

폴리스티렌 라텍스 제조에 있어서 Triton X-100/SDS 계면활성제 혼합이 단량체/수용액 간의 계면물성 및 라텍스의 특성에 미치는 영향

박아름이 · 김영호[†]

한경대학교 화학공학부
(2010년 5월 18일 접수 ; 2010년 8월 16일 채택)

The Effects of Interfacial Properties of the Styrene/Water on the Styrene Latex Particle Properties using Triton X-100/SDS Surfactant Mixture

A-Reum-Yi Park · Young-Ho Kim[†]

*Division of Chemical Engineering, Hankyong National University, Ansong 456-749, Korea
(Received May 18, 2010 ; Accepted August 16, 2010)*

Abstract : The blending effects of surfactants on the polystyrene emulsion polymerization were studied. The blending of Triton X-100 and SDS affects to the interfacial properties of the styrene monomer and water phases, and finally, the properties of the polystyrene latex particles.

As the blending ratio of SDS/Triton X-100 increases, the interfacial tension and CMC of the blended surfactants were decreased and results in a reducing the size of the latex particles.

It was found that the interfacial tension was reduced when the surfactant were blended. By increasing the SDS content, the interfacial tension was reduced, and, at a certain condition, the interfacial tension was reached to an extremely low value to form micro-emulsion and the nano-sized latex particles (80~110 nm).

Keywords : emulsion polymerization, surfactant mixture, styrene latex, micelle

1. 서론

고분자 라텍스 입자는 생화학적인 분석, 크로마토그래피의 충전물질, 필터의 기공의 크기 및 효율측정, 생화학에서의 지지체, 생의학분야, 코팅, 복사용 건조토너, 정보산업의 미세 전자기

기 등에 다양한 분야에 접목되어 고부가가치 산업의 요소가 되고 있다. 이러한 고분자의 입자크기 및 크기 분포, 입자의 특성, 입자의 형태는 응용하는데 중요한 하나의 요소들로 작용한다[1-3].

고분자 입자의 합성방법으로는 유화중합, 현탁중합, 괴상중합, 용액중합 등이 알려져 있다 [4-6]. 이 중에 현탁중합으로는 일반적으로 입

[†]주저자 (E-mail : ynhkim@hknu.ac.kr)

경이 1 μm 이상의 입자를 얻을 수 있고[4], 1 μm 이하 수십 nm의 입경의 입자는 유화중합으로 널리 이용된다[5-6]. 이 중의 유화중합은 물을 사용하여 반응열을 조절하며 중합 개시제가 단량체에 용해되지 않고 물에 녹아 있어, 미셀을 형성하는 유화제가 사용된다. 계면활성제의 농도가 임계미셀농도(critical micelle concentration, CMC) 이상이 되면 유화제들이 모여 미셀을 형성하게 되고 물에 있는 개시제는 중합온도에서 라디칼로 분해되어 미셀 내부로 들어가 라디칼과 만나 중합반응이 시작된다. 중합 반응이 진행됨에 따라 중합이 일어나는 미셀 내부는 중합체 입자로 점점 커지고 반응이 완결되면 1 μm 이하의 입자가 생성되는데, 물에 고체가 녹아 있는 형태인 이것을 latex라 한다. 이러한 latex용액은 산업공정에서 수용액 자체로도 사용되기도 한다. 유화중합으로 중합된 latex는 일반적으로 단량체의 양, 유화제의 종류와 양, 분산매의 종류와 성질, 개시제의 종류와 양 산소의 유무 등의 많은 요소들이 입자의 크기나 분포, 특성에 매우 민감하게 영향을 미친다. 따라서 고분자의 유화 중합에 있어서 단량체의 유화 단계가 최종 입자 현상에 매우 중요한 영향을 미칠 수 있다[7].

계면활성제가 혼합되는 경우에는 대부분의 경우 상승효과에 의해 계면장력이 효과적으로 낮아지는 것으로 알려져 있으며[8] 따라서 단일 성분을 사용하는 경우 보다 작은 크기의 에멀전을 형성시킨다고 할 수 있다.

수용액에서 미셀의 물리화학적 성질은 용액의 상태에 따라 크게 영향을 받는다. 단일 성분에 의한 미셀의 경우는 산업현장에서 거의 사용하지 않으며 이는 혼합 계면활성제 상에서 미셀의 특성이 많은 이점이 있기 때문이다. 특히 수용액에서 오일 성분을 유화하는 공정의 경우 대부분이 혼합 미셀을 이용한다. 즉 두 가지 이상의 계면활성제를 혼합하는 경우 서로 다른 분자력에 의하여 분자 간 인력이 증가하고 따라서 보다 많은 미셀을 형성하는 것으로 알려져 있다[9]. 이러한 분자 간 끌림은 서로 전기적 성질이 다른 경우에 두드러지게 나타나며 이온계와 비이온계를 혼합하는 경우에도 그 끌림 현상으로 인한다[10].

