

무유화제 유화중합에 의한 Styrene-Acrylate계 라텍스

윤 성 호 · 심 정 섭

서울대학교 공업화학과
(1986년 5월 23일 접수)

Soap-Free Emulsion Polymerization of Poly (styrene-acrylate) by Semi-Continuous System

Seong-Ho Yun and Jyong-Sup Shim

Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received May 23, 1986)

Abstract: Poly(styrene-methylmethacrylate), poly(styrene-methylacrylate) and poly(styrene-2-hydroxyethylmethacrylate) were prepared by the semi-continuous soap-free emulsion polymerization method. In these syntheses, the feeding time of more hydrophobic monomer, i.e., styrene was 2 hours. The stability of latices determined by the sedimentation rate method was high. Average molecular weights of sample latices were 10^5 - 10^6 order, and molecular weight distributions of copolymer latices were comparatively narrow. Particle size of dried latex determined by SEM was larger than that of batch type polymer. Kinetics of semi-continuous soap-free emulsion polymerization was investigated in the synthesis of poly(styrene-methylmethacrylate) latex. In semi-continuous system generally, the initial rate of polymerization was low, but entire kinetics was similar to that of general emulsion polymerization. Total activation energy was $17.13 \text{ kcal. mol}^{-1}$.

서 론

입자 분포가 비교적 고른 고분자 에멀전을 유화제를 사용하여 만드는 방법은 잘 알려져 있다^{1~3}. 그러나 유화제를 사용하는 일반적인 유화중합법은 생성 폴리머에서 유화제를 제거할 경우, 입자의 불안정성에 따른 라텍스 파손을 피할 수 없으며, 여러번 정제 후에도 유화제는 완전히 제거되지 않으므로, 이로 인한 물성의 저하등이 문제점으로 제기되고 있다⁴. 근래에 에멀전 폐수 중의 유화제가 공해원으로 거론됨에 따라 유화제를 함유하지 않은 유화 중합에 의한 고분자 에멀전의 합성에 관한 연구가 학계의 주목을 끌게 되었다.

최근 Matsumoto 등⁵은 sulfate기를 고분자 말단에 제공할 수 있는 개시제를 사용하여, 유화제 부재하에서 뱃치방식에 의하여 styrene을 유화중합 하는데 성공하였으며, Kotera⁶, Chung-li⁷, Ono^{8,9} 등이 또한 polystyrene 및 polymethylmethacrylate를 뱃치방식으로 합성한 바 있다. 무유화제 유화중합은 유화제를 사용하지 않으므로 간단한 후처리로 정제 라텍스를 얻을 수 있는 장점이 있으나, 일반 유화중합에 비해 중합시간이 길고, 분자량의 차수가 $10^4 \sim 10^5$ 인 비교적 저분자량의 중합물을 얻는 외에 저분자 쪽의 분자량 분포가 크다는 단점들을 지니고 있어 실용화에는 상당한 기초 연구가 필요한 실정에 있다. 이

러한 단점들을 보완하고 무유화제 유화 중합법의 실용화에의 기초 연구의 일환으로 본 연구에서는 일반적으로 생성중합물의 안정성이 우수하다는 반연속적 방법으로 무유화제 유화중합에 의한 P(St-MMA), P(St-MA) 및 P(St-HEMA)의 합성을 시도하고 생성 폴리머의 안정도, gel permeation chromatography에 의한 분자량 및 분자량 분포, 생성 폴리머의 입경 및 공중합의 반응 속도론 등을 규명하여 보고하는 바이다.

실 험

시 약

Styrene(St), methyl methacrylate(MMA)와 methyl acrylate(MA)는 일반적 방법으로 증류, 정제하여 사용하였으며, 2-hydroxyethylmethacrylate(HEMA)는 Tokyo Kasei사의 특급 시약을 물에 용해시켜, n-heptane으로 추출한 다음 hydroquinone monoethyl ether를 넣고 5 mmHg이하에서 증류하여 사용하였다. 물은 비전도도를 $1 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}$ (at 298K) 이하로 한 2회 증류수를 사용하였으며 여타 시약들은 시판특급이나 1급 시약을 그대로 사용하였다.

