

RFE 합성방법 및 도료에의 응용

오 석 현

한화중합화학(주) 중앙연구소

I. 서론

제지, 플라스틱, 자동차, 콘테이너, 가전제품 등의 표면을 보호하고 외관을 아름답게 하는 코팅 및 도료 기술은 모든 산업에 필수적인 기본 기술 중의 하나이다. 이를 위해 도장 공정의 작업성을 높이고 도막의 성능을 향상시키기 위한 바인더로 유성 제품이 널리 사용되어 왔다. 그러나 이들 유성 제품들은 우수한 물성에도 불구하고 사용 시, 배출되는 휘발성 유기화합물(VOC) 들로 인해 대기오염의 주요인으로 인식되어졌고, 가연성이기 때문에 화재의 위험성이 높다. 이러한 유성 제품들의 단점을 해결하기 위하여 수성 제품들이 점차 개발, 교체되고 있는 실정이다. 이들 수성 제품들은 일반(conventional) 유화중합에 의해 제조되어 지고, 분자량이 20 만 이상인 고분자량으로 우수한 유지능(holdout property)을 가지고 있다. 유화중합에 의해 제조된 라텍스 바인더는 필름을 형성하는 고분자량의 물질로 구성되어 물에 잘 분산된 균일한 상태로 존재하며 열을 가하여 물을 증발 시키면 입자가 서로 융합되어 얇은 필름을 형성한다. 일반 유화중합의 경우, 제조하는 고분자 입자의 안정성을 유지하기 위해서 유화제를 사용한다. 그러나 이러한 유화제의 사용은 예멀전 고분자의 응용 분야에서 내수성 및 접착력 등의 물성 저하를 유발하므로 이를 해결하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 중의 한 분야가 상대적으로 작은 분자량을 가지는 Alkali Soluble Resins(ASR)을 사용하는 Resin Fortified Emulsion(RFE) 중합이다. 현재 국내에서는 일부 기초 연구 단계에 있는 실정이다. 하지만 선진국에서는 유기 용매 사용을 배제한 제품의 개발 및 소재의 수용화에 주력한 결과 이미 양산 체제에 들어가 있다. S.C. Johnson, Rohm & Haas, BASF 사 제품이 주종을 이루고 있다. 본 강좌에서는 수용성 레진을 유화제로 사용하여 RFE 를 중합하는 방법과 이를 도료에 응용하였을 시의 물성 등을 논의하고자 한다.

II. Resin Fortified Emulsion (RFE) 고분자의 특성

1. RFE 고분자의 개요

일반적으로 예멀전 고분자 제품이라고 하면 유화제를 사용하여 합성된 라텍스로서 계 내에는 고분자량을 가지는 예멀전 고분자만이 단독으로 존재하고 있다. 그러나 알칼리 수용성 레진을 사용하여 중합된 RFE 고분자는 계 내에 2 가지 서로 다른 영역의

분자량을 가지는 고분자가 존재하게 되어 물성 향상을 기대할 수 있다. 즉 계 내에는 알칼리 수용성 레진에서 기인하는 저분자량 수지와 에멀전 고분자에서 기인하는 고분자량 수지가 동시에 존재한다. 또한 RFE 고분자의 분자 설계시 ASR의 종류변화, 2nd stage 중합모노머의 조성변화, 유리전이 온도의 변화, 가교 관능기의 도입 등을 고려함으로써 다양한 기능을 가지는 에멀전 고분자의 design이 가능하다. 일반적으로 사용되고 있는 알칼리 수용성 레진으로는 SAA, EAA, SBR, SMA, 수성 PU 등을 들 수 있다. ASR을 이용하여 고흡분의 함량이 높고 안정성이 우수한 RFE 고분자를 합성하기 위해서는 먼저 수상(water phase)에서 ASR의 거동 (pH, 이온강도 등의 영향)과 유화중합에서의 ASR의 역할 및 반응 특성에 대한 충분한 고찰이 필요하다. ASR은 사슬 내에 친수성부분과 소수성부분을 함께 가지고 있는 고분자 유화제로서, 계면활성제와 같은 방법으로 중합장소를 제공할 수 있는 aggregate를 형성할 수 있고, 고분자 입자에 흡착 또는 그래프팅되어 입체 안정화와 정전기적 안정화 작용을 동시에 수행한다. 이로 인해 일반 유화중합과는 달리 계면활성제의 단점을 보완하면서도 높은 고흡분의 매우 작고 안정한 고분자 입자를 형성한다. 또한 RFE는 일반 에멀전 고분자와 비교할 때, ASR의 특성으로 인해 라텍스 안정성, 안료 분산성, 광택 특성, 적심 특성(wetting property)등이 우수하고, 고(高) 고흡분화가 용이하며, 뉴토니안 유변학적 성질을 보인다는 장점을 가지고 있다. RFE 고분자의 제조에 이용되는 ASR로는 일반적으로 분자량 2,000 - 6,000 이고, 산가가 140 - 300 정도의 ASR이 주로 사용된다. Table 1에 본 실험에서 사용한 SAA(Styrene/Acrylic Acid) 수지의 물성 및 특성을 나타내었다.

Table 1. Properties and Characteristics of SAA Resin

1. Appearance: Clear, solid chip
2. Number Average Molecular Weight: 2,000 - 6,000
3. * Acid No.: 140 - 300
4. Glass transition temperature: 90 - 110 °C
5. Pigment Dispersion
6. Gloss
7. Transfer Property & Printability
8. Solubility
- soluble in water and amine or isopropanol, ethanol, N-propanol, methanol, diethylene glycol, methyl ethyl ketone and glycol ethers
9. Compatibility
- excellent compatibility with styrene-acrylic emulsions, as well as SMA and

maleic resins.

10. Viscosity stability

11. Applications

- multi-functional properties in water and solvent based inks and coatings.
- source of carboxyl functionality so that inks and coatings can be further crosslinked to provide heat and chemical resistance.

