

무유화제 하에서 다단계 Seed 유화중합에 의한 마이크론 크기의 폴리스티렌 비드의 제조

심 상 은 · 차 윤 중* · 최 순 자†

인하대학교 화학공학과, *국립공업기술원 종합물성과

(1996년 1월 29일 접수)

Preparation of Micron-sized Polystyrene Beads by Seeded Emulsifier-free, Emulsion Polymerization without Swelling Process

Sang-Eun Shim, Yoon-Jong Cha*, and Soonja Choe†

Dept. of Chemical Engineering, Polymer Science and Engineering

Research Institute, Inha University, Inchon 402-751, Korea

*Material Physics Division, National Industrial Technology Institute,

Kwachon, Kyungki-Do, Korea

(Received January 29, 1996)

요약: 무유화제 하에서 스티렌 단량체, 디비닐벤젠 가교제와 적당량의 과산화칼륨 개시제를 반응시켜 다단계 유화중합으로 입자직경의 분포도가 일정하면서 $2\mu\text{m}$ 의 크기로 가교된 폴리스티렌 비드를 합성하였다. 1단계 반응은 80°C 에서 10 mol%로 가교시켰으며, PS 비드는 반응초기부터 균일하게 형성되어 시간이 지남에 따라 분포도가 더욱 조밀하고 일정한 입자의 직경으로 성장하였으며, 반응온도가 낮을수록 비드의 크기는 증가하였다. 1단계 반응물인 seed로부터 입자의 크기를 $2\mu\text{m}$ 이상으로 성장시키기 위하여 60°C 에서 다단계 유화중합반응으로 3단계까지의 합성이 필요하였다. 다단계 유화중합에서 표면근처의 비드 내부에서 올리고머릭 라디칼이 연속적으로 흡착되므로 분포도가 고른 구형으로 형성된 비드의 생성이 가능하며 성장하는 입자들에 흡착되는 라디칼 수가 증가하므로 다음 단계의 전환율은 증가하였다. 반면에 자유라디칼이 비드표면에 자리한다거나 비드가 성장하는 동안 상분리가 일어나면 결합에 의해 성장하는 입자의 표면에서 고분자 라디칼의 반응이 종결되므로 그 후의 중합생성물은 비드 표면에 작은 돌출부위가 생성되는 것으로 판단된다.

ABSTRACT: Micron sized monodisperse crosslinked polystyrene (PS) beads were prepared by a multi-stage emulsion polymerization using styrene monomer, divinylbenzene (DVB) crosslinking agent and potassium persulfate initiator in the absence of emulsifier. The beads crosslinked with 10 mol% DVB at 80°C were uniformly formed in the early stage of reaction and gradually grown with the reaction time. The lower reaction temperature, the larger the beads sizes were obtained. Particle nucleation of the pre-existing polymer seeds using a multi-stage emulsion polymerization at 60°C was required to bring monodisperse crosslinked PS beads of sizes greater than $2\mu\text{m}$. As the particle size grows, the number of free radicals around the growing particles increases and the conversion rate of the next stage was accelerated. It is possible that the continuous polymerization at inner part of the bead surface leads to spherical particles. On the other hand, phase separation during the growth of the seed particles or the capture of the free radical at the beads surface may result in the formation of protrusion on the beads surface.

Keyword: polystyrene, micron size polymer bead, seeded polymerization, emulsifier-free emulsion polymerization.

서 론

근래에 유화제를 사용하지 않은 유화중합(emulsifier free emulsion polymerization)에 관한 연구가 많이 진행되고 있는데,¹⁻⁴ 이들은 대부분이 입자크기가 1 μm 이하라는 한계점을 갖고 있지만 입경분포가 일정한 비드가 얻어져 전자현미경, 광산란 장치 등을 이용한 콜로이드 연구와 접착제, 도료 등에 응용될 수 있다. 또한 유화제를 포함하지 않으므로 간단한 후처리로 매우 안정한 라텍스를 얻을 수 있어 유화제 제거의 어려움과 고분자 입자가 변형되는 단점을 줄일 수 있다.

최근에 본 연구실에서는 스티렌 등의 단량체에 유화제를 첨가하지 않고 가교제를 첨가한 채 유화중합을 하여 입자가 균일하게 가교된 고분자 비드를 합성하였으며, 가교제의 함량변화에 따라 밀도가 변하는 이들 고분자 비드를 SBR과 같은 고분자 매트릭스에 충전제로 사용할 수 있는지의 응용가능성을 조사하였다.⁵ 유화중합에 의한 라디칼 반응에서는 1 μm 이상의 직경을 갖는 PS 비드를 얻을 수 없는 한계가 있어 마이크론 단위 이상의 고분자 비드를 유화중합에 의해 만드는 것이 큰 과제가 되어 왔다.

