

이산화규소/스티렌 코어-셸 합성에서 음이온 계면활성제의 영향(II)

박근호[†]

창원대학교 화공시스템공학과
(2008년 12월 31일 접수 ; 2009년 3월 11일 채택)

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

Keun-Ho Park[†]

Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea

(Received December 31, 2008 ; Accepted March 11, 2009)

Abstract : The inorganic-organic composite particles with core-shell structure were polymerized by using styrene and potassium persulfate (KPS) as a shell monomer and an initiator, respectively. We studied the effect of surfactants on the core-shell structure of silicone dioxide/styrene composite particles polymerized in the presence of sodium dodecyl sulfate(SDS), polyoxyethylene alkylether sulfate (EU-S133D), and at none surfactant condition. We found that SiO₂ core / polystyrene(PS) shell structure was formed when polymerization of styrene was conducted on the surface of SiO₂ particles, and the concentration SDS and EU-S133D was 8.34×10^{-2} mole/L. The core-shell structure was confirmed by measuring the thermal decomposition of the polymer composite using thermogravimetric analyzer (TGA), and the morphology of the composite particles was characterized by transmission electron microscope (TEM).

Keywords : core-shell, emulsion, styrene, polyoxyethylene alkylether sulfate (EU-S133D), sodium dodecyl sulfate(SDS).

1. 서론

유화중합은 합성고무, 도료, 접착제 및 코팅 등 다양한 용도로 사용되는 colloid 상태의 고분자 라텍스(latex)를 합성할 수 있는 중합방법 중 하나이다. 유화중합에 의한 composite

particle 의 제조에 대한 연구는 많은 연구자들에 의해 이루어졌는데[1-5], Patsiga 등은 poly(vinyl acetate)/styrene계의 유화 중합 반응 속도를 연구하였으며, Hughes와 Brown은 몇가지 latex composite를 합성하여 온도에 대한 torsional modulus를 실험하고 copolymer나 mechanical blending 등의 경우와 비교하였다. 유화중합 결과 얻어지는 latex는 접착제, 카펫

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

배면 코팅, 종이 코팅 그리고 부직포나 프린트 용, 페인트 및 각종 건축용 바인더에 응용되고 있다[6]. 형태적으로 안정된 코어-셀 구조를 유지하기 위해서는 층간의 접착력이 있어야 하며 대부분의 경우 이는 일반적인 합성방법인 유화 중합에 의해 얻어진다. 유화중합에서 셀이 코어 위에 균일한 두께로 형성되기 위해서는 코어, 셀을 이루는 고분자 성분의 친수성 및 소수성의 관계와 상용성, 유리전이온도(T_g), 물에 대한 용해도, 단량체의 비율, 첨가방법, 유화제, 개시제의 종류와 양 등 많은 인자들이 고려되어야 한다[7].

현재 단계 유화 중합법에 의한 코어-셀 복합 입자에 관한 연구는 soft-hard 폴리머쌍과 hard-soft 폴리머쌍의 복합입자 합성에 이용되어 왔으며, 구성 성분이나 조성, 반응조건에 따른 필름형성과 기계적 특성에 대한 연구가 집중되었다[8~10].

현재 유화 중합은 물을 사용하기 때문에 친환경적이고, 화재 등의 위험도 없고 원가면에서 저렴한 특징을 지니고 있기 때문에 이를 이용하는 것은 점차로 증가되고 있는 형태이다. 이 같은 장점을 지닌 유화중합은 물을 분산매로 고분자물질을 제조하는 유용한 기술이지만 유화제, 이온성 개시제 등의 첨가로 인하여 물에 잘 용해한다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 개발된 기술로서 유화제 대신 폴리비닐알코올 같은 보호콜로이드나 유화제 대신에 유기과산화물을 사용하는 기법도 일부 연구가 행하여지고 있다[11,12].

본 연구는 전보[13,14]에 이어 단계적 유화중합에 의해 nano-size를 갖는 복합입자를 제조함에 있어서 SiO_2 에 St.를 캡슐 모양으로 합성하여 복합소재로 합성할 때 계면활성제를 사용하지 않았을 경우와, 계면활성제의 양을 셀 단량체 양의 10%를 사용하였을 때, 유화제인 sodium dodecyl sulfate (SDS), polyoxyethylene alkyl ether sulfate (EU-S133D)의 첨가가 입자형성에 어떠한 영향을 주었는지를 조사하였다.