* Acid No.: number of mg of KOH required to neutralize one gram of resin

2. RFE 고분자 관련 특허

미합중국 특허 제 4,820,762 와 4,839,413 에서는 수평균 분자량이 1,700 ~ 3,500g/mol 정도가 되는 알칼리 수용성 레진을 사용하였으며, 단량체로는 스티렌, 메틸 메타아크릴레이트, 2-에틸 헥실 아크릴레이트, 아크릴산 등이 사용되었다. 또한 비이온성 유화제로는 Triton X-100(TX-100), 음이온성 유화제로는 sodium lauryl sulfate 및 sodium nonylphenyl sulfonate 가 사용된다. 반응 온도는 80 ℃이며, 반응에 사용된 단량체는 반연속적으로 투입하고 이의 투입시간은 0.5 ~ 2 시간으로 변화시켰다. 상기 미합중국 특허에서는 수용성 레진을 반응 도중 반연속적으로 투입하였으며, 이러한 이유로 알칼리 수용성 레진 투입 전에 중합을 위한 반응 장소 제공 및 생성되는 고분자 입자의 안정성을 위하여 많은 양의 이온성 유화제 및 비이온성 유화제가 별도로 사용되었다. 단량체 기준으로 음이온성 유화제는 0.7 ~ 7.5wt%, 비이온성 유화제는 1 ~ 8 wt% 이 반응에 사용되었다. 그러나, 한화중합화학(HCC)에서는 반응이 개시되기 전에 알칼리 수용성 레진을 투입하여 에멀전 중합이 일어날 수 있는 반응 장소를 제공하였다. 따라서 음이온성 유화제를 전혀 사용하지 않고, 입자의 안정성 유지를 위한 소량의 비이온성 유화제만을 사용하여 입자 크기가 작고 고흡분 함량이 높은 RFE 고분자를 합성하였다. 이와 같이 유화제의 양을 감소하면, 수성 도료 제조시 사용하는 소포제의 양을 줄일 수 있으며, 최종 제품의 필름 물성에서 유화제에 의해 야기되는 내수성 및 접착력의 약화와 같은 단점을 보완할 수 있다.

III. RFE 고분자의 기초합성 실험

1. 재료 및 시약

ASR로서 SAA [Mn = 4300, Mw = 8600, acid No. 190] 를 사용하였다. Styrene (ST) 단량체는 Junsei Chemical 사의 일급 시약을 사용하였고, 수용성 개시제로서 Potassium Persulfate (KPS) 를 사용하였다. 또한 ASR 을 용해하기 위해 NaOH를 사용하였다. 정제하지 않은 물은 그 속에 포함된 불순물 및 용존 산소로 인해 중합 반응에 영향

을 미치기 때문에 Aqua Sense 사의 Ultra Pure Water System 을 사용하여 이온을 제거한 후 증류시켜 사용하였다.

2. 유화 공중합체의 합성방법

온도조절기, 환류용축기, 질소주입관, 교반기가 부착된 반응기에 초순수 350g, NaOH (25% 수용액) 와 ASR 을 첨가한 후 70 °C에서 교반하여 ASR 을 용해시켰다. 이때 SAA의 함량 및 NaOH의 양을 변화시켜 pH 를 조절하였다. 단량체를 반응기에 첨가한 후 가열하여 온도가 80 °C에 도달하면 수용성 개시제인 KPS를 초순수에 녹여 제조한 개시제 용액을 첨가했다. 이때 반응기는 질소 기류하에서 계속 교반하고 반응 온도는 70 °C로 반응 종결시까지 유지하였다. ASR 의 함량, pH, NaCl의 함량 등을 변화시키면서 실험을 하였다. 기본 중합 recipe는 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Basic Recipe of Emulsion Polymerization Using SAA and Conventional Emulsifier, SDBS as the Emulsifiers

Components	Amount (g)	
	ASR system	SDBS system
D.D.I. water	1275	1275
ASR [poly(styrene/alpha-methylstyrene/acrylic acid)] ^a	22.5, 37.5, 52.5	-
Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)	-	15
Sodium hydroxide (NaOH)	variable1	-
Sodium chloride (NaCl)	variable2	-
Styrene	150	150
Potassium persulfate	0.75	0.75

^a ASR : $M_n = 4300$, $M_w = 8600$, Acid No. = 190.

¹ NaOH was added in all systems to change the degree of neutralization of ASR.

² NaCl was added in low NaOH concentration systems to adjust the ionic strength.

3. 분석 방법

합성한 RFE 고분자는 아래에 나타낸 분석 방법에 의해 분석을 하였다.

분석 항목	분석 방법
Surface Tension	Surface tensiometer (Fisher Scientific)
Pyrene Solubility	UV spectrophotometer (Shimadzu)
Reaction Rate & Conversion	Reaction Calorimeter
Particle Size and Size Distribution	Capillary hydrodynamic fractionation

4. 결과 및 토의

1) 수용액상에서의 ASR의 거동

친수성 부분과 소수성 부분을 함께 가지고 있는 고분자는 수용액상에서 aggregate를 형성할 수 있다. Amphiphilic copolymer인 ASR의 aggregate를 확인하기 위하여 소수성 성격이 강한 pyrene의 용해성과 ASR 용액의 surface tension을 측정하였다. Fig. 1에 360nm에서의 pyrene의 흡광도와 ASR의 농도에 따른 ASR 용액의 surface tension을 측정한 결과를 나타내었다. Fig.1 에서처럼 ASR의 농도가 증가하면 pyrene 흡광도가 증가함을 알 수 있었는데, 이는 수상(water phase)에서 micelle과 같은 ASR의 aggregate가 형성됨을 나타낸다. pyrene의 용해도 증가는 aggregate의 갯수가 증가함을 나타내기도 한다. 이런 경향은 일반 계면활성제의 영향과 비슷한 결과이다. 또한, ASR의 농도가 증가함에 따라 surface tension이 점차적으로 감소하다가 일정해지는 것은 수상에 surface active component 인 ASR가 포함되어 있음을 나타내고 surface tension이 일정한 구간은 ASR이 공기와 물의 계면으로 이동하는 대신에 aggregate를 형성하는 것으로 해석할 수 있다.

