

# 환경친화적인 Core/Shell 부직포 바인더의 제조에 관한 연구

권재범 · 이내우 · 설수덕\* · 임재길\* · 임종빈\*

부경대학교 안전공학과 · \*동아대학교 화학공학과

## I. 서론

유화중합은 물을 용매로 사용하기 때문에 화재와 폭발의 위험성이 없고 환경문제가 없으며 원료 원가 면에서 저렴한 특징이 있기 때문에 수요가 매년 증가하고 있는 실정이다. 이같은 장점을 지닌 유화중합은 물을 분산매로 폴리머를 제조하는 유용한 기술이지만 유화제, 이온성의 개시제 등과 같이 폴리머 본래의 성질을 저하시키며 물에 잘 용해되는 성분을 수반한다. 따라서 이러한 기존 유화중합법의 단점을 보완한 새로운 에멀전 라텍스 제조기술로서, 유화제 대신에 폴리비닐알콜과 같은 보호콜로이드 또는 유기 과산화물을 사용하는 무유화제 제조기법에 대한 연구가 이루어지고, 이와 같이 제조된 에멀전 라텍스는 기존 공정에 의해 제조된 제품에 비해 내수성과 건조된 필름의 인장 강도 및 여러 매트릭스에 대한 부착력이 향상된다. 그러나 이들 방법으로 제조된 폴리머도 복합 물성이 요구되는 분야에는 한계가 있어 복합 라텍스 제조에 대한 새로운 연구가 최근에 많이 되고 있다.<sup>1,2)</sup>

본 연구에서 core 단량체로 MMA와 St등을 사용하고 shell 단량체로는 MMA 및 St를 선택하여 비상용성 쌍인 PMMA/PSt계와 PSt/PMMA계를 제조하였다. 중합 할 때 유화제는 극소량을 사용했으며 이는 많은 양의 유화제가 사용되면 중합체의 물성에 영향을 미칠 수 있고, shell 중합에서 새로운 입자의 형성이 일어날 가능성이 있으며 유화제를 사용하지 않은 무유화제의 경우는 반응도중 발생하는 응집물의 발생이 많아 안정성이 저하되므로 완전한 core-shell 형태의 입자와 중합 안정성을 유지하기 위해 소량의 유화제를 첨가하는 반응이 유리하기 때문이다.

## II. 이 론

### 1. 무유화제 유화중합

유화중합에 사용되는 유화제는 단량체와 중합된 고분자 입자의 안정화, 고분자의 용해, 개시반응의 촉매, 연쇄 이동제 등 다양한 효과를 가진 물질이나 유화제는 내수성 등과 같은 최종 반응물의 물성을 저하시킬 수 있고, 반응 후 분리가 어려운 문제를 지니므로 단순 분산, 표면이 매끈한 폴리머 입자 제조에 무유화제 중합법이 이용되기 시작하였다. 1965년, Matsumoto와 Ochi<sup>3)</sup>가 유화제를 사용하지 않은 유화중합으로 단순분산 형태의 폴리스티렌, 폴리메틸메타아크릴레이트와 폴리비닐아세테이트 입자를 중합하였다. 그 후 Kotera등<sup>4,5)</sup>과 Goodwin등<sup>6,7)</sup>도 스티렌을 이용하여 97~1370nm 크기를 갖는 라텍스를 과황산계 이온성 개시

제를 사용해 계를 안정화여 제조함을 보고하였다.

## 2. 2단계 유화중합

라텍스의 입자경 및 입자경 분포를 조절하는 한 방법으로 2 단계 유화중합 방법이 있다. 이 경우 유화제 분자는 1 단계에서 거의 모두 라텍스 입자 형성에 참여하게 되므로 1 단계 유화중합에서 입자수 밀도가 일정하게 되며, 2 단계에서는 단량체와 개시제 등을 주입하여 일정한 수의 라텍스입자들을 성장시키는 방법이다. 이 때 성장하는 폴리머 입자를 안정하게 하기 위하여 유화제는 성장하는 폴리머 입자에만 흡착되어야 하며 새로운 입자를 형성하여서는 안되므로 세심한 주의가 필요하다. 이 경우 입자중 라텍스의 입자들은 매우 크게 성장하게 되고 Trommsdorff 혹은 겔 효과 등<sup>8)</sup>으로 한 입자내부에 성장하는 라디칼이 1개 이상일 수도 있기 때문에 중합반응의 조절에도 유의해야 한다.

