

Styrene/Butadiene/Acrylonitrile계 무유화제 유화중합

정 희 실* · 신 영 조

부산대학교 고분자공학과, *현대석유화학(주)연구소
(1992년 9월 16일 접수, 1993년 2월 22일 채택)

Soap-Free Emulsion Polymerization of Styrene/Butadiene/Acrylonitrile System

Huey-Sil Chung* and Young-Jo Shin

Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Research and Development Center, Hyundai Petrochemical Co., Ltd.

(Received September 16, 1992, Accepted February 22, 1993)

요 약: AN을 친수성 공단량체로 하고, KPS를 개시제로 하여 St/BD의 무유화제 유화중합을 해 본 결과, 전환율 50% 이하에서 R_p 의 $[AN]^n$ 및 $[KPS]^n$ 에 대한 의존성은 각각 $n=1.617-1.050$ 및 $n=0.83-0.96$ 을 보였으며, 입자수 밀도 (N_p)의 $[AN]^n$ 및 $[KPS]^n$ 의존성은 $n=1.533$ 및 $n=0.733$ 이었다. 그리고 $pH=5$, 총단량체 (g)/물(g)=0.5일 때 전환율이 가장 높았으며, 얻어진 SBR은 상용 SBR에 비해 가류속도가 훨씬 빠르고, tensile strength, 300% modulus, elongation 등 기본 물성에서 열세였다.

Abstract: The soap-free emulsion polymerization was carried out for Styrene/Butadiene system with Acrylonitrile as hydrophilic comonomer and KPS as initiator. Under the condition of below 50% conversion, the dependence of R_p on $[AN]^n$ and $[KPS]^n$ was found to be $n=1.617-1.050$ and $n=0.83-0.96$ for $[AN]$ and $[KPS]$, respectively. The effect of $[AN]^n$ and $[KPS]^n$ on particle number density (N_p) was determined to be $n=1.533$ and $n=0.733$, respectively. The highest conversion was obtained under the conditions of $pH=5$ and ratio of total monomer (g) to water (g)=0.5. The mechanical properties of SBR obtained in this experiment were shown to be inferior to commercial SBR in terms of tensile strength, 300% modulus and elongation. It was found that cure rate of SBR prepared in this experiment was faster than that of commercial SBR.

1. 서 론

Styrene-Butadiene Latex는 생성입자의 안정성을 유지시키기 위해 유화제를 사용한 유화중합의 방법으로 제조되고 있다. 유화제를 사용할 경우 생성 latex에 유화제가 불순물로서 잔존하기 때문에 중합체의 물성에 좋지 못한 영향을 주기 때문에 유화제를 사용하지 않는 무유화제 유화중합의 필요성이 대두하게 되었다. 무유화제 유화중합의 시작은 1965년 Matsumoto[1] 등이 발표한 후 수평의 연구 보고가

있다[2-3]. KPS만을 사용한 경우 latex 생성은 KPS의 분해에 의해 생성되는 SO_3^- ion이 monomer 입자에 부착되고 이 SO_3^- ion 상호간의 반발력은 계면 활성제의 유화제를 대신하여 생성 latex입자를 안정화시키나 안정성이 유화제를 사용한 경우보다 작아 비교적 낮은 고형분농도에서만 안정된 latex를 얻을 수 있었다. 무유화제 유화중합에서 이온성 친수성 공단량체 혹은 비이온성 친수성 공단량체를 소량 사용하여 유화중합을 할 경우 친수성 공단량체의 초기중합물의 oligomer는 물에 용해되어 계면의 점성과 탄

성을 현저하게 증대시켜 생성 latex를 안정시킴으로써 고형분 농도를 10-30%까지 높일 수 있다고 보고되었다[4-7].

