

골격 활성화에 의한 Styrene-Butadiene 고무에의 Styrene과 Methyl Methacrylate의 그라프트 유화공중합

정 회 실* · 임 호 · 김 병 규 · 신 영 조
부산대학교 고분자공학과 · *현대산업개발주식회사 유화사업부
(1990년 11월 17일 접수)

The Graft Emulsion Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Onto Styrene-Butadiene Rubber by Back-bone Activation

Huey-Sil Chung*, Ho Lim, Byung-Kyu Kim, and Young-Jo Shin

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

*Hyundai Housing and Industrial Development Co. LTD

(Received November 17, 1990)

요 약 : "Cold" 유화 중합법과 "Hot" 유화 중합법에 의하여 입자의 크기가 각기 다른 SBR latex를 제조하고 미반응 butadiene과 styrene을 제거한 후 Latex의 Total Solid Content(TSC)를 10%로 조절하였다. Soap titration 방법으로 critical micelle concentration(CMC)을 측정하고 CMC 농도의 80%의 Soap를 첨가하여 latex의 안정성을 증가시킨후 활성화된 back-bone에 potassium persulfate를 개시제로 하여 styrene(ST)과 methyl methacrylate(MMA)를 graft 중합시켰다. Latex 입자가 seed로 작용하기 때문에 유화중합은 2단계 (interval I과 II)로 이루어진다. Back-bone이 활성화되지 않은 중합에서의 interval II는 전환율 60% 근처에서 나타나지만 back-bone이 활성화된 중합에서는 전환율 80% 근처에서 나타났다. Back-bone이 활성화된 중합에서의 중합속도와 grafting 효율은 증가되었다. Latex입자의 크기, 개시제의 양, chain transfer agent의 양, monomer의 양, 중합온도, 교반 속도 등도 연구되었다.

Abstract : The SBR seed latices with varying particles size were prepared by "cold" and "hot" emulsion polymerizations. The unreacted monomers, butadiene and styrene, were removed and the total solid content (TSC) of the latices prepared was maintained to be at 10%. Critical micelle concentration (CMC) was measured by soap titration method and the SBR seed latices were stabilized by adding soap solution (80% of CMC). Styrene(ST) and methyl methacrylate(MMA) were grafted onto back-bone activated SBR latices. Potassium persulfate was used as an initiator. Since the latex particles play as seeds, the emulsion polymerization process consists of two stages : the interval I and II. The interval II appeared at around 80% conversion during the activated backbone process, whereas it appeared at around 60% in nonactivated, conventional process. Polymerization rate and grafting efficiency were increased in back-bone activated polymerization process. Other factors, particle size of latices, amount of initiator, chain transfer agent, and monomers, reaction temperature, and agitation rate were also investigated.

서 론

PVC는 투명성, 난연성, 내약품성등의 장점이 있으나 충격강도(상온에서 약 $2\text{kg} \cdot \text{cm/cm}$)와 내열성(상용온도 60°C 이하)이 나쁜 단점을 가지고 있다. PVC의 투명성을 손상시키지 않고 충격강도를 증가시키기 위한 modifier로 methyl methacrylate-butadiene-styrene(MBS)계 고무가 많이 사용된다. MBS의 합성 및 물성에 관한 것은 여러가지 보고가 있으나^{1~5} SBR에 methyl methacrylate(MMA)와 styrene(St)을 그라프트 공중합시켜 MBS를 합성할 때 back-bone 활성화에 의해 그라프트 효율을 높이는 연구는 보고되어 있지 않다.

본 연구는 입자크기가 다른 몇가지 SBR latex를 합성하여 이를 substrate로 하여 St과 MMA를 그라프트 공중합 시킬때 SBR latex의 graft site를 활성화시킴으로서 그라프트 효율을 높이는 방법을 조사하였다.

