

환경친화적인 Core-Shell Binder의 제조에 관한 연구

권재범[†] · 이내우 · 설수덕* · 임재길* · 임종민*

부경대학교 안전공학과 · 동아대학교 화학공학과

(2003. 6. 27. 접수 / 2003. 10. 30. 채택)

A Study on the Environmentally Fraternized Preparation of Core-Shell Binder

Jae Beom Kwon[†] · Nae Woo Lee · Soo Duck Seul* · Jae Koel Lim* · Jong Min Lim*

Department of Safety Engineering, Pukyong National University

*Department of Chemical Engineering, Dong-A University

(Received June 27, 2003 / Accepted October 30, 2003)

Abstract : Core-shell composite particles of organic/organic were polymerized by using monomers such as methyl methacrylate(MMA) and styrene(St) in the presence of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) below critical micelle concentration(CMC) changing concentration, kind of initiators, emulsifiers, addition method of monomers and speed of agitation.

In the PMMA/PSt and PSt/PMMA core-shell polymerization, to suppress the generation of new particles and to minimize the coagulation during the shell polymerization, the optimum conditions were 1.45×10^{-5} mol/L and 2.91×10^{-5} mol/L at concentration of SDBS respectively. The optimum concentration of the other initiator was 1.58×10^{-3} mol/L of ammonium persulfate(APS) for core polymerization and 4.0×10^{-4} mol/L of APS for shell polymerization.

Key Words : core-shell, methyl methacrylate, styrene

1. 서 론

접착제용 고분자물질의 중합은 대부분 유기용매를 사용하는 중합이 주종을 이루며, 이들 유기용매를 사용한 중합은 용매방출에 따른 환경오염이 심각하다. 따라서 용매방출에 대한 규제에 의해 접착제용 고분자물질의 제조기술에 대한 전환이 요구되며, 이에 부응한 수용성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 유화중합법은 물을 용매로 하여 고분자물질을 제조하기 위한 실용적인 방법으로 많은 보고가 발표되고 있다^{1,2)}. 물론 유화중합은 물을 용매로 사용하기 때문에 화재와 폭발의 위험성이 없고 환경문제가 없으며 원료의 원가면에서 저렴한 특징이 있기 때문에 수요가 매년 증가하고 있는 실정이다. 이 같은 장점을 지닌 유화중합은 물을 분산매로 고분자물질을 제조하는 유용한 기술이

지만 유화제, 이온성 개시제 등의 첨가로 인해 고분자 본래의 물성을 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 제조기술에 대한 연구^{3,4)}가 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 고분자물질도 복합 물성이 요구되는 분야에는 한계가 있어 복합 라텍스 제조에 대한 새로운 연구가 최근에 많이 되고 있다^{5,6)}.

본 연구에서는 core 단량체로 MMA와 St등을 사용하고 shell 단량체로는 MMA 및 St를 선택하여 비상용성 쌍인 PMMA/PSt계와 PSt/PMMA계를 제조하였다. 중합할 때 유화제는 극소량을 사용했으며 이는 많은 양의 유화제가 사용되면 중합체의 물성에

[†]To whom correspondence should be addressed.
kkckjb@hanmail.net

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.

2. 이 론

2.1. 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, 반응후에 분리가 어려운 문제가 있으므로 단순분산, 표면이 매끈한 고분자의 입자제조에 무유화제 중합법이 이용되기 시작하였다. 1977년, Goodall⁷⁾이 유화제를 사용하지 않은 유화중합으로 단순분산 형태의 PSt, PMMA와 PVAc 입자를 중합하였다. 그 후 Yasuji, Turner 그리고 Capek⁸⁻¹⁰⁾도 St을 이용하여 97~1370nm 크기를 갖는 라텍스를 과황산계 이온성 개시제를 사용함으로써 계를 안정화시켜 제조함을 보고하였다.

