

다단계 유화중합을 이용한 마이크론 크기의 PMMA/PDVB 및 PS/PDVB 단분산 입자의 제조

최봉철 · 엄기범 · 변자훈 · 박홍수 · 우종표[†] · 백운필^{*}

명지대학교 공과대학 화학공학과

^{*}명지대학교 이과대학 화학과

(2004년 10월 11일 접수 ; 2004년 11월 16일 채택)

Preparation of Micron-size Monodispersed PMMA/PDVB and PS/PDVB Particles by Multi-staged Seeded Emulsion Polymerization

Bong-Cheol Choi · Ki-Beom Um · Ja-Hoon Byun
Hong-Soo Park · Jong-Pyo Wu[†] · Woon-Phil Baik^{*}

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

^{*}*Department of Chemistry, Myongji University, Yongin 449-728, Korea*

[†]*e-mail : jpwu@mju.ac.kr*

(Received October 11, 2004 ; Accepted November 16, 2004)

Abstract : Highly crosslinked micron-size monodispersed PMMA/PDVB and PS/PDVB particles were prepared using seeded multi-stage emulsion polymerization. PMMA and PS seed particles were synthesized by seeded multi-stage emulsion polymerization and soap-free emulsion polymerization. Then PMMA/PDVB and PS/PDVB particles were obtained using semi-batch type emulsion polymerized using divinyl benzene as a cross-linkable monomer in the presence of seed particles. PMMA particles with size of *ca.* 730 nm and polydispersity of 1.03 were successfully prepared in this experiment. PS particles with size of *ca.* 1.5 μm and polydispersity of 1.01 were prepared in this experiment. Highly crosslinked PS/PDVB particles with size of *ca.* 1.3 μm and polydispersity of 1.00 were obtained.

Keywords : *seeded emulsion polymerization, PMMA/PDVB, PS/PDVB.*

1. 서 론

마이크론 크기의 단분산 입자는 전자현미경, 광산란 장치를 이용한 콜로이드 연구와 집착제, 의료, 칼럼, 도료, LCD용 광확산 필름의 충전제, 이방성 전도성 필름등과 같은 다양한 산업분야에 응용될 수 있다. 이러한 응용분야에 적용하

기 위해서는 입자의 설계 시에 입자크기 및 분포뿐만 아니라 입자의 가교도를 조절할 수 있는 것이 매우 중요하다. 고분자 입자는 유화중합, 현탁중합, 분산중합 등 다양한 형태의 불균일계 고분자 중합법으로 제조할 수 있고 이들 각각의 중합법의 장단점 및 특성은 Table 1에 비교하여 나타내었다.

유화중합법을 이용한 마이크론 크기의 단분산 고분자 입자의 제조를 위한 시도는 Vanderhoff 등[1]이 스티렌의 유화중합을 무중력 상태를 이용하여 총 7단계에 걸쳐 다단계 중합을 하여 2.47 μm 의 균일한 입자를 제조한 바 있다. 또한 Vanderhoff 등[2]은 유용성 개시제와 수용성 중합금지제를 사용하여 고형분 함량이 30% 이상인 2.5 μm 의 균일한 입자를 제조하였다. Cook 등[3]은 부틸 아크릴레이트와 스티렌을 유용성 개시제로 사용하여 6 μm 크기의 균일한 코어-셸 구조를 갖는 입자를 제조한 바 있다. 시이드 제조에서는 유화제를 CMC 이하로 낮추고 코어 단계에서 12~18시간의 장시간에 걸쳐 모노머를 투입함으로써 이차 입자의 생성을 억제하였다. Callaghan 등[4]은 단분산의 3~4 μm 크기를 갖고 30% 이상의 높은 고형분 함량을 가진 MMA/BA(63.7/36.3) 조성의 공중합체를 중합하였다. 시이드 단계에서는 무유화제 유화중합을 이용하였으며 코어단계에서는 유용성 개시제를 사용함으로써 새로운 입자의 생성을 억제 시켰다. 한편, 무유화제 유화중합은 1965년 Matsumoto 등[5]이 potassium persulfate 개시제만으로 유화제의 사용 없이 스티렌의 유화중합이 가능함을 발표한 후 많은 연구되기 진행되었다[6-8].

