

아세트화 Poly(alkyl methacrylate-co-2-diethylaminoethyl methacrylate)의 합성에 관한 연구

김 영 근* · 박 홍 수

*요업기술원 · 명지대학교 화학공학과

(1992년 9월 21일 접수)

A Study on the Synthesis of the Acetated Poly(alkyl methacrylate-co-2-diethylaminoethyl methacrylate)

Young-Keun Kim* and Hong-Soo Park

*Institute of Ceramic Technology, NITI, Seoul 152-023, Korea

Department of Chemical Engineering, Myong Ji University, Seoul 120-728, Korea

(Received September 21, 1992)

요 약 : 긴사슬기를 함유한 알킬메타크릴레이트 3종류와 2-디에틸아미노에틸메타크릴레이트로부터 아크릴 공중합체들을 합성하고, 물에 쉽게 유화시키기 위하여 아세트산으로 양이온화하여 아세트화 아크릴 공중합체들을 제조하였다. 합성된 공중합체들과 아세트화 공중합체들의 구조를 IR, NMR 등으로 확인하였고, GPC로서 각종 분자량을 산출하였으며, 열분적으로 공중합체들의 열적 거동을 살펴보았다. 아세트화 아크릴 공중합체는 물에 완전유화가 가능하였고 물에 대한 유화안정성이 증진되었다. 아크릴 공중합체들은 PMMA와 유사한 열분해 거동을 보였으며, 아세트화 아크릴 공중합체들은 공중합체내의 C₈, C₁₂, C₁₈ 알킬기 중 사슬길이가 짧을수록 열분해가 빨리 일어남을 알았다.

Abstract : Acrylic copolymers were synthesized from 2-diethylaminoethyl methacrylate and three kinds of alkyl methacrylates containing long chain group. To facilitate water emulsification, acrylic copolymers were cationized by acetic acid to produce acetated acrylic copolymers. The structure of the synthesized copolymers and acetated copolymers were confirmed by IR, NMR, and molecular weights were measured by GPC, and the thermal behaviors were observed by thermal analysis. Acetated acrylic copolymers were perfectly emulsified in water and showed increased emulsion stability. Acrylic copolymers showed similar thermal pyrolysis behavior with PMMA and the rate of thermal pyrolysis of acetated acrylic copolymers were inversely proportional to the chain length involved, that is, in the order of C₈>C₁₂>C₁₈.

서 론

아크릴계 수지의 대표적인 모노머인 메타크릴레이트의 공업적 제조¹가 미국의 Rohm & Haas사에서 최초로 이루어진 이후, 많은 발전을 거듭하여 최근 아크릴계 수지는 자체의 무색투명성, 염료·안료에 대한 착색품 제조용이, 강인성·성형성·기계가공성·내약품성이 우수하고 인체에 무독성 등 여러가지 장점 때문에 코팅용,^{2,3} 섬유용,^{4~6} 제지용,⁷ 의약품^{8,9} 및 렌즈용¹⁰ 등에 널리 사용되고 있다.

또한 아크릴계 공중합체들은 최근 블렌드를 하여 복합재료로 개발되고 있는데 내열성 향상 등의 문제점을 갖고 있으며, 더욱이 아크릴계 공중합체들은 물에 용해내지 유화되기 어려워 공업적 응용면이 한정되는 결점을 갖고 있다.

현재 각종 수지 중 아크릴계 수지는 섬유가공용 수지로서 많이 사용되며, 위에서 밝힌 여러가지 특성이외에도 내후성, 내유성 등이 우수하고 더욱이 고분자 구조중에 극성기를 임의로 도입할 수 있는 장점이 있다.¹¹

따라서 아크릴계 공중합체들을 양이온화시켜 물에 유화가능케 하여 각종 산업용에 이바지함은 물론 특히 섬유가공용 사상제들(finishing agents)인 유연제, 대전방지제, 발수제 및 난연제 등의 모체수지로서 활용하면 기존 섬유가공용 수지와와의 상용성도 좋게하고 염색직물의 황변성 방지¹² 등의 양호한 효과를 얻게 될 것이다.

저자들 중 Park¹³은 이미 아크릴계 내구유연발수제를 제조할 목적으로 아크릴계 모체수지로서 2-디에틸아미노에틸메타크릴레이트-스테아릴메타크릴레이트 공중합체를 제조하여 발표한 바 있다. 그러나 알킬메타크릴레이트 3종류를 각각 2-디에틸아미노에틸메타크릴레이트와 중합시켜 공중합체를 합성하고 양이온화시킨 후 물성을 비교검토한 예는 아직까지 보고된 바 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 섬유, 피혁, 윤활유 및 접착제 분야¹⁴에서 많이 쓰이는 알킬메타크릴레이트 3종류 각각을, 친유성의 비닐모노머로서 양이온화시

켜 수용성화¹⁵가 가능한 2-디에틸아미노에틸메타크릴레이트와 여러비율로 용액중합시켜 아크릴 공중합체를 얻고, 물에 유화분산시키기 위하여 아세트산으로 양이온화시켰다.