2.2. 2단계 유화중합

라텍스의 입자경 및 입자경 분포를 조절하는 한 방법으로 2단계 유화중합 방법이 있다. 이 경우 유화제 분자는 1단계에서 거의 모두 라텍스 입자 형성에 참여하게 되므로 1단계 유화중합에서 입자수 밀도가 일정하게 되며, 2단계에서는 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 등¹¹⁻¹⁴⁾으로 한 입자내부에 성장하는 라디칼이 1개 이상일 수도 있기 때문에 중합반응의 조절에도 유의해야 한다.

3. 실 험

3.1. 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 일본유지의 SDBS를 사용하였다.

3.2. 실험장치

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

3.3. 실험방법

1) Core 입자 합성

1L 5구 플라스크에 770g의 이온 교환수를 주입하고 용존산소를 제거하였으며, 별도의 비이커에 PMMA는 $1.45 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 와 PSt는 $2.91 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 의 SDBS를 각각 제조하여, 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 유지시켜 입자중을 제조하였다. 120분에 걸쳐 나머지 단량체 에멀전과 $1.58 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ APS 수용액을 주입하여 중합을 진행시키고 같은 온도에서 60분간 숙성하여 제조하였다.

2) Core-shell 입자 합성

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

3) Core-Shell 입자의 물성측정

가. 퓨리에 변환 적외선 분광분석

Core-shell 입자 시료의 구조분석을 위하여 AgCl 디스크에 도포 건조 또는 KBr 펠렛으로 만들어 분석하였으며 Nicolet사의 model 60STR FT-IR 분광분석기를 이용하였다.

나. 입자경 및 분포도

복합입자의 입자크기 및 분포는 입도분석기(PSA; Shimadzu Ltd., SALD-2001, Japan)와 Malvern사의 Masteriser 2000을 사용하여 측정하였고, 입자크기를 구할 때 미반응 단량체를 제거하지 않고 측정을 하였으며, 증류수에 희석(1:1000)하여 측정하였다. 입자수(N_p)는 입도분석기의 크기분류에 따른 분포수(%)를 나타낸 데이터로부터 다음 식을 이용하여 구하였다.

$$\bar{d}_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \tag{5}$$

$$\bar{d}_v = \left(\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right)^{1/3} \tag{6}$$

$$\bar{d}_w = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \tag{7}$$

$$N_p = \frac{(M_S + M_T)X_T}{4/3 \pi \rho_p \left(\frac{\bar{d}_v}{2}\right)^3} \tag{8}$$

즉 입자크기에 따른 분포수로부터 식 (5)을 이용하여 \bar{d}_v 를 구하고 \bar{d}_v 를 식 (8)에 대입하여 물 1g당 입자수(N_p)를 구하였다. 식 (8)에서 M_S 는 core 폴리머의 양, M_T 는 shell 중합에 투입된 단량체의 양, X_T 는 최종 전환율, ρ_p 는 core-shell 폴리머의 밀도, \bar{d}_v 는 PSA로부터 얻어진 부피 평균 입자경이다.

다. Core-shell latex의 알칼리 가수분해

Core-Shell latex 구조를 확인하기 위해 앞서 제조한 여러 종류의 core-shell 폴리머에 N/200 수산화나트륨 65g을 주입하여 자기교반기로 교반시키면서 65°C에서 48시간동안 가수분해 시킨 후 최종 pH를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 개시제 영향

Fig. 1과 2에서 MMA과 St중합시에 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 다량 생성되어 고르지 못한 에멀전 상태를 나

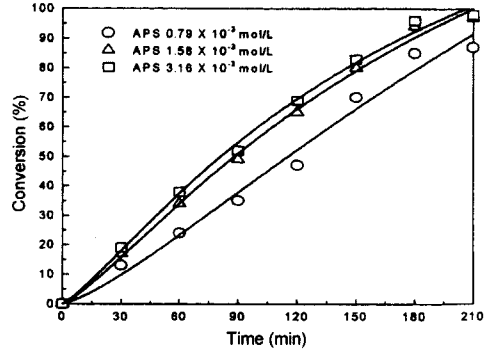


Fig. 1. Effect of APS concentration on the conversion of PMMA core polymerization.

