

알킬 아크릴레이트와 관능성 단량체계 다중 Core-Shell 복합입자의 제조

최성일 · 조대훈 · 설수덕[†]

동아대학교 공과대학 화학공학과

(2013년 1월 14일 접수, 2013년 3월 6일 수정, 2013년 3월 11일 채택)

Preparation of Alkyl Acrylate and Functional Monomer Multi Core-Shell Composite Particles

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

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

(Received January 14, 2013; Revised March 6, 2013; Accepted March 11, 2013)

요 약: Core 입자로 methyl methacrylate (MMA), ethyl methacrylate (EMA)를 사용하고 shell 입자로 MMA, EMA, 2-hydroxyl ethyl methacrylate (2-HEMA), glycidyl methacrylate (GMA) 및 methacrylic acid (MAA)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 전환율, 입자경 및 입도분포, 평균분자량, 분자구조, 유리전이온도, 플라즈마 처리후의 접촉각, 등온열분해속도 및 인장강도를 각각 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다. SDBS 농도 0.02 wt%에서 MMA core-(EMA/GMA) shell 복합입자의 전환율이 98.5%로 우수하였고, 입자직경은 SDBS 농도 0.03 wt%에서 EMA core-(MMA/GMA) shell의 복합입자가 0.48 μm 로 높게 나왔다. 유리 전이온도 측정으로부터 공중합체는 1~2개의 전이곡선 그리고 다중 core-shell 복합입자는 3개의 전이 곡선을 얻었다. 전체적으로 접촉각리강도의 크기는 shell 단량체가 MMA core인 경우 EMA/MAA > EMA/2-HEMA > EMA/GMA의 순으로 되었다.

Abstract: Multi core-shell composite particles were prepared by the water-born emulsion polymerization of various core monomers such as methyl methacrylate (MMA), ethyl methacrylate (EMA) and shell monomers such as MMA, EMA, 2-hydroxyl ethyl methacrylate (2-HEMA), glycidyl methacrylate (GMA) and methacrylic acid (MAA) in the presence of different concentrations of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS). The following conclusions are drawn from the conversion, particle size and distribution, average molecular weight, molecular structure, glass transition temperature with DSC, contact angle after plasma treatment, tensile strength and isothermal decomposition kinetics. In the case of the concentration of 0.02 wt% SDBS, the conversion of MMA core-(EMA/GMA) shell composite particles was excellent as 98.5%. In the case of the concentration of 0.03 wt% SDBS, the particle size of EMA core-(MMA/GMA) shell composite particles was high as 0.48 μm . We confirmed that 3 points of glass transition temperatures appear for multi core-shell composite particles compared to 1~2 points of glass transition temperatures appear for general copolymer particles. Overall, the adhesion strength of shell composite particles was in the order of EMA/MAA > EMA/2-HEMA > EMA/GMA.

Keywords: multi core-shell composite particles, water-born emulsion polymerization, isothermal decomposition kinetics, tensile strength, glass transition temperature

1. 서 론

아크릴 접착바인더로 사용되는 단량체는 유리전이온도가 대부분 낮은 아크릴레이트계열로 알킬아크릴레이트

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

및 알킬 메타크릴레이트 등[1-3]이 있다. 이들 단량체의 단일 중합체는 부드럽고 접착성이 있으나 단일 중합체 단독으로는 접착바인더로서 사용할 수 없으므로 단일 단량체에 여러 종류의 2차 공단량체들과 공중합시켜서 접착제의 성능을 변형시킬 수 있다. 즉 2차 공단량체를 사용함과 동시에 기능성기를 가진 단량체들을 아크릴 접착바인더로 사용할 수 있는데 이들 기능성 단량체는 젖음성에 영향을 미치고 가교를 할 수 있게 한다. 이러한 극성이 있는 단량체를 소량 사용하여 접착제를 피착면에 붙이면 시간이 경과함에 따라 접착력이 더욱 향상된다.

공중합체의 물성은 사용한 단일 중합체의 중간적인 성질을 갖는다고 볼 수 있으며 해당하는 단일 중합체들을 혼합했을 때의 성질과 동일함을 알 수 있다[4]. 더 긴 결사슬을 가진 폴리머의 경우에 있어서는 열경화하려는 경향을 보이며 이것이 공중합체의 가소화에 영향을 준다. 또한 공중합체의 순서분포에 중요한 변수로 작용할 수 있는데 이것은 단량체를 첨가하는 순서에 따라 달라질 수 있다. 그러나 접착바인더로 사용하는 중합체는 순서분포가 약간의 차이가 있어도, 물성이 크게 영향을 받는 일은 드물다.

아크릴 접착바인더내의 관능기는 내부 분자가 교장소를 제공해주며 또한 접착력을 강화시키고 여러 관능기와의 반응으로 결합력을 향상시킨다. 접착력 향상에 대한 관능기는 메커니즘은 피착체로의 초기 접착을 빨리, 강하게 해서 접착제와 피착제 사이에 2차결합으로 접착을 강하게 하는 것[5-8]이다.

유화중합 용매로서 물을 사용하기 때문에, 원가면에서 저렴하고 중합반응기의 반응과정에서 폭발의 위험성이 없어 환경 친화적인 중합법으로 각광을 받고 있다. 유화중합을 위한 필수적인 요소로는 단량체(30~50 vol%), 분산매, 개시제(대체로 분산매에 용해되는 수용성 개시제), 유화제(1~5 wt%, 단량체 기준)등을 들 수 있다. 유화제는 초기에는 단량체의 안정성, 그리고 중합 후에는 생성된 폴리머 입자들에 안정성을 부여하기 위해 사용되는 일종의 계면활성제이다. 고분자공업에 많이 사용되고 있는 유화중합법[9,10]은 다른 중합법에 비하여 다음과 같은 장·단점을 가지고 있다.

장점으로는 빠른 중합속도로 분자량이 높은 폴리머를 얻을 수 있고 개시반응, 정지반응 및 연쇄이동 반응 등에 의해 중합반응의 조절이 용이하며 분산매로서 물을 사용하므로 폴리머 취급 공정이 비교적 단순하고 다른 폴리머 용액에 비하여 고농도의 라텍스를 낮은 점도로 얻을 수 있어, 생산물의 교반이나 이송이 아주 쉬운데 반해 유화제와 기타 첨가제가 잔존하므로 폴리머의 순도가 낮고 폴리머의 입체구조 등 정교한 폴리머를 얻기 어려운 단점도 있다.

유화중합에 의한 core-shell 복합입자 제조에 관한 연구는 도료·페인트, 섬유, 피혁 등의 화학 및 전자 재료의 점·접착제나 바인더 소재로 많이 응용되어 제품의 물성을 다양하게 변화시킬 수 있다[11-17].

