J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 22, No. 2. June, 2005. 96~105

유화중합에 의한 Methyl Methacrylate-Styrene계 Core-Shell 라텍스 입자 제조에 관한 연구

김남석† · 김덕술* · 이석희** · 박근호

창원대학교 공과대학 화공시스템공학과
* 동명정보대학교 공과대학 컴퓨터공학과
** 부산교육대학교 과학교육학과

(2005년 1월 17일 접수 ; 2005년 3월 30일 채택)

Preparation of Methyl Methacrylate-Styrene System Core-Shell Latex by Emulsion Polymerization

Nam-Seok Kim† · Duck-Sool Kim* · Seok-Hee Lee · Keun-Ho Park**

Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea
**Dept. of Computer Engineering, Tongmyong University of Information Technology, Busan 608-711, Korea*
***Dept. of Science Education, Busan National University of Education, Busan 611-736, Korea*

(Received January 7, 2005 ; Accepted March 30, 2005)

Abstract : Core-shell polymers of methyl methacrylate-styrene system were prepared by sequential emulsion polymerization in the presence of sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS) as an emulsifier using ammonium persulfate(APS) in an initiator and the characteristics of these core-shell polymers were evaluated. Core-shell composite latex has the both properties of core and shell components in a particle, whereas polymer blends or copolymers show a combined physical properties of two homopolymers. This unique behavior of core-shell composite latex can be used in various industrial fields. However, in preparation of core-shell composite latex, several unexpected matters are observed, for examples, particle coagulation, low degree of polymerization, and formation of new particles during shell polymerization. To solve this matters, we study the effects of surfactant concentrations, initiator concentrations, and reaction temperature on the core-shell structure of PMMA-PSt and PSt-PMMA. Particle size and particles distribution were measured by using particle size analyzer, and the morphology of the core-shell composite latex was observed by using transmission electron microscope. Glass temperature was also measured by using differential scanning calorimeter. To identify the core-shell structure, pH of the composite latex solutions was measured.

Keywords : core-shell, methyl methacrylate-styrene, emulsion polymerization, sodium dodecyl benzene sulfonate, ammonium persulfate.

† 주저자 (e-mail : namseok@changwon.ac.kr)

1. 서 론

두 가지 이상의 고분자 성분을 한 입자내에 각각의 물성을 동시에 나타낼 수 있는 내부-외부 라텍스(core-shell latex)는 복합 소재로 응용이 가능하다. 내부와 외부가 다른 고분자 성분으로 구성된 입자를 가지는 라텍스를 합성하는 기술은 매우 흥미 있는 문제로 최근 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 라텍스는 페인트, 부직포, 나염, 제지, 접착제, 피혁, 건축용 바인드 등에 응용되고 있으며, 각종 강화제 및 충진제 응용에도 많은 연구가 진행되고 있다[1-6]. 단계적 유화중합 법으로 중합할 때 100~500nm 크기의 미세한 입자 내에 2가지 이상의 고분자는 서로 상용성이 없기 때문에 상 분리가 일어나 여러가지 형태의 모노폴러지를 나타내게 된다.

중합이 일어나는 위치와 중합된 입자의 형태로부터 Core-shell이라 용어가 표현되는데, 이것은 균일 중합의 경우에는 중합반응의 위치를 나타내며, 상용성이 없는 고분자 쌍에서는 중합반응 도중에 상 분리가 일어나므로 중합의 위치와는 무관하게 Core-shell의 형태가 나타날 수 있다. Core-shell 고분자는 친수성-소수성이 다르거나 유리 전이온도(Tg)가 다른 두 종류의 단량체를 각각 두 단계로 중합하여 입자내에 두 종류의 고분자가 서로 분리되어, 입자 내부(core)및 외부(shell)의 고분자 조성이 다른 유기-유기형으로, 무기형 입자를 core로 하고, 그 core의 입자 위에 단량체를 shell에 중합한 무기-유기 복합 라텍스로 대별된다. 그러나 1μm이상의 라텍스 입자를 제조할 때는 라텍스 입자의 응집과 새로운 입자 형성 등의 문제로 인하여 원하는 형태, 크기, 분포를 가진 입자를 제조하기가 매우 어려운 것으로 알려져 있다[7-9].

Paxton[10]은 유화제 흡착을 이용하여 polystyrene위에 methyl methacrylate를 합성한 polystyrene-polymethyl methacrylate latex계 composite particle(복합입자)의 표면을 연구하여, polystyrene core와 polymethyl methacrylate shell로 이루어진 core-shell 형태를 갖고 있음을 밝혔는데, styrene을 이용한 유화중합의 연구에서는 모든 조성에서 polystyrene과 상용성이 있기 때문에 입자내의 단량체 농도 차이가 없어, 중합 반응이 입자 전체에서 균일하게 일어남을 가정하였다. 그러나 Williams 등[11-16]은 대부분 고분자로 구성되어 있는 core는 단량체가 대부분인 shell에 둘러싸여 입자내에 단량체 농도의 차이가 있으므로 입자의 표면에서 중합반응이 진행된다는 core-shell 모델을 제안하였다.

