

## Designed Latex 및 유화중합에 관한 연구 : 4. Plastic Pigment의 합성 및 Paint Test

박 이 순 · 박 상 옥 · 장 진 규\* · 배 재 호\*  
경북대학교 고분자공학과 · \*금호석유화학(주) 연구소  
(1991년 5월 13일 접수)

## Studies on Designed Latex and Emulsion Polymerization : 4. Synthesis and Paint Testing of Plastic Pigment

Lee Soon Park, Sang Wook Park, Jin Gyu Chang\*, and Jae Ho Bae\*  
*Department of Polymer Science, Kyungpook National Univ., Taegu, 702-701, Korea*  
*\*Korea Kumho Petrochemical Co., Research Institute Ulsan, 680-180, Korea*  
(Received May 13, 1991)

**요 약 :** Void core/shell 구조를 갖는 합성수지 안료 (plastic pigment)를 합성하고 이를 수성 라텍스 페인트에 배합하여 백색도, 은폐력 등을 실험하였다. 합성에 있어서는 seed, core, sheath, swelling 및 shell 중합의 다단계 유화중합법을 사용하였으며 각 단계별로 반응조건에 따른 입경조절, 2차적인 핵형성(secondary nucleation)의 최소화 및 단계별 polymer들의 compatibility와 팽윤 과정을 고려한 morphology의 조절방법 등에 대해 검토하였다. 생성된 중공(void core) 구조의 합성수지 안료는 수성 페인트에  $TiO_2$ 를 일부 대체하여 사용했을 때 백색도, 은폐력 등에 있어서 동등의 효과가 있음을 관찰하였다.

**Abstract :** Plastic pigments with void core/shell structure were synthesized and resulting latices were tested in the aqueous paint formulation. For the synthesis of plastic pigment a sequential emulsion polymerization method was used. Control of particle size, secondary nucleation and morphology for the void core/shell structure was investigated in a sequential step of seed, core, sheath, swelling and shell polymerization. The resulting plastic pigment latices were tested for whiteness and hiding in aqueous paint formulations for a partial substitution with titanium dioxide inorganic pigment.

### 서 론

페인트에 있어서 이산화 티탄( $TiO_2$ )를 일부 대체하여 백색도 및 은폐력을 부여하는데 합성수지 안료(plastic pigment)가 쓰이고 있다. 이러한 합성수지

안료는 aqueous latex의 형태로 쓰이며 액상으로 존재할 때는 물이 찬 속(core) 부분을 둘러싼 막의 한 부분이 열린 소위 water-filled core/sheath의 상태로 있다가 수성 라텍스 페인트에 배합되어 건조되면서 도막을 형성할 때는 속 부분의 물이 증발되어 중공

(void core) 구조를 갖게 된다. 또 합성수지 안료는 도막형성시 경질의 외피(hard shell)를 가지므로 페인트의 피막 형성 수지(binder latex)처럼 용화(coalescence)되지 않고 원래의 중공 구조를 유지하는 비피막형(non-film forming)의 성질을 가지고 있다. 합성수지 안료는 중공 속의 공기와 이를 둘러싼 외피와의 굴절을 차로 인하여 입사광을 효과적으로 산란시켜 무기질 안료인 이산화 티탄과 같이 불투명성을 부여하게 되므로 합성수지 안료는 불투명성 고분자(opaque polymer)라고도 불리운다. 이러한 목적으로 초기에는 공기와  $TiO_2$ 를 encapsulation한 형 및 밀폐 중공(closed void)형 등이 쓰였으나,<sup>1-3</sup> 현재는 위에 설명한 바와 같은 중공(void core/sheath) 구조의 합성수지 안료가 Rohm & Hass 사에 의해 개발되어 쓰이고 있다.<sup>4</sup> 또 이와는 달리 속이 고분자로 찬 filled core형 합성수지 안료도 최근 특허 문헌에 나타나고 있다.<sup>5</sup> 본 연구에서는 중공 구조의 합성수지 안료를 합성하기 위한 다단계 유화중합 반응의 특성 및 반응조건에 따른 라텍스 morphology의 조절, 그리고 생성된 합성수지 안료의 페인트 적용 실험에 대해 조사하였다.

