

## 이산화규소/아크릴계 유기물의 코어-셸 합성에서 음이온 계면활성제의 영향

김덕술<sup>†</sup> · 박근호<sup>\*</sup>

동명대학교 의용공학과  
<sup>\*</sup>창원대학교 화학시스템공학과  
(2009년 4월 7일 접수 ; 2009년 6월 7일 채택)

## The Effect of Anionic Surfactants in Synthesizing Silicone Dioxide/Acrylate Core-Shell Polymer

Duck-Sool Kim<sup>†</sup> · Keun-Ho Park<sup>\*</sup>

*Dept. of Biomedical Engineering, Tongmyong University,  
179 Sinseseono, Nom-gu, Busan, 608-711, Korea*

*<sup>\*</sup>Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,  
Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea*

*(Received April 7, 2009 ; Accepted June 7, 2009)*

**Abstract** : Silicone dioxide absorbed polyoxyethylene alkylether sulfate (EU-S133D) surfactant was prepared. Core-shell polymers of inorganic/organic pair, which have both core and shell component, were synthesized by sequential emulsion polymerization using Acrylate as a shell monomer and potassium persulfate (KPS) as an initiator.

We found that when Acrylate core prepared by adding 2.0 wt% EU-S133D, silicone dioxide /Acrylate core-shell polymerization was carried out on the surface of silicone dioxide particle without forming the new silicone dioxide particle during acrylate shell polymerization in the inorganic/organic core-shell polymer preparation.

The structure of core-shell polymer were investigated by measuring to the thermal decomposition of polymer composite using thermogravimetric analyzer and morphology of latex by scanning electron microscope(SEM).

*Keywords* : *Silicone dioxide, acrylate, core-shell, polyoxyethylene alkylether sulfate, scanning electron microscope(SEM)*

---

<sup>†</sup>주저자 (e-mail: dskim@tu.ac.kr)

## 1. 서론

유화중합은 콜로이드상태의 고분자 라텍스(latex)를 합성할 수 있는 중합방법 중의 하나로 접착제, 카펫 배면 코팅, 종이 코팅, 그리고 부직포나 프린트용, 페인트 및 각종 건축용 바인더에 응용되고 있다[1-5]. 최근에는 물성의 다양화, 자원의 고도 이용, 재료의 고부가 가치화 등 여러 가지 관점에서 복합재료가 주목을 받고 있다. 무기계 분체 - 유기 고분자로 이루어지는 분산계 복합재료도 현재 실용화되고 있는 복합재료 중의 하나이지만 무기 분체는 유기 고분자와 그 성질을 현저히 달리하기 때문에 소재간의 친화성, 복합체에서 무기 분체의 분산 상태 등이 복합재료의 물성 결정의 중요한 요인이 된다[6]. 이 때문에 복합재료 제조시 여러 가지 coupling agent를 사용하여 무기 분체의 표면을 처리하거나 유기 고분자에 극성기를 도입하는 matrix개질 등을 통해 소재간의 친화성을 높여주는 경우가 많다. 그러나 무기 화합물의 존재 하에 단량체를 중합하여 무기화합물 분체가 유기 고분자에 의하여 균일하게 capsulation된 복합체를 얻는다면 공정의 단축뿐 만이 아니라 새롭고 유용한 재료가 되며 matrix 내에서 무기 분체의 분산성을 향상시킬 수 있게 된다[7,8].

그리고 형태적으로 안정된 코어-셀 구조를 유지하기 위해서는 층간의 접착력이 있어야 하며 대부분의 경우 이는 일반적인 합성방법인 유화중합에 의해 얻어진다. 유화중합에서 셀이 코어 위에 균일한 두께로 형성되기 위해서는 코어-셀을 이루는 고분자 성분의 친수성 및 소수성의 관계와 상용성, 유리전이온도(Tg), 물에 대한 용해도, 단량체의 비율, 첨가방법, 유화제, 개시제의 종류와 양 등 많은 인자들을 고려해야 한다[9-13].

이번 연구에서는 무기물인 이산화규소와 아크릴계 유기물인 methyl methacrylate (MMA), butyl methacrylate (BMA), ethyl methacrylate (EMA)의 core-shell 합성시 음이온 계면활성제인 polyoxyethylene alkyl ether sulfate salt (EU-S133D)를 사용하여 무기 /유기 복합 core-shell 중합체를 제조하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

무기 /유기 복합 core-shell 제조시 사용한 Silicone Dioxide는 Daejung의 일급시약을 그대로 사용하였고, 동남합성(주)에서 유화중합으로 개발된 음이온계면활성제로서 넓은 범위의 온도와 pH에 안정하고 내한성이 좋은 polyoxyethylene alkylether sulfate (EU-S133D)를 사용했으며, 물은 탈이온수를 사용하였다. 그리고 중합에 사용된 시약은 Yakuri Pure Chemical Co. Ltd의 MMA, Junsei Chemical Co. Ltd의 BMA 및 EMA 1급 시약을 사용하였다. 개시제로는 Junsei Chemical Co. Ltd의 Potassium persulfate(KPS)를 사용하였다[14-16].