분산 중합을 이용하여 마이크론 사이즈의 단분산 입자를 제조한 경우를 살펴보면 Almog 등[9]은 3~10 μm 의 크기를 갖는 균일한 입자를 유기 용매를 이용하여 1단계로 중합하였다. Okubo 등[10]은 동적팽윤법을 이용하여 6~8 μm 크기의 균일한 입자를 제조하였다. 이 방법은 에탄올에 분산되어 있는 시이드 입자에 물을 천천히 첨가시켜 팽윤시키는 방법이다. 그리고 이차입자의 생성을 억제하기 위해서 수용성 중합금지제를 사용하였다. Kim[11]은 메틸메타크릴레이트를 모노머로 메탄올을 분산매로 사용하여 1~10 μm 크기의 단분산의 PMMA 입자를 제조하였다. 중합 조건은 개시제 농도 안정제 타입과 농도, 분산매의 극성을 달리하여 실험하였다. 시이드 분산 중합을 이용하였고 다양한 종류의 가교제들을 적용하여 가교된 PMMA 입자를 제조하였다. PMMA의 입자 크기는 모노머가 증가할수록 개시제 농도가 증가할수록 커지고 안정제 농도가 증가할수록 분산매의 극성이 증가할수록 입자 크기는 작아지는 것으로 보고하였다. 약 30%의 겔 함량을 갖는 입자를 제조한 것으로 보고하였다.

Hong[12]은 메틸메타크릴레이트를 이용한 균질화된 현탁중합을 통해 입자 크기가 2.4~8.1 μm 크기의 가교된 PMMA 입자의 제조조건을 확립하였다. 균질화 현탁중합에 의한 입자의 크기는 균질화 속도에 민감하게 영향을 받는 것을 확인하였지만 균질화 시간 및 안정제 농도에 의한 영향은 확인되지 않았다.

본 연구에서는 시이드 다단계 유화중합법을 기본으로 하여 단분산의 PMMA 및 PS 입자를 제조하였고, 이때 중합 변수들이 각 단계별 입자크기 및 입자크기 분포에 미치는 영향을 조사하였다. 시이드 단계와 그 이후에 다단계 중합에서 새로운 2차 입자의 생성을 막기 위해 유화제인 sodium lauryl sulfate 양을 조절하고, 유용성 개시제 2, 2'-azobis(isobutyronitrile)와 수용성 중합금지제인 ammonium thiocyanate를 사용하였다. 또한 코어 제조에는 무유화제 유화중합법을 도입하여 500nm 이상의 코어를 제조한 후 최종적으로 고가교도를 갖는 마이크론 사이즈의 단분산 PMMA/PDVB와 PS/PDVB 입자를 제조하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에서는 비닐계 단량체로 methyl methacrylate (Junsei Chemical Co., MMA)와 styrene (Junsei Chemical Co., ST)를 사용하였다. 비닐계 단량체의 중합금지제를 제거하기 위해 2N NaOH 수용액으로 2회, 증류수로 2회 정제하여 사용하였다. 개시제로는 수용성개시제인 potassium persulfate (Sigma Chemical Co., KPS)와 유용성 개시제인 2, 2'-azobis(isobutyronitrile) (Junsei Chemical Co., AIBN)을 가교제로는 divinyl benzene (Aldrich Chemical Co., DVB), 유화제로는 sodium lauryl sulfate (Aldrich Chemical Co., SLS)를 사용하였다. 이상의 시약들은 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

2.2. 입자의 중합

중합 반응은 교반기가 부착된 500ml의 이중재킷이 장착된 반응기를 사용하였다. 반응온도는 항온 순환조를 이용하여 반응온도를 유지하였고, 질소 분위기 하에서 중합하였다. PS 또는

PMMA를 시이드를 제조한 후 2~7단계까지 각각의 입자크기를 키운 후 이들 입자를 이용하여 DVB를 이용하여 최종 가교입자인 PMMA/PDVB 및 PS/PDVB 입자를 중합을 하였다. 세부적인 실험처방은 Table 1에 나타내었다.

모노머인 MMA, ST과 유화제인 SLS와 증류수를 반응기에 먼저 투입하여 pre-emulsion 상태에서 75℃로 안정된 후 개시제를 투입하여 시이드 입자를 w[조하였다. 개시제로는 1~4단계는 수용성 개시제인 KPS를 사용하였고, 5~7단계는 수상에서의 신규 입자의 생성을 억제하기 위하여 유용성 개시제인 AIBN을 사용하였다. 모노머, 개시제, 유화제와 물은 미터링 펌프를 이용하여 6시간동안 투입하였고 12시간을 추가 반응시켜 잔류 미반응 모노머를 완전히 제거시켰다. KPS는 dropping funnel를 이용하여 정량 투입하였다. 또한 무유화제 유화중합법을 이용하여 코어입자를 제조하였다. 모노머는 ST를 사용하였고 개시제로는 KPS를 사용하였으며 회분식으로 12시간 동안 중합하였다. 여타 중합 조건은 위의 중합방법과 동일하게 진행하였다. 세부 실험 처방을 Table 2에 나타내었다.

