

아크릴아미드의 역乳化重合

金光雄* · 李華榮** · 朴鳳賢**

*韓國科學技術院 高分子研究部

**서울대학교 工科學 化學工學科

(1982년 3월 4일 접수)

Inverse Emulsion Polymerization of Acrylamide

K.U. Kim*, H.Y. Lee** and B.H. Park**

**Polymer Research Division*

Korea Advanced Institute of Science and Technology

***Dept. of Chemical Engineering*

Seoul National University

(Received March 4, 1982)

要約: 아크릴아미드(AM)의 역乳化重合을 여러 反應條件에서 最大의 分子量을 얻는 工程을 開發하였다. 開始劑, 還元劑, 乳化劑의 濃도에 따른 폴리아크릴아미드(PAM)의 分子量을 測定하였고, 反應溫度에 의한 分子量의 變化도 測定하였다. 研究된 工程은 回分式과 半回分式으로, 反應物의 注入方法, 反應溫도의 調節, 反應時間 등을 조사하여, 半回分式工程이 適合하다는 結論을 얻었다. 固有粘度에 의한 分子量의 測定은 Seed型 半回分式工程으로 最大의 分子量 3.3×10^6 (Mn)과 4.66×10^6 (Mw)을 나타내었다. PAM의 역乳化重合機構는 미셀에서 重合이 進行되는 Smith-Ewart의 理論을 따르지 않았다.

ABSTRACT: To develop new process for maximum molecular weight of polyacrylamide (PAM), various polymerization conditions were studied with inverse emulsion polymerization scheme. Concentrations of initiator, reducing agent and emulsifier were investigated in terms of molecular weight of PAM. Reaction temperature was also studied for molecular weight. Among several batch and semi-batch processes tested with feeding method of reactants, controllability of reaction temperature and reaction time, a semi-batch process was suitable for maximum molecular weight of PAM. This seed-type semi-batch process yielded 3.3 million (Mn) and 4.66 million (Mw) in molecular weights measured by the intrinsic viscosity method. Inverse emulsion polymerization mechanism of PAM, however, did not follow the Smith-Ewart theory.

1. 서 론

1954年 美國의 Dow社가 高分子量의 폴리아크릴아미드(PAM)를 凝集劑로 開發한 이래, PAM

은 水處理와 産業用水의 淨化에 큰 몫을 차지하고 있다. PAM의 用途는 凝集劑外에 多樣하게 使用되고 있는데,¹ 凝集劑로써의 使用效果는 非이온性인 경우 分子量에 左右되고 있어 分子量

의 增加를 爲해 많은 努力을 해 오고 있다.

PAM의 重合은 自由라디칼에 依해 이루어지며, 重合方法은 溶液重合,² 沈澱重合,³ 逆乳重合⁴이 있고, 이온重合法^{5,6} 및 間接重合法⁷도 알려져 있다. 이 중 溶液重合法이 主로 利用되고 있는데 分子量이 千萬이 되는 PAM도 報告되어 있다.⁸ 그러나 溶液重合法은 一般的으로 重合이 進行됨에 따라 높은 粘度, 反應熱의 蓄積, 攪拌의 어려움, 낮은 轉換率 等의 問題때문에 反應을 낮은 固形分(보통 10% 이하)으로 進行시키며, 反應時間도 대체로 길다. 特히 最近에 알려진 아크릴아미드 單量體가 發癌性 物質이라는 報告는 未反應單量體가 갖는 잠재적 危險을 除去하기 위해 完全한 轉換이 매우 바람직 하다.

乳重合法은 反應速度와 分子量을 同時에 增加시킬 수 있는 唯一한 方法으로 合成고무의 生産에 널리 利用되고 있다. 그러나 乳重合法은 스티렌과 같이 물에 대한 溶解도가 매우 낮은 單量體의 重合에 잘 適用되나, AM과 같이 單量體와 重合體가 共히 물에 잘 溶解하는 物質은 正常的인 乳重合法을 使用할 수 없다. AM單量體를 有機溶劑에 乳化시켜 重合하는 逆乳重合法을 使用하여 反應의 開始, 成長, 停止의 調節이 쉽고, 짧은 反應時間, 낮은 重合溫度, 높은 固形分, 낮은 粘度, 效率인 反應熱 除去, 取扱의 容易 等 乳重合의 長點을 그대로 利用할 수 있을 뿐 아니라, 높은 分子量의 重合體를 얻을 수 있다는 長點을 갖고 있다.

本 研究에서는 AM單量體를 물에 溶解시켜 *n*-heptane으로 乳化시켰다. 開始劑와 還元劑를 使用하는 酸化還元촉매系를 使用하여 PAM의 分子量을 最大로 하는 重合工程을 反應溫度, 開始劑와 乳化劑의 濃度, 還元劑의 量 等을 變化시켜 研究하였다. 分子量의 推定은 粘度를 利用하는 Mark-Houwink式으로 計算하였다.

