

현탁중합에 의한 스티렌계 공중합체 미세입자의 입도조절 및 전기적 특성

장봉준* · 오인석** · 김정일 · 주혁종†

충남대학교 고분자공학과, *한국화학연구소, **청양대학 소방안전관리과

(1998년 10월 10일 접수)

Size Control and Electrical Properties of Styrene-based Micro-particle Copolymer by Suspension Polymerization

Bong-Jun Chang*, In-suk Oh**, Jung-il Kim, and Hyeok-Jong Joo†

Department of Polymer Sci. & Eng., Chungnam National University, Taejon, Korea

*Chemical Technology Division 4, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon, Korea

**Department of Fire Safety Engineering, Chongyang College, Chungnam, Korea

†e-mail : Joojh@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received October 10, 1998)

요약: 단량체로 스티렌과 노르말 부틸아크릴레이트를 사용하고 카본블랙 등의 첨가제를 가하여, 좁은 입경분포를 갖는 미세 구형 대전성 고분자를 얻고자 현탁중합방법에 의하여 합성하였다. 현탁 중합시에 종합조건에 따른 생성 미립자 입자의 크기 및 그 분포도 그리고 대전성에 관하여 관찰해 보았는데, 입자크기의 경우 안정제의 양, 고속분산기 속도, 반응기 내 교반속도, 단량체의 비율, 안료로 사용한 카본블랙의 양 등에 의해 영향을 받았다. 대전성의 경우 카본블랙의 첨가로 인해 대전량이 급격히 감소하였으며, 전하제어제의 양은 단량체 무게의 0.5 wt% 까지 대전량을 증가시켰다.

ABSTRACT: Styrene and *n*-butylacrylate were polymerized with additives such as carbon black by suspension polymerization to get narrow-size distribution and electrostatic microsphere particle. Size, distribution, and electrostatic properties of particle according to the polymerization condition were observed. Particle size was influenced by the content of suspending agent & carbon black, homogenizer speed, and monomer ratio. Triboelectric charge decreased by the addition of carbon black. The charge with the content of charge control agent increased until 0.5 wt% of monomer weight, but didn't increase with more addition.

Keywords: suspension polymerization, micro-sphere particle, particle size and distribution, electrostatic properties.

서 론

최근 마이크론 크기의 미세 고분자 입자가 생의학, 국소전자공학, 정보산업분야 등의 고분자 응용산업 쪽에서 많은 관심을 끌어왔다. 특히 비교적 일정한 입경분포를 갖는 미세한 구형입자를 얻어내는 합성방법이 다양하게 개발되어 입자계의 균일성, 넓은 표면 적이나 관능기의 화학적인 처리의 편리성, 또는 코어 셀형이나 중공형 등의 미립자 형태의 특이성을 살린

기능성 재료로서 주목을 받고 있다.

종래의 미세구형 고분자 입자는 도료, 접착제, 플라스틱원료, 섬유가공, 종이가공 등의 산업분야에 주로 이용되어 왔다. 그러나 최근에는 고분자 합성기술이 진보함에 따라 입경 및 입자현상의 제어가 정밀해짐에 따라 여러 가지 목적에 적당한 설계가 가능하게 되었다. 이에 따라 잉크 및 토너, 칼럼 충진제, 임상검사약, 세포 표식, 세포분리, 면역 흡착제, 약물전달제, 표준입자, 촉매나 시약의 담체, 화장품 등의 응용

분야에 개발이 활발히 진행되고 있다.

현재까지의 상업적으로 확립된 고분자 미립자 합성방법으로는 유화중합과 현탁중합을 들 수 있으며, 전자로부터 약 0.1-1.0 μm , 후자로부터 약 100-1000 μm 정도의 입자를 조절할 수 있게 되었다.

マイクロ크루크 크기의 입자를 생산해내는 방법으로는 seed중합,^{1,2} 무유화제 중합,^{3,4} 분산중합,⁵⁻¹⁰ 수지의 분쇄¹¹ 등이 보고되었으나, 이러한 공정들은 너무 복잡하고 시간이 많이 소모되며 관능기의 도입이나 분자량분포 조절이 극히 어려운 것으로 나타났다. 반면에 현탁중합은¹²⁻¹⁷ 공정과 장비가 간단할 뿐만 아니라 다음과 같은 많은 장점을 가지고 있다.

(1) 다양한 비닐 단량체가 활용될 수 있다. (2) 고분자 입자에 관능기를 도입해 다양한 응용이 가능하다. (3) 다양한 유변학적 성질을 갖는 고분자 입자의 생산이 가능하다. 그 밖에 다른 장점으로서는 표면활성제에 의한 입자표면의 오염이 적은 점을 들 수 있는데 이러한 입자표면의 오염은 입자사용에 있어 중대한 설계 문제를 일으킬 수 있다. 그러므로 현탁중합에 의해 수 μm 크기의 고분자 입자의 생산이 가능한다면, 고분자 산업에 혁신적인 기술이 공급되는 것이다.

