

유화중합 및 응용

박 이 순

서 론

유화중합(emulsion polymerization)은 합성고무, 도료, 접착제, coating 등 다양한 용도로 사용되는 콜로이드상의 고분자(latex)를 마련해 주는 중합방법의 하나이다. 이러한 polymer colloid들은 또한 calibration standard, diagnostic test에서와 같이 정교한 용도로도 쓰인다.

유화중합은 벌크(bulk), 용액 및 현탁중합과 마찬가지로 free-radical에 의한 부가중합 반응을 중합 과정에 이용하고 있다. 일반적으로 free-radical 부가중합 반응은 initiation, propagation, termination 및 chain transfer 반응의 4단계를 거친다. 유화중합 반응의 특징은 위의 4단계 반응들이 혼합상(heterogeneous phase)에서 진행된다는 점이다. 즉 4단계 반응들이 수용액의 연속상, growing particle들의 표면 혹은 내부에서 일어날 수 있다는 점에서 다른 3종류의 중합 방법들과 구분이 된다. 이와같은 특징을 가진 유화중합을 이용하면 일정한 크기의 latex 입자들을 만들 수 있고, 고분자량의 polymer를 높은 수율로 얻을 수 있으며, 공중합하기 어려운 단량체계를 중합할 수 있고, 표면이 개질된 functionalized morphology를 가진 latex들을 제조하는 것도 가능하다.

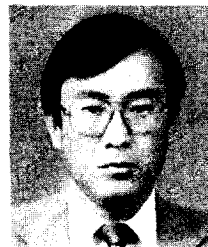
본고에서는 유화중합 반응의 기본적 반응기구 및 kinetics, 유화중합 공정 및 유화중합 응용에 관해 기술하고자 한다.

유화중합 반응 Mechanism 및 Kinetics

유화중합 반응 Mechanism

유화중합 반응은 단량체의 종류, 중합 조건, 중합 공정 등에 따라 현저한 차이를 나타내므로 고정된 한가지 mechanism으로 모든 유화중합 반응의 거동을 설명할 수는 없다. 그러나 다음의 조건을 만족하는 이상적인 유화중합 반응을 통하여 특징을 이해할 수 있다. 즉 중합 처방이 단지 물, 단량체, 유화제 및 개시제만을 포함한다. 그리고 단량체 및 유화제는 물에 불용이고 polymer는 단량체에 용해되는 경우를 생각한다. 이러한 유화중합 반응계가 나타내는 반응 mechanism의 정성적인 설명은 Harkins¹에 의해 처음 기술되었으며 그후 많은 진보가 이루어졌다.^{2~4}

유화제가 critical micellar concentration(cmc) 이상의 농도로 물에 존재하면 유화제 분자들은 micelle을 형성하게 된다. 이러한 micelle들은 약 100여개 유화제 분자들로 구성되며 친유성인 꼬리 부분이 안쪽으로 배열된 직경이 약 50Å 정도의 구형을 이루고 있다. 또 통상 사용되는 유화제 농도 범위에서 계산



박 이 순

1971 서울대 응용화학과(공학사)

1973 서울대 화학공학과
(공학석사)1982 University of Southern
Mississippi (공학박사)

1982~미국 Dresser Industries,

1987 Inc. (Senior Chemist)

1987~경북대 고분자공학과
현재 조교수

경북대학교 고분자공학과(Lee-Soon Park, Dept. of Polymer Science, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea)

해 보면 이러한 micelle들이 수용액 1ml당 약 10^{18} 개 정도 분포되게 된다. 여기에 styrene과 같이 물에 용해도가 낮은 단량체를 교반하에 투입하게 되면 소량(약 1% 정도)의 단량체는 micelle내로 용해되어 들어가서 monomer swollen micelle(원래 크기의 약 2배)들을 형성하고 나머지 99%의 단량체는 micelle보다 훨씬 큰(약 10,000Å) monomer droplet를 구성하여 분포하게 되며 이러한 monomer droplet들도 표면에 유화제들이 부착되어 안정화하게 된다. 교반하에 styrene이 투입될때 turbidity가 관찰되는데 이것으로 부터 micelle 내로 단량체가 용해되어 유입됨을 알 수 있다. 수용액 1ml당 monomer droplet의 수는 약 10^{12} 개 정도이다. 따라서 숫자적으로 micelle들이 monomer droplet보다 단위 부피당 약 monomer droplet의 표면적을 계산해 보면 micelle이 $8 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ aqueous phase, monomer droplet가 $3 \times 10^4 \text{cm}^2$ 정도가 되며 micelle들의 표면적이 훨씬 더 크다. 또 continuum diffusion theory에 의하면 작은 입자들인 micelle들이 큰 입자인 monomer droplet 보다 개시제 free radical들을 더 잘 포획할 수 있음이 알려져 있다.

위의 이상적인 유화중합의 경우 개시제 radical은 수용액상에서 50°C의 경우 약 10^{13} free radicals/ml/sec의 비율로 생성되어 공급된다. 개시제 radical들이 micelle에 포함되면 micelle 내의 단량체 농도가 보통 4.5mole/l 정도가 높으므로 즉시 중합이 일어나게 되고 이렇게 “부화”된 micelle들은 1분 이내에 원래 크기의 250배 정도로 팽창되어² monomer-swollen polymer particle들을 형성하게 된다. micelle들이 “부화”되고 부화된 micelle들이 팽창하게 됨에 따라 수용액 중에 존재하는 유화제들 그리고 “부화”되지 않은 micelle들에 존재하는 유화제들이 팽창하는 polymer particle의 새로 생겨나는 친유성 표면으로 이동되어 부착되게 된다. 동시에 monomer도 monomer droplet로 부터 polymer particle로 이동된다. 이 시기를 유화중합에서 particle nucleation 혹은 Interval I이라고 부르며 batch 중합의 경우 보통 monomer conversion이 2~10%에서 Interval I

