

## 탄산칼슘 /유기계 Core-Shell 입자의 제조와 물성에 관한 연구

설수덕<sup>†</sup>

동아대학교 공과대학 화학공학과

(2009년 8월 13일 접수, 2009년 9월 24일 수정, 2009년 9월 29일 채택)

### A Study of Synthesis and Property of CaCO<sub>3</sub>/Organic Core-Shell Particle

Soo Duk Seul<sup>†</sup>

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

(Received August 13, 2009; Revised September 24, 2009; Accepted September 29, 2009)

**초록:** 탄산칼슘/유기계 core-shell 입자를 제조하기 위해 core로는 침강성 탄산칼슘을 사용하였고, shell로서는 여러 종류의 methyl methacrylate(MMA), ethyl acrylate(EA), *n*-butyl acrylate(BA), styrene(St), 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA)을 사용하여, 반응 온도, 유화제, 개시제의 종류와 첨가량을 변화시킨 후에 유화중합을 시켜 최적의 유화중합 조건을 구하였다. 생성된 core-shell 입자의 구조는 FT-IR로, 입자크기와 형태는 입도 분석, SEM, TEM으로 각각 측정하였다. 그리고, 이 core-shell 입자에 부직포를 함침시켜 처리전후의 표면변화는 접촉 각으로 확인하였다. 또한, 함침 처리 전후의 부직포/부직포 소재와 관능성 단량체 첨가한 부직포/부직포 소재의 박리 접착강도를 측정하여 상호 비교하였다. 탄산칼슘/유기 core-shell 입자 합성의 경우에는 유화제인 SDBS를 0.5 wt% 첨가한 탄산칼슘을 core로 하여 MMA와 0.1 wt% 농도의 APS를 단계적으로 주입하여 중합함으로써 탄산칼슘 입자 표면에 단량체의 중합이 잘 유도될 수 있었으며 중합 도중에 새로운 중합체 입자의 생성이 적었다.

**Abstract:** Core-shell particles of inorganic/organic pair were synthesized from CaCO<sub>3</sub> absorbed sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS) surfactant. Shell components were synthesized by sequential emulsion polymerization. Various monomers were used as shell components such as methyl methacrylate(MMA), ethyl acrylate(EA), butyl acrylate(BA), and styrene(St). Ammonium persulfate(APS) was used as an initiator and 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA) was used as a functional monomer. In the CaCO<sub>3</sub>/organic core-shell particle polymerization, CaCO<sub>3</sub> absorbed surfactant SDBS of 0.5 wt% was prepared first and then core CaCO<sub>3</sub> was encapsulated by emulsion polymerization. 0.1 wt% of APS was added sequentially to minimize the formation of new monomer particle during shell polymerization. The structure of inorganic/organic core-shell particles were characterized by measuring the decomposition degree of CaCO<sub>3</sub> using HCl solution, thermogravimetric analyzer, scanning electron microscope, and transmission electron microscope.

**Keywords:** contact angle, core-shell particle, emulsion polymerization, encapsulation, particle size distribution.

## 서 론

무기/유기계 core-shell 입자의 특성은 무기 화합물인 calcium sulfate,<sup>1</sup> 흑연,<sup>2</sup> slag,<sup>3</sup> 금속분말,<sup>4</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>5</sup> BaSO<sub>4</sub><sup>6,7</sup> 등의 존재 하에서 단량체를 중합하여 무기화합물의 분체가 유기고분자에 의해 균일하게 캡슐화(capsulation)가 되어 있으므로 매트릭스 내에서 분산성을 향상시킬 수 있으므로 도료, 플라스틱, 접착제 등의 충전제로 응용이 다양하다.

탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)은 물리 화학적 특성이나 경제성에 따라 용도가 결정되며, 품질은 주로 입도의 균일성, 결정형상, 백색도, 순도(산 불

용분의 농도) 등에 의해 결정된다. 탄산칼슘은 각종 플라스틱 재료 등 복합재료로 쓰이며 물리적·화학적 특성이 우수하기 때문에 종이, 플라스틱, 도료, 인쇄잉크 및 고무 등의 충전제와 체질안료, 증량제로 대량 사용되어지고 있다. 최근에는 백색 안료, 의약품, 화장품, 흡착제 및 수 처리 공정 등 여러 분야에서 이용범위가 증가되고 있다.

그러나, 이와 같은 많은 용도로서 사용되고 있는 탄산칼슘은 복합재료의 첨가제 등으로서 사용할 경우 유기물과 무기물간의 친화력이 좋지 않기 때문에 혼합하는 과정에 어려움이 있다. 이 때문에 복합재료를 제조할 때 여러 가지의 개질제를 사용하여 무기분체의 표면을 처리하거나 유기 고분자에 극성기를 도입하는 매트릭스 개질 등을 통해 소재 간의 친화성을 높여주는 경우가 많다. 그러나, 무기 화합물의 단량체를 중합해서 분체가 유기 고분자에 의해 균일하게 캡슐화된 복합체를 얻

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sdseol@dau.ac.kr

는다면 공정의 단축뿐만 아니라 유용한 재료가 되고 매트릭스 내에서 무기 분체의 분산성을 향상시킬 수 있게 된다. 이것은 충전제로의 응용이 가능하다.

Mosquet<sup>8</sup>는 poly(oxyethylene)을 탄산칼슘 입자에 흡착시켜 탄산칼슘 농축 슬러지의 점도와 분산성에 관하여 고찰하였다. 최근에 Seul 등은<sup>9,10</sup> MMA에 탄산칼슘의 조성비에 따른 개시제의 영향, 교반속도의 영향, 구조확인 및 입자경 측정 등으로 최적의 캡슐화 조건을 산출하였고, Lee 등은<sup>11</sup> MMA-St(50:50)과 칼슘의 캡슐화에서 침강성 탄산칼슘의 제조시에 흡착시킨 유기제의 영향과 열안정성 및 입자형태 관찰로 core-shell polymer를 확인하였다.

