

분산중합에 의한 단분산의 Poly(styrene-co-butyl acrylate) 미립자 제조

서형주 · 안주현* · 이기창†

경상대학교 공과대학 고분자공학과 · 첨단소재연구소, *경상대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 2월 10일 접수)

Preparation of Uniform Size-Poly(styrene-co-butyl acrylate) Particles by Dispersion Polymerization

Hyeon-Joo Seo, Jou-Hyeon Ahn*, and Ki-Chang Lee†

Department of Polymer Sci. & Eng. AMRI, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

†e-mail: kcleee@nongae.gsnu.ac.kr

(Received February 10, 1998)

요약: Isopropanol/water 분산매 하에서 styrene (St)/butyl acrylate (BA) (100/0~0/100 wt%)의 분산중합을 poly(vinyl pyrrolidone)과 2,2'-azobis(isobutyronitrile)을 각각 안정제와 개시제로 하여 70~80 °C에서 행하였다. St/BA 단량체 조성이 100/0~50/50 wt% 범위에 걸쳐, 제조한 라텍스는 평균입자경이 1.28~2.12 μm 의 단분산성을 보이는 반면, BA 단량체 75 wt%에서는 2.72 μm 의 다분산 분포를 보였다. 일반적으로 BA 함량이 증가할수록 라텍스의 평균입자경은 증가하였고 고분자 미립자의 분자량은 감소하였다. 또한, St/BA (50/50 in wt%)의 분산중합을 행하여 단량체 농도, 안정제의 분자량 및 농도, 개시제의 종류 및 농도, 중합온도, 가교단량체의 농도, 교반기의 종류, isopropanol/water의 중합분산매 조성 등의 중합 조건에 따르는 poly(St/BA, 50/50 wt%)라텍스의 입자경 및 입자경 분포를 조사하였다.

ABSTRACT: Dispersion copolymerization of styrene (St) and butyl acrylate (BA) (100/0~0/100 wt%) in isopropanol/water medium was carried out at 70~80 °C in the presence of poly(vinyl pyrrolidone) and 2,2'-azobis(isobutyronitrile) as steric stabilizer and initiator, respectively. The resulting poly(St/BA) latexes, containing 100/0~50/50 wt% in St/BA monomer compositions, were found to be monodisperse particle diameter of 1.28~2.12 μm . But, the poly(St/BA) latex, containing 25/75 wt% in St/BA monomer composition, was found to have a broad size distribution with average particle diameter of 2.72 μm . Particle size of the poly(St/BA) latexes was in general increased and molecular weight of the latex particles was decreased with increasing BA wt%. Dispersion polymerization of St/BA (50/50 in wt%) was also carried out to investigate the effect of concentration of monomer, molecular weight of PVP stabilizers and its concentration, initiator types and its concentration, polymerization temperatures, agitation types, and isopropanol/water ratios on particle size and size distribution of the resulting latexes.

Keywords: dispersion polymerization, steric stabilizer, poly(styrene/butyl acrylate) latex, monodisperse particle, solubility parameter.

서 론

최근에 단분산 분포를 갖는 마이크론 크기의 고분자 미립자 제조 및 이를 이용한 공업적 응용에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 마이크론 크기의 고분자 미립자 응용 분야로는 코팅제,¹⁻³ 토너,^{4,5} 크로마토그래피용 각종 충전제,^{6,7} 용액 내에서 항원·항체 반응을 입자간의 표면 응집 반응으로 검지하는 임상 검사용 진단시약,⁸ 고분자 촉매의 지지체⁹ 등이다. 이러한 마이크론 크기의 고분자 미립자 제조 방법은 일반적으로 비균일계 중합으로 현탁중합,⁹ 무유화제 유화중합,^{10,11} 반회분식 유화중합을 이용한 씨드-팽윤 중합법,^{12,13} 무중력 하에서 유화중합,¹⁴ 그리고 분산중합¹⁵⁻³² 등이 알려져 있다. 현탁중합은 단량체 방울을 초강력 homogenizer에 의해 10~2000 μm 으로 잘게 쪼개 중합하는 방법으로, 초래하는 단량체 방울의 분포가 일반적으로 넓고 중합도중 단량체 방울들의 콜로이드 불안정성으로 인해 고분자 미립자의 입자크기 및 분포 조절이 어렵다는 단점이 있다.⁹ 유화중합은 주로 submicron크기의 구상 고분자 미립자를 제조하는데 사용하지만 최근에 무유화제 유화중합,^{10,11} successive seeding 유화중합^{12,13} 및 무중력 하에서 유화중합에¹⁴ 의해 약 1~100 μm 크기의 단분산의 polystyrene (PS)미립자를 제조할 수 있는 방법이 보고된 바 있다. 그러나, 이 방법들은 제조과정이 복잡하고, 장시간을 요하며, 저 고형분에 한정한다는 단점을 갖는다.

반면에, 최근에 알려진 극성 분산매계 분산중합은¹⁵⁻²⁶ 기존의 현탁중합 및 유화중합에 비해 제조과정이 간단하고, 단시간에 걸쳐 1~10 μm 의 균일한 입자경의 구상 고분자 미립자를 제조할 수 있다는 장점을 갖는다. 분산중합은 분산매의 극성도에 따라 극성 분산매계¹⁵⁻²⁶ 또는 비극성 분산매계로^{1-3,27-30} 분류되며, 이들은 유화중합 반응과 더불어 비균일계 반응에 속하나, 넓은 범위의 단량체에 적용할 수 있고, 극성기를 갖는 단량체 중합에도 용이하게 사용할 수 있다는 장점 때문에 최근 들어 많은 연구와 관심이 모여지고 있다.

극성 분산매 하에서의 분산중합은 현재까지 주로 styrene (St)과^{15-18,20,25} methyl methacrylate (MMA),^{15,21} butyl methacrylate (BMA) 등의¹⁹ 몇몇 단량체를 대상으로 1~10 μm 의 균일한 입자경을

갖는 구상 고분자를 성공적으로 제조하였을 뿐 기타 단량체 및 공단량체에^{21-24,26} 대해선 별로 알려진 바가 없다. 특히, 본 연구에서는 토너에 사용 가능한 고분자 미립자성분으로^{4,5} St과 BA를 선정하고 이들 단량체들의 분산공중합을 단량체 농도, 안정제의 분자량과 농도, 개시제의 종류와 농도, 중합 온도, 가교제의 농도, 교반기의 종류, 중합 분산매의 극성도 등의 반응 조건에 따라 poly(St/BA) 라텍스를 제조하여 단분산 분포를 갖는 마이크론 크기의 단분산 미립자 제조 조건을 확립하고자 하였다.

