

## 폴리메틸메타크릴레이트가 캡슐화된 탄산칼슘 입자 제조와 열적거동

장돈오, 이선룡, 임재길, 설수덕  
동아대학교 공과대학 화학공학과

### Synthesis and thermal properties of calcium carbonate composite particle with polymethyl methacrylate encapsulation

Don-O Kang, Sun-Ryong Lee, Jae-Keel Lim, Soo-Duk Seul  
Department of Chem. Eng., College of Engineering Dong-A Univ., Pusan, Korea

#### 서론

최근 무기 화합물 분체의 미세화와 표면개질등의 많은 연구를 통하여 matrix 내에서 분상성 향상을 통한 기계적 강도를 증진시키고 적용범위를 넓혀가고 있는 실정이다. 무기 화합물 분체와 유기 고분자로 이루어지는 분산계 복합재료도 현재 실용화되고 있는 복합재료중의 하나이지만 무기분체는 유기 고분자와 그 성질을 현저히 달리하기 때문에 소재간의 친화성, 복합체에서 무기분체의 분산상태 등이 복합재료의 물성결정의 중요한 요인이 된다. 본 연구에서는 무기물인 CaCO<sub>3</sub>에 유기 고분자인 polymethyl methacrylate(PMMA)를 encapsulation하여 복합 소재로 사용 가능하도록 하기 위해 lauryl sodium sulfate(SLS)를 CaCO<sub>3</sub> 제조시에 흡착시키고 이 CaCO<sub>3</sub>를 core로 PMMA를 shell로 하는 composite particle polymer를 제조하였고, 흡착된 유화제가 유기 고분자의 encapsulation에 미치는 영향과, 복합 입자의 구조를 확인하였으며, 열시차주사열량계(DSC)에 의한 결과를 Kissinger법에 적용하여 열적특성을 고찰하여보았다.

#### 이론

Yamaguchi는 calcium sulfate, 흑연, slag, 금속분말, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 금속유화물, barium sulfate의 존재 하에 반응 조건을 적절히 조절하여 methyl methacrylate (MMA)의 무유화제 유화중합을 시행하였다. 이 때 무기 분체의 표면은 그 모양이나 크기, 종류에 관계없이 생성되는 유기 고분자에 의하여 부분적으로 또는 전체가 capsulation 되었으며 중합속도와 분자량은 사용한 무기 분체에 따라서 서로 다르게 나타났다. Wartwing은 석영 분체 존재 하에서 critical micelle concentration (CMC) 이하의 유화제를 사용하여 vinyl acetate를 유화 중합시켜 초음파 속도 측정을 하였다. 그 결과 석영 분체 입자의 근처에서 vinyl acetate의 농도가 높다는 것을 알아내었다.

열분해가 n차 반응이라 하면, 전환율의 시간적 변화는 다음과 같이 표시한다.

$$dc/dt = k(1-c)^n \quad (1)$$

분해속도정수의 온도 의존성은 Arrheniusvygus으로 식 (2)와 같다.

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

식 (1)과 (2)로부터 식 (3)이 얻어지며, 식 (3)과 열중량곡선으로 부터 구한 전환율로부터 분해반응의 특성치를 구한다.

$$dc/dt = A (1-c)^n \exp(-E/RT) \quad (3)$$

Kissinger법은 열중량곡선에서 최대의 미분값을 가지는 점의 온도를 T<sub>m</sub>이라 하고 이것을 이용해서 활성화에너지를 구하는 방법이다. T<sub>m</sub>은 DTA곡선의 정점에 해당되는 온도이다. 식 (3)을 t에 대하여 미분하면 다음식이 얻어진다.

$$E\beta/R T_m^2 = An (1-c)^{n-1} \exp(-E/RT_m) \quad (4)$$

식 (4)에서 가열속도( $\beta$ )는 식 (5)와 같다.

$$\beta = dT/dt \quad (5)$$

온도의 함수로서 반응율을 알기 위하여 Murry와 While의 근사법을 이용하여 식 (3)을 적분하면 식 (6)이 되며,

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{(1-c)^n} - 1 \right) = \frac{ART_m^2}{E\beta} \exp(-E/RT_m) \left( 1 - \frac{2RT_m}{E} \right) \quad (6)$$

식 (4)와 식 (6)을 결합하면 식 (7)이 된다.

$$n(1-c)^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \quad (7)$$

Kissinger는  $n(1-c)^{n-1}$ 이 가열속도에 무관하고 거의 1차반응인 경우를 가정하여, 식 (4)로부터 식(8)을 얻었다.

