

유화중합에서 계면활성제의 기능과 역할

김 중 현
연세대학교 화학공학과
고분자 소재 연구실

차 례

1. 서 론
2. 유화중합에서의 계면활성제의 기능
3. 유화중합에서 계면활성제의 적용
4. 고분자 에멀전 안정화 (후 첨가)
5. 계면활성제의 성질
6. 계면활성제의 선택
7. 유화중합에서 계면활성제의 응용

유화중합에서 계면활성제의 기능과 역할

1. 서론

계면활성제는 유화 중합 공정에서 중요한 요소이다. 유화제의 기능과 라텍스를 안정화시키는 역할을 하는 계면활성제의 특성은 독특한 화학적 이중성 즉, 같은 분자 구조내의 친수성(Hydrophilic)과 소수성(Lipophilic)에 기인한다.

유화고분자(Emulsion Polymer)는 주로 연속상인 물에 0.05 - 5.0 μm 의 크기로 분산되어 있는 입자이다. 이 분산은 고분자 입자들과 물사이의 계면에 작용하는 계면활성제 또는 보호콜로이드에 의하여 유지된다. 일반적으로 계면활성제 분자는 동시에 극성부분(hydrophilic)과 비극성 부분(hydrophobic or lipophilic)을 가지고 있어 연속상내에서 단량체들이 안정한 유화상태를 유지하게 한다. 전형적인 소수성기는 alkyl-phenol 그룹이고, 친수성기는 ethylene oxide 와 sulfate, phosphate와 같은 음이온성 그룹으로 이루어 졌다.

2. 유화중합에서의 계면활성제의 기능

계면활성제는 유화중합공정에 사용될 때 3가지 기능을 수행한다.

- 1) 반응상과 연속상과의 안정적인 분산, 용해, 유화 상태를 만들기 위해 단량체와 액상과의 계면장력을 낮춘다.
- 2) 미셀 형성을 통해 중합에 필요한 미셀 반응 장소를 제공한다.
- 3) 미반응 단량체의 에멀전과 성장하는 고분자 입자를 안정화시키며, 궁극적으로 고분자 라텍스 에멀전을 안정화시킨다.

