

무기/유기 Core-Shell 에멀전 고분자의 합성

김남석[†] · 김덕술* · 박근호

창원대학교 화공시스템공학과

*동명정보대학교 컴퓨터공학과

(2002년 7월 16일 접수 ; 2002년 9월 18일 채택)

Synthesis of Inorganic/Organic Core-Shell Polymer

Nam-Seok Kim[†] · Duck-Sool Kim* · Keun-Ho Park

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

*Dept. of Computer Engineering, Tongmyong of Information Technology University,
Busan 608-711, Korea

[†]e-mail : kim4nam@daum.net

(Received July 16, 2002 ; Accepted September 18, 2002)

Abstract : CaCO₃ absorbed sodium lauryl sulfate (SLS) surfactant was prepared. Core-shell polymers of inorganic/organic pair, which have both core and shell component, were synthesized by sequential emulsion polymerization using styrene(St) as a shell monomer and potassium persulfate (KPS) as an initiator. We found that when CaCO₃ core prepared by adding 2.0 wt% SLS, CaCO₃ core/PSt shell polymerization was carried out on the surface of CaCO₃ particle without forming the new PSt particle during St shell polymerization in the inorganic/organic core-shell polymer preparation. The structure of core-shell polymer were investigated by measuring the degree of decomposition of CaCO₃ using HCl solution, thermal decomposition of polymer composite using thermogravimetric analyzer and morphology by scanning electron microscope.

Keywords : core-shell, inorganic/organic, CaCO₃, styrene.

1. 서 론

유화중합은 콜로이드상태의 고분자 라텍스(latex)를 합성할 수 있는 중합방법 중의 하나로 접착제, 카펫 배면 코팅, 종이 코팅, 그리고 부직포나 프린트용, 페인트 및 각종 건축용 바인더에 응용되고 있다[1-3]. 최근에는 물성의 다양화, 자원의 고도 이용, 재료의 고부가 가치

화 등 여러 가지 관점에서 복합재료가 주목을 받고 있다. 무기계 분체-유기 고분자로 이루어지는 분산계 복합재료도 현재 실용화되고 있는 복합재료 중의 하나이지만 무기 분체는 유기 고분자와 그 성질을 현저히 달리하기 때문에 소재간의 친화성, 복합체에서 무기 분체의 분산 상태 등이 복합재료의 물성 결정의 중요한 요인이 된다[4]. 이 때문에 복합재료 제조시

여러 가지 coupling agent를 사용하여 무기 분체의 표면을 처리하거나 유기 고분자에 극성기를 도입하는 matrix 개질 등을 통해 소재간의 친화성을 높여주는 경우가 많다. 그러나 무기 화합물의 존재하에 단량체를 중합하여 무기 화합물 분체가 유기 고분자에 의하여 균일하게 capsulation된 복합체를 얻는다면 공정의 단순뿐만이 아니라 새롭고 유용한 재료가 되며 matrix 내에서 무기 분체의 분산성을 향상시킬 수 있게 된다[5,6]. Yamaguchi는 calcium sulfate[7], 흑연[8], slag[9-12], 금속분말[10], Fe_2O_3 [11], 금속유화물[13], barium sulfate[5,14]의 존재하에 반응 조건을 적절히 조절하여 methyl methacrylate (MMA)의 무유화제 유화 중합을 시행하였다. 이 때 무기 분체의 표면은 그 모양이나 크기, 종류에 관계없이 생성되는 유기 고분자에 의하여 부분적으로 또는 전체가 capsulation 되었으며 중합속도와 분자량은 사용한 무기 분체에 따라서 서로 다르게 나타났다. Wartewing[15]는 석영 분체 존재 하에서 critical micelle concentration (CMC) 이하의 유화제를 사용하여 vinyl acetate를 유화 중합시켜 초음파 속도 측정을 하였다. 그 결과 석영 분체 입자의 근처에서 vinyl acetate의 농도가 높다는 것을 알아내었다. Tagawa[16]는 수용성 고분자인 hydroxy propyl cellulose (HPC)를 silica 입자 표면에 흡착시킨 후 styrene을 유화중합시킬 때 HPC를 흡착시키지 않은 경우보다 양호하게 capsule화 된다는 것을 밝혀 내었으며, 이 때 HPC가 silica와 성장 고분자 입자 사이에서 binder 역할을 한다고 보고하였다. Saito[6, 17-20]는 여러 가지 분체 존재 하에서 MMA의 무유화제 유화중합의 동력학적 연구를 하였는데 capsule화의 새로운 방법으로서 CMC 이하의 유화제를 사용하였고 무기 분체와 유화제의 정전기적 상호작용을 고려하여 이온성 유화제를 선택할 경우 중합 이전에 충분한 유화제의 흡착을 얻을 수 있어 균일한 capsule화를 이룰 수 있다고 하였다.

