

단계적 유화중합에 의한 Composite Latex의 합성과 그 물성에 관한 연구 : 3. PMMA/PS Composite의 물성

이 미 경 · 김 광 응 · 문 탁 진*

한국과학기술연구원 고분자공정연구실 · *고려대학교 재료공학과
(1991년 4월 20일 접수)

A Study on Synthesis and Properties of Composite Latex by Stage-Emulsion Polymerization : 3. Physical Properties of PMMA/PS Composite

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

*Polym. Proc. Lab., Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, 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)계 latex composite의 물성을 측정하고 latex blending과 비교하였다. 2단계로 합성한 composite는 latex blending의 경우보다 향상된 인장 강도를 나타내었는데, 2단계에서 합성된 PS 성분의 분자량이 PS homopolymer 보다 큰 영향보다 입자 각각에서 미세한 phase가 형성되며 가공 후에도 이러한 미세 morphology가 유지되는 특성이 주된 이유로 보인다. 또한 PMMA core/styrene 조성에 따라 2단계에서 합성되는 PS 성분의 점도가 다르므로, composite의 조성에 따라 적절한 가공조건의 선택이 요구된다.

Abstract : The physical properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA)/polystyrene(PS) latex composite were investigated and compared with those of latex blend. Composite latex was prepared by surfactant-free, two-stage emulsion polymerization and with potassium persulfate as an initiator. The tensile strength of synthesized latex composite was found to be stronger than that of latex blend, due to the phase morphology of fine dispersion which was maintained during the sample processing, rather than due to the difference in polymer characteristics such as molecular weight. According to the composition of latex composite, an appropriate processing condition was essential, because the viscosity of PS component, polymerized in second stage, varied with PMMA core/styrene ratio.

서 론

단계적 유화중합을 이용하여 지름 $1\mu\text{m}$ 이하의 미세한 입자중에 2가지 이상의 고분자 성분을 포함하는 composite latex를 합성하는 것은 latex 공업이나 고분자 blending 기술면에서 매우 흥미있는 문제이다.^{1~3} 그런데 일반적으로 2단계 반응도중 조성성분의 상분리가 일어나므로 합성되는 composite 입자는 inverted core-shell, polymeric oil-in-oil, raspberry, confetti-like 등과 같은 이상 (heterogeneous) morphology를 나타내게 되며, 구성 단량체의 성분이나 조성, 중합조건, 중합방법등에 따른 composite 입자 morphology에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{4~10}

Composite 입자의 물성에 관해서는 연구된 바가 많지 않으나 중합방법, 중합조건에 따라 형성되는 입자 morphology의 영향이 크다고 보고되고 있다.^{3,7,9,10} 그런데, 전보¹²에서 보고한 바와 같이 core 존재하에서 합성한 중합체는 core 중합체와 단량체의 비율등 중합조건에 따라 상이한 분자량을 갖게 되므로 composite 입자의 물성은 입자 morphology 외에 조성성분의 물성차이에 의한 영향을 고려해야 할 것으로 여겨진다.

본 연구는 2단계 유화중합에 의해 micron 이하의 크기는 갖는 composite 입자를 합성함으로써 micro-blending에의 이용가능성을 알아보고자 하는 것으로, poly(methyl methacrylate)/polystyrene계 composite의 물성을 조성에 따라 연구하고 latex blending의 경우와 비교하였다. 중합시 유화제는 사용하지 않았는데 유화제가 첨가되면 중합체의 물성에 영향을 미칠 수 있고, 2단계에서 새로운 입자의 형성없이 완전한 encapsulation이 일어나기 위해서는 무유화제 반응이 유리하기 때문이었다.

실 험

시 약

Methyl methacrylate(MMA), styrene 등의 단량

체는 공업용을 감압증류하여 사용하였다. 개시제인 potassium persulfate(KPS)와 chain transfer agent(CTA)인 dodecyl mercaptan(DM)은 일급시약을 그대로 사용하였으며, 중합에 사용한 물은 증류하고 ion을 제거하였다.