이 완료되게 된다. 이렇게 nucleation period가 어떤 일정한 conversion에서 중지되게 되는 현상이 일어나게 되는 이유는 유화제의 분포를 점검해 봄으로써 알 수 있다. Polymer particle이 자라남에 따라 유화제들이 “부화”되지 않은 micelle들로 부터 빠져 나가므로 부화되지 않은 micelle들은 소멸되게 된다. 이렇게 하여 수용액상의 유화제 농도가 cmc에 접근하고 부화되지 않은 micelle들이 모두 없어지면 particle nucleation은 더 이상 일어나지 않게 된다. 이 기간, 즉 Interval I 동안 보통 $10^{15}/\text{cm}^3$ 의 polymer particle들이 형성된다. 따라서 micelle들이 “부화”될 확율은 약 천분의 일에 상당한다. 이후부터는 생성되는 개시제 radical들이 자라나는 polymer particle 내로만 유입된다. 왜냐하면 polymer particle들의 숫자가 monomer droplet 보다 훨씬 많으며, 더 이상 nucleation이 진행되지 않기 때문이다. 물론 이것은 다른 여러가지 변수들을 고려하지 않은 이상적인 유화중합이 경우를 생각한 것임을 상기하여야겠다. 이러한 Harkins의 이상적인 model에서 고려되지 않은 중요한 인자들로는 개시제 radical의 ion들에 의해 polymer의 end group의 입자 표면에 남아 있으려는 경향이 있고 이들이 stabilizer로 작용한다는 점을 들 수 있다. 실제로 개시제들만에 의한 무유화제 유화중합 반응이 가능하다는 사실은 이의 반증이 된다.

Particle nucleation이 더 이상 진행되지 않으면 유화중합은 Interval II로 넘어간다. Interval II가 시작될 때 약 90%의 단량체가 monomer droplet에 존재하고 대부분의 유화제는 monomer droplet의 수(10^{12}cm^3) 보다 약 1000배 많은 polymer particle들의 표면에 분포되어 있다. 중합이 진행됨에 따라 monomer droplet의 숫자 및 부피가 감소하고 conversion이 어느 정도가 되면 monomer droplet들이 소멸되게 되어 Interval II가 끝나게 된다. 이 기간 동안 monomer의 transfer rate는 충분히 빨리³ polymer particle 내에 monomer 농도가 일정하게 유지된다.

Monomer droplet가 소모되면 유화중합은 Interval III으로 진행된다. 이 시점은 사용한 단량체들의

종류에 따라 다르지만 styrene의 경우 conversion이 약 40%일 때 일어난다. Interval III에서는 polymer particle내의 monomer가 소모될 때까지 중합이 일어나며 중합 속도는 점차 감소된다. Interval III에서 중요한 인자로는 잔류 monomer를 극소화 하는 문제가 있다. 또 반응이 진행됨에 따라 branching 혹은 cross-linking 등 부반응이 일어나는 점이다. 이것은 특히 합성고부에서 문제가 되고 중합 온도의 저하, chain-transfer agent의 사용, 수율을 낮추는 방법 등을 이용한다.

Harkins의 model 및 이에 따른 유화반응 mechanism은 이상적인 경우를 가정한 것이지만 이것은 다른 변형 및 반응 조건, 공정상의 문제점을 검토할 때 해결의 실마리를 마련해 줄 수 있다는 점에서 중요하다. 이상의 단계적 유화중합 과정이 Fig. 1에 나타나 있다. Fig. 2에는 latex particle내에서 ingredient들의 전달 현상이 나타나 있다.

Kinetics

앞 절의 유화반응 mechanism에 따른 정량적인 해석은 Smith와 Ewart에 의해 처음으로 이루어졌으며⁴ 그후 많은 검토가 뒤따랐다.

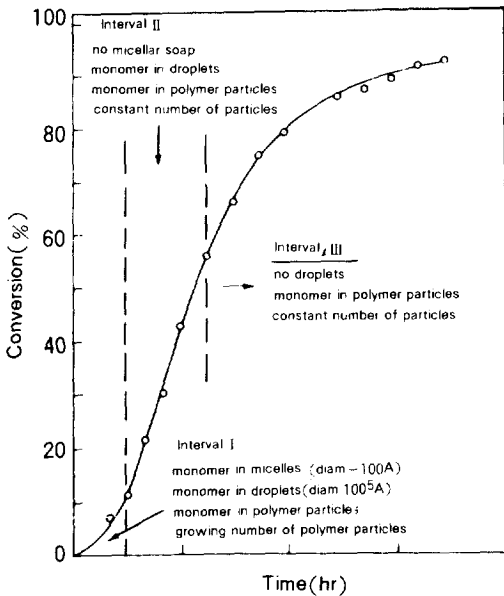


Fig. 1. Course of an emulsion polymerization.

Interval I은 nucleation period이며 latex particle의 전체 표면적이 유화제 전체 분자가 차지하는 면적과 같을 때 끝이 나게 된다. 계산을 간단히 하기 위해 중합이 시작되면 latex particle의 체적이 시간 t에 따라 일정한 율(μ)로 증가한다고 생각하자. 초기 micelle의 체적을 무시하면 시간 τ 때 생긴 particle의 시간 t에서의 체적은 $\mu(t-\tau)$ 로 표시된다. 이 구형인 particle의 표면적($a_{t,\tau}$)은 (1)식으로 표시된다.

$$a_{t,\tau} = [(4\pi)^{1/2} 3\mu(t-\tau)]^{2/3} \quad (1)$$

Micelle들이 "부화"되는 율을 ρ (effective radicals/cm³/sec)라고 하면 ρdt 만큼의 latex particle들이 시간 dt동안 생성된다. 따라서 시간 t때 전체 latex particle들의 표면적은 다음(2)식으로 표시된다.

$$A_t = [(4\pi)^{1/2} 3\mu]^{2/3} \int_0^t (t-\tau)^{2/3} \rho d\tau = 0.6 [(4\pi)^{1/2} 3\mu]^{2/3} \rho t^{5/3} \quad (2)$$

a_s 를 유화제 단위 중량이 차지하는 표면적, S를 유화제의 중량으로 나타낸 농도라고 하면, Interval I이 끝나는 시간 t_{cr} 에서 다음의 식(3)이 성립한다

$$a_s S = 0.6 [(4\pi)^{1/2} 3\mu]^{2/3} \rho t_{cr}^{5/3} \quad (3)$$

Free radical이 생성되는 율은 식(4)로 표시된다.

$$Z = 2Lk_d[I] \quad (4)$$

여기서 L은 Avogadro의 수이다. Micelle들이 "부화"되는 속도(ρ)는 식(5)로 나타낼 수 있다.

