

미니유화중합법에 의한 표면개질된 카본블랙의 마이크로캡슐화

장행신 · 홍진호 · 이정우 · 심상은[†]

인하대학교 공과대학 화학공학과
402-751 인천시 남구 용현 4동
(2008년 4월 3일 접수, 2008년 4월 22일 채택)

Microencapsulation of Surface-modified Carbon Black by Miniemulsion Polymerization

Heang Sin Jang, Jinho Hong, Jeongwoo Lee and Sang Eun Shim[†]

Department of Chemical Engineering, Inha University, 253 Yonhyundong, Namgu, Incheon 402-751, Korea
(Received 3 April 2008; accepted 22 April 2008)

요 약

카본블랙은 토너수지, 잉크 및 복합재료 등에 광범위하게 산업적으로 응용되고 있다. 본 연구에서는 분산 안정성을 증대시키기 위하여 카본블랙을 상 이동 촉매(phase transfer catalyst)를 이용한 상온에서의 산화반응을 통하여 카본블랙(CB)-수산화기(OH)를 제조하여 이에, silane coupling-agent인 *p*-methylacryloxypropyltrimethoxysilane를 grafting시켜 말단에 이중결합을 가진 구조를 도입하였다. 이렇게 표면개질된 카본블랙을 미니유화중합법을 이용하여 고분자로 캡슐화를 진행하였다. 이러한 과정을 통하여 평균직경 100~500 nm 크기의 하이브리드 미립자를 제조하였다. 중합과정에 있어서 카본블랙의 표면 개질의 영향, 모노머의 종류, 개시제 및 유화제의 캡슐화 반응에 미치는 영향을 연구하였다.

Abstract – Carbon black has been widely used in composites, toner resin, and ink materials. Since carbon black readily agglomerates, it is important to disperse carbon black in real applications. Aiming to improve dispersion stability, carbon black was chemically oxidized to possess hydroxyl groups using a phase transfer catalyst at room temperature. The modified carbon black (CB-OH) was grafted by a silane coupling agent, *p*-methylacryloxypropyltrimethoxysilane, to carry terminal vinyl groups. The modified carbon black was subsequently used in miniemulsion polymerization to achieve encapsulated core-shell structure. Finally, well-encapsulated carbon black by polymer was obtained in the size range of 100-500 nm. Throughout the polymerization, the effects of surface modification, types of monomers, initiators, and emulsifiers were investigated.

Key words: Carbon Black, Surface Modification, Miniemulsion Polymerization, Phase Transfer Catalyst, Microencapsulation

1. 서 론

카본블랙은 오랜 세월 동안 세계적으로 가장 널리 사용된 고분자 충전제 중의 하나이다. 이러한 카본블랙은 열, 화학적 안정성이나 전기 전도성에 있어서 우수한 성질을 나타내며 카본블랙의 역사만큼이나 수많은 연구가 진행되어 그 적용에 따라 수많은 등급으로 존재한다[1]. 카본블랙은 각종 고무 보강제, 착색제 및 플라스틱 보강 충전제, 피혁 가공 합성수지 착색제, 인쇄용 잉크, 전선, 보강용 도전제 등 수많은 산업에 사용되고 있다[2] 대부분의 적용 분야에 카본블랙이 다양한 고분자 기지(matrix) 내에 도입 되었을 때 제품의 원하는 성질을 최대한 발현시키기 위해서는 카본블랙의 분산도를 최대화 하는 것이 관건이다. 카본블랙은 대부분의 경우에 있어서 20~70 nm 크기의 일차입자(primary particles)들이 응집된 형

태(agglomerate)로 존재하고 있다. 이는 작은 입도에서 기인하는 넓은 표면적을 가지는 특성으로 인하여 입자간 인력이 크게 작용하여 응집현상이 아주 잘 일어나는데 기인한다. 일반적으로 고분자 복합재료에 사용되는 카본블랙은 약 1,000~5,000 nm의 입도와 20~100 m²/g의 표면적을 가지고 있으며 카본블랙의 입자 크기를 작게 할수록 표면적이 늘어나는 반면 분자 간 인력이 커져 기지 내에서 분산시키기 어려워진다[3]. 따라서 카본블랙의 입자 크기가 작아질수록 분산시키는 기술이 더욱 중요하게 된다[4].

카본블랙을 용액이나 기지에 분산시키기 위한 방법으로는 일반적으로 분산제를 사용하거나 카본블랙의 표면을 개질하는 방법을 이용한다. 분산제로는 주로 계면 활성제나 양쪽성 구조를 가지는 고분자(copolymer)를 사용하며 이는 전기적 안정제나 입체 안정제로서의 작용을 하게 된다[5-7].

또는 표면 개질 방법을 사용하여 분산도를 증가시키기도 하는데 이는 카본블랙을 산화반응을 시키거나 카본블랙 표면에 고분자를 grafting시키는 방법 등 다양한 방법으로 진행 되어 오고 있다. 이중

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: seshim@inha.ac.kr

[‡]이 논문은 인하대학교 정성택 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

카본블랙을 산화시키는 방법으로는 카본블랙을 산으로 처리 하여 표면에 산 그룹(-COOH, -SO₃H)이나 카르복실 음 이온 그룹(-SO₃⁻, -COO⁻)을 도입하는 방법이다. 이러한 방법은 황산이나 질산 등 강한 산을 사용함으로써 환경에 많은 악영향을 미친다. 또 다른 방법으로 고분자사슬을 카본블랙의 표면에 grafting 하는 방법으로 grafting 하는 고분자의 종류에 따라 다양한 기저 내에서 안정적인 분산성을 확보 할 수 있다[8]. 카본블랙 표면에 grafting되어 분산성을 향상시킬 수 있는 고분자 종류로는 polystyrene poly(ethylene oxide), poly(amidoamine), poly(ethyleneimine), polyacrylate 등이 보고되어 있다[9-14].