실 험

시 약. 본 연구에 사용한 단량체는 styrene (St, Junsei)과 *n*-butyl acrylate (BA, Junsei)를 10% 가성소다 수용액으로 세척 후 질소기류 하에 감압증류하여 -10 $^{\circ}\text{C}$ 로 냉장 보관한 상태에서 사용하였다. 이 외의 모든 시약들은 정제 없이 사용하였다. 가교제로서 divinylbenzene (DVB, Aldrich), 개시제는 2,2'-azobis (isobutyronitrile) [AIBN (반감기 = 289분, 70 $^{\circ}\text{C}$, toluene),³⁴ Junsei], 2,2'-azobis (2-methylbutyronitrile) [AMBN (반감기 = 500분, 70 $^{\circ}\text{C}$, toluene),³⁴ Wako], benzoyl peroxide [BPO (반감기 = 1049분, 70 $^{\circ}\text{C}$, toluene),³⁴ Fluka], 안정제는 분자량이 각각 다른 세 가지 poly(*N*-vinyl pyrrolidone) (PVP, Sigma)을 사용하였다 (K-10 : 10000, K-30 : 40000, K-90 : 360000). 중합 분산매로는 isopropanol (시약 1급, 덕산화학(주))과 증류수 (double-distilled deionized water)를 혼합하여 사용하였다.

분산중합. Poly(St/BA) 라텍스는 bottle 분산중합에 의해 행하였다. Table 1에서 나타낸 첨가제를 원통형의 유리중합병 [2.7(D)×8.5(L) cm]에 부가한 후 용액이 투명할 때까지 충분히 용해하였다. 질소기류 하에 5분간 방치한 후 스크럽으로 봉하여 70~80 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 end-over-end 방법의 tumbler 반응기 (회전 속도 30 rpm) 속에서 24시간 중합반응을 진행하였다. 중합반응 종료 후 실온으로 냉각하여 시료로 하였다. 본 연구에서 수행한 모든 분산중합은 전환율이 85% 내외였다. 전환율은 중량법을 사용하여 측정하였다. 중합반응 종료 후 실온으로 냉각하여

약 1 g 정도의 라텍스를 채취하여 80 °C 건조기에서 일정한 무게가 될 때까지 건조하여 전환율을 계산하였다.

고분자 미립자의 입자경 측정. 라텍스 입자의 크기는 주사전자 현미경 (SEM, Jeol Jsm 6400)과 투과전자 현미경 (TEM, Jeol Jem 2010)을 사용하여 측정하였다. SEM의 경우, 합성한 라텍스 한 방울을 2~3 mL methanol에 희석하여 이중 한 방울을 aluminum stub 위에 위치한 cover glass 위에 떨어뜨려 충분히 건조한 후 금분으로 진공증착하여 15 kV 하에서 관찰하였다. TEM의 경우는 Formvar-카본 코팅한 grid를 이용하여 80 kV, cold stage에서 관찰하였다. 라텍스의 입자경 및 다분산 지수를 측정함에 있어서 적어도 SEM, TEM사진 상에 100개 이상의 입자를 세어 다음과 같은 식에 의해 $\overline{D}_n$, $\overline{D}_w$ 및 P.D.I를 계산하였다.

$$\cdot \overline{D}_n = \frac{\sum_{i=0}^N D_i}{N}$$

$$\cdot \overline{D}_w = \frac{\sum_{i=0}^N D_i^4}{\sum_{i=0}^N D_i^3}$$

$$\cdot \text{Polydispersity Index (P.D.I)} = \frac{\overline{D}_w}{\overline{D}_n}$$

분자량 측정. 본 연구에서 제조한 라텍스 미립자의 분자량 측정은 25 °C, Waters Styragel HR 칼럼 (pore size : 100, 500, 10⁴ Å)과 differential refractometer detector가 장착된 gel permeation chromatography (Waters 510)를 이용하여, THF (tetrahydrofuran) 용매 하에서 행하였다. 단분산 PS (분자량 : 5, 27, 107, 330 K)를 표준 시료로, 0.2%의 시료 농도, 200 µL의 시료 주사량, 1.0 mL/min의 흐름 속도 하에서 측정하였다. 분자량 측정을 위한 샘플들은 isopropanol/water (70/30 wt%) 용매로 2~3회 세척하여 건조한 후 사용하였다.

열 분석. St/BA 공중합체의 열적 성질은 DSC (differential scanning calorimetry, DuPont TA 2100)를 이용하여 승온속도 20 °C/min, -100 °C에

Table 1. Standard Recipe Used in St/BA Dispersion Copolymerization

ingredients	wt% ^a	amount (g)
St/BA	13.0	3.00
isopropanol/water(70/30 wt%)	85.6	19.82
AIBN	0.2	0.05
PVP	1.2	0.27

^a Based on total weight (23.14 g). Polymerization conditions : 75 °C (polymerization temperature), 30 rpm (tumbler).

Table 2. Solubility Parameters³⁴ of the Components Used in This Study

ingredients	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
isopropanol	11.5
water	23.4
St	9.3
BA	8.8
PSt	8.6
PBA	8.5

서 150 °C까지 질소분위기 하에서 측정하였다.

결과 및 고찰

St과 BA의 분산공중합. Fig. 1은 Table 1에 나타난 중합조건 하에서 5가지 다른 단량체 조성에 대한 분산공중합을 행하여 얻어진 St/BA 라텍스의 SEM 및 TEM사진이다. St/BA 단량체 조성이 100/0~50/50 wt% 범위에서는 1.28~2.12 µm 입자경의 단분산 미립자가 제조되었다 (Fig. 1(A)~(C)). 그러나 BA 단량체량이 증가한 St/BA (25/75 wt%) 단량체 조성에서는 평균 입자경이 2.72 µm인 다분산의 미립자가 생성되었다 (Fig. 1(D)). 또한 St/BA (0/100 wt%) 단량체 조성에서는 중합전과정에 걸쳐 고분자 미립자의 생성을 나타내는 turbidity가 관찰됨이 없이 투명한 용액상을 유지하였다.

