고흡수성 수지를 이용한 흡수성 실리콘의 특성 연구

차국찬[†] · 송점식 · 이석민

재활공학연구소

접수일(2012년 2월 29일), 수정일(1차: 2012년 4월 5일, 2차: 4월 25일), 게재확정일(2012년 5월 3일)

Study on the Characteristics of the Absorbency Silicone by Super Absorbent Polymers

Gook Chan Cha[†], Jeom Sik Song, and Sukmin Lee

Korea Orthopedics & Rehabilitation Engineering Center (KOREC).

Kusan-dong 47-3, Bupyeong-ku, Incheon, 403-120, South Korea.

(Received February 29, 2012, Revised April 5, 2012, April 25, Accepted May 3, 2012)

요약 : 실리콘 수지는 소수성이 강한 고분자이기 때문에 수분을 흡수하는 기능이 전혀 없다. 하지만 고흡수성 수지 (Super Absorbent Polymer)를 첨가제로 사용하면 기존의 실리콘보다 월등한 흡수성을 갖게 된다. 본 연구에서는 무정형 형태의 입자 크기가 다른 아크릴계 고흡수성 수지 3가지를 선택하여 배합비를 설정하고 2액형 타입의 의료용 실리콘 소재에 적용해서 수분을 흡수하는 기능을 갖는 새로운 실리콘 소재를 개발하였다. 고흡수성 수지의 첨가에 의한 실리콘 수지의 제조시 입자 사이즈와 함량을 달리하면서 인장, 인열, 압축, 경도에 대한 기계적 물성 변화를 알아보았으며, 시간에 따른 실리콘 수지의 흡수성을 측정하였다. 또한 전자 현미경을 통해 고흡수성 수지의 입자 형태와 실리콘 수지와와의 분포도를 관찰하였다.

ABSTRACT : Silicone resin has no water-absorbing function because it is a strong hydrophobic polymer. However, addition of super absorbent polymer gives much better absorbency than that of conventional silicone resin. In this study, we developed novel silicone materials with water-absorbing function by choosing three types of amorphous acrylic super absorbent polymers with different particle sizes, determining the mixing ratio of the three polymers and applying the mixtures into two-component type silicone material for medical purpose. The change in the mechanical properties such as tensile strength, tear strength, compressive strength and hardness was investigated by varying the particle size and content ratio of the added super absorbent polymers while preparing the silicone resins. The absorbency of the silicone resins was measured over time. Additionally, the particle shape of the super absorbent polymers as well as the distribution within the silicone resin was observed using an optical microscope.

Keywords : absorbency, hydrophilic polymer, super absorbent polymer, silicone

I. 서 론

고흡수성 수지란 자체 무게의 5백~1천 배의 순수한 물을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질을 말한다. 고흡수성 수지는 1980년 미국 농무부 소속 한 연구소가 옥수수 녹말의 활용 분야에 대해 연구하던 중 녹말에 폴리아크릴로니트릴 사슬을 길게 접합시켜 복합구조를 만들게 되면서 이 재료가 물을 수백 배에서 수천 배를 흡수하는 새로운 기능을 갖고 있음을 알게 되면서 시작되었다.

물을 흡수하는 재료로서 옛날부터 탈지면이나 형겅이 많이 사용되어 왔는데 이러한 소재는 섬유 사이의 모세관현상에

의해 물을 흡수하므로 흡수량도 작고, 압력을 가하면 간단히 물이 빠져 나간다. 이에 비해 고흡수성 수지는 흡수량이 크고 재료 그 자체가 물을 빨아들이기 때문에 어떤 압력을 가해도 물을 방출하지 않는다.

기존의 고분자 합성 물질들은 대개 친유성 물질들로, 이것을 이용할 때의 최대 단점인 물과의 친화력이 부족하여 그 응용분야가 한정되었었다. 이러한 단점 때문에 물과의 친화력이 강한 고분자 물질 개발의 노력이 경주되어 왔으며, 그 성과의 하나로 수팽창성, 고흡수성 고분자가 개발되었다.

