

단계적 유화중합에 의한 Composite Latex의 합성과 그 물성에 관한 연구: 1. 입자 Morphology

이 미 경 · 김 광 ung · 문 탁 진*

한국과학기술연구원 고분자공정연구실 · *고려대학교 재료공학과

(1991년 4월 20일 접수)

A Study on Synthesis and Properties of Composite Latex by Stage-Emulsion Polymerization : 1. Particle Morphology

Mi-Kyung Lee, Kwang-Ung Kim, and Tak-Jin Moon*

Polym. Proc. Lab., Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

*Dept. of Materials Science, Korea University, Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-701, Korea

(Received April 20, 1991)

요 약 : 유화제를 사용하지 않는 2단계 유화중합법을 이용하고 potassium persulfate를 개시제로 하여 합성한 poly(methyl methacrylate) (PMMA)/polystyrene(PS)계와 poly(butyl acrylate) (PBA)/PS계의 입자 morphology를 연구하였다. Raspberry, confetti-like와 같은 이상 morphology의 형성은 PMMA core의 경우에는 PMMA의 hydrophilicity가 2단계에서 중합되는 PS보다 크기 때문이며, PBA core의 경우에는 2단계 반응온도가 PBA의 T_g 에 비해 크게 높기 때문으로 여겨진다. 또한 core 분자량이 작거나 core내 단량체 농도가 높아 core의 점도가 낮아지면, 중합체 분자의 이동이 활발하게 됨으로써 composite 입자내에서의 상분리(phase separation)가 크게 일어났다.

Abstract : Poly(methyl methacrylate) (PMMA)/polystyrene(PS) and poly(butyl acrylate)(PBA)/PS composite latices were prepared by surfactant-free, two-stage emulsion polymerization with potassium persulfate as an initiator, and the particle morphology of thus synthesized composite latices was studied. The heterogeneous morphologies, such as raspberry and confetti-like, were observed ; (1) when less hydrophilic PS was polymerized in the second stage onto more hydrophilic PMMA core or (2) PS was polymerized in the second stage onto hydrophobic core, PBA, which has T_g value much lower than reaction temperature(70°C). Transformation of latex morphology occurred to a higher degree when molecular weight or viscosity of core polymer was low, possibly due to increased mobility of core polymer molecules.

서 론

단계적 유화중합을 이용하여 지름 1 μm 이하의 미세한 입자중에 2가지 이상의 고분자 성분을 포함하는 composite latex를 합성하는 것은 latex 공업이나 고분자 blending 기술면에서 매우 흥미있는 문제로 최근 이에 대한 많은 연구가 행해지고 있다.^{1~4}

일반적으로 대부분의 고분자들은 서로 상용성이 없어 반응중에 상분리(phase separation)가 일어나므로 구성 단량체의 성분이나 조성, 중합조건, 중합 방법등에 따라 inverted core-shell, polymeric oil-in-oil, raspberry, confetti-like 등과 같은 이상 morphology를 나타내게 된다.^{5~10}

입자의 물성은 입자 morphology의 영향을 크게 받게 되는데, 최근에는 반응중 일어나는 상분리 현상을 억제하여 보다 미세한 분포의 고분자 혼합체를 얻고자 두개 조성 성분사이 interpenetrating polymer network(IPN)¹¹ 구조나 ionic bonding¹²을 도입함으로써 물성의 증대 효과가 있었다는 보고도 있다.

본 연구는 2단계 유화중합에 의해 micron 이하의 크기를 갖는 composite 입자를 합성함으로써 micro-blending에의 이용가능성을 알아보고자 하는 것으로, 우선 hard/hard, hydrophilic/hydrophobic pair인 poly(methyl methacrylate)/polystyrene계와 hydrophobic/hydrophobic, soft/hard pair인 poly(butyl acrylate)/polystyrene계를 구성하여 이들의 입자 morphology를 연구하였다. 중합시 유화제는 사용하지 않았는데, 2단계에서 새로운 입자의 형성 없이 완전한 encapsulation이 일어나기 위해서는 무유화제 반응이 유리하기 때문이었다.

