

아크릴아미드—아크릴로니트릴의 逆乳化共重合

金光雄* · 李華榮** · 朴鳳賢**

*韓國科學技術院 高分子研究部

**서울대학교 工科大学 化學工學科

(1982년 3월 4일 접수)

Inverse Emulsion Copolymerization of Acrylamide-Acrylonitrile

K.U. Kim*, H.Y. Lee** and B.H. Park**

**Polymer Research Division,*

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

***Dept. of Chemical Engineering*

Seoul National University, Seoul, Korea

(Received March 4, 1982)

要約: 아크릴아미드(AM)와 아크릴로니트릴(AN)의 逆乳化共重合을 反回分式工程으로 조사하여 여러 反應條件에 따른 共重合體의 分子量을 測定하였다. 共重合體의 分子量을 光散亂法에 依해 測定하고, DMF에 溶解시켜 測定한 固有粘度로부터 Mark-Houwink關係式을 유도하였다. 反應溫度, 開始劑·還元劑·乳化劑의 濃도가 分子量에 미치는 影響도 考察하였다. 本 研究結果는 Smith-Ewart의 理想的인 乳化重合機構에서 많이 벗어나고 存在함을 보여 주는데 AM과 AN의 물과 溶媒에 對한 溶解度の 差異 때문에 乳化重合과 溶液重合이 共存하고 있다고 推定된다. 이것은 比較的 넓은 粒子分佈를 招來하는 原因이라고 판단된다.

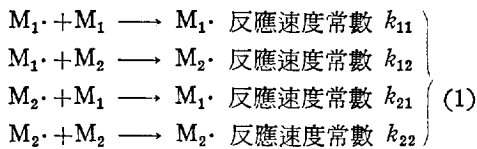
ABSTRACT: Inverse emulsion copolymerization of acrylamide (AM) and acrylonitrile (AN) was studied with a semi-batch process. Molecular weight of copolymers prepared under was measured. Correlating molecular weight obtained by lightscattering method with intrinsic viscosity of copolymer solution in DMF, a Mark-Houwink relationship was derived. Effects of reaction temperature and concentrations of initiator, reducing agent and emulsifier on molecular weight were also studied. Results exhibited a large deviation from Smith-Ewart's ideal emulsion polymerization mechanism, probably due to coexistence of emulsion and solution polymerization caused by different solubilities of AM and AN in water and solvent. The relatively broad particle size distribution indirectly supports the coexistence of two polymerization schemes.

1. 서 론

아크릴아미드(AM)는 單量體와 重合體가 共히 水溶性이어서, 乳化重合을 시킬때 正常的인 方法이 아닌 逆乳化重合法을 使用해야 한다¹. 이 逆乳化重合法을 AM과 아크릴로니트릴(AN)의 共重合에 適用하여 두 單量體의 反應性比와 分子量을 測定하였다.

AN은 正常的인 乳化重合法으로 여러 acrylic이나 methacrylic esters와 反應시켜 硬度向上, 溶解度改善, 檢化基의 도입, 相溶性改善, 染色性改良, 압축강도 增加, 加工性向上 等の 目的으로 使用되고 있다². 이러한 AN 共重合體는 接着劑, 코팅用 바인더, 종이나 섬유에의 바인더, 금속코팅 등으로 多樣하게 利用되고 있다³. 그러나 AM과 AN의 共重合은 어떤 特定한 用途로써의 開發보다, AN이 AM의 逆乳化重合에 미치는 影響을 調査하고, 또 PAM에 比하여 溶解度의 變化를 관찰하였다. 分子量을 測定하여 固有粘度와의 關係式인 Mark-Houwink式을 유도하고 여러 反應條件이 分子量에 미치는 影響을 檢討하였다.

AM을 M₁, AN을 M₂라고 할때 라디칼에 의한 共重合式은 다음과 같이 간략하게 나타낼 수 있다.



式(1)에서 反應式 오른쪽은 未端基의 組成만을 表示하고 있는데 이때의 두 單量體의 反應性比 r₁과 r₂는 다음과 같이 反應速度常數의 比로서 定義될 수 있다.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2)$$

單量體의 反應性比를 決定하는 여러가지 方法中⁴에서 Fineman과 Ross의 方法⁵은 共重合式(1)에서 유도된 다음式을 利用한 圖式的 方法이다.

