

유화중합에 의한 Methyl methacrylate/Styrene계 Core-shell 라텍스 입자 제조에 관한 연구

이 선 룡[†] · 강 돈 오 · 이 내 우* · 설 수 덕

동아대학교 공과대학 화학공학과

(2001년 8월 18일 접수, 2001년 11월 15일 수정, 2001년 11월 27일 채택)

Preparation of Methyl methacrylate/Styrene Core-shell Latex by Emulsion Polymerization

Sun-Ryong Lee[†], Don-O Kang, Nae-Woo Lee*, Soo-Duk Seul

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

*Department of Safety Engineering, Pukyong National University

(Received August 18, 2001, Revised November 15, 2001, Accepted November 27, 2001)

요 약 : 개시제 ammonium persulfate(APS)와 유화제 sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS)를 이용하여 methyl methacrylate(MMA), styrene(St), ethyl acrylate(EA)등의 단량체를 core(내부)와 shell(외부)의 폴리머성분이 다른 core-shell 폴리머를 합성하고 각 core-shell 폴리머에 대한 구조를 연구하였다. 한 입자의 내부와 외부의 고분자 조성이 다른 composite 라텍스는 고분자 블렌딩과 공중합의 물성과는 달리 한 입자 내에서도 상반된 두 가지 물성을 동시에 나타내는 특성으로 인하여 여러 산업 분야에 응용이 가능하다. 그러나, core-shell 라텍스를 제조할 때 반응중 입자가 성장하는 과정에서 입자의 응집과 중합율이 떨어지고, 라텍스의 응용시 기계적 안정성이 문제점으로 되고 있다. 따라서 shell 중합시에 새로운 입자의 생성이 적고 중합중 안정성이 우수한 라텍스를 제조하기 위해 유화제농도, 개시제농도, 중합온도가 PMMA/PSt과 PSu/PMMA의 core-shell 구조에 미치는 영향과 중합 후 입도분석기(particle size analyzer; PSA) 및 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM)을 이용하여 실제 입자측정과 입자형태 특성을 확인하였으며 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC)를 이용하여 유리전이온도(T_g)의 측정, 최저성막온도(minimum film formation temperature; MFFT), NaOH 첨가에 의한 가수 분해에 따르는 pH를 측정하여 core-shell의 새로운 특성을 확인하였다.

ABSTRACT : Core-shell polymers of methyl methacrylate/styrene pair were prepared by sequential emulsion polymerization in the presence of sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS) as an emulsifier using ammonium persulfate(APS) as an initiator. The characteristics of these core-shell polymers were evaluated. Core-shell composite latex has the both properties of core and shell components in a particle, where as polymer blends or copolymers show a combined properties from the physical properties of two homopolymers. This unique behavior of core-shell composite latex can be used in many industrial fields. However, in preparation of core-shell composite latex, several unexpected phenomena are observed, such as, particle coagulation, low degree of polymerization, and formation of new particles during shell polymerization. To solve the disadvantages, we studied the effects of surfactant concentrations, initiator concentrations, and reaction temperature on the core-shell structure of PMMA/PSt and PSu/PMMA. Particle

[†]대표저자(e-mail : sjlee@mail.suwon.ac.kr)

size and particle size distribution were measured by using particle size analyzer, and the morphology of the core-shell composite latex was observed by using transmission electron microscope. Glass transition temperature(T_g) was also measured by using differential scanning calorimeter. To identify the core-shell structure, pH of the composite latex solutions were measured.

Keywords : core-shell, emulsion, styrene, methyl methacrylate, surfactant

I. 서 론

두 가지 이상의 고분자 성분을 한 입자내에 가지면서 그 각각의 물성을 동시에 나타낼 수 있는 core-shell 라텍스는 복합 소재로 응용이 가능하다. 내부와 외부가 다른 고분자 성분으로 구성된 composite particle을 가지는 latex를 합성하는 기술은 매우 흥미있는 문제로 최근 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 composite 라텍스는 페인트, 부직포, 나염, 제지, 접착제, 피혁, 건축용 binder 등에 응용되고 있으며 각종 강화제¹ 및 충전제² 응용에도 많은 연구가 진행되고 있다. 단계적 유화중합법으로 중합할 때 100~500 nm 크기의 미세한 입자 내에 2가지 이상의 고분자는 서로 상용성이 없기 때문에 상 분리가 일어나 여러가지의 morphology를 나타내게 된다.

중합이 일어나는 위치와 중합된 입자의 형태로부터 core-shell이라 표현하는데 이것은 균일 중합의 경우에는 중합반응의 위치를 나타내며 상용성이 없는 폴리머 쌍에서는 중합반응 도중 상 분리가 일어나므로 중합의 위치와는 무관하게 Core-shell 형태가 나타날 수 있다. Core-shell 폴리머는 친수성/소수성이 다른 또는 유리전이온도(T_g)가 다른 두 종류의 단량체를 각각 두 단계로 중합하여 입자내에 두 종류의 폴리머가 서로 분리되어 입자 내부(core)와 외부(shell)의 폴리머 조성이 다른 유기/유기형과, 무기물 입자를 core로 하여 그 core 입자 위에 단량체를 shell 중합한 무기/유기 복합 latex로 대별된다. 그러나 1 μ m 이상의 latex 입자를 제조할 때는 latex 입자의 응집, 새로운 입자 형성 등의 문제로 인하여 원하는 형태, 크기, 분포를 가진 입자를 제조하기가 매우 어려운 것으로 알려져 있다.^{3,5}

