

Styrene/EMA와 EMA/Styrene Core-shell latexs의 열적 안정성에 대한 고찰

권재범 · 김남석 · 박근호* · 설수덕** · 이내우

부경대학교 안전공학과 · *창원대학교 화공시스템학과 · **동아대학교 화학공학과

1. 서론

고분자 물질의 대부분은 유기용매를 사용하여 제조되는 경우가 일반적이었다. 이들 중에는 용제형 아크릴계 고분자는 점착강도, 내습성, 내수성 그리고 내열성 등이 우수하여 페인트, 접·점착제, 섬유 등의 산업 전반에 이용되고 있으나 용제사용에 따른 화재의 위험성과 환경적인 문제점때문에 규제 대상이 되고 있다. 이러한 위험성과 환경문제점은 유화중합법에 의해 고분자물질을 제조함으로써 해결되며, 그 중에서 단계 유화중합법에 의해 제조되는 복합입자들은 latex 공업이나 고분자 blending 기술면에서 대부분의 고분자제조 분야에서 많이 이용되고 있는 실정이다^{1)~4)}. 한편 단계 유화중합법에 의해 제조되는 아크릴계 고분자는 그 종류도 많고 용도도 다양하지만 열에 약한 것이 가장 큰 단점으로서 이를 보완하기 위한 열적 안정성이 필요하다. 이러한 열적인 안정성은 중합공정, 용도에 따른 조성의 변화, 형태학적 입자배열 등의 영향을 받는다.

본 연구에서는 Styrene과 Ethylmethacrylate latex 물질의 열적 특성을 조사함으로써 제품의 열적인 문제점에 대한 대책을 구하고자 함에 있다^{5)~8)}. 이를 위하여 시차주사열량법(DSC)로 부터 얻은 열분해 곡선으로부터 반응기구의 특성치인 활성화에너지, 빈도계수를 결정할 수 있으며 이러한 특성치는 고분자물질의 열화 메커니즘이나 열 안전성 결정에 중요한 역할을 한다.

2. 이론

열분해가 n차 반응이라 하면, 전환율의 시간적 변화는 식 (1)과 같이 표시된다

$$\frac{dc}{dt} = k(1-c)^n \quad \dots (1)$$

분해속도정수의 온도의존성은 Arrhenius 표현으로 식 (2)와 같다.

$$k = A \exp(-E/RT) \quad \dots (2)$$

식 (1), (2)로부터 식 (3)이 얻어지며, 식 (3)과 열분해곡선으로부터 구한 전환율로부터 분해반응의 특성치를 구한다.

$$\frac{dc}{dt} = A \exp(-E/RT)(1-c)^n \quad \dots (3)$$

Kissinger법⁹⁾은 열분해 곡선에서 최대의 미분값을 가지는 분해 정점온도(T_m)를 구하여 활성화에너지를 구하는 방법이다. 식 (3)을 t에 대해 미분하면 식 (4)가 되고 여기

하여 활성화에너지를 구하는 방법이다. 식 (3)을 t에 대해 미분하면 식 (4)가 되고 여기에서 가열속도 β 는 식(5)와 같다.

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = An (1-c)_m^{n-1} \exp(-E/Rt_m) \quad \dots (4)$$

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad \dots (5)$$

온도함수로서 반응율을 알기 위하여 식 (3)을 적분하면 식 (6)이 되며, 식 (4), (6)을 합하면 식 (7)이 된다.

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-c)^n} - 1 \right) = \frac{ART_m^2}{E\beta} \exp\left(\frac{-E}{Rt_m}\right) \left(1 - \frac{2RT_m}{E}\right) \quad \dots (6)$$

$$n(1-c)_m^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \quad \dots (7)$$

Kissinger는 $n(1-c)_m^{n-1}$ 이 가열속도에 무관하고 1차 반응인 경우로 가정하여 식 (4)에서 식 (8)을 얻었고, 식 (8)의 양변에 대수를 취하고 양변을 미분하면 식 (9)가 얻어진다.

