

# CaCO<sub>3</sub>/Poly ethyl methacrylate를 이용한 무독성 혼합라텍스의 개발

설수덕<sup>†</sup> · 이선룡 · 이내우\*

동아대학교 화학공학과 · \*부경대학교 안전공학과  
(2002. 8. 28. 접수 / 2002. 11. 14. 채택)

## A Development of Nontoxic Composite Latex Using CaCO<sub>3</sub>/PEMA

Soo Duk Seul<sup>†</sup> · Sun Ryong Lee · Nae Woo Lee\*

Department of Chemical Engineering, Dong-A University  
Department of Safety Engineering, Pukyong National University  
(Received August 28, 2002 / Accepted November 14, 2002)

**Abstract** : Core-shell polymers of inorganic/organic pair, which are consisted of both core and shell component, were synthesized by sequential emulsion polymerization using ethyl methacrylate (EMA) as a shell monomer and ammonium persulfate as initiator. We found that CaCO<sub>3</sub> core should be prepared by adding 2.0wt% SDBS(sodium dodecyl benzene sulfonate), CaCO<sub>3</sub> core/PEMA shell polymerization was carried out on the surface of CaCO<sub>3</sub> particle during EMA shell polymerization in the core-shell polymer preparation. The structure of core-shell polymer were investigated by measuring the degree on decomposition of CaCO<sub>3</sub> by HCl solution, thermal decomposition of polymer composite on thermogravimetric analyzer, glass transition temperature on differential scanning calorimeter, and morphology using scanning electron microscope.

**Key words** : core-shell, CaCO<sub>3</sub>, ethyl methacrylate, DSC.

### 1. 서 론

유화중합은 도료, 페인트, 접착제, 코팅제 등의 다양한 용도로 사용되는 콜로이드 상태로서 고분자 라텍스(latex)를 합성할 수 있는 중합방법 중의 하나이다. 유화중합에 의한 복합체입자의 제조에 대한 연구는 많이 보고되고 있다. Patsiga 등<sup>1)</sup>은 poly(vinyl acetate)/styrene 계의 유화중합 반응속도에 관하여 연구하였고, Hughes와 Brown<sup>2)</sup>은 혼합라텍스를 합성하여 반응온도변화에 따른 torsional modulus를 측정하였으며 공중합(copolymer)형태나 기계적 혼합(mechanical blending) 등의 경우와 비교하였다. 유화중합으로 얻어지는 라텍스는 플라스틱 안료, 스크린 인쇄, 열에 견디는 접착제, 자동차용 에어필터 및 각종 건축용 바인더류 등에도 응용되고 있다<sup>3-7)</sup>.

현실적인 재료의 특성으로서 요구되는 물성의 다양화, 자원의 고도 이용, 재료의 고부가 가치화 등

의 관점에서 볼 때 이러한 복합재료가 주목을 받게 되었다. 무기계 고분자물질로 된 분산계 복합재료는 실용화되고 있는 복합재료 중의 하나이다. 무기계 소재는 유기 고분자와 그 성질을 현저히 달리하기 때문에 소재간의 친화성, 복합체로서는 무기계 분체의 분산상태 등이 복합재료의 물성결정에 중요한 요인이 되고, 소비자를 위한 독성실험과 작업안전에 대한 연구가 시급하다<sup>8)</sup>. 그러므로 복합재료의 제조 시에 여러가지의 coupling agent를 사용하여 무기 소재의 표면을 처리하거나, 유기 고분자에 극성기를 도입하는 matrix개질로 소재간의 친화성을 높여주어야 한다. 특히 무기화합물의 존재하에 단량체를 중합하여 무기화합물 분체가 유기 고분자에 의하여 균일하게 캡슐화된 복합체를 얻는다면 공정의 단축뿐만 아니라 새롭고 유용한 기능성재료가 되어 matrix 내에서 무기계 분체의 분산성을 향상시킬 수 있다<sup>9,10)</sup>.

