

에틸 알코올/물 혼합 용매에서 아크릴아미드의 분산 중합

이기창[†] · 이성은 · 송봉근^{*}

경상대학교 공과대학 고분자공학과 및 공학연구원, *한국화학연구소 펄프·제지 연구실
(2003년 2월 3일 접수, 2003년 6월 16일 채택)

Dispersion Polymerization of Acrylamide in Ethanol/Water Media

Ki-Chang Lee[†], Seung-Eun Lee, and Bong-Keun Song^{*}

Department of Polymer Sci. & Eng., Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, 900 Gazwa-dong, Jinju 660-701, Korea
^{*}Pulp and Paper Research Lab., Korea Institute of Chemical Technology,
P.O. BOX 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

[†]e-mail : klee@nongae.gsnu.ac.kr

(Received February 3, 2003; accepted June 16, 2003)

초록 : 하이드록시프로필 셀룰로오스와 암모니움 퍼설페이트를 각각 입자 안정제와 개시제로 사용하여 에틸 알코올/물 혼합 분산매에서 아크릴아미드의 분산 중합을 다양한 중합 조건하에서 수행하여 생성되는 poly(acrylamide) (PAM) 라텍스의 평균 입자경, 라텍스 고분자의 점도 평균 분자량, 수용화 정도 등을 관찰하였다. 일반적으로 PAM 라텍스의 평균 입자경은 개시제의 농도, 분산매 중의 물의 농도, 중합 온도가 증가함에 따라 증가하였으나 단량체의 농도, 입자 안정제의 농도는 감소함에 따라 증가하였다. 라텍스 상태로 얻어진 PAM 고분자의 점도 평균 분자량은 단량체의 농도, 입자 안정제의 농도, 분산매 중 물의 농도가 증가함에 따라, 또는 개시제의 농도, 중합 온도가 감소함에 따라 증가하였다. 본 연구에서 얻어진 PAM 라텍스는 0.5~2.4 μm 의 평균 입자경과 20000~335000 g/mol의 점도 평균 분자량을 나타내었으며 이들은 물중에 분산하였을 때 순간적으로 수용화되었다.

ABSTRACT : Dispersion polymerization of acrylamide was carried out in the media of ethyl alcohol/water mixtures using hydroxypropyl cellulose and ammonium persulfate as steric stabilizer and initiator, respectively. The effects of concentrations of initiator and steric stabilizer, amount of monomer, polymerization temperature, ethyl alcohol/water ratio, and purification of monomer and nitrogen purge on the particle size of the latices and molecular weight of the polymers were investigated. The average particle diameter increased with increasing concentration of initiator, water content in ethyl alcohol/water media, and polymerization temperature, but decreased with monomer and stabilizer concentrations. The viscosity average molecular weight increased with increasing concentrations of monomer, steric stabilizer, and water content in dispersion media, but decreased with initiator concentration and polymerization temperature. The PAM polymers prepared with the purified monomer and the nitrogen purging before the reaction showed the highest molecular weight. In this study, PAM latices of 0.5~2.4 μm with 20000~335000 in $\bar{M}_v$ were prepared and the resulting PAM latices were all dissolved in water instantly.

Keywords : dispersion polymerization of acrylamide, ethyl alcohol/water media, number average particle size, viscosity average molecular weight.

1. 서론

극성 분산매하에서의 분산 중합은 1982년 Almog에¹ 의해 1~6 μm 크기의 단분산 폴리스타이렌 미립자를 일

단계로 제조한 이래 약 10 μm 크기의 단분산 고분자 미립자를 제조할 목적으로 많은 연구와 관심이 모여지고 있다.¹⁻¹¹ 현재까지 알려진 극성 분산매하에서의 분산 중합은 대부분 스타이렌과 메틸 메타크릴레이트와 같은