2. 실험

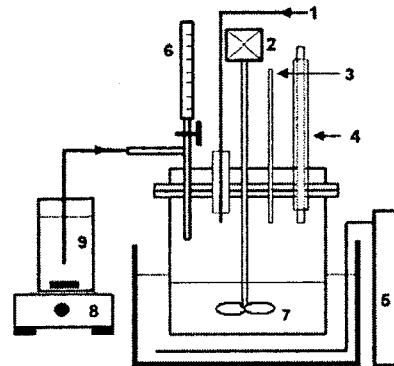
2.1 시약

본 연구에 사용된 코어와 셀 부분의 단량체

로서 silicone dioxide(SiO_2)는 Junsei chemical Co. Ltd.에서 제조한 1급 시약, styrene(St.)은 Kanto chemical에서 제조한 1급 시약을 사용하였으며, 중합 개시제로는 Shinyo pure Chemical Co. Ltd.의 1급 시약인 potassium persulfate(KPS)를 사용하였다. 그리고 유화제는 일본유지(주)에서 제조한 Junsei chemical Co. Ltd.에서 제조한 1급 시약인 SDS, Dongnam chemical Co. Ltd.에서 제조한 EU-S133D를 사용하였다. 중합시 사용된 물은 탈 이온수(deionized water)를 사용하였다.

2.2 실험장치

중합시에 사용한 반응기는 용량 1.0 L의 pyrex 상하분리형 5구 플라스크를 사용하였으며, 교반 날개는 테프론 재질의 반달모양인 것을 사용하였다. 교반기는 회전속도가 0~600rpm 까지 조절되는 것을 사용하였다.



- | | |
|------------------------------|---------------------|
| 1. N_2 gas purging | 2. Motor |
| 3. Thermometer | 4. Condenser |
| 5. Constant temperature bath | 6. Initiator |
| 7. Agitator | 8. Magnetic stirrer |
| 9. Emulsified feed | |

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

반응온도 조절을 위하여 $0^\circ C \sim 100^\circ C$ 까지 조절되는 항온조를 사용하였다. 온도계는 $300^\circ C$ 까지 측정 가능한 수은 온도계를 사용하였으며, 반응 도중에 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 막기 위해 환류냉각기를 설치하고 상하 분리형 5구 플라스크의 이음부분은 실리콘오일을 사용하여 밀폐하였다.

Fig. 1은 본 연구에 사용된 장치의 대략적인

그림이다. 그리고 코어 입자의 중합시 입자의 안정성을 높이기 위해서 프리 에멀전화하는 방법을 선택하였다.

2.3 실험방법

1000mL 5구 플라스크에 증류수 352g에 계면활성제를 주입하여 50분간 상온에서 교반하면서 천천히 녹인 다음 SiO₂ 3.0g을 넣고 다시 1시간을 교반하였다.

이 때 최종혼합액의 계면활성제 농도는 8.34x10⁻³mol/L가 되도록 하였으며, 교반 후 85℃에서 스티렌 8.0g 양에 대하여 1.0wt%인 KPS를 주입하여 1시간 반응을 진행시키고 10분간 숙성시켜서 1차 코어-셸 중합을 진행하였다.

Table 1. Recipe for Core-Shell(at 85℃, 300rpm)

Ingredient	Amount(g)
Deionizer water	352
SiO ₂	3.0
St.	8.0
Surfactants	SDS, EU-S133D, None surfactant
KPS	0.08

생성된 코어-셸 고분자에 스티렌과 KPS를 1차 중합시와 같은 방법으로 주입하여 2차 shell 중합을 하였다. 계속해서 3차, 그리고 4차, 5차에 걸쳐서 스티렌을 중합하였다. 이것은 SiO₂ 입자에 스티렌을 캡슐화하기 위해서이다.

스티렌을 연속적으로 주입할 경우에는 Inorganic/organic core-shell이 생성되기 보다는 스티렌 단독 중합체가 생성될 경향이 크기 때문이다. 그리고 코어-셸 형성 반응조건은 Table 1에 나타내었다. 이 실험에서 유화제를 넣지 않은 상태와 유화제로 EU-S133D와 SDS를 사용하여 계면활성제의 영향을 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TGA에 의한 core-shell polymer의 확인

순수한 SiO₂ 시료의 열중량 곡선은 굴곡이 없이 자연스러운 곡선형태를 나타내지만,

Fig.2~4까지는 중간이 굴곡이 있다는 것을 알 수가 있다. 이러한 굴곡은 350℃~450℃사이에서 나타나는데 이것을 보아서 중량이 감소했다는 것을 알 수가 있다. 따라서 350℃~450℃에서 분해되는 물질을 스티렌으로 생각할 수 있으며, 그 이상의 온도에서도 열분해 되지 않는 물질은 계면활성제 등의 첨가물이라고 추정된다.