본 연구에서는 상 이동 촉매(phase transfer agent, PTC)를 산화제인 KMnO₄ 존재 하에서 사용하여 수산화기가 치환된 카본블랙을 제조하고 후에 silane coupling agent(MPTMS)를 grafting하여 카본블랙의 표면에 이중 결합을 도입하고 이를 미니유화중합에 사용하여 in-situ miniemulsion 중합을 실시하였다. 이때 사용된 상 이동(phase transfer) 방법은 일반적으로 금, 백금, 루테튬 등과 같은 금속의 오가노졸(organozol)의 제조에 사용되는 방법이다. 상 이동 촉매(PTC)는 금속 나노입자의 안정성 부여 목적으로 종종 사용되고 있다[15]. 상 이동 촉매를 사용하면 카본블랙 표면에 수산화기가 치환되어 카본블랙(CB)-수산화기(OH)를 제조 할 수 있다. 이후 수산화기로 치환된 카본블랙(CB-OH)에 silane coupling agent를 도입하게 되는데 silane coupling agent는 수산화기와 반응하여 silane coupling agent로 개질 된 카본블랙(CB-Silane)을 제조할 수 있게 된다. Silane coupling agents는 그 말단에 탄소-탄소 이중결합을 가지고 있어 중합과정에 참여 할 수 있는 여건을 만들어 주며 이러한 이중결합, 즉, 카본블랙에 grafting된 silane coupling agent가 많을수록 중합 과정에 참여하는 이중결합의 수가 많아지게 되고 이는 곧 중합과정의 효율로 연결된다. 본 연구의 최종 목표는 고분자로 카본블랙을 캡슐화 하는 것이며 이는 고분자 기저 내에 카본블랙을 효율적으로 분산시키는 새로운 방법이 될 수 있을 것이다.

2. 실험

2-1. 재료 및 시약

연구에 사용된 카본블랙은 평균 사이즈 80 nm의 표면적 190 m²/g (BET 측정)의 코리아카본블랙(주)사 제품의 PRINTEX* L 제품을 사용하였다. 표면 개질 후 분산용액으로는 실험용 2차 증류수(doubly distilled water)를 사용하였다. 제공 받은 카본블랙을 PTC 방법으로 표면 개질하기 위해 촉매로 Wako Chemical사의 98% TPABr (tetrapropylammonium bromide)과 KMnO₄ (potassium permanganate)을 사용하였고 Samchun Chemical사로부터 toluene, Shin-Etsu사의 KBM-508 (γ-methacryloxy propyltrimethoxy silane (MPTMS)), Duksan Chemical사에서 hydroquinone (HQ)과 메탄올을 구입하여 사용하였다.

이후 과정에서는 Across사의 sodium dodecylbenzene sulfate (NaDDBS), sodium dodecyl sulfate (SDS), Junsei사에서 acetic acid (AA), methylene chloride (MC), Duksan Chemical사에서 hexadecane을 구입하여 사용 하였고 마지막 단계인 고분자 캡슐화를 위하여 미니유화중합 과정에서 사용한 모노머는 Samchun에서 구입한 styrene, methylmethacrylate (MMA), butylacrylate (BA), Across사의 4-vinylpyridine (4VP)를 사용하였으며 개시제는 모두 Junsei사에서

구입한 azobisisobutyronitrile (AIBN), 2,2'-azobis 2-methylpropionamide dihydrochloride (V-50), potassium persulfate (KPS)를 사용하였다.

2-2. 카본블랙의 개질

카본블랙의 표면에 수산화기(-OH)를 도입하기 위하여 TPABr을 상 이동 촉매를 선택하여 사용하였다. 먼저 1 g의 카본블랙을 methylene chloride 300 ml에 넣고 초음파 교반기를 통해 10분 동안 초음파를 가해 주어 분산시킨다. 카본블랙이 완전히 분산되면 플라스크에 3 g의 TPABr, 30 ml acetic acid, 30 ml 증류수와 KMnO₄ 수용액 20 ml를 넣고 잘 혼합하여 준다. 상온에서 하루 동안 교반을 가하여 반응시킨 후, 메탄올과 염산 수용액으로 세척과 필터링을 반복적으로 수행하여 준다. 이러한 과정을 통해 표면에 수산화기를 갖는 카본블랙(CB-OH)을 얻을 수 있다. 이렇게 얻어진 표면에 수산화기를 가진 카본블랙은 silane coupling agent와의 반응성을 가지게 된다. CB-OH를 0.5 g 취하여 200 ml의 톨루엔에 넣어 5분 동안 초음파를 가해 분산시켜 준다. 그리고 MPTMS 1 g과 소량의 HQ를 넣어준 뒤 잘 혼합하여 준다. 다음으로 온도를 100 °C까지 올리고 6시간 동안 교반을 하며 반응시켜 준다. 반응이 끝난 뒤 메탄올로 수차례 세척해 주고 70 °C 진공 오븐에서 건조시켜 준다. 이 과정을 마치면 silane coupling agent가 그래프팅 된 카본블랙(CB-Silane)을 얻을 수 있다.

2-3. 미니유화중합에 의한 카본블랙의 캡슐화

미니유화 중합은 캡슐화 공정에서 널리 쓰이는 방법 중 하나로 실험 방법은 일반적으로 수행되는 방법을 따라 실시하여, 증류수에 SDS를 녹인 연속상을 준비하고, 모노머상에는 모노머와 보조안정제, 개시제를 녹였다. 모노머로는 styrene, MMA, BA, 및 4VP를 사용하여 모노머 종류에 따른 영향을 비교하여 실험하였다.

