乳化重合의 總說〔2〕(Emulsion Polymerization〔2〕)

李 龍 均*

2-4 化學的安定性

EM은 應用分野에 있어 電解質 및 溶媒에 인한 分散破壞作用을 받는 수가 많다. 例로 EM 塗料의 製造時 pigment에 隨伴하여 不可避하게 電解質이 混入하게 되며, 同時에 凍結安定劑로 glycol 等의 水溶性 溶媒와 成膜助劑로서 各種의 溶媒가 添加되는 수도 많다. 더구나 EM의 cement mortar 分野에 있어서는 EM 自體가 많은 電解質을 含有한 mortar 中에 配合하게 된다. 이러한 應用用途에서 EM의 分散狀態가 破壞되면 當然히 EM의 本來의 性能을 發揮하지 못하게 된다. 電解質 및 溶媒에 인한 分散破壞作用에 對한 抵抗力은 EM의 重要한 性質의 하나이며 化學的 安定性(chemical stability) 또는 混和安定性이라고 불어있다.

反面에 EM이 電解質 및 溶媒에 인하여 凝析하는 性質을 EM工業에 있어 他方面에 利用하는 수도 있다. 代表的 利用方法은 乳化重合에서 얻어진 polymer 分散液으로부터 固體狀 polymer를 얻는 鹽析(salting out)이 바로 그것이다.

電解質添加에 인한 EM의 凝集機構에 對하여 Eilers, Korff[39]은 疎水 EM에 電解質을 添加하면 反對電荷 ion이 界面에 吸着하여 Stern 電位의 低下와 水相中에 있어 ion 强度의 上昇에 인한 電氣二重尸의 壓縮으로 凝集이 形成된다고

表 4. 化學 安定劑의 種類에 따른 EM의 凝析値(mmol/l)

電解質의 種類	poly (vinyl acetate) emulsion				anion 性 polystyrene emulsion
	界面活性劑無	anion 活性劑	nonion 活性劑	poly (vinyl alchol)	
NaCl	70	110	480	2100	370
KCl	80	110	310	1500	310
LiCl	80	130	520	2700	500
KBr	80	110	290	1500	310
KI	150	140	450	1500	310
Na_2SO_4	28	55	65	260	240
$CaCl_2$	23	13	290	800	6
$MgSO_4$	55	31	290	1500	18
$ZnSO_4$	35	14	90	500	7
$CuSO_4$	18	10	190	500	8
$CdSO_4$	18	17	200	550	8
$AlCl_3$	1.7	0.7	210	2100	0.37
泳動度 ($cm^2/volt\text{-}sec \times 10^4$)	2.4	3.1	0.83	0.4	6.5

* 한양대학교 화학과 (Yong Kyun Lee,, Dept. of Chem., Hanyang Univ., Seoul, Korea)
전日本東洋合成 Co 硏究室長

報告하였다. 添加하는 電解質의 種類에 따라 이러한 現象이 各各 일어나는 수도 있고, 大部分의 境遇에 있어 同時에 일어나는 수가 많다.

EM의 化學的 安定性에 많은 影響을 미치는 因子로서 界面活性劑의 種類와 EM粒子의 親水度가 關係된다. 表 4를 보면 anion 性 EM의 凝析値[40]는 電解質의 cation 原子價의 增大와 더불어 急激히 低下되며, anion 活性劑는 電解質에 鋭敏한 EM을 만든다. anion 活性劑의 種類 및 吸着濃度의 差에 인한 影響은 實驗誤差의 範圍內이며 그다지 變化가 없다[30](表 5 參照).

表 5. Sodium Lauryl Sulfate로 製造한 Polystyrene EM의 化學的安定性에 미치는 各種 Anion活性劑의 後添加의 影響

界面活性劑의 種類	$CaCl_2$의 凝析値 (m mol/*l*)
無 添 加	13.6
sodium lauryl sulfate	8.8
sodium dodecylbenzene sulfonate	7.8
sodium dioctyl sulfosuccinate	9.4

但, 界面活性劑의 後添加는 飽和吸着點까지.

anion 性 polystyrene에 nonion 活性劑의 後添加는 電解質에 對한 鋭敏性이 低下되며 化學的安定性은 nonion 活性劑의 後添加量의 增加에 따라 急速히 向上하여 立體的 保護效果가 顯著히 나타난다[30](그림 10 參照).

anion-nonion 混合活性劑에 있어서는 nonion 活性劑의 添加時期가 문제되나 併用하여 重合時에 乳化安定劑로 使用하든지, 重合後에 後添加하든지 그다지 顯著한 差가 없으며 後添加가 若干의 化學的 安定性이 높다[30](그림 11 後照).

高分子保護 colloid의 後添加는 nonion 活性劑와 같이 EM粒子를 親水性으로 變形시키며 最初에는 安定性이 低下되나 漸次 粒子界面이 保護 colloid 分子로 完全히 쌓였을 때 처음으로 保護作用(protective action)이 나타나며 EM의 安定性은 急速히 向上된다[41].