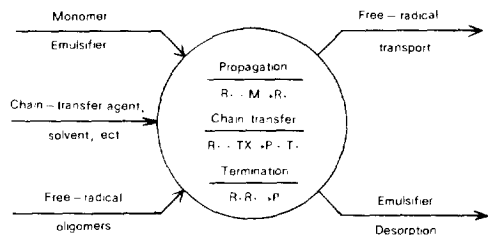


Fig. 2. Transport phenomena and reactions within a latex particle; R· = macroradical; P = dead polymer.

$$\rho = Z[1 - A_r/a_s S] \quad (5)$$

여기서 $A_r/a_s S$ 는 free radical이 기왕에 생성된 latex particle로 들어갈 확률을 나타낸다. 위 식들을 정리하면 Interval I이 끝나는 시간 t_{cr} 이 (6)식으로 표시된다.⁴

$$t_{cr} = 0.37(a_s S/Z)^{0.6} \mu^{-2/5} \quad (6)$$

따라서 nucleation period(즉 Interval I)가 끝날 때 생성되는 입자수 N 은 식(7) 표시된다.

$$N = \rho t_{cr} = 0.37(a_s S)^{0.6} (z/\mu)^{0.4} \quad (7)$$

앞 절에서 언급하였듯이 보통 N 값은 약 $10^{15}/\text{cm}^3$ H_2O 가 된다. 식(7)에서 중요한 것은 N 이 유화제 농도(S)의 0.6승 그리고 Z 는 $[I]$ 에 비례하므로 개시제 농도의 0.4승에 비례한다는 사실이다. Interval II 기간 중 수용액 단위 부피 및 단위 시간당 약 $10^{13} \sim 10^{14}$ 개의 울로 라디칼이 생성되므로 입자 하나당 평균적으로 10~100초 동안 라디칼이 하나씩 유입되는 셈이다. 따라서 입자 하나를 놓고 볼 때 매 10~100초 간격으로 교대로 중합이 진행되었다가 쉬었다가를 반복하게 된다. 라디칼이 들어오면 기존의 growing radical과는 10^3 초 이내의 빠른 속도로 termination 반응이 일어나 중합이 중지되게 된다.

Interval II는 micellar emulsifier가 소멸되어 particle nucleation 더 이상 일어나지 않을 때 시작된다. 이 기간 동안에는 입자수 N 이 일정하고 monomer droplet에서 growing particle내로 단량체가 충분히 빠른 속도로 유입되므로 일정한 단량체 농도(C_M)이 유지된다. 이때 중합속도(R_p)는 다음식으로 표시된다.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M \cdot] = \frac{1}{2} \frac{N}{L} k_p C_M \quad (8)$$

여기서 이상적인 유화중합의 경우를 가정하고 있으므로 latex particle내의 평균 라디칼 수(\bar{n})의 값을 1/2로 취하였다. 이러한 가정은 라디칼이 수용액상에서 만들어져 하나씩 입자내로 유입되고 입자들의 부피가 충분히 적고 일단 들어온 라디칼의 termina-

tion 반응이 매우 빠를 때 만족된다. 식(8)에 식(7)을 대입하면 식(9)가 얻어진다.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = 0.37(a_s S)^{0.6} (z/\mu)^{0.4} (k_p C_M/2L) \quad (9)$$

식(9)로부터 Interval II에서 중합속도도 유화제의 0.6승, 개시제의 0.4승에 비례함을 알 수 있다. 여기서 Z 는 개시제 농도에 비례하고 이때 개시제는 Interval I에서의 개시제 농도임을 유념해야 한다. 따라서 Interval II에 개시제를 더 첨가하여도 중합속도는 영향을 받지 않는다.

그러나 개시제를 더 첨가해 줄 경우 중합도(\overline{DP})_n에는 영향을 미치게 된다. 라디칼의 입자 유입 속도를 ρ 라고 할때 $\rho = Zr$ 로 표시된다. 여기서 r 는 포획 효율로서 1보다 작은 수가 된다. 입자당, 시간당 유입율 r 은 (10)식으로 표시된다. 수평균 중합도(\overline{DP})_n은

$$r = \rho'/N = \gamma Z/n = 2\gamma L k_d [I]/N \quad (10)$$

입자당, 시간당 단량체 소모율을 입자당 라디칼 유입율로 나누어준 값이 되므로 (9), (10)식으로부터 (11)식을 얻는다.

$$(\overline{DP})_n = k_p C_M N / 2\gamma L k_d [I] \quad (11)$$

여기에 (4), (7)식을 도입하면 (12)식을 얻는다.

$$(\overline{DP})_n = \frac{0.37 k_p C_M (a_s)^{0.6} S^{0.6}}{(2L k_d)^{0.6} \gamma (\mu)^{0.4} [I]^{0.6}} \quad (12)$$

따라서 이상적인 유화중합의 경우 중합속도는 식(9)로부터 유화제 농도의 0.6승, 개시제 농도의 0.4승에 비례하고, 중합도의 유화제 농도의 0.6승, 개시제 농도의 -0.6승에 비례하게 된다.

