

기능성 복합 라텍스의 합성과 열분해 특성에 관한 연구

권재범 · 김남석 · 이내우[†] · 설수덕*

부경대학교 안전공학과 · *동아대학교 화학공학과

(2004. 1. 5. 접수 / 2004. 5. 27. 채택)

A Study on Synthesis of Functional Composite Latex and Characteristics of Thermal Decomposition

Jae Beom Kwon · Nam Suk Kim · Nae Woo Lee[†] · Soo Duck Seul*

Department of Safety Engineering, Pukyong National University

*Department of Chemical Engineering, Dong-A University

(Received January 5, 2004 / Accepted May 27, 2004)

Abstract : Emulsion polymerization was carried out using Alkyl methacrylate(RMA) like MMA, EMA, BMA and Styrene Monomer(SM) for core-shell latex preparation. It was synthesized at 80°C in the presence of anionic surfactant SLS(Sodium Lauryl Sulfate). FT-IR and DSC analysis are used to confirm the synthesized core-shell emulsion latexes. Moreover DSC and TGA were used to investigate the thermal characteristics of them. The differences of the decomposition rate and the activation energy from TGA and DSC analysis are not so big. It considers that the pendent group is not affect of the thermal characteristics and stability on core-shell latexes, which is synthesized with RMA and Styrene. For investigating combustion products, LC50 values were calculated by FED(Fractional Effective Dose) from the Pyrolyzer-Mass spectrometer.

Key Words : thermal stability, activation energy, DSC, TGA, LC50, FED

1. 서 론

고분자 물질 제조에는 괴상형, 용제형, 유화형, 분산형 등의 중합방법이 있다. 이들 중에서 유기용제를 매체로 하는 용제형 아크릴계 고분자는 점착강도, 내습성, 내수성 그리고 내열성 등이 우수하여 페인트, 접·점착제, 섬유 등의 산업 전반에 이용되고 있으나 제조시의 용제사용에 따른 화재의 위험성과 환경적인 문제점 때문에 규제 대상이 되고 있다. 이러한 위험성과 환경문제점은 물을 매체로 하는 유화중합법에 의해 고분자물질을 제조함으로써 해결되며, 그 중에서 단계적인 유화중합법은 다른 중합법에 비해 온도조절이 용이하며, 반응속도와 분자량을 조절할 수 있다는 장점 때문에 라텍스공업이나 고분자 blending 기술면에서 많이 이용되고 있는 실정이다¹⁻³⁾. 단계적 유화중합법으로 제조된

core-shell라텍스는 페인트, 부직포, 제지, 건축용 접착제로 많이 사용되고 있다. 그러나 core-shell 라텍스는 열에 약하며, 이들이 열분해시에는 인체에 유해한 유독 가스를 발생시킨다는 단점을 가지므로 이에 대한 보완이 필요한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 core 원료로 Alkyl methacrylate계인 MMA (Methyl methacrylate), EMA(Ethyl methacrylate), BMA (n-Butyl methacrylate)을 사용하였고 shell의 원료로는 Styrene (SM)을 사용하여 내부와 외부의 성분이 다른 core-shell 라텍스를 제조하였다^{4,5)}. 제조되어진 라텍스들의 합성여부를 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer)과 시차주사열량계 (DSC: Differential Scanning Calorimeter)분석으로 유리전이온도 (T_g)를 확인하였고, core로 사용한 원료들의 pendent group 차이에 따른 라텍스물질들을 열중량분석계 (TGA: Thermogravimetric Analyser)와 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 열적 특성들을 연구하였다⁶⁻⁸⁾. 그리고 이들 core-shell 라텍스들이 고온에서 분

[†]To whom correspondence should be addressed.
nwlee@pknu.ac.kr

해될 때 생성되는 가스들을 측정하여 이 가스들로부터 반수치사농도(LC₅₀ : Lethal Concentration)를 구하기 위한 독성감응에 대한 유효량분율 (FED: Fractional Effective Dose) 값을 계산하였다^{9,12)}.

