

## 소수성 실리카를 안정제로 이용하는 수용액 상에서의 현탁중합법에 의한 폴리스티렌 입자 합성

박문수<sup>†</sup>

수원대학교 신소재공학과

(2006년 7월 11일 접수, 2006년 11월 21일 채택)

### Preparation of Polystyrene Beads by Suspension Polymerization with Hydrophobic Silica as a Stabilizer in Aqueous Solution

Moonsoo Park<sup>†</sup>

Department of Polymer Engineering, University of Suwon,

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

(Received July 11, 2006; accepted November 21, 2006)

**초록 :** 물을 반응매체로 하고 스티렌을 단량체로 하는 현탁중합법을 이용하여 입경이 1~20  $\mu\text{m}$ 에 이르는 입자를 합성하고자 시도하였다. 소수성 실리카를 안정제로, azobisisobutyronitrile (AIBN)을 개시제로 선택하였다. 반응은 65에서 95  $^{\circ}\text{C}$  사이의 선택된 온도에서 진행하였다. 안정제의 농도는 물에 대하여 0.17 wt%에서 3.33 wt%까지 변화시켰으며, 개시제는 단량체에 대하여 0.13 wt%에서 6.0 wt%까지 변화시켰다. 소수성 실리카의 수용액 내의 분산은 정확한 pH 조절을 통하여 이루어졌으며, pH 10에서 최적의 분산을 보였다. 안정제의 농도를 증가하는 경우 초기에는 평균입경이 감소하다 안정제의 농도가 1.67 wt%에서 최소 평균입경을 나타낸 후 증가하였다. 이는 과도한 안정제의 농도로 인한 반응매체 내에서의 이차반응과 이로 인한 입자간의 응집에 기인하는 것으로 사료된다. 안정제의 농도 증가에 따른 분자량은 안정제의 농도가 0.13 wt%에서 1.00 wt%의 사이에서는 일정하였으나, 안정제의 농도가 1.67 wt%를 초과하며 증가하였다. 이러한 분자량의 변화는 과도한 안정제로 인한 개시제의 활성 및 효율 저하, 그리고 반응매체 내에서의 이차반응에 그 원인이 있는 것으로 사료된다. 개시제의 농도 증가 및/혹은 반응온도의 증가는 반응속도와 입경을 증가시켰다. 그 결과, 소수성 실리카를 안정제로 하는 현탁중합반응에서 안정제의 농도, 개시제의 농도, pH 그리고 반응온도의 조절을 통하여 평균입경이 1~20  $\mu\text{m}$  영역에 포함되는 구형의 폴리스티렌 입자를 합성할 수 있다는 사실을 확인하였다.

**Abstract :** A suspension polymerization of styrene in aqueous phase was employed to study if polystyrene particles ranging from 1 to 20  $\mu\text{m}$  can be produced. Hydrophobic silica was selected as a stabilizer and azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator. Polymerization reaction was carried out at a selected temperature in the range of 65~95  $^{\circ}\text{C}$ . Stabilizer concentration was varied from 0.17 to 3.33 wt% compared to the water, while the concentration of the initiator was raised from 0.13 to 6.0 wt% compared to the monomer. Dispersion of hydrophobic silica into the water phase was achieved by precise control of pH. Optimum dispersion of silica was obtained at pH 10. Average particle diameter decreased with increasing amounts of stabilizer concentration initially, exhibiting the minimum average diameter at 1.67 wt% of stabilizer concentration, after which it started to increase. It is speculated that an excessive presence of stabilizer encouraged a secondary reaction in the reaction medium, which led to particle agglomeration, and as a result an increase in average particle diameter. Molecular weight was found to be independent of stabilizer concentration between 0.13 and 1.00 wt%; whereas, it increased when stabilizer concentration exceeded 1.67 wt%. Variation of molecular weight was probably caused by the reduced activity and efficiency of initiator due to the high concentration of silica, and the secondary reaction in the reaction medium, as well. An increase in the initiator concentration and/or reaction temperature resulted in an increase in both reaction rate and particle diameter. Consequently, we have confirmed that spherical polystyrene particles with 1~20  $\mu\text{m}$  in diameter can be prepared by careful selection of the concentration of stabilizer, initiator, pH and reaction temperature.

