

Polyoxyethylene Alkylether Sulfate 계면활성제를 사용한 무기/유기 코어-셸의 합성

김덕술[†] · 박근호^{*}

[†]동명대학교 의용공학과

^{*}창원대학교 화공시스템공학과

(2010년 3월 12일 접수 ; 2010년 3월 24일 채택)

Synthesis of Inorganic/Organic Core-Shell Polymer Using Polyoxyethylene Alkylether Sulfate as a Surfactant

Duck-Sool Kim[†] · Keun-Ho Park^{*}

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

^{*}*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea*

(Received March 12, 2010 ; Accepted March 24, 2010)

Abstract : Silicone dioxide absorbed polyoxyethylene alkylether sulfate (EU-S75D) surfactant was prepared. The core-shell composite 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 surfactants on the core-shell structure of silicone dioxide/styrene in the presence of an anionic surfactant lauryl sulfate(SLS).

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

Keywords : *Silicone dioxide, styrene, core-shell, scanning electron microscope (SEM), thermogravimetric analyzer(TGA)*

1. 서론

유화중합 반응은 분산매에 의하여 반응액의 유동성이 좋은 상태로 유지되므로 반응열의 제

거가 용이하고 높은 분자량을 가지는 고분자를 중합 속도가 높게 유지되는 상태에서 생산할 수 있다[1,2]. 유화중합에 의하여 생산되는 중합체는 계면활성제와 같은 저분자량의 불순물을 함유하고 있으며, 이들을 분리하기 어려우므로 중합체의 용도가 높은 순도를 요구하는 경우에는 유화중합 방법을 사용하지 않는 것이 보통이다. 유화중합은 합성고무, 도료, 접착제,

[†]주저자

^{*} 교신저자 (E-mail : khopark@changwon.ac.kr)

coating 등 다양한 용도로 사용되는 콜로이드상의 고분자(latex)를 합성하는 중합방법중의 하나이다[3-5]. 그리고 코어-셸 미립자란 미립자의 중심부에 1 - 20nm 크기의 나노 미립자가 핵으로 위치하고, 핵을 중심으로 일정 두께의 산화물 층을 갖고 있는 구조로 되어 있는 복합 나노 분체를 말한다. 일반적으로 나노 미립자가 분산되어 있는 콜로이드 용액으로부터 나노 미립자를 꺼내어 필름과 같은 고체 상태로 응용되는 경우가 있지만, 나노 미립자를 고상화 했을 때 입자 간의 강한 상호 응집 작용에 의하여 본래 나노 미립자가 갖고 있던 양자 효과와 같은 고유의 특성이 사라지고 마는 경우가 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위한 하나의 방법으로 코어-셸 나노 미립자가 제안되었다[6-8]. core-shell 나노 미립자는 미립자 외부에 화학적으로 안정한 산화물층을 갖고 있기 때문에, 박막과 같은 고상화 처리를 하더라도 중심부의 나노 미립자는 양자효과를 나타낼 수 있다. 지금까지 core-shell 나노 미립자의 shell로는 SiO_2 가 일반적이다[9-11].

그리고 형태적으로 안정된 코어-셸 구조를 유지하기 위해서는 층간의 접착력이 있어야 하며 대부분의 경우 이는 일반적인 합성방법인 유화중합에 의해 얻어진다. 유화중합에서 shell이 core위에 균일한 두께로 형성되기 위해서는 코어-셸 을 이루는 고분자 성분의 친수성 및 소수성의 관계와 상용성, 유리전이온도(T_g), 물에 대한 용해도, 단량체의 비율, 첨가방법, 유화제, 개시제의 종류와 양 등 많은 인자들을 고려해야 한다[12-14].

