

소수성 실리카를 안정제로 하는 현탁중합 II. 카본블랙을 함유하는 폴리스티렌 복합체 입자의 합성

박문수[†]

수원대학교 신소재공학과

(2006년 7월 13일 접수, 2006년 11월 10일 채택)

Suspension Polymerization with Hydrophobic Silica as a Stabilizer II. Preparation of Polystyrene Composite Particles Containing Carbon Black

Moonsoo Park[†]

Department of Polymer Engineering, University of Suwon,

San 2-2, Wawuri, Bongdameup, Hwasung-city, Gyeonggi-do 445-743, Korea

(Received July 13, 2006; accepted November 10, 2006)

초록 : 물을 반응매체로 하고 카본블랙을 함유하는 폴리스티렌 복합체를 현탁중합법을 이용하여 입자형태로의 합성을 시도하였다. 안정제로는 소수성 실리카를, 개시제로는 지용성 안정제인 azobisisobutyronitrile (AIBN)을 선택하였다. 반응은 75 °C로 고정하였다. 안정제의 농도를 물에 대하여 0.17~3.33 wt%까지 변화시킨 결과 1.67 wt%에서 최소 평균입경인 7.96 μm의 입자가 형성되었다. 가교제인 divinylbenzene (DVB)은 단량체에 대하여 0.1~1.0 wt%까지 변화시킨 결과 가교제의 농도가 증가함에 따라 입자간의 응집이 발생하며 평균입경이 크게 증가하였다. 카본블랙의 농도가 단량체에 대하여 1.0 wt%에서는 단량체만으로 구하여진 입자의 입경에 비하여 평균입경이 큰 폭으로 증가하였다. 이는 혼합물이 분산에 필요한 최소점도에 미치지 못하며 균일한 분산이 이루어지지 못한 결과 발생한 것으로 사료된다. 단량체 대비 3.0 wt% 카본블랙 혼합물의 경우에는 혼합물의 점도 증가로 인한 분산의 향상으로 평균입경이 감소하였다. 이 두 농도의 경우 중합반응 이전의 혼합물의 예비입자 및 중합반응 후의 고분자복합체 입자의 입경은 유사한 경향을 나타내었다. 카본블랙의 농도가 단량체 대비 5.0 및 7.5 wt%에서는 혼합물의 점도가 큰 폭으로 상승하고 그 결과 균일한 분산이 이루어지며 예비입자의 평균입경은 감소하였으나, 중합반응 과정에서 입자응집 현상이 발생하며 고분자 복합체의 평균입경은 다시 증가하였다.

Abstract : We tried to prepare polystyrene composite particles containing carbon black by suspension polymerization with water as a reaction medium. Hydrophobic silica was selected as a stabilizer and oil-soluble azobisisobutyronitrile (AIBN), as an initiator. All polymerization reactions were carried out at a fixed temperature of 75 °C. Stabilizer concentration was varied from 0.17~3.33 wt% compared to water, where particles with 7.96 μm in average diameter were obtained at 1.67 wt% of stabilizer. Increase in divinylbenzene concentration, as a crosslinking agent, from 0.1~1.0 wt% compared to monomer exhibited a large increase in average particle diameter. Incorporation of 1 wt% of carbon black compared to monomer produced an increase in average diameter. It is speculated that viscosity lower than that necessary to induce even dispersion of carbon black particles led to poor dispersion, and as a result, large particles. For a styrene mixture containing 3 wt% carbon black compared to monomer, enhanced dispersion due to an increase in carbon black concentration reduced average particle diameters. For styrene mixtures containing 1 and 3 wt% carbon black compared to monomer, preparticles before polymerization and polymer composite particles after polymerization showed a similar tendency towards particle formation. When carbon black concentration compared to monomer was increased to 5 and 7 wt%, styrene mixtures exhibited a large increase in viscosity, and thus better dispersion of carbon black particles, which led to a decrease in preparticle diameters. However, these particles experienced agglomeration in the polymerization process, and polystyrene composite particles increased in average diameter.

Keywords : hydrophobic silica, suspension polymerization, carbon black, polystyrene composite particles, dispersion, agglomeration.

서 론

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: amparks@suwon.ac.kr

중전제를 핵으로 하고 고분자를 껍질로 하는 캡슐화기술은 고분

자수지와 충전제의 기계적인 방법에 의한 분산의 한계를 극복하고 호환성을 극대화할 수 있는 가능성으로 인하여 그 연구범위가 확대되고 있다. 캡슐화기술은 단순한 입경증가로부터 시작하여 독성의 저하, 냄새제거 및/혹은 감소, 저장 및/혹은 수송의 간편화, 안정성 등을 도모하기 위한 목적으로 적용된다. 유기물로부터 무기입자에 이르기까지의 다양한 구성분을 함유하는 이러한 캡슐화기술은 화장품, 화상재료, 식품, 의약품, 페인트, 섬유, 광학, 전자 등의 분야에 적용되고 있다.^{1,2}