## 실 험

### 시 약

중합반응에 사용된 methylmethacrylate(MMA), butylacrylate(BA), butylmethacrylate(BMA), methacrylic acid(MAA) 등은 Junsei사의 시약급을 그리고 가교제로 사용된 ethylene glycol dimethacrylate(EGDM) 및 유화제인 dodecyl benzene sulfonic acid, sodium salt (DBSNa) 그리고 styrene은 Aldrich사의 시약급을 그대로 사용하였다. 개시제인 ammonium 혹은 sodium persulfate 및 팽윤에 사용된 KOH는 시약급을 그리고 중합반응에 사용된 물은 Millipore 정수장치를 통한 탈 이온수를 사용하였다.

### Seed 및 Core 유화중합 반응

합성수지 안료를 만들기 위한 다단계 유화중합 반

응의 제 1 및 2 단계 반응으로서 2 차적인 핵형성(secondary nucleation)을 극소화하기 위하여 seeded emulsion 중합법을 택하였다.<sup>6</sup> 즉 seed latex를 만들기 위해서는 BA, MMA 및 MAA를 포함하는 단량체 혼합물의 에멀전을 먼저 만들고 이중의 1/10에 상당하는 양 만큼을 DBSNa 수용액에 넣고 개시제 수용액으로 중합을 개시시킨 후 나머지 단량체 에멀전은 Fluid Metering사의 FMI 정량 토출 펌프를 사용 0.8~1.5 ml/min 정도의 속도로 주입하면서 반응을 진행하였다. 두번째 core 중합반응에서는 앞서 만든 seed latex 일정량에 물을 더하고 80°C에서 sodium persulfate 개시제를 투입한 다음 BA, MMA, MAA 등으로 된 단량체 에멀전을 FMI 정량 펌프로 주입하며 반응을 시켰다.

### Sheath, Swelling 및 Shell 중합반응

먼저 반응기에 일정량의 탈 이온수를 넣고 80°C로 가열한 후 sodium persulfate 개시제 용액을 가하였다. 다음에 앞서 중합한 core latex 일정량을 넣고, 미리 제조해 둔 단량체 에멀전을 2시간에 걸쳐 정량 펌프로 주입하면서 반응시켜 2차적인 핵형성이 없이 core latex들의 입경만 늘린 sheath latex를 얻었다. Swelling은 앞서 만든 sheath latex 일정량을 85°C로 승온한 후 10% KOH 수용액을 30분간에 걸쳐 서서히 적가한 후 30분간 더 교반하였다. Swelling이 끝난 latex의 pH는 9.5~9.8 정도이며 이를 85°C로 승온한 후 다시 sodium persulfate 개시제 용액을 가하고 shell 중합을 위해 미리 만든 styrene 단량체 에멀전을 2시간에 걸쳐 일정 속도로 주입하면서 반응시켰다.

### 중합수율, 라텍스의 입경 및 전자현미경 사진

각 중합단계에 있어서 반응시간에 따른 중합수율의 측정은 에멀전 반응액을 주사기로 2~3 ml 취해 알루미늄 접시에 담고 칭량한 후 p-benzoquinone/메탄올(0.15 wt%) 용액을 첨가하여 중합반응을 중지시키고 120°C 열풍 건조기에서 약 30분간 항량 건조하여 중량법으로 구하였다.<sup>7</sup> 라텍스의 평균입경은 Melvern사의 Autosizer IIc를 사용하여 측정하였으

며  $z$ -평균값( $\bar{D}_z$ )으로 나타내었다.<sup>8</sup> 라텍스 입자들의 투과 전자 현미경(TEM) 사진은 60 KeV에서 20,000~58,000 배율로 얻었다.

