

N-Vinylpyrrolone의 逆乳化重合

金光雄* · 李華榮** · 宋德萬**

*韓國科學技術院 化工·高分子研究部

**서울대학교 工科大学 化學工學科

(1982년 5월 17일 접수)

Inverse Emulsion Polymerization of N-Vinylpyrrolidone

K.U. Kim,* H.Y. Lee** and D.M. Song**

**Chemical Engineering and Polymer Research Division*

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

***Dept. of Chemical Engineering*

Seoul National University, Seoul, Korea

(Received May 17, 1982)

要約: 逆乳化重合法에 의해 N-vinylpyrrolone을 合成하여 polyvinylpyrrolidone(PVP)을 얻는 새로운 工程을 개발하였다. 工程의 개발은 最大의 分子量을 주는 反應條件의 確立에 重點을 두고, 反應溫度, 反應時間, 開始劑, 乳化劑, 環元劑의 分子量에 對한 影響을 調査하였다. 두 酸化-還元觸媒系를 使用하였고, 分子量의 測定은 固有粘度의 測定과 Mark-Houwink 式에 依해 計算하였다. 還元劑 $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ 가 NaHSO_3 보다 높은 分子量을 주었고, 反應溫度 30°C , 反應時間 2.5時間일 때 가장 높은 分子量을 얻었다. 開始劑와 乳化劑, 還元劑는 最大의 分子量을 주는 濃度를 보여주어, PVP의 重合은 理想的인 乳化重合機構에서 벗어나고 있다.

ABSTRACT: A new inverse emulsion polymerization process was developed to synthesize polyvinylpyrrolidone. Development of the process was emphasized on obtaining maximum molecular weight varying reaction conditions in terms of reaction temperature, reaction time, initiator, emulsifier, and reducing agent. Two redox systems were tested and molecular weight was measured by intrinsic viscosity and the Mark-Houwink equation. Reducing agent $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ gave higher molecular weight than NaHSO_3 at 30°C reaction temperature and 2.5 hrs. reaction time. Existence of maximum molecular weight in concentrations of initiator, emulsifier, and reducing agent implies that PVP polymerization does not follow the ideal emulsion polymerization mechanism.

1. 序 論

N-Vinylpyrrolidone(NVP)를 重合하여 얻어지는 polyvinylpyrrolidone(PVP)은 持着劑, 農藥, 化粧品, 塗料, 飲料清淨, 洗劑, 纖維, 織物, 光學分野, 紙力增強劑, 電氣分野, 醫藥分野 等 매우 多様な 用途를 갖고 있다^{1,2}. 그러나 國內의 需要는 많지 않아 거의 外國에서 수입하고 있다. 1930年代 獨逸에서 最初로 開發되어 blood plasma extender로 使用되었는데¹, 現在는 美國의 GAF와 獨逸의 BASF가 主 製造元이다.

PVP는 自由라디칼에 依해 쉽게 重合이 되며³, 陽이온적으로도 重合할 수 있다⁴. 單量體 NVP와 重合體 PVP가 共히 水溶性이어서 溶液重合法를 利用하여 여러가지 等級의 製品을 生産하고 있는데^{2,5}, 本 研究에서는 acrylamide의 경우와 같이⁶ 逆乳重合法을 使用하여 새로운 工程 開發을 시도하였다.

乳重合이 갖는 여러가지 長點을 利用하여⁶ 工程上 回分式과 半回分式을 調査하고, 여러 反應條件과 添加劑의 變化에 따른 PVP의 分子量

變化를 관찰하여 最大의 分子量을 주는 逆乳重合工程을 確立하였다. 逆乳重合의 理論은 初步的인 것이 알려져 있으나^{7,8}, 正確한 反應機

Table I. Constants of Mark-Houwink Equation for Polyvinylpyrrolidone $[\eta]=KM^a$.

