

탄산칼슘과 메타크릴산 메틸 Core-Shell 에멀전 고분자의 합성

박근호*, 송주영, 최성현, 손태철, 김남석, 이수, 김덕술¹

창원대학교 공과대학 화공시스템공학과

¹동명정보대학교 컴퓨터공학과

(khopark@sarim.changwon.ac.kr*)

Synthesis of Calcium Carbonate/Methyl Methacrylate Core-Shell Polymer

K.H. Park*, J.Y. Song, S.H. Choi, T.C. Son, N.S. Kim, S. Lee, D.S. Kim¹

Department of Chemical Engineering, Changwon National University

¹Department of Computer Engineering,

Tongmyong University of Information Technology

(khopark@sarim.changwon.ac.kr*)

1. 서론

고분자 소재의 기능 향상을 위해 2종 이상의 다른 고분자 성분을 한 입자 내에 가지는 즉, 내부와 외부가 다른 고분자 성분을 나타내는 core-shell 구조의 composite particle 을 가지는 latex를 합성하는 기술은 고분자의 화학적, 기계적 특성을 향상 시킨다. 유화 중합으로 제조되는 중합체는 취급이 간단할 뿐 아니라 반응속도 조절이 용이하고 중합도가 큰 것 또는 다른 중합법으로 불가능한 혼성중합체를 얻을 수 있다[1-2]. Core-shell polymer는 polymer 조성이 다른 고분자 입자의 blending과 공중합 polymer 입자의 물성과는 달리, 한 입자내에서도 상반된 물성을 동시에 나타낸다는 특징을 가진다[3-4].

Core-shell polymer는 소수성-친수성이 다른 또는 유리전이온도(Tg)가 다른 두 종류의 단량체를 각각 두 단계로 중합하여 입자내부 core와 외부 shell의 고분자 조성이 다른 유기/유기형과 무기물 입자를 core로 하여 그 core 입자 위에 단량체를 shell을 중합한 무기/유기 복합 latex로 대별된다[5].

본 연구에서는 무기물인 CaCO₃에 유기고분자인 methyl methacrylate(MMA)를 캡슐화하여 복합 소재로 사용 가능하도록 하기 위해 EMULON-S133D(음이온계면활성제)을 CaCO₃제조시에 흡착 시킨 다음 이를 core로 MMA를 shell로 하는 무기/유기 복합 core-shell polymer를 제조하였다.

2. 실험방법

2-1. 시약

CaCO₃ 제조시에 사용한 sodium hydrogen carbonate와 calcium nitrate는 각각 Kanto Chemical Co, Inc와 Junsei Chemical Co, Ltd.의 1급 시약을 그대로 사용하였고 계면활성제는 동남 합성(주)의 EMULON-S133D (S133D)를 사용하였다. 물은 탈 이온수를 사용하였고, 개시제로는 Aldrich에서 제조한 potassium persulfate(KPS) 1급 시약을 사용하였다.

2-2. 실험방법

본 연구에서 사용한 실험 장치를 Fig.1에 나타내었다. 1000mL 5구 플라스크에 증류수 352g과 계면활성제 S133D를 8g을 주입하여 40°C에서 30분간 교반하면서 균일하게 녹인 다음 NaHCO_3 40g을 첨가하고 다시 60분간 균일하게 교반시켰다. 다른 비이커에 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 을 증류수에 녹여 20wt% 용액을 제조하고 이 용액 400g을 NaHCO_3 와 S133D가 용해되어 있는 반응기에 2 시간에 걸쳐 주입하면서 CaCO_3 생성반응을 시켰다. 주입이 끝난 후에 1시간 가량 유지, 숙성 반응시켰다. 반응이 끝난 후 상등액은 버리고 침전물만 증류수로 세척후 여과 시킨 다음 40°C에서 건조하여 CaCO_3 분말을 제조하였다.

CaCO_3 에서의 MMA encapsulation을 위하여 앞서 제조한 CaCO_3 분말을 이온 교환수에 분산시켜 상하분리형 5구 반응기에 주입한 다음 질소가스로 30분간 Purging 하여 반응기내의 용존 산소를 제거하였다. 85°C에서 MMA 8g과 그 양에 대해 1.0%인 KPS를 주입하여 50분간 반응을 진행시키고 10분간 숙성시켜 1차 Shell중합을 하였다. 생성된 core-shell polymer에 1차 Shell 중합 시와 같은 방법으로 주입해서 2차, 3차 Shell 중합을 하였다. 그리고 전환율 및 계면활성제 흡착율의 측정은 반응시간에 따른 전환율은 반응물의 고형분을 측정후, 다음 식에 의해 계산하였다. 이때 반응물의 고형분은 일정한 시간 간격을 두고 채취한 시료를 알루미늄 접시에 담아 1시간 동안 130°C로 유지되는 건조기에서 30분간 건조시켜 구하였다.

