

단분산상으로 가교된 고분자 비드의 합성

심상은* · 변재만 · 전종원 · 차윤중** · 최순자†

인하대학교 화학공학과, *Akron 대학교 고분자공학과, **(주)백산 기술연구소
(1999년 8월 24일 접수)

Preparation of Monodispersed Crosslinked Polymer Beads

Sang Eun Shim*, Jae Man Byun, Jongwon Jun, Yoon-Jong Cha**, and Soonja Choe†

Department of Chemical Engineering, Research Institute of Polymer Science and Engineering,
Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Department of Polymer Engineering, The University of Akron, Akron, OH 44325-0301, U.S.A

**BAIKSAN CO. LTD., Ansan, Kyunggi-do

†e-mail: sjchoe@dragon.inha.ac.kr

(Received August 24, 1999)

요 약: DVB (divinylbenzene)를 가교제로 하여 마이크로미터 크기의 단분산상 폴리스티렌 입자를 분산 중합법으로 제조하면서, 반응 온도와 단량체, 개시제, 용매 및 공용매의 농도, 안정제 poly (*N*-divinylpyrrolidone) (PVP) 함량과 분자량, 그리고 DVB의 함량이 전환율과 생성 입자의 크기 및 분포도에 미치는 영향을 조사하였다. 분산매로는 에탄올을, 개시제로 AIBN, 공통 분산매로 톨루엔, 그리고 안정제로는 분자량 40000의 PVP를 사용하였다. 반응온도가 높아지고 개시제의 농도가 1%에서 4%로 증가할수록 반응속도와 전환율은 상승하고 모든 반응조건에서 10시간의 반응 결과 전환율과 입자의 크기는 거의 완결 단계에 이르렀으며, 오히려 24시간 동안 반응된 입자의 안정성은 10시간의 것보다 뒤떨어졌다. 또한 반응온도의 상승이 개시제의 농도변화보다 반응속도와 전환율에 더 민감한 영향을 미치는 것으로 관찰되었다. 각각 반응물의 조성을 변화시키면서 입자크기 및 분산도의 변화를 조사한 결과, 표면 특성이 안정하며 단분산상의 분포도를 갖는 구형의 고분자 입자를 중합할 수 있는 최적의 조건은 0.5% DVB, 25% 스티렌 단량체, 20-25% 톨루엔, PVP 농도는 10~15%, AIBN의 농도는 2와 4%이었으며, 이 조건에서 10시간의 반응으로 합성된 비드의 평균 입자경은 각각 3.9~4 μm 와 3.4~9.3 μm 이었다.

ABSTRACT: In preparing micron-sized monodisperse polystyrene beads by dispersion polymerization, the conversion, and the particle size and its distribution were affected by the reaction temperature, concentration of the monomer, solvent and initiator, molecular weight and concentration of the steric stabilizer, amount of oxygen existing in the reactor, and an appropriate combination of these starting materials. Ethanol as a dispersing agent, styrene as a monomer, PVP as a steric stabilizer, AIBN as an initiator, DVB as a cross-linking agent and toluene as a co-solvent were the basic materials for the synthesis. The reaction rate and the conversion were increased with the reaction temperature and the amount of DVB from 1 to 4%, and the conversion was saturated after 10 hours of the reaction time. The optimum reaction recipe for the preparation of the monodisperse PS beads was 25% styrene monomer, 0.5% DVB, 25% toluene, 10-15% PVP, and 2 and 4% AIBN, thereby, 3.9~4 μm and 3.4~9.3 μm of polystyrene beads, respectively, were successfully synthesized.

Keywords: dispersion polymerization, crosslinked monodisperse particle, morphology, polystyrene.

서 론

입자가 구형이고 크기가 균일한 고분자는 기기를 검정할 때 사용되는 표준물질, 필터 기공의 크기와 효율 측정, 크로마토그래피용 칼럼의 충전물질, 생화학에서 지지체(support material), 생의학 분야, 코팅, 잉크, 복사용 건조 토너, 정보산업과 미세 전자기기(microelectronics) 등 고부가가치의 다양한 분야에 응용되고 있다.^{1,2} 이러한 목적으로 사용되는 고분자는 입자크기 및 크기 분포도, 입자의 형태, 표면특성이 중요한 요소로 작용한다. 입자크기와 크기 분포도 조절은 가장 중요한 관심 분야 중의 하나인데, 주로 2-20 μm 범위의 단일 분산도 고분자를 합성하는데 노력을 기울이고 있다. 특히 가교도가 높은 입자 중 분포도가 일정한 고분자는 우수한 열 안정성, 용매에 대한 안정성을 지녀 liquid crystal display (LCD)의 spacer나 고분자 필름의 미끄러짐성 개선제(anti-slip agent) 등 여러 분야에서 사용되고 있다.³ 그러나 강도, 열 저항성, 용매 안정성, 입자크기 및 분포도, 매끄러운 표면 및 높은 수율 등을 만족시키는 고분자를 중합하기에는 아직 어려움을 안고 있다. 최근에 가교도가 높으면서 5 μm 의 크기로 분포도가 균일한 고분자 구형 입자가 LCD나 TFT-LCD의 spacer 등 전자 산업의 소재로 수요가 날로 증가하고 있는데, 이들은 용매에 대한 불용성, 내화학적 및 고내열성의 특성이 요구되고 있다.

마이크론 크기의 고분자를 제조하는 방법으로는 다음의 3가지 중합과정이 사용되어왔다. 첫째로 현탁중합은, 단량체 방울(droplet)을 안정제 존재 하의 분산매에 적하하고 이를 교반하여 마이크론 크기로 만드는데, 단량체 상에 가용인 개시제를 사용하여 중합한다.⁴ 이 방법으로는 20-1000 μm 크기의 구형의 입자를 얻을 수 있으나 초기의 단량체 방울의 크기 분포 때문에 단일 분산상의 고분자 입자를 중합하기는 어렵다. 이렇게 광범위한 입자 크기 분포도가 형성되는 원인은 mechanical homogenization step에서 크기 분포도가 넓게 형성된 단량체 방울이 그대로 응집되면서 중합이 일어나기 때문이다. 이 중합법은 가교도를 조절할 수 있는 장점도 있어 최근에 이를 이용하여 수 마이크론 크기로 입자크기를 조절하는 연구가 시도되고 있지만 입자의 표면이 고르지

못하고 분산도도 넓게 나타나는 것으로 보고되고 있다.⁵

둘째로 마이크론 이하의 크기를 갖는 입자를 제조한 후 이 seed를 팽윤시켜 다시 다음 단계에서 마이크론 크기 이상으로 중합하는 방법으로 Ugelstad 연구팀이⁶ 개발한 two-step swelling 방법과 Okubo 팀에⁷ 의한 dynamic swelling 기술이 있다. Ugelstad의 방법은 1단계로 유화제를 넣지 않은 조건에서 유화중합으로 작은 크기의 균일한 seed 입자를 만든 뒤, 이를 새로운 분산매에 다시 현탁시키고 seed에 쉽게 확산될 수 있는 저분자량 물질을 첨가하여 seed를 팽윤시킨다. 이때 선택된 불용성 저분자량 물질은 물 속에서 확산이 일어나지 않으므로 확산을 돕고 비등점이 낮은 수용성의 비양자성 용매(aprotic solvent)를 사용한다. 확산이 끝난 후에 비양자성 용매를 제거하면 저분자량 물질이 고분자에 고착되며, 이에 물과 단량체를 가해주면 엔트로피의 희석효과에 의해 저분자량 물질이 단량체를 흡착하여 seed 입자가 수천 배의 크기로 팽윤 된다. 이렇게 단량체로 팽윤시킨 seed 입자를 24-72시간 동안 중합하면 50 μm 까지의 단분산상 입자를 얻을 수 있을 뿐 아니라 가교도도 조절할 수 있다. 그러나 이 방법은 반응 시간이 길고 절차가 복잡하여 양산단계에서 중합하기 어려운 단점이 있다.

