

새로운 방법으로 합성된 미세한 탄산칼슘과 PMMA 복합재료에 관한 연구

류 성 규 · 배 만 호 · 서 길 수[†]

영남대학교 공과대학 화학공학과
(1994년 7월 5일 접수)

A Study of Synthesized CaCO₃/PMMA Composites

S. G. Lyu, M. H. Bae, and G. S. Sur[†]

Dept. of Chemical Engineering, Yeungnam University, Gyungsan 712-749, Korea
(Received July 5, 1994)

요 약 : 유화상태에서 in situ 반응으로 여러가지의 반응 조건에 따라서 탄산칼슘의 형태와 조절된 크기로 합성하여 주사전자 현미경 (SEM)으로 관찰한 결과 입자의 크기는 3-5 μ m였으며, 특히 용매의 종류와 유화제의 양에 따라서 입자의 형태뿐만 아니라 입자의 크기도 조절할 수가 있었다. 이와같이 조절된 탄산칼슘의 분산성은 일반 시약용 탄산칼슘보다 매우 우수하였다. 그리고 이상적인 복합재료를 형성하기 위하여 입자의 형태와 크기가 조절된 아주 미세한 탄산칼슘의 존재하에서 MMA를 유화중합하였다. 이것을 투과 전자현미경 (TEM)으로 관찰한 결과 탄산칼슘 전체가 PMMA에 덮혀져 있는 고분자-충진제 복합재료가 형성되었음을 관찰하였다. 그리고, 탄산칼슘의 양에 따른 전환율의 상관관계를 조사하였으며, 개시제 농도에 대한 전환율의 의존성을 관찰하였다. 그리고 DSC로부터 복합재료에 있어서 입자의 양에 따른 유리전이온도를 관찰하였다.

Abstract : The different shapes and sizes of calcium carbonate were prepared by several reaction conditions in emulsion state. These shapes and sizes of CaCO₃ were observed by scanning electron microscopy. Particularly, the shape of calcium carbonate was sphere in benzene, square in toluene, and ellipsoid in xylene. Polymer composites containing calcium carbonate particle were produced by the emulsion polymerization. Calcium carbonate coated with PMMA was observed by transmission electron microscopy. Dependence of reaction rate on calcium carbonate concentration and initiator concentration was discussed, and glass transition temperature of PMMA was studied by DSC.

Keywords : emulsion polymerization, glass transition temperature.

서 론

충진제는 플라스틱의 인장강도, 경도, 탄성률, 내열강도 및 내마모성을 증가시키며, 플라스틱 공업에서 대단히 중요한 위치에 있다. 그러나, 무기질 입자와 유기고분자의 성질이 현저히 다르며, 소

재간의 친화성과 무기질 입자의 분산상태등이 용이하지 않음으로 인하여 고분자와 혼합하기가 매우 어려울 뿐만 아니라, 혼합시 충진제의 마모 때문에 요구되는 물리적 성질을 지닌 복합재료를 얻을 수가 없으며, 에너지 다소비형 공정이다. 따라서 이와같은 문제점을 해결하기 위하여 무기질 입자와

유기고분자 사이의 친화성을 증가시키기 위하여 입자의 표면에 coupling agent 처리¹, 그리고 입자를 in situ 방법으로 충전제를 고분자 matrix에 도입하는 새로운 방법² 등에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 그렇지만 입자의 표면에 coupling agent 처리는 무기질 입자와 유기고분자 사이의 친화성은 향상시키지만 입자의 종류에 제한된다는 단점이 있다.

최근에는 복합재료의 매트릭스상에서 입자의 분산성과 물리적 성질을 개선하기 위하여 무기물 입자설계와 입자 존재하에서 유화중합³⁻⁷ 등에 관한 많은 연구가 보고되고 있다. 입자설계의 일환으로서 입자의 형태 조절과 크기 조절을 통하여 분산성, 충전성, 활성, 도공성, 감축등 여러가지 특성을 부여하며, 유동성 개선 및 입도분포 조절이 용이함으로서 복합재료의 물리적 성질을 개선시켜 준다. 일반적으로, 탄산칼슘은 대부분의 플라스틱 공업에서 충전제로 가장 많이 사용되는 것 중의 하나이며, 탄산칼슘의 양과 크기는 제품의 물성을 조절하는 중요한 인자이다. 주요 용도로서는 도로, 플라스틱, 고무, 제지등 많은 용도가 있지만 탄산칼슘을 충전제로 사용하는데 많은 어려움이 있다. 그렇지만 입자의 형태가 조절되고 크기가 조절된 탄산칼슘은 플라스틱내에서의 분산성을 향상시켜주며 물리적 성질을 개선시켜 주기 때문에 입자의 형태와 크기가 조절된 탄산칼슘 합성이 요구되어 진다.