친수성인 단량체에 국한되고 있으며 친수성인 단량체에^{12,13} 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 특히, 아크릴아미드의 분산 중합은 물이나 저급 알코올과 같은 극성 혼합 분산매를 사용할 경우 역유화 중합에^{14,15} 의해 제조된 poly(acrylamide) (PAM) 라텍스보다 라텍스의 수용화가 좀더 용이할 것으로 기대된다. 일반적으로 비극성 단량체의 분산 중합은 중합 분산매의 조성, 단량체의 조성 농도, 중합 온도, 개시제 및 안정제의 농도, 가교제의 농도 등과 같은 중합 변수에 대하여 영향을 받는다고 알려져 있다.^{2,6,14} 본 연구에서는 친수성 단량체인 아크릴아미드의 분산 중합을 다양한 중합조건하에서 행하여 중합 변수들에 따라 생성되는 PAM 라텍스의 입자 크기, 전환율, 점도 평균 분자량, 수용화 정도 등의 영향을 조사하였다.

2. 실험

시약. 본 연구에서 사용한 아크릴아미드 (AM, Junsei) 단량체와 암모니움 퍼설페이트 (APS, Shinyo) 개시제는 각각 클로로포름과 메탄올 재결정하여 사용하였다. 입자안정제로는 점도 평균 분자량이 100000인 하이드록시 프로필 셀룰로오스 (HPC, Aldrich)를 정제함이 없이 사용하였고 중합 분산매로는 에틸 알코올 (시약급, EtOH, Shinyo)과 2차 증류수를 혼합하여 사용하였다.

분산 중합. 분산 중합은 병 중합에 의해 수행되었다. Table 1과 같이 모든 첨가제를 원통형의 유리 중합병 [2.7 (D)×8.5 (L) cm]에 부가하고 질소 기류하에 5분간 방치한 후, 플라스틱 스크루 캡으로 밀봉하여 30~50 °C로 유지한 end over end-type의 tumbler 반응기에 48시간 동안 30 (cycles/min)으로 회전시켜 미립자를 제조하였다.

PAM 라텍스의 전환율 및 입자경 측정. 제조한 라텍스는 과량의 아세톤으로 4~5회 세척하여 분산매에 남아 있는 미반응 단량체 및 안정제를 제거한 후, 진공 오븐 (40 °C)에서 24시간 동안 건조한 후 중량법에 의해 전환율을 측정하였다.

$$\text{전환율(\%)} = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \times 100$$

Table 1. Standard Recipe Used in Dispersion Polymerization of Acrylamide

Ingredients	w/v (%)	Amount (g)
AM	5	0.5
HPC	2	0.2
APS	0.0035 ^a	0.008
EtOH/H ₂ O	50/50 ^b	4.0/5.0

Polymerization conditions : 40 °C (polymerization temp.), 30 rpm.

^a mol/L. ^b v/v (%).

W_1 : Micro-tube의 무게

W_2 : Micro-tube의 무게 + 라텍스의 무게

W_3 : W_2 의 건조후 무게

라텍스 입자의 크기는 주사 전자현미경 (SEM, Jeol Jsm 4600)을 사용하여 15 kV에서 관찰하였다. SEM 시료는 합성한 라텍스 한 방울을 2~3 mL 아세톤 용제에 희석하여 이 중 한 방울을 aluminum stud 위에 위치한 cover glass 위에 떨어뜨려 충분히 건조한 후 금분으로 sputter-coating하여 사용하였다. 라텍스의 입자경 및 입자 분포도를 측정함에 있어서 각시료에 대해 약 100개의 입자를 세어 다음과 같은 식에 의해, $\bar{D}_n$, $\bar{D}_w$, 및 다분산지수 (PDI)를 계산하였다.⁷

$$\bar{D}_n = \frac{\sum_{i=0}^N D_i}{N}$$

$$\bar{D}_w = \frac{\sum_{i=0}^N D_i^4}{\sum_{i=0}^N D_i^3}$$

$$\text{Polydispersity Index (PDI)} = \frac{\bar{D}_w}{\bar{D}_n}$$

PAM 라텍스 고분자의 분자량 측정. PAM 분자량 측정은 점도법에 의해 수행하였다. 점도법은 Ubbelohde 점도계를 사용하여 0.5 N NaCl 수용액을 용매로 하여 25 °C에서 측정하였으며 분자량 계산을 위하여 이용한 Mark-Houwink식의 상수 k 및 지수 a 는 아래값을 적용하였다.^{12,13}