2. 逆乳重合의 概要

乳重合의 反應機構에 關한 理論은 比較的 잘 알려져 있다. Harkins⁹가 스티렌의 乳重合에 關해 처음으로 機構가 提案되었고, Smith와 Ewart¹⁰가 定性的 基礎를 만들었다. 理論은 重

합의 開始가 미셀內에서 일어난다고 하여, 그 以後 Smith¹¹와 여러 다른 研究者들¹²⁻¹⁶에 依해 實驗的으로 證明되어 理論의 定量的인 發展도 이룩하였다. 그러나 以後에 다른 反應理論들이 提示되었는데, Medvedev^{17,18}는 反應開始가 乳化劑層에서 일어난다는 機構를 展開하였고, Roe¹⁹와 Fitch²⁰⁻²²는 水溶液에서, Ugelstad 等²³은 單量體液滴(monomer droplet)에서 反應이 開始된다는 理論을 提案하였다. 이와같이 몇 개의 相異한 反應機構의 出現은 主로 單量體, 開始劑, 還元劑 等의 물에 對한 溶解도와 相互溶解도의 差異에 起因하고 있는 것 같다. 실제 應用되고 있는 乳重合工程은 위의 여러 機構가 併行해서 일어난다고 看做된다. 예를 들어 스티렌과 같이 물에 對한 溶解도가 매우 적은 경우는 미셀內에서 거의 反應이 開始되나, 에틸렌이나 酢酸비닐같이 比較的 溶解도가 큰 單量體들은 水溶液에서 反應이 더 쉽게 開始된다고 알려져 있다.¹⁰⁻²²

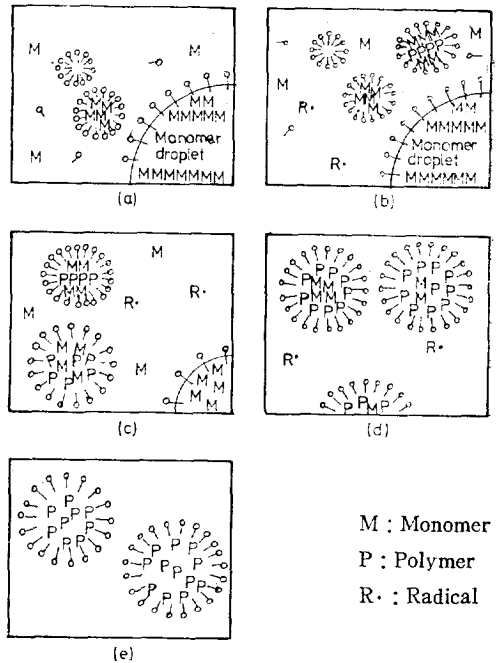


Figure 1. Representation of Stages of Ideal Emulsion Polymerization (a) Prior to Initiation (b) Polymerization Stage 1 (c) Polymerization Stage 2 (d) Polymerization Stage 3 (e) End of Polymerization.

乳화重合의 反應段階를 便宜上 Fig. 1과 같이 나눌 수 있다.²⁴

· 反應前(a); 乳化劑와 單量體를 물과 같이 교반하면, 大部分의 단량체는 乳化劑에 의해 分散된 1~10 μ 크기의 單量體液滴의 存在하며 少量의 단량체는 단량체로 팽윤된(monomer-swollen) 粒자에 붙어 있거나 水相에 녹아 있다. 한편 유화제는 대부분이 50~100Å의 미셀을 形成하고 少量이 단량체 液滴의 表面과 水相에 溶解되어 있다.

· 重合第 1 단계(b); 水溶性開始劑와 還元劑의 存在하에 反應이 開始되면 開始劑는 分解되어 라디칼이 生成된다. 生成된 라디칼은 水相에 溶解되어 있는 단량체와 結合하여 미셀안이나 단량체로 팽윤된 粒子속으로 들어가 重合을 開始한다. 라디칼의 미셀로의 이동은 미셀의 부피당 총 表面積이 단량체液滴의 表面積보다 훨씬 커 確率의으로 미셀속으로 들어가게 된다. 이 단계에서 重合速度는 增加하며 단량체의 10~20%가 轉換된다.

· 重合第 2 단계(c); 生成된 라텍스 粒子는 커져서 末反應미셀의 유화제를 吸着하여 安定된다. 末反應유화제는 없어지고, 重合은 단량체로 팽윤된 입자에서만 일어나 粒子數는 固定된다. 확산에 의한 단량체液滴으로부터의 단량체 供給은 계속된다. 重合速度는 一定하고, 20~60%의 단량체가 轉換된다.

