

단계중합법에 의한 PMMA/PSt Composite Particle의 제조에 관한 연구

이선룡 · 설수덕 †

동아대학교 공과대학 화학공학과
(2001년 6월 7일 접수)

A Study on the Preparation of PMMA/PSt Composite Particles by Sequential Emulsion Polymerization

Sun Ryong Lee and Soo Duk Seul †

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

†e-mail : Sdseol@daumet.donga.ac.kr

(Received June 7, 2001)

요약: 음이온계 유화제를 사용하여 monomer pre-emulsion을 제조한 다음 ammonium persulfate를 개시제로 하여 단계 중합법에 의해 새로운 입자의 생성이 적고 중합 과정에서 안정성이 우수한 poly(methyl methacrylate)(PMMA)/polystyrene (PSt) 라텍스를 제조하였다. 본 연구에서는 shell 중합시에 새로운 입자의 생성이 적고 중합 중 안정성이 우수한 라텍스를 제조하기 위해 개시제농도, 유화제농도, 중합온도가 PMMA/PSt와 PSt/PMMA의 core-shell 구조에 미치는 영향을 알아 보았다. 중합한 라텍스를 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, 필름 조막성 (minimum film formation temperature; MFFT), NaOH 첨가에 의한 가수 분해에 따르는 pH를 측정하여 core-shell의 또 다른 특성을 확인하였다.

ABSTRACT: The core-shell composite latexes were synthesized by stage emulsion polymerization of methyl methacrylate (MMA) and styrene (St) with ammonium persulfate after preparing monomer pre-emulsion in the presence of anionic surfactant. However, in preparation of core-shell composite latex, several unexpected results are observed, such as, particle coagulation, low degree of polymerization, and formation of new particles during shell polymerization. To solve the disadvantages, we study the effect of initiator concentrations, surfactant concentrations, and reaction temperature on the core-shell structure of polymethyl methacrylate/polystyrene and polystyrene/polymethyl methacrylate. Particle size and particle size distribution were measured using particle size analyzer, and the morphology of the core-shell composite latex was determined using transmission electron microscope. Glass temperature was also measured using differential scanning calorimeter. To identify the core-shell structure, pH of the two composite latex solutions were measured.

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

서 론

고분자 소재의 기능 향상을 위해 2종 이상의 다른 고분자 성분을 한 입자내에 가지는, 즉 내부와 외부

가 다른 고분자 성분을 포함하는 composite particle을 가지는 latex를 합성하는 기술은 매우 흥미 있는 문제로 최근 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 composite latex는 페인트, 나염, 제지,

피혁, 건축용 binder에 응용되고 있으며 각종 충전제¹ 및 강화제² 응용에도 많은 연구가 진행되고 있다. 단계적 유화중합법으로 중합할 때 100~500 nm 크기의 미세한 입자내에 2가지 이상의 고분자는 서로 상용성이 없기 때문에 상 분리가 일어나 여러 가지 형태의 morphology를 나타내게 된다.

Styrene (St)을 이용한 유화중합 연구에서는 모든 조성에서 polystyrene (PSt)과 상용성이 있기 때문에 입자내의 단량체 농도 차이가 없어 중합 반응이 입자 전체에서 균일하게 일어남을 가정하였다. 그러나 Williams 등은³⁻⁸ 대부분 고분자로 구성되어 있는 core가 단량체가 대부분인 shell에 둘러싸여 입자내에 단량체 농도의 차이가 생기므로 입자의 표면 근처에서 중합반응이 진행된다는 core-shell 모델을 제안하였다.