**Keywords :** suspension polymerization, hydrophobic silica, stabilizer, pH, secondary reaction.

## 서 론

단일입경을 갖는 고분자입자는 생화학적인 분석, 크로마토그래피의 칼럼충전제, 코팅제, 잉크, 전자사진재료 등의 분야에서 널리 이

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: amparks@suwon.ac.kr

용되고 있다. 이러한 상업적인 용도로 인하여 이들 입경을 갖는 입자의 합성방법은 고분자연구에서 활발한 연구의 대상이 되고 있다. 고분자입자의 합성방법으로는 유화중합법, 현탁중합법, 무유화중합법 및 분산중합법 등이 알려져 있다. 이 중 유화중합법으로 구하여지는 입자의 입경은 수백 nm 단위이며, 현탁중합의 경우 입경이 50  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 입자가 구하여지는 것이 일반적이다. 이러한 입경의 한계를 극복하기 위하여 Omi 등은<sup>1</sup> 역전하단량체와 개시제를 이용하고 파종유화 중합법으로 입경이 1  $\mu\text{m}$ 에 이르는 입자를 제조하였다. Noda 등은<sup>2</sup> 유화중합의 경우에는 비이온계면활성제와 소량의 수산화나트륨을 촉매로 첨가하여 입경을 2  $\mu\text{m}$ 까지 증가시키고, 현탁중합의 경우에는 5  $\mu\text{m}$ 까지 감소시켰다. 이러한 연구에도 불구하고 유화중합법은 1  $\mu\text{m}$  이하의 입경을 갖는 나노입자의 합성에 보다 널리 이용되고 있다.<sup>3,4</sup> 한편으로 유화제를 사용하지 않는 무유화중합 및 분산중합을 이용하여 1~20  $\mu\text{m}$ 의 입경을 갖는 고분자입자를 제조하고자 하는 연구가 이루어져 왔다. 무유화 중합반응은 유화제를 사용하지 않으므로 유화제를 이용하는 유화중합반응에 비하여 표면이 오염되지 않는 라텍스입자가 합성되는 점과 반응초기에 만들어지는 이온개시제에 의한 올리고머의 유화제 역할로 인하여 핵생성이 동시에 이루어지므로 단일입경의 입자가 구하여진다는 장점을 나타낸다.<sup>5-9</sup> 그러나, 무유화중합의 경우 물에 대한 단량체의 농도와 단량체의 물에 대한 용해도에 따라 반응의 안정성이 크게 변하는 단점을 안고 있다. 또한 단량체에 따라서는 물에 대한 단량체의 중량을 1/10 이하로 조절하여야만 입자가 형성되고 입경 역시 1  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 입도분포가 넓어지는 점을 보인다.<sup>10</sup> 분산중합의 경우 물이 아닌 용매를 반응매체로 선택하며, 이 반응매체는 단량체는 용해하나 고분자는 침전시키는 점을 특징으로 한다. 그러나, 분산중합의 경우 약 3  $\mu\text{m}$  정도에 이르는 입경의 입자는 단일단체의 반응으로 구하여지나 이 입경을 초과하면 반응의 안정성이 저하하고 그 결과 입도분포가 넓어지는 것으로 보고되고 있다.<sup>11,12</sup> 한편, Paine은<sup>13</sup> 분산중합법으로 다양한 종류의 용매를 선택하여 이들의 종류와 혼합비에 따라 평균 2  $\mu\text{m}$ 에서 8.3  $\mu\text{m}$ 에 이르는 좁은 입도분포도를 나타내는 폴리스티렌 입자를 합성하였다. 수용성 단량체인 메틸메타크릴레이트(MMA)와 2-hydroxyethyl methacrylate를 이용한 분산중합에서는 개시제와 안정제의 선택에 따라 각각 입경이 9.8  $\mu\text{m}$  및 4.6  $\mu\text{m}$ 에 이르는 비교적 고른 입자분포도의 입자의 합성이 가능하다고 보고되었다.<sup>14,15</sup> 그러나, 이들 분산중합은 알코올, 톨루엔과 같은 유기용매를 반응매체로 이용하고 용매에 대한 단량체의 낮은 비율 및 안정제의 세척과 같은 문제점을 내포하고 있어 공업적인 응용에는 한계를 나타낸다.

한편으로, Olayo 등은<sup>16</sup> 스티렌의 현탁중합에서 유기안정제로 사용한 폴리(비닐 알코올)의 분자량이 증가함에 따라 표면장력이 감소하고 이에 따라 폴리스티렌 입자의 입경이 500  $\mu\text{m}$ 에서 20  $\mu\text{m}$ 로 감소함을 보고하였다. 무기안정제로는 talc, phosphates, sulfates, carbonates, hydroxide 등이 알려져 있다.<sup>17</sup> Taguchi 등은<sup>18</sup> 온도에 따라 형상이 다른 탄산칼슘을 제조하고 이를 안정제로 이용하는 현탁중합법으로 폴리스티렌 입자의 입경변화를 조사하였다. 20  $^{\circ}\text{C}$ 에서 제조된 탄산칼슘 입자는 사각형이며 70  $^{\circ}\text{C}$ 에서 제조된 탄산칼슘은 침상모양을 띠었다. 이들을 각각 안정제로 사용한 결과 사각형의 탄산칼슘의 경우 8시간 반응 후에 1.5 mm의 입경을, 침상

모양의 경우 400  $\mu\text{m}$ 의 입경을 갖는 폴리스티렌 입자가 구하여졌다. Murakami 등은<sup>19</sup> 현탁중합법으로 PVA-borate-탄산칼슘 복합체수용액에서 사용하여 borate의 농도조절을 통하여 1~10  $\mu\text{m}$ 의 입경을 갖는 친수성 폴리(비닐 아세테이트)의 입자가 가능하다고 보고하였다. Liang 등은<sup>20</sup> 현탁중합법으로 스티렌을 이용한 공중합 가교반응을 이용하여 19~271  $\mu\text{m}$ 의 입경을 갖는 폴리스티렌 입자를, Biasutti 등은<sup>21</sup> MMA로 160~550  $\mu\text{m}$ 의 입경을 나타내는 폴리메틸메타크릴레이트 입자를 합성하였다. Kim 등은<sup>22</sup> 몬로틸로나이트를 스티렌 혹은 MMA와 현탁중합법으로 합성하여 40  $\mu\text{m}$ 까지 입경을 감소시켰다.