少量의 acrylic acid, methacrylic acid 等의 不飽和酸을 共重合하여 얻은 EM polymer의 carboxyl 化變性은 前記한 바와같이 機械的 安定性, 凍結安定性의 付與에는 有效한 方法이 되나 化

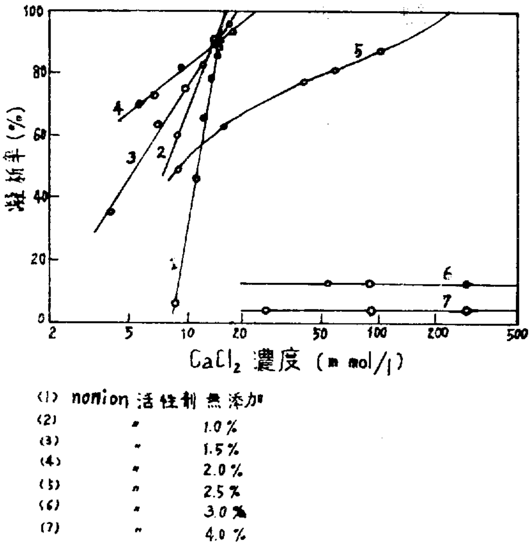


그림 10. Anion 性 polystyrene EM에 nonion 活性劑 (poly oxyethylene nonyl phenyl ether, $n=20$) 後添加로 因한 化學的 安定性의 向上

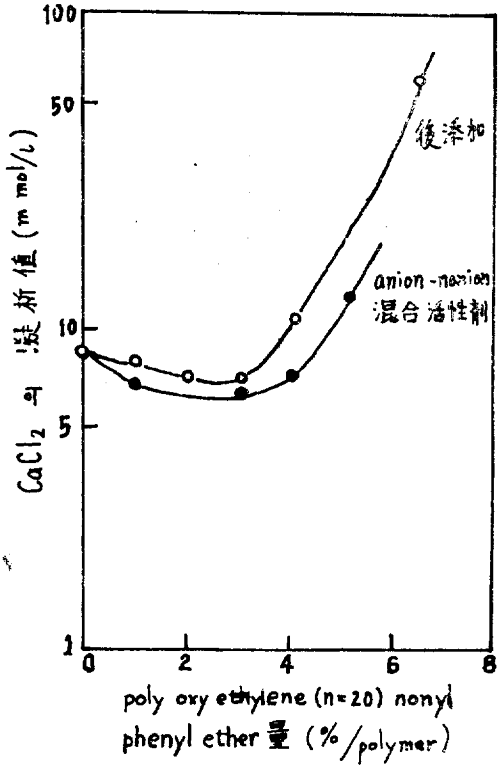


그림 11. Nonion 活性劑 後添加와 anion-nonion 混合活性劑로 重合한 polystyrene EM의 化學的 安定性의 比較

學的 安定性의 改良에는 거의 効果가 없다.

一般的으로 極性溶媒의 添加로 EM은 凝集하는 傾向이 있으나 溶媒의 極性과 EM에 凝集이 생길 때까지의 溶媒量(溶媒許容量)과는 一定한 關係는 없으며, EM에 非水溶性 溶媒의 添加에 있어 polymer를 溶解 또는 膨潤시키는 溶媒면 凝析은 생기지 않으나 粒子는 凝集하여 커진다[42].

3. Emulsion의 film 形成

EM은 大部分의 用途에 있어 分散相中의 물을 蒸發시켜 乾燥시킬 心要가 많다. EM의 乾燥融着過程에서 film 形成의 推進 energy가 무엇인가를 論하기 前에, 그 過程을 그림 12의 模式圖에서 보는 바와 같이 樹脂粒子가 全體的으로 均一하게 물 中에 浮遊하고 있는 (A)부터 물이 蒸發하여 粒子가 最密로 充塡된 (B)로 다시 물이 蒸發하여 粒子가 球形에서 多面體로 變하면서 粒子間의 空間을 메우고(C), 粒子를 構成한 polymer는 相互間으로 擴散하여 粒子가 融着하고 全體的으로 獨立粒子의 區別이 없어지면서 하나의 큰 polymer block(D)을 形成한다. A→B은 粒子를 構成하는 polymer의 性質과는 直接關係가 없고 물의 蒸發만으로 移行이 된다. polymer 粒子가 球形에서 多面體로 移行하려면 乾燥過程에서 받는 힘으로 粒子가 變形될 만큼 軟化되어야 한다. 例로 poly (vinyl acetate) EM은 0~10°C 間에서 乾燥하여도 白色의 粉末로 되고 皮膜은 形成되지 않는다. 粒子를 融着시키는 힘에 關해 여러 說이 있다.

Bradford[44]은 粒子를 形成하고 있는 polymer의 表面張力 energy에 인한 粘性流動으로 粒子가 融着한다는 報告가있고, Brown[45]은 물의 蒸發過程과 粒子의 融着過程이 同時에 일어나는 點을 보아 粒子가 最密로 充塡된 後에 粒子間에 形成되는 間隙의 毛細管壓 作用으로 粒子가 融着한다고 發表하였다. 여러 EM의 融着 機構에 關한 理論이 있으나, film 形成은 一種의 機構로만 이루어지는 것이 아니라 몇 種의 機構가 相補하여 일어나는 것으로 推測된다.