Paxton⁶은 유화제 흡착을 이용하여 polystyrene 위에 methyl methacrylate를 합성한 polystyrene/ polymethyl methacrylate latex composite particle의 표면을 연구하여 polystyrene core와 polymethyl methacrylate shell로 이루어진 core-shell 형태를 갖고 있음을 밝혔는데, styrene을 이용한 유화중합 연구에서는 모든 조성에서 polystyrene과 상용성이 있기 때문에 입자내의 단량체 농도 차이가 없어 중합반응이 입자 전체에서 균일하게 일어남을 가정하였다. 그러나 Williams 등^{7,12}은 대부분 polymer로 구성되어 있는 core가, 단량체가 대부분인 shell에 둘러싸여 입자내에 단량체 농도의 차이가 생기므로 입자의 표면 근처에서 중합반응이 진행된다는 core-shell 모델을 제안하였다.

본 연구에서는 core-shell 라텍스의 응용시 기계적 안정성이 우수하고 중합중 새로운 입자의 생성이 적은 PMMA/PSt과 PSt/PMMA의 core-shell polymer를 유화제 농도, 개시제 농도, 중합온도 등의 반응변수 조건에 따라 단계 중합법으로 제조하는 조건을 확립하고 그 구조를 확인하였다.

II. 실험

1. 실험 장치

본 연구에서 중합에 사용된 반응기는 용량 1000ml의 Pyrex 상하분리형 5구 플라스크를, 교반기는 stainless 재질의 날개가 상하 4개인 paddle type을 사용하였다. 모터는 회전속도가 500rpm까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0~100 $^{\circ}$ C까지 조절되는 항온조를 사용하였다. 반응도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류냉각기를 설치하고 교반기의 축부분은 silicone sleeve-joint를 사용하였다. Fig. 1에 본 실험

에 사용된 장치를 개략적으로 나타내었다.

2. 시 약

중합에 사용된 단량체 styrene, methyl methacrylate, ethyl acrylate는 Aldrich 1급 시약을 감압증류하여 사용하였다. 개시제로는 ammonium persulfate(APS)와 potasium persulfate(KPS) 일급 시약을, 유화제는 일본유지(주)의 sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)를 정제 없이 사용하였다. 중합시에 사용된 물은 탈이온수 (deionized water, DI)를 사용하였다.

3. 중 합

유화제 농도, 개시제 농도와 종류, 중합온도, 교반속도 등의 조건을 변화시켜 중합하였는데, 먼저 DI water 5g에 SDBS 0.001g을 녹이고 이 용액에

MMA 21.05g을 소량씩 첨가하여 monomer pre-emulsion을 제조하였다. 1000ml 5구 플라스크에 DI water 385g을 넣고 N₂ gas로 30분간 purging하여 반응기 내의 용존산소를 완전히 제거하였다. 이 pre-emulsion을 다시 DI water 10g으로 희석하였다. Monomer pre-emulsion중의 18.03g을 85°C에서 반응기에 주입하고 1.0wt% APS 수용액 7.58g을 연속적으로 첨가하여 40분간 유지하여 seed emulsion을 만든 후 2시간에 걸쳐 나머지 monomer pre-emulsion과 1.0wt% APS 수용액 7.58g을 주입하면서 중합을 진행시켰다(monomer pre-emulsion : 0.15 g/min, APS 수용액 : 0.063 g/min). Monomer pre-emulsion과 개시제 수용액의 주입이 끝난 후 같은 온도에서 약 1시간 동안 숙성하여 중합을 완결시켰다. 동일한 방법으로 Table 1과 같이 단량체 중

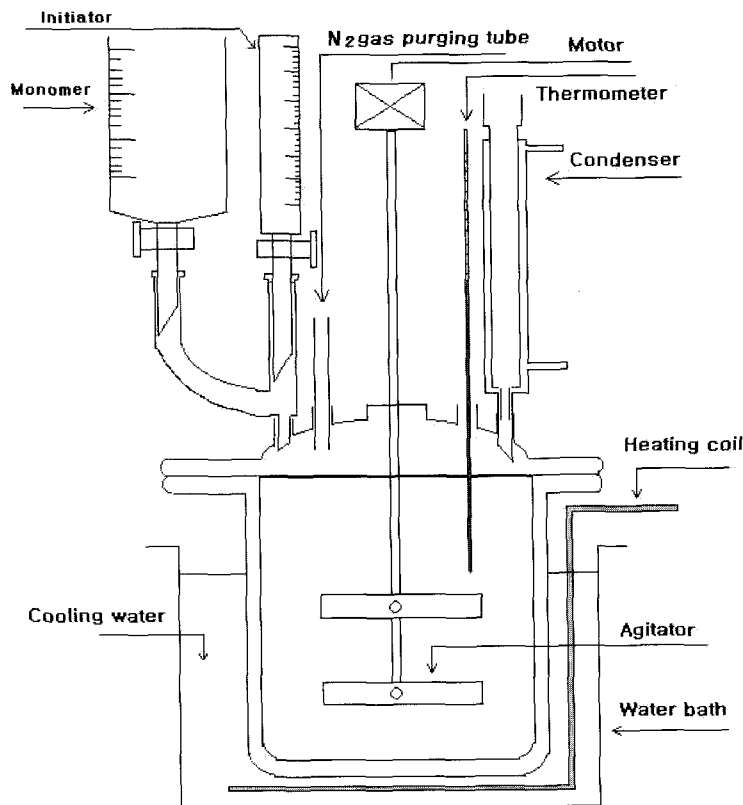


Figure 1. Experimental apparatus for semi-batch polymerization.