Yamaguchi는 calcium sulfate<sup>11)</sup>, 흑연<sup>12)</sup>, slag<sup>13-16)</sup>, 금속분말<sup>14)</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>15)</sup>, 금속유화물<sup>17)</sup>, barium sulfate<sup>9,18)</sup>

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
sdseol@daunet.donga.ac.kr

의 존재하에 반응조건을 적절히 조절함으로써 methyl methacrylate (MMA)의 무유화제 유화중합을 시행하였다. 이 때 무기분체의 표면은 그 모양이나 크기, 종류에 관계없이 생성되는 유기 고분자에 의하여 부분적으로 또는 전체가 캡슐화되었으며 중합 속도와 분자량은 사용한 무기분체에 따라서 서로 다르게 나타났다. Saito<sup>10,21-24)</sup>는 여러가지 분체의 존재하에서 MMA의 무유화제 유화중합의 동력학적 연구를 하였는데 캡슐화의 새로운 방법으로서 CMC 이하의 유화제를 사용하였고, 무기계 분체와 유화제의 정전기적 상호작용을 고려하여 이온성 유화제를 선택할 경우에는 중합이전에 충분한 유화제의 흡착을 얻을 수 있어 균일한 캡슐화가 가능하다고 하였다. Mosquet<sup>23)</sup>는 poly(oxyethylene)을 CaCO<sub>3</sub> 입자에 흡착시켜 CaCO<sub>3</sub> 농축 슬러지의 점도와 분산성에 관하여 고찰하였다.

이와 관련하여 본 연구에서는 무기물질인 CaCO<sub>3</sub>에 유기 고분자물질인 polyethyl methacrylate(PEMA)를 캡슐화하여 복합소재로서 사용이 가능하게 하기 위하여 sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)를 CaCO<sub>3</sub> 제조시에 흡착시켰다. 그리고 이 CaCO<sub>3</sub>를 핵으로 하고 PEMA를 피복시켜 복합 core-shell 고분자물질을 제조하고자 하였다. 또한 흡착된 유화제가 캡슐화에 미치는 영향과 CaCO<sub>3</sub>분해에 따르는 HCl 소비량, 유리전이온도, 열분해특성 그리고 형태학적인 연구를 통해 합성한 복합라텍스의 구조를 확인하였을 뿐만 아니라, 고분자물질의 사용시에 발생할 수 있는 독성에 대한 실험결과도 이상이 없음을 확인하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 시약

CaCO<sub>3</sub>제조시에 사용한 NaHCO<sub>3</sub>와 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O는 각각 Kanto Chemical Co, Inc와 Junsei Chemical Co, Ltd.의 1급 시약을 사용하였고 계면활성제는 일본유지(주)의 SDBS를, 물은 증류장치(Aquatron A4s, Bibby Co, U.K.)를 이용하여 제조한 증류수를 사용하였다. 중합에 사용된 단량체 EMA(ethyl methacrylate)는 Aldrich 1급 시약을 20% NaOH 수용액으로 3회 세척한 후 감압증류하여 중합금지제를 제거한 것이고, 개시제로는 ammonium persulfate (APS, 1급시약 Aldrich)를 사용하였다.

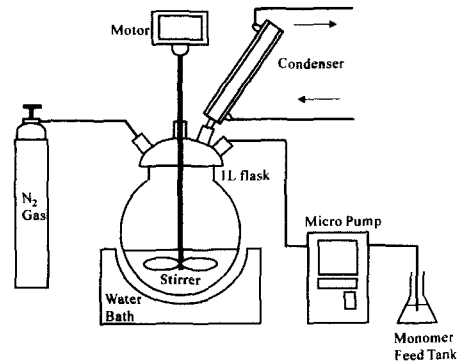


Fig. 1. CaCO<sub>3</sub> synthesis apparatus.

Table 1. Recipe of CaCO<sub>3</sub> adsorbed surfactants.

Components	Weight (g)
DW <sup>1)</sup>	352
SDBS <sup>2)</sup>	8
NaHCO <sub>3</sub>	40
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O(20%)	400

