

중공 입자의 제조: 반응 인자가 평균 입자 크기와 고형분 함량에 미치는 영향

이 기 정[†] · 서 경 원 · 목 영 일

아주대학교 화학 · 생물공학부
(1998년 5월 14일 접수, 1998년 6월 18일 채택)

Preparation of Void Latex Particles: Effects of Reaction Parameters on the Mean Particle Diameter and the Solid Content

Kee Jeung Lee[†], Kyung Won Seo, and Young Il Mok

School of Chemical Engineering & Biotechnology, Ajou University, Suwon 440-749, Korea
(Received May 14, 1998; Accepted June 18, 1998)

요 약: 유화중합을 이용하여 중량 평균입자크기가 0.3 μm ~1.5 μm 인 중공 라텍스 입자를 제조함에 있어 평균입자크기와 고형분 함량에 영향을 미치는 반응 인자를 조사하였다. 실험결과 유화제 (SDS)의 농도가 증가함에 따라 친수성 코어 폴리머의 크기가 작아졌으며 친유성 스티렌 단량체 (styrene monomer)와 개시제 (SPS)의 첨가량이 증가함에 따라 중공입자의 크기가 커졌다. 한편, 친수성 아크릴산의 첨가속도가 증가함에 따라 중공입자의 크기가 작아졌다. 또한, 스티렌 단량체의 첨가량이 증가함에 따라 에멀전 폴리머의 고형분 함량이 선형적으로 증가하였다.

Abstract: In preparing void latex particles by emulsion polymerization, the weight mean particle size of which is ranged 0.3 μm ~1.5 μm , reaction parameters were investigated in order to elucidate their effects on the size distribution and the solid content of emulsion polymer. Experimental results showed that the weight mean particle size of hydrophilic core polymer was reduced as the concentration of sodium dodecylbenzene sulfonate (SDS) increased. The size of void polymethyl-methacrylate-polystyrene composite latex particles became larger as the concentration of styrene monomer and the sodium persulfate increased. However, the size of void latex particles was reduced as the feeding rate of acrylic acid increased. The solid content of emulsion polymer was strongly dependent on the addition of styrene monomer. By increasing the concentration of styrene monomer the solid content of emulsion polymer increased linearly.

Key words: Void Latex Particle, Emulsion Polymerization, Core Polymer

1. 서 론

입자의 크기가 균일한 기능성 고분자는 화학, 생물학, 의학, 물리학, 콜로이드 공학, 유성학 분야 등에서 다양한 응용성을 갖고 있기 때문에 생성 메커니즘에 대한 물리·화학적 관심이 고조되고 있고, 관련 분야의 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 특히, 중공 입자는 가운데가 비어 있는 구조로서 입자 내부와 외부간에 굴절률 차이로 인해서 은폐력을 나타내기 때문에 도료에 사용되는 백색 안료(TiO_2)의 양을 절감시키는 효과가 있으므로 불투명한 필름의 코팅제와 페인트의 바인더에 이용된다[1,2].

그 중에서도 다른 중합공정에 비해 공정의 제어가 쉬운 유화중합 공정을 이용한 중공 입자의 제조는 물을 매질로 사용하기 때문에 환경 문제가 심각해지는 요즘 기존 용매를 사용하는 공정을 대체하면서 더욱 각광을 받고 있으며, 이를 이용한 새로운 응용물질 및 우수한 소재 개발이 집중적으로 연구되고 있다[3-6].

본 연구에서는 코팅제로 쓰이고 있는 중공 입자를 유화중합공정을 이용하여 제조하였으며, 이때 중공입자의 평균입경과 고형분 함량에 영향을 미치는 반응 인자를 조사하였다.

2. 실험

라텍스 (latex) 입자를 제조하기 위해 Figure 1에 보인 바와 같은 실험장치를 사용하였으며, 실험에 사용된 유화제, 단량체, 개시제를 비롯한 산과 염기성 시약은 유화중합 전문업체인 삼지화학(주)으로부터 제공받아 모두 정제없이 사용하였다. 한편 각 시약의 첨가량은 Table 1과 2에 명시된 성분함량[6]을 기준으로 75%와 50%씩 변화를 주어 사용하였으며 그 영향 정도를 함께 조사하였다.

