

## 폴리(에틸렌 글리콜)기를 갖는 폴리스티렌 입자의 제조와 유전 매질내에서의 표면 전하 특성

김성훈 · 김배중 · 권대익 · 박기홍\*<sup>†</sup>

한양대학교 분자시스템공학과, \*한국과학기술연구원 광전자재료 연구센터  
(2004년 8월 3일 접수, 2004년 11월 4일 채택)

## Preparation of Polystyrene Particles Containing Poly(ethylene glycol) Groups and Their Surface Charge Characterization in Dielectric Medium

Seong Hun Kim, Bae Joong Kim, Dae Ik Kwon, and Ki Hong Park\*<sup>†</sup>

Department of Molecular System Engineering, Hanyang University,  
Seoul 133-791, Korea

\*Optoelectronics Material Research Center, Korea Institute of Science and Technology,  
P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea

<sup>†</sup>e-mail : khopark@kist.re.kr

(Received August 3, 2004; accepted November 4, 2004)

**초록 :** 스티렌, 폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트 (PEG-MMA) 혹은 폴리(에틸렌 글리콜) 디메타크릴레이트 (PEG-diMMA)를 중성 매질에서 무유화제 (emulsifier-free) 유화 중합하여 표면에 에틸렌 글리콜기를 갖는 폴리스티렌 입자를 합성하였고, 이로부터 동결 건조되어진 분말을 제조하였다. 고분자 분말은 FT-IR 분광기로 구조를 확인하였고, 광산란 입도 분석기와 주사 전자 현미경 (SEM)을 이용하여 입자 크기와 분산도를 조사하였다. 스티렌에 대하여 공단량체 PEG-MMA는 2~5 mol%, PEG-diMMA는 1 mol% 농도 부근에서 균일한 입자 크기를 얻을 수 있었다. 합성된 입자의 표면 전하를 유전 매질 내에서 ELS-8000 광산란법을 이용하여 제타 포텐셜을 측정하였다. 스티렌에 대하여 PEG-MMA 5 mol%에서 183 mV의 아주 높은 제타 포텐셜이 측정되었다.

**ABSTRACT :** Polystyrene particles (PS) with poly(ethylene glycol) units on surface were formed by an emulsifier-free emulsion polymerization using styrene, poly(ethylene glycol) methacrylate (PEG-MMA) or poly(ethylene glycol) dimethacrylate (PEG-diMMA) at pH 7, and followed by freeze-drying to give the corresponding powders. The structures of PS particles were confirmed by FT-IR spectroscopy, and the particle size and distribution the PS particle were observed by scanning electron microscopy and particle analyzer. Monodisperse polymer particles were obtained at a concentration of PEG-MMA 2~5 mol% or PEG-diMMA 1 mol% relative to styrene. The highest zeta potential of polymer surface was measured to be 183 mV at a polymer of PEG-MMA 5 mol%, which was measured in dielectric medium by means of ELS-8000 dynamic light scattering.

**Keywords :** emulsifier-free emulsion polymerization, poly(ethylene glycol) methacrylate, poly(ethylene glycol) dimethacrylate, polystyrene powders, zeta potential.

### 1. 서론

일반적으로 콜로이드 고분자 입자는 임계 미셀 농도 이상의 유화제를 사용하여 유화 중합을 함으로써 얻을 수 있다.<sup>1,2</sup> 유화제를 첨가하지 않고 라텍스를 얻는 무유화제 유화 중합은 1965년 Matsumoto와 Ochi에 의해서 처음 시

도되었는데 개시제로서 포타슘 퍼실페이트를 사용하여 입자 크기가 균일하고 안정한 고분자 라텍스를 합성하였다.<sup>3</sup> 70년대 이후로 무유화제 (emulsifier-free) 유화 중합에 관한 연구가 더욱 활발히 진행되어 왔는데, 입자 표면에서 입자들을 안정화시키는 전하기가 고분자와 화학적으로 결합되어 있기 때문에 콜로이드 모델로서도 많은 연구가 되