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = A \exp\left(\frac{-E}{RT_m}\right) \quad \dots (8)$$

$$\frac{d(\ln\beta/T_m^2)}{d(1/T_m)} = -\frac{E}{R} \quad \dots (9)$$

이 식으로부터 $\ln(\beta/T_m^2)$ 과 $1/T_m$ 을 도시한 기울기로부터 활성화에너지를 얻을 수 있다. DSC법은 식 (2)에서 반응율의 항을 열량의 항으로 전환하면 식 (10)이 되고, 반응차수가 1차라 가정하면 식 (11)이 된다. 식 (11)의 양변에 대수를 취하면 식 (12)로 된다.

$$dH/dt = A \exp(-E/RT)(1-H)^n \quad \dots (10)$$

$$dH/dt = A \exp(-E/RT)(1-H) \quad \dots (11)$$

$$\ln \frac{(dH/dt)}{(1-H)} = \ln A - E/RT \quad \dots (12)$$

식 (12)에서 $\ln \frac{dH/dt}{(1-H)}$ 와 $1/T$ 관계의 기울기에서 활성화에너지, 절편에서 빈도계수를 구할 수 있다.

3. 실험과 분석

본 연구에 사용된 core와 shell 부분의 단량체로 일본 Junsei Chemical Co. Ltd.의 1급시약인 styrene(St), ethyl methacrylate (EMA)을, 개시제로 Junsei Chemical Co. Ltd.의 1급시약인 potassium persulfate (PPS)를, 유화제는 일본유지(주)의 sodium lauryl

sulfate(SLS)를 사용하였다. 중합시에 사용된 물은 탈이온수(deionized water)를 사용하였다. 중합시에 사용한 반응기는 용량 1 L의 상하분리형 플라스크를, 교반날개는 테프

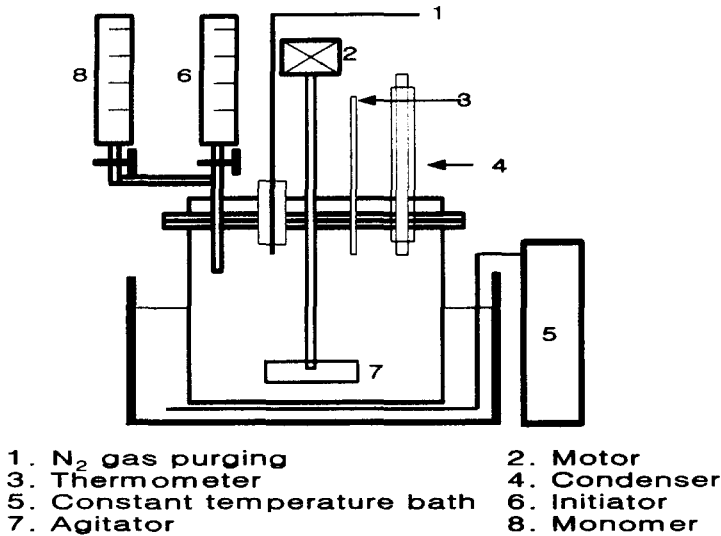


Fig. 1. Experimental apparatus for core-shell emulsion polymerization.

론 재질의 반달모양인 것을 사용하고, 교반기는 회전속도가 0~600 rpm까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도는 0~100°C까지 조절되는 물중탕과 수은 온도계를 사용하였다. 반응도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류냉각기를 설치하였다. Fig. 1은 core-shell latex를 중합하기 위한 장치도를 나타낸 것이다. 또한 core 입자의 중합시에 입자의 안정성을 높이기 위해 pre-emulsion화하는 방법을 선택하였으며, 조성을 Table 1에 나타내었다. Core-shell latex의 제조를 위해 core 입자와 shell 입자의 중량비율을 1:1로 하여 Table 2의 조건으로 중합하였다. 제조된 core-shell latex의 합성여부 확인은 적외선 분광분석 (FT-IR, Shimadzu제 8601-PC)과 시차주사열량분석기(DSC; Shimadzu제 TA-50)를 이용한 T_g로 확인하였다. 복합입자의 열분해 특성치는 DSC로 승온속도는 4, 8, 12, 16, 20°C로 변화시키면서 질소를 10ml/min 유량으로 실험을 행하여 구하였다.