Composite Latex의 합성

유화제를 사용하지 않는 유화중합법을 이용하여 poly(methyl methacrylate) (PMMA) core를 합성하고 이를 seed로 하여 PMMA core/styrene 조성비를 변화시켜 styrene을 합성하였다. 자세한 중합과정은 전보¹¹의 PMMA/PS composite 중합방법에 따랐으며, 물성비교를 위해 같은 조성의 latex blend 시료를 준비하였는데, PMMA core와 styrene homopolymer latex를 latex 상태로 혼합하였다. CTA로 사용한 DM은 단량체와 혼합하여 첨가하였으며, 자세한 sampling 조건과 전보¹²에서의 실험을 통해 얻은 조성성분의 분자량을 Table 1에 정리하였다.

분말시료의 준비

합성한 composite latex와 latex blend는 우선 100 mesh 망으로 여과시켜 반응 중에 형성된 coagulum을 제거하였다. 그 후 가압여과장치를 이용하여 여과하고, 대부분의 수분이 제거되고 남은 cake 상의 시료를 분쇄하고 건조과정을 거쳐 분말상의 시료를 얻었다. 건조는 50°C air convection oven에서 2일간 행한 후, 다시 80°C 진공 oven에서 24시간 유지하였다.

인장강도 측정

인장강도 측정 시편은 건조된 분말시료를 230°C , 50 Kg/cm^2 압력으로 두께 1.5 mm 정도의 sheet로 compression molding한 후 dumbbell-type (ASTM D638, MIII type)으로 성형하였다. 또한 processing 중의 물성 변화를 비교하기 위해 실험실용 injection molding machine (PM-30M, Hillard Ind. Inc., U.S.A.)을 사용하여 시편을 준비하였는데, 가공온도는 350°C 였다. 측정기기는 Instron Universal Tester (Model 4202)였으며, cross-head speed는 12 mm/min 으로 하고 5개의 측정치를 평균하였다.

Table 1. Sampling Condition and Molecular Weight of Components

	PMMA core	PS homo- polymer	Composite Latex PMMA/PS			Latex Blend PMMA/PS		
			75/25	50/50	25/75	75/25	50/50	25/75
MMA (g)	99.20	—	—	—	—	—	—	—
DM (g)	.80	—	—	—	—	—	—	—
St (g)	—	100	25	50	75	—	—	—
KPS (g)	.20	.50	.125	.25	.375	—	—	—
Water (g)	600	600	138	292	446	—	—	—
PMMA core(g)	—	—	537	357	179	525	350	175
PS homo (g)	—	—	—	—	—	175	350	525
$\bar{M}_w$ of PMMA	121,000	—	121,000	121,000	121,000	121,000	121,000	121,000
$\bar{M}_w$ of PS	—	325,000	965,000	870,000	474,000	325,000	325,000	325,000

〈Note〉 MMA : methyl methacrylate

DM : dodecyl mercaptan

St : styrene

KPS : potassium persulfate

유변학적 특성의 측정

합성한 PMMA/PS계 composite의 유변학적 거동은 Rheometrics Dynamic Spectrometer (RDS-7700, Rheometrics Co., U.S.A.)를 이용하여 측정하였다. Compression molding하여 준비한 sheet로 부터 직경 25 mm, 높이 1.5 mm의 원기둥형 시편을 준비하였다. 지름 25 mm parallel plate를 사용하고 질소 기류하에서, frequency-temperature sweep을 이용하여 행하였는데, frequency range는 0.1-100 rad/sec, strain은 15%로 하였다.

Phase morphology 관찰

Scanning electron microscope (SEM : S-510, Hitachi, Japan)를 이용하여 molding 후의 phase 상태를 관찰하였다. 시편은 인장시험후의 파괴단면을 gold coating하여 준비하였다. 명확한 domain 크기와 분포를 고찰하기 위해서 단면을 etching하여 core 성분을 제거한 후 관찰하기도 하였는데, etching은 acetone : 물 = 3 : 1의 용매에 30초간 행하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 PMMA/PS composite와 동일 조성의

PMMA/PS latex blend 시료를 230°C에서 compression molding하여 측정한 인장강도 결과를 도시한 것이다. 무유화 유화중합으로 합성한 PMMA는 분자량이 매우 높아 일반적인 가공조건에서는 성형가공성이 불량하였으므로 chain transfer agent로 dodecyl mercaptan을 단량체의 0.8 wt% 첨가하여 중합한 PMMA latex를 core로 사용하였다. 강도가 높고 tough한 PMMA에 styrene이 중합됨에 따라 인장강도는 점차 감소하였는데, PS 함량 50 wt% 이상에서 강도의 감소가 급격하였다. Latex blend 시편은 모든 조성에서 composite 보다 낮은 강도를 나타내었으며 PS 함량이 증가할수록 차이가 커짐을 보였다.