실 험

시 약

Methyl methacrylate(MMA), butyl acrylate(BA), styrene 등의 단량체는 공업용을 감압증류하여 사용하였다. 개시제인 potassium persulfate

(KPS)와 chain transfer agent인 dodecyl mercaptan(DM), crosslinking agent로 사용한 ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA)는 일급시약을 그대로 사용하였으며, 물은 증류하고 ion을 제거한 후 사용하였다.

Composite Latex의 합성

유화제를 사용하지 않는 유화중합법을 이용하여 PMMA core와 PBA core latex를 합성하고 이들을 seed로 하여 그 위에 styrene을 합성하였다.

모든 중합은 paddle type stirrer, reflux condenser, thermocouple, 질소주입관 등이 장치된 4구 flask에서 행하였으며, 반응온도는 전기적으로 조절되는 heating mantle를 사용하여 유지시켰다. PMMA core는 일반적인 batch process를 이용하여 합성하였는데, 반응온도는 70°C, 교반속도는 350 rpm이었다. PBA는 soft한 특성이 있어 격렬히 교반하면 반응이 진행됨에 따라 교반기 주위에 뭉치는 현상이 나타나므로, PBA core 합성시에는 stirrer 회전속도를 200 rpm으로 낮추고, 단량체를 연속적으로 주입하면서 반응하는 반회분식(semi-continuous) 공정을 택하였으며 반응온도는 85°C로 유지하였다. Conversion이 98 wt% 이상이 되면 반응물을 냉각하고, 100 mesh망으로 여과하여 2단계 styrene 중합의 seed로 사용하였다.

2단계 styrene 합성시, PMMA/PS계의 경우는 기본적으로 batch process에 따라 행하였으며, PBA/PS계의 경우에는 soft한 core의 특성 때문에 반회분식 공정을 택하였다. 반응온도는 70°C, 개시제는 단량체의 0.5 wt%로 일정하게 하고 교반속도, 고형분 등 다른 중합조건은 core 중합시와 같게 하였다. 또한 단량체 주입방법에 따른 입자 morphology 변화를 고찰하고자 단량체를 core 입자에 흡수시켜 반응하는 absorption method⁸도 이용하였는데, 단량체의 흡수는 4°C에서 3일간 행하였다. 기본반응의 중합조건을 Table 1에 정리하였다.

입자크기와 Morphology 관찰

Transmission electron microscope(TEM; JEM-200CX, JEOL, Japan)를 이용하여 입자 크기와 분

Table 1. Polymerization Recipe

	PMMA	PMMA core/PS			PBA	PBA core/PS		
	core	75/25	50/50	25/75	core	75/25	50/50	25/75
MMA(g)	100	—	—	—	—	—	—	—
BA(g)	—	—	—	—	100	—	—	—
St(g)	—	25	50	75	—	25	50	75
Core emulsion(g)	—	537	357	179	—	375	250	125
KPS(g)	.20	.125	.25	.375	0.50	.125	.25	.375
Water(g)	600	138	292	446	400	100	200	300
Polym. Temp.(℃)	70	70	70	70	85	70	70	70
Polym. Method*	A	A	A	A	B	B(C)	B(C)	B

*A : batch process, B : semi-continuous process, C : absorption process

〈Note〉 MMA : methyl methacrylate, BA : butyl acrylate, St : styrene, KPS : potassium persulfate

포, 입자의 apparent cross-sectional morphology를 관찰하였다. 합성한 emulsion 시료를 고형분이 1 wt%가 되도록 증류수로 묽히고, 탄소를 증착시킨 copper grid로 떠서 상온에서 건조시킨 후 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 PMMA/PS composite 입자의 TEM 사진으로 PMMA core와 styrene 단량체의 조성비에 따라 나타난 것이다. PMMA core는 지름이 400 nm 정도의 균일한 분포를 갖는 구형의 입자로 그 위에 styrene이 중합됨에 따라 점차 성장하여 PS 함량 75 wt%인 composite 입자의 크기는 지름이 700 nm 정도를 나타내었으며, 2단계 반응에서 새로운 입자의 형성은 관찰되지 않았다. 그런데 이러한 TEM 사진 결과는 PS 성분증가에 따른 입자크기의 증가가 두 단량체의 투입량비에 따른 부피증가보다 큰 것이었다. Particle size analyzer (Autosizer IIc, Malvern Instruments, England)를 이용하여 emulsion 상태에서 측정할 결과 PMMA core의 입자크기는 450 nm 내외로 TEM 사진 결과 보다 큰 수준을 나타내었는데, 이러한 차이는 TEM 측정시의 건조와 진공상태, 그리고 PS와는 달리 PMMA의 경우 TEM 관찰시 시료에 조사되는 전자 beam에 의해 쉽게 변형되는 특성에 의해 나타나는 것으로 여겨진다.

