

## Acrylamide와 Styrene의 共重合에 關한 研究

仁荷工科大學 化學工學科

鄭 基 現

(1970. 8. 20 접수)

---

## Copolymerization of Acrylamide with Styrene

by

Chung, Ki Hyun

*Department of Chemical Engineering,  
Inha Institute of Technology.*

(Received Aug. 20, 1970)

### ABSTRACT

1) The copolymerization of acrylamide ( $M_1$ ) with styrene( $M_2$ ) was studied in absolute methanol solution at 50°C, using azobisisobutyronitrile as a initiator. The monomer reactivity ratios determined at 50°C were as follows:

$$r_1=0.2, \quad r_2=1.05$$

and from these values, Q and e values for acrylamide were calculated as 0.37 ( $Q_1$ ) and 0.45 ( $e_1$ ).

2) Overall activation energy of copolymer was calculated to 24.3K/cal mol, using the Arrhenius equation.

3) Measurement of intrinsic viscosity and observation of physical properties were made on the copolymer.

---

### 1. 緒 論

Acrylamide와 Acrylonitrile,<sup>1)</sup> Acrolein,<sup>2)</sup> Acrylic acid,<sup>3)</sup> Vinylisothiocyanate,<sup>4)</sup> p-Vinyl phenyl boronic acid,<sup>5)</sup> Vinylacetate,<sup>6)</sup> Vinylchloride,<sup>7)</sup> 등의 共重合에 대해서는 이미 많은 연구가 보고되고 있으나 Acrylamide와 Styrene에 대해서는 몇개의 特許<sup>8),9),10)</sup>가 있을뿐 상세한 보고는 아직 없다. 그러므로 本報에서는 Acrylamide와 Styrene의 共중합을 행하여 monomer

reactivity ratio ( $r_1, r_2$ ) Q, e의 값, 그리고 共중합 속도, 共중합체의 성질등에 대하여 檢討하였다.

### 2. 實驗方法

#### 2-1 試藥

Acrylamide: American Cyanamide Co. 製물 chloroform으로 2회 재결정하여 정제하였다. m. p. 84.5°C

Styrene: 日本和光社製(一級)를 사용하였으며, 10%의 NaOH 용액을 1容, Styrene monomer

4容을 분액여두에 넣어 흔들어정지 아래층이 착색 되지 않을 때까지 똑같은 조작을 반복하고 다음 증류수를 가하여 세척, 염화칼슘상에서 일야방치 건조한후 여과하고 사용 직전에 다시 감압증류하여 사용하였다.

### 2,2'-Azo-bis-isobutyronitrile (이하 AIBN로 약함):

Merck社製(一級)를 Ethanol로 2회 재결정시킨 다음 25°C에서 2주야 감압 건조하여 사용했다.

Methyl alcohol (absolute): Mallinckrodt chemical works社製 특급 (Min 99.5%)를 그대로 사용하였다.

## 2-2 共重合

상기와 같이 정제한 monomer, solvent, initiator를 용량 약 40ml의 pyrex 重合管에 넣고 Shaking Bath 속에서 50°C에서 공중합시켰다. 즉 monomer 및 initiator를 각각 정평하고 일정량의 용매에 녹여 이 용액을 소요량 중합관에 넣고 dryice-acetone 욕중에서 냉각시킨 후 질소치환을 반복하고 감압하에서 봉관했다. 반응이 끝난후는 dryice-acetone系 (-40~-50°C)에서 냉각시키면서 대량의 methanol 혹은 acetone (at high amide concentration) 속에 투입하여 공중합체를 침전시켜 중량이 알려져 있는 glass filter로 여과하고 恒量으로 될 때까지 감압 건조하여 그 중량 측정으로부터 중합율을 구했다. 공중합체의 조성은 N,N'-Dimethylformamide(이하 D

MF로 약함), Dioxane等 용제로 재침전 정제하여 Kjeldahl법으로 생성공중합체의 함유 질소량을 측정하여 구하였다.

이 실험에서는 시료 50mg을 정평하고 약5ml의 농황산과 약 1g의 분해촉진제 ( $K_2SO_4 : CuSO_4 = 9 : 1$ )를 사용하여 분해하고 분해용액을 물로 정확히 50ml로 희석하여 그 10ml를 취하여 상법대로 Conc-NaOH 용액을 가하여 수증기 증류로 암모니아를 2%  $H_3BO_3$  용액중에 도입흡수시켜 0.01N  $H_2SO_4$ 로 적정하여 N%을 계산하였다.