Fig. 2는 최종혼합액에서 계면활성제 SDS가 8.34x10⁻³mol/L 농도가 되도록 첨가하여 제조한 이산화규소/스티렌 코어-셸 중합체의 열분해 감소 중량을 측정한 열중량 곡선이다.

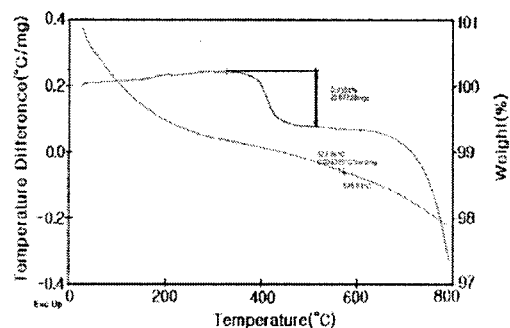


Fig. 2. TGA curve of SiO₂/St. core-shell polymer in nitrogen(SDS).

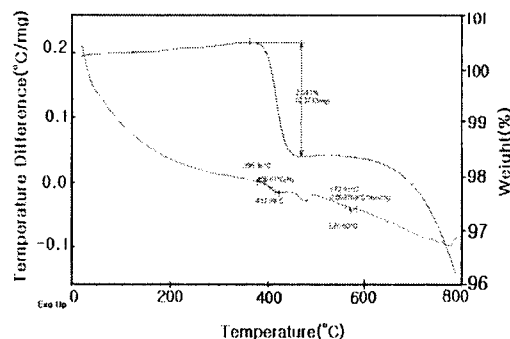


Fig. 3. TGA curve of SiO₂/St. core-shell polymer in nitrogen(EU-S133D).

Fig. 2에서 보는 바와 같이 약 320℃까지는 무게감량이 거의 일어나지 않았으며, 그 이후에는 430℃까지 약0.84%의 급격한 중량감소가 일어났으며, 이후 약 650℃이후 완전히 분해하는 것을 알 수 있다. 따라서 전체 중량감소는 3.0% 정도이다.

또한 Fig. 3은 EU-S133D 계면활성제를 0.8g

을 첨가하여 제조한 이산화규소/스티렌 코어-셀 중합체의 열분해 감소 중량을 측정된 열중량 곡선을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 초기에는 변화가 거의 나타나지 않다가 약 370°C부터 450°C 까지 급격하게 감소하여 약 2.1%의 무게감량이 일어났으며, 그 이후에는 800°C 까지 약 2.25%의 중량감소가 일어남을 볼 수 있다. 따라서 전체 중량의 감소는 4.35%이다.

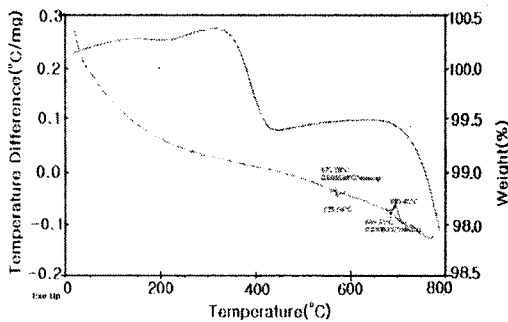


Fig. 4. TGA curve of SiO₂/St. core-shell polymer in nitrogen(no surfactant).

그리고 Fig. 4는 계면활성제를 사용하지 않았을 경우인데 약 320°C부터 420°C까지는 0.95%의 무게감량이 일어났으며, 그 이후에는 800°C까지 약 1.0%의 중량이 감소하였으며, 전체적으로는 1.95%의 중량감소 변화가 일어났다.

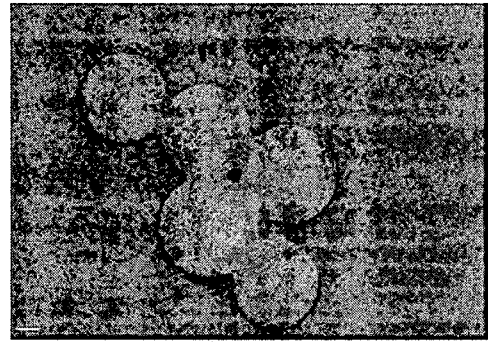
전체적인 중량이 감소는 EU-S133D, SDS, 계면활성제 비사용 순으로 나타났다. 따라서 계면활성제 종류에 따라서 중합정도의 차이가 현저한 차이가 나타남을 알 수 있다.

