

# Poly(Styrene/Acrylate) Core-Shell 라텍스 입자의 제조와 물성에 관한 연구

이경구 · 박근호<sup>†</sup>

창원대학교 화공시스템공학과  
(2002년 11월 27일 접수 ; 2003년 1월 20일 채택)

## Preparation and Physical Properties of Poly(Styrene/Acrylate) Core-Shell Latex Particles

Kyoung-Goo Lee · Keun-Ho Park<sup>†</sup>

Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,  
Changwon 641-773, Korea

<sup>†</sup>e-mail : khopark@sarim.changwon.ac.kr

(Received November 27, 2002 ; Accepted January 20, 2003)

**Abstract** : The core-shell latex particles were prepared by sequential emulsion polymerization of alkyl methacrylate and styrene(ST) by using an water-soluble initiator(APS) after preparing monomer pre-emulsion in the presence of an anionic surfactant(SDBS). In organic/organic core-shell polymerization, the pre-emulsion method, which minimized required quantity of sulfactant, has been used to increase the conversion rate and the stability of core-shell latex particles as well as to reduce the formation of secondary particle that cause problems of soap-free emulsion during shell polymerization. We used several methods to observe the core-shell structure. The core-shell structure was studied by measuring pH change during hydrolysis by NaOH, glass transition temperature( $T_g$ ) by differential scanning calorimeter(DSC), morphology of latex by transmission electron microscope(TEM) and change of particle size and distribution by a particle analyzer.

**Keywords** : emulsion polymerization, alkyl methacrylate, styrene, emulsifier.

### 1. 서론

고분자 물질을 제조함에 있어 유기용매를 이용하는 경우에 방출되는 유기용매에 따른 환경 오염이 심각해져, 이에 따른 용매 방출에 대한 규제압력은 고분자 제조 기술의 전환을 요구하고 있다. 따라서 물을 이용한 수성 고분자에 대

한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 유화 중합은 용매로써 물을 사용하기 때문에 폭발의 위험성이 없고 환경문제로부터 안전하며 원료의 원가 면에서 저렴한 특징이 있다. 이러한 유화 중합은 처음 diene의 중합에서 유래되었다[1].

유화중합에 의한 아크릴계 고분자는 페인트, 접착제, 왁스, 섬유 등의 산업 전반에 적용되고

있으며, 최근 이에 대한 연구가 많이 행해지고 있다[2]. 또한, 단계 유화 중합법에 의해 제조되는 마이크론 크기이하의 미세한 입자 중에 2가지 이상의 고분자 성분을 포함하는 복합입자(composite particle)를 합성하는 것은 latex공업이나 고분자 블렌드 기술면에서 매우 흥미 있는 문제이다[3-5]. 이러한 고분자 미립자의 응용분야로는 코팅제, 토너, 크로마토그래피용 각종 충전제 및 충격 강화제 등이 있다[6,7].

형태적으로 안정된 core-shell 구조를 유지하기 위해서는 층간의 접착력이 있어야 하며 대부분의 경우 이는 일반적인 합성방법인 유화중합에 의해 얻어진다. 유화중합 중 shell이 core 위에 균일한 두께로 형성되기 위해서는 core, shell을 이루는 고분자 성분의 친수, 소수성의 관계와 상용성, 유리전이온도( $T_g$ ), 물에 대한 용해도, 단량체의 비율, 첨가방법, 유화제, 개시제의 종류와 양 등 많은 인자들이 고려되어야 한다[8-10].

현재 단계 유화 중합법에 의한 core-shell 복합입자에 관한 연구는 soft-hard 폴리머쌍과 hard-soft 폴리머쌍의 복합입자 합성에 이용되어 왔으며, 구성성분이나 조성, 반응조건에 따른 형태학, 필름형성 및 기계적 특성에 대한 연구에 집중되어 왔다.