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (3)$$

式(3)에서 f₁은 단량체 feed에서의 M₁ 몰分率이고 F₁은 共重合體에서의 M₁ 몰分率이다. 式(3)을 정리하면 다음式(4)가 된다.

$$\left[\frac{f_1(1-2F_1)}{F_1(1-f_1)} \right] = r_1 \left[\frac{f_1^2(F_1-1)}{F_1(1-f_1)^2} \right] + r_2 \quad (4)$$

式(4)의 두 []를 變數로 plot하면 直線이 되는데 기울기가 r₁이 되고 y-軸과의 절편이 r₂가 된다.

光散亂을 利用한 高分子物質의 重量平均分子量(M_w)의 測定은 Rayleigh式⁶에 근거를 두고 있다. 즉 入射光軸에 대하여 θ角으로 r거리에 있는 기체 分子에 依한 單位부피당 散亂된 光의 세기 i_θ는 다음과 같이 Rayleigh 比 R_θ와 關係를 갖는다.

$$\frac{i_\theta r^2}{I_0} = R_\theta = \frac{2\pi^2(n_0-1)^2}{\lambda^4} \frac{1}{\nu} (1+\cos^2\theta) \quad (5)$$

式(5)에서 I₀는 入射光의 세기, n₀는 기체의 굴절률, ν는 1cm²당 散亂粒子數, λ는 光의 波長이다. 溶液이나 液體의 混合物에서 光散亂은 組成의 變動에 따른 밀도와 굴절률의 不規則 變化에 基因하는데, Debye⁷는 溶質 1몰當 삼투압에 따른 濃度c의 變化와 關聯시켜 다음 式(6)을 얻었다.

$$R_{90} = \frac{2\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 c M = K c M \quad (6)$$

式(6)에서 N_A는 Avogadro數, M은 分子量, dn/dc는 比굴절률이다. 式(6)에 分子量과 삼투압의 關係로써 다음(7)式을 얻었다⁸.

$$K \frac{c}{R_{90}} = \frac{1}{M} + 2A_2 c \quad (7)$$

式(7)에서 A₂는 常數이다. 散亂의 非對稱性和 同一物質內의 다른 部分에서 散亂되는 波動의 相互간섭현상을 고려하여 다음과 같이 式(8)이 提示되었다.

$$K \frac{c}{R_{90}} = \frac{1}{M_w P_{(\theta)}} + 2A_2 c \quad (8)$$

補定項 P_(θ)의 計算方法은 Dissymmetry 法과⁹

Zimm plot法¹⁰이 있다.

2. 實驗

2-1. 試藥

單量體 AM은 일본 Wako社의 1급시약을 chloroform에 加해 50°C에서 加熱溶解시킨후 再結晶하는 過程을 2回 반복하여 精製하였다. 單量體 AN은 工業用을 CaCl₂로 水分을 除去한뒤 減壓下에서 2번 증류하였다, 開始劑는 *t*-butyl hydroperoxide(TBHP)로 美國 Aldrich社의 試藥을 그대로 使用하였고, 還元劑로는 NaHSO₃로써 일본 Wako社의 1급시약을 그대로 썼다. 乳化劑는 Span 80으로 日本 Kishida社 製品이고, 有機溶媒 *n*-heptane은 日本 Nakarai社 1급시약이었고, 日本 Jensei社 제품인 methanol은 重合體抽出에 使用되었고, 共重合體의 粘度測定時에 使用된 溶媒는 N,N-dimethyl formamide(DMF)로 日本 Wako社의 1급시약이었다. 反應에 使用된 물은 이온교환기를 통한 증류수를 사용하였다.

2-2. 實驗장치 및 實驗方法

實驗장치와 實驗方法은 AM의 重合과 同一하다. 단 單量體 AM과 AN의 混合은 單量體에 첨진 製造時 水相에서 이루어져 油相과 混合된다. 그러나 本 逆乳化共重合에서는 Seed-型 半回分式인 工程C로써만 重合을 하였다.

共重合體의 粘度는 DMF를 溶媒로 25±0.1°C로 유지되는 恒温조에서 Ubbelohde 粘度計를 使用하여 測定하였다.

