

## 2단계 유화중합법에 의한 Acrylate-Styrene-Acrylonitrile 삼원공중합체의 합성 및 분석

권 해 용 · 박 영 환<sup>†</sup>

서울대학교 천연섬유학과  
(1996년 8월 28일 접수)

### Synthesis and Characterization of Acrylate-Styrene-Acrylonitrile Terpolymer by Two Stage Emulsion Polymerization

Hae Yong Kweon and Young Hwan Park<sup>†</sup>

Dept. of Natural Fiber Science, College of Agriculture and Life Sciences,  
Seoul National Univ., Suwon 441-744, Korea  
(Received August 28, 1996)

**요약:** Seed 라텍스로 methyl acrylate와 butyl acrylate를 사용하여 ASA (acrylate-styrene-acrylonitrile) 삼원공중합체를 2단계 유화중합법에 의하여 합성하였다. Seed 라텍스 종류에 따라 중합속도 및 최대전환율이 달리 나타났으며 중합거동에 영향을 미치는 개시제 농도, 중합 온도와 seed latex/SAN 무게비 등 인자들을 살펴보았다. 합성된 ASA 삼원공중합체를 FTIR과 NMR분석을 통하여 확인하였으며 styrene domain index를 계산하여 상분리를 추정하였다. TEM을 이용하여 삼원공중합체 라텍스 입자의 형태를 관찰한 결과 SAN 함량 증가에 따라 polymeric oil-in-oil 구조에서 core shell 구조로 전이를 나타냈다. ASA 삼원공중합체의 열분석을 통하여 아크릴레이트 종류 및 acrylate/SAN 비에 따른 유리전이온도 변화를 살펴보고 차이점을 상분리와 연관시켜 설명하였다.

**ABSTRACT:** ASA(acrylate-styrene-acrylonitrile) terpolymers were synthesized by using two-stage emulsion polymerization technique. Methyl and butyl acrylate were used as a acrylate seed latex in terpolymerization. The polymerization rate and maximum conversion percentage were different depending on the seed latex used in emulsion polymerization. The initiator concentration, polymerization temperature and seed latex/SAN ratio were examined as parameters affecting the polymerization behaviour. The structure of synthesized ASA terpolymers was confirmed by FTIR and NMR spectroscopy. The styrene domain index was calculated, indicating that the phase separation was observed in ASA terpolymers. As a result of morphological examination using TEM, the phase transition was occurred from polymeric oil-in-oil to core shell structure as a increase of ASN content in terpolymer. The glass transition temperature was changed depending on different acrylate seed latex and acrylate/SAN ratio. The thermal behaviour can be explained in relation to the phase separation of terpolymer.

**Keywords:** ASA terpolymer, acrylate seed latex, phase separation, glass transition, morphology.

서 론

Rubber-toughened plastics는 상업적으로 중요한 위치를 차지하고 있으며 내파괴성과 강성도가 잘 조합되어 있는 것이 특징이다. 대표적인 toughened plastics인 ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) 수지는 삼원공중합체로서 내충격성, 강성, 내약품성, 가공성 등이 우수하여 자동차, 컴퓨터 외장재 등 다양한 용도로 사용되고 있다.<sup>1</sup> 그러나 내후성과 내열성은 그다지 우수하지 못하여 고온이나 햇빛 등에 대한 저항성이 요구되는 재료로서는 적합하지 못하므로 이러한 단점을 개선하고자 하는 시도가 크게 두 방향으로 진행되고 있다. 첫째, ABS수지의 결점은 고무상을 구성하는 폴리부타디엔의 광산화와<sup>2</sup> 열적안정성이 약한데 기인하므로 내후성과 내열성을 부여할 수 있는 단량체를 도입하는 방법이다. 예를 들면, 부타디엔 대신에 acrylate rubber, chlorinated polyethylene 또는 EPDM 등 내후성이 강한 것으로 대체하는 방법과<sup>3-5</sup> maleic anhydride 등을 도입하여 내열성을 증진시키는 방법이<sup>6</sup> 있다. 둘째는 내후성과 내열성이 강한 다른 고분자 물질과 기계적인 블렌딩 방법을 이용하여 고분자합금 (polyalloy)을 만듦으로서 ABS 수지의 장점을 유지하면서 단점을 개선시키는 방법이다. 예를 들면, ABS/PC, ABS/PPO, ABS/PBT 등 여러가지 고분자합금들의 물리적 성질, 역학적 거동 및 그들의 형태학(morphology)에 대한 연구가 진행되고 있다.<sup>7</sup>

본 연구에서는 ABS수지에서 고무상으로 사용되는 부타디엔 대신에 아크릴레이트계 단량체를 도입하여 2단계 유화중합법에 의하여 acrylate-styrene-acrylonitrile (ASA) 삼원공중합체를 합성하였다. 중합거동에 영향을 미치는 여러 가지 인자들을 고려하여 중합속도 및 전환율을 살펴보고 중합조건을 규명하였다. 그리고 합성된 삼원공중합체의 조성 성분별에 따른 형태학의 변화와 열적 성질과의 관계를 살펴보았다.

