$CaCO_3$/Poly Styrene를 이용한 무공해 혼합라텍스의 개발

이선룡 · 강돈오 · 임재길 · 설수덕 · 이내우*
동아대학교 공과대학 화학공학과 · *부경대학교 공과대학 안전공학과

서 론

유화중합을 이용한 복합입자는 입자의 내외부 모두가 2종류 이상의 고분자물질로 조성된 유기-유기형과, 무기질 입자를 고분자물질로 피복한 무기-유기형 복합입자로 대별된다. 무기질의 분체와 유기질 고분자로 이루어지는 분산계 복합재료도 현재 실용화되고 있는 복합재료중의 하나이지만 무기질 분체는 유기고분자와 그 성질이 현저히 다르기 때문에 소재간의 친화성, 복합체에서 무기분체의 분산상태 등이 복합재료의 물성결정에 중요한 요인이 된다. 무기질의 분체가 유기고분자에 의하여 균일하게 피복된 복합형을 얻는다면 기존 공정의 단축뿐만이 아니라, 전혀 새롭고 유용한 재료가 되며 matrix 내에서 무기 분체의 분산성을 향상시킬 수 있게 된다. 이와 같은 수요성 에멀젼 합성에 의해서 제조되는 접착제는 무독성이므로 전자기기의 기판접착제, 의용재료 등에 활용이 요구되는 환경친화적인 고급소재이다. 본 연구에서는 무기물인 $CaCO_3$에 유기고분자인 polystyrene (PSt)을 피복하여 복합소재로 사용이 가능하도록 하기 위해 sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)를 $CaCO_3$ 제조시에 흡착시키고 이 $CaCO_3$를 core로 PSt를 shell로 하는 혼합형 입자고분자물질을 제조하였고, 흡착된 유화제가 피복제에 미치는 영향과, 복합 입자의 구조 및 특성을 확인하였다.

이 론

혼합형입자를 유화중합을 이용하여 제조하는 연구는 많은 연구자들에 의해 이루어졌는데, Patsiga 등은 poly(vinyl acetate)/styrene 계의 유화중합 반응속도를 연구하였고, Hughes와 Brown은 라텍스 혼합물을 합성하여 온도에 대한 torsional modulus를 실험하였으며, copolymer나 mechanical blending등의 경우와 비교하였다. 유화중합에서는 분산매를 주로 물을 사용하고, 단량체와 개시제이외에 유화제를 사용하는데 유화제는 critical micelle concentration (CMC)이상에서 "micelle"이라는 지름 약 0.01 μm정도의 colloidal cluster를 형성하여 단량체 분자가 이 micelle에서 반응할 수 있는 장소를 제공하고 또한 계속해서 성장하는 입자를 안정화시키는 역할을 한다. 유화중합은 일반적인 라디칼 중합의 개시, 성장, 정지의 3단계를 수반하며, 정상상태를 가정하여 성장단계가 표현된다.

실 험

1. 시약

$CaCO_3$제조시에 사용한 sodium hydrogen carbonate와 calcium nitrate는 각각 Kanto Chemical CO. Inc와 Junsei Chemical Co,Ltd.의 1급시약을 사용하였고 계면활성제는

일본유지(주)의 SDBS를, 물은 증류장치(Aquatron A4s, Bibby.Co, U.K.)를 이용하여 제조한 증류수를 사용하였다. 단량체 styrene(St)은 Aldrich 1급 시약을 감압증류하여 사용하였고, 개시제는 ammonium persulfate(APS) 1급 시약과 탈이온수를 사용하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 장치

$CaCO_3$제조시에 사용된 반응기는 1 L의 Pyrex 재질의 5구 플라스크를, 교반기는 Teflon 재질의 반달형으로 회전속도는 200 rpm까지 조절이 가능한 모터를 사용하였으며 반응온도조절을 위해 heating mantle을 사용하였다. 중합에 사용된 반응기는 용량 1 L의 상하분리형 5구 Pyrex 플라스크를, 교반기는 스텐재질의 날개가 상하 4개인 paddle type을 사용하였고, 모터는 회전속도가 400 rpm 까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도의 조절을 위해 0-100 ℃까지 조절이 가능한 항온조를 사용하였다.

2-2. 실험방법

5구 플라스크에 증류수와 SDBS를 주입하여 균일하게 녹인 다음 $NaHCO_3$를 첨가하여 다시 60분간 교반 후 $Ca(NO_3)_2$ $4H_2O$ 20%을 주입하면서 반응시키고 상등액은 버리고 침전물만 세척 건조하여 $CaCO_3$분말을 제조하였다. 이 $CaCO_3$를 반응기내 탈이온수에 분산시켜 질소 가스로 purging하여 반응기내의 용존산소를 제거하고 St과 APS수용액을 주입하여 중합시켰다. St과 APS 수용액의 1차 피복반응시와 같은 방법으로 2~5차의 피복을 하였다. 전기로를 이용하여 $CaCO_3$ 계면활성제의 흡착율을 측정하고 피복된 각 고분자 시료들에 대해 전환율(%)측정, 염산에 의한 $CaCO_3$ 분해, 열시차 분석기에 의한 중량 감소 등으로 특성을 확인하였다.