## 2-2 機器

적외선 흡수 스펙트럼은 Parkin Elmer社製 Infracord Spectrophotometer를 사용하였다.

## 3. 實驗結果 및 考察

### 3-1 單量體組成과 共重合組成과의 關係

Acrylamide와 Styrene의 물비를 여러가지로 변화시켜 공중합을 하고 생성된 공중합체의 조성과의 관계를 조사한 결과를 Table 1에 표시하였다.

Table 1 부터 monomer조성과 공중합체의 조성과의 관계를 plot하며 Fig. 1이 얻어진다.

Fig. 1 부터 모든 조성에 있어서의 공중합체의 중의 Acrylamide의 mole%는 monomer 중의 Acrylamide의 mole%보다 항상 낮은 값을 표시

TABLE 1 Copolymerization of Acrylamide with styrene in methanol at 50°C  
[AIBN] =  $1.22 \times 10^{-3}$  mol/l, Total volume: 20ml.

No.	Monomer					Copolymer			
	acrylamide (mmol)	styrene (mmol)	acrylamide (mol%)	styrene (mol%)	[acrylamide]/[styrene] (molar ratio)	N (%)	acrylamide (mol%)	styrene (mol%)	[acrylamide]/[styrene] (molar ratio)
1	4	35.92	10	90	0.112	1.33	9.6	90.4	0.106
2	9	33.95	21	79	0.265	2.38	16.8	83.2	0.210
3	16	32.21	33.2	66.8	0.495	3.25	22.4	77.6	0.283
4	24	27.86	46.3	53.7	0.861	4.68	31.3	68.7	0.456
5	25	26.12	48.9	51.1	0.957	5.13	33.2	66.8	0.496
6	33	17.41	65.5	34.5	1.895	7.92	49.6	50.4	0.986
7	36	12.19	74.7	25.3	2.953	9.21	56.2	43.8	1.280

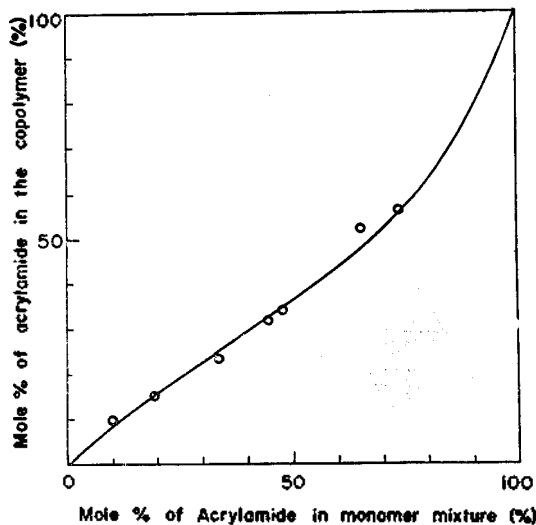


Fig. 1 Monomer-polymer composition curve in the copolymerization of acrylamide with styrene.  
o: experimental results  
-: theoretical results

하고 있음을 알 수 있다.

3-2 反應性比의 決定

monomer의 reactivity ratio는 Fineman-Ross 법<sup>11)</sup>을 사용하여 결정하였다. 즉 공중합조성식

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left( \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right)$$

에서  $[M_1]/[M_2] = F$ ,  $d[M_1]/d[M_2] = f$  라고 하면,

$$f = F \cdot \frac{r_1[M_1]/[M_2] + 1}{[M_1]/[M_2] + r_2} = F \cdot \frac{r_1 F + 1}{F + r_2}$$

이 된다. 이것을 변형하면 다음 식을 얻는다.

$$\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2$$

Table 1의 값으로부터 구한  $F^2/f$ 의 각수치

에 대한  $F(f-1)/f$ 의 값을 plot하면 Fig.2를 얻는다. 이 Fig에서 얻는 직선의 구배 및 절편으로부터 Acrylamide를  $M_1$ , Styrene을  $M_2$ 로 하여

$$r_1 = 0.2, \quad r_2 = 1.05$$

란 값을 얻었다. 이들 값을 사용하여 monomer의 조성비로부터 공중합체조성비를 계산한 결과는 Fig. 1에서 실선으로 표시한 바와 같으며 실험치와 매우 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

