Polymer (Korea) Vol. 15, No. 6, pp 632-640 (1991)

Designed Latex 및 유화중합에 관한 연구 : 3. 고형분 향상을 위한 2단계 무유화제 유화중합 반응

박 이 순 · 장 진 규* · 박 상 욱
경북대학교 고분자공학과 · *금호석유화학(주) 연구소
(1991년 2월 25일 접수)

Studies on Designed Latex and Emulsion Polymerization : 3. 2-Stage Semicontinuous Emulsifier-Free Emulsion Polymerization for High Solid Content and Improved Latex Stability

Lee Soon Park, Jin Gyu Chang*, and Sang Wook Park
Dept. of Polymer Science, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea
**Korea Kumho Petrochemical Co., Research Institute, Ulsan 680-180, Korea*
(Received February 25, 1991)

요 약 : Sodium itaconate(NaIA)를 이온성 공단량체로 하여 styrene을 2단계 무유화제 유화중합법으로 중합함으로서 전체 고형분을 30%까지 증가시켜도 안정된 무유화제 유화중합 반응 및 라텍스를 얻을 수 있었다. 2단계 무유화제 유화중합 반응에서 안정성에 영향을 미치는 인자들로는 일단계(seed) 라텍스의 고형분, 일단계 단량체(NaIA/styrene)의 무게비, 및 2단계 주입점임을 알 수 있었고 styrene/NaIA계에 있어서 이들이 각각 5%, 0.004, 및 95%에서 최적 조건이 관찰되었다. Sodium itaconate(NaIA) 단량체는 큰 chain transfer constant 및 steric hindrance로 인해 surface active한 oligoradical을 효과적으로 생성시키며 중합초기에 임계 미셀 농도(CMC)와 유사한 계면장력 곡선을 나타내었다.

Abstract : Emulsifier-free emulsion polymerization of styrene were carried out with a small amount of sodium itaconate(NaIA) as ionic comonomer. Employing seeded emulsion polymerization technique in this emulsifier-free emulsion polymerization, it was possible to increase total solid content of upto 30% with good stability of resulting latices. It was found that factors affecting the stability of this emulsifier-free emulsion polymerization method were NaIA/styrene weight ratio in the seed stage, proportions of solid contents in the seed and second stage reaction, and conversion of seed stage to initiate feeding of second stage monomers feed point. The optimum conditions for these factors were NaIA/styrene wt. ratio of 0.004, 5%/25% allocation of solid content, and feed point conversion of 95%.

서 론

무유화제 유화중합(emulsifier-free emulsion polymerization)은 1965년 Matsumoto[1] 등이 potassium persulfate(KPS) 개시제 만으로도 스티렌의 유화중합이 가능함을 발표한 후 연구되기 시작하였다. 이어서 Kotera[2] 및 Goodwin[3]들도 KPS 개시제만을 쓴 무유화제 유화중합에서 97～1,370 nm 정도의 입경을 가진 단분산성의 폴리스티렌 라텍스를 얻었다. 그러나 이와같이 KPS 개시제만을 쓸 경우는 전체 고형분이 매우 낮을 때에만 안정한 라텍스를 얻을 수 있었다. 무유화제 유화중합에 있어서 소량의 친수성 공단량체를 사용하면 전체 고형분을 10～15% 정도까지 증가시켜도 안정된 라텍스를 얻을 수 있음이 보고되었다.[4~6] 이러한 친수성 공단량체로서 Juang[4] 등은 sodium styrene sulfonate, 2-sulfoethylmethacrylate와 같은 음이온성 단량체, Liu와 Krieger[5]는 pyridinium halide salt형 양이온 단량체, 그리고 Kawaguchi[6] 등은 acrylamide와 같은 중성의 수용성 단량체등 다양한 종류의 단량체들을 사용하였다. 이들 친수성 단량체들이 유화중합 반응중 oligoradical 들과 결합하여 친수성기를 만들어 라텍스 입자의 표면에 분포되면 정전기적 혹은 steric repulsion에 의해 라텍스 입자들의 안정성을 증가시키게 되므로 KPS 개시제를 단독으로 쓸 때 보다 더 많은 고형분을 안정한 라텍스상으로 유지할 수 있게 된다. 그렇지만 친수성 공단량체를 사용하여도 전체 고형분을 15% 이상 안정하게 유지하기는 어렵다고 알려져 있다.[5,6]

