

침강성 탄산칼슘 현탁액의 분산 안정성에 관한 연구

박명재 · 안지환*[†] · 김 환

서울대학교 재료공학부

*한국지질자원연구원 자원활용부

(2000년 12월 27일 접수, 2001년 4월 13일 승인)

Study on the Dispersion Stability of Precipitated Calcium Carbonate Suspensions

Myung Jae Park, Ji Whan Ahn*[†] and Hwan Kim

School of Materials Science and Eng., Seoul National Univ., Seoul 151-742, Korea

*Minerals & Materials Processing Division,

Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Taejeon 305-350, Korea

(Received December 27, 2000, Accepted April 13, 2001)

초 록

본 연구에서는 탄산화법으로 침강성 CaCO₃ 분말을 제조하고 제조된 CaCO₃ 현탁액의 분산안정성을 연구하였다. CaCO₃ 현탁액의 pH 변화와 고분자전해질 PMAA와 PAA의 첨가에 따른 입자크기, 유동학적 특성(점도), zeta potential 및 현탁액의 침강속도 등을 측정하였다. 탄산화법에 의해 약 0.1 μm 크기와 비표면적이 23.57 m²/g인 단분산 calcite형 CaCO₃ 분말을 제조하였다. pH가 11인 CaCO₃ 현탁액에 0.01 wt% PMAA가 첨가된 경우에 우수한 분산안정성을 나타내었는데 이는 CaCO₃ 입자표면에 PMAA의 흡착에 의한 electrosteric 안정화기구와 CaCO₃ 입자들 사이의 정전기적 반발력에 의한 것으로 판단된다. PMAA와 PAA 첨가량 변화에 따른 pH 6, 9, 11의 CaCO₃ 현탁액의 침전높이를 측정한 결과 PMAA와 PAA의 농도가 0.15 wt% 부근에서 분산안정성을 보였는데 이는 CaCO₃ 입자들 사이의 분산제에 의한 뚜렷한 경계를 갖는 흡착층이 형성되었기 때문으로 생각되며 따라서 CaCO₃ 현탁액의 최적 분산안정성을 위해서는 적절한 pH 조절과 PMAA 및 PAA의 첨가가 필요함을 알 수 있다.

ABSTRACT

In this study, precipitate calcium carbonate powder was synthesized by carbonation process and the stability of the prepared calcium carbonate suspension was investigated. The effect of pH and polymer electrolyte such as PMAA and PAA on the particle size, fluid property (viscosity), zeta potential and sedimentation velocity of the suspension were observed. The prepared powder was mono dispersed calcite type CaCO₃ powder with 0.1 μm of size and 23.57 m²/g of specific surface area. In the case that 0.01 wt% of PMAA was added to CaCO₃ suspension at pH 11, superior dispersion stability was observed. This is attributed to not only the electrosteric stabilization mechanism by the adsorption of PMAA to the surface of CaCO₃ particle but also the electrostatic repulsive force between CaCO₃ particles. In the result of the measuring the precipitation height of CaCO₃ suspension at pH 6, 9 and 11 as a function of the PMAA and PAA content, most stable dispersion characteristic was observed at 0.15 wt% of PMAA and PAA. This may be due to the formation of the distinct adsorption layer between CaCO₃ particles by the dispersant. Hence, it was concluded that the controlling pH including the addition of PMAA and PAA was necessary in order to obtain optimum dispersion stability of CaCO₃ suspension.

Key words : Precipitated calcium carbonate (PCC), Suspension, Dispersion stability, PMAA, PAA

1. 서 론

고무, 플라스틱, 제지, 도료 및 잉크 등의 제조산업에서 충전제(filler)와 코팅제(coating agent)로 널리 사용되며¹⁾ 제조방법에 따라 침강성 CaCO₃(PCC, Precipitated Calcium Carbonate)와 중질 CaCO₃(GCC, Ground Calcium Carbonate)로 나뉜다. 침강성 CaCO₃는 수산화칼슘 현탁액에 탄산

가스를 불어넣어 반응시키는 탄산화법이나 염화칼슘 수용액을 가성소다 및 탄산나트륨 수용액과 반응시키는 수용액법, CaCO₃에 탄산가스를 불어넣어 만든 탄산수소 칼슘용액을 승온시켜 침전시키는 방법들에 의해서 합성되며 공업적으로는 탄산화법을 응용한 CMSMPR(Continuous Mixture Suspension Mixed Product Removal)법으로 의해 현재 생산되고 있다.

특히, 제지 공업에서 침강성 CaCO₃는 충전제(filler)와 코팅제(coating agent)의 두 용도로 주로 사용되며, 백색도, 광

[†]Corresponding author : ahnjw@kigam.re.kr

택, 불투명성, 잉크 수리성, 입자의 형상과 크기 등의 제어가 뛰어나 kaolinite와 증질 CaCO₃를 대체하고 있는 추세이다. 그러나 생산되는 제지의 특성을 향상시키기 위해서는 제지원료와 충전제 혹은 코팅제가 계면에서의 결합력과 제지원료에서의 충전제의 분산성 향상이 중요한 역할을 하게 된다. 그리고 CaCO₃는 분말 혹은 현탁액 상태로 제지공정 중에 투입되는데, 현재 널리 쓰이고 있는 분말 상태의 충전제를 사용하는 경우, 소석회와 탄산가스의 반응으로 인해 생긴 생성물에 대한 여과, 건조 등의 후처리 공정에서 분말의 응집에 의한 물성의 저하 및 운송 및 공정 중에 많은 손실, 충전제와 최종산물 사이의 계면 특성 저하 등의 문제점이 존재한다. 이에 반해, 현탁액 상태의 충전제를 제조, 사용할 경우 유동성과 분산성의 향상으로 물성증진과 후처리 공정이 생략됨에 따라 분체의 응집방지와 공정 단순화로 경제적 이익이 기대된다.^{2,3)}

