

## 에틸렌 글리콜에서 탄산칼슘에 대한 테트라에틸암모늄 하이드록사이드의 분산효능

이광형 · 김승주 · 정태수<sup>†</sup>

성균관대학교 화학공학과  
(2000년 8월 4일 접수, 2001년 7월 5일 채택)

## Efficacy of Tetraethylammonium Hydroxide in Dispersing Calcium Carbonate in Ethylene Glycol

Kwang-hyung Lee, Seung-joo Kim and Tai-Soo Chung<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea  
(Received 4 August 2000; accepted 5 July 2001)

### 요 약

에틸렌 글리콜에서 테트라에틸암모늄 하이드록사이드는 탄산칼슘의 분산에 효과적이었으며 45 wt% 탄산칼슘 현탁액에서 테트라에틸암모늄 하이드록사이드의 효과적인 처리량은 0.30 wt%이었다. 이 조건에서 다른 처리농도의 경우에 비하여 평균 입경이 양호하고 현탁액의 점도도 낮게 나타났을 뿐만 아니라 현탁액의 제타포텐셜 에너지 또한 분산안정성을 양호하게 유지시킬 수 있음을 확인하였다. 탄산칼슘에 테트라에틸암모늄 하이드록사이드의 처리후 pH를 6-12의 범위로 조절하여도 입도의 변화는 양호하였으며 이는 양이온성 테트라에틸암모늄 하이드록사이드의 우수한 상호 반발작용 때문이다.

**Abstract** – Tetraethylammonium hydroxide was very effective in dispersion of calcium carbonate in ethylene glycol. The effective amount of tetraethylammonium hydroxide was 0.3 wt% at 45 wt% calcium carbonate suspension at which the values of average particle diameter, viscosity and zeta potential energy were good enough to maintain the dispersion stability. The variation of particle diameters was also good in the adjusted pH between 6 and 12 after treatment of tetraethylammonium hydroxide on calcium carbonate surface. It was due to adsorption on the calcium carbonate of the cationic tetraethylammonium hydroxide electrolyte thus strengthening mutual repulsion.

**Key words:** Surface Treatment, Ethylene Glycol, Calcium Carbonate, Dispersion, Tetraethylammonium Hydroxide

### 1. 서 론

무기입자중 탄산칼슘은 고분자, 고무, 도료, 제지, 의약품 등에 광범위하게 사용되고 있으며 특히 고분자의 보강제로서 물리, 화학적 특성 개선용으로 사용되고 있다. 최근 고분자 필름의 용도로는 필름의 평면성, 이활성 등에 대한 품질개선의 요구가 높아 입자의 형상이 일정하고 입경이 낮은 고품질의 탄산칼슘을 필요로 하게 되었다[1, 2]. 한편 업계에서 사용빈도가 높은 탄산칼슘은 천연탄산칼슘 및 합성탄산칼슘이고 이런 탄산칼슘을 내부첨가용으로 사용하여 폴리머 필름 및 종이의 표면특성을 조절하기 때문에 입자의 특성은 제품의 품질을 결정하는 중요한 요소로 부각되고 있다. 최근에는 천연탄산칼슘보다는 입자의 크기가 수  $\mu\text{m}$  또는 그 이하로서 각종 응용 분야의 미세한 표면조절 특성이 우수한 합성탄산칼슘이 많이 사용되고 있다. 합성탄산칼슘 중에서도 입자의 형태가 일정한 칼사이트형 탄산칼슘의 사용빈도가 점점 높아지고 있

다. 따라서 본 연구는 사용빈도가 높은 칼사이트 탄산칼슘 표면에 흡착능력이 우수하며 폴리에스터의 강도를 저하시키는 디에틸렌 글리콜의 역제가 가능한 양이온 암모늄계인 테트라에틸암모늄 하이드록사이드로서[3] 표면처리막을 형성시키면서 나타나는 탄산칼슘의 점도, 입도, 응집개선 현상을 알아보았으며 뛰어난 결과를 나타내었다.