$$[\eta] = 7.19 \times 10^{-5} (\bar{M}_v)^{0.77}$$

3. 결과 및 토론

분산 중합. 본 연구에서 수행한 아크릴아미드의 분산 중합은 모두 95% 이상의 전환율과 무시할 수 있을 정도의 coagulum이 생성되었으며 제조한 PAM 라텍스를 물중에 분산하였을 때 순간적으로 용해하였다.

HPC 입자 안정제 농도의 영향. Figure 1과 Figure 2는 각각 Table 1에서 나타낸 중합 조건과 3가지 다른 HPC 농도 (1.0, 2.0, 4.0 %w/v)하에서 제조한 PAM 라텍스 입자의 SEM $\bar{D}_n$, $\bar{M}_v$ 와 [HPC] 간의 log-log 플롯을 보여 준다. HPC 입자 안정제 농도가 증가함에 따라 PAM 라

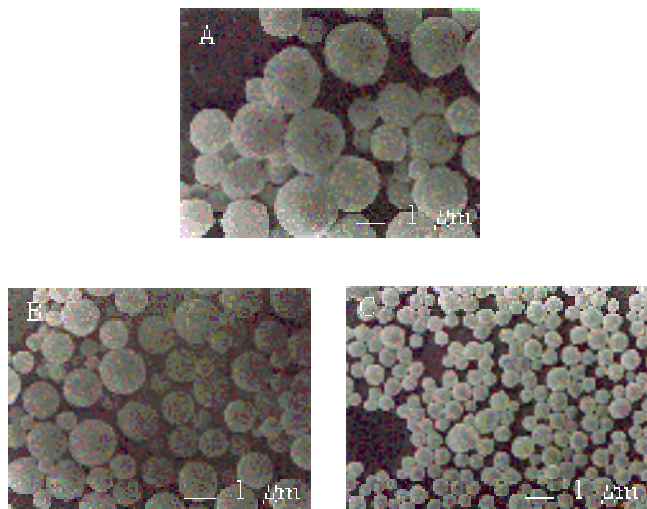


Figure 1. SEM photographs of PAM particles prepared with 3 different HPC concentrations. (A) 1 wt% HPC, (B) 2 wt% HPC, and (C) 4 wt% HPC.

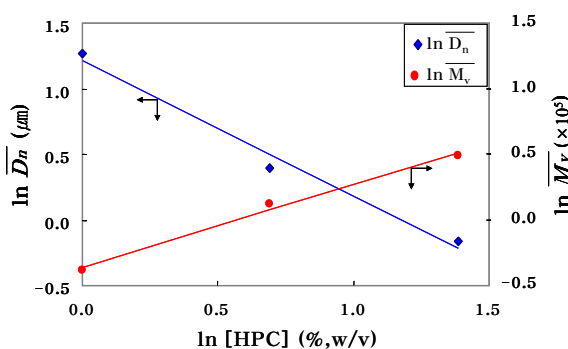


Figure 2. Particle size and $\overline{M}_v$ change as a function of HPC concentration.

텍스의 평균 입자경은 1.84에서 0.81 μm 로 감소하였으며 점도 평균 분자량은 68000에서 163000으로 증가하였다. 즉 라텍스의 수평균 입자경과 점도 평균 분자량은 각각 $[\text{HPC}]^{1.0}$ 과 $[\text{HPC}]^{0.6}$ 에 비례하였다. HPC 농도가 증가할 수록 안정화할 수 있는 라텍스 입자의 표면적과 안정화 효율이 증가하여 입자핵 생성기간이 짧아지고, 생성된 입자들의 회합 가능성이 감소함으로써 입자경은 감소하며 입자분포도는 1.41에서 1.25로 감소한다. 또한, HPC 농도가 증가함에 따라 분자량이 증가하는 이유는 위에서 언급한 PAM 라텍스 입자수의 증가로 인한 입자 표면적의 증가와 더불어 입자내 언급한 PAM 라텍스 입자수의 증가로 인한 입자 표면적의 증가와 더불어 입자내 단량체 농도의 증가로 인한 입자 표면적의 증가와 더불어 입자내 단량체 농도의 증가로 인한 입자 내에서의 중합으로 설명할 수 있다.