결론적으로 여러 산업분야에 사용되고 있는 core-shell 라텍스들이 고온 환경에 노출되었을 때 발생 가능한 재해를 예측하기 위하여 열분해시의 활성화에너지와 독성감응에 대한 유효량분율 등을 구함으로서 안전공학적인 자료로 이용하고자 함이다.

2. 이 론

2.1. 활성화에너지의 계산

Core-shell 라텍스에 대한 활성화에너지의 계산은 Kissinger법¹³⁾과 DSC법(Borchardt -Daniels)^{13,14)}에 의해 아래와 같이 계산되었다.

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n e^{(-E/RT)} \quad (1)$$

식 (1)은 일반적인 열분해속도식이다. 여기서 x는 전환율, t는 시간을 나타낸다. 식 (1)을 미분하면 식 (2)가 된다.

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = A(1-x)^{n-1} e^{(-E/RT)} \quad (2)$$

여기서 β는 시간에 따른 온도 상승율로 식 (3)과 같이 표현된다.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

식 (2)를 1차 반응이라고 가정하고 식을 정리하면 식 (4)가 된다.

$$\frac{d(1\beta/T_m^2)}{d(1/T_m)} = \frac{E}{R} \quad (4)$$

식 (4)가 Kissinger법의 최종식이다. 이 식의 기울기로부터 활성화에너지를 계산할 수가 있다.

DSC법은 식 (1)에서 전환율 x대신 엔탈피 H로 바꾸면 식 (5)가 된다.

$$\frac{dH}{dT} = Ae^{(-E/RT)(1-H)^n} \quad (5)$$

식 (5)를 1차라고 가정하고 양변에 대수를 취하면 식 (6)이 된다.

$$\ln \frac{(dH/dT)}{(1-H)} = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

2.2. NFPA 269에 의한 FED 계산

열분해시에 발생하는 독성가스들에 대한 FED를 이용하여 독성물질에 의한 반수치사농도 LC₅₀을 공시유기체인 동물에 대한 노출실험 없이도 계산한다. LC₅₀값은 CO, CO₂, O₂, HCN, HCL, HBr등의 성분이 있을 때 활용하는 방법으로서 식 (7)을 이용하여 FED값을 계산한다^{10,12)}.

$$\begin{aligned} FED(Fractional Effective Dose) &= \sum \frac{C_i}{LC_{50}(i)} \\ &= \frac{m[CO]}{[CO_2]-b} + \frac{21-[O_2]}{21-LC_{50}O_2} \\ &+ \frac{[HCN]}{LC_{50}HCN} + \frac{[HCl]}{LC_{50}HCl} + \frac{[HBr]}{LC_{50}HBr} \end{aligned} \quad (7)$$

식 (7)로부터 계산되어진 FED값을 식 (8)에 대입하여 연소된 물질의 LC₅₀값을 계산할 수 있다^{10,12)}.

$$LC_{50} = \frac{\text{시료의 질량 감소량}}{FED \times \text{공간용량}} \quad (8)$$

3. 실험

3.1. 시약

본 연구에서는 core, shell 원료로서 MMA (Methyl methacrylat), EMA(Ethyl meth-acrylate), BMA(n-Butyl methacrylate) Styrene(St.) (Junsei Chemical Co. Ltd.의 1급 시약)을 사용하였다. 개시제로는 PPS (Potassium Persulfate : Junsei Chemical Co. Ltd.제), 유화제는 SLS(Sodium Lauryl Sulfate : 일본유지), 물은 탈이온수를 사용하였다.

3.2. 중합장치 및 방법

Core-shell 라텍스제조에 이용한 반응기는 테프론 재질의 교반기가 부착된 용량 1L의 상하분리형 플라스크를 이용하였고, 온도 조절을 위해 0~100℃로 조절되는 항온조를 사용하였다. 그리고 반응도중에 단량체나 물의 손실을 방지하기 위하여 환류냉각기를 설치하였으며, Fig. 1에 그 중합장치를 나타내었

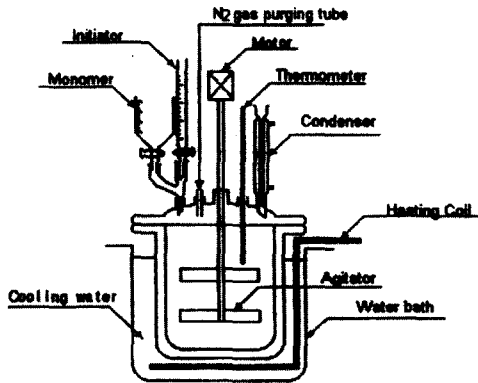


Fig. 1. Schematic diagram of core-shell emulsion polymerization.