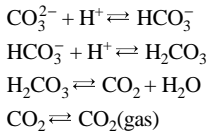
### 2. 이 론

극미세 탄산칼슘을 1차입자에 가깝게 분산시킬 경우 비표면적이 크게 증가되어 현탁용액상에서 침전현상이 발생하는 등의 불안정화가 초래된다. 통상의 미립자는 입자가 세분화될수록 비표면적이 증가하여 자유에너지가 증가하게 된다. 한편 용액에서도 용액을 안정하게 하기 위해서는 자유에너지가 낮게 유지되도록 계면장력을 낮추어야 하며 이를 위해 분산제의 처리기술이 일반적으로 사용되고 있다[4]. 즉 기계적 힘으로 응집입자를 1차 분리시키고 분산제를 사용하여 계면장력을 낮추면서 분산제와 1차입자와의 흡착을 통한 입자의 응집을 억제시키는 입체장애(steric hindrance)효과를 이루어야만 현탁용액의 안정성을 유지시

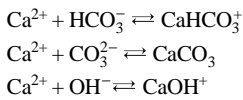
<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: tschung@yurim.skku.ac.kr

킬 수 있다[4]. 분체는 극성물질과 접촉하면 표면에 표면전하가 형성된다. 이는 표면의 이온용해현상으로 설명할 수 있으며 표면과 반대전하의 이온은 표면으로 끌리고 같은 전하의 이온은 표면으로부터 멀리 떨어져진다[5].

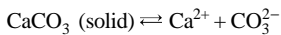
한편 탄산칼슘의 분산안정성을 유지하기 위한 효과적인 처리제의 선택은 분체의 표면이온화 과정을 살펴봄으로써 적절한 처리제의 선택이 가능하다. 탄산칼슘의 표면이온화 과정은 카르보닐산의 탈수화, 이산화탄소의 증기압, 카보네이트 이온의 양자력의 관계로 탄산칼슘의 화학적 평형으로 설명이 가능하다[6].



다음과 같이 이온쌍의 형성과 칼슘이온의 가수분해로



탄산칼슘의 용해상태가 평형에 이르면 다음과 같다.



이때의  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 이온화는 용액에서 pH와 전해질의 농도에 따라서 결정된다. 수용액에서 탄산칼슘의 표면전하는  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 이온이 일정할 경우 용액의 pH 변화에 따라서 거의 변화가 없는 것으로 알려져 있다[7]. 결론적으로  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 이온이 일정한 경우에는 수소이온은 표면전하의 변화를 거의 일으키지 못하게 됨으로 pH의 조절을 통한 현탁액의 안정화보다는 표면처리제의 처리를 통한 입체장애현상이 분산에 있어서는 효과적이라고 판단된다.

한편 칼사이트형 탄산칼슘 입자의 표면에 카르보닐산 등의 음이온 표면처리제를 사용할 경우도 계면자유에너지를 낮출 수 있지만 탄산칼슘 표면에  $\text{Ca}^{2+}$ 보다는  $\text{CO}_3^{2-}$  이온의 농도가 상대적으로 높아 양이온의 표면처리제보다는 효과적이지 못하게 된다[7]. 따라서 칼사이트형의 탄산칼슘은 양이온의 표면처리제를 사용하여 표면의 흡착을 도모하면서 계면자유에너지를 낮추는 것이 유리하다고 할 수 있다.

### 3. 실험

실험에 사용한 탄산칼슘은 상용화된 제품중에서 입도분포가 균일하고 입자의 형태가 입방형으로서 미국 Pfizer사에서 제조한 상품명 ALBAGLOS®이며 Fig. 1과 같이 평균입경이 0.6  $\mu\text{m}$ 이고 함량이 98 wt% 이상의 순도를 갖고 있는 칼사이트형 합성탄산칼슘이다. 탄산칼슘의 표면처리제로 사용한 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(TEAH)는 미국 Aldrich사의 제품이며 고형분은 35 wt%이고 황갈색의 액체이다. 분산매로 사용한 용매인 에틸렌 글리콜은 일본 Junsei Chemicals사 제품(시약 1급)이다.

