

반연속식 노말부틸-아크릴레이트/메틸메타-아크릴레이트 유화중합(1) : 폴리머 라텍스의 수율과 입자크기에 관한 계면활성제 종류의 영향

고기영, 김성일, 김철웅* 형기우*

우) 305-606 대전광역시 유성구 장동 100 한국화학연구원 응용화학연구부,

*우) 502-260 광주광역시 서구 쌍촌동 985-39 (주)동양화학

(접수일자 : 2005. 1. 5 / 채택일자 : 2005. 1. 29)

Effect of Surfactant Type on the Particle Size and Yield in Semi-Continuous Emulsion Polymerization of n-Butyl Acrylate/Methyl Metacrylate

Ki-Young Ko, Sung-il Kim, Chul-Ung Kim[†] and Gi-Woo Hyung^{*}

Applied Chemical Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 107, Yuseong,
Daejeon 305-606, Korea

Dong-Yang Chemical Co., 985-39 Sang-Chon Dong, Gwangju 502-260, Korea

요 약

본 연구는 모노머로 메틸메타 아크릴레이트와 노말부틸 아크릴레이트를 사용하여 수용액상에서 반연속식 유화중합을 실시하여 안정성이 우수한 폴리머 시멘트용 아크릴계 폴리머 에멀전을 제조하기 위해 최종 폴리머 에멀전의 평균 입자크기 및 농도에 관한 계면활성제의 영향을 고찰하였다. 실험결과, 사용한 비이온 계면활성제에 관한 폴리머 에멀전의 농도는 LE-50, NP-50 > CE-50, Tween 20 > TX-405 > Brij 35 순으로 최종 폴리머 응석에 기인하여 낮아졌으며, 평균 입자크기도 작아지는 경향을 나타내었다. 또한 LE형과 NP형 비이온 계면활성제는 친수성 체인의 길이(n)가 증가할수록 응석의 발생이 거의 없는 안정한 폴리머 에멀전을 얻을 수 있었으며, n = 30이상의 체인에서 평균입자크기는 250 - 320 nm, 폴리머 농도는 수용액 기준으로 40 %를 얻을 수 있었다. 반응초기에 반응기에 투입 (Initial reactor charge)한 계면활성제 종류의 영향은 음이온 계면활성제인 SDS를 사용한 경우에는 사용량에 무관하게 폴리머 에멀전의 농도는 거의 일정하였으나, 양이온 계면활성제인 CTAB와 반응형 계면활성제인 HN-100의 경우에는 폴리머 에멀전 농도가 낮아지는 경향을 나타내었다. 반면에 평균 입자크기는 SDS < CTAB < HN-100 순으로 커지는 경향이였다.

ABSTRACT: In these studies, semibatch emulsion copolymerization of n-butyl acrylate (n-BA) as adhesive component and methyl metacrylate (MMA) as coagulant component was carried out in order to

[†] Corresponding author : cukim@kRICT.re.kr

investigate the role of surfactant in aqueous phase for polymer cement. It was found that the particle size and concentration of final polymer are affected by surfactant type used. The effect of nonionic surfactants was shown in the decrease of polymer emulsion concentration and small emulsion particle in order of LE-50, NP-50 > CE-50, Tween 20 > TX-405 > Brij 35. In LE and NP (n=7-50) as nonionic surfactant, it could be obtained the stable polymer emulsion of 40% in aqueous phase with average particle size of 250-320 nm using over n=30. On the other hand, the effect of surfactant type in initial reactor charge was shown that when SDS as ionic surfactant was used, the polymer emulsion concentration was constant irrespective of the amount used, whereas CTAB as cationic surfactant and HN-100 as reactive surfactant were shown a tendency to the decrease of that. The effect surfactant type on final polymer particle size was shown in decrease by the order of SDS > CTAB > HN-100.

Key words : Acrylic emulsion, Emulsion polymerization, Nonionic surfactant, Methyl methacrylate, n-Butyl acrylate

1. 서 론

시멘트에 혼화되어 시멘트의 물리적 강도, 내후성, 보수성, 접착성, 내약품성 등을 향상시키는 목적으로 사용되는 폴리머를 폴리머 함유 시멘트라 부른다. 현재까지 알려진 이러한 폴리머로는 에틸렌 초산비닐 공중합 수지 에멀전, 올레핀계 수지, 각종 아크릴 에스테르 공중합 에멀전, 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 등이 알려져 있다. 폴리비닐 알코올을 분산제로 사용한 초산비닐계의 수분산체는 폴리머의 친수성이 높으며, 수분산체의 시멘트 혼화용 수지로서 우수한 보수성을 갖고 있어 이미 다량 사용되고 있지만, 시멘트 경화체의 내수성이 불충분하고 지수효과가 떨어지는 문제점이 있으며, 시멘트의 강알카리성에 의해 폴리머가 가수분해 되는 단점을 갖고 있다.

SBR (styrene-butadiene rubber)계 수분산체는 우수한 내알카리성을 가지고 있지만 폴리머 체인중에 포함된 부타디엔의 이중 결합 구조를 갖고 있기 때문에 내후성이 떨어지고, 폴리머의 친수성이 낮기 때문에 수분산체 시멘트 혼화용 수지로서 보수성을 기대할 수 없다. 또한 올레핀계 수분산체는 초산비닐계, SBR계, 아크릴계의 수분산체와 비교하여 내수성, 내수증기 투과성이 뛰어나지만, 상온에서는 피막 화되지 않기 때문에 수분산체의 시멘트 혼화용 수지로서는 사용이 제한되고 있다. 이러한 관점에서 내후성, 내알카리성 및 방수성의 고른 우수한 특성을 나타내는 아크릴계가 일반적으로 사용되고 있다[1-2].

통상 아크릴 에멀전 수지 (수분산체, polymer

dispersion)는 수용액상에서 2-3종류의 아크릴 단량체를 포함하여 유화중합의 방법에 의해 합성되는데 통상 랜덤 공중합의 구조를 가진 폴리머의 나노입자가 수용액상에서 분산되는 형태로 얻어지고 있다. 따라서 용도에 따라 사용되는 단량체의 다양한 조합이 요구되어 지는데, 특히, 메틸메타 아크릴레이트 (methyl methacrylate, MMA)와 노말 부틸 아크릴레이트 (n-butyl acrylate, n-BA)의 단량체의 혼합에 의해 제조된 아크릴 에멀전 수지는 접착성분인 n-BA와 응집성분인 MMA를 적절히 혼합하여 유리전이온도 (glass temperature, Tg)를 적절히 조절하여 시멘트 혼화제로 적용되고 있다[2-5]. 따라서 이러한 물에 녹지 않은 모노머를 사용하여 수용액상에서 응집이 생기지 않은 아크릴 폴리머를 나노입자의 형태로 제조하기 위해서는 적절한 계면활성제 (유화제)의 선정이 매우 중요하다[3]. 즉, 수용액상에서 이러한 계면활성제들은 어느 농도 이상인 임계 미셀 농도 (critical micelle concentration) 이상에서 계면활성제 분자들이 일정한 구조로 배합하는 회합체인 마이셀 (2~10nm)을 형성한다. 따라서 수용액상에서 단량체 및 개시제가 라디칼 중합의 형태로 이 마이셀내로 유입되면서 반응이 진행되며 이 마이셀은 하나의 반응기로서의 역할을 하게 된다. 따라서 계면활성제의 적절한 선정 및 사용량은 유화중합의 일반적인 메카니즘인 핵생성 및 입자성장 단계를 거치면서 수용액상에서 나노입자들이 형성될 때, 응식이 일어나지 않고 안정화에 기여하는 결정적인 역할을 하게 된다.

