

수계 분산중합에 의한 단분산 Poly(styrene-co-acrylonitrile) 미립자 제조

이 기 창

경상대학교 고분자공학과

(1996년 1월 25일 접수)

Dispersion Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile in Alcoholic Media

Ki-Chang Lee

Department of Polymer Sci. & Eng., Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received January 25, 1996)

요약: Ethanol 분산매하에서 styrene/acrylonitrile (100/0~0/100 무게비)의 분산공중합을 poly(vinyl pyrrolidone)과 AIBN을 각각 안정제 및 개시제로 하여 55 °C에서 행하였다. Styrene/acrylonitrile 단량체 조성이 100/0~50/50 wt% 범위에 걸쳐, 제조한 라텍스는 모두 1.6~1.7 μm 의 평균입자경을 갖고며 콜로이드 안정성이 좋고 매끄러운 표면을 갖는 구상미립자가 제조되었다. 반면에, acrylonitrile 함량이 60 wt% 이상에서는 라텍스의 입자경은 감소하는 경향을 보이며, 입자들의 응집과 더불어 콜로이드 안정성이 불량하고, 일차로 생성한 기존입자에 polyacrylonitrile 극미세미립자가 쌓여있는 형상의 coagulum이 제조되었다. 또한, styrene/acrylonitrile (70/30 무게비)의 분산중합을 행하여 단량체 농도, 안정제의 분자량 및 농도, 개시제 농도, 중합온도, 중합 분산매 등의 중합조건에 따르는 poly(styrene-co-acrylonitrile) (70/30 무게비) 라텍스 입자의 입자경 및 입자경 분포를 조사하였다. 단량체 농도, 개시제의 농도 및 중합온도가 증가함에 따라 평균입자경은 증가하였으며, 안정제의 분자량 및 농도, 초기 중합계의 극성도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 또한, 본연구를 통해 1.8~3.7 μm 의 입자경을 갖는 단분산의 poly(styrene/acrylonitrile) (70/30 무게비) 라텍스가 제조되었다.

ABSTRACT: Dispersion copolymerization of styrene-co-acrylonitrile (100/0~0/100 in wt%) in ethanol medium was carried out at 55 °C in the presence of poly(vinyl pyrrolidone) and AIBN as steric stabilizer and initiator, respectively. The resulting poly(styrene-co-acrylonitrile) latexes, containing 100/0~50/50 wt% in monomer compositions, were found to be all colloidally stable, smooth on their spherical particle surfaces, and almost the same particle diameter of 1.6~1.7 μm . On the other hand, the poly(styrene-co-acrylonitrile) latexes, containing more than 60 wt% of acrylonitrile in monomer compositions, were all colloidally unstable with occurrence of lots of small polyacrylonitrile particles precipitated on the primarily generated large particles, and of which particle diameter decreased with increasing acrylonitrile content in monomer composition. Dispersion polymerization in 3 different alcoholic media was also performed to investigate the effect of monomer concentration, molecular weight of PVP stabilizer and its concentration, AIBN concentration, and polymerization temperature on particle size and size distribution of the resulting latexes and how to control it. It was found that the average particle diameter is, in general, increased with increasing reaction temperature, and concentration of monomer and initiator, and with decreasing molecular weight of PVP stabilizer and its concentration, etc. Preferred polymerization conditions for making uniform-size particles of poly(styrene-co-acrylonitrile, 70/30 in wt%) of 1.8~3.7 μm range were also found in this study.

Keywords: dispersion polymerization in alcoholic media, steric stabilizer, latex, solubility parameter, uniform-size particles.

서 론

1~20 μm 크기의 단분산 입자경을 갖는 구상고분자 미립자 제조 및 응용에 최근에 많은 관심이 모여지고 있다. 이러한 μm 크기의 대표적인 공업적 응용분야로는, 코팅제,¹⁻³ 토너,⁴ 크로마토그래피용 각종 충전제,⁵ 의료용 진단시약,⁶ 이온교환수지, 기기보정 및 필터의 동공크기 측정용 표준물질 등이다.⁷

이러한 μm 크기의 구상고분자는 일반적으로 현탁중합,⁸ 유화중합⁹⁻¹² 및 분산중합¹³⁻²⁸ 의해 제조하고 있다. 현탁중합은 단량체 방울을 초강력 homogenizer에 의해 10~2000 μm 으로 잘게 쪼개 중합하는 방법으로, 초래하는 단량체 방울의 분포가 일반적으로 넓고 중합도중 단량체 방울들의 콜로이드 불안정성으로 인해 고분자 미립자 입자크기 및 분포의 조절이 어렵다는 단점이 있다. 유화중합은 주로 submicron 크기의 구상고분자 미립자를 제조하는데 사용하지만 최근에 무유화제-유화중합^{9,10} 및 successive seeding 유화중합^{11,12} 의해 약 1~100 μm 크기의 단분산의 polystyrene (PST)미립자를 제조할 수 있는 방법이 보고된바 있다. 그러나, 이 방법들은 제조과정이 복잡하고, 장시간을 요하며, 저고형분에 한정한다는 단점을 갖는다.

반면에, 최근에 알려진 수계분산중합은¹³⁻²¹ 기존의 현탁중합 및 유화중합에 비해 제조과정이 간단하고, 단시간에 걸쳐, 1~10 μm 의 균일한 입자경의 구상고분자 미립자를 제조할 수 있다는 장점을 갖는다. 분산중합은 분산매의 극성도에 따라 수계¹³⁻²¹ 또는 비수계로²²⁻²⁸ 분류되며, 이들은 유화중합 반응과 더불어 비균질계 반응에 속하나, 넓은 범위의 단량체에 적용할 수 있고, 극성기를 갖는 단량체 중합에도 용이하게 사용할 수 있다는 장점때문에 최근들어 많은 연구와 관심이 모여지고 있다. 분산중합은 중합전에 모든 첨가제들(단량체, 분산매, 개시제, 안정제 등)이 균일액체상을 구성하지만 개시제 분해에 의한 단량체들의 중합이 시작되면 짧은 시간에 비균일상의 라텍스 분산을 형성한다. 즉, 분산매하에서 용액중합

이 진행되어, 올리고머 라디칼들이 생성되며 이들은 균일 및 응집 기구에^{29,30} 의해 입체안정제의 그래프트화 또는 흡착에 의해 안정화되어 궁극적인 입자가 생성된다. 입자가 생성된 후 분산매의 용해력, 단량체 및 개시제의 분배계수 등 기타 많은 변수에 의해 단량체로 팽윤된 입자내에서 입자성장이 계속되는지 또는 분산매의 solvency가 클 경우 분산매에서 자라고 있는 올리고머 성장 라디칼 또는 성장이 정지된 고분자들이, 기존하는 입자표면에 포획되어 입자성장이 진행된다고 알려져 있다.^{14,16,29,30}

이와같은 수계분산중합은 현재까지 주로 styrene (ST)과^{13,14,15,18,21} methyl methacrylate (MMA),^{13,16} butyl methacrylate (BMA)²⁰ 등의 몇몇 단량체를 대상으로 극성분산매하에서 1~10 μm 의 균일한 입자경을 갖는 구상고분자 미립자를 성공적으로 제조하였을뿐 기타 단량체 및 공단량체에^{17,19} 대해선 별로 알려진 바가 없다. 본연구에서는 ST와 acrylonitrile (AN)의 수계 분산공중합을 알콜 분산매하에서 poly(vinyl pyrrolidone) (PVP)과 AIBN을 각각 안정제 및 개시제로 하여 55~70 $^{\circ}\text{C}$ 의 중합온도하에서 행하여 단량체 농도, 안정제의 분자량 및 농도, 개시제 농도, 중합온도, 중합분산매 등의 중합조건에 따르는 poly(styrene-co-acrylonitrile) [poly(ST/AN)] 라텍스입자의 입자경 및 분포도를 조사하여 μm 크기의 단분산 구상고분자 미립자를 제조할 수 있는 중합조건을 확립하고자 한다.

