

침강성 탄산칼슘 합성과 그 존재하에서 Styrene의 분산중합

류 성 규·서 길 수†

영남대학교 화학공학 및 공업화학부

(1996년 6월 24일 접수)

The Synthesis of Precipitated Calcium Carbonate and Suspension Polymerization of Styrene in the Presences of Calcium Carbonate

S. G. Lyu and G. S. Sur †

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

(Received June 24, 1996)

요 약: Benzene과 염화칼슘 수용액을 비이온 계면활성제로 유화한 후, 탄산칼슘 수용액에 혼합하여 탄산칼슘을 합성하였다. 반응온도에 따라서 탄산칼슘의 결정형태와 입자 형태가 서로 다를 수 있음을 알 수 있었으며, 탄산칼슘 표면은 친유성을 나타내었다. 이렇게 합성된 탄산칼슘 존재하에서 분산제로서 PVA, 개시제로서 benzoyl peroxide를 사용하여 styrene을 분산중합하였다. 탄산칼슘의 표면이 친유성이기 때문에 polystyrene 내부에도 탄산칼슘이 잘 분산되었다.

ABSTRACT: Calcium carbonate was obtained by mixing the emulsified solutions of benzene and calcium chloride by non-ionic surfactants into the aqueous solutions of potassium carbonate. According to the reaction temperature, the crystal structure and shape of calcium carbonate were very different, and the surface of these materials were hydrophobic. Suspension polymerization of styrene in the presence of these calcium carbonate was conducted with poly(vinyl alcohol) (PVA) as dispersant and benzoyl peroxide as initiator. From these results, these hydrophobic calcium carbonate easily dispersed into the inside of polystyrene sphere.

Keywords: calcium carbonate, suspension polymerization, non-ionic surfactants, calcite, polystyrene.

서 론

최근 재료의 다양화, 고부가가치화 관점에서 미립자의 단계로 무기물질과 유기물질을 결합시킨 복합재료에 관하여 많은 관심을 가지게 되었으며, 이것은 고분자 재료의 유연성과 세라믹의 강성을 보강한 신소재로서 많은 분야에 적용되고 있다. 그러나 유기물과 무기물과의 성질이 다르며 소재간의 친화성이 매우 나쁘기 때문에 최근에는 미립자의 설계의 일환으로서 무기입자의 표면개질에 관하여 활발한 연구가 이루어지고 있으며, 이렇게 표면개질된 무기입자는 복합재료에 있어서 고분자의 매트릭스에 분산성을 향

상시킨다.¹⁻³

입자의 표면개질 방법으로는 입자의 표면처리,⁴ 커플링제(coupling agent)처리,^{5,6} 중합성 단량체를 무기입자에 중합하여 개질하는 방법⁷ 그리고 encapsulation법이⁸ 행하여 지고 있다. 커플링제 처리는 무기입자의 특성에 따라 사용이 제한되며 중합성 단량체에 의한 표면처리는 점도상승 등으로 인하여 가공성에 문제가 있는 단점이 있다. 그리고 encapsulation은 주로 미립자에 유용한 성질을 부여하기 위하여 천연 또는 합성고분자로 코팅을 행하는 기술이다. 이 기술은 물질의 실질적 성질을 변화시켜 무기입자가 함유된 유기 고분자를 합성하여 새로운 복합 충전제

를 형성하여 제품의 물성을 개선시켜 준다. 그러나 이러한 실험에서 사용한 대부분의 무기입자에 대해서는 별로 언급되지 않고 있으며, 대부분의 입자는 매우 클 뿐만 아니라 입자 형태가 불규칙적이다.

따라서 본 연구에서는 입자 중 충전제로서 많이 사용되고 있는 탄산칼슘의 형태가 일정할 뿐만 아니라 입자의 크기가 작은 탄산칼슘을 합성하여 입자형태와 결정형태를 관찰하고자 한다. 그리고 이렇게 합성된 탄산칼슘 존재 하에서 styrene을 분산중합하여 탄산칼슘이 분산되어 있는 구형의 polystyrene를 합성하여, 탄산칼슘 양에 따른 polystyrene의 입도분포와 표면과 내부를 전자현미경으로 관찰하였으며, 그리고 열안정성을 조사하였다.

