

고분자용액 내에서 침전중합법에 의한 Polystyrene Microsphere의 합성

김 영 준[†] · 김 공 수* · 조 석 형**

충남산업대학교 공업화학과, *충북대학교 공업화학과, **해전전문대학 공업화학과

(1996년 12월 2일 접수)

Synthesis of Polystyrene Microspheres by Precipitation Polymerization in Polymer Solution

Young Jun Kim[†], Kong Soo Kim*, and Suk Hyeong Cho**

Department of Industrial Chemistry, Chungnam Sanup University, Honsung-eup 350-800, Korea

*Department of Industrial and Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

**Department of Industrial and Engineering Chemistry, Hyejeon Junior College, Honsung-eup 350-800, Korea

(Received December 2, 1996)

요 약: Polystyrene microsphere는 styrene (St)을 poly(acrylic acid)/ethanol 용액 중에서 침전중합시켜 제조하였다. Polystyrene microsphere는 PAA의 농도, PAA와 모노머의 비율 및 용매의 성질에 따라 침전중합에 의해 크기가 다르게 합성하였다. PAA 용액의 농도가 증가함에 따라 polystyrene microsphere의 입자크기는 작아졌으나 모노머인 St의 양이 증가할수록 입자의 크기는 증가하였다. 용매의 용해도 파라메타의 값을 변화시켜 중합한 결과 용해도 파라메타 값이 증가할수록 polystyrene microsphere의 입자 크기가 작아지는 경향을 나타내었다. Polystyrene microsphere의 입자 크기는 0.1 μm 에서 0.35 μm 까지 중합조건에 따라 조절할 수 있었다.

ABSTRACT: Polystyrene microsphere was prepared by precipitation polymerization of styrene (St) in poly(acrylic acid)/ethanol solution. Polystyrene microspheres with various size were obtained by changing the concentration of poly(acrylic acid) (PAA), styrene monomer and nature of solvents. The particle size of polystyrene microspheres decreased with increasing the concentration of PAA and increased with that of styrene monomer. With increasing solubility parameter of solvents, the particle size decreased. The size of polystyrene microspheres was controlled by four experimental condition from 0.1 μm to 0.35 μm .

Keywords: microsphere, polystyrene, precipitation polymerization, polymer solution.

서 론

고분자 microsphere는 범용재료로서 안료, 접착제, 토양 안정제, 피혁가공제, 코팅제, 도료 등으로¹⁻⁴ 많이 사용되어 왔으며, 최근에는 넓은 비표면적을 가지고 있고, 반응성이 우수하며, 낮은 점도 특성을 나타내기 때문에 고기능성 재료로서⁵ 그 응용성이 중요시되고 있다. 즉 일반 수지막으로서 무기입자의 안정된 분산성을 갖는 방열, 방습, 방전자파용 등으로의 이용, 표면에 형광색소나 효소 등을 고정화시킨

bioreactor,⁶ 또는 용액 내에서 항원·항체 반응을 입자간의 표면 응집 반응으로 검지하는 임상 검사용 진단용 시약,⁷ 입자 내에 자성 입자를 혼입시켜 외부 자장으로 세포의 유도, 분리, 회수가 가능한 약물전달체 (drug delivery system; DDS) 등에^{8,9} 대한 연구가 이루어지고 있다.

고분자 microsphere를 제조하는 방법으로는 미셀 (micelle)이나 모노머 droplet 등과 같이 공간적으로 제한된 범위 내에서 중합함으로써 microsphere 사이의 응집을 억제하는 중합 방법인 유화중합,¹⁰⁻¹²

현탁중합 등이¹³⁻¹⁷ 있으나 입자 분포폭이 넓고, 입자 크기가 크며 유화제의 혼입에 의한 입자 표면의 오염, 사용 가능한 모노머의 제한성, 반응계 중의 모노머의 농도를 높일 수 없다는 점, 양친용매성 모노머에는 적용이 불가능하다는 단점 등을^{18,19} 가지고 있다. 또한, 상분리 구조를 갖는 입자를 제조하는 방법으로서 블록 공중합체나 그라프트 공중합체를 선택용매 중에서 미셀을 형성시키거나 microseparation에 의한 구상의 domain을 형성시킨 후 core 부분만을 가교시켜 가교시키지 않은 corona 부분과 성분이 다른 core-corona형이나 core-shell형의 microsphere를 제조하는 방법이^{20,21} 보고된 바 있다.