양이온화 반응전 후의 구조를 IR, NMR 등으로서 확인하였고, GPC로서 각종 분자량을 산출하였으며 열분석 측정으로 공중합체들의 열적거동을 살펴보았다. 또한 양이온화시킨 후의 물에 대한 유화안정성도 함께 검토하였다.

실 험

시 약

Octadecyl methacrylate(OMA), n-dodecyl methacrylate(DMA), 2-ethylhexyl methacrylate(EMA) 및 2-diethylaminoethyl methacrylate(DAMA)는 일본 Tokyo Kasei Kogyo사제 1급시약을 묽은 아황산나트륨 수용액, 5% 수산화나트륨 수용액, 20% 염화나트륨 수용액의 순서로 세정하고서 무수황산나트륨 상에서 24시간 건조 후 40°C, 5 mmHg 하에서 증류하였다. α, α' -Azobis-isobutyronitrile(AIBN)은 일본 Junsei Chemical사제 특급시약을 그대로 사용하였다.

공중합체의 합성

이것의 대표적인 합성법은 다음과 같다(Table 1, 2 참조).

200 ml 4구 플라스크에 OMA 30.1 g(0.089 mol)과 DAMA 15.0 g(0.081 mol)을 넣고 개시제 AIBN 0.5 g을 톨루엔 25 ml에 용해시킨 것을 가한 후 질소분위기 하에서 70°C에서 4시간 용액중합시켜서 투명한 연노랑색의 점조액상 공중합체 poly(OMA-co-DAMA)[POD]를 얻었다.

합성된 POD를 2배량의 톨루엔에 용해시킨 후 다량의 메탄올로서 침전시켜 35°C, 4 mmHg에서 48시간 건조시켰다.

또한 DMA 27.9 g(0.11 mol)과 DAMA 18.5 g(0.10 mol)을 넣고 이외의 모든 조작은 POD와 같이하여 투명한 연노랑색의 점조액상 공중합체 poly(DMA-co-DAMA)[PDD]를 얻었다.

한편 poly(EMA-co-DAMA)[PED]의 합성은 EMA 25.0 g(0.12 mol)과 DAMA 20.4 g(0.11 mol)을 취하고 이외의 모든 조작은 POD와 같이하여 얻었다. PDD와 PED의 정제방법도 POD와 같은 방법으로 하였다.

공중합체의 양이온화

이것의 대표적인 합성법은 다음과 같다(Table 3).

200 ml 4구 플라스크에 앞에서 합성된 공중합체 POD-4(Table 1) 26.2 g을 넣고 아세트산 3.6 g을 70°C에서 30분간 적하시킨 후 같은 온도에서 1시간 숙성시켜 투명한 담황색의 점조액상 POD의 양이온화물(PODC)을 얻었다.

한편 PDD의 양이온화물(PDDC)은 PDD-3(Table 2) 22.0 g과 아세트산 3.6 g으로서, 또한 PED의 양이온화물(PEDC)은 PED-2(Table 2) 19.2 g과 아세트산 3.6 g으로서 각각 양이온화시켜 얻었는데, 모든 반응조건은 PODC와 같게 하였다.

PODC, PDDC 및 PEDC 각각의 정제는 공중합체 합성시와 같은 방법으로 하였다.

합성물의 확인

IR 분광분석은 일본 Japan Spectroscopic사의 Infrared Spectrophotometer(JASCO-810형)를 사용하여, 시료를 THF에 녹여 필름상으로 만들어 분석하였다. NMR 분광분석은 용매로서 CDCl₃/TMS를 사용하여 Varian EM-360(60 MHz) NMR Spectrometer로 분석하였다.

분자량은 미국 Waters사제 Gel Permeation Chromatography(GPC-150형)를 사용하여 측정하였고, 용매는 THF를 사용하였으며 TSK gel column G10 00H6, G2500, G4000, G5000 Å의 다공성을 갖는 4개를 연결하여 35°C에서 용매 THF 1 ml/min의 속도로 측정하였다.

한편 열중량분석과 시차열분석은 미국 Perkin Elemer사제(system 4형)의 Thermal Analysis Microprocessor Controller를 사용하여 TGA 범위는 15~41 mg으로, DTA범위는 50±μV로서, α-Al₂O₃를 표준물질로 하여 공기중에서 승온속도를 20°C/min으로 하여 측정하였다.

결과 및 고찰

공중합체의 합성조건 변화

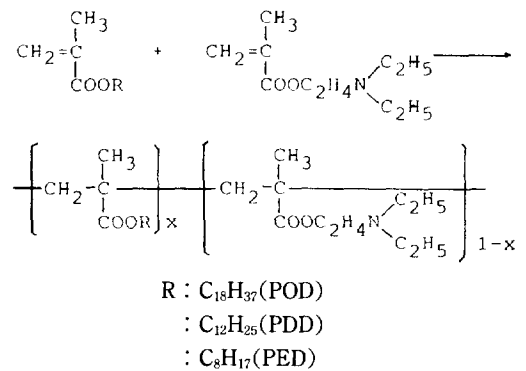
아크릴계 공중합체를 합성해서 양이온화시켜 물에 유화분산이 안되면 섬유사상제 모체수지로서의 응용 가치가 없기 때문에 결국 모노머 선정을 잘 해야 한다. 모노머 OMA, DMA, EMA 및 DAMA는 친유성기와 친수성기를 함께 지니고 있는 연화점이 극히 낮은 단량체들이다.¹⁶

