

현탁중합의 계면안정에 따른 폴리스티렌 입자 제조

이진호, 이상남*, 박문수**, 김은경***, 문명준
부경대학교 공업화학과, *부경대학교 공과대학 화상정보공학부,
수원대학교 고분자공학과, *한국화학연구소 화학소재부 1팀
(2002년 1월 26일 접수, 2002년 2월 16일 최종본 접수)

Preparation of polystyrene particles based on interfacial stability of suspension polymerization

Jin-ho Lee, Sang-Nam Lee, Moon-soo Park**,
Eun-kyoung Kim***, †Myung-Jun Moon*

Dept. of Industrial Chem., *Division of Image & Information, College of Engineering,
Pukyong National University, 100 Yongdang-Dong, Nam-Gu, Pusan, 608-739, Korea,
**Dept. of Polymer Engineering, The university of Suwon, 445-890, Korea,
***Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O.Box 107, Taejeon, Korea, † e-mail : mjmoon@pknu.ac.kr
(Received 26 January 2002, in final form 16 February 2002)

Abstract

The suspension polymerization of styrene was carried out to obtain the narrow-size distribution of particle by using poly(vinyl alcohol) (PVA) as suspension stabilizer according to the degree of hydrolysis and the molecular weight. The stabilizing properties of suspension are also dependent on the interfacial tension of aqueous solution when PVA is added. When the polymerization process was carried out with low hydrolyzed PVA, it gave single, well-defined particles, while high

hydrolyzed PVA gave clusters. The size of particle produced in this study ranged between $5\mu\text{m}$ and $10\mu\text{m}$. The suspending agent, PVA, influences on the drop size and drop stability. When the molecular weight of PVA is increased, the drop size decreases and the drops become more stable toward coalescence. An increase in the PVA concentration decreases the mean drop size and narrows the drop size distribution.

1. 서 론

현탁중합은 고분자합성공정에서 빈번히 사용되는 중요한 공정으로 기능성을 요구하는 각종 응용분야에, 유화중합과 함께 고분자 사슬에 기능기를 도입하여 새로운 고분자재료를 개발하는 방법으로 이용되고 있다.¹⁾ 산업이 발달함에 따라 여러 가지 목적에 적합한 고분자입자 설계가 필요하게 되었고, 이에 따라 잉크 및 토너, 임상검사약, 표준입자, 촉매나 시약의 담체, 화장품 등과 같은 응용분야에서 개발이 진행되고 있다.^{2, 3)}

이 중에서 폴리스티렌의 제조 방법은 현탁중합이나 유화중합, 용액중합, 괴상중합으로 크게 나눌 수가 있고, 공업적으로 사용되는 입자 합성방법으로는 현탁중합과 유화중합법이 있고, $1\sim 1000\mu\text{m}$ 범위내의 입자를 합성할 수 있게 되었다.^{4~7)}

현탁중합에서 일반적으로 사용되는 안정제는 크게 수용성고분자인 poly(vinyl alcohol) (PVA) 및 무기염이 사용되며, 수용성 고분자는 연속상인 물의 점도를 증가시켜서 분산된 단량체 입자들이 쉽게 응집되지 않도록 하며 무기염은 물과 분산 유기상의 계면에 위치하면서 계면장력을 낮추어 분산 유기상이 응집되지 않도록 한다. 그러므로 현탁안정제를 가하면 중합시에 방울이 충돌해 서로 응집되는 것이 중합된 표면에 흡착된 안정제에 의하여 방해받지 않아 주위의 속도 및 압력 변동에 의하여 접근했던 것이 다시 분리되게 할 수 있다. 이것이 안정된 현탁계이고 모노머가 중합이 되어 중합체가 충분히 생성되면 입자표면이 딱딱해지므로 서로 달라붙지 않는 입자가 된다.⁸⁾