실 험

재 료. 본 실험에서 사용한 시약은 용매로서 benzene과 유화제로서 사용한 span 60과 tween 80, 그리고 염화칼슘과 탄산칼륨 등의 시약은 Junsei 화학의 일급시약을 사용하였다. 물은 이온들이 제거된 1차 증류수를 사용하였다. 그리고 중합에서 분산제로 사용한 폴리비닐알코올 (PVA, DP는 1500)과 단량체인 styrene도 Junsei 화학의 일급시약을, 그리고 개시제인 benzoyl peroxide는 덕산화학의 일급시약을 사용하였다. 그리고 탄산칼슘은 Hayashi 화학의 일급시약을 사용하였다.

실험방법. Benzene 50 g에 비이온 계면활성제인 span 60 1 g과 tween 80 2 g을 완전하게 녹인 후 탄산칼슘 수용액 (8 g/18 mL)을 가하여 유화를 한다. 유화된 용액에 염화칼슘 수용액 (13 g/600 mL)을 가하여 45분간 반응을 시킨 후, 침전된 탄산칼슘을 증류수와 acetone으로 여러 번 세척하여 미반응물과 계면활성제를 완전히 제거하였다. 이와 같이 합성된 탄산칼슘 0, 3.33, 그리고 6.67 wt%/styrene 존재 하에서 styrene 15 wt%/H₂O, PVA 0.1 wt%/H₂O, 그리고 benzoyl peroxide 0.05 wt%/H₂O를 온도 85 °C에서 6시간 동안 반응하였으며, 이를 여과하여 증류수로 완전히 세척하였다.

분 석. 탄산칼슘의 형태를 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, Hitachi S-4100)으로 관찰하였으며, 입자의 결정형태를 5 °C/min의 속도로

하여 2θ의 값을 15-75°의 범위에서 XRD (X-ray diffraction, Rigaku D-MAX 3C)로 측정하였다. 그리고 합성된 PS의 150 g을 Tyler 형 표준체에 넣어서 진동기를 분당 60회로 5분간 진동하여 표준체에 있는 시료의 무게로부터 입도분포를 측정하였다. 그리고 열적성질은 승온온도를 10 °C/min으로 하여 질소기류하에서 DSC (differential scanning calorimeter, PL DSC-700)와 TGA (thermogravimetric analysis, PL TGA-1500)로 조사하였다.

결과 및 고찰

반응온도에 따른 탄산칼슘 입자 형태를 관찰하기 위하여 반응시간을 45분, 그리고 반응온도를 20, 50, 70 °C에서 합성하여 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림 (a)는 반응온도가 20 °C인 경우로 cubic 형태의 탄산칼슘이 형성되었으며, (b)는 반응온도가 50 °C인 경우로서 서로 다른 형태의 입자가 혼합되어 있으며, 그리고 (c)는 70 °C인 경우로 columnar 형태의 탄산칼슘이 형성됨을 알 수가 있다. 본 실험에서 사용할 cubic 형태의 탄산칼슘의 크기는 약 4 μm로서 아주 미세하였다. 일반적으로 탄산칼슘의 결정형태는 calcite, vaterite 그리고 aragonite로 구분할 수가 있는데 대부분 자연에서 존재하는 탄산칼슘은 열역학적으로 안정한 calcite로 일명 방해석이라 한다. 그리고 vaterite는 매우 불안정하여 자연 상태에서는 거의 존재하지 않는다.

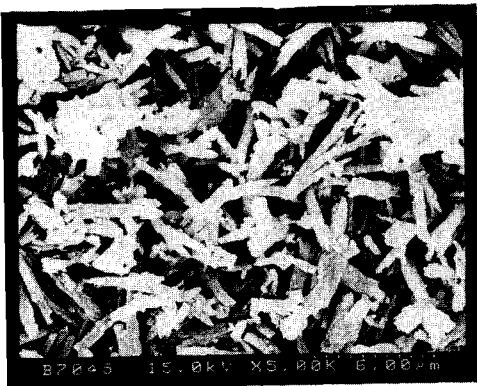
본 실험에서 합성한 탄산칼슘의 결정형태를 XRD로 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 반응온도가 20 °C인 경우에는 calcite임을 알 수가 있으며 반응온도가 50 °C에서는 calcite와 vaterite가 혼합되어 있음을 알 수가 있다. 그리고 반응온도가 70 °C에서는 aragonite가 주로 생성됨을 알 수가 있으나, 이 조건에서도 calcite의 특성 피크도 관찰할 수가 있었다. 이상의 결과에서 반응온도가 증가함에 따라서 입자의 결정형태는 calcite에서 vaterite와 aragonite로 생성됨을 알 수가 있으며, 반응온도가 20 °C인 경우에는 입자의 형태가 아주 균일한 calcite를 합성할 수가 있음을 알 수가 있었다. 탄산칼슘의 결정형태 중 vaterite와 arago-