세째로 분산중합에 의한 마이크론 크기 이상의 고분자 입자를 제조하는 방법이 있는데, 영국의 ICI에서 Barrett과 Osmond에 의해 최초로 연구되었으며 입자분포도가 좋은 것으로 보고되었다.⁸ 분산중합은 그라프트 공중합체나 입체 안정제, 단량체 및 개시제를 모두 분산매에 녹여 단일 상에서 중합하며 생성된 구형입자의 고분자는 용매에 분산된 상태로 존재한다. 여기서 안정제는 생성된 고분자의 응집과 응고를 방지하며 초기 반응의 장소로 사용된다. 반응의 원리는 초기단계에 중합물질의 단량체 또는 올리고머가 모여 핵이 생성된 후 입자의 성장이 진행되므로 최종 입자의 수는 생성된 핵의 수에 의해 결정된다. 이를 이용하여 Almog 등은 1-6 μm 범위의 단일 분산상의 고분자를 중합하는데 성공하였다.⁴

가교도가 높으면서 단일 분산상인 고분자 입자는 반응초기에 입자가 응집되어 분산중합으로는 제조할 수 없어 유화중합이나 seed 유화중합으로만 가능하

것으로 알려져 있다.^{9,10} 그러나 최근에 Stöver 그룹¹¹ El-Aasser의 연구팀은¹² 가교제로 사용되는 divinylbenzene만을 사용하여 비교적 입자크기가 균일하고 가교도가 높은 고분자를 제조하였다.^{13,14} 또한 Stöver는 acetonitrile 용매하에서 poly(*N*-vinylpyrrolidone) (PVP)을 안정제로 하여 polydivinylbenzene을 중합하였다.¹⁵ 그러나 PVP의 양이 적을 때에는 입자의 응집이 생기고 농도가 비교적 높을 때에만 1 μm 이하로 매우 작은 안정한 입자가 생성되었으나, 입자의 표면이 고르지 못하며 DVB의 농도가 20% 이상일 때 팽윤형태의 입자 응집체가 얻어졌다. 또한 Hattori 등은 methanol과 xylene을 분산매로 하여 polydivinylbenzene을 중합하였으나 입자의 표면이 깨끗하지 못하고 입자의 크기도 0.4-3 μm 사이였다.³ 분산중합에서는 반응 분산매로 유기용매가 사용되므로, 이의 재활용이 해결되지 않는 한 환경 오염을 유발하는 문제를 고려하여야 한다.

분산중합에서의 근본적인 차이는 반응이 개시되는 장소라 할 수 있다. 기존의 유화중합이나 현탁중합에 있어서 반응은 안정제로 둘러싸인 단량체의 방울 내부 혹은 안정제로 이루어진 미셀(micell) 내부에서 단량체 자체의 라디칼 반응에 의해 중합이 진행된다. 반면에 분산중합에서는 반응 전 모든 반응물들이 용매에 녹아 있는 상태로 단일상을 이룬다. 개시제의 분해에 의해 생성된 라디칼이 유화중합이나 현탁중합에서 사용되는 안정제보다 분자량이 큰 입체안정제의 사슬에 존재하는 결합에너지가 낮은 수소원자를 떼어내어 단량체가 그곳에서 개시된다. 단량체의 연쇄반응에 따라 분자량이 증가되며 더 이상 용매에 가용성이 될 수 없는 한계 분자량에 도달하면 상분리가 일어나게 된다. 이렇게 형성되는 침전물은 자체의 표면에 에너지를 감소시키기 위하여 구형의 입자를 형성하게 된다.¹⁶

최근에 본 연구실에서 무유화제 하의 유화중합으로 팽윤 과정 없이 반연속적인 단량체 주입으로 마이크로 이상의 고분자 입자를 합성하였으나, 입자크기가 3 μm 이하이며 긴 반응 시간을 요하는 한계를 갖고 있었다.¹⁷ 이외에 분산중합으로 입자크기가 일정한 구형의 입자를 제조하는 연구가 진행되었는데,^{8,16,18-20} 본 연구실에서도 간단한 중합 공정인 1단계 반응으로 마이크로 크기의 단일분산도를 갖는 고분자 입자

를 중합하였다. 일반적으로 분산중합에서는 단량체의 양, 안정제의 종류와 양, 온도, 분산매의 종류와 성질, 개시제의 종류와 양, 산소의 유무 등의 많은 조건들이 입자크기와 분포에 매우 민감하게 영향을 미친다. 그러므로 본 연구에서는 이들 인자들 중에서 다른 조건들은 고정시키고 나머지 한 가지나 두 가지 조건을 변화시키면서 안전성을 가진 가교된 고분자 입자의 크기, 전환율 및 분포에 미치는 영향을 연구하였다.

실 험

실험 재료. 스티렌(SM)과 DVB(divinylbenzene; DVB 55:55% mixture of isomers)는 각각 Aldrich와 Fluka로부터 구입하였고, 반응 억제제 등의 불순물을 제거하기 위하여 NaOH 수용액으로 수 차례 씻은 후 다시 증류수로 세척하여 사용하였다. 입체 안정제로는 중량평균 분자량(M_w) 40000의 poly(*N*-divinylpyrrolidone: PVP-401)를 Sigma사로부터 구입한 것을 그대로, 분산매와 공용매로는 각각 에탄올과 톨루엔을 Haymann과 Junsei사로부터 구입한 것을 정제하여 사용하였다. 개시제로는 Junsei사로부터 분산중합에 주로 쓰이는 지용성의 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN)을 구입한 그대로 사용하였다.

합 성. 분산중합으로 가교시킬 단량체는 SM이며 다음과 같은 중합절차로 가교된 마이크로 크기의 고분자 입자를 만들었다. 단량체와 가교제는 사용하기 전 5 $^{\circ}\text{C}$ 에서 보관하고, 합성 전에 단량체와 같은 부피의 10% NaOH 수용액으로 4번 씻고 다시 증류수로 4회 씻어 중합 금지제 및 억제제를 제거하였다.