Table 1. Recipe of Core Latex Polymerization

	Ingredient	Amount(g)
Reactor Charge	DI water	385
Pre-emulsion	SDBS	0.001
	MMA	21.05
	DI water	15
Initiator	APS	0.075
	DI water	7.5

Note : DI water : deionized water,
SDBS : sodium dodecyl benzene sulfonate,
MMA : methyl methacrylate,
APS : ammonium persulfate.

Table 2. Recipe of Shell Latex Polymerization

	Ingredient	Amount(g)
Reactor Charge	Core latex(2.0wt%)	250
Monomer	St	2.5
Initiator	APS	0.25
	DI water	4.97

Note : DI water : deionized water,
St : styrene, APS : ammonium persulfate.

류와 SDBS량, 개시제량, 반응온도, 교반속도 등을 변화시켜 여러가지 core polymer를 제조하였다. 이 core polymer를 2.0wt%로 희석하여 250g을 반응기에 주입한 다음 질소 가스로 30분간 purging하고 85℃로 승온시킨 후 shell monomer를 2.5g과 0.5wt% APS 수용액 5g을 5시간에 걸쳐 주입하여 중합반응을 진행시켰다. 주입이 끝난 후 1시간 가량 잔류 단량체를 제거하기 위해 숙성 반응한 후 120 mesh 여과망으로 여과시켜 shell polymer를 얻었다. 동일한 방법으로 위에서 제조한 core polymer의 종류를 변화시켜 core-shell polymer를 Table 2의 recipe와 같이 제조하였다.

4. 분석

4.1 전환율 측정

반응시간에 따른 전환율(%)은 반응물의 고형분의 무게를 측정하여 계산하였다. 반응물의 고형분은 일정한 시간 간격을 두고 채취한 시료를 알루미늄 접시에 담아 130℃ 전기오븐에서 1시간 동안 건조시키고 실온에서 30분간 방치하여 얻었으며

다음과 같은 식으로 전환율을 계산하였다.

$$\text{전환율 (\%)} = \frac{100 W_d}{W_t T_s} \quad (1)$$

여기서

W_t : 채취한 시료무게 (g)

W_d : 건조 후의 시료무게 (g)

T_s : 100% 전화시의 이론적인 고형분값(분율)

4.2 평균입자경 측정

Particle size analyzer (Autosizer IIC, Malvern Instrument LTD)를 이용하여 평균 입자경을 측정하였다.

4.3 Core-shell latex의 알칼리 가수분해

Core-shell 구조를 확인하기 위해 앞서 제조한 여러 종류의 core-shell 폴리머(2 wt%)에 N/200 수산화나트륨 65g을 주입하여 자기교반기로 교반시키면서 65℃에서 48시간 동안 가수분해시킨 후 최종 pH를 측정하였다.

4.4 T_g 측정

Differential scanning calorimeter(DSC : General V4.1C Dupont 2100)를 이용하여 시료를 상온, 진공 oven에서 완전히 건조하여 알루미늄 시료판에 옮겨 -50℃ ~ 100℃의 온도 범위로 2℃/min으로 가열시키면서 T_g 를 측정하였다.

4.5 형태 관찰

Transmission electron microscope (TEM : JEM - 200CX, JEOL, Japan)로 입자모양을 촬영하여 관찰하였다.

4.6 최저성막온도 비교

각 시료를 동량 취하여 유리판 위에 유리봉으로 직경 약 3 cm 정도의 원형으로 도포한 다음 20℃에서 건조하여 필름 형성 정도를 비교 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 유화제의 영향

Fig. 2와 Fig. 3은 shell 중합시에 새로운 입자의 생성을 억제시키고, core 반응중 유화제 양을 최소

화하기 위해 유화제 양을 변화시켜 그에 따른 전환율을 관찰한 그래프이다. Fig. 2의 Styrene 중합시 0.12×10^{-3} mol/L의 SDBS농도로 중합할 때는 190 min경과 후에도 전환율이 76.5%정도로 0.24×10^{-3} mol/L, 0.36×10^{-3} mol/L로 중합하였을 경우보다 감소함을 알 수 있다. 이것은 SDBS 양이 증가할수록 단량체 pre-emulsion시에 유화제의 농도가 높아져서 미셀이 많이 생성되고 미셀속으로 단량체가 들어가서 monomer-swollen 미셀을 형성한다. 다음으로 수상에서 분해된 라디칼이 보다 많이 형성