$$E\beta/RT_m^2 = A \exp(-E/RT_m) \quad (8)$$

식 (8)의 양변에 대수를 취하고 양변을 미분하면 식 (9)가 얻어지며 이 식으로부터  $\ln(\beta/T_m^2)$ 와  $1/T_m$ 을 도시하여 활성화 에너지를 얻을 수 있다.

$$\frac{d(\ln \beta/T_m^2)}{d(1/T_m)} = -\frac{E}{R} \quad (9)$$

## 실 험

### 1. 시약

CaCO<sub>3</sub> 제조시에 사용한 sodium hydrogen carbonate와 calcium nitrate는 각각 Kanto Chemical Co, Inc와 Junsei Chemical Co,Ltd.의 1급 시약을 사용하였고 계면활성제는 일본유지(주)의 SLS를, 물은 증류장치(Aquatron A4s, Bibby.Co, U.K.)를 이용하여 제조한 증류수를 사용하였다. 단량체 methyl methacrylate(MMA)은 Aldrich 1급 시약을 감압증류하여 사용하였고, 개시제는 ammonium persulfate(APS) 1급 시약을, 물은 Deionized water를 사용하였다.

### 2. 실험장치 및 방법

#### 2-1. 장치

CaCO<sub>3</sub> 제조시에 사용된 반응기는 1500 ml의 Pyrex 재질의 5구 플라스크를, 교반기는 Teflon 재질의 반달형으로서 회전속도는 1500 rpm까지 조절 가능한 모터를 사용하였으며 반응 온도 조절을 위해 heating mantle를 사용하였다. 중합에 사용된 반응기는 용량 1 L의 Pyrex 상하분리형 5구 플라스크를, 교반기는 stainless 재질의 날개가 상하 4개인 paddle type을 사용하였다. 모터는 회전속도가 1000 rpm까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0~100 °C까지 조절이 가능한 항온조를 사용하였다.

#### 2-2. 실험방법

1500 ml 5구 플라스크에 증류수 352g과 SLS 8g을 주입하여 균일하게 녹인 다음 NaHCO<sub>3</sub>를 첨가하여 다시 60분간 교반 후 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O 20%을 주입하면서 반응시키고 상등액은 버리고 침전물만 4회 세척 건조하여 CaCO<sub>3</sub>분말을 제조하였다. 이 CaCO<sub>3</sub>를 반응기내 이온교환수에 분산시켜 질소 가스로 purging하여 반응기내의 용존산소를 제거하고 MMA 10g, MMA 양에 대해 1.0 wt%인 APS 수용액을 주입하여 1차 중합반응을 하였다. MMA와 APS 수용액을 1차 encapsulation 반응시와 같은 방법으로 해서 2~5차 encapsulation을 하였다. 전기로를 이용 CaCO<sub>3</sub>의 계면활성제흡착율 측정 각 encapsulation된 polymer시료들에 대해 전환율(%)측정, 염산에 의한 CaCO<sub>3</sub> 분해, 열시차 주사열량계에 의한 열적특성을 확인하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 복합 입자의 확인 확인

CaCO<sub>3</sub>제조시에 SLS가 흡착된 CaCO<sub>3</sub>를 core로 하여 MMA를 5차 shell 중합한 시료(A)와 CaCO<sub>3</sub>제조시에 SLS를 흡착시키지 않고 중합 직전에 SLS를 첨가하여 MMA를 5차 encapsulation한 시료(B)와 그리고 유화제를 첨가하지 않고 제조한 CaCO<sub>3</sub>(C)를 각각 고형분 3.0 wt%로 맞추어 N/10-HCl로 pH 2.0유지되게 HCl을 주입하면서 HCl 소비량을 측정하였다. 그리고 SLS를 첨가하지 않고 제조한 CaCO<sub>3</sub>(a)와 SLS를 첨가하여 제조한 CaCO<sub>3</sub>를 core로 하여 MMA를 shell중합한 복합 입자(CaCO<sub>3</sub>/PMMA=10/50)에 1N-HCl을 첨가하여 PMMA로 encapsulation되지 않은 CaCO<sub>3</sub>는 분해시키고 건조 분말화한 시료(b) 그리고 PMMA의 열분해 감소 중량을 측정하여 비교분석 하였으며, Fig. 1은 CaCO<sub>3</sub>(a)와 CaCO<sub>3</sub>/PMMA(10/50) 복합 입자(b)의 SEM 사진이다. CaCO<sub>3</sub>(a)는 방추형의 모양을 나타내고 있으나 (b)인 경우는 (a)보다는 표면이 방추형과 구형의 중간 형태를 띠고 있음을 관찰할 수 있는데, 이것은 원래 방추형 CaCO<sub>3</sub>에 capsulation 되지 않고 PMMA가 덮혀졌기 때문이라고 생각된다. Fig. 2는 1%의 CaCO<sub>3</sub>가 에폭시 수지에 분산된 시료(a)와 CaCO<sub>3</sub>/PMMA 복합 입자가 에폭시 수지에 분산된 시료(b)의 SEM 사진이다. CaCO<sub>3</sub>가 분산되지 않고 뭉쳐진 덩어리가 (b)보다 (a)가 많은 것으로 보아 CaCO<sub>3</sub>보다 CaCO<sub>3</sub>/PMMA가 분산이 고르게 되어 에폭시 수지와 잘 섞여 있음을 관찰할 수 있었다.