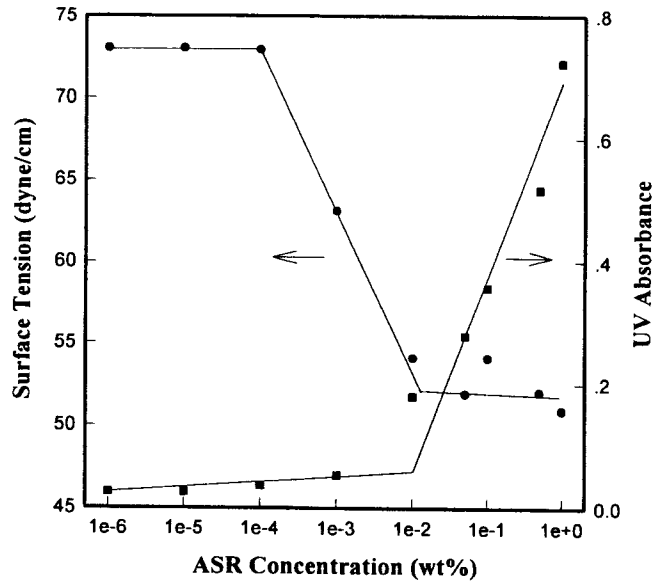


Fig. 1. UV absorbance of pyrene at 360 nm and surface tension of ASR solution as a function of ASR concentration (wt % based on total).

이런 결과로부터 ASR이 수상에서 aggregate를 형성하며, 유화중합의 중합장소로서의 역할을 할 수 있음을 알 수 있었다. Aggregate의 크기와 용해능력은 소수성 부분의

구조, pH, 전해질 등의 인자에 영향을 받는다. ASR aggregate의 용해능력에 대한 ASR의 중화정도의 영향을 알아보기 위해서 NaOH의 농도를 변화시키면서 ASR 용액에 녹아있는 pyrene의 UV 흡광도를 측정하였다.

Fig. 2는 pyrene의 용해도를 ASR의 중화정도에 따라 360 nm에서의 흡광도로 표현한 것이다. ASR의 중화정도가 증가함에 따라 pyrene의 흡광도는 감소하였다. 이는 ASR aggregate의 용해능력은 ASR의 농도가 동일하더라도 ASR의 중화정도에 의해 영향을 받는다는 것을 의미한다.

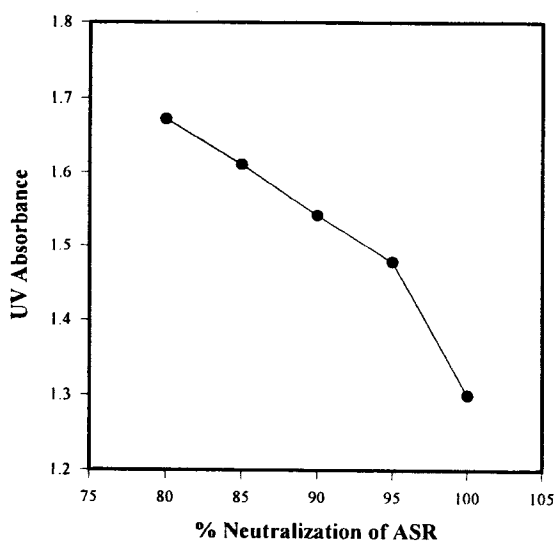


Fig. 2. UV absorbance of pyrene at 360 nm vs. the degree of neutralization of ASR; [ASR]=10 wt % based on water.

일반적으로 aggregate에 용해될 수 있는 소수성 물질의 양은 유화제의 소수성이 증가하면 증가하고, carboxyl group의 해리는 중화정도에 의존한다. Carboxyl groups의 중화정도가 증가하면 ASR의 소수성은 감소하여 aggregate의 용해능력이 감소하였다. 또한 전해질로서 NaCl를 첨가하여 aggregate의 용해능력을 살펴본 결과, 수상의 이온강도가 증가할수록 aggregate의 용해능력이 증가하는 경향을 보였다. Fig. 3에 전해질의 농도에 따른 pyrene의 용해도를 나타내었다. 이와 같이 ASR aggregate의 용해능력은 ASR의 중화정도 및 전해질의 농도에 의존함을 알 수 있었다.

2) ASR을 이용한 유화중합

유화중합에서 단량체의 수용해도(water solubility) 및 극성이 입자형성 mechanism에

영향을 미친다는 것은 잘 알려진 사실이다. Styrene 처럼 물에 잘 녹지 않는 단량체의 경우 micellar nucleation이 지배적인 mechanism이다. Fig. 4에 ASR을 이용한 유화중합의 개략도를 나타내었다.

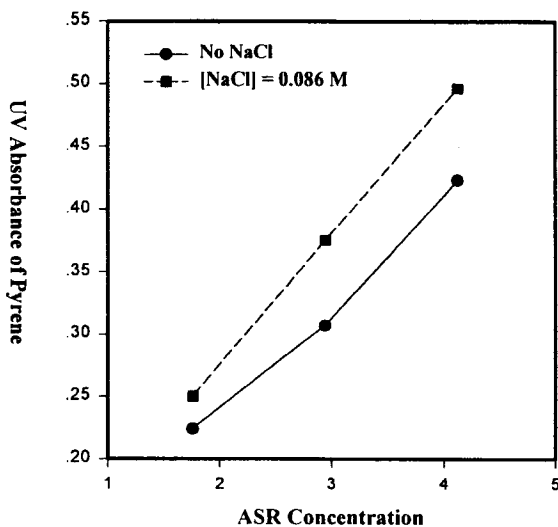


Fig. 3. UV absorbance of pyrene at 360nm vs. concentration of ASR.

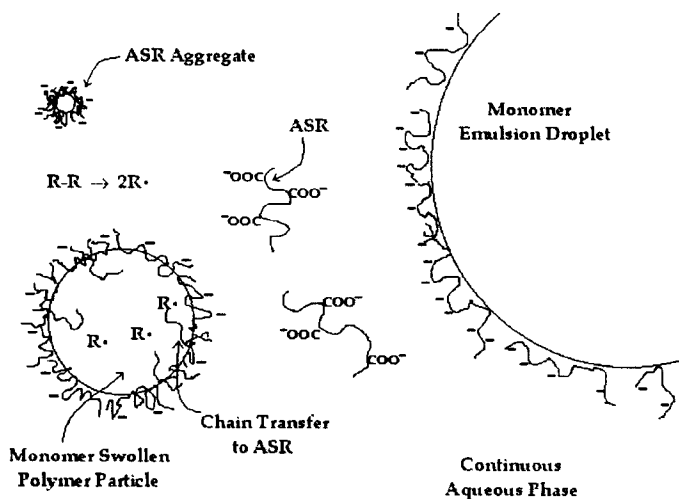


Fig. 4. Schematic representation of emulsion polymerization in the presence of alkali-soluble resin.