· 重合第 3 단계(d); 단량체液滴內的 단량체는 모두 소모되고, 라텍스 粒子內的 단량체 濃度도 減少한다. 따라서 重合速度는 減少하여 60~70% 轉換이 이루어진다.

· 重合完了(e); 모든 단량체가 소모되어 重合은 끝난다. 生成된 라텍스는 유화제에 의해 물에 分散되어 있다.

逆乳화重合은 水溶性단량체를 乳化重合시키는 方法으로 Fig. 1과 같은 反應機構에서 分散媒體로 물 대신 有機溶媒를 使用하여 유화제로 安定화시킨 것이다. 逆乳화重合의 개략적인 機構를 Fig. 2에 나타내었다. 미셀의 形成을 確實치 않으나 물에 溶解된 단량체가 유화제(water-in-oil 型)에 의해 安定되어 단량체液滴을 形成하여 단량체의 主供給源이 된다. 反應開始, 成長, 終結

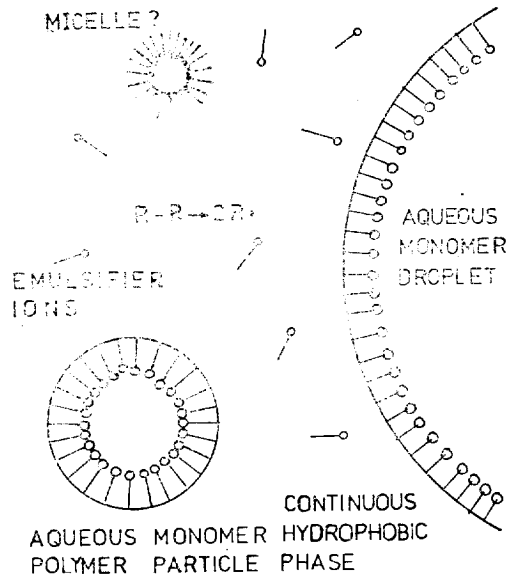


Figure 2. Schematic Representation of Inverse Emulsion polymerization

Table I. Comparison of Conventional and Inverse Emulsion Polymerization

	Conventional	Inverse
Monomer	Hydrophobic	Hydrophilic
Dispersing medium	Water	Oil
Emulsifier	Oil-in-water type	Water-in-oil type
Initiator	Water soluble	Water or oil soluble

은 乳化重合時와 같은 理論으로 推定된다. Table I에 乳化重合과 逆乳化重合의 重要한 差異點을 들었다.

乳化重合은 工程上으로 回分式(batch), 半回分式(semi-batch), 連續式(continuous)으로 나눌 수 있는데, 回分式이 第一 간단한 工程으로 反應의 調節이 容易하고, 적은 양의 제품을 만들 수 있어, 實驗室的으로 많이 利用되고 있다. 半回分式은 回分式과 같이 하나의 反應器를 使用하나 反應物과 添加劑의 注入을 一定時間동안 계속 注入하는 方法으로, 反應熱의 除去가 容易하고, 製品의 구조를 쉽게 變化시킬 수 있는 長점이 있다. 連續式은 2~15個의 反應器를 連結하여 使

용하는데 大量生産의 工程이라고 할 수 있다.

開始劑의 라디칼 生成方法에 따라 熱重合法(thermal method)과 酸化還元法(redox method)으로 나눌 수 있다. 熱重合법은 대체로 높은 溫度에서 反應을 進行시키는데, 開始劑의 自由라디칼이 熱에 依해 生成되어 反應을 開始한다. 酸化還元법은 開始劑와 還元劑(reducing agent)간의 酸化還元反應으로 라디칼이 生成되어 비교적 낮은 溫度에서 反應이 進行된다. 一般的으로 分子量은 反應溫度가 낮아짐에 따라 增加하므로 本研究에서는 酸化還元법을 澤하였다.

Smith-Ewart理論¹⁰에 기초를 둔 Vanderhoff²⁵의 結果는 理想的인 乳重合의 경우 正常狀態(steady-state)에서 成長反應速度(R_p)와 重合度(DP; degree of polymerization)는 다음式으로 나타낼 수 있었다.

$$R_p = k_1[I]^{0.4}[E]^{0.6}[M] \quad (1)$$

$$DP = k_2[I]^{-0.6}[E]^{0.6}[M] \quad (2)$$

式(1)과 (2)에서 $[I]$ 는 開始劑濃度, $[E]$ 는 乳化劑濃度, $[M]$ 은 單量體濃度이고 k_1 과 k_2 는 常數이다. 式(2)에 依하면 重合度は 分子量에 比例하므로 開始劑의 濃도가 낮을수록, 乳化劑의 濃도가 높을수록 分子量은 增加한다는 것을 알 수 있다. 本研究에서 分子量의 測定은 PAM의 固有粘度, $[\eta]$, (intrinsic viscosity)를 測定하여 Mark-Houwink式인 다음 關係式을 使用하였다.

$$[\eta] = KM^a \quad (3)$$

式(3)에서 K 와 a 는 常數로써 그 값들이 Table II에 주어져 있다.