본 연구에서는 core-shell 라텍스의 응용시 기계적 안정성이 우수하고 중합중 새로운 입자의 생성이 적은 polymethyl methacrylate (PMMA)-polystyrene(PSt)과 polystyrene(PSt)-polymethyl methacrylate(PMMA)의 core-shell 고분자를 유화제 및 개시제 농도, 중합온도 등의 반응변수 조건에 따라 단계 중합법으로 제조하는 조건을 확립하고 그 구조를 확인하였다.

2. 실 험

2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 반응기는 용량 1000ml의 pyrex 상·하 분리형 5구 플라스크를 사용하였고, 교반기는 스테인레스 재질의 날개가 상하 4개인 패들형을 사용하였다. 모터는 회전속도가 500rpm까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0~100℃까지 조절되는 물중탕을 사용하였고, 온도계는 일반 알코올 온도계를 사용하였다. 반응도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류 냉각기를 설치하고, 교반기의 축 부분은 silicone sleeve-joint를 사용하였다. Fig. 1에서 본 실험에 사용된 장치를 개략적으로 나타내었다.

2.2. 시약

중합에 사용된 단량체 styrene, methyl methacrylate, ethyl acrylate는 Aldrich Co. 1급 시약을 감압 증류하여 사용하였다. 개시제는 ammonium persulfate(APS)와 potassium persulfate(KPS)는 I급 시약을, 유화제는 일본유지사의 sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS)를 정제없이 사용하였다. 중합시에 사용된 물은 탈 이온수(deionized water, DI)를 사용하였다.

2.3. 중합

유화제 농도, 개시제 농도와 종류, 중합온도, 교반속도 등의 조건을 변화시켜 중합하였는데,

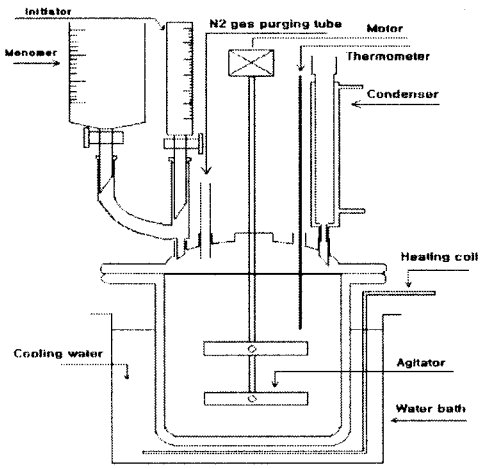


Fig. 1. Experimental apparatus for semi-batch polymerization.

먼저 DI-water 5g에 SDBS 0.001g을 녹이고, 이 용액에 MMA 21.05g을 소량씩 첨가하여 모노머 preemulsion을 제조하였다. 1000ml 5구 플라스크에 DI-water 385g을 넣고, N2 gas로 30분간 퍼어징하여 반응기 내의 용존산소를 완전히 제거하였다. 이 preemulsion에 다시 DI-water 10g으로 희석하였다. 모노머 preemulsion중의 18.03g을 85℃에서 반응기에 주입하고, 1.0wt% APS 수용액 7.58g을 연속적으로 첨가하여, 40분간 유지하여 seed emulsion을 만든 후 2시간에 걸쳐, 나머지 모노머 preemulsion과 1.0wt% APS 수용액 7.58g을 주입하면서 중합을 진행시켰다(모노머 preemulsion : 0.15g/min, APS 수용액 : 0.063g/min). 모노머 preemulsion과 개시제 수용액의 주입이 끝난 후 같은 온도에서 약 1시간 동안 숙성하여 중합을 완결시켰다. 동일한 방법으로 Table 1과 같이 단량체 종류, SDBS량, 개시제량, 반응온도, 교반속도 등을 변화시켜, 여러 가지 core 고분자를 제조하였다. 이 core 고분자를 2.0wt%로 희석하여 250g을 반응기에 주입한 다음 N2 gas로 30분간 퍼어징하고 85℃로 승온시킨 후 shell 모노머를 2.5g과 0.5wt% APS 수용액 5g을 5시간에 걸쳐 주입하여 중합반응을 진행시켰다. 주입이 끝난 후 1시간 가량 잔류 단량체를 제거하기 위해 숙성 반응한 후 120메쉬 여과망으로 여과시켜 shell 고분자를 얻었다. 동일한 방법으로 위에서 제조한 core 고분자의 종류를 변화시켜 core-shell 고분자를 Table 2의 제조방법과 같이 제조하였다.