St(M_1)/BA(M_2)의 공중합 반응성비는 $r_1=1.17$, $r_2=0.15$ 로 St이 BA보다 반응성이 우세하게 진행함을 예상할 수 있다.³³ Table 2는 단량체 및 중합분산 매들의 용해도 파라미터를³⁴ 나타내었으며 Table 3은 St/BA 분산공중합에 대한 중합반응 초기에서의 중합반응물의 용해도 파라미터와 생성된 라텍스 고분자의 분자량 및 유리전이온도를 나타내었다. 분산중합은 중합 전에 모든 첨가물들이 (단량체, 분산매, 개

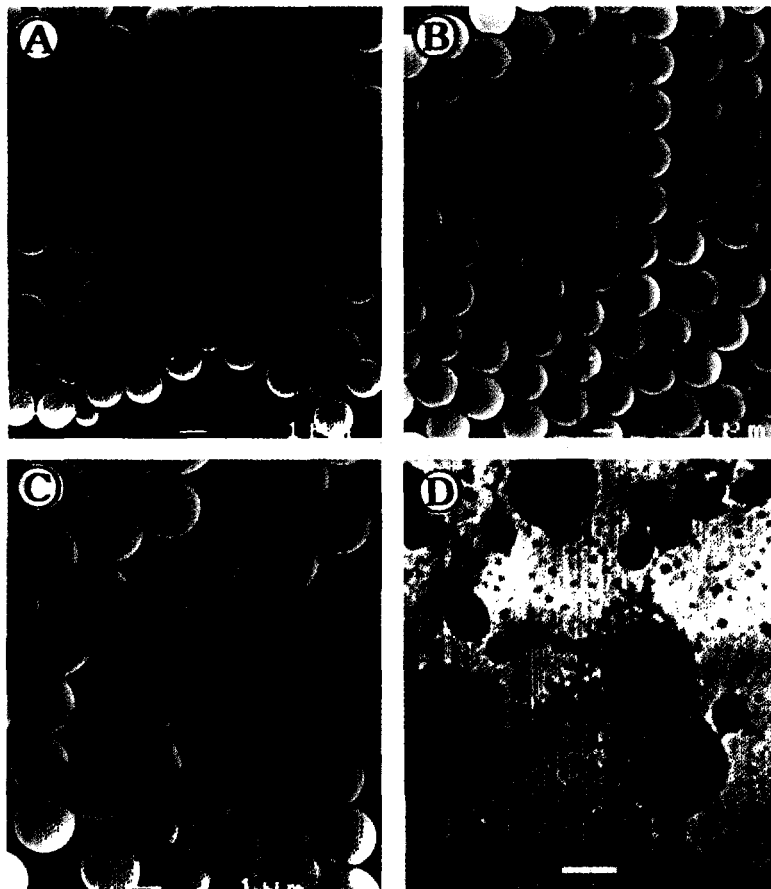


Figure 1. SEM (A), (B), (C) and TEM (D) micrographs of poly(St/BA) dispersions at 4 different monomer concentrations: (A) 100/0, (B) 75/25, (C) 50/50, (D) 25/75 wt%.

시제, 안정제 등) 균일한 액체상을 구성하지만 개시제 분해로 인해 단량체들의 중합이 개시되면 짧은 시간 내에 비균일상의 라텍스 분산을 형성한다. 즉, 중합초기에는 용액중합이 진행되어 올리고머 라디칼들이 생성되며 이들은 homogeneous³² 및 coagulative 기구에³² 의해 steric stabilizer의 graft화 또는 흡착에 의해 안정화되어 궁극적인 입자가 생성된다. 입자가 생성된 후 분산매의 solvency, 단량체 및 개시제의 분배계수(partition coefficient) 등 기타 많은 변수에 의해 단량체로 팽윤된 입자 내에서 입자성장이 계속되든지, 또는 분산매의 solvency가 클 경우 분산매에서 자라고 있는 올리고머 성장 라디칼 또는 성장이 정지된 고분자들이 기존하는 입자표면에 포

획(capture)되어 입자성장이 진행된다고 알려져 있다.^{15,16,20,21} 또한 분산중합의 입자 생성과정은 중합반응 초기에 중합분산매의 극성도에 따라 큰 영향을 받는다고 알려져 있다.^{15-20,25,26,32} 즉, 중합 초기 반응물의 극성도가 증가하면 성장하는 올리고머 라디칼들이 분산매에 대한 용해도가 감소하여 침전현상이 급격히 일어나며 침전되는 고분자는 주위에 존재하는 안정제의 흡착 및 graft화 반응에 의해 안정화되는데, 극성의 증가로 중합초기에 보다 많은 수의 핵을 생성시켜 최종적으로 보다 작은 입자가 초래하게 된다. 일반적으로 극성 분산매 하에서 분산중합은 중합계의 극성도가 증가함에 따라 입자경이 감소하는 것으로 알려져 있다.^{15-17,19,21} 본 중합계에서도 Table 3과 같이

Table 3. Solubility Parameters,^a Molecular Weights, and Glass Transition Temperature in 5 Different St/BA Dispersion Copolymerization

samples	St/BA	$\delta(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	$\bar{D}_n(\mu\text{m})$	P.D.I	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	MWD	$T_g(^\circ\text{C})$
A	100/0	14.78	1.28	1.002	29140	131314	4.50	106.0
B	75/25	14.77	1.58	1.001	18175	43364	2.38	50.8
C	50/50	14.76	2.12	1.001	15081	28795	1.79	11.5
D	25/75	14.75	2.72	2.957	13796	22071	1.59	-22.5
E	0/100	14.72	-	-	3640	8842	2.30	-56.7

^a Solubility parameter of the mixture was calculated by averaging the solubility parameters of the components based on the volume fraction.¹⁹

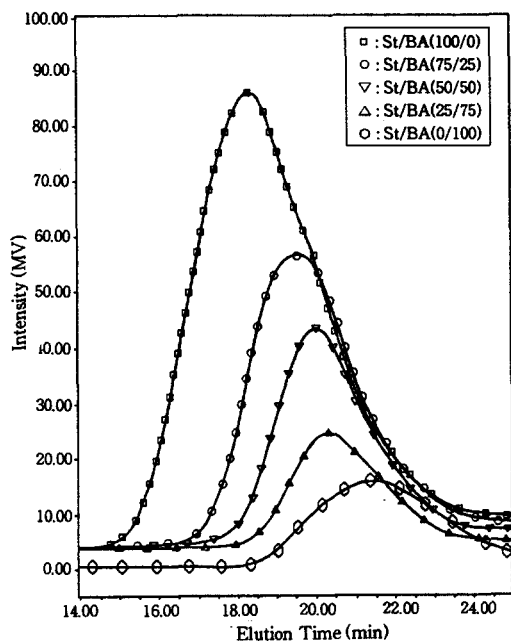


Figure 2. GPC chromatogram of poly(St/BA) prepared with 5 different monomer ratios.