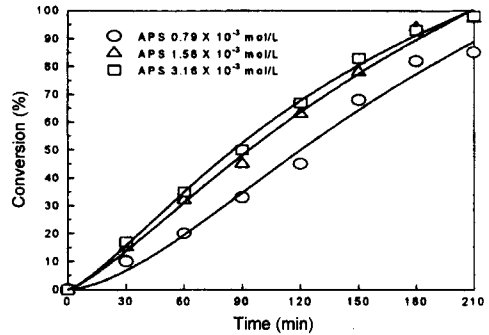


Fig. 2. Effect of APS concentration on the conversion of PST core polymerization.

타내었고, APS 농도 $0.79 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 에서는 전환율이 90%이하로 저조하였다. 이것은 개시제량이 많을 경우, 열분해에 의한 라디칼을 쉽게 생성시켜 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 측정한

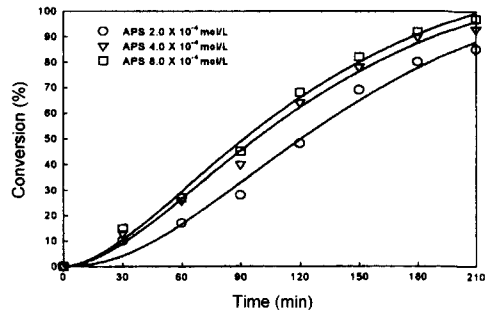


Fig. 3. Effect of APS concentration on the MMA shell polymerization in the presence of PST core particles.

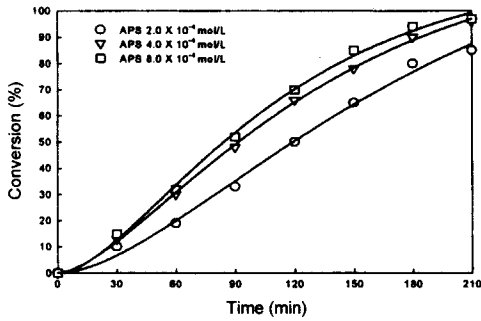


Fig. 4. Effect of APS concentration on the shell St polymerization in the presence of PMMA core particles.

것으로 4.0×10^{-4} mol/L 이상에서 96% 이상의 높은 전환율을 나타내고 8.0×10^{-4} mol/L에서는 전환율은 더 높지만 격렬한 중합열로 인해 응집물이 많이 발생하여 불안한 에멀전의 형태를 보였다.

4.2. FT-IR spectra

Fig. 5와 6에는 개시제 APS의 농도 1.58×10^{-3} mol/L로 반응 온도 85°C 에서 중합한 PMMA core 입자와 이 core 입자에 APS 4.0×10^{-4} mol/L의 농도로 동일한 온도에서 shell 중합한 PMMA/PSt core-shell 입자의 FT-IR 스펙트럼을 각각 나타내었다. Fig. 5에서는 2960cm^{-1} 과 2870cm^{-1} 에서 알킬기의 CH_3 신축진동, 1450cm^{-1} 부근에서 $-\text{CH}_2-$ 굽힘진동, 1750cm^{-1} 에서 에스테르의 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동 및 1250cm^{-1} 와 1160cm^{-1} 에 아크릴레이트의 $\text{C}-\text{O}$ 신축진동이 각각 나타났으므로 아크릴의 에스테르가 존재함을 알 수 있다. Fig. 6의 PMMA/PSt 복합입자의 경우에도 Fig. 5와 같은 위치에 PMMA의 특성이 나타남과 동시에 PSt의 특성인 약 3080cm^{-1} , 3060cm^{-1} 그리고 3020cm^{-1} 에서 벤젠링의 $-\text{CH}-$ 신축진동, 2930cm^{-1} 와 2850cm^{-1} 에서 벤

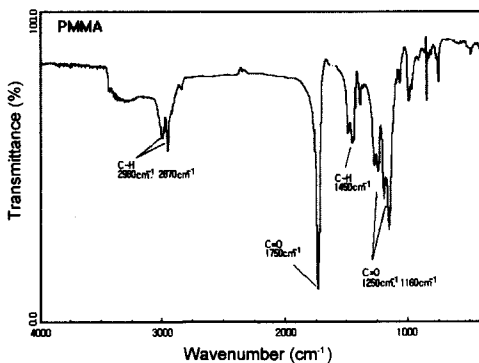


Fig. 5. FT-IR spectra of PMMA core.