本研究에서는 最大의 PAM 分子量을 주는 逆乳重合工程을 確立하고, 反應條件과 反應物의 量을 調節하여 이들의 分子量에 對한 影響을 考察하였다.

3. 實 驗

3-1. 試 藥

單量體AM은 일본 Wako社의 1급試藥을 chloroform에 加해 50°C로 加熱溶解시킨 후 再結晶하는 過程을 2회 반복하여 精製하였다. 開始劑는 *t*-butylhydroperoxide (TBHP)로 美國 Aldrich

社의 試藥을 그대로 使用하였고, 還元劑로는 NaHSO_3 로써 일본 Wako社의 1급試藥을 그대로 使用했다. 일본 Kishida社 市약인 Span 80을 乳化劑로 썼으며, *n*-heptane을 有機溶媒로 使用하였고, 反應에 使用된 물을 이온交換器를 통과한 증류수를 使用하였다.

3-2. 實驗장치

重合에 使用한 장치의 개략은 Fig. 3과 같다. 反應器의 容量은 500ml이고, 교반기는 Teflon 재질의 paddle型으로 100~150rpm의 回轉速度를 유지하였다. 反應온도는 溫度調節器(TC)에 依해 自動적으로 $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 범위로 調節되었다. 重合時 酸素의 存在는 重合抑制의 效果가 있어 질소를 反應器內로 注入시켜 不活性가스의 環境에서 重合이 進行되게 하였다.

3-3. 實驗方法

3-3-1. 原料溶液(한례)

單量體에 對한 水相과 油相의 比率이 7:3으로 混合하여 使用했는데, 水相은 AM 단량체 50g을 물 50g에 溶解시킨 것이고, 油相은 *n*-heptane 40.72g을 Span 80 2.14g과 같이 混合한 것이다. 두相을 混合하여 約 5,000rpm의 高速교반기로 2~3分 beating하여 安定한 단량체에 對한 攪拌을 만든다. 開始劑용액은 TBHP 1ml(0.9g)을 *n*-heptane 19ml(13g)에 잘 溶解시킨 후 물을 加하여 0.5 wt.%가 되도록 한다. 還元劑의 溶液은 단량체에 對한 攪拌과 비슷하게 제조되는데, 水相으로 NaHSO_3 0.1g과 물 99.9g을 混合하여 溶解시키고, 油相은 *n*-heptane 40.72g과 Span 80 2.14g의 混合物로 두相을 섞어 安定한 에멀전을 얻는다.

3-3-2. 重合工程

使用된 3가지 工程에 對한 說明은 다음과 같다

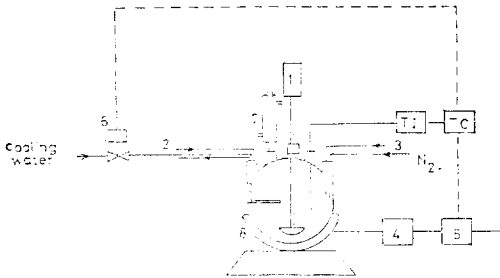
• 工程 A : 回分式工程으로 還元劑外의 모든 反應物을 反應器에 넣고 少量의 還元劑를 注入하여 室溫에서 反應을 開始한다. 加熱과 冷却은 전혀 하지않고 還元劑의 注入量으로 反應溫度를 調節시킨다. 還元劑의 注入으로 開始劑가 分解

Table II. Intrinsic Viscosity and Molecular Weight Relationship for Polyacrylamide, $[\eta]=KM^a$

Solvent	Temperature[°C]	$K \times 10^4, dl/g$	a	Mole. Wt. Range, $M \times 10^{-4}$	Method ¹	Ref
Water	25	0.631	0.80	2—50	SD	26
Water	25	6.8	0.66	1—20	PR	27

¹ SD : Sedimentation and diffusion (yielding Mw)

PR : Analysis of polymerization rate (yielding Mn)



- 1. Mechanical Stirrer
- 2. Monomer Emulsion
- 3. Reducing Agent
- 4. Transformer
- 5. Magnetic Switch
- 6. Solenoid Valve
- 7. Reflux Condenser
- 8. Heating Mantle

TI : Temperature Indicator
TC : Temperature Controller

Figure 3. Experiment Apparatus for Polymerization

되어 라디칼이 생성되고, 중합을 시작함으로 반응열에 의해 온도가 상승하게 되는데, 라디칼의 소멸은 온도의 하락으로 알 수 있다. 간헐적인還元劑의 注入으로 反應溫度를 可能한 最少幅으로 줄인다. 더 以上の 還元劑 注入으로도 溫度가 上昇되지 않으면 單量體의 消滅을 意味해 反應은 終結된다.

