

탄산칼슘/아크릴계 유기물의 코어-셸 합성에서 음이온 계면활성제의 영향

박근호[†]

창원대학교 화공시스템공학과
(2008년 1월 22일 접수 ; 2008년 3월 10일 채택)

The Effect of Anionic Surfactants in Synthesizing Calcium Carbonate/Acrylate Core-Shell Polymer

Keun-Ho Park[†]

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

(Received January 22, 2008 ; Accepted March 10, 2008)

Abstract : The core-shell latex particles were prepared by sequential emulsion polymerization using alkyl methacrylate as a shell monomer and potassium persulfate (KPS) as an initiator. We study the effects of core-shell structure of calcium carbonate/alkyl methacrylate in the presence of an anionic surfactant sodium lauryl sulfate (SLS) and polyoxyethylene alkyl ether sulfate (EU-S133D)). 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 transmission electron microscope (TEM).

Keywords : *emulsion polymerization, alkyl methacrylate, polyoxyethylene alkylether sulfate, sodium lauryl sulfate, transmission electron microscope.*

1. 서 론

유화중합은 콜로이드상태의 고분자 라텍스 (latex)를 합성할 수 있는 중합방법 중의 하나로 접착제, 카펫 배면 코팅, 종이코팅이나 부직포, 프린트용, 페인트, NT산업 및 각종 건축용 바인더에 응용되고 있다[1-4]. 특히 코어-셸 (core-shell) 구조의 복합입자의 구조를 가지는 라텍스를 합성하는 기술은 고분자의 기계적, 화

학적 기술을 향상시킨다. 이것은 한 입자를 구성함에 있어 서로 다른 2종 이상의 고분자 성분이 입자의 내부와 외부로 이룸으로써 소재의 기능적 향상을 가져온다.

본 실험에서 사용한 유화중합은 용매로써 물을 사용하기 때문에 폭발의 위험성이 없어 안전하며 원료의 원가 면에서 저렴한 특징이 있다. 또한 유화중합으로 제조되는 중합체는 취급이 간단할 뿐 아니라 반응속도 조절이 용이하고 중합도가 큰 것 또는 다른 중합법으로 불가능한 혼성중합체를 얻을 수 있다. 유화중합에

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

의한 아크릴계 고분자는 산업 전반에 적용되고 있으며 최근 이에 대한 연구가 많이 행해지고 있다[5-7].

코어-셀이란 중합이 일어나는 위치와 중합된 입자의 형태를 가리키는 것으로 균일 중합의 경우에는 중합반응의 위치를 나타내며, 상용성이 없는 고분자 쌍에서는 중합반응 도중 상분리가 일어나므로 중합의 위치와는 무관하게 코어-셀 형태가 나타날 수 있다. 코어-셀 중합체는 중합체의 조성이 다른 고분자 입자의 blending과 공중합 중합체 입자의 물성과는 달리, 한 입자 내에서도 상반된 물성을 동시에 나타낸다는 특징을 가진다[8,9].

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(T_g), 물에 대한 용해도, 단량체의 비율, 첨가방법, 유화제, 개시제의 종류와 양 등 많은 인자들을 고려해야 한다 [10].

본 연구에서는 진보[11]에 이어 무기물인 탄산칼슘에 methyl methacrylate (MMA), butyl methacrylate (BMA), ethyl methacrylate (EMA)를 캡슐 모양으로 하여 복합 소재로서 사용 가능하도록 하기 위해 음이온 계면활성제인 polyoxyethylene alkyl ether sulfate salt (EU-S133D, 점성이 있는 담황색 액체) 및 sodium lauryl sulfate (SLS)를 사용하여 탄산칼슘 제조 시에 흡착한 다음 이를 core로 MMA, BMA, EMA를 shell로 하는 무기/유기 복합 코어-셀 중합체를 제조하였다.