Core-shell이란 중합이 일어나는 위치와 중합된 입자의 형태를 가리키는 것으로 균일중합의 경우에는 중합반응의 위치를 나타내며 상용성이 없는 고분자 쌍에서는 중합반응 도중 상 분리가 일어나므로 중합의 위치와는 무관하게 core-shell 형태가 나타날 수 있다. Core-shell 고분자는 소수성-친수성이 다른 또는 유리전이온도(T_g)가 다른 두 종류의 단량체를 각각 두 단계로 중합하여 입자내에 두 종류의 고분자가 서로 분리되어 입자내부 (core)와 외부 (shell)의 고분자 조성이 다른 유기-유기형과, 무기물 입자를 core로 하여 그 core 입자위에 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.⁹⁻¹²

따라서 본 연구에서는 유화제를 사용하여 안정성이 우수하고 중합 중 새로운 입자의 생성이 적은 polymethyl methacrylate (PMMA)/PSt와 PSt/PMMA의 core-shell 고분자를 유화제 농도, 개시제 농도, 중합온도, 교반 속도 등의 반응변수 조건에 따라 단계 중합법으로 제조하는 조건을 확립하고 그 구조를 확인하였다.

실 험

시 약. 중합에 사용된 St, MMA, ethyl acrylate

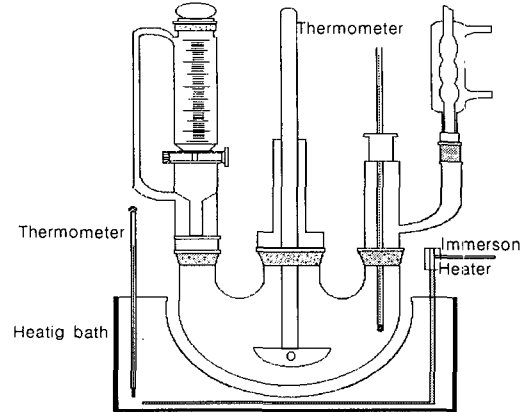


Figure 1. Experimental apparatus for semi-batch polymerization.

(EA)의 단량체는 Aldrich 1급 시약을 감압증류하여 사용하였다. 개시제로는 ammonium persulfate (APS)와 potassium persulfate (KPS)를 일급 시약을, 유화제는 일본유지(주)의 sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)를 정제 없이 사용하였다. 중합 시에 사용된 물은 탈이온수 (deionized water, DI)를 사용하였다.

실험 장치. 본 연구에서 중합에 사용된 반응기는 용량 500 mL의 Pyrex 상하분리형 5구 플라스크를, 교반기는 stainless 재질의 날개가 상하 4개인 paddle type을 사용하였다. 모터는 회전속도가 500 rpm 까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0-100 °C까지 조절되는 물중탕을 사용하였고 온도계는 일반 알코올 온도계를 사용하였다. 반응도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류 냉각기를 설치하고 교반기의 축부분은 silicone sleeve-joint를 사용하였다. Figure 1에 본 실험에 사용된 장치를 개략적으로 나타내었다.

중 합. 본 연구에서는 새로운 입자의 생성이 적으면서 중합 안정성과 전환율을 높이기 위한 최적 조건을 찾기 위해 유화제 농도, 개시제 농도와 종류, 중합온도, 교반속도 등의 조건을 변화시켜 가며 중합하였다. 먼저 DI water 5g에 SDBS 0.001 g을 녹이고 이 유화제 용액에 MMA 21.05 g을 소량씩 첨가하여 Monomer pre-emulsion을 제조하였다. 500 mL 5구 플라스크에 85 g의 이온 교환수를 주입하고 질소 가스로 30분간 purging하여 반응기 내의

용존산소를 제거하였다. 이 pre-emulsion에 다시 DI water 10 g으로 희석하였다. Monomer pre-emulsion 중의 18.03 g을 85 °C에서 반응기에 주입하고 1.0 wt% APS 수용액 7.58 g을 연속적으로 첨가하여 40분간 유지하여 seed emulsion을 만든 후 2시간에 걸쳐 나머지 monomer pre-emulsion과 1.0 wt% APS 수용액 7.58 g을 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 종류와 SDBS 양, 개시제양, 반응온도, 교반속도 등을 변화시켜 여러 가지 core polymer를 제조하였다. 이 core polymer를 2.0 wt%로 희석하여 250 g을 반응기에 주입한 다음 질소 가스로 30분간 purging하고 85 °C로 승온시킨 후 shell monomer를 2.5 g과 0.5 wt% APS 수용액 5 g을 5시간에 걸쳐 주입하여 중합반응을 진행시켰다. 주입이 끝난 후 1시간 가량 잔류 단량체를 제거하기 위해 숙성반응한 후 120 mesh 여과망으로 여과시켜 shell polymer를 얻었다. 동일한 방법으로부터 제조한 core polymer의 종류를 변화시켜 core-shell polymer를 Table 2의 recipe와 같이 제조하였다.

