

단계적 유화중합에 의한 Opaque Polymer의 합성에 관한 연구 : 1. Core Polymer 제조

박찬만* · 강은영 · 임승순* · 박태석 · 김광웅
KIST 고분자공정 연구실 · *한양대학교 공과대학 섬유공학과
(1991년 2월 20일 접수)

A Study on the Synthesis of Opaque Polymer by Sequential Emulsion Polymerization 1. Preparation of Core Polymer

Chan-Man Park*, Eun-Young Kang, Sung-Soon Im*, Tae-Suk Park, and Kwang-Ung Kim.

Polymer processing Lab., KIST, P. O, Box 131, Seoul 130-650, Korea

**Department of Textile Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea.*

(Received February 20, 1991)

요약 : Methyl methacrylate, methacrylic acid를 기본 단량체로 사용하고 sequential emulsion 중합에 의해 입자내 void가 포함된 opaque polymer 입자를 합성하였다. 충분한 불투명성을 갖기 위해서 core는 전체 단량체중 20wt% 이상의 acid 단량체가 포함되어야 하며, shell은 전체 단량체중 5wt% 이상의 acid 단량체가 포함되어야 한다. 또한 shell polymer는 암모니아수로 95°C에서 3시간 이상 팽윤시켜야 한다.

Abstract : Opaque polymer particles with encapsulated air voids were produced by sequential emulsion polymerization. Methyl methacrylate and methacrylic acid were used as basic monomers. In order to have sufficient opacity, the core and shell have to comprise at least about 20wt% and 5wt% acid monomer to the total amount of monomers, respectively. The shell polymer has to be neutralized with an equivalent amount of ammonium hydroxide and heated to 95°C for three hours.

서론

대부분의 유색도료에 근간을 이루는 것은 백색 안료로서 titanium dioxide(TiO₂)가 주로 사용되어 왔고 이외에도 납, 아연계통의 무기안료가 사용되었으나, 이들 무기 안료들은 안료 자체의 유독성이나 내후성, 내약품성이 나쁜 결점을 가지고 있다. 또한 TiO₂는 제조 공정상 유발되는 공해문제로 신규 공장

의 건설이 규제되고 있는 실정이며 이에 따른 국제 가격의 급격한 상승 등으로 최근 이를 대체 할 수 있는 물질의 개발이 시급해 졌다. 이러한 무기물질의 대체물로 emulsion입자 내에 micro air void를 포함시켜 공기와 폴리머 계면간의 굴절을 차를 이용하여 불투명성을 갖게 하는 opaque polymer가 개발되고 있다. 불투명성을 얻기 위하여 air void를 도입한 예로는 1978년 Dulux paint company에서 고분자 ma-

trix에 공기와 TiO₂가 encapsulation된 multicelled particle(Spindrift)을 제조하였으며, incompatible 한 용매를 사용하여 closed void를 형성시킨 PPG사의 pittment와 Dainippon Ink and Chemicals사의 voncoat등이 있다.¹⁻³ Nyi⁴는 단계적 중합을 이용하여 alkali swellable polymer core에 hard shell을 형성시켜 micro void가 포함된 고분자입자의 제조방법을 보고하였는데 과정은 다음과 같다.

1. Acid가 포함되지 않은 친수성 단량체와 vinyl carboxylic acid 단량체의 공중합

2. Hard polymer를 형성하는 단량체를 second-stage 중합에 의해 core 입자위에 capsulation 시킨다.

3. 제조된 latex 입자를 암모니아나 유기아민등의 휘발성 염기로 중화시켜 core를 팽윤시킨다.

4. 중화되어 팽윤된 입자를 건조시켜 hard shell 내에 있는 core를 다시 수축시킴으로써 micro void를 형성시킨다.

이 방법으로 opaque polymer를 제조 할 때에는 팽윤 과정에서 core가 팽윤됨에 따라 늘어난 shell이 건조시 collapse되어 내부에 micro void의 형태나 크기를 변화시키지 않아야 하므로 shell은 hard polymer로 구성되어야 한다. 또한 acid가 포함된 core polymer가 shell polymer보다 친수성이 커서 일반적으로 상분리가 일어나게 되므로 core를 가교시켜 diffusion을 억제시키고 있으며, peripheral 입자 성장이 일어나는 emulsifier-free polymerization을 이용

하는 시도가 행해지고 있다.⁵⁻⁷

Opaque polymer입자의 개략적인 구조는 Scheme 1과 같다.

