



수용액 내에서 수용성개시제를 이용한 단분산성 폴리아크릴산의 용액중합

박문수[†] · 김예지

수원대학교 공과대학 신소재공학과
접수일(2014년 7월 31일), 수정일(2014년 8월 4일), 게재확정일(2014년 8월 12일)

Preparation of Monodisperse Poly(Acrylic acid) with a Water-Soluble Initiator by Solution Polymerization in Aqueous Phase

Moonsoo Park[†] and Yeji Kim

Department of Polymer Engineering, University of Suwon, Hwaseong 445-743 Korea
(Received July 31, 2014, Revised August 4, 2014, Accepted August 12, 2014)

요약 : 수용성 단량체인 아크릴산 (AA)을 단량체로 potassium persulfate (KPS)를 개시제로 이용하여 60°C에서 90°C 사이의 선택된 온도에서 물을 반응매체로 하여 용액중합을 진행하였다. 아크릴산의 농도가 감소하거나 개시제의 농도가 증가하면 분자량은 감소하였다. 중합반응온도를 상승하면 폴리아크릴산 (PAA)의 분자량은 감소하였다. 대부분의 중합반응에서 분산성지수는 1.5에 근접하는 것으로 관찰되었다. 교반속도가 증가하면서 400 rpm에서 분자량은 최고값을 나타낸 후, 교반속도가 800 rpm에 이르면서 수평균 및 중량평균분자량은 감소하였다. 유리전이온도는 분자량에 따라 크게 변하지 않았으며 113°C에서 116°C 사이의 값을 나타내었다.

ABSTRACT : Solution polymerization was conducted with water-soluble acrylic acid (AA) as a monomer and potassium persulfate (KPS) as an initiator at a selected temperature between 60°C and 90°C with water as a reaction medium. When the ratio between AA and water was reduced or initiator concentration increased, molecular weights decreased. An increase in the reaction temperature produced lower molecular weights. The polydispersity index was close to 1.5 in most of the reactions. An increase in the stirring speed up to 400 rpm led to a progressive increase in molecular weights. When the stirring speed reached 800 rpm, however, we found that both the number and weight average molecular weights decreased. The glass transition temperature was nearly independent of molecular weights and determined to be between 113°C and 116°C.

Keywords : solution polymerization, acrylic acid, stirring speed, monodisperse PAA

I. 서론

수용성 고분자는 의약, 화장품, 첨가제, 폐수처리 등의 분야에서 널리 사용되고 있다. 카르복시산을 관능기로 갖는 poly(acrylic acid) 및 poly(methacrylic acid)는 대표적인 약산성의 양이온 고분자 전해질이며, 아민 관능기를 갖는 poly(acrylamide), poly(N-vinyl pyrrolidinone)는 약염기의 음이온 고분자 전해질이다. 이러한 수용성 고분자 전해질은 수용액에 소량만을 첨가하여도 점도를 상대적으로 크게 향상시킬 수 있는 특성과 수소결합으로 인하여 나타나는 물성으로 인하여 많은 연구의 대상이 되고 있다.¹⁻⁹ 이 중 poly(methacrylic acid) (PMAA)는 이온화의 정도와 분자량의 차이에 따라 코일구조 (hypercoiled

structure)로부터 밀집된 송이구조 (packed cluster structure)까지 단계적으로 입체형태 (conformation)를 달리 하는 것으로 알려져 있다.¹⁰ 이러한 특성은 자극에 예민한 hydrogel에로의 응용뿐만 아니라, 선택적 투과막 (selective membrane), 이온교환수지, 약물전달, 화장품, 접착제, 폐수정화 등의 분야에서도 이용되고 있다.¹¹ 한편으로, poly(acrylic acid) (PAA)는 분자량 및 이온화의 정도에 따라 응용의 범위가 정하여진다. 즉, 저분자량의 중성 PAA의 경우 슬러지 분산제로, 고분자량의 PAA의 경우 응집제로 사용되어진다.¹²

이러한 고분자 전해질은 일반적으로 물을 반응매체로 하는 현탁중합 혹은 분산중합에 의하여 합성한다. 수용액에서의 수용성 단량체의 중합반응은 유기용매를 사용하는 중합반응에 비교하여 물에 의한 용매화 (solvation)로 라디칼과 단량체의 반응성이 증가하면서 반응속도가 크게 증가하는 특징을 나타

