

## 카르복실화 스티렌 - 부타디엔 라텍스의 중합시간 단축과 안정성 개선을 위한 연구

조 율 룡

한국기술교육대학교 응용화학공학과

(2001년 12월 3일 접수, 2002년 1월 15일 수정, 2002년 1월 25일 채택)

### Study for Reducement of Polymerization Time and Improvement of Stability in Manufacturing Carboxylated Styrene – butadiene Latex

Ur-Ryong Cho

Department of Applied Chemical Eng., Korea Univ. of  
Technology and Education, Chonan 330-708, Korea

(Received December 3, 2001, Revised January 15, 2002, Accepted January 25, 2002)

**요약** : 카르복실화 스티렌-부타디엔 라텍스의 중합시간은 사용되는 부타디엔 모노머가 공액 이 중결합을 가진 화학적 구조로 인하여 라디칼 중합시 홀 전자의 비편재화로 인해 아크릴 에멀전의 제조시 보다 중합시간이 매우 길다. 또한 라텍스 자체가 고분자와 분산매의 분리 없이 사용되기 때문에 라텍스의 안정성은 대단히 중요하다. 물성의 저하없이 반응시간을 단축하기 위하여 기존에 사용하던 연쇄이동제인 사염화탄소 대신 tert-dodecylmercaptane 과  $\alpha$ -methylstyrene dimer를 혼합 사용하여 반응시간을 14시간에서 12시간으로 줄일 수 있었다. 반응 성장단계에서 아크릴산의 투입량을 0.3 part로 제한하여 라텍스의 점도 상승을 막고 초기중합단계 직후에 아크릴아미드를 0.1 part 첨가하여 라텍스 입자의 내부영역과 외부영역의 고분자 사슬의 상호간 확산을 막아 단단하면서도 접착력을 유지할 수 있는 라텍스의 합성 결과를 얻었다.

**ABSTRACT** : Polymerization of carboxylated styrene-butadiene latex takes longer time than that of acrylic emulsion due to delocalization of radical in butadiene unit having conjugated double bond. A latex stability is the most important properties owing to use intact without separating polymer from base latex. For reducing polymerization time without decreasing any properties of latex, carbon tetra-chloride which has been used as the most popular chain transfer agent was replaced to combination of tert-dodecylmercaptane and  $\alpha$ -methylstyrene dimer. The replacement yielded reducement of 2 hr in polymerization time. In the increment step, charge amount of acrylic acid was limited to 0.3 part to restrain viscosity enhancement. Just after initial step, addition of 0.1 part acrylamide prevent polymer chain from diffusing between two region followed by giving hardness and final good adhesive force to latex particles.

**Keywords** : carboxylated styrene-butadiene latex , polymerization time , latex stability , chain transfer agent

†대표저자(e-mail : urcho@kut.ac.kr)

### I. 서 론

스티렌 - 부타디엔 라텍스는 주 모노머로 스티렌과 부타디엔을 유화중합하여 직경이 0.05~1.0 μm의 미립자로 구성된 고분자 물질이 분산매인 수용액에 분산되어 있는 에멀전을 뜻하는데 이 라텍스는 바인더로서 접착력이 강하고, 충전제, 안료등과의 혼화성이 우수하며, 가격이 천연 라텍스에 비해 저렴하고 기계적, 화학적 안정성이 좋고 중합처방의 설계에 따라 다양한 제품으로 제조될 수 있다. 스티렌 - 부타디엔 라텍스는 중합도가 커서 분자량이 50만~100만이나 되나 점도가 낮고 건조하여 필름화 하는 속도가 빠르며 분산매가 물로써 취급하기가 간단하고 안전하다. 라텍스는 Figure 1과 같이 분산질로써 라텍스 입자와 분산매인 희석 수용액으로 구성되어 있는데<sup>1</sup> 구상의 고분자 입자와 보호층으로 되어 있으며, 분산매 수용액은 계면 활성제, 수용성 고분자 및 중합과정에서 형성된 올리고머, 수용성 염류등을 포함한다. 라텍스 자체가 고분자와 분산매(물)의 분리없이 그대로 공업적으로 사용되기 때문에 라텍스의 안정성은 매우 중요하며 물리적 충격이나 기계적인 작업에서 원형을 보존하여야 하며, 화학적으로 또한 온도 변화에 안정해야 한다. 따라서 라텍스의 안정성을 부여하기 위하여 주 모노머인 스티렌과 부타디엔외에 카르복시기를 가진 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산등을 공중합시키면 고분자 사슬이 유화제 역할을 하는 polymeric soap이 형성되어 안정성이 개량되어 현재는 카르복실화 스티렌 - 부타디엔 라텍스가 공업적으로 주로 쓰인다. 사용되는 용도는 종이공업으로 가장 많이 사용되며,<sup>2,5</sup> 그 외에도 섬유처리제, 인조피혁, 발포고무, 침적 성형품, 접착제, 점착제, 페인트, 잉크, 시멘트 혼화용, 아스팔트 개질등 매우 광범위하다. 본 연구에서는 스티렌 - 부타디엔 라텍스의 제조시 부타디엔은 콘쥬게이션 디엔(conjugation dien)화합물로 Figure 2에서와 같이 사용되는 1,3 - butadiene이 라디칼 중합시 고분자 말단에서 라디칼의 비편재화(delocalization)에 의해 안정화되어 일반 아크릴 모노머의 중합과 비교할 때 중합시간이 매우 길다. 중합시간은 짧을수록 생

