

알킬 아크릴레이트계의 다중 Core-shell 복합입자의 제조

조대훈 · 최성일 · 고현미 · 설수덕[†]

동아대학교 공과대학 화학공학과

(2011년 2월 7일 접수, 2011년 3월 7일 수정, 2011년 3월 8일 채택)

Manufacture of Alkyl Acrylate Multi Core-shell Composite Particle

Dae-Hoon Cho, Sung-Il Choi, Hyun-Mi Go, and Soo-Duk Seul[†]

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

(Received February 7, 2011; Revised March 7, 2011; Accepted March 8, 2011)

요약: Core 입자로 methyl methacrylate (MMA), n-butyl methacrylate (BMA)를 하고 shell 입자로 MMA, BMA, styrene (St), 2-hydroxyethylmethacrylate (2-HEMA), acrylic acid (AA)를 각각 사용하여 개시제 ammonium persulfate (APS), 유화제로 sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)의 농도(0.01~0.03 wt%), 단량체의 종류와 조성을 변화시켜 수용성 유화중합으로 다중 core-shell 복합입자를 제조하여 전화율, 입자경 및 입도 분포, 평균 분자량, 분자구조, 유리전이온도, 입자의 형태 및 인장강도와 신율을 각각 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다. SDBS 농도 0.02 wt%에서 MMA core-(BMA/St/AA) shell 복합입자가 전화율이 98%로 우수하였고, 입자 직경은 SDBS 농도 0.03 wt%에서 BMA core-(MMA/St/AA) shell의 복합입자가 0.47 μm 로 높게 나왔다. 유리전이온도 측정은 단일 core-shell 복합입자의 2군데에 비하여 다중 core-shell 복합입자는 3군데가 존재하여 shell 단량체 내의 단량체의 종류와 조성에 따라 유리전이온도 조절도 가능하고 동시에 접착력이 향상된 접착소재로서 부직포 섬유 결속제로 사용될 수 있었다.

Abstract: Multi core-shell composite particles were prepared by the water-born emulsion polymerization of various core monomer such as methyl methacrylate (MMA), n-butyl methacrylate (BMA), and shell monomer such as MMA, BMA, styrene (St), 2-hydroxyl ethyl methacrylate (2-HEMA) and acrylic acid (AA) in the presence of different concentration of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS). The following conclusions are drawn from the measured conversion, particle size and distribution, average molecular weight, molecular structure, glass transition temperature with DSC, morphology, tensile strength and elongation. In the case of the concentration of 0.02 wt% SDBS, the conversion of MMA core-(BMA/St/AA) shell composite particle was excellent as 98%. In the case of the concentration of 0.03 wt% SDBS, the particle size of BMA core-(MMA/St/AA) shell composite particle was high as 0.47 μm . We confirmed that 3 points of glass transition temperatures appear for multi core-shell composite particles compared to 2 points of glass transition temperatures appear for general core-shell composite particles. We showed that it is possible to adjust glass transition temperatures according to the kind and composition of the inner shell monomer that it is can be used as a adhesive binder material with improved adhesive power.

Keywords: multi core-shell composite particle, water-born emulsion polymerization, adhesive binder, tensile strength and elongation, glass transition temperature

1. 서 론

산업이 다양하게 발달하면서 도료, 섬유, 피혁 등의

화학 및 전자소재 분야에 걸쳐 소재간의 고기능성의 접착바인더를 필요로 하게 되었고 그 시장도 점차 커지고 있다. 접착바인더는 화학성분을 기준으로 고무계, 아크릴계, 실리콘계 등으로 구별되며 제조공정을 기준으로 용제형, 수계에멀전형, 핫멜트형 등으로 나눈다.

[†]Corresponding author: Soo Duk Seul (sdseol@dau.ac.kr)

종래에는 고무계나 용제형 아크릴 접착바인더가 주로 사용되어져 왔으나, 점차 환경친화적이고 고기능성의 제품에 대한 요구가 증가되면서 최근에는 아크릴계 중합체를 이용한 수계 에멀전 타입의 접착바인더와 블록 공중합체를 이용한 핫멜트 타입의 접착바인더의 시장 규모가 점차 커지고 있다[1-4].

수용성 유화중합(water-born emulsion polymerization)은 물을 용매로 사용하기 때문에 반응 과정에서 유증기에 의한 화재와 폭발의 위험성이 없는 환경 친화적인 제조공정으로 원료 원가 면에서 저렴한 특징이 있기 때문에 대부분의 제조공법에서 그 수요가 매년 증가하고 있는 실정이다. 이와 같은 장점을 지닌 유화중합은 물을 분산매로 중합체를 제조하는 매우 유용한 기술이지만 복합 물성이 요구되는 분야에는 한계가 있어 복합 라텍스 제조에 대한 새로운 연구가 최근에 많이 되고 있다[5-8]. 유화중합에 의한 2가지 이상의 고분자 성분을 포함하는 마이크론 크기의 복합 라텍스 입자의 제조에 관한 연구는 많은 연구자들에 의해 계속되어지고 있으며, 라텍스 공업이나 고분자 블렌딩 기술면에서도 매우 흥미 있는 부분이다. 이 기술로 제조된 복합 라텍스 입자는 단량체의 구성 성분이나, 중합조건, 중합방법에 따라 core-shell, inverted core-shell, raspberry, confetti-like 등과 같은 여러 형태가 얻어진다[9].