[†] Corresponding Author. E-mail: amparks@suwon.ac.kr

낸다. Beuermann 등¹은 광개시제인 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone와 단량체로 MAA 및 AA를 선택하고 pulsed laser polymerization (PLP) 방법을 이용하여 25°C에서의 반응성을 비교한 결과 단량체의 농도가 1.4 mol/l (12.3 wt%)의 경우 AA의 성장속도상수 (k_p)는 MAA의 성장속도상수의 약 35배에 이르렀으며 이 비는 반응온도에 거의 무관한 것으로 나타났다. 또한, 성장반응속도상수는 pH의 함수로서 이온화가 증가할수록 성장반응속도는 감소하는 것으로 보고하였다. 나아가서 Bauermann¹, Lacik 등¹³은 동일한 중합방법을 이용하여 15-80°C의 온도범위와 단량체의 농도를 1-100%, 개시제의 농도를 0.1 - 20 mmol/l의 범위에서 중합반응을 진행하여 성장반응속도를 측정하였다. 그 결과 성장반응속도는 반응온도에 비례하였으며, 개시제의 농도에는 거의 무관하였으나, 단량체의 농도가 증가할수록 감소하는 것으로 보고하고 있다. Minari 등¹²은 물을 반응매체로 하는 용액중합을 이용하여 개시제인 KPS의 농도를 단량체 대비 0.75 wt%에서 6.0 wt%까지 증가하거나 단량체인 AA의 투입 속도를 달리하며 60°C에서 중합반응을 진행하였다. 분자량은 개시제의 농도에 따라 감소하였으나 농도가 3.0 wt%를 초과하면서 거의 동일한 값을 나타내었다. 개시제의 농도를 고정하고 단량체의 투입속도를 달리하며 진행한 실험에서는 단량체의 투입시간이 길어질수록 수평균 및 중량평균분자량은 감소하였다. Buback 등¹⁴은 AA의 농도를 1.35 mol/l로 고정하고 6°C에서 PLP 방법으로 중합을 진행한 결과 수평균이 감소하며 분자량도 감소하는 현상을 발견하였다.

본 연구팀은 methacrylic acid (MAA)를 단량체로 하고 수용성 열분해 개시제인 potassium persulfate (KPS)를 이용한 용액중합반응으로 수십만에 이르는 분자량을 갖는 PMAA 합성에 대하여 보고하였다.¹⁵ PMAA의 경우 개시제의 농도 및 온도의 증가에 따라 분자량이 감소하는 전형적인 라디칼중합의 형태를 보였다. 한편으로, 교반속도가 증가하며 분자량이 증가하며 동시에 분산성 지수는 1.0에 이르는 새로운 현상을 발견하였다. 본 실험에서는 이와 같은 MAA를 이용한 중합반응의 실험결과를 바탕으로 acrylic acid (AA)를 단량체로 선택하여 PMAA의 경우와 유사한 반응 조건 하에서 용액중합반응을 진행하면서 반응 결과를 관찰하였다.

II. 실험

1. 실험재료 및 시약

단량체로 사용한 acrylic acid (AA) 및 개시제인 potassium persulfate (KPS)는 순정화학제품이다. 단량체와 개시제는 구입한 대로 사용하였다. 증류수는 실험실에서 제조하여 사용하였으며, 질소가스는 수기가스사로부터 구입하여 사용하였다.

2. 반응장치

반응은 1-liter kettle 반응기에 냉각기, 질소튜브 및 온도계를 부착하여 사용하였다. 반응기는 항온조에 담겨서 일정온도를 유지하도록 하였다. 콘덴서의 끝부분은 물이 담긴 비이커에 넣어 단량체의 유실을 최소화하였다. 반응물 내에 질소가스를 유입하여 산소라디칼로 인한 부반응을 최소화하였다.

3. 반응절차

상온에서 단량체인 AA를 반응매체인 물과 혼합한 후 1시간 동안 저속교반기로 혼합하며 용해도를 확인하였다. 단량체는 30°C의 온도에서 완전히 용해한 후 선택한 배합비에 따라 적정량의 증류수와 혼합한 후 반응기에 투입하였다. 개시제로 선택한 KPS는 정제하지 않고 사용하였으며, 상온에서 40 ml의 증류수에 넣은 후 30분 동안 용해한 후 반응에 투입하였다. 단량체는 30°C의 온도에서 완전히 용해한 후 선택한 배합비에 따라 적정량의 증류수와 혼합한 후 반응기에 투입하였다.

중합반응은 60-90°C의 선택된 온도에서 일반적으로 4시간 동안 반응을 진행하였다. 시료는 주어진 시간마다 일정량을 추출하여 물성 측정에 사용하였다. 반응기에는 콘덴서를 부착하고 질소가스를 유입하여 산소라디칼의 형성을 최소화하였다. 반응속도는 대부분의 경우 200 rpm을 표준조건으로 설정하고 적용하였다. 반응을 종료하면 반응물을 -5°C에서 30분 동안 급냉한 후 2°C의 냉장실에서 보관하였다.