이에 본 연구에서는 먼저 유화법 (emulsion)을 이용하여 탄산칼슘의 형태 조절과 크기 조절에 관한 연구를 시도하였다. 특히 여러가지의 반응조건 중에서 용매의 종류와 유화제의 양에 따라서 여러가지 형태의 탄산칼슘을 합성하여 주사 전자현미경 (scanning electron microscopy, 이하 SEM)으로 관찰하였다. 또한, 합성된 탄산칼슘을 Fourier 변환 적외선 스펙트럼 (이하 FT-IR)과 X-선 회절 (X-ray diffraction)로 합성을 확인하였으며, 각각의 형태에 대한 결정성을 비교하였다. 그리고, 이와같이 입자의 형태가 조절되고 입자의 크기가 균일한 탄산칼슘 존재하에서 methyl methacrylate (이하 MMA)를 유화 중합하여 투과 전자현미경

(transmission electron microscopy, 이하 TEM)으로 탄산칼슘 입자 전체를 PMMA가 둘러싸고 있음을 관찰하였다. 또한, 탄산칼슘의 양과 개시제의 농도에 대한 MMA의 전환율을 조사하였고, 활성화에너지, 입자의 양에 대한 유리전이온도의 영향등을 관찰하였다.

실 험

시약. 탄산칼슘의 입자 형태와 크기를 조절하기 위하여 사용한 용매는 benzene, toluene, xylene, 유화제로서 사용한 Span-60과 Tween-80, 그리고 염화칼슘은 덕산화학의 일급시약을 사용하였다. 또한 탄산칼슘은 TEDIA사의 일급시약을 사용하였다. 그리고, 중합시 사용된 MMA는 Junsei 사의 일급시약을 증류하여 중합억지제를 완전히 제거한 후 사용하였다. 개시제인 potassium persulfate (이하 KPS)는 Yakura 사의 특급시약을 사용하였고, 유화제는 Junsei 사의 제품인 sodium dodecylbenzenesulfonate (이하 SDS)를 각각 사용하였다.

입자형태가 조절된 탄산칼슘 합성. 우선 탄산칼슘의 형태와 크기를 조절하기 위하여 benzene, toluene, xylene 등과 같은 용매에 일정한 양의 span-60과 tween-80을 완전히 녹인 후 탄산칼슘 (3mol/L) 20mL로 O/W형 유화를 시켰다. 여기에 염화칼슘 (0.2mol/L) 수용액 600mL를 교반하면서 조금씩 혼합시켜, 탄산칼슘의 입자를 침전시킨 후, 이 침전물을 여과하여 아세톤으로 여러번 세척한 후 건조하여 본 실험의 입자로 사용하였다. 합성한 입자의 형태를 SEM (Akashi SS300)으로 입자의 형태를 관찰하였다. 그리고, 각각의 입자의 형태에 대하여 X-선 회절 (Rigaku D-MAX 3C)로 입자의 결정정도를 관찰하였다.

MMA의 유화중합. 4구 플라스크 내에서 전기식 교반기, 온도계, 온도제어기를 장치한 후에, 앞서 합성된 입자의 형태가 조절되고 입자의 크기가 균일한 탄산칼슘, MMA, 유화제 그리고 증류수를

투입하였다. 이때 질소 기류하에서 열을 가하면서 교반속도를 600rpm으로 교반시켰다. 일정한 온도에 도달하면 개시제인 KPS를 투입하여 2시간 동안 중합을 시켰다. 전환율의 계산은 중합을 정지시키고 PMMA를 비용매(non-solvent)인 에탄올로부터 중합체를 분리하여 그 무게로서 측정하였다. 그리고 PMMA의 중합을 FT-IR로 확인하기 위하여 유화상태에 있는 PMMA의 중합체를 비용매인 에탄올로 분리하여, 이것을 건조하여 FT-IR로 확

인하였다. 미량의 중합체를 증류수에 초음파장치로 30분동안 분산시킨 입자를 투과 전자 현미경(TEM) (Hitachi H600)으로 관찰하였다. 그리고, 열적 성질을 DSC(differential scanning calorimetry)(PL DSC-700)로 각각 조사하였다.

결과 및 고찰

탄산칼슘의 형태와 크기조절. 본 실험실에서 합성한 각각의 입자의 형태를 4°/min의 scanning speed로 X-선 회절로 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 구형 형태보다 관상 구조 형태의 탄산칼슘의 결정성이 발달되었음을 관찰할 수가 있었다. 따라서 입자의 형태에 따라서 입자의 결정성이 다름을 관찰할 수가 있었다. Fig. 2는 용매의 종류에 따라서 유화제의 양을 일정하게 하여 (span-60 1g, tween-80 2g) 합성한 여러가지 형태의 탄산칼슘 입자를 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 a)는 일반용 탄산칼슘으로서 일정한 형태가 없으며 입자의 크기도 균일하지 않으며 서로 엉켜져 있음을 알 수가 있다. 그러나, b), c) 그리고 d)는 본 실험에서 합성한 것으로서 입자의 형태가 일정할 뿐만 아니라 입자의 크기가 균일하며, 입자끼리 서로 떨어져 있음을 알 수가 있었다. 특히 b)와 c)는 각각 benzene과 toluene을 용매로 하여 합성한 것으로 입자의 형태가 모두 구형(sphere)으로 합성되어짐을 관찰할 수가 있었으며, 또한 용매로서 toluene을 사용했을 경우 benzene을 사용했을 경우보다 입자 크기가 큼을 알 수가 있었다. 그리고 d)는 xylene을 용매로 사용하였을 경우의 입자의 형태로서 원추형(ellipsoid)으로 합성되어짐을 관찰할 수가 있었다. 따라서 용매의 종류로부터 서로 다른 형태의 탄산칼슘을 합성할 수가 있었다.