• 工程 B : 回分式工程으로 工程 A와 같으나 反應溫度의 調定은 加熱과 冷却水로 自動的으로 하고, 還元劑의 注入은 連續的으로 一定時間동안 계속한다.

• 工程 C : 半回分式工程으로 開始劑溶液과 單量體에 滅菌의 25% 정도를 反應器에 넣고 反應溫度를 調定한 後에 50ml의 還元劑溶液을 서서히 注入하여 反應을 시킨다. 約 20分의 時間경과 후에 單量體에 滅菌, 開始劑溶液, 還元劑溶液을 同時에 繼續的으로 注入을 始作한다. 實驗室的으로는 單量體에 滅菌과 開始劑溶液을 混合하여 注入하여도 無妨하다. 單量體와 開始劑의 注入

을 約 2時間半동안 계속되며, 還元劑의 注入은 30分정도 더 繼續되도록 注入量을 調節한다. 反應溫度의 調節은 工程 B와 같이 自動的으로 한다.

3-3-3. 分子量測定

重合된 PAM에 滅菌을 다량의 메탄올에 침전시켜 glass filter로 여과한 후 30°C에서 減壓 건조하였다. 건조된 PAM을 水溶液으로 만들어 Ubbelohde 점도계로, 25±0.1°C로 유지되는 항온조에서 점도를 測定하여 固有粘度 $[\eta]$ 를 計算하였다. 計算된 $[\eta]$ 를 式(3)과 Table II를 이용하여 分子量을 計算하였다.

4. 結果와 考案

4-1. 重合工程과 分子量

Fig. 4가 工程 A에 依해 反應溫度 45°C를 基準으로 한 重合에서 溫度變化를 나타내고 있다. 室溫(20°C)에서 反應이 開始된 後 42~52°C의 溫度變化를 보여주고 있는데, 反應溫度를 調定하기 爲해 注入된 還元劑의 量과 時間을 Fig. 4에 恰대로 表示하고 있다. 反應은 2時間程度에서 終結되고 총 還元劑溶液의 注入量은 20ml 以內임을 알 수 있다. PAM의 에틸렌을 메탄올로

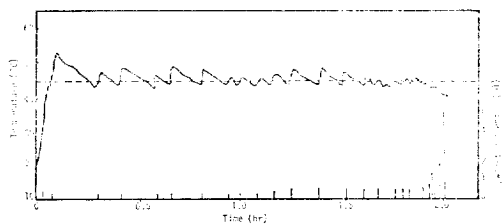


Figure 4. Temperature vs. Reaction Time for Process A. ($[TBHP]=0.035\text{mole } \%$, $[\text{NaHSO}_3]=0.1\text{mole } \%$, $[\text{Span80}]=2.14\text{wt. } \%$)

아크릴아미드의 逆乳化重合

Table III. Intrinsic Viscosity and Molecular Weight with Various Polymerization Conditions for Process A and Process B ([Span 80]=2.14wt.% on Monomer)

Process	Temperature (°C)	Reaction Time(hr)	TBHP ^a (mole %)	[η] (dl/gr)	Mol.wt. $\times 10^{-6}$	
					Mw Eq(4)	Mn Eq(5)
A	33-41 ^b	3	0.035	8.46	2.57	1.60
A	33-40 ^b	3.5	0.017	11.05	3.53	2.40
A	42-53 ^c	1.25	0.035	6.20	1.74	1.00
A	42-52 ^c	2	0.035	6.99	2.02	1.20
B	35	3.5	0.035	5.87	1.62	0.92
B	40	3.5	0.035	5.66	1.60	0.87
B	45	3.5	0.035	4.99	1.33	0.72
B	50	3.5	0.035	3.50	0.85	0.42

- a. To monomer acrylamide
- b. Intended reaction temperature ; 35°C
- c. Intended reaction temperature ; 45°C

Table IV. Intrinsic Viscosity and Molecular Weight with Various Polymerization Conditions for Process C

