

Methyl Methacrylate 의 Emulsion Polymerization 에 관한 研究

韓一合成纖維工業株式會社

李 衡 奎 · 閔 泰 益

(1967. 11. 20 受理)

A Study on the Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate

by

HYUNG KYOO LEE and TAE IK MIN

Hanil Synthetic Fiber Ind. Co., Ltd, Masan

(Received November 12, 1967)

ABSTRACT

With the selected emulsifiers for the emulsion polymerization of methyl methacrylate, the HLB of the emulsifier in the reaction system has been studied on the effect of the ratio of tetra sodium -*N*-(1,2-dicarboxy ethyl) -*N*- octadecyl sulfosuccinamate(Aerosol 22) to polyethylene glycol nonyl phenyl ether (Noigen EA 160), and also sodium lauryl sulfate(Quolac EX-UE), Disodium -*N*- octadecyl sulfosuccinamate (Aerosol 18) and Aerosol 22 as emulsifiers having various hydrophilic groups in the molecules have been studied. Results are as follows;

- 1) The viscosity of the emulsions and the molecular weight of the polymers have maximum values at a constant HLB value of emulsifiers, but their stabilities show minimum point at the value with the titration with the three kinds of mono, bi, tri-valent electrolytes. These results are agreed on the theory of Greth & Wilson in which the properties of polymer emulsions depend upon the HLB system of emulsifiers.
- 2) The viscosity of the emulsions and the molecular weights of the produced polymers increase more in the case of blending of Aerosol 22 to Noigen EA-160 than of the separate using.
- 3) The coagulation effects of the divalent electrolytes(ex, Ca^{++} , Zn^{++}) are contrast to the effects of monovalent(ex, Na^+) and trivalent(ex, Al^{+++}) in the emulsions with Aerosol 18 or Aerosol 22 which have more than two hydrophilic groups. It seems that the stability of the O/W emulsions by electrolytes is directly related to the parameters of surface physical chemistry such as surface geometry of surface chemical constitution of polymer particles.

緒 論

Dinsmore⁽¹⁾, Luther & Heuck⁽²⁾ 에 의하여 1927년에 micellized detergent 와 水溶性 initiator 을 사용하여 乳 化重合을 實施한 것이 처음으로 알려졌으며, 그 後 19 40~1950 年 사이에 많은 研究者^{(2)~(5)} 들에 의해 emul-

sion polymerization 의 mechanism 에 관한 研究가 發表 되었고, 最近, Robert M. Fitch^{(6)~(7)} 의 emulsion poly- merization 의 理論에서는 反應速度와 平均重合度는 par- ticle 數에 比例하며 latex 의 stability 는 particle size 에 依存된다고 하였으며, 電解質 添加에 依한 colloid particle 의 double layer 의 變化에 對한 理論 및 그 結

果를 報告하였다. Greth & Wilson⁽⁸⁾은 emulsion polymerization을 위한 乳化劑 選擇에 있어서 一定한 HLB 價를 가질 때 粘度는 最高值를 나타내며 particle size는 反對로 減少된다는 結果와, 그 밖에 emulsion의 物性에 미치는 HLB system의 重要性이 研究 發表되었고, Van den Tempel⁽⁹⁾은 Aerosol OT, Aerosol MA 및 sodium laurate 등을 安定劑로 한 O/W emulsion에 電解質의 濃度를 變化시키고 KCl와 MgCl₂을 添加하여 安定度를 測定하여 Schulze-Hardy rule⁽¹⁰⁾와 一致된다고 發表했다. 또, 最近 emulsion의 電解質 添加에 의한 coagulation에 있어서 二價의 알칼리土類 陽이온이 存在하면 不溶性鹽으로 되어 coalesce를 遲延시킨다고 報告되었다⁽⁷⁾.

그러나 이들은 polymer emulsion의 分子量, 電解質 安定度에 미치는 乳化劑의 HLB 價 및 乳化劑 分子內의 親水性基數의 影響에 關해서는 研究 發表한 적은 없었다.

그러므로 本 實驗에서는 methyl methacrylate의 乳化 重合에 있어서 polymer emulsion의 電解質 安定度, induction period, conversion percent, viscosity 및 polymer의 分子量 등과 相互關係가 있는 乳化劑의 HLB 및 乳化劑 分子內의 親水性基數의 影響을 檢討하였다.

實 驗

1. 試料 및 裝置

Methyl methacrylate: 三菱油化製를 alkali washing method에 依해 inhibitor를 除去精製한 것을 使用하였다(bp 100.6~101.1°C, refractive index $n_D^{25} = 1.412$).