Fig. 3은 각각의 용매에 대하여 유화제의 양을 감소하였을 경우 (span-60 0.25g, tween-80 0.5g)의 입자형태로서 입자의 형태가 많은 변화를 보여주고 있음을 알 수가 있었다. 즉, a)는 일반용 탄

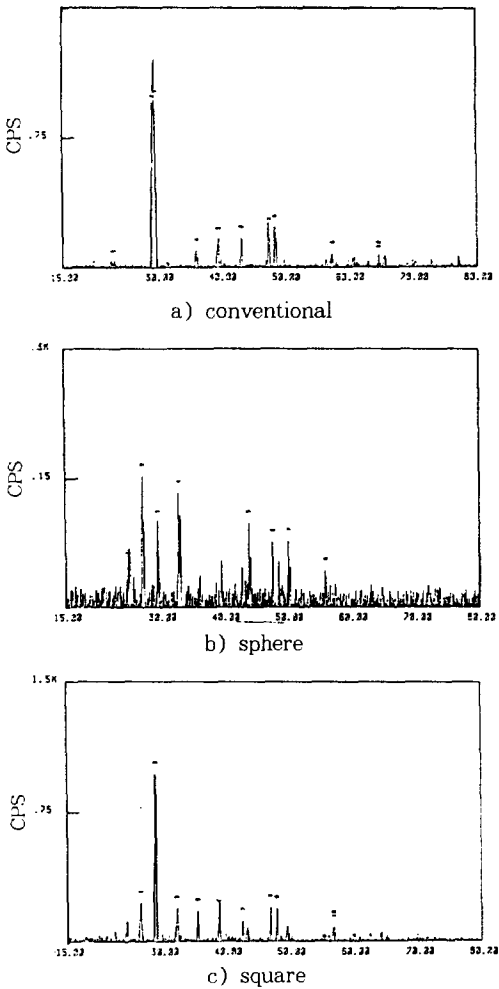


Fig. 1. X-ray diffraction for the shapes of calcium carbonate : a) conventional, b) sphere, and c) square.

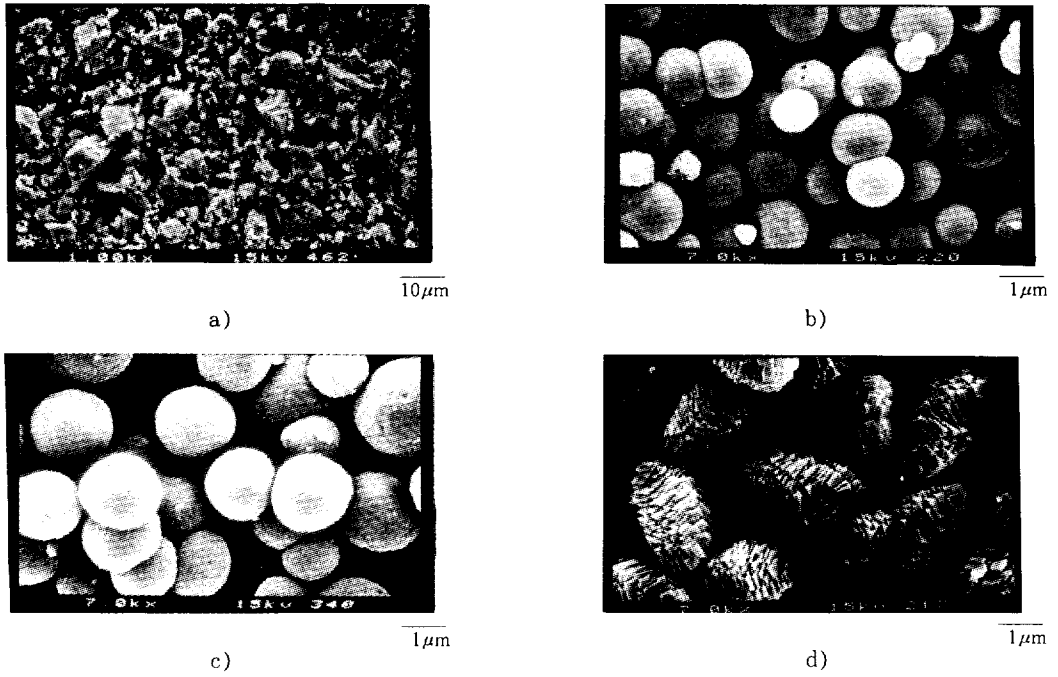


Fig. 2. Scanning electron microscopy (SEM) of calcium carbonate prepared with span-60 1g and tween-80 2g in several solvents: a) conventional, b) benzene, c) toluene, and d) xylene.

