

Organic/Organic Core Shell 바인더의 중합과 처리영향

심동현 · 반지은 · 김민성 · 설수덕[†]

동아대학교 공과대학 화학공학과

(2008년 5월 16일 접수, 2008년 7월 1일 수정, 2008년 7월 1일 채택)

Polymerization and Effect of Organic/Organic Core Shell Binder

Dong Hyun Sim, Ji Eun Ban, Min Sung Kim, and Soo Duk Seul[†]

Department of Chemical Engineering,

Dong-A University, Busan 604-714, Korea

(Received May 16, 2008; Revised July 1, 2008; Accepted July 1, 2008)

초록: 아크릴계 단량체인 MMA, St, EA, BA 및 관능성 단량체인 2-HEMA 단량체를 수용성 개시제인 APS와 음이온 유화제인 SDBS를 사용하여 한 입자 내에 서로 다른 물성을 나타내는 core shell 구조의 바인더를 중합 후 부직포에 처리하여 기계적 물성을 평가하였다. Core shell 바인더 중합시 단량체 조성에 관계없이 개시제는 1.0 wt%/단량체의 농도를 가지는 APS와 0.04 wt%/단량체의 유화제를 사용했을 때 가장 높은 전환율을 나타내었고, core shell 바인더의 유리전이온도는 공중합체의 단일 전위 곡선에 비하여 core shell 바인더는 2개 이상의 전이 곡선을 얻었다. 부직포에 core shell 바인더를 처리 후 인장강도 및 신장율 측정에서 관능성 단량체를 사용한 PSt/PMMA/2-HEMA core shell 바인더가 10.75 kg/2.5 cm로 가장 높은 값을 나타내었고, 신장율 측정에는 PEA/PBA core shell 바인더가 120.00%로 가장 높은 값을 나타내었다. 결론적으로 core shell 바인더를 사용하여 부직포의 기계적 물성을 조절할 수 있었다.

Abstract: Core shell binder of organic/organic pair that has two different properties within a particle were prepared by a step emulsion polymerization of methacrylate(MMA), styrene(St), ethyl acrylate(EA), butyl acrylate(BA), and 2-HEMA by using an water soluble initiator(APS) in the presence of an anionic surfactant(SDBS). Unwoven tensile strength of the core shell binder after processing and measuring the PSt/PMMA/2-HEM core shell with the binder is a value represents the highest was 10.75 kg/2.5 cm, elongation measurements PEA/PBA core shell binder showed the highest value was 120.00%. In conclusion, using the core shell binders were able to control the mechanical properties such as tensile strength and elongation.

Keywords: core shell, particle size, tensile strength, emulsion polymerization.

서 론

유화중합은 수상에서 유화제가 만드는 미셀을 보호 콜로이드로 개시체에 의해 생성된 라디칼이 사용목적에 적합하게 배합된 단량체를 중합체로 만드는 것이다.^{1,2} 공업화가 가속되면서 사람들의 생활이 윤택해 짐에 따라 환경에 대한 관심이 높아져 기존에 사용되던 용제를 분산매질로 하여 중합된 각종 바인더를 대체할 목적으로 많은 연구가 진행되고 있는데, 이중 core와 shell 부분이 서로 다른 단량체로 중합되어 두 가지 이상의 기능을 가지는 가능성 core shell 바인더가 주목을 받고 있다.^{3,4}

유화중합에 의한 복합입자의 제조에 관한 연구는 많은 연구자들에 의해 이루어졌는데, Patsiga 등은⁵ 폴리비닐아세테이트/폴리스티렌계의 중합 반응속도를 연구하였으며 Hughes와 Brown은⁶ 몇 가지

라텍스 복합체를 합성하여 온도에 대한 비틀림율을 실험하고 공중합체나 기계적 블렌딩 등의 경우와 비교하였다.

Morgan은⁷ 연질-경질, 친수-소수 중합체 쌍을 이용하여 단량체 부가순서, 유화제와 개시제, 입자농도에 따른 최저필름형성온도(MFFT)와 광학 밀도를 측정함으로써, core 중합체와 단량체 비율에 따라 입자의 형태가 크게 영향을 받는다는 결과를 보고하였다.

그 후, Matsumoto 등이⁸⁻¹⁰ 2단계 유화중합에 의한 라텍스 복합에 관해 많은 연구를 하였는데, 폴리에틸아크릴레이트/폴리스티렌 라텍스 복합입자에서 나중에 중합된 폴리스티렌 성분이 폴리에틸아크릴레이트 입자 내부에 작은 도메인의 형태로 분산되어 있으며 복합입자의 형태가 구형이 아닌 조각 모양임을 보고하였다.

Organic/organic 또는 inorganic/organic core shell 바인더는 core와 shell의 단량체 조성을 사용목적에 적합하게끔 달리하여 부직포(unwoven), 코팅제, 도료 및 보강제 산업으로 널리 응용할 수 있는 장점을 가지고 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: Sdseol@daunet.dongA.ac.kr

유화중합을 이용해 제조한 바인더는 대체로 부직포 소재에 내열, 강도 및 신장율 등의 기계적 물성을 부여하기 위해 사용되어지는데 일반적인 공중합 방식의 바인더의 경우 그 물성을 조절하기가 쉽지 않기 때문에, 최근 환경 친화적인 organic/organic core shell 바인더를 부직포 소재에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행중이다.¹¹

Core shell 바인더에 관한 선행 연구를 살펴보면 core 및 shell 물질로 SM, MMA를 사용한 연구는 이루어지고 있으나 EA, MMA 등의 다른 단량체를 사용한 연구는 이루어지지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 core 및 shell 단량체로 St, MMA, EA 및 BA를, 관능성 단량체로서 2-HEMA를 사용하여 다중 core shell 복합입자를 제조하였다. 바인더 중합 시 평균 입자경, 입자분포, 전환율 측정 및 단량체 비율을 달리하여 최적 중합 조건을 산출하였다. 또한 core 및 shell 단량체 종류에 따른 필름형태, 유리전이온도, 및 평균 분자량을 측정하고, 부직포에 함침 후 인장강도와 신장율을 측정하여 기계적 물성을 평가하였다.

