 개발에 기대하는 바가 크다.

전분계 고흡수성수지는 반합성품이며, 중합잔유물이나 촉매에 의한 오염 등과 같은 문제도 없고, 안전하면서도 사용하기 쉬운 장점이 있다. 그러나, 전분이라고 하는 천연고분자를 원료로 하고 있기 때문에 장기적인 화학안정성이 부족하여 장기간의 보수력은 없다. 이로 인해 합성고분자의 고흡수성수지쪽으로 연구가 전환되고 있으며, 특허출원도 감소하고 있다.

장래, 지구환경보호의 유행이 고분자분야에도 크게 확대되어 간다면, 「자연분해성」인 점이 장점으로 다시 부각될 것으로 생각된다.

흡수력, 보수력의 향상 등을 위한 개량연구가 계속되고 있으며, 특허출원에서는 전분그라프트중합체의 입자표면에 양이온성 고분자화합물을 부착시켜, 카르복실기와 양이온 사이에 다가이온착염(polyion complex)을 형성하여 중합체입자의 흡수후의 켈강도를 높이는 예가 있다.

#### 5. 1. 2 셀룰로오스·그라프트중합체<sup>3,4,6,15,25-31,33-37)</sup>

이 계에 관해서는 미국 Personal Products사의 일련의 연구가 있다. 어느 것이나 셀룰로오스펄프에 아크릴로니트릴을 세륨염 촉매하에서 그라프트중합하여 알칼리로 가수분해하는 방법이며, 사용하는 원료면에서는 전술한 전분을 대신하여 셀룰로오스를 사용한 것이라고 말할 수 있다.

그러나, 이 제조법에서는 그라프트중합을 아크릴로니트릴을 함침시킨 증상펄프중에서 행하여 그대로 가수분해하므로 제품을 시트상으로 얻을 수 있는 특징이 있다. 아크릴로니트릴 이외의 단량체로서는 아크릴아미드, 아크릴산 등의 사용예가 보고되고 있다.

한편, Scott Paper사에서는 셀룰로오스에 이황화탄소(CS<sub>2</sub>)를 부가시켜 -CSSR기로 만든 다음, 이를 그라프트중합의 기점으로 하는 Xanthation Process에 의한 중합예가 보고되어 있다. 이 방법은 전분의 경우에도 적용이 가능하지만, 용매의 선택, 제품의 착색 등 공업화에는 난점이 많은 것 같다.

최근, 坂田 등은 셀룰로오스를 줄기고분자로 하고, 아크릴아미드 및 가교제 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드를 Ce염 촉매하에서 그라프트한 것이 상압여과법에서 이온교환수에 대하여 약 3,000배, 생리식염수에 대해 약 300배의 흡수력을 가진다고 발표하였다. 흡수능의 향상에 새로운 가능성을 개척한 것으로 앞으로의 전개가 기대된다.

또한, 朴, 齊藤 등에 의해 리그노셀룰로오스계 원

표 6. 셀룰로오스계 고흡수성수지의 종류

물 질 명	메이커/보고자	순수흡수량 (ml/g)
셀룰로오스 /폴리아크릴로니트릴 그라프트중합체 가수분해물	P. Lepoutre (Canada)	20~50
셀룰로오스/폴리아크릴산 그라프트중합체	V.T. Stannett (USA)	20~50
셀룰로오스 /폴리아크릴아미드 그라프트중합체 가수분해물	坂田 功(Japan)	3,000
디그노셀룰로오스/ 폴리아크릴아미드 그라프트중합체 가수분해물	朴 相範(Korea)	700

료(쇄목펄프, 탈묵펄프, 목분, 수피 등)를 이용한 고흡수성수지의 제조 및 특성에 관한 연구보고도 발표되어 있다. 표 6에 현재 연구·개발되어 있는 셀룰로오스계 고흡수성수지의 종류를 정리하였다.

### 5.2 카르복시메틸화제

셀룰로오스, 전분 등의 다당류를 카르복시메틸화하는 것이며, 셀룰로오스를 사용한 예가 압도적으로 많다. 구미에서는 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)계를 시작으로 하는 고흡수성수지가 다수 상품화되어 소비되고 있다.

CMC계 고흡수성수지는 목재펄프, 코튼린터(cotton linter)펄프, 필라멘트 등의 원료를 사용하여 불균일반응으로 얻어지기 때문에, 생성물은 섬유상인 특징이 있다. 이로 인해 흡수량은 그다지 많지 않으나, 모관흡수성, 모관흡수성이 높고, 또한 상압, 가압하에서의 초기 흡수속도, 가압하에서의 보수성 등이 양호하다.

이들 특성을 살려 흡수제 등의 응용면과 결부된 내용의 특허출원이 많다. 예컨대, 셀룰로오스계 부직포를 CMC나트륨염화, 가교처리하여 부직포상 흡수제로 하는 등이다.

Hercules사, Buckeye Cellulose사에서는 카르복시메틸화도(치환도) 0.6 전후의 CMC를 섬유상인 채로 가열불용화, 혹은 에피클로로히드린, 에틸렌글리콜글리시디에테르 등으로 가교하는 방법이 제안되고 있다.

Svenska Cellulose사에서는 치환도 0.4이하의 CMC를 섬유상인 채로 가열불용에서 불용화하는 방법이 제안되고 있는데, 시트상의 제품이 얻어진다고 하는 특징이 있다.

전분을 사용하는 예로서는 전분을 에피클로로히드린으로 미리 가교시켜, 가교물을 카르복시메틸화하여 고흡수성수지를 얻는 방법이 Unilever사로 부터 제안되어 있다.

그 외 다당류를 사용하는 예로서는 키토산(chitosan)을 에틸렌옥사이드로 히드록시에틸화하고 포름알데히드로 가교시키는 방법 등이 제안되어 있다. 그 개량 제안의 목적은 현재의 고흡수성수지의 결점(순수의 흡수력에 비해 염용액의 흡수력이 매우 낮다)을 보완하는 데 있다.

### 5.3 가교합성수지계

#### 5.3.1 아크릴계 합성수지

아크릴산염계 고흡수성수지 중에서도 가장 대표적인 아크릴산나트륨계 고흡수성수지(폴리아크릴산나트륨가교물)에 대해서는 고흡수성수지의 기본 구성에서 그림으로 예시하여 논하였다.

여기서는, 마찬가지로 강력한 흡수력, 보수력을 가진 아크릴산나트륨-비닐알콜공중합체의 고흡수성수지를 중심으로 기술한다.