<sup>1)</sup>distilled water    <sup>2)</sup>sodium dodecyl benzene sulfonate

### 2.2. 계면활성제가 함유된 CaCO<sub>3</sub> 제조법

용량1000mL 4구 플라스크에 증류수 352g과 SDBS 8g을 주입하여 30분동안 40°C로 교반시켜 완전히 용해시킨 다음, NaHCO<sub>3</sub> 40g을 첨가하고 다시 60분동안 균일하게 교반시켰다. 다른 비이커에 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O를 증류수에 녹여 20wt%용액 400g을 제조하고 이 용액을 NaHCO<sub>3</sub>와 SDBS가 용해되어 있는 반응기에 180분동안 주입하면서 CaCO<sub>3</sub>를 생성시켰다. 주입이 끝난후에 60분가량 숙성시켰다. 숙성이 끝난 후 상등액은 제거하였으며, 침전물만 60°C의 증류수로 수회 세척한 후 여과시켜 110°C로 건조하여 CaCO<sub>3</sub>분말을 제조하였다. CaCO<sub>3</sub>제조시에 사용된 반응기는 항온조가 부착된 1000mL의 Pyrex 재질 4구 플라스크이고, 교반기는 teflon재질의 반달형으로서 회전속도는 200rpm까지 저속조절이 가능한 모터를 사용하였다. Fig. 1은 실험에 사용된 반응장치를 나타낸 것이고, Table 1에는 CaCO<sub>3</sub> 제조방법을 정리하였다.

### 2.3. CaCO<sub>3</sub> 입자의 PEMA 캡슐화

제조한 CaCO<sub>3</sub>를 이온교환수에 분산시켜 1000mL 상하분리형 5구 반응기에 주입하고 질소가스로 30분간 퍼어지함으로서 반응기내의 용존산소를 제거하였다. 85°C에서 EMA 8g과 EMA에 대해 1.0wt%

인 APS를 주입하여 50분동안 중합반응을 진행시키고 10분간 숙성시킨 후에 1차로 피복, 중합시켰다. 피복된 고분자물질에 1차 피복, 중합시와 같은 방법으로 EMA와 APS를 주입해서 2차 피복, 중합시키고, 같은 방법으로 5차에 걸쳐 EMA을 피복, 중합시켰다. Fig. 2에는 본 실험에 사용된 반응장치를 나타낸 것이고, Table 2에는 기본적인 피복, 중합에 대한 중합조건을 정리하였으며, Fig. 3은 실험 전체에 대한 개략도를 나타내었다.

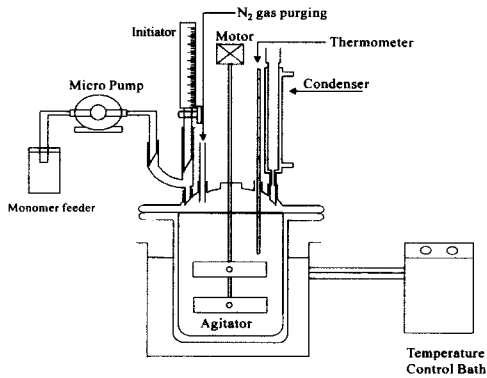


Fig. 2. Experimental apparatus for semi-batch polymerization.

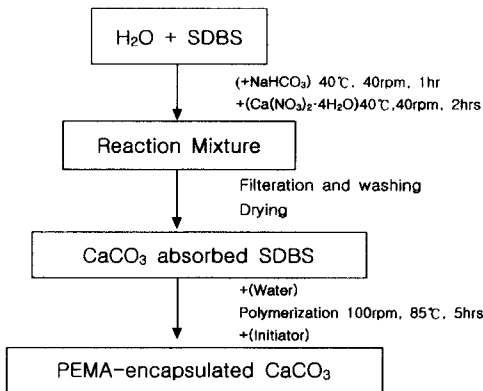


Fig. 3. Schematic representation of experimental procedure.

Table 2. Polymerization recipe of ethyl methacrylate in the presence of CaCO<sub>3</sub> particles adsorbed SDBS. (unit: g)

	CaCO <sub>3</sub>	SM-1	SM-2	SM-3	SM-4	APS <sup>1)</sup>	DW <sup>2)</sup>	EMA <sup>3)</sup>	Conversion(%)
SM-1 <sup>4)</sup>	10					0.08	982	8.0	92.0
SM-2 <sup>5)</sup>		1000.08				0.08		8.0	92.2
SM-3 <sup>6)</sup>			1008.16			0.08		8.0	92.5
SM-4 <sup>7)</sup>				1016.24		0.08		8.0	93.0
SM-5 <sup>8)</sup>					1024.32	0.08		8.0	92.5