분 석. Latex 입자경 크기는 Malvern Instrument사의 Autosizer IIC 모델을 사용하였고 최저조막 형성온도는 두께 20 mm 정도의 스테인레스판 하부에 전기 히터를 이용해서 5 °C에서 180 °C까지 온도 구분이 되게 자체 제작한 최저조막성 형성온도 (minimum film formation temperature; MFFT) 측정기를 사용하여 측정하였다. Core-shell 구조를 확인하기 위해 NaOH 용액으로 가수분해시키면서 pH를 측정하였다. 또한 입자 모양의 확인과 유리전이온도 (T_g) 측정을 위해 Jeol사의 모델 JEM-200CX의 transmission electron microscope (TEM)과 DuPont사의 모델2100 differential scanning calorimeter general (DSC)를 각각 사용하였고 반응시간에 따른 전환율은 반응물의 고형분을 측정하여 계산하였다. 반응물의 고형분은 일정한 시간 간격을 두고 채취한 시료를 알루미늄 접시에 담아 1시간 동안 130 °C oven에서 30분간 건조시켜 구하였다.

Table 1. Recipe of Core Latex Polymerization

	ingredient	amount (g)
reactor charge	DI water	385
	SDBS	0.001
pre-emulsion	MMA	21.05
	DI water	15
initiator	APS	0.075
	DI water	7.5

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 (2.0 wt%)	250
monomer	St	2.5
initiator	APS	0.25
	DI water	4.97

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

결과 및 고찰

개시제 농도와 종류에 의한 영향. Figure 2와 3은 개시제가 반응속도에 미치는 영향을 관찰하기 위해 $0.12 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 의 SDBS를 사용하여 85 °C에서 St과 MMA을 APS의 양을 달리하여 seed 중합법으로 중합한 경우의 시간에 따른 전환율을 나타내었다. Figure 2와 3에서 나타난 바와 같이 MMA과 St 중합시 APS의 농도 $0.14 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 이상에서 98% 이상의 전환율을 나타내었다. 반응도중 APS 농도 $0.28 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 에서는 반응도중 응집물 생성이 또 APS 농도 $0.07 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 에서는 전환율이 90% 이하로 저조함을 보였다. 그 이유는 과량의 개시제인 경우는 열분해에 의한 라디칼을 쉽게 생성하는 반면 소량의 유화제를 사용한 경우와 비교할 때 과량의 개시제의 암모늄 양이온이 음이온 유화제의 이온 반발력을 감소시켜 불안하게 되어 입자끼리 응집이 일어난 것 같고 개시제의 양이 적은 경우는 생성되는 라디칼이 적어 전환율이 낮아진 것으로 보인다. Figure 4에서는 개시제 선정을 위해 동량의 KPS와 APS를 사용하여 PMMA 중합시의 전환율을 비교하였다. Figure 4에 나타난 바와 같이 APS를 사용한 경우가 KPS 경우보다 전환율이 약간 높음을 알 수 있었

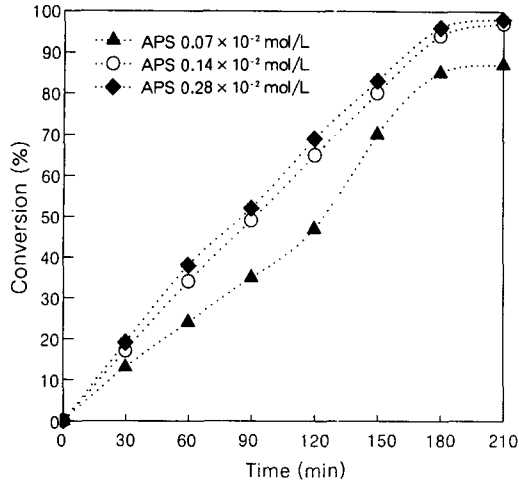


Figure 2. Effect of APS concentration on the conversion of PMMA core polymerization.

