

Core 원료들의 관능기 변화에 따른 Core-Shell latex의 열적특성 고찰

권재범 · 김남석 · 이내우 · 설수덕*

부경대학교 안전공학과 · *동아대학교 화학공학과

1. 서론

고분자 물질은 유기용제를 사용하여 제조되는 경우가 일반적이다. 이들 중에서 용제형 아크릴계 고분자는 점착강도, 내습성, 내수성 그리고 내열성 등이 우수하여 페인트, 접·점착제, 섬유 등의 산업전반에 이용되고 있으나 용제사용에 따른 화재의 위험성과 환경적인 문제점 때문에 규제 대상이 되고 있다. 이러한 위험성과 환경문제점은 유화중합법에 의해 고분자물질을 제조함으로써 해결되며, 그 중에서 단계 유화중합법은 다른 중합법에 비해 온도조절이 용이하며, 반응속도와 분자량을 조절할 수 있다는 장점 때문에 latex 공업이나 고분자 blending 기술면에서 많이 이용되고 있는 실정이다.¹⁻³⁾ 단계 유화중합법으로 제조된 core-shell latex는 페인트, 부직포, 제지, 건축용 binder로 많이 사용되고 있다. 그러나 core-shell latex는 열에 약하며, 열분해시 인체에 유해한 유독 가스를 발생시킨다는 단점을 가지므로 이에 대한 보완이 필요한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 core 원료로 Alkylacrylate계인 Methyl Acrylate(MA), Ethyl Acrylate(EA), Butyl Acrylate(BA)를 사용하였고 shell 원료로는 Styrene(St.)을 사용하여 내부와 외부의 성분이 다른 core-shell latex를 제조하였다.^{4,5)} 그리고 core 원료들의 pendent group 변화에 따른 latex물질들을 열중량분석계(TGA)와 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 열적특성들을 연구하였다.⁶⁻⁸⁾ 그리고 이들 core-shell latex들이 고온에서 분해될 때 생성되는 가스들을 측정하여 이 가스들로부터 의식불명이 되거나 반수치사량(LC₅₀ : Lethal Concentration)에 해당하는 독성감응에 대한 유효량분율(FED : Fractional Effective Dose) 값을 계산하였다.^{9,10)}

궁극적으로는 산업 여러 분야에 사용되고 있는 이들 core-shell latex들이 고온 환경에 노출되었을 때 발생 가능한 재해를 예측하기 위한 열분해시의 활성화에너지와 독성감응에 대한 유효량분율 등을 안전공학적인 자료로서 이용하고자 함이다.

2. 실험과 분석

본 연구에 사용된 core, shell 원료 단량체인 Methylacrylat(MA), Ethylacrylate(EA), Butylacrylate(BA), Styrene(St.)는 모두 일본 Junsei Chemical Co. Ltd.의 1급 시약을 사용하였다. 개시제로는 Junsei Chemical Co. Ltd.사제의 Potassium Persulfate (PPS), 유화제는 일본유지(주)의 Sodium Lauryl Sulfate(SLS), 물은 탈이온수(deionized water)를

사용하였다. Core-shell latex 제조에 이용한 반응기는 테프론 재질의 반달모양의 교반기가 부착된 용량 1 L의 상하분리형 플라스크를 이용하였다. 그리고 반응도중 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류냉각기를 설치하였다. Core 입자 제조에 입자의 안정성을 높이기 위해 pre-emulsion방법을 선택하였으며, 원료들의 조성을 Table 1에 나타내었다. Core-shell latex의 제조를 위해 core 입자와 shell 입자의 중량비율을 1:1로 하여 Table 2의 조건으로 중합하였다. 제조된 core-shell latex의 합성여부는 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR, Shimadzu제 8601-PC)를 이용하여 확인하였다. 열분해 특성은 DSC(Shimadzu제 TA-50)와 TGA(Perkin Elmer제)를 이용하여 제조된 latex들의 열분해 특성치를 고찰하였다. DSC의 승온속도는 4, 8, 12, 16, 20°C로 변화시키면서 질소를 10ml/min 유량으로, TGA는 승온속도를 10°C/min으로 하여 상온에서 700°C까지 승온시켜 실험을 행하였다.