또한 PS 함량 25, 50 wt%인 composite에서는 입자의 표면이 매끈하지 않고 볼록 볼록한 “raspberry” 형 morphology가 관찰되었는데 이는 2단계 유화중합에 의해 형성되는 composite 입자의 morphology에 관한 Lee와 Ishikawa,¹⁰ Okubo등⁸의 연구결과와 같이 두가지 조성 성분의 hydrophilicity 차이에 의한 것으로 사료된다. 즉 PMMA 성분은 PS 보다 hydrophilicity가 커서 입자표면에 위치하려는 경향이 있으므로, PMMA core 존재하에서 합성되는 PS는 PMMA core 내부에서 형성되며 PMMA 성분과 상분리됨으로써 나타나는 현상이다. 50 wt% 이상으로 PS 성분이 증가되면 입자표면에 PS의 단일 층이 형성되어 다시 매끈한 표면 상태를 보였다.¹³

같은 조성의 composite이라도 core 성분의 분자량이나^{7,10} shell monomer의 부가 방법⁶ 등에 의해서 상이한 morphology를 갖는다. Fig. 2는 core 분자량이 다른 PS 25 wt% 입자의 TEM 사진이다. Chain transfer agent로 dodecyl mercaptan(DM)을 0.8 wt% 첨가하여 분자량을 낮춘 core를 사용한 경우 (Fig. 2-C)가 분자량이 큰 core의 경우 (Fig. 2-B) 보다 입자표면의 굴곡정도가 적었다. 이는 core 분자량이 작을 수록 2단계 styrene 중합시 입자 표면으로의 core 분자 이동이 용이하므로, 형성된 PS 상이 PMMA core 입자 내부에 함침되어 있는 polymeric oil-in oil morphology가 유지되기 때문으로 여겨진다. Ethylene glycol dimethacrylate