2.3. 분석실험

시료를 반응 시간에 따라 반응기로부터 2~3 ml 채취하여 무게를 측정 후 0.3 wt.% hydroquinone 용액 1~2방울을 첨가시켜 반응을 정지시킨 후, 70 °C 감압 건조기에서 약 24 시간 동안 건조시킨 후 전환율을 측정하였다. 라텍스의 평균 입자크기 및 입자크기 분포는 동적 광산란 분석기(Malvern Zetasizer 3000 HSA)를 이용하여 측정하였다. 이로부터 수평균

입자크기(D_n), 중량평균 입자크기(D_w)를 구하여 입자크기의 분포 특성을 결정하였다. 한편 라텍스 상태에서 입자의 형상을 직접 관찰하기 위해 주사전자현미경(Jeol, JSM-840A)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PMMA 및 PMMA/PDVB 다단계 유화 중합

1단계 시이드에서 제조한 100nm 크기의 입자를 이용하여 다단계의 코어를 중합하였다. 유화제인 SLS 함량을 3mM로 일정하게 유지하였을 때 Fig. 1 에 보는 바와 시이드에서 C-3까지는 입자의 크기가 일정하게 증가하고 단분산도도 1.02~1.10으로 단분산이지만 C-4에서는 수평균 입경이 498.0nm, 단분산도가 1.27로 다분산 분포를 보였다. 이는 중합 단계수가 많아질수록 측정된 SLS의 증가하여 생긴 결과로 수상에서의 새로운 입자가 생성된 것을 알 수 있다. 따라서 SLS 농도를 C-4단계부터 C-6단계까지 사용함량을 감소시켜 중합하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. SLS 농도를 90%로 감소 시켜 중합한 결과 C-4에서는 D_n 이 570nm 및 PDI가 1.03인 단분산 입자를 얻을 수 있었다.

SLS를 감소시켜 C-4에서는 균일한 입자 분포를 가지는 입자를 얻을 수 있었지만 C-5이상 단계에서는 SLS농도를 최소로 감소시켜 보아도 새로운 입자가 생기거나 부족한 유화제 때문에 라텍스의 안정성 저하로 인해 입자끼리의 응집이 관찰되었다. 따라서 SLS농도 조절만으로는

Table 1. Recipe for PMMA Emulsion Polymerization

Stage	Seed	Core						
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-5	C-5-1
Seed(g)		100	100	100	100	100	100	100
MMA(g)	20	40	40	40	40	40	40	40
SLS(g)	0.17	0.19	0.18	0.17	0.16	0.15	0.15	0.15
KPS(g)	0.06	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	
AIBN(g)								0.4
Water(g)	150	200	200	200	200	200	200	200

Table 2. Recipe of Soap-free Emulsion Polymerization (PS/PDVB)

Stage	Core	Shell	
		S-1	S-2
Core (g)		100	100
ST (g)	40		
DVB (g)		40	40
SLS (g)		0.46	0.19
KPS (g)	0.2		
AIBN (g)		0.2	0.2
AT (g)		0.44	0.44
Water (g)	400	400	400

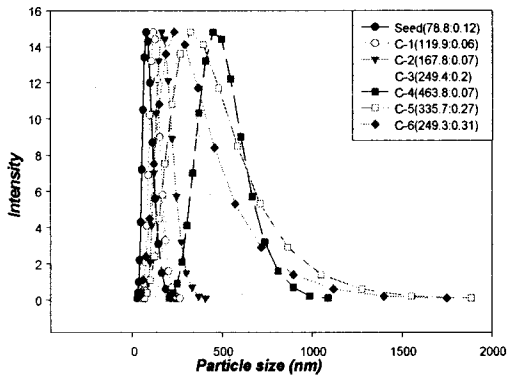


Fig. 1. Change of particle size distribution during multi-staged emulsion polymerization of PMMA.

