일반총설

유화중합이론

윤 진 산 • 진 형 준

1. 서 론

유화 중합은 부가 중합에 의하여 중합될 수 있는 고분자의 생산에 사용되는 중합 방법이다. 유화 중합에 의하여 상업적으로 생산되고 있는 고분자의 monomer로는 styrene, butadiene, acrylics, chloroprene, vinyl acetate, vinyl chloride와 ethylene 등이 있다.

유화 중합은 처음 diene의 중합에서 유래 되었다. 천연 고무가 latex 형태로 생산 되므로, 온화한 반응 조건에서 수용액 상태로 diene을 중합할 수 있을 것으로 판단하여 유화 중합이 처음으로 시도 되었다. 그러나 천연 고무는 부가 중합이 아닌 축중합으로 생성되기 때문에 유화 중합이 시작된 동기는 잘못된 판단에 근거를 두었다고 할 수 있다. 유화 중합은 1920년대 말 처음 특허로 보고 되었으나 개시제가 첨가되지 않은 상태이었으며 매우 느린 반응속도를 나타내었다. 유화 중합에 의하여 latex가 공업적으로 생산되기 시작한 것은 1930년대 중반 독일에서의 poly(vinyl acetate)가 처음이며 세계 2차 대전을 거치면서 천연고무를 대체하기 위한 styrene−butadiene 공중합체 latex에 대한 연구가 활발히 진행 되었다. 최근에는 대기 오염에 대한 관심이 높아짐에 따라 유기 용매를 사용하는 피복제, 잉크 및 접착제를 유화 중합에 의한 latex로 대체하기 위한 연구가 중요한 과제로 대두 되고 있다.

유화 중합 반응계는 monomer와 분산매(dispersion medium) 및 계면활성제(surface active substance; surfactant; micelle generating substance; soap)와 분산매에 용해되는 개시제로 이루어진다.

유화 중합은 분산매에 의하여 반응액의 유동성이 좋은 상태로 유지 되므로 반응열의 제거가 용이하고 높은 분자량을 가지는 고분자를 중합 속도가 높게 유지되는 상태에서 생산할 수 있다. Bulk, 용액 및 현탁 중합의 경우 높은 분자량의 고분자를 생산하기 위하여는 개시제의 농도 혹은 중합 온도를 낮추는 것이 필요하므로 생산량의 감소가 수반될 수 밖에 없다. 고무로서의 탄성을 가지기 위하여는 분자간의 걸침(entanglement)이 많은 높은 분자량의 고분자가 필요하므로 대부분의 합성고무는 유화 중합에 의하여 생산 되고있다. 유화 중합에 의하여 생산되는 중합체는 계면활성제와 같은 저분자량의 불순물을 함유하고 있으며, 이들을 분리하기가 어려우므로 중합체의 용도가 높은 순도를 요구하는 경우에는 유화 중합 방법을 사용하지 않는 것이 보통이다. 유화 중합은 현탁 중

윤진산

1973 서울대학교 화학공학과(공학사)
1972~1976 동양나일론(주) 사원
1980 꼼뻬엔느대학교(공학박사)
1985~1986 미국 위스콘신대학교 교환교수
1981~현재 인하대학교 교수

진형준

1994 인하대학교 고분자공학과(학사)
1996 인하대학교 고분자공학과(석사)
1996~현재 인하대학교 고분자공학과 박사과정

Emulsion Polymerization

인하대학교 화공 • 고분자 • 생물공학부(Jin-San Yoon and Hyoung Joon Jin, Division of Chemical, Polymer and Biological Engineering, Inha University, Inchon 402-751, Korea)

합과 용액 중합과 같이 분산매가 필요하므로 실제 중합이 일어나는 반응기의 유효 부피(effective reaction volume)가 bulk 중합에 비하여 작은 단점도 있다.

본 장에서는 유화 중합 거동의 특징과 이를 설명하기 위한 이론을 소개하고 유화 중합 반응계의 구성 물질 및 반응 조건이 유화 중합 거동에 미치는 영향을 간략히 서술하고자 한다.

2. 유화 중합의 특징

유화 중합계는 수용액상과 monomer 상으로 이루어져 있으며 수용액상은 micell과 개시제 및 순수한 물로 구성되어 있다. 유화 중합의 거동은 bulk, 용액 및 현탁 중합의 거동과는 매우 다르게 나타난다. Momonmer가 물에 잘 녹지 않는 경우 현탁 중합과 bulk 중합의 거동은 매우 유사하며 용액 중합도 거의 대동소이하다. Gel effect 나 기타 다른 요인이 없다면 batch 반응기 내에서의 중합반응 속도는 bulk, 용액 혹은 현탁 중합일 경우 전환율 x에 따라 직선적으로 감소한다. 그러나 유화중합의 반응속도는 전환율에 따라 반응초기에 증가하다가 일정하게 유지된 후 다시 감소하는 전혀 다른 거동을 나타 낸다.

2.1 Micelle 임계 농도(Critical Micelle Concentration ; *CMC*)

유화 중합 반응계는 monomer, 분산매(물), 계면활성제 및 개시제가 대략 100 : 150 : 5 : 0.5의 비율로 구성되어 있으며 분자량 조절제 혹은 반응 촉진제(activator) 등이 소량 포함되어 있다.

계면활성제는 친수성 부분과 소수성 부분을 동시에 가지는 분자로 되어 있으며 물 속에 계면활성제를 주입함에 따라 물 표면의 표면장력이 점차 감소하다가 계면활성제 주입량이 어느 수준 이상이 되면 표면장력이 거의 일정해지는 경향을 나타낸다. 이 때의 계면활성제 농도를 micelle의 임계 농도(critical micelle concentration ; *CMC*)라고 하며, 계면활성제가 더 주입되더라도 표면장력에 변화가 거의 없는 것은 *CMC*를 초과하는 계면활성제 분자가 물 속에서 micelle을 형성하기 때문으로 설명된다. 따라서 물속에 주입된 계면활성제 분자는 물의 표면에 흡수된 분자, 물속에 용해된 분자 및 micelle을 구성하는 분자로 분류할 수 있으며 계면활성제의 주입량이 많을 때는 대부분의 계면활성제 분자는 micelle을 구성하고 있다. 그러나 *CMC*가 높으면 물속에 용해된 계면활성제 분자의 농도가 상당 높은 수준일 수도 있다.

2.2 중합 장소

Monomer는 반응 초기 대부분 monomer 방울 내에 존재하고 일부분은 **표 1**에 나타낸 바와 같이 micelle속에 함유되어 있다.

표 1. Micelle과 Monomer 방울의 비교

	Micelles	Monomer 방울
각 입자 1개당 :		
반경	25 Å	10,000 Å
계면활성제 분자수	130	2.7×10^6
Monomer 분자수	73	2.5×10^{10}
반응액 전체 :		
수용액 1 ml 당 수	1.7×10^{17}	1.35×10^{11}
수용액 1ml 당 입자의 표면적	$1.3\times10^5\,cm^2$	$1.7\times10^4\,cm^2$
Monomer의 분배비율	0.5%	99.5%

개시제는 수용성이므로 수용액 상에서 개시제가 분해되어 radical이 생성된다. Radical은 수용액 상에 용해되어 있는 monomer 분자와 반응하여 생장되며, 그 속도는 radical의 반응성과 수용액상의 monomer 농도에 의존한다. 이 oligomer radical은 수용액으로 부터 석출되며, micelle 혹은 기존 latex 입자에 의하여 포획 되거나, 아직 입자를 형성하지 못한 다른 oligomer와 뭉침으로써 새로운 입자를 형성할 수 있다. 일반적인 유화 중합 반응액 내에는 micelle과 latex 입자가 각각 10^{17}~10^{18}개/mL 및 10^{15}~10^{16}개/mL 정도로 존재하므로 oligomer radical은 대부분 micelle이나 기존 latex 입자에 의하여 포획된다. 그러나 monomer가 물에 잘 용해 될수록 석출되는 oligomer radical들이 서로 뭉쳐 상호 정지 반응을 일으키며 새로운 입자를 형성할 확률이 커진다. Latex 입자가 생성 되거나 커지면 수용액 상에 용해되어 있거나 공기와 수용액의 계면에 있는 계면활성제 분자 혹은 micelle이 와해 됨으로써 유리되어 나오는 계면활성제 분자가 latex 입자 표면에 추가로 흡착되어 안정화 되므로 *CMC* 이상에서 시작한 유화 중합 반응액의 표면장력은 전환율이 증가함에 따라 거의 일정한 값을 나타내다가 어느 전환율 이상에서는 점차 증가하는 거동을 나타낸다.