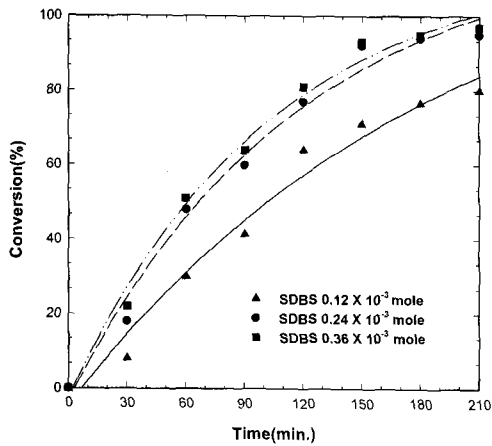


Figure 2. Variation of SDBS concentration on the conversion of polystyrene core polymerization.

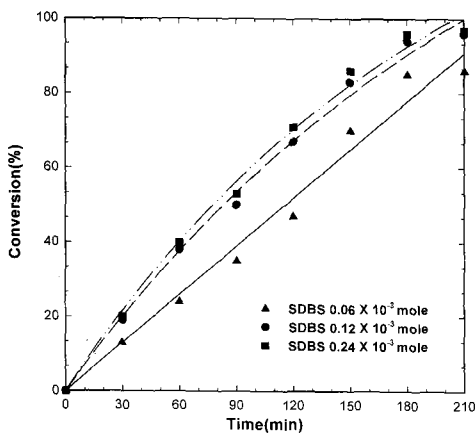


Figure 3. Variation of SDBS concentration on the conversion of polymethyl methacrylate core polymerization.

되어 있는 monomer-swollen 미셀속으로 흡수되어 동시에 반응하므로 중합속도가 빠른 것으로 생각된다. methyl methacrylate의 경우는 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 SDBS의 양을 0.12×10^{-3} mol/L로 중합하였을 때에도 같은 시간에서 전환율이 97.5% 정도로 styrene 중합시 보다 상대적으로 높았다. 이것은 methyl methacrylate는 친수성 단량체로 물에 대한 용해도가 styrene 보다 높아서 물 속에서 형성된 라디칼이 물에 녹아 있는 methyl

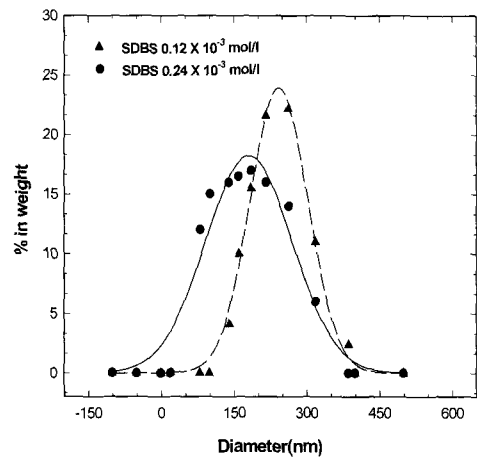


Figure 4. Particle size and size distribution of polymethyl methacrylate core latex at different concentration of emulsifier during core polymerization.

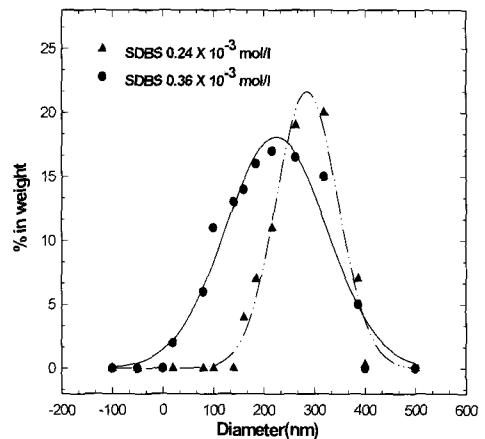


Figure 5. Particle size and size distribution of polystyrene core latex at different concentration of emulsifier during core polymerization.

methacrylate와 수상에서 일부분이 반응하므로 동량의 SDBS(0.12×10^{-3} mol/L)를 사용한 styrene의 경우보다도 전환율이 높은 것으로 생각된다. 또한 Fig. 4와 Fig. 5에서는 유화제가 입자의 크기와 분산도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Fig. 4와 Fig. 5를 보면 Fig. 2와 Fig. 3에서 97% 이상의 전환율을 나타내는 유화제 농도 즉 PMMA core인 경우 0.12×10^{-3} mol/L, 0.24×10^{-3} mole/L와 PSt core인 경우 0.24×10^{-3} mol/L와 0.36×10^{-3} mole/L에서 유화제 농도가 증가함에 따라 입자경 분산도는 높아지면서 평균 입자경은 감소함을 알 수 있었다. 이것은 유화제 농도가 높을수록 중합시에 안정성은 증가하나 2세대 입자가 생성되어 평균 입자경은 감소되고 분산도는 증가됨을 알 수 있었다. 따라서 반응계의 안정성과 core에 shell이 중합되는 가장 최적의 유화제 양은 PMMA/PSt인 경우는 PMMA core 중합시에 0.12×10^{-3} mol/L이고, PSt/PMMA 인 경우는 PSt core 중합시에 0.24×10^{-3} mol/L임을 알 수 있었다.