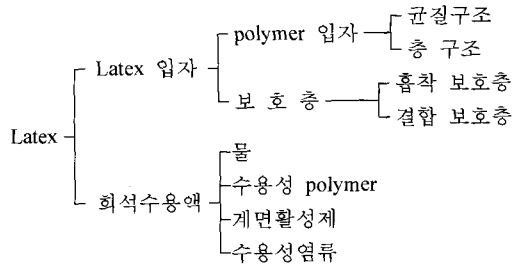


Figure 1. Schematic diagram on components of synthetic latex.

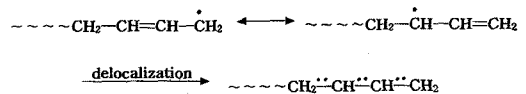


Figure 2. Electron delocalization of butadiene unit in polymeric end.

산성의 증가를 가져오기 때문에 중합시간을 줄이려는 노력이 계속 진행되어 왔다. 라텍스의 안정성은 실제 사용시 작업성, 운송, 저장 측면에서 계속 유지되어야 할 가장 중요한 물성이다. 따라서 본 연구에서는 연쇄이동제의 대체에 의한 반응시간 단축과 안정성 개량을 위한 산모노머의 첨가량 조절과 아크릴아미드 모노머의 도입으로 라텍스입자의 안정화를 추구하였다.

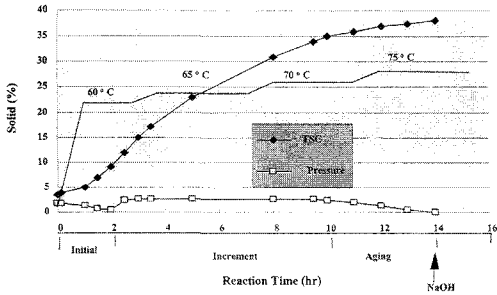
### II. 실험

#### 1. 시약 및 재료

1,3 - butadiene과 스티렌외에 methylmethacrylate등의 주모노머와 itaconic acid, acrylic acid와 같은 산모노머, acryl amide, 유화제인 sodium dodecylbenzene sulfonate, 개시제인 potassium persulfate, 연쇄이동제인 tert - dodecylmercaptane(TDDM), carbon tetra - chloride(CTC), α - methylstyrene dimer(MSD), 그리고 중화제인 sodium hydroxide등 모든 약액들은 금호석유화학(주)에서 공급받아 그대로 사용하였다.

#### 2. 중합과정

중합과정은 initial(초기)과 increment(성장) 및 aging(숙성)의 3단계로 나누어 지며 총모노머의 투



**Figure 3.** Relationship between solid (or total solid content : TSC) and polymerization conditions such as time, temperature, pressure in initial, increment and aging step.

입 비율은 초기/성장 = 25/75이며 초기단계는 필요한 약액을 중합 시작전 한꺼번에 투입하는 batch system이며, 성장 단계는 일정한 약액을 연속적으로 투입하는 continuous system이었다. 총 중합시간은 14시간으로 초기단계 2시간, 성장단계 8시간, 숙성단계 4시간이었다. 온도변화는 중합시작을 60°C로 2시간동안 초기단계를 수행한 후, 성장단계에서 65°C로 상승하여 4시간 진행하고, 70°C로 상승시켜 또 다른 4시간의 성장단계를 끝내고, 75°C로 온도 상승 후 숙성단계에서 잔류 모노머를 완전히 중합하였다. 중합이 완료된 라텍스의 총고형분(total solid content : TSC)은 약 39.0%였다. 종합적인 중합조건은 Figure 3과 같다.