본 논문에서는 TiO₂등의 무기안료를 대체할 수 있는 opaque polymer의 합성을 목적으로 하여 불투명성을 나타내는 opaque polymer 제조의 최적조건과 고분자의 성분, 함량, 중합조건등을 core를 중심으로 연구하였다.

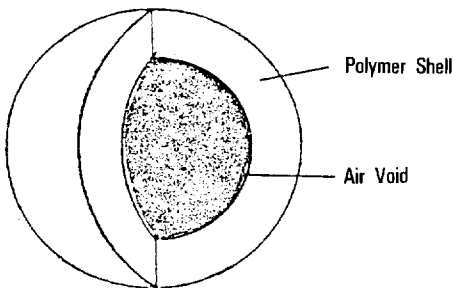
실 험

시 약

중합에 사용된 methylmethacrylate(MMA), methacrylic acid(MAA), butylacrylate(BA) 등의 단량체는 공업용을 감압 증류하여 사용하였고, 가교제인 ethylene glycol dimethacrylate(EGDM)은 Aldrich 1급 시약을 그대로 사용하였다. 유화제는 sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS)를 사용하였고, 개시제로는 potassium persulfate(KPS)와 ammonium persulfate(APS) 등의 persulfate계를 1차 개시제로, 미반응 단량체를 완전히 반응시키기 위해 t-butyl hydroperoxide(t-BHP) 등을 2차 개시제로 사용하였으며, 물은 Water Deionizer(DF-500, Crystalab, Inc.)를 사용하여 만든 탈 이온수(DI water)를 사용하였다.

Seed Emulsion의 제조

DI water 290g에 SDBS 0.55g을 녹인 후 N₂ gas로 충분히 purging하여 반응기 내의 용존산소를 완전히 제거한다. BA 46.1g, MMA 37.4g, MAA 1.04g을 혼합한 monomer emulsion을 제조한다. 반응기에 개시제인 APS 0.2g을 1ml에 녹인 수용액을 첨가하고, 앞에서 제조한 monomer emulsion중 일부를 주입하여 seed를 만든 후 나머지 monomer emulsion을 80°C에서 3시간에 걸쳐 주입하여 중합을 진행시켰다. 주입이 끝난 후 약 30분 가량 유지반응을 시키고 55°C로 냉각 시켰다. 미반응 단량체를 제거하기 위하여 t-BHP와 Rongalite-C를 사용하여 반응을 완결시켰다.



Schem 1. The structure of opaque polymer particle.

Core Emulsion의 제조

중합법은 semicontinuous 중합, batch 중합 두가지를 사용하였으며, sample code를 각각 Table 1, Table 2에 나타내었다.

먼저 semicontinuous 과정을 살펴보면 다음과 같다.

DI water를 N₂로 충분히 purging하고 85°C로 승온시킨 후 개시제를 가한다. 여기에 앞에서 제조한 seed polymer를 주입하여 30분가량 유지시킨다. MMA, MAA, EGDM의 monomer emulsion을 3시간에 걸쳐 반응기에 주입한다. 2시간 가량 유지반응시킨 후 냉각하고 100mesh screen으로 여과시켜 최종 생성물을 얻었다. 또한 batch 과정은 다음과 같이 행하였다.

DI water를 N₂로 충분히 purging하고 50°C로 가열한 후 SDBS를 적당량 가하고 적량의 단량체를 반응기에 넣어 분산계를 만든 후 온도를 70°C로 승온시킨다. 온도가 조절되면 KPS용액을 가하고 4시간 동안 70°C를 유지시키면서 반응시킨 후 90°C로 높여 30분간 반응시켜 미반응 단량체를 제거한다. 역시 상온으로 냉각하고 100 mesh screen으로 여과시켜 최종 생성물을 얻었다. 이때 core위에 shell을 형성시키는 경우 core는 shell에 비해 acid성분이 많기 때문에 친수성이 큰 core가 밖으로 나와 inverted core-shell이 형성되는 것을 방지하기 위하여 core를 약간 가교시킬 필요가 있다. 본 논문에서는 가교제로 ethylene glycol dimethacrylate(EGDM)을 사용하였다.