유화 중합이 일어날 수 있는 곳은 monomer 방울 내부, monomer 방울과 수용액의 계면, 순수한 수용액 상 및 latex 입자의 내부로 나눌 수 있다. 그러나 여러 가지 실험적인 결과로 부터 latex 입자 내부에서 중합이 대부분 진행되는 것으로 밝혀졌다. 유화 중합은 수용성 개시제를 사용하며 중합 결과 생긴 latex 입자의 크기는 500~5000 Å으로 분산된 monomer 방울의 크기인 10^4~10^5 Å에 비하여 훨씬 적다. 수용액 내에서 계면활성제 및 개시제의 농도를 일정하게 유지할 경우 monomer를 추가로 더 첨가하여도 중합 속도에는 변화가 없으며 유화 중합 거동이 현탁 중합의 경우와는 달리 bulk 중합과 판이 하게 다른 점 등이 monomer 방울 내부가 주요 중합 위치가 아님을 말해주고 있다. Monomer 방울과 수용액의 계면은, monomer가 추가로 첨가되면 계면 면적이 증가하지만 앞에서 언급한 바와 같이 monomer의 추가가 중합 속도에 영향을 미치치 못하므로 주요 중합 장소가

아님이 명확하다.

순수한 수용액 상이 주요 중합 장소가 아닌 것은 다음의 실험적 결과로 부터 유추할 수 있다. 물에 대한 용해도가 큰 acrylonitrile과 용해도가 적은 styrene을 공중합 하였을 경우 공중합체의 조성을 분석해 보면 유화 중합 하였을 때가 bulk 중합을 하였을 때 보다 공중합체 내의 styrene 함량이 더 높게 나타난다. 만약 순수한 수용액 상에서 중합이 주로 일어난다면, 순수한 수용액 상의 acrylonitrile 농도가 상대적으로 높으므로 공중합체 내의 styrene 함량이 bulk 중합 하였을 때 보다 더 낮을 것으로 예상할 수 있다. Monomer가 수용액에 거의 용해 되지 않을 경우에도 유화 중합이 원활히 진행되는 것 또한 순수한 수용액 상이 주요 중합 위치가 아님을 말해 주고 있다.

2.3 유화 중합의 단계

유화 중합 반응 속도를 전환율에 따라 도시하면 **그림 1**과 같다.

유화 중합은 대부분 중합속도가 상승하는 제 I 단계와 중합 속도가 거의 일정 하거나 완만하게 상승하는 제 II 단계 및 중합 속도가 점차 감소하는 제 III 단계로 확연히 구분된다. 제 I 단계는 latex 입자가 생성되는 입자 생성시기이며, 제 II 단계는 전환율에 따라 중합 속도가 거의 일정하여 0차 반응 시기로 명명 되어 있으며, 제 III 단계는 중합 속도의 감소가 전환율에 따라 거의 직선적이므로 1차 반응시기라고 부르기도 한다.

2.3.1 입자의 생성시기(제 I단계)

입자의 생성시기에는 수용액 상에 용해되어 있는 개시제가 분해되어 radical을 생성하면 수용액 상에 용해되어 있는 monomer와 반응하여 성장한다. 이 때 radical의 성장 속도는 물 속에 용해되어 있는 monomer의 농도와 radical 자체의 반응성에 의하여 결정된다. Radical이 충분히 자라면 수용액으로 부터 석출되며 주위의 계면활성제 분자를 흡수하여 안정화함으로써 새로운 입자를 형성할 수 있다. 그러나 중합 초기의 반응액 내에는 micelle이 중합 초기 1 mL당 10^{18}개 정도로 매우 많이 있으므로 radical이 석출될 만큼 자라기 전에 micelle에 의하여 포획되어 새로운 입자가 형성된다. Harkins는 이와같은 입자의 생성이 모두 micelle에 의한 radical의 포획으로 부터 기인한다고 주장하였다. 반응이 진행되면 수용액에서 생성되어 성장하는 radical이 micelle 뿐만 아니라 latex 입자에 의하여도 포획될 수 있으며, 이 경우 latex 입자 내에 이미 radical이 있으면 정지 반응이 일어나고 radical이 없는 latex 입자 내로 radical이 포획되면 latex 입자가 다시 중합 활성을 나타낸다. 이와 같은 관점에서 볼 때 반응액 중에 micelle이 존재하지 않으면, 새로운 중합체 입자가 생성되지 않는다고 할 수 있다. 입자 생성시기를 지나서 중합 반응이 계속되면 입자의 수는

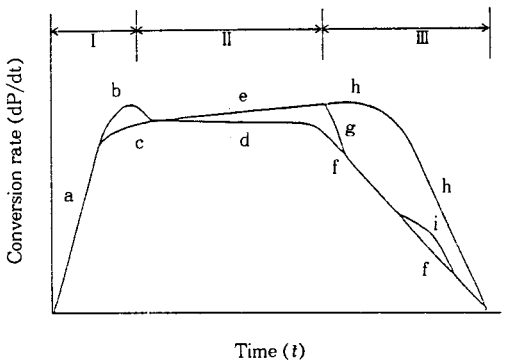

그림 1. 전환율에 따른 유화 중합 속도의 변화.

변화하지 않으나 각 입자의 크기가 커지므로 계면활성제 분자가 입자 표면에 흡착되며, 이 때 계면활성제 분자는 micelle 형태로 더 이상 존재하지 않으므로, 공기-수용액의 계면과 수용액상에 용해되어 존재하는 계면활성제 분자가 latex 입자에 흡착되기 때문에 수용액의 표면장력이 상승하기 시작한다. 이때의 전환율을 입자 생성 시기가 끝난 시점으로 볼 수 있다. 대부분의 유화 중합에서 입자 생성이 완료되는 전환율은 0.1~1% 수준이다.

2.3.2 0차 반응 시기(제 II단계)

제 I 단계를 지나면 micelle이 소멸되며 latex입자의 수가 고정되고 표면 장력이 상승한다. 중합 반응 시간에 따라 소모되는 monomer는 monomer 방울로 부터 공급되는데 중합 속도에 비하여 monomer가 monomer 방울에서 수용액으로 용해된 후 latex 입자로 확산하는 속도가 훨씬 빠르므로 latex 입자 내의 monomer 농도는 평형 농도로 유지된다고 볼 수 있다. 대부분의 탄화수소 monomer는 latex 입자 내에 부피 분율로 0.5~0.6 정도 포함되어 있는데, 이 평형 농도는 반응액 중에 monomer 방울이 존재하는 한 latex 입자의 크기에 무관하게 거의 일정한 값을 나타낸다.

Latex 입자 내 평균 radical의 이론적 수는 radical이 latex 입자 밖으로 이동되지 않는 경우 제 I 단계에서 제 II단계로 전이되는 전환율에서 0.673개로 추산되며 이 전환율의 2배에 해당하는 전환율에 이르러 0.5개가 되는 것으로 계산된다. 0차 반응 시기에는 latex 입자 내의 평균 radical 수가 0.5개 이므로 제 I 단계에서 제 II단계로 전환되는 경계에서 중합 반응 속도가 **그림 3**의 *b*와 같이 극대 값을 나타낼 것으로 예상되지만 실험적으로 이와 같은 현상이 명확하게 관찰되지는 않았다.

제 II단계에서는 latex 입자의 수와 latex 입자 내 monomer의 농도 및 평균 radical 수가 일정하므로 전환율에 따라 **그림 1**의 *d*와 같이 중합 속도가 일정한 0차 반응의 거동이 나타난다. 그러나 latex 입자의 크기가 커질수록 입자내에서의 상호 정지 반응 속도가 느려지고 수

용액으로 부터 radical의 포획은 입자의 표면적 증가에 의하여 빨라지므로 입자 내의 평균 radical 수가 0.5보다 약간 많질 수 있다.

이 경우에는 **그림 1**의 e와 같이 중합 속도가 전환율에 따라 점차 상승하는 경향을 보인다. 제 II단계에서는 반응액에 개시제와 계면 활성제를 더 첨가하여도 중합 속도가 크게 변화하지 않는다. 이 현상이 latex 입자가 중요 중합 장소임을 나타내는 또 다른 실험 결과이다. 계면 활성제를 과량 첨가하여 새로운 latex 입자가 생성 되거나, 개시제의 첨가량이 많아 latex 입자에 의한 radical의 포획 속도가 빨라짐에 따라 입자 내의 평균 radical 수가 0.5보다 많아지면 제 II단계에서도 중합 속도가 증가함은 물론이다.

대부분의 monomer는 40~50% 의 전환율에서 반응액중의 monomer 방울이 소멸되지만 MMA와 VAc는 각 중합체를 잘 용해하므로 각각 25% 및 15%의 전환율에서 monomer 방울이 소멸되어 제 II단계에서 제 III단계로 전이된다. 제 II단계의 중합 속도는, 물에 대한 monomer의 용해도가 낮고 monomer로의 연쇄이동이 적은 monomer의 유화 중합일 경우 Smith-Ewart가 유도한 식으로 표현되며, 계면활성제의 농도에 0.6차, 개시제의 농도에 대하여 0.4차로 나타낼 수 있다. 제 II단계의 중합 속도가 계면활성제와 개시제의 농도에 의존하는 것은 이들이 제 I단계에서 latex의 입자수를 좌우하기 때문이다.