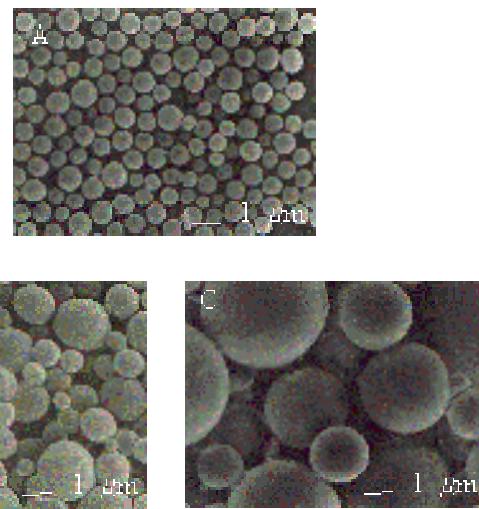


Figure 3. SEM photographs of PAM particles prepared with 3 different APS concentrations. (A) 0.0015 mol/L APS, (B) 0.0035 mol/L APS, (C) 0.006 mol/L APS.

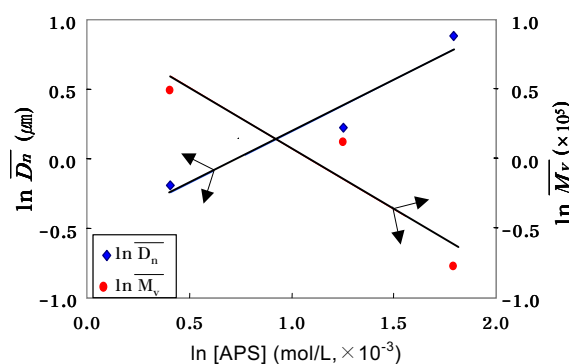


Figure 4. Particle size and $\overline{M}_v$ change as a function of APS concentration.

APS 개시제 농도의 영향. Figure 3과 Figure 4는 각각 Table 1에서 나타낸 중합 조건과 3가지 다른 APS 농도 (0.0015, 0.0035, 0.006 mol/L) 하에서 제조한 PAM 라텍스 입자의 SEM 사진과 $\overline{D}_n$, $\overline{M}_v$ 와 $[\text{APS}]$ 간의 log-log 플롯을 보여준다. APS 개시제 농도가 증가함에 따라 PAM 라텍스의 평균 입자경은 0.83에서 2.41 μm 로 증가하였으며 점도 평균 분자량은 163000에서 46000으로 감소하였다. 또한 라텍스의 수평균 입자경과 점도 평균 분자량은 각각 $[\text{APS}]^{0.7}$ 과 $[\text{APS}]^{0.9}$ 에 비례하였다. 개시제 농도의 증가는 단위부피당 생성하는 자유 라디칼의 수를 증가시켜 중합이 개시되면 성장 올리고머들간에 정지반응이 짧은 시간내에 일어난다. 즉, 개시제 농도가 증가함에 따라 생성되는 분자량은 감소하며 입자 생성에 필요한 임계 길이 이상으로 성장한 고분자의 수는 감소한다.

이와 같은 현상은 궁극적으로 중합 초기에 생성하는 입자수를 감소시키며 입자 성장 과정을 마쳤을 때 평균 입자경은 증가한다.