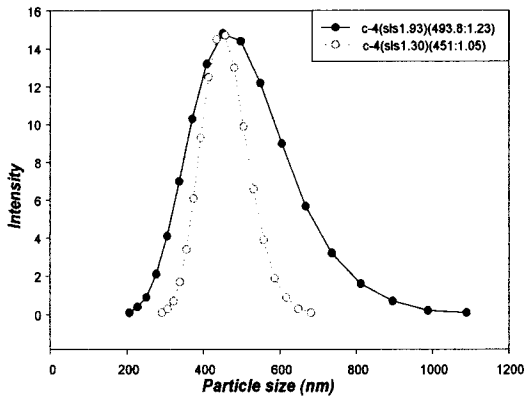


Fig. 2. Effect of emulsifier concentration on particle size distribution of PMMA for C-4.

마이크론 단위의 단분산 입자를 제조할 수 없다는 결론에 도달하여, 수상에서의 입자 생성을 막고 기존의 입자 내에서의 중합을 유도하기 위해 유용성 개시제인 AIBN을 사용하였다. AIBN은 유용성이므로 모노머인 MMA에 녹여서 사용하였고, 개시제 종류에 따른 영향만은 보기 위해 여타 다른 조건은 동일하게 설정하여 중합하였다. 그 결과 Fig. 3과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 KPS를 개시제로 사용한 경우에 비해 AIBN을 개시제로 사용한 경우에 단분산의 크기를 갖는 입자를 얻을 수 있음을 확인하였다. 이상의 결과를 이용한 C-5 까지 다단계 중합을 이용해 제조한 PMMA 입자의 입자크기 분포는 Fig. 5에 나타나 있다.

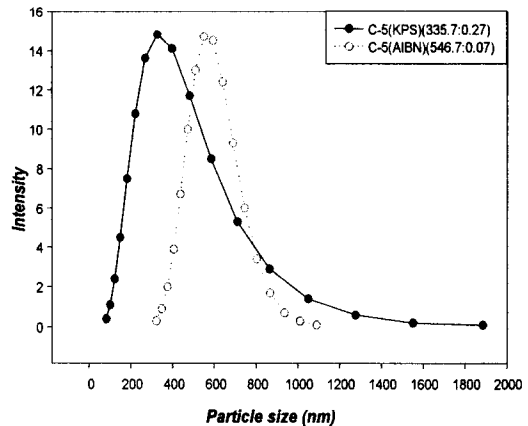


Fig. 3. Effect of initiator type on particle size distribution of PMMA for C-5.

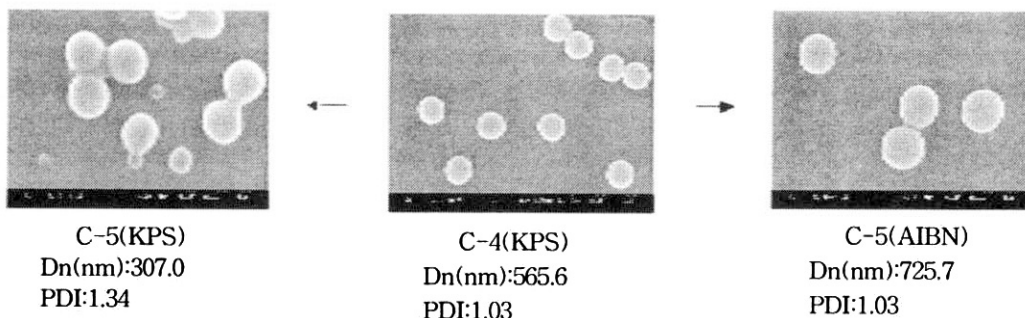


Fig. 4. SEM micrographs of PMMA particles C-5 prepared with different types of initiators.

Table 3. Summary of Seeded Multi-stage Emulsion Polymerization of PMMA

PMMA	Seed	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
Particle size (calculated)	-	140nm	230nm	480nm	690nm	940nm
Particle size (measured)	80nm 1.10	140nm 1.02	290nm 1.03	420nm 1.02	570nm 1.03	730nm 1.03
Conversion (%)	99.3	98.3	97.8	97.6	97.4	96.8

Table 4. Seeded Multi-stage Emulsion Polymerization of PMMA Core (C-6)

PMMA	C-6 (sls 3.86mM without inhibitor)	C-6 (sls 0.6mM without inhibitor)	C-6 (sls 3.86mM, with inhibitor)	C-6 (PMMA/PDVB with inhibitor)
Particle size (calculated)	1210	1210nm	1210nm	1210nm
Particle size (measured)	410nm 1.77	Coagulation	380nm 1.49	470nm 1.50
Conversion (%)	97.2	98.3	96.5	96.4

C-5 입자를 이용하여 DVB로 중합하여 PMMA/PDVB 코어-셸 입자를 제조하고자 하였다. PMMA/PDVB을 중합한 결과를 Fig. 6 및 Table 4에 나타내었다. SEM 사진을 분석하여 보면 C-5와 입자보다 입자가 성장하여 700nm 가량의 큰 입자를 관찰할 수 있었지만 300nm 가량의 새로운 입자가 다량 생성된 것을 알 수 있다. PMMA를 이용하여 유화제 농도, 개시제 종류, 중합금지제 도입 등 다양한 방법을 사용하였지만 마이크로 이상의 PMMA/

PDVB 단분산 입자를 제조할 수 없었다.