Initiator: K₂S₂O₈(關東化學製)

Emulsifier:

- K-220: Polyethylene glycol nonyl phenyl ether (HLB: 16.0)(Noigen EA-160: 第一工業製)
- K-550: Disodium-N-octadecyl sulfosuccinamate (*HLB: 3.72)(Aerosol-18: Cyanamid Co. 製)
- K-660: Tetrasodium-N-(1, 2-dicarboxy ethyl)-N-octadecyl sulfosuccinamate(*HLB: 6.36)(Aerosol-22: Cyanamid Co. 製)
- K-770: Sodium lauryl sulfate (*HLB: 5.27)(Quolac EX-UB: Alcolac Chem. Co. 製)

* HLB는 다음과 같은 川上式⁽¹¹⁾에 依하여 求한 값이다.

$$HLB = 7 + 11.7 \log M_w/M_o$$

$$\text{全體의 分子量} = M_o + M_w$$

Electrolyte: NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂, ZnCl₂, AlCl₃(關東化學製)

反應器: 500 ml 4 neck flask 階段式速度調節付 攪拌器(回轉速度를 約 200 rpm으로 固定)

2. 實驗方法

2.1 乳化重合: Reactor를 恒溫水槽에 裝置하고 standard formula(Table 1)에서 보는 바와 같은 物質中에서 distilled water, Na₂CO₃, emulsifier의 順序로 넣고 mixing하면서, water bath를 75±0.5°C로 維持시키고, inert gas(N₂)를 導入시켜 空氣를 排出한 다음, initiator와 MMA monomer를 添加하여 反應을 始作했다. Monomer 添加時間부터 2時間後에 inhibitor로서 hydroquinone을 0.1 ppm程度 加하여 重合反應을 中止시키고 冷却하여 polymer emulsion을 試料로 얻었다.

Table 1. Standard formula

Ingredients	Formula 1 Wt(g)	Formula 2 Wt(g)
Methyl Methacrylate (MMA)	120	105
Distilled Water	180	195
K ₂ S ₂ O ₈	0.45	0.39
Na ₂ CO ₃	0.25	0.22
Emulsifier	9.30	7.80

2.2 Induction period 測定: 所定の 反應條件下에서 monomer를 添加시킨 時間부터 重合이 開始되기까지의 時間 卽 白濁이 微青色으로 나타나며 發熱을 나타내는 時間까지를 測定하여 分(min)으로 表示했다.

2.3 粘度測定⁽¹²⁾: 生成된 polymer emulsion을 25°C 恒溫水槽에 30分 維持시킨 후 Brookfield 粘度計(BM型)를 使用하여 測定했다.

2.4 Emulsion의 安定度測定: Emulsion의 濃度를 蒸溜水로 3%로 稀釋시켜 그 10 cc을 取하여 Na₂SO₄, NaCl, CaCl₂, ZnCl₂, AlCl₃의 電解質을 各各 여러 濃度로 만든 것으로 滴定하여 沈澱이 생기는 點을 end point로 하고, 그 때 消費된 各 電解質의 量을 다음式⁽¹³⁾에 依해 計算하는 coagulation value⁽¹⁴⁾法을 採擇했다.

$$\text{Coagulation value} = a/(10+a)$$

a: 電解質溶液의 消費 cc數

2.5 平均分子量 \bar{M}_{MMA} 測定⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾: Polymer emulsion의 一部를 acetone에 溶解하여 濾過한 濾液을 蒸溜水로 沈澱시켜 얻은 polymer을 溫水(蒸溜水)로 씻고 filter하여 乳化劑 및 其他 無機物을 完全 除去한 후 10~15 mmHg의 減壓으로 vacuum dry하여 얻은 polymer를 acetone 溶媒를 使用하여 粘度法으로 다음式⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾에 依해 平均分子量을 求하였다.

$$\eta_{rel} = t/t_o$$

$$\eta_{inh} = (2.303 \times \log \eta_{rel}) / C$$

$$[\eta] = 6.4 \times 10^{-5} \times M^{0.71}$$

結果 및 考察

a. Emulsifier 의 HLB 效果

K-220/K-660의 blend로 HLB를 6.36~16.0로調節하여 Table 2의 組成에 따라 Table 3과 같은 實驗結果를 얻었다.

Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 HLB의 增加에 따라서 induction period가 延長되었고 특히 HLB 16에서 顯著한 差異가 생긴 것은 K-220即 nonionic emulsifier를 單獨으로 使用한 경우인데 이 結果는 다음 實

Table 2. MMA emulsion polymerization formula 1

	O	A	B	C	D	E	F	G
MMA (g)	120	120	120	120	120	120	120	120
Water	180	180	180	180	180	180	180	180
K ₂ S ₂ O ₈	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
Na ₂ CO ₃	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Emulsifier	1.10	2.10	3.90	5.70	7.50	9.30	11.10	12.90
MMA (%)	39.7	39.63	39.40	39.16	38.94	38.71	38.49	38.27
Water	59.6	59.45	59.09	58.75	58.40	58.06	57.73	57.40
K ₂ S ₂ O ₈	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14	0.14
Na ₂ CO ₃	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Emulsifier	0.36	0.69	1.28	1.86	2.43	3.00	3.56	4.11

Table 3. MMA emulsion polymerization

Run no	Emulsifier HLB	Formula	Conversion (%)	Induction Period(min)	Viscosity (cps)	pH	Coagulation Value		
							1mol Na ₂ SO ₄	0.01mol CaCl ₂	0.0015mol AlCl ₃
11	K-220/K-660100/0	16.0 E	90.05	64	6.5	—	—	—	
12	"	80/20 14.07 "	99.69	9	14.5	8.2	0.95	0.93	
13	"	60/40 12.14 "	99.54	7	15	8.2	0.88	0.20	
14	"	40/60 10.22 "	99.47	4	14.5	8.4	0.98	0.28	
15	"	10/90 8.67 "	99.78	6	14	8.4	0.99	0.29	
16	"	0/100 6.36 "	99.52	5	13.5	7.8	0.99	0.33	

Table 4. MMA emulsion polymerization

Run No	Emulsifier HLB	Formula	Conversion (%)	Induction Period(min)	Viscosity (cps)	pH	Coagulation Value		
							1mol Na ₂ SO ₄	0.01mol CaCl ₂	0.0015mol AlCl ₃
21	K-220/K-660(40/60)10.22	O	99.45	12	13	8.2	0.33	0.78	
22	"	" A	99.80	10	13.5	7.8	0.35	0.71	
23	"	" B	99.48	8	14	8.5	0.66	0.52	
24	"	" C	99.99	8	14.5	8.1	0.91	0.48	
52	"	" D	99.79	6	15	8.3	0.98	0.42	
26	"	" E	99.47	4	14.5	8.4	0.99	0.28	
27	"	" F	98.65	4	15	8.1	0.99	0.26	
28	"	" G	97.84	4	15	8.0	0.99	0.23	
31	K-220	16.0 O	84.35	77	—	—	—	—	
32	"	" A	89.14	66	—	—	—	—	
33	"	" B	85.28	73	6.0	7.4	0.41	1	
34	"	" C	95.41	69	6.5	7.1	0.91	1	
35	"	" D	94.57	66	7.0	7.3	0.96	1	
36	"	" E	90.05	64	5.6	7.3	—	1	
37	"	" F	82.21	62	7.0	7.3	0.99	1	

驗結果에서도 얻은 바와 같이 nonionic emulsifier의 경우가 anionic emulsifier의 경우보다 induction period가 크다는 것을 나타내고 있다.

Conversion percent에 미치는 HLB 影響은 大體로 發見되지 않았으나 Table 3의 結果에서와 같이 HLB 16에서 90.05%로 가장 낮았다.

Emulsion의 粘度에 미치는 HLB 影響은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 HLB가 增加함에 따라 粘度가 增加되었고 HLB 12.14에서 最大의 값을 나타냈으며 다시 減少하였다. 이러한 關係는 Greth & Wilson의 styrene 乳化重合에 관한 報文⁽⁶⁾에서 一定한 HLB 값을 가질 때

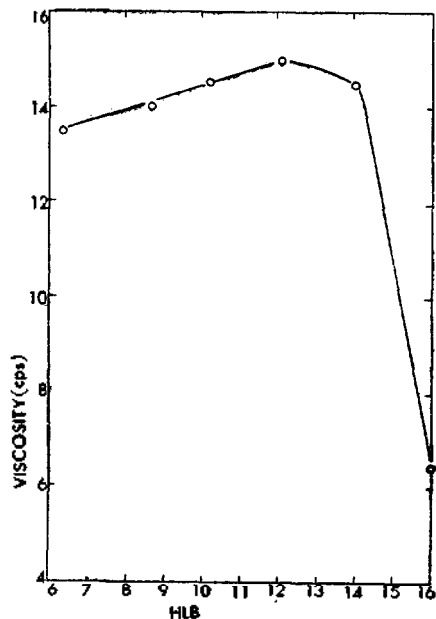


Figure 1. Viscosity vs. HLB in MMA polymerization at 75°C using K-220/K-660 blend