700 mL의 4구 플라스크 모양의 반응기를 온도가 0.1 $^{\circ}\text{C}$ 의 오차로 조절되는 항온조에 장착시키고 냉각 콘덴서를 설치하여 teflon paddle stirrer로 교반하고, 산소에 의한 반응 라디칼의 소모와 역 오염을 방지하기 위하여 반응이 완료될 때까지 질소를 일정 속도로 계속 주입시켰다. 중합온도를 60, 70과 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하고, 안정제를 단량체 대비 5~30 wt%로 넣은 후, 분산매를 15 mL 남기고 반응기에 첨가하여 안정제가 분산매에 완전히 녹을 때까지 10~20분 동안 교반시켰다. 교반속도는 입자크기에 영향을 주지

않으나 너무 속도가 빠를 경우 입자간의 충돌로 인한 응집이 발생하기 때문에 이를 피할 수 있는 속도인 120 rpm으로 고정하였다. 단량체를 전체 무게 대비 20~40%로, 가교제는 단량체 대비 0.5 wt%로 고정하여 반응기에 넣고, 정상상태에 도달할 때까지 약 30분간 교반시켜 공기를 제거하였다. 단량체 대비 1~4 wt%의 개시제 AIBN을 용매 15 mL에 녹인 후 반응기에 첨가하였다. 24시간 동안 중합시킨 후 얻어진 입자를 충분한 양의 메탄올에 희석시켜 잔존하는 단량체와 안정제를 제거한 후 유리필터로 여과시켜 얻은 반응물은 50 °C의 진공오븐에서 건조시켜 분말 상태의 합성물을 얻었다.

분산 중합은 반응온도, 분산매의 용해도, 안정제, 개시제 등 많은 중합조건에 대해 민감하므로 기초 실험과 문헌의 도움을 통하여 본 실험에 사용할 최적 조건을 찾았는데 그 사항은 다음과 같다.

단일 분산도의 입자 합성을 위한 최적 조건.

반응온도: 높은 온도에서 최종 입자크기는 증가하나 입자크기 분포가 넓어지게 되므로 실험 온도를 60, 70, 80 °C로 선택하였다.

안정제: 원하는 크기의 입자를 얻기 위하여 최적의 안정제의 농도 및 분자량 조절이 필요한데 본 실험의 기초조사 결과 분자량이 40000인 PVP를 단량체 양의 5~15 wt% 범위에서 사용하였다.

분산매: SM의 용해도 상수가 $8.86 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 이므로 그 값이 12.7인 에탄올에 8.9인 공용매 톨루엔을 소량 혼합하여 사용하는 방법을 택하였다.

개시제: 분산중합에서 단량체가 용매에 용해되므로 용매인 에탄올에 가용성인 AIBN을 사용하였다. 개시제의 농도가 너무 높을 경우 입자의 응집이 발생하므로 단량체에 대하여 1~4 wt%로 조절하였다.

가교제: 기초실험 결과 0.5 wt% 이상의 가교제의 양에서 입자의 응집이 일어나므로 가교제의 농도는 단량체에 대해서 0.5 wt%로 고정시켰다.

전환율 및 비드의 특성조사. 단량체가 고분자로 합성된 전환율은 반응 도중에 약 5~10 mL의 시료를 반응기로부터 채취하고 상온으로 시료의 온도가 떨어질 때까지 공기를 불어넣어 급냉시킨 후 무게를 측정 한 후 진공오븐에서 충분히 건조시킨 후 다시 무게를 측정하였다. 이 절차를 거친 후 다음의 식을 이용하여 전환율을 계산하였다.²¹

$$\text{Conversion} = \frac{M_2 - M_1 \times (W_2 + W_3)}{M_1 \times W_1}$$

여기서 M_1 은 건조 전 시료의 무게, M_2 는 건조 후 시료의 무게, W_1 , W_2 , 그리고 W_3 는 각각 반응기 내 스티렌 단량체, PVP, 그리고 AIBN의 wt%를 나타낸다.

반응시간과 조건에 따른 입자크기와 분포도를 SEM (scanning electron microscope: JOEL JSM-840A)으로 분석하였으며, 입자 표면의 모폴로지도 관찰하였다.

결과 및 고찰

Figure 1은 SM 25%, 0.5% DVB, 4% AIBN, 12% PVP, 20% toluene을 이용하여 서로 다른 반응온도 (60, 70, 80 °C)에서 합성한 PS 고분자의 전환율을 도시하였다. 전술된 바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 반응속도와 전환율이 증가하였는데, 이는 분산중합에서 반응온도가 높을수록 개시제의 분해속도가 빨라져 자유 라디칼의 생성속도와 반응속도가 빨라지므로 최종 입자크기는 증가하나 입자크기 분포가 넓어지게 되는 것으로 판단된다. 또한 실행한 모든 반응 조건에서 10시간의 반응에 따른 전환율은

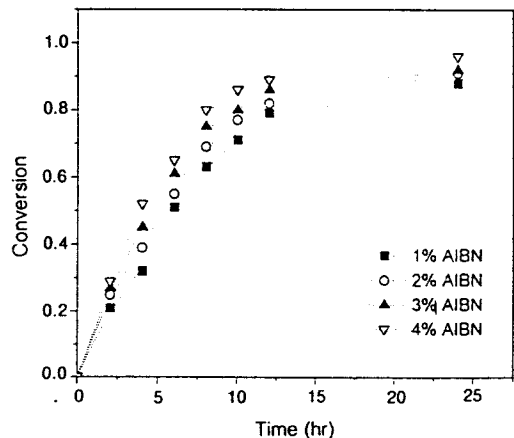


Figure 1. Monomer conversion as a function of reaction time at various temperatures with the recipe of 25% SM, 0.5% DVB, 4% AIBN, 12% PVP, and 20% toluene (●) at 60 °C, (■) at 70 °C, (▲) at 80 °C.

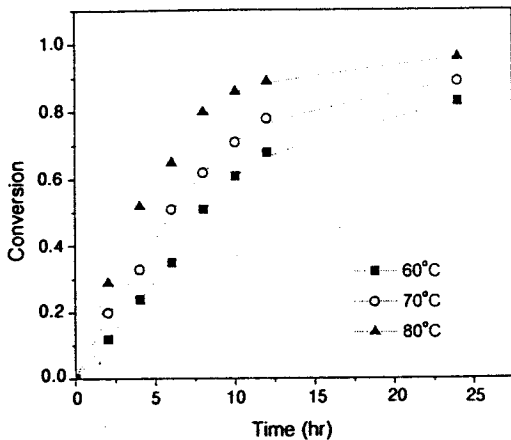


Figure 2. Monomer conversion as a function of reaction time at various initiator concentrations in the recipe of 25% SM, 0.5% DVB, 12% PVP, 20% toluene, and at 80 °C. (●) 1% AIBN, (■) 2% AIBN, (▲) 3% AIBN, (◆) 4% AIBN.

거의 비슷하게 최고점에 다다랐으나 더 오랜 시간 (24시간) 반응에서의 전환율은 크게 증가하지 않았는데, 이는 반응에 필요한 단량체가 이미 대부분 소모되었기 때문으로 여겨진다. 분산중합에서 높은 반응온도에서는 개시제의 분해속도가 빨라져 자유 라디칼의 생성속도와 반응속도가 빨라지므로, 높은 온도에서의 최종 입자크기는 증가하나 분포도는 넓어지게 된다.