3.2. PS 및 PS/PDVB 다단계 유화중합

본 연구에서는 MMA에 비해 비교적 수용성이 낮은 ST를 이용한 다단계 유화중합을 시도하였다. 모노머의 영향만을 보기 위해 전 단계에 걸친 실험 처방과 실험 조건은 MMA와 동일하게 유지하였다. 그 결과를 입자크기 분포를 Fig. 7에 나타내었고, 입자의 SEM 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 입자크기 변화에 대한 예측치

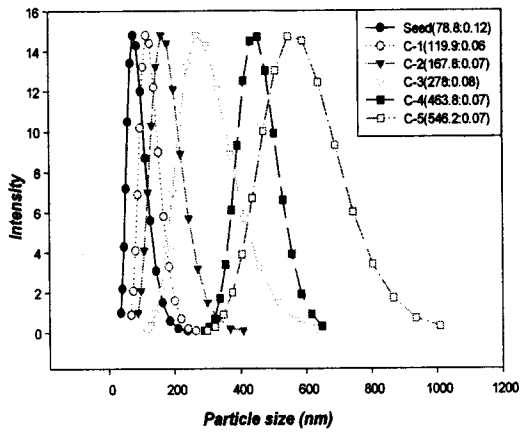


Fig. 5. Particle size distribution during multi-taged seeded emulsion polymerization of PMMA using AIBN as an initiator.

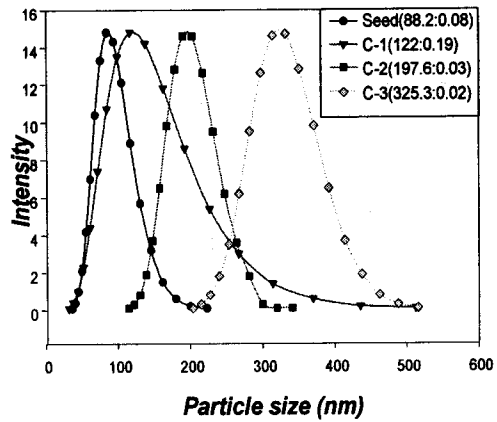
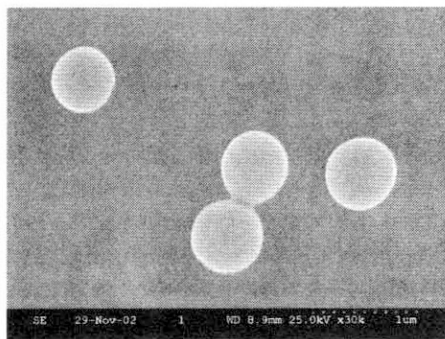


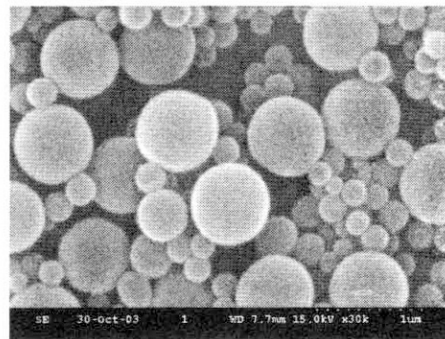
Fig. 7. Particle size distribution during seeded multi-stage emulsion polymerization of PS.

Table 5. Summary of Seeded Multi-stage Emulsion Polymerization of PS

PS	Seed	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
Particle size (calculated)	-	180nm	250nm	350nm	580nm	990nm	1520nm	2550nm
Particle size (measured)	110nm 1.08	180nm 1.06	240nm 1.06	380nm 1.04	580nm 1.04	920nm 1.03	1540 1.01	1280 1.82
Conversion (%)	98.7	98.3	97.5	97.4	97.8	97.6	97.8	97.4



C-5
Dn: 730nm
PDI:1.03



C-6
Dn: 470nm
PDI:1.50

Fig. 6. SEM micrographs of PMMA/PDVB particle(C-6) prepared from PMMA core particle (C-5).

