

에 멀 존 수 지 의 합 성 과 품 질 관 리

SYNTHESIS OF EMULSION POLYMER AND QUALITY CONTROLS

재 미 교 포 POLYMER 과 학 자

POLYMER SCIENCE CONSULTANT

김 동 영

에멀젼 수지의 합성과 품질 관리

SYNTHESIS OF EMULSION POLYMER AND QUALITY CONTROLS

재미교포 POLYMER 과학자

POLYMER SCIENCE CONSULTANT

김 동 영

1. 서론

유화중합(EMULSION POLYMERIZATION)이라함은 정화된 물을 기초로하여 이물안에 유화제(SURFACTANTS)의 분산성(DISPERSION)의 힘을 이용하여 단량체(MONOMER) 군집으로하여 이것을 물리적인 방법으로 분산시켜 그안에 중합촉매를 주입하거나 환원제 및 반응활성제를 주입하여 적정선의 온도를 유지하여 MONOMER의 조합군에 의한 중합체를 중합시키는것을 말한다.

이 과정에서는 여러가지 복잡한 형태로써 연속적인 매체에 의하여 상호 크기가 다른 또는 비슷한 물질이 들어있어 작은 입자로 되어 있을때 콜로이드 용액(COLLOID SOLUTION) 또는 졸(SOL)이라고 한다 위의 반응상의 연속적인 매체가 물(WATER)인경우는 HYDROSOL이라고하며, 또한 연속적인 매체가 공기(AIR)일 경우는 AEROSOL이라한다.

위의 상태의 분산된 입자가 용액상태의 액체이며 입자의 크기가 일반적으로 0.05μ 이상의 큰상태를 EMULSION이라하고 입자의 크기가 상당히 작은 상태(0.05μ 이하)로써 분포된 입자의 크기가 거의 동일하게 분포된 상태를 MICROEMULSION이라고 부르고 있다.

과거 1736년대 천연고무의 고체상태가 물에 녹지 않은 유형의 분산상태로 또는 미립자 상태의 COLLOID상태를 LATEX라고 불리워 지고 있다. 그러나 요사이에는 LATEX 나 EMULSION의 용어를 거의 동일시된 관점에서 통용되어 사용하고 있다고 본다.

에멀존 POLYMER의 제조 방법에는 대별하여 첫째로 물리적인 방법(또는 기계적인 방법)과 둘째로 화학적인 방법으로 분류할수있다.

첫째로 물리적인 방법의 EMULSION의 입자의 크기가 화학적 방법보다 LARGE PARTICLE 을 형성하고 불균일하게 분포되어 있으며, 안정성이 떨어지며, 최소의 입자로 만드는데는 제한을 받게되며 도막의 표면이 거칠게 된다. 또한 사용목적의 물성을 만족하게 기대하기가 어렵다.

둘째로 화학적인 방법으로 EMULSION POLYMER를 만들때는 입자의 크기를 자유롭게 조절할수 있으며, 입자의 분포상태를 균일하게 또는 2종 3종 4종 또는 비구형, 이구형, 3구형 또는 EGNOL형, CORESHELL형, STAR형 등으로 자유롭게 만들수있고, 안정성을 탁월하게 좋게 만들수있고 도막의 표면이 유리처럼 깨끗히 형성되고 접착력이 우수하며 사용목적에 따라 물성의 조절을 가능하게 합성할수있는 많은 유익한 점이있다.

현대에 와서는 특수한 분야를 제외하고는 거의 화학적인 방법에 의해서 제조하고 있다. 그리하여 EMULSION POLYMERIZATION의 응용과 개발의 여지는 무궁한 발전을 하리라고 생각하며 미래산업의 발전에 따라서 EMULSION POLYMER의 공업도 계속적인 성장이 기대하는 바이다.

여기에는 주로 화학적인 방법에 의한 EMULSION POLYMER의 제법 기타응용 및 품질 관리를 이야기 하겠다.

2.역사적 배경

EMULSION POLYMER HISTORICAL ASPECTS

INTRODUCTION

- 1736 DE LA CONDAMINE
RUBBER LATEX MILKY LIQUID
- 1838 HOHENSTEIN AND MARK
POLYMERIZATION OF OLEFINS AND OLEFINS EMULSION
- 1861 THOMAS GRAHAM FOR COLLOIDS & CRYSTALLOIDS
- 1907 ROHM AND HAAS CO.
BASE OF LEATHER TREATING POLYMER
- 1909 BAYER COMPANY IN GERMAN
FARBENFABRIKEN BAYER : AQUEOUS EMULSION
- 1912 HOFMANN AND CO - WORKERS
NATURAL RUBBER LATEX
- 1912 KONDAKOW
MIXTURE OF TWO DIFFERENT MONOMERS
(ESSENTIAL ELEMENTS OF EMULSION POLYMERIZATION)
- 1920 GERMAN, INDUSTRIAL DEVELOPMENT
SYNTHETIC LATEX RUBBER
- 1925 ROHM AND HAAS CO.
LEATHER COATING ACRYLIC LATEX POLYMER
- 1927 I. G. FARBEN COMPANY
BUTADIENE SYNTHETIC LATEX (USED SOAP AS EMULSIFIERS)
- 1933 WHITBY AND KATZ
VULCANIZED POLYMERS
- 1938 FIKENTSCHER
EMULSION POLYMER SOLUBILIZED (MONOMER SOLUBILIZED)

3. 유화중합 이론

유화중합의 진행방법의 이론에는 여러가지 반응조건과 단량체의 구조 및 사용하는 촉매 및 반응진행 방법에 따라서 다양하게 진행시킬수 있다. 그러나 일반적으로 중합의 목적에 따라서 개시제의 사용하는 방법에 따라서 또는 반응온도에 따라서 첫째로 REDOX SYSTEM과 둘째로 GRADUAL REDOX SYSTEM 및 셋째로 THERMAL SYSTEM등으로 반응을 진행시킨다.

REACTION TEMP.	INITIATORS	REACTION TEMP.
1. REDOX SYSTEM (산화환원제촉매중합)	개시제 환원제 산화제	50-60 ^o C
2. GRADUAL REDOX	개시제 산화제 환원제	65-75 ^o C
3. THERMAL SYSTEM	개시제	80-90 ^o C

위와같이 반응조건에 따라서 개시제 및 산화제 환원제의 사용이 다르고 반응온도 역시 다르다.

4. 유화중합의 배경

위와같은 각 반응 조건에 따라서 MONOMER조합으로부터 EMULSION POLYMER를 얻는 중합 방법은 상태에 따라서 균일계 (HOMOGENEOUS SYSTEM)와 비균일계 (HETEROGENEOUS SYSTEM)로 나눌수 있다.

비균일계 중합방법은 자유라디칼에 의한 중합이 대부분이지만 이외에도 이온중합, 축합중합, 개환중합 같은 방법도 이용될 수 있다. 그러나 자유라디칼 반응이 지배적이어서 반응식의 유도나 반응기구의 설명을 자유라디칼 반응으로 하고 있다.

FIG.1은 메틸메타아크릴레이트 (MMA)의 분산 중합에서 관찰되는 반응속도를 나타내고 있다. 처음은 반응이 서서히 일어나고 약 20%의 전환이 이루어졌을때 급격히 빨라져서 약 80%의 전환까지 계속된다.

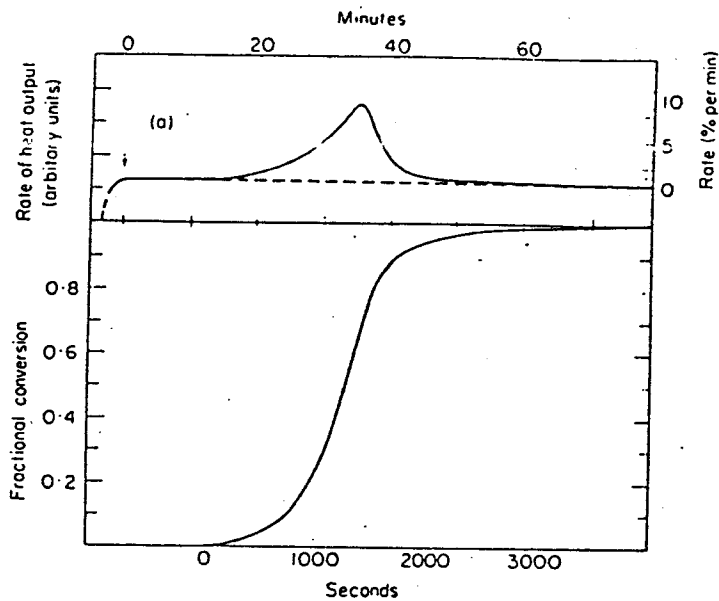


Figure 1. Rate of dispersion polymerization of methyl methacrylate¹: (a) Rate of output of heat of polymerization against time; (b), Corresponding time/conversion curve obtained by integration of (a). Conditions: methyl methacrylate 50%, azodiisobutyronitrile 0.2%, graft dispersant 2.5% in n-Dodecane at 80 °C. Arrows mark establishment of reaction temperature and start of polymerization. (From Barrett and Thomas, *J. Polym. Sci. A1*, 7, 2626 (1969), with permission)

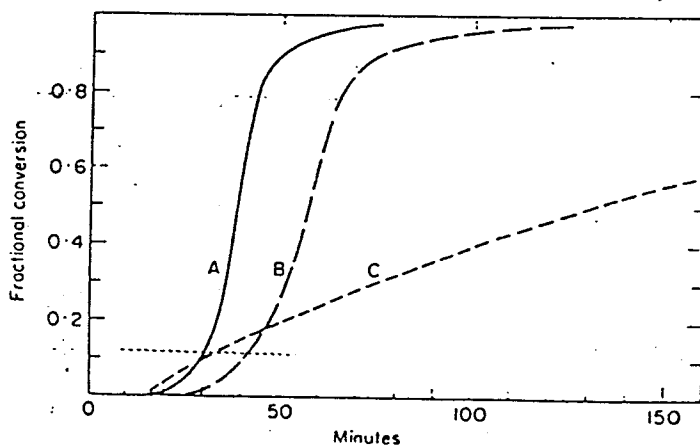


Figure 2. Comparison of rates of dispersion polymerization (A), precipitation polymerization (B) and solution polymerization (C) of methyl methacrylate at 80 °C¹. (From Barrett and Thomas, *J. Polym. Sci. A1*, 7, 2627 (1969), with permission)

이후의 반응은 다시 느려지고 있는데, 이와 같은 S 자형의 전환 (sigmoidal conversion) 이 비균일계 중합에서 종종 관찰되는 형태이다. Fig. 2는 본산중합, 침전중합을 용액중합과 비교한 것인데, 두 비균일 중합방법이 용액 중합에 비해 반응속도가 매우 빠르고 또 거의 100%의 전환을 얻을 수 있음을 볼수 있다.

비균일계 중합방법중에서 유화중합의 성질과 특성은 이미 Table III 과 IV 에서 살펴 보았으나, 유화중합의 장점과 단점을 요약하면 다음과 같다.

(3) 장점

- 높은 분자량과 좁은 분자량 분포 - 반응속도가 입자수에 비례하기 때문에 반응속도와 분자량을 높힐수 있는 유일한 중합방법이다. 괴상이나 용액중합의 경우 반응속도와 분자량은 서로 반비례한다. 또한 연속유화중합의 경우에서 이론적으로 유도된 분자량분포 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) 는 2.0과 4.84의 비교적 좁은 범위의 분포를 나타내고 있다.
- 높은 전환률-대부분의 유화중합은 수시간내에 종결이 되고 전환률도 거의 100%에 가깝다. 타 중합방법은 100% 전환이 어려울 때가 많아 반응후 미반응 단량체의 처리가 문제되기도 하지만 유화중합에서는 후처리 공정이 필요없다.
- 좋은 혼합과 열전달-물을 연속적인 매체로 사용하기 때문에 반응물의 점도가 낮아 혼합이 쉽다. 좋은 혼합은 반응물을 균일하게 분포시켜 일정한 반응이 진행되도록 해주고 또한 반응열의 제거도 용이하게 한다. 따라서 제품의 질적 균일성도 양호하다. 괴상이나 용액 중합같은 균일계 중합방법은 전환률이 높아짐에 따라 분자량이 증가하고 점도가 높아져서 교반이 힘들어 반응열의 제거가 어렵다.
- 취급의 용이-물을 매체로 사용하고 미반응 단량체가 거의 없기 때문에 공해나 인체에 대한 유해요소가 거의 없다. 제품의 대부분이 점도가 낮은 액체상태이어서 취급이 매우 간편하다.
- 예열전상태로 그냥 사용할 수 있기때문에 재분산이나 재유화

시키는 공정이 필요없다.

