

# 환경친화적 LE-형 비이온계면활성제를 사용한 반연속식 노말부틸-아크릴레이트/메틸메타-아크릴레이트 유화중합에 관한 연구

김철웅†

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

(접수일자 : 2005. 1. 3 / 채택일자 : 2005. 1. 27)

## Semi-continuous Emulsion Polymerization of n-Butyl acrylate/Methyl metacrylate using Environmental-Friendly LE-Type Nonionic Surfactant

Chul-Ung Kim†

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

### 요 약

본 연구는 환경친화적인 선형 비이온 계면활성제인 LE-형 유화제를 사용하여 점착성분의 단량체로 노말부틸 아크릴레이트 (n-butyl acrylate, n-BA)와 응집성분의 단량체로 메틸메타 아크릴레이트 (methyl metacrylate, MMA)를 사용하여, 폴리머 시멘트용 아크릴계 에멀전 수지를 제조하기 위한 최적조건을 얻기 위해 수용액상에서 유화중합을 실시하였다. 실험결과, 사용한 계면활성제 (LE-형)의 친수성인 체인 길이(n)의 값이 증가할수록 응석의 발생이 줄어들어 안정한 폴리머 에멀전을 얻을 수 있었다. 최종 폴리머 에멀전의 농도는 이 계면활성제의 사용량을 증가시키기에 따라 증가하다가 어느 농도 이상에서 응석의 발생이 거의 없는 폴리머 에멀전을 얻을 수 있었으며, 반면에 평균 입자크기도 사용량에 따라 작아지다가 250 nm로 일정한 크기를 나타내었다. 또한 기능성 폴리머로서 보조모노머의 첨가는 최종 폴리머 에멀전의 응석과 입자크기에 크게 영향을 미쳤는데, 주 모노머에 보조 모노머인 아크릴산 (acrylic acid, AA)과 아크릴 아마이드 (acrylic amide, AM)의 혼합하여 첨가한 경우, 첨가하지 않은 경우에 비해 응석의 발생이 줄어들어 안정한 폴리머 에멀전을 얻을 수 있었다. 최적조건에서 얻어진 아크릴 폴리머 에멀전은 평균 입자크기 200-300 nm, 제타전위 (zeta potential)값 -50 mv 정도였으며, 단일 유리전이온도 (glass temperature, Tg)를 가진 고분자 나노 입자가 수용액상에 잘 분산되어 있음을 알 수 있었다. 따라서 중합조건을 최적화시켜 안정된 폴리머 에멀전을 얻을 수 있었다.

**ABSTRACT:** In this study, semibatch emulsion copolymerization of n-BA as adhesive component and MMA as coagulant component were carried out for the stable acrylic polymer latex in aqueous phase for

† Corresponding author : cukim@kRICT.re.kr

polymer cement using LE-type nonionic surfactant as environmental friendly surfactant. The stable polymer emulsion was obtained with the increases of chain length(n) of this surfactant. The effect on the amount of LE-50 as nonionic surfactant were showed that the concentration of polymer latex were increased by increasing the amount of LE-50, whereas the average particle size were decreased by increasing the amount. The addition of functional monomer in initial reactor charge showed a significant effect on the final polymer concentration and the latex particle size. The single polymerization of each n-BA or MMA showed a very low concentration of polymer latex and very big particle size due to coagulation. In the polymerization composed of mixed monomer with MMA and n-BA, the larger the ratio of MMA to n-BA in the copolymers, the greater the amount of coagulum produced. It was found that a stable copolymers were obtained in the range of 15-35 % of n-BA. Moreover, incorporation of some functional monomers in addition to of main monomers became more stable polymer latex. Through DSC and IR analysis, the final polymer latex was composed by MMA/n-BA/AA/AM with a single Tg depending on the reaction conditions. As a result, the conditions of this acrylic polymerization could also be effectively controlled to get the desired final products.

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

## 1. 서 론

아크릴계 모노머의 에멀전 중합에 의해 얻어진 아크릴 에멀전 수지는 접착성, 내수성, 내후성 등이 우수하여 내외부용 도료, 접착제, 방수제 등으로 널리 사용되고 있다. 이러한 아크릴 에멀전 수지는 2~3 종류의 단량체를 공중합시켜 합성하는데, 적용 분야에 따라 다양한 모노머를 조합하여 사용하고 있다 [1-3]. 특히, MMA와 n-BA의 단량체를 기초로 한 아크릴 에멀전 수지는 단량체 조성의 적절한 조합하여 에멀전 수지의 유리 전이온도를 조절하여 시멘트용 혼화제로 사용되며 폴리머 함유 시멘트라고 알려져 있다. 일반적으로 n-BA는 접착성분에 영향을 미치며, MMA는 응집 성분으로 사용되는데, MMA 조성이 상대적으로 증가하면 Tg 및 필름 형성온도 (TFT)가 증가하며, 아크릴산과 아크릴 아마이드를 소량 보조 모노머로 첨가하여 가교 (crosslinking) 성능 등 폴리머의 물성을 향상시키고 있다 [3-5].

