

아크릴아미드의 역상 현탁중합

이기창[†] · 송봉근* · 이동주**

경상대학교 공과대학 고분자공학과 & 생산기술연구소

*한국화학연구원 펄프·제지 연구실, **인하대학교 공과대학 고분자공학과

(2001년 2월 14일 접수)

Inverse Suspension Polymerization of Acrylamide

Ki-Chang 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

[†]e-mail : kcleee@nongae.gsnu.ac.kr

(Received February 14, 2001)

요약: Sorbitan ester (Span)와 2,2'-azobis(2-methyl propionamidine) dihydrochloride (AIBA)를 각각 입자안정제와 개시제로 사용하여 cyclohexane 분산매에서 acrylamide (AM)의 역상 현탁중합을 다양한 중합 조건하에서 수행하여 생성되는 poly(acrylamide)(PAM) 현탁입자의 입자경, 평균분자량, 수용화도 등을 조사하였다. 일반적으로 PAM 현탁입자경은 입자안정제의 농도, 진탕속도, 수용상 성분 중 물의 양이 증가함에 따라, 또는 개시제의 농도, 중합 온도가 감소함에 따라 감소하였다. PAM 현탁중합체의 평균분자량은 단량체의 농도, 입자안정제의 농도가 증가함에 따라, 또는 개시제의 농도, 중합 온도, 수용상 성분중 물의 농도가 감소함에 따라 증가하였다. 본 연구에서 얻어진 PAM 현탁입자는 구슬형의 약 2~50 μm 범위의 입자경과 약 800~1200만의 중량평균분자량을 나타내었다.

ABSTRACT: Inverse suspension polymerization of acrylamide (AM) in cyclohexane was carried out to study the effects of concentrations of sorbitan ester (Span) stabilizers and 2,2'-azobis(2-methyl propionamidine) dihydrochloride (AIBA) initiator, amount of monomer, shaking speed, and polymerization temperature on the particle size of the resulting poly(acrylamide) (PAM) beads and their molecular weights. It was found that the particle diameter, in general, decreased with increasing concentration of stabilizer, shaking speed, and water content in the aqueous phase, and with decreasing concentration of initiator and polymerization temperature. The average molecular weight of the resulting PAM beads was also found to increase with increasing concentrations of monomer and stabilizer, and also with decreasing concentration of initiator, polymerization temperature, and water content in the aqueous phase. In this study, PAM beads ranging 2~50 μm in diameter, with 8000000~12000000 in the weight average molecular weight were successfully prepared in almost 100% conversion.

Keywords: acrylamide, inverse suspension polymerization, span stabilizer, shaking speed, average molecular weight.

서 론

수용성 고분자는¹⁻³ 공업적으로나 기초학문면에서 대단히 중요하다. 수용성 고분자중 아크릴아미드(acrylamide, AM)계 고분자들은 고분자 응집제, 섬유 및 제지공업의 가공제, 페인트의 증점제, 광산 및 석유 채굴용 유체 등 공업적 응용에 있어 주목할 만하다. 특히 AM 단량체와 이온성 단량체와의 공중합체인 고분자 전해질은^{2,3} 오수처리, 셀룰로오스 섬유처리, 제지처리, 그밖에 일반적인 고체-액체 분리에 널리 사용되고 있다. 현재 이들의 일반적인 공업적 제조법은 주로 역유화중합법으로^{4,5} 중합열의 제어가 용이하고 고분자량의 고분자를 제조할 수 있다는 장점 때문에 고분자 응집제 및 고분자 전해질 제조에 널리 이용되고 있다. 그러나 저장 안정성이 우수한 AM계 라텍스를 제조하기 어렵고 60% 이상의 고형분을 얻기가 불가능하기 때문에 고형분이 높고 사용이 간편한 고분자 전해질의 합성법이 요구되고 있다. 최근 영국 Allied Chemicals에서는 역상 현탁중합(inverse suspension polymerization)에 의한 구슬형태의 PAM계 수용성 고분자 전해질을 생산하여 판매하고 있다. 이들 구슬형태의 고분자 전해질은 95% 이상의 고형분과 저장안정성 및 운반, 사용이 편리하다는 장점을 갖는다. 현재까지 보고된 대부분의 현탁중합은 스타이렌이나 메칠 메타아크릴레이트와 같은 유용성 단량체에⁶⁻⁸ 국한되어 있는 반면에 수용성 단량체를 이용한 역상 현탁중합에 대한 연구보고는⁹⁻¹³ 별로 알려져 있지 않는 실정이다. 본 연구에서는 수용성 단량체인 아크릴아미드의 역상 현탁중합을 병용 이용한 다양한 중합조건하에서 수행하여 중합변수들에 따라 생성하는 PAM 입자구슬의 입자경과 분자량, 전환율, 수용화 등의 영향을 조사하였다.