본 연구는 단계적 유화중합에 의해 마이크론 크기를 갖는 복합입자를 제조함에 있어 여러 가지 유화제 양에서의 입자안정성이 우수하고 새로운 입자가 형성되지 않는 유화제의 양을 구하고, 유화제 양에 따른 styrene과 alkyl methacrylate의 여러 가지 core와 core-shell의 입자분석에 의한 입자크기 및 분포에의 영향, TEM에 의한 입자구조 및 형태, 필름형성온도, DSC로  $T_g$ 를 측정하여 공업적으로 사용가능성을 확인하고자 한다.

## 2. 실험

본 연구에 사용된 core 와 shell 부분의 단량체로서 일본 Junsei Chemical Co. Ltd.의 1급시약인 styrene(ST), methyl methacrylate(MMA), ethyl methacrylate (EMA)을 또한, 개시제로 Junsei Chemical Co. Ltd.의 1급시약인 ammonium persulfate (APS)를, 유화제는 일본 유지(주)의 sodium dodecyl benzene

sulfonate(SDBS)를 사용하였다. 중합시 사용된 물은 탈이온수(deionized water)를 사용하였다.

중합시에 사용한 장치로써 반응기는 용량 1 L의 pyrex 상하분리형 5구 플라스크를, 교반날개는 테프론 재질의 반달모양인 것을 사용하였고, 교반기는 회전 속도가 0~600 rpm까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0~100 °C까지 조절되는 물중탕을 사용하였고 온도계는 수은 온도계를 사용하였다. 반응도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류냉각기를 설치하고 이음부분은 실리콘오일을 사용하여 밀폐하였다. Fig. 1은 core-shell latex를 중합하기 위한 장치를 나타낸 것이다. 또한 core 입자의 중합시 입자의 안정성을 높이기 위해서 프리에멜전화 하는 방법을 선택하였으며, 조성량을 Table 1에 나타내었다. Core-shell 복합입자의 제조를 위해 core 입자와 shell 단량체의 중량비율을 1:1로 하여 Table 2의 조건으로 중합하였다.

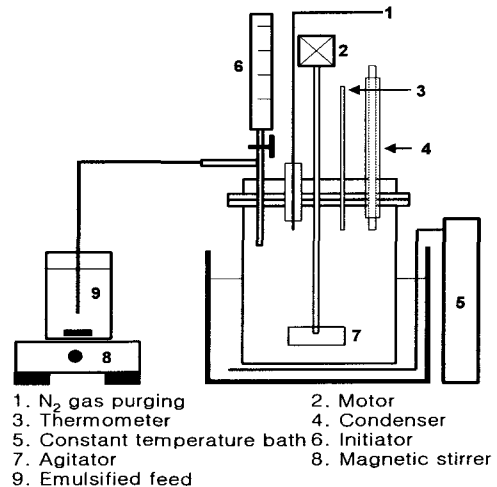


Fig. 1. Experimental apparatus for core-shell emulsion polymerization.

제조된 복합입자의 물성을 비교 분석하기 위해 전환율을 계산하여 유화제 농도에 따른 영향을 비교 분석하였으며, NaOH 첨가에 의한 pH 변화, 시차주사열량분석기(DSC; Universal V 1.12E TA Instruments)를 이용한  $T_g$  측정, 입자경 분석기(PSA; Shimazu Ltd., SALD-2001, Japan)를 사용한 입자 크기 및 입자 분포 측정, 투과전자현미경(TEM; JEM-200CX, JEOL,

Japan)를 이용하여 입자의 형태를 관찰하였으며 FT-IR 스펙트럼을 이용하여 복합입자의 구조를 확인하였다.

