

## 乳化重合의 總說 (1) (Emulsion Polymerization (1))

李 龍 均\*

Emulsion 工業의 發祥地는 獨逸이다. (以下 Emulsion을 EM로 稱함)

1909年 gum latex에서 hint를 얻어 乳化重合法에 인하여 合成 Gum을 만들자는 研究가 Farben-Farbriken Bayer에서 始作되었다. 그後 1926年初에 IG-AG에서 合成 Gum인 Buna가 탄생하였다. Leverkusen 工場에서 vinyl methyl ketone과 Styrene의 乳化重合이 各各 研究되었으며 드디어 Butadiene과 Styrene의 혼성중합물인 Buna S가 完成되었다. 1920年代에 乳化安定劑를 使用하여 Vinylacetate를 乳化重合시킨 EM을 만드는 方法이 줄지어 發表되었으며 1934年 世界에서 처음으로 Poly (vinyl acetate) EM의 生産이 IG-Farben의 Hoechst 工場(現在의 Hoechst AG)에서 開始되었다. Poly(acrylic acid ester) EM은 1929年 IG의 Ludwigshafen 工場에서 Fikentscher 等에의해 研究 生産되었으며 主로 皮革加工用에 使用되었다. 오늘날에 와서는 EM의 種類는 相當數에 達하며 ethylene-vinylacetate의 혼성중합 EM도 出現하였다. 合成 gum, ethylene-vinylacetate 혼성중합체 EM과 같이 原料의 一部가 표준상태에서 gas狀인 것을 除外하고는 攪拌과 加熱이 可能한 裝置이면 大部分의 合成樹脂 EM을 만들 수 있다.

그의 使用分野도 接着 塗料 纖維 紙 土木 建築 等 多方面에 걸쳐있으며 또한 새로운 用途開發도 한창이다. EM의 長點으로 作業性 耐水 耐濕 耐候 非引火性等을 들을 수 있으며. 더구나 使用 工場의 實態調査에 의하면 在來의 溶劑型 合成樹脂에서 脫溶劑로 轉換하여 水系의 EM이 無溶劑, 無公害, 經濟性이 있다는 點에 立脚하여 各國의 EM의 生産量은 增加一路에 있다.

用途面에서 合成樹脂 EM을 撰擇할 때 EM의

組成, 構造, 性質等을 檢討하여 撰擇規準을 마련해야 할 것이다. 그러한 點에서 合成樹脂 EM을 高分子化學的인 見地는 勿論이며 colloid 化學의面에서 充分히 理解하여 使用狀況에 通達할 必要가 있다고 생각된다. 여기서는 合成樹脂 EM의 構造, 性質, 製法으로부터 EM工業의 將來性等을 생각할 豫定이다.

### I. Emulsion의 構造

#### 1. macro 構造

EM은 液體媒中 液體의 分散相이 分散한 系이다. 물과 기름같이 2種의 液體에 있어 相溶性이 없을수록 EM은 만들기 쉬우며 本誌에서 다루는 것은 分散相이 高分子라는 것이다. 오늘날 興味의 對象은 물에 高分子를 分散시킨 EM이다.

##### 1.1. 粒子濃度

定性的인 面에서 EM의 構造는 粒子狀의 合成樹脂(以下 polymer 라고함)가 물中에 安定한 狀態로 分散된 것이 EM의 大略的인 狀態이다. 市販 EM의 大部分은 球狀의 polymer를 30~60% (重量百分率) 含有하고 있다. poly(vinyl acetate) 系 EM 接着劑 158種 가운데 30% 含量의 濃度는 3 品種에 지나지 않으며 大部分이 50% 前後의 濃度이고 60% 含量의 濃度는 4 種에 不遜하다. EM 濃度の 最高値는 polymer가 球形이고 同一 size이며 變形을 하지 않을 때 容積濃度는 約 74%이다. 이것은 polymer 粒子가 어떠한 空間內에 最高로 緻密하게 차있을 때이며 한 粒子는 12面體에 內接하여 高密構造<sup>1</sup> (close-packed structure)를 形成하고있다. polymer 粒子의 比重을 1.2로하면

\* 한양대학 물리과학과 화학과, 전 日本東洋合成 Co 研究室長

(Yong Kyun Lee, Chem. Dept. Hayang Univ., Seoul, Korea)

重量濃度は約 89%이며 理論적으로 그러하나 實에 있어 그러한 EM은 工業上 使用되지 않으며 대부분 65% 程度이다.

## 1. 2. 乳化安定劑

polymer를 粒子狀으로 물中에 分散시키면 沈降 또는 浮上하여 容器 및 바닥이나 物面上에 polymer 粒子的 凝集體가 생기게 된다. 그러나 實際 EM에 있어서는 polymer 粒子的 크기를 制限하여 Brown 運動을 活潑히 시키므로 polymer와 물의 比重差에 의한 凝集을 防止하고 있다. 그러나 polymer 粒子的는 各 方向으로 無秩序한 運動을 하여 粒子끼리의 衝突이 일어나 衝突時에 粒子가 分離되지 않는다면 polymer의 凝集體가 생길 것이다. 이러한 接近을 防止하기 위해 粒子表面을 同種의 荷電을 띄게 하여 接近時에 靜電的 反撥을 일으키게 하든지, 또는 polymer 粒子 表面에 吸着分子層을 만들어 polymer 粒子 表面에 直接 接觸을 防止하는 것이 有效하다. Ion性 界面活性劑(例 脂肪酸비누, sodium alkyl sulfonate)는 前者를 위하여 非 Ion性 界面活性劑나 poly (vinyl alcohol) (PVA) 등의 水溶性 polymer는 後者를 위하여 EM中에 含有하고 있다. 水溶性 polymer는 EM水相部の 粘度를 크게 하며 polymer 粒子的 運動을 抑制하여 凝集을 防止하는 效果도 있다. 여기에 上記 界面活性劑나 水溶性 polymer를 乳化安定劑라고도 稱한다.