4. 물성분석

반응물의 형상은 LISS Micro Systems의 광학현미경 (model L2800T)으로 관찰하였다. 열분석은 Perkin-Elmer 사의 Pyris 6 DSC를 이용하였다. 재현성을 확인하기 위하여 Indium 표준시료를 이용하여 수차에 걸쳐 확인 후 유리전이온도를 측정하였다. 시료는 2분에 걸쳐 상온에서 300°C 까지 온도를 상승시킨 후 급냉하고 5분 후 10°C/min의 속도로 가열하며 유리전이온도를 측정하였다. 분자량은 수용성 겔투과크로마토그래피 (Waters GPC, Breeze System)를 이용하여 수평균분자량과 중량평균분자량을 측정하였다. Calibration curve는 pulluran 표준시료를 이용하였으며, 용매로는 0.02 N NaNO₃ 용액을 사용하였다. 관능기는 FT-IR (Jasco FT-IR 4100LE)를 이용하여 확인하였다. 점도 측정은 Brookfield Engineering Laboratories, INC.의 Brookfield digital viscometer (model DV-E)를 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

수용성 단량체인 아크릴산 (AA)와 수용성 개시제인 potassium persulfate (KPS)를 이용하여 수용액 내에서 용액중합을

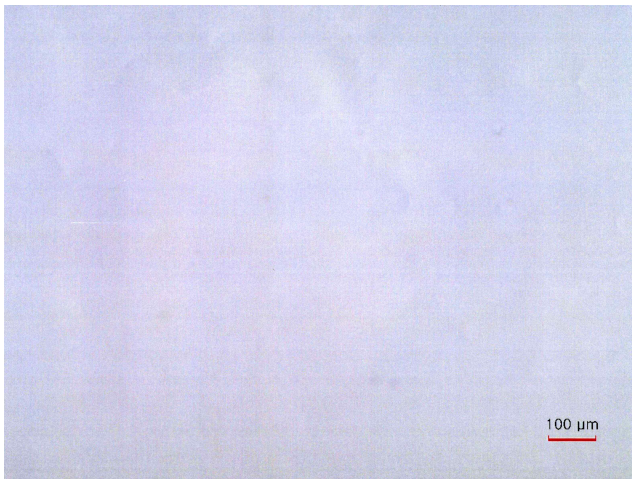


Figure 1. Optical microscopic image of the surface of PAA14 prepared by solution polymerization with 1.33 mol/l acrylic acid with 0.34 mmol/l potassium persulfate at 80°C.

진행하였다. 반응온도는 60, 70, 80 및 90°C를 선택하였다. 1 liter kettle reactor를 이용하여 단량체와 증류수를 합한 전체용액의 부피를 440 ml로 고정하였다. 개시제는 단량체에 대하여 0.1 wt% (0.34 mmol/l)에서 0.8 wt% (2.69 mmol/l)의 농도범위에서 변화하며 반응을 진행하였다. 단량체와 증류수를 반응기에 투입한 후 항온조가 선택한 반응온도에 이르면 반응물에 개시제를 투입하고 질소가스를 유입하며 교반을 시작하였다. 반응을 진행하며 일정한 시간마다 반응물을 채취하여 반응전환율을 계산하였다.

단량체인 AA 40 ml 및 증류수 400 ml에 개시제의 농도를 단량체에 대하여 0.1 wt% (0.34 mmol/l) 선택한 후, 폴리메타크릴산의 중합반응¹⁵에서 반응시간으로 사용한 6 시간을 적용하여 중합반응을 진행하였다. 중합온도를 60°C로 선택하고 중합반응을 진행한 경우 개시제 투입 후 6 시간이 경과한 후에도 점도의 변화는 없었으며 폴리메타크릴산의 중합반응에서 발생한 Weissenberg 현상도 나타나지 않았다. 중합반응을 70°C로 상승한 후 진행한 반응에서도 반응의 결과는 동일하였다. 그러나, 반응온도를 80°C로 증가하여 진행한 중합반응에서 반응물은 1 시간이 경과하며 점도를 나타내기 시작하였고 반응전환율은 78 %, 2 시간이 경과한 후에는 89 %의 반응전환율을 보였고, 3 시간이 경과한 후에는 100 %에 근접하였으며, 4 시간이 지난 후에는 반응은 100 %에 도달하였다. Figure 1은 반응이 완료된 후의 PAA14의 표면을 현미경으로 관찰한 모습을 보여주고 있다. 여기에서 볼 수 있듯이 용액중합에서 생성된 수용성 고분자인 PAA는 편평한 표면을 보여주고 있다. Table 1은 80°C에서 단량체 대비 0.1 wt%의 개시제 농도 (0.34 mmol/l)에서 개시제 투입 후 4 시간에 걸친 반응시간 동안의 시간에 따른 수평균 및 중량평균분자량의 변화를 보여주고 있다. 이 표에서 보는 바와 같이 분자량은 반응시간이 1 시간