AM 단량체 농도의 영향. Table 2와 Figure 5는 각각 Table 1에서 나타난 중합 조건과 3가지 다른 AM 단량체 농도 (5, 20, 38 %w/v)하에서 제조한 PAM 라텍스 입자의 $\bar{D}_n$ 과 $\bar{M}_v$ 의 측정치, 그리고 입자들의 SEM 사진을 보여준다. AM 단량체 농도가 증가함에 따라 평균 입자경과 다분산지수는 각각 1.19에서 0.63 μm 으로, 1.31에서 1.14로 감소하였으며 점도 평균 분자량은 111000에서 335000으로 증가하였다. 일반적으로 극성 분산매하에서 스타이렌이나 메틸메타크릴레이트와 같은 비극성 단량체의 분산 중합의 경우 중합초기의 중합 분산매의 용해도 지수 (δ)와 생성 라텍스의 평균 입자경 사이에는 반비례 관계를 나타낸다.^{1,16} 즉, 비극성 단량체 농도가 증가함에 따라 중합 분산매의 δ 와 입자 안정제의 흡착효율을 감소시켜 생성 라텍스의 입자경 및 입자경 분포는 증가한다고 알려져 있다.^{6,7,11} 그러나 본 연구에서 관찰된 것은 이와는 정반대 현상으로 PAM 라텍스 입자경과 중

합 분산매의 δ 사이에 정비례 관계를 나타내었다. 중합 분산매인 에틸 알코올/물 (50 : 50 vol%) 혼합물과 AM 단량체의 δ 는 각각 18.5~14.5¹⁷이다. AM 단량체 농도가 증가함에 따라 중합 분산매의 δ 는 감소하며 동시에 입자 안정제인 HPC, 또는 생성하는 PAM 그래프트의 중합 분산매에 대한 용해도가 점차 감소한다. 이와 같은 현상은 입자 안정제의 흡착속도 및 안정화 효율을 향상시켜 짧은 시간에 핵생성을 마치고 입자들간에 회합이 없는 입자 성장을 진행하여 비교적 단분산의 작은 입자들이 생성할 것이다. 따라서 AM 단량체 농도가 증가함에 따라 좀 더 많은 입자수의 작은 입자경을 갖는 단분산의 PAM 라텍스가 생성하며 입자 표면적의 증가로 인하여 입자 내에서의 중합 및 입자 내에 단량체 농도의 증가로 분자량이 증가한다.

중합 분산매 조성에 따른 영향. Table 3은 Table 1에서 나타난 중합 조건과 3가지 다른 중합 분산매 조성 (50, 70, 90 vol% EtOH)하에서 제조한 PAM 라텍스 입자의 $\bar{D}_n$ 와 $\bar{M}_v$ 측정치를 보여준다. 중합 분산매 중 에틸알코올의 함량이 증가함에 따라 중합 분산매의 δ 는 감소하며 PAM 라텍스의 평균 입자경과 고분자의 점도 평균 분자량도 각각 1.94에서 0.48 μm 로, 108000에서 20000으로 함께 감소하였다. 에틸 알코올과 물은 각각 PAM에 대하여 빈용매와 양용매이다. 40 vol% 이상의 에틸 알코올 농도에서는 PAM 분자들이 분산매중에 석출되어 비균일상이 되기 시작하며 본 연구에서 사용한 중합 분산매의 전 조성 범위 (40~95 vol% EtOH)에 걸쳐서 분산 중합에 의한 라텍스가 생성하였다. 중합 분산매중 에틸 알코올의 함량이 증가함에 따라 생성한 PAM의 용해도가 감소함과 동시에 입자 안정제의 효율이 증가되어 좀더 빠른 시간 내에 많은 수의 초기입자가 생성되어 궁극적으로 입자경의 감소를 가져온다. 일반적으로 분산 중합에 의해 생성된 라텍스의 평균 입자경과 분자량 간에는 반비례 관계가 성립한다고 알려져 있다.^{6,8,11} 그러나 본 연구에서는 중합 분산매중 에틸 알코올 농도가 증가함에 따라 입자의 수평윤도는 감소할 것이며 동시에 입자 내에 존재하는 용제 통로

Table 2. Effect of AM Concentration

samples	[AM] (%, w/v)	$\bar{D}_n$ (μm)	PDI	$\bar{M}_n$ ($\times 10^5$)
A	5	1.19	1.31	1.11
B	20	0.84	1.48	2.34
C	38	0.63	1.14	3.35

Polymerization Conditions : [APS] : 0.0035 mol/L, [HPC] : 2 % (w/v), 40 °C, Tumbler, 30 rpm.