### 2.2. 실험장치

본 연구에서 중합에 사용된 장치는 용량 1000 mL의 상하분리형 5구 플라스크를, 교반기는 날개가 2개인 paddle type를 사용하였다. 모터는 회전속도가 800rpm까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0 - 100°C 까지 조절되는 물중탕을 사용하였고 온도계는 일반수온온도계를 사용하였다. 반응 도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류 냉각기를 설치하고, 교반기의 축부분은 silicone sleeve-joint를 사용하였다. 본 연구에 사용한 실험 장치를 Fig. 1에 나타내었다.

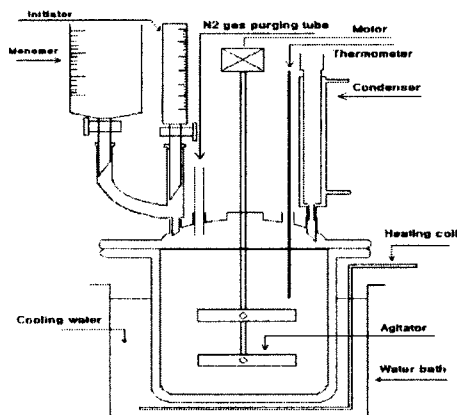


Fig. 1. Experimental apparatus for semibatch polymerization.

**2.3. 중합**

1000 mL의 상하분리형 5구 플라스크에 증류수 491g과 이산화규소 4g과 음이온계면활성제 EU-S133D 1.0g 을 주입한 다음 질소 가스로 30분간 purging하여 반응기 내의 용존 산소를 제거한 다음 40 °C에서 30분간 균일하게 교반시켰다. 그 후 85 °C에서 아크릴계 유기물 (MMA, BMA, EMA) 4 g과 그 양에 대해 2.0 %인 KPS를 주입하여 50분간 반응을 진행하고 10 분간 숙성시켜 1차 셸 1중합을 하였다. 생성된 셸 중합체에 아크릴계 유기물(MMA, BMA, EMA)와 KPS를 1차 셸 중합시와 같은 방법으로 주입해서 2차 셸 중합을 하였다. 계속해서 3차 중합도 같은 방법으로 중합하였다. 이렇게 중합을 여러 차례 하는 이유는 보다 셸 중합이 잘 일어나도록 하기 위해서이다. 아크릴계 유기물을 연속적으로 주입시는 무기/유기 코어-셸이 생성되기 보다는 아크릴계 유기물 (MMA, BMA, EMA) 단독 중합체가 생성될 경향이 크기 때문이다. 이러한 현상을 방지하기 위해서 아크릴계 유기물을 주입시 droppig panel을 사용하여 1분에 한 방울이 떨어질 정도의 속도로 천천히 주입 하여야한다. 계면활성제 EU-S133D가 흡착된 이산화규소 분말도 위와 똑같은 방법으로 중합하였다.

그리고 중합된 이산화규소/아크릴계 유기물의 core-shell의 열분해에 의한 중량감소를 확인하기 위해 Thermogravimetric Analyzer(TGA /DTA:TA5000/SDT2960TA INSTRUMENTS)를 사용하였고, 그리고 중합체의 표면모양을 확인하기 위해서 scanning electron microscope (SEM/EDS-jeol):JSM-5610을 사용하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. TGA에 의한 코어-셸 중합체 확인**

Fig.2는 계면활성제 EU-133D로 제조한 이산화규소/MMA 코어-셸 중합체의 열분해감소 감소 중량을 측정된 열중량곡선이다. 전체중량의 감소는 약 4.5%임을 알 수 있었으며 나머지는 무기물임을 알 수 있다. 그리고 두 단계로 분해되는 데 첫번째 단계는 고분자의 분해, 그리고 두번째 단계는 계면활성제 분해임을 알 수 있다.

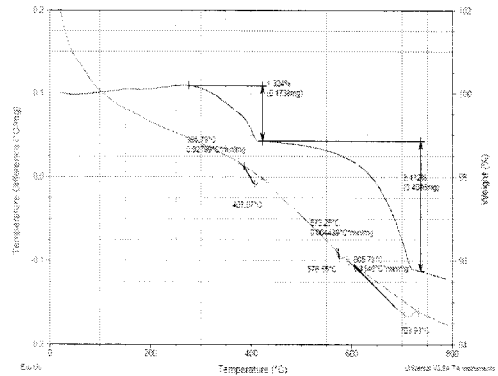


Fig. 2. TGA curves of SiO<sub>2</sub>/MMA core-shell polymer in nitrogen (EU-S133D).

