

유화제 부재하에서 스티렌과 아크릴로니트릴의 유화공중합(I)

문규열*, 이 수*, 민태익**, 서길덕***

* 홍능 기계 공업회사

** 아주공과대학 화학공학과

*** 부산대학교 공과대학 화학기계공학과

(1980년 8월 18일 접수)

Study on the Soap-free Emulsion Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile (I).

Kew-Yul Moon*, Soo Lee*, Tae-Ik Min** and Gil-Duk Suh***

* *Hongneung Machine Industial Co.*

** *Department of Chemical Engineering, Ajou Institute of Technology*

*** *Department of Chemical Engineering, Busan National University*

(Received August 18, 1980)

요약 : 유화제부재하에서 potassium persulfate-sodium bisulfite 계의 redox 개시제를 사용한 styrene 과 acrylonitrile 의 유화공중합을 실시하여 개시제의 농도, 단량체의 혼합비, 중합은도 및 물의 함량이 중합수율과 공중합체의 평균조성에 미치는 영향을 검토하였다. 중합수율은 개시제의 농도, 단량체 혼합계내에서 acrylonitrile 의 함량 및 물에 대한 단량체의 중량비가 증가할수록 증가하였으며, 생성된 공중합체중의 acrylonitrile 조성은 물에 대한 단량체의 중량비에 따라 증가하였다.

ABSTRACT: Soap-free emulsion copolymerization of styrene and acrylonitrile was carried out by use of potassium persulfate-sodium bisulfite redox initiator. Effects of initiator concentration, monomer to water ratio, monomer feed ratio and polymerization temperature on the rate of polymerization were investigated.

It was found that the conversion increased with initiator concentration, the ratio of monomer to water, the concentration of acrylonitrile in the feed and polymerization temperature. The overall activation energy for the copolymerization was determined to be 11.8 kcal/mole from the Arrhenius plot. The content of acrylonitrile in the copolymers increased with the ratio of monomer to water and the concentration of acrylonitrile in the monomer mixture.

1. 서론

폴리머 에멀전의 대부분은 유화중합법으로 제

조되며 생성입자의 안정성 때문에 유화제가 사용된다. 그러나 에멀전을 피막화했을 때에는 유화제가 피막중에 잔존하여 내수성 등을 저하시키

며, 또한 에멀전 폐수중의 유화제가 최근 공해원으로 거론됨에 따라 유화제를 함유하지 않는 폴리머에멀전의 합성연구가 필요하게 되었다.

유화제를 함유하지 않는 soap-free 유화중합으로 생성되는 에멀전의 안정화기구는 그동안 많은 연구자들에 의해 설명되었으나, potassium persulfate와 같은 과황산염등을 개시제로 사용할 때에는 생성되는 폴리머에멀전의 입자 표면에 과황산염으로 부터 생긴 개시제의 말단기, 예를 들면 SO_4^- 기와 같은 마이너스의 하전을 가지는 것이 존재하여 표면전하의 정전기적 반발로써 에멀전이 안정화 된다는 설¹⁻⁶과 이 외에도 중합반응에서 부생하는 oligosoap 내지 polysoap 등이 에멀전 입자에 흡착되어 입체적 및 전기적 보호효과를 나타내어 폴리머에멀전이 안정화 된다는 설⁷⁻¹⁰로 크게 나누어 진다.

본 연구에서는 potassium persulfate-sodium bisulfite 계 redox 개시제를 사용하여 소수성인 styrene과 친수성인 acrylonitrile의 soap-free 유화공중합을 처음으로 시도하여 중합수율과 중합속도에 미치는 개시제의 농도, 단량체와 물과의 혼합비, 중합온도 및 단량체조성의 영향, 그리고 생성된 공중합체중의 단량체조성에 미치는 인자들의 영향에 대하여 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시약

Styrene과 acrylonitrile은 일반적인 방법¹⁴에 의해 증류 정제하였다. Potassium persulfate (KPS)와 sodium bisulfite (SBS), 그리고 tetrahydrofuran과 methanol은 시판 시약특급을 그대로 사용하였다.