OMA 단중합체는 T_g¹⁷가 -100.15°C, DMA 단중합체는 T_g¹⁸가 -65°C 및 EMA 단중합체는 T_g¹⁹가 -10.15°C로서 자체내 탄소수가 많기 때문에 취화점이 낮고 극도의 가소성을 나타내어 주로 윤활유에 첨가되어 점도지수 향상제 및 유동점 강화제로 많이 쓰인다.¹⁵

한편 DAMA 단중합체는 T_g²⁰가 15.85~23.85°C인 친유성의 비닐모노머로서 양이온화시켜 수용성화가 가능하여 고분자 응집제로서 많이 이용된다.¹⁵

POD, PDD 및 PED의 용액중합법이 잘 알려져 있지 않기 때문에 스티렌-메틸메타크릴레이트 공중합 합성법²¹과, 또한 Ray²²와 Brook²³의 용액중합법 이론과 Bamford 등²⁴이 밝힌 라디칼중합에 있어서 아크릴 모노머들의 반응성세기 이론 등을 기초로 하여 합성하였다.

POD, PDD 및 PED의 합성은 Scheme 1의 일반식으로 표시된다.



Scheme 1. Syntheses of POD, PDD and PED.

Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties of POD

Products	$\frac{[OMA]^*}{[DAMA]}$	Initiator g	Toluene ml	Temp. (°C)	Time (hrs)	Conversion (%)	Stability in water
POD-1	1.0	BPO 0.5	25	70	4	68	completely emulsified
POD-2	1.0	AIBN 0.5	25	70	4	76	completely emulsified
POD-3	0.9	AIBN 0.5	25	70	4	82	partially emulsified
POD-4	1.1	AIBN 0.5	25	70	4	81	completely emulsified
POD-5	1.2	AIBN 0.5	25	70	4	77	partially emulsified
POD-6	1.3	AIBN 0.5	25	70	4	72	partially emulsified
POD-7	0.8	AIBN 0.5	25	70	4	75	completely separated
POD-8	1.1	AIBN 0.5	25	65	5	67	completely emulsified
POD-9	1.1	AIBN 0.5	25	60	10	51	completely emulsified
POD-10	1.1	AIBN 0.5	25	70	3	78	completely emulsified
POD-11	1.1	AIBN 0.5	25	80	4	81	partially separated
POD-12	1.1	AIBN 0.5	25	100	5	80	completely separated
POD-13	1.1	AIBN 0.5	-	70	4	53	completely separated

*Rate of molar concentration

Scheme 1에서와 같이 반응이 개시되면 아크릴 모노머끼리 긴사슬의 공중합체를 형성함을 알 수 있다. POD합성에 있어서의 반응조건, 전화율 등의 결과를 Table 1에 표시하였다.

Table 1에서 POD-1과 -2는 [OMA]/[DAMA] 몰농도비를 1.0으로 하고 개시제 종류의 변화에 따른 결과인데, 개시제는 BPO보다 AIBN쪽이 좋았고 POD-1과 -2의 전화율은 비교적 저하되었으나 물에는 완전유화되었다. POD-3은 몰농도비가 0.9로서 DAMA 쪽을 조금 과잉으로 취했는데 전화율은 높았으나 물에 부분유화되었다. POD-4는 몰농도비가 1.1로서 OMA쪽을 조금 더 취했는데 전화율도 비교적 증가되었고 물에 완전유화되었다. POD-5, -6, -7은 몰농도비를 각각 1.2, 1.3, 0.8 취한 것인데, POD-5와 -6은 물에 부분유화되었고 POD-7은 물에서 완전분리되어 수용액안정성이 불량하였다.

여기서 반응물의 몰농도비를 서로 비교해 보면 DAMA가 OMA보다 반응성이 큼을 뜻하는데, 이것은 OMA에는 비극성인 C₁₈의 긴 친유성기를 함유하고 있는데 반하여 DAMA에는 극성기인 질소원자를 갖고 있으며 친유성기가 적기 때문이라고 생각된다. POD-8에서 -12까지는 반응온도와 시간을 각각 달

리할때의 반응조건과 유화안정성 등을 표시하였는데, POD-8과 -9는 저온에서 장시간 반응시켜도 유화안정성은 양호하나 분자량이 적고 낮은 전화율을 나타내었고, POD-10은 70°C에서 3시간 반응시킨 것인데 POD-4와 비교하여 합성과정에서 반응물 상태가 다소 불안정하였다.

POD-11과 -12는 고온에서 반응시킨 것인데 수용액안정성이 불량하여 POD-11은 부분분리되었고 POD-12는 완전분리되었다. 결국 반응온도와 시간이 증가할수록 전화율은 증가되나 유화안정성이 불량하여 생성물 분리현상을 보였다. POD-13은 무용제하에서 반응시킨 것인데 물에 완전분리되었다.