2. 실험

2.1. 시약

탄산칼슘(CaCO_3) 제조 시에 사용한 sodium hydrogen carbonate와 calcium nitrate는 각각 Yakuri Pure Chemical Co. Ltd와 Junsei Chemical Co. Ltd의 1급 시약을 그대로 사용하였고, 동남합성(주)에서 유화중합용으로 개발된 음이온 계면활성제로서 넓은 범위의 온도와 pH에 안정하고 내한성이 polyoxy ethylene

alkylether sulfate salt (EU-S75D, 점성이 있는 유탕색 액체)보다 광범위한 온도와 pH에 안정하고 또한 내한성이 좋은 EU-S133D와 Junsei Chemical Co. Ltd의 SLS를 사용하였으며, 물은 탈이온수를 사용하였다. 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.

2.2. 실험장치

본 연구에서 사용된 중합반응기는 용량 1000 mL의 상하분리형 5구 플라스크를, 교반기는 날개가 2개인 paddle type를 사용하였다. 모터는 회전속도가 600 rpm까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0 - 100 °C까지 조절되는 물중탕을 사용하였고 온도계는 일반 수은 온도계를 사용하였다. 반응 도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류냉각기를 설치하고 교반기의 축 부분은 silicone sleeve-joint를 사용하였다. 본 연구에 사용한 실험 장치를 Fig. 1에 나타내었다.

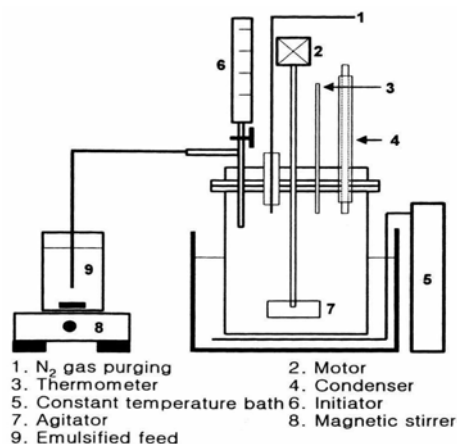


Fig.1. Experimental apparatus for semi-batch polymerization.

2.3. 실험방법

1000 mL 4구 플라스크에 증류수 352 g과 음이온 계면활성제 EU-S133D 8 g을 주입하여 40 °C에서 30분간 균일하게 교반하면서 녹인 다음 NaHCO_3 40 g을 첨가하고 다시 60분간

균일하게 교반시켰다. 다른 비이커에 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 녹여 20 %용액을 제조하고 이 용액 400 g을 NaHCO_3 와 EU-S133D가 용해되어 있는 반응기에 2시간에 걸쳐 주입하면서 탄산칼슘 생성 반응을 시켰다. 주입이 끝난 후에 1시간 동안 유지, 숙성 반응시켰다. 반응이 끝난 후 상등액은 버리고 침전물만 60 °C 증류수로 3회 세척과 여과를 되풀이 한 다음 40 °C에서 건조하여 탄산칼슘 분말을 제조하였다.

SLS가 흡착된 탄산칼슘 분말도 위와 동일한 방법으로 제조하였다. 앞서 제조한 탄산칼슘 분말을 이온 교환수에 분산시켜 상하분리형 5구 반응기에 주입한 다음 질소 가스로 30분간 purging하여 반응기내의 용존 산소를 제거하였다. 85 °C에서 아크릴계 유기물(MMA, BMA, EMA) 8 g과 그 양에 대해 1.0 %인 KPS를 주입하여 50분간 반응을 진행시키고 10 분간 숙성시켜 1차 셀 1중합을 하였다. 생성된 셀 중합체에 아크릴계 유기물(MMA, BMA, EMA) 와 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. 아크릴계 유기물(MMA, BMA, EMA)를 연속적으로 주입하는 무기/유기 코어-셀이 생성되기 보다는 아크릴계 유기물(MMA, BMA, EMA) 단독 중합체가 생성될 경향성이 크기 때문이다. 이러한 현상을 방지하기 위해서 아크릴계 유기물(MMA, BMA, EMA)를 주입시 droppig panel을 사용하여 1분에 한 방울이 떨어질 정도의 속도로 천천히 주입 하여야한다.

탄산칼슘에 흡착 된 계면활성제의 흡착율은 회분을 측정하여 계산하였으며, 회분은 시료를 실리카 도가니에 담아 3 h 동안 500 °C 전기로에서 가열한 다음 잔류시료 무게를 측정하여 아래의 식으로 구하였다.