Core-shell이란 중합되는 입자의 형태와 입자에서 중합이 일어나는 위치를 가리키며, 균일중합의 경우는 중합이 일어나는 위치를 말하며 상용성이 없는 폴리머 쌍에서는 중합반응도중 상분리가 일어나므로 중합의 위치와는 무관하게 core-shell 형태가 나타날 수 있다[10,11]. 스티렌을 이용한 유화중합의 연구 초기에는 스티렌이 모든 조성에서 폴리스티렌에 녹기 때문에 입자 내의 단량체 농도 차이가 없어 중합반응이 입자 전체에서 고르게 일어남을 가정하였다. 그러나 Williams 등[12-16]은 polymer-rich core가 monomer-rich shell에 둘러싸여 입자 내에 단량체 농도의 차이가 생기므로 입자의 표면 근처에서 중합반응이 진행된다는 core-shell 모델을 제안하였다. core-shell 중합은 상용성이 있는 폴리머인 경우보다는 상용성이 없는 폴리머 쌍인 경우에 폴리머들의 친화력이 없어, 중합도중 상분리가 일어나므로, 중합의 위치가 입자의 내부 혹은 외부에서 일어나 core-shell 형태를 나타낸다. 유화중합에 의한 복합입자의 제조에 관한 연구는 많은 연구자들에 의해 이루어졌는데, Patsiga 등[17]은 폴리비닐아세테이트/폴리스티렌계의 중합 반응속도를 연구하였으며 Hughes와 Brown[18]은 몇 가지 라텍스 복합체를 합성하여 온도에 대한 비틀림율을 실험하고 공중합체나 기계적 블렌딩 등의 경우와 비교하였다. Okubo 등[19]은 폴리에틸아크릴레이트/폴리스티렌 라텍스의 온도 의존성을 연구하였는데,

열처리에 따라 폴리에틸아크릴레이트상에 분산되어 있던 폴리스티렌 도메인이 서로 뭉쳐 연속상을 이루게 되며 이에 따라 물성 증가가 나타난다고 하였다. Min 등[20]은 폴리부틸아크릴레이트/폴리스티렌 복합라텍스의 core와 shell 사이의 그래프팅 정도를 측정하였다. 회분식, 팽윤, 적하법 등 스티렌 부가 방법에 따른 차이를 연구하여 회분식으로 반응시킨 경우 25% 이상의 가장 높은 그래프팅율을 얻었으며, 이 그래프팅 공중합체의 유화 효과에 의해 숙성 때에도 복합입자의 형태가 유지됨을 보고하였다.

본 연구는 단일 또는 다중 core-shell 복합입자로 된 접착바인더를 제조하기 위하여 주단량체로는 메틸 메타아크릴레이트(methyl methacrylate, MMA) 부틸 아크릴레이트(n-butyl acrylate, BA), 스티렌(styrene, St) 및 관능성 단량체로서 아크릴산(acrylic acid, AA), 2-하이 드록시 에틸메타아크릴레이트(2-hydroxy ethyl methacrylate, 2-HEMA)를 사용하여 core-shell 복합입자를 제조하면서, 시간변화에 따른 전화율, 입자경 및 입도분포, 수 평균 분자량, 유리전이온도를 측정하여 최적 단량체 성분비율에 따른 최적 물성을 얻었다. 생성된 중합체를 부직포에 함침시켜 건조시간에 따른 인장강도와 신율의 물성시험으로 접착력이 향상된 접착바인더로서 사용가능성을 확인하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 실험

2.1. 시약

아크릴계 다중 core-shell 접착바인더 합성에 사용된 MMA, BA, St 등의 주단량체는 Aldrich Co.의 1급 시약을, 관능기를 부여하기 위한 단량체로서 일본 Junsei Chemical Co.의 1급 시약인 2-HEMA, AA를 사용하였다. 개시제로는 ammonium persulfate (APS)를 Junsei Chemical Co.의 1급 시약을 유화제로는 sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)을 Junsei Chemical Co.의 1급 시약으로 사용하였다.

중합 시 사용된 물은 Water Deionizer (DF-500, Crystalab. Inc., U.S.A)를 이용하여 만든 탈이온수(Deionizer water)를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 단량체의 물성들을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험장치 및 중합방법

2.2.1. 실험장치

중합에 사용된 장치는 Figure 1의 사진과 같으며 반응기는 용량 1 L의 파이렉스 상하분리형의 5구 플라스크를, 교반날개는 스테인레스 재질의 날개가 상하 4개인 패들형을 사용하였다. 교반기는 회전속도가 0~600 rpm까지 조절되는 것을 사용하였고, 반응온도 조절을

Table 1. Physical properties of monomers and surfactants, initiators used in synthesis of acrylic multi core-shell adhesive

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 ₂ COOCH ₃
	n-Butyl methacrylate (BMA)	0.895	142.20	163	20	CH ₂ =C(CH ₃)COOC ₄ H ₉
	Styrene (St)	0.909	104.15	145	100	CH ₂ =CH(C ₆ H ₅)
Functional monomer	2-hydroxyethylmethacrylate (2-HEMA)	1.073	130.14	67	55	CH ₂ =C(CH ₃)COOC ₃ H ₆ OH
	Acrylic acid (AA)	1.051	72.06	139	106	CH ₂ =CHCOOH
Surfactants	Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)	-	348.48	>300	-	C ₁₂ H ₂₅ -(C ₆ H ₅)-SO ₃ Na
Initiators	Ammonium persulfate (APS)	1.98	228.21	120	-	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈

**Figure 1.** Experimental apparatus for multi core-shell polymerization.

위해 0~100°C까지 조절되는 항온조를 사용하였다. 반응도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류냉각기를 설치하고 교반기의 축부분은 실리콘 재질의 슬리브조인트를 사용하였다.