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

여기서 W_t 는 채취한 시료중량(g), W_d 는 건조후의 시료중량(g) 및 T_s 는 100% 전화시의 이론적인 고형분 값이다.

CaCO_3 에 흡착된 계면활성제의 흡착율(%)은 회분을 측정하여 계산하였다. 회분은 시료를 실리카 도가니에 담아 3 시간 동안 450 °C로 유지되는 전기로에서 가열한 다음 구하였다.

$$\text{계면활성제흡착율}(\%) = 100 \times \frac{(W_S - W_R)}{W_S}$$

여기서 W_S 는 채취한 시료의 중량 (g), W_R 는 열분해 후의 잔류 시료 중량 (g)을 나타낸다. 그리고 CaCO_3 core와 CaCO_3/MMA core-shell polymer의 구조를 확인하기 위해 기기는 SEM과 DSC를 사용하였다.

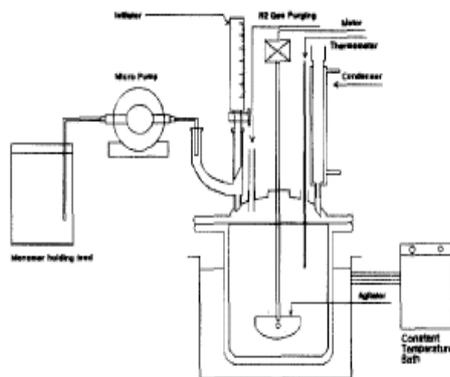


Fig.1. Experimental apparatus for semi-batch polymerization.

3. 결과 및 고찰

3-1. 흡착된 계면 활성제의 영향

CaCO₃제조시 넣는 계면 활성제의 양변화에 대해 CaCO₃에 계면 활성제가 흡착되는 양을 구하여 Fig.2에 나타내었다. Fig.2에서 EMULON-S133D(S133D)양은 4, 8, 12, 16g으로 하였으며 양이 증가함에 따라 흡착율도 증가하였지만 그 차는 크지 않았다.

S133D 양변화에 관계없이 얻어진 흡착율은 46% 정도였다. 그리고 CaCO₃에 흡착된 계면 활성제가 shell중합시에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 S133D가 흡착된 CaCO₃에 MMA shell 중합하는 경우와 동량의 S133D를 shell 중합 직전에 CaCO₃에 첨가시켜 MMA shell 중합할 때의 전환율을 Fig.3에 나타내었다. 2.0wt%의 S133D를 첨가하여 제조한 흡착된 CaCO₃중의 S133D를 1.2wt%임을 확인하였는데 0.8 wt%의 S133D는 여과와 세척공정에서 씻겨 나간 것으로 생각되었다. Fig.2에서 보는 바와 같이 S133D가 흡착된 CaCO₃의 shell 중합 경우 전환율이 S133D를 흡착시키지 않고 중합 직전에 첨가한 CaCO₃의 shell 중합 경우보다 낮음을 알 수 있다. 이것은 S133D가 흡착된 경우는 대부분 CaCO₃표면에서 중합이 일어나는 반면에, 중합직전에 S133D를 첨가한 경우는 대부분의 S133D가 CaCO₃ 일부는 흡착되지만 전자의 경우보다는 상대적으로 많은 양의 S133D가 CaCO₃에 흡착되지 않고 수상에서 micelle을 형성하여 MMA가 중합할 많은 장소를 제공하므로 동일한 시간 내에 전환율이 증가된 반면에 CaCO₃에 capsulation 되지 않은 독립된 PMMA 입자가 많이 생성된 것으로 생각되었다.

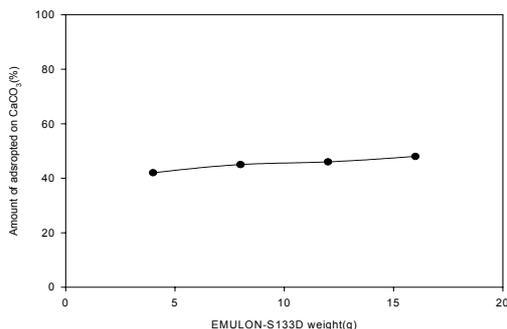


Fig. 2. Percentage of surfactant adsorbed on the surface of CaCO₃ particle.