계면활성제 흡착율(%)=

여기서 W_S 는 채취한 시료의 중량(g)이고 W_R 은 열분해 후의 잔류시료의 중량(g)이다. 그리고 본 연구에서는 합성한 탄산칼슘/아크릴계 유기물의 중합된 코어-셀 중합체의 입자 모양

을 확인하기 위하여 Transmission Electron Microscope (TEM : JEM 2100F JEOL, JAPAN)을 사용하였으며, 또한 열분해에 의한 중량 감소를 Thermogravimetric Analyzer (TGA/DTA : TA5000/SDT2960 TA INSTRUMENTS)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착된 계면활성제의 영향

탄산칼슘에 흡착된 계면활성제가 셀 중합시에 미치는 영향을 관찰하기 위해 SLS가 흡착된 탄산칼슘에 아크릴계 유기물을 셀 중합시키는 경우와 동량의 SLS를 셀 중합 직전에 탄산칼슘에 첨가하여 아크릴계 유기물 셀 중합할 때의 전환율을 전보[11]와 같은 방법으로 2.0 wt%의 SLS를 첨가하여 제조한 탄산칼슘 중의 SLS의 흡착율을 측정된 결과 1.5 wt% 정도였는데 0.5 wt%의 SLS는 탄산칼슘제조시 세척과 여과공정에서 씻겨 나간 것으로 알려졌다. 이것은 SLS가 흡착된 탄산칼슘의 셀 중합 경우 전환율이 SLS를 흡착시키지 않고 중합 직전에 첨가한 탄산칼슘의 셀 중합 경우보다 흡착율이 떨어졌다. 그 이유는 SLS가 흡착된 경우는 대부분의 SLS가 탄산칼슘 표면에 흡착되어 아크릴계 유기물이 대부분 탄산칼슘 표면에서 중합이 일어나는 반면에, 중합 직전에 SLS를 첨가한 경우는 대부분의 SLS가 탄산칼슘 표면에 일부는 흡착되지만 전자의 경우보다는 많은 양의 SLS가 탄산칼슘에 흡착되지 않고 수상에서 micelle을 형성하여 아크릴계 유기물이 중합할 많은 장소를 제공한다. 따라서 동일한 시간 내에 전환율이 증가된 반면에 탄산칼슘에 캡슐모양이 되지 않은 독립된 아크릴계 유기물 입자가 많이 생성된 것으로 생각된다. 이것은 EU-S133D의 경우에도 탄산칼슘에 대하여 흡착된 계면활성제가 셀 중합시에 미치는 영향은 유사하게 관찰되었다.

3.2. TGA에 의한 코어-셀 중합체의 확인

탄산칼슘 자체에 대한 열분해 감소 중량을 측정된 결과는 전보[2]에서 그 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 2는 SLS를 첨가하여 제조한 탄산칼슘 코어를 나타내었으며, Fig. 3은 SLS를 첨가하여 제조한 탄산칼슘을

코어로 하여 MMA를 셸 중합한 코어-셸 고분자(core/shell=20/80)에 1N-HCl을 첨가하여 MMA로 캡슐화 되지 않은 탄산칼슘을 분해시키고 건조 분말화한 것에 대한 열분해 감소 중량을 측정된 결과를 나타낸 것이다. 마찬가지로 Fig. 4는 BMA를 Fig. 5는 EMA를 사용하여 제조한 코어-셸 고분자의 열분해 감소 중량을 측정된 열중량 곡선이다. 따라서 Fig. 2에서 보듯이 탄산칼슘(SLS)는 150-280 °C까지는 약 7.75 %가 감소하였으나 이후 560 °C까지는 중량변화가 없다가 560-730 °C에서는 최종적으로 35.16 %가 감소하여 42.91 %가 열분해로 휘발되는 것을 알 수 있었으며, 나머지는 탄산칼슘 코어를 감싸고 있는 것을 알 수 있다.