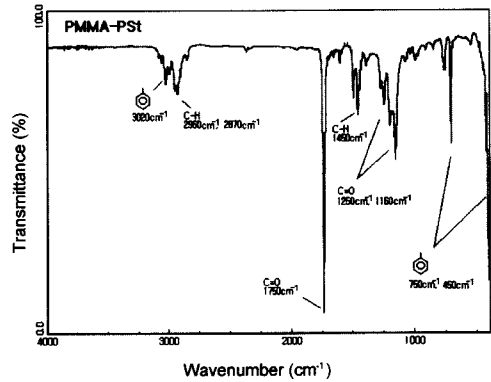


Fig. 6. FT-IR spectra of PMMA/PSt core-shell particle.

젠링의 $-\text{CH}-$ 신축진동, 1600cm^{-1} 부근에서 벤젠링의 $\text{C}=\text{C}$ 신축진동 및 700cm^{-1} 에서 벤젠링의 $=\text{CH}-$ 굽힘진동 등으로서 PMMA/PSt가 중합되어 있음을 알았다.

4.3. 유화제

Fig. 7과 8은 shell 중합과정에서 새로운 입자의 생성을 억제하기 위해 core 반응에 상용되는 유화제 양을 최소화하기 위한 목적으로 유화제 농도를 변화시켜 그에 따른 전환율을 측정 한 그래프이다. Fig. 7의 St 중합에서 1.45×10^{-5} mol/L의 SDBS 농도로 중합한 경우는 190분 경과한 후에도 전환율이 76.5% 정도로 2.91×10^{-5} mol/L와 4.15×10^{-5} mol/L로 중합하였을 경우보다 감소함을 알 수 있다. 또한 MMA의 경우에는 Fig. 8에서 1.45×10^{-5} mol/L의 SDBS 농도로 중합할 때, 전환율이 97.5% 정도로 St 중합시보다 상대적으로 높았다. 이것은 MMA가 친수성 단량체로 물에 대한 용해도가 St 보다 높아 일부 수용액상에서 반응되어 동량의 SDBS를 사용한 St보다도 전

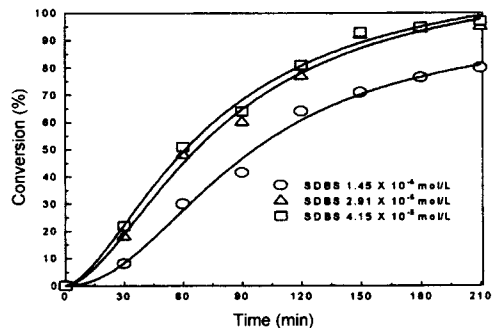


Fig. 7. Effect of SDBS concentration on the conversion of PSt core polymerization.

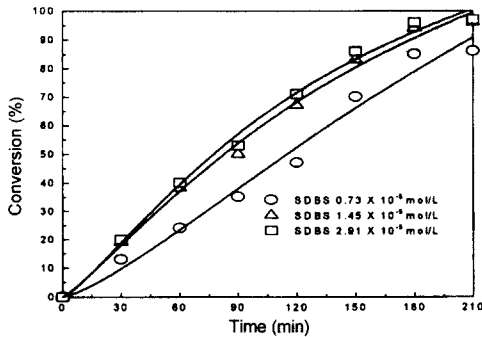


Fig. 8. Effect of SDBS concentration on the conversion of PMMA core polymerization.

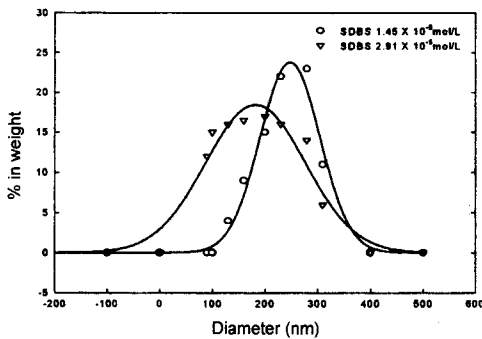


Fig. 9. Particle size distribution of PMMA core emulsion at different concentration of emulsifier during core polymerization.

