

## *t*-Butyl Alcohol/H<sub>2</sub>O 혼합 용매에서 아크릴아미드의 분산중합

이기창<sup>†</sup> · 이성은 · 송봉근\* · 이동주\*\*

경상대학교 공과대학 고분자공학과 & 생산기술연구소,

\*한국화학연구소 펄프·제지 연구실, \*\*인하대학교 공과대학 고분자공학과

(2000년 5월 12일 접수)

### Dispersion Polymerization of Acrylamide in the Media of *t*-Butyl Alcohol/H<sub>2</sub>O Mixtures

Ki-Chang Lee<sup>†</sup>, Seong-Eun Lee, Bong-keun Song\*, and Dong-Joo Lee\*\*

Department of Polymer Sci. and Eng., & RITT, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

\*Pulp and Paper Research Lab., Korea Institute of Chemical Technology,

P.O. BOX 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

\*\*Department of Polymer Sci. and Eng., Inha University, Incheon 402-751, Korea

<sup>†</sup>e-mail : kcllee@nongae.gsnu.ac.kr

(Received May 12, 2000)

**요약:** Hydroxypropyl cellulose와 ammonium persulfate를 각각 입자안정제와 개시제로 사용하여 *t*-butyl alcohol/H<sub>2</sub>O 혼합 분산매에서 아크릴아미드의 분산중합을 다양한 중합 조건하에서 수행하여 생성되는 poly(acrylamide)(PAM) 라텍스의 평균입자경, 라텍스 고분자의 점도평균분자량, 수용화 정도 등을 관찰하였다. 일반적으로 PAM 라텍스의 평균입자경은 개시제의 농도, 분산매 중 물의 농도, 중합 온도가 증가함에 따라, 또는 단량체의 농도, 입자안정제의 농도가 감소함에 따라 증가하였다. 라텍스상태로 얻어진 PAM 고분자의 점도평균분자량은 단량체의 농도, 입자안정제의 농도, 분산매 중 물의 농도가 증가함에 따라, 또는 개시제의 농도, 중합 온도가 감소함에 따라 증가하였다. 본 연구에서 얻어진 PAM 라텍스는 0.1~0.5  $\mu\text{m}$ 의 평균입자경과 470000~2080000의 점도평균분자량을 나타내었으며 이들은 물에서 순간적으로 수용화되었다.

**ABSTRACT:** Dispersion polymerization of acrylamide in the media of *t*-butyl alcohol/H<sub>2</sub>O mixtures at 30~50 °C in the presence of hydroxypropyl cellulose and ammonium persulfate as steric stabilizer and initiator, respectively, was carried out. It was studied the effects of concentrations of initiator and steric stabilizer, amount of monomer, polymerization temperature, *t*-butyl alcohol/H<sub>2</sub>O ratio, concentration of crosslinker, purification of monomer and nitrogen purge on the particle size of the resulting acrylamide latices and molecular weight of the latex-poly(acrylamide). In this study, poly(acrylamide) latices of 0.1~0.5  $\mu\text{m}$  with 470000~2080000 in  $\bar{M}_v$  were prepared and the resulting PAM latices were all dissolved in water instantly.

**Keywords:** acrylamide, dispersion polymerization, average particle diameter, viscosity-average molecular weight, water content in dispersion medium.

서 론

Acrylamide계 수용성 고분자 및 그 유도체들은 고분자 응집제, 섬유 및 제지공업의 가공제, 페인트의 증점제, 광산 및 석유 채굴용 유체 등 공업적으로 많은 주목을 받고 있다.<sup>1-6</sup> 일반적으로 이들은 고분자량이면서 수용화가 용이한 물성을 지녀야 하며 현재 이들의 일반적인 공업적 제조는 역유화중합법이 주로 사용되고 있다.<sup>7-13</sup> 역유화중합에 의한 poly(acrylamide) 라텍스는 오일상의 분산매속에 수용화된 poly(acrylamide) 용액미립자가 입자안정제에 의해 분산되어 있는 상태이며 특히, 중합 도중 겔이 생성하던가 또는 기타중합법에 의한 solid-powder 형태의 acrylamide 고분자는 수용화하는데 많은 어려움을 갖는다.

또한 극성 분산매하에서의 분산중합은 1982년 Almog에<sup>14</sup> 의해 1~6 μm 크기의 단분산 polystyrene 미립자를 1단계로 제조한 이래 약 10~20 μm 크기의 단분산 고분자 미립자를 제조할 목적으로 많은 연구와 관심이 모여지고 있다.<sup>14-23</sup> 현재까지 알려진 극성 분산매하에서의 분산중합은 대부분 styrene과 methyl methacrylate와 같은 친수성인 단량체에<sup>14-23</sup> 국한하고 있으며 친수성인 단량체에<sup>24</sup> 대한 경우는 거의 없는 실정이다. 특히, acrylamide의 분산중합은 물이나 저급 알콜과 같은 극성 혼합 분산매를 사용할 경우 역유화중합에 의해 제조된 PAM 라텍스보다 라텍스의 수용화가 좀 더 용이할 것으로 기대된다. 일반적으로 비극성 단량체의 분산중합은 중합 분산매의 조성, 단량체의 조성과 농도, 중합온도, 개시제 및 안정제의 농도, 가교제의 농도 등과 같은 중합 변수에 대하여 영향을 받는다고 알려져 있다.<sup>15-19,26</sup> 본 연구에서는 친수성 단량체인 acrylamide의 분산중합을 다양한 중합조건하에서 행하여 중합 변수들에 따라 생성되는 PAM 라텍스의 입자크기, 전환율, 점도, 평균분자량, 수용화 정도 등의 영향을 조사하였다.