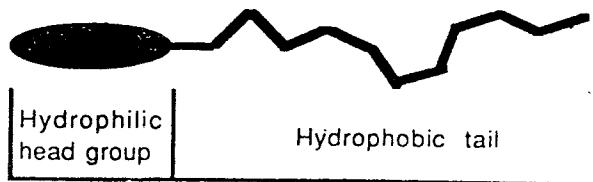


Fig. 1 The basic chemical nature of surfactant molecules

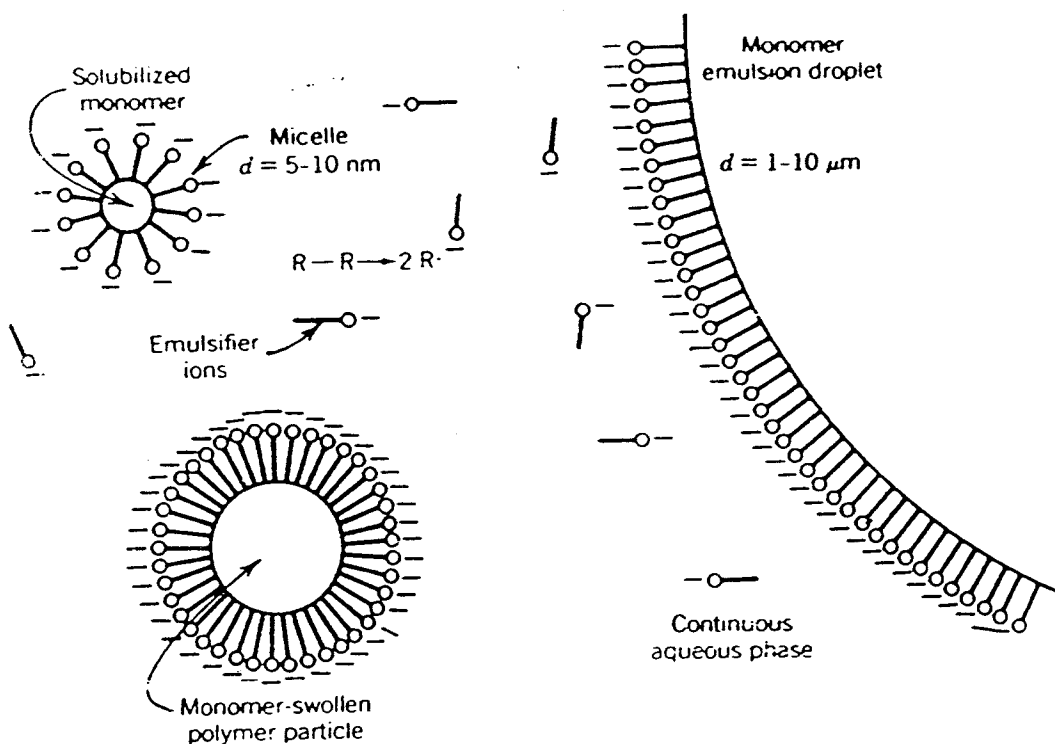


Fig. 2 Emulsion Polymerization during Interval 1(2). The number of micelles, particles, droplets are arbitrary : d is diameter.

계면 활성제의 중요 영향

계면 활성제는 에멀전의 입자크기, 중합 속도, 그리고 일반적인 라텍스 안정도에 많은 영향을 준다.

① 입자 크기

입자의 수는 미셀의 형성이 시작되는 농도 이상의 계면활성제의 양과 비례한다. 이때 최초로 미셀이 형성되는 농도를 임계 미셀 농도(CMC)라고 부른다. 작은 입자 크기가 요구된다면 낮은 CMC를 가진 계면활성제가 바람직하다. 음이온 계면활성제는 일반적으로 낮은 CMC를 가지고 있어 작은 입자 크기의 에멀전을 형성한다. 계면활성제의 양이 많을수록 입자의 크기는 더 작아진다.

② 중합 속도

CMC와 같은 관계가 중합속도에도 유효하다. 즉 낮은 CMC는 입자수를 증가시키고 따라서 중합 속도도 증가한다.

계면활성제 농도의 이러한 의존성은 낮은 수용해도의 단량체에도 유효하다. 수용해도가 커질수록 미셀에서보다 수용상에서 개시될 기회가 더 커진다. 이러한 경우의 입자는 분자량이 증가함에 따라 침전되는 고분자에 의하여 형성된다. 입자는 흡착되는 계면 활성제로서 안정화된다. 입자의 응집을 막기위한 계면활성제는 입자의 수를 결정하고 따라서 중합속도도 결정한다. 대부분의 계에서 미셀에 의하여 형성되는 입자와 고분자의 침전에 의하여 형성되는 입자사이에 경쟁이 있다. 단량체가 물에 더 잘 녹을수록 후자가 더욱 지배적이다.

③ 안정도

미셀의 소멸이후, 계면활성제는 성장하는 고분자 입자 표면에 흡착된다. 입자가 응집하는 것과 응고를 방지하는 것은 계면활성제의 종류 및 양에 영향을 받는다. 입자 크기가 감소함에 따라 총 입자 표면적은 크게 증가한다. 계면활성제에 의하여 덮인 표면적의 %는 안정성과 직접 연결된다. 같은 양을 사용하여도 계면활성제의 종류에 따라 안정화능력이 다르다. 안정성은 충분히 많은 양의 계면활성제를 사용함으로써 얻어질 수 있다. 입자 크기를 더 축소하는 것은 입자형성이 끝난 후에 여분의 계면활성제를 첨가함으로써 막을 수 있다. 그러나 계면활성제의 양은 물저항성과 응용후의 필름의 강도에 대한 부작용에 의하여 제한 받는다.