2단계 유화중합(two-stage or seeded emulsion polymerization)은 일단계에서 유화제, 일정량의 단량체 및 개시제를 투입 유화중합 반응을 개시시켜 생장하는 입자수 밀도를 일정하게 해 놓고, 이단계로 대부분의 단량체 및 입자들의 안정성을 유지하는데 필요한 소량의 유화제를 주입하면서 유화중합 반응을 진행하는 것으로 Vanderhoff[7]가 단분산성(monodisperse)의 라텍스를 얻는데 유용한 방법으로 처음 발표한 이후 Hughes[8] 등에 의해 composite latex 및 Okubo[9] 등에 의해 라텍스 입자들의 morphology를 변화시키는데 응용되었다.

본 연구에서는 친수성 공단량체로서 sodium itaconate를 사용하고 2단계 유화중합법을 무유화제 유화중합 반응에 응용할 경우 무유화제 유화중합 반응의 특성 및 무유화제 유화중합의 난점의 하나인 안정성을 유지하면서 전체 고형분을 향상시킬 수 있는지에 대해 조사하였다.

실 험

시 약

Styrene 단량체는 동부석유화학(주)의 중합용 grade를 10% NaOH 수용액으로 3회 세척한 후 증류수로 중성이 될 때까지 세척하여 중합금지제를 제거하고, 무수 염화칼슘으로 탈수시킨 후, 질소 기류하에서 감압증류(50℃/25-27 mmHg)하여 사용하였다. Sodium itaconate(NaIA)는 itaconic acid(Junsei사)를 탈이온수에 녹인 후 Orion Research사의 model 811 pH meter를 사용 약 15℃의 water bath에서 10% NaOH 수용액으로 pH 9.5로 중화시킨 NaIA 수용액을 제조하여 공단량체로 사용하였다. Potassium persulfate(KPS), sodium hydroxide, 및 p-benzoquinone은 Junsei사의 시약급을 그리고 중합반응에 사용된 물은 Millipore 정수장치를 통한 탈이온수를 사용하였다.

Batch 및 2단계 무유화제 유화중합 반응

무유화제 유화중합 반응은 batch process 및 2단계 유화중합법에 따라 행하였다. 먼저 모든 ingredient 들을 중합초기에 모두 투입하는 batch process에서는 교반기, 온도계, 냉각기 및 질소가스 주입관이 장치된 1L사구 플라스크를 항온조에 장치한 후, 질소 기류하에서 정량의 탈이온수 및 NaIA 공단량체 수용액을 주입하고 스티렌 단량체를 주입한 후 기계식 교반기를 사용 40℃에서 약 30분간 380 rpm으로 교반하면서 preemulsion시켰다. 다음 중합조의 온도를 70℃로 승온시킨 후 KPS 개시제 수용액을 주입하여 중합반응을 개시하였다. 반응시간에 따른 중합수율

의 측정은 에멀젼 반응액을 주사기로 2~3 ml 취해 알루미늄 접시에 담고 칭량한 후 p-benzoquinone 메탄올(0.15 wt%) 용액을 첨가하여 중합반응을 중지시킨 후 120℃ 열풍 건조기에서 약 30분간 항량 건조시켜 중량법으로 구하였다.

2단계 무유화제 유화중합법에서는 교반기, 냉각기, 온도계, addition funnel 및 질소 주입관을 장치한 1L사구 플라스크에 batch process와 같은 순서로 소량의 단량체 및 이온성 공단량체를 주입하여 seed latex를 형성한 후 적당한 중합수율에서 대부분을 차지하는 나머지 스티렌 단량체를 1.6 ml/min, 공단량체인 NaIA 4% 수용액을 0.6 ml/min의 일정율로 주입하여 2단계로 중합반응을 시켰다. 중합반응을 종결한 후는 150 mesh 스테인레스 금망을 통하여 생성된 라텍스를 여과하여 걸린 coagulum을 건조하고 이 양의 전체 고형분에 대한 백분율로서 중합 안정성에 대한 척도로 사용하였다.