Table 1. Variation of Molecular Weights of Poly(acrylic acid) as a Function of Reaction Time in a Solution Polymerization of 40 ml (1.33 mol/l) Acrylic Acid with 0.34 mmol/l Potassium Persulfate at 80°C

ID	time	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
PAA11	1 h	272,700	377,800
PAA12	2 h	245,600	366,500
PAA13	3 h	285,800	385,200
PAA14	4 h	272,700	393,600

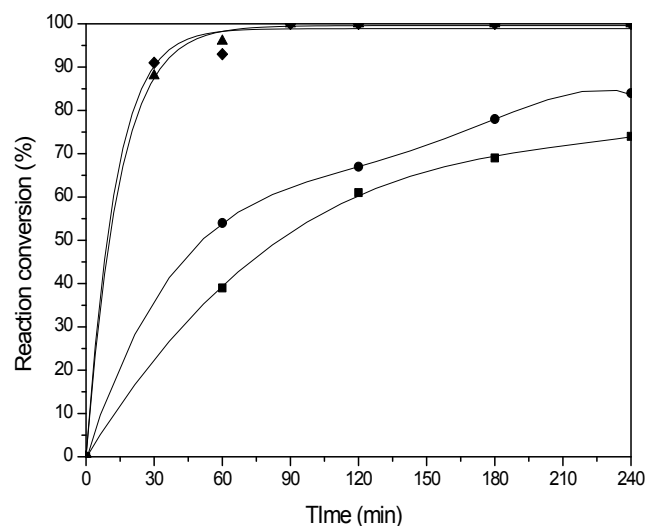


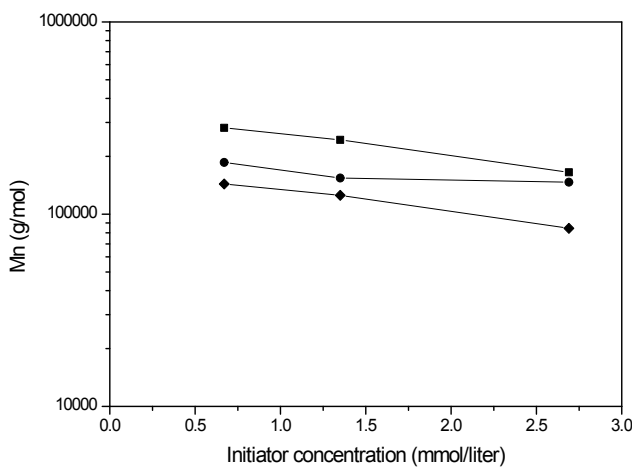
Figure 2. Reaction conversion against time for PAAs prepared by solution polymerization with 1.33 mol/l acrylic acid and 0.67 mmol/l initiator at different reaction temperatures : ■ 60°C, ● 70°C, ◆ 80°C, ▲ 90°C.

에서 4 시간에 이르는 동안 반응온도에 무관하게 거의 일정하게 관찰되었다. 이러한 현상은 라디칼중합에서 일반적으로 나타나는 현상으로 Minari 등¹²이 아크릴산을 단량체로 KPS를 개시제로 이용한 semi-batch 중합반응에서도 유사한 경향을 나타내고 있다. 이를 바탕으로 본 실험에서는 모든 중합반응에서 반응시간을 4시간으로 선택하고 중합반응을 진행하였다.

Figure 2는 개시제의 농도를 단량체 대비 0.2 wt% (0.67 mmol/l)로 고정하고 60, 70, 80 및 90°C의 네 종류의 온도에서 반응을 진행한 결과를 나타내고 있다. 이 그림에서 보는 바와 같이 반응온도가 60 및 70°C에서는 4 시간이 경과한 시점에서 각각 76% 및 84%의 반응전환율을 나타내었다. 반응온도가 80 및 90°C에 이르면서 반응전환율은 개시제 투입 후 약 30분이 경과하면서 90 %, 60분 후에는 거의 100%에 도달하였다. Table 2는 이들 반응 조건에서 구한 폴리(아크릴산) (PAA)의 수평균 및 중량평균분자량을 나타내고 있다. 60°C (PAA21)

Table 2. Variation of Molecular Weights of Poly(acrylic acid) Prepared by Solution Polymerization with 1.33 mol/l Acrylic Acid and 0.67 mmol/l Potassium Persulfate as a Function of Reaction Temperature

ID	Temperature (°C)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	conversion
PAA21	60	170,000	252,500	76 %
PAA22	70	165,200	254,400	84 %
PAA23	80	185,900	290,200	100 %
PAA24	90	143,600	237,400	100 %

**Figure 3.** Variation of number average molecular weights of PAAs prepared by solution polymerization with 1.33 mol/l acrylic acid as a function of the initiator concentration and reaction temperature: ■ 70°C, ● 80°C, ◆ 90°C.