실 험

시약 및 재료. Butyl acrylate (BA), methyl acrylate (MA), styrene, acrylonitrile (AN) 등의

단량체는 1급 시약을 묶은 sodium hydroxide 용액으로 중합금지제를 제거하고, 증류하여 냉장고에 보관하였다가 사용하였다. 그리고 개시제인 potassium persulfate (KPS, Kanto Chemical Co.)는 2% 수용액을 만들어 사용하였으며, 유화제로 사용한 sodium dodecyl sulfate와 가교제로 사용한 ethyleneglycol dimethacrylate(EGDMA, Fluka Chemika Co.)는 1급 시약을 그대로 사용하였다. 분산매로는 2차 증류수를 사용하였다.

ASA 삼원공중합체의 합성. 본 연구에 사용된 단량체 중에서 스티렌과 AN의 무게비는 7:3으로 고정하고, 고무상을 이루는 아크릴레이트 라텍스의 무게에 대하여 스티렌과 AN 단량체의 무게비를 25, 50, 75 wt%가 되도록 조절하였다. Seed 라텍스로 사용된 일반적인 아크릴레이트 고무 중합에는 다음과 같다. 1000 mL 분리형 둥근 플라스크에 유화제 1.3 g, 2차 증류수 150 g을 넣고 단량체로서 아크릴레이트 100 g과 가교제로 사용된 EGDMA 1.05 g을 가한 후 강하게 교반하여 잘 유화시켰다. 승온을 시작하여 60 °C에 이르렀을 때 개시제인 2% KPS 수용액을 가하여 중합반응을 시작하였다. 중합온도는 온도가 조절되는 항온수조와 환류냉각기를 사용하여 조절하였으며, 반응기 내로 질소가스를 계속적으로 공급하여 중합이 질소기류 하에서 행하여지도록 하였다. 아크릴레이트 고무 중합계에서 교반속도가 빠를 경우에는 교반봉을 중심으로 라텍스의 엉킴이 다량 발생하였다. 따라서 교반속도를 100 rpm으로 낮추어 아크릴레이트 라텍스를 중합하였다. 그리고 중합온도가 높거나 낮은 경우에는 단량체의 전환율이 낮거나 또는 교반봉을 중심으로 라텍스의 엉킴이 다량 발생하였으므로 용고물의 발생이 적고 안정된 라텍스를 형성하는 60 °C에서 아크릴레이트를 중합하였다.

중합도는 중량법을 사용하여 측정하였다. 중합이 끝난 뒤 일정한 양의 라텍스를 채취하여 미리 무게를 잰 알루미늄 접시에 담아 무게를 잰 후, 혼합물 점도와 skin 형성을 방지하기 위하여 소량의 메탄올을 가하여 80 °C 진공건조기에서 일정한 무게가 될 때까지 감압건조하여 전환율과 고형분율을 계산하였다.<sup>8</sup>

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{G_1 - G_0 \times W}{G_0 \times M} \times 100$$

$$\text{Solid content}(\%) = \frac{G_1}{G_0} \times 100$$

여기서,  $G_1$  : 채취한 라텍스의 무게

$G_0$  : 채취한 라텍스의 건조 무게

$W$  : 공급한 것 중에서 단량체가 아닌 고체의 무게

$M$  : 공급한 것 중에서 단량체의 무게

ASA 삼원공중합체의 중합조건을 Table 1에 나타내었다. 일반적인 ASA 삼원공중합체의 중합조건을 살펴보면, 이미 합성한 아크릴레이트 라텍스의 고형분율을 2차 중류수를 사용하여 조절한 후 seed 라텍스로 사용하였다. 먼저 희석한 아크릴레이트 라텍스 100 g을 분리형 반응기에 넣고, 중류수 100 g을 넣어 질소 환류하에서 잘 교반하면서 승온하였다. 중합온도에 이르렀을 때 2wt% KPS 수용액을 단량체(스티렌과 AN)와 함께 가하여 중합하였다. 그리고 시간에 따른 단량체의 전환율은 일정한 시간 간격으로 시료를 채취하여 중량법으로 결정하였다.