실 험

시 약

Styrene 및 MMA는 일본 Hayasi사 일급 시약을 일반적인 방법으로 정제하였다. Butadiene은 금호석유화학(주)에서 제공된 것을 중합방지제를 제거하기 위하여 재증류하여 사용하였다. Potassium persulfate(KPS)는 Hayasi사 일급 시약을 3차증류수로 두 번 재결정하여(10ml/g) 50°C 에서 감압 건조하여 사용하였다. Sodium chloride, sodium hydroxide, potassium pyrophosphate등은 Junsei사의 일급 시약을 사용하였고 ferrous sulfate는 Shimakyu사의 일급 시약을 사용하였고 ferrous sulfate는 Shimakyu사의 일급 시약을 1-dodecanethiol, cumene hydroperoxide는 Fluka사의 일급시약을 사용하였다. Dextrose는 Yakuri사의 특급 시약을 사용하였고, rosin soap는 동성화학 제품을 사용하였다.

SBR Seed Latex 합성

유화중합 반응기로는 -20°C 에서 100°C 까지 항온

조절할 수 있는 stainless steel제의 고압 회전 반응조를 사용하였고 교반속도는 40 rpm으로 하여 유화공중합시켰다. SBR latex는 redox계⁶ 및 KPS 개시제를 사용 중합하였으며 그 recipe는 Table 1과 같다.

Redox계 Seed latex의 합성

1 liter of stainless steel 압력병을 질소로 치환한 뒤 deionized water 250g에 rosin acid soap 8g을 녹여 10분정도 끓인후 공기중에서 서서히 냉각시키고 NaOH수용액으로 pH 10으로 조정한 뒤 NaCl 0.75g을 녹인후 deionized water의 양이 250g이 되도록 중합수를 첨가한 뒤 반응기에 넣고 NaOH 0.056g과 dextrose 1.5g을 10g의 deionized water에 녹여 70°C 에서 30분간 가열하고 서서히 냉각시켜 압력병에 넣는다. Potassium pyrophosphate 0.27g과 ferrous sulfate 0.21g을 10g의 물에 녹이면서 질소로 충분히 치환한 뒤 밀봉하여 60°C 에서 20분간 가열하고 공기중에서 서서히 냉각시켰다. 이것은 activate solution으로 이 용액의 첨가로 중합이 시작된다.

Table 1. Recipe for the Preparation of SBR Seed Latex

Ingredients	Redox System	KPS System
Butadiene	108 g	108 g
Styrene	42 g	42 g
Deionized Water	270 g	270 g
Rosin Soap	8 g	—
<i>t</i> -Dodecylmercaptan	0.42 g	—
Cumenehydroperoxide	0.15 g	—
Ferrous Sulfate	0.21 g	—
Potassium Pyrophosphate	0.27 g	—
Sodium Chloride	0.56 g	—
Dextrose	1.5 g	—
Sodium Lauryl Sulfate	—	8 g
Potassium Persulfate	—	0.75 g
<i>n</i> -Dodecylmercaptan	—	0.42 g
Reaction time(hr)	20	20
Reaction Temp.($^\circ\text{C}$)	5	30
Conversion	60%	92%
Z-Average Mean Size($\bar{D}_z$)	70nm	50nm

연쇄이동제로 *t*-dodecyl mercaptan 0.42g을 styrene 37g에 녹인후 압력병에 가하고 질소를 치환한 다음 butadiene 108g을 gravimetric method로 정확히 정량후 capping하였다.

Capping이 된 압력병을 흔들어서 내부의 유화가 잘 되도록 한다. 그후 styrene 5g에 cumene hydroperoxide 0.15g을 녹여 hypodermic syringe로 주입시킨 뒤 곧바로 만들어 두었던 activate solution을 역시 hypodermic syringe로 주입시킨 다음 강하게 흔들어 주고 교반기에 장치하였다. 반응은 5°C 및 30°C에서 행하였고 반응시간은 20시간으로 하였다.

KPS계 Seed Latex 합성 및 후처리

1 liter 반응기를 질소로 치환한 다음 Table 1의 KPS계 recipe와 같이 반응기에 넣고 50°C에서 20시간 반응시켰다.

이렇게하여 합성된 latex는 rotary evaporator를 사용하여 미반응 butadiene 및 styrene을 제거하였으며 ASTM D4026에 의거 residual styrene이 100 ppm 이하인 것을 확인하고 seed latex로 사용하였다. 반응시간에 따른 conversion은 gravimetric method⁷를 이용하였다.

Seed latex의 particle size는 Autosizer IIc (영국 Melvern 사)에 의해 측정하였으며 평균입경은 Z average mean size($\bar{D}_z$)로 나타내었으며 Table 1에 나타내었다.