ASR을 이용한 유화중합의 속도론을 연구하기 위하여 reaction calorimeter (RC)를 사용하였다. RC에 의해 측정되는 중합 반응속도 (R_p)와 전화율은 다음식에 나타낸

반응열로 부터 얻어진다.

반응속도 (rate of polymerization, R_p)

$$R_p = \frac{Q_r}{V_{H_2O} \Delta H_p}$$

Q_r : 반응열 (heat of reaction (J/s))

V_{H_2O} : total volume of water

ΔH_p : heat of polymerization of styrene.

전체 열량 전화를 (overall calorimetric conversions, $X_c(t)$)

$$X_c(t) = \frac{\int_0^t Q_r(t) dt}{\int_0^{t_f} Q_r(t) dt} X_c(t_f)$$

$Q_r(t)$: evolution of the overall heat of reaction

$X_c(t)$: overall calorimetric conversion of the final latex

$X_c(t_f)$: overall gravimetric conversion

3) 일반 유화제 SDBS 를 사용한 유화중합과의 비교

일반 유화제 SDBS 와 고분자 유화제인 ASR을 이용한 유화중합의 시간대별 중합속도를 Fig.5 에 나타내었다. ASR을 사용한 유화중합의 반응속도가 SDBS를 사용한 경우보다 느린 것을 알 수 있었다. 또한, ASR을 이용한 중합의 경우에는 SDBS에 비해서 최대 중합속도까지 올라가는 핵생성 기간, 즉 Interval I 이 상대적으로 길고 중합속도가 일정한 기간인 Interval II가 없는 것으로 관찰되었다. 또한 최대 중합속도에 도달한 이후 단량체 방울의 소멸과 입자내부의 단량체 농도의 감소로 인하여 중합속도가 감소하였다. 이러한 결과는 Fig. 6에 나타낸 것과 같이 고분자 입자에 흡착된 electrosteric한 ASR층이 라디칼의 polymer particle 로의 유입을 방해하기 때문인 것으로 해석된다.

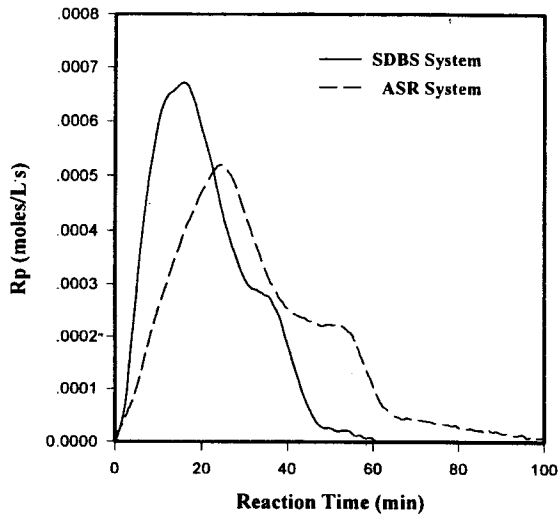


Fig. 5. Rate of polymerization vs. reaction time in emulsion polymerization of styrene using SDBS and ASR respectively; D_n ([SDBS] = 10 wt %) = 54 nm, D_n ([ASR] = 15 wt %) = 52 nm.

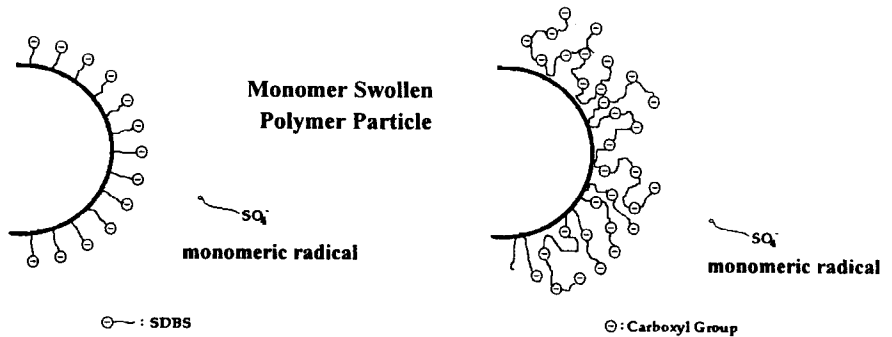


Fig. 6. Schematic representation of mechanism of radical entry in SDBS and ASR systems.

4) ASR 농도의 영향

Table 3에 ASR의 함량 및 중화정도에 따른 Polystyrene(PS) 라텍스의 입자크기를 나타내었다. ASR이 입자에 흡착 또는 그래프팅되어 입체 안정화와 정전기적 안정화 작용을 동시에 하기 때문에 일반 유화중합과는 달리 매우 작고 안정한 고분자 입자를 형성하였다.

Table 3. Particle Size and Polydispersity Index (PDI) of Latex Particles Prepared Using ASR and SDBS as the Emulsifiers

ASR	SDBS	% Neutralization of ASR	D_n (nm)	D_w (nm)	PDI (D_w/D_n)
-	10	-	54	61	1.13
15	-	100	52	62	1.19
25	-	100	46	53	1.17
35	-	80	42	49	1.16
35	-	100	41	48	1.16

SDBS : sodium dodecyl benzene sulfonate.

PDI : polydispersity index. D_n : number average diameter, D_w : weight average diameter.

All concentrations are based on monomer.

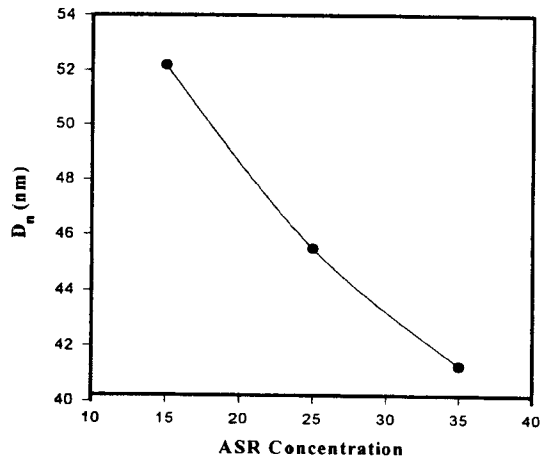


Fig. 7. Polystyrene latex particle size as a function of ASR concentration (wt % based on monomer).

