

Acrylamide-*N*-Methylolacrylamide 공중합체의 중합과 가교특성

정 명 섭[†] · 홍 성 은 · 신 영 조

부산대학교 고분자공학과

(1995년 5월 15일 접수)

Polymerization and Crosslinking Characteristics of Acrylamide-*N*-Methylolacrylamide Copolymer

M. S. Jung [†], S. E. Hong, and Y. J. Shin

Dept. of Polymer Science & Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea

(Received May 15, 1995)

요 약 : Polyacrylamide (PAAm)는 내수성이 떨어지는 단점이 있기 때문에, 이의 개선을 위하여 가교가능한 반응성기를 가진 *N*-methylolacrylamide (*N*-MA)와 공중합하였다. 중합속도(R_p)를 dilatometry법을 이용하여 측정한 결과, 개시제와 단량체의 농도가 증가할수록 중합속도는 빨라졌으나 진한 농도에서는 오히려 느려졌다. 가교특성은 Torsional Braid Analysis (TBA)법으로 측정하였고 가교속도는 zinc nitrate와 글리세린을 각각 5 mole%와 2 mole%로 하여 경화시켰을 때 가장 빨랐다.

Abstract : Polyacrylamide (PAAm) have low resistance for water in many applications. For this reason, Copolymerization of AAm with *N*-methylolacrylamide (*N*-MA) that have crosslinkable reactive group was carried out. The rate of polymerization (R_p) was investigated by dilatometry, R_p was proportional to initiator, monomer concentrations and the ratio of comonomer, however, R_p was decreased at some integrated concentrations. The crosslinking characteristics were investigated by Torsional Braid Analysis (TBA) method, the rate of crosslinking was enhanced by using 5 mole% zinc nitrate and 2 mole% glycerin.

Keywords : acrylamide, TBA, dilatometry, *N*-methylolacrylamide.

서 론

Polyacrylamide (PAAm)는 접착제,¹ 충전제,² 도료,³ 표면코팅,⁴ 섬유처리제,⁵ 지가공제,⁶ 적층판,⁷ 발포제,⁸ 유리섬유전처리제,⁹ 인쇄 및 사진현상,¹⁰ 그리고 유처리제,¹¹ 등 다양하게 응용되고 있는 고분자 물질이다. 그러나 PAAm이 이러한 목적으로 사용될 때 가지게 되는 하나의 커다란 문제점은 내수성이 떨어진다는 것이다. PAAm의 내수성을 개

선하기 위해서는, 가교 가능한 반응성기를 도입하여 가교구조를 이루도록 함으로써 가능하며, PAAm의 본래의 성질을 변화시키지 않고 우수한 물성을 얻기 위해서는 비슷한 구조를 가지면서 가교가능한 반응성기를 가진 공단량체와의 공중합이 요구된다. 이러한 조건에 적합한 공단량체로서 *N*-methylolacrylamide (*N*-MA)가 있다.

N-MA는 acrylamide (AAm)에 formaldehyde를 반응시켜 1937년에 합성된 AAm의 가장 간단

한 유도체의 하나로서,¹² 분자 중에 카르보닐기와 공핵하는 이중결합과 반응성이 풍부한 methylol기를 가지고 있으며 두 개의 기능기를 각각 별도로 반응시킬 수 있기 때문에 각종 수지와 공중합시켜 수지의 개질 혹은 가교제로서 매우 유용한 기능성 단량체이다. 또한, *N*-MA의 methylol기는 자유라디칼중합이 매우 잘되고 통상의 열에 의한 경화에 대해서도 확실한 자기촉합을 일으키므로 가교공단량체로서 매우 유용하다. 더우기 두 methylol기간의 촉합에 의해 가교가 되므로 열분해에 대한 활성화에너지의 증가로 계의 열안정성이 현저하게 향상된다.^{13,14} *N*-MA의 독성은 AAm보다 매우 작기 때문에 안정한 상태에서 취급할 수 있으며 일반적으로 저장안정성과 독성을 고려해 60% 수용액을 사용하는 것이 보통이다.¹⁵ 또한 *N*-MA (r_1)는 AAm (r_2)과는 어떠한 비율로도 공중합할 수 있으며 그 반응성비는 50℃에서 $r_1=0.51$, $r_2=0.81$ 로서¹⁶ 등몰로 하였을 때 비교적 교호로 공중합할 가능성이 크다.

본 연구에서는, 반응 조건을 적절히 선정하여 *N*-MA와 AAm의 이중결합을 통해 부가공중합을 행하였고, 이 때 팽창법¹⁷을 이용하여 개시제와 단량체의 농도가 중합속도에 미치는 영향과 *N*-MA의 함량의 증가에 따른 중합속도의 변화를 연구하였다. 또한, 중합 후에 AAm-*N*-MA 공중합체에 도입된 methylol기는 가열 혹은 촉매의 존재 하에서 가교를 하게 되므로 이에 따른 경화거동을 Torsional Braid Analysis (TBA)법¹⁸을 이용하여 연구하였다.

실 험

시약 및 시료. 본 연구에서 사용한 AAm은 Aldrich Chemical Company, Inc.의 1급시약을 chloroform으로 2번 재결정하고 차가운 메탄올로 세척한 후 진공건조하여 사용하였다. 공중합을 위해 사용한 공단량체로서 *N*-MA는 Cyanamid Korea, Inc.의 공업용을 정제하지 않고 그대로 사

용하고, 개시제로서 potassium persulphate (KPS)는 Kanto Chemical Co., Inc.의 1급시약을 탈이온수로부터 2번 재결정한 후, 50℃의 진공 건조기에서 건조시켜 사용하였다. 산촉매로서 oxalic acid는 Shimakyu's Pure Chemicals의 1급시약을, zinc nitrate는 Junsei Chemical Co., Ltd.의 1급시약을 정제하지 않고 사용하였으며, 가소제로서 글리세린은 Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd.의 1급시약을 역시 정제하지 않고 사용하였다. 그 외 사용한 시약으로서 sodium acetate는 Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd.의 1급시약을, 아세트산은 Nihon Shiyaku Industries, Ltd.의 1급시약을, isopropanol은 Hayman Ltd.의 1급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

실험기기. AAm의 단독중합 및 *N*-MA와의 공중합시의 중합속도를 측정하기 위해 팽창법¹⁷을 이용하였다. 이 방법에서 딜라토미터는 단량체가 고분자로 전환함에 따라 발생하는 부피의 수축을 측정하는 데 이용된다. 딜라토미터에 의한 중합속도의 측정은 단량체 혹은 단량체 용액이 포함된 용매를 개시제와 함께 딜라토미터의 플라스크에 넣고 모세관의 일정 높이까지 채운다. 장치를 원하는 반응온도로 조절되는 반응조에서 $\pm 0.002^\circ\text{C}$ 로 유지한다. 반응이 진행됨에 따라 모세관의 액면 높이 (Δh)가 변하고, 이것을 cathetometer에 견고하게 장치된 수직이동렌즈로 측정한다.

