멤브레인(Membrane Journal)
Vol.6, No.3, September, 1996, 166-172

막유화법을 이용한 대구경 폴리부타디엔 라텍스의 제조에 관한 연구

이 해 준 · 김 중 현†

연세대학교 화학공학과
(1996년 3월 21일 접수, 1996년 7월 5일 채택)

Preparation of the Large Size Polybutadiene Latexes by Membrane Emulsification Process

Hae-Joon Lee and Jung-Hyun Kim†

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received March 21, 1996, Accepted July 5, 1996)

요 약 : 본 연구에서는 원하는 입자크기의 폴리부타디엔 라텍스를 제조하는 방법으로 공정조절이 쉽고 균일한 입자를 얻을 수 있는 막유화법을 이용하였으며, 유화제의 종류와 양, 첨가제의 양, 압력 등을 변수로 하여 실험을 행하였다. 제조된 라텍스의 입자크기와 분포를 분석하였으며, homogenizer를 이용한 직접유화법의 결과와 비교하였다. 또한 막투과 모델을 고찰하기 위하여 Harkins-Brown 식에 의해 이론적인 drop의 크기를 계산하였다. 실험결과 물대비 0.2 wt% 이상의 유화제 함량에서 안정한 라텍스를 얻을 수 있었고, 입자크기를 결정하는 가장 핵심적인 인자는 막표면의 기공 크기임을 알 수 있었다.

Abstract: For the preparation of polybutadiene latexes with suitable particle size, membrane emulsification, which is capable of easy and uniform control of particle size, was used in this study. The parameters were the type and amount of surfactants, amount of additive and pressure. Particle size and distribution of prepared latexes were measured and compared with those of emulsion prepared by homogenizer. To investigate the membrane emulsification mechanism, theoretical drop size was calculated by Harkins-Brown equation. When the amount of surfactant with more than 0.2 wt%(based on DDI water) was added in the continuous phase, the stable emulsion was prepared. Other parameters showed little relationship with particle size and distribution. In this membrane emulsification, the essential factor for determining the particle size was the pore size of the membrane.

1. 서 론

ABS(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) 수지를 제조하는 방법은 크게 세가지 형태로 구분되어지며 mass 및 유화중합, 그리고 mass-suspension의 방법이 널리 쓰이며, 그중에서도 유화중합법이 그 주류를 이루고 있다.

ABS 제조를 위한 유화중합 공정은 대체로 3단계의 공정을 거치는데 먼저 고무라텍스를 제조한 후 이 라텍스를 시드(seed)로 하여 스티렌, 아크릴로니트릴의 단량체를 그라프트 공중합시켜서 응집시킨 후 매트릭스 상을 이루는 SAN(Styrene-Acrylonitrile)과 혼련하는 과정으로 이루어진다. 폴리부타디엔 고무의 제조는 ABS 수지 제조에 있어서 가장 핵심적인 공

정으로 특히 입경이 0.3 ㎛ 이상일 경우 40시간 이상의 매우 긴 반응시간이 요구된다. 따라서 부타디엔 단량체에 소량의 스티렌, 아크릴로니트릴 등의 단량체를 첨가하여 반응시간을 줄이기도 하나 고무의 유리전이온도의 상승으로 최종수지의 충격강도를 저하시키는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 독일의 BASF Co., 일본의 Ube Co. 등은 소구경 폴리부타디엔 라텍스를 비교적 짧은 시간에 제조한 후 이를 단시간내에 응집시켜 대구경 고무입자로 제조하여 반응시간도 줄이고 충격강도도 향상시키는 방법을 이용하고 있다. 응집을 일으키는 방법으로는 여러가지 방법이 사용되고 있는데, 기능성을 지닌 응집제를 이용하여 폴리부타디엔 라텍스를 응집시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 방법은 반응시간의 감소와 충격강도의 향상을 주는 반면 제어가 쉽지 않고 응집제가 최종제품에서 불순물로 취급된다는 단점이 있다[1-4].

따라서 본 연구에서는 대구경 폴리부타디엔 라텍스를 제조하는 새로운 방법으로 반응시간의 단축효과와 함께 pure rubber 상태의 라텍스 제조가 가능한 막유화법을 이용하였다. 막유화법은 80년대 후반에 개발된 후 90년대에 들어 일본, 미국 등지에서 연구가 진행되고 있다[5-13].