<sup>1)</sup> ammonium persulfate    <sup>2)</sup> distilled water    <sup>3)</sup> ethyl methacrylate  
<sup>4)</sup> 1st shell polymer    <sup>5)</sup> 2th shell polymer    <sup>6)</sup> 3th shell polymer  
<sup>7)</sup> 4th shell polymer    <sup>8)</sup> 5th shell polymer

## 2.4. 전환율 측정

전환율(wt%)은 반응물의 고형분을 측정된 다음 (1)식에 의해 계산하였다. 이때 반응물의 고형분은 일정한 시간 간격을 두고 채취한 시료를 알루미늄 접시에 담아 1시간 동안 건조기에서 130°C로 건조시켜 구하였다.

$$\text{전환율 (wt\%)} = \frac{100 W_d}{W_i T_s} \quad (1)$$

$W_i$ : 채취한 시료무게(g)  $W_d$ : 건조후의 시료무게(g)  
 $T_s$ : 100% 전화시의 이론적인 고형분 값(분율)

## 2.5. 흡착율 측정

CaCO<sub>3</sub>에 흡착된 계면활성제의 흡착율(%)은 시료를 실리카 도가니에 담아 전기로에서 450°C로 180분 동안 가열한 후 회분을 측정하여 구하였다.

$$\text{계면활성제 흡착율 (wt\%)} = 100 \frac{(W_S - W_R)}{W_S} \quad (2)$$

$W_S$ : 채취한 시료의 무게(g)

$W_R$ : 열분해후의 잔류시료 무게 (g)

## 2.6. 염산에 의한 CaCO<sub>3</sub>의 분해

EMA로 5차에 걸쳐 피복, 중합한 CaCO<sub>3</sub>/PEMA의 core-shell형 고분자물질과 내부물질로 사용한 CaCO<sub>3</sub>를 각각 고형분 3wt%로 조절된 20g씩을 채취하여 20°C에서 30분간 자기식 교반기로 교반하였다. 여기에서 PEMA에 의해 캡슐화되지 않은 CaCO<sub>3</sub>가 완전히 분해되도록 0.1N-HCl로 pH=2.0를 유지하면서 CaCO<sub>3</sub>를 분해시키고 이때 소비된 HCl량을 측정하였다.

## 2.7. 기기 분석

열중량분석(TGA, Du Pont model 2100)은 CaCO<sub>3</sub>가 캡슐화되었는지를 확인하기 위해 CaCO<sub>3</sub>와 PEMA 그리고 CaCO<sub>3</sub>/PEMA core-shell형 고분자물질에 대해 분석하고, 각 시료들은 상온에서 완전히 진공건조시켜 제조하였다. 분석방법은 분말로 된 시료를 백금펜에 넣고 온도범위 100~450°C에서 5°C/min로 가열하면서 열중량감소를 측정하였다. 또, 물질의 특성을 확인하기 위하여 시차주사열량계(DSC, Perkin Elmer model Pyris 1)로서 PEMA와 CaCO<sub>3</sub>/PEMA core-shell형 고분자물질의 유리전이온도( $T_g$ )를 측정하였다. 시료는 상온에서 진공건조하여 승온속도 20°C/min로 상온에서 가열시키면서  $T_g$ 를 측

정하였다. 복합 core-shell 형 고분자물질의 구조를 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM: JSM-840A JEOL, Japan)으로 CaCO<sub>3</sub>와 CaCO<sub>3</sub>/PEMA core-shell 형 고분자물질의 입자모양과 입자들의 분산형태를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 흡착된 계면활성제의 영향