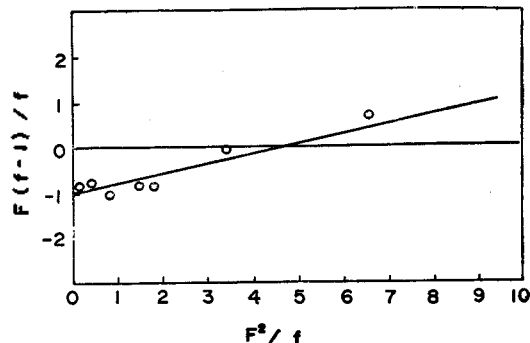


Fig. 2 Acrylamide-styrene reactivity ratios by method of Fineman and Ross  
F: molar ratio of [acrylamide]/[styrene] in the monomer mixture.  
f: molar ratio of [acrylamide]/[styrene] in the copolymer formed.

Acrylamide의  $Q$ ,  $e$ 의 값은 Alfrey, Price의 방법<sup>12)</sup>으로 구하였다.

즉 monomer  $M_1$ 과  $M_2$ 의 Specific reactivity와 이중결합상의 상대적인 하전의 척도(극성)를 표시하는 함수를 각각  $Q_1$ ,  $Q_2$ , 및  $e_1$ ,  $e_2$ 라고 하면

$$r_1 = (Q_1/Q_2) \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = (Q_2/Q_1) \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

$$r_1 \cdot r_2 = \exp[-(e_1 - e_2)^2]$$

표준값인 styrene의  $Q_2 = 1.00$ ,  $e_2 = -0.80$ 과

TABLE 2 Q and e values for acrylamide.

Comonomer	solvent	Reaction temperature(°C)	Q	e	Ref.
acrylic acid	Benzen	60	0.92	0.48	3)
acrylic acid	Water	25	0.75	0.61	13)
sodium ethylene sulfonate	Water	50	0.75	0.61	14)
vinylacetate	methanol	50	1.32	0.79	6)
vinylisothiocyanate	—	h	0.343	0.89	4)
(styrene)	(methanol)	(50)	(0.37)	(0.45)	

위에서 구한  $r_1, r_2$ 의 값을 써서 Acrylamide의  $Q, e$ 의 값을 계산하면

$$Q_1=0.37, e_1=0.45$$

란 값을 얻었다.

### 3-3 重合溫度와 重合速度와의 關係

다음에는 양 monomer의 mole조성비 [Acrylamide]/[Styrene]=33.2/66.8의 것을 선택하여 AIBN의 농도를  $1.22 \times 10^{-2}$  mole/l로 일정히 하고 40°C, 50°C, 60°C에서 각각 공중합을 하여 일정 시간마다 시료를 꺼내어 그 중량을 측정하고 반응시간과 중합율과의 관계를 구하여 그 결과를 Fig. 3에 표시하였다.

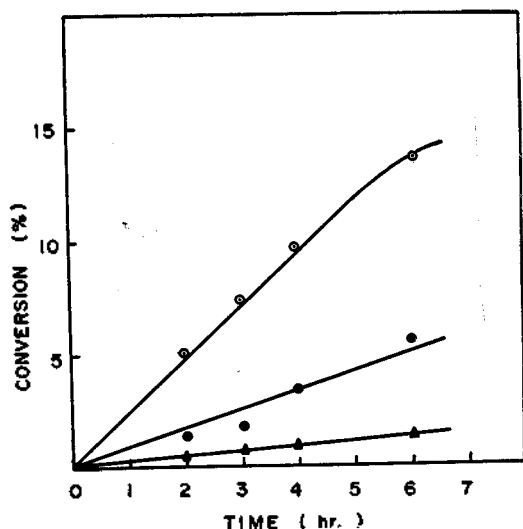


Fig. 3 Time-conversion curves in the copolymerization of acrylamide with styrene.  
 -○- : 60°C, -●- : 50°C, -▲- : 40°C  
 ([acrylamide]/[styrene]=33.2/66.8, in methanol, [AIBN]= $1.22 \times 10^{-2}$  mol/l)

이들 결과부터 중합조속도의 對數와 절대온도의 逆數와의 사이에는 Fig. 4에 표시한바와 같이 직선 관계가 얻어지며 이 직선의 Slope로부터 Overall activation energy를 Arrhenius의 식으로부터 구한 결과  $\Delta E=24.3$  Kcal/mol인 값을 얻었다.