본 실험에서는 막유화법을 polymer solution을 이용한 라텍스 제조를 위해 처음으로 사용하였다. 막은 hydrophilic porous glass membrane을 이용하였으며, 유화제의 종류와 양, 첨가제의 양, 압력 등을 변수로 하여 라텍스를 제조하였다. 제조된 라텍스의 입자크기와 분포를 입도분석기(Particle Size Analyzer; PSA)로 측정하여 homogenizer를 이용한 직접유화법(direct emulsification)[14-18]의 결과와 비교 분석하였다. 또한 막투과모델을 고찰하기 위하여 Drop volume method를 사용하였다[19].

2. 이 론

2. 1. 막유화법

균일한 입자크기를 가지는 에멀젼을 제조하기 위해 최근에 개발된 기술이 막유화법이다. 분산상인 oil phase에 적합한 압력을 제공함으로써 균일한 기공크기(pore size)를 가지는 막을 통해 연속상인 water phase로 배출시켜 안정하고 입자크기가 균일한 에멀젼을 제조하게 된다. 이 방법을 사용하면 균일한 입자크기의 에멀젼을 제조할 수 있을 뿐 아니라, 막의 교체에 의해 0.1-10 ㎛ 범위의 에멀젼 입자의 제조가 가능하다. 또한 적은 양의 유화제 사용으로도 안정성을 얻을 수 있고, 조작비가 적게 든다는 장점을 가지고 있다. 이 공정에서 갖추어야 할 필수적인 조건은 아래와 같다.

① 막은 균일한 기공크기를 가져야 하며, 압력에 의한 변형이 생겨서는 안된다.

② 막표면이 분산상에 의해 wetting되어서는 안된다.

③ 에멀젼의 안정성을 위하여 water phase에 적합한 양의 유화제가 첨가되어야 한다.

2. 2. 막투과 모델

Fig. 1에 막투과를 위한 최소압력인 임계압력에 대한 식과 막유화의 원리를 개략적으로 나타내었다. 또한 막유화법과 메카니즘이 유사한 Drop volume method를 이용하여 막투과 모델을 분석하였다.

2. 3. Drop volume method

Drop volume method를 사용하기 위해서는 모세관의 외경을 정확히 측정하고, 끝부분을 수평으로 정확하게 잘라야 하며, 액적의 부피를 정확하게 측정하는 장치가 필요하다.

* Critical pressure (P_c) [7,9,10,11]
(Minimum pressure for emulsification)

$$P_c = 4\,\gamma_{ow}\cos\theta \,/\, \overline{D_m}$$

γ_{ow} : interfacial tension of O/W surface

θ : oil contact angle with water surface

$\overline{D_m}$: average pore size of membrane

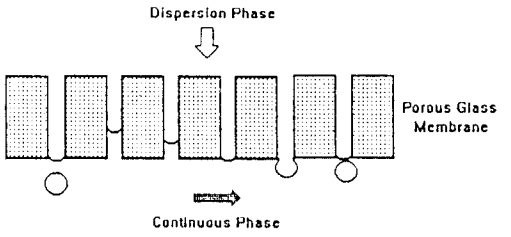

Fig. 1. Principle of membrane emulsification.

Drop volume method에서는 모세관안의 액체가 모세관 밖으로 나오면서 droplet을 형성한다. 이 방법은 막유화법에 적용하여 에멀젼의 평균 입자크기인 $\langle D_p \rangle$를 근사적으로 평가할 수 있다. Harkins와 Brown은 droplet의 부피(V)와 모세관의 외경(D) 등을 변수로 하는 계면장력에 대한 식을 제안했다[19].

$$\gamma = \frac{\Phi V(\Delta\rho)g}{\pi D} = \frac{V(\Delta\rho)gF}{\gamma} \quad (1)$$

이 식에서 g는 중력가속도, Φ는 실험적으로 유도된 상관관계 인자, F는 $\Phi/2\pi$, $\Delta\rho$는 액체 1과 액체 2의 밀도차이다. 이론적인 액적의 크기를 $D_{p,t}$라고 하면, 위의 식은 다음과 같이 나타난다.