이온성 계면활성제를 사용하여 중합한 라텍스는 표면전기화학포텐셜과 정전기력에 의하여 즉, 라텍스 입자들 사이에서 그들간의 전기적 반발력으로 인하여 안정된 상태이다. 따라서 이들 이온성 유화제에 의하여 안정되어 있는 라텍스는 전해질의 첨가에 의하여 응집할 수 있다. 본 실험에서는 sodium chloride 수용액을 강하게 교반하면서 분액여두를 통하여 라텍스를 떨어뜨려 응집된 ASA 삼원공중합체를 중류수로 여러번 헹궈준 후 건조하였다.

분석. 라텍스 입자의 형태를 관찰하기 위하여 투과전자현미경(일본 Hitachi S-570)을 사용하였다. 가속전압은 75 kV이었고 시료 준비는 Shaffer의 방

법을<sup>9</sup> 응용하여 준비하였다. 적외선 분광분석은 Digilab사의 FTS-80 FTIR을 사용하여 KBr법으로 행하였다. 핵자기공명분석은 Bruker AMX 500 pulsed FT 500 MHz <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>D NMR spectrometer와 125 MHz <sup>13</sup>C NMR을 사용하였다. 용매는 dimethyl formamide (DMF)를 사용하였으며, 시료는 포화용액으로 만들어서 25 °C에서 측정하였다. Seiko사의 DSC 120을 사용하여 중합된 ASA 삼원공중합체의 시차열분석을 행하였다. 먼저 실온에서 150 °C까지 5 °C/min으로 승온한 후 0 °C까지 급냉시켰다가 다시 5 °C/min으로 승온하여 얻은 2차 승온곡선을 이용하여 ASA 삼원공중합체의 열적거동을 측정하였다. 시료량은 5~10 mg을 사용하였다.

### 결과 및 고찰

ASA 삼원공중합체의 중합거동. ASA 삼원공중합체 중합에 사용된 아크릴레이트 seed 라텍스의 합성시 아크릴레이트 종류에 따라 라텍스 형성 전환율을 살펴보면 Fig. 1과 같다. MA를 단량체로 사용한 경우 BA에 비하여 초기전환율이 빠르고 10분내에 95% 정도까지의 전환율을 나타냈다. BA의 경우 10분 이후에 시간에 따라 서서히 전환되는 경향을 나타냈으며 그들의 혼합비를 달리하여 합성하는 경우 중간 정도의 중합특징을 나타냈다. 이것은 아크릴레이트 종류에 따라 친수성 및 용해도의 차이에서 비롯되는 유화중합에서의 입자형성기구 차이 때문으로 해석된다.

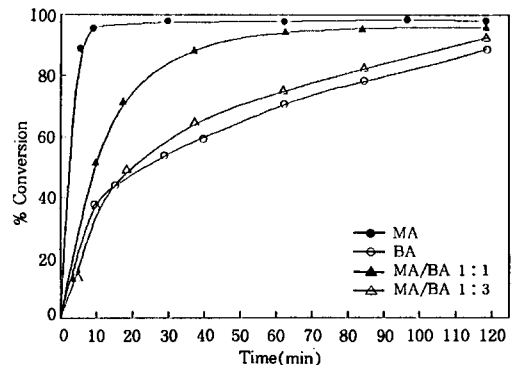
Fig. 2와 3은 MA와 BA 라텍스를 seed로 사용하

**Table 1. Polymerization Conditions of ASA Terpolymer**

polymerization conditions	ASA resin
seed latex	PMA*, PBA**
seed latex:SAN (weight ratio)	5:15, 10:10 15:5
initiator concentration ( $\times 10^{-4}$ mol/L)	21, 4.2, 0.4
polymerization temperature (°C)	40, 60, 80
agitation speed (rpm)	200

\*PMA:solid content 38.0%, conversion ratio 96.7%

\*\*PBA:solid content 38.4%, conversion ratio 98.2%



**Figure 1.** Time-conversion curves of latex formation with different type of acrylate and their mixture.

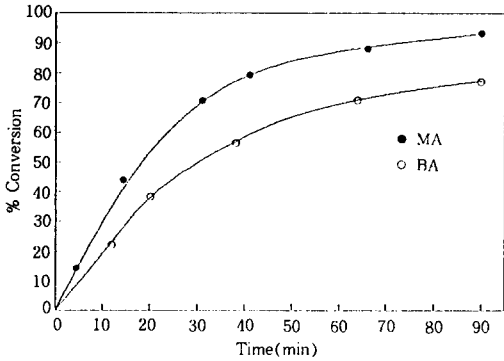


Figure 2. Time-conversion curves of ASA terpolymer used with different type of acrylate seed latex.