실 험

시약 및 재료. Core shell 바인더 중합시 사용된 단량체와 개시제는 모두 Aldrich 1급 시약을 사용하였다. 유화제로는 일본유지(주)

의 SDBS를 정제 없이 사용하였고, 물은 water deionizer (DF-500, Crystalab, Inc., U.S.A)를 이용하여 만든 탈이온수(deionized water, DI)를 사용하였다.

Core shell 바인더 중합 후 core 및 shell 단량체 종류에 따른 기계적 물성변화 확인을 위해 사용된 부직포는 Nylon 소재의 사제 부직포를 사용하였다. 실험에 사용한 시약의 조성을 Table 1에 나타내었다.

실험장치. 본 연구에서 중합에 사용된 장치는 Figure 1과 같은 회분식 반응기로 용량 1 L의 파이렉스 상하 분리형의 5구 플라스크를, 회전속도가 0~600 rpm까지 조절되는 정밀 교반기에 스테인리스 재질의 날개가 상하 4개인 패들형 임펠러를 사용하여 중합하였다. 또한 중합온도 조절을 위해 0~100 °C까지 조절되는 정밀 항온조를 사용하였다. 중합도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류냉각기를 설치하고 교반기의 축 부분은 실리콘 재질의 슬리브조인트를 사용하였다.

Core 중합. 안정성을 높이기 위해 preemulsion화하는 방법을 선택하고, 1 L 5구 플라스크에 이온교환수지를 주입하고 질소가스를 30초간 2분 간격으로 퍼지하여 용존산소를 제거하였다. 별도의 비이커에 일정량의 SDBS를 이온교환수에 녹이고, 이 유화제 용액에 core 중합에 사용될 단량체를 소량씩 첨가하여 preemulsion을 제조하였

Table 1. Physical Properties of Monomers and Surfactants, Initiators Used in Synthesis of Acrylic Core Shell Binder

Materials		Properties	d^{25}	M_w	b.p.(°C)	T_g (°C)	Structure
Main monomer	Methyl methacrylate (MMA)		0.936	100.12	100	105	$CH_2=CH_2COOCH_3$
	Ethyl acrylate (EA)		0.924	100.12	99	-22	$CH_2=CHCOOC_2H_5$
	<i>n</i> -Butyl acrylate (BA)		0.894	128.17	145	-55	$CH_2=CHCOOC_4H_9$
	Styrene (St)		0.909	104.15	145	100	$CH_2=CH(C_6H_5)$
Functional monomer	2-hydroxy ethyl methacrylate (2-HEMA)		1.073	130.14	67	55	$CH_2=C(CH_3)COOC_2H_4OH$
Surfactants	Sodium dodecyl benzene, Sulfonate (SDBS)		-	348.48	>300	-	$C_{12}H_{25}-(C_6H_5)-SO_3Na$
Initiators	Aommonium persulfate (APS)		1.98	228.21	120	-	$(NH_4)_2S_2O_8$
	Potassium persulfate (KPS)		2.477	270.33	<100	-	$K_2S_2O_8$

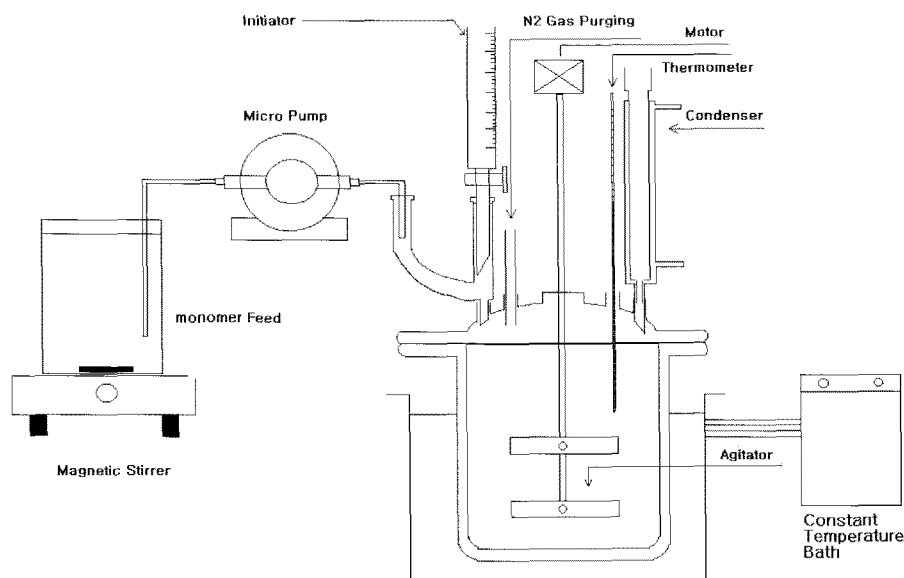


Figure 1. Polymerization reactor.