2. 개시제 농도와 종류에 의한 영향

Fig. 6과 Fig. 7은 개시제가 반응속도에 미치는 영향을 관찰하기 위해 0.12×10^{-3} mol/L의 SDBS를 사용하여 85°C 에서 styrene과 methyl methacrylate를 APS의 양을 달리하여 seed 중합법으로 중합한 경우의 시간에 따른 전환율을 나타내었다. Fig. 6과 Fig. 7에서 나타난 바와 같이 methyl methacrylate와 styrene 중합시 APS의 농도 0.14×10^{-2} mol/L 이상에서 98%이상의 전환율을 나타내었다. 반응도중 APS 농도 0.28×10^{-2} mol/L에서는 반응도중 응집물 생성이 보였고 또 APS 농도 0.07×10^{-2} mol/L에서는 전환율이 90% 이하로 저하됨이 보였다. 그 이유는 과량의 개시제인 경우는 열분해에 의한 라디칼을 쉽게 생성하는 반면 소량의 유화제를 사용하였을 때 과량의 개시제는 유화제의 이온 반발력을 감소시켜 불안하게 되어 응집이 일어난 것 같고 개시제의 양이 적은 경우는 생성되는 라디칼이 적어 전환율이 낮아진 것으로 보인다. Fig. 8에서는 개시제 선정을 위해 동량의 KPS와 APS를 사용하여 polymethyl methacrylate 중합시의 전환율을 비교하

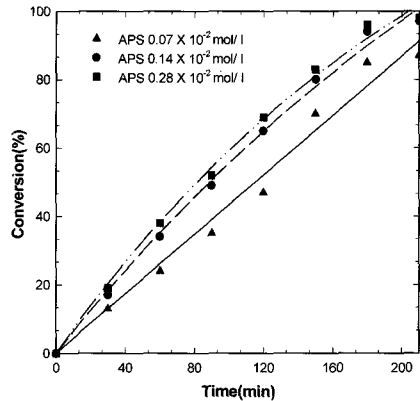


Figure 6. Variation of APS concentration on the conversion of polymethyl methacrylate core polymerization.

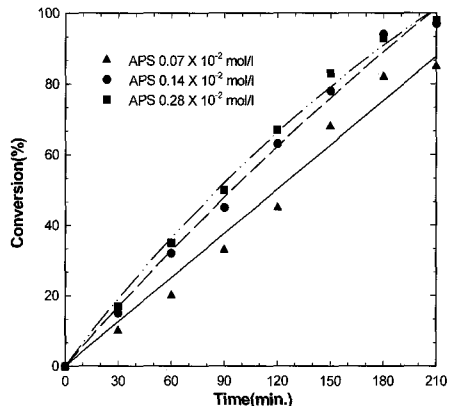


Figure 7. Variation of APS concentration on the conversion of polystyrene core polymerization.

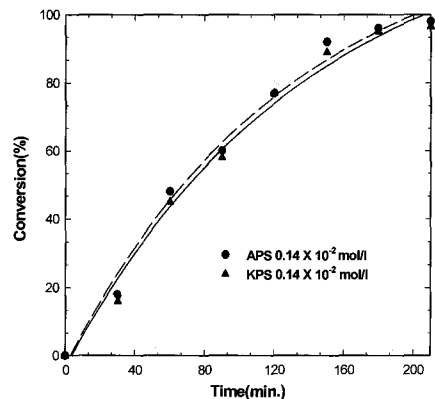


Figure 8. Variation with kinds of initiators on the conversion of polymethyl methacrylate core polymerization.

였다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 APS를 사용한 경우가 KPS 경우보다 전환율이 약간 높음을 알 수 있었다. 이것은 APS의 경우가 라디칼 분해 속도가 빠른 것으로 보여 진다. 따라서 전환율이 높고 응집물이 적게 생성되는 core latex 중합을 위한 최적의 개시제 농도는 0.14×10^{-2} mol/L로 결정되었다.

3. 입자 성장

Table 3과 Table 4에는 core polymer와 shell 중합 후의 실제 평균입자경을 측정된 것을 나타내었다. Table 3의 MCP-1, MCP-2는 SDBS를 0.12×10^{-3} mol/L, 0.24×10^{-3} mol/L로 각각 사용하여 중합한 PMMA core latex이고 SCP-1, SCP-2는 SDBS를 0.24×10^{-3} mol/L, 0.36×10^{-3} mol/L로 각각 사용하여 pre-emulsion법으로 중합한 PSt core latex이다. 또한 MSP-1, MSP-2는 MCP-1, MCP-2를 core로 core와 shell의 비율을 2 : 1로 하여 각각 shell 중합한 PMMA/PSt core-shell polymer이고 SMP-1, SMP-2는 SCP-1, SCP-2를 core로 core와 shell의 비율을 2 : 1

로 하여 각각 shell 중합한 PSt/PMMA core-shell polymer이다. MCP-1과 MSP-1의 평균 입자경(Z Average)을 비교하면 약 276.0nm에서 310.0nm로 뚜렷이 평균 입자경이 증가되었으나 MCP-2와 MSP-2를 비교하면 약 175.0nm에서 180.0nm로 평균 입자경이 거의 증가되지 않았다. 마찬가지로 SCP-1은 약 298.0nm에서 SMP-1은 330.0nm로 증가되었으나 SCP-2는 약 229.0nm에서 240.0nm로 거의 증가되지 않았다. 새로운 입자의 생성이 적고 conversion(%)이 우수한 core-shell polymer를 제조하기 위해 PMMA/PSt(2 : 1)인 경우에는 PMMA core polymer 제조시에 0.12×10^{-3} mol/L의 SDBS농도로 중합하는 것이 적당하며 PSt/PMMA(2 : 1)의 core-shell인 경우는 PSt core polymer 제조시에 0.24×10^{-3} mol/L의 SDBS를 중합하는 것이 적당한 것으로 생각된다.

