

工學碩士 學位論文

Al(OH)<sub>3</sub> 콜로이드 수용액에서 메틸  
메타크릴레이트의 유화 중합과  
특성에 관한 연구

이 論文을  出함

2004年 2月

釜慶大學校 大學院

寫眞情報工學科

朴 恩 珠

# 朴恩珠의 工學碩士 學位論文을 認准함

2003年 12月 26日

主	審	工學博士	鄭	容	錫
委	員	理學博士	鄭	淵	泰
委	員	理學博士	林	權	澤



# 목 차

1. 서론.....	1
2. 이론적 배경.....	3
2.1. 난연제.....	3
2.1.1. 난연제 정의.....	3
2.1.2. 무기 난연제 수산화알루미늄.....	3
2.2. 무기물 분말의 분쇄.....	5
2.2.1. 분쇄 장치.....	5
2.2.2. 입자의 성질.....	7
2.3. 유화 중합(Emulsion polymerization).....	11
2.3.1. 개요.....	11
2.3.2. 유화 중합의 구성성분.....	11
2.3.3. 유화 중합의 특징.....	19
2.3.4. 기본 반응식.....	21
2.3.5. 유화중합의 단계.....	23
3. 실험.....	25
3.1. 시약.....	25
3.2. 수산화알루미늄 콜로이드의 제조.....	26
3.3. 중합반응 장치.....	26
3.4. 수산화알루미늄 콜로이드 수용액에서 MMA의 유화 중합.....	28
3.5. 분석 장치 및 분석 방법.....	28
4. 결과 및 고찰.....	31
4.1. 수산화알루미늄 콜로이드의 제조.....	31
4.2. 수산화알루미늄 콜로이드에서 MMA의 유화 중합.....	35
4.3. 수산화알루미늄과 수산화알루미늄/MMA 중합체의 열분해 특성.....	41
5. 결 론.....	44
참고문헌.....	45

## List of Figure

<b>Figure 1.</b> properties of nano particles .....	8
<b>Figure 2.</b> Increase of particle's surface area .....	8
<b>Figure 3.</b> Phenomenon depend on particle's collision .....	9
<b>Figure 4.</b> Schematic representation of an emulsion polymerization system .....	21
<b>Figure 5.</b> Progress of ideal emulsion polymerization .....	24
<b>Figure 6.</b> Experimental measurements for synthesis of $\text{Al(OH)}_3$ colloid with MMA .....	27
<b>Figure 7.</b> SEM images of $\text{Al(OH)}_3$ before milling .....	31
<b>Figure 8.</b> DLS analysis of $\text{Al(OH)}_3$ after milling for 90 minutes .....	32
<b>Figure 9.</b> TEM image of $\text{Al(OH)}_3$ after milling for 90 minutes .....	33
<b>Figure 10.</b> Zeta potential analysis of nano sized $\text{Al(OH)}_3$ after milling .....	34
<b>Figure 11.</b> Scanning electron micrograph of results of emulsion polymerization (A)EP-1, (B)EP-2 .....	36
<b>Figure 12.</b> Scanning electron micrograph of results of emulsion polymerization (C)EP-3, (D)EP-4 and (E)EP-5 .....	37
<b>Figure 13.</b> Scanning electron micrograph of results of emulsion (EP-7).....	38
<b>Figure 14.</b> EDS analysis of result of EP-7 emulsion polymerization .....	39
<b>Figure 15.</b> TEM image of result of EP-7 emulsion polymerization .....	40
<b>Figure 16.</b> TGA analysis of $\text{Al(OH)}_3$ colloids .....	41
<b>Figure 17.</b> TGA analysis of $\text{Al(OH)}_3/\text{MMA}$ nanocomposites .....	42

## List of Table

<b>Table 1.</b> Equipments of milling .....	6
<b>Table 2.</b> Classification of surfactant .....	14
<b>Table 3.</b> Solubility of persulfate salt in water .....	15
<b>Table 4.</b> Data of initiator's decomposition .....	17
<b>Table 5.</b> Comparisons of Micelle and monomer droplet .....	20
<b>Table 6.</b> Emulsion Polymerization recipes for synthesis of MMA in the presence of $\text{Al}(\text{OH})_3$ colloid and results .....	35

# Emulsion polymerization of methyl methacrylate in the presence of Al(OH)<sub>3</sub> colloid

Eun-Ju Park

*Department of Photographic Science and Information Technology,  
Graduate School,  
Pukyong National University*

## Abstract

Aluminium hydroxides are widely used for their flame-retardant properties, in combination with their low cost. Sufficient flame retardant activity, high filler loading is required. Therefore, plastics filled with aluminium hydroxides particles often suffer from a severe reduction in mechanical strength. Core-shell polymerization of the filler particles might increase the filler/matrix interaction. Emulsion polymerization techniques resulting in a homogeneous polymer layer on the particle surface have been reported for submicron particles.

Nano sized amorphous aluminum hydroxides particles obtained by mill process. The aluminium hydroxides particles used in this investigation have an average diameter of 50nm. The core-shell of fine aluminium hydroxides collide was carried out by emulsion polymerization of methyl methacrylate(MMA). Aluminium hydroxides powder was carried out with the combination of electric charge between the ionic end group of surfactant and initiator. To explore the effect of electrostatic interactions between the inorganic surface and the ionic end group of the surfactant, sodium sulfate(SDS), ammonium(POE)alkyl aryl ether sulfate(Eu-S133D), nonionic surfactant polyoxyethylene(40)nonylphenyl ether(NP-1050) and cationic dodecyl trimethyl ammonium bromide(DTAB), anionic ammonium persulfate(APS), potassium persulfate(KPS) were added polymerization.

The polymer and morphology characteristics were characterized by DLS, SEM, EDS, TEM, TGA. In this study, core-shell of aluminium hydroxide with MMA collide by emulsion polymerization achieved by using a nonionic NP-1050, anionic Eu-S133D, APS initiator.

# 1. 서론

폴리머 시스템에서 무기물의 첨가는 고분자에 다양한 성능을 부여하게 된다.<sup>[1]</sup> 무기물 분말은 일반적으로 페인트, 코팅<sup>[2]</sup>, 플라스틱과 고무의 충전제<sup>[3]</sup>로 쓰이는데, 이와 같이 고분자 시스템에 사용되는 무기물들은 보통 가격이 저렴하기 때문에 비교적 낮은 가격으로 고분자에 성능을 부여할 수 있는 장점이 있다.

종래에 Arai 등은 무유화제 유화 중합으로 무기물 입자 표면에 고분자 입자를 정착시키는 중합을 하여 encapsulation된 입자를 얻었다.<sup>[4]</sup> 그리고 계면활성제에 의한 무기 분말의 표면을 처리하는 방법<sup>[5,6]</sup> 및 폴리머와 무기 분말 사이의 화학결합을 도모하는 커플링제(coupling agent)를 사용하는 방법<sup>[7,8]</sup>이 연구되었다. 1989년에는 Caris 등이 무기입자 표면의 hydroxyl기와 반응하는 silane 커플링제를 이용하여 무기입자 표면에서 고분자를 중합하였다.<sup>[9]</sup>

무기물 첨가제로 사용되는 알루미늄은 높은 내열성과 내화학적, 내식성, 고강도 등으로 인하여 내마모재, 스파크 플러그, 절연재 섬유 등 광범위하게 사용되고 있다. 특히 고순도의 알루미늄은 기계적 강도, 내열성, 내마모성, 내식성 등이 우수하기 때문에 세라믹스, 전기, 전자, 광학, 기계, 화학 등 여러 분야에서 첨단 소재로 널리 사용되어 있고 특히 첨단 산업의 발전에 따라 그 수요가 증가하고 있는 재료이다. 그리고 알루미늄 무기물은 내열성이 우수하여 난연제로도 쓰이는데 특히 수산화알루미늄은 기존의 널리 사용되어온 할로젠계 난연제와 달리 분해할 때 유독가스를 배출하지 않고 물을 배출하여 냉각효과를 주어 난연 작용을 하기 때문에 친환경적이고 난연 효과가 뛰어나며 가격이 저렴하기 때문에 난연재료로 선호되고 있다. 하지만 보통 첨가되는 무기물은 유기물과 낮은 상호 작용으로 인하여 제조된 중합체의 물리적 특성이 저하되는 경향이 있다.<sup>[10,11]</sup>

Van Herk and German은 1999년 무기입자와 pigment의 encapsulation 반응을 연

구하였다. 특히 환경에 유해한 유기용매를 사용하지 않고 수분산 상태에서 유화 중합(emulsion polymerization)법으로 무기물과 고분자의 나노컴포지트 제조에 관한 연구도 이루어지고 있다.<sup>[11]</sup> 그래서 폴리머 시스템에 무기입자가 삽입되어져 있는 나노컴포지트 (Nanocomposite) 시스템 합성에 대한 연구가 활발히 진행되어 오고 있다.<sup>[11] 21</sup> 최근 Luna-Xavier 등은 평균입자 68nm 크기의 실리카 졸을 사용하여 silica 무기입자와 MMA의 유화 중합을 통한 개시제 시스템에 대해서 연구하여 silica/MMA 나노컴포지트 라텍스 입자를 제조하였다.<sup>[22]</sup>

본 논문에서는 상업적인 마이크로 단위의 수산화알루미늄을 분쇄법을 이용하여 나노 크기의 수산화알루미늄 콜로이드를 제조하고, 이것을 중합용매로 사용하여 메틸 메타크릴레이트를 유화 중합함으로써 나노컴포지트를 제조하였다. 그리고 이 과정에서 비이온성, 음이온성 계면활성제와 양이온성, 음이온성 라디칼 개시제의 변화에 따른 유화 중합의 특성을 조사하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. 난연제

#### 2.1.1. 난연제 정의

플라스틱은 대부분 탄소, 수소, 산소로 구성된 유기물질로 연소하기 쉬운 성질을 가지고 있어서 이와 같은 성질을 물리·화학적으로 개선해 잘 타지 못하도록 첨가하는 물질을 난연제(Flame retardants)라 한다.

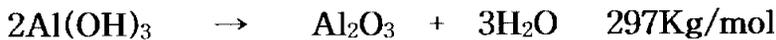
고분자의 난연화 방법에는 디자인 또는 분자구조 설계를 열적으로 안정한 수지의 합성, 기존 고분자를 화학적으로 개량하는 반응형 난연제, 난연제의 혼합 또는 합성을 통한 물리적 첨가의 첨가형 난연제, 난연제 코팅 또는 페인팅 방법 등이 있다. 반응형 난연제의 첨가제를 이용한 고분자의 화학적 개질은 첨가형 난연제와 같은 유기 물질 또는 특정 화학성분을 고분자의 주쇄 또는 측쇄에 화학적으로 결합시켜 분산 및 용해도 또는 상용성 차이에 따른 blooming 문제를 줄이거나 없앨 수 있다.<sup>123)</sup>

#### 2.1.2. 무기 난연제 수산화알루미늄

여러 가지 타입의 유, 무기 난연제에 대한 사용량이 전 세계적으로 크게 확대되고 있으나, 가장 많이 사용되고 있는 할로겐계인 브롬계 난연제는 화재시나 소각 시에 인체에 악영향을 미치는 유해 가스가 발생함으로서 인체에 무해하고

독성이 없는 비할로겐 난연제의 연구가 많이 진행되고 있다. 대표적인 비할로겐 난연제로는 인계, 질소계, 금속 수화물계, 안티몬계 등 종류가 다양하다.