(b) 단점

- 첨가제에 의한 오염-중합에 사용되는 여러가지 첨가제에 의한 오염이 비교적 심하다. 유화제(안정제), 개시제, 완충제, 환원제, 활성제등이 공정상 피할수 없기 때문에 최종제품에 존재한다.
- 오염제거를 위한 추가공정-만일 이들 첨가제의 오염이 심각하여 물성에 큰 영향을 미친다면 이들 첨가제를 제거해야 한다. 따라서 제거, 세척, 건조등과 같은 추가공정이 필요할 경우도 있다.
- 단량체의 유화공정-일반적인 유화중합법은 단량체를 미리 유화시키는 공정이 요구된다.

Table V. Characteristics of Heterogeneous Systems

Type	Continuous phase	Characteristics	Product
Dispersion	Water	.Low monomer solubility .Initiator soluble in continuous phase .Polymeric surfactants .Gel effect	Coarse(0.5-1.0 μ) but stable emulsion
	Organic Liquids	.Monomer and initiator soluble in continuous phase .Graft copolymer dispersant .Gel effect	stable latex (0.1-0.5 μ) but up to 5 μ possible
Precipitation	Water or Organic Liquids	.Monomer and initiator soluble in continuous phase .Autoaccelerated Polymerization due to gel effect	Agglomerated Polymer or slurry
Suspension (pearl, bead)	Water	.Low monomer solubility .Initiator soluble in monomer .Low level of ionic surfactant .Gel effect	Coarse(>5 μ) suspension
Emulsion	Water	.Low monomer solubility .Initiator soluble in continuous phase .Ionic/nonionic surfactant .High rate due to radical isolation	Stable latex (0.1-0.3 μ)

5. 유화중합의 응용

EMULSION POLYMER의 화학적 제조기술의 발전에 따라서 각POLYMER의 성능향상과 특수성능 및 소비자의 사용목적에 적합한 기능을 갖는 많은 재료로 이용이 가능하여 여러 방면에 응용이 가능하게 되었다. 다음TABLE을 참고하기 바람.

Table I. Principal Application Classes of Emulsions

Area	Specific Uses
Adhesives	Pressure-sensitive, Heat-seal, Delayed tack, Remoistenable, Quick-grab and quick-tack, Wood, Packaging, Paper, Rubber to fabric, Other specific uses.
Surface Coatings	Gloss, Semi-gloss, Flat, Sheen, Exterior, Interior, Primer, Sealer, Fire retardant, Cement and mortar, Building boards, Multicolor, Insecticidal, Marine
Industrial Finishes	Automobiles, Appliances, Anti-corrosive, Metal, Can, Wire, Others
Textiles	Carpetback-sizing, Warp sizing, Package sizing, Heat-set sizes, Semi-permanent, Delustering, Anti-shrink, Anti-static, Canvas, Rot-proofing, Chintz and glazing, Flame-proofing, Waterproofing, Water and oil repellent, Laminates, Flocking, Non-woven, Upholstery, Foam backing, Dyeing, Printing, Impregnation
Paper	Saturation, Binder, Mineral coating, Size Press, Greaseproof, Packing, High gloss, Wall paper, Transfer, Release, Electroconductive, Others
Leather	Finishing, Dyeing, Impregnation, Shoe Finishes, Leatherboard, Synthetic leather
Polishes	Floors, Industrial cleaners, Strippers, Gloss, Sealers, Others
Building	Adhesive, Sealants, Plaster, Cement, Flooring, Decorative facings, Wall coatings, Others
Other Application	Binding of leather scrap, Coating for food packaging, Glass fiber treatment and binders, Vibration damping, Sound deadening, Photographic and copying paper, Coatings for synthetic films and sheets, Fire-retardant coatings, Electrostatic screening, Dielectric sealing, Horticultural, Inks and writing, Foams, Medical, Cosmetic, Toilet

다음의 TABLE2는 중합방법에 의하여 공업적으로 사용되는 제품들의 보기를 열거했다.

Table II. Polymerization Methods and Typical Commercial Products.

Method	Typical Products
* Homogeneous	
. Mass (Bulk)	Polystyrene and copolymers, Low density polyethylene, Polymethylmethacrylate
. Solution	Polystyrene, Styrene-acrylonitrile, Polybutadiene, High density polyethylene, Polymethylmethacrylate, Polyvinyl acetate and copolymers, Isoprene/isobutylene
* Heterogeneous	
. Dispersion	High density polyethylene, Polypropylene
. Precipitation	Polyvinyl chloride, High impact polystyrene
. Suspension	Polyvinyl chloride, Polystyrene, Styrene-acrylonitrile, High impact polystyrene, Polymethylmethacrylate
. Emulsion	Polyvinyl chloride, Styrene-acrylonitrile, Polyvinyl acetate and copolymers, Acrylonitrile-butadiene-styrene, Styrene-butadiene, Polyisoprene, Polychloroprene.

한편 비균일계의 중합방법은 근본에서 비슷한점이 많으나 각각의 특성이 다르므로 다음 TABLE에 특성을 표시 하였다.

Table III. Comparison of Heterogeneous Systems

Property	Disper-sion	Precipita-tion	Suspension	Emulsion
. Separate monomer phase	-	-	+	+
. Initiator dispersed in diluent	+	+	-	+
. Particles formed in diluent phase	+	+	-	+
. Particles stabilized	+	-	+	+
. Particle number dependent on Stabilizer concentration	+	-	+	+
. Polymerization rate dependent on particle number	-	-	-	+

Note : (+)yes, (-)no

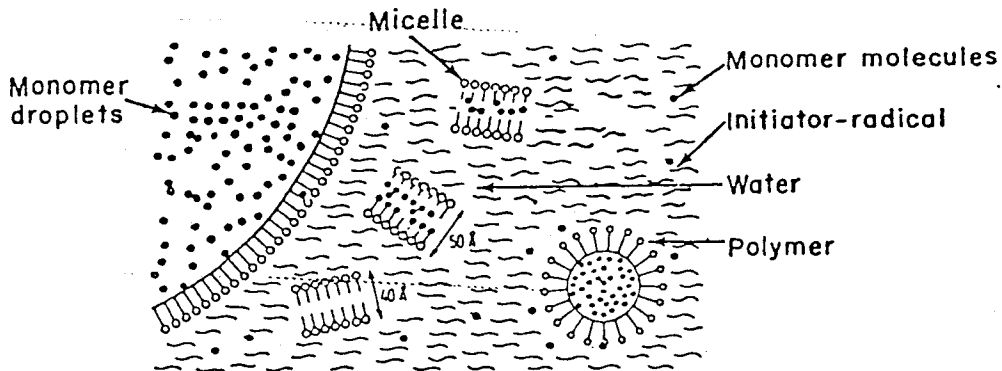
6. 유화중합의 기본이론

(1) 기초이론

FUNDAMENTALS OF EMULSION POLYMERIZATION 하나의 EMULSION은 첨가된 분산제와 일반적인 반응조건 아래에서 소량의 수용성 상태와 비수용성 상태의 2개의 용액상태에서 존재하고 있다.

또한 상태에서 O/W상태(OIL IN WATER)와 W/O상태등의 EMULSION 구조상태를 형성하고 있는데 이는 사용하는 분산제나 계면활성제로써, 반응조건에 따라서 EMULSION의 형태를 변형 시킬수 있다.

유화제 의해 생성된 미셀 (micelle), 단량체 및 성장하는 고분자를 포함하고 있는 단량체로 팽윤된 입자 (monomer-swollen polymer particle), 그리고 단량체의 공급원인 단량체 액적 (monomer droplet) 이 물에 분산되어 있는 것으로 수용성 개시제에 의해 반응이 개시된다. 반응 기구는 단량체의 용해도에 크게 의존하고 있는데, 반응 개시가 가능한 네장소 (미셀, 유화제층, 수용액상, 단량체 액적)에 따른 이론이 모두 소개되어 있다.



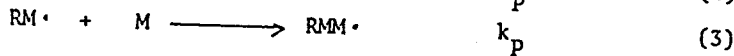
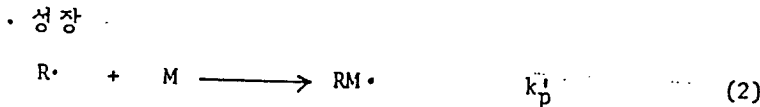
Schematic Representation of an Emulsion Polymerization

단량체와 생성된 고분자 물질의 용해도에 따라 몇 개의 유형이 관찰된다.

- 단량체가 물에 잘 녹지 않는 것으로 (0.1% 이하)
 - 부타디엔, 스티렌, 비닐스테아레이트등이 여기에 속한다.
- 단량체는 물에 약간 녹지만 고분자 물질은 녹지 않는 것으로 메틸 메타 아크릴레이트와 아크릴로니트릴이 예이다.
- 단량체도 상당량 물에 녹고 고분자도 친수성을 갖고 있는 것으로 초산비닐이 좋은 예이다.
- 단량체도 물에 잘 녹거나 섞이며 고분자도 완전수용성 이거나 수팽윤성인 것으로 아크릴산과 메타크릴산이 이에 속한다.

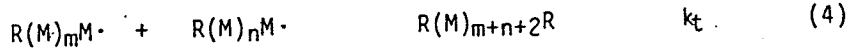
단량체 및 생성 고분자의 성질에 따라 지배되는 유화중합 기구도 달라진다. 대부분의 고분자는 그의 단량체에 잘 녹지만 염화비닐이나 아크릴로니트릴 같이 녹지 않는 것도 있다. 또한 유화제나 다른 첨가제의 영향으로 단량체나 고분자의 용해도가 변하며, 많은 제품이 공중합체로 제조되고 있어 반응 기구는 매우 복잡하다.

자유라디칼에 의한 반응은 개시 (initiation), 성장 (propagation), 정지 (termination) 반응으로 이어지고 Chain transfer 반응도 흔히 관찰되는 반응이다.

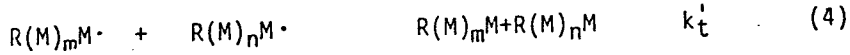


• 정지

Combination

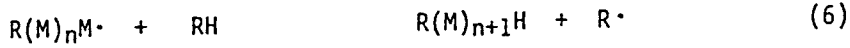


Disproportionation

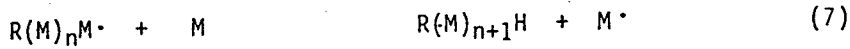


• Transfer

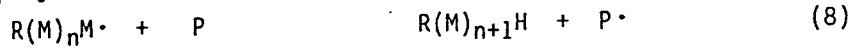
To modifier



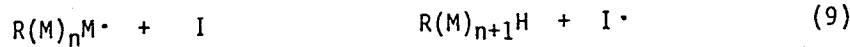
To monomer



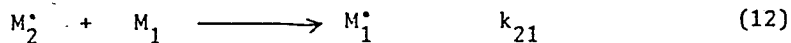
To polymer



To initiator



공중합 반응은 두 개 이상의 단량체가 반응에 참여하게 되어 더 복잡한
 것이 된다. 두 개의 단량체에 의한 공중합식을 간단히 기술하면 다음과
 같다.



$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (14)$$

식(14)는 반응성비 (reactivity ratio) 로써 r_2 는 적고 r_1 이 크면 식(10)이 일어나기 쉬워 M_1 의 단독중합체가 더 잘 일어난다. 반대로 r_1 이 적고 r_2 가 크면 M_2 의 단독 중합체가 생성되는 확률이 크다.

일반적으로 유화중합의 반응을 세구간으로 나누어 설명하고 있다. 이 구간의 분류는 보통 형성된 고분자 물질의 양으로 하는데 구간 I (interval I) 은 입자형성 시기로 통상 1-5%의 전환까지를 말한다. 이 구간에서는 입자수와 반응속도가 증가한다. 구간 II (interval II) 는 단량체 액적이 다소모되는 순간까지로 입자수와 입자내의 단량체 농도는 대체로 일정하고 반응속도도 거의 일정하다. 입자의 체적증가는 전환률과 비례한다. 구간 III(interval III) 은 단량체 액적이 없어지는 순간으로 반응속도는 감소한다. 용해도가 낮은 단량체의 경우 수용액상의 단량체 농도를 무시할 수 있고 상대적으로 입자내의 단량체 농도가 높다. 입자내에서 반응이 진행됨에 따라 입자의 크기는 약간 감소하고, 입자내의 점도가 상승하여 정지반응은 느리진다.