### 합성수지 안료의 Paint Test

일반 수성 라텍스 페인트에  $TiO_2$ , talc,  $CaCO_3$  등 첨가제를 배합하여 기준 도막을 얻고 또  $TiO_2$  중 일정량 만큼을 합성수지 안료로 대체하고 같은 처리를 한 도막의 백색도, 확산 반사율 등을 비교 측정하여 합성수지 안료의 성능을 조사하였다.<sup>9</sup>

## 결과 및 고찰

합성수지 안료로 쓰이는 void core/sheath 구조의 라텍스를 얻기 위해서는 seed, core, sheath 중합을 하고 10% KOH 용액으로 core를 팽윤시킨 후 styrene 단량체를 사용 shell 중합을 하는 다단계 유화 중합 반응을 거쳐야 한다. 이때 각 유화중합 반응단계에서 젤화, 미세한 덩어리(coagulum) 및 2차적인 핵형성(secondary nucleation) 등을 억제할 필요가 있다. 또 각 단계마다 라텍스 입자들의 입경을 일정 크기로 균일하게 성장시켜야만 생성되는 합성수지 안료의 은폐력 향상을 기할 수 있다. 본 실험에서는 유화제, 단량체 조성, 주입시간, 교반속도 등 중합 반응 조건이 각 단계별 유화중합 반응에 미치는 영향, 입경의 조절 및 최종 생성된 합성수지 안료의 페인트 실험에 대해 조사하였다.

### Seed 및 Core 중합반응

합성수지 안료(plastic pigment) 용 라텍스를 합성하는 다단계 유화중합에 있어서 입자수를 일정하게 유지하면서 각 단계마다 원하는 입경을 갖게함이 중요하다. 이를 위한 첫단계가 seed 중합으로서 butylacrylate(BA), methylmethacrylate(MMA) 및 methacrylic acid(MAA)를 단량체로 그리고 sodium dodecylbenzene sulfonate(DBSNa)와 ethoxylated nonylphenol (NP-15) 혼합유화제를 쓴 경우 반응 조건이 Table 1에 그리고 seed latex의 평균입경의 변화가 Fig. 1에 또 sample C3의 입경분포가 Fig. 2에 나타나 있다. Fig. 1 및 2로 부터 seed 라텍스의

Table 1. Seed Latex : Effect of Emulsifier Mixture

Ingredient/Sample No.	C 1	C 2	C 3	C 4
DI water,	ml 553.6	553.6	553.6	553.6
DBS Na aq.sol'n. <sup>a)</sup> ,	ml 27.5	27.5	27.5	27.5
NP-15,	g 0.2	0.4	0.6	0.8
APS aq.sol'n. <sup>b)</sup> ,	ml 2.6	2.6	2.6	2.6
M/E Part				
BA,	ml 85.77	85.77	85.77	85.77
MMA,	ml 74.8	74.8	74.8	74.8
MAA,	ml 2.12	2.12	2.12	2.12
DI water,	ml 51.29	51.29	51.29	51.29
DBS Na aq.sol'n. <sup>c)</sup> ,	ml 2.25	2.25	2.25	2.25
TSC, %	20.26	20.28	20.30	20.32
Dz ave., Å	811	762	759	830

<sup>a)</sup> DBS Na aqueous solution : 0.04167 g/ml H<sub>2</sub>O

<sup>b)</sup> Ammonium persulfate aqueous solution : 0.3g/ml H<sub>2</sub>O

<sup>c)</sup> DBS Na aqueous solution : 0.04712 g/ml H<sub>2</sub>O

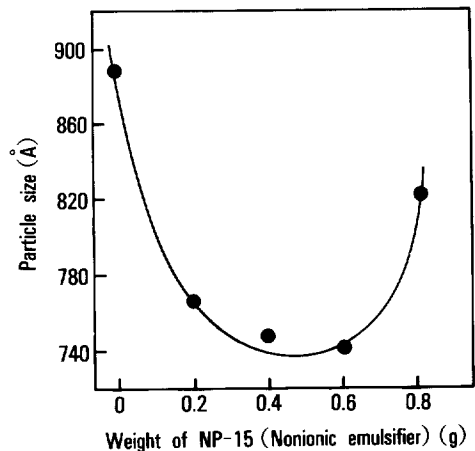


Fig. 1. Variation of particle size with emulsifier mixture(DBSNa 1.15g+NP-15) in seed polymerization.