Temperature (°C)	Reaction Time (hr)	TBHP ^a (mole %)	NaHSO ₃ ^a (mole %)	Span 80 ^a (wt %)	[η] (dl/gr)	Mol.wt. $\times 10^{-6}$	
						Mw Eq(4)	Mn Eq(5)
40	3.5	0.035	0.1	2.14	7.37	2.16	1.30
35	3.5	0.035	0.1	2.14	6.99	2.02	1.20
35	3.5	0.035	0.1	2.14	9.80	3.03	2.00
35	4	0.017	0.1	2.14	12.24	4.07	2.80
35	4	0.008	0.1	2.14	13.09	4.43	3.10
35	4	0.004	0.1	2.14	13.36	4.54	3.20
35	4	0.004	0.05	2.14	13.64	4.66	3.30
35	4	0.004	0.2	2.14	12.81	4.31	3.00
35	4	0.004	0.3	2.14	11.36	3.71	2.50
35	4	0.004	0.1	1.07	11.34	3.70	2.50
35	4	0.004	0.1	4.28	12.22	4.06	2.79

- a. To monomer acrylamide

침전 건조한 후, 수용액의 점도로 固有粘度[η]를 求하고 分子量과의 關係에서 PAM의 分子量을 計算하였다.

$$[\eta] = 6.31 \times 10^{-5} M_w^{0.80} \quad (4)$$

$$[\eta] = 6.8 \times 10^{-4} M_n^{0.66} \quad (5)$$

式(4)와 (5)에 依해 計算된 分子量은 各々 重量 平均과 數平均 分子量을 주고 있는데, 이들 分子量이 Table II에 준 分子量의 범위 밖이라, 이들 式들에 關한 適合性은 의문시되고 있다. 그러나 本 研究의 目的인 重合工程의 確立을 爲해 分子量을 서로 比較하는데는 큰 問題點이 없을

것으로 看做되어 式을 그대로 使用하였다.

Table III은 工程 A와 B로 重合한 PAM에 關한 結果를 보여주고 있다. 式을 利用한 分子量의 計算에서 보면, 工程 A가 대체로 工程 B보다 높은 分子量을 주고있다. 그러나 Fig. 4에서 본 바와 같이 不良한 溫度調節 때문에 좋은 工程이라고 할 수 없다. Table IV는 工程 C에 依한 重合結果를 나타내고 있는데, 두 反應溫度 35°C와 45°C에서 앞의 두 工程 A, B보다 높은 分子量을 주고 있다. 따라서 本 研究은 工程 C를 中心으로 工程의 最適化를 도모하였다.

4-2. 轉換率

乳化重合의 長點中에서 짧은 反應時間과 높은 轉換率은 工程上 큰 利點을 갖고 있다. Fig. 5는 工程 B를 利用하여 AM의 轉換率을 反應時間과 같이 나타낸 것인데 두 開始劑의 濃度에서 3時間

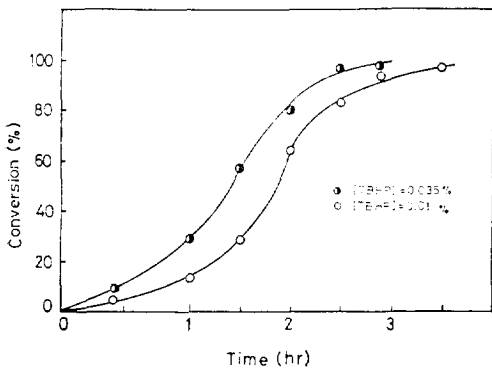


Figure 5. Conversion vs. Reaction Time for Process B (Reaction Temp.=35°C, [NaHSO₃]=0.1 mole %, [Span80]=2.14wt. %).

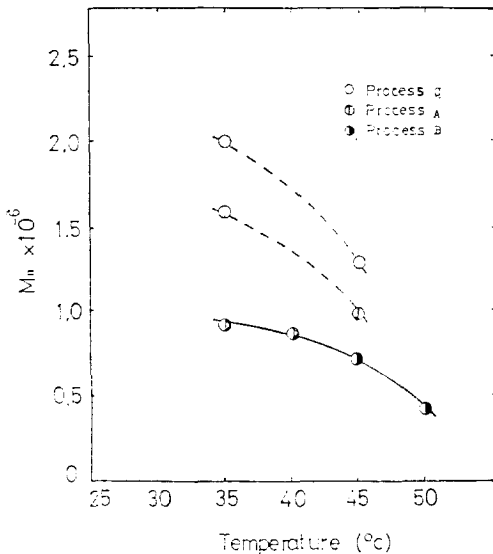


Figure 6. Molecular Weight vs. Reaction Temperature for Three Polymerization Processes ([TBHP]=0.035 mole %, [NaHSO₃]=0.1 mole %, [Span80]=2.14wt. %).

이면 轉換이 거의 100%임을 알 수 있다. 100%의 轉換은 工業的으로 重要한데 特히 AM의 경우 는 發癌性物質이란 報告가 있어 더욱 그러하다.