2.1. 코어 폴리머 (core polymer) 제조

Figure 2에 보인 제조 공정에 따라 Table 1의 조건으로 아크릴산 (acrylic acid : AA)을 포함하고 있는 친수성 코어 폴리머를 제조하였다.

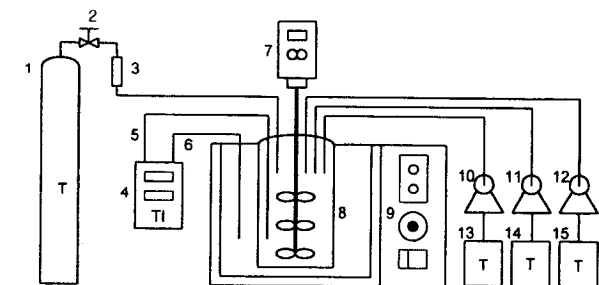
2.2. 코어/셸 폴리머 (core/shell polymer) 제조

Figure 3에 보인 제조 공정에 따라 Table 2의 조건으로 스티렌 (styrene)과 같은 친유성 단량체를 사용하여 코어/셸 구조의 복합 라텍스를 제조하였다.

2.3. 중공입자의 제조

코어/셸 구조의 복합 라텍스를 제조한 다음 NH_4OH 와 같은 염을 첨가하여 고분자 복합체 제조시 코어에 존재하는 산을 중화시키고

[†] 주 저자 (e-mail: kwseoi@madang.ajou.ac.kr)



- 1. N₂ gas bomb
- 2. valve
- 3. flow meter
- 4. temperature indicator
- 5. thermocouple in water bath
- 6. thermocouple in reactor
- 7. mechanical stirrer
- 8. reactor
- 9. water bath with a temperature controller
- 10, 11, 12. peristaltic pump
- 13. monomer feed tank
- 14. initiator feed tank
- 15. acid/alkali feed tank

Figure 1. Schematic diagram of emulsion polymerization apparatus.

Table 1. Experimental Conditions for Hydrophilic Core Polymer Preparation

| | |
|----------------------|---|
| Reactor Capacity | 5 l |
| Rxn temperature | 85±5 °C |
| Deionized water | 1,700 g |
| Monomer emulsion(I) | Deionized water : 335 g |
| | Sodium dodecylbenzene sulfonate(SDS,45%) : 3.5 g / 6.1 g / 12 g |
| | Methyl Methacrylate : 364.5 g |
| | Methacrylic acid : 4.35 g |
| Monomer emulsion(II) | A part of monomer emulsion(I) |
| | SDS (45%) : 7.0 g Methacrylic acid : 241 g |
| Initiator | Deionized water : 15 g |
| | Sodium persulfate (SPS) : 2.75 g |

Table 2. Experimental Conditions for Core/Shell Polymer Preparation

| | |
|-----------------------|---------------------------|
| Reactor Capacity | 5 l |
| Rxn temperature | 85±5 °C |
| Deionized water | 1,192 g |
| Monomer emulsion(III) | Deionized water : 723 g |
| | SDS(45%) : 4.1 g |
| | Styrene : 1,711 g |
| Acid compound | Deionized water : 33 g |
| | Acrylic acid : 17 g |
| Initiator(I) | Deionized water : 60 g |
| | SPS : 3.6 g |
| Initiator(II) | Deionized water : 85 g |
| | SPS : 2.0 g |
| Initiator(III) | Deionized water : 30 g |
| | SPS : 1.0 g |
| Alkali compound | Deionized water : 15 g |
| | NH ₄ OH : 15 g |