Table 1. Recipe of Core Latex Polymerization

	Ingredient	Amount(g)
Reactor Charge	DI water	385
Pre-emulsion	SDBS	0.001
	MMA	21.05
	DI water	15
Initiator	APS	0.075
	DI water	7.5

<Note> 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 (2.0wt%)	250
Monomer	St	2.5
Initiator	APS	0.25
	DI water	4.97

<Note> DI water : deionized water, St : styrene, APS : ammonium persulfate.

2.4. 분석

2.4.1. 전환율 측정

반응시간에 따른 전환율(%)은 반응물의 고형분의 무게를 측정하여 계산하였다. 반응물의 고형분은 일정한 시간 간격을 두고 채취한 시료를 알루미늄 접시에 담아 130℃의 전기오븐에서 1시간동안 건조시키고, 실온에서 30분간 방치하여 얻었으며, 다음 식으로 전환율을 계산하였다.

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

여기서

Wt : 채취한 시료무게 (g),
Wd : 건조 후의 시료무게 (g),
Ts : 100% 전화시의 이론적인 고형분 값(분율).

2.4.2. 평균 입자경 측정

Particle size analyzer (autosizer IIC, malvern instrument LTD)를 이용하여 평균 입자경을 측정하였다.

2.4.3. Core-shell 라텍스의 알칼리 가수분해

Core-shell 구조를 확인하기 위해 앞서 제조한 PMMA/PMMA, PMMA/PSt, PSt/PMMA, PSt/PSt core-shell 고분자(2wt%)에 0.005N 수산화 나트륨을 주입하여 자기교반기로 교반시키면서 65℃에서 36시간 동안 가수분해시킨 후 최종 pH를 측정하였다.

2.4.4. Tg 측정

Differential scanning calorimeter(DSC : General V4.1C Dupont 2100)를 이용하여 시료를 상온에서 진공 oven으로 완전히 건조하여 알루미늄 시료판에 옮기고 -50℃~100℃의 온도 범위로 2℃/min씩 가열시키면서 Tg를 측정하였다.

2.4.5. 입자 형태 관찰

Transmission electron microscope (TEM : JEM - 200CX, JEOL, Japan)로 입자형태을 촬영하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유화제의 영향

Fig. 2와 Fig. 3은 shell 중합시에 새로운 입자의 생성을 억제시키고, core 반응 중 유화제 양을 최소화하기 위해 유화제 양을 변화시켜, 그에 따른 전환율을 나타낸 그래프이다. Fig. 2의 styrene 중합시 0.012×10^{-3}mol/L의 SDBS농도로 중합할 때 190min경과 후 전환율이 76.5% 정도로 0.24×10^{-3}mol/L, 0.36×10^{-3}mol/L로 중합하였을 경우보다 감소함을 알 수 있다. 이것은 SDBS 양이 증가할 수록 단량체 preemulsion시에 유화제의 농도가 높아져서 미셀이 많이 생성되고 미셀 속으로 단량체가 들어가서 모노머 팽윤 미셀을 형성한다. 다음으로 수상에서 분해된 라디칼이 보다 많이 형성되어 있는 모노머 팽윤 미셀 속으로 흡수되어 동시에 반응하므로 중합속도가 빠른 것으로 나타났다. Methyl methacrylate의 경우는 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 SDBS의 양을 0.12×10^{-3}mol/L로 중합하였을 때에도 같은 시간에서 전환율이 97.5% 정도로 styrene 중합시 보다 상대적으로 높았다. 이것은 methyl methacrylate는 친수성 단량

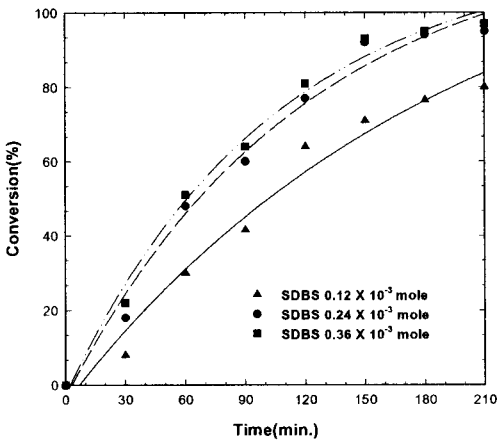


Fig. 2. Variation of SDBS concentration on the conversion of polystyrene core polymerization.