Composite와 latex blend 시료의 입자 형태와 compression molding 후 예상되는 phase morphology를 Fig. 2에 도시하였는데, blend 상태의 morphology가 가공중 그대로 유지된다고 가정하고 그런 개략도이다. Latex blend의 경우 조성성분인 PMMA와 PS 입자가 혼합되고 packing되는 정도인데 비해, composite는 입자 각각에 domain morphology가 형성되어 있으므로 latex blending 보다 미세한 분포를 나타낼 것으로 기대된다. 그러므로 앞의

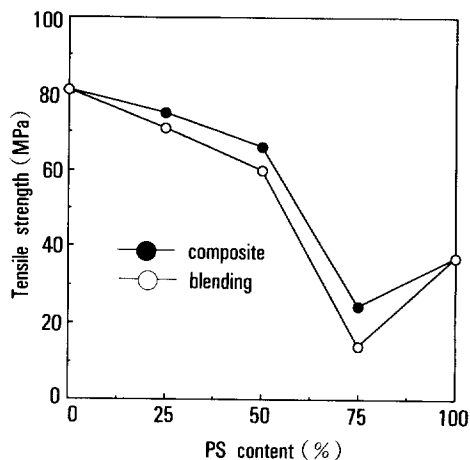


Fig. 1. Tensile strength vs. composition of PMMA/PS latex composites and latex blends prepared by compression molding.

Fig. 1에서 composite의 인장강도가 blend 보다 큰 결과는 PS 성분의 분자량이 큰 것과 함께 미세한 domain morphology의 영향으로 여겨진다.

Fig. 3은 composite와 latex blend의 compression molding 시편의 인장 파단면을 비교한 SEM 사진으로, domain morphology를 명확히 관찰하기 위해 acetone : 물 = 3 : 1 조성의 용매로 PMMA core 성분을 etching하여 관찰한 것이다. Composite의 경우 (Fig. 3-1), 위의 Fig. 2에서 보인 개략도와 비슷한 submicron 수준의 미세한 분포를 나타내었으며, latex blend (Fig. 3-2)의 경우에는 composite의 경우보다 매우 큰 수준인 1-5 μm 의 다양한 크기의 분상상이 형성됨을 확인하였다.

Compression molding의 경우 particle morphology가 대체로 유지되는 반면 injection molding은 높은 온도와 압력, die 내에서의 orientation 등으로 morphology 변화가 일어날 가능성이 크다. 가공시 morphology 변화와 이에 따른 물성변화를 고찰하기 위하여 injection molding하여 준비한 composite와 latex blend 시편의 인장강도를 Fig. 4에 싣고, 앞의 Fig. 1의 compression molding 경우와 비교하였다.