일반적으로 아크릴 에멀전 중합에서는 계면활성제를 여러 종류 복합적으로 사용하여 입자를 안정화시키는

데, 모노머 에멀전 제조 (monomer emulsion feed)는 비이온 계면활성제가 주로 사용되고 있으며, 이를 일정량씩 반응기에 주입할 때에는 수용액상에서 개시제와 이온성 계면활성제의 적절한 혼합액에 적하시켜 반응을 하는 방법을 채택하고 있다. 즉, 이는 모노머의 종류, 즉 소수성의 정도에 따라 수용액상에서 이를 안정화시켜 미셀을 형성하는 정도가 다르기 때문으로 알려져 있다[6-15]. 그러나 계면활성제 종류는 매우 다양하고 모노머의 종류에 의존하여 안정화 정도가 다르기 때문에 어떤 한 반응에 관해 체계적으로 실험한 예는 그다지 많이 알려져 있지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 수용액상에서 폴리머시멘트 용 아크릴계 에멀전 수지를 제조하기 위한 기초연구로서, 응축이 없는 40%의 최종 폴리머 농도를 얻기 위해 점착성분의 단량체로 n-BA, 응집성분의 단량체로 MMA를 사용하여 다양한 계면활성제를 적용하여 유화중합반응을 실시하였으며 이에 관한 최종 폴리머 라텍스의 평균입자 크기와 폴리머 농도에 관한 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

실험에 사용된 단량체는 아크릴계의 단량체로 Aldrich사의 n-butyl acrylate (n-BA)와 methyl methacrylate (MMA)를 주단량체 (main monomer)로 사용하고 보조 단량체로는 Junsel사의 acrylic acid (AA), acrylic amide (AM), 2-ethylhexyl methacrylate (2-EHMA), 2-hydroxypropyl methacrylate (HPMA)를 사용하였다.

개시제는 수용성이며 라디칼 개시제인 potassium persulfate (KPS)를 사용하였다.

Table 1에는 사용한 다양한 계면활성제를 나타내었는데, 비이온 계면활성제로는 Type I, III, IV, V 계열로 Type I 계열은 polyoxyethylene glycol monoethers로서 HLB수가 커서 친수성이 매우 강한 계면활성제를, Type III 계열은 t-octylphenoxy polyoxyethylene ether (OPE_n, C₈H₁₇(C₆H₄)(C₂H₄O)_n OH, n=15) 형태로 한농화성의 OP-40과 Aldrich사의 Triton X-405 (70%수용액)를 비교하기 위해 사용하였다. 또한 Type IV와 V는

polyoxyethylene nonyl phenyl ether 형태였는데, 친수성인 체인 (n)의 값이 다른 4 종류와 Tween 계열로 HLB수가 16.7인 Tween 20을 각각 사용하였다.

음이온 계면활성제로는 sodium dodecyl sulfate (SDS)를, 양이온 계면활성제로는 cetyl tri-methylammonium bromide (CTAB), 반응성 계면활성제로는 한농화성의 HN-100을 사용하였으며, 모두 별다른 정제 없이 그대로 사용하였다.

사용한 물은 1차 증류수를 이온교환수지 (모델: Millipore-Q Labo, 미국 Millipore사)와 역삼투압수지 (모델: Mill-Q plus PF, 미국 Millipore사)를 계속해서 통과시켜 전도도 값이 18.2 MΩ.cm를 가진 초순수였다.

Table 1. Surfactants used

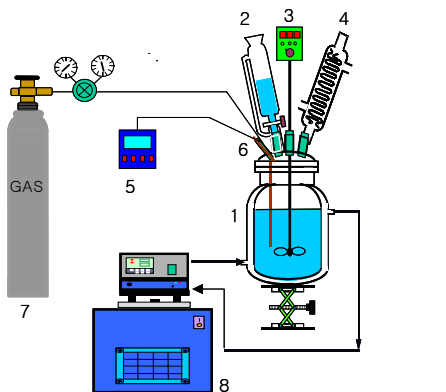
Surfactant			HLB number	Manufacture (Product name)
Types	Structure			
Nonionic surfactant	Type I (C _i E _j)	C ₁₂ E ₂₃	16.9	Aldrich(Brij 35)
		C ₁₆ E ₅₀	18.0	한농화성(Koremul-CE-50)
		C ₁₂ E ₇	12.5	한농화성(Koremul-LE-7)
		C ₁₂ E ₂₀	16.3	한농화성(Koremul-LE-20)
		C ₁₂ E ₃₀	17.3	한농화성(Koremul-LE-30)
		C ₁₂ E ₅₀	18.4	한농화성(Koremul-LE-50)
	Type III (OPE _x)	OPE ₄₀	17.9	Adrich(Triton X-405, 70% aqueous solution) 한농화성(Koremul-OP-40)
	Type IV (NPE _x)	NPE ₁₀	13.3	한농화성(Koremul-NP-10)
		NPE ₁₅	15.0	한농화성(Koremul-NP-15)
		NPE ₃₀	17.1	한농화성(Koremul-NP-30)
		NPE ₅₀	18.2	한농화성(Koremul-NP-50)
	Type V (Tweens)	Tween 20	16.7	Aldrich(Tween 20)
	Anionic surfactant	SDS	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na	Adrich
	Cationic surfactant	CTAB	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br	Aldrich
	Reactive surfactant		HN-100	한농화성(Koremul-HN100)

C_iE_j: Polyoxyethylene glycol monoethers, SDS: Sodium dodecylsulfate

OPE: t-Octylphenoxy polyoxyethylene ethers, NPE: Polyoxyethylene nonyl phenyl ethers, CTAB: Cetyltrimethyl ammonium bromide