실 험

시 약. 본 연구에서 사용한 AM (Junsei) 단량체는 정제함이 없이 그대로 사용하였다. 입자안정제는 sorbitan ester인 Span 20, Span 40, Span 60, Span 80과 Span 85 (ICI)를 사용하였다. 개시제로는 AIBA (2,2'-azobis(2-methyl propionamide) dihydrochloride, Aldrich)를 정제함이 없이 사용하

Table 1. Standard Recipe Used in Inverse Suspension Polymerization

	materials	weight %
aqueous phase	H ₂ O	12.5
	acrylamide	12.5
	AIBA	0.8 ^a
oil phase	span	0.4 ^b
	cyclohexane	75.0

^a Based on monomer wt. ^b Based on cyclohexane wt. Weight ratio of oil versus aqueous phase : 3/1. Polymerization condition: 40 °C, 140 cycles/min for 36 hrs.

였으며 중합분산매로는 cyclohexane (시약일급, Shinyo), 증류수는 2차증류수를 사용하였다. 그밖에 사용한 시약은 모두 시약1급을 정제함이 없이 그대로 사용하였다.

병용 이용한 역상 현탁중합. 병용 이용한 역상 현탁중합은 원통형의 유리병 (2.7 (D) × 8.5 (L) cm)을 중합용기로 사용하였다. Table 1에 나타낸 유용성 성분을 우선 중합용기에 넣고 이어서 수용성 성분을 부가하여 질소기류하에 3분간 방치한 후 봉하여 40 °C로 유지한 진탕 항온조(reciprocal type)에서 36시간동안 진탕한 후 중합을 종료하였다. 이때 진탕속도는 140 cycles/min으로 유지하였다. 본 연구에서 수행한 역상 현탁중합은 모두 98% 이상의 전환율을 나타내었다.

전환율 측정. 중합반응이 종료된 후 생성한 PAM 입자를 50 mL의 cyclohexane으로 2번 세척하여 입자안정제를 제거한 후 이어서 1 mL의 중합금지제용액 (0.06 g monomethyl ether of hydrocarbon/20 mL isopropanol)이 함유된 100 μL의 acetone하에서 1일간 자석교반기로 교반하여 미반응 단량체를 제거한 후 진공 오븐 (40 °C)에서 24시간 건조하여 다음 식에 의해 전환율을 결정하였다.

$$\text{전환율 (\%)} = \frac{\text{건조후 PAM 수지의 전체무게 (g)}}{\text{반응에 사용한 AM 단량체의 무게 (g)}} \times 100$$

PAM 입자의 입자경. 중합에 의해 제조된 PAM 입자의 입자경과 분포는 Jeol 6400 주사현미경 (SEM)을 사용하여 15 KV에서 조사한 SEM 사진을 이용하여 결정하였다. PAM 입자시료는 aluminum stud 위에 위치한 카본 테이프위에 적당한 입자농도

로 얇게 도포한 후 금 (Au)으로 sputter-coating하여 사용하였다.

PAM 입자의 분자량 측정. 본 연구에서 제조한 PAM 현탁중합체의 분자량은 30 °C, VISCO G6000PW_{XL}+G5000PW_{XL}+G3000PW_{XL} 칼럼과 differential refractometer detector가 장착된 gel permeation chromatography (GPC, VISCOTEK Model T60A)를 이용하여 측정하였다. 0.3 M sodium acetate와 0.3 M acetic acid의 혼합액을 용매로 사용하였고 단분산의 poly(acrylamide) 표준시료 (PAAM 60K, 350K, 1000K, 6000K, 9000K: American Polymer Standards Corporation)를 이용하여 0.2 w/v%의 시료농도, 100 μ L의 시료 주사량, 0.8 mL/min의 흐름속도하에서 측정하였다.

결과 및 고찰

병을 이용한 역상 현탁중합. 본 연구에서는 다음과 같은 중합인자의 영향을 조사하기 위하여 Table 1에 나타낸 기본 중합 recipe를 이용하여 역상 현탁중합을 수행한 결과 모두 구슬 형태의 PAM 입자가 생성되었고 98% 이상의 전환율을 나타내었다.