현탁중합 공정에서는 분산매인 물 속에서 단량체의 유적이 생성되며, 이 유적은 한 용기에서 물과 단량체를 교반함으로써 생성된다. 미세 구형 고분자를 얻기 위해선 입자크기와 분포의 조절이 필요하다.

Vanzo는 10 μm 이하의 미세한 크기를 갖는 고분자입자의 생산을 위해서는 상대적으로 보다 많은 분산매와 높은 교반속도의 적용이 필요한 것으로 보고한 바 있으며¹⁸ 이 방법에 있어서 주요 결점으로 입자크기 분포의 조절이 어려운 점을 지적하였다. Almog와 Lery는 작은 입자를 만들기 위하여 유화제나 현탁안정제의 두 가지 사용을 제시한 바 있다.¹⁹ 이 경우에 있어서 유화중합과 현탁중합이 동시에 일어나기 때문에 정확한 메카니즘의 이해가 어려우며 입자의 크기가 넓게 분포하는 것으로 알려져 있다. Kamiyama 등은 중합 시스템의 조작 변수를 조절하는 변형된 현탁중합 방법을 개발하여 3-10 μm 의 비교적 균일한 입자를 얻었음을 보고한 바 있다.²⁰

본 연구에서는 단량체로 스티렌과 노르말 부틸아크릴레이트를 사용하여 공중합할 때 안정제와 카본블랙

등의 첨가제를 가하여 10 μm 이하의 입경을 갖는 미세 구형 고분자를 얻고자 현탁중합 방법에 의하여 합성하였다. 현탁중합시에 중합조건에 따른 생성 미립자의 열적 성질과 입자의 크기 및 그 분포도 조절 그리고 대전 특성 등의 분석을 통하여 대전성 고분자로의 적용가능성을 알아보고자 연구·검討하였다.

실험

시료. 단량체로는 순정화학(주)의 시약급인 스티렌과 노르말 부틸아크릴레이트를 정제없이 사용하였으며, 라디칼을 형성하는 중합개시제 역시 순정화학(주)의 시약급인 AIBN (α,α -azobis-isobutyronitrile)을 정제없이 과량 사용하였다. 흑색안료로 삼룡사의 카본블랙을 사용하였으며, 안정제는 칼슘 포스페이트(TCP), 전하제어제로 오리엔트 화학(주)의 고급 금속 착물 S-34를 사용하였고, 카본블랙 내 존재하는 약간의 친수성기를 커플링제인 Titacoat를 사용하여 개질하였다.

실험 방법. 안료로 사용된 카본블랙의 표면을 개질하기 위하여 석유 에테르 500 mL에 티탄제 커플링제인 Titacoat를 3 wt% 첨가한 뒤 카본블랙을 30 wt% 넣고 약 15분간 교반하여 상온에서 자연 건조한 후 막자사발로 곱게 분쇄하였다.

분산질 제조를 위하여 250 mL 비아커에 AIBN을 단량체 무게의 2.5 wt%, 개질 카본블랙 0-10 wt%, 전하제어제인 S-34 0-1.5 wt%를 넣고, 스티렌(75 g, 82.7 mL)과 노르말 부틸아크릴레이트(25 g, 27.8 mL) 단량체를 넣은 다음 고속분산기를 사용하여 9000-20000 rpm에서 5분간 격렬하게 교반하였다. 또한 3 L 비아커에 증류수 333-2000 mL를 넣고, 안정제인 TCP를 물무게의 4-10 wt%, 소프인 SLS (sodium lauryl sulfate)를 0-0.5 wt% 넣은 다음 고속분산기를 사용하여 9000-20000 rpm에서 5분간 격렬하게 교반하여 분산매를 제조하였다.

분산매의 교반이 끝난 후 직접 분산질을 서서히 투입하고 고속분산기를 사용하여 9000-20000 rpm에서 10분간 격렬하게 교반하여 이것을 중합반응기 내에 서서히 주입하고 질소가스를 50 cc/min의 속도로 넣어 주면서 교반하면서 반응을 실시하였다. 이때의 반응온도와 시간은 1차적으로 65 °C에서 4시간 동안

유지하고 난 뒤, 80 °C까지 승온하여 최종 3시간 동안 유지해 주었다. 중합이 완료된 후 실온까지 냉각하고, 중합된 입자에서의 불순물 역할을 하는 첨가제를 제거해주기 위하여 냉각된 반응기안의 용액에 1N-HCl 수용액 600 mL를 가하여 안정제를 제거하였다. 진공 깔매기를 사용하여 미세입자를 여과해 주고 난 뒤 중류수를 계속 가해주어 염산을 완전히 세척하였다. 그리고 여과한 미세 입자를 50 °C의 진공 오븐에서 48시간 동안 유지하고 난 뒤 건조된 미세 입자를 막사사발을 이용하여 분쇄하였다.

분석 및 측정. 중합된 입자의 대전량 측정장치로는 blow off 법의 측정원리를 이용하여 측정하였으며, carrier는 50-150 μm 범위의 것을 사용하였다.