우선 PMMA와 PS homopolymer의 경우 injection한 시편의 강도가 compression한 것보다 작은

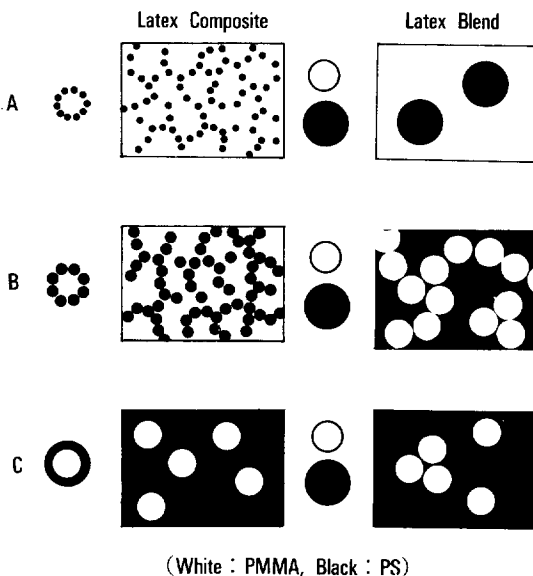
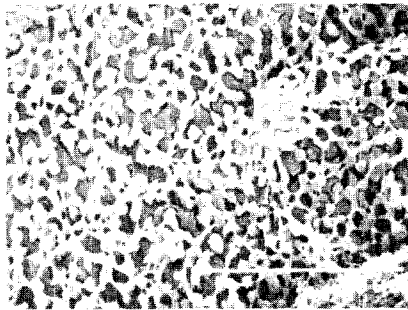


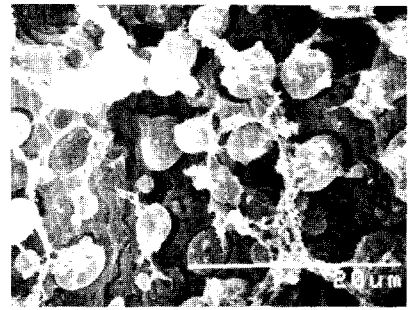
Fig. 2. Schematic diagrams of predicted domain morphology of PMMA/PS specimens : (A) PMMA/PS = 75/25, (B) PMMA/PS = 50/50, (C) PMMA/PS = 25/75.

값을 보이며 PMMA의 경우에 이 차이가 큰데 이는 injection조건 (가공온도 350 $^{\circ}\text{C}$)에서 unzipping 등에 의한 열분해¹³가 활발하기 때문인 것으로 생각된다. 가공온도를 350 $^{\circ}\text{C}$ 로 한 것은 chain transfer agent를 첨가하여 분자량을 감소시킨 PMMA core도 일반적으로 시판되는 PMMA resin 보다 점도가 높아 (commercial grade PMMA resin (VHP, Mitsubishi Rayon, Japan)의 경우 RDS로 측정한 230 $^{\circ}\text{C}$, 10 rad/sec에서의 복합점도가 2×10^3 Pas-sec 정도인데 비해 합성한 PMMA core의 복합점도는 1.3×10^5 Pas-sec 정도였음), injection molding시 일반적인 조건보다 높은 가공온도를 필요로 하였기 때문이었다. Fig. 5에 PMMA core와 PS의 열분해 곡선을 비교하였는데, PMMA가 PS 보다 분해가 활발하여 350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 PS의 무게 손실이 4.04 wt%인데 비해 PMMA의 경우는 28.5 wt%를 나타내었다.

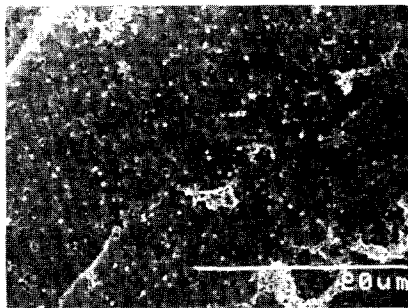
Latex blend의 인장강도는 대부분의 불균일계 고분자 복합체와 같이 단순가성법칙 (simple additivity rule)으로 부터 음의 편차를 나타내었으나, 합성한



(A) PMMA/PS = 75/25

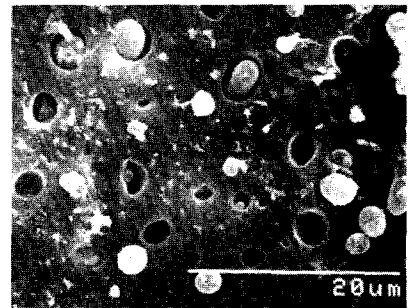


(A) PMMA/PS = 75/25



(B) PMMA/PS = 25/75

(1) Latex Composites



(B) PMMA/PS = 25/75

(2) Latex Blends

Fig. 3. SEM micrographs of etched fracture surface of PMMA/PS latex composites(1) and blends(2) prepared by compression molding.

