J. of The Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 25, No. 3. September, 2008. 404~409

이산화규소/스티렌의 코어-셸 합성에서 음이온 계면활성제의 영향

박근호†

창원대학교 화공시스템공학과
(2008년 7월 4일 접수 ; 2008년 9월 11일 채택)

Effect of Anionic Surfactants in Synthesizing Silicone Dioxide/Styrene Core-Shell Polymer

Keun-Ho Park†

Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea
(Received July 4, 2008 ; Accepted September 11, 2008)

Abstract : The core-shell composite particles of inorganic/organic were polymerized by using styrene(St) as a shell monomer and potassium persulfate (KPS) as an initiator. We studied the effect of core-shell structure of silicone dioxide/styrene in the presence of an anionic surfactant sodium lauryl sulfate (SLS) and polyoxyethylene alky lether sulfate (EU-S133D). We found that when SiO_2 core/PSt shell polymerization was prepared on the surface SiO_2 particle, to minimize the coagulation during the shell polymerization, the optimum conditions were at concentration of 2.56×10^{-2}mole/L SLS. The structure of core-shell polymer was confirmed by measuring the thermal decomposition of polymer composite using thermogravimetric analyzer and morphology of core-shell polymer particles by transmission electron microscope (TEM).

Keywords : silicone dioxide, emulsion polymerization, alkyl methacrylate, polyoxyethylene alkyl ether sulfate, sodium lauryl sulfate.

1. 서 론

고분자물질 제조시 유화중합은 용매로써 물을 사용하기 때문에 폭발할 위험성이 없어 안전하며 원료의 원가 면에서 저렴한 특징이 있다[1]. 또한 유화중합으로 제조되는 아크릴계 고분자는 페인트, 왁스, 섬유산업 등에 많이 적용되고 있으며 최근 이에 대한 연구가 많이 행해지고 있다[2-6].

유화중합에 의한 아크릴계 코어-셸 입자의 반응은 폴리메타크릴산메틸과 폴리스티렌계에서 각각 2대1과 1대2의 무게 비율로 코어-셸을 형성시킬 때 sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS)가 계면활성제로 사용되었을

†주저자 (e-mail : khopark@changwon.ac.kr)

경우 몰비로 각각 1대 2의 농도로 단량체를 에멀젼화 하였을 경우가 코어와 셀 중합이 최적이라고 이라고 하였다[7,8].

최근 유화 중합의 사용은 점차로 증가되고 있는 추세이다. 그 이유는 물을 사용하기 때문에 친환경적이고, 화재 등의 위험도 없어 원가면에서 저렴한 특징을 지니고 있다. 이 같은 장점을 지닌 유화중합은 물을 분산매로 고분자물질을 제조하는 유용한 기술이지만 유화제, 이온성개시제 등의 첨가로 원물성을 저하시키면서 물에 잘 용해하는 성분을 수반한다[9]. 이러한 단점의 보완차원에서 개발한 기술로 유화제 대신 폴리비닐알코올 같은 보호콜로이드나 유기과산화물을 사용하는 무유화제에 대한 기법도 일부 연구가 이루어지고 있다[10,11]. 그러나 이들 방법으로 제조된 고분자물질도 복합물성이 요구되는 분야에는 한계가 있어 복합물에 대한 연구들도 진행되고 있다.

본 연구에서는 전보[12]에 이어 무기물인 이산화규소에 스티렌을 캡슐 모양으로 하여 복합소재로서 사용 가능하도록 하기 위해 음이온 계면활성제인 polyoxyethylene alkyl ether sulfate salt (EU-S133D, 점성이 있는 담황색 액체) 및 sodium lauryl sulfate (SLS)를 사용하여 이산화규소/스티렌 복합 코어-셀 중합체를 제조하여 그 열분해 특성 등을 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 시약

코어/셀 중합체 입자 제조 시에 사용한 styrene(St)은 Kanto Chemical Co. Inc.의 1급 시약을 그대로 사용하였고, Daejung의 silicone dioxide는 1급시약, 동남합성(주)에서 유화중합용으로 개발된 음이온 계면활성제로서 비교적 많이 사용하고 있는 polyoxy ethylene alkylethersulfate salt (EU-S75D, 점성이 있는 유탁색 액체)보다 더 넓은 범위의 온도와 pH에 안정하고 내한성이 좋은 EU-S133D와 Junsei Chemical Co. Ltd의 SLS를 사용하였으며, 물은 탈이온수를 사용하였다. 중합 개시제로는 Junsei Chemical Co. Ltd의 Potassium persulfate (KPS) 1급 시약을 사용하였다.