결과 및 고찰

1.유화제의 영향

$CaCO_3$제조시에 2.0 wt%의 SDBS를 첨가하여 제조한 $CaCO_3$중의 SDBS의 흡착율은 1.5 wt%였다. $CaCO_3$에 흡착된 유화제가 피복단계에서 중합에 미치는 영향을 관찰하기 위해 SDBS가 흡착된 $CaCO_3$에 St을 외부(shell)중합하는 경우와 동량의 SDBS를 외부중합 직전에 $CaCO_3$에 첨가함으로서 St 외부중합 전환율과 시간과의 관계곡선을 Fig.1에 나타내었다. SDBS가 흡착된 $CaCO_3$의 외부중합속도는 SDBS를 흡착시키지 않고 중합 직전에 첨가한 $CaCO_3$의 외부중합속도보다 느렸다. 이것은 SDBS가 흡착된 경우는 대부분의 SDBS가 $CaCO_3$표면에 흡착되어 St이 $CaCO_3$표면에서 중합반응이 일어나는 반면에, 중합직전에 SDBS를 첨가한 경우는 대부분의 SDBS가 $CaCO_3$표면에 흡착되지만 전자의 경우보다는 상대적으로 많은 양의 SDBS가 $CaCO_3$에 흡착되지 않고 수용액상에서 micelle을 형성하여 St이 중합할 많은 장소를 제공하므로 동일한 시간내에 전환율(%)이 증가된 것으로 생각된다.

2. 복합 입자의 확인

Fig. 2에는 $CaCO_3$제조시에 SDBS가 흡착된 $CaCO_3$를 내부(core)로 하여 St을 5차 외부 중합한 시료(A)와 $CaCO_3$제조시에 SDBS를 흡착시키지 않고 중합직전에 SDBS를 첨가하여 St을 5차 피복한 시료(B)와 그리고 유화제를 첨가하지 않고 제조한 $CaCO_3$(C)를 각각 고형분 3.0 wt%로 조정하여 N/10-HCl로 pH2.0가 유지되게 염산용액을 주입하면서 염산소비량을 측정하였다. Fig. 3에는 SDBS를 첨가하지 않고 제조한 $CaCO_3$(a)와 SDBS를 첨가하여 제조한 $CaCO_3$를 내부로 하여 St을 외부중합한 복합입자($CaCO_3$/PSt = 20/80)에 1N-HCl을 첨가하여 PSt으로 피복화되지 않은 $CaCO_3$는 분해시키고 건조 분말화한 시료(b) 그리고 PSt의 열분해 감소중량을 측정한 TGA 곡선이다. Fig. 4는 $CaCO_3$(a)와 $CaCO_3$/PSt(20/80) 복합입자(b)의 SEM 사진이고 Fig. 5는 1%의 $CaCO_3$가 에폭시수지에 분산된 시료(a)와 $CaCO_3$/PSt 복합입자가 에폭시수지에 분산된 시료(b)의 SEM사진이다. Fig. 4의 $CaCO_3$(a)는 방추형의 모양을 나타내고 있으나 (b)인 경우는 (a)보다는 표면이 방추형과 구형의 중간형태를 띄고 있음을 관찰할 수 있는데 이것은 원래 방추형 $CaCO_3$에 피복되지 않고 PSt가 덮혀졌기 때문이라고 생각된다. 또한 Fig. 5에서 $CaCO_3$가 분산되지 않고 뭉쳐진 덩어리가 (b)보다 (a)가 많은 것으로 보아 $CaCO_3$보다 $CaCO_3$/PSt가 분산이 고르게 되어 에폭시 수지와 잘 섞여 있음을 관찰할 수 있었다.

결 론

입자의 내부는 무기물인 $CaCO_3$이고, 외부는 유기고분자물질인 PSt로 된 복합라텍스를 제조하고 그 특성을 고찰함에 있어 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. $CaCO_3$/PSt계에서 $CaCO_3$제조시에 2.0 wt%의 SDBS를 첨가하여 $CaCO_3$에 흡착시킨 후에 PSt를 외부중합하면 대부분의 $CaCO_3$에 PSt의 피복이 가능하였다.
2. $CaCO_3$/PSt 복합입자의 확인방법으로 피복되지 않은 $CaCO_3$를 분해시키는데 소비되는 염산량과 TGA에 의한 열분해 감소중량으로 $CaCO_3$를 PSt이 피복하고 있음을 확인 할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. Patsiga, M. Litt and V. Stannett, *J. Phys. Chem.*, 64, 801(1960)
2. L. J. Hughes and G. L.Brown, *J.Appl. Polym. Sci.*, 5, 580 (1961)
3. H. Warson, *The Application of Synthetic Resin Emulsion*, Ernst Benn Ltd., London (1978)
4. T. Yamaguchi, T. Ono, M. Sekine, T. Iwai, and T. Okaea, *Kobunslu Ronbunshu*, 40, 259, (1983)
5. M. Hasegawa, K. Arari, and S. Saito, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 25, 117 (1987)

