

Acrylamide의 플라즈마 개시 중합

정 희 실* · 안 재 준 · 박 상 보 · 김 병 규 · 신 영 조

부산대학교 고분자공학과 · *현대산업개발 유화사업부

(1991년 5월 27일 접수)

The Plasma-Initiated Polymerization of Acrylamide

Heuy-Sil Chung*, Jae-Joon Ahn, Sang-Bo Park, Byung-Kyu Kim, and Young-Jo Shin

Department of Polymer Science and Engineering Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Hyundai Housing and Industrial Development Co. LTD.

(Received May 27, 1991)

요 약 : 고주파 발생장치(High-frequency generator)를 사용하여 발생하는 플라즈마(plasma)를 이용하여 acrylamide(AAM)수용액을 플라즈마 개시중합(plasma-initiated polymerization)하였다. 플라즈마 개시에 의한 중합은 free-radical기구에 의하여 진행되고, 중합에 영향을 미치는 인자인 단량체 농도, 플라즈마 조사시간, 후중합 온도 및 후중합 시간에 대하여 연구하였다. 고분자의 전환율을 이용한 전반응 속도를 측정하기 위하여 dilatometer를 사용하였고 여러가지 반응 조건 하에서의 전반응 속도는 10^{-4} mole/liter-sec에서 10^{-6} mole/liter-sec의 값을 나타내었다.

Abstract : The plasma-initiated polymerization of acrylamide in aqueous solution was investigated. The plasma initiation was carried out by a high-frequency generator and the polymer formation process follows the free-radical polymerization mechanism. Several factors which affect the polymerization such as monomer concentrations, plasma durations, post-polymerization temperatures and post-polymerization time were investigated. Dilatometer was used to measure the conversion and the rate of polymerization. The initial rate of polymerization was 10^{-4} mole/liter-sec to 10^{-6} mole/liter-sec under various reaction conditions.

서 론

플라즈마는 이온화한 gas를 말한다. 플라즈마 중에는 높은 에너지를 가진 전자(electron)를 비롯하여 이온(ions), 라디칼(radical), 여기된 분자(excited molecules), 광자(photon) 등을 함유하고 있고, 이들 어느 것이나 화학 반응을 일으킬 수 있는 유용한 활성종(species)이다.

화학과 재료공학에서 사용되는 저온 플라즈마는 저온에서 플라즈마를 처리할 수 있어 큰 의의를 가진다. 최근 물질 표면에 플라즈마 처리하여 표면의 접착성, 친수성, 생화학적 친화성을 향상시킬 수 있어 부가가치가 높은 기능성 재료분야에서 주목받고 있다.¹

플라즈마 개시중합(plasma-initiated polymerization, plasma-induced polymerization)은 저온 플라

즈마를 중합 개시를 위한 에너지원으로 이용하여 고체나 액체 단량체 등을 중합하는 방법이다. 플라즈마를 중합 개시를 위한 에너지원으로 사용하면 고분자에 불순물로서의 개시제를 함유하지 않고 선형의 거대 고분자(ultra high molecular weight polymer)를 합성할 수 있으며, 단량체의 화학구조를 파괴시키는 일 없이 중합을 시킬 수 있다.^{1,2}

Osada등은 methylmethacrylate(MMA)에 플라즈마를 60초 조사하고 그 상태에서 25℃로 후중합하여 3×10^7 g/mole의 선형의 고분자를 얻고, 이 고분자의 미세구조와 MMA와 styrene의 공중합에서 단량체와 공중합체의 조성 관계의 조사 결과로 중합활성 종이 radical이며, 초기 반응 속도의 값을 구했다.³ 그들은 같은 원리로 고상에서 1,3,5-trioxane과 1,2,3,4-tetraoxane의 환상 에테르 단결정에 플라즈마를 조사하여 고도로 배향된 poly(oxyethylene)을 용이하게 합성했음을 보고했다.^{4,5} 그리고, methacrylic acid(MAA)와, n-butylacrylate,⁶ isoprene⁷ 등은 고상에서는 중합을 일으키지 않으나, 유화제를 소량 첨가함으로써 손쉽게 중합할 수 있음을 보고하였다.⁸