3. 유화중합에서 계면활성제의 적용

계면활성제의 임계 미셀 농도(CMC)는 유화중합에서 중요한 기준이다. 대부분의 계면활성제는 CMC 이상으로 첨가된다. 왜냐하면 계면활성제에 의해 생성된 미셀이 단량체를 녹이고, 중합을 위한 장소를 제공하기 때문이다. 최종 고분자의 입자 크기는 일반적으로 계면활성제의 효율에 관련된다. 일반적으로 계면활성제의 효율이 높을수록(낮은 CMC 값을 가질수록), 에멀전의 입자 크기가 작아진다. 음이온성 계면활성제 (ex: Alipals, Gafacs)의 CMC 값은 비이온성 계면활성제의 값보다 낮는데, 그 결과 작은 입자 크기의 에멀전을 형성한다. 동종성 계면활성제의 경우 ethoxylation 양이 증가함에 따라 CMC 값이 감소한다.

계면활성제의 HLB는 물에 대한 용해도에 직접적으로 관련된다. 높은 HLB 값을 가지는 계면활성제는 미셀을 형성하는 대신 중합 지역과 중합 입자를 모으는 고정된 물구름(water cloud)을 형성한다. 이런 점에서 높은 HLB 값을 가지는 비이온성 계면활성제는 보호 콜로이드와 유사하게 작용한다.

유화 중합 반응에서 계면활성제의 전형적인 첨가 비율은 비이온성일 경우에는 3-6% (단량체 함량 기준)이고, 음이온성인 경우 2%나 그 이하의 범위이다. 계면활성제 첨가 비율이 증가함에 따라 입자크기는 감소한다. 왜냐하면, 많은 미셀이 형성되고, 고형분 함량이 커지기 때문이다. 계면활성제를 과량으로 첨가할 경우에는 방수성이 떨어지는 반면에, 계면활성제가 부족할 경우에는 응고나 불안정한 에멀전 상태가 된다.

음이온성과 비이온성 계면활성제를 혼합하여 사용할 경우에는 두 계면활성제의 성질사이에서 상승 작용을 일으키며 균형을 유지하는 것을 볼 수 있다. 이러한 혼합에 의해 아주 뛰어난 응고/용융 안정성, 전해질 안정성, 미세한 입자 크기, 그리고 도료의 향상된 내마모성을 얻을 수 있다.

4. 고분자 에멀전 안정화 (후 첨가)

유화 중합 반응에서는 상당히 적은 양의 계면활성제를 사용하기 때문에, 고분자 입자의 표면을 완전히 포화시키는 것이 불가능하다. 그러므로 에톡시기가 많은 비이온성 계면활성제를 최종 라텍스에 첨가하여 장기간의 안정성을 향상시키고, 특정한 물리적 성질들을 부여하게 된다. 음이온성 계면활성제가 저장, 응고/용융, 역학적 그리고 다원자가의 양이온 존재하에서 안정성을 높이기 위해 사용된 경우 위와 같은 후 첨가를 고려사항에 포함시키게 된다.

5. 계면활성제의 성질

비이온성 계면활성제는 유화능력과 안정성이 뛰어나 유화중합에 가장 널리 사용된다. 즉 비이온성 계면활성제는 중성이기때문에 다른 화학종과 서로 작용할 수 있는 가능성이 적다. Gafacs와 Alipals 등의 음이온성 계면활성제는 pH, 전해질, 열적 안정성이 필요한 계에 사용되며 특히 Gafacs는 부식 방지능, 대전 방지, 최종 필름에 윤활성 등을 주는데 우수하다. 또한 Alipals는 입자의 크기가 작으면서도 물에 대한 저항성과 화학적 안정성이 뛰어난 성질이 있다.

6. 계면활성제의 선택

계면활성제 선택에서 가장 중요한 인자는 라텍스 성질에 대한 영향이다. 물리적 성질로는 반응 속도, 분자량, 입자 크기, 점도, 표면 장력, 흡습성, 민감도(물, 빛, 열에 대한) 등을 들 수 있다. 또한 안정성과 필름 성질도 매우 중요하다.