보조안정제로는 hexadecane을 사용하였으며, 개시제로는 주로 AIBN을 사용하였으며, 개시제의 영향을 결정하기 위하여 V-50과 KPS를 사용하였다. 연속상에 모노머상을 혼합한 뒤 5분 동안 초음파를 가하여 주고 반응을 시작하였다. 중합과정은 70 °C에서 10시간 동안 질소 분위기 하에서 이루어졌다.

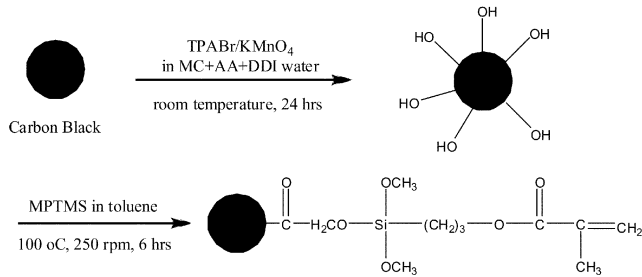
2-4. 분석

카본블랙의 morphology를 관찰하기 위하여 Philips사의 Transmission Electron Microscopy (TEM) CM200을 사용하였으며, EDX 분석을 위해서 Hitachi사의 Scanning Electron Microscopy (SEM) S-4300을 사용하여 측정하였다. 다양한 액체 내에서 카본블랙의 응집이나 침강거동을 분석하기 위해서 Turbiscan(Formulation, France)를 사용하였다. Turbiscan은 880 nm 파장의 빛을 주사하여 샘플 내 콜로이드의 거동에 의한 빛의 반사와 투과광을 측정하여 침강과 응집현상을 관찰하는 장비이다. 열중량분석기기(TGA)는 TGA Q50 (TA Instrument, USA)을 사용하였으며 질소분위기하에서 20 °C/min의 승온 속도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 카본블랙의 표면 개질

카본블랙의 표면 개질 과정을 Scheme 1에 도식화하였다. Fig. 1



Scheme 1. Surface modification of carbon black using a phase transfer catalyst followed by grafting of a silane coupling agent.

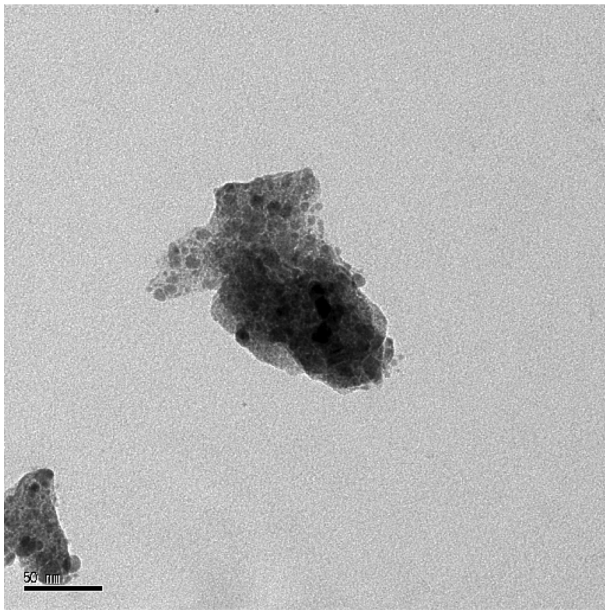


Fig. 1. TEM micrograph of raw carbon black.

에 순수한 카본블랙 PRINTEX* L의 TEM morphology를 나타내었다. 이 사진은 일반적으로 알려져 있는 카본블랙 보다 1차 입자의 직경이 아주 작은 것이 특징이며, 이것은 플라즈마 블랙에서 볼 수 있는 카본블랙의 성격과 비슷한 것을 알 수 있다.

Scheme 1과 같은 방법으로 실험을 진행 하였을 때, 카본블랙의 표면의 개질이 성공적으로 실시 되었는지 알아보기 위하여 TGA 분석을 실시하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 TGA 결과를 보면 순수한 카본블랙은 질소 분위기 하에서 온도를 800 °C 까지 승온시켜도 질량에 변화가 없는 것을 보여주고 있다. 이는 카본블랙이 열에 대하여 대단히 안정하다는 결과이다. 다음 상 이동 촉매를 사용하여 카본블랙의 표면을 개질한 후의 TGA 그래프를 보면(Fig. 2의 CB-OH), 온도 800 °C에서 약 10%의 무게 손실이 있음을 알 수 있는데, 이는 카본블랙의 탄소-탄소 결합보다 상대적으로 약한 수산화기의 열분해에 의한 무게 감량이다. 마지막 MPTMS로 표면 개질 후의 그래프(CB-Silane)는 같은 온도에서 약 12%의 질량 감소율을 보이는데 이것은 높은 온도에서 silane의 열분해에 의한 무게 감량으로 볼 수 있다.