乳化安定劑를 전혀 包含하지 않은 EM도 있기는하나 研究段階에 있다<sup>2-3</sup>. 一般에 使用되는 EM은 數%以下의 範圍의 乳化安定劑를 使用하는 例가 가장 많으며, ion性 界面活性劑는 最低 0.5%, 非 Ion性 界面占性劑는 2%以下 또 水溶性 polymer는 많을 때는 數%以下 大略 이 程度의 乳化安定劑가 EM中에 含有하고 있다.

乳化安定劑의 作用은 上記의 polymer 粒子的 分散, monomer의 可溶性, 製品의 安定性等에 寄與하며, 重合條件과 製品의 用途 兩面에서 乳化安定劑를 撰擇할 必要가 있다. 一般적으로 乳化重合에 있어 Ion性 界面活性劑와 非 Ion性 界面活性劑를 混合하여 使用하는 것이 工業的 常

例로 되어있다.

## 2. micro 構造

### 2. 1. polymer 粒子的의 形態

EM中的 polymer 粒子的는 電子顯微鏡의 分解能 範圍內에서 보면 完全한 球形일 때가 많다. 通常의 光學顯微鏡을 使用하면 물中에 分散되어 있는 polymer를 直接 觀察할 수 있다. 그러나 粒子徑은 0.2 $\mu$  程度가 限界이며 그보다 작은 polymer 粒子的는 볼 수 없다. 또한 光散亂法에 의한 粒子徑의 測定에 關하여 많은 報告<sup>5-7</sup>가 있으며 觀察된 粒子的의 形은 球形으로 判斷되었다<sup>8</sup>.

例外로서 다음과 같은 重合條件에 따라 卽 seeding 法 乳化重合 低濃度の EM을 種子로 하여 여기에 다시 새 monomer를 添加하여 重合시키는 方法으로 얻은 EM의 粒子的는 表面에 凸狀突出部가 있으며, 이러한 polymer 粒子的를 얻은 報告<sup>4,9</sup>도 있다. 通常 EM에 있어 polymer 粒子的는 表面張力에 인하여 球形이라고 보는 것이 妥當할 것이다.

### 2. 2. polymer 粒子的의 크기

工業적으로 使用되고 있는 EM의 粒子徑은 大體로 1 $\mu$  前後이다. I. Skeist 著의 Handbook of Adhesives에 있어 接着劑로 使用하는 81種의 poly (vinyl acetate) EM中 그의 粒子徑이 0.5 $\mu$  未滿인 것이 13種, 0.5~5 $\mu$ 인 것이 52種, 5 $\mu$ 보다 큰 것이 16種으로 되어있고 粒子徑이 클수록 EM의 粘度가 높아져 가고있다<sup>10</sup>. EM의 粒子徑은 polymer 種類에 따라 差가 있으며, poly acrylic acid ester나 合成 gum의 EM의 粒子徑은 poly (vinyl acetate) EM 보다 대체로 작으며 0.1~0.5 $\mu$  程度인 것이 많다. 이 點은 前2者는 粒子徑이 낮으므로 低粘度인 것이 많음을 나타낸다.

一般적으로 EM은 連續相인 水相에서 그와 比重이 다른 polymer粒子的가 分散하고 있어 放置하면 polymer 粒子的는 沈降 또는 浮上할 것이다. 그러나 前記한 바와같이 粒子徑이 1 $\mu$ 前後의

polymer 粒子는 水中에서 Brown 運動을 하고있어 簡單히 沈降 또는 浮上은 일어나지 않는다. 粒子半徑  $r$ , 比重  $p$ 의 polymer 粒子가 水相中에 存在하였을 때 重力에 인하여 速度  $V$ 로 沈降 또는 浮上하고 있다면

$$V = \frac{2r^2(p-p')g}{9\eta} \quad (1)$$

上式의 關係가 얻어진다. 단  $\eta$ 와  $p'$ 은 水相의 粘度和 比重,  $g$ 는 重力加速度이다.

또 時間  $t$ 中에 일어나는 polymer 粒子의 Brown 運動의 變位  $X$ 方向의 變位에 있어 2乘平均  $\overline{X^2}$ 은 다음과 같다.<sup>11</sup>

$$\overline{X^2} = \frac{KTt}{3\pi\eta r} \quad (2)$$

polymer 粒子가 水中에 安定하게 分散하여 EM 狀態를 維持하려면 Brown 運動에 인한 變位가, 重力에 인한 沈降과 浮上하고 同等하거나 그보다 커져야 하며 下式이 滿足되어야 할 것이다.

$$\frac{(\overline{X^2})^{1/2}}{t} \geq V \quad (3)$$

이것을  $r$ 에 關하여 풀어보면

$$r \leq \left\{ \frac{27\eta kT}{4\pi(p-p')^2 g^2 t} \right\}^{1/5} \quad (4)$$

$k=1.38 \times 10^{-16}$  erg $\cdot$ k $^{-1}$ ,  $\eta$ =poise (dyne $\cdot$ sec $\cdot$ cm $^{-2}$ )  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $p=1.2$ ,  $p'=1$ ,  $g=980$ cm $\cdot$ sec $^{-2}$   $t=1$ sec라하면 (4)의 粒子半徑  $r$ cm은 다음과 같다.

$$r \leq (230\eta)^{1/5} \times 10^{-4} \quad (5)$$

(3)~(5)에서 EM이 安定하게 存在하려면 EM 粒子는 어느 程度以下の 크기를 가져야하며, 아울러 그 크기는 水相의 粘度에 따라 變하며, 粒子가 큰 EM을 얻으려면 水相의 粘度를 크게 하여야만 됨을 알 수 있다. 이 點은 前述한 바와 같이 粘度가 높은 EM일수록 粒子半徑이 커지는 傾向과 一致한다. 參考로 (5)를 풀어 본 結果를 表示하면 表 I과 같다.