$$D_{p,t} = [6D\gamma/\Phi\Delta\rho g]^{1/3} \quad (2)$$

(2)식에서 구한 $D_{p,t}$와 실험에서 구한 D_p와는 차이가 예상되는데, 그 이유는 Drop volume method의 경우 분산상의 배출방향이 수직이지만, 막유화는 수평방향이다. 또한 막유화법에서는 Drop volume method에서는 제공되지 않는 N_2 gas의 압력과 magnetic stirrer의 교반과 같은 에너지가 제공된다. 이들 부가적인 에너지의 영향으로 D_p는 $D_{p,t}$보다 작은 값이 나오리라 예상된다.

식 (1), (2)의 Φ는 $r/V^{1/3}$과 F와의 관계로부터 구할 수 있는데 본 실험에서는 아래의 식을 이용하여 Φ를 구하였다. $r/V^{1/3}$를 X, F를 Y라 할 때, X와 Y의 관계식은 아래와 같다.

$$Y = 0.14782 + 0.27896X - 0.166X^2 \quad (3)$$

3. 실 험

3.1. 기기 및 시약

본 실험에서 사용한 폴리부타디엔 고무(한국 타이어 Co.)는 LALLS(Low-Angle Laser Light Scattering; Milton Roy Co.)로 분석한 분자량이 189,600이고, DSC(Differential Scanning Calorimeter; Polymer Laboratories Co.)에 의한 T_g는 −40℃였다. 막은 평균 기공크기 0.7 μm, 외경 8 mm, 두께는 1 mm인 $CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$계 porous glass membrane을 사용하였다. 막의 표면특성 분석을 위한 SEM(Jeol Co.)과 porosimeter(Fisons Co.)에 의한 분석결과를 Fig. 2에, 물과 toluene에 대한 막의 투과특성을 Fig. 3에 나타내었다.

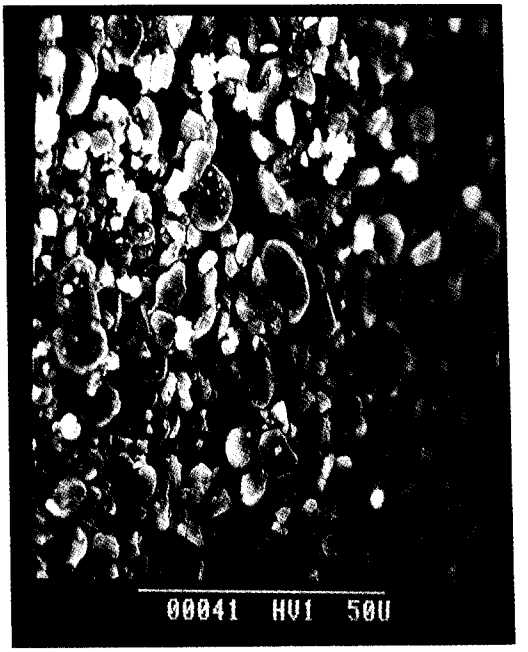

Fig. 2. SEM (a) and typical pore size distribution (b) of a porous glass membrane with $\langle D_m \rangle$ = 0.7 μm.

3.2. Polymer solution의 제조

용매는 n-hexane, benzene, methyl ethyl ketone, toluene을 사용하여 비교하였는데 n-hexane과 benzene은 용해력이 toluene보다 조금 우수한 반면에 비점이 높지 않은(n-hexane : 68℃, benzene : 80℃) 관계로 vacuum distillation을 통해 용매를 제거할 때 많은 어려움이 있었다. Methyl ethyl ketone의 경

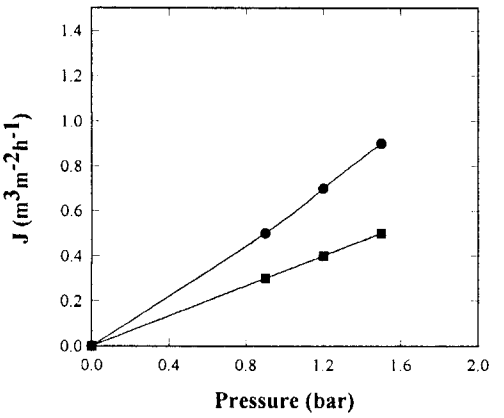

Fig. 3. Permeation behavior of water(■) & toluene(●) through porous glass membrane with $\langle D_m \rangle = 0.7$ μm.