본 실험에서는 모노머로 스티렌만을 사용한 고분자 입자를 중합하기 위해 현탁안정제로 PVA를 사용하여 $10\mu\text{m}$ 내외의 입경을 갖는 미세 구형 고분자입자를 얻고자 현탁중합 방법을 사용하였으며 PVA의 분자량과 가수분해율에 따른 계면 특성과 생성 중합입자의 크기 및 그 분포도, 중합분자량에 미치는 영향 등을 검토하여 $10\mu\text{m}$ 내외의 균일한 크기를 가지면서 토너에도 적용될 수 있는 물성을 갖는 고분자를 현탁중합하는 방법을 연구하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

실험에 사용한 모노머인 스티렌(SM)은 Kanto chemical사 시약 1급을, 라디칼을 형성하는 중합개시제는 Junsei chemical사 시약급인 2,2'-azobis-isobutyronitrile (AIBN)을 사용하였다. 안정제로는 Aldrich chemical사의 PVA를 가수분해율과 분자량에 따라 4가지를 사용하였고, 물성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of PVA Used in this Study

Properties Materials	Molecular weight	Degree of hydrolysis(%)	Glass transition temperature(℃)
P-99L	124000-186000	99	73
P-99S	13000-23000	99	72
P-88L	124000-186000	88	70
P-88S	31000-50000	88	67

2-2. 실험 방법

실험에 사용한 중합장치는 반응조, 항온수조, 교반기, 냉각기, 온도컨트롤러로 구성하였다. 반응조는 500ml 용량의 3구 반응조를 사용했고, 임펠라는 스테인리스 재질의 반달형으로서 현탁중합은 열역학적으로 불안정한 상태이므로 지속적인 교반이 필요하며, 회전 속도는 100~300rpm까지 조절하여 중합하는 동안은 회전수를 300rpm으로 고정하였다. 반응 온도는 온도 조절기를 부착한 항온수조를 사용하여 온도를 조절하였다. 중합은 500ml 용량의 반응기에 20ml 스티렌모노머를 채우고, 개시제인 AIBN 0.1~0.2g을 먼저 모노머에 용해시킨다. 증류수를 60ml 정량하여 비커에 붓고 PVA를 현탁안정제로서 가하여 85℃에서 30분 동안 증류수에 용해시킨다. PVA가 완전히 용해한 후 스티렌모노머에 AIBN을 녹인 용액을 함께 넣은 다음 고속분산기를 사용하여 8000~15000rpm에서 5분간 격렬하게 교반시켜 모노머를 함유한 액상 입자를 형성시킨다. 이것을 중합반응조에 서서히 주입하고 질소가스 분위기 하에서 반응을 실시하였다. 이 때 반응온도와 시간은 70℃에서 8시간 동안 유지하였다. 중합이 완료된 후 실온까지 냉각하고, 중합된 입자에서의 미반응 모노머를 제거해주기 위하여 메탄올에 조금씩 떨어뜨려 교반하며 석출시켰다. 그리고 석출된 중합입자는 G-3 유리필터로 여과하고, 50℃에서 감압 건조시켜 폴리스티렌

미세 입자를 제조하였다.

Table 2. Recipes for the suspension polymerization of polystyrene particles

Samples Ingredients	P - 1	P - 2	P - 3	P - 4
SM(ml)	20	20	20	20
AIBN(g)	0.2	0.2	0.1	0.1
Distilled Water(ml)	60	60	60	60
PVA(g)	P99L(1)	P99S(1)	P88L(1)	P88S(1)

2-3. 분석 방법

중합입자의 평균 입도는 dynamic light scattering 방법을 사용하여 1~600 μm 까지 측정 가능한 Particle Size Analysis (SHIMADIU SALD-2001)로 측정하고, 저농도 콜로이드입자는 laser light scattering 방법으로 0.002~3 μm 까지 측정 가능한 Zeta Plus(BIC)를 이용하여 입도를 측정하였다. 중합입자의 형태와 크기 분포관계를 알아보기 위하여 Scanning Electron Microscope(SEM, HITACHI-2700)를 사용하여 관찰하였다. 입자는 ion sputter (JFC-1100)로 300 Å 두께의 금분을 씌운 뒤 가속 전압 20kV, 500~2000배의 배율로 관찰하였다. 중합입자의 분자량 측정은 Gel Permeation Chromatography(GPC, Hewlett Packard, 1100 series, USA)를 이용하여 측정하였다. 중합입자를 톨루엔에 녹여 1 w/v% 용액을 제조하여 시료로 사용하였다. 차이로 분자량을 비교하였다. 현탁용액의 계면에서 현탁안정제의 거동을 관찰하기 위해 Dynometer(BYK Gardner사)를 이용하여 액체의 표면·계면장력을 관찰하였다. 본 실험에서는 50ml 비커에 현탁안정제인 PVA를 증류수에 용해시켜 현탁액의 표면장력을 측정하고, 스티렌모노머를 사용하여 스티렌과 현탁용액간의 계면장력을 각각의 온도와 농도에 따라서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 현탁용액의 계면장력