현탁액의 분산 안정화에 대한 대표적인 이론으로는 입자의 표면전하를 극대화시켜 정전기적 반발력을 부여하는 방법^{4,5)}과 입자표면에 고분자를 흡착시켜 steric 반발력을 부여하는 방법,⁶⁾ 그리고 전하를 띠는 고분자전해질을 입자표면에 흡착시켜 정전기적 반발력과 고분자흡착에 의한 steric 반발력을 동시에 부여하는 방법^{7,10)} 등이 있다. 이 중 정전기적 반발력에 의한 방법은 염의 농도가 크거나 현탁액의 분산 안정성을 오래 이룰 수 없다는 단점이 있는 반면 후자의 두 경우는 흡착특성이 잘 조절된다면 효과적인 분산을 이룰 수 있어 slip casting, pressure filtration, injection molding, tape casting, extrusion 등의 슬러리 제조^{4,11)}시 이용되고 있다. 또한 분산을 안정화시키는 중요한 인자들로 분산제의 농도, 이온의 영향, pH, 온도 등이 있으며 비이온성 계면활성제의 경우 온도의 상승에 따라 친수성, HLB(Hydrophile-Liophile Balance), 입자표면 흡착량등이 분산 안정성에 영향을 끼친다. 많은 연구자들이 여러 종류 입자들에 대하여 분산 안정성을 연구해 왔는데 CaCO₃에 대한 연구^{13,14)}는 미흡한 편이다. 또한 흡착된 계면 활성제의 종류와 실험 조건에 따라서 다른 안정화 기구들이 현탁액의 분산 안정화에 영향을 끼치기 때문에 분산제의 선택은 분산성 향상에 중요한 인자로 작용한다. PMAA[Poly(methacrylic acid)]와 PAA[Poly(acrylic acid)]와 같은 고분자 전해질^{8,9)}의 경우 공업적으로 널리 이용되고, 수용성이며, 수용액상태에서 안정할 뿐 아니라 소수성의 상호작용에 의해서 흡착층을 형성함으로써 electrostatic 반발력을 가질 수 있어 분산성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 탄산화법에 의해 침강성 CaCO₃를 제조하고, 고분자 전해질 PMAA와 PAA를 첨가하여 PMAA와 PAA농도, pH, CaCO₃ 고형분율등을 변화시켜 CaCO₃ 현탁액의 분산성을 연구하였다. 또한 계면활성제 농도에 따른 zeta potential, 점도, 침전높이(sedimentation boundary height) 변화를 측정함으로써 CaCO₃ 현탁액에서 PMAA와

PAA의 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

CaCO₃ 분말을 제조하기 위한 출발물질로서는 Ca(OH)₂ [95%, Sigma]를 CO₂ gas는 순도 99.9%의 것을 사용하였다. 분산제로는 수용액에 30 wt% 혼합된 Poly(methacrylic acid, sodium salt)[PMAA, Mw 9,500, Aldrich], 40 wt% 혼합된 Poly(acrylic acid, sodium salt)[PAA, Mw 15,000, Aldrich]를 사용하였고 현탁액의 pH는 HCl[36%, Aldrich], NaOH[Aldrich]로 조절하였다.

침강성 CaCO₃의 합성은 전체가 500 ml가 되도록 Ca(OH)₂를 일정 양 섞어 Ca(OH)₂ 현탁액을 만든 후에 교반속도 600 rpm, CO₂ 유속 11 ml/min으로 유지시키면서 반응시켰다. 제조된 침강성 CaCO₃의 특성은 XRD[X'pert, Philips]와 TEM[200 CX, Jeol] 분석을 통해 시료의 상 및 형태를 확인하였으며, 비표면적은 N₂(77K) 흡착 BET 등온법 [ASAP 2010, Micromeritics]을 이용하여 측정하였다.

CaCO₃ 현탁액을 제조하기 위한 공정은 Fig. 1에 나타내었다. CaCO₃ 분말의 무게 비가 5 wt%와 15 wt%가 되도록 CaCO₃ 현탁액을 제조한 후 HCl과 NaOH를 사용하여 pH를 변화시킨 CaCO₃ 현탁액을 준비하였다.

Zeta potential 측정은 현탁액을 초음파와 분산기로 분산시킨

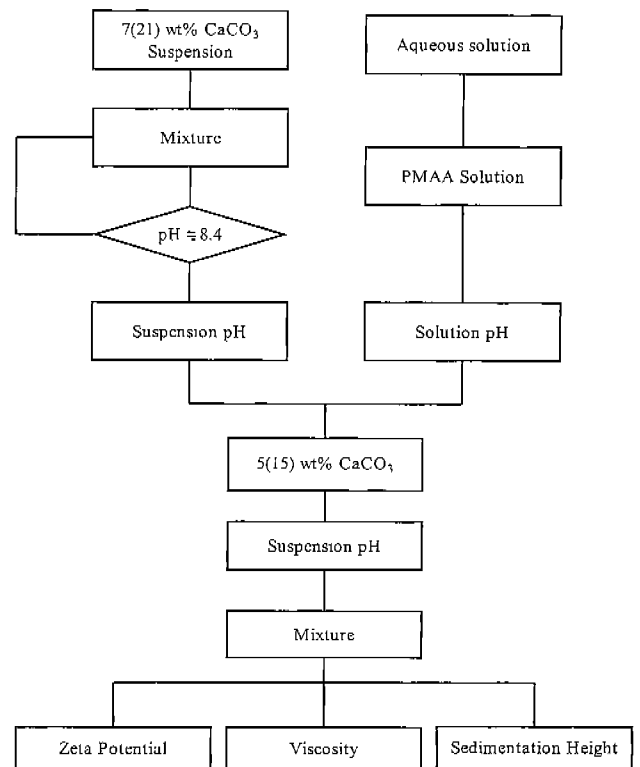


Fig. 1. Schematic diagram of CaCO₃ suspension prepared with PMAA and PAA.

후 전기영동 광 산란법을 이용한 zeta potential 측정장치 [ELS-8000, Otsuka Electronics Co.]를 이용하였으며, 점도 측정은 Concentric Cylinder 점도계 [LVDT II+, Brookfield Co.]를 사용하여 현탁액의 점도를 측정하였다.