이러한 사실을 바탕으로 본 연구에서는 환경친화적인 물을 반응매체로 하고 단일 안정제를 이용하는 현탁중합법으로 목표로 하는 1~20  $\mu\text{m}$ 의 평균입경을 갖는 폴리스티렌 입자를 합성하고자 시도하였다. 안정제로는 콜로이드, 페인트, 코팅 등에서 광택용 혹은 윤활제 등으로 사용되고 있는 소수성 실리카를 선택하였다. 이는 실리카 입자의 경우 화학적으로 불활성이며 투명할 뿐만 아니라 구조가 잘 알려져 있고 수십 nm 단위의 미세입자로서 구형의 형태를 띠고 있기 때문이다. 나아가서, 소수성 실리카를 안정제로 사용하는 경우 일반적인 현탁중합에서의 안정제 제거 공정을 거치지 않고 고분자입자와 함께 동시에 사용할 수 있는 가능성에 대하여서도 검토하고자 하였다.

## 실 험

**재료.** 단량체로 사용한 스티렌 및 개시제인 AIBN은 순정화학 제품이다. 실리카는 Degussa사의 소수성 계열의 dimethyldi-chlorosilane인 Aerosil R972를 사용하였다. 증류수는 실험실에서 제조하여 사용하였다.

**반응장치.** 반응은 1-liter kettle reactor에 콘덴서, 질소튜브 및 온도계를 부착하여 사용하였다. 콘덴서의 끝부분은 물이 담긴 비이커에 넣어 단량체의 유실을 최소화하였다. 질소가스를 유입하여 산소라디칼의 형성을 최소화하였으며 주어진 시간마다 일정량의 시료를 취하여 입경측정, 입도분포 확인, 반응전환율 및 분자량 측정에 사용하였다.

### 반응과정.

**단량체 정제 :** 분리깔때기를 이용하여 스티렌 150 mL를 동량의 10% NaOH 용액으로 세 번 세척하였다. 이어 동일한 방법으로 증류수로 세 번 세척하여 반응금지제를 제거하였다. 개시제는 메탄올로 용해한 후 재결정하여 사용하였다.

**안정제 분산 :** 물 450 mL에 암모니아수를 이용하여 pH를 10으로 조절한다. 여기에 소수성 실리카를 넣은 후 고속교반기를 이용하여 7500 rpm에서 10분간 고속교반시킨다. 교반 후에는 포름산을 투입하여 pH를 7로 조정한다. 안정제인 실리카가 분산되어 있는 수용액에 개시제가 용해된 단량체를 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 종료한 것으로 판단되면 반응물이 완전히 식을 때까지 24시간

동안 상온에서 방치한다. 형성된 고분자입자들을 aspirator를 이용하여 거른다. 이를 진공건조기에 넣어 50 °C에서 48시간 동안 진공 건조시켜 건조된 고분자입자를 회수한다.

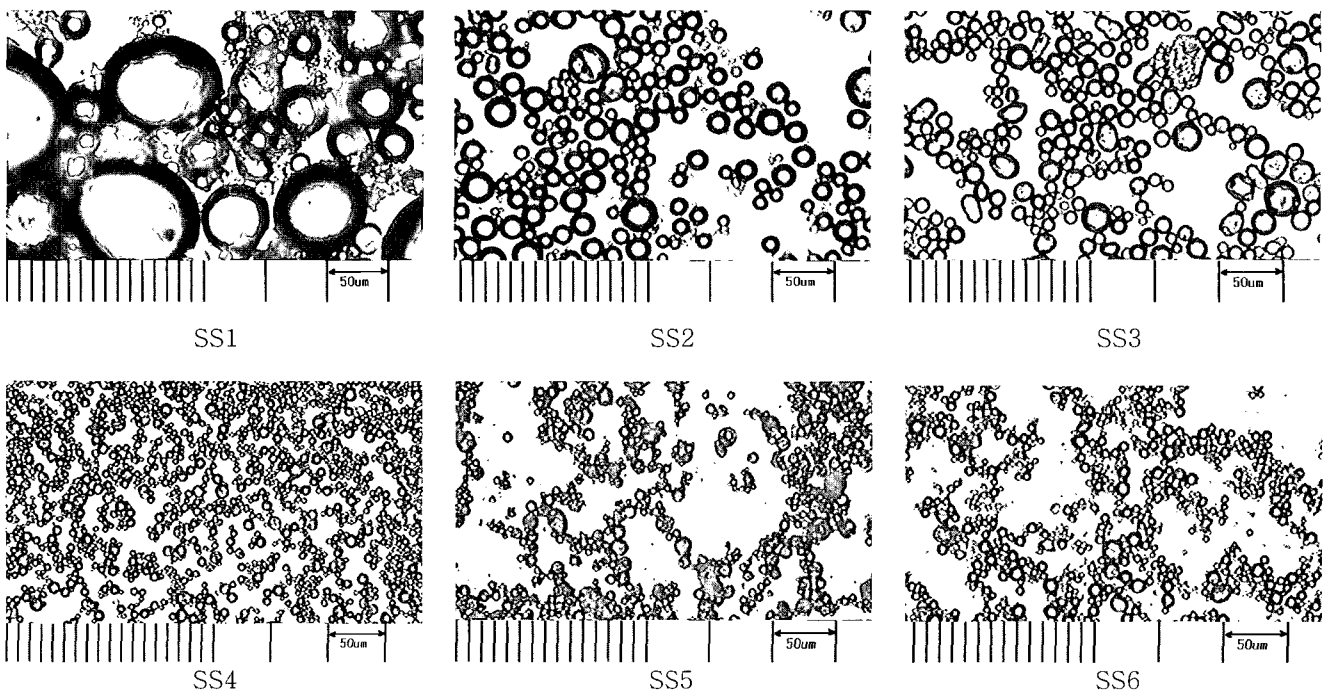
**물성분석 :** 분자량은 젤투과 크로마토그래피를 이용하여 수평균분자량과 중량평균분자량을 측정하였다. 시료는 건조한 입자를 톨루엔에 녹인 후 사용하였으며 농도는 0.1 wt%로 일정하게 유지하였다. 입자는 Nikon사의 Labophoto-2 광학현미경으로 확인하고 측정하였으며, 입도분포 및 평균입경은 Malvern 사의 Mastersizer 2000 레이저입도분석기를 이용하였다. 입자의 형상, 표면과 입경은 주사전자현미경(Jeol JSM-5600)으로 추가로 관찰하였다.