고분자의 수용액 내에서의 입자의 안정성은 안정제로 사용하는 입자 혹은 슬러리의 안정성, 젖음성, 초기위치 및 입자간의 상호작용에 의존한다.¹ 강한 친수성 안정제의 경우 대부분이 수상(water phase)에 위치하므로 인하여 입자의 응집을 방지하기에 충분한 반발력을 제공하지 못하며, 강한 소수성 안정제의 경우에는 대부분이 유상(oil phase)에 위치하므로 인하여 수용액 내에서의 고분자입자의 안정성을 저하시킨다. 따라서, 안정제의 소수성-친수성의 정도에 따라 반응의 안정성은 크게 변하게 된다. 입자 및 반응물의 안정성은 단량체만이 아니라 복합체 입자를 합성하기 위하여 충전제를 유입하게 되면서 더욱 그 중요성을 더하게 된다. 이러한 고분자 복합체입자 제조방법으로는 현탁중합법, 분산중합법 및 유화중합법이 주로 이용되고 있다. Sawatari 등은³ 인산칼슘을 안정제로 하는 현탁중합법을 이용하여 자성체를 스티렌-부틸아크릴레이트 단량체와 고속교반기로 혼합하여 5~8 μm 입경의 복합체수지를 합성하였다. 이 연구에서는 실란계 커플링제를 이용하여 자성체의 유입을 극대화하였다. Tanaka 등은⁴ 자성체를 안정제로 하는 현탁중합법으로 수백 μm 입경의 복합체 입자를 합성하였다. Kim 등은⁵ 몬모릴로나이트를 스티렌 혹은 메틸메타크릴레이트와 현탁중합법으로 합성하여 40 μm 까지 입경을 감소시켰다. Yates 등은⁶ 에탄올을 이용한 분산중합으로 합성한 폴리스티렌 입자의⁷ 표면에 이산화탄소/물의 현탁액을 이용하여 염료를 입히는 방법으로 3.6 μm 입경의 복합체 입자를 합성하였다. Bourgeat-Lami 등은⁸ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 구조를 갖는 실리카 입자를 핵으로 하는 분산중합법을 이용하여 실리카의 입경과 수에 따라 폴리스티렌 복합체 입자의 입경이 42 nm에서 4.8 μm 까지 변화하며, 실리카 입자의 크기가 200 nm를 초과하면 비구형의 폴리스티렌 복합체 입자가 합성되는 사실을 관찰하였다. Yu 등은⁹ TiO_2 를 핵으로 하고 폴리(메틸메타크릴레이트-부틸아크릴레이트-메타크릴산)을 껍질로 하는 400~600 nm 입경을 갖는 고분자 복합체 입자를 유화중합법으로 합성하였다. 한편으로 이들은 이단계 분산중합법을 이용하여 폴리(스티렌-DVB-메타크릴산)을 껍질로 하는 유사한 입경의 복합체 입자를 합성하였다.¹⁰

본 연구팀은 dimethyldichlorosilane의 구조를 갖는 소수성 실리카를 안정제로 이용하는 현탁중합법으로 1~20 μm 의 입경을 갖는 폴리스티렌 입자의 합성에 대하여 보고하였다.¹¹ 실리카 입자는 화학적으로 불활성이며 투명할 뿐만 아니라 구조가 잘 알려져 있고 수십 nm 단위의 미세입자로서 구형의 형태를 띠고 있다. 또한 실리카 입자의 뛰어난 흡착성과 소수성은 입자의 표면개질을 유도할 수 있는 가능성을 내포하고 있다. 이러한 소수성 실리카 입자는 화상재료인 토너의 표면코팅제인 외첨제로서 널리 사용된다. 본 연구에서는 수용액에서 현탁중합법을 이용하여 중합토너를 제조하기 위한 목적으로 외첨제로 사용되는 소수성 실리카를 안정제로 선택

하여 가교반응과 함께 충전제의 유입 가능성 및 정도에 대하여 조사하였다.

실 험

재료. 단량체로 사용한 스티렌, 디비닐벤젠 및 개시제인 AIBN은 순정화학제품이다. 실리카는 Degussa 사의 소수성 계열의 dimethyldichlorosilane인 Aerosil R972를 사용하였다. 카본블랙은 Mitsubishi Chemical 사의 MA77 제품으로 입경은 23 nm이며 BET 표면적은 130 m^2/g 이다.¹² 증류수는 실험실에서 제조하여 사용하였다.

반응장치. 반응은 1-liter kettle 반응기에 콘덴서, 질소튜브 및 온도계를 부착하여 사용하였다. 콘덴서의 끝부분은 물이 담긴 비이커에 넣어 단량체의 유실을 최소화하였다. 질소가스를 유입하여 산소라디칼의 형성을 최소화하였으며 시료는 주어진 시간마다 일정량을 추출하여 입경측정, 입도분포확인, 반응전환율 및 분자량 측정에 사용하였다. Ball mill은 천우소재 제품으로 주문제작하여 사용하였으며, ball mill 내의 비드는 1 mm 알루미늄볼을 사용하였다. 고속교반기는 IKA 사의 Ultra-Turrax T50을 구입하여 사용하였다.

반응절차.

단량체 및 개시제 정제 : 분리깔때기를 이용하여 스티렌 150 mL를 동량의 10% NaOH 용액으로 세 번 세척하였다. 이어 동일한 방법으로 증류수를 이용하여 세 번 세척하여 반응금지제를 제거하였다. 가교반응의 경우 가교제를 스티렌의 정제 시와 동일한 방법으로 함유된 반응금지제를 제거하였다. 개시제는 메탄올로 용해한 후 재결정하여 사용하였다.

안정제 분산 : 물 450 mL에 선택된 일정량의 암모니아수를 이용하여 pH를 10으로 조절한다. 여기에 선택된 양의 소수성 실리카를 넣은 후 고속교반기를 이용하여 7500 rpm에서 10분간 고속교반시킨다. 교반 후에는 포름산을 투입하여 pH를 7로 조절한다.

복합체용액 분산 : 정량한 단량체와 개시제 및 카본블랙을 ball mill 용기에 투입한다. 이들 혼합액을 용기의 50 부피% 이하로 채워서 사용한다. Ball mill 기기 위에 용기를 놓고 50 rpm에서 24시간 교반한다.