Fig. 3에 CB-OH의 물에서의 분산도를 나타내었다. (a)에서 표면 처리 과정을 거치지 않은 raw 카본블랙의 분산성을 Turbiscan을 통하여 관찰하였고, (b)에서는 수산화기가 도입된 카본블랙(CB-OH)의 분산성을 관찰하였다. 보이는 그림에서 x축은 높이 그래프로 원

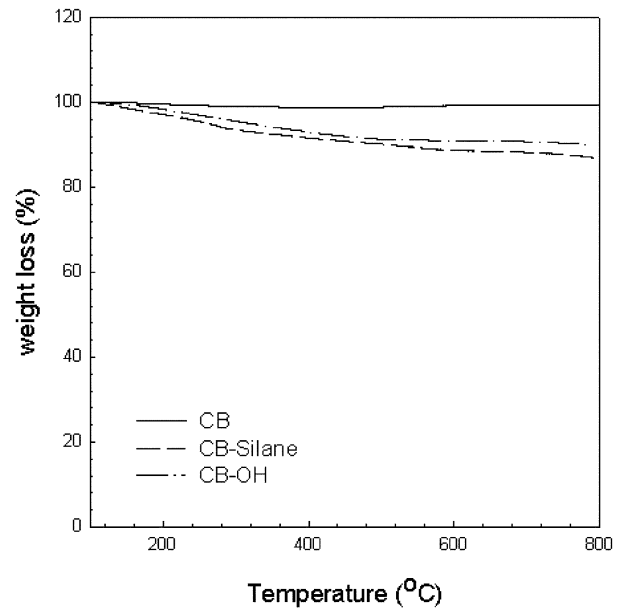


Fig. 2. TGA thermograms of raw, hydroxylated, and silane-grafted carbon black.

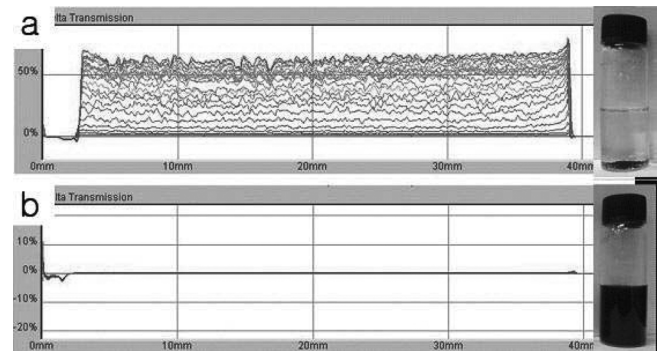


Fig. 3. The change in the transmission of light throughout the carbon black dispersion analyzed using Turbiscan: 0.01 wt% (a) raw carbon black, (b) hydroxylated carbon black.

쪽이 샘플 셀의 바닥 부분의 측정수치이며 오른쪽이 바닥에서 약 40 mm 높이에서 측정된 결과이다. Fig. 3의 오른쪽 사진은 두 달 후 물 속에서의 카본블랙의 콜로이드 안정성 변화를 보여주는 사진으로 CB-OH가 물에서의 분산성이 좋음을 알 수 있으나, 육안으로는 시간에 따른 안정성의 변화를 정량적으로 분석하는 것은 불가능하다. 이에 대한 정량적 분석을 위하여, 사용된 Turbiscan 그래프를 보면 (a)에서 시간에 따라 투과되는 빛의 양이 증가됨을 볼 수 있는데(y축) 이는 카본블랙이 시간에 따라 전체적으로 응집되며 가라앉는다는 것을 말해주고 있다. 이에 반해 (b)의 CB-OH 그래프에서는 24시간이 지나도 그래프는 일정하게 유지되고 있으며 시간이 지나도 빛의 투과량에는 전혀 변화가 없음을 말해주고 있다. 이는 CB-OH의 물에서의 분산성이 아주 뛰어나며 주위 환경이나 시료에 직접 충격이나 변화를 가하지 않는 한 분산이 잘 유지된다는 것을 말해준다.

원하는 CB-OH와 CB-Silane이 성공적으로 grafting되었는지의 여부를 알아보기 위하여 EDX분석을 실시하여 각 원소의 함량을 비교하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다 먼저 대조군으로 개질하기

Table 1. Elemental analysis of raw, hydroxylated, and silane-grafted carbon black analyzed by EDX

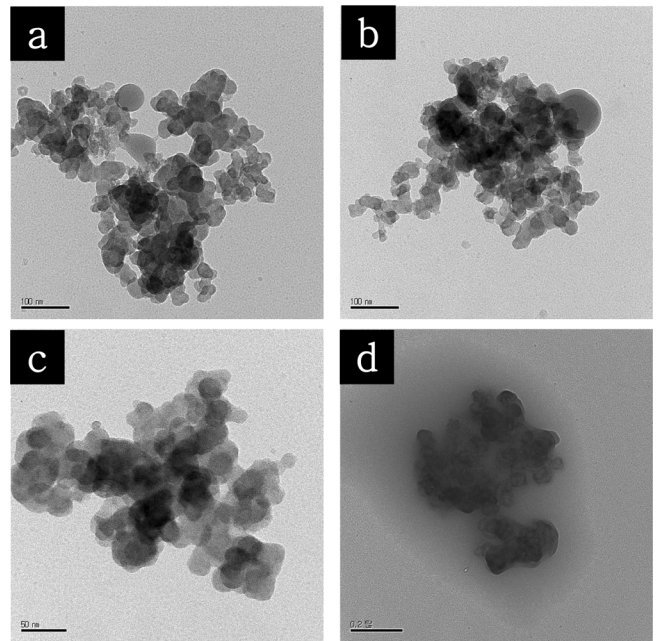
Run	Elements [atomic %]						total
	C	O	Si	Na	K	Mn	
Raw CB	97.19	2.81	-	-	-	-	100
CB-OH	78.47	9.91	-	-	0.49	11.13	100
CB-Silane	91.53	6.23	0.26	-	-	-	100

전의 카본블랙과 상 이동 촉매를 사용해 표면에 수산화기를 가지는 CB-OH, silane coupling agent를 사용해 표면에 silane을 도입한 CB-Silane 샘플을 비교 분석 하였다. 카본블랙을 상 이동 촉매를 이용하여 수산화기로 치환하기 전에는 원소 함량이 carbon 97.19%, oxygen 2.81%로 나타났으나 수산화기로 표면을 개질 한 후에는 oxygen의 양이 9.91%로 증가한 것을 보였다. 이것은 표면 개질 단계에서 -OH의 도입으로 그 양이 증가한 것으로 판단되며 K와 Mn의 값도 역시 측정이 되었으나 이것은 상 촉매에 사용된 시약에 포함된 원소로써 세척과 필터링 과정을 수차례 거치게 되면 제거할 수 있으며, 이후 중합 공정에는 영향을 미치지 않는다. 마지막으로 MPTMS를 사용하여 제조한 CB-Silane의 경우를 보면 전에 나타나지 않는 silicon 원소가 0.26% 나타나는 것으로 보아 카본블랙 표면에 silane coupling agent가 성공적으로 도입 되었다는 것을 확인할 수 있었다.