Figure 2는 SM 25%, 0.5% DVB, 12% PVP, 25% toluene과 70 °C의 반응온도에서 AIBN의 농도를 1~4%로 증가시키면서 합성된 고분자로부터 얻은 단량체의 전환율을 반응시간의 함수로 나타내었다. 개시제의 농도가 높을수록 반응속도와 전환율이 증가하였는데, 사용한 개시제의 모든 농도 변화에 따른 전환율은 Figure 1의 70 °C에서 얻은 값보다 높은 값을 나타냈다. 이는 반응온도가 개시제의 농도보다 단량체의 전환율 및 반응속도에 더 민감하게 영향을 끼치는 것으로 판단된다.

Figure 3은 공동 분산매의 유·무가 생성 입자의 크기 및 분포에 미치는 영향을 조사하기 위하여 에탄올만 용매로 사용한 것과 톨루엔을 공동 분산매로 사용한 결과를 비교하였다. 대표적으로 25% SM, 0.5% DVB, 2% AIBN과 7%의 PVP에서 공동 분산매인

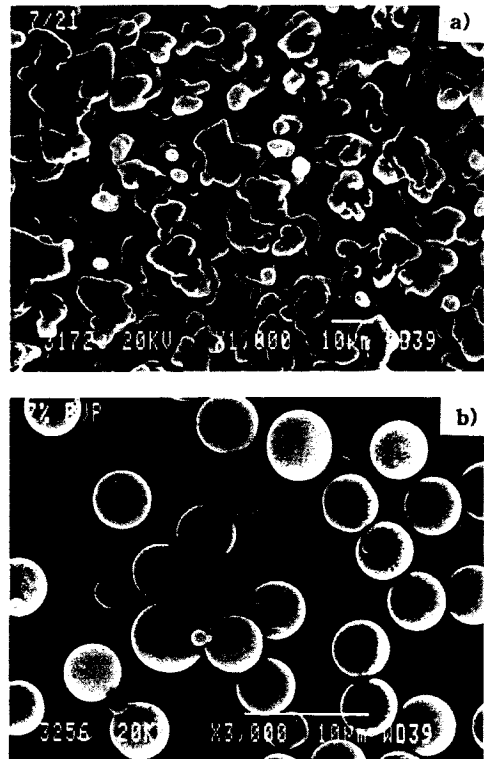


Figure 3. SEM microphotographs of micron-sized beads obtained from 25 % SM, 0.5% DVB, 2% AIBN, and 7% PVP (a) without co-solvent and (b) with 20% toluene.

톨루엔을 사용하지 않은 것과 20%를 첨가한 조건에서의 반응 생성물의 SEM 사진을 Figure 3(a)와 3(b)에 각각 나타냈다. 톨루엔이 첨가되지 않았을 경우 (Figure 3(a)), 비드의 평균 입경이 3.43 μm 이면서 입자가 응집되어 입자로서의 기능을 발휘하지 못하는 것으로 보이는데, 이는 안정제가 반응 생성물인 입자 사이에 다리와 같이 연결되고 찢겨지지 않은 결과로 해석된다. 반면에, 톨루엔이 첨가되었을 경우 (Figure 3(b))의 비드 평균 입경이 4.7 μm 로 크게 성장된 동시에 입자 표면이 안정화된 것을 볼 수 있다. 이는 SM의 용해도 상수와 비슷한 값을 갖는 분산매가 일부 첨가될 경우, 합성된 PS 분자가 약간의 팽윤이 일어나 입자의 크기를 어느 정도 증가시키는 동시에, 에탄올에 의한 용해도 상수값의 현저한 차이가 입자 표면이 안정화하면서 단일 분산상의 고분자 입

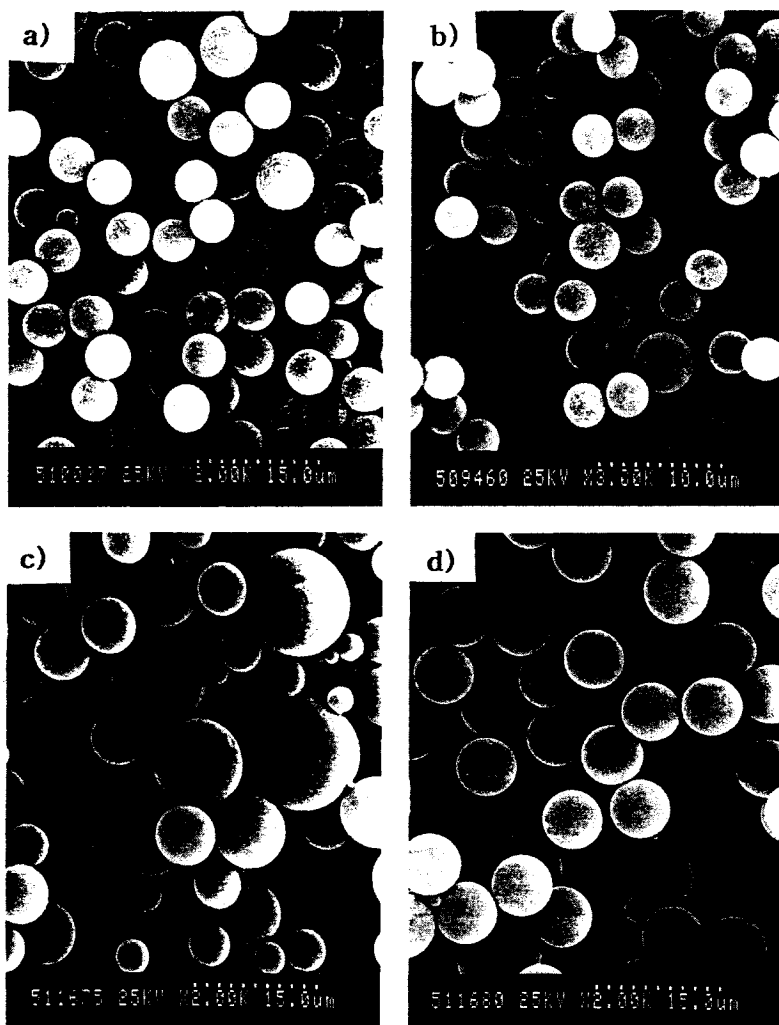


Figure 4. SEM micromorphology of PS beads prepared by 25% SM, 0.5% DVB, 20% toluene, and 10% PVP with various concentrations of initiator AIBN. (a) 1%, (b) 2%, (c) 3%, and (d) 4%.

자를 합성하는데 유리하게 만든 것으로 생각된다. 그러나 본 실험에서 사용한 톨루엔은 polystyrene의 좋은 용매이므로 톨루엔을 너무 많이 첨가할 경우 생성된 고분자를 모두 용해시켜 구형의 입자를 얻을 수 없게 되므로, 실험 결과 20과 25%의 톨루엔이 최적 조건으로 채택되었다. 또한 톨루엔을 첨가한 시료에서 $1\mu\text{m}$ 이하의 미세 입자(secondary particles)가 생성된 것으로 보아 다른 변수인 AIBN이나 PVP의 농도 조절이 단분산상의 고분자 입자를 합성할 수 있다.