본 연구에서는 상기의 단점을 보완하여 순수한 microsphere를 고수율로 얻는 방법으로서 polyacrylic acid (PAA) 용액 중에서 침전중합법으로 단분산성의 매우 작은 크기의 polystyrene microsphere를 합성하였으며 그의 입자 크기 및 분포를 SEM으로 관찰하였다.

실 험

시 약. 본 연구에 사용한 polyacrylic acid (PAA) (Aldrich Co LTD 제)는 구입한 시약을 그대로 사용하였으며, styrene (Hayashi Pure Chemical Industries LTD., Japan 제) 모노머는 질소기류 하에서 감압증류하여 사용하였다. 개시제인 BPO는 일급 시약을 그대로 사용하였고, 메탄올, 에탄올 등 알코올류는 증류하여 사용하였다.

Microsphere의 합성. PAA를 각각의 농도로 실온에서 에탄올로 충분히 팽윤시킨 다음, St과 BPO를 함량에 따라 전체무게에 대한 무게비(w/w)로 혼합하고, 12시간 4℃에서 방치한 다음 60℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 생성된 microsphere를 회수하기 위하여 과량의 에탄올을 가하여 혼합물 속에 있는 PAA를 녹인 후 원심분리하였다. 원심분리한 상정액을 털어내고 에탄올로 5차례 씻은 후 실온에서 건조하여 백색 분말의 polystyrene microsphere를 얻었다.

입자 크기 및 분포 측정. 건조시킨 분말 시료를 grid 위에 얇게 펼친 후 gold coating하여 SEM (Hitachi S-2500C)으로 입자의 크기와 형태를 관찰하였다.

또한 입자의 분포를 측정하기 위하여 microsphere를 에탄올에 0.1 wt% 이하로 분산시킨 후 입자 크기 분석기 (ELZONE 280PC)로 입자의 크기와 분포를 관찰하였다.

결과 및 고찰

유화제나 안정제 등이 포함되지 않은 순수한 단분산성 polystyrene microsphere를 얻기 위해 고분자 용액 중에서 침전중합법으로 합성하였다. 침전중합법은 모노머에 대해서는 양용매이고 중합된 폴리머에 대해서는 비용매인 시스템에서 중합함으로써 중합 전에는 균일상의 계이고 중합 후에는 불균일상으로 되는 계로 중합체를 제조하는 방법이다.

이 시스템은 PAA 사슬의 입체적 장애에 의해 반

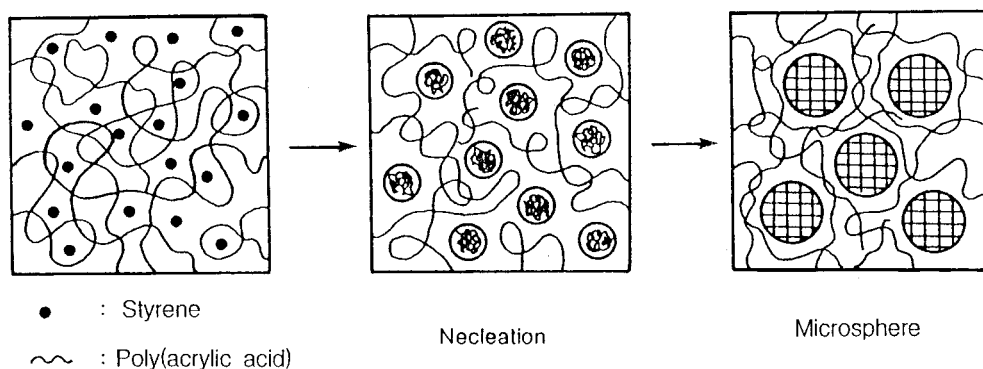


Figure 1. Mechanism for the formation of polystyrene microspheres by precipitation polymerization in poly(acrylic acid)/ethanol solution.

