

계면활성제 Sodium Dioctyl Sulfosuccinate (EU-DO133L)을 사용한 이산화규소/ 스티렌의 코어-셸 고분자의 합성

김덕술[†] · 박근호^{*}

동명대학교 의용공학과

^{*}창원대학교 화학시스템공학과

(2010년 4월 19일 접수 ; 2010년 6월 22일 채택)

Synthesis on the Core-Shell Polymer of Silicone Dioxide/Styrene Using Sodium Dioctyl Sulfosuccinate (EU-DO133L) 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 April 19, 2010 ; Accepted June 22, 2010)

Abstract : Core-Shell polymers of silicone dioxide-styrene system were prepared by sequential emulsion polymerization. In inorganic/organic Core-Shell composite particle polymerization, silicone dioxide adsorbed by surfactant sodium dioctyl sulfosuccinate (EU-DO133L) was prepared initially and then core silicone dioxide was encapsulated emulsion by sequential emulsion polymerization using styrene at the addition of potassium persulfate (KPS) as an initiator.

We found that SiO₂ core shell of SiO₂/styrene structure was formed when polymerization of styrene was conducted on the surface of SiO₂ particles, and the concentration sodium dioctyl sulfosuccinate (EU-DO133L) was 0.5~2.0g.

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, core-shell, sodium dioctyl sulfosuccinate,
thermogravimetric analyzer, scanning electron microscope(SEM)

[†]주저자 (E-mail : dskim@tu.ac.kr)

1. 서론

비용매에 의해 분산된 고분자 나노입자들의 형성과 응용은 학술적인 면에서나 공업적인 면에서 큰 관심을 끌고 있다[1-3]. 중합이 일어나는 위치와 중합된 입자의 형태로부터 코어-셀이 형성되는데, 이중 균일 중합의 경우에는 중합반응의 위치를 나타내며, 상용성이 없는 고분자 쌍에서는 중합반응 도중에 상 분리가 일어나므로 중합의 위치와는 무관하게 코어-셀의 형태가 나타날 수 있다[4]. 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[5-7].

유화중합반응에 있어서 계면활성제는 상당히 중요한 부분을 차지하고 있다. 일반적으로 계면활성제는 친수성 부분과 소수성 부분을 동시에 가지는 분자로 되어 있으며 물속에 계면활성제를 주입함에 따라 물 표면의 표면장력이 점차 감소하다가 계면활성제 주입량이 어느 수준 이상이 되면 표면장력이 거의 일정해지는 경향을 나타낸다. 그리고 다른 구조의 계면활성제를 혼합하였을 때 단독 계면활성제를 사용한 경우보다 계면활성이 증가하는 상승작용이 관찰됨에 따라 혼합계면활성제시스템에 대한 연구가 활발하게 시도되었다[8-10].

무기물인 SiO_2 의 단량체를 중합하여 분체가 유기 고분자에 의하여 균일하게 캡슐화된 복합체를 얻는다면 공정의 단축뿐만 아니라 새롭고 유용한 재료가 되며 매트릭스내에서 무기분체의 분산성을 향상시킬 수 있게 된다[11]. 무기물의 안정된 코어-셀 구조를 유지하기 위해서는 층간의 접착력이 있어야 하며 대부분의 경우 이는 일반적인 합성방법인 유화중합에 의해 얻어진다. 그리고 무기물과 유화제의 정전기적 상호작용을 고려하여 이온성 유화제를 선택할 경우에 중합이전에는 충분한 유화제의 흡착으로 균일한 캡슐화를 이룰 수 있다[12,13].

이번 연구에서는 무기물인 이산화규소와 St의 nano-size를 갖는 코어-셀 합성시 음이온 계면활성제인 Sodium dioctyl sulfosuccinate (EU-DO133L)을 사용하여 무기/유기 복합 코어-셀 중합체를 제조하였다.

2. 실험

2.1. 시약

무기/유기 복합 코어-셀 제조시 사용한 Silicone Dioxide는 Daejung chemical Co. Ltd의 1급시약을 그대로 사용하였고, styrene은 Kanto chemical Co. Ltd에서 제조한 1급시약을 사용하였다. 그리고 동남합성(주)에서 유화중합으로 개발된 음이온계면활성제로서 저농도에서와 pH에 안정하고 내한성이 좋은 sodium dioctyl sulfosuccinate(EU-DO133L)을 사용했으며, 물은 탈이온수를 사용하였다. 그리고 유화제는 일본유지(주)에서 제조한 1급시약인 sodium laureth sulfate(SLS), 개시제로는 Junsei Chemical Co. Ltd의 Potassium persulfate(KPS)를 사용하였다.

2.2. 실험장치

본 연구에서 중합에 사용된 장치는 용량 1,000 mL의 상·하 분리형 5구 플라스크를, 교반기는 날개가 2개인 paddle type를 사용하였다. 모터는 회전속도가 800rpm까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0 - 100°C까지 조절되는 물중탕을 사용하였고 온도는 일반 수온온도계를 사용하였다. 반응 도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류 냉각기를 설치하고, 교반기의 축부분은 실리콘 슬리브 이음쇠를 사용하였다. 본 연구에 사용한 실험장치를 Fig. 1에 나타내면 다음과 같다.

