

## PMMA와 캡슐화된 CaCO<sub>3</sub> Core-Shell 라텍스 제조와 물성연구

임종민·설수덕<sup>†</sup>

동아대학교 공과대학 화학공학과

(2003년 8월 18일 접수, 2003년 12월 9일 수정 및 채택)

### Preparation and Characterization of CaCO<sub>3</sub> Encapsulation by PMMA Core-Shell latex

Jong-Min Lim, Soo-Duk Seul<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

(Received August 18, 2003, Revised & Accepted December 9, 2003)

**요약 :** 계면활성제가 흡착된 CaCO<sub>3</sub>를 제조하여 흡착된 유화제의 농도, 개시제의 종류와 농도, 교반속도 및 반응온도에 따라 무기/유기계 core-shell 입자를 제조하였다. 제조된 복합입자의 전환율을 측정하여 중합의 최적조건과 분자량측정, 가수분해도, 필름형성온도, 유리전이온도, 입자경 측정 그리고 입자의 형태를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 무기/유기 core-shell 입자의 합성의 경우에는 유화제인 SDBS를 0.5 wt% 첨가한 CaCO<sub>3</sub>를 core로 하여 MMA와 3.16×10<sup>-3</sup> mol/L 농도의 APS를 단계적으로 주입하여 중합함으로써 CaCO<sub>3</sub> 입자 표면에서 MMA의 중합을 잘 유도할 수 있었으며 중합 도중 새로운 폴리머 입자의 생성이 적었다. 무기/유기계의 core-shell 입자의 경우는 염산에 의한 CaCO<sub>3</sub> 분해를 이용하여 캡슐화를 조사하고 시차주사열량계(DSC)에 의한 유리전이온도와 열분해 감소중량을 측정한 결과 외부의 유기 폴리머만 분해되는 특성, 에폭시 수지에서의 분산이 캡슐화 되지 않은 CaCO<sub>3</sub>보다 우수한 특성, 입자경 분포도 측정 결과 입자경 분포도가 고르지 않고 그리고 전자 현미경에 의한 입자모양이 구형화된 특성 등으로 core-shell 입자의 구조와 특성을 확인하였다.

**ABSTRACT :** Inorganic/organic composite particles were also synthesized by changing an initiator an it's concentration, concentration of an adsorbed surfactant, reaction temperature, and agitation speed in the presence of CaCO<sub>3</sub> adsorbed SDBS. The polymerization conditions were optimized according to the conversion of the core-shell composite particles. In the inorganic/organic core-shell composite particle polymerization, CaCO<sub>3</sub> adsorbed surfactant SDBS of 0.5 wt % was prepared first and then core CaCO<sub>3</sub> was encapsulated by sequential emulsion polymerization using MMA, concentration of APS 3.16×10<sup>-3</sup> mol/L to minimize the formation of new PMMA particle during MMA shell polymerization. The structure characterization of the inorganic/organic core-shell particles was verified by measuring the decomposition degree of CaCO<sub>3</sub> using HCl solution. It was found that CaCO<sub>3</sub> was encapsulated by shell PMMA due to having excellent dispersion in the epoxy resin, smooth surface distinctly from spindle shape, and broad particle distribution after the capsulation.

*Keywords :* core-shell, capsulation, emulsion polymerization

<sup>†</sup> 대표저자(e-mail : sdseol@daunet.donga.ac.kr)

## I. 서 론

유화중합은 합성고무, 도료, 접착제 및 코팅 등 다양한 용도로 사용되는 colloid 상태의 고분자 라텍스(latex)를 합성할 수 있는 중합방법 중의 하나이다. 유화중합에 의한 composite particle의 제조에 대한 연구는 많은 연구자들에 의해 이루어졌는데, Patsiga 등은 poly(vinyl acetate)/styrene 계의 유화중합 반응속도를 연구하였으며,<sup>1</sup> Hughes와 Brown은 몇 가지 latex composite를 합성하여 온도에 대한 torsional modulus를 실험하고 copolymer나 mechanical blending 등의 경우와 비교하였다.<sup>2</sup> 유화중합에서 생성되는 latex는 접착제, 카펫 뒷면 코팅, 종이 코팅, 그리고 부직포, 프린트용, 페인트 및 각종 건축용 바인더에 응용되고 있다.<sup>3,7</sup>

최근에는 물성의 다양화, 자원의 고도 이용, 재료의 고부가 가치화 등 여러 가지 관점에서 복합재료가 주목을 받고 있고, 무기 분체-유기 고분자로 이루어지는 분산계 복합재료가 현재 실용화되고 있는 복합재료 중의 하나이다. 무기 분체는 유기 고분자와 그 성질을 현저히 달리하기 때문에 소재간의 친화성, 복합체에서 무기 분체의 분산 상태 등이 복합재료의 물성 결정의 중요한 요인이 된다.<sup>8</sup> 이 때문에 복합재료 제조시 여러 가지 coupling agent를 사용하여 무기 분체의 표면을 처리하거나 유기 고분자에 극성기를 도입하는 matrix 개질 등을 통해 소재간의 친화성을 높여주는 경우가 많다. 그러나 무기화합물의 존재하에 단량체를 중합하여 무기화합물 분체가 유기 고분자에 의하여 균일하게 capsulation된 복합체를 얻는다면 공정의 단축 뿐만이 아니라 새롭고 유용한 재료로 matrix 내에서 무기 분체의 분산성을 향상시킬 수 있게 된다.<sup>9,10</sup> Yamaguchi는 calcium sulfate,<sup>11</sup> 흑연,<sup>12</sup> slag,<sup>13-16</sup> 금속분말,<sup>14</sup> ferric oxide,<sup>15</sup> 금속유화물,<sup>17</sup> barium sulfate<sup>9,18</sup>의 존재 하에 methyl methacrylate (MMA)와 반응조건을 변화시켜 무유화제 유화중합을 시행하였다. 이 때 무기 분체의 표면은 그 모양이나 크기, 종류에 관계없이 생성되는 유기 고분자에 의하여 부분적으로 또는 전체가 capsulation 되었으며 중합속도와 분자량은 무기 분체의 종류에 따라서

차이가 있었다. Wartewing는 석영 분체 존재 하에서 critical micelle concentration (CMC) 이하의 유화제를 사용하여 vinyl acetate를 유화 중합시켜 초음파 속도 측정을 하였다.<sup>19</sup> 그 결과 석영 분체 입자의 근처에서 vinyl acetate의 농도가 높다는 것을 알아내었다. Tagawa는 수용성 고분자인 hydroxy propyl cellulose (HPC)를 silica 입자 표면에 흡착시킨 후 styrene을 유화중합 시킬 때 HPC를 흡착시키지 않은 경우보다 양호하게 capsulation 되고, 이때 HPC가 silica와 성장 고분자 입자 사이에서 binder 역할을 한다고 보고하였다.<sup>20</sup> Saito는 여러 가지 분체 존재 하에서 MMA의 무유화제 유화중합의 동력학적 연구를 하였는데 capsulation의 새로운 방법으로서 CMC 이하의 유화제를 사용하였고 무기 분체와 유화제의 정전기적 상호작용을 고려하여 이온성 유화제를 선택할 경우 중합 초기에 충분한 유화제의 흡착을 얻을 수 있어 균일한 capsulation을 이룰 수 있다고 하였다.<sup>10,21-24</sup>

본 연구에서는 무기물인 CaCO<sub>3</sub>에 유기 고분자인 MMA를 capsulation하여 기능성 복합 소재를 합성하기 위해 유화제 sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)를 CaCO<sub>3</sub> 제조시에 흡착시키고 이 CaCO<sub>3</sub>를 core로 PMMA를 shell로 하는 무기/유기 복합 core-shell polymer를 제조하였다. 또한 흡착된 유화제가 capsulation에 미치는 영향과 CaCO<sub>3</sub> 분해에 따르는 HCl 소비량, 유리전이온도, 열분해 활성화 에너지 및 입자경과 형태 연구를 통해 합성한 복합 latex의 구조를 확인하였다.