이와 관련하여 종전실험[8]의 무유화제 St/BD 유화공중합에서 아크릴계 친수성 공단량체의 영향을 검토한 결과 AN이 가장 중합수율이 높고 또한 안정된 latex를 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 AN을 비이온계 친수성 공단량체로한 St/BD의 무유화제 유화공중합에서 AN 농도의 영향, 개시제 농도의 영향, pH의 영향, 고형분 농도의 영향 및 합성된 폴리머의 기본 물성을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시약

Styrene(ST), Acrylonitrile(AN) 등은 일반적인 정제방법[9]을 통해 정제하였고, Butadiene(BD)는 금호석유화학(주)의 polymerization grade에서 중합방지제를 제거한 다음 트리아이프로액화시킨 후 사용하였으며, Potassium Persulfate(KPS), Sodium Bisulfite(SBS), NaOH, H₂SO₄ 등은 시판 특급시약을 그대로 사용하였다. 그리고 중합에 사용된 물은 Millipore 정수기를 거친 증류수를 사용하였다.

2.2. 중합방법 및 중합수를 측정

1L stainless제 회전식 가압반응 용기에 정량의 탈이온수를 넣고, 60°C의 질소분위기하에서 30분간 용존산소를 구출한 다음, SBS 용액, 유화안정제, St, t-Dodecylmecrcaptan(TDDM), BD의 순으로 채우고, 50°C에서 1시간 동안 preemulsion을 시킨 후, KPS 용액 일정량을 주사기로 정량 주입한 다음 50°C에서 교반축의 회전수를 42rpm으로하여 중합을 개시하였다. 중합수율의 측정은 반응시간에 따라 반응물 5ml를 주사기로 취하여 Aluminum Dish에 담아 칭량 후 Hydroquinone 1% 용액 1ml를 넣어 중합반응을 정지시키고, 100°C의 열풍건조기에서 항량 건조시킨 후 중합법으로 중합수율을 구하였다[4].

2.3. Latex입경 및 입자수 밀도

Latex의 입경은 중합반응이 완결된 경우 샘플 0.1-0.2ml를 1ml의 탈이온수에 묶힌 다음, 초음파세척기로 latex 입자를 고루 분산시키고, light scattering

method를 채택하고 있는 Malvern사의 Autosizer IIc cell에 넣어 적정 농도로 맞춘 후, optics unit의 pin hole을 200μm로 한 다음 25°C에서 측정하였다. 여기서 구한 폴리머 입자의 평균 입경은 z-average mean diameter(D_z)로 나타난다. 입자수 밀도(N_p)는 autosizer 데이터의 size class distribution으로부터 다음식을 이용하여 구하였다[6].

$$D_n = \sum(N_i D_i) / \sum N_i$$

$$D_w = \sum(N_i D_i^4) / \sum(N_i D_i^3)$$

$$D_z = \sum(N_i D_i^5) / \sum(N_i D_i^4)$$

$$U = D_w / D_n$$

$$N_p = (6XW_m) / (\pi \rho_p D_w^3 W_w)$$

여기서

D_i : latex입자 i의 입경

N_i : D_i의 입자를 가진 입자수

D_n : 수평균 입경

D_w : 중량 평균 입경

D_z : z-평균 입경

U : 입경 분포

N_p : 입자수 밀도

X : 전환율

W_m : 단량체의 무게

ρ_p : 폴리머의 밀도

W_w : 물의 무게

2.4. Gel content 및 swelling index

SBR crumb(3g)에 벤젠(75ml)를 가해 실온에서 24시간 암소에 방치한 다음, 100-mesh stainless제 screen으로 여과하여 팽윤된 폴리머의 중량(a)을 달고, 이 팽윤 폴리머를 건조하여 얻은 벤젠 불용분의 무게(b)를 측정하고, 여과액을 같은 방법으로 건조하여 얻은 벤젠 용해분의 무게(c)를 측정한 다음, 다음식에 따라 gel content 및 swelling index를 구하였다.