BA 단량체량의 증가에 따른 중합체 전체의 극성도 감소로 인해 평균입자경이 증가함을 보이고 있다. 그러나, St/BA (0/100 wt%) 단량체 조성에서는 중합 전과정에 걸쳐 용액상에서 생성된 고분자가 중합분산매에 용해되어 입자화가 불가능하였다.

Fig. 2와 Table 3에 5 가지 St/BA 라텍스 고분자의 수 평균과 중량 평균분자량, 분자량 분포에 대한 데이터를 나타내었다. BA 단량체 함량이 증가할수록 분자량은 급격히 감소하며 분자량 분포도 또한 감소함을 보였다. St 단량체 함량 100 wt%에서 가장 큰 중량평균 분자량과 비교적 넓은 분자량 분포를

나타내었다. 반면에 BA 단량체 함량 100 wt%에서 가장 작은 중량평균 분자량을 나타내었다. 그 이유는 St 분산중합의 경우, 중합초기 반응물의 높은 극성도에 기인하여 용액중합에 의해 성장하던 올리고머들이 길게 자라지 못하고 짧은 시간에 걸쳐 분산매에 침전되어 가장 작은 크기와 많은 수의 핵을 생성한다. 일반적으로 핵생성 기간이 짧으면 짧을수록 단분산성의 고분자 미립자가 생성한다고 알려져 있다.^{16,18} 중합이 진행됨에 따라 단량체 소모에 의해서 중합분산매의 극성도는 계속 증가하며 분산매에 용해되어 있는 St 단량체 및 올리고머 라디칼들은 소수성에 기인하여 분산매보다는 PSt입자 내에서 중합이 주로 일어난다. 즉, 입자내 중합에서는 입자가 갖는 높은 점도에 기인하여 중합정지가 어려워지며 이로 인한 겔효과에 의해 고분자량의 고분자가 초래된다. 따라서, St 분산중합의 경우 반응초기에는 용액중합에 의한 저분자량의 고분자가 생성되고 핵생성 이후에는 주로 입자내에서 중합이 일어나 고분자량의 고분자가 생성되어 전체적으로 가장 높은 중량평균 분자량과 넓은 분자량 분포를 나타낸다. 그러나 BA 단량체 함량이 증가함에 따라 중합초기 반응물의 극성도와 안정제의 안정화 효율이 감소하며 용액중합에 의해 성장하던 올리고머들이 길게 자라 분산매에 침전되어 보다 큰 크기와 보다 적은 수의 핵을 생성한다. 핵 생성 이후 잔여단량체들은 입자 내 중합에 의한 입자성장과 용액중합에 의한 성장 올리고머들의 포획 및 흡착에 의한 성장이 동시에 일어나는 것으로 생각한다. 일반적으로 중합분산매의 극성도가 감소함에 따라 입자경과 입자경 분포도는 증가하며 분자량은 감소하는 것으로 알려져 있다.¹⁸ 특히, St/BA (0/100 wt%) 단량체 조성에서는 중합전과정에 걸쳐 주로 용액중합이 진행

되며 이로 인하여 저분자량의 고분자가 생성되었다. 제조한 St/BA 공중합체에 대한 유리전이온도는 예상한대로 BA 함량이 증가할수록 감소함을 보였다.

본 연구에서는 또한 위에서 언급한 St/BA의 분산 공중합 중 SEM으로 관찰 가능하며 토너용도로^{4,5} 이용할 수 있는 단량체 쌍으로서 St/BA (50/50 wt%)의 분산공중합을 행하여 단량체 농도, 안정제의 분자량과 농도, 개시제의 종류 및 농도, 중합온도, 가교단량체의 농도, 교반기의 종류, isopropanol/water 중합분산매의 극성도 등의 다양한 중합조건에 따르는 poly(St/BA, 50/50 in wt%) 라텍스의 입자경 및 입자경 분포도를 조사하였다.

단량체의 농도와 안정제의 분자량에 대한 영향.

Table 4는 4가지 다른 단량체 농도 (10.0~25.0 wt%), PVP 안정제 분자량 (K-10 : 10000, K-30 : 40000, K-90 : 360000), AIBN 개시제 하에서 중합한 poly(St/BA, 50/50 wt%) 라텍스의 입자경과 입자경 분포를 나타내었다. 생성된 poly(St/BA, 50/50 wt%) 라텍스의 평균 입자경은 단량체 농도가 10.0 wt%에서 25.0 wt%로 증가함에 따라, 그리고 사용한 PVP 안정제의 분자량이 감소함에 따라 증가하였다. 또한, 단량체 농도가 증가함에 따라 그리고 안정제 분자량의 감소함에 따라 입자경 분포도는 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 중합분산매보다 작은 용해도 파라미터 값을 가지는 단량체의 경우, 단량체 농도가 증가함에 따라 중합분산매의 극성도와 안정제의 안정화 효율이 저하되며, 중합초기에 분산매에 대한 성장하는 올리고머의 용해도는 증가하게 된다. 따라서, 분산매에 석출되는 올리고머의 수는 감소하며, 보다 작은 수의 입자핵이 생성함과 동시에 평균 입자경은

증가하게 된다.²⁴⁻²⁶ 또한 안정제의 분자량이 증가할수록 중합초기에 분산매로부터 석출되는 고분자에 대하여 안정화시킬 수 있는 표면적의 증가로 많은 수의 입자가 생성되고 최종입자경은 감소하게 된다.^{31,32}