현탁중합에서 표면·계면장력의 측정은 중합될 입자의 크기를 예측할 수 있는 한 매개

수단이 될 수 있다. 본 실험에서는 현탁안정제로 사용된 PVA의 분자량과 가수분해율이 높고 낮음에 따라 표면·계면장력의 차이를 측정하였다. 온도의 변화에 따른 물/PVA계에 대한 표면장력, styrene/PVA계에 있어서 계면장력을 측정하였다. 응축된 상의 응집력은 분자 상호간의 인력에 의해서 일어난다. 따라서 어떠한 계라도 주어진 조건하에서 자유에너지가 최소화되는 평형상태로 가려는 경향이 있는 것이고, 자유표면적을 가지고 있는 액체는 주어진 압력에서 가능한 한 자유에너지가 최소화되는 형태를 취하려는 것이다.

Fig. 1~4에서는 PVA의 현탁거동의 효과와 분자량과 가수분해율에 따른 PVA의 계면장력을 나타낸 것으로 온도가 증가할수록 표면·계면장력이 감소하는 효과, PVA 분자량이 증가할수록 계면장력이 낮아지는 효과가 크고, 가수분해율이 낮을 수록 더 낮은 계면장력이 나타나는 효과가 있음을 볼 수 있고, 이는 Mendizabal의 실험 결과와도 일치한다.⁹⁾

표면·계면장력을 해석하기 위해서는 식(1)에서 계면장력의 차이(Π)와 PVA 농도의 상관 관계를 살펴볼 필요성이 있다.

$$\Pi = \gamma - \gamma_0 \quad (1)$$

γ 는 PVA의 주어진 농도로 측정된 계면장력이고 γ_0 는 PVA가 없는 계면장력을 나타낸다. 이것은 식(2), 즉 Szyszkowski 방정식으로 설명되어진다.

$$\Pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta C) \quad (2)$$

Γ_s 는 표면에 흡착포화된 고분자의 양, R는 Boltzman 상수, T는 온도, C는 PVA의 농도, β 는 온도에 의존하는 흡착강도를 나타내고, β 의 물리적 의미는 식(3)으로 주어진다.

$$\beta = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

A는 상수, E_a 는 흡착에 대한 활성화에너지를 나타낸다.

(2)식으로부터 Gibbs 방정식에 의해 흡착밀도와 흡착등온선을 유도할 수가 있다.

$$\Gamma_2 = \frac{C}{RT} \frac{d\Pi}{dC} \quad (4)$$

위의 식(4)로부터, PVA 농도의 변화에 따른 계면의 장력 변화가 흡착농도와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있고, 농도가 증가하면서 표면장력이 감소하고, 흡착량은 증가되는

양상을 보임을 알 수 있다. Fig. 1-4를 통해 측정온도 25~70℃에서 스티렌/PVA 계를 통한 계면장력은 온도가 상승함에 따라 계면장력은 감소하고, 안정제의 농도가 증가함에 따라 계면장력 값이 감소하였다. 이는 안정제의 농도가 증가할수록 계면에 대한 흡착량이 증가하고, 고분자 미립자를 안정화시킬 수 있는 면적을 증가시켜, 생성된 핵 수를 증가시켜 입자경은 감소된다는 것도 알 수 있다. 따라서 PVA 분자량이 증가할수록 낮은 계면장력으로 인한 보다 낮은 입도 분포를 예측할 수 있었고, 상대적으로 PVA의 분자량이 낮은 경우에는 보다 높은 계면장력으로 인한 높은 입도 분포를 가질 것이라고 생각되었다. 또한 PVA의 가수분해율에 따라 높은 가수분해율은 계면장력이 높게 나타났고, 상대적으로 가수분해율이 낮을수록 계면장력이 낮게 나타나 가수분해율에 따라 입자의 크기가 다르게 나타날 것이다.