Table 1. Recipe for Core Latex  
(at 85°C, 200 rpm)

Ingredient	Amount(g)
Deionizer water	500
ST, MMA, EMA	40
SDBS	0.25, 0.50, 0.75
APS	0.4

Table 2. Recipe for Core-Shell Latex  
(at 85°C, 200 rpm)

Ingredient	Amount(g)
Deionizer water	300
ST, MMA, EMA	10
Core latexs	100
APS	0.1

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2~4는 여러 단량체를 가지고 core 중합시에 시간에 따른 전환율 분포를 나타낸 그림이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 각 단계에서 50~70%의 전환율을 보이고 있으며, 유화제로 사용한 SDBS의 농도가 커질수록 전환율이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 유화제의 양이 증가하면 보다 많은 미셀이 수용상에 형성되어 ST의 분자가 미셀속의 친성 부분으로 용해되어 들어가 단량체 팽윤 미셀을 형성한 후 수상에 분해된 라디칼이 흡수되어 동시에 여러 장소에서 중합이 개시되어 고분자 입자가 형성되고, 이 입자들이 성장 반응하므로 중합속도가 빠른 것으로 생각된다. 비교적으로 Fig. 3과 4의 MMA와 EMA를 단량체로 사용 했을때는 ST를 사용했을 때 보다 상대적으로 상당히 높은 전환율을 얻을 수 있었다. 이는 같은량의 유화제를 사용했을 때 ST 보다 MMA나 EMA가

수상에서의 물에 대한 용해도가 높아 물속에서 형성된 라디칼이 물에 용해되어 있는 MMA나 EMA와 수상에서 일부 반응하기 때문에 전환율이 높은 것으로 생각되어 진다. 그러나, 유화제 양에 대한 영향은 ST의 경우와 마찬가지로 유화제의 양이 증가할수록 전환율이 높아지는 것을 관찰할 수 있었다.

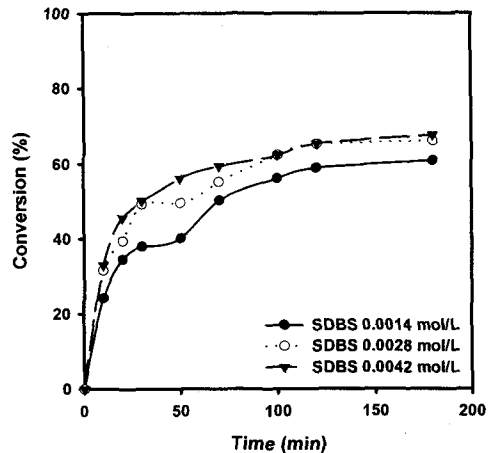


Fig. 2. Effect of SDBS concentration on the conversion of PS core polymerization.

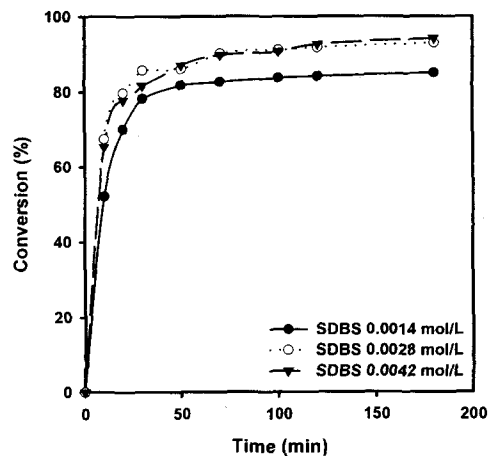


Fig. 3. Effect of SDBS concentration on the conversion of PMMA core polymerization.

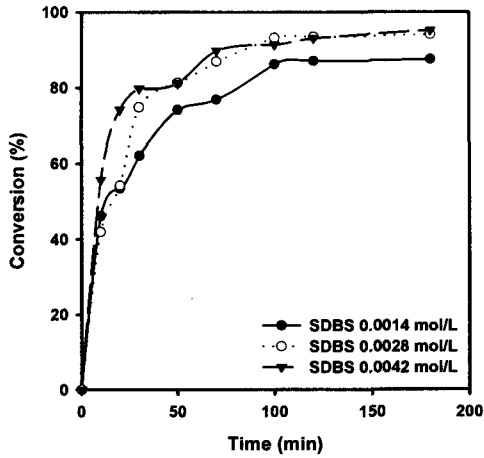


Fig. 4. Effect of SDBS concentration on the conversion of PEMA core polymerization.