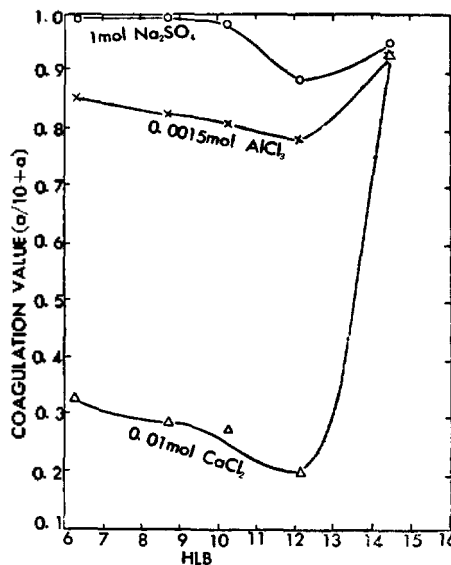


Figure 2. Emulsion stability vs. emulsifier HLB in MMA polymerization using K-220/K-660 blend

Table 5. MMA emulsion polymerization

Run No	Emulsifier	HLB	Formula	Conversion (%)	Induction period(min)	Viscosity (cps)	pH	Coagulation Value				
								1mol NaCl	1/2mol Na ₂ SO ₄	0.01mol ZnCl ₂	0.01mol CaCl ₂	0.0015mol AlCl ₃
41	K-660	6.36	O	98.04	10	11	8	0.33	0.38	0.63	0.86	0.55
42	"	"	A	98.81	9	11.5	7.8	0.6	0.64	0.61	0.5	6.61
43	"	"	B	96.43	8	12	8.2	0.98	0.98	0.59	0.46	0.73
44	"	"	C	98.61	8	13	7.8	0.99	0.99	0.58	0.41	0.77
45	"	"	D	99.18	7	13	7.4	0.99	—	0.57	0.39	0.82
46	"	"	E	99.52	5	13.5	7.8	0.99	—	0.55	0.33	0.85
47	"	"	F	98.15	4	13.5	7.8	0.99	—	0.54	0.30	0.90
51	K-770	5.27	O	98.76	9	14.5	8.1	0.24	—	—	0.29	0.39
52	"	"	A	99.75	7	18.5	7.8	0.34	—	—	0.31	0.46
53	"	"	B	99.24	6	22	8.0	0.45	—	—	0.32	0.53
54	"	"	C	99.03	6	23.5	7.8	0.57	—	—	0.34	0.58
55	"	"	D	98.79	6	25	8.6	0.69	—	—	0.37	0.66
56	"	"	E	98.53	5	25.5	7.7	0.91	—	—	0.44	0.70

Table 6. MMA emulsion polymerization formulas 2

	H	I	J	K	L	M	N
MMA (g)	105	105	105	105	105	105	105
Water	195	195	195	195	195	195	195
K ₂ S ₂ O ₈	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39
Na ₂ CO ₃	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
Emulsifier	1.5	3.0	4.8	6.3	7.8	9.3	10.8
MMA (%)	34.76	34.58	34.38	34.21	34.05	33.88	33.72
Water	64.55	64.23	63.85	63.53	63.23	62.92	62.62
K ₂ S ₂ O ₈	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
Na ₂ CO ₃	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
Emulsifier	0.50	0.99	1.57	2.05	2.53	3.00	3.47

Table 7. MMA emulsion polymerization

Run No	Emulsifier	HLB	Formula	Conversion (%)	Induction Period (min)	Viscosity (cps)	pH	Coagulation Value		
								1mol NaCl	0.01mol CaCl ₂	0.0015mol AlCl ₃
61	K-550	3.72	H	99.46	5	10.5	7.8	0.41	0.91	0.57
62	"	"	I	99.66	5	11.0	7.7	0.63	0.88	0.63
63	"	"	J	99.72	5	11.5	7.9	0.87	0.78	0.71
64	"	"	K	99.45	4	11.5	7.8	0.90	0.68	0.75
65	"	"	L	99.37	4	12.0	7.6	0.95	0.61	0.80
66	"	"	M	99.51	4	12.5	7.7	0.98	0.56	0.82
67	"	"	N	99.99	4	13.5	7.7	0.99	0.49	0.83