AAm-*N*-MA 공중합체의 경화거동을 측정하기 위해 TBA법¹⁸을 사용하여 측정하였다. 이 방법에서 사용된 장치는 Fig. 1에 도시한 것으로서 내부는 일정온도를 유지하기 위하여 circulating fluid를 사용하였다. 유리 섬유유의 실에 함침된 시료가 일정한 온도하에서 1주기 왕복회전하는 torsional rotation 시간을 측정함으로써 가교도를 측정하였다. 측정된 주기의 자승의 역수를 경화 시간에 대하여 plot하여 가교속도를 나타내었다.

TBA법으로 측정한 가교속도는 반응성 고분자의 연구에¹⁹⁻²¹ 상당히 큰 도움이 되고 있으며, 고분자 용액의 건조속도의 측정,¹⁸ 촉합 수지의 가교속

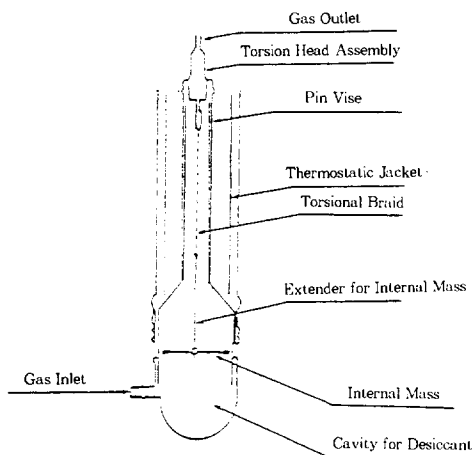


Fig. 1. Torsional braid apparatus.

도,^{18,23,24,25} 고분자 열적 성질의 측정,²⁶ 반응성 아크릴수지의 가교속도 측정에²⁷ 광범위하게 이용될 뿐 아니라, 가교속도의 측정 결과를 이용하여 동력학적으로 해석하려는 시도도 행하여지고 있다.²⁷

중합속도의 측정. 일반적으로 중합속도를 구하려면 단량체농도를 반응시간의 함수로 측정해야 한다. 본 연구에서는 현재까지 가장 유용한 물리적 분석방법의 하나인 팽창법을 이용하여 AAm의 단독중합 및 *N*-MA와의 공중합 시의 중합속도를 구하였다. 반응계의 전체부피는 다음과 같다.

$$V = V_1 + \pi r^2 h \quad (1)$$

여기서 V_1 는 dilatometer의 플라스크 내부 부피이고, r 은 모세관의 반지름, h 는 임의의 모세관에서 임의의 기준점 위에 있는 액면의 높이이다. 부피변화는 h 의 변화에 비례한다.

$$\Delta V = V_0 - V = \pi r^2 \Delta h \quad (2)$$

여기서 V_0 는 계의 초기부피이고, V 는 시간 t 에서의 부피이다.

계의 부피변화는 다음과 같이 단량체의 농도, 수율, 반응속도와 관련 지을 수 있으므로 임의의 시

간 t 에서 계의 전체부피 V 는

$$V = W_m V_m + W_p V_p + W_s V_s \quad (3)$$

여기서 W_m , W_p , W_s 는 단량체, 고분자, 용매의 무게이고, V_m , V_p , V_s 는 부분비부피(partial specific volumes)이다.²⁸ 아주 유용한 근사식으로 $W_p = W_m^\circ - W_m$ 이 있다. 여기서 W_m° 는 단량체의 초기 무게이다. 식(3)을 시간 t 에서 계의 전체부피를 단량체의 무게로 나타내면 다음과 같다.

$$W_m = \frac{V - W_m^\circ V_p - W_s V_s}{V_m - V_p} \quad (4)$$

이 초기에는 고분자가 없으므로 초기부피는,

$$V_0 = W_m^\circ V_m + W_s V_s \quad (5)$$

이고, 반응이 완결되어서 모든 단량체가 고분자로 전환되었을 때의 최종부피는,

$$V_\infty = W_m^\circ V_p + W_s V_s \quad (6)$$

이다. 식(5)와 식(6)을 이용하여 식(4)의 $V_m - V_p$ 와 $W_s V_s$ 를 제거하면 식(7)이 얻어진다.

$$W_m = \frac{V - V_\infty}{V_0 - V_\infty} W_m^\circ \quad (7)$$

그러므로, wt%로 나타낸 반응수율 Y 는,

$$Y = 100 \frac{W_m^\circ - W_m}{W_m^\circ} = 100 \frac{V_0 - V}{V_0 - V_\infty} \quad (8)$$

또는

$$Y = \frac{100 \Delta V}{V_0 - V_\infty} = \frac{100 \Delta h(t)}{\Delta h(t=0)} \quad (9)$$

이다. 그리고 초기중합속도는 $R_p^\circ = -(d[M]/dt)$
 $= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} [(M)_0 - (M)]/\Delta t$ 이므로, 똑같이 식(7)로

부터 시작하면, 중합속도는 다음과 같이된다.

$$R_p = \frac{Y}{100} \frac{[M]_0}{t} = \frac{\Delta h(t)}{\Delta h(t=\infty)} \frac{[M]_0}{t} \quad (10)$$

AAM-N-MA 공중합체의 제조. AAm는 주로 수상에서 중합되며 고분자량의 선형 생성물을 얻기 위해 중합온도를 보통 40~60℃로 유지한다. 또한 N-MA도 자유 라디칼 개시제와 수상에서 중합하는 경우가 대부분이며 특히 아크릴산과 AAm과 같은 수용성 단량체와 공중합하는 것은 매우 유용하다. 이 반응은 단량체농도와 개시제농도 모두에 관해서 1차반응이다.²⁸ 개시제로서 H₂O₂나 KPS와 같은 강한 산화력을 지닌 개시제를 단독으로 쓰는 경우는 겔화(gelation)가 일어나기 쉽다. 이를 개선하기 위해 본 연구에서는 Table 1과 같은 AAm-N-MA 공중합체의 수상중합처방을 사용하였다. Table 1에 의한 실험과정은 다음과 같다. 먼저 산소제거를 위하여 탈이온수를 질소 기류 하에서 끓이고, 역시 질소 기류 하에서 냉각시킨 후 모노머 용액을 첨가하고 pH를 5.75로 조정하였다. 그 다음으로 isopropanol과 KPS 용액을 첨가하고, 온도를 60℃로 올린 후 2시간 동안 반응시켰다. 최종적으로 반응이 끝난 후 중합물을 냉각시키고, 중합후 저장시에 발생할 수 있는, imidization과 methylol기간의 축합을 방지하기 위하여 sodium hydroxide를 사용하여 pH를 7.5로 조절하였다.