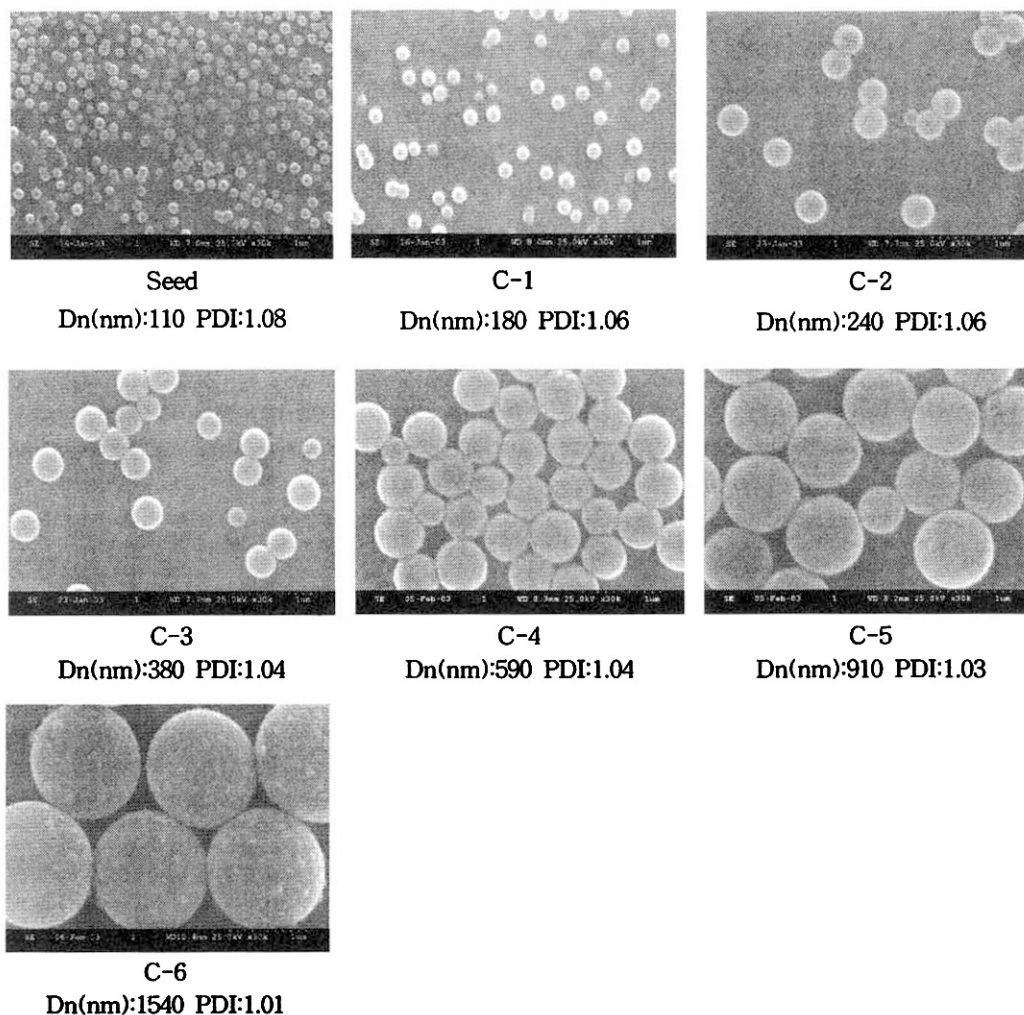


Fig. 8. SEM micrographs of seeded multi-stage emulsion polymerized of PS.

와 실제 실험치에 대한 결과를 Table 7에 요약하여 나타내었다. PMMA의 경우와 비교하면, 동일한 크기의 시이드 입자를 이용하였지만, C-5 단계에서는 PMMA는 Dn은 730nm 이었지만, PS의 경우에는 920nm로 더 큰 입자를 얻을 수 있었다. 또한 PS의 C-6의 추가 중합으로 Dn이 1,540nm인 단분산 입자를 제조할 수 있었다. 이는 상대적으로 MMA에 비해 수용성이 낮은 ST이 경우 미셀화 메커니즘에 의한 핵형성은 시이드에서의 핵형성에 비해 일어날 확률이 적고, 표면활성의 올리고머릭 자유라디칼은 다단계 반응에서 새로운 입자성장을 개시하고 미

셀을 형성하기 보다는 입자직경이 큰 입자들에 흡착되는 빈도가 높은 이유로 이해할 수 있다.