2-2. 중합 방법

질소가스도입관, 환류냉각기, 온도계 및 교반기를 장치한 1000ml의 4구플라스크내에 증류수 675ml와 소정량의 단량체를 일정한 교반속도(900 rpm)로 분산시키고, 질소 기류하에서 중합온도를 일정하게 하고 중합을 실시하였다. 중합개시제는 KPS와 SBS를 같은 몰농도로 한

redox 개시제를 사용하였다. 중합시간 20분이내에서 안정한 에멀전이 생성되기 시작하였으며, 일정한 시간간격으로 50ml 피펫으로 플라스크내의 내용물을 채취하여 250ml의 증류플라스크에 넣고, 0.1g의 중합금지제(MEHQ)를 가하여 중합을 정지시킨 후, rotary evaporator로 미반응의 단량체와 물을 감압증발(30°C, 20mmHg)하여 제거시키고 중합체를 60°C로 유지되는 항온 건조기에서 약 2시간 건조시켰다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 개시제 농도와 중합수율과의 관계

Styrene과 acrylonitrile을 50°C에서 개시제 KPS와 SBS의 농도를 각각 1.46, 2.19, 3.65, 5.11, 7.29 및 10.94×10^{-3} mole/l의 범위에서 유화제부재하에서 유화공중합시킨 결과를 styrene과 acrylonitrile의 물비가 90/10, 75/25, 60/40인 것에 대하여 각각 Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3에 플롯트하였다.

이 Fig.에 나타난 바와 같이 개시제의 농도가 증가함에 따라 중합수율이 증가하며, 단량체중의 acrylonitrile의 함량이 증가함에 따라서도 역시 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 개시제 KPS와 SBS의 농도가 각각 7.29×10^{-3} mole/l 이상에서는 중합시간 2~4시간에서 중합수율

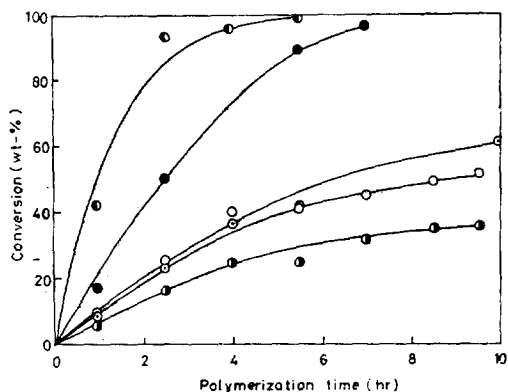


Figure 1. Relation between conversion and polymerization time at various initiator concentrations. (KPS-SBS: (●) 1.46; (○) 2.19; (◐) 3.65; (●) 7.29; (●) 10.94×10^{-3} mole/l, (ST)/[AN] = 90/10, monomer/water = 1/15, 50°C)

이 90% 이상에 도달하여 중합이 거의 완결됨을 알았다.

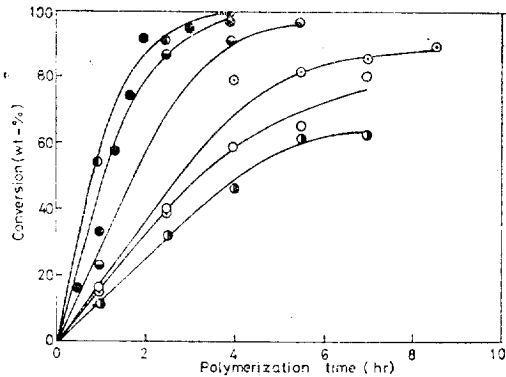


Figure 2. Relation between conversion and polymerization time at various initiator concentrations (KPS-SBS: (●) 1.46; (○) 2.19; (⊙) 3.65; (◐) 5.11; (●) 7.29; (◑) 10.94×10^{-3} mole/l, $[ST]/[AN]=75/25$, monomer/water=1/15, $50^{\circ}C$).*

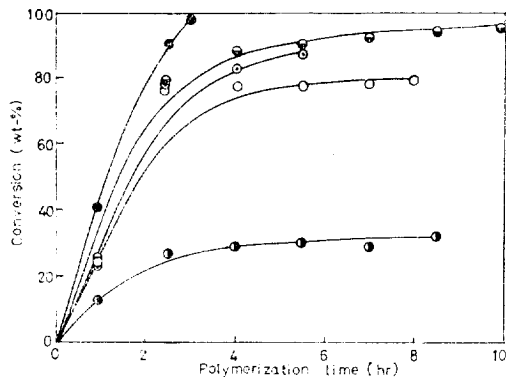


Figure 3. Relation between conversion and polymerization time at various initiator concentrations. (KPS-SBS: (●) 1.46; (○) 2.19; (⊙) 3.65; (◐) 5.11; (●) 7.29×10^{-3} mole/l, $[ST]/[AN]=60/40$, monomer/water=1/15, $50^{\circ}C$).