EM를 얇은 層으로 乾燥시킬 때 粒子의 樹脂組成이나, 製造方法에 따라 透明皮膜을 形成하

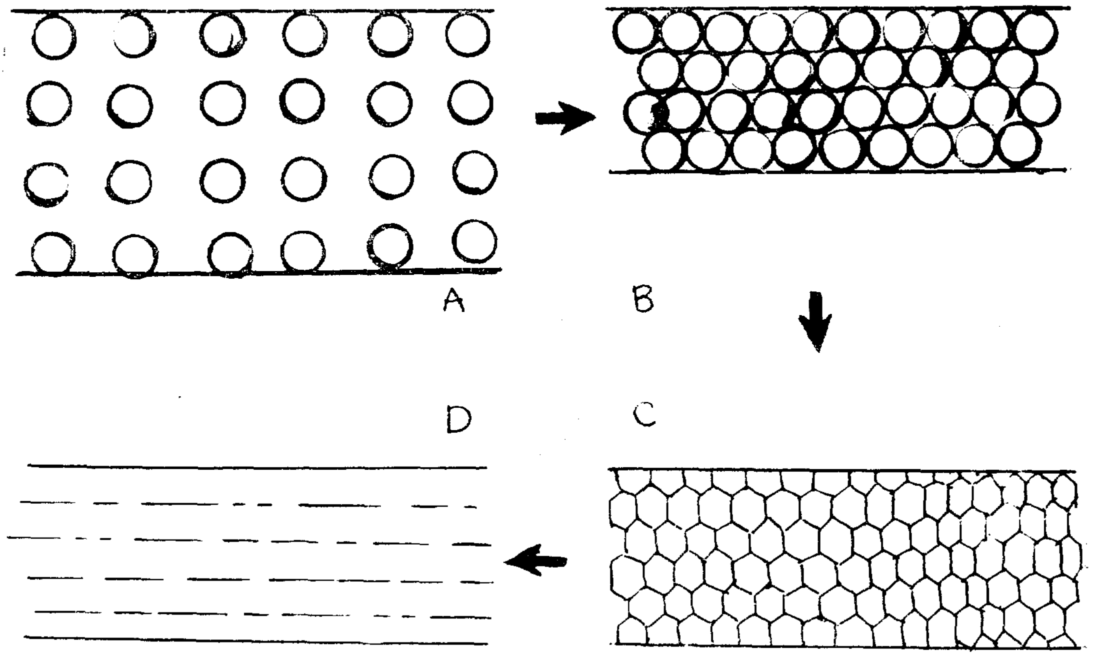


그림 12. EM의 皮膜形成過程

는 最低溫度가 다르다. 이러한 透明皮膜을 形成하는 最低의 溫度를 最低造膜溫度(MFT)라 한다. MFT는 EM을 使用할 때 重要한 尺度가 된다.

Tg(glass transition temperature)와 MFT의 關係에 있어 ethyl acrylate와 methyl methacrylate의 共重合體의 Tg은 連續的으로 上昇하며 이와 平行하여 MFT도 連續的으로 上昇한다(그림 13 參照). 그러나 poly (ethyl acrylate) EM와 poly (methyl methacrylate) EM을 blend 한 것은 混合比率에 따라 Blend EM의 MFT은 poly-ethylacrylate의 MFT에서의 poly(methyl methacrylate)의 MFT로 非連續的으로 變한다[43](그림 13 參照).

實際에 있어 塗布한 부피에 따라 또는 被塗基材의 吸收하는 程度에 따라 生成하는 皮膜의 性質이 달라지는 것은 잘 經驗하는 일이다. 外的條件의 影響에 關해서도 micro 面에서의 見解와 macro 面에서 보는 見解의 差를 確認하여 結果

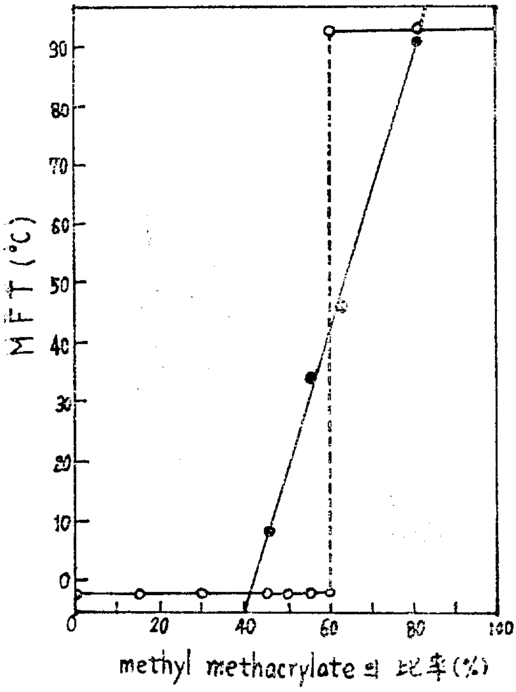


그림 13. Methyl methacrylate-ethylacrylate 系 共重合體 및 blending EM의 組成과 MFT의 關係

● 共重合體 EM ○ blending EM

를 考察할 必要가 있다.

Ⅲ. Emulsion의 製造方法

1. 乳化重合의 機構

乳化重合은 물을 溶媒로 하고 水溶性 開始劑를 使用한 分散重合系에 乳化安定劑(界面活性劑)를 添加하는 方式이다. styrene monomer의 乳化重合을 한 例를 들면 다음과 같다.

Styrene	100	물 100
乳化劑	2~5	$K_2S_2O_8$ 0.1~0.5 (水溶性開始劑)
(重量比)		

Harkins[46]에 의하면 乳化劑 micelle가 存在하는 水溶液에 難溶性인 monomer를 添加하여 攪拌하면 monomer의 大部分은 分散滴이 되어 물中에 分散하고, 一部分은 乳化劑 micelle의 內部로 浸入하여 micelle은 monomer 分子로 膨潤된 狀態가 된다(그림 14 參照).

水溶性 開始劑를 添加한 反應 開始 直後의 時點에서는 그림 14에 表示한 바와같이 monomer 分子로 膨潤된 乳化劑 micelle와 monomer 分散滴, 開始劑의 分解로 생긴 開始劑 radical, 물에 溶解한 微量의 monomer 等이 共存하고 있다. 물相에서 發生한 開始 radical은 monomer 分散滴보다 全表面積이 壓倒的으로 큰 乳化劑 micelle 內로 浸透하여 重合이 開始된다. 이리하여 乳化劑 micelle 內에는 繼續 浸透하는 開始 radical을 받아들여 polymer를 生成하며, 이러한 monmer와 polymer가 共存하는 micelle을 重合體粒子라 한다.