2.2. 실험장치

본 연구에서 중합에 사용된 장치는 용량 1.0 L의 파이렉스 상하분리형 5구 플라스크를, 교반기는 스테인레스 재질의 날개가 2개인 paddle type를 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0 - 100 ℃까지 조절되는 항온조를 사용하였고, 모터는 회전속도가 600 rpm까지 조절되는 것을 사용하였다. 또한 온도계는 수은 온도계를 사용하였다. 반응 도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류냉각기를 설치하고 교반기의 축 부분은 실리콘 재질의 슬리브 조인트를 사용하였다. 본 연구에 사용한 반응 장치는 Fig. 1에 나타내었다.

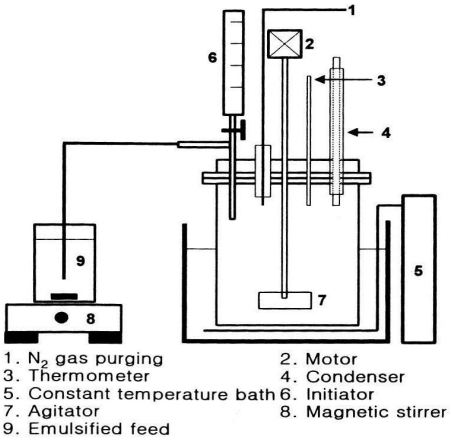


Fig. 1. Experimental apparatus for semi-batch polymerization.

2.3. 실험방법

1000 mL 4구 플라스크에 증류수 491 g과 이산화규소 4g과 음이온 계면활성제 SLS 1.0 g(6.94×10^{-3}mole/L)을 주입하여 질소가스를 30분간 purging하여 반응기내에 용존산소를 제거한 다음 40 ℃에서 30분간 균일하게 교반시켰다. 85 ℃에서 스티렌 4g과 이에 대하여 1.0wt%의 KPS를 주입하여 50분간 반응을 진행시키고 10분간 숙성시켜 1차 셀 중합을 하였다. 스티렌을 연속적으로 주입시는 무기/유기 코어-셀이 생성되기 보다는 스테렌 단독 중합체가 생성될 경향성이 크기 때문에 이러한 현상을 방지하기 위해서 스티렌 주입시 droppig panel을 사용하여 1분에 한 방울이 떨

어질 정도의 속도로 천천히 주입하였다. 그리고 1차 중합시와 같은 방법으로 2-5차 중합을 하였으며, 이렇게 중합을 여러 차례 하는 이유는 보다 셀 중합이 잘 일어나도록 하기 위해서이다. 반응이 끝난 후 상등액은 버리고 침전물만 60 ℃ 증류수로 3회 세척과 여과를 되풀이 한 다음 40 ℃에서 건조하여 이산화규소/스티렌 중합체 입자를 제조하였다. EU-S133D가 흡착된 이산화규소 분말도 위와 동일한 방법으로 제조하였다.

그리고 본 연구에서는 합성한 이산화규소/스티렌 유기물의 중합된 코어-셀 중합체의 입자 모양을 확인하기 위하여 Transmission Electron Microscope (TEM : JEM 2100F JEOL, JAPAN)을 사용하였으며, 또한 열분해에 의한 중량 감소를 Thermogravimetric Analyzer (TGA/DTA : TA5000/SDT2960 TA INSTRUMENTS)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TGA에 의한 코어-셀 중합체의 확인

이산화규소 자체에 대한 열분해 감소 중량을 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었으며 약 200°C 까지는 10% 정도의 무게감량을 나타내고 있으나 200°C 이후 약 800°C 까지는 그 중량변화가 거의 없음을 볼 수 있다.

