

工學碩士學位論文

수계 분산중합을 이용한 양이온성 아크릴 아마이드계
고분자 전해질의 합성과 그의 응용

Synthesis of Acrylamide-Based Cationic Copolymer by
Using the Dispersion Polymerization in Aqueous Solution of
Ammonium Sulfate and Its Application



釜慶大學校 大學院

高分子工學科

朴 炳 柱

工學碩士學位論文

수계 분산중합을 이용한 양이온성 아크릴 아마이드계
고분자 전해질의 합성과 그의 응용

Synthesis of Acrylamide-Based Cationic Copolymer by
Using the Dispersion Polymerization in Aqueous Solution of
Ammonium Sulfate and Its Application

지도교수 : 이 봉

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함

2002 年 2 月

釜慶大學校 大學院

高分子工學科

朴 炳 柱

박병주의 공학석사 학위논문을 인준함

2002 년 2 월

주	심	공학박사	박	성	수	
위	원	공학박사	민	성	기	
위	원	공학박사	박	찬	영	

목 차

ABSTRACT

1. 서 론	1
1. 1. 연구 목적	1
1. 2. 양이온성 고분자 전해질	3
1. 2. 1 양이온성 고분자 전해질의 특성	3
1. 2. 2. 양이온성 고분자 전해질의 합성	4
1. 3. 아크릴아마이드계 양이온성 공중합체	11
1. 3. 1. 아크릴아마이드계 양이온성 공중합체의 합성	11
1. 4 가지형 고분자의 특성 분석	21
1. 4. 1. 분자량 분포 및 고유점도	21
1. 4. 2. Mark-Houwink-Sakurada 식의 이용	22
2. 실 험	30
2. 1. 공시 재료	30
2. 1. 1. 단량체 AODBMAC의 합성	31
2. 1. 2. 분산 안정제 PAOTMAC의 합성	32
2. 1. 3. macroazoinimer의 합성	34
2. 2. 양이온성 아크릴아마이드의 분산중합	35

2. 2. 1. 표준 실험	35
2. 2. 2. 온도의 변화 실험	36
2. 2. 3 구조 변환 실험	36
2. 3. 특성 분석	37
2. 3. 1. 점도 측정	37
2. 3. 2. 광학 현미경 분석	37
2. 3. 3. 전하 밀도 측정	38
2. 3. 4. GPC 분석	39
2. 3. 5. 가교도 측정	40
2. 3. 6. 보류도 및 탈수 속도 측정에 의한 응집특성 분석	40
3. 실험 결과	42
3. 1. 마이크로파티클 시스템	43
3. 2 온도에 따른 중합 비교	44
3. 3. 구조 변환제에 의한 구조 변환 특성	48
3. 3. 1. Allyl Thiourea에 의한 구조 변환	48
3. 3. 2. MPSA/AOTMAC의 착물에 의한 구조 변환	55
3. 3. 3. MAGME에 의한 구조 변환	62
4. 결론	81

5. 참고 문헌	83
----------------	----

감사의 글	87
-------------	----

LIST OF TABLE

Table 1. Retention and drainage analyzer condition	41
Table 2. Effect of various reaction temperature on dispersion polymerization of acrylamide-based cationic copolymer	45
Table 3. The result of dispersion polymerization of acrylamide-based cationic copolymer with several concentration of allyl thiourea	51
Table 4. The result of dispersion polymerization of acrylamide-based cationic copolymer with several concentration of MPSA/AOTMAC	58
Table 5. The result of dispersion polymerization of acrylamide-based cationic copolymer with several concentration of MAGME	65
Table 6. The result of dispersion polymerization of acrylamide-based cationic copolymer with several concentration of Macroazoinimer(PEG, M.W.: 300)	73
Table 7. The result of dispersion polymerization of acrylamide-based cationic copolymer with several concentration of Macroazoinimer(PEG, M.W.: 400)	74

LIST OF FIGURE

Fig. 1.	Illustration for the effect of a salt on the thickness of ionic atmosphere.	4
Fig. 2.	Probable roles of dispersant in modifying particle formation processes.	8
Fig. 3.	Division of particle forming polymerization.	10
Fig. 4.	Cationic monomer modeling.	11
Fig. 5.	Schematic description of branch formation by copolymerization of polymerizable chain transfer agent.	16
Fig. 6.	Illustration of the difference in pervaded volume between a linear chain and a branched chain with the same total chain length.	22
Fig. 7.	Mark-Houwink-Sakurada relation for a given polymer solution.	23
Fig. 8.	Plot of $\log[\eta]$ versus $\log \overline{M}_n$ or $\log \overline{M}_w$ in a given polymer.	24
Fig. 9.	Effect of branching in the molecular weight dependence of intrinsic viscosity.	25
Fig. 10.	Schematic description of microparticle system.	28
Fig. 11.	Schematic description of flocculation properties for linear versus branched polyelectrolyte.	29
Fig. 12.	Photograph of RDA.	42
Fig. 13.	Photography of optical microscope for macroparticle	

system ($\times 150$).	43
Fig. 14. Effect of reaction temperature on the molecular weight and molecular weight distribution.	46
Fig. 15. Morphology of cationic acrylamide copolymer synthesized by dispersion polymerization at various reaction temperatures: 30~55°C ($\times 600$).	47
Fig. 16. Mark-Houwink-Sakurada plot of the branched polyacrylamide with 0.1mole%, 0.3mole% of allyl thiourea.	52
Fig. 17. Effect of allyl thiourea conc. on the molecular weight and molecular weight distribution.	52
Fig. 18. Effect of allyl thiourea conc. on the viscosity.	53
Fig. 19. Effect of allyl thiourea conc. on the flocculation properties.	53
Fig. 20. Effect of allyl thiourea conc. on the drainage properties.	54
Fig. 21. Mark-Houwink-Sakurada plot of the branched polyacrylamide with 0.1mol%, 0.3mole% of MPSA/AOTMAC aqueous solution.	59
Fig. 22. Effect of MPSA/AOTMAC conc. on the molecular weight and molecular weight distribution.	59
Fig. 23. Effect of MPSA/AOTMAC conc. on the viscosity.	60
Fig. 24. Effect of MPSA/AOTMAC conc. on the flocculation properties.	60
Fig. 25. Effect of MPSA/AOTMAC conc. on the drainage	

properties.	61
Fig. 26. Mark-Houwink-Sakurada plot of the branched polyacrylamide with 0.01mol%, 0.04mole% of MAGME.	66
Fig. 27. Effect of MAGME conc. on the molecular weight and molecular weight distribution.	66
Fig. 28. Effect of MAGME conc. on the viscosity.	67
Fig. 29. Effect of MAGME conc. on cross linking degree: measured turbidity of 2wt% polymer solution.	67
Fig. 30. Effect of MAGME conc. on the flocculation properties.	68
Fig. 31. Effect of MAGME conc. on the drainage properties.	68
Fig. 32. Mark-Houwink-Sakurada plot of the branched polyacrylamide with 0.583×10^{-4} mole%, 5.83×10^{-4} mole% of MAI-300.	75
Fig. 33. Mark-Houwink-Sakurada plot of the branched polyacrylamide with 0.491×10^{-4} mole%, 4.91×10^{-4} mole% of MAI-400.	75
Fig. 34. Effect of MAI-300 conc. on the viscosity.	76
Fig. 35. Effect of MAI-400 conc. on the viscosity.	76
Fig. 36. Effect of MAI-300 conc. on cross linking degree: measured turbidity of 2wt% polymer solution.	77
Fig. 37. Effect of MAI-400 conc. on cross linking degree: measured turbidity of 2wt% polymer solution.	77

Fig. 38. Effect of MAI-300 conc. on the molecular weight and molecular weight distribution.	78
Fig. 39. Effect of MAI-400 conc. on the molecular weight and molecular weight distribution.	78
Fig. 40. Effect of MAI-300 conc. on the flocculation properties.	79
Fig. 41. Effect of MAI-400 conc. on the flocculation properties.	79
Fig. 42. Effect of MAI-300 conc. on the drainage properties.	80
Fig. 43. Effect of MAI-400 conc. on the drainage properties.	80

Synthesis of Acrylamide-Based Cationic Copolymer by Using the Dispersion Polymerization in Aqueous Solution of Ammonium Sulfate and Its Application

Byung-Ju Park

Department of Polymer Engineering, Graduate School.

Pukyong National University

Abstract

Acrylamide-based polymer and copolymer has been used as flocculation in the industries such as ore processing, papermaking, waste water treatment, etc. The reason why acrylamide was employed as a monomer or comonomer that is reasonable cost, easiness of polymerization, and the high quality of products, etc. Dispersion polymerization was employed to synthesize of acrylamide with acryloyloxyethyl dimethylbenzylammonium chloride(AODMBAC), has been successfully carried out in aqueous ammonium sulfate media using poly (acryloyloxyethyl trimethylammonium chloride)(PAOTMAC) as the polymeric stabilizer and 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride(AIBA) as the initiator at 45°C under nitrogen gas atmosphere

Allyl thiourea, 3-mercapto-1-propanesulfonic acid sodium salt(MPSA)/AOTMAC aqueous solution, methyl-2-acrylamido-2-methoxyacetate(MAGME), and macroazoinimer(MAI 300 and MAI 400) were used to change linear polymer into branched polymer. Allyl thiourea and MPSA/AOTMAC aqueous solution have both mercapto group(-C=S) and carbon-carbon double bond(c=c), therefore they are able to change structure of polymer. MAGME has carbon-carbon double bond and activated ester. MAGME must use a small quantity, because activated ester can interact well to primary amine.

MAI, is macromonomer, has azo group(-N=N-). Azo group was dissociated at above 45~55°C. If azo group wasn't dissociated, MAI acted as macro-crosslinker.

It was found that intrinsic viscosity more of branched polymers were smaller than that of linear polymers at equal weight-average molecular weight because branched polymers had compact molecular structure. Above results should be confirmed through the

Mark-Houwink-Sakurada plot. Branched polymers were synthesized in the both case of allyl thiourea and MPSA/AOTMAC aqueous solution. In the case of MAGME and MAI, however, branching and partial cross linking were obtained simultaneously. In the case of MAI, it was obtained a large and strong flocculation, then its flocculation properties were similar to the linear polymer one

Compared to the flocculation properties of linear and branched polymers, flocculation properties of branched polymers were more effective than those of linear polymers under the paper make microparticle system. Because branched polymers had compact molecular structure, they were uniformly flocculated and showed good retention properties. The polyelectrolites are able to use at any environments through changing structure. If small and compact flocculation can be required, branched polymer may be suitable. If large and strong flocculation can be required, long chain linear polymer may be suitable.

**Key word : acrylamide, dispersion, ammonium sulfate, allylthiourea,
3-mercapto-1-propanesulfonic acid sodium salt,
methyl-2-acrylamido-2-methoxyacetate, macroazoinimer**

1. 서 론

1. 1. 연구 목적

본 연구에서는 양이온성 아크릴 아마이드를 합성할 때 보다 안정적이고 중합이 용이하며 완제품을 그대로 사용하기 용이한 수계 분산중합을 이용하였다. 반응이 물을 매체로 진행되기 때문에 화재의 위험성이나 환경오염요소를 배제할 수 있었다. 분산중합은 고농도의 제품을 제조하기에 유리하며 기존의 역유화 중합법에 의해 제조된 것 보다 안정성과 사용 면에 있어서 탁월한 성능을 보이는 것으로 여러 연구자들에 의해 입증되었다.

수계 분산중합 시 다양한 관능성 물질들을 사용하여 합성물의 구조변환에 대하여 체계적으로 연구하였다. 그 이유는 구조변환에 따른 여러 가지의 장점들을 얻고자 하였고, 특히, 구조변환에 따른 응집특성의 상관관계를 찾고자 함에 있었다. 응집특성은 고분자 전해질에서 가장 중요시되는 요인이다. 이 응집특성은 고분자의 여러 가지 요인에 의해 변할 수 있다. 즉, 고분자의 구조가 선형이면 응집 시 크고 두꺼운 응집체를 형성하게 된다. 그 이유는 선형의 고분자는 입체적 영향이 가장 적기 때문에 쉽게 응집될 수 있다는 것이다. 그러나, 만약 비선형 고분자라면 입체적 영향으로 응집특성이 달라질 수 있다. 비선형 고분자 전해질은 입체적 영향으로 분자의 움직임에 큰 제약을 받게 된다. 따라서 비교적 균일하고 작은 응집체를 형

성할 수 있다. 이러한 특성들은 제지공정 중 탈수속도와 보류도를 이용하여 파악할 수 있다.

구조변환을 위하여 양 말단에 acryloyl기와 mercapto기를 가지는 allyl thiourea(AT), 3-mercapto-1-propanesulfonic acid sodium chloride(MPSA)/acryloyloxyethyltrimethyl ammonium chloride(AOTMAC) 착물, 양말단에 acryloyl기와 활성화된 ester기를 가지는 Acrylamidoglycolate methyl ether(MAGME) 및 양말단에 acryloyl기와 중앙에 azo기를 갖는 macroazoinimer를 이용하고자 하였다.

구조 변환된 증거의 확인은 간단하지만 객관적인 증거를 제시하기는 매우 어렵다 그러나, 최근 가지형 고분자와 선형 고분자를 고유점도와 분자량의 관계에 의해 구분할 수 있는 방법들이 연구되고 있다. 대표적인 방법이 Mark-Houwink-Sakurada 식을 이용하는 것이다. MHS식은 선형과 비선형의 차이를 분명하게 나타낸다.

양이온성 폴리아크릴 아마이드는 제지공정 중에서 보류제로 사용된다. 제지공정에서 요구되는 특성을 만족시키기 위해서는 가지형 고분자가 유리한 반면 폐수처리 등과 같은 큰 응집체를 요구하는 부분에서는 오히려 불리하다. 즉, 구조변환을 통하여 어떤 분야든지 적시 적절하게 대처할 수 있을 것으로 사료된다.

1. 2. 양이온성 고분자 전해질

1. 2. 1 양이온성 고분자 전해질의 특성

합성 양이온성 고분자 전해질들은 그들의 거대 사슬을 따라 양이온기들을 가지는 매우 유용한 수용성 고분자이다. 이들의 전하는 동일한 수의 음전하를 띤 counterion들에 의해 상쇄되며 용액 내에서는 해리 되어 거대분자와 전해질 양쪽 성질 모두를 나타낸다.

양이온성 고분자 전해질은 각종 산업폐수처리, 고체-액체 분리공정 등에서 보조제로 사용되고 있고, 특히, 제지분야에서 지력증강제, 보류, 탈수성 향상제로 사용되고 있다.

이들의 적용들은 거대분자의 특성과 전기 화학적 특성에 의존한다. 일반적인 중성 고분자의 분자량을 분석하기 위한 원리가 양이온성 고분자 전해질에서도 이용될 수 있다. 1차적인 측정방법에는 삼투압법, 정적 광산란법, 초원심분리법 등이 있다. 2차적인 측정방법에는 점도측정, gel-permeation chromatography(GPC), size-exclusion chromatography(SEC) 등이 있다.¹⁾

양이온성 고분자 전해질의 전하를 띤 기들은 서로 반발작용을 하게 되어 비이온성 고분자 전해질에 비해 보다 더 팽창된 유연한 고분자의 특성을 지니게 된다. 이러한 양이온성 고분자 전해질은 순수한 물에서 소량이 해리 될 경우 분자 형태는 rod-like로 되지만, 분자량이 작은 간단한 염이 첨가되면 이온간의 반발력에 의해 다른 형태로 변하게 된다.

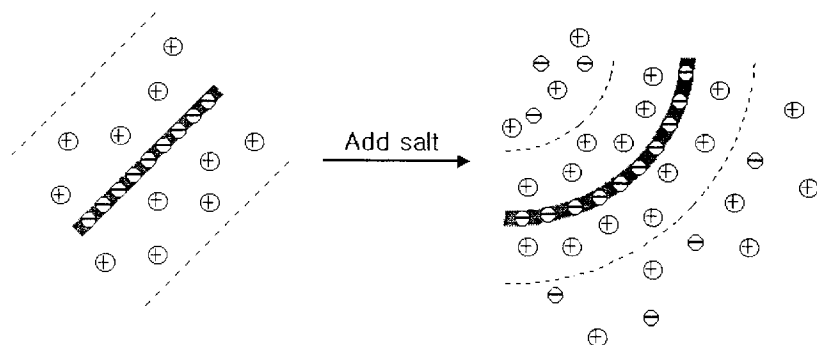


Figure 1. Illustration for the effect of a salt on the thickness of ionic atmosphere.

1. 2. 2. 양이온성 고분자 전해질의 합성

오늘날 다양한 양이온성 단량체와 (공)중합체가 공업적으로 이용되고 있다. 특히, 아크릴아마이드가 주단량체 또는 공단량체로 이용되고 있다. 이는 가격이 저렴하고 중합이 용이하며 양질의 제품을 얻을 수 있기 때문이다. 아크릴 아마이드계 양이온성 고분자 전해질을 합성하기 위한 방법들이 여러 논문에서 보고되었다. Dainton 등은 개시반응을 x-ray, γ -ray를 이용하여 수용액상에서 중합하였으며²⁾ hydrogen peroxide와 ferric ion에 의한 감광성 개시반응을 연구하였다.³⁾ Henglein은 초음파를 이용하여 아크릴 아마이드를 중합하였고⁴⁾,

Chlorate-sulfite⁵⁾, persulfate-metabisulfite⁶⁾, 등의 redox중합을 이용한 수용액 중합으로 아크릴 아마이드를 합성하였다. 용액 중합은 반응 과정이 비교적 간단하며 가격이 저렴하고 저장안정성이 좋은 장점이 있지만 고농도의 고분자를 제조할 때 높은 점도로 인하여 교반 시에 열 전달의 어려움이 있어 분자량의 분포가 넓게 된다.

Allison 등은 아크릴 아마이드를 acetonitrile/water혼합물을 이용한 침전중합법으로 중합하였다.⁷⁾ Dimonie 등은 water-in-oil상의 역현탁중합을 이용하여 아크릴 아마이드를 중합하였다.⁸⁾ Water-in-oil상의 역현탁중합은 유화제를 함유한 유기용매에 아크릴 아마이드 수용액을 분산시켜 합성한다. 역현탁중합에 사용되는 상안정제는 구형중합체의 주위를 보호필름형태로 둘러싸며 유화중합에서와 같이 섞이지는 않는다. Vanderhoff 등은 기름상에서 유화제를 사용하여 단량체 수용액을 분산시키는 water-in-oil상의 역유화중합을 개발하였다.^{9),10)} 이러한 역유화중합을 이용하여 많은 연구자들은 아크릴 아마이드를 합성하였다.^{11),12),13)} 역유화중합은 W/O형태의 유화제를 사용하여 연속상에서 유기용매에 친수성 단량체를 수용액에 분산시켜 micelle입자 내에서 중합이 일어나도록 하는 방법으로서 입자내의 좁은 공간에서 높은 단량체 농도로 중합이 진행되기 때문에 중합속도가 매우 빠르며 분자량 분포가 좁고 높은 분자량의 고분자를 합성할 수 있다.

역유화중합으로 합성된 고분자들은 쉽게 침전이 되며 유기용매의 사용으로 화재 위험성과 환경오염의 문제를 지니고 있다. 역유화중합에서의 균일한 입자크기와 좋은 분자량 분포를

갖으며, 용액중합에서의 우수한 저장안정성을 갖는 비교적 간단한 분산중합이 있다. 분산중합과 다른 중합방법들과의 큰 차이점은 초기 반응물 상태가 단일 상으로 존재하며 반응 medium은 생성되는 고분자에 대해 poor-solvent로 작용한다. 즉 단량체, 분산안정제 및 개시제는 반응매질에 잘 녹지만, 생성된 고분자는 녹지 않는다. 따라서, 입자들을 형성할 수 있다.