Table 3은 제조된 복합입자의 NaOH에 의한 분해 정도를 pH변화로써 나타낸 것이다. PMMA/PS core-shell 라텍스의 경우 15시간 경과후 pH가 10.9인 반면 PS/PMMA core-shell 라텍스의 경우는 9.8로써 상대적으로 낮게 나타나고 있다. PEMA/PS, PS/PEMA core-shell 라텍스의 경우도 마찬가지로의 결과가 보여지고 있다. 이 결과는 shell을 이루고 있는 고분자 물질이 poly(alkyl methacrylate)인 경우 NaOH의 영향에 의해 sodium polymethacrylate가 생성되어 pH를 감소시키기 때문으로 생각되어진다. 이 결과에 의해서 제조된 core-shell 복합입자의 구조를 확인할 수 있었다.

Table 3. pH Variaton of Core-Shell Polym er for Hydrolysis by Sodium Hydroxide

Material	pH	
	Before	After
PMMA/PS	14	10.9
PS/PMMA	14	9.8
PEMA/PS	14	11.2
PS/PEMA	14	10.1

Fig. 5와 6은 제조된 core 입자의 유화제 농도에 따른 입자 크기와 입자 분포를 나타낸 것이다. 유화제의 농도가 많아짐에 따라 미셀의 증가에 의한 반응 공간의 증가로 입자의 크기는 작아지며 분산도는 커지는 것을 보여지고 있다.

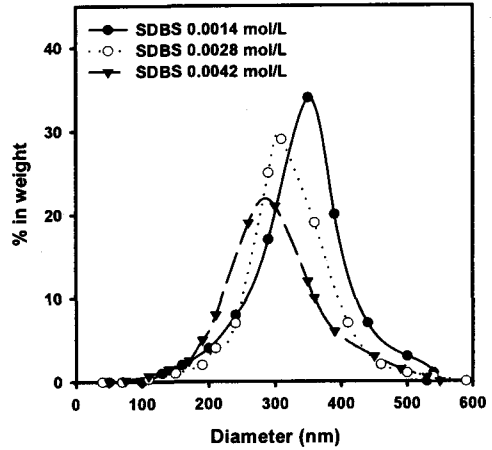


Fig. 5. Particle size and size distributions of PMMA core latex particles at different surfactant concentration during core polymerization.

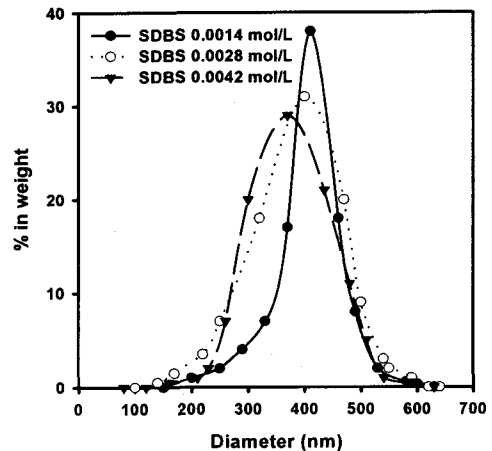


Fig. 6. Particle size and size distributions of PEMA core latex particles at different surfactant concentration during core polymerization.

Fig. 7과 8는 core-shell 복합입자의 유화제 농도에 따른 입자크기 및 분산도를 나타낸 것이다. 보다 많은 양의 유화제를 사용하여 제조된 core입자에 shell을 중합할 경우 shell 중합시 2세대 입자의 생성으로 입자 크기는 거의 변화가 없으며, 적은 양의 유화제를 사용한 경우 상당량의 입자 성장이 보여지고 있다.