마이크론 단위 이상의 비드를 만들기 위한 seed 유화중합 방법은 그동안 학자들의 관심을 끌어 왔으며 여러 가지 메카니즘이 제기되었다. Grancio와 Williams는⁶ 성장한 입자들은 중합의 주요위치를 제공하는 바깥쪽 직경로 둘러싸여 있는 핵으로 이루어져 있으며, seed 입자에 수용액 상태에서 형성된 고분자 입자가 응집된다는 다중응집 메카니즘(heterocoagulation mechanism)을 제안하였다. 또한 Fitch와 Shir⁷ 그리고 Kao 등에⁸ 의해 자유라디칼흡착(free radical capture) 메카니즘이 정립되었는데, 과황산류(persulfate) 개시제의 분해에 의해 생성된 과황산 자유라디칼은 올리고머릭 라디칼을 형성하기 위하여 수용액상 내에 용해된 단량체와 반응한다고 보고하였다.^{9,10} Okubo 등은^{11,12} 무유화제하에서 seed 중합이 의해 서로 다른 고분자로 이루어진 고분자 복합체를 합성하였으며 raspberry (나무 딸기) 열매같은 혹은 사탕과자같은 모양을 갖는 표면이 찌그러지거나 구멍의 한쪽이 일그러진 입자를 얻었다. 유화중합을 통해 입자크기가 균일하고 마이크론 이상

의 크기를 갖는 고분자를 제조하는 방법은 Ugelstad 등이¹³ 처음으로 two-step swelling technique을 개발한 이래로 많은 연구가 진행되어 왔다.¹⁴⁻¹⁶ 이들은 모두 seed를 중합하는 1단계의 반응을 모두 완결시키고 라텍스 또는 건조시킨 seed를 단량체와 함께 혼합하여 단량체가 이미 존재하고 있는 고분자 입자에 흡착되도록 24~72시간 동안 팽윤시킨 후 합성하여 단량체와 고분자 입자가 동일상으로 존재하는 소위 Smith-Ewart 이론의¹⁷ interval III에 해당하는 과정에 의한 방법을 택하였다. 그러나 이 방법은 팽윤 과정이 매우 복잡하고 시간이 많이 소요되는 단점을 가지고 있다. 지금까지의 연구는 모두 유화제를 첨가한 유화중합이라는 점이 본 연구와 다르다.

본 연구에서는, 유화제를 첨가하지 않은 상태에서 표면성분(surface composition)과 비드직경의 유효한 효과를 살피기 위하여, 2 μm 이상의 크기로 균일하게 가교된 고분자 비드를 다단계 반응인 seed 중합으로 합성하였다. 즉, 2와 3단계에서 단량체가 이미 존재하는 고분자 입자에 팽윤되는 시간을 주지 않고 단량체와 라텍스가 상분리된 상태로 합성되는 Smith-Ewart 이론의 interval II에 해당되는 방법으로, 새로운 입자가 생성되지 않고 기존의 입자에 단량체가 흡착되어 입자를 성장시키는 합성과정을 택하였다. 이는 Ugelstad 등에 의해 시행되었던 seed의 팽윤에 의한 과정과는 다른 합성 방법이다. 다단계 반응에 앞서 입자직경이 1 μm 이하로 미세하고 구형이면서 분포도가 고른 PS 비드를 가교제 divinyl benzene (DVB)이 0.5~10 mol% 첨가되는 조건하에서 1단계로 합성하여 가교제의 함량변화 및 반응온도에 따른 각각의 PS 비드의 특성을 고찰하였으며 각 조건에서 합성되는 비드 표면의 형태학을 관찰하여 입자성장의 메카니즘을 살펴보았다. 이 연구는 본 연구 목적의 초기단계로 기존 연구자들이 행했던 유화제의 첨가나 팽윤과정 없이도 seed 유화중합법으로 마이크론단위 크기의 단일 분산상의 고분자 비드의 합성이 가능함을 보인 최초의 연구 결과이다.

실 험

시 료. 시약용의 스티렌과 divinylbenzene (DVB, 55% para and meta-divinylbenzene, 42% ethyl-

vinylbenzene, 3% diethylbenzene)은 Aldrich사 제품을 사용하였다. 스티렌과 DVB에 잔존하고 있는 억제제를 제거하기 위한 수산화나트륨 (NaOH)과 개시제 과황산칼륨 ($K_2S_2O_8$)은 Aldrich사로부터 구입하였다. 반응에 사용한 물은 2차 증류하고 다시 탈이온화시켜서 사용하였다.

1단계 PS 비드의 합성. 가교된 PS 비드는 유화제를 첨가하지 않고 단량체인 스티렌, 가교제 DVB와 적당량의 개시제 과황산칼륨을 반응시켜 합성하였다. 스티렌과 DVB에 잔존하고 있는 억제제를 제거하기 위하여 합성 전에 10%의 NaOH 수용액으로 4회 세척한 후 다시 증류수로 4회 세척하였다. 중합은 물갈퀴 모양의 교반기를 이용하여 700 mL 반응기에서 행하였으며 공기에 의한 역오염을 방지하고 냉각콘덴서와 공기중의 산소를 제거하기 위하여 중합하는 동안 계속 질소분위기를 유지하였다. 또한 온도가 자동으로 조절되는 항온조에 반응기를 장치하여 약 2시간 동안에 걸쳐 스티렌-DVB 혼합물을 첨가하였으며, 이때 DVB를 스티렌의 양에 비하여 0.5~10 mol%가 되도록 조절하여 적당시키고 약 20분 후에 50 g의 증류수에 용해시킨 적당량의 과황산칼륨을 첨가하였다. 중합은 교반속도 350 rpm, 중합온도를 60~80 °C로 유지시키면서 진행되었다. 반응 후에 PS 라텍스를 상온에서 서서히 냉각한 다음 약 -15 °C에서 약 8시간 냉각시켰다. 얼린 PS 라텍스를 다시 상온에서 녹이면 라텍스는 두 상으로 분리되어 존재하는데 가교된 고체입자는 바닥층으로 가라앉으므로 미세한 유리 필터로 여과시켜 분리하였다. 비드는 증류수로 세척하고 수분과 미반응 단량체를 제거하기 위하여 진공오븐에서 30 °C로 24시간 건조시켜 회고 미세한 형태의 입자를 얻었다. 이밖에 이 원고에 기록되지 않은 과정은 다른 문헌의 내용과 같이 하였다.⁵