고흡수성 수지는 탄소 원자로 이루어진 고분자 주쇄에 물을 좋아하는 이온 분자를 붙여서 만든다. 단순히 이온 분자의 도입으로 물에 대한 흡수성 기능이 부족하기 때문에 탄소 사슬을 교차시켜 그물 구조를 만들고 여기에 물을 좋아하는 이온이 있어 물을 흡수하게 되고 내부에 물을 가둘 수 있게 된다.¹⁻⁷

[†] Corresponding Author. E-mail: gccha@korec.re.kr

고흡수성 수지의 흡수 현상은 1950년대에 Flory에 의해 설명된 바 있으며,⁸ 이로부터 전해질 고분자의 전자 밀도와 가교 밀도, 외부 용액의 전해질 강도가 흡수도에 영향을 미치는 인자임을 알 수 있다. 이러한 인자의 영향은 여러 연구에 잘 나타나 있다. 가교제를 사용하여 카르복실메틸 셀룰로오스를 가교 결합할 경우 셀룰로오스 몰당 가교 결합수가 적을수록 흡수도가 높고, 카르복실메틸기의 치환도가 높을수록 흡수도가 증가하며,⁹ 또한 수용액 내의 염농도가 증가함에 따라 흡수도가 감소하는 것으로 알려져 있다.¹⁰

고흡수성 수지 내에 흡수된 물의 존재 상태에 대해서는 많은 가설들이 있으나, 고분자와 물 사이의 상호 작용에 의해 단순히 물만 존재할 때와는 다른 거동을 보이는 것으로 받아들여지고 있다. 물의 존재 상태에 대한 가설은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 흡수된 물은 모두 액체와 같은 상태(liquidlike)의 단일 형태라는 주장¹¹⁻¹³과 고분자 내에 흡수된 물을 결합수(bound water), 자유수(free water) 또는 중간수(intermediate water)로 분류하는 견해¹⁴⁻²¹가 있다.

본 연구에서는 절단 장애인을 위해 의지용 소켓 라이너의 장시간 착용에 따른 땀 문제를 해결하기 위해 2액형 타입의 의지용 실리콘 수지를 이용한 재활 의지용 라이너 제품에 수분 흡수 기능을 부여하였다. 이러한 기능을 부여하기 위해 입자 크기가 다른 아크릴계 고흡수성 수지 3가지를 선택하여 배합비를 설정하고 2액형 타입의 의지용 실리콘 소재에 적용해서 수분을 흡수하는 기능을 갖는 새로운 실리콘 소재를 개발하였다. 고흡수성 수지의 첨가에 의한 실리콘 수지의 제조 시 입자 크기와 함량을 달리하면서 인장, 인열, 압축, 경도에 대한 기계적 물성 변화를 알아보았으며, 시간에 따른 실리콘 수지의 흡수성을 측정하였다. 또한 전자현미경을 통해 고흡수성 수지의 입자 형태와 실리콘 수지와와의 분포도를 관찰하였다.

II. 실험 협

1. 실험 재료

고흡수성 수지를 이용한 흡수성 실리콘 제조에 사용한 원료는 BLUESTAR SILICONES GERMANY GMBH사의 SILBIONE RTV 4404 A와 SILBIONE RTV 4404 B로 2액형의 액상 타입으로서 재활 의지 분야에 적용하기 위해 의지용 제품을 선택하였으며, 고흡수성 수지는 Figure 1의 (a), (b), (c)와 같이 TPY사의 무정형 형태의 입자 크기가 다른 아크릴계 TPY-900, GE-500F, GS-1000을 사용하였다. 또한 시편 제작용 금형에 사용한 이형체는 ShinEtsu사의 KF-96인 실리콘 이형체를 사용하였다.

(a)

(b)

(c)

Figure 1. Particle size of SAP observed by electron microscopy. (a) SAP-1, (b) SAP-2, (c) SAP-3.