이 중 무기계의 대표적인 난연제로서 수산화알루미늄은 난연제 전체 사용량의 30% 정도 차지하고 있을 만큼 그 성능이나 물성 등이 우수하다. 수산화알루미늄은 할로겐 비함유의 무독성, 저발연성으로 가공기계의 부식성이 적고 전기 절연성 또한 우수하며, 가격이 싸기 때문에 여러 분야에서 다양하게 사용되고 있다. 분해 온도는 200℃ 이상으로 가공시의 온도범위에 비교적 안정하기 때문에 사용하기에 편리한 점들이 많다. 수산화알루미늄은 34.6%의 물을 205℃ 이상에서 방출하여 dehydration 과정과 물의 증발열 과정에서 열을 뺏어 소화시킨다.<sup>[23]</sup>



<수산화알루미늄 난연 메카니즘>

수산화알루미늄은 다른 난연제와 비교해서 다음과 같은 장점을 가진다.

- 부식성이 없다.
- 연기의 발생이 적다.
- 산성기체를 발생시키지 않는다.
- 재활용이 가능하다.
- 연소기체에 의한 부식이 없다.
- 착색에 문제가 없다.
- 연소기체의 독성이 적다.
- 환경측면에서 안전하다.

## 2.2. 무기물 분말의 분쇄

### 2.2.1 분쇄 장치

분쇄방법에 있어서는 습식 방법과 건식 방법이 있다. 분쇄 실시 후 원하는 입도 분포는 분쇄 매체의 경도 등의 고려뿐만 아니라 분쇄 장치의 선택 또한 매우 중요하다. 분쇄기에서 분쇄되는 분쇄물의 경도에 따라서 분쇄기를 분류하면, 고경도물 분쇄, 중간 경도물 분쇄, 연성 분쇄 등으로 나눌 수 있다. 또한 분쇄물의 입도 분포에 따른 분류는, 조분쇄(coarse crushing), 중간분쇄(fine crushing), 미분쇄(fine grinding), 초미분쇄(ultra fine grinding)등으로 분류할 수 있다.

1차용 파쇄기는 큰 덩어리의 고체를 작은 덩어리로 파쇄 하도록 큰 일 에너지를 소모하는 장치인데, 250mm 크기로 파쇄 한다. 2차용 파쇄기는 1차용 파쇄기에서 나온 분쇄물을 약 6mm정도로 분쇄하는데 쓰이는 분쇄 장치이고, 분말기는 2차용 파쇄기의 파쇄생성물을 분말로 분쇄하는 장치로서, 그 생성물은 중간 분말기에서 더 작은 입도로 분쇄된다. 중간 분말기에서 나오는 생성물의 입도는 420 $\mu$ m 체를 통과하는 정도이고, 미분말기에서 나오는 생성물의 입도는 74 $\mu$ m 체를 통과하는 정도이다. 초분말기에는 6mm이하의 입도의 원료를 받아서 1 ~ 50  $\mu$ m 정도의 분쇄생성물을 만든다. 절단기는 일정한 모양과 크기(길이를 2 ~ 10 mm)의 입자를 만드는 장치이다.

Table 1 에 분류되어 있는 분쇄기들은 서로 다른 원리에 의하여 작동한다. 파쇄기는 대량의 고체를 조분쇄 하는데 쓰이는 저속 분쇄기이다. 파쇄기의 주된 형식에는 조크러셔, 선동 크러셔, 매끄러운 롤 파쇄기, 이 모양 롤 파쇄기 등이 있다. 앞의 3개는 압축 메카니즘으로 파쇄가 일어나는 장치로서, 매우 경도가 높

은 고체의 큰 덩어리를 파쇄 하는데 쓰이므로 광석이나 암석 등의 1, 2차 분쇄에 주로 쓰인다. 이 모양의 돌기가 롤에 붙어 있는 롤 파쇄기는 분쇄 원료를 찢으면서 파쇄 하는 작용을 가짐으로 비교적 경도가 약한 원료의 분쇄에 적합하다. 분말기 또는 분쇄기(grinder)는 중간 분쇄기로서 여러 가지 종류의 분쇄기가 이 부류에 속한다.

Table 1. Equipments of Milling

대분류	중분류	장치예
파쇄기 (crusher)	조쇄기 (coarse crusher)	조 크러셔(jaw crusher) 선동파쇄기(gyratory crusher)
	미쇄기 (fine crusher)	롤파쇄기(crushing roll)
분말기 (grinder)	중간 분쇄기 (intermediate grinder)	해머밀(hammer mill) bowl mill , roller mill 롤링압축밀(rolling-compression mill)
	미분말기 (fine grinder)	마모밀(attrition mill) 텀블링밀(tumbling mill) rod mill . ball mill , pebble mill , tube mill compartment mill
초미분말기 (ultrafine grinder)		내부선별기부착해머밀 (hammer mill with internal classification) 유체에너지밀(fluid energy mill) 교반식밀(agitated mill)
절단기 (cutting machine)		나이프식 절단기(knife cutter) 입방체 절단기(dicer) , 슬릿 절단기(slitter)

크러셔에서 나오는 분쇄물이 흔히 분말기에 원료에 공급되어 분말의 분쇄 생성물로 분쇄된다. 여기서 나타낸 상업적인 분말기의 주종은 해머밀(hammer mill)과 충격 분쇄기(impactor), 롤링 압축 분쇄기(rolling-compression machine), 마연기(attrition mill), 그리고 텀블링밀(tumbling mill, revolving mill)등이 있다. 일반적으로 산업용 분말은 평균 입도가 1~20 $\mu\text{m}$ 인 고체 입자로 구성되어 있는 경우가 많다. 이러한 분말은 대개 체구멍이 44 $\mu\text{m}$ 인 325mesh 표준체를 100% 통과할만큼 작은 입자들이다. 이와 같은 미세 분말을 생산하는 분쇄기를 초미 분쇄기라 (ultra-fine grinder)한다. 건조 분말의 초미 분쇄에는 분급 장치가 내장되어 있거나 별도로 외부에 부착되어 있는 고속 해머밀이나 제트밀(jet mill)이라고도 부르는 유체 에너지 밀(fluid energy mill)이 사용된다.

### 2.2.2. 입자의 성질

여러 가지 분쇄 기계들을 이용하여 분쇄를 실시 한 후 micro particle~nano particle 들의 기본적인 성질들을 파악하면 다음 후 처리나 재가공 시 편리하게 이용할 수 있다. 그러한 입자들의 성질들을 나타낼 수 있는 인자들은 입자들의 크기나 모양, 입자 표면의 성질, 광학적, 전기적, 기계적인 성질들이 있다. 입자 크기로 나타낼 수 있는 것 중 10 $\mu\text{m}$ 이내의 입자를 coarse particle, 1 $\mu\text{m}$  이내의 입자 크기를 가지는 것을 fine particle, 0.1 $\mu\text{m}$  이내의 입자들을 ultrafine(nano) particle로 나타낼 수 있다.

나노 입자는 bulk의 미소화로 체적 효과와 표면 효과로 나눌 수가 있는데 체적 효과로는 Kubo 효과가 있다. 이것은 양자 크기 효과라고도 하는데 이것은 원자가 에너지준위가 bulk상태에서는 연속적으로 나노입자에서는 이산(離散)적으로 나타남으로서 광흡수가 증가하고 광을 선택적으로 흡수할 수 있는 특징을

가지게 된다. 그리고 Figure 1에 나타낸 것과 같이 입자가 나노화 됨에 따라서 입자의 크기는 다자구(multidomain)에서 단자구(single domain)로 바뀌게 된다.



Figure 1. properties of nano particles

나노 입자의 특징 중 표면 효과가 있는데 이것은 표면적의 증가하고 그에 따른 표면 에너지도 증가한다는 것을 뜻하며, 이로서 물질의 융점과 비점이 낮아지고 용해도는 증가하며 소성 온도는 낮아지게 된다.

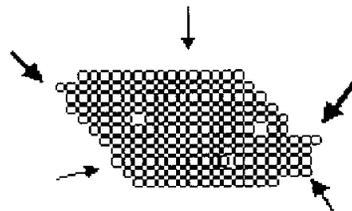


Figure 2. Increase of particle's surface area

또한 입자들은 서로 상대 운동에 의하여 입자끼리 서로 가까워지면서 충돌을 하게 되고 이로 인하여 입자가 성장(coagulation)하기도 하고 반발하기도 한다.

입자가 충돌에 의해서 반발하게 되면 안정한 분산 상태를 유지하게 되고, 그 반대로 충돌에 의해 aggregation이나 coalescence의 형태로 됨으로서 입자가 성장하게 되고 그로 인하여 분산상이 불안정하게 되어 침전이 진행되게 된다. Figure 3에 입자 충돌에 의한 현상을 나타내었다.

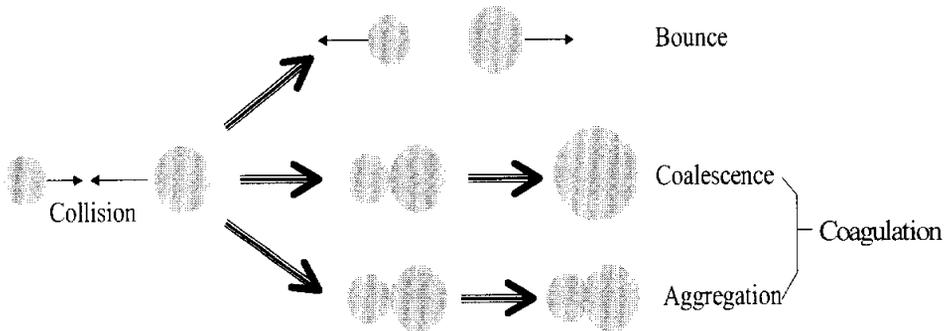


Figure 3. Phenomenon depend on particle's collision

분산 시 입자 성장을 막고 안정한 분산상을 얻기 위해서는 계면 활성제의 선택이 중요하다. 분산제 사용함으로써 분산 안정화를 이룬다.

분산 안정화를 이루는 기술로는 일반적으로 정전기적 반발력에 의한 안정화와 입체 장애에 의한 안정화 두 가지로 나뉘지며, 정전기적 반발력에 의한 안정화는 분산제가 극성을 띠고 있고 같은 극성끼리 반발하는 정전기적 힘을 이용하여 입자들이 서로 부딪히거나 엉기지 않게 하는 방법이고 입체 장애에 의한 안정화 방법은 입자 표면에 소수성을 가지는 관능기가 다량으로 흡착하고 있으며 다른 한 쪽에는 친수성의 사슬 부분을 길게 늘어 뜨려 서로 엉기게 하여 입체 장애 효과를 이루어 내는 방법이다.

