

Styrene-Butadiene 무유화제 유화공중합에서의 아크릴계 친수성 공단량체의 영향

정 희 실* · 이 창 성 · 김 병 규 · 신 영 조
부산대학교 고분자공학과, *현대석유화학(주) 연구소

The Effect of Various Hydrophilic Acrylic Comonomers on Soap-Free Emulsion Polymerization of Styrene-Butadiene Rubber

Huey Sil Chung, Chang Sung Lee, and Byung Kyu Kim, Young Jo Shin

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

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

ABSTRACT

A number of hydrophilic acrylic comonomers were incorporated into styrene-butadiene soap-free emulsion polymerization. It was found that reaction rate decreased according to: AN>AA>MMA>EA>IA>AAM>MA>HEMA. It was also observed that reaction rate increased with decreasing H-bonding factor contribution to the solubility parameter of the hydrophilic comonomer. The SBR latexes were very monodisperse with the particle size distribution of 1.03~1.12. Since growth rate is proportional to polymerization time, the difference in conversion rates between various comonomers was resulted from the particle number density of SBR latexes for the various hydrophilic comonomers. It was also found that the colloidal stability of the latexes was excellent because no external emulsifier was incorporated.

I. 서 론

폴리머 라텍스의 대부분은 생성 입자의 안정성을 증대시키기 위해서 유화제를 이용한 유화중합법으로 제조되고 있다. 그러나 유화제를 사용할 경우 유화제는 불순물로서 잔존하기 때문에 중합체의 물성에 악영향을 미치게 되고, 도료, 접착제 등의 분야에서는 도장시 기포생성의 원인이 되므로 소포제가 필요하게 되어 내수성, 내blister성 등을 저하시킨다. 근래에는 폐수중의 유화제가 공해원으로 거론됨에 따라 유화

제를 사용하지 않는 무유화제 유화중합방법(soap-free emulsion polymerization)이 필요하게 되었다. 이런 무유화제 유화중합방법의 효시는 1965년 Matsumoto 등¹⁾이 potassium persulfate(KPS)만으로 스티렌 유화중합이 가능하다고 발표한 이래, 수평의 연구사례²⁾가 발표되었으나 KPS만 사용했을때 생성 라텍스의 안정성이 낮아 고형분 농도를 높일 수가 없었다. 그러나 무유화제 유화중합에서 이온계 친수성 공단량체나 비이온계 친수성 공단량체를 소량 사용하였을 경우에 이런 친수성 공단량체가 생성 라텍스 입자의

표면에 분포하여 정전기적 또는 입체적 영향으로 생성 라텍스에 안정성을 부여함으로 인해 고형분 농도를 40% 까지 높일 수 있다고 보고하였다.⁴⁻⁶⁾

본 연구에서는 potassium persulfate(KPS)-sodium bisulfite(SBS)계를 redox 개시제로 하고 상업적 응용성을 고려하여 주위에서 흔히 접할 수 있는 비이온계 모노머인 acrylonitrile(AN), acrylic acid(AA) 및 이의 유도체를 친수성 공단량체로 하여 styrene(St)과 butadiene(BD)의 무유화제 유화공중합을 실시하였으며 친수성 공단량체의 용해도 파라미터, 수소결합 factor와 전환율과의 관계 및 colloid 안정성을 고찰하였다.

II. 실험

1. 시 약

AN, styrene(St), methyl methacrylate(MMA), ethyl acrylate(EA), methyl acrylate(MA), hydroxyethyl methacrylate(HEMA), acrylic acid(AA) 등은 일반적인 정제방법⁷⁾으로 정제하여 사용하였고, BD는 금호석유화학(주)의 polymerization grade에서 중합 방지제를 제거한 다음 트리아이소프로판올로 액화시킨 후 사용하였으며, KPS, SBS, itaconic acid(IA), acrylamide(AAM), CaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 는 시판 특급시약을 사용하였다. 그리고 중합에 사용된 물은 Millipore 정수기를 거친 탈이온수를 사용하였다.