본 연구에서는 무기물인 SiO_2 에 St의 nano-size를 갖는 코어-셸 합성시 실험[15]과는 다르게 사용한 음이온 계면활성제인 EU-S75D의 양의 변화가 입자형성에 어떠한 영향을 주었는지를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

무기 /유기 복합 코어-셸제조시 사용한 silicone dioxide는 Daejung의 일급시약을 그대로 사용하였고, styrene(St.)은 Kanto chemical에서 제조한 1급시약을 사용하였다. 그리고 동남합성(주)에서 유화중합으로 개발된 음이온계

면활성제로서 넓은 범위의 온도와 pH에 안정하고 내한성이 좋은 polyoxyethylene alkylether sulfate (EU-S75D)를 사용했으며, 물은 탈이온수(doionized water)를 사용하였다. 그리고 유화제는 일본유지(주)에서 제조한 1급 시약인 SLS, 개시제로는 Junsei Chemical Co. Ltd의 potassium persulfate(KPS)를 사용하였다.

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.

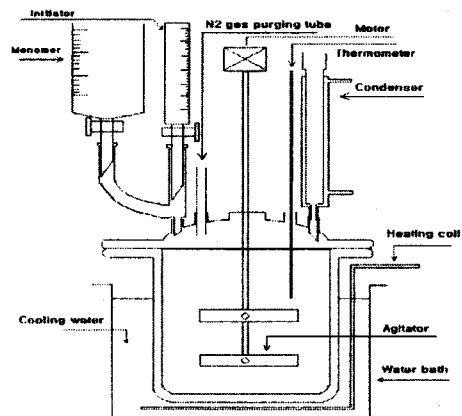


Fig. 1. Experimental apparatus for semi-batch polymerization.

2.3. 실험방법

1000 mL의 상하분리형 5구 플라스크에 증류수 491g과 이산화규소 4g과 음이온계면활성제 EU-S75D 0.5~2.0g을 주입한 다음 질소 가스로 30분간 purging하여 반응기 내의 용존 산소를 제거한 다음 40 °C에서 30분간 균일하게 교반시켰다. 그 후 85 °C에서 스티렌 4.0 g과 그 양에 대해 2.0 %인 KPS를 주입하여 50분간 반응을 진행시키고 10 분간 숙성시켜 1차 셀

중합을 하였다. 생성된 셀 중합체에 스티렌과 KPS를 1차 셀 중합시와 같은 방법으로 주입해서 2차 셀 중합을 하였다. 계속해서 3차 중합도 같은 방법으로 중합하였다. 이렇게 중합을 여러 차례 하는 이유는 보다 셀 중합이 잘 일어나도록 하기 위해서이다. 스티렌을 연속적으로 주입시키는 무기/유기 코어-셀이 생성되기 보다는 스티렌 단독 중합체가 생성될 경향성이 크기 때문이다. 이러한 현상을 방지하기 위해서 스티렌을 주입시 droppig panel을 사용하여 1분에 한 방울이 떨어질 정도의 속도로 천천히 주입하여야 한다.

그리고 중합된 이산화규소/스티렌의 코어-셀의 열분해에 의한 중량감소를 확인하기 위해 Thermogravimetric Analyzer (TA 5000/SDT 2960 DSC Q10 TA 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-셀 중합체 확인

Fig.2는 이산화규소/스티렌 코어-셀 중합시 계면활성제 EU-S75D 0.5g을 주입하여 제조한 코어-셀 중합체의 열분해감소 감소 중량을 측정할 열중량곡선이다. 전체중량의 감소는 약 2.8%임을 알 수 있었으며 나머지는 무기물임을 알 수 있다. 그리고 두 단계로 분해되는 데 초기에는 변화가 거의 나타나지 않다가 330~430 °C에서 급격히 분해이며, 그리고 두 번째 단계인 550~650 °C에서도 중량의 감소가 일어났다.

Fig.3은 이산화규소/스티렌 코어-셀 중합시 계면활성제 EU-S75D 2.0g을 주입하여 제조한 코어-셀 중합체의 열분해감소 감소 중량을 측정할 열중량곡선이다. 약 340 °C까지는 무게감량이 거의 일어나지 않았으며 그 이후에 450°C까지 약 8.7%의 급격한 중량감소가 있음을 알 수 있다. 이후 전체중량의 감소는 약 8.9%임을 알 수 있었다.