CaCO<sub>3</sub>에 흡착된 계면활성제가 유기물질의 피복, 중합에 미치는 영향을 관찰하기 위해 SDBS가 흡착된 CaCO<sub>3</sub>에 EMA를 피복, 중합시키는 경우와 동량의 SDBS를 피복, 중합직전에 CaCO<sub>3</sub>에 첨가하여 EMA를 피복, 중합시킬 때를 비교하기 위하여 이들에 대한 전환율과 시간의 관계곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 2wt%의 SDBS를 첨가하여 제조한 CaCO<sub>3</sub> 중의 SDBS의 흡착율을 측정된 결과 1.4wt% 임을 확인하였는데 이것은 0.6wt%의 SDBS는 CaCO<sub>3</sub> 제조시에 세척과 여과공정에서 씻겨 나간 것으로 생각된다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 SDBS가 흡착된 CaCO<sub>3</sub>에 피복, 중합하는 경우의 전환율이 SDBS를 흡착시키지 않고 중합직전에 첨가한 CaCO<sub>3</sub>의 피복, 중합시키는 경우보다 낮음을 알 수 있었다. 이것은 SDBS가 흡착된 경우는 대부분의 SDBS가 CaCO<sub>3</sub> 표면에 흡착되어 EMA가 대부분 CaCO<sub>3</sub> 표면에서 중합하는 반면에, 중합 직전에 SDBS를 첨가한 경우는 일부의 SDBS가 CaCO<sub>3</sub> 표면에 흡착되기는 하지만 전자의 경우보다 상대적으로 많은 양의 SDBS가 CaCO<sub>3</sub>에 흡착되지 않고 수상에서 micelle을 형성하여 EMA가 중합할 많은 장소를 제공한다. 따라서 동일한 시간의 전환율이 증가된 반면에 CaCO<sub>3</sub>에 캡슐화되지 않은 독립된 PEMA 입자가 많이 생성된 것으로 생각된다.

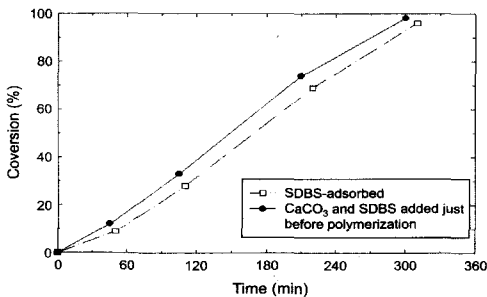


Fig. 4. Conversion-time curves of EMA polymerization in presence of the CaCO<sub>3</sub> core particles.

Table 3. Amount of HCl consumption for adjusting CaCO<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub>/PEMA core-shell polymer to pH 2.0

Core-shell system	Amount of N/10-HCl consumption	Remarks
1 CaCO <sub>3</sub> /PEMA (20/80)	8.0ml	CaCO <sub>3</sub> and SDBS added just before polymerization
2 CaCO <sub>3</sub> /PEMA (20/80)	6.0ml	SDBS-adsorbed CaCO <sub>3</sub>
3 CaCO <sub>3</sub>	41.6ml	

#### 3.2. 염산에 의한 core-shell형 고분자물질의 확인

CaCO<sub>3</sub>에 SDBS를 흡착시키지 않고 중합직전에 SDBS를 첨가하여 EMA를 4차 피복, 중합시킨 시료(1)와 CaCO<sub>3</sub>에 SDBS를 흡착시킨 CaCO<sub>3</sub>에 EMA를 4차 피복, 중합시킨 시료(2), 그리고 계면활성제를 첨가하지 않고 제조한 CaCO<sub>3</sub>(3)의 각각을 고품분 3wt%로 조정하여 0.1N-HCl로 pH=2를 유지시키면서 HCl 소비량을 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에 나타난 바와 같이 시료(1)과 (2)의 염산 소비량이 다른 것은 CaCO<sub>3</sub>에 SDBS를 흡착시킨 경우(2)는 CaCO<sub>3</sub> 입자표면에 SDBS가 고르게 흡착되어 있기 때문에 피복, 중합시에 CaCO<sub>3</sub>표면에 EMA가 중합되면서 CaCO<sub>3</sub>표면을 PEMA가 캡슐화시켜 노출되어 있는 CaCO<sub>3</sub>가 적은 반면에, 중합직전에 SDBS를 첨가하여 EMA를 피복, 중합시키는 경우(1)는 대부분의 EMA가 CaCO<sub>3</sub> 입자표면에서 반응하여 CaCO<sub>3</sub>가 PEMA에 의해 캡슐화되지만 일부는 용액 상에 존재하는 micelle에 중합되어 새로운 PEMA입자가 형성되어진다. 따라서 일부분의 CaCO<sub>3</sub>는 PEMA에 의해 캡슐화되지 않고 노출상태로 존재하게 될 가능성이 크며 상대적으로 많은 양의 CaCO<sub>3</sub>를 CaCl<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>로 분해시키는데 HCl양이 많이 소비된 것으로 생각된다.