Table 1. Recipe for Membrane Emulsification of Polybutadiene Rubber Solution

Components	Amount (g)
Continuous phase	
DDI water	3000
SLS	variable*
Dispersion phase	
12 wt% PBR solution	300
Cetyl alcohol	variable**

Pressure : 0.7-1.9 bar
* : 0-1.2 wt% (based on water)
** : 0-1.2 wt% (based on water)

우는 용해가 되지 않고 swelling후 상분리가 되어, 결국 최적 용매로 toluene(b.p : 110℃)을 사용하였다. Polymer solution의 고형분함량은 12%로 하였는데 그 이유는 20%까지 용해가 가능하나 고형분 함량이 높으면, 용액의 점도가 증가하여 막을 통한 drop의 형성이 어렵기 때문이었다.

3.3. 막유화법

Table 1에 나타낸 recipe로, 용기안에 분산상인 polymer solution과 첨가제를 넣어 완전히 밀폐하고, 용기 바깥 부분의 연속상에 DDI water와 유화제를 넣은 후, N_2 gas에 의해 용기내에 임계압력 이상의 압력을 제공함으로써, 분산상이 막을 통해 균일한 크기의 drop으로 배출되어 에멀젼을 형성하게 된다. 연속상에는 magnetic stirrer를 이용하여 교반을 하였고, regulator(Sanyo Co.)는 사용범위가 0-2 bar로 미세압력까지 조절이 가능한 것을 사용하였다. 반응장치의 개략도를 Fig. 4에 나타내었다.

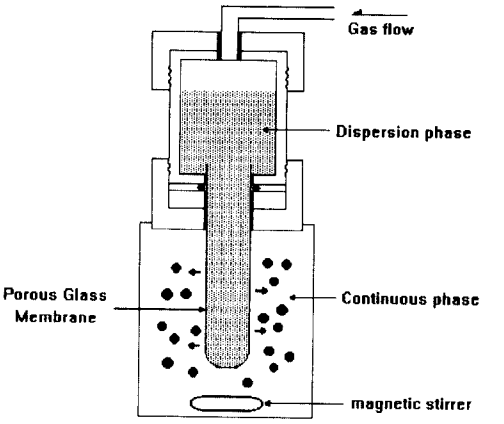

Fig. 4. Schematic diagram of membrane emulsification apparatus.

여기서 제조된 에멀젼을 vacuum evaporator(Büchi Co.)를 사용하여 45-50℃에서 3-4시간 동안 distillation을 실시하여 용매인 toluene을 제거하였으며, 이 단계에서 최종 라텍스의 고형분 함량을 조절하였다.

3.4. 직접유화법

Polymer solution의 분산상과 DDI water, SLS (물대비 1 wt%)의 연속상을 direct driven stirrer를 이용하여 300 rpm에서 1시간 동안 교반하여 pre-emulsion을 제조하였다. 제조된 pre-emulsion 용액을 대표적인 직접유화 기구인 homogenizer(Omni Macro Co.)에 의해 6400 rpm에서 6분 동안 강한 교반을 실시하였다. 제조된 라텍스의 입자 크기 분포를 PSA(Brookhaven Co.)를 이용하여 막유화법에 의해 제조된 라텍스와 비교하였다.

4. 결과 및 고찰

Porous glass membrane을 이용한 막유화법을 통하여 대구경 폴리부타디엔 라텍스를 제조할 수 있었다. Porous glass membrane의 경우 물과 접촉한 막 표면의 SiO_3H^- 기에 의해 친수성을 띄게 되므로, 소

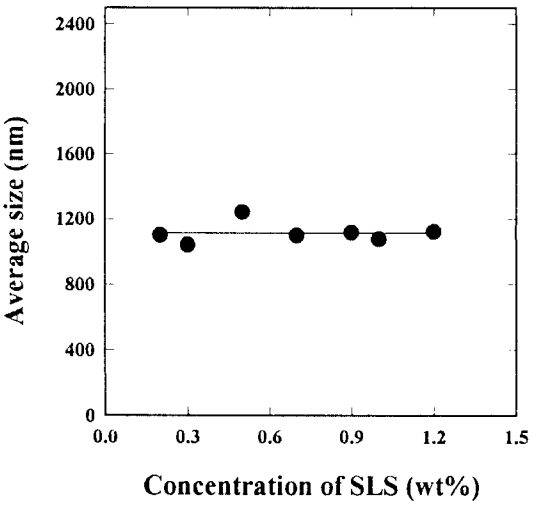

Fig. 5. Change of the diameter prepared by porous glass membrane emulsification with SLS concentration; P=0.9 bar, $\langle D_m \rangle$=0.7 μm.