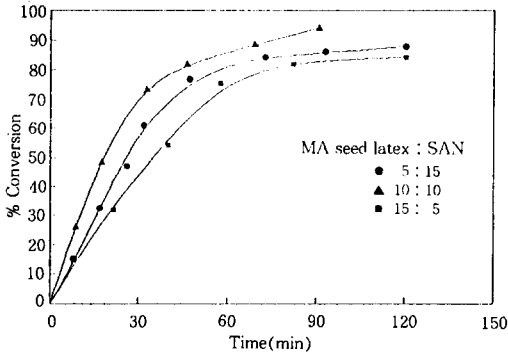


Figure 3. Effect of feeding ratio of MA seed latex and SAN component on the conversion of ASA terpolymer.

여 스티렌과 AN 단량체를 그래프트 중합시킨 ASA 삼원공중합체의 합성시 seed 라텍스의 종류와 acrylate seed latex : SAN(styrene-acrylonitrile)비의 변화에 따른 시간-전환율 곡선을 보인 것이다. MA seed 라텍스를 사용한 경우 SAN의 그래프트 전환이 다소 빠르게 진행되었으며 최대전환율도 95% 이상으로 BA seed 라텍스와 비교하여 20% 정도 높게 나타났다. 또한 SAN 그래프트 효율 면에서도 MA seed 라텍스로 그래프트할 때가 3배 정도 높게 나타난 것으로 보아 알킬기 측쇄의 크기와 입체적 장애에 기인하는 반응성의 차이뿐만 아니라 사용된 seed 라텍스의 친수성 차이에 의한 영향도 있을 것으로 생각된다. 아크릴레이트 seed 라텍스의 종류에 따른 중합 거동의 차이는 라텍스 입자의 형태가 서로 상이할 가능성뿐만 아니라 물성의 변화도 있을 것으로 추측된다.

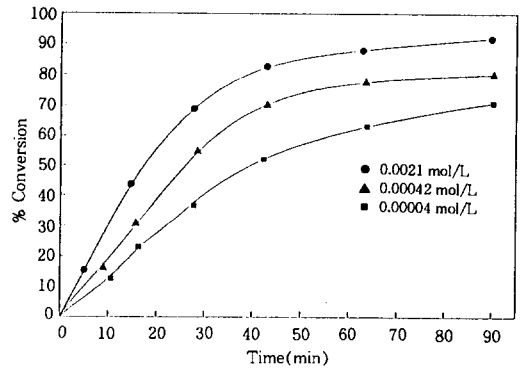


Figure 4. Effect of initiator concentration on the conversion of ASA terpolymer prepared with MA seed latex.

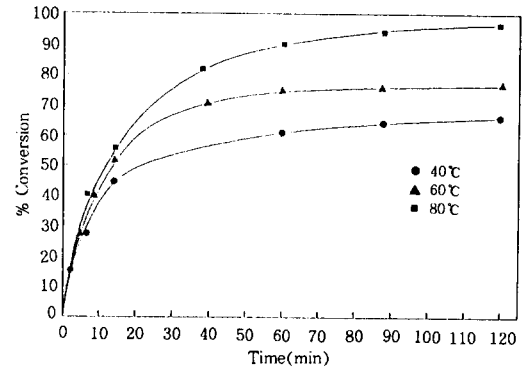


Figure 5. Effect of temperature on monomer conversion of ASA terpolymer prepared with BA seed latex.

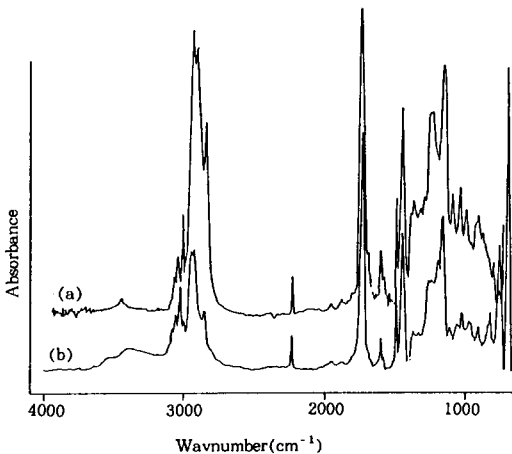
다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 acrylate seed latex: SAN 무게비에 따라 중합속도 즉, 단량체의 아크릴레이트 골격으로의 전환율이 큰 영향을 받았으며, 특히 seed 라텍스 함량과 SAN 함량이 같은 경우 빠른 전환과 높은 최종전환율을 보여주었다.