입경을 최소화 하는데 적정량의 유화제 비율이 필요하고 또 이때 생성된 라텍스는 단분산성(monodisperse)임을 알 수 있었다.

두번째 단계인 core 중합에서도 2차적인 핵형성을 방지하기 위하여 seeded emulsion 중합법을 사용하였다. 즉 정량의 탈 이온수를 넣고 온도를 80°C로 한 다음 sodium persulfate 개시제를 가하고 앞서 만든

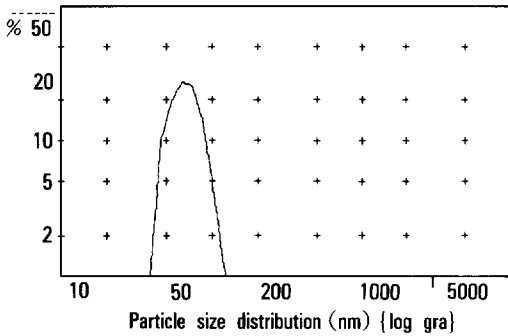


Fig. 2. Particle size distribution of seed latex.

seed 라텍스를 넣은 후 BA, MMA, MAA 및 가교화 단량체인 ethylene glycol dimethacrylate(EGDM)으로 구성된 단량체 에멀전을 정량 도출 펌프로 일정한 유속으로 주입하면서 반응시켰다. 이때 중합반응은 교반속도에 민감하였으며 반응 후 생성된 라텍스를 150 mesh 금망에 걸러 미세 덩이(coagulum)을 얻고 이를 전체 고형분에 대한 백분율로 나타낸 것이 Fig. 3에 나타나 있다. Fig. 3의 결과로부터 core 단계의 적정 교반속도는 약 250 rpm으로 정하였는데 150~200 rpm에서는 반응액의 상층 중심부에 단량체 층의 분리가 관찰되었기 때문이었다. 또 core 중합단계에서는 나중의 팽윤단계를 고려하여 친수성 단량체인 MAA의 양을 되도록 많이 넣어줄 필요가 있는데 이를 너무 많이 투입할 경우 Table 2에서 보는 바와 같이 상분리 현상에 의한 중합 반응물의 gel화가 관찰되었으므로 전체 고형분을 약 27% 그리고 MAA의 양을 약 21% 정도로 할 때 coagulum의 양이 최소화 됨을 알 수 있었다. 이렇게 하여 생성된 core latex들 중의 하나인 sample H4의 평균입경은 168.5nm 이었으며 또 이 sample의 입경분포를 나타낸 Fig. 4로부터 core 중합반응중 2차적인 핵형성이 없어 core 단계 단량체 에멀전이 모두 seed 라텍스의 입경을 키우는데 쓰였음을 알 수 있었다. Seed 및 Core 단계에서 반응 진척도를 알기 위하여 중합수율을 측정하였으며 반응 종점에서의 중합수율은 95% 이상이었다.

**Sheath 중합단계**

Sheath 중합반응은 전 단계인 core 중합에서 생성

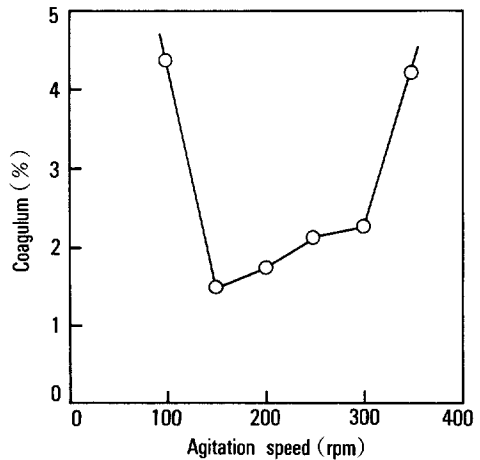


Fig. 3. Effect of agitation speed on coagulum formation in core polymerization.