光散亂에 依한 重量平均分子량의 測定은 Brice-Phoenix Differential Refractometer를 使用하였다¹¹. 共重合體의 DMF溶液의 비굴절률(dn/dc)를 436nm 波長에서 決定하였다. $\Delta n = k\Delta d$ 의 關係에서 (k 는 補定常數이고, Δd 는 굴절에 依한 slit image의 거리간격이다) 먼저 k 를 求하고, Aminco Absolute Light Scattering Photometer로 Rayleigh比와 $P_{(0)}$ 를 測定하였다¹². 使用한 셀은 0°, 45°, 90°, 135°의 semi-octagon型으로, 測定時 먼지나 불순물에 依한 影響을 除去하기 爲해

DMF에 溶解된 溶液을 주사기에 連結된 pore 크기 0.4 μ 의 membrane filter를 통해 깨끗이 하였다. 0°와 90°의 빛의 세기에서 $R_{90} = B \cdot I_{90} / I_0$ 으로 R_{90} 를 求하고, 45°와 135°의 測定으로 $G = I_{45} / I_{135}$ 에서 $\lim_{c \rightarrow 0} G$ 에 依해 $P_{(0)}$ 를 求하여 式(8)

에 依해 M_w 를 計算하였다^{12,13}.

共重合體의 元素分析으로 單量體의 反應性比를 計算하였고, 共重合體 에 첨진의 粒子크기는 *n*-heptane에 50배 희석하여 超音波로 영커진 粒子들을 分離한후 전자현미경(transmission)으로 사진을 촬영하여 決定하였다. 共重合體의 溶解度는 試料 0.05g을 10ml의 물과 DMF에 넣어 常溫에서 교반하면서 3日間 溶解시킨후 肉眼으로 관찰하였다.

3. 結果와 考察

3-1. 元素分析 및 溶解度

Table I에 AM-AN 共重合體의 元素分析結果와 溶解度를 나타내고 있다. Feed에서의 單量體 比率과 共重合體의 두 元素의 比率을 보면 AM의 分率이 높으면 AN의 反應이 어느정도 억제 되고, 반대로 AN의 分率이 높으면 公重合體에서는 더 높은 AN의 分率을 관찰할 수 있다. 이들 共重合體의 溶解度는 예상했던 바로 AM의 含量이 높으면 물에 잘 溶解하나 DMF에는 不溶이거나 팽윤되며, AN의 含量이 높으면 DMF에는 녹으나 물에는 팽윤만 된다.

3-2. 反應性比

Table I의 자료와 式(4)를 利用하여 두 單量

Table I. Copolymer Composition and Solubility

Monomer (mole %)		Copolymer (mole %)		Solubility	
Acryl- amide	Acrylo- nitrile	Acryl- amide	Acrylo- nitrile	Water	Dimethyl form- amide
87.1	12.9	93.4	6.6	Soluble	Insoluble
65.1	34.9	75.2	24.8	Soluble	Swelling
55.0	45.0	51.2	48.8	Soluble	Swelling
42.7	57.3	32.1	67.9	Swelling	Soluble

體의 反應性比 $r_1(\text{AM})$ 과 $r_2(\text{AN})$ 를 圖式으로 Fig. 1에 나타내었다. $r_1=1.4$ 와 $r_2=1.15$ 의 값들은 共重合體가 거의 random으로 되어 있음을 示唆하고 있는데 文獻에 報告된 두 자료와는 약간의 差異를 보이고 있다. Hunyar와 Reichert¹⁴는 60°C의 反應에서 $r_1=1.359$ 와 $r_2=0.875$ 의 값을 얻었고, 한편 40°~60°C에서 行한 共重合의 結果 $r_1=1.04$, $r_2=0.94$ 의 값이 報告되어 있다¹⁵. 따라서 報告된 값들을 기준하면 AM과 AN은 random하게 重合하는 傾向이며, $r_1r_2=0.98 \sim 1.12$ 의 범위로 理想的인 共重合에 가깝다¹⁶, 그러나 本 研究에서 求해진 두 單量體의 反應性比는 둘다 1보다 커서, $r_1r_2=1.61$ 로 理想性에서 약간 벗어나고 있으며, 重合體는 block性이 약간 있는 random 共重合이라고 할 수 있다. 이러한 差異點은 逆乳重合의 過程에서 完全水溶性인 AM과 部分水溶性인 AN이 重合場所로 약간 先好的인 傾向을 갖기 때문이라고 推測된다. 즉 AM은 水相에서 AN은 油相에서 重合하고자 하는 傾向과 乳劑로 因해 反應可能한 表面積이 매우 넓다는 點이 다른 重合方法과 크게 달라, 反應性比에서 差異가 난다고 看做된다.