위에서 관찰된 바와 같이 분산매를 선택할 때, 단량체는 녹이나 생성된 고분자 입자는 난용성인 용매를 선택하여야 하며 입자크기는 분산매의 용해도상수에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 용해도상수(solubility parameter, δ)는 Hildebrand과 Hansen이 제안한 group molar attraction constant에 의해 다음 식으로 결정되며 분산매와 단량체의 용해도 상수가 비슷할 때 큰 입자가 얻어진다. 그러나 분산매와 고분자의 용해도 상수가 너무 가까우면, 고분자가 용해되어 입자를 얻기 어려우므로 이를 비교하여 선

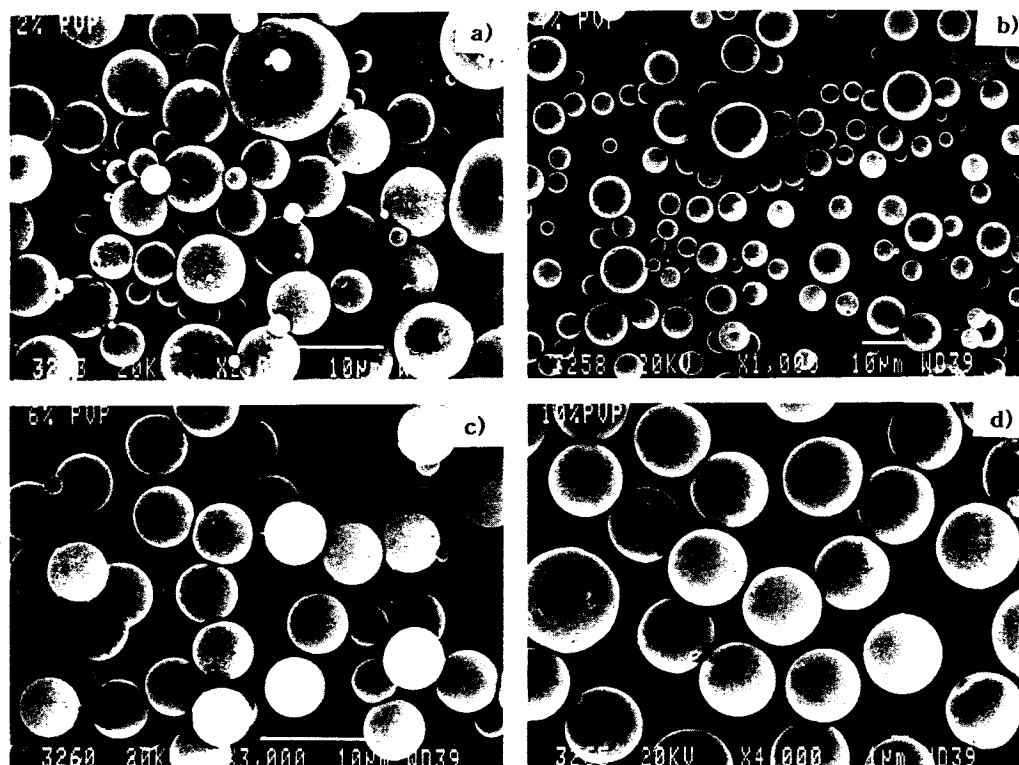


Figure 5. SEM microphotographs of the beads obtained from 25% SM, 0.5% DVB, 2% AIBN, and 20% toluene with (a) 2% PVP, (b) 4% PVP, (c) 6% PVP, and (d) 10% PVP.

택해야만 된다.

Figure 4는 25% SM, 0.5% DVB, 20% 톨루엔, PVP를 10%로 고정하고 AIBN을 1에서 4%로 변화시켰을 때 각각의 입자크기가 평균 5.6, 3.9, 8.3, 그리고 7.3 μm 인 것을 나타내고 있으며, AIBN 3%를 제외하고는 전반적으로 단분산상의 입자가 합성되었다. 입자표면, 분산도 및 입자의 크기를 고려할 때 2와 4 wt%의 AIBN이 본 연구에서 사용하는 recipe에 잘 적용되는 것으로 나타났다. 개시제의 양이 많아지면 발생하는 라디칼의 수가 많아져 반응속도가 빨라질 뿐만 아니라 입자크기도 증가하나 농도가 너무 높을 경우 입자의 응집이 일어났다.

따라서 25% SM, 0.5% DVB, 2% AIBN 및 20%의 톨루엔의 양을 고정시키고 PVP의 양을 변화시켜 생성된 입자의 결과를 Figure 5에 도시하였다. PVP의 양이 2, 4, 6, 10%일 때 비드의 크기와 크기 분포가 각각 Figure 5(a)에서 5(d)까지에 잘 나

타나 있다. 이 그림에서 보듯이 PVP의 양이 증가함에 따라서 입자의 크기는 8 μm (PVP 2%)에서 4.4 μm (10% PVP)로 감소하지만 단일 분산상의 분포로 접근되는 현상을 관찰할 수 있다. 그러나 PVP의 양을 20~40%로 첨가하였을 때는 다시 입자의 크기가 크고 작은 것이 혼합되어 분포도가 넓은 입자를 생성하므로, PVP의 농도가 10~15%일 때 단일 분산도의 입자를 얻을 수 있는 최적 조건으로 여겨진다.

분산중합에서 안정제의 농도가 높아지면 최종 입자 크기는 감소하는 이유를 다음의 두 가지로 설명할 수 있다. 첫째로 안정제의 사슬에서 중합이 시작되므로 반응초기에 생성되는 핵의 수가 많아지면 입자크기가 작아진다. 둘째로 안정제의 양이 많을수록 더 넓은 면적의 입자를 안정화시킬 수 있으므로 입자 수는 증가하고 크기는 작아진다. 에탄올 하에서 스티렌의 분산중합은 여러가지의 입체안정제를 사용하여 제조되