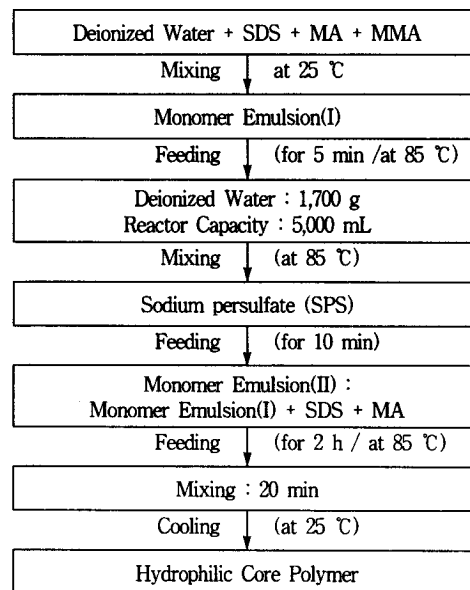


Figure 2. Schematic diagram of experimental procedures for preparation of hydrophilic core polymer.

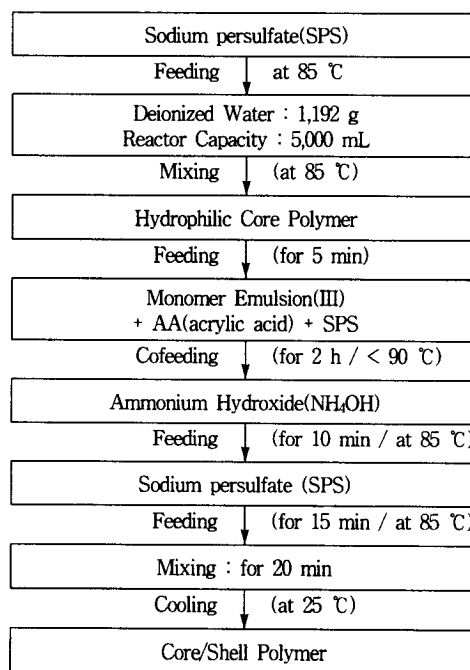


Figure 3. Schematic diagram of experimental procedures for preparation of core/shell polymer.

팽윤 (swelling)시키는 2단계의 연속적인 중합공정을 이용하여 중공 입자를 제조하였다.

2.4. 분석

중합된 중공입자의 평균입경과 입도분포를 조사하기 위해 입도분석기 (PSA : Master Sizer Microplus, Malvern Instruments Ltd., UK)를 사용하였으며, 고분자의 무게 평균분자량 (M_w)을 조사하기 위해 겔투과크로마토그래피 (GPC: Waters™ 150-Large Cplus, USA)를 사용하였다. 또한 SEM을 사용하여 중공입자의 형상을 관찰하였다.

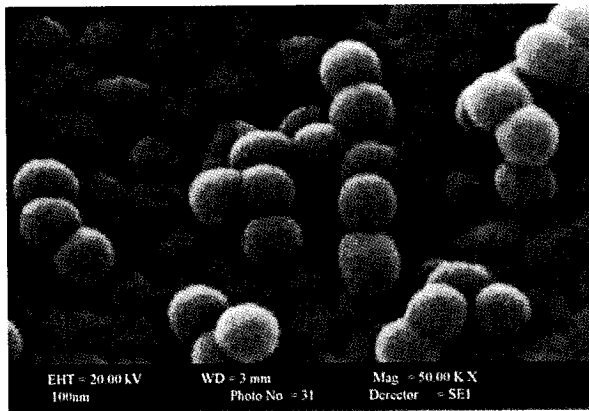


Figure 4. SEM micrograph of core polymer particles.