## 2.유화제의 영향

CaCO<sub>3</sub>제조시에 2.0 wt%의 SLS를 첨가하여 제조한 CaCO<sub>3</sub>중의 SLS의 흡착율은 1.5 wt%였다. CaCO<sub>3</sub>에 흡착된 유화제가 shell 중합시에 미치는 영향을 관찰하기 위해 SLS가 흡착된 CaCO<sub>3</sub>에 MMA shell 중합하는 경우와 동량의 SLS를 shell중합 직전에 CaCO<sub>3</sub>에 첨가하여 MMA shell 중합할 때의 전환율을 비교분석하였다. SLS가 흡착된 CaCO<sub>3</sub>의 shell 중합속도가 SLS를 흡착시키지 않고 중합 직전에 첨가한 CaCO<sub>3</sub>의 shell 중합속도보다 느렸다. 이것은 SLS가 흡착된 경우는 대부분의 SLS가 CaCO<sub>3</sub>표면에 흡착되어 MMA가 대부분 CaCO<sub>3</sub>표면에서 중합이 일어나는 반면에, 중합 직전에 SLS를 첨가한 경우는 대부분의 SLS가 CaCO<sub>3</sub>표면에 흡착되지만 전자의 경우보다는 상대적으로 많은 양의 SLS가 CaCO<sub>3</sub>에 흡착되지 않고 수상에서 micelle을 형성하여 MMA가 중합할 많은 장소를 제공하므로 동일한 시간내에 conversion(%)이 증가된 것으로 생각된다.

## 3.Kissinger's method을 적용한 활성화에너지

제조된 CaCO<sub>3</sub>/PMMA의 입자를 가열속도 1~20°C/min로 변화시켜 열분해 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 가열속도가 증가함에 따라 분해율이 감소함이 나타난다.  $\ln(\beta/T_m^2)$ 와  $1/T_m$ 를 도시한 결과 Fig. 4에서 나타나는바와 같이 가열속도가 증가될수록 최대미분값을 가지는 반응온도(T<sub>m</sub>)는 증가함을 보여주며, CaCO<sub>3</sub>제조시 첨가된 계면활성제의 양을 4g, 8g, 16g으로 변화해서 제조된 CaCO<sub>3</sub>를 이용하여 MMA를 중합한 입자의 활성화에너지를 비교한 결과 계면활성제의 양이 4g, 16g일 때 MMA의 활성화에너지가 가장 낮음을 보여준다. 이는 계면활성제의 양이 적거나 많아짐으로서 새로운 입자의 생성과 응집이 일어나 CaCO<sub>3</sub> 표면에서 중합되는 MMA의 양이 적음을 알 수 있다.

## 결론

PMMA로 캡슐화된 CaCO<sub>3</sub>/PMMA, 무기/유기 복합입자를 제조하고 그 특성을 고찰함에 있어서 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. CaCO<sub>3</sub>/PMMA계에서 CaCO<sub>3</sub>제조시에 2.0 wt%의 SLS를 첨가하여 CaCO<sub>3</sub>에 흡착시킨 후에 MMA shell 중합한 것이 CaCO<sub>3</sub>에 대부분의 PMMA의 encapsulation이 가능하였다.
2. CaCO<sub>3</sub>/PMMA 복합 입자의 확인 방법으로 encapsulation 되지 않은 CaCO<sub>3</sub>를 분해시키는데 소비되는 HCl량과 TGA에 의한 열분해 감소 중량으로 CaCO<sub>3</sub>를 PMMA가 encapsulation하고 있음을 확인 할 수 있었다.
3. Kissinger's method을 적용하여 활성화에너지를 비교 분석한 결과 CaCO<sub>3</sub>의 제조시

계면활성제 8g을 첨가할때가 활성화에너지 26.0Kcal/mol로 가장 열안정성이 높음을 알 수 있었다.