본 연구에서는 무기물인 $CaCO_3$ 에 유기 고분자인 polystyrene(PSt)를 capsulation하여 복합 소재로 사용 가능하도록 하기 위해 sodium lauryl sulfate (SLS)를 $CaCO_3$ 제조시에 흡착시키고 이 $CaCO_3$ 를 core로 PSt를 shell로 하는 무기/유기 복합 core-shell polymer를 제조하였다. 또한 흡착된 유화제가 capsulation에 미치

는 영향과 $CaCO_3$ 분해에 따르는 HCl 소비량, 열분해 감소량 그리고 morphology 연구를 통해 합성한 복합 latex의 구조를 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약

$CaCO_3$ 제조시에 사용한 sodium hydrogen carbonate와 calcium nitrate는 각각 Kanto Chemical Co, Inc와 Junsei Chemical Co, Ltd.의 1급 시약을 그대로 사용하였고 계면활성제는 일본유지(주)의 sodium lauryl sulfate(SLS)를, 물은 탈이온수를 사용하였다. 중합에 사용된 단량체 styrene(St)은 Aldrich 1급 시약을 감압 증류하여 중합금지제를 제거한 후 사용하였다. 개시제로는 potassium persulfate (KPS, 1급시약 Aldrich)를 사용하였다.

2.2. 계면활성제가 흡착된 $CaCO_3$ 제조

1000 ml 4구 플라스크에 증류수 352 g과 SLS 8 g을 주입하여 40 °C에서 30분간 교반하면서 균일하게 녹인 다음 $NaHCO_3$ 40 g을 첨가하고 다시 60분간 균일하게 교반시켰다. 다른 비이커에 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 을 증류수에 녹여 20 wt% 용액을 제조하고 이 용액 400 g을 $NaHCO_3$ 와 SLS가 용해되어 있는 반응기에 2시간에 걸쳐 주입하면서 $CaCO_3$ 생성 반응을 시켰다. 주입이 끝난 후에 1시간 가량 유지, 숙성 반응시켰다. 반응이 끝난 후 상등액은 버리고 침전물만 60 °C 증류수로 4회 세척과 여과를 되풀이한 다음 110 °C에서 건조하여 $CaCO_3$ 분말을 제조하였다. Fig. 1에 본 실험에 사용된 반응 장치의 개략도를 나타내었다. 또한 Table 1에는 계면활성제가 흡착된 $CaCO_3$ (이하, 흡착 $CaCO_3$ 칭한다) 제조 방법을 나타내었다.

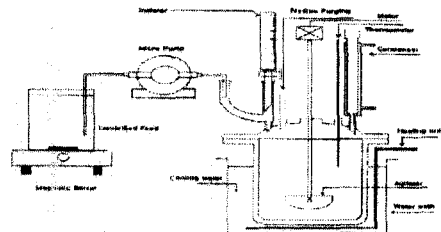


Fig. 1. Experimental apparatus for semi-batch polymerization

Table 1. Recipe of CaCO₃ Adsorbed Surfactants

Components	Weight (g)
DW ¹⁾	352
SLS ²⁾	8
NaHCO ₃	40
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O(20%)	400