重合體粒子內에서 繼續 일어나는 反應으로 monomer는 차차 消費되며, 同時에 monomer 分散滴부터 다시 monomer의 供給을 받는다. 重合體粒子는 體積과 表面積이 增加하여 micelle은 드디어 重合體粒子에 吸着되어 消滅하게 된다. 이 時點 以後부터는 새로운 重合體粒子는 生成되지 않으며 重合이 完了할 때까지 重合體粒子數는 一定하다. 그 後의 反應進行은 重合體粒子에 monomer를 補給하던 monomer 分散滴도 消費되어 消滅하며, 重合體粒子內에 存在하던 monomer도 點次 反應하여 反應이 終結된다. 以上의 全體의 反應을 3段階로 나누면 다음과

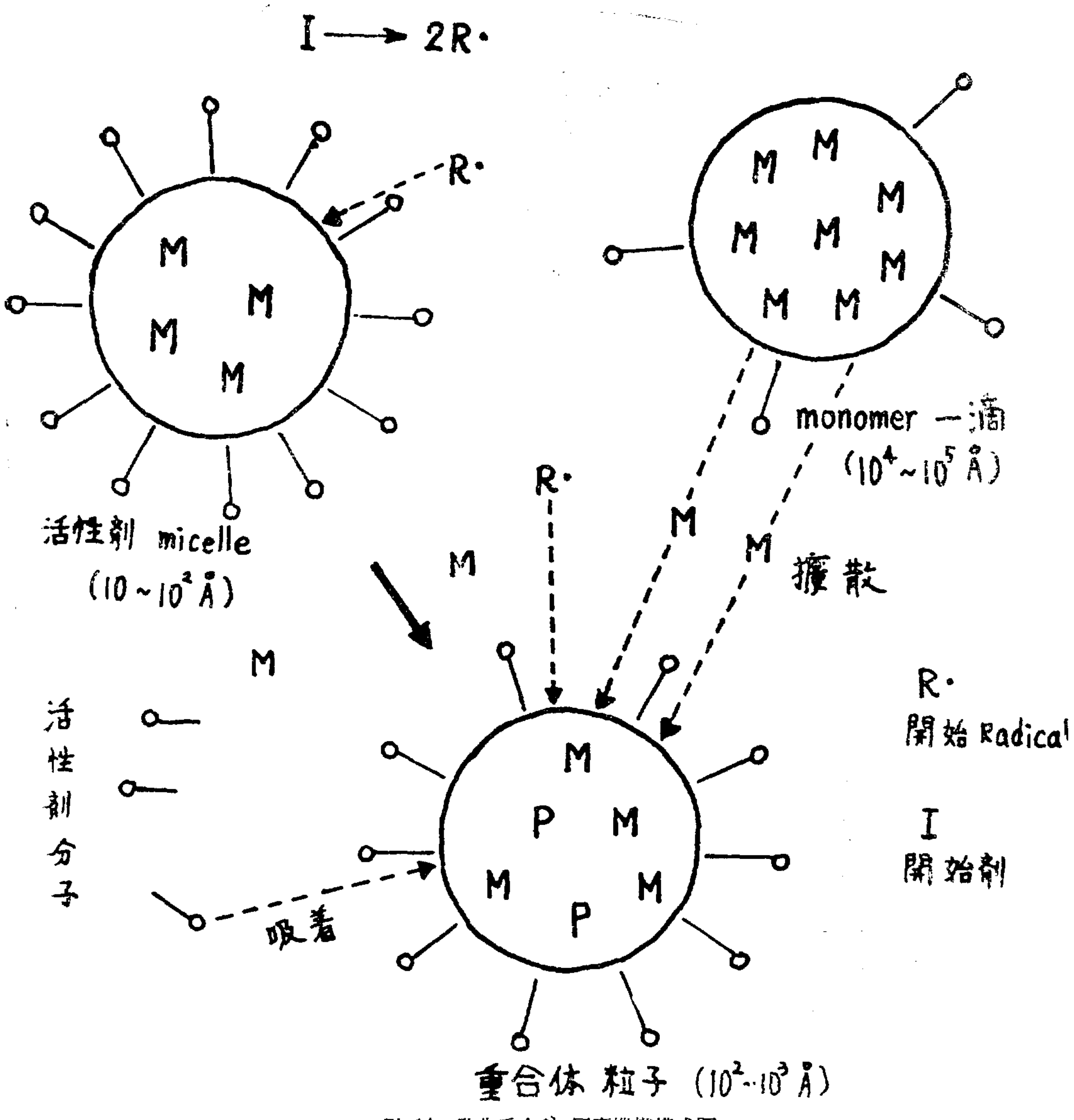


그림 14. 乳化重合의 反應機構模式圖

같다.

(1) 反應開始부터 乳化劑 micelle가 消滅할 때까지.

(2) micelle의 消滅부터 monomer 滴이 消滅할 때까지.

(3) monnomer 滴의 消滅부터 反應完結할 때까지.

Smith, Ewart[47]은 Harkins의 乳化重合에 關한 定性的 理論을 定量的으로 發展시켜 다음과 같은 速度式을 얻었다.