**3. 중합처방**

Table 1은 연쇄이동제로 CTC를 사용하여 중합한 처방으로 initial과 increment를 합산하여 투입된 량을 나타내었고 건조된 라텍스 필름의 유리전이온도(T<sub>g</sub>)와 겔 함량, 접착력등에 따라 주모노머의 량은 변화될 수 있고 유동성, 안정성에 따라 산모노머의 량도 변화될 수 있다.

**4. 중합장치**

중합실험을 위해 사용된 반응기는 용량 10ℓ의 stainless steel 재질의 20기압까지 견딜 수 있는 고압 반응기이며 교반기는 helix type으로 부타디엔과 같은 기체상 모노머와 스티렌, 메틸메타크릴레이트 같은 액상 모노머 및 분산매인 물이 장시간의 중

**Table 1. Typical Polymerization Recipe for Carboxylated Styrene-Butadiene Latex**

Ingredients(abbr.)	Formula	Charge weight(part)
1,3-Butadiene(BD)	CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH <sub>2</sub>	38
Styrene(ST)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	45
Methylmethacrylate(MMA)	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	3
Itaconic acid(IA)	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>2</sub> COOH)COOH	3
Acrylic acid(AA)	CH <sub>2</sub> =CHCOOH	1
Sodium dodecylbenzene sulfonate(S-DBS)	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na	0.2
Potassium persulfate(KPS)	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.5
Carbon tetra-chloride(CTC)	CCl <sub>4</sub>	3
Sodium hydroxide	NaOH	2

Note ; part는 모노머 100을 기준으로한 무게 비율

합과정 동안 상하좌우로 잘 섞이게 한다. 교반기의 회전속도는 200rpm까지 조절되는 것을 사용하였고, 반응기의 온도 조절은 jacket 형식으로 되어 사용 열매는 물을 사용하였고, increment step(성장단계)에서의 약액을 7~8시간 장시간 일정하게 투입할 수 있는 정량 펌프와 약액 저장 탱크가 장착되어 있으며 반응 전환율 측정을 위해 반응기 하단에 시료 채취 septum이 달려 있다.

**5. 분석**

5.1 전환율 측정 : 반응시간에 따른 전환율은 채취된 시료의 고형분의 무게를 측정하여 계산하였다. 일정한 시간간격을 두고 채취한 시료를 알루미늄 접시에 담아 무게를 잰 후 적외선 오븐에서 130°C로 30분 동안 건조시키고 실온에서 30분 방치하여 다시 무게를 재어 다음과 같은 식으로 전환율을 계산하였다.

$$\text{전환율(\%)} = \frac{W_1}{W_2 \times S} \times 100$$

여기서

W<sub>1</sub> : 채취한 시료의 무게(g)

W<sub>2</sub> : 건조 후의 시료의 무게(g)

S : 100% 전환시의 이론적인 고형분 값(분율)

5.2 평균입자경 측정 : Malvern Zetasizer 3000HS<sub>A</sub> (Model : DTS5301) particle sizex analyzer를 사용하

여 평균입자경을 측정하였다.

5.3 표면장력 : Surface tensiometer 20(Fisher Scientific)을 사용하여 측정하였다.

5.4 겔함량 : 라텍스를 건조하여 필름형상으로 만들어 가능한 한 잘게 썰어 톨루엔에 녹인 후 하루 동안 방치 후 여지로 걸러 여지의 원무게와 겔화된 고분자가 묻어 있는 여지의 무게를 달고 그 차이를 계산하여 측정하였다.

5.5 Bound 스티렌 : 고분자 필름을 굴절계를 사용하여 측정하고 스티렌 함량에 따른 굴절을 검량 곡선을 이용하여 계산하였다. 사용된 굴절계는 ABBE MARK II Refractometer였다.

5.6 입자형태 관찰 : 투과전자현미경(TEM: JJEM-120U, JEOL)을 사용하여 osmium tetroxide ( $OsO_4$ )로 staining하여 관찰하였다.