Table 1. Recipe for Core Latex
(at 80°C, 200 rpm)

| Ingredient | Amount(g) |
|-----------------|-----------|
| Deionizer water | 500 |
| MA, EA, BA | 40 |
| SLS | 0.50 |
| PPS | 0.4 |

Table 2. Recipe for Core-Shell Latex
(at 80°C, 200 rpm)

| Ingredient | Amount(g) |
|-----------------|-----------|
| Deionizer water | 300 |
| Styrene | 10 |
| Core latexs | 100 |
| PPS | 0.1 |

3. 결과 및 고찰

3.1 Core-Shell latex의 구조 확인

개시제 농도 10g, 반응온도 80°C로 중합한 MA, EA, BA 의 core latex와 MA/St., EA/St., BA/St. core-shell latex의 구조를 확인하기 위하여 Fig. 1에 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. (a), (b), (c)는 MA, EA, BA의 core latex의 구조 peak를, (d), (e), (f)는 core latex에 shell인 St.을 이용하여 만든 core-shell latex의 구조를 나타내었다. Acrylate의 특성 피이크가 파장이 1730cm⁻¹(C=O)에서 나타났으며 core-shell latex 합성 후에도 그 특성 피이크는 나타나고 있음을 알 수 있었다. 그리고 (d), (e), (f)에서는 core latex에서는 나타나지 않는 St. peak가 700cm⁻¹(=CH, OOP)에서 나타나고 있음을 알 수가 있었다.

3.2 열중량 분석

Fig. 2, 3은 MA, EA, BA core latex와 MA/St., EA/St., BA/St. core-shell latex의 TGA분석결과를 나타내었다. Fig. 2는 core latex물질만을 열중량 분석하여 나타내었으

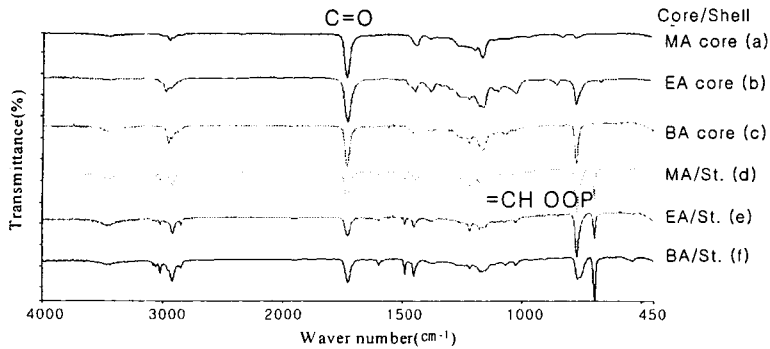


Fig. 1 FT-IR Spectrum of core-shell Latexes.

며, Fig. 3은 core-shell latex를 열중량 분석한 결과를 나타낸다. Fig. 2, 3 모두 3가지 latex들의 초기분해 온도는 370°C 부근이며, 분해 종결온도는 약 450°C 이었다. 그러나 Fig. 2, 3을 비교하였을 때 core로만 이루어진 latex들 보다 St.과 함께 core-shell 구조를 이루고 있는 latex의 분해온도가 약 10°C 정도 높아짐을 알 수가 있었다. 즉 core-shell latex가 구조적으로 열적으로 안정하다는 것을 알 수 있다.

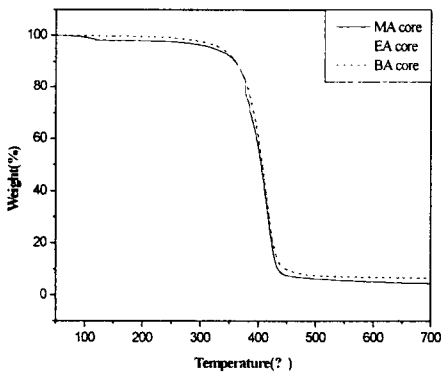


Fig. 2 TGA curves of core latex.
(MA,EA,BA)

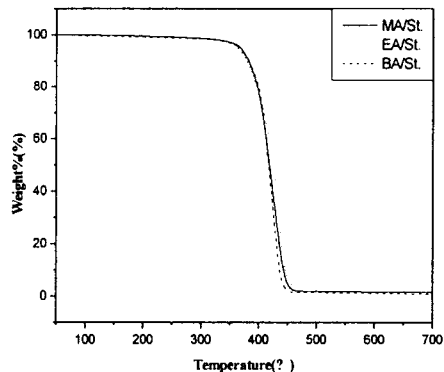


Fig. 3 TGA curves of core-shell latex.
(MA/St.,EA/St.,BA/St.)