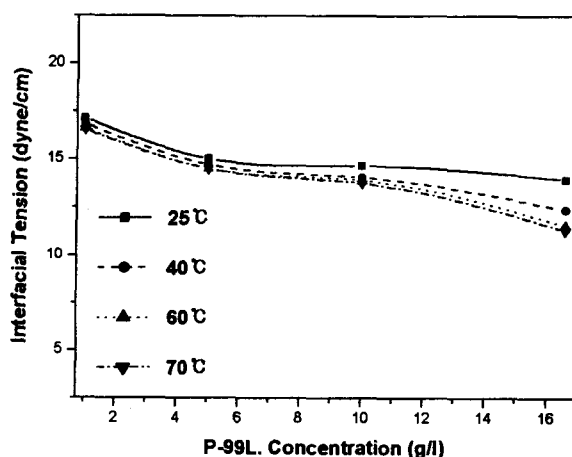


Fig. 1. Interfacial tensions between styrene monomer and the aqueous P-99L solution for the PVA concentration at different temperatures.

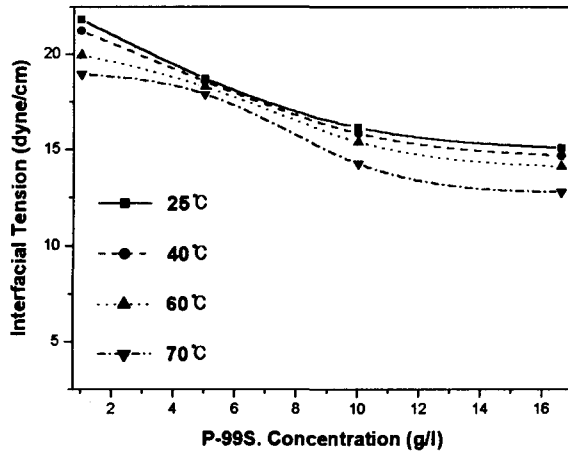


Fig. 2. Interfacial tensions between styrene monomer and the aqueous P-99S solution for the PVA concentration at different temperatures.

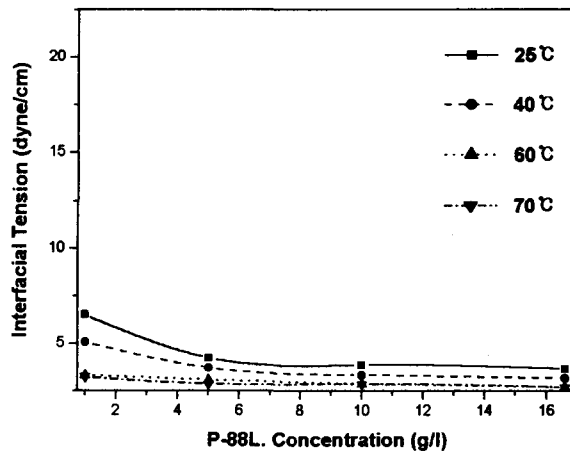


Fig. 3. Interfacial tensions between styrene monomer and the aqueous P-88L solution for the PVA concentration at different temperatures.