Min 등[18]은 폴리부틸아크릴레이트/폴리스티렌 복합 라텍스의 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 유화효과에 의해 숙성 때에도 복합입자의 형태가 유지됨을 보고하였다.

또한 폴리메틸메타아크릴레이트를 입자중으로 하여 스티렌과 염화비닐을 중합한 복합입자에 관한 연구가 Cho와 Lee[19]에 의해 행해졌는데, 개시제의 종류, 입자중의 크기와 분자량, 팽윤 정도, pH, 반응온도 등 여러 중합조건에 따른 입자형태와 반응속도가 고찰되었다.

최근 Okubo 등[20]은 폴리부틸아크릴레이트/폴리스티렌 쌍에 소수성 이온 공단량체를 첨가시켜 두 물질 사이에 이온결합을 도입함으로써 물성의 향상을 가져올 수 있음을 발표하였다. 그리고 Nakamura 등[21]은 에폭시 수지에 폴리부틸아크릴레이트의 분산을 향상시키기 위해 폴리부틸아크릴레이트 위에 폴리메틸메타아크릴레이트를 씌운 폴리부틸아크릴레이트/폴리메틸메타아크릴레이트 core-shell 라텍스 입자의 합성을 연구하였다.

본 연구는 다중 core-shell 복합입자를 제조하기 위하여 주 단량체로는 알킬메타아크릴레이트 계열의 메틸메타아크릴레이트(methyl methacrylate, MMA), 에틸메타아크릴레이트(ethyl methacrylate, EMA)에 관능성 단량체로서 α -하이드록시 에틸메타아크릴레이트(α -hydroxy ethyl methacrylate, 2-HEMA), 글리시딜 메타아크릴레이트(glycidyl methacrylate, GMA) 및 메타아크릴산(methacrylic acid, MAA)를 사용하여 core-shell 복합입자를 제조하는데, 시간변화에 따른 전환율, 단량체의 종류와 함량비, 입자직경 및 입도분포, 점도평균 분자량, 유리전이온도, 접촉각 측정 및 플라즈마 표면처리, 등온열분해 속도해석, 인장강도 측정에 따른 자료를 얻었다.

2. 실험

2.1. 시약

아크릴계 다중 core-shell 접착바인더 제조에 사용된 MMA, EMA 등의 methacrylate계의 주단량체는 Aldrich Co.의 1급 시약을, 관능기를 부여하기 위한 methacrylate계 관능성 단량체로서 일본 Junsei Chemical Co.의 1급 시약인 MAA, 2-HEMA, GMA를 사용하였다. 개시제로는 ammonium persulfate (APS)를 Junsei Chemical Co.의 1급

Table 1. Physical Properties of Monomers, Surfactants, and Initiators Used in Synthesis of Acrylic Multi Core-shell Adhesive

Materials		Properties	d ²⁵	Mw	b.p. (°C)	T _g (°C)	Structure
Main monomer	Methyl methacrylate (MMA)		0.946	100.12	100	105	CH ₂ =CH ₃ COOCH ₃
	Ethyl methacrylate (EMA)		0.912	114	118	65	CH ₂ =C(CH ₃)COO(C ₂ H ₅)
Functional monomer	2-hydroxyethylmethacrylate (2-HEMA)		1.073	130.14	67	55	CH ₂ =C(CH ₃)COOC ₂ H ₄ OH
	Glycidyl methacrylate (GMA)		1.068	142.15	189	46	CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₂ CHOOH ₂
	Methacrylic acid (MAA)		1.015	56.09	163	130	CH ₂ =C(CH ₃)COOH
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

Table 2. Polymerization Recipe of Core Polymer

Run	DW	SDBS (50 wt%)	MMA	EMA	APS	Reaction temp. (°C)	Time (h)
MMA (CM-1)	750	0.01	50		0.5	85	4
MMA (CM-2)	750	0.02	50		0.5	-	-
MMA (CM-3)	750	0.03	50		0.5	-	-
EMA (CE-1)	750	0.01		50	0.5	-	-
EMA (CE-2)	750	0.02		50	0.5	-	-
EMA (CE-3)	750	0.03		50	0.5	-	-

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. 중합방법

2.2.1. Core 입자 제조

2.2.1.1. Pre-emulsion 제조

Core 입자 중합은 1 L 반응기 속에는 730 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 50 g을 소량씩 첨가하여 core pre-emulsion을 제조한 후 다시 10 g의 이온교환수를 첨가하여 희석하였다.

2.2.1.2. Seed Emulsion 제조

희석된 단량체 pre-emulsion중 20 g을 반응기에 주입하고 85°C에서 1.0 wt%의 개시제 APS수용액 25 g을 첨가하여 40 min간 서서히 적하하여 seed emulsion을 만들었다. 120 min에 걸쳐 pressure equalizing dropping funnel에 core pre-emulsion과 1.0 wt% APS 수용액 25 g을 주입하여 중합을 진행시키고 85°C에서 60 min간 숙성하여 core중합을 종결하였다. 반응액의 조성은 Table 2에

정리하였다.

2.2.2. 단일 및 다중 Core-Shell 복합입자 제조

Shell 단량체의 pre-emulsion은 별도의 비이커에 SDBS 0.01 g을 10 g의 이온교환수에 녹이고, 이 속에 shell로 사용될 단량체 80 g을 소량씩 첨가하여 shell pre-emulsion을 제조한 후 다시 10 g의 이온교환수를 첨가한 후 희석하여 pressure equalizing dropping funnel에 넣었다. 이미 제조한 core 입자를 반응기에 주입한 다음 85°C로 승온시킨 후 shell 단량체를 1 wt% APS 수용액 10 g과 함께 4 h에 걸쳐 서서히 주입시키면서 단일 core-shell 반응을 시키고, 30 min 가량 잔류 단량체를 제거하기 위한 숙성반응을 함께 진행시켰다. 최종 중합체를 120 mesh 여과망으로 여과시켜 core-shell 복합입자를 제조하였다.

Core와 shell 단량체의 종류와 조성을 변화시킨 반응의 조성을 Table 3에 정리하였다.