예비입자 형성 : 단량체 혹은 단량체/가교제 반응의 경우 고속교반기만을 이용하여 5000 rpm에서 10분간 고속교반으로 예비입자를 형성한다. 카본블랙을 함유하는 복합체 입자 제조의 경우, 안정제인 실리카가 분산되어 있는 수용액에 ball mill 용기에서 회수한 개시제, 카본블랙 및 단량체의 혼합액을 투입한 후 고속교반기를 이용하여 5000 rpm에서 10분간 고속교반하여 예비입자를 형성한다.

중합반응 : 중합반응은 65~95 $^{\circ}\text{C}$ 사이의 선택된 온도에서 일반적으로 4~12시간 동안 반응을 진행한다. 반응기에는 콘덴서를 부착하고 질소가스를 유입하여 산소라디칼의 형성을 최소화한다. 반응이 종료하면 반응물이 완전히 식을 때까지 24시간 동안 상온에서 방치한다. 형성된 고분자 혹은 고분자 복합체 입자들을 aspirator를 이용하여 회수한다. 이를 진공건조기에 넣어 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 48시간

동안 진공건조시켜 건조된 입자로 회수한다.

물성분석 : 분자량은 Waters Breeze System 젤투과 크로마토그래피를 이용하여 수평균분자량과 중량평균분자량을 측정하였다. 시료는 건조한 입자를 톨루엔에 녹인 후 사용하였으며 농도는 0.1 wt%로 일정하게 유지하였다. 입자와 충전제의 분산확인인 Nikon사의 Labophoto-2 광학현미경 혹은 주사전자현미경 (Jeol JSM-5600)으로 관찰하였으며, 입도분포 및 평균입경은 Malvern 사의 Mastersizer 2000 레이저입도분석기를 이용하였다. 점도는 Brookfield Viscometer LVF-E를 이용하여 측정하였다. 열분석은 Netzsch 사의 STA409 TGA를 사용하였다.

결과 및 토론

본 연구팀은 최근에 소수성 실리카를 이용한 현탁중합으로 폴리스티렌 입자를 합성하였다.¹¹ 반응은 1 liter의 kettle reactor에 단량체 150 mL, 물 450 mL를 사용하여 부피비율로 1/3로 고정하

였다. 개시제인 AIBN의 농도는 반응의 종류에 무관하게 4.5 g(3 wt%/L 단량체)을 사용하였으며, 모든 반응은 75 °C에서 진행하였다. 안정제인 소수성 실리카를 0.75 g(0.17 wt%/L H₂O)에서 15.0 g(3.33 wt%/L H₂O)까지 변화하면서 입경의 변화를 관찰하였다(Table 1). 입경은 안정제 및 개시제의 농도와 반응온도의 조절로 평균 7.96 μm의 최소입경을 구할 수 있었다. 소수성 실리카 입자의 분산은 pH의 조절을 통하여 이루어졌으며, 실리카의 용해 단계와 중합반응 단계에서의 pH의 선택은 반응의 안정성 뿐만 아니라 입자의 입경을 결정하는 중요한 요소로 작용하였다. Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 단량체에 대하여 안정제의 농도를 0.17 wt%에서 1.67 wt%까지 증가시키면 입경은 급격히 감소하였으나, 안정제의 농도가 반응매체인 물에 대하여 2.55 wt% 및 3.33 wt%에 이르러서는 오히려 증가하는 것으로 관찰되었다. 이는 과도한 안정제가 입자의 표면에 층을 이루면서 발생한 현상일 것으로 사료된다. 한편으로 안정제의 양이 1.67 wt% 이상인 경우 미세입자는 안정제의 농도에 무관하게 형성되었으며,

Table 1. Effect of Stabilizer Concentration on Molecular Weight and Average Particle Diameter in Suspension Polymerization of Styrene with Hydrophobic Silica as a Stabilizer and AIBN as an Initiator at 75 °C

ID	Stabilizer(g)	Ratio of stabilizer to water(wt%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	$d(V,0.1)$ in μm	$d(V,0.5)$ in μm	$d(V,0.9)$ in μm
SS1	0.75	0.17	21000	65900	26.4	340	495
SS2	3.0	0.67	21100	65100	2.53	18.2	34.0
SS3	4.5	1.00	21700	66500	1.07	13.1	20.1
SS4	7.5	1.67	24600	82300	0.56	7.96	15.6
SS5	11.5	2.55	24800	85500	0.59	9.54	21.0
SS6	15.0	3.33	22300	94500	0.54	11.7	25.6