또한 Table 2에 PDD와 PED의 합성결과를 표시했는데, 대체적으로 Table 1의 POD합성과 비슷하였으나 특징적인 차이점을 열거하면, PDD는 POD보다 다소 전화율이 증가되었고 PED중 PED-3은 EMA와 DAMA의 몰농도비가 1.1에서도 물에 완전분리되었다.

한편 Fig. 1에 POD-4, PDD-3 및 PED-2의 IR 스펙트럼을 각각 표시했는데 긴사슬의 지방산 알킬기의 ν_{C-H} 흡수²⁵가 2920 cm⁻¹와 2850 cm⁻¹에, δ_{-CH₂-} 흡수대²⁵가 1460 cm⁻¹, δ_{CH₃} 흡수대²⁶가 1380 cm⁻¹ 부

Table 2. Polymerization Conditions and Physical Properties of PDD and PED

Products	(DMA)*	(EMA)*	AIBN	Toluene	Temp.	Time	Conversion	Stability
	(DAMA)	(DAMA)						
PDD-1	1.0	—	0.5	25	70	4	79	completely emulsified
PDD-2	0.9	—	0.5	25	70	4	84	partially emulsified
PDD-3	1.1	—	0.5	25	70	4	84	completely emulsified
PDD-4	1.2	—	0.5	25	70	4	73	partially emulsified
PED-1	—	1.0	0.5	25	70	4	75	completely emulsified
PED-2	—	1.1	0.5	25	70	4	79	completely emulsified
PED-3	—	1.1	0.5	—	70	4	50	completely separated

* Rate of molar concentration

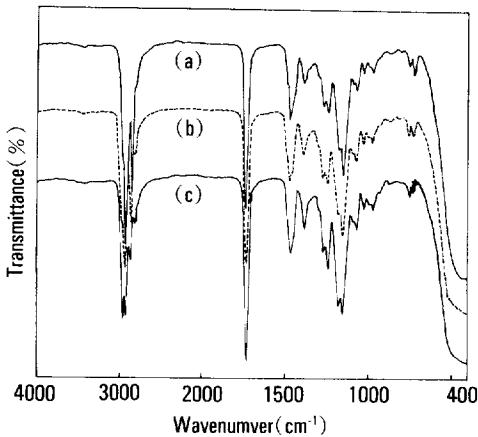


Fig. 1. IR spectra of (a) POD-4, (b) PDD-3, and (c) PED-2.

근에 각각 존재하고, 아크릴레이트의 ν_{C-O} 흡수²⁷가 1270 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 흡수²⁷가 1730 cm^{-1} 에 나타남을 미루어 아크릴의 에스테르기가 존재함을 확인할 수가 있었다.

또한 지방족아민의 약한 C-N 흡수대²⁸가 1240 cm^{-1} 에, $N(\text{CH}_3)_3$ 기의 흡수대²⁹가 970 cm^{-1} 에 나타남으로서 공중합체 내에 질소기가 들어있음을 확인할 수가 있었다.

POD-4, PDD-3 및 PED-2의 각각의 피이크는 거의 동일하였으나, 같은 조건하 720 cm^{-1} 에서 $\text{POD-4} < \text{PDD-3} < \text{PED-2}$ 의 순서로 피이크가 점점 감소됨을 알았다. 이는 $\text{C}_{18} < \text{C}_{12} < \text{C}_8$ 의 알킬기의 순서를 의미하는데, $-(\text{CH}_2)_n-$ 에서 $n=4$ 혹은 그 이상의 긴사슬

의 형은 720 cm^{-1} 에서 강한 흡수대를 형성한다고 밝힌 Tuot 등³⁰과 Thompson 등³¹의 이론과 부합됨을 알았다.

Fig. 2는 POD-4, PDD-3, PED-2의 NMR 스펙트럼을 각각 나타낸 것이다.

Fig. 2에서와 같이 화학적 이동과 적분비로 부터 $\delta\ 0.7\sim 1.4\text{ ppm}$ 에서 지방족계의 메틸기 및 에틸기에 기인된 다중선 피이크, $\delta\ 2.5\text{ ppm}$ 에서 $-\text{N}-\text{CH}_2$ 의 피이크 및 $\delta\ 3.72\text{ ppm}$ 에서 $\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 의 에스테르기에 기인된 흡수피이크가 나타나 있는 것으로 보아 공중합체를 확인할 수 있었다. 또한 $\delta\ 3.7\sim 3.9\text{ ppm}$ 에서 $\text{POD-4} > \text{PDD-3} > \text{PED-2}$ 의 순서로 알킬기가 증가될수록 아크릴레이트의 에스테르기의 흡수 피이크가 다소 왼쪽으로 이동됨을 알 수 있었다.³²

Fig. 3은 GPC 측정결과인데, POD-4의 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 값은 1.96, PDD-3의 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 값은 2.95 및 PED-2의 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 값은 2.90이었다.

일반적으로 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 값^{33~35}이 큰 폴리머일수록 분자량분포가 넓고, 라디칼 부가중합이나 중축합에 의해서 얻어지는 폴리머의 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 값이 1.5~2.5인 점으로 보아, PDD-3과 PED-2의 분포는 상당히 넓게 나타난 것이다.