3-3. 固有粘度和 分子量

Fig. 2는 濃도에 따른 굴절률의 變化로써 기울기로부터 (dn/dc) 를 求한다. 式(6)을 使用하여 Rayleigh比를 계산하고 Aminco Absolute Light

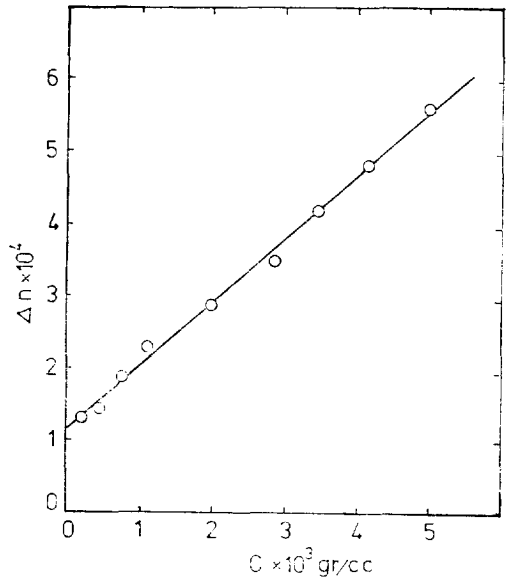


Figure 2. Refractive Index Increment of Acrylamide-Acrylonitrile Copolymer in DMF(32.1 mole % of Acrylamide).

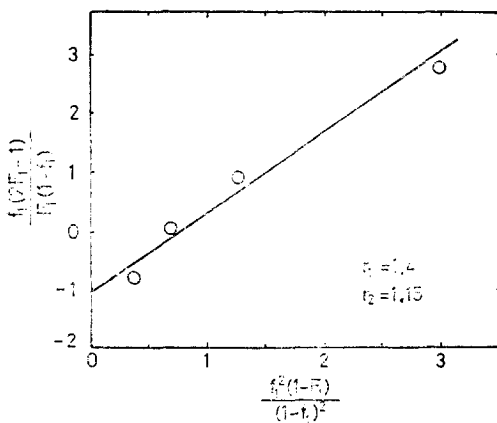


Figure 1. Determination of Monomer Reactivity Ratio (Reaction Temp.=30°C, [TBHP]=0.035mole% [NaHSO₃]=0.2mole% [Span 80]=2.14wt%),

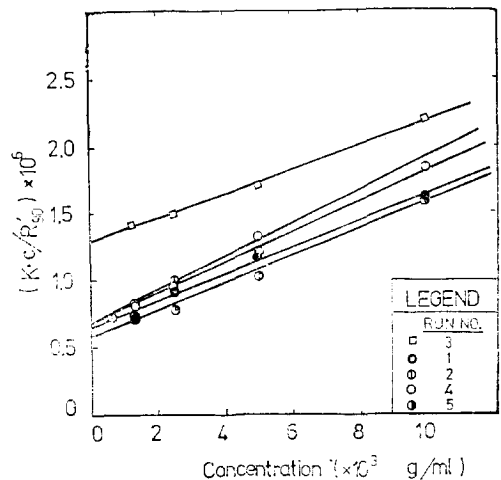


Figure 3. Determination of Molecular Weight of Acrylamide-Acrylonitrile Copolymer in DMF at 25°C (32.1 mole % of Acrylamide).

Scattering Photometer를 利用하여 補定을 통하여 式(8)을 使用한 그림이 Fig. 3이다. Fig. 3에서 y-軸과의 절편의 逆數가 分子量(M_w)이 된다.