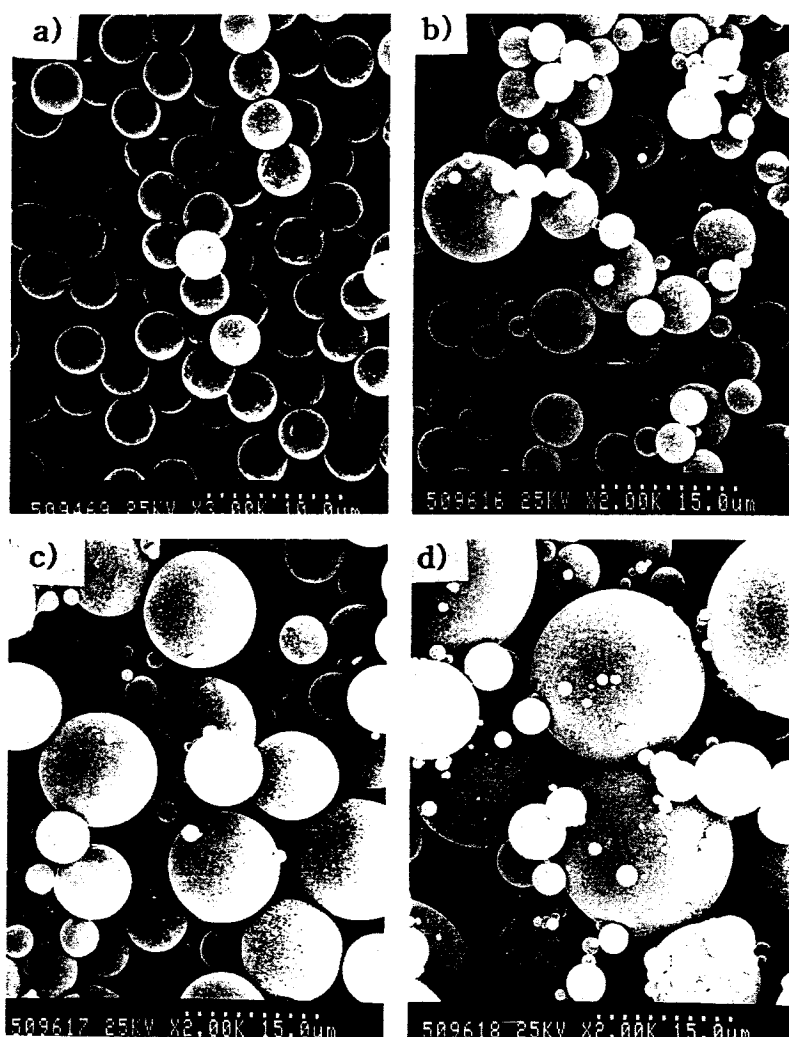


Figure 6. SEM microphotographs of micronsized beads obtained from 0.5% DVB, 2% AIBN, 15% PVP, 25% toluene at 70 °C for 10 hr with various SM concentrations. (a) 25% SM, (b) 30% SM, (c) 35% SM, and (d) 40% SM.

었는데, Ober 등은¹⁶ 안정제로 hydroxypropylcellulose를 사용하였고, Almog 등은¹⁸ polyacrylic acid와 polyethyleneimine 등을 aliquat 336과 같은 보조 안정제와 함께 사용하였으며, Tseng 등은¹³ PVP와 음이온성이나 비이온성 보조 안정제를 함께 사용하였다. 또한 농도가 1~3% 안정제는 생성되는 PS 입자의 크기에 영향을 주지 않는다고 보고하였다. 한편 Paine 등은²¹ PS의 입자크기가 PVP의 농도에 반비례하며, PVP의 분자량과도 다음과 같은 관계가 있음을 보고하였다.

$$\text{Size (diameter)} = 90.4 \times [\text{PVP}]^{-0.31} M_w^{-0.18}$$

경제성을 고려한 높은 고형분 시스템에서의 입자의 모양과 분포를 관찰하기 위하여 80 °C에서 2% AIBN, 15% PVP, 0.5% DVB, 25% toluene하에서 SM의 농도를 변화시켰을 때의 입자의 크기와 분포도에 관한 결과를 Figure 6에 도시하였다. 이 그림에서 관찰되듯이 SM의 농도는 중합에 사용된 시료 전체의 무게 백분율인데 25%인 경우 단일 분포도 이면서 입자의 크기와 3.56 μm 인데 반해 (Figure 6

(a)), SM의 양이 30(6(b)), 35(6(c)), 40(6(d))%로 증가함에 따라 전체적인 입자의 크기가 급격히 증가하는 대신에 매우 작은 2차 입자가 많이 생성되었다. 본 연구의 목적에 적합한 입자를 합성하는데는 SM 고형분이 30~40%로 높은 양은 적절하지 못한 것으로 나타났다. 또한 AIBN 2%, 0.5% DVB, toluene 25% 하에서 단량체의 양을 증가시킬 경우 안정제의 함량도 증가해야하므로 SM의 양을 35%로 올리고 PVP의 양을 20%에서 40%까지 증가시켜 반응한 결과 이 또한 입자의 분포가 너무 넓어 입자로서의 가치가 없었다. 그러므로 본 연구의 목적에 부합되는 입자를 합성하기 위한 최적의 고형분은 25%의 SM이다.

25% SM과 0.5% DVB, 공동 분산매인 toluene 25%, 그리고 AIBN을 2%로 고정시키고 PVP의 농도와 반응시간(10시간 24시간)에 따른 입자의 크기와 분포의 변화를 Figure 7에 도시하였다. PVP의 함량을 7, 10, 12, 15%로 증가시키면서 반응시간을 각각 10시간과 24시간으로 변화시켜 합성한 비드의 SEM 사진결과, 7%의 PVP하에서 10시간(Figure 7(a))과 24시간 반응시킨 입자(Figure 7(b))사이에는 단순 분산상 입자($3.5 \mu\text{m}$)의 성장이 더 이상 이루어지지 않았으나, 24시간 반응시킨 입자들이 서로 응집되어 안정성이 떨어지는 현상을 관찰하였다. Figure 7(c)와 7(d)는 사진에서 보듯이, 10%의 PVP 첨가로 입자는 적어졌으나($2.5 \mu\text{m}$), 단일 분산상이 관찰되었다. 그러나 24시간의 반응에 의해 생성된 입자는 10시간 반응물보다 doublet이나 triplet 또는 입자 응집체가 나타나는 등 입자의 안정도가 미흡한 것으로 나타난다. 반면에 12%의 PVP(Figure 7(e)와 7(f))가 함유된 시료는 반응시간이 10시간이나 24시간이 되어도 안정성이나 입자의 크기가 비슷한 단일 분산상이 관찰되는데, 이 두 가지 반응조건(10과 24 시간)에서의 평균 입자직경이 각각 3.4 와 $3.6 \mu\text{m}$ 으로 측정되었다. 15% PVP로 10과 24시간 반응시킨 시료의 SEM사진 결과(Figure 7(g) 및 7(h)), 12% PVP로 합성한 결과와 비슷한 양상을 보였는데, 안정제의 양이 증가할수록 입자의 안정도가 증가하였으며, 반응시간이 10시간에서 24시간으로 길어지는 동안 입자의 크기나 표면 특성이 별로 변화가 없었다. 그러므로 본 연구에 사용한 합성 re-

cipe로는 25% SM, AIBN 2-4% 하에서 12-15%의 PVP와 20~25%의 공용매 톨루엔으로 10시간 동안 반응시킨 입자의 크기와 크기 분포, 그리고 안정도 등의 여러 가지 측면에서 가장 경제적이며 본 연구에서 합성하고자 하는 입자를 제조할 수 있는 최적의 조건으로 측정되었다.