중합된 입자 30 g과 carrier 1 kg을 S형 blender로 30분간 혼합한 후 측정시료로 하고 1 L의 폴리에틸렌용기에 보관하였다. 측정은 200 mg을 평량하여 정량한 시료를 faraday cage에 넣고 25 °C, 상대습도 60 \pm 10%의 분위기 하에서 N₂ 가스를 주입하면서 측정하였다. 이와 같은 방법을 3회 반복하여 실시한 후 평균치로써 대전량을 구하였다.

중합한 입자의 입도분포는 미국에서 제작한 Coulter Counter Electric사의 Coulter Multisizer-II를 사용하여 측정하였다. 또한 중합된 입자의 문자량을 알아보기 위하여 Waters사의 Waters™ 486 (Tunable absorbance Detector) GPC를 이용해서 문자량 측정을 하였으며, 중합된 입자의 크기 및 표면 형태를 알아보기 위하여 JEOL사의 JSM-840A 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

대전량 측정. Fig. 1은 안료로 사용한 카본블랙의 첨가량에 따른 대전량을 측정한 결과로써, 카본블랙이 첨가되지 않은 경우 -40 $\mu\text{C/g}$ 이상의 높은 대전량을 보였으나 카본블랙이 첨가되자 대전량이 절반 이하로 급격하게 감소하였으며, 일단 카본블랙이 첨가된 후에는 첨가량의 증가에 따라 대전량이 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 원인은 카본블랙이 전자를 자유롭게 이동시킬 수 있는 구조를 갖고 있기 때문으로, 대전된 미세 입자의 전하가 카본블랙을 통해서 대기중으로 방출되었기 때문으로 판단

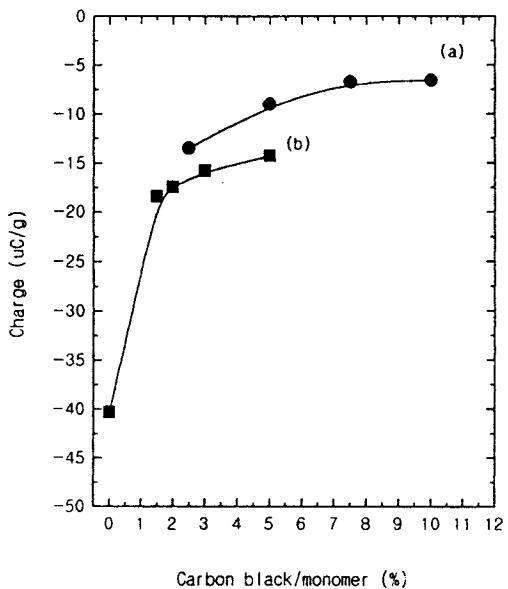


Figure 1. Charge change of particle according to the content of carbon black; (a) C.C.A 0.1% and (b) C.C.A 0.5%.

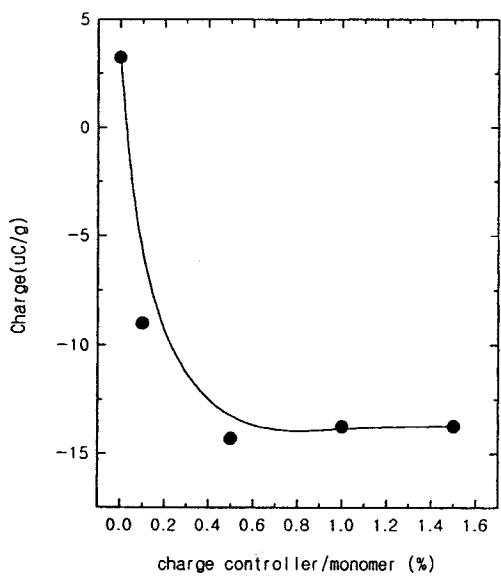


Figure 2. Charge change of particle according to the content of charge control agent.

된다.

그림의 (a)와 (b)는 음극 전하제어제인 S-34를 각각 단량체의 0.1 wt%와 0.5 wt% 첨가하였을 때

의 결과로써 전하제어제를 더 많이 첨가하였을 때가 전체적으로 전하량이 크게 나타났다.

Fig. 2는 카본블랙의 양을 5 g 씩 동일하게 첨가한 경우 전하제어제의 첨가량에 따른 대전량을 측정한 결과이다. 전하제어제는 시스템 내의 전자를 비편재화시켜 전하가 고르게 분포하도록 하여 대전이 잘 일어나게 해주는 역할을 해주는 것으로서, 본 시스템에서는 0.5 wt% 까지 증가양상을 보이다가 그 이상에서는 더 이상 대전량은 증가하지 않고 있음을 볼 수 있어 제어제는 소량 첨가만으로도 대전에는 충분한 것으로 판단되었다.

입도분포 측정.