전체적인 중량의 감소는 EU-S75D 계면활성제의 양이 0.5에서 2.0g으로 변함에 따라 전체적인 중량감소가 상당히 늘어남을 알 수 있었다.

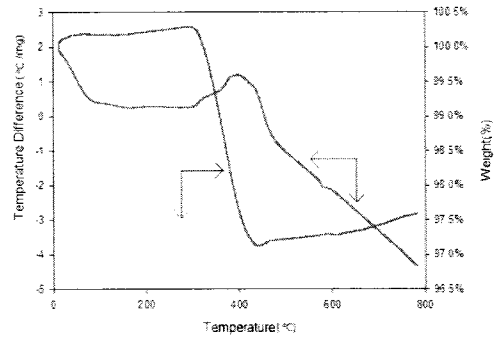


Fig. 2. TGA curves of SiO₂/St core-shell polymer in nitrogen (EU-S75D 0.5g).

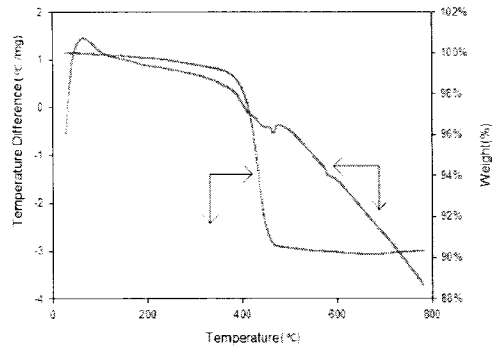


Fig. 3. TGA curves of SiO₂/St core-shell polymer in nitrogen (EU-S75D 2.0g).

따라서 이번 연구의 범위내에서는 계면활성제 EU-S75D의 양에 따라 그 영향이 큼을 알 수 있었다.

3.2. SEM에 의한 코어-셀 중합체 확인

Fig.4는 음이온성 계면활성제 EU-S75D 0.5g을 주입하여 이산화규소/스티렌 코어-셀 중합체의 SEM 이미지로 원형의 모양을 아주 잘 나타남을 관찰할 수 있으며 그 크기는 약 90nm 정도이다. 이는 원래 방추형의 이산화규소의 코어-셀 중합된 스티렌이 아주 잘 덮혀 있음을 알 수 있으며 일부 원형이 아닌 것은 이산화규소가 잘 분산되지 않아 뭉쳐져 있는 덩어리로 보인다.

Fig.5는 음이온성 계면활성제 EU-S75D 2.0g을 주입하여 이산화규소/스티렌 코어-셀 중합체의 SEM 이미지로 Fig.4와 같은 완전한 구형

모양으로 나타났으며 그 크기는 약 190nm 정도이다.

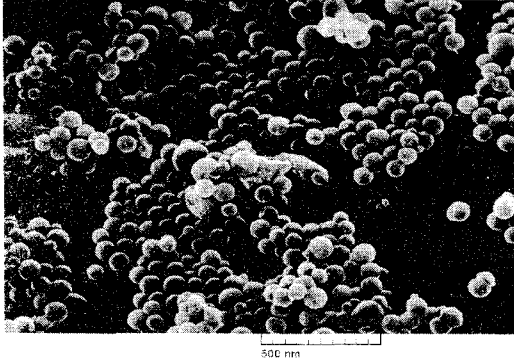


Fig. 4. SEM micrograph of SiO₂/St core-shell polymer(EU-S75D 0.5g).

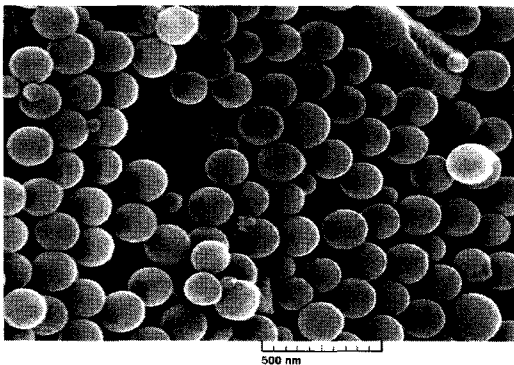


Fig. 5. SEM micrograph of SiO₂/St core-shell polymer(EU-S75D 2.0g).