## 2.3. 유화 중합(Emulsion polymerization)

### 2.3.1. 개요

계면활성제(surfactant)로 분산매인 물에 거의 녹지 않는 단량체(monomer)를 작은 입자의 콜로이드(colloid) 상태로 하여 수용성인 중합 개시제(initiator)를 써서 중합하는 유화 중합(Emulsion polymerization)은 라디칼 중합에만 적용되는 중합 공정이다.

유화 중합은 분산매에 의하여 반응 액의 유동성이 좋은 상태로 유지되므로 반응 액의 제거가 용이하고 높은 분자량을 가지는 고분자를 중합속도가 높게 유지되는 상태에서 생산할 수 있다. 고무로서의 탄성을 가지기 위하여 분자간의 걸침(entanglement)이 많은 높은 분자량의 고분자가 필요하므로 대부분의 합성고무는 유화 중합에 의하여 생산되고 있다.

### 2.3.2. 유화 중합의 구성성분

#### 1) 물

유화 중합에서 물의 역할은 매우 크고 중요하여 제조된 에멀전의 물성이 물의 질에 크게 좌우된다. 물은 유화되는 물질의 분산매개체로, 중합 시 열전달을 용이하게 하고, 유화제, 단량체 및 개시제 등의 용매역할도 한다. 또한 에멀전의 점도를 조정하고 있는데 비교적 높은 고형분이면서 낮은 점도는 에멀전이 갖는 큰 장점의 하나이다.

## 2) 단량체

에멀전의 최종물성과 특성은 단량체의 선택에 좌우된다. 유리전이온도, 중합열, 비열, 물에 대한 용해도, 중합방지제의 종류와 함량, 순도(불순물의 함량), 비점, 빙점 등이 단량체의 선택과 반응기의 설계 등에 고려해야할 중요한 점들이다. 유화 중합에 흔히 쓰이는 단량체를 화학적 조성으로 볼 때 다음 몇 가지로 대별할 수 있다.

- Hydrocarbons
- Vinyl Esters
- Acrylics
- Polymerizable Acids and Anhydrides
- Esters for Copolymerization
- Ally Derivatives
- Vinyl Ethers
- 질소 함유 모노머

## 3) 유화제

계면활성제는 유화 중합 공정에서 중요한 요소이다. 유화제의 기능과 라텍스를 안정화 시키는 역할을 하는 계면활성제의 특성은 독특한 화학적 이중성 즉, 같은 분자 구조내의 친수성(Hydrophilic)과 소수성(Lipophilic)에 기인한다. 계면활성제는 유화 중합 공정에 사용될 때 3가지 기능을 수행한다.

- ① 반응상과 연속상과의 안정적인 분산, 용해, 유화 상태를 만들기 위해 단량체와 액상과의 계면장력을 낮춘다.
- ② 미셀 형성을 통해 중합에 필요한 미셀 반응 장소를 제공한다.
- ③ 미반응 단량체의 에멀전과 성장하는 고분자 입자를 안정화시키며, 궁극적으로 고분자 라텍스 에멀전을 안정화시킨다.

또한 단량체 액적을 보호하는 역할을 하여 단량체 공급원을 안정시킨다.

반응이 점차 진행되면 입자는 커지고 단량체 액적의 크기는 작아져서 유화제가 단량체 입자에서 입자표면으로 이동한다. 유화제는 친수성과 친유성을 함께 보유하고 있기 때문에 과량의 사용은 물이나 기름에 대한 저항성을 저하시킬 수 있으므로 주의해야 한다. 내마모성의 저하나 기포의 발생원인도 될 수 있다.

유화제는 비이온성(nonionic), 음이온성(anionic), 양이온성(cationic), 양쪽이온성(amphoteric or zwitterionic)으로 나눌 수 있는데 음이온성과 비이온성이 유화 중합에 많이 사용된다. 양이온성과 양쪽이온성은 극히 한정된 경우에 사용되고 있다. 유화제의 종류를 화학적 조성으로 분류하여 Table 2와 같이 나타내었다.

Table 2. Classification of surfactant

Class	Chemical Type
음이온성 (Anionic)	Fatty Acids Sulfates Sulfated fatty alcohols Sulfates of ethoxylated alcohols Sulfated natural oils and esters Sulfonates Sulfonated aromatic and condensed ring compounds Aliphatic chain sulfonates Phosphates Fluorochemicals
비이온성 (Nonionic)	Polyethylene Oxides Alkyl ethers Alkylaryl ethers Fatty anid esters Alkylamines Polyol Esters Glycerine Sorbitane Sugar
양이온성 (Cationic)	Amines Quaternary Ammoniums
양쪽이온성 (Amphoteric)	Carboxylates Aminocarboxylates Betain Sulfonates

비이온성은 음이온성보다 유화효과가 뛰어나고 생성 입자도 크다. 따라서 유화 중합에는 음이온성 유화제를 많이 사용하는데 같은 유화제라도 농도가 높을수록 입자는 작아진다. 또 중요한 유화제 역할은 표면장력 및 계면장력의 저하이다. 페인트와 같이 피도체에 코팅되는 물질은 낮은 계면장력이 요구되는데 그 이유는 피도체에 고르게 코팅시키기 위함이다. 에멀전이나 배합된 페인트에서 유화제가 갖는 부수적인 효과는 냉동저장성, 기계적 안정성, 전해질에 대한 안정성 등을 향상시키고 있다. 음이온성과 비이온성을 같이 사용하는 수가 많은데, 이때 음이온성이 주 유화제로 사용되고, 비이온성은 보조 유화제로 이용되는 경우가 많다. 생성된 입자의 안정성을 높이기 위해 반응 후 유화제를 따로 첨가하는 경우가 많은데 이때는 비이온성이 대부분이다.

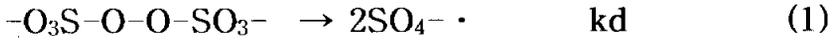
#### 4) 개시제

개시제의 분해는 반응을 일으키는 자유라디칼을 생성하게 되는데 유화 중합에는 주로 수용성 물질을 사용한다. Persulfate 염이나 과산화수소물질이 많이 사용되는데, 특히 Sodium, Potassium, Ammonium persulfates가 주로 사용된다. Table 3에서 두 persulfate 염의 물에 대한 용해도를 나타내고 있다.

Table 3. Solubility of persulfate salt in water

	0 °C	20 °C	40 °C
$K_2S_2O_8$	1.77	5.3	10.0
$(NH_4)_2S_2O_4$	58.2	-	very high

개시제는 열 또는 환원제에 의해 분해 된다. Persulfate 의 경우는 아래의 식(1)과 같이 이온 라디칼이 생성된다.



생성된 라디칼은 단량체와 반응하여 중합을 개시하게 되는데 중합율은 개시제의 분해 상수(kd)에 의존한다. 분해상수는 개시제의 효율, 용해도, 온도, 농도, 반감기( $t^{1/2}$ ), 단량체내의 중합금지제, 불순물 등에 따라 다르고, 또 환원제나 활성화제의 유무에 따라 다르다. 개시제의 성능 중 반감기(half life)는 일정한 온도에서 개시제의 반이 분해하는 시간을 나타내는 것으로, 너무 빠르거나 느리지 않은 물질로 유화 중합에는 0.5 ~ 20시간의 반감기를 갖는 개시제를 사용하고 있다. 개시제의 효율은 개시제가 분해하여 라디칼을 형성하는 효율인데 유용성인 아조 화합물 개시제의 효율은 1.0에 가까우나, 과산화물은 생성된 라디칼이 다른 물질과의 반응성이 높아 실제 중합에 참여하는 라디칼은 0.3 ~ 0.6 정도의 효율을 나타내고 있다. Persulfate의 효율은 높은 편이어서 0.01M  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  이 pH10에서 생성되는 라디칼 수는 50℃에서  $8.4 \times 10^{12}$  radicals/ml.sec 이고, 70℃에서는  $1.8 \times 10^{14}$ , 90℃에서는  $2.5 \times 10^{15}$ 개가 되고, 50 ~ 90℃의 범위에서 활성화 에너지(activation energy)는 33.5Kcal/mol 이다. Table 4에서 여러 가지 개시제의 활성화 에너지, 분해속도, 반감기 등을 나타내고 있다. 대부분 단독 개시제를 사용하지만 둘 이상의 개시제를 사용하기도 한다. 예를 들어 중합 개시제로  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$ 를 사용하고, 미 반응 단량체를 없애기 위해 환원제와 같이 다른 개시제를 사용하는 경우도 있다.

Table 4. Data of initiator's decomposition

개시제	용매	온도(°C)	$k_d \times 10^4$ ( $\text{sec}^{-1}$ )	E (kcal/mole)	$t^{1/2}$ (hr)
Azobisisobutyronitrile	benzene	40	0.483	29.5	398
"	"	60	8045	29.5	23
"	toulene	70	40.0	29.0	4.8
t-Butyl peroixde	benzene	80	0.08	34.0	2406
Cumyl peroxide	"	115	15.6	40.7	12
Acetyl peroxide	"	70	23.9	32.5	8
Benzoyl peroxide	"	60	2.0	29.7	96
"	toulene	49	0.6	29.6	32.0
Lauroyl peroxide	benzene	60	15.1	30.4	13
t-Butyl hydroperoixde	"	154.5	4.29	40.8	45
t-Butyl peracetate	"	85	2.18	36.0	88
Diisopropyl peroxydicarbonate	"	54	50.0	-	3.8
t-Butyl perbenzoate	"	100	10.7	34.7	18

$$k_d = A \exp[-E/RT], k_d \cdot t^{1/2} = 0.693$$

### 5) 환원제와 활성화제

산화 환원법을 이용한 유화 중합법에는 개시제를 분해 시키는 환원제가 필요하다. 활성화제(activator)는 환원제의 역할을 보조하여 라디칼 생성을 더 쉽게 해 주는 물질이다. 환원제로 사용되고 있는 것은 Sodium bisulfite ( $\text{NaHSO}_3$ ), Sodium metabisulfite ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), Sodium hydrosulfite ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), Sodium thiosulfate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), Sodium formaldehyde sulfoxylate ( $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 등이 있다. 활성화제로는 Ferrous sulfate ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 와 Ferrous ammonium sulfate ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )가 주로 이용되고 있다. 개시제의 분해에 있어 환원제와 활성화제의 영향은 특히 활성화 에너지를 저하시키는데 효과적이어서 persulfate의 경우 33.5kcal/mol 이던 것이 환원제와 활성화제가 있으며

12kcal/mol 로 저하된다. 말단기 분석에 의해 밝혀진 기구는 persulfate 개시제는 열에 의해 식(1)에 따라  $\text{SO}_3 \cdot -$ 가 생성되어 반응을 개시하지만 식(2)과 같이 물과 반응하여 생성된 수산기도 반응에 참여할 수 있음을 밝혔다.