실 험

시 약. 본 연구에서 사용한 acrylamide (AM, Junsei) 단량체와 ammonium persulfate (APS, Shinyo)개시제는 각각 chloroform과 methanol로

재결정하여 사용하였다. 입자안정제로는 분자량이 100000인 hydroxypropyl cellulose (HPC, Aldrich)를 정제함이 없이 사용하였고 중합 분산매로는 *t*-butyl alcohol (시약급, TBA, Shinyo)과 H<sub>2</sub>O (2차 증류수)를 혼합하여 사용하였다. 가교제인 methylene bisacrylamide (MBA, Aldrich)는 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

분산중합. 분산중합은 중합병에서 수행되었다. Table 1과 같이 모든 첨가제를 원통형의 유리 중합병 (2.7(D)×8.5(L) cm)에 부가하고 질소 기류하에 5분간 방치한 후, 플라스틱 나사형 뚜껑으로 봉하여 30~50 °C로 유지한 end over end-type의 tumbler 반응기에 48시간 동안 30 (cycles/min)으로 회전시켜 미립자를 제조하였다.

PAM 라텍스의 전환율 및 입자경 측정. 제조한 라텍스는 과량의 acetone으로 4~5회 세척하여 분산매에 남아 있는 미반응 단량체 및 안정제를 제거한 후, 진공 오븐 (40 °C)에서 하루동안 건조한후 중량법에 의해 전환율을 측정하였다.

$$\text{전환율 (\%)} = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \times 100$$

W<sub>1</sub> : Micro-tube의 무게

W<sub>2</sub> : Micro-tube의 무게 + 라텍스의 무게

W<sub>3</sub> : W<sub>2</sub>의 건조후 무게

라텍스 입자의 크기는 주사 전자현미경 (SEM, Jeol Jsm 4600)을 사용하여 15 KV에서 관찰하였다. SEM 시료는 위의 합성한 라텍스 한 방울을 2~3 mL acetone 용제에 희석하여 이 중 한 방울을 aluminum stud 위에 위치한 cover glass위에 떨어 뜨려 충분히 건조한 후 금분으로 sputter-coating하여 사용하였다. 라텍스의 입자경 및 입자분포도를 측정함에 있어서 각시료에 대해 약 100개의 입자를 세어 다음과 같은 식에 의해  $\bar{D}_n$ ,  $\bar{D}_w$  및 다분산지수 (PDI)를 계산하였다.<sup>20</sup>

$$\bar{D}_n = \frac{\sum_{i=0}^N D_i}{N}$$

$$\overline{D}_w = \frac{\sum_{i=0}^N D_i^4}{\sum_{i=0}^N D_i^3}$$

$$\text{Polydispersity Index (PDI)} = \frac{\overline{D}_w}{\overline{D}_n}$$

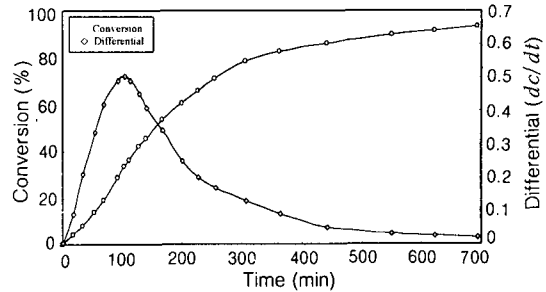
**PAM 라텍스 고분자의 분자량측정.** Poly(acrylamide) 분자량 측정은 점도법에 의해 수행하였다. 점도법은 Ubbelohde 점도계를 사용하여 0.5 N NaCl 수용액을 용매로 하여 25 °C에서 측정하였으며 분자량 계산을 위하여 이용한 Mark-Houwink식의 상수 *k* 및 지수 *a*는 아래값을 적용하였다.<sup>24</sup>