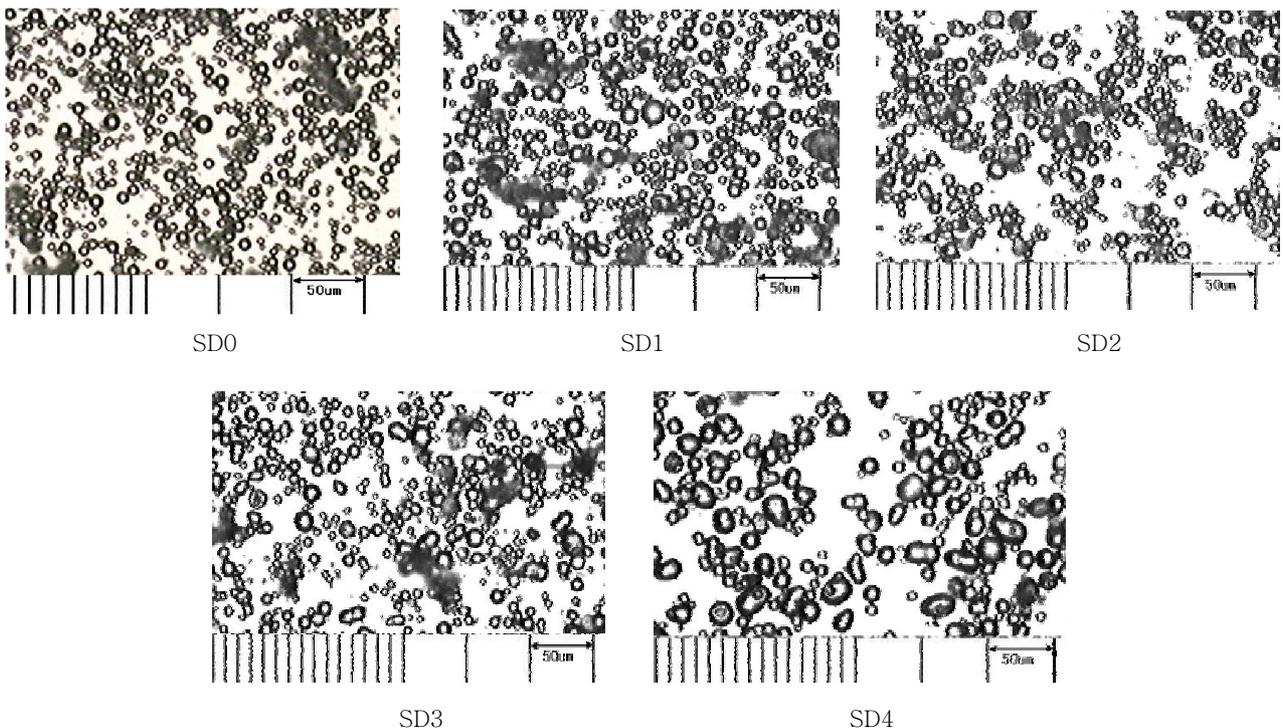


Figure 1. Change in preparticle shape and diameter by increasing amount of DVB in styrene monomer by optical microscopy for suspension polymerization with hydrophobic silica as a stabilizer and AIBN as an initiator.

입도분포($d(V,0.9)/d(V,0.1)$)는 안정제의 양 증가에 비례하여 더욱 증가하였다.

안정제의 양이 물에 비하여 1.0 wt%에 이르기까지의 분자량은 거의 비슷한 값을 나타내고 있다. 그러나, 안정제의 양이 물에 대하여 1.0 wt%를 초과하면서 분자량은 소폭으로 증가하였으며 이 경향은 수평균 및 중량평균분자량에서 동시에 관찰되었다. 이는 안정제 양의 증가로 인한 개시제의 효율과 활성저하로 인하여 실제반응에 참여하는 라디칼 농도 감소의 결과 발생한 현상으로 사료된다.

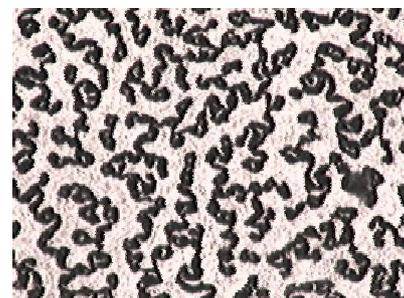
폴리스티렌의 열적안정성을 향상시키고자 소량의 가교제를 첨가하며 입경의 변화를 관찰하였다. 가교제로는 divinylbenzene (DVB)을 이용하였다. 단량체와 물은 150/450 mL로 1/3의 부피 비율로 고정하였다. 이 반응에서 개시제의 양은 가교제의 유입으로 인한 반응속도의 증가로 인하여 단량체에 대하여 1.0 wt%인 1.5 g을, 안정제는 물에 대하여 1.67 wt%인 7.5 g을 모든 반응에 적용하였다. 가교제는 단량체에 대하여 0.16 mL(0.1 wt%/L 스티렌)에서 1.65 mL(1.0 wt%/L 스티렌)까지 변화시켰다. Figure 1에서는 단량체와 가교제를 상온에서 혼합한 후 고속교반기를 이용하여 예비입자를 형성한 후의 입자의 입경을 보여주고 있다. 여기에서 볼 수 있듯이 예비입자 단계에서 이미 입자들은 응집현상을 보이며, 가교제의 양이 증가함에 따라 응집현상이 심화되면서 입경 역시 증가함을 알 수 있다. 이들 예비입자들을 이용하여 중합반응을 75 °C에서 진행하였다. 단량체만의 현탁중합 반응으로 구한 입자의 입경은 7.10 μm 로 관찰되었다(Table 2, 반응 SD0). 이러한 예비입자의 입경 변화의 경향은 중합반응 과정에서도 이어지며 가교된 고분자 입자의 입경을 증가시킨 요인으로 작용한 것으로 판단된다(Table 2, SD1, SD2, SD3 및 SD4). 이 표에서 볼 수 있듯이 가교제를 유입한 중합반응은 반응성이 높은 가교제로 인하여 입자의 안정성이 저하하며 중합반응의 과정에서도 입자간의 응집이 발생하여 입경은 더욱 증가한 것으로 사료된다.