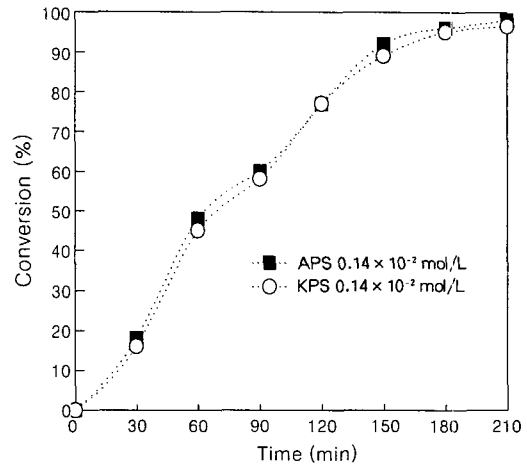


Figure 4. Effect of kind of initiator on the conversion of PMMA core polymerization.

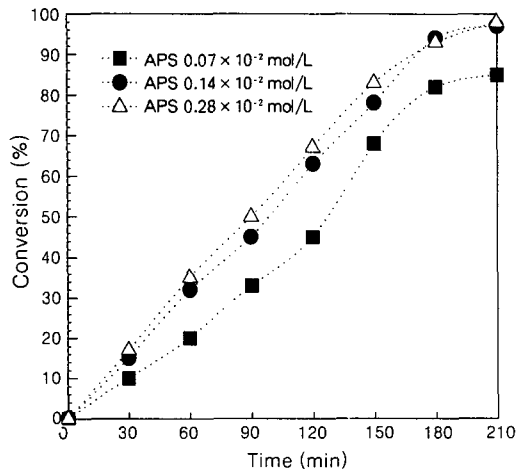


Figure 3. Effect of APS concentration on the conversion of PSt core polymerization.

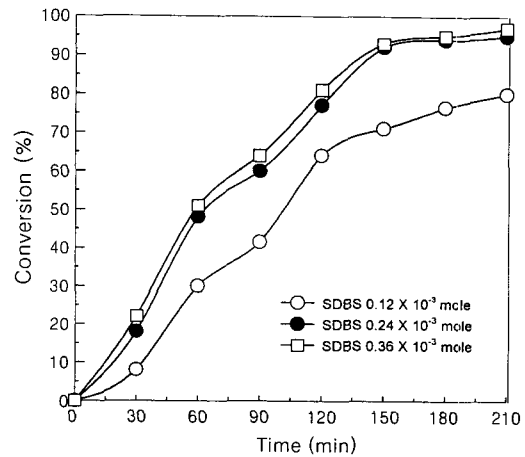


Figure 5. Effect of SDBS concentration on the conversion of PSt core polymerization.

다. 이것을 APS의 경우가 수상에서 라디칼 분해 속도가 빠르고, 용해되어 있는 암모늄염이 성장하는 에멀전 입자의 안정화에 영향을 준 것으로 보여진다. 따라서 전환율이 높고 응집물이 적게 생성되는 core latex 중합을 위한 최적의 개시제 농도는 0.14×10^{-2} mol/L로 결정되었다.

유화제의 영향. Figure 5와 6은 shell 중합시에 새로운 입자의 생성을 억제시키기 위해 core 반응중 유화제 양을 최소화하기 위해 유화제 양을 변화시켜 가

며 그에 따른 전환율을 관찰한 그래프이다. Figure 5의 St 중합시는 0.12×10^{-3} mol/L의 SDBS농도로 중합할 때는 190분 경과 후에도 전환율이 76.5% 정도로 0.24×10^{-3} , 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 형성되어 있는 monomer-swollen 미셀속으로 흡수되어

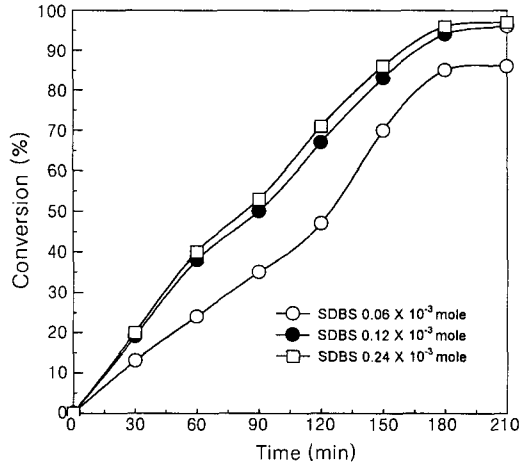


Figure 6. Effect of SDBS concentration on the conversion of PMMA core polymerization.