## 결과 및 토론

소수성 실리카를 안정제로 하는 현탁중합반응에서 폴리스티렌 입자의 형성, 입자형태, 입경분포 및 분자량에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 본 연구에서 안정제로 선택한 소수성 실리카의 경우  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 의 구조로서 16 nm의 입경을 나타낸다.<sup>23</sup> 실리카는 비중이 낮고 소수성인 관계로 물에 용해하지 않으나, 염기성으로 변할수록 물에 대한 수용성이 증가한다고 알려져 있다.<sup>24</sup> 따라서, 본 실험팀은 pH를 중성에서 염기로 이동시키면서 실리카의 물에 대한 용해성을 파악하였다. 그 결과 pH가 10 부근에서 물에 대한 수용성이 급격히 향상됨을 알 수 있었다. 이 조건에서 실리카 입자가 물에 분산되는 현상은 tetramethylammonium hydroxide와 같은 quaternary 암모늄염의 형성에 기인한다고 알려져 있다.<sup>24</sup> 이어, pH를 7로 조정하고 단량체와 개시제를 추가하여 고속교반기로 예비입자

를 형성하고 중합반응을 진행하였다. 실리카 입자의 분산 후 pH를 7로 조절하지 않고 반응을 진행하는 경우 입자는 형성되나 재현성이 떨어지면서 입자가 응집하는 현상이 자주 관찰되었다. 이는 pH의 적절한 조절이 이루어지지 않는 경우 암모늄염의 수용액 내에서의 전기적인 불안정성으로 인한 현상일 가능성이 있는 것으로 사료되어진다. Figure 1은 안정제의 농도 변화에 따른 수용액 내에서의 예비입자의 입경변화를 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 여기에서 볼 수 있듯이 안정제의 양이 0.17 wt%에서 1.67 wt%로 증가할수록 큰 입경의 입자들이 사라지고 소입경의 입자들이 형성되나(Figure 1 : SS1~SS4), 안정제의 양이 2.55 및 3.33 wt%에 이르러서는 예비입자들이 응집하며 입경이 증가하는 현상을 발견할 수 있다(Figure 1 : SS5 및 SS6). 이는 과다한 안정제의 사용으로 인하여 실리카 입자의 응집이 발생하며 수용액 내에서의 스티렌으로 구성된 예비입자의 안정성이 저하하면서 일어나는 현상으로 사료된다.

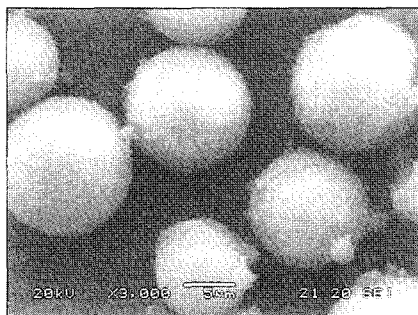
중합반응은 1 liter의 kettle 반응기에 단량체 150 mL, 물 450 mL를 사용하여 부피비율 1/3로 고정하였다. 개시제인 AIBN의 농도는 일정하게 4.5 g(3.0 wt%/liter 단량체)을 사용하였다. 안정제인 소수성 실리카는 0.75 g(0.17 wt%/liter  $\text{H}_2\text{O}$ )에서 15.0 g(3.33 wt%/liter  $\text{H}_2\text{O}$ )까지 증가시키면서 실험을 실시하였다. 모든 반응은 75 °C에서 진행하였다. 반응결과는 Table 1에서 보는 바와 같다. 이 표에서 보는 바와 같이 안정제의 농도 증가와 함께 폴리스티렌 입자의 평균입경은 초기에는 급격히 감소하다 1.67 중량%에서 최소값(7.96  $\mu\text{m}$ )을 나타내었으나, 이후 안정제의 양이 물에 대하여 2.55 wt%에 도달하면서 증가하는 것으로 관찰되었다(Table 1).



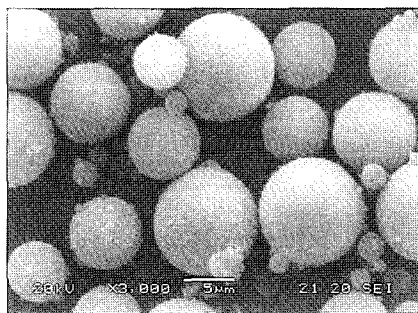
**Figure 1.** Optical microscopic photographs of preparticle shape and diameter with increasing amounts of hydrophobic silica as a stabilizer in the styrene monomer for suspension polymerization with 150 mL/450 mL of styrene/water and 3.0 wt% AIBN as an initiator at room temperature.