라텍스의 입경, 입자수 밀도(Np) 및 표면장력의 측정

라텍스의 평균입경은 Melvern사의 Autosizer IIc를 사용하여 측정하였으며 Z-평균값($\bar{D}_z$)로 나타내었다. 물 1 g당 입자수 밀도(N_p)의 계산은 Autosizer의 평균입경($\bar{D}_z$)치를 사용, 다음 식으로 부터 구하였다.[11]

$$N_p = 6\,\chi\,W_s / \pi\,\bar{D}^3\,\rho_p\,W_w \tag{1}$$

위 식에서 χ는 중합수율, W_s는 스티렌 단량체의 무게, ρ_p는 폴리스티렌의 밀도, $\bar{D}$는 평균입경 그리고 W_w는 물의 무게를 나타낸다. 또 라텍스 입자들의 총 표면적(total surface area, TSA)은 N_p로 부터 식 (2)를 사용하여 구하였다.

$$TSA(cm^2) = \pi\,\bar{D}^2 \cdot N_p \tag{2}$$

무유화제 유화중합 반응 초기의 표면장력의 변화는 du Nouvey의 ring method를 이용한 Fisher사의 model 20 표면장력계를 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

무유화제 유화중합에 있어서 친수성 공단량체의 이상적인 역할은 통상의 유화중합에서 사용되는 유화제 농도와 유사한 소량을 첨가하여도 주 단량체의 안정한 유화중합을 유도하는 것이라 할 수 있다. 이것은 수용액 연속상에 분포된 NaIA와 같은 친수성 공단량체가 주 단량체인 스티렌과 공중합하여 oligoradical을 형성, 라텍스 입자 표면에 유화제의 역할을 하는 이온 전하를 제공해주므로 가능하다. 이와 같은 역할을 담당하는 친수성 공단량체는 그 자체의 반응성, 이온화도, chain transfer constant, 친수성의 정도등이 다르기 때문에 각각 무유화제 유화중합에 쓰여졌을 때 상이한 중합거동을 나타내게 된다.[11] 본 실험에서는 먼저 모든 ingredient들을 넣고 반응하는 batch process 무유화제 유화중합법을 사용하여 NaIA 친수성 공단량체의 무유화제 유화중합 특성을 조사한 후 고형분 향상을 위한 2단계 무유화제 유화중합 반응에 대해 고찰하였다.

Batch Process 무유화제 유화중합

친수성 공단량체 NaIA 농도의 영향 : 전체 고형분을 10% 그리고 주 단량체인 스티렌, 개시제인 KPS, pH 조절을 위한 첨가제인 NaOH의 양을 고정하고 NaIA의 농도를 변화시키면서 batch process에 따른 무유화제 유화중합 반응을 시킬 때 반응조건 및 생성된 라텍스의 입경($\bar{D}_z$) 및 입자수 밀도(N_p)의 변화를 Table 1에 나타내었다. 또 중합수율 10%에서 40% 사이에서의 NaIA 농도 변화에 따른 중합 반응속도(R_p)를 Fig. 1에[12] 그리고 입자수 밀도(N_p)의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1 및 2로 부터 친수성 공단량체인 NaIA의 농도가 증가함에 따라 중합속도 및 입자수 밀도가 감소함을 알 수 있다. 이것은 sodium styrene sulfonate[4] 혹은 NaAMPS[12] 등을 친수성 공단량체를 쓴 경우와 반대되는 현상으로서 sodium itaconate(NaIA)는 분자구조상 allylic hydrogen을 두개 가질 뿐 아니라 이중결합의 steric hindrance가 크므로 nucleation period에서 oligoradical 형성이 매우 효과적으로 일어나므로 일정 농도

Table 1. Effect of Sodium Itaconate(NaIA) Comonomer Content on the Batch Process Emulsifier-free Emulsion Polymerization of Styrene