ASR의 농도에 따른 PS 라텍스의 입자크기를 Fig. 7에 나타내었다. Styrene처럼 물에 잘 녹지 않는 단량체의 경우 중합 공정에서는 micellar nucleation이 지배적인 mechanism이다. ASR의 농도가 증가하면 수상의 aggregate의 수가 증가하게 되고, 이로 인해 PS 라텍스의 입자크기가 감소하게 된다. 이러한 경향은 일반 유화중합의 결과와 유사하였다. Fig. 8에 ASR의 농도에 따른 라텍스 최종 입자수 (N_p)의 변화를 나타내었다. 최종 입자수와 유화제로 사용된 ASR 농도와의 관계는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 최종 입자수가 ASR 농도에 대해 0.78 지수승에 비례하는 관계를 보여주었다. 일반 유화제에서 보여지는 이론적인 값인 0.6 지수승에 비해 높은 값을 나타내었다. 이것은 ASR을 이용한 유화중합의 핵생성 기간이 길기 때문이라고 생각된다.

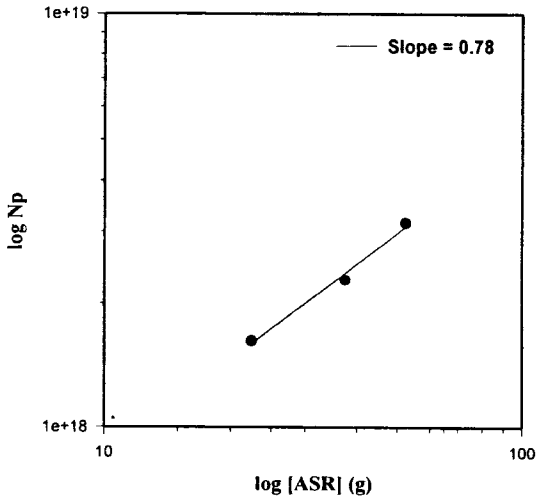


Fig. 8. Dependence of final number of particle (N_p) on the initial ASR concentration (wt % based on monomer) for the emulsion polymerization of styrene.

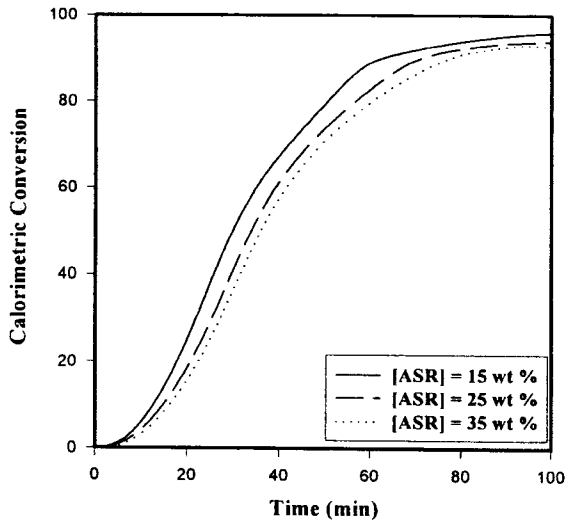


Fig. 9. Calorimetric conversion vs. reaction time in emulsion polymerization of styrene for different concentration of ASR. (wt% based on monomer)

Fig. 9에 ASR의 농도를 달리한 조건하에서 styrene 유화중합의 시간에 따른 전화율을 나타내었다. 중합 반응속도는 ASR의 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 이런 결과는 일반 유화중합의 반응속도 결과와 매우 다르다. ASR을 이용한 유화중합에서는

ASR의 농도가 증가함에 따라 입자크기는 감소하나 반응속도는 감소하였다. 이러한 반응속도의 감소는 ASR이 성장하고 있는 고분자 입자에 흡착하여 electrosteric한 층을 형성하기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 입자에 흡착된 electrosteric한 ASR층은 라디칼의 고분자 입자로의 유입에 영향을 주기 때문에 유화중합의 반응속도에 영향을 미친다. ASR의 농도가 높으면 고분자 입자 주위의 ASR층의 두께가 더욱 두꺼워져서 성장하고 있는 고분자 입자로의 라디칼의 유입이 어려워져 반응속도가 감소하게 된다.

5) ASR 중화정도의 영향

ASR aggregate의 성질은 ASR의 중화정도에 의존하기 때문에 이에 따른 styrene의 유화중합 속도를 고찰하였다. 각기 다른 ASR의 중화정도에서 측정한 유화 중합속도를 Fig.10에 나타내었다. 입자크기가 거의 비슷함에도 불구하고 ASR의 중화정도가 증가함에 따라 반응속도가 감소하였다. 이는 ASR의 중화정도가 증가함에 따라 ASR aggregate의 수용액상에서의 용해능력이 감소하기 때문이다. 따라서 유화중합 속도의 감소는 입자내의 단량체 농도에 영향을 주는 ASR aggregate의 용해능력의 감소와 고분자 입자 내로의 라디칼 유입이 감소되기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

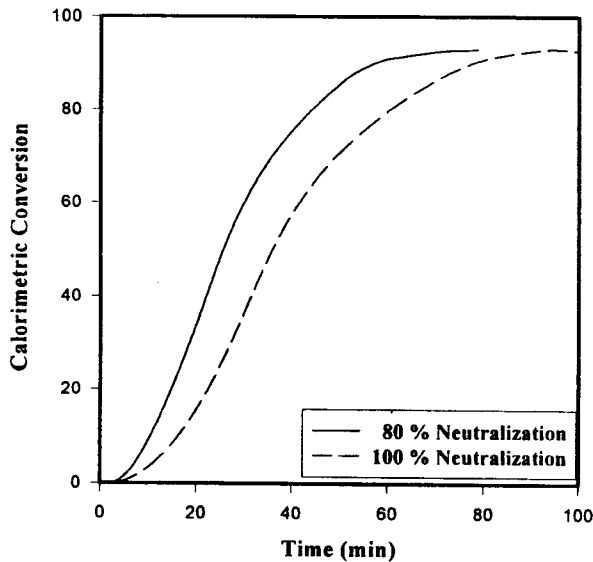


Fig. 10. Calorimetric conversion vs. reaction time in emulsion polymerization of styrene for different degree of neutralization of ASR; [ASR] = 35 wt % based on monomer.