## II. 실험

### 1. 시 약

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 SDBS를, 물은 증류장치(Aquatron A4s, Bibby Co, U.K.)를 이용하여 제조한 탈이온수(deionized water, DW)를 사용하였다. 중합에 사용된 단량체 MMA는 Aldrich 1급 시약을 20% NaOH 수용액으로 3회 세척한 후 감

압증류하여 중합금지제를 제거하였다. 개시제로는 ammonium persulfate (APS, 일급시약 Aldrich)를 사용하였다.

2. 계면활성제가 함유된 CaCO<sub>3</sub> 제조

1000 ml 4구 플라스크에 증류수 352 g과 SDBS 8 g을 주입하여 40℃에서 30 min간 교반 하면서 균일하게 녹인 다음 NaHCO<sub>3</sub> 40 g을 첨가하고 다시 60 min 동안 균일하게 교반시켰다. 다른 비이커에 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O을 증류수에 녹여 20 wt% 용액을 제조하고 이 용액 400 g을 NaHCO<sub>3</sub>와 SDBS가 용해되어 있는 반응기에 2시간 동안 주입하면서 CaCO<sub>3</sub>를 생성 시켰다. 주입이 끝난 후에 1시간 가량 유지, 숙성 반응시켰다. 반응이 끝난 후 상등액은 버리고 침전물만 60℃ 증류수로 4회 세척과 여과를 되풀이한 다음 건조기에서 110℃에서 건조하여 CaCO<sub>3</sub> 분말을 제조하였다. CaCO<sub>3</sub> 제조 시에 사용된 반응기는 Figure 1과 같이 1000 ml의 Pyrex 재질의 4구 플라스크를, 교반기는 teflon 재질의 반

달형으로서 회전속도는 400 rpm까지 조절이 가능하며, 정밀항온수욕조로 반응온도를 제어하였다. 또한 Table 1에는 CaCO<sub>3</sub> 제조에 대한 조성을 정리하였다.

3. CaCO<sub>3</sub> 입자에 MMA의 캡슐화

앞서 제조한 CaCO<sub>3</sub>를 이온교환수에 분산시켜 반응기에 주입한 다음 질소 가스로 30분간 purging 하여 반응기 내의 용존산소를 제거하였다. 85℃에서 MMA 8 g과 MMA 양에 대해 1.0wt%인 APS를 주입하여 50 min 동안 중합반응을 진행시키고 10 min간 숙성시켜 1차 shell 중합을 하였다. 생성된 shell polymer에 MMA와 APS를 1차 shell 중합시와 같은 방법으로 주입해서 2차 shell 중합을 하였다. 계속해서 3, 4, 그리고 5차에 걸쳐 MMA shell 중합을 하였다. Figure 2는 shell 중합 반응장치들, Table 2는 shell 중합 조건을 정리하였으며, Figure 3은 전체 실험에 대한 공정도를 나타내었다.

3-1 전환율과 계면활성제의 흡착율

반응시간에 따른 전환율(%)은 반응물의 고형분을 측정된 식 (1)에 의해 계산된다. 이때 반응물의 고형분은 시간변화에 따라 채취한 시료를 알루미늄 접시에 담아 130℃ oven에서 30 min간 건조시킨 것이다.

$$Conversion (\%) = \frac{100 W_d}{W_i T_s} \quad (1)$$

W<sub>i</sub> : 채취한 시료무게 (g)

W<sub>d</sub> : 건조 후의 시료무게 (g)

T<sub>s</sub> : 100% 전화시의 이론적인 고형분 값(분율)

CaCO<sub>3</sub>에 흡착된 계면활성제의 흡착율(%)은 회분을 측정하여 계산하였다. 회분은 시료를 실리카 도가니에 담아 3 h 동안 450℃ 전기로에서 가열한 다음 구하였다.

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

W<sub>S</sub> : 채취한 시료의 무게 (g)

W<sub>R</sub> : 열분해 후의 잔류 시료 무게 (g)

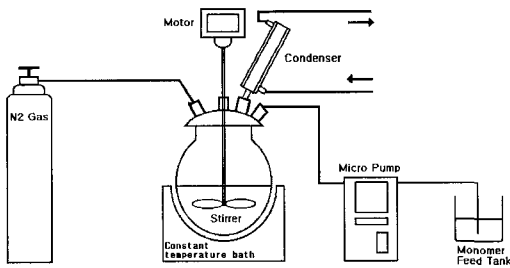


Figure 1. Schematic drawing showing CaCO<sub>3</sub> synthesis apparatus.

Table 1. Recipe of CaCO<sub>3</sub> Adsorbed Surfactants

Run	Materials				
	DW	SDBS (50wt%)	SLS (50wt%)	NaHCO <sub>3</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O(20%)
CC-1	356	4.0	-	40	400
CC-2	352	8.0	-	40	400
CC-3	344	16.0	-	40	400
CC-4	356	-	4.0	40	400
CC-5	352	-	8.0	40	400
CC-6	344	-	16.0	40	400