탄산칼슘을 에틸렌 글리콜에 분산시키기 위하여 초음파와 균질화기(ultrasonic homogenizer, model 450, Branson Ultrasonics Co., U.S.A.)를 사용하였으며 주요 분산조건은 400 ml 비이커에 용매를 1차로 투입하고 탄산칼슘을 투입한 후 flat tip 1/2 in. diameter의 초음파와 균질화기의 tip을 용액면에 위치하도록 하였다. 이때의 조사강도는 자체에 내장된 output controller로 조절하며 접촉기의 항온을 유지시키기 위해 물중탕에 물을 순환시켜 25 $\pm$ 1 $^\circ\text{C}$ 로 유지시켰다. 초음파와 분산기로 1차로 2분간 조제한 탄산칼슘 현탁액에 표면처리제인 테트라에틸암모늄 하이드록사이드를 0.15 wt%를 단위로 투입하여 3분간 추가로 재분산시켰다. 조제

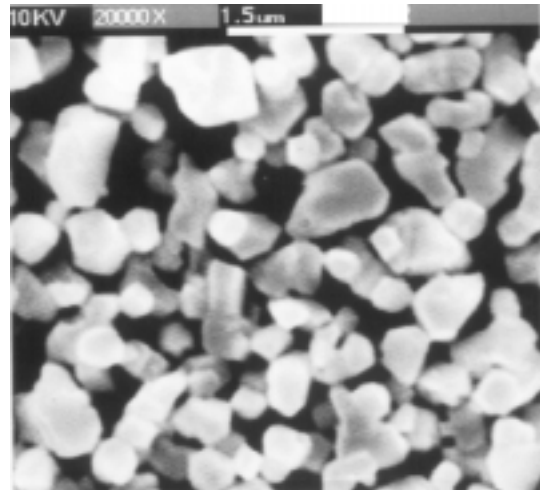


Fig. 1. Electron micrograph of  $\text{CaCO}_3$  powder by SEM( $\times 20000$ ).

된 현탁액은 평균입경, 용액의 점도, 제타위치에너지를 분석하며 적절한 처리제의 투입량을 결정하였다.

평균입경의 분석은 측정범위가 0.1-600  $\mu\text{m}$ 로 비교적 넓은 범위의 측정이 가능한 영국 Malvern사의 입도분석기(particle analyzer, model Master Sizer)를 이용하여 입도를 측정하였고[8] 제타위치에너지를 분석은 영국 Malvern사의 제타위치에너지 분석기(zeta sizer, model 3000HS)를 이용하여 제타위치에너지를 분석하여 적절한 표면처리제의 투입량을 결정하였으며 초음파와 균질화기로 조제한 탄산칼슘 현탁액의 점도는 미국 Brookfield사의 점도계(DV-II+)로 조제한 원액의 점도를 측정하였다. 조제한 탄산칼슘 현탁액의 pH는 9-11의 범위에 있으므로 이를 기준으로 하여 현탁액을 약산성 및 강염기의 범위로 조절하면서 표면처리제의 현탁액과 처리후의 현탁액의 안정성을 분석하였다. 현탁액의 pH는 미국 Orion사의 pH meter(420A)를 사용하여 분석하였으며 분산매가 에틸렌 글리콜이므로 pH는 현탁액과 증류수를 1:1로 혼합하여[9] 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 탄산칼슘의 농도영향