3-2. 단량체와 물의 혼합비와 중합수율과의 관계

Styrene 과 acrylonitrile 의 물조성비를 75/25, 중합온도를 $50^{\circ}C$ 로 고정시키고, 단량체와 물의 중량비를 1/5, 1/10 및 1/20 으로 변화시켜 이에

따른 중합시간과 중합수율과의 관계를 구한 결과를 Fig. 4에 플롯트하였다.

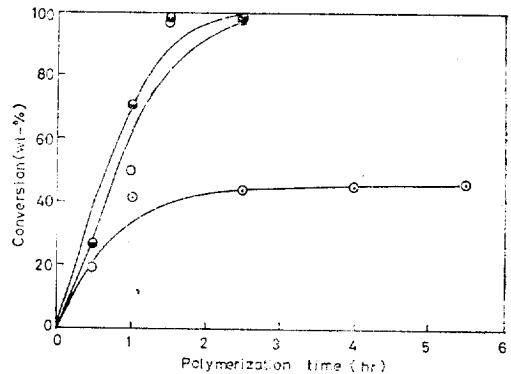


Figure 4. Relation between conversion and polymerization time at various ratio of monomer to water (monomer/water: (●) 1/15; (○) 1/10; (⊙) 1/20, $[ST]/[AN]=75/25$, KPS-SBS: 7.29×10^{-3} mole/l, $50^{\circ}C$).

이 결과로부터 일정한 중합시간에서 비교하여 볼 때 물에 대한 단량체의 중량이 증가할수록 중합수율이 커짐을 알 수 있다. 이와같은 사실은 불균일계인 유화제부재하의 유화공중합에서도 균일계중합의 normal polymerization kinetics 가 적용됨을 시사해 주며, 또한 전 단량체의 농도 증가에 따라 acrylonitrile 의 농도증대로, 수용액상에서의 oligomeric ion radical 의 증가에 의한 효과도 기여된다고 생각된다.

3-3. 단량체의 조성비와 중합수율과의 관계

단량체와 물의 혼합비를 1/15, 개시제 KPS와 SBS 의 농도를 7.29×10^{-3} mole/l, 중합온도를 $50^{\circ}C$ 로 일정하게 하고, styrene 과 acrylonitrile 의 물비를 90/10, 75/25, 60/40, 50/50, 40/60, 25/75 및 10/90 으로 변화시켜 이에 따른 중합시간과 중합수율과의 관계를 구한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

이 결과로부터 일정한 중합시간에서 styrene 에 대한 acrylonitrile 의 조성비가 증가할수록 중합수율이 커짐을 알 수 있다. 이 사실을 중합속도에 대해서 확인하기 위하여 전 단량체중의 acrylonitrile 의 mole% 와 초기중합속도와와 관

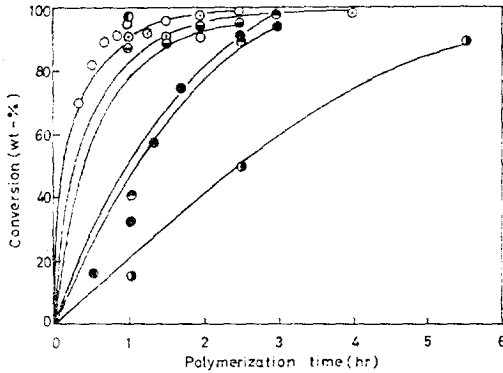


Figure 5. Relation between conversion and polymerization time at various monomer ratios ([ST]/[AN]: (●) 90/10; (◐) 75/25; (◑) 60/40; (⊖) 50/50; (⊕) 40/60; (○) 25/75; (●) 10/90, monomer/water=1/15, KPS-SBS: 7.29×10^{-3} mole/l, 50°C).