Free radical을 매개로 한 다른 용액중합, 현탁 및 벌크 중합법에 있어서 중합 속도는 개시제 농도의 1/2승에 비례하지만 중합도는 개시제 농도의 -1/2승에 비례한다. 따라서 조절 가능한 parameter가 개시제 농도 한가지 뿐이므로 일정한 단량체 농도 조건

하에서 중합 속도를 감소시키지 않고 중합도를 올릴 수 있는 방법이 없다. 그러나 식(9) 및 식(12)에서 보듯이 유화중합의 경우에 있어서는 유화제의 농도를 조절함으로써 중합 속도를 떨어뜨리지 않고 중합도를 증가시킬 수 있는 특징이 있다.

Interval III에서는 입자 내의 단량체 농도가 감소되면서 중합이 진행된다. 이 구간에서는 단량체의 성질에 따라 kinetics가 영향을 받게 되며 아직 일관된 kinetics 이론이 수립되어 있지 않다. 이 기간 중에는 단량체가 고갈되어 가면 입자내 polymer의 점도가 증가하게 되고, 중합 속도와 polymer의 glass transition temperature와의 관계가 문제가 된다. 즉 단량체의 conversion이 100%가 되기 위해서는 polymer의 Tg가 중합 온도 보다 낮아야만 한다. Styrene의 경우 잔류 단량체가 3~4wt%일 때 입자 내 polymer-monomer계의 Tg가 60°C에 이르게 된다. 그러나 vinyl acetate 단량체의 경우는 poly(vinyl acetate)의 Tg가 28°C이기 때문에 이러한 문제가 없다.

Interval III에서 또 한가지 특징은 단량체가 고갈되어 감에 따라 수용액 내 단량체 농도가 현저하게 감소하므로 개시제의 분해에 의한 primary radical들이 oligomer화 하지 못하므로 입자 내 유입이 어려워지는 점이다. 이를 해결하기 위해서 Interval III의 마지막 단계에는 organic 친화도가 큰 개시제를 첨가해 주거나 또는 친수성이 있는 단량체를 첨가해 주어 라디칼들의 입자내 유입을 촉진시키게 된다. 실제 vinyl chloride 유화중합의 마지막 단계에서 vinyl acetate를 첨가시키는 것이 좋은 예이다.

이상적인 유화중합 거동으로 부터 벗어나남

앞 절에서 이상적인 유화중합의 중합 mechanism 및 kinetics에 관해 설명하였다. 그러나 대부분의 실제 유화중합들은 이상적인 경우로부터 벗어난 현상들을 나타내게 된다. 몇가지 예를 보기로 하자.

먼저 단량체 혹은 polymer가 물에 상당한 용해도를 가질때 수용액 중에서 중합이 일어나게 되며 또

유화제 단위 중량 당 생성되는 latex particle의 수(N)가 증가하게 된다. N이 현저히 커지면 입자당 평균 라디칼 수(\bar{n})가 1/2이하로 떨어지게 되어 이상적인 거동으로 부터 벗어나게 되며, acrylonitrile이 이 경우에 상당한다.

또 식(10)에서 보듯이 일정한 Z에서 N이 증가하면 라디칼 유입 시간대가 길어지며 이 경우 라디칼의 입자 이탈율이 증가하여 \bar{n} 이 감소하게 된다. 보통 macroradical의 이탈율은 적지만 vinyl acetate와 같이 chain transfer constant가 큰 단량체에 있어서는 작은 라디칼들이 생성되어 이탈율이 커지게 된다. 또 이상적 유화 중합에서는 유화제에 의한 chain transfer 반응을 무시하였지만 특히 nonionic surfactant를 쓸 경우 이러한 transfer 반응을 무시할 수 없고 \bar{n} 의 감소가 관찰된다.

Vinyl chloride, vinylidene chloride 및 acrylonitrile의 경우에서와 같이 생성된 polymer가 각각의 단량체에 녹지 않고 팽윤만 될 경우 라디칼들이 입자 표면에 위치할 확률이 증가하므로 이탈율이 높아지게 되어 \bar{n} 의 감소를 가져온다. 한편 입자경이 너무 커지면 입자내에 라디칼들이 공존할 수 있게 되므로 \bar{n} 가 0.5보다 커지게 된다. 이것은 특히 단량체가 polymer의 용매가 되는 경우인 styrene과 methyl methacrylate의 유화중합에서 conversion이 높을 때 관찰된다. \bar{n} 가 0.5보다 크면 Fig. 1의 Interval II 선형 구간에서 예측한 것보다 중합 수율이 증가하게 된다.

이외에 유화중합 반응에 쓰이는 각종 첨가제들 즉 inhibitor, retarder, mercaptan과 같은 chain transfer agent, 기타 electrolyte, ionic monomer 등의 존재에 의해 이상적인 유화중합 거동으로부터 많은 편차를 나타내게 되며 이것은 각 경우에 따라 해석하여 필요한 조정을 하여야 한다.

유화중합 공정

유화중합은 batch, semibatch, 혹은 continuous system을 사용하여 수행된다. 이러한 반응조의 형태

및 operation 방법은 유화중합 kinetics 및 생성된 latex의 성질에 영향을 미친다.

Batch Process

Batch process에서는 모든 성분들을 초기에 반응조에 투입하여 중합을 시킨다. Batch reactor는 bottle polymerization의 예에서와같이 실험 및 처방 개발에 주로 이용되고 있으나 acrylic coating용 latex, adhesive 등 소규모로 생산하는 데도 사용된다. 그러나 중합 과정의 조절 혹은 변형이 어렵고 생산성이

낮은 단점이 있으며, batch들 간의 품질 편차도 문제점의 하나이다.