가교반응속도의 측정. 가교반응을 추적하는 방법으로는 FTIR, 화학분석, 팽윤비측정, 고무탄성

율측정 등에 의한 방법이 있으나, 가장 일반적으로 적용할 수 있는 것은 팽윤비와 고무탄성율을 측정하는 방법이다. 그러나 이러한 방법에서는 동일한 시료에 대해서 연속적으로 가교밀도의 변화를 추적할 수 없다. 본 연구에서는 고분자를 침적시킨 섬유를 열처리하여 열처리 하에서의 비틀림탄성율의 변화로부터 가교반응을 추적하는 TBA법¹⁸을 이용하였다.

시료를 함침시킨 유리섬유는 비틀림을 유발하는 금속추를 단 채로 유리관 내부에 장치된다. 이 유리관을 외부에서 일정온도로 가열하면서 일정시간에 유리관 상부의 토크를 돌려 회전주기를 측정한다. 이 회전주기의 변화로부터 비틀림탄성율은 물론 가교밀도의 변화를 알 수 있다. 길이가 ℓ , 반경이 r 인 균질한 봉의 비틀림탄성율 G 는 관성능률을 I 라고 하면, 자유 비틀림 진동의 공명주파수 f 로부터

$$G = 8\pi \ell f^2 \frac{I}{r^4} \quad (11)$$

으로 되지만, TBA법의 경우에는 재질이 균질하지 않기 때문에 정확한 비틀림탄성율은 측정할 수 없다. 그래서 특정시간 t_0 에서의 외관상의 비틀림탄성율 G_0 와 시간 t 에서의 비틀림탄성율 G_t 의 비를 (7)에 의해서 각각의 진동주기 P_0 와 P_t 를 관계지우면,

$$\frac{G_t}{G_0} = k \left(\frac{P_0}{P_t} \right)^2 \quad (12)$$

로 되므로 상대적인 가교속도를 측정하는 방법이 되는 것이다.

가교반응. AAm-N-MA 공중합체에 열을 가할 때 일어나는 기본적인 가교반응을 Fig. 2에 나타내었다. 이 경우 N-MA 세그먼트중의 에테르들은 에스테르화 반응에서의 알코올의 부가적 제거반응과 유사한 반응을 일으킨다. AAm-N-MA 공중합체에서 질소원자들과 CH₂기간의 가교도는 AAm의 농도증가에 비례한다는 보고가 있다.²⁹ 또한

Table 1. Aqueous Copolymerization of AAm with N-MA

Ingredients	g
Deionized Water	200
AAm	15.1
N-MA	3.5
Sodium Acetate/Acetic Acid	to pH 7.5
Isopropanol	1.5
KPS as solution	0.5
Deionized Water	8

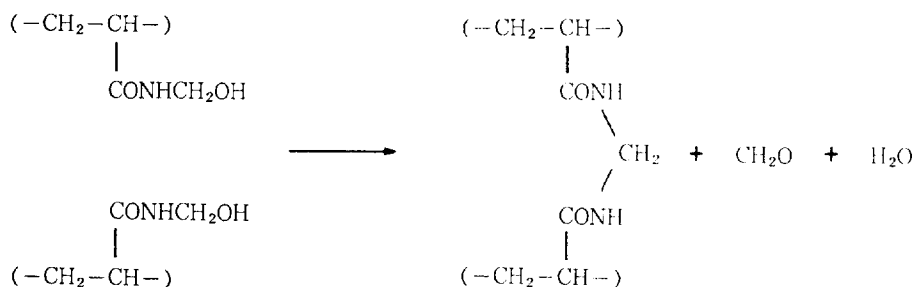


Fig. 2. Schematic of self-crosslinking reaction of *N*-MA containing polymers.

oxalic acid, citric acid, 또는 tartaric acid 등과 같은 약산이나 잠산은 중합후의 가교속도를 증가시키는 것으로 보고되고 있다.³⁰

결과 및 고찰

중합속도연구.

중합속도의 농도의존성 : Riggs와 Rodriguez³¹는 KPS로 개시된 AAm의 수상중합에서 개시제 및 단량체 농도에 대한 중합속도의 의존성을 연구한 결과에서는 $R_p = k[M]^{1.25}[I]^{0.5}$ 로 나타내었다. 그러나 본 연구에서 딜라토미터를 사용하여 측정한 AAm의 단독중합시 중합속도의 농도의존성은 $R_p = k[M]^{3.27}[I]^{1.4}$ 으로 나타났다. 그리고, AAm과 AAm에 대해 5 mole%의 *N*-MA를 공중합 했을 때, 중합속도의 농도의존성은 $R_p = k[M]^{1.25}[I]^{1.4}$ 로 나타났으며, 10 mole%의 *N*-MA를 공중합 했을 때, 중합속도의 농도의존성은 $R_p = k[M]^{1.04}[I]^{1.4}$ 로 나타났고, 15 mole%의 *N*-MA를 공중합 했을 때, 중합속도의 농도의존성은 $R_p = k[M]^{0.9}[I]^{1.4}$ 로 나타났다. 이상에서 중합속도의 개시제 농도에 대한 의존성은 *N*-MA의 비를 달리하면서 공중합을 행하더라도 변화가 없으나, 단량체 농도에 대해서는 전체모노머중의 *N*-MA의 비가 높아짐에 따라 중합속도의 농도의존성은 낮아지는 것으로 나타났다. 이것은 *N*-MA의 비가 높을수록 *N*-MA의 methylol기간의 부분적인 가교가 일어날 확률이 높아지고, 이러한 가교에 의해 용매인 물에 대한 용해도가 감소하게 되어 일종의 autoacceleration

Table 2. Variation of Induction Period in Different Initiator Levels [Monomer Conc.=0.7 M, Polymerization Temp.=60°C]; unit=sec

	Initiator Level(mM)			
	5	10	15	20
AAm alone	480	410	350	290
Copolymerization with				
5 mole% <i>N</i> -MA	290	280	240	230
10 mole% <i>N</i> -MA	295	280	225	200
15 mole% <i>N</i> -MA	290	270	230	210

(gel effect)가 일어나기 때문이라 생각된다. 여기서 전환율이 낮은 반응초기에는 가교도가 미미하겠지만 성장하는 사슬의 전체적인 유동성에는 충분히 미칠수 있으리라 생각된다.