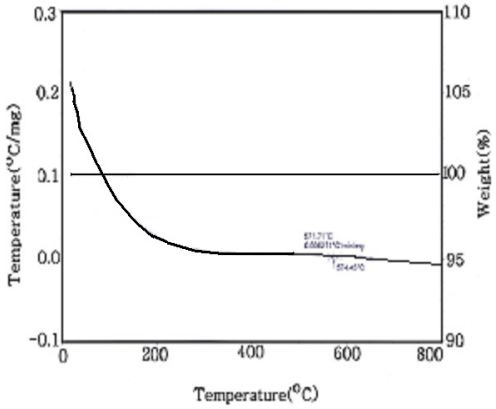
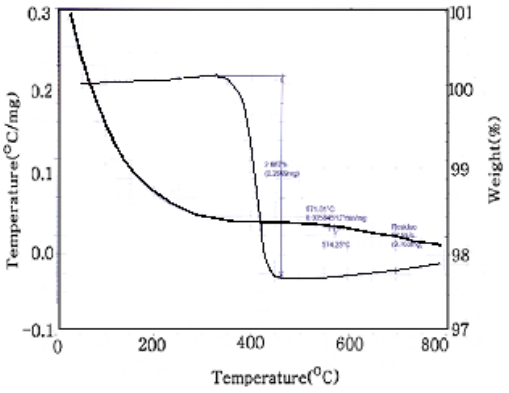
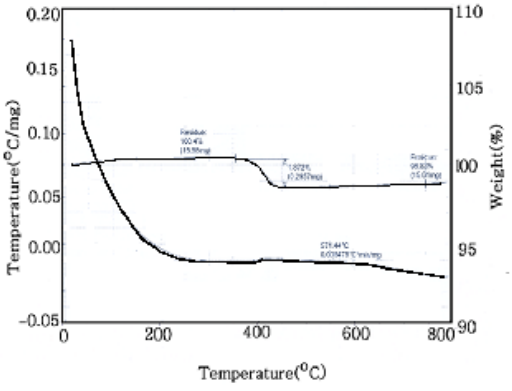


Fig. 2. TGA curve of SiO_2 in nitrogen

그리고 Fig. 3은 SLS를 1.0 g (6.94×10^{-3} mole/L)과 5g (2.56×10^{-2}mole/L)을 첨가하여 제조한 이산화규소/스티렌 코어-셀 중합체의 열분해 감소 중량을 측정한 열중량 곡선이다. Fig. 3의 (a)는 SLS 1.0g을 사용한 것으로서 약 250°C 까지는 2.5%의 무게감량이 일어났으며, 그 이후에는 800°C 까지 약 0.6%의 중량감소가 일어남을 볼 수 있어 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서 전체 중량감소는 3.1%이다. 그리고 Fig. 3의 (b)는 5.0g의 SLS를 사용한 경우인데 약 250°C 까지는 6.0%의 무게감량이 일어났으며, 그 이후에는 800°C까지 약 1.2%의 중량감소가 일어남을 볼 수 있어 SLS 1.0g을 사용한 (a)에 비해 무게감량이 약 2배 정도 증가함을 알 수 있으며, 전체 중량감소는 7.2%이다. 따라서 Fig. 3에서 SiO_2/St(SLS) 코어-셀 중합체를 보면 200°C까지 계면활성제 SLS 사용량