분산중합은 nucleation, chain growth, wetting(coagulation과 aggregation) 및 aggregates의 파괴단계가 존재한다.¹⁴⁾

Nucleation은 상 분리의 시작점으로 정의될 수 있고, 균일한 nucleation은 반응물에서 자발적으로 발생될 때 일어나며 불균일한 nucleation은 가용성 물질과 난용성 물질의 결합에 의해 일어날 수 있다. 생성된 nuclei는 일반적으로 1~5nm로서 매우 작다. 유화중합에서는 nucleation단계에서 전환율이 약 20%정도가 될 때까지 길게 지속되지만 분산중합에서는 1~2%의 전환율 이하로 매우 낮다. 이것은 유화중합에서보다 분산중합에 의해 생성된 입자가 단위체적당 입자수가 훨씬 적다는 것을 의미한다.

Nucleation에는 그림 2에 주어진 바와 같이 Self-Nucleation¹⁵⁾, Aggregative Nucleation¹⁶⁾, Marcellar Nucleation¹⁷⁾, 그리고 Agglomeration¹⁸⁾의 네 가지 방법들이 있다. Self-Nucleation은 성장하는 올리고머들이 저분자량의 입자에 의한 포획이 일어나지 않고 분산 안정제에 의해 안정해진다. 즉 성장중이 올리고머가 포획될 확률이 떨어져 많은 수의 핵이 생성된다. Aggregative Nucleation은 성장하는 올리고머들이 서로 회합하여 올리고머의 분자량과 농도의 증가를 초

래한다. 분산 안정제는 초기 핵 형성에 참여하며 계면장력을 낮추어 준다. Micellar Nucleation은 분산 안정제가 모노머의 개시에 의해 생성된 핵으로부터 마이셀을 형성하여 마이셀 내부에서 중합이 일어난다. 핵생성 단계는 분산 안정제의 양에 의해 제한된다. Agglomeration은 분산 안정제가 큰 입자를 형성하기 위해 작은 입자가 하나의 덩어리로 뭉치는 것을 방지하며 어느정도 성장하면 서로 뭉쳐서 하나의 큰 입자로 된다.

Nucleation들은 다양한 저분자량 염을 이용한 salting-out 방법으로 일어날 수 있다. 이 방법은 수계분산중합에서 많이 적용되는 방법으로 다양한 염을 사용하여 생성되는 고분자를 추출하는 방법이다. “Hofmeister”등급은 물에서 어떤 물질의 용해도를 증가시키거나 감소시키는 능력에 따라 음이온들을 구분하는 것이다.

Salting-out $\text{SO}_4^{2-} \sim \text{HPO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- \sim \text{ClO}_4^- > \text{SCN}^-$	Salting-in
(Kosmotropic)	(Chaotropic)

Kosmotropic 염들은 일반적으로 물에서 물질들의 용해도를 감소시키게 된다. Hofmeister등급을 통하여 유용성기를 함유한 양이온성 수용성 고분자를 침전시키기 위한 염들을 선택할 수 있다.^{19),20)} 반면에 Chaotropic 염들은 물에서 물질의 용해도를 증대시킨다. sulfate, fluoride, phosphate, acetate, citrate, tartrate 및 hydrogenphosphate를 함유하는 염들은 Kosmotro-

pic이고, thiocyanate, perchlorate, chlorate, bromide, iodide, nitrate 및 bromide와 같은 음이온을 함유하는 염들은 Chaotropic이다. Chloride는 Kosmotropic과 Chaotropic의 중간에 해당한다.²¹⁾

Gurny와 그의 동료들은 salting-out 시약으로 다양한 저분자량의 염들을 네 가지로 분류하였고, 그 중 세 번째로 분류된 aluminium sulfate와 ammonium sulfate, ammonium chloride 및 sodium chloride는 부분적인 침전을 수반하여 액체-액체 상분리 시킬 수 있는 염들이다.²²⁾

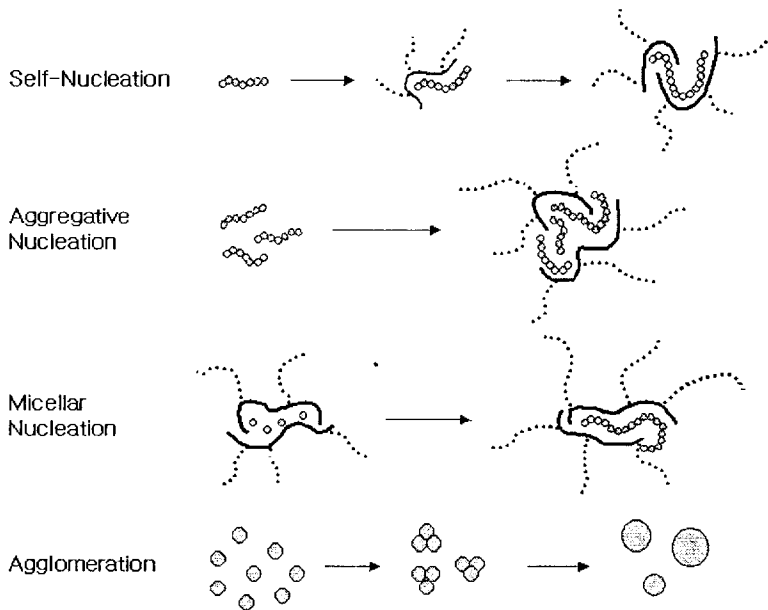


Figure 2. Probable roles of dispersant in modifying particle formation processes.

Nucleation에 관한 메카니즘 뿐만 아니라 분산중합에 의한 메카니즘은 아직 확실히 밝혀지지 않고 있는 실정이다. Stabilization 단계는 homocoagulation(유사 크기의 입자들이 응집된 상태)이 멈추는 시점으로 종종 정의되어진다.¹⁴⁾ 이 정의에 따르면 벌크상태에서 점도가 감소하게 될 것이다. 즉 gel-effect가 감소하는 시점으로 설명될 수 있다. Barrett는 유기물을 매체로 한 분산중합을 완벽하게 재검토하여 매우 좁은 분자크기 분포를 갖는 입자를 제조하였다. 형성되어진 입자의 flocculation과 aggregation을 방지하기 위하여 graft 공중합체가 입체분산안정제로 작용한다는 것을 보고하였다.²³⁾ Biswajit Ray와 Broja M. Mandal은 tert-butyl 알코올 수용액상에서 poly(vinyl methy lether)를 고분자성 분산안정제로 사용하였고, ammonium persulfate와 2,2'-azobisisobutyronitrile을 개시제로 하여 아크릴 아마이드를 분산중합하였다.^{24),25)} 그들은 반응시간과 분자량 그리고 전환율을 비교하여 분산중합의 전형적인 특징 중 하나인 gel-effect를 찾아내었다. 분산중합은 용액상과 입자상에서 동시에 진행된다. 용액상에서 성장하고 있는 올리고머 라디칼은 아직 안정화가 되지 않은 반응물의 높은 점도를 야기 시키게 된다. 따라서, 올리고머 라디칼이 고점도의 입자 내부로 흡수되어 소비되어진다. 즉, 성장중인 라디칼은 gel-effect를 제공하므로 종결속도가 감소하고 분자량은 빠르게 증가한다.

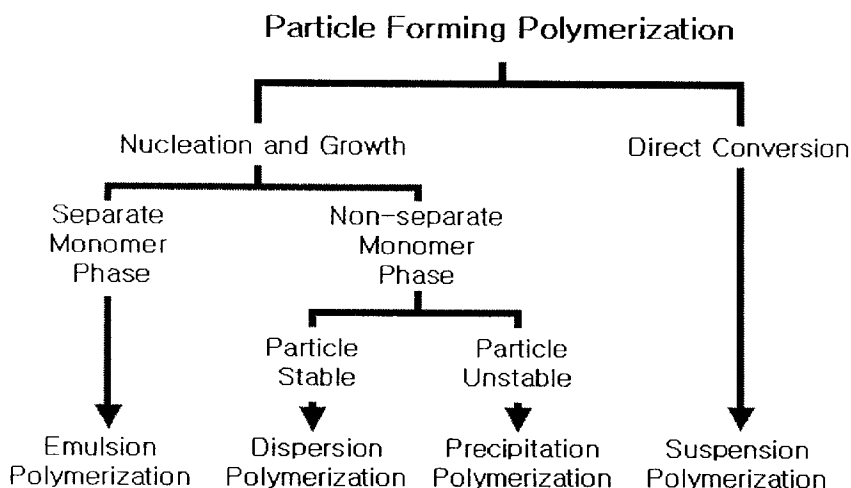


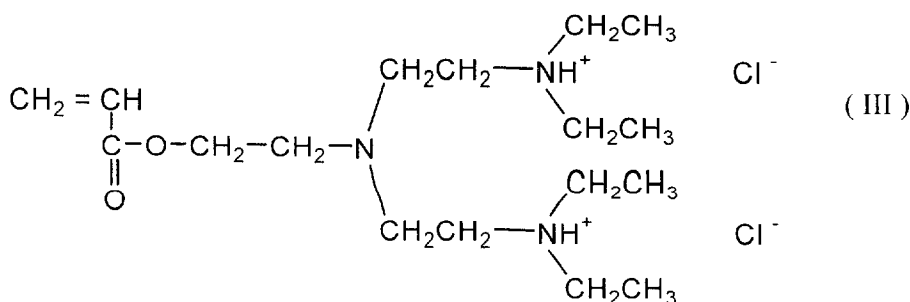
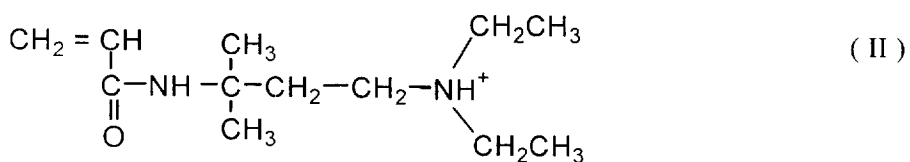
Figure 3. Division of particle forming polymerization.

그림 3은 입자생성을 가능하게 하는 중합방법의 비교를 나타낸다. 이들 중합방법들은 핵생성과 입자성장이라는 단계를 포함하느냐에 따라 분류할 수 있다. 핵생성과 입자성장단계를 포함하는 중합방법에는 유화중합, 분산중합, 침전중합이 해당되며, 현탁중합은 이 단계를 포함하지 않는다. 핵생성과 입자성장단계를 포함하는 중합방법들은 초기상태가 균일상인지 비균일상인지로 다시 분류되어 진다. 초기 상태가 균일상인 중합에는 분산중합과 침전중합이 있고, 비균일상인 중합에는 유화중합이 있다. 분산중합과 침전중합은 다시 입자의 안정성으로 구분할 수 있다 분산중합은 입자가 안정한 반면 침전중합은 불안정하다.²⁶⁾

1. 3. 1. 아크릴 아마이드계 양이온성 공중합체의 합성

$$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{CH---CH}_2\text{C---} \\ | \quad | \quad | \\ \text{C=O} \quad \text{R}_4 \\ | \quad | \\ \text{NH}_2 \quad \text{C=O} \\ | \\ \text{A} \\ | \\ \text{B} \\ | \\ \text{R}_1\text{---N}^+\text{---R}_2 \quad \text{X}^- \\ | \\ \text{R}_3 \end{array}$$

그림 4는 수계분산중합에 사용되는 양이온성 단량체로서 R₁은 H 또는 CH₃, A는 O 또는 NH, B는 alkylene, blanched alkylene 또는 C₁~₅의 oxyalkylene 기, R₂와 R₃는 C₁~₄의 n-alkyl 기, R₄에는 C₁~₄의 n-alkyl, benzyl, ethyl benzene 등을 나타낼 수 있다.²⁷⁾ Nagai 등은 dimethylaminoethyl

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ | \\ \text{C} = \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH}_3^+ \text{Cl}^- \\ || \\ \text{O} \end{array} \quad (\text{I})$$


1. 3. 2. 아크릴 아마이드계 양이온성 고분자 전해질의 구조 변화

선형 아크릴 아마이드계 고분자 전해질은 비선형 아크릴 아마이드계 고분자 전해질에 비하여 제지공정에서 보류향상제나 탈수 촉진제로 사용될 때 더 큰 응집을 일으킨다. 즉 선형 고분자가 더 많이 얽힌다는 것이다. 선형고분자가 가지형 고분자에 비하여 같은 분자량 조건에서 점도가 훨씬 높은 결과와 일치한다.³²⁾ 제지공정 중에서 큰 응집체가 발생될 경우 탈수속도는 증가하지만, 주로 응집에 의한 보류가 주로 일어나게 되고 보류효과가 떨어질 수 있다. 한편, 가지형 고분자를 사용하여 균일하고 작은 응집체가 발생되면 탈수 속도는 감소하지만 균일 응집에 의한 “미세 망”으로써의 역할을 하게되어 보류도가 상승할 수 있다. 적당한 탈수속도는 투입되는 고분자의 양으로써 충분히 제어할 수 있다. 선형 고분자는 매우 큰 전단력 하에서 절단될 경우 분자량이 절반으로 줄어들 가능성이 큰 반면 가지형 고분자는 선형 고분자에 비하여 가능성이 적다. 이는 가지형 아크릴 아마이드계 고분자 전해질이 유리하다는 것을 의미한다.

Flory는 $AB_n(n \geq 2)$ 형태의 단량체의 one-pot 중합에 의한 수많은 가지를 가지는 고분자의 형성이 가능하다고 처음으로 제안하였다.³³⁾ 이것을 이용하여 수많은 가지를 가지는 지방족 에스테르³⁴⁾와 페닐렌³⁵⁾이 제조되었다. Matyjaszewski 등은 CuCl과 2,2'-bipyridyl의 존재 하에서 p-(chloromethyl)styrene을 이용한 one-pot 원자 이동 라디칼 중합에 의해 수많은 가

지를 가지는 폴리스타이렌을 제조하였다.³⁶⁾ Fu Xi 등은 Cu(III)과 아마이드기들의 반응에 의해 형성된 amidyl 라디칼로부터 자기-축합 반응을 이용하여 가지를 가지는 아크릴 아마이드를 제조하였다.³⁷⁾

최근, “living” 자유라디칼 중합이 가지형 고분자를 합성하는데 이용되고있다.^{38),39),40)} 리빙 자유라디칼 중합은 말단 정지 반응인 이분자 정지반응에 의해 가지형 고분자를 제조할 수 있다. 그러나, 가지형 고분자에서 두 개 또는 그 이상의 활성 성장 라디칼의 시기 상조의 반응으로 가공이 매우 힘든 고분자가 제조될 수 있다. 이분자 정지에 의한 가지형 고분자 생성을 줄여 겔화 발생 없이 가지형 고분자를 생성할 수 있다. 사슬 전달제를 사용하면 고분자 사슬 말단사이의 탄소-탄소 결합을 형성하고 이분자 정지반응과 경쟁에서 수평균분자량(M_n)을 절반으로 줄일 수 있다. Yamada 등은 두 개의 관능기, methacryloyl과 α -(benzylthiomethyl)acyloyl를 함유하는 부가-분열 사슬전달제의 존재 하에서 methyl methacrylate를 중합하였다. 여기에 사용된 사슬 전달제는 그림 5와 같이 세 개의 고분자 사슬을 연결시키며 각각의 가지들은 2차 가지형성을 위한 가지점을 포함한다.⁴¹⁾

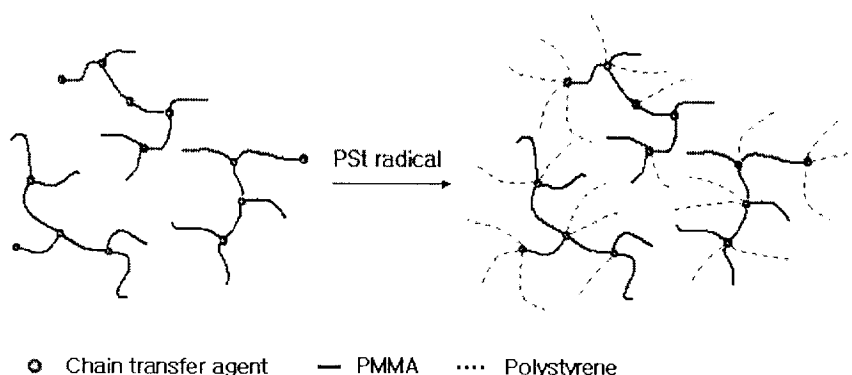
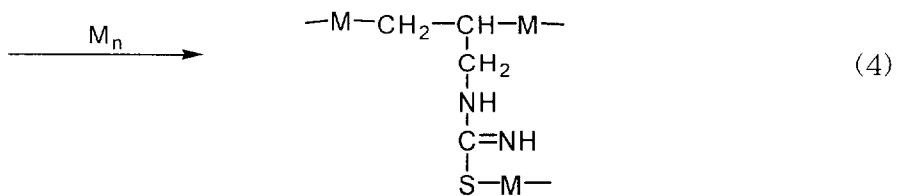
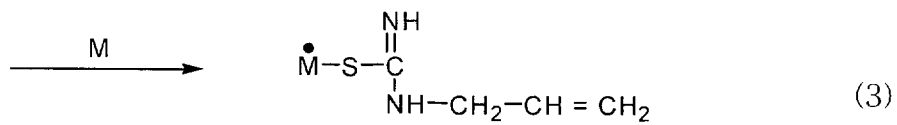
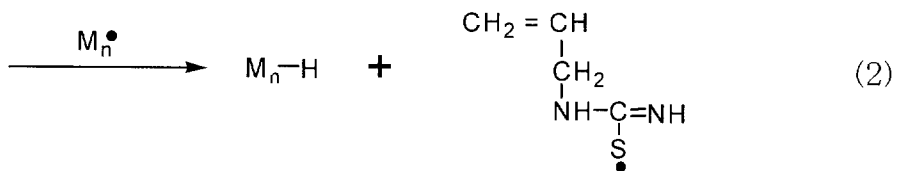
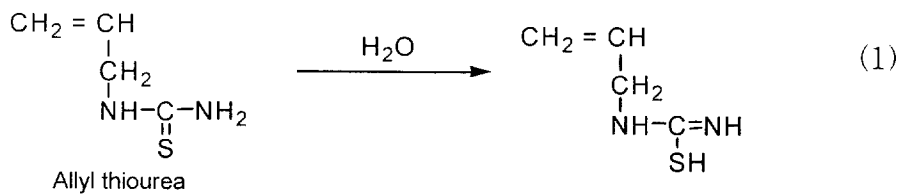


Figure 5. Schematic description of branch formation by copolymerization of polymerizable chain transfer agent.