Monomer 방울은 제 I단계와 제 II단계에서 monomer 분자의 공급원 역할만 하며, monomer 방울 내부에는 중합 반응이 진행되지 않는다고 가정하고 있다. 그러나 monomer 방울 1개당 표면적은 latex 입자의 표면적보다 크므로 수용액 중의 radical의 포획도 그만큼 빈번히 일어난다고 볼 수 있다. 따라서 중합 초기 부터 monomer 방울 내에는 중합체가 존재할 수 있으며, 제 II단계에서 제 III단계로 전이될 때 monomer 방울이 완전히 소멸되기 보다는 하나의 latex 입자로 남게 된다고 보는 것이 더 타당하다.

3. 유화중합 이론

유화중합에 관한 이론은 1940년대 중반 Harkins가 유화중합의 mechanism을 정성적으로 설명한 것을 Smith와 Ewart가 1948년 정량적으로 해석하였으며, 그 후 Gardon, Stockmayer, O'Toole 및 Roe 등에 의하여 보완되었다. Harkins/Smith-Ewart의 이론은 styrene 및 butadiene과 같이 물에 용해되지 않으며 monomer로의 chain transfer반응이 적게 일어나는 monomer의 유화중합 거동을 훌륭히 설명하고 있다. Vinyl acetate와 같이 monomer의 물에 대한 용해도가 높거나, vinyl acetate와 vinyl chloride 혹은 ethylene과 같이 monomer로의 chain transfer반응이 큰 폭으로 일어나는 경우 및 vinylidene chloride와 acrylonitrile과 같이 polymer가 monomer에 잘 용해되지 않을 경우에는 그 유화중합 거동이 Harkins/Smith-Ewart의 이론과 상당히 다르게 나타난다. 그럼에도 불구하고 Harkins/Smith-Ewart의 이론은 많은 유화중합에 관한 연구 결과와 비교되어 토론의 대상이 되고있다.

3.1 Latex 입자 내의 Monomer 농도

유화중합 반응기 내에는 순수한 monomer로 이루어진 monomer 방울과 polymer가 monomer에 의하여 swelling된 상태의 latex 입자가 혼재하고 있다. Polymer가 가교되어 있지 않으면, monomer가 polymer를 잘 용해하는 경우, swelling 정도는 무한히 커야 함에도 불구하고 latex 입자 내의 polymer가 monomer에 의하여 swelling되는 정도는 한정된다. Monomer 방울 내의 monomer 농도와 latex 입자 내의 monomer 농도가 같아지는 방향, 즉 혼합에 따른 entropy가 증가하는 방향으로 monomer 방울로 부터 latex 입자 내로 monomer 분자가 이동한다. 그러나 swelling에 따라 latex 입자의 표면적이 증가하므로 계면 장력이 커지게 된다. 즉 혼합 entropy의 증가와 계면 장력의 증가를 억제하려는 경향이 서로 균형을 이룰 때 swelling이 평형에 도달한다. 따라서 latex 입자 내의 monomer 농도는, monomer 방울이 존재하는 한, latex 입자의 크기에 관계 없이 일정하다고 두어도 무방하다.

3.2 Harkins의 이론

Harkins의 유화중합에 관한 정성적인 이론은 다음과 같이 요약될 수 있다.

1) 유화중합에서 monomer 방울은 monomer의 공급원 역할만 하며 monomer 방울 내에서 중합 반응은 일어나지 않는다.

2) 수용액 상에서 발생한 radical은 수용액 상에 용해되어 있는 monomer와 반응 하여 성장할 수 있다. Radical은 micelle에 의하여 포획되며 micelle 내에 용해되어 있는 monomer와 반응하여 새로운 latex 입자를 만든다.

3) 유화중합은 거의 대부분 latex 입자 내에서 일어난다. Latex 입자 내의 monomer가 소멸되면 monomer에 대한 latex 입자/수용액 및 수용액/monomer방울의 평형에 의하여 monomer 방울로 부터 monomer가 수용액상을 거쳐 latex입자 내로 확산되어 공급된다.

4) Latex 입자는 중합 전환율에 따라 점차 성장하여 표면적이 증가하므로 수용액 상에 용해되어 있거나 micelle 상을 형성하고 있던 계면활성제 분자를 추가로 흡착한다. Micelle은 따라서 새로운 latex 입자의 생성 뿐만아니라 계면 활성제 분자의 공급원 역할을 하며, mi-

celle이 소진되면 새로운 latex 입자는 더 이상 생성되지 않는다.

5) Latex 입자 내에서 중합에 의하여 monomer가 소멸되어 전환율이 χ_c에 도달하면 monomer 방울이 소멸되며, 전환율이 χ_c 보다 커지면 latex 입자내의 monomer 농도는 점차 감소한다.

6) 중합속도는 계면활성제의 농도에 비례한다.

Harkins의 이론은, monomer가 물에 잘 용해되지 않고 분산된 monomer 방울의 크기가 latex 입자의 크기에 비하여 아주 큰 유화중합에 잘 적용되는 이론으로 Smith-Ewart의 이론에 대한 바탕이 되었다.

3.3 Smith-Ewart의 이론

Smith-Ewart의 이론은 Harkins의 유화중합에 관한 정성적인 이론에 바탕을 두어 유도된 이론으로, latex 입자 내의 평균 radical 수가 $n=0.5$일때(case Ⅱ), $n<<0.5$ 일 때(case Ⅰ) 및 $n>>0.5$ 일 때(case Ⅲ)로 나누어 분석하였다. 이 중 case Ⅱ 이론이 유화 중합 거동의 정량적 해석에 대한 기준으로 많이 인용되고 있다.

3.3.1 Smith-Ewart의 Case Ⅱ 이론

Smith-Ewart의 case Ⅱ 이론은 Harkins의 이론에서 도입한 가정 이외에 2가지 가정을 추가로 도입하였다. 즉 latex 입자 혹은 micelle에 의하여 포획된 radical은 latex 입자 내에 이미 존재하고 있던 radical 혹은 새로이 포획되는 다른 radical과 정지반응을 함으로써 만이 그 활성을 잃으며 그 외 latex 입자 외로 radical이 chain transfer 됨으로써 latex 입자의 활성이 이동되는 현상은 없다. 또한 radical의 정지 반응 속도는 radical들이 포획되는 시간 간격에 비하여 매우 짧은 시간 내에 일어날 정도로 순간적이다는 가정이다.

Latex 입자 내에 radical이 존재하면 포획되는 radical에 의하여 중합 활성이 정지되며, 다른 radical이 다시 포획되면 latex 입자 내에서 중합이 재개된다. 개시제의 농도가 높아 radical의 생성속도가 빠르면 latex 입자 내로 radical이 빈번히 포획되므로 latex 입자의 중합활성이 정지되었다가 되살아나는 것이 자주 반복되며, radical의 생성 속도가 느리면 중합활성을 잃고 다시 회복하는 빈도가 줄어든다. 그러나, radical의 생성 속도에 관계 없이 어떤 latex입자가 중합활성을 가지는 기간과 중합활성이 정지된 기간은 평균적으로 같다고 둘 수 있다. 따라서 한 latex입자의 평균 중합속도는 그 latex입자가 중합활성을 가질 때의 중합속도의 1/2이며, latex 입자 수가 많으면 중합활성을 가진 latex 입자의 수와 중합활성이 정지된 latex 입자의 수는 각각 전체 latex입자수의 1/2과 같다고 할 수 있다.

중합활성을 가진 latex 입자 1개당 중합 반응 속도 (mole/L of latex·S)는

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][R\cdot] \tag{3-1}$$

로 표현될 수 있다. $[M]$은 latex 입자 내 monomer의 농도(mole/L of latex)이며 $[R\cdot]$은 latex 입자 내 radical의 농도이므로 latex 입자의 부피를 v L라고 하면, latex 입자 내에는 단 1개의 radical이 있으므로, $1/N_A\,v$ (mole/L of latex)로 둘 수 있다. N_A는 Avogadro 수 이다.

전체 중합속도는 latex 입자 중 1/2만 중합활성을 가지므로

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{1}{2}k_p[M]\frac{1}{N_A\cdot v} \tag{3-2}$$

(mole/L of latex·S)이다. 만약 수용액 1 L 당 latex 입자의 부피가 V L이면 수용액 1 L 당 latex 입자의 수, N은

$$N = \frac{V}{v} \tag{3-3}$$

이므로, 중합 반응 속도는

$$R_p = \frac{1}{2}k_p[M]\frac{1}{N_A\cdot v}V = \frac{1}{2}k_p[M]\frac{N}{N_A} \tag{3-4}$$

(mole/L of aqueous phase·S)와 같다.

유화중합 반응이 진행됨에 따라 micelle이 소멸되면 새로운 latex 입자가 생성되지 않는다고 가정하여 Smith와 Ewart는 latex 입자의 수를 이론적으로 예측하였다. 모든 계면활성제 분자는 micelle 상태로 존재하거나 latex 입자 표면에 흡착되어 있으며 흡착된 계면 활성제 분자 한개가 차지하는 표면적은 micelle 일 때나 latex 입자에 흡착되었을 때나 서로 같다고 가정하면

$$S = S_m + S_p \tag{3-5}$$

$$\frac{A}{S} = \frac{A_m}{S_m} = \frac{A_p}{S_p} = \omega \tag{3-6}$$

로 둘 수 있다. 여기서 하첨자 m과 p는 micelle과 latex를 나타내며 A는 수용액 1 L 당 입자의 표면적, S는 계면활성제 분자의 농도를 각각 나타낸다.