Table 1. Recipe for Core Latex
(at 85°C, 200 rpm)

Ingredient	Amount(g)
Deionizer water	500
St, EMA	40
SLS	0.25, 0.50, 0.75
PPS	0.4

Table 2. Recipe for Core-Shell Latex
(at 85°C, 200 rpm)

Ingredient	Amount(g)
Deionizer water	300
St, EMA	10
Core latexs	100
PPS	0.1

4. 결과 및 고찰

4-1. Core-shell latex의 구조확인

Fig. 2에서는 개시제 PPS를 사용하여 반응온도 85°C로 중합한 PSt latex와 PS/PEMA core-shell latex의 FT-IR 스펙트럼을 각각 나타내었다. (a)에서는 3080, 3060 그리고 3020 cm^{-1} 에서 벤젠고리의 -CH-와 1600 cm^{-1} 부근에서 벤젠고리의 C=C 그리고 700 cm^{-1} 에서 벤젠고리의 =CH- 굽힘진동이 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, (b)에서는 PEMA의 특성피이크인 2960 cm^{-1} 과 2870 cm^{-1} 에서 알킬기의 CH_3 신축진동과 1450 cm^{-1} 부근에서 - CH_2 - 굽힘진동이 각각 존재하고, 1750 cm^{-1} 과 1250 cm^{-1} 그리고 1160 cm^{-1} 에서 에스테르의 C=O 이 각각 나타나는 것으로 보아 아크릴계 단량체의 에스테르기가 존재하며, PSt의 특성피이크가 동시에 나타나는 것으로 보아 PSt/PEMA core-shell latex의 합성여부를 확인할 수 있었다. Fig. 3에는 유화중합하여 얻은 (a)PEMA core latex, (b)PSt core latex와 (c)PEMA/PSt core-shell latex의 유리전이 온도(T_g)를 측정된 DSC 곡선이다. 그림 (a)는 PEMA core latex로 65°C 부근에서 (b)는 PSt core latex로 100°C 부근에서 각각 하나의 T_g curve만 나타내고 있다. 그러나, (c)에서는 75°C와 100°C 부근에서 두 개의 T_g 가 보여지고 있다. 이것은 PEMA/PSt core-shell latex는 한 입자내에 PEMA와 PSt가 상분리된 상태로 core와 shell 부분에 각각 따로 존재하므로 75°C 부근에서 PEMA의 T_g 와 100°C 부근에서 PSt의 T_g 가 동시에 나타나는 것으로 생각되어진다. 이것으로 EMA와 St를 이용하여 단계 유화중합을 하였을 경우 두 단량체가 공중합체를 형성하지 않고 서로의 고유한 성질을 가지고 있는 core-shell latex구조를 형성하고 있다는 것을 알수 있었다.

4-2. 활성화에너지의 비교

core-shell latex 성능에 많은 영향을 미치는 요인은 계면활성제의 농도이다. 계면활성제의 양이 너무 많으면 실제의 생산과정에서 overflow와 같은 문제점을 야기시키기도 하고 제품의 물성에도 영향을 미친다. 본 연구에서는 공업적으로 많이 사용되고 있는 계면활성제의 농도범위를 선택하여 kissinger법과 DSC법으로 활성화에너지를 구하여 비교한 것을 Table 3에 나타내었다. 계면활성제의 양이 많아질수록 분해 활성화에너지의 값도 증가하고 있으며 그 중에서 현장 작업공정상의 문제점과 물성을 고려하면 계면활성제의 양이 0.5g일때가 가장 좋은 제조조건으로 여겨진다.

5. 결론

Styrene과 Ethylmethacrylate latex 제조에 있어 계면활성제의 농도변화에 따라 Kissinger법과 DSC법으로 분석한 결과에 의하면 분해 활성화에너지 값은 Kissinger법일 경우 25.4~37.7 kcal/mol이었으며, DSC법일 경우에는 71.2~83.7 kcal/mol로 나타났다.