Table 1. Precipitation Polymerization of Polystyrene in Poly(acrylic acid)/Ethanol Solution at 60 °C

RUN. NO	PAA (%)	St (g)	water (%)	solvents	yields (%)
PAA-1	10				90
PAA-2	15	1	—	ethanol	95
PAA-3	20				96
PAA-4	25				98
St-1		0.5			93
St-2	20	1	—	ethanol	95
St-3		1.5			95
St-4		2			96
W-1			2.5		94
W-2	20	1	5.0	ethanol	95
W-3			7.5		96
W-4			10.0		95
S-1				methanol	97
S-2	20	1	—	iso-propanol	92
S-3				<i>t</i> -butanol	90

Initiator : BPO=10 mg/g St.

응 공간을 제한하여 microsphere 상호간의 응결을 억제함으로써 조미립자 microsphere를 제조하는 방법이다. 즉 Fig. 1에서 보는 바와 같이 PAA 용액 중에서 St 모노머가 중합되면서 핵을 형성하고 고분자화된 polystyrene은 PAA 사슬에 의해 반응공간이 제한되기 때문에 입자간 응결이 일어나지 않고 계속 중합되어 microdomain을 형성함으로써 작은 크기의 균일한 microsphere가 형성된다고 생각된다. Polystyrene microsphere는 Table 1과 같이 합성하였다.

PAA의 농도를 10~25 wt%로 변화시켜 합성한 polystyrene microsphere의 SEM사진을 Fig. 2에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이, PAA의 농도가 증가할수록 입자 크기는 300~150 nm로 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 PAA의 농도가 증가할수록 일정한 부피 내에서 PAA 사슬의 입체적 장애가 커져 St가 중합할 수 있는 공간을 제한해 주기 때문이라고 생각된다.

Fig. 3은 모노머인 St의 농도를 2.5~10 wt%까지 변화시켜 합성한 polystyrene microsphere의 SEM 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이, St의 농도가 증가할수록 polystyrene microsphere의 크기가 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 모노머의 농도가 증가할

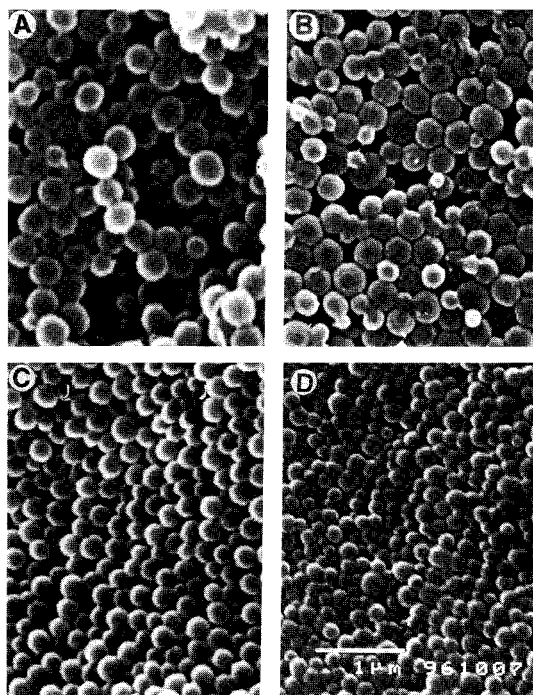


Figure 2. Scanning electron micrographs of polystyrene on PAA concentration (wt%) at St (wt%)=5 (A: 10, B: 15, C: 20, D: 25).

록 중합되면서 생성된 핵 내로 모노머가 많이 혼입됨으로써 microsphere의 크기가 증가되는 것이라고 생각된다.

용매의 성질을 변화시키기 위해서 에탄올에 증류수를 2.5~10 wt%로 혼합하여 중합한 polystyrene microsphere의 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 증류수를 에탄올에 혼합하는 경우 그 한계는 약 10 wt%로서 그 이상 혼합할 경우에는 모노머가 용매에 용해되지 않았다. 사진에서 보는 바와 같이 증류수의 혼합량이 7.5 wt%까지는 microsphere가 잘 형성되는 것을 알 수 있으나 10 wt%의 경우는 불균일한 microsphere가 형성되는 것을 알 수 있었고 이것은 모노머가 혼합용매에 잘 용해되지 않은 상태에서 중합되었기 때문으로 생각된다.