CaCO₃ 현탁액의 분산안정성은 초음파 분산기를 이용하여 현탁액을 분산시킨 후 160 mm 높이의 테스트 튜브에서 1주일 이 경과한 후에 침전경계면의 높이를 측정하여 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 침강성 CaCO₃의 합성과 현탁액의 미세구조

Fig. 2는 제조된 CaCO₃ 분말의 XRD 분석과 입자형태를 관찰하기 위해 투과전자현미경 분석한 결과이다. 제조된 CaCO₃ 분말의 XRD 분석 결과(Fig. 2 (a)), 20-60°(2θ) 범위에서 calcite의 특성 피크만이 존재함을 알 수 있으며, TEM 관찰에 의하면(Fig. 2(b)), 제조된 CaCO₃ 분말은 능면체형의 calcite상이며, 입자 크기는 약 0.1 μm 정도의 비교적 균일하고 미세한 calcite 입자들의 응집체를 형성함을 알 수 있다. 제조된 CaCO₃ 분말의 BET 측정 결과 CaCO₃ 분말

의 비표면적은 23.57 m²/g이었다.

Fig. 3은 CaCO₃ 현탁액의 pH가 11인 시료에 고분자전해 질 PMAA을 0, 0.01, 0.4 wt% 첨가하여 분산시킨 시료들을 TEM을 이용하여 관찰한 결과이다. Fig. 3(a)는 PMAA을 첨가하지 않았을 때의 사진이며 비교적 잘 분산되어 있으나 큰 응집체들이 불균일한 분포를 보이며 일부 고립되어 존재하는 응집체들도 관찰된다. Fig. 3(b)의 경우는 잘 분산된 현탁액의 미세구조를 보이며, 균일한 분포의 응집체들이 관찰되는데 이 응집체들은 초기에 몇 개의 입자들이 중첩된 1차 응집 때문이라 생각된다. 그러나 Fig. 3(c)의 경우 입자들은 서로 연결되어 있는 커다란 응집체 덩어리들로 존재함을 볼 수 있다. 이러한 응집은 적정량 이상의 고분자를 첨가할 경우에 분산되어 있는 입자들 사이에 존재하던 흡착되지 않은 고분자가 전체 계의 에너지를 낮추기 위해 빠져나가면서 입자간에 삼투압과 비슷한 정도의 인력을 제공하기 때문에 생긴 것으로 생각된다.¹⁵⁾

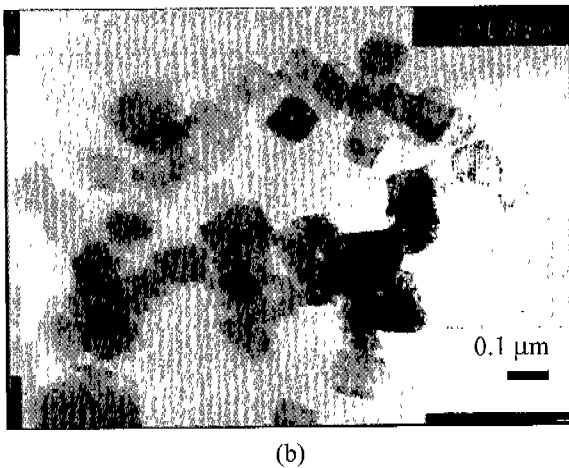
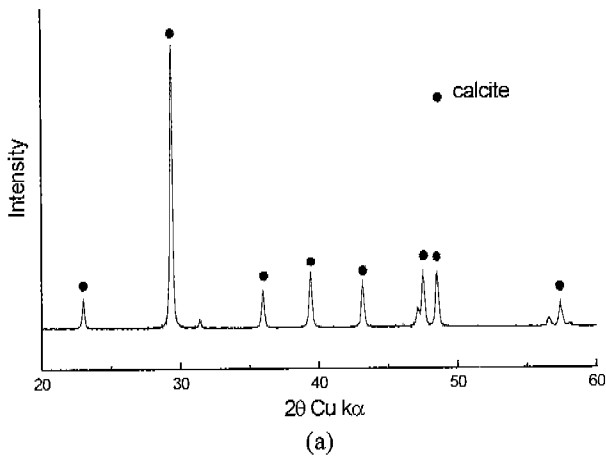
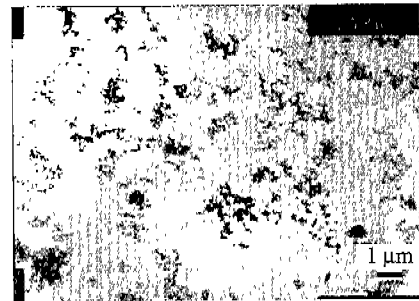
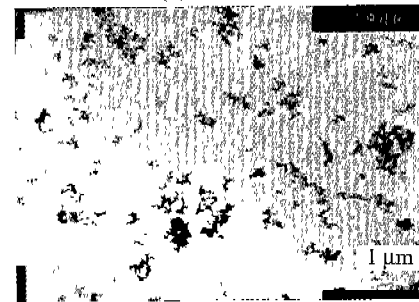


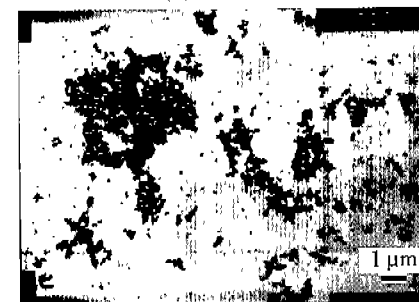
Fig. 2. XRD pattern (a) and TEM photograph (b) of precipitated CaCO₃ particles.



(a) 0 wt%



(b) 0.01 wt%



(c) 0.4 wt%

Fig. 3. TEM photographs of CaCO₃ particles with PMAA concentration at pH 11.

3.2. 현탁액의 유동학적 특성

Fig. 4(a)(b)(c)는 15 wt% 고형분율을 갖는 CaCO₃ 현탁액의 pH가 6, 9, 11인 경우에 PMAA 첨가량 변화에 따른 점도변화를 측정된 결과이다.