아크릴산나트륨-비닐알콜공중합체의 고흡수성수지는 그림 13에 나타난 바와 같이 초산비닐과 아크릴산메틸을 공중합하여 알칼리에서 검화하여 제조된다. 검화후 얻어진 고흡수성수지는 아크릴산나트륨과 비닐알콜의 공중합체의 구조로 되어 있다.

이 수지도 흡수력의 원천은 이온성의 카르본산나트륨기이며, 흡수력이 강하다. 공중합성분의 비닐알콜단위는 비이온성의 친수성 관능기인 수산기에 의해 흡수력-보수력을 보조하는 외에 아크릴산나트륨부분의 흡수팽윤시에 延伸力을 받아 擬似結晶領域이 되어 분자간 가교점으로 작용하는 구조가 된다. 따라서, 가교제로 처리하지 않더라도 3차원 망목구조의 흡수젤이 된다.

또, 공중합체구조이므로 아크릴산나트륨의 단일중합체로 이루어진 폴리아크릴산나트륨계 고흡수성수지와 달리, 폴리염화비닐, 에틸렌-초산비닐공중합체, 우레탄고무 등의 연질수지와와의 폴리머블랜드(polymer blend)가 용이하여 복합재료가 가공하기 쉽다. 따라서, 토목용 止水材料 등의 응용면에 강한 특징이 있다.

대표적인 것은 메타크릴산메틸(MMA)-초산비닐(VAc)공중합체를 알칼리로 가수분해하여 카르복실기와 수산기로 변환시켜 고흡수성수지를 얻는 방법이다. 구체적으로 설명하면 MMA-VAc(62/38 몰%)를 벤젠중에서 공중합하여 메탄올중에서 분산, 알칼리로 가수분해한 후 아세톤으로 洗淨한

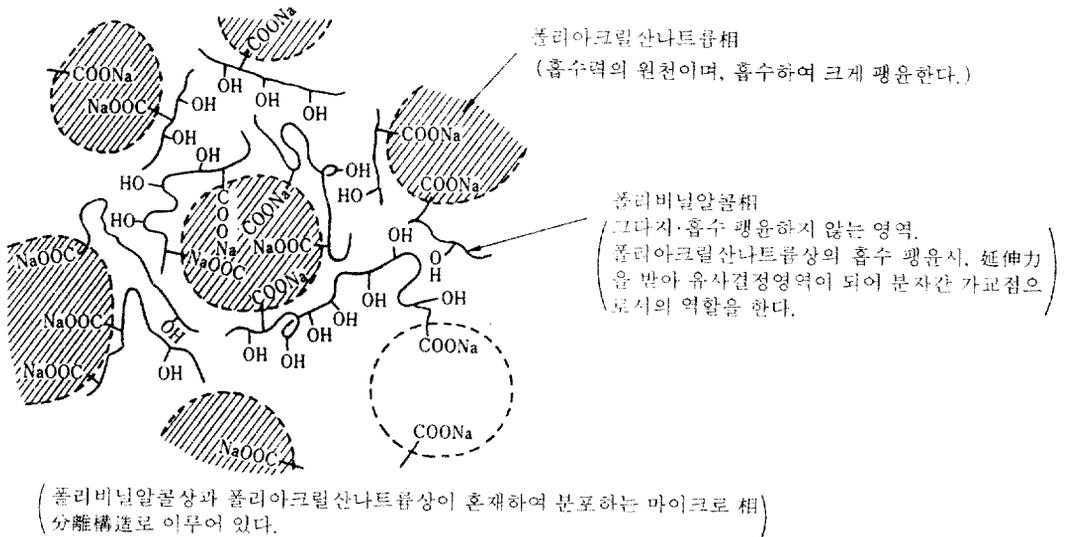


그림 13. 아크릴산나트륨/비닐알콜 공중합체의 고흡수성수지의 구조

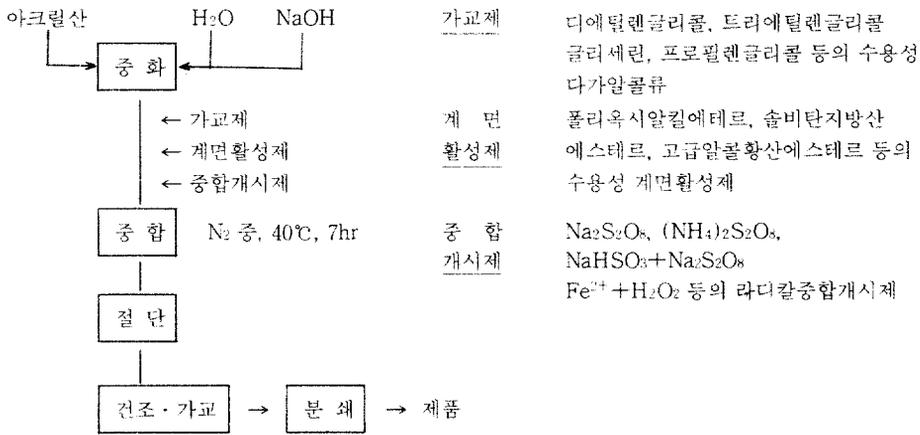


그림 14. 아크릴산의 수용액중합

다음 수중에서 용해시켜 가열건조, 제품화하는 방법이다.

아크릴산나트륨을 사용하는 예로서는 아크릴산 나트륨수용액(40% 이상)을 석유계 지방족탄화수소용매중에 현탁(유화제로서는 솔비탄지방산에스테르를 사용)하고 중합시킴으로서 自己架橋폴리머를 형성시키는 방법이 제안되어 있다. 혹은 카르복실기를 함유한 고분자(아크릴산-아크릴산에틸공중합체 등) 중화물의 수용액과 에틸렌글리콜디글리시딜에테르를 배합, 얇은 막상으로 하여, 가열건조함으로써 필름상의 고흡수성수지를 얻는 방법이 있다.

아크릴산계의 공중합체계의 예로서는 아크릴산

(40~87 몰%), C<sub>10-20</sub> 아크릴산 에스테르(2~20%), C<sub>1-9</sub> 아크릴산 에스테르(5~30%), 가교성단량체(0~3%)의 중합체 조성이 특허·출원되어 있다.

그 밖에 금속이온을 이용하여 가교시킨 폴리카르본산형 고분자의 Al<sup>3+</sup>가교형 고흡수성수지를 얻는 방법 등이 제안되어 있다.