사용한 용매의 성질 즉 용해도 파라메타의 값에 따라 중합한 결과는 Table 2와 Fig. 5와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 용해도 파라메타의 값이 증가할수록 polystyrene microsphere의 크기가 증가하는 것

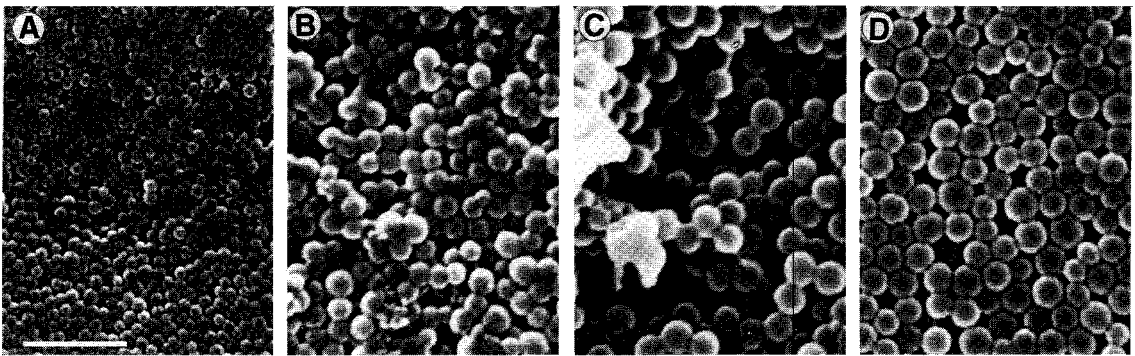


Figure 3. Scanning electron micrographs of polystyrene microspheres in different styrene monomer concentration (wt%) (A: 2.5, B: 5, C: 7.5, D: 10).

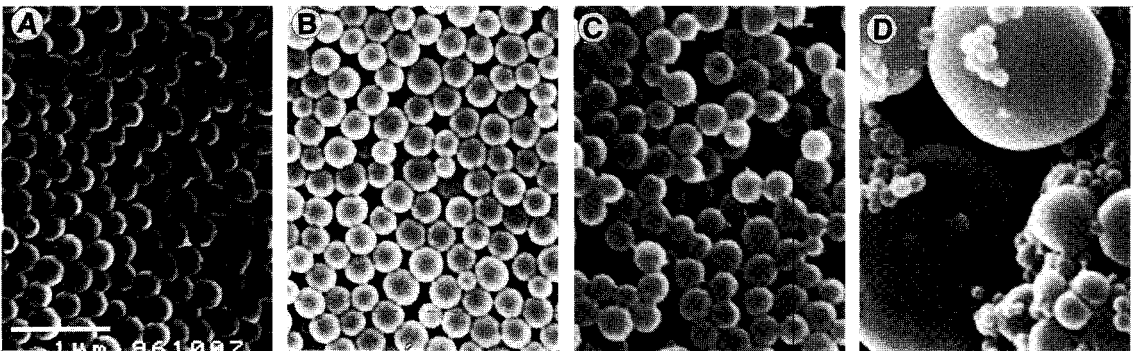


Figure 4. Scanning electron micrographs of polystyrene microspheres on different water content (wt%) in poly (acrylic acid)/ethanol solution (A: 2.5, B: 5, C: 7.5, D: 10).

Table 2. The Effect of Solubility Parameter on Particle Size

solvent	solubility parameter δ (J/cm ³) ^{1/2}	particle size (nm)
<i>t</i> -butanol	21.7	100
propanol	24.3	130
methanol	29.7	150

을 알 수 있으며 이것은 용매 중에서 PAA가 용해도 파라메타 값이 증가할수록 잘 팽윤되어 St 모노머가 중합할 수 있는 공간을 비교적 넓게 제공하기 때문이라고 생각한다.

본 연구는 초미립자의 순수한 polystyrene microsphere를 고수율로 얻을 수 있는 제조방법으로서 St 모노머를 PAA 용액 중에서 침전중합시켜 균일한 크기의 microsphere를 얻을 수 있었다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 침전중합법에 의해 합성한 polystyrene microsphere는 PAA의 농도, PAA와 모노머의 비율 및 용매의 성질에 따라 100 nm~350 nm의 크기로 조절이 가능하였고 구형의 단분산성이었다.