실 험

시 약. 단량체인 styrene (Wako Chemical Co., ST)과 acrylonitrile (Junsei Chemical Co., AN)은 10% 가성소다 수용액으로 세척한 후, 전자는 activated aluminum oxide column (Hayashi Pure Chemical Industries, Ltd)을 통과하여 사용하였고, 후자는 단순증류하여 사용하였다. 기타 시약들은 정제함이 없이 시약급을 그대로 사용하였다. 개시제는 2,2-azobis(isobutyronitrile) (Junsei Chemical Co.,

AIBN), 안정제는 분자량이 각각 다른 세가지 poly (vinyl pyrrolidone) (Sigma, PVP)을 사용하였다. (K-10 : 10000, K-30 : 40000, K-360 : 360000) 중합분산매로는 메탄올, 에탄올, 프로판올을 사용하였다(모두 시약 1급).

분산중합. 분산중합은 원통형의 유리병 (2.7(D) × 8.5(L) cm)을 중합용기로 하여 bottle중합을 행하였다. Table 1과 같이 중합병에 모든 첨가제를 주입하고, 질소기류하에 5분간 방치한 후, 봉하여 55~70 °C로 유지한 진탕항온조에 24시간 동안 진탕한 후 최종제품으로 하였다. 이때 진탕속도는 100회/1분으로 유지하여 중합하였다. 본연구에서 수행한 모든 분산중합은 전환율이 95% 이상이었다.

고분자 미립자의 입자경 측정. 본 연구에서 제조한 poly(ST/AN)미립자의 입자경은 Jeol 4600 주사전자현미경 (SEM)을 사용하여 15 KV에서 관찰하였다. SEM시료를 위해 라텍스시료를 에탄올에 희석한 후, 알루미늄 조각위에 접착한 cover glass 위에 떨어뜨려 실온에서 약 6시간 동안 건조하였다. 건조한 라텍스시료는 금분으로 sputter-coating하여 사용하였다. 라텍스의 입자경 및 입자분포도를 측정함에 있어서 적어도 SEM사진상에 100개 이상의 입자를 세어 다음과 같은 식에 의해 $\overline{D}_n$, $\overline{D}_w$ 및 다분산지수 (PDI)를 계산하였다.

$$\overline{D}_n = \frac{\sum_{i=1}^N D_i}{N}$$

$$\overline{D}_w = \frac{\sum_{i=1}^N D_i^4}{\sum_{i=1}^N D_i^3}$$

$$\text{Polydispersity Index (PDI)} = \frac{\overline{D}_w}{\overline{D}_n}$$

결과 및 고찰

ST과 AN의 분산공중합. Fig. 1은 Table 2와 같은 중합조건하에서, 9가지 다른 단량체 조성을 갖는

Table 1. Standard Recipe Used in Dispersion Polymerization

Materials	wt%	Amount (g)
Styrene/Acrylonitrile	24.5 ^a	3.5
Medium	73.5 ^a	10.5
PVP K-30	7.0 ^b	0.245
AIBN	1.0 ^b	0.035

^a Based on total (14.28 g).

^b Based on monomer (3.5 g).

Polymerization conditions : 55 °C (polymerization temp.), 100 Cycles/min. (shaking speed).

Table 2. Standard Recipe Used in Dispersion Polymerization of ST/AN (70/30 in wt%)

Materials	wt%	Amount (g)
Styrene/Acrylonitrile	24.5 ^a	2.45/1.05
Medium	73.5 ^a	10.5
PVP K-30	7.0 ^b	0.245
AIBN	1.0 ^b	0.035

^a Based on total (14.28 g).

^b Based on monomer (3.5 g).

Polymerization conditions : 55 °C (polymerization temp.), 100 Cycles/min. (shaking speed).

ST과 AN의 분산공중합을 행하여 얻어진 ST/AN 라텍스의 주사전자 현미경 사진이다.

ST 100%의 분산중합의 경우 단분산분포의 1.74 μm 입자경을 보여준다(Fig. 1㉔). ST/AN 단량체 조성이 100/0~40/60 wt% 범위하에서, 초래되어지는 ST/AN 라텍스의 입자경은 모두 1.6~1.7 μm로 일정하였고, 비교적 단분산의 입자경 분포도를 나타내었다. 그러나, AN의 단량체의 60 wt%를 초과하면서 ST/AN 라텍스의 입자경은 감소하는 경향을 보이며, AN의 양이 좀 더 증가함에 따라, 일차로 생성된 구상미립자 표면위에 미세한 입자들이 달라붙어 쌓여있는 덩어리 형상(Fig. 1 ㉕~㉗)을 보인다. AN 100 wt%의 분산중합의 경우, 초래하는 입자상은 콜로이드 안정성이 있는 라텍스상이 아니라, 미세한 입자들이 서로를 응집하여 큰 덩어리를 형성, 중합병 바닥에 쌓여 침전되었다.

ST(M1)/AN(M2)의 공중합 반응성비는 일반적으로 $r_1=0.38\sim0.52$, $r_2=0.02\sim0.05$ 이며³¹ 공중합 반응에 있어서 ST이 좀 더 반응성이 크며, AN의 경우 AN간의 반응이 좀 더 우세하게 진행함을 예상할