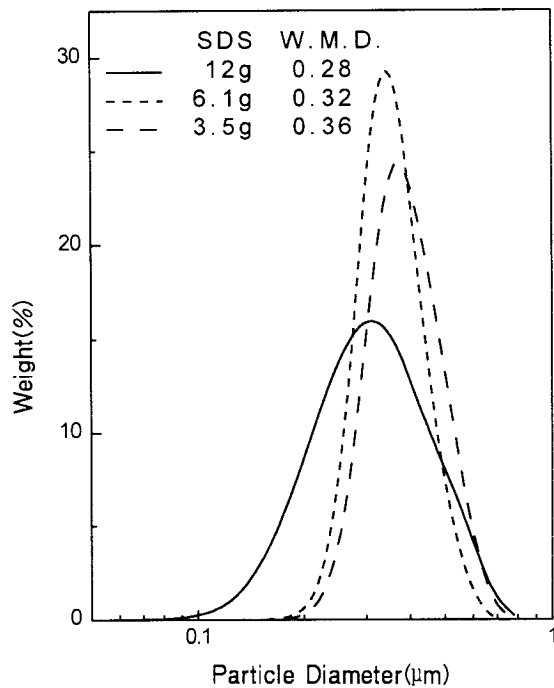


Figure 5. Particle size distribution of core polymers formed with various amounts of SDS.

3. 결과 및 고찰

3.1. 친수성 core polymer 제조

본 실험에서는 다음과 같은 제조방법을 이용하여 코어폴리머를 중합하였다. 유화제 SDS (sodium dodecylbenzen sulfonate, 45%), 친수성 methacrylic acid (MA) 및 친유성 methyl methacrylate (MMA)를 1700 g의 이온교환수에 분산시킨 단량체 에멀전 (monomer emulsion)(I)을 제조한 다음, 이온교환수가 들어있는 반응조에 80 °C로 유지하면서 초기에 10% 정도를 5분간 먼저 분산시킨다. 다음에 개시제로서 라디칼을 생성하는 sodium persulfate (SPS) 수용액을 나머지 단량체 에멀전(I)과 함께 10분간 주입하고, MA 241 g과 SDS 7 g을 추가로 단량체 에멀전(I) 잔량에 분산시킨 단량체 에멀전(II)을 2시간 동안 반응온도를 90 °C 이하로 유지하면서 주입하였다.

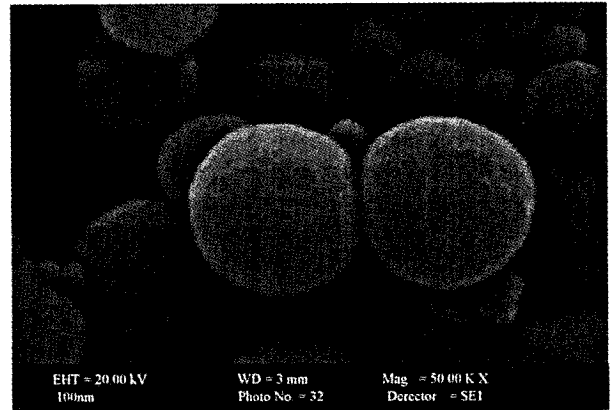


Figure 6. SEM micrograph of core/shell polymer particles.

주입이 완료된 후 안정적인 중합반응과 잔존 단량체의 양을 최소화하기 위해 20분간 교반을 지속한 다음 실온으로 냉각하여 Figure 4에 보인 SEM 사진에서 볼 수 있는 코어 폴리머를 얻었다.

Figure 5는 유화제인 SDS의 첨가량을 변화시켜 얻은 친수성 코어 폴리머의 입도분포를 조사한 결과이다. 유화제의 첨가량이 감소함에 따라 단분산 형태의 입도분포 곡선이 오른쪽으로 이동하면서 평균입경이 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이는 유화제가 소수성기와 친수성기를 동시에 갖고 있는 계면활성제로 매질인 물 속에서 친수성 단량체인 MMA가 분산될 때 그 계면에 위치하여 계면장력을 낮추어 주는 역할을 하기 때문에 첨가량이 증가할수록 물-유기상간의 계면에너지를 낮추어 분산 입자의 크기가 보다 작은 콜로이드상이 안정적으로 유지된 결과에 기인한 것이다.