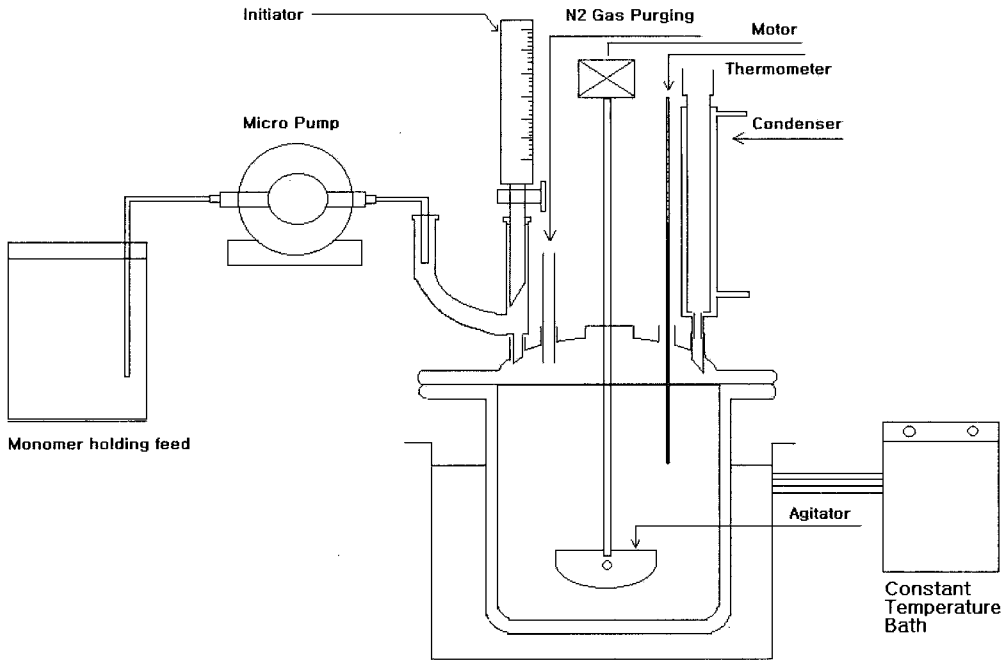


Figure 2. Schematic drawing showing experimental apparatus for semi-batch polymerization.

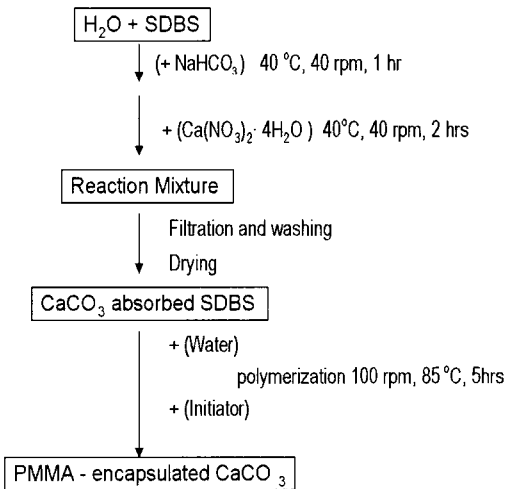


Figure 3. Schematic representation of experimental procedure for preparation of PMMA-encapsulated CaCO<sub>3</sub> particles.

3-2 염산 첨가에 의한 CaCO<sub>3</sub>의 분해

MMA로 5차 shell 중합한 CaCO<sub>3</sub>/PMMA core-shell polymer와 core로 사용한 CaCO<sub>3</sub>를 각각 고휘

분 3 wt%로 조절하여 20 g씩 취해 20°C에서 30 min간 교반하면서 CaCO<sub>3</sub>에 MMA가 encapsulation 되지 않은 미반응 CaCO<sub>3</sub>가 완전 분해되도록 0.1N-HCl을 pH가 2.0이 유지되도록 계속해서 주입, MMA로 capsule화가 되지 않은 미반응 CaCO<sub>3</sub>를 분해시키는데 필요한 HCl량을 측정하였다.

3-3 퓨리에 변환에 적외선 분석

Core-shell 입자 시료의 구조분석을 위하여 KBr 펠렛으로 만들어 분석하였으며 Shimadzu사의 model FT-IR-8601PC 분광분석기를 이용하였다.

3-4 입자경과 입자형태

복합입자의 입자크기 및 분포는 입도분석기(PSA; Shimadzu Ltd., SALD-2001, Japan)와 Malvern사의 Masteriser 2000을 사용하여 측정하였고, 입자크기를 구할 때 미반응 단량체를 제거하지 않고 측정을 하였으며, 증류수에 희석(1:1000)하여 측정하였다. 입자수(Np)는 입도분석기의 크기분류에 따른 분포수(%)를 나타낸 데이터로부터 다음 식을 이용하여 구하였다.

**Table 2. Polymerization Recipe of Methyl Methacrylate Polymerization 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>	MMA <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

$$\bar{d}_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (3)$$

$$\bar{d}_v = \left( \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right)^{1/3} \quad (4)$$

$$\bar{d}_w = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (5)$$

$$N_p = \frac{(M_S + M_T) X_T}{4/3 \pi \rho_p \left( \frac{\bar{d}_v}{2} \right)^3} \quad (6)$$

즉 입자크기에 따른 분포수로부터 식(3)을 이용하여  $\bar{d}_v$ 를 구하고  $\bar{d}_v$ 를 식(6)에 대입하여 물 1g당 입자수(N<sub>p</sub>)를 구하였다. 식(6)에서 MS는 core 폴리머의 양, MT는 shell 중합에 투입된 단량체의 양, XT는 최종 전환율, ρ<sub>p</sub>는 core-shell 폴리머의 밀도,  $\bar{d}_v$ 는 PSA로부터 얻어진 부피 평균 입자경이다.

### 3-5 열적특성

유화제 SDBS 변화에 따른 열분해 거동을 TG-DSC(TA INSTRUMENTS사 DSC Q10)로 시료 5 mg을 취하여 heating rate 4~20°C/min로 상온에서 400°C까지 승온시켜 열분해곡선과 유리전이온도(T<sub>g</sub>)측정, 자료해석으로부터 열분해 활성화에너지를 구하였다.

열분해가 n차 반응이라 하면, 전환율의 시간적 변화는 다음과 같다.

$$dc/dt = k(1-c)^n \quad (7)$$

분해속도정수의 온도 의존성은 Arrhenius 식 (8)과 같다.

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (8)$$

식 (7)과 (8)로부터 식 (9)이 얻어지며, 식 (9)와 DSC곡선으로 부터 구한 전환율로부터 열분해반응 특성치를 구할 수 있다.

$$dc/dt = A (1-c)^n \exp(-E/RT) \quad (9)$$

Kissinger법<sup>25</sup>은 DSC곡선에서 최대정점의 온도를 T<sub>m</sub>이라 하고 이것을 이용하여 활성화에너지를 구하는 방법이다.

식 (9)를 시간에 대하여 미분하면 식(10)과 같다.

$$E\beta/R T_m^2 = An (1-c)_m^{n-1} \exp(-E/RT_m) \quad (10)$$

Murry와 While의 근사법<sup>26</sup>을 이용하여 식 (10)을 적분하면 식 (11)이 되며,

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{(1-c)^n} - 1 \right) = \frac{ART_m^2}{E\beta} \exp \left( -E/RT_m \right) \left( 1 - \frac{2RT_m}{E} \right) \quad (11)$$

식 (10)과 식 (11)을 결합하면 식 (12)가 된다.

$$n (1-c)_m^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \quad (12)$$

Kissinger는  $n(1-c)_m^{n-1}$ 이 가열속도에 무관하고,

1차반응으로 가정하여, 식 (10)으로부터 식(13)을 얻었다.

$$E\beta / RT_m^2 = A \exp(-E/RT_m) \quad (13)$$

식 (13)의 양변에 대수를 취하고 양변을 미분하면 결과식 (14)가 얻어지며  $\ln(\beta / T_m^2)$ 와  $1 / T_m$ 을 도시하면 기울기로부터 열분해활성화에너지 얻을 수 있다.

$$\frac{d(\ln \beta / T_m^2)}{d(1 / T_m)} = -\frac{E}{R} \quad (14)$$

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 개시제의 영향

Figure 4는 개시제가 MMA의 encapsulation에 미치는 영향을 관찰하기 위해 반응온도 85°C에서 SDBS 0.25 wt%가 흡착된 CaCO<sub>3</sub>에 개시제(APS) 농도를 변화시켜 중합시간에 따른 전환율을 나타내었다. Figure 4와 같이 MMA 캡슐화에서 APS의 농도  $3.16 \times 10^{-3}$  mol/L 이상에서 98.5 %이상의 전환율을 나타내었다.  $1.58 \times 10^{-3}$  mol/L의 APS 농도는 전환율이 낮고,  $6.32 \times 10^{-3}$  mol/L의 APS의 농도에서는 전환율은 높지만 반응도중 응집물 생성되었다.