및 70°C (PAA22)에서 구한 평균분자량의 경우, 분자량을 반응 전환율로 나누어 100%로 가정한 환산분자량을 구하여 보면 수평균분자량의 경우 각각 223,700 g/mol 및 196,700 g/mol, 그리고 중량평균분자량의 경우 332,200 g/mol 및 302,900 g/mol로 된다. 이들과 80°C 및 90°C에서 구하여진 분자량 (PAA23 및 PAA24)을 비교하여 보면 이론식과 동일하게 분자량은 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다.

Figure 3는 단량체의 농도를 1.33 mol/l로 고정하고 개시제의 농도와 반응온도를 변화시키면서 중합반응을 진행한 결과 구하여진 PAA의 수평균분자량의 변화를 보여주고 있다. 이 그림에서 보는 바와 같이 선택한 세 종류의 반응온도에서 개시제의 농도를 0.67 mmol/l (단량체 대비 0.2 wt%)에서 2.69 mmol/l (단량체 대비 0.8 wt%)로 증가하는 경우 선택한 세 종류의 온도에 무관하게 수평균분자량은 감소하고 있다. 이는 중량평균분자량에서도 유사한 경향을 나타내었다. 일반적인 라디칼 부가중합의 경우 개시제의 농도를 두 배 증가하면 수평균분자량은 0.707 배로 감소하나 PAA의 경우 감소의 폭은

Table 3. Variation of Molecular Weights of Poly(acrylic acid) Prepared by Solution Polymerization with 0.67 mmol/l Potassium Persulfate as a Function of Monomer Concentration at 80°C

ID	Ratio		C _{AA}		Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
	Monomer	Water	wt%	mol/l		
PAA31	20 ml	420 ml	4.77	0.66	143,600	237,300
PAA23	40 ml	400 ml	9.51	1.33	185,900	290,200
PAA32	80 ml	360 ml	18.9	2.65	225,000	338,600

Table 4. Variation of Molecular Weights of Poly(acrylic acid) prepared by Solution Polymerization with 1.33 mol/l Acrylic Acid and 0.67 mmol/l Potassium Persulfate as a Function of Stirring Speed at 80°C

ID	rpm	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
PAA41	100	162,800	263,300	1.62
PAA23	200	185,900	290,200	1.56
PAA42	400	492,500	519,800	1.06
PAA43	800	160,800	257,800	1.60

온도에 따라 약간의 차이를 나타내었다. 한편으로, 동일한 개시제 농도에서 PAA의 수평균분자량은 70, 80 및 90°C의 범위 내에서는 온도가 증가하며 감소하였다. Minari 등¹²은 60°C에서 AA의 농도를 20 wt%로 고정하고 개시제인 KPS의 농도를 단량체 대비 0.75 wt%에서 6.0 wt%까지 증가하며 중합반응을 진행한 결과 분자량은 개시제의 농도가 증가하며 166,000 g/mol에서 56,000 g/mol로 감소하는 경향을 나타내는 것으로 보고하고 있다.

라디칼중합에서는 단량체의 농도가 증가하면 분자량이 증가한다. Table 3는 단량체의 농도변화에 따른 분자량의 변화를 보여주고 있다. 이 표에서 보는 바와 같이 단량체의 농도가 0.66 mol/l에서 2.65 mol/l로 증가할수록 분자량은 증가하고 있다. 이러한 경향은 폴리메타크릴산 (PMAA)의 경우¹⁵에서도 유사하게 관찰되었다. Buback 등¹⁴은 AA를 단량체로 하여 pulsed laser polymerization (PLP)을 진행한 결과 20°C 이상의 온도에서는 1,5-hydrogen transfer를 통한 되물기 (backbiting) 현상으로 다분산성지수가 증가하는 것으로 보고하고 있다. Lacik 등^{16,17}은 pulsed laser 중합법으로 2.6°C에서 28.5°C까지의 온도범위에서 단량체의 농도를 2.0 wt%에서 40 wt%까지 변화하면서 분자량을 측정된 결과 단량체인 AA의 농도가 증가함에 따라 PAA의 분자량도 증가하는 현상을 관찰하였다. Table 4는 단량체 (1.33 mol/l)와 개시제 (0.67 mmol/l)의 농도를 고정하고 80°C에서 교반속도를 100 rpm에서 800 rpm까지 변화하며 네 종류의 교반속도에서 진행한 반응의 결과를 보여주