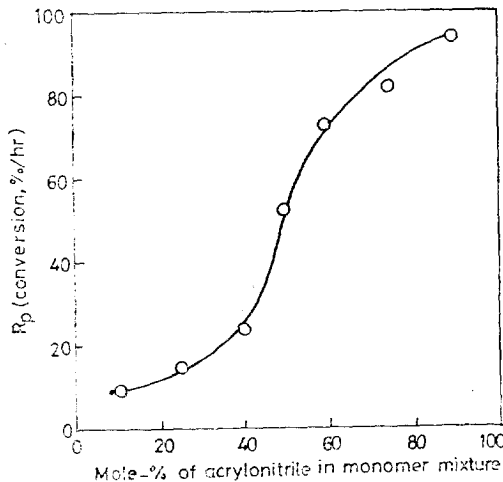


Figure 6. Relation between rate of polymerization and mole percentage of acrylonitrile in monomer mixture at 50°C (KPS-SBS: 7.29×10^{-3} mole/l).

제를 Fig. 6과 같이 나타내었다.

여기서 초기중합속도는 acrylonitrile의 mole %의 증가에 따라 급격히 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 유화제부재하의 유화공중합에서 친수성인 acrylonitrile이 수용액상에서 개시되어 oligomeric ion radical을 형성한다고 가정

할 때, styrene에 대한 acrylonitrile의 조성비가 증가할수록 oligomeric ion radical의 입자수가 증가되는 것에 기인된다고 생각된다. 이와 같은 경향은 styrene과 acrylonitrile의 전형적인 유화공중합에서도 보고되었다¹³.

3-4. 중합온도와 중합수율과의 관계

Styrene과 acrylonitrile의 몰조성비를 75/25, 단량체와 물의 중량비를 1/15, 또한 개시제 KPS와 SBS의 농도를 각각 7.29×10^{-3} mole/l로 일정하게하고 중합온도 40°C , 50°C , 60°C 및 70°C 에서 각각 유화제부재하의 유화공중합을 행하여, 중합온도별 중합시간에 따른 중합수율과의 관계를 Fig. 7에 나타내었다.

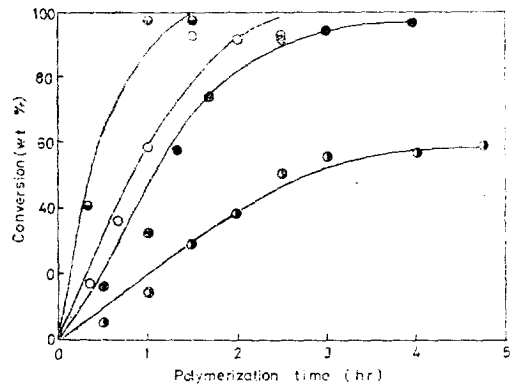


Figure 7. Relation between conversion and polymerization time at various temperatures (temp.: (○) 40°C ; (●) 50°C ; (◐) 60°C ; (◑) 70°C , [ST]/[AN]=75/25 monomer/water=1/15, KPS-SBS: 7.29×10^{-3} mole/l).

여기서 중합온도가 상승함에 따라 중합수율은 증가하였으며, 70°C 에서 약 1시간 중합시킬때 중합이 거의 완료됨을 알 수 있다. 위의 조건에서 1시간에서의 초기 중합속도의 대수와 중합온도(절대온도)의 역수와의 사이에는 Fig. 8과 같은 직선의 관계가 얻어지며, 이 직선의 기울기로 부터 총활성화에너지(E_a)를 Arrhenius의 식으로 구한 결과 $E_a=11.8\text{Kcal/mole}$ 인 값을 얻었다.

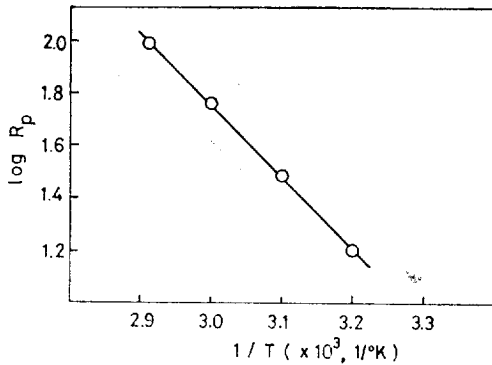


Figure 8. Relation between rate of polymerization and temperature ($[\text{ST}]/[\text{AN}]=75/25$, KPS-SBS: 7.29×10^{-3} mole/l, monomer/water=1/15).