Ingredient/Reaction No.		K 1	K 2	K 3	K 4
Styrene,	ml	80	80	80	80
NaIA aq.sol'n.[a],	ml	8	14	23	32
KPS aq.sol'n.[b],	ml	50	50	50	50
NaOH aq.sol'n.[c],	ml	30	30	30	30
DI water,	ml	632	626	617	608
[NaIA],	10^{-3}mol/H_2O	0.802	1.404	2.242	3.210
D z-ave., Å		6167	6548	6845	7466
N_p,	10^{11}/mH_2O	9.37	7.91	7.03	5.51

* 70℃, 380 rpm

[a] NaIA aqueous solution : 0.01253 g/ml H_2O

[b] potassium persulfate aqueous solution : 0.04 g/ml H_2O

[c] sodium hydroxide aqueous solution : 0.0002 g/ml H_2O

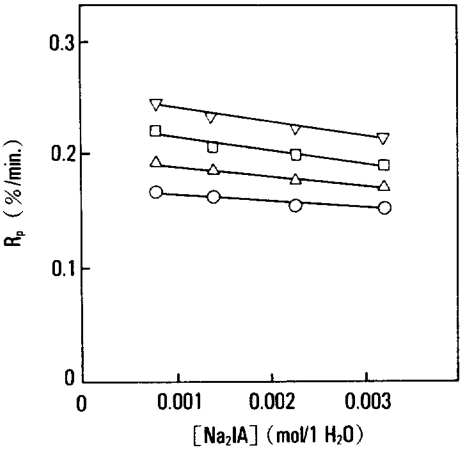

Fig. 1. Polymerization rate(Rp) vs. NaIA comonomer content in the emulsifier-free emulsion polymerization at different conversion level : (○) conv. 10%, (△) conv. 20%, (□) conv. 30%, (▽) conv. 40%

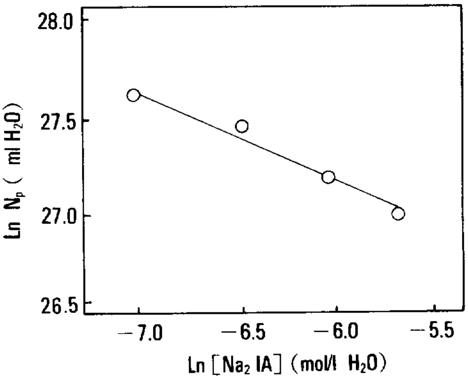

Fig. 2. Logarithmic plot of particle number density (Np) versus NaIA comonomer content in the emulsifier-free emulsion polymerization.

이상의 NaIA는 electrolyte로 작용하는데 기인된다고 생각된다. Chen 등도 allylic hydrogen을 가지는 sodium metallyl sulfonate를 친수성 공단량체로 쓴 무유화제 유화중합에서 유사한 결과를 관찰하였다.[10] 따라서 다음의 2단계 무유화제 유화중합에서는 Table 1의 NaIA량보다 작은 농도 범위에서 실험을 하였다.

개시제(KPS) 농도의 영향 : 스티렌, 친수성 공단량체 NaIA의 농도를 고정하고 개시제인 KPS의 농도를 변화시킬 때 반응조건, 평균입경 및 입자수 밀도(N_p)의 변화가 Table 2에 나타나 있다. Table 2로부터 개시제의 농도를 증가시킬 때 통상의 유화중합 반응에서와 같이 입자수 밀도(N_p)는 증가하고 평균입경($\overline{D}_z$)는 감소함을 볼 수 있다. 또 Fig. 3에 유화중합 반응의 Interval II에 해당하는 중합수율 10~40% 범위에 있어서 중합속도(R_p)의 개시제 농도에 대한 의존성[12] $[KPS]^n$을 나타내었다. Fig. 3에서 중합수율이 10%인 경우 n≅0.4로 나타났는데 이

Table 2. Effect of Initiator(KPS) Content on the Emulsifier-free Emulsion Polymerization of Styrene/NaIA System