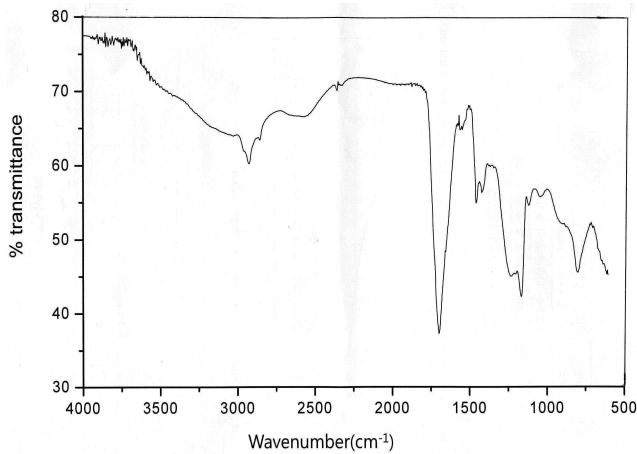


Figure 4. FT-IR spectrum of PAA23 prepared by solution polymerization with 1.33 mol/l acrylic acid with 0.67 mmol/l potassium persulfate at 80 °C.

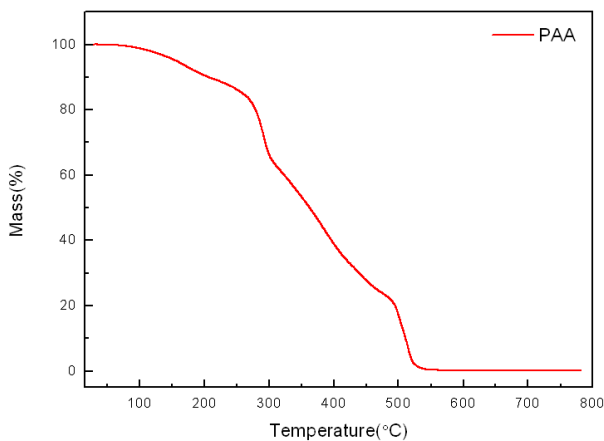
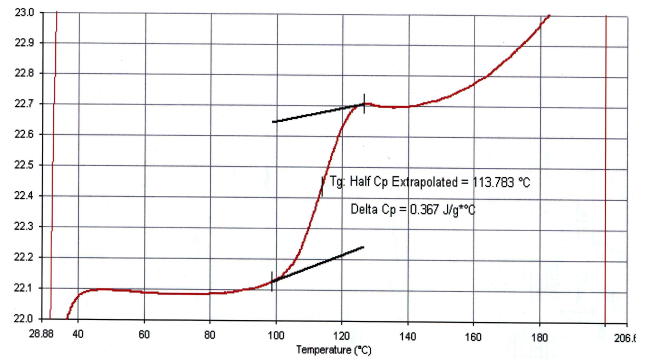
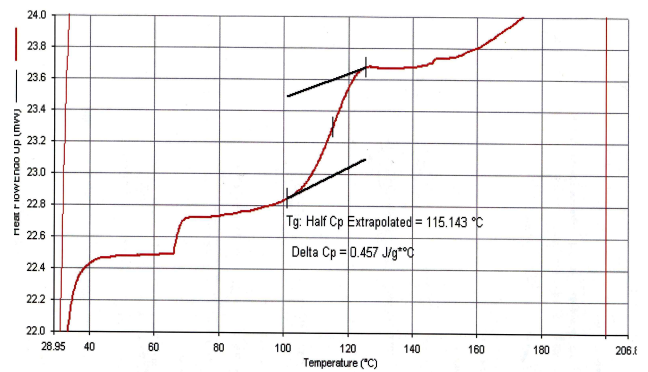


Figure 5. TGA thermogram of PAA23 prepared by solution polymerization with 1.33 mol/l acrylic acid with 0.67 mmol/l potassium persulfate at 80 °C under atmospheric condition at a heating rate of 10 °C/min.