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

ID	Stabilizer (g)	Ratio of stabilizer to water (wt%)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$d(V,0.1)$ in $\mu\text{m}$	$d(V,0.5)$ in $\mu\text{m}$	$d(V,0.9)$ in $\mu\text{m}$	$d(V,0.9)/d(V,0.1)$
SS1	0.75	0.17	21000	65900	26.4	340	495	18.8
SS2	3.0	0.67	21100	65100	2.53	18.2	34.0	13.4
SS3	4.5	1.00	21700	66500	1.07	13.1	20.1	18.8
SS4	7.5	1.67	24600	82300	0.56	7.96	15.6	27.9
SS5	11.5	2.55	24800	85500	0.59	9.54	21.0	35.6
SS6	15.0	3.33	22300	94500	0.54	11.7	25.6	47.4



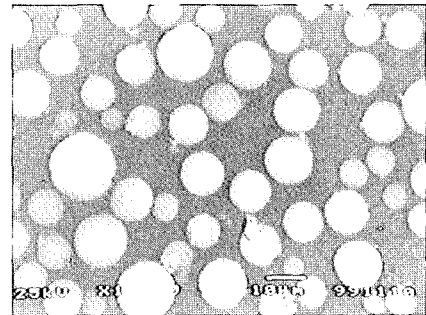
(a)



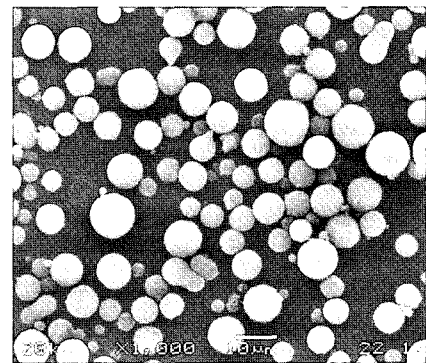
(b)

**Figure 2.** SEM image of polystyrene particles prepared by suspension polymerization with 1.67 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 3.0 wt% AIBN as an initiator (SS4): (a) before washing with 5% HF solution and (b) after washing with 5% HF solution ( $\times 3000$ ).

이러한 안정제의 증가에 따른 폴리스티렌 입자의 입경변화는 중합 반응 전에 실시한 수용액 내에서의 고속교반기에 의하여 형성되어진 예비입자의 입경변화(Figure 1)와 유사하다. 일반적으로 안정제는 물에 대하여 0.1 wt%에서 1 wt% 사이에서 사용하는 것으로 알려져 있다.<sup>17,25</sup> 현탁중합반응에서 과도한 안정제의 사용은 고분자 입자 표면에서의 두터운 안정제 층을 형성할 것으로 예상되어진다. Figure 2(a)는 안정제를 반응매체에 대하여 1.67 wt% 사용하여 합성한 폴리스티렌 입자의 표면에 위치하고 있는 실리카의 층을 보여주고 있다. 본 연구에서는 이와 같이 폴리스티렌 입자의 표면에 위치하는 실리카의 막을 제거하기 위하여 5% 불산(HF) 용액을 이용하여 세척을 시도하였다. 그 결과 Figure 2(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 실리카가 제거된 입자의 표면을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)

**Figure 3.** SEM image of polystyrene particles prepared by suspension polymerization with hydrophobic silica as a stabilizer and 3.0 wt% AIBN as an initiator: (a) 1.00 wt% stabilizer (SS3) and (b) 1.67 wt% stabilizer (SS4) ( $\times 1000$ ).

과다한 안정제의 사용은 반응매체 내에서의 안정제의 응집현상으로 이어지며 고분자상(polymer phase)과는 별도로 반응매체상 (medium phase)에서의 이차반응을 야기한 것으로 추정된다. 즉, 반응매체상에서 생성된 올리고머 라디칼 및 폴리머 라디칼들로 이루어진 입자들은 자체간의 응집 및/혹은 고분자상으로 유입되며 고분자상의 입자들과의 응집을 일으킬 것으로 추정된다. Figure 3은 안정제의 농도가 물에 대하여 1.00 및 1.67 wt%에서 합성한 폴리스티렌 입자를 전자사진현미경으로 관찰한 결과를 보여주고 있다. 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 안정제의 농도가 1.00 wt%에서 제조된 폴리스티렌 입자들은 구형을 띠고 있으나(Figure 3(a)), 안정제의 농도가 1.67 wt%에서는 제조된 폴리스티렌 입자들이 응집하며 이루어진 불규칙형상의 입자들이 관찰되고 있다(Figure 3(b)).

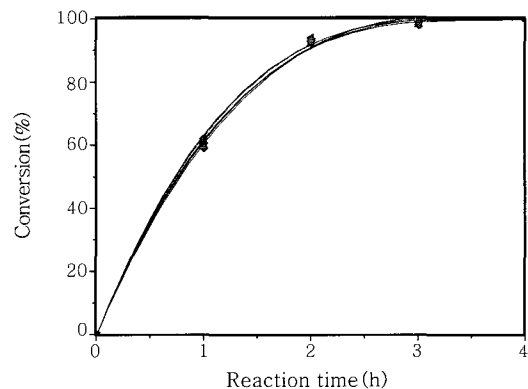
과다한 안정제로 인하여 작은 입경의 입자는 꾸준히 형성되는 한편으로 이러한 응집현상은 입자의 입경을 증가시키고 이로 인하여 입경분포도, 즉  $d(V,0.9)/d(V,0.1)$ 은 안정제의 농도 1.67 wt%를 기점으로 큰 쪽으로 증가한 것으로 추정된다(Table 1).