마이크로 에멀전이나 유화 등은 이러한 미셀 내부에 오일 성분이 녹아들어가간 것으로 볼 수 있는데 고분자 유화 중합의 경우 보다 작은 입

자를 얻기 위하여 이러한 마이크로 에멀션 상을 흔히 이용하고 있다[5-6]. 마이크로 에멀전을 얻기 위하여 가장 중요한 물리적 특성은 에멀션 상과 수용액 상간의 계면장력 값이다. 즉, 계면장력이 매우 낮은 경우에 ($10^{-1} \sim 10^{-3}$ mN/m) 마이크로 에멀션이 형성된다고 보고되어 있으며[11] 이 경우 마이크로 에멀션 크기는 나노크기가 된다.

본 연구에서는 이들의 스티렌의 유화중합에 있어서 계면활성제의 혼합이 유화중합 및 최종 입자의 성장에 미치는 영향을 고찰하고자 한다. 즉, 비이온계면활성제인 Triton X-100과 음이온계면활성제인 SDS를 혼합 사용하는 경우 계면 물성 변화, 미셀 형성 조건의 변화 및 최종 합성된 스티렌 라텍스 입자의 크기 등에 미치는 영향을 알아보하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 사용된 물은 18.3 M Ω 의 초순수를 사용하였으며, 단량체로서 스티렌(SAMCHUN, 99.5%)은 감압증류 하여 중합금지제 등의 불순물을 제거하여 사용하였다.

사용된 계면활성제는 비이온 계면활성제로서 Triton X-100 (polyethylene glycol β -isooctyl phenyl ether, oxyethylene 단위지수 약 10, SIGMA, 99%)를 사용하였으며 음이온계면활성제로 sodium dodecyl sulfate(SDS; JUNSEL, 99%)를 정제 없이 사용하였다.

개시제는 열개시제인 potassium persulfate(KPS; SAMCHUN, 99.5%)를 별도의 정제 없이 사용하였다.

2.2. 계면장력 및 CMC 측정

수용액 및 스티렌 단량체 간 계면장력 및 수용액의 표면장력은 액적법(pendant drop method)[12]을 이용하여 측정하였다. 계면장력 측정은 계면장력 측정기 (First Ten Angstrom 사, model: FTA-200)를 사용하여 정확히 측정하였다. 계면장력 측정은 반응온도와 동일한 온도에서 측정 하였으며 측정기구로서 cuvette (1cm \times 1cm \times 5cm, glass)에 계면활성제가 혼합된 수용액을 채우고 여기에 스티렌 단량체의 액적을 생성시킨 후 이의 모양을 이미지로 분석 후

이론적으로 계면장력을 계산하였다. 계면장력 측정을 위하여 항온조절기를 설치하여 반응시의 조건인 70°C로 유지하고, 계면활성제의 종류 및 조성에 따라 제조된 용액을 cuvette에 채운 후, 마이크로 실린지에 스티렌 단량체를 넣고 위의 용액에 담가 마이크로 펌프를 작동에 의해 이 모세관의 끝에 오일 방울을 계면활성제 수용액 내에 형성시켰다. 이 때 오일의 비중이 수용액보다 낮으므로 모세관의 끝을 갈고리 모양으로 만들어 액적을 위로 형성시킨 후 이 오일의 윤곽 모양을 관찰하여 계면장력을 다음의 Adams-Bashfort 이론[12]에 의해 계산하였다. 매 측정마다 계면장력을 평형을 이루기 위하여 액적 형성 후 최소 10분경과 후 액적의 모양이 더 이상 변하지 않는 상태에서 계면장력(γ)을 측정하였다.

$$\gamma = \frac{-\Delta\rho gb^2}{\beta} = \frac{-\Delta\rho g d_e^2}{\beta \left(\frac{d_e}{b}\right)^2} = \frac{-\Delta\rho d_e^2}{H}$$

여기서 $\Delta\rho$ 는 두 액체의 밀도차, g 는 중력 가속도, d_e 는 equatorial diameter, H (shape-dependent quantity)는 d_s/d_e 와의 비에 의해 얻어진다.

계면활성제 혼합에 따른 임계미셀농도는 수용액의 표면장력을 측정함으로써 가능하였다. CMC는 계면활성제의 농도 변화에 따른 계면장력의 변화로서 알 수 있는데, 계면활성제의 농도가 증가할수록 표면장력이 감소하다가 어느 농도 이상에서는 표면장력 값이 더 이상 크게 변하지 않았으며 이 농도를 CMC로 추정하였다 [13].