개시제 농도의 영향 : Table 2에 개시제 농도의 증가에 따른 유도기간의 변화를 나타내었다. 일반적으로 개시제 농도가 증가함에 따라 유도기간은 짧아지는 것으로 나타났으며 AAm의 단독중합보다 *N*-MA와 공중합한 경우가 유도기간이 훨씬 감소한 것을 볼 수 있다. AAm의 단독중합 및 *N*-MA와의 조성별 공중합에서 개시제의 농도변화에 따른 중합속도의 변화를 Fig. 3에 도시하였다. 이 결과에서 공중합의 조성에 무관하게 중합속도는 개시제의 농도에 비례하지만, 20 mM의 개시제 농도에서 오히려 감소하였다. 이것은 개시제의 농도가 높아지면 개시된 라디칼의 수가 상대적으로 많아지고 라디칼끼리의 2분자 정지반응(bimolecular termination)보다는 1차 정지반응(primary termination)을 할 확률이 높아지므로,³² 이로 인한 라디칼

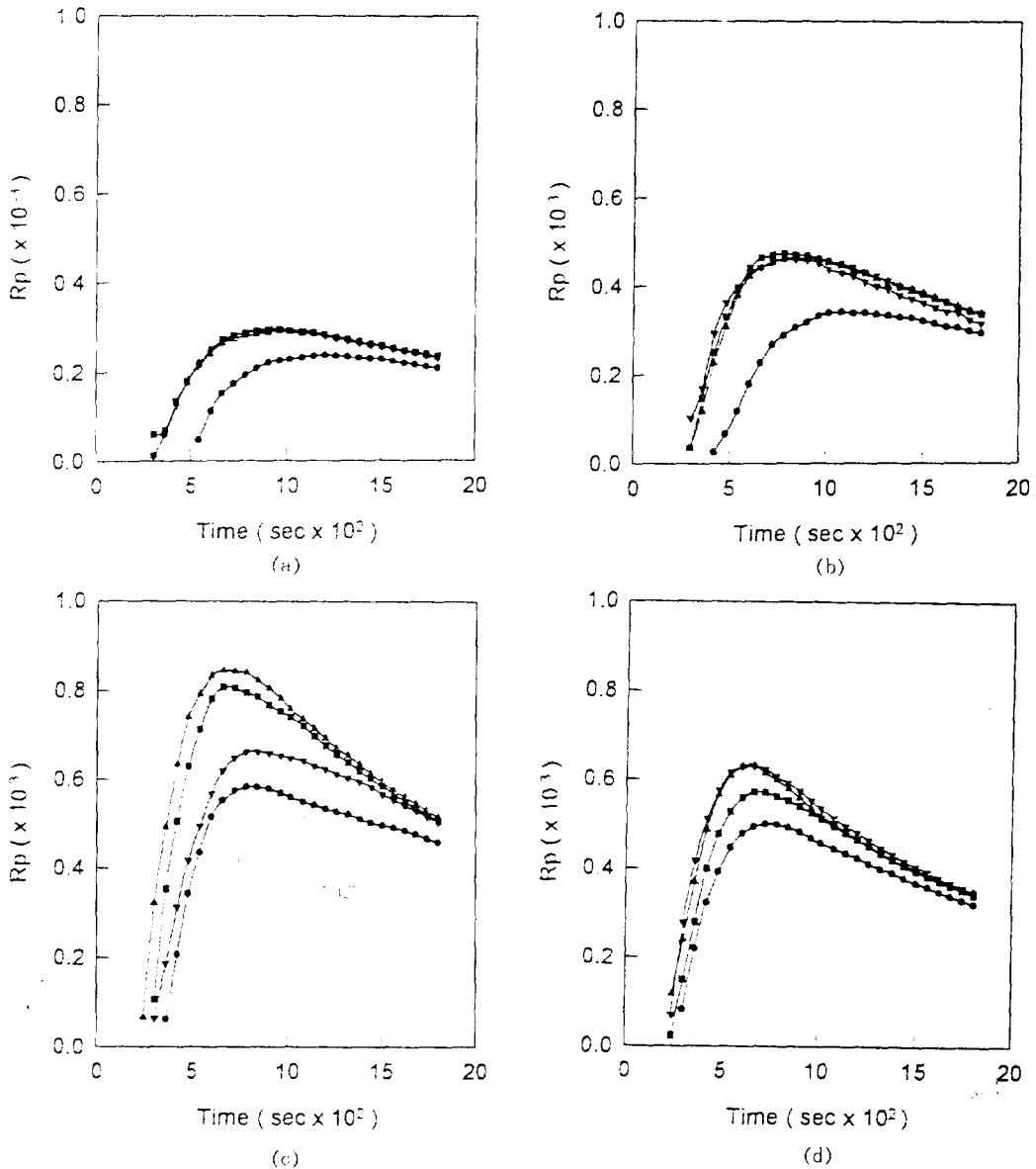


Fig. 3. Effect of initiator concentrations on the rate of polymerization (R_p). Monomer conc. 0.7 M, polymerization temp. 60°C ; (a) KPS 5 mM, (b) KPS 10 mM, (c) KPS 15 mM, and (d) KPS 20 mM ; [●] AAm homopolymer, [■] 5 mole% *N*-MA-AAm copolymer, [▲] 10 mole% *N*-MA-AAm copolymer, [▼] 15 mole% *N*-MA-AAm copolymer.

확산능(radical diffusivity)이 떨어짐에 의하여 중합속도가 노려지는 것이다. 이는 Fig. 4에서의 분자량 측정 결과에서도 나타나는데, *N*-MA 5 mole %에서는 개시제 농도 20 mM에서, *N*-MA

10 mole% 에서는 15 mM에서 분자량이 최대를 나타낸 후 감소하였다.

단량체 농도의 영향과 공중합조성에 대한 확산한계 :
Fig. 5에서는 AAm의 단독중합 및 *N*-MA와의 조

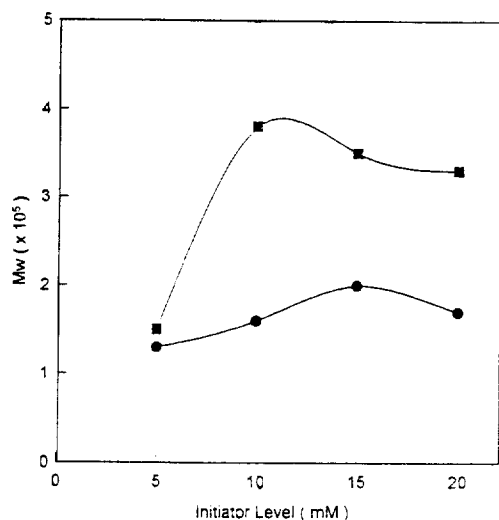


Fig. 4. M_w of *N*-MA-AAm copolymer at various initiator concentration. ● : *N*-MA 5 mole% copolymer and ■ : *N*-MA 10 mole% copolymer.