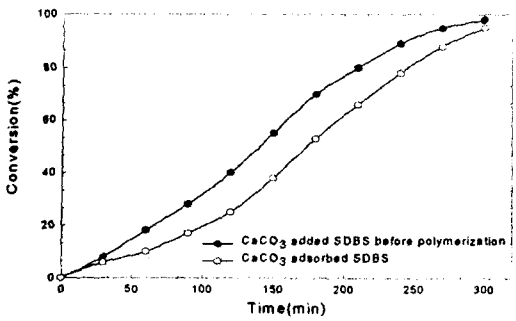


Fig.1. Conversion-time curves of St polymerization in the presence of the $CaCO_3$ core particles

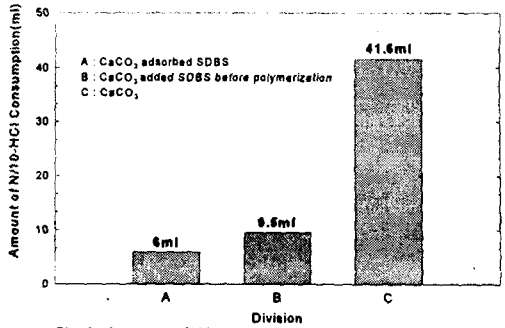


Fig. 2. Amount of HCl consumption for Adjusting $CaCO_3$ and $CaCO_3$/PSt core-shell polymer to pH2.0

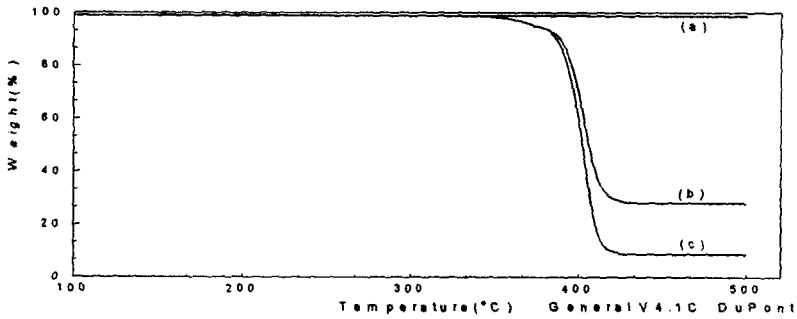
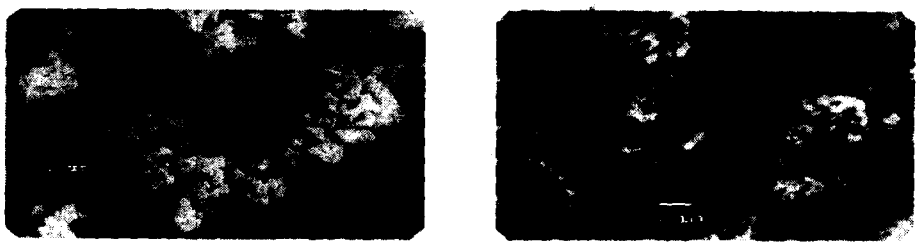
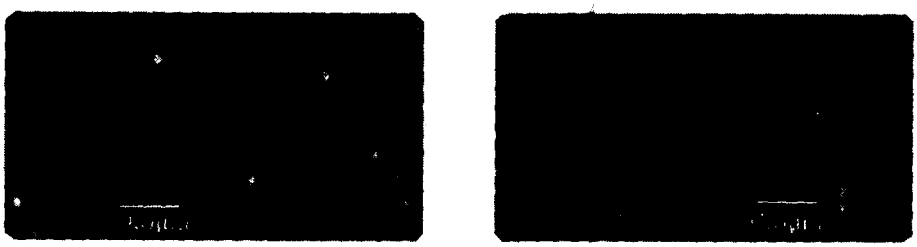


Fig. 3. TGA curves of $CaCO_3$(a), $CaCO_3$/PSt(20/80) composite particle polymer(b) and PSt homopolymer(c)



(a) (b)

Fig. 4. SEM micrograph of (a) $CaCO_3$ and (b) $CaCO_3$/PSt composite particle at 5,000 X magnification.



(a) (b)

Fig. 5. SEM micrograph of surface of epoxy resin dispersed with (a) $CaCO_3$ and (b) $CaCO_3$/PSt composite particle at 20,000 X magnification. ((a) and (b) $CaCO_3$ content = 1 %)