

연속적 Seed 유화중합법에 의한 마이크론 크기의 Poly(n-Butyl Acrylate) 라텍스입자 제조

김 지 훈·서 송 혁·남 완 우·김 경 찬*·강 신 원**·하 기 룡†

계명대학교 화학공학과, *물리학과, **경북대학교 센서기술연구소
(1999년 6월 16일 접수, 1999년 8월 18일 채택)

Preparation of Micron Size Poly(n-Butyl Acrylate) Latex Particle by Sequential Seeded Emulsion Polymerization

Jee-Hoon Kim, Soong-Hyuck Suh, Wan-Woo Nam, Kyung-Chan Kim*, Shin-Won Kang**, and KiRyong Ha†

Department of Chemical Engineering, *Department of Physics, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

**Sensor Technology Research Center, Kyungpook University, Taegu 702-701, Korea

(Received June 16, 1999; accepted August 18, 1999)

요약: 유화중합법으로 마이크론 크기의 고분자 라텍스 입자 제조시, 라텍스 입자의 응집, 2세대 입자의 생성 등의 문제 때문에 원하는 형태, 크기, 구조를 지니는 입자를 제조하기가 매우 어려운 것으로 알려져 있지만 구조적, 기능적 고분자 미립자를 합성할 수 있는 장점이 있다. 따라서, 본 연구에서는 마이크론 크기의 라텍스 입자를 제조하는데 있어서, 미립자 성분으로 n-butyl acrylate(BA)를 선정하고, 개시제의 농도, 유화제의 양, 반응 온도, 가교제의 양 및 교반기의 속도 등의 반응 변수 조건에 따른 seed 유화 중합을 실시하여 각 반응 변수들이 입자의 크기 및 분산도에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 실험 결과를 바탕으로 반응 변수의 최적 조건들을 규명하여 연속적 seed 유화중합법으로 0.14~3.67 μm 의 평균 입자경을 갖는 poly(n-butyl acrylate)(PBA) 라텍스 입자를 제조할 수 있었다.

Abstract: Preparation of micron size polymer particles which have desired morphology, size, and structure by emulsion polymerization is very difficult due to coagulation of latex particles and formation of second generation particles. But there are attractive merits such as preparation of structural and functional polymer particles in seeded emulsion polymerization. Seeded emulsion polymerization of n-butyl acrylate(BA) was carried out to investigate the effects of stirring rate, reaction temperature, concentration of initiator, emulsifier, and cross-linking agent on the particle size and size distribution. By the combination of suitable reaction conditions, we succeeded in preparing 0.14~3.67 μm diameter of poly(n-butyl acrylate)(PBA) particles using sequential seeded emulsion polymerization.

Keywords: emulsion polymerization, n-butyl acrylate, seed, micron size, latex

1. 서 론

짧은 기간 동안 비약적인 발전을 거듭해 온 고분자 소재는 현대 산업 발전의 핵심 소재로 자리잡고 각분야에서 다양한 용도로 사용되고 있다. 특히 최근에 마이크론 크기의 고분자 미립자 제조 및 이를 이용한 공업적 응용에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 마이크론 크기의 고분자 미립자의 응용 분야로는 코팅제[1], 토너, 크로마토그래피용 각종 충전제[2] 및 충격 강화제[3,4] 등이 있다.

고분자 미립자 제조 방법은 일반적으로 비균일계 중합으로 현탁중합[5], 분산중합[6-8], 유화중합[3,4,9-20] 등이 있으며 세 가지 방법 모두 중합열 조절과 중합이 일어나는 동안 점도문제 해결이 용이하다는 특징이 있다. 현탁중합은 10 μm 에서 수천 μm 까지 넓은 범위의 미립자를 생성한다. 현탁중합으로 제조되는 고분자 미립자는 중합 도중 단량체 방울들의 콜로이드 불안정성 때문에 고분자 미립자의 입자 크기 및 분포 조절이 용이하지 않다. 분산중합은 한번의 중합 제조공정으로 마이크론 범위의 단분산 고분자 미립자를