다. 제조된 preemulsion 중 10 wt%를 반응기에 주입 하고 85 °C 에서 1.0 wt%의 농도를 가진 APS수용액 중 30 wt%를 주입하여 초기 중합을 진행하였고, 120분에 걸쳐 나머지 preemulsion과 개

시제를 일정하게 주입하여 중합을 진행시키고 중합 온도에서 1시간 동안 숙성 후 중합을 종결하였다. 중합 액의 조성을 Table 2에 정리 하였다.

Table 2. Polymerization Recipe of Core Binder(Polymerization Time 4 hr, Polymerization Temperature 85 °C)

DW	SDBS (wt%/monomer)	MMA	EA	BA	St	APS (wt%/monomer)	Conversion (%)
800	0.01	100				1.0	80.1
800	0.02	100				1.0	93.0
800	0.03	100				1.0	96.6
800	0.04	100				1.0	99.0
800	0.05	100				1.0	98.5
800	0.01		100			1.0	82.0
800	0.02		100			1.0	93.5
800	0.03		100			1.0	97.0
800	0.04		100			1.0	99.1
800	0.05		100			1.0	99.2
800	0.01			100		1.0	77.3
800	0.02			100		1.0	88.1
800	0.03			100		1.0	92.3
800	0.04			100		1.0	98.6
800	0.05			100		1.0	98.7
800	0.01				100	1.0	79.5
800	0.02				100	1.0	88.3
800	0.03				100	1.0	94.6
800	0.04				100	1.0	98.4
800	0.05				100	1.0	99.2

Shell 중합. Shell 중합 시 앞서 제조한 각종 core 바인더와 DW 를 반응기에 주입 뒤 85 °C로 승온시킨 후 shell 중합에 사용될 단량체를 dropping funnel에 넣고, 1.0 wt%의 농도의 APS 수용액과 함께 240분에 걸쳐 정량 주입한 후 60분간 미반응 단량체를 제거 하기 위해 숙성 후 중합을 종결하였다.

동일한 방법으로 core 종류와 shell 단량체의 종류를 변화시켜 여러 가지의 core shell 입자를 중합하였다. Table 3에 중합 액의 조성을 정리하였으며, Figure 2는 core shell 바인더 중합에 대한 전체적인 개략도이다.

전환율. 중합시간에 따른 전환율(%)은 무게 감량법으로 계산하였다. 고형분은 일정한 시간 간격을 두고 채취한 시료를 알루미늄 접시에 담아 150 °C에서 30분 동안 건조 후 구하였다, 다음 식으로 전환율을 계산하였다.

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

W_d : 채취한 시료무게(g)

W_t : 건조 후의 시료무게(g)

T_s : 100% 전환시의 이론적인 고형분값(분율)

입자경 및 입도분포 측정. Core-shell 바인더의 입자크기 및 분포는 입도분석기(PSA; Shimazu Ltd., SALD-2001, Japan)와

Table 3. Polymerization Recipe of Shell Polymer(Polymerization Time 4 hr, Polymerization Temperature 85 °C)

Core monomer				Shell monomer				APS	DW	Conversion (%)
MMA	EA	BA	St	MMA	EA	BA	St	2-HEMA (wt%/monomer)		
30				70				1.0	425	96.1
30				68				2	425	96.4
30						70		1.0	425	95.4
30						68		2	425	95.8
30							70	1.0	425	95.2
30							68	2	425	95.3
	30			70				1.0	425	98.7
	30			68				2	425	98.8
	30					70		1.0	425	97.5
	30					68		2	425	97.9
	30						70	1.0	425	97.5
	30						68	2	425	97.8
		30		70				1.0	425	97.2
		30		68				2	425	97.5
		30			70			1.0	425	96.8
		30			68			2	425	96.9
		30				70		1.0	425	96.9
		30				68		2	425	97.2
			30	70				1.0	425	96.5
			30	68				2	425	97.0
			30			70		1.0	425	94.3
			30			68		2	425	95.0
			30				70	1.0	425	94.8
			30				68	2	425	95.1

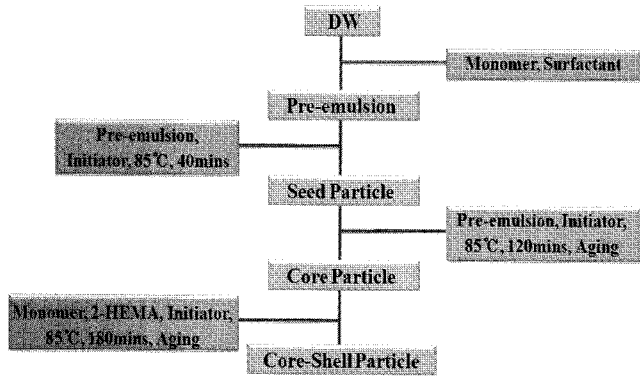


Figure 2. Schematic representation of experimental procedure for core shell composite binder.

Malvern사의 Masteriser 2000을 사용하여 측정하였고, 입자크기를 구할 때 미반응 단량체를 제거하지 않고 측정을 하였으며, 증류수에 희석(1:1000)하여 측정하였다.