기타 다른 이론으로써는 (2)SMITH-EWART이론, (3)MEDVEDEV이론, (4)WILLIAM등의 공동연구가들에 의한 학설등이 알려지고 있으나 충분한 설명을 하기에는 부족한 점들이 포함되어 서로의 이론의 논쟁이 계속되고 있다.

생성입자의 크기와 입자분포를 조절하기 위해 사용하는 방법이 "seed" 중합법이다. 미리 생성된 입자를 반응개시전에 투입하여 반응을 seed 에서 일어나게 하는 방법으로 실험적으로도 많은 연구가 되어 있다. 43 - 48 Seed 의 입자크기는 대개 0.1 μ 이하의 것을 사용하는데, 또 다른 방법은 반응단량체의 일부를 주입하여 먼저 seed 를 만든후 반응을 진행시키는 중합법도 많이 이용되고 있다.

페인트 바인더로 쓰이는 에멀전의 중합은 하나의 반응기를 이용한 semi-batch 식을 많이 사용하는데, 가끔 반응물 전부를 반응기에 넣고 한번에 반응시키는 batch 식(one-charge method) 이나 두번이상 분할해서 반응기에 주입시키는 방법 (two or multi-charge method) 도 사용되고 있다. 또한 전 반응을 통해 단량체의 조성을 일정하게 할 수 있지만, 기능성 단량체의 효과를 높이기 위해 반응후기에 첨가하여 입자표면의 조성을 변화시키기도 한다.

설명한 여러가지 중합방법에 따른 실례는 Warson 의 책⁴⁹ 에 많이 소개되어 있으므로 여기서는 생략한다.

4. 유화중합의 구성분

Table VI. Typical Ingredients of Emulsion Polymerization.

- . Water
- . Monomer(s)
- . Emulsifier(s)
- . Initiator(Catalyst)
- . Reducing Agent and Activator
- . Chain Transfer Agent (Regulator, Modifier)
- . Buffer
- . Preservative
- . Post Additives

유화중합과정

(2) EMULSION POLYMERIZATION PROCESS

유화중합 방법에는 여러가지 방법이 있다. 목적하는 POLYMER의 물성과 반응조건, 반응기의 형태와 종류, 생산제품의 용도, POLYMER의 구조 및 단량체의 조성비, 사용촉매의 유형, 반응형태.....등의 조건에 따라서 유화중합 과정은 매우 다양하게 진행할수 있다.

공정의 선택에 따라서 생산된 최종의 에멀전 제품의 전반적인 물성이 상이하게 되므로 각제품에 따라서 가능한한 최적의 공정을 선택하는것이 대단히 중요하다.

보기: 2-STAGE ACRYL EMULSION POLYMERIZATION

FIRST STAGE:

380G DEIONIZED WATER
25G TRITON X-405
126G ETHYL ACRYLATE (15PPM.MEHG)
54G METHYL METHACRYLATE(17PPM)
5G GLACIAL METHACRYLATE(100PPM)
2ML FERROUS SULFATE SOLUTION(0.1% SOLN)
0.4G AMMONIUM PERSULFATE
0.4G LYKOPON (SODIUM HYDROSULFITE)

SECOND STAGE:

40G DEIONIZED WATER
20G TRITON X-405
145G ETHYL ACRYLATE (15PPM)
70G M.M.A. (17PPM)
4G G.M.AC (100PPM)
2ML FERROUS SULFATE SOLUTION (0.1%)
1.5G AMMONIUM PERSULFATE IN 10ML D.I.WATER
0.5G LYKOPON IN 100ML D.I.WATER
0.2G T.B.H.P (70% SOLUTION) IN 5ML D.I.WATER

PROCEDURE:

TIME	TEMPERATURE	REMARKS
9:00	26°C	CHARGE INITIAL KETTLE CHEMICAL & WATER AND HEAT KETTLE TO 80°C WITH N-G. PURGED
10:00	80°C	ADD BUFFER SOLN, WAIT 3 MIN
10:03	79°C	ADD INITIATOR . WAIT 2 MIN
10:06	80°C	ADD REDUCE AGENT & ACTIVATOR, WAIT 2 MIN
10:08	80°C	ADD INITIAL PRE-MO-EMULSION & RINSE WATER WAIT XX MIN
10:15	80°C	START FEEDING FIRST STAGE MONOMER MIX. FOR 70 MIN WITH N-GAS PURGE
11:25	80°C	HOLD 5 MIN-AT 80°C
11:30	80°C	ADD XX G. IN-PROCESS ADDITIVE HOLD 5 MIN AT 80°C
11:35	80°C	START FEEDING SENCOND STAGE. MONOMER MIX FOR 60 MIN
12:35	80°C	2ND ST MONOMER MIX ALL IN THE KETTLE, HOLD 30 MIN
13:05	80°C	COOLING DOWN TEMP. TO 70°C
13:30	70°C	ADD LST CHASER, WAIT 30 MIN
14:00	70°C	ADD 2ND CHASER, WAIT 30 MIN COOLING TEMP TO 60°C
14:30	60°C	ADD POST ADDITIVES. HOLD 15 MIN AT 60°C
14:45	60°C	COOLING DOWN TEMP TO 40°C
15:00	40°C	ADD NEUTRALIGER, WAIT 15 MIN KEEP COOLING

TIME	TEMPERATURE	REMARKS
15:15	30°C	ADD BACTERICIDE, WAIT 15 MIN
15:30	28°C	FILTER THROUGH 100 MESH SCREEN CHECK OUT PROPERTIES.

CLASSIFICATIONS OF EMULSION POLYMERIZATION PROCESS

CATEGORY	PROCEDURE CLASSIFICATION
PROCESS	BATCH
	SEMI-BATCH (GRADUAL)
	CONTINUOUS
CATALYST	TUBULAR (LOOP)
	THERMAL (REFLUX)
SEEDING	REDOX
	NON-SEED (INITIAL MONOMER)
STAGES	SEED
	SINGLE STAGE
	TWO STAGE
	MULTI-STAGE

7. 유화중합의 내용

유화중합을 만드는데는 다량의 약품들이 사용되고 있으나 그 내용을 대별하여 보면 다음과 같은 부류로 나눌수있다.

COMPONENTS OF EMULSION POLYMERIZATION

1. D.I.WATER (물)
2. MONOMERS (단량체)
3. BUFFER
4. CHAIN TRANSFER AGENTS (REGULATOR, MODIFIER)
5. EMULSIFIERS
6. ACTIVATOR AND REDUCING AGENTS
7. INITIATORS
8. PRESERVATIVES
9. POST ADDITIVES

7 - 1 물

유화중합에서 물의 역할은 매우 크고 중요하여 제조된 에멀전의 물성이 물의 질에 크게 좌우된다. 물은 유화되는 물질의 본산매개체로, 중합시 열전달을 용이하게 하고, 유화제, 단량체 및 개시제등의 용매 역할도 한다. 또한 에멀전의 점도를 조정하고 있는데 비교적 높은 고형분이면서 낮은 점도는 에멀전이 갖는 큰 장점의 하나이다.

천연수에는 Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} , Al^{+++} 같은 다가금속이온(polyvalent metal ion)이 존재한다. 이러한 다가이온들은 중합반응을 저해하는 힘이 강하고, 생성된 입자를 응집시키기도 한다. Na^+ , K^+ , NH_4^+ 같은 단가이온도 과량으로 존재하면 다가이온이 갖는 악영향을 줄 수 있다. 이온들은 미셀을 파괴하거나 안정제로 사용되는 유화제를 흡착하여 효율을 저하시키기도 한다. 그러므로 유화중합에 사용되는 물은 이온과 염의 함량이 매우 적은 이온교환수를 사용해야 한다.

7 - 2 단량체



에틸렌의 최종물성과 특성은 단량체의 선택에 좌우된다. 물론 중합방법의 영향도 있으나, 최종제품의 성질은 사용단량체의 특성과 공중합율등에 의존되고 있다. 그라스견이온도, 중합압, 비열, 물에대한 용해도, 중합방지제의 종류와 함량, 온도(불순물의 함량), 비점, 빙점등이 단량체의 선택과 반응기의 설계등에 고려해야할 중요한 점들이다. 공중합체의 경우는 반응성비가 공중합의 용이성과 제품의 구조등에 큰 연관이 있음은 주지의 사실이다.

휘발성, 휘발온도, 폭발범위, 독성, 증기압등의 자료는 안전성에 대한 중요한 정보이며 특히 기체 단량체인 경우 반드시 감안해야 한다. 에틸렌이나 프로필렌같이 기체인 경우는 액체 단량체와는 취급이 크게 다르고, 부타디엔, 염화비닐, 염화비닐리덴등과 같이 상온과 상압 근방에서 기체나 액체가 될 수 있는 물질로 알려져 있는 단량체의 경우는 흡입은 물론 접촉을 피해야 한다.

페인트에 사용되는 바인더의 주류는 크게 세가지로 스티렌계, 초산비닐계, 아크릴계로 나눌수 있다. 그러나 여러 용도 및 특성에 따라 많은 종류의 단량체가 공중합체로 사용되고 있으므로 위의 분류가 큰 의미가 없는 경우가 많다. 유화중합에 흔히 쓰이는 단량체를 화학적 조성으로 볼때 다음 몇가지로 대별할 수 있다.

- . Hydrocarbons
- . Vinyl Esters
- . Acrylics
- . Polymerizable Acids and Anhydrides
- . Esters for Copolymerization
- . Allyl Derivatives
- . Vinyl Ethers
- . Monomers containing Nitrogen

PHYSICAL PROPERTIES OF THE PRINCIPAL MONOMERS

NAME OF MONOMERS	약 호	화 학 식	TG C	C/MMHG	분자량	비 점
ACRYLIC ACID	A.A	CH ₂ =CH-COOH	103	72	163	
ACRYL AMIDE	A.AM	CH ₂ =CH CO NH ₂	153	71		
ACRYLONITRILE	A.N	CH ₂ =CH CN	105	53	77.7	
N-BUTYL ACRYLATE	B.A	CH ₂ =CH COO(N)C ₄ H ₉	-55	128	147	
N-BUTYL METHACRYLATE	BMA	CH ₂ =C(CH ₃)COO(N)C ₄ H ₉	20	142	160	
ISO-BUTYL METHACRYLATE	BMA	CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	67	142	155	
ETHYL ACRYLATE	E.A	CH ₂ =CH-COO C ₂ H ₅	-24	10	99.5	
ETHYL METHACRYLATE	E.M.A	CH ₂ =C(CH ₃)COO C ₂ H ₅	65	114	116.5	
2-ETHYL HEXYL ACRYLATE	2EHA	CH ₂ =CHCOOCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	-82	184	125/60	
N-HEXY METHACRYLATE	N-HMA	CH ₂ =C(CH ₃)COO(N)C ₆ H ₁₃	-5	170	68/5	
LAURYL METHACRYLATE	LMA	CH ₂ =C(CH ₃)COO C ₁₂ H ₂₅	-65	254	142/4	
LAURYL ACRYLATE	L.A	CH ₂ =CH COO C ₂₁ H ₄₃	-70	346		
MALEIC ACID	M.A	COOH-CH=CH-COOH	130	116	135	
METHACRYLIC ACID	MAA	CH ₂ =CHC(CH ₃)COOH	185	86	163	
METHYL METHACRYLATE	MMA	CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₃	105	100	100.3	
ISOPROPYL METHACRYLATE	IPMA	CH ₂ =C(CH ₃)COOCH(CH ₃) ₂	81	128	120	
ISOPROPYL ACRYLATE	IPA	CH ₂ =CH COO CH(CH ₃) ₂	-5	114	110	
ITACONIC ACID	IA	CH ₂ =C(CH ₂ COOH)COOH	87	130		
GLYCIDYL METHACRYLATE	GMA	CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₂ CHCH ₂	46	142		
A-METHYLOL ACRYLAMIDE	N.MAA	CH ₂ =CHCONH CH ₂ OH	80	111		
METHYL ACRYLATE	M.A	CH ₂ =CH COOCH ₃	9	86	80	
STYLENE MONOMER	SM	CH ₂ =CH- 	100	104	45.8	
VINYL ACETATE	V.A	CH ₂ CH-COOCH ₃	28	86	73	
VINYL CHLORIDE	V.C	CH ₂ =CHCL	80	62.5	-13.9	
VINYL BENZOATE	V.B	CH ₂ =CH COO C ₆ H ₅				
N-VINYL PYRROLIDONE	N-V.P	CH ₂ C(O)N(CH=CH ₂)CH ₂ CH ₂	86	111		
2 VINYL PYRIDINE	2VP	CHCH CHCHC(CH=CH ₂)N				
VINYL TOLUENE	V.T	CH ₂ CH-  -CH ₃	107	116	D52/9	

