

# Styrene 유화중합과 In-situ로 생성시킨 탄산칼슘 양이 Polystyrene의 열안정성에 미치는 영향

류 성 규·김 현 영·서 길 수<sup>†</sup>

영남대학교 화학공학 및 공업화학부

(1996년 4월 27일 접수)

## Effect of the Amounts of Calcium Carbonate Encapsulated by Polystyrene Through In-situ Emulsion Polymerization on the Thermal Properties of the Resulting Polystyrene

S. G. Lyu, H. Y. Kim, and G. S. Sur<sup>†</sup>

School of Chem. Eng. and Tech., Yeungnam University

(Received April 27, 1996)

**요약:** Styrene과 염화칼슘 수용액을 비이온 계면활성제인 Span 60과 Tween 80으로 유화한 후, 탄산칼슘 수용액을 유화상태에 투입함으로써 탄산칼슘을 polystyrene의 매트릭스에 도입하였다. 이렇게 합성된 복합재료를 DSC와 TGA, SEM을 사용하여 도입된 탄산칼슘의 양에 따른 열적 특성과 전자현미경으로 입자의 표면을 관찰하였다. 그리고 X-선 회절로 polystyrene 속에서 합성된 탄산칼슘의 결정형태를 관찰하였다. Polystyrene 열안정성은 탄산칼슘 양이 증가함에 따라서 증가하였는데, 이것은 탄산칼슘의 결정형태가 vaterite에서 calcite로의 변화에 의한 것으로 사료된다.

**ABSTRACT:** Calcium carbonate encapsulated by polystyrene matrix was obtained by dropping a solution of potassium carbonate into the emulsified solutions of styrene and aqueous calcium chloride by non-ionic surfactants. Thermal properties of these materials with the amounts of calcium carbonate were investigated by DSC and TGA. The surface of calcium carbonate was observed by SEM, and crystal structures of calcium carbonate encapsulated by polystyrene was investigated using XRD. From these results, the increase of  $T_g$  of polystyrene encapsulating calcium carbonate was ascribed to the change of crystal structure of calcium carbonate from vaterite to calcite.

**Keywords:** emulsion, nonionic surfactant, styrene, calcium carbonate, vaterite.

### 서 론

고분자 복합재료에 있어서 무기입자를 유기고분자에 혼합하기는 매우 어려우며, 실제로 무기입자가 고분자 매트릭스에의 분산성에 따라서 복합재료의 물리적 성질 등에는 많은 영향을 미치고 있다. 이와 같이 물리적 성질을 향상하기 위하여 무기입자를 표면처리제인 커플링제로 처리하는 경우가 많다. 그러나 복합재료에서 커플링제로 처리하여 사용할 경우 무기입

자와 유기고분자 사이의 친화성은 향상시키지만 입자의 종류에 제한이 따른다는 단점이 있다.

최근에 화학공업에서는 여러 공정에 있어서 아주 미세한 무기입자를 많이 사용하고 있다. 특히 미세한 무기입자 표면개질은 입자 표면을 안정화시키며, 복합재료에 있어서 고분자의 매트릭스에서 분산성을 향상 시키는데 매우 중요하며, 이러한 방법으로는 유기고분자에 무기입자를 encapsulation하는 기술이 물리적인 성질을 개선하는데 매우 유용하게 사용되고

있다.<sup>1,2,5</sup> 또한 무기입자 존재 하에서 soapless emulsion 중합도 입자의 표면개질을 하는데 많은 잇점이 있다고 보고되고 있다.<sup>3-6</sup> 이러한 중합에 의하여 입자의 표면은 입자의 형상이나 크기 및 종류에 상관없이 고분자에 덮여짐으로써 입자의 표면개질이 된다고 보고되고 있다. 그리고 입자 존재 하에서 유화중합에 의한 결과도 많이 발표되고 있는데, 미세한 석영 존재 하에서 vinyl acetate를 유화중합할 경우 무기입자 표면에 단량체가 흡착되어 중합이 이루어지기 때문에 입자의 표면개질을 향상시킨다고 보고되고 있다.<sup>7,8</sup> 이미 본 실험실에서도 유화상태에서 형태와 크기가 조절된 탄산 칼슘을 합성한 후, 합성된 탄산칼슘 존재 하에서 methyl methacrylate를 유화중합한 결과 입자의 주위에 고분자로 덮여져 있음을 보고한 바 있다. 특히, 유기용매에 의한 유화법으로 합성한 탄산칼슘은 입자의 표면이 친유성을 나타내기 때문에 일반 시약용 탄산칼슘보다 고분자가 잘 덮여져서 표면개질을 향상시킨다는 보고도 있다.<sup>9</sup>