3.2. 코어/셸 고분자 복합체 제조

SPS 수용액 (Initiator I)과 친수성 코어 폴리머 143 g을 1192 g의 이온교환수가 들어있는 반응조에 주입한 다음에 AA 수용액, 단량체 에멀전(III) 및 SPS (Initiator II)가 서로 동시에 일정량씩 주입되도록 첨가속도를 조절한다. 각 성분의 주입이 완료된 후 NH₄OH (28%)를 첨가시켜 코어 폴리머에 존재하는 산기와 중화반응을 유도함으로써 팽윤된 코어/셸 폴리머를 제조하였다. Figure 6은 Figure 4에 보인 바와 같은 코어 폴리머를 중심으로 성장이 일어난 코어/셸 폴리머 입자의 SEM 사진으로 입자 직경이 0.3~1.5 μm 정도의 구형임을 잘 보여주고 있다.

Figure 7은 친수성 단량체인 스티렌의 첨가량을 변화시켰을 때 중합된 코어/셸 폴리머의 중량 평균입경 변화를 조사한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 스티렌 단량체의 첨가량이 증가할수록 단분산 형태의 입도분포 곡선이 오른쪽으로 이동하면서 중량 평균입경의 크기가 증가하고 있다. 여기서 스티렌이 50%만 첨가된 경우에는 코어/셸 폴리머의 크기가 0.31 μm로서 사용된 코어 폴리머의 평균입경이 0.24 μm임을 감안한다면 입자의 크기가 크게 성장하지 못했음을 알 수 있다. 또한 입도분포 특성 역시 코어 폴리머처럼 입도분포의 폭이 상대적으로 넓은 단분산 형태임을 알 수 있었다. 이는 코어/셸 폴리머의 중합단계에서 물 속에 분산되어 있는 친수성 코어 폴리머를 감싸면서 셸 부분을 형성하게 되는 스티렌 단량체의 양이 비교적 적게 존재함으로써 코어 폴리머를 중심으로 하는 입자의 성장이 크게 일어나지 못하게 기인한 결과이다.

Figure 8은 코어/셸 제조 단계에서 개시제인 SPS의 첨가량을 변화시켰을 때 중합된 코어/셸 폴리머의 중량 평균입경 변화를 조사한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 SPS의 첨가량이 증가할수록 단분산 형태의 입도분포 곡선이 오른쪽으로 이동하면서 중량 평균

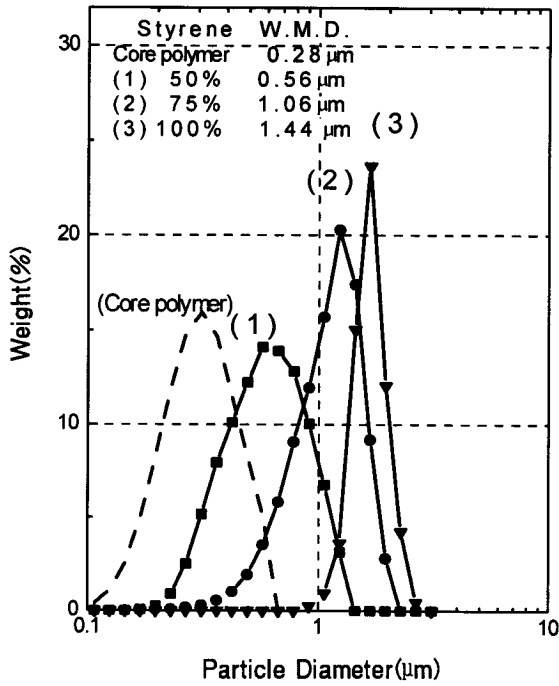


Figure 7. Particle size distribution of core/shell polymer formed with various amount of styrene monomer.