어느 瞬間의 重合速度는 生長段階의 速度와 같으며,

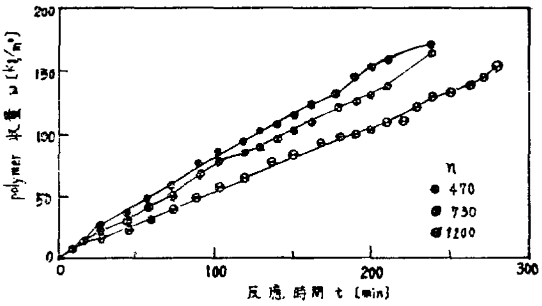
$$\frac{d[M]}{dt}=R_p=k_p[M][R] \quad (1)$$

$$R_p=k_p[M]N/2 \quad (2)$$

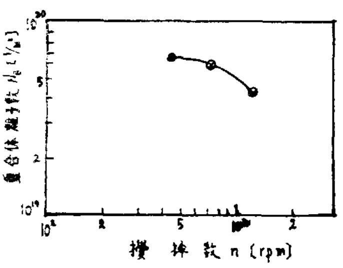
$[M]$; monomer 濃度, $[R]$; Radical 濃度

N ; 1ml 當의 粒子數

주어진 粒子內의 生長 Radical은 50%確率로 存



(a)



(b)

그림 15. Styene의 乳化重合에 對한 攪拌의 影響
(a) polymer 收量의 經時變化
(b) 重合體粒子數와 攪拌數

在하므로 (1)式이 (2)式으로 變하는 速度式을 發表하였다.

2. 乳化重合의 攪判操作

乳化重合에 있어 攪判操作은 裝置設計上 그리 큰 問題는 아니된다. 油狀의 monomer가 monomer 分散滴으로서 反應液中에 安定하게 分散될 程度의 攪判條件만 確保되면 充分하며, 過度의 攪判은 오히려 惡影響을 주는 수가 많다. 乳化劑 micelle의 消滅에서 monomer 分散滴이 消滅하는 段階에서는 攪判數가 極端으로 低下하면 monomer 分散滴으로 存在하든 未反應 monomer가 相의 變化를 일으켜 重合體粒子에 monomer 供給이 늦어지므로 反應速度의 低下를 가져올 우려가 있다. 또 反應 開始 前에 乳化液을 만들 경우 그림 15에 表示한 바와 같이 攪判數를 높이면 monomer 分散滴이 細分化되어 그 表面積이 增大하고 乳化劑 分子를 必要 以上으로 吸着하여 實質的으로 乳化劑 micelle monomer 濃度를 低下시키는 結果가 되어 重合體 粒子數가 減少하며 反應速度는 低下된다. 乳化劑의 처음 濃度가 充分히 높을 때는 그의 影響은 考慮할 必要가 없다.

攪判을 過大하게 하였을 때 또 하나의 問題는 槽內의 窒素氣流中에 微量存在하고 있는 酸素가 反應液中으로 移動할 우려가 있으므로 monomer에 따라서는 溶存하고 있는 酸素가 原因이 되어 反應을 매우 지연시킬 우려가 있다.

3. 平均分子量 및 그의 調節法

乳化 重合 反應에 있어 反應速度와 重合體의 平均分子量이 均一系의 塊狀 重合이나 溶液 重合에 比하여 매우 크다는 것은 널리 알려진 事實이다. 이것은 radical이 各 重合體粒子中에 隔離되어 있으므로 radical이 全體的으로 高濃度로 存在하고 있다하더라도 停止가 일어날 確率이 적은 것으로 說明되어 있다.

Styrene의 乳化 重合을 例로 하면 60°C에서 $N_B=10^{21}(l/cm^3)$ N_B; 全重合體粒子數라면 開始速度를 같이한 塊狀重合에 比하여 볼 때 反應速度와 平均 分子量은 約 10^2倍가 된다는 報告가 있다[48]. 또한 溫度가 一定한 條件에서 反應速度를 增大하려면 塊狀重合에서는 開始速度를 크게 하는 것이 必須條件이다. 그러나 必然的으로 平均分子量은 低下하게 된다. 乳化重合에 있어서는 乳化劑의 濃度를 크게하면 重合體粒子數가 增大하고 따라서 反應速度와 平均分子量도 같이 增大된다. 그러나 實際의 process에서는 反應速度가 큰 것은 利點이 되나 平均分子量이 너무 큰 것은 製品의 品質上 또는 加工上 좋지 못한 點도 많다.

合成 gum 製造에 있어서는 分子量 調節劑라 하여 radical과 反應性이 높은 連鎖移動劑를 添加하여 平均分子量을 調節하고 있다. 調節劑로는 主로 mercaptan類가 使用되고 있으며, 反應開始하는 時點에 mercaptan을 反應液中에 添加하여 調節하는 初期法이 있다. 初期法은 反應이 進行함에 따라 調節劑의 濃度가 低下하여 차차 平均分子量이 커지는 缺點에 比해, 最近 開發된