입자안정제 종류 및 농도의 영향. PAM 입자제조를 위하여 본 연구에서 사용한 입자안정제는 모두 5종 (Span 20, 40, 60, 80, 85)으로 8.6~1.8 범위의 HLB값을¹⁴ 갖는다. Table 2는 5종의 Span 입자안정제 (0.06 g)를 사용하여 Table 1에 나타낸 중합조건과 중합 recipe하에서 제조한 PAM 입자의 입자경 범위와 분자량측정 결과를 보여준다. 실험 결과 4.3~8.6 범위의 HLB값을 갖는 4종의 Span 입자안정제 하에서 구슬형태의 외관을 갖는 PAM 입자가 제조되었다. 반면에 Span 85 (HLB : 1.8) 입자안정제의 경우 구슬형태의 입자대신 커다란 PAM 덩어리가 생성하였다. 일반적으로 수용성단량체의 역상 현탁중합을 성공적으로 수행하기 위해서는 우선 수용성 단량체를 연속상인 오일상에 안정하게 방울상으로 분산시킬 수 있고 중합과정에서 중합입자들의 충돌에 의한 회합이 가능한 한 억제할 수 있는 입자안정제의 선택 및 중합조건이 확립이 대단히 중요하다. 일반적으로 3~6 범위의 HLB값을⁴ 갖는 입자안정제가 수용성단량체의 역상현탁중합에 사용되고 있다. 4종의

Table 2. Effect of Span Stabilizers

samples	oil phase (wt%)		aqueous phase (wt%)			particle diameter range (μ m)	molecular wt. ($\times 10^{-6}$) & PDI		
	CH ^a	stabilizer	H ₂ O	AM ^b	AIBA ^c		\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	PDI
A	75	Span 20 0.4 ^d	12.5	12.5	0.8 ^e	2~26	3.5	10.0	2.9
B	75	Span 40 0.4 ^d	12.5	12.5	0.8 ^e	2~26	4.8	11.7	2.5
C	75	Span 60 0.4 ^d	12.5	12.5	0.8 ^e	2~24	4.1	10.5	2.5
D	75	Span 80 0.4 ^d	12.5	12.5	0.8 ^e	2~26	4.3	10.1	2.3

^a CH: Cyclohexane. ^b AM: Acrylamide. ^c AIBA: 2,2'-azobis(2-methyl propionamide) dihydrochloride. ^d Based on cyclohexane weight. ^e Based on monomer weight.

Span 입자안정제하에서 생성한 입자는 모두 HLB 값에 상관없이 2~30 μ m 범위의 입자경과 다분산의 분포를 나타내었다. 분자량 또한, 입자안정제의 종류에 상관없이 약 1000만~1170만의 중량평균분자량과 약 2.5의 분자량분포를 나타내었다.

Figure 1과 Table 3은 Span 60 입자안정제 농도의 영향 (0.03~0.09 g)을 조사하기 위하여 Table 3에 나타낸 중합조건과 중합 recipe하에서 제조한 PAM 입자의 SEM사진과 분자량측정 결과를 보여준다. 입자안정제 농도가 증가함에 따라 작은 입자들의 생성과 더불어 생성입자들의 평균 입자경은 감소하며 분자량은 증가하였다. 일반적으로 중합계에 입자안정제 농도가 증가함에 따라 현탁과정에서 생성하는 수성 단량체 방울입자 및 중합입자 표면에 흡착되어 안정화할 수 있는 흡착면적이 증가되어 입자들간의 회합 및 응집현상이 억제되면서 보다 작은 입자경의 입자를 생성하게 된다.^{6,7} 또한 입자안정제량의 증가에 따르는 단량체 방울입자경의 감소는 생성하는 중합열의 분산을 용이하게 하고 중합계의 온도를 낮게 유지함으로써 중합입자내에 생성하는 자유라디칼의 수와 활성라디칼들의 정지반응속도를 낮추어 궁극적으로 분자량의 증가를 가져올 것으로 기대된다.