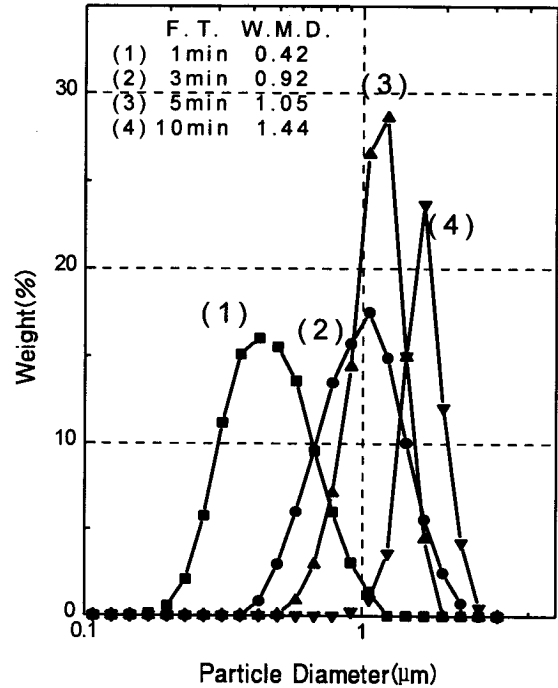


Figure 9. Particle size distribution of core/shell polymers formed with different feed rates of AA.

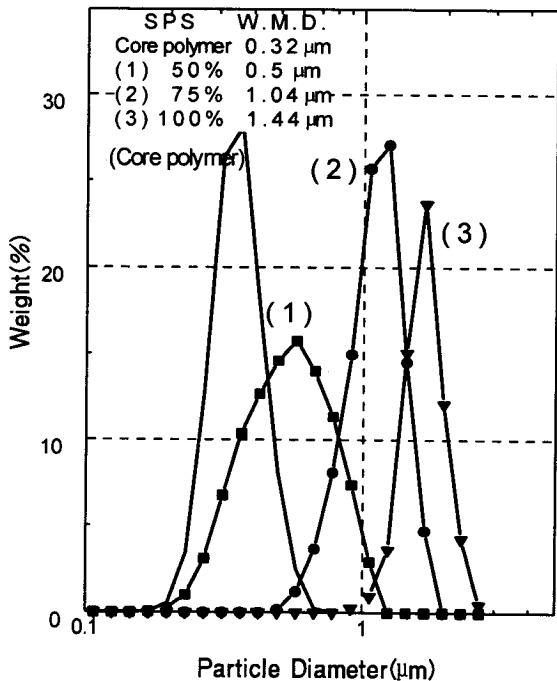


Figure 8. Particle size distribution of core/shell polymer formed with various amount of SPS.

입경의 크기가 증가하고 있다. 이는 라디칼 중합반응에서 SPS의 첨가량이 증가함에 따라 자유 라디칼이 보다 많이 생김으로서 코어/셸 중합반응 속도가 빨라지고, 중합도가 증가함으로써 입자성장을 통해 중량 평균입경이 증가하기 때문이다.

Figure 9는 코어/셸 제조 단계에서 산기를 갖고 있는 AA의 첨가

속도를 변화시켰을 때 중합된 코어/셸 폴리머의 중량 평균입경 변화를 조사한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 AA의 첨가속도를 감소시킨 경우 단분산 형태의 입도분포 곡선이 오른쪽으로 이동하면서 중량 평균입경의 크기가 증가하였다.

3.3. 고형분 함량의 변화

Figure 10은 친유성 단량체인 스티렌의 첨가량 증가에 따른 에멀전 폴리머 (emulsion polymer)의 고형분 함량의 변화와 중량 평균입경의 변화를 동시에 조사한 결과이다. 그림에서 스티렌의 첨가량이 증가함에 따라 고형분 함량이 44.5%까지 선형적으로 증가하고 있음을 잘 알 수 있고, 동시에 코어/셸 폴리머의 중량 평균입경도 지수 함수적으로 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이는 코어/셸 제조를 위해 첨가한 스티렌이 라디칼 반응을 통해 첨가량 모두가 중합됨으로서 코어 폴리머를 중심으로 성장한 일정 크기의 입자들이 팽윤과정을 거쳐 코어/셸 폴리머가 안정적으로 형성되었기 때문으로 생각된다.