2. 중합방법 및 중합수율 측정

용량이 1L인 stainless제 회전식 가압 반응용기에 정량의 탈이온수를 넣고, 60°C의 질소분위기하에서 30분간 용존산소를 추출한 다음, SBS 용액, 유화안정제, St, t-dodecyl-mercaptan(TDDM), BD의 순으로 일정량을 채우고, 50°C에서 1시간 동안 preemulsion을 시킨 후, KPS 용액 일정량을 주사기로 정량 주입한 다음 50°C에서 중합을 개시하였다. 중합수율의 측정에는 반응시간에 따라 반응물 5ml를 주사기로 취

하여 aluminum 접시에 담아 칭량 후 hydroquinone 1% 용액 2~3방울을 넣어 중합반응을 정지시키고, 100°C의 열풍건조기에서 항량 건조시킨 후 중량법으로 중합수율을 구하였다.⁴⁾

3. 라텍스 입자경 및 입자수 밀도(N_p)

언어진 SB latex의 입경 및 입자수 밀도(N_p)는 다음과 같이 광산란법과 전자현미경 사진으로부터 구하였다.

Autosizer IIc : 중합반응이 완결된 시료 0.1~0.2 ml를 1ml의 탈이온수로 묽힌 후, 초음파 세척기로 입자를 고루 분산시키고, Malvern사의 Autosizer IIc의 cell에 넣어 적정농도로 맞춘 후, optics unit의 pin hole을 200 μm 로 한 다음 25°C에서 측정하였다. 여기서 구한 입자의 평균 입경은 z-average mean diameter(D_z)로 나타낸다. 입자수 밀도(N_p)는 autosizer 데이터의 size class distribution으로부터 다음식을 이용하여 구하였다.⁶⁾

$$D_n = \Sigma(N_i D_i) / \Sigma N_i \quad (1)$$

$$D_w = \Sigma(N_i D_i^4) / \Sigma(N_i D_i^3) \quad (2)$$

$$D_z = \Sigma(N_i D_i^5) / \Sigma(N_i D_i^4) \quad (3)$$

$$U = D_w / D_n \quad (4)$$

$$N_p = (6 \times W_m) / (\pi D_w^3 \rho_p W_w) \quad (5)$$

여기서 D_i : 라텍스의 입자 i 의 입경

N_i : D_i 의 입경을 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

전자현미경 사진 : 라텍스 시료를 적당한 농도로 묽힌(약 5ppm) 다음 OsO_4 로 염색하여 JEOL사의 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)로 사진을 촬영한 다음 사진에 나타난 100~200개의 입자크기를 측정하여 입자분포곡선을 구하였다.

4. 라텍스 안정성 측정

고형분 농도 10%의 라텍스 100g을 취하여 80 mesh screen을 통과시키고, $CaCl_2$ 나 $Al_2(SO_4)_3$ 의 1% 용액을 일정량 넣어 2분간 혼든 다음 생성된 침전물을 80 mesh screen으로 여과하여 말린 다음 중량법으로 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 친수성 공단량체에 따른 중합수율

BD 75 part, St 20 part, KPS 1.8 part, SBS 0.69 part, H_2O 200 part 및 분자량조절제로 TDDM 0.3 part를 가한 다음, 친수성 공단량체를 AN, AA, MMA, EA, IA, AAM, MA, HEMA로 바꾸어 가면서 각각 5 part씩 넣어 앞서 기술한 중합방법에 따라 유화제 첨가없이 유화 공중합을 한 결과 Fig. 1과 같이 나타났다. 이 결과로부터 중합수율은 AN>AA>MMA>EA>IA 등의 순임을 알 수 있었고, 특히 AN을 친수성 공단량체로 하였을 때 중합수율이 가장 높았다.

