

가교된 PS 코어와 PBA 및 PS 셸로 이루어진 코어-더블셸형 나노입자의 압력가소성

박지영 · 류상욱[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과

(2013년 8월 30일 접수, 2013년 10월 2일 수정, 2013년 10월 12일 채택)

Baroplastic Properties of Core-double Shell Type Nanoparticles Consisting of Crosslinked PS as a Core and PBA and PS as Shells

Ji-Young Park and Sang-Woog Ryu[†]

Department of Engineering Chemistry, College of Engineering, Chungbuk National University,
Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received August 30, 2013; Revised October 2, 2013; Accepted October 12, 2013)

초록: 가교결합된 코어와 PBA, PS 더블-셸을 갖는 고분자 나노입자를 제조하고 압력가소 특성을 평가하였다. 더블-셸을 합성하기 위해 먼저, 가교된 코어입자를 St, DVB의 에멀션 중합을 통해서 제조하였으며, 이어서 PBA가 내부 셸, PS가 외부셸을 형성하도록 3 단계의 연속적인 에멀션 중합을 수행하였다. 제조된 더블-셸 나노입자는 가교된 코어의 존재에도 불구하고 PBA, PS 간 압력상용성을 발견할 수 있었으며, 25 °C에서 반투명한 시편으로 압출성형될 수 있었다. 기계적 물성측정 결과, 성형물의 탄성계수는 더블-셸 나노입자의 크기에 직접적으로 연관됨을 알 수 있었다. 또한 PBA가 과량으로 첨가된 시편의 경우, 25 °C에서 재가공이 성공적으로 진행되어 5회의 연속된 압출성형에도 불구하고 0.55 MPa의 탄성계수와 1.81 MPa의 파단강도를 얻을 수 있었다.

Abstract: Polymer nanoparticles with cross-linked core and PBA/PS double-shell were synthesized and their baroplastic properties were characterized. PBA/PS, the inner and outer shell with cross-linked core consisting of St and DVB were synthesized by three-stage emulsion polymerization. The obtained materials exhibited pressure-induced mixing of their components and could be processed at 25 °C by compression molding which means there was no effect of the presence of cross-linked core. Interestingly, the Young's modulus of molded objects has found to be affected strongly by the size of double-shell nanoparticles. Furthermore, the molded object of higher PBA content was successfully recycled 5 times at 25 °C and showed 0.55 MPa of modulus and 1.81 MPa of strength at break.

Keywords: emulsion, double-shell, modulus, baroplastic, recycle.

서 론

코어-셸 고분자 나노입자는 코어입자를 형성하는 고분자와 셸을 형성하는 고분자가 계면으로 접촉하는 물질로써 각 성분의 함량 조절이 용이할 뿐만 아니라 입자크기의 제어가 가능한 재료이다.¹ 특히 두 고분자에 의해 형성된 계면이 나노입자내 규칙적으로 존재함으로써, 흥미로운 계면현상이 기대되고 있다.^{2,3} 또한 코어-셸 기술을 이용하면 두 고분자 성분의 균일한 혼합이 가능하며, 기존의 블렌딩 기술에서 얻을 수 없었던 기계적 특성을 확보할 수 있다.⁴ 그리고 코어-셸 나노입자는 간단한 에멀션 중합을 이용하여 제조되기 때문에, 사

용하는 반응물의 순도가 크게 중요하지 않고, 질소분위기 하에서 대량생산이 가능한 장점이 있다.^{5,6} 이러한 특성은 나노-상분리가 중요한 고분자 합성분야에서 큰 관심을 받고 있으며, 압력가소성 고분자(baroplastic polymer)의 제조에도 많은 성과를 기대할 수 있다.^{7,8} 압력가소성은 가압상용성(pressure-induced miscibility), 즉 인가된 압력에 의해 두 고분자의 계면이 녹는 현상을 말하는 것으로, 현재까지 계면 상분리현상에 대한 많은 연구들이 보고되어 왔다.⁹⁻¹⁴ 압력가소성을 가지는 고분자 가운데, poly(butyl acrylate)(PBA) 혹은 poly(ethylhexyl acrylate)(PEHA)는 polystyrene(PS)와 25 °C에서 가압상용성이 나타나는 조성으로, 고분자가공 측면에서 새로운 개념으로 인식되기 시작하였다.¹⁵ 나아가 PBA/PS, 코어-셸에 대한 실리카 나노입자의 도입이 기계적 물성을 향상시킴이 보고되었고,⁸ 각각 별도로 합성된 PBA 및 PS 에멀션의 라텍스

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: swryu@chungbuk.ac.kr

혼합에 의해서도 압력가소성 특성을 확보할 수 있게 되었다.¹⁶ 따라서 최근의 연구에 의해 단순히 코어-셀에 국한되었던 초기의 개념들이 다양한 형태로 확대되고 있음을 알 수 있다.