(a)



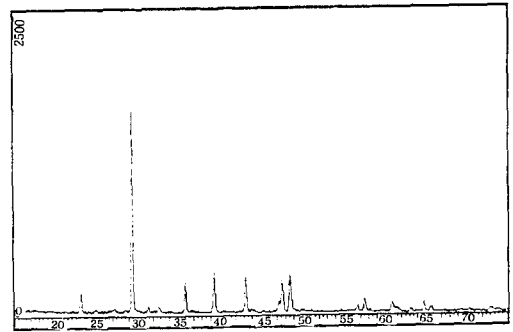
(b)



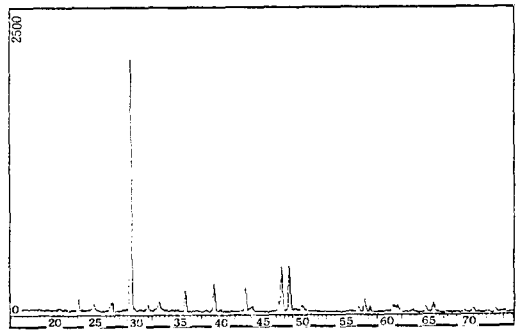
(c)

Figure 1. Scanning electron microscopy of calcium carbonate: reaction time, 45min; reaction temperature, (a) 20°C, (b) 50°C, and (c) 70°C.

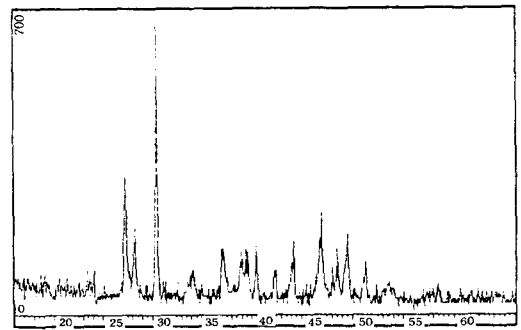
nite는 온도를 증가하면 더욱 안정한 calcite로의 결정이 변화되기 때문에, 탄산칼슘의 양에 따른 PS입



(a)



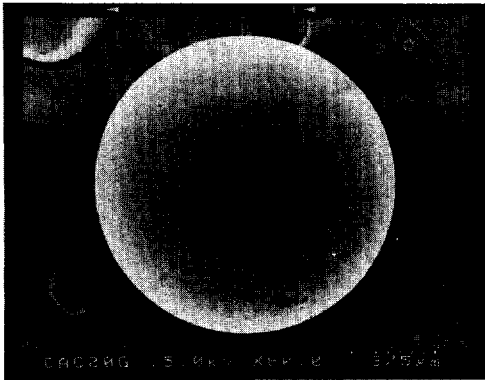
(b)



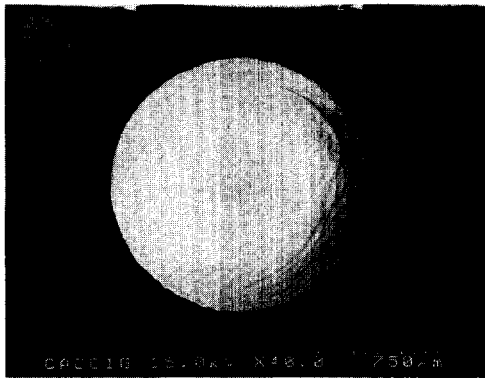
(c)

Figure 2. X-ray diffraction of calcium carbonate: reaction time, 45min; reaction temperature, (a) 20°C, (b) 50°C, and (c) 70°C.

자의 열안정성이 탄산칼슘 결정형태 변화에 의한 영향을 없애기 위하여 calcite를 분산중합에 사용하였다.