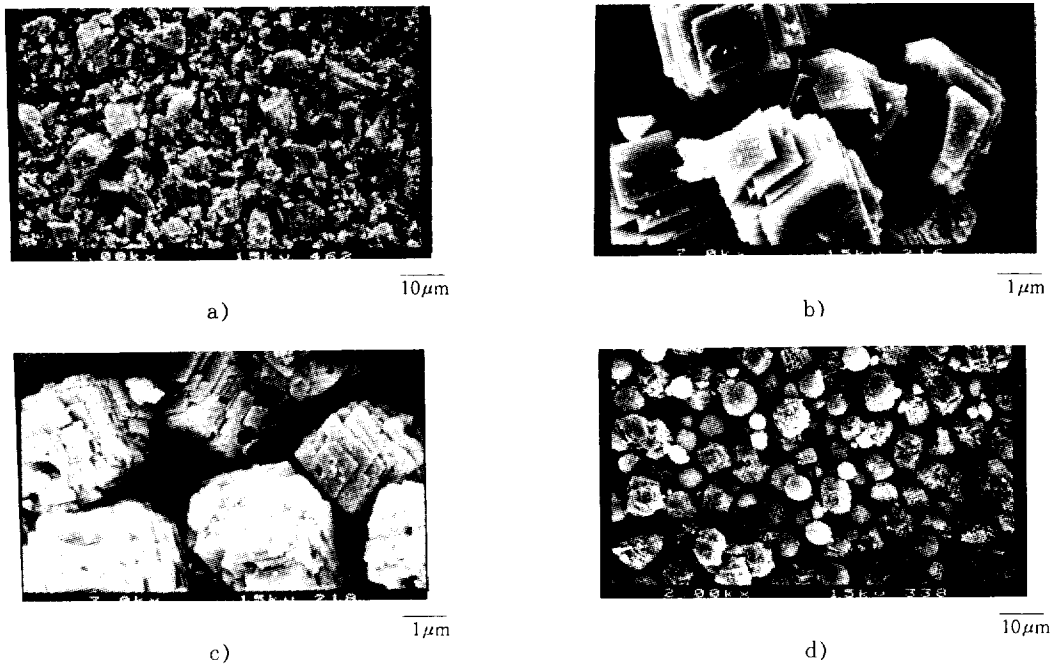


Fig. 3. SEM of calcium carbonate prepared with span-60 0.25g and tween-80 0.5g: a) conventional, b) benzene, c) toluene, and d) xylene.

산칼슘이며, b)와 c)는 benzene과 toluene을 용매로 할 경우의 탄산칼슘의 입자형태로서 유화제의 양이 감소함에 따라서 Fig. 2에서의 구형 형태의 탄산칼슘이 판상형태 (square)로 전환됨을 관찰할 수가 있었다. 그리고 d)는 xylene를 용매로 하였을 경우의 입자형태로서, 원추형 형태와 구형의 형태가 혼합되어 있는 것으로 보아 원추형에서 구형으로 전환하는 중간과정임을 관찰할 수가 있었다. 이와같이 용매의 종류와 유화제의 양에 따른 입자 형태 변화와 입자크기 변화는 유화의 안정도와 입자수의 밀도에 많은 영향이 있는 것으로 사료된다. 이상과 같이 용매의 종류와 유화제의 양과 같은 반응조건으로부터 탄산칼슘의 형태 뿐만 아니라 입자크기를 조절할 수가 있었다.

입자의 분산성. 입자의 분산성을 조사하기 위하여 유화제의 양에 따른 침강시간을 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 침강시간은 입자를 유화제와 함께 물에 분산하여 일정한 높이까지 침전되는 시간을 나타내고 있다. a)는 일반용 탄산칼슘의 침강시간을 나타내고 있으며, b)는 본 실험에서 합성한 구형 탄산칼슘의 침강시간을 나타내고 있다. 그림에서 보는 것과 같이 일반 시약용 탄산칼슘 뿐만 아니라 미세한 구형 탄산칼슘도 유화제의 양이 4mmol/L까지는 유화제의 양이 증가함에 따라서 침강시간의 변화가 거의 없음을 관찰할 수가 있었다. 그러나, 유화제의 양이 4mmol/L 이상에서는 유화제의 양이 증

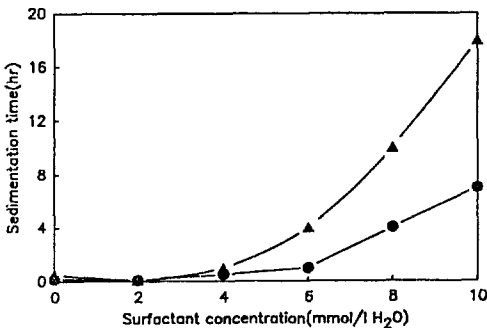


Fig. 4. Effect of SDS concentration on calcium carbonate dispersibility: (●) conventional and (▲) sphere.