환원제의 분해로 sulfate 와 sulfonate 가 생성되는 데, 활성제의 존재로 라디칼 반응 기구는 좀 더 복잡해진다. thiosulfate 의 활성제를 사용한 반응기구는 다음과 같이 추측되고 있다.



철 이온이 있으므로 라디칼 생성물은 환원제나 개시제의 농도보다 철이온의 농도에 크게 의존하고 있다. 그러므로 반응속도를 결정하는 단계는 식(5) 로써 ferrous  $\rightarrow$  ferric  $\rightarrow$  ferrous 의 순환반응이 매우 중요한 역할을 하게 된다. 이러한 순환은 환원제가 있는 한 계속된다. 그러나 이미 설명한 바와 같이  $\text{Fe}^{++}$  와  $\text{Fe}^{+++}$  는 중합 중이나 최종 에멀전의 안정성에 크게 영향을 미치므로 되도록 적은 양을 사용하는 것이 좋다. 대체적인 사용량은 단량체에 대해 0.001 mole % 정도이지만 만일 반응 후 철분을 제거해야 할 때 ethylene diamine tetraacetic acid 의 염(salt)같은 chelate를 첨가하여 착화합물(complex)을 만들 수도 있다.

### 2.3.3. 유화 중합의 특징

유화 중합계는 수용액상과 모노머 상으로 이루어져 있으며 수용액상은 micelle과 개시제 및 순수한 물로 구성되어 있다.

#### 1) Micelle 임계 농도(Critical Micelle Concentration; CMC)

유화 중합계는 모노머, 분산매(물), 계면활성제 및 개시제가 대략 100 : 150 : 5 : 0.5의 비율로 구성되어 있으며 분자량 조절제 혹은 반응 촉진제(activator)등이 소량 포함되어 있다.

계면활성제는 친수성 부분과 소수성 부분을 동시에 가지는 분자로 되어 있으며 물 속에 계면활성제를 주입함에 따라 물 표면의 표면장력이 점차 감소하다가 계면활성제 주입량이 어느 수준 이상이 되면 표면장력이 거의 일정해 지는 경향을 나타낸다. 이 때의 계면활성제 농도를 미셀의 임계농도(critical micelle concentration ; CMC)라 하고, 계면활성제가 더 주입되더라도 표면장력에 변화가 거의 없는 것은 CMC를 초과하는 계면활성제 분자가 물 속에서 미셀을 형성하기 때문으로 설명된다.

#### 2) 중합장소

모노머는 반응초기 대부분 모노머 방울 내에 존재하고 일부분은 Table 5에 나타낸 바와 같이 미셀 속에 함유되어 있다.

Table 5. Comparisons of Micelle and monomer droplet

	Micelle	Monomer droplet
각 입자 1개당		
반경	25 Å	10,000 Å
계면활성제 분자수	130	$2.7 \times 10^6$
모노머 분자수	73	$2.5 \times 10^{10}$
반응액 전체 :		
수용액 1ml 당 수	$1.7 \times 10^{17}$	$1.35 \times 10^{11}$
수용액 1ml 당 입자의 표면적	$1.3 \times 10^5 \text{ cm}^2$	$1.7 \times 10^4 \text{ cm}^2$
모노머의 분배비율	0.5 %	99.5 %

개시제는 수용성이므로 수용액 상에서 개시제가 분해 되어 라디칼(radical)이 생성된다. 유화중합 시스템을 Figure 4에 나타내었다. 라디칼은 수용액 상에 용해되어 있는 모노머 분자와 반응하여 성장되며, 그 속도는 라디칼의 반응성과 수용액상의 모노머 농도에 의존하다. 이 올리고머(oligomer) 라디칼은 수용액으로부터 석출되내 미셀 혹은 기존 라텍스(latex) 입자에 의하여 포획되거나, 아직 입자를 형성하지 못한 다른 올리고머와 뭉침으로써 새로운 입자를 형성할 수 있다. 유화 중합이 일어날 수 있는 곳은 모노머 방울 내부, 모노머 방울과 수용액의 계면, 순수한 수용액 상 및 라텍스 입자의 내부로 나눌 수 있다. 그러나 여러 가지 실험적인 결과로부터 라텍스 입자 내부에서 중합이 대부분 진행되는 것으로 밝혀졌다. 유화 중합은 수용성 개시제를 사용하며 중합 결과 생긴 라텍스 입자의 크기는 500 ~ 5000 Å 으로 분산된 모노머 방울의 크기인 104 ~ 105 Å 에 비하여 훨씬 적다.

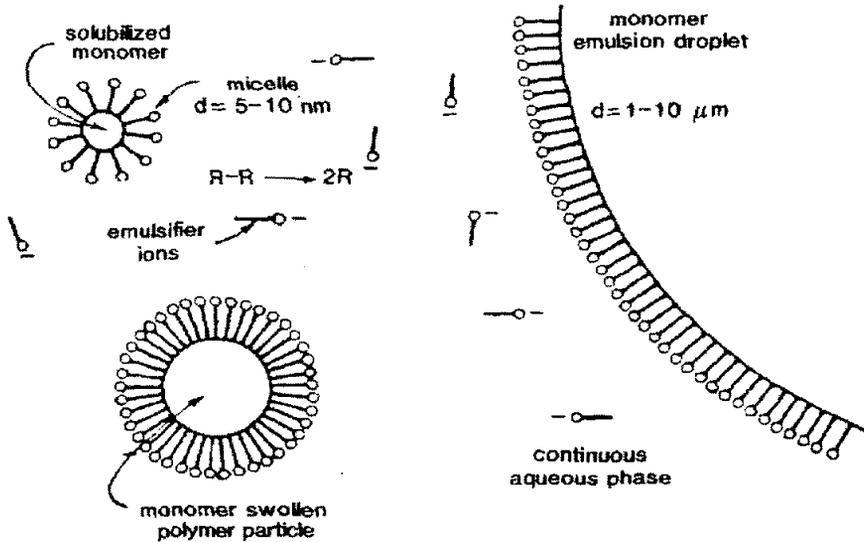


Figure 4. Schematic representation of an emulsion polymerization system

### 2.3.4. 기본 반응식

단량체 및 생성 고분자의 성지에 따라 지배되는 유화 중합 기구도 달라진다. 대부분의 고분자는 그의 단량체에 잘 녹지만 염화비닐이나 아크릴로니트릴 같이 녹지 않는 것도 있다. 또한 유화제나 다른 첨가제의 영향으로 단량체나 고분자의 용해도가 변하며, 많은 제품이 공중합체로 제조되고 있어 반응기구는 매우 복잡하다. 자유라디칼에 의한 반응은 개시(initiation), 성장(propagation), 정지(termination) 반응으로 이어지고 사슬이동(Chain transfer) 반응도 흔히 관찰되는 반응을 아래 식에서 나타내었다.

① 개시반응



② 성장반응

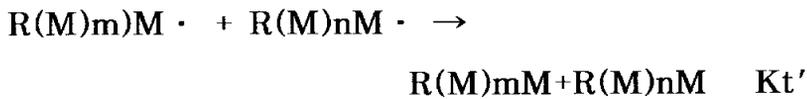


③ 정지반응

\*결합반응

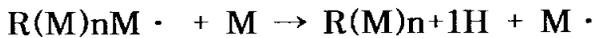


\*불균등반응

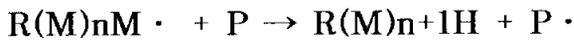


\*사슬이동반응

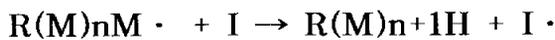
단량체로의 사슬이동반응



고분자로의 사슬이동반응



개시제로의 사슬이동반응



단량체와 생성된 고분자 물질의 용해도에 따라 몇 개의 유형이 관찰된다.

- 단량체가 물에 잘 녹지 않는 것으로 (0.1%이하) 부타디엔, 스티렌, 비닐스테아레이트 등이 여기에 속한다.

- 단량체는 물에 약간 녹지만 고분자 물질은 녹지 않는 것으로 메틸 메타크릴레이트와 아크릴로니트릴이 예이다.
- 단량체도 상당량 물에 녹고 고분자도 친수성을 갖고 있는 것으로 초산비닐이 좋은 예이다.

### 2.3.5. 유화중합의 단계

유화중합은 유화중합계 내에서 입자수와 단량체상의 존재 유무에 따라서 세 구간으로 나누어서 고려해볼 수 있다. Figure 5 에서 이상적인 유화중합 진행도를 나타낸다.

#### 1) 구간 1

처음에 존재하던 미셀 농도의 0.2%정도로 입자수가 안정화 된다. (입자 수,  $N$ 은  $10^{13} \sim 10^{15}$  개/mL). 단량체도 함께 포함하는 고분자 입자가 커짐에 따라서 용액 중에 있던 계면활성제를 더 흡수하게 되고, 불활성 미셀은 CMC 농도 이하가 되어서 이 미셀은 없어지게 된다.

단계 1의 끝 무렵 도는 단계 2의 첫 부분에서 계면활성제는 모두 단량체를 포함하는 고분자 입자가 흡수하게 된다. 단계 1의 시간은 짧고 2 ~ 15% 정도 반응한다. 입자수가 증가하다가 2구간이 시작되면서 변화가 없게 된다. 처음 존재하는 비활성 미셀에 개시제가 이동하여 와서 중합이 일어나는 활성 미셀로 변화하면서 중합속도가 줄어들고, 따라서 활성 미셀속의 단량체 농도가 줄어들어서 중합속도가 감소하게 되는 단계이다.

## 2) 구간 2

미셀과 단량체 입자가 존재한다. 미셀 수와 활성 미셀 수가 일정하다. 활성 미셀의 크기가 커지고, 단량체 방울은 작아진다. 반응도가 70 ~ 80%, 단량체 방울이 없어지면 구간 3 이 시작된다.

## 3) 구간 3

구간 2 와 구간 3에서 입자 수는 동일하지만, 단량체 입자는 존재하지 않으므로 단량체 농도는 감소한다. 고분자 입자 중의 단량체 농도가 감소함에 따라서 중합 속도가 감소한다. 보통 전환율은 100% 이루어진다. 최종 고분자 입자 크기는 500 ~ 2000Å 이고, 이것은 초기 미셀과 초기 단량체 방울 크기의 중간이다.

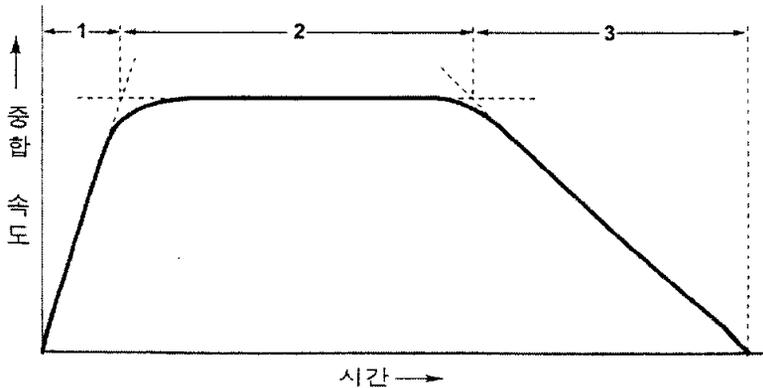


Figure 5. Progress of ideal emulsion polymerization

## 3. 실험

### 3.1. 시약

수산화알루미늄 콜로이드 제작에 사용된 수산화알루미늄 (from Shinyo Pure Chemical) 분말은 정제 없이 사용하였으며, 분쇄 시에 수평밀인 Dyno mill (from Myoung Kang Co. SPM-1.5)과 지름이 0.8mm 지르코늄 비드(bead)를 사용하였다.