성별 공중합에서 단량체의 농도변화에 따른 중합속도의 변화를 도시하였다. 여기서 (a)에서 (b), (c)로 갈수록, 즉 전체 단량체 농도가 증가할수록 전반적으로 중합속도는 증가하지만 (d)에서 *N*-MA 5 mole%의 곡선을 제외하고는 중합속도가 감소하였다. 이는 중합속도의 농도의존성에 대한 고찰에서 살펴보았듯이, 일반적으로 단량체의 농도가 증가할수록 중합속도는 빨라지지만, 일정한 농도 이상에서는 겔화에 의한 확산한계(diffusion limitation)에 도달하여 중합속도가 오히려 느려지게 된다. 그리고 Fig. 5의 (a), (b), (c)에서 보듯이 AAm 단독중합보다는 *N*-MA와의 공중합이 전반적으로 중합속도가 큰 것을 알 수 있는데, 이는 *N*-MA의 첨가로 인하여 methylol기간의 부분적인 가교에 의하여 성장하는 활성점의 운동성을 감소시켜 일종의 autoacceleration이 일어나 중합속도가 촉진되었음을 의미한다. Fig. 6은 *N*-MA의 조성 변화에 따른 중합 속도의 변화를 나타내었다. (b)에서 AAm과 5 mole%의 *N*-MA를 공중합한 경우에는 전체 모노머의 증가에 따라 중합속도도 증가하여 최소한 본 실험 범위에서는 확산한계가

존재하지 않음을 알 수 있다. 하지만 (c)와 (d)에서 전체 단량체 농도 1.4 M에서의 중합속도가 1.04 M에서의 중합속도보다 급격히 떨어짐을 볼 수 있는데, 이는 공중합에서의 *N*-MA의 비가 높아질수록 methylol기간의 가교에 의한 겔화가 촉진되어 확산한계가 낮아짐을 알 수 있다. 그러나 Fig. 6(a)의 AAm 단독중합에서도 1.4 M에서 중합 속도가 약간 저하되었는데, 여기서는 공중합에서의 확산한계의 주된 영향인 methylol기간의 가교에 의한 것과는 달리, AAm의 농도 증가에 따른 분자간의 imidization으로 겔화되어 확산한계에 도달한 것이다. 따라서 AAm과의 공중합하는 *N*-MA의 조성비가 5 mole%일 때, *N*-MA에 의한 autoacceleration으로 반응이 촉진되고, 가교에 의한 겔화의 영향도 가장 작게 받는 조성이라 생각된다.

가교반응.

산촉매의 영향 : 일반적으로 *N*-MA를 포함한 공중합체는 상온 경화가 가능하지만, 경화시간의 단축을 위해 촉매를 도입하여 가교를 촉진시키며³³⁻³⁷ 최대한의 가교도 및 보다 우수한 물성과 강도를 얻기 위해 가열가교를 행한다. Zinc nitrate와 oxalic acid와 같은 약산 혹은 잠산은 본질적으로 중합 후의 가교속도를 촉진시킬 뿐만 아니라 경화온도를 끌어 내리는 효과도 가진다. Table 3에 산촉매의 함량과 경화온도에 따른 가교속도의 변화를 나타내었다. Fig. 7에는 TBA법으로 상대적인 경도의 변화를 측정된 결과를 도시하였다. Zinc nitrate와 oxalic acid 모두 0.5 mole%일 때가 경도가 가장 좋은 것으로 나타났다. 그러나, 산촉매의 양이 0.7 mole%일 때 경도가 떨어진 것은 활성화 에너지(ΔE)가 가교생성반응이 가역적으로 일어날 만큼 충분히 낮아지기 때문이라 생각된다.

가소제의 영향 : 일반적으로 충분한 필름강도와 내성을 가지기 위해서는 고분자량의 중합물이 요구되지만, *N*-MA-AAm 공중합물의 가교반응에 있어서는 비교적 낮은 범위인 약 10,000 정도의 분자량 전후에서 가교반응이 가장 잘 일어나는 것으로 알려져 있다. 이는 고분자량의 공중합물에서는