카본블랙을 충전제로 하는 폴리스티렌-카본블랙 복합체 입자의 합성을 시도하였다. 본 실험에서 선택한 카본블랙의 경우 비교적 높은 표면적(130 m^2/g)으로 단량체에 분산시 일반적인 기계식 교반으로는 균일한 분산이 이루어지지 않았다. 즉, 기계교반기를 이용하여 300 rpm에서 30분간 혼합한 경우 분산은 극히 불량하였으며, 교반을 중지하면 단량체와 카본블랙은 곧 상분리현상을 나타내었다. 이러한 상태에서 중합반응을 진행한 경우 반응은 매우 불안정하였고, 입자들의 응집현상이 발생하며 수백 μm 의 평균 입경을 나타내었다. 이러한 카본블랙의 분산정도를 개선하기 위하

여 ballmill을 적용하였다. Ballmill을 사용하는 경우 용기(ballmill porter) 내의 볼의 충전량, 회전속도, 회전시간 및 혼합물의 점도는 분산에 직접적인 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 볼의 충전량은 그 양이 적은 경우(30 vol% 이하), 많은 경우(70 vol% 이상) 공회 분산이 골고루 이루어지지 못하였다. 카본블랙을 함유하는 혼합물은 용기 부피의 50%를 차지하는 경우 가장 분산이 우수한 것으로 관찰되었다. 분산이 제대로 이루어지지 않는 경우 동일한 구성비를 갖는 배합비에서 중합반응 후의 복합체 입자의 최종입경은 증가하였다. 불균일한 분산은 입자내의 충전제 유입상태를 악화시키고, 동시에 입경도 증가시키는 결과를 야기하였다. Ballmill 용기의 회전속도는 30 rpm 이하에서는 48시간 후에도 분산의 정도가 균일하지 않았다. 한편으로 속도가 70 rpm 이상에서는 혼합물이 원심력으로 인하여 용기 내의 벽방향으로 기울면서 분산이 균일하지 않는 것으로 관찰되었다. 50 rpm의 회전속도에서 분산을 실시한 경우 회전시간이 24시간 경과한 후 분산은 균일하게 이루어지는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과를 바탕으로 회전속도는 50 rpm, 회전시간은 24시간으로 선택하였다. Figure 2는 이 조건 하에서 혼합한 1 wt% 카본블랙/스티렌 혼합물과 7 wt% 카본블랙/스티렌 혼합물의 분산상태를 보여주고 있다. 여기에서 볼 수 있듯이 1 wt% 카본블랙 혼합물의 경우 카본블랙은 균일하게 분산이 되어 있다(Figure 2(a)). 7 wt% 카본블랙 혼합물의 경우 카본블랙의 양이 증가하며 단량체 내에서 굵은 실 형태로 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다(Figure 2(b)). 이 상태에서의 각 혼합물의 점도를 Brookfield Viscometer를 이용하여 측정하였다(Table 3). 여기에서 보는 바와 같이 점도는 카본블랙 농도의 증가와 함께



(a)



(b)

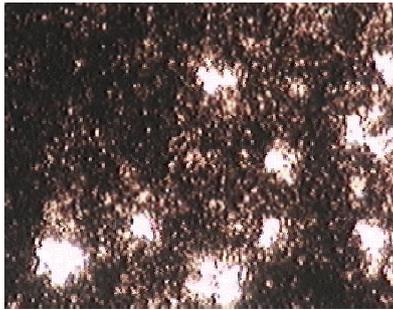
Table 2. Effect of Divinylbenzene on Particle Diameter in Suspension Polymerization of Styrene with Hydrophobic Silica as a Stabilizer and AIBN as an Initiator at 75 °C

ID	DVB (mL)	Ratio of DVB to monomer(wt%)	$d(V,0.1)$ in μm	$d(V,0.5)$ in μm	$d(V,0.9)$ in μm
SD0	0	0.0	0.49	7.10	12.4
SD1	0.16	0.1	0.88	15.4	39.1
SD2	0.41	0.25	4.33	20.4	60.1
SD3	0.82	0.5	8.40	25.5	55.2
SD4	1.65	1.0	16.0	43.6	90.5

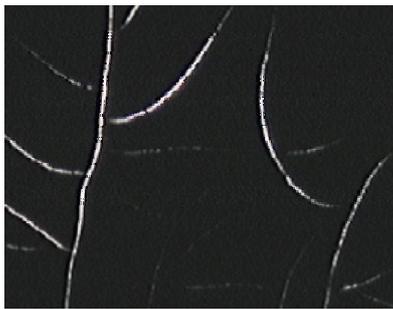
Figure 2. Dispersion of carbon black particles in styrene monomer after ballmilling at 50 rpm for 24 h by optical microscopy: (a) 1 wt% carbon black and (b) 7 wt% carbon black compared to monomer.

Table 3. Variation in Viscosity(in centipoise) against Time for Styrene Solution Containing Different Concentrations of Carbon Black

Carbon black concentration compared to monomer (wt%)	24 h after ballmilling starts at 50 rpm	24 h after ballmilling stops	48 h after ballmilling stops	Remarks
monomer	2.5	—	—	no ballmilling
1	5.0	5.0	5.0	
3	10	10	12.0	
5	25	25	30	
7	52.5	52.5	57.5	



(a)



(b)

Figure 3. Dispersion of carbon black particles in styrene monomer 48 h after ballmilling stops by optical microscopy: (a) 1 wt% carbon black and (b) 7 wt% carbon black compared to monomer.

증가함을 알 수 있다. 분산의 안정성을 확인하기 위하여 각 농도의 카본블랙/스티렌 혼합물의 점도를 시간에 따라 측정하였다. 즉, 24 시간 동안의 ballmilling이 완료된 후, 방치한 상태로 24시간 후, 그리고 48시간 후의 점도를 측정하였다(Table 3). 그 결과, 방치한 후 24시간이 경과한 후에는 모든 농도에서 점도에 변화가 나타나지 않았으며 광학현미경으로 관찰한 분산 역시 Figure 2와 동일하였다. 그러나, 방치 후 48시간이 경과한 후에는 1 wt% 카본블랙/스티렌 혼합물의 경우 여전히 균일한 분산을 이루나(Figure 3(a)), 7 wt% 카본블랙/스티렌 혼합물의 경우 카본블랙은 응집하였다(Figure 3(b)). 이러한 현상은 점도에도 영향을 미치는 것으로 파악되었다. Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 ballmilling이 완료된 후 24시간 방치 후에는 점도의 변화가 없었으나, 48시간 방치 후에는 단량체 대비 3 wt% 카본블랙, 5 wt% 카본블랙 및 7 wt% 카본블랙 혼합물의 경우 점도가 소폭으로 상승하였다. 3 wt% 카본블랙을 함유하는 스티렌/카본블랙 혼합물의 경우 카본블랙과 단

량체와의 상분리는 없었으나 점도가 상승하였으며, 이는 응집이 간헐적으로 발생하기 시작한 결과로 사료된다.