2.3. 기기분석 및 등온열분해 속도해석

평균 입자경 및 입자 분포도는 분석시료를 탈이온수 0.5%로 희석 후 COULTER사의 LS230 Model을 사용하였다. 측정시간은 60 s로 하였으며 0.04~30.0 μm 범위에서 측정하였다. 중합한 core-shell 복합입자의 구조분석은 NICOLET사의 FTIR 380모델을 이용하여 투과법으로 적외선분광분석을 하였다. 점도 평균분자량은 동점도계로 ISO/DIS 3105, ASTM D 2515 규격에 따라

Table 3. Polymerization Recipe of Multi Shell Polymer

unit : g

Run	Material													DW
	CM-1	CM-2	CM-3	CE-1	CE-2	CE-3	MMA	EMA	2-HEMA	MAA	GMA	APS (1 wt%)		
EMA (E)	70							10				10	425	
EMA/2-HEMA (EH1)	70							10	1			10	425	
EMA/2-HEMA (EH2)	70							10	2			10	425	
EMA/2-HEMA (EH3)	70							10	3			10	425	
EMA/MAA (EM1)	70							10		1		10	425	
EMA/MAA (EM2)	70							10		2		10	425	
EMA/MAA (EM3)	70							10		3		10	425	
EMA/GMA (EG1)	70							10			1	10	425	
EMA/GMA (EG2)	70							10			2	10	425	
EMA/GMA (EG3)	70							10			3	10	425	
EMA (E)		70						10				10	425	
EMA/2-HEMA (EH1)		70						10	1			10	425	
EMA/2-HEMA (EH2)		70						10	2			10	425	
EMA/2-HEMA (EH3)		70						10	3			10	425	
EMA/MAA (EM1)		70						10		1		10	425	
EMA/MAA (EM2)		70						10		2		10	425	
EMA/MAA (EM3)		70						10		3		10	425	
EMA/GMA (EG1)		70						10			1	10	425	
EMA/GMA (EG2)		70						10			2	10	425	
EMA/GMA (EG3)		70						10			3	10	425	
EMA (E)			70					10				10	425	
EMA/2-HEMA (EH1)			70					10	1			10	425	
EMA/2-HEMA (EH2)			70					10	2			10	425	
EMA/2-HEMA (EH3)			70					10	3			10	425	
EMA/MAA (EM1)			70					10		1		10	425	
EMA/MAA (EM2)			70					10		2		10	425	
EMA/MAA (EM3)			70					10		3		10	425	
EMA/GMA (EG1)			70					10			1	10	425	
EMA/GMA (EG2)			70					10			2	10	425	
EMA/GMA (EG3)			70					10			3	10	425	
MMA (M)				70			10					10	425	
MMA/2-HEMA (MH1)				70			10		1			10	425	
MMA/2-HEMA (MH2)				70			10		2			10	425	
MMA/2-HEMA (MH3)				70			10		3			10	425	
MMA/MAA (MM1)				70			10			1		10	425	
MMA/MAA (MM2)				70			10			2		10	425	
MMA/MAA (MM3)				70			10			3		10	425	
MMA/GMA (MG1)				70			10				1	10	425	
MMA/GMA (MG2)				70			10				2	10	425	
MMA/GMA (MG3)				70			10				3	10	425	

후면에 계속

Table 3. Polymerization Recipe of Multi Shell Polymer

unit : g

Run	Material													DW
	CM-1	CM-2	CM-3	CE-1	CE-2	CE-3	MMA	EMA	2-HEMA	MAA	GMA	APS (1 wt%)		
MMA (M)				70			10						10	425
MMA/2-HEMA (MH1)				70			10		1				10	425
MMA/2-HEMA (MH2)				70			10		2				10	425
MMA/2-HEMA (MH3)				70			10		3				10	425
MMA/MAA (MM1)				70			10			1			10	425
MMA/MAA (MM2)				70			10			2			10	425
MMA/MAA (MM3)				70			10			3			10	425
MMA/GMA (MG1)				70			10				1		10	425
MMA/GMA (MG2)				70			10				2		10	425
MMA/GMA (MG3)				70			10				3		10	425

Capillary Viscometer 525-33/IIIc type을 사용하고, 측정 온도 조절은 SCHOTT사의 Viscometer Bath CT-52 모델 사용하여 측정하였다.

단일 및 다중 core-shell 복합입자의 유리전이온도를 상호비교하기 위하여 시차주사열량계(Universal V 1.12E TA Instruments)를 사용하였다. 건조한 시료를 알루미늄 팬(pan)에 넣고 -10~200°C의 온도범위로 가열속도를 10°C/min로 승온시키면서 측정하였다.

등온열분해 속도해석은 스위스 메틀러사의 HG53 Halogen moisture analyser로 중합한 core-shell 복합입자 시료를 0.5 ± 0.01 g 정칭하여 알루미늄 팬에 등온온도 100~200°C로 변화시켜 120 s 동안 측정된 중량변화를 구하였다. 측정된 중량변화 값으로 반응속도 매개변수인 반응속도상수와 반응차수 및 분해활성화에너지를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전환율

유화제 SDBS의 농도변화에 따르는 core-shell 단량체의 종류에 따른 중합의 전환율을 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 보는 바와 같이, core단량체로 MMA와 EMA를 shell단량체로 EMA와 MMA를 각각 사용할 경우 서로 비교해보면, 유화제 농도 0.02 wt%에서 core로 MMA 또는 EMA를 사용할 경우 모두 다른 농도에 비하여 높

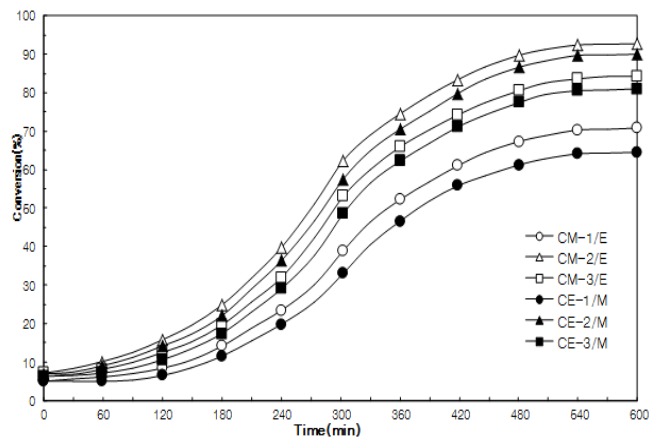


Figure 1. Variations of the conversion of core-shell composite on the SDBS concentration.

은 전환율을 나타내었다. 또한 유화제 농도 0.02 wt%에서 MMA를 core로 사용한 CM-2/E의 전환율이 92.2%로 EMA를 core로 사용한 CE-2/M의 90.3%보다 전환율이 높은 것을 알 수 있다.