Semibatch Process

이것은 가장 많이 이용되고 있는 유화중합 반응으로서 recipe의 일부분을 반응 초기에 투입하고 나머지를 규정된 속도로 반응 전체에 걸쳐 투입한다. 따라서 중합 반응의 조절이 용이하고 생성된 latex의 기능 조절도 가능하다. Semibatch process는 이와같이 유연성이 좋은 반면 fluid level과 관련된 mixing

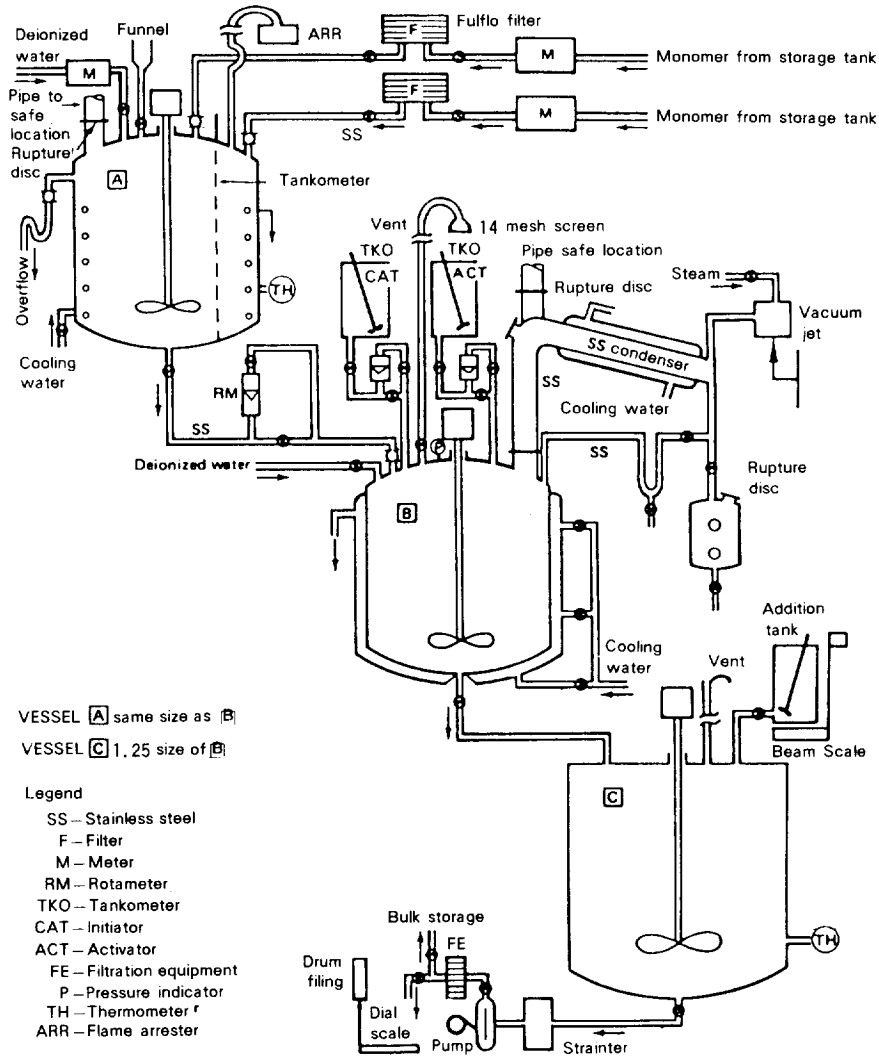


Fig. 3. Plant for emulsion polymerization.

문제, heat control 문제, 그리고 cycle time이 길어지는 단점도 있다. Plant형 semibatch reactor가 Fig. 3에 나타나 있다.

Continuous Process

연속 유화중합 공정은 SBR과 같은 대량의 latex를 만들때 사용되며 reactor output가 높고 latex의 품질 편차도 줄어든다. 이것은 보통 continuous stirred-tank reactors(CSTR)의 결합으로 되어 있다.⁵ Latex 제품의 변형이 전체 공정을 멈추지 않고도 가능하며, 기준 이하의 latex product들의 처리도 용이하다.

초기의 "cold" SBR용 CSTR들은 같은 크기의 반응기들을 10~15개 정도 연결하여 썼으며 모든 feed stream이 첫번째 반응기를 통해 들어오는 형을 사용하였다. 여기에 대한 변형들로는 particle nucleation용으로 작은 reactor를 먼저 두는 형, 또는 multiple-feed point형 및 particle nucleation에 tubular prereactor를 사용하는 형이 있다. CSTR의 간략도가 Fig. 4에 나타나 있다.

CSTR의 정상 상태 operation은 batch나 semibatch 반응기의 process data와 다르므로 pilot scale의 CSTR operation data를 사용하여야 한다. CSTR에서는 중합 수율 및 입자 농도의 주기적인 변동이 있으며 이를 여하히 조절하느냐가 operation의 중요 문제로 대두된다. 삼단계 CSTR을 사용하여 styrene의 유화중합 시 start-up data가 Fig. 5에 나타나 있다. 초기에 중합 수율의 cycle이 크게 나타나고 중합이 진행됨에 따라 cycle이 약해짐을 볼 수 있다.

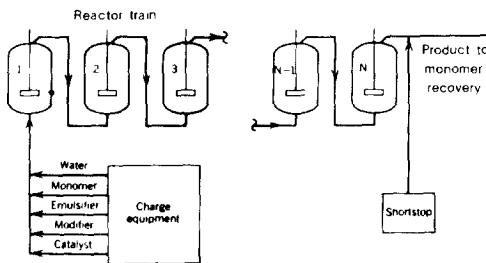


Fig. 4. Flow diagram of typical continuous reactor system.

이러한 cycle 현상은 excessive nucleation과 particle growth가 반복되기 때문에 나타난다. 이를 조절하기 위해 tubular reactor⁶ 혹은 seed 중합 방법이 쓰인다.⁷ Ray 등은 CSTR에 대한 수학적 modeling 방법을 제시하였으며,⁸ Hemelec 등은 CSTR의 설계 및 on-line monitoring 법에 관해 기술하였다.⁹

유화중합의 응용

앞장에서 논의하였듯이 대부분의 latex 제품은 semibatch process에 의해 제조되며 이때 각종 ingredients 및 이들의 투입 방법 등 operation procedure에 따라 latex의 물리적 성질 및 performance가 현저히 달라진다. 여기서는 latex의 기본적인 성질 및 응용과 관련하여 고찰하고자 한다.