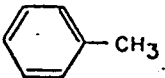
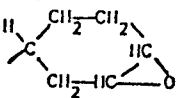
R	X	Monomer
H	COOH	Acrylic acid
CH ₃	COOH	Methacrylic acid
CH ₂ COOH	COOH	Itaconic acid
H	CONH ₂	Acrylamide
CH ₃	CONH ₂	Methacrylamide
H	OCCH ₂ CH ₂ NH ₂	2-Aminoethyl vinyl ether
CH ₃	COOCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	Dimethylaminoethyl methacrylate
CH ₃	COOCH ₂ CH ₂ NH(C(CH ₃) ₃)	t-Butylaminoethyl methacrylate
H	CONHCH ₂ OH	N-Methylol acrylamide
CH ₃	CONHCH ₂ OH	N-Methylol methacrylamide
H	COOCH ₂ CH-CH ₂ \ / O	Glycidyl acrylate
CH ₃	COOCH ₂ CH-CH ₂ \ / O	Glycidyl methacrylate
H	CH ₂ OCCH ₂ CH-CH ₂ \ / O	Allyl glycidyl ether
H	COOCH ₂ CH ₂ OH	2-Hydroxyethyl acrylate
CH ₃	COOCH ₂ CH ₂ OH	2-Hydroxyethyl methacrylate
H	COOCH ₂ CH(OH)CH ₃	2-Hydroxypropyl acrylate
CH ₃	COOCH ₂ CH(OH)CH ₃	2-Hydroxypropyl methacrylate
H	CHO	Acrolein
CH ₃ CH=CH	CHO	Crotonaldehyde
H	RNICH ₂ OR'	Alkyl methylol
H	COOCH ₂ CH-CH ₂ \ / O	Allyl acrylate
H		Vinyltoluene
H	COOC ₂ H ₄ OCCH ₂ CH-CH ₂ \ / O	2-Allyloxyethyl acrylate
CH ₃	COOC ₂ H ₄ OCCH ₂ CH-CH ₂ \ / O	2-Allyloxyethyl methacrylate
H		4-Vinylcyclohexane monoepoxide
H	CH ₂ OH	Allyl alcohol
CH ₃	COOCH ₂ CH-CH ₂ \ / O	Allyl methacrylate
CH ₂ -CH	COOCH ₂ CH-CH ₂	Diallyl sebacate
CH ₂ COOCH ₂ CH-CH ₂	COOCH ₂ CH-CH ₂	Diallyl itaconate
CH ₃	COOCH ₂ CH ₂ COOCC-CH ₂ \ / O	Ethylene glycol dimethacrylate

Table X. Reactivity Ratio in Copolymerization.

<u>M1</u>	<u>M2</u>	<u>r1</u>	<u>r2</u>	<u>Temp, °C</u>
VC	MA	0.083	9.0	50
	MMA	0.1	10	68
S	MA	0.68	0.14	
	EA	1.01	0.16	
	BA	0.80	0.21	
	2-EHA	0.94	0.26	
	VA	55	0.01	60
	VLCl	2.0	0.14	60
VA	B	0.38	1.40	5
	MMA	0.015	20	60
	VC	0.23	1.68	60
	E(1000atm)	1.0	1.0	150
	E(100atm)	1.12	0.16	60

7-3 유화제

유화제는 계면활성제 (surfactant) 로써 유화중합에서는 필요불가결한 것이다. 상세한 것은 이미 발표되어 있으므로⁵¹ 생략하고 개략적인 것만 소개하고자 한다.

유화제는 반응초기에 미셀이나 단량체로 팽윤된 입자를 형성시켜 반응을 할 수 있는 장소를 제공한다. 또한 단량체 액적을 보호하는 역할을 하여 단량체 공급원을 안정시킨다. 반응이 점차 진행되면 입자는 커지고 단량체 액적의 크기는 작아져서 유화제가 단량체 입자에서 입자표면으로 이동한다.

유화제는 친수성 (hydrophilic) 과 친유성 (lipophilic) 을 공히 보유하고 있기 때문에 과량의 사용은 물이나 기름에 대한 저항성을 저하시킬 수 있으므로 주의해야 한다. 내마모성의 저하나 기포의 발생원인도 될 수 있다.

유화제는 비이온성 (nonionic), 음이온성 (anionic), 양이온성 (cationic), 양쪽이온성 (amphoteric or zwitterionic)으로 나눌 수 있는데 음이온성과 비이온성이 유화종합에 많이 사용된다. 양이온성과 양쪽이온성은 극히 한정된 경우에 사용되고 있다. Table XI 은 유화제의 종류를 화학적 조성으로 분류한 것인데 종류도 많고 제조회사도 많아 52 다 열거하기는 어렵다.

Table XI. Classification of Emulsifiers

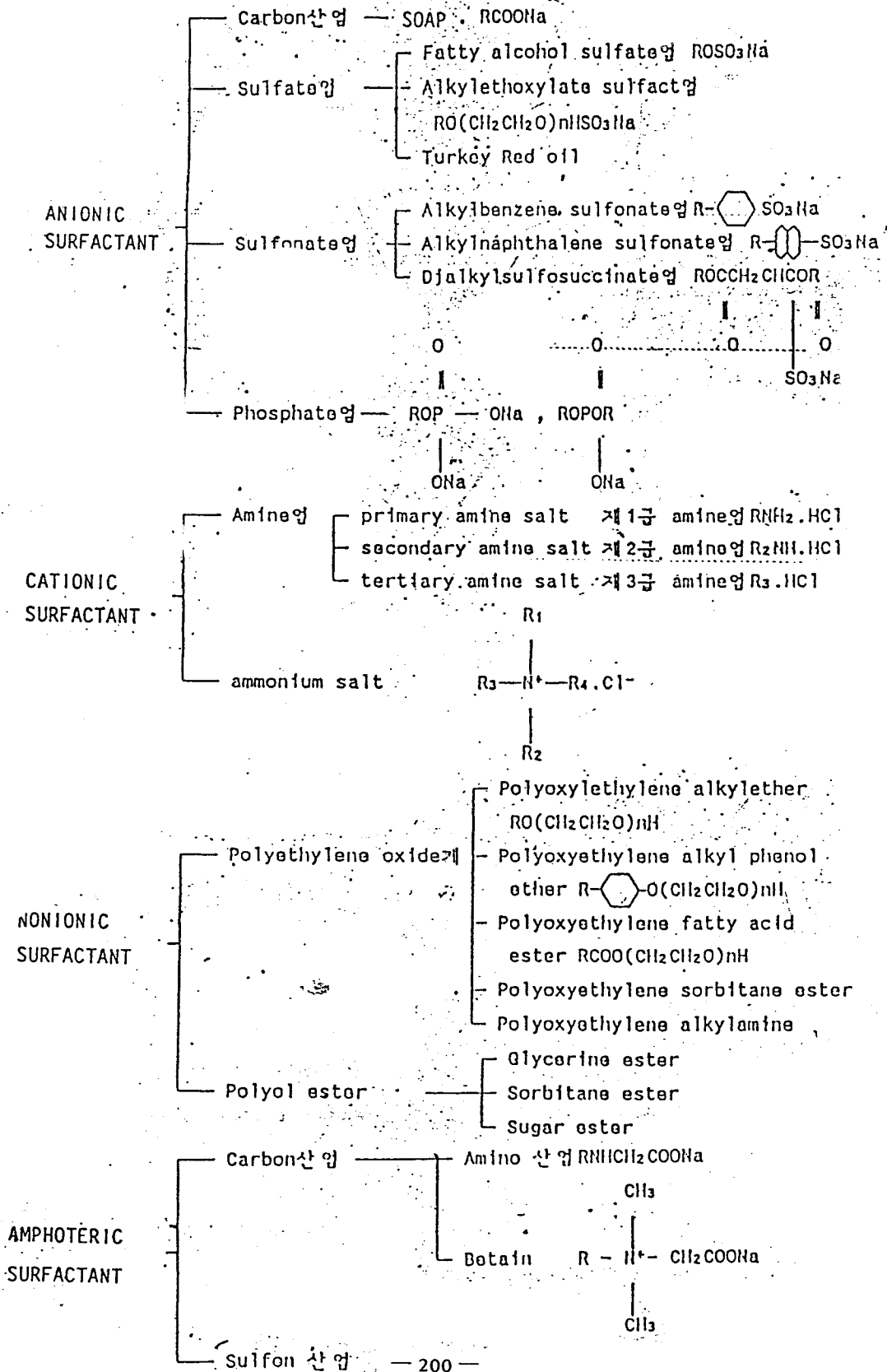
Class	Chemical Type
Anionic	Fatty Acids
	Sulfates
	Sulfated fatty alcohols
	Sulfates of ethoxylated alcohols
	Sulfated natural oils and esters
	Sulfonates
	Sulfonated aromatic and condensed ring compounds
	Aliphatic chain sulfonates
	Phosphates
	Fluorochemicals
Nonionic	Polyethylene Oxides
	Alkyl ethers
	Alkylaryl ethers
	Fatty acid esters
	Alkylamines
	Polyol Esters
	Glycerine
	Sorbitane
Sugar	
Cationic	Amines
Amphoteric	Quaternary Ammoniums
	Carboxylates
	Aminocarboxylates
	Betain
	Sulfonates

비이온성은 음이온성보다 유화효과가 뒤떨어지고 생성 입자도 크다. 따라서 유화중합에는 음이온성 유화제를 많이 사용하는데 같은 유화제라도 농도가 높을수록 입자는 작아진다. 또 하나의 중요한 유화제 역할은 표면장력 및 계면장력의 저하다. 페인트와 같이 피도체에 코팅되는 물질은 낮은 계면장력이 요구되는데 그 이유는 피도체에 고르게 코팅시키기 위함이다. (smooth wetting) 만일 코팅제의 표면장력이 높으면 피도체에 잘 묻지 않는다. 유화제가 코팅제의 표면장력을 크게 저하시키고 있다. 에멀전은 물이 본산 매개체이고 물은 72 dynes/cm 의 비교적 높은 표면장력을 보유하고 있어 피도체에 글고루 퍼지지 않는다. 그러나 유화제를 사용하여 제조된 에멀전의 표면장력은 대체로 30-35 dynes/cm 의 범위에서 양호한 퍼짐성을 갖고 있다.

비이온성 유화제에서 친수성과 친유성의 정도를 나타내는 척도로 HLB (hydrophile-lipophile balance) 를 사용하고 있는데 이의 상세한 설명과 몇가지 계산법은 다른 문헌을 참고하기 바란다.....⁵¹

에멀전이나 배합된 페인트에서 유화제가 갖는 부수적인 효과는 냉동저장성, 기계적안정성, 전해질에 대한 안정성 등을 향상시키고 있다. 음이온성과 비이온성을 같이 사용하는 수가 많은데, 이때 음이온성이 주 유화제 (primary emulsifier) 로 사용되고, 비이온성은 보조 유화제 (secondary emulsifier) 로 이용되는 경우가 많다. 생성된 입자의 안정성을 높이기 위해 반응후 유화제를 따로 첨가 (post addition) 하는 경우가 많은데 이때는 비이온성이 대부분이다.

CLASSIFICATION OF SURFACTANT



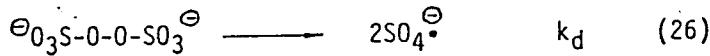
7-4 개시제

개시제의 본해는 반응을 일으키는 자유라디칼을 생성하게 되는데 유화중합에는 주로 수용성 물질을 사용한다. Persulfate 염이나 과산화수소물질이 많이 사용되는데, 특히 sodium, potassium, ammonium persulfates가 주로 사용된다. Table XII 는 두 persulfate 염의 물에 대한 용해도를 나타내고 있다.