한편 무유화제 유화중합을 통해 얻은 시이드 입자는 매우 큰 단분산의 PS 시이드 입자 (Dn=650nm, PDI=1.00)로 다단계 유화중합으로 제조한 C-4 (Dn=580nm, PDI=1.04) 보다 단분산도에서 우수함을 알 수가 있다.

PS/PDVB 1단계 가교 중합시 수상에서의 신규 고분자 입자의 생성을 억제하기 위해 투입한 중합금지제의 첨가 여부에 따른 결과를 Fig. 9에 나타내었다. SEM 사진에서 보는 바와 같이 중합금지제를 첨가하지 않은 경우에는 기존 입

자의 크기가 성장하는 경우 보다 새로운 입자들이 다량 생성되었음을 확인할 수 있었다. 반면, 중합금지제를 투입했을 경우는 신규 입자의 생성이 억제되어 1단계에서 투입된 DVB가 대부분 기존의 PS 입자내부 또는 표면에서 중합이 되었기 때문으로 여겨진다.

PS/PDVB로 2단계 가교 중합시 유화제의 첨가 여부에 따른 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 유화제를 첨가하지 않은 경우에는 심한 입자 응집현상이 관찰된 반면 SLS 1 mM의 단분산의 Dn이 1,350nm 인 PDVB의 조성이 81.5~96.6 wt.% 고 가교도를 갖는 1.3 μ m사이의 단분산 입자를 제조할 수 있었다.

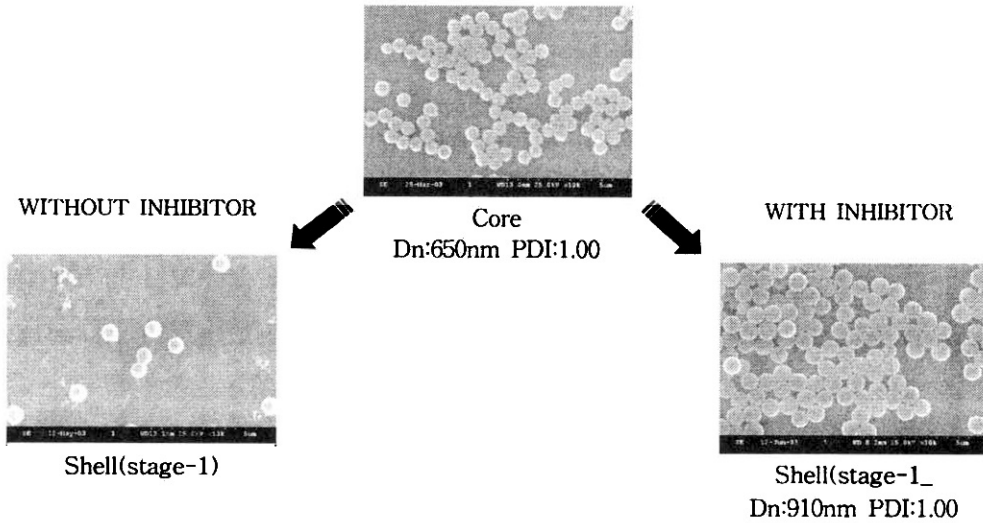


Fig. 9. SEM micrographs of PS/PDVB core/shell particles obtained from soap-free emulsion polymerization (stage-1).

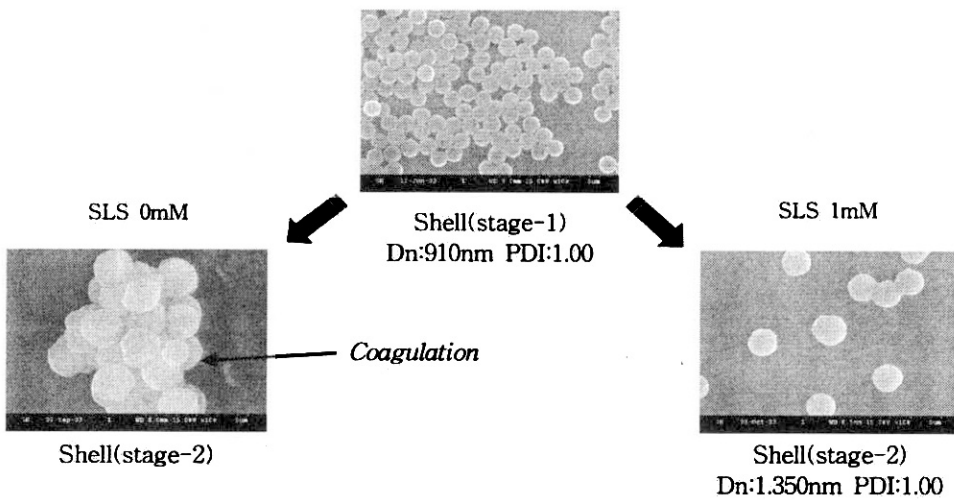


Fig. 10. SEM micrographs of PS/PDVB core/shell particles obtained from soap-free emulsion polymerization (stage-2).