2. 친수성 공단량체의 용해도 파라미터 및 수소결합 파라미터와 중합수율과의 관계

일반적으로 무유화제 유화중합에서 사용되는 친수성 공단량체의 친수성, 반응성비, 기핵메카니즘(nucleation mechanism) 등은 중합수율과 라텍스의 안정성에 깊이 관여하고 있는 것으로 알려져 있다. 이 중 친수성의 영향을 고찰해 보고자 친수성 공단량체의 용해도 파라미터와 전환율과의 관계를 조사해 보았

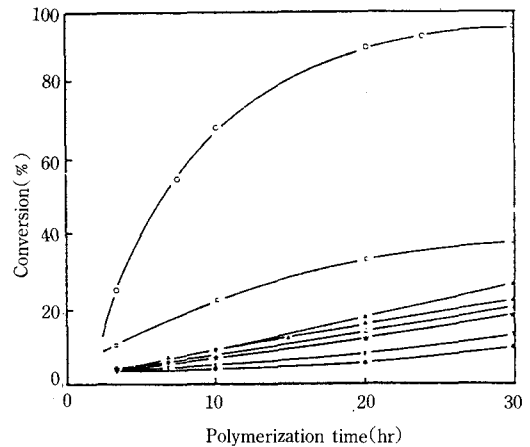


Fig. 1. Effect of acrylic derivatives on the soap-free emulsion polymerization for SBR(○ : AN, □ : AA, ■ : MMA, ▲ : EA, △ : IA, ★ : AAM, ▼ : MA, ● : HEMA).

으나 연관성은 없었다. 그렇지만 용해도 파라미터가 다음과 같이 분산(dispersion), 극성(polarity), 수소결합(H-bonding) factor로 나누어 진다고 볼 때,^{8,9)}

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

δ : solubility parameter

δ_d : dispersion factor

δ_p : polarity factor

δ_h : H-bonding factor

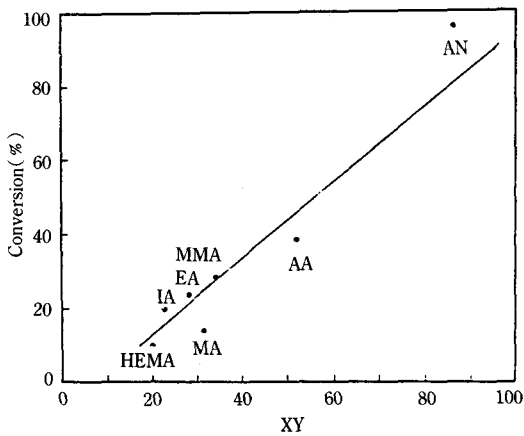
용해도 파라미터에 미치는 수소결합 factor의 기여 정도에 따라 SBR 무유화제 유화공중합에서의 전환율이 Table 1과 같이 일련의 연관성을 가지고 있었다. 즉, Table 1에서 용해도 파라미터(δ)에서 수소결합 factor(δ_h)를 뺀 값(Y)에 사용된 친수성 공단량체의 mol% $\times 10^2$ (X)를 곱한 값(XY)과 전환율과의 관계를 Fig. 2에 나타내었는데, XY의 값이 증가함에 따라 전환율이 증가하는 경향을 보였다. 이러한 사실로부터 본 연구에서 사용된 비이온계 친수성 공단량체들 사이에 용해도 파라미터는 커지고, 수소결합 factor는 작아질수록 St-BD 무유화제 유화공중합에서 전환율이 증가한다는 사실을 알 수 있었다.

Table 1. The relationship of percent conversion of St/BD with solubility parameters and H-bonding factors of hydrophilic comonomers

Hydrophilic comonomer			Solubility	H-bonding	$\delta - \delta_h(Y)$	XY	Conversion ²⁾ (%)
Species	wt%	mol% $\times 10^2(X)$	parameter(δ) ($J^{1/2}/cm^{3/2}$)	factor(δ_h) ¹⁾ ($J^{1/2}/cm^{3/2}$)			
AN	5	5.6	21.5	6.2	15.3	85.7	96
AA	5	4.1	24.6	11.9	12.7	52.1	39
MMA	5	3.4	18.0	8.1	9.9	33.7	29
EA	5	3.0	17.6	8.0	9.6	28.8	24
IA	5	2.3	24.4 ¹⁾	14.4	10.0	23.0	20
AAM	5	4.1	—	12.0	—	—	19
MA	5	3.4	18.2	8.7	9.5	32.3	14
HEMA	5	2.5	24.5 ¹⁾	16.3	8.2	20.5	10