Ingredient/Reaction No.		N 1	N 2	N 3	N 4	N 5
Styrene,	ml	80	80	80	80	80
NaIA aq.sol'n.[a],	ml	20	20	20	20	20
KPS aq.sol'n.[b],	ml	20	35	50	65	80
NaOH aq.sol'n.[c],	ml	30	30	30	30	30
DI water,	ml	650	635	620	605	590
[KPS],	10^{-3}mol/H_2O	4.12	7.22	10.31	13.40	16.50
D z-ave., Å		7415	7163	6782	6380	5957
N_p,	10^{11}/mH_2O	5.50	6.24	7.53	9.27	11.68

* 70℃, 380 rpm

[a] NaIA aqueous solution : 0.01253 g/ml H_2O

[b] potassium persulfate aqueous solution : 0.04 g/ml H_2O

[c] sodium hydroxide aqueous solution : 0.0002 g/ml H_2O

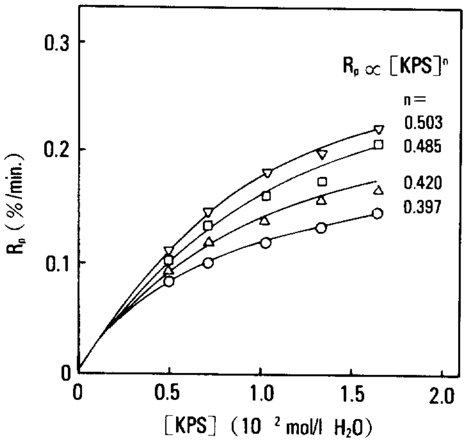

Fig. 3. Polymerization rate(Rp) versus initiator(KPS) concentration at different conversion level : (○) conv. 10%, (△) conv. 20%, (□) conv. 30%, (▽) conv. 40%.

것은 styrene과 같이 수용액 용해도가 낮은 단량체를 사용하고 또 중합수율이 낮으므로 라텍스 입자의 입경이 작아서 입자내에서 fast termination이 가능하므로 Smith-Ewart 이론의 n=1/2인 Case Ⅱ에 상당한다고 보면 중합속도는 식(3)으로 표시된다.

$$R_p = k_p(\bar{n}/N_A)\,[M]\,N = (k_p/2\,N_A)\,[M]\,N \quad (3)$$

식 (3)에서 [M]은 라텍스 입자내의 단량체 농도로서 Interval Ⅱ의 경우 일정하고, N은 단위 부피(cm^3)당 라텍스 입자수로서 식 (4)와 같이 쓸 수 있으므로

$$N = 0.45(\rho/\mu)^{2/5}\,(a_s\,[S])^{3/5} \fallingdotseq K\,[I]^{2/5} \quad (4)$$

R_p는 $[KPS]^{0.4}$으로 나타난다고 생각된다. 한편 중합수율이 40% 정도에 이르면 라텍스 입자경이 충분히 커져서 입자내 한개 이상의 reaction loci가 가능하므로 Smith-Ewart의 Case Ⅲ에 상당하게 되어 중합속도(R_p)가 개시제(KPS) 농도의 약 0.5 승에 비례하게 된다고 해석할 수 있다.[14]

고형분 향상을 위한 2단계 무유화제 유화중합

앞 절에서 batch process에 의한 styrene/NaIA계 무유화제 유화중합 반응에서 전체 고형분을 10%로 고정하고 NaIA 공단량체의 특성을 조사하였다. 무유화제 유화중합에서 큰 난점의 하나는 전체 고형분을 증가시키면 라텍스의 안정성이 극히 불량해지는 점이다. 이를 개선하기 위해서 2단계 유화중합법을 무유화제 유화중합 반응에 적용시켜 보기로 하였다. 이때 seed 형성 단계인 일단계 유화중합 반응이 어떤 수율에 도달하였을 때 2단계 단량체들의 주입을 시작하느냐는 2nd stage feed point(2단계 주입점)와 일단계에서의 주 단량체와 친수성 공단량체 비율,

그리고 일단계의 라텍스 고형분의 양등이 2단계 무유화제 유화중합 반응에서 안정성을 유지하면서 전체 고형분을 높이는 데 중요한 인자로 작용함을 알았으며 각각의 영향을 보면 다음과 같다.