Table 1. Synthetic composition for Core Latex (at 80°C, 200 rpm)

Ingredient	Amount(g)
Deionizer water	500
MMA, EMA, BMA	40
SLS	0.50
PPS	0.4

Table 2. Synthetic composition for Core-Shell Latex (at 80°C, 200rpm)

Ingredient	Amount(g)
Deionizer water	300
Styrene	10
Core latexs	100
PPS	0.1

다. Core 입자 제조에서 입자의 안정성을 높이기 위해 pre-emulsion 방법을 선택하였으며, 원료들의 조성을 Table 1에 나타내었다. Core-shell 라텍스의 제조를 위한 core 입자와 shell 입자의 중량비율은 1 : 1로 하였으며 구체적인 조성은 Table 2와 같다.

3.3. 분석방법

3.3.1. 구조분석

제조된 core-shell 라텍스의 합성여부와 구조 확인을 위해 FT-IR(Shimadzu제 8601-PC)를 이용하였다. 분석을 위한 시료는 합성시켜 얻은 시료를 KBr pellet법으로 제조하여 구조 분석을 하였다.

3.3.2. 열적특성분석

제조된 core-shell 라텍스의 활성화에너지와 열적 특성을 조사하기 위해 사용된 실험장치는 DSC

(Shimadzu제 TA-50)와 TGA (Perkin Elmer제)를 이용하였다. DSC의 승온속도는 4, 8, 12, 16, 20°C로 변화시키면서 질소를 10ml/min 유량으로, TGA는 승온속도를 10°C/min으로 하여 상온에서 700°C까지 승온시켜 실험을 행하였다. 각각의 시료는 약 5mg을 사용하였다.

3.3.3. Pyrolyzer Mass

열분해시에 발생하는 생성가스의 종류와 농도를 측정하기 위하여 Mass spectrometer (Hiden HPR 20)를 사용하였다. 승온속도를 10°C/min로 하였고, 샘플은 U자형 반응기에 두고 He를 100mL/min의 유량으로 흘리면서, 상온에서 700°C까지 가열하여 그때 생성되는 가스들을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Core-Shell 라텍스의 구조 확인

3.1.1. 적외선 분광분석 결과

적외선 분광분석 결과 개시제(PPS)와 중합한 MMA, EMA, BMA의 core 라텍스와 MMA/SM, EMA/SM, BMA/SM로 된 core-shell 라텍스구조를 FT-IR로 분석하여 Fig. 1에 나타내었다. (a), (b), (c)는 MMA, EMA, BMA의 core 라텍스구조 peak를, (d), (e), (f)는 core 라텍스에 shell로서 St.으로 합성한 core-shell 라텍스의 구조 peak를 나타내었다. 이 결과에 의하면 acrylate의 특성 피크가 파장이 1730cm⁻¹ (C=O)에서 나타났으며 core-shell 라텍스합성 후에도 그 특성 피크는 나타나고 있음을 알 수 있었다. 그리고 (d), (e), (f)에서는 core 라텍스에서는 나타나지 않는 St. peak가 700cm⁻¹(=CH, Out-of-Plane)에서 나타나고 있음을 알 수가 있었다. 이 결과로서 합성되어진 라텍스는 core-shell 구조로 되었다는 것을 알 수 있다.