현재까지 다양한 폴리머함유 시멘트가 개발되어 사용되고 있지만 내후성, 내알카리성 및 방수성이 골고루 우수한 특성을 가진 아크릴계가 일반적으로 사용되고 있다 [2-3, 6-9]. 그러나 이러한 아크릴계 에멀전 수지는 수용액상에 녹지 않은 모노머를 계면활성제에 의해 유화시키는 유화중합 반응에 의해 얻어지고 있기 때문에, 통상 비이온 계면활성제로 Type III

혹은 Type IV형을 사용하여 모노머 에멀전 (monomer emulsion feed)을 먼저 제조하고 이를 유화중합 반응단계인 핵생성과 입자성장 단계를 거쳐 수용액상에서 안정한 나노 입자가 잘 분산된 형태의 폴리머 에멀전을 제조하고 있다. 즉, 이러한 계면활성제들은 가격이 저렴할 뿐만 아니라 유화력이 뛰어난 장점이 있어 오랫동안 다양한 분야에서 사용되어 오고 있다. 그러나 이러한 화합물은 그 구조 내에 방향족 물질을 함유하고 있어 인체에 노출될 경우 심각한 영향을 미칠 수 있는 것으로 알려져 있다. 즉, 이러한 환경호르몬은 생체 내에 호르몬의 합성, 방출, 수송, 수용체와의 결합 등을 통해 교란을 일으킴으로써, 생태계 및 인간에게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 최근 들어 환경에 대한 관심이 고조되면서 화학반응도 가능한 한 친환경적인 관점에서 제품의 생산 할 수 있는 공정개발이 이루어지고 있는데, 이러한 관점에서 수용액상에서 폴리머를 합성할 수 있는 유화중합은 매우 주목받고 있는 고분자의 합성방법으로 부각되고 있다. 그러나 아직까지 이러한 중합반응에 핵심적인 역할을 하는 계면활성제의 환경친화적으로 대체하는 연구는 상대적으로 많은 연구가 이루어지지 않은 상황이며, 이러한 관점에서 사용한 계면활성제를 환경친화적으로 대체하려는 연구는 매우 중요하다고 할 수 있다 [10-13].

본 연구는 이러한 연구배경에 따라 계면활성제

의 구조식에 방향족 성분이 전혀 포함되어 있지 않은 선형 체인구조를 가진 친환경적인 계면활성제의 적용가능성을 검토하기 위해 다양한 계면활성제를 사용하여 연구를 수행하여 그 결과를 발표한 바 있다[4]. 즉, 동일한 실험조건에서 LE형 비이온 계면활성제가 기존에 널리 사용되고 있는 비이온 계면활성제인 Type III(OPE<sub>x</sub>: t-octylphenoxy polyoxyethylene ethers)와 Type IV(NPE<sub>x</sub>: polyoxyethylene nonyl phenyl ethers) 보다 유화중합 특성이 우수하거나 유사한 결과를 얻었다[2,4].

따라서 본 연구에서는 이러한 LE-형 비이온 계면활성제를 사용하여 교반속도의 영향, LE-50 농도의 영향, 개시제의 양, 주 단량체의 조성 및 보조 모노머 조성의 영향에 관한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험재료 및 실험방법

실험에 사용된 단량체는 주단량체로 아크릴계의 n-BA와 MMA는 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였으며, 보조 단량체로는 Junsei사의 아크릴산(acrylic acid)와 아크릴 아미드(acrylic amide), HPMA (2-hydroxypropyl methacrylate), HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate)를 사용하였다. 또한 유화제는 모노머 에멀전(monomer emulsion feed) 제조 시에는 Type 1형인 C12E50 형태인 한농화성의 상품명인 LE-50을 사용하였으며, 반응기 초기 주입(initial reactor charge)시에는 음이온 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate (SDS)를 Aldrich사로부터 구입하여 모두 별다른 정제 없이 그대로 사용하였다. 기타 조건과 실험방법, 응석의 양 및 폴리머의 평균 입자크기의 측정방법은 기 제출한 논문[4]에 언급한 동일한 방법을 적용하였다[4]. 즉, 실험장치는 4구 유리 반응기 및 온도 조절기, 모노머 에멀전을 연속적으로 적하하기 위해 사용한 적하 용기(dropping funnel), 증발되는 물을 환류시킬 수 있는 응축관(condenser)으로 구성되어 있다.

아크릴 모노머 에멀전의 입자관찰은 광학현미경과 입자 관찰기(image analyzer, VIDAS, Karl Zeiss)에 의해 실시하였으며, 아크릴 폴리머 에멀전의 평균 입자크기는 에멀전 시료를 증류수로 희석

(에멀전: 증류수 1:3000 정도)하여 미립자 입도 분석기(sub-micron particle analyzer, Malvern사의 3000HS<sub>A</sub>와 Coulter사의 N4SD)에 의해 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 최종 폴리머 에멀전 입자크기와 농도에 관한 교반속도의 영향