아크릴산계 고흡수성수지의 합성법은 전술한 바와 같이 여러가지 방법이 있는데, 여기에서는 대표적인 2가지 방법에 대해 구체적으로 예를 들어 설명한다. 아크릴산의 수용액중합은 중성부근으로 중화한 아크릴산염에 가교제, 계면활성제, 중합개

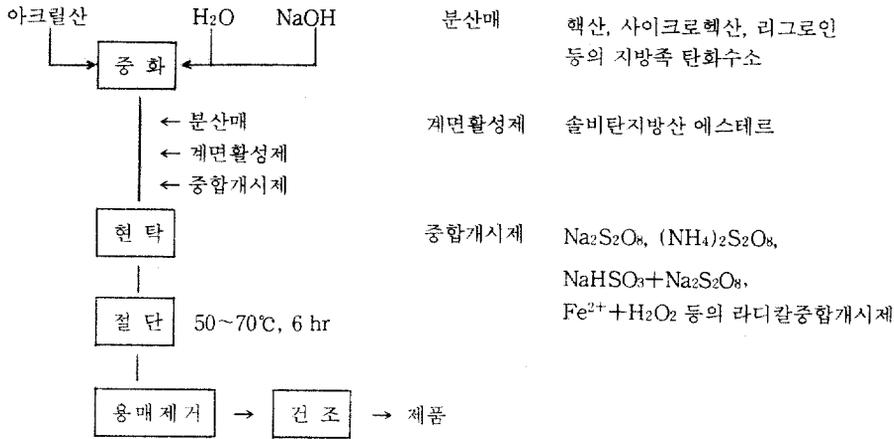


그림 15. 아크릴산의 역상현탁중합

시제를 첨가하고, 수용액중에서 중합을 행하여 얻어진 중합물을 세련화한 후, 열가교를 행하고 그 후 분쇄, 분급하여 제품을 얻는다(그림 14).

이에 대하여 역상현탁중합법은 아크릴산염에 계면활성제와 분산매를 혼합하여 분산, 현탁시켜 중합개시제에 의해 중합을 행하고, 얻어진 중합물로부터 용매를 제거하여 건조한다(그림 15).

수용액중합법은 유기용매를 사용하지 않고 수매체 중에서 제조할 수 있다는 장점이 있으나, 얻어진 피상의 중합물을 분말상으로 파쇄하는 공정이 필요하다. 한편, 역상현탁중합법은 이와 반대이다.

### 5. 3. 2 아크릴로니트릴계 합성수지

5. 1. 1항에서 전분과 아크릴로니트릴을 이용한 공중합체의 제조에 관한 예를 기술하였는데, 전분을 사용하지 않고서도 동일한 방법으로 고흡수성수지를 얻을 수 있다. 예컨대, 아크릴로니트릴과 가교성단량체를 공중합하여, 가수분해하는 방법 혹은 아크릴로니트릴, 메타크릴산, N-메틸올아크릴아미드의 공중합물을 방사후, 농황산에 침지, 건조하여 가교를 완결시키는 방법 등이 있다. 특히, 후자는 섬유상의 고흡수성수지가 얻어지는 점에서 흥미있다.

그 외 섬유상 흡수제를 얻는 방법으로는 아크릴로니트릴-초산비닐공중합체를 방사후, 알칼리 가수분해하는 방법도 제안되어 있다. 그러나, 섬유상 고흡수성수지의 흡수력은 분말상의 고흡수성수지의 흡수력에 비해 낮다.

### 5. 3. 3 폴리비닐알콜계 고흡수성수지

이제까지 기술한 제조법은 주로 카르복실기를 친수기로 하는 고흡수성수지에 관한 것이었는데, 수산기를 친수기로 하는 고흡수성수지도 있다.

이들 경우는, 카르복실기의 경우와 달리, 그 흡수력은 최고 50 배 정도이다. 용도로서는 흡수재료로서가 아니라 하이드로겔로서 인공수정체, 효소고정화용 등으로의 이용이 검토되고 있다.

수산기의 예로서는 폴리비닐알콜(PVA)을 사용한 경우가 많다. PVA수용액을 방사선을 이용하여 가교하는 방법, 혹은 방사선 대신에 가교제(예: orthophosphoric acid, albumin acid 등)를 이용하여 가교하는 방법 등이 있다.

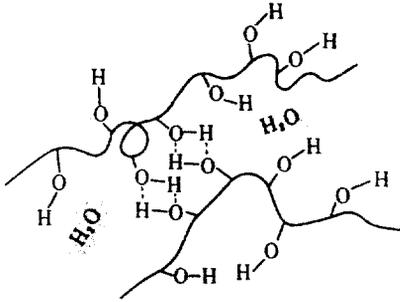
폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA)은 친수성 관능기의 수산기(-OH)를 가진 비이온성고분자이다. 수용액이기 때문에 접착제, 도료 등의 수용액의 증점제 성분이나 섬유제품의 糊劑 등으로 널리 사용되고 있다. 이 폴리비닐알콜을 가교제로 3 차원 망목화한 흡수성수지는 비이온성 수산기의 친수성에 의해 초래되는 흡수력밖에 갖지 못하므로 다소 흡수성이 낮고, 수지자체로서는 현재 그다지 연구되어 있지 않다.

근년, 연구가 활발화하고 있는 것은 「PVA흡수겔 동결·해동엘라스토머(elastomer, 탄성체)」이다. 이것은 1980년 경에 일본의 수지메이커에 의해 개발되기 시작한 새로운 소재이다.

그 제조순서는 대략 다음과 같다. PVA 농후수용액을 동결→해동→동결→해동의 조작을 수회 반복하면 PVA분자레벨에서는 다음과 같은 현상이 일어나 흡수겔화가 진행된다.

A) PVA분자가 상호 연결되어 가교점을 형성한다(분자간의 수소결합영역이 발달하여 가교점이 형성되는 것으로 추정되고 있다).

B) PVA의 수산기에 수화하여 구속되어 있는



균데균데 분자간에 수소결합이 생겨, 가교점을 형성한다.