유화중합시 개시제의 농도, 중합온도 및 교반속도 등이 중합에 영향을 미치는 인자로 알려져 있다. Fig. 4는 본 실험에서 사용한 개시제(KPS)의 농도를  $0.04 \sim 2.1 \times 10^{-3}$  mol/L로 변화시켰을 때 시간-전환율 곡선을 보인 것이다. 개시제 농도가 낮으면 중합속도가 느리고 최종전환율이 낮은 값을 나타내었으며 개시제 농도가 증가할수록 전환율 증가속도 및 최종전환율이 증가함을 보였다. 이것은 개시제 농도가 커짐에 따라 라디칼의 생성량이 증가하므로서 나타나

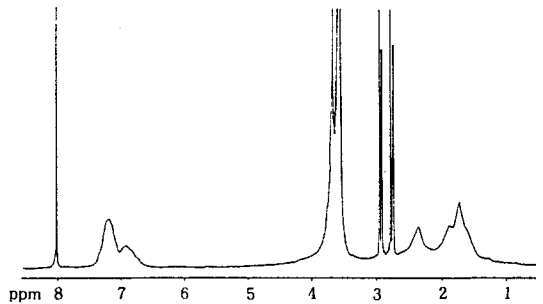
는 현상으로 보인다. 그래프트 효율은  $0.04 \times 10^{-3}$  mol/L에서 95 % 이상의 값을 나타냈으나  $2.1 \times 10^{-3}$  mol/L의 개시제 농도에서는 개시제의 활성이 커져 상대적으로 SAN이나 그들의 단일중합체들이 형성하게 되므로 그래프트 효율이 떨어지는 결과를 나타냈다. Fig. 5는 중합온도에 따른 시간-전환율 곡선을 나타낸 것이다. 중합온도를 40, 60, 80 °C로 변화시켰을 경우 중합온도가 증가함에 따라 최종전환율이 증가하는 경향을 보였다. 중합온도가 상승함에 따라 개시제인 KPS의 열분해로 인한 라디칼의 생성이 활발해져서 단량체의 전환율이 증가된 것으로 생각된다.

**ASA 삼원공중합체의 IR 및 NMR 분석.** ASA 삼원공중합체의 IR 스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다.  $1730 \text{ cm}^{-1}$ 에서 아크릴레이트의 C=O 신축진동,  $2240 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 AN의 C≡N 신축진동,  $1600 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 스티렌의 C=C 신축진동에 의한 흡수대를 각각 확인하여 ASA 삼원공중합체가 중합되었음을 확인하였다. 또한  $1100 \text{ cm}^{-1}$ 부터  $1300 \text{ cm}^{-1}$  사이의 흡수대에서 BA와 MA의 특징적인 흡수대를 관찰할 수 있었다.

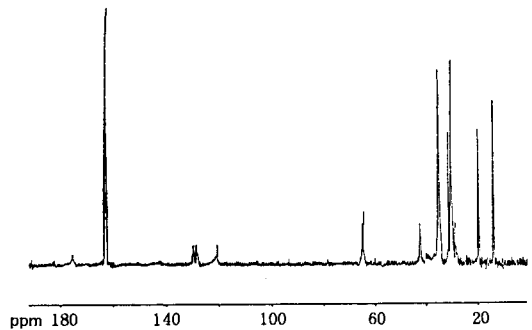
ASA 삼원공중합체의 전형적인 NMR 스펙트럼을 Fig. 7과 8에 나타내었다.  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼(Fig. 7)에서는 7 ppm 부근에서 스티렌의 phenyl 공명띠가 두 개의 피이크로 나타났으며 스티렌과 AN의



**Figure 6.** IR spectra of ASA terpolymer (a) prepared with BA seed latex and (b) MA seed latex.



**Figure 7.** Typical  $^1\text{H}$  NMR spectrum of ASA terpolymer prepared with MA seed latex.



**Figure 8.** Typical  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of ASA terpolymer prepared with BA seed latex.