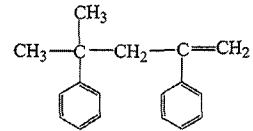
5.7 잔류 스티렌(Residual styrene) : Silicone DC 550을 고정상으로 한 GC(Varian chrompak, CP-3800)에 의해 라텍스 중 각 성분을 분리하고 검량 곡선을 만든 후 미반응 잔류 스티렌을 ppm단위로 분석하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 연쇄이동제의 대체

Figure 3의 중합과정은 CTC를 연쇄이동제로 사용하였을 때 표준 중합 조건으로 그 동안 공업적으로 사용되어 왔던 제조과정이다. 그러나 CTC는 독성이 강한 휘발성 물질로서 증기 흡입시 중독을 일으킬 수 있으며 오존층 파괴물질인 염화불화탄소의 생산원료로 사용될 뿐만 아니라 1987년에 채택된 몬트리올 의정서에 의하면 주요 오존층 파괴 물질들 중의 하나로 규정되어 있다. 또한 1992년에 개최된 4차 가입국 회의에서 CTC의 규제일정이 단축되어 1996년 1월부터 100% 생산 및 사용이 중단될 것으로 보고하고 있다.<sup>6</sup> 본 연구에서는 CTC를 환경친화적인 물질로 대체하면서 반응시간을 단축하기 위하여 대체 연쇄이동제로 TDDM과 MSD를 선택하였다. 3가지 연쇄이동제의 화학적인 구조는 Figure 4와 같으며 중합과정에서의 반응 메

- Carbon tetra-chloride (CTC) ;  $CCl_4$
- tert-Dodecylmercaptane (TDDM) ;  $t-C_{12}H_{25}SH$
- $\alpha$ -Methylstyrene dimer (MSD) ;



2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene

Figure 4. Chemical formula and/or chemical structures of three different chain transfer agents.

카니즘은 Figure 5와 같다. 3가지 연쇄이동제가 화학적으로 반응할 때의 속도상수  $k_{tr}$ (rate constant for transfer; 전이속도상수)와  $k_a$ (rate constant for reinitiation; 재개시속도상수)를 상대 비교하면 TDDM은 S-H 결합이 약하여 알려진 화합물 중에서 가장  $k_{tr}$ 값이 가장 크며, CTC의 경우는 Figure 6에서 보는 바와 같이  $Cl\cdot$ 이 성장하는 고분자 라디칼에 첨가되어 생성된 삼염화라디칼이 할로겐의 자유 전자쌍이 관여하는 공명에 의하여 매우 안정화될 수 있다.<sup>7</sup> MSD의 경우 성장하는 고분자 말단의 라디칼이 MSD의 이중결합과 반응하여 안정한 공명 형태를 취하다가 결합이 깨어져 이중결합이 말단에 생긴 고분자 사슬과 tert-카본 라디칼 fragment가 생기는데 이 tert-카본 라디칼도 공명안정화되어 TDDM에 비해 재개시 반응이 느리다.<sup>8</sup> 중합하여  $k_{tr}$ 의 경우 TDDM이 CTC와 MSD보다 훨씬 크며 CTC와 MSD는 비슷한 공명효과에 의해 그 값이 비슷하다. 재개시속도상수,  $k_a$ , 를 상호 비교하면 TDDM은 티올(thiol) 라디칼이 새로운 모노머의 첨가에 의해 쉽게 새로운 고분자를 형성하며 CTC는 삼염화라디칼의 공명 안정성에 의해 재개시 속도가 TDDM보다 느리다. MSD의 경우는 고분자 라디칼과 반응 후 bond cleavage와 재개시 두 과정이 공명 안정성에 의해 지연되어 재개시 속도가 CTC보다 훨씬 느리다. 요약해서 표기하면  $k_{tr}$ 은  $TDDM > CTC > MSD$  순서가 되고  $k_a$ 는  $TDDM > CTC \gg MSD$ 로 표기할 수 있다. 앞서 기술한 처방에서 CTC를 TDDM으로 대체하기 위해 초기단계의