고 있다. 여기에서 볼 수 있듯이 교반속도가 100 rpm에서 200, 400 rpm으로 증가함에 따라 수평균 및 중량평균분자량은 점진적으로 증가하였다. 또한, 분자량의 증가와 함께 100 및 200 rpm에서의 분산성 지수는 1.62 및 1.56으로 확인되었다. 이는 AA의 중합반응에서 종결반응은 대부분 결합 (combination)으로 진행되고 있음을 의미한다.¹⁸ 교반속도가 400 rpm에 이르러서는 분산성 지수가 1.06에 근접하고 있고 이로부터 개시, 성장 및 종결반응이 거의 동시에 일어남을 알 수 있다. 그러나, 교반속도를 800 rpm으로 선택하고 진행한 중합반응에서는 분자량이 크게 감소하였다. 폴리메타크릴산 (PMAA)의 경우에도 분자량은 교반속도와 함수관계를 보였으나, PMAA의 경우 분자량은 교반속도의 증가에 따라 꾸준히 증가하여 800 rpm에서는 수평균분자량 및 중량평균분자량이 동시에 791,800



(a)



(b)

Figure 6. DSC diagrams of PAAs prepared by solution polymerization with 1.33 mol/l acrylic acid with 0.67 mmol/l potassium persulfate at 80 °C at differing stirring rates: (a) 200 rpm (PAA23), (b) 400 rpm (PAA42).

g/mol의 분자량을 나타내었다.¹⁵ 본 연구팀은 PAA에서의 교반 속도에 따른 분자량의 변화를 확인하기 위하여 Brookfield 점도계를 이용하여 zero-shear rate에서의 점도를 측정하였다. 그 결과 100, 200, 400 및 800 rpm에서 PAA의 점도는 각각 48,000 cp (centipoise), 52,000 cp, 54,000 cp 및 48,000 cp로 측정되었다. 수차례에 걸쳐 진행한 실험에서도 동일한 결과가 구하여졌다. 한편으로 100, 200 및 400 rpm에서의 중합반응에서의 반응전환율은 60분이 경과한 후 거의 100 %에 도달하였으나, 800 rpm에서는 개시제 투입 후 4 시간이 경과한 후에도 40 %에 미치지 못하였다. 이는 수용성 단량체인 AA의 경우 교반속도가 증가하면서 수용액 내에서의 수소결합으로 인한 AA의 회전운동에 가하여진 한계를 극복하면서 적어도 400 rpm에 이르기까지의 PAA의 분자량은 급격히 증가하였으나, 교반속도가 800 rpm에 이르면서 급격한 교반으로 인하여 성장 및 종결반응이 원활하게 이루어지지 못하면서 발생한 현상으로 추정된다.

Figure 4는 PAA23의 FT-IR spectrum 결과를 보여주고 있다. 여기에서 볼 수 있듯이 1700 cm⁻¹ 부근에서 카르복시산의 카르보닐기가 관찰되었으며 2500-3100 cm⁻¹의 넓은 범위에서 카르복시산의 OH peak가 관찰되고 있다. 열무게분석법 (thermogravimetric

analysis)을 이용하여 산소 하에 상온에서 10°C/min으로 승온하며 PAA23을 측정된 결과는 Figure 5에서 보는 바와 같다. 여기에서 볼 수 있듯이 PAA23의 경우 온도의 증가와 함께 분해가 급속히 진행되어, 270°C에서는 20%, 360°C에서는 50%의 무게감소를 나타낸 후 530°C에 도달하면서 완전히 분해됨을 알 수 있다. DSC를 이용한 유리전이온도는 PAA23의 경우 113.8°C (Figure 6(a)) 그리고 PAA42 (Figure 6(b))의 경우 115.1°C로 관찰되었다. PAA의 경우에서도 분자량의 증가에 따라 유리전이온도가 증가함을 알 수 있다.

IV. 결론

수용성 단량체인 아크릴산과 수용성 개시제인 KPS를 이용하고 물을 반응매체로 하는 용액중합의 경우 개시제의 농도를 단량체 대비 0.1 wt% (0.34 mmol/l)로 선택한 경우 60 및 70°C에서의 반응전환율은 개시제 투입 후 4시간 경과 후 각각 76 및 84 %에 도달하였다. 개시제를 단량체 대비 0.2 wt% (0.67 mmol/l) 이상 사용한 경우 대부분의 반응에서 개시제 투입 후 3 시간 후에는 100 %의 반응전환율을 나타내었다. 반응 시간이 경과하며 점도는 증가하였으며 이는 반응의 진행과 함께 분자량이 증가하는 현상에 기인하는 것으로 판단된다. 동일한 반응온도에서 개시제의 농도 감소 및 단량체의 농도 증가에 따라 수평균 및 중량평균분자량은 증가하였다. 또한 분자량은 반응온도의 함수로 관찰되었다. 교반속도에 따른 분자량의 증가 및 감소 그리고 반응전환율의 변화는 단량체의 농도, 반응온도, 개시제 농도 등의 반응조건을 변화하며 보다 더 체계적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