얻을 수 있다는 장점이 있지만, 라텍스 내의 고형분량이 낮고, 구조적이면서 기능적인 고분자 미립자의 합성이 어렵다. 유화중합은 위의 방법들에 비해 라텍스 미립자의 형태 조절, 구조적, 기능적 미립자 제조 등에서의 여러 장점이 있다. 또한 유화중합으로 제조되는 중합체는 취급이 간단할 뿐 아니라, 반응속도 조절이 용이하고 중합도가 큰 것 또는 다른 중합법으로 불가능한 혼성 중합체를 얻을 수 있는 등, 여러 가지 우수한 장점을 가지므로 공업적으로 널리 사용되고 있다. 유화중합법과 다른 중합법의 가장 큰 차이점은 높은 분자량과 빠른 중합속도가 동시에 가능하다는 것이다. 그러나 유화중합으로 얻어지는 중합체의 입자 크기는 일반적으로 마이크론 이하의 범위이며, 1 μm 이상의 라텍스 입자의 제조시에는 라텍스 입자의 응집, 2세대 입자의 생성 등의 문제 때문에 원하는 형태나 크기, 분포를 가진 입자 제조가 매우 어려운 것으로 알려져 있다[19]. 최근 seed 유화중합법을 이용하여 제조한 다층구조의 고분자 미립자가[3,4,7,14-20] 주목을 받고 있으며, 이는 형태 구조를 조절한 입자가 블렌딩이나 공중합으로 제조된 물질로는 얻을 수 없는 특별한 성질이 있어 여러 방면으로 응용할 수 있기 때문이다. 또한 균일한 입자 크기, 계면접착력 증가, 각층의 구조를 다르게 할 수 있으므로 입자의 크기, 형태 조절, 성질 및 제조에 있어서

† 주 저자 (e-mail: ryongi@kmucc.keimyung.ac.kr)

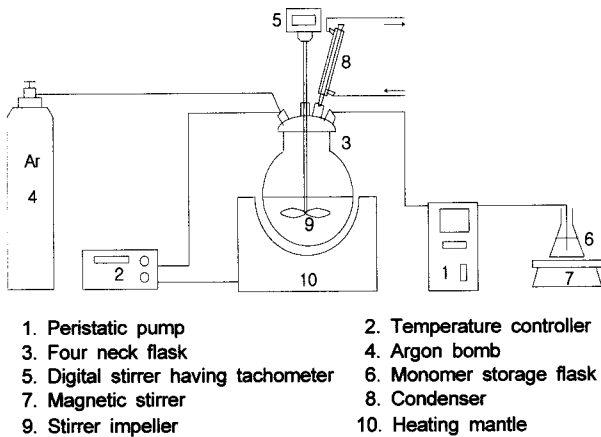


Figure 1. Schematic diagram of reaction system.

많은 주목을 받고 있다. Seed 유화중합법을 이용하여 제조되는 다층구조 고분자 라텍스 입자는 일반적으로, 어떤 한가지 단량체로 seed 입자를 형성한 후 seed 단량체와 같거나 다른 2~3종의 단량체를 그래프팅시켜 중합하는 seed 유화중합 방식에 의해 제조된다. 그러나, 이와 같은 seed 입자 형성과 그래프팅의 두 단계로 이루어진 seed 유화중합은 반응 조건에 따라 입자의 형태 구조, 분산도, 크기 등이 다양하게 달라지기 때문에 그에 관한 연구가 쉽지 않다. 특히 유화중합에 의한 마이크론 크기의 입자제조에 대해선 별로 보고된바가 없으며[15,19], 연속적 seed 유화중합에서 반응 조건이 미립자에 미치는 영향 또한 별로 알려진 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 미립자성분으로 BA를 선정하고 개시제의 농도, 유화제의 양, 반응 온도, 가교제의 양 및 교반 속도 등의 반응 변수 조건에 따라 연속적 seed 유화중합으로 PBA 다층구조 라텍스 미립자를 제조하여 마이크론 크기의 미립자 제조 조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에서 사용된 BA 단량체는 Junsei Chemical사의 제품을 사용하였으며, 중합금지제 제거를 위하여 10 wt % NaOH 수용액으로 3회, 증류수로 3회 세척한 후, -5 °C로 냉장 보관한 상태에서 사용하였다. 그 외의 모든 시약들은 정제 없이 사용하였다. 가교결합제로는 1,4-butanediol dimethacrylate(BDMA : Aldrich, USA), 유화제는 sodium dodecyl sulfate(SDS), 개시제는 potassium peroxydisulfate(KPS), 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN), 반응 매질로는 증류수(distilled deionized water)(DDI water)를 사용하였다.