$$\text{gel content}(\%) = \frac{b}{0.3} \times 100 = \frac{0.3-c}{0.3} \times 100$$

$$\text{swelling index} = \frac{a}{0.3-c} = \frac{a}{b}$$

2.5. 물성 측정

Mooney Viscosity: SBR crumb 200g을 취하여 온도 50±5°C, 간격 1.4±0.2mm로 조정된 roll에 감기지 않게 하여 1회부터 9회까지 접어서 통과시키고 10회째는 그대로 통과시킨 후, 시료를 실온에서 30

분간 방지한다. 이 시료를 지름 약 45mm 이상되게 2개 만들고 이 중 한개를 지름 10mm의 구멍을 뚫어 아래 다이에, 다른 한개는 위다이에 넣어 Monsanto Mooney Viscometer로 rotor의 회전속도를 2rpm으로 하여 측정하였다[10].

인장 시험 : SBR crumb(600g), Carbon Black (300g), Stearic Acid(18g), ZnO(6g)을 Banbury Mixer로 165°C에서 6분간 mixing한 다음, Sulfur (10.5g), t-Butylbenzothiazole Sulfenamide(6.0g)을 첨가하여 Roll mill로 혼련하여 ASTM D-15의 9에 의거 가황 시트를 만든 다음, 3호형의 시편 절단기로 절단하여 연신율, 300% modulus, 인장강도를 측정하였다[11].

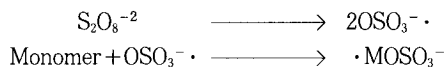
경도 시험 : 인장시험에서 제작된 시편을 Shore-A Hardness Tester로 측정하였다[12].

Rheometer : Monsanto Rheometer 100으로 cure time에 따른 torque의 최대값(MH)와 최소값(ML)을 구한 다음, MH와 ML의 차를 H라 할 때, 0.9 H (T_c 90), 0.5 H (T_c 50), 0.1 H (T_c 10)까지 걸리는 시간을 측정하였으며, 최소점 +1 unit까지 걸리는 시간(T_s 1)을 구하였다[13].

3. 결과 및 고찰

3.1. AN 농도의 영향

무유화제 유화중합에서 친수성 공단량체(hydrophilic comonomer)의 역할은 공단량체의 Homogeneous Nucleation[14]에 의한 안정된 유화중합과 중합체의 안정화를 유지하는 것이라 볼 수 있다. 따라서 St/BD/AN계 무유화제 중합에서는 중합촉매로 과유산염을 사용하는 계이므로 이 과유산염은 수용에서 다음과 같이 분해하여 중합의 개시반응에 관여한다.



입자표면에 존재하는 OSO_3^- 이온의 상호반발력은 계면활성제의 유화를 대신하여 입자를 안정화시키게 된다. 친수성 공단량체인 AN의 역할은 반응조기에 radical을 흡착, 중합하여 oligomeric radical을 생성함으로써 Homogeneous Nucleation되어 반응장을 제공할 뿐 아니라 수용성 oligomer는 계의 점도를 상승

Table 1. Recipes of Soap-Free St/BD Emulsion Polymerization with Variation of Comonomer(AN) Content

Run Number	A1	A2	A3	A4
St, g	24.2	23.0	22.0	20.0
BD, g	75	75	75	75
KPS, $\times 10^{-2}$ mol/l H ₂ O	3.33	3.33	3.33	3.33
SBS, $\times 10^{-2}$ mol/l H ₂ O	3.33	3.33	3.33	3.33
Water, ml	200	200	200	200
AN, g	0.8	2.0	3.0	5.0