안정제의 첨가량에 따른 입도분포: 안정제의 양은 입도분포에 있어서 가장 중요한 변수 중 하나인데, 그 이유는 안정제가 현탁과정 중에 단량체 유적을 감싸게 되므로 계면장력의 저하로 인하여 분산을 안정화시키는 기본적인 역할을 수행하기 때문이다. 본 실험에서는 단량체/물의 비율을 25%, 카본블랙/단량체의 무게비율을 5/100, 고속분산기 속도를 17000 rpm으로 고정시킨 상태에서 물에 대한 안정제의 상대적 양을 4.2-10%로 증가시켰을 때 나타나는 입도변화를 관

찰하였다. Fig. 3에 나타낸 것과 같이 안정제의 양이 증가할수록 입자크기가 감소하는 것을 알 수 있었다. 그러나 안정제를 8% 이상 첨가시키면 입자크기가 더 이상 감소하지 않는 경향을 보였는데, 이것은 고속분산기에 의해 형성된 단량체 유적 표면을 충분히 감싸주어 응집을 억제하는 일정 수준의 안정제 첨가량이 존재하며, 이 양을 초과하면 안정제만으로는 더 이상의 효과를 기대할 수 없다는 것을 나타내 준 결과로 보여진다.

단량체/물의 비율에 따른 입도분포: 고속분산기의 회전속도를 20000 rpm, 카본블랙/단량체의 무게비율을 5/100, 안정제/물의 무게비율을 5/100으로 고정시켜 놓고, 단량체와 물의 비율을 변화시키면서 실험하였다. Fig. 4는 단량체의 비율에 따른 입자의 평균크기를 나타낸 것이며, Fig. 5는 그 분포도를 나타낸 것이다. 단량체의 비율이 감소할수록, 평균입자크기는 약 18 μm 에서 8 μm 로 감소하였고, 그 분포가 다분산(polydisperse)의 형태에서 단분산(monodisperse)의 형태로 변화되었으며, 입자크기 분포가 큰 부분이 현격히 줄어드는 양상을 나타내었다. 이러한 결과는 분산매의 양이 증가함에 따라 단량체 유적들의 양이 상대적으로 줄어들기 때문에 서로 응집할 수 있는 기

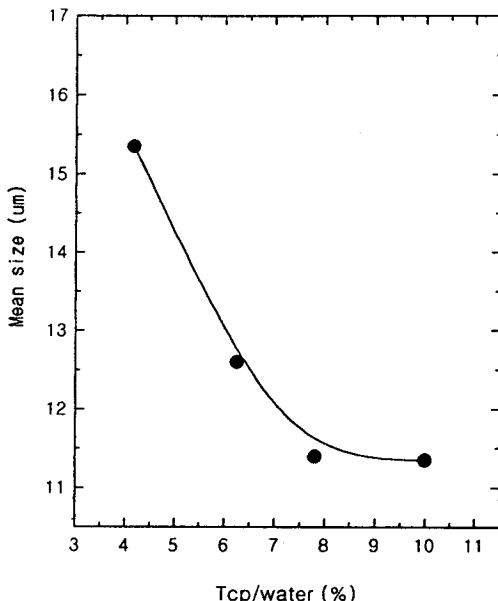


Figure 3. Change of particle mean size according to the content of stabilizer.

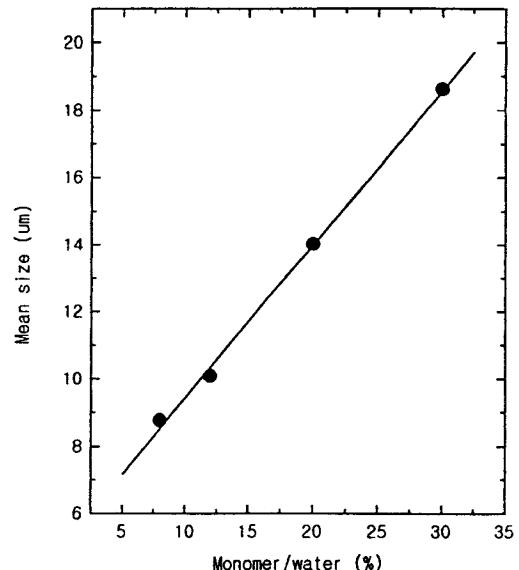


Figure 4. Change of particle mean size according to the monomer/water ratio.

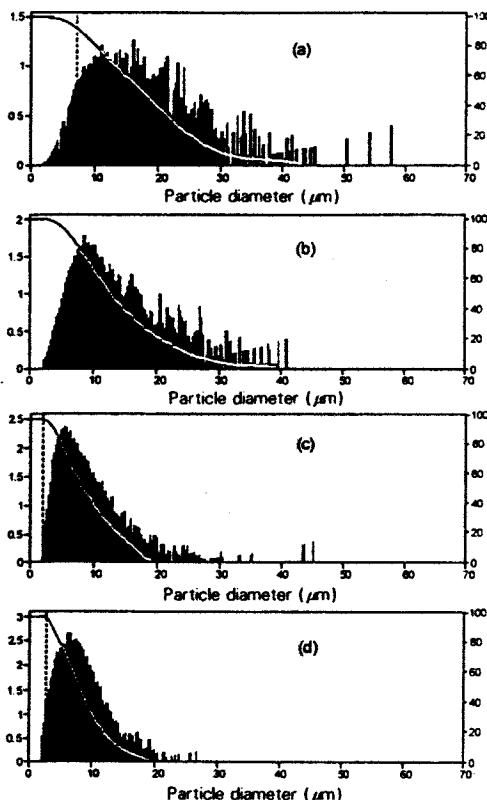


Figure 5. Distribution of particle diameter according to the monomer/water ratio; (a) 30 : 100, (b) 20 : 100, (c) 12 : 100, and (d) 8 : 100.