2. 고흡수성 수지를 이용한 실리콘 시편 제조

2액형 타입의 의지용 액상 실리콘과 입자 크기가 다른 아크릴계 고흡수성 수지(SAP-1[TPY-900]<SAP-2[GE-500F]<SAP-3[GS-1000])를 Table 1과 같은 배합비로 고정시켰다. 제조 과정은 실리콘 A액과 B액을 종이컵에 50:50으로 계량하고 각각의 정해진 양의 고흡수성 수지를 첨가하여 5분간 믹싱 후 진공 탈포 과정을 통해 실리콘 이형체가 도포된 크기가

Table 1. Formulation for the Preparation of Silicone

Silicone	Silicone A	50	
	Silicone B	50	
Silicone + SAP-1	3 wt%	5 wt%	7 wt%
Silicone + SAP-2	3 wt%	5 wt%	7 wt%
Silicone + SAP-3	3 wt%	5 wt%	7 wt%

300x300x5 mm인 시트 금형에 주입하여 120~140 °C 오븐에서 10분 정도 경화시켜 제조하였다.

3. 측정 및 분석 방법

무정형 형태의 입자 사이즈가 다른 아크릴계 TPY-900, GE-500F, GS-1000의 입자 사이즈와 형태를 관찰하기 위해 FESEM(JSM6700F, JEOL, Tokyo, Japan) 장비를 이용하여 Figure 1에 나타내었다. 고흡수성 수지의 wt%를 고정시켜 놓고 고흡수성 수지의 입자 사이즈에 따른 실리콘 수지의 특성 변화를 다양한 실험을 통해 알아보았다. 먼저 시트 금형에서 탈형시킨 실리콘 시편에 대한 인장력과 신장율에 대한 특성을 알아보기 위하여 KS M 6782의 표준 시편인 아령 2호형으로 제작한 인장 시편 절단기를 이용하여 시편을 채취하였다. 시험 조건은 작동 변위가 10 mm, 인장속도는 500±50 mm/min로 시편이 끊어질 때까지의 최대 인장 강도와 신장율 값을 만능 재료시험기(Instron 5565)를 이용하여 측정하였다. 인열 특성은 KS M 6783의 표준 시편인 칼자국 없는 앵글형으로 제작한 인열 시편 절단기를 이용하여 시편을 채취한 후 인장 시험과 동일한 시험기와 시험 조건으로 시편이 끊어질 때까지의 최대 인열력과 시간을 측정하였다. 압축 강도 시험에 사용한 시편은 KS M ISO 844 규격의 표준 시편인 100x100x3 mm로 채취하였고, 실험 조건은 하중 속도를 20±2 mm/min로 하여 50 Kgf 가했을 때까지의 변화를 알아보았고, 경도 변화는 바늘이 원형 형태인 Shore F 타입의 ASKER(KOBUNSHI KEIKI Co. Ltd) 경도계를 사용하여 시편 중앙을 3번 측정한 값의 평균값을 계산하였다. 시간에 따른 실리콘 수지의 흡수성을 알아보기 위해 5x5 mm 크기로 시편을 채취하여 물이 담긴 비이커에 함침시켜 1, 3, 5, 30 min 마다 흡수력의 변화를 측정하였다. 또한 무정형 형태의 3가지 고흡수성 수지의 입자 형태와 액체 질소를 이용하여 동결시킨 후 금으로 코팅하여 제작한 실리콘 시편의 분산도를 FESEM(JSM6700F, JEOL, Tokyo, Japan) 장비를 이용하여 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 고흡수성 수지를 이용한 흡수성 실리콘의 인장 강도 및 신장율 변화

Figure 2는 고흡수성 수지를 이용한 흡수성 실리콘과 고흡

Figure 2. Change of tensile stress and strain by the kind and content of SAP.