기 기

원소분석은 Yanaco사 MT-2형 CHN-corder를 사용하였으며 IR 분석은 시료들을 KBr 정으로 만들어 Shimadzu IR-400형을 사용하여 분석하였다.

gel permeation chromatography(GPC)¹⁰에서는 충분히 건조한 시료들을 0.1~0.2% (wt)의 THF용액으로 만들고, 이것을 HSG 15, 30, 50의 관들이 병렬로 연결된 Shimadzu사제 Liquid chromatography 830형에 주입하여 관찰하였다. 표준 시료로서는 분자량이 각각 9.5×10^5 , 2.0×10^5 , 1.0×10^5 , 3.7×10^4 , 1.0×10^4 , 2.2×10^3 인 polystyrene(Shimadzu사제)을 사용하였으며, 이 밖의 조건은 아래와 같이 하였다.

press : 60 kg/cm^2 , chart speed : 5 mm/min. , oven temperature : 40°C , flow rate : 0.85 ml/min. , detector : UV230nm.

scanning electron microscopy (SEM)¹¹에서는 충분히 건조한 시료 분말을 $400 \text{ \AA}$ 두께로 도포하고 Jeol사의 JSM-CF35형을 사용하여 가속전압 15 KV, 10,000배의 배율로 촬영하였다.

반연속식 무유화제 유화중합에 의한 Poly-styrene (PSt)의 합성

교반기, 환류냉각기, 질소도입관 등을 부착한 1,000ml 분리형 수지 플라스크를 $70 \pm 1^\circ \text{C}$ 항온조에 장치하고 여기에 St 7.5ml와 물 550ml를 넣고 질소 기류하에서 30분간 bubbling하여 용존 산소를 구출한 다음, 400mg의 KPS를 50ml의 물에 녹힌 것을 주입한 후 350rpm으로 교반하면서, 100ml 등압용 분액 깔대기로 68.5ml의 St를 반응 개시 후 2시간에 걸쳐 적하하면서, 24시간 반응시켜 우유빛 라텍스를 얻었다.

반연속식 무유화제 유화중합에 의한 St-MMA 공중합체[P(St-MMA)]의 합성

앞의 절과 같은 방법으로 3.5ml의 St와 35ml의 MMA를 앞의 절 실험에서 사용한 장치와 동일한 플라스크에 넣고 KPS를 주입한 다음, 70°C , 350rpm에서 31.5ml의 St를 반응 개시 후 2시간에 걸쳐 적하하면서 24시간 반응시켰다.

반연속식 무유화제 유화중합에 의한 St-MA 공중합체[P(St-MA)] 및 St-HEMA 공중합체[P(St-HEMA)]의 합성

P(St-MA) 합성에서는 MA 30ml를 사용한 외에는 앞의 절 실험과 동일한 방법으로 그리고 P(St-HEMA) 합성에서는 HEMA 3.5ml를 사용한 외에는 역시 앞의 절 실험과 동일한 방법으로 중합하였다.

투석에 의한 생성 라텍스의 후처리

미반응 단량체 및 oligo soap를 제거하기 위해 생성된 라텍스를 투석용 튜브(Fisher Scientific 사제)를 사용하여 투석하였다. dialysate로는 물을 사용하고 물을 매일 갈아주면서 $25 \pm 1^\circ \text{C}$ 에서 7일간 행하였다.

이온 교환수지에 의한 후처리

잔류 개시제 및 무기염류를 제거하기 위해, 투

석한 라텍스를 라텍스 10부와 이온교환수지 8부 (Dowex 50W×4, 4부+Dowex 1×4, 4부, wt 비)의 비로 500ml의 분리형 수지 플라스크에 넣고 질소기류하에서 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 6시간 처리하였으며 처리한 라텍스는 유리저르계로 이온교환수지를 분리한 다음 pH를 측정하였다.

라텍스의 안정도 결정¹²

후처리한 라텍스를 증류수로 묽게 (약 0.05% 고형분 농도) 만들어 여러 농도의 KCl 수용액으로 처리한 다음 상온에서 24시간 정치하였다. 각 라텍스 분산액의 상정액을 취하여 540nm에서 투과도를 측정하여 semi-log-scale로 도시한 다음 그림에서 임계 응결 농도 (critical concentration of coagulation)를 결정하였다.

말단기 정량

라텍스를 자석 교반기로 교반하면서 0.01M KOH 수용액으로 적정하여 pH변화를 관찰했으며, 당량점에 이르기까지의 KOH소요량을 측정하였다.

반연속식 무유화제 유화공중합의 반응 속도론

반연속식으로 St와 MMA의 무유화제 유화공중합을 하였다. St와 MMA의 함량은 100ml로 하였으며, 물의 양은 500ml로 고정하였다. feeding시간은 St의 경우 반응 초기 2시간으로 MMA는 1시간으로 하였다.

결과 및 고찰

시료 라텍스의 합성

시료 라텍스를 원소 분석한 결과, PSt는 C: 92.56, H: 7.11 실험치를 보여 C: 92.56, H: 7.73의 이론치와 거의 일치 하였으며 공중합체 라텍스는 실험치로 P(St-MMA)가 C: 88.21, H: 7.79를, P(St-MA)가 C: 88.62, H: 7.77를, P(St-HEMA)가 C: 82.47, H: 7.49를 보였다.