Figure 2는 유화제의 농도변화에 따라 단일 core단량체에 관능성 단량체인 MAA를 첨가한 복합 shell단량체로 하여 다중 core-shell 중합의 전환율을 나타낸 것이다. Figure 2에서 보는 바와 같이, MMA를 core단량체로 하고 shell단량체로 EMA/MAA를, 그리고 EMA를 core단량체로 해서 MMA/MAA를 shell단량체로 사용할

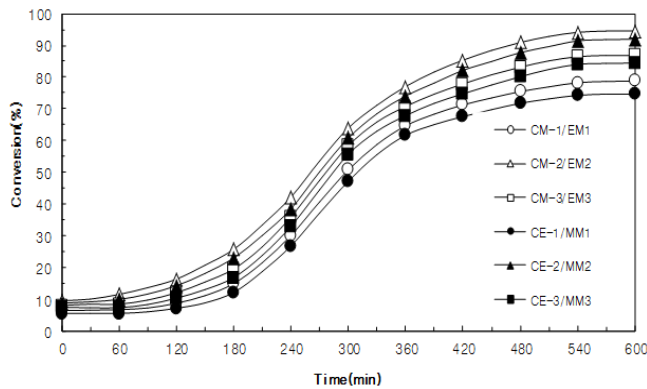


Figure 2. Variations of the conversion of multi core-shell with MAA composite on the SDBS concentration.

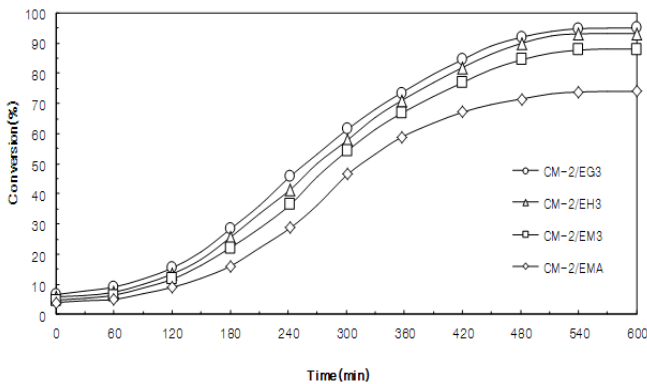


Figure 3. The effect of functional monomer on the conversion of multi core-shell composite at the same SDBS concentration.

경우에 모두 Figure 1과 같이 관능성 단량체가 없는 경우보다 전환율이 대체로 높고, 이중 유화제의 농도 0.02 wt%에서 CM-2/EM2가 반응시간 540 min 이후에서 94%로 가장 높게 나왔다.

Figure 3은 최적의 유화제 농도인 0.02 wt%에서 MMA core입자에 대하여 shell단량체로 EMA 및 관능성 단량체의 종류를 변화시킨 EMA/2-HEMA, EMA/MAA 및 EMA/GMA의 4종류에 대한 전환율을 비교한 것이다. Figure 3에서 보는 바와 같이, 관능성 단량체가 없는 경우 74.1%보다 shell단량체에 관능성 단량체가 함유된 것이 87~95.2%로 높게 나타났으며, 관능성 단량체의 종류변화에 따라 EMA/GMA > EMA/2-HEMA > EMA/MAA > EMA의 순으로 되었다.

일정한 유화제 농도 0.02 wt%에서 MMA core입자에 대하여 shell단량체에 EMA 이외에 최적의 관능성 단량체인 GMA가 함유된 EMA/GMA shell단량체의 조성을 변화시켜 전환율을 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이, 반응시간 600 min에서 GMA의 농도 증가에 따라 90~98.5%로 각각 높은 전환율을 나타낼 수 있다.

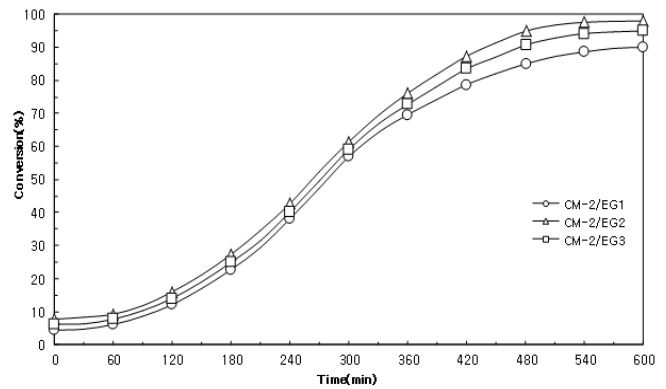


Figure 4. The effect of GMA concentration on the conversion of multi core-shell composite at the same SDBS concentration.

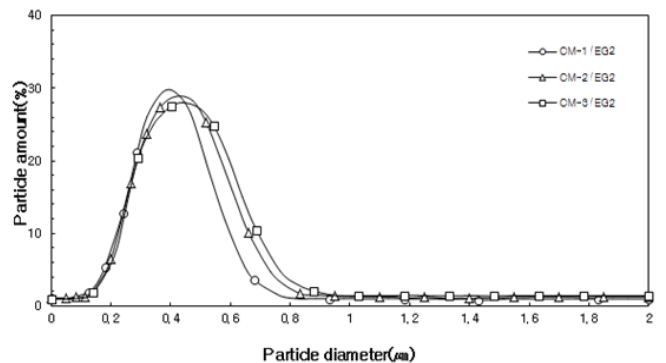


Figure 5. Particle size and size distribution of multi MMA core-EMA/GMA shell composite particles at different SDBS concentrations during core-shell polymerization.

3.2. 입자경 및 입도분포 측정

관능성 단량체가 포함된 다중 core-shell 복합입자의 입자경을 상호 비교하였다. 먼저 MMA를 core입자로 한 다중 MMA core-(EMA/GMA) shell 복합입자에 대하여 유화제농도 변화에 따른 복합입자의 크기와 분포를 Figure 5에 나타내고, 다음에 EMA를 core입자로 한 다중 EMA core-(MMA/GMA) shell 복합입자에 대하여 유화제 농도 변화에 따른 복합입자의 크기와 분포를 Figure 6에 각각 나타내었다. Figure 5와 Figure 6에서 보는 바와 같이, MMA core인 경우 복합 입자경은 0.401~0.446 μm , EMA core인 경우 0.431~0.48 μm 로 EMA core가 MMA core 때보다 복합입자의 평균 입자경과 분산도는 유화제 농도에 따라 각각 비례하였으며, 유화제 농도 0.03 wt%에서 입자경이 0.48 μm 로 가장 높게 나왔다.