회가 줄어들게 되어 보다 안정되고 균일한 유적이 형성된다는 것으로 설명된다.

고속분산기 회전속도에 따른 입도분포: 유적의 형성은 기계적인 힘과 계면장력에 의해 형성되며, 고속분산기에 의한 기계적인 힘은 입자크기를 결정하는 가장 두드러진 요소이다.

본 실험에서는 카본블랙/단량체의 무게비율을 5/100, 단량체/물의 무게비율을 5/100, 안정제/물의 무게비율을 5/100으로 고정하고 고속분산기의 변화에 따른 입자크기와 입도분포를 관찰한 결과 Fig. 6 과 Fig. 7과 같이 나타났다.

9000 rpm에서는 약 10 μm 정도의 입자크기를 나타냈으며 10000 rpm에서는 약 8 μm 정도로 감소하였다. 그리고 10000 rpm에서 20000 rpm으로 증가함에 따라서는 입자의 크기가 크게 감소하지 않은 것

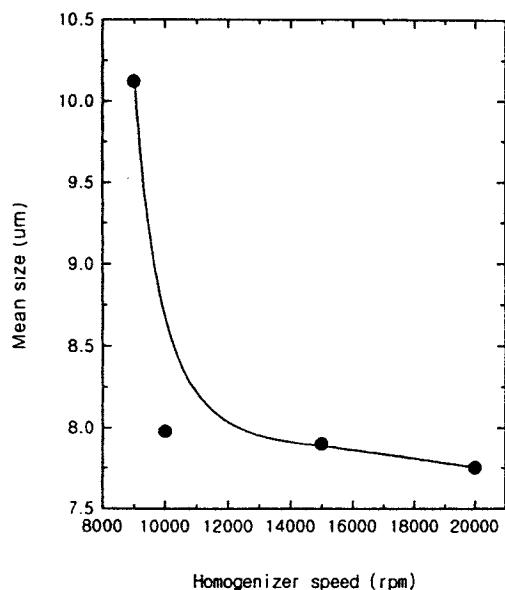


Figure 6. Change of particle mean size according to the homogenizer speed.

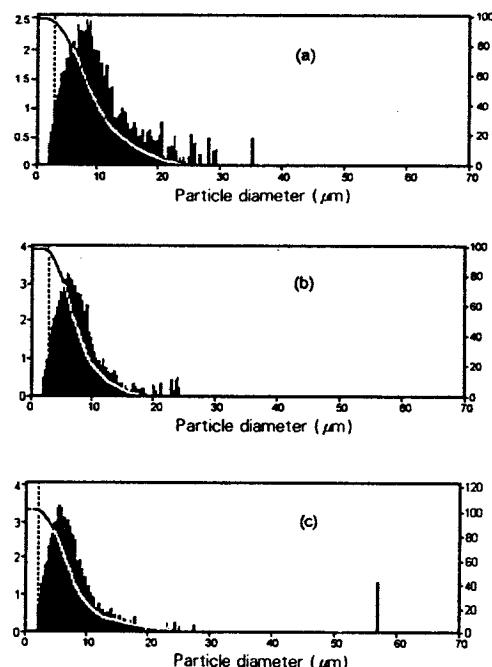


Figure 7. Distribution of particle size according to the homogenizer speed; (a) rpm 9000, (b) rpm 10000, and (c) rpm 20000.

을 볼 때, 10000 rpm 이상에서는 기계적인 힘에 의한 단량체의 계면장력 극복을 더 이상 기대할 수 없다는 것을 예측할 수 있었다.

9000 rpm에서는 분산의 분포 폭이 넓게 나타난 반면에, 회전수가 10000 rpm으로 증가하면서 단분산의 형태로 나타난 것을 알 수 있었다. 이와 같은 이유는 회전속도가 증가함에 따라서 큰 입자크기를 갖는 단량체 유적들이 보다 강한 기계적인 힘에 의해 작은 입자크기를 갖는 유적들로 분쇄되는 것으로 판단된다.

반응기 내의 교반속도에 따른 입도분포: 현탁된 시스템에서는 유적의 응집과 분산이 교반 중에 동시에 일어나게 되는데, 이때 교반속도를 크게 해줌에 따라 분산이 잘 되어 작고 고른 입자를 얻을 수 있다.

본 실험은 반응용액이 고속분산기에 의해 미리 유적이 형성되고 많은 안정제 첨가로 응집이 크게 억제된 시스템이나, 반응 도중 형성되는 응집의 정도를 완전히 무시할 수 없기 때문에 다른 반응조건들을 고정시켜 놓고 반응기 내의 교반속도에 따른 입도변화를 관찰하였다.