(a) 1.0g SLS

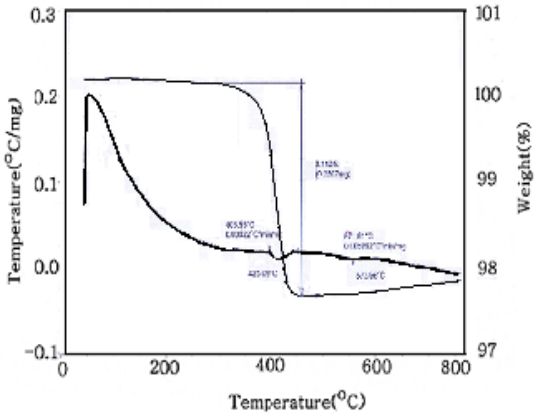


(b) 5.0g SLS

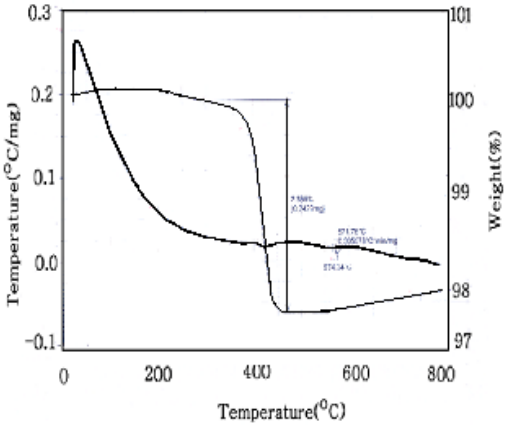
Fig. 3. TG curves of SiO_2/St core-shell polymer in nitrogen (SLS).

이 1.0g에서 5.0g으로 증가 시키면 전자에 비해 후자의 경우가 약 2배정도 중량감소량이 증가한다. 이후 800 ℃까지는 서서히 감소하는 양도 역시 2배정도로 열분해로 휘발되는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 EU-S133D 계면활성제를 각각 1.0 g과 5g을 첨가하여 제조한 이산화규소/스티렌 코어-셀 중합체의 열분해 감소 중량을 측정한 열중량 곡선을 나타낸 것이다.



(a) 1.0g EU-S133D



(b) 5.0g EU-S133D

Fig. 4. TGA curves of SiO_2/St core-shell polymer in nitrogen (EU-S133D).

Fig. 4의 (a)는 EU-S133D 1.0g을 사용한 것으로서 약 250°C 까지는 1.87%의 무게감량이 일어났으며, 그 이후에는 800°C 까지 약 0.8%의 중량감소가 일어남을 볼 수 있어 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서 전체 중량의 감소는 2.67%이다. 그리고 Fig. 4의 (b)는 5.0g의 EU-S133D를 사용한 경우인데 약 250°C 까지는 1.65%의 무게감량이 일어났으며, 그 이후에는 800°C 까지 약 0.89%의 중량이 감소하였으며, 전체적으로는 2.54%의 중량감소 변화가 일어났다.

전체적인 중량이 감소는 거의 같았으며 EU-S133D 계면활성제를 사용하는 경우에는 계면활성제량의 변화에는 무관한 것으로 나타났다. 그렇지만 SLS 계면활성제를 사용하는 경우에는 계면활성제의 양에 따라 현저한 차이가 나타남을 알 수 있다.

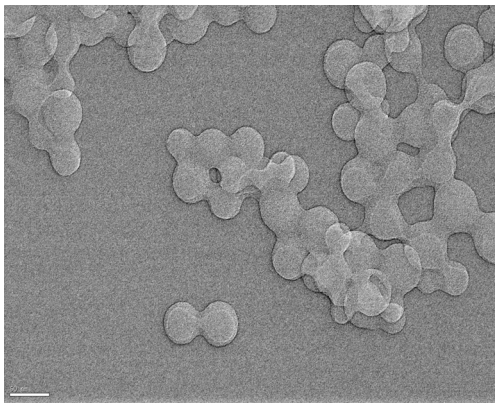
따라서 본 연구의 범위 내에서는 사용하는 계면활성제에 따라 그 영향이 큼을 알 수 있으며 SiO_2/St 코어-셀 중합체 생성의 경우에는 SLS 계면활성제를 사용할 때가 EU-S133D을 사용할 경우보다 더 잘 흡착되어 양호한 것으로 판단되므로 SLS 계면활성제가 더 적합함을 알 수 있다.