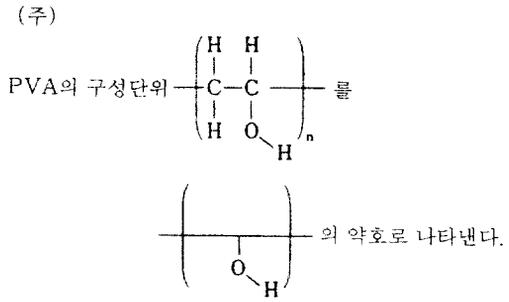


그림 16. PVA 흡수겔 동결·해동탄성체의 추정구조

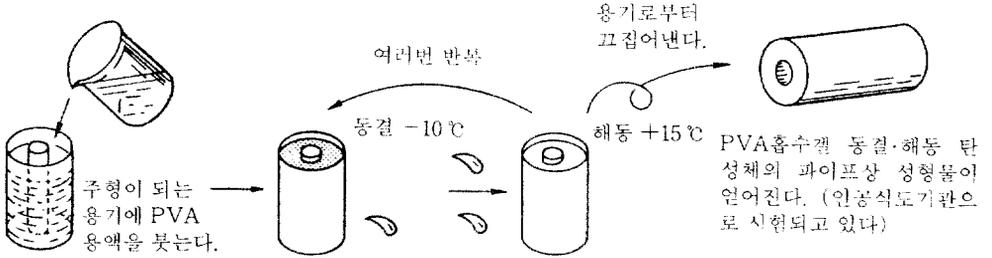


그림 17. PVA 흡수겔 동결·해동탄성체 성형물의 제조예

물은 保持되고, 유리된 물만을 제외로 배출한다.

그리고, 함수율이 50~90 중량 %로 높음에도 불구하고 많은 가교점을 지녀 형태안정성이 높아, 고탄성율의 탄성체(elastomer)가 얻어진다(그림 16 참조).

수지입자(고체)의 용융 및 냉각·고화에 의해 얻어지는 플라스틱 사출성형법과는 달리 이 방법의 의하면 고분자용액으로부터 흡수겔 구조의 엘라스토머 성형물이 직접 얻어진다. 즉, 목적으로 하는 엘라스토머 성형물에 적합한 형상의 용기에 고분자용액을 주입하고 동결→해동의 조작을 시작하는 것이 일반 고분자의 성형가공작업에 상당한다.

그림 17에 인공식도기관으로서 실험이 진행되고 있는 중공파이프상 성형물의 제조예를 나타내었다. 이 흡수겔은 고함수율겔임에도 불구하고 형태안정성, 기계적강도 등이 우수한 것으로 인해 인공장기나 생체매몰타입의 외과치료용 보철재료 등으로서 응용연구가 진행되고 있다.

또, 같은 이유로 해서 화학적 자극으로부터 물리적 에너지를 얻고자 하는 [인공근육]의 재료로서도 주목되어, 다른 폴리머와의 블렌드(blend)계 등의 형으로도 이용연구가 진행되고 있다.

### 5. 3. 4 아크릴아미드계 고흡수성수지

아크릴아미드화합물은 지력증강제, 콜로이드용

집제 등으로 이용되고 있다. 그 폴리머의 가교물은 폴리아크릴산염계 고흡수성수지와 마찬가지로 수백배의 높은 흡수성을 나타낸다.

단량체인 아크릴아미드가 취급에 주의를 요하는 특정화학물질이기 때문에 그 중합체는 정제하지 않으면 안정성을 확보할 수 없다. 이용면에서도 종래의 폴리아크릴산염계와 달리 기저귀 등의 생리용품에는 사용할 수 없는 제약이 있다. 따라서, 현재까지 고흡수성수지로서 제품화된 것은 없다.

그러나,

- ① 흡수능력이 높고,
- ② 겔강도가 크며,
- ③ 여러가지 형태로 성형하여 이용할 수 있고,
- ④ 강도가 커서 취급이 용이하며,
- ⑤ 공중합체를 도입하거나, 가수분해하여 이온화한 겔이나 중화하여 이온을 함유하지 않은 겔 등의 다중다양한 겔이 얻어진다는 등의 특징을 지니므로 기능성겔개발의 소재로서 연구대상이 되고 있다.

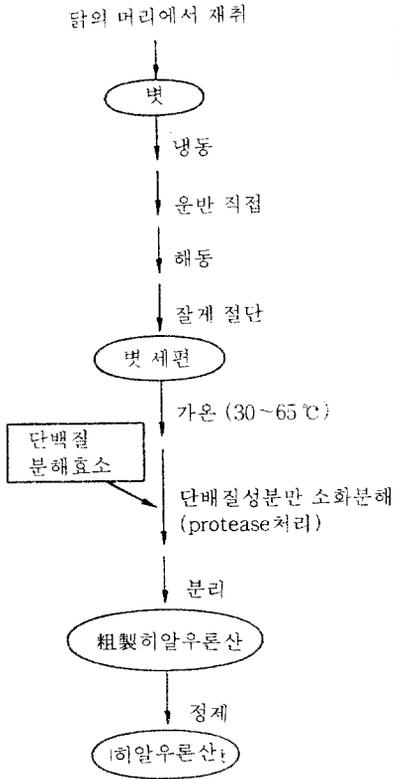
특히, N-치환 아크릴아미드계 고흡수성수지는 그 흡수겔이 가열하면 수축하고 방냉하면 재차 팽윤한다고 하는 열감응성을 지니고 있어 주목되고 있다.

### 5. 3. 5 히알루론산계 고흡수성수지

고급화장품의 배합성분으로 쓰이기 시작한 히알



A) 생체로부터의 추출에 의한 제조방법



B) 당류로부터 발효생산하는 제조방법

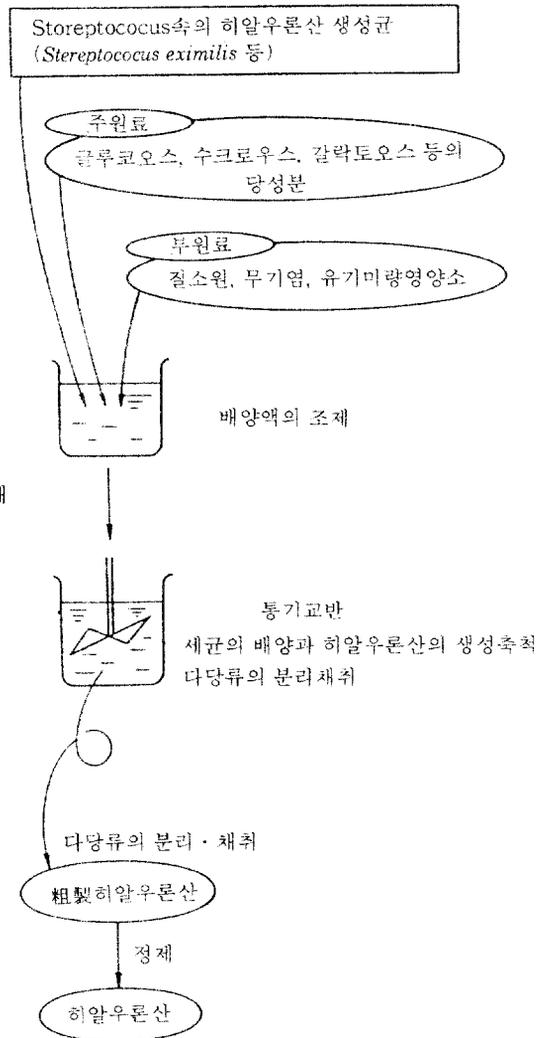


그림 20. 히알우론산의 제조방법

비하면 여전히 고가이며, 특수의료용, 고급화장품 배합용 정도로 밖에 쓰이지 못하고 있다. 미량일지라도 고흡수성이라는 특성이 있으므로, 금후 용도 개발이 진행되어 수요가 늘어나면 양산화에 의해 코스트 저감이 도모되어 더욱 광범위하게 사용될 것으로 전망된다.