2.3. 입도 및 제타전위 측정

최종 합성된 스티렌 라텍스의 입도는 광산란법(light scattering method)에 의하였다. 사용된 측정기는 입도분석기 (Malvern, ZetaSizer-3100, 영국)이었다. 입도측정은 최종 라텍스 용액을 그대로 이용하였다.

또한 입자의 안정화에 영향을 줄 수 있는 스티렌 라텍스 입자 계면의 제타전위를 전기영동법에 의하여 측정하였다. 제타전위 측정은 전기영동법을 이용한 제타전위측정기를 이용하여 가능하였다. 정확한 제타전위 값을 얻기 위하여

시료를 물계 희석(약 1/100)하여 시료용기에 채운 후 양 끝에 전하를 가하여 제타전위를 측정하였다. 시료의 희석 시 수용액 성질의 변화를 없애기 위하여 희석 용액은 원래 반응 조건의 조성 용액을 사용하였다.

2.4. 유화중합

유화중합 실험은 Fig. 1에 보인 반응실험 장치를 이용하였다. 먼저 500 mL의 하부 재킷 반응조에 분산매인 증류수와 단량체인 스티렌(styrene), 계면활성제인 Triton X-100, SDS를 넣고 교반하여가며 반응을 진행하였다. 각 물질의 정확한 투입량 및 투입 순서는 Fig. 2에 나타난 바와 같다.

반응 시스템은 환류냉각기, 온도센서, 질소도입관을 부착한 3구 상부 반응조를 설치한 것으로서 반응온도 유지는 외부 물을 재킷 반응기 외부로 흘러 중합온도인 70°C가 될 때까지 400rpm으로 20분간 질소 분위기 하에서 교반하였다. 재킷 반응기 내부가 70°C가 도달한 후 개시제 KPS를 첨가하고 2시간 동안 중합하였다. 계면활성제의 농도에 따른 영향을 알아보기 위하여 계면활성제의 양을 조절하여 스티렌 라텍스(polystyrene latex)를 제조하였다.

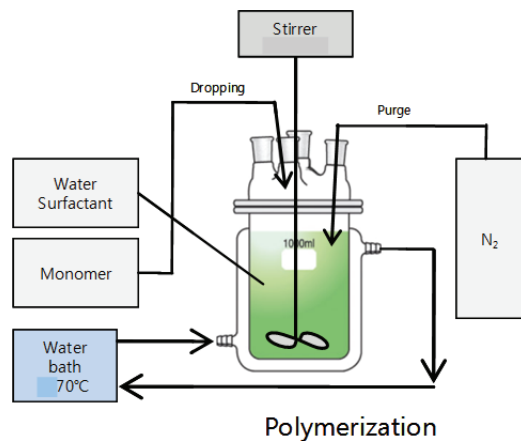


Fig. 1. Experimental apparatus for emulsion polymerization.

2.4.1. 단량체의 수용액상 분산 단계

스티렌 단량체는 수용액에 분산이 어려워 Homogenizer를 이용하여 분산시킨 후 반응기에 투입하였다. Homogenizer는 초음파 분쇄기

를 이용하였으며 단량체의 분산 단계가 최종 제품의 입도분포에 중대한 영향을 미치었으므로, 안정한 분산을 위하여 계면활성제를 첨가하여 최상의 분산을 얻기 위한 조건을 본 연구에서 확립하였다.

2.4.2. 공중합 단계

공중합은 다음 Fig. 1과 같은 중탕식 반응기를 이용하여 강한 교반 하에 이루어 졌다. 이때 중합 공정 중 에멀션의 분산을 위하여 적절한 양의 SDS 및 Triton X-100 계면활성제를 첨가하였으며 최종적인 최적 반응조건, 첨가제 선정, 첨가제의 양등을 본 연구를 통하여 확립하였다.

모든 반응은 단량체 라디칼의 산화를 방지하기 위하여 질소를 반응기 내에 흐르게 하여 공기 중 산소를 차단하는 조건하에서 실행하였으며 최적조건으로 확립된 반응온도는 70°C 이었다.

반응 중간 중간에 소량의 시료를 채취하여 IR 및 UV 분석을 통하여 반응 완결 정도를 평가하였으며 최상의 제품을 제조하기 위한 최적 조건은 본 연구에 활용한 반응기의 경우에 400 rpm, 70°C 이었고 반응시간은 대략 2 시간 정도 이었다.

최종 제품의 입도 분포는 80~120 nm 평균 직경의 Gaussian 분포를 갖는 라텍스 형태이었으며, 매우 안정한 콜로이드 형 분산 에멀션 상태의 제품을 얻었다. Fig. 2에 제조공정도를 요약하여 나타내었다.