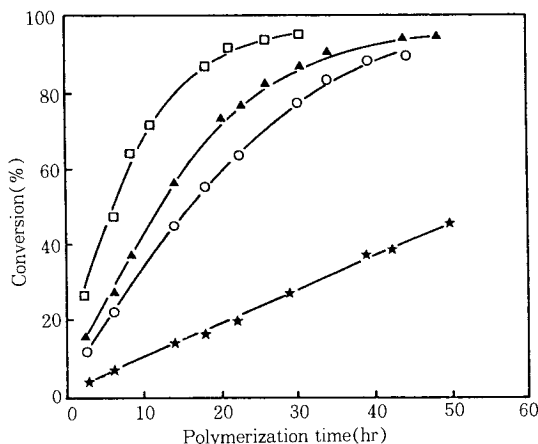


Fig. 1. Effect of AN contents on time-conversion relationship for soap-free emulsion polymerization of SBR : A1(★), A2(○), A3(▲), A4(◻).

시켜 생성되는 입자를 보호하여 colloid의 안정성을 주게 된다[15]. 이런 관계로 latex의 생성속도 및 안정화 정도는 친수성 공단량체의 농도와 밀접한 관계를 지니고 있으므로 본 실험에서는 친수성 공단량체로 AN의 농도를 Table 1과 같이 변화시켜가면서 전환율을 측정해 본 결과 Fig. 1과 같이 AN의 사용량이 증가함에 따라 전환율이 증가하였다. 공단량체의 사용량에 따른 중합속도(R_p , %/hr)는 Fig. 1의 전환율-시간의 그래프로부터 $X(\text{전환율}) = A + B \ln t$ 의 식을 미분하여 Fig. 2에 나타내었는데, R_p 의 $[\text{AN}]^n$ 의 존재는 전환율 10%일때 $n=1.617$ 에서 전환율 50%일때 $n=1.05$ 로 떨어져감을 보였다. Fig. 3에서 입자수 밀도(N_p)의 $[\text{AN}]^n$ 의 존재를 보면 최소자승법으로 구한 $n=1.533$ 으로 식 (1)에 보이는 Smith-

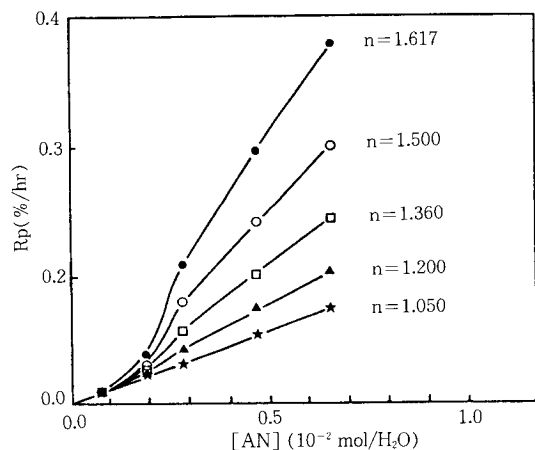


Fig. 2. Polymerization (R_p) vs. AN comonomer content at different conversion level : conv. 10% (●), conv. 20% (○), conv. 30% (□), conv. 40% (▲), conv. 50% (★).

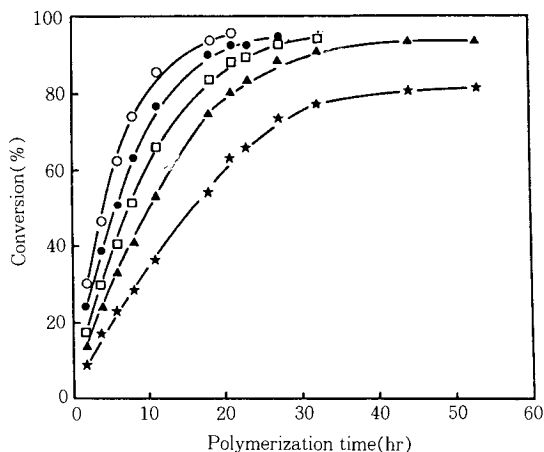


Fig. 4. Effect of initiator concentration on time-conversion relationship for soap-free emulsion polymerization of SBR : B1 (★), B2 (▲), B3 (□), B4 (●), B5 (○).

