

〈技術解說〉

수용성 고분자

박병기 · 최상윤

전북대학교 섬유공학과
(1999년 12월 20일 접수)

Water Soluble Polymers

Pyong Ki Pak and Sang Youn Choi

Department of Textile Engineering,
Chunbuk National University, Chonrabuk-do 561-756, Korea
(Received December 20, 1999)

1. 서 론

많은 고분자 물질 중에서 물에 녹거나 물 속에 미세한 입자로 분산되는 물질은 그렇게 많지 않은 데 물에 녹지 않는 고분자일지라도 적당한 물리적, 화학적 방법에 의해서 한정된 정도이긴 하지만 용해시킬 수 있는 여러 가지 방법이 알려져 있다.

물은 쉽게 얻을 수 있다는 장점 이외에도 높은 표면장력 등 일반 유기용매와 비교할 수 없는 특이한 성질이 많다. 최근 유기용매가 미치는 신체 유해성이나 환경·공해성 때문에 천연적으로 무공해성인 물에 대하여 점점 관심이 높아지고 있다.

수용성 고분자는 크게 천연 고분자, 반 합성 고분자, 합성 고분자로 대별할 수 있는데 물에 용해되거나 팽윤 혹은 작은 입자로 분산될 수 있는 수지 혹은 고분자 물질을 말한다¹⁾. 이러한 용해성이라든지 팽윤성이란 고분자의 친수성 부분이 물에 대해서 친화력을 갖고 있기 때문에 생기는 현상이다.

수용성 고분자는 도료, 접착제, 세제, 식품, 화장품, 의약품의 첨가 재료인데 제지공업, 섬유공업, 석유발굴 등 광범위한 부분에 쓰이고 있으며 이들은 수용성 고분자의 분산, 흡수, 접착, 용접, 증점

등과 같은 다양한 특성을 이용한 약제이다²⁾.

수용성 고분자 중에서 합성 고분자의 사용량은 계속 증가할 것으로 전망되는 바 그 이유는 천연 수용성 고분자의 일정치 않은 제품의 성질이나 공급의 한정성 때문에 대체상품 개발이 필요하고 꾸준한 연구에 힘입어 고성능 합성 고분자가 탄생하고 있으며 응용분야가 점점 확대되어 가기 때문이다. 이와 같은 수용성 고분자의 이론, 종류, 용도 등에 대한 현황을 살펴보려고 한다.

2. 수용성 고분자의 이론적 배경³⁾

수용성 고분자는 작용기, 분자량, 전하밀도, 고분자의 가지도, 용액 속의 이온성 물질 농도 등에 의해서 영향을 받게 되는데 각각은 다음과 같다.

2.1 작용기

수용성 고분자 내에 포함된 작용기는 크게 비이온성, 양이온성, 음이온성으로 나누어지고 이 작용기가 수용성을 부여한다.

비이온성 작용기를 친수성이 높은 순서로 열거하면 $-OH > -CONH_2 > COC > COO$ 와 같다.

양이온성 작용기는 주로 아민 계통인데 1차, 2차, 3차 아민은 pH가 낮을 때 수소와 결합하여 양전하를 띠지만 pH가 8~10 이상 되면 비이온화하고, 4차 아민은 pH와 관계없이 항상 양전하를 띠게 된다.

음이온성 작용기에 주로 카르복시기가 이용되는데 중화시키지 않은 상태에서는 카르복시기 상호간의 수소결합에 의해서 물에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 Na^+ , K^+ , NH_4^+ 등으로 중화하여 용해도를 높여준다. 고분자에 인산기나 황산기를 도입할 수 있지만 중합특성이 불량하고 가격이 비싸서 극히 제한적으로 이용되고 있다(표 1).

2.2 분자량

수용성 고분자는 분자량이 증가할 수록 한 입자에 흡착된 고분자가 입자의 외부로 돌출해서 다른 입자와 결합할 수 있는 가능성이 증가하지만 일정한 수준 이상의 분자량에 달하면 전단력에 의해서 분자가 파괴되기 때문에 응집효과가 감소된다. 동일한 고분자일 때는 분자량이 증가할 수록 미세 공극 속으로 침투하기 어려워서 흡착량이 감소한다.