### 3-4 極限粘度와 共重合體組成과의 關係

위의 실험에서 얻은 각 조성의 Acrylamide-

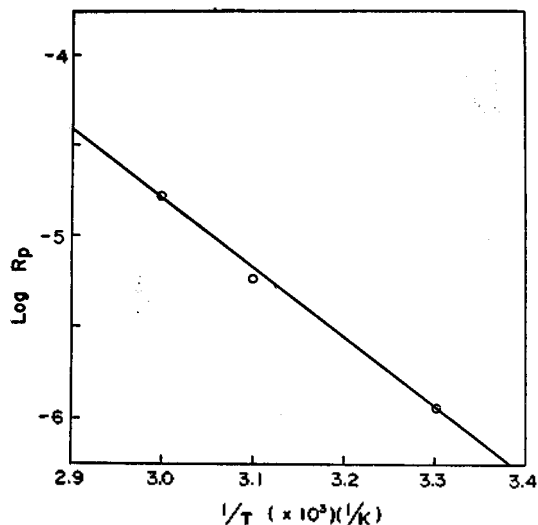


Fig. 4 Arrhenius plots

Styrene Copolymer를 시료로 하고  $30^\circ\text{C} \pm 0.05^\circ\text{C}$ 에서 DMF를 용매로 하여 Ubbelohde 粘度計로 측정한 극한점도는 Fig. 5와 같고 Table 1의 Copolymer No 1, 2의 Specific viscosity와 Intrinsic viscosity와의 관계는 다음 Fig. 6과 같다.

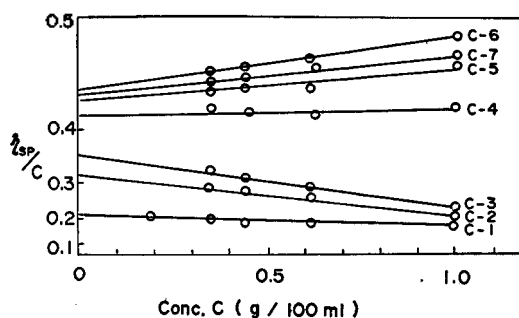


Fig. 5 Intrinsic viscosities of acrylamide and styrene copolymer in Dimethylformamide.

- C-1: Copolymer No.1
- C-2: " No.2
- C-3: " No.3
- C-4: " No.4
- C-5: " No.5
- C-6: " No.6
- C-7: " No.7

또한 극한점도와 Acrylamide의 mole%와의 관계를 plot하면 Fig. 7과 같다. 이 Fig. 7에

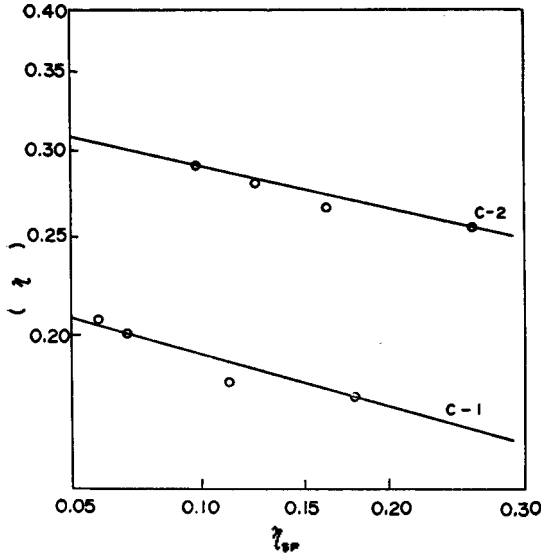


Fig. 6 Relationship between specific viscosity and intrinsic viscosity of acrylamide and styrene copolymer in Dimethylformamide.  
C-1: Copolymer No. 1  
C-2: " No. 2

서 보면 Copolymer 中の Acrylamide 의 mol% 가 增대함에 따라 극한점도가 커짐을 알 수 있다.

3-5 共重合體의 溶解性

Table 1 에 표시한 各 조성의 Copolymer 약 30~50mg 를 작은 시험관에 넣고 용매 1ml 를 주입하여 수시간 방치한 후 가끔 흔들어 주고 실

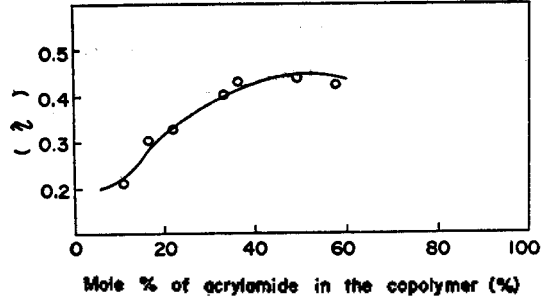


Fig. 7 Relationship between intrinsic viscosity and copolymer composition.