2.2. 실험 방법

Fig. 1에는 본 실험에 사용한 실험장치를 나타내었는데, 4구 유리반응기 및 온도 조절기, 모노머 에멀전을 연속적으로 적하하기 위해 사용한 적하 용기 (dropping funnel), 증발되는 물을 환류시킬 수 있는 응축관 (condenser)으로 구성되어 있다. Fig. 2에는 본 실험의 전형적인 유화중합 실험절차와 물질수지를 기준으로 주입량을 나타내었으며, 실험변수와 물질수지는 Table 2에 제시하였다. 실험방법은 Fig. 2에서 알 수 있듯이 먼저 모노머 에멀전 (monomer emulsion feed)을 미리 제조한 후, 이를 반응기에 증류수, 개시제, 이온성 계면활성제를 주입하여 혼합한 상태인 초기 반응 혼합액 (initial reactor charge)에 연속적으로 적하시키는 방법을 사용하였으며 반응이 진행되면서 수용액상에 폴리머 입자가 분산된 형태로 제조된다[1]. 즉, 모노머 에멀전의 제조는 주 모노머 (n-BA, MMA)와 보조 모노머 (AA, AM)의 적절한 양을 초순수와 비이온 계면활성제를 첨가하여 50°C에서 15분간 혼합시켜 고체상태인 비이온 계면활성제를 완전히 혼합시킨 후, 이어서 고속교반 (Homogenizer, Ultrasonifier)하에서 약 15 분간 더 교반시켜 안정된 에멀전을 제조하였다. 이와는 별도로 반응기에는 초순수와 음이온 계면활성제인 SDS를 주입하고 교반속도를 400



1. Double-jacketed reactor(250ml), 2. Dropping funnel(100ml), 3. Motor, 4. Condenser, 5. Temperature Controller, 6. Thermocouple, 7. Nitrogen(100ml/min) 8. Oil circulator(PID controller)

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for acrylic emulsion polymerization.

rpm으로 일정하게 유지하면서 반응온도인 75°C까지 올리면서 모노머 에멀전 (monomer emulsion feed)을 제조한다. 반응은 모노머 에멀전이 포함된 액에 질소를 서서히 흘려주면서 반응기에 포함된 용존 산소 등을 완전히 제거한 후, 모노머 에멀전액을 적하 용기에 넣은 후, 하부의 밸브를 서서히 열어 반응기로 주입을 시작하면서 이루어지며, 약 2시간 동안 적하시킨 후, 이 반응온도에서 3시간 동안 더 유지 (ageing)시켜 중합반응을 최종 완료하는 방법으로 실시하였다.

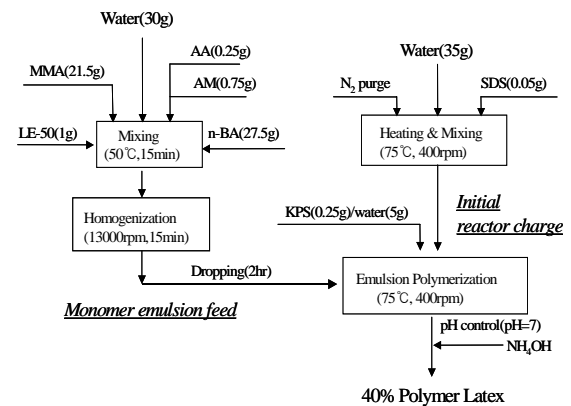


Fig. 2. Typical block diagram on the experimental procedure of acrylic emulsion polymerization.

Table 2. Experimental variables

	Initial reactor charge		Monomer emulsion feed	
	Component	Amount	Component	Amount
Surfactant	Ionic(SDS)	Variable	Ionic(SDS)	Variable
	Cationic(CTAB)	"		
	Reactive(HN-101)	"		
	Nonionic	"	Nonionic	Variable
Initiator	KPS	Variable		
Water	distilled deionized water	35g	distilled deionized water	30g
Main Monomers			MMA	Variable
			n-BA	"
Functional Monomers			AA	Variable
			AM	"
			HEMA	"
			HPMA	"

2.3. 전환율 및 입자크기 측정

중합 반응정도를 알기 위해 전환율은 기존에 알려진 방법[3-4]인 반응도중 1시간 간격으로 시료를 채취하여 건조 전후의 무게비에 의해 건조 함량을 측정하는 방법에 의해 계산하였다. 여기서 모노머 에멀전 용액은 반응도중 반응기에 서서히 주입하기 때문에, 폴리머에는 잔존하는 미반응 모노머 및 계면활성제 등이 함께 포함되는데, 이 양은 폴리머의 양에 비해 무시하고 계산하였다. 아크릴 모노머 에멀전의 입자관찰은 광학현미경과 여기에 포함된 입자 관찰기(image analyzer, VIDAS, Karl Zeiss)에 의해 실시하였다.

또한 아크릴 폴리머 에멀전의 평균 입자크기는 에멀전 시료를 증류수로 희석 (에멀전: 증류수 1:3000 정도)하여 미립자 입도 분석기 (sub-micron particle analyzer, Malvern 사의 3000HS_A와 Coulter사의 N4SD)에 의해 측정하였다. Fig. 3에는 이러한 두 종류의 미립자 분석기기에 의해 측정된 폴리머 에멀전의 입자 크기를 비교한 결과이다. 즉, 측정 기기의 종류에 따라 입자크기는 차이를 나타낼 수 있는데, 이는 폴리머 에멀전의 입자 분석시 사용하는 레이저 beam의 종류가 다르기 때문이다. 즉, 수용액상에 분산된 에멀전 입자를 분석시 beam이 반사되는 각도에 의해 입자크기가 차이를 나타낼 수 있다. 특히, 폴리머 에멀전의 입자 형태가 불규칙하고 입자의 분포가 광범위 할 때 평균 입자크기의 값은 많은 차이가 날 수 있다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 Malvern사의 입도분석기에 의해 측정된 폴리머 에멀전의 입자크기는 대략 1.356 값(factor)에 의해 Coulter사의 것보다 더 큰 값을 나타내었다. 본 연구에서는 동일한 기기에 의해 비교를 위해 모든 시료는 Malvern사의 기기를 기준으로 평균 입자크기를 비교하였다.

2.4. 유리전이 온도, 평균 분자량, 적외선 분광 분석 (IR) 및 저장안정성

유리전이 온도 (glass transition temperature, T_g) 분석은 TA Instrument Co.의 미분 열량 측정기 (differential scanning calorimeter, DSC 2910 model)를, 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (gel

permeation chromatography, GPC, Waters model)를, 적외선 분광 분석 (IR)은 AVATAR 360 model를 사용하여 각각 측정하였다.

또한 제조된 모노머 에멀전 및 아크릴 폴리머 에멀전의 저장안정성은 투명한 유리용기에 각 용액을 주입한 후, 20 °C로 설정한 항온조에 넣어 보관하여 육안으로 상분리 (phase separation)의 여부를 관찰하였다.