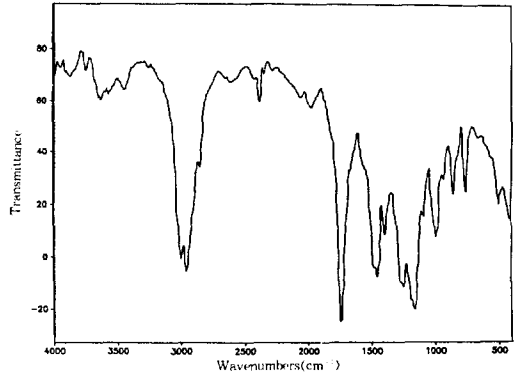


Fig. 5. Infrared spectrum of PMMA with calcium carbonate.

가함에 따라서 입자의 분산성이 급격히 증가하고 있으며, 특히 입자의 형태와 크기가 조절된 아주 미세한 탄산칼슘이 일반용 탄산칼슘 보다 분산성이 매우 우수함을 알 수가 있었다.

탄산칼슘 존재하에서 MMA의 유화중합.

MMA의 중합 : 본 실험에서 합성한 탄산칼슘 존재하에서 MMA를 유화중합하여 FT-IR로 관찰한 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 그림에서 보듯이 피 우선 side chain의 C-C 신축 (stretching) 밴드가 984cm⁻¹에서 나타났으며, C=O bond의 신축밴드가 1740cm⁻¹에서 나타남을 확인할 수가 있었다. 특히, 중합이 진행됨으로서 MMA의 단량체에서 볼 수 있는 C=C기의 신축진동 특성파인 1630cm⁻¹에서 밴드가 사라졌음을 알 수가 있으며, 중합이 진행됨에 따라서 C-O 단일결합의 두개의 신축밴드가 1171, 1261cm⁻¹에서 각각 나타났음을 관찰할 수가 있었다. 따라서 PMMA의 중합을 확인할 수가 있었다. Fig. 6은 본 실험실에서 합성한 입자의 형태와 크기가 조절된 탄산칼슘 존재하에서 MMA를 유화중합하여 투과 전자 현미경 (TEM) 사진으로 관찰한 것으로, 그림에서 검은부분은 탄산칼슘이며 투명한 부분은 PMMA이다. a)는 일반용 탄산칼슘으로서 서로 엉켜있음으로서 polymer matrix에서 분산이 용이하지 않음으로 인하여 입자 주위에 고분자가 부분적으로 덮혀져 있음을 관찰할 수가 있다. 그러나, b)는 구형의 탄산칼슘이

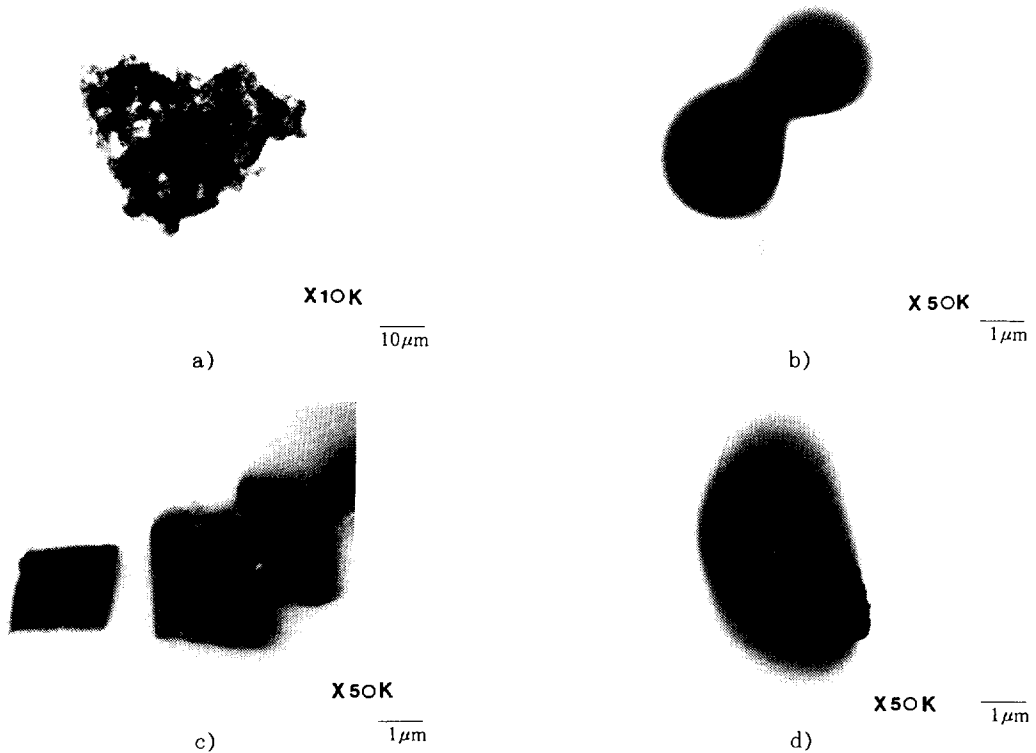


Fig. 6. Transmission electron microscopy (TEM) of the shapes of calcium carbonate coated with PMMA :
 a) conventional, b) sphere, c) square, and d) ellipsoid.