본 연구에서는 가교된 PS가 코어를 이루고, PBA 내부셀 및 PS 외부셀을 이루는 코어-더블셀 타입 나노입자를 합성하였다. 가교결합형 코어의 도입을 통해 내부에 형성된 제 3의 물질이 압력가소성에 어떠한 영향을 주는지 평가할 수 있으며, 차후 무기 나노입자의 도입에 대한 기초자료로 활용할 수 있을 것이다. 다음으로 제조된 나노입자를 25 °C, 13.8 MPa, 5분의 조건으로 가공하여 압력가소성 유무를 조사하였으며, 가교결합형 코어의 존재 및 더블-셀 나노입자의 크기가 기계적 물성에 주는 영향을 평가하였다. 또한 25 °C에서 압축가공된 시편을 잘게 절단하여 분쇄한 다음, 같은 조건에서 재가공하여 시편을 제조하고, 재활용에 따른 기계적 물성의 변화를 평가하였다.

실 험

재료. 단량체인 styrene(St, 99 %)과 *n*-butyl acrylate(BA, 99%), 에멀션 중합에 필요한 계면활성제 tetradecyltrimethylammonium bromide(TTAB, 98%), 라디칼 개시제 2,2-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride(V50, 97%)는 각각 Sigma-Aldrich에서 구입하여 정제없이 사용하였다. 가교결합을 위한 가교제로는 divinylbenzene(DVB, TCI Co.)을 aluminum oxide 컬럼 정제를 통하여 사용하였다. 에멀션 중합은 3차 증류수를 사용해 진행하였으며, 침전용 용매로서 메탄올(MeOH)을 사용하였다.

더블-셀 나노입자의 합성. 고분자 나노입자는 증류수에 단량체와 계면활성제를 첨가하여 에멀션을 제조하고, 개시제의 투입으로 시작되었으며, 대표적인 방법은 아래와 같다. 먼저 가교 결합된 코어 제조를 위해 3차 증류수 50 mL와 TTAB 1 g, DVB 1 g 및 St 3 g을 도입하고 65 °C에서 교반시켜 준 뒤 V50 0.3 g을 증류수에 녹인 후 첨가하여 중합반응을 시작하였다. 약 24시간 후, 별도의 플라스크에 3차 증류수 70 mL와 TTAB 2 g 및 BA 10 g을 혼합하고 교반하여 BA 에멀션을 제조하였으며 합성된 코어 에멀션에 천천히 투입하였다. 질소 분위기 하의 에멀션 중합은 24시간 동안 진행되었으며, 두 번째 단량체인 St 역시 같은 방법으로 제조되어 주 반응기로 투입되었다. 다음으로 중합된 더블-셀은 메탄올을 이용하여 3회 침전하여 정제하였으며, 30 °C 진공오븐에서 3일 동안 건조하였다.

분석. 가교결합된 PS 코어와 PBA 셀, PS 셀의 평균입자크기는 입도 분석기(particle size analyzer, PSA, Malvern Instrument, Nano-ZS)를 이용해 측정하였다. 가교결합 코어를 가진 더블셀의 조성비는 CDCl₃를 용매로 이용한 ¹H NMR (¹H nuclear magnetic resonance, Bruker DPX, 500 MHz)을