Table 1에 공중합체 시료 라텍스들의 원소 분석 결과로 계산한 공중합체의 조성을 보였으며, 여기서 소수성인 St이 상대적으로 친수성인 단량체보다 반응성이 높음을 알 수 있는데 이것은 St에 비해 친수성인 MMA, MA 및 HEMA 단량체가 반응 초기에 homogeneous중합에 먼저 참가하

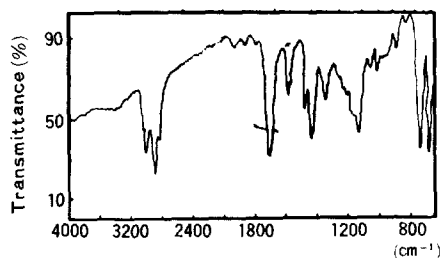
나 시스템이 안정화된 후에는 소수성인 St이 중합에 우선적으로 참가하는 까닭으로 추측된다.

한편, 시료 분말을 KBr/powder=약 40/1(Wt/Wt) tablet로 만들어 IR 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

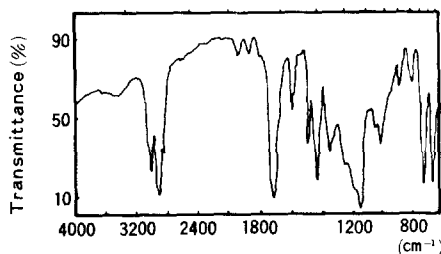
Fig. 1 (a)의 P(St-MMA)에서는 PSt 및 PMMA의 특성 흡수대¹³들이 각각 나타나 있으므로

Table 1. Compositions of Various Latices

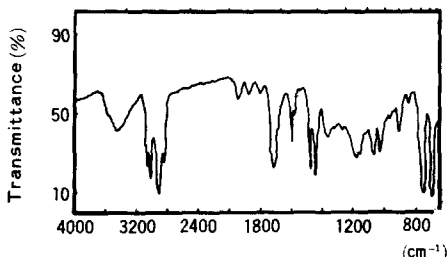
Latex designation	Weight percentage of oxygen	Composition of latex (mol ratios)
P(St-MMA)	4.00	St/MMA=10.36
P(St-MA)	3.61	St/MA=14.76
P(St-HEMA)	10.04	St/HEMA=4.31



(a) P(St-MMA).



(b) P(St-MA).



(c) P(St-HEMA).

Fig. 1. IR spectrum of various copolymers.

이것과 전기한 원소 분석 결과로 미루어 그 물질임을 확인할 수 있었으며, Fig. 1 (b)의 P(St-MA) 경우도 전기 PSt의 흡수대와 $1,710\text{cm}^{-1}$ 에 $\nu_{C=O}$ 가, $1,240\text{cm}^{-1}$ 및 $1,150\text{cm}^{-1}$ 에 ν_{C-O} 에 기인하는 흡수대들이 나타나 있으므로, 원소 분석 결과와 이것으로 미루어 그 물질임을 확인할 수 있었다. Fig. 1 (c)의 P(St-HEMA)에서는 전기 PSt 특성 흡수대와, $3,500\sim 3,100\text{cm}^{-1}$ 에 alcohol의 ν_{OH} , 그리고 $1,720\text{cm}^{-1}$ 에 $\nu_{C=O}$, $1,300\sim 1,000\text{cm}^{-1}$ 에 ν_{C-O} 에 기인하는 특성 흡수대들을 확인할 수 있어 이것과 원소 분석 결과로 미루어 그 물질임을 확인할 수 있었다.

평균 분자량 및 분자량 분포의 결정

시료 라텍스들의 GPC chromatogram을 보정한 결과를 Fig. 2에 나타내었으며 그림에서 분자량을 나타내는 임의의 40점을 선택하여 Fig. 1 및 Fig. 2에 의하여 구한 평균 분자량 결과를 Table 2에 표시하였다.

$$\text{수평균 분자량 } (\bar{M}_n) = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i \frac{h_i}{M_i}} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\text{중량 평균 분자량 } (\bar{M}_w) = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i h_i} \quad \text{Eq. (2)}$$

* h_i 는 GPC Chromatogram의 높이

PSt단중합체는 bimodal형의 chromatogram으로 분자량이 낮은 쪽에 넓게 분포하나, St-acrylate 공중합체의 경우는 저분자 쪽의 분포가 넓은 monomodal형을 보이므로 초기의 중합 반응속도가 बै치식때 보다 늦음을 알 수 있다.