3. 3 활성화에너지의 비교

Table 3은 제조되어진 latex가 core의 pendent group의 변화에 따른 활성화 에너지를 Kissinger법과 DSC법으로 계산하여 나타내었다. Kissinger법은 가열속도를 변화시키면서 승온하여 열분해 시키면 열중량 곡선 이 급격히 변화하는 지점에서 얻어진 DSC곡선의 최대분해 정점온도 T_m 을 이용하여 활성화에너지를 계산하는 방법이다. 활성화에너지는 $\ln(\beta/T_m^2)$ 과 $1/T_m$ 을 양축으로 하여 그려진 그래프의 기울기로부터 얻는

방법이다. 이 경우에 활성화에너지는 MA/St., EA/St., BA/St.의 순서로 26.4, 29.8, 26.4kcal/mol로 나타났다.

DSC법은 각각의 가열속도에서 구한 DSC곡선을 이용하여 일정한 온도 구간별로 측정된 열량 값으로부터 분해활성화에너지를 구하여 합하는 방법으로서 4, 8, 12, 16, 20°C/min의 5가지 승온율로 변화시켜 얻어진 분해 곡선을 세분화하여 계산한 것이다. $\ln(dH/dT)/(1-H)$ 와 $1/T_m$ 을 양축으로 하여 Kissinger법과 마찬가지로 그래프의 기울기로부터 활성화에너지를 계산할 수가 있다. DSC법의 경우에는 온도 승온 별로 각각의 값을 계산하였고, 그 평균값은 Kissinger 법과 같은 순서로 59.3, 59.5, 59.0 kcal/mol로 나타났다. 두 방법간의 활성화에너지의 값 차이는 있었으나 크기는 EA/St이 에너지가 크게 나타났고, 그 다음에 MA/St., BA/St.의 순서로 그 경향은 동일하였다.

3.4 열분해 생성가스의 독성감응

Pyrolyzer-GC-Mass를 이용하여 3종류의 core-shell latex가 열분해시 발생하는 기체들의 종류와 조성을 유효량분율(FED : Fractional Effective Dose)의 계산에 기여하는 기체의 종류만 Table 4에 나타내었다. 이 분석결과를 실제 화재발생 상황은 아니지만 화재발생으로 가정하면 독성가스의 FED를 이용하여 물질의 독성잠재력을 계산할 수 있다. 이 방법은 공시유기체인 동물에 대한 노출실험 없이도 독성이나 질식성기체 대한 유해성의 계산이 가능하다. 여기에서 계산이 가능한 반수치사량의 값 LC_{50} 은 CO, CO₂, O₂, HCN, HCL, HBr등의 성분이 있을 때 활용하는 방법으로서 식 1을 이용하여 FED값을 계산한다. 세 가지 물질에 대한 FED값은 Table 4에 나타내었다.

식 1에서 m과 b는 CO₂ 농도에 의존하는 값으로서 CO₂ 농도가 5%이하이면 m=-18이고 b=122,000이며, CO₂농도가 5%이상이면 m=-23이고 b=-38,600이 된다. 여기서는 CO₂ 농도가 5% 이하이므로 m=-18, b=122,000을 사용하였다. 또, 각성분에 대한 LC_{50} 의 값은 O₂=5.4%, HCN : 150ppm, HCl : 3,700ppm, HBr : 3,000ppm을 대입하였다. 각 물질에 대한 LC_{50} 의 값은 식 2에 따라서 계산되어지고, 그 값은 Table 4에 나타내었다.