Shell Emulsion의 제조

반응기에 DI water를 N₂로 purging하고 80°C로 승온시킨 후 KPS수용액을 가한다. 반응기에 semicontinuous 중합법으로 제조한 core emulsion을 주입하여 30분 가량 유지시킨다. 그 후 MMA, MAA 단량체를 3시간동안 주입하여 중합반응을 진행시킨다. 주입이 끝난 후 2시간 가량 유지반응시킨 후 냉각하고 여과시켜 shell polymer를 얻었다.

팽윤

Core 팽윤은 다음과 같이 행하였다. 즉 core emulsion의 고형분을 2wt%로 묽힌 후 수용성 암모니아를 사용하여 pH 10이 되도록 한다. 이 용액을 상온에서 24시간 동안 팽윤시켰다. Shell은 최종 shell emulsion을 수용성 암모니아로 pH 10이 되도록 한후 95°C에서 3시간 정도 팽윤시켰다.

물성측정

고형분 : 측정시료를 Al-dish에 담아 1시간 동안 100°C oven에서 완전히 건조시킨 후 아래와 같은 식에 의해 고형분을 계산하였다.

$$\text{고형분(\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_3 - W_1} \times 100$$

W₁ : Al-dish의 무게

W₂ : 건조된 시료와 Al-dish의 무게

W₃ : 건조전 시료와 Al-dish의 무게

Table 1. Core Polymer Sample Code (단위 : g)

	MMA	MAA	EGDM	SDBS	D.I.Water	
C ₁	0.28	49	21	0.35	0.14	280
C ₂	0.42	49	21	0.35	0.14	280
C ₃	0.56	49	21	0.35	0.14	280
C ₄	0.70	49	21	0.35	0.14	280
C ₅	0.84	49	21	0.35	0.14	280
C ₆	0.42	49	21	0.35	—	280
C ₇	0.42	49	21	0.35	0.28	280
C ₈	0.42	70	—	0.35	0.14	280
C ₉	0.42	63	7	0.35	0.14	280
C ₁₀	0.42	56	14	0.35	0.14	280
C ₁₁	0.42	49	21	—	0.14	280
C ₁₂	0.42	49	21	0.07	0.14	280
C ₁₃	0.42	49	21	0.7	0.14	280

Table 2. Sample Code of Core Polymer Emulsion Prepared by Batch Polymerization

	C _{B1}		C _{B2}		C _{B3}	
	Weight(g)	wt%	Weight(g)	wt%	Weight(g)	wt%
KPS	0.28	0.4	0.42	0.6	0.56	0.8
MMA	49	70	49	70	49	70
MAA	21	30	21	30	21	30
EGDM	0.35	0.5	0.35	0.5	0.35	0.5
SDBS	0.14	0.2	0.14	0.2	0.14	0.2

입자크기 측정 : Autosizer 2 (Malvern Instrument Ltd., England)를 사용하여 광산란법에 의해 입자 크기와 분포를 측정하였다. 또한 투과형 전자현미경(TEM)을 사용하여 입자를 20,000~50,000배 확대시켜 그 크기를 측정하였다.

불투명성 : 최종 생성물과 acrylate 필름형성 latex를 무게비 1 : 3의 비율로 섞어 만든 필름을 건조시켜 불투명성을 눈으로 확인하였다.

결과 및 고찰

Table 3에는 core polymer emulsion 제조에 있어서 개시제와 유화제의 양에 따른 고형분과 입자 크기를 나타내었다. 개시제의 농도변화에 따른 입자 크기의 커다란 변화는 볼 수 없었고 다만 개시제 농도가 낮은 KPS 0.4wt%의 경우 중합반응시에 많은 coagulation의 발생으로 최종 생성물의 고형분이 낮아짐을 볼 수 있다. 유화제 양을 변화시킨 C₇, C₂를 비교해 보면 유화제의 양이 적을 수록 입자는 커지며 soap free인 C₆의 경우 많은 coagulation의 발생으로 고형분이 현저히 낮아짐을 볼 수 있다. 유화제의 양이 많으면 수용액 속에서 보다 많은 micelle을 형성하여 중합반응 장소가 많아지므로 입자 크기는 작아지는 것으로 생각된다.