EM粒子의 크기는 EM의 安定性, EM의 皮膜

表 I 安定한 EM을 얻기 위한 EM粒子半徑과 粘度의 關係

EM水相의 粘度(poise)	安定한 EM을 얻기위해 許容되는 EM粒子의 最大半徑( $\mu$ )
$1 \times 10^{-2}$	1.18
$1 \times 10^{-1}$	1.87
1	2.97
$1 \times 10$	4.70
$1 \times 10^2$	7.45
$1 \times 10^3$	11.8

EM粒子의 比重 : 1.2, 水相部의 比重 : 1.0, 溫度 :  $25^\circ\text{C}$

形成, 그 皮膜의 性質等 EM의 基本的 여러 性質에 있어 重要한 影響을 미치는 要素이다. 粒子半徑의 測定은 여러方法(電子顯微鏡, 光散亂法, 超遠心沈降法, X線小角散亂法等)에 따라 若干의 差異가 있으나 具體的인 것은 參考文獻을 參照하기 바람<sup>12~17</sup>.

### 2.3. polymer 粒子의 內部構造

polymer 粒子의 形態는 前記한 바와같이 大部分이 球形이다. 그러면 polymer 粒子의 內部構造는 어떠한가, 粒子內에 包含되어 있는 數千, 數萬의 polymer分子가 直線으로 延長되었는지, 不規則한 屈曲으로 되어있는지, 一層 더 작은 粒子로 存在하였는지 이러한 內部構造에 關해서는 基礎的으로 매우 興味를 끄는 問題라고 아니 할 수 없다. 그러나 이 問題에 對하여 아직도 數篇의 報告가 있을 뿐 統一的인 解說을 試圖하기 어려운 段階에 있다.

提出된 報告를 紹介하여보면, polymer 粒子中에는 더 작은 粒子가 많이 包含되어있다는 報告가 있다. Yeliseyeva<sup>18</sup>은 acrylic acid ester 혼성 重合體 EM 粒子를 水晶面에서 酸素로 etching하여 電子顯微鏡으로 撮影한 結果 直徑 1,180~2,000Å의 polymer 粒子中에 150~200Å의 直徑을 가진 一次粒子의 存在를 確認하였다.

또한 Furuta<sup>19</sup>는 部分醱化 PVA를 乳化安定劑로 만든 poly(vinyl acetate) EM을 眞空中에서 凍結破壞하는 freeze-etching法으로 이 破壞面을 電子顯微鏡으로 觀察하여 直徑 6,000Å의 polymer 粒子中에 500Å의 徑을 갖는 작은 粒子의

存在를 報告하였다. 이러한 석류(石榴)構造를 갖는 構造와 一次粒子間에 別物質이 充填되어 全體가 齒車構造같이 보이는, 內部構造가 不均一한 EM粒子를 報告한 것도 있다<sup>20</sup>. 이러한 內部構造가 不均一한 形을 갖게 되는 것은 polymer 種類, monomer의 添加順序, 粒子의 크기에 따라 變하는 것을 알게 되었다. 이러한 polymer 粒子의 內部構造와 工業의 면에서 어느 程度의 連關性이 있는 가에 對하여 統一된 確定的인 點은 今後의 研究에 期待할 수밖에 없다. 더구나 一次構造를 形成하고 있는 polymer分子 하나의 分子 chain의 配位の 究明에 關係서는 複雜하여 거의가 解明되어 있지않다.<sup>21</sup>

## II Emulsion의 性質

EM을 應用하는데 있어 重要한 性質은 EM의 流動性, EM의 安定性, EM의 乾燥融着이다.

### 1. EM의 流動性

EM을 接着, 塗料, 纖維加工, 紙加工業에 使用時, 作業성에 큰 影響을 미치는 것이 粘度이다.

常溫附近에서 EM은 普通 液體이며 流動한다. 流動은 液體의 種類와 놓여있는 條件에 따라 여러가지 特徵을 나타낸다. EM은 界面活性劑를 使用하여 重合시킨 EM과 保護 colloid (PVA, CMC等)를 使用한 EM로 나눌 수 있다. 後者에 있어서는 保護 colloid와 EM粒子間의 相互作用으로 粘度學動은 複雜하다.

우선 界面活性劑만을 使用한 EM에 對하여 Maron<sup>22</sup>에 따르면 SBR, NBR, acryl系 EM등의 粘度學動은 그림 1에서 計算한 結果, 濃度0~30% 範圍에 있어 近似的으로 Baker式  $\eta = (1+ac)^k$  이 成立된다. 濃도가 30% 以上일 境遇에는 構造粘性을 나타내며, Maron에 따르면 다음 式이 成立된다.

$$\tau^N = \eta \dot{\gamma}$$

$\tau$ 은 Shearing stress,  $\dot{\gamma}$ 은 Shearing velocity  $\eta$ 와  $N$ 은 恒數이다. Newton 流體는  $N=1$ 이고  $\eta$ 은 粘度를 表示함.

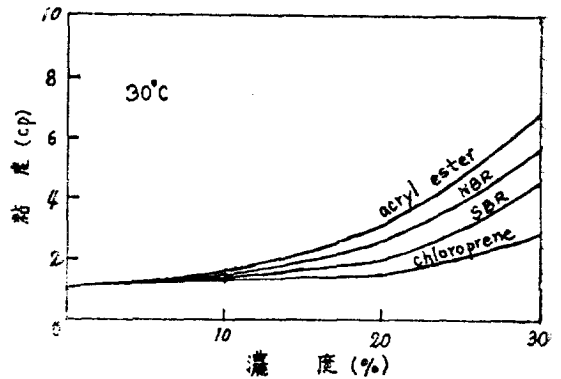


그림 1 濃度30%까지의 여러 emulsion의 粘度

SBR EM에서의 實驗値는  $N=1\sim 2.6$ 間이다. EM中에는 觸媒의 分解物과 乳化安定劑中에 包含되어 있는 微量의 鹽類가 存在하고 있다. 이 鹽類를 透折하여 除去하면 構造粘性을 나타내며, 鹽類를 添加하면 다시 Newton 流體로 變한다.