Latex 입자의 안정성

유화중합에서 생성된 latex 안정성이 문제가 된다. 입자의 안정성을 논의하는 기본적인 이론은 double layer theory¹⁰가 있다. 이 model에 의하면 latex particle의 음이온을 둘러싼 양이온으로 구성된 stern layer는 입자 표면에 밀착되어 입자와 같이 행동하면서 바깥으로 느슨한 음이온 구름이 있어 이것의 정전기적 반발력으로 두 입자가 접근할 때 서로 엉켜 붙지 않게 작용하게 된다. 이의 그림이 Fig. 6

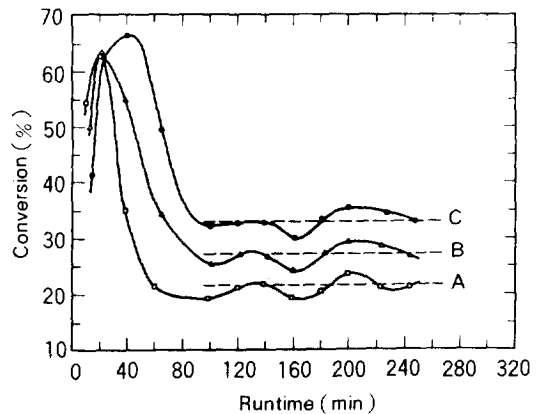


Fig. 5. Variations in polystyrene conversion at start-up : A, stage 1, 100°C ; B, stage 2, 70°C ; C, stage 3, 70°C.

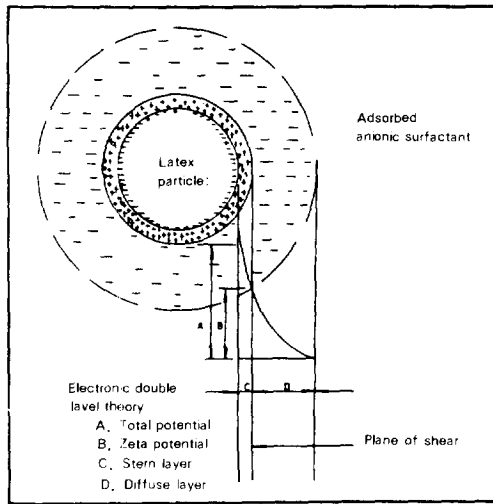


Fig. 6. Model of latex particle stabilized via electronic double layer.

에 나타나 있다. 또 다른 한가지는 전하를 띠지 않은 경우 steric barrier 현상으로 안정화가 되는 소위 "entropic" stabilization이 있으며 이는 nonionic surfactant 등에 의한 입자들의 안정화를 설명해 준다.

Functional Monomer의 역할

Coating 및 접착제용 latex들에 있어서는 보통 carboxylic monomer를 소량 첨가하는데 이것은 latex의 안정화 및 rheology를 조절해 주며 또 film상이 되었을 때 crosslinking 혹은 adhesion site로 작용해 주기 때문이다. 이를 위해서 보통 acrylic acid, methacrylic acid 혹은 itaconic acid들이 1~4% 범위에서 주로 쓰인다. 이러한 acid monomer들은 acrylic latex에 넣을 경우 stage에 따른 입자 표면 분포가 Fig. 7에 나타나 있다. 이러한 acid location analysis 방법으로는 conductometric titration법이 쓰인다.¹¹

Acrylic latex에서 functional monomer로 쓰인 acid monomer들은 core-shell 구조의 shell part에 주로 분포되며 이러한 carboxy 변성 latex들을 염기로 중화하면 shell part의 expansion에 따른 변화를 볼 수 있다. 이러한 expansion을 측정하는 실험 방법으로는 sedimentation rate(S_o/S)를 측정하는 방법과 dilute suspension viscosity 측정법이 있으며

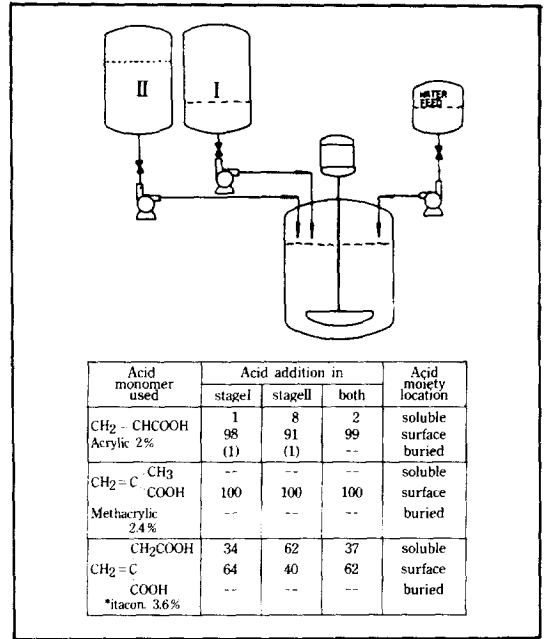


Fig. 7. Effect of reaction stage on incorporation of acid monomer.

전자의 경우 식(13) 및 후자의 경우 식(14)를 쓸 수 있다.

$$S_o/S = 1 + X/R \quad (13)$$

$$\eta_o/\eta = (1 + 2.5Ca + 14.1C^2\alpha^2) \quad (14)$$

여기에서 S_o/S 는 relative rate of sedimentation이고 R은 radius of particle core, X는 thickness of expansion layer이다. 또 η 및 η_o 는 dilute suspension viscosity 및 solvent viscosity를 나타내며 C는 dry volume fraction, α 는 expansion factor를 나타낸다. Carboxy 변성 acrylic latex의 pH에 따른 expansion factor가 Fig. 8에 나타나 있다.