진탕속도의 영향. Figure 2와 Table 4는 2종의 입자안정제 (Span 60과 Span 80)하에서 2가지 다른 진탕속도 (90과 140 cycles/min)의 영향을 조사하기 위하여 Table 4에 나타낸 중합조건과 중합 rec-

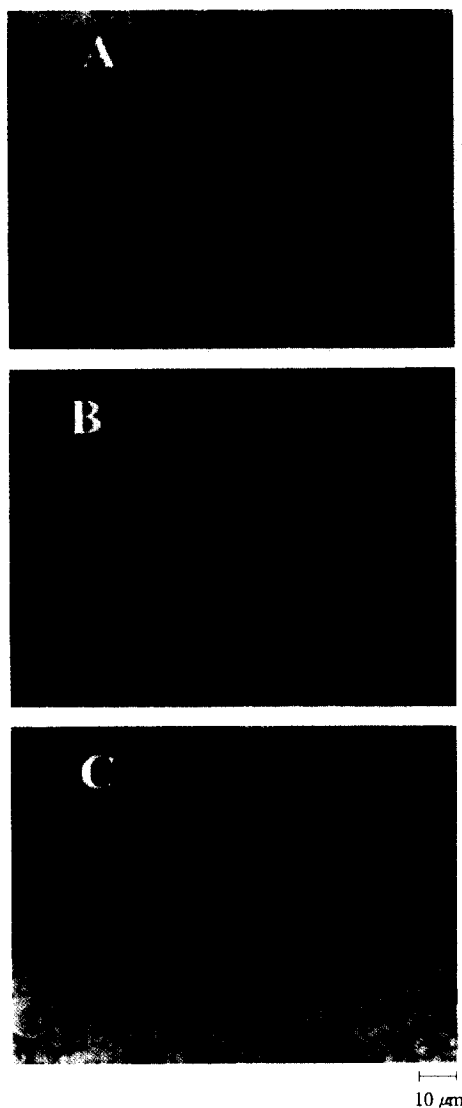


Figure 1. Effect of Span 60 concentrations: (A) 0.2, (B) 0.4, and (C) 0.6 wt%.

Table 3. Effect of Span 60 Concentrations

samples	oil phase (wt%)		aqueous phase (wt%)		particle diameter range (μm)	molecular wt. ($\times 10^{-6}$) & PDI			
	CH	Span 60	H ₂ O	AM AIBA		$\overline{M}_w/\overline{M}_n$			
						\overline{M}_n	\overline{M}_w	PDI	
A	75	0.2 ^a	12.5	12.5	0.32 ^b	4~28	4.0	9.7	2.4
B	75	0.4 ^a	12.5	12.5	0.32 ^b	2~24	4.1	10.5	2.5
C	75	0.6 ^a	12.5	12.5	0.32 ^b	1~16	4.8	11.0	2.3

^a Based on cyclohexane weight. ^b Based on monomer weight.

ipe하에서 제조한 PAM 입자의 SEM사진과 평균분자량측정 결과를 보여준다. 실험 결과 진탕속도가 증가함에 따라 입자안정제 종류에 상관없이 생성한 PAM 미립자의 입자경은 크게 감소하였으며 분자량은 증가함을 보였다. 일반적으로 약 4~40 μm 범위의 입자경과 약 800만~1200만의 중량평균분자량을 갖는 PAM 미립자가 생성되었다. 일반적으로 현탁중합에서 입자안정제의 양과 교반속도는 생성입자경 크기에 지대한 영향을 미친다고 알려져 있다.⁶⁻⁸ 즉, 교반속도와 입자안정제의 양이 증가함에 따라 생성입자경의 크기는 감소한다. 교반속도의 증가에 따르는 분자량의 증가현상은 보다 작은 단량체 방울 입자들의 생성 및 중합열의 용이한 분산에 기인한 낮은 온도하에서의 중합에 기인한다.¹⁵ Span 60 입자안정제와 140 cycles/min 진탕속도하에서 가장 큰 중량평균분자량 (1180만)을 나타내었다.

AM 단량체 농도의 영향. Table 5는 AM 단량체 농도의 영향 (1~3 g)을 조사하기 위하여 Table 5에 나타난 중합조건과 중합 recipe하에서 제조한 PAM 입자의 입자경범위와 분자량측정 결과를 보여준다. AM 단량체가 1에서 3 g으로 증가함에 따라 중량평균분자량이 약 760만에서 약 1160만으로 증가하였다. 이 현상은 단량체 증가에 따른 수성 단량체 방울 내에 단량체 농도가 증가하여 활성라디칼당 성장시간이 증가함에¹⁵ 기인하는 것 같다. 그러나, 단량체 농도 증가에 의한 입자경의 변화는 관찰할 수 없었다.