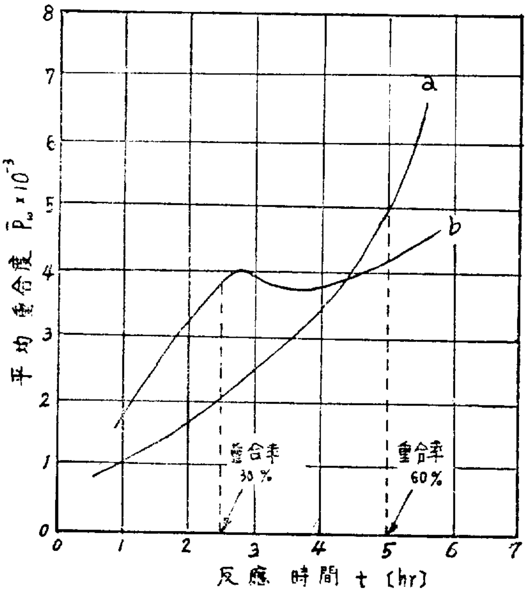


그림 16. 平均分子量調節反應 model에 의한 計算結果
a : 初期法　　b : increment 法

increment 法은 調節劑를 最初에 모두 添加하지 않고 反應 途中에 分別하여 追加하는 方法으로서 初期法을 是正한 것으로 보여진다. 이 方法은 初期法에 比하여 反應中의 粘度를 一定하게 維持할 수도 있고 gel 化나 分技를 가진 重合體의 生成도 적어지며 分子量分布의 制御도 容易하며 調節劑의 濃度를 적게 使用할 수 있는 利點도 있다. 그림 16은 計算에 인한 SBR의 平均重合度의 經時變化를 初期法과 increment 法을 採用하여서 나타낸 것이다.

4. Emulsion 製造의 實例

乳化重合시키는 實際方法은

1) 一時에 全配合物을 混合하여 低溫에서 反應시키는 高壓重合反應.

2) monomer의 一部와 그 外의 配合物(乳化劑, 開始劑等)을 添加하여 先行重合을 시킨 後에 殘存의 monomer를 連續的으로 添加하며 重合시키는 monomer 添加法

3) 重合配合物을 우선 乳化시킨 後 그의 一部를 先行 重合시키고 殘餘의 emulsion을 連續的으로 添加하여 重合시키는 emulsion 添加法

4) 一段 重合反應을 完結시킨 EM 水溶液에, monomer와 乳化劑의 少量을 添加하여 再分散시킨 後 適當量의 開始劑를 添加하여 다시 重合시키는 Seeding 法.

이러한 重合方法은 monomer의 性質, 重合熱除去의 問題(主로 重合系의 粘度로 인한) EM의 平均粒子徑 및 粒子徑分布等을 考慮하여 選擇된다. 어떠한 重合 方法이든 重合過程에 있어 EM 粒子의 凝集物의 發生은 重合收率을 低下시킬 뿐만 아니라 發生한 凝集物의 一部가 濾布를 通過하여 粗粒子가 製品 EM 中에 混入하여 品質을 低下시켜 實際로 대단한 物議를 일으키게 된다. 凝集物發生의 程度는 重合過程에 있어 重合系의 安定性에도 關係하며, 乳化劑의 適否은 勿論이며 生成된 EM 粒子의 界面에 있어서의 乳化劑의 吸着濃度와도 密接한 關係가 있다[49]. 同一한 重合配合이라도 重合方法에 따라 生成된 EM의 平均粒子徑 및 粒子徑分布가 相異하면 重合安定性에 미치는 影響이 크다. 平均粒子徑은 主로 重合溫度 重合開始劑의 種類와 濃度 및 乳化劑의 種類와 濃度에 인하여 決定되며, 粒子徑分布는 EM 粒子中의 平均 radical 濃度가 一定할 때 粒子의 生成時限中에 生成되는 polymer 量이 反應完了까지에 生成되는 polymer 全量에 比하여 적을수록 幅이 좁혀진다. 이러한 假定下에 粒子徑分布에 미치는 各種因子의 定性的 影響을 表 6에 나타냈다[50].

表 6. EM 粒子徑分布에 關係되는 여러 因子

因　　子	粒子徑分布
乳化劑濃度의 上昇	不均一化
重合開始劑濃度의 上昇	均一化
monomer/물比의 增大	均一化
重合溫度의 上昇	Ep<Eρ는 均一化 Ep>Eρ는 不均一化

Ep : 生長活性化 energy,
Eρ : Radical 發生活性化 energy

4-1 高壓重合反應

重合配合物의 後添加가 困難한 重合反應때는 一般的으로 이 形式의 重合方法이 採用된다. butadiene, chloroprene, vinyl chloride 및 vinylidene chloride 等과 같이 重合溫度보다 低

沸點의 monomer를 使用할 때의 重合方法은 大部分 이 形式에 屬한다. 이 方法은 重合熱의 一時的인 發生을 避하기위해 重合溫度는 50~60°C 以下의 比較的 低溫에서 長時間에 결처 緩慢하게 이루어진다. 또한 monomer 添加法에 比하여 큰 EM 粒子가 生成되며 粒子徑分布의 幅은 monomer 添加法과 EM 添加法의 中間 程度이다.

4-2 monomer 添加法

乳化劑全量과 물, 必要에 따라 monomer의 一部와 重合開始劑를 反應容器에 投入하여 先行重合을 시킨다음 殘餘의 monomer(必要에 따라 重合開始劑)를 重合의 進行과 더불어 後添加시키는 重合 方法이며 重合熱의 制御가 容易하다. 粒子徑은 初期에 投入한 monomer의 比率과

表 7. Vinyl Acetate Monomer의 連續添加重合法에 있어 先行重合量과 粒子徑의 關係

先行重合시킨 Vinly acetate 量(%)	5	10	15	20
Vinyl Acetate 滴下時間(hr)	5	4¾	4¼	3¾
粒 子 徑 (μ)	<0.5	<0.5	<1.0	1.0~1.5