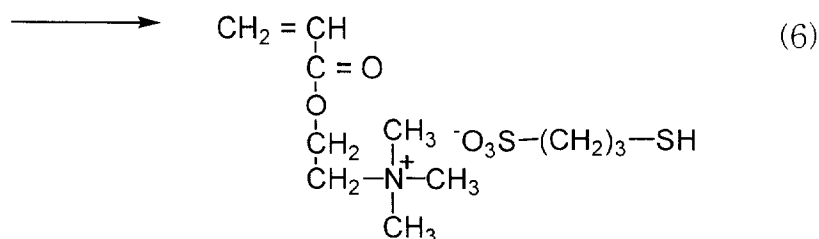
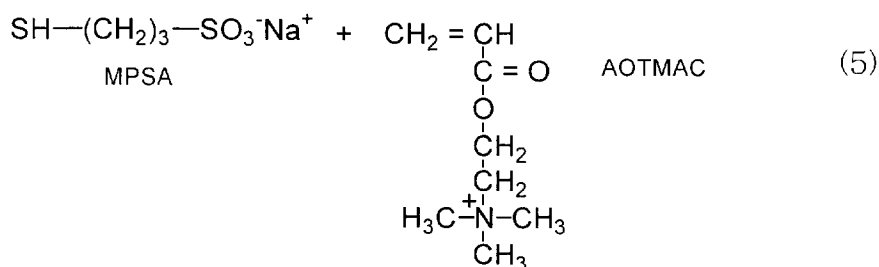
최근, Lu 등은 dibutyltin maleate와 사슬전달제인 allyl thiourea를 사용하여 microwave를 이용한 공중합을 시도하였다. 그 결과, 사슬전달제로 작용하는 allyl thiourea의 비율이 클수록 중합체의 고유점도가 감소하는 것을 확인하였다. Allyl thiourea는 가지형 고분자 제조에 사용 가능하다. 현재 이것에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.^{42),43)} Allyl thiourea는 2개의 활성기 allyl기와 sulfur기를 가지고 있기 때문에 가지형이 가능하다. Sulfur기는 수용액상에서 thiol기로 되어 redox 개시제로 많이 사용되고 있다. 즉, 쉽게 산화되어 이황화 결합 (-S-S-)으로 변하기 쉬우며 common name이 mercaptan으로

잘알려진 thiol기(-SH)로 변하게. Mercaptan 기는 알코올과 동일한 종류의 유도체들인 thioether, thioester, thioacetyl 등을 생성한다.

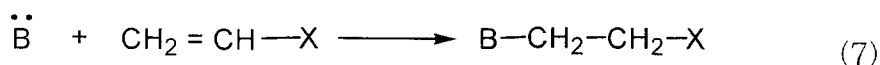


식 (1), (2)와 같이 Allyl thiourea는 수용액 상에서 sulfur기 (=S)가 thiol(-SH)기로 되어 산화되면서 수소를 올리고며 라디칼에게 전달하여 반응을 종결하는 동시에 자신은 thiocarbamido 라디칼을 형성한다. 이렇게 형성된 라디칼은 식 (3), (4)와 같이 비활성 단량체를 활성화 시켜 성장시킨다.^{44),45),46)}

Mercaptan기가 있는 물질은 사슬전달에 탁월한 성능을 보여준다. 그 중에서도 mercaptopropanesulfonic acid sodium salt(MPSA)는 식 (5)와 같이 수용액 상태에서 염의 상태로 되므로 다른 (+) 전하를 가지는 물질과 착물을 형성시킬 수 있다. 그 결과 식 (6)과 같은 양이온성 비닐화합물과 착물을 형성시켜 가지형 고분자를 제조할 수 있다.



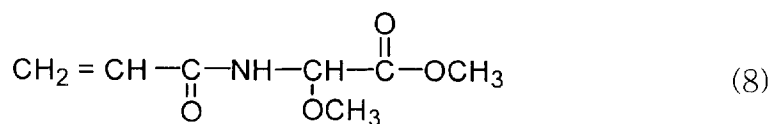
Acrylamidoglycolate methyl ether(MAGME)는 전자가 부족한 이중결합과 활성화된 에스테르기를 가지고 있으므로 1차 아민과 중합이 가능하다.⁴⁷⁾



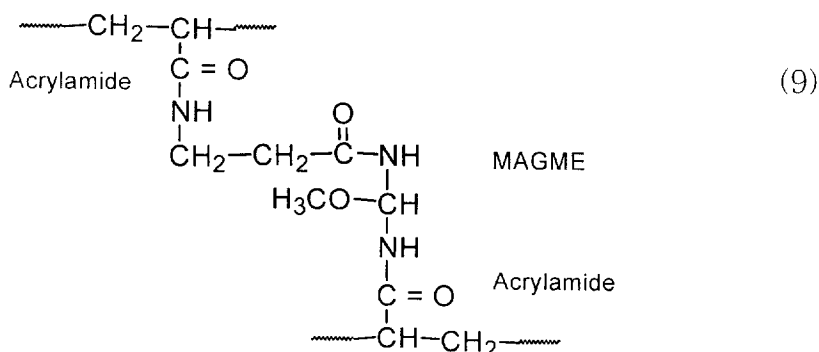
Where B: = $-NH_2$, $-SH$, $-OH$ etc.

X = $-COOR$, $-CONHR$, $-CN$, $-NO_2$ ect

전자가 부족한 이중결합을 가지고 있는 acrylate와 acrylamide는 전자가 풍부한 종을 만나면 식 (7)과 같은 Michael 부가반응을 일으킨다. Michael 부가반응이란 α , β -불포화 카르보닐 화합물에 대한 카르보 음이온의 친핵성 첨가반응으로, 카르보 음이온의 반응에서와 마찬가지로 탄소-탄소 결합을 형성시킨다.



MAGME



식 (8)의 MAGME는 식 (9)와 같이 아크릴 아마이드의 -NH기와 Michael 부가반응을 일으키며 에스테르와도 결합하여 두 사슬을 연결시킨다. 그러나 MAGME는 산화 또는 환원반응인 Redox계가 아니므로 가교 된다.

가지형 고분자는 양 말단에 불포화 탄소-탄소 이중결합을 가지는 거대 아조(-N=N-) 화합물(macroazoinimre, MAI)을 이용하여 제조할 수 있다. 거대 아조화합물은 아조기를 가지고 있기 때문에 분해되어 양 말단에 활성 관능기를 가지게 되어 가지형 구조를 얻을 수 있다. 그러나 거대 아조화합물 역시 과량의 사용으로 가교가 일어날 수 있다.

Nagai 등은 1-methyl-2-chloropyridinium iodide(MCPI)를 축매로 하여 4,4'-azobis-4-cyanopentanoic acid(ACPA)와 1,6-hexamethylene glycol, polyethylene glycol(Mw: 2000, 8000), 1,6-hexamethylenediamine, 4,4'-methylenediamine, 4,4'-isopropylidenediphenol, 4,4'-sulfonyldiphenol, 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-sulfonyldiphenol 등의 polyester와 polyamine

을 축합중합하여 거대 아조 화합물을 제조하였다.⁴⁸⁾ Hazer는 거대 아조화합물을 이용하여 말단에 methacryloyl chloride를 부가시켜 불포화 탄소-탄소 이중결합을 도입하였다.⁴⁹⁾ 거대 아조화합물에서 아조기가 해리 된 부분은 개시제로 작용하며, 해리 되지 않은 부분은 거대 가교제로 작용한다.^{50),51),52),53)}

1. 4 가지형 고분자의 특성 분석

거대 분자의 가지형과 가교형으로의 변화는 고분자의 특성에 매우 큰 영향을 미친다. 짧은 가지를 가지는 고분자는 분광학적 기술로써 확인이 가능하지만 긴 가지를 가지는 고분자는 매우 복잡하다.

1. 4. 1. 분자량 분포 및 고유점도

긴 사슬의 가지를 가지는 고분자는 넓은 분자량 분포(MWD)를 갖는 것이 특징이다. 이것은 선형고분자에 비하여 같은 중량평균분자량을 갖지만 더 작은 수평균분자량을 갖기 때문이다. 즉 그림 6과 같이 가지형 고분자가 더 작은 수력학적 부피를 갖는다고 볼 수 있다.⁵⁴⁾ 이는 동일한 사슬길이를 갖는 선형 고분자와 가지형 고분자를 볼 때 즉, 동일한 단위 부피 안에 같은 수의 분자가 존재할 때 선형 고분자의 부피가 더 크기 때문에 더 큰 부피분율을 가지게 되어 Einstein 점성

도 관계식 식 (10)에 의해 작은 부피분율을 가지는 선형 고분자에 비하여 점도가 크다.⁵⁵⁾

$$\eta_{sp} = 2.5(n/V)V_e \quad (10)$$

여기서 n/V 는 단위부피당 분자수이며, V_e 는 $(4\pi/3)R_e^3$ 이다.

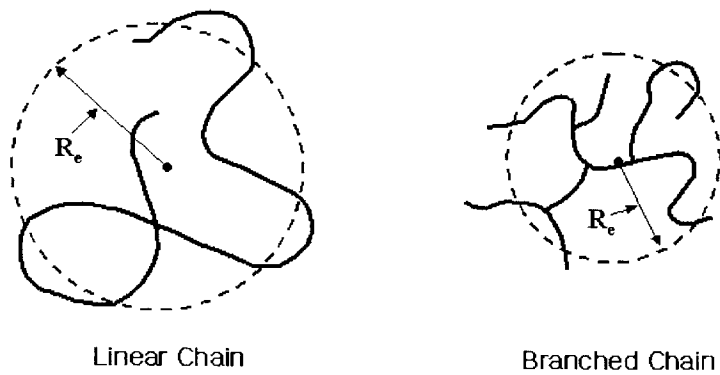


Figure 6. Illustration of the difference in pervaded volume between a linear chain and a branched chain with the same total chain length.

1. 4. 2. Mark-Houwink-Sakurada 식의 이용

다분산 된 선형 고분자에 대한 점도 평균 분자량 $\overline{M}_v$ 는 Mark-Houwink-Sakurada 식 (11)에 의해 얻어진다.

$$[\eta] = K\overline{M}_v^a \quad (11)$$

K 와 a는 주어진 온도와 용매에서 고분자에 대한 상수이다. 주어진 온도와 용매에서 고분자의 $\log[\eta]$ 와 $\log\overline{M}_v$ 의 관계는 그림 7과 같다.

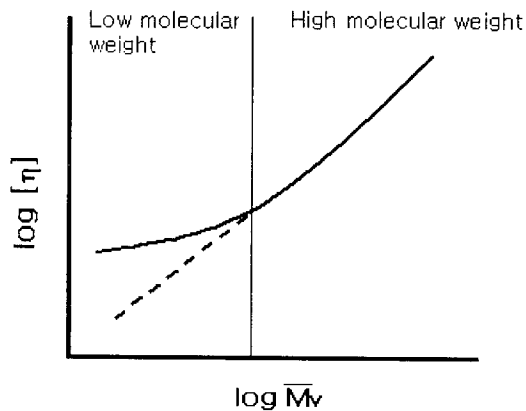


Figure 7. Mark-Houwink-Sakurada relation for a given polymer solution.

상수 a 는 대개 $0.5 < a < 0.8$ 의 범위에서 변한다. 높은 범위의 값은 때때로 딱딱하거나 혹은 짧은 분자에서 얻어진다. 상수 a 는 용매력에 관계되어지며, 그림 8과 같이 segment 와 용매 분자 사이의 열역학적 상호작용에 의존하는 인자 a 와 관계된다. 상수 K 와 a 는 식 (12)과 같이 $\log[\eta]$ 와 $\log \overline{M}_n$ (또는 $\log \overline{M}_w$)의 관계에 의해 결정되어진다.

$$\log [\eta] = \log K + a \log M \quad (12)$$

상수 K 와 a 의 값들을 결정하기 위해서는 분자량 ($\overline{M}_n$ 또는 $\overline{M}_v$)의 결정을 위한 어떤 절대적인 방법이 제공되어야 한다.

일반적으로 상수 K 와 a 를 측정하기 위해 사용된 고분자가 넓은 분자량 분포를 갖는다면 측정된 K 와 a 의 값들은 오차 한계를 넘어서게 된다. 만약, 고분자 시료가 같은 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 비율을 갖는다면, 단지 상수 a 만 정해질 것이다. 만약, $\log[\eta]$ 이 $\log \overline{M}_n$ 과 관계되었다면, 상수 K 는 매우 클 것이다. 만약, $\log[\eta]$ 이 $\log \overline{M}_w$ 와 관계되었다면, 상수 K 는 매우 작을 것이다.

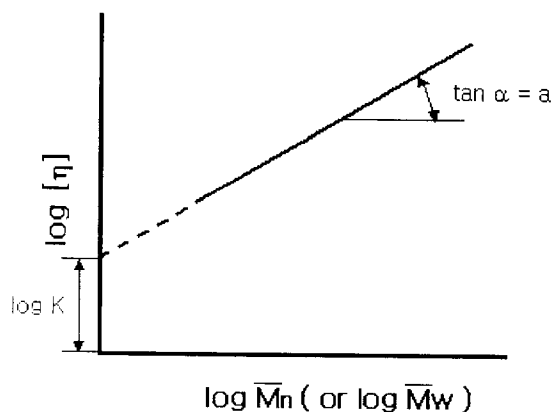


Figure 8. Plot of $\log[\eta]$ versus $\log \bar{M}_n$ or $\log \bar{M}_w$ in a given polymer.

상기의 관계는 고분자의 구조가 변하면 달라질 수 있다. 저분자량에서 가지형에 대한 의존도는 선형 고분자에 대한 의존도와 같게 되지만, 고분자량에서 가지형 고분자에 대한 의존도는 점점 선형 고분자와는 달라진다. 분자량이 증가할수록 수력학적 부피가 점점 선형 고분자보다 작아지게 되므로, 고유점도의 변화가 점점 줄어들어 그림 9와 같이 선형 고분자와 큰 차이를 보이게 된다. 선형 고분자와 가지형 고분자의 분자량이 같을 경우 고유점도는 선형 고분자가 더 크게 되는 것이다.⁵⁴⁾ 고분자의 고유점도와 분자량의 관계를 이용하여 많은 연구자들이 비선형 고분자의 구조와 특성에 대해 연구하였다.^{55),56)}

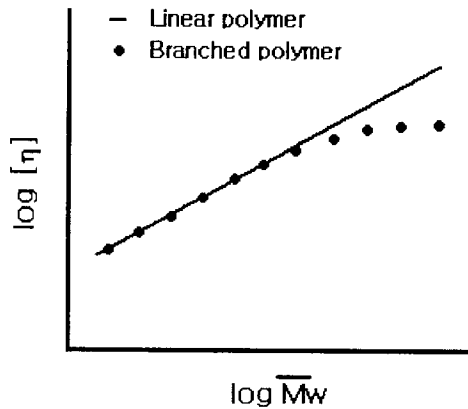


Figure 9. Effect of branching in the molecular weight dependence of intrinsic viscosity.

1. 4. 3. 분별법 (Fractionation)

분자량 분포를 결정하기 위해서는 분자량이 분별되는데 가지형 고분자를 포함한 분별공정은 분자량, 가지점의 수 및 분자의 구성 형태에 영향을 받는다. 분별 공정에는 주로 크기 배제 크로마토그래피⁵⁸⁾(size exclusion chromatography, SEC)와 희석용액의 상 분리법이 주로 이용되고 있다. SEC는 분자량보다 수력학적 부피에 따라 거대 분자를 분별시킨다. 가지형 고분자는 같은 분자량의 선형 고분자보다 수력학적 부피가 항상 작다. 왜냐하면, 가지형 고분자는 더 조밀한 구조로 되어 있기 때문이다. 수력학적 부피에 대한 SEC 분별은 적당한 균일성을 가질 수 있지만 분자량과 가지점의 수 및 분자 구성 형

태 등의 다양한 변수의 결합에 의한 거대분자의 SEC 스펙트럼은 넓게 퍼지게 된다.⁵⁹⁾

희석용액의 상 분리법에 의한 분별법은 침전법과 추출법의 방법이 있으나 침전법이 많이 사용된다. 침전법은 특정 온도에서 고분자량의 물질이 상 분리될 때 침전되는 속도에 따라 분자량을 나눌 수 있다. 따라서 고분자 용액에서 고분자가 침전될 때 그 분자량에 따른 분포를 나타내게 된다. 이러한 분별 침전법은 매우 묽은 고분자 용액에서 더 효과적으로 이루어진다.

1. 3. 5. 보류 향상제에 의한 응집 특성

양이온성 아크릴 아마이드는 제지 공정 상에서 보류향상제로 널리 이용되고 있다. 종이는 물에 현탁된 지료를 와이어 상에서 탈수시켜 지필을 형성시키는 과정을 거쳐 제조된다. 제지용 지료 내에는 각종 펄프 섬유뿐만 아니라 크기가 와이어 눈금보다 작은 성분도 많이 포함되어 있다. 이들은 탈수 전 와이어의 눈금보다 큰 장섬유에 흡착되던가 혹은 서로 응집하여 그 크기가 증대되지 않으면 지필에 잔류하지 못하고 와이어를 통하여 백수 속으로 유출되어 초지계 내부를 순환하게 된다. 이를 방지하기 위해서 미세한 와이어를 사용하는 것은 탈수능력 및 와이어 수명의 저하를 유발시키므로 불가능하다. 따라서 어떤 화학적 방법에 의해서 교질상의 지료성분을 응집시키는 것이 필요하며, 이를 통하여 각종 지료 조성분이 백수로 유출

되지 않도록 하는 과정 또는 현상을 보류(retention)라고 한다.⁶⁰⁾

양이온성 아크릴 아마이드가 제지 공정 상에서 보류향상제로 사용되는 이유는 수용성이며 양의 전하를 띠고 있기 때문이다. 펄프 섬유는 카르복실기나 술폰산기의 이온화에 의해서 음전하를 나타내므로 양이온성 고분자를 이용하여 펄프 섬유를 응집시킬 수 있다.

최근 양이온성 폴리아크릴아마이드를 이용한 보류 메커니즘으로 그림 10과 같은 마이크로파티클 시스템(micro particle system)이 많이 이용되고 있다. 마이크로파티클 시스템이란 양이온성 폴리 아크릴 아마이드, 음이온성의 벤토나이트 또는 콜로이달 실리카(colloidal silica)를 이용한 것으로 먼저 양이온성 폴리아크릴아마이드로 섬유와 충전물을 응집시킨 후 강한 전단력에 의해 응집은 재 분산하게 되고, 이 때 음이온성의 벤토나이트나 콜로이달 실리카를 첨가하여 더 강한 응집을 만드는 것이다.^{61),62)} 벤토나이트(bentonite)란, 아교점사의 일종으로 주로 규산알루미늄으로 되었고 통상 마그네슘과 철을 함유하고 있는 것이다.

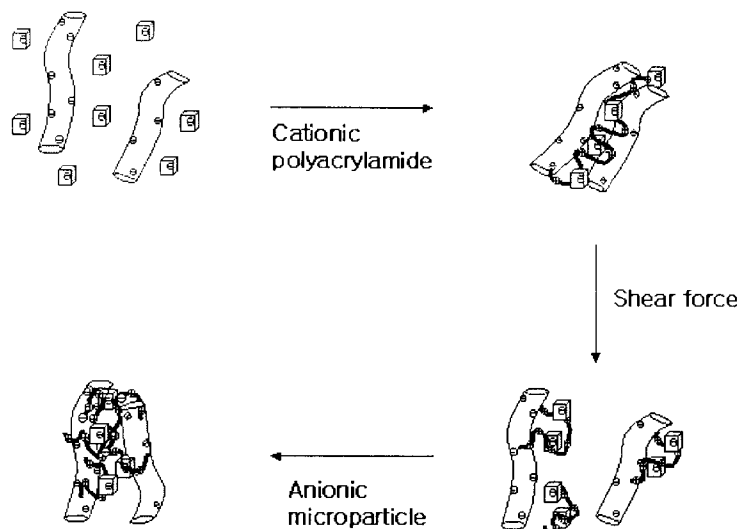


Figure 10. Schematic description of microparticle system.