Soap Titration에 의한 CMC 결정

SBR latex에 graft 공중합을 하면 중합이 진행됨에 따라 coagulation이 관측되는데 이것을 막기위해 CMC titration을 3회 실시하여 제일 작은값의 80%에 해당하는 양의 soap를 첨가하였다. Fig. 1은 latex 100ml(TSC10%)를 0.2N sodium lauryl sulfate용액으로 soap titration할 때의 전도도를 측정한 결과이다. 사용한 latex는 5°C latex로써 다른 latex들에 비해 가장 적은 CMC값을 보였다.

Back-Bone 활성화에 의한 유화 그라프트 공중합

유화 graft 공중합은 Hopkins 냉각기, 온도계, 적하용 분액여두, 개스 주입기등을 장착한 500cc 사구

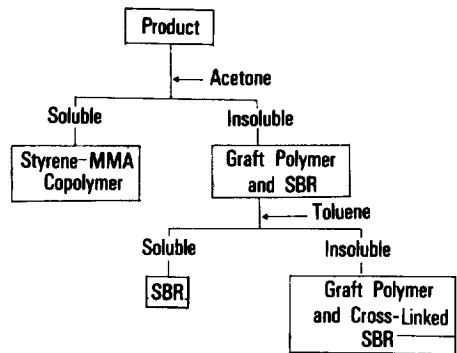


Fig. 1. Flow sheet for the purification of grafted MBS resins from reaction product.

플라스크에서 행하였다. 500cc 사구 플라스크에 앞 절에서 합성된 SBR seed latex, deionized water, 유화제를 넣고 질소 치환을 하면서 온도를 50°C까지 올린후 개시제, 연쇄 이동제, 소량의 단량체를 넣고 일정 시간 반응시켜 back-bone activation 시킨 후 나머지 단량체를 첨가하여 공중합 시켰다.

활성화 및 공중합에 사용된 recipe는 Table 2와 같다. Table 2의 recipe 1은 back-bone activation을 하지않고 공중합만 하는 것에 관한 것이고 recipe 2는 activation 단계와 공중합 단계에서 첨가하는 양을 나타내었다. Table 2의 recipe로 중합된 중합물은 10배의 methanol에 침전시켜 유화제를 제거하고 filter paper로 filter하여 침전물을 회수한 후 다시 같은 양의 methanol로 세척후 감압 건조기로 50°C에서 함량이 될 때까지 건조후 L. D. Moore¹⁰등의 방법으로 각종 중합물을 분리했다. 그 처리방법은 Fig. 1에 나타내었으며, 다음과 같이 분리하였다. 중합 건조물 5g을 200 cc의 acetone으로 처리하면 녹지않는 부분은 미반응 SBR과 MBS이다. 이것을 다시 toluene 200 cc로 처리하면 미반응 SBR은 녹아나가고 cross-linked된 SBR과 MBS만 남는다.

SBR에 graft된 MBS의 확인은 Perkin Elmer 1330 IR Spectrophotometer를 사용 확인하였다.

Total Conversion (%) =

$$\frac{\text{Total weight of polymer formed}}{\text{Weight of monomer charged}} \times 100$$

Table 2. Recipes for Styrene and Methyl Methacrylate Graft Copolymerization onto SBR Latex (parts by weight)

Ingredients	recipe	
	1	2
Activation		
SBR	—	30
Styrene	—	1
Methyl Methacrylate	—	0.6
<i>n</i> -Dodecylmercaptan	—	0.32
Sodium lauryl sulfate	—	1.48
Potassium persulfate	—	0.056
Deionized water	—	270
Copolymerization		
SBR	30	—
Styrene	13.8	12.8
Methyl Methacrylate	8.4	7.8
<i>n</i> -Dodecylmercaptan	0.32	—
Sodium lauryl sulfate	1.48	—
Potassium persulfate	variable	—
Deionized water	270	—