본 연구는 침강성 탄산칼슘을 core로 하고 shell로서는 유기계의 MMA, EA, BA, St, 2-EHA 등을 사용하여, 반응 온도, 개시제의 종류와 첨가량을 변화시켜 최적의 합성 조건을 찾았다. 생성된 core-shell 입자의 확인은 대부분 염산첨가법, 열분석, 입자경 분포측정, SEM 및 TEM 관찰법 등으로<sup>10,12</sup> 가능하다. 생성된 core-shell 입자의 기능성을<sup>13</sup> 확인하기 위하여 일정규격의 부직포에 함침시켜 부직포 바이너로<sup>14</sup> 제조한 소재표면을 접촉각으로 비교하고 다음에 용제형 접촉제로 도포시켜 부직포/부직포 소재와 여기에 관능성 단량체를 첨가시킨 부직포/부직포 소재와의 접촉력을 측정하여 상호 비교하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 탄산칼슘 제조 시에 사용한 중탄산나트륨과 질산칼슘은 각각 Kanto Chemical Co. Inc.와 Junsei Chemical Co. Ltd.의 1급 시약을 사용하였고 계면활성제는 일본유지(주)의 sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS)를 사용하였다. 물은 증류장치(DF-500, Crystalab. Inc., U.S.A)를 이용하여 제조한 탈이온수를 사용하였다. 중합에 사용된 단량체 MMA, BA, EA, St, 2-EA는 Aldrich 1급 시약을 20% NaOH 수용액으로 3회 세척한 후 감압증류하여 중합금지제를 제거하였다. 개시제로는 ammonium persulfate(APS, 1급시약 Aldrich)를 사용하였다.

**실험 장치.** 중합시 사용된 장치는 용량 1.5 L의 피어렉스 상하분리형 5구 플라스크를 사용하였다. 원활한 교반을 위해 날개가 4개인 임펠러를 사용하였으며, 교반기는 회전 속도가 0~600 rpm까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도 조절을 위해 0~110 °C까지 조절되는 항온조를 사용하였으며, 반응도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류냉각기를 설치하였다.

**계면활성제가 함유된 탄산칼슘 Core 제조.** 침강성탄산칼슘의 제조법은 1 L 5구 플라스크에 증류수 352 g을 주입 후 질소로 퍼지하여 용존산소를 제거하였다. 그리고, SDBS 8 g을 주입 40 °C, 40 rpm 30분간 교반하면서 균일하게 녹인 후, 중탄산나트륨 40 g을 첨가한 다음 60분간 동일 조건에서 균일하게 교반시켰다. 다른 비이커에 20 wt% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 용액 400 g을 준비 후 반응기에 40 °C, 40 rpm을 2시간 동안 정량 액적하면서 주입하면서 탄산칼슘 생성 반응을 시켰다. 주입이 끝난 다음 1시간 숙성 반응을 시킨 후 반응물의 상등액은 버리고 침전물만 60 °C 증류수로 4회에 걸쳐 세척과 여과를 반복하고 110 °C에서 건조시켜 제조하였다.