이러한 현상은 생성된 폴리머가 비록 공중합체이지만 폴리머인 POD, PDD, PED의 결사슬에 지방산 알킬기인 긴사슬의 친유성기를 갖고 있기 때문인 것으로 생각된다.

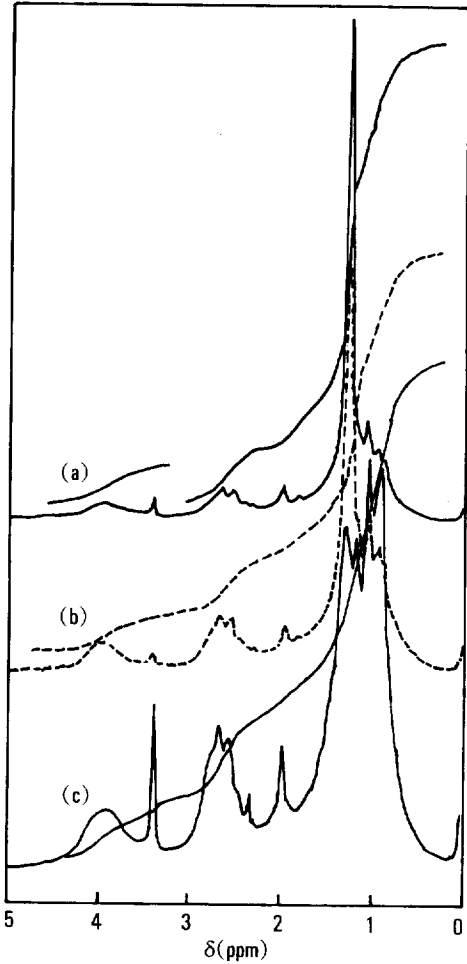


Fig. 2. NMR spectra of (a) POD-4, (b) PDD-3, and (c) PED-2.

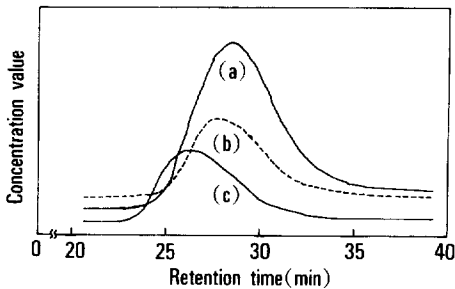


Fig. 3. Molecular weight distribution curves for (a) PDD-3, (b) PED-2, and (c) POD-4 determined by GPC : (a) \bar{M}_n 14700, \bar{M}_w 43300, \bar{M}_n 43300, \bar{M}_z 87300 ; (b) \bar{M}_n 16600, \bar{M}_w 48100, \bar{M}_n 48000, \bar{M}_z 87000 ; (c) \bar{M}_n 29400, \bar{M}_w 57500, \bar{M}_n 57500, \bar{M}_z 89900.

양이온성 공중합체의 합성조건 변화

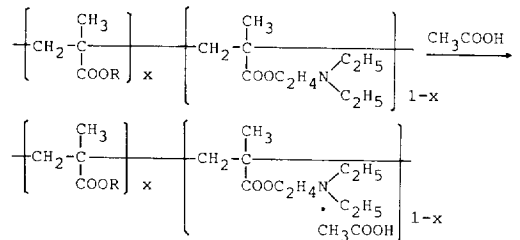
PODC, PDDC 및 PEDC의 합성은 Scheme 2의 일반식으로 표시되며, POD, PDD, PED를 각각 양이온화시킨 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 PODC-1과 -2, PDDC-1과 -2 및 PEDC-1은 물에 완전히 유화분산되었으나 PODC-3은 부분유화, PEDC-2는 부분분리 현상을 나타내어 섬유사상제 등의 원체로 사용될 수 없었다.

공중합체 POD, PDD, PED와 그의 각각의 양이온화물 PODC, PDDC, PEDC의 수용액상에서의 유화안정성을 비교해 보면, Table 1에서의 POD-3의 부분유화와 POD-7의 완전분리가 Table 3에서는 각각 완전유화와 부분유화로 바뀌었고, Table 2에서의 PDD-2의 부분유화와 PED-3의 완전분리가 Table 3에서는 완전유화와 부분분리로 바뀌었다.

이 현상은 공중합체를 양이온화 시킴으로서 물에 대한 용해도가 증가됨을 나타낸 것으로 역으로 볼때 양이온화가 잘 이루어 졌음을 알 수 있었다.

PODC-2, PDDC-2 및 PEDC-1의 IR 스펙트럼을 Fig. 4에 각각 표시했는데, Fig. 1과 비교하여 950 cm^{-1} 에 암모늄 아세타이트의 특성흡수대, 29 540 cm^{-1} 부근에 제4급 아민염의 COO^- rocking 진동 흡수대²⁶ 등이 각각 나타나 POD, PDD 및 PED가 양이온화 되었음을 알았다.

Fig. 5는 양이온화된 PODC-2, PDDC-2, PEDC-1의 NMR 스펙트럼인데, Fig. 2와 비교해 보면 Fig.