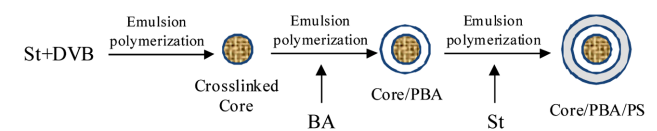
통하여 계산되었다. 또한 고분자의 분자량은 GPC(gel permeation chromatography, JASCO HPLC 2000 series)를 통하여 측정되었으며 THF(tetrahydrofuran)를 용매로 사용하였다. 고분자의 압력가소성은 DSC(differential scanning calorimetry, Q20, 승온속도: 20 °C/min, N₂ 분위기)를 사용하여 측정하였으며, 합성된 가교 결합형 코어의 존재를 확인하기 위해 FE-SEM(field emission scanning electron microscope, Carl Zeiss Co., LEO 1530)을 측정하였다. 또한 합성 건조된 분말 시료는 압축 성형기(mounting press)에서 13.9 MPa, 25 °C의 조건으로 5분간 성형하여 가공성 평가를 수행하였으며, 얻어진 두께 1 mm, 폭 1 cm의 시편의 기계적 특성과 재활용성 평가는 UTM(universal testing machine, Instron Instrument 3344R)을 통하여 진행하였다.

결과 및 토론

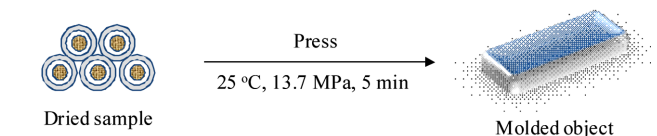
고분자 나노입자의 합성. 코어-셀 고분자 나노입자는 기존 논문에서 보고된 것과 같이, 질소분위기의 반응기에서 2단계에 걸쳐 중합을 통해 쉽게 합성할 수 있다.⁷ 이를 바탕으로 본 연구에서는 core/PBA/PS 더블-셀 고분자 나노입자를 합성하기 위해 3단계의 에멀션 중합을 실시하였다. Scheme 1에 나타낸 것과 같이, 먼저, St와 분자내 두 개의 이중결합을 가지고 있는 DVB를 혼합하고 에멀션 중합을 실시하여 가교결합된 코어를 형성하였다. 다음으로 BA 및 St를 차례로 도입하여 각각 내부셀 및 외부셀을 형성하도록 하였다.

합성된 core/PBA/PS 더블-셀 고분자 나노입자의 크기, 분자량 및 조성비를 Table 1에 나타내었다. 참고로, 가교결합된 코어는 12~14 wt%로 대체로 균일하게 도입하였으며, 합성 후 용매에 녹지 않기 때문에, 조성 및 분자량 측정에는 제외되었다. 특징적으로 DS-1에서 DS-4 샘플은 PS의 함량이 과량이며 DS-5 샘플은 PBA가 과량으로 설계되었다. 또한 이들의 분자량은 129~435 kg/mol로서 전형적인 에멀션 중합의 결과라고 판단된다. 특히 본 실험에서는 입자크기가 다양한 더

<Synthesis>



<Baroplastic process>



Scheme 1. Preparation procedures for synthesis of core/PBA/PS double shell nanoparticles and baroplastic process at room temperature.

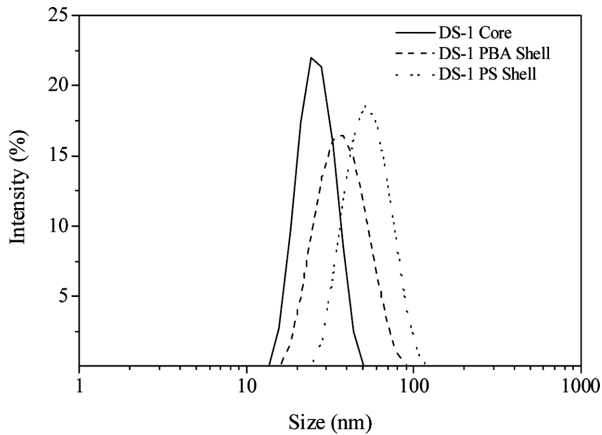


Figure 1. Particle size analysis after formation of core, core/PBA and core/PBA/PS.