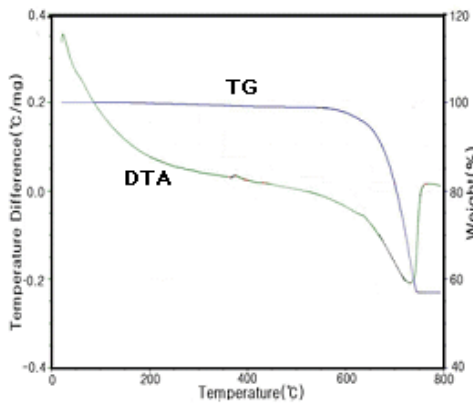


Fig. 2. TG and DTA curves of CaCO₃ in nitrogen (SLS).

Fig. 3에서 CaCO₃/MMA(SLS) 코어 중합체를 보면 150-400 °C까지는 약 33.12 %가 감소하였으나 이후 570 °C까지는 중량변화가 없다가 570-700 °C까지는 24.96 %가 감소하여 전체 58.08 %가 열분해로 휘발되는 것을 알 수 있으며, 나머지는 탄산칼슘 코어에 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 4의 CaCO₃/BMA(SLS) 코어를 보면 150-400 °C까지는 약 25.96 %가 감소하였으나 이후 550 °C까지는 중량변화가 없다가 550-700 °C에서는 28.39 %가 감소하여 전체적으로 54.35 %가 열분해로 휘발되는 것을 볼 수 있는데, 이것은 측쇄기의 영향에 따라서 휘발분의 차가 일정하지 않는 것으로 사료된다.

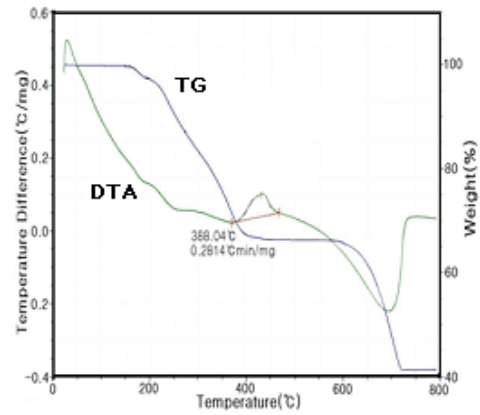


Fig. 3. TG and DTA curves of CaCO₃/MMA core-shell polymer in nitrogen (SLS).

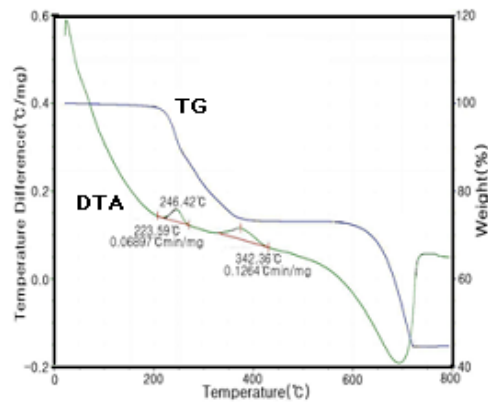


Fig. 4. TG and DTA curves of CaCO₃/BMA core-shell polymer in nitrogen (SLS).

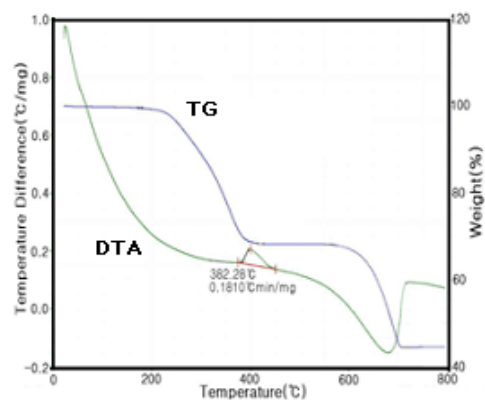


Fig. 5. TG and DTA curves of CaCO₃/EMA core-shell polymer in nitrogen (SLS).