Ballmilling 후에 회수한 스티렌/카본블랙의 혼합물을 고속교반기를 이용하여 예비입자를 형성하였다. 각 농도에서의 예비입경의 변화는 Figure 4에서 보는 바와 같다. 카본블랙의 농도가 단량체에 대하여 1.0 wt%인 경우 단량체만의 예비입경(Figure 4, SS4)에 비하여 증가하였고, 카본블랙은 입자의 표면에만 위치하는 것으로 관찰되었다(Figure 4, SC1). 이는 카본블랙의 농도가 충전에 필요한 양에 부족하였거나, 혹은 낮은 카본블랙의 농도로 인한 불충분한 혼합물의 점도로 인하여 분산이 제대로 이루어지지 않은 결과로 판단된다. 카본블랙의 농도가 단량체에 대하여 3.0 wt%에 이르는 경우 혼합물의 점도가 상대적으로 증가하였고, 분산은 균일하게 이루어지는 것으로 관찰되었으며, 그 결과 예비입자의 입경은 감소한 것으로 판단된다(Figure 4, SC2). 이 농도에서는 대부분의 입자 내에 카본블랙이 유입되어 있음을 확인할 수 있다. 카본블랙의 농도가 단량체에 대하여 5.0 wt% 및 7.0 wt%에 이르면서 혼합물의 점도는 큰 폭으로 증가하였으며, 이는 카본블랙의 농도증가에 기여한 것으로 사료된다(Table 3). 카본블랙의 농도가 단량체 대비 5.0 wt% 및 7.0 wt%에서는 모든 입자 내에 카본블랙이 균일하게 위치하고 있다(Figure 4, SC3 및 SC4). 두 농도에서의 예비입경은 유사한 것으로 보이며 3.0 wt% 카본블랙에 비교하여 입경이 감소하는 것으로 관찰되었다. 이러한 사실을 바탕으로 소수성 실리카를 반응안정제로 하는 폴리스티렌 고분자 복합체 예비입자의 경우 최적분산과 입자 내의 충전에 필요한 카본블랙의 최저농도는 단량체 대비 3.0 wt%로 판단된다.

소수성 실리카를 안정제로 하고 카본블랙을 충전제로 하는 현탁중합 반응의 경우 개시제의 양이 반응에 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 즉, 개시제의 양을 단량체 대비 1.0 wt%로 사용한 경우 반응은 이루어지지 않았으며 그 결과 입자로 회수할 수 없었다. 이는 카본블랙이 radical scavenger로서¹³ 입자 내에서 개시제의 활성도를 저하시킨 결과로 사료된다. 따라서, 개시제는 4.5 g(3 wt%/L 단량체)을 선택하여 모든 실험에 적용하였다. 단량체와 물은 150 mL/450 mL로 1/3의 부피비율로 고정하였으며, 안정제는 최소 평균입경인 7.96 μm 을 나타낸 1.67 wt%/L water(7.5 g)를 모든 반응에 적용하였다. 카본블랙은 단량체에 대하여 1.0 wt%(1.5 g)에서 7.0 wt%(10.5 g)까지 변화시켰다. 반응은 75 $^{\circ}\text{C}$ 에서 진행하였으며, 입경의 변화는 Table 4에서 보는 바와 같다. 여기에서 볼 수 있듯이 카본블랙을 충전제로 1.0 wt% 사용하는 경우의 평균입경(19.1 μm)은 수치만으로 이루어진 입자의 평균입경(7.96 μm)에 비하여 큰 폭으로 입경이 증가하였다. 그러나, 카본