표 1. 각종 작용기의 구조

비이온성 작용기	양이온성 작용기	음이온성 작용기
P-OH 수산기	P-NH ₂ 1차아민	P-COO ⁻ M ⁺ 카르복시기
P-C-NH ₂ 아미드기 O	P-N-R 2차아민 H	O P-S-O ⁻ M ⁺ 술폰기
P-C-O-C 에테르기	P-N-R 3차아민 R	O P-O-S-O ⁻ M ⁺ 황산기
P-C-O-R 에스테르기 O	R 4차아민 P-N ⁺ -R R	O P-O-P-O ⁻ M ₂ ⁺ 인산기 O ⁻
P : Polymer		

2.3 전하밀도

전하밀도는 분자 중에 포함되어 있는 이온기의 몰%로 표시하는데 전하밀도가 높으면 이온성 작용기의 상호간 반발력이 작용하여 더욱 펼쳐진 형태로 변화하고 절도도 증가하게 된다(그림 1). 전하밀도가 증가하면 흡착량은 증가하게 되는데 너무 높을 경우 소량의 흡착에 의해서 반대 전하가 중화되기 때문에 흡착량이 감소하게 된다.

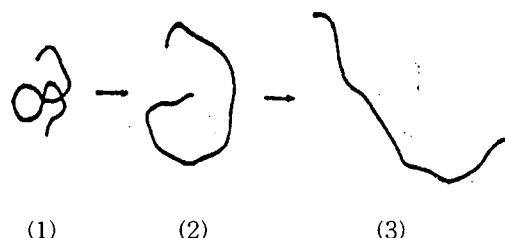


그림 1. 고분자전해질의 전하밀도 증가에 따른 용액 내의 형태 변화

(1) 전하밀도가 낮음 (2) 전하밀도가 중간 (3) 전하밀도가 높음.

2.4 고분자의 가지도

가지가 많은 고분자는 입자표면에 많은 흡착을 일으키지만 두 개 이상의 입자를 가교결합 시키는 능력은 부족하다.

2.5 용액 내 이온성 물질의 농도

용액 내에 각종 이온성 물질이 용해되어 있으면 대이온들이 고분자 주변에 집중되어서 작용기의 전하를 중화시키기 때문에 작용기 상호간의 반발력이 상실되고 고분자가 수축한 형태로 되어서 용액의 점도는 감소하게 된다(그림 2).

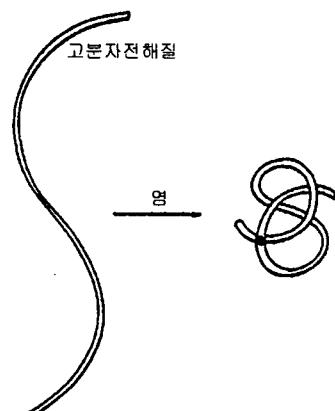


그림 2. 이온 첨가에 따른 고분자 전해질의 형태 변화.

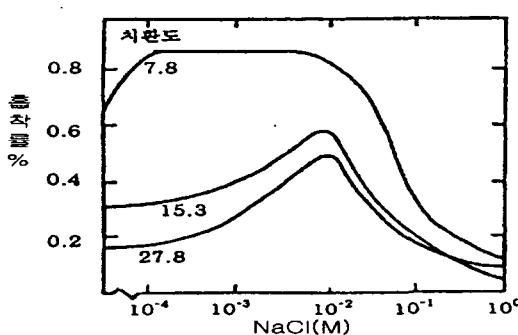


그림 3. 용액 내 이온농도 변화에 따른 양이온성 PAAM(polyacrylamide)의 셀룰로오스에 대한 흡착량 변화.

셀룰로오스 섬유와 같이 다공성인 물질의 경우

흡착량은 증가하는데 이온 농도가 일정 수준 이상 존재하면 고분자의 전하중화에 의해서 흡착량이 다시 감소하게 된다(그림 3).

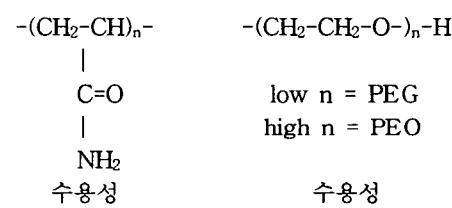
2.6 고분자 전해질의 용해 특성

수용성 고분자가 물에 용해되려면 물과 수소결합을 할 수 있는 친수성 작용기가 다수 필요할 뿐만 아니라 소수성 부분을 물에 용해시키는데 충분하도록 친수성과 소수성의 비율을 적절하게 조절해야 한다. 일반적인 규칙을 살펴보면 다음과 같다.

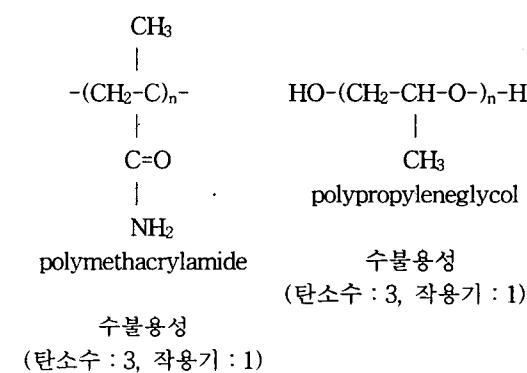
첫째, 비이온성 고분자 전해질의 경우 물과 수소결합 할 수 있는 작용기가 전체 탄소 수의 1/2 이상 되어야 물에 용해된다.