그림 2은 Brondnyan<sup>23</sup>의 實驗結果이다. 모두 濃度 30%의 poly (butyl acrylate)의 EM이다. EM-A은 Newton 流體를 나타내며 이것을

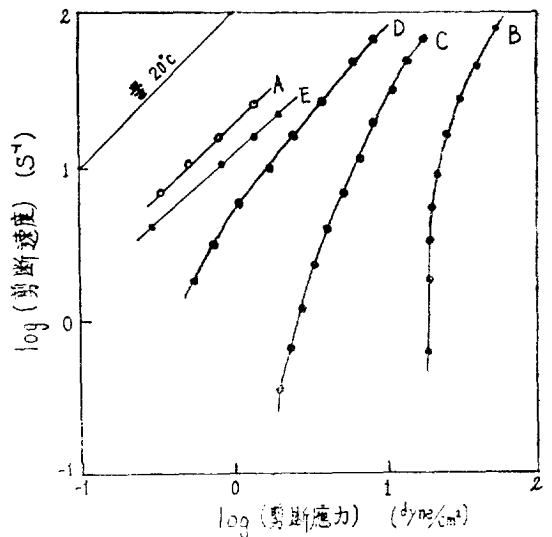


그림 2 Poly (butyl acrylate) EM의 透折後 및 鹽類添加에 의한 流動性의 變化

- A: 물로 稀釋한 EM
- B: 透折後
- C: 透折後 0.101mg NaCl/g Polymer 添加
- D: 透折後 0.250mg NaCl/g Polymer 添加
- E: 透折後 0.496mg NaCl/g Polymer 添加

透折하면 B와같이 構造粘性을 나타낸다. 食鹽을 添加하면 C, D, E와같이 Newton 流體로 가가워진다. 이것을 透折하여 鹽類를 除去하면 水和層이 擴大되어 粒子끼리의 相互作用이 커지는 것으로 생각된다.

保護 Colloid를 含有한 EM에 있어 PVA, hydroxyethyl cellulose, poly (acrylic acid) 등의 水溶性 高分子物을 添加하여 重合한 EM은 EM 粒子와 水溶性 高分子와의 相互作用으로 粘度가 높아진다. 高木等<sup>24</sup> 이 poly (vinyl acetate) EM 에 關하여 詳細히 檢討하고 있다. PVA를 保護 Colloid로 使用한 poly (vinyl acetate)의 粘度를 Brookfield 型粘度計로 測定하면  $\eta = aR^b$ 의 關係가 成立한다.  $\eta$ ; 測定된 粘度值 R; 回轉數, a b는 恒數이다.  $b=0$ 이면 Newton 流이고,  $b<0$ 이면 構造粘性,  $b>0$ 이면 dilatancy를 나타낸다. b 値는 EM의 濃度, 즉, 粘度에 따라 變하며, b가 負일 때 濃度を 低下시키고, b가 正일 때 濃度を 上昇시키면 b는 0로 接近하여지며 Newton 流에 類似해지고 粒子間의 相互作用이 없어지는 것으로 推測된다. (그림 3 參照)

保護 colloid의 種類에 따라 EM의 溫度依存性은 크게 달라지는 경우가 있다. 完全齡化 PVA 水溶液은 低溫에서 水素結合때문에 gel化의 傾

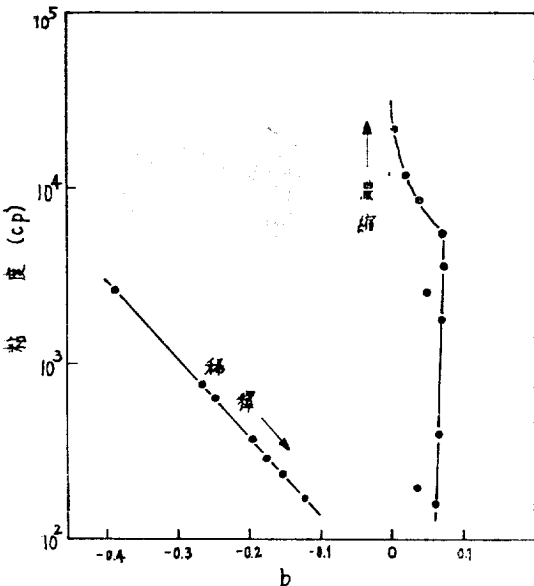


그림 3 Poly (vinyl acetate) EM의 稀釋 또는 濃縮에 因한 b 値의 變化

向이 強하며, 部分齡化物은 gel化傾向이 弱하다. 이 點으로 보아 保護 colloid로 使用하였을 때 内部構造의 變化에 따라 增粘性에 差가 생긴다.

EM의 粒子徑이 增粘劑의 增粘效果에 어떠한

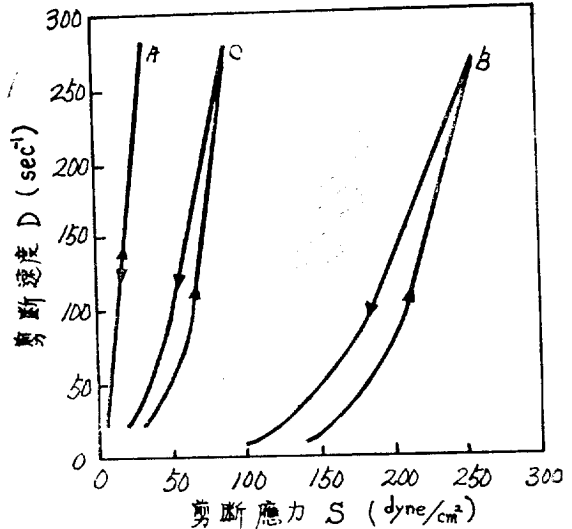


그림 4 大粒子徑과 小粒子徑의 polystyrene EM의 混合物에 對한 methyl cellulose의 添加影響. 固型分 26%, methyl cellulose 2%  
A; 8140Å, B; 880Å, C;  $\begin{cases} 8140\text{Å}=40\% \\ 880\text{Å}=60\% \end{cases}$