탄산칼슘을 에틸렌 글리콜에 초음파와 분산기로 분산시킨 결과 Fig. 2와

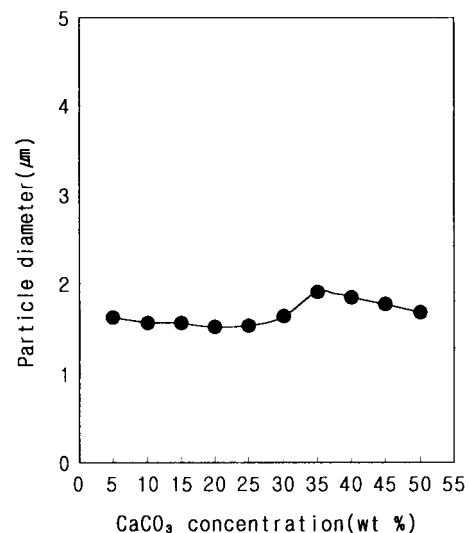


Fig. 2. Particle diameter(D50) of  $\text{CaCO}_3$  in ethylene glycol.

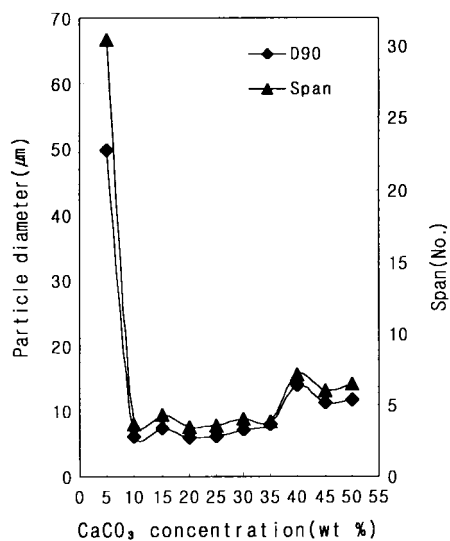


Fig. 3. Particle diameter(D90) and span of  $\text{CaCO}_3$  in ethylene glycol.

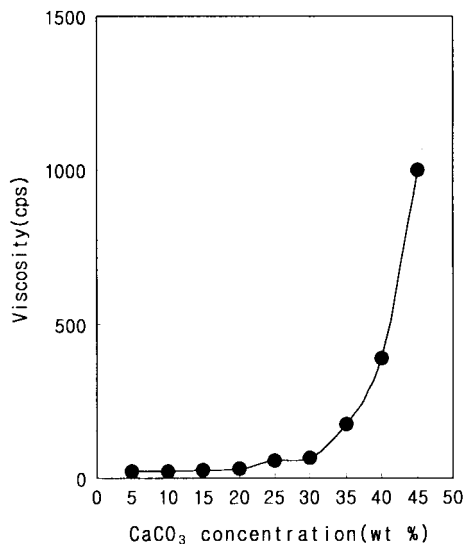


Fig. 4. Viscosity depending on  $\text{CaCO}_3$  concentration in ethylene glycol.

3에서 알 수 있듯이 45 wt% 농도에서 D10(빈도분포 10%의 평균입도)의 값이  $1.12 \mu\text{m}$ 이고 D50(빈도분포 50%의 평균입도)의 값이  $1.78 \mu\text{m}$ 이며 D90(빈도분포 90%의 평균입도)의 값이  $11.78 \mu\text{m}$ 로 나타났다. 분산도[span:  $(\text{D90}-\text{D10})/\text{D50}$ ]는 5.99로 10-30 wt% 농도에 비하여 평균입도와 농도분포폭은 다소 넓으나 본 초음파 균질화기에서의 에틸렌 글리콜 용매로 조제가 가능한 탄산칼슘의 최대농도는 45 wt%의 농도인 것으로 판단된다. 탄산칼슘의 농도가 50 wt%에서는 초기의 젖음현상이 불량하여 조제가 어려웠다. 한편 탄산칼슘 현탁액의 점도는 Fig. 4에서처럼 농도가 높을수록 급격히 상승하였다[10]. 따라서 에틸렌 글리콜에 대한 탄산칼슘의 실험이 가능한 적정농도는 평균입경과 젖음조건이 비교적 양호한 45 wt%를 선택하였다.