5. 결론

ASR을 이용하여 Styrene를 유화중합하여 괴상중합과 유화중합의 장점을 동시에 가지는 라텍스를 합성하고, 유화중합에 사용된 ASR의 역할 및 반응속도에 대한 고찰을 하였다. 많은 수의 carboxyl group을 갖는 ASR은 micelles과 같은 aggregate를 형성한다. Aggregate의 용해능력은 ASR의 중화정도에 민감하게 영향을 받았다. ASR을 사용하여 제조한 PS 라텍스의 경우 일반 유화중합으로 제조한 라텍스와 비교해 상당히 작은 particle size (대략 40 nm)를 나타내었다. ASR을 이용한 유화중합 반응속도의 감소는 ASR이 입자에 흡착하여 electrosteric한 층을 형성하는 것으로 설명할 수 있다. 입자에 흡착된 electrosteric한 ASR층은 라디칼의 고분자 입자로의 유입에 영향을 주기 때문에 유화중합의 반응속도에 영향을 미친다. 또한 고분자 입자내의 단량체 농도에 영향을 주는 ASR aggregate의 용해능력이 유화중합의 반응속도에 영향을 주었다.

IV. RFE 고분자의 물성 보완 실험

유화제의 영향으로 인해 야기되는 필름의 접착력 및 내수성의 감소를 막기 위하여 음이온성 유화제를 전혀 사용하지 않고 SAA 수지와 비이온성 유화제만을 사용하여 RFE 수지를 제조하였다. 제조한 RFE 수지의 고형분량은 50% wt 이상이고 입자 크기는 90nm로 나타났다. 비이온성 유화제로는 분자량이 2200 이고 HLB 값이 16~18 인 에틸렌 옥사이드 계통을 사용하였다. 상기 비이온성 유화제는 물과 styrene 단량체에 동시에 잘 용해되는 양쪽성 특징을 가지고 있으므로 이의 양은 고정하고 투입 방법에 따른 RFE 고분자의 물성을 비교하였다. 실험에서 개시제와 SAA 수지는 동일한 것을 사용하였으며, 개시제는 ammonium persulfate (APS)를 사용하였다. 단량체는 styrene 단독을 사용하였다. 사용한 SAA 수지는 HCC 에서 생산한 것을 사용하였으며 이의 특성은 다음과 같다.

수평균 분자량(g/mol)	중량평균 분자량 (g/mol)	Volatiles (%) [*]	산가
3253	6854	1.9	222

Volatiles (%)^{*}: 휘발 성분의 weight fraction

비이온성 유화제의 투입 방법은 i) 물에 용해시켜 일시에 투입하는 batch 법과 ii) 단량체에 용해시켜 연속적으로 투입하는 semi-continuous 법으로 나눌 수 있다.

i) Batch 법

정해진 양의 SAA 수지, water 및 암모니아수를 첨가하여 SAA 수지 solution 을 제조한

다. 비이온성 유화제를 SAA 수지 solution 에 용해시켜 반응기에 일시에 투입한 후 개시제를 투입하고 단량체를 연속적으로 반응기에 투입하여 반응을 하였다.

ii) Semi-continuous 법

Batch 법과 같은 양의 SAA 수지, water, 암모니아수를 첨가하여 SAA 수지 solution 을 제조한다. SAA 수지 solution 을 반응기에 일시에 투입한 후 개시제를 반응기에 투입한다. 비이온성 유화제는 단량체에 용해시켜 단량체와 함께 연속적으로 반응기에 투입하여 반응을 하였다. 상기와 같이 비이온성 유화제의 투입법을 달리하여 제조한 RFE 고분자의 물성은 다음과 같다.

Table 4. 비이온성 유화제의 투입법에 따른 RFE 고분자의 물성 변화

	Batch 법	Semi-continuous 법
입자크기 (nm)	135.4	88.4
점도 (cps)	110	660
고형분 함량 (%)	50.0	50.9
산가	58	57
수평균 분자량 (g/mol)	20333	22909
중량 평균 분자량 (g/mol)	595474	628050

Table 4.에서 보는 바와 같이 두 RFE 고분자의 가장 큰 차이점은 입자 크기와 점도임을 알 수 있다. 라텍스의 점도는 입자 크기 및 분포, 입자 표면의 특성에 영향을 받는다. 본 실험에서는 사용한 SAA 수지와 비이온성 유화제의 종류와 양이 일정하고 산가도 일정하게 나왔으므로 입자의 표면 특성도 거의 일정하다고 추정할 수 있다. 하지만 같은 표면 특성을 갖더라도 입자의 크기가 작아 입자들의 전체 표면적이 증가하게 되면 연속상과의 상호작용이 증가하여 라텍스의 점도는 증가하게 된다. 따라서 비이온성 유화제를 semi-continuous 법으로 투입하였을 경우 입자의 크기는 작아지고 이로 인해 RFE 고분자의 점도도 증가하게 된다. 또한 semi-continuous 법의 경우에는 비이온성 유화제가 필요양만큼 연속적으로 투입되므로 입자의 안정성에도 크게 기여하여 안정한 RFE 고분자를 얻을 수 있었다. Semi-continuous 법으로 제조한 RFE 고분자의 freeze-thaw stability 와 저장

안정성은 Fig. 11 과 12 에 각각 나타내었다.