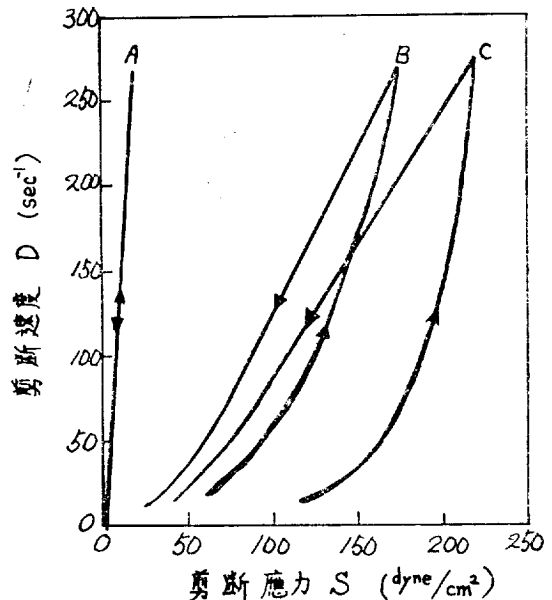


그림 5 大粒子徑과 小粒子徑의 EM 混合物에 對한 大豆蛋白의 添加影響. 固型分 26%, 大豆蛋白 6%  
A; 8140Å, B; 880Å, C;  $\begin{cases} 8140\text{Å}=40\% \\ 880\text{Å}=60\% \end{cases}$

影響을 미치는가를 그림 4, 그림 5에 表示한다. methyl cellulose는 大粒子에 增粘效果가 작고, 小粒子에 增粘效果가 크며 이 두가지를 混合하면 中間의 增粘效果를 나타낸다. 大豆蛋白에 있어서 小粒子에 對한 增粘順位는 methyl cellulose와 같으나 兩者를 混合하였을 때 增粘效果는 大小粒子에 어느 것보다도 커진다. 大豆蛋白에 있어서는 thixotropy性이 큰 것으로 豫想된다.

## 2. emulsion의 安定性

EM의 安定性은 普通 放置安定性, 機械的安定性, 凍結融解安定性, 混和安定性等이 實用的 面에서 重要한 安定性이며 理論的 面에서도 興味있는 문제이므로 많은 研究가 있다.

### 2.1. 放置安定性

EM을 長期間 貯藏하면 變質하는 수가 많다. 放置安定性이 나쁘면 一日만에 polymer 粒子가 沈降하거나, 凝集하여 分散狀態가 破壞당하는 수가 있다. 一般的으로 Brown 運動에 의한 擴散으로 分散狀態가 安定하게 維持되기도하며, 水相의 粘度와 安定한 EM을 維持하는데 必要한 粒子크기와도 關係가 있다. 한 粒子, 한 粒子가 安定하게 存在하는데 充分한 粒子의 크기를 갖고 있어도 粒子가 衝突하여 凝集體를 形成하는 수도 있다. 粒子가 凝集을 일으키지 않는 方法으로서 粒子가 Van der Waals 引力에 對抗할 만큼의 同種荷電에 의한 電氣的 反撥力을 維持하든지, 혹은 水溶性 高分子物과 같은 保護 colloid가 粒子表面에 吸着하여 形成된 水和層이 粒子의 接近을 妨害하든지, 兩者의 作用이 同時에 일어나 粒子의 接近을 妨害하여 凝集을 防止시키는 方法等이 있다.

電氣的 反撥力으로 安定化시키는 方法으로 Ion性 界面活性劑를 乳化劑로 使用하는 것이 EM 合成의 常識的인 有用한 方法이다. 또한 Ion性 基를 갖는 monomer와 혼성중합하여 粒子에 荷電을 띄게하여 安定性を 좋게 하는 수도 있다.

水溶性 高分子物質을 粒子表面에 吸着시켜 安定化시키는 法은 近年 理論的<sup>25,26</sup>으로도 많은 進歩가 있으며 工業的으로도 重要한 것이다. poly ethylene oxide 같은 非 ion性 高分子를 吸着시

켜 安定化시키는 法을 steric stabilization (構造安定化)라고도 하며, poly (sodium acrylate) 같은 Ion性 高分子를 吸着시켜 安定化시킬 때는 構造安定화와 電氣的 安定化의 兩方이 作用하므로 少量의 acrylic acid를 혼성중합시켜 EM을 生成하는 例도 많다.

Ester 結合을 갖는 polymer의 EM은 어느 것이나 貯藏中에 加水分解를 받을可能性이 있다. vinyl acetate의 單獨重合體나 혼성중합체 EM에 있어서는 더구나 顯著히 이 傾向이 나타난다. poly (vinyl acetate)의 加水分解速度는 pH, 貯藏溫度 및 乳化安定劑의 種類에 따라 支配된다<sup>27</sup>. 그中 pH의 影響이 더 크며, pH 3 以下 또는 pH 7 以上에 있어서는 特히 加水分解速度가 加速당하여 一般的으로 NaHCO<sub>3</sub> 등의 緩衝劑를 使用하여 pH 4~5의 圍範로 調節한다. PVA를 乳化安定劑로 使用한 poly (vinyl acetate) EM은 室溫에서의 貯藏이나 100°C에서의 貯藏에서도 極히 少量의 加水分解를 받으나, sodium dodecyl benzene sulfonate를 乳化安定劑로 使用하였을 때 顯著한 加水分解反應이 觀察된다.

### 2.2. 機械的 安定性

粒子의 荷電과 機械的 安定性의 相互關係를 檢討하기 위하여, 機械的 安定성과 界面電位の 關係를 많은 사람이 研究<sup>28,29</sup> 하였으나 大部分에 있어 兩者의 相關성이 認定되지 못한 事實로 미루어 界面電位는 機械的 安定性を 支配하는 決定的인 因子가 아닌 것으로 믿어진다.