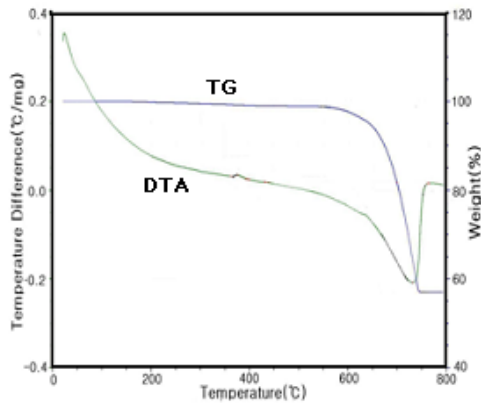


Fig. 6. TG and DTA curves of CaCO₃ in nitrogen (EU-S133D).

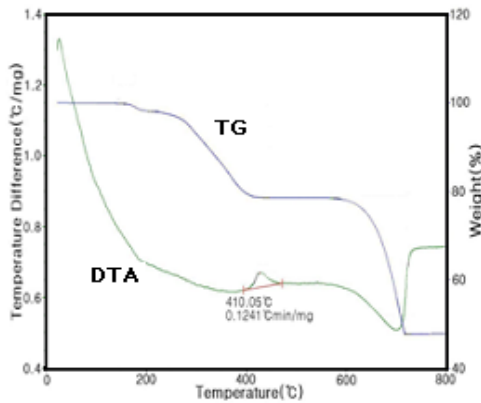


Fig. 7. TG and DTA curves of CaCO₃/MMA core-shell polymer in nitrogen (EU-S133D).

Fig.7은 EU-S133D를 첨가하여 제조한 탄산칼슘 코어로 하여 MMA를 shell 중합한 코어-셀 중합체에 역시 1.0 N-HCl을 첨가하여 MMA로 캡슐화 되지 않은 탄산칼슘은 분해시키고 건조 분말화한 것에 대한 열분해 감소 중량을 측정된 결과를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 보면 CaCO₃/MMA (EU-S133D) 코어 중합체를 보면 150-400 °C까지는 약 21.30 %가 감소하였으나 이후 570 °C 까지는 중량변화가 없다가 570-700 °C까지는 30.73 %가 감소하여 52.03 %가 열분해로 휘발되는 것을 알 수 있으며, 나머지는 탄산칼슘 코어에 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 Fig. 8은 BMA를 Fig. 9는 EMA를 사용하여 제조한 코어-셀 중

합체의 열분해 감소 중량을 측정된 열중량 곡선이다. Fig. 8의 CaCO₃/BMA (EU-S133D) 코어 중합체를 보면 150-400 °C까지는 약 28.05 %가 감소하였으나 이후 560 °C 까지는 중량변화가 없다가 560-730 °C에서는 27.279 %가 감소하여 전체 55.32 %가 열분해로 휘발되는 것을 볼 수 있다.

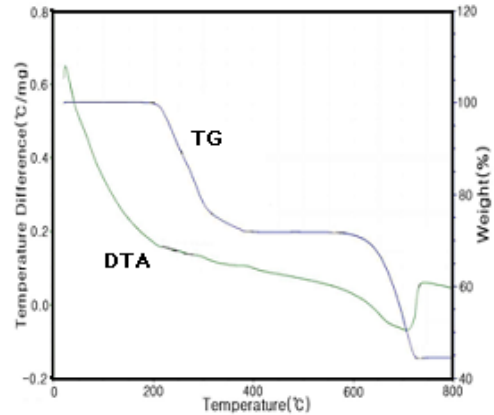


Fig. 8. TG and DTA curves of CaCO₃/BMA core-shell polymer in nitrogen (EU-S133D).

한편 Fig. 9의 CaCO₃/EMA (EU-S133D) 코어-셀 중합체의 경우를 보면 150-400 °C까지는 약 24.96 %가 감소하였으나 이후 56 °C 까지는 중량변화 없이 유지하다가 560-710 °C에서는 최종적으로 29.63 %가 감소하여 전체 54.59 %가 열분해로 휘발되는 것을 알 수 있다.