Table XII. Solubility of Persulfate Salts in Water(g/100g H₂O)

	0°C	20°C	40°C
K ₂ S ₂ O ₈	1.77	5.3	10.0
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₄	58.2	-	very high

개시제는 열 또는 환원제에 의해 본해된다. Persulfate 의 경우는 식(26)과 같이 이온라디칼이 생성된다.



생성된 라디칼은 단량체와 반응하여 중합을 개시하게 되는데 중합율은 개시제의 본해 상수 (k_d) 에 의존한다. 본해상수는 개시제의 효율, 용해도, 온도, 농도, 반감기 ($t_{1/2}$), 단량체내의 중합금지제, 불순물등에 따라 다르고, 또 환원제나 활성제의 유무에 따라 다르다.

개시제의 성능중 반감기 (half life) 는 일정한 온도에서 개시제의 반이 본해하는 시간을 나타내는 것으로, 너무 빠르거나 느리지 않은 물질로 유화중합에는 0.5-20시간의 반감기를 갖는 개시제를 사용하고 있다.

개시제의 효율은 개시제가 분해하여 라디칼을 형성하는 효율인데 유용성인
 아조 화합물 개시제의 효율은 1.0에 가까우나, 과산화물은 생성된 라디칼이
 다른 물질과의 반응성이 높아 실제 중합에 참여하는 라디칼은 0.3-0.6 정도의
 효율을 나타내고 있다. Persulfate 의 효율은 높은 편이어서
 0.01M $K_2S_2O_8$ 이 pH 10 에서 생성되는 라디칼수는 $50^\circ C$ 에서
 8.4×10^{12} radicals/ml.sec 이고, $70^\circ C$ 에서는 1.8×10^{14} ,
 $90^\circ C$ 에서는 2.5×10^{15} 개가 되고, $50-90^\circ C$ 의 범위에서 활성화
 에너지 (activation energy) 는 33.5 Kcal/mole 이다. 54, 55

Table XIII 은 여러가지 개시제의 활성화에너지, 분해속도, 반감기등
 을 나타내고 있다. 대부분 단독 개시제를 사용하지만 둘 이상의 개시제를 사용
 하기도 한다. 예를 들어 중합 개시제로 $(NH_4)_2S_2O_8$ 를 사용하고, 미반응
 단량체를 없애기 위해 환원제와 같이 다른 개시제를 사용하는 경우도 있다.

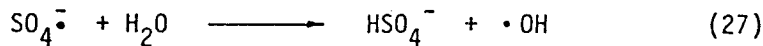
7-5 환원제와 활성제

산화 환원법을 이용한 유화중합법에는 개시제를 분해시키는 환원제 (reducing agent) 가 필요하다. 활성제 (activator) 는 환원제의 역할을 보조하여 라디칼 생성을 더 쉽게 해주는 물질로 (promoter 라고도 함). 1932년 처음 Haber 와 Weiss⁵⁶ 에 의해 알려졌으나 유화중합에 이용되기는 극히 최근의 일이다.

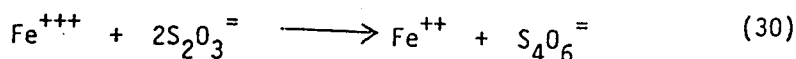
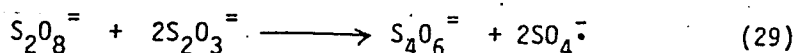
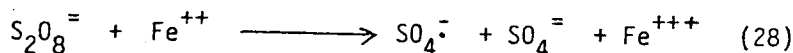
환원제로 사용되고 있는 것은 sodium bisulfite (NaHSO_3), Sodium metabisulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), Sodium hydrosulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), Sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), Sodium formaldehyde sulfoxylate ($\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 등이 있다. 활성제로는 ferrous sulfate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 와 ferrous ammonium sulfate ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 가 주로 이용되고 있다.

개시제의 분해에 있어 환원제와 활성제의 영향은 특히 활성화 에너지를 저하시키는 데 효과적이어서 persulfate 의 경우 33.5 Kcal/mole 이던 것이 환원제와 활성제가 있으면 12 Kcal/mole 로 저하된다.⁵⁷

말단기 분석에 의해 밝혀진 기구는 persulfate 개시제는 열에 의해 식(26)에 따라 SO_3^{\ominus} 가 생성되어 반응을 개시하지만 식(27)과 같이 물과 반응하여 생성된 수산기도 반응에 참여할 수 있음을 밝혔다.⁵⁸



환원제의 본래로 Sulfate 와 sulfonate 가 생성되는데, 활성제의 존재로 라디칼 반응기구는 좀 더 복잡해진다. Thiosulfate 의 활성제를 사용한 반응기구는 다음과 같이 추측되고 있다.



철 이온이 있으므로 라디칼 생성률은 환원제나 개시제의 농도보다 철이온의 농도에 크게 의존하고 있다. 그러므로 반응속도를 결정하는 단계는 식(30)으로써 ferrous \rightarrow ferric \rightarrow ferrous 의 순환반응이 매우 중요한 역할을 하게 된다. 이러한 순환은 환원제가 있는 한 계속된다. 그러나 이미 설명한 바와같이 Fe^{++} 와 Fe^{+++} 는 중합종이나 최종에멀젼의 안정성에 크게 영향을 미치므로 되도록 적은 양을 사용하는 것이 좋다. 대체적인 사용량은 단량체에 대해 0.001 mole % 정도이지만 만일 반응 후 철분을 제거해야 할 때 ethylene diamine tetraacetic acid 의 염 같은 chelate 를 첨가하여 착화합물 (complex) 을 만들 수도 있다.

7-6 Chain Transfer Agent

자유라디칼은 주로 단량체를 공격하여 고분자를 형성하지만 반응물내의 여러가지 다른 물질로 라디칼이 이동할 수 있다. 주로 수소나 할로겐 원소를 공유하는 탄소를 공격하게 되는데, 성장하는 고분자에 있는 라디칼을 공격할 때는 정지반응이 일어나고, 라디칼이 함유된 새로운 반응장소가 생겨 다시 반응이 진행되게 된다. 이러한 반응은 고분자의 분자량을 조절하는 역할을

하게 된다. 개시제, 단량체, 용제, 고분자등으로 라디칼이 이동해 갈 수 있다. 만일 고분자쪽으로 라디칼이 이동되면 가지화 (branching) 나 그라프트 (grafting) 반응이 일어난다.

라디칼의 이동을 심개 해주기 위해 첨가되는 물질을 chain transfer agent (regulator, modifier) 란 하는데 주로 할로겐이나 유황을 포함 하는 화합물들이다. Chain transfer agent 의 분자량에 대한 변화는 간단 하게 식(31)로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + C_s \frac{[C]}{[M]} \quad (31)$$

여기서 P = Chain transfer agent 가 있을 때의 중합도

P₀ = " 없을 때의 "

C_s = Chain transfer constant

[C] = Chain transfer agent 의 mole 농도

[M] = 단량체의 mole 농도

식(31)보다 좀 더 복잡하고 엄격하게 다른 식들은 다른 문헌을 참고하기 바란다. 60, 61

라디칼의 여러물질에 대한, 즉 단량체, 고분자, 촉매, 용제 및 여러다른 첨가제에 대한 chain transfer constant 의 값이 주어져 왔다. 50 그러나 같은 물질에 대한 보고에 차이가 많이 나고 있다. Table XIV 는 일반적으로 사용되는 chain transfer agent 의 몇가지 고분자에 대한 chain transfer constant C_s 를 나타내고 있다.

Table XIV. Chain Transfer Constants for Various Agents to Polymers (C_s /Temperature, °C)

Agent	PMMA	PS	PVAc
Carbon tetrachloride	0.27/60	0.0133/80	0.96/60
	0.33/80		1.05/75
Chloroform	14/80		0.015/60
			0.0554/70
Carbon tetrabromide		2.2/60	739/60
		2.3/80	2.87/70
1-Butanethiol	0.66/60	22/60	48/60
		17/80	
Ethanethiol		17.1/50	
Benzenethiol	2.7/60	0.08/99	
t-Butyl mercaptan	0.18/60	3.6/60	
Dodecanethiol		19/60	
Thiophenol	2.2/60		
Ethylmercaptacetate	0.63/60	58/60	

7-7 완충제

유화중합은 용상 산성에서 반응이 진행된다. 그러나 산이나 기능성 단량체를 함유할 때 반응시의 pH 가 변하는 경우가 많이 관찰되는데, 반응시의 pH 를 안정화시켜주는 것이 완충제(buffer) 이다. 완충제는 또한 개시제의 용해도를 일정하게 유지시키는 역할도 한다. 완충제로 쓰이는 것은 Sodium carbonate (Na_2CO_3), sodium bicarbonate(NaHCO_3), ammonium carbonate($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), monosodium dihydrogen phosphate(NaH_2PO_4), disodium hydrogen phosphate (Na_2HPO_4)등이다.

7-8 방부제

에멀전은 곰팡이나 박테리아가 서식할 수 있는 조건을 갖고 있어 저장 안정성을 위해서는 방부제가 필요하다. 곰팡이나 박테리아는 유화제나 천연에서 유도된 첨가물을 먼저 공격을 하는데, 이때 에멀전은 물성의 변화를 초래한다. 점도의 상승이나 저하, 겔화나 응집, 침전, pH 의 저하, 약취 등의 현상이 관찰된다.

수성 페인트에 사용되는 방부제 ⁶² 를 사용할 수도 있으나 에멀전에 사용되는 방부제는 크게 유황계, 페놀계, 알데히드계, 구리나 주석계, 나프테네이트계, 수은계등이 있다. 수은계는 독성 때문에 선진국에서는 사용이 금지되어 있다. 그러나 수은계의 방부효과는 다른 종류보다 좋다. 에토셀 floor polish 용 에멀전의 방부제로 수은계를 쓰면 50-300 ppm 이면 족하나 최근 소개된 1-(3-chlorallyl),3,5,7-triaza-1-azoni-aadamantane chloride(Dowicil) ⁶³ 는 700-800 ppm 이 요구되고 있다.

7.9 후첨가제

반응완료된 에멀전은 pH, 점도, 혹은 다른 특성을 위해 여러가지 첨가제를 투입하기도 한다. 유화중합은 반응이 산성쪽에서 진행되는 수가 많아 반응완료후 pH를 높혀 안정성을 부여하고 불필요한 부수적인 반응을 방지하고 있다. 아크릴에멀전의 경우 반응후 pH는 대략 2.0-3.0으로 강한 산성을 나타내고 있는데 pH가 9.5-10.0이 되도록 조정한다. 스티렌계나 조산비닐계는 이보다 낮게 조정하는 것이 보통이다. NaOH, NH₄OH를 많이 사용하고 드물지만 dimethylamino ethanol 같은 것도 사용되고 있다.

에멀전의 점도조절로는 수용성 저분자량물질을 많이 사용하구 있는데 hydroxyethyl cellulose, carboxymethyl cellulose, ethylene oxide 나 이외 여러 다른 물질이 이용되고 있다. 최근에 소개된 희합성 증점제도 사용될 수 있다.⁶⁴ 그러나 에멀전의 안정성이 저하되지 않도록 주의해야 한다. 에멀전의 안정성을 향상시키고 다른 물질에 대한 민감도를 저하시키기 위해 계면활성제를 투입하기도 하는데, 이때는 대부분 비이온성 계면활성제를 사용한다.

다른 여러가지 특성을 위해 첨가되는 물질은 페인트의 배합시 사용될 수도 있으나 에멀전에 첨가되기도 한다. Anti-skinning agent, anti-caking agent, antimicrobial, antioxidant, antistat, colorant, corrosion inhibitor, defoamer, dispersant, fluorescent, fungicide, lubricant, plasticizer, release agent, solubilizer, solvent, suspendign agent, UV absorber 등이 있다.

8. 유화 종합 생산관리 (MANUFACTURE OF EMULSION POLYMER)

8-1, 유화종합의 생산공정

앞서 여러가지 실험실적 제법을 설명하였으나 여기에서는 공장제조 과정을 설명하고자 한다. 현장 제조 작업에는 여러가지 부대시설등이 필요로하며 안전관리 문제, 작업공정의 신속화, 폐수관계, 종업원의 건강관리... 등의 다양한 문제들이 생산공정에 직접적인 관계를 지니고 있다.