methine(CH) 피이크는 2.4 ppm 부근에서 나타났다. 또한 1~2 ppm 사이에서는 스티렌, AN, 아크릴레이트의 methylene 피이크가 나타남을 확인하였다. 또한 MA의  $\text{OCH}_3$  피이크가 3.8 ppm 부근에서 시료중의 수분 피이크와 겹쳐져서 나타났다. 실험에 사용한 용매인 DMF의 알데히드 피이크가 8 ppm에서, methyl 피이크가 2.7과 2.9 ppm에서 나타나고 있다. Evans 등<sup>10</sup>은 폴리스티렌의 phenyl 공명띠는 분자량이 적어 반복단위가 6미만인 경우에는 파라와 메타 양성자 공명에 기인하는 phenyl 띠가 singlet로 나타나고 분자량이 많아 적어도 6개 이상의 반복단위를 가질 경우에는 파라, 메타 그리고 오르토로 구성되는 phenyl 공명띠가 두 개의 피이크로 나타난다고 보고하였다. 중합된 ASA 삼원공중합체의 경우 스티렌의 phenyl 띠가 두 개의 피이크로 나타났으므로 스티렌 블록이 삼원공중합체 내에 존재하는 것으로 생각된다. 전체 phenyl 양성자 공명띠에 대한 오르토 양성자 공명띠의 비로서 styrene domain index (SDI)를

계산하여 Table 2에 나타내었다.

$$SDI(\%) = \frac{B}{A} \times 100$$

여기서, *B*: area of ortho resonance peak of NMR  
*A*: total area of phenyl resonance peak of NMR

BA-based ASA 삼원공중합체의 경우 35.8% 라는 높은 값을 나타낸 반면 MA-based ASA 삼원공중합체의 경우 SAN의 함량이 75 wt%인 경우일지라도 32.8% 정도에 그쳐 BA-based ASA 삼원공중합체가 MA-based ASA 삼원공중합체보다 많이 상분리되었을 것으로 추정된다.

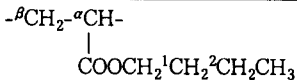
ASA 삼원공중합체의 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼 (Fig. 8)

**Table 2. Calculated Values of SDI for ASA Terpolymer**

sample ID	polym. conditions (acrylate: SAN)	total area of phenyl resonance peak(A)	area of ortho resonance peak(B)	SDI(B/A)
B1(BA-based)	50:50	15.58	5.58	35.8
M1(MA-based)	25:75	14.86	4.87	32.8
M2(MA-based)	50:50	14.52	4.52	31.1

**Table 3. Assignments for <sup>13</sup>C NMR Spectrum of ASA Terpolymer**

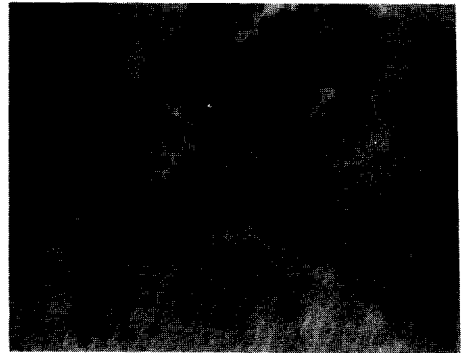
assignment	chemical shift, ppm δ
C=O (BA)	175
phenyl(styrene)	128-130
CN(AN)	120.6
OCH <sub>2</sub> (BA)	64.5
<sup>α</sup> CH(BA)	42.4
CH <sub>2</sub> (SAN)	38-40
<sup>β</sup> CH <sub>2</sub> *(BA)	35.6
CH <sub>2</sub> (AN)	32.7
<sup>1</sup> CH <sub>2</sub> *(BA)	30
CH(SAN)	26-30
<sup>2</sup> CH <sub>2</sub> (BA)	19.8
CH <sub>3</sub> (BA)	14



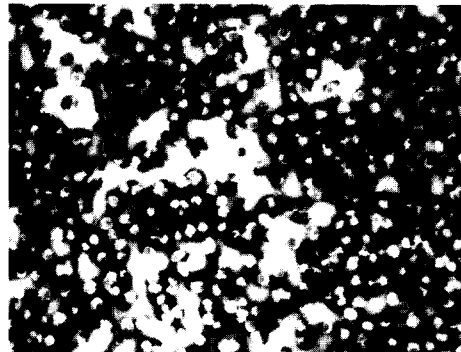
\* This peak doubles with solvent peak.

을 분석한 결과 삼원공중합체의 구성성분인 스티렌, BA, AN의 각 관능기의 탄소에 해당되는 것을 지정하여 Table 3에 나타내었다.