Fig. 4는 η_{sp}/c (η_{sp} : specific viscosity)와 c 를 나타낸 것으로 몇개의 共重合體에 對해 固有粘度 $[\eta]$ 를 測定하기 爲한 것이다. $[\eta]$ 은 c 가 0일

때 η_{sp}/c 軸과의 절편으로써, 分子量과 같이 나타낸 그림이 Fig. 5이다. Fig. 5로부터 AM-AN의 共重合體에 關한 Mark-Houwink式은 다음과 같다.

$$[\eta] = 4.35 \times 10^{-4} M_w^{0.61} \quad (9)$$

式(9)에서 $[\eta]$ 의 單位는 [dl/g]이다.

3-4. 反應條件과 分子量

反應溫度, 反應添加劑(開始劑, 還元劑, 乳劑)의 濃度를 變化시켜 이들 變數에 따라 정리한 結果를 Table II에 주었다. Table II로부터 分子量에 미치는 영향을 反應溫度에 따라 Fig. 6에, 開始劑의 濃度는 Fig. 7에, 還元劑의 濃度는 Fig. 8에, 乳劑의 濃度는 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 6에서 反應溫度가 減少함에 따라 分子量이 增加하는 것은 AM 重合과 같은 傾向이다. Fig. 7과 8에서 보는 바와 같이 開始劑와 還元劑의 경우는 試驗된 濃度범위에서 分子量의 最大值를 주고 있어, AM의 單獨重合時와는 다른 傾向을 보이고 있다. 그러나 乳劑에 對한 영향은 Fig. 9에서 보는 것과 같이 AM의 경우와 비슷하다.

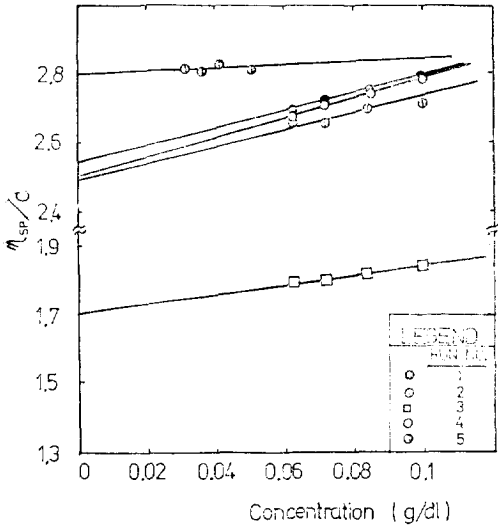


Figure 4. Determination of Intrinsic Viscosity of Acrylamide-Acrylonitrile Copolymer in DMF at 25°C (32.1 mole % of Acrylamide).

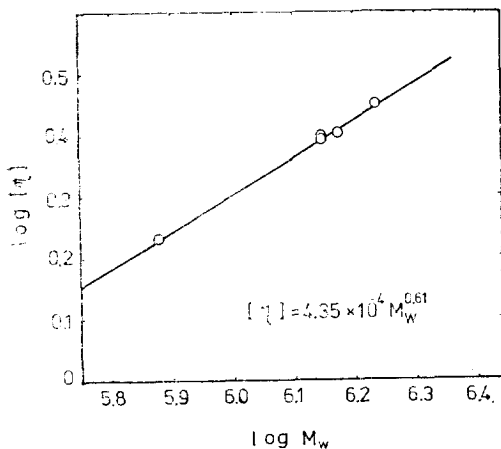


Figure 5. Intrinsic Viscosity vs. Molecular Weight for Acrylamide-Acrylonitrile Copolymer ([TBHP]=0.035 mole %, [NaHSO₃]=0.2mole %, [Span 80]=2.14wt. %).

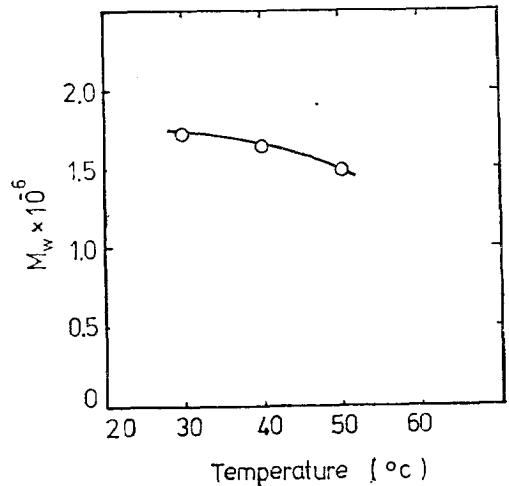


Figure 6. Molecular Weight vs. Reaction Temperature for Acrylamide-Acrylonitrile Copolymer ([TBHP]=0.035 mole %, [NaHSO₃]=0.2 mole %, [Span 80]=2.14 wt. %).