## III. 실험

### 1. 시약

입자 중합에 사용된 St, MMA 등의 단량체는 Aldrich 1급 시약을 20% 가성소다 수용액으로 3회 세척 후 감압증류하여 중합억제제를 제거하였다. 개시제는 과황산 암모늄(ammonium persulfate, APS)을, 유화제는 일본유지의SDBS와 미원상사의 라우릴 황산에스테르 나트륨염(sodium lauryl sulfate, SLS)을 사용하였다.

### 2. 실험장치

중합에 사용된 장치는 용량 1L의 파이렉스 상하분리형의 5구 플라스크를, 교반기는 스테인레스 재질의 날개가 상하4개인 패들형을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0~100℃까지 조절되는 항온조를 사용하였다. 반응도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류냉각기를 설치하고 교반기의 축부분은 실리콘 재질의 슬리브조인트를 사용하였다.

### 3. 실험방법

#### 1) Core 입자 합성

1L 5구 플라스크에 770g의 이온 교환수를 주입하고 용존산소를 제거고, 별도의 비이커에 SDBS 0.0042g을 10g의 이온 교환수에 녹이고, 여기에 단량체 42.1g을 소량씩 첨가하여 단량체 에멀전을 제조하고 20g의 이온교환수를 첨가하여 희석하였다. 희석된 단량체 에멀전중 36g을 반응기에 주입하고 85℃에서 1.0wt%의 APS 수용액 15g을 첨가하여 40분간 유지하여 입자종을 만들었다. 120분에 걸쳐 나머지 단량체 에멀전과 1.0wt% APS 수용액 15g을 주입하여 중합을 진행시키고 같은 온도에서 60분간 숙성하여 제조하였다.

#### 2) Core-shell 입자 합성

Shell 중합은 앞서 제조된 각종 core를 2.0wt%로 희석하여 85℃로 승온 한 후 shell에 사용될 단량체와 0.5wt% APS 수용액을 5시간에 걸쳐 주입하여 중합반응을 진행. 주입이 끝난 후 1시간 동안 잔류 단량체를 제거하기 위해 숙성시키고 120메쉬 여과망으로 여과시켜 core-shell 입자를 제조하였다.

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 개시제 영향

Fig. 1과 2에서 MMA과 St중합에서 APS의 농도  $1.58 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  이상에서 98%이상의 전환율을 나타내었다. APS 농도  $3.16 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 의 경우에는 응집물이 많이 생성되어 고르지 못한 에멀전 상태를 나타내었고, APS 농도  $0.79 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 에서는 전환율이 90% 이하로 저조하였다. 이것은 개시제량이 많을 경우, 열분해에 의한 라디칼을 쉽게 생성, 동일한 시간에 많은 입자내에서 중합반응이 진행되므로 전환율은 높지만 중합열로 인해 입자의 표면에 흡착되어 있던 유화제 보호층이 파괴되어 응집이 일어났기 때문이다. Fig. 3과 4는 shell 중합에서 중합에 미치는 영향을 관찰하기 위해 전환율을 측정하여  $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  이상에서 96%이상의 높은 전환율을 나타내고  $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 에서는 전환율을 더 높지만 격렬한 중합열로 인해 응집물이 많이 발생하여 불안한 에멀전의 형태를 보였다.

### 2. FT-IR spectra

Fig. 5와 6에는 개시제 APS의 농도  $1.58 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 로 반응온도  $85^\circ\text{C}$ 에서 중합한 PMMA core 입자와 이 core 입자에 APS  $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 의 농도로 동일한 온도에서 shell 중합한 PMMA/PSt core-shell 입자의 FT-IR 스펙트럼을 각각 나타내었다. Figure 5에서  $2960 \text{ cm}^{-1}$ 과  $2870 \text{ cm}^{-1}$ 에서 알킬기의  $\text{CH}_3$  신축진동,  $1450 \text{ cm}^{-1}$  부근에서  $-\text{CH}_2-$  굽힘진동,  $1750 \text{ cm}^{-1}$ 에서 에스테르의  $\text{C}=\text{O}$  신축진동 및  $1250 \text{ cm}^{-1}$ 와  $1160 \text{ cm}^{-1}$ 에 아크릴레이트의  $\text{C}-\text{O}$  신축진동이 각각 나타나 아크릴의 에스테르가 존재함을 알 수 있고, Figure 6의 PMMA/PSt 복합입자의 경우에도 Figure 5와 같은 위치에 PMMA의 특성이 나타남과 동시에 PSt의 특성인 약  $3080 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3060 \text{ cm}^{-1}$  그리고  $3020 \text{ cm}^{-1}$ 에서 벤젠링의  $-\text{CH}-$  신축진동,  $2930 \text{ cm}^{-1}$ 와  $2850 \text{ cm}^{-1}$ 에서 벤젠링의  $-\text{CH}-$  신축진동,  $1600 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 벤젠링의  $\text{C}=\text{C}$  신축진동 및  $700 \text{ cm}^{-1}$ 에서 벤젠링의  $=\text{CH}-$  굽힘진동 등으로 PMMA/PSt가 중합되어 있음을 알았다.