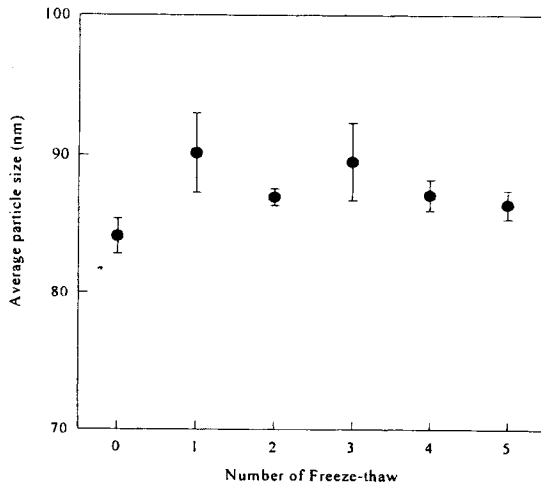


Fig.11. Semi-continuous 법으로 제조한 RFE 수지의 freeze-thaw stability

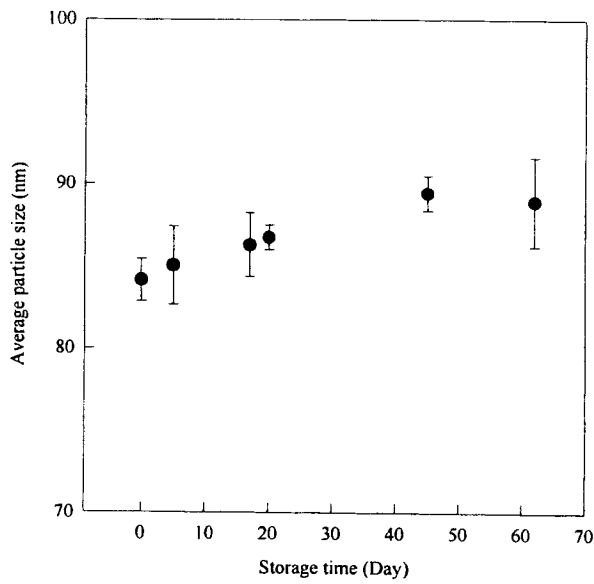


Fig. 12. Semi-continuous 법으로 제조한 RFE 수지의 저장 안정성

V. RFE 고분자의 도료 응용물성

1. 수성 도료용 RFE 고분자

수성 도료용 RFE 고분자의 유리전이온도는 40 °C 근처 이므로 유리전이온도가 낮은 2-ethyl hexyl acrylate(2-EHA)를 사용하였다. 2-EHA 는 acrylate 계열의 단량체 중 가장 낮은 유리전이온도를 갖는 것으로 알려져 있다. 주 단량체로 styrene (ST)을 사용하였고 또한 내후성을 위하여 methyl methacrylate (MMA)를 함께 사용하였다. 실험을 통하여 단량체의 비는 MMA : ST : 2-EHA = 31 : 40 : 29 이 최적임을 알 수 있었다. 이러한 조성으로 합성된 고분자의 유리전이온도는 40 °C로서 target 으로 하였던 값과 일치하였다. 또한 단량체의 특성에 따라 중합 시 반응계 내의 pH 를 9.0 ~ 9.5 에 맞춰 실험하였다.

2. 도료용 RFE 고분자의 합성 및 물성

1) SAA 수지의 acidity 변화 실험

1.0 리터 유리 반응기에서 반연속 에멀전 중합으로 RFE 고분자를 합성하였다. SAA 수지는 연속벌크 중합에 의해 산값을 130 ~ 190 으로 변화 시켜 합성한 것을 사용하였다. RFE 중합시 다른 조건은 모두 일정하게 하고 사용한 SAA 수지의 산값만을 변화 시켰다. (Table 5 참조) 반응 온도는 80 °C이다. SAA 수지는 반응 개시 전에 한꺼번에 반응기 내에 투입하고 반응 개시 후에 단량체 혼합물을 연속적으로 투입하였다. Table 5 에서 보는 바와 같이 비이온성 유화제인 TX-100 을 단량체 비율로 0.5% 만을 투입하더라도 입자 크기가 37.7 ~ 38.4nm, 입자 크기 분포가 0.6 ~ 1.14, 고품분 함량이 50%인 RFE 고분자를 합성할 수 있었다.

Table 5. RFE 고분자의 중합 Recipes 및 물성

Ingredient (g)	실험 1-1	실험 1-2	실험 1-3
MMA	80.3	80.3	80.3
ST	103.3	103.3	103.3
2-EHA	72.4	72.4	72.4
SAA 수지	76.8	76.8	76.8
APS	2.6	2.6	2.6
TX-100	1.3	1.3	1.3
Water	331.0	331.0	331.0
SAA 수지 산값	134	170	190

고형분 함량 (%)	50	50	50
입자 크기* (nm)	38.0	38.4	37.7
입자 크기 분포	1.06	1.07	1.14
내수성** (회)	70	70	70
접착력***	○	○	○

* : 수평균 입자 크기, ** : 물을 이용한 rubbing test, *** : 메틸 알콜을 이용한 rubbing test

2) 개시제의 함량 변화 실험

Table 6 에 나타낸 recipe 에서는 개시제의 함량을 변화시켜 가며 실험을 하였다. 개시제의 함량은 단량체 기준으로 0.5 ~ 1.0 wt%의 범위에서 변화시켰다. 다른 조건은 1)항의 조건과 동일하게 하였다. Table 6 에서 보는 바와 같이 실험 2-1 과 실험 2-2 의 경우에는 입자의 크기가 각각 35.6nm 와 35.4nm 로서 큰 차이를 보이지 않으나, 실험 2-3 에는 42.1nm 로서 약간 증가하였다. 하지만 전체적인 라텍스 물성에는 큰 영향이 없음을 알 수 있고 최종 필름의 물성인 내수성, 내알콜성 및 접착력 등에서도 우수한 결과를 보였다.

Table 6. RFE 고분자의 중합 Recipes 및 물성

Ingredient (g)	실험 2-1	실험 2-2	실험 2-3
MMA	80.3	80.3	80.3
ST	103.3	103.3	103.3
2-EHA	72.4	72.4	72.4
SAA 수지	76.8	76.8	76.8
APS	2.6	1.8	1.3
TX-100	1.3	1.3	1.3
Water	331.0	331.0	331.0
SAA 수지 산값	197	197	197
고형분 함량 (%)	50	50	50
입자 크기* (nm)	35.6	35.4	42.1
입자 크기 분포	1.14	1.19	1.19
내수성** (회)	60	70	70
접착력***	○	○	○

* : 수평균 입자 크기, ** : 물을 이용한 rubbing test, *** : 메틸 알콜을 이용한 rubbing test

3) SAA 수지의 함량 변화 실험

Table 7 에 나타낸 recipe 에서는 SAA 수지의 함량을 변화 시켜가며 실험을 진행

하였다. SAA 수지의 함량은 단량체 기준으로 18.7 ~ 23.3 wt%의 범위에서 변화시켰다. 다른 조건들은 전항의 조건과 동일하게 하였다.