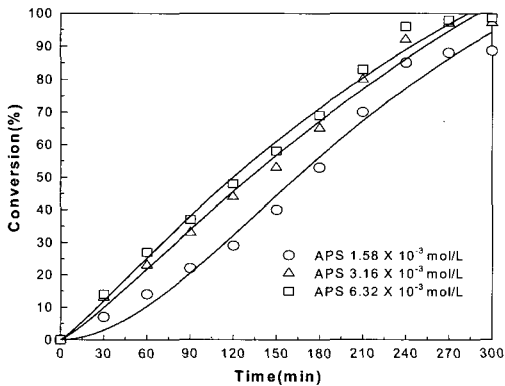


Figure 4. Effect of APS concentration on MMA encapsulation in the presence of CaCO<sub>3</sub>.

이것은 개시제가 많을 경우는 격렬한 반응으로 응집이 많이 형성되고 반대로 개시제가 적은 경우는 라디칼이 충분치 않아서 단량체와 충돌이 적어 전환율이 낮아진 것이다.

#### 2. 계면활성제의 영향

Figure 5는 CaCO<sub>3</sub> 제조에서 첨가된 SDBS의 양에 따라 PMMA 캡슐화에 미치는 영향을 관찰하기 위해 SDBS 첨가량에 따른 전환율과 캡슐화 수율의 관계이다. SDBS의 첨가량이 많을수록 전체 전환율은 증가하고 캡슐화는 SDBS 0.5% 첨가된 것이 가장 높았다. 이것은 CaCO<sub>3</sub> 제조에 첨가된 SDBS량이 0.5 wt%까지 증가함에 따라 CaCO<sub>3</sub> 표면에서 PMMA가 중합되었기 때문이고, 0.5wt% 이상에서는 CaCO<sub>3</sub> 입자표면에 흡착되고 남은 과량의 SDBS가 물 속에 녹아 새로운 PMMA 입자를 형성하였기 때문에 캡슐화 수율은 낮아지는 반면에 전체 전환율은 상승되었기 때문이다.

Figure 6은 CaCO<sub>3</sub> 제조 할 때 흡착시킬 계면활성제 선정을 위해 동량의 SDBS와 SLS를 사용하여 계면활성제가 흡착된 CaCO<sub>3</sub>를 제조하고 PMMA의 전환율과 캡슐화 수율을 비교하였다. Figure 6에서 SDBS를 사용한 경우가 SLS 경우보다 전환율과 캡슐화 수율이 모두 높았다. 이것은 SDBS가 SLS보다 캡슐화 과정에서 유화능이 우수하고 PMMA를 CaCO<sub>3</sub> 표면으로 잘 흡착하였기 때문이다. 따라서 shell 중합에서 전환율과 캡슐화 수율이 높이기 위

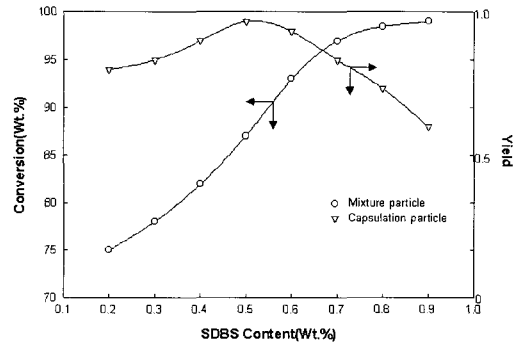


Figure 5. Effect of SDBS content on PMMA encapsulation in the presence of CaCO<sub>3</sub> core.

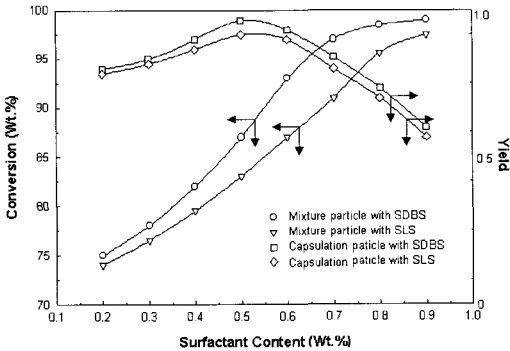


Figure 6. Effect of kind and concentration of surfactants on PMMA encapsulation in the presence of CaCO<sub>3</sub> core.

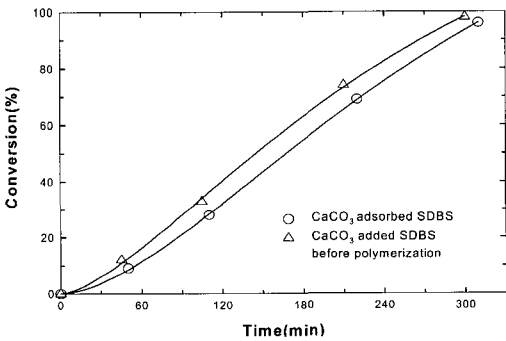


Figure 7. Conversion-time curves of MMA polymerization in the presence of CaCO<sub>3</sub> core.

해 CaCO<sub>3</sub> 제조에 필요한 최적의 유화제 농도는 SDBS 0.5 %이다.

Figure 7에는 CaCO<sub>3</sub>에 흡착된 계면활성제가 shell 중합에 미치는 영향을 관찰하기 위해 SDBS가 흡착된 CaCO<sub>3</sub>에 MMA shell 중합하는 경우와 동량의 SDBS를 shell 중합 직전에 CaCO<sub>3</sub>에 첨가하여 MMA shell 중합할 때의 전환율을 나타내었다. 0.5 wt%의 SDBS를 첨가하여 제조한 CaCO<sub>3</sub>에서 SDBS의 흡착율을 측정한 결과 0.25 wt% 임을 확인하였는데 0.25 wt%의 SDBS는 CaCO<sub>3</sub> 제조할 때 세척과 여과공정에서 씻겨 나갔기 때문이다.