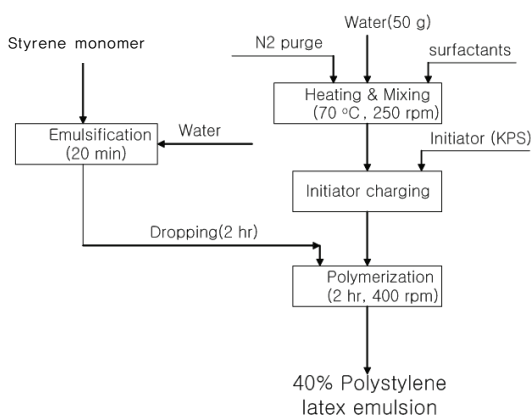


Fig. 5. The process of the emulsion polymerization.

3. 결과 및 토론

Fig. 3에 온도 70°C에서 Triton X-100 계면활성제의 농도 변화에 따른 스티렌 단량체와 물간의 계면장력을 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 Triton X-100의 농도가 증가함에 따라 표면장력은 점차 감소하다가 약 0.09 (w/v)% 이상의 농도에서부터 일정한 계면장력을 가짐이 보인다. 이는 Triton X-100의 농도가 약 0.09 (w/v)% Triton X-100의 계면활성제 분자들의 흡착이 미셀을 형성함을 의미하며 기존 문헌의 값이 25°C에서 0.15 w/v% 인 점 [14]을 고려하면 Triton X-100은 비이온계이므로 이보다 더 높은 70°C에서 CMC 값이 더 감소할 것이므로 타당성이 있는 것으로 보인다. 따라서 본 연구조건에서 Triton X-100 계면활성제 농도는 CMC 보다 약간 더 높은 0.1 (w/v)%이상의 농도로서 마이크로에멀션 형성에 충분한 양이 것으로 판단된다.

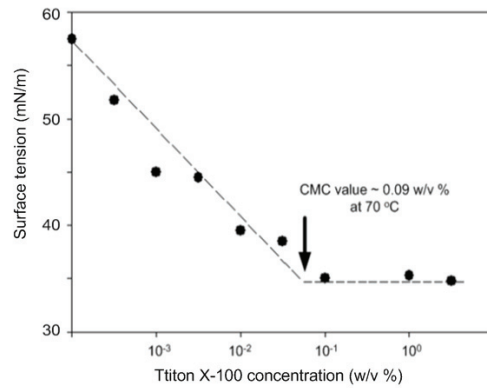


Fig. 6. Surface tension of the Triton X-100 solution as a function of concentration at 70°C.

Fig. 4에 비이온계인 Triton X-100과 음이온계인 SDS를 혼합한 경우 스티렌 단량체와 용액 간의 계면장력을 보였다. Fig. 4에서 보면 SDS의 첨가량이 증가함에 따라 계면장력이 점차 감소함을 알 수가 있으며 Triton X-100 대비 SDS가 20% 이상 추가되었을 경우에는 계면장력이 거의 0에 근접하는 것으로 보아서 이 경우에 마이크로 에멀션이 형성될 것으로 추정되어진다. 이는 실제 측정실험에서도 관찰

되었는데, 이를 Fig. 5 에 보였다. Fig. 5는 계면활성제 수용액 내에서 스티렌 단량체 액적을 주사기 팁에 형성시킨 후 10여분 후 관찰한 사진이다. 즉 Fig. 5에 보인바 대로 SDS 함량이 없는 경우(Fig. 5(a)) 스티렌 단량체 액적이 거의 그대로 있으나, SDS가 첨가된 경우 (Fig. 5(b) 및 5(c))의 경우에는 스티렌 단량체가 수용액에 유화된 것을 볼 수가 있다. 특히 SDS 함량이 높은 경우 (Fig. 5(c))의 경우에는 스티렌 단량체가 수용액에 매우 빠른 속도로 유화되고 있음을 알 수가 있다. 즉, SDS가 몰비 0.25인 경우(Fig. 5(c))는 계면에서 초기부터 자발적인 유화현상이 보이며 수분 후 액적이 완

전히 유화되는 것이 관찰되고 있다. 즉 이는 계면장력이 매우 작아지는 경우 (약 $10^{-1} \sim 10^{-6}$ mN/m 범위) 마이크로 에멀션이 형성됨이 관찰됨을 의미하며 자발적으로 나노크기의 에멀션이 형성되는 것으로 추측된다[11].