- R : $C_{18}H_{37}$ (PODC)
- $C_{12}H_{25}$ (PDDC)
- C_8H_{17} (PEDC)

Scheme 2. Syntheses of PODC, PDDC and PEDC.

Table 3. Reaction Condition of Cationation of Copolymer

Products	Materials		Reactions		Yield (%)	Stability in water	
	Copolymer g	AcOH g	Temp. (°C)	Time (hrs)			
PODC-1	POD-3	26.2	3.6	70	60	93.8	completely emulsified
PODC-2	POD-4	26.2	3.6	70	60	90.5	completely emulsified
PODC-3	POD-7	26.2	3.6	70	60	88.6	partially emulsified
PDDC-1	PDD-2	22.0	3.6	70	60	83.0	completely emulsified
PDDC-2	PDD-3	22.0	3.6	70	60	89.6	completely emulsified
PEDC-1	PED-2	19.2	3.6	70	60	86.0	completely emulsified
PEDC-2	PED-3	19.2	3.6	70	60	72.1	partially separated

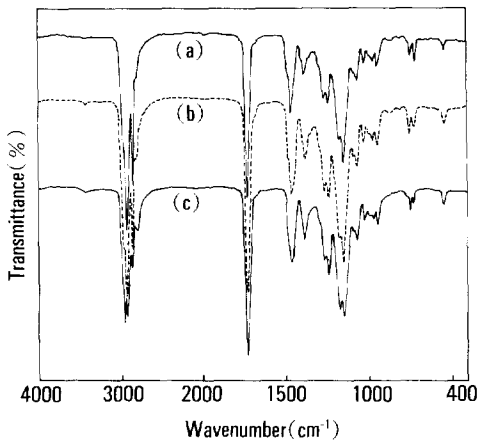


Fig. 4. IR spectra of (a) PODC-2, (b) PDDC-2, and (c) PEDC-1.

2에서 없는 피이크 즉 δ 2.0 ppm과 δ 3.4 ppm에서 아세테이트에 기인된 피이크³²가 새로이 나타난 점으로 미루어 공중합체의 양이온화가 이루어졌음을 확인할 수가 있었다.

공중합체들의 열적거동

Fig. 6과 7은 각종 공중합체와 양이온화시킨 공중합체의 DTA 곡선을 나타낸 것인데, Fig. 6에서 POD-4는 300~440°C 범위에 걸쳐 흡열피이크를 나타내고 있으며, PDD-3은 305°C와 390°C에서, PED-2는 385°C 부근에서 각각 흡열피이크를 나타내었다.

또한 Fig. 7의 PODC-2는 300°C부근, PDDC-2는 400°C 및 PEDC-1은 380°C에서 각각 흡열피이크를 나타내었는데, 공중합체의 양이온화 전 후의 과정을

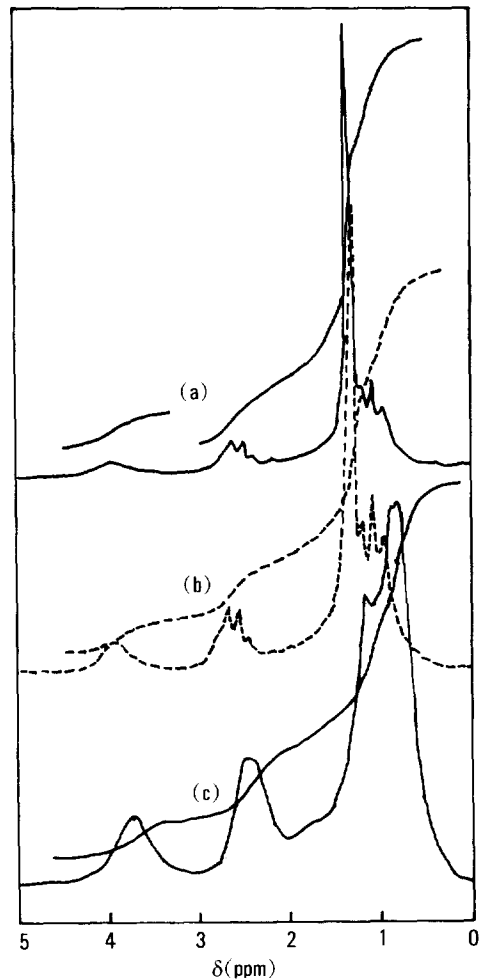


Fig. 5. NMR spectra of (a) PODC-2, (b) PDDC-2, and (c) PEDC-1.

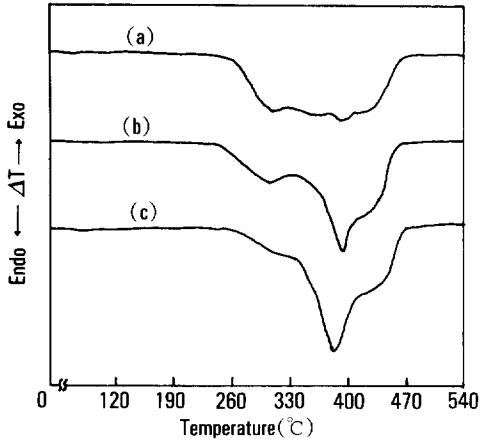


Fig. 6. DTA thermograms of (a) POD-4, (b) PDD-3, and (c) PED-2(scan rate : 20°C/min).