수용성 아크릴계 단량체의 플라즈마 개시중합은 강한 용매 의존성을 보이는 것으로 알려져 있다. MAA, acrylic acid(AA), acrylamide(AAM), 2-hydroxyethylmethacrylate(HEMA), 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid(AMPS)등의 단량체는 각종의 유기 용매에서 중합하면 강한 용매 의존성을 보인다.⁹ 플라즈마 개시중합에 의해 생성되는 긴 수명의 라디칼과 수용액 중에서 보이는 큰 중합 활성을 이용하면 수용성 vinyl 단량체의 block 공중합을 얻을 수 있다. AMPS-AAM, MAA-AAM, HEMA-AAM등의 계에서 많은 block 공중합이 일어난다.^{9,10}

Osada등은 물에 가용인 고체 vinyl 단량체의 경우 플라즈마 개시 용액 중합(plasma-initiated solution polymerization)이라는 특이한 방법으로 AMPS와 AAM 등의 고체에 플라즈마를 조사하고 물을 도입하면 거의 순간적으로 중합이 완료되는 효율적인 중합법을 보고하였으며, 10^7 g/mole의 거대한 선형의

고분자를 얻을 수 있었음을 보고하였다.¹⁰

본 연구는 AAM 수용액에 미국 Ecoo사의 100W High-frequency generator G5형을 사용하여 플라즈마를 발생시키고, 이에 따른 후중합 온도, 후중합 시간, 플라즈마 조사시간, AAM의 농도 등의 영향에 대하여 조사하고, dilatometer를 사용하여 전환율을 이용해 각각의 중합조건에서의 반응 초기에서의 전반응 속도를 측정하여 구했다.

실 험

시 약

플라즈마 개시중합에 사용된 AAM는 Junsei사의 1급시약을 chloroform 중에서 2회 재결정하고 진공 건조하여 중합억제제를 충분히 제거하여 사용하였고 methanol, acetone, chloroform 등은 Hayashi사의 1급시약을 일반적인 방법으로 정제하여 사용하였다. 반응계 중의 산소를 제거하기 위하여 사용된 질소 기체는 190℃에서 silicate에 흡착된 산화 동타를 통과시킨 후 알칼리성의 pyrogallol용액을 통과시켜 질소 중의 산소를 충분히 제거하여 사용하였으며, 용매로 사용된 3차중류수는 Millipore사의 Milli-Q reagent water system(미국)을 사용하여 중류수속의 이온들을 제거하여 사용했다.

기 기

플라즈마의 발생을 위하여 사용된 plasma generator는 미국 Ecoo사의 100W High-frequency generator G5형으로서 0.5 torr의 진공하에서 플라즈마를 발생시켰다. 초기 전반응 속도를 구하기 위하여 사용된 dilatometer는 Fig. 1과 같다. 가지 부분의 봉관에 여러 농도의 AAM의 수용액을 주입하고, 0.5 torr의 진공하에서 플라즈마를 발생시킨 다음에 밑부분의 봉관으로 옮겨 중합의 진행에 따라 떨어지는 모세관의 높이를 측정함으로 전반응 속도를 구했다.¹¹ 중합된 PAAM의 확인을 위해 Analect사의 FX-6160(미국)의 FT-IR spectrophotometer를 사용했다.

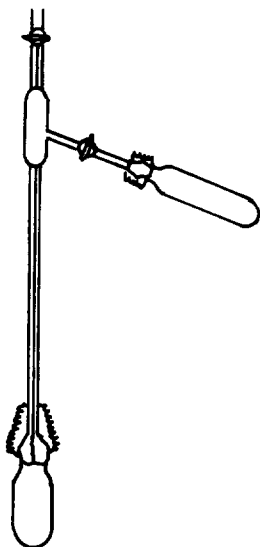


Fig. 1. The dilatometer used for plasma-initiated polymerization.