3-5. 중합수율에 따른 단량체와 물의 혼합비와 공중합체 조성과의 관계

Styrene과 acrylonitrile의 몰비를 75/25, 개시제 KPS와 SBS의 농도를 각각 7.29×10^{-3} mole/l, 중합온도를 50°C 로 일정하게 하고 단량체와 물의 혼합비를 1/5, 1/10, 1/15 및 1/20으로 변화시키면서, 이에 따른 중합수율과 acrylonitrile의 mole%와의 관계를 구한 결과를 Fig. 9에 플롯트하였다. 그림에서 점선은 균일계에서의 중합진행에 따른 styrene과 acrylonitrile의 공중합조성곡선으로써 계산에 의하여¹⁵ 플롯트한 것이다.

이 결과에 의하면 물에 대한 단량체의 혼합비가 증가할수록 공중합체중의 acrylonitrile의 mole%가 증가한다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 Omi 등¹³에 의해서 보고된 styrene과 acrylonitrile의 전형적인 유화공중합의 경우에 잘 일치한다. 이러한 경향은 친수성인 acrylonitrile이 물의 혼합비가 증가함에 따라 중합장소인 중합체입자의 외계인 수용액상 쪽으로 더욱 많이 용해되어 나가므로 성장중인 단량체중합체 입자 내의 단량체의 조성에는 상대적으로 styrene 함량이 높아지게 되어 공중합체중의 styrene 성분이 많아졌을 것으로 사료된다. 이러한 현상은 Smith¹⁶에 의해, 발표된 이론과 잘 일치하고 있음을 보여 주는 것이다.

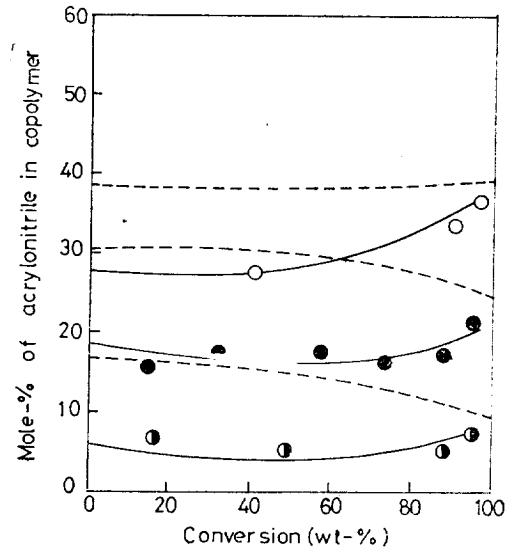


Figure 9. Relation between mole percentage of acrylonitrile in copolymer and conversion at various ratios of monomer to water.

(monomer/water: (●) 1/5; (○) 1/10; (◐) 1/20; [ST]/[AN]=75/25, KPS-SBS: 7.29×10^{-3} mole/l, 50°C).

3-6. 중합수율에 따른 단량체의 조성과 공중합체의 조성과의 관계

단량체와 물과의 혼합비를 1/15, 개시제 KPS와 SBS의 농도를 각각 7.29×10^{-3} mole/l, 중합온도를 50°C 로 고정시키고 전 단량체조성 중의 acrylonitrile의 몰비에 따른 중합수율과 공중합체 중의 acrylonitrile의 mole%와의 관계를 구한 결과를 Fig. 10에 플롯트하였다. Fig. 9에서와 마찬가지로 점선은 균일계중합의 경우 중합율에 따른 공중합체중의 acrylonitrile의 조성변화를 계산¹⁵하여 플롯트한 것이다.

각 실험치는 중합초기에 균일계반응의 경우보다 10~15% 낮게 나타났지만, 중합이 진행함에 따라 점차적으로 증가하여, 처음 주입하였던 단량체조성에 접근하였다. 이 결과도 전질에서 언급한 바와 같이 acrylonitrile 성분이 대부분 수용액상으로 용해되어 나가고, 단량체의 입자중에는 acrylonitrile의 농도가 낮아져, 중합초기에 acrylonitrile이 공중합에 적게 관여하였기 때문인 것으로 추정된다.