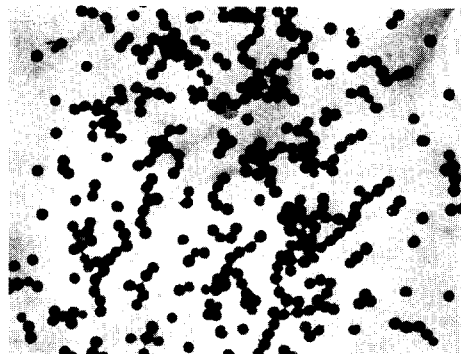
**형태학.** ASA 삼원공중합체 라텍스 입자의 형태를 관찰하기 위하여 phosphotungstic acid를 염색시



(a)



(b)



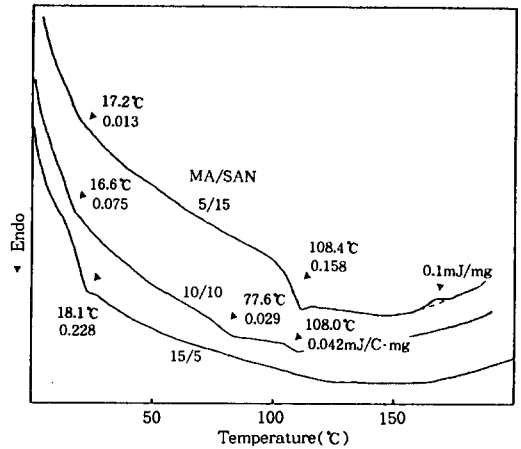
(c)

**Figure 9.** TEM micrographs of ASA terpolymer prepared with different feeding ratio of BA seed latex and SAN component (a) 5:15, (b) 10:10, and (c) 15:5.

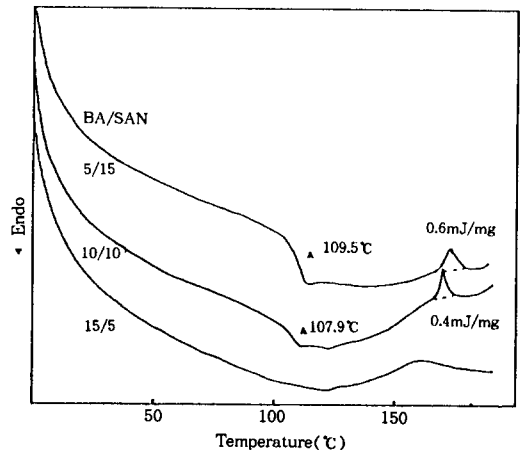
약으로 사용하였다. BA을 seed 라텍스로 사용한 경우 고무상을 이르는 아크릴레이트 고무와 매트릭스상을 이루는 스티렌, AN의 성분비에 따른 입자 형태학을 Fig. 9에 나타내었다. Seed latex : SAN의 성분비가 15 : 5인 경우 polymeric oil-in-oil 구조로 나타났으나 성분비가 5 : 15인 경우에는 core shell 구조를 보여주고 있다. 또한 SAN의 함량이 25, 50 wt%일 경우(Fig. 9(a), (b))에는 라텍스 입자의 표면이 매끈하지 않고 우둘투둘한 raspberry 형태를 하고 있음이 관찰되며 SAN의 함량이 75 wt%인 경우(Fig. 9(c))에는 라텍스 입자표면이 매끈한 상태가 되었다. Lee and Rudin은<sup>11</sup> 2단계 유화중합에서 성분비에 따른 라텍스 입자 형태의 변화를 관찰하고 두 번째 단계의 성분이 많아짐에 따라 polymeric oil-in-oil 구조에서 core shell 구조로 전환된다고 보고하였다. 또한 유화중합 공정과 중합 파라미터에 따라서 비록 조성이 같은 다성분계라 할지라도 라텍스 입자 형태는 변화된다고 하였다.

**열분석.** 중합한 ASA 삼원공중합체의 DSC 온도 기록도를 Fig. 10과 11에 나타내었다. MA seed 라텍스를 사용하여 중합한 ASA 삼원공중합체의 경우(Fig. 10) seed 라텍스의 함량이 증가할수록 MA의 유리전이온도 ( $T_g$ )에서의 열용량은 증가되는 경향을 보여주었다. 스티렌과 AN에 기인하는  $T_g$ 는 108 °C 부근에서 나타나고 있는데 SAN의 함량이 적어질수록 열용량이 감소하며 seed latex : SAN의 함량비가 15 : 5인 경우 스티렌과 AN에서 기인되는 유리전이온도는 관찰되지 않았다. 또한 seed latex : SAN의 함량비가 10 : 10인 경우에는 이들 두 성분에 해당되는 유리전이온도 이외에 중간정도의 온도(77 °C)에서 제 3의 전이가 발생하였다. ASA 삼원공중합체내에 형성되어 있는 스티렌 올리고머의  $T_g$ 이거나 고무상과 유리상 두 성분이 잘 혼합되어 있는 부분에 기인한 전이일 것으로 추측된다.

