

TiO₂/Acrylate 코어-셸 합성에서 계면활성제의 영향에 관한 연구

김덕술[†] · 박근호^{*}

[†]동명대학교 의용공학과

^{*}창원대학교 화학시스템공학과

(2010년 2월 13일 접수 ; 2010년 3월 22일 채택)

A Study on the Effect of Surfactant in Synthesizing Titanium Dioxide/Acrylate Core-Shell Polymer

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 February 13, 2010 ; Accepted March 22, 2010)

Abstract : Titanium dioxide particles are used as photocatalysts, sensors, adsorbents and catalyst. Core-shell polymers of inorganic/organic pair, which have both core and shell component, were synthesized by sequential emulsion polymerization using Acrylate as a shell monomer and potassium persulfate (KPS) as an initiator.

We found that when Acrylate core prepared by adding 0.5~2.0 wt% EU-S133D, Titanium dioxide /Acrylate core-shell polymerization was carried out on the surface of Titanium dioxide particle without forming the new Titanium dioxide particle during acrylate shell polymerized in the inorganic/organic core-shell polymer preparation.

The structure of core-shell polymer were investigated by measuring to the thermal decomposition of polymer composite using thermogravimetric analyzer(TGA) and morphology of latex by scanning electron microscope(SEM).

Keywords : Titanium dioxide, core-shell, acrylate, polyoxyethylene alkylether sulfate, thermogravimetric analyzer(TGA)

[†]주저자

^{*}교신저자 (E-mail : khopark@changwon.ac.kr)

1. 서론

나노입자재료 연구는 최근에 활발하게 이루어지는 첨단산업의 핵심소재로서 광촉매, 전자소재 촉매 및 생체재료등과 같은 적용분야가 매우 다양하다[1,2]. 이 가운데 이산화 티탄(이하 TiO_2)는 기술적 용용에 가장 많이 사용되는 물질로 빛을 차단시키는 산란효과가 우수하며, 내열성이 뛰어나고 굴절율이 매우 높아서 백색 안료의 주종이 되고 있으며 페인트, 제지, 고무, 플라스틱 등에 사용되고 있다[3,4]. 그리고 광촉매 특성을 가지고 있으며 화학적으로 안정하기 때문에 적용분야가 광범위하여 성질과 제법이 활발하게 연구되고 있는 물질이다[5,6]. 또한 TiO_2 는 독성이 없기 때문에 치약, 화장품, 의약품 등에 널리 이용되고 있으며, 산소센서, 유전재료, 충전제, 코팅제 등의 기능성 재료 및 유기화합물의 광분해 반응의 촉매제로 사용되고 있다[7]. 이 같은 TiO_2 는 다양한 형태를 가지는데, 결정구조에 따라 루틸상, 아나타제상 및 브루카이트상으로 구분되어 알려지고 있는 것이 대표적인 루틸상 형태이며, 이 가운데 아나타제상 및 브루카이트상은 고온에서 비가역과정을 통하여 루틸상으로 전환된다고 알려져 있다[8,9]. 그런데, TiO_2 의 용용분야는 입자크기, 표면상태, 입자형태와 결정구조 등과 같은 특성에 따라 달라지게 된다[10-13]. 이러한 특성을 가진 TiO_2 가 형태적으로 안정된 구조를 유지하기 위해서는 층간의 접착력이 있어야 하며 대부분의 경우 이는 일반적인 합성방법인 TiO_2 중합에 의해 얻어진다.

TiO_2 중합에서 셸이 코어 위에 균일한 두께로 형성되기 위해서는 코어-셸을 이루는 고분자성분의 친수성 및 소수성의 관계와 상용성, 유리전이온도(T_g), 물에 대한 용해도, 단량체의 비율, 첨가방법, 유화제, 개시제의 종류와 양 등 많은 인자들을 고려해야 한다[14-18].

본 연구에서는 TiO_2 의 코어-셸 합성시 음이온 계면활성제인 polyoxyethylene alkyl ether sulfate salt (EU-S133D)를 사용하여 무기/유기 복합 코어-셸 중합체를 제조하였다.