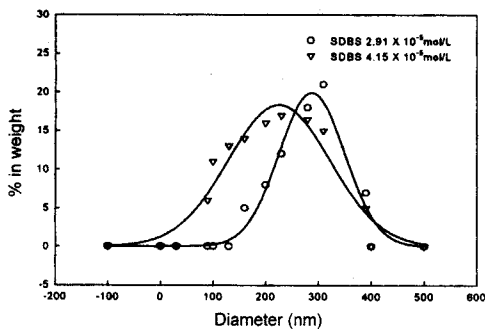


Fig. 10. Particle size distribution of PSt core emulsion at different concentration of emulsifier during core polymerization.

환율이 높았다. Fig. 9와 10에서는 유화제가 입자의 크기와 분산도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Fig. 7, 8 및 Fig. 9, 10에서 나타난 결과의 상관 관계를 살펴보면 97.0%이상의 전환율을 나타내는 유화제 농도 즉 PMMA core인 경우, $1.45 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $2.91 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 와 PSt core인 경우 $2.91 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $4.15 \times$

10^{-5} mol/L 로 각각 중합했을 때 유화제 농도가 증가함에 따라 입자경 분산도는 높아지면서 평균 입자경은 감소하였다. 이것은 유화제 농도가 높을수록 중합에서 안정성은 증가하나 중합도중 새로운 입자가 생성되어 평균입자경은 감소되고 분산도는 증가하였기 때문이다. 새로운 입자의 생성과 반응 안정성이 우수한 core-shell 입자를 제조하기 위해 PMMA/PSt와 PSt/PMMA 계의 core 중합에서 최적의 유화제 양은 각각 $1.45 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 와 $2.91 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 였다.

4.4. 알칼리 가수분해

Fig. 11은 core와 shell층의 고분자 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 °C에서 36시간 동안 가수분해시킨 결과에 따른 pH변화이다. Fig. 11에서 PSt/PSt는 pH가 10.7로 가장 높았고 PMMA/PMMA는 pH가 9.4로 가장 낮았다. 그리고 PMMA/PSt는 pH가 10.1이나 반대의 고분자 조성을 갖는 PSt/PMMA는 pH가 9.5로 상대적으로 낮았다. 여기서 shell 부분이 PMMA로 되어 있는 PMMA/PMMA와 PSt/PMMA 경우에는 shell에 존재하는 PMMA가 NaOH에 의해 가수분해되어 폴리나트륨 메타크릴산염으로 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. 즉, NaOH 첨가에 의한 가수분해 정도의 차이로 core-shell 부분의 latex 분포의 확인이 가능하였다.

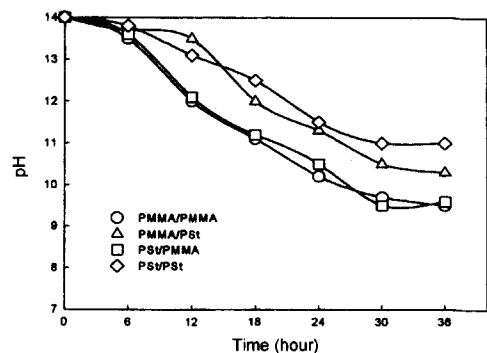


Fig. 11. pH variation of core-shell polymers with time for hydrolysis by sodium hydroxide.

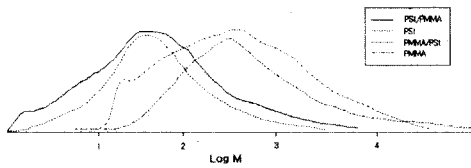


Fig. 12. Compositional dependence of molecular weight distribution for core and core-shell particles.