원심분리기로는 Hanil Science Industrial (Supra21K)를 사용하여 나노 크기의 수산화알루미늄 콜로이드를 분리했다.

Methyl Methacrylate (MMA)는 활성  $Al_2O_3$  (Aldrich, neutral, Brockman, Standard Grade, ca. 150mesh, 58Å) 컬럼에 통과시켜 중합방지제 (inhibitor)를 제거하고 calcium hydride를 사용하여 증류하여 사용하였다.

Ammonium persulfate (APS), Potassium persulfate (KPS) (from Kanto Chemical), 2,2'-azobis-(N,N'-dimethyleneisobutyramidine dihydrochloride) (ABAH) (from Aldrich), Polyoxyethylene (40) nonylphenyl ether (NP-1050) (from Dongnam chemical), Ammonium (POE) alkyl aryl ether sulfate (Eu S133D), Sodium dodecyl sulfate(SDS) 및 Methanol은 전처리 없이 사용하였으며 분산매로 쓰이는 물은 증류수를 사용하였다.

Water bath는 Chang shin scientific 제품을 사용하였으며, Mechanical stirrer는 Top misung 제품을 사용하였다.

고형분 측정으로 Moisture determination balance FD-600 (from KETT electric laboratory)을 사용하였다.

### 3.2. 수산화알루미늄 콜로이드의 제조

수평밀인 Dyno mill기기에 지름이 0.8mm인 지르코늄 비드를 전체 부피의 80%를 넣은 다음, 증류수와 유화 중합에서 쓰이는 비인온성 계면활성제인 NP-1050를 증류수의 5wt% 넣고 10분간 milling을 통해 분산제를 증류수에 완전히 용해시킨 후에 Citric acid를 첨가하여 수용액의 pH를 3.5~4로 조절하였다.

계면활성제를 완전히 물에 용해시킨 후 수산화알루미늄 분말을 증류수의 20wt% 첨가하고 1시간 30분 동안 milling을 통해 나노(nano) 크기로 분쇄하였다. 분쇄가 끝난 수산화알루미늄 콜로이드 수용액은 작은 입자와 큰 입자가 섞여 있는 상태이므로 균일한 나노 입자를 얻기 위해 원심 침강법을 사용하였다. 원심분리기에 분쇄한 수산화알루미늄 콜로이드 수용액을 원심 분리관에 20g씩 넣고 9000rpm으로 30분간 원심분리 후 상층액만 따로 분리하여 나노 크기의 수산화알루미늄 입자를 얻었다.

분리된 수산화알루미늄의 입자크기와 모양은 DLS, TEM 측정을 통해 확인하였고 얻어진 수산화알루미늄 콜로이드의 고형분 측정은 적외선 수분 측정계로 측정하였다.

### 3.3. 중합반응 장치

수산화알루미늄 콜로이드 수용액에서의 MMA의 유화 중합은 Figure 6 에서와 같이 reflux condenser와 mechanical stirrer를 장착한 three-neck round-bottom flask에 dropping funnel을 장착하고 gas inlet/gas outlet을 장착한 반응장치에서 중합을 하였다. 가열기는 항온조를 사용하여 반응온도를 유지시켰다.

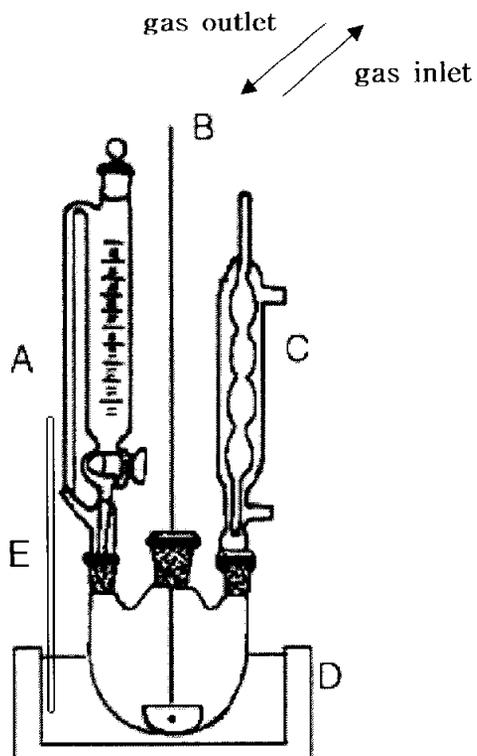


Figure 6. Experimental measurements for synthesis of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  colloid with MMA

A: dropping funnel,

B: mechanical stirrer,

C: reflux condenser,

D: Temperature controller attached water bath,

E: temperature measurements

### 3.4. 수산화알루미늄 콜로이드 수용액에서 MMA의 유화 중합

수산화알루미늄 콜로이드 수용액에서 MMA의 유화 중합은 비이온성 계면활성제와 음이온성 계면활성제 및 개시제의 종류와 첨가량을 달리하여 비교 실험하였다. 먼저 증류수 7ml, 나노 크기의 수산화알루미늄 콜로이드 (고형분 10%) 2.5g와 계면활성제를 반응기에 넣고 계면활성제가 다 녹을 때까지 78°C 온도에서 약 1시간 동안 교반시켰다. 이후에 MMA 14.025g (7.13mol)를 반응기에 첨가하여 반응기 온도가 78°C가 유지될 때까지 MMA를 수산화알루미늄 콜로이드에서 잘 분산되도록 30분 동안 mechanical stirrer로 강하게 교반시켰다. 다음에 개시제를 증류수 7ml에 용해시킨 후 mechanical stirrer의 교반 하에서 dropping funnel을 통해 약 2시간동안 반응기에 dropwise 시켰다. 실험은 아르곤 가스 분위기 하에서 이루어졌으며, 3시간 30분 반응 후 실온에서 냉각시켜서 반응을 정지시켰다.

### 3.5. 분석 장치 및 분석 방법

수산화알루미늄 콜로이드의 입자크기는 Dynamic laser light scattering (DLS)로 측정하였으며, Brookhaven laser light scattering 기기 (Brookhaven Instruments Co.)로 실행하였다. 시료 용액을 0.01 wt% 농도로 증류수로 희석하여 사용하였으며, 24mV의 diode laser로서 20°C에서 659nm 파장으로 측정하였다. 수직으로 편광 된 레이저의 산란광은 90° 각도에서 측정되어 Brookhaven BI9000 AT autocorrelator에 채집되었다. Hydrodynamic diameter (dh)는 측정된 확산상수로부터 Stokes equation을 이용하여 계산되었고, 미셀의 분산도는  $\mu^2/\Gamma^2$ 로서 나타내었다. 여기서  $\mu^2$ 는 붕괴괴수의 2차 누적치 이고  $\Gamma^2$ 는 평균 특성 선

폭이다.<sup>[26,27]</sup>

제타 전위 (Zeta potential)는 Zeta plus 기기 (Brookhaven Instruments Co.)로 측정하였다. 콜로이드의 안정성은 콜로이드입자의 제타 전위와 직접적인 관계가 있는데, 입자의 제타 전위가 크면 콜로이드계는 안정한 상태로 존재하고, 반대로 입자의 제타전위가 상대적으로 작으면 그 콜로이드계는 불안정하여 응집 (aggregation)을 일으킨다. 제타전위를 측정하는 데에는 ELS(Electrophoretic light scattering) 기술을 이용한다. 걸어준 전기장하에서 이동하는 입자들의 속도는 입자에 의해 이동된 microwave radiation의 Doppler shift(또는 frequency change)를 측정하여 알 수 있다. ELS기술은 액체에서 전기적인 영향에 의해 이동하는 입자에 의해 산란된 레이저광의 Doppler shift를 분석하여 electrophoretic mobility를 측정하는 것이다. 여기서 electrophoretic란 걸어준 전기장하에서의 liquid-borne particles의 운동을 말한다. 이와 같은 입자들의 운동을 이용해 electrophoretic mobility를 측정함으로써 콜로이드와 표면화학 분야에서 매우 자주 사용되는 제타 전위를 계산할 수 있다.

Moisture determination balance FD-600 (from KETT electric laboratory)의 적외선 수분 측정계를 이용하여 중합물의 반응 수율을 측정하였다. 시료 1g을 챔버 위에 분산 시킨 뒤 185W의 적외선램프로 가열하여 증발한 수분량을 측정하여 %로 나타낸다.

Transmission electron micrograph (TEM)은 Hitachi 회사 제품의 H-7500을 사용하여 80keV에서 측정하였다. 수산화알루미늄 입자 및 MMA/Al(OH)<sub>3</sub> 중합체의 모양과 크기를 관찰하는데 사용하였다. 시료는 증류수에 0.1wt% 농도로 제조하여 유리판위에 carbon 코팅되어 있는 copper grid를 놓고 grid 위에 한 방울 떨어뜨려 용매가 상온에서 외부의 출입을 차단하여 천천히 건조시킨다.

Scanning electron Microscopy (SEM)은 Hitachi 회사 제품의 S-2700을 사용하여 25kV에서 측정하였다. 시료는 수산화알루미늄과 MMA의 중합체를

methanol에 침전시키고 30°C 진공오븐에서 24시간 건조 후 사용하였으며 중합체의 표면모양과 입자크기를 관찰하였다.

Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)는 20kV에서 측정되었으며 SEM 촬영 시에 분석이 이루어졌다. EDS는 SEM의 부가장치로서 시료에서 나오는 특성 X RAY를 EDS의 DETECTOR가 감지하게 되는데, 이를 이용하여 시료의 미세 구조 특성 분석과 시료에 분포 되어 있는 각 원소의 정성, 정량 분석을 수행하는 분석 장비로서, 시료의 Particle 분석 및 SEM의 화상을 EDS로 이동하여, 시료의 한 표면상에 어떠한 원소들이 분포되어 있는지를 알 수 있으며, 시료의 Depth Profile, 길이와 폭을 측정 할 수 있으며, 또한 화상 분석 기능을 가지고 있어, 여러 가지 형태의 Image Processing 및 x-ray 화상 처리 능력을 보유하고 있어 제품 연구 및 생산 공정상의 문제점 및 품질 관리에 활용되고 있는 기본 분석 설비이다.

EDS는 원소기호 5번의 B부터 92번인 U까지의 범위에 해당하는 원소들을 EDS 검출기(Detector)로 감지하여 어떠한 원소들이 분포 되어 있는지 또한 어느 정도의 양이 함유 되어 있는지를 알 수 있다. 특히 표면에 존재하고 있는 여러 종류의 혼합물에 대한 정량 분석을 수행하며, Digital Mapping을 이용하여 표면에 분포되어 있는 원소들을 분석한다.