2. 실험

2.1. 시약

무기/유기 복합 코어-셸제조시 사용한 titanium dioxide는 Daejung의 1급시약을 그대로 사용하였고, 동남합성(주)에서 유화중합으로 개발된 음이온계면활성제로서 넓은 범위의 온도와 pH에 안정하고 내한성이 좋은 polyoxyethylene alkylether sulfate (EU-S133D)를 사용했으며, 물은 탈이온수를 사용하였다. 그리고 중합에 사용된 시약은 Yakuri Pure Chemical Co. Ltd의 MMA, 유화제는 일본유지(주)에서 제조한 1급 시약인 SLS, 개시제로는 Junsei Chemical Co. Ltd의 potassium persulfate(KPS)를 사용하였다.

2.2. 실험장치

본 연구에서 중합에 사용된 장치는 용량 1000 mL의 상하분리형 5구 플라스크를, 교반기는 날개가 2개인 paddle type를 사용하였다. 모터는 회전속도가 800rpm까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0 - 100°C 까지 조절되는 물중탕을 사용하였고 온도계는 일반수온온도계를 사용하였다. 반응 도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류 냉각기를 설치하고, 교반기의 축부분은 silicone sleeve-joint를 사용하였다. 본 연구에 사용한 실험 장치를 Fig. 1에 나타내었다.

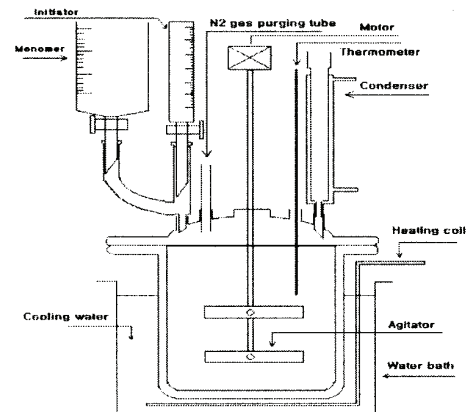


Fig. 1. Experimental apparatus for semi-batch polymerization.

2.3. 실험방법

1000 mL의 상하분리형 5구 플라스크에 증류수 491g과 Titanium dioxide 4g과 음이온계면

활성제 EU-S133D 1.0g 을 주입한 다음 질소 가스로 30분간 purging하여 반응기 내의 용존 산소를 제거한 다음 40 °C에서 30분간 균일하게 교반시켰다. 그 후 85 °C에서 아크릴계 유기물(MMA) 4 g과 그 양에 대해 2.0 %인 KPS를 주입하여 50분간 반응을 진행시키고 10 분간 숙성시켜 1차 셸 중합을 하였다. 생성된 셸 중합체에 아크릴계 유기물(MMA)와 KPS를 1차 셸 중합시와 같은 방법으로 주입해서 2차 셸 중합을 하였다. 계속해서 3차 중합도 같은 방법으로 중합하였다. 이렇게 중합을 여러 차례 하는 이유는 보다 셸 중합이 잘 일어나도록 하기 위해서이다. 아크릴계 유기물을 연속적으로 주입하는 무기/유기 코어-셸이 생성되기 보다는 아크릴계 유기물(MMA)가 단독 중합체가 생성될 경향이 크기 때문이다. 이러한 현상을 방지하기 위해서 아크릴계 유기물을 주입시 droppig panel을 사용하여 1분에 한 방울이 떨어질 정도의 속도로 천천히 주입 하여야한다.

그리고 중합된 이산화티탄/아크릴계 유기물의 코어-셸의 열분해에 의한 중량감소를 확인하기 위해 Thermogravimetric Analyzer(TA 5000/SDT 2960 DSC Q10 TA INSTRUMENTS)를 사용하였고, 그리고 중합체의 입자크기 및 균일성은 주사전자현미경 scanning electron microscope (SEM/EDS-jeol) : JSM-5610을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TGA에 의한 코어-셸 중합체 확인

Fig.2는 계면활성제 EU-S133D(0.5g)로 제조한 TiO₂/MMA 코어-셸 중합체의 열분석 결과를 나타내었다. 그림에서 보이듯이 약 110 °C 부근에서 약 1.6%의 무게 감소를 볼 수 있는데 이는 MMA가 분해되는 것을 알 수 있다. 그 이후 약 370~440 °C에서 약 1.7%의 중량감소를 확인할 수 있는데 이는 계면활성제임을 알 수 있었으며 그 이후 나머지는 무기물임을 알 수 있었다.