¹⁾deionized water, ²⁾sodium lauryl sulfate

2.3. CaCO₃ 입자에의 PSt encapsulation

앞서 흡착 CaCO₃를 이온교환수에 분산시켜 1000 ml 상하분리형 5구 반응기에 주입한 다음 질소 가스로 30분간 purging 하여 반응기 내의 용존산소를 제거하였다. 85 °C에서 St 8 g과 St 양에 대해 1.0 wt%인 KPS를 주입하여 50 분간 반응을 진행시키고 10 분간 숙성시켜 1차 shell 중합을 하였다. 생성된 shell polymer에 St와 KPS를 1차 shell 중합시와 같은 방법으로 주입 해서 2차 shell 중합을 하였다. 계속해서 3, 4, 그리고 5차에 걸쳐 St shell 중합을 하였다. 이것은 CaCO₃입자에 PSt을 Encapsulation 시키기 위해서이다. St를 연속적으로 주입하는 무기/유기 core-shell이 생성되기 보다는 PSt 단독중합체가 생성될 경향성이 크기 때문이다. Table 2 에 기본 shell 중합에 대한 중합 조건을 나타내었으며, Fig. 2에는 전체 실험에 대한 개략도를 나타내었다.

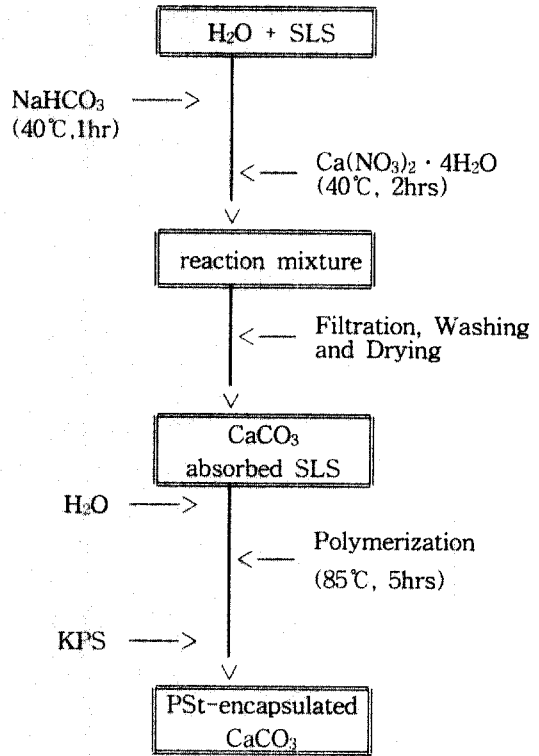


Fig. 2. Schematic representation of experimental procedure.

Table 2. Polymerization Recipe of Styrene in the Presence of CaCO₃ Particles Adsorbed SLS

	CaCO ₃	SST-1	SST-2	SST-3	SST-4	KPS ¹⁾	DW ²⁾	St ³⁾	Conversion(%)
SST-1 ⁴⁾	10					0.08	982	8.0	92.0
SST-2 ⁵⁾		1000.08				0.08		8.0	92.2
SST-3 ⁶⁾			1008.16			0.08		8.0	92.5
SST-4 ⁷⁾				1016.24		0.08		8.0	93.0
SST-5 ⁸⁾					1024.32	0.08		8.0	92.5

¹⁾potassium persulfate, ²⁾deionized water, ³⁾styrene, ⁴⁾1st shell polymer, ⁵⁾2nd shell polymer, ⁶⁾3rd shell polymer, ⁷⁾4th shell polymer, ⁸⁾5th shell polymer

2.4. 전환율 및 계면활성제 흡착율의 측정

반응시간에 따른 전환율은 반응물의 고형분을 측정 한 후, 다음식에 의해 계산하였다. 이때 반응물의 고형분은 일정한 시간 간격을 두고 채취한 시료를 알루미늄 접시에 담아 1시간 동안 130 °C로 유지되는 건조기에서 30 분간 건조시켜 구하였다.

$$\text{전환율 (\%)} = \frac{100 W_d}{W_t T_s} \quad (1)$$

여기서

W_t : 채취한 시료중량 (g)

W_d : 건조 후의 시료중량 (g)

T_s : 100% 전화시의 이론적인 고형분 값 (분율)

CaCO₃에 흡착된 계면활성제의 흡착율(%)은 회분을 측정하여 계산하였다. 회분은 시료를 실리카 도가니에 담아 3 시간 동안 450 °C로 유지되는 전기로에서 가열한 다음 구하였다.

$$\text{계면활성제 흡착율 (\%)} = 100 \frac{(W_S - W_R)}{W_S} \quad (2)$$

여기서

W_S : 채취한 시료의 중량 (g)