었고,<sup>4,5</sup> 아주 균일한 크기의 입자가 제조된다는 장점 때문에 최근까지 꾸준히 연구가 되고 있는 분야이다.<sup>6,7</sup> 유화제 없이 라텍스가 안정하게 존재할 수 있는 것은 개시제의 설페이트 이온이나 이온성 공단량체의 음이온 혹은 양이온이 라텍스 표면에서 입자간 반발력을 유발하기 때문이다.<sup>8</sup> 예를 들어 입자 표면에 음이온 전하를 부여하기 위하여 메타크릴산 (MA)과 같은 이온성 공단량체를 알칼리 매질에서 중합하여야 하고, 혹은 양이온 전하를 부여하기 위해서 *N, N'*-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 (DMAM)와 같은 이온성 공단량체를 산성 매질에서 중합하여야 안정한 콜로이드 입자를 합성할 수 있었다.<sup>9</sup> 무유화제 중합기구는 개시제와 공단량체로부터 형성된 프리라디칼 올리고머가 중합핵을 형성하고, 입자표면을 안정화하면서, 단량체의 소모와 함께 서서히 성장해나가는 중합기구로 해석되고, 이 때문에 비교적 균일한 입자가 형성되는 것으로 알려져 있다.<sup>10,11</sup> 즉 유화제를 직접 투입하지는 않았지만, 개시제나 공단량체의 이온성 물질이 계면활성제나 표면 안정제 역할을 해주기 때문에, 안정한 콜로이드 상의 고분자가 얻어지는 것이다. 유화 중합 뿐만 아니라 현탁 중합에서도 예를 들어 폴리(비닐 알코올) 입자의 표면에 메타크릴산의 음이온을 도입하여 다량의 수분을 흡수하는 하이드로젤 입자를 제조한 보고도 있다.<sup>12</sup>

수십에서 수백 나노미터 크기의 단분산성 고분자 입자는 코팅제, 토너, 크로마토그래피용 충전제, 임상 검사용 진단 시약 입자 등 많은 분야에 응용될 수 있다.<sup>13-19</sup> 또한 단분산성 폴리(메틸 메타크릴레이트) 입자에 전도성 폴리아닐린을 코팅하여 전장하에서 입자의 전기적 거동을 조사한 보고도 있다.<sup>20</sup> 오래전부터 표면에 전하를 가지는 단분산성 유기 입자를 콜로이드 상태에서 합성하는 많은 연구가 있었지만, 건조시 응집이 일어나기 쉽기 때문에 이로부터 단분산성 유기 분말을 제조하는 것은 쉬운 일이 아니다. 또한 수용 매질에서 고분자 입자의 표면 전하에 대한 연구는 많지만 유전 매질 내에서 고분자 입자의 표면 전하에 관한 연구는 많지 않았다. 특히 전기 영동 디스플레이 (전자 종이)용 입자는 유전 매질내에서 전장에 의하여 이동하여야 하기 때문에, 응답 속도를 빠르게 하기 위해서는 표면 전하가 큰 입자가 필요하게 된다.<sup>21</sup> 입자의 표면 전하는 제타 포텐셜이라고 하는 값으로 표현되며, 제타 포텐셜이 큰 입자가 입자간의 강한 반발력으로 인하여 매질내에서 안정한 분산액을 형성할 수 있다.

본 연구는 유전 매질내에서 제타 포텐셜이 큰 고분자 입자를 얻는 것을 목적으로 하고, 이온성 공단량체를 사용하지 않고, 비이온성 공단량체를 사용하여 안정한 폴리스티렌 입자를 합성하고자 하였다. 비이온성 공단량체를 사용하기 때문에 pH 7의 중성 매질에서 중합할 수 있는

장점이 있다. 사용한 공단량체는 에틸렌 글리콜기를 함유하는 폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트 (PEG-MMA)와 폴리(에틸렌 글리콜) 디메타크릴레이트 (PEG-diMMA)를 공단량체로 사용하였다. 특히 PEG-diMMA는 이관능성을 가지고 있어서 가교제 역할도 동시에 할 수 있기 때문에, 가교된 폴리스티렌 입자를 제조할 수 있을 것으로 기대하였다. 합성한 입자를 분말화한 후 FT-IR로 구조 분석하였고 각 조성에 따른 입자 표면의 형태를 주사 전자 현미경으로 조사하였다. 유전 매질 내에서 PEG기의 증가에 따른 표면 전하의 변화를 알아보기 위해 ELS-8000을 이용하여 입자의 제타 포텐셜과 이동도를 측정하였다.

## 2. 실험

**시약.** 모든 실험에서 이온 교환된 3차 증류수를 사용하였다. 단량체인 스티렌 (Aldrich, 99%)은 5% NaOH 수용액으로 1회 세척 후 감압 증류하여 중합 금지제와 불순물을 제거하였다. 그 밖의 시약, 폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트 (PEG-MMA) (Mn 475), 폴리(에틸렌 글리콜) 디메타크릴레이트 (PEG-diMMA) (Mn 550), 디비닐벤젠 (DVB), 포타슘 퍼설페이트 (KPS) (99%), 37% 염산 수용액 (HCl), 수산화 나트륨 (NaOH) (99%)은 Aldrich의 시약을 별도의 정제 과정 없이 사용하였다.