AAM 수용액의 플라즈마 개시중합

지름 2cm, 길이 20cm인 ampule에 각 농도의 AAM수용액 10ml를 주입하고, 산소를 충분히 제거한 질소를 이용하여 ampule속의 산소를 충분히 제거한 뒤, 0.5 torr로 진공을 걸어준 상태에서 dry ice-acetone 중에 담귀 응고시키고 봉관한다. 그 후 실온에서 방치하여 ampule 내의 고체가 처음 녹기 시작할 때 고주파를 조사하여 플라즈마를 발생시키고 일정 온도가 유지된 shaking bath에서 일정 시간 동안 후중합을 시킨다. 중합종료 후 ampule을 깨뜨리고 다량의 methanol-acetone용액에 침전시켜 여과하고 진공 건조하여 전환율을 측정했다.

플라즈마 개시중합에서 후중합 온도의 영향: 10 wt% AAM 수용액 10 ml를 ampule에 주입하고 봉관하여 플라즈마를 60초간 발생시키고 20, 30, 40, 50℃에서 2시간 후중합하여 얻어진 polyacrylamide (PAAM)로 전환율을 구하였다.

플라즈마 개시중합에서 AAM의 농도의 영향: AAM의 농도가 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70 wt%인 수용액을 제조하여 60초간 플라즈마를 발생시키고 40℃에서 2시간 후중합하여 전환율을 구하였

다.

플라즈마 개시중합에서 플라즈마 조사시간의 영향: 10 wt% AAM수용액에 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120초간 플라즈마 조사하여 40℃에서 2시간 후중합하여 전환율을 구하였다.

플라즈마 개시중합에서 후중합 시간의 영향: 10 wt% AAM수용액에 60초간 플라즈마 조사시키고 40℃에서 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6시간 동안 후중합시킨 뒤 전환율을 측정하였다.

플라즈마 개시중합에서 용매의 영향: 정제된 AAM를 물 외에 극성이 큰 methanol, chloroform에 10 wt% 용해시켜 60초간 플라즈마 조사시키고 40℃에서 후중합하여 전환율을 측정하였다.

플라즈마 개시중합에서 초기 전반응 속도: Dilatometer를 사용하여 20, 30, 40, 50℃에서 10 wt% AAM 수용액에 60초간 플라즈마를 조사하여 초기 전반응 속도의 온도에 의한 영향을 조사하였고, 10 wt% AAM수용액에 30, 60, 90, 120초간 플라즈마 조사하여 초기 전반응 속도의 플라즈마 조사시간에 의한 영향을 조사하였다. 그리고, 5, 10, 15, 20 wt%의 AAM수용액에 플라즈마를 60초간 조사하여 초기 전반응 속도의 AAM 농도에 의한 영향도 조사하였다.

분자량 측정

플라즈마 개시중합하여 얻은 PAAM의 분자량은 점도법을 사용하여 구했다. 점도는 Canon-Fenske형 점도계로 $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 가 유지되는 항온조에서 측정하였고, 분자량은 다음의 식으로 구했다.¹²

$$[\eta] = 6.31 \times 10^{-5} M^{0.8}$$

용매; 물, 온도; 30℃

결과 및 고찰

플라즈마 개시중합은 여러 가지 활성종에 의해 복잡한 반응경로를 가진다. 진공하에서 액체나 고체 단량체의 응축상과 단량체의 증기압이 평형을 이룰 때 glow 방전을 시켜 저온 플라즈마를 단 시간에 발생시키고, 여기서 발생된 기상의 활성 단량체가 응

Table 1. Proposed Mechanism of Plasma-Initiated Solution Polymerization

Gas Phase	$M_G + e \longrightarrow M_G^* (+e)$	(1)	
Gas-liquid Interphase	$M_G^* \xrightarrow{\text{Diffusion}} M_L^*$	(2)	
Solvation of Reactive Species	$M_L^* + S \longrightarrow (M_L^*)_s$	(3)	
Initiation	$(M_L^*)_s + M_1 \longrightarrow (M_1^*)_s$	(4)	
or	$(M_L^*)_s + M_1 \longrightarrow M_1^*$	(5)	
Propagation	$(M_1^*)_s + M_2 \longrightarrow (M_2^*)_s$	(6)	
or	$M_1^* + M_2 \longrightarrow M_2^*$	(7)	
Activity of $(M_L^*)_s$	Very high	Low	Very low
	$(M_L^*)_{H_2O}$	$(M_L^*)_{\text{ethanol}}$	$(M_L^*)_{DMF}$
		$(M_L^*)_{DMSO}$	$(M_L^*)_{VPdn}$

M_G^* , M_L^* , Monomer and its derivatives in gas and liquid phase, respectively. $(M_L^*)_s$, solvated active species; M_1 , M_2 , monomer; S, solvent.