비이온 계면활성제와 이온계 계면활성제를 혼합하는 경우에 분자 간 인력이 커지게 되어 자체 회합이 증가하게 된다. 미셀이 형성되는 계면활성제의 농도를 임계미셀농도(CMC)라 하며 이는 표면장력 값을 농도에 따라서 측정함으로써도 예측할 수가 있다[13]. Fig. 6에 온도 70°C에서 Triton X-100 에 대한 흡착등온 곡선과 또 SDS를 혼합한 경우에 대하여 그 결과를 나타내었다. 여기서 표면장력이 더 이상 변하지 않는 농도를 CMC 라 볼 수 있다.

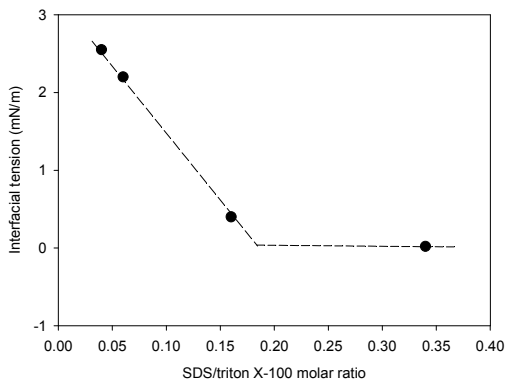


Fig. 7. Interfacial tension of the styrene monomer/surfactant solution as a function of SDS/Triton X-100 weight ratio for 0.1 (w/v)% Triton X-100 and 70°C.

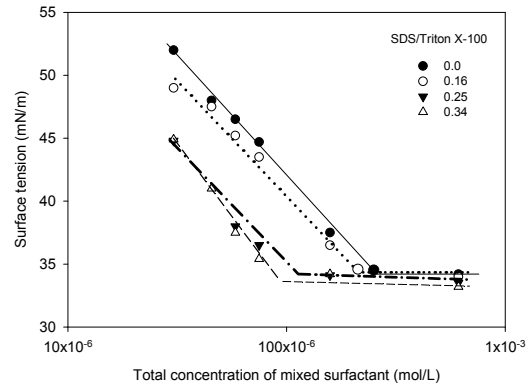


Fig. 10. Adsorption isotherms at various SDS/Triton X-100 ratio as a function of total surfactant concentration (70°C).

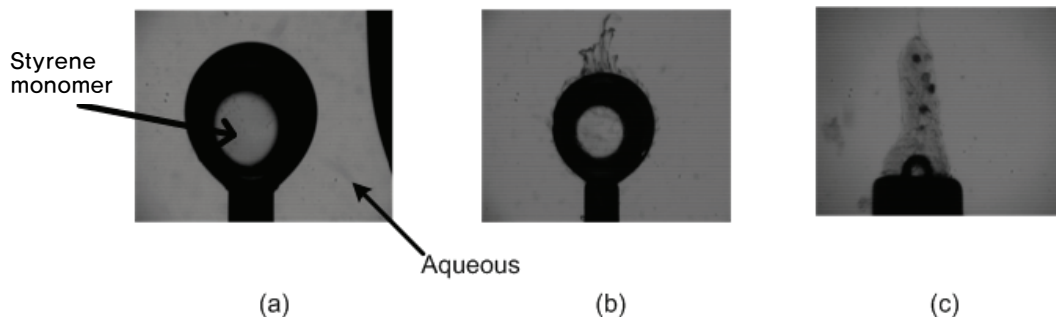


Fig. 9. Styrene drops in the aqueous phase at 70°C at 10 min progressed ($\times 300$). (a) 0, (b) 0.16 and (c) 0.25 SDS/Triton X-100 weight ratio, respectively

Fig. 6에서 알 수 있듯이 Triton X-100에 SDS를 첨가함에 따라서 표면장력이 감소하고 있음을 알 수가 있다. 이로부터 SDS 첨가에 따른 CMC 값의 변화를 Fig. 7에 보였다.

Fig. 7에 보인 바와 같이 SDS 첨가량이 증가함에 따라서 CMC 값이 낮아짐을 알 수가 있는데 이는 SDS와 Triton X-100 간의 분자간 인력의 향상에 의한 것으로 사료된다[9]. 일반적으로 음이온계와 비이온계 계면활성제를 혼합하는 경우에 미셀 형성이 촉진되는 것으로 알려져 있으며 이러한 특성이 스티렌 단량체의 유화에도 영향을 미칠 것으로 사료된다.