**탄산칼슘 입자의 캡슐화 및 중합.** 제조된 탄산칼슘을 반응기에 N<sub>2</sub> 가스를 퍼지하여 용존산소를 제거하였다. 반응기 내부 온도를 85 °C

**Table 1. Polymerization Recipe of Various Mole Ratio Materials**

| Polymer | CaCO <sub>3</sub> |   |   | DW (g) | MMA (g) | EA (g) | BA (g) | St (g) | APS (g) | 2-EA (g) | Conversion (%) |
|---------|-------------------|---|---|--------|---------|--------|--------|--------|---------|----------|----------------|
|         | 1                 | 2 | 3 |        |         |        |        |        |         |          |                |
| SM      | 10                |   |   | 982    | 40      |        |        |        | 0.4     |          | 93.53          |
| SE      | 10                |   |   | 982    |         | 40     |        |        | 0.4     |          | 90.00          |
| SB      | 10                |   |   | 982    |         |        | 40     |        | 0.4     |          | 90.73          |
| SS      | 10                |   |   | 982    |         |        |        | 40     | 0.4     |          | 95.03          |
| SMS     | 10                |   |   | 982    | 20      |        |        | 20     | 0.4     |          | 96.85          |
| SME     | 10                |   |   | 982    | 20      | 20     |        |        | 0.4     |          | 97.87          |
| SMB     | 10                |   |   | 982    | 20      |        | 20     |        | 0.4     |          | 92.00          |
| SES     | 10                |   |   | 982    |         | 20     |        | 20     | 0.4     |          | 90.21          |
| SBS     | 10                |   |   | 982    |         |        | 20     | 20     | 0.4     |          | 91.16          |
| SEB     | 10                |   |   | 982    |         | 20     | 20     |        | 0.4     |          | 94.03          |
| SM      | 10                |   |   | 982    | 40      |        |        |        | 0.4     |          | 96.53          |
| SE      | 10                |   |   | 982    |         | 40     |        |        | 0.4     |          | 90.09          |
| SB      | 10                |   |   | 982    |         |        | 40     |        | 0.4     |          | 91.63          |
| SS      | 10                |   |   | 982    |         |        |        | 40     | 0.4     |          | 96.02          |
| SMS     | 10                |   |   | 982    | 20      |        |        | 20     | 0.4     |          | 98.83          |
| SME     | 10                |   |   | 982    | 20      | 20     |        |        | 0.4     |          | 97.87          |
| SMB     | 10                |   |   | 982    | 20      |        | 20     |        | 0.4     |          | 92.13          |
| SES     | 10                |   |   | 982    |         | 20     |        | 20     | 0.4     |          | 90.39          |
| SBS     | 10                |   |   | 982    |         |        | 20     | 20     | 0.4     |          | 92.36          |
| SEB     | 10                |   |   | 982    |         | 20     | 20     |        | 0.4     |          | 95.27          |
| SM      | 10                |   |   | 982    | 40      |        |        |        | 0.4     |          | 90.53          |
| SE      | 10                |   |   | 982    |         | 40     |        |        | 0.4     |          | 88.05          |
| SB      | 10                |   |   | 982    |         |        | 40     |        | 0.4     |          | 90.63          |
| SS      | 10                |   |   | 982    |         |        |        | 40     | 0.4     |          | 90.02          |
| SMS     | 10                |   |   | 982    | 20      |        |        | 20     | 0.4     |          | 96.83          |
| SME     | 10                |   |   | 982    | 20      | 20     |        |        | 0.4     |          | 95.53          |
| SMB     | 10                |   |   | 982    | 20      |        | 20     |        | 0.4     |          | 90.13          |
| SES     | 10                |   |   | 982    |         | 20     |        | 20     | 0.4     |          | 90.19          |
| SBS     | 10                |   |   | 982    |         |        | 20     | 20     | 0.4     |          | 91.36          |
| SEB     | 10                |   |   | 982    |         | 20     | 20     |        | 0.4     |          | 94.27          |
| SM-E    | 10                |   |   | 982    | 40      |        |        |        | 0.4     | 5        | 95.98          |
| SE-E    | 10                |   |   | 982    |         | 40     |        |        | 0.4     | 5        | 91.79          |
| SB-E    | 10                |   |   | 982    |         |        | 40     |        | 0.4     | 5        | 94.02          |
| SS-E    | 10                |   |   | 982    |         |        |        | 40     | 0.4     | 5        | 95.87          |
| SMS-E   | 10                |   |   | 982    | 20      |        |        | 20     | 0.4     | 5        | 98.52          |
| SME-E   | 10                |   |   | 982    | 20      | 20     |        |        | 0.4     | 5        | 99.08          |
| SMB-E   | 10                |   |   | 982    | 20      |        | 20     |        | 0.4     | 5        | 95.94          |
| SES-E   | 10                |   |   | 982    |         | 20     |        | 20     | 0.4     | 5        | 92.50          |
| SBS-E   | 10                |   |   | 982    |         |        | 20     | 20     | 0.4     | 5        | 94.32          |
| SEB-E   | 10                |   |   | 982    |         | 20     | 20     |        | 0.4     | 5        | 96.54          |
| SM-E    | 10                |   |   | 982    | 40      |        |        |        | 0.4     | 5        | 97.98          |
| SE-E    | 10                |   |   | 982    |         | 40     |        |        | 0.4     | 5        | 92.79          |
| SB-E    | 10                |   |   | 982    |         |        | 40     |        | 0.4     | 5        | 94.25          |
| SS-E    | 10                |   |   | 982    |         |        |        | 40     | 0.4     | 5        | 96.87          |
| SMS-E   | 10                |   |   | 982    | 20      |        |        | 20     | 0.4     | 5        | 99.52          |
| SME-E   | 10                |   |   | 982    | 20      | 20     |        |        | 0.4     | 5        | 99.19          |
| SMB-E   | 10                |   |   | 982    | 20      |        | 20     |        | 0.4     | 5        | 95.99          |
| SES-E   | 10                |   |   | 982    |         | 20     |        | 20     | 0.4     | 5        | 93.50          |
| SBS-E   | 10                |   |   | 982    |         |        | 20     | 20     | 0.4     | 5        | 95.32          |
| SEB-E   | 10                |   |   | 982    |         | 20     | 20     |        | 0.4     | 5        | 95.54          |
| SM-E    | 10                |   |   | 982    | 40      |        |        |        | 0.4     | 5        | 90.90          |
| SE-E    | 10                |   |   | 982    |         | 40     |        |        | 0.4     | 5        | 92.79          |
| SB-E    | 10                |   |   | 982    |         |        | 40     |        | 0.4     | 5        | 91.25          |
| SS-E    | 10                |   |   | 982    |         |        |        | 40     | 0.4     | 5        | 89.87          |
| SMS-E   | 10                |   |   | 982    | 20      |        |        | 20     | 0.4     | 5        | 89.52          |
| SME-E   | 10                |   |   | 982    | 20      | 20     |        |        | 0.4     | 5        | 90.19          |
| SMB-E   | 10                |   |   | 982    | 20      |        | 20     |        | 0.4     | 5        | 90.99          |
| SES-E   | 10                |   |   | 982    |         | 20     |        | 20     | 0.4     | 5        | 90.51          |
| SBS-E   | 10                |   |   | 982    |         |        | 20     | 20     | 0.4     | 5        | 91.32          |
| SEB-E   | 10                |   |   | 982    |         | 20     | 20     |        | 0.4     | 5        | 90.54          |

로 놓은 후, 단량체 MMA, BA, EA, St 8 g과 기능성 단량체 2-EHA 1 g, 개시제 0.08 g을 투입하여 50분간 중합 진행 후, 반응 온도에서 1시간 숙성하여 1차 shell 중합을 하였다. 1차 shell 중합 후 동일량

**Table 2. Polymerization Recipe of Methyl Methacrylate in the Presence of CaCO<sub>3</sub> Adsorbed Surfactant**

| Run  | CaCO <sub>3</sub> | SM-1    | SM-2    | SM-3    | SM-4    | APS  | 2-EHA | DW  | MMA | Conversion(%) |
|------|-------------------|---------|---------|---------|---------|------|-------|-----|-----|---------------|
| SM-1 | 10                | -       | -       | -       | -       | 0.08 | 1     | 982 | 8.0 | 93.0          |
| SM-2 | -                 | 1001.08 | -       | -       | -       | 0.08 | 1     | -   | 8.0 | 93.2          |
| SM-3 | -                 | -       | 1009.16 | -       | -       | 0.08 | 1     | -   | 8.0 | 94.5          |
| SM-4 | -                 | -       | -       | 1017.24 | -       | 0.08 | 1     | -   | 8.0 | 95.0          |
| SM-5 | -                 | -       | -       | -       | 1025.32 | 0.08 | 1     | -   | 8.0 | 96.5          |

의 단량체와 개시제를 투입 동일공정을 반복하여 2~5차례 shell 중합을 하였다.

**전환율 측정.** 반응시간에 따른 반응물의 전환율(%)은 반응물 고형분의 무게를 측정하여 계산하였다. 반응물의 고형분을 일정한 시간 간격을 두고 채취한 시료를 유리접시에 담아 105 °C 전기 오븐에서 180분간 건조 후 무게를 측정하여 TSC를 계산한 후 이론적으로 계산된 TSC와 비교함으로써 시간에 따른 전환율을 측정하였다.

$$\text{전환율(\%)} = \frac{TSC \times W_{t,t} - W_{t,s}}{W_{t,m}} \times 100 \quad (1)$$

TSC : 건조후 남은 고형분/건조 전의 무게

$W_{t,t}$  : 모든 반응 첨가물 무게의 합

$W_{t,s}$  : 반응물의 첨가된 고형분 무게 합

$W_{t,m}$  : 반응에 사용된 단량체의 합

**계면활성제의 흡착률.** 탄산칼슘에 흡착된 계면활성제의 흡착률(%)은 회분을 측정하여 계산하였다. 회분은 시료를 실리카 도가니에 담아 180분 동안 450 °C 전기로에서 가열하여 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{계면활성제 흡착률(\%)} = \frac{W_{t,s} - W_R}{W_{t,s}} \times 100 \quad (2)$$