보류 향상제는 고분자의 응집 특성을 이용한 것으로 고분자의 응집 특성에는 고분자의 분자량⁶³⁾과 사슬길이, 분자 구조 등이 영향을 미칠 수 있다. 고분자 전해질의 분자량이 증가하면 그 고분자가 영향을 미칠 수 있는 범위가 증대되어 흡착된 입자 외부로 돌출 되어 다른 입자와 다시 결합할 수 있어 응집시키는 능력이 증대되며 크고 두꺼운 응집체를 만들게 된다. 고분자 전해질의 구조 역시 응집 특성에 영향을 미친다. 선형의 고분자는 크게 응집시키며 탈수성이 증가하나 가지형 고분자는 보다 작고 균일하게 응집시키지만 탈수성은 감소한다.⁶⁴⁾

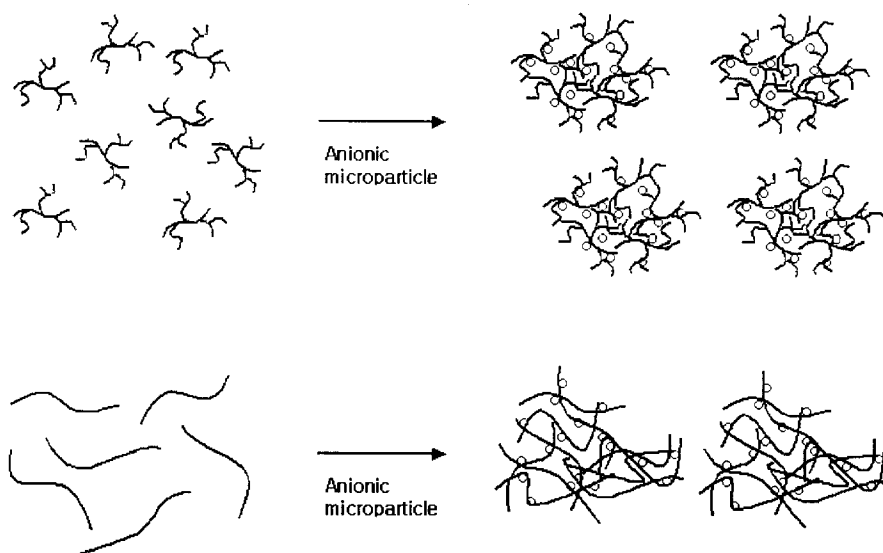


Figure 11. Schematic description of flocculation properties for linear versus branched polyelectrolyte.

그림 11은 선형 및 가지형 고분자 전해질의 응집 특성을 나타낸다. 가지형 고분자 전해질에 비해 선형 고분자 전해질은 사슬 길이는 동일하지만, 크고 두꺼운 응집체를 형성하게 된다.

2. 실험

2. 1. 공시 재료

양이온성 아크릴 아마이드계 고분자 전해질의 수계분산중합은 주단량체로 Mitsubishi Chemical사의 Acrylamide(AM)를 정제 없이 사용하였고, 양이온성을 부가하기 위해 사용된 부단량체로 acryloyloxyethyl dimethylbenzylammonium chloride (AODMBAC)는 직접 제조하여 사용하였다.⁶⁵⁾ 분산중합에 사용된 medium으로서 ammonium sulfate(AS)는 삼천화학(주)에서 공급받아 사용하였으며, 물은 삼차 증류수를 사용하였다. 분산중합에 사용된 분산 안정제로서 poly(acryloxyethyl trimethylammonium chloride)(PAOTMAC)는 80wt% 수용액 상에서 중합하여 사용하였다. AOTMAC는 덕산화학공업(주)로부터 공급받아 정제 없이 사용하였다. 개시제로는 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride(AIBA)를 Aldrich사로부터 공급받아 정제 없이 그대로 사용하였다.

구조변환제로는 allyl thiourea(AT), 3-mercapto-1-propane sulfonic acid sodium chloride (MPSA) 및 Acrylamido-glycolatemethylether(MAGME)는 Aldrich사로부터 공급받아 정제 없이 사용하였고, macroazoinimer(MAI)는 직접 제조하여 사용하였다. MPSA의 투입 시 MPSA와 AOTMAC를 혼합하여 수용액 상태의 착물로 형성시켜 사용하였다.

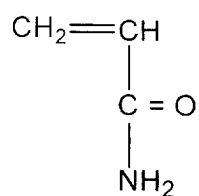
2. 1. 1. 단량체 AODMBAC의 합성

AODMBAC는 특허 EP 0329512에 제시된 합성법에 의해 2-(dimethylamino)ethylacrylate(DMAEA; 상품명 FA-1)를 이용하여 말단의 아민기를 benzyl chloride(BC)를 이용하여 사급화시켜 80wt%로 제조하였으며, 중합금지제로 Aldrich사의 4-Ethoxy phenol(EEHQ)를 사용하였다. BC 187.95g과 중합금지제 EEHQ 0.15g을 반응기에 넣고 50℃에서 150cc/min의 속도로 공기를 공급하였고, 약 150~200rpm 정도로 30분 동안 교반시킨 후, DMAEA 전체양의 17.5%인 37.12625g을 20분 동안 적하시켰다. 이 때, 반응물의 색깔은 투명 오렌지색에서 투명 갈색으로 변하였다. DMAEA의 17.5%를 모두 적하한 후에 나머지 분량인 82.5%인 175.02375g 과 물 99.9g을 각각 105분과 90분 동안 적하하였다. 이 때, 색깔은 불투명 갈색으로 변하였다. 적하 완료 후 약 20시간 정도 같은 조건으로 유지하였다. 완전하게 합성된 AODMBAC의 색깔은 투명한 갈색이었다. AODMBAC의 사급화 정도는 Ion Liquid Chromatography (ILC)를 이용하여 Cl^- 이온의 농도로 측정하였다. 이 때 측정된 Cl^- 농도는 102248 ppm 이었다.

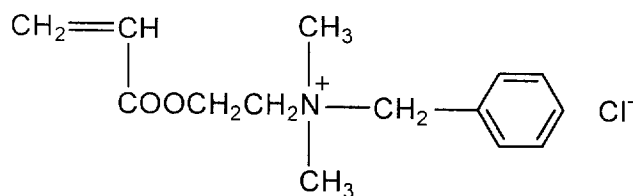
2. 1. 2. 분산 안정제 PAOTMAC의 합성

PAOTMAC는 단량체인 AOTMAC를 20wt%의 ammonium sulfate 수용액상에서 N_2 gas는 150cc/min의 속도로 공급하면

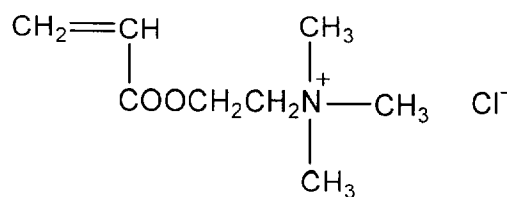
서 개시제 AIBA를 이용하여 50℃에서 20시간 수용액 중합하였다. 이 때 높은 점도 때문에 고형분이 20wt%로 되게 중합하였다.



(A) Acrylamide



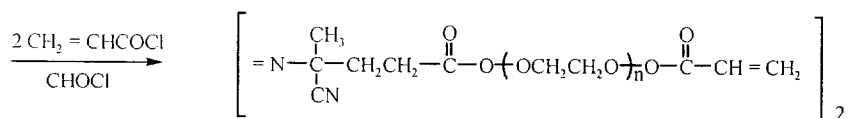
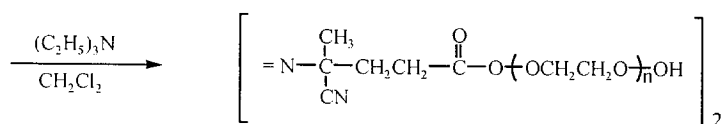
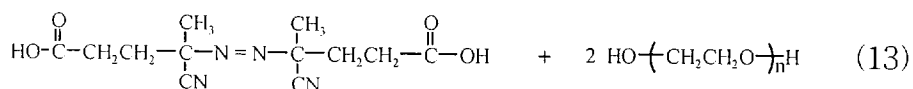
(B) Acryloyloxyethyl dimethyl benzyl ammonium chloride (AODMBAC)



(C) Acryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride (AOTMAC)

2. 1. 3. macroazoinimer의 합성

Macroazoinimer는 식 (13)에 나타난 것과 같이 azo기 (-N=N-)와 acryloyl(CH₂=CH-CO-) 기를 가지고 있기 때문에 구조변환에 사용되었고, polyethyleneglycol의 분자량으로 전체 분자량을 조절하였다.



4,4'-azobis-4-cyanopentanoic acid(ACPA) 4.08g(15mmole)과 1-methyl-2- chloropyridinium Iodide(MCPI) 9.1g(36mmole) 및 methylene chloride 18ml를 100ml 둥근 플라스크에 넣어 5분 동안 교반시킨다. 이 때 색깔은 밝은 노란색이었다. 여기에 triethylamine 3.64g(36mmole)을 넣은 후, 발열반응 때문에 5℃로 30분 동안 교반하였다. 교반액에 polyethylene glycol을

ACPA의 두 배정도의 mole수만큼 넣고 18시간동안 상온에서 교반하였다. 18시간 후 색깔이 분홍색이었으며 상온에서 methylene chloride를 증발시킨 후, 상온에서 진공건조 시켰다. 진공건조된 생성물의 색은 연한 노란색이었으며 chloroform을 충분하게 투입하여 상온에서 완전히 용해시켜 어두운 불투명의 갈색이 용액을 만들었다. 이 용액에 acryloyl chloride를 두 배의 mole수만큼 넣어준 후 20시간 동안 교반시켰고, 상온에서 chloroform을 제거하였으며, ethyl ether를 충분히 넣어 MAI를 침전시켰다. 침전된 MAI를 분리하기 위해 Ethyl ether를 제거하고 MAI를 상온에서 진공건조 시켜 FT-IR로 에스테르와 알켄의 유무를 확인하였다. 이 때, FTIR (KBr cell, cm^{-1}) 측정 결과 1734.72 cm^{-1} (ester C=O), 1642.60 cm^{-1} (C=C stretch)의 wavenumber가 얻어졌다.

2. 2. 양이온성 아크릴아마이드의 분산중합

2. 2. 1. 표준 실험

분리형 1L 4구 플라스크에 ammonium sulfate 119g 과 H_2O 286.1925g을 넣어 medium을 만들었다. 분산안정제 PAOTMAC(20wt%)를 21.125g 투입하여 완전히 녹이고 단량체 acrylamide(AM) 52.1448g 과 acryloyloxyethyl dimethyl benzylammonium chloride (AODMBAC)(80wt%) 21.5377g을 녹인 후, 45℃로 유지하면서 N_2 gas(150cc/min)를 1시간 동안 투입 시켰고, 개시제 AIBA 1mmole/L인 0.1355g을 투입하여 반응을 개시하였다. 반응이 개시되면 천천히 반응물의 불투명도와 점도가 같이 증가하였고, 점도가 최대에 이르렀을 때 반응 속도도 최대가 되었다. 분산 중합은 반응 초기에 핵생성이라는 과정을 가지고 있기 때문에 반응은 입자 내부와 입자 외부에서 동시에 일어나게 되고, 입자 외부의 성장 올리고머 라디칼은 입자 내부로 흡수되면서 반응 속도가 최대에 이르게 되며 점도가 상승하고 입자의 성장으로 불투명도가 증가한다고 사료되었다.^{23),24)}

2. 2. 2. 온도의 변화 실험

반응 온도의 변화에 따른 중합을 비교하기 위해 30~55℃의 온도 범위에서 각각 실험을 행하였다. 이들의 실험조건은

상기에 언급된 표준 실험방법에 따라 행하였다.

2. 2. 3 구조 변환 실험

구조 변환에 따른 선형 아크릴아마이드의 구조변환을 조사하기 위하여 여러 가지 구조변환제들이 사용되었다. Allyl thiourea(AT)를 고형분 대비 0.1~0.3mole%로 투입하였고, 3-mercapto-1-propanesulfonic acid sodium salt(MPSA) + AOTMAC 착물을 고형분 대비 0.05~0.5mole%로 투입하였다. methyl-2-acrylamido-2-methoxyacetate(MAGME)는 고형분 대비 0.01~0.05mole%로 투입하였고, MAI(PEG M.W : 300~400 g/mole)는 ppm 단위로 투입하였다. 이는 MAI 양 말단에 acryloyl 기를 가지고 있으므로 거대 가교제로 작용할 수 있기 때문이었다.

2. 3. 특성 분석

2. 3. 1. 점도 측정

전형적인 수용성 고분자인 폴리아크릴아마이드는 수용액의 점도 측정은 간접적으로 구조와 분자량의 예측에 큰 도움을 준다. 점도측정은 2wt%수용액을 Brook Field Viscometer(RV type, spindle No.: 3, rpm: 5)를 이용하여 측정하였다. Brook

정하였다. Brook Field Viscometer에 의해 측정된 2wt% 고분자 수용액의 점도는 고유점도와는 달리 중합체 전체에 대한 점도이므로 중합체의 반응 양상을 알기에 적합하다.

2. 3. 2. 광학 현미경 분석

분산중합된 고분자의 입자를 광학현미경으로 관찰하여 분산의 정도를 확인할 수 있었다. 입자형태의 관찰은 Olympus사의 광학 현미경 ($\times 150$, $\times 600$)과 Winatech사의 BMI plus SE, Version 3.01 프로그램을 이용하여 행하였다.

2. 3. 3. 전하 밀도 측정

합성된 양이온성 폴리아크릴아마이드는 AODMBAC를 가지고 있기 때문에 양의 전하를 띠고 있다. 전하밀도는 반대의 전하를 띠며 이미 전하밀도를 알고 있는 물질을 이용하여 적정함으로써 측정할 수 있다. 전하밀도를 측정하기 위해서는 측정하고자 하는 고분자의 농도가 정확해야하므로 1주일 정도 변성 셀룰로우스계 membrane; molecular weight cut off(MWCO): 3500(wet in 0.1% sodium azide)를 사용하여 dialysis를 행한 후 particle charge detector Mütek PCD 03 및 0.001N potassium polyvinyl sulphate(PPVS)의 적정용액을 사용하여 전하밀도를 측정하였다.

2. 3. 4. GPC 분석

분자량 측정은 수용성 고분자의 특성을 분석하는데 아주 유용하다. 특히 수용성 고분자는 수분을 함유하고 있기 때문에 다른 기기적인 분석이 매우 어렵다. 그러나, Gel Permeation Chromatography(GPC)로 분자량 측정이 가능하다. 분자량 측정으로 알 수 있는 $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$, M.W.D를 이용하여 분자의 구조와 반응 속도 등 매우 중요한 정보를 얻을 수 있다. 그리고 Refractive Index Detector에 의해 분자량이 측정되고 Viscometer Detector에 의해 고유점도가 측정되면 분자량과 고유점도 사이의 관계를 이용하여 분자구조를 알아낼 수 있다.

수용성 고분자의 분자량 측정을 위해 Viscotek사의 Gel Permeation Chromatography (GPC); standard: polyacrylamide; solution: (sodium acetate(0.3M) + acetic acid(0.3M)) / L; flow rate: 0.8ml/min; column: Tosoh(G6000/G5000PWXL); Refractive Index Detector; Viscometer Detector를 사용하였고, Filter : puradisc 25 PP Filter, 25mm, 0.45 μ m; Dialysis membrane: HWCO-3500 (wet in 0.1% sodium azide)를 사용하였다.

2. 3. 5. 가교도 측정

가교된 고분자는 용매에 용해시킬 경우 완전하게 녹지 않는다. 그 결과 용액은 불투명하게 되어 불투명도의 정도를 측정함으로써 가교도를 비교할 수 있다. 따라서, 2wt% 고분자수 용액의 불투명도를 HACH사의 Spectrophotometer, DR/2010을 이용하여 측정하였다.

2. 3. 6. 보류도 및 탈수 속도 측정에 의한 응집특성 분석

양이온성 아크릴 아마이드는 제지공정에서 보류 향상제와 탈수 촉진제로 사용되고 있다. 보류 향상제와 탈수 촉진제로 사용되는 이유는 응집을 시킬 수 있기 때문이다. 이 응집은 고분자의 구조 및 고분자의 양에 따라 그 크기와 정도를 변화시킬 수 있다. 주로 제지공정에서 사용되는 고분자는 선형 고분자로서 응집 시에 크게 형성되거나 불균일한 응집이 일어날 수 있어서 종이가 불균일하게 제조될 수 있다.

보류도와 탈수 속도를 측정하는 이유는 구조변환 된 양이온성 폴리아크릴아마이드가 선형에 비해 어떤 변화가 있는지를 알기 위해 측정하였다. 보류도를 측정하기 위해 자체 제작한 Retention Drainage Analyzer(RDA)를 사용하여 마이크로 파티클 시스템을 이용하여 표 1에서 주어진 RDA의 조건에서 종이를 만들 때 얻어진 백수의 불투명도를 이용하여 보류도를 분석하였고, 탈수 속도는 200mmHg의 압력을 주었을 때 백수

가 빠져나가면서 감소되는 압력을 시간의 함수로 측정하여 백수의 탈수 속도를 분석하였다. 불투명도는 HACH사의 Spectrophotometer, DR/2010를 이용하여 측정하였다. 그림 12는 한국화학연구원(KRICT)에서 자체 개발한 보류 - 탈수 분석기인 Retention Drainage Analyzer(RDA)의 사진이다. 사용된 pulp는 인도네시아산 100%활엽수 Breached Kraft Pulp(BKP)를 풍만제지(주)로부터 공급받았으며, $4\mu\text{m}$ CaCO_3 는 한국오미아(주)로부터 공급받았다. 평량 125g(Pulp : CaCO_3 = 30 : 70), 영국산 음이온성 Bentonite, Canadian Standard Freeness(CSF): 400ml, 150 mesh 와이어를 사용하여 측정하였다.

Table 1. Retention and drainage analyzer condition

Paper Stuff Preparation Step	Stirrer 1	700 rpm	3 sec	-
	Stirrer 2	700 rpm	3 sec	-
	Stirrer 3	800 rpm	5 sec	Injection PAM
	Stirrer 4	800 rpm	3 sec	Injection Bentonite
	Stirrer 5	1200 rpm	3 sec	-
Paper Forming Step	Suction Time	200 mmHg	11 sec	-
	Forming Time	200 mmHg	7 sec	-

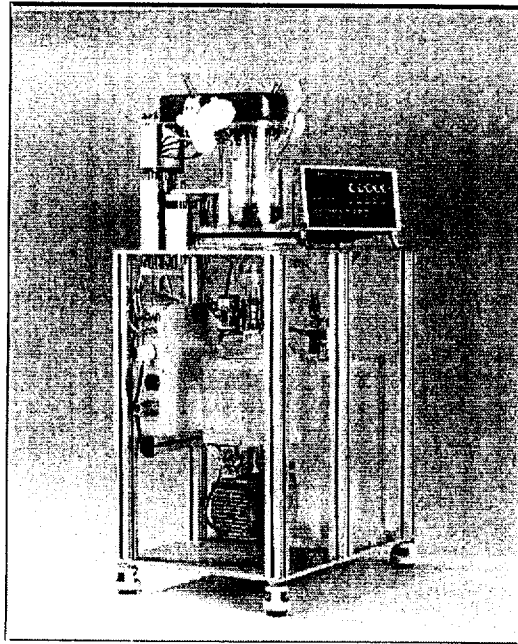


Figure 12. Photograph of RDA.