$$[\eta] = 7.19 \times 10^{-5} (\overline{M}_v)^{0.77}$$

### 결과 및 고찰

**중합시간에 따른 중합속도.** Figure 1은 Table 1의 분산중합 조건하에서 30 mL 용량의 dilatometer를 이용하여 측정된 중합시간-전환율과 중합시간-중합속도 곡선을 보여준다. 중합시간-중합속도 곡선을 살펴볼 때 유화중합에서 관찰되는 중합 제 2단계에서의 일정한 중합속도 구간이 존재하지 않는다. 일반적으로, 유화중합에서의 중합속도는 미셀, 단량체 방울의 존재여부, 그리고 입자수의 변화 등에 따라 입자생성, 입자성장, 입자성장 완료 등 3단계로 구분되며,<sup>25</sup> 중합 제 1단계인 입자생성 기간은 중합시간과 더불어 중합속도가 증가하며 중합 제 2단계인 입자성장 기간에서는 단량체에 의해 포화된 입자내에 일정한 수의 자유라디칼에 의한 중합이 진행하여 일정한 중합속도를 나타낸다. 또한 이 구간이 3구간중 가장 긴 중합시간을 나타낸다. 마지막 단계인 입자성장 완료 구간에서는 단량체 방울이 더이상 존재하지 않으며 단지 라텍스 입자내에 존재하고 있는 단량체의 중합으로 시간이 지나감에 따라 입자내 점도가 상승하며 경우에 따라서는 겔효과에 의한 반응온도의 상승을 가져온다. 궁극적으로 입자내 단량체 농도의 감소로 중합속도가 감소하며 단량체가 소멸될 때까지 중합이 진행된다.

반면에 분산중합은 중합기구상으로 비균일계중합



**Figure 1.** Conversion and polymerization rate change as a function of time in AM polymerization using the recipe described in Table 1.

**Table 1. Standard Recipe Used in Dispersion Polymerization of Acrylamide<sup>a</sup>**

ingredients	wt%	amount (g)
AM	4 <sup>b</sup>	0.8
HPC	2 <sup>b</sup>	0.4
APS	1 <sup>c</sup>	0.008
TBA/H <sub>2</sub> O	47/47 <sup>b</sup>	9.4/9.4

<sup>a</sup> Polymerization conditions : 40 °C (polymerization temp.), 30 rpm (revolution speed).

<sup>b</sup> Based on total mass. <sup>c</sup> Based on AM.

에 속하지만 중합기구 및 중합속도 면에서 유화중합과 상이하다. 즉, 분산중합은 중합전에 모든 첨가제들이 균일상을 구성하지만 개시제 분해에 의한 단량체들과의 중합이 시작되면 짧은 시간내에 비균일상의 라텍스를 형성한다.<sup>26</sup> 즉, 분산매 하에서 용액중합이 진행되어, 올리고머 라디칼들이 생성하며 이들은 입자안정제의 도움을 받아 입자생성을 이루며 입자가 생성한 후 분산매의 solvency, 단량체 및 개시제의 분배계수, 중합공정 등 많은 변수에 따라 입자내에서의 중합과 분산매에서의 중합이 경쟁적으로 일어나게 된다. 일반적으로 분산중합은 중합이 진행함에 따라 단량체 농도가 감소하며 단량체 농도의 감소는 생성하는 고분자의 중합 분산매에 대한 solvency를 변화시킨다. 또한 개시제의 분배계수를 변화시켜 중합시간에 따르는 중합속도는 중합장소의 분배에 따라 총체적으로 변화하며 유화중합과 같이 중합구간 중 일정한 중합속도를 나타내는 구간이 존재하지 않는다. 일반적으로 분산중합은 입자생성과 성장과정을 거치면서 중합속도가 증가하다가 단량체의 감소로 인하여 중합속도가 감소한다.<sup>27</sup>

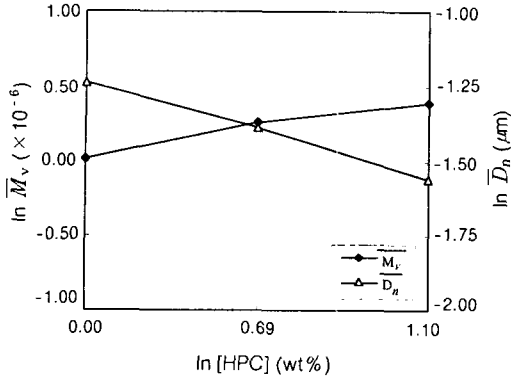


Figure 2.  $\bar{M}_v$  and particle size change as a function of HPC concentration.

HPC 입자안정제 농도의 영향. Figure 2는 Table 1에서 나타낸 중합 recipe와 중합 조건하에서 HPC 입자 안정제 농도 (1.0~3.0%) 변화에 따라 제조한 PAM 라텍스의 점도평균분자량과 평균입자경을 나타낸다. 제조한 PAM 라텍스는 모두 콜로이드적으로 안정하였으며 거의 100%의 전환율을 나타내었다. Figure 2에서 입자안정제 농도가 증가함에 따라 PAM 라텍스의 평균입자경은 감소하였으며 (0.29 → 0.21 μm) 점도평균분자량은 증가하였다 (1010000 → 1480000). 또한 라텍스의 수평균입자경과 점도평균분자량은 각각  $[HPC]^{-0.16}$ 과  $[HPC]^{0.19}$ 에 비례하였다. HPC 입자안정제의 농도가 증가할수록 안정화할 수 있는 라텍스입자 표면적과 안정화효율이 증가하며 입자핵 생성기간이 짧아지고, 생성된 입자들의 회합 가능성이 감소함으로써 입자경은 감소한다. 또한, HPC의 농도가 증가함에 따라 PAM 라텍스의 분자량이 증가하는 이유는 PAM 라텍스 입자수 및 입자 표면적의 증가와 더불어 입자내의 단량체농도의 증가와 입자내에서 중합 확률의 증가로 설명할 수 있다.