2.2. 실험 장치

반응기는 밀이 등근 모양의 1000 mL 용량의 반응기와 4개구가 있는 뚜껑을 사용하였다. 반응기는 반응물을 교반할 수 있는 교반기 샤프트 입구, 반응 온도를 제어하기 위한 열전기쌍 투입구, 공기 및 기타 불순물로 인한 부반응을 억제하기 위한 아르곤 기체 투입구, 단량체 투입구 및 환류 응축기 연결구로 이루어져 있다. 또한 교반기는 RPM이 나타나는 디지털 터빈 교반기를 사용하였다. Figure 1에 본 실험에 사용된 반응 장치를 개략적으로 나타내었다.

2.3. 중합 및 분석

본 연구에서는 연속적 seed 유화중합에 의한 다층구조 PBA 라

Table 1. Recipe for Seed Polymerization

	Ingredient	Amount(g)
Reactor charge	DDI water	550
	KPS	1.0
Pre-emulsion charge	BA	200
	BDMA	4.0
	DDI water	100
	SDS	2.0

Table 2. Standard Recipe for PBA Growth Polymerization

	Ingredient	Amount(g)
Reactor charge	DDI water	150
	Seed latex	75
Pre-emulsion charge	BA	60
	BDMA	1.20
	DDI water	30
	SDS	0.60
	AIBN	0.66

(at 80 °C, 150 RPM)

텍스 입자 합성의 최적 조건을 찾기 위해 유화제의 농도, 개시제의 농도, 중합 온도, 단량체의 농도, 교반 속도 등의 반응 조건들을 변화시켜 가면서 실험하였으며, 이를 바탕으로 최적의 합성 조건을 결정하여 연속적으로 성장 중합을 실시하여 입자의 크기를 증가시켰다. Seed 라텍스 제조처방은 Table 1에 나타내었다. Seed 라텍스 제조 공정은 반응기에 증류수를 넣고 교반하면서 아르곤 기류 하에서 반응온도인 80 °C로 승온시킨 후 증류수에 용해된 KPS를 첨가하였다. Pre-emulsion은 상온에서 마그네틱바로 교반하면서 정량 펌프를 사용하여 일정하게 반응기로 주입하는 semi-batch 방법으로 seed입자를 제조하였다. Table 2는 표준적인 PBA 성장중합 처방을 나타낸 것이며 사용된 seed 라텍스는 Table 1의 처방에 따라 제조된 것이다. 이를 기준으로 하여 Table 3의 처방대로 여러 반응 조건들을 변화시켜가며 PBA 라텍스 입자를 제조하였다. 즉 Table 3의 series A에 따라 라텍스 입자를 제조할 때, 다른 반응 조건들은 Table 2의 처방대로 고정시키고, AIBN의 양만을 변화시켰다.

PBA 라텍스 입자성장 중합공정의 처방은 Table 4에 나타내었으며, 성장중합공정은 다음과 같다. 먼저 seed 입자를 중합하고, 여기서 생성된 seed 입자가 입자 성장의 핵의 역할을 하게 되어 새로운 입자의 성장을 억제하면서 단계적으로 PBA 라텍스 입자를 증가시키는 방법으로 입자를 제조하였다. PBA 라텍스 #1 입자의 제조 공정은 앞에서 나타낸 seed 라텍스 제조공정과 동일하다. PBA 라텍스 #2 입자 제조 공정은, 반응기에 증류수와 PBA 라텍스 #1를 넣고 아르곤 기류 하에서 교반하면서 반응온도인 80 °C로 승온시킨 후 pre-emulsion을 상온에서 마그네틱바로 교반하면서 정량 펌프를 사용하여 일정하게 반응기로 투입하였다. 그 후 라텍스 #3 제조에는 라텍스 #2를 사용하는 방식으로 계속 실험을 진행하였다. 라텍스 #6까지의 pre-emulsion은 약 5시간에 걸쳐서 투입하였으며, 그 후 약 120분간 반응을 계속 진행시켰다. 그리고 반응

Table 3. Recipe for PBA Growth Polymerization at Various Conditions

Series	Component	Amount / degree
Series A	AIBN	0.18 g, 0.30 g, 0.66 g
Series B	BDMA	0.60 g, 1.20 g, 2.40 g
Series C	SDS	0.30 g, 0.60 g, 1.80 g
Series D	Reaction temp	60 °C, 80 °C, 100 °C
Series E	RPM of stirrer	50 RPM, 100 RPM, 150 RPM

Table 4. Recipe for PBA Sequential Growth Polymerization

(Unit : g)

	Component	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Reactor charge	DDI water	550	150	100	70	70	70
	KPS	1.0					
	Seed latex		75	100	210	210	210
Pre-emulsion charge	BA	200	200	200	200	200	200
	BDMA	4.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	DDI water	100	200	220	260	260	260
	AIBN		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
	SDS	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

중 산소의 유입을 막기 위해 아르곤 가스를 반응 시작부터 종결시 까지 계속 주입하였다. 중합반응 종료 후 실온으로 냉각하여 분석과 다음 실험을 위한 시료로 사용하였다.