본 연구의 목적은 유기고분자속에 무기입자를 encapsulation시키는 새로운 방법인 in situ방법에 관한 것이다. 즉, 비이온 계면활성제로 styrene과 염화칼슘 수용액을 유화한 후, 중합 개시제와 함께 탄산칼슘 수용액을 투입하여 polystyrene의 매트릭스에 탄산칼슘을 도입하고자 하는 것이다. 이로부터 합성된 복합재료를 DSC와 TGA를 사용하여 도입된 탄산칼슘의 양에 따른 열적 특성과 전자현미경으로 입자의 표면을 관찰하였다. 그리고, X-선 회절법으로 polystyrene 속에서 합성한 탄산칼슘의 결정형태를 관찰하여 polystyrene 열안정성에 미치는 영향을 관찰하였다.

## 실 험

시 약. 유화제로서 사용한 Span 60 (HLB 4.7)과 Tween 80 (HLB 15.0), 그리고 염화칼슘은 덕산화학의 일급시약을 사용하였으며, 탄산칼슘은 TEDIA사의 일급시약을 사용하였다. 중합 실험에서 단량체로 사용한 styrene은 Junsei사의 일급시약을 증류하여 중합억지제를 제거한 후 사용하였다. 개시제인 potassium persulfate는 Yakura사의 특급시약을 사용하였고, 물은 증류수를 사용하였다.

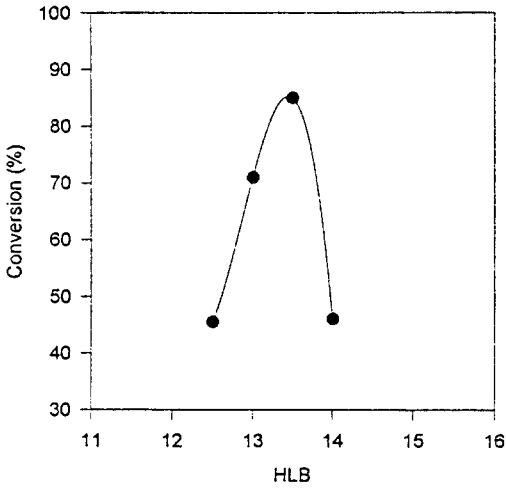
**실험 방법.** 4구 플라스크 내에서 전기식 교반기, 용촉기, 온도제어기를 장치한 후에, styrene (20 g)에 유화제인 Span 60 (0.3 g)과 Tween 80 (1.7 g)을 완전히 녹였다. 그리고 일정 양의 염화칼슘 수용액을 반응기에 투입하여 질소기류 하에서 가열하여 온도가 50 °C가 되면 개시제인 potassium persulfate 수용액 (0.10 g)과 일정량의 탄산칼슘 수용액을 투입하여 교반속도를 600 rpm으로 하여 반응시켰다. 반응시간은 개시제 투입시간을 기준으로 하였다. 전환율의 계산은 중합을 정지시키고 반응한 용액을 비용매인 메탄올로부터 중합체를 분리하여 그 무게로서 계산하였으며, 이때 무게는 polystyrene속에 있는 탄산칼슘의 양은 중합체를 톨루엔에 녹인 후 잔류물을 제외하였다. 중합체의 열적 성질은 DSC (differential scanning calorimeter, 모델 PL DSC-700)와 TGA (thermogravimetric analyzer, 모델 PL TGA-1500)로 조사하였다. 입자의 결정 형태는 5°/min의 속도로 하여 2θ의 값을 15-75°의 범위에서 XRD (X-ray diffractometer, 모델 RIGAKUO D-MAX 3C)로 측정하였으며, <sup>1</sup>H-NMR (BRUKER ARX 300)로서 고분자의 구조를 확인하였다.