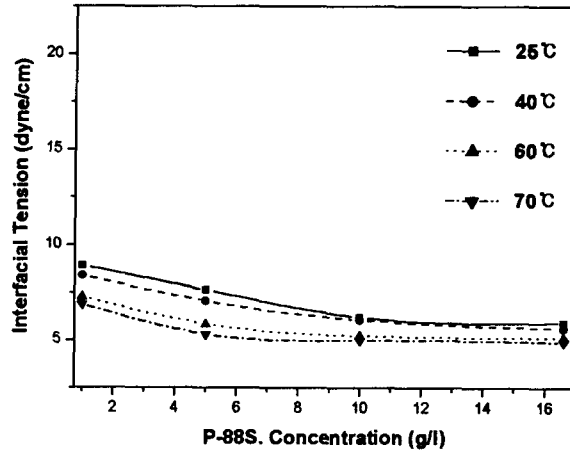


Fig. 4. Interfacial tensions between styrene monomer and the aqueous P-88S solution for the PVA concentration at different temperatures.

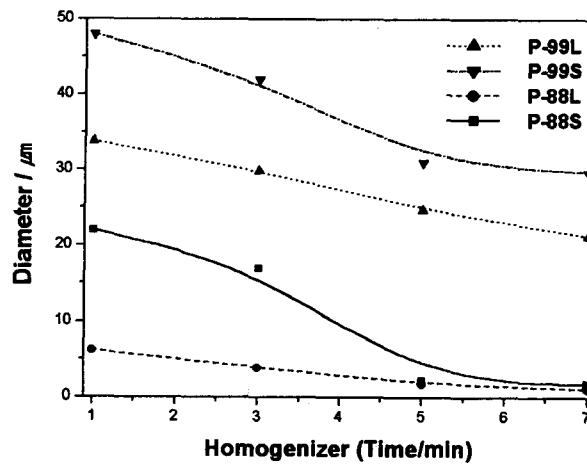


Fig. 5. Change of particle mean size of the suspension solution according to the homogenizing time.

3-2. 현탁용액의 입자크기

유적의 형성은 기계적인 힘과 계면장력에 의해 이루어지며, 고속분산기에 의한 기계적인 힘은 입자크기를 결정하는 가장 중요한 요소이다. 따라서 본 실험에서는 고속분산기의 회전시간에 따른 입자경의 변화를 측정하기 위해 8000, 15000rpm으로 고정시킨 상태에서 시간에 따른 입도 변화를 측정하였다. 가수분해율이 99%인 경우 계면장력이 높으므로 15000rpm으로 보다 작은 입자경을 얻고자 분산세기를 조절하였으며, 가수분해율이 88%인 경우 8000rpm으로 분산세기를 조절하였다. 분산 시간에 따라 안정제는 현탁과정 중에 모노머 유적을 감싸게 되므로 계면장력의 저하로 인하여 분산을 안정화시키는 역할을 수행할 수 있다. 본 실험에서는 단량체/물의 무게 비를 20:60으로 안정제/물의 무게비를 1:60으로 고정시킨 상태에서 호모지나이저에 의한 분산 시간에 따라 입자 크기 분석기에 의해 평균 입자크기를 측정하였다.

Fig. 5는 분산 시간에 따른 입자의 평균 크기를 나타낸 것이며, 분산시간이 증가할수록 평균입자 크기는 가수분해율에 따라 약 45 μm 에서 20 μm 로, 22 μm 에서 2 μm 로 감소하였고, 그 분포가 다분산 (polydisperse)의 형태에서 단분산(monodisperse)의 형태로 변화되었으며, 입자크기 분포가 큰 부분이 현저히 줄어드는 양상을 나타내었다.

가수분해율이 높은 P-99L, P-99S의 경우 15000rpm의 고속에서 시간이 경과함에 따라 30 μm 과 20 μm 으로 감소하였으나, 가수분해율이 낮은 P-88L, P-88S의 경우는 8000rpm의 속도에서 5 μm 과 2 μm 로 입자의 크기가 감소하였다. 따라서 분산 시간이 5분이 경과했을 때 입자의 크기는 일정한 값에 이르는 것을 알 수 있었다.