4. Core-shell 구조확인

4.1 알칼리 가수분해

Fig. 9에는 core와 shell층의 polymer분포를 확인하기 위해서 PMMA/PSt core-shell polymer, PSt/PMMA core-shell polymer, PMMA homopolymer 그리고 PSt homopolymer를 N/200 NaOH 용액을 2% 농도의 각 시료에 주입하여 교반하면서 65°C에서 36시간 동안 가수분해시켜 가수분해에 따른 pH 변화를 관찰하였다. Fig. 9로부터 알 수 있듯이 PSt/PSt는 36 시간 경과 후에 pH가 10.7로 가장 높았으며 PMMA/PMMA는 pH가 9.4로 가장 낮았다. 그리고 PMMA/PSt는 pH가 10.1이나 반대의 경우 즉, PSt/PMMA의 경우는 pH가 9.5로 상대적으로 낮았다. 여기서 shell 부분이 PMMA로 되어 있는 PMMA/PMMA의 경우와 PSt/PMMA의 경우에는

Table 3. Particle Size of Core latex and Conversion at Different Emulsifier Concentration. unit : g

Core	DI water	SDBS	MMA	St	APS (1.0%)	Conversion (%)	Z average (nm)
MCP-1	400	0.0021	21.05		15.15	97.0	276.0
MCP-2	400	0.0042	21.05		15.15	98.0	175.04
SCP-1	400	0.0042		21.05	15.15	95.5	298.0
SCP-2	400	0.0063		21.05	15.15	96.1	229.0

Note : DI water : deionized water,
SDBS : sodium dodecyl benzene sulfonate,
MMA : methyl methacrylate,
St : styrene, APS : ammonium persulfate.

Table 4. Particle Size of Shell latex and Conversion at Different Emulsifier Concentration. unit : g

Shell	MCP-1	MCP-2	SCP-1	SCP-2	MMA	St	APS (1.0%)	Conversion (%)	Z average (nm)
MSP-1	250					2.5	5.0	97.5	310.0
MSP-2		250				2.5	5.0	97.4	180.0
SMP-1			250		5		5.0	97.6	330.0
SMP-2				250	5		5.0	97.8	240.0

Note : MMA : methyl methacrylate, St : styrene, APS : ammonium persulfate.

shell 부분에 존재하는 PMMA가 NaOH에 의해서 가수분해되어 sodium polymethacrylate로 되면서 NaOH가 소모되어 비교적 pH가 떨어지는 것으로 생각된다. 반면에 shell 부분이 PSt으로 되어있는 PMMA/PSt의 경우와 PSt/PSt의 경우에는 shell 부분에 존재하는 PSt이 NaOH에 의해 가수분해가 일어나지 않으므로 비교적 pH가 높은 것으로 생각된다. 즉, NaOH 첨가에 의한 가수분해 정도의 차이로 core와 shell 부분의 polymer 분포의 확인이 가능하였다.

4.2 유리 전이온도

Fig. 10에는 PSt와 PMMA의 T_g 가 각각 100°C와 105°C로 비슷한 관계로 shell 부분을 공중합하여 core와 shell의 T_g 의 차이를 가지게한 다음 core-shell latex와 일반 공중합 latex를 확인하기 위해 T_g 를 측정하였다. 즉, PSt/PMMA-PEA(Polyethyl acrylate) (4/1-1) core-shell polymer (a)와 조성은 동일하나 일반적인 공중합 형태로 제조한 PSt-PMMA-PEA (4-1-1) terpolymer (b)의 T_g 를 측정하여 DSC 곡선이다. (a)의 PSt/PMMA-PEA(4/1-1) core-shell polymer에서는 30°C 부근에서 PMMA-PEA 공중합체의 T_g 와 100°C 부근에서 PSt의 T_g curve가 동시에 나타나는 것에 비해 (b)의 PSt-PMMA-PEA(4-1-1) 공중합체에서는 79°C 부근에서 하나의 T_g curve만 나타났다. Polymer 조성은 동일하나 (a)와 (b)의 T_g 가 다르게 나타나는 이유는 (a)의 경우에는 한 입자내에 PSt과 PMMA-PEA 공중합체가 상분리된 상태로 core와 shell 부분에 각각 따로 존재하므로 30°C 부근에서 PMMA-PEA 공중합체의 T_g 와 100°C 부근에서 PSt의 T_g 가 동시에 나타나는 것으로 생각되고 (b)의 경우에는 PSt-PMMA-PEA 3원 공중합체가 한 입자내에 공중합의 형태로 균일하게 분포되어 있으므로 79°C 부근에서 하나의 T_g 만 나타난 것으로 생각된다.