### 3. 유화제

Fig. 7과 8은 shell 중합과정에서 새로운 입자의 생성을 억제하기 위해 core 반응에 상용되는 유화제 양을 최소화 할 목적으로 유화제 농도를 변화시켜 그에 따른 전환율을 측정하여 그래프이다. Figure 7에서 St 중합에서  $1.45 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 의 SDBS 농도로 중합 경우는 190 분경과 후에도 전환율이 76.5 % 정도로  $2.91 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 와  $4.15 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 로 중합하였을 경우보다 감소함을 알 수 있다. 또한 MMA의 경우에는 Figure 8에서  $1.45 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 의 SDBS 농도로 중합할 때, 전환율이 97.5 % 정도로 St 중합시보다 상대적으로 높았다. 이것은 MMA는 친수성 단량체로 물에 대한 용해도가 St 보다 높아 물에 녹아 일부 수상에서 반응되어 동량의 SDBS를 사용한 St보다도 전환율이 높았다.

### 4. 알칼리 가수분해

Fig. 9는 core와 shell층의 폴리머 분포를 확인하기 위해서 PMMA/PSt core-shell 복합입자, PSt/PMMA core-shell 복합입자, PMMA 단일중합체 및 PSt 단일중합체를 고형분 2%로 조절하고  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  NaOH 용액을 각 시료에 주입하여 교반하면서  $65^\circ\text{C}$ 에서 36시간 동안 가수분해에 따른 pH 변화이다. Fig. 9에서 PSt/PSt는 pH가 10.7로 가장 높았고 PMMA/PMMA는 pH가 9.4로 가장 낮았다. 그리고 PMMA/PSt는 pH가 10.1이나 반대의 폴리머 조성을 갖는 PSt/PMMA는 pH가 9.5로 상대적으로 낮았다. 여기서 shell 부분이 PMMA로

되어 있는 PMMA/PMMA 와 PSt/PMMA 경우에는 shell에 존재하는 PMMA가 NaOH에 의해서 가수분해되어 폴리나트륨메타크릴산염으로 되면서 NaOH가 소모되어 pH가 낮아졌다. 반면에 shell이 PSt로 되어 있는 PMMA/PSt 경우와 PSt/PSt 경우에는 외부의 PSt가 NaOH에 의해 가수분해가 되지 않아 pH가 높았다.

### 5. Core-shell 입자의 분자량

Table 1에 PMMA와 PSt core 그리고 PMMA/PSt(66.66/33.34), PSt/PMMA(66.66/33.34) 복합 입자의 GPC 데이터를 정리하였으며, Figure 10에 GPC로 얻은 각 시료의 분자량 분포를 나타내었다.

단량체 에멀전법에 의해 중합된 PMMA와 PSt의 core에서는 낮은 분자량의 분자만이 존재함을 알 수 있으며 shell 중합 후에는 분자량이 높은 곳으로 분포가 이동하였다. 이같이 shell 중합 후 bimodal 형태의 분자량 분포와 분자량이 증가하는 것은 shell 중합이 입자의 표면에서 일어났기 때문이다.