### 5. 3. 6 기타 고흡수성수지

전술한 카르본산 축쇄를 친수기로 하는 고흡수성수지 이외에 폴리옥시에틸렌쇄를 친수기로 하는

폴리옥시에틸렌계 고흡수성수지, 친수성 관능기를 가진 폴리비닐피롤리돈, 술폰산기를 친수기로 하는 폴리스티렌술폰산, 아크릴아미드프로판술폰산 공중합체 등의 가교체, 수산기, 아미노기를 가진 고흡수성수지에 폴리이소시아네이트를 반응시켜 얻어진 흡수성폴리우레탄수지 등 여러가지의 고흡수성수지가 개발되어 있다.

에테르기를 가진 고흡수성수지에 관해서는 Union Carbide사(UCC)로부터 가교폴리옥시에틸렌

에 관한 일련의 특허가 출원되어 있다. 어느 것이나 환원점도 1~60의 폴리옥시에틸렌을 방사선조사에 의해 가교시킨 것이다.

또, biomaterial이나 electronics용 유기재료의 응용분야에서는 종합전자메이커가 수지이용자로서의 입장을 넘어 특수한 기능을 겸비한 고흡수성수지를 연구개발하고 있다. 앞으로도 새로운 고흡수성수지가 계속 개발되어 종류나 기능이 풍부해질 것이다.

한편, 고흡수성수지는 특히 종이기저귀, 생리용품 등의 위생재료용도에 사용되는 경우, 제품의 안정성에 주의할 필요가 있다. 예컨대, 아크릴로니트릴이나 아크릴아미드 등 독성이 강한 단량체의 제품내 잔류 및 에피크롤로히드린, 포름알데히드, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 등의 미반응가교제의 제품내 잔류에는 충분한 주의가 필요하다. 이런 관점에서 보면, 아크릴산계 단량체를 사용하는 상품설계쪽이 보다 안정성이 높은 것으로 생각된다. 또 제품 비용면에서 살펴볼 때, 어느 수지를 보아도 원료비에 큰 차이는 없고, 오히려 문제는 제조공정일 것이다. 예컨대, 중합물의 가수분해공정, 이에 계속되는 탈염 정제공정은 가격면에서 불리하며, 이 점 가수분해를 필요로 하지 않는 공정 쪽

이 바람직하다.

여하튼, 금후 고흡수성수지는 가격경쟁이 격화될 것이며, 또 가격의 저하와 더불어 용도가 크게 확대되어 갈 것으로 기대된다.

## 6. 고흡수성수지의 응용

고흡수성수지는 수많은 특성을 이용하여 폭넓은 분야에서의 응용이 고려되고 있는데, 현재로는 물을 흡수·보유하는 성질을 주제로 응용개발이 추진되고 있다. 지금까지 실용화되었거나, 앞으로 실용화될 것으로 예상되는 용도로서는 다음과 같은 것들이 있다.<sup>10-14,17-24,37)</sup>

### 6.1 생리용품, 종이기저귀

최초로 개발된 용도이며, 흡수량 및 압력하에서의 보수력 향상, 더 나아가 제품의 소형화에 기여하고 있다. 그림 21에 고흡수성수지-펄프의 흡수기구를 나타내었다.

예컨대, 고흡수성수지 0.4 g을 사용한 생리용품의 경우(총중량 5.5 g), 그 흡수력은 121 g에 달하여 고흡수성수지를 사용하지 않은 것에 비해 약 70%나 높은 흡수력을 나타낸다. 현재, 실용화되고 있는 고흡수성수지는 분말제품이 많기 때문에 흡수지나 펄프의 적층품으로 구성된 생리용품이나 종이기저귀에는 고흡수성수지를 흡수지 사이에 집어넣어 시트화한 것(고흡수시트)이 이용되고 있다.

고흡수시트를 제조하는 방법은 여러가지로 생각할 수 있지만, 최초로 실용화된 것은 그림 22에 나타난 것과 같은 방법이다. 즉, 흡수지 위에 고흡수성수지 분말을 골고루 뿌리고, 다시 그 위에 흡수지를 겹쳐서 샌드위치모양으로 하여 수증기를 쪄낸 후 건조, 엠보스롤을 통과시켜 고정화한 것이다.