분자량. Core-shell 바인더의 수평균분자량(\bar{M}_n)과 중량평균분자량(\bar{M}_w)을 측정하기 위하여 영린사의 ACME 9200 GPC 겔 투과 크로마토그래피를 사용하였다. 시료의 농도를 THF(tetrahydrofuran) 용액에 0.1 wt% 희석 후 온도를 40 °C로 하고 1.0 mL/min의 유속에서 측정하였으며, 폴리스티렌 표준품을 사용하여 보정하였다.

DSC 분석. Core-Shell 구조 확인을 위해서 중합한 복합 입자의 T_g (°C)를 TA Instruments Inc.사의 DSC Q10 모델을 사용하여 -70~200 °C의 범위에서 측정하였다.

부직포의 복합입자 처리. 중합된 core shell 바인더에 25×150 mm의 크기로 제단된 부직포 시편을 10분 동안 dipping 하고 core shell 바인더가 부직포 무게의 200 wt%가 되도록 처리 후 120 °C 온도에서 5분간 건조 후 사용하였다.

인장강도 및 신율 측정. 각 조건별 시료를 한국공업규격(KS)에 직물의 인장강도 및 신율 시험방법(K0521)에 의해 이루어졌다. Core shell 바인더에 부직포(2.5 cm×15 cm)를 30분간 함침시킨 후 120 °C에서 5분간 건조 후 만능시험기(KUTM-50, K1-PAE E&T Co.)를 사용 100 mm/min의 속도로 5회 측정 후 평균값을 사용하였다.

결과 및 토론

최적중합 조건 산출.

개시제 영향: Figure 3은 최적 중합 개시제 선정을 위해 0.05 wt%/단량체의 SDBS를 사용하고 85 °C의 중합온도에서 1.0 wt%/단량체의 농도를 가진 KPS와 APS를 사용하여 PMMA core 중합 중 시간에 따른 전환율을 측정 비교한 것이다. Figure 3에서 확인할 수 있듯이 큰 차이는 나지 않지만 APS를 사용해 중합했을 때 KPS의 경우에 비해 높은 전환율을 나타낸 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 APS가 KPS에 비해 물에 대한 용해 온도가 낮기 때문에 85 °C의 동일한 중합온도에서 APS를 사용하여 중합했을 때 수상에서 라디칼 분해속도가 KPS를 사용한 중합에 비해 빠르기 때문에 나타난 결과로 판단된다. 따라서, 최적 개시제는 APS로 결정되었다.

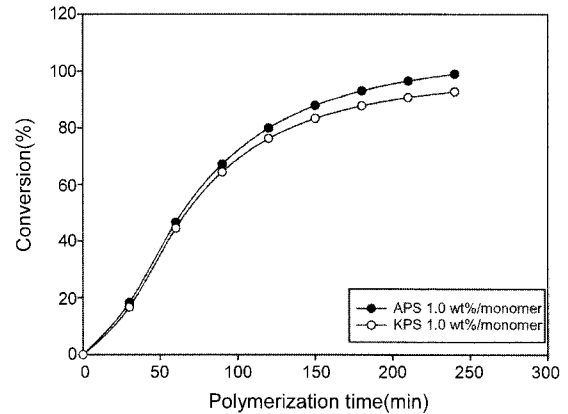


Figure 3. Effect of kind of initiator on the conversion of PMMA core polymerization.

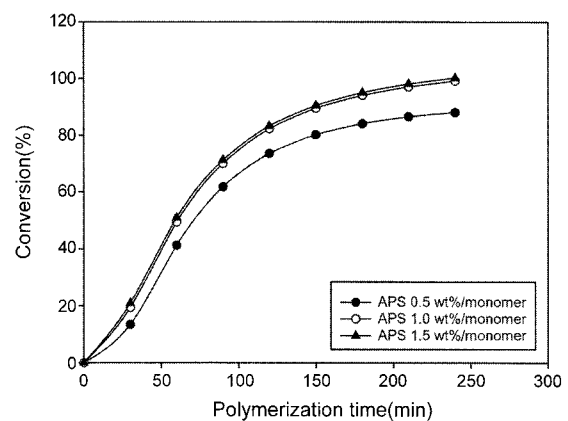


Figure 4. Effect of APS concentration on the conversion of PMMA core polymerization.

Figure 4는 개시제 농도가 중합에 미치는 영향을 조사하기 위해 PMMA core 중합중 개시제 농도를 0.5~1.5 wt%/단량체로 변화시켜 중합 시 시간변화에 따른 전환율을 나타낸 것이다. Figure 4의 전환율 측정 결과를 살펴보면 0.5 wt%/단량체의 개시제 농도의 경우 생성되는 라디칼이 적어 단량체와의 충돌이 줄어들어 88.2%의 가장 낮은 전환율을 나타내었으며, 1.0 wt%/단량체의 개시제 농도는 98.2%의 높은 전환율을 나타내었다. 그리고 개시제의 농도가 1.5 wt%/단량체일 경우 1.0 wt%/단량체의 개시제 농도에 비해 많은 라디칼이 생성되어 동일한 시간에 많은 입자 내에서 중합이 진행되어 99.8%로 가장 높은 전환율을 나타내지만 중합 열로 인해 입자 표면에 흡착되어 있던 유화제 보호층이 파괴되어 응집물이 생기는 불안정한 에멀전 상태를 나타내었다. 이와 같이 개시제 농도 변화에 따른 전환율과 응집물 생성 정도를 보았을 때 최적의 개시제 농도는 1.0 wt%/단량체로 판단된다.