축상 표면에서 응축상 내부로 확산되어 개시를 일으키고 성장 단계의 후중합을 일으켜 고분자화하는 반응이다.

후중합의 동력학적 성질, 단량체와 중합체의 조성 관계, 중합체의 미세 구조 등의 영향을 고려할 때 radical적 반응구조라고 알려져 있다. Osada 등은 플라즈마 개시 용액 중합의 반응 기구가 Table 1과 같다고 주장하였다.⁸

M_G^* 는 기상에서 단량체 증기와 플라즈마에 의해 발생된 에너지를 가진 전자간의 직접적인 상호작용으로 생성된 종(species)을 나타낸다. 이 종들은 액상으로 확산하여 M_L^* 가 된다. 용매에 의해 용매화(solvation)됨을 식(3)에서 나타내고 있다. $(M_L^*)_s$ 의 활성은 용매에 큰 영향을 받으며 실험의 결과로 물에서 매우 크고 dimethylhydrofuran(DMF)에서는 극히 낮음을 나타냈다. 용매화된 $(M_L^*)_s$ 는 단량체와 연속적인 반응으로 성장 radical M_p^* 를 생성한다.

중합체의 확인

FT-IR로 플라즈마 개시중합된 PAAM의 합성을 Fig. 2에서 확인하였다. 3400~3200 cm^{-1} 에서 amide의 N-H의 stretching이 확인되었고, 1650 cm^{-1} 근처에서 강한 amide의 C=O peak가 확인되었다.

1680~1600 cm^{-1} 에서 나타나는 단량체의 C=C peak가 확인되지 않음으로 중합체를 확인할 수 있었

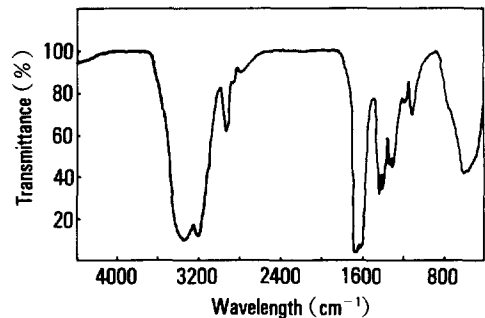


Fig. 2. FT-IR spectrum of polymer obtained by plasma-initiated polymerization.

다.

후중합 온도의 영향

후중합 온도가 중합에 미치는 영향은 Fig. 3과 같이 전환율은 온도 상승과 함께 증가함을 보이며 낮은 온도에서도 비교적 큰 전환율을 보이고 있다. 일반적으로 radical 중합에서 전환율은 온도의 영향을 심하게 받는 것으로 알려져 있는데 반해, 플라즈마 개시중합에서는 중합 활성종이 저온 활성을 가진다는 것임을 나타내고 있다.

후중합 온도에 따른 점도 평균 분자량은 Fig. 4에 나타난 것과 같이 후중합 온도가 상승함에 따라 분자량은 반대로 떨어지는 경향을 보였다. 이는 저온 활성의 플라즈마 활성종 자체의 영향보다는 일반적인 radical중합의 영향이 커지기 때문이라고 생각된

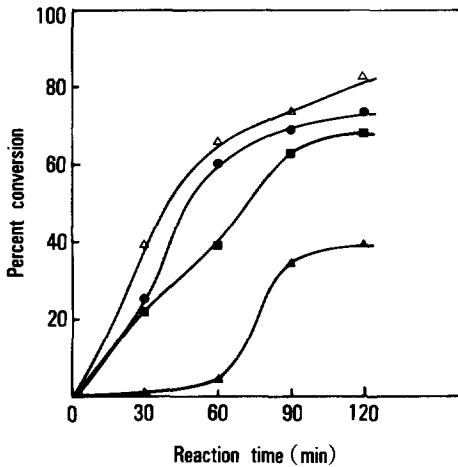


Fig. 3. Temperature dependence of percent conversion for the plasma-initiated polymerization of AAM in Water : polymerization condition ; conc. 10 wt%, plasma duration 60 sec, post-polymerization time 2hr, post-polymerization temp. (▲) 20°C, (■) 30°C, (●) 40°C, (△) 50°C.