Figure 7에서 SDBS 0.25wt%가 흡착된 CaCO<sub>3</sub>의 shell 중합을 했을 때 전환율이 SDBS를 흡착시키지 않고 중합 직전에 동량을 첨가하여 CaCO<sub>3</sub>의 shell 중합 경우보다 낮았다. 이것은 SDBS가 흡착된 경우는 많은 양의 SDBS가 CaCO<sub>3</sub> 표면에 흡착

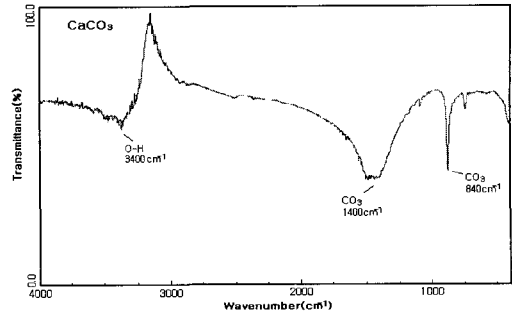


Figure 8. FT-IR spectra of CaCO<sub>3</sub> adsorbed SDBS.

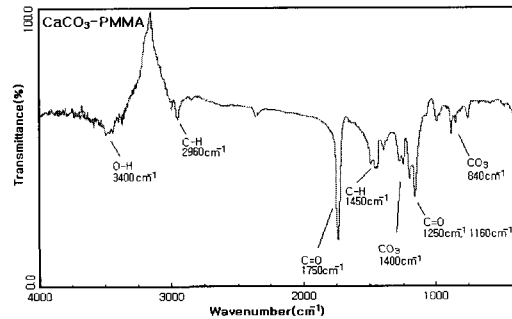


Figure 9. FT-IR spectra of CaCO<sub>3</sub>/PMMA core-shell particle.

되어 MMA가 CaCO<sub>3</sub> 표면에 중합이 서서히 일어나는 반면에, 중합 직전에 SDBS를 첨가한 경우는 SDBS가 CaCO<sub>3</sub> 표면에 모두 흡착되지 않고 수상에서 미셀을 형성하여 MMA가 중합할 많은 장소가 되어 동일한 중합시간에서 CaCO<sub>3</sub>에 캡슐화되지 않은 단독의 PMMA 입자가 많이 형성되어 전환율이 증가 되었기 때문이다.

Figure 8과 9에는 SDBS가 흡착된 CaCO<sub>3</sub>와 이 CaCO<sub>3</sub>에 PMMA가 캡슐화된 CaCO<sub>3</sub>/PMMA 복합입자의 적외선 분광분석 스펙트럼을 각각 나타내었다. Figure 8의 CaCO<sub>3</sub>인 경우 3400 cm<sup>-1</sup>, 1400 cm<sup>-1</sup> 그리고 840 cm<sup>-1</sup>에서 CaCO<sub>3</sub>의 표면에 존재하는 수분에서 나타나는 수산기와 CO<sub>3</sub>의 신축진동으로 부터 CaCO<sub>3</sub>를 확인할 수 있었으며 Figure 9에서는 CaCO<sub>3</sub>의 특징과 캡슐화된 PMMA의 2960 cm<sup>-1</sup>과 2870 cm<sup>-1</sup>에서 알킬기의 CH<sub>3</sub> 신축진동, 1450 cm<sup>-1</sup> 부근에서 -CH<sub>2</sub>- 변각진동, 1750 cm<sup>-1</sup>에서 아크릴레

이트의 C=O 신축진동, 그리고 1250 cm<sup>-1</sup> 및 1160 cm<sup>-1</sup>에서 아크릴레이트의 C-O 신축진동이 나타나고, 1650 cm<sup>-1</sup>에서 단량체 MMA의 이중결합이 존재하지 않는 것으로 보아 PMMA가 중합이 되었음을 확인하였다.

3. 교반속도의 영향

Figure 10에는 교반속도가 MMA의 캡슐화가 미치는 영향을 나타내었다. 전환율은 교반속도가 빠를수록 증가하고 캡슐화 수율은 250 rpm에서 가장 높았다.

높은 교반속도에서 전환율이 높게 나온 것은 Saito 등<sup>27,28</sup>의 황산 바륨 존재하에 MMA의 무유화제 중합결과와 같은 것이다. Saito에 의하면 낮은 교반속도에서는 단량체의 물질전달 계수가 감소하여 분체표면이나 라텍스 입자와 같은 중합장소에서 단량체의 농도는 낮아진다. 따라서 폴리머 부분의 확산속도는 감소하고 Trommsdorff 겔화 효율이 향상되어서 높은 수율을 얻기까지는 많은 시간이 소요된다.<sup>29,30</sup> 그러나 본 실험의 경우 높은 rpm에서 전환율이 올라가는 것은 높은 교반속도에 따른 교류의 증가가 유화를 향상시키기 때문이며 250 rpm 이상에서 캡슐 입자의 수율이 낮은 것은 높은 교반 효과로 인해 중합되는 MMA가 CaCO<sub>3</sub> 입자표면에 흡착되지 않고 물 속에 용해되어 있는 유화제에 의해 단독 PMMA 입자 형성되기 때문이다. 여기서 중합에 가장 적절한 교반은 250 rpm이었다.

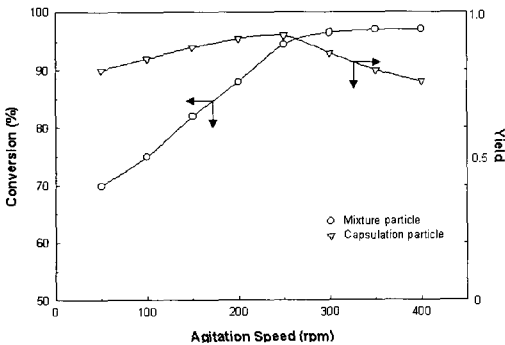


Figure 10. Effect of agitation speed on the PMMA encapsulation.

4. 염산 첨가에 의한 core-shell polymer의 확인

CaCO<sub>3</sub> 제조 시에 SDBS를 흡착시키지 않고 중합 직전에 SDBS를 첨가하여 MMA를 5차 shell 중합한 시료(1)와 CaCO<sub>3</sub> 제조시에 SDBS가 흡착된 CaCO<sub>3</sub>를 core로 하여 MMA를 5차 shell 중합한 시료(2), 그리고 계면활성제를 첨가하지 않고 제조한 CaCO<sub>3</sub>(3)을 각각 고형분 3 wt%로 맞추어 0.1N-HCl로 pH가 2로 유지되게 주입하면서 HCl 소비량을 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 시료(1)와 시료(2)의 HCl 소비량이 다른 것은 CaCO<sub>3</sub> 제조시에 SDBS를 흡착시킨 경우(2)는 CaCO<sub>3</sub> 입자 표면에 SDBS가 고르게 흡착이 되어 있어 shell 중합시에 CaCO<sub>3</sub> 표면에서 MMA가 중합되어 CaCO<sub>3</sub> 표면을 PMMA가 encapsulation 함으로 노출되어 있는 CaCO<sub>3</sub>가 적은 반면에, 중합 직전에 SDBS를 첨가하여 MMA를 shell 중합할 경우(1)는 대부분의 MMA가 CaCO<sub>3</sub> 입자에 흡착되어 표면에서 반응하여 CaCO<sub>3</sub>가 PMMA에 의해 encapsulation 되지만 일부는 수상에 존재하는 micelle 내에서 개시되어 새로운 MMA 입자가 형성되어진다. 따라서 일부분의 CaCO<sub>3</sub>는 MMA에 의해 encapsulation 되지 않고 노출된 상태로 존재하게 되고 상대적으로 많은 양의 CaCO<sub>3</sub>를 CaCl<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub> 가스로 분해시키는데 많은 양의 HCl이 소비된 것으로 생각된다.