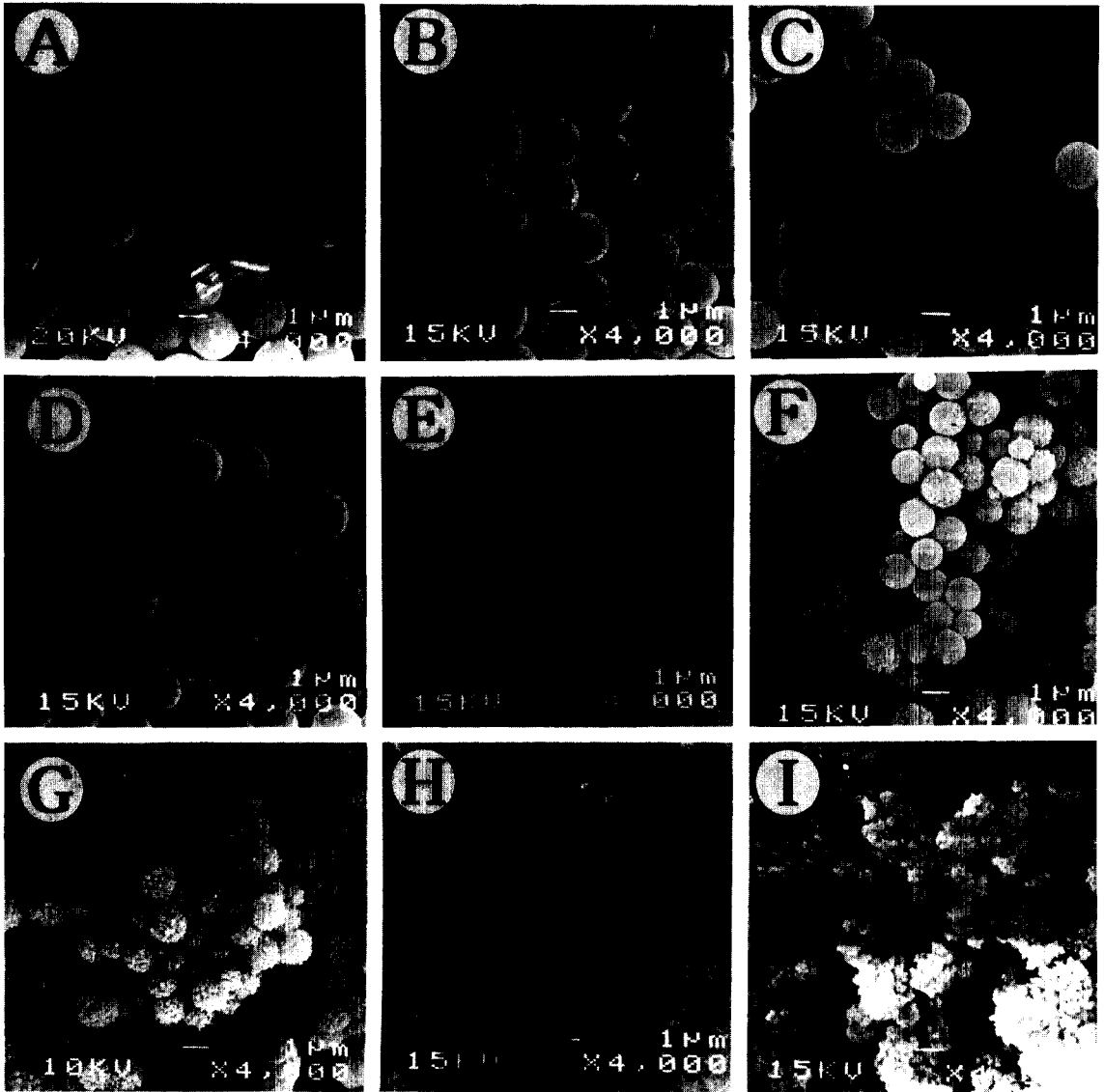


Figure 1. SEM micrographs of poly(ST/AN) dispersions prepared with 9 different monomer concentrations. A; 100/01, B; 70/30, C; 50/50, D; 40/60, E; 35/65, F; 30/70, G; 25/75, H; 20/80, I; 0/100 in wt%.

수 있다. 또한, 중합온도가 50에서 99 °C로 증가함에 따라 r_1 은 좀 더 증가 하는 반면, r_2 는 좀 더 감소하는 경향이 보인다고 알려져 있다.³¹ AN은 일반적으로 비균일계 침전중합을 하며, 중합도중 생성된 polyacrylonitrile (PAN)은 AN 단량체에 녹지않는다.

Table 3과 4는 각각 ST, AN 단량체, PST, PAN

과 중합분산매의 용해도 인자³² 및 Table 2에서 언급한 9가지 다른 단량체조성을 갖는 ST와 AN의 분산 공중합에 대한 중합반응계 초기의 용해도 인자를³³ 나타낸다. 분산중합에서 입자생성단계의 중합계 극성도는 생성되는 최종입자경 및 입자경분포도에 지대한 영향을 미친다.^{13,15,20,21,29,30} 일반적으로 ST와 같은 비극성 단량체에 대한 극성분산매하에서의 분산중합

Table 3. Solubility Parameters of Components Used in this Study

Materials	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
ST	9.3
AN	10.5
PSt	8.6
PAN	15.4
Methanol	14.5
Ethanol	12.7
Propanol	11.9

Table 4. Solubility Parameters^a and Particle Sizes in 9 Different ST/AN Dispersion Polymerizations

ST/AN	Concentration			δ (cal/cm ³) ^{1/2}	$\overline{D}_n$ (μm)	PDI
	ST	AN	Ethanol			
100/0	25	0	75	11.89	1.74	1.009
70/30	17.5	7.5	75	11.97	1.68	1.039
50/50	12.5	12.5	75	12.03	1.62	1.063
40/60	10	15	75	12.05	1.71	1.017
35/65	8.75	16.25	75	12.07	1.09	1.110
30/70	7.95	18.55	75	12.08	—	—
25/75	6.25	18.25	75	12.09	—	—
20/80	5	20	75	12.10	—	—
0/100	0	25	75	12.16	—	—

^aSolubility parameter of the mixture was calculated by averaging the solubility parameters of the components based on the volume fraction.²⁰

은, 중합계의 극성도가 증가함에 따라 입자경의 감소가 관찰된다.^{13,20,21} Table 4와 같이 본 중합계에서도 AN단량체의 함량이 증가함에 따라 중합계의 극성도는 증가하며 라텍스의 입자경의 감소가 예상된다.

일반적으로 분산중합의 입자생성 및 성장기구는 유화중합과 비교할 때 복잡하며, 이 원인은 중합과 더불어 개시제, 안정제, 단량체 및 생성한 고분자에 대한 분산매의 용해력이 전환률에 따라 점차적으로 변화하기 때문이다. 이와 같은 모든 성분의 총체적인 계의 변화는 분산중합의 입자생성 및 성장기구, 동력학 등에 지대한 영향을 미친다.^{29,30}

ST/AN의 분산공중합에서 AN 단량체 함량이 0~60 wt% 범위에 걸쳐, 생성하는 라텍스의 입자경 크기가 PST 라텍스입자경과 거의 같은 1.6~1.7 μm를 보이는 이유는 아마도, 반응초기에 반응성이 큰 ST이 우세하게 중합에 참여하면서 입자생성을 주도

하고, 이어서 ST과 AN의 공중합과 더불어 입자성장을 일으키는 것으로 생각한다. 이때, 중합 전과정에 걸쳐 AN만의 단일중합은 최소로 억제될것으로 예상된다.