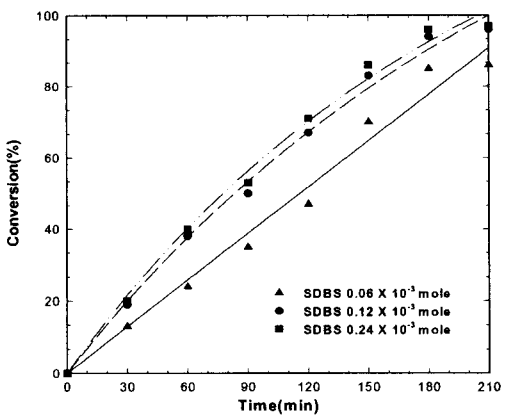


Fig. 3. Variation of SDBS concentration on the conversion of polymethylmethacrylate core polymerization.

체로 물에 대한 용해도가 styrene 보다 높아서 물 속에서 형성된 라디칼이 물에 녹아 있는 methyl methacrylate와 수상에서 일부분이 반응하므로 동량의 SDBS(0.12×10^{-3}mol/L)를 사용한 스티렌의 경우보다 전환율이 높은 것으로 생각된다. 또한 Fig. 4와 Fig. 5에서는 유화제가

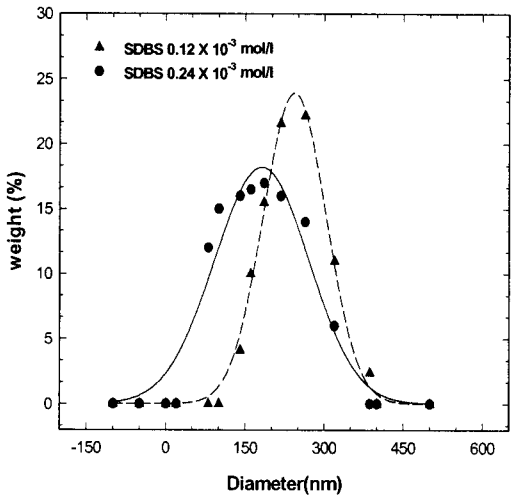


Fig. 4. Particle size and size distribution of polymethyl methacrylate core latex at different concentration of emulsifer during core polymerization.

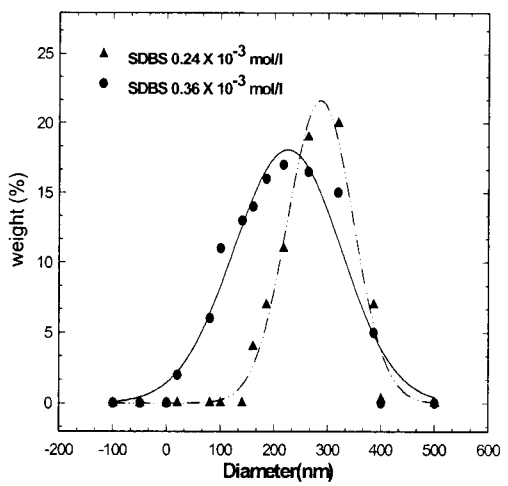


Fig. 5. Particle size and size distribution of polystyrene core latex at different concentration of emulsifier during core polymerization.

입자의 크기와 분산도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Fig. 4와 Fig. 5를 보면 Fig. 2와 Fig. 3에서 97% 이상의 전환율을 나타내는 유화제 농도로 polymethyl methacrylate core인 경우 0.12×10^{-3} mol/L, 0.24×10^{-3}mole/L와 polystyrene core인 경우 0.24×10^{-3}mol/L와 0.36×10^{-3}mole/L에서 유화제 농도가 증가함에 따라 입자경 분산도는 높아지면서 평균 입자경은 감소함을 알 수 있었다. 이것은 유화제 농도가 높을 수록 중합시에 안정성은 증가하나 2세대 입자가 생성되어 평균 입자경은 감소되고 분산도는 증가됨을 알 수 있었다. 따라서 반응계의 안정성과 core에 shell이 중합되는 가장 최적의 유화제 양은 polymethyl methacrylate-polystyrene인 경우는 PMMA core 중합시에 0.12×10^{-3}mol/L이고, polystyrene-polymethyl methacrylate인 경우는 PSt core 중합시에 0.24×10^{-3}mol/L임을 알 수 있었다.