Fig.3은 계면활성제 EU-133D(2.0g)로 제조한 TiO₂/MMA 코어-셸 중합체의 열분석 결과를 나타내었다. 그림에서 보이듯이 분해온도가 약 120 °C 근처에서 약 2.3%의 MMA 무게 감소를 볼 수 있는데 이는 소량 포함되어 있는 수

분증발과 유기물의 분해로 인한 현상이다. 그 이후 약 420 °C에서 약 25%의 중량감소를 확인할 수 있는데 이는 계면활성제임을 알 수 있었다.

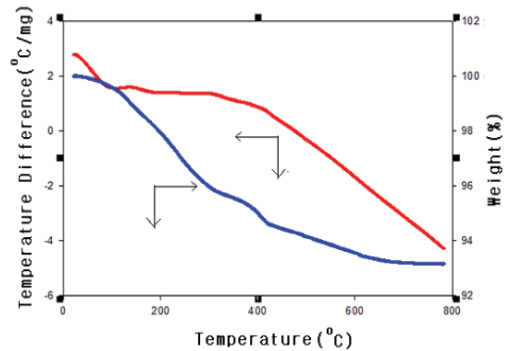


Fig. 2. TGA curves of TiO₂/MMA core-shell polymer in nitrogen (EU-S133D 0.5g).

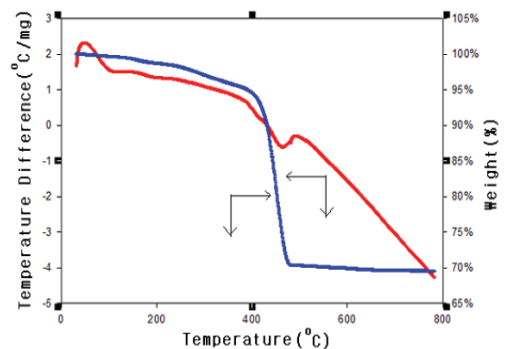


Fig. 3. TGA curves of TiO₂/MMA core-shell polymer in nitrogen (EU-S133D 2.0g).

3.2. SEM에 의한 코어-셸 중합체 확인

Fig.4는 음이온성 계면활성제 EU-S133D를 이용한 TiO₂/MMA 코어-셸 중합체의 SEM 이미지로 타원형 모양을 나타냄을 관찰할 수 있으며 그 크기는 약 150nm 정도이다. 이는 원래 구형이나 육면체형을 가지는 이산화티탄에 shell 중합된 MMA가 덮혀 있음을 알 수 있으며 일부 타원형이 아닌 것은 이산화티탄이 묻쳐있어 잘 분산되지 않은 것으로 보인다.

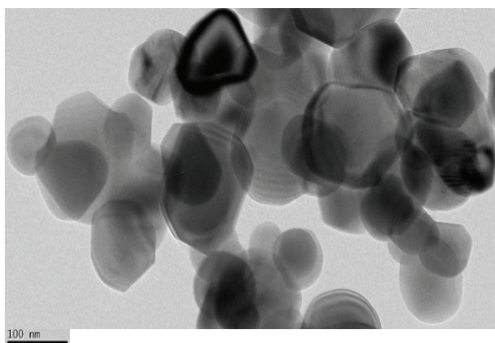


Fig. 4. SEM micrograph of TiO_2/MMA core-shell polymer(EU-S133D 0.5g).

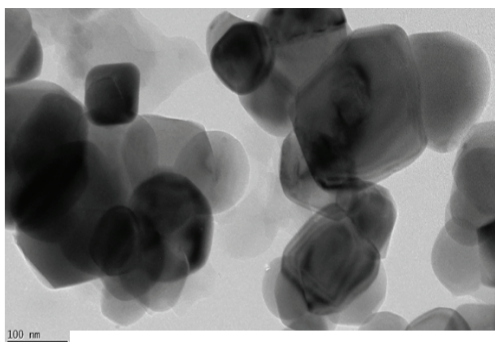


Fig. 5. SEM micrograph of TiO_2/MMA core-shell polymer(EU-S133D 4.0g).

Fig.5는 음이온성 계면활성제 EU-133D 2.0g을 사용하여 TiO_2/MMA 코어-셸 중합체의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. TiO_2 의 많은 입자들이 응집된 상태로 존재하기 때문에 형태상으로는 명확히 구분하기 어려우며 원래의 육면체 형태가 타원형에 가까워짐을 알 수 있으며 그 크기는 약 170nm 정도이다.