둘째, 이온성 고분자의 경우 작용기 1개는 약 8 개의 탄소를 물 속에 용해시킬 수 있다. 그러나 해리되지 않은 상태에선 비이온성 작용기와 같이 작용기 1개당 2개의 탄소만 용해할 뿐이다.

표 2. 비이온성 고분자의 물에 대한 용해도



(탄소수 : 2, 작용기 : 1) (탄소수 : 2, 작용기 : 1)



(탄소수 : 3, 작용기 : 1)
(탄소수 : 3, 작용기 : 1)

2.7 pH

각종 고분자의 pH에 따른 전하 발현 정도를 나타내면 그림 4와 같다.

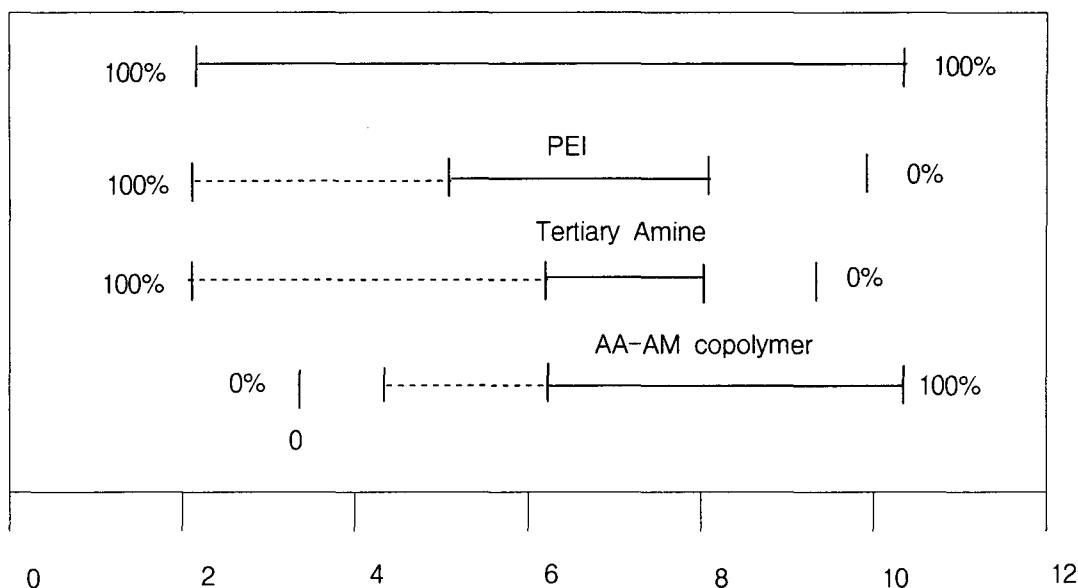


그림 4. pH에 따른 각종 고분자전해질 작용기의 전하 발현도

PEI, Polyethylenimine ; AA-AM copolymer, Acrylic acid-acrylamide copolymer.

3. 수용성 고분자의 종류

수용성 고분자란 자연으로부터 얻을 수 있고 없음에 따라 천연 고분자, 반합성 고분자, 합성 고분자로 나누어지는데 다음에 열거한 바와 같다.

3.1 천연 고분자⁵⁾

3.1.1 전분(starch)

전분이란 고등 식물의 뿌리, 콩자, 줄기에 존재하는 저장 과당으로서 글루코오스의 반복단위에 의해서 이루어진 천연 고분자인데 선형인 amylose 와 가지 달린 형태의 amylopectin으로 나누어진다 (그림 5, 6). 용도는 석유 탈굴시 drilling mud의 감수제, 섬유·제지 공업의 호제(Sizing agent), 식품 공업의 증점제, gellation agent로 사용된다.

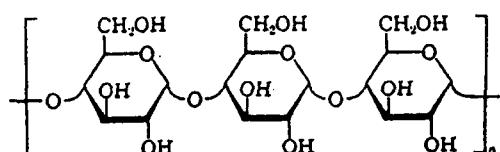


그림 5. 아밀로스의 구조.

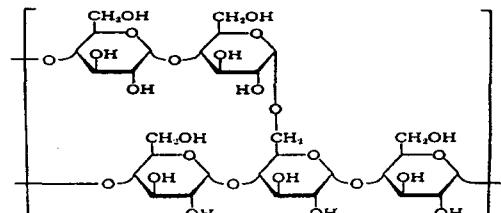


그림 6. 아밀로펙틴의 가지 점(branch point) 구조.