일반적으로 에멀전 입자의 크기는 새로운 입자를 생성하지 않는 범위 내에서 충분한 양의 유화제를 사용하면 높은 안정성을 얻을 수 있다. MMA와 EMA를 비교할 때 EMA가 더 연결성이 강하므로 동일한 유화제의 농

Table 4. Variation of Surface Free Energy on Plasma Treated Materials at Various Core-shell Composite Particles

unit : mJ/m²

Plasma treatment	EMA/MAA			EMA/2-HEMA			EMA/GMA		
	r_s	r_s^{SP}	r_s^L	r_s	r_s^{SP}	r_s^L	r_s	r_s^{SP}	r_s^L
before	49.41	14.80	34.62	56.25	16.84	39.41	58.77	17.60	41.17
after	50.12	15.01	35.11	56.79	17.01	39.79	59.25	17.74	41.51

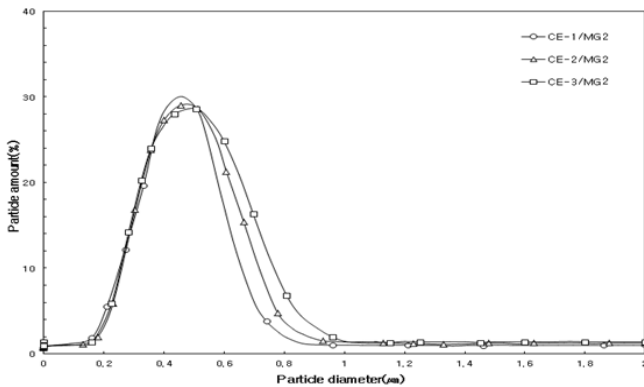


Figure 6. Particle size and size distribution of multi EMA core-MMA/GMA shell composite particles at different SDBS concentrations during core-shell polymerization.

도에서 중합 시 상대적으로 많은 응집발생으로 입자경이 조금 큰 것을 알 수 있다.

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

3.3. 플라즈마 처리 전후에 따른 접촉각 및 표면자유에너지 계산

플라즈마 처리 전후의 피착재의 표면접촉각 및 표면자유에너지 변화를 측정하기 위해 독일 KRUSS사의 DSA10-MK2 모델을 이용하였다. 플라즈마 발생 장치의 출력 전압을 14,000 volt로 설정 후 표면개질을 하고자 하는 시편을 feeding bed 부분에 놓고 일정한 반응온도에서 질소 기체의 주입량을 30~100 mL/min로 하고 대기압에서 전처리를 한 후 5 min 동안 대기 중에 방치한 다음 측정하였다[22].

Figure 7은 플라즈마 처리 전후의 접촉각 변화를 나타낸 그림이다. Figure 7에서 보는 바와 같이, 플라즈마 처리 후의 접촉각이 플라즈마 처리를 하지 않은 경우보다 접촉각의 감소율이 높아 표면 젖음성이 향상되는 것을 볼 수 있다.

Table 4는 플라즈마 전처리 유·무에 따른 물에 대한 표면자유에너지 변화 값을 나타내었다. 플라즈마 처리 후의 표면자유에너지 변화는 MMA core입자에 대해 shell입자에 첨가한 관능성 단량체 종류에 따라 50.12~

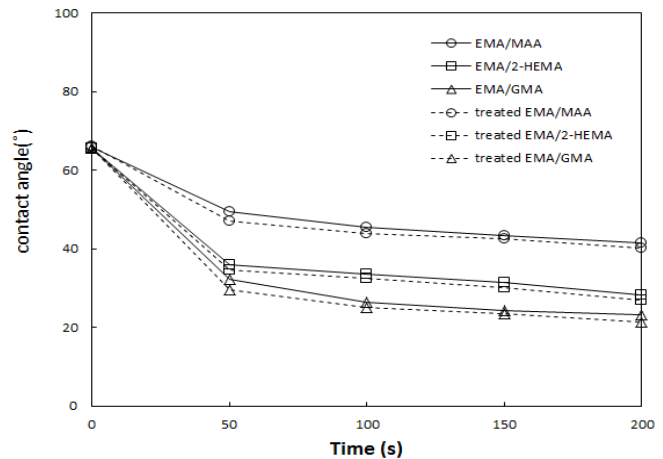


Figure 7. Variations of contact angle of various core-shell composite particles.

59.25 mJ/m²를 가지며 EMA/GMA > EMA/2-HEMA > EMA/MAA 순의 표면자유에너지 변화를 가졌다.

3.4. FT-IR 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-(EMA/GMA)인 CM-2/EG2의 구조를 Figure 8에 나타내었다.

Figure 8에서 보는 바와 같이, 1,245 cm⁻¹부근에서 MMA와 EMA의 아크릴레이트 C-O 신축진동이 나타나며, 1,728 cm⁻¹에서 MMA의 에스테르 C=O 신축진동, 2,983 cm⁻¹에서 EMA의 알킬기 CH₃ 신축진동을 볼 수 있다. 또한 주단량체에 비해 관능성 단량체는 소량이므로 스펙트럼이 크게 두드러지지 않으나 1,172 cm⁻¹에서 GMA의 C-O-C 신축진동을 나타내어 구조를 확인할 수 있었다.

적외선 분광분석결과 core단량체로 사용한 MMA와 shell단량체로 사용한 EMA 및 관능성 단량체인 GMA를 유화중합으로 합성하여 종래의 단일 core-shell 복합입자(core-shell composite particle)에서 관능성 단량체가 첨가된 다중 core-shell 복합입자(multi core-shell composite particle)로 형성됨을 알 수 있다.

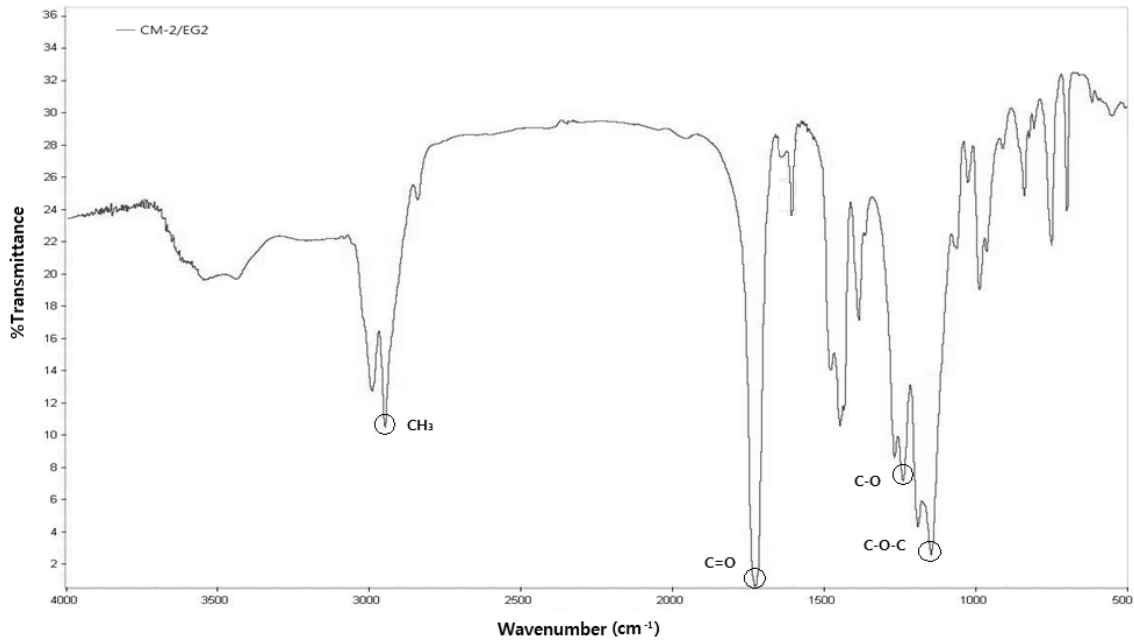


Figure 8. FT-IR spectrum of MMA core-EMA/GMA shell.