수성인 polymer solution에 의한 막표면의 wetting을 방지하여 지속적으로 균일한 크기의 입자를 제조할 수 있었다.

4. 1. 반응변수와 라텍스 입자크기와의 관계

4. 1. 1. 유화제의 양과 종류에 따른 영향

음이온성 유화제인 SLS(Sodium Lauryl Sulfate)의 양을 물대비 0~1.2 wt%로 변화시켜 가면서, 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. SLS의 CMC(Critical Micelle Concentration)인 0.2 wt% 이상에서부터 안정하고 입자크기가 균일한 라텍스를 형성하였고, 0.2 wt% 이상에서는 유화제 양의 증가에 따른 입자크기의 감소 효과가 나타나지 않았다.

유화제를 비이온성인 Igepal CA-897(GAF Co.)과 양이온성인 Aerosol C-61(Cyanamid Co.)로 바꾸어 막유화를 진행하였다. 비이온성 유화제를 사용하였을 경우는 입자의 크기와 분포면에서 큰 차이가 없었지만(Fig. 6.), 양이온성 유화제를 사용하였을 경우는 에멀젼이 생성되지 않았다. 그 이유는 Fig. 7에 나타난 바와 같이 막표면에 (+) 전하를 띄는 유화제가 흡착됨으로써 입자의 생성을 방해하기 때문이었다.

4. 1. 2. 압력의 영향

막유화를 위한 배출 압력을 증가시키면서 실험한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 0.7 bar는 본 실험에서

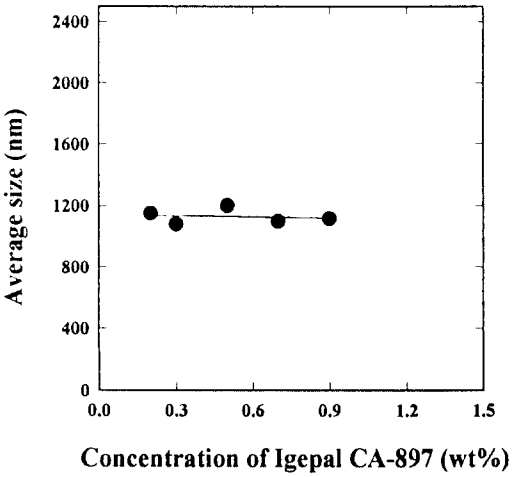

Fig. 6. Change of the diameter prepared by porous glass membrane emulsification with Igepal CA-897 concentration; P=0.9 bar, $\langle D_m \rangle$=0.7 μm.

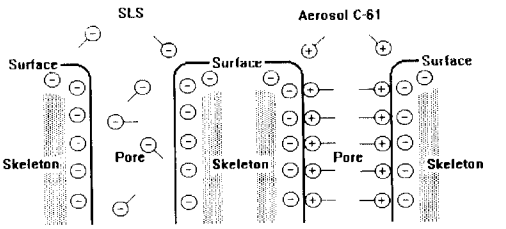

Fig. 7. Interaction of surfactant and surface of porous glass membrane;(+) : positive polar group, (−) : negative polar group (+)−−− or (−)−−− : surfactant molecule.

의 임계압력이며, 2.1 bar부터는 생성되는 droplet의 크기가 갑자기 커지면서 안정성을 유지하기 어려웠다. 이러한 결과로 Fig. 8에는 안정한 에멀젼을 형성하는 영역만을 나타내었다. 압력을 증가시킴에 따라 막을 통한 분산상의 flux가 증가하여 배출속도는 조금 증가하였지만, 입자크기에는 별 상관관계가 없음을 볼 수 있었다.