W_R : 열분해 후의 잔류 시료 중량 (g)

2.5. 염산 첨가에 의한 CaCO₃의 분해

St으로 5차 shell 중합한 흡착 CaCO₃/PSt core-shell polymer와 core로 사용한 흡착 CaCO₃를 각각 고형분 3.0 wt%로 조절하여 20 g씩 취해 자석식 교반기로 20 °C에서 30분간 교반하면서 CaCO₃에 PSt이 encapsulation 되지 않은 흡착 CaCO₃가 완전 분해되도록 0.1N-HCl을 pH가 2.0이 유지되도록 계속해서 주입하면서 PSt로 capsule화가 되지 않은 흡착 CaCO₃를 분해시키고 이때 소비된 HCl량을 측정하였다.

2.6. 기기 분석

Thermogravimetric analyzer (TGA)(DuPont model 2100)를 CaCO₃가 capsulation되었는지를 확인하기 위해 CaCO₃와, PSt 그리고 흡착 CaCO₃/PSt core-shell polymer의 열분해 열중량 분석을 하였다. 각 시료들은 상온에서 완전히 진공건조 시켜 분말화하여 제조하였다. 제조

된 시료를 백금 팬으로 옮겨 100에서 450 °C까지 5 °C/분으로 가열하면서 열분해에 의한 중량 감소를 측정하였다. 합성한 복합 core-shell polymer의 구조를 확인하기 위해 Scanning electron microscope (SEM : JSM-840A JEOL, Japan)로 합성된 CaCO₃와 흡착 CaCO₃/PSt core-shell polymer의 입자모양 그리고 이 입자들이 에폭시 수지에 분산된 형태를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착된 계면활성제의 영향

실험 2. 2에서 CaCO₃ 제조시 넣는 계면활성제의 양 변화에 대해 CaCO₃에 계면활성제가 흡착되는 양을 구하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 SLS 양은 4, 8, 12, 16 g으로 하였으며 양이 증가함에 따라 흡착율도 증가하였지만 그 차이는 크지 않았다. SLS 양변화에 관계없이 얻어진 흡착율은 약 50% 였다. 그리고 CaCO₃에 흡착된 계면활성제가 shell 중합시에 미치는 영향을 관찰하기 위해 SLS가 흡착된 CaCO₃에 St shell 중합하는 경우와 동량의 SLS를 shell 중합 직전에 CaCO₃에 첨가시켜 St shell 중합할 때의 전환율을 Fig. 4에 나타내었다. 2.0 wt%의 SLS를 첨가하여 제조한 흡착 CaCO₃ 중의 SLS의 흡착율을 측정한 결과 1.5 wt% 임을 확인하였는데 0.5 wt%의 SLS는 CaCO₃ 제조시 세척과 여과공정에서 씻겨 나간 것으로 생각되었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 SLS가 흡착된 CaCO₃의 shell 중합 경우 전환율이 SLS를 흡착시키지 않고 중합 직전에 첨가한 CaCO₃의 shell 중합 경우보다 낮음을 알 수 있었다. 이것은 SLS가 흡착된 경우는 대부분의 SLS가 CaCO₃ 표면에 흡착되어 St가 대부분 CaCO₃ 표면에서 중합이 일어나는 반면에, 중합 직전에 SLS를 첨가한 경우는 대부분의 SLS가 CaCO₃ 표면에 일부는 흡착되지만 전자의 경우보다는 상대적으로 많은 양의 SLS가 CaCO₃에 흡착되지 않고 수상에서 micelle을 형성하여 St가 중합할 많은 장소를 제공하므로 동일한 시간 내에 전환율이 증가된 반면에 CaCO₃에 capsulation되지 않은 독립된 PSt 입자가 많이 생성된 것으로 생각되었다.