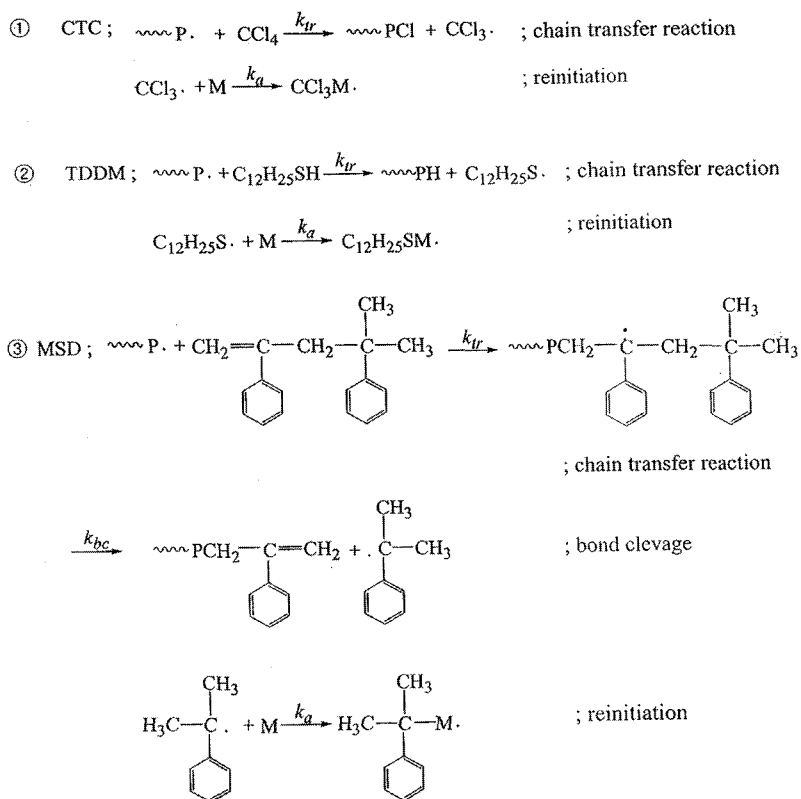


Figure 5. Mechanism on chain transfer reaction and reinitiation in three different chain transfer agents.

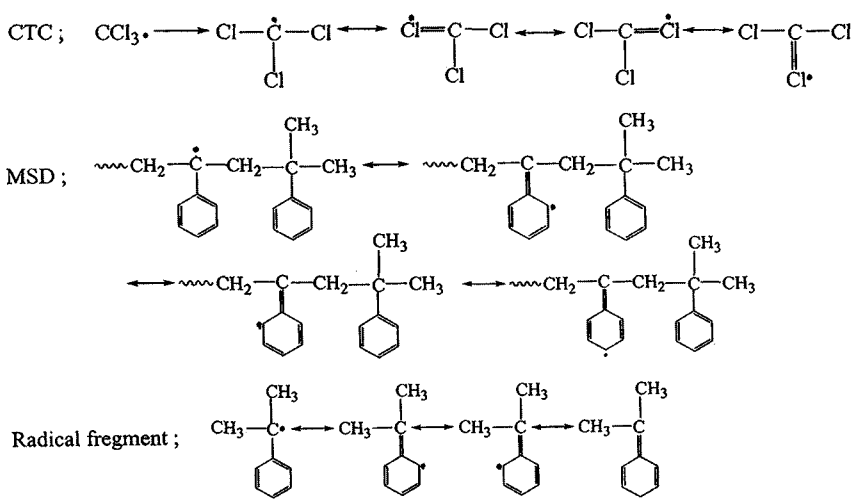


Figure 6. Resonance effects in chain transfer reaction of CTC and MSD.

**Table 2. Change of Gel Content in Each Part and final Latex with Respect to Charge Amount of TDDM**

NO.	Initial		Increment		Final Latex	
	TDDM	gel(%)	TDDM	gel(%)	TDDM	gel(%)
1	0	95	0.7	80	0.7	86
2	0.1	58	0.6	89	0.7	82
3	0.2	44	0.5	92	0.7	75
4	0.3	40	0.4	94	0.7	73
5	0.4	32	0.3	96	0.7	71

Note ; 1. TDDM 투입량은 모노머 100당 무게 비율  
 2. 최적 Initial 겔함량 :  $54 \pm 4\%$   
 3. 최적 Final Latex 겔함량 :  $82 \pm 2\%$

**Table 3. Comparison of Polymerization Time with Chain Transfer Agents(CTA)**

CTA	Initial (hr)	Increment (hr)	Aging (hr)	Total (hr)
CTC	2	8	4	14
TDDM	1hr 40min	7	3	11hr 40min
TDDM/MSD	2	7	3	12