Table 2. Core Polymerization : Effect of MAA Monomer

Ingredient/Sample No.	H 1	H 2	H 3	H 4
DI water,	ml 320.60	320.6	320.60	320.60
SPS aq. sol'n <sup>a)</sup> ,	ml 27.5	27.5	27.5	27.5
SEED Latex(C3),	ml 138.0	138.0	138.0	138.0
M/E Part				
BA,	ml 11.44	11.44	11.44	11.44
MMA,	ml 122.10	122.10	122.10	122.10
MAA,	ml 90.61	74.46	57.13	29.89
DI water,	ml 75.20	75.20	75.20	75.20
DBS Na aq. sol'n. <sup>b)</sup> ,	ml 10.00	10.00	10.00	10.00
Total Solid Content, %	31.60	30.30	28.70	26.90
Stability,	gel	gel	gel	0.70% <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Sodium persulfate aqueous solution : 0.0417g/ml H<sub>2</sub>O

<sup>b)</sup> DBS Na aqueous solution : 0.121 g/ml H<sub>2</sub>O

<sup>c)</sup> Coagulum after filtration

된 입자들에 butylmethacrylate(BMA), MMA 및 MAA 단량체 혼합물을 사용 core 입자들을 둘러싸게 만드는 것으로써 이때 MAA의 양은 다음의 swelling 단계에서 KOH 용액을 사용하여 core를 팽윤시킬 때 고착성 염기(fixed base)인 KOH가 sheath막을 통해 충분히 빨리 확산되도록 MAA의 양을 조절하여야 하며 core 보다 더 경질의 막이 요구되므로 core 단계의 BA 대신 BMA 단량체를 도입하였다. 이 단계

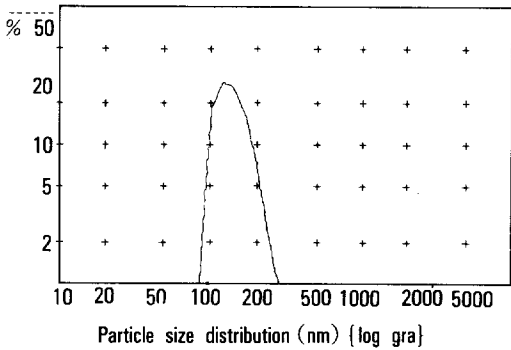


Fig. 4. Particle size distribution of core latex.

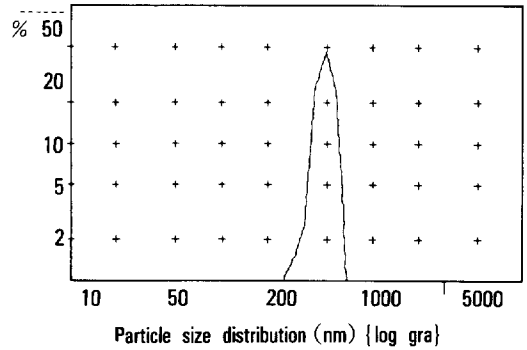


Fig. 5. Particle size distribution of sheath latex.

Table 3. Sheath Polymerization : Variation of MAA Monomer

Ingredient/Sample No.	K 1	K 2	K 3
DI water,	ml 499.14	499.14	499.14
SPS aq. sol'n <sup>a)</sup> ,	ml 35.50	35.50	35.50
CORE Latex(H4),	ml 42.08	42.08	42.08
M/E Part			
BMA,	ml 22.73	22.73	22.73
MMA,	ml 88.75	85.28	79.51
MAA,	ml 2.31	5.78	11.55
DI water,	ml 81.73	81.73	81.73
DBS Na aq. sol'n <sup>b)</sup> ,	ml 10.00	10.00	10.00
Total Sold Content, %	16.37	16.37	16.37
Diameter, Å	3,069	3,250	3,223