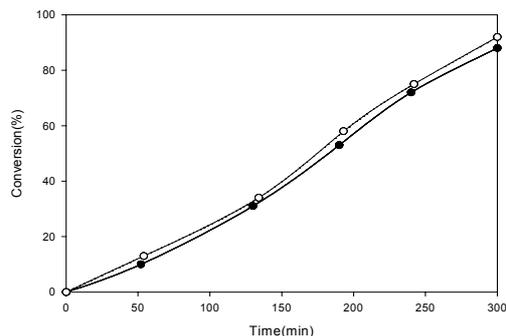


Fig.3. Conversion of MMA polymerization in the presence of the core particle
 -○-: CaCO₃ and EMULON-S133D added just before polymerization
 -●-: EMULON-S133D adsorbed.

3-2. Core-shell 고분자 합성 확인

DSC를 이용하여 CaCO₃/MMA core-shell polymer입자의 Tg를 조사한 결과 130°C와 180°C부근에서 두개의 Tg가 나타났다. 이는 CaCO₃와 MMA가 상 분리된 상태로 core와 shell부분이 따로 존재하므로 각각 다른 온도에서 Tg가 나타난 것으로 추정된다. Fig.4의 (a)는 CaCO₃ core를 나타낸 SEM 사진으로써 표면이 구형의 모양을 나타내고 있으며 계면 활성제가 잘 흡착되어 있음을 보여주고 있다. (b)는 CaCO₃ core/MMA core-shell polymer의 SEM 사진으로써 구형을 유지하지 못하고 육면체의 모양에 가깝다. 이것은 원래 구형인 CaCO₃ core에 shell 중합된 MMA가 덮여졌기보다는 MMA 단독으로 중합된 것으로 보인다.

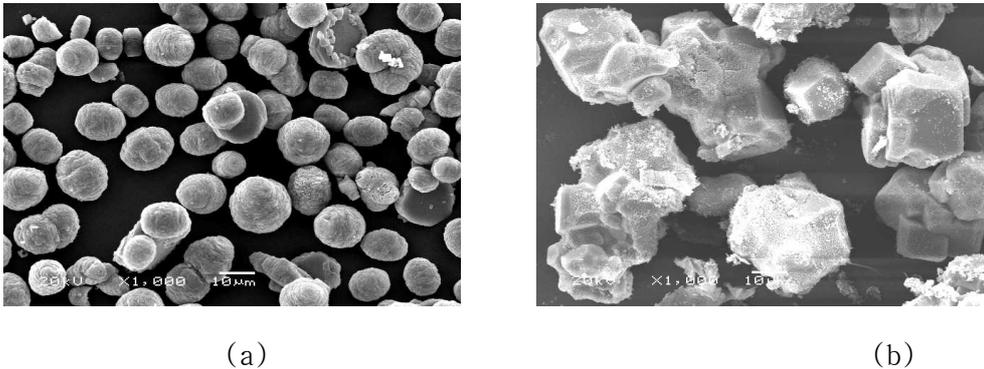


Fig.4. SEM micrograph of (a) CaCO_3 core and (b) CaCO_3/MMA core-shell polymer at 1000X magnification.

4. 결론

무기 화합물인 CaCO_3 core 와 MMA의 shell로 이루어진 무기/유기 Core-shell polymer 의 중합반응을 고찰하고 그 복합 Core-shell polymer 의 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CaCO_3/MMA 의 CaCO_3 제조시에 2.0wt%의 S133D를 첨가하여 CaCO_3 에 흡착 시킨 후 MMA shell을 중합한 CaCO_3 에 대부분의 MMA가 encapsulation된 무기/유기 Core-shell polymer를 얻었다.
2. CaCO_3/MMA Core-shell polymer의 입자모양 관찰로 CaCO_3 에 MMA가 encapsulation 하고 있음을 확인하였다.

참고문헌

1. L. S. Park, "Emulsion Polymerization", *Polym. Sci. and Tech.*, **1**, 216 (1990).
2. N. S. Kim, D. S. Kim, and K. H. Park, "Synthesis of Inorganic/Organic Core-Shell Polymer", *J. of Kor. Oil Chem. Soc.*, **19**, 265 (2002).
3. D. I. Lee and T. Ishikawa, "The formation of inverted core-shell latex" *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 147 (1983).
4. M. Devon, and J. Gardon, "Effects of core-shell latex morphology on film forming behavior", *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2119 (1990).
5. L. E. Nielsen, "*Mechanical Properties of Polymer and Composite*", Vol. 2, Marcel Dekker Inc. New York (1974).