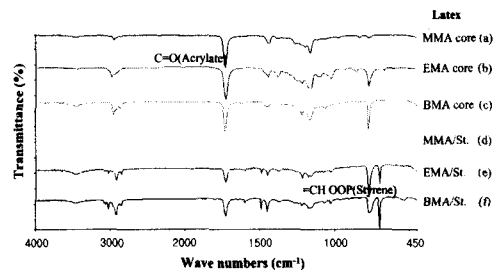


Fig. 2. FT-IR Spectrum of core-shell latexes.

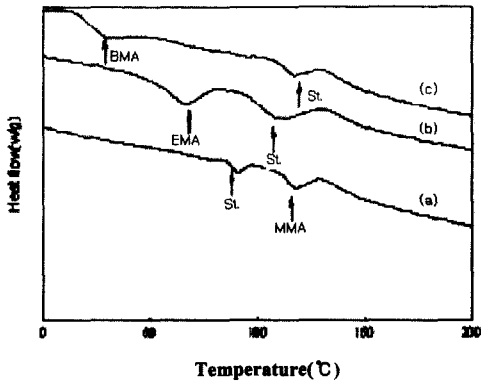


Fig. 3. DSC curves of core and core-shell polymer. (a) MMA/SM, (b) EMA/SM, (c) BMA/SM.

3.1.2. 유리전이온도(T_g) 측정

Fig. 3은 유리전이온도(T_g)를 측정된 DSC 곡선이며, (a)는 MMA/SM, (b)는 EMA/SM, (c)는 BMA/SM. 를 각각 나타내었다.

일반적으로 두 물질을 중합시켜 얻은 공중합체는 하나의 T_g 가 나타나는데 반해 Fig. 3의 (a), (b), (c)에서는 서로 다른 2개의 T_g 가 나타나고 있다. 그 이유는 한 입자내에 서로 다른 물질이 상 분리된 상태로 core와 shell 부분에 따로 존재하기 때문이다. 이상의 FT-IR분석과 DSC분석의 T_g 로부터 core-shell 라텍스가 합성되었다는 것을 알 수가 있었다.

3.2. 열적 특성

Fig. 4, 5는 MMA, EMA, BMA core 라텍스와 MMA/SM, EMA/SM, BMA/SM. core-shell 라텍스의 TGA분석결과를 나타내었다. 먼저 Fig. 4에는 core 라텍스만을 열중량 분석하여 나타내었으며, Fig. 5는 core-shell 라텍스를 열중량 분석한 결과를 나타내었다.

Fig. 4, 5을 비교하면 core로 된 라텍스들 보다 SM을 shell로 하여 core-shell 구조를 이루고 있는 라텍스의 초기 분해온도가 약 20°C정도 높아졌으며, 최종분해 온도 역시 20°C정도 높아짐을 알 수가 있었다. 이것으로 core-shell 라텍스가 core로만 이루어진 라텍스보다는 열적으로 안정하다는 것을 알 수가 있었다.

3.3. 분해 활성화에너지의 비교

Table 3은 core라텍스와 core-shell 라텍스의 활성화 에너지를 Kissinger법과 DSC법으로 계산하여 나

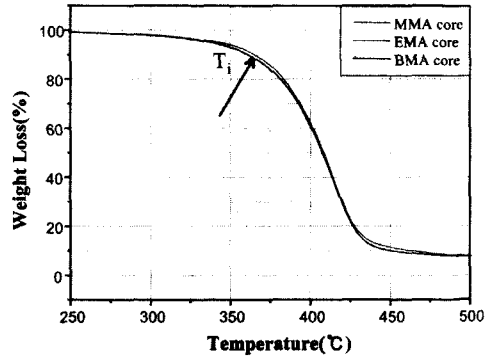


Fig. 4. TGA curves of core latex.

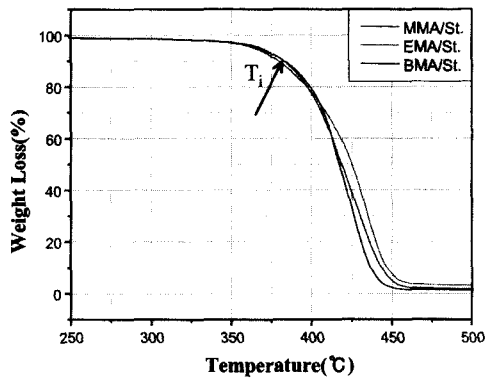


Fig. 5. TGA curves of core-shell latex.