Fig. 1은 폴리머 농도와 입자크기에 관한 homogenizer의 교반속도 및 비이온 계면활성제의 영향을 나타내었다. 즉, 기 발표한 논문[4]에 언급한 기본조건[4]을 기준으로 모노머 에멀전(monomer emulsion feed) 제조에서 2차 고속교반시 homogenizer를 사용하여 교반시킬 때 교반속도와 비이온 계면활성제 종류를 달리하여 모노머 에멀전을 제조한 후, 이를 사용하여 유화중합 반응을 실시하였으며, 사용한 비이온 계면활성제로는 LE-50과 NP-50을 비교하였는데, 사용량은 모노머 주입 총량(50g)의 2%인 1g이었다. 실험결과, 두 경우 모두 교반속도에 따른 최종 폴리머 농도와 입자크기는 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 최종 폴리머 농도의 경우 상대적으로 낮은 교반속도(11,000 rpm)와 높은 교반속도(22,000 rpm)에서 일부 응석이 일어나 얻어진 최종 폴리머 농도는 40%보다 2-3% 낮은 값이 나타내었다. 즉, homogenizer의 교반속도가 너무 낮거나 높은 경우, 중합반응시 연속적으로 주입되는 모노머 혼합물에 의해 생성되는 폴리머들이 수용액 상에서 안정하지 못해 중합반응이 일어날 때 응석이 일부 발생하였다. 이는 교반속도가 너무 낮은 경우 에멀전 입자들이 합체되는 현상이 강해 모노머 에멀전 입자의 형성시 입자의 크기를 크게 하며, 반대로 너무 강력한 교반하에서는 모노머 에멀전의 형성시 입자들이 안정성을 잃어 모노머 에멀전들이 상호 뭉치게 되어 결국 불규칙한 입자크기를 갖기 때문으로 생각된다. 특히, 중합반응도중 낮은 교반속도의 조건하에서는 형성되는 입자 가운데 상대적으로 큰 입자들이 응석에 참여하여 최종 폴리머 에멀전의 평균 입자크기는 응석이 전혀 일어나지 않은 조건에서 평균입자크기보다 더 작은 크기를 나타내었다.

또한 Fig. 2에는 Fig. 1의 homogenizer대신

ultrasonifier를 사용하여 수행한 실험 결과를 나타내었다. 여기서 비이온계면활성제는 LE-50을 사용하였다. Ultrasonifier를 사용한 경우, 교반력을 나타내는 power=40% 이상으로 올려야만 중합 반응시 안정된 폴리머 에멀전을 제조할 수 있었다. 즉, power=30%에서는 모노머 에멀전이 안정하지 못하고 에멀전 크기가 상당히 큰 크기를 나타내는데, 이러한 큰 모노머 에멀전들이 적하되면서 중합반응이 진행되는 동안 형성되는 입자들을 불규칙적으로 성장하여 응석을 야기하는 것으로 생각된다. 이상의 결과로 볼 때 ultrasonifier를 사용하는 경우는 교반력을 증가시켜도 폴리머 에멀전 농도가 거의 일정한 반면, homogemizer를 사용한 경우에는 어느 교반력 이상에서 오히려 폴리머 농도가 약간 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 기 발표한 논문에서 언급한 바와 같이 ultrasonifier(power=50%)를 사용한 경우가 homogemizer(22,000 rpm)에 비해 모노머 에멀전 입자크기가 더 작은 입자들이 약간 더 많이 존재하여 폴리머 에멀전 입자를 상대적으로 작게 유지하며 결국 폴리머 농도에 영향을 미치는 것으로 추정된다.

### 3.2. 최종 폴리머 농도 및 입자크기에 관한 LE-50 양의 영향

Fig. 3은 LE-50의 양을 변화시켜 모노머 에멀전을 제조하고 이를 사용하여 중합반응을 실시한 후 얻어진 최종폴리머 농도 및 폴리머 에멀전 입자크기에 관한 LE-50 양의 영향을 나타내었다. 사용량은 총 모노머 양(50g)을 기준으로 LE-50을 0.2g(0.4%)로 작게 사용한 경우, 유화중합 반응시 생성되는 폴리머 입자들을 안정화시키기에는 부족한 양으로 중합반응 동안 응석을 동반하여 최종 폴리머 농도는 30 wt% 정도를 나타냈다. 그러나 LE-50의 양을 0.6g 이상으로 증가시킨 경우, 최종 폴리머 농도가 40 wt%로 응석이 전혀 발생하지 않았다.

또한 최종 폴리머 에멀전의 평균입자크기에 관한 계면활성제 농도의 영향을 살펴보면, 사용량이 증가함에 따라 입자크기는 감소하다가 1.0g 이상에서는 평균입자크기가 250 nm 정도로 일정해 지는 경향을 나타내었다. 즉, LE-50의 농도가 낮은 경우, 중합반응동안 입자들이 생성되면서 서로 뭉치며 여기

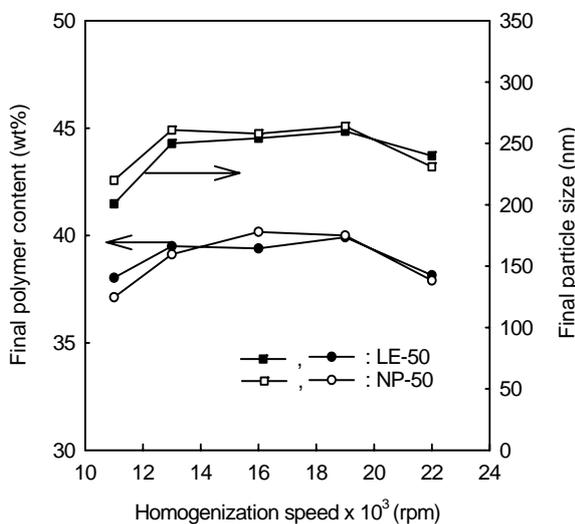


Fig. 1. Effect of nonionic surfactant types and homogenization speed on final polymer content and final particle size using nonionic surfactants of LE-50 and NP-50 in monomer emulsion feed.