$W_{t,s}$  : 채취한 시료의 무게

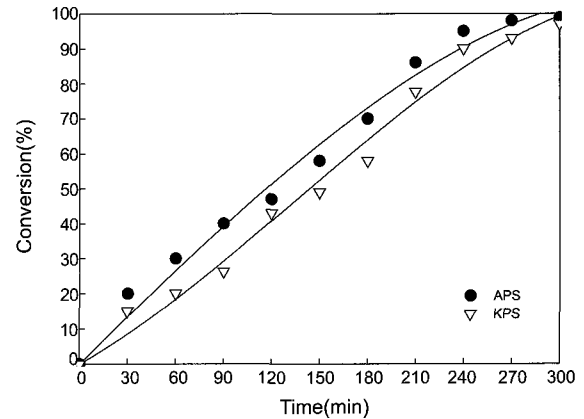
$W_R$  : 열분해 후의 잔류시료 무게

**푸리에 변환 적외선 분광 분석.** Core-shell 입자의 구조분석을 위하여 AgCl 디스크에 도포 건조 또는 KBr 펠렛으로 만들어 분석하였으며 독일 Bruker사의 model IFS88 FT-IR를 이용하였다.

**입자경 및 분포도.** Core-shell 입자의 입경 및 입경분포는 Otsuka electronics사의 ELS-8000을 사용하였고, 여기서 입자크기를 구할 때 미반응 단량체를 제거하지 않고 측정을 하였으며, 증류수에 희석하여 측정하였다.

**수평균 및 중량 평균분자량 측정.** 겔 투과 크로마토그래프(GPC-9100 영인과학, Korea)를 이용하여 탄산칼슘 core-shell 입자의 수평균 분자량( $\bar{M}_w$ )과 중량 평균분자량( $\bar{M}_n$ )을 측정하였다. 건조된 시료의 농도를 0.1 wt%(THF 용액)로 하고 시스템 온도 40 °C, 유속은 1.0 mL/min로 관은 투과율 500, 10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup> 및 10<sup>5</sup> Å 순서로 된  $\mu$ -스타르겔 관을 사용하였고, 측정시의 보정은 폴리스티렌 표준품을 이용하였다.

**투과전자 현미경 관찰.** 입자 형태를 관찰하기 위해서 탄산칼슘 core-shell 입자 고형분이 1 wt%가 되도록 증류수로 묽히고, 탄소



**Figure 1.** Effect of kind of initiator on the conversion of PMMA encapsulation in the presence of CaCO<sub>3</sub>.

를 증착시킨 copper grid로 떼서 상온에서 건조시킨 후, 투과전자 현미경(TEM: H-7500, Hitachi Ltd, Japan)을 사용하였다.

**인장강도 및 신율 측정.** 탄산칼슘 core-shell 입자 40 mL에 부직포(가로×세로=2 cm×10 cm)를 30분 동안 함침시킨 후 80 °C에서 40분간 건조하여 150 rpm의 속도로 인장강도 측정기(KUTM-50, K1-PAE E&T Co.)를 이용하여 인장강도와 신율을 5회 측정 한 후 평균값을 구하였다.

**접착박리강도.** 탄산칼슘 core-shell 입자를 부직포(가로×세로=2 cm×10 cm)에 30분 동안 함침시킨 후 80 °C에서 40분간 건조하여 시료를 한국공업규격(KS)에 접착제의 박리접착강도 시험방법(M 3725)에 의해 이루어졌다. 접착제는 N사의 NPA-8000을 경화제 NH-100을 접착제에 대하여 3~5% 첨가하여, 150 rpm으로 약 10분간 충분히 교반하여 2시간이내 150~250 g/m<sup>2</sup>의 양을 솔 도포로 도포하고, open time은 약 1분으로 하여 피착제를 상호접착한 후 약 5 kgf의 하중으로 10분 정도 압착하여 30분(초기접착강도), 24시간(후기접착강도), 48시간(상대접착강도) 방치하여 접착강도 측정기(KUTM-50, K1-PAE E&T Co.)를 이용하여 T형 박리강도시험을 각 시료별로 5회 이상 실시하여 그 평균값을 사용하였다.

## 결과 및 토론

### 탄산칼슘/유기계 Core-Shell 입자의 제조

**개시제의 영향:** Figure 1은 개시제가 캡슐화에 미치는 영향을 나타낸 그림이며 이는 SDBS 0.25 wt%가 흡착된 탄산칼슘으로 MMA를 캡슐화하기<sup>10</sup> 위하여 개시제의 농도를 변화시키고 그에 따른 전환율을 그래프화한 것이다.

그림에서는 최적의 개시제 선정과 농도를 정하기 위하여 같은 양의

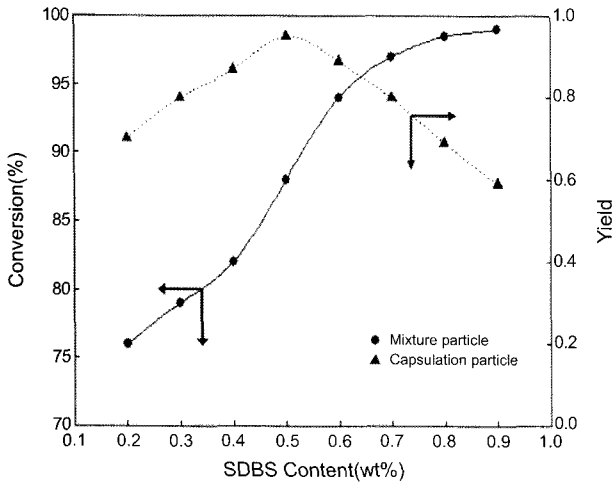


Figure 2. Effect of SDBS content on MMA encapsulation in the presence of CaCO<sub>3</sub>.

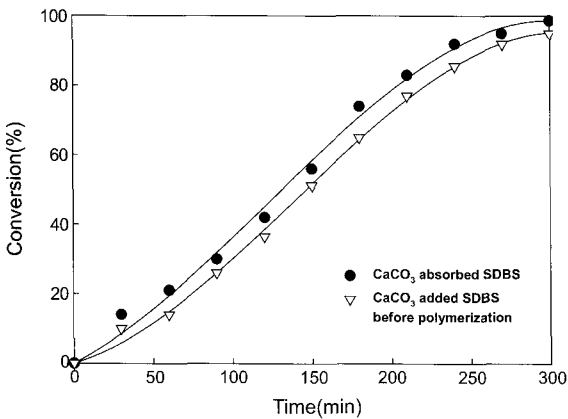


Figure 3. Conversion-time curves of MMA shell polymerization in the presence of the CaCO<sub>3</sub> core.