3. 실험 결과

3. 1. 마이크로파티클 시스템

그림 13은 마이크로파티클 시스템을 보여주는 광학 현미경 사진으로 150 배율에서 관찰되었으며 양이온성 폴리아크릴아마이드에 의한 응집과 microparticle에 의한 강한 재응집이 확실하게 나타났다.

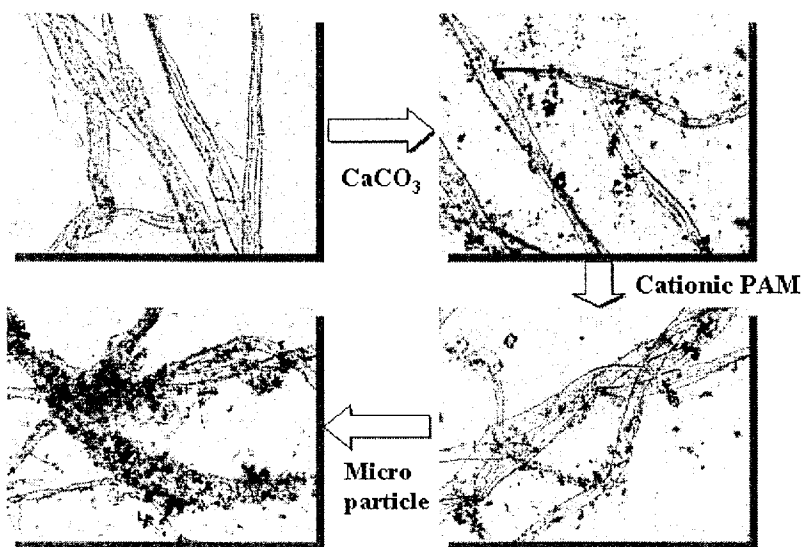


Fig 13. Photography of optical microscope for macroparticle system ($\times 150$).

3. 2 온도에 따른 중합 비교

표 2는 여러 온도범위에서 아크릴아마이드계 양이온성 고분자 전해질을 분산중합 한 결과를 나타낸다. 표 2를 분석해보면 AIBA는 약 35~50℃에서 활성화됨을 확인할 수 있었다. 그림 14는 여러 온도범위에서 아크릴아마이드계 양이온성 고분자 전해질을 합성했을 때, 분자량과 분자량 분포를 보여준다. 낮은 온도에서는 점도와 분자량이 증가하며 분자량 분포가 좁아지는 경향을 나타내었다. 이 결과에서 분산중합은 온도의 영향을 매우 크게 받는다는 사실을 알 수 있었다. 즉, 분산중합은 반응 초기 입자 생성과정에서 중합이 입자 내부와 외부에서 각각 진행되는데, 높은 온도에서는 많은 수의 개시제거의 동시에 분해되어 반응이 빠르게 진행되면, 성장중인 입자 내부의 고분자 사슬은 매우 빠르게 성장하여 주변의 점도를 급속히 증가시키고 입자 내부의 높은 점도 때문에 성장 라디칼의 침투가 어려워져 종결속도가 자연히 증가하게 되어 입자가 성장하지 못하며 성장에 불균형이 초래되기 때문이다. 한편, 입자내부 또는 입자간의 열교환이 원활하면 균일한 반응을 일으킬 수 있고, 35~50℃에서 분자량분포의 변화가 비교적 완만하므로 이 온도범위에서의 중합은 비교적 균일한 중합이 일어났다고 사료되었다. 그림 15에 주어진 중합체의 광학현미경 사진을 살펴보면, 너무 낮은 반응 속도는 입자의 안정성이 떨어져 분산되지 않고 큰 덩어리로 뭉치게 되며, 적절한 온도인 40~45℃에서 반응이 진행될 때 입자의 안정성과 균일 중합을 동시에 얻을 수 있음을 확인하였다.

Table 2. Effect of different reaction temperature on dispersion polymerization of acrylamide-based cationic copolymer

No.	Temp. (°C)	Visco. ^a (cP)	$\overline{M}_n$ ($\times 10^6$ g/mole)	$\overline{M}_w$ ($\times 10^6$ g/mole)	M.W.D. ^b
T-1	30	3240	5.666	9.607	1.696
T-2	35	12200	4.134	8.966	2.157
T-3	40	14200	3.601	7.932	2.203
T-4	45	12280	3.411	8.008	2.348
T-5	50	7740	2.862	7.117	2.487
T-6	55	3920	1.974	6.147	3.195

^a BrookField viscosity

^b Molecular weight distribution

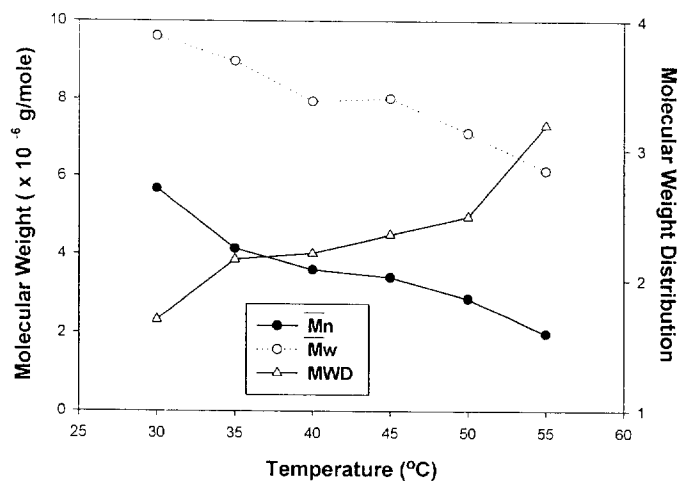


Figure 14. Effect of reaction temperature on the molecular weight and molecular weight distribution.

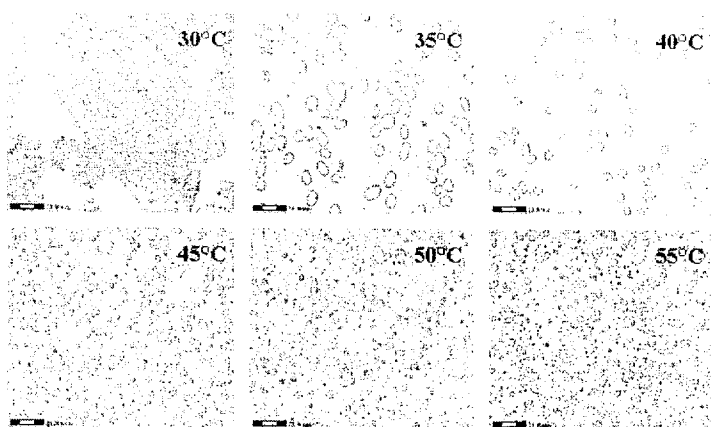


Fig. 15. Morphology of cationic acrylamide copolymer synthesized by dispersion polymerization at various reaction temperatures: 30~55°C ($\times 600$).

3. 3. 구조 변환제에 의한 구조 변환 특성

3. 3. 1. Allyl Thiourea에 의한 구조 변환

Mercapto기를 가지고 있는 Allyl thiourea는 사슬전달에 의한 구조변환이 가능하였다. Mercapto기에 의해 사슬전달이 일어나면 성장중인 사슬은 산화 정지하게 되고, 활성화된 mercapto 기는 또다시 새로운 성장종을 공격하여 계속 성장하여 가지형으로 변환되었다. 표 3에는 여러 농도의 allyl thiourea에 의해 구조변환된 양이온성 아크릴아마이드계 고분자 전해질의 분산중합 결과가 나타나있다. 각각의 결과에 대한 상관 관계를 그래프를 이용하여 확인하였다.

가지형 고분자는 회전반경이 작아서 수력학적 부피가 선형 고분자보다 작게된다. 수력학적 부피가 작아지면 분자간의 접촉이 줄어들어 점도가 감소하게 된다. 이것이 가지형 고분자의 절대적인 특징이다. 이 특징은 Mark-Houwink-Sakurada 관계식에 의해 잘 설명된다. 그림 16은 구조변환된 폴리아크릴아마이드의 고유점도와 분자량 사이의 관계를 나타내고 있다. 가지형 고분자는 선형 고분자와 비하여 같은 분자량조건에서 더 낮은 고유점도를 갖고있다는 것을 쉽게 확인할 수 있었다.

가지형 고분자의 다른 특징 중 하나는 분자량 분포가 넓다는 것이다. 즉, 중량평균분자량의 변화보다 수평균분자량의 변화가 훨씬 더 크게 나타나 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 으로 정의되는 분자량 분포가 넓게 나타나게된다. Allyl thiourea의 투입농도에 따른 분자

량과 분자량 분포의 변화를 그림 17에 나타내었다. 주어진 그림 17을 보면, 분자량은 allyl thiourea의 투입과 동시에 감소하는 경향을 나타내었지만, 분자량 분포는 증가하였다.

그림 18은 allyl thiourea의 투입농도에 따른 2wt% 수용액의 BrookField점도의 변화를 나타내고 있다. 가지형 고분자는 선형 고분자에 비하여 수력학적 부피가 작아 분자간의 움직임에 대해 영향을 덜 받기 때문에 점도가 감소하게 되고, 사슬전달에 의해 저분자량의 분자들이 많이 생기게 되어 전체적인 점도가 감소하게 되는 것이다.

가지형 고분자는 선형 고분자에 비하여 더 조밀한 구조를 가지고 있다. 이 구조적 영향은 특히 응집특성에서 확실하게 나타났다. 선형 고분자는 크고 비 균일한 응집을 만들고, 가지형 고분자는 작고 균일한 응집을 만들게 된다. 그림 19는 여러 농도의 allyl thiourea를 사용하여 구조변환된 양이온성 폴리아크릴아마이드의 응집특성을 측정하기 위해 RDA를 이용한 제지공정에서 구조변환된 양이온성 폴리아크릴아마이드를 종이 건조무게의 0.01wt%로 투입하여 보류특성을 측정하였고, 그 결과들을 그림 19와 20에 나타내었다. 그림 20은 지필과 150mesh 와이어를 통과한 백수의 불투명도를 측정한 결과로서 가지형 고분자일 때 더 많은 수의 섬유와 미세분들이 응집되어 150mesh와이어를 통과하지 못하였다는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 가지형 고분자는 섬유와 미세분들을 더 균일하게 응집시켜 응집 외에 지필이 미세한 망으로 작용하여 물, 섬유, 미세분들이 지필과 150mesh 와이어를 통과하기 위해서는 더 많은 힘이 필요할 것으로 사료된다. 그림 20은 RDA를 이용하

여 종이를 제조할 때 백수가 지필과 150mesh 와이어를 통과하는 과정에서 200mmHg의 압력이 시간의 경과와 함께 감소하는 그래프로서 가지형 고분자에서 탈수 속도가 더 느려졌다는 확인할 수 있었다. 이는 균일 응집특성을 뒷받침해주는 결과이며, 위의 결과들을 조합해 볼 때 allyl thiourea에 의한 구조변환은 매우 효과적이며 구조변환된 고분자는 제지공정에서 매우 효율적이라고 사료된다.

Table 3. The result of dispersion polymerization of
acrylamide-based cationic copolymer with several
concentration of allyl thiourea

No.	allyl thiourea (mole%)	visco. ^b (cP)	Charge Density ^c (μ eq/g)	$\overline{M}_n$ ($\times 10^{-6}$ g/ mole)	$\overline{M}_w$ ($\times 10^{-6}$ g/ mole)	M.W.D. ^d	Turbidity ^e (FAU)
ST ⁱⁱⁱ	–	13220	1200	3.865	9.509	2.460	468.4
AT-1	0.1	3976	742	1.902	5.854	3.078	445.8
AT-2	0.2	2056	647	1.802	6.363	3.532	354.6
AT-3	0.3	936	749	1.725	5.511	3.195	380.8

^a Standard experiment

^b Brookfield viscosity

^c Theoretical charge density : 1220 μ eq/g

^d Molecular weight distribution

^e Retention aid used 0.01wt% comparison original dry
weight

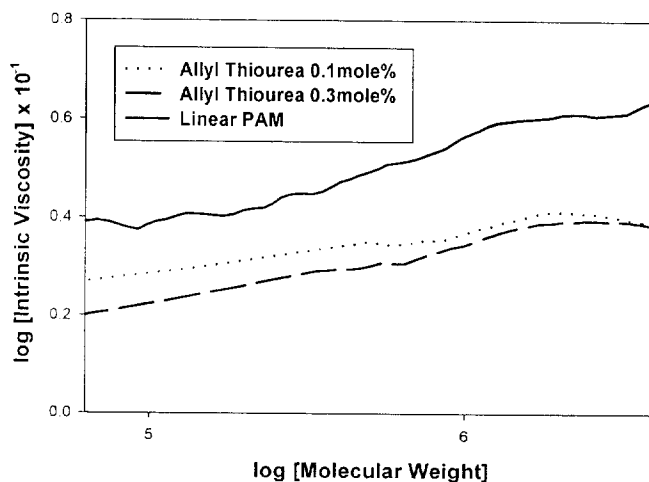


Figure 16. Mark-Houwink-Sakurada plot of the branched polyacrylamide with 0.1mole%, 0.3mole% of allyl thiourea.

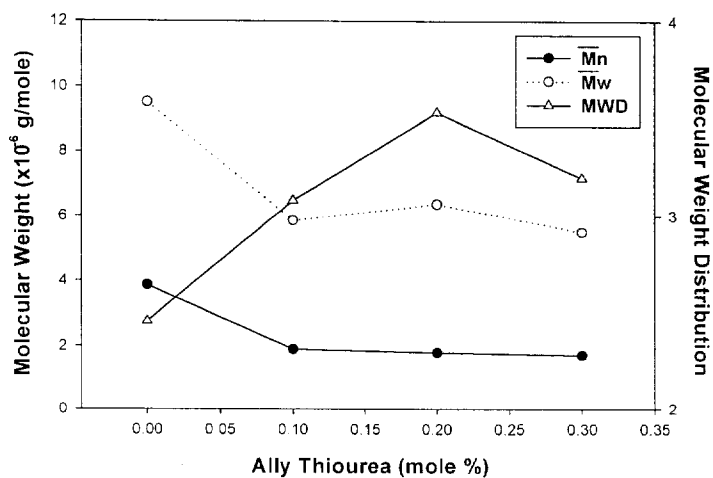


Figure 17. Effect of allyl thiourea conc. on the molecular weight and molecular weight distribution.

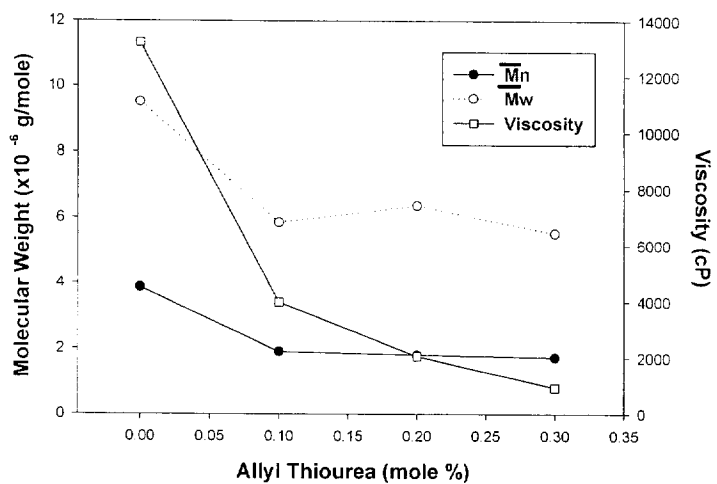


Figure 18. Effect of allyl thiourea conc. on the viscosity.

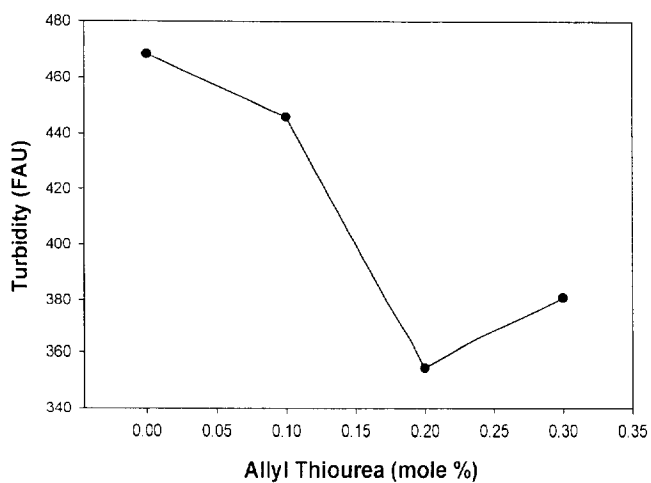


Figure 19. Effect of allyl thiourea conc. on the flocculation properties.

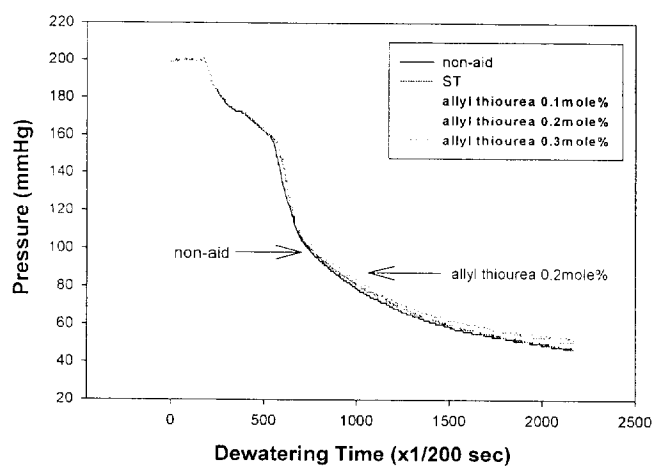


Figure 20. Effect of allyl thiourea conc. on the drainage properties.

3. 3. 2. MPSA/AOTMAC의 착물에 의한 구조 변환

Sodiumsulfate기($-\text{SO}_3\text{Na}$)가 있는 mercaptopropanesulfonic acid sodium salt(MPSA)는 물에서 해리 되어 (-) 전하를 띠기 때문에 (+) 전하를 띠는 acryloyloxyethyl trimethylammonium chloride(AOTMAC)와 수용액 상에서 착물을 형성할 수 있고, allyl thiourea와 같이 한쪽에는 불포화 탄소-탄소 이중결합을 갖고 다른 쪽에는 사슬전달의 기능을 가진 mercaptan기($-\text{SH}$)를 가지고 있어서 구조변환이 가능하다. 표 4에는 여러 농도의 MPSA/AOTMAC 착물에 의해 구조변환된 양이온성 아크릴아마이드계 고분자 전해질의 분산중합 결과가 나타나있다. 각각의 결과에 대한 상관 관계를 그래프를 이용하여 확인하였다.

그림 21은 MPSA/AOTMAC 착물에 의해 구조변환된 고분자의 Mark-Houwink-Sakurada관계로서, 이 관계로 MPSA/AOTMAC의 착물이 투입되어 가지형으로 구조 변환이 일어났다는 것을 확인하였다. 그러나 MPSA/AOTMAC의 착물농도가 증가함에 따라 가지형으로의 변환 정도 감소하였다. 이는 가지형에서 점점 가지에 가지가 붙어 선형과 유사하게 되었다고 사료된다. 고분자 수용액의 점도가 증가하기 위해서는 가지가 더 길어져야하는데 그 증거는 분자량 그래프에서 확인할 수 있었다. 그림 22는 MPSA/AOTMAC 착물에 의해 구조변환된 양이온성 아크릴아마이드계 고분자의 중량평균분자량, 수평균분자량 및 분자량 분포의 변화를 나타내고 있다. 그림 22에서 보여주는 바와 같이 MPSA/AOTMAC 착물이 0.1mole%

까지 분자량이 감소하였고 0.1mole%이상에서는 $\overline{M}_n$ 과 $\overline{M}_w$ 모두 다시 증가하였다. 이는 사슬의 길이가 길어졌고, 수력학적 부피가 증가하였기 때문이다. 사슬의 길이가 증가하면 고분자의 점도 역시 증가해야 하는데 그림 23에서 보여지는 2wt% 고분자 수용액의 BrookField점도는 지속적인 감소를 보이고 있다. 이는 MPSA/AOTMAC 착물 중에서 mercaptan기에 의해 정지한 매우 작은 분자량의 분자들이 증가하였기 때문이다.