4. 결론

다단계 유화중합을 통해 PMMA 라텍스를 제조 시에, 유화제 농도, 개시제 종류를 조절하여 수평균 입자크기 730nm이며 분산도 1.03의 단분산성의 입자를 제조할 수 있었다. 이들 입자를 코어로 이용한 추가의 PMMA/PDVB 중합을 시도하였지만 단 분산의 마이크로 크기의 PMMA/PDVB 입자의 제조를 위한 최적 중합 조건을 확인할 수 없었다. 다단계 유화중합을 통하여 스티렌 모노머를 사용하여 수평균 입자크기 1.35 μ m이며 분산도 1.00인 단분산도가 매우 우수한 입자를 제조할 수 있었다. 또한 무유화제 유화 중합을 이용하여 수평균 입자크기 650nm에 단 분산도 1.00의 매우 균일한 입자 크기를 갖는 입자를 얻을 수 있었다. 이를 이용하여 추가의 2단계 셀 중합을 통해 PS/PDVB 입자를 제조할 수 있었다. 그 결과 PDVB 함량이 81.5~96.6 wt.%인 고가교도를 갖는 PS/PDVB 입자의 중합 조건을 결정할 수 있었다. 입자크기는 1,350nm이었고 분산도는 1.00으로 매우 균일한 크기의 입자를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원사업과 관련된 연구로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, Kinetics of Successive Seeding of Monodisperse Polystyrene Latexes. I. Initiation via Potassium Persulfate, *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, **24**, 3449 (1986).
2. M. S. El-Aasser and J. W. Vanderhoff, Kinetics of Successive Seeding of Monodisperse Polystyrene Latexes. II. Azo Initiators with and without Inhibitors. *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, **24**, 3515 (1986).
3. D. G. Cook, A. Rudin, and A. Plumtree, Supramicron Poly(butyl acrylate)/Polystyrene Core/Shell Latexes, *Journal of Applied Polymer Science*, **46**, 1387 (1992).
4. K. J. O'Callaghan, A. J. Paine, and A. Rudin, Emulsion Polymerization of Supramicron, Monodisperse Acrylic Copolymer Particles with Core-Shell Structures, *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, **33**, 1849 (1995)
5. T. Matsumoto, A. Yamada, M. Okubo, S. Shibao, and K. Nakamae, Studies on Suspension And Emulsion. Emulsifier-Free Emulsion Polymerization of Styrene In Acetone-Water, *Journal of Applied Polymer Science*, **26**(5), 1675 (1981).
6. L. Park, J. Chang, and S. Park, Studies on Designed Latex and Emulsion Polymerization : 2-Stage Semicontinuous Emulsifier-Free Emulsion Polymerization for High Solid Content and Improved Latex Stability, *Polymer(Korea)*, **15**(6), 632 (1991).
7. A. R. Goodall M. C. Wilkinson, and J. Hearn, Mechanism of Emulsion Polymerization of Styrene in Soap-free Systems, *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition*, **15**(10), 2193 (1977).
8. S. Shim, Y. Cha, and S. Choe, Preparation of Micron-sized Polystyrene Beads by Seeded Emulsifier-Free, Emulsion Polymerization without Swelling Process, *Polymer(Korea)*, **20**(2), 208 (1996).
9. T. Matsumoto, A. Yamada, M. Okubo, S. Shibao, and K. Nakamae, Studies on Suspension And Emulsion. Emulsifier-Free Emulsion Polymerization of Styrene In Acetone-Water, *Journal of Applied Polymer Science*, **26**(5), 1675 (1981).
10. M. Okubo, Y. Katayama, and Y. Yamamoto, Preparation of Micron-size Monodisperse Polymer Microspheres Having Crosslinked Structure and Vinyl Groups, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 217

- (1991).
11. 김수진, "Preparation of Monodispersed Crosslinked Poly(methyl methacrylate) Particles by Dispersion Polymerization", 명지대학교 석사학위 논문 (2001).
 12. 홍진호, "Preparation of Characterization of Poly(methyl methacrylate) Particles via Homogenized Suspension Polymerization", 명지대학교 석사학위 논문 (2002).