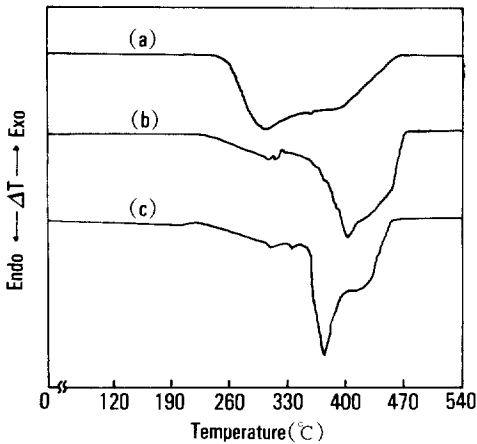


Fig. 7. DTA thermograms of (a) PODC-2, (b) PDDC-2, and (c) PEDC-1(scan rate : 20°C/min).

비교해 볼 때 큰 차이점을 발견할 수가 없었다.

Fig. 8과 9는 TGA 곡선인데 Fig. 8에서 POD-4, PDD-3 및 PED-2는 260°C에서 분해되기 시작하여 460°C 부근에서 약 95%의 중량감소를 각각 나타내고 있는 점을 미루어 합성된 공중합체가 1단계 중량감소를 일으킴을 알 수 있었다.

Grassie 등³⁶의 보고에 의하면, 폴리메틸메타크릴레이트를 가열하면 220°C 부근에서 분해되기 시작하여 250°C까지의 온도에서는 대략 50% 정도의 분해를 밖에 분해반응은 진행되지 않고 그 이상 분해를 진

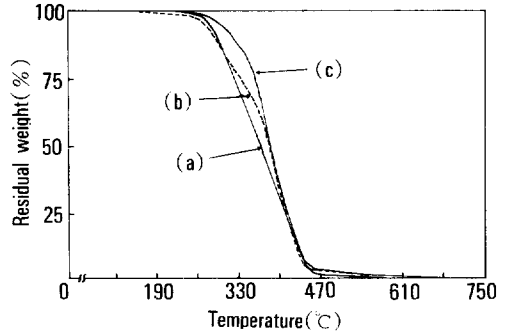


Fig. 8. TGA thermograms of (a) POD-4, (b) PDD-3, and (c) PED-2 with the heating rate of 20°C/min in air.

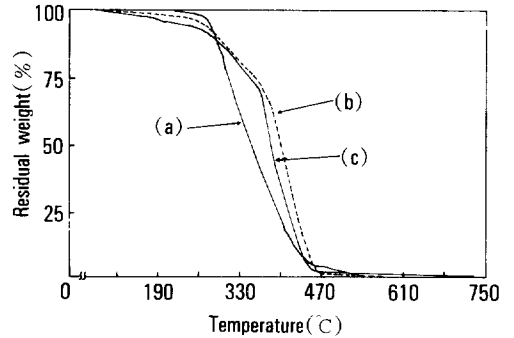


Fig. 9. TGA thermograms of (a) PODC-2, (b) PDDC-2, and (c) PEDC-1 with the heating rate of 20°C/min in air.

행하기 위해서는 300°C 이상의 온도로 가온해야 된다고 주장하였다. 또한 Hart³⁷는 300°C 이상의 폴리메틸메타크릴레이트의 해중합을 연구하고 그 해중합의 개시는 폴리머 사슬의 위치에서 일어난다고 결론지었다.

이런 점으로 보아 POD-4, PDD-3 및 PED-2도 폴리메틸메타크릴레이트의 열분해와 유사한 열분해 거동을 함을 알 수 있었다.

한편 Fig. 9의 PODC-2는 260~450°C에 이르기까지 1차 급격한 중량감소를 보였고, 450~600°C에서 완만한 2차 중량감소를 나타냈으며, PDDC-2는 180~470°C에서, PEDC-1은 140~470°C에서 각각 98%의 중량감소를 나타내었다. 또한 앞의 Fig. 8의 공중합체는 알킬기 변화에 따른 열분해온도가 거의

일정하였으나, Fig. 9의 양이온화시킨 공중합체는 알킬기가 적어질수록 즉, PEDC-1>PDDC-2>PODC-2의 순으로 아세트산염으로 보여지는 열분해가 먼저 일어나 중량감소가 다소 저온쪽으로 이동되었다.

따라서 양이온화 공중합체 내의 알킬기가 많아질수록 열적성질이 다소 우세한듯 보여지나 알킬기에 따른 열분해 거동은 한층 더 복잡하리라고 추정된다.