Table 1 : Surfactants For Emulsion Polymerization

Anionics

Sulfates
Sulfonates
Sulphosuccinates
Phosphates

Nonionics

Octyl, Nonyl Phenoethoxylates
Alkyl Alcohol Ethoxylates
Propylene Oxide-Ethylene Oxide Block Polymers

Cationics

Alkyl Amines and Ethoxylate Derivatives
Quaternary Ammonium Halides

표 1은 유화 중합에서 유용한 계면 활성제들이다. 고분자 라텍스 제조에 있어서 음이온과 비이온성 계면 활성제들이 주로 사용된다.

Table 2 : Protective Colloids

Hydroxyethyl Cellulose
Carboxymethyl Cellulose
Polyvinyl Alcohol
Polyelectrolytes (e.g. Polyacrylic Acid)
Polyacrylamide

에멀전계에서 사용되는 것으로 보호 콜로이드라는 다른 종류의 안정제가 있다. 이것은 다양한 조성과 분자량의 수용성 고분자 구조이다.

선택 방법

계면활성제의 선택은 대개 경험적이다. 각각의 단량체계는 안정성과 좋은 반응 속도를 얻기 위하여 요구되는 사항을 가지고 있다. 앞에서 언급한 것처럼 다양한 계면활성제의 임계 미셀 농도의 지식은 원하는 입자 크기를 얻는데 도움이 된다. 어느정도 유망한 일반적인 접근은 HLB 개념에 근거한 것이다.

HLB Calculations

HLB 비이온

$$\frac{\text{친수성 부분의 무게 부분}}{5} = \text{HLB}$$

HLB 유화제 블렌드

$$\frac{W_A * \text{HLB}_A + W_B * \text{HLB}_B}{W_A + W_B} = \text{HLB}$$

HLB는 친수성-친유성 평형(hydrophile lipophile balance)의 약자이다. 이것은 각각의 계면활성제가 수용성과 지용성을 가진다는 사실에 기반을 둔 것이다. 계면활성제는 이러한 부분사이의 평형과 관련된 HLB가 주어진다. HLB는 일반적으로 1 - 20 까지의 범위에 걸쳐 있다. HLB가 15 - 20 인 비이온은 수용성이고 높은 구름점을 가진다. 위 두식은 hydroxylated 비이온의 HLB를 계산하는 방법이다. 많은 경우에 다른 HLB 값을 가지는 두 계면활성제의 블렌드는 요구되는 HLB를 가진 하나의 계면활성제보다 더 좋은 결과를 준다. 블렌드의 HLB계산은 위에서와 같이 계산된다.

특별한 단량체의 HLB는 많은 수의 에멀전 블렌드를 사용하여 입자 크기, 에멀전 정도, 고분자로의 전화 속도 등과 같은 성질을 측정함으로써 결정할 수 있다. 이러한 성질의 극치는 유화제의 화학적 종류와 관계없이 어떤 HLB값에서 일어난다.

일반적으로 단량체가 수용성일수록 HLB는 더 높다. vinylacetate는 styrene의 13.5 에 비교하여 약 17의 HLB를 가진다. 단량체 블렌드의 HLB의 계산은 중량 평균으로 계산된다. 단량체의 HLB를 결정한 후에, 이 HLB에서 다른 화학적 형태의 다양한 유화제들 또는 유화제 블렌드가 시험된다. HLB계는 많은 단점을 가지는데, 하나는 최적화 형태를 예견할 수 없고 다른 문제는 단량체가 고분자로의 화학적 변화한다는 점이다. 후자는 HLB측면에서 다른 요구 사항을 가진다. HLB계는 화학적 변화가 일어나지 않는 화장품과 같은 응용에 가장 성공적이다. 또한 유화중합에서 HLB는 모든 비이온계 특히 HLB의 넓은 선택범위를 가진 ethoxylated nonyl 과 octyl phenols 에 특히 최대의 응용을 가지는 것으로 나타난다.