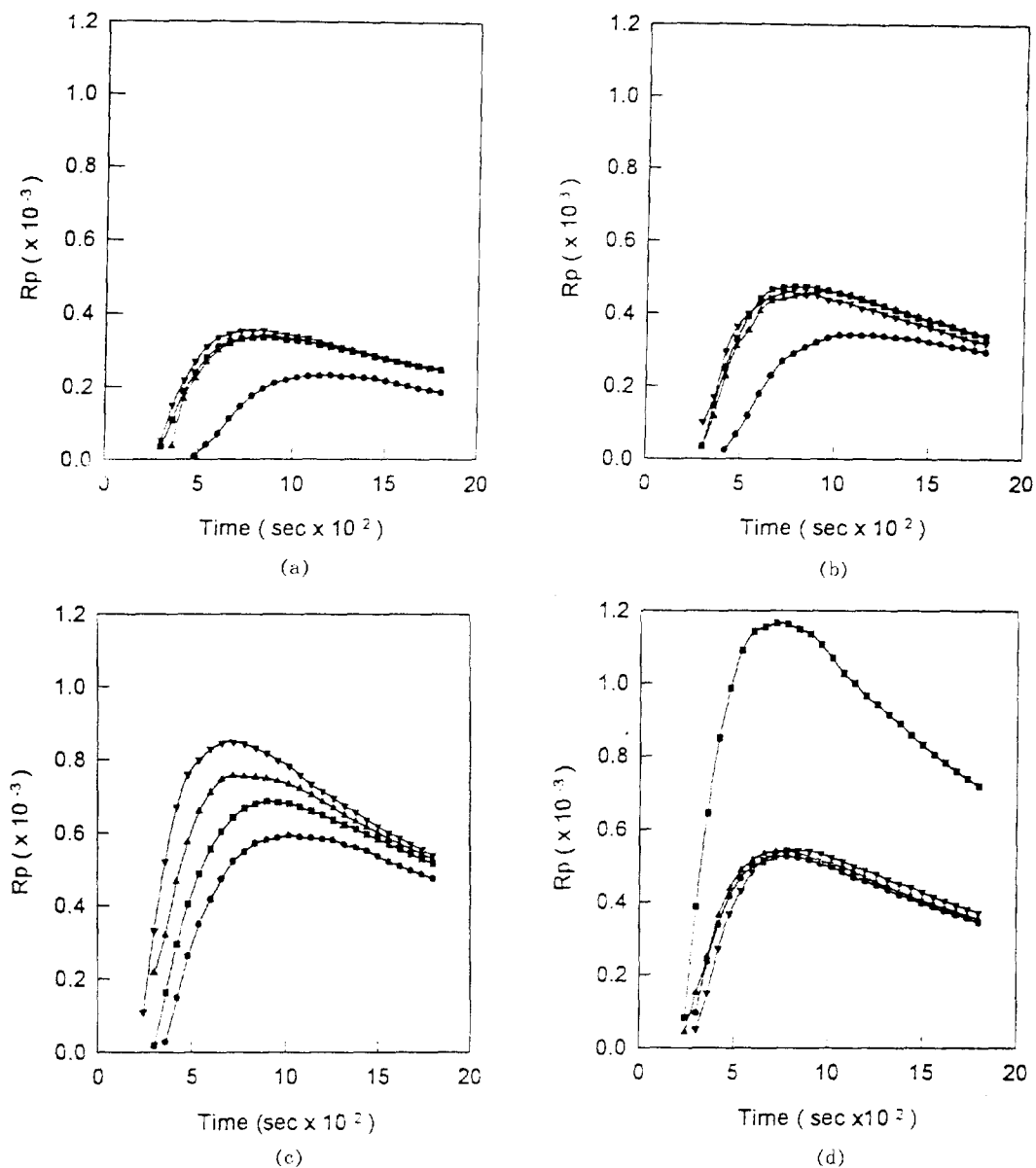


Fig. 5. Effect of monomer concentration on the rate of polymerization (R_p). KPS: 10 mM, polymerization temp. 60°C; (a) 0.525 M, (b) 0.7 M, (c) 1.05 M, and (d) 1.4 M; [●] AAm homopolymer, [■] 5 mole% N-MA-AAm copolymer, [▲] 10 mole% N-MA-AAm copolymer, [▼] 15 mole% N-MA-AAm copolymer.

관능기간의 과도한 반응성이 유발되어 분자사슬간의 유동성이 떨어지므로 결국은 부분적으로 불완전한 가교가 일어나 상당히 부서지기 쉬운 불완전한 가교 생성물이 얻어진다. 본 연구에서 사용한 공중

합물은 Fig. 3에서 보듯이 분자량 범위가 10~30만 정도의 것으로 비교적 고분자량을 가진다. 따라서 본 연구에서는 글리세린을 가소제를 도입하여 분자간의 유동성을 부여함으로써 이 문제점을 극복