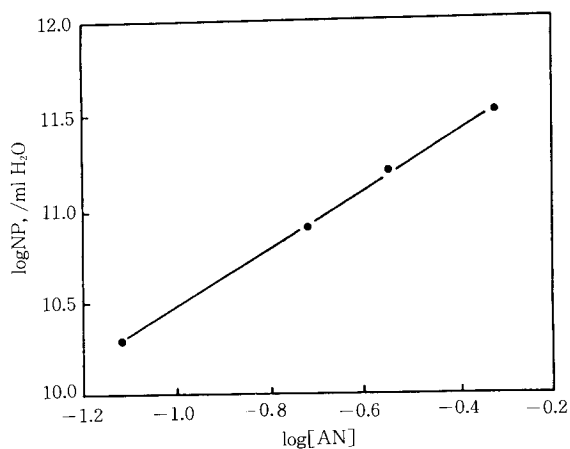


Fig. 3. Logarithmic plot of particle number density (N_p) vs. AN concentration for A series.

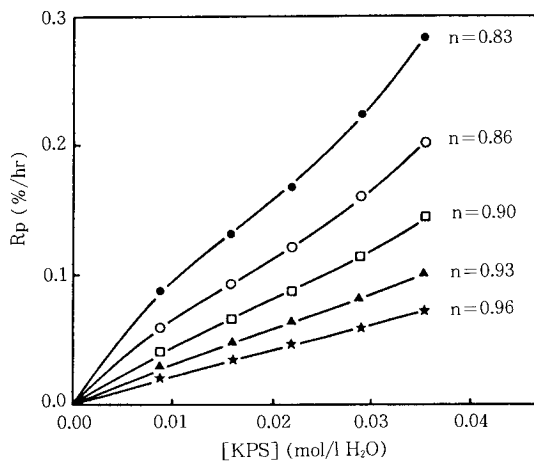


Fig. 5. Polymerization rate (R_p) vs. KPS concentration at different conversion level : conv. 10% (●), conv. 20% (○), conv. 30% (□), conv. 40% (▲), conv. 50% (★).

Ewart가 제시한 case2의 유화제를 사용한 유화중합에서의 계수 $n=0.6$ 보다 훨씬 큰 값을 나타내었다. 이는 이계의 유화중합이 유화제가 없는 AN comonomer만에 의한 입자의 Homogeneous Nucleation에 의한 것으로 생각된다.

3.2. 개시제 농도의 영향

St/BD의 무유화제 유화중합에서 다른 중합변수는 Table 2와 같이 고정시키고 개시제의 농도만을 변화

시키면서 실험한 결과 일반적인 유화중합에서와 마찬가지로 KPS 농도가 증가함에 따라 입자수 밀도 (N_p)는 증가하고 입경은 감소하였으며, 전환율은 Fig. 4와 같이 증가하였다. 그리고 개시제 농도에 따른 중합속도(R_p , %/hr)를 구해본 결과 Fig. 5와 같이 나타났으며, R_p 의 $[KPS]^n$ 의존성은 전환율 10% 일때 $n=0.83$ 에서 전환율이 증가함에 따라 점점 증

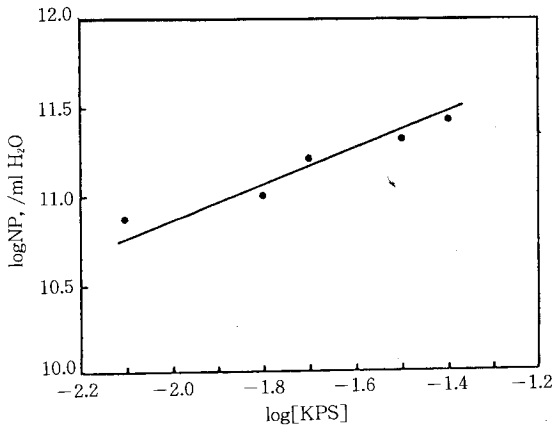


Fig. 6. Logarithmic plot of particle number density (Np) vs. initiator concentration for B series.