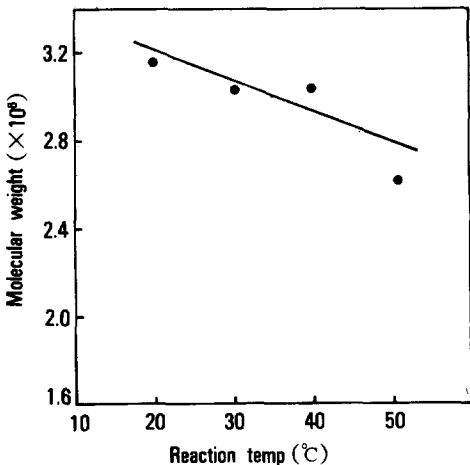


Fig. 4. Temperature dependence of molecular weight for the plasma-initiated polymerization : polymerization condition is the same as in Fig. 3.

다.

AAM 단량체 농도의 영향

AAM 단량체 농도가 전환율에 미치는 영향은 Fig. 5와 같다. 단량체의 농도가 30 wt%가 될 때까지는 전환율의 지속적인 증가를 보이나, 그 이상의 농도

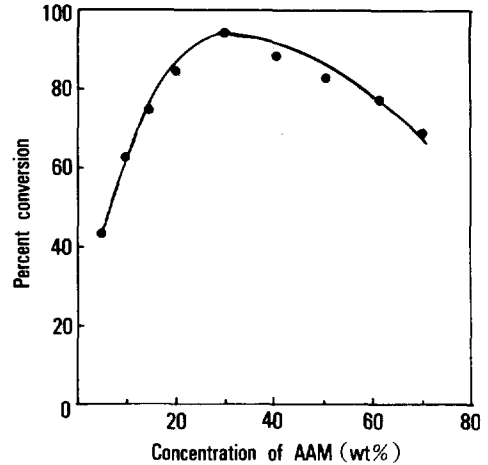


Fig. 5. Monomer concentration dependence of percent conversion for the plasma-initiated polymerization of AAM in water : polymerization condition ; plasma duration 60 sec, p. p. temp. 40°C, p. p. time 2hr.

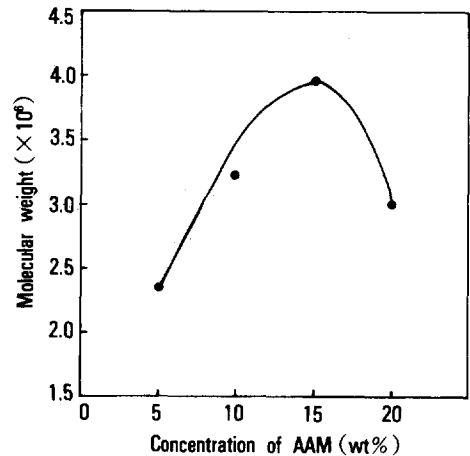


Fig. 6. Concentration dependence of M. W. for the plasma-initiated polymerization : polymerization condition is the same as in Fig. 5.

에서는 오히려 그 역으로 감소함을 보였다. 이 현상은 일정 농도 이상에서는 중합이 진행됨에 따라 점도가 상승하여 단량체와 oligomer등의 이동이 제한받기 때문이라고 생각된다.

AAM 농도에 따른 점도 평균 분자량의 변화는 Fig. 6과 같이 농도의 증가와 함께 증가함을 나타냈다.

플라즈마 조사시간의 영향

플라즈마 개시중합에 있어서의 플라즈마 조사시간의 영향은 Fig. 7, 8에 나타난 것과 같이, 조사시간이 증가할수록 전환율은 계속적인 증가를 보이나, 일정 조사시간 이후에는 오히려 감소함을 보였다. 이는 일반적인 radical 중합에서 개시제 양의 증가와 동일한 효과로 기상에서 생긴 radical의 양이 영향을 나타내는 것이다. 즉, 조사시간이 너무 길면 개시종끼리의 재결합 등의 영향이 오히려 더 커지기 때문이라고 생각된다.