**참 고 문 헌**

1. R. Patsiga, M. Litt and V. Stannett, *J. Phys. Chem.*, **64**, 801(1960)
2. L. J. Hughes and G. L. Brown, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 580 (1961)
3. H. Warson, *The Application of Synthetic Resin Emulsion*, Ernst Benn Ltd., London (1978)
4. T. Yamaguchi, T. Ono, M. Sekine, T. Iwai, and T. Okaea, *Kobunslu Ronbunshu*, **40**, 259, (1983)
5. M. Hasegawa, K. Arari, and S. Saito, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **25**, 117(1987)

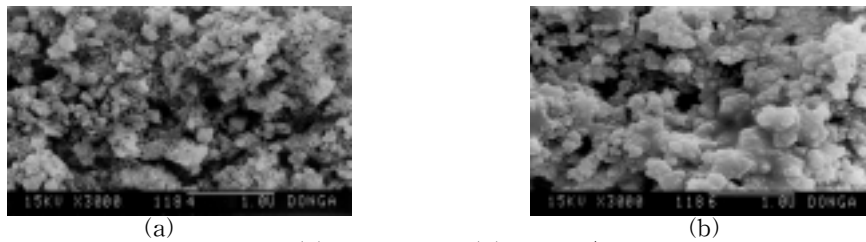


Fig. 1. SEM micrograph of (a) CaCO<sub>3</sub> and (b) CaCO<sub>3</sub>/PMMA composite particle at 5,000 X magnification.

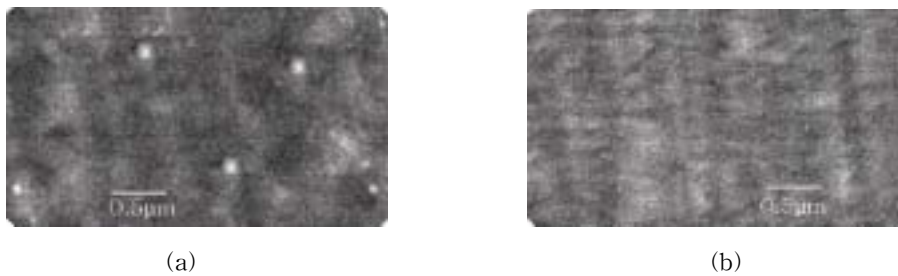


Fig. 2. SEM micrograph of surface of epoxy resin dispersed with (a) CaCO<sub>3</sub> and (b) CaCO<sub>3</sub>/PMMA composite particle at 20,000 X magnification. ((a) and (b) CaCO<sub>3</sub> content = 1 % )

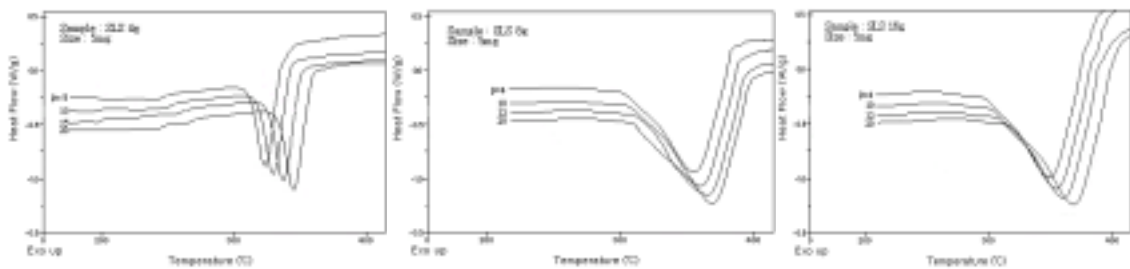


Fig. 3. DSC curves of CaCO<sub>3</sub>/PMMA degraded in the stream of nitrogen gas at various heating rates.

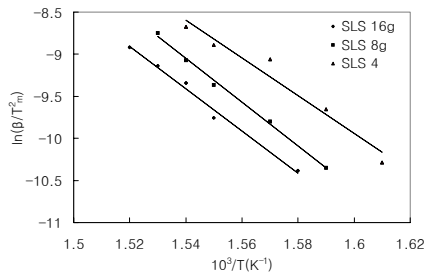


Fig. 4. Application of Kissinger's method to DSC experimental data of CaCO<sub>3</sub>/PMMA at various surfactant concentration.

Table 1. Application activation energy of PMMA by Kissinger's method.

	Activation energy	Correlation coefficient
SLS 16g	25.1	0.989
SLS 8g	26.0	0.996
SLS 4g	22.4	0.957