2nd Stage Feed Point의 영향 : 2단계 무유화제 유화중합 반응에 있어서 일단계 중합반응이 어떤 수율에 도달하였을 때 2단계 단량체 조성을 투입하느냐가 2단계 무유화제 유화중합 반응의 안정성에 미치는 영향을 조사하기 위해 일단계 반응에서 전체 고형분(Target TSC ≅ 30%) 중 TSC = 10%에 상당하는 양을 넣어주고 NaIA/styrene 단량체 무게비를 0.005로 하여 2단계 주입점(즉 일단계 반응의 중합비율)을 변화시키면서 2단계 무유화제 유화중합 반응을 진행하였을 때 평균입경, 최종수율 및 고형분, 그리고 안정성을 나타내는 척도인 coagulum의 양이 Table 3에 나타나 있다. Table 3으로 부터 평균 입경은 일단계 반응의 중합수율이 증가할수록 커지며 2단계 주입점이 84%로 높아질 때 coagulum의 양이 최소가 됨을 볼 수 있었는데 이것은 일단계 라텍스의 총표면적(total surface area, TSA)이 충분히 커서 2단계 단량체를 투입할 때 new particle의 생성이 없이 중합반응이 진행될 수 있기 때문으로 생각된다.

일단계(Seed) 라텍스 전체 고형분의 영향 : 2단계 무유화제 유화중합 반응을 써서 전체 고형분이 약 30%가 되도록 목표로 잡았을때 일단계(seed) 라텍스의 고형분을 얼마로 하는 것이 전체적으로 안정한 무유화제 유화중합을 시킬 수 있는지 보기 위해서 일단계의 NaIA/styrene 단량체 무게비율을 0.004, 2단계 주입점을 90%로 고정하고 일단계(seed) 라텍스의 고형분 함량을 변화시켰을 때 최종수율, 평균입경 및 coagulum 형성량을 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 일단계 라텍스의 고형분을 10%에서 시작하여 감소시킬수록 전체적인 안정성이 증가하여 5% 정도에서 coagulum 형성이 최소가 되었다가 다시 안정성이 오히려 감소하는 경향을 나타내었는데, TSC가 10% 근처에서는 일단계 라텍스의 총표면적(TSA)가 너무 커서 주어진 ionic comonomer의 양으로는 충분한 surface charge를 주지 못하므로 stability가 감소되어 coagulum이 증가되고 반면 TSC가 5% 보다 더 적어지면 여분의 NaIA 공단량체가 Table 1에서와 같이 electrolyte로 작용하므로 안정성이 감소되기 때문이라고 생각되었다.

일단계(Seed) NaIA/Styrene 단량체 주입비율의 영향 : 일단계 라텍스의 전체 고형분을 약 5%로 그리고 2단계 주입점을 중합수율 90% 이상으로 고정하고 일단계에 투입하는 NaIA/styrene 단량체 주입

Table 3. Effect of Feed Point Conversion(%) on the Two-Stage Emulsifier-free Emulsion Polymerization

1st Stage							
Styrene	NaIA	KPS	Conv.(%)	TSC(%)	D_z(Å)	N_p($\times 10^{-12}$)	TSA(cm^2, $\times 10^{-3}$)
45	0.225	0.12	25.7	2.57	4102	0.75	3.96
45	0.225	0.12	33.5	3.35	4621	0.69	4.63
45	0.225	0.12	72.0	7.20	5382	0.93	8.46
45	0.225	0.12	84.1	8.41	5493	1.03	9.76

2nd Stage					
Styrene	NaIA	Dz(Å)	Final Conv.(%)	Final TSC(%)	Coagulum(%)
170	2.25	5859	96.4	29.0	3.40
170	2.25	6409	96.5	29.1	2.96
170	2.25	6719	97.4	29.3	2.40
170	2.25	7164	98.3	29.6	1.50

* 70℃, 380 rpm
* Weight of water : 408.5 g
* Monomer weight ratio in the first stage(NaIA/St = 0.005)