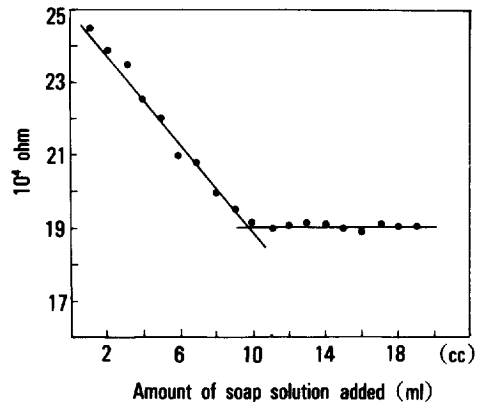
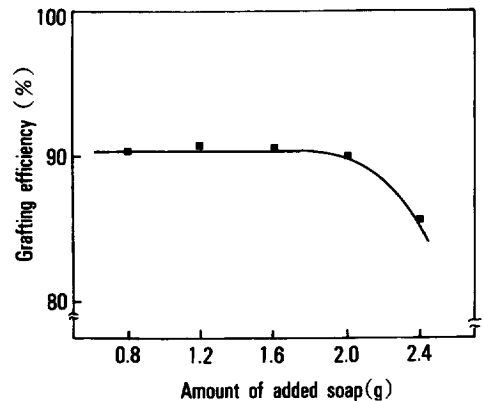
Graft Efficiency(%) =

$$\frac{\text{Weight of polymer in grafts}}{\text{Total weight of polymer formed}} \times 100$$

결과 및 고찰

2nd Nucleation 확인

Fig. 2의 soap titration에 의해 CMC의 값을 알고 soap 첨가가 새로운 nucleation을 형성하는지의 여부를 실험하였으며 그 확인은 graft efficiency를 check함으로써 확인할 수 있었고 그 결과는 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3은 Table 2의 recipe 1를 처방으로 하여 graft중합을 시켰을 때 새로운 nucleation을 검토하기 위하여 soap량을 변화시킨 결과이다. 여기에 사용된 SBR latex의 평균 입자 크기는 70nm ($\bar{D}_z=70\text{nm}$)의 것을 사용하였다. Fig. 3의 결과에 따라 CMC값의 80%에 해당하는 1.48 g의 soap 첨가로 2nd nucleation의 형성이 저해 받음을 확인할 수 있었다.

**Fig. 2.** Titration curve for determination of critical micelle concentration : soap solution : 0.2-N sodium lauryl sulfate.**Fig. 3.** Effect of emulsifier concentration on graft efficiency.

Activation Time에 따른 영향

Table 2의 recipe 2로 개시제와 함께 소량의 모노머를 주입하여 back-bone을 활성화한 후 나머지 모노머를 10, 20, 30, 60분 후에 4번에 걸쳐 균등하게 주입하였을 때의 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4는 particle size($\bar{D}_z$)가 100 nm인 latex를 사용하여 실험한 것으로 back-bone 활성화에 의해 particle 내부에 radical이 축적되어 중합속도가 증가하는 것으로 생각 되는데 이것은 Conel Hagiopol⁹등이 연구한 다른 유화중합계에서와 같은 경향과 일치하는 결과이다.

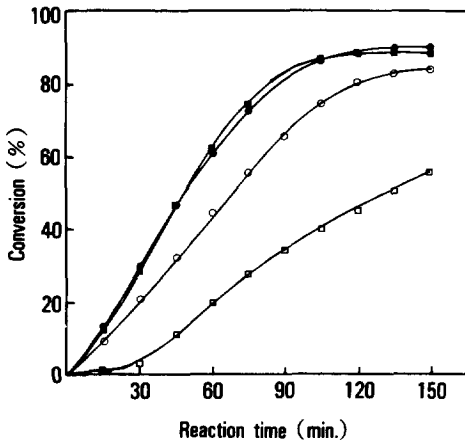


Fig. 4. Effect of back-bone activating time on conversion ($\bar{D}_z=100$ nm) : ($\square$) 0, ($\circ$) 10, ($\bullet$) 30, ($\blacksquare$) 60.