## 결과 및 고찰

지금까지 유화중합에 관하여 많은 연구가 보고되고 있는데, 유화 안정성은 유화중합에 있어서 매우 중요하며, 비이온 계면활성제 (nonionic surfactants)에 있어서의 유화의 안정성은 HLB (hydrophilic/lipophilic balance)에 의존한다.<sup>10</sup> 따라서 전환율을 향상시키기 위해서는 각각의 비이온 계면활성제에 대한 적절한 HLB값을 선택하여야 한다. 본 연구에서 사용한 비이온 계면활성제인 Span 60과 Tween 80으로 HLB값에 따른 styrene의 전환율에 관하여 실험한 결과를 Fig. 1에 나타내었으며, 이때 HLB의 계산은 다음과 같이 하였다.

$$HLB = \frac{(\text{Span 60의 양} \times \text{HLB의 값}) + (\text{Tween 80의 양} \times \text{HLB의 값})}{(\text{Span 60의 양} + \text{Tween 80의 양})}$$

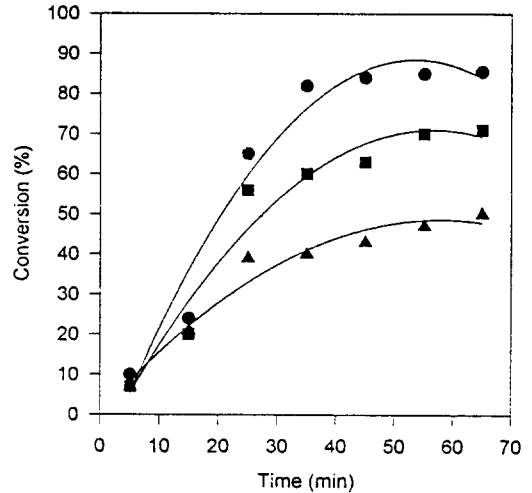
Fig. 1에서 보는 것과 같이 HLB의 값이 13.5에서



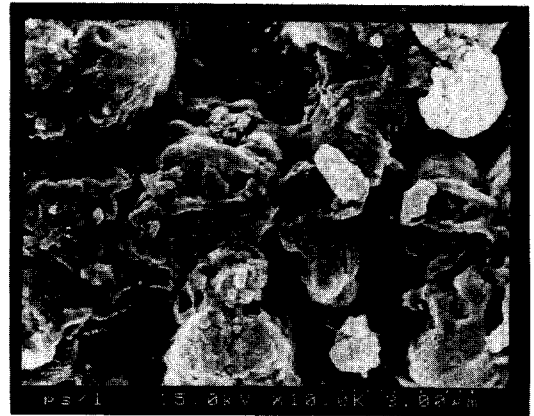
**Figure 1.** Conversion vs. emulsifier HLB in polymerization of styrene at 50 °C.

전환율이 약 85%로서 가장 높음을 알 수가 있으며, 이로부터 본 실험 조건에서는 HLB 값이 13.5에서 유화가 가장 잘됨을 알 수가 있다. 이에 본 실험에서는 HLB를 13.5로 하여 유화중합을 하였다. 다음은 염화칼슘과 탄산칼륨의 농도에 따른 styrene의 전환율을 관찰하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 염화칼슘과 탄산칼륨 수용액이 없는 순수한 styrene의 중합에서는 최종 전환율이 약 85%이지만 in-situ법으로 탄산칼슘을 합성할 경우 염화칼슘과 탄산칼륨 수용액 양이 증가함에 따라서 최종 전환율이 감소함을 알 수가 있다. Fig. 3은 polystyrene 매트릭스에 도입된 탄산칼슘을 SEM으로 관찰한 결과이다. 그림에서 보는 것과 같이 탄산칼슘이 polystyrene에 의하여 잘 덮여져 있음을 알 수가 있다.