AIBA 개시제 농도의 영향. Table 6은 AIBA 개시제 농도의 영향 (0.01~0.04 g)을 조사하기 위하여 Table 6에 나타난 중합조건과 중합 recipe하에서 제조한 PAM 입자의 입자경 범위와 분자량측정 결과를 보여준다. 일반적으로 AIBA 개시제량이 증가함에 따라 PAM 입자경은 증가하는 반면 분자량은 감소함을 보였다. 제조된 PAM 입자는 약 920만~1220만 범위의 중량평균분자량과 약 2~35 μm 범위의 입자경을 나타내었다. 일반적으로 개시제농도가 증가함에 따라 생성하는 활성라디칼의 농도가 증가하며 반응속도는 증가하는 반면 활성라디칼들의 만남에 의한 정지반응속도가 증가함에 따라 활성라디칼들의 성장시간이 짧아져 궁극적으로 분자량이 감소하게 된다. 또한 반응속도가 증가함에 따라 반응열이 증가하며 발생한 반응열은 입자안정에 도움이 되지 못하고

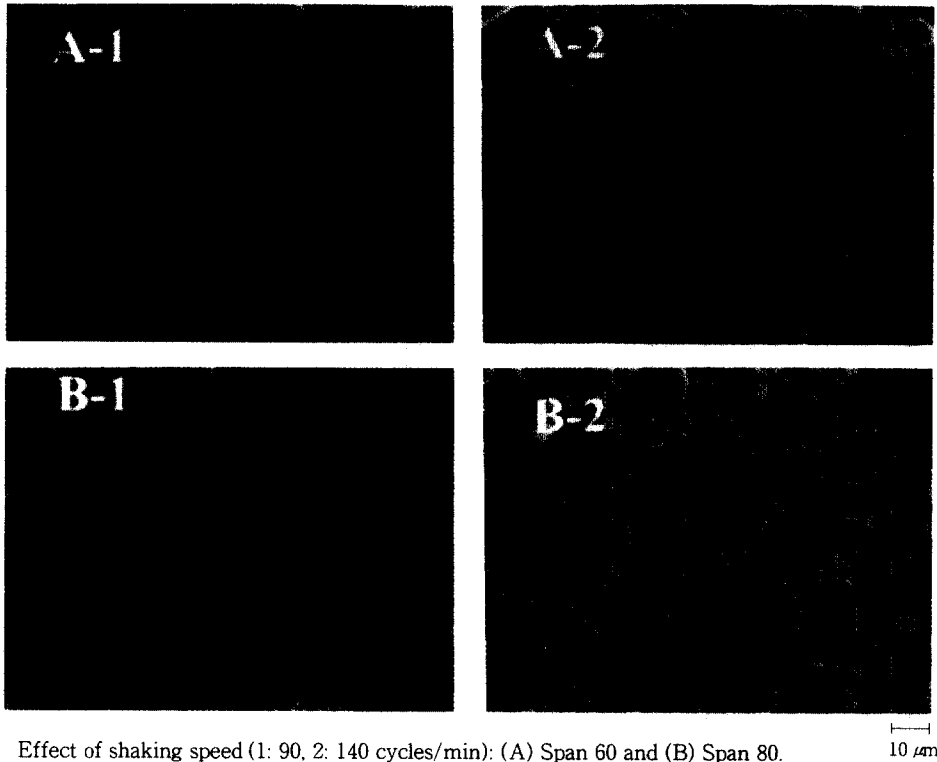


Figure 2. Effect of shaking speed (1: 90, 2: 140 cycles/min): (A) Span 60 and (B) Span 80.

Table 4. Effect of Shaking Speed

samples	oil phase (wt%)		aqueous phase (wt%)			agitation speed cycles/min	particle diameter range (μm)	molecular wt. ($\times 10^{-6}$) & PDI ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)		
	CH	stabilizer	H ₂ O	AM	AIBA			\overline{M}_n	\overline{M}_w	PDI
A-1	75	Span 60 0.4 ^a	12.5	12.5	0.32 ^b	90	3~38	2.8	8.5	3.1
A-2	75	Span 60 0.4 ^a	12.5	12.5	0.32 ^b	140	2~18	4.5	11.8	2.6
B-1	75	Span 80 0.4 ^a	12.5	12.5	0.32 ^b	90	4~42	2.9	8.5	2.9
B-2	75	Span 80 0.4 ^a	12.5	12.5	0.32 ^b	140	1~22	3.9	9.6	2.5

^a Based on cyclohexane weight. ^b Based on monomer weight.