界面活性劑를 添加하든지 保護 colloid를 添加하여 機械的 安定성이 크게 向上된 EM을 取扱하였을 때 수시로 經驗하는 바이다. nonion 活性劑인 ethylene oxide의 付加 mole數와 機械的 安定性의 關係는 三浦<sup>30</sup> 등에 의해 詳細히 檢討되었다. sodium palmitate를 使用하여 重合시킨 polystyrene EM에 있어 ethylene oxide의 付加 mole數 10가지는 後添加의 效果를 보지 못하였으나 그 以上에 있어서는 添加效果가 急速히 나타나며 機械的 安定성이 顯著히 나타난다. 그림 6를 參照

高分子保護 colloid에 의한 EM粒子의 吸着保

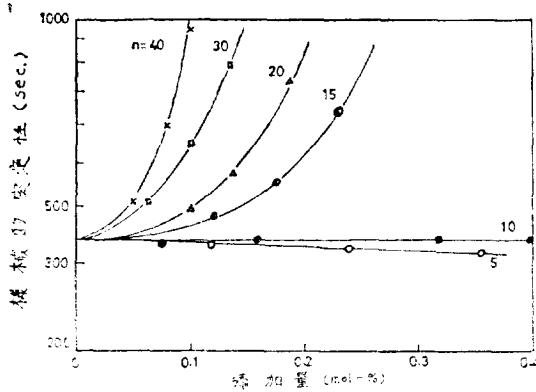


그림 6 Anion性 (sodium palmitate 1.5%) polystyrene에 대한 ethylene oxide의 付加 mol 數(n)가 다른 poly oxyethylene nonyl-phenyl ether의 後添加量과 機械的安定性的 關係 (30%, 35°C, 7500rpm에서 全體가 凝固할때 까지의 時間)

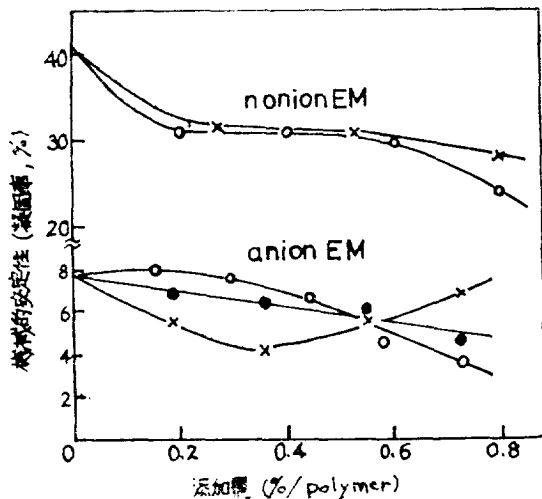


그림 7 高分子保護 colloid의 添加量과 機械的安定性的 關係 (DBP 20%/polymer) 이며 可塑性한 Vinylidene chloride-vinyl chloride (50:50) 共重合體 EM

○: methyl cellulose, : carboxymethyl cellulose, ×: poly vinyl alcohol

護層은 界面活性劑가 吸着된 層보다 強靱하므로<sup>31</sup> 安定성이 增大할 것이다. 同時에 EM自體의 荷電에 따라 安定效果의 差<sup>32</sup>가 생긴다. anion性 EM에 少量의 高分子保護 colloid의 後添加는 anion性 活性劑로만 飽和吸着된 것보다 높은 機械的安定성을 얻으며, nonion性 EM에서는 前者만큼의 安定성을 얻지 못하였다. (그림 7參照)

또한 不飽和酸 monomer의 少量과 混成중합시킨 EM에 있어 pH를 alkali側으로 調節하여 混成중합시킨 carboxyl基를 解離시키면 機械的安定

性이 顯著히 向上된다는 報告가 있다<sup>33</sup>. 表 II는 styrene-2-ethyl hexyl acrylate-acrylic acid 三元混成중합체 EM에 있어 pH 3과 8에 있어서의 機械的安定성과 泳動度를 表示한 것이며 pH를 變化시켜도 泳動度는 若干의 變化가 있을 뿐 機械的安定성은 顯著히 向上된다.

表 II Styrene-2-Ethyl Hexyl Acrylate-Acrylic Acid 三元混成중합체 EM의 機械的安定성과 電氣泳動度的 關係

pH	機械的安定性 (sec)	泳動度 (cm <sup>2</sup> /volt·sec·10 <sup>4</sup> )
3	2	6.5
8	>1800	8.5

ASTM 式測定方法

### 2.3. 凍結安定性

EM 製品은 때때로 貯藏中에 凍結-融解 cycle를 받아 分散狀態에 變化를 일으켜 輕度일 때는 精度의 上昇을 가져올 뿐이나 極端에 있어서는 全體가 完全히 凝固해 버린다. 이 凍結-融解 cycle에 對한 安定성을 凍結-融解 또는 凍結安定性 (freeze-thaw stability)라 하며 溫暖한 地域에서는 問題가 되지 않으나 寒冷地에서는 매우 重要한 性質의 하나이다. Rochow<sup>34</sup>, Barb<sup>35</sup>, Fikentscher<sup>36</sup>은 各各 凍結-融解의 原因을 氷晶의 生成에 起因하는 것이라하고, EM水溶液의 凝集機構에 對하여 興味있는 研究報告를 發表하였다.

不凍液의 添加는 이러한 氷結에 많은 影響을 주며 凍結安定性的 向上에 顯著한 效果를 나타낸 것이다. 不凍液으로서 一般的으로 ethylene glycol, glycerine 또는 alcohol 등이 使用되나 不凍液의 種類에 따라 當然히 凍結安定性에 對한 寄與度에 差異<sup>37</sup>가 있다. (表 III參照)

不凍液 (ethylene glycol)의 添加量은 一定한 濃度에 達할 때까지는 凍結安定性에 아무런 寄與도 못하나, 그 濃度以上에 있어서는 急激히 安定성을 向上시키는 것이다. 아울러 이 濃度는 polymer의 種類에 따라 매우 差가 있으며 polymer의 親水性이 클수록 添加量은 많아진다.

表 III 不凍液의 添加效果 (-20°C, 3hr 凍結—室溫, 21hr 放置, 5cycle 後의 狀態)

emulsion		粒子徑 ( $\mu$ )	methanol			ethylene glycol			glycerine		
分散 polymer	界面 活性 劑		3%	6%	9%	3%	6%	9%	3%	6%	9%
polystyrene	PNE (n=16)	0.09	coag.	coag.	coag.	p. coag.	OK	OK	p. coag.	p. coag.	OK
	DBS	0.07	coag.	coag.	coag.	coag.	OK	OK	coag.	coag.	OK
poly (vinyl- acetate)	PNE (n=50)	0.14	coag.	coag.	coag.	coag.	OK	OK	coag.	coag.	OK
	DBS	0.11	coag.	coag.	coag.	coag.	coag.	OK	coag.	coag.	coag.