Back-Bone 활성화에 의한 유화 그래프트 공중합

Seed emulsion 중합계에서 중합속도를 지배하는 인자⁸는 radical의 흡착속도, 탈착속도, 연쇄이동으로 크게 대별할 수 있는데 monomeric radical은 particle로부터 탈착이 가능하나 polymeric radical은 탈착이 불가능하다. 따라서 polymeric radical이 많으면 ($\bar{n}$ 가 증가하면) propagation 속도가 증가할 것이고 그래프트 효율도 증가할 것으로 예상된다. back-bone 활성화가 polymeric radical을 많이 생성할 수 있다고 생각된다. back-bone 활성화란, 개시제와 함께 소량의 monomer를 넣고 일정시간이 지난 뒤 나머지의 monomer를 넣으면 바로 일정한 속도(steady state)로 중합이 일어나며 seed중합시 개시제의 radical유도기간이 필요없기 때문에 Cornel Hagiopol⁹ 등의 kinetic연구에 활용되었다.

Seed Latex의 Particle Size에 따른 영향

Fig. 5는 particle size($\bar{D}_z$)가 각각 100nm, 70 nm, 50nm인 latex에 seed중합한 것으로 particle size가 작아질수록 activation에 의한 graft 속도의 증가폭이 작아지는 것이 관찰되는데 이것은 newtron scattering에 의해 관찰된 seed중합 장소가 particle 표면이라는 것을 생각할때 상대적으로 작은 particle size의 latex는 particle size가 큰 latex에 비하여 전

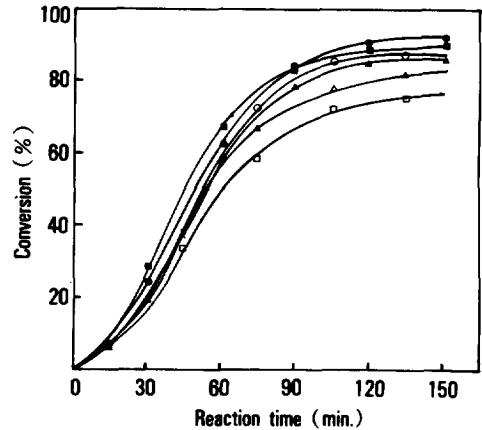


Fig. 5. Effect of particle size and backbone activation on conversion : particle size ($\bar{D}_z$ = nm) and activation time notation : ($\circ$) 50, ($\triangle$) 70, ($\square$) 100 (no activation), ($\bullet$) 50, ($\blacktriangle$) 70, ($\blacksquare$) 100 (activated : 30 min.).

체적으로 더 많은 표면적을 갖기 때문에 활성화를 하지않았을 때 중합속도는 particle size가 작은 latex에서 빠르다. 그러나 일정량의 radical에 대한 particle내의 radical의 축적농도는 particle size가 큰 쪽이 클 것이다. 즉 particle 1개당 radical의 축적농도는 particle size가 큰 쪽이 클 것이다. back-bone 활성화는 particle내에 축적된 radical의 축적⁹에 기인함으로 particle size가 큰것이 더 효과적인 것으로 생각된다.

그래프트 효율에 영향을 미치는 인자

Fig. 6은 Table 2의 recipe 2를 사용하여 activation time을 달리했을 때 particle size에 따른 그래프트효율을 관찰한 결과로서 particle size가 작을수록 그래프트효율이 높는데 이것은 T.O. Purcell Jr.⁴의 연구와 일치된다. 활성화에 의해 그래프트효율이 증가하는 것은 활성화하지 않은것에 비해 생장점이 polymer back-bone에 많이 분포하기 때문이라고 생각된다. 그리고 particle size가 상대적으로 큰쪽이 back-bone활성화에 의한 그래프트효율의 증가폭이 큰 것으로 관찰된다.

Fig. 7~11은 particle size가 100nm의 latex로 table 2의 recipe 2를 30분간 활성화시킨 후 그래프트

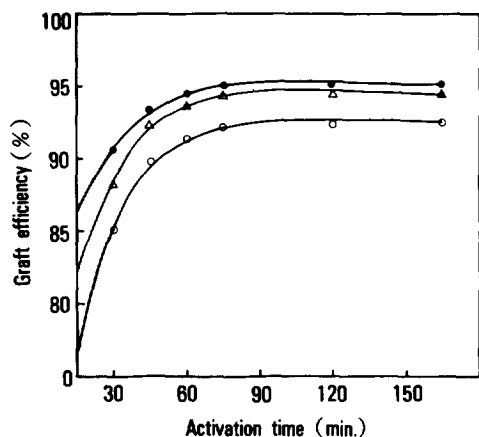


Fig. 6. Effect of back-bone activation time on graft efficiency : particle size notation $\bar{D}_2$ =nm.) : (●) 50, (Δ) 70, (○) 100.