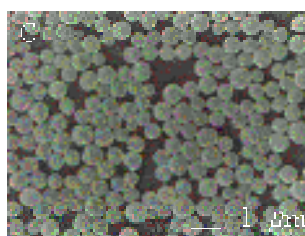
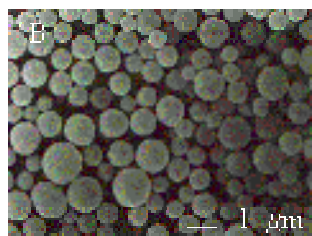
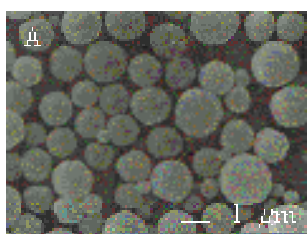


Figure 5. SEM photographs of PAM particles prepared with 3 different AM concentrations. (A) 5 wt% AM, (B) 20 wt% AM, and (C) 38 wt% AM.

Table 3. Effect of Ethyl Alcohol Content in Polymerization Medium

samples	EtOH/H ₂ O (%, v/v)	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	$\bar{D}_n$ (μm)	PDI	$\bar{M}_v$ ($\times 10^5$)
A	50/50	18.5	1.94	1.35	1.08
B	70/30	16.5	0.84	1.21	0.48
C	90/10	14.1	0.48	1.29	0.20

Polymerization conditions : [AM] : 5 % (w/v), [HPC] : 2 % (w/v), [APS] : 0.0035 mol/L, 40 °C, Tumbler, 30 rpm.

들의 부피가 감소하게 된다. 이와 같은 현상은 분산매로부터 공급되는 AM 단량체의 농도를 감소시켜 결과적으로 분자량의 감소를 가져올 것으로 사료된다.

중합 온도의 영향. Table 4는 Table 1에서 나타난 중합 조건과 3가지 다른 중합 온도 (30, 40, 50 °C)하에서 제조한 PAM 라텍스 입자의 수평균 입자경과 점도 평균 분자량을 보여준다. 중합 온도가 증가함에 따라 수평균 입자경은 0.78에서 1.38 μm 로 증가하였으며 점도 평균 분자량은 183000에서 68000으로 감소하였다. 중합 온도 증가에 따른 PAM 라텍스의 평균 입자경의 증가와 점도 평균 분자량의 감소는 윗절에서 언급한 개시제 농도의 증가효과와 유사하게 설명이 가능하다.

중합계의 정제 유무의 영향. 본 연구에서는 입자핵 생성기간 및 분산 중합 전과정에 걸쳐 영향을 미칠 수 있는 인자로서 단량체의 정제유무와 중합계내에 존재가능한 산소의 영향을 조사하기 위하여 Table 5와 같은 중합조건에서 중합을 행하였다. 단량체 내에 존재하는 중합금지제와 공기중의 산소는 중합초기뿐만 아니라 중합 전과정에 걸쳐 생성되는 자유라디칼을 소멸시키거나 중합을 지연시킨다. Table 5에서 보듯이 단량체 정제와 질소치환을 한 경우에 최대의 분자량과 최대 입자경을 나타내었다. 반면에 정제하지 않은 중합계의 경우 최소의 분자량을 나타내었다.

Table 4. Effect of Polymerization Temperature

samples	temp. (°C)	$\bar{D}_n$ (μm)	PDI	$\bar{M}_v$ ($\times 10^5$)
A	30	0.78	1.10	1.83
B	40	1.05	1.39	1.11
C	50	1.38	1.43	0.68

Polymerization conditions : [AM] : 5 % (w/v), [HPC] : 2 % (w/v), [APS] : 0.0035 mol/L, Tumbler, 30 rpm.