PNE: polyoxyethylene nonylphenylether, DBS: sodium dodecyl benzene sulfonate  
coag.: 完全凝固, p. coag.: 部分凝固, OK: 無變化

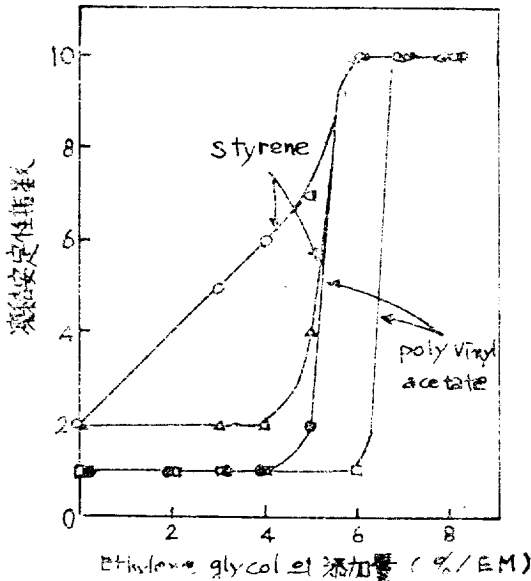


그림 8 EM (45%)의 凍結安定性에 미치는 Ethylene glycol 添加의 影響 (-20±1°C×3hr—室溫×21 hr, 3cycle)

- : Sodium dodecyl benzene sulfonate로 重合한 polystyrene EM
- △: Poly(oxyethylene nonylphenyl ether) (n=16)로 重合한 polystyrene EM
- : Poly(oxyethylene nonyl phenyl ether) (n=50)로 重合한 poly vinyl acetate EM.
- : Sodium dodecyl benzene sulfonate로 重合한 polyvinylacetate EM.

그림 8에 있어 疎水性인 polystyrene EM에 對해서는 親水性의 poly(vinyl acetate)EM보다 적은 不凍液의 添加量으로 凍結安定性을 얻을 수가 있다. 岡村<sup>38</sup>은 廣範圍한 polymer EM에 對하여 凍結安定化에 必要한 ethylene glycol의 添加量을 調査하여 다음 順序대로 添加量의 增加를 確認

하였다. polystyrene < poly (methyl methacrylate) < polyacrylonitrile < poly(methyl acrylate) < poly (vinyl acetate). 또한 EM에 對한 ethylene glycol의 最少添加量은 乳化安定에 使用한 界面活性劑의 種類에 따르며, anion性 活性劑보다는 nonion性 活性劑쪽이 적은 添加量이 必要하며, nonion 活性劑라 하여도 ethylene oxide의 付加 mole數가 클수록 最少添加量은 적어진다<sup>38</sup>(그림 9參照).

高分子 保護 colloid의 添加에 關한 影響은 乳化安定劑로서 重合過程에 既存하였을 때와 凍結

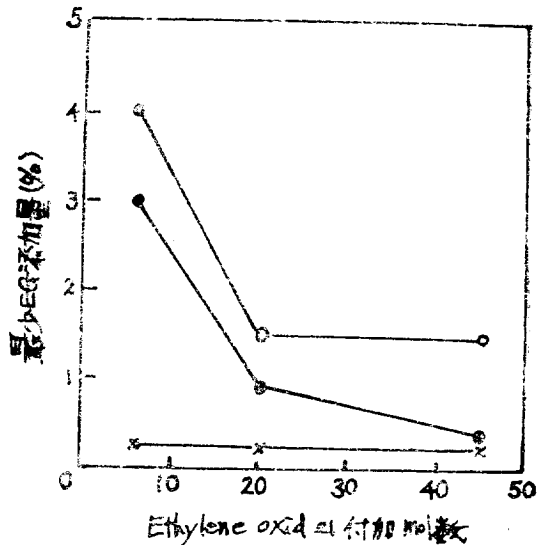


그림 9 Ethylene oxide 付加 mole數가 다른 poly oxyethylene dodecyl ether로 重合한 各種 EM (7.4%)의 安定化에 ethylene glycol의 最少添加量  
○: Poly (vinyl acetate)  
●: Poly (methyl acrylate)  
×: Polystyrene



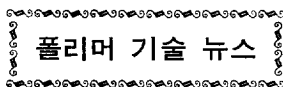
安定劑로 後添加하였을 때 最終 EM의 組成이 같다고 하여도 凍結安定性에 對하여서는 전혀 다른 效果가 나타난다. 乳化安定劑로 事前에 使用하였을 때 凍結安定性이 顯著한 改良效果를 나타내나, 後添加하였을 때는 전혀 그 效果를 찾아볼 수가 없다<sup>37</sup>. 凍結安定性 改良에 顯著한 效果가 있는 것은 vinyl acetate와 比較的 graft 혼성중합을 生成하기 쉬운 poly (vinyl alcohol)와 hydroxy ethyl cellulose이다. 그러나 graft 혼성중합시킨 EM이라 하여도 可塑化시킨 것은 凍結安定性이 매우 低下된다.

疎水性 polymer EM에 carboxyl 化變性は 凍結安定性을 付與하기 위한 手段으로 有効하나 vinyl acetate 또는 methyl acrylate의 單獨重合體 및 혼성중합體와 같은 親水性 polymer EM에 있어서는 安定化에 必要한 程度의 carboxyl化를 시킨 다음 中和하면 溶解하기 때문에 carboxyl化는 凍結安定性 改良에 매우 有効한 手段으로 는 볼 수가 없다.