블-셀을 만들기 위해 TTAB의 함량을 1~16 wt%로 변화시켰으며 그 결과, 더블-셀의 최종크기가 51~156 nm로 합성되었다. 또한 Figure 1에 대표적으로 나타낸 것과 같이, DS-1 샘플의 경우, 코어가 26 nm, PBA 셀 형성 후 36 nm, 그리고 PS 셀까지 코팅이 된 최종입자가 51 nm로 성장하는 것을 볼 수 있다. 따라서 core/PBA/PS 더블-셀이 순차적으로 형성됨을 예측할 수 있다. 한편, 가교결합된 코어의 존재를 확인하기 위해 합성된 core/PBA/PS 더블-셀을 THF에 용해시키고, SEM을 측정하여 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2에서 명확하게 볼 수 있는 것처럼, 에멀션을 건조시킨 (a)에는 40 nm에 가까운 입자를 보여주는 반면, THF에 녹인 뒤 건조시킨 (b)에는 약 20 nm 정도의 입자가 존재함을 알 수 있다. 즉, THF에 의해 PBA와 PS 셀이 제거되었으며, 녹지 않고 존재하는 물질은 가교된 코어임을 확인할 수 있다. Table 1 결과와 입자크기의 차이가 발생하는 이유는 에멀션 상태와 건조상태, 즉 용매의 존재가 다르기 때문으로 해석된다.

더블-셀 나노입자의 압력가소성. PBA와 PS의 압력가소성은 가압상용성에 근거한 계면현상이다.¹⁵ 따라서 많은 계면이 존재하는 블록공중합체 혹은 코어-셀 나노입자에서 성공적으로 발현될 수 있었다.^{7,15} 본 연구에서는 코어-셀 내부에 제3의 물질인 가교결합된 코어를 함유하고 있어서 PBA와 PS만

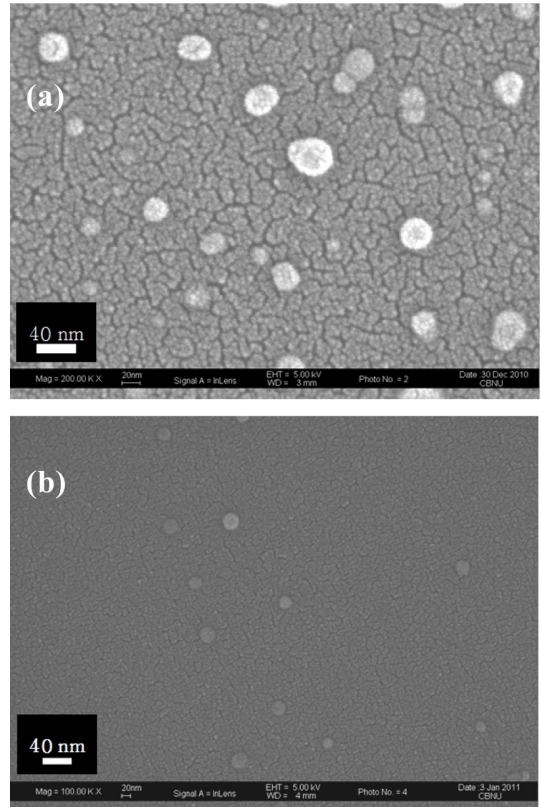


Figure 2. SEM photographs of DS-1 sample dried in emulsion state (a); after dissolved in THF (b).

존재하는 이전의 예보다 압력가소성이 약할 것으로 예상된다. 이를 조사하기 위해 건조된 더블-셀 나노입자를 25 °C, 13.8 MPa, 5분의 조건으로 압축성형하였으며 제조된 시편을 Figure 3에 나타내었다.

그 결과, 가교결합형 코어를 13~14 wt% 함유하고 있음에도 불구하고 설정된 조건에서 반투명의 시편으로 제조되었다. 특히 (b)의 DS-2 샘플의 경우, 압축말단이 불투명한 상태로 남아있는 것을 볼 수 있는데, 말단부분의 경우 압력을 받기 쉽지 않기 때문으로 판단된다. 또한 두 고분자 상의 가압상용성은 DSC 측정을 통해서도 확인할 수 있다.

Figure 4에 25 °C, 13.8 MPa, 5분의 조건으로 압축성형된 각

Table 1. Molecular Characteristics of Core/PBA/PS Double Shell Nanoparticles

Sample	Feed			Observed	
	TTAB (wt%)	Core/PBA/PS (wt%)	PBA/PS ^a (wt%)	Size ^b (nm) (core/PBA/PS)	M.W. ^c (kg/mol) (PBA/PS)
DS-1	16	13/31/40	43/57	26/36/51	129/435
DS-1	4	14/36/46	35/65	51/77/90	303/217
DS-3	3	14/40/43	45/55	98/110/125	363/268
DS-4	1	14/37/48	37/63	106/133/156	295/278
DS-5	2	12/46/40	55/45	35/48/55	410/375

^aSoluble part calculated by ¹H NMR. ^bMeasured by particle size analyzer. ^cCalculated by GPC using PS standards.