PMAA 첨가량 변화에 따른 CaCO₃ 현탁액의 점도는 전단속도의 증가에 따라 감소하는 전단 희석성(shear thinning) 효과를 나타내었다.¹¹⁾ 이러한 전단 희석성 거동은 세라믹 현탁액의 보편적인 특성이며, 이것은 응집된 입자들이 전단 응력 증가에 따라 재분산되고, 이 과정에서 응집체 구조 내에

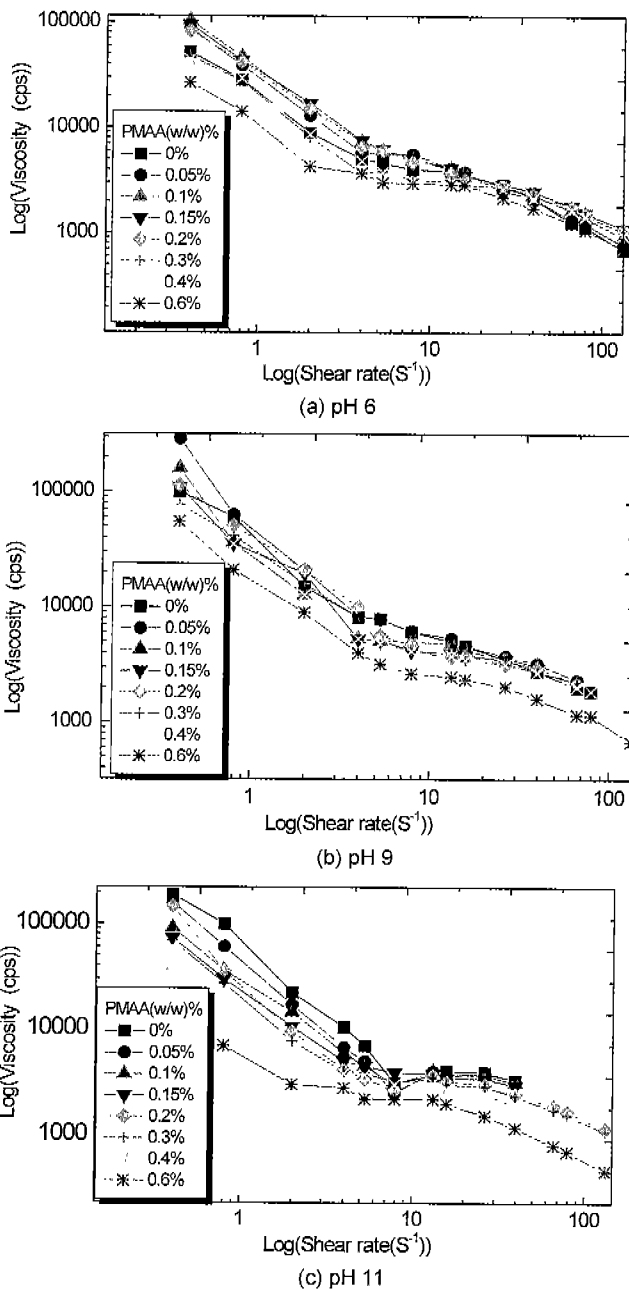


Fig. 4. Viscosities of 15 wt% CaCO₃ suspension prepared with various amount of PMAA addition.

존재하는 유기용매가 방출되면서 현탁액의 점도가 낮아지는 현상으로 볼 수 있다. 이러한 전단 희석성(shear thinning) 효과로부터 고분자전해질 PMAA와 PAA 수용액 중에 존재하는 CaCO₃ 입자들이 약하게 응집되어 망상구조를 형성하고 있다는 사실을 알 수 있다.^{8,9)} 즉 망상구조가 현탁액에서 형성되었을 때 유동에 대한 저항이 입자들간에 일어나지만 교반이 진행됨에 따라 현탁액은 희석되기 때문에 점도가 감소한 것으로 생각된다. Fig. 4의 (a)(b)(c)에서 PMAA의 농도 0.6 wt%에서 점도가 상당히 낮은 값을 나타내었는데 이것은 현탁액에 적정량 이상의 고분자를 첨가할 경우, 분산되어 있는 입자들 사이에 흡착되지 않고 존재하는 고분자간의 상호작용 때문에 미끄러짐이 발생했기 때문으로 생각된다.^{8,9)} 이와 같은 현상은 다른 pH를 갖는 고농도의 현탁액에서도 나타났으며 pH가 증가할수록 다른 현탁액과 비교해서 특징적인 현상을 나타내었다.

Fig. 5는 15 wt% 고형분율을 갖는 CaCO₃ 현탁액에 PMAA가 0과 0.15 wt% 첨가된 경우의 pH 변화에 따른 점도변화를 측정된 결과이다. PMAA가 첨가되지 않은 CaCO₃ 현탁액의 점도변화는 pH 6에서 최소값을 보이고 pH 증가와 함께 증가하다가 pH 8 부근에서 최대의 값을 나타내고 pH가 더 증가하면 점도가 감소함을 볼 수 있는데 pH 8에서 최대값을 보이는 것은 pH 8이 CaCO₃ 입자의 등전점(IEP) 범위에 존재하기 때문이다. pH가 8 이상에서는 점도가 다시 감소하기 시작하였다. 그리고 고분자전해질 PMAA가 0.15 wt% 첨가된 경우의 점도변화는 pH 9에서 최고 점도를 나타냄을 볼 수 있다.

3.3. CaCO₃ 입자의 제타 포텐셜(Zeta potential) 변화

Fig. 6은 PMAA와 PAA의 농도가 수용액 중에 존재하는 입자의 표면특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 pH가 6, 9, 11인 CaCO₃ 현탁액에 PMAA와 PAA의 농도변화에 따른 zeta potential을 측정된 결과이다. Fig. 6에서 pH가 6인

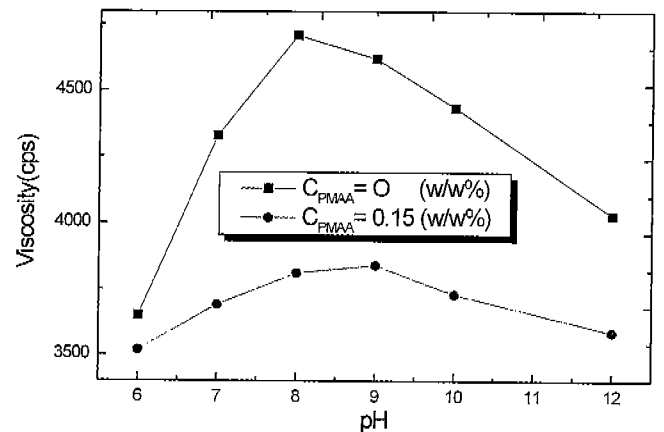


Fig. 5. Viscosities of 15 wt% CaCO₃ suspension with different pH at 0 and 0.15 wt% PMAA (PAA).