3-2. 모노머의 종류와 고분자 캡슐화

모노머의 종류에 의한 카본블랙의 고분자 캡슐화 영향을 알아보기 위하여 styrene, methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA), 4-vinyl pyridine (4VP) 총 4가지 종류의 모노머를 사용하여 미니 유화중합 과정에 도입 하였다. 그리고 그 양을 Table 2에 나타내었다. 사용한 카본블랙의 양은 모노머 중량 대비 1%로 고정 하였으며, 다른 인자들 역시 같은 양으로 결정 하였다.

Fig. 4에서 각각의 모노머를 사용하여 고분자 캡슐화를 하였을 때의 결과를 원심 분리 하여 TEM 사진의 결과로 보였다. 먼저, styrene을 모노머로 사용한 (a)의 경우에 고분자 입자와 카본블랙 입자 간에 1:1의 비율로 캡슐화가 이루어진 것은 아니었으나 보이는 모든 카본블랙이 고분자 안에 캡슐화 되면서 고분자 캡슐화가 성공적으로 이루어 졌다. BA를 사용한 (c)의 경우에는 poly(butyl acrylate; PBA)의 T_g가 -54 °C로 낮아 안정된 입자를 형성하지 못하고 응집되어 카본블랙도 함께 응집되어 원하는 안정한 캡슐화된 입자를 얻지 못하였으며, 4VP의 경우(d) 카본블랙이 분산되지 못하고 한 덩어리가 되어 있으며 고분자 입자 자체도 미니 유화 중합으로 얻을 수 있는 서브마이크론의 입자를 제조하지 못하였다. P4VP의 경우 자체의 양친성(amphiphilic)에 기인하여 무기물과의 친화성이 매우 우수하여, 본 실험에서 모노머로 사용할 경우 카본블랙과의 응집이

**Fig. 4. The effect of monomers on the encapsulation of surface-modified carbon black: (a) Styrene (b) MMA (c) BA, and (d) 4VP.**

심하게 발생하였다. MMA의 경우(b), 안정된 입자를 얻을 수 있었지만 TEM 분석 결과 보여지는 고분자 자체만으로 이루어져 있는 2차 입자(secondary particles)로 인하여 styrene 보다 좋지 못한 결과를 얻었다. 이러한 결과를 토대로 볼 때, 다른 모노머들 보다 styrene을 사용할 경우가 카본블랙 캡슐화에 가장 적합하다고 볼 수 있으며 이후에 이루어지는 모든 실험에서는 styrene 모노머를 사용하여 실험하였다. 실제로 미니유화중합에 가장 널리 사용되는 단량체는 물에 대한 용해도가 가장 낮은 styrene이다.

3-3. 카본블랙 표면 개질과 고분자 캡슐화

카본블랙의 개질 전과 후의 캡슐화 정도를 알아보기 위하여 실험을 진행 하였다. Fig. 5의 (a)에서 표면 처리를 전혀 하지 않은 raw 카본블랙을 사용할 경우에는 매우 큰 고분자만의 2차 입자가 생성되어 나타나는 것을 볼 수 있는데 이는 반응에 참가한 모노머가 카본블랙에 상용성이 낮아 카본블랙을 완전히 감싸지 못하고 따로 입자로 생성되어진 결과이다. 하지만 (b)의 경우를 보게 되면 이러한 2차 입자를 발견 할 수 없는데 이는 silane coupling agent로 사용된 MPTMS에 존재하는 탄소-탄소 이중결합이 중합과정에 참여하여 모노머와 충분히 반응하게 되면서 고분자로 카본블랙이 마이크로캡슐화가 진행된 것으로 된 것으로 판단 할 수 있다. Fig. 5를 통해 카본블랙에 수산화기를 도입하고 그 후, MPTMS로 개질하여 고분자

Table 2. Formulation of miniemulsion polymerization to investigate the effect of monomers

Run	Monomer Phase							Medium Phase	
	Carbon black (g)	Monomer (g)	Initiator (g)	Co-stabilizer (g)	Water (g)	Surfactant (g)			
M1	CB-Silane	0.02	styrene	2	AIBN	0.02	HD 0.06	20	SDS 0.06
M2	CB-Silane	0.02	MMA	2	AIBN	0.02	HD 0.06	20	SDS 0.06
M3	CB-Silane	0.02	BA	2	AIBN	0.02	HD 0.06	20	SDS 0.06
M4	CB-Silane	0.02	4VP	2	AIBN	0.02	HD 0.06	20	SDS 0.06