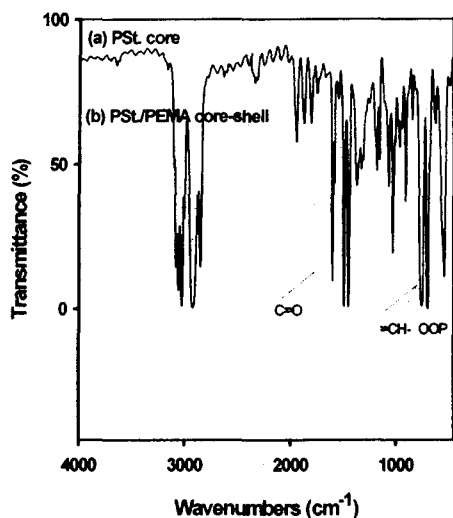


Fig. 2. FT-IR spectrum of PSt core latex and PSt/PEMA core-shell latex.

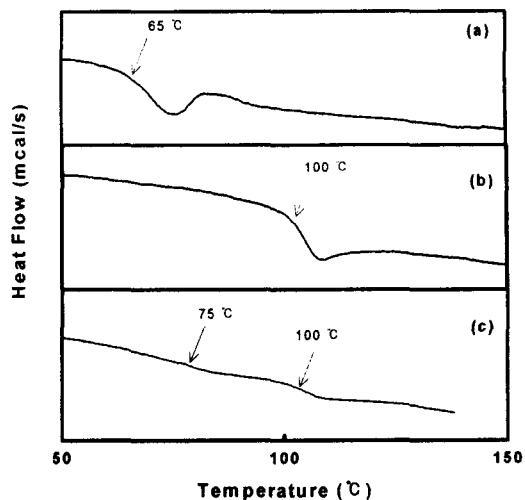


Fig. 3. DSC curves of (a)PEMA core latex, (b)PSt core latex and (c)PEMA/PSt core-shell latex.

Table 3. Comparison of activation energies(kcal/mol)by different surfactant concentration

Activation energy Analysis method	St/EMA core-shell			EMA/St core-shell			St core	EMA core	
	0.25	0.5	0.75	0.25	0.5	0.75	0.5	0.5	
Kissinger	25.4	26.6	37.7	32.4	33.4	34.7	25.0	32.0	
DSC	4°C	81.9	10.8	16.7	42.9	41.2	133.6	72.5	54.3
	8°C	79.4	75.5	41.6	86.3	81.0	76.9	144.5	72.3
	12°C	77.5	97.0	145.9	105.3	155.6	53.9	118.6	52.3
	16°C	59.8	97.5	136.2	77.6	79.7	79.3	169.8	76.9
	20°C	57.7	78.2	77.8	46.6	53.8	74.2	174.4	86.9
	Aver.	71.2	71.8	83.7	71.8	82.3	83.6	135.9	68.5

참고문헌

- 1) Hawfeins, W. L., Polymer Stabilization, John Wiley & Sons, 1972.
- 2) Jellinek, H. H. G., Aspects of Degradation and Stabilization of Polymer, Elsevier, 1978.

- 3) Schnabel, W., Polymer Degradation, Hanser, 1981.
- 4) Grassier, N. and Scott, G., polymer Degradation and Stabilization, Cambridge University Press, 1985.
- 5) Barry J. Holland, James N., James N. Hay, The thermal degradation of poly(vinylacetate) measured by thermal analysis Fourier transform infrared spectroscopy", Polym. vol. 43, pp. 2207~2211, 2002.
- 6) 이내우 외 2인 " A study on the kinetics and n-Butyl Methacrylate", 부경대학교 논문집, Vol. 17, No. 1, pp.275~281, 2002.
- 7) 주영배 외 4인, "메틸메타크릴레이트의 환경친화적인 광중합 및 열분해 특성", 산업안전학회지, Vol. 16, No. pp.3 68~75, 2001.
- 8) 이내우 외 2인, "부틸메타크릴레이트의 환경친화적인 광중합 및 열분해 특성", 산업안전학회지, Vol. 17, No.2, pp.45~51, 2002.
- 9) H. E. Kissinger, "Reaction kinetics in Differential Thermal Analysis", Anal. Chem., Vol. 29, No. 11, pp. 1702~1706, 1957.