Table 4에는 acid 단량체인 MAA와 가교제인 EGDM의 양을 변화시켰을 때 emulsion입자의 물성

을 나타내었다. 가교제와 acid 단량체의 양은 고형분에는 커다란 영향을 미치지 않았음을 볼 수 있다. 반면에 가교제가 첨가됨에 따라 입자 크기는 작아지며 가교제 함량 증가에 따른 입자 크기 변화는 거의 볼 수 없었다. 또한 acid 단량체의 양을 변화시킨 C₉, C₁₀, C₂의 경우는 acid 단량체의 양이 증가함에 따라 여분의 MAA가 homopolymerization하여 aqueous phase에 water soluble polymer를 형성하게 되고, MAA의 hydrophilicity가 크기 때문에 초기에 생성된 nuclei의 size가 크게 되어 입자크기가 증가하는 것으로 생각된다.^{8,9}

Fig. 1은 개시제가 반응속도에 미치는 영향을 관찰하기 위해 batch 중합법으로 중합시 개시제의 양을 달리 하였을 때 시간에 따른 conversion의 변화를 관찰한 것이다. 개시제의 양이 증가할 수록 total generated particle수가 많아지므로 반응속도는 빨라져 KPS 0.8wt%의 경우 약 15분이 경과되면 반응이 거의 완결되며 동일 시간에 0.6, 0.4wt%보다 높은 conversion을 나타냄을 볼 수 있었다.

Fig. 2는 개시제의 농도변화시 시간에 따른 입자 크기의 변화로 개시제의 양이 많을 수록 동일 시간에 큰 입자를 형성함을 볼 수 있었다. 일반적으로 개시제양이 증가하면 입자수가 증가하며, 입자크기는 감소하는 것으로 알려져 있다. 그러나 Fig. 2에서 보는 바와 같이 개시제양이 증가함에도 불구하고 입자크

Table 3. Properties of Core Polymer Emulsion Prepared by Semicontinuous Polymerization According to KPS and SDBS Contents

	KPS(%)	SDBS(%)	고형분(%)	입자지름(nm)
C ₁	0.4	0.2	17.24	369
C ₂	0.6	0.2	19.15	365
C ₃	0.8	0.2	19.46	370
C ₄	1.0	0.2	18.73	355
C ₅	1.2	0.2	19.13	358
C ₆	0.6	-	14.82	370
C ₇	0.6	0.4	18.96	347

Polymerization conditions : Temp(85°C) ; MMA = 70 wt% ; MAA = 30wt% ; EGDM = 0.5wt%.

Table 4. Properties of Core Polymer Emulsion Prepared by Semicontinuous Polymerization According to MAA and EGDM Contents

	MMA (%)	MAA (%)	EGDM (%)	고형분 (%)	입자지름 (nm)
C ₈	100	-	0.5	18.87	328
C ₉	90	10	0.5	18.46	333
C ₁₀	80	20	0.5	18.15	347
C ₂	70	30	0.5	19.15	365
C ₁₁	70	30	-	18.73	374
C ₁₂	70	30	0.01	18.94	346
C ₁₃	70	30	0.1	19.51	347

Polymerization conditions : Temp(85°C) ; KPS = 0.6 wt% ; SDBS = 0.2wt%.

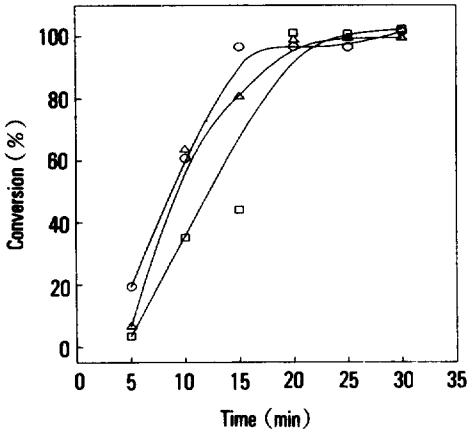


Fig. 1. The variation of conversion with time for initiator concentration by batch process : (□) C_{B1}, (△) C_{B2}, (○) C_{B3}.