결 론

Octadecyl methacrylate(OMA), n-dodecyl methacrylate(DMA) 및 2-ethylhexyl methacrylate(EMA) 각각의 모노머와 2-diethylaminoethyl methacrylate(DAMA) 모노머를 공중합시켜 아크릴 공중합체 poly(OMA-co-DAMA)(POD), poly(DMA-co-DAMA)(PDD), poly(EMA-co-DAMA)(PED)를 얻고 이들을 각각 아세트산으로 양이온화시켜 물에 유화분산이 가능한 PODC, PDDC 및 PEDC를 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. POD, PDD, PED 등의 아크릴 공중합체는 [OMA]/[DAMA], [DMA]/[DAMA] 및 [EMA]/[DAMA]의 반응몰비가 1.1, 상압 70°C에서 4시간 등의 반응조건에서 합성하여 \bar{M}_n 14700~29400, \bar{M}_w 와 \bar{M}_n 43300~57500, \bar{M}_z 87000~89000 및 다분산도 1.96~2.95의 값을 얻을 수 있었다.

2. 아세트화 공중합체인 PODC, PDDC, PEDC 각각의 자체 양이온화는 비교적 잘 진행되어 물에 완전유화가 가능하였고, 양이온화 시킨 후 물에 대한 유화안정성이 증진되었다.

3. POD, PDD, PED는 PMMA와 유사한 열분해 거동을 보였으며, 양이온화 후의 열분해는 PEDC>PDDC>PODC 즉, 알킬기가 적은 순서로 중량감소가 먼저 일어났다.

참 고 문 헌

1. M. Salkind, E. H. Riddle, and R. W. Keefer, *Ind.*

Eng. Chem., **51**, 1232, 132B (1959).
 2. R. R. Kuhn, N. Roman, and J. D. Whiteman, *Mod. Paint Coatings*, **71**, 50 (1981).
 3. R. N. Washburne, *Am. Paint Coatings J.*, **67**, 40 (1983).
 4. W. A. Kirn, *Soap Cosmet. and Chem. Spec.*, **56**, 38 (1980).
 5. G. C. Kantner, *Text. World*, **132**, 89 (1982).
 6. G. C. Kantner, *Am. Text.*, **12**, 30 (1983).
 7. J. E. Young and J. J. Latimer, *South. Pulp Paper J.*, **45**, 5 (1982).
 8. R. P. Kusy and D. T. Turner, *J. Dent. Res.*, **53**, 948 (1974).
 9. W. Timmer, *Chem. Technol.*, **9**, 175 (1979).
 10. I. Kaetsu, K. Yoshida, and H. Okubo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1515 (1979).
 11. H. S. Park, *Polymer (Korea)*, **9**(4), 277 (1985).
 12. H. Ender and G. Pusch, *Am. Dyest. Repr.*, **49**, 25 (1960).
 13. H. S. Park, *J. Korean Fiber Soc.*, **26**(1), 19 (1989).
 14. J. Lal and G. S. Trick, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 4559 (1964).
 15. K. Takahara, "Synthetic Design and New Use Development of Acrylic Resin", 1st ed., pp. 40~44, Kou Bun Dou Co., Nagoya, 1985.
 16. K. J. Saunders, "Organic Polymer Chemistry", 2nd ed., p. 125, John Wiley and Sons Inc., New York, 1977.
 17. M. J. Bowden and J. H. O'Donnell, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **7**, 1665 (1969).
 18. G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2793 (1971).
 19. C. E. Rehberg and C. H. Fisher, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1429 (1948).
 20. A. V. Tobolsky and M. C. Shen, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1886 (1963).
 21. J. A. Moore, "Macromolecular Synthesis", 1st ed., p. 517, John Wiley and Sons Inc., New York, 1978

22. W. H. Ray, ACS Symp. Ser. 226, pp. 101~133 (1983).
23. B. W. Brooks, *Rev. Chem. Eng.*, 1(4), 403 (1983).
24. C. H. Bamford, R. W. Dyson, and G. C. Eastmond, *J. Polym. Sci., Part C* 16, 2425 (1967).
25. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., p. 13, Methuen and Co., Ltd., London, 1966.
26. J. B. Lambert, "Organic Structural Analysis", 1st ed., pp. 234~246, Macmillan Publishing Co. Inc., New York, 1976.
27. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., p. 179, Methuen and Co. Ltd., London, 1966.
28. *Ibid.*, p. 249, Methuen and Co. Ltds., London, 1966.
29. D. Hummel, "Identification and Analysis of Surface-Active Agents by Infrared and Chemical Methods", 1st ed., p. 133, John Wiley and Sons Inc., Sydney, 1962.
30. Tuot and Lecomte, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 216, 339 (1943).
31. Thompson and Torkington, *Proc. Roy. Soc.*, A184, 3 (1945).
32. S. I. Sasaki, "Handbook of Proton-NMR Spectra and Data", 1st ed., Vol. 1~10, Academic Press. Inc., Tokyo, 1987.
33. H. W. McCormick, *J. Polymer Sci.*, 41, 329 (1959).
34. H. A. Ende and J. J. Hermans, *J. Colloid Sci.*, 17, 601 (1962).
35. H. Sobue, S. Nakamura, K. Murakami, and A. Kajiura, *Kobunshi Kagaku*, 19, 365 (1962).
36. N. Grassie and H. W. Melville, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A199, 1 (1949).
37. V. Hart, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 56, 67 (1956).