TDDM 변량 실험을 하였고 CTC 사용시 초기단계의 최적 겔 함량은  $54 \pm 4\%$ 이고, 최적 최종 겔 함량은  $82 \pm 2\%$ 였는데 이 값에 맞추어 동일한 물성을 나타낼 수 있도록 초기단계와 성장단계의 TDDM 량을 변량하였다. 그 결과 Table 2에서 나타낸 바와 같이 실험 No. 2에서 초기단계에서 TDDM 0.1, 성장단계에서 0.6, 총괄 0.7 part를 투입하였을 때 겔 함량 82%를 주었다. 초기단계는 전 중합과정 중 가장 중요한 단계로 이때 안정하고 최적의 겔 함량을 가지는 고분자 입자가 형성되어야만 좋은 최종 물성을 가진 라텍스의 생산을 기대할 수 있다. 그러나 TDDM의 사용은 초기단계의 중합시간을 단축시켜 CTC 사용시 2시간 걸리던 초기중합시간을 1시간 40분으로 단축시켜 라텍스 입자의 안정성이 좋지 않았다. 그러나 성장단계와 숙성단계는 각각 1시간씩 줄어 7시간, 3시간이 되었다. 따라서 안정한 라텍스를 얻기 위하여 초기단계에 TDDM과 MSD를 병용하여 실험한 결과 TDDM 0.1에 MSD 0.3을 혼합 사용한 결과 초기 56%, 최종 82%의 겔함량 값을 각각 주었다. Table 2는 CTC,

TDDM, TDDM/MSD의 세가지 경우 전환율과 중합시간의 관계를 나타내었다. CTC를 TDDM/MSD로 대체할 경우 2시간의 반응시간 단축에 따른 생산성 향상을 기대할 수 있었다.

## 2. 아크릴아미드의 첨가

전술한 바와 같이 본 라텍스 입자는 초기단계와 성장단계부분으로 이원화되어 있는데 형태학적으로 명확한 구분은 없었다. 두 단계의 중합에 있어서 두 영역사이의 고분자 사슬의 확산(diffusion)이 발생할 수 있다. 특히 중합된 스티렌, 부타디엔 단위는 입자 내부로, MMA·산모노머등은 물이 분산매인 입자밖으로 포진하려고 한다. 결과적으로 이러한 확산은 입자자체의 안정성과 접착력에 영향을 줄 수 있다. 일반적으로 라텍스 입자를 설계할 때 초기단계부분은 단단함(hardness)을 주기 위하여 스티렌 함량이 많고, 성장단계부분은 부드러움과 접착력을 주기 위하여 부타디엔 함량이 많은데<sup>9</sup> 두 영역 사이의 확산이 많이 일어날 경우 예상된 단단함과 접착력이 낮아질 수 있다. 이러한 입자 내부의 물리적 이동 현상을 막기 위하여 초기단계의 중합 직후 아크릴아미드를 소량 사용하면 전기적 성질을 띄며 산 모노머와 반응하여 가교를 일으켜서 고분자 사슬의 이동을 막아 라텍스입자의 안정성을 부여한다. Figure 7은 아크릴아미드를 첨가했을 때와 첨가하지 않았을 때의 라텍스입자의 모형도이며, Figure 8은 투과전자현미경으로 60,000의 배율로 찍은 사진이며 아크릴아미드를 첨가하였을 경우 초기단계영역과 성장단계부분의 명확한 분리 현상을 볼 수 있다. 이러한 형태학적 현상은 중합 후 이중결합을 가지는 부타디엔 단위의 osmium tetroxide에 의한 오염(staining)에 의해 초기영역이 보다 검게 나오며, 아크릴아미드를 첨가하지 않았을 때는 고분자 사슬의 확산에 의한 입자내 조성의 균질화로 인해 입자 형태가 균일 하게 나온다.