Table 3. Amount of HCl Consumption for Adjusting CaCO<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub>/PMMA core-shell Polymer to pH 2.0

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

5. TGA와 DSC에 의한 core-shell polymer의 확인

Figure 11은 SDBS를 첨가하지 않고 제조한 CaCO<sub>3</sub>(a)와 SDBS를 첨가하여 제조한 CaCO<sub>3</sub>의 core에



MMA를 shell로 중합한 core-shell polymer (core/shell = 20/80)에 1N-HCl을 첨가하여 PMMA로 encapsulation되지 않은 CaCO<sub>3</sub>의 분말 시료(b), 그리고 PMMA(c)의 열분해 감소 중량을 측정한 TGA thermograms이다. Figure 11에서 보듯이 CaCO<sub>3</sub>(a)는 450℃에서도 거의 중량 변화가 없었으나 PMMA(c)는 약 400℃ 부근에서 거의 완전분해되었다. (b)의 CaCO<sub>3</sub>/PMMA core-shell polymer 경우에는 약 400℃ 부근에서 약 80% 정도가 분해되고 나머지 20%는 그 이상의 온도에서도 더 이상 열분해 되지 않았다. 여기서 400℃ 부근에서 분해된 80%는 PMMA이고 잔류하는 나머지 20%는 CaCO<sub>3</sub>인 것으로 생각된다. 따라서 시료 (b)에서는 CaCO<sub>3</sub>가 입자의 core 부분에 존재하고 shell 부분은 PMMA가 존재

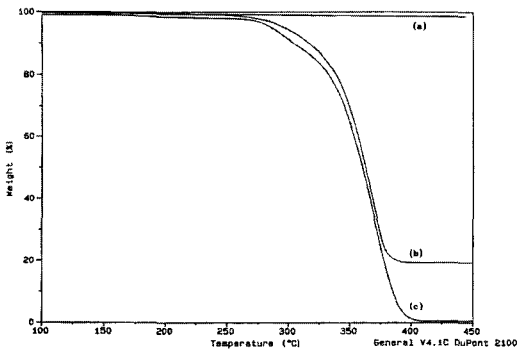


Figure 11. TGA curves of (a) CaCO<sub>3</sub>, (b) CaCO<sub>3</sub>/PMMA core-shell polymer, and (c) PMMA homopolymer.

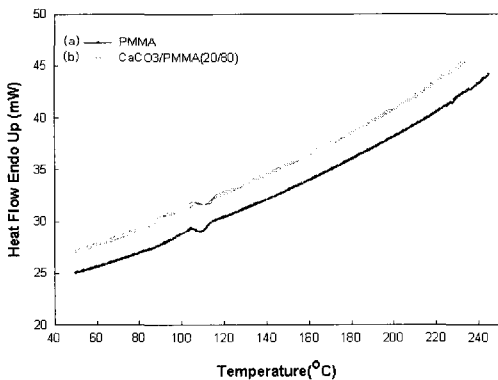


Figure 12. DSC curves of (a) PMMA homopolymer and (b) CaCO<sub>3</sub>/PMMA core-shell polymer.

하는 것이다. 또한 Figure 12에는 SDBS를 계면활성제로 APS를 개시제로 하여 중합한 PMMA latex polymer(a)와 CaCO<sub>3</sub>를 core로 PMMA를 shell 중합한 CaCO<sub>3</sub>/PMMA core-shell polymer(20/80)(b)의 T<sub>g</sub>를 측정한 것이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 (a)와 (b) 모두 약 110℃ 부근에서 T<sub>g</sub>가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. (a)의 PMMA polymer와 (b)의 PMMA의 T<sub>g</sub>가 비슷한 것으로 보아 shell 부분에 존재하는 PMMA는 PMMA latex polymer와 유사한 형태로 CaCO<sub>3</sub>표면에서 중합되어 있음을 확인할 수 있다.

### 6. 열분해 활성화에너지

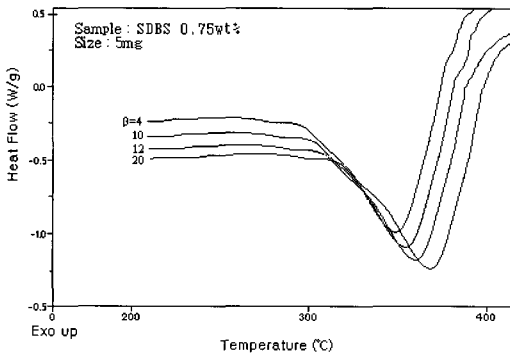
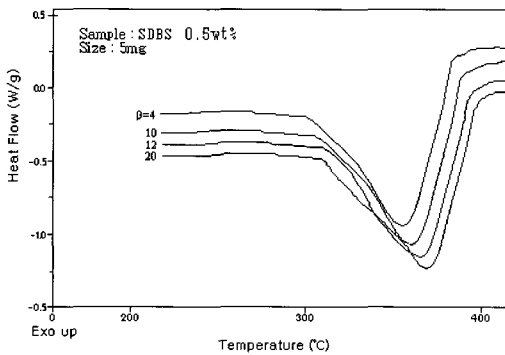
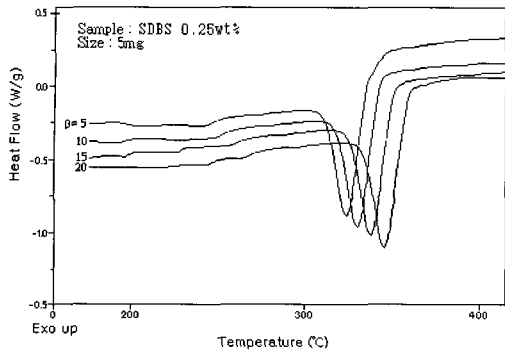
Figure 13은 CaCO<sub>3</sub> 제조에 첨가된 SDBS의 첨가량에 따른 PMMA의 encapsulation의 열안정성을 측정하기 위하여 Figure 13에 SDBS 첨가량 가열속도 (4~20℃/min)변화에 따른 DSC 열분해 곡선이다. Figure에서 보듯이 모두 가열속도 증가에 따라 최대 열분해곡선이 우측으로 이동되고 이중 SDBS량 8g에서 최대점점 온도 분포가 가장 높게 나타내어 가장 열안정성이 있음을 알 수 있다.