#### 3.3. TGA와 DSC에 의한 core-shell 고분자물질의 확인

Fig. 5는 SDBS를 첨가하지 않고 제조한 CaCO<sub>3</sub>(a), SDBS를 첨가하여 제조한 CaCO<sub>3</sub>를 핵으로 하고 EMA로 피복, 중합시킨 core-shell 고분자물질(core/shell=20/80)을 PEMA에 의해 캡슐화되지 않은 CaCO<sub>3</sub>를 1N-HCl로 분해시켜 건조 분말화한 시료(b), 그리고 순수 PEMA(c)에 대한 열분해 감소중량을 측정된 TGA열중량곡선이다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 CaCO<sub>3</sub>(a)는 450°C까지도 거의 중량변화가

없었으나 PEMA(c)는 약 400°C 부근에서 완전히 분해되었다. (b)의 CaCO<sub>3</sub>/PEMA core-shell 고분자물질의 경우에는 약 400°C 부근에서 약 80% 정도가 분해되고 나머지 20%는 그 이상의 온도에서도 더 이상 열분해되지 않았다. 여기서 400°C 부근에서 분해된 80%는 PEMA이고 잔류하는 나머지 20%는 CaCO<sub>3</sub>인 것으로 생각된다. 따라서 시료 (b)에서는 CaCO<sub>3</sub>가 입자의 핵에 존재하고 피복된 부분은 PEMA가 존재하는 것으로 생각된다. 또한 Fig. 6에는 SDBS를 계면활성제로 하고 APS를 개시제로 하여 중합한 PEMA라텍스(a)와 CaCO<sub>3</sub>를 핵으로 하고 PEMA를 피복, 중합시킨 CaCO<sub>3</sub>/PEMA core-shell 고분자물질(20/80)(b)의 T<sub>g</sub>를 측정된 DSC 열곡선으로 나타내었다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 (a)와 (b) 모두 약 110°C 부근에서 T<sub>g</sub>가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. (a)의 PEMA와 (b)의 core-shell 형태 PEMA의 T<sub>g</sub>가 비슷한 것으로 보아 피복된 부분에 존재하는 PEMA는 PEMA라텍스와 유사한 형태로서 CaCO<sub>3</sub>표면에서 중합되어 존재하고 있음을 짐작할 수 있었다.

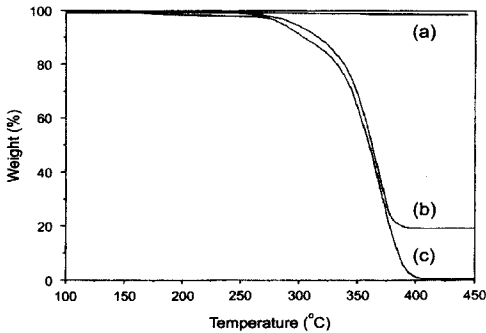


Fig. 5. TGA curves of (a) CaCO<sub>3</sub>, (b) CaCO<sub>3</sub>/PEMA core-shell polymer, and (c) PEMA homopolymer.

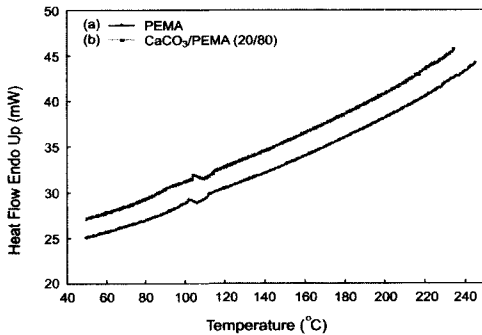


Fig. 6. DSC curves of (a) PEMA homopolymer and (b) CaCO<sub>3</sub>/PEMA core-shell polymer.