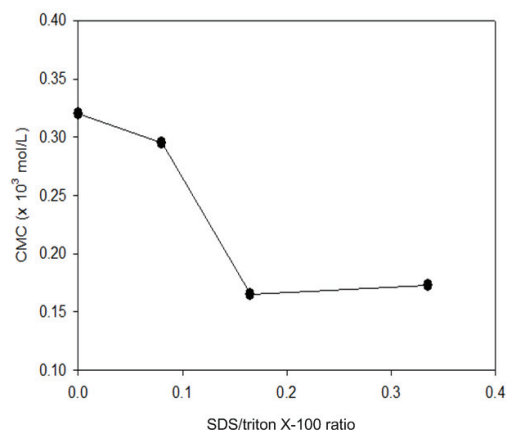


Fig. 11. The CMC value as a function of the SDS/Triton X-100 weight ratio. The Triton X-100 content is 0.1 (w/v)% and 70°C.

Fig. 8에 Triton X-100 0.1 (w/v)%의 경우 유화 중합에 의해 형성된 스티렌 라텍스 입자의 평균 입도를 나타내었다. 스티렌 입도는 Triton X-100만을 사용했던 것보다 SDS를 첨가한 경우 입도 크기가 더 작은 것을 알 수가 있다. 또한 입도가 약 80~120 nm 크기로 매우 작은 것을 알 수가 있는데 이는 유화중합 시 단량체가 마이크로 에멀션을 이루었음을 보여 주고 있다. 이 결과는 Fig. 3에서 보인 계면장력 측정결과와 일치한다. Triton X-100 0.1 w/v%의 경우 매우 낮은 계면장력이 약 120 nm 크기의 스티렌 라텍스를 형성시키고 있으며 SDS 첨가량이 증가함에 따라서 입도가 점차 감소함 보이고 있다. 즉 SDS가 첨가됨에 따라서 Fig. 4에 나타낸 데로 계면장력이 더운

감소되어 마이크로 에멀션을 형성시킨다고 볼 수 있으며 그 결과로 Fig. 8에 보인바 데로 최하 80nm 정도의 라텍스 입자를 형성하는 것으로 보인다.

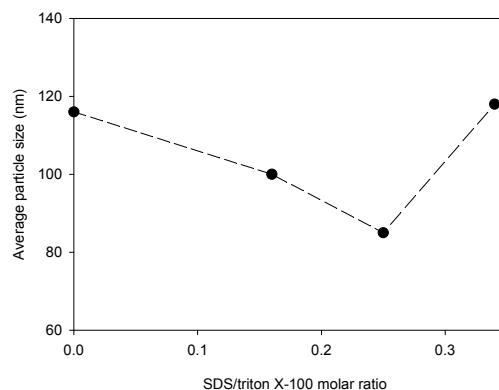


Fig. 12. The averaged numeric particle size as a function of SDS/Triton X-100 weight ratio. The Triton X-100 content is 0.1 (w/v)% and 70°C.

그러나 SDS 첨가비가 0.3 이상의 경우 평균 입도가 오히려 증가함을 알 수가 있는데 이는 유화 시 미셀의 모양과 관련이 있는 것으로 보이며 특히 Triton X-100 및 SDS의 회합구조와 관련이 있을 것으로 추측된다. 이러한 결과는 Fig. 7의 CMC 변화에서도 관찰되어지고 있으며 Triton X-100 대비 SDS 첨가비가 0.3 이상인 경우 CMC 값이 오히려 상승한 것과 관련이 있는 것으로 추측된다.

일반적으로 유화 중합 시 음이온계 계면활성제를 투여하는 이유 중에 하나는 라텍스 합성 후 수용액에서 라텍스 콜로이드의 안정성을 향상시키기 위한 경우가 많다[15]. 즉 음이온계 계면활성제가 라텍스 입자에 흡착하여 입자들의 정전기력을 형성하여 응집을 방지하는 경우가 많다. 본 연구에서도 이러한 현상을 관찰하기 위하여 형성된 라텍스에 대한 제타전위를 SDS 함량에 따라서 측정하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에 보인 바와 같이 SDS가 첨가됨에 따라서 제타전위가 점차 감소함을 알 수가 있는데 이는 SDS가 스티렌 라텍스 입자에 흡착됨을 의미하여 SDS의 음이온성 때문에 흡착량의 증가에 따라 제타전위가 점차 감소함을 나타낸다. 그러나 전체적으로 제타전

위는 절대치가 매우 낮은 것을 알 수가 있는데 이 경우에는 라텍스의 입자는 정전기력에 크게 의존되지 않는다고 사료된다[15]. 따라서 Fig. 8에서 보인 SDS의 첨가량에 따른 입도의 감소는 최종 라텍스의 안정성에 기인한다고 볼 수도 있다. 즉 과잉의 SDS가 존재하는 경우에 SDS가 (혹은 Triton X-100 포함하여) 라텍스 계면에 효과적으로 흡착하지 못하여 라텍스의 안정화를 잘 이루지 못한 원인으로 보이는데 이로 인하여 Fig. 9에 보인 입자의 제타전위에도 영향을 끼치는 것으로 보인다. 즉 SDS/Triton X-100의 비가 0.3 이상인 경우 제타전위가 오히려 상승하는 것으로 보아 SDS 흡착량이 감소하고 있음을 보이고 이러한 계면활성제 흡착량의 감소가 Fig. 8의 입도의 증가를 가져오는 것으로 보인다.