개시제 KPS와 APS를 사용하여 전환율을 비교하였다. 그림에서와 같이 APS의 경우가 KPS보다 전환율이 높고 반응시간 240분 이상에서 95% 이상의 전환율을 나타내어 최적의 개시제는 APS임을 확인하였다.

**유화제의 영향:** Figure 2는 core 탄산칼슘 제조에 첨가된 SDBS의 농도에 따라 MMA 캡슐화에 미치는 영향을 관찰하기 위해 SDBS 농도에 따른 전환율과 캡슐화 수율 관계를 나타낸 것이다. SDBS의 첨가량이 많을수록 전환율은 점점 증가하고 캡슐화 수율은 SDBS 0.5 wt% 첨가된 것이 0.95로 가장 높았다.

Figure 3은 탄산칼슘에 흡착된 유화제가 shell 중합에 미치는 영향을 관찰하기 위해 SDBS가 흡착된 탄산칼슘에 MMA shell을 중합하는 경우와 동량의 SDBS를 shell을 중합하기 직전에 탄산칼슘에 첨가하여 MMA shell을 중합할 때의 전환율을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 SDBS 0.25 wt%가 흡착된 탄산칼슘의 shell 중합을 했을 때 전환율이 SDBS를 흡착시키지 않고 중합 직전에 동량을 첨가하여 탄산칼슘의 shell 중합을 했을 때보다 전반적으로 낮았다.

**반응 온도의 영향:** Figure 4는 PMMA 캡슐화에서 온도를 60~90 °C까지 변화시켰을 때의 전환율과 캡슐화의 수율을 나타내었다.

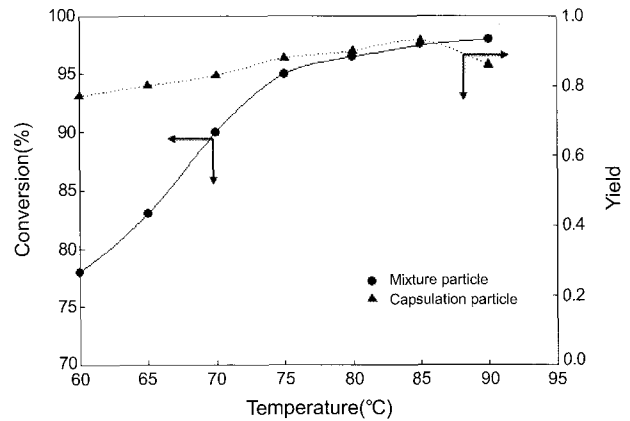


Figure 4. Effect of reaction temperature on MMA encapsulation in the presence of CaCO<sub>3</sub>.

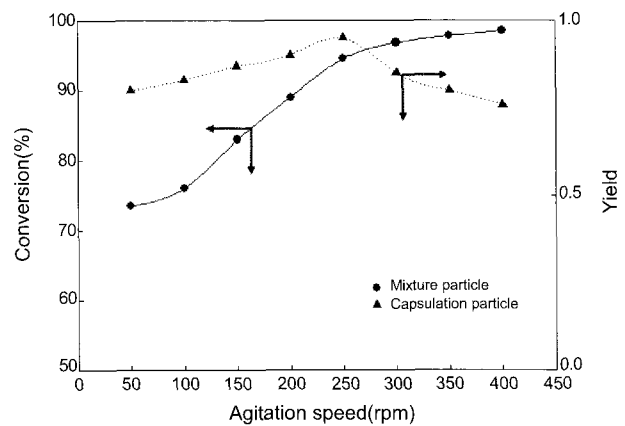


Figure 5. Effect of agitation speed on MMA encapsulation.

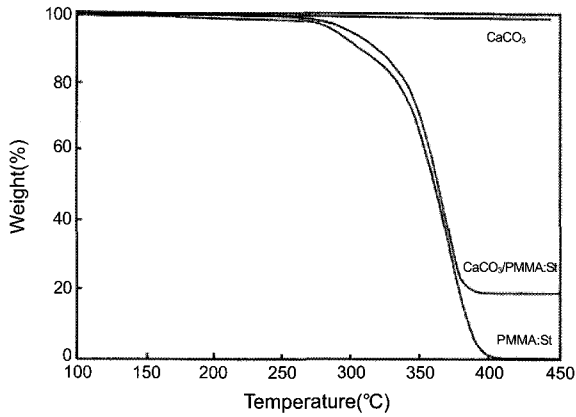
이때 개시제로서는 APS를 사용하였고 1시간 동안 중합을 하였다. 85 °C에서 전환율은 97.5%이었고, 캡슐화 수율은 0.95로 가장 높았다. 이는 중합 온도가 상승함에 따라 개시제의 라디칼이 반응할 수 있는 에너지가 증가되고 더불어 반응속도가 증가되며 이로 인해 동일 중합시간에서의 전환율이 상승되기 때문이다.

**교반속도의 영향:** 유화중합에서 교반속도는 최종 전환율에 영향을 미칠뿐만 아니라 에멀전의 안정성에도 큰 영향을 미친다. 물과 섞이지 않는 반응 단량체들은 분산시키기 위해서는 교반은 필수적이지만 에멀전의 안정성을 위해서는 적당한 교반속도가 요구된다. Figure 5는 교반속도가 PMMA 캡슐화에 미치는 영향을 나타내었다. 전환율은 교반속도가 빠를수록 증가하고 캡슐화 수율은 250 rpm 전후에서 0.95로 가장 높았다.

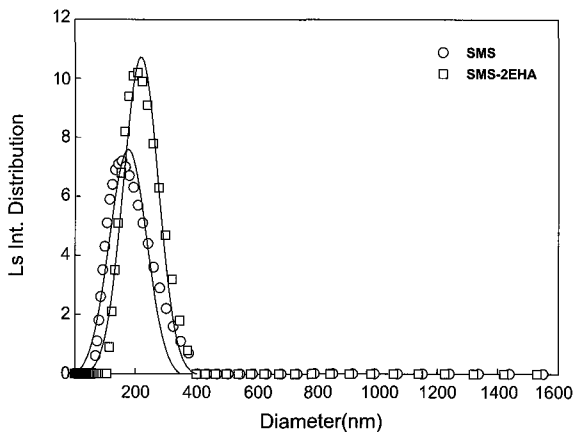
그러나, 본 실험의 경우 높은 rpm에서 전환율이 올라가는 것은 높은 교반속도에 따라 유화반응을 향상시키기 때문이며 250 rpm 이상에서 캡슐 입자의 수율이 낮은 것은 높은 교반 효과로 인해 중합되는 MMA가 탄산칼슘 입자표면에 흡착되지 않고 물속에 용해되어 있는 유화제에 의해 단독 MMA 입자가 형성되기 때문이다. 여기서, 중합에 가장 적절한 교반은 250 rpm 전후이었다.