4-3. 溫度의 영향

Fig. 6에 세 工程을 使用한 PAM의 分子量變化를 溫度에 따라 나타내고 있다. 式(5)를 利用한 數平均分子量을 나타내고 있는데, 溫度가 낮아짐에 따라 分子量이 높아짐을 알 수 있다. 35°C以下의 反應溫度에서는 몇 번의 試圖結果 不良한 反應과 轉換을 보여 實驗結果를 包含시키지 않았으나, 다른 反應條件으로 安定한 反應이 可能할 것이다.

4-4. 開始劑, 還元劑, 乳化劑의 영향

Fig. 7, 8, 9에 開始劑, 還元劑 및 乳化劑의 濃度에 따른 分子量(Mn)의 變化를 各各 나타내고 있다. 開始劑의 濃度가 낮을수록, 還元劑의 濃度가 낮을수록 높은 分子量을 주고 있다. 그러나 乳化劑의 濃度에 따른 分子量의 變化는 最大值를 보여주고 있다. 式(2)로 나타낸 바와 같이 Smith-Ewart 理論에 따른 理想的인 乳化重合의 경우, 分子量은 開始劑의 濃度 [I]^{-0.6}에 比例하여 增加하고, 乳化劑의 濃度 [E]^{0.6}에 比例하여 增加하지만, 本 研究의 結果는 위의 比例關係를

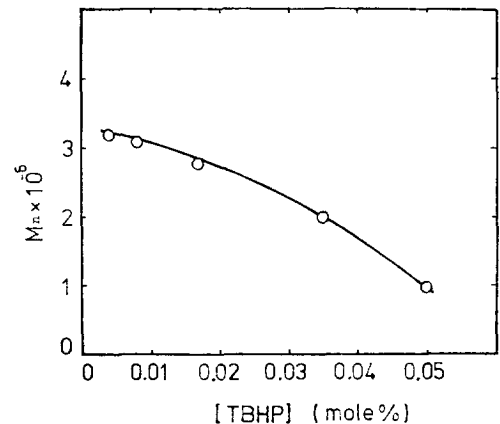


Figure 7. Molecular Weight vs. Initiator Concentration (Reaction Temperature=35°C, [NaHSO₃]=0.1 mole %, [Span80]=2.14wt. %, Process C)

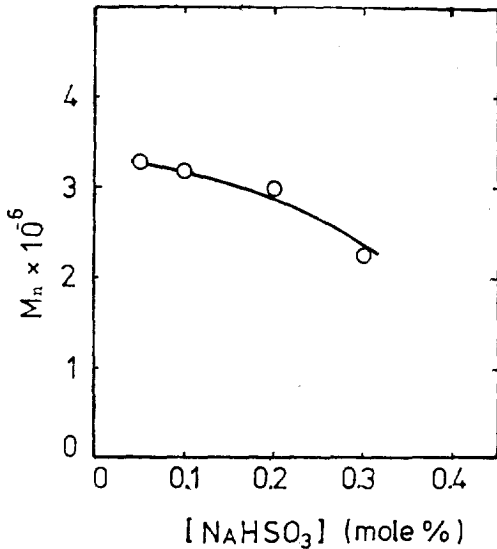


Figure 8. Molecular weight vs. Reducing Agent Concentration (Reaction Temperature=35°C, [TBHP]=0.004 mole %, [Span 80]=2.14wt. %, Process C).

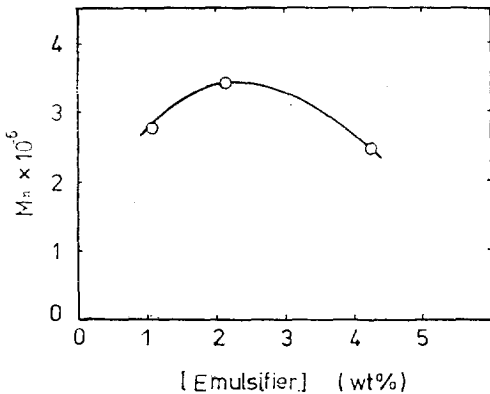


Figure 9. Molecular Weight vs. Emulsifier Concentration (Reaction Temperature=35°C, [TBHP]=0.004 mole %, [NaHSO₃]=0.1mole%, Process C).