2.2.2. 중합방법

2.2.2.1. Core 입자 합성

Core 중합은 1 L 반응기 속에는 750 g의 이온교환수를 먼저 주입하고 반응을 준비하였다. pre-emulsion 제조는 별도의 비이커에 유화제 SDBS 0.01 g을 10 g의 이온교환수에 녹이고, 이 유화제 용액에 core에 사용될 단량체 45 g을 소량씩 첨가하여 단량체 pre-emulsion을 제조한 후 10 g의 이온교환수를 첨가하여 희석하였다. 희석된 단량체 pre-emulsion 중 30 g을 반응기에 주입하

Table 2. Polymerization recipe of core polymer (unit : g)

Run	DW	SDBS (50 wt%)	MMA	BMA	APS	Reaction temp. (°C)	Time (h)
MMA (CM-1)	800	0.01	60		0.5	85	4
MMA (CM-2)	800	0.02	60		0.5	-	-
MMA (CM-3)	800	0.03	60		0.5	-	-
BMA (CB-1)	800	0.01		60	0.5	-	-
BMA (CB-2)	800	0.02		60	0.5	-	-
BMA (CB-3)	800	0.03		60	0.5	-	-

고 85°C에서 1.0 wt%의 개시제 APS수용액 25 g을 첨가하여 40 min 간 서서히 적하하여 seed emulsion을 만들었다. 120 min에 걸쳐 나머지 단량체 pre-emulsion과 1.0 wt% APS수용액 25 g을 주입하여 중합을 진행시키고 85°C에서 60 min 간 숙성하여 core중합을 종결하였다. 반응액의 조성은 Table 2에 정리하였다.

2.2.2.2. Core-Shell 복합입자 합성

유화제는 계면활성제로서 중합안정성에 필수 불가결한 성분이지만 유화제의 농도가 높을 경우 중합 시 새로운 입자의 생성을 유발할 수 있으며 또한 너무 낮은 경우 응고나 불안정한 에멀전 상태가 되므로 중합안정성이 있는 범위에서 유화제의 양을 최대한 억제하여 core 입자를 제조하여야 한다.

이미 제조한 각각의 core 입자와 관능성 단량체가 포함되지 않은 shell 단량체를 증류수가 담긴 반응기에 주입한 다음 85°C로 승온시킨 1차 shell 단량체를 dropping funnel에 넣고, 1 wt% APS 수용액 10 g과 함께 4 h에 걸쳐 주입시키면서 단일 core-shell 반응을 시키고,

Table 3. Polymerization recipe of multi shell polymer (unit : g)

Run	Material													DW
	CM-1	CM-2	CM-3	CB-1	CB-2	CB-3	MMA	BMA	St	2-HEMA	AA	APS (1 wt%)		
BMA/St (BS)	80							10	10				10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH1)	80							10	9	1			10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH2)	80							10	8	2			10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH3)	80							10	7	3			10	425
BMA/St/AA (BSA1)	80							10	9		1		10	425
BMA/St/AA (BSA2)	80							10	8		2		10	425
BMA/St/AA (BSA3)	80							10	7		3		10	425
BMA/St (BS)		80						10	10				10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH1)		80						10	9	1			10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH2)		80						10	8	2			10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH3)		80						10	7	3			10	425
BMA/St/AA (BSA1)		80						10	9		1		10	425
BMA/St/AA (BSA2)		80						10	8		2		10	425
BMA/St/AA (BSA3)		80						10	7		3		10	425
BMA/St (BS)			80					10	10				10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH1)			80					10	9	1			10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH2)			80					10	8	2			10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH3)			80					10	7	3			10	425
BMA/St/AA (BSA1)			80					10	9		1		10	425
BMA/St/AA (BSA2)			80					10	8		2		10	425
BMA/St/AA (BSA3)			80					10	7		3		10	425
MMA/St				80				10	10				10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH1)				80				10	9	1			10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH2)				80				10	8	2			10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH3)				80				10	7	3			10	425
BMA/St/AA (BSA1)				80				10	9		1		10	425
BMA/St/AA (BSA2)				80				10	8		2		10	425
BMA/St/AA (BSA3)				80				10	7		3		10	425
MMA/St					80			10	10				10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH1)					80			10	9	1			10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH2)					80			10	8	2			10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH3)					80			10	7	3			10	425
BMA/St/AA (BSA1)					80			10	9		1		10	425
BMA/St/AA (BSA2)					80			10	8		2		10	425
BMA/St/AA (BSA3)					80			10	7		3		10	425
MMA/St						80		10	10				10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH1)						80		10	9	1			10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH2)						80		10	8	2			10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH3)						80		10	7	3			10	425
BMA/St/AA (BSA1)						80		10	9		1		10	425
BMA/St/AA (BSA2)						80		10	8		2		10	425
BMA/St/AA (BSA3)						80		10	7		3		10	425
MMA/St							80	10	10				10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH1)							80	10	9	1			10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH2)							80	10	8	2			10	425
BMA/St/2-HEMA (BSH3)							80	10	7	3			10	425
BMA/St/AA (BSA1)							80	10	9		1		10	425
BMA/St/AA (BSA2)							80	10	8		2		10	425
BMA/St/AA (BSA3)							80	10	7		3		10	425

30 min가량 잔류 단량체를 제거하기 위한 숙성반응으로 단일 core-shell 복합입자를 제조하였다. 다음에 관능성 단량체를 포함하는 다중 core-shell 반응을 진행시키기 위하여 관능성 단량체가 포함된 2차 shell 단량체를 1차 shell 중합과 동일한 방법으로 중합반응을 진행시킨 후 최종 중합체를 120 mesh 여과망으로 여과시켜

다중 core-shell 복합입자를 제조하였다.

동일한 방법으로 core와 shell 단량체의 종류를 변화시켜 여러 가지의 다중 core-shell입자를 합성하기 위한 반응의 조성을 Table 3에 정리하였다.

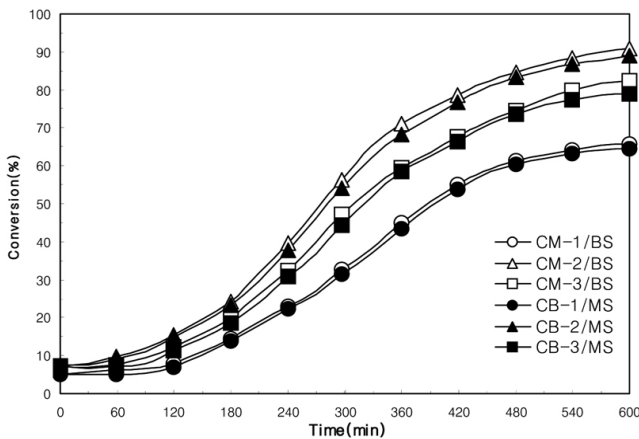


Figure 2. The effect of SDBS concentration on the conversion of core-shell polymerization.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전화율

고형분은 일정한 시간 간격을 두고 채취한 시료를 알루미늄 접시에 담아 1 h 동안 50°C 건조기에서 48 h 건조시켜 전화율을 계산하였다.