동시에 반응하므로 중합속도가 빠른 것으로 생각된다. MMA의 경우는 Figure 6에서 알 수 있는 바와 같이 SDBS의 양을 0.12×10^{-3} mol/L로 중합하였을 때에도 같은 시간에서 전환율이 97.5% 정도로 St 중합시보다 상대적으로 높았다. 이것은 MMA가 친수성 단량체로 물에 대한 용해도가 St보다 높아서 물속에서 형성된 라디칼이 물에 녹아 있는 MMA와 수상에서 일부분이 반응하므로 동량의 SDBS (0.12×10^{-3} mol/L)를 사용한 St의 경우보다도 전환율이 높은 것으로 생각된다. 또한 Figure 7과 8에서는 유화제가 입자의 크기와 분산도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Figure 7과 8을 보면 Figure 5와 6에서 97% 이상의 전환율을 나타내는 유화제 농도 즉 PMMA-core인 경우 0.12×10^{-3} 와 0.24×10^{-3} mole/L, PSt-core인 경우 0.24×10^{-3} 와 0.36×10^{-3} mole/L에서 유화제 농도가 증가함에 따라 입자경 분산도는 높아지면서 평균입자경은 감소함을 알 수 있었다. 이것은 유화제 농도가 높을수록 중합시에 안정성은 증가하나 2세대 입자가 생성되어 평균입자경은 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/PMMA인 경우는 PSt core 중합시에 0.24×10^{-3} mol/L임을 알 수 있었다.

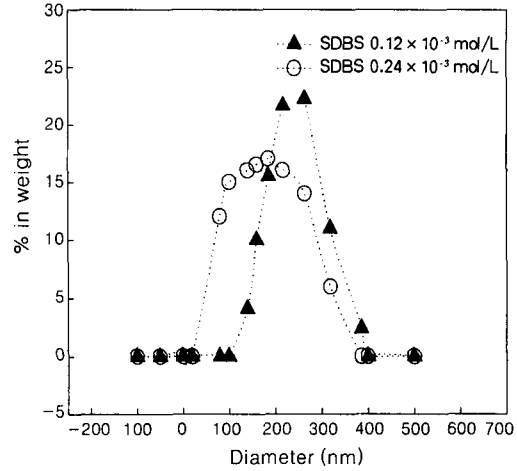


Figure 7. Particle size and size distribution of PMMA core latex at different concentration of emulsifier during core polymerization.

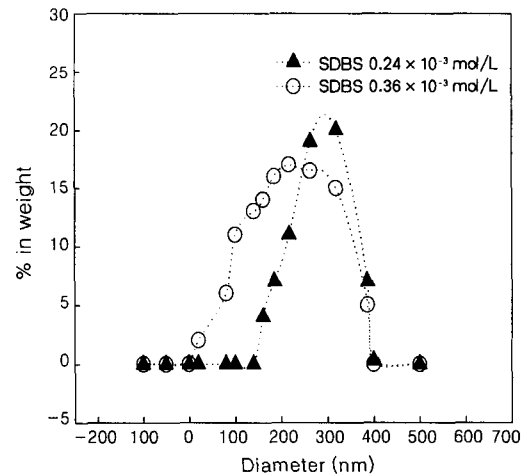


Figure 8. Particle size and size distribution of PSt core latex at different concentration of emulsifier during core polymerization.