수용액상에서 발생한 radical은 micelle과 latex 입자들에 의하여 포획된다. 이중 micelle이 radical을 포획하면 새로운 입자를 형성할 것이다. Smith와 Ewart는

radical의 포획이 모두 micelle에 의하여만 일어난다고 하였을 때 latex 입자 수를 다음과 같이 유도하였다.

$$N = 0.53\mu^{-2/5}\omega^{3/5}\rho^{2/5}S^{3/5} \quad (3\text{-}7)$$

여기서 ρ는 입자에 의하여 radical이 포획되는 속도이며 μ는 latex입자의 부피 증가 속도(dv/dt)이다. Latex 입자 내의 monomer 농도와 평균 radical 수는 입자의 크기에 관계 없이 일정하므로 latex입자 1개당 중합속도, 즉 부피 증가 속도는 일정하다고 둘 수 있다. 식(3-7)에 의하여 예측되는 latex 입자의 수는 실제의 경우보다 많을 것으로 예상된다.

Smith와 Ewart는 radical이 micelle에 의하여 포획되는 비율이 micelle과 latex 입자 전체의 표면적에 대한 micelle의 표면적의 비에 비례한다고 두었을 때 latex 입자의 수를

$$N = 0.370\mu^{-2/5}\omega^{3/5}\rho^{2/5}S^{3/5} \quad (3\text{-}8)$$

와 같이 유도하였다. 확산 이론에 의하면 단위 계면면적당 확산되는 물질의 양은 입자의 반경이 작을수록 크다. 따라서 radical이 micelle에 의하여 포획되는 비율은 표면적의 비로 계산한 것 보다 더 클 것으로 예상되므로 실제 latex 입자 수는 식(3-8)에 의한 입자수 보다 더 많을 것으로 볼 수 있다.

식(3-7)과 식(3-8)은 상수 계수만 제외하면 똑같은 형태임이 주목된다. 따라서 latex 입자의 수는

$$N = C\mu^{-2/5}\omega^{3/5}\rho^{2/5}S^{3/5} \quad (0.37 < C < 0.53) \quad (3\text{-}9)$$

로 둘 수 있으므로 유화 중합 반응 속도는

$$R_p = \frac{C}{2}k_p[M]\mu^{-2/5}\omega^{3/5}\rho^{2/5}S^{3/5} \quad (3\text{-}10)$$

으로 표현된다.

입자 생성 시기에는 중합 시간에 따라 latex 입자 수가 변화한다. 그러나 그 후 부터는 입자의 수가 고정되므로 monomer 방울이 존재하여 latex 입자 내의 monomer 농도가 일정하면 중합 반응속도가 일정해진다. 즉 monomer의 전환율에 무관한 중합 반응 속도, 다시 말하면 0차 반응시기가 된다. 0차 반응시기에는 개시제나 micelle을 형성하지 않을 정도의 계면활성제를 더 첨가하더라도 중합 속도가 크게 달라지지 않을 것으로 예상할 수 있다. 왜냐하면 0차 반응시기에서 입자의 수는 고정이 되며 개시제를 더 첨가하여 radical의 생성 속도가 빨라지더라도 latex 입자 내 평균 radical 수는 변함없이 0.5개이기 때문이다. 식(3-11)에 계면활성제의 농도 S와 radical의 포획속도 ρ(개시제 농도의 함수)가 중합 반응속도에 영향을 미치는 것은 입자 생성시기에 이들이 입자수를 결정하기 때문이다.

3.3.2 Latex 입자 내의 평균 Radical 수

Simith-Ewart case II 이론은 입자내의 포획된 radical의 활성이 입자 내에서 상호정지반응에 의하여 빠른 속도로 소멸되는 경우에 한하여 유효하다. Radical이 chain transfer에 의하여 입자 밖으로 이동하게 되면 실제 중합이 일어나는 입자 내의 평균 radical수가 0.5보다 적어진다. **표 2**는 monomer의 chain transfer constant와 물에 대한 용해도를 수록한 것이다.

Latex 입자 내의 평균 radical 수가 작은 monomer로는 vinyl chloride, vinyl acetate 및 ethylene 등이 있다. 이들의 radical 수가 적은 이유는 monomer로의 chain transfer constant가 크기 때문이다. Monomer의 물에 대한 용해도는 평균 radical 수에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. MMA의 경우 vinyl chloride보다 물에 대한 용해도가 더 높지만 평균 radical 수는 0.5 부근으로 vinyl chloride 0.01보다 더 많다. 이는 MMA의 monomer에 대한 chain transfer constant가 vinyl chloride의 경우에 비하여 훨씬 낮기 때문이다.

Latex 입자 내 평균 radical 수가 vinyl chloride의 경우 0.01, vinyl acetate의 경우 0.03 부근 이므로 $i << 0.5$ 즉 Smith-Ewart의 case I 에 해당한다. 이와는 반대로 latex 입자에 의하여 포획된 radical의 정지 반응이 느리게 일어나면 입자 내 평균 radical 수 $n >> 0.5$이 되어 case III에 속하게 되고 입자 내 radical 수가 충분히 많으면 현탁 중합과 유사한 중합거동이 나타난다.

지금 수용액 1 L 당 전체 입자수를 N, i개의 radical을 포함하고 있는 latex 입자의 수를 n_i라고 하면 n_i의 생성속도는

$$n_{i-1}\frac{\rho}{N} + n_{i+1}k_0 a\frac{i+1}{v} + n_{i+2}k_t\frac{(i+2)(i+1)}{v} \quad (3\text{-}11)$$

과 같다. 즉 ρ/N은 입자 1개당 radical이 포획되는 속도이며 $(i\text{-}1)$개의 radical을 포함하고 있는 n_{i-1}개의 입자가 radical 1개 씩을 포획하여 i개의 radical을 포함하는 입자로 되는 속도는 $n_{i-1}(\rho/N)$와 같다.

k_0는 latex 입자로 부터 radical의 활성이 이동하는 전달 계수이며 a는 입자의 표면적이다. $(i+1)$개의 radical을 포함하는 n_{i+1}개의 입자로 부터 radical이 1개 만큼 입자 밖으로 이동하면, i개의 radical을 포함하는 입자로 되며 그 속도는 입자내 radical의 농도 $(i+1)/v$에

표 2. Latex 입자 내 Monomer의 평형 부피 분율과 Monomer로의 Chain Transfer Constant 및 물에 대한 용해도

	ϕ_m	$C_m \times 10^4$ at around 50-60 ℃	Water solubility at room temp. g/liter
Styrene	0.6	0.2-0.5	0.07
Butadiene	0.5	–	0.8
Isoprene	0.5	–	–
Ethylene	0.2	5	15
Methyl methacrylate	0.71	0.1-0.5	16
n-Butyl methacrylate	0.67	0.14	4
i-Butyl methacrylate	0.62	–	5
Methyl acrylate	0.85	0.3	–
Ethyl acrylate	0.85	–	15.0
Butyl acrylate	0.6	–	10.0
Vinyl acetate	0.85	1.5-5	25
Acrylonitrile	–	0.2-5	118
Vinyl chloride	0.3	6-50	7
Vinylidene chloride	0.2	–	7
Chloroprene	0.7	–	1.5

비례할 것이다. $(i+2)$개의 radical을 포함하고 있는 n_{i+2}개의 입자 내에서 상호정지 반응에 의하여 radical 2개가 소멸되면 i개의 radical을 포함하는 입자가 된다. 이 radical이 소멸되는 속도는 latex 입자 단위 부피 당 $2k_t(i+2)/v(i+1)/v$과 같으므로 n_{i+2}개의 입자 내에서는 $2k_t(i+2)/v(i+1)/v(n_{i+2}v)$의 속도로 radical이 소멸되며 2개가 소멸되어야 i개의 radical을 포함하는 입자 1개가 생성 되므로 n_i가 생성되는 속도는 n_{i+2} $k_t(i+2)(i+1)/v$이다.

Latex 입자 내의 radical 수는 많지 않으므로 $i+2$개의 radical 각 1개당 반응하는 상대 radical수가 $i+1$개임을 주목하라.