(a)



(b)

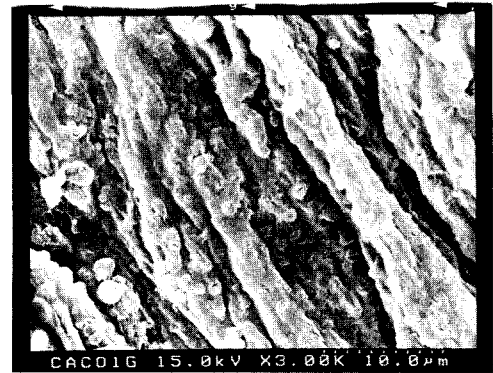
Figure 3. Scanning electron microscopy of the surface polystyrene sphere filled with (a) general CaCO_3 and (b) modified CaCO_3 .

단량체에 대하여 6.67 wt%의 탄산칼슘 존재하에서 styrene를 분산중합하여 합성한 PS입자의 표면을 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. (a)는 시약용 탄산칼슘 존재하에서 중합한 결과이며, (b)는 본 실험에서 합성한 탄산칼슘 존재하에서의 결과이다. 그림에서 보는 것과 같이 시약용 탄산칼슘 존재하에서는 입자의 표면에 아무것도 없음을 알 수가 있으나, 유화상태에서 합성한 탄산칼슘 존재하에서는 PS의 표면에 탄산칼슘이 둘러싸고 있음을 알 수가 있다. 이것은 유화상태에서 합성된 탄산칼슘은 유기용매에 의한 입자의 표면이 친유성을 나타내기 때문에 물과는 친화력이 없으며 styrene에 분산되어 중합되기 때문에 PS에 용이하게 혼합되는 것으로 사료된다.

다음은 유화상태에서 합성한 탄산칼슘 존재하에서



(a)



(b)

Figure 4. Scanning electron microscopy of the inside of polystyrene sphere filled with (a) general CaCO_3 and (b) modified CaCO_3 .

합성한 PS 입자 내부를 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 PS의 내부에도 탄산칼슘 입자가 존재함을 알 수가 있다. 이것은 탄산칼슘이 존재할 경우 styrene이 탄산칼슘 입자에 흡착되어 중합이 되어, 서로 응집하면서 입자의 크기가 증가하기 때문에 PS의 내부에도 입자가 존재하는 것으로 사료된다.

다음은 탄산칼슘의 양에 따른 PS 입자의 크기 분포를 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 우선 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 PS 입자의 크기가 증가함을 알 수가 있는데, 특히 탄산칼슘이 존재할 경우와 존재하지 않을 경우 PS 입자의 크기에 많은 차이가 있음을 알 수가 있다. 이것은 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 탄산칼슘을 포함하고 있는 styrene

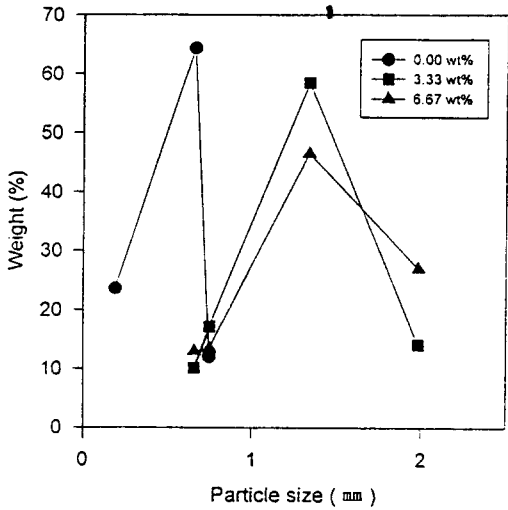


Figure 5. Distributions of particle size as functions of amounts of calcium carbonate: (a) 0.00 wt% CaCO₃, (b) 3.33 wt% CaCO₃, and (c) 6.67 wt% CaCO₃.