이것은 반연속식 무유화제 유화중합은 초기에는 बै치식과 같은 homogeneous과정으로 중합하다가, 어느 정도의 oligomer가 형성되고난 다음에는 heterogeneous과정과 homogeneous 과정이 동시에 일어나는 중합반응 기구를 이루기 때문으로 생각된다. 결과적으로 बै치식에 의한 때 보다

반연속식 경우가 넓은 분자분포를 나타낼을 알 수 있었다.

Table 2에서 분자량은 $10^5 \sim 10^6$ 이상을 보여, 반연속식 무유화제 유화중합으로 합성한 고분자 라텍스가 보고와 별도의 무유화제 बै치식 유화중합에서 얻은 라텍스 보다 높은 차수의 분자량을 지님을 알 수 있었는데 이것은 반연속식으로 반응시킬 경우 बै치식 보다 반응 중 oligomer의 형성수가 많아 이에 의한 중합 loci의 형성이 용이한 때문으로 생각된다.

Goodall등¹⁴은 oligomer들은 중합 초기에 형성되어, 중합이 끝날 때까지 존재하게 되며, बै치식보다 많은 oligomer가 존재하게 되는 반연속식에서는 oligo soap의 다량 존재에 의한 라텍스 안정도의 증가와 중합 loci의 증가로 높은 분자량을 얻는 장점이 있는 반면 중합 종료까지 존재하게 되는 다량의 oligomer들에 의하여 분자량 분포의 나비가 넓은 단점을 지닌다는 것을 지적하였다.

또, St-acrylate 공중합체가 PSt단중합체보다 높은 분자량을 나타내며, MMA보다 상대적으로 친수성인 MA와 St이 공중합할 경우 높은 분자량을 보였다. 그리고 보다 친수성인 HEMA 경우

Table 2. Average Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Various Latices

Latex designation	$\bar{M}_n^{**}$	$\bar{M}_w^{**}$	Polydispersity*
Pst	37,000	963,000	25.93
P(St-MMA)	539,000	2,235,000	4.14
P(St-MA)	386,000	2,708,000	7.01
P(St-HEMA)	149,000	820,000	5.48

* Polydispersity = $\bar{M}_w/\bar{M}_n$

** Calculated from Eq. 1 and Eq. 2

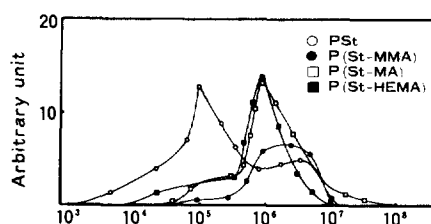


Fig. 2. Calibrated chart of GPC chromatogram.

라도 소수성인 St의 함량이 많을 경우 P(St-MMA), P(St-MA)보다 낮은 분자량을 보임을 알 수 있다.

유화중합에서 제내에 존재하는 입자의 수가 증가할수록 중합속도 및 중합도가 증가하는 것은 일반적인 사실이다². 본 실험에서는 라텍스 입자를 완전 건조하여 입경을 관찰하였으므로 입자의 수를 세는 실험은 하지 않았으나, 각 시료 라텍스의 고형분 농도가 거의 8%로 유사하므로 같은 10,000배의 배율로 촬영한 SEM사진에서 라텍스 입자의 크기가 감소할수록 제내의 입자수는 증가한다고 볼 수 있다.

따라서 St-acrylate 공중합체의 높은 분자량은 입자수의 증가에 따른 중합도 및 중합속도 증가에서 기인하는 것이라 생각된다.

말단기의 정량

이온교환수지의 처리를 거친 라텍스를 강염기로 적정하여 말단기를 정량하였다. Table 3에는 당량점에 이르기까지 소비된 KOH의 양(ml)을 표시했다. 분자량이 큰 공중합체들의 경우가 PSt 단중합체보다 KOH의 소비량이 작아 PSt가 공중합체들보다 sulfate기의 표면 존재가 많음을 알았다.

이것은 PSt라텍스 입자가 sulfate기에 의한 높은 안정화에 의해 P(St-acrylate)라텍스보다 큰 입자를 형성할 수 있음을 보여주는 것이라 하겠다.

라텍스의 안정도 결정

유화중합으로 생성된 라텍스는 대개 입자의 크기가 $10^3\text{\AA}$ 의 차수이므로, 탁도 측정법에 의한 라텍스 분산질 엉킴의 연구는 침강속도를 추정하

는 것이 유효한 방법으로 알려져 있다¹².

Fig. 3에는 라텍스의 안정도 결정에 의한 결과를 나타내었다. 그림에서 반연속식으로 얻은 라텍스가 본 보고와 별도의 무유화제 배치식 유화중합에서 얻은 것보다 안정하였으며, 공중합체들의 안정도는 $P(\text{St-HEMA}) > P(\text{St-MA}) > P(\text{St-MMA})$ 의 순이었다.