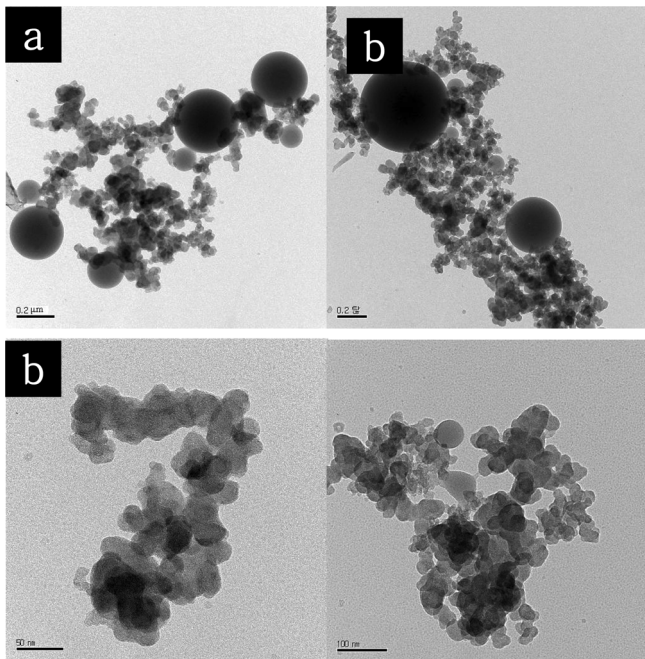


Fig. 5. The effect of surface modification on the encapsulation by miniemulsion polymerization using (a) raw carbon black and (b) silane-grafted carbon black.

와의 상용성을 높인 것은 카본블랙을 캡슐화하기 위하여 매우 효과적인 방법이라고 볼 수 있다.

3-4. 카본블랙 함량에 의한 캡슐화 영향

카본블랙의 양에 따른 모폴로지 변화와 특성을 알아보기 위하여 다양한 양의 카본블랙을 첨가하여 실험을 실행 하였으며, 각 실험의 조건을 Table 3에 나타내었다. 카본블랙의 함량을 달리 하여 각각 C1에서 모노머 대비 2%, C2에서 3%, C3에서 5%로 실험을 진행 하였다.

카본블랙의 함량을 달리 한 결과의 TEM 사진은 Fig. 6에 도시하였으며, 실험에 사용된 카본블랙의 양은 각각 (a) 2%, (b) 3%, (c) 5%로 정하였다. 먼저 (a)와 (b)를 보면 2차 입자의 생성 없이 카본블랙의 캡슐화가 진행되었음을 볼 수 있다. 하지만 (c)에서는 고분자 2차 입자의 생성이 두드러졌으며 이는 카본블랙의 양이 많아져 미니 유화 중합 중에 중합 과정을 방해하여 나타난 것으로 볼 수 있다. 따라서 최대한 사용할 수 있는 카본블랙의 양은 모노머 대비 5% 이내에서 사용할 수 있음을 알 수 있다. Fig. 7은 중합 후 얻어진 결과물을 건조 후, 실시한 TGA 시험 결과이다. 이 그래프에서 볼 수 있듯이, 사용된 고분자의 열분해는 약 400~500 °C 사이에서 발생하며, 이후에 남은 잔존 무게는 카본블랙의 함량이 높아질수록 마지막에 남은 char의 중량이 높아지는 결과를 확인 할 수 있었다. Fig. 2에서 보듯이 카본블랙은 800 °C의 온도에서도 안정하기 때문에 남

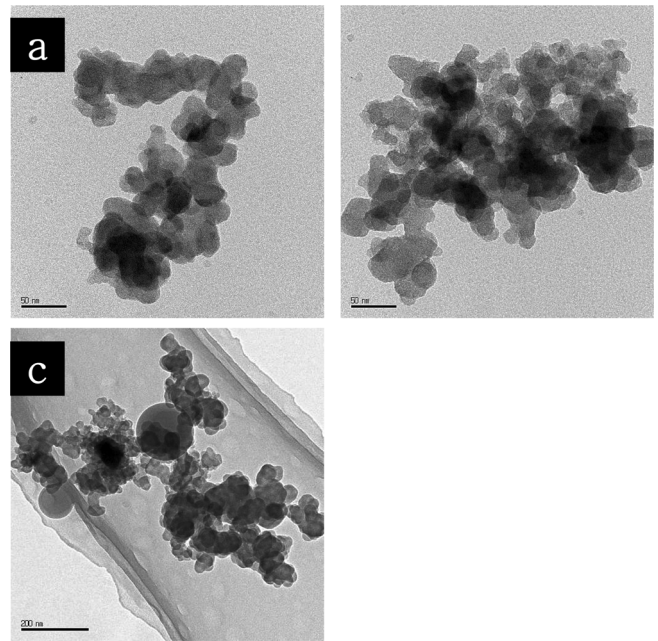


Fig. 6. TEM micrographs of encapsulated carbon black prepared with an increasing amount of carbon black: (a) 2%, (c) 3%, (d) 5 wt% to monomer.

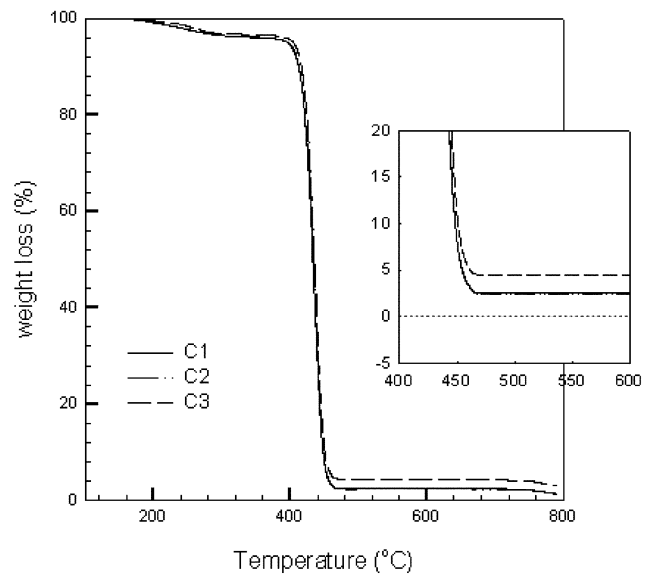


Fig. 7. TGA thermograms of encapsulated carbon black prepared with an increasing amount of carbon black: (C1) 2%, (C2) 3%, and (C3) 5 wt% to monomer.