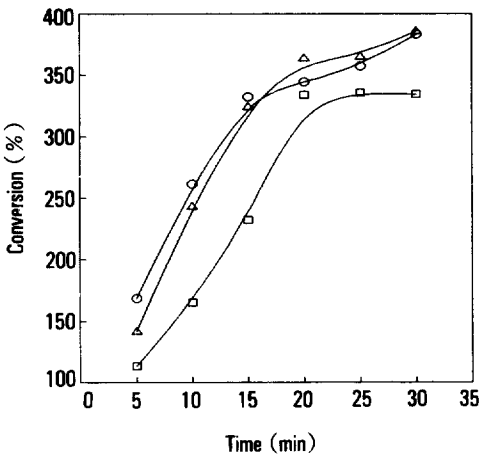


Fig. 2. The variation of particle size with time for initiator concentration by batch process : (□) C_{B1}, (△) C_{B2}, (○) C_{B3}.

기가 커지는 현상을 관찰할 수 있다. 이는 앞에서도 언급한 바와 같이 MAA를 과량(30wt%)으로 사용한 경우로서 여분의 MAA가 large particle size에 기여하게 된 것으로 생각된다. 또한 반응속도는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$R_p = \frac{K_p[M][\bar{n}][N]}{N_A}$$

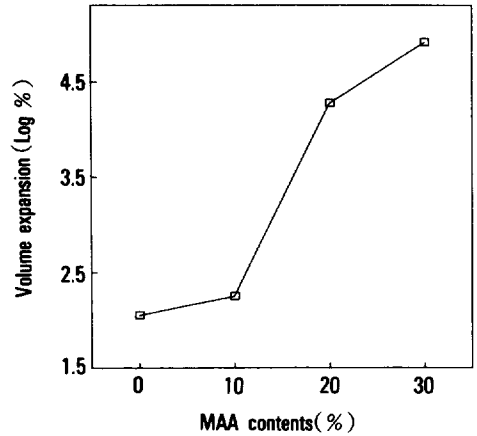


Fig. 3. The volume expansion of core with swelling according to MAA contents by semicontinuous process. Polymerization conditions : SDBS=0.2 wt% ; KPS=0.6 wt% ; EGDM=0.5 wt%.

N_A : Avogadro수

$[\bar{n}]$: 입자당 평균라디칼 수

동일 $[M]$ 에서 반응속도가 크기 위하여서는 $[\bar{n}]$ 가 커야 한다. 그런데 water soluble한 개시제인 KPS의 경우에는 acid단량체의 존재가 KPS decomposition을 증대시키는 것으로 알려져 있다.¹⁰ 따라서 본 논문에서와 같이 MAA를 과량 사용한 경우에는 KPS의 decomposition이 촉진되어 reaction site에서의 라디칼수의 급격한 증가로 입자크기가 큼에도 불구하고 Fig. 1과 같이 반응속도가 증가하는 것으로 생각되어진다.

Fig. 3에 가교제가 0.5wt% 첨가 되었을 때 acid의 함량에 따른 입자의 팽윤정도를 나타내었다. 10wt% 이하의 acid가 포함된 경우 부피 팽창이 미미하여 shell로 capsulation후, 팽창과 수축과정시 충분한 void를 형성시키지 못해 opaque polymer의 core로는 적합하지 못하므로 acid는 20wt% 이상 포함시켜야 함을 알 수 있다. Batch 공정과 semicontinuous 공정으로 제조한 core의 팽윤성을 비교하기 위하여 acid가 30% 함유된 시료 C₂와 C_{B2}의 부피 팽창율을 계산하여 본 결과 각각 8.03×10^4 , 4.79의 값을 얻을 수 있었다. Batch 공정으로 제조한 시료의 경우가

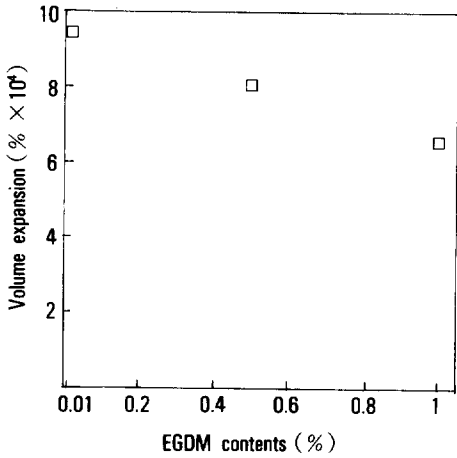


Fig. 4. The volume expansion of core with swelling according to EGDM contents by semicontinuous process. Polymerization conditions : SDBS=0.2 wt% ; KPS=0.6 wt% ; MAA=30 wt% ; MMA=70 wt%.

semicontinuous 공정으로 제조한 것보다 부피 팽창율이 현저히 감소함을 알 수 있다. 이는 batch 중합시 단량체들 사이의 반응성 차이에 의한 것으로 반응 초기에는 반응성이 큰 MAA block이 형성되고 반응 후기에는 반응성이 작고 hard한 MMA block이 그 주위를 둘러싸게 된다. 따라서 팽윤시 팽윤제의 침투가 용이하지 않아 팽윤이 거의 되지 않는 것으로 생각된다. 따라서 입자전체에 acid가 비교적 고르게 분포되어 있는 semicontinuous 중합법이 유리함을 알 수 있다.