APS 개시제 농도의 영향. Figure 3은 Table 1에서 나타낸 중합 recipe와 4가지 다른 APS 개시제농도 (0.6~2.0%) 하에서 제조한 PAM 라텍스의 점도평균분자량과 평균입자경을 나타낸다. 제조된 PAM 라텍스는 모두 안정한 상태이었으며 거의 100%의 전환율을 나타내었다. Figure 3에서 개시제 농도가 증가함에 따라 PAM 라텍스의 평균입자경은 증가하였으며 (0.18 → 0.29 μm) 점도평균분자량은 감소하였

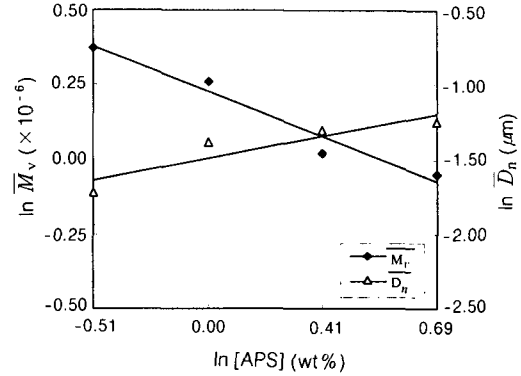


Figure 3.  $\bar{M}_v$  and particle size change as a function of APS concentration.

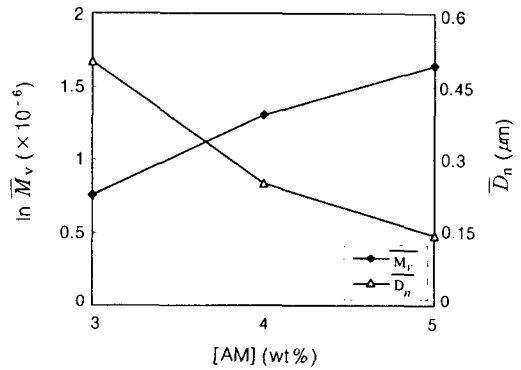
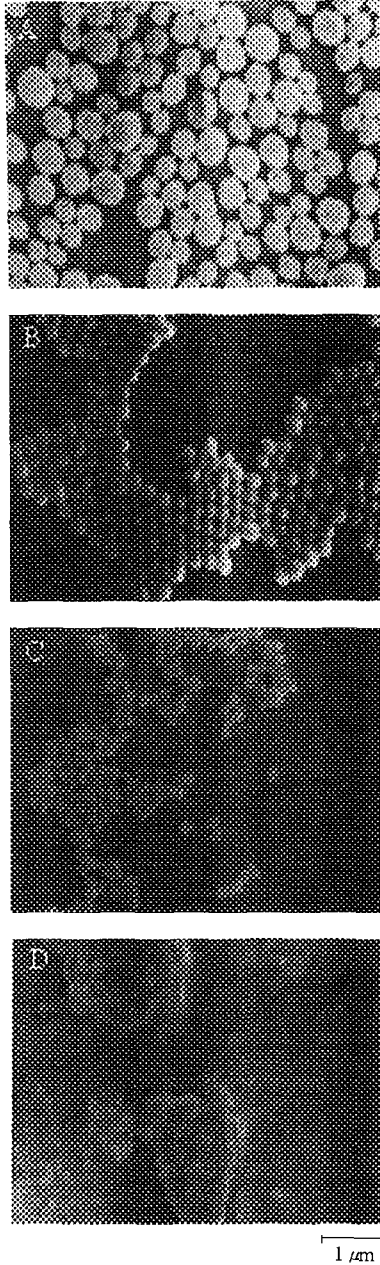


Figure 4.  $\bar{M}_v$  and particle size change as a function of AM concentration.

다 (1450000 → 950000). 또한 라텍스의 수평균입자경과 점도평균분자량은 각각  $[APS]^{0.15}$ 과  $[APS]^{-0.15}$ 에 비례하였다. 개시제농도의 증가는 단위부피당 보다 많은 수의 자유라디칼이 생성되며 중합이 개시되면 짧은 시간내에 성장 올리고머 들간의 정지반응이 일어나게 된다. 즉, 입자생성에 필요한 임계 길이 이상으로 성장하는 고분자수를 감소시키며 (즉, 높은 분자량을 갖는 고분자수를 감소시킨다) 중합초기에 생성하는 입자수의 감소를 가져온다. 또한 중합초기에 생성한 입자수의 감소는 궁극적으로 이들이 입자 성장을 마쳤을 때 평균입자경의 증가와 분자량의 감소를 가져온다.