유화제 영향: Figure 5는 core 중합 중 유화제 양을 최소화할 목적으로 Table 2와 같이 유화제 함량을 0.01~0.05 wt%/단량체로 변형시켜 PSt core 중합 중 시간변화에 따른 전환율을 측정하는 것이다. Figure 5의 결과에서 볼 수 있듯이 0.01 g의 유화제를 사용했을 때 77.3%로 가장 낮은 전환율을 나타내었으나 유화제 사용량이 0.04 wt%/단량체 98.6%, 0.05 wt%/단량체 98.7%로 유화제 사용

량이 증가할수록 전환율이 증가하는 현상을 나타내었다. 이와 같은 현상은 유화제 양이 증가할수록 대부분의 중합이 이루어지는 미셀 생성량이 증가되어 동시에 여러 장소에서 중합이 이루어져 나타난 결과로 판단되며, 0.04 wt%/단량체와 0.05 wt%/단량체의 전환율 측정 결과가 비슷하기 때문에 최소한의 유화제 사용량은 0.04 wt%/단량체로 결정하였다. 그리고 Table 2의 MMA, EA 및 BA를 사용한 core 중합에서도 동일한 경향을 나타내었다.

단량체 조성비에 따른 영향: Core shell 중합과정에서 core 및 shell 단량체의 조성비가 중요하다. Figure 6은 BA를 core로 MMA shell 단량체로 했을 때 단량체의 조성비를 70(BA):30(MMA), 50(BA):50(MMA), 30(BA):70(MMA)으로 변화시켜 전환율을 측정한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 BA/MMA의 비율을 70/30으로 했을 때 73.3%, 50/50일때 84.6%, 30/70일때 90.7%를 나타내었다. 이같은 결과가 모든 단량체에 적용되기는 어렵지만 단량체의 비율을 30/70으로 중합시 가장 높은 전환율을 나타내어 이후 core shell 중합은 Table 3과 같이 단량체의 조성을 30(core)/70(shell)으로 결정하였고, 관능성 단량체인 2-HEMA를 사용했을 경우 core 단량체의 함량을 고정하고 shell 단량체 함량을 조절하여 중합하였다.

Core Shell 구조확인.

입자경 및 입도분포 측정: Figure 7은 PEA core, PEA/PSt core shell 바인더, PEA/PSt/2-HEMA core shell 바인더의 입도분포

를 나타낸 것이다.

Figure 7에서 확인할 수 있듯이 PEA core의 경우 최적중합 조건에서 4시간 동안 중합 후 169 nm의 평균 입자경을 나타내었으나, PEA/PSt core shell 바인더는 core 입자 외곽에서의 shell 중합으로 인해 183 nm로 뚜렷한 증가를 보였고 관능성 단량체 2-HEMA를 사용한 PEA/PSt/2-HEMA 역시 201 nm로 평균입자경이 증가하였다. 또한 shell 중합이 이루어지면서 입도분포가 넓어짐을 확인하였으며, 이 같은 결과는 Table 4에 나타낸 여러 가지

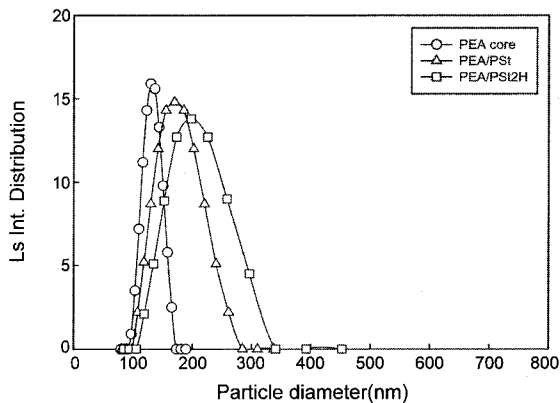


Figure 7. Particle size and size distributions of core-shell particle.

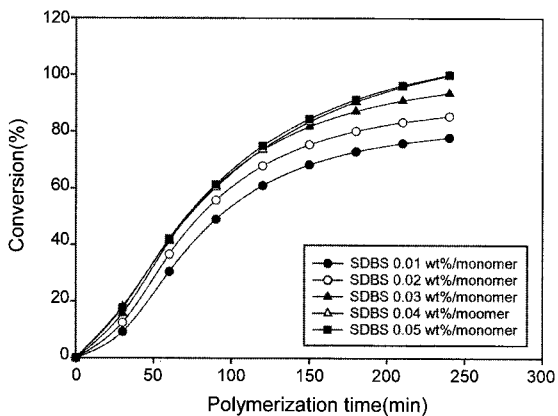


Figure 5. Effect of SDBS concentration on the conversion of PSt core polymerization.

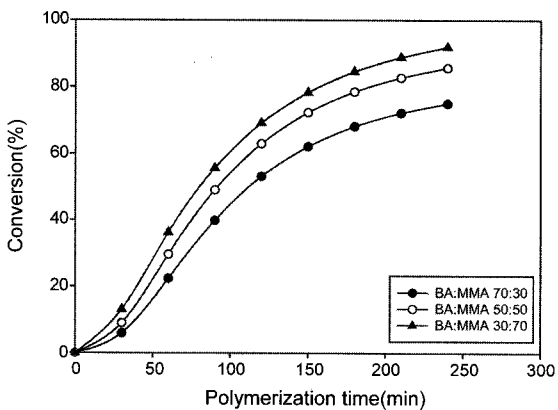


Figure 6. Effect of monomer constitution on the conversion of PBA/PMMA core shell polymerization.