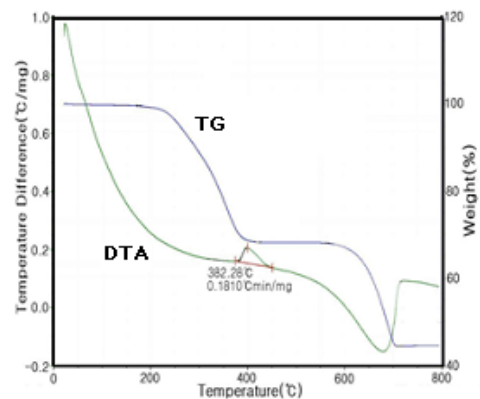


Fig. 9. TG and DTA curves of CaCO₃/EMA core-shell polymer in nitrogen (EU-S133D).

3.3. TEM에 의한 코어-셀 중합체의 확인

Fig. 10은 음이온성 계면활성제인 SLS를 이용한 탄산칼슘/아크릴계 유기물(20/80) 코어-셀 중합체의 TEM 사진으로 (a) CaCO_3 /MMA (SLS), (b) CaCO_3 /BMA (SLS), (c) CaCO_3 /EMA (SLS) 코어-셀 중합체를 나타낸 것이다.

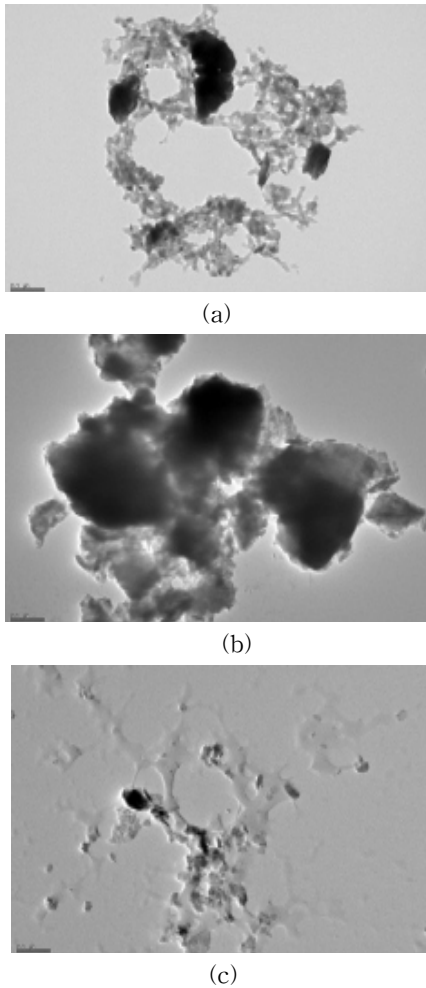


Fig. 10. TEM micrograph of (a) CaCO_3 /MMA, (b) CaCO_3 /BMA, (c) CaCO_3 /EMA core-shell polymer at 40,000X magnification (SLS).

Fig. 10에서 보는 바와 같이 탄산칼슘 (a)는 원형의 모양을 나타내고 있음을 관찰할 수 있는데, 이것은 원래 방추형 탄산칼슘에 셀 중합된 MMA가 덮혀졌기 때문이라고 생각되며, 일

부 검은 부분은 탄산칼슘이 분산되지 않고 뭉쳐진 덩어리로 추정된다. (b)의 경우에는 검은 부분은 탄산칼슘이 분산되지 않고 뭉쳐진 덩어리이고 일부 흰 부분은 탄산칼슘이 BMA 수지에 분산된 모양이다. (c)부분 역시 표면이 방추형과 구형의 중간 형태를 띠고 있는 것으로 보아 탄산칼슘이 EMA 수지에 분산이 용이하지 않음을 알 수 있다. 따라서 탄산칼슘에 아크릴계 유기물 코어-셀 중합체의 생성은 MMA의 경우가 그 중 잘 흡착되어 양호한 것으로 판단된다.