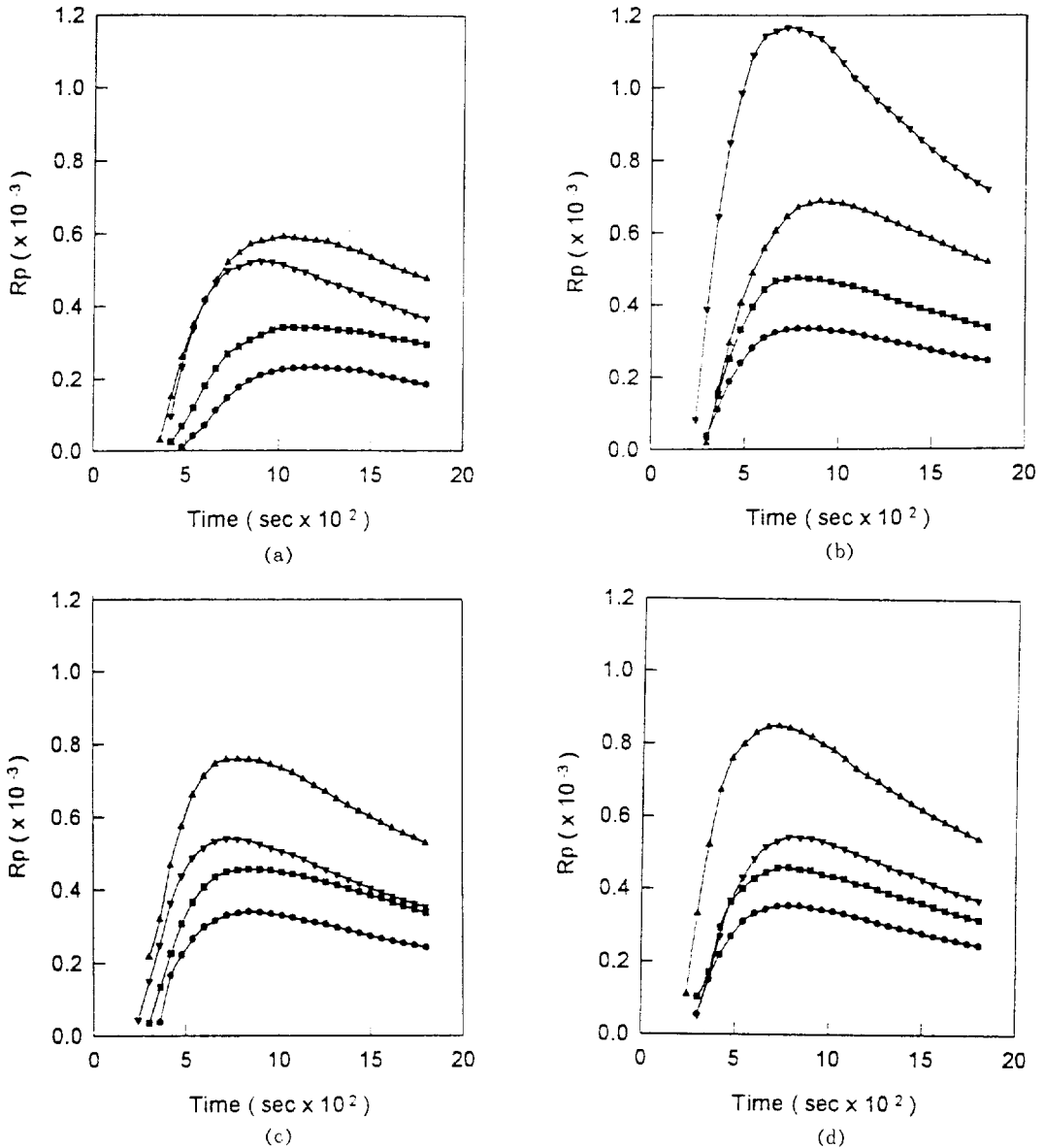


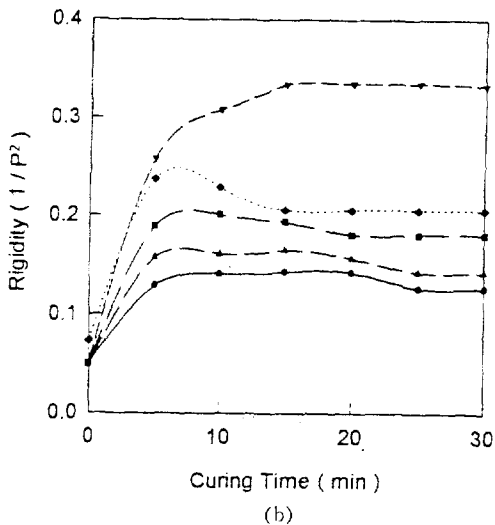
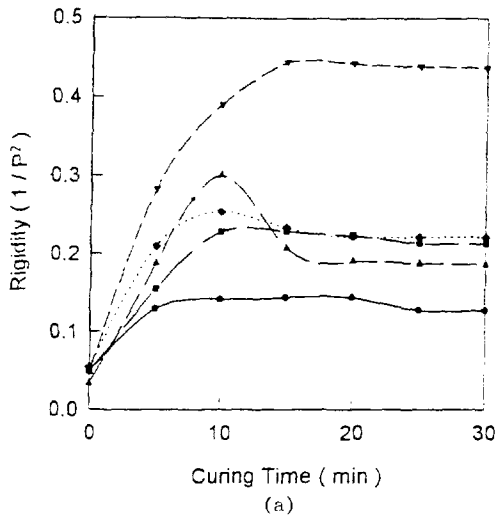
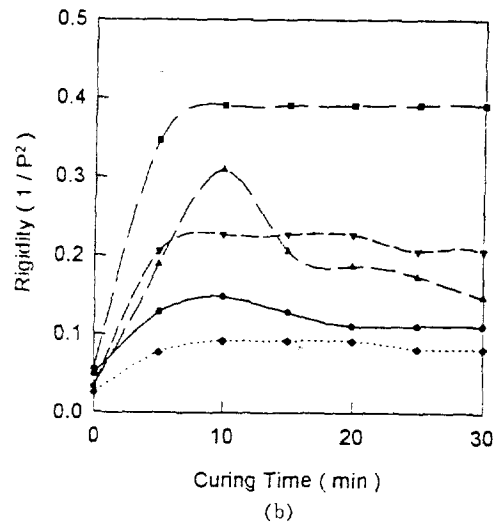
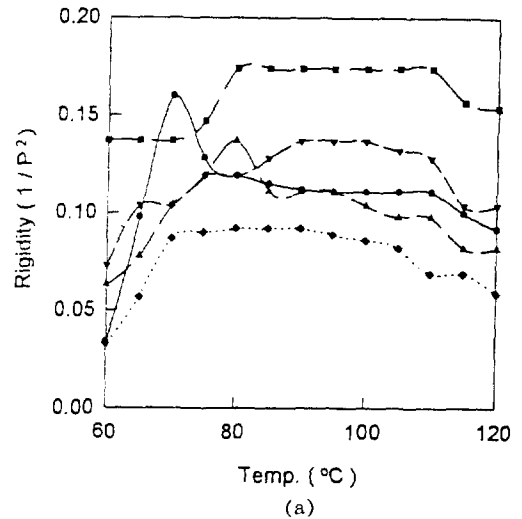
Fig. 6. Effect of the ratio of *N*-MA comonomer on the rate of polymerization (R_p). KPS : 10 mM, polymerization temp. 60°C ; (a) AAm homopolymer, (b) 5 mole% *N*-MA-AAm copolymer, (c) 10 mole% *N*-MA-AAm copolymer, and (d) 15 mole% *N*-MA-AAm copolymer ; monomer conc. [●] 0.525 M, [■] 0.7 M, [▲] 1.05 M, [▼] 1.4 M.

하고자 하였다. Fig. 8에 글리세린을 가소제로 사용하여 TBA법으로 측정한 *N*-MA-AAm 공중합체의 온도와 시간에 대한 경도의 변화를 도시하였다. 이 결과로부터 경화온도 80°C에서 글

리세린의 함량을 2 mole%로 사용하여 열처리한 경우가 경도가 가장 좋은 것으로 나타났다. 가소제의 함량이 5~10 mole%일 때 경도가 떨어진 것은 과도한 가소효과로 인하여 가교된 고분

Table 3. Variation of Crosslinked Time for *N*-MA (10 mole%)-AAm Copolymer

To 80% insoluble in water	No Catalyst	Zinc Nitrate(mole%)		Oxalic Acid(mole%)	
		0.5	1.0	5	10
Cured Time(hr) at 120°C	75	27	18	35	26
Cured Time(hr) at 80°C	92	42	29	56	37

**Fig. 7.** Plot of rigidity versus curing time at 80°C for 5 mole% *N*-MA-AAm copolymer added 5 mole% glycerin. (a) zinc nitrate and (b) oxalic acid; [●] none, [■] 0.1 mole%, [▲] 0.3 mole%, [▼] 0.5 mole%, [◆] 0.7 mole%.**Fig. 8.** Plot of rigidity versus (a) curing temperature and (b) curing time at 80°C for 5 mole% *N*-MA-AAm copolymer Glycerin content: [●] none, [■] 2 mole%, [▲] 5 mole%, [▼] 7 mole%, [◆] 10 mole%, zinc nitrate: 0.3 mole%.

자의 유연성이 증대되었기 때문이라 생각된다.

***N*-MA함량의 영향:** Fig. 9에 경화온도와 경화시간에 따른 *N*-MA-AAm 공중합체의 경화거동을 나타내었다. 경화온도의 변화에 따른 *N*-MA-AAm 공중합체의 상대적인 경도는 경화온도가 80°C일 때 경도가 가장 좋은 것으로 나타났으며 전체

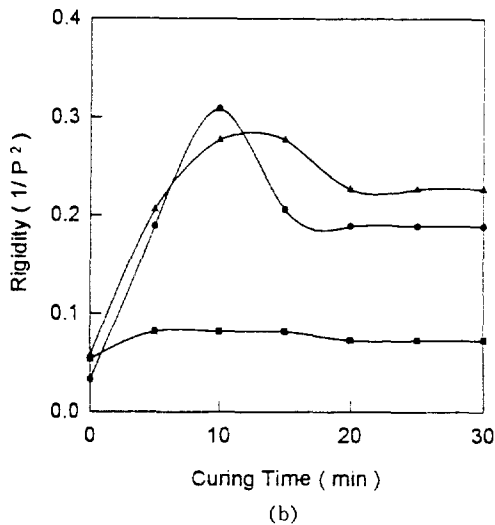
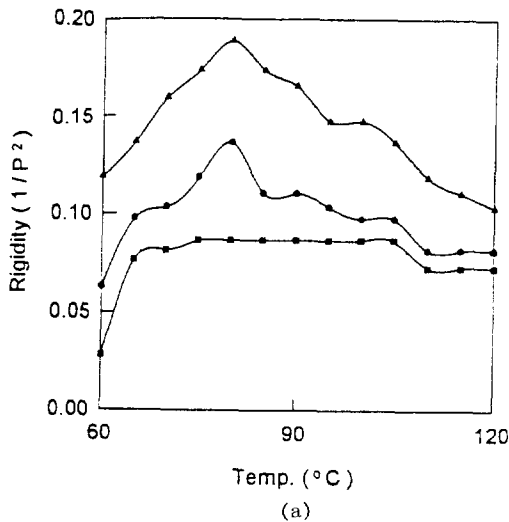


Fig. 9. Plot of rigidity versus (a) curing temperature and (b) curing time at 80°C for various *N*-MA content. [●] 5 mole% *N*-MA-AAm copolymer, [■] 10 mole% *N*-MA-AAm copolymer, [▲] 15 mole% *N*-MA-AAm copolymer; glycerin : 5 mole%, zinc nitrate : 0.3 mole%.