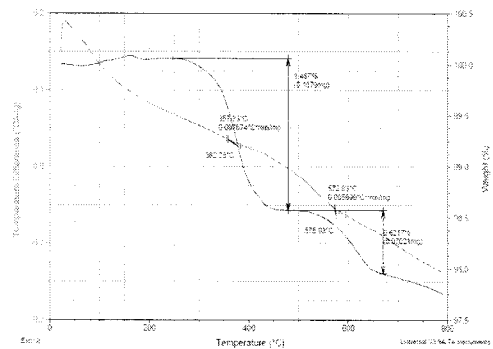


Fig. 3. TGA curves of SiO<sub>2</sub>/EMA core-shell polymer in nitrogen (EU-S133D).

Fig.3은 계면활성제 EU-133D로 제조한 이산화규소/EMA 코어-셸 중합체의 열분해감소 감소 중량을 측정된 열중량곡선이다. 전체중량의 감소는 약 2.1%임을 알 수 있었으며, 나머지는 무기물임을 알 수 있다. 그리고 두 단계로 분해되는 데 첫번째 단계는 고분자의 분해, 그리고 두 번째 단계는 계면활성제 분해임을 알 수 있다.

Fig.4는 계면활성제 EU-133D로 제조한 이산화규소/BMA 코어-셸 중합체의 열분해감소 감소 중량을 측정된 열중량곡선이다. 전체중량의 감소는 거의 없었으며 이는 중합이 잘 이루어지지 않았음을 알 수 있었다.

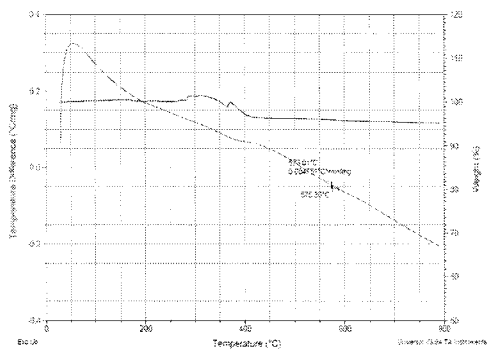


Fig. 4. TGA curves of SiO<sub>2</sub>/BMA core-shell polymer in nitrogen (EU-S133D).

### 3.2. SEM에 의한 코어-셸 중합체 확인

Fig.5는 음이온성 계면활성제 EU-133D를 이용한 이산화규소/MMA 코어-셸 중합체의 SEM 이미지로 원형의 모양을 아주 잘 나타냄을 관찰할 수 있으며 그 크기는 약 110nm 정도이다. 이는 원래 방추형의 이산화규소의 코어에 셸 중합된 MMA가 아주 잘 덮혀있음을 알 수 있으며 일부 원형이 아닌 것은 이산화규소가 잘 분산되지 않아 뭉쳐있는 덩어리로 보인다.

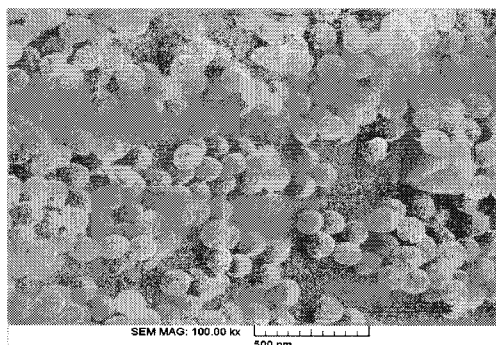


Fig. 5. SEM micrograph of SiO<sub>2</sub>/MMA core-shell polymer (EU-S133D).

Fig.6은 음이온성 계면활성제 EU-133D를 이용한 이산화규소/EMA 코어-셸 중합체의 SEM 이미지로 아령 모양으로 나타났으며 그 크기는 약 90nm 정도이다.

방추형의 이산화규소에 셸 중합된 EMA가 덮혀있음을 알 수 있다. 그리고 중첩된 부분을 볼 수 있는데 이는 일부 중첩된 부분으로 보

인다.

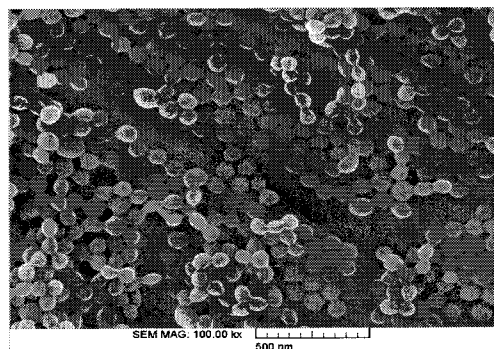


Fig. 6. SEM micrograph of SiO<sub>2</sub>/EMA core-shell polymer (EU-S133D).