AM 단량체 농도의 영향. Figure 4와 5는 각각 Table 1에서 나타낸 중합조건과 4가지 다른 AM 단량체농도 (3~6%) 하에서 제조한 PAM 라텍스의

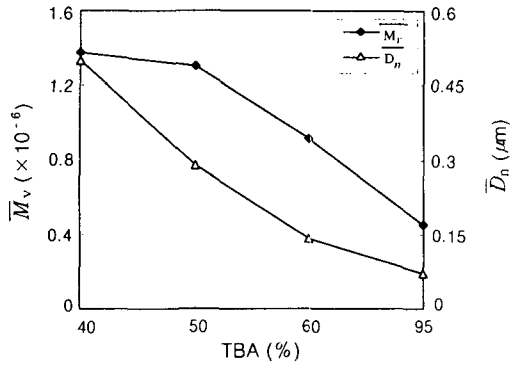


**Figure 5.** SEM photographs of PAM particle prepared with 4 different AM concentrations: (a) 3 wt% AM, (b) 4 wt% AM, (c) 5 wt% AM, and (d) 6 wt% AM.

점도평균분자량과 평균입자경 곡선 그리고 라텍스 입자들의 SEM 사진이다. 3~5%의 AM 단량체 농도

범위에서는 안정한 PAM 라텍스가 생성되었으며 6% 이상에서는 coagulum이 형성되는 불안정한 라텍스가 생성되었다. Figure 4에서 AM의 농도가 증가함에 따라 평균입자경은 감소하였으며 (0.5→0.14 μm) 점도평균분자량은 증가하였다 (750000→1640000). 일반적으로 극성분산매 하에서 styrene이나 methyl methacrylate와 같은 비극성 단량체의 분산중합의 경우 중합초기의 중합분산매의 용해도지수 ( $\delta$ )와 생성 라텍스의 평균입자경은 반비례 관계를 나타낸다. 즉, 비극성 단량체 농도가 증가함에 따라 중합분산매의  $\delta$ 와 입자안정제의 흡착효율이 감소하여 생성 라텍스의 입자경 및 입자경분포가 증가한다고 알려져 있다.<sup>19,22,26</sup> 그러나, 본 연구에서 관찰한 것은 이와는 반대 현상으로 AM 단량체 농도가 증가함에 따라 생성라텍스의 평균입자경과 입자경분포가 감소하였다. 즉, 라텍스 입자경과 중합분산매의  $\delta$ 간에 정비례 관계를 나타내었다. 중합분산매인 TBA-H<sub>2</sub>O (50 : 50 wt%) 혼합물과 AM의  $\delta$ 는 각각 17.4와<sup>28</sup> 9.5~14.5이다.<sup>29</sup> AM 단량체 농도가 증가함에 따라 중합분산매의  $\delta$ 는 감소하며 동시에 입자안정제인 HPC 또는 PAM graft의 중합분산매에 대한 용해도가 점차 감소한다. 이와 같은 현상은 생성하는 입자안정제의 흡착속도 및 효율을 향상시켜 입자 안정에 기여할 것으로 생각하며 짧은 시간에 1차 핵생성을 마치고 이어서 2차 핵생성과 입자들의 회합이 없는 입자성장을 진행하여 단분산의 submicron크기의 작은 입자들을 생성하는 것으로 생각한다. 따라서 AM 단량체 농도가 증가함에 따라 좀 더 많은 입자수의 작은 입자경을 갖는 단분산의 PAM 라텍스가 생성되며 입자표면적의 증가로 인하여 입자내에서의 중합 및 입자내에 단량체 농도의 증가로 분자량이 증가한다.