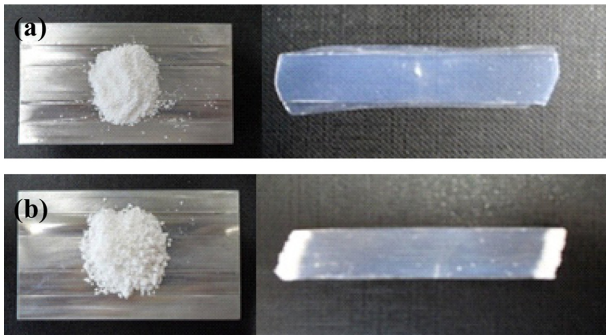


Figure 3. Photographs of dried core/PBA/PS double shell and their compressed specimens processed at 25 °C under 13.8 MPa for 5 min: (a) DS-1; (b) DS-2.

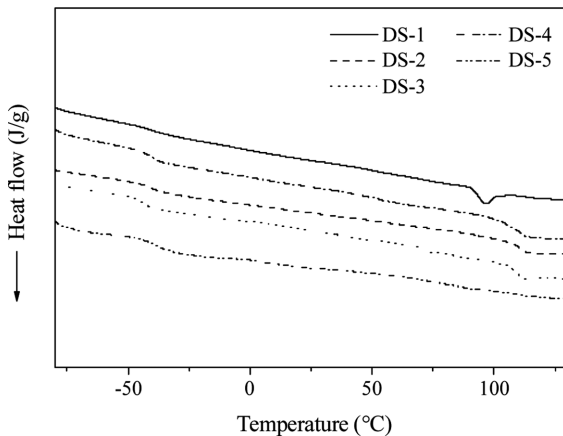


Figure 4. DSC thermograms of core/PBA/PS double shell nanoparticles processed at 25 °C under 13.8 MPa for 5 min.

샘플의 DSC를 보여주고 있으며 -40과 110 °C에서 각각 PBA와 PS의 T_g 를 관찰할 수 있다. 또한 약하지만 50~70 °C에서 열전이가 관찰되는데, 가압시 두 상의 계면이 녹으면서 발생한 혼합 T_g 라고 할 수 있으며, core/PBA/PS 더블-셸의 가압 상용성을 보여주는 결과이다.

Figure 5는 압축성형된 각 시편의 응력-변형 곡선을 보여주고 있으며, 기계적 물성을 Table 2에 요약하였다. 먼저 탄성계수의 경우 DS-1에서 DS-4 샘플 순으로 감소하는데, 입자 크기가 51에서 156 nm로 증가하는 경향과 일치한다. 이 결과는 입자크기가 큰 더블-셸의 경우 압축과정에서 입자간 공극이 많이 존재하여 상대적으로 밀도가 낮은 시편으로 제조되기 때문으로 해석할 수 있다. 또한 파단강도의 경우도 입자 크기에 따라 비슷하게 감소되는 경향을 보여주고 있다. 한편, 이미 보고된 PBA/PS 코어-셸(입자크기: 57/73 nm, 조성: 35/63 wt%, 분자량: 293/465 kg/mol)의 기계적 물성(탄성계수 13.9 MPa)과 DS-2를 비교하면,⁸ 가교결합형 코어의 존재에 의해 탄성계수가 4배 이상 증가하는 결과를 얻을 수 있다. 따라서 코어-셸에 가교결합형 코어가 도입되면 압력가소성의

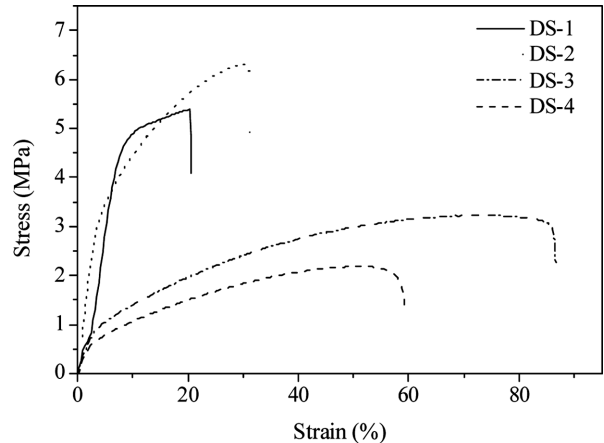


Figure 5. Stress vs. strain curves for the core/PBA/PS double shell nanoparticles processed at 25 °C under 13.8 MPa for 5 min.