4.3 형태관찰(TEM)

Fig. 11은 PMMA core polymer (a)와 PSt core polymer (b)의 입자 모양을 TEM 촬영한 사진이고, Fig. 12는 PMMA/PSt(2/1) core-shell polymer (a)와 PSt/PMMA(2/1) core-shell polymer (b)의 입자 모양

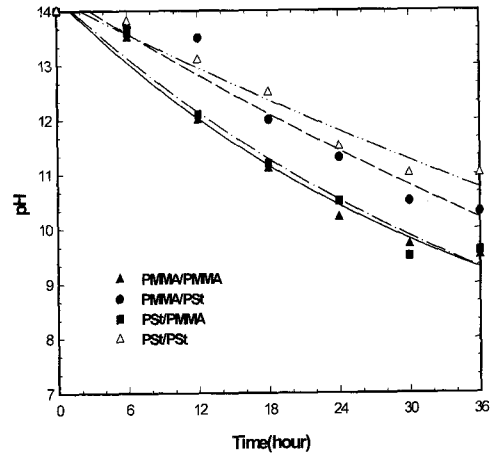


Figure 9. pH variation of core-shell polymers with time for hydrolysis by sodium hydroxide.

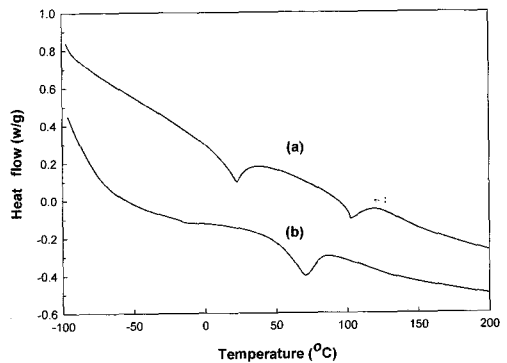


Figure 10. DSC curves of PSt/PMMA-PEA(4/1-1) core-shell polymer(a) and PSt/PMMA/PEA(4/1-1) terpolymer(b).

을 TEM 촬영한 사진이다. Fig. 11의 PMMA core polymer (a)는 입자의 표면이 일그러진 모양을 나타내고 있으나 PSt core polymer (b)인 경우는 입자 표면이 매끈한 둥근 모양을 보이고 있다. 또한 Fig. 12의 PMMA/PSt core-shell polymer (a)에서는 입자 표면의 모양이 Fig. 11의 (b)의 PSt core polymer의 경우와 같이 매끈하고 둥근 모양을 나타내는 것으로 보아 입자의 core 부분은 PMMA가 입자의 shell 부분은 PSt가 존재함을 알 수 있었다. 반대로 PSt/PMMA core-shell polymer (b)의 경우에서도 입자 표면 모양이 Fig. 11 (a)의 PMMA core polymer 경우와 같이 일그러진 모양을 나타내는 것으로 보아

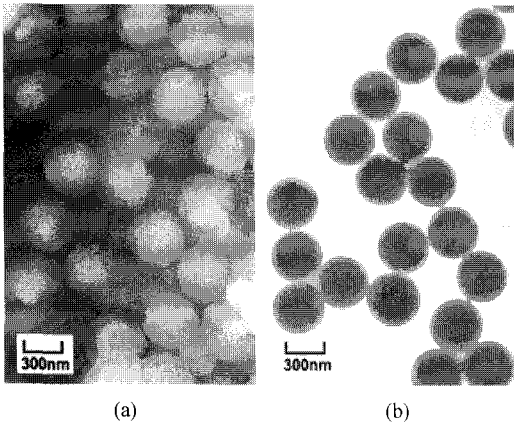


Figure 11. TEM micrograph of polymethyl methacrylate(a) and polystyrene(b).

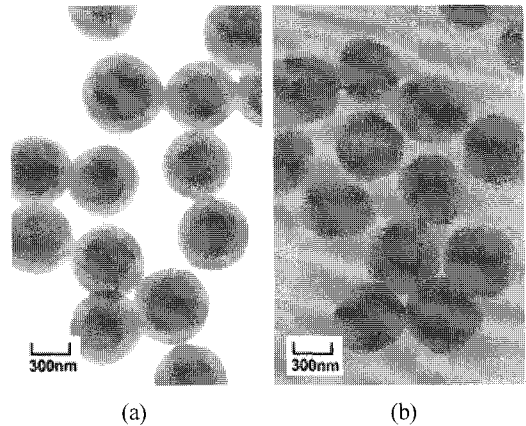


Figure 12. TEM micrograph of polymethyl methacrylate/polystyrene(2/1)(a) and polystyrene/polymethyl methacrylate(2/1)(b).