3.1.2 고무(gums)

고무란 물에 용해 또는 분산될 수 있는 polysaccharide 및 그 유도체를 말하는데 식물의 줄기, 뿌리, 씨앗으로부터 추출하거나 미생물에 의한 발효에 의해서 얻을 수 있다. 고무의 종류에는 agar, algin, carraginan, arabia, karaya, tragacanth, guar, locust bean, tamarind, xanthane 고무 등이 있다. 위의 각 화합물은 반복 단위의 종류, 비율, 가지 쇄의 유무, 분자량 등이 조금씩 다르기 때문에 서로 다른 성질을 나타낸다. 주요 용도는 유화 안정화제, 증점제, 접착제, 응집제, 평활제 등 공업적으로 다양하게 응용된다.

3.2 반합성 고분자^{4),6)}

3.2.1 전분 유도체

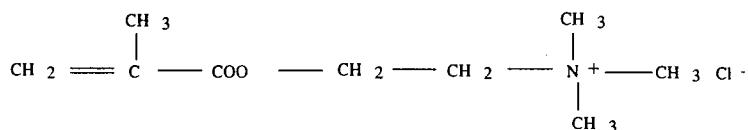
이온이 부가됨에 따라 양이온, 음이온, 양성이온 전분이 있는데 주요 용도로 제지용 저력증강제·보유제·호제, 광물 정제시 부유선판제, 금속이온 봉쇄제, 세제 builder 등에 사용된다.

3.2.2 셀룰로오스 유도체

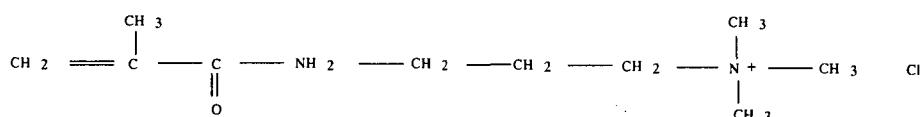
셀룰로오스는 선형 고분자로서 물에 용해되지 않을 뿐만 아니라 화학구조상 치환될 수 있는 OH기가 3개이기 때문에 치환된 OH기의 평균수를 치환도로 나타낸다. 치환된 셀룰로오스의 경우 치환도에 따라 용해성능과 같은 성질이 달라지고 치환체에 따라 methyl cellulose(MC), hydroxy ethyl cellulose(HEC), carboxy methyl cellulose(CMC), hydroxy propyl cellulose(HPC) 등이 있으며 중요한 용도에는 증점제, 접착제, 분산제, 의약품 첨가제, 섬유의 호제, 세제의 저력 증강제 등으로 이용되고 있다.

표 3. 양이온성 PAAM 공중합체를 제조할 때 사용하는 단량체

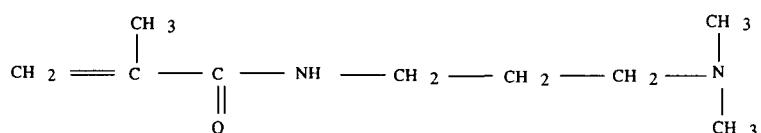
1. METAC (methacryloyloxyethyl trimethylammonium chloride)



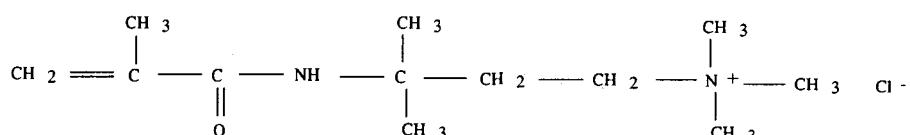
2. 1 MAPTAC (1-methacrylamido propyltrimethylammonium chloride)



3. DMAAPMA (3-(N, N-dimethylamino)propyl methacrylate)



4. AMBTAC (3-acrylamido-3-methylbutyl-trimethyl-ammonium chloride)

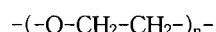


3.3 합성 고분자⁷⁾

물에 해리되었을 때 나타내는 성질에 의해서 비이온, 음이온, 양이온, 양성이온으로 나누어진다.