Fig. 8은 반응기 내 교반속도에 따른 입자크기의 변화를 나타낸 것으로 stirrer speed가 900 rpm까지 증가할수록 입자의 크기가 $9.5 \mu\text{m}$ 에서 $7.2 \mu\text{m}$ 로 감소되는 것을 알 수 있었으며, 입도분포에 있어서도 다분산의 형태에서 단분산의 형태로 나타난 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과로 볼 때 본 시스템에서도 증합 중에 응집이 발생한다는 것을 알 수 있었으며, 이러한 응집을 억제하기 위해서는 일정수준 이상의 교반이 필요함을 알 수 있었다.

Soap의 첨가에 따른 입도분포: Soap은 안정제와 더불어 단량체 유적을 깜싸게 되며, 물의 계면장력을 떨어뜨려 안정화 효과를 나타내 줌으로써 입자간의 응집을 억제시켜 주는 효과를 나타낼 수 있는 것으로 기대된다. 그러므로 본 실험에서는 고속분산기의 회전속도를 10000 rpm, 단량체/물의 무게비율을 5/100, 안정제/물의 무게비율을 5/100으로 고정하고, 카본블랙을 첨가하지 않은 상태에서 soap인 SLS의 양을 변화시켜가며 실험을 하였다.

Fig. 9는 SLS의 양에 따른 입자크기의 변화를 나타낸 것으로써, SLS를 소량 첨가하였을 때부터 안정 효과를 가져와 0.05% 첨가하였을 때에는 평균크기

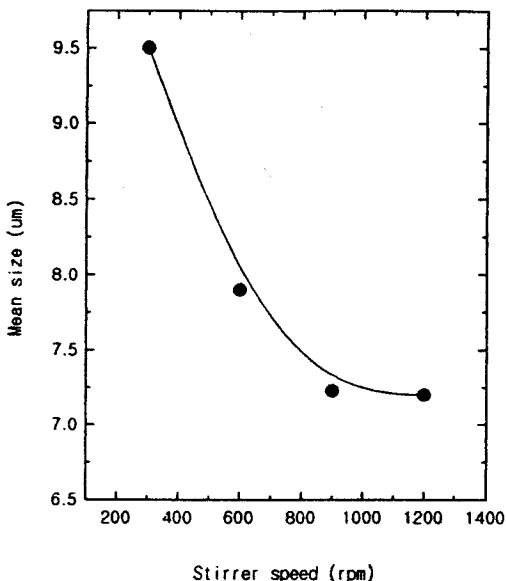


Figure 8. Change of particle mean size according to the stirrer speed.

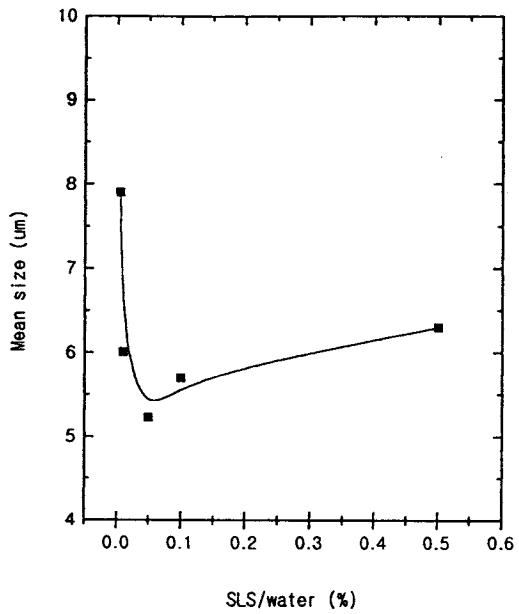


Figure 9. Change of particle mean size according to the content of SLS.

가 $5.2 \mu\text{m}$ 정도의 미세한 입자를 얻을 수 있었으며 이 이상에서는 더 이상의 효과를 볼 수 없었다.

계면활성제는 용액에 첨가되었을 경우, 표면 자유

에너지 혹은 계면장력이 농도에 따라서 거의 선형적으로 감소하다가 일정 농도 즉 CMC (critical micelle concentration) 이상에서는 더 이상의 감소가 일어나지 않게 된다.²¹ 일반적으로 계면활성제의 CMC 농도는 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ mol/L 정도이다.

SLS의 경우, CMC농도는 약 40 °C에서 1.1×10^{-2} mol/L이며, 용액 내의 이온이나 온도에 의해 영향을 받을 수 있다.

본 실험에서도 soap가 물의 계면장력을 떨어뜨려 물과 단량체가 서로 분리되는 것을 막아주었으며, 일정량 이상에서는 더 이상 계면장력을 떨어뜨리지 못하기 때문에 0.05 wt% 이상에서는 더 이상의 효과를 볼 수 없었던 것으로 풀이된다.

카본블랙의 첨가에 따른 입도분포: 카본블랙이 입자크기에 어떤 영향을 미치는지 알아보고자 했다. 고속분산기의 회전속도를 10000 rpm, 단량체/물의 무게비율을 5/100, 안정제/물의 무게비율을 5/100, SLS/물의 양을 0.05%로 고정시키고, 카본블랙의 첨가량을 단량체 무게의 2.5~10 wt%로 변화시켜 가며 실험하였다.