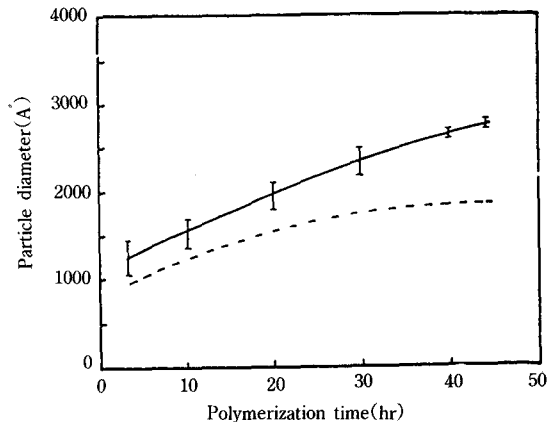
¹⁾ Calculated from Hansen's group contribution factor according to ref-8, 9.

²⁾ Conversion rate at 30hrs polymerization time.

**Fig. 2.** Relationship between XY and conversion.

3. 친수성 공단량체들 사이에서 중합시간과 입경 및 입자수 밀도

각각의 친수성 공단량체에 대해서 시간에 따른 SBR 라텍스의 입경을 측정해 본 결과 Fig. 3과 같이 나타났다. 이 그림에서 AN의 경우 중합시간이 20시간을 경과함에 따라 전환율이 90% 이상이 되므로 이 이후에서는 입경이 크게 증가하지 않았지만, 중합시간 30시간까지의 전환율이 40% 미만인 다른 친수성 공단량체에서는 중합시간에 따라 거의 비슷하게 입경이

**Fig. 3.** Variation of particle diameter on with polymerization time dotted line : particle diameter for AN comonomer solid line : particle diameter for other comonomers.

증가하였고, 입경 분포(U)는 1.03~1.12로 단분산이었다. 이에 대한 예로 AN 친수성 공단량체계로부터 얻어진 SBR 라텍스의 전환율에 대한 입경분포곡선과 TEM사진을 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었는데 전환율이 커짐에 따라 입경은 증가해 가지만 입경 분포는 거의 변하지 않았다는 것을 알 수 있었다. 그리고 중합시간 30시간에서 각 친수성 공단량체계의 전환율과 입자수를 고찰해 본 결과 Fig. 6처럼 전환

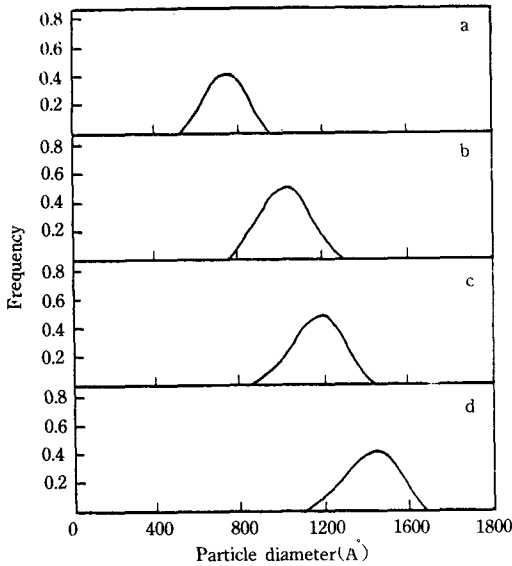
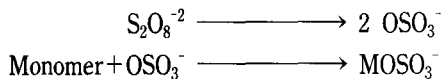


Fig. 4. Particle diameter distribution for AN comonomer for different conversions.

율이 큰 친수성 공단량체계일수록 SB 라텍스의 입자수가 많아짐을 관찰하였다. 이러한 결과로부터 친수성 공단량체에 따른 전환율치는 형성된 초기입자의 성장속도차이에 의해서라기 보다는 반응초기에 형성되는 초기입자의 수에 의해 결정되는 것으로 보인다. 무유화제 유화중합에서 친수성 공단량체의 역할은 공단량체의 homogeneous nucleation¹⁰⁾에 의한 안정된 유화중합과 중합체의 안정화를 유지하는 것이라 볼 수 있다. 따라서 St/BD/AN계 무유화제 중합에서는 중합촉매로 과황산염을 사용하는 게이므로 이 과황산염은 수층에서 다음과 같이 분해하여 중합의 개시 반응에 관여한다.