Seed 중합. Seed 라텍스로 사용되는 가교된 PS 비드의 합성은 앞서 기술한 바와 같으며, 중합온도가 낮을수록 생성되는 입자의 크기는 커지므로 60 °C에서 반응시켰고, 1단계의 반응이 종결된 후에 단량체를 첨가할 경우에는 중합이 계속되지 않았기 때문에 각 단계에서는 전환율이 약 60%까지 중합을 시킨 후 다음 단계를 행하였다. 1단계 반응은 750 mL 반응기를 이용한 후 2단계부터 연속적인 반응을 위해 5 L 반응기를 이용하였으며, 전 단계에서 형성된 라

텍스는 다음 단계의 합성을 위해 반응기에 남겨 놓았다. 반응온도에 맞추어 예열된 디온 물 그리고 NaOH 수용액과 증류수로 이미 정제한 적당량의 스티렌 단량체와 가교제를 전 단계에서 형성된 라텍스가 포함되어 있는 반응기에 첨가하였다. 2와 3단계에서는 기존의 방법과 달리 단량체가 이미 존재하고 있는 입자로 흡착이 되어 평형평윤될 시간을 주지 않고 1단계에서 합성된 seed 라텍스에 단량체를 첨가하여 상분리가 된 상태에서 20분 후에 증류수에 용해시킨 적당량의 과황산칼륨 개시제를 첨가하여 60 °C에서 선택된 시간동안 반응시켰다.

60 °C에서 과황산칼륨의 반감기는 약 60시간이므로 개시제는 각각의 단계에서 빠른 중합을 유지하기 위하여 첨가할 필요가 있으나, seed 라텍스 내에 이미 자유라디칼이 존재하고 있으므로 1단계에 비해 적은양의 개시제를 첨가하였다. 즉 1단계에서의 개시제의 농도는 3.2×10^{-3} mol/L H_2O 로 고정시키고, 2와 3단계에서의 개시제의 농도는 2.2×10^{-3} mol/L H_2O 로 조절하였으며, 각 단계에서의 합성 제조법을 Table 1에 도시하였다. 이러한 과정은 다단계 합성공정에 대해 반복하였으며, 각 단계에서의 형태학과 전환율을 계산하기 위해 약 2 mL의 시료를 취하였다.

분 석. 각 단계에서의 전환율을 계산하기 위하여 약 2 mL의 시료를 취하여 라텍스와 건조 후의 비드의 무게를 측정하고, 입자의 직경과 형태를 분석하기 위하여 PS 비드를 메탄올에 희석시켜 잔류하고 있는 단량체를 제거하고, 혼합물을 cover glass에 떨어뜨린 다음 상온에서 건조시켰다. 건조된 PS 비드를 sputter-coater를 사용하여 금과 팔라듐으로 코팅하고 가속전압 15~20 kV로 Philips-SEM (scanning electron microscopy) 515를 사용하여 입자의 형태, 크기 및 분포도 등을 관찰하였다.

Table 1. Recipe for the Synthesis of Micron Size PS Beads for Each Stage

	First Stage	Second Stage	Third Stage
Styrene	10 g	20 g	40 g
DVB	0.8 g	2 g	5.6 g
$K_2S_2O_8$	0.087 g	0.119 g	0.238 g
H_2O	100 g	100 g	200 g
Solid Content	10.8 %	16.4 %	19.6 %

결과 및 고찰

개시제의 농도를 2.2×10^{-3} mol/L H_2O 로 하여 DVB 10 mol%로 가교시킨 비드의 반응시간에 따른 입자의 크기를 Fig. 1에 나타내었다. 이 4개의 a, b, c와 d의 사진은 80 °C에서 반응시간이 각각 1, 3, 5와 9시간일 때의 비드에 대한 형태학 분석으로, 반응이 진행됨에 따라 입자의 분포도는 균일해지며 크기는 1시간 후에는 $0.2 \mu m$ 이었던 비드가 시간에 따라 일정하게 성장하여 9시간 후에는 $0.5 \mu m$ 로 커지고 있음을 보여주고 있다. 이는 결과적으로 유화제를 첨가하지 않은 유화중합에 의해 입자직경이 비교적 고른 PS 비드가 초기부터 생성된 후 비드 크기가 일정하게 증가하고 있음을 설명해 주고 있다. 과황산염의 분해에 의해 형성된 자유라디칼은 반응초기에 수용액 상에 분산되어 있는 단량체와 반응함으로써 개시반응을 하며, 계속적으로 단량체가 부가되어 올리고머릭

자유라디칼을 생성한다. 이렇게 형성된 표면활성의 올리고머릭 자유라디칼은 여러개가 모여서 유화제의 미셀과 같은 형태가 되는데, 친수성 말단기는 바깥쪽으로, 라디칼이 있는 소수성 말단기는 안쪽으로 정렬된다. 이런 형태를 유지하면서 단량체와 올리고머릭 라디칼은 소수성인 고분자 사슬 안쪽으로 확산되어 들어가 성장하면서 응집되기도 하고, 또는 올리고머릭 라디칼들이 다른 라디칼과 정지반응을 하여 성장하기도 한다. 일정한 입자수로 성장된 제 1차 고분자는 표면의 전하로 인해 안정한 라텍스를 형성하는데 반응이 진행됨에 따라 최종적으로 직경이 커지면서 분포도가 고른 비드로 생성된다.