그러나, AN단량체가 60 wt%이상 함유한 ST/AN 공중합에서는 반응성이 극히 작은 AN이, 반응 후기에 참여하면서, 주로 단일중합에 의한 PAN이 생성된다. 이때 AN단량체는 에탄올 분산매 하에서 용액중합에 의해 일정길이로 자란 후, 분산매 및 AN단량체에 더이상 용해하지 못하고 상분리되어 침전하게되며 기존 입자표면이나 중합기 바닥에 쌓여 큰 덩어리를 형성한다. 중합도중 AN단량체는 ST단량체만큼 중합에 많이 참여하지 못하고 주로 분산매에 존재하거나 또는 소량의 단량체가 기존 구상미립자에 녹아들어가 팽윤된 상태로 입자내 중합에 참여하게 된다. 이러한 상황에서는 비교적 표면이 매끄러운 구상미립자를 형성하나 전환률이 증가하면서 ST 잔여 단량체가 감소하게 되며 궁극적으로 중합말기에 ST이 더이상 존재하지 않고 AN의 단일중합이 지배적으로 일어난다. 기존의 입자표면이 대부분 PAN로 구성되어 있게 되며, AN단량체가 더이상 기존 구상미립자에 확산되어 용해되지 못하고 분산매상에 존재하게 되며, 이때의 분산매의 용해도는 극히 빈곤하여, 용액중합에 의해 생성된 PAN의 분자길이가 짧은 상태로 분산매에 석출하여 극미세미립자를 생성한다. 분산매에 녹아있는 안정제량이, 석출된 PAN의 극미세미립자를 충분히 흡착하여 안정화할 수 없기 때문에 기존 구상미립자 표면에 쌓이든지 또는 안정화시킬 수 있는 입자표면적을 줄이기 위해 입자들의 응집현상이 일어나며, 궁극적으로 전체라텍스가 응고되는 현상을 보인다. ST/AN의 분산공중합에서 AN 함량이 0~50 wt% 범위에 걸쳐 콜로이드 안정성이 좋고 매끄러운 표면을 갖는 구상미립자를 제조할 수 있었고, AN단량체가 60 wt%이상에서는 입자들의 응집과 더불어 콜로이드 안정성이 불량하고, 기존입자표면에 PAN의 극미세미립자가 쌓여있는 형상을 보였다.

본 연구에서는 또한, 위에서 언급한 ST/AN의 분산공중합 중, 기계적 강도, 내열성, 내후성, 내유성, 내약품성이 우수하여 공업적으로 널리 사용되고 있는 SAN수지의³⁴ 일반적인 단량체 조성인 poly(ST/

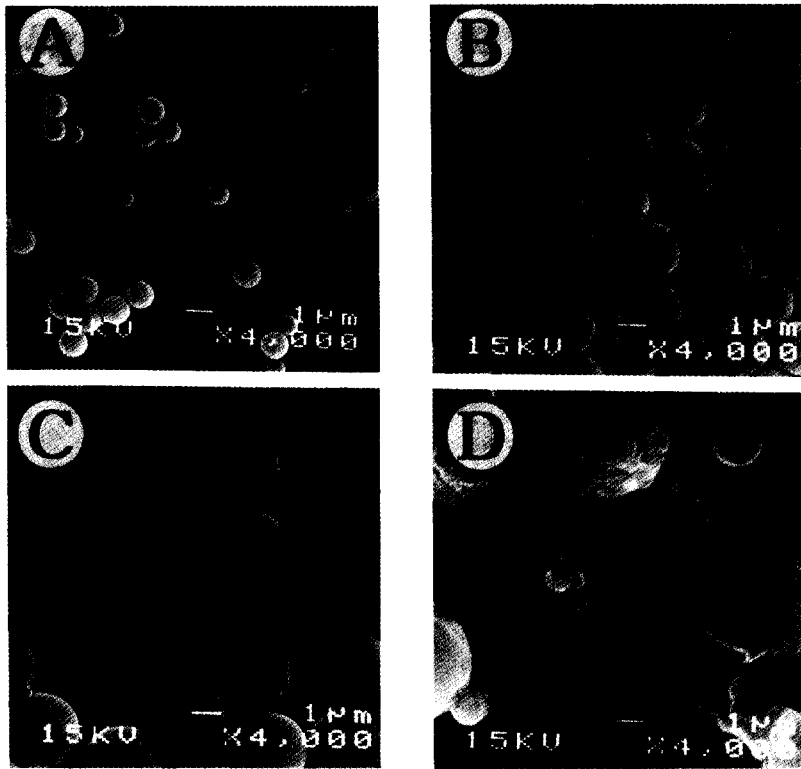


Figure 2. SEM micrographs of poly(ST/AN, 70/30 in wt%) dispersions prepared with 4 different monomer concentrations. A; 12.5%, B; 24.5%, C; 35%, D; 50%.

AN) (70/30 무게비)의 분산중합을 다음과 같이 행하여 다양한 중합조건에 따르는 라텍스입자의 입자경 및 입자경분포도를 조사하였다.

단량체 농도에 대한 효과. Fig. 2는 Table 5와 같은 중합조건과 4가지 다른 단량체 농도하(12.5~50.0 wt%)에서 중합한 poly(ST/AN) (70/30 무게비) 라텍스의 SEM사진이다. 평균입자경은 단량체 농도가 증가함에 따라 증가함을 보인다. 12.5~35.0 wt% 단량체 농도 범위내에서 평균입자경은 0.94 μm 에서 2.32 μm 으로 증가하였으며, 이들 라텍스의 콜로이드 안정성은 우수하였고 비교적 단분산 분포도를 나타내었다. 반면에 50 wt% 단량체 농도에서는 많은 양의 coagulum과 다분산 분포도의 라텍스입자가 생성되었다.

분산중합은 유화 및 현탁중합과는 달리 반응초기에 반응혼합액이 균일상으로 존재하지만, 중합이 진행됨에 따라, 현탁상인 비균일상으로 전환한다. 즉, 가열

Table 5. Effect of Monomer Concentration in Dispersion Polymerization^a of ST/AN (70/30 in wt%)

Samples	Conc. of monomer ^b (%)	Particle size & Distribution		Latex stability
		$\bar{D}_n$ (μm)	PDI	
A	12.5	0.94	1.047	Stable
B	24.5	1.44	1.039	Stable
C	35.0	2.32	1.015	Stable
D	50.0	0.75~5	—	Coagulum

^a 7.0 wt% PVP K-30 and 1.0 wt% AIBN (based on total).

Polymerization conditions : 55 $^{\circ}\text{C}$ (polymerization temp.), 100 Cycles/min. (shaking speed).

^b Based on total.