Core와 shell중합에서 사용될 최적의 개시제는 논문 [21,22]에서 이미 보고한 바와 같이 APS가 KPS에 비해 더 강한 수용성을 가지고 있어 수상에서의 라디칼 분해 속도가 빠르고, 용해되어 있는 암모늄이 성장하는 에멀전 입자에 영향을 주어 전화율이 높은 APS를 사용하였다.

Figure 2에 유화제의 농도에 따라 제조된 core입자에 2종의 shell단량체의 중합의 전화율을 나타낸 것이다. Figure 2에서 보는 바와 같이 MMA를 core입자로 BMA/St를 shell단량체로, 그리고 BMA를 core입자로 사용하고 MMA/St를 shell단량체로 사용할 경우 MMA를 core로 사용할 것이 대체로 높게 나왔으며, 이 중 유화제 농도 0.02 wt%에서 CM-2/BS가 91%로 가장 높은 전화율 나타내었다.

Figure 3은 유화제의 농도변화에 따라 제조된 core입자에 3종의 shell단량체 중합의 전화율을 나타낸 것이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 MMA를 core입자로 하고 shell단량체로 BMA/St/2-HEMA를, 그리고 BMA를 core입자로 해서 MMA/St/2-HEMA를 shell단량체로 사용할 경우에 모두 유화제의 농도 0.02 wt%에서 높게 나왔으며 이 중 CM-2/BSH2가 반응시간 600 min에서 93%로 가장 높게 나타났다.

Core입자에 대하여 shell단량체로 BMA/St/AA, 그리고 BMA core입자에 대하여 shell단량체로 MMA/St/AA 단량체에 대하여 유화제의 농도변화에 따른 전화율을 Figure 4에 나타내었다. Figure에서 보는 바와 같이 유화

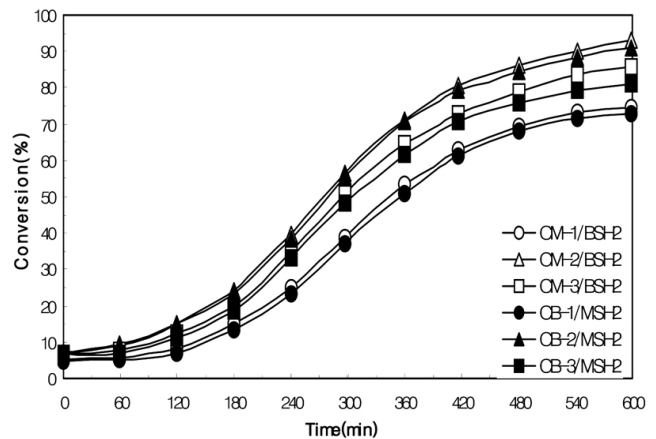


Figure 3. The effect of SDBS concentration on the conversion of multi core-shell polymerization with 2-HEMA.

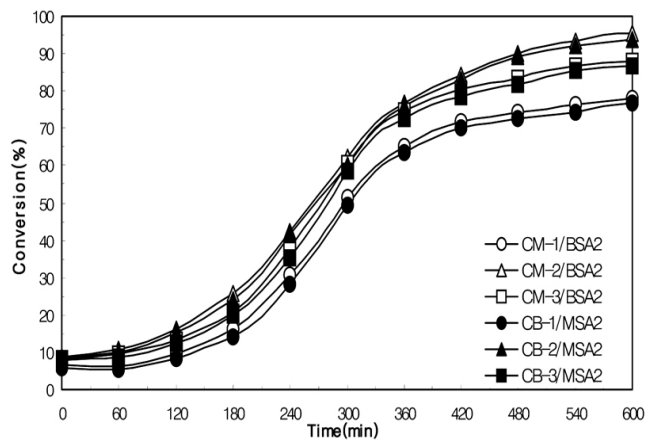


Figure 4. The effect of SDBS concentration on the conversion of multi core-shell polymerization with AA.

제 농도 0.02wt%에서 CM-2/BSA2가 95.6%로 관능성 단량체 2-HEMA를 사용했을 때 보다 높은 전화율을 나타내었다.

Figure 5는 최적의 유화제 농도인 0.02 wt%에서 MMA core입자에 대하여 shell단량체로 BMA/St, BMA/St/2-HEMA 및 BMA/St/AA의 4종류에 대한 전화율을 비교한 것이다. Figure 5에서 보는 바와 같이 shell단량체에 관능성 단량체가 함유된 것이 순수 단량체가 함유된 것보다 전화율이 높게 나타내어 87.5에서 98.0%로 BMA, BMA/St, 2-HEMA, AA의 순으로 증가되었다.

유화제 농도 0.02 wt%에서 MMA core입자에 대하여 shell단량체로 BMA/St 이외에 최적의 관능성 단량체인 AA가 함유된 BMA/St/AA shell단량체의 조성을 변화시켜 전화율을 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 보는 바와 같이 이중 CM-2/BSA가 반응시간 600 min에서 98% 이상 되어 최대의 전화율을 나타낼 수 있다.