## 3. 산모노머의 첨가량 조절

사용된 산모노머 중 이타콘산은 초기단계에 투입하고 아크릴산은 초기단계와 성장단계에 동량 분할하여 투입하는데 아크릴산은 물에 잘 녹고 가

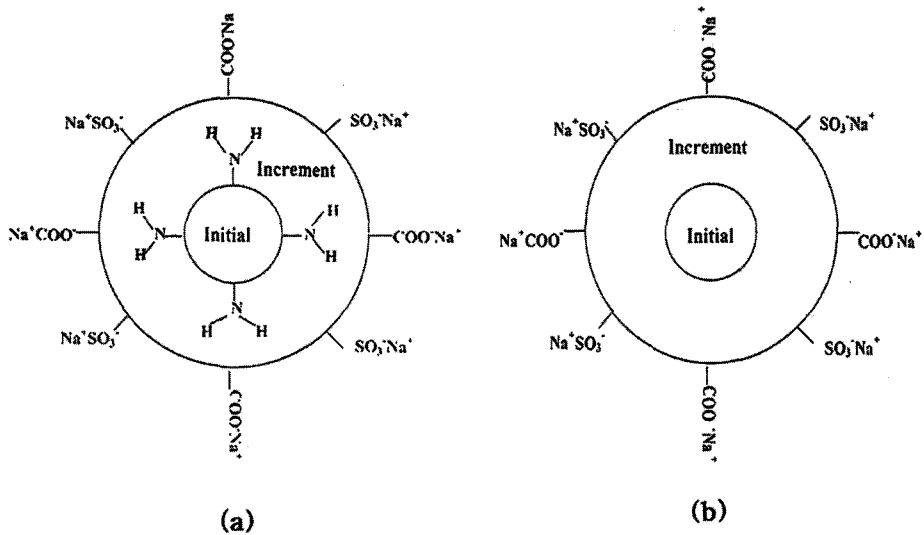
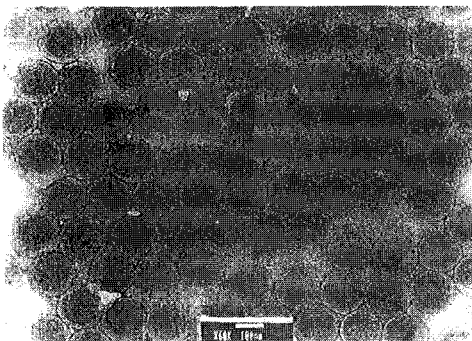
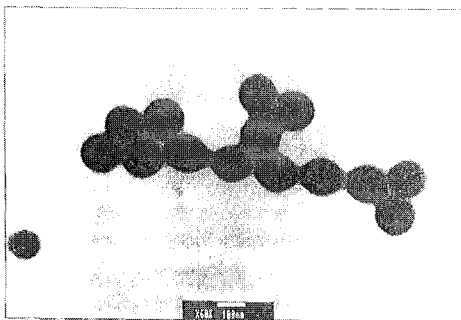


Figure 7. Latex particle diagrams with acrylamide (a) and without acrylamide (b).



(a)



(b)

Figure 8. Latex particle morphology showing initial/increment with acrylamide (a) without acrylamide (b) by TEM.

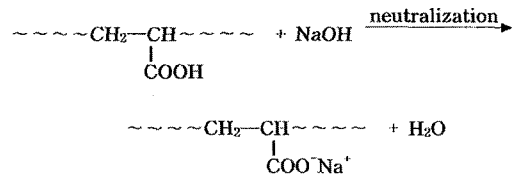


Figure 9. Salt formation of polymerized acrylic acid unit by addition of sodium hydroxide at the end of polymerization.

격이 저렴할 뿐 아니라 성장단계에 첨가시 중합 후 마지막 알칼리(NaOH) 처리시에 Figure 9에서와 같이 카르복시그룹과 히드록시그룹과의 반응에 의해 염(salt)을 형성하여 고분자 유화제 역할을 하여 결국은 중합 후 불순물로 작용하는 유화제의 사용량을 줄일 수 있고 라텍스의 안정성을 크게 상승시켜 준다. 그러나 과도한 사용은 미셀(micelle) 밖에서 아크릴산의 단독중합체나, 올리고머를 형성하여 라텍스입자 밖에서 존재하여 점도 상승을 일으키기 때문에 적정량을 사용하여야 한다. 따라서 점도를 상승시키지 않으면서 첨가시킬 수 있는 양을 측정하기 위해 Figure 10에서 보는 바와 같이 각 첨가량에서 pH의 증가에 따른 점도의 변화를 살펴 보았다. AA 0.3 part까지는 pH에 따른 점도의 변화는 없다. 그러나 AA 0.5 part 와 0.7 part 사용시 pH

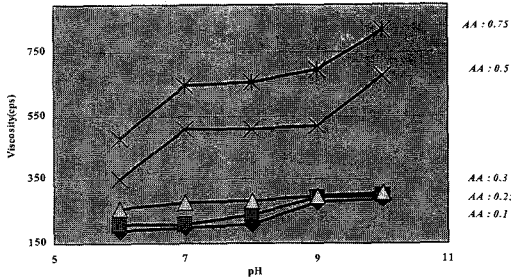


Figure 10. Viscosity change with a variable acrylic acid(AA) amount in increment step.