응집특성 분석은 분자구조 해석에 있어서 중요하다. MPSA/AOTMAC 착물을 사용해 구조변환 된 양이온성 폴리아크릴아마이드의 응집특성을 측정하기 위하여 RDA를 이용한 제지공정에 종이 건조무게의 0.01wt%로 양이온성 폴리아크릴아마이드를 투입하여 보류특성을 측정하였고, 측정된 결과들을 그림 24와 25에 나타내었다. 그림 24는 지필과 150mesh 와이어를 통과한 백수의 불투명도를 측정한 결과로서, MPSA/AOTMAC 착물이 0.05mole%와 0.1mole%에서 가지형 고분자로 변환되었을 때 응집이 잘 되는 것을 확인하였다. 즉, MPSA/AOTMAC 착물이 0.05mole%와 0.1mole%에서는 지필이 균일응집에 의해 미세한 망으로 작용하였고, MPSA/AOTMAC 착물이 0.1mole% 이상에서는 크고 불균일한 응집이 발생되어 지필에 잔류하는 섬유와 미세분들이 감소하였다고 사료된다. MPSA/AOTMAC 착물의 농도가 증가함에 따라 가지의 길이가 길어져 작고 균일한 응집에서 크고 불균일한 응집으로 변하여 미세분들이 지필을 비교적 쉽게 빠져나갔다는 증거를 그림 25에서 확인하였다. 그림 25는 RDA를 이용하여 종이를 제조할 때 백수가 지필과 150mesh를 통

과하는 과정에서 200mmHg의 압력이 시간의 경과와 함께 감소하는 그래프로서, 0.1mole%에서 탈수 속도가 가장 낮게 나타났으며, 이는 작고 균일한 응집의 발생에 의해 지필이 조밀하게 되어 백수가 지필과 150mesh 와이어를 빠져나가는데 어려움이 가중된 결과이며, 0.1mole%이상에서는 큰 응집의 발생에 의해 탈수 속도가 증가한 결과이다.

Table 4. The result of dispersion polymerization of
acrylamide-based cationic copolymer with several
concentration of MPSA/AOTMAC

No.	MPSA/ AOTMAC (mole%)	Visco. ^b (cP)	Charge Density ^c (μ eq/g)	$\overline{M}_n$ ($\times 10^{-6}$ g/ mole)	$\overline{M}_w$ ($\times 10^{-6}$ g/ mole)	M.W.D. ^d	Turbidity ^e (FAU)
ST ^d	-	13220	1200	3.865	9.509	2.460	468.4
M-A-1	0.05	10460	802	3.213	7.845	2.442	387.8
M-A-2	0.1	7544	807	1.725	4.437	2.572	285.2
M-A-3	0.2	4024	799	1.862	4.880	2.621	347.6
M-A-4	0.3	2440	796	2.489	6.765	2.718	341.6

^a Standard experiment,

^b Brookfield viscosity

^c Theoretical charge density : 1220 μ eq/g

^d Molecular weight distribution

^e Retention aid used 0.01wt% comparison original dry
weight

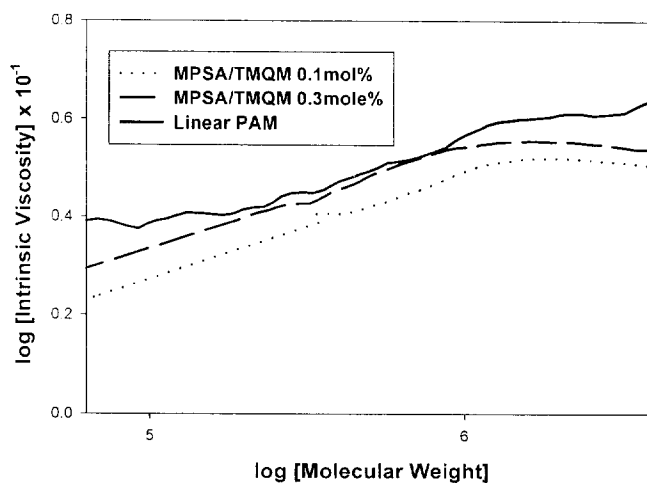


Figure 21. Mark-Houwink-Sakurada plot of the branched polyacrylamide with 0.1mol%, 0.3mole% of MPSA/AOTMAC aqueous solution.

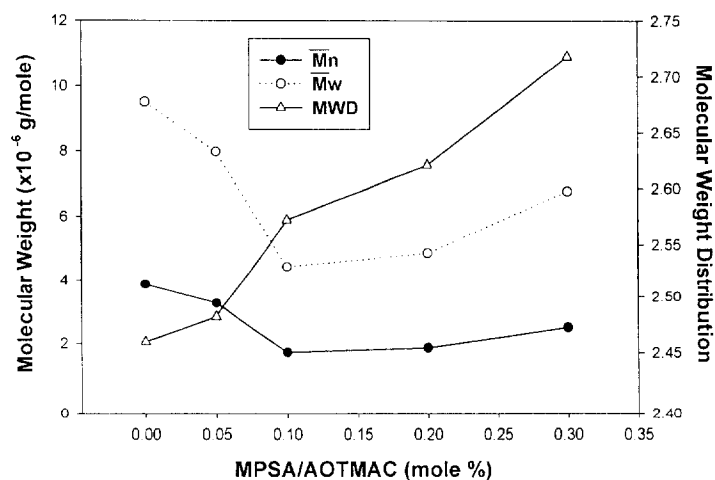


Figure 22. Effect of MPSA/AOTMAC conc. on the molecular weight and molecular weight distribution.

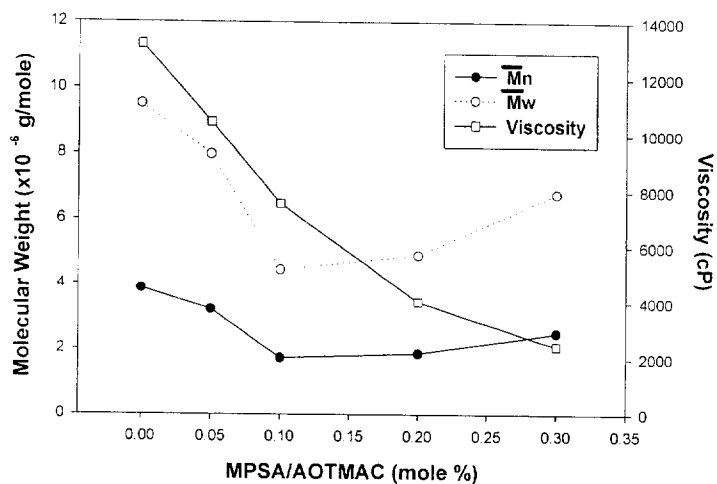


Figure 23. Effect of MPSA/AOTMAC conc. on the viscosity.

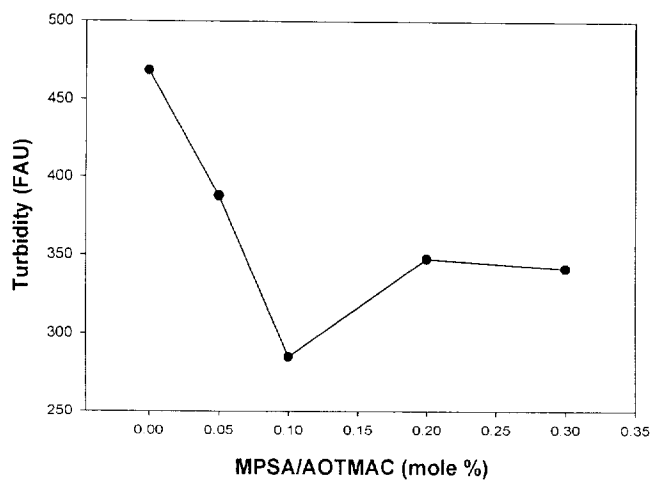


Figure 24. Effect of MPSA/AOTMAC conc. on the flocculation properties.

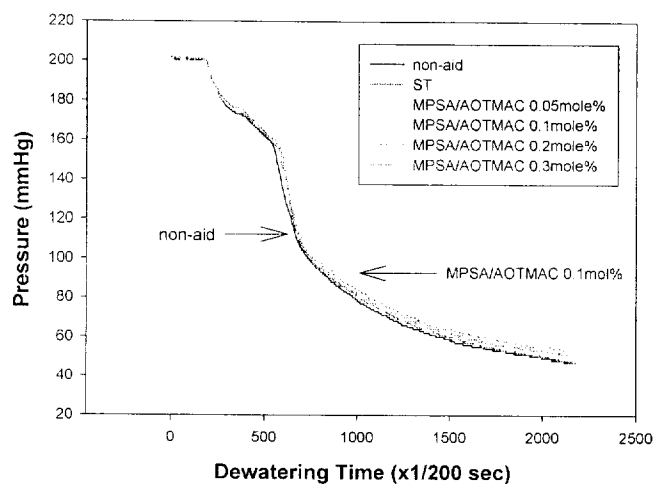


Figure 25. Effect of MPSA/AOTMAC conc. on the drainage properties.

3. 3. 3. MAGME에 의한 구조 변환

Acrylamidoglycolate methylether(MAGME)는 양 말단에 각각 탄소-탄소 불포화 이중결합과 활성 에스테르기를 가지고 있기 때문에 구조변환이 가능하다. 표 5에는 여러 농도의 MAGME에 의해 구조변환된 양이온성 아크릴아마이드계 고분자 전해질의 분산중합 결과가 나타나있다. 각각의 결과에 대한 상관 관계를 그래프를 이용하여 확인하였다. 그림 26은 0.01mole% 와 0.04mole% 의 MAGME를 사용하여 구조변환된 양이온성 폴리아크릴아마이드의 Mark-Houwink-Sakurada관계로서 MAGME에 의해 구조변환된 것을 확인하였다. 그러나 이 결과는 GPC를 이용하여 분자량 측정 시 $0.45\mu\text{m}$ 필터를 통과한 고분자에만 국한되었다. MAGME의 농도가 증가함에 따라 가지형으로 변환이 더 많이 일어났으나 가지형으로 변환된 분자가 많아진 만큼 가교형으로 변환된 분자도 많아졌다. 가교형으로 변환된 분자가 많을수록 분자량 분포가 불균일하며, 용매의 침투가 어려워 2wt% 수용액의 점도가 감소하고, 불투명도가 커지질 것으로 사료된다.

MAGME의 농도에 따른 분자량 및 분자량 분포의 변화를 그림 27에 나타내었다. MAGME에 의해 가교반응이 일어나면 분자량은 증가해야 하지만, MAGME의 농도가 증가함에 따라 분자량이 증가하다 감소하고 있다. 이는 가교된 고분자는 GPC 용매에 잘 녹지 않기 때문에 $0.45\mu\text{m}$ 필터를 통과하지 못하여 분자량 측정 시 제외된 결과이다. 즉, MAGME의 농도에 따라 분자량이 감소하는 것은 바로 가교반응이 증가한다고 해석할

수 있었으며, 2wt% 고분자 수용액의 BrookField 점도가 감소하는 것도 가교반응이 증가한 결과로 해석할 수 있었다. 그림 28은 다양한 농도의 MAGME에 의해 구조변환된 양이온성 아크릴아마이드계 고분자의 2wt.% 수용액 상에서 BrookField 점도계로 측정한 점도를 나타내고 있으며, MAGME의 농도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 것은 용매에 완전한 용해가 일어나지 않았기 때문이다. MAGME의 농도에 따른 가교도의 변화를 2wt% 수용액의 불투명도를 이용하여 측정한 결과를 그림 29에 나타내었고, MAGME의 농도가 증가함에 따라 가교도가 증가하는 것을 확인하였다.

가교된 고분자는 완전한 용해가 일어나지 않아 사슬이 완전히 퍼지지 않게 되어 섬유와 미세분들을 감싸기 힘들게 되며, 응집력이 떨어지고 응집체가 불균일해지기 때문에 섬유와 미세분들을 응집시키기 어렵다. 완전한 용해란 용액 내에서 완전하게 분산되어 불투명도가 0이 되는 상태를 말한다. MAGME를 사용하여 구조변환된 양이온성 아크릴아마이드계 고분자의 응집특성을 측정하기 위해 RDA를 이용한 제지공정에 종이 건조무게의 0.01% 만큼 투입하여 보류특성을 측정한 결과들을 그림 30과 31에 나타내었다. 그림 30은 RDA를 이용하여 종이를 제조할 때 지필과 150mesh와이어를 통과한 백수의 불투명도를 측정한 결과로서, MAGME의 농도가 증가함에 따라 불투명도가 급격히 증가한 것은 고분자의 가교반응이 증대될수록 응집시킬 수 있는 범위가 줄어들게 되어 많은 수의 섬유와 미세분들이 백수와 함께 밖으로 배출되어 불투명도가 증가한 것으로 사료된다. 응집이 작고 균일한 상태인지 크고

불균일한 상태인지 탈수속도로 확인하였다. 그림 31은 RDA를 이용하여 종이를 제조할 때 백수가 지필과 150mesh와이어를 통과하는 과정에서 200mmHg의 압력이 시간의 경과와 함께 감소하는 그래프이며, MAGME의 농도가 증가함에 따라 탈수속도가 증가하고 있다. 이는 고분자가 섬유와 미세분을 응집시킬 때 크고 불균일하게 응집시켜 물과 미세분들이 더 쉽게 빠져나갔기 때문이다.

Table 5. The result of dispersion polymerization of
acrylamide-based cationic copolymer with several
concentration of MAGME

No.	MAGME (mole%)	Visco. ^a (cP)	Charge Density ^c (μ eq/g)	$\overline{M}_n$ ($\times 10^{-6}$ g/ mole)	$\overline{M}_w$ ($\times 10^{-6}$ g/ mole)	M.W.D. ^d	Turbidity ^a (FAU)
ST ^a	-	13220	1200	3.865	9.509	2.460	468.4
MG-1	0.01	9000	733	5.312	10.770	2.014	487.2
MG-2	0.02	8000	743	2.564	6.605	2.576	556.8
MG-3	0.03	7400	714	2.528	4.995	2.134	605.0
MG-4	0.04	6300	897	2.150	5.378	2.501	620.8

^a Standard experiment

^b Brookfield viscosity

^c Theoretical charge density : 1220μ eq/g

^d Molecular weight distribution

^e Retention aid used 0.01wt% comparison original dry
weight

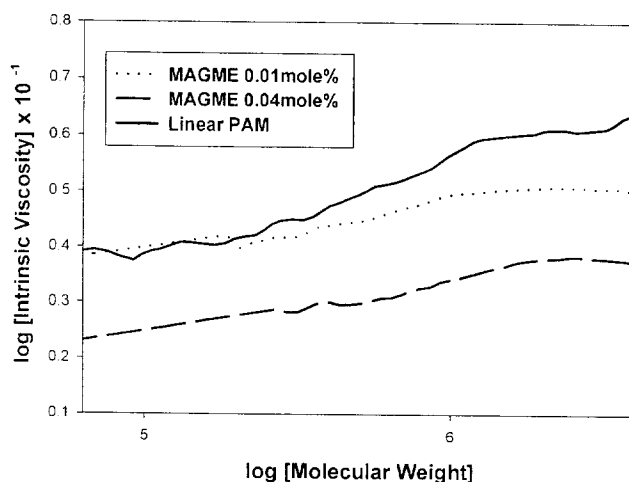


Figure 26. Mark-Houwink-Sakurada plot of the branched polyacrylamide with 0.01mol%, 0.04mole% of MAGME.

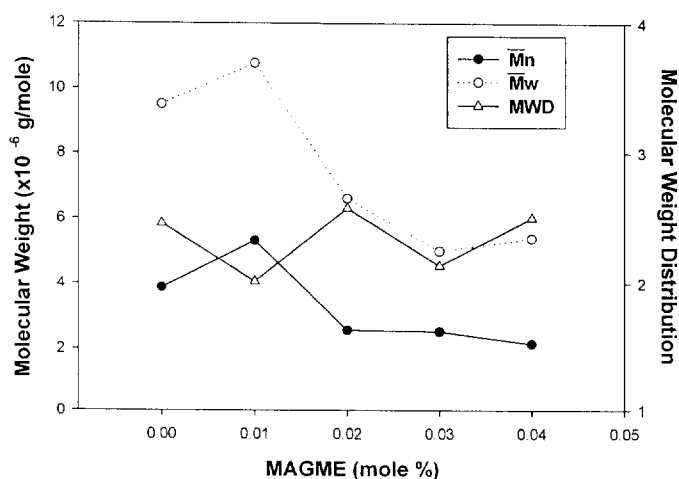


Figure 27. Effect of MAGME conc. on the molecular weight and molecular weight distribution.

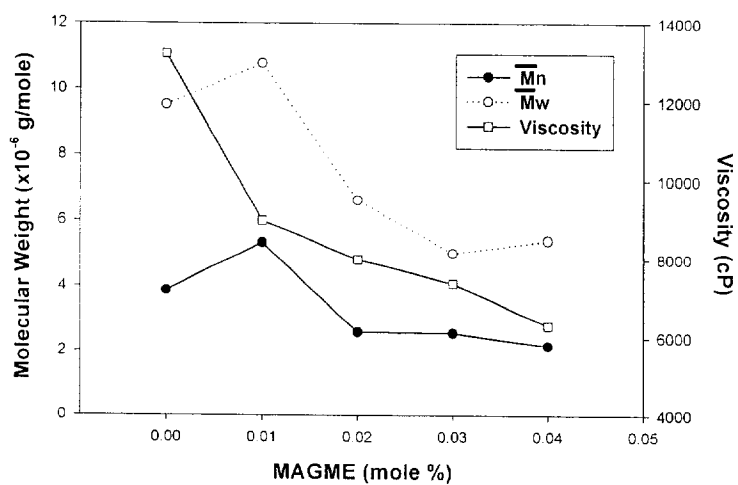


Figure 28. Effect of MAGME conc. on the viscosity.

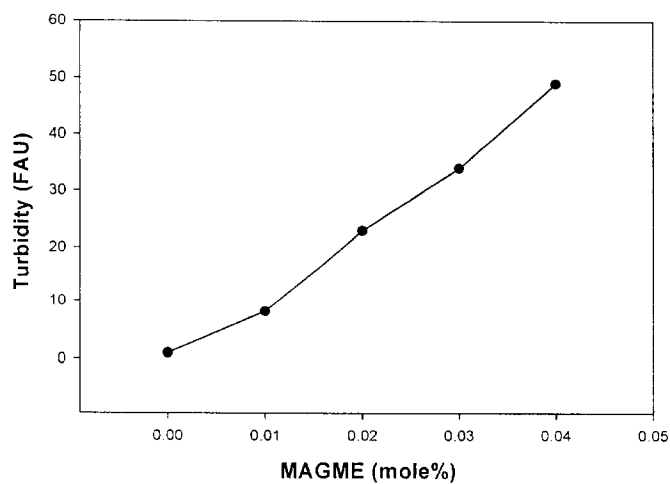


Figure 29. Effect of MAGME conc. on cross linking degree: measured turbidity of 2wt% polymer solution.