Table 2. Recipes of Soap-Free St/BD Emulsion Polymerization with Variation of Initiator Concentration

Run Number	B1	B2	B3	B4	B5
St, g	20	20	20	20	20
BD, g	75	75	75	75	75
KPS, $\times 10^{-2}$ mol/l H ₂ O	0.89	1.55	2.22	2.89	3.55
SBS, $\times 10^{-2}$ mol/l H ₂ O	0.89	1.55	2.22	2.89	3.55
Water, ml	300	300	300	300	300
AN, g	5	5	5	5	5

가하여 전환율 50%에서 $n=0.96$ 을 보였다. 또한 개시제 농도와 입자수 밀도와의 관계를 구해본 결과 Fig. 6과 같았으며, Np의 $[KPS]^n$ 의존성은 $n=0.733$ 이었다.

3. 3. pH의 영향

Table 1의 A4의 실험조건으로 St/BD 무유화제 유화중합을 하되, pH를 1, 3, 5, 7, 9, 11로 조절하면서 중합해본 결과 Fig. 7과 같이 산이나 염기를 넣지 않은 pH=5일때 활성이 가장 높았다. 비이온계 친수성 공단량체인 AN계에서 latex 입자표면에 친수성기가 배향하여 적절한 이온상의 balance를 유지하여 충분한 반발력을 부여해 주기 때문에 latex의 안정성이 향상된다고 본다. 산이나 염기의 첨가는 latex 표면의 이런 이온상의 balance에 영향을 미치기 때문에 latex의 안정화를 저하시키면서 전환율을 낮춘 것으로 보인다.

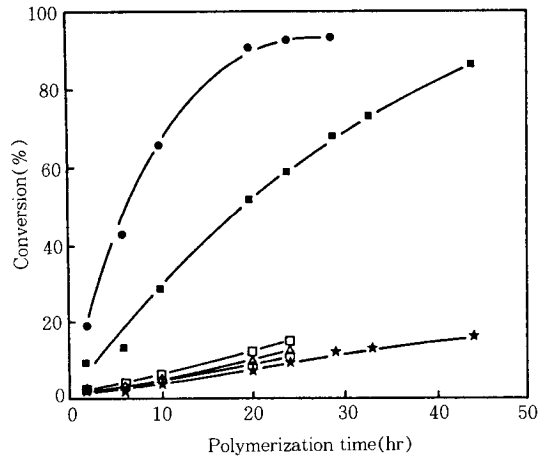


Fig. 7. Time-conversion curve with variation of pH for soap-free emulsion polymerization of SBR : pH 1(★), pH 3(■), pH 5(●), pH 7(□), pH 9(△), pH 11(○).

3. 4. Monomer 농도의 영향

무유화제 유화중합에서 단량체 농도의 영향을 조사해 보고자 Table 3의 조성으로 시간에 따른 전환율을 측정해본 결과 Fig. 8과 같이 나타났다. 여기서 C1의 조성으로 중합했을 시 전환율 45% 정도에서 다량의 coagulum 생성으로 반응을 중단시켰는데, 이는 물에 대한 총단량체의 농도가 너무 커서 particle nucleation에서부터 입자의 성장속도가 너무 빠르고 고형분농도가 높아 쉽게 불안정화된 것이라고 생각된다. 이를 제외하고는 일정한 중합시간을 비교해 볼 때 물에 대한 단량체 농도가 증가할수록 중합수율이 커짐을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 불균일계인 무유화제 유화중합에서도 균일계 유화중합의 일반적인

Table 3. Recipes of Soap-Free St/BD Emulsion Polymerization with Variation of Water Content