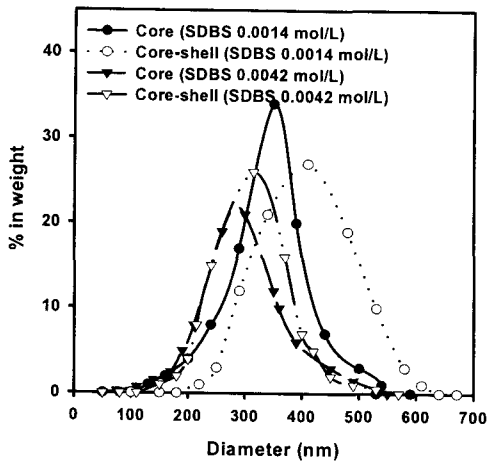


Fig. 7. Particle size and size distributions of PMMA core latex particles and PMMA/PS core-shell latex particles at various surfactant concentration.

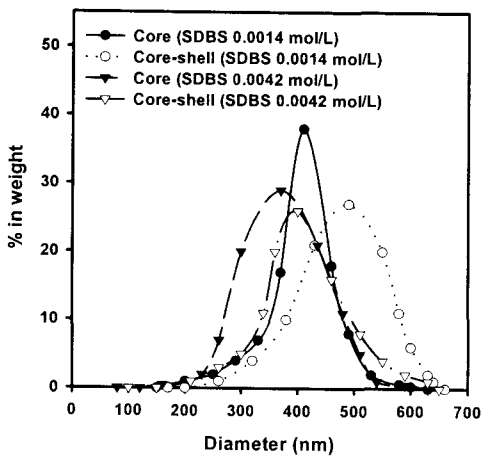


Fig. 8. Particle size and size distributions of PEMA core latex particles and PEMA/PS core-shell latex particles at various surfactant concentration.

Fig. 9는 SDBS 0.0028 mol/L를 사용하여 유화중합한 복합입자의  $T_g$ 를 나타내는 DSC 곡선이다. (a)의 PEMA core latex에서는 65 °C 부근에서 (b)의 PS core latex는 100 °C 부근에서 각각 하나의  $T_g$  곡선만 나타났다. 그러나, (c)에서는 65 °C와 100 °C 부근에서 두 개의  $T_g$ 가 보여지고 있다. 이것은 PEMA/PS core-shell latex가 한 입자내에 PEMA와 PS가 상분리된 상태로 core와 shell 부분에 각각 따로 존재하므로 65 °C 부근에서 PEMA의  $T_g$ 와 100°C 부근에서 PS의  $T_g$ 가 동시에 나타나는 것으로 생각되어진다. 이것으로 EMA와 ST를 이용하여 단계 유화중합을 하였을 경우 두 단량체가 공중합체를 형성하지 않고 서로의 고유한 성질을 가지고 있는 core-shell latex 구조를 형성하고 있다는 것을 알 수 있었다.

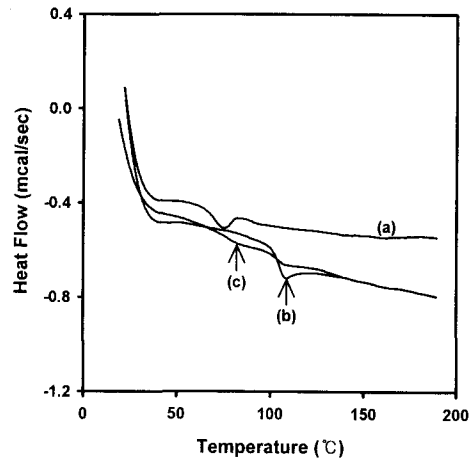


Fig. 9. DSC curves of (a) PEMA core latex particle, (b) PSt. core latex particle, (c) PEMA/PS core-shell latex particle at concentration of 0.0028 mol/L SDBS.