### 3.4. 입자의 형태 관찰에 의한 core-shell 고분자물질의 확인

Fig. 7은 CaCO<sub>3</sub>(a)와 CaCO<sub>3</sub>/PEMA(20/80) core-shell 고분자물질(b)의 SEM사진이고 Fig. 8은 1%의 CaCO<sub>3</sub>가 에폭시수지에 분산된 시료(a)와 동량의 CaCO<sub>3</sub>/PEMA core-shell 고분자물질이 에폭시수지에 분산된 시료(b)의 SEM사진이다. Fig. 7의 CaCO<sub>3</sub>(a)는 방추형의 모양을 나타내고 있으나 (b)의 경우는 (a)보다 표면이 방추형과 구형의 중간형태를 띠고 있음을 관찰할 수 있는데 이것은 원래 방추형 CaCO<sub>3</sub>에 피복, 중합된 PEMA가 덮혀졌기 때문이라고 생각된다. 또한 Fig. 8에서 흰 부분은 CaCO<sub>3</sub>가 분산되지 않고 뭉쳐진 덩어리이고 투명한 부분은 CaCO<sub>3</sub>가 에폭시 수지에 분산된 모양이다. (a)의 CaCO<sub>3</sub>에서는 흰 반점이 많은 것으로 보아 CaCO<sub>3</sub>가 에폭시수지에 분산이 용이하지 않음을 알 수 있다. 그러나 (b)의 경우는 CaCO<sub>3</sub> 표면에 존재하는 PEMA로 인해 분산이 고르게 되어 에폭시 수지와 잘 섞여 있음을 관찰할 수 있었다.

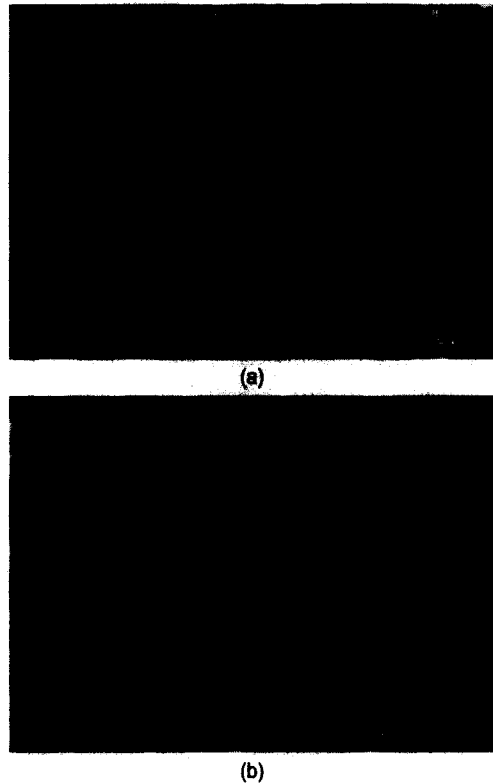


Fig. 7. SEM micrograph of (a) CaCO<sub>3</sub> and (b) CaCO<sub>3</sub>/PEMA core-shell polymer [at 5,000 X magnification].

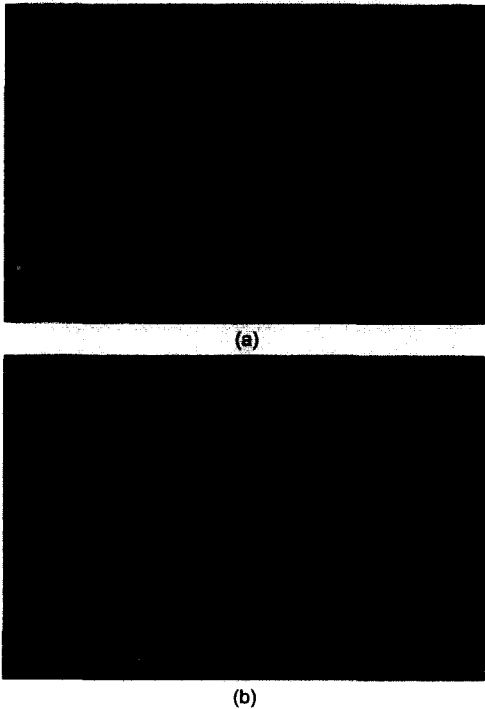


Fig. 8. SEM micrograph of surface of epoxy resin dispersed with (a)  $\text{CaCO}_3$ (1 %) and (b)  $\text{CaCO}_3$ /PEMA core-shell polymer at 20,000 X magnification.

### 3.5. 물질의 독성확인

Core-shell 형태로 제조된  $\text{CaCO}_3$ /PEMA 고분자물질을 대한 독성실험을 미국 Celsis Laboratory Group (New Jersey Division 165)에 의뢰하여 분석한 결과에 의하면, 미국의 급성건강위험표시에 대한 ASTM 기준 및 연방위험물질조례(16 CFR 1400)에 의한 검사에서 ASTM(D-4236)과 소비자를 위한 제품안전임무에 적합하다는 판정을 받았다<sup>24)</sup>.