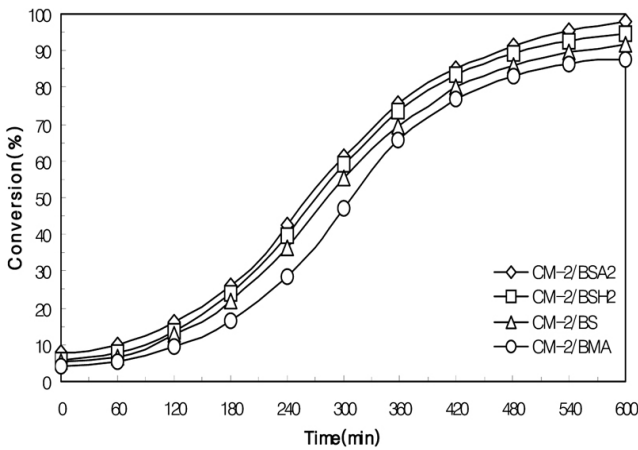


Figure 5. The effect of functional monomer on the conversion of multi core-shell polymerization at the same SDBS concentration.

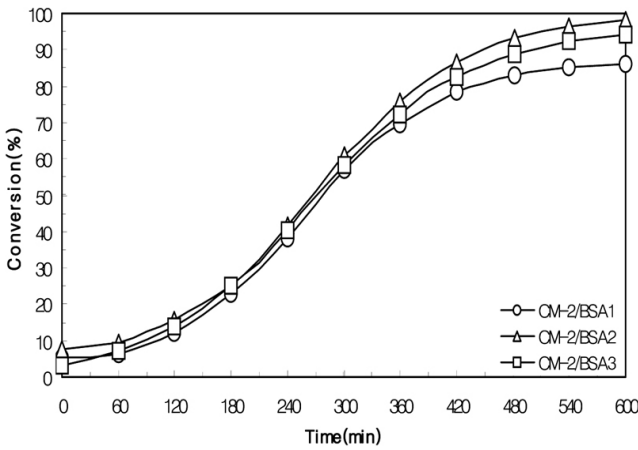


Figure 6. The effect of AA concentration on the conversion of multi core-shell polymerization at the same SDBS concentration.

3.2. 입자경 및 입도분포 측정

Core-shell 복합입자의 입자크기 및 분포는 입도분석기 (PSA; Shimazu 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.

다중 core-shell 복합입자의 입자경을 비교하기 위하여 먼저 MMA를 core입자로 한 MMA-core-(BMA/St/AA) shell 복합입자에 대하여 유화제농도 변화에 따른 복합입자의 크기와 분포를 Figure 7에 나타내고, 다음에 BMA를 core입자로 한 BMA core-(MMA/St/AA) shell 복합입자를 Figure 8에 각각 나타내었다. Figure 8에서 보는 바와 같이 MMA core인 경우 복합 입자경은 0.29 ~ 0.44 μm , BMA core인 경우 0.32 ~ 0.47 μm 로 BMA core가 MMA core때 보다 복합입자의 평균 입자경과

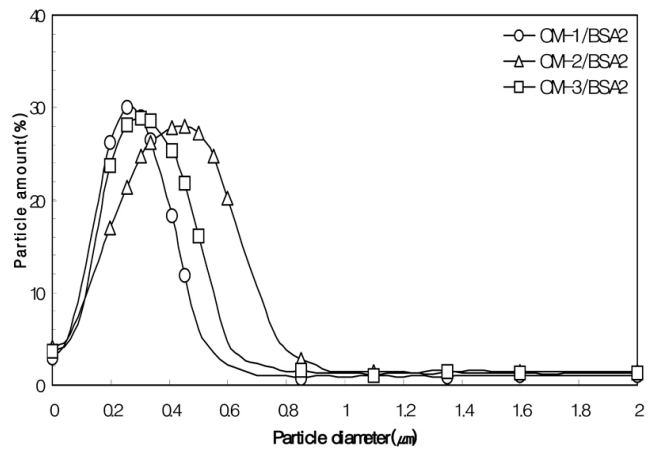


Figure 7. Particle size and size distributions of multi MMA core-(BMA/St/AA) shell composite particle at different SDBS concentration during core-shell polymerization.

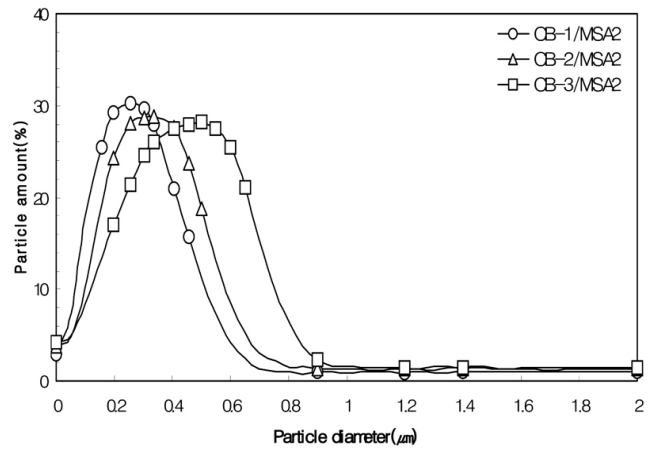


Figure 8. Particle size and size distributions of multi BMA core-(MMA/St/AA) shell composite particle at different SDBS concentration during core-shell polymerization.

분산도가 유화제 농도에 따라 각각 증가되고 유화제 농도 0.03 wt%에서 입자경이 0.47 μm 로 가장 높게 나왔다.

일반적으로 에멀전 입자의 크기는 유화제의 효율에 관련되어, 새로운 입자를 생성하지 않은 범위 내에서 충분한 양의 유화제를 사용하면 높은 안정성을 얻을 수 있다.

MMA와 BMA 모두 유화제의 농도가 증가할수록 중합체의 평균 입자경과 분산도가 증가하였는데, 특히 연결의 단량체인 BMA core는 경질의 MMA에 비해 동일한 유화제 농도에서 중합시 상대적으로 많은 응집발생으로 입자경이 큰 것을 알 수 있다.