## V. 결론

유화중합에 의한 아크릴계 core-shell 입자의 반응을 조사하고 이들 복합입자의 물성을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. PMMA/PSt(66.66/33.34)와 PSt/PMMA(66.66/33.34)계에서 core를 제조할 때 각각  $1.45 \times 10^{-5}$  mol/L,  $2.91 \times 10^{-5}$  mol/L 농도의 SDBS로 단량체를 에멀전화 하였을 때 core와 shell 중합이 최적이었다.
2. core와 shell 중합에서 각각  $1.58 \times 10^{-3}$  mol/L와  $4.0 \times 10^{-4}$  mol/L 농도의 APS를 사용하여 85°C, 200rpm으로 중합하는 방법이 새로운 입자의 생성이 적고 전환율이 우수하였다.
3. PMMA/PSt, PSt/PMMA 아크릴계 core-shell 복합입자의 알칼리 가수분해도, FT-IR, GPC를 사용하여 분자량을 측정하여 core와 shell의 폴리머 분포를 확인 하였다.

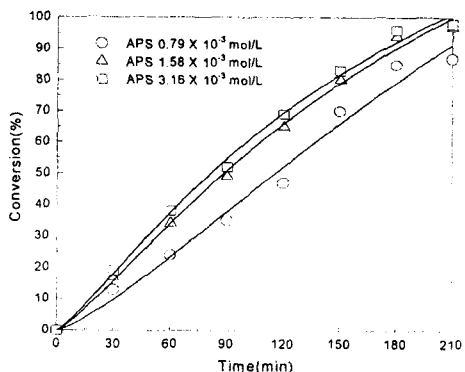


Fig. 1 Effect of APS concentration on the conversion of PMMA core polymerization.

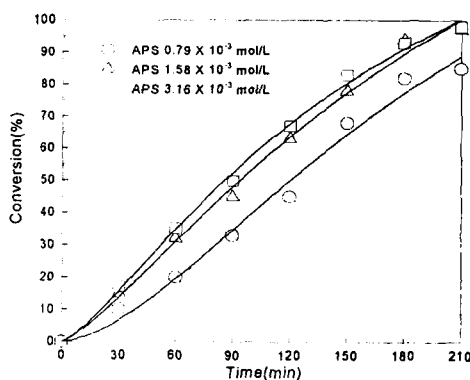


Fig. 2 Effect of APS concentration on the conversion of PSt core polymerization.

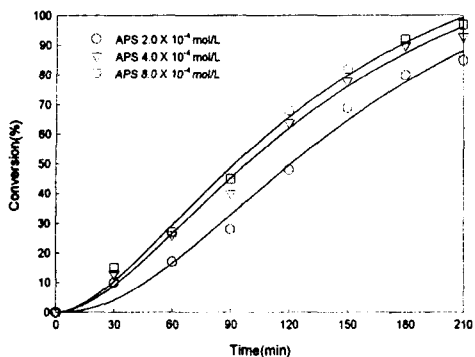


Fig. 3 Effect of APS concentration on the MMA shell polymerization in the presence of PSt core particles.

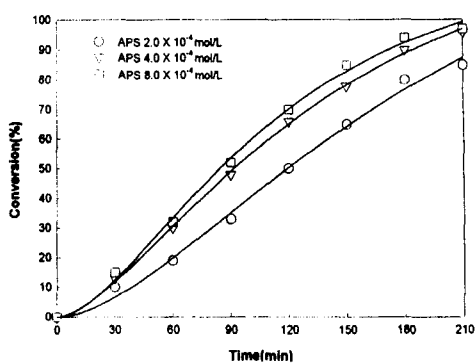


Fig. 4 Effect of APS concentration on the St shell polymerization in the presence of PMMA core particles

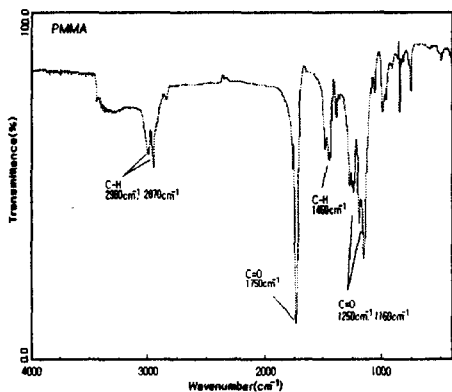


Fig. 5 FT-IR spectra of PMMA core.

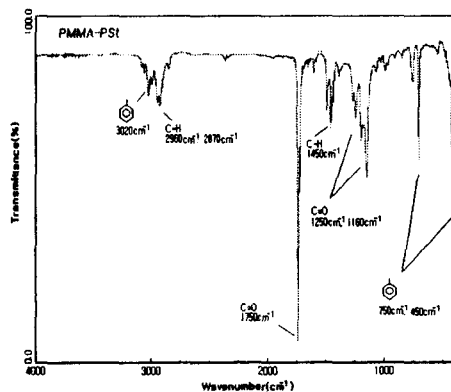


Fig. 6 FT-IR spectra of PMMA/PSt core-shell particle.