Solvent	Temperature (°C)	$K \times 10^8$ (ml/g)	a	Mol. Wt. Range $M \times 10^{-4}$	Method ¹	Ref.
Chloroform	25	19.4	0.64	2-23	LS	9
Methanol	30	23	0.64	2-23	LS	9
Water	20	64	0.58		SD	10
	25	67.6	0.55	1.7-10	LS	11
	25	4.1	0.85	1-4	SD	12
	30	14	0.70	1-340	SD	13
	30	39.3	0.59	8-110	OS	14
Acetone/Water ² (65.8/33.2 Vol.)	25	74.0	0.50	1.2-108	LS	15

1. Methods for molecular weight measurements are as follows ; OS-Osmotic (Mn) ; LS-Light-Scattering (Mw) ; SD-Sedimentation-Diffusion (Mw).
2. θ -Solvent

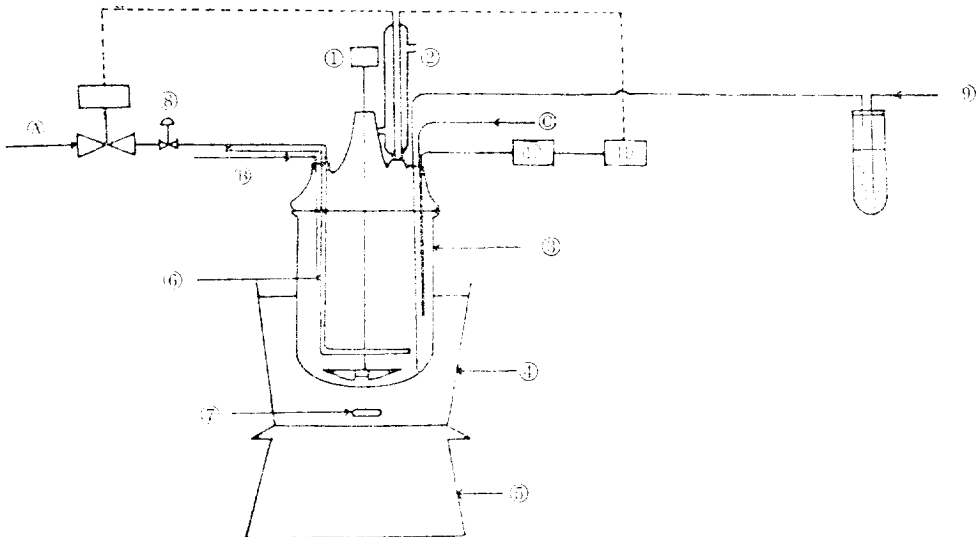


Figure 1

Figure 1. Polymerization Apparatus

- ① Mechanical Stirrer ② Reflux Condenser ③ Reactor ④ Water Bath ⑤ Hot Plate Stirrer
- ⑥ Cooling Coil ⑦ Magnetic Stirrer ⑧ Solenoid Valve ⑨ N₂ ⑩ Temperature Indicator
- ⑪ Temperature Controller ⑫ Cooling Water ⑬ Reducing Agent ⑭ Monomer

構는 아직 알려져 있지 않다.

PVP의 分子量測定은 固有黏度를 測定하여 Mark-Houwink式에 依해 計算하였는데, Table I에 常數값들이 溶媒와 使用溫度에 따라 주어졌다. 여기서는 Methanol을 溶媒로 使用하여 固有黏度를 測定하였는데 이에 對한 關係式은 다음과 같다.

$$[\eta] = 2.3 \times 10^{-2} M_w^{0.65} \quad (1)$$

式(1)에서 $[\eta]$ 의 單位는 $[ml/g]$ 이다.

2. 實 驗

2-1. 原 料

담갈색 液體인 未精製 NVP單量體를 減壓加熱下에 精製하여 使用하였고, 開始劑인 t-butylhydroperoxide(TBHP)는 美國 Aldrich社의 1級試藥을 그대로 使用하였다. 日本 Kishida社의 Span 80을 乳化劑로 使用하였고, $NaHSO_3$ 와 $NaHSO_2 \cdot CH_2O$ 를 還元劑로써 開始劑 TBHP와 함께 二個의 酸化-還元촉매系를 反應에 使用하였다. 日本의 Nakarai社의 n-heptane을 反應溶媒로 使用하고, acetone은 重合物의 抽出溶媒로, methanol은 粘度測定時의 溶媒로 使用하였다. 重合反應에 使用한 물은 離子交換器를 통한 증류수를 使用했다.

2-2. 實驗裝置

Fig. 1이 重合에 使用된 裝置의 概略적인 구조로써, 반응기는 500ml의 四口플라스크이고 교반기는 Teflon材質의 paddle型이다. 反應온도는 加熱과 冷却이 自動적으로 되어 $\pm 1.0^\circ C$ 로 調節되도록 하였다.