2. PAA 용액의 농도가 증가함에 따라 polystyrene microsphere의 입자 크기는 작아졌으나 모노머인 St의 양이 증가할수록 입자의 크기는 증가하였다.

3. 용매에 물을 첨가하였을 때 물의 양이 10 wt% 이하에서는 균일한 입자가 형성되었으나 그 이상에서는 균일한 입자가 형성되지 않았다.

4. 용매의 성질 즉 용해도 파라메타의 값을 변화시켜 중합한 결과 소수성이 증가할수록 polystyrene microsphere의 입자 크기가 작아지는 경향을 나타내었다.

감사의 글: 이 논문은 1995년도 충남산업대학교 학술조성연구비에 의해 연구되었습니다.

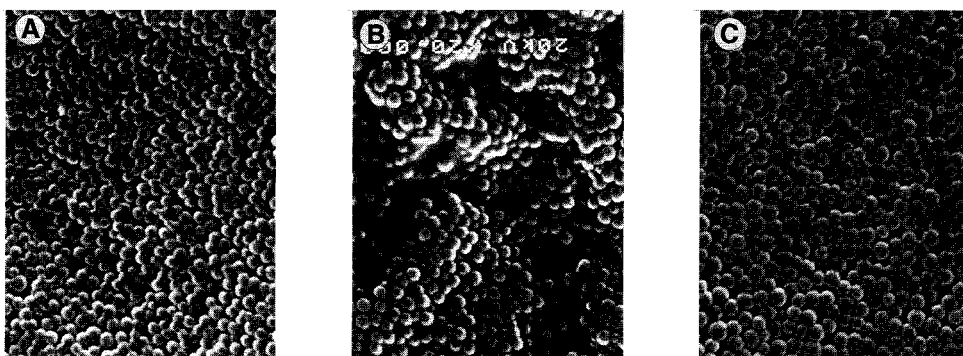


Figure 5. Scanning electron micrographs showing the effect of solubility parameter at PAA/St (wt%)=20/5 (A: *t*-butanol, B: propanol, C: methanol).

참 고 문 헌

1. H. Mizama, *Powder Sci. Eng.*, **18**, 29 (1986).
2. K. Furusawa, Y. Kimmura, and T. Tagawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **109**, 69 (1986).
3. H. Kawaguchi, *Surface*, **25**(2), 99 (1987).
4. H. Mizama, *J. Surface Soc.(Japan)*, **8**(5), 150 (1987).
5. K. Ishigawa, *Chem. Ind.*, **45**(5), 63 (1992).
6. R. Rembaum and W. J. Dreyer, *Science*, **208**, 364 (1980).
7. M. Shahar, H. Meshulam, and S. Margel, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 203 (1986).
8. H. Kitano, *Kobunshi*, **36**, 660 (1987).
9. C. M. Klech and X. Li, *J. Pharm. Sci.*, **79**, 999 (1990).
10. C. Graillat, C. Pichot, A. Guyot, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **24**, 427 (1986).
11. C. S. Chern and G. W. Poehlein, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **25**, 617 (1987).
12. M. Chainey, J. Hearn, and M. C. Wilkinson, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **25**, 505 (1987).
13. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **24**, 2995 (1986).
14. J. W. Goodwin, L. Antl, R. D. Hill, and R. H. Ottewill, *Colloids and Surface*, **17**, 67 (1986).
15. O. Okey, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 307 (1987).
16. C. K. Ober and M. L. Hair, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **25**, 1395 (1987).
17. S. K. Saha and A. K. Chaudhuri, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **25**, 519 (1987).
18. H. Kawaguchi, H. Hoshino, H. Amagasa, and Y. Ohtuka, *J. Colloid Interface Sci.*, **97**, 465 (1984).
19. M. Okubo, M. Uno, S. Kamei, and T. Matsumoto, *Kobunshi Ronbunshu*, **44**, 123 (1987).
20. M. H. Park, K. Ishizu, and T. Fukutomi, *Polymer*, **30**, 202 (1989).
21. R. Saito, K. Ishizu, and T. Fukutomi, *Polymer*, **31**, 679 (1990); **32**, 531(1991); **32**, 2258 (1991).