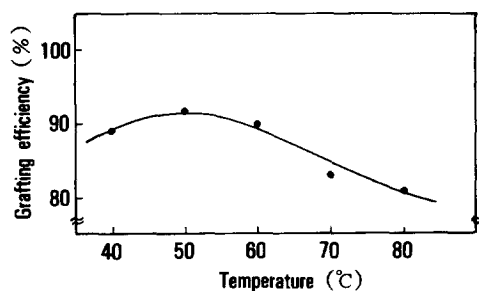


Fig. 7. Effect of reaction temperature on graft efficiency : Recipe=No. 2 in Table 2.

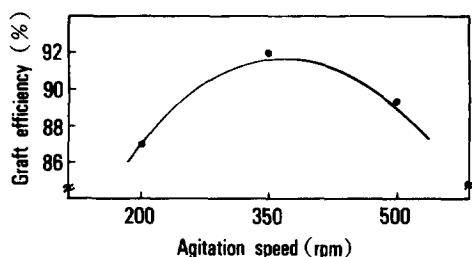


Fig. 8. Effect of agitation speed on graft efficiency. Recipe=No. 2 in Table 2.

효율에 영향을 미치는 인자들을 변화시킨 결과이다.

Fig. 7은 온도에 따른 그래프트효율의 변화를 관찰한 것으로 온도가 증가함에 따라 50°C까지는 그래프트효율이 증가하나 그 이후는 감소하는 경향을 보인다. 이것은 온도가 높아짐에 따라 모노머의 활성이

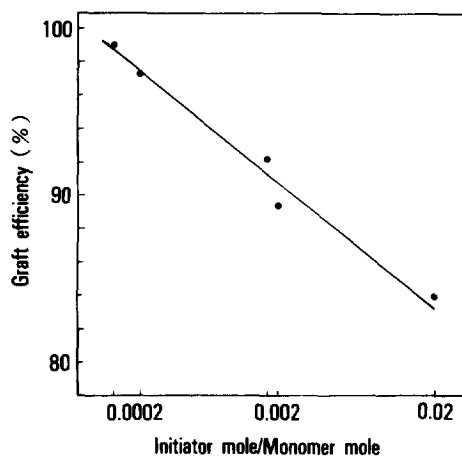


Fig. 9. Effect of initiator concentration on graft efficiency : Recipe=No. 2 in Table 2.

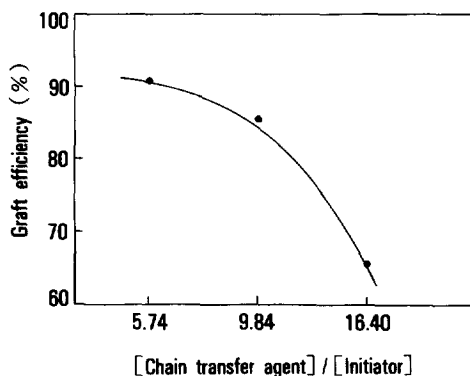


Fig. 10. Effect of chain-transfer agent concentration on graft efficiency. Recipe=No. 2 in Table 2, chain transfer agent=1-Dodecanethiol.

증가되기 때문이라고 생각된다.

Fig. 8은 교반속도에 따른 그래프트효율의 변화를 관찰한 것으로 350rpm에서 최고의 그래프트효율이 관찰되었다. Fig. 9는 개시제가 그래프트효율에 미치는 영향으로서 개시제농도(0.02~0.0002 initiator mole/monomer mole)가 감소함에 따라 그래프트효율이 증가함을 관측할 수 있다. 이것은 radical의 coupling에 의한 활성을 잃는 속도가 개시제량이 적을수록 느려지기 때문이라고 생각된다.