分子量의 測定은 $30^\circ C$ 로 유지되는 항온조에서 Ubbelohde粘度計로 固有黏度를 測定하여 式(1)에 依해 重量平均分子量을 計算하였다.

2-3. 重合方法

(a) 原料溶液의 製造

單量體에 澱 전의 製造는 水相으로 물 50g에 NVP 50g을 加하여 混合하고, 油相으로 n-heptane 40.717g과 Span 80 2.143g을 잘 溶解시킨 후 二相을 섞어 5,000rpm으로 beating하여 에 澱 전상태

로 만든다. TBHP 1ml을 n-heptane 19ml에 溶解시켜 開始劑溶液으로 하고, 還元劑에 澱 전은 水相과 油相의 混合으로 水相은 99.9g의 물과 0.1g의 $NaHSO_3$ (혹은 $NaHSO_2 \cdot CH_2O$)로 되어 있고, 油相은 40.717g의 n-heptane과 2.143g의 Span 80으로 제조된다.

(b) 重合工程

重合에 使用된 重合工程은 네 가지로 概略적인 說明은 다음과 같다.

· 工程 I ; 反應器에 澱 전에 澱 전을 넣고 질소하에 開始劑용액 0.731ml를 注入한다. 反應溫度의 調節은 加熱이나 冷却없이 還元劑의 注入으로 調節되는데, 少量의 還元劑를 注入(1ml 정도)하면 開始反應이 일어나 溫度가 上昇한다. 溫度가 下降할 때 다시 還元劑를 注入하면서 反應溫度를 유지시키는데, 還元劑의 계속注入으로도 溫度의 上昇이 없으면 反應이 끝난 것으로 看做한다.

· 工程 II ; 工程 I 과 비슷하나 反應溫度의 調節을 加熱과 冷却에 依해 自動적으로 하고 還元劑 45ml의 注入을 一定한 速度로 1時間半 정도 계속한다.

工程 III ; 單量體에 澱 전과 開始劑溶液을 混合한 후 약 1/5인 30ml를 反應器에 넣고, 질소하에 反應온도를 맞춘다. 反應溫度는 自動적으로 調節하고, 單量體에 澱 전과 還元劑의 注入을 계속하여 一定한 速度로 注入하는데 還元劑의 注入이 30分~1時間 더 계속되도록 한다.

工程 IV ; 工程 III 과 같으나 單量體에 澱 전의 注入시간을 2時間, 還元劑의 注入時間을 2.5時間으로 固定하였다.

3. 結果 및 檢討

네 가지 重合工程에 對하여 分子量을 調査하고, 反應溫度, 反應時間, 開始劑濃度, 乳化劑濃度, 還元劑濃도에 다른 重合體의 分子量變化를 測定하여 最高의 分子量을 爲한 最適反應條件을 確立하였다. 二酸化-還元촉매系, TBHP/ $NaHSO_3$ 와 TBHP/ $NaHSO_2 \cdot CH_2O$ 를 使用하여 結果를 比較 檢討하였다.

3-1. 重合工程

重合工程 I에 對한 溫度의 變化를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에는 還元劑의 注入時間과

入量도 表示하고 있는데, 反應溫度의 調節은 還元劑에 依해 이루어져 反應溫度 35°C를 유지시키는데 약간의 어려움이 있음을 알 수 있다. TBHP/NaHSO₃ 촉매계로 重合한 PVP의 分子