Table 5. Effect of Purification of the Polymerization System

samples	N ₂ purging AM purification	$\bar{D}_n$ (μm)	PDI	$\bar{M}_v$ ($\times 10^5$)
A	N ₂ purging AM purification	1.34	1.25	1.00
B	Without N ₂ purging AM purification	0.81	1.46	0.83
C	N ₂ purging Without AM purification	0.83	1.53	0.57
D	Without N ₂ purging Without AM purification	0.97	1.67	0.40

Polymerization conditions : [AM] : 5 % (w/v), [HPC] : 2 % (w/v), [APS] : 0.0035 mol/L, 40 °C.

4. 결론

에틸 알코올/물 분산매에서 APS와 HPC를 각각 개시제와 입자 안정제로 하여 아크릴아미드의 분산 중합을 행하였다. 여러 가지 중합 인자, 즉 단량체의 농도, 개시제의 농도, 안정제의 농도, 중합 분산매의 조성, 중합 온도, 단량체의 정제 및 질소 치환 유무 등에 따른 PAM 라텍스의 입자 크기, 점도 평균 분자량, 수용화 정도 등을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- PAM 라텍스의 평균 입자경은 APS 개시제 농도, 중합 온도가 증가할수록, 그리고 AM 단량체 농도, HPC 입자 안정제 농도, 중합 분산매중 에틸 알코올 농도가 감소할수록 증가하였다.

- PAM 라텍스의 점도 평균 분자량은 아크릴아미드 단량체 농도, HPC 입자안정제 농도가 증가할수록, 그리고 APS 개시제 농도, 중합 온도, 중합 분산매중 에틸 알코올 농도가 감소할수록 증가하였다.

- PAM 라텍스의 수평균 입자경과 점도 평균 분자량은 각각 $[\text{HPC}]^{-1.0}$ 과 $[\text{HPC}]^{0.6}$, $[\text{APS}]^{0.7}$ 과 $[\text{APS}]^{0.9}$ 에 비례하였다.

- 정제한 중합계는 최대 분자량의 PAM 라텍스를 제조할 수 있었다.

- 본 연구에서 제조한 PAM 라텍스는 0.5~2.4 μm 범위의 수평균 입자경과 20000~335000 범위의 점도 평균 분자량을 나타내었으며 물중에 분산하였을 때 순간적으로 용해하여 투명한 수용액을 형성하였다.

References

1. Y. Almog, S. Reich, and M. Levy, *Brit. Polym. J.*, **14**, 1331 (1982).
2. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2995 (1986).
3. A. J. Paine, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **28**, 2485 (1990).
4. S. Shen, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci.*, **31**, 1393 (1993).
5. R. Hu, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1411 (1995).
6. A. Tuncel, R. Kahraman, and E. Piskin, *J. Polym. Sci.*, **50**, 303 (1993).
7. J. M. Saenz and J. M. Asua, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.*, **33**, 1511 (1995).
8. J. M. Saenz and J. M. Asua, *Macromolecules*, **31**, 5215 (1998).
9. C. K. Ober and K. P. Lok, *Macromolecules*, **20**, 268 (1987).
10. M. A. Awan, V. L. Dimonie, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **34**, 2633 (1996).

11. K. C. Lee, H. J. Seo, and J. M. Park, *Korea Polym. J.*, **6**, 405 (1998).
12. B. Ray and B. M. Mandal, *J. Polym. Sci. Part A*, **37**, 493 (1999).
13. K. C. Lee, S. E. Lee, and B. K. Song, *Macromol. Res.*, **10**, 140(2002).
14. J. W. Vanderhoff and R. M. Wiley, U. S. Patent 3,284,393 (1966).
15. F. Candau, Z. Zekhnini, F. Heatley, and E. Franta, *Colloid Polym. Sci.*, **264**, 676 (1986).
16. M. D. Croucher and M. A. Winnik, in *An Introduction to Polymer Colloids*, F. Candau and R. H. Ottewill, Editors, Kluwer Academic Publishers, Netherland, p 35 (1990).
17. A. F. M. Barton, *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press, Florida, p 288 (1983).