입자들의 회합 및 응집에 의한 좀 더 큰 입자경의 PAM 입자들을 생성하게 된다.¹⁶

개시제 종류의 영향. Table 7은 PAM 입자를 제조하기 위한 개시제로서 수용성개시제인 AIBA, potassium persulfate (KPS), ammonium persulfate (APS)와 유용성개시제인 azobisisobutyronitrile

(AIBN)을 사용하여 Table 7에 나타낸 중합조건과 중합 recipe하에서 제조한 PAM 입자의 입자경과 평균분자량측정 결과를 보여준다. 기대한 바와 같이 수용성개시제에 대해서만 중합이 일어날 뿐 유용성개시제에 대해서는 중합이 불가능하였다. 즉 수성인 단량체/물 방울에 수용성 개시제가 혼합되어 작은 규

Table 5. Effect of AM Concentrations

samples	oil phase (g)		aqueous phase (g)			particle diameter range (μm)	molecular wt. ($\times 10^{-6}$) & PDI		
	CH	span 60	H ₂ O	AM	AIBA		\bar{M}_n	\bar{M}_w	PDI
A	15	0.06	2.5	1.0	0.02	2~30	2.0	7.6	3.8
B	15	0.06	2.5	2.0	0.02	2~28	2.9	9.3	3.3
C	15	0.06	2.5	3.0	0.02	2~30	5.0	11.6	2.3

Table 6. Effect of AIBA Concentrations

samples	oil phase (g)		aqueous phase (g)			particle diameter range (μm)	molecular wt. ($\times 10^{-6}$) & PDI		
	CH	span 60	H ₂ O	AM	AIBA		\bar{M}_n	\bar{M}_w	PDI
A	75	0.4 ^a	12.5	12.5	0.4 ^b	2~27	5.0	12.2	2.4
B	75	0.4 ^a	12.5	12.5	0.8 ^b	2~34	4.6	11.3	2.4
C	75	0.4 ^a	12.5	12.5	1.6 ^b	2~35	2.6	9.2	3.5

^a based on cyclohexane weight. ^b based on monomer weight.

Table 7. Effect of Initiator Species

samples	oil phase (g)		aqueous phase (g)			particle diameter range (μm)	molecular wt. ($\times 10^{-6}$) & PDI		
	CH	span 60	H ₂ O	AM	Initiator		\bar{M}_n	\bar{M}_w	PDI
A	75	0.4 ^a	12.5	12.5	AIBA 0.8 ^b	2~38	2.7	10.1	3.7
B	75	0.4 ^a	12.5	12.5	APS 0.8 ^b	3~48	2.3	8.2	3.6
C	75	0.4 ^a	12.5	12.5	KPS 0.8 ^b	2~40	3.4	8.4	2.5
D	75	0.4 ^a	12.5	12.5	AIBN 0.8 ^b				no poln

APS(ammonium persulfate), KPS(potassium persulfate), AIBN (azobisisobutyronitrile).

^a Based on cyclohexane weight. ^b Based on monomer weight. Polymerization condition: 40 °C, 90 cycles/min for 36 hrs.

모의 용액중합이 진행된다. 3종의 수용성개시제하 (0.02 g)에서 약 820~1000만 범위의 중량평균분자량을 갖는 PAM 현탁중합체를 제조하였으며 AIBA 개시제의 경우 가장 큰 분자량의 PAM 현탁중합체가 생성되었다. 개시제 종류에 따른 입자경 및 분포의 변화는 관찰할 수 없었다.

중합온도의 영향. Figure 3과 Table 8은 중합온도의 영향 (30~55 °C)을 조사하기 위하여 Table 8에 나타낸 중합조건과 중합 recipe하에서 제조한 PAM 입자의 SEM사진과 평균분자량측정 결과를 보여준다. 일반적으로 중합온도가 증가함에 따라 입자경과