존재하는 경우로서 각각의 입자가 독립적으로 떨어져 있기 때문에 입자의 주위에 PMMA가 완전히 덮혀져 있음을 관찰할 수가 있었다. c)는 판상형태의 탄산칼슘을, 그리고 d)는 원추형 형태의 탄산칼슘을 존재할 경우로서 입자의 주위에 PMMA가 덮혀져 있음을 관찰할 수가 있었다. 따라서 입자의 형태와 크기를 조절한 탄산칼슘은 입자가 독립적으로 떨어져 있기 때문에 고분자에 의하여 덮혀지기가 용이함을 관찰할 수가 있었다. 이와같은 현상은 본 실험에서 합성한 탄산칼슘의 입자는 친유성을 나타내기 때문에 우선 MMA의 단량체가 탄산칼슘의 표면에 흡착이 용이하며, 이와같이 흡착된 단량체가 입자의 표면에서 중합이 이루어져 입자를 둘러 싸는 것으로 사료된다.

탄산칼슘의 양에 따른 전환율의 영향 : 온도 60℃에서 입자의 형태가 구형인 탄산칼슘의 양을 0, 10,

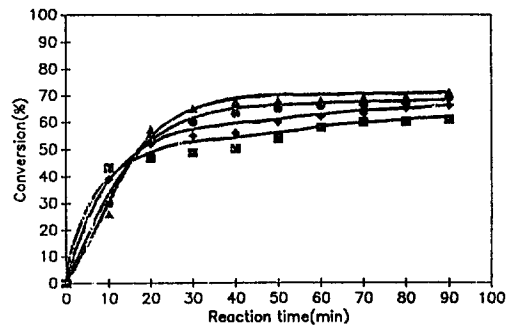


Fig. 7. Influence of the amount of calcium carbonate on conversion in MMA emulsion polymerization: 0, 10, 20, and 30wt% CaCO₃ /g MMA.

20, 30 %/g MMA로 변화시키며 시간에 따른 전환율을 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서와 같이 반응 초기의 중합속도는 탄산칼슘의 양이 증가할수록 증가하지만 반응이 진행됨에 따른 최종 전환율은 각

각 71, 68, 66, 그리고 61%로 감소함을 관찰할 수가 있었다. 입자의 존재하에서 중합을 시켰을 경우 입자의 표면에 단량체가 흡착되어서 입자의 표면에서 중합이 시작되며, 따라서 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 입자의 표면에 흡착되는 단량체의 농도가 증가함에 따라서 반응초기의 전환율은 증가하는 것으로 사료된다. 그러나 반응이 진행됨에 따라서 탄산칼슘을 둘러싸고 있는 고분자의 라디칼이 고정됨으로서 중합의 정지반응이 용이하고 입자의 표면외에 있는 단량체의 중합이 제한되기 때문에 최종전환율은 감소하는 것으로 사료된다. 한편 입자의 존재하에서의 유화중합에 관한 많은 논문이 발표되고 있는데, 일반적으로 입자의 양에 대한 전환율의 상관관계는 각각 서로 다른 결과를 보고하고 있다. 즉, Hasan⁸ 등은 fumed silica 존재하에서 스티렌을 유화중합시킬 경우, fumed silica의 양에 따른 중합속도는 아무런 영향이 없다고 보고하고 있다. 그럼에도 불구하고 이들은 fumed silica는 고분자의 성장을 촉진시키는 입자로서 작용한다고 보고하고 있다.

또한 Aslamazova⁹ 등은 Aerosil 존재하에서 butyl methacrylate를 유화중합 시킨 결과 Aerosil 양이 증가함에 따라서 단량체와 실란올기 (silanol group)과의 특정한 상호작용으로 인하여 Aerosil이 개시제의 효율을 증가하기 때문에 중합속도가 증가하는 것으로 설명하고 있다. 그러나 Ivancev¹⁰은 입자의 표면에 라디칼들이 고정됨으로서 라디칼의 재결합이 촉진되기 때문에 개시제의 효율이 저하됨으로서 전환율은 감소한다고 보고하고 있다. 따라서 지금까지의 실험결과와 많은 문헌의 자료 분석으로는 정확한 결론을 단정하기가 어려우며, 따라서 입자의 양과 전환율의 상관관계는 앞으로 많은 연구가 있어야 할 것으로 사료된다.