Fig. 10은 연쇄이동제의 양에 따른 그래프트효율의 변화를 관찰한 것으로 연쇄이동제량이 증가함에

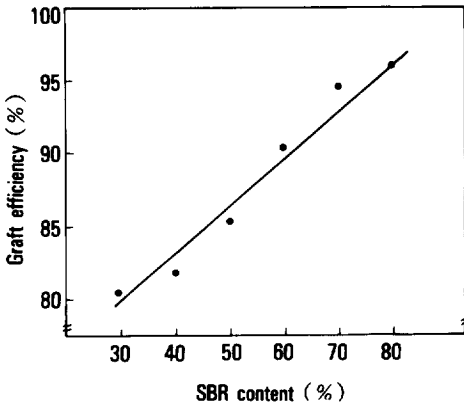


Fig. 11. Effect of SBR rubber contents on graft efficiency.

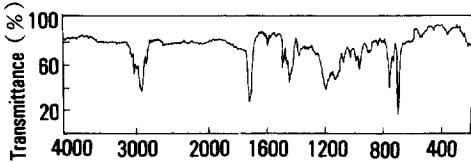


Fig. 12. IR Spectrum of graft terpolymer of styrene and MMA onto SBR.

따라 그라프트효율이 감소하는데 이것 또한 radical의 잦은 coupling에 의한 저분자물질 유도가 많아지기 때문이라고 생각된다. 이것은 A. Schdeberl¹¹ 등의 연구와도 일치한다.

Fig. 11은 rubber의 함량에 따른 그라프트효율의 변화를 관찰한 것으로 monomer/rubber의 비를 변화시켰을 때 rubber가 증가함에 따라 그라프트효율이 증가하는데 이것은 graft site가 증가하기 때문에 그라프트효율이 증가한다.

고분자의 확인

그라프트폴리머를 Fig. 2와 같이 처리하여 IR spectrum으로 확인하였다. Fig. 12는 MBS의 IR spectrum이다. Fig. 12의 3015cm⁻¹에서 방향족 C-H stretching, 2920cm⁻¹에서 지방족 C-H, 1650cm⁻¹에서 C=O, 1610cm⁻¹에서 C=C, 800~600cm⁻¹에서 benzene의 C-H Out of Plane(OOP) bending으로 MBS가 합성되었음을 알 수 있었다.

결 론

여러가지 particle size의 seed latex에 back-bone

활성화를 하면서 SBR에 styrene과 methyl methacrylate를 그라프트 공중합시킬때 중합속도 및 그라프트 효율에 영향을 미치는 인자에 대한 연구에서 back-bone 활성화가 그라프트 효율에 영향을 미쳤으며 그 결과는 다음과 같다.

1. back-bone 활성화에 의해 그라프트중합 속도가 증가하였고, 그라프트 효율도 증가하였다.

2. particle size가 클수록 back-bone의 활성화에 의한 중합속도의 증가폭이 커졌고, 그라프트 효율의 증가폭도 커졌다.

3. 교반속도가 350 rpm에서, 반응온도는 50℃에서 최고의 그라프트 효율을 보였다.

4. rubber의 함량이 증가할수록 그라프트 효율은 증가하였다.

5. 연쇄이동제 양이 증가할수록, 개시제 농도가 증가할수록 그라프트 효율은 감소하였다.

참 고 문 헌

1. U. S. Patent 2,943,073 (1960).
2. U. S. Patent 3,657,391 (1972).
3. European Patent 0,099,530 (1983).
4. T. O. Purcell Jr., *J. of Vinyl Technology*, 1,127 (1979).
5. S. Havriliak Jr. and T. J. Shortridge, *Polymer*, **29**, 1507 (1988).
6. J. E. Wicklatz, T. T. Kennedy, and W. B. Reynolds, *J. Polm. Sci.*, **6**, 45 (1951).
7. M. S. Juang and I. M. Krieger, *J. Polym. Sci., Polym. Sci.*, **14**, 2089 (1976).
8. D. C. Blackley, "Emulsion Polymerization", Chap. 4, Applied Science Publishers LTD (1982).
9. C. Hagiopol, T. Deleanu, and T. Memetea, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **37**, 947 (1989).
10. L. D. Moore, W. W. Moverm, and W. J. Frazer, *Appl. Polym. Symp.*, No7, (1967).
11. A. Schoeberl and D. Wagner, *Melliand Textiber.*, **41**, 984(1960).