입자 성장. Table 3과 4에는 core polymer와 shell 중합후의 실제 평균입자경을 측정된 것을 나타내었다. Table 3의 MCP-1, MCP-2는 SDBS를 0.12×10^{-3} , 0.24×10^{-3} mol/L로 각각 사용하여 중합한 PMMA core latex이고 SCP-1, SCP-2는 SDBS를 0.24×10^{-3} , 0.36×10^{-3} mol/L로 각각 사용하여 중합한 PSt core latex이다. 또한 MSP-1,

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

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

MSP-2는 MCP-1, MCP-2를 core로 core와 shell의 비율을 66.6 : 33.3으로 하여 각각 shell 중합한 PMMA/PSt core-shell 고분자이고 SMP-1, SMP-2는 SCP-1, SCP-2를 core로 core와 shell의 비율을 66.6 : 33.3으로 하여 각각 shell 중합한 PSt/PMMA core-shell 고분자이다. MCP-1과 MSP-1의 평균입자경 (Z average)을 비교하면 약 276.0 nm에서 310.0 nm로 뚜렷이 평균입자경이 증가되었으나 MCP-2와 MSP-2를 비교하면 약 175.0 nm에서 180.0 nm로 평균입자경이 거의 증가되지 않았다. 마찬가지로 SCP-1은 약 298.0 nm에서 SMP-1은 330.0 nm로 증가되었으나 SCP-2는 약 229.0 nm에서 240.0 nm로 거의 증가되지 않았다. 이와 같은 결과는 shell 중합시에 보다 높은 유화제 농도로 인해 새로운 입자가 많이 생성되어 평균입자경이 증가하지 않은 것 같으며 따라서 새로운 입자의 생성이 적고 conversion (%)이 우수한 core-shell 고분자를 제조하기 위해 PMMA/PSt (66.6/33.3)인 경우에는 PMMA core 고분자 제조시에 0.12×10^{-3} mol/L의 SDBS 농도로 중합하는 것이 적당하며 PSt/PMMA (66.6/33.3)의 core-shell인 경우는 PSt core 고분자 제조시에 0.24×10^{-3} mol/L의 SDBS를

중합하는 것이 적당한 것으로 생각된다.

Core-Shell 구조확인.

알카리 가수분해: Figure 9에는 core와 shell층의 고분자 분포를 확인하기 위해서 PMMA/PSt core-shell 고분자, PSt/PMMA core-shell 고분자, PMMA 단일중합체 그리고 PSt 단일중합체를 N/200 NaOH 용액을 2% 농도의 각 시료에 주입하여 교반하면서 65 °C에서 36시간 동안 가수분해시키면서 가수분해에 따른 pH 변화를 관찰하였다. Figure 9로부터 알 수 있듯이 PSt/PSt는 36시간 경과 후에 pH가 10.7로 가장 높았으며 PMMA/PMMA는 pH가 9.4로 가장 낮았다. 그리고 PMMA/PSt는 pH가 10.1이나 반대의 경우 즉, PSt/PMMA 경우는 pH가 9.5로 상대적으로 낮았다. 여기서 shell 부분이 PMMA로 되어 있는 PMMA/PMMA의 경우와 PSt/PMMA 경우에는 shell 부분에 존재하는 PMMA가 NaOH에 의해서 가수분해되어 sodium poly methacrylate로 되면서 NaOH가 소모되어 비교적 pH가 떨어지는 것으로 생각된다. 반면에 shell 부분이 PSt로 되어 있는 PMMA/PSt 경우와 PSt/PSt 경우에는 shell 부분에 존재하는 PSt가 NaOH에 의해 가수분해가 일어나지 않으므로 비교적 pH가 높은 것으로 생각된다. 즉, NaOH 첨가에 의한 가수분해 정도의 차이로 core와 shell 부분의 고분자 분포의 확인이 가능하였다.

유리전이온도 (T_g): Figure 10에는 PSt/PMMA 쌍에서 PSt와 PMMA의 T_g 가 각각 100 °C와 105 °C로 비슷한 관계로 shell 부분을 PEA와 공중합한 core-shell latex와 일반적인 공중합 형태로 중합한 latex의 T_g 를 측정하였다. 즉, PSt/PMMA-polyethyl acrylate (PEA) (66.6/16.65-16.65) core-shell 고분자 (a)와 조성은 동일하나 일반적인 공중합 형태로 제조한 PSt/PMMA-PEA (66.6/16.65-

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	
MSP-1			250		5		5.0	97.6	330.0	
MSP-2				250	5		5.0	97.8	240.0	