Table 2. Mechanical Properties of Core/PBA/PS Double Shell Baroplastics Processed at 25 °C

Sample	Young's modulus (MPa)	Strength at break (MPa)	Strain (%)
DS-1	74.08	5.38	21
DS-1	67.35	6.32	31
DS-3	12.04	3.18	87
DS-4	8.53	2.21	59

저하없이 탄성계수의 증가가 기대된다.

더블-셸 나노입자의 재활용성. PBA와 PS의 압력가소성의 최대 장점은 상온 25 °C에서의 압축가소성이다. 따라서 기존 열가소성 가공에서 발생하는 고온분해를 최소화할 수 있기 때문에, 압력가소성 고분자의 경우 재활용성이 우수할 것으로 기대된다.⁷ 이를 확인하기 위하여 PBA가 과량으로 제조된 DS-5를 이용, 25 °C, 13.8 MPa, 5분의 압축성형 조건을 5회 반복(제작된 시편을 잘게 분쇄하여 성형몰드에 도입하고 다시 시편으로 제작)하였으며 가공된 시편들의 DSC를 Figure 6에 표시하였다.

앞에서도 언급되었지만 PBA와 PS의 압력가소성은 압축가공 후 존재하는 혼합 T_g 가 대표적인 특징 중의 하나로 관찰된다.¹⁵ DS-5를 이용한 압축가공의 DSC 결과를 비교해보면 가공횟수가 증가할수록 약 64 °C의 혼합 T_g 가 명확해 짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 압축가공이 반복될수록 상용계면의 면적이 증가하여 더 많은 PBA와 PS 혼합이 이루어지기 때문이며, 압력가소성 고분자만이 가질 수 있는 중요한 장점 중의 하나이다. 한편, PS의 T_g 가 불명확하게 나타나는데, 64 °C의 비교적 높은 혼합 T_g 의 존재가 영향을 주는 것으로 판단된다. Figure 7은 각 단계에서 제조된 시편의 응력-변형 곡선을 나타내었다. 제시한 조건에서 1회 가공한 DS-5-P1의 경우 탄성계수 3.25 MPa, 파단강도 1.36 MPa 및 변형률 810%를

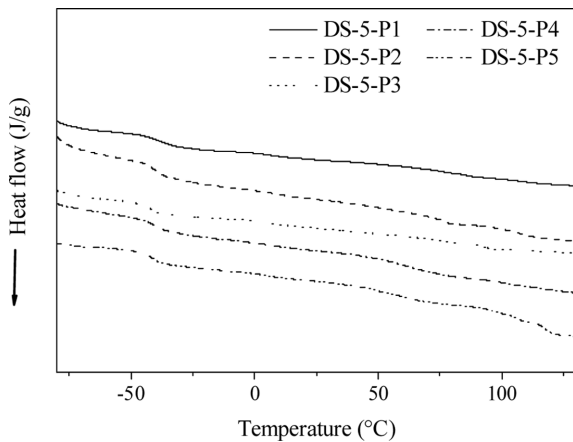


Figure 6. DSC thermograms of DS-5 sample processed until 5 times using compress mold at 25°C.

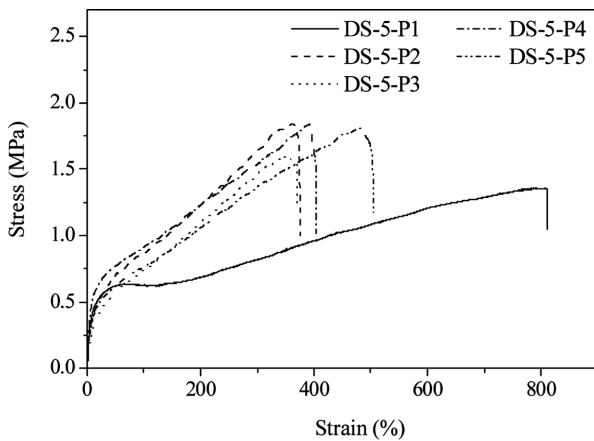


Figure 7. Stress vs. strain curves for DS-5 sample repeated process at 25°C under 13.8 MPa for 5 min.