3.2. 개시제 농도 및 종류에 의한 영향

Fig. 6과 Fig. 7은 개시제가 반응속도에 미치는 영향을 관찰하기 위해 0.12×10^{-3}mol/L의 SDBS를 사용하여 85℃에서 styrene과 methyl methacrylate를 APS의 양을 달리하여 시드 중합법으로 중합한 경우의 시간에 따른 전환율을 나타내었다. Fig. 6과 Fig. 7에서 나타난 바와 같이 methyl methacrylate와 styrene 중합시 APS의 농도 0.14×10^{-2}mol/L 이상에서 98%이상의 전환율을 나타내었다. 반응도중 APS 농도 0.28×10^{-2}mol/L에서는 반응도중 응집물 생성이 보였고, 또 APS 농도 0.07×10^{-2}mol/L에서는 전환율이 90% 이하로 저하됨이 보였다. 그 이유는 과량의 개시제인 경우는 열분해에 의한 라디칼을 쉽게 생성하는 반면, 소량의 유화제를 사용하였을 때 과량의 개시제는 유화제의 이온 반발력을 감소시켜 불안하게 되어 응집이 나타났으며, 개시제의 양이 적은 경우는 생성되는 라디칼이 적어 전환율이 낮게 나타났다. Fig. 8에서는 개시제 선정을 위해 동량의 KPS와 APS를 사용하여 PMMA중합시의 전환율을 비교하였다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 APS를 사용한 경우 KPS 경우보다 전환율이 약간 높음을 알 수 있었다. 이것은 APS의 경우 라디칼 분해 속도가 빠른 것으로 보여 진다. 따라서 전환율이 높고 응집물이 적게 생성되는 core 라텍스중합을 위한 최적의 개시제 농도는 0.14×10^{-2}

mol/L로 확인되었다.

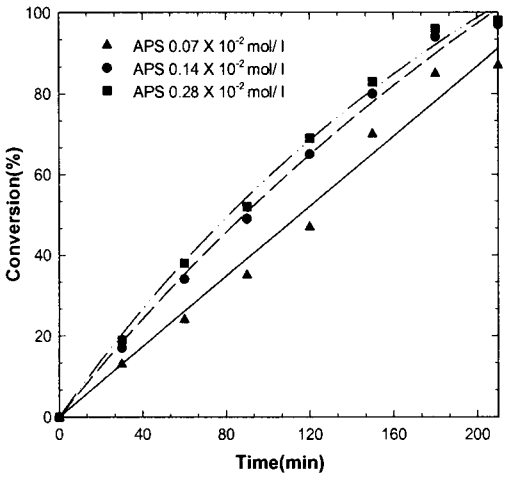


Fig. 6. Variation of APS concentration on the conversion of polymethyl methacrylate core polymerization.

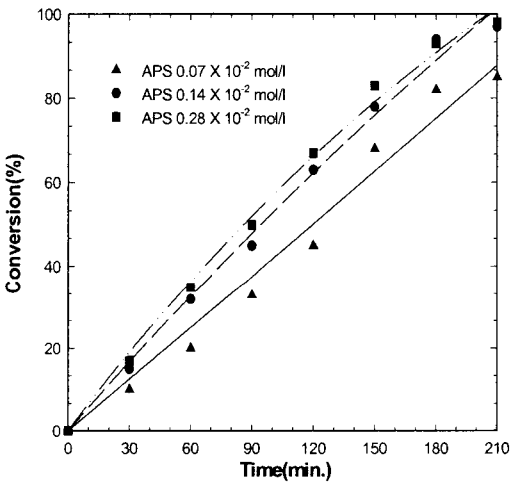


Fig. 7. Variation of APS concentration on the conversion of polystyrene core polymerization.

3.3. 입자 성장 측정

Table 3과 Table 4에는 core 고분자와 shell 중합후 실제 평균 입자경을 측정하여 나타내었다. Table 3의 MCP-1, MCP-2는 모노머 methyl methacrylate를 이용하여 개시제 SDBS를 0.12×10^{-3}mol/L , 0.24×10^{-3}mol/L로 각각 사용하여 중합한 PMMA core 라텍스이고,

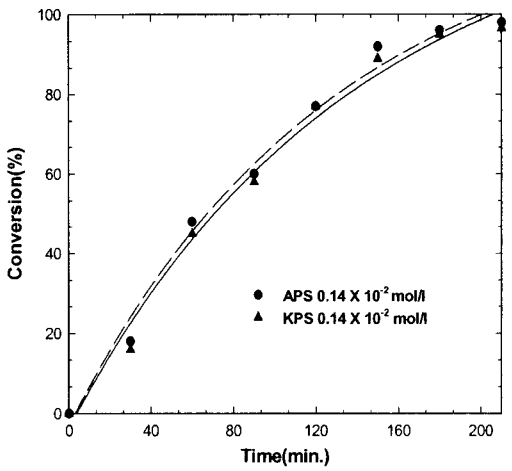


Fig. 8. Variation of kind of initiator on the conversion of polymethyl methacrylate core polymerization.