시 분산매에 용해되어있는 개시제가 분해하여 자유라디칼을 생성하며, 이 자유라디칼들은 주위에 녹아있는 단량체들과 중합반응하여, 올리고머 성장라디칼을 형성한다. 이 올리고머·성장라디칼은 분산매의 용해력에 의존하여, 임계길이로 자란 후 분산매에 상분리

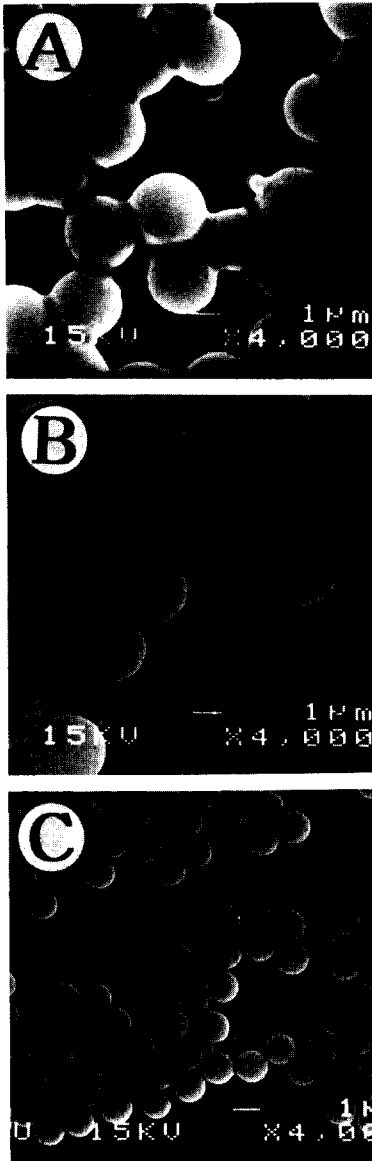


Figure 3. SEM micrographs of poly(ST/AN, 70/30 in wt%) dispersions prepared in ethanol with 3 different molecular weight-PVP stabilizer. A; PVP K-10, B; PVP K-30, C; PVP K-360.

되어 석출이 되며, 석출된 올리고머들은 서로의 회합을 통해, 그리고, 주위에 녹아있는 안정제에 흡착 및 graft반응에 의해 안정화되어, 구상의 입자핵을 생성한다. 생성한 초기입자들은 주위로부터 계속적인 단

Table 6. Effect of Molecular Weight of PVP Stabilizer in Dispersion Polymerization^a of ST/AN (70/30 in wt%)

Samples	Stabilizer	Molecular weight	Particle size & Distribution		Latex stability
			$\overline{D}_n(\mu\text{m})$	PDI	
A	PVP K-10	10,000	2.50	—	Coagulum
B	PVP K-30	40,000	2.36	1.002	Stable
C	PVP K-360	360,000	0.93	1.062	Stable

^a 24.5 wt % Monomer (based on total), 1.0 wt % AIBN, 3.0 wt % PVP (based on monomer).

Polymerization conditions : 55°C (polymerization temp.), 100 Cycles/min. (shaking speed).

량체 및 안정제의 공급을 통해 입자성장이 진행된다.²⁹ 단량체 농도가 증가함에 따라 생성하는 고분자에 대한 분산매의 용해도는 증가하며, 안정제의 흡착면적 및 속도는 감소한다.³⁰ 이로 인하여, 좀 더 긴 분자의 올리고머가 생성하게 되고, 안정제의 안정화 효율의 감소로 인하여 큰 입자경의 poly(ST/AN) (70/30 무게비) 분산미립자가 생성할 것으로 생각한다.

PVP 안정제의 분자량 및 농도에 대한 효과. Fig. 3은 Table 6과 같은 중합조건과 3가지 다른 분자량을 갖는 PVP 안정제를 사용하여 분산중합한 poly(ST/AN) (70/30 무게비) 라텍스의 SEM사진이다.

PVP 안정제의 분자량이 10000에서 360000으로 증가함에 따라 초래하는 라텍스의 평균입자경은 2.5 μm 에서 0.93 μm 으로 감소함을 보였다. 저분자량인 PVP K-10 안정제 (분자량 10000)를 사용한 경우, 많은 양의 coagulum과 다분산성의 라텍스미립자가 생성되었다. 중간 및 고분자량 안정제인 PVP K-30 (분자량 40000)과 PVP K-360 (분자량 360000)인 경우 모두 분산성이 좋고 단분산성의 구상미립자가 생성되었다.

Fig. 4와 Table 7은 각각 5가지 다른 PVP K-30 안정제 농도하에서 제조한 poly(ST/AN) (70/30 무게비)의 SEM사진 및 입자크기를 나타낸다. 안정제 농도가 3%에서 11%로 증가함에 따라 라텍스의 평균입자경은 2.36 μm 에서 1.35 μm 으로 감소함을 보였다. 분산중합에 사용하는 안정제의 농도, 그리고, 분자량이 증가함에 따라, 라텍스 입자표면에 흡착하여 안정화할 수 있는 표면적은 증가한다.^{29,30} 즉, 안정제의 농도 및 분자량이 증가함에 따라 많은 수의 입자생성이 일어나게 되며, 궁극적으로 라텍스의 평

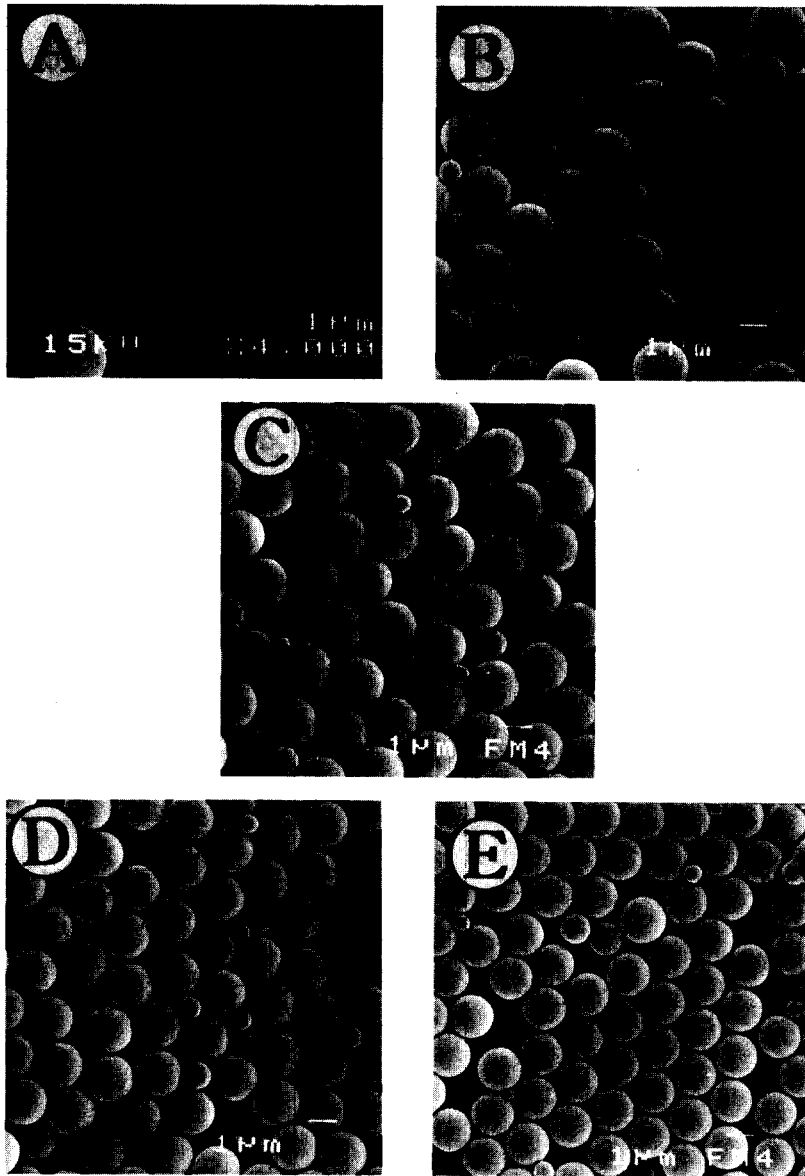


Figure 4. SEM micrographs of poly(ST/AN, 70/30 in wt%) dispersions prepared with 5 different PVP K-30 concentrations. A; 3%, B; 5%, C; 7%, D; 9%, E; 11%.