타내었다. 여기서 Kissinger법은 가열속도를 변화시키면서 열분해시켜 얻은 열중량 곡선이 급격히 변화하는 지점에서 얻어진 DSC곡선의 최대분해 정점 온도 T_m 을 이용하여 분해활성화에너지를 계산하는 방법을 말함 그 분해활성화에너지 값은 $\ln(B/T_m^2)$ 과 $1/T_m$ 을 양축으로 하여 그려진 직선의 기울기로부터 얻는 방법이다.

Table 3. Comparison of activation energy by pendent group on core and core-shell latex.

	MMA core	EMA core	BMA core	MMA /SM	EMA /SM	BMA /SM
Kissinger	25.3	29.1	26.4	26.4	29.8	29.6
DSC	4	30.3	33.4	27.5	33.6	44.3
	8	50.7	53.5	48.2	52.1	62.5
	12	58.9	61.6	57.2	78.7	78.7
	16	55.4	57.2	55.2	70.3	60.9
	20	51.0	52.7	47.5	61.9	58.9
	Ave.	49.3	51.7	47.1	59.3	59.5

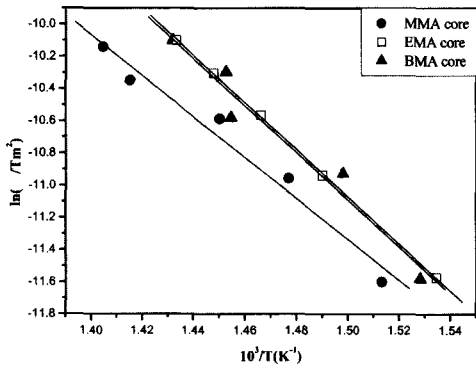


Fig. 6. Activation energy of Kissinger's method on core latex.

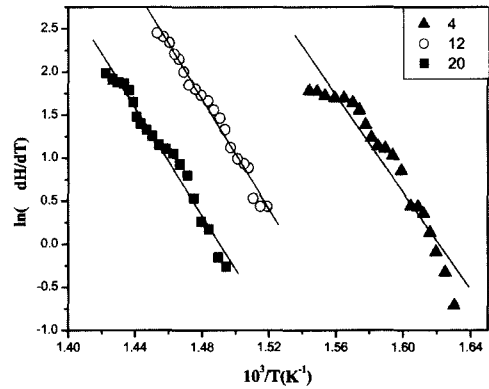


Fig. 8. Activation energy of DSC method on EMA core latex.

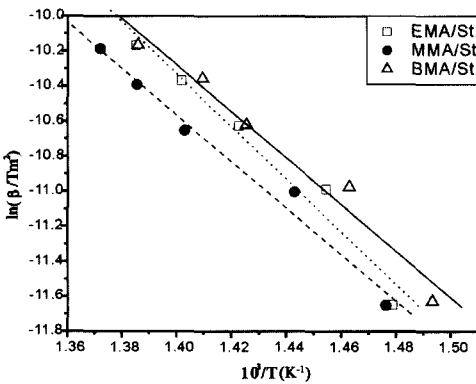


Fig. 7. Activation energy of Kissinger's method on core-shell latex.

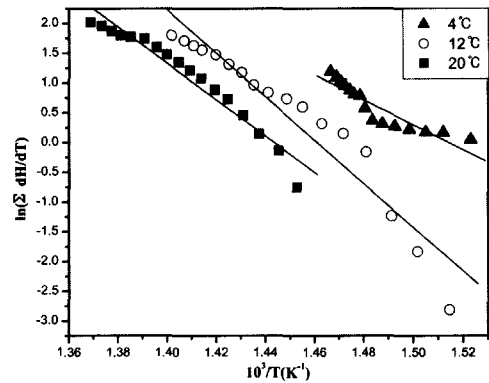


Fig. 9. Activation energy of DSC method on EMA/St. core-shell latex.