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

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

4.5. Core-shell 입자의 분자량

Table 1에 PMMA와 PSt core 그리고 PMMA/PSt (66.66/33.34), PSt/PMMA(66.66/33.34) 복합 입자에 대한 GPC 데이터를 정리하였으며, Fig. 12에 GPC로 얻은 각 시료의 분자량 분포를 나타내었다. 단량체에멸전법에 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.

5. 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 제조시에 각각 1.45×10^{-5} mol/L, 2.91×10^{-5} mol/L 농도의 SDBS로 단량체를 에멸전화 하였을 때 core와 shell 중합이 최적이었다.

2) Core와 shell 중합에서 각각 1.58×10^{-3} mol/L와 4.0×10^{-4} mol/L 농도의 APS를 사용하여 85°C, 200rpm으로 중합하는 방법이 입자의 생성과 전환율에서 우수하였다.

3) PMMA/PSt, PSt/PMMA 아크릴계 core-shell 복합입자의 알칼리 가수분해도, FT-IR, GPC를 사용

하여 분자량을 측정하여 core와 shell의 고분자 분포를 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단(KOSEF) 지정 신소형재 가공정정 공정개발 연구센터(R12-2002-058-03003-0 (2003)) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

- 1) W.O. Hermann and W. Haehnel, U.S. Patent I, 672, 156 and Ger. Patent 450, 028, 1928.
- 2) K.I.E.T., Tech. Adhesive, Sep, 1983.
- 3) 설수덕, 이선룡, 이내우, "CaCO₃/Poly ethyl methacrylate를 이용한 무독성 혼합라텍스의 개발", 산업안전학회지, 제17권, 제4호, pp. 133~139, 2002.
- 4) 권재범, 이내우, 설수덕, "PVAc 라텍스 접착제의 열적 안정성에 대한 고찰", 산업안전학회지, 제18권, 제3호, pp. 81~87, 2003.
- 5) L. J. Guillaume, C. Pichot and J. Guillot, "Emulsifier-free Emulsion Co-polymerization of Styrene and Butyl Acrylate. II. Kinetic Studies in the Presence of Inorganic Comonomers", J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., Vol. 26, No. 7, pp. 1937~1959, 1988.
- 6) D. I. Lee and T. Ishikawa, "The Formation of Inverted Core-shell Latexes", J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., Vol. 21 pp. 147~154, 1983.
- 7) A. R. Goodall, M. C. Wilkinson and J. Hearn, "Mechanism of Emulsion Polymerization of Styrene in Soap-free Systems", J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. Vol. 15, pp. 2193~2218, 1977.
- 8) O. Yasuji, K. Haruma and S. Yoshishige, "Copolymerization of Styrene with acrylamide in an Emulsifier-free Aqueous Medium", J. Polym. Sci. Vol. 26, No. 5, 1637~1647, 1981.
- 9) S. R. Turner, R. A. Weiss, and R. D. Lundberg, "Emulsion Copolymerization of Styrene and Sodium Styrene Sulfonate", J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., Vol. 23, pp. 535~548, 1985.
- 10) I. Capek, "Microemulsion Polymerization of Styrene in the Presence of a Cationic Emulsifier", Advances in colloid and interface Sci., Vol. 92, pp 195~233, 2001.
- 11) M. Okubo, Izumi, "Synthesis of Micron Sized Monodispersed, Core-shell Composite Polymer", J.

- Colloids and surfaces A : Physiochemical and Engineering Aspects, Vol. 153, pp. 297, 1999.
- 12) C. F. Lee, "The Properties of Core shell Composite Particles", Polymer, Vol. 41. pp. 1337, 2000.
 - 13) C. F. Lee, T. H young, T. H. Huang and W. Y. Chin, "Synthesis and Properties of Polymer Latex with Carboxylic acid Functional Groups for Immunological Studies", Polymer, Vol. 41, No. 24, pp. 8565~8571, 2000.
 - 14) P. Fabre and G. Meunier and D. D. Santos, "Films From Soft-Core/ Hard-Shell Hydrophobic Latexes: Structure and Thermomechanical Properties", J. Polym. Sci. Part B : Polym. Physics, Vol. 38, No. 23, pp. 2989~3000, 2000.