#### 引用 文 獻

- 1) K. J. Lissant, *J. Colloid & Interface Sci.*, **22**, 462 (1966).
- 2) G. W. Ceska, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 427 (1974).
- 3) 山崎信助, 鈴木茂, 顔料, **18**, 1359 (1974).
- 4) E. B. Bradford, J. W. Vanderhoff, *J. Polymer Sci.*, part C **3**, 41 (1963).
- 5) W. B. Dandliker, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5110 (1950).
- 6) S. H. Maron, M. E. Elder, *J. Colloid Sci.*, **18**, 107 (1963).
- 7) S. H. Maron, M. E. Elder, *ibid*, **18**, 391 (1963).
- 8) 岡村誠三, 光岡幸夫, 加藤規, 1964, 油化學 討論會發表
- 9) 石井修一, 山岡仁史, 土井幸夫, 岡村誠三, 日本化學會第年會發表 (1969).
- 10) "Handbook of Adhesives", I. Skeist, Reinhold publisher, 357 (1962).
- 11) "Colloid Science", H. R. Kruyt, *Elsevier*, **16** (1952).
- 12) G. Dezelic, J. P. Kratochvil, *J. Colloid Sci.*, **16**, 561 (1961).
- 13) T. P. Wallace, thesis, Clarkson Colledge of Technology, Posdam, N. Y. (1967).
- 14) V. Bonse, M. Hart, *Z. Physik* **189**, 151 (1966).
- 15) S. H. Maron, M. E. Elder, *J. Colloid Sci.*, **18**, 199 (1963).
- 16) G. Dezelic, N. Dezelic, B. Tazak, *J. Colloid Sci.*, **18**, 888 (1963).
- 17) R. M. Tabibian, W. Heller, J. N. Epel, *ibid*, **11**, 195 (1956).
- 18) V. I. Yeliseyeva, N. G. Zharkova, E. I. Yevko, V. M. Lukyanoviohi, *J. Polymer Sci., U. S. S. R.*, **9**, 2805 (1967).
- 19) M. Furuta, *J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed.*, **12**, 459 (1974).
- 20) E. B. Bradford, J. W. Vanderhoff, *J. Polymer Sci.*, Part C **3**, 41 (1963).
- 21) D. J. Meier, *J. Polymer Sci.*, Part C **26**, 81 (1969).
- 22) S. H. Maron, I. M. Krieger, Eirich篇 "Reology" Vol 3 Academic Press (1960).
- 23) J. M. Brodnyan, E. L. Kelley, *J. Colloid Sci.*, **20**, 7 (1965).
- 24) 高木, 野中, 色材協會研究發表會, Nov (1966) 大阪.
- 25) D. H. Napper, *J. Colloid & Interface Sci.*, **45**, 557 (1973).
- 26) D. W. J. Osmond, B. Vincent, F. A. Waite, *J. Colloid & Polymer Sci.*, **253**, 676 (1975).
- 27) P. K. Isaacs, H. A. Edelhauser, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 171 (1966).
- 28) P. Stamberger, *J. Phys. Chem.*, **61**, 127 (1957).
- 29) W. W. Bowler, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1790 (1963).
- 30) 三浦重義, 工化, **64**, 412 (1961).
- 31) J. T. Davies, G. R. A. Meyer, *Trans Polymer (Korea)* Vol. 3, No. 1, January 1979

- Faraday Soc.*, **56**, 691 (1960).
- 32) 室井宗一, 工化, **68**, 1796 (1965).
- 33) P. Stamberger, *J. Colloid Sci.*, **17**, 146 (1962).
- 34) T. G. Rochow, C. W. Mason, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1296 (1936).
- 35) W. G. Barb, W. Mikuchi, *J. Polymer Sci.*, **37**, 499 (1959).
- 36) H. Finkentscher, H. Gerrens, H. Schuller, *Angew. Chem.*, **72**, 856 (1960).
- 37) 室井宗一, 野村順治, 工化, **68**, 1800 (1965).
- 38) 岡村誠三, 本山卓彦, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 61 (1955).


**폴리머 기술 뉴스**

### 光에너지를 機械에너지로 轉換하는 重合體시스템

太陽熱研究라든가 또다른 많은 工業的 應用的 可能性을 內包하고 있는 光에너지의 機械에너지로의 轉換은 많은 研究팀에 의하여 研究되어 왔는데 最近 美國의 IBM 社의 研究陣은 興味있는 重合體시스템을 보고하였다. Gel film 狀의 Poly(*p*-N,N-dimethylamino)-N- $\gamma$ -D-glutamanilide 에 紫外線을 쬐이면 線相팽창 35%, 體積變化 146%를 가져온다는 것이다. 이 重合體는 peptide 인 Poly-D-glutamic acid(分子量, 12,500)에 N,N-dimethylphenylenediamine 과 縮合시키고 1.5 mole% 2,6-*n*-의 bis (bromomethyl)naphthalene 으로 架橋結合시킨 것이다.

이 重合體는 光線이 照射되면 CBr<sub>4</sub>를 포함하는 DMF 속에서 240 秒안에 35%의 elongation의 增加를 가져온다는 것이다. 이 效果는 이 重合體의 side chain 에 있는 dimethylaminophenyl 基가 ion radical을 形成하게 되어 溶媒의 吸收를 增加시킨다는 것이다. 이 現象은 可逆的으로 다시 原狀態로 還元시킬 수 있는데 電氣化學的 또는 單純한 化學的 還元反應을 使用한다고 한다. 高分子量의 物質을 使用하면 結晶化까지 同伴하게 되어 光照射에 依하여 結晶이 깨어 짐으로서 위의 現象은 더욱 그 效果가 增加하게 된다는 것이다.

光에너지를 機械에너지로 轉換하는 重合體시스템은 이것이 처음으로 發表된 것은 아니다. 그 轉換의 速度가 느리다든가, 너무 많은 光에너지가 必要하다든가, 즉 轉換效率이 좋지 않다든가 하는 缺點들이 자주 있었다. 이번의 이 IBM이 報告한 시스템이 아직 實用化하기는 時間이 많이 걸릴 것이지만 最少限 實用化를 向하여 한 걸음 接近하고 있는 것은 事實이다. (義)

(C. & E. News, Sept. 18, 1978).