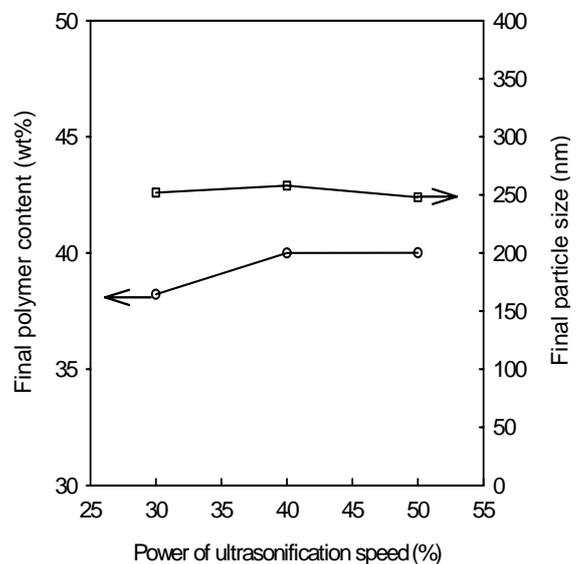


Fig. 2. Effect of ultrasonification speed on final polymer content and final particle size using nonionic surfactant of LE-50 in monomer emulsion feed.

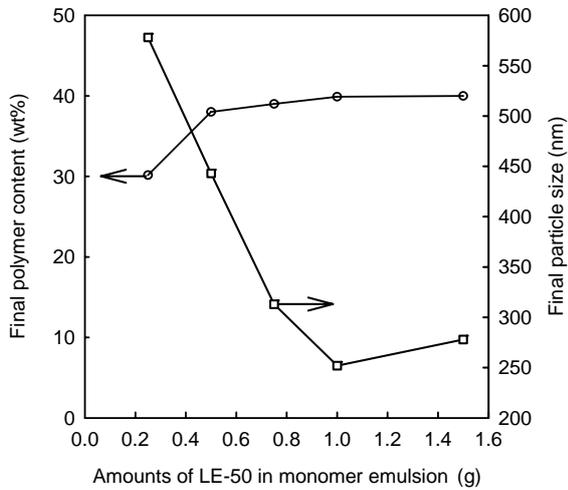


Fig. 3. Effect of amounts of LE-50 in monomer emulsion feed on final polymer content and final particle size (total monomer input=50g).

에 새로운 개시제와 모노머가 유입되어 성장할 때 주로 작은 입자들이 지배적으로 응축을 일으켜 폴리머 에멀전의 평균 입자크기는 커지는 경향을 나타낼 수 있었다.

결과적으로 본 아크릴계 에멀전 중합시 비이온 계면활성제로 LE-50을 사용할 경우, 사용량은 0.6g 이상 되어야만 응축의 발생이 전혀 없으며, 얻어진 최종 폴리머 에멀전의 평균입자크기는 약 250 nm 정도를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

### 3.3. 최종 폴리머 농도 및 입자크기에 관한 개시제 양의 영향

Fig. 4에는 최종 폴리머 농도 및 입자크기에 관한 개시제 양의 영향을 나타내었다. 개시제로는 음이온 개시제인 KPS (potassium persulfate)를 사용하였으며, 0.05-0.35g의 범위에서 실험을 실시하였다. 이러한 음이온 개시제는 중합 반응시 반응온도에 의존하여 라디칼로 분해되어 모노머와 결합하여 모노머 라디칼로 변하고, 여기에 또 다른 모노머나 모노머 라디칼이 결합하여 폴리머 라디칼로 변해 결국 수용

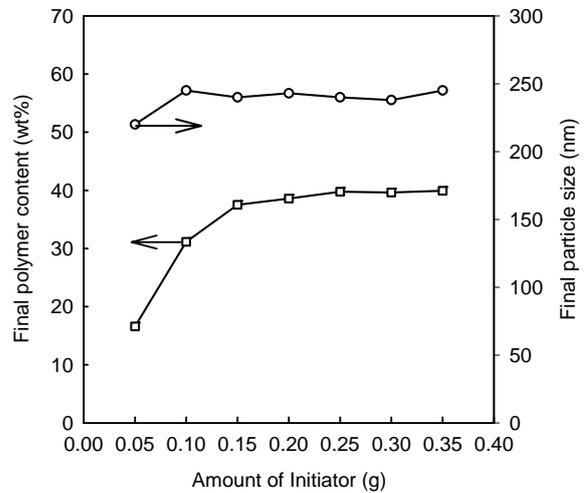


Fig. 4. Effect of the amounts of initiator on final polymer content and final particle size (total monomer input=50g).

액상에서 용해도 한계를 넘어서면 폴리머 입자로 수용액상에서 안정화된다. 따라서 개시제의 분해된 라디칼은 폴리머 말단에 부착되어 전하의 유무에 따라 입자에 전하를 띄게 한다. 즉, KPS의 경우 sulfate이온에 의해 음이온으로 전하를 띄게 된다. 따라서 개시제의 양은 입자의 전하 세기에 영향을 미쳐 입자의 안정화에 영향을 미친다. 따라서 개시제 양을 0.15g 이상으로 변화시켜 실험한 결과, 폴리머 농도는 거의 40 wt%를 나타내어 응축의 발생이 없는 안정된 폴리머가 얻어졌다. 그러나 이 이하의 농도에서는 입자간의 응축에 기인하여 최종 폴리머 농도가 떨어짐을 알 수 있었다. 유화중합 반응에서 입자의 안정화에 가장 강력한 영향력을 미치는 변수는 유화제이나, 본 연구에서는 일정한 유화제의 농도에서 개시제의 양도 폴리머 에멀전 입자의 안정화기구에 상당한 영향을 미침을 알 수 있었다. 또한 최종 폴리머 에멀전의 입자크기는 아주 작은 농도인 0.05g에서는 약간 작은 크기가 관찰되었으나 대부분의 농도에서 250 nm의 입자크기를 나타내었다. 즉, 개시제 양은 최종 폴리머 에멀전 입자크기에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