SCP-1, SCP-2는 모노마 styrene를 이용하여 개시제 SDBS를 0.24×10^{-3}mol/L, 0.36×10^{-3} mol/L로 각각 사용하여 preemulsion법으로 중합한 PSt core 라텍스이다. 또한 MSP-1, MSP-2는 MCP-1, MCP-2를 core로 하고 shell을 styrene 으로 중합하여 만든 입자로 core와 shell의 비율을 2 : 1로 하여 각각 shell 중합한 PMMA-PSt core-shell 고분자이고, SMP-1, SMP-2는 SCP-1, SCP-2를 core로 하고 shell을 methyl methacrylate으로 중합하여 만든 입자로 core와 shell의 비율을 2 : 1로 하여 각각 shell 중합한 PSt-PMMA core-shell 고분자이다. MCP-1과 MSP-1의 평균 입자경(Z-average)을 비교하면 약 276.0nm에서 310.0nm로 뚜렷이 평균 입자경이 증가되었으나 MCP-2와 MSP-2를 비교하면 약 175.0nm에서 180.0nm로 평균 입자경이 거의 증가되지 않았다. 마찬가지로 SCP-1는 약 298.0nm에서 SMP-1는 330.0nm로 증가되었으나 SCP-2는 약 229.0nm에서 240.0nm로 거의 증가되지 않았다. 새로운 입자의 생성이 적고 전환율(%)이 우수한 core-shell 고분자를 제조하기 위해 PMMA-PSt(2:1)인 경우에는 PMMA core 고분자 제조시에 0.12×10^{-3}mol/L의 SDBS농도로 중

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

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

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

<Note> MMA : methyl methacrylate, St : styrene, APS : ammonium persulfate.

합하는 것이 적당하며 PMMA-PSt(2:1)의 core-shell인 경우는 PSt core 고분자 제조시에 0.24×10^{-3}mol/L의 SDBS를 중합하는 것이 적당한 것으로 생각된다.

3.4. Core-shell 구조확인

3.4.1. 알카리 가수분해

Fig. 9에는 core와 shell층의 고분자분포를 확인하기 위해서 PMMA/PSt core-shell 고분자, PSt/PMMA core-shell 고분자, PMMA/PMMA 고분자 그리고 PSt/PSt 고분자를 0.005N NaOH 용액을 2% 농도의 각 시료에 주입하여 교반하면서 65℃에서 36시간 동안 가수분해시켜 가수분해에 따른 pH 변화를 관찰하였다. Fig. 9로부터 알 수 있듯이 PSt/PSt는 36 시간 경과 후에 pH가 10.7로 가장 높았으며 PMMA 단일중합체는 pH가 9.4로 가장 낮았다. 그리고 PMMA/

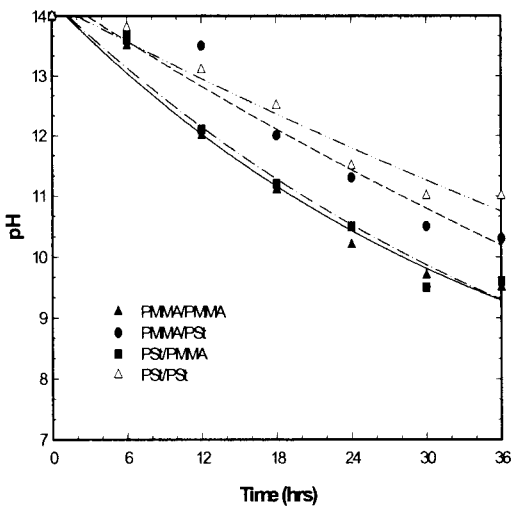


Fig. 9. pH change of core-shell polymers with time for hydrolysis by sodium hydroxide.

PSt는 pH가 10.1이나 반대의 경우 즉, PSt/PMMA의 경우는 pH가 9.5로 상대적으로 낮았다. 여기서 shell 부분이 PMMA로 되어 있는는 PMMA/PMMA의 경우와 PSt/PMMA의 경우에는 shell 부분에 존재하는 PMMA가 NaOH에 의해서 가수분해되어 sodium polymethacrylate로 되면서 NaOH가 소모되어 비교적 pH가 낮아지는 것으로 사료된다. 반면에 shell 부분이 PSt으로 되어있는 PMMA/PSt의 경우와 PSt/PSt의 경우에는 shell 부분에 존재하는 PSt이 NaOH에 의해 가수분해가 일어나지 않으므로 비교적 pH가 높은 것으로 사료된다. 즉, NaOH 첨가에 의한 가수분해 정도의 차이로 core와 shell 부분의 고분자 분포의 확인이 가능하였다.