안정제의 분자량 및 농도에 대한 영향. Table 5는 PVP 안정제 분자량과 농도변화에 따르는 poly(St/BA, 50/50 wt%) 라텍스의 평균입자경에 대한 결과를 보여준다. 일반적으로 PVP 안정제의 분자량과 농도가 증가할수록 생성된 라텍스의 입자경은 감소하였다. 분산중합에 사용되는 안정제 분자량과 농도의 증가는 라텍스 입자표면에 흡착하여 안정화하는 표면적을 증가시킨다.^{31,32} 즉, 안정제의 농도 및 분자량이 증가함에 따라 라텍스의 평균 입자경은 감소한다. 제조된 라텍스의 입자경 분포를 살펴보면 PVP K-30과 PVP K-90의 경우, 1.57~2.59 μm 크기의 단분산 분포를 보이는 반면 분자량이 작은 PVP K-10의 경우에는 다분산을 나타내었다. 이와 같은 결과는 다른 문헌에서도 보고된 바 있으며^{25,26} 단분산의 안정한 라텍스를 제조하기 위해서는 적절한 분자량을 갖는 안정제가 요구된다. 향후 본 연구에서 제조하는 poly(St/BA, 50/50 wt%) 라텍스는 단분산 입자를 얻기 위하여 평균분자량이 40000인 PVP K-30을 사용하였다.

개시제 종류와 농도 및 중합온도에 대한 영향.

Table 6과 Table 7은 각각 3가지 다른 개시제 AIBN, AMBN, BPO의 농도 및 중합온도 변화에 따라 제조한 poly(St/BA, 50/50 wt%) 라텍스의 입자경 및 입자경 분포를 나타내었다.

일반적으로 개시제 농도와 중합온도가 증가함에 따라 그리고 개시제 반감기가 감소함에 따라 제조한

Table 4. Effect of Concentration of Monomer and Molecular Weight of Stabilizer in Dispersion Copolymerization^a of St/BA (50/50 wt%)

conc. of monomer (wt%) ^b	PVP K-10		PVP K-30		PVP K-90	
	$\bar{D}_n(\mu\text{m})$	P.D.I.	$\bar{D}_n(\mu\text{m})$	P.D.I.	$\bar{D}_n(\mu\text{m})$	P.D.I.
10.0	2.79	1.120	2.11	1.004	1.71	1.005
13.0	2.99	1.063	2.12	1.001	1.72	1.003
20.0	3.12	1.054	2.49	1.054	2.04	1.011
25.0	3.22	1.233	2.98	1.135	2.09	1.074

^a 9.2 wt% stabilizer and 1.67 wt% AIBN (based on monomer). Polymerization conditions: 75 °C (polymerization temperature), 30 rpm (tumbler). ^b Based on total.

Table 5. Effect of Concentration of Stabilizer and Its Molecular Weight in Dispersion Copolymerization^a of St/BA (50/50 wt%)

conc. of stabilizer (wt%) ^b	PVP K-10		PVP K-30		PVP K-90	
	$\bar{D}_n(\mu\text{m})$	P.D.I.	$\bar{D}_n(\mu\text{m})$	P.D.I.	$\bar{D}_n(\mu\text{m})$	P.D.I.
7.0	3.20	1.319	2.59	1.001	2.42	1.028
9.2	2.99	1.063	2.12	1.001	1.72	1.003
11.0	2.81	1.120	2.09	1.005	1.57	1.003

^a 13.0 wt% monomer (based on total) and 1.67 wt% AIBN (based on monomer). Polymerization conditions: 75 °C (polymerization temperature), 30 rpm (tumbler). ^b Based on monomer.

Table 6. Effect of Initiator Type and Its Concentration in Dispersion Copolymerization^a of St/BA (50/50 wt%)

conc. of initiator (wt%) ^b	AIBN(μl^2 , 289 min)		AMBN(μl^2 , 500 min)		BPO(μl^2 , 1049 min)	
	$\bar{D}_n(\mu\text{m})$	P.D.I.	$\bar{D}_n(\mu\text{m})$	P.D.I.	$\bar{D}_n(\mu\text{m})$	P.D.I.
1.0	1.67	1.003	1.46	1.006	0.73	1.206
1.67	2.12	1.001	1.70	1.014	1.01	1.059
2.0	2.14	1.007	1.77	1.018	1.03	1.147
2.5	2.77	1.059	2.32	1.057	1.10	1.074

^a 13.0 wt% monomer (based on total) and 9.2 wt% PVP K-30 (based on monomer). Polymerization conditions: 75 °C (polymerization temperature), 30 rpm (tumbler). ^b Based on monomer.

Table 7. Effect of Reaction Temperature in Dispersion Copolymerization^a of St/BA (50/50 wt%)

samples	polymerization temp.(°C)	particle size & distribution		latex stability
		$\bar{D}_n(\mu\text{m})$	P.D.I.	
A	70	1.60	1.028	stable
B	75	2.12	1.001	stable
C	80	3.11	1.001	stable

^a 13.0 wt% monomer (based on total), 9.2 wt% PVP K-30 and 1.67 wt% AIBN (based on monomer). Polymerization conditions: 30 rpm (tumbler).

poly(St/BA, 50/50 wt%) 라텍스의 평균입자경은 증가하였다. 또한, 1.0~2.0 wt%의 AIBN과 AMBN 개시제 농도 범위 내에서 단분산 분포를 나타내었으며, BPO의 경우에는 전반적으로 다분산 분포를 나타내었다.

중합 초기에 모든 첨가제들은 균일상을 이루지만 개시제 분해에 의해 중합이 진행되면 입체 분자량이 상으로 성장하는 올리고머들은 분산매에 더 이상 용해되지 못하고 석출한다.^{1,15,18} 이들이 회합과 안정제의 도움을 받아 고분자 입자핵을 생성하게 된다. 즉, 핵생성 단계에서 생성하는 입자핵의 수는 분산매에 용해하지 못하고 입체 분자량에 도달하여 석출되는 고분자의 수 및 회합하는 수에 영향을 받는다. 중합 초기에 입체 분자량에 도달하는 고분자의 수가 적으면 핵 수가 적어서 최종적으로 초래된 미립자의 평균 입자경은 커지게 된다. 개시제의 농도와 중합온도의 증가는 라디칼의 생성 수를 증가시킨다. 즉, 중합초기에 단위 부피당 보다 많은 수의 라디칼에 의해 중합이 시작되어 성장하는 올리고머의 정지반응을 증가시켜 입체길이 이상으로 성장하는 고분자 수를 감소