또한, Kissinger법의 결과식(14)에서  $\ln(\beta/T_m^2)$ 와  $1/T_m$ 을 도시한 결과를 Figure 14에 도시하였다. Figure에서 보는바와 같이 SDBS량 0.50 wt%가 기울기가 급격해서 열분해 활성화에너지가 가장 높음을 알 수 있다.

Kissinger 법으로 자료를 정리하여 계산된 열분해 활성화에너지는 SDBS 첨가량 4g(22.4 kcal/mol), 8g(26.1 kcal/mol), 16g(24.1 kcal/mol)로 나타내었다.

### 7. 입자경과 입자형태

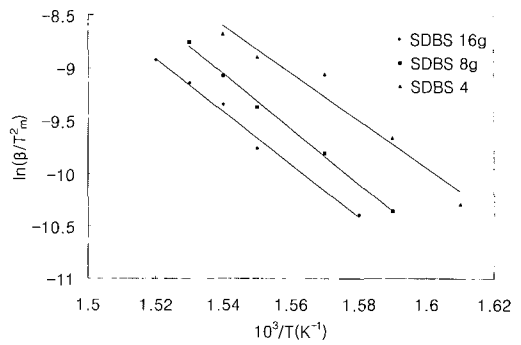
Figure 15와 16은 SDBS가 흡착된 CaCO<sub>3</sub>와 CaCO<sub>3</sub>/PMMA 복합입자의 입자경을 측정한 것이다. Figure 15에서 CaCO<sub>3</sub>의 평균 입자경은 3.75 μm 이고 입자경이 고르지 않은 것은 CaCO<sub>3</sub> 분말이 완전히 분산되지 않고 일부 뭉쳐 있기 때문이며, Figure 16의 CaCO<sub>3</sub>/PMMA인 경우에 평균 입자경이 1.26 μm 작아진 것은 캡슐화 과정에서 물 속에 녹아 있는 SDBS에 의해 0.1 μm 크기의 PMMA 입자가 생



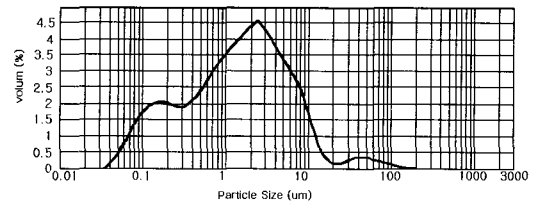
**Figure 13.** DSC curves of CaCO<sub>3</sub>/PMMA degraded in the stream of nitrogen gas at various heating rates.

성되었고 또한 중합 도중에 묻쳐있는 CaCO<sub>3</sub> 입자가 풀려 분산 상태가 양호해져서 평균 입자경이 작아진 것이다.

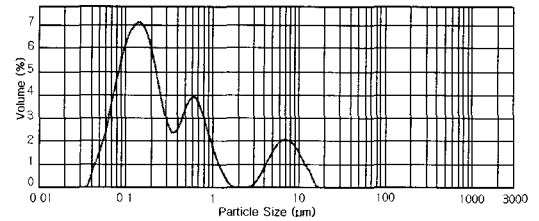
Figure 17은 CaCO<sub>3</sub>(a)와 CaCO<sub>3</sub>/PMMA(20/80) core-shell 입자(b)의 SEM 사진이고 Figure 44는 1%의 CaCO<sub>3</sub>가 에폭시 수지에 분산된 시료(a)와 동량의 CaCO<sub>3</sub>/PMMA core-shell 입자가 에폭시 수지에 분



**Figure 14.** Application of Kissinger's method to DSC experimental data of CaCO<sub>3</sub>/PMMA at various surfactant concentrations.



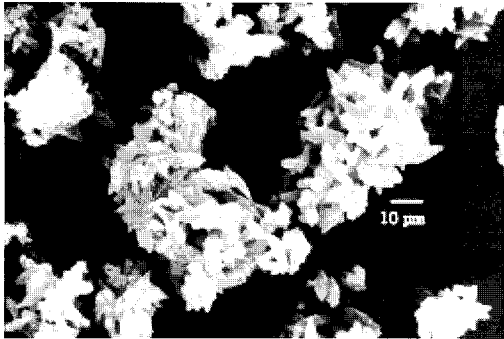
**Figure 15.** Particle size distribution of CaCO<sub>3</sub> adsorbed SDBS.



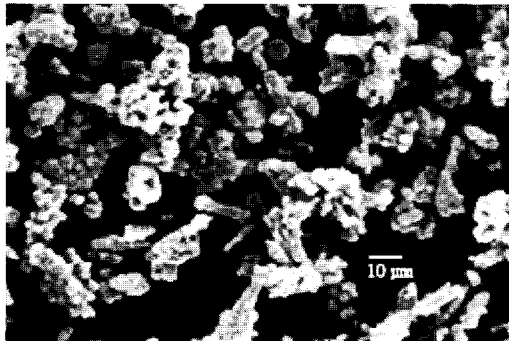
**Figure 16.** Particle size distribution of CaCO<sub>3</sub>/PMMA composite particles prepared with CaCO<sub>3</sub> adsorbed SDBS.

산된 시료(b)의 SEM 사진이다. CaCO<sub>3</sub>(a)는 방추형을 나타내고 있으나 (b)의 표면이 구형으로 바뀐 것은 방추형 CaCO<sub>3</sub>에 중합된 PMMA가 캡슐화 되어 있기 때문이다.

Figure 18에서 흰 부분은 CaCO<sub>3</sub>가 분산되지 않고 묻쳐진 덩어리고 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 에폭시 수지에 분산이 잘 되지 않았음이 관찰되었다. 그러나



(a)



(b)

**Figure 17.** SEM micrograph of (a) CaCO<sub>3</sub> and (b) CaCO<sub>3</sub>/PMMA core-shell polymer at (5,000 X magnification).

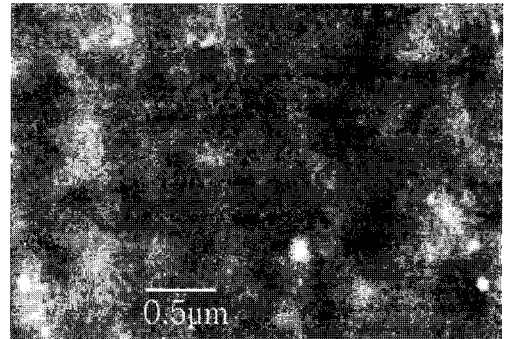
(b)의 경우는 CaCO<sub>3</sub> 표면에 존재하는 PMMA로 인해서 에폭시 수지에 잘 분산이 되어 있음을 관찰할 수 있었다.