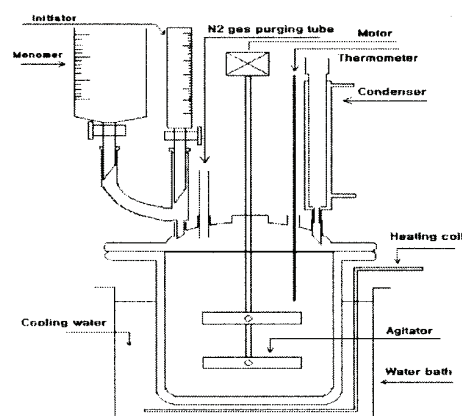


Fig. 1. Experimental apparatus for semibatch polymerization.

2.3. 실험방법

1,000mL의 상하분리형 5구 플라스크에 증류수 491g과 이산화규소 4g과 음이온계면활성제 EU-DO133L 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 4.0g과 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 주입하는 무기/유기 코어-셀이 생성되기 보다는 스티렌 단독 중합체가 생성될 경향성이 크기 때문이다. 이러한 현상을 방지하기 위해서 스티렌을 주입시 적가 깔때기를 사용하여 1분에 한 방울이 떨어질 정도의 속도로 천천히 주입하여야 한다.

그리고 중합된 이산화규소/스티렌의 코어-셀의 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, model No. JSM-5610(Japan)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TGA에 의한 코어-셀 중합체 확인

Fig. 2는 계면활성제 EU-DO133L 0.5g을 주입하여 제조한 이산화규소/스티렌 코어-셀 중합체의 열분해 감소 중량을 측정된 열중량 곡선이다.

전체중량의 감소는 약 0.8%로 거의 일어나지 않았으며, 이는 코어-셀 중합이 잘 이루어지지 않았음을 알 수 있었다. Fig. 3은 계면활성제 EU-DO133L 2.0g을 주입하여 제조한 이산화규소/스티렌 코어-셀 중합체의 열분해감소 감소 중량을 측정된 열중량 곡선이다. 전체중량의 감소는 약 7.2%임을 알 수 있었으며 나머지는 무기물임을 알 수 있다. 그리고 두 단계로 분해되

는데 첫번째 단계는 약 330~450 °C에서의 급격한 분해를 관찰 할 수 있었으며, 그리고 두번째 단계인 550~590 °C에서도 약간의 중량의 감소를 관찰 할 수 있었다. 전체적인 중량의 감소는 EU-DO133L 계면활성제의 양이 0.5g에서 2.0g으로 증가함에 따라 전체적인 중량의 감소가 확연하게 차이가 났음을 알 수 있었다.

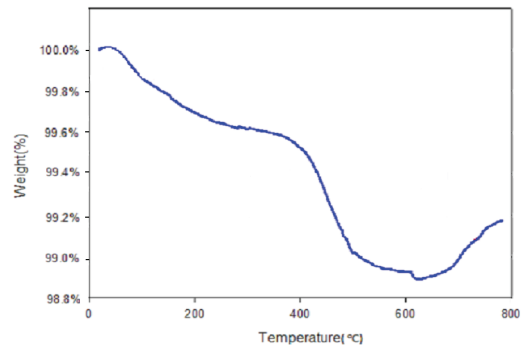


Fig. 2. TGA curves of SiO₂/St core-shell polymer in nitrogen(EU-DO133L 0.5g).

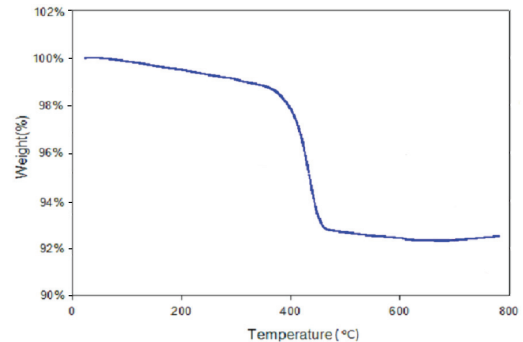


Fig. 3. TGA curves of SiO₂/St core-shell polymer in nitrogen(EU-DO133L 2.0g).

3.2. SEM에 의한 코어-셀 중합체 확인

Fig. 4는 음이온성 계면활성제 EU-133D 0.5g을 주입하여 이산화규소/스티렌 코어-셀 중합체의 SEM 이미지로 다양한 크기의 원형의 모양을 관찰 할 수 있었다. 방추형의 이산화규소는 관찰되지 않았으며, 그리고 큰 덩어리의 원형의 모양은 코어-셀 중합시 스티렌의 단독 중합체가 뭉쳐 잘 분산되지 않은 것으로 보인다.