균입자경은 감소한다.

AIBN 농도 및 중합온도에 대한 효과. Fig. 5와 6은 각각 4가지 다른 AIBN 농도와 3가지 다른 중합온도하에서 제조한 poly(ST/AN) (70/30 무게비) 라텍스의 SEM사진으로 이들 분산중합의 중합조건 및 라텍스의 콜로이드 성질은 각각 Table 8과 9에

나타내었다.

개시제인 AIBN 농도가 1 wt%에서 4 wt%로 증가함에 따라 라텍스의 평균입자경은 1.68 μm 에서 2.11 μm 으로 증가하였다. 특히, 3~4 wt% 개시제 농도하에서 단분산성의 poly(ST/AN) (70/30 무게비) 미립자가 생성하였다. 또한, 중합온도가 55 $^{\circ}\text{C}$ 에서 70 $^{\circ}\text{C}$

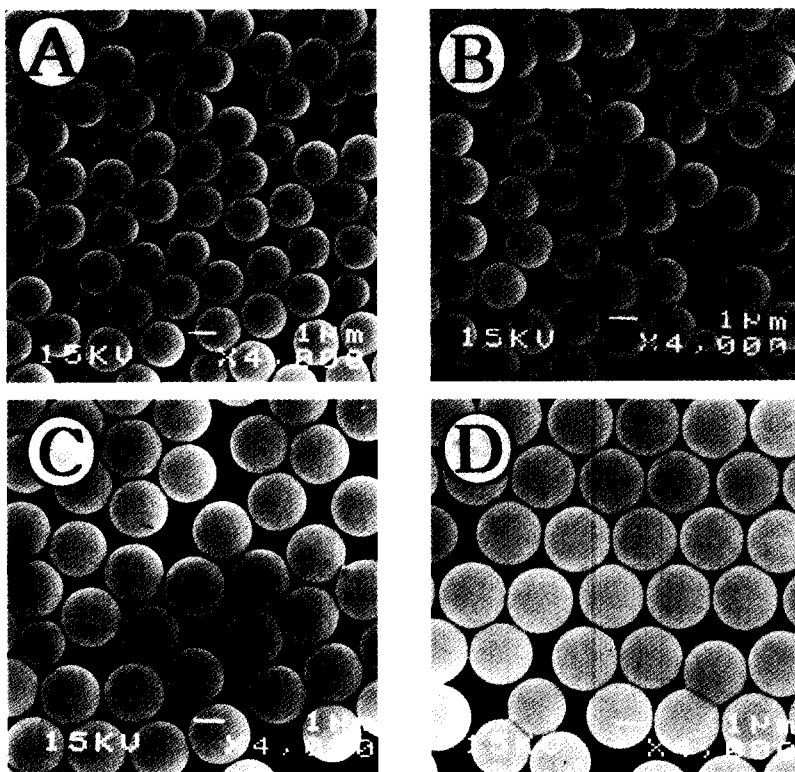


Figure 5. SEM micrographs of poly(ST/AN, 70/30 in wt%) dispersions prepared with 4 different AIBN concentrations. A; 1%, B; 2%, C; 3%, D; 4%.

Table 7. Effect of Concentration of PVP K-30 Stabilizer in Dispersion Polymerization^a of ST/AN (70/30 in wt%)

Samples	PVP K-30 ^b (%)	Particle size & Distribution		Latex stability
		$\bar{D}_n(\mu\text{m})$	PDI	
A	3	2.36	1.002	Stable
B	5	1.70	1.053	Stable
C	7	1.59	1.094	Stable
D	9	1.42	1.083	Stable
E	11	1.35	1.097	Stable

^a 24.5 wt % Monomer (based on total), 1.0 wt % AIBN, 3.0 wt % PVP (based on monomer).

^b Based on monomer.

Polymerization conditions : 55 °C (polymerization temp.), 100 Cycles/min. (shaking speed).

로 승온함에 따라 평균입자경은 1.68 μm 에서 2.53 μm 으로 증가함을 보였다. 개시제의 농도와 중합온도의 증가는 개시제의 분해속도를 증가시키며, 생성되는

Table 8. Effect of AIBN Concentration in Dispersion Polymerization^a of ST/AN (70/30 in wt%)

Samples	AIBN ^b (%)	Particle size & Distribution		Latex stability
		$\bar{D}_n(\mu\text{m})$	PDI	
A	1	1.43	1.031	Stable
B	2	1.74	1.001	Stable
C	3	1.99	1.002	Stable
D	4	2.11	1.005	Stable

^a 24.5 wt % Monomer (based on total), 7.0 wt % PVP K-30 (based on monomer).

^b Based on monomer.

Polymerization conditions : 55 °C (polymerization temp.), 100 Cycles/min. (shaking speed).

자유라디칼의 농도 및 성장올리고머의 수를 증가시킨다. 만약, 성장올리고머 라디칼의 생성속도가 안정제의 흡착속도보다 클 경우, 단위시간당 좀 더 많은 수의 올리고머들이 안정제로부터의 불충분한 흡착 및

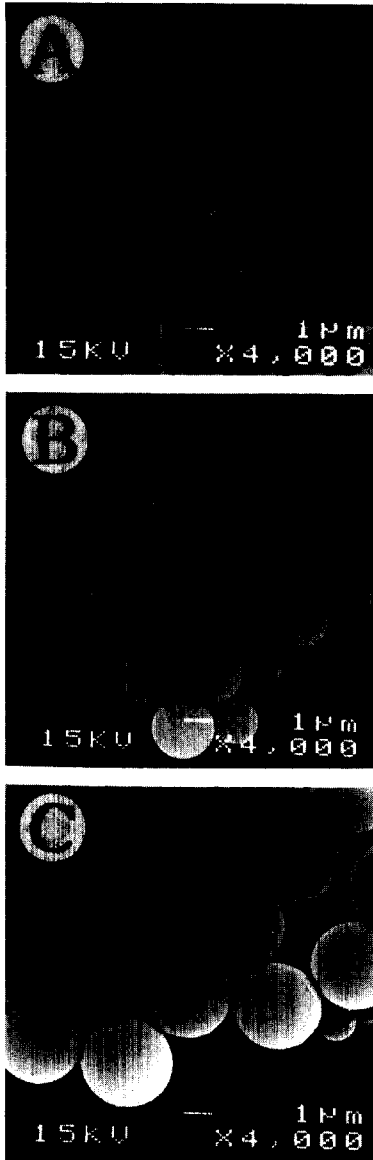


Figure 6. SEM micrographs of poly(ST/AN, 70/30 in wt%) dispersions prepared at 3 different reaction temperatures. A; 55 °C, B; 65 °C, C; 70 °C.