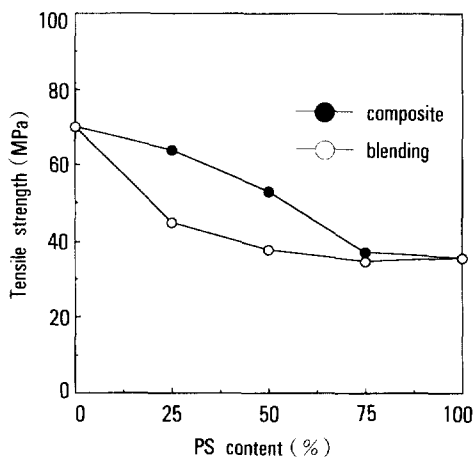


Fig. 4. Tensile strength vs. composition of PMMA/PS latex composites and latex blends prepared by injection molding.

latex composite의 경우에는 단순가성법칙에 근접하며 PMMA core 함량이 큰 경우에는 약간의 synergistic effect를 보였다. 또한 composite와 blend의 경우 모두, injection 시편의 인장강도에서는 compression 시편에서 측정되었던 PS 함량 50 wt% 이상에서의 급격한 감소현상이 사라지고 blend의 일반적인 인장강도 특성을 보였으므로 PS 75 wt%인 시편의 가공에는 본 실험의 compression molding 조건이 적당하지 않은 것으로 여겨진다.

Fig. 6과 Fig. 7은 composite과 latex blend의 molding 방법에 따른 시편의 파괴 단면을 각각 비교한 사진이다. Composite의 경우 (Fig. 6)에는 injection 후에도 compression molding시의 phase morphology가 유지되는 경향이었으므로, PS 함량 25와 50 wt% 시편에서의 injection시 강도의 감소는 PMMA 연속상의 열분해가 주된 원인으로 여겨진다.

이와는 달리 latex blend의 경우 (Fig. 7)에는 molding 방법에 따라 상이한 morphology를 나타내었다.

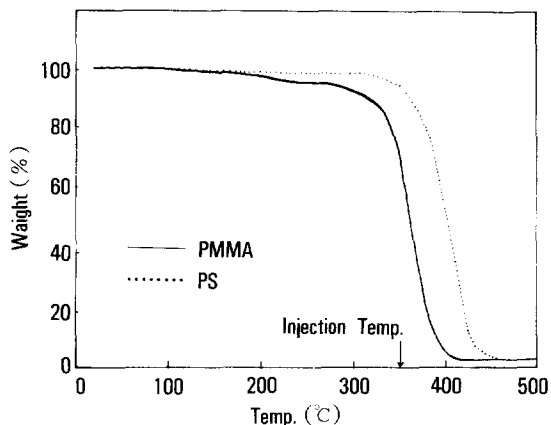
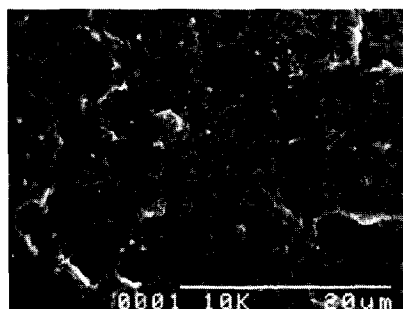


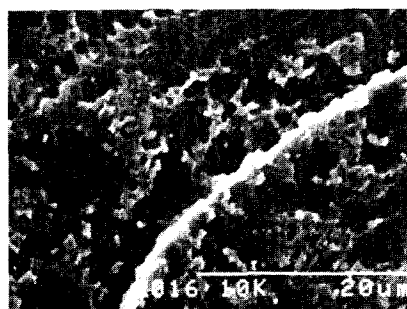
Fig. 5. TGA thermograms of PMMA core and PS homopolymer.

특히 PMMA 함량비가 큰 영역에서 injection 시편은 compression과는 다른 co-continuous matrix와 같은 형상을 보이므로, 조성 성분의 열분해와 더불어 PS 성분이 연속상에 참여하게 됨으로써 강도의 감소폭이 compression의 경우보다 커진 것으로 생각된다.