다음은 in-situ법으로 합성한 탄산칼슘의 양에 따른 polystyrene (PS)의 열안정성을 관찰하였다. 우선 탄산칼슘의 양에 따른 유리전이온도의 영향에 대하여 DSC로 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 탄산칼슘이 존재하지 않을 경우의 PS의 유리전이온도는 82 °C 부근이며, 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 유리전이온도가 증가함을 알 수가 있다. 또한 탄산칼슘의 양에 따른 PS의 열안정성을 TGA로 관찰하였는데 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이때 운반가스로 질소가스를 50 m<sup>3</sup>/min

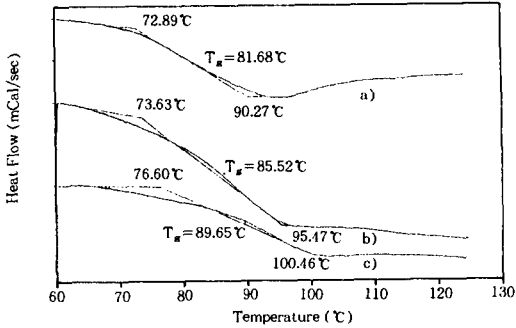


**Figure 2.** Conversion vs. time in polymerization of styrene at 50 °C. (a) ●: CaCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.0 g/15 g water) solution, (b) ■: CaCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.7 g/15 g water) solution, and (c) ▲: CaCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.4 g/15 g water) solution.

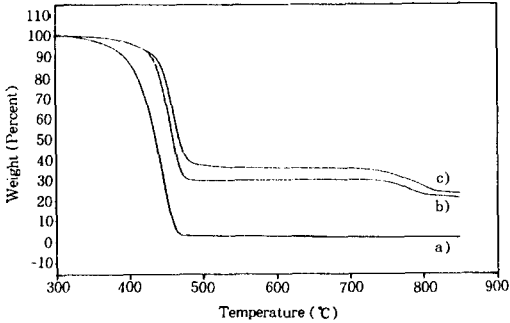


**Figure 3.** A photograph of scanning electron microscopy of polystyrene/CaCO<sub>3</sub> composite.

으로 사용하였으며, 승온온도를 10 °C/min으로 실험하였다. 그림에서 보듯이 탄산칼슘이 존재하지 않을 경우 PS의 열분해 온도가 약 380 °C에서부터 일어나기 시작하며, 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 PS의 분해 온도는 증가함을 알 수가 있다. 그러나 PS의 분해는 탄산칼슘의 양에 상관없이 약 470 °C 이면 거의 끝남을 알 수가 있다. 그리고 약 750 °C에서 무게감량이 나타남을 알 수가 있는데 이것은 탄산



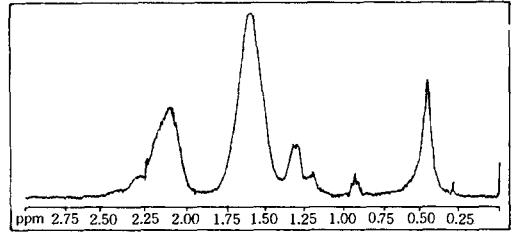
**Figure 4.** Glass transition temperature of polystyrene as a function of the calcium carbonate content. (a)  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.0 g/15 g water) solution, (b)  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.7 g/15 g water) solution, and (c)  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3.4 g/15 g water) solution.



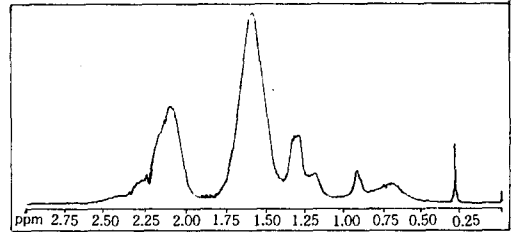
**Figure 5.** Thermogravimetric analysis of polystyrene as a function of the calcium carbonate content. (a)  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.0 g/15 g water) solution, (b)  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.7 g/15 g water) solution, and (c)  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3.4 g/15 g water) solution.

칼슘이 이산화탄소와 생석회로의 분해에 의한 것임을 알 수가 있다. 그리고 앞에서 PS 매트릭스에 있는 탄산칼슘의 양을 PS가 완전히 분해된 온도 약 470 °C에서의 잔류물로부터 계산할 수가 있는데 결과에서와 같이 약 30-40 wt%임을 알 수가 있다. 이와 같이 DSC와 TGA로부터 PS의 열적특성을 관찰한 결과 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 열안정성은 증가함을 알 수가 있었다.