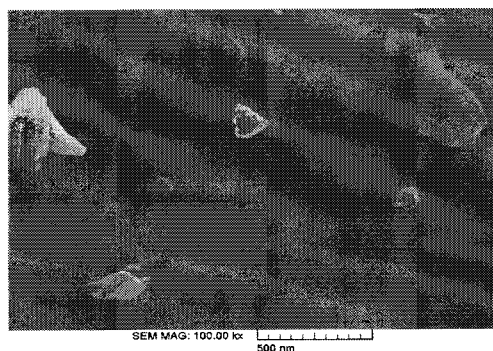


Fig. 7. SEM micrograph of SiO<sub>2</sub>/BMA core-shell polymer (EU-S133D).

Fig.7은 음이온성 계면활성제 EU-133D를 이용한 이산화규소/BMA 코어-셸 중합체의 SEM 이미지로 뭉쳐진 덩어리만 보이며 이는 미 분산된 이산화규소의 덩어리로 보인다. 이는 Fig.4의 TGA 그래프에서 알 수 있듯이 중합이 잘 이루어지지 않았음을 알 수 있다.

## 4. 결론

아크릴을 사용한 코어-셸 중합체 형성반응에서 음이온성 계면활성제의 영향을 TGA를 사용하여 그 물성을 조사하였으며, 또한 SEM에 의한 입자 모양을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 음이온성 계면활성제로 EU-S133D 2.0 wt%

를 사용하여 MMA 및 EMA의 무기/유기 코어-셸 캡슐을 얻을 수 있었다.

2. 코어-셸 캡슐 형태는 SEM에서 외관상으로 볼 때 MMA 및 EMA는 코어-셸을 형성하였으나 BMA를 사용한 경우에는 입자생성이 되지 않음을 볼 수 있었다.
3. 이산화규소에 아크릴계 유기물의 코어-셸 제조에 있어서 확인 방법으로 TGA에 의한 열분해에 의한 중량감소로 볼 때도 마찬가지로 MMA 및 EMA는 무게 감량이 뚜렷하게 나타났으나 BMA의 경우에는 무게 감량이 거의 없어 코어-셸의 형성이 되지 않음을 알 수 있었다.
4. 코어-셸의 제조에서 음이온성 계면활성제 EU-S133D의 영향은 MMA와 EMA는 거의 유사하게 형성되었으나 BMA의 경우에는 잘 형성되지 않았으며, 본 연구의 범위 내에서는 전체적으로 MMA를 사용한 경우가 가장 양호한 것으로 생각되었다.

### 참고문헌

1. V. I. Eliseeva, Morphology and phase structure of latex particles: Their influence on the properties of latices and films, *Prog. Org. Coatings*, 13, 195 (1985).
2. M. Devon, J. Garden, G. Roberts, and A. Rudin, Effects of core-shell latex morphology on film forming behavior, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 2119 (1990).
3. R. Blankenship and A. Kowalski, Production of core-sheath polymer particles containing voids, resulting product and use, *U. S. Patent*, 4, 594, 363 (1986).
4. 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).
5. 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).
6. L. E. Nielsen, Mechanical Properties of Polymers and Composite, 2, Marcel Dekker Inc. New York (1974).
7. T. Yamaguchi, T. Ono, M. Sekine, T. Iwai, and T. Okaea, 無機化合物粉存在下のメタクリル酸メチルの重合みにおけるカプセル化機構, *Kobunshi Ronbunshu*, 40, 259 (1983).
8. M. Hasegawa, K. Arari, and S. Saito, Uniform encapsulation of fine inorganic powder with soapless emulsion polymerization, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 25, 3117 (1987)
9. 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).
9. 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).
10. J. S. Yoon and H. J. Jin, Emulsion Polymerization, *Polymer Sci. and Tech.* 7, 412 (1996).
11. 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).
12. S. D. Seul, S. R. Lee, and N. W. Lee, A Development of Nontoxic Composite Latex Using CaCO<sub>3</sub>/PEMA, *J. Kor. Soc. of Safety*, 17(4), 133 (2002).
13. 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).
14. S. E. Shim and S. J. Choe, Synthesis of Core-Shell Type Polymer/Metal Composite Nanoparticles Carbonate/Acrylate Core-Shell Polymer, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 25(1), 83 (2008).

15. K. H. Park, The Effect of Anionic Surfactants in Synthesizing Calcium Surfactants in Synthesizing Silicone Dioxide/Styrene Core-Shell Polymer, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 25(3), 404 (2008).
16. K. H. Park, Effect of Anionic Polymer/Metal Composite Nanoparticles and Their Applications, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 14(2), 131 (2003).