**중합 (PM시리즈).** 역학 교반기, 환류 냉각기, 질소 도입관을 부착한 500 mL 3구 플라스크를 항온조에 설치한 다음, 이온 교환 증류수 500 mL를 넣었다. 먼저 공단량체 PEG-MMA를 플라스크에 넣고 중합 온도 (70 °C)로 조정되기를 기다리며 질소 분위기하에서 교반 속도  $250 \pm 1$  rpm으로 20분간 교반하였다. 70 °C에 이르면 스티렌 20 g (0.174 mol)을 넣고 5분간 교반한 후 개시제 0.7 g을 첨가하였고 6시간 동안 중합하였다. PEG-MMA의 농도에 따른 영향을 알아보기 위하여 스티렌과 함께 PEG-MMA 1.65 g (3.48 mmol), 2.48 g (5.22 mmol), 3.30 g (6.96 mmol), 4.13 g (8.70 mmol)을 각각의 실험마다 첨가하여 각각 PM-1, PM-2, PM-3, PM-4를 제조하였다 (Table 1).

**중합 (PDM 시리즈).** PM 시리즈의 중합과 같은 방법으로 중합하였다. PEG-diMMA의 농도에 따른 영향을 알아보기 위하여 스티렌과 함께 PEG-MMA 0.48 g (0.87 mmol), 0.96 g (1.74 mmol), 1.91 g (3.48 mmol), 3.83 g (6.96 mmol)을 각각의 실험마다 첨가하여 각각 PDM-1, PDM-2, PDM-3, PDM-4를 제조하였다 (Table 2).

**합성한 입자의 정제.** 중합 후 얻어진 콜로이드 입자는 여과하여 미량의 응집물을 제거 하였다. 미반응 단량체, 올리고머 등을 제거하기 위하여 중합 후 얻은 콜로이드 유화액을 투석관 (Membrane Filtration Products사, Cellu Sep

**Table 1. Polymerization Using PEG-MMA (Mn 475)<sup>a</sup>**

| Sample Codes | Styrene (mol) | PEG-MMA (mol%) <sup>b</sup> | pH | D (nm) <sup>c</sup> | S.D. (nm) <sup>d</sup> |
|--------------|---------------|-----------------------------|----|---------------------|------------------------|
| PM-1         | 0.174         | 2                           | 7  | 310                 | 62                     |
| PM-2         | 0.174         | 3                           | 7  | 307                 | 61                     |
| PM-3         | 0.174         | 4                           | 7  | 306                 | 63                     |
| PM-4         | 0.174         | 5                           | 7  | 300                 | 75                     |

<sup>a</sup> Polymerization condition: KPS 0.7 g, water 200 g, 6 hours, 250 rpm, 70 ± 1 °C. <sup>b</sup> mol% relative to styrene. <sup>c</sup> Number-average diameter of PS powders. <sup>d</sup> Standard deviation.

**Table 2. Polymerization Using PEG-diMMA<sup>a</sup>**

| Sample Codes | Styrene (mol) | PEG-diMMA (mol%) <sup>b</sup> | pH | D (nm) <sup>c</sup> | S.D. (nm) <sup>d</sup> |
|--------------|---------------|-------------------------------|----|---------------------|------------------------|
| PDM-1        | 0.174         | 0.5                           | 7  | -                   | -                      |
| PDM-2        | 0.174         | 1                             | 7  | 410                 | 52                     |
| PDM-3        | 0.174         | 2                             | 7  | 400                 | 102                    |
| PDM-4        | 0.174         | 4                             | 7  | -                   | -                      |

<sup>a</sup> Polymerization condition: KPS 0.7 g, water 200 g, 6 hours, 250 rpm, 70 ± 1 °C. <sup>b</sup> mol% relative to styrene. <sup>c</sup> Number-average diameter of PS powders. <sup>d</sup> Standard deviation.

T4, Mw cut-off 12000~14000)을 사용하여 투석시켰다. 이 온교환증류수를 매일 2회 갈아주면서 교반기 (Vision 과학, K.M.C-8480 SFN)를 사용하여 40 °C에서 7일간 교반하였다.

**분말의 제조.** 정제된 폴리스티렌 콜로이드 용액은 50 mL 원심 분리용 폴리프로필렌 관에 넣어 초음파기 (Cole-Parmer사, 8853)를 사용하여 2시간 동안 처리 후 곧바로 액체 질소로 동결한 후, 동결 건조기 (일신 Lab 사, FD 5505S)를 사용하여 7일간 건조하였다.

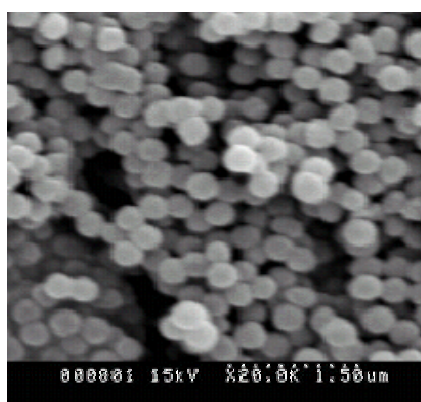
**기기 분석.** 중합물의 구조 확인을 위하여 각각의 고분자 분말을 Perkin Elmer사의 spectrum GX FT-IR 분광기와 SENS IR technology사의 ATR 액세서리를 이용하여 분석하였다. 고분자 분말의 유리 전이 온도 ( $T_g$ )를 측정하기 위하여 시차 주사 열량기 (DSC) (Dupont사, DSC 2010)를 사용하였다. 분말의 입자 분산 상태와 입자 크기를 측정하기 위하여 주사 전자 현미경 (SEM) (HITACHI 사, S-2500C)으로 관찰하였다. 또한 유전 매질 안에서의 입도 분석은 Beckman Coulter사의 LS230을 사용하였고, 표면 전하는 Otsuka사의 ELS-8000을 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 토론