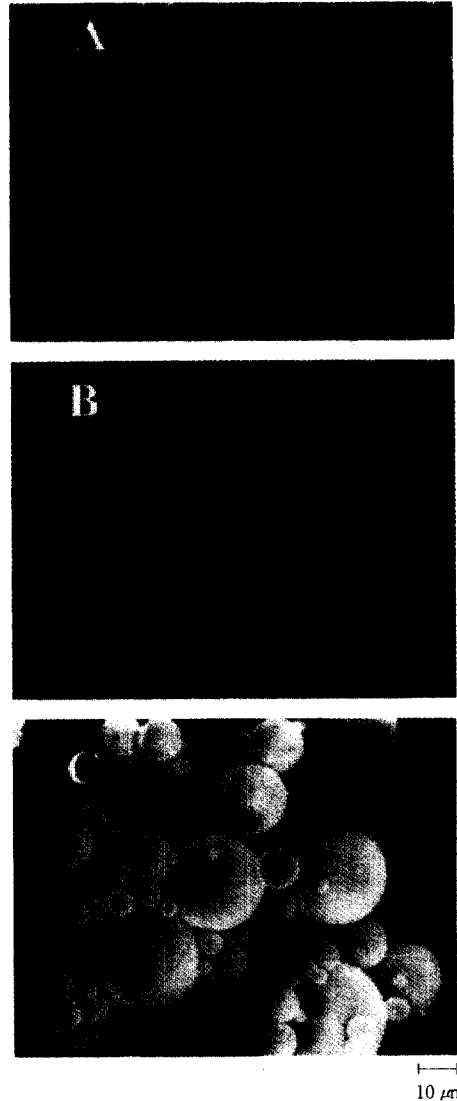


Figure 3. Effect of polymerization temperature: (A) 30, (B) 40, and (C) 55 °C.

입자경 분포가 증가하는 반면에 분자량은 감소하였다. 중합온도의 증가는 자유라디칼 생성속도 및 활성라디칼들의 정지반응속도를 증가시키며 활성라디칼들의 성장시간의 감소와 더불어 분자량의 감소를 가져온다. 중합온도가 30 °C인 경우 약 1200만의 중량평균분자량을 나타내었다. 또한 중합온도의 증가는 입자안정제 및 입자들의 안정화효율을 감소시켜 입자들의 회합 및 응집에 의한 입자경의 증가 및 입자경

Table 8. Effect of Polymerization Temperature

samples	oil phase (wt%)		aqueous phase (wt%)			polym. temp. (°C)	particle diameter range (μm)	molecular wt. (×10 ⁻⁶) & PDI ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)		
	CH	Span 60	H ₂ O	AM	AIBA			\overline{M}_n	\overline{M}_w	PDI
A	75	0.4 ^a	12.5	12.5	0.8 ^b	30	1~12	5.5	12.0	2.2
B	75	0.4 ^a	12.5	12.5	0.8 ^b	40	2~26	4.6	11.3	2.4
C	75	0.4 ^a	12.5	12.5	0.8 ^b	55	3~38	3.3	8.9	2.7

^a Based on cyclohexane weight. ^b Based on monomer weight.

Table 9. Effect of Water Content in Aqueous Phase

samples	oil phase (g)		aqueous phase (g)			particle diameter range (μm)	molecular wt. (×10 ⁻⁶) & PDI		
	CH	Span 60	H ₂ O	AM	AIBA		\overline{M}_n	\overline{M}_w	PDI
A	15	0.06	2.0	2.5	0.02	1~34	4.1	9.1	2.2
B	15	0.06	3.5	2.5	0.02	1~28	3.9	8.6	2.2
C	15	0.06	5.0	2.5	0.02	2~19	3.0	7.3	2.4

Table 10. Effect of Cyclohexane Content in Oil Phase

samples	oil phase (g)		aqueous phase (g)			particle diameter range (μm)	molecular wt. (×10 ⁻⁶) & PDI		
	CH	Span 60	H ₂ O	AM	AIBA		\overline{M}_n	\overline{M}_w	PDI
A	10	0.06	2.5	2.5	0.02	1~26	3.5	9.6	2.7
B	15	0.06	2.5	2.5	0.02	1~24	4.1	10.3	2.5
C	20	0.06	2.5	2.5	0.02	2~24	4.0	9.5	2.4

분포의 증가를 가져온다.¹⁶

수용상 성분 중 증류수 농도의 영향. Table 9는 수용상 성분 중 증류수량의 영향 (2~5 g)을 조사하기 위하여 Table 9에 나타난 중합조건과 중합 recipe 하에서 제조한 PAM 입자의 입자경 범위와 평균분자량측정 결과를 보여준다. 수용상 성분 중 증류수의 양이 증가함에 따라 평균분자량과 평균입자경이 함께 감소하였다. 그 이유는 증류수량의 증가에 따른 단량체 방울입자 중에 단량체 농도의 감소와 단량체 수용액의 점도감소에 기인하는 것 같다.