현재도 이 방법이 주류를 차지하고 있는데, 그림 23(a)에서 보듯이 폴리머가 연속층으로 구성되어 있기 때문에, 흡수액의 횡방향으로의 확산은

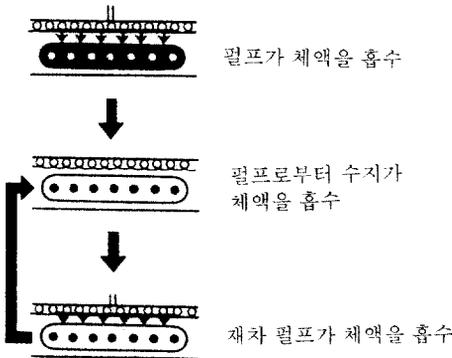


그림 21. 고흡수성수지/펄프의 흡수기구

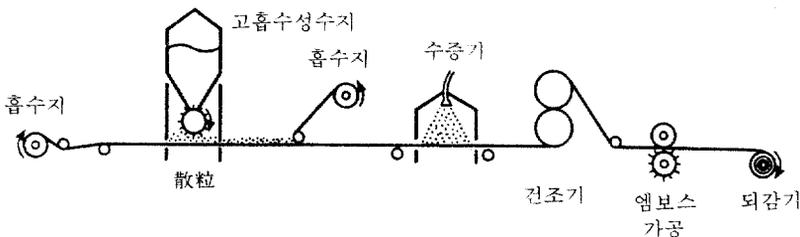


그림 22. 고흡수시트의 제조법

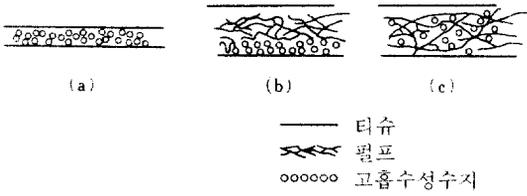


그림 23. 고흡수시트의 종류

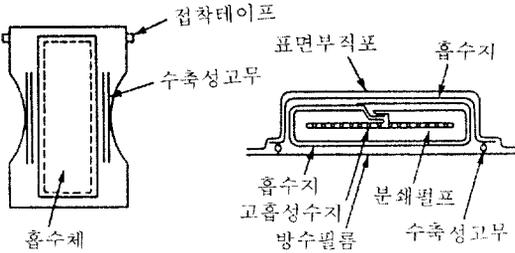


그림 24. 유아용 종이 기저귀의 구조

빠르지만, 수직방향으로의 침투가 느려 초기흡수 속도가 느린 단점이 있다. 이런 점을 개량하는 방법으로 흡수지 위에 고흡수성수지를 뿌리고, 그 위에 펄프를 적층하고 흡수지를 중첩하여 압력을 가하는 방법(그림 23의 b), 또 펄프와 고흡수성수지를 혼합하고, 이를 2 배의 흡수지 사이에 끼우는 방법(그림 23의 c)이 개발되어 있다. 그림 23의 (b), (c)에 의한 시트는 어느 것이나 펄프의 흡수 속도의 신속함과 폴리머의 뛰어난 흡수력의 양자의 특징을 살린 것이다.

이렇게 하여 제조된 고흡수시트는 흡수지나 펄프의 적층품과 함께 부직포에 봉입되어 종이기저귀(그림 24)나 생리용품(그림 25)에 이용되고 있다. 더욱이, 일회용 걸레, 의료용 패드, 식품, 식기의 받침 등 각종 용도가 고안되고 있다.

그러나, 이러한 샌드위치타입의 고흡수시트는 용도에 맞춘 제품형태이기 때문에 취급이 용이한 반면, 고흡수성수지의 특성- 특히 흡수성을 완전하게 살리지 못한 것이므로 개선의 여지가 있다. 즉, 분말상의 고흡수성수지의 人工尿흡수력은 60~70 배이지만, 고흡수시트로 제조되면 흡수력은 45~50 배로 약 30 % 저하한다. 또, 고흡수시트제조가 공비도 무시할 수 없는 문제로, 현재 이점에 대한 응용기술의 개발검토가 계속되고 있다.

## 6.2 하이드로겔 기재

최근, 실내나 화장실 등의 냄새제거를 겸한 실내

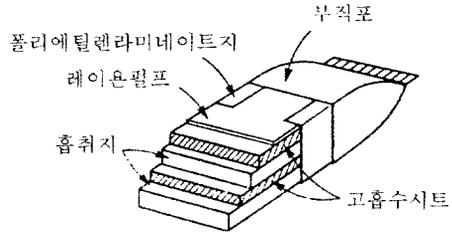


그림 25. 생리용품의 구조

방향제(겔상 방향제)가 다수 시판되고 있는데, 이 겔방향제는 향료를 하이드로겔중에 분산시킨 것이다. 하이드로겔基劑로서는 종래, 카라기난 등 천연물이 주로 이용되어 왔는데, 고흡수성수지를 병용함으로써 향료의 지속성, 보수성 등 성능이 더욱 우수한 제품이 만들어지게 되었다. 유효성분을 서서히 방출하는 소위, Control release 용 재료로서의 기능은 의약품체로서 새로운 약물 전달시스템(Drug delivery system)의 개발에서의 응용도 고려되고 있다.

## 6.3 묘목이식용 보수제

이것은 묘목을 이식할 때까지 묘목 뿌리의 건조에 의한 고사를 방지하기 위해 이용되는 것이다. 현재, 물이끼가 이용되고 있으나 가격 등의 문제로 인해 일부 값비싼 원예식물에 이용되고 있음에 지나지 않는다.

이런 용도에 고흡수성수지를 이용하면 고흡수성수지의 수팽윤액을 묘목의 뿌리부분에 부착시키는 아주 간단한 작업으로 보수처리가 가능하여 큰 효과가 얻어진다.

그림 26 은 고흡수성수지를 이용하여 행한 수고 20~30 cm의 애기동백 등의 활착시험 결과를 나타낸 것이다. 이 결과에서 알 수 있듯이 보수 처리한 애기동백이나 아왜나무는 100 % 활착하고, Northern white cedar는 약 80 % 활착하였다. 한편, 보수처리하지 않은 것은 전부 말라 죽거나 아주 낮은 활착율을 나타내고 있다.

## 6.4 농원예용 토양보수제

고흡수성수지를 토양과 혼합하면 보수성과 통기성이 우수한 토양이 된다. 그림 27 에서 보듯이, 고흡수성수지는 흡수겔이 되어 작은 물저장고의 역할을 하여 식물을 위한 물의 공급원이 된다.

농업용의 고흡수성수지로는 흡수겔이 될 때 잘

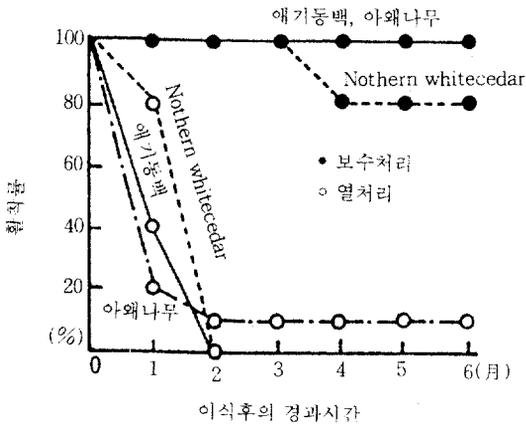


그림 26. 묘목이식에 있어서 활착시험

부서지지 않고(가교밀도가 높다), 내후성이 좋은 것이 요구된다. 따라서, 관수시의 흡수, 팽윤, 건조시의 수축을 반복하더라도 풀리며입자는 부서지지 않고 주위의 토양입자가 입자간극으로 가지는 공극은 그대로 유지되어, 토양의 통기성은 손상되지 않는다. 오히려, 풀리며입자의 팽윤시, 토양전체의 용적은 10~60% 정도 증가하고, 풀리며 입자가 건조된 후에도 본래의 용적으로 되돌아가지 않으므로 토양입자의 통기성을 높이게 된다.