**Core-Shell 입자의 확인.**

**Core-Shell 입자의 열분석:** Figure 6은 SDBS를 첨가하지 않고



**Figure 6.** TGA curves of  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3/\text{PMMA}:\text{PSt}$  core-shell and PMMA homopolymer.



**Figure 7.** Particle size distribution of  $\text{CaCO}_3/\text{MMA}:\text{St}$  particle prepared with  $\text{CaCO}_3$  adsorbed SDBS.

제조한 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )과 SDBS를 첨가하여 제조한 탄산칼슘을 core로 하여 MMA:St를 shell 중합한 복합입자( $\text{CaCO}_3/\text{PMMA}:\text{PSt}$ ) 및 PMMA:St의 열중량 감소 곡선이다.

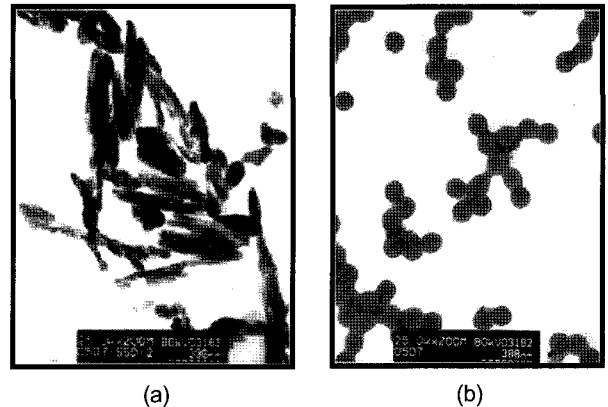
그림과 같이 탄산칼슘은 450 °C에서도 거의 중량변화가 없었으나 PMMA는 약 400 °C에서 완전 분해되었다.  $\text{CaCO}_3/\text{PMMA}:\text{PSt}$  core-shell 경우에는 약 400 °C에서 약 80% 정도가 분해되고 20%는 그 이상의 온도에서도 열분해되지 않았다. 400 °C 부근에서 분해된 80%는 캡슐화된 PMMA:St이고 잔류하는 나머지 20%는 탄산칼슘이다.

따라서,  $\text{CaCO}_3/\text{PMMA}:\text{PSt}$ 에서는 탄산칼슘이 입자의 core 부분에 존재하고 shell 부분에는 PMMA:St가 존재하는 것으로 열분해 곡선에서 초기 열분해는 PMMA:St와 PMMA 모두 비슷하였으나 최종 열분해곡선을 비교하여 열안정성은  $\text{CaCO}_3 > \text{PMMA}:\text{PSt} > \text{PMMA}$ 의 순으로 되었다.

**입자경 분포:** Figure 7은 SDBS가 흡착된  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{CaCO}_3/\text{MMA}:\text{St}$  core-shell 입자의 입자경을 측정하는 것이다. Figure 7의  $\text{CaCO}_3/\text{MMA}:\text{St}$ 인 경우에 평균 입자경이 152.8 nm로 작아진 것은 캡슐화 과정에서 물속에 녹아 있는 유화제 SDBS에 의해 100 nm 크기의 MMA:St 입자가 생성되었고 관능성 단량체 2-EHA를 첨가

**Table 3.** Average Particle Size of  $\text{CaCO}_3$  Core and Core-Shell Particle

| Samples         | Average (nm) |
|-----------------|--------------|
| $\text{CaCO}_3$ | 3191.6       |
| MMA             | 146.8        |
| MMA+2EHA        | 198.1        |
| MMA/St          | 152.8        |
| MMA/St+2EHA     | 229.6        |
| MMA/EA          | 199.1        |
| MMA/EA+2EHA     | 234.5        |
| MMA/BA          | 149.7        |
| MMA/BA+2EHA     | 182.5        |
| St              | 234.9        |
| St+2EHA         | 260.5        |
| St/EA           | 169.8        |
| St/EA+2EHA      | 200.3        |
| St/BA           | 163.9        |
| St/BA+2EHA      | 215.3        |
| EA              | 186.0        |
| EA+2EHA         | 250.6        |
| EA/BA           | 147.5        |
| EA/BA+2EHA      | 162.5        |
| BA              | 148.8        |
| BA+2EHA         | 175.6        |



**Figure 8.** TEM micrograph of (a)  $\text{CaCO}_3$ ; (b)  $\text{CaCO}_3/\text{PMMA}:\text{PSt}$  core-shell particle.

한  $\text{CaCO}_3/\text{MMA}:\text{St}$ 의 평균 입자경은 229.6 nm로 관능성 단량체를 첨가하지 않은 입자경에 비해 평균입자경이 커진 것을 알 수 있다. Table 3은 탄산칼슘 core 입자와 중합후의 core-shell 입자의 평균 입자경을 측정하는 결과이다.

**입자 형태의 관찰:** Figure 8은 각각  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3/\text{PMMA}:\text{PSt}$  core-shell 입자의 TEM 사진이다. Figure 8에서 (a)  $\text{CaCO}_3$ 은 방추형 모양의 탄산칼슘 표면이 전체적으로 날카롭게 보이고, (b)  $\text{CaCO}_3/\text{PMMA}:\text{PSt}$  core-shell 입자의 경우 표면이 부드럽고 둥글게 보인다. 이것은 원래 방추형의 날카로운 입자  $\text{CaCO}_3$ 에 중합된 PMMA와 PSt가 캡슐화되어 있기 때문이다.