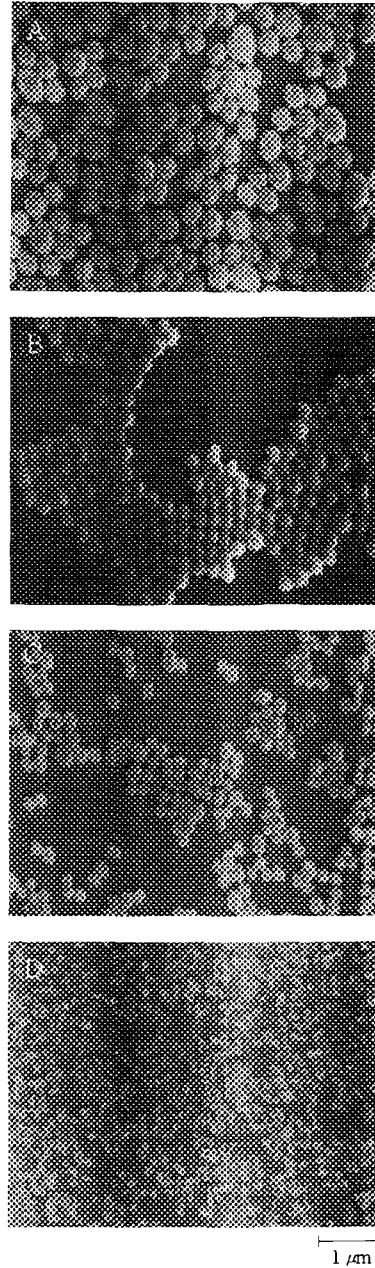
중합분산매 (TBA/H<sub>2</sub>O) 조성에 따른 영향. Figure 6과 7은 각각 Table 1에서 나타낸 중합조건과 4가지 다른 중합분산매 (TBA : H<sub>2</sub>O=40 : 60~95 : 5 wt%) 조건하에서 제조한 PAM 라텍스의 점도평균분자량과 평균입자경 곡선 그리고 이들 라텍스들의 SEM 사진이다. 제조된 PAM 라텍스는 모두 안정한 상태이었으며 거의 100%의 전환율을 나타내었다. Figure 6에서 중합분산매중 TBA의 농도가 증가함에 따라 PAM 라텍스의 평균입자경은 감소하였으며 (0.49→0.07 μm) 점도평균분자량도 함께 감소하였다



**Figure 6.**  $\bar{M}_v$  and particle size change as a function of TBA concentration in polymerization medium.

(1370000→450000). TBA와 H<sub>2</sub>O는 각각 PAM에 대해 빈용매와 양용매이다. 40 wt% 이상의 TBA 농도에서는 생성되는 PAM이 석출되기 시작하며 본 연구에서 사용한 중합분산매의 전 조성 범위 (TBA: H<sub>2</sub>O=40:60~95:5 wt%)에서 분산중합에 의한 PAM 라텍스가 생성되었다. 중합분산매중 TBA 농도가 증가함에 따라 생성하는 PAM의 용해도가 감소함과 동시에 입자안정제의 흡착효율이 증가되어 좀 더 빠른 시간내에 많은 수의 초기입자가 생성되어 궁극적으로 입자경의 감소를 가져올 것으로 예상된다. 일반적으로 극성 분산매하에서의 비극성 단량체들의 분산중합에서 생성된 라텍스의 평균입자경과 분자량 간에는 반비례 관계가 성립한다고 알려져 있다.<sup>26</sup> 그러나 본 연구에서는 정반대의 결과가 관찰되었다. 즉 중합분산매 중 TBA 농도가 증가할수록 PAM 라텍스 입자경의 감소와 더불어 분자량의 감소가 일어났다. TBA 농도가 증가함에 따라 PAM 라텍스 입자의 수평윤도가 감소하며 동시에 입자내에 존재하는 용제통로들의 부피가 감소하게 된다. 이와 같은 현상은 분산매로부터 공급되는 AM 단량체의 농도를 감소시켜 결과적으로 분자량의 감소를 가져올 것으로 사료된다.

**중합 온도의 영향.** Figure 8은 Table 1에서 나타낸 중합 recipe와 3가지 다른 중합 온도 (30~50 °C)에서 제조한 PAM 라텍스의 점도평균분자량과 평균 입자경을 나타낸다. 제조된 PAM 라텍스는 모두 안정한 상태이었으며 거의 100%의 전환율을 나타내었다. Figure 8에서 중합 온도가 증가함에 따라 PAM 라텍



**Figure 7.** SEM photographs of PAM particle prepared with 4 different TBA concentrations: (a) 40 wt% TBA, (b) 50 wt% TBA, (c) 60 wt% TBA, and (d) 95 wt% TBA.

스의 평균입자경은 증가하였으 (0.14→0.50  $\mu m$ ) 점도평균분자량은 감소하였다 (2080000→510000). 중

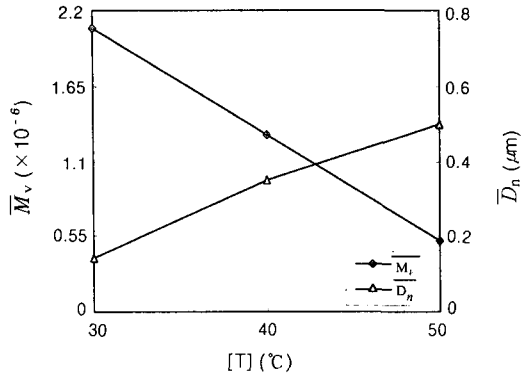


Figure 8.  $\bar{M}_n$  and particle size change as a function of polymerization temperature.

Table 2. Effect of Methylene Bisacrylamide (MBA)<sup>a</sup>

samples	[MBA] <sup>b</sup> (wt%)	$\bar{D}_n$ ( $\mu\text{m}$ )	PDI	conversion (%)	$[\eta]$ ( $\bar{M}_v \times 10^{-6}$ )
A	0	0.25	1.187	98.3	3.67(1.30)
B	0.3	0.29	1.183	98.5	3.93(1.42)
C	0.8	0.21	1.190	98.4	4.03(1.47)
D	1.2	gelation	-	-	-

<sup>a</sup> Polymerization conditions. [AM]: 4 wt% based on total mass [HPC]: 2 wt% based on total mass [APS]: 1 wt% based on AM, tumbler, 40 °C, 30 rpm. <sup>b</sup> Based on AM.