3.5. 평균분자량 측정

분자량은 동점도(kinematic viscosity)를 측정하여 점도 평균분자량을 구하였다[23]. 동점도계는 ISO/DIS 3105, ASTM D2515 규격에 따라 Capillary Viscometer 525-33/IIIc type을 사용하고, 측정온도 조절은 SCHOTT사의 Viscometer Bath CT-52 모델을 사용하였으며, 동일 회사의 Automatic viscometer인 AVS370 모델을 연결하여 동점도 측정조건을 조절하여 측정하였다.

점도계로 측정된 점성도는 식 (1)에 의해 결정된다.

$$\eta = \kappa \cdot t \quad (1)$$

$$[\overline{M}_v]^a = \frac{[\eta]}{K} \quad (2)$$

κ : 점도계의 보정계수(mm^2/s^2)

t : 유체가 점도계 모세관 상부에서 하부를 통과하는 시간(S)

$[\overline{M}_v]$: 점도평균분자량

a : 고분자용액 중 녹아있는 모양에 관련된 상수(-)

K : 고분자 및 용매에 의해 정해지는 상수(-)

Table 5는 MMA와 EMA core-shell에 관능성 단량체의 조성을 변화시켜 중합한 core-shell 고분자의 분자량을 식 (2)에 의해 구한 점도평균 분자량 값이다. 식에 사용된 상수는 각각 $\kappa = 2.640 \text{ mm}^2/\text{s}^2$, $a = 0.72$, $K = 9.3$

$\times 10^3$ 이다.

Table에서 보는 바와 같이 MMA와 EMA core에 대하여 shell로 MMA와 EMA를 사용한 단일 core-shell보다 여기에 관능성 단량체를 첨가할 경우, 평균분자량이 점점 더 상승하는 것을 볼 수 있다. 또한 관능성 단량체의 종류에 따른 평균분자량의 상승은 $\text{GMA} > \text{2-HEMA} > \text{MAA}$ 의 순으로 됨을 알 수 있었다.

3.6. 시차주사열량분석

중합한 core-shell 복합입자의 유리전이온도는 DSC (Universal V 1.12E TA Instruments) 시차주사열량계를 이용하였다. 시료를 상온, 진공건조기에서 완전히 건조하여 알루미늄 시료판에 옮겨 $-10 \sim 200^\circ\text{C}$ 의 온도 범위로 $2 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 가열시키면서 T_g 를 측정하였다.

단일 core-shell복합입자인 MMA core-EMA shell, 다중 core-shell 복합입자인 MMA core-(EMA/GMA) shell의 유리전이온도를 Figure 9에서 각각 비교하였다.

Figure 9에서 보는 바와 같이, shell입자에 단량체가 함유된 단일 core-shell 복합입자(A)는 2개의 유리전이온도, shell입자에 1개의 관능성 단량체가 포함된 다중 core-shell 복합입자(B)는 3개의 유리전이온도를 각각 나타내어 관능성 단량체의 종류에 따라 유리전이온도를 조절할 수 있음을 확인하였다.

3.7. 등온열분해 속도해석

중합체의 건조는 고형화 속도와 관련이 있으며, 이 과정에서 산출된 반응속도 매개변수인 반응차수, 분해

Table 5. Viscosity-average Molecular Weight of Multi Core-shell Composite Polymer

Monomer/Comonomer composition in the feed		η_r	η_{sp}	η_{red}	η	$[\overline{M}_v]$
MMA	EMA (E)	1.644	0.644	8.046	2.655	18927.3
	EMA/2-HEMA (EH1)	1.736	0.736	9.195	2.803	22784.2
	EMA/2-HEMA (EH2)	1.764	0.764	9.555	2.805	24029.6
	EMA/2-HEMA (EH3)	1.782	0.783	9.770	2.878	24785.7
	EMA/MAA (EM1)	1.678	0.678	8.477	2.711	20350.1
	EMA/MAA (EM2)	1.718	0.718	8.980	2.776	22045.9
	EMA/MAA (EM3)	1.730	0.730	9.124	2.794	22537.3
	EMA/GMA (EG1)	1.759	0.759	9.483	2.841	23779.0
	EMA/GMA (EG2)	1.776	0.776	9.698	2.868	24532.9
	EMA/GMA (EG3)	1.805	0.805	10.057	2.915	25803.9
EMA	MMA (M)	1.701	0.701	8.764	2.748	21314.5
	MMA/2-HEMA (MH1)	1.805	0.805	10.057	2.915	25803.9
	MMA/2-HEMA (MH2)	1.833	0.833	10.417	2.961	27092.1
	MMA/2-HEMA (MH3)	1.845	0.845	10.560	2.980	27613.1
	MMA/MAA (MM1)	1.736	0.736	9.195	2.803	22784.2
	MMA/MAA (MM2)	1.776	0.776	9.698	2.868	24532.9
	MMA/MAA (MM3)	1.787	0.787	9.842	2.887	25039.2
	MMA/GMA (MG1)	1.816	0.816	10.201	2.933	26317.3
	MMA/GMA (MG2)	1.839	0.839	10.489	2.971	27352.6
	MMA/GMA (MG3)	1.874	0.874	10.920	3.026	28926.2

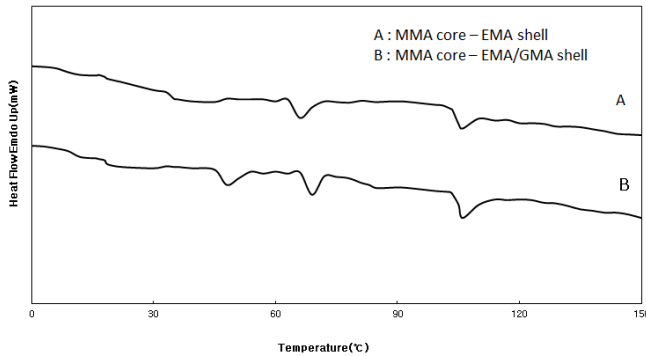


Figure 9. DSC curves of multi core-shell composite particles.