#### 4-2. 표면처리제 영향

현탁액에서의 분체에 대한 분산안정성을 향상시키기 위해서는 Gibbs 자유에너지의 변화값을 낮춰야 하며 이를 위해서는 계면자유에너지를 낮게 유지시키는 것이 필요하다[11]. Fig. 5와 6에서처럼 에틸렌 글리

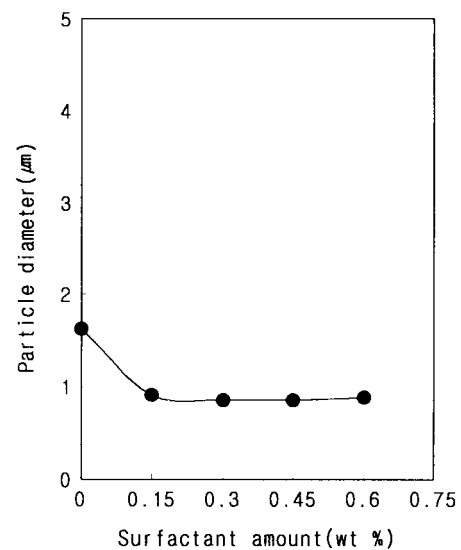


Fig. 5. Variation of particle diameter(D50) of  $\text{CaCO}_3$  in ethylene glycol (45 wt%  $\text{CaCO}_3$ ).

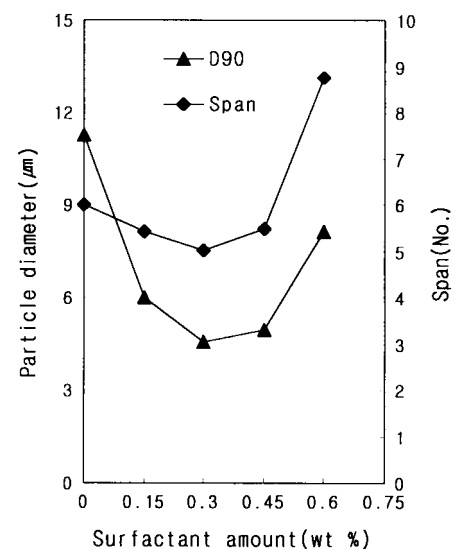


Fig. 6. Variation of particle diameter(D90) and span of  $\text{CaCO}_3$  in ethylene glycol(45 wt%  $\text{CaCO}_3$ ).

콜에 탄산칼슘을 45 wt%로 일정하게 하여 표면처리제인 테트라에틸암모늄 하이드록사이드의 처리량을 조절하면서 분산시킨 결과 0.3 wt%의 표면처리제 농도에서 D50과 D90이 각각  $0.86 \mu\text{m}$ 와  $4.55 \mu\text{m}$ 로서 다른 표면처리제농도에 비하여 양호한 결과를 구할 수 있었으며 Fig. 7에서 알 수 있듯이 본 조건에서 현탁액의 점도도 155 cps로 낮게 나타났다.

따라서 용매가 에틸렌 글리콜인 현탁액에서 계면자유에너지를 낮게 유지시키는 조건은 처리량 0.3 wt%라고 할 수 있으며 이때의 현탁액의 제타포텐셜 에너지를 분석한 결과도 Fig. 8에서처럼  $-10.4 \text{ mV}$ 로 나타나 다른 처리농도에 비하여 분산안정성을 양호하게 유지시킬 수 있는 조건임을 검증하였다. 현탁액의 점도측정결과와 더불어 제타포텐셜 에너지 값이 가장 낮은 조건인 처리제량 0.3 wt%가 1차입자  $0.6 \mu\text{m}$ 의 칼사이트형 탄산칼슘을 에틸렌 글리콜에 분산시킬 때의 적절한 처리조건임을 확인하였다. 한편 칼사이트 탄산칼슘 현탁액은 탄산칼슘의 용해로 인하여 현탁