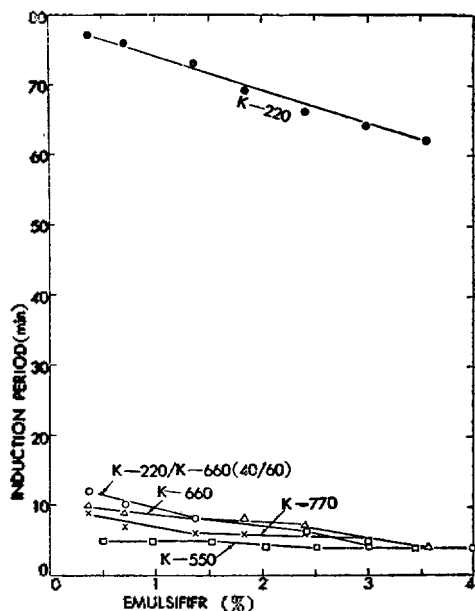


Figure 3. Induction period vs. emulsifier concentration in MMA polymerization

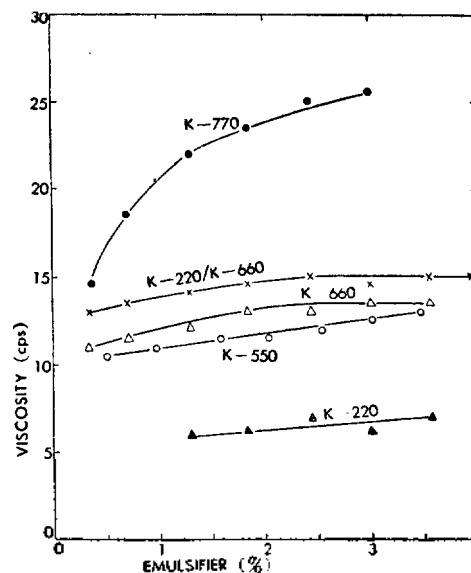


Figure 4. Viscosity vs. emulsifier concentration in MMA polymerization

粘度는 最大値를 나타냈고 particle size는 相反됨을 報告한 바 있다. 이것은 粘度는 particle size에 逆比例한다는 Fitch의 理論⁽⁶⁾과 一致한다.

Fig. 2의 結果를 보면 電解質添加에 依한 emulsion의 安定度는 電解質로서 1 mol Na₂SO₄, 0.01 mol CaCl₂, 0.0015 mol AlCl₃의 경우 HLB 12.14인 點에서 最少値를 나타냈고 다시 HLB의 上昇과 함께 安定度도 增加되었다. 여기서 各 電解質의 濃度를 달리한 것은 安定度의 測定可能範圍 即 各 電解質의 coagulation power가 다르다는 것을 뜻하며 Schulze-Hardy rule⁽¹⁰⁾과 一致된다. 또한 HLB 12.14에서 電解質의 添加에 依한 安定度가 最少値라는 것은 Fig. 1에서 viscosity가 가장 높은 點으로서 particle size의 減少, particle數의 增加로 particle를 둘러싼 emulsifier의 compactness의 減少, particle間의 距離短縮의 原因으로 安定度가 減少된다

는 Robert M. Fitch의 理論⁽⁷⁾과 一致됨을 알 수 있다.

b. Emulsifier分子內의 親水性基數에 依한 影響

親水性基數가 다른 乳化劑를 Table 2에서와 같이 emulsifier 濃度를 變化시켜 實驗한 Table 4, 5의 結果와 K-550(Aerosol 18) emulsifier를 使用하여 emulsion의 最高濃度인 範圍(Cyanamid Co.의 Bulletin⁽¹¹⁾ 参照) 即 polymer의 solid percent 35%를 適用한 Table 6의 實驗結果인 Table 7을 살펴보면 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 induction period는 nonionic emulsifier인 K-220이 anionic emulsifier에 比하여 顯著하게 遲延되었으며 K-220/K-660(40/60)의 경우는 anionic emulsifier인 K-660의 並用으로 顯著한 短縮을 가져왔으나 다른 anionic emulsifier에 比해서는 延長되었다. 또한, emulsifier 濃度가 增加함에 따라 induction period가 短縮되었는데 이 結果는 鄭基現氏⁽¹²⁾의 實驗結果와도 一

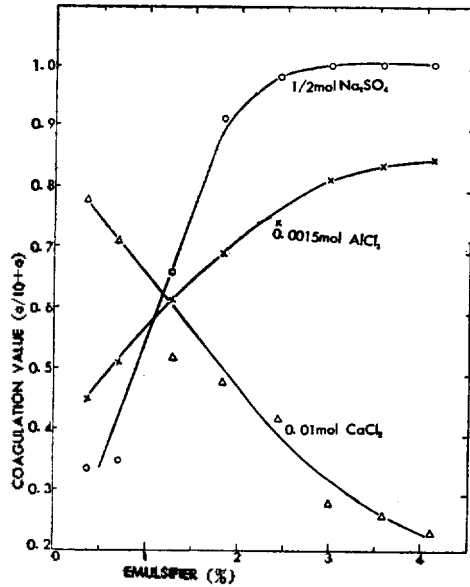


Figure 5. Emulsion stability vs. emulsifier concentration in MMA polymerization using K-220/K-660(40/60) blend