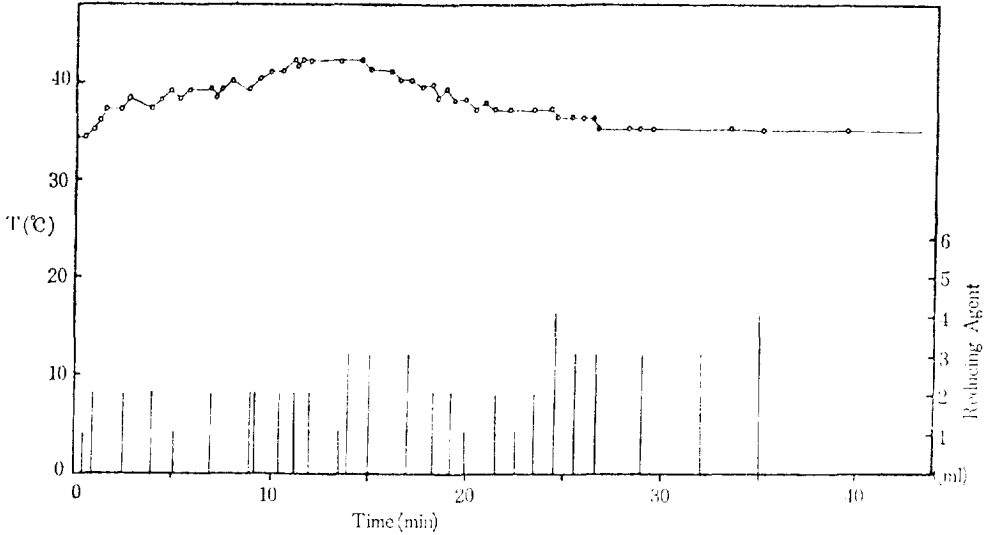


Figure 2. Temperature-Time Profile of NaHSO₃/TBHP System for Polymerization Process I. ([TBHP] = 1.92wt%, [Span 80] = 4.283wt%, [NaHSO₃] = 0.2wt%)

Table II. Intrinsic Viscosity and Molecular Weight of Polymers Prepared under Various Polymerization Conditions with TBHP/NaHSO₃ System.

Process	Reaction Temp. (°C)	Reaction Time (hr)	Concentration(wt %) ^a			Intrinsic Viscosity (ml/g)	Molecular Weight Mw × 10 ⁻⁶
			Initiator[I]	Emulsifier[E]	Reducing Agent[R]		
I	25	1.2	4.80	4.286	0.2	123.2	5.45
II	30	1.3	4.80	4.285	0.2	135.0	6.28
III	40	1.3	4.80	4.286	0.2	120.0	5.24
IV	50	1.2	4.80	4.286	0.2	88.0	3.25
I	30	2.0	4.80	4.286	0.2	153.0	7.84
II	30	2.5 ^b	4.80	4.286	0.2	171.5	9.07
III	30	3.5	4.80	4.286	0.2	129.0	5.90
IV	30	2.5 ^c	4.80	4.286	0.2	173.5	9.24
I	30	2.5	3.84	4.285	0.2	178.0	9.61
II	30	2.5	1.92	4.286	0.2	220.0	13.31
III	30	2.5	0.96	4.286	0.2	168.0	8.79
IV	30	2.5	0.11	4.286	0.2	104.0	4.20
I	30	2.5	1.92	8.572	0.2	160.0	8.15
II	30	2.5	1.92	6.0	0.2	168.0	8.79
III	30	2.5	1.92	2.57	0.2	172.0	9.11
IV	30	2.5	1.92	0.857	0.2	134.0	6.21

- a. To monomer N-vinylpyrrolidone
- b. Monomer-Initiator Emulsion Feeding Time = 1.5 hr.
Reducing Agent Feeding Time = 2.5 hr.
- c. Monomer-Initiator Emulsion Feeding Time = 2.0 hr.
Reducing Agent Feeding Time = 2.5 hr.

N-Vinylpyrrolone의 逆乳化重合

Table II. Intrinsic Viscosity and Molecular Weight of Polymers Prepared under Various Polymerization Conditions with TBHP/NaHSO₃·CH₂O System (Process IV, 2.5 hrs Reaction Time, 30°C Reaction Temperature)

Initiator [I]	Concentration(wt %)		Intrinsic Viscosity (ml/g)	Molecular Weight Mw × 10 ⁻⁵
	Emulsifier [E]	Reducing Agent [R]		
1.92	4.285	0.6	166.0	8.63
1.92	4.286	0.4	169.0	8.87
1.92	4.285	0.23	245.0	15.71
1.92	4.285	0.2	285.0	19.82
1.92	4.286	0.1	115.0	4.91
4.80	4.286	0.2	140.0	6.64
3.84	4.285	0.2	182.0	9.94
2.88	4.285	0.2	213.0	12.66
1.44	4.286	0.2	260.0	17.21
0.96	4.286	0.2	253.0	16.50
0.48	4.285	0.2	226.0	13.87
1.92	8.572	0.2	155.0	7.77
1.92	6.0	0.2	187.0	10.36
1.92	2.570	0.2	170.0	8.95
1.92	0.857	0.2	120.0	5.24