라텍스 미립자의 입자경, 분산도 및 specific surface area는 Cilas회사의 Granulometer 850 모델의 입도분석기를 사용하여 측정하였다. 전환율은 실험에 사용된 단량체의 총량과 시료 채취 순간 반응기에 존재하는 고분자 양의 비로 하였다. Seed 중합과 성장 중합의 전환율은 모두 약 98%이었으며, 고휘분량은 seed 라텍스(24%)를 제외하고는 모두 약 37%가 되게 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 개시제의 농도에 의한 영향

Figure 2는 Table 2의 처방을 기본으로 하면서 Table 3의 series A에 따라 개시제 AIBN의 양을 변화시켜 그에 따른 입자의 크기 및 분포를 나타낸 것이다. 개시제의 양이 증가함에 따라 입자의 크기가 감소하며 입자의 크기 분포가 좁아지는 경향을 보였으나 개시제의 양에 따른 현저한 차이는 보이지 않았다. AIBN 개시제의 농도가 높아짐에 따라 반응기 상부에 응집물이 생성되었으며, 반응이 계속될수록 응집물의 양이 증가되는 것이 관찰되었다. 그 이유는 소량이지만 AIBN이 반응기 상부로 휘발됨에 의해 일어나는 현상으로 보인다. 실험 결과, 최적 개시제 농도는 응집물이 생성되지 않으며, 입자가 크고, 그 분포가 좁게 나타난 단량체 대비 1.1 wt %로 결정하였다.

3.2. 가교결합제의 농도에 의한 영향

Figure 3은 Table 2의 처방을 기본으로 하면서 Table 3의 series B에 따라 가교결합제 BDMA의 양을 변화시켜 그에 따른 입자의 크기 및 분포를 나타낸 것이다. Figure 3의 결과를 보면 가교결합

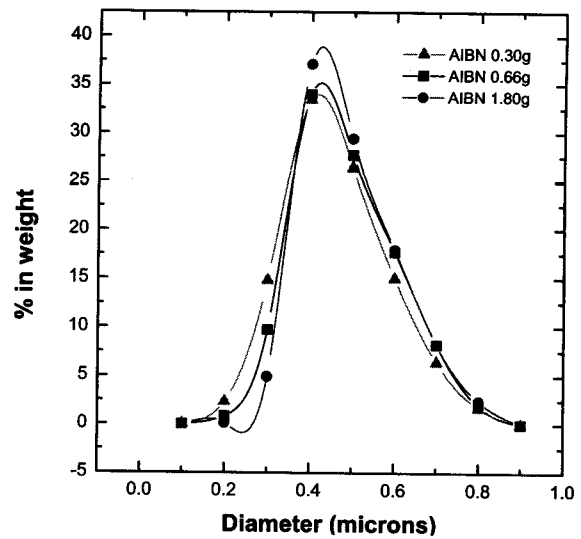


Figure 2. Particle size and size distribution of latex at different concentration of initiator.

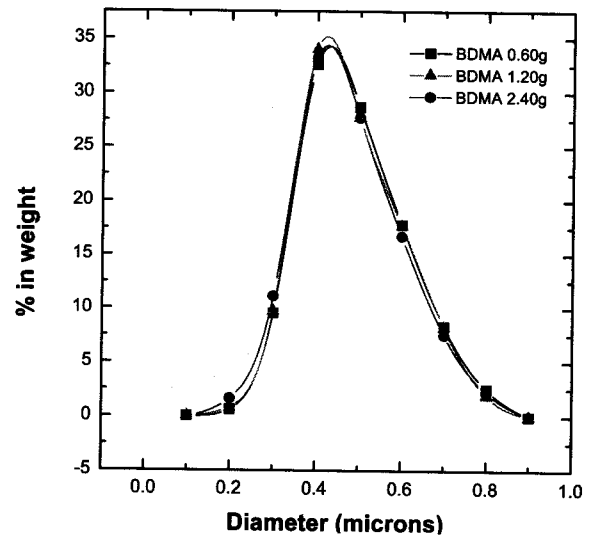


Figure 3. Particle size and size distribution of latex at different concentration of cross-linking agent.