Fig. 2는 개시제의 농도를 3.2×10^{-3} mol/L H_2O 로 하여 80 °C에서 9시간 동안 DVB의 함량을 변화시키면서 합성한 PS 비드의 SEM 사진이며, 본 실험실에서 반회분식 (semi-batch) 방법으로 합성한 PS 비드는 입자직경이 약 380~505 nm정도이면서

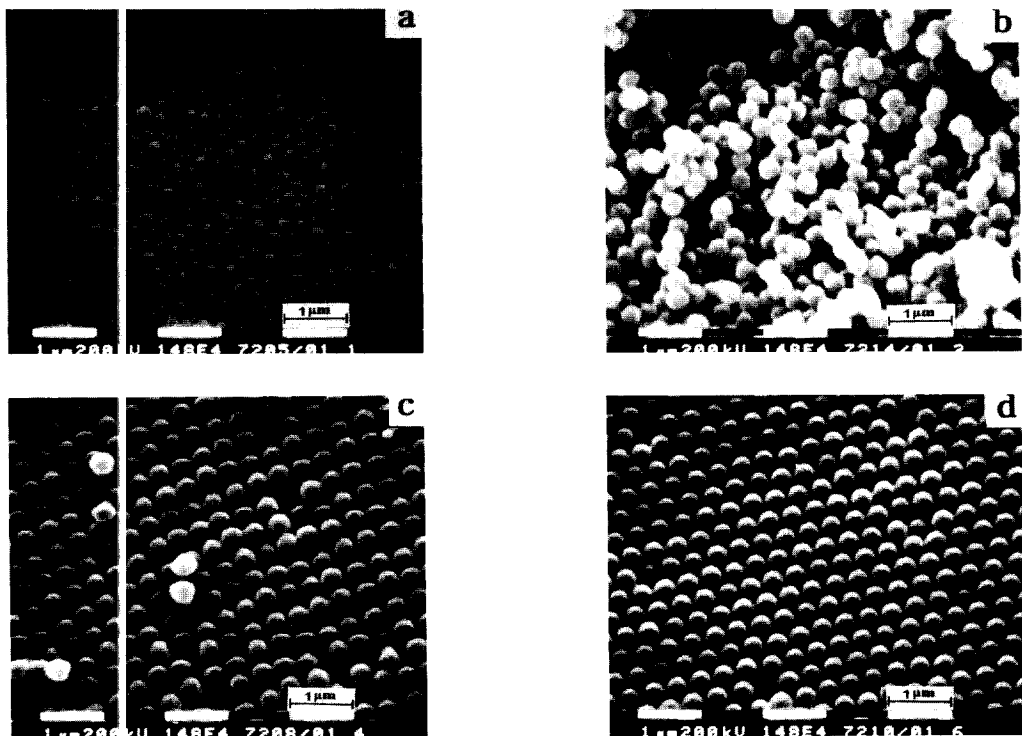


Fig. 1. Uniform growth of monodisperse PS beads crosslinked with 10 mol% DVB at 80 °C for different reaction time(hr) (Initiator concentration : 2.2×10^{-3} mol/L H_2O). (a) 1, (b) 3, (c) 5, and (d) 9.

분포도가 고른 구형이었다. 가교제의 함량이 증가함에 따라 반응속도는 증가하여 같은 수율 하에서 반응시간이 감소하였으며, 비드의 직경은 약간 증가하는 경향을 보였으나 탄화의 폭은 그리 크지 않았다.

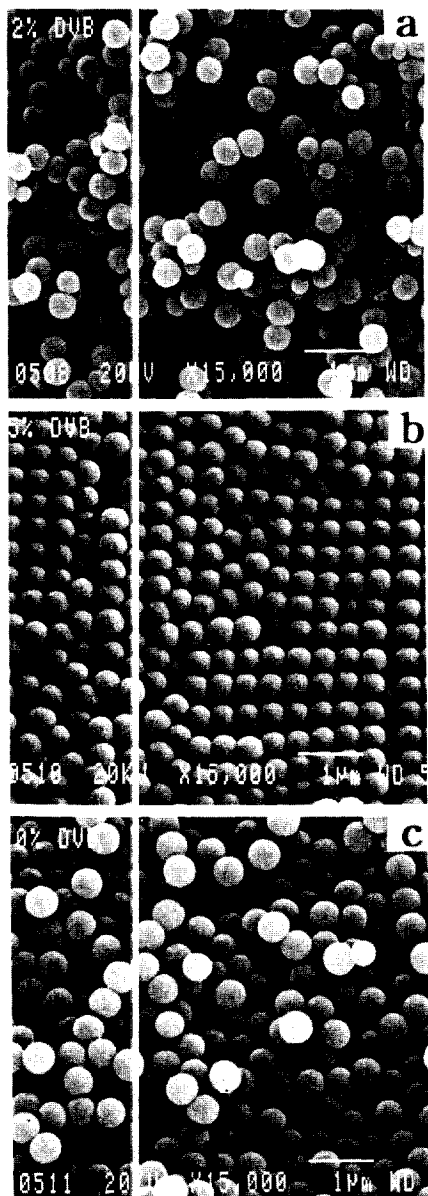


Fig. 2. SEM micrographs of synthetic PS beads crosslinked with different DVB mol% (Initiator concentration : 3.2×10^{-3} mol/L H_2O). (a) 2, (b) 5, and (c) 10.