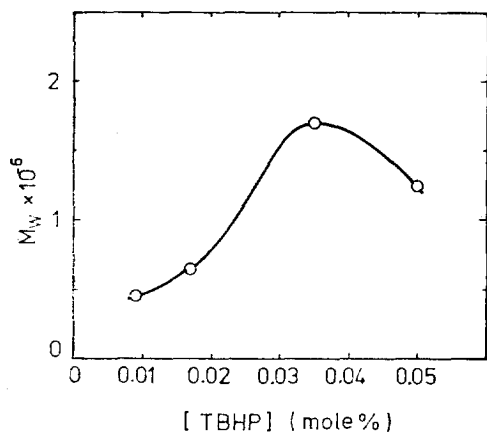


Figure 7. Molecular Weight vs. Initiator Concentration for Acrylamide-Acrylonitrile Copolymer (Reaction Temp. = 30°C, [NaHSO₃] = 0.2 mole %, [Span 80] = 2.14 wt. %).

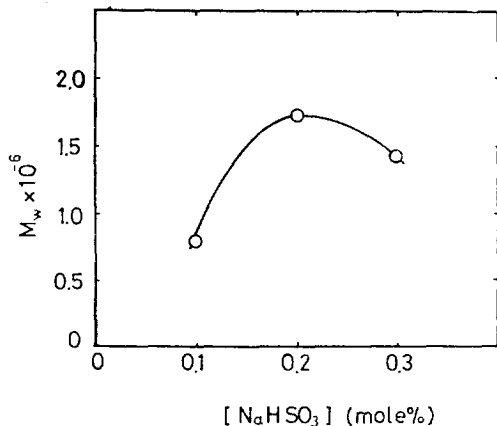


Figure 8. Molecular Weight vs. Reducing Agent Concentration for Acrylamide-Acrylonitrile Copolymer (Reaction Temp. = 30°C, [TBHP] = 0.035 mole %, [Span 80] = 2.14 wt. %).

Table II. Intrinsic Viscosity and Molecular Weight of Acrylamide-Acrylonitrile Copolymers for Various Polymerization Conditions (32.1 mole % of Acrylamide)

Run No.	Temperature (°C)	TBHP ^a (mole %)	NaHSO ₃ ^a (mole %)	Span80 ^a (wt%)	[η] (dl/gr)	M _w × 10 ⁻⁶		Yield %
						exp. ^b	cal. ^c	
5	30	0.035	0.2	2.14	2.80	1.72		86
7	40	0.035	0.2	2.14	2.70		1.65	80
1	50	0.035	0.2	2.14	2.55	1.50		82
8	30	0.009	0.2	2.14	1.26		0.47	57
9	30	0.017	0.2	2.14	1.52		0.64	58
10	30	0.050	0.2	2.14	2.28		1.25	79
3	30	0.035	0.1	2.14	1.70	0.76		55
4	30	0.035	0.3	2.14	2.51	1.43		83
6	30	0.035	0.2	1.07	2.69		1.57	86
2	30	0.035	0.2	4.28	2.49	1.42		81

- a. To monomer acrylamide and acrylonitrile
- b. Determined by light scattering
- c. Calculated by Eq. (9)

이와 같이 AM의 단독역乳化重合과 AM-AN의 역乳化共重合의 差異는 AN의 存在에 基因하여 重合時 水相(AM)이나 油相(AN)에서 先好的으로 反應하기 때문이라고 推測된다. 다시 말해서 AM과 AN의 물과 *n*-heptane에 對한 溶解度의 差異 때문에 미셀內에서 反應開始와 重合이 일어난다는 Smith-Ewart理論에서 벗어나 水相과 油相에서도

局部的인 溶液重合이 일어난다고 판단된다 이것은 Isumi와 Watanabe^{17,18}의 說明과 符合 되는 것으로서 미셀에서의 乳化重合, 溶液重合, 이미 生成된 粒子內에서의 乳化重合이 共存하고 있다고 할 수 있다.