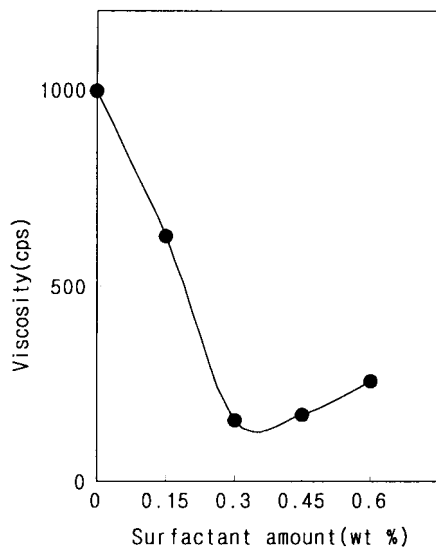


Fig. 7. Dispersion effect of surfactant concentration in ethylene glycol (45 wt%  $\text{CaCO}_3$ ).

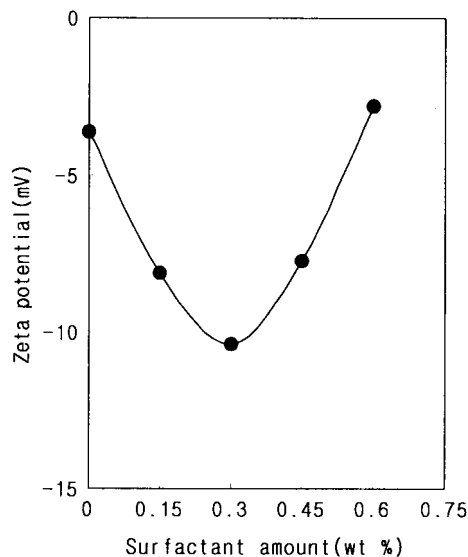


Fig. 8. Variation of zeta potential of  $\text{CaCO}_3$  in ethylene glycol (45 wt%  $\text{CaCO}_3$ ).

액상에서  $\text{Ca}^{2+}$  이온과  $\text{CO}_3^{2-}$  이온이 존재하며[12] 현탁액의 pH가 9내외의 염기성 범위에서는 상대적으로  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 양이 증가하게 되어[13] 본 양이온 암모늄계인 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 처리제가 효과적으로 흡착되어 점도와 제타포텐셜 에너지가 낮게 나타난 것으로 판단된다.

#### 4-3. pH 영향

에틸렌 글리콜을 분산매로 하여 탄산칼슘을 분산시켰을 때 용액의 pH는 9.6이었으나 염기성 암모늄계 표면처리제로 처리한 결과 pH가 11.3으로 증가하였다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 약산과 강염기 영역에서 입도의 증가경향이 두드러지게 발생하였으며 이는 용매의 pH가 약산과 강염기 상태에서는 탄산칼슘 입자주위의 이중층이 산과 염기성 물질로 인한 중화현상이 발생되어[14] 입자가 응집되어 나타난 결과로 판단된다. Fig. 9에서처럼 표면처리후에는 pH를 조절하여도 상대적으로 입도의 증가폭이 적게 나타났다. 이는 표면처리제가 탄산칼슘의 표면에 표

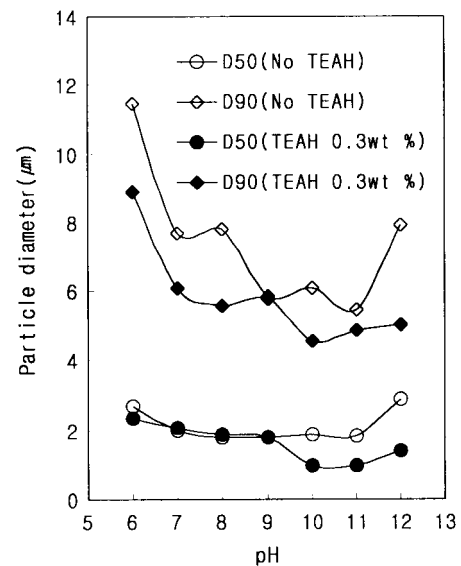


Fig. 9. Relationship between particle diameter and pH (45 wt%  $\text{CaCO}_3$ ).