Thermogravimetry analysis system(TGA)는 PerkinElmer TGA 7을 사용하여 나노의 수산화알루미늄 콜로이드와  $Al(OH)_3$ 와 MMA의 중합체의 열분해 특성을 측정하였다. 시료는 질소 분위기에서 30°C ~ 700°C 까지 분당 10°C의 속도로 가열하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 수산화알루미늄 콜로이드의 제조

순수한 수산화알루미늄 분말의 입자모양과 크기를 알기 위해 Figure 7 에서와 같이 500배율과 5000배율에서 SEM 촬영을 하였다. 수산화알루미늄 분말의 입자모양은 단사정계이며 평균 입자크기는  $10\mu\text{m}$  로 측정되었으며, 본 실험의 나노 복합체 제조에 부적합하다.

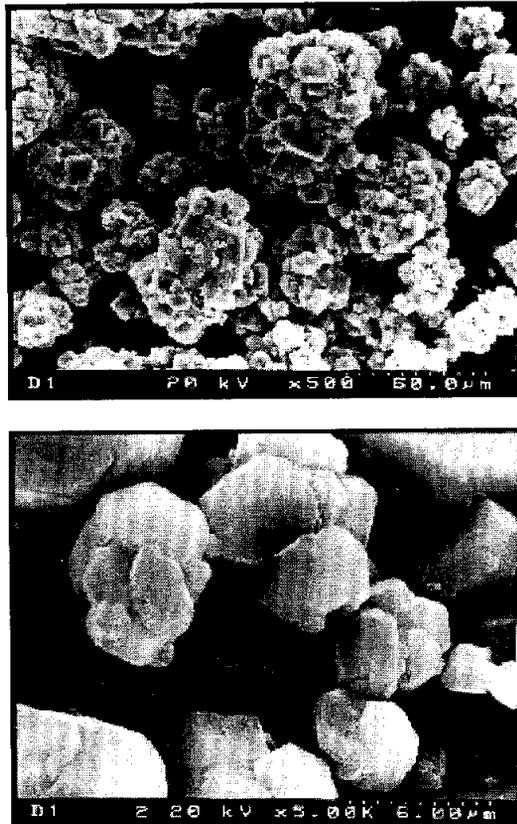


Figure 7. SEM images of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  before milling

마이크로 단위의 수산화알루미늄의 입자를 나노 크기로 만들기 위하여 분쇄법을 사용하였다. 분쇄법(milling)은 세라믹 분말을 균일하고 적당한 크기로 제조하기 위한 방법으로 잘 알려져 있는데, 최근 무기 분말의 제조로 유망한 방법으로 각광받고 있다.<sup>124-26)</sup> 본 연구에서는 수평밀인 Dyno Mill 기기를 이용해서 수산화알루미늄을 물에 분산시킨 후, 0.8mm의 지르코늄 비드를 사용하여 분쇄하는 습식 분쇄법을 이용하여 평균 입자크기 10 $\mu$ m의 수산화알루미늄을 나노 크기로 분쇄하였다.

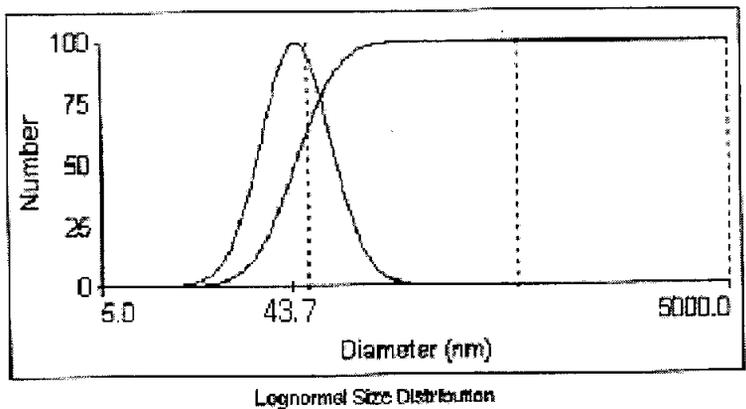


Figure 8. DLS analysis of Al(OH)<sub>3</sub> after milling for 90 minutes

분쇄 시에 입자의 안정적인 분산을 돕기 위해 계면활성제를 첨가하였다. 여기서 사용한 계면활성제는 본 실험의 유화 중합에 쓰이는 비이온성 계면활성제인 NP-1050을 사용하였다. 그리고 수산화알루미늄의 등전점의 pH가 5.5~6 사이이므로 pH를 3.5~4로 조절함으로써 분쇄초기단계의 입자간의 재응집을 막았다.

분쇄과정을 통해 마이크로 단위의 수산화알루미늄 입자는 작아졌지만 큰 입자와 작은 입자가 섞여 있어 분쇄된 입자의 크기는 균일하지 못하다. 따라서 나노 크기의 수산화알루미늄을 분리하기 위해서 원심 침강법을 이용하였다. 분쇄한 콜로이드 수용액을 9000rpm에서 30분간 원심 분리하여 상층액만 따로 분리하였다. Figure 8 에서와 같이 분리된 수산화알루미늄 콜로이드 입자는 polydispersity가 0.174이고 평균 50nm의 크기를 가지는 나노 입자가 얻어졌다. 그리고 Figure 9 에서처럼 TEM 사진 촬영 결과에서도 무정형의 평균 입자크기 50nm 이하의 입자임을 확인하였다.

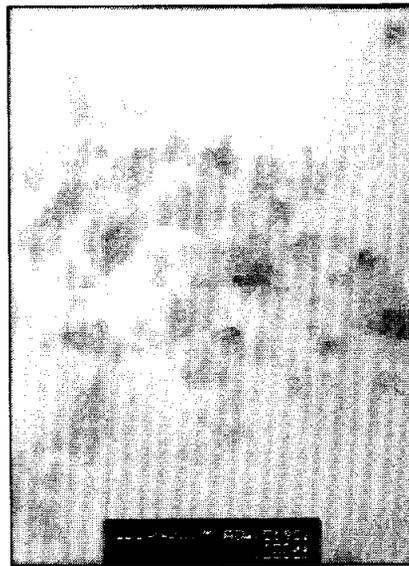


Figure 9. TEM image of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  after milling for 90 minutes

콜로이드의 안정성은 콜로이드 입자의 zeta potential과 직접적인 관계가 있다. 입자의 zeta potential이 크면 콜로이드계는 안정한 상태로 존재한다. 반대로 입자의 zeta potential이 상대적으로 작으면 그 콜로이드계는 불안정하여 aggregation을 일으킨다. Figure 10에서는 측정된 분쇄한 수산화알루미늄 콜로이드의 zeta potential을 나타내었다. 수산화알루미늄 수용액의 pH는 8.5 ~ 9.5 이었으며, 측정된 zeta 전위는 -15로 균일한 전하를 나타내었다. zeta potential 측정을 통해 콜로이드 수용액에서  $\text{Al}(\text{OH})_3$  입자가 안정하게 분산되어 있음을 알 수 있었다.

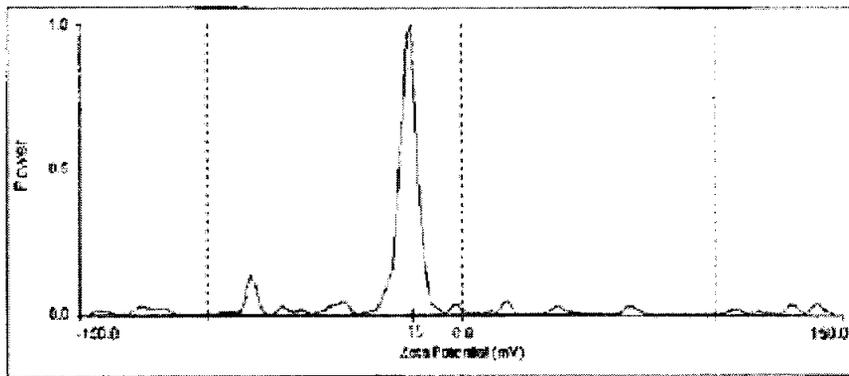


Figure 10. Zeta potential analysis of nano sized  $\text{Al}(\text{OH})_3$  after milling

## 4.2. 수산화알루미늄 콜로이드에서 MMA의 유화 중합

수산화알루미늄 콜로이드에서 MMA의 유화 중합 조건 중 첨가되는 계면활성제를 비이온성인 NP-1050과 음이온성인 SDS와 Eu-S133D로 변화시키며 첨가시켰으며 첨가되는 비이온성계면활성제/음이온성 계면활성제의 비를 다르게 첨가하여 비교하였다. 그리고 유화 중합 개시제로 음이온성 라디칼 개시제인 APS와 양이온성 라디칼 개시제인 ABAH를 사용하여 각각 비교하였다. Table 6에서 본 실험의 유화 중합 결과를 나타내었다.

**Table 6. Emulsion Polymerization recipes for synthesis of MMA in the presence of Al(OH)<sub>3</sub> colloid and results**

	surfactants(wt%) <sup>a</sup>			Initiators(mol%) <sup>b</sup>		yield(%) <sup>c</sup>	contents of Al(OH) <sub>3</sub> * (%) <sup>d</sup>
	SDS	NP-1050	Eu-S133D	ABAH	APS		
EP-1	-	7.13	-	0.184	-	91	9
EP-2	7.13	-	-	0.184	-	70	7
EP-3	-	7.13	-	-	0.156	90	50
EP-4	7.13	-	-	-	0.156	75	10.5
EP-5	-	-	7.13	-	0.156	87	53
EP-6	-	3.56	3.56	-	0.156	90	67
EP-7	-	2.67	4.46	-	0.156	98	79

<sup>a</sup> wt% of surfactants based on MMA

<sup>b</sup> mol% of initiators based on MMA

<sup>c</sup> determined gravimetrically

<sup>d</sup> determined EDS analysis, the amount of Al(OH)<sub>3</sub> in MMA/Al(OH)<sub>3</sub> nanocomposites based on total Al(OH)<sub>3</sub>

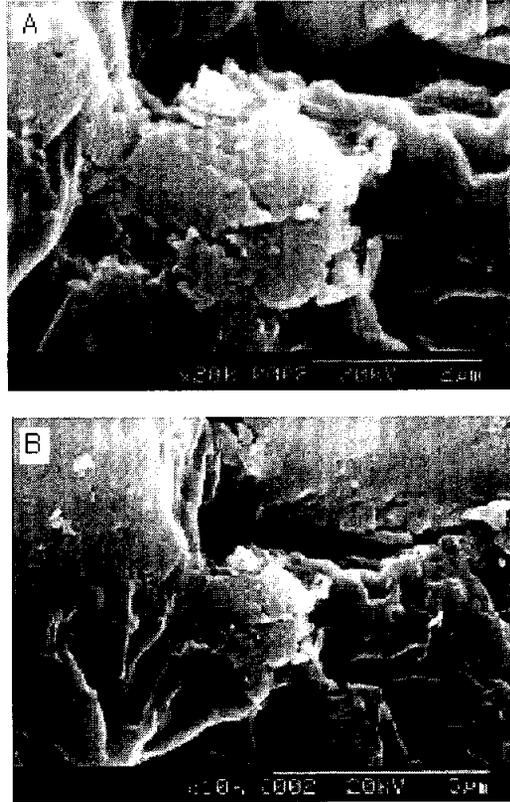


Figure 11. Scanning electron micrograph of results of emulsion polymerization. (A)EP-1, (B)EP-2

양이온성 라디칼 개시제인 ABAH를 사용하여 유화 중합하였을 때 첨가되는 비이온성 계면활성제인 NP-1050과 음이온성 계면활성제인 SDS를 사용하였을 경우 모두 EDS분석 결과, 첨가된 수산화알루미늄에 대한 중합체에 남아있는 수산화알루미늄의 함량이 10%에도 미치지 못하였다. 그리고 Figure 11의 (A)와 (B)에서와 같이 유화 중합체의 SEM 측정결과에서는 입자간의 응집 (aggregation) 현상이 심했다.