라텍스 전체의 안정도는 공중합체의 경우 거의 유사한 결과를 나타내었으나, 표면에 sulfate 말단기의 존재가 많은 PSt의 경우가 오히려 낮은 안정도를 보였다. 이것은 PSt이 많은 sulfate기를 함유하고 있으나 개개 입자의 입경이 커서 공중합체의 입자보다 안정성을 유지하기 어려움을 시사하는 것이라고 생각된다.

한편 PSt의 단중합체에 비해서 St-acrylate공중합체 라텍스가 높은 안정성을 지니는 것은 sulfate기의 다량 존재 외에도 St보다 상대적으로 친수성인 acrylate계 단량체가 St보다 물과 입자의 계면에서 음하전밀도를 효과적으로 만들 수 있는 데도 기인한다고 생각된다.

라텍스의 입경 측정

Fig. 4에 본 실험과 별도의 배치식 무유화제 유화중합에서 얻은 것과 반연속식으로 얻은 PSt와 PMMA의 SEM사진을 나타내었으며, Fig. 5에는 반연속식으로 얻은 공중합체들의 SEM사진을 나타내었다. 그림에서 반연속식으로 얻은 라텍스의

Table 3. Added Volume of 0.01M KOH at Equilibrium Point

Latex designation	Amount of latex (ml)	Amount of KOH (ml)
PSt	100	84
P(St-MMA)	50	13
P(St-MA)	50	20
P(St-HEMA)	50	20

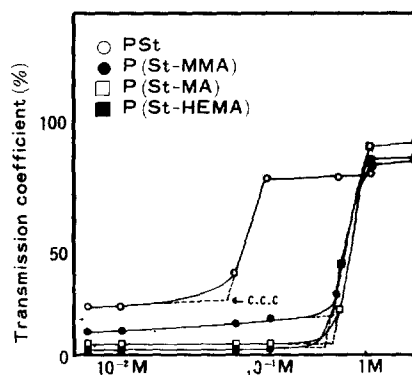


Fig. 3. Curves of transmission coefficient against $\log C_{KCl}$. C.C.C.: critical concentration of coagulation.

입자가 뱃치식보다 큼을 알 수 있다.

말단기의 정량과 안정도의 결정에 대한 고찰에서도 언급한 것처럼 PSt라텍스의 입경은 많은 sulfate기의 함유에 의해서 공중합체 라텍스의 입경보다 크나, 상대적으로 입경의 과다 크기에 따른 라텍스의 불안정도 수반하고 있다고 생각된다.

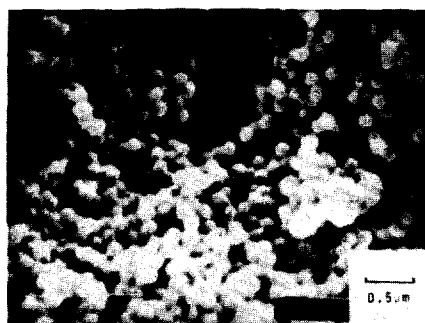
한편, St-acrylate계 고분자 라텍스들은 PSt보다 작은 양의 sulfate말단기를 지니면서, PSt라텍스보다 높은 안정성을 지니고 있음을 알 수 있었는데, 이것은 Fig. 5에 나타난 것처럼, 공중합체 라텍스들은 PSt라텍스의 입자보다 작은 입경을 가지므로, sulfate기를 작게 지님에도 불구하고, PSt보다 개개 입자의 안정성을 유지하기가 쉬운 것으로 생각된다. 이상으로 미루어 라텍스의 입경은 입자 표면에 존재하는 sulfate 말단기의 양에 따라 결정되는 것이 아니고, 반응 초기에 생성된 1차 입자가 응결하여 생성되는 2차 입자의 수에 따라 결정짓는 것이라고 보여진다.

한편, 전기한 Ono등⁹은 무유화제 유화중합으로 생성된 라텍스의 입자가 일반 유화중합으로 생성된 라텍스 입자보다 큰데, 이것은 중합시 생성된 입자의 수가 작기 때문이라 하였으며, 또 입자의 크기는, 중합 온도가 낮을수록, 단량체 및

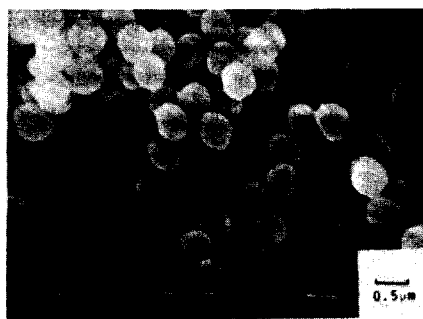
Table 4. Average Diameter and Standard Deviation of Various Latices*