$$FED = \frac{m[CO]}{[CO_2] - b} + \frac{21 - [O_2]}{21 - LC_{50}O_2} + \frac{[HCN]}{LC_{50}HCN} + \frac{[HCl]}{LC_{50}HCl} + \frac{[HBr]}{LC_{50}HBr} \quad (1)$$

$$LC_{50} = \frac{\text{시료의 질량감소량}}{FED \times \text{공간용량}} \quad (2)$$

4. 결론

Acrylate(MA, EA, BA)를 core로 하고 St.를 shell로 한 core-shell latex를 제조하여 DSC분석을 통한 열분석 결과에 따르면, 분해활성화에너지 값은 Kissinger의 경우 29.8~26.4kcal/mol 이었으며 DSC법일 경우는 59.5~59.0 kcal/mol 로 나타났다. 그리고 열분해시 발생하는 기체를 FED를 이용하여 LC_{50} 을 계산한 값은 MA/St.=34.32,

EA/St.=34.2, BA/St.=40.28(mg/m³)로 나타났다.

Table 3. The comparison of activation energies(Kcal/mol) on core-shell latex as pendent group.

| core-shell latex Activation Energy | | MA/St | EA/St. | BA/St. |
|---------------------------------------|---------|-----------|--------|--------|
| | | Kissinger | | 26.4 |
| DSC | 4 °C | 33.6 | 44.3 | 27.8 |
| | 8 °C | 52.1 | 62.5 | 56.7 |
| | 12 °C | 78.7 | 78.7 | 76.3 |
| | 16 °C | 70.3 | 60.9 | 68.7 |
| | 20 °C | 61.9 | 58.9 | 65.5 |
| | Average | 59.3 | 59.5 | 59.0 |

Table 4. The concentration of narcotic gases on thermal decomposition three kind of core-shell latex and the value of FED and LC₅₀.

| | CO _{ppm} | CO ₂ | O ₂ | FED | LC ₅₀ |
|--------|-------------------|-----------------|----------------|------|------------------|
| MA/St. | 15,600 | 3.32 | 14.32 | 2.73 | 33.32 |
| EA/St. | 16,500 | 1.66 | 9.96 | 3.14 | 34.26 |
| BA/St. | 16,600 | 1.04 | 12.5 | 2.99 | 40.28 |

참고문헌

- 1) Hawfeins, W. L., Polymer Stabilization, John Wiley & Sons, 1972.
- 2) Jellinek, H. H. G., Aspects of Degradation and Stabilization of Polymer, Elsevier, 1978.
- 3) Schnabel, W., Polymer Degradation, Hanser, 1981.
- 4) 주영배 외 4인, “메틸메타크릴레이트의 환경친화적인 광중합 및 열분해 특성”, 산업안전학회지, Vol. 16, No. pp.3 68~75, 2001.
- 5) 이내우 외 2인, “부틸메타크릴레이트의 환경친화적인 광중합 및 열분해 특성”, 산업안전학회지, Vol. 17, No.2, pp. 45~51, 2002.
- 6) W. I, Kim, S. D. Kim and S. B. Lee, and I. K Hong, "kinetic Characterization of Thermal Degradation Process for Commercial Rubbers", J of Ind. Eng. Chemistry, Vol. 6, No. 5, pp 348~355, 2000.

- 7) J. Pavlinec, M.Lazar and K. Csomorova, "The Oxidative Decomposition of Polymethyl methacrylate crosslinked Polybutyl acrylate core-shell polymers", Polym. Degradation and Stability, Vol. 57, pp. 307~312, 1997.
- 8) B. J. Holland, J. N. Hay, "The thermal degradation of poly(vinylacetate) measured by thermal analysis Fourier transform infrared spectroscopy", Polym. Vol. 43, pp. 2207~2211, 2002.
- 9) 강윤진, "플라스틱의 열분해 특성에 관한 연구(PS/SAN/ABS)를 중심으로", 부경대학교, 2000.
- 10) NFPA, "Standard Test Method for : Developing Toxic Potency Data for Use in Fire Hazard Modeling" , NFPA 269-1~269-16, 1996.