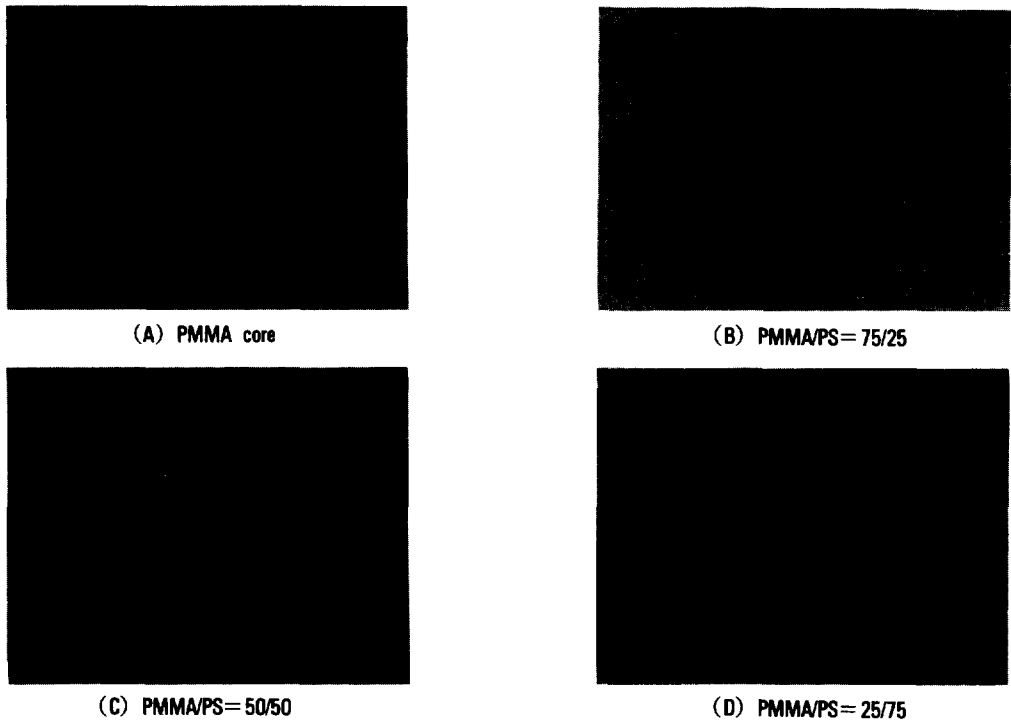


Fig. 1. TEM micrographs of PMMA/PS composite particles ($\times 30,000$) : (A) PMMA core, (B) PMMA/PS=75/25, (C) PMMA/PS=50/50, (D) PMMA/PS=25/75.

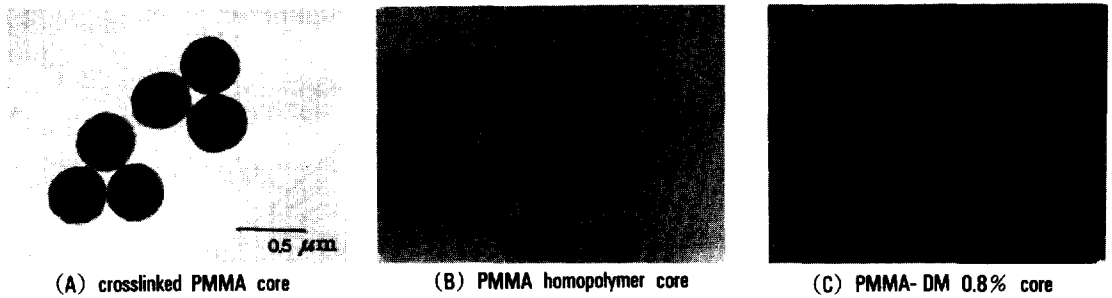


Fig. 2. Comparison of particle morphology for PMMA/PS=75/25 latex composites by molecular weight of PMMA core : (A) crosslinked PMMA core, (B) PMMA homopolymer core, (C) PMMA-DM 0.8 wt% core.

(EGDMA)를 단량체의 1 wt% 첨가하여 PMMA core를 가교시킨 경우 (Fig. 2-A)에는 입자 표면으로의 PMMA core 이동이 어렵고 두 조성 성분의 상분리가 제한되므로 입자 표면에 보다 미세한 PS 상이 관찰되었다.

PMMA/PS 계는 두가지 구성성분이 모두 hard한 특성을 가져 electron beam 투과정도가 비슷하므로 TEM으로 상을 구별하기가 곤란하였다. 그러므로 composite 입자의 자세한 입자 morphology는 soft/hard pair인 PBA/PS계를 이용하여 관찰하는 것이

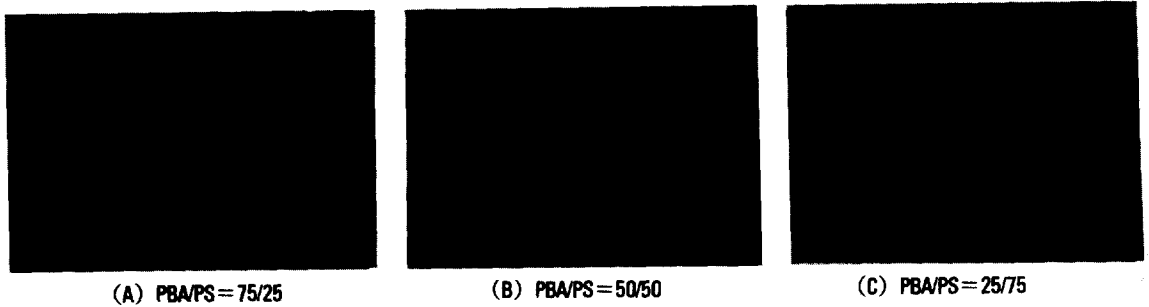


Fig. 3. TEM micrographs of PBA/PS composite particles polymerized by semi-continuous process ($\times 50,000$) : (A) PBA/PS=75/25, (B) PBA/PS=50/50, (C) PBA/PS=25/75.