Table 4. Particle Size of Core-Shell Particle(nm)

Core monomer		Shell monomer				Z Average (nm)
MMA	EA	BA	St	2-HEMA		
100					278	
	100				169	
		100			131	
			100		334	
30				70	301	
30				68	306	
30				70	303	
30				68	320	
30				70	330	
30				68	367	
	30			70	155	
	30			68	178	
	30			70	149	
	30			68	159	
	30			70	183	
	30			68	201	
		30		70	201	
		30		68	218	
		30		70	190	
		30		68	202	
		30		70	209	
		30		68	243	
		30	70		399	
		30	68		421	
		30		70	366	
		30		68	396	
		30		70	385	
		30		68	410	

core shell 바인더에서도 동일하게 나타났다.

분자량 변화: Table 5는 PMMA, PSt core 바인더 binder에 MMA, St, BA 및 BA 단량체와 관능성 단량체인 2-HEMA를 shell 단량체로 core shell 바인더를 중합 후 중량평균분자량(\bar{M}_w) 과 수평균분자량(\bar{M}_n) 변화를 나타낸 것이다. Table 5에서 확인할 수 있듯이 PMMA, PSt core 바인더는 32000~35000의 저분자량을 나타내었으나, MMA, St, BA, EA 및 2-HEMA를 shell 중합했을 때 60000~110000만의 높은 분자량 수치를 나타내었다.

유리전이온도: 일반적으로 유리전이온도를 계산하는 Fox equation은 다음과 같다.

$$\frac{1}{T_{gAB}} = \frac{1-w_B}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} \quad (2)$$

여기서 T_{gAB} 는 반응물의 유리전이온도이고, w_B 는 성분 B의 질량비, T_{gA} , T_{gB} 는 성분 A, B의 유리전이온도를 나타낸다.

Figure 8은 같은 성분비로 일반적인 공중합 형태로 중합한 Figure 8(a)의 PMMA-co-PEA와 Figure 8(b)의 PMMA/PEA core shell 바인더의 T_g 를 측정된 DSC 곡선이다. Figure 8(a)의 PMMA-co-PEA 공중합체의 경우 40 °C 부근에서 하나의 T_g 만을 나타내는 반면, Figure 8(b)의 PMMA/PEA core shell 바인더는 core 입

Table 5. Average Molecular Weight of Core Shell

Core binder	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Core shell binder	\bar{M}_n	\bar{M}_w
PMMA	32094	60013	PMMA/PEA	35723	69302
			PMMA/PEA/2-HEMA	37386	70285
			PMMA/PBA	33801	87206
			PMMA/PBA/2-HEMA	34926	87315
			PMMA/PSt	38270	65059
			PMMA/PSt/2-HEMA	40266	64828
PSt	35007	70714	PSt/PMMA	44285	71741
			PSt/PMMA/2-HEMA	46073	71873
			PSt/PEA	38238	88712
			PSt/PEA/2-HEMA	39024	87804
			PSt/PBA	36386	102972
			PSt/PBA/2-HEMA	38553	107177

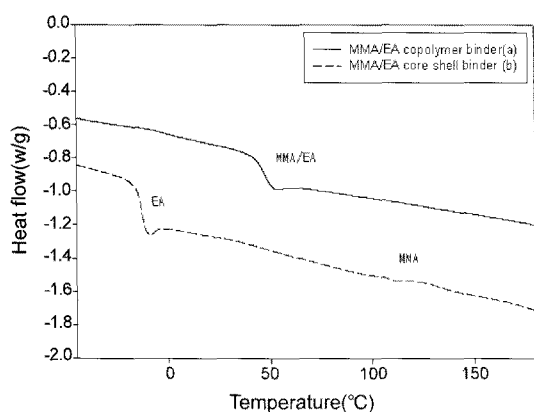
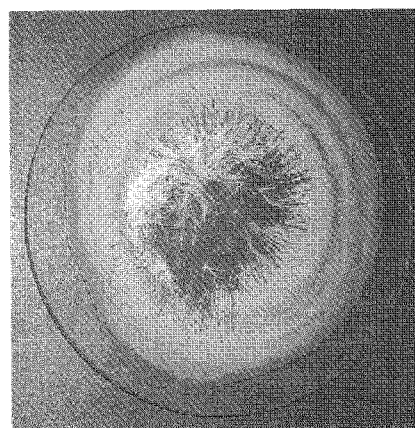


Figure 8. DSC curves of (a)PMMA-co-PEA, (b)PMMA/PEA core shell binder.

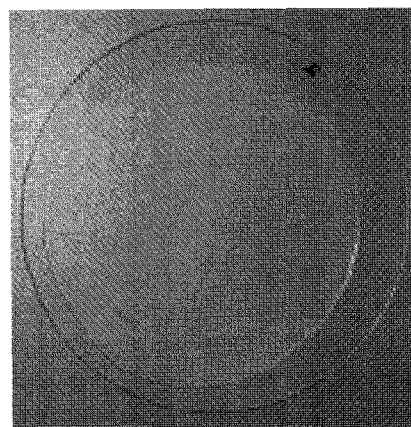
자 외곽에서의 shell 단량체의 단계 중합으로 인해 95~105 °C 부근에서의 PMMA core의 T_g 와 -15~30 °C 부근에서는 shell 단량체로 사용된 PEA의 T_g 가 나타났다. 따라서, 두 개의 유리전이 곡선의 존재를 확인함으로써 core와 shell이 서로 다른 단량체로 구성되어 있다는 것을 확인할 수 있었다.