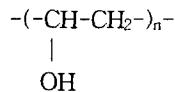
3.3.1 비이온 수용성 고분자

1) Polyethylene oxide(PEO)



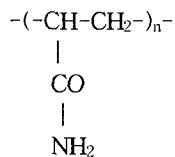
산이나 염기를 촉매로 사용하고 ethyleneoxide (EO)를 개환 중합하면 PEO를 제조할 수 있는데 분자량이 700일 때는 점성액체, 1,000~2,000 사이일 때는 soft wax, 3,000~20,000 사이일 때는 hard wax 상태, 100,000 이상일 때는 가소성 수지가 된다. 특히 100,000 이하인 상태를 PEG라고 하고 100,000 이상인 상태를 PEO라 한다. 중요한 용도는 알약의 바인더, 화장품의 분산·안정화제, 고무의 이형제, 염료의 분산제, 맥주의 거품 안정제, 세라믹의 분산·안정제, 응집제, 증점제 등이다.

2) Polyvinyl alcohol(PVA)



내 유성, 내 용매성이 뛰어난 대표적인 수용성 수지인데 vinylacetate를 단량체로 하여 중합한다. Vinylalcohol은 곧 acetaldehyde로 바꾸어지기 때문에 PVA의 단량체로 사용할 수 없다. 보통 polyvinylacetate를 가수분해하거나, 에스테르교환 (ester interchange)을 통해서 제조한다. 완전히 가수분해된 PVA는 뜨거운 물에만 녹는데 반해서 부분 가수분해된 PVA는 실온의 물에도 용해된다. 용도는 부직포의 바인더, 제지용 안료의 바인더, 접착제, 분산 안정화제 등으로 사용된다.

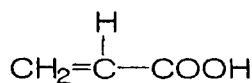
3) Polyacrylamide(PAAM)



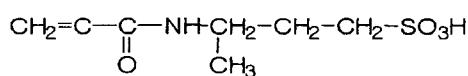
Acrylamide를 자유 라디칼 중합에 의해서 용액 중합하게 되는데 단일중합체(homopolymer)로도

표 4. 음이온성 PAAM 공중합체를 제조할 때 사용하는 부단량체

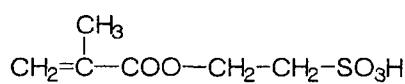
① Acrylic acid



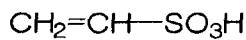
② Acrylamidemethylpropylsulfonic acid



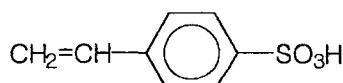
③ Sulfoethylmethacrylate(SEMA)



④ Vinylsulfonic acid



⑤ Styrenesulfonic acid



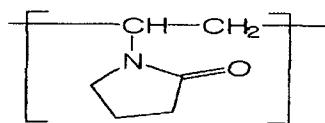
사용하지만 공중합체(copolymer)로도 많이 사용한다. 공중합 단량체의 종류에 따라서 이온성을 부여할 수 있기 때문에 더욱 그 성질이 다양해진다. 양이온성과 음이온성을 부여하는 부단량체에는 표 3과 4와 같은 것들이 있다.

PAAM과 그 공중합물의 용도는 매우 광범위한데 다음과 같은 특성을 이용하고 있다.

- ① 매우 큰 분자량을 쉽게 얻을 수 있다.
- ② PAAM 자체 혹은 대부분의 공중합체가 넓은 범위의 조건에서 물에 잘용해한다.
- ③ 다른 입자의 표면에 매우 강한 수소결합을 하기 때문에 흡수, 흡착성이 좋다.
- ④ 가교를 쉽게 만들 수 있다.

용도는 표 5와 같다.

4) Polyvinylpyrrolidone(PVP)

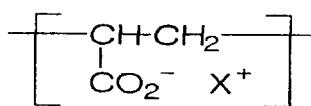


PVP는 단량체 N-vinyl-2-pyrrolidone을 자유 라디칼 중합에 의해서 용액중합하여 제조하는데 다른 vinyl 단량체와 쉽게 공중합시킬 수 있다. PVP는 물과 여러 가지 유기용매에 쉽게 용해되고 흡수성이 강하며 많은 물질과 착염을 형성한다. 넓은 pH 범위를 통해서 점도 변화가 거의 없고 다른 수용성 고분자와 상용성이 좋다.

용도는 화장품의 증점제, 분산 안정제, 염료의 stripping제, 염료의 용해제, 의약품의 첨가제, 접착제 등으로 이용된다.

3.3.2 음이온 수용성 고분자

1) Polyacrylic acid와 그의 염



Acrylic acid는 자유 라디칼 중합을 이용해서 용액 중합하여 제조되는데 여러 가지 단량체와 공중합시킬 수 있다. 보통 Na와 암모니아 염의 형태로 제품화한다. 중화도에 따라서 점도변화가 심한데 pH 6.5에서 점도가 급격하게 증가하고 용해도는 농도, 온도, 중화도에 따라서 변한다.