바람직하였다. Fig. 3은 PBA core composite 중의 PS 함량비가 25, 50, 75 wt%가 되도록 합성한 composite 입자의 TEM 사진이다. 2단계 유화중합에 의해 합성한 composite 입자의 morphology에 관한 여러 연구들^{5~10}을 고찰해 보면, 일정한 구성 성분의 composite 입자라도 core와 shell의 조성비에 따라서 어느 한가지의 morphology가 형성되는 것이 아니라, 반응시작 때의 core와 단량체의 농도, 단량체 부가 방법, 반응온도등 많은 변수의 영향을 받게 된다. 그런데 본 실험은 단량체를 dropping하여 첨가하였으므로 styrene 함량의 증가에 따른 대략적인 입자의 성장 추이로 볼 수 있을 것이다. PS 25 wt%의 입자 (Fig. 3-A)에서는 희미하게 보이는 PBA core 표면내부에 60-90 nm의 지름을 갖는 PS domain들이 관찰되었다. PS 함량이 증가함에 따라 이들 PS domain들은 성장하여 서로 근접함으로써 raspberry, confetti 형태를 갖게 되며, 75 wt%에 이르면 서로 합쳐져 PS domain의 개수가 크게 감소하고 거의 매끈한 PS의 연속상을 이루게 되었다. PBA/PS계는 앞에서 고찰한 PMMA/PS계의 경우보다 두 성분 사이의 hydrophilicity 차이가 적으나 합성되는 PS가 구형의 domain으로 상분리되며, 앞의 PMMA/PS계보다 domain 크기가 크게 나타났다. 이러한 결과는 PBA core 성분의 T_g 가 2단계 반응 온도보다 매우 낮아 styrene 중합 도중 입자 표면으로의 분자 이동이 가능하고 입자내에서 합성된 PS와 의 상분리 현상도 활발하기 때문으로 생각된다.

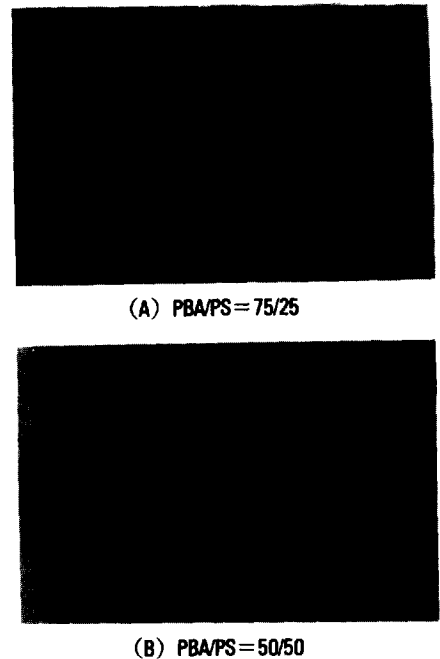


Fig. 4. TEM micrographs of PBA/PS composite particles polymerized by monomer absorption method ($\times 50,000$) : (A) PBA/PS=75/25, (B) PBA/PS=50/50.

Fig. 4는 단량체를 core 입자에 흡수시켜 중합하였을 때의 composite 입자의 TEM 사진이다. PS 25 wt%의 경우 단량체를 dropping 했을 때 (Fig. 3-A)와 비교하면, 4°C에서 3일간 단량체를 흡수시켜 중합했을 때 (Fig. 4-A)에는 전체적인 composite 입자 크기가 증가하면서 domain이 커지는 경향과 함께