Polymer Composition과 Latex Particle Morphology

Coating용 latex들에 있어서 단량체의 선택이 중요하며 이는 생성되는 polymer 및 latex의 성질에 영향을 미친다. 보통 단량체들은 vinyl acetate, methyl methacrylate, styrene, VCM 등 hard mono-

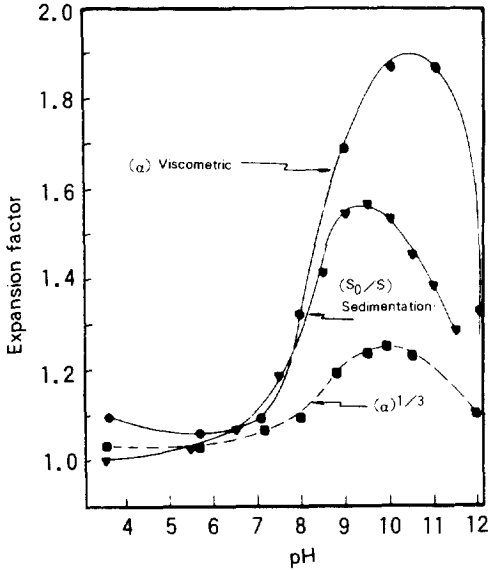


Fig. 8. Variation of expansion factor with pH. [●] viscometric expansion factor (α); [■] viscometric expansion factor(linear $\alpha^{1/3}$); [▼] sedimentation expansion factor(S_0/S).

mer와 각종 acrylate형 또는 butadiene 등 soft monomer로 구성하여 공중합을 유도하게 된다.

여기에서 중요한 인자의 하나는 생성되는 copolymer의 glass transition temperature이며 이것은 MFFT(minimum film forming temperature)와 연관되어 있다. Latex polymer의 T_g 와 pH변화에 따른 expansion 실험 data가 Fig. 9에 나타나 있다. 이것으로부터 shell part polymer의 T_g 변화에 따른 stiffness의 효과를 알 수 있다.

Latex polymer의 composition에 따른 두번째 중요한 인자로는 polymer의 polar solubility parameter이다. 이것은 식(15)로 정의된다.

$$\text{polar solubility parameter} = \sqrt{\delta_H^2 + \delta_P^2} \quad (15)$$

Fig. 10에서 latex의 shell part polymer의 polar solubility parameter가 5.5 이상이 되어야 alkali 수용액에서 latex의 팽창이 일어남을 볼 수 있다.

Latex의 Core-Shell Morphology

문헌상에 나타난 유화중합의 대부분 kinetic data

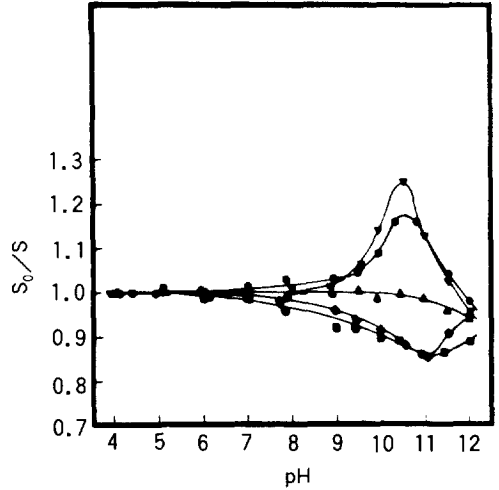


Fig. 9. Expansion of butyl acrylate/methyl methacrylate copolymer acid bearing 2% latexes. [▼] 50/50, T_g 15°C; [●] 37.5/62.5, T_g 33°C; [▲] 31/69, T_g 44°C; [■] 25/75, T_g 54°C; [◆] 0/100, T_g 105°C.

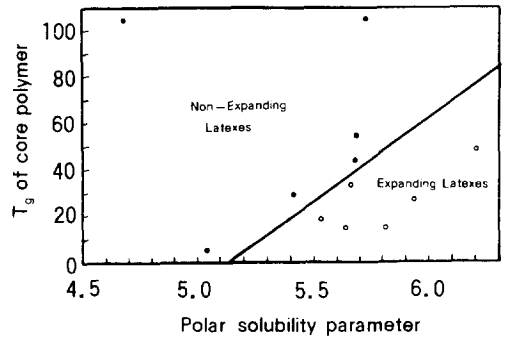


Fig. 10. Effect of glass transition and polarity on expansion of 2% acid bearing latexes.

들은 batch 중합에 의한 것이 많다. 그러나 이 방법으로는 designed latex의 기초가 되는 latex의 morphology를 조절할 수 없다. Semicontinuous batch process에 의해 latex의 core-shell morphology가 형성되는 실험예가 Fig. 11 및 Fig. 12에 나타나 있다. Fig. 11에서 두 latex polymer의 composition은 같지만 hard shell이 이루어진 경우 alkali 수용액에서 expansion이 되지 않음을 볼 수 있다. Fig. 12에서도 polymer가 composition은 같지만 soft shell이 되면

expansion이 일어남을 보여 주고 있다.

Power Feed와 Designed Latex

앞절의 core-shell 구조의 particle morphology 조 직을 더욱 발전시킨 것이 power feed를 이용한 se-micontinuous batch process이다. 이때 main reactor로 유입되는 monomer feed의 농도 조절은 식

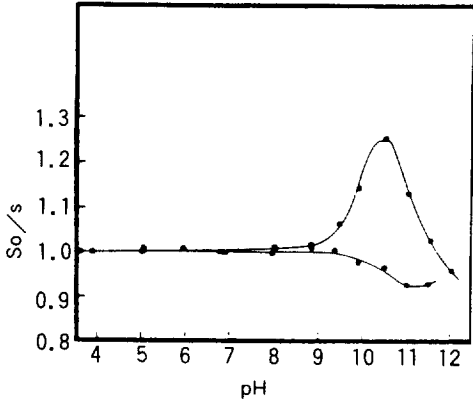


Fig. 11. Expansion of two-stage latexes with core-shell morphology. [■] uniform copolymer 50/50 BA/MMA ($T_g+15^\circ\text{C}$) with 2% acrylic acid in second stage; [●] soft core 75/25 BA/MMA ($T_g-15^\circ\text{C}$) and hard shell 25/75 BA/MMA ($T_g+54^\circ\text{C}$) with 2% acid in second stage.