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

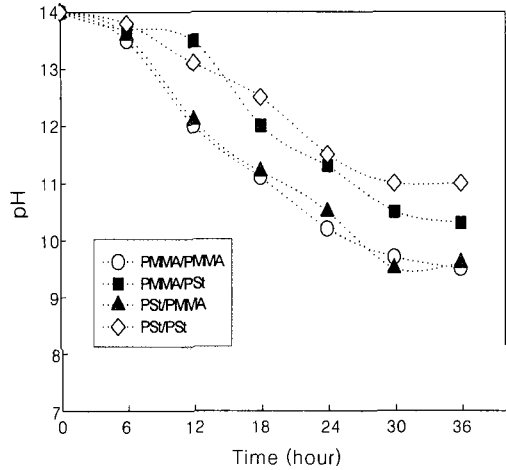


Figure 9. pH variation of core-shell polymers with time for hydrolysis by sodium hydroxide.

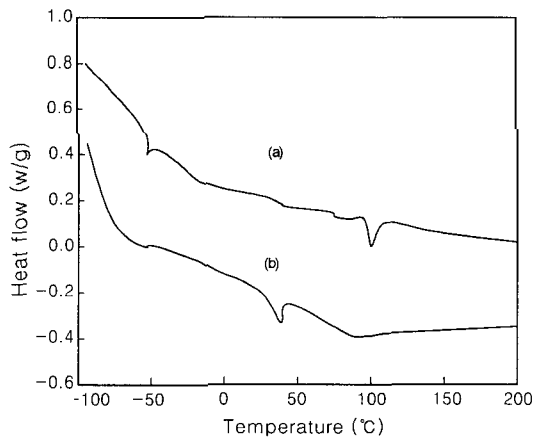


Figure 10. DSC curves of PSt/PMMA-co-PEA (66.6/16.65-16.65) core-shell polymer (a) and PSt-co-PMMA-co-PEA (66.6-16.65-16.65) terpolymer (b).

16.65) 공중합체 (b)의 T_g 를 측정한 DSC curve이다. (a)의 PSt/PMMA-PEA (66.6/16.65-16.65) core-shell 고분자에서는 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 (66.6/16.65-16.65) 공중합체에서는 79 °C 부근에서 하나의 T_g curve만 나타났다. 고분자 조성은 동일하나 (a)와 (b)의 T_g 가 다르게 나타나는 이유는 (a)의 경우에는 한 입자내에 PSt와

Table 5. MFFT of Core-Shell Latex relative to Core Latexes

core compositon (wt%) shell compositon (wt%)	PSt (66.6)	PMMA (66.6)
PMMA/PEA (33.0/0)	140	
PMMA/PEA (16.65/16.65)	55	
PMMA/PEA (0/33.0)	10	
PSt/PEA (33.0/0)		175
PSt/PEA (16.65/16.65)		63
PSt/PEA (0/33.0)		10

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.

최저조막 형성온도: Table 5에는 중합한 latex의 고분자 조성에 따른 MFFT를 확인하기 위하여 75mm cube applicator로 latex를 MFFT 테스트의 스테인레스 판에 도포한 다음 5분 후 필름 형성 여부를 확인하여 측정된 것이다. Table 5의 결과에서 알 수 있듯이 core를 PSt로 하여 shell 부분에 PMMA와 PEA를 공중합한 경우 PEA의 비율이 증가할수록 MFFT가 낮아짐을 알 수 있다. 이것의 shell 부분의 PEA의 T_g 가 낮아 필름 형성시에 입자간의 충분한 용착이 일어나기 때문으로 생각된다. 또한 PMMA를 core로 하여 shell 부분에 PSt와 PMMA와 PEA를 공중합한 경우에도 PEA의 비율이 증가할수록 MFFT가 낮아짐을 보이는데 이것 또한 shell 부분에 존재하는 T_g 가 낮은 PEA 때문인 것으로 생각된다. 그리고 동일한 양의 PEA가 shell 부분에 공중합된 경우 공중합된 고분자가 PSt와 PMMA에 따라 MFFT가 달라지는 이유는 공중합된 고분자의 친수도가 다르므로 인해 물이 MFFT에 미치는 영향 때문인 것으로 생각되며 이것의 결과로 shell 부분과 core 부분의 고분자 조성이 다를 수 있었다.