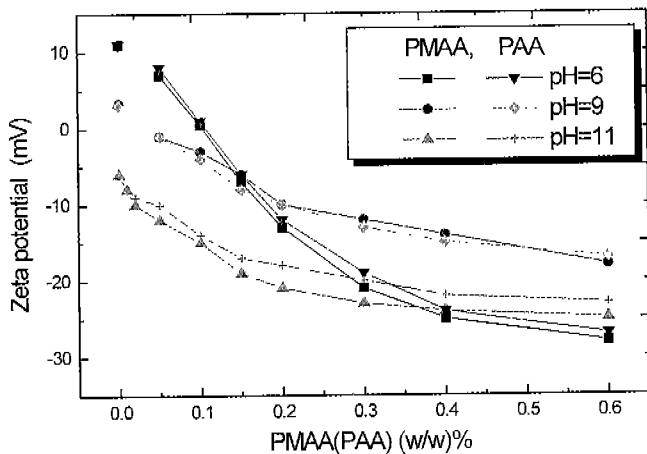


Fig. 6. Zeta potential of 15 wt% CaCO₃ suspension with PMAA (PAA) concentration at pH 6, 9 and 11.

현탁액의 경우 초기에 zeta potential이 양(+)이지만, 고분자 전해질 PMAA와 PAA가 흡착함에 따라 zeta potential은 급격히 음(-)으로 감소했다. 그러나 pH 9, 11을 갖는 CaCO₃ 현탁액에서는 0.2 wt% 이상의 농도에서 zeta potential의 변화량은 완만하게 감소하는 모양을 나타내었다. 이와 같은 변화는 수용액에서 음(-)으로 하전되었던 PMAA와 PAA가 CaCO₃ 입자에 흡착하여 zeta potential이 음(-)의 값을 나타내고, 단분자층 흡착을 형성하는 농도까지 zeta potential의 감소량이 증가하였으며, 이상의 농도에서는 흡착이 억제되어 zeta potential이 더 이상 감소하지 않는 것으로 판단된다. 현탁액의 pH가 6에서는 PMAA와 PAA의 증가에 따라 zeta potential이 급격히 감소하는 것으로 보아 pH가 9, 11 보다 일정한 zeta potential 값을 갖기 위해서는 더 많은 PMAA와 PAA의 양이 요구됨을 알 수 있다. 그러나 pH가 11인 현탁액에서는 zeta potential 값이 초기에 음의 값을 가지며, 고분자전해질의 흡착에 따라 점차적으로 감소하였다. 즉 PMAA와 PAA의 흡착량은 초기 현탁액의 pH에 의존하기 때문에 IEP 이하에서 흡착량은 IEP 이상에서의 흡착된 양보다 상당히 많다고 생각된다.

3.4. 현탁액의 분산안정성(침전거동)

Fig. 7은 PMAA와 PAA 첨가량 변화에 따른 CaCO₃ 현탁액의 분산안정성을 조사하기 위하여 5 wt% 고형분율을 갖는 pH 6, 9, 11의 CaCO₃ 현탁액을 160 mm 높이 테스트 튜브에서 7일간 방치한 후에 현탁액이 침전되는 침전경계높이를 측정하였다.

침전경계높이 값이 크면 현탁액이 잘 분산되는 것을 의미하며 또한 침강높이는 현탁액의 분산상태 뿐만 아니라 입자 크기, 입자밀도 등에 따라 결정되는 것으로 응고시 각 시료들의 거동을 이해하는데 도움이 된다. Fig. 7에서 고분자전해질 PMAA와 PAA를 0.2 wt%까지 첨가한 경우 pH 6,

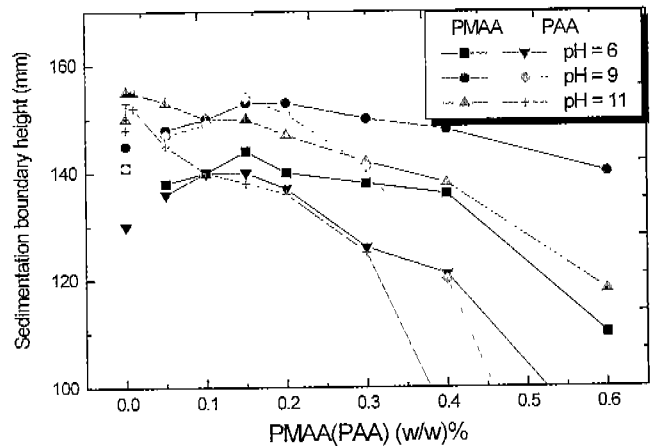


Fig. 7. Sedimentation boundary height variations with PMAA (PAA) concentrations at pH 6, 9 and 11.