플라즈마 조사시간에 의한 점도 평균 분자량의 변화는 Fig. 9와 같다. 플라즈마 조사시간의 증가와 함께 분자량은 감소함을 보였다. 이는 peroxide 개시제 사용의 radical 중합에서 중합도는 개시제 농도의 1/2승에 반비례한다는 사실과 잘 일치함을 보여 준다.

후중합 시간에 의한 영향

후중합 시간에 의한 영향은 Fig. 10과 같이 후중합 3시간까지는 약 90%의 전환율까지 증가하며, 그 이상의 중합시간에서도 이 값에 근사하여 커다란 변화를 보이지 않고 있다. 중합시간이 다른 중합방법들에 비해 비교적 빠른데, 이는 중합이 플라즈마의 발생과

동시에 개시되고, 개시제의 분해, 단량체 활성화 등의 유도 기간이 필요하지 않기 때문이라고 생각된다.

후중합 시간에 따른 점도 평균 분자량의 변화도 Fig. 11처럼 3시간 이후에 거의 일정한 값 3.1×10^6 g/mole을 나타내었다. 일반적으로 radical 중합에서

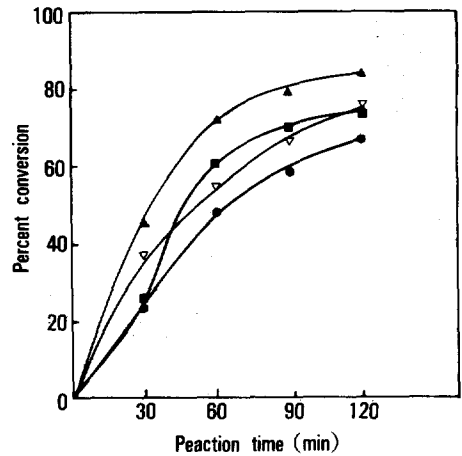


Fig. 8. Reaction time-conversion relationship in the plasma-initiated polymerization of AAM in water : polymerization condition is the same as in Fig. 7 ; plasma duration (●) 30 sec, (■) 60 sec, (▲) 90 sec, (△) 120 sec.

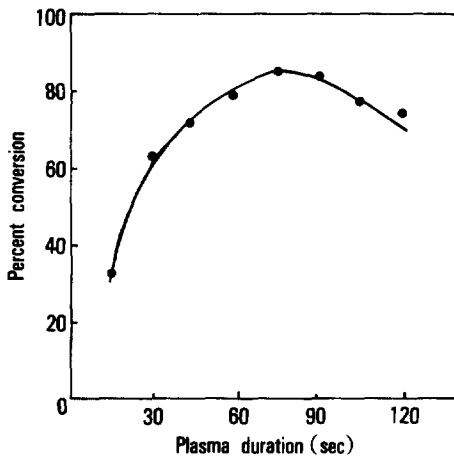


Fig. 7. Plasma duration dependence of percent conversion for the plasma-initiated polymerization of AAM in water : polymerization condition ; conc. 10 wt%, p. p. temp. 40°C, p. p. time 2hr.

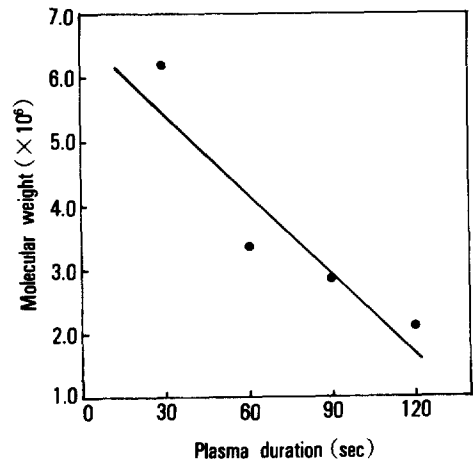


Fig. 9. Plasma duration dependence of M. W. for the plasma-initiated polymerization of AAM in water : polymerization condition is the same as in Fig. 8.