면처리 되어 입자의 응집현상을 억제시킨 효과로 판단되며[14] 이는 현탁액에서 탄산칼슘 표면의 전기가중층에 처리제의 양이온이 결합하여 반발력을 증대시켜 나타난 결과이다.

## 5. 결 론

테트라에틸암모늄 하이드록사이드는 용매가 에틸렌 글리콜인 경우 탄산칼슘 45 wt% 농도에서의 유효처리량은 0.3 wt%이고 이때의 평균입도 D50과 D90이 각각 0.86 μm와 4.55 μm로서 다른 표면처리농도에 비하여 양호하였으며 현탁액의 점도도 155 cps로 낮게 나타났다. 이때의 현탁액의 제타포텐셜 에너지 또한 -10.4 mV로 나타나 다른 처리농도에 비하여 분산안정성을 양호하게 유지시킬 수 있는 조건임을 검증하였다. 에틸렌 글리콜을 분산매로 하여 탄산칼슘을 분산시켰을 때 용액의 pH는 9.6이었으나 염기성 암모늄계 표면처리제로 처리한 결과 pH가 11.3으로 증가하였으며 약산과 강염기 영역인 pH 6-12로 조절했을 경우 입도의 증가경향이 두드러지게 발생하였으나 탄산칼슘에 테트라에틸암모늄 하이드록사이드를 표면처리후에는 평균입도 D50과 D90이 상대적으로 양호하게 유지된 것은 탄산칼슘 표면에 형성된 전기가중층에 처리제의 양이온이 추가되어 반발력을 증대시킨 결과로 판단된다.

## 참고문헌

1. Ueda, Y., Komatu, K., Shimizu, S., Nishioka, H. Hanazaki, M and Minayoshi, S.: *Gypsum & Lime*, **249**, 13(1994).
2. Abeboitz, K.: *Convert-tech*, **11**, 6(1997).
3. George, R. U. and Charlotte, N. C.: U.S. Patent, 4,028,307(1977).
4. Kook, Y. H., Lee, J. M. and Cho, H. C.: "Colloid and Surfactant," 2nd ed., Taekwang Books, Seoul, 19(1986).
5. Shaw, D. J.: *Introduction to Colloid and Surface Chemistry* 4th ed., Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 174(1992).
6. Gang, Y. C. and Park, S. B.: *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **35**, 846(1997).
7. Brecevic, L.: *J. Crystal Growth*, **98**, 504(1989).
8. Malvern Instruments Inc.: "Master Sizer," Malvern Instruments Inc., Southborough(1993).
9. Fuji Silysia Chem. Ltd.: "Technical Report," Fuji Silysia Chem. Ltd.,

- Nagoya(1993).
10. Lee, K. H., Lee, G. H. and Lee, Y. J.: U. S. Patent, 5,674,443(1997).
11. Redey, S. A., Razzouk, S., Rey, C. and Cournot, G.: *J. Biomed. Mater. Res.*, **45**, 140(1999).
12. Sabbides, T. G. and Koutsoukos, P. G.: *J. Crystal Growth*, **165**, 268 (1996).
13. Kralj, D. and Brecevic, L.: *Colloids and Surfaces A*, **96**, 287(1995).
14. Somasundaram, P., Healy, T. W. and Fuerstenau, D. W.: *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 599(1966).