Fig. 3은 60 °C에서 80 °C로 반응온도를 변화시키면서 개시제 2.2×10^{-3} mol/L H_2O 와 DVB 0.5 mol%로 가교시켜 각 온도에서 비드의 최고 전환율이

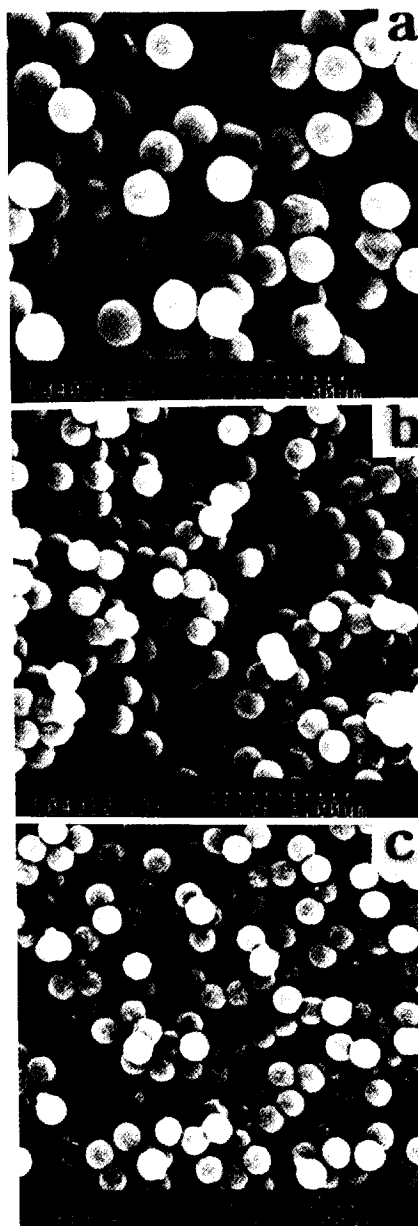


Fig. 3. SEM micrographs of PS beads crosslinked with 0.5 mol% DVB at various temperatures (°C) (Initiator concentration : 2.2×10^{-3} mol/L H_2O). (a) 60, (b) 70, and (c) 80.

90% 이상에 도달했을 때의 SEM 사진으로, 60 °C에서는 28시간, 70 °C에서는 18시간, 80 °C에서는 9시간을 중합시킨 후 건조한 시료를 분석한 것이다. 모든 경우 입자크기 경이 균일한 구형이었으며 60 °C, 70 °C와 80 °C의 반응온도에서 생성된 비드의 직경은 각각 약 700 nm, 445 nm 그리고 429 nm이었으며 반응온도가 높을수록 생성물의 직경은 증가하는 경향을 보였다. 이는 분산이나 현탁중합으로 합성되는 비드의 크기와 반대현상을 보이는 결과이다. Ono 등은¹⁰ 유화제를 첨가하지 않은 유화중합에 의해 생성된 고분자 라텍스의 직경은 일반 유화중합으로 합성한 라텍스보다 크다고 보고하였는데, 이는 중합시 생성되는 입자의 수가 적기 때문이다. 앞의 Fig. 1에서 Fig. 3까지의 결과를 종합해 보면 입자의 크기는 중합온도가 낮을수록, 그리고 단량체 및 개시제의 농도가 높을수록 커짐을 알 수 있다. 온도변화에 따른 전환율은 Fig. 4이 나타낸 바와 같이 온도가 높아짐에 따라 증가하였다. 중합속도와 비드의 직경은 반응온도에 따른 영향을 많이 받음을 확인할 수 있었으며, 다단계 seed 중합에서 입자크기를 증가시키기 위해서 중합온도를 60 °C로 고정하였다. 또한 구형의 입자 표면이 찌그러지거나 돌출하는 현상을 최소화하기 위하여 단계 중합이 진행될수록 DVB의 양을 증가시켜 가교도를 증가시켰으며, 2단계나 3단계 중합

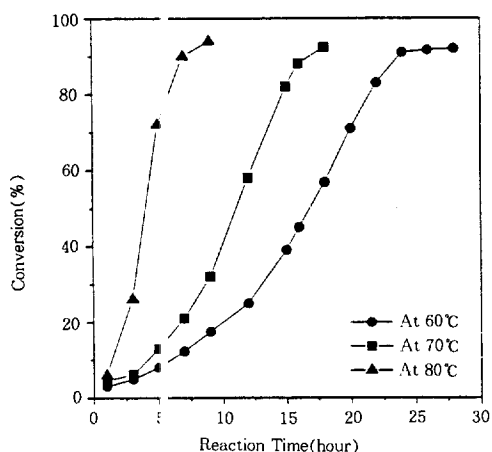


Fig. 4. Conversion of PS beads crosslinked with 0.5 mol% DVB at various temperatures (°C) (Initiator concentration : 2.1×10^{-3} mol/L H_2O). (▲) 60, (■) 70, and (●) 80.

시 새로 부가되는 단량체가 기존 입자의 표면에 중합되는 과정에서의 물질이동 관계를 고려하여 반응기의 회전 속도를 감소시키면서 조절하였다.