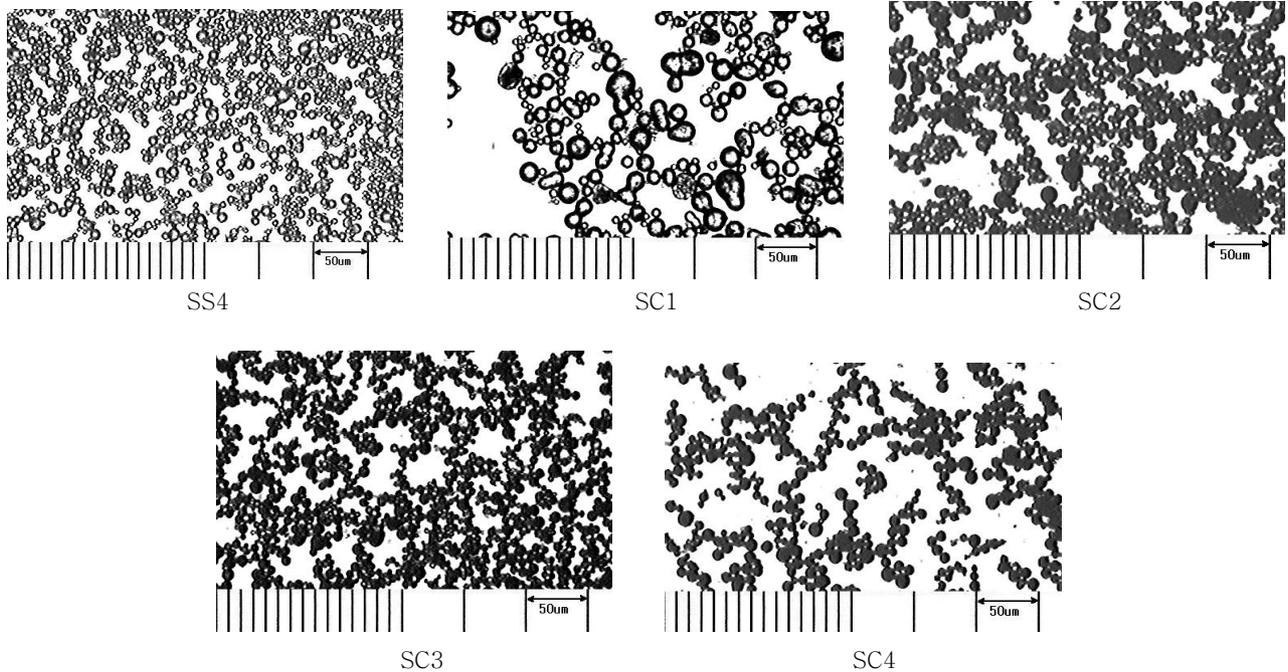


Figure 4. Change in prepolymer shape and diameter by increasing amount of carbon black in styrene monomer by optical microscopy for suspension polymerization with hydrophobic silica as a stabilizer and AIBN as an initiator.

Table 4. Effect of Carbon black on Particle Diameter in Suspension Polymerization of Styrene with Hydrophobic Silica as a Stabilizer and AIBN as an initiator at 75 °C

ID	Carbon black(g)	Ratio of carbon black to monomer (wt%)	$d(V,0.1)$ in μm	$d(V,0.5)$ in μm	$d(V,0.9)$ in μm
SS4	0	0.0	0.56	7.96	15.6
SC1	1.5	1.0	7.88	19.1	39.7
SC2	4.5	3.0	1.39	10.1	20.7
SC3	7.5	5.0	3.71	12.6	46.3
SC4	10.5	7.0	5.91	13.0	30.7

블랙의 농도가 3.0 wt%에서는 평균입경이 감소하였다. 이 두 농도의 경우 중합반응 후의 입자의 입경은 예비입자의 입경변화의 경향과 유사하다. 한편으로, 카본블랙의 농도가 5.0 및 7.0 wt%에서는 평균입경이 다시 증가하였다. 이는 카본블랙의 농도 증가로 인한 반응의 불안정성에 기인하는 것으로 사료되며, 예비입자의 입경(Figure 4, SC4)이 중합반응 과정에서 응집하며 발생한 현상으로 사료된다. 이러한 입자의 응집은 단량체 대비 7.0 wt%의 카본블랙을 함유하는 고분자 복합체 입자의 주사전자현미경 사진으로 확인할 수 있다(Figure 5). 여기에서 보듯이 입자는 완전한 구형과 함께 입자들이 응집하며 형성되어진 불규칙한 형태의 입자를 동시에 보여주고 있다.

Figure 6은 카본블랙을 함유하는 폴리스티렌 고분자 복합체 입자의 중합반응에서 반응시간에 따른 반응전환율을 보여주고 있다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 카본블랙을 충전제로 하는 현탁중합 반응의 경우 충전제의 농도가 증가할수록 반응완료에 걸리는 시간이 증가하였다. 스티렌 단량체만을 이용한 현탁중합 반응의 경우 반응시작 후 4시간이 경과하며 반응전환율은 100%에 도달하였다. 그러나, 충전제를 첨가하며 반응시간은 서서히 증가하여 충전

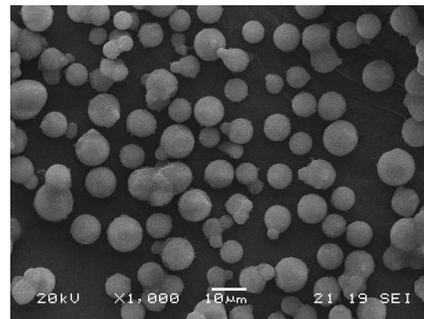


Figure 5. Polystyrene particles containing 7 wt% carbon black compared to monomer after suspension polymerization for 10 h with hydrophobic silica as a stabilizer and AIBN as an initiator at 75 °C by SEM.

제의 농도가 7.0 wt%인 경우 반응은 10시간이 경과한 후에도 95%에 머물렀다. 카본블랙의 농도증가는 입자 내에서의 단량체의 활성화도 및 확산속도를 저하시키면서 동일한 시간에서 반응전환율이 감소하는 결과에 이르게 된 것으로 사료된다.

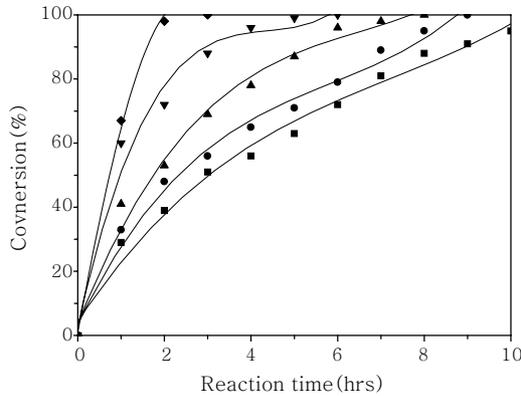


Figure 6. Conversion against reaction time for varying carbon black concentrations in suspension polymerization with hydrophobic silica as a stabilizer and AIBN as an initiator at 75 °C : ◆ 0.0, ▼ 1.0, ▲ 3.0, ● 5.0, ■ 7.0 wt% carbon black compared to monomer.