온에서 용해하지 않는 것은 약 50~70°C 로 기온 하여 측정 한 유기용매 中에서의 Copolymer 의 Solubility 는 다음 Table 3 과 같다.

이 Table 에서 알 수 있는 바와 같이 저자가 얻은 Copolymer 는 조성이 변화함에 따라 특이한 용해성을 표시하였다. 즉 Copolymer 中の Acrylamide 의 mole% 가 9.6, 16.8, 22.4 인 저 mole % 인 것은 거의 Polystyrene 과 비슷한 용해성을 표시하였고 49.6, 56.2 mole% 인 약 50mol% 이상인 Copolymer 는 유전항수가 큰 Ethylalcohol, Methylalcohol, DMF 에만 용해하고 그 이외의 유기용매에는 불용이었다. 그리고 31.3, 33.2, mole% 인 Copolymer 는 그 중간적인 용해성을 표시하였다.

3-6 共重合體의 性質

TABLE 3 Solubility of Copolymers in organic solvents.

solvent	Dielectric constant (ε)	Solubility				
		polystyrene	copolymers No. 1, 2, 3,	copolymer No. 4, 5,	copolymer No. 6, 7,	polyacrylamide
cyclohexane	2.02	ps	i	i	i	i
CCl <sub>4</sub>	2.25	s	s	i	i	i
Xylene	2.27	s	s	i	i	i
benzene	2.28	s	s	s	i	i
toluene	2.38	s	s	i	i	i
CS <sub>2</sub>	2.64	s	s	s	i	i
chloroform	4.81	s	s	s	i	i
acetone	20.7	s	s	ps	i	i
ethanol	24.25	i	i	s	s	i
methanol	32.63	i	i	i	s	i
DMF	37.65	—	s	s	s	i

ps: partial soluble s: soluble i: insoluble

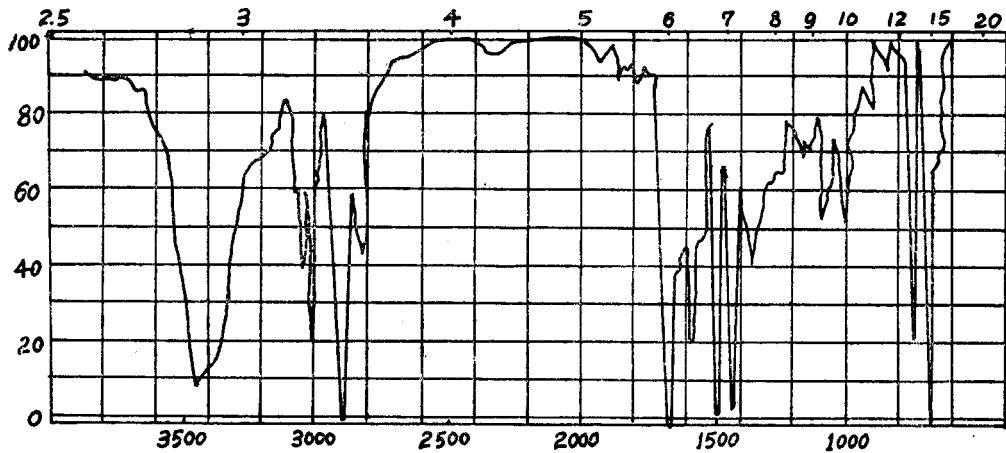


Fig. 8 IR Spectrum of acrylamide and styrene copolymer (No. 3)