시키게 된다. 개시제의 농도 증가와 중합온도의 증가는 높은 분자량을 가지는 고분자 수를 감소시켜 보다 적은 수의 입자핵을 생성시키며 최종적으로 얻어지는 입자경은 증가하게 된다. 그리고 중합온도의 증가는 안정제의 안정화 효과 즉, 흡착 면적을 줄이게 되며 이러한 안정화 효과 감소로 인한 성장하는 올리고머의 회합이 증가하게 되고 적은 수와 보다 큰 입자핵을 생성하게 된다. 개시제의 반감기에 대한 영향은 개시제의 농도 증가와 비슷한 효과를 가진다. 그리고 반감기가 길어질수록 라디칼 생성이 늦어지고 핵생성 기간이 길어져 넓은 입자경 분포를 가진다.^{18,25}

교반기 종류에 대한 영향. Table 8은 3 가지 다른 중합기를 사용하여 제조한 poly(St/BA, 50/50 wt%) 라텍스의 입자경 및 입자경 분포를 나타내었다. 교반 방법은 end-over-end 방법, 좌우 왕복하는 reciprocal 방법 그리고 평면상으로 360° 회전하는 orbital 방법으로 이들 교반기에 의해 생성한 라텍스는 모두 단분산 분포를 나타내었다. 얻어지는 라텍스의 평균 입자경은 reciprocal 교반기에 의한 것이 가장 크고 (2.36 μm), tumbler 반응기 (2.12 μm), orbital 반응기 (1.86 μm) 순으로 나타났으며, 입자경의 차이는 크지 않았다. Asua 등은²² 교반 방법에 따른 입자경과 입자경 분포도는 영향이 없다고 보고한 바 있다. 본 연구에서의 교반방법에 따른 미소한 입자경 차이는 전단응력에 기인하는 것으로 추정되며, 모두 단분산을 나타냄으로서 입자생성 및 성장기구는 동일한 것으로 생각된다.

가교 단량체에 대한 영향. Fig. 3은 가교단량체인 DVB를 단량체량에 대해 0~2.0 wt%를 사용하여 Table 9의 반응조건에 따라 제조한 poly(St/BA, 50/50 wt%) 라텍스의 SEM사진이다. 0.0~0.6 wt%

Table 8. Effect of Agitation Type in Dispersion Copolymerization^a of St/BA (50/50 wt%)

samples	type	particle size & distribution		latex stability
		$\bar{D}_n(\mu\text{m})$	P.D.I.	
A	orbital	1.86	1.003	stable
B	end-over-end	2.12	1.001	stable
C	reciprocal	2.36	1.009	stable

^a 13.0 wt% monomer (based on total), 9.2 wt% PVP K-30 and 1.67 wt% AIBN (based on monomer). Polymerization conditions: 75 rpm (polymerization temperature), orbital; 100 rpm, end-over-end; 30 rpm, reciprocal; 100 cycles/min.

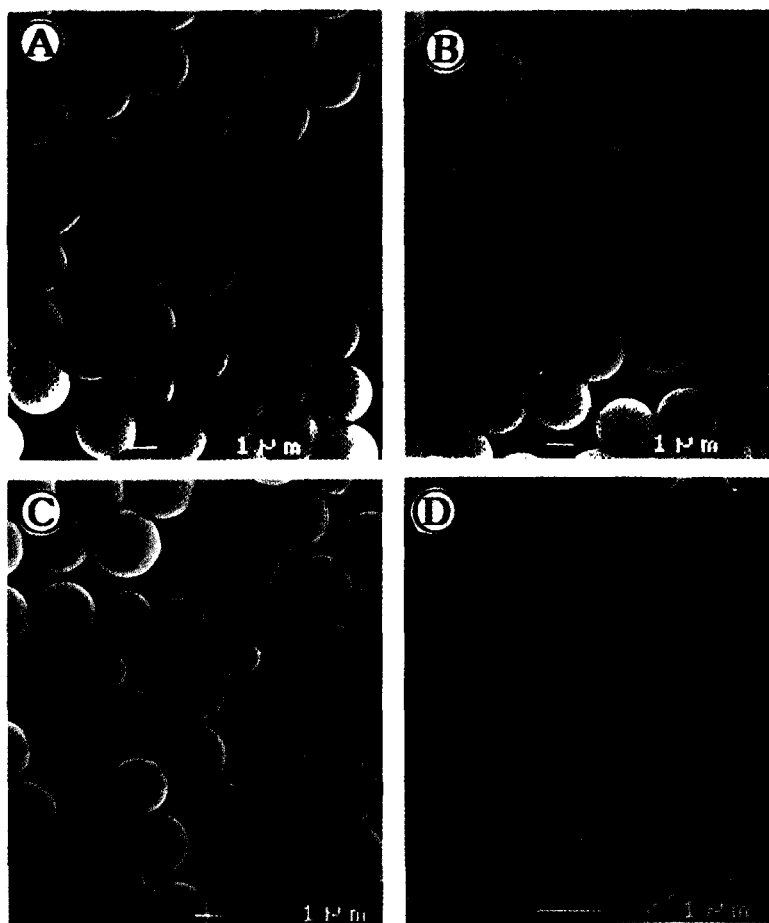


Figure 3. SEM micrographs of poly(St/BA, 50/50 wt%) dispersions at 4 different DVB concentrations : (A) 0.0 wt%, (B) 0.6 wt%, (C) 1.2 wt%, (D) 2.0 wt%.

의 DVB농도 범위 내에서 제조한 라텍스들은 Fig. 3과 Table 9에서 보여주는 것과 같이 거의 동일한 외관과 입자경, 입자경 분포를 나타내었다. 그러나, 1.2 wt% DVB농도 하에서 제조한 라텍스는 잔주름이 입자표면에 존재하며 약간의 doublet과 triplet입자들의 생성과 함께 부분적인 flocculation이 관찰되었다. 2.0 wt% DVB농도에서는 중합도중 전체적인 입자들의 coagulum이 생성하였으며 생성한 입자들은 입자경이 비교적 작고 입자경 분포가 넓게 나타났다. 이와 같은 결과는 이미 EI-Aasser 등에 의해 보고된 바 있으며¹³ 이들의 경우 0.6 wt% 가교단량체 농도를 사용하였을 때 전체적인 coagulum이 생성하였다.^{21,25}

Table 9. Effect of Concentration of DVB Crosslinker in Dispersion Copolymerization^a of St/BA (50/50 wt%)

samples	conc. of DVB ^b	particle size & distribution		latex stability
		$\bar{D}_n$ (μm)	P.D.I.	
A	0.0	2.12	1.001	stable
B	0.6	2.20	1.005	stable
C	1.2	2.17	1.021	partial flocculation
D	2.0	-	-	coagulum

^a 13.0 wt% monomer (based on total), 9.2 wt% PVP K-30 and 1.67 wt% AIBN (based on monomer). Polymerization conditions : 75 °C (polymerization temperature), 30 rpm (tumbler).