보여주는 반면, 5회 가공한 DS-5-P5에서는 각각, 0.55 MPa, 1.81 MPa, 504%로 다소 변화를 보였다. 탄성계수 및 변형률 측면에서는 재가공을 통하여 대폭 감소된 경향을 알 수 있는데, 최초가공이 입자에서 필름으로 변화하는 과정이라면 2회부터는 조각난 필름에서 다른 필름으로 변화되는 가공이기 때문으로 볼 수 있다. 비슷한 이유로 파단강도는 오히려 증가되는 결과를 나타내고 있다. 또한 2회부터 5회까지 가공된 시편의 응력-변형 곡선은 큰 차이 없이 물성이 유지됨을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서는 가교결합형 코어와 PBA, PS 더블-셀을 갖는 고분자 나노입자를 입자크기가 다르게 제조하여 25°C 압력가소성을 평가하였다. Core/PBA/PS 더블-셀은 12~14 wt%의 가교결합 코어의 존재에도 불구하고, 25°C, 13.8 MPa, 5

분의 압축성형 조건에서 반투명 시편으로 제조되었다. 기계적 물성 측면에서 더블-셀은 PS의 함량 및 분자량보다 입자의 크기가 중요한 변수로 작용하였으며 가장 작은 입자에서 가장 우수한 탄성계수를 확보할 수 있었다. 또한 PBA가 55 wt%로 구성된 더블-셀에서는 25°C에서 5회까지 큰 물성의 저하없이 재가공되었으며, DSC를 통하여 가공이 반복될수록 상용 계면이 증가하는 특성을 확인하였다. 기존의 코어-셀에 제3의 재료를 성공적으로 도입한 본 연구는 장차 압력가소성 기질에 대한 다양한 무기물 코어의 도입에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글: 이 논문은 2011년도 충북대학교 학술연구지원 사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, New York, 1991.
2. V. L. Dimonie, E. S. Daniels, O. L. Shaffer, and M. S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, P. A. Lowell and M. S. El-Aasser, Editors, Wiley, New York, 1997.
3. O. Kalinina and E. Kumacheva, *Macromolecules*, **34**, 6380 (2001).
4. H. Keskkula and D. R. Paul, "Toughening Agents for Engineering Polymers," in *Rubber Toughened Engineering Plastics*, A. A. Collier, Editor, Springer, Netherlands, Chapter 5, p 136 (1994).
5. K. Landfester, C. Boeffel, M. Lambla, and H. W. Spiess, *Macromolecules*, **29**, 5972 (1996).
6. Y. Zhao and M. W. Urban, *Macromolecules*, **33**, 8426 (2000).
7. J. A. Gonzales-Leon, S. W. Ryu, S. A. Hewlett, S. H. Ibrahim, and A. M. Mayes, *Macromolecules*, **38**, 8036 (2005).
8. M. J. Kim, Y. Choi, and S. W. Ryu, *Polymer(Korea)*, **32**, 573 (2008).
9. D. A. Hajduk, P. Urayama, S. M. Gruner, S. Erramilli, R. A. Register, K. Brister, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **28**, 7148 (1995).
10. M. Pollard, T. P. Russell, A. V. Ruzette, A. M. Mayes, and Y. Gallot, *Macromolecules*, **31**, 6493 (1998).
11. A. V. Ruzette, P. Banerjee, A. M. Mayes, and T. P. Russell, *J. Chem. Phys.*, **114**, 8205 (2001).
12. D. Y. Ryu, D. J. Lee, J. K. Kim, K. A. Lavery, T. P. Russell, Y. S. Han, C. H. Lee, and P. Thiyagarajan, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 235501 (2003).
13. J. Cho and Z. G. Wang, *Macromolecules*, **39**, 4576 (2006).
14. J. Cho, K. Shin, K. S. Cho, Y. S. Seo, S. K. Satija, D. Y. Ryu, and J. K. Kim, *Macromolecules*, **41**, 955 (2008).
15. J. A. Gonzales-Leon, M. H. Acar, S. W. Ryu, A. V. Ruzette, and A. M. Mayes, *Nature(London)*, **426**, 424 (2003).
16. K. H. Lee and S. W. Ryu, *Macromol. Res.*, **20**, 1294 (2012).