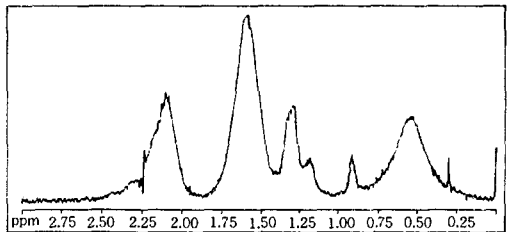
일반적으로 유리전이온도는 고분자의 고유 특성인데, 이상의 결과에서와 같이 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 유리전이온도가 증가하는 것은 입자에 의하여 PS의 구조변화에 의한 영향으로 생각할 수가 있다. 탄산칼슘에 의하여 PS의 구조변화를 관찰하기



(a)



(b)



(c)

**Figure 6.**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of polystyrene as a function of the calcium carbonate content. (a)  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.0 g/15 g water) solution, (b)  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.7 g/15 g water) solution, and (c)  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3.4 g/15 g water) solution.

위하여  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 탄산칼슘의 양에 상관없이 atactic PS임을 알 수가 있으며, 이것으로부터 탄산칼슘에 의한 PS의 구조변화는 없음을 알 수가 있다.

유화법으로 합성된 탄산칼슘 존재 하에서 styrene를 중합한 결과 탄산칼슘의 양에 따른 PS의 유리전이온도에는 영향이 없다고 보고하고 있는데,<sup>11</sup> 이것으로부터 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 유리전이온도의 상승은 PS와 탄산칼슘 입자와의 상호작용에 의한 영향이 없는 것으로 사료된다.

이에 본 실험에서 PS의 열안정성의 원인을 조사하기 위하여 PS 매트릭스에 있는 탄산칼슘의 결정형태를 조사하였다. 일반적으로 탄산칼슘은 결정형태에 따라서 calcite, aragonite 그리고 vaterite로 구분되며, 전자의 두 종류는 결정형태가 전혀 다른 등축정계와 사방정계이고, vaterite는 매우 불안정하여 자연상태에서의 존재가 어렵다.<sup>12,13</sup> 한편 탄산칼슘은 공업적으로는 형상, 입도, 제조방법에 따라서 편의상 보통 탄산칼슘 (limestone powder), 중질 탄산칼슘 (ground calcium carbonate), 침강성 탄산칼슘 (precipitated calcium carbonate)으로 분류하고 있다. 그리고 탄산칼슘의 입자형태에 따른 입자의 형상을 보면 calcite는 입방형과 방추형이 있으며, vaterite는 구형, 그리고 aragonite는 주사형이 있다.<sup>14</sup> Wray 등은 일반적인 조건에서는 열역학적으로 안정한 calcite가 많이 생성되며,<sup>15</sup> 반응물에 불순물을 첨가하면 입자의 결정형태뿐만 아니라 입자의 형태도 다양함을 보고하고 있다.<sup>16,17</sup>

PS 매트릭스에 있는 탄산칼슘 형태를 전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 우선 그림에서 보듯이 탄산칼슘의 형태는 불규칙한 형태임을 알 수가 있다. 탄산칼슘의 결정형태를 관찰하기 위하여 XRD로 실험한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 일반적으로 탄산칼슘의 결정형태에 따라서 XRD의 피이크는 아주 상이하게 나타내고 있는데, 본 실험의 결과 탄산칼슘의 결정형태는 가장 불안정하여 자연상태에서는 거의 존재하지 않는 vaterite임을 알 수가 있다. 일반적으로 탄산칼슘의 결정형태중 calcite가 vaterite와 aragonite 보다 더욱 안정하다고 보고하고 있으며, 결정형태는 더욱 안정한 결정형태로 전환된다고 보고하고 있다.<sup>14</sup> 따라서 탄산칼슘의 결정형태에 의한 유리전이온도의 영향을 관찰하기 위하여 고분자 유리전이온도 부근에서 PS 매트릭스에 존재하는 vaterite인 탄산칼슘의 결정형태 변화가 있는지를 관찰하기 위하여 150 °C까지 열처리 후 이것을 XRD로 입자의 결정형태를 관찰한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 calcite와 vaterite가 혼합되어 있음을 알 수가 있다. 이것으로부터 PS 매트릭스에 in-situ법으로 도입된 탄산칼슘의 결정형태가 vaterite에서 calcite로의 결정형태 변화에 의한 열량의 흡수에 의하여 PS의 유리전이온



Figure 7. A photograph of scanning electron microscopy of the calcium carbonate encapsulated by polystyrene.