합 온도의 증가에 따른 PAM 라텍스의 평균입자경의 증가와 점도평균분자량의 감소는 윗절에서 언급한 개시제 농도의 증가효과와 유사하게 설명될 수 있다.

MBA 가교제 농도의 영향. Table 2와 Figure 9는 각각 Table 1에서 나타낸 중합조건과 3가지 다른 MBA 가교제 농도 (0.3~1.2%)에서 제조한 PAM 라텍스의 점도평균분자량과 평균입자경에 대한 데이터와 이들 라텍스의 SEM사진이다. 0~0.8%의 MBA 가교제 농도 범위에서는 안정한 상태의 PAM 라텍스가 생성되었으며 1.2% 이상에서는 coagulum이 많은 불안정한 라텍스가 제조되었다. Figure 9에서 보는 바와 같이 본 연구에서 사용한 MBA 가교제 농도범위 (0.3~1.2 wt%, 단량체량의 기준)는 극소량이므로 평균입자경의 큰 변화는 관찰할 수 없었으며<sup>15</sup> 점도평균분자량은 MBA의 다관능성에 기인하여 약간 증가함을 보였다 (1300000→1470000).

AM 단량체 정제 및 질소 치환 유무의 영향. 본 연

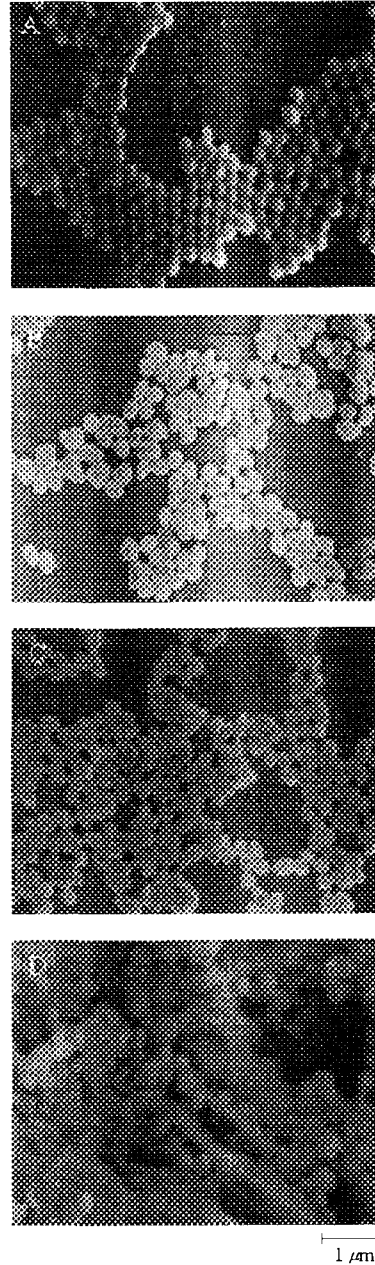


Figure 9. SEM photographs of PAM particle prepared with 4 different MBA concentrations: (a) 0 wt% MBA, (b) 0.3 wt% MBA, (c) 0.8 wt% MBA, and (d) 1.2 wt% MBA.

구에서는 입자핵 생성기간 및 분산중합 전과정에 걸쳐 영향을 미칠 수 있는 인자로서 단량체의 정제유무

**Table 3. Effect of N<sub>2</sub> Purge and AM Purification<sup>a</sup>**

samples	polymerization process	$\overline{D}_n$ ( $\mu\text{m}$ )	PDI	conversion (%)	$[\eta]$
A	with N <sub>2</sub> purge & AM purification	0.25	1.187	98.3	3.67 (1.30)
B	without N <sub>2</sub> purge with AM purification	0.26	1.099	98.1	3.12 (1.05)
C	without AM purification with N <sub>2</sub> purge	0.26	1.061	97.9	2.18 (0.66)

<sup>a</sup> Polymerization conditions [AM]: 4 wt% based on total mass [HPC]: 2 wt% based on total mass, [APS]: 1 wt% based on AM, tumbler, 40 °C, 30 rpm.

와 중합계 내에 존재 가능한 산소의 영향을 조사하기 위하여 Table 3과 같은 중합 조건에서 중합을 행하였다. 단량체내에 존재하는 중합금지제와 공기 중의 산소는 중합초기 뿐만 아니라 중합 전과정에 걸쳐 생성되는 자유라디칼을 소멸시키거나 중합을 지연시킨다.<sup>20,21</sup> Table 3에서 보듯이 라텍스 평균입자경에는 큰 차이를 보이지 않았지만 점도평균분자량에서는 차이를 보였다. 즉, 단량체 정제와 질소치환을 하지 않은 경우에는 분자량의 감소를 나타내었다.