NETZSCH-Gesätebau GmbH Thermal Analysis

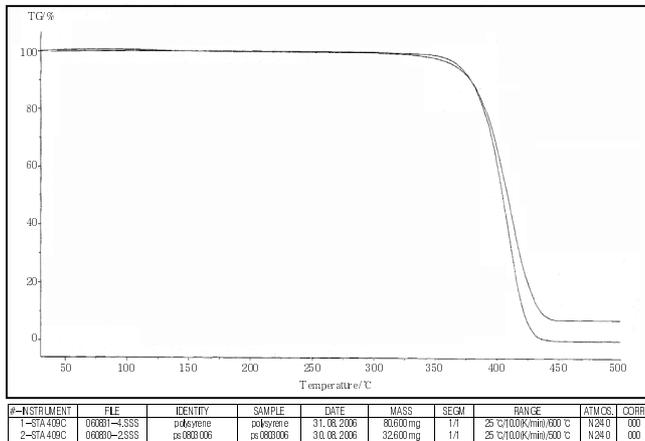


Figure 7. TGA graph for polystyrene resin(Bottom) and polystyrene containing 7 wt% carbon black compared to monomer (Top).

카본블랙을 함유한 고분자 복합체 입자 내에서의 카본블랙의 함량은 TGA를 이용하여 확인하였다(Figure 7). 폴리스티렌 수지와 네 종류의 복합체 입자 중에서 카본블랙을 가장 많이 함유한 7 wt% 카본블랙 혼합물을 선택하고, 질소 조건하에서 상온에서 500 °C까지 승온하며 무게감량을 관찰한 결과 7.18%의 차이를 나타내었다. 단량체 대비 7 wt%의 경우 혼합물에 대하여서는 7.14%이므로 오차범위 내에 근접하는 값을 나타내는 것으로 확인되었다.

결 론

소수성 실리카를 안정제로 하고 물을 반응매체로 하는 현탁중합 반응법을 이용하여 폴리스티렌 입자를 합성하였다. 입경은 안정제의 양이 물 대비 1.67 wt%인 경우 최소입경을 나타내었다. 수평균 및 중량평균분자량은 안정제의 양이 물 대비 1.0 wt% 이하에서는 일정하였으나, 이 후 안정제의 양이 3.33 wt%에 이르기까지 약간 증가

하였다. 가교제의 유입은 반응의 불안정성을 야기하며 입자를 응집시켰으며, 가교제의 농도가 증가할수록 입경은 증가하였다. 소수성 실리카를 안정제로 하고 물을 반응매체로 하는 현탁중합 반응법을 이용하여 카본블랙을 함유하는 폴리스티렌 고분자 복합체 입자를 합성하였다. Ballmill을 이용한 카본블랙의 분산은 50 rpm에서 24시간이 최적조건으로 확인되었다. Ballmilling 후 카본블랙은 48시간이 경과하며 5 wt%와 7 wt% 혼합물의 경우 재응집하는 것으로 관찰되었으며 이는 점도증가로 나타났다. 중합반응은 분산이 완료된 후 1~2시간 내에 시작하였으므로 균일한 분산이 유지되는 상황에서 진행한 것으로 판단된다. 카본블랙의 양에 따라 입경은 1.0 wt% 카본블랙을 함유하는 경우에는 큰 폭으로 증가하였으나 3.0 wt% 카본블랙의 경우에는 감소한 후 5.0 및 7.0 wt% 카본블랙을 함유하는 경우 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 카본블랙의 분산도와 입자간의 응집에 기인한 것으로 판단된다. 7 wt% 카본블랙을 함유하는 폴리스티렌 고분자 복합체 입자의 경우 TGA 시험 결과 카본블랙은 오차 범위 내에 유입되어 있는 것으로 확인되었다. 중합반응 후에 형성된 입자 내에서의 카본블랙 입자의 분산은 투과전자현미경을 이용하여 확인하여야 할 것으로 사료된다. 이 반응의 결과 소수성 실리카를 안정제로 하는 현탁중합법을 이용하여 카본블랙을 함유하는 5~20 μm의 평균입경을 갖는 구형의 폴리스티렌 고분자 복합체 입자의 합성이 가능함을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. E. Bourgeat-Lami and J. Lang, *J. Colloid Interf. Sci.*, **197**, 293 (1998).
2. S. Simovic and C. A. Prestidge, *Langmuir*, **19**, 3785 (2003).
3. N. Sawatari, M. Fukuda, Y. Taguchi, and M. Tanaka, *J. Chem. Eng. Japan*, **37-6**, 731 (2004).
4. M. Tanaka, S. Iida, and K. Saito, *J. Chem Eng. Japan*, **22-6**, 1384 (1996).
5. S. S. Kim, T. S. Park, B. C. Shin, and Y. B. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2340 (2005).
6. M. Z. Yates, E. R. Birnbaum, and T. McCleskey, *Langmuir*, **16-11**, 4757 (2000).
7. A. J. Paine, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **28**, 2485 (1990).
8. E. Bourgeat-Lami and J. Lang, *J. Colloid Interf. Sci.*, **210**, 281 (1999).
9. D. Yu, J. H. Ahn, J. Y. Bae, S. D. Ahn, S. Kang, and K. S. Suh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2970 (2004).
10. D. Yu and J. H. Ahn, *Polymer*, **45**, 4761 (2004).
11. M. Park, *submitted to Polymer(Korea)* (2006).
12. *Mitsubishi Carbon Black catalogue*, Mitsubishi Chemical (2005).
13. H. Mark, N. Bikales, C. Overberger, and G. Menges, *Encyclopedia of Polym. Sci. & Eng.*, 2nd ed., Vol. 15, 560 (1989).