활성화 에너지는 접착제 설계의 중요한 자료가 된다. 등온열분해가 n차 반응이라 하면, 전환율의 시간적 변화는 다음과 같이 표시한다.

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (3)$$

식 (2)에 대수를 취하면

$$\ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_A \quad (4)$$

식 (3)에서 $\ln(-dC_A/dt)$ 를 $\ln C_A$ 와 도시한 기울기에서 반응차수를 구할 수 있다. 반응이 일차인 경우 다음과 같은 적분식으로 반응속도를 구할 수 있다.

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = kt \quad (5)$$

본 실험에서는 MMA core-EMA shell에 관능성 단량체로 MAA를 넣은 core-shell 복합입자에 대하여 반응 온도를 100~200°C까지 등온조절하여 등온 열분해속도를 적분법[24]으로 해석하였다. Figure 10은 MMA core-EMA/GMA shell 복합입자에 대하여 등온온도를 변화시켜 구한 반응시간별 열중량 감소곡선이다. Figure 10에서 보는 바와 같이, 분해율이 등온온도 100°C에서는 완만히 감소되었으나 그 이후에서는 급격히 감소됨을 알 수 있다.

Figure 11은 MMA core-EMA/GMA shell 복합입자에 대한 Figure 10의 열중량 감소곡선을 1차 적분식 (5)를

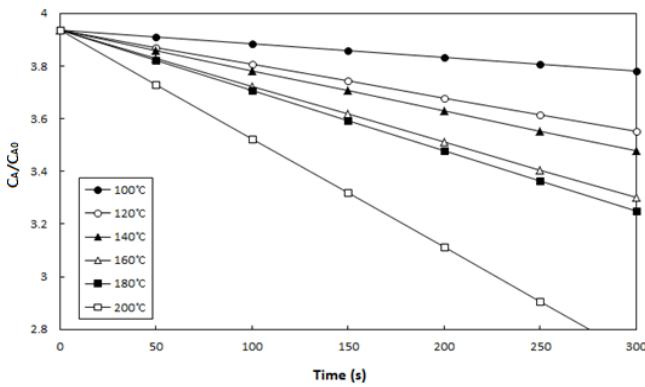


Figure 10. Isothermal gravimetric curves of MMA core-EMA/GMA shell at various temperatures.

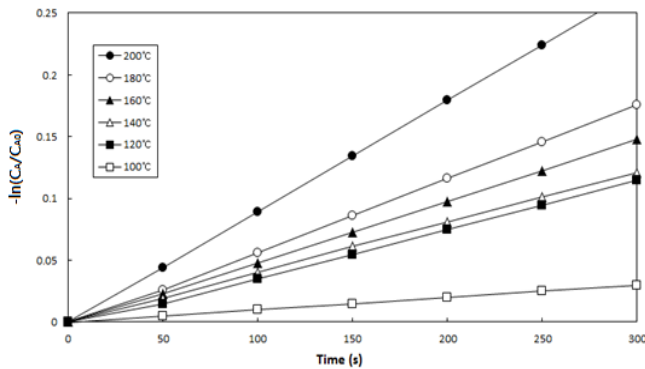


Figure 11. Determination of the reaction rate constant by an integral method for MMA core-EMA/GMA shell.

이용하여 적분법에 의한 반응속도식을 해석한 결과이다. 등온온도별 기울기로부터 구한 반응속도 상수 k 값으로 Figure 12의 Arrhenius plot으로 도시하고 전체 core-shell 복합입자에 대한 활성화에너지를 Table 6에 나타내었다. MMA core를 사용한 경우는 5.13~5.35 kcal/mol이며, EMA core를 사용한 경우는 4.59~4.85 kcal/mol이고, MMA core-EMA shell의 관능성 단량체변화에 대하여 EMA/MAA > EMA/2-HEMA > EMA/GMA 순이다.

3.8. 인장강도 측정

중합한 core-shell 복합입자를 부직포(가로 × 세로 = 2 × 10 cm)에 30 min 동안 함침시킨 후 80°C에서 40 min간 건조하여 한국공업규격의 박리접착시험(M3725)에 의거하여 이루어졌다. 사용한 접착제는 동성NSC사의 NPA-8000과 경화제 NH-100을 사용하여 피착제 사이에 도포한 후 약 5 kgf의 하중으로 10 min간 압착한 후 접착강도측정기(KUTM-50, K1-PAE E&T Co.)로 초기 접착강도(30 min), 후기접착강도(24 h) 및 상대접착강도(48 h)를 5회 이상 측정한 후 평균값을 구하는 과정을 Figure 13에 나타내고 측정값을 Table 7에 나타내었다[2].

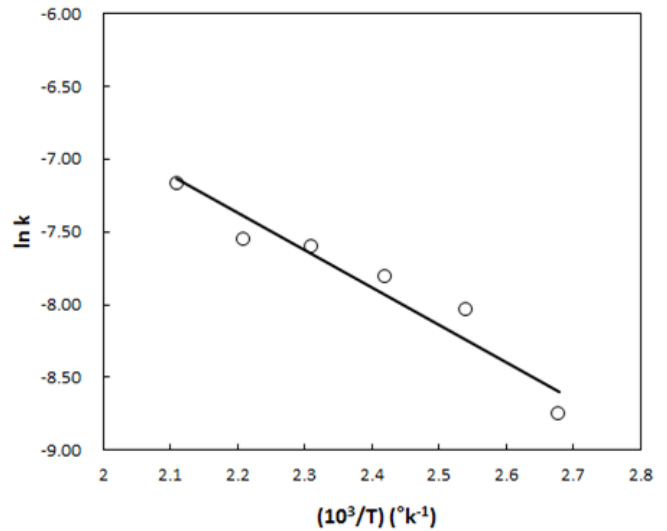


Figure 12. Temperature dependency of the reaction constant from Arrhenius plot for MMA core-EMA/GMA shell.

Table 6. Calculated First-order Activation Energy of the Core-shell Polymers by an Integral Method

Polymer	Activation energy (kcal/mol)	Correlation coefficient
CM/EM2	5.35	0.99
CM/EH2	5.21	0.97
CM/EG2	5.13	0.99
CE/MM2	4.85	0.98
CE/MH2	4.72	0.99
CE/MG2	4.59	0.97

Table 7에서 보는 바와 같이, 경질의 단량체를 사용한 MMA core 복합입자는 동일한 조건에서 중합된 연질의 EMA core 복합입자에 비해 상대적으로 인장강도는 높고, 이중 shell 단량체에 관능성 단량체로 MAA를 사용한 CM/EM3입자가 4.78 kg/cm²로 높게 나왔다. 또한 전체적으로 플라즈마 처리한 경우는 처리전보다 약 45%의 인장강도가 증가함을 알 수 있었다.