9, 11의 CaCO₃ 현탁액 모두에서 우수한 분산안정성을 나타내었으나 그 이상에서는 급격한 침전거동을 보이고 있다. 즉 pH가 6과 9인 현탁액의 분산안정성은 초기에 고분자전해질을 첨가함에 따라 침전경계높이는 약간 감소하지만 다시 증가하여 0.15 wt%의 PMAA와 PAA 농도에서 최적의 분산 조건을 나타내었다. 초기의 낮은 농도에서 현탁액이 불안정한 상태를 나타내는 것은 몇 개의 입자들이 중첩되어 있는 응집의 양상으로 고분자전해질의 첨가량이 적어 흡착이 포화상태에 이르지 못하고 한 입자표면의 고분자전해질이 다른 입자의 빈 흡착자리에 달라붙어 불균일하게 흡착이 되면서, 소위 '연결에 의한 응집'(bridging flocculation)이 심하게 일어나 입자간의 결합력이 큰 덩어리를 형성하여 균일한 층진이 불가능하기 때문이라고 생각된다.⁸⁾

그러나 0.15 wt% PMAA와 PAA 농도영역에서 높은 분산안정성을 나타내는 것은 입자들 사이에 뚜렷한 경계를 갖는 흡착층이 균일하게 형성되기 때문으로 판단된다. 그러나 0.15 wt% 농도 이상에서는 급격한 침전을 나타내었다. 이것은 임계값 이상의 농도로 PMAA를 첨가할 경우 분산되어 있는 입자들 사이에 존재하는 흡착되지 않은 PMAA와 PAA 고분자고리의 결합으로 입자간에 응집이 일어났기 때문으로 보인다.^{15,16)} Fig. 7의 경우에는 PAA가 첨가된 경우보다 PMAA가 첨가된 경우에 또한 pH가 높은 경우가 낮은 경우보다 분산안정성이 향상되는 것으로 보인다.

이상의 결과로부터 알 수 있는 것은 CaCO₃ 현탁액의 최적의 분산안정성을 만들기 위해서는 현탁액의 pH 증가와 적정량의 고분자전해질 PMAA와 PAA 첨가가 필요하며 이보다 첨가량이 적거나 더 많은 경우에는 응집을 효과적으로 억제할 수 없고 이러한 사실은 입자표면에 균일한 흡착층이 형성되었을 경우에만 입자간에 충분한 반발력을 제공할 수 있음을 보여주는 결과라고 생각된다.

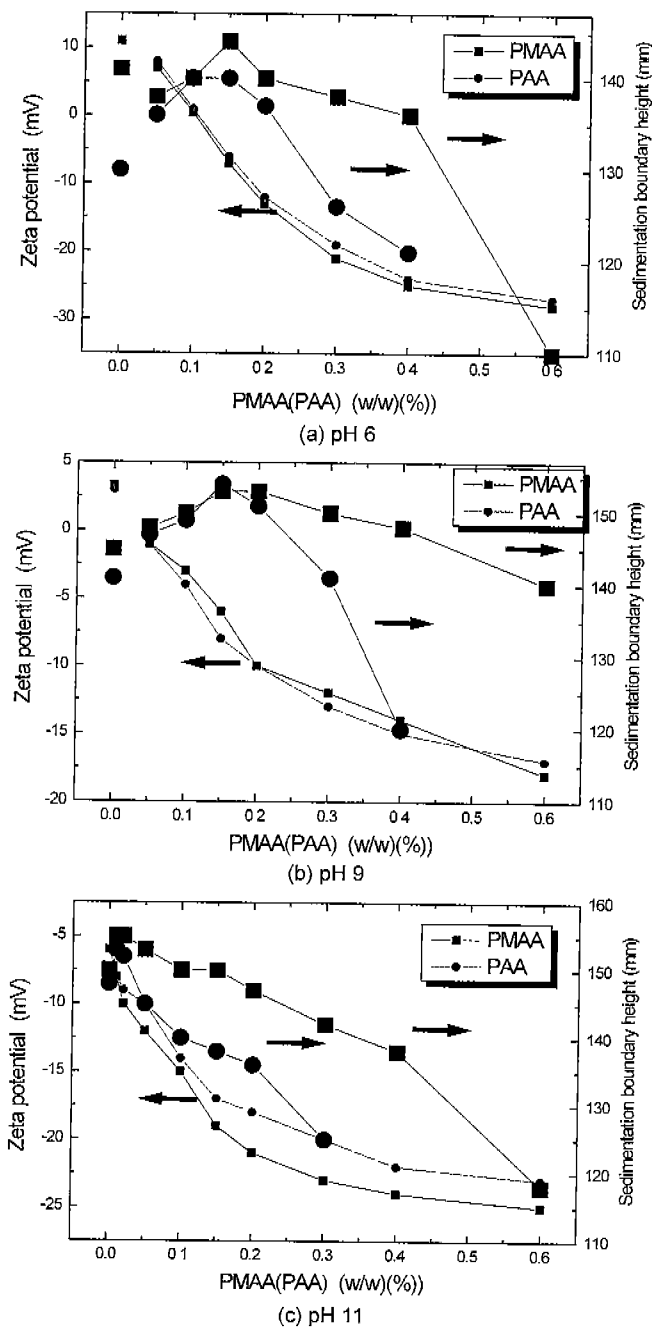


Fig. 8. Zeta potential and dispersion stability of CaCO₃ suspension with PMAA(PAA) concentration.

3.5. Zeta potential이 분산안정성에 미치는 영향

Zeta potential은 실제적인 입자표면, 즉 분말 입자와 일정 두께의 용매분자 층으로 이루어진 stern layer에서의 정전기적 힘을 나타냄으로써 분산의 정도를 판단하고 각 분산제의 분산 원리 및 특성 그리고 흡착 형태를 예측하는데 매우 중요한 자료이다.

Fig. 8은 pH가 6, 9, 11인 5 wt% 고형분율을 갖는 CaCO₃ 현탁액에 대해 고분자전해질 PMAA와 PAA의 첨가능

도에 따른 zeta potential 변화와 현탁액의 분산안정성을 상호 비교한 결과이다. CaCO₃ 현탁액의 pH가 6, 9에서 0.1 wt% 이하의 PMAA와 PAA을 첨가한 경우 CaCO₃ 현탁액의 zeta potential이 낮은 값을 나타내는 것은 zeta potential이 양(+)의 값을 갖지만 주로 정전기적 상호작용으로 흡착된 고분자전해질 때문에 음(-)으로 하전된 입자들이 다른 양(+)의 전하를 갖는 입자들에 부착되기 때문에 응집이 발생하였거나 또는 PMAA와 PAA가 CaCO₃ 입자표면에 흡착되어 입자들의 표면전하가 중화되어 입자들 사이에 응집을 일으킨 것으로 보인다. Goddard등¹⁷⁾은 고분자전해질의 분자량이 상대적으로 낮을 때 최대의 응집은 zeta potential 값이 0이거나 약간의 양의 값을 갖을 때 발생한다고 하였는데 이는 본 연구의 결과와 잘 일치하였다. 또한 PMAA와 PAA 농도가 0.15 wt% 부근에서 zeta potential 값은 감소하지만 현탁액의 분산성은 오히려 증가하였다. 즉 0.15 wt%의 농도를 갖는 현탁액의 증가된 분산안정성도 정전기적 반발력뿐만 아니라 입체적 안정화 때문이라고 생각된다.