활성화 에너지와 개시제 농도의 영향 : 탄산칼슘 0과 10wt%/g MMA 존재하에서의 55, 58, 61, 64℃의 각각의 온도에 대하여 전환율이 약 5%일 경우의 반응속도를 계산하여 활성화에너지를 계산하기 위하여 Arrhenius plots을 Fig. 8에

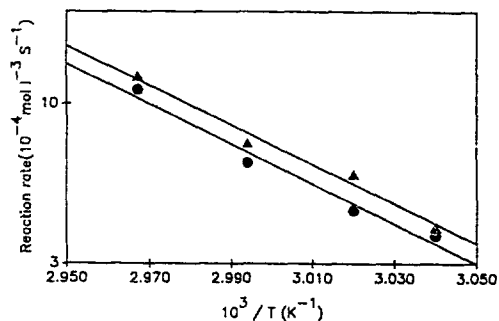


Fig. 8. Arrhenius plots of the reaction rate: (●) 0% and (▲) 10wt% calcium carbonate/g MMA.

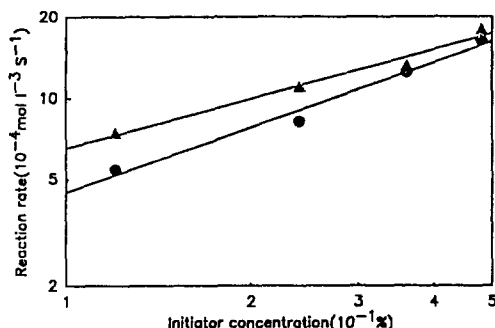


Fig. 9. Influence of the initiator concentration on the reaction rate: (●) 0% and (▲) 10% calcium carbonate/g MMA.

나타내었다. 이 그림으로부터 활성화에너지를 계산한 결과 탄산칼슘이 존재하지 않을 경우의 MMA 유화중합에서는 활성화에너지는 124.8kJ/mol였으며, 탄산칼슘 10% 존재하에서 MMA 유화중합의 활성화에너지는 123.3kJ/mol였다. 따라서 탄산칼슘의 존재로 인한 반응의 활성화에너지에는 아무런 영향이 없음을 알 수가 있었다. 한편, 입자의 존재하에서 styrene,¹⁰ vinyl acetate,¹¹ butyl-methacrylate¹²의 유화중합의 경우에도 seed가 존재할 경우와 존재하지 않을 경우의 활성화에너지의 차는 없음을 보고하고 있다. Fig. 9는 개시제의 농도에 따른 반응속도의 의존성을 나타내었다. 즉, 개시제의 양 0.6, 1.2, 1.8, 2.4wt%/g MMA에 대하여 전환율이 약 5%일 경우 각각의 반응속도를 계산하여 도시하였다. 일반적으로 라디칼중합에서 반응

속도와 개시제농도와 상관은 선형적이기 때문에 개시제농도에 대한 반응속도를 plots하여 직선의 기울기로부터 개시제 농도의 의존성을 계산할 수가 있다. 탄산칼슘이 존재하지 않는 경우 MMA의 유화중합에서의 반응속도는 개시제 농도의 0.79승에 비례하며, 탄산칼슘 존재하에서의 반응속도는 개시제 농도의 0.60승에 비례하였다. 따라서 탄산칼슘 존재하에서 MMA의 반응속도는 입자가 존재하지 않을 경우의 반응속도보다 개시제 농도에 대한 의존성이 감소함을 알 수가 있었다. 이것은 탄산칼슘이 존재할 경우에 라디칼이 탄산칼슘표면에 고정됨으로서 정지반응이 용이해짐으로서 개시제 농도에 대한 전환율의 의존성이 감소하는 것으로 사료된다.

입자의 양에 따른 유리전이온도의 영향 : 치환기가 2개인 비닐고분자 (disubstituted vinyl polymer)는 이소탁틱 고분자와 신디오탁틱 고분자의 유리전이온도의 차이는 매우 크다고 보고¹³되어 있다. Poly(alkyl methacrylates)는 그 좋은 예이다. 특히, PMMA는 일찍이 이소탁틱 PMMA와 신디오탁틱 PMMA 사이의 유리전이온도 차이는 100°C 이상으로 매우 크다고 보고^{14~16}되어 있다. 이에 본 연구에서는 탄산칼슘의 양에 따른 유리전이온도의 영향을 조사하였다. Fig. 10은 탄산칼슘의 양을 0, 10, 20, 30wt%/g MMA에 따라서 열적 성질을 관찰하기 위하여 10°C/min의 승온 속도로 유리전이온도(T_g)를 조사한 결과를 나타내고 있다. 그림에

에서와 같이 탄산칼슘의 양에 상관없이 유리전이온도는 135°C 근방에서 일정하게 나타났다. 그러나 탄산칼슘의 양이 0wt%일 경우 녹는점(T_m)은 245.45°C이며, 10wt%일 경우 T_m 이 234.86°C로 감소하였으며, 20wt% 이상에서는 T_m 이 나타나지 않았다. 한편, 이와같이 복합재료 형성에 있어서 충전제의 양에 따른 T_g 의 상관관계에 대하여 서로 다른 결과가 많이 보고되어 있다. 즉, Suprasil의 존재하에서 vinyl acetate¹⁷와 seed 존재하에서 Styrene의 유화중합인 경우 seed의 양에 따라서 유리전이온도는 아무런 영향이 없다고 보고하고 있다. 그러나, 본 실험에서 합성한 조절된 탄산칼슘 존재하에서 vinyl acetate를 유화중합 시킨 결과 입자의 양이 증가함에 따라서 유리전이온도는 증가하였다. 따라서 유리전이온도에 직접적인 요소가 고분자에 있는지 아니면 무기물의 종류에 있는지 따라서 입자의 양에 따른 유리전이온도의 상관관계는 앞으로 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