4. 1. 3. 첨가제의 영향

첨가제인 cetyl alcohol을 물대비 0.2-1.2 wt%로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 첨가

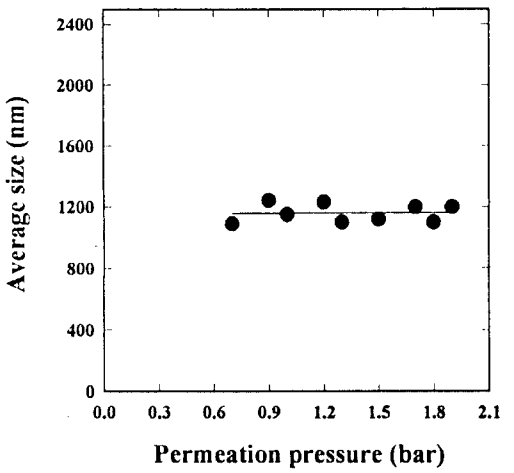

Fig. 8. Change of the diameter prepared by porous glass membrane emulsification with permeation pressure; $\langle D_m \rangle = 0.7\ \mu m$, [SLS]=0.5 wt %.

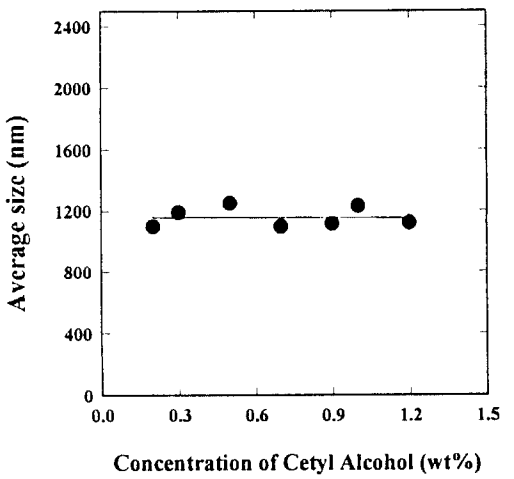

Fig. 9. Change of the diameter prepared by porous glass membrane emulsification with additive concentration; P=0.9 bar, $\langle D_m \rangle = 0.7\ \mu m$, [SLS]=0.5 wt%.

제의 양에 따른 입자의 증감효과는 관찰되지 않았다.

이상의 결과로부터 라텍스의 입자크기를 결정하는 핵심인자는 막의 pore size임을 알 수 있었다.

Table 2. Comparison of the Particle Size Distribution by PSA

	SLS (wt%)	$\langle D_p \rangle$ (nm)	Polydispersity
Homogenizer	1.0	1013	0.245
Membrane emulsification	0.2	1100	0.005
	0.3	1041	0.005
	0.5	1241	0.005
	0.7	1097	0.005
	1.0	1075	0.005

4. 2. 입자 크기 분포에 의한 막유화와 직접유화의 비교

Dynamic light scattering 방법에 의한 PSA를 이용하여 분석한 polydispersity값을 Table 2에 나타내었다. Polydispersity의 정의는 아래의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\text{Polydispersity} = \mu_2/\Gamma^2 \quad (4)$$

(4)식에서 $\mu_2=(D^2-D^{*2})q^4$, $\Gamma=Dq^2$이며, D는 확산계수, D^*는 평균 확산계수, q는 산란 벡터이다. Polydispersity는 라텍스의 입자 크기 분포가 monodisperse일 경우 0.000~0.020, 비교적 분포가 좁을때에는 0.020~0.080의 값을 가지며, 0.080 이상의 값에서는 입자 크기 분포가 불균일하다고 할 수 있다. Table 2를 보면, homogenizer를 이용한 경우에 비해 porous glass membrane을 사용한 경우가 훨씬 균일한 입자 분포를 나타내고 있음을 알 수 있다.

4. 3. 막투과 모델

4. 3. 1. 계면장력과 $D_{p,t}$의 계산

Harkins-Brown식에 의해 $D_{p,t}$를 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다. 이론적인 drop의 크기인 $D_{p,t}$는 실험값보다 약 2배 정도의 값을 보였는데, 그 이유는 막유화의 경우 분산상을 연속상으로 배출시키기 위한 N_2 gas와 magnetic stirrer의 교반의 부가적인 에너지에 의한 것으로 생각된다.