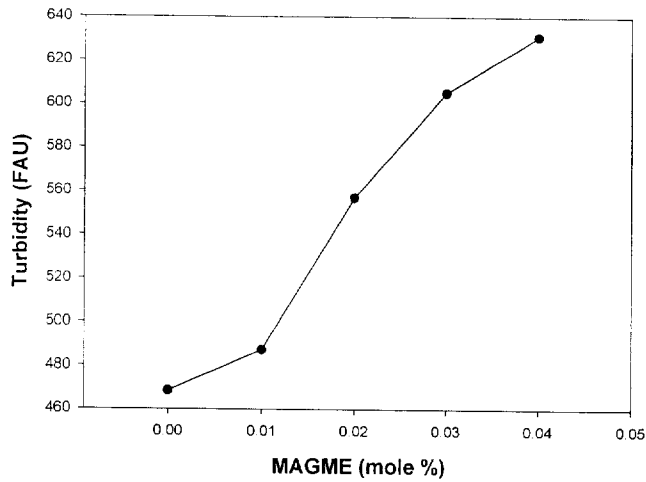


Figure 30. Effect of MAGME conc. on the flocculation properties.

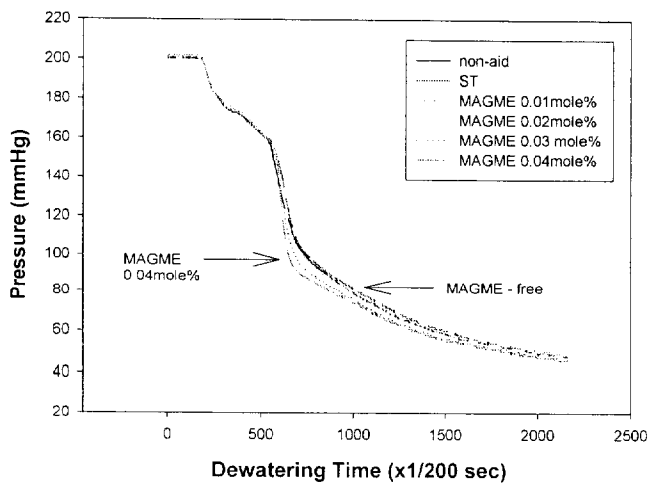


Figure 31. Effect of MAGME conc. on the drainage properties.

3. 3. 4. Macroazoinimer(MAI300, MAI400)을 이용한 구조 변환

양 말단에 아크릴로일기($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$)를 가지며 중앙에 활성화가 가능한 아조기($-\text{N}=\text{N}-$)를 가진 MAI는 아조기가 해리 되면 구조변화가 가능하나, 만약 아조기가 해리되지 않으면 거대 가교제로 작용할 것으로 사료된다. 표 6과 표 7에는 각각 여러 농도의 MAI300과 MAI400에 의해 구조변환된 양이온성 아크릴아마이드계 고분자 전해질의 분산중합 결과가 나타나있다. 각각의 결과에 대한 상관 관계를 그래프를 이용하여 확인하였다. 그림 32는 MAI300을 $0.583 \times 10^{-4} \text{mole\%}$ (1ppm)과 $5.83 \times 10^{-4} \text{mole\%}$ (10ppm)을 사용하여 구조변환된 양이온성 폴리아크릴아마이드의 Mark-Houwink-Sakurada관계이고, 그림 33은 MAI400을 $0.491 \times 10^{-4} \text{mole\%}$ (1ppm)과 $4.91 \times 10^{-4} \text{mole\%}$ (10ppm)에 의해 구조변환된 양이온성 폴리아크릴아마이드의 Mark-Houwink-Sakurada 관계로서, 두 경우 모두에서 구조변환발생을 확인하였다. 그림 32에서 보여진바와 같이 MAI300에서는 농도의 증가에 따라 큰 변화가 없지만 그림 33에 보여진 MAI400의 경우는 $4.91 \times 10^{-4} \text{mole\%}$ (10ppm)에서 선형고분자와 유사하게 나타났다. 이는 MAI400의 농도가 증가함에 따라 분해되지 않는 아조기($-\text{N}=\text{N}-$)가 증가하였기 때문이다. 그림 34와 35에는 각각 MAI300과 MAI400의 농도에 따른 2wt% 고분자 수용액의 BrookField 점도의 변화가 나타나있다. 두 경우 모두 1ppm(MAI300: $0.583 \times 10^{-4} \text{mole\%}$, MAI400: $0.491 \times 10^{-4} \text{mole\%}$)에서 점도가 크게 증가하였는데, 고분자 수용액의 점도

가 증가하기 위해서는 고분자 사슬의 길이가 길어져야 한다. 즉, 아조기가 분해되지 않은 MAI에 의해 사슬길이가 길어졌다고 사료된다. 분해되지 않은 아조기의 농도를 MAI300과 MAI400에 의해 각각 구조변환된 양이온성 아크릴아크릴아마이드 고분자 전해질의 2wt% 수용액의 불투명도를 측정하여 비교하여 그림 36과 37에 나타냈으며, MAI의 농도가 증가할수록 분해되지 않은 MAI의 농도가 증가하였음을 확인하였다. 그리고 분자량의 결과를 그림 38과 39에 나타내었다. 두 결과 모두 MAI의 농도가 증가함에 따라 분자량이 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 가교된 분자들이 GPC 용매에 완전하게 녹지 않았기 때문에 $0.45\mu\text{m}$ 필터를 통과하지 못한 결과이다.

MAI에 의해 구조변환된 고분자 전해질은 선형 고분자에 비해 더 긴 사슬 길이를 가지고 있다는 것을 확인하였다. 양이온성 고분자 전해질이 긴 가지를 가지게 되면 응집력은 우수하나 불균일하고 매우 큰 응집체를 형성할 수 있으며, 응집력이 뛰어나도 지필과 150mesh와이어를 통과하는 섬유와 미세분들의 농도가 증가하게 된다. MAI에 의해 구조변환된 고분자 전해질의 응집특성을 측정하기 위해 RDA를 이용한 제지공정에서 고분자를 종이 건조무게의 0.01wt% 투입하여 보류특성을 측정하였으며, 그림 40과 41, 그림 42와 43에 나타내었다. 그림 40과 41은 종이를 제조할 때 지필과 150mesh와이어를 빠져나간 백수의 불투명도로서 응집의 정도를 알 수 있다. MAI300과 MAI400 모두 1ppm(MAI300: 0.583×10^{-4} mole%, MAI400: 0.491×10^{-4} mole%)에서 응집을 많이 시켰으며, 그 이상의 농도에서는 응집되지 않고 빠져나간 섬유와 미세분들

이 증가하였다. 고분자 전해질의 응집특성은 앞에서도 언급했던 것과 같이 고분자의 구조에 상당한 영향을 받게되는데, 고분자의 구조가 가지형이면 균일응집에 의해 미세한 망으로써 작용하게 되고, 고분자의 사슬 길이가 길어지게 되면 응집력이 증가하여 크고 강하게 응집시키게 된다. MAI300은 1ppm(0.583×10^{-4} mole%)에서 사슬의 길이가 길어져 응집체가 미세한 망으로써 작용한 것보다 강하게 응집되어 빠져나가지 못한 결과이다. 강한 응집은 큰 응집체를 형성하는데, 큰 응집체를 형성한다는 증거는 종이 제조 공정에서 탈수 속도를 비교하여 찾을 수 있다. MAI400은 역시 1ppm(0.491×10^{-4} mole%)에서 백수의 불투명도가 낮게 나타났다. MAI400에 의해 구조변환 된 고분자 전해질 역시 사슬의 길이가 길어 졌으나, MAI400의 경우는 MAI300과는 달리 미세한 망으로써의 작용과 긴 사슬에 의한 강한 응집이 같이 작용하여 MAI300보다 더 많이 응집시킬 수 있었다. 이를 뒷받침해주는 결과가 그림 42와 43에 나타나있다. 그림 42와 43은 RDA를 이용하여 종이를 제조할 때 백수가 지필을 통과하는 과정에서 200mmHg의 압력이 시간이 지남에 따라 감소하는 그래프로서, 그림 42에서 보면MAI300의 경우 탈수 속도가 매우 빨랐으며, 이것은 크고 불균일한 응집 때문에 나타난 결과이다. 그림 43은 MAI400의 경우로서 탈수속도는 선형고분자와 유사하게 나타났다지만, 보류특성이 매우 좋게 나타난 것은 분자구조의 영향이 매우 크다는 것을 확인시켜준다. MAI400의 경우는 사슬이 길면서도 가지를 많이 가지고 있기 때문에 이러한 결과가 나타난 것으로 사료된다. MAI300과 MAI400 두 경우 모두

1ppm(MAI300: 0.583×10^{-4} mole%, MAI400: 0.491×10^{-4} mole%) 이상에서는 응집특성이 감소하였다. MAI의 농도가 증가함에 따라 아조기가 해리 되지 않은 MAI 분자가 많아지게 되어 가교반응을 많이 일으킨 결과라고 사료된다.

Table 6. The result of dispersion polymerization of
acrylamide-based cationic copolymer with several
concentration of Macroazoinimer(PEG, M.W.: 300)

No.	MAI (ppm, mole%)	visco. ^c (cP)	Charge Density ^d (μ eq/g)	$\overline{M}_n$ ($\times 10^{-6}$ g/ mole)	$\overline{M}_w$ ($\times 10^{-6}$ g/ mole)	M.W.D. ^e	Turbidity ^f (FAU)
ST ^a	-	13220	1200	3.865	9.509	2.460	468.4
MI300 ^b -1	1, 5.83×10^{-3}	14880	1243	3.605	7.826	2.171	402
MI300-2	5, 5.29×10^{-4}	14700	1177	3.006	6.387	2.125	466
MI300-3	10, 5.83×10^{-4}	12400	934	2.228	5.161	2.316	452

^a Standard experiment

^b Macroazoinimer, used 300g/mole polyethylene glycol

^c Brookfield viscosity

^d Theoretical charge density : 1220μ eq/g

^e Molecular weight distribution

^f Retention aid used 0.01wt% comparison original dry weight

Table 7. The result of dispersion polymerization of acrylamide-based cationic copolymer with several concentration of Macroazoinimer(PEG, M.W.: 400)

No.	MAI (ppm, mole%)	visco. ^c (cP)	Charge Density ^d (μ eq/g)	$\overline{M}_n$ ($\times 10^{-6}$ g/ mole)	$\overline{M}_w$ ($\times 10^{-6}$ g/ mole)	M.W.D. ^e	Turbidity ^f (FAU)
ST ^a	-	13220	1200	3.865	9.509	2.460	468.4
MI400 ^b -1	1, 4.91×10^{-3}	13720	884	3.130	7.050	2.252	370
MI400-2	5, 2.45×10^{-4}	12900	975	2.604	5.322	2.044	447
MI400-3	10, 4.91×10^{-4}	11540	909	2.164	4.931	2.279	466.6

^a Standard experiment

^b Macroazoinimer, used 400g/mole polyethylene glycol

^c Brookfield viscosity

^d Theoretical charge density : 1220μ eq/g

^e Molecular weight distribution

^f Retention aid used 0.01wt% comparison original dry weight

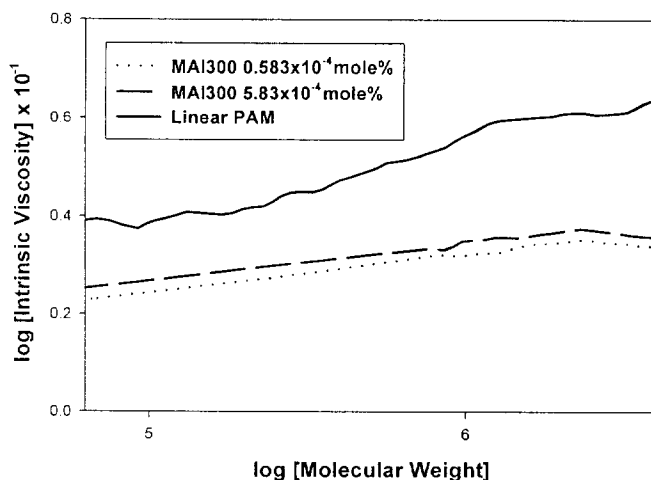


Figure 32. Mark-Houwink-Sakurada plot of the branched polyacrylamide with 0.583×10^{-4} mole%(1ppm), 5.83×10^{-4} mole%(10ppm) of MAI-300.

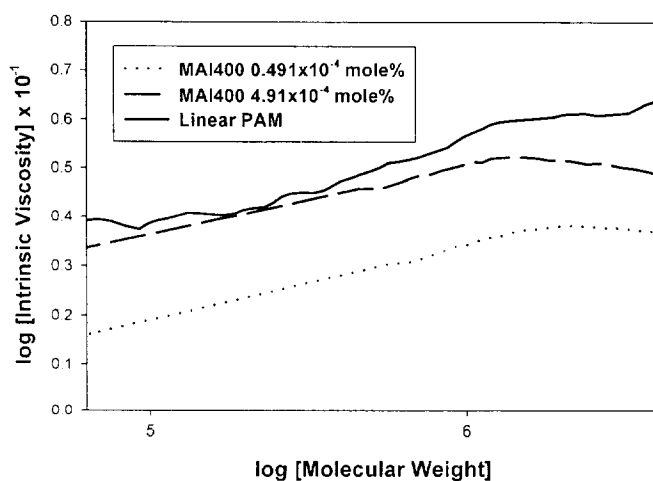


Figure 33. Mark-Houwink-Sakurada plot of the branched polyacrylamide with 0.491×10^{-4} mole%(1ppm), 4.91×10^{-4} mole%(10ppm) of MAI-400.

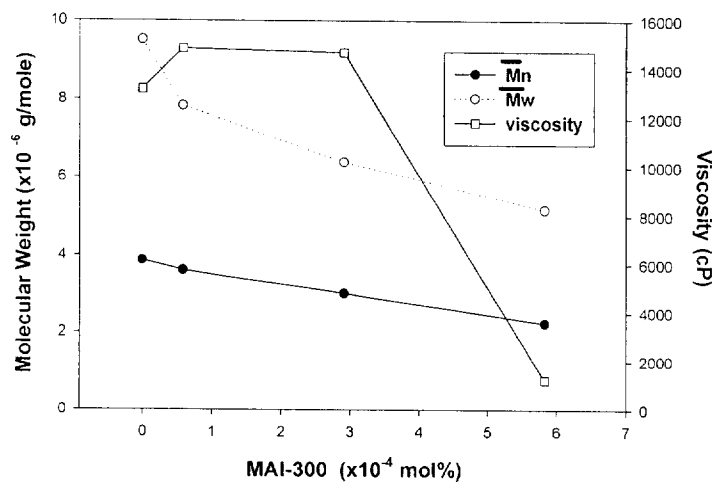


Figure 34. Effect of MAI-300 conc. on the viscosity.

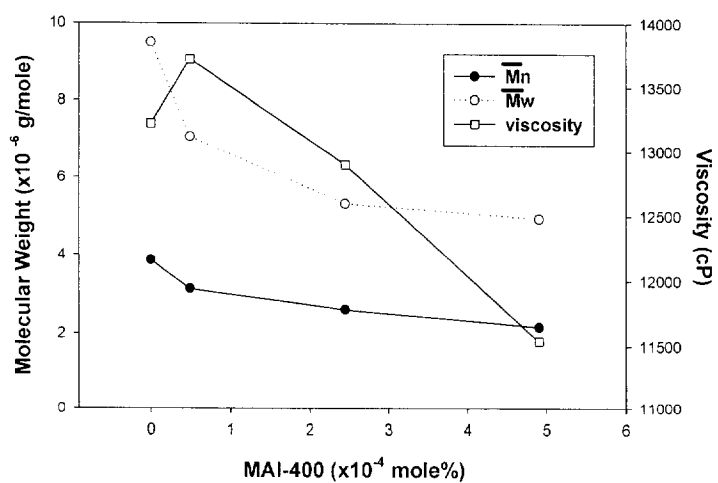


Figure 35. Effect of MAI-400 conc. on the viscosity.

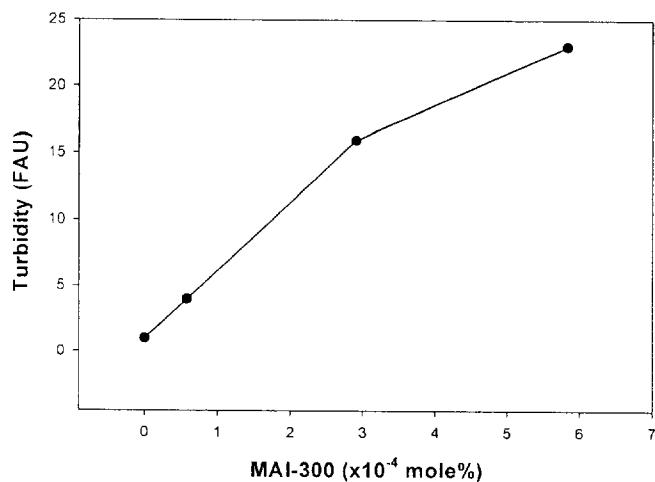


Figure 36. Effect of MAI-300 conc. on cross linking degree: measured turbidity of 2wt% polymer solution.

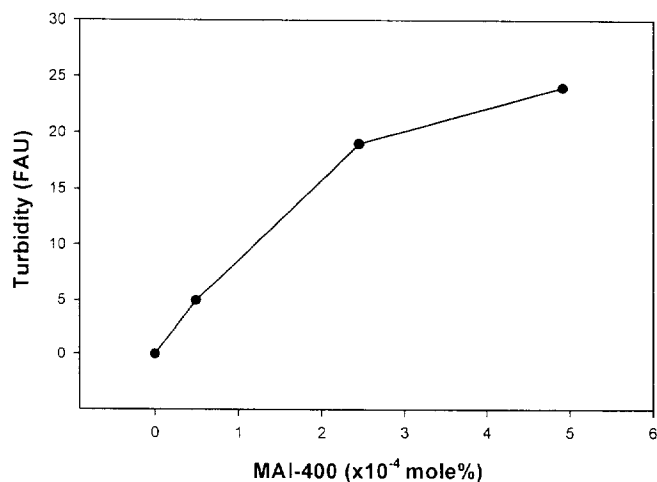


Figure 37. Effect of MAI-400 conc. on cross linking degree: measured turbidity of 2wt% polymer solution.

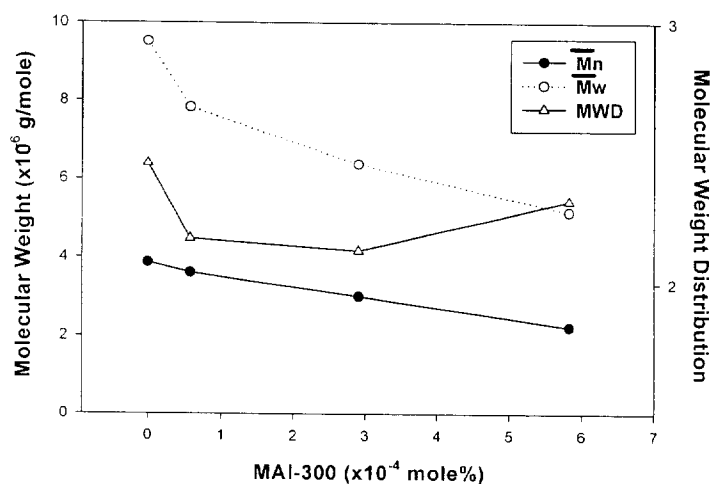


Figure 38. Effect of MAI-300 conc. on the molecular weight and molecular weight distribution.