### 3.4. 최종 폴리머 농도 및 입자크기에 관한 주 단량체 조성의 영향

모노머의 선정 및 조성은 얻어지는 아크릴 에멀전 수지의 물성인 Tg 및 필름 형성 온도 (TFT)에 영향을 미친다. 본 연구의 MMA/n-BA의 공중합에서 n-BA는 점착 특성을 부여하고, MMA는 응집 특성을 부여한다. 따라서 MMA의 조성이 상대적으로 증가하면 Tg 및 필름 형성온도가 증가하게 되며 얻어진 폴리머의 강도가 증가한다. Fig. 5와 6에는 주 모노머로 사용한 n-BA와 MMA의 혼합물을 50g으로 고정하고, n-BA의 양을 변화시켜 최종 폴리머 농도 및 최종 입자크기의 영향을 나타내었다. 또한 보조모노머로 AA=0.25g/AM=0.75g을 첨가한 영향도 함께 고찰하였다. 먼저 Fig. 5의 결과를 살펴보면, 보조모노머를 첨가한 경우 n-BA의 양이 증가함에 따라 응석의 양이 점점 감소하여 최종 폴리머 농도의 수율은 급격히 증가하여 응석이 거의 발생하지 않았으며, 그 이상의 농도에서는 응석의 양이 또 다시 급격히 증가함을 알 수 있었다. 또한 n-BA와 MMA 각각을 단독으로 유화중합을 실시한 경우에는 안정한 폴리머 에멀전을 얻기가 매우 힘들었는데, 응석이 많이 생겨 얻어진 폴리머 에멀전의 수율 저하를 야기하였다. 그러나 n-BA/MMA의 적절한 혼합 조성범위에서 안정한 폴리머 에멀전을 얻을 수 있었다. 보조모노머를 첨가하지 않은 경우, 첨가한 경우에 비해 응석이 일부 일어나 n-BA 농도에 따라 저 농도 (15% 이하)와 고농도 (35% 이상)에서는 중간 농도 범위에서 비해 얻어진 최종 폴리머의 수율은 상당히 낮은 경향을 나타내었다.

또한 Fig. 6에는 Fig. 5와 동일조건하에서 n-BA의 양에 따른 최종 폴리머 에멀전 입자의 영향을 나타내었다. 응석이 일어나는 조건, 즉, 어느 이하의 n-BA를 사용하는 경우 (5-15%)와 어느 이상의 n-BA를 사용한 경우 (45% 이상)에서 얻은 폴리머 에멀전 입자는 매우 큰 입자크기가 얻어졌으며, 15-45% 범위에서는 약 240-270 nm 정도의 매우 안정한 폴리머 에멀전 입자를 나타내었다. 따라서 응석이 일어나면 최종 폴리머 에멀전의 입자크기는 증가함을 알 수 있었다. 또한 보조모노머를 첨가하지 않은 경우, 첨

가한 경우에 비해 응석이 일부 일어나 n-BA 농도에 따라 앞서의 최종 폴리머 농도에서의 경향과 유사하게 저 농도 (15% 이하)와 고농도 (35% 이상)에서는 얻어진 최종 폴리머 에멀전은 상당히 큰 입자크기를 나타내었으나, 중간 농도 범위에서는 약간 작은 경향을 나타내었다.

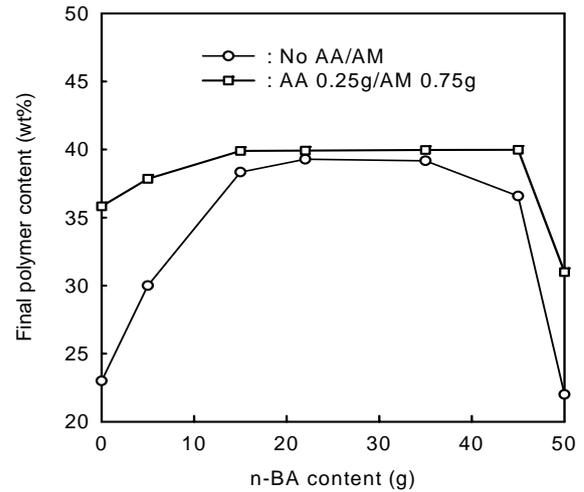


Fig. 5. Effects of n-BA content and functional monomers on final polymer content (n-BA + MMA = 50g fixed).

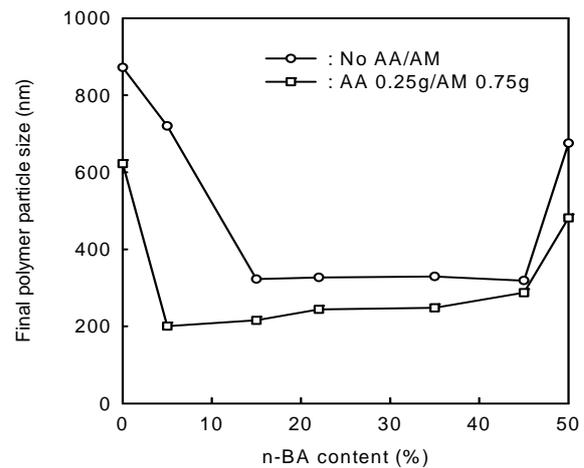


Fig. 6. Effect of n-BA content and functional monomers on final polymer particle size (n-BA + MMA = 50g fixed).