4. 3. 2. $\langle D_m \rangle$과 $\langle D_p \rangle$와의 관계

Porosimeter에 의해 측정한 막의 평균 pore size는 0.7 μm였고, 제조된 입자의 평균크기는 1.16 μm로 이들 사이의 상관관계식은 $\langle D_p \rangle \fallingdotseq 1.7\langle D_m \rangle$로 나타낼 수 있었다.

Table 3. Change of Theoretical Drop Size($D_{p,t}$)

SLS (wt%)	$\langle D_p \rangle$(nm)	Φ	$D_{p,t}$ (nm)
0.2	1100	1.45	2204
0.3	1041	1.51	2077
0.5	1241	1.45	2481
0.7	1097	1.45	2163
1.0	1075	1.45	2149

5. 결 론

막유화법을 이용하여 폴리부타디엔 라텍스의 제조 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 친수성이 높은 CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2계 porous glass membrane을 사용한 경우 SLS 0.2 wt% 이상에서 안정성을 나타내었으며, polymer solution에 의한 wetting은 거의 관찰되지 않았다.

2. 유화제의 종류와 양, 첨가제의 양, 압력 등의 조건을 바꾸어 실험한 결과 라텍스의 입자크기와의 상관관계가 거의 없음을 알 수 있었고, 결과적으로 입자크기를 결정하는 핵심적인 인자는 막의 기공크기임을 알 수 있었다.

3. Homogenizer에 의한 직접유화법의 결과와 비교하였을 때, 막유화에 의해 제조된 라텍스의 입자 크기 분포가 훨씬 균일하였다.

4. Harkins-Brown식에 의해 구한 이론적인 액적의 크기 $D_{p,t}$는 실험치보다 약 2배 정도의 값을 보였다.

5. Porosimeter에 의해 측정한 막의 평균 pore size는 0.7 μm였고, 제조된 입자의 평균크기는 1.16 μm로 상관관계식은 $\langle D_p \rangle \fallingdotseq 1.7\langle D_m \rangle$로 나타낼 수 있었다.

참 고 문 헌

1. N. Aubrey, U. S. Pat., 3, 509, 238(1970).
2. M. Jastrzebski, U. S. Pat., 3, 576, 910(1971).
3. C. Mott, U. S. Pat., 4, 221, 883(1980).
4. W. Wu, U. S. Pat., 4, 510, 287(1985).
5. K. Kandori, K. Kishi and T. Ishikawa, *Colloids Surfaces*, **55**, 73(1991).
6. K. Kandori, K. Kishi and T. Ishikawa, *Colloids Surfaces*, **61**, 269(1991).
7. K. Kandori, K. Kishi and T. Ishikawa, *Colloids Surfaces*, **62**, 259(1992).
8. T. Nakashima, M. Shimizu and M. Kukizaki, *Key Engineering Materials*, **61 & 62**, 513 (1991).
9. T. Nakashima and M. Shimizu, *Kagaku Kogaku Ronbonshu*, **19**(6), 984(1993).
10. T. Nakashima and M. Shimizu, *Kagaku Kogaku Ronbonshu*, **19**(6), 991(1993).
11. S. Omni, K. Katami, A. Yamamoto and M. Iso, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1(1994).
12. K. Nakamura, Y. Iwasaki and T. Nakashima, *Membrane*, **18**(4), 196(1993).
13. S. I. Nakao, *Key Engineering Materials*, **61 & 62**, 219(1991).
14. J. W. Vanderhoff, U. S. Pat., 4, 177, 177 (1979).
15. M. P. Merkel, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **25**, 1219(1987).
16. N. Mohammadi, K. D. Kim, L. H. Sperling and A. Klein, *J. Colloid Interface Sci.*, **157**, 124(1993).
17. K. D. Kim, L. H. Sperling and A. Klein, *Macromolecules*, **26**, 4624(1993).
18. L. Djakovic, P. Dokic, P. Radivojevic, I. Sefer and V. Sovilj, *Colloid Polym. Sci.*, **265**, 993(1987).
19. D. Holcomb and A. Zollweg, *J. Colloid Interface Sci.*, **134**(1), 41(1991).