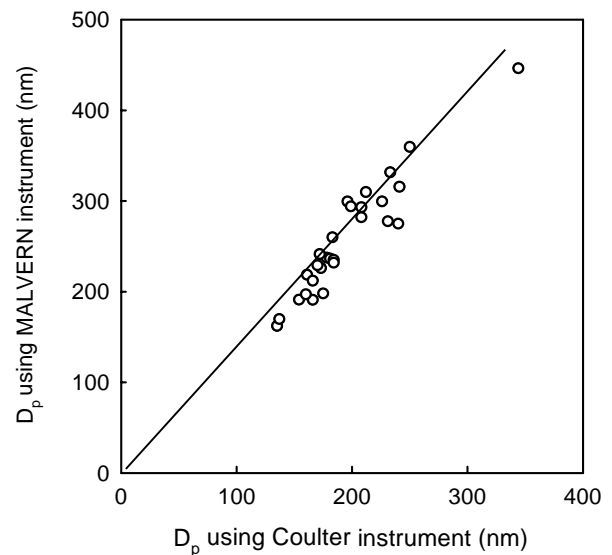


Fig. 3. Comparison between two submicron particle size instruments (Malvern and N4SD) for analysis of polymer emulsion particle size.

3. 결과 및 고찰

3.1. 모노머 에멀전 (monomer emulsion feed)의 관찰 및 교반의 영향

Fig. 4에는 비이온 계면활성제로 LE-50을 사용하여 몇 가지 교반조건에서 모노머 에멀전을 제조한 후 광학현미경을 사용하여 관찰한 사진을 나타내었다. 모노머 에멀전 제조는 기본 실험절차 (Fig. 2)에서 알 수 있듯이 주 모노머, 보조 모노머, 유화제 및 증류수를 각각 일정한 양 씩 비이커에 넣은 후 일정한 온도인 50°C하에서 15분간 교반을 실시하여 1차 혼합 (mixing)액을 제조하고, 이어 강력한 교반을 가하기 위해 homogenizer와 ultrasonifier를 사용하여

최종 모노머 에멀전을 제조하였다. Fig. 4(1)은 1차 혼합 후 모노머 에멀전을 관찰한 사진인데, 모노머 에멀전은 1~100 마이크론 (microns)의 다양한 크기의 입자들이 혼재해 있었으며, 이 에멀전의 저장 안정성 실험 (일정한 실험관에 이 에멀전을 주입한 후 상온에서 시간에 따른 층분리 현상을 관찰)시 상부의 모노머 층과 하부의 수용액 층으로 층분리가 일어났다. 즉, 단순 혼합만으로는 충분한 모노머 에멀전의 안정성을 유지하기 어렵다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4(2)와 (3)에는 위의 방법에 의해 1차 혼합을 실시한 후, 2차 고속 혼합으로 homogenizer를 사용하여 일정한 교반시간인 15분 동안 교반속도를 달리하여 (Fig. 4(2): set=1, 11,000 rpm와 Fig. 5(3): set=4, 19,000 rpm) 비교한 경우인데, 교반력이 높은 set=4의 경우가 set=1에 비해 좀 더 에멀전 입자가 작고 균일한 입자를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4(4)에서 (6)은 1차 교반이후 2차 고속교반으로 ultrasonifier를 사용한 경우로 교반을 set=50%로 유지한 경우, 입자크기는 작아지며 아주 균일한 입자들이 관찰되었다. 이 결과는 2차 고속교반으로 homogenizer의 set=4를 사용한 경우와 거의 유사하나 작은 입자들이 약간 더 많이 존재함을 알 수 있었다. 또한 이 두 각각에 대해 모노머 에멀전의 저장안정성 실험을 실시한 결과, 약 10시간 정도까지 층분리가 일어나지 않고 안정한 모노머 에멀전 상태를 유지함을 알 수 있었다. 즉, 이 조건에서 중합반응 시간 동안 적하액이 충분한 안정성을 이룰 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5에는 2차 고속교반시 교반기 및 교반속도를 homogenizer의 set=4로 고정하고, 여러 종류의 계면활성제에 대해 모노머 에멀전을 제조한 후 광학현미경을 관찰한 결과이다. 관찰은 모노머 에멀전 제조 직후와 저장안정성 실험시 층분리가 일어난 시점 (시험관에 주입한 총 주입량의 10%가 하부의 물 층으로 층분리가 일어나는 시점)의 두 경우들에 대해 광학현미경 사진을 각각 나타내었다. 이 Fig. 5에서 알 수 있듯이, 계면활성제로 음이온 계면활성제로 SDS (0.25g)를 사용한 경우(Fig. 5(2))는 LE-50 (표준 조건의 비이온 계면활성제)과 비교해 볼 때, 후자가 교반직후에는 상대적으로 입자크기들이 작았으며, 층

분리가 일어난 후에는 전자에 비해 더 작은 입자들이 상대적으로 많이 존재함을 알 수 있었다. Fig. 5(3)은 계면활성제로 Tween 20을 사용한 경우인데, LE-50과 비교할 때 교반직후와 층분리 후의 두 경우 모두, 입자크기들이 더 작았으며 층분리가 일어난 시간도 6일로 길어짐을 알 수 있었다. Fig. 5(4)는 모노머 에멀전 제조시 LE-50 (1g)에 유화안정제로 n-hexadecane (0.5g)을 첨가하여 소위 미니에멀전 (mini-emulsion)을 형성시킨 후 관찰한 사진이다. 이 경우에는 광학현미경으로는 입자관찰이 불가능한 상태인 나노입자크기로 안정한 입자들이 형성되었는데, 실제 입자측정시 평균입자크기는 266 nm를 나타내었으며, 저장안정성도 약 2주 이상 길어짐을 알 수 있었다.

결과적으로 모노머 에멀전만의 저장 안정성은 에멀전 입자의 크기와 관련이 있었으며, 유화제 종류에 따라 LE-50+n-HD (미니에멀전) > Tween 20 > LE-50 = SDS 순서로 저하되었다. 즉, 모노머 에멀전의 입자 안정성은 수용액상에서 분산되어 있는 모노머와 입자사이의 흡착력과 관련된 것으로, 사용한 유화제의 종류에 따라 이러한 흡착력이 상당히 달라 모노머 에멀전 입자의 제조시 입자의 크기에 크게 영향을 미침을 알 수 있었다.

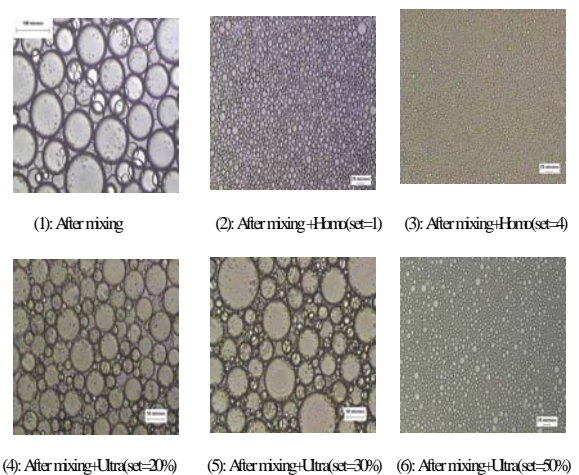


Fig. 4. Microscopic pictures on the emulsion of monomer mixtures under different mixing condition using LE-50 as nonionic surfactant.