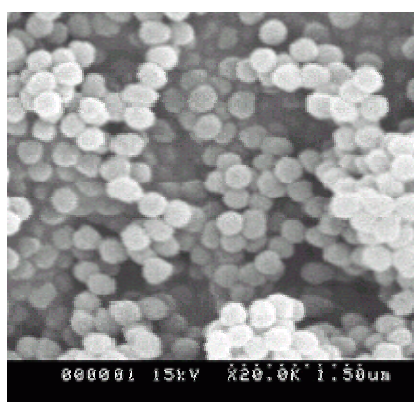
**PEG-MMA 농도의 영향.** 본 연구에서 PEG-MMA를 선택한 이유는, 비이온성 유화제의 물성을 가지기 때문에 증성 매질에서 중합이 가능하고, 또한 단량체의 역할을

하기 때문에 스티렌과 공중합이 진행되면서, 입자표면에 PEG기가 더 많이 분포시키기 위함이었다. 본 실험에서는 PEG를 함유하는 올리고머 단량체 중, 일관능 공단량체 PEG-MMA와 이관능 공단량체 PEG-diMMA를 선택하여 스티렌과의 최적 공중합 조건을 조사하였다. 우선 스티렌의 양은 고정하고 PEG-MMA의 양을 증가시키면서 입자의 변화를 관찰하였다. PM-1, PM-2, PM-3, PM-4 모두 중합 후 투석, 초음파 처리, 동결 건조의 순서로 분말화하였다. Table 1에 그 결과를 정리하였고, 분말들의 SEM 사진을 Figure 1에 나타내었다. SEM 사진에서 보는 바와 같이 PEG-MMA의 농도가 스티렌에 대하여 2~5 mol%에서는 입자 크기 300~310 nm를 가지는 매우 균일한 입자를 얻을 수 있었다. 특히 PEG-MMA의 농도 2 mol%의 조건에서는 아주 균일한 입자들이 시험관 벽면에 결정처럼 응집하여 광산란 현상에 의하여 발생하는 약간의 보라빛을 관찰할 수 있었다. PEG-MMA의 농도에 따라 입자 크기의 큰 변화는 없었고, 입자 크기가 다소 감소하면서 균일도도 약간 감소하였으나 현저한 영향은 주지 않았다. 중합은 큰 응집물이 없이 진행되었으며, 에틸렌 글리콜기의 극성과 긴 사슬의 입체 장애로 인해서 입자간의 반발력이 충분히 작용했음을 확인할 수 있었다. Figure 2는 스티렌과 PEG-MMA를 공중합 하여 얻은 분말의 FT-IR 분광 스펙트럼을 나타내었다. 폴리스티렌의 흡광 피크 (방향족 C=C, 1500 cm<sup>-1</sup> 부근)외에 PEG-MMA에 의한 피크는 1727 cm<sup>-1</sup>부근에서 C=O 피크와 1111 cm<sup>-1</sup>부근에서 C-O-C stretching 진동에 의한 흡광 피크를 확인하였다. PEG-MMA 농도가 증가할수록 C=O 피크와 C-O-C 피크의 크기도 증가함을 확인할 수 있었고, 이것으로 PEG-MMA를 투입한 양에 대하여 거의 비례적으로 PEG-MMA 성분을 함유하고 있음을 알 수 있었다.

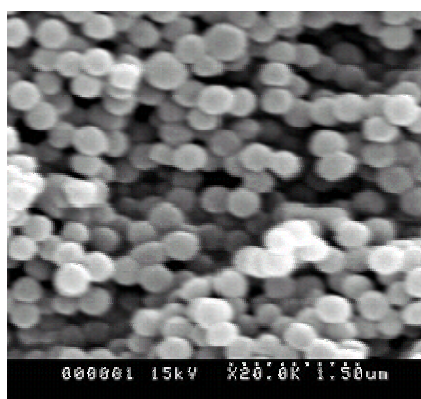
**PEG-diMMA 농도의 영향.** 이관능성 PEG-diMMA는 PEG기에 의한 입자의 안정성 향상과 스티렌과의 가교를 통하여, 가교된 고분자 입자를 합성하고자 하는 목적으로 조사되었다. 우선 스티렌의 양은 고정하고 PEG-diMMA의 양을 증가시키면서 입자의 변화를 관찰하였다. PDM-1, PDM-2, PDM-3, PDM-4 모두 중합 후 투석, 초음파 처리, 동결 건조의 순서로 분말화하였다. Table 2에 그 결과를 정리하였고, 분말들의 SEM 사진을 Figure 3에 나타내었다. SEM 사진에서 보는 바와 같이 스티렌에 대하여 PEG-diMMA 0.5 mol%에서는 농도가 너무 낮아 안정한 고분자 입자가 형성되지 못했고, 1 mol%에서부터 입자 크기 410 nm를 가지는 매우 균일한 입자를 얻을 수 있었다. 그리고 2 mol% 이상부터 오히려 입자 크기의 균일도는 감소하였으며 입자 형태는 불균일하고 입자 표면은 거칠어졌다. PEG-diMMA의 농도가 높아지면, 입자내의 가교 반응외에