3-3. 현탁중합과 입자분석

Fig. 6에서 보는 바와 같이 PVA의 가수분해율과 분자량이 전환율에 미치는 영향을 조사하기 위해 스티렌을 중합할 경우 현탁안정제의 분자량과 가수분해율에 따른 반응 전환율의 시간에 따른 변화를 측정하였다. 현탁안정제의 가수분해율이 99%를 사용할 경우 8시간 경과 후에도 전환율이 65% 정도로 가수분해율이 88%를 사용한 경우보다 떨어짐을 볼 수 있고, 이 경우 입자의 재응집이 일어남을 알 수 있었고, 분자량의 높고 낮음에 따라서는 큰 차이는 볼 수 없었으나 분자량이 높을 경우 상대적으로 분자량이 낮은 경우보다 다소 높은 반응 전환율을 관찰할 수 있었다. 전환율이 70% 이상에서는 유기상이 충분히 딱딱하여 응집이 쉽게 일어나지 않으므로 반응시간은 전환율이 70% 이상 될 때까지로 하면 중합입자를 얻을 수 있다고 보고되고 있다.⁷⁾

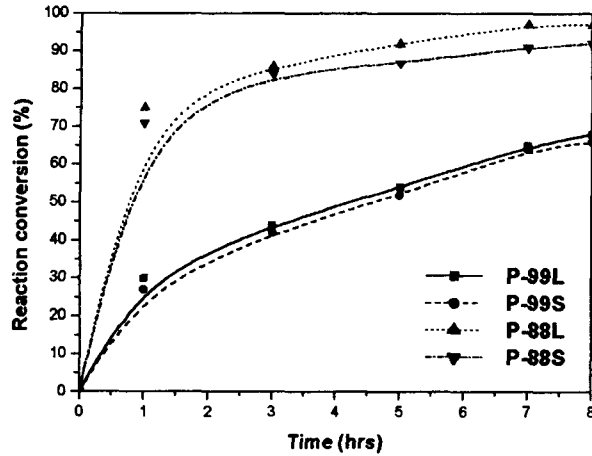


Fig. 6. Plot of reaction conversion versus time for the suspension polymerization of styrene at 70°C.

Table 3. The Molecular Weight of polystyrene particles polymerized by the suspension of P-99L, P-99S, P-88L and P-88S

Samples	GPC data			$\overline{Dn}(\mu\text{m})$
	$M_n(10^{-4})$	$M_w(10^{-4})$	PDI	
P - 99L	3.80	6.37	1.67	86.17
P - 99S	0.26	0.33	1.27	198.06
P - 88L	4.71	10.03	2.13	4.59
P - 88S	4.20	7.49	1.78	9.48

Fig. 7, 8은 중합입자의 크기와 분포를 측정한 것이고, Table 3에서 중합 입자의 크기와 분자량의 상관 관계는 입자가 작을수록 입자를 구성하는 고분자의 평균 분자량은 크

고, 현탁안정제와의 관계는 현탁안정도가 클수록 즉 용액상의 계면장력이 낮을수록, 여기서는 PVA의 분자량이 크고, 가수분해율이 낮을 수록 계면에 흡착되어 안정시키는 효과가 크므로 중합이 진행되는 동안 모노머의 공급이 원활해 큰 분자량의 입자가 얻어지고 입자의 크기도 작아지게 됨을 알 수 있다.

중합된 입자의 모양과 크기를 알아보기 위하여 배율은 300배에서 2000배로 확대하여 SEM으로 관찰하였다. Fig. 9에서 모두 구형의 입자가 얻어졌고, Fig. 9의 P-99L의 경우 PVA의 가수분해율과 분자량이 높은 경우로서 평균 입도가 86 μm 의 균일한 구형의 입자가 얻어진 반면, P-99S의 경우 PVA의 가수분해율은 높고 분자량이 낮은 경우로서 평균 입도가 200 μm 내외의 큰입자로 Table 3의 결과에서도 알 수 있듯이 고분자입자의 분자량이 낮고, 입자는 큰 상태에서 대체적으로 일그러진 모양을 띄어 속이 비어 있는 hollow 구조일 것으로 생각된다. 이는 분자량이 낮은 경우 계면 장력이 커짐으로 현탁안정도가 떨어지고, 입자의 계면에서만 중합이 일어나 hollow구조가 만들어졌다고 생각된다. P-88L, 88S는 가수분해율이 낮은 반면 분자량이 높고, 낮은 경우로서 가수분해율이 높은 경우보다 훨씬 작은 평균입도 10 μm 내외의 구형의 입자가 만들어지므로, 가수분해율이 높은 경우에 현탁안정제가 가지고 있는 OH기에 의한 입자들의 재응집이 적게 일어나 균일하고, 작은 입자가 얻어지는 것을 알 수 있었다.