수성 수지를 적용하지 않은 실리콘의 인장 강도 및 신장율에 대한 결과 그래프를 나타낸 것이다. Figure 2의 (a)에서 보면 고흡수성 수지를 3 wt% 첨가시 인장 강도와 신장율이 실리콘에 비해 낮아지는 것을 알 수 있으며, 입자 사이즈가 커질수록 더 낮아지는 것을 알 수 있다. Figure 2의 (b), (c)도 (a)의 결과와 비슷한 경향을 나타내고 있지만 SAP-1은 다른 두 가지 고흡수성 수지에 비해 변화폭이 크지 않은 것을 알 수 있다. 따라서 입자 사이즈가 가장 작은 SAP-1(3 wt%)이 실리콘 자체의 물성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단되며, 이러한 결과는 소수성인 실리콘과 친수성인 고흡수성 수지를 혼합시 두 재료가 화학적 반응을 일으키지 않고 물리적으로 결합된 상태이기 때문에 계면의 성질을 변화시킨 것이 아니라 고흡수성 수지가 실리콘에 분산되어 입자 사이즈가 가장 작은 SAP-1의 실리콘에 대한 분산도가 가장 좋았기 때문으로 생각된다. 또한 실리콘이나 탈크 같은 실리콘 충전제의 경우 기계적 물성을 향상시킬 수 있지만 고흡수성 수지는 소수성인 실리콘에 흡수성을 부여하기 위한 첨가제이기 때문에 실리콘보다 물성이 떨어지는 것으로 판단된다.

2. 고흡수성 수지를 이용한 흡수성 실리콘의 인열 특성 변화

Figure 3은 고흡수성 수지를 이용한 흡수성 실리콘과 고흡수성 수지를 적용하지 않은 실리콘의 인열 시험에 대한 결과 그래프를 나타낸 것이다. Figure 3의 (a), (b), (c)에서 보면 실리콘에 비해 SAP-1의 인열력은 증가하고 끊어지는 시간은 짧아지는 것을 알 수 있는데 이러한 결과는 SAP-1이 입자 사이즈가 가장 작고 실리콘에 대한 분산도가 좋기 때문에 흡수성을 부여하기 위한 첨가제의 역할 뿐만 아니라 기계적 물성을 향상시키는 충전제의 효과가 동시에 나타난 것으로 생각된다. SAP-2, 3은 실리콘에 비해 인열력과 끊어지는 시간이 감소하고 있는 것을 알 수 있는데, 입자 사이즈가 커지고 함량이 증가하면서 실리콘과의 분산도가 낮아지고 충전제의 효과가 나타나지 않았기 때문으로 판단된다. 따라서 고흡수성 수지의 입자 사이즈가 작고 함량이 적을수록 실리콘에 비해 인열력은 향상되고 끊어지는 시간은 짧아지는 것을 알 수 있다. 그러나 결과값의 범위가 크지 않은 것으로 미루어 볼 때 전반적으로 인장 특성에 비해 인열 특성은 고흡수성 수지의 유무에 관계없이 실리콘의 물성에 크게 영향을 받지 않는 것으로 판단된다.

3. 고흡수성 수지를 이용한 흡수성 실리콘의 압축 특성 변화

Figure 4는 고흡수성 수지를 이용한 흡수성 실리콘과 고흡수성 수지를 적용하지 않은 실리콘의 압축 시험에 대한 결과 그래프를 나타낸 것이다. Figure 4의 (a)에서 보면 고흡수성 수지 3 wt%를 적용했을 때 SAP-1이 실리콘과 거의 유사한

Figure 3. Change of tear strength by the kind and content of SAP.

압축 특성을 나타내고 있으며 SAP-3가 가장 작은 변위량을 나타냈다. 이러한 결과는 분산도가 가장 낮은 SAP-3가 실리콘이 경화되는 시간 동안 표면에 물리면서 표면 경도를 높이는 작용으로 생긴 결과로 생각된다. 5 wt%를 적용한 (b)의 그래프는 3가지 모두 실리콘과 비슷한 결과를 보이고 있는데 (a)보다 SAP의 함량이 증가되면서 실리콘의 표면 경도만을 증가시키

Figure 4. Change of compressive stress by the kind and content of SAP.

지 않고 전체적으로 분산되어 나온 결과로 판단된다. SAP 함량이 가장 많은 (c)는 비흡수성 실리콘 대비 과량 첨가로 인해 기계적 물성 저하와 입자 사이즈의 차이에 의해 변위량이 증가한 것으로 생각된다. 따라서 기계적 물성 실험인 인장, 인열

Figure 5. Change of hardness by the kind and content of SAP.