Latex designation	Temperature (°C)	Particle diameter (micrometer)	Standard deviation
PSt-BAT 70	70	0.270	0.023
PSt-SEMI 70	70	0.631	0.048
PSt-SEMI 60	60	0.498	0.273
PMMA-BAT 70	70	0.201	0.018
PMMA-SEMI 70	70	0.456	0.109
P(St-MMA)-SEMI 70	70	0.348	0.019
P(St-MA)-SEMI 70	70	0.362	0.022
P(St-HEMA)-SEMI 70	70	0.390	0.037

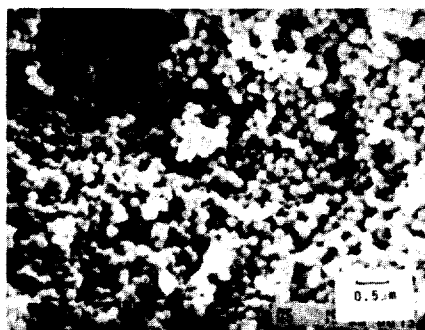
* Measured from random chosen 40 latex particles in SEM photograph.



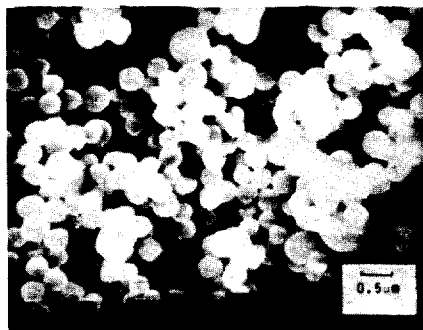
(a) PSt-BAT 70



(b) PSt-SEMI 70



(c) PMMA-BAT 70



(d) PMMA-SEMI 70

Fig. 4. SEM of PSt and PMMA.

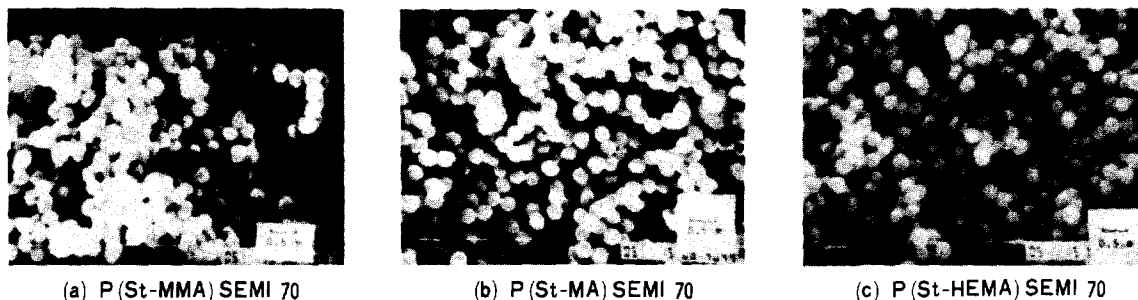


Fig. 5. SEM of Copolymers.

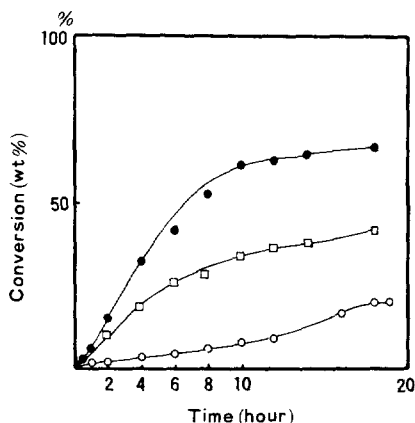


Fig. 6. Conversion vs polymerization time at various initiator concentrations.

(KPS : ○ : $0.1 \times 10^{-3} \text{ M/l}$, □ : $1 \times 10^{-3} \text{ M/l}$ ● : $10 \times 10^{-3} \text{ M/l}$), St/MMA=60/40 (W/W) monomer/water=1/10 (V/V), Temperature : 50°C

개시제의 농도가 높을수록 커진다고 하였다. 이것으로 미루어 반연속식 무유화제 유화중합으로 가장 큰 입경을 지닌 라텍스를 얻을 수 있을 것이 짐작된다.

Table 4 에는 반연속식 무유화제 유화 중합으로 생성된 라텍스의 평균 입경과 표준편차를 표시했다. 반연속식 중합법에 의한 라텍스의 입자들은 배치식으로 얻은 것보다 큰 것을 알 수 있다.

한편, 입경의 균일도는 공중합체의 경우 표준편차가 거의 PSt, PMMA의 배치식 생물성의 균일도와 유사하여 고른 입자분포를 지니고 있음을 알 수 있었다.