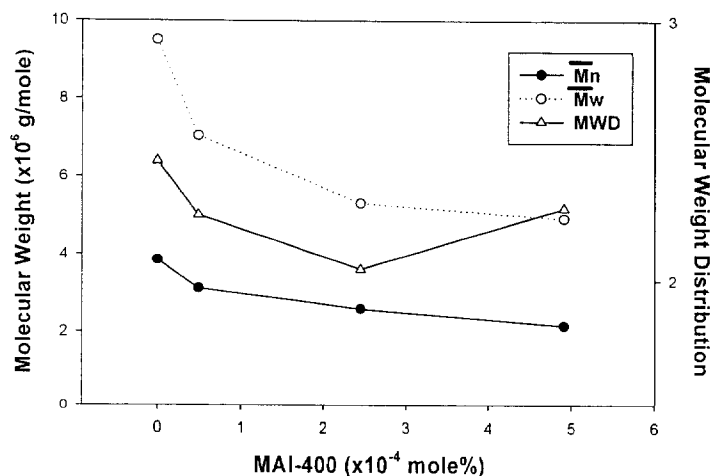


Figure 39. Effect of MAI-400 conc. on the molecular weight and molecular weight distribution.

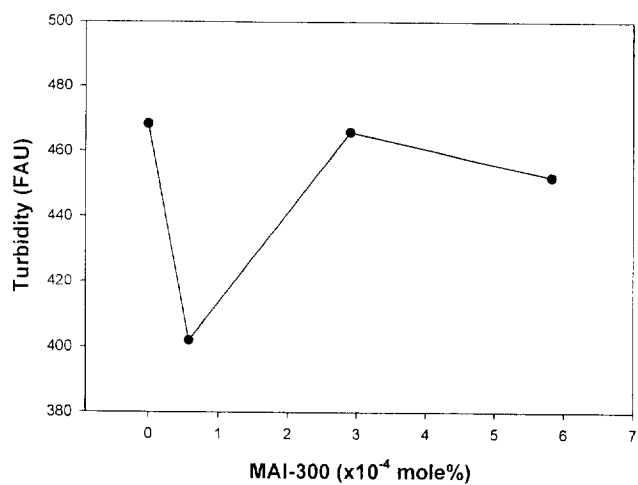


Figure 40. Effect of MAI-300 conc. on the flocculation properties.

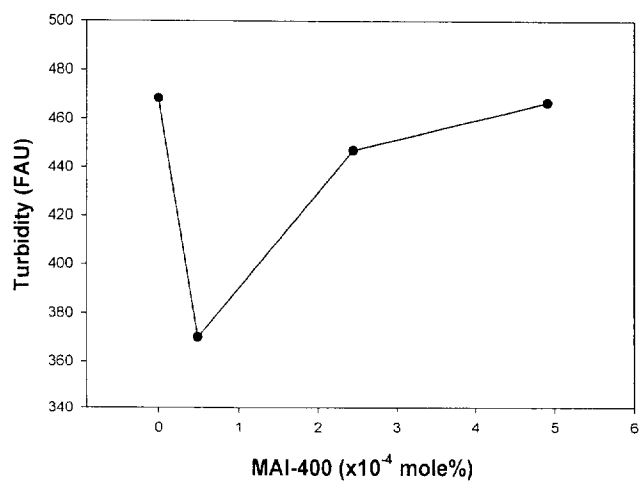


Figure 41. Effect of MAI-400 conc. on the flocculation properties.

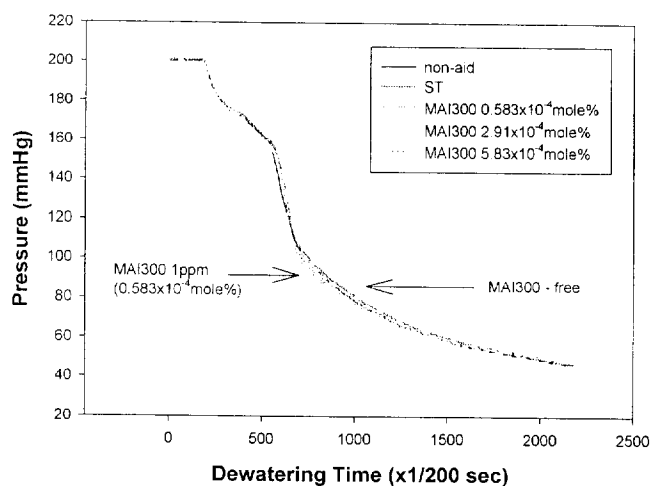


Figure 42. Effect of MAI-300 conc. on the drainage properties.

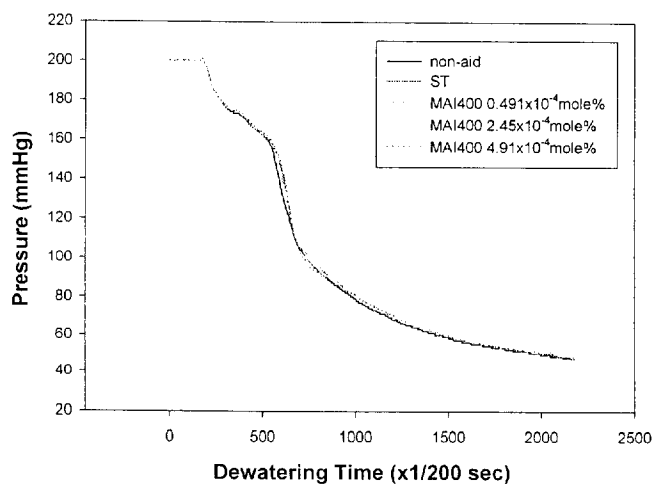


Figure 43. Effect of MAI-400 conc. on the drainage properties.

4. 결 론

수계 분산중합을 이용하여 양이온성 아크릴 아마이드를 제조하였다. 암모늄설페이트 수용액상에서 중합하였기 때문에 다른 유기용매 상에서의 중합에 비해 비교적 발열이 쉽게 제어되었지만, 분산중합 역시 입자내부의 고 점도 때문에 발열이 발생하였다. 중합은 열교환이 잘 일어나야 균일한 중합체가 얻어지므로 온도변화에 따른 실험결과, 40 ~ 45℃에서 균일하면서 안정한 입자들이 얻어졌다. 온도가 너무 낮으면 입자 안정성에 문제가 생겼고, 너무 높으면 입자 불균일하게 되어 분자량이 감소하는 특성을 보여 주었다. 따라서, 적절한 온도에서 중합하는 것이 매우 중요함을 확인하였다.

구조변환을 위해서 여러 가지의 다가 관능성 물질을 사용하여 반응 과정에서 비선형 고분자 전해질을 제조할 수 있었다. 이 실험에서 다가 관능성 물질로 allyl thiourea(AT), 3-mercapto-1-propanesulfonic acid sodium salt(MPSA)/acryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride (AOTMAC) 착물, Acrylamidoglycolate methyl ether(MAGME) 및 macroazoinimer (MAI)를 이용하여 비선형 고분자로의 전환시켰다. 그 결과, AT와 MPSA/AOTMAC 착물의 경우 전형적이긴 가지형 고분자로의 전환이 가능했다. 이는 고유점도가 급격히 감소하면서 작고 균일한 응집이 발생하였고, 분자량 분포가 증가한 결과로부터 확인하였다.

MAGME와 MAI의 경우는 상기의 경우와 다르다. MAGME는 전형적인 가교반응을 일으켰고, MAI 역시 가교반

응을 일으켰다. MAGME는 완전 가교 반응을 일으켜 응집특성이 감소하였고 불균일한 응집이 발생했지만, MAI의 경우는 부분가교 반응을 일으켜 점도가 상승하고 응집력은 오히려 증가하였다.

분산중합에서도 다가 관능성 물질을 이용한 구조변화가 가능하였다.

5. 참고 문헌

1. Christine W. and Exckhard G., polymer News, 20, 377 (1995)
2. F. S. Dainton and G. S. McNaughton, Trans. Faraday Soc., 53, 476-488, 489-498 (1959)
3. F. S. Dainton and M. Tordoff, Trans. Faraday Soc., 53, 499-511, 666-678(1959)
4. A. Henglein, Macromol. Chem., 14, 15, 128 (1954)
5. T. J. Suen. and J. V. Lockwood, J. Polymer Sci., 31, 481 (1958)
6. F. Rodriguez and R. D. Givey, J. Polymer Sci., 55, 713 (1961)
7. E. F. Tai, Jerry A. Caskey, and Bruce D. Allison, J. polymer Sci. part A. polymer chem., 24, 567 (1986)
8. M. V. Dimonie, C. M. Boghina, N. N. Marinescu, M. M. Marinescu, C. I. Cincu and C. G. Oprescu, Eur. Polym. J., 18, 639 (1982)
9. J. W. Vanderhoff and R. M. Willey, United State Pat., 3.284.393 (1966)
10. J. W. Vanderhoff et al., Adv. chem. 34, 32 (1962)
11. J. H. Barajas and David J. Hunkeler, Polymer, 38, 3, 437(1997)
12. Martial Pabon, Joseph Selb, Francoise Candau and Robert G. Gilbert, polymer, 40, 3101 (1999)
13. L. W. Chen, B. Z. Yang, M. L. Wu, Progress in Organic Coatings, 31, 393 (1997)

- 157 (1990)
15. K. P. Lok and C. K. Ober, *Can. J. Chem.*, 63, 209, (1985)
 16. K. E. J. Barrett (Editor), *Dispersion Polymerization in organic media*, Wiley, London. (1975)
 17. W. D. Harkins, *J. Amer. Chem. Sci.*, 69, 1428 (1947)]
 18. M. D. Croucher and M. A. Winnik, in "An Introduction to polymer Colloid", F. Candaw and R. H. Ottewill, Eds., p. 35, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1990)
 19. U.S. Patent Nos. 4,929,655, Process for production of water-soluble polymer dispersion, May. 29. 1990
 20. U.S. Patent Nos. 5,006,590, Process for preparation of dispersion of water-soluble cationic polymer, September. 28. 1989
 21. WO 00/20470, Aqueous Dispersion, U.S. Application, Serial No. 08/726,845, filed, October. 3. 1996
 22. H. Ibrahim, C. Bindschaedler, E. Doelker, P. Buri and R. Gurny, *International J. of Pharmaceutics*, 87, 239 (1992)
 23. K. E. J. Barrett (Editor). *Dispersion Polymerization in organic media*. Wiley. London (1975)
 24. B. Ray and B. M. Mandal, *Langmuir*, 13, 2191 (1997)
 25. B. Ray and B. M. Mandal, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 87, 493 (1999)
 26. Raza Arshady, *The MML Series*, Editor in Chief, Citus Limited, London, UK

27. EP 0 183 466 A2, Process for the production of a water-soluble polymer dispersion, November. 18. 1985
28. K. Nagai et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Edition, 23, 1221 (1985)
29. K. Nagai and Y. Ohishi, J. Polymer Sci., Part A, Polymer Chem., 25, 1 (1987)
30. K. Nagai et al, J. Applied Polymer Sci., 38, 2183 (1989)
31. B. Boussouira, A. Ricard, J. Macromol. Sci. Chem., A24(2), 137 (1987)
32. M. Bohdanecky, J. Kovar, "viscosity of polymer solution", Elsevier, Amsterdam (1982)
33. Flory P. J., J. Am. Chem. Soc., 74, 2718 (1952)
34. Hult A., Malmström E. Johansson M., J. Polymer Sci., Polymer Chem., 31, 619 (1993)
35. Kim Y. H. Webster O. W., Macromolecules, 25, 5561 (1992)
36. Gaynor S. G., Edelman S., Matyjaszewski K., Macromolecules, 29, 1079 (1996)
37. X. Zhang, W. Liu, Y. Chen, A. Gong, C. Chen, F. Xi, Polymer Bulletin, 43, 29 (1999)
38. Hawker C. J., Trend Polymer Sci., 4, 183 (1996)
39. Gaynor S. G., Edelman S., Matyjaszewski K., Gaynor S. G., Kulfan A., Podwiha M., Macromolecules, 30, 5192 (1997)
40. Matyjaszewski K., Gaynor S. G., Müller A. T. E.,

- Macromolecules, 30, 7034 (1997)
41. B. Yamada, O. Konosu, K. Tanaka, F. Oku, Polymer, 41, 5625 (2000)
 42. J. Lu, Q. Jiang, X. Zhu, F. Wang, J. Applied Polym. Sci., 79, 312 (2001)
 43. Allyl thiourea polymers, U.S. Patent, 4,902,765, Feb. 20, 1990
 44. D. Pramanick and A. K. Chatterjee, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edi., 20, 1203 (1982)
 45. A. R. Mukherjee, R. Pal, Amarendra, M. Biswas, and S. Maiti, J. Polym. Sci., Part A-1, 5, 135 (1967)
 46. C. Ni, C. Yi, Z. Feng, J. Applied Polym. Sci., 82, 3127 (2001)
 47. David L. Trumbo, Polym. Bulletin, 31, 523 (1993)
 48. K. Matsukawa, A. Ueda, H. Inoue, and S. Nagai, J. Polym. Sci., Part A, 28(8), 2107 (1990)
 49. B. Hazer, Macromol. Chem., 193, 1081 (1992)
 50. U. Yildiz, B. Hazer, Macromol. Chem. Phys., 199, 163, (1998)
 51. U. Yildiz, B. Hazer, Die Angewandte makromol. Chemie, 265, 16 (1999)
 52. U. Yildiz, B. Hazer, polymer, 41, 539 (2000)
 53. I. Capek, M. Riza, M. Akashi, J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 35, 3131 (1997)
 54. P. Kratochvil, Macromol. Symp., 152, 279 (2000)

55. M. bohdanecký, J. Kovář, "Viscosity of polymer solution", Elsevier, Amsterdam (1982)
56. C. Jackson, Y. J. Chen, J. W. Mays, J. Applied Polymer Sci. 59, 179 (1996)
57. K. J. Mccarthy, C. W. Burkhardt, D. P. Parazak, J. Applied Polymer Sci. 34, 1311 (1987)
58. M. Stickler and F. Eisenbeiss, Eur. Polym. J., 20, 9, 849 (1984)
59. P. Kratochvil, Macromol. Symp., 152, 279 (2000)
60. 이학래, 제지과학, p 198, 광일문화사 (1996)
61. J. G. Langley and Litchfield E., Proceedings, TAPPI Papermakers Conf., Atlanta, p.89 (1986)
62. K. Andersson and E. Lindgren, Nordic Pulp Paper Res. J., 11(1), 15 (1996)
63. C. Rattanakawin, R. Hogg, Colloids and Surface A, Phys. Eng. Aspects, 177, 87 (2001)
64. J. H. Shin, S. H. Han, C. M. Sohn, S. K. Ow and S. I. Mah, Tappi J, 80, 10, 185 (1997)
65. EP 0329512, Quaternisation method, August. 23. 1996

감사의 글

이 논문이 결실을 맺기까지는 그리 오랜 시간이 걸린 것은 아니지만 여러 분들의 정성과 관심 속에서 얻어졌기에 깊은 감사를 드립니다.

저를 화학연구원에 보내어주셔서 새로운 분야를 알게 해주시고 머나먼 타국에서 늘 관심과 격려를 아끼지 않으신 이봉 교수님께 깊이 감사 드립니다. 그리고 저의 지도교수님을 대신하여 정성껏 논문지도를 해주신 박성수 교수님께도 역시 감사하다는 말씀을 전하고 싶습니다. 석사 2년 동안 학교 일에 무관심했던 저를 이해해주시고 연구원으로서의 자세를 가르쳐주신 민성기 교수님, 박찬영 교수님, 박상보 교수님께 깊은 감사를 드리며, 퇴임하시고도 격려를 아끼지 않으신 김정곤 교수님, 원용돈 교수님께 진심으로 감사 드립니다. 늘 건강하시길 바랍니다.

제가 이 논문을 얻기까지 가장 가까운 곳에서 지도해주시고, 거센 파도를 헤쳐나갈 수 있도록 가르침을 주셨으며, 연구에만 집중할 수 있도록 애써주신 한국화학연구원 펄프제지연구센터의 송봉근 실장님께 깊은 감사를 표합니다. 연구소생활을 알차게 보낼 수 있도록 관심을 배풀어주시고 저의 부족한 점을 조금이나마 채워주시려고 애쓰신 신종호 박사님께 감사드립니다. 제가 새로운 분야에서 허우적거릴 때마다 따뜻한 격려와 지식을 전해주시는 류정용 박사님, 김용환 박사님께 감사드립니다. 늘 후배처럼 때론 동생처럼 관심과 정성을 다해주신 박승영 박사님께 감사 드립니다. 제가 연구소에서 편하게 실험

수 있도록 배려해주신 안은숙 선배님, 지금은 다른 실험실 일원이 되신 윤병태 선배님께 감사 드립니다. 마치 한배를 탄 것 같이 서로서로 의지하며 연구소생활을 알차고 보람 있게 보낼 수 있게 할 수 있었던 우리의 쥐꼬리 회원님들, 왕고참 서형일 선배님, 신호제지에 입사하신 최병수 씨, 고분자팀으로 늘 같이 해주신 노혁상 씨, 친형처럼 때론 친구처럼 해주신 구본태 씨, 태광화학에 입사하신 동갑내기 조미선 씨, 우리 실험실의 듬직한 남자 우이균 씨, “좋아요?”란 말을 제일 좋아하시는 장현성 씨, 딱딱할 것 같지만 속은 부드러운 여자 김정옥 씨, 연구소에서 처음으로 친구란 말을 할 수 있었고, 잘 챙겨준 김동호 군, 묵묵한 남자 박대식 씨, 애교만점의 정현성 씨, 연구소 생활을 이제 시작하신 저와 동명이신 안병주 씨께 감사 드립니다. 연구소 생활의 시작을 같이 해주셨으며, 늘 친동생처럼 대해주시고 격려해주신 우진산업의 김영훈 선배님, 한솔기술원에 계시는 윤혜정 박사님, 여성국 형, 타국에서 열심히 공부하시는 김정은 선배님, 종이가 무엇인지를 가르쳐주신 김향수 씨께 진심으로 감사 드립니다.

제가 석사 2년을 무사히 마칠 수 있게 학교 일을 도와주시고, 친형처럼 잘 챙겨주신 한상희 선배님, 연구소생활을 잘 이끌어주신 구정 선배님, 학교에서나 연구소에서나 친동생같이 보살펴주신 김인영 선배님, 정선영 선배님, 제일 먼저 결혼에 돌입하신 성격 좋은 박영수 형, 이제는 실험실장으로서 뒷바라지 해주신 김상철 형, 친구처럼 다정하게 해주신 장지옥 선배, 항상 열심히 하는 예쁜 후배 신필경, 일본으로 떠날 예쁜 동생 남윤미, 실험실 막내 귀염둥이 김선남 모두에게 감사 드

립니다. 짧고도 긴 석사생활을 같이 보낸 현중원 형, 서성현 형, 정기석 형, 이태홍 형 모두 뜻한바 이루시길 바랍니다. 그리고 화원조 조교 선생님께도 감사 드립니다.

끝으로 저를 낳아 주시고 25년 동안 뒷바라지를 해주신느라 벌써 늙으신 부모님께 정말 가슴속 깊이 감사 드리며, 늘 건강하고 기대에 어긋나지 않겠다는 것을 약속드립니다. 그리고 우리 누나와 막내 동주에게 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 이 논문을 저를 위해 애쓰신 모든 분들께 바칩니다.