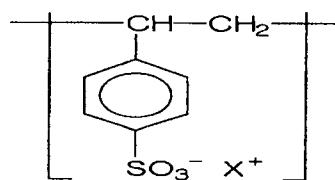
용도는 증점제, 섭유의 가공제, 석유 밸밸시의 첨가제, 응집제, 제지용 지력 증강제 등으로 사용된다.

표 5. 폴리아크릴아미드의 용도^{5,8)}

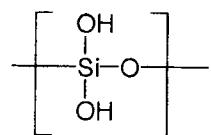
adhesives coal dust loss preventative coal flotation coating resins dental fillers drilling fluid additives elastomer curing agent electrorefining improvement emulsion stabilizers flocculating agents flooding agents grouts hair sprays ion exchange polymer leather treating agents	molding resins paper additives and resins photographic films pigment binding resins polyester luminant resins printing pastes propellant binders rodent repellents shaving creams soil stabilizers suspending agents textile resins thickening agents tumor suppressants water clarifying, water loss prevention in cements
---	---

2) 기타 음이온 수용성 고분자

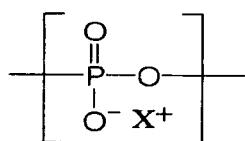
① Poly(styrenesulfonic acid) [PSSA]



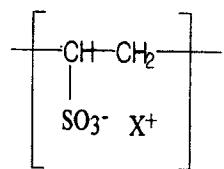
② Poly(silicic acid) (PSiA)



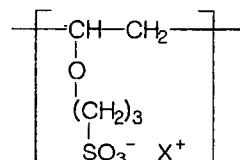
③ Poly(phosphoric acid) (PPA)



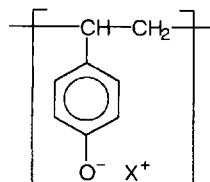
④ Poly(ethylenesulfonic acid) (PESA)



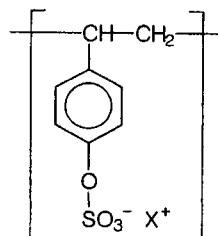
⑤ Poly[3-(vinyloxy)propane-1-sulfonic acid)]



⑥ Poly(4-vinylphenol)



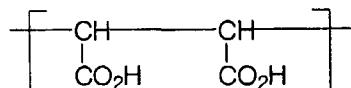
⑦ Poly(4-vinylphenyl sulfuric acid)



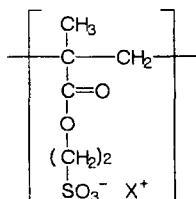
⑧ Poly(ethylenephosphoric acid)



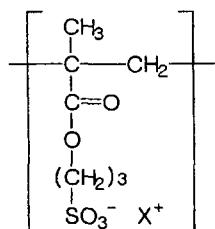
⑨ Poly(maleic acid)



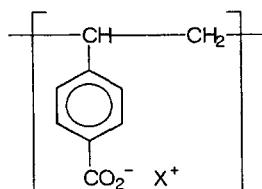
⑩ Poly(2-methacryloyloxyethane-1-sulfonic acid)



⑪ Poly(3-methacryloyloxypropane-1-sulfonic acid)



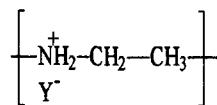
⑫ Poly(4-vinylbenzoic acid)



3.3.3 양이온 수용성 고분자

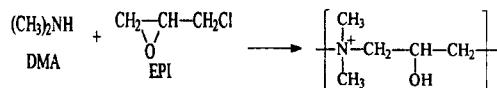
1) Polyethyleneimine(PEI)

PEI는 산 촉매 하에서 제조되는데 전체 분자 중 N이 1/3을 차지하고 있으며 물에 용해되면 질소의 비공유 전자쌍에 수소 이온이 배위결합하게 됨으로서 양이온성을 나타낸다.



선형인 제품을 제조할 수도 있지만 대부분의 상업적인 제품의 경우 가지 쇄를 갖고 있다. 분자량은 최대 60만까지의 제품이 가능하고 용도는 양모섬유의 내 알칼리제, 플라스틱의 접착제, 대전방지제 등으로 쓰인다.

2) Polyamines



Aliphatic amine과 epichlorohydrin의 축합 고분자인데 아민으로 dimethylamine을 사용한다. 용도는 양모의 방축가공제, 지력 증강제로 이용된다.

3) Polyamideamine(PAMAM)

Diamine과 diacid의 축합 고분자이고 주로 diethylenetriamine(DETA)과 adipic acid(ADA)의 축합중합 후 epichlorohydrin이나 ethylene imine으로 graft시킨다. 주요 용도는 습윤 지력 증강제, 보류제 등으로 사용된다.