3.4.2. 유리 전이온도(Tg)

Fig. 10에는 PSt와 PMMA의 T_g가 각각 100℃와 105℃로 비슷한 관계로 shell 부분을 공중합하여 core와 shell의 T_g의 차이를 가지게 한 다음 core-shell 라텍스와 일반 공중합 라텍스를 확인하기 위해 T_g를 측정하였다. 즉, PSt/PMMA/PEA(Polyethyl acrylate)(4-1/1) core-shell 고분자 (a)와 조성은 동일 하나 일반적인 공중합 형태로 제조한 PSt/PMMA/PEA(4/1/1) 3원 고분자 (b)의 T_g를 측정한 DSC곡선이다. (a)의 PSt-PMMA/PEA(4-1/1) core-shell 고분자에서는 30℃ 부근에서 PMMA/PEA 공중합체의 T_g와 100℃부근에서 PSt의 T_g 곡선이 동시에 나타나는 것에 비해 (b)의 PSt/PMMA/PEA (4/1/1) 공중합체에서는 79℃ 부근에서 하나의 T_g 곡선만 나타났다. 고분자 조성은 동일하나, (a)와 (b)의 T_g가 다르게 나타나는 이유는 (a)의 경우에는 한 입자내에 PSt와 PMMA/PEA공중합체가 상분리된 상태로 core와 shell 부분에 각각 따로 존재하므로 30℃ 부근에서 PMMA/PEA 공중합체의 T_g와 100℃ 부근에서 PSt의 T_g가 동시에 나타나는 것으로 생각되고, (b)의 경우에는 PSt/PMMA/PEA 3원 공중합체가 한 입자내에 공중합의 형태로 균일하게 분포되어 있으므로 79℃부근에서 하나의 T_g만 나타난 것으로 판단된다.

3.4.3. 입자 형태 관찰(TEM)

Fig. 11은 PMMA core 고분자 (a)와 PSt core 고분자 (b)의 입자 모양을 TEM 촬영한 사진이고, Fig. 12는 PMMA/PSt(2-1) core-shell 고분자 (a)와 PSt/PMMA(2-1) core-shell 고분자 (b)의 입자 모양을 TEM 촬영한 사진이다. Fig. 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 Fig. 12의 PMMA/PSt core-shell 고분자 (a)에서는 입자 표면의 모양이 Fig. 11의 (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 표면의 모양이

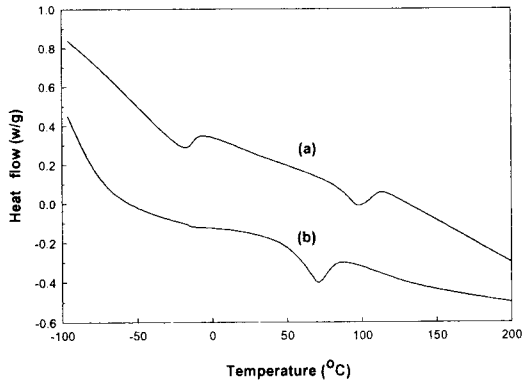
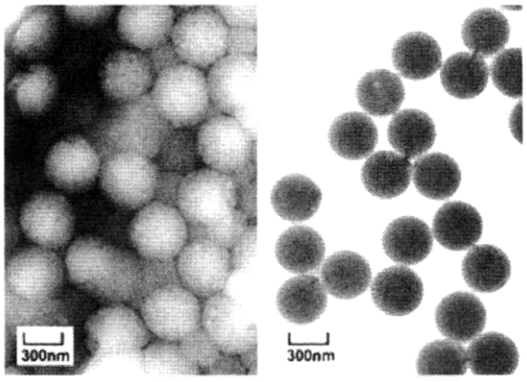


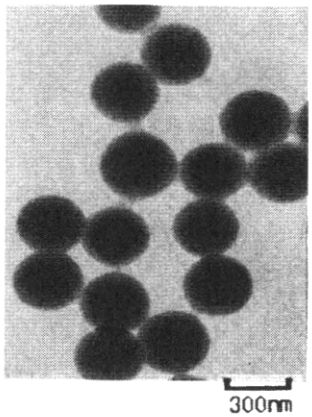
Fig. 10. DSC curves : (a) PSt-PMMA/PEA (4-1/1) core-shell polymer, (b) PSt/PMMA/PEA(4/1/1) polymer.



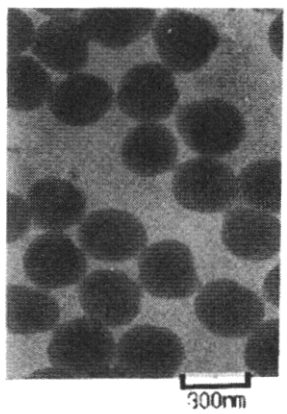
(a) (b)

Fig. 11. TEM micrograph : (a) Polymethyl methacrylate, (b) polystyrene.