## 4. 결론

$\text{CaCO}_3$ 를 핵으로 하고 고분자물질을 피복시킨 core-shell 형 고분자물질의 유화중합반응과 그 복합 core-shell 고분자물질의 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1)  $\text{CaCO}_3$ /PEMA계에서  $\text{CaCO}_3$ 에 2wt%의 SDBS를 첨가하여  $\text{CaCO}_3$ 에 흡착시킨 후 EMA로 피복, 중합시킨 것이 작은 PEMA 입자생성이 적으면서  $\text{CaCO}_3$ 에 대부분의 PEMA가 캡슐화된 core-shell 고분자를 얻을 수 있었다.

2)  $\text{CaCO}_3$ /PEMA core-shell 고분자의 생성에 대한 확인법으로 캡슐화되지 않은  $\text{CaCO}_3$ 를 분해시키는 데 소비되는 HCl량, TGA에 의한 열중량 감소, DSC에 의한  $T_g$  측정, 그리고 SEM에 의한 입자형태의 관찰 등으로  $\text{CaCO}_3$ 를 PEMA가 캡슐화 되었음을 확인하였다.

3)  $\text{CaCO}_3$ /PEMA core-shell 고분자물질은 소비자를 위한 독성실험결과에서 급성건강위험에 이상없음을 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 동아대학교 신소재재가공 청정공정개발 연구센터의 지원에 의해 수행되었음.

## 참고문헌

- 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) R. F. Mausser, The Vanderbilt Latex Handbook, 3rd. Ed., R. T. Vanderbilt Company Inc. (1987).
- 4) H. Warson, The Application of Synthetic Resin Emulsion, Ernst Benn Ltd., London (1978).
- 5) V. I. Eliseeva, Prog. Org. Coatings, 13, 195 (1985).
- 6) M. Devon, J. Gardon, G. Roberts, A. Rudin, J. Appl. Polym. Sci., 39, 2119 (1990).
- 7) R. Blankenship, A. Kowalski, U.S. Patent, 4, 594, 363 (1986).
- 8) L. E. Nielsen, Mechanical Properties of Polymers and Composite, 2, Marcel Dekker Inc. (1974).
- 9) T. Yamaguchi, T. Ono, M. Sekine, T. Iwai, and T. Okaea, Kobunshu Ronbunshu, 40, 259 (1983).
- 10) M. Hasegawa, K. Arari, and S. Saito, J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed., 25, 3117 (1987).
- 11) T. Yamaguchi, T. Ono, and H. Ito, Angew. Makromol Chem., 32, 177 (1973).
- 12) T. Yamaguchi, T. Ono, and Y. Saito, Chem. Ind., 783 (1974).
- 13) T. Yamaguchi, H. Tanaka, Moustafa, et al., ibid, 619 (1974).
- 14) T. Yamaguchi, T. Ono, and H. Hasegawa, ibid, 748 (1975).
- 15) T. Yamaguchi, H. Tanaka, T. Ono, M. Endo, and O. Itabashi, Kobunshi Ronbunshu, 32, 120 (1975).
- 16) T. Yamaguchi, H. Tanaka, T. Ono, O. Itabashi,

- and H. Ito, *ibid*, 32, 126 (1975).
- 17) T. Yamaguchi, T. Ono, and S. Ohara, *ibid*, 34, 413 (1977).
- 18) T. Yamaguchi, T. Ono, M. Nozawa, and M. Sekine, *ibid*, 38, 435 (1981).
- 19) M. Arai, K. Arai, and S. Saito, *J. Polym. Chem.*, 20, 1021 (1982).
- 20) M. Konno, K. Shimizu, K. Arai, and S. Saito, *ibid*, 25, 223 (1987).
- 21) M. Hasegawa, K. Arai, and S. Saito, *ibid*, 25, 3231 (1987).
- 22) M. Hasegawa, K. Arai, and S. Saito, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 411 (1987).
- 23) M. Mosquet, Y. Chevalier, and P. Le Perchee, *Colloid Polym. Sci.*, 277, 1162 (1999).
- 24) M. J. Norveil, M. R. Gilman, Report of Analysis, Celsis Laboratory Group, Sample No. 844835 (2000).