벗어나고 있다. 이러한 差異는 다음 네가지 要因으로 分析될 수 있다.

i) AM의 逆乳化重合은 水相과 油相을 共히 保有하고 있는데, AM의 물과 *n*-heptane에 對한 溶解도가 styrene의 溶解度보다 훨씬 높아, 重合

開始의 場所가 미셀內가 아닌 油相 혹은 水相에서 일어날可能性도 매우 크다.

ii) 開始劑 TBHP는 *n*-heptane에 大部分 溶解하나 一部 물에도 녹아있게 되어 水相에서의 重合開始 確率は 더욱 높아진다.

iii) 단량체에 對한 製造時 安定化시키는 方法으로 高速度교반기 (5,000rpm)를 使用하였는데, 이러한 過程은 單量體液滴의 크기를 減少시켜 表面積을 增加시키는 結果가 된다. 따라서 重合時 미셀과 어느정도 경쟁적인 위치를 갖게 된다.

iv) 乳化劑와 單量體에 依한 chain transfer 反應이 可能한데^{28,29}, 이러한 chain transfer 反應은 分子量을 減少시키는 結果를 招來한다.

따라서 PAM의 逆乳化重合機構는 Smith-Ewart가 提示한 理想的인 乳化重合에서 벗어나, 單量體, 開始劑, 乳化劑 등의 물과 溶媒에 對한 溶解度の 差異와 chain transfer 反應과 같은 부수적인 要因으로 좀더 複雜한 反應機構를 갖고 있다.

5. 結 論

1. 製品의 均一性, 工程의 調定, 反應의 容易性 등을 감안할 때 半回分式工程 C가 가장 適合한 工程이다.

2. 反應溫度 35°C, 反應時間 4時間, 開始劑 TBHP 濃度 0.004mole %, 還元劑 NaHSO₃ 濃度 0.05mole %, 乳化劑 Span 80 濃度 2.14wt. %에서 工程 C에 依해 最大의 分子量 3.30×10⁶ (M_n)과 4.66×10⁶(M_w)를 얻었다.

3. PAM의 反應機構는 Smith-Ewart의 理想的인 乳化重合機構를 따르지 않고 있다.

參 考 文 獻

1. W.M. Thomas, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 1, N.M. Bikales Ed., Interscience Publishers, N.Y. 1964, p. 177.
2. T. Ishige and A.E. Hamilec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1479 (1973).
3. D.J. Monagle and W.P. Shyluk, U.S. Patent 3,336,269 (1967).
4. J.W. Vanderhoff and R.M. Wiley, U.S.

- Patent 3,284,393 (1966).
5. M. Magat, *Polymer* 3, 449 (1962).
 6. K. Butler, P.R. Thomas and G.J. Tyler, *J. Polym. Sci.*, 48, 357 (1960).
 7. R.C. Schulz, P. Elzer and W. Kern, *Macromol. Chem.*, 42, 197 (1961).
 8. E.R. Kolodny, U.S. Patent 3,002,960 (1961).
 9. W.D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1428 (1947).
 10. W.V. Smith and R.H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (1948).
 11. W.V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3695 (1948); *ibid*, 71, 4077 (1949).
 12. W.H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.*, 24, 314 (1957).
 13. J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.*, 33, 487 (1958).
 14. J.T. O'Toole, *J. Polym. Sci.*, C27, 171 (1969).
 15. S. Katz and G. Seidel, *J. Polym. Sci.*, C27, 149 (1969).
 16. J.L. Gardon, *J. Polym. Sci.*, A-1, 6, 623 (1968); *ibid*, 643 (1968); *ibid*, 665 (1968); *ibid*, 687 (1968); *ibid*, 2853 (1968); *ibid*, 2859 (1968).
 17. S.S. Medvedev, "Proceedings of the Int. Symp. Makromolekulare Chem., Prague 1957", Pergamon Press, N.Y. 1958, p. 174.
 18. S.S. Medvedev, IUPAC Int. Symp. in Macromolecular Chem., Vol. VI, Budapest, 1969, p. 39.
 19. C.P. Roe, *Ind. Eng. Chem.*, 60, 20 (1968)
 20. R.M. Fitch, *J. Paint. Techn.*, 37, 32 (1965).
 21. R.M. Fitch and T.J. Chen, *J. Polym. Sci.*, A-1, 6, 3411 (1968).
 22. R.M. Fitch, M.B. Prenosil and K.J. Sprick, *J. Polym. Sci.*, C27, 95 (1969).
 23. J. Ugelstad, M. El-Asser and J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.*, 11, 503 (1973).
 24. E.W. Duck, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 5, N.M. Bikales Ed., Interscience Publishers, N.Y., 1966, p. 801.
 25. B.M.E. Vanderhoff, *J. Phys. Chem.*, 60, 1250 (1956).
 26. W. Scholtan, *Makromol. Chem.*, 14, 169 (1954).
 27. E. Collinson, F.S. Dainton and G.S. McNaughton, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 489 (1957).
 28. S. Okamura and T. Motoyama, *J. Polym. Sci.*, 58, 221 (1962).
 29. R. Patsiga, M. Litt and V. Stannett, *J. Phys. Chem.*, 64, 801 (1960).