생산공정에서 제일 중요한 부분은 반응기 입니다. 반응기의 재질이산,알카리에 견딜수 있는 스테인레스 304 나 316으로 만들어져야하며, 가열과 냉각이 용이하여야하며, 온도의 변화를 작업자가 쉽게 파악 할수 있어야하고, 단량체의 깨스나 냄새를 작업자가 건강상의 피해가 없도록 해야하고, 작업조건을 최선으로 양호하게하여 주어야한다.

반응은 대부분 상압 반응을 진행하나 경우에따라 압력이 필요할 경우가 있으니 반응기 제작부터 고려되어야 한다. 교반기도 반응기와 동일한 재질로 제작하는 편이 좋으며 무단변속기를 사용하여 반응조건에 따라 언저든지 회전속도를 조절하도록 해야한다.

보통교반기의 회전속도는 최저 10RPM에서 180RPM정도가 많이 사용되고 있다.

모노머 혼합탱크는 냉각수를 이용하여 모노머 혼합물을 주가하는 동안 온도의 상승을 제한 할수있는 냉각 코-일을 넣는 편이 좋다.

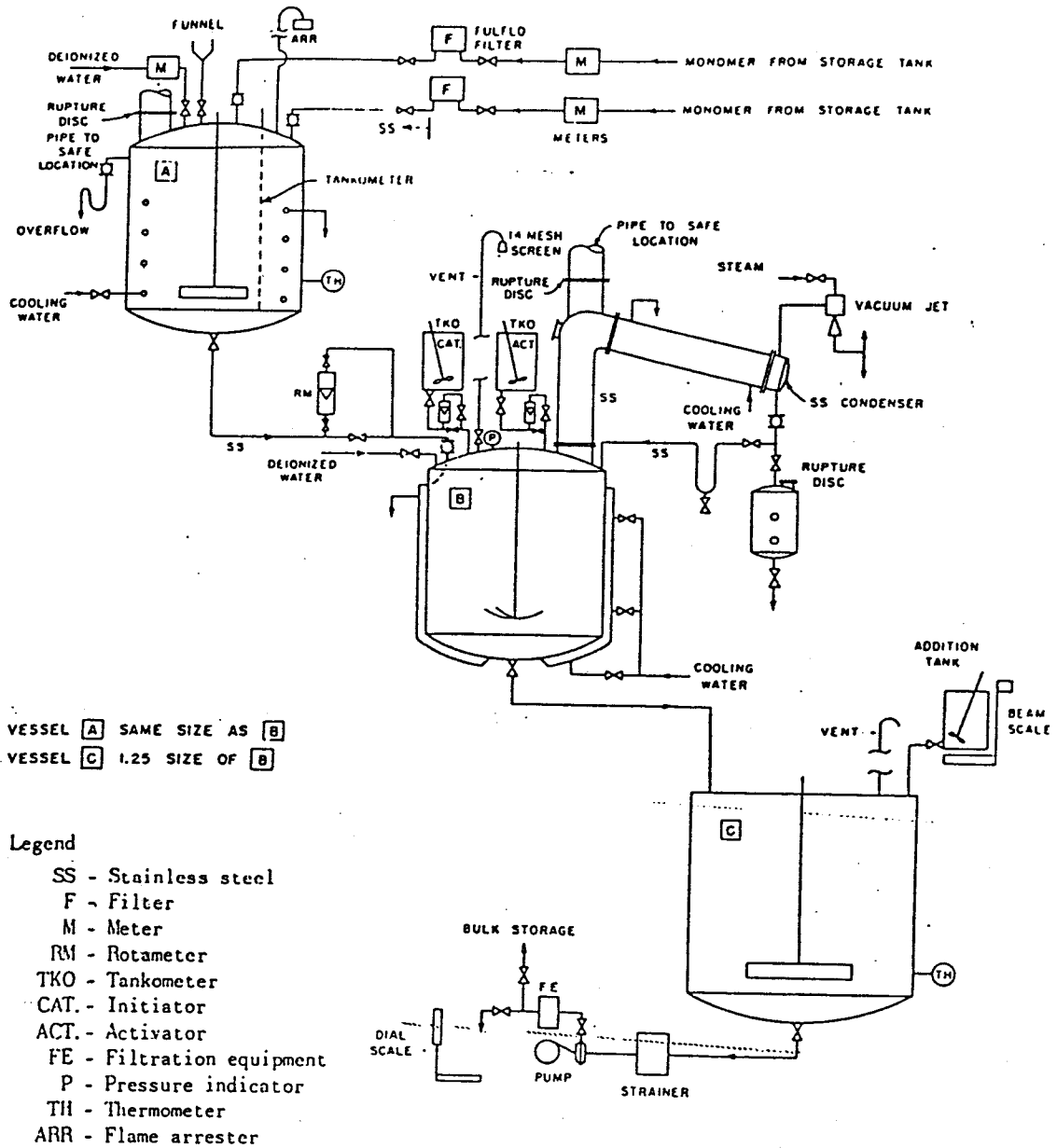
반응기는 밀폐식이 좋으며 반응물의 주입은 반응탱크의 내부에 투입하는데 벽이나 교반기의 날개에 닿지않고 반응물에 직접 주가 되는 것이 좋다.

교반기의 속도는 매우 중요하며 단량체 액의 안정화로 단량체의 성장 입자의 확산속도를 조정하고 목적하는 입자크기의 획득과 유화제의 이동...등을 용이하게하며 열전달의 효율을 높이고 있다.

축매와 단량체의 분산 반응을 단시간내에 최고의 효율이 있도록 해야하며 국부적인 켈현상(TROMMSDORF EFFECT)을 방지해야 한다.

반응온도의 선택은 축매계의 선택에 따라 다르고 최종 물성을 감안하여 반응 형태를 취하여서 즉 분자량, 분자량분포, 입자크기, 반응속도, 종합방법 수율향상 등을 고려하여 최적의 방법을 구상하여야한다.

유화중합생산공정도



PLANT FOR EMULSION POLYMERIZATION

8-2, 현장 생산의 작업

앞서 연구실에서 수차례의 합성실험을 거치고 또한 응용실험을 마치면 수요자의 요구에 충족하기 위하여 현장작업으로 진행하게 된다.

현장의 작업은 연구실 작업과 유사하겠지만 일반적으로 다량의 제품을 만들게 되므로 작업공정상에는 여러가지 문제점들이 발생하게된다.

이 문제점들을 없애고 우수한 제품을 만들기 위해서는 다음의점들을 유의하여 진행해야한다.

(1) 반응수에 사용하는 물은 최소한 D.I.WATER를 사용하도록 권장한다.

반응수 사용시에 용량을 정확하게 정량이 자동으로 주입할수있도록 시설을 하기 바람, 냉각수나 물의 정량 조정이 자유로운 시설이 매우 중요하다.

(2) 단량체와 분산제 및 물, 기타 물질과의 혼합용액에서 모노머-에멀존을 만드는데 교반속도를 조절하는데 각별히 신경을쓰고 단량체 분산이 완결시에는 지속적인 교반보다는 정지 해두었다가 모노머-에멀존의 주가 시간에 따라서 20분 또는 30분 간격으로 2-3분만 재교반을 해주면서 계속적으로 주가하면 모노머-에멀존의 충분리 현상이 없으리라 생각한다.

어떤경우에는 계속적으로 교반하면 도리어 모노머-에멀존의 충분리 현상이 이루어지게되어 도리어 나쁜 영향을 미치게되는 경우가 발생한다.

모노머-에멀존을 안전주가 후에는 반드시 세척수의 정량으로 탱크를 깨끗이 마무리하여주고 추후 완전 반응을 마친후에 다시 세척하도록 권장한다.

모노머-에멀존의 주입시에는 가급적으로 정량PUMP를 사용하여 주가시간내에 또는 작업조건을 만족할수있는 주입시설을 초기 공장건설에서부터 완전하게 시설을 보안해 주기는 편이 보람직하다.

(3) 반응탱크에 필요한 시설은 반응조건에 따라 다르겠으나 어떤 개시제의 경우를 막논하고 반응탱크에 COFEED 개시제나 환원제 및 활성제를 별도로 추가할수있는 조건의 시설이 부대적으로 필요하며 반드시 스텐레스-스틸로 재질이 갖추어 져야하며 주가시간을 적절히 조절할수 있어야한다.

현장 작업자들의 타이밍 관념이 대단히 중요하오니 아울러 PROCESS에 대한 교육이 먼저 작업진행전에 선행 되어야한다.

경우에 따라서 IN-PROCESS ADDITIVE가 필요하게되니 반응탱크를 열지 않고서 주입할수 있는시설도 필요로 합니다. 반응온도의 변화를 기록화하며 작업자가 쉽게 읽을수 있도록 되어야한다.

한편 초기 반응시에 반응탱크내의 반응예멸존의 표면에 산소의 접촉을 차단하고 반응의 원활을 위해서 질소 개스를 주입하는데 불편이 없도록 질소-개스 라인인 반응기에 부착되어야 한다.

교반기는 반드시 자유속도 조절용 모-터를 사용하도록하여 회전 속도를 반응의 진행과 폴리머의 형태에 따라서 자유롭게 조절이 필요하다.

(4) 기타 특별한 설비들이 필요하다. 소량의 단량체 첨가시나, 반응중간에 첨가할 첨가제의 주입시, 뷔랜드시 첨가할 경우등을 고려하여서 특수-펌프나 조작하기 쉬운 펌프가 요구된다. 반응도중 내용물을 관찰할수있는 10MM 두께이상의 SIGHT GLASS가 필요하며, 반응중에 SIGHT GLASS에 물방울이 달라 붙지 않도록 해주어야 한다.

CONDENSER와 반응기와의 연결된 REFLUXING 관찰용으로 SIGHTGLASS 설치에는 잔여MONOMER에 의해서 POLYMER가 SIGHTGLASS에 축적이 되지않도록 세심하게 설계되어야 한다.

CONDENSER 역시 사용모노머와 반응 시스템에 따라 다르지만 장기가 반응기를 연속적으로 사용시 콘덴서의 냉각코일이 POLYMER에 의해 막히지 않도록 설계되어야 한다.

(5) FILTERATION 시설에 있어서는 제품생산 기술에 따라서 다양하게 다르게 되며 생산제품에 따라서도 FILTER의 정도가 다르게 된다. 예를들면 페인트용 수지는 100 MESH-120 MESH를 사용하고 프린트 잉크용 수지는 150-200MESH, PADDING용 수지는 120-150MESH등을 사용하고 있다.

여과의 과정에 있어서는 스크린 여과법(SS-304, SS-316)및 여과포법, 콜크여과법, 원통형 스크린 여과법등 다양하게 이용되고 있다.

(6) 포장 및 저장과정

제품을 생산후 여과 과정을 거쳐 포장을 하는데 25KG, 50KG, 100KG, 200KG

등의 D/M포장을 하는데 작업자의 수고와 포장시에 깨스등의 환경공해를 최소한으로 줄이는데 노력해야하며 제품의 저장을위해 창고에 이송과정과 수요자에 납품할때의 출하과정을 편리하고 효율성이 있도록 시설을 설계 되어야한다. 또한 TANK ROLLER로 이송시에는 별도의 대형 저장 탱크-크나 이송 펌프시설이 필요로 하게된다.

그리하여 제조회사의 환경에 말도록 최적의 시설을 요구된다.

특별히 동절기에 영하의 온도에 얼지않도록 주의가 요구된다.

(7) 잔여 모노머 개선책

이문제는 모노머에서부터 에멀존 종합반응을 진행시키는 과정에서 반응을 잘 진행시켜서 잔여 모노머가 최저 0.01%-0.05% 이하가 되도록, 유화종합 기술에서 대단히 중요한 문제인것이다. 잔여 모노머가 남게되는 요인은 여러가지 조건이 복합적으로 연결되어 있다.

즉 반응조건, 반응온도, 개시제량 및 첨가방법, IN-PROCESS ADDITIVE 주가시점, CHASER SYSTEM방법, POST ADDITIVES 주가 하는 시점, 중화하는 시점, 점도...등에 의해서 잔여 모노머를 줄일수 있다. 그리하여 선진국의 제품수준의 최저율의 잔여 모노머를 남도록 노력해야 한다.