방추형의 이산화규소에 셀 중합된 스티렌이 아주 잘 덮혀져 있음을 알 수 있다. 그리고 계면활성제 EU-S75D의 양이 늘어남에 따라 전체적인 중량감소도 증가했으며 전체적인 중합체 셀의 두께도 증가함을 알 수 있었다.

4. 결론

스티렌을 사용한 코어-셀 중합체 형성반응에서 음이온성 계면활성제 EU-S75D의 양에 따른 영향을 TGA를 사용하여 그 물성을 조사하였으며, 또한 SEM에 의한 입자 모양을 분석한

결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 음이온성 계면활성제로 EU-S75D 0.5~2.0 g 을 사용하여 양질의 무기/유기 코어-셀 캡슐을 얻을 수 있었다.
2. 이산화규소에 스티렌의 코어-셀 제조에 있어서 확인 방법으로 TGA에 의한 열분해에 의한 중량감소로 볼 때 계면활성제 EU-S75D의 주입량이 0.5g에서 2.0g으로 늘어남에 따라 무게 감량과 같이 셀의 두께도 같이 증가함을 알 수 있었다.
3. 코어-셀 캡슐 형태는 SEM에서 표면형태를 관찰할 경우 계면활성제 EU-S75D 0.5g과 2.0g 모두 완전한 구형임을 관찰 할 수 있었다.

참고문헌

1. K. H. Park, Effect of Anionic Surfactants in Synthesizing Silicone Dioxide/Styrene Core-Shell Polymer (2), *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 26(1), 66 (2009).
2. 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).
3. M. Devon, and J. Gardon, Effects of Core-Shell Latex Morphology on Film Forming Behavior, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 2119 (1990).
4. J. M. Lim and S. D. Seol, Preparation and Characterization of Encapsulation by PMMA Core-Shell Latex, *Elastomer*, 38(4), 303 (2003).
5. 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).
6. K. P. Velikov and A. Blaaderen, Synthesis and Characterization of Monodisperse Core-shell Colloidal Spheres of Zinc Sulfide and Silica, *Langmuir*, 17(16), 4779 (2001).
7. P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, M. Giersig, and T. Ung, Silica Encapsulation of Quantum Dots and Metal Clusters, *J. Mater. Chem.*, 10, 1259 (2000).

8. T. Ung, L. M. Liz-Marzan, and P. Mulvaney, Controlled Method for Silica Coating of Silver Colloids. Influence of Coating on the Rate of Chemical Reactions, *Langmuir*, **14**, 3740 (1998).
9. S. Chang, L. Liu, and S. A. Asher, Preparation and Properties of Tailored Morphology, Monodisperse Colloidal Silica-cadmium Sulfide Nanocomposites, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6739 (1994)
10. J. Wagner, T. Autenrieth, and R. Hempelmann, Core - shell Particles Consisting of Cobalt Ferrite and Silica as Model Ferrofluids CoFe₂O₄-SiO₂ Coreshell Particles, *J. Mag. and Mag. Mater.*, **252**, 4 (2002).
11. F. G. Aliev, M. A. Correa-Duarte, A. Mamedov, J. W. Ostrander, M. Giersig, L. M. Liz-Marzan, and N. A. Kotov, Layer-by-layer Assembly of Core-shell Magnetite Nano Particles : Effect of Silica Coating on Interparticle Inter actions and Magnetic Properties, *Adv. Mater.*, **11** (12) 1006 (1999).
12. 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).
13. 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).
14. S. D. Seul, S. R. Lee, and N. W. Lee, A Development of Nontoxic Composite Latex Using CaCO₃/ PEMA, *J. Kor. Soc. of Safety*, **17**(4), 133 (2002).
15. D. S. Kim and K. H. Park, Effect of Anionic Surfactants in Synthesizing Silicone Dioxide/Styrene Core-Shell Polymer, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26**(2), 199 (2009).