제의 양은 입자의 크기와 분포에 거의 영향을 주지 않았으며, 입자의 형태와 가교효율, 그래프팅 효율, T_g 등의 물성에 더 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다[17,20].

3.3. 유화제의 농도에 의한 영향

Figure 4는 Table 2의 처방을 기본으로 하면서 Table 3의 series C에 따라 유화제 SDS의 농도를 변화시켜 그에 따른 입자의 크기 및 분포를 나타낸 것이다. Figure 4에서 보면, 유화제의 농도가 증가함에 따라 입자의 크기는 점점 감소하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 그러나 SDS의 투입량 0.30 g에서는 반응계의 안정성이 파괴되어 응집물이 생기는 현상이 나타났다. 또한 1.80 g에서는 반응계의 안정성은 증가하나 2세대 입자가 생겨 입자의 분산도가 높아졌으며 미셀이 많이 생성되어 입자의 평균 크기 역시 감소하였다. 실험결과 반응계의 안정성과 입자의 크기 및 그 분포가 가장 최적인 유화제의 양은 단량체 대비 약 1.0 wt %임을 알 수 있었다.

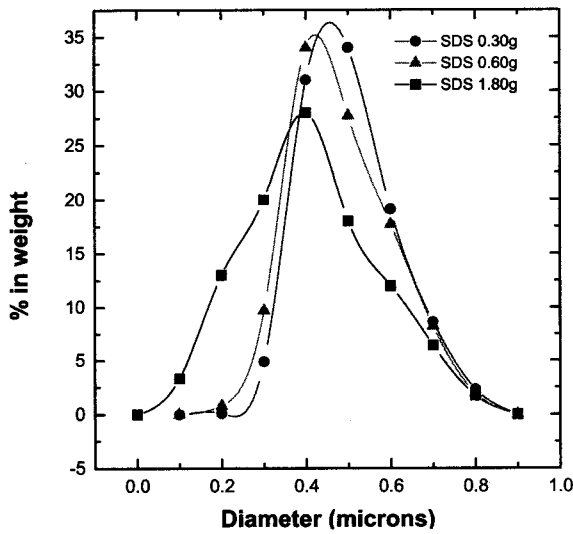


Figure 4. Particle size and size distribution of latex at different concentration of emulsifier.

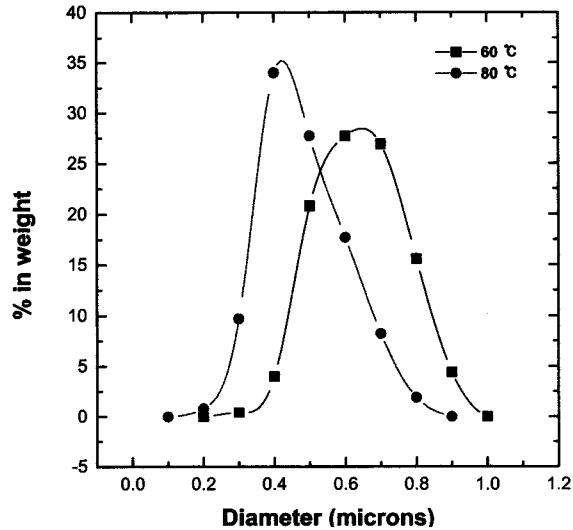


Figure 5. Particle size and size distribution of latex at different reaction temperature.

3.4. 중합온도에 의한 영향

Figure 5는 Table 2의 처방을 기본으로 하면서 Table 3의 series D에 따라 반응 온도를 60, 80, 100 °C로 변화시키며 PBA 미립자를 합성하고 그에 따른 입자 크기와 분포를 나타낸 것이다. 100 °C에서는 콜로이드 안정성이 파괴되어 입자간의 응집이 일어나 입자 크기를 측정할 수 없었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 중합 온도가 60 °C인 경우에 비해 80 °C인 경우 평균 입자 크기가 더 작고, 입자 크기 분포가 더 좁고 균일하게 나타났다. 중합온도가 80 °C인 경우 중합온도가 60 °C인 경우보다 입자 크기 분포가 더 좁고 균일하게 나타난 것은, 반응 속도가 80 °C에서 더 빠르고 라디칼의 미셀 충돌 횟수도 증가하게 되어 입자의 수가 많아지고 단량체의 소진도 단시간 내에 이루어지기 때문으로 생각된다. 실험결과, 최적 반응 온도는 안정성이 높고 분포가 좁고 균일하게 나타난 80 °C로 결정하였다.