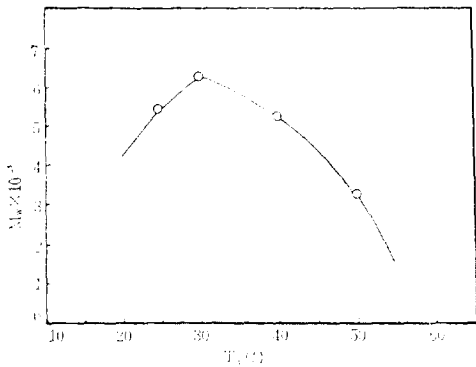


Figure 3. Molecular Weight vs. Reaction Temp. (TBHP/NaHSO₃ System)

([TBHP]=4.80wt%, [Span 80]=4.286 wt%, [NaHSO₃]=0.2wt%, Process II)

량을 工程 II, III, IV에 따라 Table II에 주어졌다. Table II에서 보는 바와 같이 Seed型 反應인 半回分式工程 III과 IV가 工程 II보다 높은 분자량을 주고 있으며, 이중 工程 IV가 最大의 분자량을 주고 있다. 工程 IV를 利用하여 TBHP/NaHSO₃·CH₂O축매체에 依한 重合結果를 Table III에 나타내고 있다. 대체적으로 TBHP/NaHSO₃·

CH₂O계가 TBHP/NaHSO₃보다 높은 분자량을 주고 있음을 알 수 있다.

3-2. 反應溫度와 反應時間

Fig. 3은 反應溫度와 분자량의 關係를 보여주고 있는데, 30°C에서 最大의 분자량을 주고 있다. 이러한 最大의 분자량을 주는 反應溫度는 PVP의 逆乳化重合機構에서 明確하게 說明할 수는 없으나, 乳化重合과 溶液重合이 共存하여 反應溫度에 따라 어느쪽이 더 支配的이냐에 따라 決定된다고 推定된다. 그러나 다른 反應條件에 依해 30°C 以下에서 더 높은 분자량이 얻어질 수 있는 可能性도 있다. 다시 말해서 開始劑, 還元劑, 乳化劑의 變化와 工程의 改良 등으로 最適化에 依해 분자량이 增加될 수도 있을 것이다.

Fig. 4는 反應時間에 따른 분자량의 變化를 나타내고 있는데, 2.5時間의 反應時間이 最大의 분자량을 주고 있다. 反應時間은 還元劑 注入完了 時間을 基準한 것으로 단량체에 對한 注入은 通常 30분이 짧다. 이와같이 분자량이 反應時間

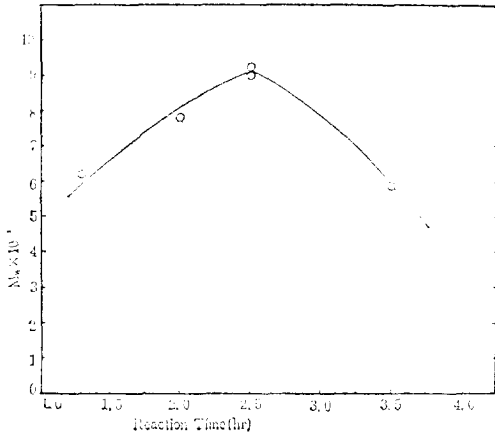


Figure 4. Molecular Weight vs. Reaction Time (TBHP/NaHSO₃ System) ([TBHP]=4.80wt%, [Span 80]=4.286 wt%, [NaHSO₃]=0.2wt%, Reaction Temp.=30°C, Process III)

에 영향을 받는 것은 계속적으로 注入되는 單量體와 還元劑의 量이 反應速度와 잘 符合되어 一定한 重合을 連續적으로 이룰 수 있기 때문이라고 생각된다. 乳化重合에서는 半回分式으로 反應하는 單量體를 必要量보다 약간 낮은 수준인 monomer hungry state로 유지시켜 轉換率을 높게 하는 것이 보통이다.