공중합체중 기능성 단량체인 *N*-MA의 양이 증가할수록 경도가 증가함을 알 수 있었다. 시간이 지날수록 경도가 떨어지는 것은 과도한 열에 의해 열화되기 때문이다. *N*-MA가 5 mole%일 경우 경도변화의 최대치가 없는 것은 전체 *N*-MA-AAm 공중합체중 기능성 단량체의 양이

적어서 주어진 시간 내에 충분히 가교되지 않았기 때문이다. 경화온도 80°C에서의 시간에 따른 경도의 변화에서는 *N*-MA가 10 mole%일 때는 약 10분, *N*-MA가 15 mole%일 때는 약 12분에서 가장 좋은 경도를 나타내었다. 또한 *N*-MA가 5 mole%일 경우 경화시간은 더 많이 요구된다.

결론

AAm과 *N*-MA와의 공중합 반응속도는 단량체와 개시제의 농도에 비례하였다. 그러나 개시제 농도 15mM, 단량체 농도 1.05 M 이상에서는 확산한계가 존재하여 중합속도와 분자량이 감소하였다. 또한, 확산한계는 공중합체의 비율에 의해서도 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 즉 공중합체에서 *N*-MA의 비율이 증가할수록 전체모노머 농도에 대한 확산한계는 낮아짐을 알 수 있었다. 일반적으로 고분자량의 중합체에서는 분자간의 유동성이 떨어지기 때문에 불완전한 가교가 일어나게 된다. 따라서 본 연구에서는 글리세린을 가소제로 도입하여 분자간의 유동성을 증가시킴으로써 경화속도와 효율을 개선시켰다. 그리고 약산 혹은 잠산을 가교촉진제로 도입하여 가교속도가 촉진되었고 경화온도를 끌어내리는 효과를 나타내었다. 본 실험에서 사용한 가교촉진제로서 zinc nitrate가 oxalic acid보다 비교적 효과적으로 나타났다. 그리고 적정 경화온도는 *N*-MA, 글리세린, 개시제의 농도 변화에 따라 유동적인 경향을 나타내었다.

감사의 글 : 본 연구는 1994년도 학술진흥재단의 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. L. E. Winslow, (Minnesota Mining & Mfg), Eur.

- Patent 287, 306 (1988).
2. R. Hummerich *et al.*, (BASF), German Patent 3, 537, 099 (1987).
 3. Showa Denko ; Showa Highpolymer, Japan Patent 83, 185, 607 (1984).
 4. Y. Katagawa *et al.*, (Achilles Corp.), Japan Patent 86, 133, 283 (1987).
 5. S. Okamura *et al.*, (Kojin), Japan Patent 71, 11, 459.
 6. T. Yoshii *et al.*, (Seiko Chemical), Japan Patent 74, 13, 407.
 7. B. J. Holden and J. L. Smith, (Dunlop), German Patent 2, 117, 288 (1971).
 8. J. Bock *et al.*, (Exxon Research & Engineering), U. S. Patent 4, 612, 332 (1986).
 9. J. E. Ward, (Owens-Corning Fiberglass), U. S. Patent 3, 817, 898 (1974).
 10. Fuji Photo Film, Japan Patent 85, 94, 952 (1985).
 11. C. L. McCormick, *ACS Div. Petr. Chem.*, **33**(1), 53-8 (1988).
 12. Rohm & Haas (Darmstadt), B. P. 467, 462 (1947) ; British Patent 482, 897 (1938).
 13. R. Lanthier, (Gulf Oil of Canada), German Patent 2, 262, 164 (1973).
 14. S. Sh. Salikhova and M. A. Magrupov, *Sin. Vysokomol. Soedin.*, 55 (1972) ; *Chem. Abstr.*, **77** : 126876q.
 15. *N*-mehtylolacrylamide, brochure American Cyanamid Co., 49refs (1972).
 16. T. G. Kulagina, M. A. Askarov, A. S. Bank, *Sin. Vysokomol. Soedin.*, 9-7 (1972).
 17. L. C. Rubens and R. E. Skochdopole, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1487 (1965).
 18. A. F. Lewis and J. K. Gilham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 422 (1962).
 19. V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers", John Wiley and Sons. Inc., New York, 1960.
 20. F. T. Wall, *J. Chem. Phys.*, **10**, 132, 485 (1942).
 21. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950).
 22. A. F. Lewis, *SPE Trans.*, **3**, 201 (1963).
 23. J. K. Gillham and A. F. Lewis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 2293 (1963).
 24. J. K. Gillham and A. F. Lewis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **C6**, 125 (1964).
 25. A. F. Lewis and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 685 (1963).
 26. 箱崎顯一, 東村宋之助, 風田靜子, 工化, **71**, 887 (1968).
 27. G. N. Lewis and M. Randall, "Thermodynamics", eds. by K. S. Pitzer and L. Brewer, p. 208, McGraw Hill, New York, 1961.
 28. B. H. Warson, "Derivatives of Acrylamide", p. 5, Solihull Chemical Services, West Midlands, 1990.
 29. B. G. Bufkin and J. R. Grawe, *Survey of Crosslinking Emulsions*, **50**, 41 (1978).
 30. R. Lanthier, (Gulf oil of Canada), German Patent 2, 262, 164 (1973).
 31. J. P. Riggs and F. J. Rodriguez, *J. Polym. Sci.*, A1, **5**, 3451 (1967).
 32. R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2042 (1955).
 33. H. Brabetz *et al.*, German Patent 2, 441, 892 ; *Chem. Abstr.*, **85** : 6691c.
 34. A. A. Fisher, U. S. Patent 3, 919, 153 ; *Chem. Abstr.*, **84** : 60572g.
 35. D. P. Knechtges and B. K. Mikoflavy, U. S. Patent 3, 702, 785 ; *Chem. Abstr.*, **84** : 91831v.
 36. D. P. Knechtges and B. K. Mikoflavy, U. S. Patent 3, 702, 785 ; *Chem. Abstr.*, **178** : 30773g.
 37. G. J. Antlfinger and D. P. Knechtges, German Patent 2, 005, 974 ; *Chem. Abstr.*, **73** : 131820x.