반연속식 무유화제 유화공중합의 반응 속도론 기존의 배치식의 속도론과 반연속식의 속도론 차이를 알아 보기 위하여 St과 MMA를 반연속식으로 무유화제 유화공중합시켜 중합수율과 중합속도에 미치는 개시제의 농도, 단량체와 물의 혼합비, 중합온도 및 단량체 조성의 영향에 대하여 알아 보았다.

Fig. 6 에는 St과 MMA의 비가 60/40일 때 개시제의 농도 변화에 따른 전화율의 변화를 나타내었다. 기존의 배치식과 비교하여 보면, 반응 초기(1 시간 이내)의 중합속도가 완만한 것으로 나타났다.

단량체와 물의 체적비를 1/5, 1/10, 1/15로 변화시켜, 이에 따른 중합시간과 전화율의 관계를 Fig. 7 에 나타내었다. 물에 대한 단량체의 양이 증가할수록 전화율이 증가하였는데 이것은 불균일계인 유화제 부재하의 유화공중합에서도 일반적인 속도론이 적용됨을 말해 주는 것으로 생각된다.

단량체의 조성과 전화율의 관계를 Fig. 8 에 나타내었다. 일정한 중합시간에 St에 대한 MMA의 조성비가 증가할수록 전화율이 낮아짐을 알 수 있었으며, 또 초기 중합속도(1 시간 이내)는 MMA의 함량 증가에 따라 직선적으로 감소함을 알았다.

이것은 일반적인 radical중합의 경우와 일치하는데¹⁵, St의 조성이 증가할수록 고분자쇄 최종단위의 대부분이 styrol radical로 되며, 이것이 공명구조를 가져와서 안정화 할 수 있기 때문에 종결 반응의 속도는 늦게 되고 전체 중합속도는

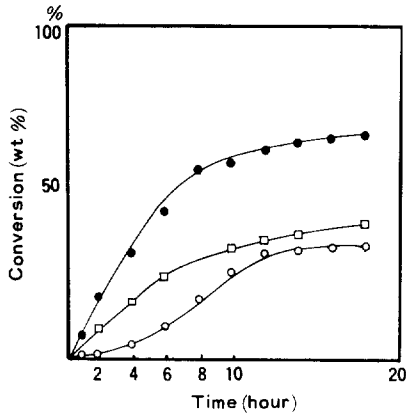


Fig. 7. Conversion vs polymerization time at various amounts of monomer/water ratios($\circ$: 1/15, $\square$: 1/10, $\bullet$: 1/5) KPS: 1×10^{-3} M, Temperature 50°C , St/MMA: 60/40 (W/W)

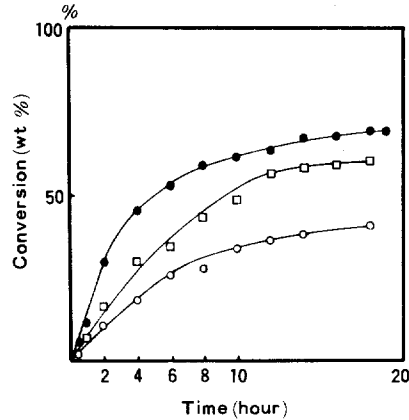


Fig. 9. Conversion vs Polymerization temperature. ($\circ$: 50°C , $\square$: 60°C , $\bullet$: 70°C) KPS: 1×10^{-3} M/l, monomer/water=1/10 (V/V), St/MMA=60/40 (W/W).

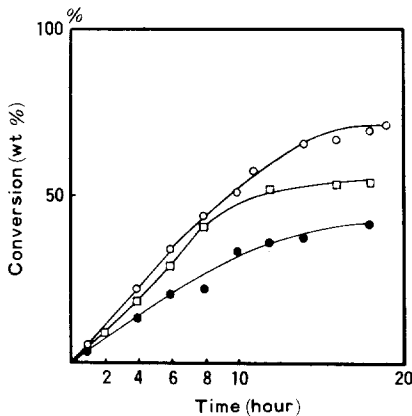


Fig. 8. Conversion vs polymerization time at various monomer ratios. ($\circ$: 90/10=St/MMA (wt/wt), $\square$: 80/20, $\bullet$: 60/40) KPS: 1×10^{-3} M/l, Temperature: 50°C , monomer/water ratio: 1/10 (V/V)

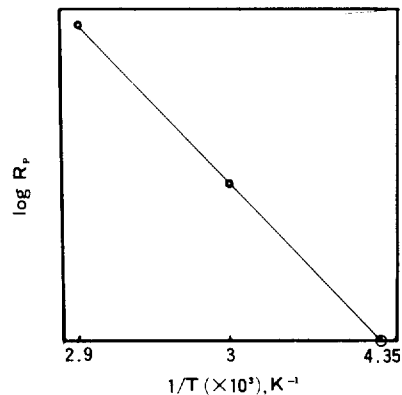


Fig. 10. Rate of polymerization vs temperature St/MMA=60/60 (wt/wt) monomer/water=1/10 (V/V), KPS= 1×10^{-3} Mol/l.