CaCO₃ 입자간의 정전기적 반발력을 이용한 분산안정성을 나타내기 위해서는 CaCO₃ 입자들 사이의 potential energy가 최소한 약 28 mV가 필요하다.¹³⁾ 그러나 본 연구에서 제조한 CaCO₃ 현탁액은 28 mV 보다 훨씬 작은 값에서 최적의 안정한 현탁액이 형성되었다. 즉 이 같은 현탁액의 안정성은 정전기적 반발력에 의한 안정화기구 뿐만 아니라 electrosteric 안정화기구도 관계된 것으로 생각된다.³⁾ 즉 고분자전해질이 입자에 단분자층 흡착함으로써 표면특성을 변화시켰고, 긴 고분자사슬에 의한 입체적 안정화 기구로 현탁액의 분산안정성은 증가하였다. Fig. 8에서 pH가 6, 9, 11인 CaCO₃ 현탁액에서 PMAA와 PAA 농도가 0.15, 0.12, 0.01 wt% 이상에서 CaCO₃ 입자의 zeta potential은 계속적인 감소를 나타내고 분산안정성도 감소하였다. 이것은 앞에서 설명한바와 같이 현탁액에 임계값 이상의 농도를 첨가할 경우, 분산되어 있던 입자들 사이에 존재하면서 흡착되지 않은 PMAA와 PAA 고분자고리의 결합으로 입자간에 응집이 일어난 것으로 보인다.¹²⁾

Fig. 8의 (c)에서 pH가 11인 현탁액의 경우 PMAA와 PAA가 0.01 wt%인 낮은 농도 값에서 최적의 분산안정성을 나타내었다. 이것은 높은 표면전위에 의해서 정전기적 반발력이 상대적으로 다른 현탁액 보다 크고 고분자전해질의 흡착형태가 중요하게 작용했기 때문으로 생각된다. CaCO₃의 영전하점(zero point of charge)은 pH가 8-9.5로 알려져 있고 CaCO₃가 colloid 현탁액을 형성하였을때 pH가 영전하점 보다 낮은 영역, 즉 산성이나 중성에서는 미립자의 표면이 안전하(+)mf 나타내게 되고 영전하점 보다 높은 영역, 즉 염기성에서는 미립자의 표면이 음전하(-)를 나타내게 된다.¹⁸⁾ Fig. 8(c)는 현탁액의 pH가 11로서 염기성 영역이며 CaCO₃ 미립자의 표면은 음전하를 나타내게 되고 여기에 소량의 음이온계 계면 활성제인 PMAA나 PAA가 첨가되면

CaCO₃ 입자는 더욱 음전하로 둘러 쌓여 이들의 반발력으로 인하여 pH가 6, 9 보다 더 좋은 분산성을 나타내게 된다. 이 결과는 현탁액의 pH가 증가하면 이온화된 PMAA와 PAA의 고분자전해질 coil 크기가 커져서 입체적 안정화기구가 분산안정성에 중요한 역할을 하였다고 할 수 있다. PMAA와 PAA 고분자전해질의 카르복시산 부분(COOH)은 용매의 상태(pH, 이온강도)에 따라 분해 분율이 다르다.^{8,9)} 즉 수용액의 pH와 이온강도가 증가할수록 PMAA와 PAA 고분자전해질의 분해 분율과 음(-)전하 값이 증가하여 pH가 8.5 이상의 값에서 PMAA와 PAA는 분해율은 1 값에 이르며, 또한 분해된 자유 고분자전해질은 상대적으로 무질서하게 확장된 coil(~10 nm) 형태로 존재하며 입자표면에서 고분자전해질의 사슬이 상대적으로 많은 표면을 덮는 평평한 형태로 흡착되어 사슬의 형성을 방해하지만 용액 속으로 사슬이 확장하여 음(-)으로 하전된 입자들 사이에 정전기적 반발력을 일으킬 뿐만 아니라 입체적 안정화에도 영향을 주었다. 그러나 pH가 감소하면 음으로 하전된 분율은 점차적으로 감소하여 pH가 8.4 부근에서는 PMAA와 PAA는 분해율이 0이 되고 고분자전해질은 중성을 띄게 되어 사슬은 상대적으로 작은 코일(~3 nm)을 형성하고, 입자표면에서의 루프의 형성이 증가되고 흡착된 사슬 하나가 갖는 흡착표면적은 상대적으로 작아 입자표면의 단층을 포화시키기 위해서 더 많은 사슬이 필요하게 된다. 그리고 pH가 높을 때보다 pH가 낮은 산성영역에서 zeta potential의 절대값이 낮기 때문에 pH가 6과 9에서는 정전반발력의 감소로 분산특성이 감소한 것으로 생각된다. 따라서 PMAA와 PAA의 고분자전해질을 흡착한 현탁액의 분산안정성은 pH에 따라 electrosteric 안정화 등의 분산안정성 기구의 역할이 달라지는 것으로 생각된다.