共重合에 있어 또 하나의 差異點은 Table II에서 보는 바와 같이 轉換이 100%가 아니고 55

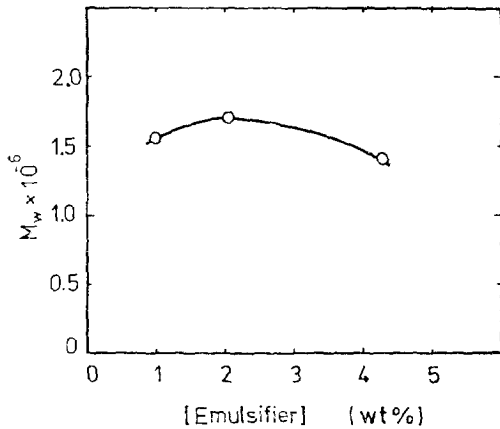


Figure 9. Molecular Weight vs. Emulsifier Concentration for Acrylamide-Acrylonitrile Copolymer (Reaction Temp=30°C, [TBHP]=0.035 mole %, [NaHSO₃]=0.2 mole %)

~86%의 범위를 보이고 있다. 낮은 轉換率의 理由는 확실치 않으나, 反應이 어느정도 進行한 후에 相分離가 일어나고 젤(gel)의 生成이 많은 것을 관찰하였는데, 초기에는 乳化重合이 지배적이었으나 反應이 進行됨에 따라 溶液重合이 점차 증가하기 때문이라고 推定된다. 이것은 단량체인 AM과 AN의 물과 n-heptane에 대한 溶解度의 차이때문이라고 추측되는데, AM은 물에 完全溶解하나 유기용매인 n-heptane에는 거의 녹지 않고 (0.03 wt.%@30°C), 반면 AN은 n-heptane에는 잘 녹으나 물에는 除限된 溶解度(7.9 wt.%@40°C)를 갖고 있다. 따라서 反應이 進行됨에 따라 生成된 라디칼이 水相에서는 AM을, 油相에서는 AN을 重合시키는 溶液重合이 일어날 可能性이 매우 크다. 工程上으로 볼때 이러한 未反應物質의 存在는 또 하나의 工程을 要求하게 된다. 特히 本 研究에서 사용된 두 單量體가 有毒性이고 發癌性인 경우 이 問題는 더욱 심각해진다. 反應條件의 最適化로 轉換이 100%가 되도록 하는 것이 最善의 方法일 것이다.

3-5. 에멀전의 粒子크기

Fig. 10은 AM-AN 共重合體에 對한 電鏡 사진(transmission)인데 (a)는 反應時間 3

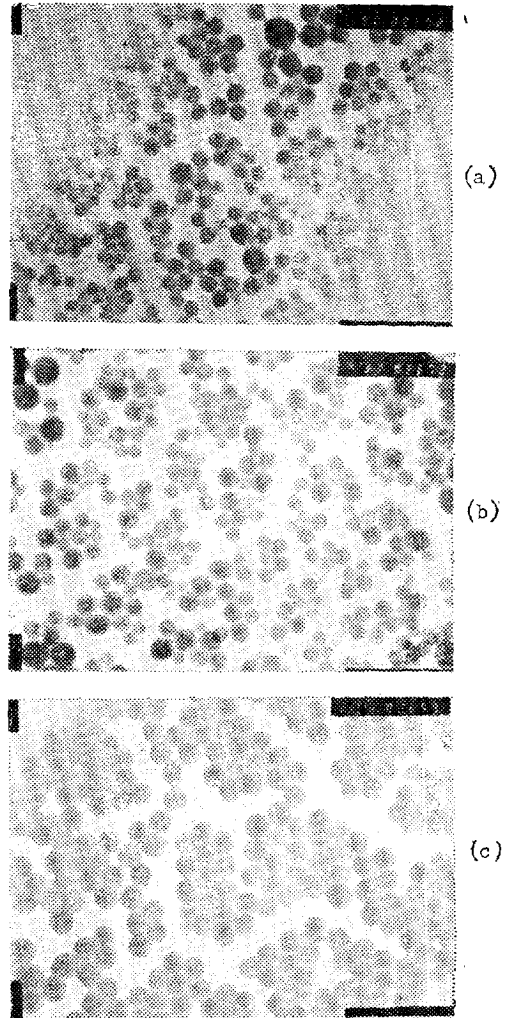


Figure 10. Transmission Electron Micrograph of Emulsion Particles.
 (a) Acrylamide-Acrylonitrile Copolymer at 3 hrs. Reaction Time, 50,000X
 (b) Acrylamide-Acrylonitrile Copolymer at 5 hrs.(End of Reaction) 33,000X
 (c) Acrylamide Homopolymer at 2 hrs. Reaction Time, 50,000X