현탁중합에서 안정제의 농도를 증가시키는 경우 현탁액의 점도를 증가시켜 분산을 향상시키고 나아가서 입자의 표면장력을 감소시켜 입경은 감소하나, 각 입자 내의 단량체에 대한 개시제의 비는 변함없기 때문에 안정제의 농도는 분자량에 영향을 미치지 않을 것이다. Table 1에서 보는 바와 같이 안정제의 양이 물에 비하여 1.0 wt%에 이르기까지 수평균 및 중량평균분자량은 거의 비슷한 값을 나타내고 있다(Table 1 : SS1, SS2 및 SS3). 그러나, 안정제의 양이 물에 대하여 1.0 wt%를 초과하여 1.67 wt%에 이르면서 분자량은 크게 증가하였으며 이 경향은 수평균 및 중량평균분자량에서 동시에 관찰되었다(Table 1 : SS4 및 SS5). 이는 안정제의 양이 일정량을 초과하면서 상대적으로 농도가 낮은 개시제의 활성과 효율을 저하시킴으로서 실제 반응에 참여하는 라디칼의 농도를 감소시킨 점과 앞서 언급한 반응매체 상에서 진행되는 이차반응에서 형성된 올리고머 및 폴리머 라디칼로 구성된 입자들의 응집과 유입으로 인하여 발생한 결과로 사료된다. 안정제의 양이 물에 대하여 3.33 wt%에 이르면서 중량평균분자량은 더욱 증가한 현상에서도 이차반응은 안정제의 과다한 농도에 기인하는 것으로 보인다. 이러한 결과는 Ray 및 Mandal에<sup>26</sup> 의하여 보고된 분산중합반응을 이용하여 합성한 폴리아크릴아미드 입자의 반응 결과와 매우 유사하다. 반응시간에 따른 반응전환율을 도식화한 결과 반응안정제의 양에 따른 반응속도에는 변화가 관찰되지 않았다(Figure 4). 안정제의 양은 반응속도에는 무관하였으며, 반응은 4시간이 경과한 후에는 모든 경우에서 100%의 반응전환율을 나타내었다.

개시제의 농도에 따른 입경 및 분자량변화는 Table 2에서 보는 바와 같다. 본 연구에서는 소수성 실리카의 미세한 입경으로 인한 넓은 표면적(130 m<sup>2</sup>/g)으로 인하여 개시제의 효율을 저하시킬 수 있다는 가능성을 가진다는 면에서 비교적 광범위한 범위에서 개시제의 농도를 변화시키며 반응성을 조사하였다. 안정제의 농도는 물 450 mL에 대하여 4.5 g(1.0 wt%/L H<sub>2</sub>O)으로 고정하여 사용하였다. 개시제의 농도가 반응에 미치는 영향은 라디칼 벌크중합의 반응식에서 개시제의 농도의 거의 1/2승에 반비례하는 경향을 나타내며 이론식과 일치함을 보여주었다. 이는 수평균분자량 및 중량평균분자량 모두 동일한 경향을 보였다. 평균입경은 개시제의 농도가 반응매체인 단량체에 대하여 3.0 wt%/L 단량체에 이르

기까지는 소폭 증가하였으나, 개시제의 농도가 단량체에 대하여 6.0 wt%/L에 도달하였을 때에는 큰 쪽으로 증가하는 것으로 관찰되었다(SS11). 개시제의 농도 증가는 반응속도를 증가시키고 이는 입자의 안정성을 저하시켜 입자들이 응집하며 입경을 증가시키는 요인으로 작용한다. Figure 5는 개시제 농도의 변화에 따른 반응전환율을 보이고 있다. 개시제의 양이 증가하면서 반응초기에 반응속도가 급격히 증가하는 현탁중합의 일반적인 특징을 나타내고 있으며, 반응은 개시제의 농도가 0.13 wt%의 경우를 제외하고는 10시간 내에 모두 100%의 반응전환율을 나타내었다.

중합반응온도의 변화에 따른 반응결과를 Table 3에 요약하였다. 네 종류의 반응온도, 즉 65, 75, 85 및 95 °C를 선택하여 반응을 진행한 결과 65 °C에서는 5시간이 지난 후에 90%의 반응전환율을 나타내었다(Figure 6). 단량체와 물의 비율은 1/3을 유지하였으며 개시제는 모든 반응에서 단량체 150 mL에 대하여 4.5 g(3.0 wt%/L 단량체), 안정제는 물 450 mL에 대하여 4.5 g(1.0 wt%/L H<sub>2</sub>O)을 사용하였다. 수평균 및 중량평균분자량은 반응온도가 증가하며 감소하는 경향을 나타내었다. 온도상승에 따른 분자량의 감소는 이론식과<sup>27</sup> 비교한 결과 65 °C에서 75 °C 사이에서는 거의 이론치와 동일하였으나 온도가 증가하며 약간의 오차를