Run Number	C1	C2	C3	C4	C5
St, g	20	20	20	20	20
BD, g	75	75	75	75	75
KPS, $\times 10^{-2}$ mol/l H ₂ O	4.44	3.33	2.22	1.66	1.33
SBS, $\times 10^{-2}$ mol/l H ₂ O	4.44	3.33	2.22	1.66	1.33
Water, ml	150	200	300	400	500
AN, g	5	5	5	5	5

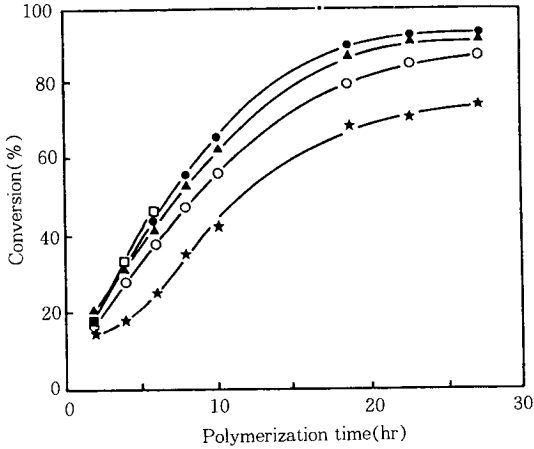


Fig. 8. Time-curve with variation of water content for soap-free emulsion polymerization for SBR : C1(□), C2(●), C3(▲), C4(○), C5(★).

polymerization kinetics가 적용됨을 시사해주고 있고, 또한 총단량체 농도증가에 따른 친수성 공단량체인 AN의 농도증가와 더불어 수용액에서의 oligomeric ion radical 수의 증가에 의한 효과로 고형분 농도 33%에서도 안정성이 양호한 latex를 얻을 수 있었다.

3. 5. Soap-free SBR의 물성

AN을 친수성 공단량체로하여 합성된 SBR 폴리머의 물성을 비교해 보고자 Table 1의 A4 실험조건으로 전환율 60%에서 회수한 Styrene-Butadiene Latex를 10% NaOH로 응고시킨 후, 건조하여 SBR crumb를 만든 다음, 금호석유화학(주)의 상용 SBR-

Table 4. Comparison of Soap-Free SBR with Commercial SBR for Mechanical Properties

cure time(min)		15	25	35	50
tensile strength(kg/cm ²)	SBR-A4	177	179	189	
	SBR-1502		266	273	270
elongation (%)	SBR-A4	440	390	390	
	SBR-1502		563	476	332
300% modulus (kg/cm ²)	SBR-A4	120	134	138	
	SBR-1502		131	166	180
hardness (shore-A)	SBR-A4	68	69	71	
	SBR-1502		70	72	72

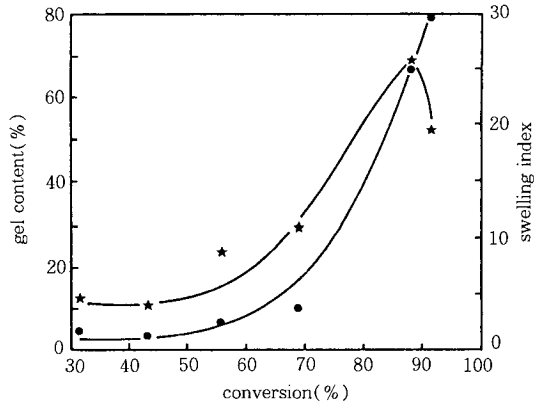


Fig. 9. Variation of gel content and swelling index with conversion rate : gel content(●), swelling index (★).