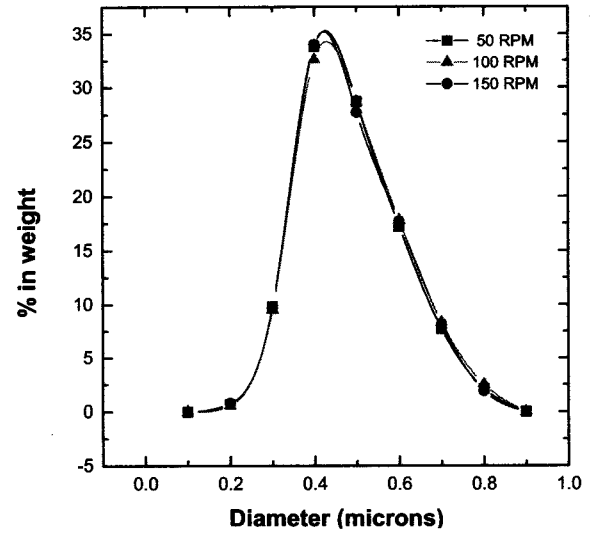


Figure 6. Particle size and size distribution of latex at different stirring rate.

3.5. 교반 속도에 의한 영향

Figure 6은 Table 2의 처방을 기본으로 하면서 Table 3의 series E에 따라 교반 속도만을 50 RPM, 100 RPM, 150 RPM으로 변화시켜 가면서 PBA 미립자를 합성하고 그에 따른 입자 크기와 분포를 나타낸 것이다. Figure 6의 결과에서 보면 교반 속도는 입자의 크기나 분포에 거의 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 이는 starved feed 조건에 의해 반응기 내부에 단량체방울이 소량 존재하며 그 또한 유화제에 의해 충분히 유화되었기 때문으로 여겨진다. 교반 속도가 50 RPM일때는 반응기에 pre-emulsion이 많이 들어갈수록 교반이 잘 되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 교반하지 않았을 경우에는 반응기 상부에 많은 양의 응집물이 형성되었으며, 입자의 성장에도 한계가 있는 것으로 보인다. 이것은 브라운 운동만으로는 입자분산을 유지시키는 데 충분치 않기 때문으로 생각된다. 실험결과, 최적 교반 속도는 pre-emulsion 방울이 잘 섞일 정도인 150 RPM으로 생각되며, 반응기 내부의 라텍스 양에 따라 유동적인 조절이 필요할 것으로 여겨진다.

3.6. PBA 성장 중합

연속적 seed 유화중합에 의한 PBA 다층구조 미립자 제조시, 교반 속도, 반응 온도, 개시제 함량, 가교결합제 함량, 유화제 함량 등의 여러 반응변수 조건에 따른 입자 크기 및 분포를 실험을 통하여 조사하였다. 앞의 실험 결과를 바탕으로 입자 제조 조건 중 반응 온도 80 °C, 교반 속도 150 RPM, 개시제 1.1 wt %(BA 대비), 가교결합제 2.0 wt %(BA 대비), 유화제 1.0 wt %(BA 대비)를 최적 입자 합성 조건으로 결정하여 입자 성장 중합을 실시하였다. Figure 7은 Table 4의 처방에 따라 성장중합을 실시하여 PBA 미립자를 합성하고 그에 따른 입자 크기와 분포를 도시한 것이며, Table 5는 각 단계의 라텍스 입자의 평균 크기 및 specific surface area를 나타낸 것이다. Figure 7을 보면 성장중합 공정이 계속될수록 단계적인 입자의 성장을 확인할 수 있다.