빨라진다고 생각된다.

Krska¹⁶는 계내에서 친수성인 butyl acrylate의 조성이 큰 경우 St의 조성이 큰 경우에 비해 crosstermination속도가 homotermiation속도보다 커서 중합속도가 늦어진다고 하였는데, St-MMA 공중합의 경우에도 위의 경우가 적용됨을 알 수 있었다.

중합온도별로 중합시간에 따른 전화율의 관계를 Fig. 9에 나타내었다. 중합온도의 증가에 따

라 전화율은 증가하였으며, 총활성화 에너지(E_a)를 Arrhenius식으로 구한 결과는 $E_a=17.13\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 이었다.

중합 초기, pH농도를 2-12까지 변화하면서 유화제 부재하 유화공중합을 시켰을 때의 전화율의 변화를 Fig. 11에 나타내었으며, pH 8에서 maximum conversion을 보였다.

결론

반연속식 무유화제 유화공중합에 의하여 합성

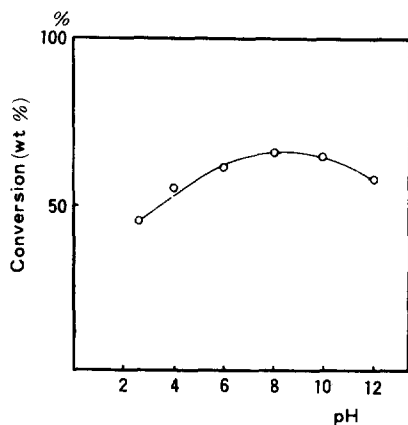


Fig. 11. Relation between conversion and pH.

한 P(St-MMA), P(St-MA), 및 P(St-HEMA)는 $10^5 \sim 10^6$ 의 평균 분자량과, 분자량 분포에 있어 비교적 넓은 분포를 나타내었다.

Sulfate기의 표면 존재는 반연속식 무유화제 유화중합에 의해 얻은 PSt 단중합체보다 작았으나 안정도는 PSt 단중합체보다 월등히 좋았으며, 공중합체 라텍스의 입경은 PSt 단중합체보다 작았으나, 기존의 라텍스 입자보다 컸다.

P(St-MMA) 공중합체 합성에서 반연속식 무유화제 유화중합의 반응속도는 일반적인 유화중합의 형태와 유사하나, 반응 개시 1 시간 이내의 초기 중합속도가 느림을 알 수 있었으며, 총활성화에너지는(E_a) $17.13 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이었다.

알림: 본 연구는 1985년도 문교부 학술 연구조성비로 이루어졌으며 문교부당국에 깊은 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, and W. J. Meehan, *Emulsion Polymerization*, Interscience, New York, 1955.
2. D. L. Blackley, *Emulsion Polymerization*, Applied Science Pub, London, 1975.
3. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Emulsion Polymerization*, Interscience, New York, 1966.
4. 문규열, 이수, 민태익, 서길덕, *Polymer (Korea)*, 5, 122 (1981).
5. T. Matsumoto and Ochi, *Kobunshi Kagaku*, 22, 481 (1965).
6. A. Kotera, K. F. Furusawa, and Y. Takeda, *Kolloid-Z.Z. Polymere*, 239, 677 (1970).
7. Y. Chuing-li, J.W. Goodwin, and R.H. Ottewill, *Prog. Colloid & Polymer Sci.*, 60, 13 (1976).
8. H. Ono and H. Saeki, *Brit. Polym. J.*, 7, 21 (1975).
9. H. Ono and H. Saeki, *Colloid & Polymer Sci.*, 253, 744 (1975).
10. P. E. Slade, Jr. Ed., *Polymer Molecular Weights, Part II*, Marcel Dekker, New York, 1975.
11. J. F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, Wiley Interscience Pub., 1980.
12. J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottewill, *Colloid & Polymer Sci.*, 252, 464 (1974).
13. J. Maslam, H.A. Willis, and D.C.M. Squirrel, *Identification and Analysis of Plastics*, Heydon, London, 1980.
14. A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, and J. Hearn, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 2198 (1978).
15. D. Mangaraj and S.B. Rath, *Polym. Prepr.*, 13, 349 (1972).
16. F. Krska and S. Taromir, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 1753 (1976).