4. 결 론

탄산화법을 이용하여 침강성 CaCO₃ 분말을 제조하고 제조된 CaCO₃ 현탁액에 고분자전해질로서 PMAA와 PAA를 첨가하여 CaCO₃ 현탁액의 특성 및 분산안정성 기구를 연구하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. 탄산화법에 의해 약 0.1 μm 크기와 비표면적이 23.57 m²/g인 단분산 calcite형 CaCO₃ 분말을 제조하였다.
2. pH가 11인 CaCO₃ 현탁액의 PMAA 첨가에 따른 분산안정성을 관찰한 결과 PMMA가 0.01 wt% 첨가 시에 우수한 분산안정성을 나타내었다. 이는 고분자전해질을 첨가하지 않았을 경우 CaCO₃ 입자들 사이의 정전기적 반발력에 의해 분산안정성이 형성되나 임계농도, 즉 PMAA의 농도가 0.01 wt%에서는 CaCO₃ 입자표면상에 PMMA의 흡착에 의한 electrosteric 안정화 기구와 CaCO₃ 입자들 사이의 정전기적 반발력 때문에 높은 분산안정성을 나타내고 고농도에서는 고분자고리 결합으로 강한 응집을 형성하기 때문

에 분산성이 좋지 않은 것으로 생각된다.

3. 15 wt% CaCO₃ 현탁액의 PMAA 첨가량 변화와 pH 변화에 따른 점도변화를 측정된 결과, PMAA 첨가량 변화에 따라 CaCO₃ 현탁액은 전단 회석성 거동을 나타내었다. 이는 PMAA가 첨가된 CaCO₃ 현탁액 내에서 CaCO₃ 입자들이 약하게 형성된 망상구조가 전단응력의 증가에 의해 붕괴되기 때문에 점도가 감소하는 것으로 판단된다. 또한 CaCO₃ 현탁액의 pH 변화에 따른 점도변화는 PMAA가 첨가되지 않은 경우에는 pH 8에서, 0.15 wt%가 첨가된 경우에는 pH 9에서 최고점을 나타냈는데 이는 CaCO₃ 입자가 등전점 영역에 존재하기 때문으로 생각된다.
4. PMAA와 PAA 첨가량 변화에 따른 pH 6, 9, 11의 CaCO₃ 현탁액의 분산안정성의 척도로 침전높이를 측정된 결과 PMAA와 PAA의 농도가 0.15 wt% 부근에서 우수한 분산안정성을 보였는데 이는 CaCO₃ 입자들 사이에 분산제에 의한 뚜렷한 경계를 갖는 흡착 층이 형성되었기 때문으로 생각되며 따라서 CaCO₃ 현탁액의 최적 분산안정성을 위해서는 적절한 pH 조절과 PMAA 및 PAA의 첨가가 필요함을 알 수 있다.
5. pH가 6, 9, 11인 CaCO₃ 현탁액에서 PMAA와 PAA 농도가 0.15, 0.12, 0.01 wt% 이상에서 CaCO₃ 입자의 zeta potential은 지속적인 감소를 나타내고 분산안정성도 감소하였다. 이것은 CaCO₃ 현탁액에 임계값 이상의 농도로 PMAA와 PAA가 첨가될 경우, 분산되어 있는 입자들 사이에 존재하면서 흡착되지 않은 PMAA와 PAA 고분자고리의 결합으로 입자간에 응집이 일어난 것으로 보인다. pH가 11인 현탁액의 경우 PMAA와 PAA가 0.01 wt%인 낮은 농도 값에서 최적의 분산안정성을 나타내었다. 이것은 높은 표면전위에 의해서 정전기적 반발력이 상대적으로 다른 현탁액 보다 크고 고분자전해질의 흡착형태가 중요하게 작용했기 때문으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 에너지 자원 개발 사업비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. H. Tanaka, "Application of Carbonate as a Pigment for Coated Paper," *Gypsum & Lime*, **227**, 229-236 (1990).
2. P. C. Hiemenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry," pp. 611-786. Marcel Dekker, New York, 1986.
3. D. H. Napper, "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions," pp. 18-30. Academic Press, New York, 1983.
4. T. E. Petrosf and M. Sayer, "Modification of Ceramic Dispersions Using Zirconium Hydrogel," *Colloid and Sur.*, **99**, 151-159 (1995).

5. N. Moriyama, "Stabilities of Aqueous Inorganic Pigment Suspensions," *Colloid and Polymer Sci.*, **254**, 726-735 (1976).
6. M. S. Romero-Cano and A. Martin-Rodriguez, "Colloidal Stabilization of Polystyrene Particle by Adsorption of Non-ionic Surfactants," *J. Colloid Interface Sci.*, **198**, 266-272 (1998).
7. B. Maryann, "Electrosteric Stabilization of Colloidal Latex Dispersions," *J. Colloid Interface Sci.*, **155**, 165 (1993).
8. J. Cesarano and I. A. Akasay, "Stability of Aqueous α - Al_2O_3 Suspensions with Poly (methacrylic acid) Polyelectrolyte," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(4), 250-255 (1988).
9. J-H. Jean and H-R. Wang, "Dispersion of Aqueous Barium Titanate Suspensions with Ammonium Salt of Poly (methacrylic acid)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(6), 1589-1599 (1998).
10. H. D. Bijsterbosch, "Effect of Block and Graft Copolymers on the Stability of Colloidal Silica," *J. Colloid Inter. Sci.*, **210**, 37 (1999).
11. R. Moreno and J. Requena, "Slip Casting of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(12), 1036-1040 (1988).
12. R. I. Feigin and D. H. Napper, "Depletion Stabilization and Depletion Flocculation," *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 525-541 (1980).
13. M. G. Song, "The Dispersion of Precipitated Calcium Carbonate Particle with Adsorbed APG Layers," Dep. Chem. Eng, MS Thesis. KAIST.(1997).
14. Y. Nakahara and M. Mizuguchi, "Effects of Surfactants on CaCO_3 Spheres Prepared by Interfacial Reaction Method," *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 401-407 (1979).
15. P. R. Sperry, H. B. Hopfenberg and N. L. Thoma, "Flocculation of Latex by Water-soluble Polymers: Experimental Confirmation of a Nonbridging, Nonadsorptive, Volume-Restriction Mechanism," *J. Colloid Interface Sci.*, **82**, 62-76 (1981).
16. R. L. Hoffman, "Discontinuous and Dilatant Viscosity Behavior in Concentrated Suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 491-506 (1974).
17. E. D. Goddard and K. P. Ananthapadmanabhan, "Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins," CRC Press, 1993.
18. P. Somasundaran, "The Zero Point of Charge of Calcite," *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 433-440 (1967).