비율을 0.050에서 0.003까지 변화시키면서 2단계 무유화제 유화중합 반응을 수행한 결과가 Table 5에 나타나 있다. Table 5에서 NaIA/styrene 단량체 무게비율이 0.05로 너무 큰 경우 NaIA 공단량체가 라텍스 입자들을 충분히 cover하고 excess의 공단량체가 electrolyte의 역할을 함으로 coagulum을 증가시

Table 4. Effect of First Stage Solid Content(TSC, %) on the Two-Stage Emulsifier-free Emulsion Polymerization

1st Stage							
Styrene	NaIA	KPS	Conv.(%)	TSC(%)	D_z(Å)	N_p($\times 10^{-12}$)	TSA(cm^2, $\times 10^{-3}$)
35.0	0.14	0.12	97.0	9.7	3823	3.51	16.12
22.5	0.09	0.08	95.8	4.8	3678	1.85	7.86
17.5	0.07	0.06	93.0	3.8	3516	1.66	6.45
15.0	0.06	0.05	91.6	3.2	3527	1.37	5.35
10.0	0.04	0.03	95.2	2.2	3123	1.34	4.11

2nd Stage					
Styrene	NaIA	Dz(Å)	Final Conv.(%)	Final TSC(%)	Coagulum(%)
181.0	2.12	6516	97.3	29.2	1.5
192.5	2.35	6321	99.3	29.8	0.4
197.9	2.31	6165	95.5	28.7	0.7
200.0	2.34	5672	93.0	27.9	0.8
205.0	2.40	5362	95.7	28.7	0.98

* 70℃, 380 rpm
* Target TSC : 30%
* Monomer weight ratio in the first stage(NaIA/St=0.004)

Table 5. Effect of First Stage Monomer Weight Ratio(NaIA/styrene) on the Two-Stage Emulsifier-free Emulsion Polymerization

1st Stage							
Styrene	NaIA	KPS	Conv.(%)	TSC(%)	D_z(Å)	N_p($\times 10^{-12}$)	TSA(cm^2, $\times 10^{-3}$)
25.5	1.125	0.050	92.6	4.63	4783	0.81	5.82
22.5	0.788	0.035	92.0	4.60	4548	0.94	6.11
22.5	0.225	0.010	90.0	4.50	4126	1.22	6.52
22.5	0.090	0.004	95.8	4.80	3678	1.85	7.86
22.5	0.068	0.003	93.5	4.68	3558	1.99	7.91

2nd Stage					
Styrene	NaIA	Dz(Å)	Final Conv.(%)	Final TSC(%)	Coagulum(%)
192.5	2.25	7025	89.8	26.9	9.5
192.5	2.25	6773	93.8	28.1	5.3
192.5	2.25	6432	98.0	29.4	1.2
192.5	2.25	6321	99.3	29.8	0.4
192.5	2.25		gel		

* 70℃, 380 rpm
* Target TSC : 30%
* KPS : 2g in the first stage(c=0.04 g/1 ml H_2O)

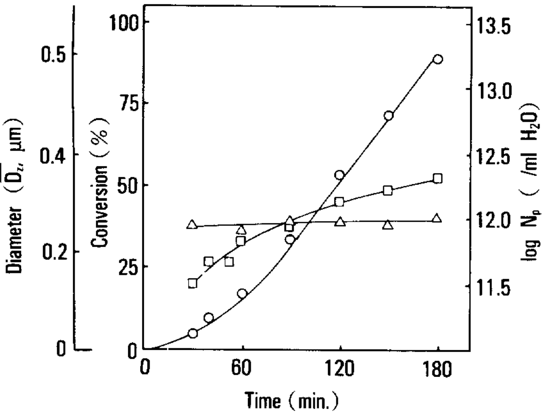

Fig. 4. Particle number density(△), diameter(□) and conversion(○) versus reaction time for styrene /NaIA emulsifier-free emulsion polymerization.