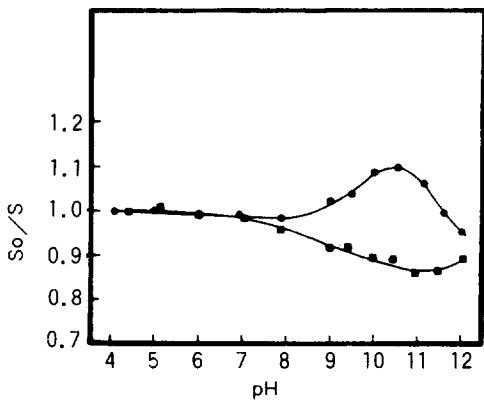


Fig. 12. Expansion of two-stage latexes with core-shell morphology. [■] uniform copolymer 25/75 BA/MMA ($T_g+54^\circ\text{C}$); [●] hard core 100 MMA ($T_g 100^\circ\text{C}$) and soft shell 50/50 BA/MMA ($T_g+15^\circ\text{C}$) with 2% acrylic acid in the second stage.

(16)으로 주어진다.

$$C_A^t = k_a - (k_a - C_A^0) (1 - \alpha)^x \quad (16)$$

단 C_A^t 는 time t때 단량체 A의 농도, K_A 는 far tank에서의 단량체 A의 농도, C_A^0 는 near tank에서의 단량체 A의 농도, α 는 time t때의 유입된 단량체의 무게 분율, X는 far, near tank의 단량체 중량 비이다.

여기서 $X=1$ 일때는 linear power feed가 되며 이때 gradient polymer가 얻어진다. Batch process의 단량체 투입 방법에 따른 latex polymer의 dynamic mechanical property가 Fig. 13에 나타나 있다. 또 stiffness modulus의 온도에 대한 변화가 Fig. 14에

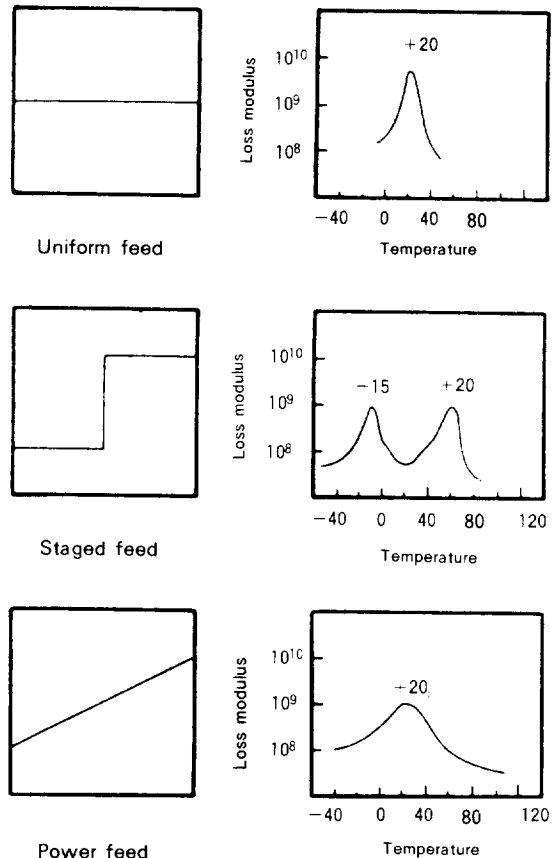


Fig. 13. Dynamic mechanical properties of uniform feed latex; stage fed latex, and power feed latex.

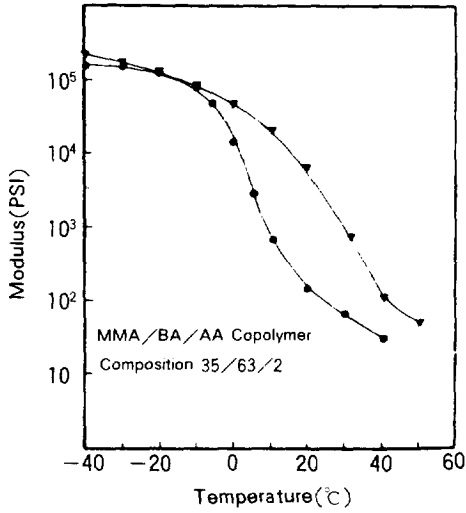


Fig. 14. Stiffness modulus as a function of temperature for [●] uniform feed latex, [▼] power feed latex.

나타나 있다. Fig. 14에서 power feed로 생성된 latex의 use temperature가 20~25°C 정도 높아짐을 볼 수 있다.

참 고 문 헌

1. W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1428(1947).
2. B. M. E. Van den Hoff, *Adv. Chem. Ser.* **34**, 6 (1962).
3. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N. Y. (1953).
4. W. V. Smith and R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592(1948).
5. G. W. Poehlein and D. J. Dougherty, *Rubber Chem. Technol.*, **50**(3), 601(1977).
6. J. M. Stone, U. S. Patent 3, 730, 928(1973).
7. A. R. Berens, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2379(1974).
8. V. A. Kiriller and W. H. Ray, *Chem. Eng. Science*, **33**, 1499(1982).
9. A. E. Hamielec and J. F. McGregor, "Emulsion Polymerization" p. 319, I. Piirma(Ed.) Academic Press(1982).
10. D. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", p. 209, Interscience Publishers, N. Y. (1967).
11. D. R. Bassett and K. L. Hoy, "Polymer Colloids, Vol. II", Plenum Press(1981).