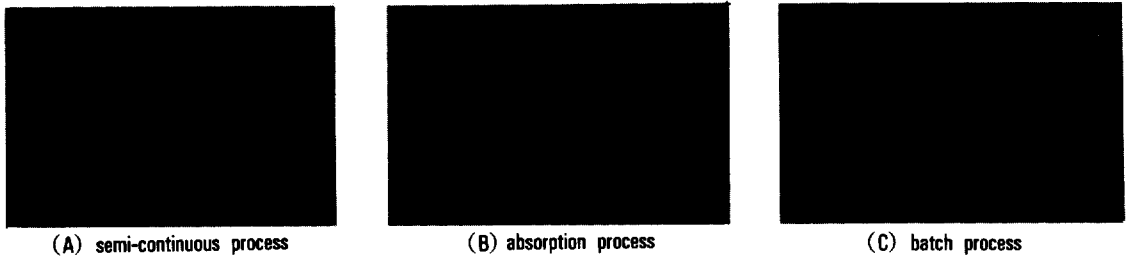


Fig. 5. Comparison of particle distribution for PMMA/PS=75/25 latex composites by second-stage monomer addition methods : (A) semi-continuous process, (B) absorption process, (C) batch process.

다양한 크기의 PS domain이 관찰되었다. 이는 단량체의 흡수로 PS domain이 입자표면에 한정되지 않고 입자 전체에 분포되며 점도의 감소로 상분리 경향이 크기 때문에 나타나는 현상이다.⁶ 입자내의 점도가 낮기 때문에 성장하는 PS domain의 결합이 용이하여 PS 50 wt%의 입자에서는 220~260 nm 지름의 큰 PS domain이 관찰되어 dropping의 경우 (Fig. 3-B)와는 매우 다른 morphology를 보였다.

Fig. 5는 2단계 styrene 단량체 추가방법에 따른 PBA/PS composite 입자의 분포상태로 PS 25 wt%의 경우를 비교한 것이다. 단량체를 dropping (Fig. 5-A)하거나 흡수(Fig. 5-B)시켜 중합한 경우에는 매우 균일한 분포상태를 나타낸 반면, batch(Fig. 5-C)로 합성하는 경우에는 단량체가 core 입자와 완전히 혼합되지 못하고 교반기 주위에 모여있게 됨으로써 새로운 PS 입자의 생성이 관찰되었다. 그러므로 core가 soft한 물질인 경우, 2단계 합성시 batch process를 택하는 것은 바람직하지 못한 것으로 사료된다.

결 론

Poly(methyl methacrylate)/polystyrene계와 poly(butyl acrylate)/polystyrene계 composite 입자를 합성하고 이들의 입자 morphology를 관찰하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 무유화 유화중합을 이용하여 2단계에서 새로운 입자의 형성없이 1 μm 이하의 지름을 갖는 composite

입자의 합성이 가능하였다.

2. Raspberry, confetti-like 등 이상 morphology를 갖는 composite latex 입자는 2단계 중합체 성분에 비해 core 성분의 hydrophilicity가 크거나 2단계 반응온도에 비해 core 성분의 T_g 가 낮을 경우에 관찰되었다.

3. Core 분자량이 작거나, core내 단량체 농도가 높아 core의 점도가 낮아지면 중합체 분자의 이동이 활발해져서 상분리가 크게 일어나므로 상이한 morphology의 composite 입자가 형성되었다.

참 고 문 헌

1. R. A. Dickie and M-F. Cheung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 29 (1973).
2. T. Matsumoto, M. Okubo, and T. Imai, *Kobunshi Ronbunshu*, **31**, 576 (1974).
3. S. Yamazaki, *Kobunshi Ronbunshu*, **33**, 664 (1976).
4. M. Okubo, M. Seike and T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 383 (1983).
5. T. Matsumoto, M. Okubo, and T. Imai, *Kobunshi Ronbunshu*, **33**, 575 (1976).
6. M. Okubo, Y. Katsuta, K. Inoue, K. Nakamae, and T. Matsumoto, *일본접착학회지*, **16**(7), 278 (1980).
7. M. Okubo, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed.*, **20**, 45 (1982).

8. M. Okubo, A. Yamada, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 3219 (1980).
9. D. I. Lee, *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Prep.*, **43**, 622 (1980).
10. D. I. Lee and T. Ishikawa, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 147 (1983).
11. J. Sionakidis, L. H. Sperling, and D. A. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1179 (1979).
12. M. Okubo, S. Yamaguchi, and T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1075 (1986).
13. M. S. Silverstein, Y. Talmon, and M. Nakis, *Polymer*, **30**, 416 (1989).