Table 4. Basic Properties of latexes Synthesized by Three Different Chain Transfer Agent Systems

Items	Resired	CTC	TDDM	TDDM/MSD
Solid(%)	36.9-39.6	38.3	38.7	38.7
pH	7.2-9.3	8.3	8.1	8.0
Surface Tension (dyne/cm)	50.5-60.0	53.5	54.0	51.0
Residual Styrene(ppm)	Max.10000	1260	1030	1450
Bound Styrene(%)	43.0-47.0	46.1	45.3	45.2
Particle Size(%)	1400-1800	1630	1470	1590
Gel Content(%)	78-82	80.3	81.0	80.7

의 증가에 따라 점도는 급격히 상승하는데 이러한 현상은 AA 올리고머가 분산매 중에 존재함을 알 수 있다. 이상 연쇄이동제의 대체와 아크릴아미드의 첨가 및 AA 첨가량의 조절 후 라텍스의 기본 물성을 비교하여 Table 4에 나타내 주었다. 3가지 연쇄이동제의 사용에서 기본물성은 원하는 요구치에 포함되었고 입자경의 차이는 중합시간에 따라 반비례 하는데 이것은 한정된 모노머 량에서 반응 장소가 많을수록 중합속도는 빨라지나 최종 입자 크기는 작아지는 일반적인 사실<sup>10</sup>에 의해 그 대응되는 값을 나타낸다.

#### IV. 결 론

중합시간 단축과 환경 친화적인 연쇄이동제로 CTC 대신 초기단계에서 TDDM과 MSD를 혼합 사

용하여 안정한 라텍스입자를 형성한 후 성장단계에서는 TDDM 단독 사용으로 중합시간을 총괄 2시간 단축한 12시간으로 조정할 수 있었다. CTC보다 TDDM은 재개시속도상수의 크에 의해 유화중합에서 속도에 관계되는 개시제, 유화제, 온도등의 변화없이 속도를 증가할 수 있었고, 아크릴아미드의 첨가는 라텍스입자의 투과전자현미경 관측으로 초기단계영역과 성장단계영역의 입자 구성부분의 명확한 구별을 볼 수 있었고, 성장단계에서 아크릴산을 0.3 part 사용했을 때 pH의 증가에 따라 점도의 상승없이 첨가될 수 있어 라텍스의 안정성에 기여하였으며 기본물성 측정으로부터 입자경은 중합속도 즉, 중합시간에 반비례함을 3가지 연쇄이동제계에서 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 3가지 연쇄이동제의 전이속도상수,  $k_{tr}$ , 은 TDDM>CTC>MSD 순서로 크며, 재개시속도상수,  $k_a$ , 는 TDDM>CTC>>MSD순서가 됨을 확인할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. 조을룡, 고무학회지, **32**, 276 (1997).
2. K. Yamawaki, Y. Sasagawa, and A. Tsuji, *Tappi Coating Conference Proceedings*, 199 (1991).
3. J. M. Schowob, C. Guyot, and J. Richard, *Tappi Coating Conference Proceedings*, 207 (1991).
4. C. P. Hemenway, J. J. Latimer, and J. E. Young, *Tappi* **68**, 102 (1985).
5. J. T. Brown, *Tappi Coating Conference Proceedings*, 113 (1991).
6. 한국정밀화학공업진흥회, CFC정보, 제4차 몬트리올 가입국회의 결과 (1992).
7. George Odian, "Principles of Polymerization", 2nd ed., p. 236, Wiley Interscience, N.Y. (1991).
8. Japan Synthetic Rubber Co., JP Kokai 3-113096 (1991).
9. D. I. Lee, "Latex for Paper Coating Application", *Adv. in Emul. Polym. and Latex Tech.* 25th Annual Short Course, Bethlehem, Pennsylvania, Vol. I, June 6-10 (1994).
10. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", p. 203, Cornell Univ. Press, N.Y. (1953).