3.2. TEM에 의한 코어-셀 중합체의 확인

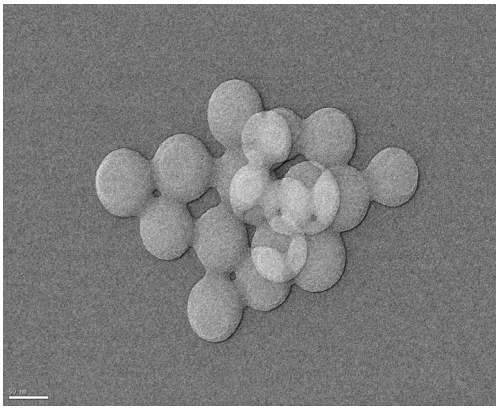
Fig. 5는 음이온성 계면활성제 1.0g을 사용한 이산화규소/스티렌 유기물 코어-셀 중합체의 TEM 사진으로 (a) SiO_2/St(SLS) (b) SiO_2/St(EU-S133D)코어-셀 중합체를 나타낸 것이다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 이산화규소/스티렌 유기물 코어-셀 중합체의 경우 계면활성제 SLS를 사용한 Fig. 5 (a)는 원형의 모양을 잘 나타내고 있음을 관찰할 수 있는데, 이것은 원래 방추형 이산화규소에 셀 중합된 스티렌이 덥혀졌기 때문이라고 생각되며, 일부중첩된 부분은 이산화규소가 잘 분산되지 않고 뭉쳐진 덩어리로 보인다. Fig. 5 (b)의 경우에는 일부 이산화규소의 분산은 역시 Fig. 5의 (a)의 경우와 마찬가지로 미흡하지만, 전체적인 외관상으로는 SLS 계면활성제를 사용한 경우보다 더 잘 스티렌이 잘 흡착된 것으로 나타났어. 비교적 양호한 코어-셀 중합체를 형성한 것으로 보인다. 결과적으로 두 계면활성제가 겉모양은 EU-S133D 계면활성제를 사용한 경우가 셀의 모양이 더 큰 것으로 보이며, 겉모양은 둘 다 거의 유사하지만 셀의 두께가 SLS를 사용한 경우가 EU-S133D 계면활성제를 사용한 경우에 비해 무게 감량이 약 2배가 되므로 전체적

인 중합체 셸의 두께가 2배 정도 임을 추정할 수 있다. 따라서 이산화규소에 스티렌 유기물 코어-셸 중합체의 생성은 SLS 계면활성제를 사용한 경우가 그 중 잘 흡착되어 양호한 것으로 판단된다.



(a) SLS



(b) EU-S133D

Fig. 5. TEM micrograph of (a) SiO_2/St(SLS) (b) SiO_2/St(EU-S133D) core-shell polymer.

한편, SLS와 EU-S133D 계면활성제를 사용한 경우 그 면의 중합상태를 알아보았다. Fig. 6은 SLS 계면활성제를 사용한 중합된 코어-셸 중합체 표면을 quantitation method로 여러 부분을 sampling하여 조사한 것이다. 조사결과 Si가 나타나지 않으므로 코어-셸 중합체가 잘 형성된 것으로 생각된다.

결과적으로 음이온성 계면활성제인 SLS 또는 EU-S133D을 사용한 이산화규소에 스티렌 유기물 코어-셸 중합체의 생성에 있어서 계면활성제의 영향은 SLS를 사용한 경우가 EU-S133D 보다 더 양호한 것으로 추정할 수 있다.

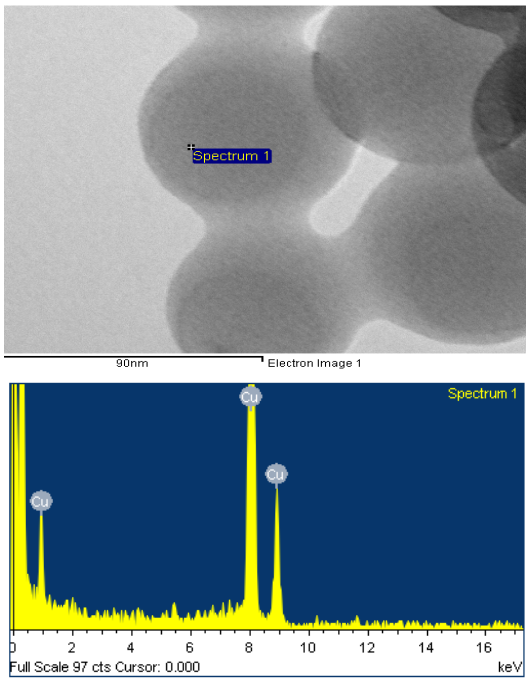


Fig. 6. Core-Shell polymer surface analyzed by quantitation method.