만약에 잔여 모노머가 많이 남으면 제품자체의 품질은 물론 제이차 가공제품에도 나쁜 영향을 미치게 되므로 세심한 주의를 갖이고 품질의 기술관리에 관심을 갖어야한다. 세부적인 기술적 문제는 이지면에서는 사정상 생략합니다.

(8) 청소 문제

반응탱크나 모노머 MIXING탱크, 드럼탱크, 또는 부랜잉탱크등의 폴리머를 사용후의 청소문제가 매우 중요한 문제다. 그리하여 폴리머를 제거하기전에 깨끗한물로 세척할수있는 준비물을 미리준비하여 폴리머가 공기여의해 건조 되어 도막 또는 피막이 형성될수있으니 이런 피막 또는 도막이 마르기전에 고압세척기로 탱크의 벽면과 교반기등에 남아 있는 폴리머를 깨끗이 제거하여 주어야한다. 그러나 반응탱크를 제외한 다른 탱크는 청소하기가 용이하지만 반응탱크는 계속적인 종합반응으로 인하여 반응기벽과 교반기에 폴리머 도막이 두껍게 형성되기전에 주기적으로 가성소다 15%로 용액으로 끓여주면 깨끗하게

청소할수 있다. 이경우 꼭 1-3%의 활성 암모니아수를 첨가 해주는것이 효과적이다. 만약 이런 공정의 청소를 주기적으로 못할시에는 최소한 압력 물총으로 깨끗이 청소하여 다음 작업의 제품에 영향을 미치지 않도록 세척을 하되 최소한 3일-4일내에는 사람의 인력으로 반응기안에 들어가서 청소를 하든지 용매를 사용하여 장시간 REFLUXING 방법으로 청소를 해야 한다. 청소가 마친후에,또다시 깨끗한 D.I.WATER로 세척하여서 다음작업에 지장이 없도록 해야한다.

(9) 폐수 처리 문제

여덟존포리머 제조회사의 폐수문제는 매우 심각한 문제이다. 여기에는 각종 계면활성제,포리머,무기물 ...등의 폐수처리 공정시 쉽게 여과 및 처리하여 깨끗한 물(폐수허용기준치)로 방류하기란 많은 폐수시설의 공정을 거쳐야만이 깨끗한 물로 방류하게 된다. 환경 정화 사업측면에서 대기개스 및 폐수 정화시설이 꼭 필요한 문제가 되므로 필히 세심한 시설이 주목된다.

추천하고싶은 공정은 다음과 같은 공정이 필요하다.

공장및연구실 → 1차 거친여과 → 저장조및 포키조 → 분리침전탱크 → 약품처리조및응집 → 2차여과조및 FILTERPRESS → ION교환수지+활성탄처리 → 가탄침뚫 → FILTERPRESS → 방류 → OK.

위와같은 공정을 거친 폐수는 폐수 허용 기준치내에 도달하여 환경청의 제한을 받지않은 모범 폐수로 합격되리라 생각하다. 폐수문제는 매우 심각하게 다루어져서 환경공해의 주범이라는 오명을 씻어 버려야 한다.

9. 에멀존 수지의 품질관리

여기에서 언급하고자하는 수지의 품질관리는 K.S 나 A.S.T.M에서 말하는 규격에의한 품질관리 보다도 에멀존포리머의 생산관리와 품질관리 측면에서 수요자를위한 제품화를 진행하는데 필요한 품질관리면을 기술하고자한다. 품질관리상의 여러가지 항목이 있으나 많이 사용되고 있는 분야만 다루도록 하겠다.

9-1, 고용분 함량 (% OF SOLID)

이 방법은 포리머의 생산수율과 단량체 중합도등을 결정하는데 사용되고 있으며, 가공을위한 FORMULATION WARK을 위해서 기초적으로 제공되어야한다. 적은 평량접시나 알루미늄접시등에 에멀존수지를 5-10GM을 정량으로 평량하여 150°C 오븐에 약30분간 처리하든지 130°C의 오븐에 45분정도 처리하여 수분이나 기타 미반응물질등이 모두 증발시킨후에 고형물질만이 남게된다. 이 평량된 수치를 갖이고 환산하여 고형분의 백분율로 계산하여 결정한다.

$$(\text{건조전의무게} - \text{건조후의무게}) \div \text{건조전무게} \times 100 = \text{OO\%}$$

9-2, PH

유화중합의 제품을 가급적으로 세분화된 PH-TEST PAPER로 포리머에 소량 적지하여변색된 부분을 표준색상표와 비교하여 즉시로 PH의 한계를 결정하든지 표준 PH-METER 측정기를 사용하여 측정하는데, 포리머에 직접 PH 전극을 넣기전에 PH-7의 표준 BUFFER SOLUTION에 기준을 정한후에 실제 제품에 전극을 적지하여 제품의 PH를 측정한다.

그리하여 제품의 산,알카리의 한계를 결정한다.

9-3, 점 도 (VISCOSITY)

에멀존 수지의 일반적인 점도는 BROOKFIELD VISCOSIMETER을 사용으로 만족하며, 약 100,000 CENTERPOISE까지 측정할수있다.

이방법은 에멀존수지안의 중앙부에 SPINDLE을 적정선의 깊이만큼 주입하여 회전시켜서 얻어진 수치를 기준으로하여 스피들의 사용된 향수를 곱하여 그 제품의 점도를 결정한다.

그러므로 스피들의 결정과 사용에따라 다른 수치를 얻으므로 SPINDLE 결정이

중요하고 약간 경험이 필요로 하게된다.

필히 VISCOSIMETER의 안내서를 참고 하세요

9-4, 저장 안정성 (SHELF & THERMAL STABILITY)

에멀존 POLYMER의 일반적인 의견은 입자의 크기와 고형분에 따라서 다르지만 열은 우유빛색을 나타내게된다. 생산 제품을 500ML 또는 1,000ML이상의 병에 보관하여 선반이나 창고...등에 오래동안 보관하여 놓으면 원래의 에멀존 POLYMER상태가 변화하여 층분리현상및 침전현상등의 상태변화가 발생하게 된다.

저장 안정성의 생명은 저장소의 온도, 습도등에 따라서 POLYMER의 상태변화가 생기므로 주기에 따라서 POLYMER의 점도를 측정해 보거나 육안 판정등으로 결정할수도 있다. ASTM-D-1849를 참조할것.

9-5, 기계적 안정성

에멀존 POLYMER는 교반을하거나, 펌핑을하거나, 분쇄하거나, 분사와 수송 ...등에 따라서 예민한 반응을 나타낼수있다. 그리하여 기계적인 환경변화에 따라서 에멀존 POLYMER의 상태변화가 없는것이 좋으므로 이를 시험하기 위해서는 "WARING BHENDOR"로써 5-10분동안 고속 교반을 한다음에 100 MESH 스크린으로 여과하여 상태변화를 검사한다. 고형분 발생상태, 점도변화 층분리 현상 ...등을 보게된다. 보통 고속 교반후 80-100°C의 진공 오븐에서 여과하여 관찰하게된다.

9-6, 잔여 모노머(단량체)

정상적인 생산과정에 아래서 에멀존 POLYMER를 생산하게 되는데 에멀존 POLYMER의 중합도의 수율에 따라서 매우낮은 미반응 단량체가 남게된다. 이것을 제거하기 위해서는 여러가지 방법이 있으나 생산과정에서는 잔여 MONOMER를 증발시키는방법, 약품처리법, 진공처리방법 ...등이 있다. 그러나 분석기에 의해서 정확한 분석을하여 최저의 함량이 되도록 노력하여야한다.

9-7, 냉동 안정성

대부분의 시판되고있는 에멀존은 겨울철에 영하의 온도에서는 동결하여서 응고되거나 에멀존 상태가 파괴되어서 본래의 상태를 상실하게된다. 이러한 문제를 개선하기 위해서 에멀존을 합성시부터 냉동안정성의 개선 방안을 고려하게된다. 보통 K.S 및 A.S.T.M에 나와있으나 -15°C ($=5^{\circ}\text{F}$)에서 16시간 냉동시키고 실내에 꺼내며 8시간 정도 방치하여 녹인다음 잘교반하여 원상태의 에멀존인가를 확인한다. 그리하여 이상이 없을시는 5회의 반복시험을하고 최후에는 점도를 측정하여 원래의 상태와 비교시험한다.

9-8, 열 안정성

에멀존 POLYMER를 생산하여 소비자에 수송되거나 저장시에 차고 환경에 따라서 더운 온도에 장시간 저장해야할 경우가있을때 에멀존의 상태변화를 막기위해서 열 안정성 시험을 하게된다. 보통 60°C 에서 5일간 정지 상태에서 시험한뒤 실온에 꺼내어 교반후에 점도를 측정하여 판정한다.

9-9, 양 면 성 (COMPATIBILITY)

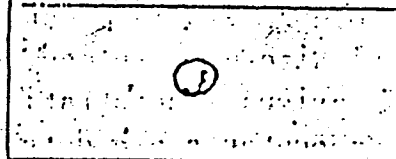
에멀존 POLYMER는 다항하게 생산품의 조성이 다르게 배합되거나 한다. 즉 각종 단량체조성, 계면활성제, 안료무기물, POST ADDITIVES, ... 등 여러가지 물질들과 혼합되어있는 상태에서 페인트, 프린드잉크, 접착제등 타가공 약품들과의 상호간에 잘 섞어질수있는 양면성을 갖이고 있어야한다. 에멀존 자체의 물성을 보존하면서 혼용하여 사용되고있는 약품들과의 적응성이 우수하여야한다. 사용자의 가공및 응용시에 이상이 없도록 에멀존 POLYMER가 양면성을 지녀야한다.

10-10, 입도 및 입도분포 (P.S. & PARTICLE SIZE DISTRIBUTION)

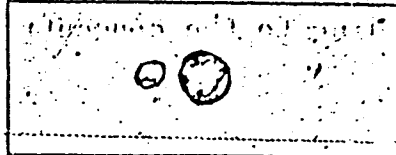
실험실에서 매우 주의 깊게 합성을하여 에멀존 POLYMER를 만들때에는 매우 좁은폭의 입도상태를 얻는데 가능하다.

TYPE OF EMULSION POLYMER PARTICLES

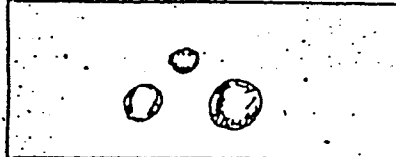
1. SINGLE PARTICLES



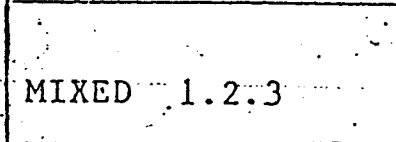
2. BIMODEL PARTICLES



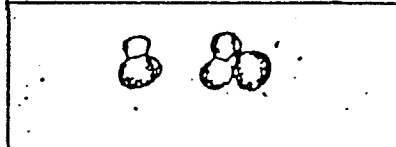
3. TRIMODEL PARTICLES



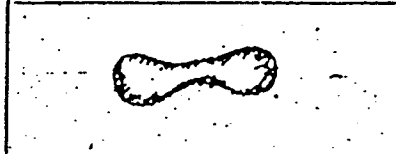
4. UNUNIFORMAL PARTICLES



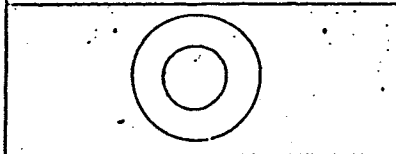
5. NONSPHERICAL PARTICLES



6. EGGNOL PARTICLES



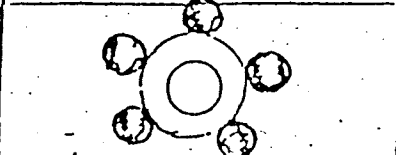
7. CORE SHELL PARTICLES



8. OPACQUE PARTICLES



9. STAR PARTICLES



에멀존 POLYMER를 합성시에 목적인 "입도-크기"를 만드는데의 기술적인 면은 용이하지않다. 여러차례의 시험을 거치고 "입도크기"를 측정하여 재실험을 해야한다. 보통 입도의크기는 0.01에서 0.8 μ 정도 얻을수 있는데, 입도의크기에 따라서 점도가 다르고 각종안정성 ...등의 여러가지 물성이 달라진다. 그리하여 입도의 분포는 매우 중요하고,입도의 조정기술이나 입도 분포도의 조정기술은 오랜 합성기술로인해 연마하여야 한다.