Fig. 4는 MAA함량을 30wt%로 하였을 때 가교제의 함량에 대한 팽윤정도를 나타내었다. EGDM의 함량이 증가할 수록 많은 가교반응이 일어나 팽윤시에 부피팽창이 작아짐을 볼 수 있다.

Fig. 5에는 제조한 core emulsion(C₂)과 MAA가 5wt% 함유된 shell emulsion입자의 TEM사진을 실었다. 거의 균등한 크기로 core emulsion이 형성되었고, B에서는 core 위에 shell emulsion이 고르게 capsulation되었음을 확인 할 수 있다.

Fig. 6은 shell emulsion입자의 팽윤전 후의 TEM사진으로써 shell의 입자크기가 628nm이던 것이 팽윤후에는 923nm로 입자의 크기가 다소 증가하

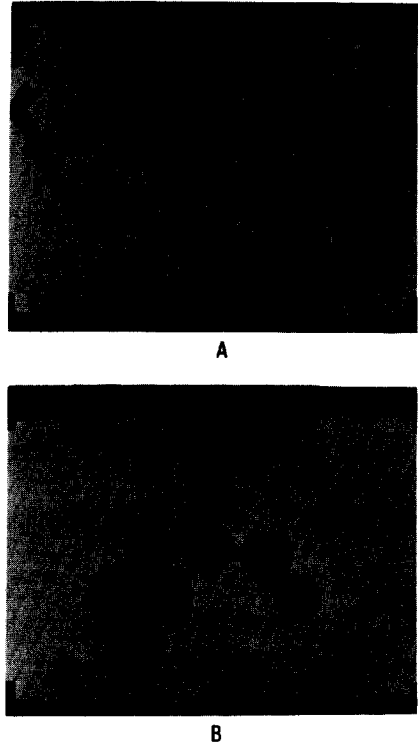


Fig. 5. TEM micrograph of core emulsion(A) and shell emulsion(B) (×20,000).

였으나, core의 팽윤정도를 고려하면 증가율이 적은 것을 알 수 있는데, 이는 shell이 형성됨에 따라 팽윤제가 core로 침투하기 어려워지고 core의 부피팽창에 따라 shell polymer chain이 이동하는 것에는 한계가 있기 때문인것 같다.

Fig. 7은 MAA가 5wt% 함유된 shell emulsion을 95°C에서 3시간 암모니아수로 swelling한 후 건조한 최종 opaque polymer입자의 TEM사진이다. 외부 검은 부분의 shell과 내부의 core사이에 희미하게 보이는 부분이 air void로써 비교적 고르게 core와 shell 사이에 형성되어 있음을 관찰할 수 있다.

Fig. 8은 필름형성 latex와 팽윤 조건을 달리한 opaque polymer를 섞어 만든 latex 필름의 건조사진이다. A는 팽윤시키지 않은 경우이고 B는 shell중 MAA함량이 2wt%인 emulsion을 95°C에서 3시간 팽윤시킨 경우이다. C, D는 shell중 MAA 함량이 5

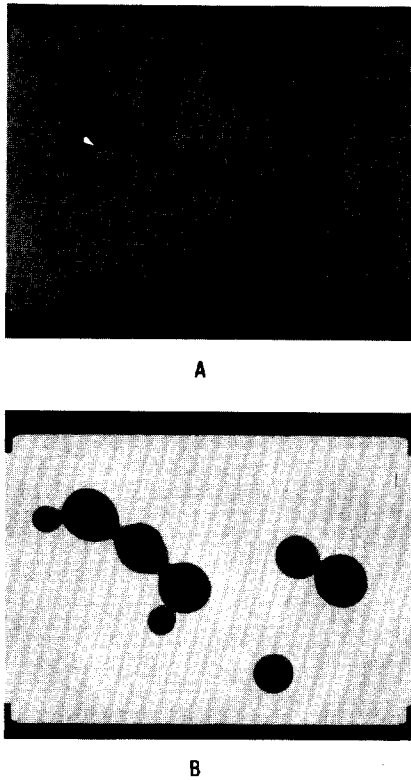


Fig. 6. TEM micrograph of shell emulsion(A) and swollen shell emulsion(B) ($\times 20,000$).