Fig. 5는 60 °C에서 2 mol% DVB로 16시간 동안

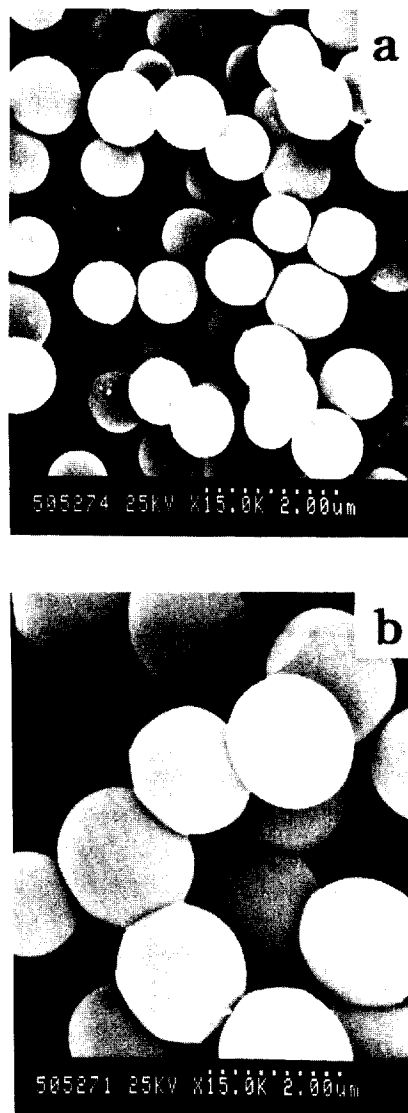
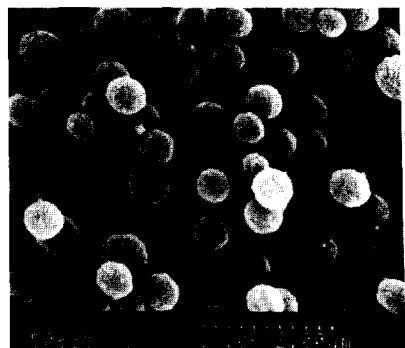


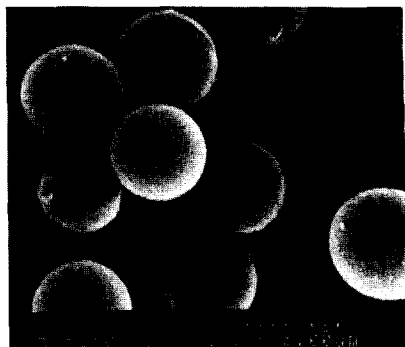
Fig. 5. SEM micrographs of PS beads prepared by seed polymerization at 60 °C. (a) First stage latex particles of PS with 2 mol% DVB (bead size : 0.9 μm) and (b) second stage latex particles of PS with 5 mol% DVB (bead size : 1.8 μm).

중합시켜 seed를 합성하고, 2단계에서는 DVB의 함량을 5 mol%로 변화시키면서 24시간 동안 가교시켜 합성한 PS 비드의 SEM 사진이다. 1단계에서 합성된 구형의 PS seed는 약 $0.9\ \mu\text{m}$ 이었으며, 2단계에서의 비드는 약 $1.8\ \mu\text{m}$ 로 입자직경이 증가하였으며 분포도가 고르게 가교된 구형을 나타냈다. 수용액에 대해서 아주 작은 용해도를 갖는 스티렌 단량체의 경우, 미셀화 메커니즘에 의한 제 1차 핵형성은 seed에서의 핵형성에 비해 일어날 확률이 적다고 알려져 있다.¹⁸ 표면활성제 올리고머릭 자유라디칼은 다단계 반응에서 새로운 입자성장을 개시하고 미셀을 형성하기 보다는 입자직경이 큰 seed 입자들에 흡착되는 빈도가 크다.¹⁹ 이 결과와 마찬가지로 2, 3단계에서는 반응 초기에 1단계에서 생성된 성장하는 입자와 단량체 방울이 상분리를 이루지만 핵성장장에 의한 새로운 작은 입자가 생성되기보다는 이미 존재하고 있는 입자에 단량체가 흡착되는 경향이 큼을 알 수 있다. 따라서 반응이 진행됨에 따라 입자직경이 큰 단분산성 분포도를 보이는 것이라 생각된다. 올리고머릭 자유라디칼이 seed 입자에 흡착할 때, 이러한 표면활성제들은 비드의 내부에서 성장하는 라디칼과, 비드의 표면에 존재하는 개시제 일부로부터 분해된 과황산(sulfate) 이온과 함께 그 자체를 배열시킨다. 결국 분포도가 고른 구형의 비드는 표면근처의 비드 내부로부터의 연속된 중합에 의해 생성되는 것으로 믿어진다. 왜냐하면 만약 위와 같은 메커니즘이 아니고 자유라디칼이 비드표면에 자리한다면, seed 중합이 일어나는 동안 결합에 의해 성장하는 입자의 표면에서 고분자 라디칼의 반응이 종결되므로 중합 생성물은 돌출된 모양 혹은 비대칭의 비드로 생성될 것이기 때문이다.^{20,21} 또한 다단계 중합반응에서 돌출되거나 비대칭을 이루는 입자는 스티렌 단량체와 DVB의 반응성의 차이와 P(S)와 P(DVB-S) [DVB와 스티렌의 공중합체]의 상분리, 그리고 단량체의 팽윤에 의한 상분리 현상 등으로 인해 기인하는 결과이므로, 본 연구에서의 생성물은 가교제의 분포가 고르게 되었다고 생각된다.