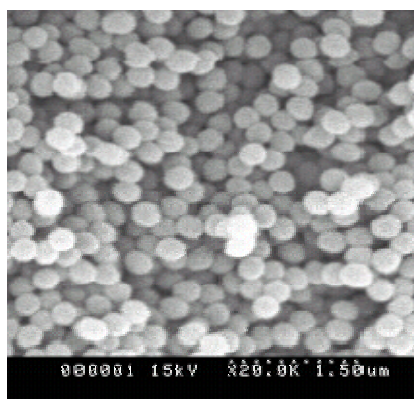
(a) PM-1



(b) PM-2

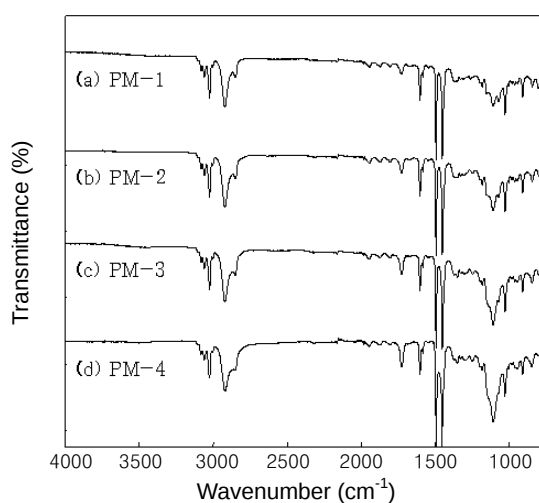


(c) PM-3



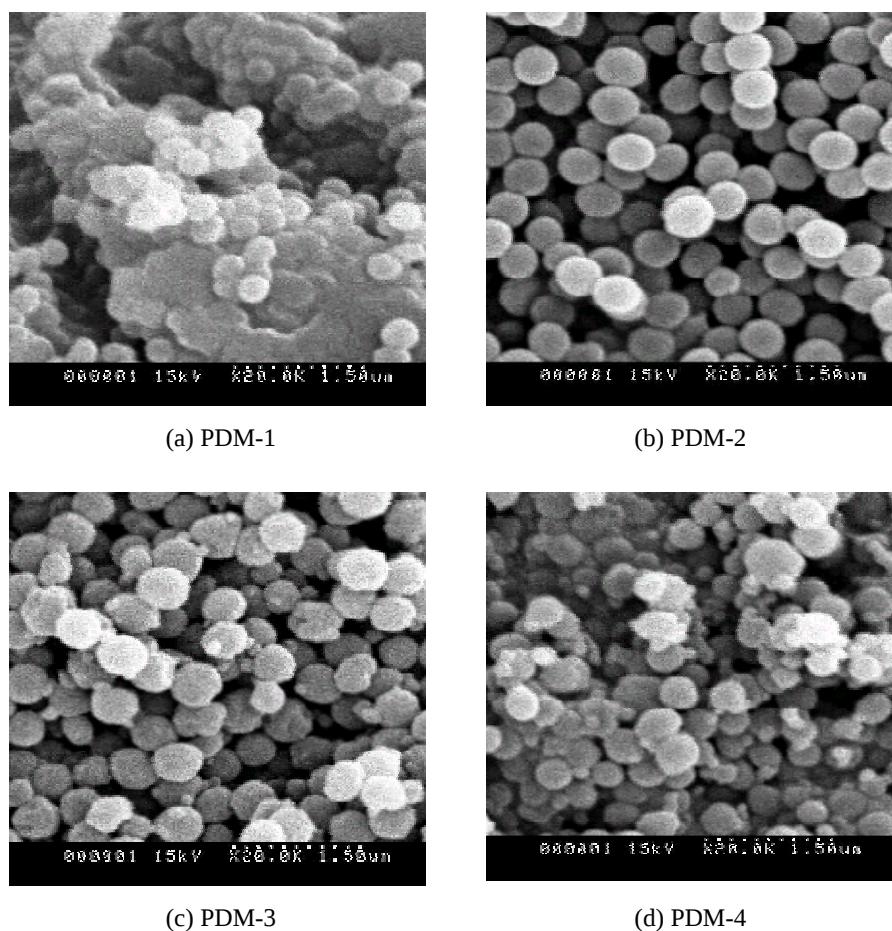
(d) PM-4

**Figure 1.** Scanning electron micrographs of poly(styrene-co-PEG-MMA); mol% relative to styrene (a) PEG-MMA 2 mol% (PM-1), (b) PEG-MMA 3 mol% (PM-2), (c) PEG-MMA 4 mol% (PM-3), and (d) PEG-MMA 5 mol% (PM-4).