**결 론**

TBA/H<sub>2</sub>O 분산매에서 APS와 HPC를 각각 개시제와 안정제로 하여 acrylamide의 분산중합을 행하여 여러 가지 중합인자, 즉 단량체의 농도, 개시제의 농도, 안정제의 농도, 중합분산매의 조성, 중합 온도, 가교제 농도, 단량체의 정제 및 질소 치환 유무 등에 따른 PAM 라텍스의 입자크기, 점도평균분자량, 수용화 정도 등을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) AM 단량체 농도, HPC 입자안정제 농도, 가교제의 농도, 교반 속도가 증가할수록, 그리고 APS 개시제 농도, 중합 온도, 중합분산매 중 TBA 농도가 감소할수록 PAM 라텍스의 점도평균분자량은 증가하였다.
- 2) APS 개시제 농도, 중합 온도가 증가할수록, 그리고 AM 단량체 농도, HPC 입자안정제 농도, 중합분산매 중 TBA 농도가 감소할수록 PAM 라텍스의 평균입자경은 증가하였다.

3) 라텍스의 수평균입자경과 점도평균분자량은 각각 [APS]<sup>0.15</sup>과 [APS]<sup>-0.15</sup>, [HPC]<sup>-0.15</sup>과 [HPC]<sup>0.19</sup>에 비례하였다.

4) 단량체 정제와 질소 치환은 고분자량의 PAM 라텍스를 제조함에 있어서 중요한 인자임을 확인하였다.

5) 본 연구에서 얻어진 PAM 라텍스는 0.1~0.5  $\mu\text{m}$  범위의 수평균입자경과 470000~2080000 범위의 점도평균분자량을 나타내었으며 수중에 분산하였을 때 순간적으로 용해하여 투명한 수용액을 형성하였다.

감사의 글: 본 연구는 부분적으로 1999년도 경상대학교 허영중 연구재단의 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

**참 고 문 헌**

1. H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kotz, B. Philipp, Ch. Seidel, and D. Stscherbina, "Polyelectrolytes", p. 272, Hanser, New York, 1994.
2. B. Boussouira and A. Ricard, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A24**(2), 137 (1987).
3. A. Matsumoto, S. Wakabayashi, and M. Oiwa, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A26**(11), 1475 (1989).
4. J. Corpart, J. Selb, and F. Candau, *Polymer*, **34**(8), 3873 (1993).
5. M. Stephen, D. Keiji, and R. Joseph, European Patent 0669438A1 (1995).
6. J. Shin, S. Han, C. Sohn, S. Ow, and S. Mah, *Tappi Journal*, **80**(11), 179 (1997).
7. J. W. Vanderhoff and R. M. Wiley, U. S. Patent 3,284,393 (1966).
8. J. M. Schmitt, U. S. Patent 4,022,731 (1977).
9. M. V. Dimonie, C. M. Boghina, N. N. Marinescu, M. M. Marinescu, C. I. Cincu, and C. G. Oprea, *Eur. Polym. J.*, **18**, 639 (1982).
10. D. Hunkeler, A. E. Hamielec, and W. Baade, *Polymer*, **30**, 127 (1989).
11. F. Candau, Z. Zekhnini, F. Heatley, and E. Franta, *Colloid & Polymer Sci.*, **264**, 676 (1986).
12. M. Dimonie, N. Marinescu, and D. S. Vasilescu, *J. M. S. Pure Appl. Chem.*, **A29**(3), 277 (1992).



13. P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", p. 724, John Wiley and Sons, New York, 1997.
14. Y. Almog, S. Reich, and M. Levy, *Br. Polym. J.*, **14**, 1331 (1982).
15. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2995 (1986).
16. A. J. Paine, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 2485 (1990).
17. S. Shen, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 1393 (1993).
18. R. Hu, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1411 (1995).
19. A. Tuncel, R. Kahraman, and E. Piskin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 303 (1993).
20. J. M. Saenz and J. M. Asua, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 1511 (1995).
21. J. M. Saenz and J. M. Asua, *Macromolecules*, **31**, 5215 (1998).
22. C. K. Ober and K. P. Lok, *Macromolecules*, **20**, 268 (1987).
23. M. A. Awan, V. L. Dimonie, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **34**, 2633 (1996).
24. B. Ray and B. M. Mandal, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **37**, 493 (1999).
25. G. Odian, "Principles of Polymerization", p. 335, John Wiley and Sons, New York, 1991.
26. M. D. Croucher and M. A. Winnik, in "An Introduction to Polymer Colloids", F. Candau and R. H. Ottewill, Eds., p. 35, Kluwer Academic Publishers, Netherland, 1990.
27. Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Physics*, **26**, 1187 (1988).
28. B. Ray and B. M. Mandal, *Langmuir*, **13**(8), 2191 (1997).
29. A. F. M. Barton, "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters", p. 288, CRC Press, Florida, 1983.