時間後에 찍은 것이고, (b)는 反應終了後 (5時間)에 찍은 것이다. 粒子의 크기는 (a)가 0.04~0.13 μ 이고, (b)는 0.05~0.17 μ 으로 重合이 進行됨에 따라 粒子가 커지고 있음을 알 수 있다.

그러나 粒子크기의 分布는 比較的 넓어 乳化重合 以外の 다른 重合도 일어나고 있음을 間接的으로 나타내고 있다. 이것은 (c)와 比較하면 더욱 明白해진다. 즉 (c)는 AM의 單獨逆亂化重合의 경우로써 粒子의 크기가 0.09~0.11 μ 의 比較的 좁은 分布를 나타내고 있다.

4. 結 論

1. 反應溫度 30°C, TBHP 0.035mole%, NaHSO₃ 0.2mole%, Span 80 2.14wt% 일때, AM과 AN의 反應性比는 各各 1.4와 1.15이어서, 이 條件에서는 弱한 block性 random 共重合體가 生成된다고 판단된다.

2. AM 32.1mole%를 포함하는 共重合體는 25°C에서 DMF용매에 對한 Mark-Houwink 關係式은 $[\eta] = 4.35 \times 10^{-4} M_w^{0.61}$ 이다.

3. AM과 AN의 逆亂化共重合은 乳化重合이 共存하고 있어, Smith-Ewart의 理想性에서 많이 벗어났고 있다. 따라서 共重合에 對한 粒子分佈도 比較的 넓은 것을 알 수 있다.

參 考 文 獻

1. 金光雄, 李華榮, 朴鳳賢, *폴리머*, **6**, 188(1982)
2. T. Alfrey, Jr., J.I. Bohrer and H. Mark, "Copolymerization", Interscience, N.Y., 1952.
3. H. Warson, "The Applications of Synthetic Resin Emulsions", Ernest Bonn Ltd., London, 1978.
4. G. Odian, "Principles of Polymerization", 2nd ed., John Wiley & Sons, N.Y. 1981,

- p. 440.
5. M. Fineman and S.D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259(1950)
6. J.W.S. Rayleigh, *Phil. Mag.*, (4)**41**, 107 (1871); *ibid.*, 224(1871); *ibid.*, 447(1871).
7. P. Debye and A.M. Bueche, *J. Chem. Phys.*, **16**, 573(1948).
8. P. Doty and J.T. Edsall, "Advances in Protein Chemistry", Vol. 6, M.L. Anson et. al. ed., Academic Press, N.Y., 1951, p. 37.
9. C.J. Stacy and J.F. Foster, *J. Polym. Sci.*, **20**, 57(1956).
10. B.H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1099(1948).
11. Brice-Phoenix Differential Refractometer Model BP-2000V Manual, Phoenix Precision Instrument Co., Philadelphia, PA.
12. Aminco Light Scattering Photometer Catalog No. 4-6210 Manual, American Instrument Co., Washington, D.C.
13. R. Chiang, "Polymer Handbook", 2nd ed., J. Brandrup and E.H. Immergut Ed., John Wiley & Sons, N.Y. 1975, P. IV-309.
14. A. Hunyar and H. Reichert, *Faserforsch. Textiltech.*, **5**, 204(1954).
15. 高橋彰, 田中久夫, 香川毓美, *工業化學雜誌* **70**(6), 190(1967).
16. Ref. 4, p. 431.
17. Z. Isumi, *J. Polym. Sci.*, A-1, **5**, 469(1967).
18. M. Watanabe and Z. Isumi, *J. Polym. Sci.*, A-1, **5**, 455(1967).