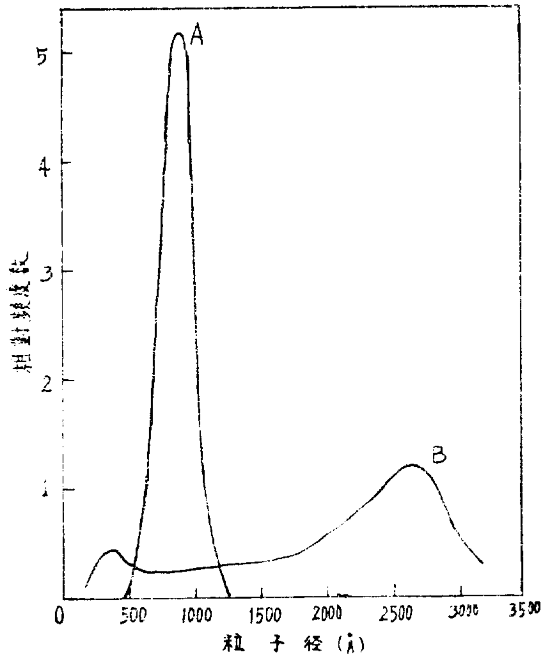


그림 17. Monomer 添加法(曲線 A)과 emulsion 添加法(曲線 B)에서 얻은 粒子徑分布(acrylate의 乳化重合)

monomer의 添加速度에 따라 決定된다. 表 7에 表示한 바와같이 初期에 投入한 monomer의 比率이 클수록 粒子徑은 커진다[51].

이 重合方法은 比較的 重合 初期에 있어 EM 粒子의 生成에 必要한 乳化劑가 全部 消費되어 後添加된 monomer는 먼저 生成된 EM 粒子를 한층 더 成長시킬 뿐이다. 이 結果 작은 EM 粒子가 많이 形成되며 粒徑分布은 比較的 좁아진다[50](그림 17 參照).

이 方法과 매우 類似한 方法으로 monomer를 連續的으로 添加하지 않고 分割하여 添加하는 分割添加法도 있다[51]. 이 方法은 前分割의 重合이 거의 完了하였을 때 다음 分割量이 添加된다. 分割回數와 粒子徑의 關係는 表 8과 같다.

表 8. Vinyl Acetate의 分割添加重合에 있어 分割回數와 生成된 EM의 性質

EM의 性質	monomer 의 分割回數			
	12	6	4	1
粒子徑 (μ)	1.2	2	2~2.5	3
粘 度 (cps)	18000	10000	3000	1000

粒子徑은 monomer의 連續添加法과 같이 分割回數가 적을수록 卽 先行重合量이 많을수록 커짐을 알 수 있다. 또한 粒子徑分布는 一般 monomer 連續添加法보다 더욱 좁아진다.

4-3 Emulsion 添加法

重合에 必要한 各配合物을 他容器中에서 乳化시킨후 그의 一部를 反應器에 投入하여 先行重合시키고, 殘餘의 EM 水溶液을 점차적으로 重合反應器에 添加하는 重合方法이다. 이 方法은 後添加할 때 重合에 必要한 配合組成을 先行重合의 配合과 다르게 할 수도 있다. 卽 乳化劑, 重合開始劑 및 monomer를 先行重合에 比하여 若干 많게 할 수도 있고 또 적게 할 수도 있다. 때에 따라 다른 monomer를 混合할 수도 있다. 一般的으로 EM을 後添加할 때 反應容器中에 있는 乳化劑濃度가 臨界 micelle 濃度를 넘으며, 새로이 供給되는 乳化劑 micelle이 새로운 EM 粒子를 生成하여 最初에 生成된 粒子는 매우 커지며, 重合末期에 生成된 粒子는 充分히 成長할

時間이 없어서 작다. 그 結果 EM添加法에서 얻어지는 粒子徑의 分布는 그림 17에서 보는 바와같이 monomer添加法에 比하여 매우 幅이 넓어진다. 이 方法으로 얻어지는 EM의 平均粒子徑 및 粒子徑分布는 一定한 配合에 있어 主로 先行重合量과 後添加 EM의 添加 速度에 따라 決定된다.

4-4 Seeding法

Seeding操作이란 一般 反應을 完結한 EM水溶液에다 monomer와 少量의 乳化劑를 再分散시킨 다음 開始劑를 混合하여 다시 重合시키는 操作이다. 이 方法은 比較的 작은 重合體粒子의 EM으로부터 出發하여 粒子를 한층 더 成長시키고 粒子徑分布를 均一하게 하며 큰 粒子를 形成한 EM을 얻는 方法이다.

卽 重合體粒子徑의 均一化를 試圖하는 方法이다. 한 例로서 平均粒子徑이 다른 2種의 polystyrene을 混合하여 seeding操作을 하고 電子顯微鏡으로 粒子徑의 變化를 觀察한 結果, 粒子徑이 작은 重合體 粒子가 더 速히 成長하였음을 確認하였다. 卽 이 方法으로 粒子徑分布가 한층 더 均一化 되어감을 알았다[52].

乳化重合으로 製造된 EM中에는 여러 用途가 있으나 paint 또는 表面 塗布劑에 있어 例를 들어 寫眞이나 月曆의 表紙에 塗布, 熱處理하여 光澤을 낼 때 重合體粒子徑이 randam하면 製品이 完全하지 않다. 이 操作에서 注意할 點은 2次的으로 添加한 乳化劑의 濃度가 문제이며 過小할 때는 操作中에 重合體의 凝集한 덩어리가 生成되기 쉬우며 EM이 不安定하여 粒子徑分布를 넓히는 結果를 招來한다(表-9參照).