Figure 11은 개시제인 SPS의 첨가량 증가에 따른 에멀전 폴리머의 고형분 함량의 변화와 중량 평균입경의 변화를 동시에 조사한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 SPS의 첨가량이 증가함에 따라 코어/셸 폴리머의 중량평균입경이 지수 함수적으로 증가한 반면에 고형분 함량은 42.5%에서 44.5%에 이르기까지 거의 증가하지 못했음을 알 수 있다. 이는 반응조의 단위 용적당 스티렌 단량체의 양이 일정한 상태에서 자유라디칼을 생성하는 개시제로서 SPS의 첨가량만을 증가시켰기 때문에 중합속도와 중합도가 증가하면서 중량 평균입경이 커졌음에도 불구하고 에멀전 폴리머의 고형분 함량은 크게 증가하지 못한데 기인한 결과이다.

이상의 Figure 10과 11에 보인 결과로부터 에멀전 폴리머의 고형분 함량은 다른 중합반응 변수들을 일정하게 고정했을때 개시제인 SPS의 첨가량보다는 단량체인 스티렌의 첨가량에 보다 직접적으로 영향을 받고 있음을 확인할 수 있었다.

한편, SPS의 첨가량 증가는 중합속도와 중합도를 동시에 증가시

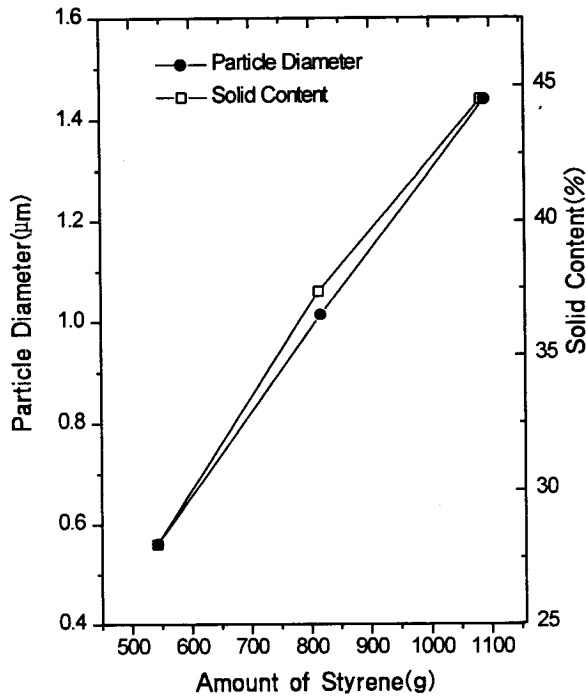


Figure 10. Particle size distributions of solid content and W.M.D with various amount of styrene monomer.

킴으로서 반응조 내에 잔존해 있는 단량체의 양을 최소화시킬 수는 있지만, 물 속에 단량체가 존재하는 한 입자가 필요 이상 성장할 수도 있기 때문에 그 사용량은 유화중합시 충분히 고려해야 될 주요 인자임을 알 수 있다. 이밖에도 SDS와 같은 유화제는 에멀전 폴리머의 분산입자의 크기가 작아 표면적이 커지기 때문에 불순물이 다량 함유될 가능성이 있다. 따라서 순수한 고분자를 얻기 위해서는 가능한 SDS의 사용량을 줄이면서 원하는 크기의 코어/셸 폴리머를 얻는 것이 질적인 측면에서 매우 중요하다고 생각된다.

코어/셸 중합단계에서 고분자 복합체의 평균분자량을 조사하기 위해 Table 2와 같은 실험조건에서 유화중합시킨 다음 팽윤제인 NH₄OH를 첨가시키기 전에 샘플링한 고분자 복합체를 GPC를 이용하여 분석한 결과 M_n = 23,2530, M_w = 57,6097이었다.