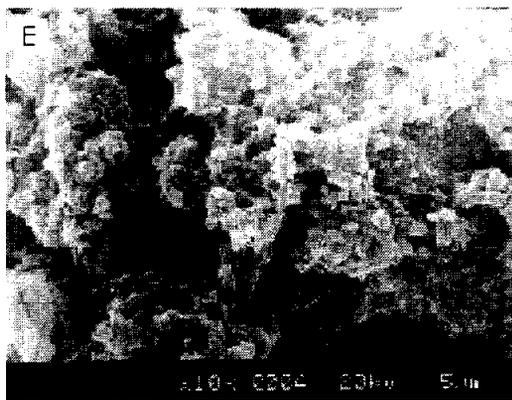
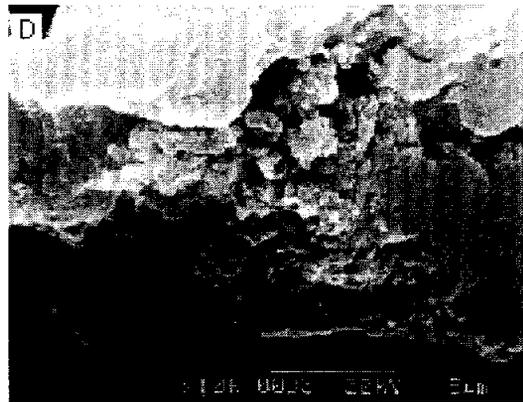
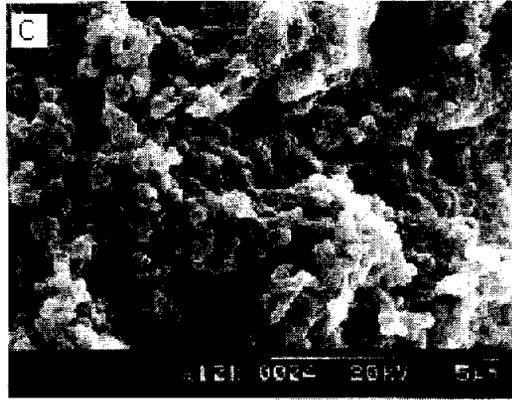


Figure 12. Scanning electron micrograph of results of emulsion polymerization. (C)EP-3, (D)EP-4, (E)EP-5

EP-3 ~ EP-7 실험(Table 6)에서는 음이온성 라디칼 개시제인 APS 를 사용하여 유화중합을 하였으며, 중합에 사용되는 계면활성제는 NP-1050과 SDS, Eu-S133D를 사용하여 비교하였다. EP-4 실험에서와 같이 SDS를 단독으로 사용하여 중합하였을 경우의 수산화알루미늄의 함량은 10%로 낮았으나, EP-3과 EP-5 실험에서 NP-1050과 Eu-S133D를 각각 사용하였을 경우, 중합체의 수산화알루미늄의 함량 분석결과는 중합 시 첨가한 수산화알루미늄의 50%이상이 중합체 내에 존재함을 알 수 있었다. 이것은 개시제로 ABAH를 사용하였을 경우보다 훨씬 높은 결과이다. SEM 측정결과 Figure 12에서는 ABAH를 사용하여 중합하였을 때보다 중합체의 aggregation 현상이 적음을 확인할 수 있었으며, SDS를 사용하여 중합한 것보다 (C)와 (E)에서 알 수 있듯이 NP-1050과 Eu S133D를 사용했을 때 aggregation 현상이 적다.

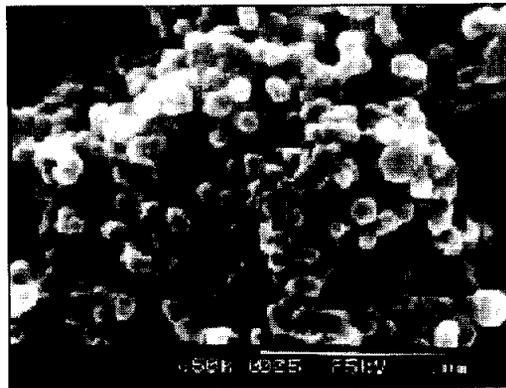


Figure 13. Scanning electron micrograph of results of emulsion polymerization. (EP-7)

EP-6 실험에서는 중합체의 수산화알루미늄의 함량이 높게 측정된 NP-1050 과 Eu-S133D를 각각 1 : 1로 첨가하여 유화 중합하였다. 각각의 계면활성제를 독립적으로 사용했을 때 보다 수산화알루미늄의 함량이 증가하였으며, EP 7 실험에서와 같이 NP-1050과 Eu-S133D를 각각 1 : 1.67비로 첨가하여 유화 중합했을 때, Figure 13에서 나타낸 것과 같이 평균 입자크기가 200nm인 aggregation 현상이 적은 둥근 입자가 얻어졌다. 그리고 EDS 분석결과, 수산화알루미늄의 함량이 79%로 가장 높게 측정되었다. EDS 분석결과는 Figure 14에 나타내었다.

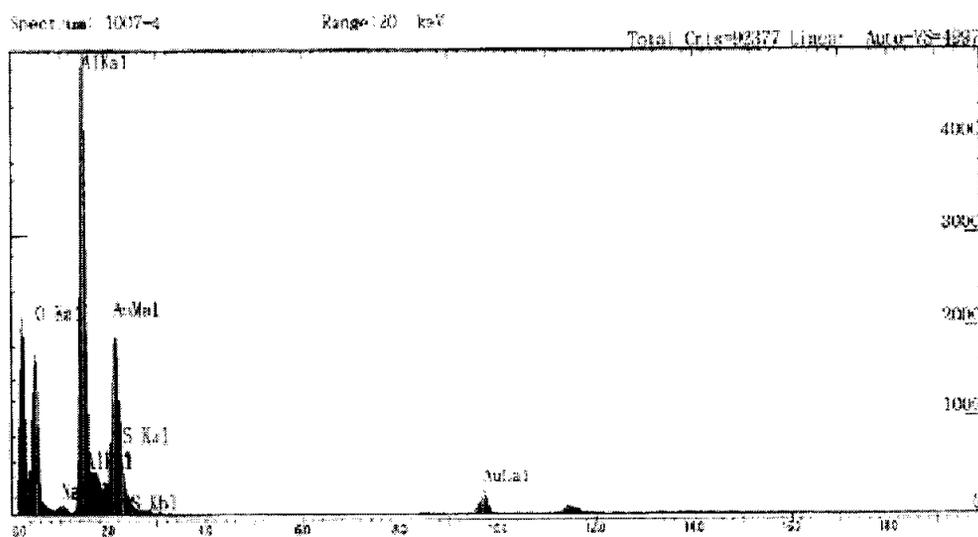


Figure 14. EDS analysis of result of EP-7 emulsion polymerization

EP-7 실험에서 얻어진 중합체의 TEM 측정결과를 Figure 15에서 나타내었다. 분쇄를 통해 불규칙한 모양을 하고 있는 수산화알루미늄 입자 주변을 쌓고 있는 회색의 PMMA 고분자를 관찰할 수 있었으며, 회색의 둥근모양의 PMMA homopolymer도 관찰할 수 있었다. 이것은 수산화알루미늄 무기입자와 PMMA 유기입자와의 낮은 상호작용 때문으로 PMMA 유기입자가 모두 무기입자 표면에 흡착되지 못했기 때문이다.

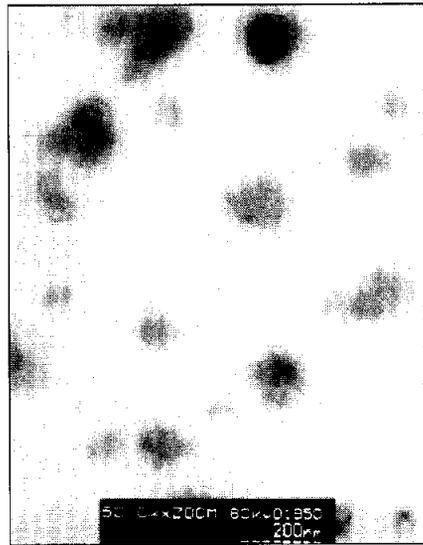


Figure 15. TEM image of result of EP-7 emulsion polymerization

### 4.3. 수산화알루미늄과 수산화알루미늄/MMA 중합체의 열분해 특성

분쇄법과 원심침강법을 이용하여 제조한 나노 크기의 수산화알루미늄 콜로이드와 수산화알루미늄 콜로이드에서 중합한 수산화알루미늄/MMA 중합체의 열분해특성을 TGA 분석을 통해 알아보았다. Figure 16에서 나노크기의 수산화알루미늄 콜로이드의 TGA 분석의 결과를 나타내었다. 내열성이 우수한 수산화알루미늄은 TGA분석 결과 약 200℃에서부터 서서히 분해가 일어났다.