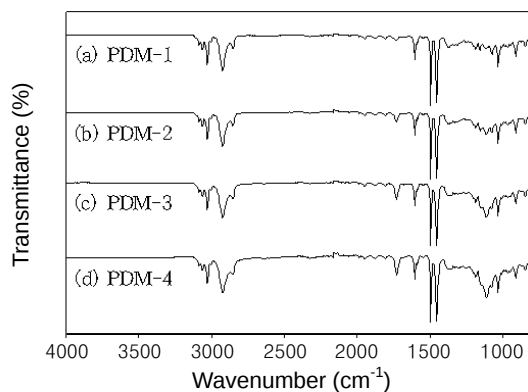


**Figure 2.** FT-IR spectra of poly(styrene-co-PEG-MMA); mol% relative to styrene (a) PEG-MMA 0.5 mol%, (b) PEG-MMA 3 mol%, (c) PEG-MMA 4 mol%, and (d) PEG-MMA 5 mol%.

입자간 (성장핵)의 가교 반응도 일어날 수 있기 때문에 입자의 균일도가 저하된 것으로 해석된다. 또한 PEG-diMMA 농도 증가에 따라 입자 크기는 약 410에서 400 nm 이하로 다소 감소하였다. 이관능성 PEG-diMMA의 중합체는 일관능성 PEG-MMA에 비하여 상대적으로 적은 몰수가 첨가되었기 때문에 비교적 입자 크기가 크고, 균일도는 낮은 결과를 나타내었다고 생각한다. 입자의 단분산도를 갖는 안정한 고분자 입자를 합성하기 위한 PEG-diMMA의 적절한 농도는 스티렌에 대하여 1 mol% 정도가 적절함을 알 수 있었고, 그 적정 농도는 PEG-MMA에 비하여 아주 좁은 영역이었다. Figure 4는 pH 7에서 스티렌과 PEG-diMMA를 공중합하여 얻은 분말의 FT-IR 분광 스펙트럼을 나타내었다. PEG-MMA를 사용한 Figure 2의 스펙트럼의 흡광 피크에는 큰 차이가 없었고, PEG-MMA와 마찬가지로 PEG-diMMA 농도가 증가할수록 C=O 피크 ( $1727\text{ cm}^{-1}$ )와 C-O-C 피크 ( $1111\text{ cm}^{-1}$ )



**Figure 3.** Scanning electron micrographs of poly(styrene-co-PEG-diMMA); mol% relative to styrene (a) PEG-diMMA 0.5 mol% (PDM-1), (b) PEG-diMMA 1 mol% (PDM-2), (c) PEG-diMMA 2 mol% (PDM-3), and (d) PEG-diMMA 4 mol% (PDM-4).



**Figure 4.** FT-IR spectra of poly(styrene-co-PEG-diMMA); mol% relative to styrene (a) PEG-diMMA 0.5 mol%, (b) PEG-diMMA 1 mol%, (c) PEG-diMMA 2 mol%, and (d) PEG-diMMA 4 mol%.

의 크기도 함께 증가함을 확인할 수 있었다.