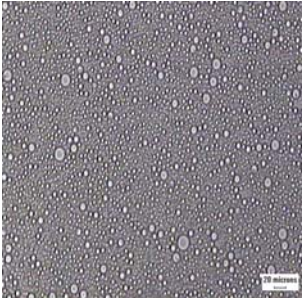
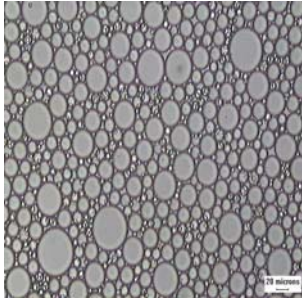

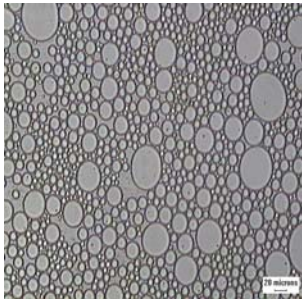
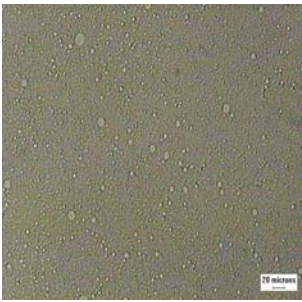
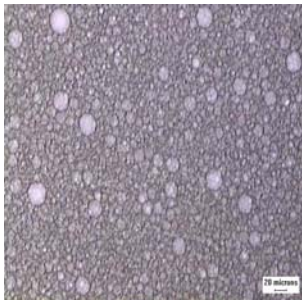
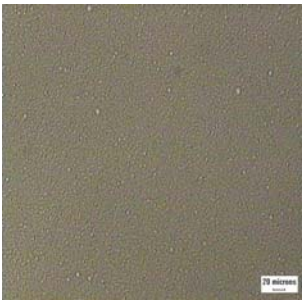
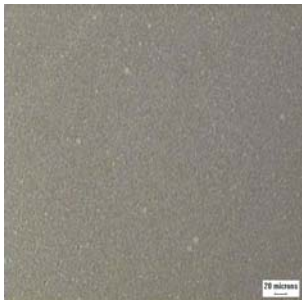
구분	Surfactant	초기 입자크기 (nm)	교반직후	충분리가 일어난 시간	충분리후
(1)	LE-50 (1g)	590nm		10hr	
(2)	SDS (0.25g)	574nm		12hr	
(3)	Tween20 (1g)	903nm		6day	
(4)	LE-50(1g)/n-HD(0.5g)	266nm		15hr	

Fig. 5. Typical microscopic pictures on emulsions of monomer emulsion prepared by different surfactant mixtures.

3.2. 교반조건에 따른 모노머 에멀전 입자크기의 영향

Fig. 6에는 표준실험 조건에 제시한 교반조건(단순교반에 의한 1차 혼합에 이어서 2차 고속 혼합)을 기준으로 교반조건을 변화시켜 모노머 에멀전의 입자크기 영향을 나타내었다. 단순한 교반만 실시하는 경우(1차 혼합), 얻어진 모노머 에멀전의 평균입자크기는 10 미크론 이상으로 순간적으로 불안정해 저미립자 입자크기 분석기로는 측정이 곤란하였다. 1차 혼합을 하지 않고 곧바로 고속 교반(homogenizer와 ultrasonifier) 만을 사용하여 교반을 실시한 경우, 시간이 경과함에 따라 에멀전 입자는 급격히 작아지다가 약 10분 정도 지나면 거의 일정해 짐을 알 수 있었으며, homogenizer를 사용한 혼합보다는 ultrasonifier를 사용한 경우가 더 큰 입자크기를 나타내었다. 또한 1차 혼합을 실시한 후, 이어서 2차 고속교반(homogenizer와 ultrasonifier) 실시한 경우를 비교해 보면, ultrasonifier에서의 교반이 homogenizer에 비해 입자크기가 약간 작아지는 경향이나 거의 유사하였다.

또한 1차 교반에 이어 2차 교반으로 homogenizer와 ultrasonifier를 사용한 경우에

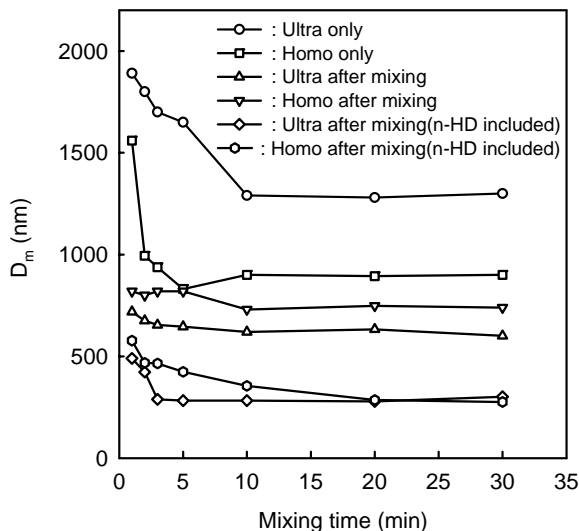


Fig. 6. Effect of various mixing methods on the D_m (average emulsion particle size of monomer mixture) versus mixing time.

n-hexadecane의 첨가 (0.25g 첨가)한 영향은, 두 경우 모두 평균입자크기는 어느 시간 이후에 200-300 nm 크기로 작아지는 경향을 나타내었다. 이는 계면활성제가 수용액상에서 입자를 경계로 배열할 때 이 n-hexadecane이 첨가되어 계면활성제의 소수성 부분에 부착되어 소수화를 증대시켜 입자와 입자들간에 입체장애의 barrier를 야기시키는 oswald ripening 효과[6-7]에 의해 입자를 안정화시키는 미니 에멀전(mini-emulsion)의 형성에 기인하는 것으로 판단된다.

3.3. 최종 폴리머 농도 및 입자크기에 관한 비이온 계면활성제의 친수성 체인(n)의 영향

Fig. 7에는 최종 폴리머 농도 및 입자크기에 관한 비이온 계면활성제의 친수성 체인 (n)의 영향을 나타내었다. 모든 계면활성제는 친수성인 체인과 소수성인 체인으로 구성되어 있으며, 이 크기의 척도는 친수-소수 정도 (HLB) 수치로 표시된다. 따라서 친수성인 체인 (n)이 긴 경우, 수용액상에서 친수성 쪽으로 흡착이 쉽게 일어나며 계면활성제는 쉽게 수용액에 용해된다. 본 연구에서는 모노머 에멀전 제조시 사용한 비이온 계면활성제인 NP계열과 LE계열의 계면활성제로 친수성 체인 (n)의 길이가 다른 종류인 n=7 (NP-7, LE-7), n=15 (LE-15), n=20 (NP-20), n=30 (NP-30, LE-30), n=50 (NP-50, LE-50)을 각각 사용하였다. 따라서 이를 사용하여 모노머 에멀전을 제조하고 에멀전 중합을 실시하고 얻어진 폴리머 에멀전 농도는 친수성의 체인 (n)이 증가함에 따라 얻어진 최종 폴리머 농도는 증가하는 경향을 나타내었으며, n=30 이상에서는 응석의 발생이 거의 없는 40%의 폴리머 농도를 얻을 수 있었다. 또한 계면활성제 종류에 따른 폴리머 에멀전의 평균입자크기는 LE계열이 NP계열에 비해 약간 더 큰 값을 나타내었다.