BA seed 라텍스를 사용하여 중합한 ASA 삼원공중합체의 열적거동(Fig. 11)은 MA-based ASA 삼원공중합체와는 달리 BA seed 라텍스의 함량이 증가하여도 BA에 기인되는 유리전이온도는 나타나지 않았으나 스티렌과 AN에 기인되는 유리전이온도의 크기는 감소하였으며 170 °C 부근에서 나타나는 발열 피이크의 엔탈피도 줄어들었다. 이것은 매트릭스를



**Figure 10.** DSC thermograms of ASA terpolymer prepared with different feeding ratio of MA seed latex and SAN component.



**Figure 11.** DSC thermograms of ASA terpolymer prepared with different feeding ratio of BA seed latex and SAN component.

구성하는 성분의 준안정상태의 결정이 완전한 결정으로 재결정화되는 것에 기인한다는 보고와<sup>12</sup> 일치하였다. 이러한 발열 피이크는 BA-based ASA 삼원공중합체에서 MA-based ASA 삼원공중합체보다 크게 나타났으며 NMR 스펙트럼에서 계산된 SDI값 변화의 경향과 일치하였다. 따라서 ASA 삼원공중합체는 BA seed 라텍스를 사용하여 합성할 때가 MA seed 라텍스를 사용할 때보다 고무상과 유리상간의 상분리가 더 많이 일어나는 것으로 생각된다.

## 결 론

2단계 유화중합법에 의하여 아크릴레이트를 seed 라텍스로 하는 ASA 삼원공중합체를 합성하고, 중합된 삼원공중합체의 구조를 FTIR과 NMR을 통하여 분석하였으며, ASA 삼원공중합체 라텍스의 입자 형태와 열적 성질을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ASA 삼원공중합체 중합에 MA을 seed 라텍스로 사용하는 경우가 BA를 seed 라텍스로 사용하는 경우보다 중합속도가 빨랐으며 최대전환율도 높았다. 또한 아크릴레이트 seed 라텍스와 SAN 무게비가 비슷하였을 때 중합이 빨리 되었고 전환율도 높았다.

2. 같은 종류의 seed 라텍스를 사용하여 ASA 삼원공중합체를 중합할 경우, 개시제 농도가 높을수록 또한 중합온도가 높을수록 중합속도가 빠르게 나타났다.

3. 합성된 ASA 삼원공중합체의 NMR 분석 결과 MA-based ASA 삼원공중합체보다는 BA-based ASA 삼원공중합체에서 styrene domain index가 크게 나타났다.

4. ASA 삼원공중합체 라텍스 형태학은 구성 성분비에 따라 변하였으며 SAN의 함량이 증가함에 따라 polymeric oil-in-oil 구조에서 core shell 구조로 전환되는 것을 확인하였다.

5. 시차열분석 결과 아크릴레이트 고무상의 종류와 acrylate/SAN 성분비에 따라 각 성분의 전이온도가 차이를 나타냈다.

감사의 글 : 이 논문은 1993년도 한국과학재단 연구비 지원(과제번호 : 911-1006-002-2)에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. J. A. Brydson, "Plastics Materials", p. 413, Butterworth Scientific, London, 1989.
2. J. A. Manson and L. H. Spring. "Polymer Blends and Composites", p. 117, Plenum Press, New York and London, 1976.
3. J. Yu et al., U. S. Patent 3,944,631(1981).
4. M. Ogawa and S. Takezow, *Japan Plastic Age*, **11**, 39(1973).
5. M. Morimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 261 (1981).
6. B. D. Dean, *Elastomer Plast.*, **17**, 55 (1985).
7. L. A. Utraki, "Polymer Alloys and Blends", Hanser Publisher, New York, 1990.
8. S. Lee and A. Rudin, in "Polymer Latex", eds. by E. S. Danniels et al., p. 234, American Chemical Society, Washington DC, 1992.
9. L. C. Sawyer and D. T. Grubbed, "Polymer Microscopy", p. 103, Chapman and Hall, London, 1987.
10. D. L. Evands, J. L. Weaver, A. K. Mukherji, and C. L. Beatty, *Anal. Chem.*, **50**, 8578 (1978).
11. M. J. Devon and A. Rudin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2191 (1986).
12. B. Wunderlich, in "Thermal Characterization of Polymer Materials", ed. by E. A. Turi, p. 165, Academic Press, New York, 1993.