Figure 9는 유화제 농도 0.02 wt%에서 MMA core입자에 대하여 shell단량체에서 관능성 단량체의 종류에 따른 입자경과 분산도를 측정된 것이다. Figure 9에서

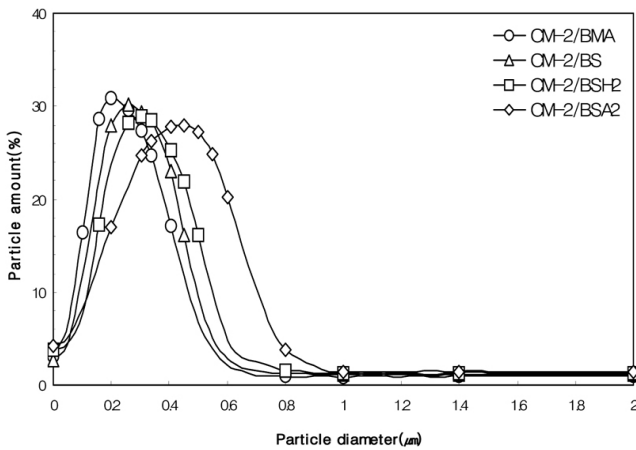


Figure 9. Particle size and size distributions of multi core-shell polymer at different functional monomer during core-shell polymerization.

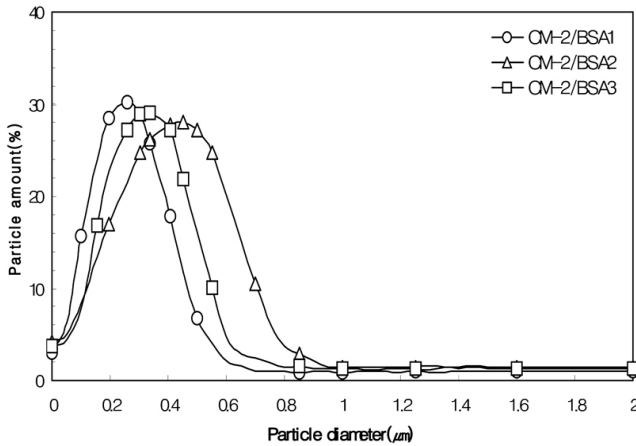


Figure 10. Particle size and size distributions of multi core-shell polymer at different AA concentration during core-shell polymerization.

보는 바와 같이 shell 단량체가 BMA, BMA/St, BMA/St/2-HEMA, BMA/St/AA의 순으로 입자경이 0.28, 0.30, 0.35, 0.44 μm 로 되어, 관능성 단량체를 사용한 복합입자들의 입자경과 분산도가 더 증가됨을 알 수 있다.

Shell 단량체에 단일 관능성 단량체를 첨가할 경우에 입자경과 입도분포 변화를 보기 위하여 MMA-core-(BMA/St/AA) shell 복합입자에 대하여 Figure 10에 나타내었다. Figure 10에서 보는 바와 같이 BSA2 core 단량체가 유화제 농도 0.02 wt%에서 평균 입자경 0.44 μm 로 가장 높게 나타냄을 알 수 있다.

결과적으로 core-shell 중합에서 전화율과 입자경은 shell 단량체로 단일에서 복합 단량체로 또한 관능성 단량체가 함유될수록 모두 증가됨을 알 수 있다.

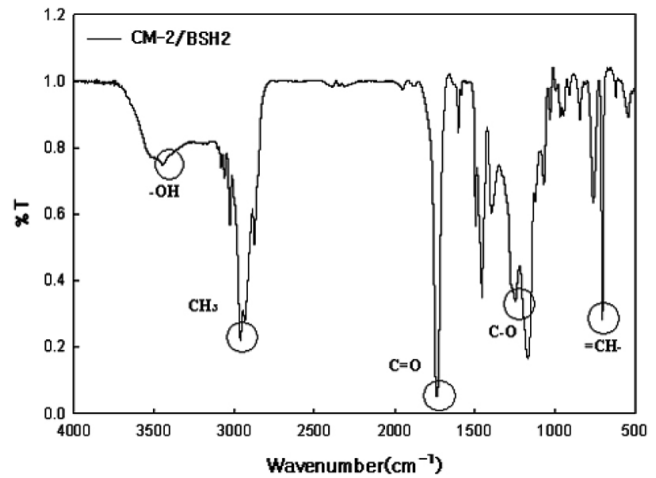


Figure 11. FT-IR spectra of PMMA/PBSH2.

3.3. 푸리에 변환 적외선 분광분석

Core-shell 복합입자의 구조분석을 위하여 AgCl 디스크에 도포 건조 또는 KBr 펠렛으로 만들어 분석하였으며 Nicolet사의 model 60STR FT-IR 분광분석기를 이용하였다. 다중 core-shell 복합입자 중 대표로 MMA core-(BMA/St/2-HEMA)인 CM-2/BSH2의 구조를 Figure 11에 나타내었다.

Figure 11에서 보는 바와 같이 1,192 cm^{-1} 부근에서 MMA와 BMA의 아크릴레이트 C-O 신축진동이 나타나며, 2,963 cm^{-1} 에서 BMA의 알킬기 CH₃ 신축진동, 1,726 cm^{-1} 에서 MMA의 에스테르 C=O 신축진동, PSt의 특성인 벤젠의 =CH- 굽힘진동을 볼 수 있다. 또한 주 단량체에 비해 관능성 단량체는 소량이므로 스펙트럼이 크게 두드러지지 않는으나 2-HEMA의 -OH 신축진동이 나타나어 구조를 확인할 수 있었다.

3.4. 입자형태 관찰

Figure 12는 MMA core에 BMA shell (a), 그리고 BMA core에 MMA shell (b)로 된 단일 core-shell 복합입자와 MMA core에 BMA/St/2-HEMA shell (c)와 BMA core에 MMA/St/2-HEMA shell (d)로 된 다중 core-shell 복합입자들의 형태를 알기 위하여 SEM사진으로 확인하였다. Figure 12에서 보는 바와 같이 (b)와 (d)는 shell 입자에 MMA 함유로 인하여 MMA 입자의 고유한 형태인 표면이 약간 일그러진 모양을 하고 있으나 (a)와 (c)는 shell 입자에 BMA의 함유로 인하여 BMA 입자의 입자 결면이 둥글고 매끈한 모양임을 알 수 있다.