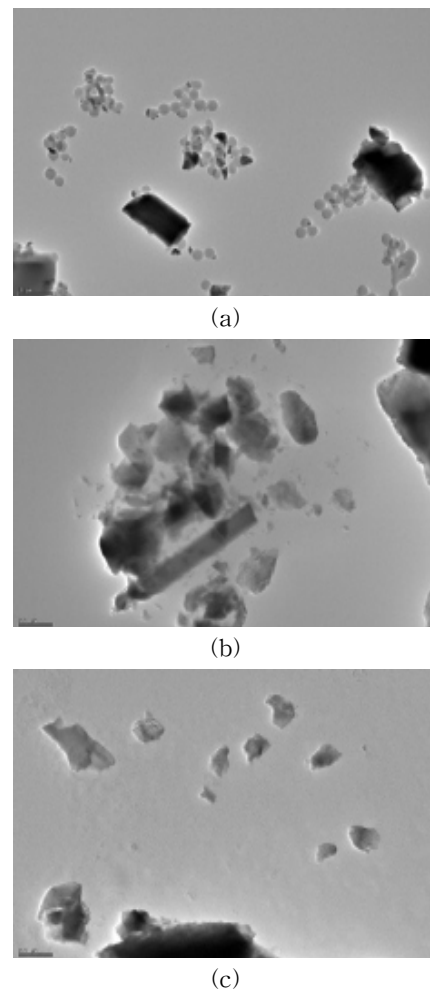


Fig. 11. TEM micrograph of (a) CaCO_3 /MMA, (b) CaCO_3 /BMA, (c) CaCO_3 /EMA core-shell polymer at 40,000X magnification (S133D).

Fig. 11은 음이온성 계면활성제 EU-S133D를 이용한 코어-셀 중합체의 TEM 사진으로 (a) CaCO_3/MMA (EU-S133D), (b) CaCO_3/BMA (EU-S133D), (c) CaCO_3/EMA (EU-S133D)의 코어-셀 중합체이며, (a)의 경우에는 일부 탄산칼슘의 분산은 미흡하지만, 이는 실험상의 오차로 생각할 수 있으며, 전체적으로는 MMA가 잘 흡착되어 비교적 양호한 코어-셀 중합체를 형성한 것으로 보인다. 그리고 b) 경우의 검은 부분은 탄산칼슘이 분산되지 않고 뭉쳐진 덩어리이고 일부는 BMA 수지가 탄산칼슘에 분산된 모양을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 (c)의 경우에는 표면이 탄산칼슘 방추형이 분산되지 않고 도포된 것으로 보아 탄산칼슘은 EMA 수지상에 분산이 용이하지 않음을 알 수 있다. 따라서 탄산칼슘에 아크릴계 유기물 코어-셀 중합체의 생성은 MMA의 경우가 그 중 잘 흡착 되어 양호한 것으로 판단된다. 결과적으로 음이온성 계면활성제인 SLS와 EU-S133D를 이용한 탄산칼슘에 아크릴계 유기물 코어-셀 중합체의 생성은 SIS를 사용한 경우가 EU-S133D 보다 더 양호한 것으로 보인다.

4. 결론

무기 화합물인 탄산칼슘/아크릴계 유기물의 코어-셀 중합체의 중합반응을 고찰하고 그 복합 코어-셀의 열분해 특성과 TEM에 의한 입자 모양을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 음이온성 계면활성제로 EU-S133D를 사용하는 것보다 SLS를 사용한 경우 양호한 상태의 캡슐화한 형태의 무기/유기 코어-셀을 얻을 수 있었다.
2. 탄산칼슘/아크릴계 유기물의 코어-셀 제조에 있어서 $\text{MMA} > \text{BMA} > \text{EMA}$ 순으로 MMA가 가장 양호한 상태의 코어-셀을 형성하였다.
3. 탄산칼슘/아크릴계 유기물의 코어-셀 확인 방법으로 TGA에 의한 열분해에 의한 중량 감소와 TEM에 의한 입자 모양관찰 등으로 탄산칼슘에 아크릴계 유기물이 캡슐화된 모양을 하고 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. 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).
2. 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. Chem. Soc.*, **21(2)**, 132 (2004).
3. 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).
4. 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).
5. 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).
6. D. I. Lee and T. Ishikawa, The Formation of Inverted Core-Shell Latex, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 147 (1983).
7. J. M. Lim and S. D. Seol, Preparation and Characterization of CaCO_3 Encapsulation by PMMA Core-Shell Latex, *Elastomer*, **38(4)**, 303 (2003).
8. 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).
9. M. Devon, and J. Gardon, Effects of Core-Shell Latex Morphology on Film Forming Behavior, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2119 (1990).

10. 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).
11. 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).