Fig. 10은 카본블랙의 함량에 따른 입자의 평균크

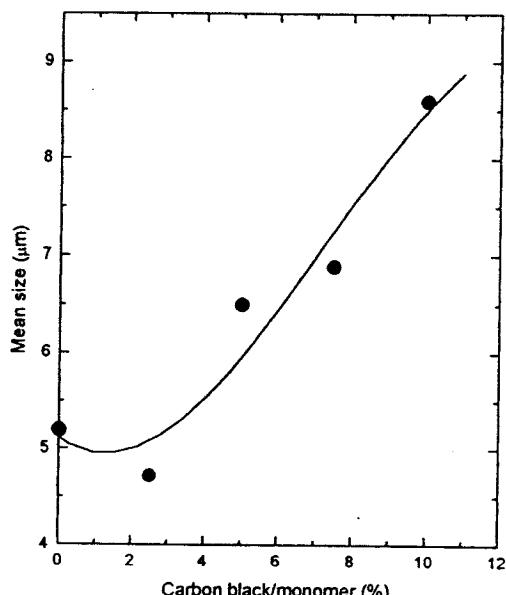


Figure 10. Change of particle mean size according to the content of carbon black.

기를 나타낸 것이며, 대체적으로 카본블랙이 증가할 수록 입자가 커지는 경향을 나타냈었다.

카본블랙은 분산질 제조시 단량체 내에 존재하게 되는데, 그 함량이 높아질수록 분산질의 점도를 증가시키게 된다. 그러므로 고속분산기에 의해 유적을 형성할 때와 혼탁증합을 행할 때에 상대적으로 높아진 점도는 분산이 제대로 일어나지 않게 하여 입자를 크게 하는 원인이 된다.

분자량 분석: 중합된 입자의 분자량을 알아보기 GPC를 이용해서 측정하였다. 카본블랙의 함량을 변화시켜 얻은 결과물로 측정하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

카본블랙의 함량이 높아질수록 분자량이 감소하는 양상을 보였는데, 이는 카본블랙 내에 있는 옥사이드 따위의 관능기가 라디칼 스카벤져 역할을 하여 중합 당시 라디칼 성장을 방해한 결과로 생각된다. 분자량 분포 상수 ($PDI = M_w/M_n$)는 대체로 분자량이 증가함에 따라서 약간씩 증가하는 양상을 나타내었다.

주사전자현미경 관찰: 합성한 입자의 형태와 분포 관계를 알아보기 위하여 주사전자현미경으로 배율을 각각 1000배와 3000배로 확대하여 관찰하였다.

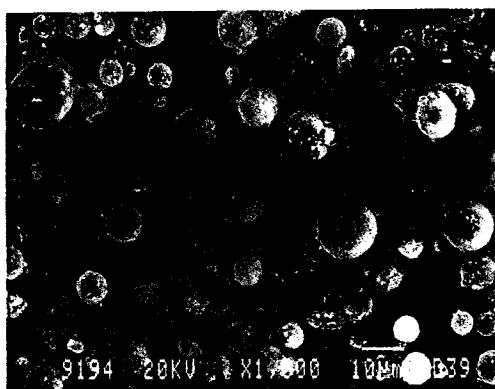
Fig. 11과 Fig. 12 모두 계면장력에 의해 구형의 입자가 얻어졌으며, 10 μm 내외의 입자들이 대체적으로 균일하게 분포하고 있음을 관찰할 수 있었다.

중합과정에서 입자들의 웅집을 억제해 주기 위하여 첨가해준 안정제는 T_g 와 대전 특성 등의 물성면에서의 부정적인 요소로 작용할 우려가 있으므로 반드시 제거시켜 주어야 한다.

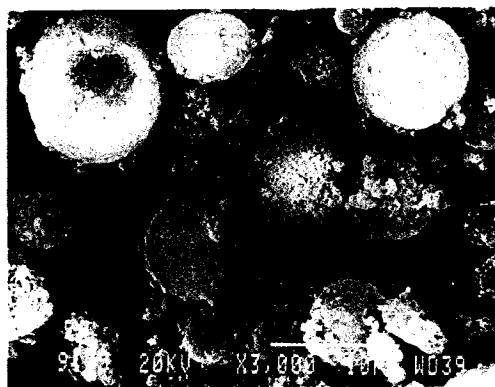
Fig. 11은 분산안정제로 사용된 TCP를 중합후에 제거해 주지 않은 것으로 이것들이 입자의 표면을 감싸고 있는 것을 볼 수 있었다. Fig. 12는 중합 후 1 노르말 농도의 염산을 사용하여 제거해준 것으로 입자의 표면을 감싸고 있는 대부분의 TCP가 이온화되

Table 1. Molecular Weight Change According to the Content of Carbon Black

carbon black (wt%)	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	PDI
0	4.14	8.93	2.16
2.5	3.73	7.06	1.89
5.0	3.19	5.81	1.82
7.5	2.98	5.71	1.92
10.0	2.04	3.43	1.68