Fig. 6, 7은 분해 활성화에너지를 구하기 위하여 core 라텍스와 core-shell 라텍스를 Kissinger법에 적용시킨 그림이다. 여기에서 구한 분해 활성화에너지는 MMA, EMA, BMA core 라텍스가 25.3, 29.1, 26.4 kcal/mol이고 MMA/SM, EMA/SM, BMA/SM. core-shell 라텍스의 값은 각각 26.4, 29.8, 29.6 kcal/mol의 순서로 나타났다. DSC법은 각각의 가열속도에서 구한 곡선을 이용하여 일정한 온도 구간별로 측정된 열량값으로부터 분해 활성화에너지를 구하여 합하는 방법으로서 4, 8, 12, 16, 20 °C/min의 5가지 승온 온도별로 변화시켜서 얻어진 분해 곡선을 세분화하여 계산한 방법이다. DSC법은 식 (6)에서 $\ln(dH/dT)/(1-H)$ 와 $1/T_m$ 을 양측으로 하여 Kissinger법과 마찬가지로 그래프의 직선의 기울기로부터 분해 활성화에너지를 계산하였다.

Fig. 8, 9는 제조된 라텍스 중 분해 활성화에너지가 가장 높게 나타난 EMA, EMA/SM 라텍스를 DSC법을 이용하여 나타낸 그림이다. 승온 온도별로 값을 계산하여 구한 평균 분해 활성화에너지 값은

Kissinger 법에서 구한 값들과 같은 순서이며 그 값은 59.3, 59.5, 59.0 kcal/mol로 나타났다. 두 방법으로 구한 분해 활성화에너지 값의 차이는 있었으나 그 크기는 EMA/SM. core-shell 라텍스가 가장 크게 나타났다. 그 다음에 MMA/SM, BMA/SM의 순서로 그 경향은 동일하였다. 전체적으로 core-shell 라텍스가 core 라텍스보다 분해 활성화에너지가 높게 나타났다. 즉 core-shell 라텍스의 열적 안정성이 단일 라텍스보다 더 높다는 것을 알 수 있었다. 그러나 shell 물질분해에 따른 값의 차이는 크게 나타나지는 않았다.

3.4. 열분해시 생성가스의 독성감응

Pyrolyzer-Mass를 이용하여 3종류의 core-shell 라텍스가 열분해시에 발생하는 기체들의 종류와 조성으로부터 유효량분율(FED: Fractional Effective Dose)과 LC₅₀을 계산하여 Table 4에 나타냈다. 이 분석 결과는 실제 화재발생으로 가정하면 독성가스의

Table 4. Concentration of gases on thermal decomposition and value of FED LC₅₀

	CO (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	FED	LC ₅₀ (g/m ³)
MMA /SM	19.54	0.53	8.49	0.805	1,774
MMA core	20.19	1.64	10.16	0.697	2,070
EMA /SM	18.42	0.94	7.65	0.858	1,665
EMA core	19.03	2.90	9.15	0.762	1,875
BMA /SM	22.89	0.27	8.17	0.826	1,729
BMA core	23.65	0.83	9.77	0.723	1,975

FED를 이용하여 물질의 독성잠재력을 계산할 수 있다. 이 방법은 공시유기체인 동물에 대한 노출실험 없이도 독성이나 질식성기체에 대한 유해성의 계산이 가능하다. 여기에서 계산한 반수치사농도의 값 LC₅₀은 CO, CO₂, O₂, HCN, HCL, HBr 등의 성분이 있을 때 활용하는 방법으로서 식 (7)을 이용하여 FED값을 계산한다. 본 실험에서 계산되어진 FED값은 Table 4에 나타내었다.

식 (7)에서 m과 b는 CO₂ 농도에 의존하는 값으로서 CO₂ 농도가 5%이하이면 m=18이고 b=122,000이며, CO₂농도가 5%이상이면 m=23이고 b=38,600이 된다¹⁰⁻¹².