같은 방법에 의하여 i개의 radical을 포함하는 입자의 소멸 속도는

$$n_i\frac{\rho}{N}+n_i k_o a\frac{i}{v}+n_i k_t\frac{i(i-1)}{v} \tag{3-12}$$

으로 나타낼 수 있다. $n_i(i=0, 1, 2,\cdots)$가 중합 반응 전환율에 따라 변화하지 않는 정상 상태의 가정을 도입하면 식 (3-11)과 식 (3-12)를 같다고 둘 수 있으며, 이를 변형하면

$$\varepsilon n_i+m n_{i+1}(i+1)+n_{i+2}(i+1)(i+2)$$

$$=n_i\{i(i-1)+mi+\varepsilon\}$$

$$\varepsilon=\frac{v\cdot\rho}{k_t\cdot N}\qquad m=\frac{k_0\cdot a}{k_t} \tag{3-13}$$

로 표현된다. 이 식을 이용하여 Stockmayer는 입자 내 평균 radical 수가

$$m\leqq 1\text{일 때 }\bar{i}=\frac{h}{4}\cdot\frac{I_{-m}(h)}{I_{-m}(h)} \tag{3-14}$$

$$m\geqq 1\text{일 때 }\bar{i}=-\frac{m-1}{2}+\frac{h}{4}\cdot\frac{I_{m-2}(h)}{I_{m-1}(h)} \tag{3-15}$$

$$h=\sqrt{8\varepsilon}$$

임을 증명하였다.

여기서 $I_\nu(\chi)$는 $\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\chi^{2k+\nu}}{2^{2k+\nu}k!\,\Gamma(k+\nu+1)}$ 인 제 1종 Bessel 함수의 변형된 형태이다.

$m=0$ 일 경우 식 (3-15)는

$$\bar{i}=\frac{h}{4}\cdot\frac{I_0(h)}{I_1(h)} \tag{3-16}$$

이므로, monomer방울이 남아있어 latex내 monomer 농도가 일정하면 입자 1개 당 중합속도는 $\bar{i}$에 비례하여 h만의 함수가 된다. $I_0(h)/I_1(h)$는 h의 함수이며 $h=\sqrt{\rho\cdot v/(k_t\cdot N)}$은 v/N 즉 입자의 분할 정도를 나타내므로 $I_0(h)/I_1(h)$를 subdivision factor라고 부른다.

그림 2는 subdivision factor를 ε의 함수로 나타낸 것이다.

ε이 주어지면 $h=\sqrt{8\varepsilon}$ 이므로 h가 주어지며 식 (3-16)에 의하여 $\bar{i}$가 결정될 수 있다. **그림 2**에서 i가 1.5 이상이면 $\frac{I_0(h)}{I_1(h)}\cong 1.0$이 됨을 알 수 있다. 입자 한 개당의 중합속도는 $\bar{i}$에 비례하며 수용액 단위 부피 당의 중합속도는 $\bar{i}N$에 비례한다. 따라서

$$\left[\begin{matrix}\text{수용액 단위}\\ \text{부피당중합속도}\end{matrix}\right]\propto\frac{h}{4}\frac{I_0(h)}{I_1(h)}\cdot N$$

$$=\frac{1}{4}\left[\frac{1}{8}\frac{\rho}{k_t}\cdot vN\right]^{1/2}\frac{I_0(h)}{I_1(h)}$$

이며, vN은 수용액 단위부피 속에 있는 latex 입자의 전체부피 V이다. 그러므로 latex 입자의 전체 부피가 고정되었을 때 수용액 단위 부피 당 중합 속도는 subdivision factor, $I_0(h)/I_1(h)$, 즉 V가 얼마 만큼 많은 수의 작은 입자로 분할 되었는가에 의존한다. **그림 2**에서 $\bar{i}$가 1.5

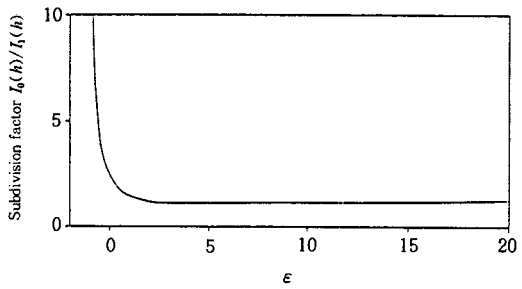

그림 2. ε에 따른 subdivision factor.

$$\frac{d(r^3)}{dt} = k$$

보다 적을 때는 subdivision factor가 급격히 감소하지만, $\bar{i}$가 1.5 이상이면 1.0에 가까우므로, $\bar{i}$가 1.5 이상이 될 정도로 입자 수가 적으면 입자 수가 더 적어지더라도 중합 속도에 영향을 미치지 않는다. Smith-Ewart의 case Ⅲ는 따라서 $\bar{i}>1.5$ 인 경우에 해당하며 이때 부터의 중합거동은 microbulk 중합거동을 나타낸다.

3.3.3 입자 생성 시기의 평균 Radical 수

중합이 시작되는 순간에 생성된 latex입자가 t 시간 후에는,
로부터, micelle의 반경 r_0를 r에 비하여 매우 적다고 보면

$$r = (kt)^{1/3}$$

의 반경을 가진다. 반경이 r인 입자 내로 radical이 포획되는 속도는

$$\frac{di}{dt} = \frac{4\pi r^2}{A}\rho = \left(4\pi\frac{\rho}{4}\right)(kt)^{2/3} \qquad (3\text{-}17)$$

이다. 여기서 A는 수용액 단위 부피당 계면활성제 분자의 전체 흡착 면적이다. 따라서 $t=0$에서 생성된 입자가 t시간 후에는

$$i = 12\pi/5\, k^{2/3}(\rho/A)\, k^{5/3} \qquad (3\text{-}18)$$

개 만큼 radical을 더 받는다. $i=1$이 되는 시간, $\bar{t}_1$는 따라서

$$\bar{t}_1 = (5/12\pi)^{3/5}(A/\rho)^{3/5}\, k^{-2/5} \qquad (3\text{-}19)$$

이며, 입자 생성 시기가 완료되는 t^*는 radical포획 속도가 입자의 표면적에 비례하는 경우

$$t^* = 0.365(A/\rho)^{3/5}\, k^{-2/5}$$

이므로

$$\frac{\bar{t}_1}{t^*} = 0.81$$

된다.

즉 입자 생성 시기의 대부분의 기간(80%)이 평균 1개의 radical을 포획하는데 소요된다. $t=0$와 $t=t^*-t_1$사이에 생성된 입자는 또 하나의 radical을 포획하여 정지반응을 일으키지만 t^*-t_1와 t^*사이에 생성된 latex 입자는 t^*시간 까지 두번째 radical을 포획하지 못하는 것이 대부분이다. Gardon은 입자 생성이 일찍 이루어진 latex 입자의 표면적은 입자 생성이 늦게 이루어진 입자에 비하여 더 크므로 두번째 radical을 더 빨리 포획할 수 있는 것을 감안하였을 때, 입자 생성 시기가 끝나는 t^*에서 latex 입자 1개 당 평균 radical수가 0.673개 임을 예측하였다. Gardon 뿐만 아니라 Parts, Moore와 Watterson도 t^*에서 입자당 평균 radical 수가 0.5보다 크다는 것을 이론적으로 밝혔다. 입자 생성 시기 다음의 0차 반응시기에는 입자 당 평균 radical수가 0.5이며, 이때 입자수 N은 고정되므로, 입자 생성 시기에서 0차 반응시기로 바뀌는 전환율에서 중합속도의 극대점이 나타날 것으로 예상할 수 있다. 그러나 이와 같은 현상이 실험적으로 명확하게 밝혀져 있지는 않은 상태이다.

3.3.4 입자크기의 분포

Smith-Ewart의 caseⅡ 이론은 입자 내의 radical 활성이 입자 밖으로 이동 하지 않고 radical 간의 상호 정지 반응이 빠르게 일어날 경우에 한하여 유효한 이론이다. i개의 radical을 가지고 있는 latex 입자 내에서 일어나는 상호 정지 반응 속도는 $k_t(i)/v$ $(i\text{-}1)/v$ v로 표시되므로 입자의 부피가 커질수록 상호 정지 반응속도가 느려진다. 개시제의 농도가 높을 경우 latex 입자에 의하여 radical이 포획되는 속도가 빨라지므로 radical의 상호정지반응이 매우 빠르지 않으면 latex 입자 내에 2개 이상의 radical이 존재하는 시간이 대단히 짧지 않을 수도 있다. Latex 입자내의 중합체 함량이 높아 점도가 높을 때는 정지반응이 느려지므로 이러한 현상은 더 현저하게 일어난다. Smith-Ewart의 caseⅡ이론이 성립하는 경우에는 latex입자 1개 당 중합속도는, 평균 radical 수와 monomer의 농도가 latex 입자의 크기에 관계 없이 일정하므로, monomer 방울이 존재하는 기간 동안 일정하다고 둘 수 있다. 따라서

$$\frac{dv}{dt} = kr^n$$

에서 $n=0$에 해당한다. 이 때에는 $v=4/3\pi r^3$ 이므로

$$\frac{dr}{dt} \propto r^{-2}$$

이다.