Application of Surfactants in Emulsion Polymerization

(1) CMC : The critical micelle concentration

Add above CMC for the most E. P. P.

$$D_n \propto \eta(\text{CMC})$$

$$A_{\text{CMC}} < N_{\text{CMC}}$$

(2) HLB : Hydrophilic - Lypophilic Balance

HLB \propto Water Solubility

$$\text{HLB \#} = \frac{\text{친수성 부분의 무게 부분}}{5}$$

$$\langle \text{HLB \#} \rangle_{\text{Blend}} = \frac{W_A \times \text{HLB}_A + W_B \times \text{HLB}_B}{W_A + W_B}$$

1 ~ 20

Advantages in Emulsion Polymerization

Nonionic

Lower Polymerization Temperatures

Larger Particle Size

Chemical Stability

Freeze/Thaw Stability

Mechanical Stability

Anionic

High Polymerization Temperatures

Fine Particle Size

Water Resistance

Wide Latitude of Selection

Sulfates

Sulfonates

Phosphates

Properties Affected by Surfactant

1. Particle Size

Rheology

Pigment Binding

Penetration

Adhesion

2. Corrosion

3. Stain Blocking

4. Stability

Freeze/Thaw Stability

Mechanical Stability

Settling

5. Wetting

6. Adhesion

Ultrafine Particle Size Styrene Acrylic

A. Formulation Constants

Monomer Composition	BA/S/MAA
	53.5/45.2/1.3
Tg(calc.)	0°C
(Actual)	16°C
Surfactant Concentration	1.9%
(on monomer)	

Ultrafine Particle Size Styrene Acrylic

B. Procedure

To a kettle equiped with :

	Reflux Condenser	
	Agitator	
	Thermometer	
	Dropping funnel	

Add :

	De-ionized water	578
--	------------------	-----

Heat to 85°C and add :

	Alipal EP-120	25.2
	Monmer Blend	10ml

Hold 5 minutes at 85°C

Start addition of monomer blend
at rate to maintain 85°C.

Add :

	Sodium Persulfate	1
--	-------------------	---

Ultrafine Particle Size Styrene Acrylic

Monomer Blend

Butyl Acrylate 200.2

Styrene 168.9

Methacrylic acid 4.9

When monomer addition is complete,

hold 85°C for 30 minute and add :

	t-butyl hydroperoxide	0.1
Add slowly :	2% Sodium Formaldehyde	
	Sulfoxylate	12
Cool at 60°C add :	Ammonia(25%)	7
	Total	1000

Ultrafine Particle Size Styrene Acrylic

C. Typical Formulation Data

pH	9.4
Total Solids	38.2%
Viscosity	60 cps
Coagulum (2000 mesh)	< 10 ppm
Heat Stability	OK (100 hrs. at 140°F)
Freeze Thaw Stability	Fail 1 cycle
Mechanical Stability	Fail

Vinyl Acrylic

A. Formulation Constants

Monomer Composition	VAc/BA	85/15
Tg(calc.)	13°C	
Surfactant Concentration	6.0%	

Vinyl Acrylic

B. Procedure

To a kettle equipped with :	Reflux Condenser	
	Agitator	
	Thermometer	
	Dropping funnel	
Add with agitation :	De-ionized water	425
	Igepal CA-890	27.3
	Igepal CO-630	3.1
	NaHCO ₃	2.0
	Natroso 250 MXR	2.5

Heat to 65°C.

At 65°C, add : Sodium Persulfate 1.8

And start addition of monomer mixture at a rate
to increase temperature from 65°C to 75°C.

Adjust monomer mixture addition rate
to maintain 75°C.

Vinyl Acrylic

Monomer Mixture

Vinyl Acetate	436.3
---------------	-------

Butyl Acrylate	77.0
----------------	------

When monomer mixture has been completely added,
hold emulsion at 75°C for 30 minute and add :

t-butyl hydroperoxide	0.1
-----------------------	-----

Add over a period of one hour

while maintaining 75°C :

2% Sodium Formaldehyde	
------------------------	--

Sulfoxylate	25
-------------	----

Total	1000
-------	------

Vinyl Acrylic

C. Typical Formulation Data

Total Solids	55%
Unreacted Monomer	< 0.5%
Viscosity	1,200 cps
Coagulum (200 mesh)	97 ppm
Freeze Thaw Stability	Gels 2 cycle
Heat Stability	OK (100 hrs. at 140°F)
Mechanical Stability	OK 5 minutes on Waring Blender
Ca++ Stability	OK
Particle Size	
Number Average Diameter	0.131
Weight Average Diameter	0.163