Figure 9는  $\text{CaCO}_3/\text{PMMA}$ 와  $\text{CaCO}_3/\text{PSt}$  core-shell 입자의 SEM 사진이고 Figure 9에서 (a)  $\text{CaCO}_3/\text{PMMA}$  core-shell의 입

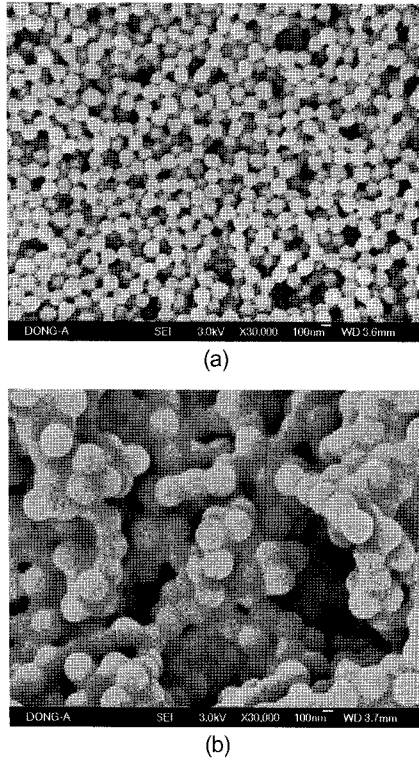


Figure 9. SEM micrograph of (a)CaCO<sub>3</sub>/PMMA; (b)CaCO<sub>3</sub>/PSt core-shell particle.

Table 4. Average Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Core and Core-Shell Particle

| Samples     | $\bar{M}_n$ | $\bar{M}_w$ | Polydispersity |
|-------------|-------------|-------------|----------------|
| MMA/St      | 33466       | 130429      | 3.80           |
| MMA/St+2EHA | 40964       | 119865      | 2.93           |
| MMA/EA      | 43902       | 398761      | 3.08           |
| MMA/EA+2EHA | 103102      | 628348      | 2.09           |
| St/EA       | 36000       | 109507      | 3.04           |
| St/EA+2EHA  | 39816       | 125571      | 3.15           |
| St/BA       | 31731       | 81623       | 2.57           |
| St/BA+2EHA  | 36813       | 85223       | 2.32           |
| EA/BA       | 38914       | 107069      | 2.61           |
| EA/BA+2EHA  | 40320       | 328660      | 3.15           |

자 표면은 일그러진 모양을 하고 있으며, (b) CaCO<sub>3</sub>/PSt core-shell 입자표면은 아주 매끈한 모양을 하고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 PMMA입자가 PSt 보다 용해도가 큰 친수성을 가지고 있기 때문이다.

**Core-Shell 입자의 분자량:** Table 4는 GPC를 이용하여 탄산칼슘 core-shell 입자의 수평균 및 중량평균 분자량을 측정하여 정리한 것이다. 표에서 보는 바와 같이 탄산칼슘 core 입자에 각각의 shell 단량체와 관능성 단량체가 함께 공급되면서 평균분자량이 점점 더 상승하는 것을 볼 수 있다.

**인장강도와 신율.** Figure 10에는 CaCO<sub>3</sub>/유기 core-shell 입자들은 피착체에 30분 동안 함침시키고 120 °C에서 40분간 건조시킨 후 인장강도와 신율을 측정하여 나타내었는데 전체적으로 CaCO<sub>3</sub>/PBA core-shell 입자는 동일한 조건에서 인장강도가 7.05 kgf가

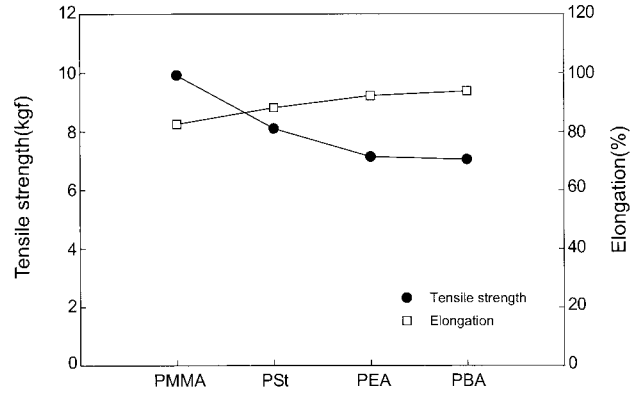


Figure 10. Tensile strength and elongation of core-shell particle.

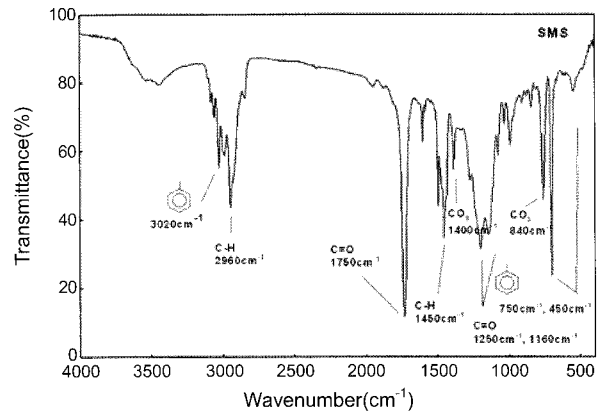


Figure 11. FT-IR spectra of CaCO<sub>3</sub>/PMMA:PSt core-shell particle.

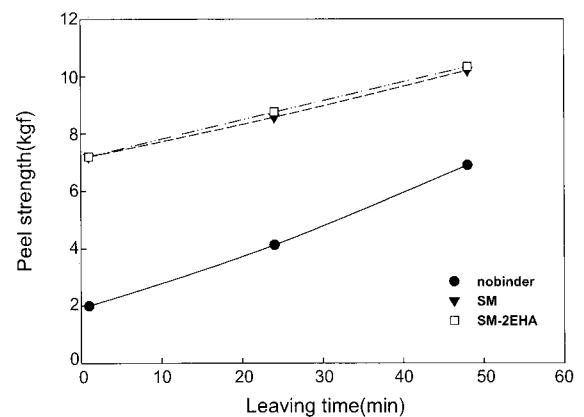


Figure 12. Variation of peel strength of CaCO<sub>3</sub>/PMMA core-shell particle with leaving time.

장 낮고, CaCO<sub>3</sub>/PMMA:2EHA core-shell 입자가 9.25 kgf로 가장 높은 값을 나타내었다.

**푸리에 변환 적외선 분광분석:** Figure 11은 CaCO<sub>3</sub>에 PMMA와 PSt가 캡슐화된 CaCO<sub>3</sub>/PMMA:PSt core-shell 입자의 적외선 분광분석 스펙트럼을 각각 나타내었다. 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 아크릴레이트의 C=O 신축진동, 그리고 1250

$\text{cm}^{-1}$  및  $1160 \text{ cm}^{-1}$ 에서 아크릴레이트의 C-O 신축진동이 나타났고,  $1650 \text{ cm}^{-1}$ 에서 단량체 MMA의 이중결합이 존재하지 않는 것으로 보아 중합체가 되었음을 확인할 수 있다.