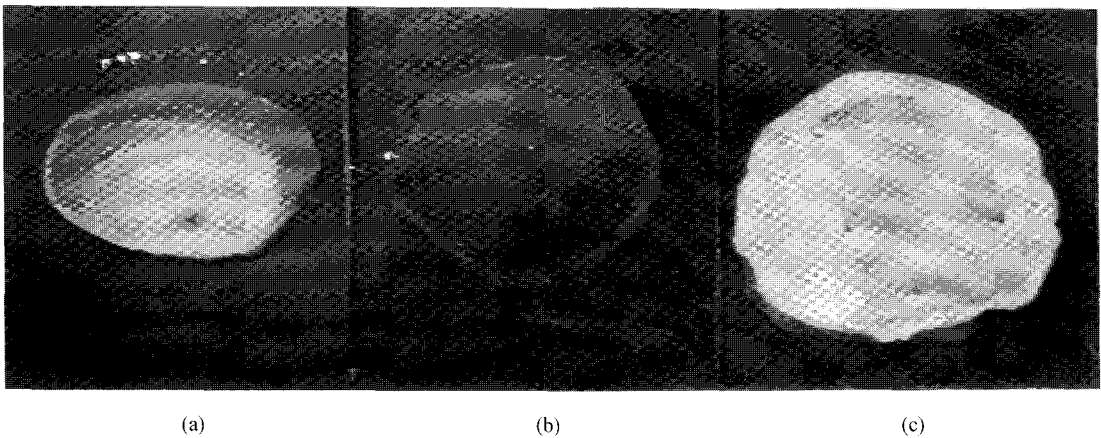


Figure 13. Photograph of dried film at 20°C. (a) PS-PEA(2-1) copolymer (b) PS/PEA(2/1) core-shell polymer (c) PEA/PS(2/1) core-shell polymer

서 입자의 core 부분에는 PSt가, 입자의 shell 부분에는 PMMA가 존재하기 때문이라고 생각된다.

4.4 최저성막온도 비교

Fig. 13은 20°C에서 각 시료 emulsion이 건조된 모양을 촬영한 사진이다. (a)는 St과 EA를 2:1의 비율로 공중합한 PS-PEA(2-1) 공중합이고 (b)는 (a)와 단량체 조성은 동일하게 하고 core-shell 형태로 중합한 PS/PEA core-shell 폴리머이다. 또한 (c)는 (b)와는 core와 shell을 반대로 즉, PEA를 core로 St을 shell 중합한 PEA/PS core-shell 폴리머이다. Fig. 13의 사진에서 보이듯이 (a), (b), (c)의 필름 형성

상태를 비교하여 보면 (b)는 투명하게 필름이 형성되었으나 (a)와 (c)는 필름화가 되지 않았으며 단순히 뿌옇게 건조된 모양을 나타내고 있다. (a)와 (b)는 폴리머조성은 동일하나 (a)에 비해 (b)의 필름 형성상태가 양호한 이유는 입자의 core부분에는 PS가 존재하고 shell부분에는 soft한 PEA가 대부분 존재하므로 필름 형성시에 입자들 간의 융착이 충분히 일어났기 때문이라고 생각되며 또한 (c)의 경우에는 폴리머 조성상으로는 PEA가 가장 많으므로 가장 양호하게 필름이 형성 될 것으로 예상되었으나 필름 형성이 전혀 되지 않은 것으로 보아 PEA

는 대부분 입자의 core 부분에 존재하고 shell 부분에는 hard한 PS가 존재하여 필름 형성시에 입자들 간에 융착이 불충분하였기 때문이라고 생각된다.

IV. 결 론

단계중합법에 의한 PS/PMMA과 PMMA/PSt core-shell latex의 중합반응을 행하여 core-shell latex의 특성을 확인 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다. shell 중합시에 새로운 입자의 생성이 적고 전환율(%)이 우수한 core-shell 폴리머의 제조를 위해 PS/PMMA latex의 경우 중합시의 최적 조건은 유화제 SDBS 0.12×10^{-3} mol/L, 개시제 APS 0.14×10^{-2} mol/L의 농도 였고, 또한 PMMA/PSt인 경우에는 유화제 SDBS 0.24×10^{-3} mol/L, 개시제 APS 0.14×10^{-2} mol/L의 농도임을 알 수 있었다. 이와 같은 조건으로 합성한 core-shell latex를 NaOH에 의한 가수분해, 필름 조막성 비교, DSC에 의한 유리 전이온도, 그리고 TEM 사진에 의한 입자 형태 등으로 입자가 외부와 내부의 폴리머 조성이 다른 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Y.C. Llinag, F. Svec and J.M.J. Frechet, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 2639(1995)
2. A.J. Backhouse, U.S. Patent **4**, 403, 003(1983)
3. D.G. Cook, *J. Polym. Sci.*, **46**, 1387(1992)
4. D. G. Cook, A. Rudin and A. Pluntree, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 75, (1993)
5. J. N. Goodier, *J. Appl. Mech.*, **55**, 39,(1993)
6. T.R. Paxton, *J. Colloid Interface. Sci.*, **31**(1), 19 (1969).
7. D.J. Williams et al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **8**, 2617(1970).
8. D.J. Williams et al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **8**, 2733 (1970).
9. P. Kusch and D.J. Williams, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 143(1973).
10. D.J. Williams et al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 301 (1973).
11. D.J. Williams et al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2123 (1974).
12. D.J. Williams et al., *Macromolecules*, **7**, 304 (1974).