안정화로 인하여 그들과의 회합이 일어나며 궁극적으로 입자경이 큰 입자핵이 생성된다(aggregative nucleation). 입자핵 생성이 끝난 후, 2차로 생성되는 핵생성이 없이 주위에 단량체 및 안정제의 계속적인 공급으로 입자성장이 진행되며, 궁극적으로 입자경이

Table 9. Effect of Polymerization Temperature in Dispersion Polymerization^a of ST/AN (70/30 in wt%)

Samples	Polymerization temp.(°C)	Particle size & Distribution		Latex stability
		$\bar{D}_n(\mu\text{m})$	PDI	
A	55	1.68	1.039	Stable
B	65	1.88	1.050	Stable
C	70	2.53	1.051	Stable

^a 24.5 wt% Monomer (based on total), 7.0 wt% PVP K-30 (based on monomer).

Polymerization conditions : 55 °C (polymerization temp.), 100 Cycles/min. (shaking speed).

Table 10. Preferred Polymerization Conditions for Making Uniform Size Particles

Samples	[M](%)	[AIBN](%)	[PVP K-30](%)	Medium	$\bar{D}_n(\mu\text{m})$	PDI
A	24.5	1	7	Methanol	2.01	1.001
B	24.5	3	3	Methanol	3.67	1.002
C	24.5	3	3	Ethanol	2.44	1.002
D	24.5	3	3	Propanol	3.75	1.004
E	24.5	4	3	Methanol	1.83	1.00
F	24.5	5	4	Ethanol	2.30	1.002
G	24.5	6	4	Ethanol	2.27	1.001
H	24.5	7	4	Ethanol	2.47	1.003
I	30	5	4	Ethanol	2.80	1.003
J	30	7	4	Ethanol	2.63	1.006

큰 poly(ST/AN) (70/30 무게비)가 생성되는 것으로 생각한다.^{29,30}

단분산분포를 갖는 Poly(ST/AN) 라텍스 미립자의 제조. 본 연구를 진행하면서 관찰한 단분산성의 poly(ST/AN) (70/30 무게비) 라텍스미립자 제조 조건은 Table 10과 같으며, 이에 대한 SEM사진은 Fig. 7과 같다. 일반적으로, 중합온도 55 °C, 진탕속도 100회/1분, 24.5 wt% 단량체 농도 중합조건하에서, 메탄올 분산매에 경우, AIBN : 1~4 wt%, PVP K-30 : 3~7 wt% 농도 범위에서 1.8~3.7 μm 의 입자경을 갖는 단분산성의 poly(ST/AN) (70/30 무게비) 라텍스를 제조할 수 있었다. 에탄올 분산매하에서는 24.5~35.0 wt% 단량체 농도, AIBN : 3~7 wt%, PVP K-30 : 3~4 wt% 농도 범위에서 2.3~3.0 μm 의 단분산미립자가 관찰되었고, 프로판올 분산매하에서는 24.5 wt% 단량체 농도, AIBN : 3 wt%, PVP K-30 : 3 wt% 중합조건하에서 3.8

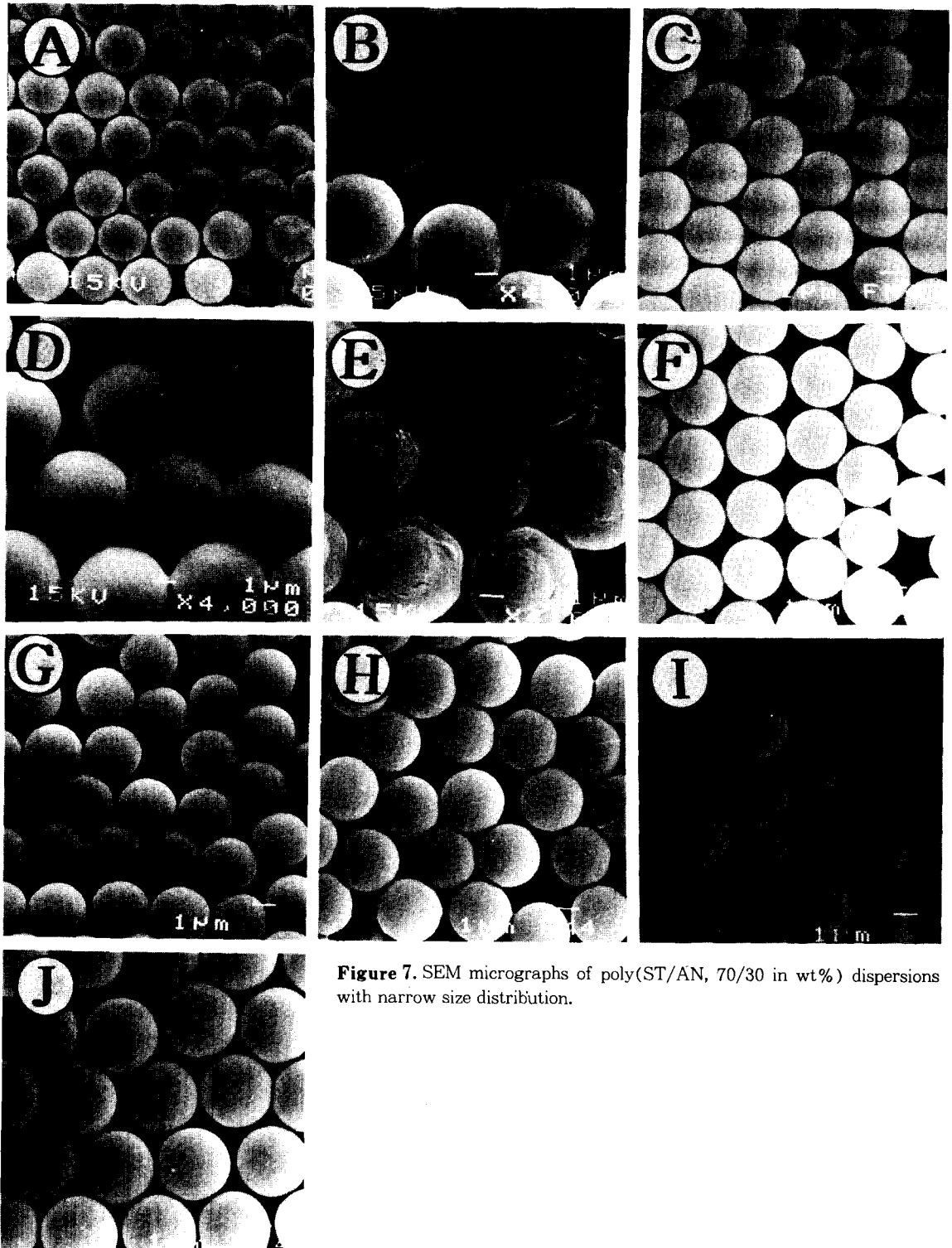


Figure 7. SEM micrographs of poly(ST/AN, 70/30 in wt%) dispersions with narrow size distribution.