1502와 몇가지 물성비교를 해본 결과 Table 4, 5와 같이 나타났다. 이 표에서와 같이 SBR-A4의 Tensile Strength, Elongation, 300% Modulus 등이 SBR-1502에 비해 떨어졌는데, 이는 Fig. 9에 보이는 것처럼 gel content(7.5%)에 의한 영향으로 생각되며, 따라서 상용 SBR 중 gel-free SBR의 용도인 타이어, 신발보다는 gel content를 70% 이상으로 하여 swelling index를 높인 다음 수치 등의 impact modifier로 사용하는 것이 적합할 것으로 보인다. 그리고 Rheometer data에 의하면 SBR-A4가 SBR-1502보다 가류속도가 훨씬 빠른데, 이는 AN의 St/BD와의 공중합 내지 그래프트 중합에 따른 가교점 증가에 의한 것으로 보이며, 또한 MH가 36 lb/in 정도밖에 되지 않아 고무가 부드러웠다.

Table 5. Comparison of Soap-Free SBR with Commercial SBR for Rheometric Properties

		SBR-A4	SBR-1502
Mooney Viscosity raw	MV(ML ₁₊₁ ,100)	66	52
	compound MV(ML ₁₊₁ ,100)	90	73
Rheometer (160°C)	MH(1b/in)	36	49
	ML(1b/in)	12.2	11.7
	Ts1 (min)	3.7	4.5
	Tc10(min)	4.3	7.7
	Tc50(min)	5.6	11.7
	Tc90(min)	10.1	19.2

4. 결 론

무유화제 유화중합에서 AN을 친수성 공단량체로 하였을 시, 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

1. AN의 농도가 증가함에 따라 St/BD의 전환율은 증가하였으며, Rp의 $[AN]^n$ 의존성은 전환율 10%일때 $n=1.617$ 에서 전환율 50%일때 $n=1.05$ 로 떨어졌다. 그리고, 입자수 밀도 N_p 도 증가하였는데 $[AN]^n$ 의존성은 $n=1.533$ 이었다.

2. 개시제의 농도를 증가시켜갈 때, 시간에 따른 St/BD의 전환율은 증가하였으며, Rp의 $[KPS]^n$ 의존성은 전환율 10%일때 $n=0.83$ 에서 전환율 50%일때 $n=0.96$ 이었다. 그리고, 입자수 밀도(N_p) 또한 증가하였는데 $[KPS]^n$ 의존성은 $n=0.733$ 이었다.

3. AN 친수성 공단량체를 이용한 St/BD의 무유화제 유화중합에서 pH=5일 때 전환율이 가장 높았다.

4. 물에 대한 총단량체의 양이 1/2일때 활성이 가장 좋았으며, 단량체 농도가 진해지면 생성 latex의 불안정성 때문에 전환율을 높일 수 없었고, 묽어지면 친수성 공단량체의 희석 효과로 활성이 저하된 것으로 보인다.

5. 무유화제 유화중합으로 얻어진 SBR-A4의 Tensile Strength, Elongation, 300% Modulus 등 기본물성은 상용의 SBR-1502보다 낮았으며, 가류속도는 훨씬 빨랐다.

참고문헌

1. T. Matsumoto and A. Ochi, *Kobunshi Kagaku*, **22**, 481 (1965).
2. A. Kotera, K. Furusawa, and Y. Takeda, *Kolloid Z. A. Polym.*, **269**, 677 (1970).
3. J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottewill, *Brit. Polym. J.*, **5**, 347 (1973).
4. M. S. D. Juang and I. M. Krieger, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2089 (1976).
5. L. J. Liu and I. M. Krieger, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 3031 (1981).
6. H. Kawaguchi, Y. Ohtsuka, and Y. Sugi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1637 (1981).
7. L. S. Park, Y. J. Lim, and J. G. Chang, *Polymer (Korea)*, **13**, 683 (1989).
8. H. S. Chung, C. S. Lee, and Y. J. Shin, Submitted to *Polymer (Korea)*.
9. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd ed(1985).
10. ASTM D1646
11. ASTM D15
12. ASTM D2240
13. JSR Manual
14. R. M. Fitch, M. P. Prenosil, and K. J. Sprick, *J. Polym. Sci., C* **27**, 95(1969).
15. A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, and J. Hearn, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2193 (1977).