### 3.5. 최종 폴리머 농도 및 입자크기에 관한 보조 모노머 조성의 영향

Fig. 7에는 기본 반응절차[4]에서 보조모노머로 AA, HEMA, AM, HPMA를 각각 단독으로 사용하여 최종 폴리머 농도에 따른 보조 모노머 조성의 영향을 나타내었다. 이러한 보조 모노머는 주 모노머에 미량 첨가하여 친수성을 증가(HPMA > AM > AA = HEMA)시키고, 기능성 모노머로 역할을 위해 첨가하였다. 즉, AA를 첨가하는 경우 형성되는 폴리머에 COOH의 음이온 기를 부여하며, HEMA의 경우에는 폴리머에 전하를 나타내지 않는 OH 기를 부여한다. 또한 AM의 경우에는 가교를 야기시키는 등 형성되는 폴리머의 물성에 영향을 미치게 된다. Fig. 7의 결과에서 알 수 있듯이, 보조모노머로 AA와 AM을 각각 첨가한 경우, 무첨가 (농도=0)에 비해 폴리머 에멀전 입자의 안정성이 증가되어, 얻어진 최종 폴리머 수율이 증가함을 알 수 있었다. 즉, 이러한 친수성인 보조모노머의 첨가에 의해 폴리머 입자간의 가교 및 친수성을 증가시켜 결국 유화제의 흡착력을 증가시켜 수용액상에서 나노 폴리머 입자들의 안정성을 증가시키는 것으로 추정된다. 반면에 소수성인 HPMA를 첨가한 경우, 무첨가와 유사한 폴리머의 농도를 나타내다가 어느 농도 이상에서는 급격히 응축이 증가되어 얻어진 최종 폴리머 농도는 급감함을 알 수 있었다. 특히, HEMA를 사용한 경우, 다른 보조모노머에 비해 응축의 양이 증가함을 알 수 있었다. 이들 보조 모노머의 Tg를 비교해 보면 HEMA (55 °C), AA (106 °C), AM (220 °C), HPMA (197 °C)로 차이가 있어, 소량 첨가에 의해 얻어지는 최종 폴리머의 Tg를 변화시킬 수 있으며, 결국 입자의 안정성에도 영향을 미치는 것으로 추정된다.

Fig. 8과 9에는 최종 폴리머 에멀전의 농도와 입자크기에 따른 혼합 보조 모노머의 영향을 나타내었다. 혼합 보조 모노머로는 AM + HEMA, AM + AA을 혼합물의 총 양은 1g으로 고정하였으며, 두 성분 중 AM 양을 변화시켰다. 즉, 두 성분 중 AM 양이 증가함에 따라 최종 폴리머 농도는 증가하는 경향을 나타내었으며, 최종 폴리머 에멀전 입자크기는 그다지 많은 영향을 미치지 않았다.

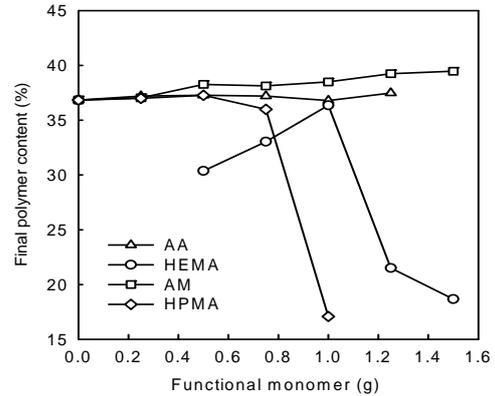


Fig. 7. Effects of the types and concentration of functional monomers on final polymer particle size (total monomer input=50g).

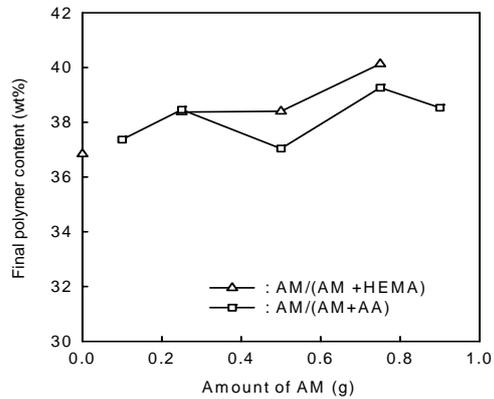


Fig. 8. Effects of the types and concentration of one functional monomer on final polymer content (total functional monomers = 1g fixed).

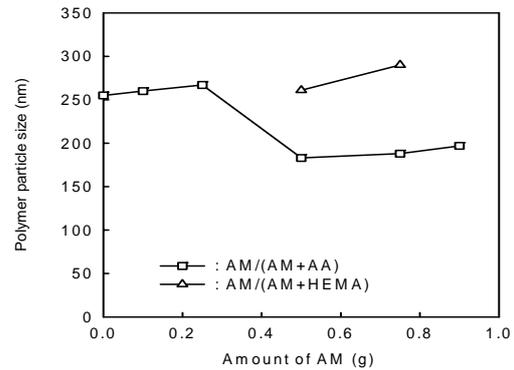
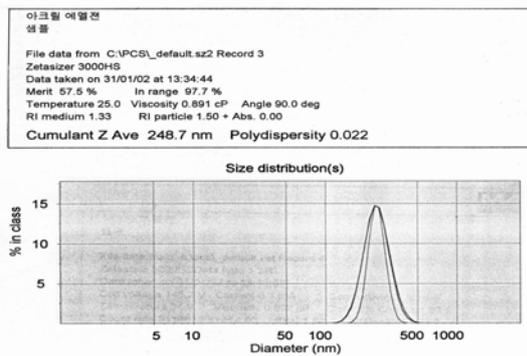


Fig. 9. Effects of the types and amount of one functional monomer on final polymer particle size (total functional monomers = 1g fixed).