<sup>a)</sup> Sodium persulfate aqueous solution : 0.0417g/ml H<sub>2</sub>O

<sup>b)</sup> DBS Na aqueous solution : 0.006 g/ml H<sub>2</sub>O

를 sheath 중합으로 부르는 것은 다음 단계인 KOH에 의한 core 팽윤 과정에서 sheath layer보다 상대적으로 산성 단량체인 MAA를 많이 포함하고 soft한 core가 큰 부피로 팽창될 때 원래 균일한 sheath 막의 일부에 국부적 균열을 가져 오게 되기 때문이다. Sheath 중합반응은 core 단계와 같이 seeded emulsion 중합법을 사용하였으며 중합조건이 Table 3에 나타나 있다. 이렇게 만든 sheath 라텍스중의 하나인 K2 sample의 입경분포가 Fig. 5에 나타나 있는데 평균 입경은 약 325 nm 이었으며 sheath 중합단계중 2차적인 핵형성이 없이 단분산성을 유지하였음을 알 수 있었다.

다음 swelling 단계의 실험으로 부터 sheath layer의 MAA 단량체의 양이 약 5%인 K2 처방이 85 °C에서 KOH의 확산을 용이하게 하였으며 MAA의 양이 약 10%인 K3 처방은 상온에서도 KOH의 확산이 관찰되었고 2%인 K1 처방은 KOH의 확산이 85 °C에서도 불량하였다.

### Swelling 및 Shell 중합반응

Sheath 라텍스 일정량을 85°C로 유지하고 10% KOH 용액을 적가하여 core 부분의 MAA 단량체를 중화시키면 core 부분은 정전기적 반발력에 의해 polymer chain이 팽창되게 된다. Swelling 과정에 사용될 수 있는 염기로는 유기 아민, 암모니아 등이 sheath 겹질을 통과하는 확산속도의 관점에서는 유리하나 냄새 등 환경 요인을 고려하여 고착성 염기 (fixed base)인 KOH 용액을 택하였으며 앞서 기술한 것과 같이 KOH의 sheath 막을 통한 빠른 확산을 위해서는 85°C의 온도와 sheath막을 이루는 polymer 중 약 5%의 MAA를 도입할 필요가 있음을 알았다. 또 KOH 용액의 소요량이 문제가 되는데 이를 정하기 위해서 Fig. 6에 나타난 것과 같이 중화 과정을 Oiron Research사의 Model 811 pH meter로 조사하였다. Fig. 6으로 부터 적정량 이상의 KOH가 주입되면 라텍스 액의 pH가 급증하게 됨을 관찰할 수 있었으며 pH=9.5에 상당하는 점을 당량으로 잡았다. Swelling이 끝난 라텍스를 다시 seeded emulsion 중합법으로 styrene을 단량체로 하여 shell 중합을 하였다. 마지막 shell 중합에서 styrene을 사용

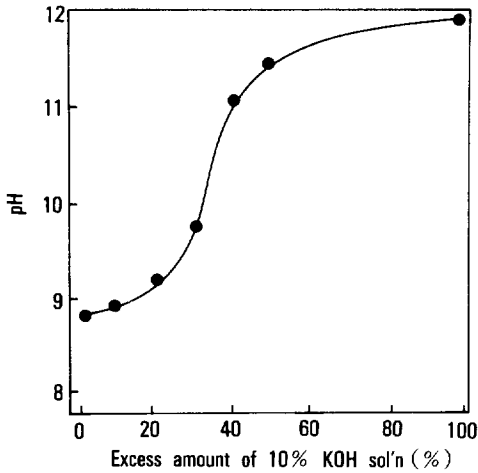


Fig. 6. pH vs. KOH titration curve of sheath latex containing 5% methacrylic monomer.