최종으로 25% SM, 0.5% DVB, 25% 톨루엔하에서 AIBN의 함량이 2와 4%인 각각의 시스템에 PVP의 양을 10, 12, 및 15%로 증가시켜 합성한 PS 비드의 크기와 분포도를 관찰하였는데, 입자크기와 표면 특성 및 분포도가 비교할 만하다. Figure 8(a), 8(b) 및 8(c)에는 AIBN 2%하에서 PVP의 함량이 각각 10, 12, 15%로 증가되면서 10시간 동안 반응한 결과인데, 입자크기와 분포가 PVP 함량에 별 관계없이 평균입자의 크기가 $3.9-4 \mu\text{m}$ 이면서 입자 표면이 안정하며 분포 역시 매우 향상된 것으로 나타났다. Figure 8(d), 8(e), 및 8(f)는 AIBN이 4% 하에서, PVP 함량 10, 12, 및 15%에서 10시간 반응된 결과인데, 앞의 AIBN이 2%일 때의 결과와 상당히 다른 양상을 보이고 있다. 우선 입자의 표면 특성은 안정하게 보이는 반면에, 평균 입자의 크기가 각각 6.86 , 3.4 및 $9.53 \mu\text{m}$ 로 측정됨은 물론, 분포가 빈약한 양상을 보이고 있다. 즉, AIBN의 농도가 증가함에 따라 평균 입자의 크기가 증가하나 분포가 점점 넓어지고 있어, 4%의 AIBN에서는 각 구성물의 보다 세밀한 조합이 필요한 것으로 나타난다.

지금까지의 연구 결과를 종합해 볼 때 분산 중합법에 의해 25% SM, 0.5% DVB, 25% 톨루엔의 조건하에서 PVP 농도가 10~15%이고 AIBN의 농도가 2와 4%인 경우, 평균 입자 직경이 각각 $3.9 \sim 4.0 \mu\text{m}$ 와 $3.4 \sim 9.5 \mu\text{m}$ 인 PS 비드가 생성되며, 전자는 입경 분포가 좁은 반면, 후자는 넓은 분포를 나타내었다. 단 본 연구에서는 가교제의 양을 0.5%로 고정시켰는데 가교제의 양이 증가할 경우 상호 입자의 응집이 발생하므로 더 높은 가교도를 위한 시스템에서는 더 많은 양의 안정제와 함께 반응물의 조합을 만들어야 할 것이다.

결 론

본 연구에서는 LCD의 소재 중 spacer로 사용할

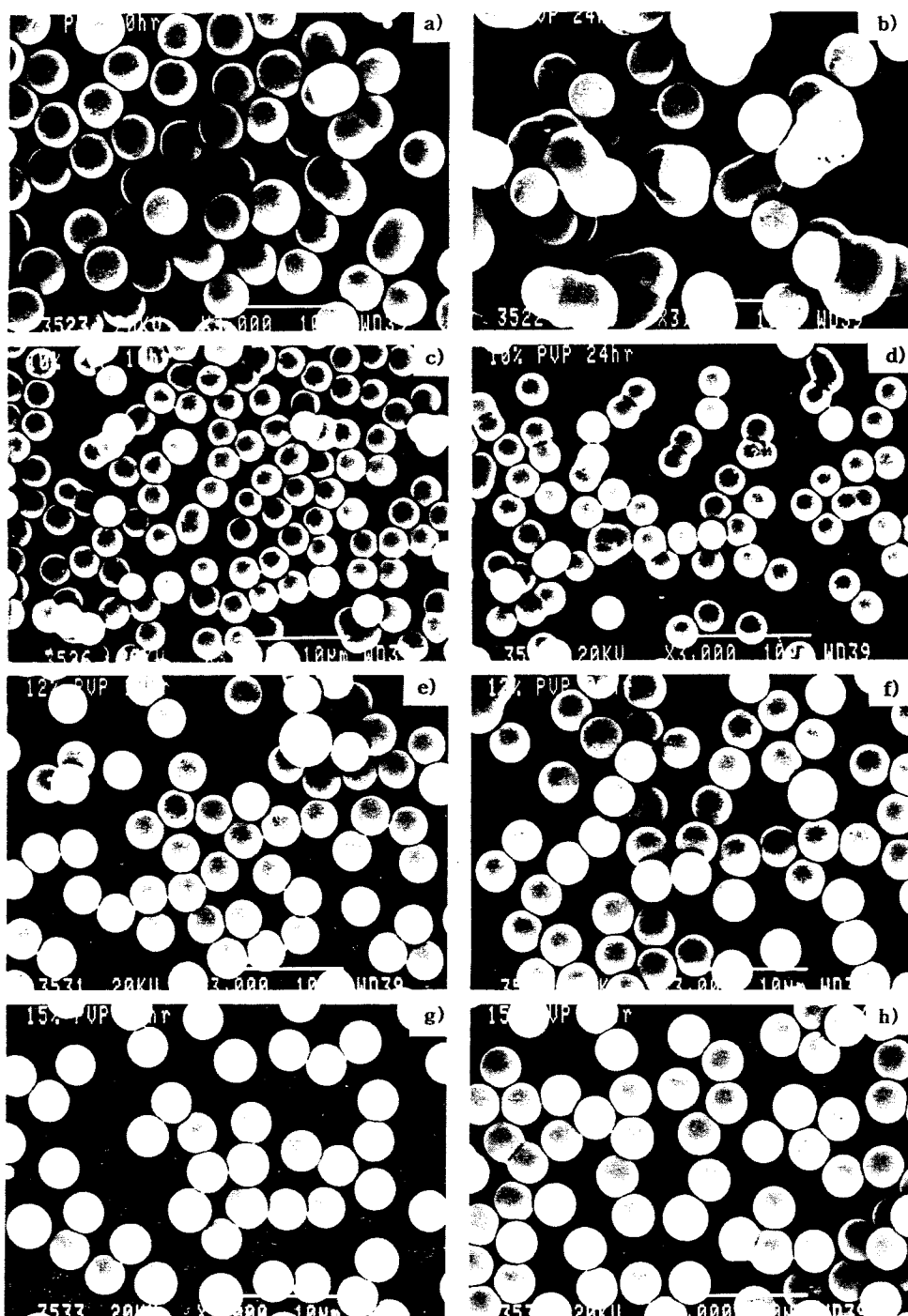


Figure 7. SEM microphotographs of micron beads obtained by various PVP concentrations at 10 and 24 hr with 25% SM, 0.5% DVB, 2% AIBN, 25% toluene. (a) 7% PVP, 10 hr, (b) 7% PVP, 24 hr, (c) 10% PVP, 10 hr, (d) 10% PVP, 24 hr, (e) 12% PVP, 10 hr, (f) 12% PVP, 24 hr, (g) 15% PVP, 10 hr, and (h) 15% PVP, 24 hr.