4. 결 론

무기 화합물인 이산화규소에 스티렌 유기물의 코어-셸 중합체의 중합반응을 시켜 생성된 그 복합 코어-셸을 TG-DTA를 사용하여 열분해 특성을 조사하였으며, 또한 TEM에 의한 입자 모양을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 음이온성 계면활성제로 2.56×10^{-2}mole/L 농도의 SLS를 사용한 경우가 EU-S133D을 사용하는 것보다 더 좋은 상태의 무기/유기 코어-셸 캡슐을 얻을 수 있었다.
2. 코어-셸 캡슐 형태는 TEM에서 외관상으로는 관찰할 경우 EU-S133D 및 SLS을 사용한 경우 모두 거의 유사함을 볼 수 있었다.

3. 이산화규소에 스티렌 유기물의 코어-셸 제조에 있어서 확인 방법으로 TGA에 의한 열분해에 의한 중량감소와 TEM에 의한 입자 모양관찰 등으로 이산화규소에 아크릴계 유기물이 캡슐 화된 모양을 하고 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. N. S. Kim, D. S. Kim, and K. H. Park, Synthesis of Inorganic/Organic Core-Shell Polymer, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 19(4), 265 (2002).
2. K. G. Lee and K. H. Park, Preparation and Physical Properties of Poly (Styrene/Acrylate) Core-Shell Latex Particles, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 20(2), 27 (2003).
3. I. H. Ju and J. P. Wu, Effect of Latex Particle Morphology on the Film Formation and Film Properties of Acrylic Coatings (2), Film Forming Behavior of Model Composite Latex, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 21(2), 132 (2004).
4. Y. S. Choi, Y. K. Kim, and I. J. Chung, Poly(methyl methacrylate-co-styrene)/Silicate Nanocomposites Synthesized by Multistep Emulsion Polymerization, *Macromolecular Research Formerly Korea Polymer J.,* 11(6), 418 (2003).
5. S. E. Shim and S. J. Choe, Synthesis of Core-Shell Type Polymer/Metal Composite Nanoparticles and Their Applications, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 14(2), 131 (2003).
6. J. B. Kwon, N. S. Kim, N. W. Lee, and S. D. Seul, A Study on Synthesis of Functional Composite Latex and Characteristics of Thermal Decomposition, *J. Kor. Soc., of Safety,* 19(2), 47 (2004).
7. N. S. Kim, D. S. Kim, and K. H. Park, A Study on the Synthesis and Characteristics of Acrylic Composite Particles, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 20(3), 259 (2003).
8. J. B. Kwon, N. W. Lee, S. D. Seul, J. K. Lim, and J. M. Lim, A Study on the Environmentally Fraternized Preparation of Core-Shell Binder, *J. Kor. Soc., of Safety,* 18(4), 78 (2003).
9. M. Devon, and J. Gardon, Effects of Core-Shell Latex Morphology on Film Forming Behavior, *J. Appl. Polym. Sci*, 39, 2119 (1990).
10. J. B. Kwon, N. W. Lee, and S. D. Seul, A Consideration on Thermal Stability of the PVAc Latex Adhesive, *J. Kor. Soc., of Safety,* 18(3), 81 (2003).
11. S. D. Seul, S. R. Lee, and N. W. Lee, A Development of Nontoxic Composite Latex Using $CaCO_3$/ PEMA, *J. Kor. Soc., of Safety,* 17(4), 133 (2002).
12. K. H. Park, The Effect of Anionic Surfactants in Synthesizing Calcium Carbonate/Acrylate Core-Shell Polymer , *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 25(1), 83 (2008).