은 양은 카본블랙이 남은 것으로 볼 수 있으며 이는 첨가된 카본블랙의 양이 증가함에 따라 대부분의 카본블랙이 캡슐화에 참가하였음을 의미한다.

Table 3. Formulation of miniemulsion polymerization to investigate the effect of the amount of carbon black

Run	Monomer Phase							Medium Phase		
	Carbon black (g)	Monomer (g)	Initiator (g)	Co-stabilizer (g)	Water (g)	Surfactant (g)				
C1	CB-Silane	0.04	styrene	2	AIBN	0.02	HD 0.06	20	SDS	0.06
C2	CB-Silane	0.06	styrene	2	AIBN	0.02	HD 0.06	20	SDS	0.06
C3	CB-Silane	0.10	styrene	2	AIBN	0.02	HD 0.06	20	SDS	0.06

Table 4. Formulation of miniemulsion polymerization to investigate the effects of initiators and emulsifiers

Run	Monomer Phase							Medium Phase		
	Carbon black (g)		Monomer (g)		Initiator (g)		Co-stabilizer (g)	Water (g)	Surfactant (g)	
M1	CB-Silane	0.02	styrene	2	AIBN	0.02	HD 0.06	20	SDS	0.06
I1	CB-Silane	0.02	styrene	2	V-50	0.02	HD 0.06	20	SDS	0.06
I2	CB-Silane	0.02	styrene	2	KPS	0.02	HD 0.06	20	SDS	0.08
S1	CB-Silane	0.02	styrene	2	AIBN	0.02	HD 0.06	20	NaDDBS	0.06
S2	CB-Silane	0.02	styrene	2	AIBN	0.02	HD 0.06	20	CTAB	0.06

3-5. 분산제와 개시제의 종류에 따른 고분자 캡슐화

마지막으로 분산제와 개시제의 종류가 고분자로 인한 카본블랙의 캡슐화에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Table 4에 따라 실험을 진행 하였다. 우선 개시제로 인한 영향을 살펴보기 위해 수용성 개시제인 V-50과 KPS를 선택하여 사용하였다. KPS는 일반 유화중합에 널리 사용되는 개시제로 산소-산소 결합이 온도에 의해 분해되며 라디칼을 생성한다. V-50은 azo계열의 56 °C의 반감기를 가지는 저온성 수용성 개시제이다. Fig. 8에 이들 개시제로 중합한 입자의 TEM 사진을 나타내었다. (a)와 (b)에 각각 V-50으로 고분자 캡슐화를 한 사진과 KPS로 중합한 사진을 나타내었다. 이 사진에서 볼 수 있듯이 큰 고분자만의 2차 입자가 생성 되고 카본블랙이 효과적으로 고분자에 의하여 캡슐화되지 못하는 것을 볼 수 있었는데 이는 일반적인 미니 유화중합에서 수용성 개시제 보다는 지용성 개시제를 사용하는 이유와 같다. 즉 개시제가 단량체에 녹아 있음으로 인하여 중합의 진행이 카본블랙의 존재 하에서 같이 진행 될 수 있는 가능성이 높아지기 때문으로 판단되어진다.

분산제가 미치는 영향에 대해서는 Fig. 9에 TEM 사진으로 morphology를 관찰하였다. 이에 사용된 분산제는 NaDDBS ($C_{12}H_{25}SO_4Na$)와 CTABr ($(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$)로 NaDDBS는 음이

온성, CTABr은 양 이온성 안정제로 사용된다. 이들 안정제로 실험한 결과를 Fig. 9(a) NaDDBS, (b) CTABr에 보였으며 중합의 결과는 SDS를 안정제로 사용하였을 때와는 달리 매우 큰 고분자만의 2차 입자의 생성으로 보여 SDS를 안정제로 사용하였을 때 보다 좋은 결과를 얻지 못하였다. SDS는 음 이온성 안정제로 NaDDBS역시 거의 비슷한 구조의 음 이온성 안정제이지만 NaDDBS의 경우 SDS보다 큰 입체장으로 인해 미니 유화 중합에서 안정제로서의 역할을 효과적으로 하지 못한 것으로 보인다. 또한 CTABr의 경우에는 그 자체가 양 이온성 안정제로 silane coupling agent에 있는 산소가 가지는 부분적으로 음 이온화된 곳에 먼저 붙어 카본블랙을 감싸면서 입자 내로 캡슐화 되는 것을 방해한 것으로 보인다.

4. 결 론

상 이동 촉매를 사용하여 수산화기를 도입하고 그 후 silane coupling agent를 사용하여 카본블랙의 표면에 탄소-탄소 이중결합을 도입하여 카본블랙을 개질하였다. 이들 이중 결합은 향후 미니 유화 중합에서 반응 장소로써 역할을 하게 되어 카본블랙을 고분자로 캡슐화 하는데 기여하게 된다. 중합에 사용된 모노머는 styrene, MMA, BA, 4VP로 styrene을 모노머로 사용한 경우에는 만족할 만한 캡슐화를 이루었으나 다른 모노머를 사용하였을 경우에는 그 결과가 styrene에 비하여 좋지 못하였다. 이는 styrene이 카본블랙의 고분자 캡슐화에 적합하다는 것을 보여준다. 중합시 사용되는 카본블랙의 양은 모노머 대비 3%까지는 안정되었으나 이후 5% 부터는 2차 입자의 생성을 보여 카본블랙의 양은 3~5% 사이가 적당한 것으로 보였다. 분산제와 개시제를 달리하며 실험한 결과 입체 장애가 적은 음이온성 분산제를 사용할 경우 좋은 캡슐화의 결과를 얻었으며 개시제의 경우는 지용성 개시제가 유리하다는 결론을 얻을 수 있었다. 향후 카본블랙과 모노머의 양, 효과적인 분산제와 개시제를 도입하여 입자당 들어가게 되는 카본블랙의 입자수를 제어하거나, 더욱 효과적인 카본블랙의 개질법을 개발하여 사용할 수 있는 카본블랙의 양을 증가시키는 연구가 필요할 것으로 보인다.