농원예용 화초나 야채의 재배에서 관수는 매우 중요한 작업인데, 이 관수작업을 줄이기 위해 고흡수성수지는 유효하다. 고흡수성수지 0.3% 혼합모래, 물이끼 50% 혼합모래, 모래 단독에 대해

여 각각의 보수성(실내보존)을 조사한 결과를 그림 28에 나타내었다. 즉, 散水 직후에는 고흡수성수지 혼합모래는 모래 단독의 2 배 이상의 물을 함유하며, 모래단독에서는 6일 경과후 건조상태에 도달하는 데 대하여, 고흡수성수지 혼합모래는 14일이 경과된 후에도 모래단독의 산수 직후의 보수량을 나타낸다. 물이끼 혼합모래의 경우는 양자의 중간의 보수량을 나타낸다.

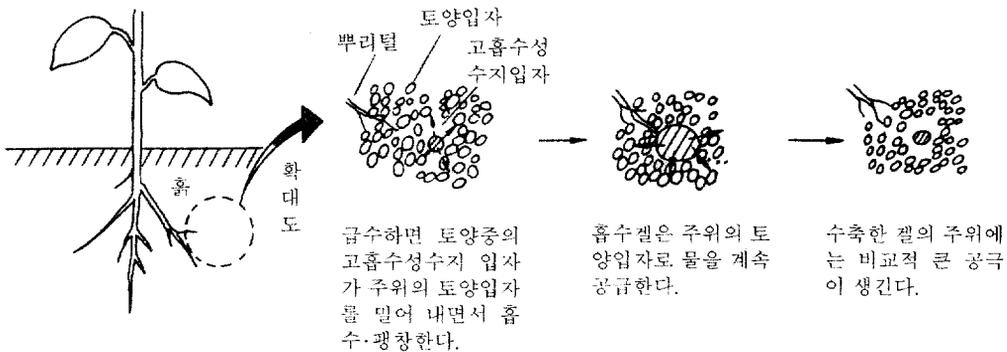
토양보수제와는 약간 목적이 다르지만, 농원예용도의 예로서 종자코팅이 있다. 이것은 주로 미국에서 개발이 진행되고 있는 것으로, 콩, 옥수수 등의 밭 경작용 종자표면에 고흡수성수지의 수팽윤액을 사용하여 수지피막을 입힌 것이다. 이 표면코팅에 의해 종자의 발아율을 높일 수 있으며, 더우기 발아까지의 경과일수도 대폭 단축 가능한 것으로 알려지고 있다.

### 6.5 기름에서 수분의 제거

기름중에 분산되어 있는 소량의 물을 탈수하는 데도 유용하다. 예를 들어 등유 80g에 물 20g을 유화제를 사용하여 분산시킨 것에 0.2g의 고흡수성수지를 첨가하여 교반하면 등유내의 물을 대부분 제거할 수 있다. 그러나, 표 7에 나타낸 것과 같이 물을 용해하고 있는 메탄올 등의 경우에는 부적당하다.

### 6.6 기타

폐수곤죽, 汚泥 등에 혼합하여 질화, 응고시키는



토양보수제에는 질강도가 있는 고분자가 선택사용되므로 항상 식물의 뿌리, 뿌리털 주변의 토양입자간에는 공극이 있어 뿌리가 호흡할 수 있게 된다(보수성 외에 통기성도 확보된다).

그림 27. 농원예용 토양보수제의 구조

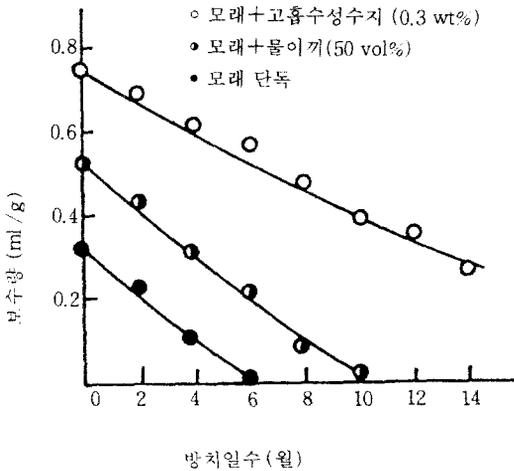


그림 28. 고흡수성수지의 토양보수효과

용도에도 검토가 진행되고 있으며, 미국에서는 일부 실용화가 시작되고 있다.

또, 고흡수성수지의 호흡성(흡습, 방습)을 이용하여 벽, 천정 등의 결로방지재, 혈액중의 수분을 조절하는 인공신장용 필터재료 등이 고려되고 있다.

이상과 같이 고흡수성수지의 흡수·보수성을 이용한 것 외에 흡수하여 팽창하는 성질을 이용하는 용도, 예컨대 의료용 정제의 붕괴촉진제(현재는 셀룰로오스 유도체가 사용되고 있다)로의 이용이 고려되고 있는데, 아직 실용화에 이르지 않고 있다. 또, 고흡수성수지는 안전성이 높고, 또한 소량으로도 물을 흡수하여 체적이 늘어나기 때문에 유효한 다이어트식품(저칼로리식품)이 될 수 있는 소질을 지니고 있으며, 현재 이용되고 있는 끈약, 카르복시메틸셀룰로오스의 Ca염 등을 대신한 사용도 고려할 수 있다.

여하튼, 고흡수성수지의 이용은 아직 시작에 불과하며, 앞으로의 용도개발이 기대된다. 또, 고흡수성수지도 개개의 용도에 적합하도록 개량하여 갈 필요가 있다.

## 7. 맺음말

고흡수성수지는 이상과 같이 펄프 등 종래의 흡수재료와 비교하여 탁월한 특징을 지니고 있으나, 다음과 같은 결점도 알려져 있다.

① 오줌, 식염수 등 이온을 함유한 용액에 대하여 흡수력이 크게 저하한다(단, 이것은 전술한 바와 같이 고분자 전해질의 본질적인 성질이다).

표 7. 흡수용제중의 탈수능력

용 제	흡수율(wt %)	
	처리전	처리후
톨루엔*	5.0	0.4
케로신*	5.0	0.2
메틸에틸케톤	5.0	2.2
메탄올	5.0	3.1

\* 계면활성제를 1% 혼합한 흡수용제에 고흡수성수지를 0.1 wt% 첨가하고서, 5시간 교반, 탈수처리하였다. 처리후의 흡수율은 Karl Fischer법에 의해 측정하였다.