Two Stage Acrylic

A. Formulation Constants

Monomer Composition	BA/MMA/MAA
	52.4/46.3/1.3
Tg(calc.)	2°C
Surfactant Concentration	6.0%
(on monomer)	

Two Stage Acrylic

B. Procedure

To a kettle equiped with :	Reflux Condenser	
	Agitator	
	Thermometer	
	Dropping funnel	
Add at ambient temperature	De-ionized water	425
with an inert gas purge :	Igepal CA-890	29.4
	Igepal CO-630	3.31
	NaHCO ₃	2.2
	Natroso 250 MXR	2.6
Heat to 65°C.		
At 65°C, add :	Alipal EP-110	3.6
	Sodium Persulfate	1.8

And start addition of monomer mixture at a rate

to increase temperature from 65°C to 75°C.

Adjust monomer mixture addition rate

to maintain 75°C.

Two Stage Acrylic

Monomer Mixture

Vinyl Acetate < 13

Butyl Acrylate 128

When monomer mixture has been completely added,
hold emulsion at 75°C for 30 minute and add :

t-butyl hydroperoxide 0.1

Add over a period of one hour

while maintaining 75°C :

2% Sodium Formaldehyde

Sulfoxylate 25

Total 1000

Two Stage Acrylic

C. Typical Formulation Data

Total Solids	65%
Unreacted Monomer	< 0.5%
Viscosity	3,100 cps
Coagulum (200 mesh)	55 ppm
Mechanical Stability	OK 5 minutes on Waring Blender
Freeze Thaw Stability	Gels 1 cycle
Heat Stability	OK (100 hrs. at 140°F)
Ca ⁺⁺ Stability	OK

REFERENCE

1. Hamielec, A. E. and MacGregor, J. F., Ch. 9 in 'Emulsion Polymerization', I. Pirna (Ed.), Academic Press, New York (1982).
2. Sundberg, D. C., Hsieh, J. Y., Soh, S. K. and Baldus, R. F., Paper 20 in 'Emulsion polymers and emulsion polymerization', D. Basset and A. Hamielec (Eds), ACS Symposium Series 165, Washington, DC (1981).
3. Ugelstad, J., El Aasser, M. S. and Vanderhoff, J. W., *J. of Polym. Polym. Lett. Ed.*, 11, 505 (1973).
4. Harkins, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1428 (1947)
5. Smith, W. V. and Ewart, R. H., *J. Chem. Phys.*, 16, 592 (1948)
6. Ugelstad, J., Mork, P. C. and Aasen, J. O., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 5, 2281 (1967)
7. Jacobi, B., *Angew. Chem.*, 64, 539 (1952)
8. Priest, W. J., *J. Phys. Chem.*, 56, 1077 (1952)
9. Fitch, R. M. and Tsai, C. H., in *Polymer Colloids*, Ed. R. M. Fitch, Plenum, New York, 73, 103 (1980)
10. Napper, D. H. and Gilbert, R. G., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 10/11, 503 (1987)
11. Ugelstad, J., El-Aasser, M. S., and Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci., Poly. Lett.*, 111, 503 (1973)
12. Delgado, J. El-Aasser, M. S., Silebi, C. A., Vanderhoff, J. W. and Guilot, J., *J. polym. Sci., Polym. Phys.*, 26, 1495. (1988)
13. Guo. J. S., El-Aasser, M. S. and Vanderhoff, J. W., *J. polym. Sci., Polym. Chem.*, 27, 691 (1989)
14. Durbin, D. P., El Aasser, M. S., Vanderhoff, J. W. and Poehlein, G. W., *J. of Appl. Polym. Sci.*, 24, 703 (1979).
15. Morton. M., Kaiserman, S. and Altier, M. W., *J. Colloid Sci.*, 9, 300 (1954)
16. Fitch, R. M., Prenosil, M. B. and Sprick, K. J., *J. Polym. Sci.*, C27, 95 (1969)