**접착박리강도:** 피착체는  $25 \times 150 \text{ mm}$  크기로 재단한 것에 접착제를  $150 \sim 250 \text{ g/m}^2$ 의 양으로 도포하고, 개방시간은 약 1분으로 하여 접착면을 합친 후 약 5 kgf의 하중으로 10분 정도 압착을 하여 1, 24, 48시간 방치하여 초기, 후기 및 상태접착박리 강도를 측정하였다. 박리 강도 시험에 사용되어진 접착제는 동성 NSC사의 NPA-8000에 경화제 NH-100를 3~5% 첨가하여 사용하고, 선처리제는 동성 NSC의 bond ACE 230을 사용하였다.

Figure 12는  $\text{CaCO}_3/\text{PMMA}$ 를 부직포에 함침시킨 후 건조시켜 시간변화에 따라 접착강도를 측정한 것이다. 전체적으로 바인더에 관능성 단량체를 혼합시킨 부직포가 접착력이 향상되었으며 이중  $\text{CaCO}_3/\text{PEA}$  경우 초기접착력 4.0, 후기접착력 5.1, 상태접착력 11.0 kgf/2.5 cm로 가장 접착력이 좋았고 다음에  $\text{CaCO}_3/\text{PMMA} > \text{CaCO}_3/\text{PSt} > \text{CaCO}_3/\text{PBA}$  순으로 나타났다.

## 결 론

유화중합에 의해 캡슐화된 침강성 탄산칼슘 입자와의 캡슐화 반응 기구와 이들 core-shell 나노입자의 물성을 연구하기 위하여, 침강성 탄산칼슘을 core로 하고 shell 물질로는 MMA, EA, BA, St, 2-EHA를 사용하여 개시제의 종류와 첨가량, 유화제의 첨가량, 교반속도, 반응 온도를 변화시킨 후 유화 중합한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1)  $\text{CaCO}_3$ /유기계에서 탄산칼슘을 제조할 때 0.5 wt%의 SDBS를 첨가하여 탄산칼슘에 흡착시킨 후에 250 rpm,  $85^\circ\text{C}$ 에서 1.0 wt%의 APS 농도로 중합한 경우 캡슐화 수율이 좋고 이중  $\text{CaCO}_3/\text{PMMA}$ :PSt core-shell 입자를 얻을 수 있었다.

2) Core-shell 입자의 평균 입자크기는 단량체의 종류에 따라  $150 \sim 260 \text{ nm}$  정도였으며 이중에서 관능성 단량체를 첨가한 입자는 크기가 향상되었고 전체적으로  $\text{CaCO}_3/\text{PSt} > \text{CaCO}_3/\text{PEA} > \text{CaCO}_3/\text{PMMA} > \text{CaCO}_3/\text{PBA} > \text{CaCO}_3/\text{PBA} > \text{CaCO}_3/\text{PBA} > \text{CaCO}_3/\text{PBA} > \text{CaCO}_3/\text{PBA}$  순으로 입자의 크기가 향상되었다.

3) SEM 및 TEM으로 초기에서의 침상형  $\text{CaCO}_3$  core가 단량체와의 중합에 의해 구형의 core-shell 형태로 캡슐화됨을 확인하고, FT-IR 스펙트럼분석으로 캡슐화된 단량체의 구조를 확인할 수 있었다.

4) 수평균분자량은 공단량체 보다 관능성 단량체의 첨가하였을 때 분자량이 상승되었고 이중에서  $\text{CaCO}_3/\text{PMMA}:\text{PEA} > \text{CaCO}_3/\text{PMMA}:\text{PEA} > \text{CaCO}_3/\text{PMMA}:\text{PEA}$ 의 분자량이 628,348로 가장 높았다. 전체적 평균 분자량이 10만 이상 되었다.

5) 인장강도는 단량체의 종류와 수에 따라 6.88에서 9.50 kgf/2.5 cm로 변화하였고, 접착력은  $\text{CaCO}_3/\text{PEA}$  경우 초기접착력 4.0, 후기접착력 5.1, 상태접착력 11.0 kgf/2.5 cm로 가장 접착력이 좋았고 다음에  $\text{CaCO}_3/\text{PMMA} > \text{CaCO}_3/\text{PSt} > \text{CaCO}_3/\text{PBA}$  순으로 나타났다.

**감사의 글:** 본 연구는 동아대학교 학술연구비 지원에 의해서 진행 되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. T. Yamaguchi, T. Ono, and H. Ito, *Angew. Makromol. Chem.*, **32**, 177 (1973).
2. T. Yamaguchi, T. Ono, and Y. Saito, *Chem. Ind.*, 783 (1974).
3. T. Yamaguchi, H. Tanaka, T. Ono, O. Itabashi, and H. Ito, *Kobunshi Ronbunshu*, **32**, 126 (1975).
4. T. Yamaguchi, T. Ono, and H. Hasegawa, *Chem. Ind.*, 748 (1975).
5. T. Yamaguchi, H. Tanaka, T. Ono, M. Endo, and O. Itabashi, *Kobunshi Ronbunshu*, **32**, 120 (1975).
6. T. Yamaguchi, T. Ono, M. Sekine, T. Iwai, and T. Okaea, *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 259 (1983).
7. T. Yamaguchi, T. Ono, M. Nozawa, and M. Sekine, *Kobunshi Ronbunshu*, **38**, 435 (1981).
8. M. Mosquet, Y. Chevalier, and P. Le Perchec, *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 1162 (1999).
9. S. D. Seul, S. R. Lee, and Y. H. Kim, *J. Polym. Sci. Part A; Polym. Chem.*, **426**, 4063 (2004).
10. J. M. Lim and S. D. Seul, *Elastomer*, **38**, 4 (2003).
11. S. R. Lee, D. O. Kang, J. K. Lim, D. J. Park, and S. D. Seul, *J. Adhes. Interf.*, **3**, 3 (2002).
12. S. R. Lee and S. D. Seul, *Korean J. Chem. Eng.*, **19**, 322 (2002).
13. M. S. Kim and S. D. Seul, *Polymer(Korea)*, **33**, 3 (2009).
14. D. H. Sim and S. D. Seul, *Polymer(Korea)*, **32**, 5 (2008).