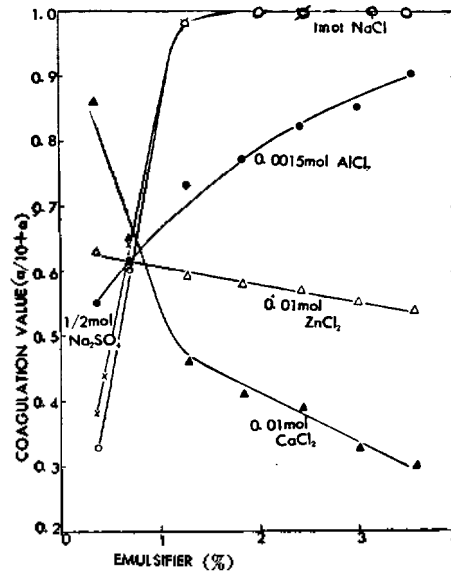


Figure 6. Emulsion stability vs. emulsifier concentration in MMA polymerization using K-660

致하고 있으며, anionic emulsifier의 경우는 3.5% 이상의 濃度에서는 induction period가 同一함을 나타냈다. Conversion percent에 미치는 乳化劑濃度の 影響은 無視될 程度였으며 nonionic emulsifier인 K-220을 單獨으로 使用한 경우가 가장 不良함을 나타냈다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 粘度는 K-770(sodium lauryl sulfate)을 使用했을 경우가 乳化劑濃度の 增加에 따라 가장 顯著하게 上昇했으며, 한가지 特異한 현상은 乳化劑의 同一濃度에서 K-220, K-660을 各各 單獨으로 使用할 경우보다 그 두 種의 乳化劑를 blend하여 使用할 때 粘度가 높은 것을 알았다. 이것은 particle을 만드는 micelle의 構造에 關係한다고 推定된다.

Emulsion의 電解質安定度에 미치는 乳化劑分子內의 親水性基數의 影響을 考察하여 보건대, Fig. 5, 6, 7, 8의 結果를 比較하면 一價이온인 Na^+ 및 三價이온인 Al^{+++} 의 電解質에 對한 安定度는 乳化劑의 濃度增加와 함께 增加하였으나, 二價이온인 Ca^{++} , Zn^{++} 의 電解質에 對해서는 乳化劑의 分子內의 親水性基數가 2개인 K-550, 4개인 K-660을 使用한 경우는 乳化劑의 濃度增加에 따라 安定度는 逆比例하였으며 K-660에 nonionic emulsifier인 K-220을 blend하여 使用한 경우도 K-660을 單獨 使用한 경우와 같은 安定度 關係를 나타냈다. Van den Tempel의 實驗結果⁽⁹⁾에서도 分子內의

親水性基數가 1개인 Aerosol OT, Aerosol MA를 使用한 O/W emulsion의 安定度는 一價이온과 二價이온의 電解質間에 上記와 같은 結果는 알려진 바 없다. Table 4와 Fig. 9의 結果를 보면 K-220의 경우는 三價이온에 依한 電解質 安定度는 一價이온의 경우와 逆比例하였고 二價이온의 電解質은 全然 coagulation에 影響을 주지 않았다. 이러한 事實로부터 생각할 수 있는 것은 emulsion에 使用하는 乳化劑의 構造에 따라 電解質의 이온價 效果가 다르다는 것을 豫測할 수 있다.

c. Polymer의 分子量에 미치는 乳化劑의 種類 및 HLB價의 影響

乳化劑의 HLB를 달리하여 重合한(Table 3) polymer와 乳化劑濃度를 3%로 하여 重合한 各 polymer

Table 8. PMMA의 molecular weight

Run No	Emulsifier (%)	HLB	t (sec)	η_{rel}	$[\eta]$	\bar{M}_{MMA}	C (g/l)
11	3	16.0	55.9	1.394	0.0777	2.19×10^4	4.275
12	3	14.07	72.71	1.813	0.1434	5.22×10^4	4.150
13	3	12.14	74.66	1.861	0.1488	5.52×10^4	4.175
14	3	10.22	75.72	1.898	0.1478	5.47×10^4	4.300
15	3	8.69	76.60	1.910	0.1430	5.19×10^4	4.525
16	3	6.36	72.80	1.815	0.1296	4.54×10^4	4.600
56	3	5.27	81.45	2.031	0.1540	5.78×10^4	4.600
66	3	3.72	73.43	1.830	0.1253	4.32×10^4	4.825

Solvent of PMMA, $t_0 = 40.10$ sec(average)