4. 결 론

본 연구로부터 유화중합을 이용하여 0.3 µm~1.5 µm 크기의 중공입자를 제조할 수 있었고, 유화제, 친유성 단량체 및 개시제의 첨가량과 친수성 아크릴 산의 첨가속도가 코어 폴리머 및 코어/셸 폴리머의 제조에 미치는 영향 뿐만 아니라 중공입자의 평균입경과 고형분 함량에 미치는 영향을 함께 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 유화제인 SDS는 친유성 단량체인 MMA가 물 속에 분산될 때 물-유기상의 계면에 위치해 표면장력을 더욱 낮추어 주기 때문에 그 첨가량이 증가함에 따라 분산 입자의 크기가 더 작은 콜로이드상이 보다 안정적으로 형성되어 친수성 코어 폴리머의 크기를 0.1 µm 정도까지 감소시킬 수 있었다.
- 2) 친유성인 스티렌 단량체는 친수성 코어 폴리머를 감싸면서 셸 부분을 형성하기 때문에 그 첨가량이 증가할수록 코어 폴리머를 중심으로 입자성장이 크게 일어남으로서 입자 크기가 큰 중공라텍스 입자를 얻을 수 있었다.

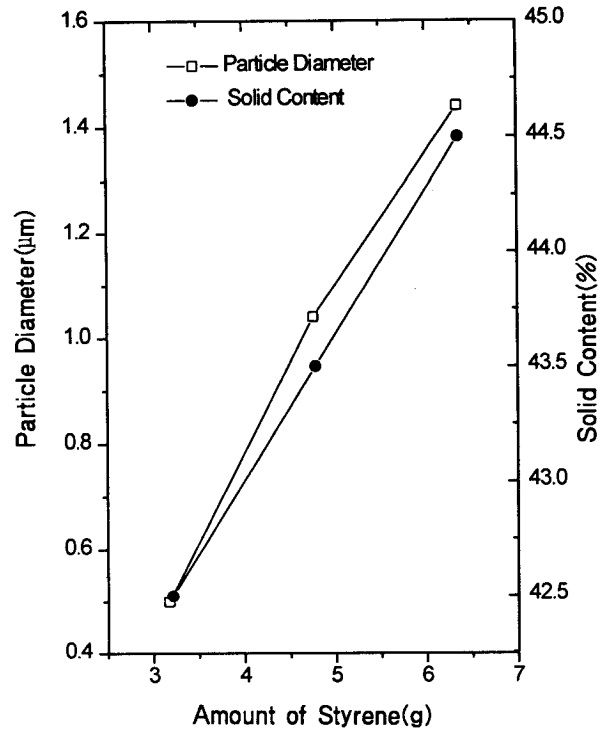


Figure 11. Particle size distributions of solid content and W.M.D with various amount of SPS.

3) 개시제인 SPS의 첨가량이 증가함에 따라 라디칼 중합반응에서 자유 라디칼이 보다 많이 발생하여 코어/셸 중합반응 속도를 증가시키기 때문에 중합도가 증가하는 가운데에서 입자성장이 촉진돼 중공입자의 중량 평균입경이 증가하였다. 코어/셸 제조 단계에서 산기를 갖고 있는 친수성 AA의 첨가속도를 증가시키면 중공입자의 중량 평균입경의 크기는 감소하였다.

4) 에멀전 폴리머의 고형분 함량은 개시제인 SPS보다 친유성 단량체인 스티렌의 첨가량 정도에 큰 영향을 받았으며, 첨가량이 증가함에 따라 고형분 함량이 44.5%까지 선형적으로 증가하였다.

감사의 글

본 연구를 원활하게 수행할 수 있도록 물심 양면으로 도움을 주신 삼지화성 김웅창 사장님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 이혜준, 김중현, "기능성 고분자 입자의 제조", 화학공업과 기술, 14, 529(1996).
2. M. Okubo, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 35, 307(1990).
3. I. L. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1903(1985).
4. D. I. Lee and T. Ishikawa, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 21, 147(1983).
5. S. Eric, E. Daniels, D. Sudol, and M. S. El-Aasser, "Polymer Latexes ; Preparation, Characterization and Application", ACS Symposium Series, 492(1992).
6. U. S. Patent 4,468,498(1994).