4. 결론

아크릴을 사용한 TiO_2/MMA 코어-셸 중합체 형성반응에서 음이온성 계면활성제의 양에 대한 영향을 TGA를 사용하여 그 물성을 조사하였으며, 또한 SEM에 의한 입자 모양을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 음이온성 계면활성제로 EU-S133D 사용하여 MMA의 무기/유기 코어-셸 캡슐을 얻을 수

있었다.

2. TiO_2/MMA 코어-셸 캡슐 형태는 SEM에서 외관상으로 볼 때 계면활성제 EU-S133D의 양이 2.0g 보다는 0.5g이 상대적으로 입자생성이 더 잘 됨을 알 수 있었다.
3. 코어-셸의 제조에서 음이온성 계면활성제 EU-S133D의 영향은 본 연구의 범위 내에서는 계면활성제의 양이 상대적으로 많아 질수록 TiO_2 입자들이 뭉쳐져 크기가 커지고 입자생성이 잘 안됨을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. Zheng Y, Shi E, Chen Z, Li W, Hu X, Influence of solution concentration on the hydrothermal preparation of titania crystallites, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1547, (2001).
2. L. H. Lee and Y. S. Yang, Influence of the Molar Ratio of Cl-total:Ti+4 on the Crystalline Structure in Preparation of TiO_2 from Aqueous TiOCl_2 Solution by Homogeneous Precipitation Method, *J. Kor. Jnd. Eng. Chem.*, **16**, 785 (2005).
3. J. M. Henmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, G. Lassaletta. AR. Gonzalez-Elipse, and A. Femandez', Characterization and Photocatalytic Activity in Aqueous Medium 이 TiO_2 and AgTiO_2 Coatings on Quartz, *Appl Catal B*, **13**, 219 (1997).
4. S.-S. Choi, S. G Lee, C. w. 100. S. S. Im, and S. H. Kim, Formation of Interfiber Bonding in Ectrospun Poly(etherimide) Nanofiber Web, *J. Mater Sci*, **39**, 1511 (2004).
5. Jiang Zhao, Changwen Jia, Huigao Duan, Hui Li, Erqing Xie, Structural properties and photoluminescence of TiO_2 nanofibers were fabricated by electro - spinning, *Journal of Alloys and Compounds*, **461**, 447 (2008).
6. Yanhuai Ding, Ping Zhang, Zhilin Long, Yong Jiang , Fu Xu , Jianguang Lei, Fabrication and photocatalytic property of TiO_2 nanofibers, *J. Sol-Gel Sci. technol*,

- 46, 1769 (2008).
7. Tianzhu Zhang, Liqin Ge, Xing, Wang, Zhongze Gu, Hollow TiO₂ containing multilayer nanofibers with enhanced photocatalytic activity, *Polymer*, **49**, 2898 (2008).
 8. A. Pottier, C. Chaneac, E. Tronc, L. Mazerolles, and j. P.Jolivet, Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media, *J. Material Chemistry*, **11**, 1116 (2001).
 9. H. D. Nam, B. H. Lee, S. J. Kim, C. H. Jung, j. H. Lee, and S. Park, Preparation of ultrafine crystalline TiO₂ powders from aqueous TiCl₄ solution by precipitation, *Japanese J. Applied Physics*, **37**, 4003 (1998).
 10. J. Yang, S. Mei, and j. M. F. Ferreira, Hydrothermal synthesis of nanosized titania powders: Influence of peptizing agent on the crystalline phase and phase transitions, *J. American Ceramic Society*, **83(6)**, 1361 (2000).
 11. L. Gao and Q. Zhang, The promoting effect of sulfate ions on the nucleation of TiO₂(anatase) nanocrystals, *Materials Transactions*, **42(8)**, 1676 (2001).
 13. X. Z. Aing, Z. Z. Qi and Y. Z. He, Effect of Hydrolysis Water on the Preparation of Nano-crystalline Titania Powder via A Sol-Gel Process, *J. Met. Sci. Lett.*, **14**, 21 (1995).
 14. 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).
 15. J. S. Yoon and H. J. Jin, Emulsion Polymerization, *Polymer Sci. and Tech*, **7**, 412 (1996).
 16. 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).
 17. S. D. Seul, S. R. Lee, and N. W. Lee, A Development of Nontoxic Composite Latex Using CaCO₃/ PEMA, *J. Kor. Soc. of Safety*, **17(4)**, 133 (2002).
 18. 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).