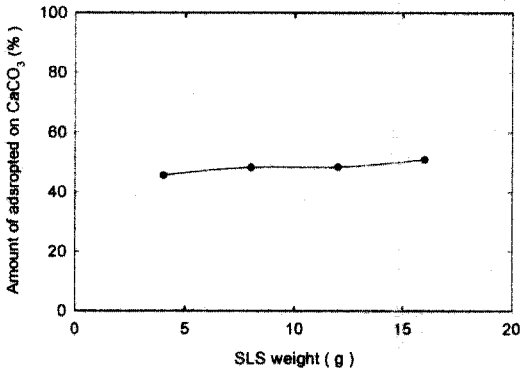


Fig. 3. Variation of amount of surfactant adsorpted on the surface of CaCO₃ particle.

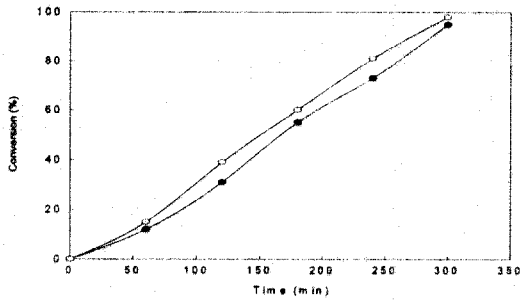


Fig. 4. Conversion curves of St polymerization in the presence of the CaCO₃ core particles [-○- : CaCO₃ and SLS added just before polymerization, -●- : SLS adsorbed].

3.2. 염산 첨가에 의한 core-shell polymer 의 확인

CaCO₃ 제조 시에 SLS를 흡착시키지 않고 중합 직전에 SLS를 첨가하여 St를 5차 shell 중합한 시료(1)와 CaCO₃ 제조시에 SLS가 흡착된 CaCO₃를 core로 하여 St를 5차 shell 중합한 시료(2), 그리고 계면활성제를 첨가하지 않고 제조한 CaCO₃(3)을 각각 고형분 3.0 wt%로 맞추어 0.1N-HCl로 pH가 2.0으로 유지되게 주입하면서 HCl 소비량을 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 시료(1)와 시료(2)의 HCl 소비량이 다른 것은 CaCO₃ 제조시에 SLS를 흡착시킨 경우(2)는 CaCO₃ 입자 표면에 SLS가 고르게 흡착이 되어 있어 shell 중합시에 CaCO₃ 표면에서 St가 중합되어 CaCO₃ 표면을 PSt가 encapsulation 함으로 노출되어 있는 CaCO₃가 적은 반면에, 중합 직전에 SLS를 첨가하여 St를 shell 중합할 경우(1)는 대부분의 St가 CaCO₃ 입자에 흡착되어 표면에서 반응하여 CaCO₃가 PSt에 의해 encapsulation 되지만 일부는 수상에 존재하는 micelle 내에서 개시되어 새로운 PSt 입자가 형성되어진다. 따라서 일부분의 CaCO₃는 PSt에 의해 encapsulation 되지 않고 노출된 상태로 존재하게 되고 상대적으로 많은 양의 CaCO₃를 CaCl₂와 CO₂가스로 분해시키는데 많은 양의 HCl이 소비된 것으로 생각되었다.

Table 3. Amount of HCl Consumption for Adjusting CaCO₃ and CaCO₃/PSt core-shell Polymer to pH 2.0

	Core-shell system	Amount of N/10-HCl consumption	Remarks
1	CaCO ₃ /PSt (20/80)	7.0 ml	¹⁾ CaCO ₃ and SLS added just before polymerization
2	CaCO ₃ /PSt (20/80)	5.0 ml	²⁾ SLS-adsorbed CaCO ₃
3	CaCO ₃	39.4 ml	

3.3. TGA에 의한 core-shell polymer의 확인

Fig. 5는 SLS를 첨가하지 않고 제조한 CaCO_3 (a)와 SLS를 첨가하여 제조한 흡착 CaCO_3 를 core로 하여 St를 shell 중합한 core-shell polymer (core/shell = 20/80)에 1N-HCl을 첨가하여 PSt로 encapsulation되지 않은 CaCO_3 는 분해시키고 건조 분말화 한 시료 (b), 그리고 PSt(c)의 열분해 감소 중량을 측정 한 열중량곡선이다. Fig. 4에서 보듯이 CaCO_3 (a)는 450 °C에서도 거의 중량변화가 없었으나 PSt(c)는 약 400 °C부근에서 거의 완전 분해되었다. (b)의 흡착 CaCO_3 /PSt core-shell polymer 경우에는 약 400 °C 부근에서 약 80 % 정도가 분해되고 나머지 20 %는 그 이상의 온도에서도 더 이상 열분해 되지 않았다. 여기서 400 °C 부근에서 분해된 80 %는 PSt이고 잔류하는 나머지 20 %는 CaCO_3 인 것으로 생각 된다. 따라서 시료 (b)에서는 CaCO_3 가 입자의 core 부분에 존재하고 shell 부분은 PSt가 존재 하는 것으로 생각된다.