따라서 입자의 반경이 클수록 입자 반경의 증가 속도가 느리므로 입자의 생성시기가 다르더라도 입자의 크기 분포가 균일해지는 경향을 나타낼 것이다. 그러나 입자의 크기가 클수록 상호 정지 반응 속도가 느려지므로 더 빠른 속도로 중합이 이루어져 입자의 크기 분포가 넓어 질 수 있다. Latex 입자의 크기가 커질수록 입자 표면적이 증가하여 입자 단위 표면적당 흡착된 계면활성제 분자의 농도가 줄어들 것이므로 입자의 계면 장력이 증가할 것이다. 이와 같은 현상은 입자의 크기에 따라 입자 내 monomer 농도가 상승하는 것을 어느 정도 상쇄할 것이다.

Polystyrene latex의 경우 실제로 $n=2.5$ 부근이므로 전환율에 따라 입자의 크기 분포가 점점 좁아지지만 Smith-Ewart의 이론으로 예측되는 것보다는 빠른 속도로 좁아지지는 않는다.

4. 유화 중합 반응기의 운전

4.1 개시제

유화 중합에 사용되는 개시제는 분해형 개시제와 redox개시제로 나눌수 있다. 분해형 개시제로는 persulphate가 많이 사용되고 있다. Persulphate의 분해는 반응액중의 수소이온에 의하여 촉진되며, 반응액의 ion강도(ionic strength)가 낮을수록 빨라진다. Persulphate는 vinylacetate나 methanol 혹은 계면활성제나 중금속 이온의 존재 하에도 더 빨리 분해된다. Persulphate의 1차 분해속도 상수는

$$k = k_1 + k_2[H^+]$$

의 형태로 표시되며 k_2는 수소이온에 의하여 촉매되는 분해 반응의 속도상수로 활성화 에너지는 26 kcal/mole 이며 k_1은 촉매가 존재하지 않을 때의 분해속도 상수로 33.5 kcal/mole의 활성화에너지를 나타낸다. 동일한 온도에서 persulphate 염의 농도가 증가할수록 persulphate의 1차 분해속도 상수가 감소하는 현상이 나타나는데, 이는 반응액의 이온 강도가 증가한 원인 때문으로 볼 수 있다.

Persulphate의 분해는 촉매가 존재하지 않을 때

$$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^- \cdot$$

$$SO_4^- \cdot + H_2O \rightarrow HSO_4^- + \cdot OH$$

$$2\,OH \rightarrow H_2O + 1/2\,O_2$$

의 기구로 진행된다고 생각되고 있으며 bisulphite 음이온이 생성되므로 완충용액을 반응액으로 사용하지 않으면 반응액 중 수소이온 농도가 증가하여 persulphate의 분해가 자체적으로 촉진되는 거동을 나타낸다.

Persulphate의 분해시 생성되는 radical로는 sulphate radical-ion과 hydroxyl radical 이 있다. 이 두 radical 이 유화중합반응의 개시에 참여하는 정도는 반응액의 pH에 의존하며, pH가 7.0 부근일 때는 대부분 $SO_4^-\cdot$에 의하여 개시반응이 진행된다. $SO_4^-\cdot$는 음으로 하전되어 있으므로 micelle 혹은 latex 입자를 둘러싸고 있는 음으로 하전된 계면활성제 층을 통과하기 어렵다. 그러나 $SO_4^-\cdot$가 수용액 상에서 용해되어 있는 monomer와 반응하여 oligomer radical을 형성하면 $SO_4^-\cdot$기가 계면활성제층을 통과하여 입자내부로 들어가지 않고도 **그림 3**과 같이 입자 내부로 radical이 들어갈 수 있으며 성장하는 고분자의 끝에 있는 radical은 정지반응을 일으킬 때까지 입자 내부의 monomer와 반응하며 성장한다.

수용액으로 부터 침전하는 oligomer radical의 중합도는 monomer의 친수성에 따라 다르나 vinylacetate의 경우 중합도가 30-50일 때 oilgomer radical이 침전한다. 수용액중의 radical의 life time은 10^{-5}초 부근이므로 oligomer radical이 침전할 만큼 수용액 내에서 성장할 시간적 여유가 없다. 따라서 대부분의 oligomer radical은 침전후 새로운 입자를 형성하기 전에 micelle이나 latex 입자에 의하여 포획된다고 할 수 있다.

제 II 단계의 유화중합 반응속도는 Smith-Ewart의 이론에 의하면 개시제 농도에 대하여 0.4차이다. 개시제 농도가 중합 반응 속도에 영향을 미치는 것은 입자 생성 시기에서 더 많은 latex 입자를 생성시키기 때문이며, 제 II 단계에서는 개시제 농도에 따라 유화 중합 반응 속도가 크게 변화하지 않는다. 개시제 농도가 매우 높으면 latex 입자 내에 radical이 두 개 이상 공존하는 시간이 radical이 포획되는 시간 간격에 비하여 무시할 정도로 짧지 않을 수 있기 때문에 제 II 단계의 중합 속도가 개시제의 농도에 따라 상승할 수도 있다.

Redox형 개시제는 개시제에 의한 radical의 생성에 산화 환원 반응이 수반되기 때문에 붙여진 이름이다. Persulphate/mercaptan 계가 redox 형 개시제에 속하며 radical의 생성기구는

$$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^- \cdot$$

$$SO_4^- \cdot + HSR \rightarrow HSO_4^- + \cdot SR$$

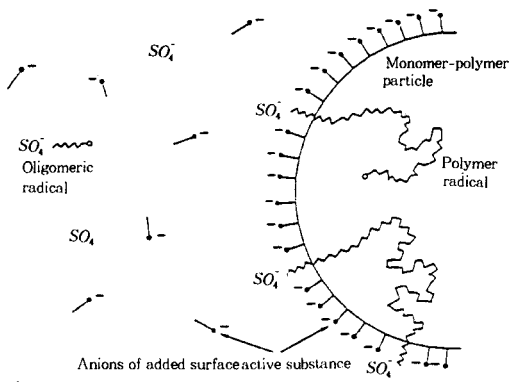

그림 3. Oilgomer radical에 의한 유화 중합의 개시반응.

와 같다. Mercaptan의 존재가 persulphate에 의한 유화 중합 반응 속도를 상승 시키는 것은 $SO_4^-\cdot$에 비하여 $SR\cdot$이 음으로 하전된 micelle이나 latex 입자 속으로 더 쉽게 들어갈 수 있는 것이 한 이유가 될 수 있다. Persulphate는 bisulphite(HSO_3^-)와도 redox 계를 이룰 수 있으며 이 계는 실제로 acrylonitrile의 유화 중합에 사용되어 왔다.

$$S_2O_8^{2-} + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^- \cdot + HSO_3\cdot$$

여기서 생성된 sulphate radical-ion($SO_4^-\cdot$)와 bisulphite radical($HSO_3\cdot$)은 모두 유화 중합의 개시에 참여한다.

Chlorate(ClO_3^-)와 bisulphite(HSO_3^-)의 redox계는 vinyl chloride의 유화 중합에 사용되며 과산화수소 혹은 유기과산화물(ROOH)와 Fe(Ⅱ) 계는 styrene/butadiene의 저온 공중합에 사용되어 왔다. ROOH는 micelle 혹은 latex내에 더 많이 용해되고 Fe(Ⅱ)는 수용액상에 대부분 존재하는데 ROOH가 수용액에 용해되는 경향이 클수록 개시반응의 활성이 낮아진다. ROOH/Fe(Ⅱ)계에 환원당이 환원제로 첨가되면 Fe(Ⅱ)는 radical 생성에 촉매 역할을 한다. ROOH/Fe(Ⅱ)계에 환원당이 없으면 Fe(Ⅱ)가 너무 빠른 속도로 Fe(Ⅲ)이 되기 때문에 유화 중합이 잘 진행되지 않는다. 환원당으로는 dextrose, glucose 등이 사용될 수 있다.

ROOH로는 cumene hydroperoxide, t-butylhydroperoxide 등이 사용되며 이 redox 계에 첨가되는 pyrophosphate($P_2O_7^{4-}$)은 Fe(Ⅱ)와 complex를 이루어 유화 중합 반응을 촉진시킨다.

환원당이 유화 중합에 사용되면 건조공정 후의 중합체가 끈적거리며 흡습성이 있고 latex의 안정성이 떨어질 뿐만 아니라 개시제 제조방법과 순서에 따라 유화 중합거동이 너무 민감하게 변화하는 등의 단점이 있어 환원당을 sodium sulphide 혹은 ethylene diamine tetraacetic acid(EDTA)로 치환하고자 하는 연구가 있었으며, Fe(Ⅱ) 역시 중합체를 변색시키고 산화에 의한 열화를 촉진하므로 aliphatic polyamine를 Fe(Ⅱ) 대신 사용하고자 하는 시도가 진행되었다.

4.2 계면활성제

계면활성제에서 중요하게 고려 되어야 할 사항은 *CMC*와 micelle의 크기이다. Micelle의 크기는 보통 aggregation number, 즉 micelle 한 개를 형성하는데 필요한 계면활성제의 분자수로 나타낸다. Micelle의 하전 정도는 fractional charge, 즉 micelle을 구성하는 계면활성제 분자의 총 하전량과 실제 micelle의 하전량의 비로서 나타내며 1보다 작은 값을 나타낸다.