Fig. 11 (a)의 PMMA core 고분자 경우와 같이 일그러진 모양을 나타내는 것으로 보아 입자의 core 부분에는 PSt가, 입자의 shell 부분에는 PMMA가 존재하기 때문이라고 판단된다.



(a)



(b)

Fig. 12. TEM photographs : (a) PMMA/PSt(2/1), (b) PSt/PMMA(2/1) core-shell.

4. 결 론

단계 중합법에 의한 PSt-PMMA와 PMMA-PSt core-shell 라텍스의 중합반응하고 core-shell 라텍스의 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. shell 중합시에 새로운 입자의 생성이 적고 전환율(%)이 우수한 core-shell 고분자의 제조위해 PSt-PMMA 라텍스의 경우 중합시의 최적 조건은 유화제가 SDBS 0.12×10^{-3}mol/L, 개시제 APS 0.14×10^{-2} mol/L의 농도였고, 또한 PMMA-PSt인 경우에는 유화제 SDBS 0.24×10^{-3}mol/L, 개시제 APS 0.14×10^{-2} mol/L의 농도임을 알 수 있었다. 이와 같은 조건으로 합성한 core-shell 라텍스를 NaOH에 의한 가수분해, DSC에 의한 유리 전이온도, 그리고 TEM에 의한 입자의 모양 등으로 입자가 외부와 내부의 고분자 조성이 다른 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. M. Okubo, Y, Katsuta, K. Inoue, K, Nakamae, and T. Matsumoto, Dynamic Viscoelastic Behavior of Composite Polymer Emulsion Film, 日本接着學會誌, **16**, 278 (1980).
2. R. Blankenship and A. Kowalski, Production of core-sheath polymer particles containing voids, resulting product and use, U.S. Patent, 4,594,363 (1986).
3. T. Y. Guo, G. L. Tang, G. L. Hao, M. D. Song, and B. H. Zhang, Toughening Modification of PS with n-BA/MMA/Styrene Core-Shell Structured Copolymer from Emulsifier-Free Emulsion Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*,, **90**, 1290 (2003).
4. P. Q. Sun, K. Zhao, D. H. Liu, and D. X. Huo, Prediction and Experiment of Core-Shell Particle Morphology of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate, *J. Appl. Poly. Sci.*,, **83**, 2930 (2002).
5. M. Okubo, and H, Ahmad, Effect of Shell Thickness on the Temperature-Sensitive Property of Core-Shell Composite Polymer Particles, *J. Poly. Sci., Part A: Poly. Chemi.*, **34**, 3147 (1996).
6. M. Ishida, J. Oshima, K. Yoshinaga, and F. Horii., Structural Analysis of Core-Shell Ypye Polymer Particles

Composed of Poly(butyl acrylate) and Poly(methyl methacrylate) by High-Resolution Solid-State C-13 n.m.r. Spectroscopy, *Polym.*, **40**, 3323(1999).
7. D. G. Cook and A. Rudin, A. Plumtree, Supermicron poly(butyl acrylate)/ polystyrene core-shell latexes, *Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1387 (1992).
8. D. G. Cook, A. Rudin and A. Plumtree, The use of latex rubber-modified polystyrene as a model system for HIPS: Effect of particle size, *J. Appl. Polym Sci.*, **48**, 75 (1993)
9. J. D. Michael, Effects of core-shell latex morphology on film forming behavior, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2119 (1990).
10. T.R. Paxton, Adsorption of Emulsifier on Polystyrene and Poly(Methyl Methacrylate) latex Particle, *J. Colloid Interface. Sci.*, **31**, 19 (1969).
11. M. R. Grancio and D. J. Williams, The morphology of the monomer-polymer particle in styrene emulsion polymerization, *J. Polym. Sci., Polym. Chemi.*, **8**, 2617 (1970).
12. M. R. Grancio and D. J. Williams, Molecular weight development in constant-rate styrene emulsion polymerization, *J. Polym. Sci., Polym. Chemi.*, **8**, 2733 (1970).
13. P. Kusch and D. J. Williams, Equilibrium encapsulation of polystyrene latex particles, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed,* 143 (1973).
14. D. J. Williams, Particle morphology in emulsion polymerization, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 301 (1973).
15. P. Keusch, A. R. Graff, and D. J. Williams, Polymer Segment Density Distributions in Saturated Polystyrene Latex Systems, *Macromolecules*, **7**, 304 (1974).
16. P. Fabre and G. Meunier, Films From Soft-Core/Hard-Shell Hydrophobic Latexes : Structure and Thermo-mechanical Properties, *J. Polym. Sci.*, **38**, 2989 (2000).