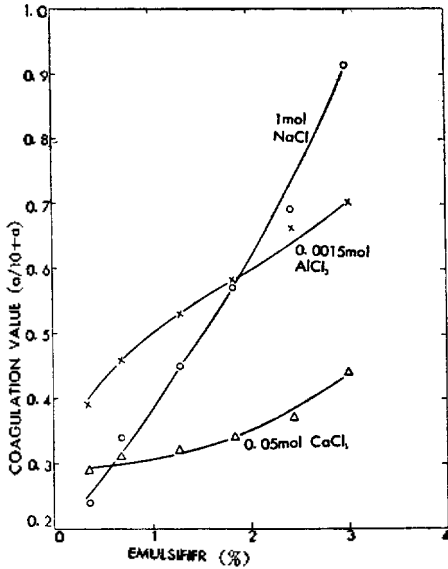


Figure 7. Emulsion stability vs. emulsifier concentration in MMA polymerization using K-770

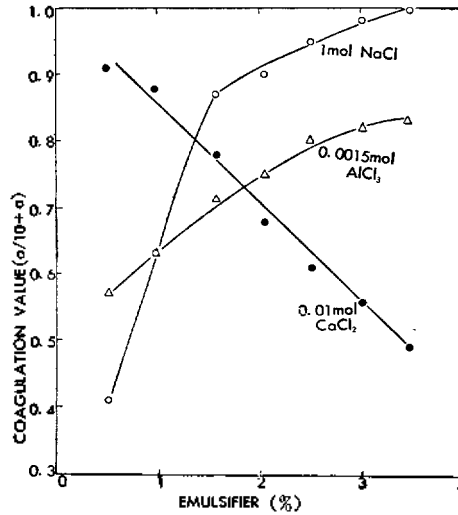


Figure 8. Emulsion stability vs. emulsifier concentration in MMA polymerization using K-550

의 분자량을 粘度法에 의해 Table, 8, Fig. 10, 11의 결과를 얻었다.

Fig. 10을 보건대 HLB의 증가에 따라 분자량이 증가하여 HLB 12.14에서 最大分자량을 나타내고 다시 減少하는 결과를 나타냈으며, 이것은 Fig. 1에서 粘度가 가장 높은 점이 HLB 12.14라는 事實과 一致되고 있으며 이 점이 particle size가 가장 작은 점이라는 것을 생각할 때 initiator 濃도가 一定하여 重合反應中에 micelle에 供給되는 free radical의 移動速度가 一定하다고 본다면 反應系에 micelle의 數가 많을수록 다음 free radical이 들어올 수 있는 時間이 延長되어 termination이 遲延되므로 結局 한 micelle內의 free radical의 壽命이 길어지므로 高分子量의 polymer가 形成됨을 알 수 있다. 이것은 Smith의 理論⁽¹⁾即 重合速度에 對한 particle 數의 影響에 關한 styrene의 乳化重合 研究結果와 Fitch의 理論式⁽⁶⁾即

$$\bar{X}(\text{平均重合度}) \propto N(\text{particle 數})$$

와도 一致하므로 HLB와 分子量의 關係도 成立됨이 分하다.

乳化劑濃도가 同一하고 다른 條件도 一定하며 乳化劑의 種類만이 다를 경우 Fig. 11에서 보는 바와 같이 分子量의 差異는 Fig. 4에서 粘度의 關係와 比例하고 있으며, 特히 K-220/K-660(40/60)의 blend를 볼 때 粘度變化와 같이 單獨使用의 경우보다 分子量이 增加

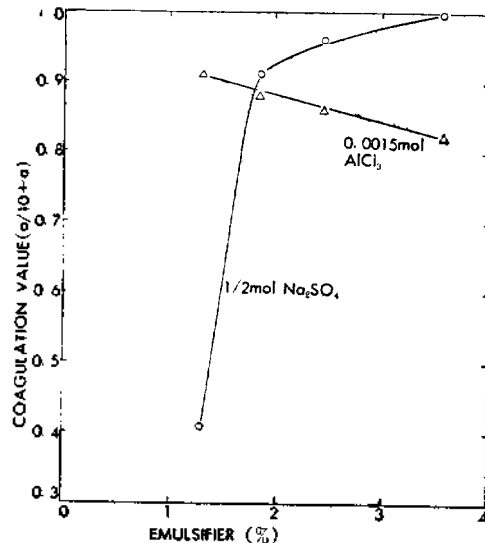


Figure 9. Emulsion stability vs. emulsifier concentration in MMA polymerization using K-220

된 것이 뚜렷하게 나타나고 있다. 이러한 事實도 Fitch의 理論⁽⁶⁾과 一致하고 있으므로 乳化重合에서 粘度變化는 polymer의 分子量 變化에 影響을 미치는 것이 分明하다.