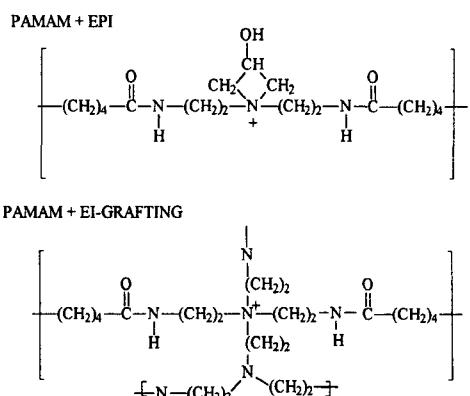
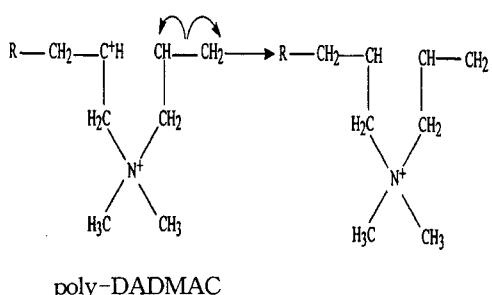


그림 7. PAMAM의 합성 및 그라프팅 반응

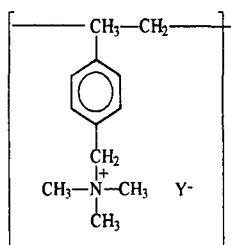
4) Polydiallyldimethylammoniumchloride (PDADMAC)



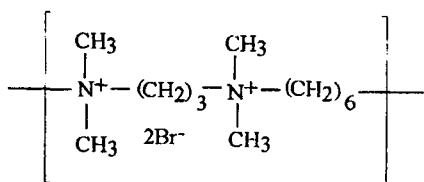
DADMAC를 자유 라디칼 중합에 의해서 용액 중합하게 되는데 분자쇄 내에 4차 암모늄 형태의 양이온 작용기를 다량 함유하고 있다. 주된 용도는 응집제, 보류 향상제, 고착제로 사용된다.

5) 기타 양이온 수용성 고분자

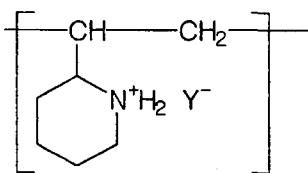
① Poly(4-vinylbenzyltrimethylammonium salt)



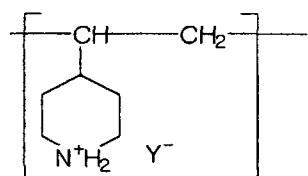
② Poly[(dimethylimino)trimethylene(dimethylimino)hexamethylenedibromide](poly brene)



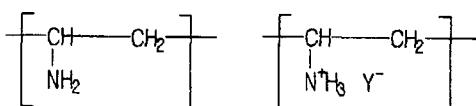
③ Poly(2-vinylpiperidine salt)



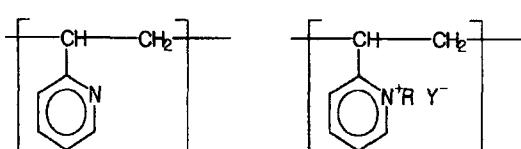
④ Poly(4-vinylpiperidine salt)



⑤ Poly(vinylamine salt)



⑥ Poly(2-vinylpyridine)과 N-alkyl(quaternary)유도체

4. 적용 분야⁹⁾

수용성 고분자의 적용 분야는 크게 두 가지로 분류할 수 있다.

① 제품 위주의 시장 : 페인트, 의약품, 음식물, 화장품, 접착제

② 공정 위주의 시장 : 광물, 제지, 수 처리, 섬유, 원유 채유

상기 2가지 시장 외에도 표 6 과 같은 많은 적용 분야가 있다.