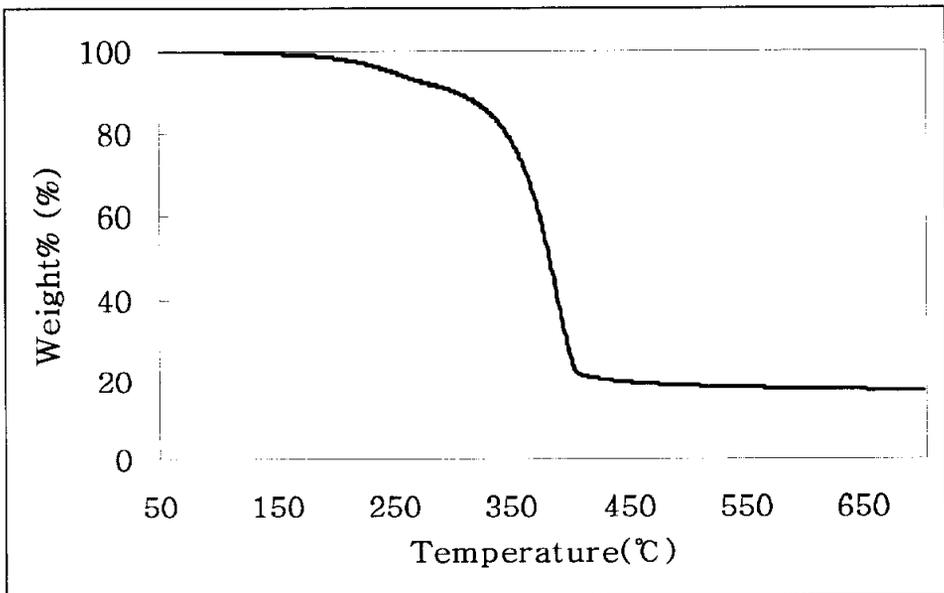


Figure 16. TGA analysis of Al(OH)<sub>3</sub> colloids

NP-1050과 Eu-S133D를 1 : 1.67 첨가하여 중합한 EP-7 실험에서의 반응 중합체의 열분해 특성을 측정하였다. Figure 17에서 나타낸 것과 같이 중합체는 약 200°C에서 서서히 분해가 일어나는 것을 확인 할 수 있었다. 본 실험에서 제조된 수산화알루미늄 무기물과 PMMA 유기입자의 나노컴포지트 중합체가 안정한 열분해 특성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

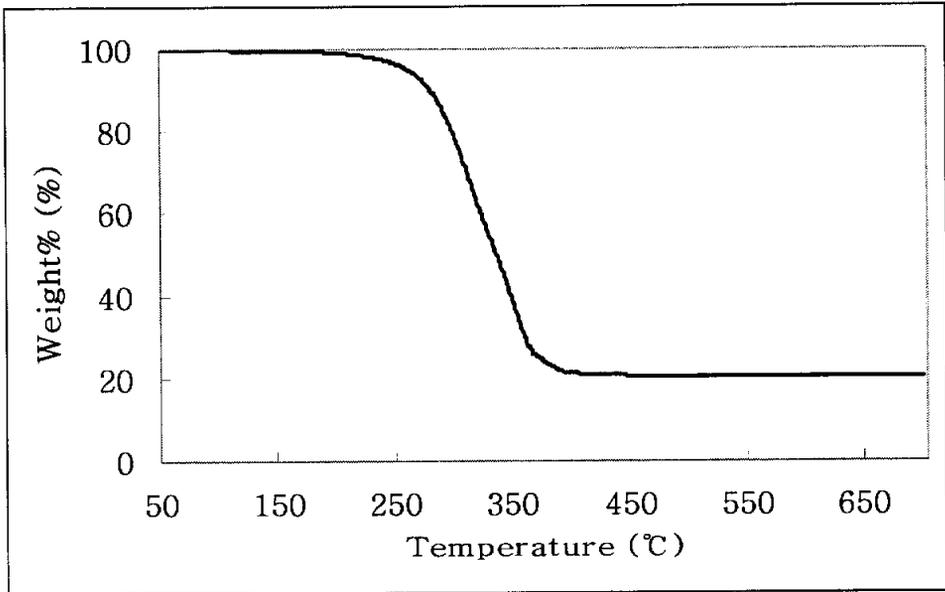


Figure 17. TGA analysis of Al(OH)<sub>3</sub>/MMA nanocomposites

## 5. 결 론

본 연구에서는 수평밀 Dyno mill을 이용하여 지름 0.8mm의 지르코늄 비드 (bead)를 사용하고, 습식 방식으로 평균 입자크기  $10\mu\text{m}$  이상의 수산화알루미늄을 분쇄하였으며, 분쇄 후 원심분리기를 이용하여 원하는 크기의 입자를 얻는 원심 침강법을 이용하였다. 얻어진 수산화알루미늄 콜로이드 수용액은 고형분이 10%였으며, 입도분포 측정과 TEM 촬영을 통해 평균 50nm 크기의 균일한 입자였음을 확인하였다. 그리고 콜로이드의 zeta potential 측정결과 약 -15mV로 수산화알루미늄 무기입자가 안정하게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

유화 중합법을 이용하여 수산화알루미늄 콜로이드 수용액에서 MMA의 나노 컴포지트 중합체를 제조하였으며, 중합에 사용되는 개시제와 계면활성제를 각각 달리하여 비교하였다. 개시제는 양이온성 라디칼 개시제 ABAH 보다 음이온성 라디칼 개시제 APS를 사용하여 중합했을 때 중합 수율이 높았다. 그리고 첨가된 수산화알루미늄에 대한 중합체 내의 잔존 수산화알루미늄을 EDS 분석으로 계산한 결과 ABAH를 사용했을 때보다 높았으며, 중합체의 aggregation 현상도 적었다.

중합 조건에서 비이온성 계면활성제와 음이온성 계면활성제의 첨가종류와 첨가량을 변화시켜 중합한 결과 비이온성 계면활성제 NP-1050과 음이온성 계면활성제 Eu-S133D를 사용했을 때, EDS 분석한 결과 수산화알루미늄과 MMA의 중합율이 높았다. 그리고 SEM 촬영으로 중합체의 aggregation 현상이 적음을 확인할 수 있었다. 특히 중합에서 계면활성제 NP-1050과 Eu-S133D의 첨가비를 1 : 1로 사용하여 중합하였을 때보다 1 : 1.67의 비로 첨가하여 중합하였을 때 중합수율이 높고, SEM 촬영결과 중합체의 입자 모양이 둥글고 균일하였으며, TEM 촬영 결과 수산화알루미늄 주위를 쌓고 있는 모양을 하고 있었다.

그리고 NP-1050과 Eu-S133D를 1 : 1.67의 비로 사용하여 얻어진 유화중합체의 TGA 측정으로 열분해 특성을 알아본 결과 약 200℃에서 서서히 분해가 일어났다. 수산화알루미늄 무기물과 PMMA 유기물을 유화중합법을 이용하여 중합함으로써 PMMA 고분자의 열분해 특성이 안정하게 향상되었다.

## 참고문헌

1. Stoy, W. S., and Washabaugh, F.J., Encyclopedia of Polym. Sci. and Eng., 7, 53 (1987)
2. R. Laible and K. Hamann, Adv. Colloid & Interface Sci., 13, 65 (1980)
3. Q. Fu and J. Sheng, Polymer. Mater. Sci. Eng. (Chin.), 8(1), 108 (1992)
4. Arai, M., Arai, K., and Saito, S., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 20, 1021 (1982)
5. M. Hasegawa, K. Arai and S. Saito, J. Polym. Sci. Chem., 25, 323 (1987)
6. T. Nakatsuka, H. Kawasaki and K. Itadani, J. Appl. Polym. Sci., 27, 259 (1982)
7. K. Liao, X. Chen and C. Zheng, J. Appl. Polym. Sci., 57, 1245 (1995)
8. T. Nakatsuka, H. Kawasaki and S. Yamashita, Rubber Chem. Technol., 58, 107 (1984)
9. Caris, C. H. M., Elven, L. P. M., Van herk, A. M., and van German, A. L., Br Polym. J. 21, 133 (1989)
10. F.L.S. Geurts, A.M Van Herk and A.L. German, J. Microencapsulation, 18, 533 (2001)
11. Kendall, K., and Sgerlinker, F. R., Colloid reinforcement: the influence of bound polymer. British Polymer Journal, 12, 85 (1980)
12. Jose Luiz Luna-Xavier, Alain Guyot, and Elodie Bourgeat-Lami, J. Colloid and Interface Science 250, 82 (2002)
13. Stejskal, J., Kratochvil, P., Armes, S. P., Lascelles, S. F., Riede, A., Helmstedt, M., Prokes, J., and Krivka, I., Macromolecules 29, 6814 (1996)
14. Princen, L. H., Stolp, J.A., and Zgol, R. J., J. Colloid Interface Sci. 28, 466

- (1968)
15. Furusawa, K., Nagashima, K., and Anzai, C., *Colloid Polym. Sci.* 272, 1104 (1994)
  16. Fleming, M. S., Mandal, T. k., and Wali, D. R., *Chem. Mater.* 13, 2210 (2001)
  17. For a review, see: Caruso, F., *Adv. Mater.* 13, 11 (2001)
  18. Lee, J., and Sena, M., *Colloid Polym. Sci.* 273, 76 (1995)
  19. Tiarks, F., Landfester, K., and Antonidtti, M., *Langmuir* 17, 5775 (2001)
  20. Erdem, B., Sudol, E. D., Dimonie, V. L., and El-Aasser, M., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 38, 4419 (2000)
  21. Duguet, E., Abboud, M, Morvan, F., Maheu, P., and Fontanille, M., *Maromol. symp.* 151, 365 (2000)
  22. Luna-Xavier, J.L., Bourgeat-Lami,E., and Guyot, A., *Colloid Polym. Sci.* 279, 947 (2001)
  23. *polymer science and technology* V.6, No.2, (1995)
  24. Allen, C.; Yu, Yisong.; Maysinger, D.; Eisenberg, A. *Biosonjugatechem.* 9, 564 (1998)
  25. Kong, X.; Kawai, T.; Abe, J.; Iyoda, T. *J. Am. chem. soc.* (2000)
  26. F. Saito, *Bull. Ceram. Soc. Jpn.* 31, 39 (1996)
  27. E. Kostic, S. Kiss, S. Boskovic, and S. Zec, *Powder Technol.* 91, 49 (1997)
  28. F. Saito, *Bull. Ceram. Soc. Jpn.* 34, 844 (1999)
  29. Sookil H. Lim, *J. Korean Soc. Soil Sci. Fert.* 17, 2, 174 (1984)
  30. Masataka Hiraide and Junji Hori, *Analytical Sciences* , 15, 1055 (1999)

## 감사의 글

저의 논문이 나오기까지 늘 세심한 배려와 조언을 아끼지 않으시고 따뜻한 마음으로 지도해주신 임권택 교수님께 깊은 감사드립니다. 그리고 바쁘신 중에도 논문 심사를 받아주시고 격려해주신 정연태 교수님, 정용석 교수님께 감사드립니다. 또한 저의 실험에 관심을 기울여주시고 조언해 주신 공업화학과 문명준 교수님께 감사드립니다.

2년여의 대학원 생활동안 격려와 조언으로 이끌어준 황하수, 이수현, 이민영 선배, 힘들고 지칠 때 늘 따뜻하게 감싸주고 힘이 되어준 허재영 선배, 아픔과 고민을 함께 나눌 수 있었던 명인혜, 열심히 하는 후배 김현정, 회사업무와 학과공부까지 열심히 하는 김진호 선배, 대학원의 흥경일 선배에게 감사의 마음을 전합니다.

그리고 항상 이해하고 나를 배려해준 이성애, 윤현옥, 인병렬 친구들과 Fabula96 동기여러분께 감사의 마음을 전합니다.

어려운 가운데에서도 항상 저에게 용기를 주신 아버지, 늘 제 곁에서 묵묵히 절 믿어주시고 감동을 주신 어머니 사랑합니다. 그리고 언니의 짜증 예쁘게 잘 받아주고 이해해 준 사랑하는 동생 은희 고마워요. 사랑해요.

2004년 2월

박은주