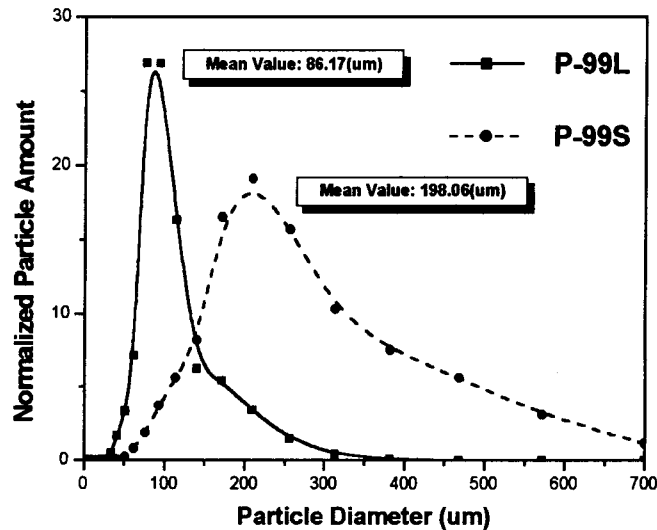


Fig. 7. Particle-size distributions of polystyrene polymerized by suspension of P-99L and P-99S.

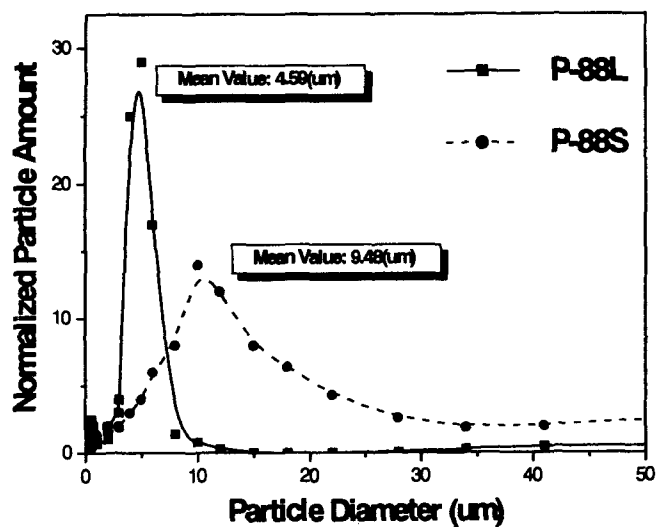
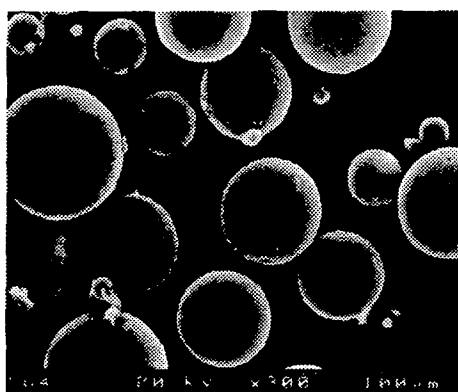
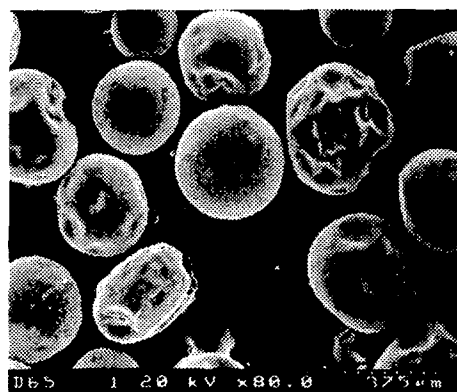


Fig. 8. Particle-size distributions of polystyrene polymerized by suspension of P-88L and P-88S.