동일한 NP계열에서는 친수성의 체인의 길이는 폴리머 에멀전의 평균입자 크기에 크게 영향을 주지 못하여 거의 유사한 경향을 나타내었으나, LE계열의 경우 n 값이 증가함에 따라 약간 증가하다가 n=30 이상에서는 거의 일정해지는 경향을 나타내었다. 즉, 계면활성제의 종류 및 계면활성제의 친수성인 체인의 길이에 따라 형성되는 입자에 관한 흡착 특성이

차이가 있어, 결국 폴리머 에멀전의 입자의 안정화에 영향을 미침을 알 수 있었다. 따라서 본 MMA n-BA의 유화중합에서는 안정된 폴리머 에멀전을 형성할 수 있는 LE 및 NP계열의 비이온 계면활성제의 친수성의 체인의 길이는 30 이상이 바람직하였다.

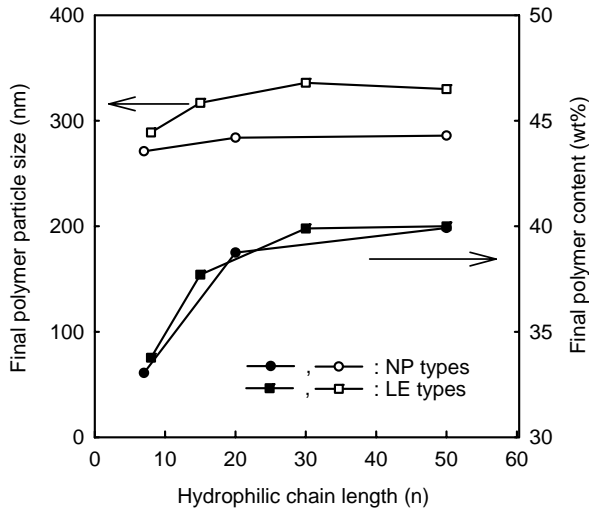


Fig. 7. Effect of hydrophilic chain length(n) of nonionic surfactants on final particle size and final polymer content by monomer emulsion feed nonionic surfactants of LE-50, NP-50.

3.4. 초기 반응기 주입 (Initial reactor charge) 단계에서 계면활성제 종류의 영향

Fig. 8에는 기본 반응조건에서 초기 반응기 주입 (initial reactor charge) 단계에서 사용한 계면활성제 종류의 영향을 살펴보기 위해, 음이온계인 SDS, 양이온계인 CTAB, 반응성 계면활성제인 HN-100을 각각 사용한 경우를 비교하였다. 이 때 각 계면활성제의 사용량은 주입 총 물의 무게 (70g)를 기준으로 0.02 - 0.1g의 범위였다. 계면활성제로 SDS를 사용한 경우, 0.1 g을 제외한 모든 영역에서 안정한 폴리머 에멀전을 형성하였으며 얻어진 최종 폴리머 농도는 40%를 나타내었다. 그러나 계면활성제의 사용량의 농도가 높은 경우 (0.1g), 반응 도중에 일부 응석이 발생하여 최종 폴리머 수율이 저하됨을 알 수 있었다. 계면활성제로 반응성 계면활성제인 HN-100을 사용한 경우에는 0.04 - 0.06g의 범위에서 안정한 폴리머 에멀전이 얻어졌으며, 양이온 계면활성제인 CTAB를 사용

한 경우에는 사용량이 증가함에 따라 응석이 급격히 증가되는 경향을 나타내었다.

Fig. 9에는 계면활성제 종류 및 양에 따라 제조된 최종 폴리머 에멀전의 평균입자크기에 관한 결과를 나타내었다. 동일한 조건에서 계면활성제 종류에 따라 CTAB > HN-100 > SDS 순으로 입자크기가 작아지는 경향을 나타내었다. SDS와 HN-100을 사용한 경우에는 0.03g 이상에서 거의 일정한 폴리머 에멀전의 평균입자크기를 나타내었으며, CTAB의 경우에는 사용량에 따라 최저점 (0.05g에서 가장 작은 입자크기를 가지며)을 갖고 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과를 Fig. 8의 폴리머 농도의 결과와 연관지어 생각할 때 반응도중에 응석이 일어나는 경우에는 어떤 형태로 입자들이 서로 뭉쳐, 응석이 일어나는가에 따라 폴리머 에멀전의 입자크기는 커질 수도 작아질 수도 있다는 것을 알 수 있었는데, 이는 입자형성 메카니즘은 계면활성제의 종류에 크게 의존하는 것을 나타내어 준다. 따라서 음이온 계면활성제인 SDS를 사용하는 경우가 작은 입자크기와 응석이 적게 발생하는 정도로 볼 때 가장 적절한 계면활성제였으며, 그 사용량은 0.02 - 0.8g의 범위가 적절하였다.

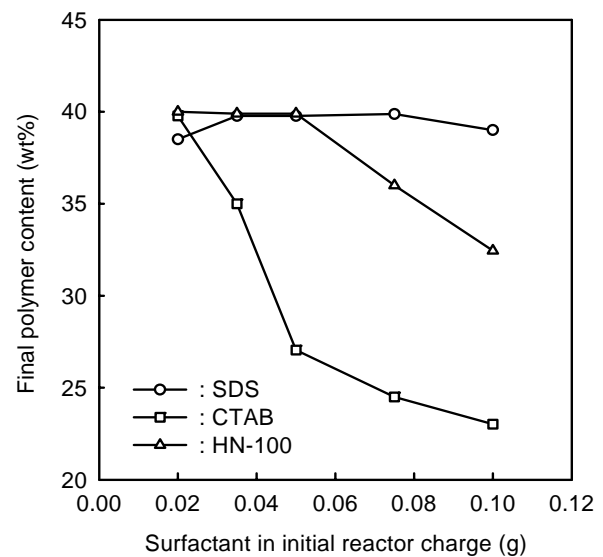


Fig. 8. Effect of the types and concentration of surfactants in initial reactor charge on final polymer content.