② 분말이라고 하는 제품형태로 인해 응용제품을 만들 때에는 어떠한 지지체를 필요로 하며, 분체를 지지체중에 가능한 한 균일하게 분산시킬 필요가 있다. 또한, 분체가 지지체로부터 탈락하는 경우도 있다.

③ 초기의 흡수속도가 비교적 느려, 순간적인 흡수가 요구되는 용도에는 펄프 등과 병용할 필요가 있다(펄프는 모세관에 의한 흡수이므로 흡수속도가 빠르다).

④ 종이기지귀 등 일회용품용에는 더욱 값싼 폴리머의 출현이 요망된다.

이들 결점을 극복하기 위해 각종 방법이 고안되고 있다. 내염성 개량을 위해서는 고흡수성수지에 카르복실기나 수산기 이외의 친수기, 즉 술폰산기, 설페이트기, 인산기 등을 도입하는 방법이 고안되고 있으며, 흡수속도의 향상을 위해서는 종래의 분말상 고분자를 섬유상으로 바꾸는 방법 또는 섬유에 직접 고분자를 그래프트화하는 방법을 생각할 수 있다.

일반적으로 셀룰로오스계 고흡수성수지는 가교 CMC를 제외하고는 실용화되어 있지 않다. 그 이유로 아크릴산계 고흡수성수지와 비교하여 흡수량이 낮은 것이 그 한가지 원인으로 생각되었으나, 이 문제는 坂田 등에 의한 최근의 연구개발에 의해 해결되었다.

전분/폴리아크릴로니트릴 그래프트중합체의 가수분해물을 발단으로 고흡수성수지가 발전된 점을 고려하면, 같은 글루코오스로 구성되어 있는 셀룰로오스를 기재로 한 고흡수성수지의 상업화도 불가능한 것은 아닐 것이다.

특히, 산업화에 있어서 환경문제가 최우선시되고 있는 오늘날, 전분, 셀룰로오스 등의 천연고분자계 고흡수성수지가 생분해성 등의 특징을 살린 재료로서 금후 발전하기를 기대하는 바이다.

## 참고 문헌

1. Katchalsky, A. and H. J. Eisenberg. 1951. *Polymer Sci.* 6:145
2. P. J. Flory. 1953. "Principles of Polymer Chemistry". Cornell University Press. : 584~589
3. Leupoetre, P., S. H. Hui. and A. A. Robertson. 1973. *J. Appl. Polym. Sci.* 17:3143~3156
4. Leupoetre, P. and A. A. Robertson. 1974. *Tappi* 57: 87~90
5. *Chemical Week*. 1974. July 24: 21
6. Leupoetre, P., S. H. Hui., and A. A. Robertson. 1976. *J. Macromol. Sci. Chem.*, A 10: 681~693
7. 井手文雄. 1977. "グラフト重合とその應用". 高分子刊行會
8. Hebeish, A. and J. T. Guthrie. 1981. "The chemistry and technology of cellulosic copolymers". Springer-Verlag: 146~186
9. Fanta, G. F. *et al.* 1982. "Graft copolymerization of lignocellulosic fibers". D. N. -S. Hon ed., ACS Symp. Ser., No. 187:195~215
10. 増田房義. 1982. 高吸水性樹脂 (I). 高分子加工 31(6): 31~36
11. 増田房義. 1982. 高吸水性樹脂 (II). 高分子加工 31(8): 21~25
12. 吉武敏彦. 1982. 高吸水性樹脂の現状と展開. *Sen-I Gakkaishi (繊維と工業)* 38(10):459~465
13. 大阪ケミカルマ-ケティングセンター編. 1984. "高吸水性ポリマ-". 大阪ケミカルリサ-チシリ-ズ Vol. 3, No. 93.
14. 田口 準, 石井邦男. 1985. 水溶性高分子と高吸水性高分子. *科學と工業* 59(5):188~195
15. Stannett, V. T., G. F. Fanta, and W. M. Doane. 1985. "Absorbency", Ch. VIII Chatterjee, P. K. (Ed.) Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam: 257~279
16. Miyata, N. and I. Sakata. 1987. "Wood and Cellulosics", J. F. Kennedy. *et al.*, eds., Ellis Horwood, Ltd. :91~497
17. 入江正浩 編. 1987. 機能性高分子ゲルの製造と應用. CMC
18. 増田房義. 1987. 高吸水性ポリマ-. 共立出版
19. 藤堂安人. 1987. 紙おむつに續く用途を探る高吸水性ポリマ-, *日經ニュー-マテリアル*:57~67
20. 吳 正洙, 李 明甫. 1989. *林業研究院 研究報告* 38:1~7
21. 한 양규, 김 영하, 민 경세. 1989. 수팽윤성고분자. *폴리머* 13(1):14~24
22. 伏見隆夫. 1990. 高吸水性ポリマ-開發・應用アイデア集. 工業調査會
23. 日本化學會編. 1990. 有機高分子ゲル. 學會出版センター
24. 山内愛浩, 廣川能嗣. 1990. 機能性ゲル. 高分子學會編, 共立出版
25. 宮田奈美子, 坂田 功. 1990. *纖維學會誌* 46(8):356~359
26. 朴 相範, 藤井三郎, 森田光博, 坂田 功. 1990. *木材學會誌* 36: 983~989
27. 朴 相範, 森田光博, 坂田 功. 1991. *木材學會誌* 37: 1056~1062
28. Miyata, N., and I. Sakata. 1991. *Sen-I Gakkaishi* 47(2):95~101
29. Yoshinobu, M., M. Morita, and I. Sakata. 1991. *Sen-I Gakkaishi* 47(2):102~108
30. 齊藤直人, 關 一人, 青山政和. 1991. *纖維學會誌* 47(5):255~258
31. Saito, N., K. Seki, and M. Aoyama. 1992. *Mokuzai Gakkaishi* 38(4):382~385
32. Smith, P. M., and K. D. Sheeran. 1992. *Forest Prod. J.* 42(9):65~71
33. 朴 相範, 坂田 功. 1993. *韓國珪프·종이工學會誌* 25(1):42~52
34. 朴 相範, 森田光博, 坂田 功. 1993. *韓國珪프·종이工學會誌* 25(3):24~31
35. 朴 相範, 森田光博, 坂田 功. 1993. *韓國珪프·종이工學會誌* 25(4):43~52
36. 齊藤直人, 關 一人, 青山政和. 1993. *纖維學會誌* 49(4):197~201. 752~760
37. 塚本治夫. 1994. 高吸水性材料について, *紙パ技協誌* 48(2): 28~34