References

1. S. Beuermann, M. Buback, P. Hesse and I. Lacik, "Free-Radical Propagation Rate Coefficient of Nonionized Methacrylic Acid in Aqueous Solution from Low Monomer Concentrations to Bulk Polymerization", *Macromolecules*, **39**, 184 (2006).
2. S. Beuermann, M. Buback, P. Hesse, R. A. Hutchinson, S. Kukuckova and I. Lacik, "Termination Kinetics of the Free-Radical Polymerization of Nonionized Methacrylic Acid in Aqueous Solution", *Macromolecules*, **41**, 3513 (2008).
3. N. F. G. Wittenberg, M. Buback, M. Stach and I. Lacik, "Chain Transfer to 2-Mercaptoethanol in Methacrylic Acid Polymerization in Aqueous Solution", *Macromol. Chem. Phys.*, **213**, 2653 (2012).
4. S. Muthukrishnan, E. H. Pan, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, D. Lewis and L. Barner, "Ambient Temperature RAFT Polymerization of Acrylic Acid Initiated with Ultraviolet Radiation in Aqueous Solution", *Macromolecules*, **40**, 2978 (2007).
5. J. D. Mota-Morales, M. C. Gutierrez, M. Luisa Ferrer, R. Jimenez, P. Santiago, I. C. Sanchez, M. Terrones, F. D. Monte and G. Luna-Barcenas, "Synthesis of macroporous poly(acrylic acid)-carbon nanotube composites by frontal polymerization in deep-eutectic solvents", *J. Mater. Chem. A*, **1**, 3970 (2013).
6. B. Grassel, G. Clisson, A. Khoukh and L. Billon, "Nitroxide-mediated radical polymerization of acrylamide in water solution", *Euro. Polymer J.*, **44**, 50 (2008).
7. I. Rintoul and C. Wandrey, "Magnetic field effects on the free radical solution polymerization of acrylamide", *Polymer*, **48**, 1903 (2007).
8. J. H. de Groot, A. Zurutuza, C. R. Moran, N. B. Graham, K. A. Hodd and S. Norrby, "Water-soluble microgels made by radical polymerization in solution", *Colloid Polym. Sci.*, **279**, 1219 (2001).
9. E. J. Jimenez-Regalado, G. Cadenas-Pliego, M. Perez-Alvarez and Y. Hernandez-Valdez, "Study of three different families of water-soluble copolymers: synthesis, characterization and viscoelastic behavior of semidilute solutions of polymers prepared by solution polymerization", *Polymer*, **45**, 1993 (2004).
10. P. Ulanski, E. Bothe, K. Hildenbrand and C. v. Sonntag, "Free-Radical-Induced Chain Breakage and Depolymerization of Poly(methacrylic acid): Equilibrium Polymerization in Aqueous Solution at Room Temperature", *Chem. Eur. J.*, **6-21**, 3922 (2000).
11. Encyclopedia of Polym. Sci. & Eng, 2nd ed., H. Mark, N. Bikales, C. Overberger and G. Menges, Vol. **8**, page 341 (1989).
12. R. J. Minari, G. Caceros, P. Mandelli, M. M. Yossen, M. Gonzalez-Sierra, J. R. Vega and L. M. Gugliotta, "Semibatch Aqueous-Solution Polymerization of Acrylic Acid: Simultaneous Control of Molar Masses and Reaction Temperature", *Macromol. React. Eng.*, **5**, 223 (2011).
13. I. Lacik, L. Ucnova, S. Kukuckova, M. Buback, P. Hesse and S. Beuermann, M. Buback, "Propagation Rate Coefficient of Free-Radical Polymerization of Partially and Fully Ionized Methacrylic Acid in Aqueous Solution", *Macromolecules*, **42**, 7753 (2009).
14. M. Buback, P. Hesse and I. Lacik, "Propagation Rate Coefficient and Fraction of Mid-Chain Radicals for Acrylic Acid in Aqueous Solution", *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 2049 (2007).
15. J. Moon, K. Chung and M. Park, "Preparation of Monodisperse Poly(Methacrylic acid) with a Water-Soluble Initiator by Solution Polymerization in the Aqueous Phase", *Elast. Compos.*, **48-4**, 294 (2013).
16. I. Lacik, S. Beuermann and M. Buback, "Aqueous Phase Size-Exclusion-Chromatography Used for PLP-SEC Studies into Free-Radical Propagation Rate of Acrylic Acid in

- Aqueous Solution", *Macromolecules*, **34**, 6224 (2001).
17. I. Lacik, S. Beuermann and M. Buback, "PLP-SEC Study into Free-Radical Propagation Rate of Nonionized Acrylic Acid in Aqueous Solution", *Macromolecules*, **36**, 9355 (2003).
18. Introduction to Polymers, 3rd edition, R. Y. Young and P. A. Povell, page 85 (2011).