^b Based on monomer.

분산매의 극성도에 대한 영향. Table 10은 5가지 다른 이소프로판올/증류수의 분산매조성에 따라 제

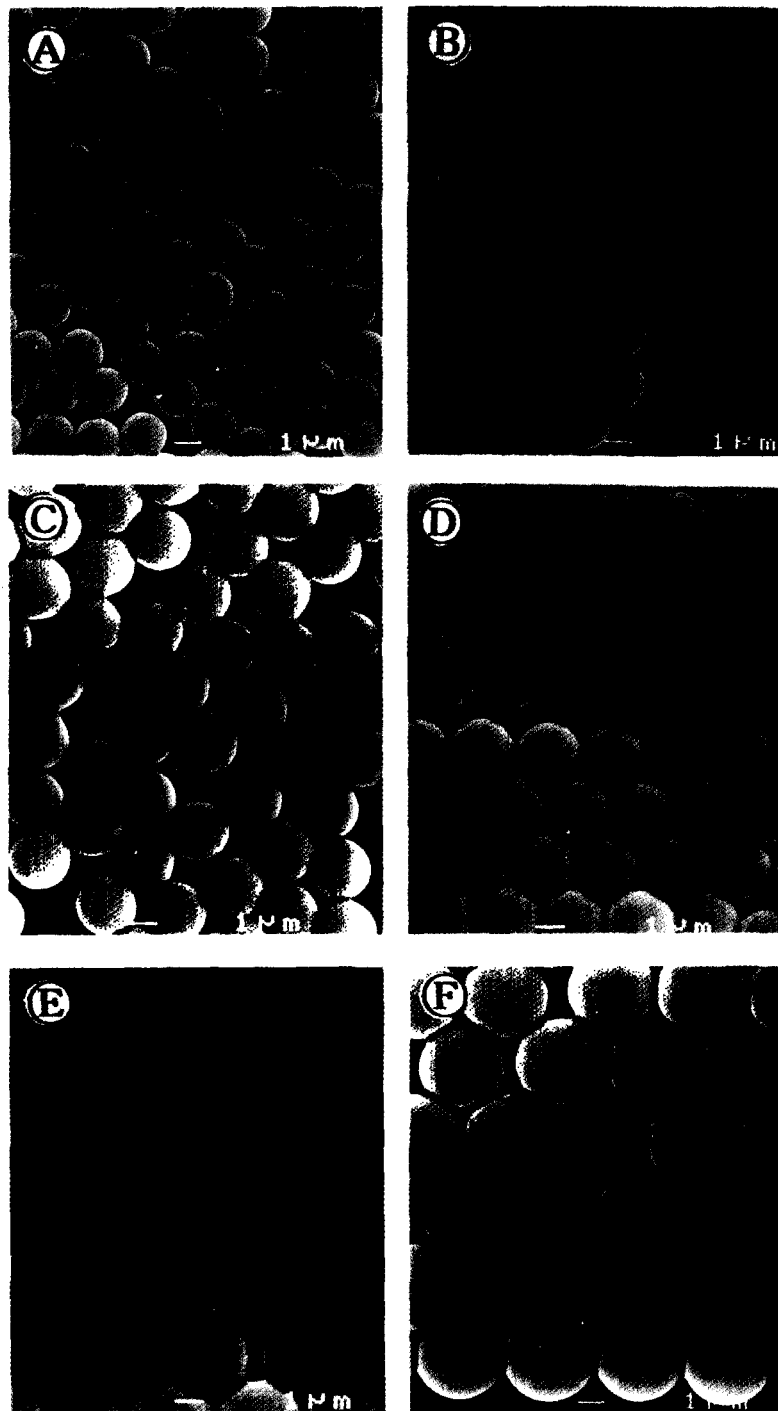


Figure 4. SEM micrographs of poly(St/BA, 50/50 wt%) dispersions with narrow size distribution [(A) to (F): refer to Table 11].

Table 10. Effect of Isopropanol/Water Ratio in Dispersion Copolymerization^a of St/BA (50/50 wt%)

samples	isopropanol/ water ratio	δ^b (cal/cm ²) ^{1/2}	particle size & distribution		latex stability
			$\bar{D}_n$ (μ m)	P.D.I.	
A	100/0	11.24	2.24	1.466	-stable
B	90/10	12.48	2.12	1.368	stable
C	80/20	13.65	2.15	1.098	stable
D	70/30	14.76	2.12	1.001	stable
E	60/40	15.84	1.64	1.005	stable

^a 13.0 wt% monomer (based on total), 9.2 wt% PVP K-30 and 1.67 wt% AIBN (based on monomer). Polymerization conditions: 75 °C (polymerization temperature), 30 rpm (tumbler).

^b Solubility parameter of the mixture was calculated by averaging the solubility parameters of the components based on the volume fraction.¹⁹

조한 poly(St/BA, 50/50 wt%) 라텍스의 입자경 및 입자경 분포를 나타내었다. 일반적으로 중합분산매의 극성도가 증가함에 따라 초래하는 입자경은 감소함을 보인다.^{15,16,20,21,24} 본 연구에서도 증류수의 양이 증가함에 따라 평균입자경이 감소하였으며 입자경 분포도는 단분산을 나타내었다. 증류수의 함량이 증가할수록 중합초기에 생성된 올리고머들의 용해력이 감소되어 침전되는 입체 분자량은 감소하게 되고, 많은 수의 입자핵이 짧은 기간에 생성되어 궁극적으로 작은 입자경의 라텍스가 생성하게 된다. 반면에 이소프로판올의 함량이 증가할수록 중합초기 분산매의 극성도는 감소하며 성장하는 올리고머의 용해력 증가와 안정제의 흡착 능력의 감소로 적은 수의 핵이 생성하게 되고 보다 긴 핵생성 기간과 이들 핵들의 회합에 기인하여 평균입자경 및 입자경 분포도는 증가하게 된다.