유용상 성분 중 Cyclohexane 농도의 영향. Table 10은 유용상 성분 중 cyclohexane 함유량의 영향 (10~20 g)을 조사하기 위하여 Table 10에 나타난 중합조건과 중합 recipe 하에서 제조한 PAM 입자의 입자경 범위와 평균분자량측정 결과를 보여준다. 유용상 성분 중 cyclohexane 양을 증가함에 따라 입자경

은 약간 감소하는 반면 분자량의 변화는 관찰할 수 없었다.

결론

시약. Sorbitan ester (Span)와 2,2'-azobis (2-methyl propionamide) dihydrochloride [AIBA], cyclohexane을 각각 입자안정제와 개시제, 중합분산매로 사용하여 다양한 중합조건하에서 acrylamide (AM)의 역상 현탁중합을 수행하였다. 단량체의 농도, 개시제의 농도, 안정제의 종류 및 농도, 교반속도, 중합온도, 수용상 성분 중 물의 농도 등의 중합인자에 따라 생성되는 poly(acrylamide) (PAM) 현탁입자의 입자경, 평균분자량, 수용화도 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 다양한 중합조건하에서 병을 이용한 역상 현탁중합을 수행한 결과 다분산분포의 구슬 형태의 PAM 입자가 생성되었고 98% 이상의 전환율을 나타내었다.

2) 4.3~8.6 범위의 HLB값을 갖는 4종의 Span 입자안정제하에서 구슬형태의 외관을 갖는 PAM가 제조되었고 Span 85 (HLB:1.8) 입자안정제의 경우 입자형성이 불가능하였다

3) PAM 현탁입자경은 입자안정제의 농도, 진탕속도, 수용상 성분 중 물의 농도가 증가함에 따라, 또는 개시제의 농도, 중합 온도가 감소함에 따라 감소하였다.

4) PAM 현탁중합체의 평균분자량은 단량체의 농도, 입자안정제의 농도가 증가함에 따라, 또는 개시제의 농도, 중합 온도, 수용상 성분 중 물의 농도가 감소함에 따라 증가하였다.

5) 구슬형의 약 2~50 μm 범위의 입자경과 약 800~1200만의 중량평균분자량을 갖는 PAM 현탁

입자를 제조할 수 있는 역상 현탁중합 조건을 확립하였다.

참 고 문 헌

1. Y. L. Meltzer, "Water-Soluble Polymers: Recent Developments", Noyes Data Corp., Park Ridge, N. J., 1979.
2. H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kotz, B. Philipp, Ch. Seidel, and D. Stscherbina, "Polyelectrolyte: Formation, Characterization, and Application", Hanser Publishers, New York, 1994.
3. P. Trijasson, T. Pith, and M. Lambla, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **35/36**, 141 (1990).
4. F. Candau, "Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and Their Application", eds. by F. Candau and R. H. Ottewill, p. 73, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1988.
5. D. L. Visioli, "Formation and Stabilization of Inverse Emulsion Polymers", Ph.D. Thesis, Lehigh University, Bethlehem, PA, U.S.A. (1984).
6. E. Farber, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", ed. by H. M. Mark, vol. 13, p. 552, Interscience Publishers, New York, 1964.
7. H. G. Yuan, G. Kalfas, and W. H. Ray, *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C31(2&3)**, 215 (1991).
8. B. J. Chang, I. S. Oh, J. I. Kim, and H. J. Joo, *Polymer (Korea)*, **23(2)**, 204 (1999).
9. K. Y. Lee, K. S. Kim, Y. U. Moon, and J. S. Shin, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **6(6)**, 1181 (1995).
10. G. Wang, M. Li, and X. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 789 (1997).
11. F. Askari, S. Nafish, H. Omidian, and S. A. Hashemi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1851 (1993).
12. J. Snuparek and V. Cermak, *J. Dispersion Science and Technology*, **18(2)**, 115 (1996).
13. S. Kiatkamjornwong, N. Siwarungson, and A. Ngambunsri, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2273 (1999).
14. "McCutcheon's Emulsifiers & Detergents", 1996 North American Edition, MC Publishing CO., U.S.A., 1996.
15. G. Odian, "Principles of Polymerization", p. 198, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.
16. D. H. Napper, "Polymeric Stabilization", in "Advances in emulsion Polymerization and Latex Technology", Lehigh University, Bethlehem, PA, U.S.A., 1990.