따라서 본 연구의 범위 내에서는 사용하는 계면활성제에 따라 그 영향이 큼을 알 수 있으며, SiO₂/St. 코어-셀 중합체 분해의 경우에는 SDS 계면활성제를 사용할 때보다 EU-S133D를 사용할 경우에 더 잘 흡착되어 양호한 것으로 판단되므로 EU-S133D 계면활성제가 더 적합한 것으로 추정되지만 TEM 등 다른 분석 장치의 결과를 보면 전체적으로는 SDS가 더 양호한 것을 알 수 있다.

3.2. TEM에 의한 코어-셀 중합체의 확인

Fig. 5에서 보는 바와 같이 이산화규소/스티렌 유기물 코어-셀 중합체의 경우 계면활성제를 사용한 경우 (a)는 원형의 모양을 잘 나타내

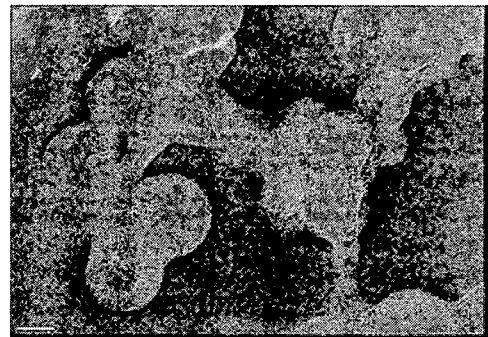
고 있음을 관찰할 수 있는데, 이것은 원래 방추형 이산화규소에 셀 중합된 스티렌이 덮혀졌기 때문이라고 생각된다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. TEM micrographs of SiO₂/PS core-shell particles prepared using different surfactants: a) SDS, b) EU-S133D, and C) no surfactant. Scale bars in TEM images correspond to 20 nm.

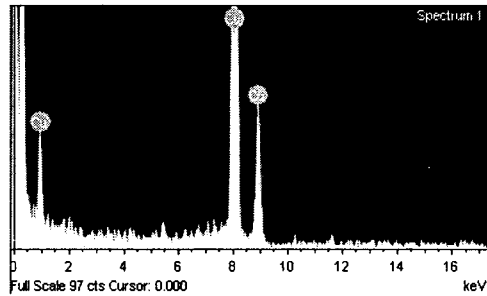
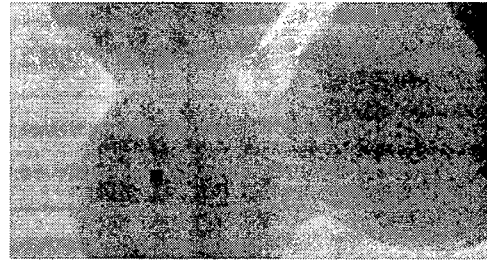
Fig. 5 (b)의 경우에는 일부 이산화규소의 분

산은 역시 (a)의 경우와 마찬가지로 미흡하지만 스티렌이 비교적 잘 흡착된 것으로 나타나 양호한 코어-셸 중합체를 형성한 것으로 보인다. 따라서 전체적인 외관상으로는 SDS 계면활성제를 사용한 경우보다 스티렌이 더 잘 흡착된 것으로 나타나 비교적 양호한 코어-셸 중합체를 형성한 것으로 보인다.

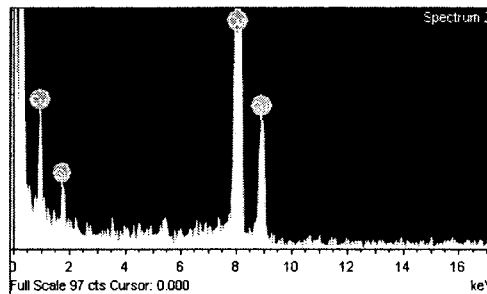
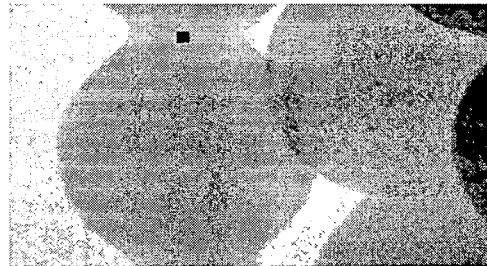
한편, 계면활성제를 사용하지 않은 Fig. 5 (c)의 경우에는 입자생성이 다른 입자들과 얽혀져 있음이 보이며, 입자생성도 다른 것들보다 뚜렷하지 않음을 알 수가 있다. 결과적으로 두 계면활성제를 사용한 경우가 셸의 모양이 뚜렷한 것으로 보이며, 겉모양은 둘 다 거의 유사하지만 EU-S133D를 사용한 경우가 SDS 계면활성제를 사용한 경우에 비해 무게 감량이 약 1.5배가 되므로 전체적인 중합체 셸의 두께가 1.5배 정도 임을 추정할 수 있다. 따라서 이산화규소에 스티렌 유기물 코어-셸 중합체의 생성은 EU-S133D 계면활성제를 사용한 경우가 가장 잘 흡착되어 양호한 것으로 판단된다.