에멀존 POLYMER의 PARTICLE SIZE은 종류에는 1.SINGLE 2.BIMODEL PARTICLE 3.TRIMODEL PARTICLE 4.UNUNIFORMAL PARTICLE 5.NONSPHERICAL PARTICLE 6.EGGNOL PARTICLE 7.CORE SHELL PARTICLL 8.OPACQUE PORTICLE 9.STAR PARTICLE 형태등이 알려져 있으나

위의 각형태의 PARTICLE SIZE의 POLYMER를 생산하는것은 매우 첨단기술의 차원이라고 생각한다.

PARTICLE SIZE의 측정은 광학현미경 2,300배 이상이나 전자현미경으로 측정 할수있다. PARTICLE SIZE의 조절에 대한 기술적인 문제는 여기에서는 생략한다.

9-11, 최저 도막 형성도

에멀존 POLYMER를 도막형태로 얻고저할때 습시 몇도에서 도막이 형성되는가를 측정하는 최저온도 도막 형태를 측정하여 응용연구에 적용하고있다.

이는 M.F.F.T TEST기에 이용해야한다.

9-12, 유리 전환 온도 (GLASS TRANSITION TEMPERATURE)

비결정성포리머(AMORPHOUS POLYMER)를 용액상태로 존재하는데 단량체 조합구조에 따라서 에멀존 POLYMER를 건조하여피막 또는 도막상태를 얻게된다. 이렇게 얻어진 피막 또는 도막을 TORSIONAL MODULUS 기계의 T300으로 측정하여 실제의 TG300-00°C를 얻게된다.

이때 도막의 두께,경도,유연성등의 성질에 따라서 TG의 측정치가 다르다. 한편 TG의 이론목적치는 각단량체의 TG값에 따라서 합성당시 조합 단량체 (POLYMER)의 TG를 계산한다. 그러나 이론 TG와 실제 측정치와는 일치하지 않으므로 근사치의 값을 얻는것으로 생각하면된다.

이론 TG의 계산은 KELVIN-DEGREES에 의거하여 산출한다.

예 : COPOLYMER TG , 간단량체 TG1, TG2 ...

$$\frac{1}{TG} = \frac{W1}{TG1} + \frac{W2}{TG2} + \dots + \frac{WN}{TGN} \quad \text{식에의해}$$

COPOLYMER조성이 ETHYL ACRYLATE 40% ...TG = -22°C

METHYL METHACRYLATE 60% ...TG=+105°C

그러므로
$$\frac{1}{TG} = \frac{0.4}{(273-22)} + \frac{0.6}{(273+105)} = 0.00318$$

$$\begin{aligned} \therefore TG &= 1 \div 0.00318 = 315^\circ K \\ &= 315^\circ K - 273 = 42^\circ C \end{aligned}$$

윗 조성의 POLYMER의 TG = 42°C이다

이상 말씀한 에멀존 종합체의 품질관리 항목외에도 여러가지 항목들이 많이 있으나 특별한 경우에만 조사대상이 되므로 여기에서는 지면관계상 생략하고자 한다.

WATER BASE POLYMER CHARACTERIZATION

1. MONOMER COMPOSITION
2. TG (GLASS TRANSITION TEMPERATURE)
3. PH-RANGE
4. VISCOSITY (CPS)
5. PARTICLE SIZE
6. FILM FORMING TEMPERATURE
7. STABILITY
 - A. CHEMICAL
 - B. FREEZE-THAW STABILITY
 - C. MECHANICAL
 - D. SHELVE STABILITY
 - E. THERMAL STABILITY (HEAT)
8. VOLUME CONCENTRATION
9. COMPATIBILITY
10. SOLID CONTENTS (%TS)
11. THERMAL STABILITY (HEAT)
12. SHELVE STABILITY
13. FADE RESISTANCE
14. CHALK RESISTANCE
15. DURABILITY
16. DIRT PICK-UP
17. SELF-HUMIDITY RESISTANCE
18. PENCIL SCRATCH
19. RUBBING TEST
20. TENSILE STRENGTH
21. FLOW AND LEVELING
22. GLOSS

INITIAL RATES OF HOMOPOLYMERIZATION
AND COPOLYMERIZATION PARAMETERS OF ACRYLIC MONOMERS
GLASS TRANSITION TEMPERATURES OF ACRYLIC POLYMERS

Monomer	k_{sp}		Q	e	T_g °C of Homo- polymer
	44.1°C	60°C			
*Methyl Acrylate	250(1)	1480(2)	0.43	0.73	8
*Ethyl Acrylate	313(3)	1730(4)	0.34	0.58	-22
Isopropyl Acrylate	347(5)		0.48	0.45	-5
*n-Butyl Acrylate	324(6)		0.43	0.53	-54
Isobutyl Acrylate	228(1)				-43
s-Butyl Acrylate	392(3)		0.41	0.34	-20
t-Butyl Acrylate	310(1)				41
2-Ethylhexyl Acrylate			0.41	0.39	-85
Cyclohexyl Acrylate	450(7)				15
3,3,5-Trimethylcyclohexyl Acrylate			0.65	0.90	
2-Methoxyethyl Acrylate	575(3)		0.46	0.58	-49
2-Ethoxyethyl Acrylate			0.46	0.49	-50
2-Butoxyethyl Acrylate			0.42	0.63	-72
†*Acrylic Acid			1.14	0.90	106
†Acrylonitrile			0.51	1.14	100
Methyl Thiolacrylate			1.16	0.96	
Propyl Thiolacrylate			1.30	0.90	
*Methyl Methacrylate	27	123	0.74	0.40	105
*Ethyl Methacrylate	25(8)	128(4)	0.70	0.44	65
Isopropyl Methacrylate	43		0.74	0.45	81
*n-Butyl Methacrylate	41	158	0.74	0.39	20
*Isobutyl Methacrylate		180	0.68	0.43	48
s-Butyl Methacrylate	35	396	0.72	0.24	60
t-Butyl Methacrylate	42		0.71	0.32	107
n-Hexyl Methacrylate			0.66	0.35	-5
n-Octyl Methacrylate	106(3)		0.67	0.20	-20
*Isodecyl Methacrylate	44				-41
*Lauryl Methacrylate	95(9)		0.74	0.20	-65
Tridecyl Methacrylate	118(9)				-46
*Stearyl Methacrylate	130(9)				38
Phenyl Methacrylate	210		1.24	0.62	112
Cyclohexyl Methacrylate	47(7)		0.73	0.41	104
3,3,5-Trimethylcyclohexyl Methacrylate			0.70	0.77	125
*Isobornyl Methacrylate	50(1)	550	0.50	0.50	170

Monomer	k_{sp}		Q	e	T_g °C of Homo- polymer
	44.1°C	60°C			
Bromoethyl Methacrylate			0.95	0.57	52
*2-Hydroxyethyl Methacrylate			0.93	0.40	55
*Hydroxypropyl Methacrylate			0.79	0.20	73
Glycidyl Methacrylate			0.91	0.38	46
*Dimethylaminoethyl Methacrylate	66		0.70	0.48	18
*t-Butylaminoethyl Methacrylate	50	277	0.98	0.17	33
Methoxyethyl Methacrylate	96		0.88	0.42	-10
Ethoxyethyl Methacrylate			0.74	0.18	-15
Ethylthioethyl Methacrylate			4.25	1.69	-20
Diethyl Methyleneglutarate			0.54	0.93	
Isocyanatoethyl Methacrylate			0.94	0.62	
†*Methacrylic Acid	70.6(10)		1.59	0.66	185
†Methacrylonitrile			0.75	0.91	120
2-(Diethylphosphato)ethyl Methacrylate			0.97	0.48	
1-Diethylphosphonoethyl Methacrylate			1.41	0.51	
Styrene	6	29	1.0	-0.8	100
Ethylene			0.015	-0.20	-125
Butadiene			2.39	-1.05	-78
Vinyl Acetate			0.026	-0.22	29
Vinyl Chloride			0.44	0.20	80
†Vinylidene Chloride			0.16	0.51	-19
N-Vinylpyrrolidinone			0.94	-1.21	86

- (1) 3M, methyl propionate
- (2) 2.5M, methyl propionate
- (3) 3M, benzene
- (4) 2.5M, benzene
- (5) 6M, methyl propionate

- (6) 1.5M, toluene
- (7) 4M, methyl propionate
- (8) 4M, benzene
- (9) 2M, methyl isobutyrate
- (10) 2.8M, methanol

These values were determined by the Research Division of Rohm and Haas Company except for certain values of Q and e, which were calculated from carefully examined published values of the monomer reactivities with styrene. All listed values of Q and e are based on copolymerization with styrene. Certain monomers, marked with †, have different values of Q and e with other comonomers; additional data are available on request.

Initial rates of polymerization were determined in bulk or in solution using AIBN as initiator. The footnotes indicate the solvent and concentration of monomer used for the measurements made in solution.

The units of k_{sp} are expressed in $\frac{\text{liters}^{1/2}}{\text{moles}^{1/2} \text{ hr}}$. To calculate the initial rate of polymerization, insert the above value of k_{sp} and the concentration of AIBN into the following equation:

$$\text{initial rate of polymerization (in \% / hr)} = k_{sp} \sqrt{[\text{AIBN}]}$$

The monomers marked with an asterisk (*) are supplied in commercial quantities by Rohm and Haas Company.

10. 에멀존 수지의 도료 응용

PAINT APPLICATION OF EMULSION POLYMER

10-1, 도료의 정의

일반적으로 도료란 어떤 물체의 표면을 탄물질로 도포하여 건조된 피막층을 형성시킴으로써 물체에 소기의 성능을 부여하는 유동 및 분말상태의 화학제품을 의미한다.

도료 그 자체는 화학 제품이지만, 그의 가치는 물체위에 도장되어 도막이 형성 하여야만이 도료가치를 발휘한다.

도막은 필히 물체를 보호해야하며 외관이나 형상의 변화가있어 미관을 도모하며 외부의 물리적 화학적 변화에도 어느정도 지속적인 유지가 필요로 하게된다.

여기에 도장기술의 발전에 따라서 도료의 수요충족 조건이 달라지고있다.

도료에 사용되고있는 약품은 무수히 많으며 변천의 역사도 수세기 동안 발전하여 왔다. 여기에서는 에멀존 POLYMER로써 도료에 응용과 분류에서 응용가치, 개발분야등을 알리고저한다.

10-2, CLASSIFICATION OF WATER BASE PAINT

EXTERIOR PAINTS FOR TRADE SALES

EXTERIOR WHITE PAINTS

- Exterior Paint (TT-P-19B) (Acrylic)
- Exterior House Paint (Acrylic)
- Exterior House Paint for High Humidity Conditions (Acrylic)
- Exterior One Coat Paint (Acrylic)
- Exterior White House Paint (Acrylic)
- Exterior White Paint (Acrylic)
- Exterior One Coat Paint (Acrylic/Alkyd)
- Exterior White House Paint (Acrylic/Alkyd)
- Exterior White Paint (Acrylic/Alkyd)
- Exterior White Paint (Acrylic/Alkyd)
- Exterior White Paint (Acrylic/Alkyd)
- Exterior White Paint (Acrylic/Ester Adduct)
- Exterior White Paint (Acrylic/Ester Adduct)
- Exterior White Paint (Acrylic/Ester Adduct)
- Exterior High Luster House Paint (Acrylic/Linseed Oil)
- Exterior One Coat Paint (Acrylic/Modifier)
- Exterior White Paint (Acrylic/Resin)
- Exterior White Paint (Acrylic/Resin)
- Exterior White Paint (Acrylic/Resin)
- Exterior White Paint (TT-P-19B) (Acrylic/Resin)
- Exterior House Paint (Linseed Oil)
- Exterior Low-Cost House Paint (Linseed Oil)
- Exterior One Coat House Paint (Linseed Oil)
- Exterior White House Paint (Linseed Oil/Chlorinated Hydrocarbons)
- Exterior House Paint (Polyvinyl Acetate)
- Exterior Paint (Polyvinyl Acetate)
- Exterior White House Paint (Polyvinyl Acetate)
- Exterior White Paint (Polyvinyl Acetate)