(A)



(B)

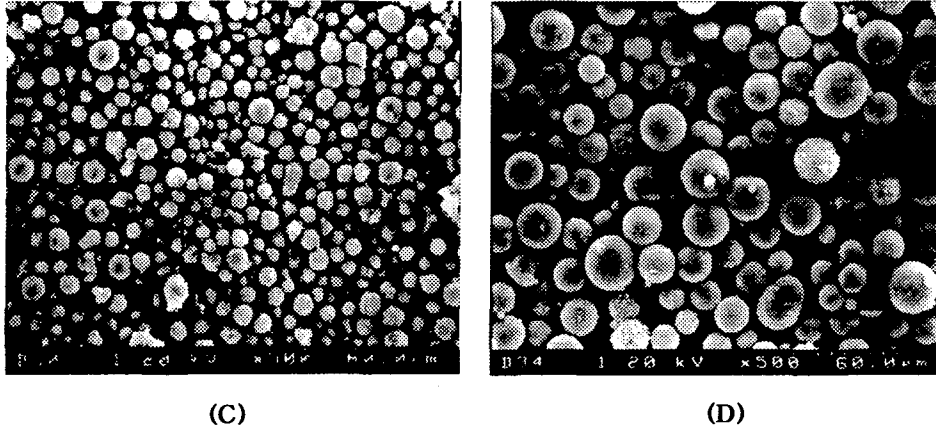


Fig. 9. SEM photographs of polystyrene particles obtained by suspension of P-99L(A), P-99S(B), P-88L(C) and P-88S(D).

4. 결 론

PVA의 가수분해율에 따라 가수분해율이 높은 경우 계면장력이 높게 나타났고, 상대적으로 낮은 가수분해율은 계면장력이 낮게 나타났다. 따라서, polystyrene 입자는 가수분해율이 높은 경우 계면장력을 높게 하는 경향을 띠어 평균입도가 $100\mu\text{m}$ 내외로, 가수분해율이 낮은 경우 계면장력을 낮게 하여 입도 분포가 $10\mu\text{m}$ 내외의 구형 입자를 얻었다.

현탁안정제의 분자량이 높을수록 또는 가수분해율이 낮을수록 그 분포가 다분산의 형태에서 단분산의 형태로 변화되었으며, 계면장력이 감소하여 상승효과로 인하여 입자의 크기분포가 큰 부분이 현격히 줄어드는 양상을 나타내었다.

중합 입자의 크기와 중합 분자량의 상관 관계는 입자가 작을수록 입자를 구성하는 고분자의 평균 분자량은 크고, 현탁안정제와의 관계는 현탁안정도가 클수록 즉 용액상의 계면장력이 낮을수록, 여기서는 PVA의 분자량이 크고, 가수분해율이 낮을수록 계면에 흡착되어 안정시키는 효과가 크므로 중합이 진행되는 동안 모노머의 공급이 원활해 큰 분자량의 입자가 얻어지고 입자의 크기도 작아지게 됨을 알 수 있다.

참고문헌

- (1) M. P. Stevens, "Polymer Chemistry", Oxford (1990).

- (2) K. Nakamura, *Polymer*, 4, 309 (1995).
- (3) D. Choi and M. Park, *J. Korea Soc. Imaging Science*, 6, 61 (2000).
- (4) G. Kalfas and W. H. Ray, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1822 (1993).
- (5) M. Ochiai, M. Masui, M. Asanae, M. Tokunaga, and T. Limura, *J. Imag. Sci. Tech.*, 38, 415 (1994).
- (6) G. Polacco, D. Semino, and C. Rizzo, *J. Mat. Sci.*, 5, 587 (1994).
- (7) B. J. Chang, I. S. Oh, *Polymer(Korea)*, 23, 204 (1999).
- (8) H. R. Kim and H. G. Kim, *Hwahak Konghak*, 15, 51 (1997).
- (9) E. Mendizabal, J. R. Castellanos-Ortega, and J. E. Puig, *Colloids Surf.*, 63, 209 (1992).