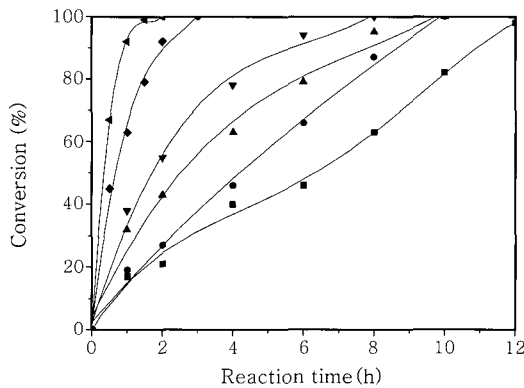
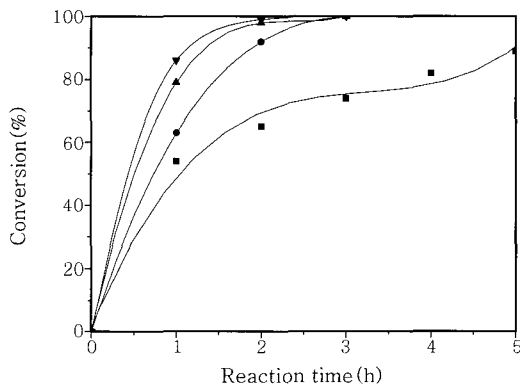
**Figure 4.** Conversion against reaction time for varying amounts of stabilizer with respect to liter of water in suspension polymerization at 75 °C with hydrophobic silica as a stabilizer and 3.0 wt% AIBN as an initiator: ■ 0.17 wt%(SS1), ● 0.67 wt%(SS2), ▲ 1.0 wt%(SS3), ▼ 1.67 wt%(SS4), ◆ 2.55 wt%(SS5), ◀ 3.33 wt%(SS6).

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

ID	Initiator (g)	Ratio of initiator to monomer (wt%)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$d(V,0.1)$ in $\mu\text{m}$	$d(V,0.5)$ in $\mu\text{m}$	$d(V,0.9)$ in $\mu\text{m}$	$d(V,0.9)/d(V,0.1)$
SS7	0.19	0.13	180900	573400	0.79	12.1	16.2	20.5
SS8	0.38	0.25	120300	458300	0.88	12.3	21.0	23.9
SS9	0.75	0.50	80000	304100	0.92	12.9	16.9	18.4
SS10	1.50	1.00	52300	190300	1.21	13.9	22.3	18.4
SS3	4.50	3.00	21700	66500	1.07	13.1	20.1	18.8
SS11	9.00	6.00	15200	43100	2.56	17.6	29.5	11.5

**Table 3. Effect of Reaction Temperature on Molecular Weight and Particle Diameter in Suspension Polymerization of Styrene with Hydrophobic Silica as a Stabilizer and AIBN as an Initiator**

ID	Reaction temperature (°C)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$d(V,0.1)$ in $\mu\text{m}$	$d(V,0.5)$ in $\mu\text{m}$	$d(V,0.9)$ in $\mu\text{m}$	$d(V,0.9)/d(V,0.1)$
SS12	65	30700	101500	0.79	10.6	18.0	22.8
SS3	75	21700	66500	1.07	13.1	20.1	18.8
SS13	85	18400	57700	1.01	11.5	18.9	18.7
SS14	95	9900	35700	10.8	25.4	47.3	4.38

**Figure 5.** Conversion against reaction time for varying initiator concentrations with respect to liter of monomer in suspension polymerization at 75 °C with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and AIBN as an initiator: ■ 0.13 wt% (SS7), ● 0.25 wt% (SS8), ▲ 0.50 wt% (SS9), ▼ 1.00 wt% (SS10), ◆ 3.00 wt% (SS3), ◄ 6.00 wt% (SS11).**Figure 6.** Conversion against reaction time at varying reaction temperatures in suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 3.0 wt% AIBN as an initiator: ■ 65 °C (SS12), ● 75 °C (SS3), ▲ 85 °C (SS13), ▼ 95 °C (SS14).

나타내었다. 평균입경은 65, 75 및 85 °C에서는 거의 차이를 나타내지 않았으나 95 °C에서는 큰 폭으로 증가하였다. 반응속도는 반응온도가 65 °C의 경우에는 매우 완만한 속도로 진행하여 5시간이 지난 후에 90%의 반응전환율을 나타내는 한편으로, 75, 85 및 95 °C에서는 반응초기부터 반응속도가 급격히 증가하여 3시간 후에는 반응이 완료되었다.