실험 결과와 마찬가지로 압축 특성도 SAP-1을 적용했을 때 다른 SAP-2, 3에 비해 실리콘과 가장 유사한 물성을 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

4. 고흡수성 수지를 이용한 흡수성 실리콘의 경도 변화

Figure 5는 고흡수성 수지를 이용한 흡수성 실리콘과 고흡수성 수지를 적용하지 않은 실리콘의 경도를 측정한 결과를 나타낸 것이다. SAP를 3 wt% 첨가한 경우 압축 특성과 마찬가지로 분산도가 가장 낮은 SAP-3가 실리콘이 경화되는 시간 동안 표면에 몰리면서 비흡수성 실리콘에 비해 표면 경도가 높아진 것을 알 수 있다. 5 wt%를 적용한 경우 SAP-1, 2, 3 모두 비흡수성 실리콘과 비슷한 결과를 보이고 있는데 3 wt% 보다 SAP의 함량이 증가되면서 실리콘의 표면 경도만을 증가시키지 않고 실리콘에 잘 분산되어 나온 결과로 판단된다. SAP 양이 가장 많이 적용된 7 wt%는 비흡수성 실리콘 대비 과량 첨가로 인해 기계적 물성 저하와 입자 사이즈의 차이에 의해 경도값이 줄어드는 경향을 나타냈다.

5. 고흡수성 수지를 이용한 흡수성 실리콘의 분산도 관찰

비흡수성 실리콘에 고흡수성 수지 3 wt%를 적용한 흡수성 실리콘의 구조 변화와 분산도를 전자현미경으로 관찰한 결과를 Figure 6에 나타내었다. 탄성체인 실리콘을 상온에선 관찰하기가 어렵기 때문에 각각의 시편을 동결시켜 절단한 후 금으로 표면을 코팅하여 단면을 관찰하였다. 같은 배율에서 (c)는 (a), (b)에 비해 분산도가 낮은 것으로 보이며 입자 크기도 (a), (b)에 비해 크게 보이는 것을 알 수 있다.

(a)

(b)

(c)

Figure 6. Change of distribution by the kind of SAP(3wt%).
(a) SAP-1, (b) SAP-2, (c) SAP-3.

6. 고흡수성 수지를 이용한 흡수성 실리콘의 시간에 따른 흡수성 변화

고흡수성 수지를 이용한 흡수성 실리콘과 고흡수성 수지를 적용하지 않은 실리콘의 흡수성을 측정하기 위해 4x4 mm 크기로 시편을 채취하여 물이 담긴 비이커에 침지시켜 1, 3, 5, 30 min 후의 무게 변화를 측정하여 Figure 7에 나타내었다. Figure 7의 (a), (b)에서 보면 SAP-1과 SAP-2는 입자 사이즈에

Figure 7. Change of water absorption by the kind and content of SAP.

따라 차이는 있지만 시간이 늘어나도 흡수량의 변화가 거의 없는 것을 알 수 있다. 하지만 입자 사이즈가 가장 큰 SAP-3는

다른 SAP-1, 2에 비해 현저하게 큰 변화량을 나타내고 있는 것은 물론 시간에 따라 계속적으로 흡수량이 증가하는 것을 알 수 있으며 (c)의 경우 고흡수성 수지의 함량이 증가되면서 불규칙적인 흡수성의 특성을 보이고 있다. 분산도가 낮은 (c)의 경우 SAP-1, 2의 시편은 실험적 오차가 나타났으며, 입자 사이즈가 큰 SAP-3의 시편은 시간에 따라 분산도에 관계 없이 흡수성이 증가하는 경향을 나타냈다. 고흡수성 수지는 입자 사이즈가 커지면 커질수록 더 많은 양의 수분을 흡수할 수 있는 능력이 있기 때문에 결과 그래프에서와 같이 입자 사이즈가 가장 큰 SAP-3가 흡수 특성이 높게 나타난 것으로 보인다. 따라서 실리콘 자체는 물을 흡수하는 기능이 전혀 없는데 반해 고흡수성 수지가 적용된 실리콘은 입자 사이즈가 크면 클수록 높은 흡수성을 나타내는 것을 알 수 있다.