μm 의 단분산분포를 갖는 poly(ST/AN) (70/30 무게비) 라텍스 미립자가 제조되었다.

결 론

에탄올 분산매하에서 styrene/acrylonitrile (100/0~0/100 무게비)의 분산공중합을 poly(vinyl pyrrolidone)과 AIBN을 각각 안정제 및 개시제로 하여 55 °C에서 행하였다. ST/AN 단량체 조성이 100/0~40/60 wt% 범위하에서, 초래되어지는 ST/AN 라텍스의 입자경은 모두 1.6~1.7 μm 로 일정하였고, 비교적 단분산의 입자경분포도를 나타내었다. 그러나, AN 단량체의 조성이 60 wt%를 초과하면서 ST/AN 라텍스의 입자경은 감소하는 경향을 보이며, AN의 양이 좀 더 증가함에 따라, 일차로 생성된 구상미립자 표면위에 미세한 입자들이 달라붙어 쌓여있는 덩어리 형상을 보였다. AN 단량체 함량이 0~60 wt% 범위에 걸쳐, 생성하는 라텍스의 입자경크기가 polystyrene 라텍스입자경과 거의 같은 경향을 보이는 이유는 아마도, 반응초기에 반응성이 큰 ST이 우세하게 중합에 참여하면서 입자성장을 주도하고, 이어서 ST과 AN의 공중합과 더불어 입자성장을 일으키는 것으로 생각한다. 그러나, AN 단량체가 60 wt%이상 함유한 ST/AN 공중합에서는 반응성이 극히 작은 AN이, 반응후기에 참여하면서, 주로 단중합에 의해 에탄올 분산매 하에서 용액중합에 의해 일정길이로 자란 후, 분산매 및 AN단량체에 더이상 용해하지 못하고 상분리되어 침전하게 되며 기존 입자표면이나 중합기 바닥에 쌓여 큰 덩어리를 형성하는 것으로 사료된다. 콜로이드 안정성이 좋고 매끄러운 표면의 구상미립자를 제조할 수 있는 단량체 조성범위는 AN함량이 0~50 wt%에 걸쳐 관찰할 수 있었다. 또한, styrene-acrylonitrile (70/30 무게비)의 분산중합을 행하여 단량체 농도, 안정제의 분자량 및 농도, 개시제 농도, 중합온도, 중합분산매 등의 중합조건에 따르는 poly(styrene/acrylonitrile) (70/30 무게비) 라텍스 입자의 입자경 및 입자경 분포도를 조사하였다. 단량체 농도, 개시제의 농도 및 중합온도가 증가함에 따라 평균입자경은 증가하였으며, 안정제의 분자량 및 농도, 초기 중합계의 극성도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 또한, 본 연구를 통해 1.

8~3.7 μm 의 입자경을 갖는 단분산의 poly(styrene/acrylonitrile) (70/30 무게비) 라텍스를 제조할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 연구비지원 (과제번호: 951-0305-005-2) 및 경상대학교 첨단 소재연구소지원하에 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. K. E. J. Barrett, Ed., "Dispersion Polymerization in Organic Media", Wiley, New York, 1975.
2. A. J. Backhouse, *J. Coatings Tech.*, **54** (693), 83 (1982).
3. A. J. Backhouse, US Patent, 4, 403, 003 (1983).
4. 中村孝一, 高分子, **4**, 309 (1995).
5. V. Smigol, G. Svec, K. Hosoya, Q. Wang, and J. M. J. Frechet, *Angew. Makromol. Chem.*, **195**, 151 (1992).
6. J. M. Singer, in "Future Directions in Polymer Colloids", M. S. El-Aasser and R. M. Fitch, Eds., NATO Ser. E, **138**, p. 371, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1987.
7. J. Ugelstad, A. Berge, T. Ellingsen, R. Schmid, T.-N. Nilsen, P. C. Mork, P. Stenstad, E. Hornes, and O. Olsvik, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 87 (1992).
8. M. Kamiyama, K. Koyama, H. Matsuda, and Y. Sano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 107 (1993).
9. J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottewill, *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 464 (1974).
10. V. Smigol and F. Svec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 2033 (1993).
11. J. Ugelstad, P. C. Mork, K. G. Kaggerud, T. Ellingsen, and A. Berge, *Adv. Coll. Interface Sci.*, **13**, 101 (1980).
12. 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).
13. Y. Almog, S. Reich, and M. Levy, *Br. Polym. J.*, **14**, 131 (1982).
14. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2995 (1986).
15. A. J. Paine, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 2485

- (1990).
16. S. Shen, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci.*, **31**, 1393 (1993).
 17. R. Hu, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1411 (1995).
 18. A. Tuncel, R. Kahraman, and E. Piskin, *J. Polym. Sci.*, **50**, 303 (1993).
 19. J. M. Saenz and J. M. Asua, *J. Polym. Sci.: Part A*, **33**, 1511 (1995).
 20. C. K. Ober and K. P. Lok, *Macromolecules*, **20**, 268 (1987).
 21. K. P. Lok and C. K. Ober, *Can. J. Chem.*, **63**, 209 (1985).
 22. L. Antl, J. N. Goodwin, R. H. Ottewill, S. M. Owens, S. Papworth, and J. W. Waters, *Colloids and Surfaces*, **17**, 67 (1986).
 23. J. V. Dawkins, S. A. Shakir, and T. G. Croucher, *Eur. Polym. J.*, **23**, 173 (1987).
 24. M. A. Winnik, R. Lukas, F. Chen, P. Furlong, and M. D. Croucher, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **10/11**, 483 (1987).
 25. B. Williamson, R. Lukas, M. A. Winnik, and M. D. Croucher, *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, 559 (1987).
 26. O. Pekcan, M. A. Winnik, and M. D. Croucher, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 1011 (1983).
 27. Ki-Chang Lee and M. A. Winnik, *Korea Polymer Journal*, **2**(1), 40 (1994).
 28. Ki-Chang Lee, M. A. Winnik, and Tze-Chi Jao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2333 (1994).
 29. M. D. Croucher and M. A. Winnik, in "An introduction to Polymer Colloids", F. Candau and R. H. Ottewill, Eds., p. 35, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1990.
 30. M. A. Winnik and M. D. Croucher, in "Future Directions in Polymer Colloids", M. S. El-Aasser and R. M. Fitch, Eds., NATO Ser. E. **138**, p. 277, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1987.
 31. G. P. Ziemba, "Acrylonitrile-Styrene Copolymers in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience", Vol. 1, p. 425, 1964.
 32. J. L. Gordon, "Cohesive Energy Density in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience", Vol. 3, p. 833, 1964.
 33. E. A. Grulke, "Solubility Parameter Values in Polymer Handbook", Third Ed.; J. Brandrup and E. H. Immergut Eds., Wiley Interscience, VII 519, 1989.
 34. 이국용, 문홍국 공역, 플라스틱 기술, 성안당, p. 122, 1989.