(a)



(b)

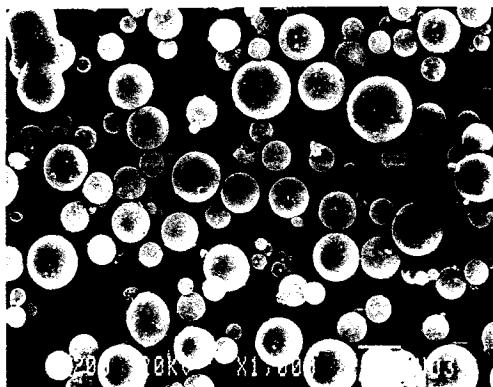
Figure 11. SEM photographs of particle untreated by HCl; (a) $\times 1000$ and (b) $\times 3000$.

어 떨어져 나감으로써 입자의 표면이 매끄러운 형상을 하고 있음을 관찰할 수 있었다.

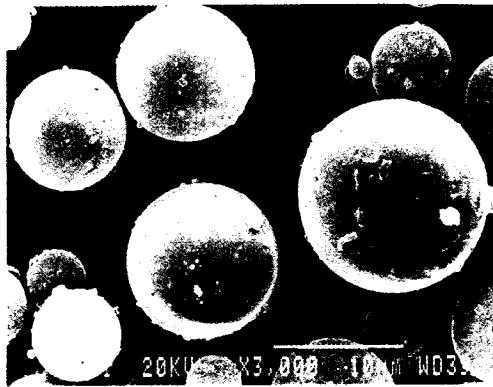
결 론

현탁증합시에 대전성 고분자가 갖고 있는 특성인 중합조건에 따른 생성 미립자의 입자의 크기 및 그 분포도 그리고 대전 특성 등에 관하여 관찰해 보았다.

단량체의 비율이 감소할수록 평균 입자크기는 감소하였고, 그 분포가 다분산(polydisperse)의 형태에서 단분산(monodisperse)의 형태로 변화되었으며, 입자크기 분포가 큰 부분이 현격히 줄어드는 양상을 나타내었다. 그러나 안정제 및 SLS의 첨가량, 고속분산기의 회전속도의 경우, 입자크기 및 분포도에 영향을 미쳤으나, 일정수준 이상에서는 효과를 기대할



(a)



(b)

Figure 12. SEM photographs of particle treated by HCl; (a) $\times 1000$ and (b) $\times 3000$.

수 없었다.

전하제어제의 첨가량에 따른 대전량을 측정한 결과, 일정수준까지 대전량이 증가하다가, 이후 계속된 증가에도 더 이상 대전량이 증가하지 않았으며, 안료로 사용한 카본블랙의 첨가로 인해 대전량이 급격하게 감소하였다.

참 고 문 헌

1. J. W. Vanderhoff, J. F. Vitkuske, E. B. Bradford, and T. Alfley, Jr., *J. Polym. Sci.*, **20**, 225 (1956).
2. J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, F. J. Micale, E. D. Sudol, C. M. Tseng, A. Silwanowitz, D. M. Kornfeld, and F. A. Vincente, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **5**, 231 (1984).

3. H. Kawaguchi and Y. Ohtsuka, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **6**, 315 (1985).
4. V. Smigol and F. Svec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 2033 (1993).
5. Y. Almog, S. Reigh, and M. Levy, *Br. Polym. J.*, **14**, 131 (1982).
6. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2995 (1986).
7. A. J. Paine, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 2485 (1990).
8. S. Shen, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1411 (1995).
9. R. Hu, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1511** (1995).
10. A. Tuncel, R. Kahraman, and E. Piskin, *J. Polym. Sci.*, **50**, 303 (1993).
11. M. Koyama, K. Hayashi, T. Kikuchi, and K. tsujita, *IS & T's Tenth International Congress on Advances in Non-impact Printing Technologies*, 185 (1994).
12. R. K. Drummond, J. Klier, J. A. Alameda, and N. A. Peppas, *Macromol.*, **22**, 3816 (1989).
13. G. Kalfas and W. H. Ray, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1822 (1993).
14. G. Kalfas, H. Yuan, and W. H. Ray, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1831 (1993).
15. M. Ochiai, M. Masui, M. Asanae, M. Tokunaga, and T. Iimura, *J. Imag. Sci. Tech.*, **38**(5), 415 (1994).
16. G. Polacco, D. Semino, and C. Rizzo, *J. Mat. Sci.*, **5**, 587 (1994).
17. V. Macho, M. Fabin, M. Rusina, S. Bobula, and M. Harustiak, *Polymer*, **35**(26), 5773 (1994).
18. E. Vanzo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1867 (1972).
19. Y. Almog and M. Levy, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **19**, 115 (1981).
20. M. Kamiyama, K. Koyama, H. Matsuda, and Y. Sano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 107 (1993).
21. D. C. Blackley, "Emulsion Polymerization", p. 16, Appl. Sci. Pub. Ltd., London, 1975.