4. 결 론

알킬 아크릴계 다중 core-shell 복합입자를 제조하기 위해 알킬 아크릴레이트계 단량체와 관능성 단량체를 사용하여 유화제의 농도, 단량체의 종류와 함량비를 변화시켜 중합된 core-shell 복합입자의 입자직경 및 입도분포, 점도평균 분자량, 유리전이온도, 접착각 측정 및 플라즈마 표면처리, 등온열분해 속도해석, 인장강도 측정을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 유화제의 농도 0.02 wt%에서 전환율은 MMA core

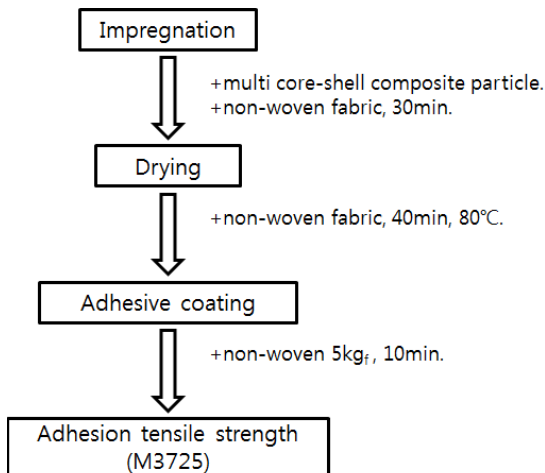


Figure 13. Schematic diagram of the adhesion tensile strength for multi core-shell composite particles.

입자가 EMA core입자에 비하여 대체로 높고, MMA core입자에 대해서 shell 단량체로 EMA/GMA를 사용하였을 경우 반응시간 540 min 이후에서 98.5%로 높게 나왔다.

2) 입자경은 EMA core가 MMA core에 비하여 유화제 농도에 비례하고, 유화제 농도 0.03 wt%에서 EMA core에 대하여 shell 단량체로 MMA/GMA를 사용하였을 때 0.48 μm 로 가장 높게 나왔다.

3) DSC에 의한 유리전이온도 측정에서 shell입자에 1개의 단량체가 함유된 단일 core-shell 복합입자는 2개의 유리전이온도, shell입자에 관능성 단량체가 포함된 다중 core-shell 복합입자는 3개의 유리전이온도가 측정되었다.

4) 플라즈마 처리후의 표면자유에너지 변화는 MMA core입자에 shell입자에 대해 첨가한 관능성 단량체 종류에 따라 50.12~59.25 mJ/m^2 이며, 크기는 EMA/GMA > EMA/2-HEMA > EMA/MAA 순이다.

5) 등온열분해 속도해석법으로 구한 활성화에너지는 MMA core를 사용한 경우는 5.13~5.35 kcal/mol 이며, EMA core를 사용한 경우는 4.59~4.85 kcal/mol 이고, 여기에 MMA core에 대하여 EMA shell의 관능성 단량체변화에 따른 크기는 EMA/MAA > EMA/2-HEMA > EMA/GMA 순이다.

6) 인장강도는 MMA core입자에 대하여 EMA/MAA의 경우 MAA의 첨가량에 따라 4.09~4.78 kg/cm^2 로 증가하였으며, 플라즈마 처리 후 5.93~7.17 kg/cm^2 로 약 45%의 인장강도가 향상되어 크기는 EMA/MAA > EMA/2-HEMA > EMA/GMA 순으로 되었다.

Table 7. Tensile Strength of Multi Core-shell Composite Particles

Samples	Drying temperature 80°C tensile strength (kgf/cm^2)	
	Non treated	Treated
Blank	0.2	
CM-2/EG1	2.45	3.58
CM-2/EG2	2.51	3.59
CM-2/EG3	2.53	3.67
CM-2/EH1	3.34	4.84
CM-2/EH2	3.65	5.22
CM-2/EH3	3.77	5.47
CM-2/EM1	4.09	5.93
CM-2/EM2	4.55	6.73
CM-2/EM3	4.78	7.17
CE-2/MG1	2.01	2.91
CE-2/MG2	2.07	2.94
CE-2/MG3	2.11	3.06
CE-2/MH1	3.03	4.39
CE-2/MH2	3.04	4.35
CE-2/MH3	3.12	4.52
CE-2/MM1	3.27	4.74
CE-2/MM2	3.35	4.92
CE-2/MM3	3.49	5.20

감사의 글

본 연구는 동아대학교 학술연구비 지원에 의해서 진행 되었으므로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. D. Seul, *J. Adhesion and Interface*, **11**, 3 (2010).
2. D. H. Cho, S. I. Choi, H. M. Go, and S. D. Seul, *J. Adhesion and Interface*, **12**, 1 (2011).
3. Y. S. Jung, S. K. Min, and S. D. Seul, *J. Adhesion and Interface*, **10**, 4 (2009).
4. D. H. Cho, S. I. Choi, and S. D. Seul, *J. Adhesion and Interface*, **13**, 2 (2012).
5. C. E. Rehberg and C. H. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1203 (1944).
6. A. C. Nuessle, *Chem. Ind. (London)*, 1580 (1966).
7. D. W. Aubrey and S. J. Ginosatics, *J. Adhes.*, **12**, 189 (1981).
8. H. P. Brown, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 931 (1963).

9. K. Cho, *Polymer*, **39**, 14 (1988).
10. T. O. Ahn, T. W. Hwang, and J. Y. Jho, *Polymer*, **21**, 290 (1997).
11. A. J. Backhouse, U. S. Patent, 4, 403, 003 (1983).
12. T. R. Paxton, *J. Polym. Sci.*, **46**, 1387 (1992).
13. J. N. Goodier, *J. Appl. Mech.*, **55**, 39 (1993).
14. D. H. Sim and S. D. Seul, *Polymer*, **32**, 276 (2008).
15. D. H. Sim, J. E. Ban, M. S. Kim, and S. D. Seul, *Polymer*, **32**, 470 (2008).
16. K. C. Lee, *Polymer*, **21**, 384 (1997).
17. F. Vazquez, *Polym. Int.*, **41**, 1 (1996).
18. T. I. Min, A. Klein, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2845 (1983).
19. I. Cho and K. W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1903 (1985).
20. M. Okubo, S. Yamaguchi, and T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1075 (1986).
21. Y. Nakamura, H. Tabata, H. Suzuki, K. Iko, M. Okubo, and T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4865 (1986).
22. S. D. Seul, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 557 (2010).
23. M. S. Kim and S. D. Seul, *Polymer (Korea)*, **33**, 232 (2009).
24. K. Ito, *J. Polym. Sci. Polym. Part A-1*, **10**, 1481 (1972).