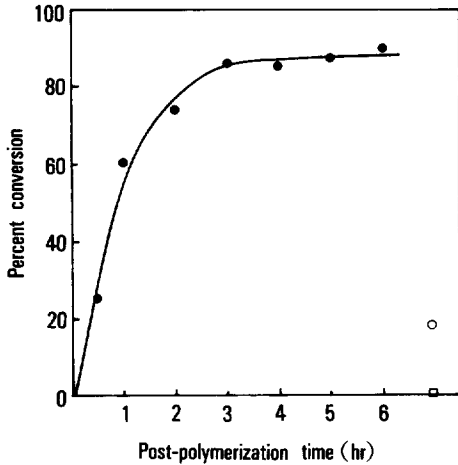


Fig. 10. Post-polymerization time dependence of percent conversion for the plasma-initiated polymerization of AAM : polymerization condition is the same as in Fig. 3 : (●) water, (○) methanol, (□) chloroform, reaction time : 3 days.

긴 중합시간과 중합도는 무관하다고 알려져 있는 데 이 실험치와도 잘 일치하고 있다.

용매의 영향

비교적 극성이 큰 용매인 methanol, chloroform 등을 사용하여 중합한 결과 Fig. 10에서 처럼 methanol은 단량체에서는 양용매이나 고분자에 대하여서는 비용매이므로 긴 중합 시간에서도 전환율은 낮았으며, chloroform에서는 거의 중합하지 않음으로 chloroform의 용매력은 매우 낮은 것으로 보인다.

후중합 온도에 따른 초기 전반응 속도

후중합 온도에 따른 초기의 전반응 속도는 Fig. 12에 나타내었다. 후중합 온도에 따른 전환율의 증가와 동일하게 후중합 온도의 증가에 따라 초기 전반응 속도도 10^{-6} mole/liter-sec에서 10^{-4} mole/liter-sec 정도의 커다란 증가를 보였다.

플라즈마 조사시간에 따른 초기 전반응 속도

플라즈마 조사시간의 변화에 의한 초기 전반응 속도는 Fig. 13에 나타내었다. 플라즈마 조사시간의 변화에 의한 전환율의 변화와 비슷한 형태의 곡선을 얻을 수 있었다. 후중합 온도에 의한 변화보다도 더 큰 폭의 변화를 볼 수 있다. 이는 플라즈마 중합의

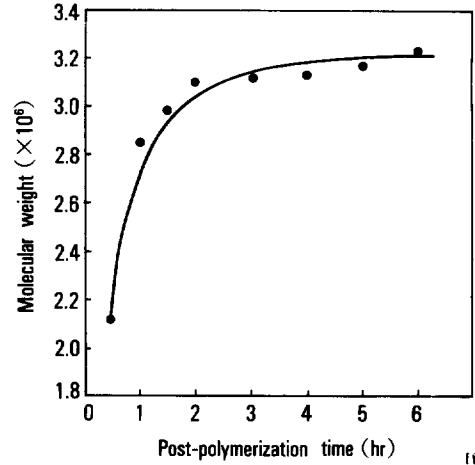


Fig. 11. Post-polymerization time dependence of M.W. for the plasma-initiated polymerization of AAM in water : polymerization condition is the same as in Fig. 3.

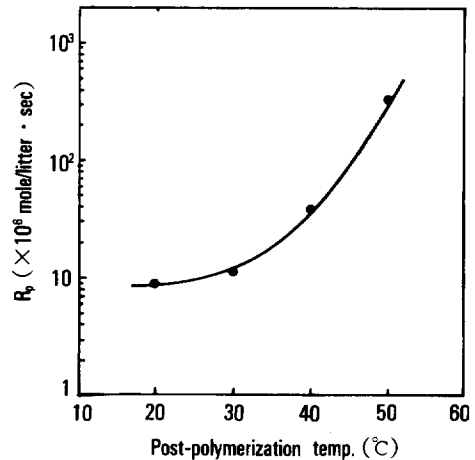


Fig. 12. Effect of the post-polymerization temp. on the initial rate of polymerization.

가장 중요한 요인이 플라즈마 조사시간에 있음을 알 수 있다.

AAM 농도에 따른 초기 전반응 속도

AAM 농도에 의한 초기 전반응 속도의 변화는 Fig. 14에 나타내었다. AAM의 농도가 20 wt% 일 때까지는 큰 증가를 보이고 있다.