3-3. 開始劑, 還元劑, 乳化劑濃度の 영향

Fig. 5, 6, 7은 開始劑, 乳化劑, 還元劑濃도가 分子量에 미치는 영향을 各各 보여주고 있다. 開始劑와 乳化劑에서는 두 反應축에게의 比較도 包含되어 있다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 開始劑의 濃도가 分子量에 미치는 영향은 $[I]^{-0.6}$ 에 比例한다는 Smith-Ewart 理論¹⁶과 맞지 않는다. 또한 乳化劑濃도 $[E]^{0.6}$ 에 比例한다는 것도 Fig. 6에서 보는 결과와 같이 Smith-Ewart의 理論을 따르지 않고 있다. 이러한 理想的인 乳化重合과 PVP의 逆乳化重合과의 差異는 다음 두가지 要因에 起因한다고 할 수 있다. 첫째 安定한 單量體에 對한 製造하기 爲해 5,000rpm의 高速度分散을 利用하였는데, 이 過程에서 生成되는 單量體液滴(monomer droplet)의 크기가 작아 表面積이

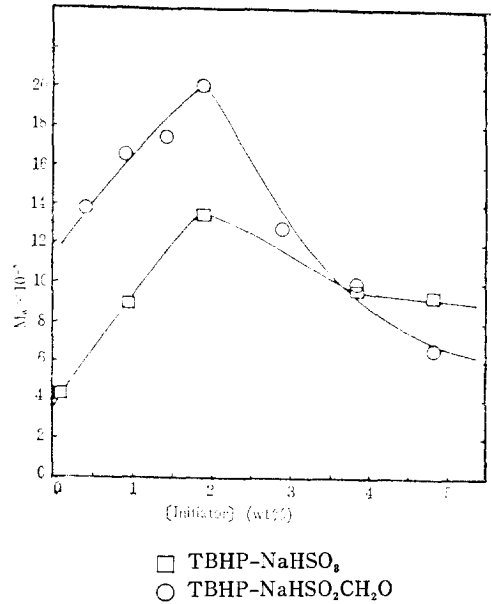


Figure 5. Molecular Weight vs. Initiator Concentration (Reaction Temp.=30°C, Reaction Time =2.5hr, [Span 80]=4.286wt%, [NaHSO₃]=0.2wt%, [NaHSO₂·CH₂O]=0.2wt%, Process IV)

넓게 되어 重合할 때 미셀과 競爭의인 立場이 될 수 있다. 이러한 單量體液滴에서의 重合開始機構는 最近에 Ugelstad 等¹⁷에 依해 提案되었는데, 單量體液滴의 表面積이 넓어 確率적으로 라디칼이 들어갈 기회가 充分히 있기 때문이다. 둘째, 完全水溶性인 單量體 NVP가 使用한 溶媒 n-heptane에 대한 溶解도가 매우 커서(잘 混合됨) 相當한 量의 單量體가 n-heptane에 溶解되어 있다고 推定된다. 또한 開始劑의 大部分은 n-heptane에 녹아 있어 油相에서 重合이 일어날 可能性도 매우 높다. 이러한 反應機構는 Roe¹⁸과 Fitch¹⁹에 依해 提案되었는데 單量體가 分散媒에 對한 溶解도가 높은 경우에 適用된다.

Fig. 5에서 볼 때 두 축에게 共히 開始劑의 濃도가 1.92wt.%일 때 最大의 分子量을 주고, 낮은 開始劑濃도에서 TBHP/NaHSO₂·CH₂O가 TBHP/NaHSO₃보다 높은 分子量을 주고 있다. 乳化劑濃도의 영향도 비슷하여 Span 80의 濃도가 4.286wt.%일 때 最大의 分子量을 얻고, TBHP/

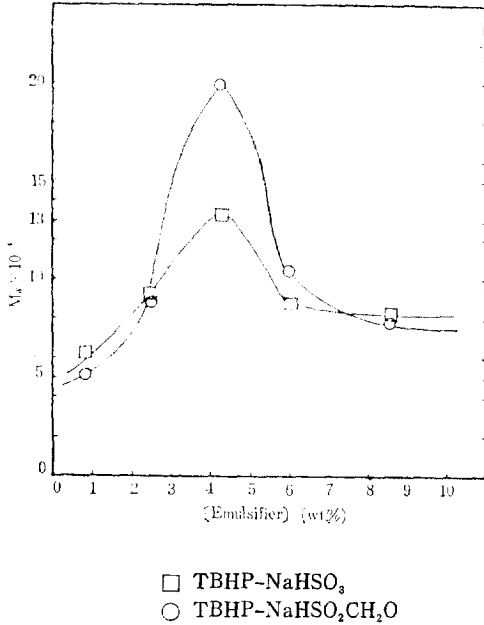


Figure 6. Molecular Weight vs. Emulsifier Concentration
(Reaction Temp. = 30°C, Reaction Time = 2.5 hr, [TBHP] = 1.92wt%, [NaHSO₃] = 0.2wt%, [NaHSO₂·CH₂O] = 0.2wt%, Process IV)

NaHSO₂·CH₂O가 높은 분자량을 Fig. 6으로부터 알 수 있다. TBHP/NaHSO₂·CH₂O 촉매제에 대한還元劑 NaHSO₂·CH₂O의 농도에 따른 분자량의 변화를 Fig. 7에 나타내었는데, 0.2wt.%에서 最大의 분자량을 주고 있다.