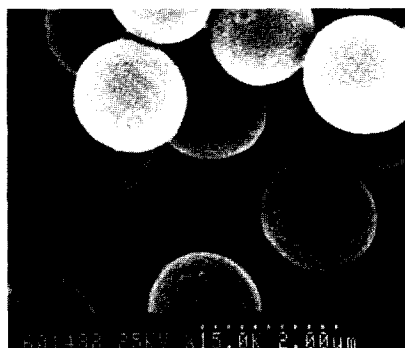
Fig. 6은 $60\ ^\circ\text{C}$ 에서 DVB 농도를 8 mol%로 하여 12시간 동안 반응시켜 seed를 합성한 다음, 2단계에서는 DVB의 함량을 10 mol%로 하여 12시간 동안, 그리고 3단계에서는 DVB의 함량을 12 mol%로 변



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. SEM micrographs of PS beads at $60\ ^\circ\text{C}$. (a) First stage latex particles of PS with 8 mol% DVB, (b) second stage latex particles of PS with 10 mol% DVB, and (c) third stage latex particles of PS with 12 mol% DVB.

화시키면서 16시간 동안 반응시켜 합성한 PS 비드의 SEM 사진이다. 1단계에서 합성된 구형의 PS 비드는 약 $0.85\ \mu\text{m}$ 이었으며, 2단계에서는 약 $1.55\ \mu\text{m}$

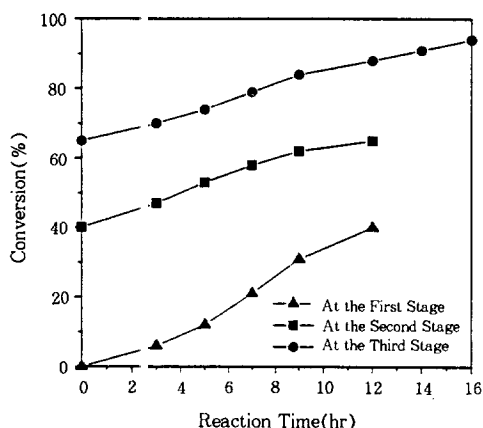
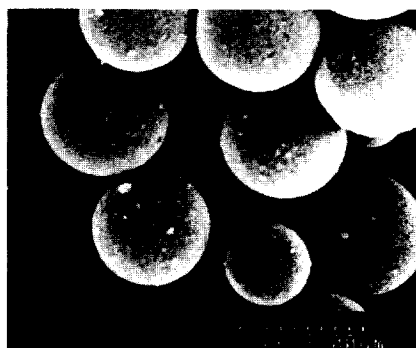


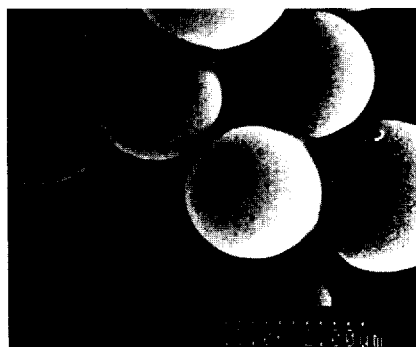
Fig. 7. Conversion of PS beads prepared at each stage. (▲)First stage (PS beads with 8 mol% DVB), (■)second stage (PS beads with 10 mol% DVB), and (●)third stage (PS beads with 12 mol% DVB).

그리고 3단계에서는 약 $2.0 \mu\text{m}$ 로 입자직경이 증가하였다. 그러나 3단계 합성에 이르면서 새로운 2차 핵 생성으로 인한 작은 비드가 관찰되어 단분산성이 좀 떨어지는 결과를 얻었다. 그렇지만 Fig. 7에 나타난 것처럼 seed 중합에서 각각의 단계에서의 전환율은 증가하면서 비드의 크기는 평균적으로 증가함을 보였다.

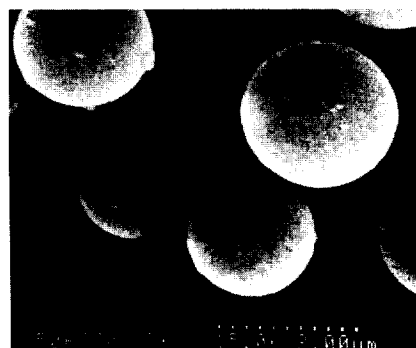
Fig. 8은 Fig. 6에서 행한 반응과 같은 조건에서 합성한 비드를 단지 3단계에서 반응시간이 각각 12, 13 및 16시간으로 변화에 따른 PS 비드의 입자 크기와 분포도를 관찰한 사진이다. 시간이 경과함에 따라 PS 비드의 입자직경이 증가하였고, 마지막 단계에서의 입자의 크기는 감소하는 경향을 보였으며 대체로 분포도가 고른 구형이었다. 그러나 이미 존재하고 있는 비드로부터의 올리고머릭 라디칼의 흡착에 의한 성장이나, 수용액에서 올리고머릭 라디칼의 미셀화에 의해 새로운 입자가 형성되려는 경향성이 있으며, 또는 생성된 고분자 seed가 가교되어 있는 상태에서 단량체의 팽윤도가 급격히 감소하여 수용액상의 단량체 농도가 증가함으로써 새로운 입자가 조금 생성될 수 있는 가능성도 있다. Fig. 8에서 관찰된 새로운 입자의 생성은 위와 같은 이유에서 만들어졌다고 생각되며, 16시간 동안 반응시킨 최종 입자의 크기는 약 $2.6 \mu\text{m}$ 까지 성장하였다. 또한 반응시 교반기와 반응기의 접촉으로 인한 입자들간의 상호 충돌이나 반응 교



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. SEM micrographs of PS beads prepared by seeded polymerization in the third stage at 60°C . (a) 12hr, (b) 13hr, and (c) 14hr.