SEM사진에서 BMA core로 된(d)의 경우가 MMA core로 된(c)의 경우보다 평균입자 직경이 조금 크게 나왔으며 이것은 Figures 7과 8의 다중 core-shell 복합입자의 입자경 비교 내용과 일치하였다.

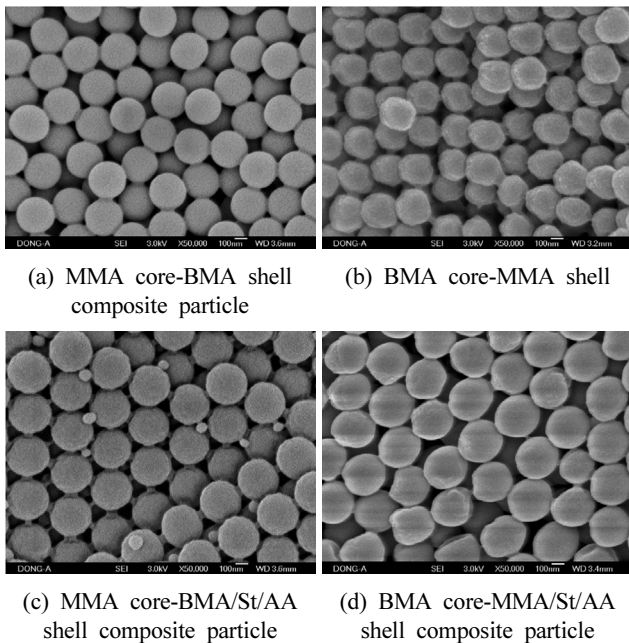


Figure 12. SEM micrograph of various core-shell composite particle.

Table 4. Average molecular weight and molecular weight distribution of multi core-shell composite polymer

Core-shell composite particle	\overline{M}_n	\overline{M}_w	Polydispersity
MMA/BMA	20293	34498	1.70
MMA/BS	20654	34905	1.69
MMA/BSH1	20183	36276	1.95
MMA/BSH2	21486	37356	1.87
MMA/BSH3	22782	38444	1.77
MMA/BSA1	24742	39356	1.56
MMA/BSA2	26113	42041	1.61
MMA/BSA3	29863	51364	1.72

3.5. 평균분자량 측정

중합한 core-shell 복합입자의 수평균분자량(\overline{M}_n)과 중량평균분자량(\overline{M}_w)을 측정하기 위하여 겔 투과 크로마토그래프(GPC; Waters Co. USA)를 이용하였다. 측정 조건은 수분을 제거하여 건조된 시료의 농도를 0.1 wt% (THF 용액)로 하고 시스템 온도 40°C, 유속은 1.0 mL/min로 관은 투과율 500, 10³, 10⁴ 및 10⁵ Å 순서로 된 μ -스타르겔 관을 사용하였으며, 측정시의 보정은 폴리스티렌 표준품을 이용하였다.

Table 4에 MMA core에 대하여 shell단량체로 BMA, BMA/St, BMA/St/2-HEMA, BMA/St/AA에 각각의 관능성 단량체의 종류와 농도를 변화시켜 중합한 몇 가지 core-shell 복합입자의 평균분자량을 나타내었다. Table 4

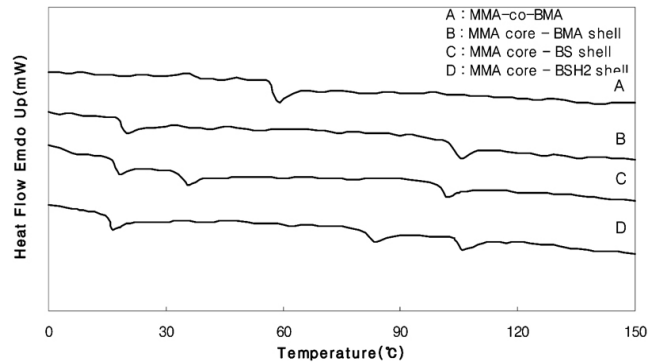


Figure 13. DSC curves of multi core-shell composite particle.

에서 보는바와 같이 shell단량체에 단일에서 복합단량체로 갈수록, 관능성 단량체로 AA를 사용한 경우 평균분자량이 점점 더 상승하는 것을 볼 수 있다.

동일한 관능성단량체 AA의 농도를 다르게 하였을 경우 PMMA/PBSA1 < PMMA/PBSA2 < MMA/PBSA3의 순으로 AA의 함량이 높을수록 수득율과 평균분자량이 증가하고, 동시에 기계적 강도인 인장강도와 접착력도 동시에 증가됨을 알 수 있었다[23].

3.6. 시차주사열량분석

중합한 core-shell 복합입자의 유리전이온도(T_g)는 DSC (Universal V 1.12E TA Instruments) 시차주사열량계를 이용하였다. 시료를 상온, 진공건조기에서 완전히 건조하여 알루미늄 시료판에 옮겨 -10~200°C의 온도 범위로 2~20 °C/min으로 가열시키면서 T_g를 측정하였다.

동일한 조성의 공중합체인 p(MMA-co-BMA), 단일 core-shell복합입자인 MMA core-BMA shell, 다중 core-shell 복합입자인 MMA core-(BMA/St) shell 및 MMA core-(BMA/St/2-HEMA) shell의 유리전이온도를 Figure 13에서 각각 비교하였다.

Figure 13에서 보는 바와 같이 공중합체 경우(a)는 유리전이온도가 하나이며, shell입자에 단량체가 함유된 단일 core-shell 복합입자(b)는 2개의 유리전이온도, shell입자에 2개의 단량체(c) 또는 2개의 단량체에 1개의 관능성 단량체가 포함된 다중 core-shell 복합입자(d)는 3개의 유리전이온도를 각각 나타내어 관능성 단량체의 종류에 따라 유리전이온도를 조절할 수 있음을 확인하였다.