5. 국내 현황¹⁰⁾

특수한 기능성 수지인 수용성 고분자는 국내 생산 품목이 PEG, CMC 등 일부 품목을 제외하면 소량밖에 생산되지 않기 때문에 대부분 수입에 의

표 6. 수용성 고분자의 시장과 용도

Adhesives	Cough drops
Agriculture	Cough elixirs
Air-Water control for crops	Crop fertilization
Antifoam agents	Culture media
Antiperspirants	Curing agents
Antistatic agents	Desserts
Automobile care	Detergents
Aviation	Dietetic foods
Bactericides	Dispersants
Bacteriological applications	Dispersions
Baking enamel	Disposable diapers
Bandages	Drainage
Beauty aids	Electrocoating
Bed sheets	Electrodeposition
Beer manufacture	Electrorefining
Beverages	Emulsifiers
Binders	Emulsion polymerization
Biomedical hydrogels	Enamels
Bookbinding	Enzyme-immobilization
Cake mixes	Explosion
Candy	Extences
Carbonated beverages	Fabric printing aids
Cardboard boxes	Fabric sizing
Carpet cleaning	Fertilizers
Carrier media	Fibers
Cement	Fibe treatment
Ceramics	Fighting forest fires
Cereals	Films
Chemical analyses	Flavors
Chemical processing	Flocculating agents
Chewing gum	Flocculation
Cigarettes	Floor coverings
Cigars	Floor polishes
Cleaning compositions	Foam stabilizers
Cleaning solutions	Food
Coatings	Food coloring
Colorants	Foundry core binders
Construction industry	Friction reduction
Contact lenses	Fruits
Corrosion inhibitors	Furniture polishes
Cosmetics	Garbage treatment

Gasoline additives	Perfumes
Gels	Pesticides
Glass fibers	Pharmaceuticals
Glue	Photography
Hair pomades	Polishes
Hair sprays	Polyurethane stabilizers
Hot melt adhesives	Printing
Hygienic pads	Protective coatings
Ice cream	Recycling waste
Inks	Remoistening gums
Insecticides	Retention aids
Interlinings	Rubber
Ion-exchange resins	Rubber processing
Juices	Salad dressings
Lacquers	Sanitray napkins
Laminates	Shampoos
Latexes	Sherbets
Latex manufacture	Sizes
Leather adhesives	Softeners
Leather treatment	Soil-suspending agents
Lithography	Stabilization of products
Lotions	Stencil screens
Lubricants	Surface-active wetting agents
Magnetic inks	Surfactants
Medicines	Surgical dressings
Metal manufacture	Suspending agents
Mining	Tablet production
Moisture control agents	Tampons
Moldings	Textiles
Motor oil additives	Thickeners
Napkins	Toiletries
Nonwoven fabrics	Treatment of industrial effluent
Odor additives	Varnishes
Oil-well drilling fluids	Wallpaper
Ointments	Wastewater treatment
Packaging	Water permeability
Paint removers	Water treatment
Paints	Waxes
Paper	Wetting agents
Paper sizing	Wood
Paper towels	Wrapping papers
Pastes	

존하고 있는 실정이다. 수용성 고분자에 대한 연구는 불과 10년 전부터 제품의 고부가가치화를 목적으로 진행되고 있으며 아직은 시작 단계에 불과하다. 현재 수준을 보면 국내 화학분야 중에서 낙후된 부분에 속한다.

6. 중점 연구과제

국내의 여건으로 볼 때 새로운 수용성 고분자를 개발한다기보다 우선적으로 기존 제품의 성능을 향상시키기 위해 힘쓰면서 새로운 제품개발을 추진하는 방향이 바람직한데 앞으로 중점적으로 연구해야 할 분야가 지속성 농약, 지속성 의약품, 특수 접착제, 수용성 페인트, 섬유의 고급화 용품,

의료 용품, 특수 포장 재료, 반 투과막 등이다.

7. 결 론

수용성 고분자의 이용은 계속 확대될 예정이고 개선과 개발의 노력도 한층 활발해질 것이다. 특히 합성 수용성 고분자 시장의 경우 기존의 제법을 개선함으로서 원가의 절감 내지는 성능 개량과 더불어 새로운 제품의 개발이 박차를 가할 전망이다. 따라서 수용성 고분자의 전망은 기술적인 문제만 해결된다면 매우 밝은 시장성을 갖고있는 분야이다.

참고문헌

1. N. Bikales, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 17, pp.859~879, Vol. 3, pp.520~536, John Wiley & Sons (1989).
2. Charles F. Anderson and Herbert Morawetz, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd edition, Vol. 18, pp.494~530, John Wiley & Sons(1982).
3. 신동소, 이학래, 서영범, 이복진, "제지 과학", pp.145~171, 광일문화사(1996).
4. C. Schuerch, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 13, pp.147~162, John Wiley & Sons(1988).
5. Shalaby W. Shalaby and Kishore R. Shah, "Water Soluble Polymers", pp.74~82, American Chemical Society(1991).
6. A. Reveley, "Cellulose and Its Derivatives", pp.211~226, Jphn Wiley & Sons(1985).
7. Philip Molyneux, "Water Soluble Synthetic Polymers : Properties and Behavior", Vol. 1, pp.19~178, CRC Press, Inc.(1985).
8. Morrison Barbour BSc, "Waterborn & Solvent Based Acrylics and Their End User Applications", Vol. 1, pp.3~99, Sita Technology Ltd.(1996).
9. 5.의 pp.57~73.
10. Herbert Dautzenberg, "Polyelectrolytes", pp. 272~318, Hanser/Gardner Pub.(1994).