4. 結 論

1. 製品의 安定性, 工程의 調節, 反應의 容易性 등을 감안할 때 半回分式工程인 工程Ⅳ가 第一適合하고 분자량도 가장 높았다.

2. 反應溫度 30°C, 反應時間 2.5時間, TBHP 1.92wt.%, Span 80 4.286wt.%, NaHSO₃ 혹은 NaHSO₂·CH₂O 0.2wt.%일 때 가장 높은 분자량을 얻었다. NaHSO₂·CH₂O를 사용했을 때 분자량 2×10⁶으로 NaHSO₃의 경우 1.33×10⁶보다 높았다.

3. PVP의 逆乳化重合은 理想的인 乳化重合機構에서 벗어나고 있는데 單量體와 開始劑의 물과 溶媒에 對한 溶解도에 基因하여 乳化重合과

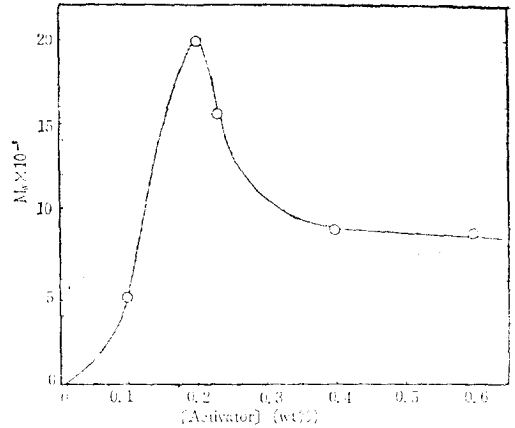


Figure 7. Molecular Weight vs. Activator Concentration
(TBHP/NaHSO₂·CH₂O System)
(Reaction Temp. = 30°C, Reaction Time = 2.5 hr, [TBHP] = 1.92wt%, [Span 80] = 4.286wt%, Process IV)

溶液重合이 共存하기 때문이라고 사료된다.

參 考 文 獻

1. E.W. Duck, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol.14, N.M. Bikales Ed., Interscience, N.Y. 1971, p.239.
2. "Vinylpyrrolidone" and "PVP", GAF Bulletin, 7543-037 and 7543-113.
3. O.F. Solomon, M. Corciovei, I. Ciuta and C. Boghina, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1835 (1968).
4. C.E. Schildknecht, A.O. Zoss and F. Grosser, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2891 (1949).
5. J.W. Breitenbach and A. Schmidt, *Monatsh. Chem.*, **83**, 833 and 1288 (1952).
6. 金光雄, 李華榮, 朴鳳賢, *폴리머*, **6**, 188 (1982).
7. B.M.E. Vanderhoff, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1250 (1956).
8. J.W. Vanderhoff, E.B. Bradford, H.L. Tarkowski, J.B. Shaffer and R.M. Wiley, *Advances in Chem. Series*, ACS, No. 34, 1962, p.32.
9. G.B. Levy and H.P. Frank, *J. Polym. Sci.*,

- 17, 247 (1955).
10. K. Dialer and K. Vogler, *Makromol. Chem.*, **6**, 191 (1951).
11. G.B. Levy and H.P. Frank, *J. Polym. Sci.*, **10**, 371 (1953).
12. L.W. Miller and F.A. Hamm, *J. Phys. Chem.*, **57**, 110 (1953).
13. W. Scholtan, *Makromol. Chem.*, **7**, 209 (1951).
14. L.C. Cerney, T.E. Helminiak and J.F. Meier, *J. Polym. Sci.*, **44**, 539 (1960).
15. H.G. Elias, *Makromol. Chem.*, **50**, 1 (1961).
16. W.V. Smith and R.H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592 (1948).
17. J. Ugelstad, M. El-Asser and J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.*, **11**, 503 (1973).
18. C.P. Roe, *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 20 (1968).
19. R.M. Fitch and T.J. Chen, *J. Polym. Sci., A-1*, **6**, 3411 (1968).