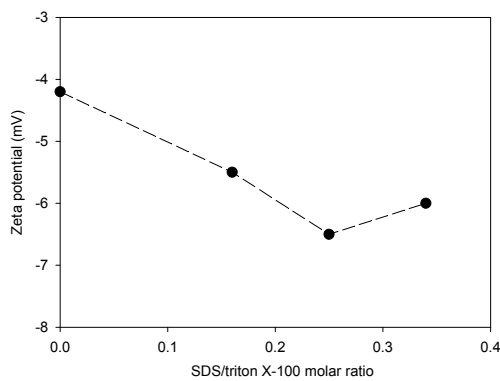


Fig. 13. Zeta-potential of the styrene latex particle as a function of the SDS/Triton X-100 weight ratio. The Triton X-100 content is 0.1 (w/v)% and 70°C.

과잉의 SDS가 존재하는 경우에 SDS가 (혹은 Triton X-100 포함하여) 라텍스 계면에도 효과적으로 흡착하지 못하여 라텍스의 안정화를 잘 이루지 못하는 것으로도 보인다. 이는 Fig. 9에 보인 입자의 제타전위에도 영향을 끼치는 것으로 보인다. 즉 SDS/Triton X-100의 비가 0.3 이상인 경우 제타전위가 오히려 상승하는 것으로 보아 SDS 흡착량이 감소하고 있음을 보이고 이러한 계면활성제 흡착량의 감소

가 Fig. 8의 입도의 증가를 가져오는 것으로 보인다.

Fig. 10에 SDS 첨가량에 따른 입도 분포 곡선의 변화 추이를 나타내었다, Fig. 10에서 알 수 있듯이 본 연구 결과 스티렌 라텍스의 입도는 매우 균일함을 알 수가 있다. 또한 SDS가 첨가됨에 따라서 그 입도 수평권이 점차 감소함을 알 수가 있다(Fig. 8). 즉, SDS가 존재하지 아니한 경우에는 굵은 입자들이 보이며 전체적으로 입도가 큰 것으로 확인되고 있다. 그러나 SDS 첨가량이 Triton X-100 대비 34%인 경우에는 거의 대부분 입자 크기 분포가 가장 작게 나타나고 있으나, 입도 분포가 불균일하여 일부 큰 입자들이 나타나고 있다. 즉 SDS/Triton 비가 0.34인 경우 아주 작은 입자들이 형성되긴 하나 일부 큰 입자들이 존재하고 있다. 이로 인하여 Fig. 9에서 보인 바테로수평균 입도가 크게 올라가고 있으며, 이는 SDS가 과잉 존재하는 경우에 입자들 형성에 있어서 보다 작은 크기의 입자를 형성시키긴 하나 최종적으로 입자들의 안정성이 좋지 않아 응집에 의한 것으로 판단된다. 이러한 현상은 입자 표면에 흡착된 Triton X-100 및 SDS의 경쟁적 흡착 상태나 비율에 의한 것으로 보이며[16] 앞서 제타전위 값(Fig. 9)과 비교하는 경우도 SDS 및 Triton X-100의 흡착비와 관련이 있는 것으로 보인다.

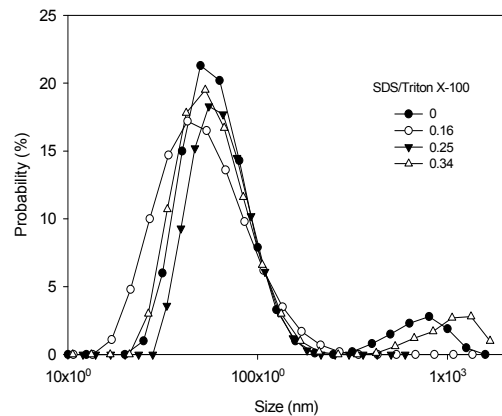


Fig. 14. Volumetric particle size distributions for the various SDS/Triton X-100 weight ratios at 70°C.

4. 결론

Triton X-100과 SDS의 혼합으로 사용하여 스티렌 라텍스 입자를 제조하였다. Triton X-100과 SDS의 혼합으로 사용할 경우 단일성분 Triton X-100만 사용한 경우에 비하여 스티렌/물 간의 계면장력이 크게 감소하였으며(~ 0.01 mN/m), Triton X-100 0.1 (w/v)% 사용 시 무게비로 SDS를 0.25 비율까지 추가 시에 70°C에서 스티렌과 물간에 계면장력이 매우 작은 값에 도달하였으며 평균 약 80~110nm의 입자가 형성되었다.