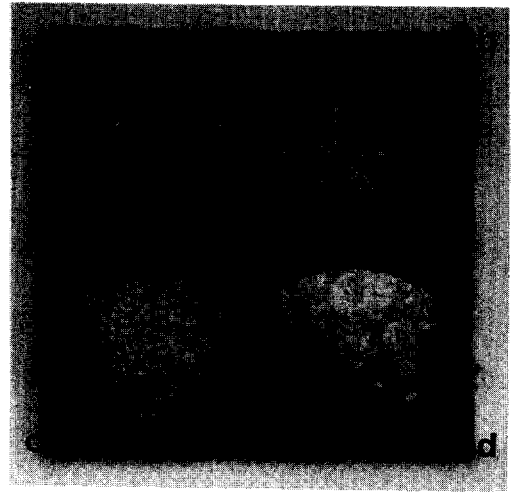


Figure 6. Photographs of polystyrene: (a) 0.00 wt% CaCO₃, (b) 3.33 wt% CaCO₃, (c) 6.67 wt% CaCO₃, and (d) 10 wt% CaCO₃.

의 비중이 증가하기 때문에 분산성이 저하되며, 이로 인하여 서로 응집현상으로 인하여 입자 크기가 증가하는 것으로 사료된다. 그리고 탄산칼슘이 styrene에 대하여 10 wt%에서는 Fig. 6에서와 같이 구형의 PS를 얻을 수가 없었다.

다음은 탄산칼슘의 양에 따른 PS의 열안정성을 관찰하기 위하여, 우선 PS의 유리전이온도를 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 PS의 유리전이온도는 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 각각 95.30, 95.38 그리고 96.52 °C로서 거의 변화가 없음을 알 수가 있으며, 녹는점도 변화가 없음을 관찰할 수가 었다. 본 실험실에서는 styrene과 염화칼슘 수용액을 유화한 후, 탄산칼슘 수용액을 투입함으로써 styrene의 중합과 동시에 탄산칼슘을 형성하여 PS의 매트릭스에 입자의 분산성에 관하여 발표한 바 있다.⁹ 이때 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 유리전이온도는 증가하는 것으로 발표한 바가 있는데, 그 이유로서는 이렇게 합성된 탄산칼슘의 결정형태가 vaterite였으며, 이는 더욱 안정적인 calcite로의 결정형태 변화에 의한 것으로 발표하였다. 따라서 이번 실험에 사용한 탄산칼슘의 결정형태는 calcite로서 결정형태에 의한 영향은 전혀 없다고 볼 수가 있다. 따라서 탄산칼슘을 포함하는 PS의 유리전

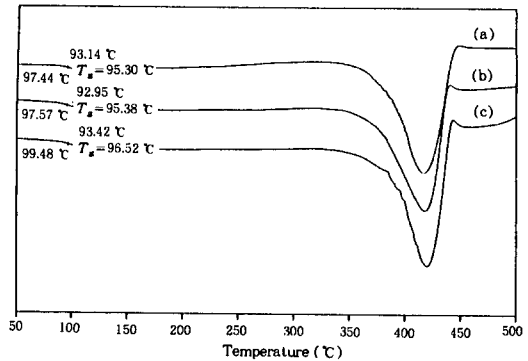


Figure 7. Glass transition temperature of polystyrene as functions of amounts of calcium carbonate: (a) 0.00 wt% CaCO₃, (b) 3.33 wt% CaCO₃, and (c) 6.67 wt% CaCO₃.

이온도는 무기입자와 유기입자와의 상호 작용에 의한 영향은 전혀 없는 것으로 사료된다.

그리고 질소기류하에서 PS의 열안정성을 관찰한 결과를 Fig. 8에 나타내었는데 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 5 wt%의 무게 감소율이 일어나는 온도는 각각 약 330, 343 그리고 358 °C로서 PS의 열안정성이 증가함을 알 수가 있다. 그리고 780 °C 부근에서 탄산칼슘이 이산화탄소와 생석회로의 분해함을 알 수가 있다. 그리고 최종잔류물의 양은 생석회로서

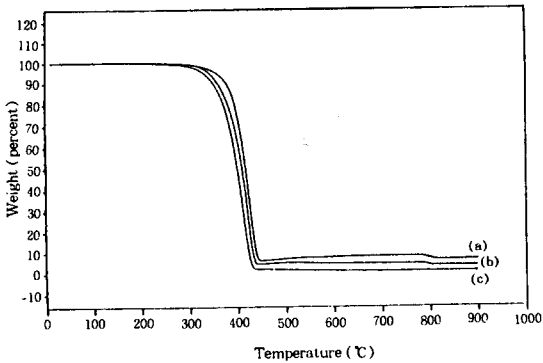


Figure 8. Thermogravimetric analysis of polystyrene as functions of amounts of calcium carbonate: (a) 0.00 wt % CaCO₃, (b) 3.33 wt % CaCO₃, and (c) 6.67 wt % CaCO₃.