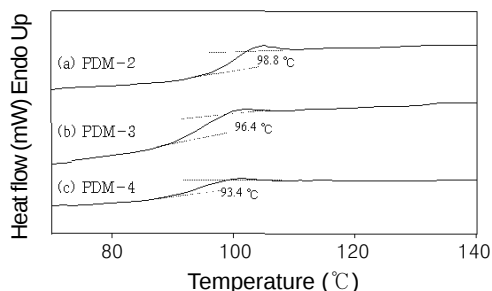
고분자 분말의 용해 특성과 유리 전이 온도. PEG-diMMA

는 가교제 역할도 하기 때문에 중합 후, 가교가 되어 있는지 조사하였다. 고분자 입자의 가교 정도를 알아보기 위하여 PDM 시리즈 (스티렌/PEG-diMMA)를 1-메틸-2-피롤리디논 (NMP)에 녹여서 입자의 용해 특성을 관찰하였다. 스티렌에 대하여 PEG-diMMA 0.5 mol% (PDM-1)은 NMP에 약간 용해되었으며, PEG-diMMA 1 mol% (PDM-2) 이상부터 NMP에 거의 녹지 않음을 확인하였다. 그러나 Figure 5의 시차 주사 열분석 결과를 보면 고분자 분말 (PDM-2 ~ PDM-4)의 유리 전이 온도가 93~99 °C 사이에서 관찰되었다. PEG-diMMA의 농도가 증가함에 따라 가교도의 증가에 의하여 유리 전이 온도가 관찰되지 않거나, 혹은 유리 전이 온도가 증가하리라 예상하였지만, 유리 전이 온도가 99에서 93 °C로 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 비교적 낮은 농도의 PEG-diMMA에 의하여 비교적 낮은 가교도의 폴리스티렌 입자가 형성되었기 때문이고, 또한 PEG-diMMA의 양이 증가함에 따라 유연한 에틸렌 글리콜기의 증가로 인하여 유리 전이 온

도가 감소한 결과로 해석된다.

**고분자 분말의 표면 전하.** 입자 표면의 전하는 제타 포텐셜을 측정하여 추정할 수 있다. 아주 미세한 양을 측정하기 때문에 측정 방법, 측정 기기에 따라 약간의 특성의 차이가 있을 수 있다. 일반적으로 광산란을 이용한 방법과 전자 음향을 이용한 방법이 있는데, 본 실험에서는 광산란법을 이용하였다. 합성된 고분자 입자들의 유전 매질 중에서의 제타 포텐셜을 측정하기 위해서 우선 halocarbon® 0.8 (비중 1.7)과 isopar® G (비중 0.8)를 1:1.7의 부피비로 혼합하여 입자의 비중 (약 1.13)과 일치하는 유전 매질을 제조하였다. 이러한 유전 매질 안에서 극소량의 입자를 넣고 초음파로 잘 분산시킨 후, 제타 포텐셜 측정기 (ELS-8000)를 이용하여 입자의 제타 포텐셜을 측정하였고 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 표면 전하기가 거의 도입되지 않은 일반 고분자 입자는 제타 포텐셜이 거의 30 mV 이하로 알려져 있다. Table 3에서 보는 바와 같이, PEG-MMA의 농도가 1에서 5 mol%로 증가함에 따라, 제타 포텐셜은 104에서 183 mV로 크게 향상하였다. PEG-MMA 5 mol% 이상의 농도에서도 중합하여 보았으나, 입자의 안정성은 저하하였고, 건조 후에도 입자간의 응집이 일어나 분산성이 좋지 않은 분말을 형성하였다. PEG 함량이 가장 큰 PEG-MMA 5 mol%에서 가장 높은 183 mV, 그리

고  $2.21 \times 10^{-5}$ 의 이동도가 측정되었다. 이것은 에틸렌 글리콜기가 제타 포텐셜의 증가에 크게 영향을 준다는 것을 입증하는 결과이다. 참고로 전기 영동 디스플레이에 사용되는 입자의 제타 포텐셜은 100 mV~상이 요구되고 있고, 무기 입자를 이용한 경우가 120~130 mV로 알려져 있기 때문에, 본 연구의 183 mV의 값은 아주 우수한 물성을 실현한 것이다. 한편 PEG-diMMA를 사용하여 얻어진 입자는 PEG-MMA에 비하여 비교적 낮은 제타 포텐셜을 나타내었다. 가장 적정 농도인 1 mol%에서 중합한 고분자 입자가 91 mV의 제타 포텐셜 값을 나타내었고,  $1.092 \times 10^{-5}$ 의 전기 영동 이동도를 나타내었다. 그 농도의 전후 농도에서 제타 포텐셜 값은 급격히 감소하였다. PEG-diMMA의 농도가 증가함에도 불구하고 제타 포텐셜 값이 감소한 것은 전자 현미경 사진에서 보는 바와 같이 PEG-diMMA 2 mol% 이상에서부터 입자의 분산 상태가 좋지 않았기 때문으로 생각된다. 입자의 제타 포텐셜을 증가시키기 위해서는 이관능성 공단량체 PEG-diMMA보다 일관능성 공단량체 PEG-MMA가 훨씬 효과적임을 알 수 있었다. PEG-diMMA의 구조는 양말단에 소수기를 가지고, 가운데는 친수기를 갖고 있기 때문에, 계면 활성제 역할을 하기 위해서는 루프(loop)상이 되어야 하는 점 때문에, PEG-diMMA의 표면 안정제의 효과가 덜 효과적이었다고 추측한다.



**Figure 5.** DSC thermograms of polymer powders at a heating rate of 10 °C/min (second heating): (a) PEG-diMMA 1 mol%, (b) PEG-diMMA 2 mol%, and (c) PEG-diMMA 4 mol%.