각 물질에 대한 LC₅₀의 값은 식 (8)에 따라서 계산되어진다. 이 때 실험에서 사용되어진 공간용량은 7cm³이고, 질량손실 값은 TGA를 통하여 얻은 중량감소비를 통하여 계산하였다. 이때 계산되어진 값들은 Table 4에 나타내었다.

4. 결 론

3종류의 acrylate계를 core로 하고 St.를 shell로 한 core-shell 라텍스를 제조하여 구조 확인, 열분해 활성에너지 및 반수치사농도를 계산한 결과는 다음과 같다.

1) FT-IR과 DSC분석 결과에서 얻어진 T_g로부터 제조된 core-shell 구조를 확인하였으며, TGA분석 결과로부터 core-shell 라텍스의 초기분해 온도와 반응 종결온도가 core latex보다 약 20℃정도 높게 나타났다.

2) DSC분석 결과로부터, core-shell 라텍스의 분해

활성화에너지값은 Kissinger의 경우 MMA/SM, EMA/SM, BMA/SM의 순서로 26.4, 29.8, 29.6kcal/mol로 나타났고 DSC 범일 경우는 59.3, 59.5, 59.0kcal/mol로 나타났으며, core-shell 라텍스가 core 라텍스보다 열적인 안정성이 높다는 것을 알 수 가 있다.

3) Pyrolyzer Mass를 통하여 얻어진 유해 가스들의 FED를 계산하였고, 그 값으로부터 계산한 LC₅₀은 MMA/SM=1,774, EMA/SM=1,665, BMA/SM=1,729 (mg/m³)로 나타났으며 core라텍스의 경우에는 MMA = 2,070 EMA=1,875 BMA=1,975(g/m³)으로 나타났다.

감사의 글 : 이 논문은 2002학년도 부경대학교 발전기금 재단의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

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) 주영배, 이내우, 최재욱, 강돈오, 설수덕, "메틸 메타크릴레이트의 환경친화적인 광중합 및 열분해 특성", 산업안전학회지, 제16권, 제3호, pp. 68~75, 2001.
- 5) 이내우, 최재욱, 설수덕, "부틸메타크릴레이트의 환경친화적인 광중합 및 열분해 특성", 산업안전학회지, 제17권, 제2호, pp. 45~51, 2002.
- 6) W. I. Kim, S. D. Kim and S. B. Lee, and I. K Hong, "Kinetic characterization of thermal degradation process for commercial rubbers", J of Ind. Eng. Chemistry, Vol. 6, No. 5, pp. 348~355, 2000.
- 7) J. Pavlinec, M. Lazar and K. Csomorova, "The oxidative decomposition of poly-methyl methacrylate Crosslinked poly-butyl acrylate core-shell polymers", Polym. Degradation and Stability, Vol. 57, pp. 307~312, 1997.
- 8) B. J. Holland, J. N. Hay, "The thermal degradation of poly(vinylacetate) measured by thermal analysis Fourier Transform Infrared Spectroscopy", Polym. Vol. 43, pp. 2207~2211, 2002.
- 9) 강윤진, "플라스틱의 열분해 특성에 관한 연구 (PS/SAN/ABS)를 중심으로", 부경대학교 학위논문, 2000.

- 10) NFPA, "Standard test method for : Developing toxic potency daata for use in fire hazard modeling", NFPA 269-1~269-16, 1996.
- 11) J. Talandis, J. D. Innes and A. W. Cox, "Combustion toxicity analysis : advances using a specialized sampling technique for Fourier Transform Infrared Analysis", International Symposium on fire Sci. and Tech., pp. 178~184, 1997.
- 12) V. Babrauskas, G. Richard, and C. Levin, "A methodology for obtaining and using toxic potency data for fire hazard analysis", Fire Safety J. Vol. 31, pp. 345~358, 1998.
- 13) H. E. Kissinger, "Reaction kinetics in differential thermal analysis", Anal. Chem., Vol. 29, No. 11, pp. 1702~1706, 1957.
- 14) 권재범, 이내우, 설수덕, "PVAc 라텍스 접착제의 열적 안정성에 대한 고찰", 산업안전학회지, 제18권, 제3호, pp. 81~87, 2003.