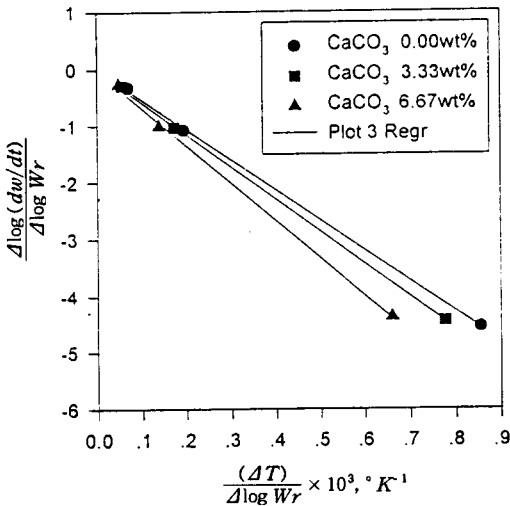


Figure 9. Kinetics of polystyrene decomposition.

각각 약 0, 3.59 그리고 6.68 wt%임을 알 수가 있다.

그리고 Freeman 등이¹⁰ 보고한 다음식으로부터 탄산칼슘의 양에 따른 PS의 열분해반응의 활성화에너지를 계산하였다.

$$\frac{-E}{2.3R} \Delta\left(\frac{1}{T}\right) = -n + \frac{\Delta \log \frac{dw}{dt}}{\Delta \log W_r}$$

여기서 n 은 반응차수이며, $W_r = W_c - W$ 이며, W_c 는

반응이 끝났을 때의 중량감소이며, W 는 시간 (t)에서의 중량감소를 나타낸다. 그리고 E 는 활성화에너지이며, R 은 기체상수이다. 따라서 $\Delta(1/T)/\Delta \log W_r$ 과 $(\Delta \log dw/dt)/(\Delta \log W_r)$ 의 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 계산할 수가 있으며, 이의 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 직선의 기울기는 음의 값으로 증가함을 알 수가 있으며, 이들 기울기로부터 각각의 활성화에너지는 각각 24.35, 26.06 그리고 30.25 Kcal/mole로서 증가함을 알 수가 있다.

결론

유화상태에서 탄산칼슘을 합성할 경우 반응온도가 증가함에 따라서 입자의 결정형태는 calcite에서 vaterite와 aragonite로 생성됨을 알 수가 있으며, 이렇게 합성한 탄산칼슘의 입자 형태가 균일하며 입자의 크기도 미세하였다. 그리고 이렇게 합성된 calcite 존재하에서 styrene를 분산중합하였을 경우 PS의 매트릭스에 입자가 쉽게 혼합되었음을 알 수가 있었다.

탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 PS 입자의 크기는 증가하였으며, 유리전이온도에는 영향을 없음을 알 수가 있었다. 그러나 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라서 PS의 분해온도도 증가하였으며, 열분해기 활성화에너지도 증가함을 알 수가 있었다.

참고 문헌

1. K. Fukano and E. Kageyama, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1309 (1975).
2. W. D. Hergeth, M. Peller, and P. Hauptmann, *Acta Polym.*, **37**, 468 (1986).
3. W. D. Hergeth, P. Starre, K. Schmutzier, and S. Wartewig, *Polymer*, **29**, 143 (1988).
4. F. Giang and W. Guiheng, *Polym. Eng. Sci.*, **32**(2), 94 (1992).
5. B. D. Favis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3565 (1983).
6. E. Fekete, B. Pukanszky, A. Toth, and I. Bertoti, *J. Colloid Interface Sci.*, **135**, 200 (1990).
7. Y. Monose, K. Yamada, and K. Nagaya, *J. Polym. Lett. Ed.*, **12**, 623 (1974).

8. M. Hasegawa, K. Arai, and S. Saito, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 3231 (1987).
9. S. G. Lyu, H. Y. Kim, and G. S. Sur, *Polymer (Korea)*, to be published.
10. E. S. Freeman and B. Carrol, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).