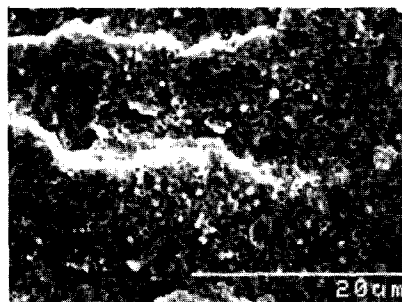
또한 injection 하여 준비한 composite와 latex blend의 인장강도 차이가 compression molding의 경우보다 크며 PS 함량이 증가함에 따라 감소하는 결과로 보아, 시편의 인장강도가 분자량과 같은 조성 성분의 물성 자체보다 morphology의 영향을 크게 받는다고 해석할 수 있을 것이다. 즉 합성한 latex composite은 composite 입자 개개의 미세한 phase morphology가 가공 후에도 대부분 유지되며 가공 조건에 따른 강도의 변화가 주로 가공중 조성 성분의 물성변화에 의한 것인 반면, latex blend의 경우는 latex composite 보다 phase 크기가 크고 가공 조건



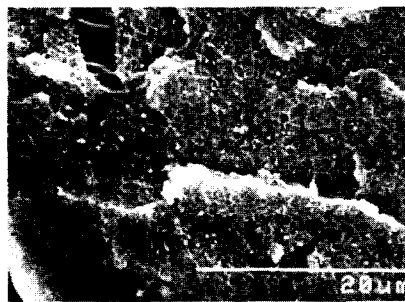
(A) PMMA/PS = 75/25



(A) PMMA/PS = 75/25

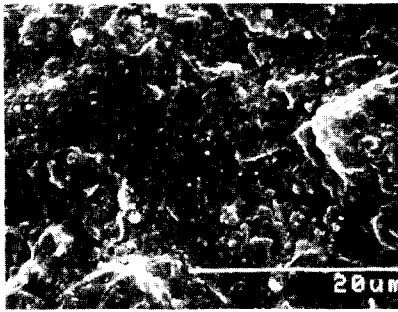


(B) PMMA/PS = 25/75
(1) Compression Molding

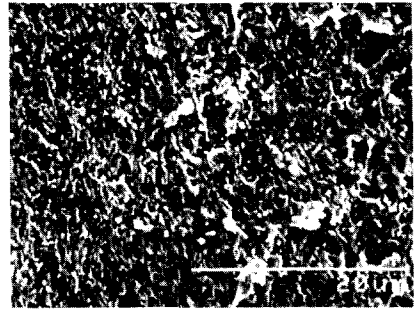


(B) PMMA/PS = 25/75
(2) Injection Molding

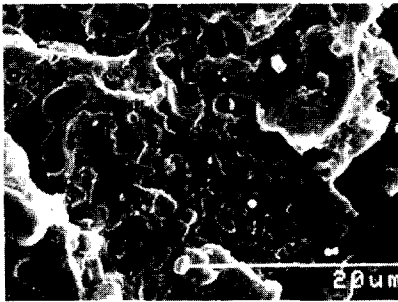
Fig. 6. SEM micrographs of fracture surface of PMMA/PS latex composites by compression molding(1) and injection molding(2).



(A) PMMA/PS = 75/25

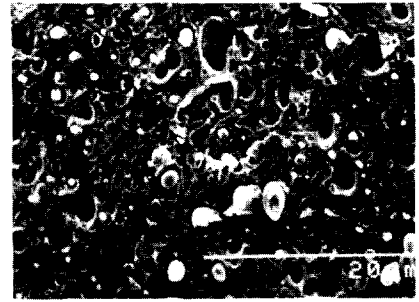


(A) PMMA/PS = 75/25



(B) PMMA/PS = 25/75

(1) Compression Molding



(B) PMMA/PS = 25/75

(2) Injection Molding

Fig. 7. SEM micrographs of fracture surface of PMMA/PS latex blends by compression molding(1) and injection molding(2).

에 따라 크게 변화함으로써 가공중의 물성 변화외에 morphology 변화에 따라 상이한 강도를 나타내게 되는 것이다.