감 사

본 연구는 2007년 산업자원부의 지역혁신연구센터(인하대학교 열플라즈마환경 기술연구센터) 지원 연구비로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Auer, E., Freund, A., Pietsch, J. and Tacke, T., "Carbons as Supports for Industrial Precious Metal Catalysts", *Appl. Catal. A*

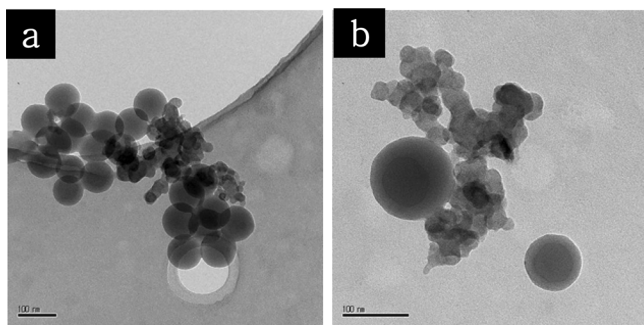


Fig. 8. Effect of types of initiator on the degree of encapsulation of carbon black: (a) V-50 and (b) KPS

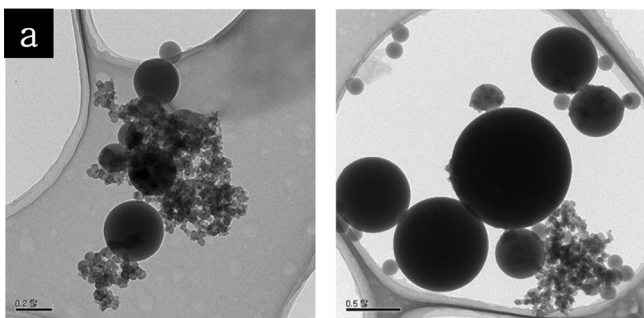


Fig. 9. Effect of types of emulsifier on the degree of encapsulation of carbon black: (a) NaDDBS, and (b) CTABr

- Gen.*, **173**, 259-271(1998).
2. Lin, Y., Smith, T. W. and Alexandridis, P., "Adsorption of a Rake-Type Siloxane Surfactant onto Carbon Black Nanoparticles Dispersed in Aqueous Media," *Langmuir*, **18**, 6147-6158 (2002).
3. Donnet, J.-B., Bansal, R. C. and Wang, M. J., "Carbon Black: Science and Technology," 2nd Ed, Dekker, New York(1993).
4. Tiarks, F., Landfester, K. and Antonietti, M., "Encapsulation of Carbon Black by Miniemulsion Polymerization," *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 51-60(2001).
5. Nagai, K., Igarashi, Y. and Taniguchi, T., "Preparation of Carbon Black Dispersion with Enhanced Stability by Aqueous Copolymerization of a Polymerizable Surfactant," *Colloids Surf. A.*, **153**, 161-163(1999).
6. Lee, C.-F., Yang, C.-C., Wang, L.-Y. and Chiu, W.-Y., "Novel Amphiphilic Carbon Black Composite Nanoparticles from TEMPO-terminated Polymer and TEMPO-terminated Block Copolymer Grafted Carbon Black," *Polymer*, **46**, 5514-5523(2005).
7. Hayashi, S., Naitoh, A., Machida, S., Okazaki, M., Maruyama, K. and Tsubokawa, N., "Grafting of Polymers onto a Carbon Black Surface by the Trapping of Polymer Radicals," *Appl. Organometal. Chem.*, **12**, 743-748(1998).
8. Tsubokawa, N., Satoh, T., Murota, M., Sato, S. and Shimizu, H., "Grafting of Hyperbranched Poly(amidoamine) Onto Carbon Black Surfaces Using Dendrimer Synthesis Methodology," *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 596-602(2001).
9. Takeuchi, Y., Fujiki, K. and Tsubokawa, N., "Preparation of Amphiphilic Carbon Black by Postgrafting of Polyethyleneimine to Grafted Polymer Chains on the Surface," *Polym. Bull.*, **41**, 85-90(1998).
10. Li, W., Xie, Z. and Li, Z., "Synthesis, Characterization of Polyacrylate-g-carbon Black and Its Application to Soap-free Waterborne Coating," *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1100-1106(2001).
11. Zhao, S.-Y., Chen, S.-H., Wang, S.-Y., Li, D.-G. and Ma, H.-Y., "Preparation, Phase Transfer, and Self-Assembled Monolayers of Cubic Pt Nanoparticles," *Langmuir*, **18**, 3315-3318(2002).
12. Hemsley, A. R. and Griffiths, P. C., "Architecture in the Microcosm: Biocolloids, Self-Assembly and Pattern Formation," *Philos. Trans. R. Soc. London Ser.*, **358**, 547-564(2000).
13. Schleicher, L. and Green, B. K., US Patent 2730456(1956).
14. Benita, S., "Microencapsulation: Methods and Industrial Applications," Marcel Dekker, New York(1996).
15. Arshady, R., "Microspheres, Microcapsules and Liposomes," Citrus Books, London, UK(1999).