Fig. 6은 EU-S133D 계면활성제를 사용한 경우(a)와 사용하지 않은 경우(b)를 중합된 코어-셸 중합체 표면을 quantitation method로 여러 부분을 sampling하여 조사한 것이다. 조사결과 (a)의 경우에는 Si가 나타나지 않으므로 코어-셸 중합체가 잘 형성된 것으로 생각된다. 반면 계면활성제를 사용하지 않은 (b)의 일정부분을 측정된 결과 core부분에서는 Si가 검출되지 않았으나 shell 부분인 (b)에서는 Si, K가 weight%로 1.30, atomic%로는 2.89%가 포함된 것을 알 수가 있으며, 나머지는 Cu, K가 weight%로 98.7, atomic %로는 97.11%인 것을 볼 수가 있다. 따라서 이것은 셸 중합시 SiO₂ 표면에 스티렌이 일부 응집되어 흡착이 잘 형성되지 않은 상태에서 중합이 전개된 것임을 알 수 있다. 이와는 반대로 계면활성제를 사용한 경우에는 계면활성제의 영향으로 SiO₂ 표면에 균일하게 스티렌이 흡착되어 중합이 진행된 것으로 생각된다.

결과적으로 음이온성 계면활성제를 사용한 경우가 사용하지 않은 경우보다 이산화규소에 스티렌 유기물 코어-셸 중합체의 생성이 이루어짐을 알 수 있으며, 계면활성제의 영향은 SDS를 사용한 경우가 EU-S133D 보다 더 양호한 것으로 추정할 수 있다.



(a) EU-S133D



(b) none surfactant

Fig. 6. EDS spectra of the polymer surface of the core-shell composite particles. Scale bars in TEM images correspond to 90 nm.

4. 결론

코어-셸 중합체 형성반응에서 계면활성제를 사용하여 생성된 복합 코어-셸을 TGA를 사용하여 그 물성을 조사하였으며, 또한 TEM에 의한 입자 모양을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 음이온성 계면활성제로 8.34×10^{-3} mole/L 농도의 SDS와 EU-S133D를 사용하여 양질의 무기/유기 코어-셸 캡슐을 얻을 수 있었다.
- 코어-셸 캡슐 형태는 TEM에서 외관상으로는 EU-S133D 및 SDS를 사용한 경우 모두 거의 유사한 코어-셸을 형성하였으나 계면활성제를 사용하지 않았을 경우에는 입자생성이 뚜렷하지 않음을 볼 수 있었다.
- 이산화규소에 스티렌 유기물의 코어-셸 제조에 있어서 확인 방법으로 TGA에 의한 열분해에 의한 중량감소로 볼 때 셸의 두께가 EU-S133D를 사용한 경우가 SDS 계면활성제를 사용한 경우에 비해 무게 감량이 약 1.5배가 되므로 전체적인 중합체 셸의 두께가 1.5배 정도 임을 추정할 수 있었다.
- 코어-셸의 제조에서 계면활성제의 영향은 EU-S133D 및 SDS 모두 거의 유사하였으나 본 연구의 범위내에서는 전체적으로 SDS를 사용한 경우가 더 양호한 것으로 추정되었다.

참고문헌

- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- S. R. Lee and S. D. Seul, The Synthesis and Characterization of Core-Shell Emulsion Polymers, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 125 (2002).
- 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).
- N. S. Kim, D. S. Kim, and K. H. Park, A Study on the Synthesis and Characteristics of Acrylic Composite Particles, *J. Kor. Chem. Soc.*, **20(3)**, 259 (2003).
- 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).
- J. S. Yoon and H. J. Jin, Emulsion Polymerization, *Polymer Sci. and Tech.*, **7**, 412 (1996).
- 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).
- 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).
- 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).
- K. H. Park, Effect of Anionic Surfactants in Synthesizing Silicone Dioxide/Styrene Core-Shell Polymer, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **25(3)**, 404 (2008).