**Table 3. Zeta Potential and Electrophoretic Mobility in Dielectric Fluid**

| Sample Codes | Zeta Potential (mV) | Electrophoretic Mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) |
|--------------|---------------------|------------------------------------------------------|
| PM-1         | 104                 | $1.24 \times 10^{-5}$                                |
| PM-2         | 119                 | $1.42 \times 10^{-5}$                                |
| PM-3         | 138                 | $1.67 \times 10^{-5}$                                |
| PM-4         | 183                 | $2.21 \times 10^{-5}$                                |
| PDM-1        | 42                  | $0.51 \times 10^{-5}$                                |
| PDM-2        | 91                  | $1.09 \times 10^{-5}$                                |
| PDM-3        | 58                  | $0.69 \times 10^{-5}$                                |
| PDM-4        | 56                  | $0.62 \times 10^{-5}$                                |

#### 4. 결론

비이온성 공단량체 (PEG-MMA 혹은 PEG-diMMA)를 사용하여 표면에 비이온성의 에틸렌 글리콜기를 갖는 고분자 입자를 무유화 중합법을 사용하여 합성하였다. 공단량체 PEG-MMA의 농도는 스티렌에 대하여 약 2~5 mol%의 넓은 농도 범위에서 균일하고 안정한 폴리스티렌 입자를 합성할 수 있었다. 한편 가교성 공단량체 PEG-diMMA를 사용한 중합계에서는 PEG-MMA 중합계보다 다소 불안정한 콜로이드가 형성되었고, 균일한 입자를 얻기 위한 적정한 농도는 스티렌에 대하여 약 1 mol% 임을 알 수 있었다. 열분석을 통하여 조사하여본 바, PEG-diMMA의 농도가 증가함에 따라 고분자 입자의 가교는 이루어지지 만 유연한 PEG의 영향으로 유리 전이 온도가 오히려 감소함을 알 수 있었다. 유전 매질 내에서 표면 전하를 측정해본 결과, PEG-MMA의 5 mol%에서 아주 높은 183 mV의 제타 포텐셜과,  $2.21 \times 10^{-5}$ 의 이동도를, 그리고 PEG-diMMA의 적정 농도인 1 mol%에서 91 mV의 제타 포텐셜 값과  $1.09 \times 10^{-5}$ 의 전기 영동 이동도를 가짐을 확인하였다. 이것으로 유전 매질내에서 입자의 제타 포텐셜을 증가시키기 위하여 에틸렌 글리콜기가 아주 효과적임을

입증할 수 있었다.

## References

1. F. A. Bovey, *Emulsion Polymerization*, Interscience, New York, 1965.
2. D. C. Blackley, *Emulsion Polymerization*, Applied Science, London, 1975.
3. T. Matsumoto and A. Ochi, *Kobunshi Kagaku*, **22**, 481 (1965).
4. J. W. Vanderhoff and H. J. Van den Hul, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A7**, 677 (1973).
5. G. Zhang, X. Li, M. Jiang, and C. Wu, *Langmuir*, **16**, 9205 (2000).
6. C. E. Reese and S. A. Asher, *J. Colloid Interf. Sci.*, **248**, 41 (2002).
7. X. Chen, Z. Cui, Z. Chen, K. Zhang, G. Lu, G. Zhang, and B. Yang, *Polymer*, **43**, 4147 (2002).
8. H. B. Sunkara, J. M. Jethmalani, and W. T. Ford, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1431 (1994).
9. K. H. Park, S. S. Im, and C. Y. Kim, *Polymer (Korea)*, **12**, 489 (1988).
10. A. R. Goodall, M. C. Wilkinson, and J. Hearn, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.*, **15**, 2193 (1977).
11. L.-J. Liu and I. M. Krieger, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.*, **19**, 3013 (1981).
12. J. P. Yun, Y. H. Park, S. Lee, K. H. Park, and C. J. Lee, *Polymer (Korea)*, **27**, 159 (2003).
13. Q. Wang, S. Fu, and T. Yu, *Prog. Polym. Sci.*, **19**, 703 (1994).
14. R. M. Fitch, M. P. Prenosil, and K. J. Sprick, *J. Polym. Sci.; Part C*, **27**, 95 (1969).
15. G. Lichti, R. G. Gilbert, and D. H. Napper, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.*, **21**, 269 (1983).
16. P. J. Feeney, D. H. Napper, and R. G. Gilbert, *Macromolecules*, **20**, 2922 (1987).
17. H. S. Chang and S. A. Chen, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.*, **26**, 1207 (1988).
18. C. S. Chern and G. W. Poehlein, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.*, **25**, 617 (1987).
19. E. Zurkova, K. Bouchal, J. Kalal, Z. Pelzbauer, F. Svec, and D. Zdenkova, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.*, **21**, 2949 (1983).
20. M. S. Cho, Y. H. Cho, H. J. Choi, and M. S. Jhon, *Langmuir*, **19**, 5875 (2003).
21. B. Comiskey, J. D. Albert, H. Yoshizawa, and J. Joseph, *Nature*, **394**, 253 (1998).