결론

용매의 종류와 유화제의 양등의 반응조건에 따라서 여러가지의 일정한 형태와 크기가 균일한 탄산칼슘을 합성하였다. 특히 benzene를 사용하였을 경우 입자의 형태가 구형으로 합성되었으며, 유화제의 양을 감소시켰을 경우 판상구조 형태의 입자로 변화하였으며, xylene를 사용했을 경우는 원추형 형태의 입자를 합성할 수가 있었다. 각각의 형태를 X선 회절로 관찰한 결과 결정형 탄산칼슘을 확인하였으며, 특히 구형의 입자보다 판상구조 형태의 탄산칼슘이 결정성이 발달됨을 관찰하였다. 일반용 탄산칼슘과 조절된 탄산칼슘의 분산성을 비교한 결과 조절된 탄산칼슘의 분산성이 아주 우수함을 관찰할 수 있었다. 그리고 이상적인 복합재료를 형성시키기 위하여 입자의 형태와 크기가 조절된 미세한 탄산칼슘 존재하에서 MMA의 유화중합하여 TEM사진으로 관찰한 결과 입자가 각각 독립

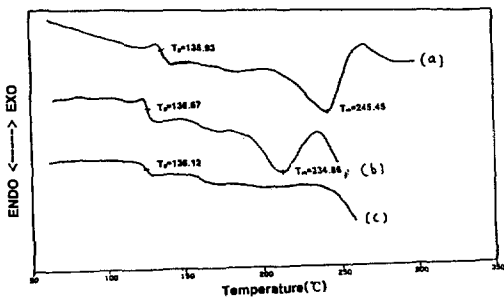


Fig. 10. Glass transition temperature on the amount of calcium carbonate: a) 0%, b) 10%, and c) wt% CaCO₃.

적으로 존재하며, 본 실험에서 합성한 탄산칼슘은 친유성이기 때문에 입자의 주위에 PMMA가 덮혀 지기가 용이함에 따라서 이상적인 고분자-무기물의 복합재료를 형성하였음을 알 수가 있었다. 탄산칼슘의 양에 따른 전환율의 상관관계는 일반적으로 입자의 양이 증가함에 따라서 전환율은 약간 감소하는 경향이 나타났으며, 활성화에너지와 유리전이 온도는 거의 영향이 없으나 탄산칼슘의 양이 20% 이상에서는 T_m 이 나타나지 않았다. 입자의 존재하에서의 중합속도는 개시제 농도에 대한 의존성이 감소하였다.

참 고 문 헌

1. B. D. Favis, M. Leclerc, and E. Prud'homme, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3565 (1983).
2. J. E. Mark and D. W. Schaeffer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **171**, 51 (1990).
3. F. Hosoi and K. Makuuchi, *Kogyo Zairyo*, **33**, 60 (1985).
4. T. Yamaguchi, H. Tanaka, T. Ono, M. Endo, H. Ito, and O. Itabashi, *Kobunshi Ronbunshu*, **32**, 120 (1975).
5. T. Yamaguchi, T. Ono, M. Nozawa, M. Sekine, T. Iwai, and T. Okada, *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 259 (1983).
6. W.-D. Hergeth, M. Peller, and P. Hauptmann, *Acta Polym.*, **37**, 468 (1986).
7. W.-D. Hergeth, P. Starre, K. Schmutzler, and S. Wartewig, *Polymer*, **29**, 1323 (1988).
8. S. M. Hasan, W. F. H. Burgar, and D. C. Blackley, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2969 (1982).
9. T. R. Aslamazova, Te. M. Morozova, N. V. Afanaseva, T. I. Borisova, and V. I. Yeliseeva, *Vysokomol. Soedin.*, **25**, 1277 (1983).
10. S. S. Ivancev and A. V. Dmitrenko, *Plaste Kautschuk.*, **32**, 41 (1985).
11. Wolf-Dieter Hergeth, Peter Starre, Klaus Schmutzler, and Siegfried Wartewig, *Polymer*, **29**, 1323 (1988).
12. V. I. Yeliseeva, T. R. Aslamazova, and Ye. M. Morozova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR.*, **269**, 1386 (1983).
13. F. E. Karaz and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **1**, 537 (1968).
14. J. A. Shetter, *J. Polym. Sci.*, **B1**, 209 (1963).
15. T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell, and J. D. Stoupe, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1768 (1958).
16. J. D. Stroupe and R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3241 (1958).
17. Wolf-Dieter Hergeth, Uwe-Jens Steinau, Hans-Joachim Bittrich, Gerald Simon, and Klaus Schmutzler, *Polymer*, **30**, 254 (1989).