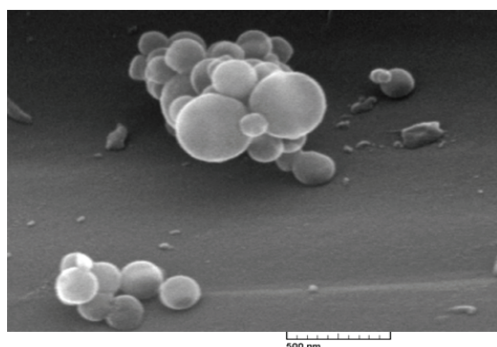


Fig. 4. SEM micrograph of SiO_2/St core-shell polymer (EU-DO133L 0.5g).

Fig. 5는 음이온성 계면활성제 EU-133D 2.0g을 주입하여 이산화규소/스티렌 코어-셸 중합체의 SEM 이미지로 방추형의 이산화규소에 셸에 중합된 스티렌이 잘 덮혀 있음을 알 수 있다. 그리고 일정한 크기의 완전한 구형으로 된 것으로 보아 잘 분산되어 있음을 관찰 할 수 있었다. 그 크기는 약 200nm 정도이다.

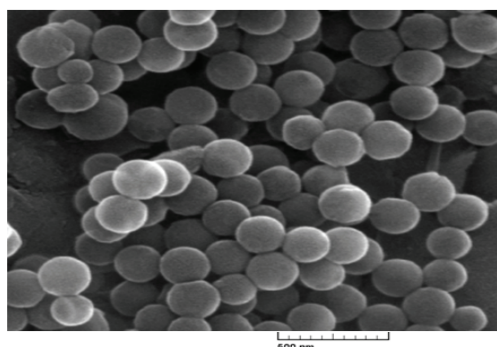


Fig. 5. SEM micrograph of SiO_2/St core-shell polymer (EU-DO133L 2.0g).

4. 결론

이산화규소/스티렌 코어-셸 중합체 형성 반응에서 음이온성 계면활성제의 영향을 TGA를 사용하여 그 물성을 조사하였으며, 또한 SEM에 의한 입자 모양을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 음이온성 계면활성제로 EU-DO133L 2.0g 사용하여 무기/유기 코어-셸 캡슐을 얻을 수

있었다.

2. 코어-셸 캡슐 형태는 SEM 이미지에서 외관상으로 볼 때 음이온성 계면활성제 EU-DO133L의 양이 0.5g인 경우에는 입자생성이 잘 되지 않음을 볼 수 있었다.
3. 이산화규소에 스티렌 유기물의 코어-셸 제조에 있어서 확인 방법으로 TGA에 의한 열분해에 의한 중량감소나 SEM 이미지로 볼 때 EU-DO133L 0.5g보다는 2.0g이 상대적으로 입자생성이 더 잘 됨을 알 수 있었다.

참고문헌

1. H. J. Liu, L. H. Lin, and K. M. Chen, Preparation and Properties of Water-Soluble Polyester Surfactants, *J. Applied Polymer Science*, **88(5)**, 1236 (2003).
2. W. G. Cho, K. Y. Kyung and S. M. Yu, Stability of Paeoniflorin used as Anti-Wrinkle Agents in Emulsions, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26(2)**, 191 (2009).
3. K. H. Lim, Biosurfactants: Their Structures, Properties, and Applications, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **13(2)**, 1 (1996).
4. L. E. Nielsen, Mechanical Properties of Polymers and Composite, Marcel Dekker Inc., (1974).
5. 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).
6. 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).
7. S. D. Seul, S. R. Lee, and N. W. Lee, A Development of Nontoxic Composite Latex Using $\text{CaCO}_3/\text{PEMA}$, *J. Kor. Soc. of Safety*, **17(4)**, 133 (2002).
8. J. F. Scamehorn, Phenomena in Mixed Surfactant Systems, ACS Symposium Series 311, American Chemical Society, Washington, DC (1986).
9. P. M. Holland, and D. M. Rubingh, Mixed Surfactant Systems, ACS Symposium

- Series 501, American Chemical Society, Washington, DC (1992).
10. A. Khan, and E. Marques, Cationic Surfactants, In Specialist Surfactants, Robb, I.D.(Ed.), *Blackies Academic and Professional, London*, 37-80 (1997).
 11. S. P. Christiano, and K. C. Fey, Silicone Antifoam Performance Enhancement by Nonionic Surfactants in Potato Medium, *J. Industrial Microbiology & Biotechnology*, **30(1)**, 13 (2003).
 12. M. Hasegawa, K. Arai, and S. Saito, Effect of Surfactant Adsorbed on Encapsulation of Fine Inorganic Power with Soapless Emulsion Polymerization, *J. polym. sci. Part A, Polym. chem.*, **25(12)**, 3231-3239, (1987).
 13. M. Hasegawa, K. Arai, and S. Saito, Selective Adsorption of Polymer on Freshly Ground Solid Surfaces in Soapless Emulsion Polymerization, *J. Applied Polym. sci.*, **33(2)**, 411-418, (1987).