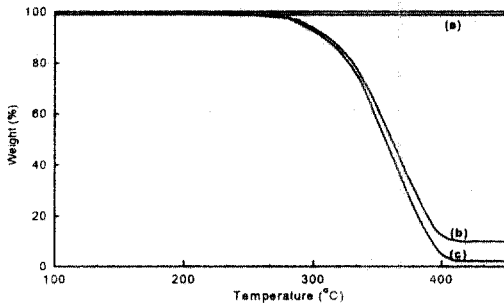
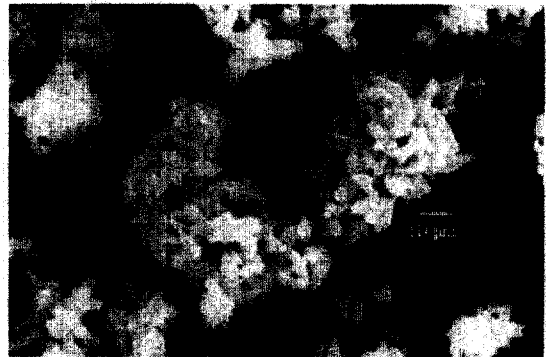


Fig. 5. TGA curves of (a) CaCO_3 , (b) CaCO_3 /PSt core-shell polymer and (c) PSt homopolymer.

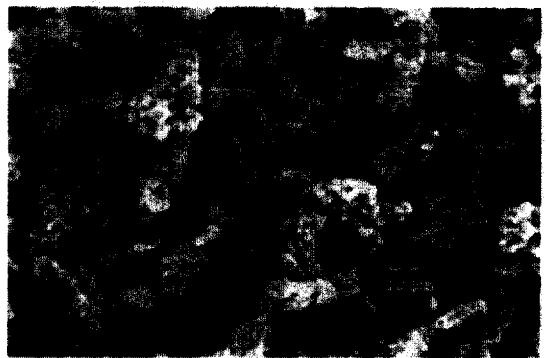
3.4. 입자형태 관찰에 의한 core-shell polymer의 확인

Fig. 6는 CaCO_3 (a)와 흡착 CaCO_3 /PSt(20/80) core-shell polymer(b)의 SEM 사진이고 Fig. 7은 1%의 CaCO_3 가 에폭시 수지에 분산된 시료 (a)와 Fig. 6의 동량의 흡착 CaCO_3 /PSt core-shell polymer가 에폭시 수지에 분산된 시료(b)의 SEM 사진이다. Fig. 6의 CaCO_3 (a)는

방추형의 모양을 나타내고 있으나 (b)인 경우는 (a)보다는 표면이 방추형과 구형의 중간 형태를 띠고 있음을 관찰할 수 있었는데 이것은 원래 방추형 CaCO_3 에 shell 중합된 PSt가 덮혀졌기 때문이라고 생각되었다. 또한 Fig. 7에서 흰 부분은 CaCO_3 가 분산되지 않고 뭉쳐진 덩어리이고 투명한 부분은 CaCO_3 가 에폭시 수지에 분산된 모양이다. (a)의 CaCO_3 에서는 흰 반점이 많은 것으로 보아 CaCO_3 가 에폭시 수지에 분산이 용이하지 않음을 알 수 있었다. 그러나 (b)의 경우는 CaCO_3 표면에 존재하는 PSt로 인해서 분산이 고르게 되어 에폭시 수지와 잘 섞여 있음을 관찰할 수 있었다.