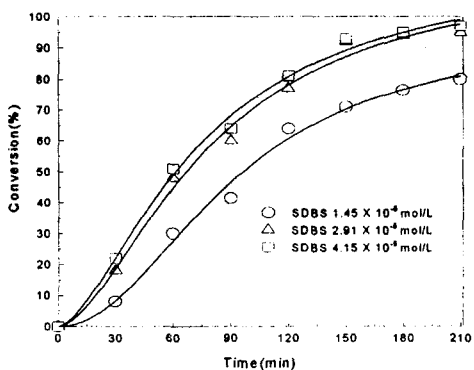


Fig. 7 Effect of SDBS concentration on the conversion of PSt. core polymerization.

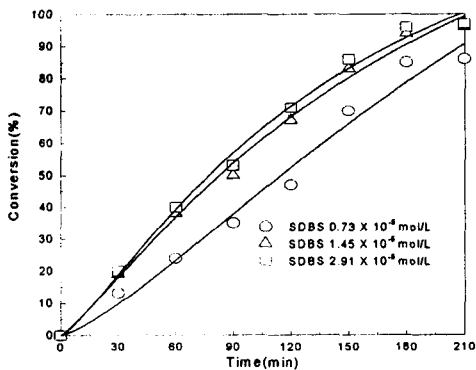


Fig. 8 Effect of SDBS concentration on the conversion of PMMA core polymerization.

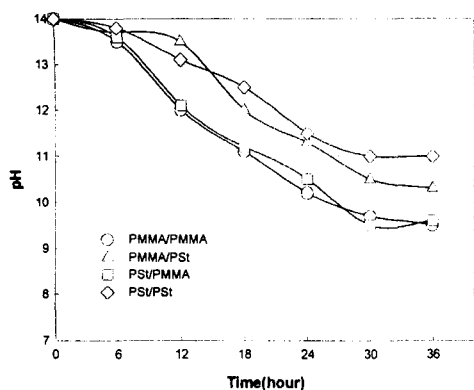


Fig. 9 pH variation of core-shell polymers with time for hydrolysis by sodium hydroxide.

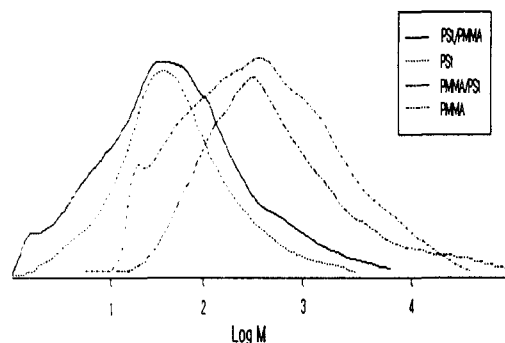


Fig. 10 Compositional dependence of molecular weight distribution for core and core-shell particles.

Table 1. Average molecular weight and molecular weight distribution of core and core-shell particle.

Samples	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	Polydispersity
PMMA	30782	145324	4.72
PMMA/PSt	39904	212220	5.32
PSt	32998	208132	6.31
PSt/PMMA	34873	234434	6.72

## 참고문헌

- L.J. Guillaume, C. Pichot and J. Guillot, CNRS, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 26, 1937(1988)
- G.W. Ceska, J. Appl. Polym. Sci., 18, 427(1974)
- T. Matsumoto and A.Ochi, Kobunshi Kagaku, 22, 481(1965)
- A.Kotera, K.Furusawa, and Y.Takeda, Kolloid-Z.Polym., 269,677(1970)
- A.Kotera, K.Furusawa, and K.Kudo, Kolloid-Z.Z.Polym., 240,837(1970)
- J.W.Goodwin, J.Hearn, C.C.Ho and R.H.Ottewill, Brit.Polym.J., 5,347(1973)
- Y.Chung-Li, J.W.Goodwin and R.H.Ottewill, Progr.Colloid Polym.Sci.,60, 163(1976)
- E. Trommsdorff, H. Kohle and P. Lagolly, Makromol. Chem., 1,169(1948)