Table 4. Swelling & Shell Polymerization

Ingredient/Sample No.		L 1	L 2
Sheath Latex,	ml	395.60	395.60
10% KOH sol'n,	ml	41.93	41.93
SPS aq. sol'n <sup>a)</sup> ,	ml	2.00	2.00
M/E Part			
St,	ml	230.86	230.86
DI water,	ml	85.95	85.95
DBS Na aq.sol'n,	ml	10.00	10.00
DBS Na	g	0.35	0.35
DI Water	ml	9.65	9.65
TSC, %		39.22	39.22
Diameter, Å		4,790	5,945

<sup>a)</sup> Sodium persulfate aqueous solution : 0.2 g/ml H<sub>2</sub>O

하는 것은 core 부분보다 Tg가 높은 polymer를 만들어 외적인 충격에 견디는 void core/shell 구조를 만들 필요가 있기 때문이다. 이때의 중합조건 및 최종 생성된 합성수지 안료의 입경 data가 Table 4에 나타나 있다. Table 4에서 L1과 L2는 각각 K2와 K3 sheath latex를 swelling 후 shell 중합한 것으로 sheath에 acid monomer가 많은 L2가 더 큰 입경을 나타내었다. 또 L1 sample의 투과 전자 현미경 사진 (Fig. 7)으로 부터 중공 구조가 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

Table 5. Paint Formulation Including Plastic Pigments and Performance of Paint Film

(A) Ingredients/ Formulation No.	M 1	M 2	M 3
TiO <sub>2</sub> (*part)	8.5	6.8	6.8
ISA-325	16	13	13
KG-325	9.4	6	6
Silicate W	8	8	8
Comm. Sample	—	8	—
Lab. Sample(L1)	—	—	8

(B) Performance/ Formulation No.	M 1	M 2	M 3
Hiding	0.9754	0.9698	0.9708
Differential Hiding	0.0109	0.0034	0.0159
Reflectivity(%)	83.3	83.5	83.2
Anti-Washing	Good	Good	Good
Paint Spreading	Good	Good	Good
Film Status	Good	Good	Good

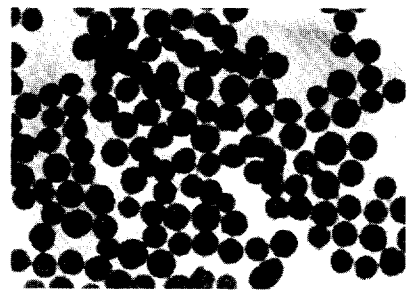


Fig. 7. Transmission electron microscopy (TEM) photograph of plastic pigment latex showing void core/shell structure(X=38,000).

### 합성수지 안료의 Paint Test

합성수지 안료의 도료 적성을 알아보기 위하여 합성수지 안료를 쓰지 않고 무기 안료인 TiO<sub>2</sub>만 쓴 경우와 TiO<sub>2</sub> 일부를 실험실에서 합성된 합성수지 안료 및 상용 plastic pigment sample로 대체하여 도막을 형성 은폐력, 확산 반사율 등을 조사하였다. Table 5에서 보듯이 실험실에서 합성된 합성수지 안료 및 상용 sample은 TiO<sub>2</sub>만 쓴 도료의 경우와 같은 은폐력 및 반사율을 지니며 기타 작업성에도 영향이 없

음을 알 수 있었다.

### 참 고 문 헌

1. J. A. Seiner, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. & Dev.*, **17** (4), 302 (1978).
2. R. W. Hislop and P. L. McGinley, *J. Coatings Technol.*, **50(642)**, 69 (1978).
3. Ramaiah et. al., "Microvoids in Organic Coatings", *Prog. in Org. Coatings*. Vol. **11**, p. 267-285, 1983.
4. A. Kowalski et. al., U. S. Patent, 4,427,836 (1984).
5. J. Biale, U. S. Patent 4,829,102 (1989).
6. G. W. Poehlein, "Emulsion Polymerization", *Ency. Polym. Sci. & Eng.*, Vol. 6, p. 1, 1986.
7. L. S. Park, Y. J. Lim, and J. G. Chang, *Polymer (Korea)*, **13(8)**, 683 (1989).
8. J. G. Chang, L. S. Park, and Y. J. Lim, *Polymer (Korea)*, **14(2)**, 137 (1990).
9. J. F. Rolinson, "Pigments for Coatings", *Paint and Surface Coatings*, R. Lambourne(Ed), J. Wiley & Sons, 1987.