입자 표면에 존재하는 OSO_3^- 이온의 상호반발력은 계면활성제의 유화를 대신하여 입자를 안정화시키게 된다. 친수성 공단량체인 AN의 역할은 반응초기에 radical을 흡착, 중합하여 oligomeric radical을 생성함으로써 homogeneous nucleation되어 반응장을 제

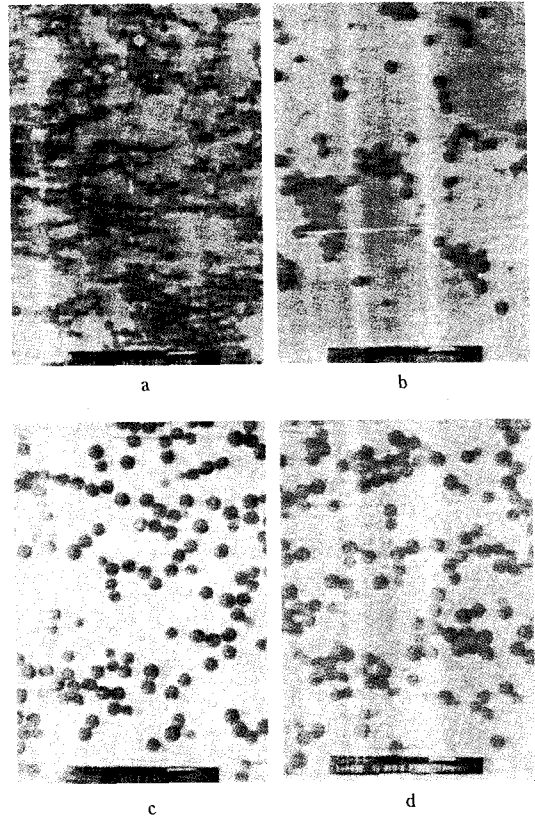


Fig. 5. TEM photographs of SBR latexes at different conversions((a) : 18.4% conversion, (b) : 40.2% conversion (c) : 65.5% conversion, (d) : 90.4% conversion).

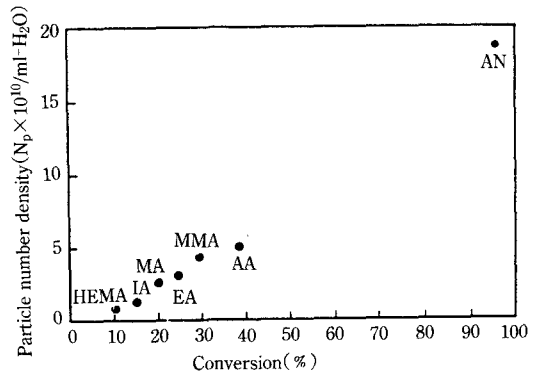


Fig. 6. Particle number density versus conversion for each hydrophilic comonomer at 30hr polymerization time.

Table 2. Comparison of chemical stability of soap-free SBR latexes with commercial SBR latexes for chemical stability

Species	Sait	Amount of coagulum				
	Amount(g)	SBR _{MMA} ^a	SBR _{AN} ^a	SBR _{EAT} ^a	KSL 202 ^b	SBR 1502 ^c
CaCl ₂	0.5	—	—	—	—	—
	1.0	—	—	—	—	0.02g
	2.0	—	—	—	—	1.29g
	5.0	—	—	—	—	2.20g
	10.0	—	—	—	0.08g	5.89g
Al ₂ (SO ₄) ₃	0.5	—	—	—	—	—
	1.0	—	—	—	—	0.37g
	2.0	—	—	—	—	4.0 g
	5.0	—	—	—	—	4.3 g
	10.0	—	—	—	1.0 g	7.6 g

^a SBR latexes manufactured from the hydrophilic comonomers of the subscript

^b Commercial carboxylated SBR latex of Korea Kumho Petrochemical Co.

^c Commercial SBR latex of Korea Kumho Petrochemical Co.