(a)

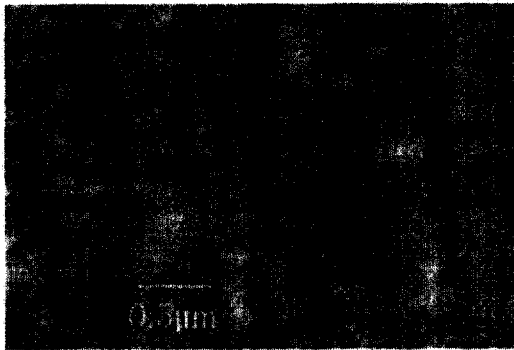


(b)

Fig. 6. SEM micrograph of (a) CaCO_3 and (b) CaCO_3 /PSt core-shell polymer at 5,000 X magnification.



(a)



(b)

Fig. 7. SEM micrograph of surface of epoxy resin dispersed with (a) CaCO_3 and (b) CaCO_3/PSt core-shell polymer (a) (CaCO_3 content = 1 %) at 20,000 magnification.

4. 결론

무기 화합물인 CaCO_3 core와 고분자 shell로 이루어진 무기/유기 core-shell polymer의 유화 중합 반응을 고찰하고 그 복합 core-shell polymer의 특성을 분석함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CaCO_3/PSt 계에서 CaCO_3 제조시에 2.0 wt%의 SLS를 첨가하여 CaCO_3 에 흡착시킨 후에 St shell 중합시켜 새로운 PSt 입자의 생성이 적으면서 CaCO_3 에 대부분의 PSt가 encapsulation된 무기/유기 core-shell polymer를 얻을 수 있었다.

2. CaCO_3/PSt core-shell polymer의 확인 방법으로 encapsulation 되지 않은 CaCO_3 를 분해시키는데 소비되는 HCl량, TGA에 의한 열분해 감소 중량, 그리고 SEM에 의한 입자 모양 관찰 등으로 CaCO_3 를 PSt가 encapsulation하고 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. V. I. Eliseeva. *Prog. Org. Coatings*, **13**, 195 (1985).
2. M. Devon, J. Gardon, G. Roberts, and A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2119 (1990).
3. R. Blankenship and A. Kowalski, U. S. Patent, 4, 594, 363 (1986).
4. L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composite", Vol. 2, Marcel Dekker Inc. New York (1974).
5. T. Yamaguchi, T. Ono, M. Sekine, T. Iwai, and T. Okaea, *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 259 (1983).
6. M. Hasegawa, K. Arari, and S. Saito, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 3117 (1987).
7. T. Yamaguchi, T. Ono, and H. Ito, *Angew. Makromol. Chem.*, **32**, 177 (1973).
8. T. Yamaguchi, T. Ono, and Y. Saito, *Chem Ind.*, 783 (1974).
9. T. Yamaguchi, H. Tanaka, A. B. Moustafa, T. One, H. Ito, O. Itabashi, M. Endo, M. Ohuchi, and L. Saito, *Chem Ind.*, 619 (1974).
10. T. Yamaguchi, T. Ono, and H. Hasegawa, *Chem Ind.*, 748 (1975).
11. T. Yamaguchi, H. Tanaka, T. Ono, M. Endo, and O. Itabashi, *Kobunshi Ronbunshu*, **32**, 120 (1975).
12. T. Yamaguchi, H. Tanaka, T. Ono, O. Itabashi, and H. Ito, *Kobunshi Ronbunshu*, **32**, 126 (1975).
13. T. Yamaguchi, T. Ono, and S. Ohara, *Kobunshi Ronbunshu*, **34**, 413 (1977).
14. T. Yamaguchi, T. Ono, M. Nozawa, and M. Sekine, *Kobunshi Ronbunshu*, **38**, 435

- (1981).
15. Wolf-Dieter Hergeth, P. Starre, K. Schmutzler, and S. Wartewing, *Polymer*, **29**, 1323 (1988).
 16. K. Furusawa, Y. Kimura, and T. Tagawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **109**, 69 (1896).
 17. M. Arai, K. Arai, and S. Saito, *J. Polym. Chem.*, **20**, 1021 (1982).
 18. M. Konno, K. Shimizu, K. Arai, and S. Saito, *J. Polym. Chem.*, **25**, 223 (1987).
 19. M. Hasegawa, K. Arai, and S. Saito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 3231 (1987).
 20. M. Hasegawa, K. Arai, and S. Saito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 411 (1987).