Fig. 10은 유화제 농도 0.0028 mol/L를 사용하여 유화 중합한 PMMA core latex particle(a)과 PS core latex particle(b)을 TEM 분석방법을 이용하여 나타내었다. (a)는 표면이 불균일한 모양이 보여지며, (b)는 표면이 균일한 모양을 나타내고 있다. 이는 MMA의 유화중합시에 MMA가 가진 약간의 친수성에 기인하여 수상에서 약간 용해되어 나타나는 현상으로 생각되어지며, 소수성인 ST인 경우에는 수상에

서 용해되는 성질이 없어 균일한 모양으로 나타나는 것으로 생각되어진다. (c)는 PS를 core로 하고 MMA를 shell로 중합한 core-shell latex이며, (d)는 PMMA를 core로 하고 ST을 shell로 중합한 core-shell latex이다. (c)는 표면이 불균일한 모양이 보여짐으로 shell 부분에 PMMA의 존재를 확인할 수 있으며, (d)는 균일한 모양의 표면이 보여짐으로 shell 부분에 PS의 존재를 확인할 수 있었다. 이상의 실험으로써 TEM 이미지를 이용한 PMMA/PS core-shell latex와 PS/PMMA core-shell latex의 생성 여부를 확인할 수 있었다.

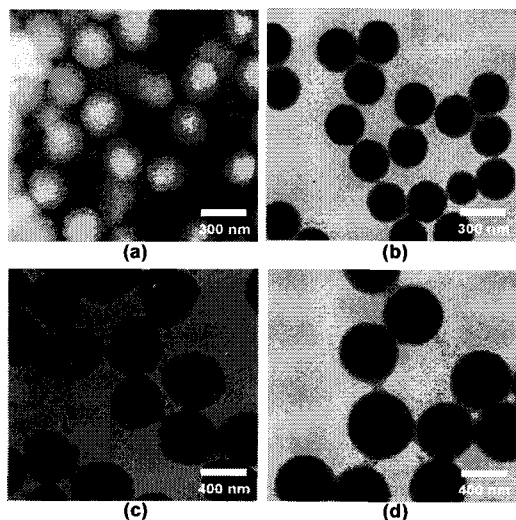


Fig. 10. TEM photographs of  
 (a) PMMA core latex particle,  
 (b) PS core latex particle,  
 (c) PS/PMMA core-shell latex particle,  
 (d) PMMA/PS core-shell latex particle,  
 at concentration of 0.0028 mol/L SDBS.

#### 4. 결론

본 연구에서는 단계 유화중합법으로 poly(styrene/Acrylate) core-shell 구조를 갖는 복합입자를 제조하였다. Core 입자의 제조시에 사용된 유화제의 증가하면 중합속도는 보다 빨라지며, 입자의 크기는 작아지고, 분산도는 증가되었다. 또한 shell의 중합시에는 2세대 입자의 생성

에 의해서 입자성장이 거의 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 결과를 바탕으로 SDBS 0.0028 mol/L를 사용하여 제조된 core-shell 복합입자를 NaOH 분해에 의한 pH변화, DSC에 의한  $T_g$ , 그리고 TEM 사진에 의한 입자의 모양 등으로 복합입자가 외부와 내부의 고분자 조성이 다른 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. J. S. Yoon and H. J. Jin, *Polym. Sci. Tech.*, **7(4)**, 412 (1996).
2. L. S. Park, *Polym. Sci. Tech.*, **1(4)**, 216 (1990).
3. M. Okubo, M. Seiko, and T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 383 (1983).
4. M. Okubo, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci.*, **18**, 481 (1980).
5. D. I. Lee and T. Ishikawa, *J. Polym. Sci.*, **21**, 147 (1983).
6. S. Han, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **6(1)**, 146 (1995).
7. K. Cho, J. Yang, and C. E. Park, *Polymer*, **39(14)**, 3073 (1998).
8. M. Okubo, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci.*, **20**, 45 (1982).
9. M. F. Cunningham, H. K. Mahabadi, and H. M. Wright, *J. Polym. Sci.*, **38**, 345 (2000).
10. G. H. Ma, M. Nagai, and S. Omi, *J. Coll. Inter. Sci.*, **219**, 110 (1999).