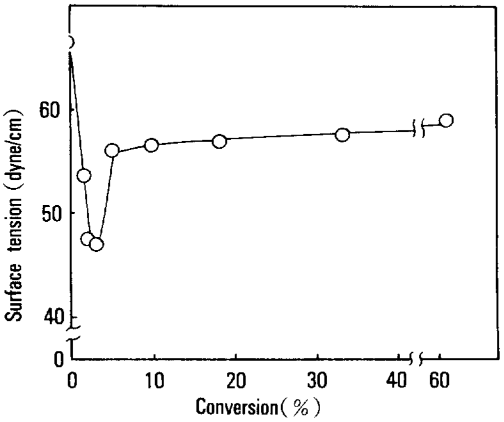

Fig. 5. Surface tension-conversion curve of styrene/NaIA emulsifier-free emulsion polymerization system.

키게 된다. 반면 NaIA/styrene 무게비가 0.003 이하로 적어지면 NaIA 공단량체가 일단계 라텍스의 표면적을 cover할 양이 되지 못하므로 불안정성이 초래되어 gel화가 나타나게 되는 것으로 생각되었다.

2단계 무유화제 유화중합의 중합거동 : 앞절의 실험으로 부터 2단계 무유화제 유화중합 반응의 최적 조건인 일단계 라텍스의 고형분을 5%, shot point를 95% 그리고 일단계의 단량체(NaIA/styrene) 주입비율을 0.004로 하여 무유화제 유화중합 반응을 수행하면서 반응시간에 따라 라텍스 시료를 채취 평균입경 및 입자수 밀도의 변화를 조사한 것이 Fig. 4에 나타나 있다. Fig. 4로 부터 중합 수율이 증가함에 따라 평균입경은 증가하나 입자수 밀도는 일정하게 유지되는 통상의 유화중합과 유사한 중합거동이 관찰되었다. 또 무유화제 유화중합의 중합초기에 있어서 중합계의 표면장력의 변화를 보면 Fig. 5와 같이 수율이 약 6%에 이를 때 반응물이 milky color를 띠게 되고 임계 미셀 농도(CMC)와 유사한 변곡점이 관찰되었다. 이로 부터 sodium itaconate(NaIA) 공단량체는 allylic hydrogen의 존재로 인해 chain transfer 반응을 촉진하여 중합 초기에 surface active한 oligoradical을 다량 형성하여 무유화제 유화중합 반응을 효과적으로 개시하는 공단량체로 판단되었다.

결 론

(1) Sodium itaconate(NaIA)를 이온성 공단량체로 하여 styrene을 2단계 무유화제 유화중합법으로 중합함으로서 전체 고형분을 30%까지 증가시켜도 안정된 무유화제 유화중합 반응 및 라텍스를 얻을 수 있었다.

(2) 2단계 무유화제 유화중합 반응에서 안정성에 영향을 미치는 인자들로는 일단계(seed) 라텍스의 고형분, 일단계 단량체(NaIA/styrene)의 무게비, 및 2단계 주입점임을 알 수 있었고 styrene/NaIA계에 있어서 이들이 각각 5%, 0.004, 및 95%에서 최적 조건이 관찰되었다.

(3) Sodium itaconate(NaIA) 단량체는 큰 chain transfer constant 및 steric hindrance로 인해 surface active한 oligoradical을 효과적으로 생성시키며 중합초기에 임계 미셀 농도(CMC)와 유사한 계면장력 곡선을 나타내었다.

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. Polym., **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. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2089 (1976).
5. L. J. Liu and I. M. Krieger, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 3013 (1981).
6. H. Kawaguchi, Y. Ohtsuka, and Y. Sugi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1637 (1981).
7. J. W. Vanderhoff, J. F. Vitkuske, E. B. Branford, and T. Alfrey, *J. Polym. Sci.*, **20**, 225 (1956).
8. L. J. Hughes and G. L. Brown, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 580 (1961).
9. H. Okubo, A. Yamada, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 3219 (1980).
10. H. -S. Chang and S. -A. Chen, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1207 (1988).
11. S. A. Chen and H. S. Chang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2615 (1985).
12. L. S. Park, Y. Z. Lim, and J. G. Chang, *Polymer (Korea)*, **13**(**8**), 683 (1989).
13. J. H. Kim, M. Chainey, M. S. El-Aassen, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 3187 (1989).
14. J. Hearn et. al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1869 (1985).