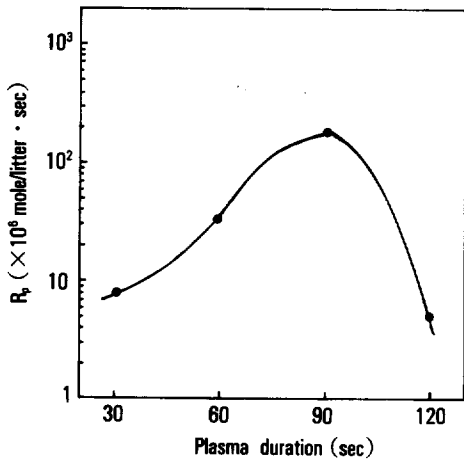


Fig. 13. Effect of the duration of plasma-initiation on the initial rate of polymerization.

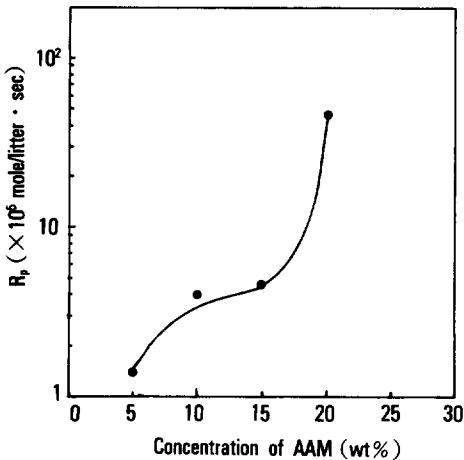


Fig. 14. Effect of AAM concentration in water on the initial rate of polymerization.

결 론

Acrylamide 수용액을 플라즈마 개시 중합하여 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 플라즈마 개시 중합하여 최고 점도 평균 분자량 6.5×10^6 g/mole의 거대 분자량의 polyacrylamide를 얻었다.

2. 후중합 온도의 상승에 따라 전환율은 증가하나, 분자량은 감소하는 경향을 보였다.

3. 단량체의 농도가 30 wt%까지는 전환율이 증가

하였으나, 그 이상의 농도에서는 약간씩 감소하는 경향을 보였다.

4. 플라즈마 조사시간에 따른 전환율은 75초까지는 증가하나, 그 이후 감소함을 보였다.

생성 중합체의 분자량은 플라즈마 조사시간의 증가에 따라 감소함을 보였다.

5. 후중합시간에 따른 분자량과 전환율의 변화는 3시간까지는 증가한 뒤 일정치를 보였다.

6. 초기 전반응 속도의 값은 후중합 온도와 단량체 농도에 따라서는 증가하였으나, 플라즈마 조사시간에 따라서는 90초 부근까지는 큰 값으로 반응 속도의 증가를 보였으나, 그후 급격히 감소하였다.

참 고 문 헌

1. プラズマ重合, 長田義仁 外, 東京化學同人, 1986.
2. Y. Osada, A. T. Bell, and M. Shen, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 309 (1978).
3. D. R. Johnson, Y. Osada, A. T. Bell, and M. Shen, *Macromolecules*, **14**, 118 (1981).
4. Y. Osada, M. Shen, and A. T. Bell, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 669 (1978).
5. Y. Osada, M. Hashidzume, and E. Tsuchida, A. T. Bell, *Nature*, **284**, 693 (1979).
6. Y. Osada, M. Takase, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 643 (1983).
7. Y. Osada, M. Takase, A. Mizumoto, *J. Chem. Soc. Jpn.*, **10**, 1685 (1984).
8. Y. Osada, M. Takase, and Y. Iriyama, *Polymer. J.*, **15**, 81 (1983).
9. Y. Osada, Y. Iriyama, and M. Takase, *Kobunshi Ronbunshu*, **39**, 629 (1981).
10. Y. Osada and A. Mizumoto, *Macromolecules*, **18**, 302 (1985).
11. Contemporary Polymer Chemistry, H. R. Allcock, and F. W. Lampe, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 277-281, 1981.
12. W. Sholten, *Makromol. Chem.*, **14**, 169 (1954).