필름형성: Figure 9는 core 및 core shell 바인더의 필름형성 정도와 투명성을 비교하기 위하여 투명한 유리판에 일정량을 도포하고 상온(25 °C)에서 건조한 후 필름을 제조하여 상호 비교한 것이다.

Figure 9(a)의 PMMA core는 105 °C로 높은 T_g 를 가지고 있기 때문에 25 °C에서 입자간 충분한 용착이 이루어지지 않아 크랙과 박편 형태의 필름형태를 나타내었고, MMA를 core로 사용하고 shell 단량체로 BA를 사용해 중합한 Figure 9(b)의 PMMA/PBA core shell 바인더는 core 단량체로 사용된 MMA가 105 °C의 높은 T_g 를 가지고 있더라도 shell 단량체로 사용된 BA의 T_g 가 -55 °C로 매우 낮아 25 °C에서 입자간 충분한 용착이 이루어져 투명한 필름을 얻을 수 있었다. 따라서, 앞서 언급한 입자성장, 분자량, 유리전이온도 및 필름형성 결과를 보았을때 core와 shell이 서로 다른 단량체로 이루어져 있다는 것을 확인할 수 있었으며, shell 단량체 종류에 따른 필름형성 상태를 보았을때 사용목적에 적합한 shell 단량체를



(a)



(b)

Figure 9. Photographs of dried film at 25 °C. (a) PMMA core binder and (b) PMMA/PBA core shell binder.

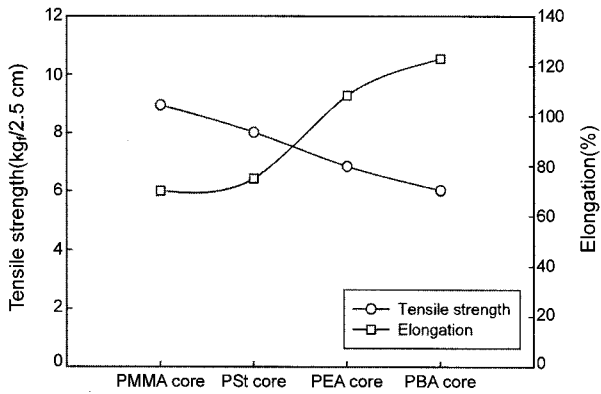


Figure 10. Tensile strength and elongation of core binder.

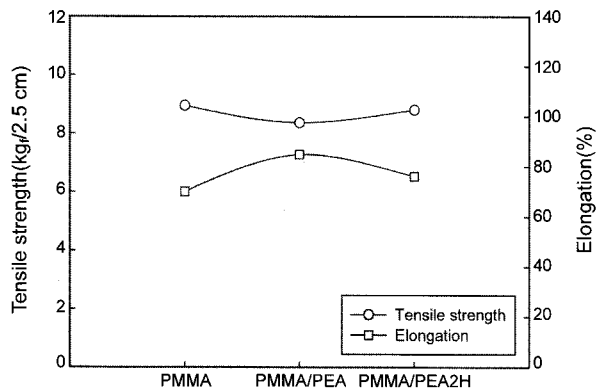


Figure 11. Tensile strength and elongation of core shell binder.

선정하여 제조한 core shell 바인더가 도료산업에서 문제가 되고 있는 표면 갈라짐 현상에 도움이 될 것으로 판단된다.

Core Shell 바인더의 기계적 물성 평가.

인장강도 및 신장율 측정: Core 및 shell 단량체 종류에 따른 기계적 물성변화를 여러 산업소재로 응용되어 사용되는 부직포에 적용시켜 확인하고자 중합된 core 및 core shell 바인더를 부직포에 적용 후 인장강도 및 신장율을 측정하여 Figures 10과 11에 나타내었다.

Figure 10은 PMMA, PEA, PSt 및 PBA core 바인더를 부직포에 적용 후 인장강도와 신장율을 측정된 것이다. 측정 결과에서도 확인할 수 있듯이 각 core 단량체의 성질 즉, 105 °C의 높은 T_g 를 가지는 PMMA core 인더가 8.95 kgf/2.5 cm로 PEA(6.85 kgf/2.5 cm), PSt(8.02 kgf/2.5 cm), PBA(6.03 kgf/2.5 cm) core 바인더에 비해 높은 인장강도를 나타내었고, 신장율 측정에서는 가장 낮은 T_g 를 가지는 PBA core 바인더가 123.00%의 신장율로 PMMA(70.10%), PEA(108.20%), PSt(75.00%)에 비해 높은 신장율을 나타내었다.