입자성장 요인으로는, 단량체가 미셀안으로 공급되어 일어나는 중합과, 입자의 포획에 의한 전체 라텍스 입자수의 감소에 의해 이루어지는 것으로 볼 수 있으며, 마이크로 크기의 입자 형성시에는 후자의 메카니즘이 주된 성장요인으로 생각된다. 즉, 미셀안으로 단량체가 공급되어 중합됨으로써 입자가 성장하는 것보다는, 입자의 포획으로 전체 라텍스 입자수가 감소되는 데 더 큰 요인이 있는

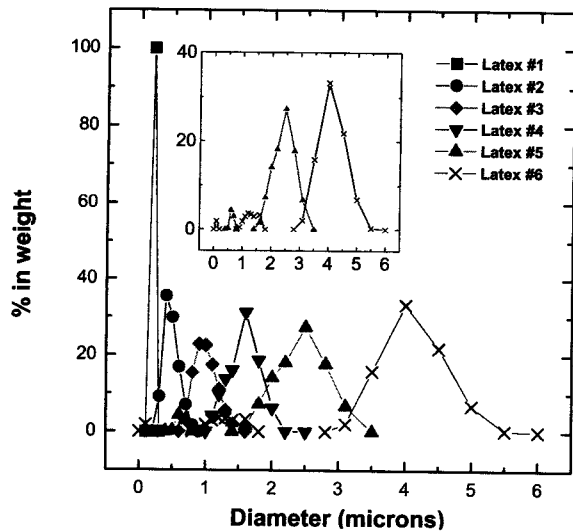


Figure 7. Particle size and size distribution of latex at particle growth polymerization.

Table 5. Measured Average Particle Sizes and Specific Surface Area of Latex

	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Specific surface area (cm ² /g)	118800	45060	19640	12820	9930	10920
Ave. particle diameter (μm)	0.14	0.42	0.94	1.44	2.22	3.67

것으로 보인다.

만약 모든 seed 라텍스가 3.67 μm의 입자로 성장했다면 마지막 라텍스의 고품분량은 다음과 같이 되어야 할 것이다.

$$0.2Kg * \frac{4/3 \pi r_2^3}{4/3 \pi r_1^3} = 0.2Kg * \frac{(1.835)^3}{(0.07)^3} = 3602.83Kg$$

(여기서, r₁ = seed 입자의 반지름, r₂ = 마지막 입자의 반지름)

위 수식에서 볼 수 있듯이, 0.2 Kg의 단량체를 중합하여 0.14 μm의 seed 입자를 제조하였는데, 이 seed 입자들이 모두 3.67 μm의 입자로 성장했다면 그 고품분량이 무려 약 3.6 Ton이라는 엄청난 양이 되어야 한다. D. G. Cook 또한 유화중합으로 마이크론 크기의 입자 제조시에는 입자의 포획에 의한 메카니즘이 입자 성장의 주된 요인이라고 보고하였다[19].

또한 성장중합이 계속될수록 입자의 분산도 또한 커지는 것을 알 수 있다. 분산도가 커지는 이유로는 고르지 못한 입자의 성장과 2세대 입자의 생성으로 여겨진다. 본 연구에서는 새로운 2세대 입자의 생성을 억제하기 위하여 seed 라텍스에 증류수를 첨가하여 임계미셀농도 이하로 만들어 2세대 입자의 생성을 억제하였으며, 응집물 생성을 방지하기 위하여 pre-emulsion에 반응계를 안정화 시키기에 충분한 양의 유화제를 공급하였다. 그리고 성장중합 공정에서 처음의 seed 중합을 제외하고는 AIBN을 개시제로 사용하였다. 수용성인 KPS 개시제와는 대조적으로 AIBN은 물에 불용성이기 때문에 AIBN은 단량체와 함께 유화제에 의해 유화되어 있는 seed 라텍스 입자로 침투하여, 대부분의 중합은 seed 입자에서 일어나고 매우 작은 양만이 수용액상에서 일어난다. 이렇게 수용액상