계면활성제가 carboxylate($RCOO^-$)일때는 *CMC*가 R의 탄소 수에 따라 $\log_{10}(CMC) = A\text{-}Bn$의 형태로 감소하며 R기에 이중 결합이 있거나 OH 기가 있으면 *CMC*가 증가한다.

반응액에 KCl, K_2SO_4와 같은 전해질이 첨가되면 *CMC*가

$$\log_{10}(CMC) = -b - a \log_{10} [\text{전해질}]$$

형태로 감소하며 fractional charge가 증가하고 aggregation number 즉 micelle의 크기가 커진다. 그러나 urea와 같은 비전해질의 첨가는 *CMC*에 별 영향을 미치지 못한다. 보통의 유화 중합의 계면활성제 농도는 0.1 M이므로 수용액 1 mL 속에는 5×10^{19}개정도의 계면활성제 분자가 있다. Micelle의 aggregation number는 50~100 이므로 수용액 1 mL 속의 micelle 수는 $5\times10^{17}\sim1\times10^{18}$개 정도이다.

Monomer가 micelle에 용해되는 양은 monomer를 서서히 첨가하였을 때 monomer 방울이 생성되기 시작함에 따라 혼탁도(turbidity)가 급격히 상승하는 점을 이용하여 측정할 수 있다. 전해질의 농도에 따라 계면활성제 단위 중량당 용해되는 monomer 의 양이 많아 지는 것은 전해질이 첨가될 경우 *CMC*가 낮아져서 더 많은 micelle이 형성되며 micelle 자체의 크기도 증가하기 때문이다. **표 1**을 보면 micelle속에 용해되는 monomer의 양은 보통의 유화중합일 때 0.5% 수준이며 이는 micelle 내에 약 70개의 monomer분자가 용해됨을 의미한다.

CMC 이하로 계면활성제의 농도를 유지하면 중합반응의 거동이 보통의 용액중합과 유사하다. 이때 중합속도는 계면활성제가 중합지연 효과를 가지는 경우가 있어 계면활성제의 농도가 0일 때의 중합속도에 비하여 오히려 70 % 수준으로 낮게 나타난다. 그러나 전해질을 첨가하여 *CMC*를 낮춤으로써 동일한 계면활성제 농도에서도 micelle 이 생성되도록 하면 중합속도가 급격히 증가하는 현상을 관찰할수 있어 유화 중합 거동에 micelle의 존재

여부가 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

최종 latex는 수용액 1 mL 당 10^{15}~10^{16}개 이지만 초기 micelle수는 10^{18}개 이므로 micelle이 latex입자로 될 확률은 0.01~0.001 정도에 불과하며 나머지 micelle은 latex입자의 성장에 따른 입자의 안정화를 위하여 계면활성제 분자를 공급함으로써 소멸된다.

계면활성제로는 지방산의 염(sodium stearate, palmitate, oleate), rosin 산의 염, sulphate와 sulphonate, 양이온 계면활성제 및 비 이온성 계면활성제가 사용된다. Rosin 산의 염은 styrene/butadiene의 저온 공중합에 계면활성제로 사용하여 gel이 적게 형성된 공중합체를 생산할 수 있다. Rosin 산 자체로는 공중합 반응을 느리게 진행시키므로, rosin 산을 hydrogenation 혹은 dehydrogenation으로 처리함으로써 중합 반응 저해 효과를 제거하여 사용하며, 이를 변성 rosin 산이라고 부른다.

Sulphate와 sulphonate는 산성인 반응액으로 유화 중합을 할 때 유리하며 최종 latex가 산이나 중금속 이온에 의하여 안정성이 떨어지는 현상이 없는 장점이 있다. 산성 반응액에서 지방산 염이나 rosin산 염에 의한 latex의 안정성은 sulphate나 sulphonate를 사용한 경우보다 낮다.

양이온 계면활성제는 alkyl ammonium 염(dodecyl ammonium chloride)나 quaternary alkyl ammonium 염(cetyl trimethyl ammonium bromide) 등과 같이 latex 입자가 양전하를 가지게 하는 계면활성제로 특수한 용도에 국한되어 사용된다.

비 이온성 계면활성제는 분자 자체 내에 친수성 부분과 소수성 부분을 가지고 있으며 친수성 부분은 주로 여러개의 ethylene oxide기가 연결된 형태로 되어있다.

비이온성 계면활성제는 latex의 안정성이 pH의 변화에 민감하지 않아야 할 필요성이 있을 때 유리하다. 소수성 및 친수성 부분의 특성은 solubility index, 즉(ethylene oxide기의 수) : (소수성 부분의 탄소수+상수)로 표현하며 여기서의 상수는 소수성 부분의 물에 대한 용해성을 감안하기 위한 것이다. Solubility index는 보통 유화 중합 반응속도와 큰 상관관계를 나타내지 않으나 계면활성제의 화학적 구조가 동일한 경우에는 ethylene oxide함량이 증가할수록 중합 반응 속도와 latex의 안정성이 향상되는 경향을 보인다.

계면활성제의 거동을 HLB(hydrophilic-lipophilic balance)로써 나타내는 경우가 많다. HLB는 1에서 20 사이의 범위에 있으며 HLB 값이 낮을수록 lipophilic 성질을 나타낸다.

몇가지 계면활성제를 혼합하여 사용할 경우는 각 계면활성제의 HLB에 중량 분율을 곱하여 합한 것을 혼합물의 HLB로 나타내며 polystyrene latex의 안정성은

HLB 범위	물에 첨가되었을 때의 거동
1-4	물에 전혀 분산되지 않음
3-6	약간 분산됨
6-8	격렬하게 교반한 후 우유빛으로 분산됨
8-10	안정하게 분산됨
10-13	약간 뿌연 상태로 분산됨
13 이상	맑은 용액을 이룸

HLB 값이 13-15 범위일때 가장 좋게 나타난다고 보고되고 있다. HLB에 따라 중합 속도, 입자의 크기 및 latex의 점도가 크게 변화하므로 이들을 조절하기 위하여 계면활성제의 농도와 함께 HLB도 중요하게 고려되어야 한다. Vinyl acetate와 vinyl chloride의 유화 중합과 같이 latex 입자 외로 radical의 활성이 쉽게 이동하는 유화 중합에서는 비이온성 계면활성제가 radical의 활성 이동을 촉진하기 때문에 비이온성 계면활성제가 첨가되면 중합 속도가 감소한다.

저분자량의 acrylonitrile 과 acrylic acid 공중합체의 알카리금속염도 계면활성제로 사용되며 보통의 계면활성제에 비하여 반응기내에 거품이 적게 발생하는 장점이 있다.

계면활성제를 사용하지 않은 소위 emulsifier-free polymerization은 latex의 순도를 높히기 위하여 사용될 수 있는 중합 방법이다. 반응계는 monomer, 물, 개시제및 latex의 안정제로 sodium metaphosphate, $(NaPO_3)_n$ 등이 포함되어 있다. 이 때의 latex는 ~5600 Å 으로 크며, 반응 속도가 느리고 입자의 조절에 교반 속도가 미치는 영향이 크게 나타난다.

개시제로는 persulphate가 사용되며 입자표면의 sulphate ion 기가 latex의 안정성에 큰 영향을 미친다. 과산화수소를 persulphate 대신 사용할 경우 안정한 latex가 얻어지지 않는 것으로 부터 emulsifier-free 유화 중합에는 표면에 latex를 안정화시키는 기를 부여하는 개시제를 사용하여야 한다는 것을 알 수 있다. Emulsifier-free polymerization은 표면장력이 높기 때문에 보통의 유화중합에서 나타나는 거품(foam)의 발생과 같은 문제가 없다.

4.3 분자량 조절제(Modifier)

유화중합에 의하여 생산되는 latex는 분자량이 너무 높거나 가교가 많이 일어나 gel의 함량이 높으므로 mercaptan과 같은 분자량 조절제를 사용하여 분자량을 낮추는 것이 필요할 경우가 많다.

분자량 조절제는 소수성이 크므로 monomer 방울 속에 포함되며 latex 입자 내에서 연쇄 이동 반응으로 소멸되면, monomer 방울로부터 latex 입자내로 분자량 조절제 분자가 전달되어야 한다. 이 때의 물질 전달 계수가 충분히 크지 않으면 latex 입자 내의 분자량 조절제 분자의 농도가 평형 농도보다 낮으므로 동일한 조건에서 bulk 중합으로 측정한 연쇄 이동 상수보다 유화 중합에

서는 더 낮은 연쇄 이동 상수를 나타낼 수 있다.

Monomer와 분자량 조절제의 농도 변화는 각각

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][R\cdot]$$

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_f[S][R\cdot]$$

이므로

$$\frac{d[S]}{d[M]} = \frac{k_s}{k_p}\frac{[S]}{[M]} = \varepsilon\frac{[S]}{[M]}$$

$$\log\frac{[S]}{[S]_0} = \varepsilon\log\frac{[M]}{[M]_0}$$

으로 표시될 수 있다. 여기서 ε는 k_f/k_p로 연쇄 이동 상수이다.