형성된 스티렌 라텍스의 입도는 SDS 첨가에 따른 스티렌 단량체/수용액 간의 계면장력과 밀접한 관련이 있었으며 계면장력 값이 작을수록 평균입도가 작아지는 경향을 보인다. 또한 SDS 함량에 따라서 입자들의 제타전위 값이 커지며 이는 첨가된 SDS가 Triton X-100과 함께 계면에 흡착한 것으로 보인다.

SDS가 적정량을 초과하는 경우 (본 연구에서 0.37 비율)에는 입자들의 평균 입도가 오히려 증가하며 그 분포가 넓어지는 경향을 보였다. 또한 이 경우 중합된 스티렌 라텍스의 입자의 제타전위가 넓은 분포를 갖는 것으로 보아 이는 이온계인 SDS와 상대적으로 분자량이 큰 비이온계인 Triton X-100 간의 상호작용으로 인한 결과로 사료된다.

참고문헌

1. Y. Xia, C. Miao, and S. Shi, thesis and damping properties of polyacrylate latex interpenetrating polymer networks, *China synthetic rubber industry*, **27**(5), 297 (2004).
2. L. Ning and C. S. Wang, Study on Synthesizing Large Particle Butadiene-Styrene Latex by One-step Polymerization, *J. functional polymers*, **18**(3), 514 (2005).
3. J. Y. Park, J. Y. Hwang, S. H. Ahn, H. S. Park, and H. S. Hahn, Preparation and Characteristics of Acrylic Removable Protective Coatings, *J. Korea oil chem. soc.*, **22**(4), 332 (2006).
4. M. Yu, H. Chen, and Y. Liang, Porous acrylonitrile/itaconic acid copolymers prepared by suspended emulsion polymerization, *J. applied polym. sci.*, **111**(6), 2761 (2009).
5. A. MATSUMOTO, Emulsion Crosslinking Polymerization of Multivinyl Monomers : Preparation of Microgel-like Nano-sized Crosslinked-Polymer Particles, *J. Adhesion Soc. of Japan*, **41**(11), 436 (2005).
6. H. Sano, S. Harada, and M. Shimizu, Synthesis of Nano-Sized Oxide Phosphor Particles Using an Ion-Exchange Polymer/Water/Oil Emulsion Method, *Key engineering materials*, **421/422**, 494 (2010).
7. A. Xiang, Z. Du, and J. Qiao, Preparation of Nonspherical Polymer Particles Based on Concentrated Emulsion Biphasic Polymerization, *Polymer bulletin*, **1**(75), 73 (2005).
8. A. Graciaa, J. Lachaise, and G. MorelG., Optimal phase behavior of water oil blend/surfactant systems, *Prog. colloid polym. sci.*, **93** 257 (1993).
9. B. S. Ahn,, Diffusion Behavior Characteristics of Some Solutes in Surfactant Aqueous Solutions, *J. Korea oil chem. soc.*, **24**(1), 29 (2007).
10. Y. Pi, Y. Shang, and H. Liu, Study on the Interaction between Cationic Gemini Surfactant and Anionic Polyelectrolyte, *Acta chimica sinica*, **63**(14), 1281 (2005).
11. K. Shinoda, M. Hanrin, and H. Kunieda, Principles of attaining ultra-low interfacial tension: The role of hydrophile-lipophile-balance of surfactant at oil/water interface, *Colloids and surfaces*, **2**(4), 301 (1981).
12. M. Hoorfar, M.A Kurz ,and A.W. Neumann, Evaluation of the surface tension measurement of axisymmetric drop shape analysis (ADSA) using a shape parameter, *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering*

- aspects*, **260**(1/3), 277 (2005).
13. V. P. Fanule, An automatic titration system for dynamic surface tension and CMC measurement, *Pigment & resin technology*, **25**(6), 10 (1996).
 14. R. Sharma, Small-Molecule Surfactant Adsorption, Polymer Surfactant Adsorption, and Surface Solubilization: An Overview, *ACS sympo. ser.*, **615**, 1 (1995).
 15. S. G. Dixit and A. R. Mahadeshwar, Effect of Interaction Between Surfactants, HLB, and Zetapotential in Emulsification, *J. dispers. sci. technol.*, **19**(1), 43 (1998).
 16. A. Graciaa, P. Creux, and J. Lachaise, Competitive adsorption of surfactants at air/water interfaces, *J. coll. inter. sci.*, **261**(2), 233 (2003).