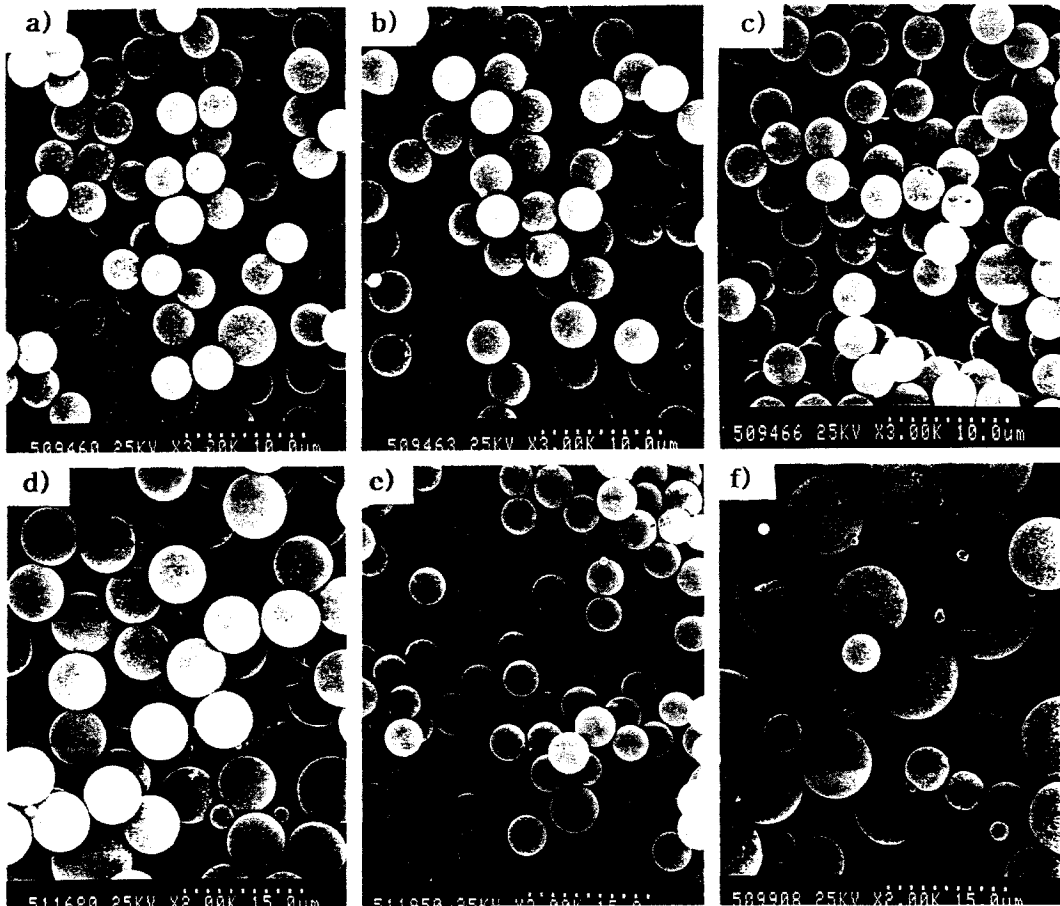


Figure 8. SEM microphotographs of microsized beads obtained by the reaction recipe of SM 25%, 0.5% DVB, 25% toluene and various concentrations(%) of AIBN and PVP, respectively. (a) 2 AIBN, 10 PVP, (b) 2 AIBN, 12 PVP, (c) 2 AIBN, 15 PVP, (d) 4 AIBN, 10 PVP, (e) 4 AIBN, 12 PVP, and (f) 4 AIBN, 15 PVP.

수 있는 마이크론 크기의 단분산상으로 가교된 고분자 입자의 중합을 연구함에 있어 반응속도와 중합 전환율에 미치는 영향을 찾고, 분포가 일정하고 짧은 시간에 최대의 전환율을 가져올 수 있는 반응조건의 최적화를 확립하였다. 그 결과, 반응온도가 높아짐에 따라 반응속도 및 전환율이 증가하였으며 모든 반응 조건에서 10시간의 반응시간 이후의 전환율은 그다지 변화하지 않았다. 또한 개시제의 농도가 1%에서 4%로 증가할수록 반응속도와 전환율 역시 증가하였으나 개시제의 농도보다는 반응온도가 단량체의 전환율 및 반응속도에 더 민감한 영향을 미친 것으로 관찰되었다. 그리하여 각각의 반응물들의 조성을 변화

시키면서 입자크기 및 분산도의 변화를 조사한 결과 25%의 SM, 25% 톨루엔, 0.5% DVB의 조건하에서 PVP 농도가 각각 10~15%이고 AIBN의 농도가 2와 4%인 경우 평균 입자 직경이 각각 $3.9 \sim 4 \mu\text{m}$ 와 $3.4 \sim 9.5 \mu\text{m}$ 이었고, 2% AIBN을 사용한 시스템의 분포는 좁은 반면, 후자는 넓은 분포를 나타내었다. 또한 SM의 농도를 증가시키거나 AIBN의 농도를 증가시킬 경우 균일한 입자크기의 생성물을 얻기 위해서는 안정제의 양이 증가된 구성물의 새로운 조합이 필요한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. J. Ugelstad, A. Berge, T. Ellingsen, R. Schmid, T. N. Nilson, P. C. Mork, P. Stenstad, E. Hornes, and O. Olsvik, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 87 (1992).
2. C. K. Ober and K. P. Lok, US Pat. 4617249 (1986).
3. M. Hattori, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **30**, 2027 (1993).
4. Y. Almog and M. Levy, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 417 (1982).
5. M. Kamiyama, K. Koyama, H. Matsuda, and Y. Sano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 107 (1993).
6. J. Ugelstad, P. C. Mork, K. H. Kaggerud, T. Ellingsen, and A. Berge, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **13**, 101 (1980).
7. M. Okubo, Y. Konishi, and H. Minami, *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 797 (1997).
8. K. E. Barrett, "Dispersion Polymerization in Organic Media", Wiley, London, 1975.
9. C. M. Cheng, F. J. Micale, J. W. Vanderhoff, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **30**, 235 (1991).
10. C. M. Cheng, J. W. Vanderhoff, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **30**, 245 (1991).
11. K. Li and H. D. H. Stöver, "Preparation and Characterization of Highly Crosslinked Polymer Particles from Commercial Divinylbenzene", *75th Canadian Chemical Conference*, Edmonton, Alberta, Canada, June 1992.
12. M. Hattori, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, "Highly Crosslinked Polymer Particles by Dispersion Polymerization", *34th IUPAC International Symposium on Macromolecules*, Prague, July 13-18, 1992.
13. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **24**, 2995 (1986).
14. S. Margel, E. Nov, and I. Fisher, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**, 347 (1991).
15. K. Li and H. D. H. Stöver, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **31**, 2273 (1993).
16. C. K. Ober, K. P. Lok, and M. L. Hari, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 103 (1985); K. P. Lok and C. K. Ober, *Can. J. Chem.*, **63**, 1209 (1985).
17. S. Shim, Y. J. Cha, and S. Choe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 2259 (1999).
18. Y. Almog, S. Reich, and M. Levy, *Brit. Polym. J.*, **14**, 131 (1981).
19. T. Corner, *Colloids Surf.*, **3**, 119 (1981).
20. C. Ho, S. Chen, M. D. Amiridis, and J. W. Van Zee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **35**, 2907 (1997).
21. A. J. Paine, *Macromolecules*, **23**, 3109 (1990).