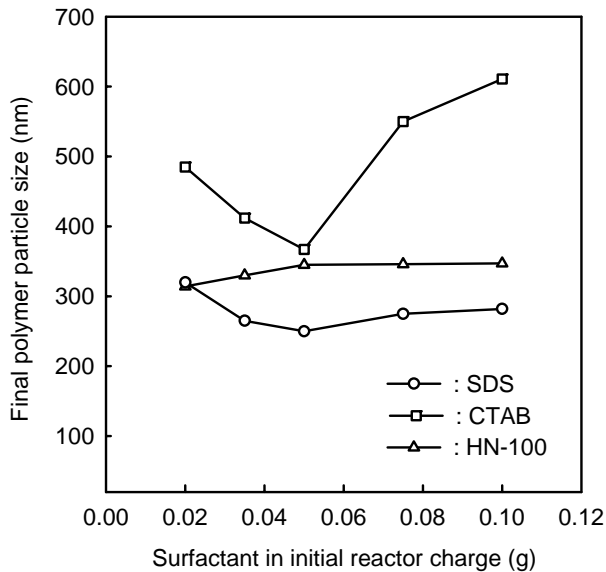


Fig. 9. Effect of the concentration of surfactant in initial reactor charge on final polymer particle size.

3.5. 모노머 에멀전 (monomer emulsion feed) 제조시 비이온 계면활성제의 종류의 영향

Fig. 10에는 비이온 계면활성제의 종류를 변화시켜 모노머 에멀전을 제조하고, 이어서 유화중합 반응을 실시한 후 반응시간에 따른 폴리머 농도의 변화에 관한 실험결과를 나타내었다. 사용한 비이온 계면활성제는 Table 2에서 알 수 있듯이 유사한 HLB를 갖으며, Type이 다른 Brij 35, CE-50, NP-50, LE-50, TX-405, Tween 20의 6종류였다. 중합시간은 표준 실험조건에서 알 수 있듯이 반응기에 모노머 에멀전의 주입시간인 2시간에 이어 ageing의 4시간을 포함하여 총 6시간이다. 이 Fig. 10에서 알 수 있듯이, 초기 단계인 모노머 에멀전이 반응기에 적하되는 동안에 대부분의 중합반응은 완료되어 모노머로부터 폴리머로 반응이 급격히 전환됨을 알 수 있었다. 따라서 모노머 주입이 일단 완료되면 반응시간에 따른 폴리머 농도는 약간 증가하거나 거의 일정해 지는 경향을 나타내었다. 사용한 비이온 계면활성제 종류에 따라 얻어지는 최종 폴리머 농도는 차이가 있었는데, 수용액상에서 비이온 계면활성제 종류에 따라 입자의 흡착력이 달라 형성되는 입자의 안정화 정도가 다르기

때문으로 생각된다. 즉, Brij 35를 사용한 경우에는 반응도중 입자와 입자가 서로 심하게 뭉쳐지는 응석 현상이 발생하였으며, 교반기와 벽면에 뭉쳐진 형태로 부착되었다. 따라서 본 연구에서 폴리머의 농도는 반응 후 얻어진 안정한 폴리머 에멀전만을 수거하여 건조전후의 무게를 측정하여 수율을 계산하였다.

결과적으로 최종 폴리머 수율에 관한 비이온 계면활성제 종류의 영향은 LE-50, NP-50 > CE-50, Tween 20 > TX-405 > Brij 35 순서였다. 실제 폴리머의 최종농도는 수용액을 기준으로 40%의 폴리머 농도를 얻기 위해 초기 모노머 농도를 조절하였는데, 응석이 일어나면 안정된 폴리머 에멀전 중에 고형 폴리머 양은 응석이 발생하는 정도에 의존하여 적어진다. 따라서 이상의 결과를 종합해 보면, 본 아크릴계 에멀전의 중합에서는 Type I 계열의 LE-50과 NP-50이 적절한 계면활성제로 생각된다. 그러나 NP-50의 경우는 기존에 아크릴계 에멀전 중합에서 비이온 계면활성제로 가장 일반적으로 사용되는 계면활성제로 알려져 있는데, 가격이 싸고 유효력이 뛰어난 장점이 있으나 인체에 유해한 환경호르몬으로 알려져 있다 [1]. 최근에는 각종 유화 및 중합반응에서 이러한 유해한 계면활성제를 환경친화형인 제품으로 대체하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이러한 맥락에서 LE-50은 방향족인 화학물질이 포함되지 않은 선형구조를 가진 계면활성제이면서, 본 아크릴 에멀전 중합에서 NP-50과 거의 유사한 중합반응 특성을 나타낸 것으로 볼 때 기존의 NP-50을 대체가 가능하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 11에는 Fig. 10과 동일한 조건에서 시간에 따른 평균 입자크기를 측정된 결과를 나타내었다. 비이온 계면활성제 종류에 따라 얻어진 평균 입자크기는 앞서의 폴리머 농도와 유사하게 모노머 에멀전의 주입이 완료되는 시점인 2시간 이후에는 거의 일정한 입자크기를 나타내었으며, 최종 입자크기는 계면활성제의 종류에 의존하여 150 - 250 nm의 범위를 나타내었다. 계면활성제 종류에 따른 입자크기의 경향도 Fig. 10의 폴리머 농도의 결과와 유사하게 LE-50, NP-50 > CE-50, Tween 20 > Brij 35 > TX-405 순서로 작아지는 경향을 나타내었다. 즉, 응석이 일어나는 경우에 수용액상에서 혼재된 입자들

중에서 주로 큰 입자들이 서서히 뭉쳐져 응석이 일어나며[5], 폴리머 에멀전의 입자크기는 그에 따라 작아짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 수용액상에서 폴리머 시멘트용 아크릴계 에멀전 수지를 제조하기 위해, 최종 폴리머 에멀전의 입자크기와 폴리머 농도에 관한 계면활성제의 영향을 고찰하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 모노머 에멀전의 안정성 (stability)에 관한 교반조건
의 영향은 단순 혼합이나 고속 혼합 (homogenizer, ultrasonifer)의 단독의 혼합만으로는 짧은 시간에 충분리가 쉽게 일어나 불안정한 모노머 에멀전이 얻어졌으며, 50℃에서 1차 교반에 이어 2차 고속교반을 연속적으로 15 분간 유지한 조건에서 안정성 우수한 모노머 에멀전을 제조 할 수 있었다.
- 2) 얻어진 아크릴 폴리머 에멀전의 평균 입자크기는 Malvern사의 3000HSA와 Coulter N4SD에 의해 각각 측정하였는데, Malvern사의 기기에 의해 측정 한 값이 Coulter사 기기에 의해 측정 한 값이 비해서 더 큰 값을 나타내었으며, 두기기 사이의 상관관계 식은 $y(\text{Malvern사 기기})=1.3565 \times (\text{Coulter사의 기기})$ 로 도식화할 수 있었다.
- 3) 유화중합 반응은 사용한 비이온 계면활성제의 종류에 관계없이 모노머 에멀전의 적하가 완료되면 대부분 폴리머로 전환 되었으며, 폴리머 에멀전의 수율 및 평균 입자크기는 계면활성제 종류에 의존하여 LE-50, NP-50 > CE-50, Tween 20 > TX-405 > Brij 35 순으로 저하되었다.
- 4) 비이온 계면활성제로 LE type과 NP type에 관해 친수성인 체인(n) = 7 - 50을 변화시켜 모노머 에멀전을 각각 제조한 후, 중합반응을 거쳐 얻어진 최종 폴리머 농도 및 평균 입자크기에 관한 이러한 친수성 체인의 영향은 친수성의 체인이 증가할 수록 응석의 발생이 거의 없는 안정한 폴리머 에멀전을 얻을 수 있었으며, n = 30이상의 체인에서 평균 입자 크기는 250 - 320 nm, 폴리머 농도는 수용액 기준으로 40 %을 얻을 수 있었다.
- 5) 반응초기에 반응기에 투입 (Initial reactor charge)한 계면활성제 종류 및 양의 영향은 계면활성제로 음이온 계면활성제인 SDS를 사용한 경우 사용량의 따라 폴리머 에멀전의 농도는 거의 일정하였으나 양