IV. 결 론

무정형 형태인 고흡수성 수지의 입자 형태를 관찰하고 실리콘에 적용하여 제조한 흡수성 실리콘과 비흡수성 실리콘에 대한 기계적 특성, 흡수성, 분산도의 관찰을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 흡수성 실리콘의 기계적 물성은 인장, 인열, 압축, 경도 실험을 통해 고흡수성 수지 중에서 입자 사이즈가 작고 분산도가 좋은 SAP-1 3 wt%를 적용했을 경우 가장 효과가 좋았으나, 기계적 물성을 향상시키는데 사용되는 충전제가 아닌 흡수성을 부여하기 위한 첨가제이기 때문에 실리콘 자체의 물성은 저하되는 것을 알 수 있었다.

2) 비흡수성 실리콘에 고흡수성 수지 3 wt%를 적용한 흡수성 실리콘의 구조 변화와 분산도를 전자현미경으로 관찰한 결과 SAP-3는 SAP-1, 2에 비해 분산도가 낮았으며 입자 크기도 큰 것을 알 수 있었다.

3) 흡수성 실험을 통해 입자 사이즈가 가장 큰 SAP-3가 다른 SAP-1, 2에 비해 변화량이 크게 나타났으며 시간에 따라 계속적으로 흡수량이 증가하는 것을 알 수 있었다.

본 연구의 결과들을 종합해보면 실리콘 자체는 물을 흡수하는 기능이 전혀 없는데 반해 고흡수성 수지가 적용되면 기계적 물성은 저하되지만 흡수성은 입자 사이즈가 크면 클수록 높게 나타내는 것을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 보건복지가족부 보건의료연구개발사업(과제 번호: A101884)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 표합니다.

참 고 문 헌

1. R. S. Harland and R. K. Prudhomme, "Polyelectrolyte Gels", American Chemical Society, Washington DC (1992).
2. H. Yamasaki et. al., U.S. Pat., 4,497,930 (1985).
3. S. Obayashi et. al., U.S. Pat., 4,340,706 (1982).
4. P. K. Chatterjee, "Absorbency", Elsevier, New York (1985).
5. P. Lepoutre, S. H. Hui, and A. A. Robertson, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A10**, 691 (1976).
6. M. P. Godsay, V. N. Gupta, R. L. Lafond, and D. M. Macdonald, *J. Polym. Sci., Part C*, **38**, 529 (1971).
7. H. Omidian, S. A. Hashemi, F. Askari, and S. Nafisi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 241 (1994).
8. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", pp. 584~589, Cornell University Press, 1953.
9. A. Holst, *Die Angewandte Makromol. Chem.*, **76**, 177 (1979).
10. D. Castel, A. Ricard, and R. Audebert, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 11 (1990).
11. J. Pouchly, J. Biros, and S. Benes, *Makromol. Chem.*, **180**, 745 (1979).
12. C. A. J. Hoeve and S. R. Kakivaya, *J. Phys. Chem.*, **80**, 745 (1976).
13. C. A. J. Hoeve and A. S. Tata, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1660 (1978).
14. M. Aizawa and S. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3031 (1972).
15. H. B. Lee, M. S. John, and J. D. Andrade, *J. Coll. Interf. Sci.*, **51**, 205 (1975).
16. M. Aizawa and S. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2967 (1971).
17. T. Hatakeyama, H. Yoshida, and H. Hatakeyama, *Polymer*, **28**, 1282 (1987).
18. C. Rodehed and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3309 (1986).
19. T. Hori et. al., *Text. Res. J.*, **58**, 227 (1988).
20. G. S. Haldankar and H. G. Spencer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 3137 (1989).
21. T. Hatakeyama, K. Nakamura, and H. Hatakeyama, *Thermochim. Acta*, **123**, 153 (1988).