Figure 11은 Figure 10에서 살펴보았던 PMMA core 바인더에 shell 단량체로 EA와 2-HEMA를 shell 중합 후 인장강도와 신장율을 측정된 것이다. Figure 11의 결과를 살펴보면 PMMA core 바인더의 경우 8.95 kgf/2.5 cm의 인장강도와 70.10%의 신장율을 나타내었으나 PMMA/PEA core shell 바인더는 -22 °C의 낮은 T_g 를 가지는 EA 단량체의 shell 중합으로 인해 인장강도는 8.36 kgf/2.5 cm로 감소되고 신장율은 84.80%로 증가한 것을 볼 수 있

Table 6. Tensile Strength and Elongation of Core Shell Binder

Treatment binder	Drying temperature 120 °C	
	Tensile strength (kgf/2.5 cm)	Elongation (%)
None Treatment	3.67	80
PMMA	8.95	70.1
PMMA/PEA	8.36	84.8
PMMA/PEA2H	8.80	76.2
PMMA/PBA	7.45	105.0
PMMA/PBA2H	8.15	100.8
PMMA/PSt	8.63	72.2
PMMA/PSt2H	9.63	64.2
PEA	6.85	108.2
PEA/PMMA	8.95	75.0
PEA/PMMA2H	9.98	69.7
PEA/PBA	6.44	120.0
PEA/PBA2H	7.17	112.6
PEA/PSt	8.01	80.0
PEA/PSt2H	8.92	75.8
PBA	6.03	123
PBA/PMMA	7.70	100.46
PBA/PMMA2H	8.52	95.5
PBA/PEA	7.02	115.26
PBA/PEA2H	7.81	107.4
PBA/PSt	7.30	102.3
PBA/PSt2H	7.91	99.2
PSt	8.02	75.0
PSt/PMMA	9.25	70.0
PSt/PMMA2H	10.75	62.5
PSt/PEA	7.61	86.4
PSt/PEA2H	8.62	78.8
PSt/PBA	6.72	110.3
PSt/PBA2H	7.57	102.7

다. 그리고 수산기(OH)를 가진 관능성 단량체인 2-HEMA를 사용한 PMMA/PEA/2-HEMA core shell 바인더의 경우 입자간 수소결합으로 인해 8.80 kgf/2.5 cm의 인장강도와 76.20%의 신장율로 PMMA/PEA core shell 바인더에 비해 인장강도는 증가하고 신장율은 감소하는 결과를 나타내었다. 이 같은 결과는 Table 6에 나타낸 PEA, PBA 및 PSt core 바인더를 사용한 core shell 바인더에서 동일하게 나타났으며 core 및 shell 단량체를 적절하게 선정할 경우 기계적 물성을 조절할 수 있음을 확인하였다.

결론

Core shell 바인더의 제조와 물리적 특성을 연구하기 위하여 core와 shell 물질로 각각 MMA, BA, EA, St과 관능성 단량체로 2-HEMA를 사용하여 개시제의 종류 및 농도, 유화제의 함량을 변화시켜 중합 후 부직포에 적용하여 기계적 물성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Core shell 바인더 중합 시 단량체의 조성에 관계없이 개시제는 1.0 wt%/단량체의 농도를 가진 APS, 중합온도 85 °C에서 0.04 wt%/단량체의 유화제를 사용하고 core와 shell 단량체의 비율을 30 : 70

으로 설정했을 때 98% 이상의 높은 전환율을 나타내었다.

2) 평균입자경 및 입도분포 측적에서 shell 중합으로 인해 평균입자경이 증가하고 입도분포가 넓어지는 것을 확인할 수 있었다.

3) 수평균 분자량 측정에서 PMMA core 바인더의 경우 32093로 가장 낮고, shell 단량체와 관능성 단량체가 shell 중합되어 PSt/MMA/2-HEMA core shell 바인더가 40266로 가장 높았다.

4) DSC분석에서 core 및 shell 단량체를 달리해 중합했을 때, 일반 공중합체와는 달리 2개의 유리전이 곡선을 나타내어 core shell 바인더가 중합되었음을 확인하였다.

5) 필름형성 정도 확인에서 PMMA core의 경우 MMA의 높은 T_g 로 인해 필름형성이 되지 않았으나, BA를 shell 단량체로 중합한 PMMA/PBA core shell 바인더의 경우 BA의 낮은 T_g (-55 °C)로 인해 25 °C에서 건조했을 때 입자간 충분한 융착이 이루어져 투명한 필름을 얻을 수 있었다.

6) 인장강도 및 신장율 측정에서 shell 단량체의 특성에 따라 인장강도 및 신장율이 변화된 값을 나타내었다. 특히 관능성 단량체인 2-HEMA를 사용한 PSt/PMMA/2-HEMA core shell 바인더의 경우 10.75 kgf/2.5 cm로 가장 높은 값을 나타내었고, 신장율 측정에는 PEA/PBA core shell 바인더가 120.00%로 가장 높은 값을 나타내었다.

감사의 글: 본 연구는 동아대학교 학술연구비 지원에 의해서 진행 되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. CHO, *Polymer*, **39**, 14 (1998).
2. T. O. Ahn, T. W. Hwang, and J. Y. Jho, *Polymer*, **21**, 290 (1997).
3. K. C. Lee, *Polymer*, **21**, 384 (1997).
4. F. Vazquez, *Polym. Int.*, **41**, 1 (1996).
5. R. Patsiga, M. Litt, and V. Stannett, *J. Phys. Chem.*, **64**, 801 (1960).
6. L. J. Hughes and G. L. Brown, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 580 (1961).
7. L. W. Morgan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2033 (1982).
8. T. Matsumoto, M. Okubo, and T. Imai, *Kobunshi Robunshu*, **31**, 576 (1974).
9. T. Matsumoto, M. Okubo, and T. Imai, *Kobunshi Robunshu*, **33**, 575 (1976).
10. M. Okubo, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *Kobunshi Robunshu*, **36**, 459 (1979).
11. S. R. Lee and S. D. Seoul, *Korean J. Chem. Eng.*, **19**, 318 (2002).