Table 11에 본 연구를 통하여 제조된 단분산 poly

Table 11. Polymerization Conditions^a for Making Uniform Size Poly(St/BA, 50/50 wt%) Particles

samples	conc. of AIBN (wt%)	conc. of PVP K-30 (wt%)	polymerization temp. (°C)	agitation type	$\bar{D}_n$ (μ m)	P.D.I.
A	1.0 ^b	9.2	75	tumbler	1.46	1.006
B	1.67	9.2	75	obital	1.86	1.003
C	1.67	9.2	75	tumbler	2.12	1.001
D	2.0	9.2	75	tumbler	2.14	1.007
E	1.67	7.0	75	tumbler	2.59	1.001
F	1.67	9.2	80	tumbler	3.11	1.001

^a 13.0 wt% monomer and 85.6 wt% isopropanol/water (70/30 wt%) (based on total). ^b AMBN.

(St/BA, 50/50 wt%) 라텍스에 대한 평균입자경과 입자경 분포 및 제조조건을 나타내었다. 그리고 Fig. 4는 Table 11에 의해 제조된 단분산 poly(St/BA, 50/50 wt%) 라텍스의 SEM사진이다.

결론

본 연구에서는 isopropanol/water 분산매 하에서 St/BA (100/0~0/100 wt%)의 분산중합을 PVP와 AIBN을 각각 안정제와 개시제로 하여 70~80 °C에서 행하였다. St/BA 단량체 조성이 100/0~50/50 wt% 범위에 걸쳐, 제조한 라텍스는 단분산 분포의 1.28~2.12 μ m 평균입자경을 나타내었으나, BA 단량체 75 wt%에서는 다분산 분포의 2.72 μ m 평균입자경을 나타내었다. 일반적으로 BA 함량이 증가함에 따라 라텍스의 평균입자경은 증가하였고 고분자 미립자의 분자량은 감소함을 보였다. 이것은 BA 함량이 증가함에 따라 입자 내 중합보다는 용액중합이 지배적으로 일어남을 암시해준다. 또한 St/BA (50/50 wt%)의 분산중합을 다양한 중합조건 하에서 행하여 생성된 라텍스의 입자경 및 입자경 분포의 변화를 조사하였다. 단량체 농도, 개시제의 농도 및 중합온도가 증가함에 따라 평균입자경은 증가하였으며, 안정제의 분자량 및 농도, 초기 중합계의 극성도가 증가할수록 평균입자경은 감소하였다. 그리고 본 연구를 통하여 1.57~3.11 μ m의 평균입자경을 갖는 단분산의 poly(St/BA, 50/50 wt%)라텍스를 제조할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 삼성화학페인트(주)와 97년도 산학협동재단 학술연구비지원하에 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. K. E. J. Barrett, Ed., "Dispersion Polymerization in Organic Media", Wiley, New York, 1975.
2. A. J. Backhouse, *J. Coatings Tech.*, **54** (693), 83 (1982).
3. A. J. Backhouse, U.S. Patent 4, 403, 003 (1983).
4. K. Nakamura, *Kobunshi*, **44**, 309 (1995).
5. A. Makabe, S. Araki, M. Kimura, and Y. Aida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 122 (1994).

6. V. Smigol, F. Svec, K. Hosoya, Q. Wang, and J. M. J. Frechet, *Angew. Makromol. Chem.*, **195**, 151 (1992).
7. Y. C. Liang, F. Svec, and J. M. J. Frechet, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 2639 (1995).
8. M. Shahar, H. Meshulam, and S. Margel, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 203 (1986).
9. David C. Sherrington, *Br. Polym. J.*, **16**, 164 (1984).
10. J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottewill, *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 464 (1974).
11. V. Smigol and F. Svec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 2033 (1993).
12. J. Ugelsted, P. C. Mork, K. G. Kaggerud, J. Ellingsen, and A. Berge, *Adv. Coll. Interface Sci.*, **13**, 101 (1980).
13. J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, F. J. Micala, E. D. Sudol, C. M. Tseng, D. M. Kornfeld, and F. A. Vincente, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **5**, 231 (1984).
14. J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, F. J. Micala, E. D. Sudol, C. M. Tseng, and R. H. Shev, *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **28**(20), 455 (1987).
15. Y. Almog, S. Reich, and M. Levy, *Br. Polym. J.*, **14**, 131 (1982).
16. A. Tuncel, R. Kahraman, and E. Piskin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 303 (1993).
17. K. P. Lok and C. K. Ober, *Can. J. Chem.*, **63**, 209 (1985).
18. C. K. Ober and H. L. Hair, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1395 (1987).
19. C. K. Ober and K. P. Lok, *Macromolecules*, **20**, 268 (1987).
20. A. J. Paine, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 2485 (1990).
21. S. Shen, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 1393 (1993).
22. R. Hu, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1411 (1995).
23. J. M. Saenz and J. M. Asua, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 1511 (1995).
24. D. Horak, F. Svec, and J. M. J. Frechet, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 2329 (1995).
25. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2995 (1986).
26. K. C. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**, 476 (1996).
27. K. C. Lee and M. A. Winnik, *Korea Polymer Journal*, **2** (1), 40 (1994).
28. K. C. Lee, M. A. Winnik, and T. C. Jao, *J. Polym. Sci.*, **32**, 2333 (1994).
29. K. C. Lee, N. J. Heo, S. E. Lee, K. S. Kim, and Y. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **21**, 173 (1997).
30. K. C. Lee, *Polymer(Korea)*, **21**, 383 (1997).
31. M. D. Croucher and M. A. Winnik, in "An Introduction to Polymer Colloids", F. Candaw and R. H. Ottewill, Eds., p. 35, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1990.
32. M. A. Winnik and M. D. Croucher, in "Future Directions in Polymer Colloids", M. S. El-Aasser and R. M. Fitch, Eds., NATO Ser. E. 138, p. 277, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1987.
33. A. S. Brar, Sunita, and C. V. V. Satyanarayana, *Polymer J.*, **24**(9), 879 (1992).
34. J. Brandrup and E. H. Immergut, Ed., "Polymer Handbook", 3rd Ed., Wiley Interscienc., 1989.