합성한 latex composite이 injection 후에도 미세한 morphology를 유지하는 이유로 2단계 styrene 중합 중 PMMA-PS graft copolymer가 형성되어 이들이 emulsifying 효과를 나타낸 것으로 생각할 수 있다. PBA/PS 계에서의 grafting에 관한 연구를 행한 Min 등¹⁴은 PBA 입자내에서의 styrene 단량체의 이동성이 양호한 batch process를 사용한 경우 가장 높은 % grafting을 얻을 수 있었으며, 형성된 graft copolymer의 유화(emulsifying) 효과에 의해 composite 입자의 형태학적 안정성(morphology stability)이 유지된다고 보고하였다. 본 PMMA/PS계의 경우에는 PMMA core 성분이 hard하여 soft한 PBA의 경우보다 2단계 단량체의 이동성이 적지만 styrene

radical의 PMMA로의 chain transfer agent 상수가 비교적 높은 값(1×10^{-3} order¹⁵)을 가지기 때문에 PMMA-PS graft copolymer 형성 가능성이 크다고 여겨진다. 그런데 이러한 copolymer는 일반적인 extraction에 의해서는 완전히 분리하기 어려우므로 TLC-FID(thin layer chromatography/flame ionization detector)와 같은 기술을 사용하여 정량적인 분석이 행해져야 할 것이며 앞으로의 과제로 여겨진다.

Fig. 8은 composite의 230°C에서의 복합점도(complex viscosity) 값을 frequency에 따라 도시한 것으로, PS 함량이 증가함에 따라 PMMA/PS composite의 점도는 대체로 감소하였다. Composite 중 PS 성분의 점도를 직접 측정할 수는 없으나, PS 함량이 많을수록 PS 성분의 분자량이 적으므로 점도 또한 낮을 것이다. 그러므로 PS 함량증가에 따른

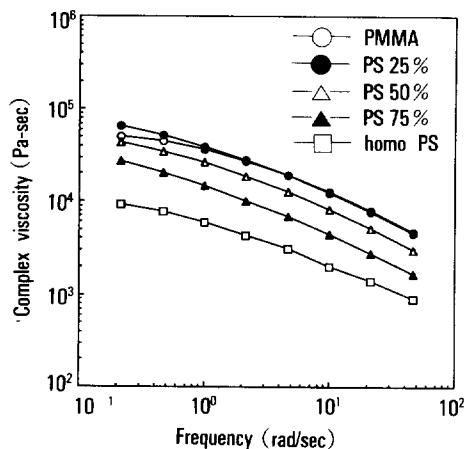


Fig. 8. Viscosity curves of PMMA/PS latex composites at 230°C.

composite 점도의 감소는 PS 함량증가와 PS 성분 자체의 점도감소에 의한 것으로 여겨진다. 또한 이러한 결과로부터, 230°C에서 compression molding 한 PS 함량 75 wt% 시편의 인장강도가 매우 낮게 측정된 것은 구성 성분의 점도차이가 커서 PMMA 성분은 흐르지 않고 점도가 낮은 PS 성분의 흐름만으로 molding이 이루어짐으로써, 두 성분사이 계면 접착상태가 나빠기 때문에 나타나는 현상으로 해석된다.

Fig. 9는 합성한 composite와 latex blend의 복합 점도를 비교한 것이다. PS 함량이 커짐에 따라 차이가 증가하는 것으로 보아 composite와 latex blend의 점도차이는 주로 PMMA core 존재하에서 합성한 PS의 특성이 styrene homopolymer와 다르기 때문에 나타나는 것으로 여겨진다. 또한 Fig. 10에 PS 함량 50 wt%와 75 wt%의 경우, styrene 합성시 DM 첨가에 따른 composite의 점도 변화를 비교하였다. PS 함량 50 wt%는 styrene에 DM 0.5 wt%가 첨가되어도 점도의 변화가 거의 나타나지 않는 반면 PS 75 wt%의 경우는 감소폭이 크게 나타나는데, 이것으로부터 composite의 점도에는 연속상의 영향이 클 수 있었다.