3.7. 인장강도 및 신장율측정

중합한 core-shell 복합입자를 부직포(가로 × 세로 = 2 × 10 cm)에 30 min 동안 함침 시킨 후 80°C에서 40 min 간 건조하여 한국공업규격의 박리접착시험(M3725)에 의해 이루어졌다. 사용한 접착제는 동성NSC사의 NPA-8000과 경화제 NH-100을 사용하여 피착제사이에 도포

Table 5. Tensile strength and elongation of multi core-shell composite particle

Samples	Drying temperature 80°C	
	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation (%)
Blank	0.20	13.6
CM-2	2.24	7.4
CM-2/BMA	2.13	8.3
CM-2/BS	2.16	7.9
CM-2/BSH1	3.36	5.6
CM-2/BSH2	3.57	6.1
CM-2/BSH3	3.66	6.9
CM-2/BSA1	3.87	4.5
CM-2/BSA2	4.32	4.4
CM-2/BSA3	4.55	4.1
CB-2	1.89	8.9
CB-2/MMA	1.91	8.1
CB-2/MS	1.95	7.8
CB-2/MSH1	2.99	6.3
CB-2/MSH2	2.89	6.1
CB-2/MSH3	3.15	5.9
CB-2/MSA1	3.13	5.6
CB-2/MSA2	3.23	5.7
CB-2/MSA3	3.23	5.4

한 후 약 5 kgf의 하중으로 10 min 간 압착한 후 접착강도측정기(KUTM-50, K1-PAE E&T Co)로 초기접착강도(30 min), 후기접착강도(24 h) 및 상대접착강도(48 h)를 5회 이상 측정된 후 평균값을 구하여 Table 5에 신율과 함께 나타내었다.

Table 5에서 보는 바와 같이 경질의 단량체를 사용한 MMA core 복합입자는 동일한 조건에서 중합된 연질의 BMA core 복합입자에 비해 상대적으로 인장강도는 높고, 이중 shell 단량체에 관능성 단량체로 AA를 사용한 다중 core-shell 복합입자가 3.87에서 4.55 kg/cm²로 높게 나왔다.

4. 결 론

알킬 아크릴계 다중 core-shell 복합입자를 제조하기 위해 알킬 아크릴레이트계 단량체와 관능성 단량체를 사용하여 유화제의 농도, 단량체의 종류와 농도를 변화시켜 중합된 core-shell 복합입자의 전화율, 입자경과 분포, 분자량 측정, 분자구조, 유리전이온도, 입자형태 및 인장강도와 신율을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 유화제의 농도 0.02 wt%에서 전화율은 MMA core 입자가 BMA core 입자에 비하여 대체로 높고, MMA core 입자에 대해서 shell 단량체로 BMA, BMA/St, BMA/St/2-HEMA, BMA/St/AA의 순으로 증가되었고 이 중 BMA/St/AA가 98%로 가장 우수하였다.

2) 입자경은 BMA core가 MMA core에 비하여 유화제 농도에 비례하고, 유화제 농도 0.03 wt%에서 BMA core에 대하여 shell 단량체로 MMA/St/AA를 사용하였을 때 0.47 μm로 가장 높게 나왔다.

3) DSC에 의한 유리전이온도 측정에서 공중합체인 경우 1개의 유리전이온도, shell 입자에 1개의 단량체가 함유된 단일 core-shell 복합입자는 2개의 유리전이온도, shell 입자에 관능성 단량체가 포함된 다중 core-shell 복합입자는 3개의 유리전이온도가 측정되어, shell 내의 단량체의 종류에 따라 유리전이온도를 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

4) 다중 core-shell 복합입자의 인장강도와 신율의 측정을 통해 인장강도는 MMA core 입자에 대하여 shell 입자에 2-HEMA의 첨가량이 증가할수록 3.36에서 3.66 kg/cm² AA의 첨가량이 증가할수록 3.87에서 4.55 kg/cm²로 향상되어 고기능성 접착바인더로서의 사용가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 동아대학교 학술연구비 지원에 의해서 진행 되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. H. Sim and S. D. Seul, *Polymer*, **32**, 276 (2008).
2. S. R. Lee and S. D. Seul, *Korean J. Chem. Emg.*, **19**, 318 (2002).
3. W. W. Mooncai, *Adhesive Age*, **31**, 33 (1998).
4. P. Tosdjeman and E. Papon, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **38**, 1201 (2000).
5. S. D. Seul and J. M. Lim, *Polymer*, **28**, 135 (2004).
6. D. H. Sim and S. D. Seul, *Polymer*, **32**, 433 (2008).
7. D. H. Sim and S. D. Seul, *Polymer*, **33**, 45 (2009).
8. D. H. Sim and S. D. Seul, *Polymer*, **33**, 230 (2009).
9. M. Okubo, A. Yamada, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci. Polym. Letters. Ed.*, **18**, 3219 (1980).
10. K. C. Lee, *Polymer*, **21**, 348 (1997).
11. S. D. Seul, *Polymer*, **34**, 38 (2010).
12. D. J. William *et al.*, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **8**, 2617 (1970).

13. D. J. William *et al.*, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **8**, 2733 (1970).
14. P. Ksusch and D. J. William, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 143 (1973).
15. D. J. William *et al.*, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 301 (1973).
16. D. J. William *et al.*, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 3123 (1974).
17. R. Patsiga, M. Litt, and V. Stannett, *J. Phys. Chem.*, **64**, 801 (1960).
18. L. J. Hyghes and G. L. Brown, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 580 (1961).
19. M. Okubo, M. Seike, and T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 383 (1983).
20. T. I. Min, A. Klein, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2197 (1984).
21. M. S. Kim and S. D. Seul, *Polymer*, **33**, 230 (2009).
22. M. S. Sim, J. E. Ban, M. S. Kim, and S. D. Seul, *Polymer*, **32**, 470 (2008).
23. T. G. Kim, Ph. D. Thesis, Pusan National University, Pusan (2010).