表 9. Poly (Vinyl Toluene)의 Seeding操作에 인한 乳化劑 濃度의 影響

試料番號	添加乳化劑量 (monomer에 對한 Wt%)	全乳化劑量 (全重合體量 對한 Wt%)	凝集物 生成의 有無	新重合體 生成의 有無
A	0.00	0.74	有	無
B	1.00	1.14	微少	〃
C	2.00	1.54	無	〃
D	3.00	1.94	無	〃
E	4.00	2.74	無	有
F	5.00	3.52	無	〃

實驗條件 : Seeding 開始時, monomer/重合體=2/1(重量) $K_2S_2O_8$ 0.13wt%(물에 對하여) 80°C 乳化劑 Aerosol MA

5. Emulsion 工業의 將來

最近 10餘年間에 걸쳐 여러 EM關連業體에서 導入한 技術과 그間의 自體硏究로 EM品種이나 生產量에도 많은 發展을 가져왔으며 그러한 現況에서 살펴 볼 때 製造 技術은 相當한 境地에 到達한 듯하다. 某 業體에서는 容量 15ton짜리 reacter를 操作하고 있는 實情이다. 現段階에 있어 外國에서 技術導入을 한다면 다만 特殊한 混成重合體나 製品의 application 等을 必要로 할 뿐이고 이것도 대수로운 特許도 아니며 Know-How 뿐이다.

작은 資本과 簡單한 施設로 着手되므로 오히려 亂立狀態이고 相互間의 販賣競爭도 致烈하다. 이러한 EM企業間의 生存競爭은 日本, 美國 等도 같은 樣相을 띄고 있으며 共同된 어려운 점이며, 이러한 競爭의 突破口로 外國에서도 技術的 after service와 用途開發에 拍車를 加하고 있다. 더구나 大企業이 EM關連 maker로 登場하여 生產量의 增大를 招來하고 있는 만큼 應用 加工의 技術을 自體開發하여 未開拓의 廣汎한 用途分野를 開發하기 위해서도 完備된 適用加工硏究所의 設立과 積極的인 使用用途의 啓蒙이 切實한 듯 하다.

輸出面에서 볼 때 日本을 除外하고 臺灣은 韓國과 같은 EM工業의 歷史와 生產量을 가지고 있으며 其他 東南亞國家에는 EM製品自體의 輸出이 可能하나 멀지않은 將來에는 이러한 國家들도 後進性을 脫皮하여 直接 生產하게 되고 自國家의 貿易保護政策으로 製品의 輸出이 困難할 것이다. 技術的 高度化로 液狀 emulsion製品의 solid type化 또는 plant 輸出의 展望이 有望하니 지금부터 이러한 計劃을 確立시켜야 할 것이다.

引 用 文 獻

39. H. Eilers, J. Korff, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 229(1940).

40. 岡村誠三, 本山卓彥, 高分子化學, **17**, 601 (1960).
41. F.L. Saunders, J.W. Sanders, *J. Colloid Sci.*, **11**, 260(1956).
42. R.W. Brown, L.H. Howland, *Rubber World*, **132**, 471(1955).
43. T.F. Protzman, G.L. Brown, *J. Appl. Polymer Sci.*, **4**, 81(1960).
44. E.B. Bradford, *J. Colloid Sci.*, **6**, 108 (1951). *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 735(1953).
45. G.C. Brown, *J. Polymer Sci.*, **32**, 528 (1958).
46. W.D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, **13**, 381 (1945).
47. W.V. Smith, R.H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592(1948).
48. P.J. Flory, 高分子化學(上) 岡本金丸共譯
49. 室井宗一, 工化 **68**, 1785(1965).
50. H. Fikentscher, H. Gerrens, H. Schullers, *Angew. Chem.*, **72**, 856(1960).
51. Lonza Usines, ělectriques et chimiques Sociětě Anonyme, *Swiss Pat.*, 316, 762.
52. J.W. Vanderhoff, J.E. Vitkuske, E.B. Bradford, J. Alfrey Jr, *J. Polymer Sci.*, **20**, 225(1956).

폴리머 技術뉴스

새로운 微細孔重合體의 製造法

連續的微細孔(continuous micropores)을 갖는 重合體는 microfiltration이라든가 controlled release 등 여러가지 應用이 可能한 材料이다.

最近에 美國의 Armak 會社는 "Accurel"이라는 商品名의 여러가지 크기의 微細孔을 갖는 重合體들을 公開하였다. 주로 폴리스치렌과 폴리푸로필렌을 matrix로 사용하고 있는데 그들은 이러한 중합체를 220°C정도에서 아민, 알콜, 케톤등의 여러가지 높은 沸點을 갖는 용매에 용해한 다음 그 용액을 냉각시켜 용매와 重合體가 相分離하는 것을 利用한다는 것이다. 이러한 용매들은 大概 물에 녹는 용매들이며 室溫에서는 重合體들에 대하여 非溶媒라는데 그 要點이 있는 것이다.

相分離가 되어 굳어진 重合體속에 微細하게 分散되어 있는 溶媒滴은 물같은 용매로 抽出함으로써 連續的微細孔을 導入할 수 있는 것이다.

그들은 조작하기에 따라서 細孔의 크기를 1.0~10 micron 정도로 조절할 수 있으며 그 微細孔의 크기도 滿足할만한 均一度를 갖도록 할 수 있다는 것이다. 그 製造過程에서 重合體의 濃度는 10%에서 70%까지 變化시킬 수 있으며 이러한 濃度範圍에서 만든 試料들은 void volume이 30~90%까지 조절할 수 있다고 한다.

(p.102에 계속)