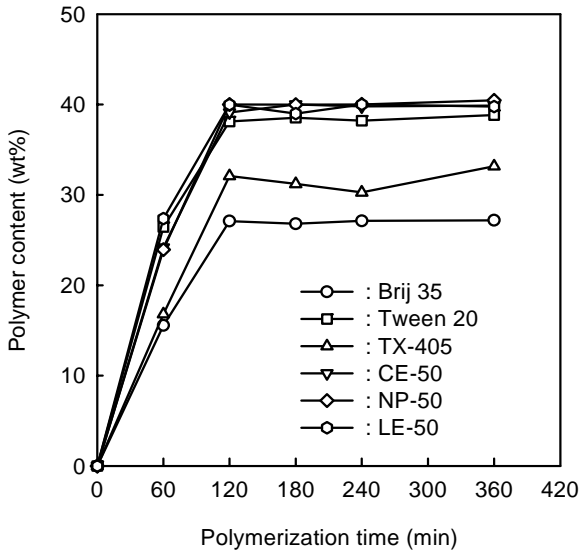


Fig. 10. Effect of the nonionic surfactant types in monomer emulsion feed on polymer content versus polymerization time.

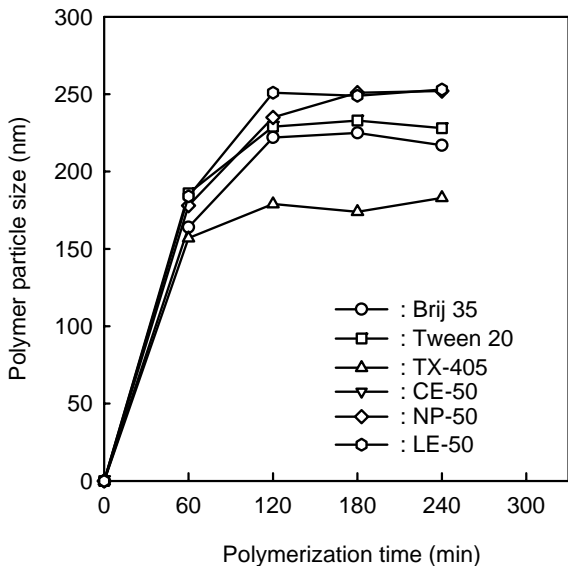


Fig. 11. Effect of the nonionic surfactant types in monomer emulsion feed on polymer particle size versus polymerization time.

이온 계면활성제인 CTAB와 반응형 계면활성제는 농도가 낮아지는 경향을 나타내었으며, 폴리머 에멀전의 평균입자크기는 SDS < CTAB < HN-100 순으로 커지는 경향이였다.

참 고 문 헌

- [1] 김철웅, 김광주, 고기영, 이정민, 김범식 : “아크릴 폴리머 나노 수분산체 제조 방법”, 대한민국 특허 공개번호 2002-0046990 (2002).
- [2] 石田 忠, 中野 誠, 星野 太 : “시멘트 혼화용 폴리머 에멀션 조성물”, 일본 특허 공개번호 2000-128599 (2000).
- [3] “Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers”, edited by Peter A. Lovell and Mohamed El-Aasser, Chapter 18(Acrylic and Styrene-Acrylic Polymers), John Wiley and Sons, pp.620-640(1997).
- [4] 박영삼, 최상구 : “중점제의 함량이 아크릴 에멀전 수지의 물성에 미치는 영향”, 공업화학, **12(2)**, 186-192(2001).
- [5] 송주호, 박상준, 박상권, 이명천, 임종주 : “아크릴 에멀전 중합에서의 계면활성제 영향에 관한 연구”, 공업화학, **10(4)**, 523-530(1999).
- [6] 변상훈, 김중현 : “아크릴 점착제의 최적물성에 관한 연구”, 공업화학, **3(4)**, 678-685(1992).
- [7] Chern, C. S., Hsu, H. and Lin, F. Y. : “Stability of Acrylic Latices in a Semibatch Reactor”, J. of Applied Polymer Science, **60**, 1301-1311(1996).
- [8] Chern, C. S. and Hsu, H. : “Semibatch Emulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate”, J. of Applied Polymer Science, **55**, 571-581(1995).
- [9] Elias Unzueta and Jacqueline Forcada : “Semicontinuous emulsion copolymerization of methyl methacrylate and n-butyl acrylate: 1. Effect of mixed emulsifiers in seeded polymerization”, Polymer, **36(5)**, 1045-1052 (1995).
- [10] 김영근, 허동섭, 박홍수 : “시멘트 혼화용 폴리머 합성과 그 응용에 관한 연구: poly[DMA-co-MAMA] 에멀전을 이용한 시멘트 모르타르의 방수성”, 공업화학, **5(4)**, 669-680(1994).
- [11] 김홍대, 김영근, 김승진, 박홍수 : “시멘트 혼화용 폴리머 합성과 그 응용에 관한 연구: 아크릴 공중합체를 이용한 시멘트 모르타르의 방수성”, 공업화학, **7(4)**, 678-690(1996).
- [12] Fuxiang Chu, Jean Guillet and Alain Guyot : “Study of Poly(St/BA/MAA) Copolymer Latexes with Trimodal Particle Size Distribution”, Polymers for Advanced Technologies, **9**, 844-850(1998).
- [13] Ozdeger, E., Sudol, E. D., El-aasser, M. S. and Klein, A. : “Role of Mixing in Copolymerizations of Styrene and n-Butyl Acrylate”, J. of Applied Polymer Science, **69**, 2277-2289(1998).
- [14] Ozdeger, E., Sudol, E. D., El-aasser, M. S. and Klein, A. : “Role of the Nonionic Surfactant Triton X-405 in Emulsion Polymerization. II. Homopolymerization of n-Butyl Acrylate”, J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, **35**, 3827-3835(1997).
- [15] Ozdeger, E., Sudol, E. D., El-aasser, M. S. and Klein, A. : “Role of the Nonionic Surfactant Triton X-405 in Emulsion Polymerization. I. Homopolymerization of Styrene”, J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, **35**, 3813-3825(1997).