#### IV. 결 론

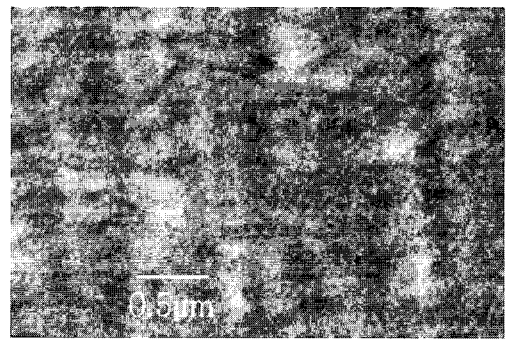
계면활성제 sodium dodecyl benzene sulfate(SDBS)가 흡착된 CaCO<sub>3</sub>를 제조하고 methy methacrylate(MMA)를 단량체로, ammonium persulfate(APS)를 개시제로 사용하여 무기/유기 복합 Core-shell polymer 입자제조에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응온도 85℃에서 MMA의 encapsulation에서 개시제의 농도  $3.16 \times 10^{-3}$  mol/L 이상, CaCO<sub>3</sub> 제조에 첨가된 SDBS의 농도 0.5 wt% 첨가된 것이 encapsulation 수율이 가장 높았다.

2. 교반속도가 MMA의 encapsulation에 미치는 영



(a)



(b)

**Figure 18.** SEM micrograph of surface of epoxy resin dispersed with (a) CaCO<sub>3</sub> and (b) CaCO<sub>3</sub>/PMMA core-shell polymer (a) (CaCO<sub>3</sub> content = 1 %) at (20,000 X magnification).

향은 전환율은 교반속도 빠를수록 증가하고, encapsulation 수율은 250 rpm에서 가장 높았다.

3. PMMA latex와 CaCO<sub>3</sub>/PMMA core-shell 입자의 유리전이 온도는 모두 110℃ 부근에서 나타나서, shell 부분에 존재하는 PMMA는 PMMA latex와 유사한 형태로 CaCO<sub>3</sub> 표면에서 중합되어 있음을 확인되었고, CaCO<sub>3</sub>제조에 첨가된 SDBS량은 8g 첨가때가 열분해활성화에너지가 26.1 Kcal/mol로 열안정성이 높았다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단(kosef) 지정 신소형재 가공청정 공정개발 연구센터(R12-2002-058-03003-0 (2003)) 지원으로 수행되었음.

## 참고 문헌

1. R. Patsiga, M. Litt, and V. Stannett. "The emulsion polymerization of vinyl acetate. Part I", *J. Phys. Chem.*, **64**, 801 (1960).
2. L. J. Hughes and G. L. Brown, "Heterogenous polymer systems. I. torsional modulus studies", *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, Emst Benn Ltd", London, 1978.
5. V. I. Eliseeva, "Morphology and phase structure of latex particles. Their influence on the properties of latices and films", *Prog. Org. Coatings*, **13**, 195 (1990).
6. M. Devon, J. Gardon, G. Roberts, and A. Rudin, "Effects of core-shell latex morphology on film forming behavior", *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2119 (1990).
7. R. Blankenship, A. Kowalski, "Production of core-sheath polymer particles containing voids, resulting product and use", *U. S. Patent*, **4**, 594, 363 (1986).
8. L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", 2, Marcel Dekker Inc, 1974.
9. T. Yamaguchi, T. One, M. Sekine, T. Iwai, and T. Okaea, "無機化合物粉存在下のメタクリル酸 メチルの重合 みににおけるカプセル 化機構", *Kobunshu Ronbunshu*, **40**, 259 (1983).
10. M. Hasegawa, K. Arari, and S. Saito, "Uniform encapsulation of fine inorganic powder soapless emulsion polymerization", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 3117 (1987).
11. T. Yamaguchi, T. One, and H. Ito, "Polymerization of vinyl monomers in the presence substance", *Angew. Makromol Chem.*, **32**, 177 (1973).
12. T. Yamaguchi, T. Ono and Y. Saito, "Polymerisation of methyl methacrylate in the presence of graphite", *Chem. Ind.*, 783 (1974).
13. T. Yamaguchi, H. Tanaka, A. B. Moustafa, T. Ono, H. Ito, O. Itabashi, M. Endo, Moustafa, T. Ono, H. Ito, O. Itabashi, M. Endo, M. Ohuchi, and L. Satio, "Polymerisation of methyl methacrylate in the presence of various metal oxides", *ibid*, 619 (1974).
14. T. Yamaguchi, T. Ono, and H. Hasegawa, "Coating of metal powder surface with polymethyl methacrylate", *ibid*, 748 (1975).
15. T. Yamaguchi, H. Tanaka, T. Ono, M. Endo, and O. Itabashi, "酸化鉍存在下におけるメタクリル酸 메チルの重合", *Kobunshi Ronbunshu*, **32**, 120 (1975).
16. T. Yamaguchi, H. Tanaka, T. Ono, O. Itabashi, and H. Ito, "高爐スラグ存在下におけるメタクリル酸 메チルの重合", *ibid*, **32**, 126 (1975).
17. T. Yamaguchi, T. Ono, and S. Ohara, "金屬硫化物存在下におけるビニルモノマーの重合", *ibid*, **34**, 413 (1977).
18. T. Yamaguchi, T. Ono, M. Nozawa, and M. Sekine, "硫酸バリウム 粉体存在下のメタクリル酸 메チルの重合におけるカプセル 化機構", *ibid*, **38**, 435 (1981).
19. Wolf-Dieter Hergeth, P. Starre, K. Schmutzler, and S. Wartewing, "Polymerization in the presence of seeds: 3. emulsion polymerization of vinyl acetate in the presence of quartz powder", *Polymer*, **29**, 1323 (1988).
20. K. Furusawa, Y. Kiura, and T. Tagawa, "Syntheses of composite polystyrene latices with silica particles in the core", *J. Colloid Interface Sci.*, **109**, 69 (1986).
21. M. Arai, K. Arai, and S. Saito, "Studies on suspension and emulsion. LI. peculiar morphology of composite polymer particles produced by seeded emulsion polymerization", *J. Polym. Sci.*, **20**, 1021 (1982).
22. M. Konno, K. Shimizu, K. Arai, and S. Saito, "Soapless emulsion polymerization of methyl methacrylate in water in the presence of barium sulfate", *ibid*, **25**, 223 (1987).
23. M. Hasegawa, K. Arai, and S. Saito, "Effect of surfactant adsorbed on encapsulation of fine inorganic powder with soapless emulsion polymerization", *ibid*, **25**, 3231 (1987).
24. M. Hasegawa, K. Arai, and S. Saito, "Selective adsorption of polymer on freshly ground solid surfaces in soapless emulsion polymerization", *J. Appl.*

- Polym. Sci.*, **33**, 411 (1978).
25. Kissinger, H. E., *Anal. Chem.*, **21**, 1702 (1957).
26. Murray, P. and White, J., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **54**, 204 (1955).
27. M. Hasegawa, K. Arai, and S. Saito, *ibid*, **25**, 3231 (1987).
28. M. Hasegawa, K. Arai, and S. Saito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 411 (1987).
29. H. F. Mark, Bikales, C. G. Overberger, Georg Menges, "Encyclopedia of Polymer Sci. and Engineering", Vol 8, 2nd. Ed., John Wiley & Sons Inc.(1988)
30. M. Konno, K. Shimizu, K. Arai, and S. Saito, *Ibid*, **25**, 223 (1987).