반의 불균형으로 인해 성장이 채 이르지 못한 작은 입자가 관찰되기도 하였다. 결국 지금까지의 실험 결과를 고찰해 볼 때 무유화 상태에서 seed 유화중합에 의해 마이크론 단위 이상의 단분산상 고분자 비드의 생성이 가능함을 보여주고 있다. 보다 낮은 중합조건

과 반응기의 크기. 반응기의 크기에 따른 반응물의 부피, 그리고, 교반기의 조절에 의해 모든 반응물에 같은 회전수를 부여한다면 입자의 크기가 고르며 수 마이크로 크기의 고분자 비드를 생성할 수 있으리라 생각한다.

결 론

반응조절이 용이한 반회분식 방법에 의하여 유화제를 첨가하지 않고 단량체인 스티렌과 가교제인 DVB를 공중합시켜 입자직경의 분포도가 일정하게 가교된 마이크로 단위 이상의 PS 비드를 합성하였다. 80 °C에서 가교제 10 mol%로 합성한 비드의 형태학 분석 결과, 각각의 반응 시간에서 단일 분산상의 입경분포를 갖는 비드가 관찰됨으로써 새로운 입자의 핵형성 없이 균일하게 계속 성장하는 것으로 판단된다. DVB의 함량을 변화시키면서 80 °C에서 9시간 동안 합성한 PS 비드의 입자 직경은 약 380~505 nm 범위에서 단일 분산상의 구형을 나타내었고, 온도가 낮을수록 비드의 직경은 커진 반면에 전환율은 감소하였다.

유화제를 첨가하지 않은 다단계 유화중합으로, 이미 존재하고 있는 비드에서의 핵형성에 의해 직경이 2 μm 이상인 분포도가 고르게 가교된 PS 비드를 합성하였다. 그 전단계에 비해 다음 단계에서는 PS 비드가 합성될 때 입자직경은 증가하였으며 마지막 단계에서도 입자직경은 증가하나 입자의 수는 감소하는 경향을 보였다. 또한 seed 입자의 크기가 커짐에 따라 젤 및 Trommsdorff 효과에 의해 점도가 상승하고 따라서 입자당 흡착되는 올리고머릭 라디칼의 수도 증가하므로 그 다음단계에서의 전환율은 증가하였다. 다단계 유화중합은 비드 내부에서 올리고머릭 라디칼이 연속적으로 흡착되므로 분포도가 고른 구형의 비드를 생성하였다고 생각된다. 만약 자유라디칼이 비드표면에 자리한다거나 seed 중합이 일어나는 동안 상분리 현상으로 새로운 핵형성이 일어난다면, 결합에 의해 성장하는 입자의 표면에서 고분자 라디칼의 반응이 종결되므로 그 후의 중합생성물은 돌출된 모양 혹은 비대칭형의 비드로 생성될 것이다.

무유화제하의 seed 중합에 의한 다단계 유화중합 방법으로 입자크기의 분포도가 일정하면서 직경이

10 μm 이내의 비드를 생성하는 것이 목적이나, 이 연구결과를 토대로 한 많은 노력의 결과가 곧 다시 발표될 예정이다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 인하대학교 연구 보조비로 수행되었음에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Zou, V. Derlich, K. Gandhi, M. Park, L. Sun, D. Kriz, Y. D. Lee, G. Kim, J. J. Aklonis, and R. Salovey, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 1909 (1990).
2. D. Zou, S. Ma, R. Guan, M. Park, L. Sun, J. J. Aklonis, and R. Salovey, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 137 (1992).
3. K. Gandhi, M. Park, L. Sun, D. Zou, C. X. Li, Y. D. Lee, J. J. Aklonis, and R. Salovey, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 2707 (1990).
4. M. Park, K. Gandhi, L. Sun, R. Salovey, and J. J. Aklonis, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1158 (1990).
5. Y. J. Cha and S. Choe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 147 (1995).
6. M. R. Grancio and D. J. Williams, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **8**, 2617 (1970).
7. R. M. Fitch and L. B. Shin, *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, **56**, 1 (1975).
8. C. I. Rao, D. P. Gundlach, and R. T. Nelsen, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3499 (1984).
9. A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, and J. Hearn, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2193 (1977).
10. H. Ono and H. Saeki, *Colloid. and Polym. Sci.*, **253**, 744 (1975).
11. M. Okubo, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 481 (1980).
12. M. Okubo, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 545 (1982).
13. J. Ugelstad, P. C. Mork, K. H. Kaggerud, T. Ellingsen, and A. Berge, *Adv. Colloid. Interf. Sci.*, **13**, 101 (1980).
14. A. T. Skjeltorp, J. Ugelstad, and T. Ellingsen, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **113**, 557 (1986).
15. H. R. Sheu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 653 (1990).

16. C. M. Cheng, F. J. Micale, J. W. Vanderhoff, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 235 (1992).
17. W. V. Smith and R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592 (1948).
18. F. A. Bovey and I. M. Kolthoff, *J. Polym. Sci.*, **5**, 487 (1950).
19. J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **72**, 161 (1985).
20. H. R. Sheu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 629 (1990).
21. J. Hearn, M. C. Wilkinson, A. R. Goodall, and M. Chainey, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1869 (1985).