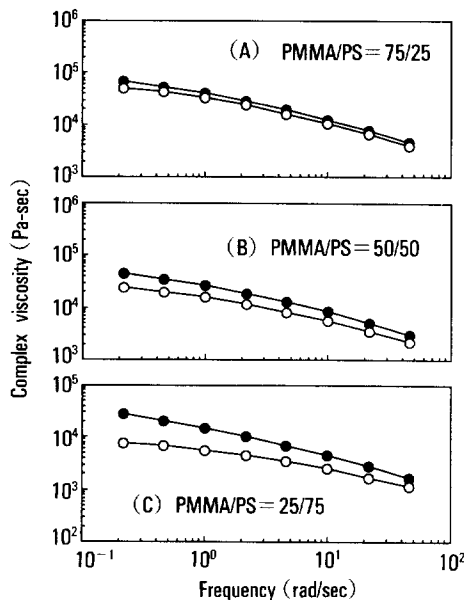


Fig. 9. Viscosity curves of PMMA/PS latex composite and blend of the same composition at 230°C. : ● latex composites, ○ latex blends.

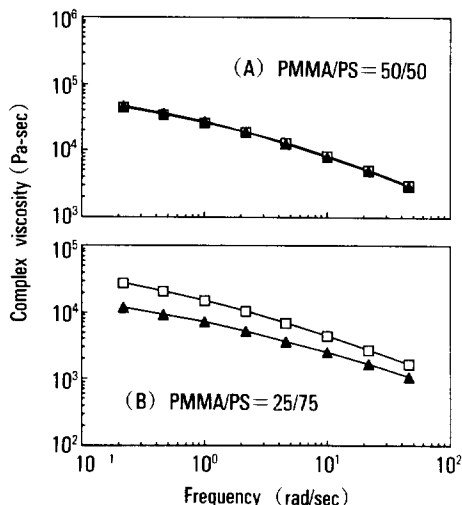


Fig. 10. Effect of chain transfer agent in PS on the complex viscosity of PMMA/PS latex composites : —□— no DM in PS, —▲— 0.5% DM in PS.

결 론

유화제를 사용하지 않는 2단계 유화중합을 이용하

여 합성한 poly(methyl methacrylate)/polystyrene latex composite의 인장강도와 유연학적 특성을 조성에 따라 측정하고 latex blending의 경우와 비교함으로써 다음의 결론을 얻었다.

1. PMMA core/styrene 조성에 따라 2단계에서 합성되는 PS 성분의 점도가 다르므로, composite의 조성에 따라 적절한 가공조건의 선택이 요구된다.

2. 2단계로 합성한 latex composite은 latex blend의 경우보다 향상된 인장강도를 나타내었는데, 2단계에서 합성된 PS 성분의 분자량이 PS homopolymer 보다 큰 영향보다, 입자 각각에서 미세한 상이 형성되며 가공 후에도 이러한 미세 morphoplogy가 유지되는 특성이 주된 이유로 보인다.

참 고 문 헌

1. T. Matsumoto, M. Okubo, and T. Imai, *Kobunshi Ronbunshu*, **31**, 576 (1974).
2. D. I. Lee, *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Prep.*, **43**, 622 (1980).
3. M. Okubo, M. Seike and T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 383 (1983).
4. M. Okubo, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *ibid*, **36**, 459 (1979).
5. M. Okubo, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed.*, **20**, 45 (1982).
6. M. Okubo, A. Ando, A. Yamada, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed.*, **19**, 143 (1981).
7. S. Muroi, H. Hashimoto and K. Hosoi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1365 (1984).
8. I. Cho and Kyung-Woo Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1903 (1985).
9. M. Okubo, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed.*, **18**, 481 (1980).
10. S. Yamazaki, *Kobunshi Ronbunshu*, **33**, 664 (1976).
11. 이미경, 김광웅, 문탁진, *Polymer (Korea)*, 게재예정.
12. 이미경, 김광웅, 문탁진, *Polymer (Korea)*, 게재예정.
13. N. S. Allen, "Degradation and Stabilization of Polymers", Chap. 3, *Appl. Sci. Publishers Ltd.*, London, 1983.
14. T. I. Min, A. Klein, M. S. El-Asser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2845 (1983).
15. J. Braderup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3rd ed., John Wiley and Sons, 1989.