結 論

1. 乳化劑의 HLB價가 一定한 값을 가질 때 emulsion의 構造粘度는 最高에 達하고, 電解質에 依한 安定

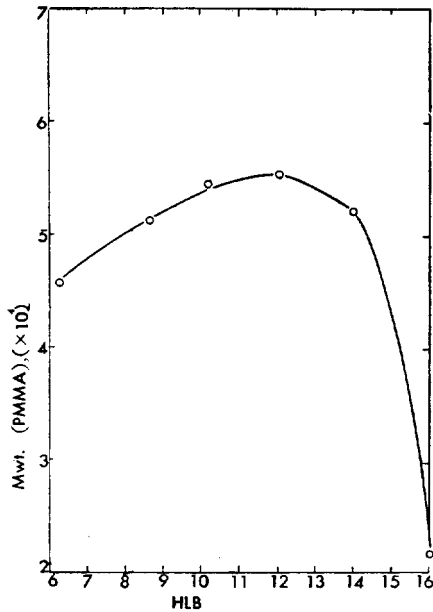


Figure 10. Effect of emulsifier HLB on molecular weights in MMA polymerization at 75°C using K-220/K-660 blend.

도는 反對로 最低이며, polymer의 分子量은 가장 컸다.

2. 陰이온性乳劑인 Aerosol 22와 非이온性乳劑인 Noigen EA 160을 混合하여 使用하던 各各 單獨 使用의 경우보다 emulsion의 粘度 및 polymer의 分子量이 增加하였다.
3. 乳劑 分子內의 親水性基數가 2個 以上인 Aerosol 18, Aerosol 22를 使用한 emulsion은 二價이온인 Ca^{++} , Zn^{++} 의 電解質에 依한 coagulation 效果는 一價 및 三價이온인 Na^+ , Al^{+++} 의 경우와 相反的이었다.

引用文獻

- 1) R. P. Dinsmore; *U.S. Patent* 1,732,795 (1929)
- 2) M. Luther, & C. Heuck; *Germany Patent* 558,890; *U.S. Patent* 1,864,978
- 3) W. D. Harkins; *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1428 (1947)
- 4) W. V. Smith & R. H. Ewart; *J. Chem. Phys.* 16, 592 (1948)
- 5) P. J. Flory; *Principle of Polymer Chemistry* p. 203~216 (1953)
- 6) R. M. Fitch; *Official Digest* 37, No 489, 32~48 (1965)
- 7) R. M. Fitch; *ibid.* 34, No 448, 525 (1962)
- 8) Gerald G. Greth & Joseph Wilson; *J. Appl. Po-*

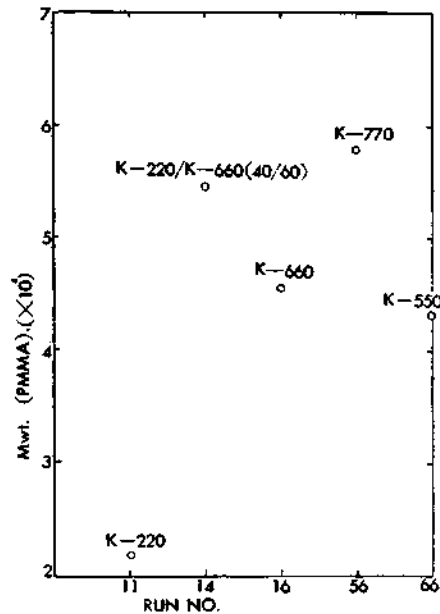


Figure 11. Effect of various emulsifier on molecular weight in MMA polymerization at 75°C using 3% of emulsifier

lymer Sci. 5, 135~148 (1961)

- 9) Paul Becher; *Emulsions-Theory and Practice* p. 159~162 (1957)
- 10) James W. McBain; *Colloid Science* p. 177 (1950)
- 11) 小田平良外 1人; 界面活性劑の合成と其應用 p. 501 (1956)
- 12) Gordon M. Kline; *Anal. Chem. of Polymers, Part I* p. 14, p. 463 (1962), *Part II* p. 12~23 (1959)
- 13) 横田一郎; 酢酸ビニル樹脂 p. 225 (1962)
- 14) 岡村誠三, 本山卓彦; *高分子化學* 17, 601 (1960)
- 15) P. J. Flory; *Principle of Polymer Chemistry* p. 310 (1953)
- 16) E. O. Kraemer; *Ind. Eng. Chem.* 30, 1200 (1938)
- 17) Mc Goury, T.E. & H. Mark; *Techn. of Org. Chem. Vol. 1*, 351 (1949)
- 18) Peterlin; *Das Markr. in Losungen (Die Phy. der Hoch Poly.) II*, 305 (1963)
- 19) Cyanamid Co. Bulletin; *Aerosol* (Surface Active Agents)
- 20) 鄭基現外 1人; 本誌 Vol. 6, No.1, 19 (1962)
- 21) W. V. Smith; *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3695 (1948)