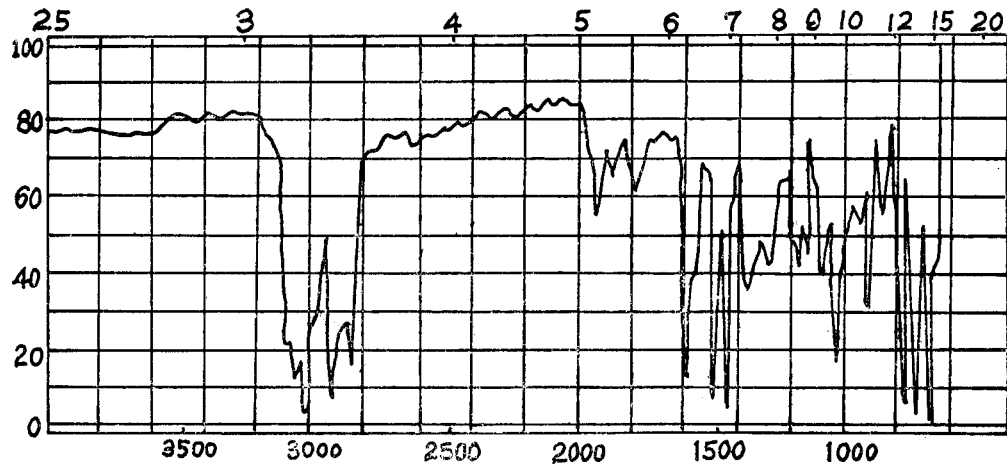


Fig. 9 IR Spectrum of polystyrene

Copolymer 중의 Acrylamide의 mole%가 22.4%까지는 백색 분말로서 얻어지나 Acrylamide의 mole%가 이 이상이 되면 투명피상으로 되고 Copolymer의 여과 건조를 glass filter로 하면 여과판에 고착하여 잘 떨어지지 않으며 모두 약간의 흡수성을 나타낸다. 그리고 Fig. 5에 표시한 바와 같이 Copolymer의 중합도는 일반적으로 낮으며 물에 팽윤하여 약간 녹는다.

KBr錠劑법을 사용한 Copolymer와 Polystyrene의 IR Spectrum을 다음 Fig. 8, 9에 표시하였다. Fig. 8에서 보면 Fig. 9에는 없는 1650  $\text{cm}^{-1}$  부근에 Acrylamide의 CO에 기인하는 Sharp한 흡수가 나타나고 있음을 알 수 있다.

#### 4. 結 論

1) Acrylamid( $M_1$ )와 Styrene( $M_2$ )을 AIBN를 initiator로 하여 무수 methanol 중에서 50°C에서 공중합시킨 결과 monomer reactivity ratio는

$$r_1=0.2 \quad r_2=1.05$$

의 값을 얻었고 Acrylamide의 Q, e 값은

$$Q_1=0.37, e_1=0.45 \text{로 계산되었다.}$$

2) Copolymer의 Overall activation energy는 Arrhenius의식으로부터  $\Delta E=24.3 \text{ Kcal/mol}$ 란 값을 얻었으며 공중합체의 Intrinsic Viscosity는

Copolymer 中の Acrylamide 의 mole%가 증대함에 따라 커짐을 알았다.

3) Copolymer 의 유기용매에 대한 용해성은 Copolymer 中の Acrylamide 의 mole%가 증가함에 따라 특이한 변화를 나타내었다.

본 研究는 仁荷産業科學技術研究所에서 지급된 연구 조성비로 이루어진 것으로 研究所當局에 感謝를 드린다.

### 參 考 文 獻

- 1) Hunyar. A. and H. Reichert; Faserforsch, Textil tech, **5**, 204(1954)
- 2) Schluz, R.C.H cherdron, and W. Kern; *Makromol. chem.*, **28**, 197(1958)
- 3) Smets, G. and A.M. Hesbain; *J. polymer Sci.*, **40**, 217(1959)
- 4) L.J. young; *J. polymer. Sci.*, **54**, 411(1961)
- 5) Pellon. J.W.G. Deichert, and W.M. Thomas, *J. polymer. Sci.*, **55**, 153 (1961)
- 6) 松田, 大津, 井本; 高分子化學, **16**, 437 (1959)
- 7) 松岡, 竹本, 井本; 工化誌 **69**, 134 (1966)
- 8) Fikentscher, H. and Heuek, C, u.s. patent **2**, 123, 599 (1938)
- 9) Park, H.F., u.s. patent **2**, 593, 399 (1952)
- 10) Park, H.F., u.s. patent **2**, 620, 330 (1952)
- 11) M. Fineman, S. Ross; *J. polymer Sci.*, **5**, 259 (1950)
- 12) T. Alfrey, c.c. price; *J. polymer Sci.*, **2**, 101 (1947)
- 13) Bourdais; *J. Bull. Soc chem. France* 485 (1955)
- 14) David S. Breslow and A. Kutner; *J. polymer Sci.*, **27**, 295 (1958)