TEM: Figure 11은 PMMA core 고분자 (a)와 PSt core 고분자 (b)의 입자 모양을 TEM 촬영한 사진이고, Figure 12는 PMMA/PSt (2/1) core-shell 고분자 (a)와 PSt/PMMA (2/1) core-shell

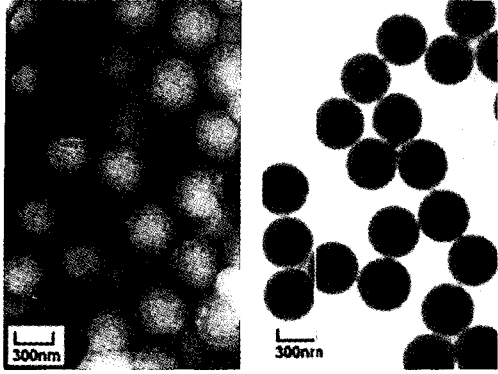


Figure 11. TEM micrograph of PMMA (a) and PSt (b).

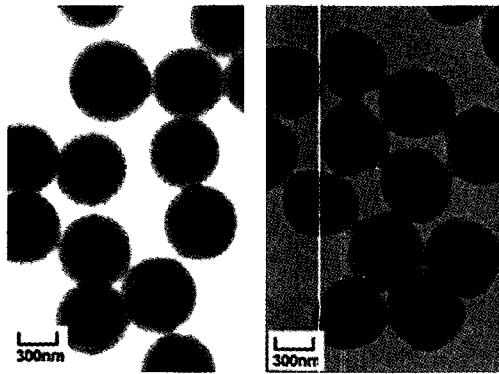


Figure 12. TEM micrograph of PMMA/PSt (66.6/33.3) (a) and PSt/PMMA(66.6/33.3) (b).

고분자 (b)의 입자 모양을 TEM 촬영한 사진이다. Figure 11의 PMMA core 고분자 (a)는 입자의 표면이 일그러진 모양을 나타내고 있으나 PSt core 고분자 (b)인 경우는 입자 표면이 매끈한 둥근 모양을 보이고 있다. 또한 Figure 12의 PMMA/PSt core-shell 고분자 (a)에서는 입자표면의 모양이 Figure 11(b)의 PSt core 고분자의 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 고분자 (b)의 경우에서도 입자 표면 모양이 Figure 11 (a)의 PMMA core 고분자 경우와 같이 일그러진 모양을 나타내는 것으로 보아서 입자의 core 부분에는 PSt가 입자의 shell 부분에는

PMMA가 존재하기 때문이라고 생각된다.

결론

본 연구에서 단계중합법에 의한 PSt/PMMA과 PMMA/PSt core-shell latex를 합성하였다. 새로운 입자의 생성이 적고 중합시 안정성이 우수한 core-shell latex를 제조하기 위해 유화제의 농도, 개시제 농도, 개시제의 종류가 매우 중요하다. 실험의 결과 유화제의 농도가 높을수록 전환율이 높고 평균 입자경이 적고 분산도가 높게 나타났다. 그러나 shell 중합시에 새로운 입자가 형성됨을 알 수 있었다. 또한 개시제의 농도가 높을수록 전환율이 높게 나타났다. 이러한 결과를 바탕으로 PSt/PMMA latex 중합시의 최적 조건은 유화제 SDBS 0.12×10^{-3} mol/L, 개시제 APS 0.14×10^{-2} mol/L의 농도, 또한 PMMA/PSt인 경우에는 유화제 SDBS 0.24×10^{-3} mol/L, 개시제 APS 0.14×10^{-2} mol/L의 농도로 결정하여 실시하였다. 이와 같은 조건으로 합성한 core-shell latex를 NaOH에 의한 가수분해, 최저 조막형성온도 측정, DSC에 의한 T_g , 그리고 TEM 사진에 의한 입자의 모양 등으로 입자가 외부와 내부의 고분자 조성이 다른 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

참고 문헌

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