공할 뿐 아니라 수용성 oligomer는 계의 점도를 상승시켜 생성되는 입자를 보호하여 colloid의 안정성을 주게 되므로 친수성 공단량체의 파라미터가 커질수록 물에 녹아 있는 총 단량체의 양이 많아져 친수성 redox 개시제와 쉽게 반응할 수 있으므로 초기 oligomeric ion radical들이 많이 만들어져 전환율이 증가될 것으로 생각할 수 있으나 비슷한 용해도 파라미터를 가진 AA, IA, HEMA를 비교해 볼 때 전환율은 수소결합 factor가 AA < IA < HEMA 순으로 증가함에 따라 감소하였다. 이는 용해도에 대한 수소결합 factor의 기여도가 커질수록 초기에 형성된 oligomeric ion radical들이 hydrophilicity가 커져 micelle을 쉽게 형성하지 못하고 또한 이웃한 oligomeric ion radical과 수소결합을 통한 이량화(dimerization)등으로 radical들이 서로 근접할 수 있어 coupling에 의한 종결 반응을 촉진시키기 때문에 전환율을 저하시키는 것으로 판단된다. 이러한 이유로 인하여 비교적 큰 용해도 파라미터와 가장 적은 수소결합 factor를 지닌 AN이 본 실험에서 가장 높은 전환율을 보인 것으로 판단된다.

4. 라텍스 안정성

시판 라텍스는 무기 재료와 배합시 라텍스 표면에 있는 음이온 유화제가 무기 재료에서 용출된 다가양 이온과 결합함으로써 인해 라텍스가 응결하는 단점을 가지고 있으며, 이런 문제를 해결할 수 있는 한 방법이 무유화제 유화 중합법인 것으로 알려져 있다.

이와 관련하여 본 실험에서 얻어진 몇몇 SB 라텍스들과 시판 SB 라텍스에 CaCl₂나 Al₂(SO₄)₃ 용액을 소량 가한 다음 coagulum의 생성량으로 화학적 안정성을 고찰해 본 결과 Table 2와 같이 시판 SB 라텍스는 coagulum을 형성한데 반해, 본 연구에서 얻어진 SB 라텍스들에서는 거의 형성되지 않아 화학적 안정성이 우수하다는 것을 확인하였다.

IV. 결 론

AN, AA 및 이의 유도체들을 친수성 공단량체로 하여 St-BD 무유화제 SBR 라텍스 유화공중합을 해본 결과 다음과 같은 몇가지 결론을 내릴 수 있었다.

1. 친수성 공단량체를 달리 해가면서 St/BD 무유

화제 유화공중합을 하였을시 AN>AA>MMA>EA>IA>AAM>MA>HEMA 순으로 전환율이 감소하였다.

2. 비이온계 친수성 공단량체의 용해도 파라미터, 수소결합 factor와 전환율 사이의 관계에서 전환율이 커지기 위해서는 용해도 파라미터는 커져야 하나, 용해도 파라미터에 대한 수소결합 factor는 적어져야 한다.

3. 본 연구에 얻어진 SB latex의 입경 분포는 1.03~1.12로 단분산이었으며, 중합 시간에 따른 입경은 전환율 40% 이하에서 거의 비슷하게 증가하였고 친수성계를 달리하였을 때의 전환율차는 SB 라텍스의 입자수 밀도(N_p)에 기인되었다.

4. 무유화제 형태로 얻어진 SB 라텍스는 화학적 안정성이 우수하였다.

참 고 문 헌

1. T. Matsumoto and A. Ochi, *Kobunshi Kagaku*, **22**, 481 (1965).

2. A. Kotera, K. Furusawa and Y. Takeda, *Kolloid Z. A. Poly.*, **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. Jci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2089 (1976).
 5. L. J. Liu and I. M. Krieger, *J. Polym. Jci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 3031 (1981).
 6. H. Kawaguchi, Y. Ohtsuka and Y. Sugi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1637 (1981).
 7. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Ed.
 8. J. Brandrup and E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd Ed, VII/519.
 9. D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, 129 (1976).
 10. R. M. Fitch, M. P. Prenosil and K. J. Sprick, *J. Polym. Sci.*, **c27**, 95 (1969).
 11. A. R. Goodall, M. C. Wilkinson and J. Hearn, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2193 (1977).