그러나 유화중합일 경우 분자량 조절제의 물질 전달속도가 중합반응속도에 영향을 미칠 수 있으므로 $\log([S]/[S]_0)$와 $\log([M]/[M]_0)$ 관계의 기울기, ε이 bulk 중합으로 측정한 것보다 낮은 값을 나타낼 수 있으며 이 경우 $\log[S]$와 $([M]_0-[M])/[M]_0$가 직선을 나타낼 수도 있다. 후자의 기울기를 regulating index라고 하며 이 값이 높을수록 동일한 monomer의 전환율에서 분자량 조절제의 소모가 크다는 것을 의미한다.

분자량 조절제로는 탄소수가 8~14개를 가지는 alkyl mercaptan이 사용되며 mercaptan의 소멸 속도는 mercaptan의 탄소수가 10 이하일 때는 mercaptan의 길이에 따라 크게 변화하지 않으나 10 이상일 때는 mercaptan의 탄소수에 따라 빠른 속도로 감소한다. Mercaptan의 소멸속도는 반응액의 pH의 상승에 따라 증가하며, 같은 탄소수의 mercaptan에서 primary mercaptan>secondary mercaptan>tertiary mercaptan 순으로 감소한다.

Mercaptan의 소멸 속도가 너무 빠르면 유화 중합 반응초기에 저분자량 중합체가 생성될 뿐 전환율이 높아지면 mercaptan의 농도가 낮아서 분자량을 조절할 수 없게 된다. Mercaptan의 효율을 가장 높게 하기 위하여는 monomer의 전환율과 mercaptan의 농도 감소가 유사한 속도로 변화하는 mercaptan을 선정하거나 mercaptan의 투입 방법을 개선하여야 한다.

Mercaptan을 전환율에 따라 소량씩 계속적으로 투입하는 것이 분자량 조절에 좋은 방법이라고 생각할 수도 있으나 분자량이 큰 mercaptan일 경우 mercaptan을 초기 한꺼번에 투입하였을 때가 소량씩 계속적으로 투입하였을 때보다 분자량 조절이 오히려 더 효과적이다. 이는 분자량이 큰 mercaptan일 수록 mercaptan이 용해되어 있는 monomer 방울로부터 latex 입자내로 이동하여 소멸되는 과정에서 mercaptan의 물질 전달 속도가 mercaptan의 소멸속도를 결정할 정도로 느리기 때문이다.

4.4 반응온도

유화 중합 반응 온도는 latex의 물성에 큰 영향을 미친다. 예를 들면 SBR을 저온에서 중합하면 SBR의 branching 정도가 작으며 가교화도가 낮은 latex가 생산된다. 저온 중합에서는 redox 계의 개시제가 사용되며 반응 온도가 높을 때는 persulphate와 같은 분해형 개시제가 사용된다. 중합 온도가 실온보다 낮을 경우 반응열을 제거하기 위하여 냉매를 영하로 유지하여야 할 필요가 있으며, 이 때에는 물이 아닌 유체를 냉매로 사용하여야 할 뿐만 아니라 냉동설비가 필요해지므로 제조 원가가 높아진다.

Radical의 생존 시간과 개시제가 소멸되는데 필요한 시간이 저온 중합일수록 길기 때문에 반응이 완료된 후 반응 정지제(short stopper)를 투입하여 유화 중합 반응이 더 이상 진행되지 않게 하여야 할 필요가 있을 수 있다. 그렇지 않을 경우 monomer를 중합물로부터 분리하는 monomer flashing 공정과 같은 후처리 과정에서 중합물의 물성이 달라질 수 있기 때문이다. 반응정지제로는 hydroquinone 및 p-amino phenol 등이 사용된다. Branching과 가교화 반응은 monomer가 부족하게 공급될 경우 latex 내 중합체의 농도가 상대적으로 높으므로 더 많이 일어난다. 고무의 인장특성은 저온중합일수록 더 양호하게 나타나는데 이는 trans 1,4기가 cis 1,4기에 비하여 낮은 중합 온도에서 더 많이 생성되며 branching과 가교화 반응도 적게 일어나기 때문이다.

4.5 교 반

유화 중합 반응기는 monomer 방울과 latex 입자의 분산과 수용액이 monomer로 포화되게 하기 위하여 교반을 행한다. 교반속도가 빠를수록 입자 상호 간의 뭉침 현상이 줄어들고 반응기의 온도 조절이 용이해질 수 있으나 너무 높은 속도로 교반을 하면 오히려 뭉침 현상이 더 많이 일어날 수도 있다(shear coagulation).

반응기의 열전달을 효율적으로 하기위하여 냉각수를 jacket 뿐만 아니라 교반 기의 축 및 baffle 판 속으로도 순환시킨다. Baffle 판은 교반의 효율성을 높히기 위하여 주로 사용되지만 냉각수의 순환과 monomer, 계면활성제 혹은 개시제를 공급하는 통로로도 사용되며 반응온도 혹은 압력등을 측정하기 위한 sensor가 부착 되기도 한다.

4.6 유화 중합반응기의 형식

유화중합을 위하여 batch 혹은 연속식 반응기 뿐만아니라 semi-batch형 반응기도 사용될 수 있다. Semi-batch 형 반응기는 batch 혹은 연속식 반응기에 비하여

운전 조건이 더 다양하게 설정될 수 있으나 장치 비용이 비싸고 반응 도중 반응물을 공급할 때 순간적으로 혼합이 이루어지게 하기가 매우 어려우며 각 batch의 반응시간이 길어져 생산성이 저하되는 단점도 있다.

연속식 반응기는 단일 품종의 대량 생산에 적합하다. Tubular형 반응기 혹은 여러개의 CSTR이 직렬로 연결된 형태가 사용되는데 입자의 seeding을 위하여는 작은 tubular형 반응기가 주 반응기 전에 설치되기도 한다.

4.7 Latex의 유동성

Latex의 유동성은 입자의 크기와 분포, 고체의 함량, 분산매의 특성과 전단 속도에 따라 다르다. 고체의 함량이 증가함에 따라 latex의 점도는 서서히 증가하다가 고체의 부피 분율이 ϕ_{max} 부근에 이르면 급격히 증가하는 거동을 나타낸다. 보통 공업적으로 생산되는 latex 내 고체의 부피 분율은 ϕ_{max} 부근이므로, 고체의 함량이 정확하게 제어되지 않으면 latex의 점도 변화가 크게 나타난다. latex의 입자의 크기가 작을수록 latex의 점도가 높으며 입자크기의 분포가 넓을수록 latex의 점도가 낮게 나타난다.

4.8 기 타

유화중합의 분산매로는 물이 주로 사용되므로 0 ℃ 이하의 온도에서 중합을 하기 위하여는 무기전해질 혹은 methanol 및 ethanol과 같은 비전해질을 첨가하여 물의 어는점을 낮추는 것이 필요하다.

Methanol을 분산매에 첨가하면 *CMC*가 증가하며, 이 수용액 속의 *CMC*는 온도가 낮아짐에 따라 증가하므로 methanol 함량이 높고 중합온도가 낮을 경우 micelle의 수가 매우 적어 중합 속도가 매우 낮게 나타난다. Ethylene glycol, glycerol 등을 methanol 대신 사용하면 중합 속도의 감소가 적게 일어나지만, 분산매의 회수면에서 methanol이 더 용이하기 때문에 methanol이 주로 사용되고 있다. Formamide는 수용액 상태에서 점도가 낮고 methanol에 비하여 소수성 monomer를 잘 용해하지 않기 때문에 부동액으로 유망한 물질이다. 무기 전해질은 수용액의 어는점을 낮추기 위하여 사용 되는데, 이 물질은 latex의 유동성이나 입자의 크기 및 중합속도 등에 영향을 미치므로 주의가 필요하다.

전해질을 첨가하면 반응초기에는 중합속도가 증가하지만 반응이 많이 진행되면 중합속도가 감소하는데, 전해질의 첨가에 따라 *CMC*가 감소하며 micelle의 수가 많아지고 micelle의 크기가 커지므로 더 많은 monomer가 micelle 속에 용해되기 때문에 반응속도가 증가한다. 반응이 많이 진행하면 전해질의 농도가 높을 경우 입자간의 뭉침이 더 많이 발생하기 때문에 중합반응의 전환율이 어느 수준 이상이 되면 중합속도가 감소한다. 공업적 규모의 반응기에서는 어떤 전환율에 도달하는데 필요한 중합시간이 전해질의 농도가 높을수록 길어지는 것이 보통이다. 그러나 NaF 혹은 Na_2SO_4를 첨가하였을 때 styrene과 butadiene의 저온 공중합속도가 상승하였다는 보고도 있다. 전해질의 첨가에 따라 입자의 뭉침이 더 많이 일어나 입자의 크기가 더 커짐에도 불구하고 latex가 더 안정화 되는 것은 전해질의 농도가 높을수록 latex의 점도가 낮아지는 것과 관련이 있는 것으로 보인다.