### 3.6. 최종 폴리머 에멀전의 입자의 안정성

Fig. 10에는 최적조건에서 Malvern사의 미립자 입자크기 분석기를 사용하여 입자크기와 폴리머 에멀전 입자의 안정성의 척도인 제타 전위 (zeta potential) 값을 측정한 한 예를 나타내었다. 분석한 폴리머 에멀전 입자크기는 전형적인 단 분산된 분산도를 나타내었으며, 유화중합 반응시 응석이 발생하지 않아 최종 폴리머 에멀전은 안정한 상태를 유지하였다, 즉, 평균입자크기는 248.7 nm를 나타내었으며, 제타전위 값은 -50 mv로 매우 안정한 나노 폴리머 입자들이 수용액에 잘 분산되어 있음을 알 수 있었다. 또한 이렇게 안정하게 제조된 폴리머 에멀전은 6개월 이상 침전이 전혀 생기지 않은 저장안정성을 나타내었다.

#### (1) 최적조건에서 전형적인 평균입자크기



#### (2) 최적조건에서 전형적인 제타전위값

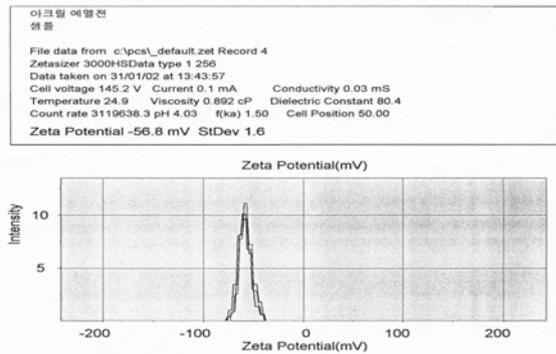
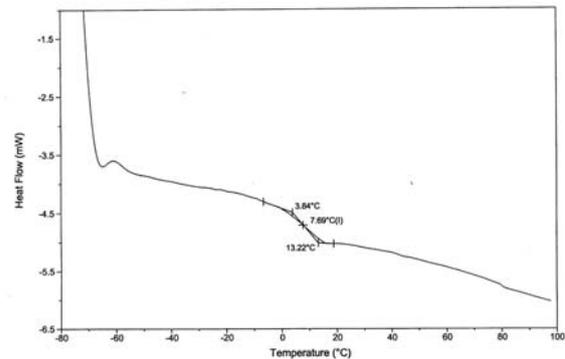


Fig. 10. Typical analysis of the polymer particle size and zeta potential of final polymer particles using submicron particle analyzer (Malvern instrument).

### 3.7. 최종 폴리머 에멀전의 물성 분석

Fig. 11과 12는 최적 유화중합 반응조건에 의해 얻어진 폴리머 에멀전을 DSC를 사용하여 Tg와 IR 분석 결과를 나타내었다. 먼저, DSC 결과로서 Tg값이 7.68 °C를 나타내었는데, 모노머를 MMA를 29g, n-BA를 21g으로 조정하여 중합반응을 실시한 결과의 Tg값은 25.96 °C로 상승함을 알 수 있었다. 또한 이 두 결과 모두 단일 Tg를 나타내어 얻어진 폴리머는 랜덤 공중합체로 잘 형성됨을 알 수 있었다. 또한 IR 결과를 살펴보면, 주 피크로 3500 cm<sup>-1</sup>에서 -OH, 2958 cm<sup>-1</sup>에서 C-H, 1731 cm<sup>-1</sup>에서 C=O, 1164 cm<sup>-1</sup>에서 C-O peak가 관찰되었으며, 또한 CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C-N peak가 관찰되어 MMA/n-BA/AA/AM으로 구성된 아크릴 폴리머가 잘 형성되었음을 알 수 있었다.

#### (1) At basic condition of MMA: 21.5g / n-BA: 29.5g



#### (2) At MMA: 29g / n-BA: 21g

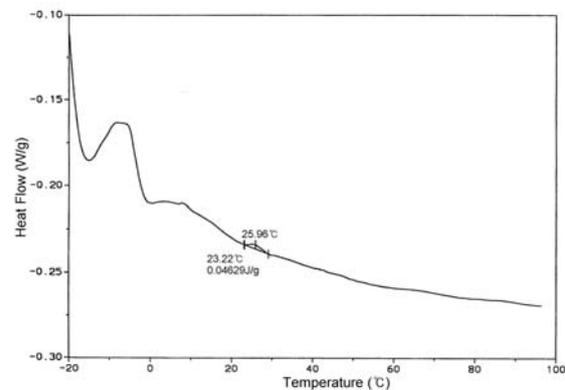


Fig. 11. DSC result of polymer emulsion obtained under basic experimental condition.

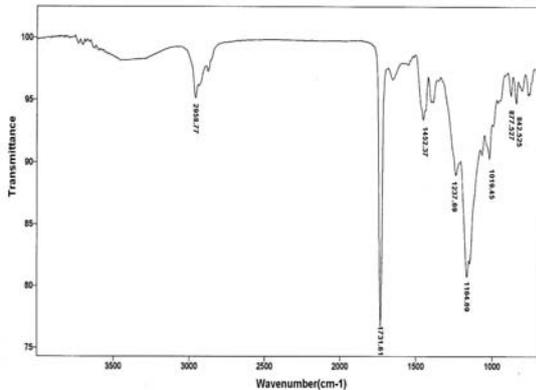


Fig. 12. IR result of polymer emulsion obtained under basic experimental condition.