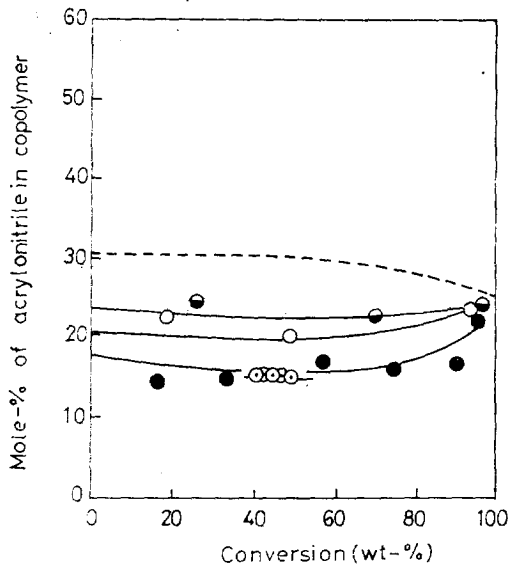


Figure 10. Relation between mole percentage of acrylonitrile in copolymer and conversion at various monomer compositions, ((ST)/[AN]): (●) 90/10; (●) 75/25; (○) 60/40, monomer/water=1/15, KPS-SBS: 7.29×10^{-3} mole/l, 50°C).

4. 결론

Styrene 과 acrylonitrile 을 KPS-SBS 의 redox 개시제를 사용하여 유화제부재하에서 유화공중합을 실시하여 개시제의 농도, 단량체와 물과의 혼합비, 중합온도 및 단량체조성등이 중합수율에 미치는 영향과 공중합체의 조성등에 미치는 제인자들의 영향에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 일정한 중합시간하에서는 개시제농도가 증가함에 따라, 그리고 물에 대한 단량체의 중량이 증가할수록 중합수율이 증가하였다.

2. Styrene 에 대한 acrylonitrile 의 조성이 증가할수록 초기중합속도는 증가하였다.

3. 중합온도가 상승함에 따라 중합수율은 증가하였으며, 70°C 에서는 약 1 시간 중합시킬때 중합수율이 거의 100% 가 되었다.

4. 물에 대한 단량체의 중량비율이 증가할수록 또한 전단량체중의 acrylonitrile 의 몰비가 증가할수록 공중합체의 acrylonitrile 의 함량이 증가하였다.

5. 참 고 문 헌

1. T. Matsumoto and A. Ochi, *Kobunshi Kagaku*, **22**, 481 (1965).
2. A Kotera, K. Furusawa, and Y. Taketa, *Kolloid. Z. Z. Polym.*, **240**, 837 (1970).
3. J. W. Goodwin, J. Hearh, C. C. Ho, and R. H. Ottewill, *Br. Polym. J.*, **5**, 347 (1973).
4. H. Ono and H. Saeki, *Br. Polym. J.*, **7**, (1975).
5. T. Matsumoto, M. Okubo, and T. Imai, *Kobunshi Ronbunshu*, **35**, 229 (1975).
6. G. S. Whitby, M. D. Gross, J. R. Miller, and A. J. Coostanza, *J. Polym. Sci.*, **16**, 549 (1955).
7. R. M. Fitch, M. B. Prenosil, and K. J. Sprick, *J. Polym. Sci., Part C*, **27**, 95 (1969).
8. C. E. M. Morris, A. E. Alexander, and A. G. Parts, *J. Polym. Sci., A-1*, **4**, 985 (1966).
9. J. Hen, *J. Colloid Sci.*, **49**, 425 (1974).
10. S. Yamazaki, M. Hamashima, and Y. Ishigami, *Kobunshi Ronbunshu*, **33**, 544 (1976).
11. R. G. Fordyce and G. E. Ham, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 695 (1947).
12. R. G. Fordyce and E. C. Chapin, *ibid*, **69**, 595 (1947).
13. T. Kikuta, S. Omi, and H. Kubota, *J. Chem. Eng. Japan*, **2**, 64 (1976).
14. D. D. Pervin, W. L. F. Armarego, and D. R. Pervin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, 1966, p. 257.
15. Robert L. Kruse, *Polymer Letters*, **5**, 437 (1967).
16. W. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2177 (1948).