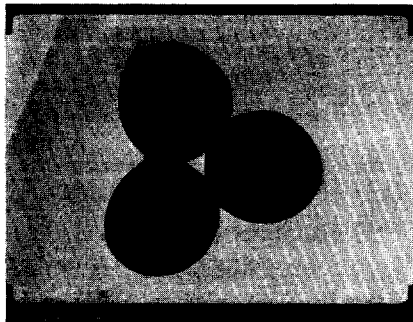


Fig. 7. TEM micrograph of opaque polymer ($\times 50,000$).

wt%인 emulsion을 95°C에서 각각 1시간, 3시간 팽윤시킨 경우이다. 충분히 불투명한 효과를 얻기 위해서는 shell중 acid의 함량이 5wt%가량 되어야

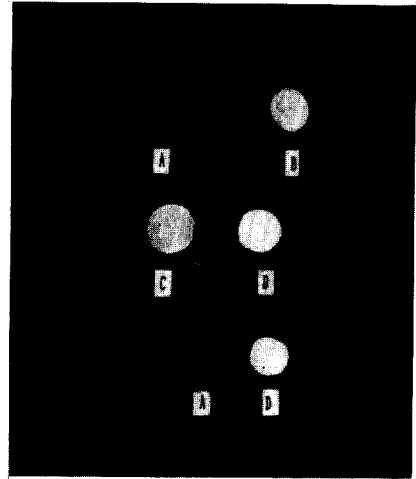


Fig. 8. Photographs of film contained polymer emulsion . (A) unswollen polymer emulsion, (B) swollen polymer emulsion. (MAA 2%, 95°C, 3 hrs), (C) swollen polymer emulsion. (MAA 5%, 95°C, 1 hrs), (D) swollen polymer emulsion. (MAA 5%, 95°C, 3 hrs).

팽윤시 core로의 팽윤제 침투가 용이해지고, MMA의 T_g 이상인 95°C에서 적어도 3시간 정도는 팽윤시켜야만 충분히 팽윤되어 건조시 micro void가 형성된다. Shell polymer제조시 및 팽윤시의 최적조건은 다음 논문에서 상세히 다루고자 한다.

결 론

단계적 유화중합에 의해 opaque polymer를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- Opaque polymer에 적당한 팽윤성을 갖는 core를 합성하기 위해서는 acid가 core 단량체의 20 wt% 이상 첨가되어야 한다.

- MAA함량이 증가할 수록, EGDM의 함량이 감소할 수록 core입자의 팽윤정도는 커짐을 알 수 있다.

- 개시제의 농도가 클 수록 반응속도는 빨라진다.

- Opaque polymer를 합성하기 위해서는 shell emulsion제조시 MAA함량이 5wt% 이상 첨가되어야

하며, 팽윤시 MMA의 T_g 이상인 95°C 에서 3시간 이상 팽윤하여야 한다.

참 고 문 헌

1. R. W. Hislop and P. L. Mcginley, *J. Coatings Technol.*, **50**, 69 (1978).
2. K. Goldsbrough, L. A. Simpson and D. F. Tunstall, *Prog. Org. Coatings*, **10**, 35 (1982).
3. J. A. Seiner, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17**, 302 (1978).
4. K. Nyi, Australian OCCA Proc. News, **19**, 4 (1982).
5. Y. Chung-Li, J. W. Goodwin and R. H. Ottewill, *Prog. Colloid. Polym. Sci.*, **60**, 173 (1976).
6. Wessling and Gibbs, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A7**, 647 (1973).
7. J. Hearn, M. C. Wilkinson, A. R. Goodall and M. Chaaney, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1869 (1985).
8. G. W. Ceska, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **18**, 427 (1974).
9. J. M. Park, Ph. D. Thesis, Lehigh University, 1990.
10. M. R. Lock, M. S. El-Aasser, A. Klein and J. W. Vanderhoff, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **36**, 2129 (1990)