에서 새롭게 생성된 입자는 콜로이드 안정성이 매우 낮기 때문에 라텍스 입자에 의해 쉽게 포획된다. 또한 반응 시간을 길게 함으로써 라텍스 입자가 새롭게 생성된 입자의 포획이 가능하게 하며, semi-batch 방법에 의한 starved feed 조건은 새롭게 생성된 입자에 단량체가 쉽게 공급되지 않게 하여 2세대 입자의 성장을 억제시킬 수 있었다. 하지만 이러한 조치에도 불구하고, 유화제 농도가 임계미셀농도 아래이지만 라텍스 #5와 라텍스 #6에서 2세대 입자의 생성을 확인할 수 있었다. Table 5에서 보면, specific surface area는 입자가 성장함에 따라 작아져야 하지만, 라텍스 #6의 specific surface area는 라텍스 #5의 specific surface area에 비해 오히려 커짐을 확인할 수 있다. 이것은 2세대 입자의 생성이 그 원인으로 생각된다. 그리고, Figure 7에서 라텍스 #5와 라텍스 #6만을 나타낸 부분을 보면, 라텍스 #5에서 평균 입경 0.7 μm인 곳과 라텍스 #6에서 평균 입경 0.1와 1.4 μm인 부분에서 2세대 입자의 생성을 명확하게 확인할 수 있으며, 라텍스 #6의 평균 입경 1.4 μm에 생성된 2세대 입자는 라텍스 #5의 평균 입경 0.7 μm에 생성된 2세대 입자가 성장한 것으로 생각된다. 이러한 2세대 입자의 생성은 일반적인 유화중합의 중합반응기인 미셀안에서 일어나는 것 이라기보다는 수용액상에서 일어나는 중합에 기인한다고 생각된다. 또한 Figure 7에서 보면, 입자가 성장될수록 2세대 입자가 생성되기 쉬워진다는 것을 확인할 수 있었다. 그 이유는 라텍스 입자가 성장함에 따라 단위 부피내에 포함되어 있는 입자들의 표면적은 감소하며, 표면적이 감소함에 따라 새롭게 생성된 입자를 포획할 수 있는 면적이 줄어든다. 이러한 결과는 새롭게 생성되는 모든 입자를 포획하기가 어렵게 되며, 2세대 입자가 쉽게 생성될 수 있게 함을 알 수 있었다. 따라서 입자의 크기가 증가할수록 2세대 입자가 더욱 쉽게 생성되며 이것은 입자의 분산도를 높이는 이유가 된다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 연속적 seed 유화중합법으로 다층 구조 PBA 라텍스 미립자를 합성하였다. 마이크론 크기의 미립자를 제조하기 위해서는 2세대 입자 생성의 억제, 입자의 고른 성장, 응집물 형성 방지 등의 문제들의 제어가 중요하다. 실험 결과, 연속적 seed 유화중합에 의해 제조되는 라텍스 입자는 중합 온도, 유화제 및 개시제의 농도가 높을수록 평균 입자 크기가 더 작게 나타났으며, 중합 온도, 개시제의 농도가 낮을수록, 유화제의 농도가 높을수록 분산도는 증가하였다. 이러한 결과를 바탕으로 입자성장중합의 최적 조건은 반응 온도 80 °C, 교반 속도 150 RPM, 개시제 1.1 wt % (BA 대비), 가교결합제 2.0 wt % (BA 대비), 유화제 1.0 wt % (BA 대비)로 결정하여 중합을 실시하였다. 또한 마이크론 크기의 주된 입자 성장요인은 입자의 포획에 의한 전체 라텍스 입자수의 감소에 의해 이루어지는 것으로 여겨진다. 그리고 본 연구를 통하여 연속적 seed 유화중합법으로 0.14~3.67 μm의 평균 입자경을 갖는 PBA 라텍스 입자를 제조할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. A. J. Backhouse, U.S. Patent 4,403,003 (1983).
2. Y. C. Llinag, F. Svec, and J. M. J. Frechet, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 2639 (1995).
3. K. Cho, *Polymer*, **39**, 14 (1998).
4. F. Vazquez, *Polymer International*, **41**, 1 (1996).
5. P. J. Dowding and J. W. Goodwin, *Colloids & Surfaces A-Physicochemical & Engineering Aspects*, **145**, 263 (1998).

6. J. M. Saenz, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 1511 (1995).
7. Michele Laus, *Polymer*, **37**, 2 (1996).
8. S. Shen, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 1511 (1995).
9. M. Okubo and M. Tsujihiro, U.S. Patent 4,996,265 (1991).
10. J. A. Kling, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 7 (1995).
11. L. J. Gonzalezortiz, *Macromolecules*, **28**, 9 (1995).
12. A. D. Robert, "Emulsion Polymer technology", Dekker, New York (1991).
13. R. G. Gilbert, "Emulsion Polymerization", Academic Press, London (1995).
14. P. A. Lovell, Ed, "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", Wiley, New York (1997).
15. K. J. Ocallaghan and A. J. Paine, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 11 (1995).
16. E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, and W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 3514 (1986).
17. D. C. Sundberg and Y. G. Durant, *Macromolecules*, **30**, 4 (1997).
18. K. J. Ocallaghan and A. J. Paine, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 11 (1995).
19. D. G. Cook, *J. Polym. Sci.*, **46**, 1387 (1992).
20. J. Oshima, M. Ishida, and H. Morita, *Kobunshi Ronbunshu*, **52**, 17 (1983).