Table 7. RFE 고분자의 중합 Recipes 및 물성

Ingredient (g)	실험 3-1	실험 3-2	실험 3-3	실험 3-4
MMA	80.3	80.3	80.3	80.3
ST	103.3	103.3	103.3	103.3
2-EHA	72.4	72.4	72.4	72.4
SAA 수지	77.6	69.1	64.0	58.9
APS	2.6	2.6	2.6	2.6
TX-100	1.3	1.3	1.3	1.3
Water	331.0	331.0	331.0	331.0
SAA 수지 산값	197	197	197	197
고형분 함량 (%)	50	50	50	50
입자 크기* (nm)	34.0	35.2	30.0	39.4
입자 크기 분포	1.21	1.20	1.13	1.16
내수성** (회)	60	70	70	70
접착력***	○	○	○	○

*: 수평균 입자 크기, **: 물을 이용한 rubbing test, ***: 메틸 알콜을 이용한 rubbing test

3. RFE 고분자의 도료 응용 물성 test

각각 다른 물성을 갖는 수성 도료용 RFE 고분자를 4 종 제조하였고, 이를 DPM 또는 DPnB 등의 용제로 formulation 하여 100 μ Doctor blade applicator 를 사용하여 HIPS(High Impact PolyStyrene) plate 에 도포한 후, 도막 물성을 기존 제품 (Joncryl-537, S.C. Johnson 社)과 비교하였다. 이 결과를 Table 8 에 정리하였다.

Table 8. RFE 고분자를 이용한 수성도료의 물성 비교

	HCC-537-A	HCC-537-B	HCC-537-C	HCC-537-D	Joncryl-537
Dn (nm)	44.8	40.0	38.0	38.4	42.2
Dw (nm)	54.3	45.4	40.4	41.2	48.6
Mn (g/mol)	7443	7978	16248	17597	7780
Mw (g/mol)	235601	208332	360604	554380	206659

Appearance	△	△	△	○	○
Cross-cut test	○	○	○	○	○
Pencil Hardness	HB	B	HB	HB	HB
내용제성(MeOH)	About 10 stroke				
내용제성(EtOH)	About 20 stroke				

제조한 수성 도료용 RFE 수지는 pencil hardness, 내용제성(MeOH) 등의 물성에서 목표치를 만족함을 Table 8 에서 볼 수 있다.

VI. 맺음말

RFE 고분자는 계 내에 서로 다른 특성을 갖는 고분자를 동시에 포함하고 있어 다양한 물성을 기대할 수 있다. 그러므로 ASR의 종류와 2nd stage 모노머의 조성 등을 변화 시킴으로써 최종 application에 적합한 RFE 고분자의 분자 설계가 가능하다. 따라서 원료수지 maker와 도료 업체간의 cowork이 활발히 진행된다면 플라스틱 및 금속 기질에 사용되는 산업용 도료 분야에서 기존의 유성 제품을 충분히 대체할 수 있을 만큼의 물성을 발휘할 수 있으리라 예상된다. 지구환경을 보호하고 선진국의 무역규제장벽을 극복하기 위해 관련업계의 유기적인 협조를 부탁 드린다.

VII. 참고 문헌

1. El-Aasser, M. S.: "Emulsion Polymerization" Candou, F. and Ottewill, R. H., Eds, Kluwer Academic Publishers, 1(1990).
2. Calvert, K. O.: "Polymer Latices and Their Application," Applied Science Publishers Ltd., 93(1985).
3. Kim, J. H., Chainey, M., El-Aasser, M. S. and Vanderhoff, J. H.: *J. of Polymer Sci., Part A: Polm. Chem.*, **30**, 171(1992).
4. Ottewill, R. H. and Satgurunathan, R.: *Colloid & Polymer Sci.*, **265**, 845(1987).
5. Urquiola, M. B., Sudol, E. D., Dimonie, V. L., and El-Aasser, M. S.: *J. of Polymer Sci.*, **31**, 1403(1993).
6. Blank, W. J. and Layman, R. E.: U.S. Patent 4,151,143(1979).
7. Frazee, G. R.: U.S. Patent 4,845,149(1989).

8. Tsaur, S. L.: U.S. Patent 4,820,762(1989).
9. Kiehlbauch, R. A. and Tsaur, S. L.: U.S. Patent 4,839,413(1989).
10. Lee, D. Y.: "Alkali-Soluble Resin을 이용한 아크릴레이트 유화공중합의 반응특성에 관한 연구," M.S. Thesis, Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ.(1995).
11. Kuo, P. L., and Chen, C. J.: *J. of Polymer Sci., Part A: Polm. Chem.*, **31**, 99(1993).
12. Kuo, P. L. and Hung, M. N.: *J. of Applied Polymer Sci.*, **48**, 1571(1993).
13. Astafieva, I., Zhong, X. F., and Eisenberg, A.: *Macromolecules*, **26**, 7339(1993).
14. Zhong, X. F. and Eisenberg, A.: *Macromolecules*, **27**, 1751(1994).
15. Fitch, R. M.: "Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization," Bassett, D. R., Eds, *ACS Symp. Ser.*, **165**, 1(1981).
16. Omi, S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polm. Chem.*, **32**, 571(1994).
17. Ottewill, R. H.: "Colloidal Properties of Latex Particles" Candou, F. and Ottewill, R. H., Eds, Kluwer Academic Publishers, 1(1990).
18. Hamielec, A. E.: U.S. Patent 4,414,370(1983).
19. Brand, J. A. and Morgan, L. W.: U.S. Patent 4,546,160(1985).
20. Schmidt, R. E.: U.S. Patent 4,529,787(1985).
21. Butler, G. B. and Zhang, N. Z.: *ACS Symp. Ser.*, **467**, 25(1991).
22. Wang, T. K., Iliopoulos, I., and Audebert, R.: *ACS Symp. Ser.*, **467**, 218(1991).
23. Myers, D.: "Surfactant Science and Technology," VCH Publishers, 81(1988).
24. Dune, A. S.: "Emulsion Polymerization," Piirma, I., Eds, Academic Press, 221(1982).
25. Blaakmeer, J., Bohmer, M. R., Stuart, M. A., and Fleer, G. J.: *Macromolecules*, **23**, 2301(1990).
26. Guo, J. S., El-Aasser, M. S. and Vanderhoff, J.W.: *J. Polym. Sci., Part A: Polm. Chem.*, **27**, 691(1989).
27. Essaddam, H., Pichot, C. and Guyot, A.: *Colloid Polm. Sci.*, **266**, 469(1988).
28. Carlsen, Russel, O.: PCT, WO 89/10380 (1989)