#### 4. 결론

본 연구는 환경친화적인 선형 비이온계면활성제인 LE-형 유화제를 사용하여 점착성분의 단량체로 노말부틸-아크릴레이트 (n-BA)와 응집성분의 단량체로 메틸메타-아크릴레이트 (MMA)를 사용하여, 폴리머 시멘트용 아크릴계 폴리머 에멀전을 제조하기 위한 최적조건을 얻기 위해 수용액상에서 유화중합을 실시하였으며, 최종 폴리머 에멀전의 입자크기와 폴리머 농도에 관한 실험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 비이온 계면활성제로 LE-50을 사용하여 2차 고속 교반속도를 변화시켜 모노머 에멀전을 제조한 후, 이어서 중합반응을 실시하여 얻어진 폴리머 에멀전의 최종 폴리머 에멀전이 농도 및 평균입자크기에 관한 교반력과 LE-50의 영향은 먼저 2차 교반으로 homogenizer를 사용 시 set=2 (13,000 rpm)에서 set=4 (19,000)의 범위, ultrasinifier를 사용 시 set=40 - 50% 범위에서 응석의 발생이 없는 40%의 농도가 얻어졌다. 사용한 계면활성제의 친수성 체인(n) = 7-50 범위에서 친수성 체인이 증가할 수록 응석의 발생이 없는 안정한 폴리머 에멀전을 얻을 수 있었으며, n=30이상에서 최종 폴리머 에멀전의 평균 입자크기는 250-320 nm, 폴리머 농도는 수용액 기준으로 40%였다.
- 2) 최종 폴리머 에멀전의 농도 및 입자크기에 관한 LE-50의 양의 영향은 LE-50의 사용량이 증가할

수록 최종 폴리머 농도는 증가하였으며, 최종 폴리머 에멀전의 평균 입자크기는 역으로 작아지며 안정성이 증가되는 경향을 나타내었다.

- 3) 최종 폴리머 농도 및 입자크기에 관한 주 모노머 (n-BA, MMA)의 조성 및 보조모노머 첨가량의 영향은 n-BA 및 MMA 단독의 유화중합에서는 과량의 응석의 발생이 동반되어 얻어진 폴리머 농도는 매우 낮았으며 입자크기도 매우 컸다. n-BA/MMA의 공중합체의 유화중합 반응에서는 두 성분 중 n-BA농도가 15-35 %의 범위에서 안정한 폴리머 에멀전을 얻을 수 있었으며, 보조 모노머로 AA/AM을 첨가한 경우, 무 첨가에 비해 응석의 발생량이 상당히 감소하는 경향이였다.
- 4) 최적조건에서 얻어진 최종 폴리머 에멀전의 물성을 살펴보면, Tg는 7.68 °C로 단일 Tg가 관찰되었으며, 제타전위값은 -50 mv정도였으며, IR 분석에 의해 MMA/n-BA/AA/AM으로 구성된 공중합체가 잘 이루어짐을 알 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [ 1 ] P. A. Lovell, M. S. El-Aasser(ed), Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, (John Wiley and Sons, 1997), p.620~640
- [ 2 ] 김철웅, 김광주, 고기영, 이정민, 김범식 : "아크릴 폴리머 나노 수분산체 제조 방법", 대한민국 특허 공개번호 2002-0046990 (2002).
- [ 3 ] 石田 忠, 中野 誠, 星野 太 : "시멘트 혼화용 폴리머 에멀션 조성물", 일본 특허 공개번호 2000-128599 (2000).
- [ 4 ] 고기영, 김성일, 김철웅, 형기우 : "반연속식 노말부틸-아크릴레이트/메틸메타-아크릴레이트 유화중합(1) : 폴리머 라텍스의 수율과 입자크기에 관한 계면활성제 종류의 영향", Clean Technology에 논문 제출 (2005).
- [ 5 ] C. S. Chern, H. Hsu, and F. Y. Lin, "Stability of Acrylic Latices in a Semibatch Reactor", J. of Applied Polymer Science, 60, 1301~1311 (1996).
- [ 6 ] C. S. Chern and H. Hsu, "Semibatch Emulsion

- Copolymerization of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate", J. of Applied Polymer Science, 55, 571~581(1995).
- [ 7] Elias Unzueta and Jacqueline Forcada, "Semicontinuous emulsion copolymerization of methyl methacrylate and n-butyl acrylate: 1. Effect of mixed emulsifiers in seeded polymerization", Journal of Polymer, 36(5), 1045~1052(1995).
- [ 8] 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).
- [ 9] 김홍대, 김영근, 김승진, 박홍수, "시멘트 혼화용 폴리머 합성과 그 응용에 관한 연구: 아크릴공중합체를 이용한 시멘트 모르타르의 방수성", 공업화학, 7(4), 678~690 (1996).
- [10] Fuxiang Chu, Jean Guillot and Alain Guyot, "Study of Poly(St/BA/MAA) Copolymer Latexes with Trimodal Particle Size Distribution", Polymers for Advanced Technologies, 9, 844~850 (1998).
- [11] Fuxiang Chu, Jean Guillot and Alain Guyot : "Study of Poly(St/BA/MAA) Copolymer Latexes with Trimodal Particle Size Distribution", Polymers for Advanced Technologies, 9, 844-850(1998).
- [12] 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).
- [13] 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).
- [14] 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).