## 결론

소수성 실리카를 안정제로 하고 물을 반응매체로 하는 현탁중합 반응에서 안정제는 pH를 10으로 조절하는 경우 분산이 가장 우수하였다. 안정제의 농도는 현탁중합반응에서의 입자의 안정성과 입경을 결정하는데 매우 중요한 역할을 하는 것으로 관찰되었다. 안정제의 농도를 증가한 결과 고속교반기에 의하여 형성된 스티렌의 예비입자와 중합반응 후에 생성된 폴리스티렌 입자의 변화는 유사한 경향을 나타내었다. 즉, 안정제의 농도를 물에 대하여 0.17 wt%에서 3.33 wt%까지 증가하면서 변화시킨 결과 1.67 wt%에 이르기까지 입경은 감소하다 1.67 wt%에서 최소입경을 보인 후 증가하였다. 안정제의 농도가 물에 대하여 1.0 wt%을 초과하는 높은 농도에서는 고분자상에서의 중합반응과 동시에 반응매체상에서 이차반응이 진행되며 이들에 의한 입자간의 응집으로 인하여 입경분포도는 1.67 wt%를 초과하며 크게 증가한 것으로 보인다. 이러한 입자간의 응집현상은 전자사진현미경으로 확인하였다. 분자량은 1.00 wt% 이하의 안정제 농도에서는 변화가 없었으나, 1.67 wt%에서 큰 폭으로 상승한 후 계속하여 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 과다한 안정제로 인한 개시제의 활성과 효율 저하 그리고 이차중합으로 인한 입자간의 응집에 기인하는 것으로 사료된다. 그 결과 실리카를 안정제로 하는 현탁중합반응의 경우 분자량과 입경 및 입경분포도의 변화가 발생하기 시작하는 임계 안정제 농도가 존재하며, 이는 물에 대하여 1.00 wt%에서 1.67 wt% 사이에 위치하는 것으로 추정된다. 개시제의 농도 증가는 반응초기의 반응속도를 증가시켰으며, 그 결과 폴리스티렌 입자의 입경은 소폭으로 상승하다 개시제의 농도가 6.0 wt%에 이르러서는 큰 폭으로 상승하였다. 개시제의 농도변화에 따른 분자량의 변화는 이론치와 거의 근접한 것으로 나타났다. 중합반응온도를 65 °C에서 95 °C까지 증가시킨 결과 분자량은 감소하였으며 감소폭은 이론치와 거의 일치하였다. 65 °C에서 중합반응을 진행시킨 결과 반응은 5시간이 경과한 후에도 90%의 반응전환율에 머물렀다. 폴리스티렌 입자의 입경을 반응온도의 상승과 함께 조금씩 증가하다 95 °C에서는 큰 폭으로 증가하였다. 이는 반응온도 상승으로 인한 입자의 응집에 기인한 것으로 사료된다. 이로 인하여 95 °C에서의 합성한 폴리스티렌 입자들의 입경분포도,  $d(V,0.9)/d(V,0.1)$ 는 크게 감소하였다. 소수성 실리카는 5% 불산 수용액을 이용하여 완전히 제거할 수 있었다. 소수성 실리카를 안정제로 시도한 본 연구에서는 반응조건의 조절을 통하여 1~20  $\mu\text{m}$ 의 입자를 단일단계로 중합할 수 있음을 확인하였다. 소수성 실리카를 안정제로 이용한 본 연구를 바탕으로 향후 무기물을 함유하는 고분자복합체 입자의 합성이 보다 용이하게 이루어질 것으로 사료된다.

## 참 고 문 헌

1. S. Omi, K. Fujiwara, M. Nagai, G. Ma, and A. Nakano, *Colloid Surface*, **153**, 165 (1999).
2. I. Noda, T. Kamoto, and M. Yamada, *Chem. Mater.*, **12**, 1708 (2000).
3. C. Ma, I. Taniguchi, M. Miyamoto, and Y. Kimura, *Polym. J.*, **35-3**, 270 (2003).
4. C. Ma and Y. Kimura, *Polym. J.*, **34-9**, 709 (2002).
5. J. Hearn, M. C. Wilkinson, A. R. Goodall, and M. Chainey, *J. Polym. Sci.*, **23**, 1869 (1985).
6. Z. Song and G. W. Poehlein, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **28**, 2359 (1990).
7. J. L. Guillaume, C. Pichot, and J. Guillot, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **28**, 119 (1990).
8. K. J. O'Callaghan, A. J. Paine, and A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 2047 (1995).
9. T. Tranrisever, O. Okay, and C. Soenmezoglu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 485 (1996).
10. Z. Xu, C. Yi, G. Lu, J. Zhang, and S. Cheng, *Polym. Inter.*, **44**, 149 (1997).
11. T. Corner, *Colloid Surface*, **3**, 119 (1981).
12. C. K. Over and K. P. Lok, *Macromolecules*, **20**, 268 (1987).
13. A. J. Paine, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **28**, 2485 (1990).
14. S. Shen, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1393 (1993).
15. K. Takahashi, S. Miyamori, H. Uyama, and S. Kobayashi, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **34**, 175 (1996).
16. R. Olayo, E. Garcia, Garcia-Corichi, L. Sanchez-vazquez, and J. Alvarez, *J. Appl. Sci.*, **67**, 71 (1998).
17. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd ed., Wiley Interscience, New York, p.302 (1991).
18. K. Taguchi, K. Hosagai, and M. Tanaka, *J. Nihon Chem. Eng.*, **25-5**, 758 (1999).
19. R. Murakami, H. Hachisako, K. Yamada, and Y. Motozato, *Polym. J.*, **25-2**, 205 (1993).
20. Y. Liang, F. Svec, and J. M. J. Frecht, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **35**, 2631 (1997).
21. J. D. Biasutti, T. P. Davis, F. P. Lucien, and J. P. A. Heuts, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **43**, 2001 (2005).
22. S. S. Kim, T. S. Park, B. C. Shin, and Y. B. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2340 (2005).
23. *Introduction of Aerosil Products*, Nippon Aerosil Co., Ltd. (2005).
24. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons New York, p.60 (1978).
25. G. Allen, *et al.*, *Comprehensive Polymer Science*, vol.4, Pergamon, Oxford, p.236 (1989).
26. B. Ray and B. M. Mandal, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **37**, 493 (1999).
27. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd ed., Wiley Interscience, New York, p.275-278 (1991).