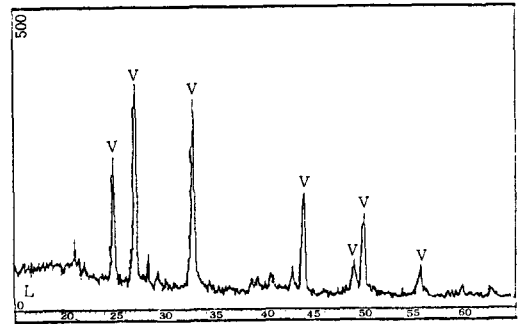


Figure 8. X-ray diffractogram of the calcium carbonate formed by in-situ polymerization of styrene (v: vaterite).

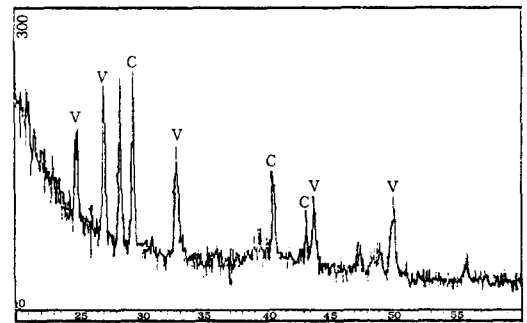


Figure 9. X-ray diffractogram of the calcium carbonate in the polystyrene matrix after thermal treatment (c: calcite, v: vaterite).

도에 많은 영향이 있는 것으로 사료된다.

## 결 론

비이온 계면활성제인 Span 60과 Tween 80으로 HLB를 13.5로 조절한 상태에서 styrene을 유화중합 시킬 때 in-situ반응으로 염화칼슘과 탄산칼륨을 반응시키므로써, 표면에 PS가 잘 덮혀져 있는 탄산칼슘을 얻을 수 있었다. 이와 같이 얻은 PS의 열적성질을 관찰한 결과, 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 유리전이온도와 분해온도가 약간씩 상승함을 보였다. 이에 대한 고찰을 위하여, 생성된 탄산칼슘의 결정형태를 분석한 바, 자연상태에서는 불안정하여 거의 존재하지 않는 것으로 알려진 vaterite 결정임을 알 수 있었다. 따라서, 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 PS의 열안정성이 증가하는 현상은 탄산칼슘의 결정형태가 vaterite에서 calcite로 변하는 것에 기인한 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. K. Fukano and E. Kageyama, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1309 (1975).
2. F. Hosoi and K. Makuuchi, *Kogyo Zairyo*, **33**, 60 (1985).
3. T. Yamaguchi, T. Ono, and H. Ito, *Angew. Makromol.*

- Chem.*, **32**, 177 (1973).
4. T. Yamaguchi, T. Ono, and H. Hasegawa, *Chem. Ind.*, **6**, 748 (1975).
5. T. Yamaguchi, H. Tanaka, T. Ono, M. Endo, H. Ito, and O. Itabashi, *Kobunshi Ronbunshu*, **32**, 129 (1975).
6. T. Yamaguchi, T. Ono, and S. Ohara, *Angew. Makromol. Chem.*, **53**, 6 (1976).
7. W. D. Hergeth, M. Peller, and P. Hauptmann, *Acta Polym.*, **37**, 486 (1986).
8. W. D. Hergeth, P. Starre, K. Schmutzler, and S. Wartewig, *Polymer*, **29**, 1323 (1988).
9. S. G. Lyu, M. H. Bae, and G. S. Sur, *Polymer (Korea)*, **19**, 95 (1995).
10. G. G. Greth and J. E. Wilson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 135(1961).
11. M. H. Bae, S. G. Lyu, and G. S. Sur, 영남대학교 공업 기술연구소 논문집, **22**(1), 153 (1994).
12. E. S. Dana and W. E. Ford, "Mineralogy", p. 512, John Wiley & Sons, 1949.
13. P. F. Kerr, "Optical Mineralogy", p. 209, McGraw-Hill, 1959.
14. J. K. Oh, H. Y. Lee, and S. K. Kim, *Chem. Ind. and Technol.*, **12**(5), 378 (1994).
15. J. L. Wray and F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2031 (1957).
16. A. G. Xyla and P. G. Koutsoukos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **83**, 1477 (1987).
17. J. M. Didymus, P. Oliver, and S. Mann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 2891 (1993).