

스티렌 서스펜션 중합의 입자크기 및 분자량분포

金 虎 起 · 陳 仁 柱

韓國科學院 化學 및 化工學科

(1978년 2월 17일 접수)

The Particle Size and Molecular Weight Distributions in Suspension Polymerization of Styrene

Hoa Gy Kim and In Joo Chin

*Dept. of Chemical Science, Korea Advanced Institute of Science
Seoul 131, Korea*

(Received February 17, 1978)

要 約 : Benzoyl peroxide 를 開始劑로, poly(vinyl alcohol)을 서스펜션安定劑로 사용하여 80, 85, 90°C에서 styrene 單位體를 서스펜션重合하였다. 실험 結果 얻어진 polystyrene 粒子的 크기는 그 直徑이 0.03~0.4cm 의 범위에 있었고 Rosin-Rammler 分布에 기초를 둔 평균입자 크기는 서스펜션安定劑의 농도 및 물과 단위체의 비에 따라 감소했으며 開始劑농도에 따라 증가하였다. 같은 batch 에서 얻어진 polystyrene 의 平均分子量은 粒子크기가 커짐에 따라 약간씩 감소했으며, 粒子크기에 따른 Gel Permeation Chromatogram 은 그 전체적 모양이 거의 같고 다만 頂點의 위치가 약간씩 다를 뿐이었다. 反應시간에 따라 生成된 高分子의 量을 각각의 反應온도에 대해 測定하여 그 初期反應速度로부터 21,600cal/g·mole 의 總括 活性化에너지를 얻었다.

Abstract : The suspension polymerization of styrene using benzoyl peroxide (BPO) as initiator and poly (vinyl alcohol) (PVA) as suspension stabilizer was carried out in a four-neck flask at 80, 85, and 90°C. The particle sizes of the polystyrene beads produced in this study ranged between 0.03 and 0.4cm. The average bead diameter decreased with PVA concentration and water-to-monomer phase ratio, and increased with BPO concentration. The average molecular weight decreased slightly with particle size in a same sample, showing the existence of mass-transfer intrusion. The dispersity ratio varied from 1.6 to 2.3. The Gel Permeation Chromatograms of the polystyrene particles of different sizes have nearly the same shape except for a slight difference in the position of peak occurrence. By measuring the weight of polystyrene formed and calculating the conversion rate of styrene into polystyrene, the overall activation energy of 21,600 cal/g·mole was obtained.

1. 緒 論

1930년경부터 본격적으로 高分子생산에 사용되기 시작한 서스펜션重合法은 다른 중합방법에 비하여 몇가지의 利點을 갖고 있으므로 工業적으로 유용한 많은 高分子의 생산에 널리 쓰이고 있다. 특히 일반적으로 單位體가 重合할 때 생기는 막대한 중합열을 물을 媒體로 하여 손쉽게 제거할 수 있는 長點이 있는 것이다^{1,2}.

서스펜션중합에 의해 生成된 고분자의 중요한 性質인 粒子의 크기, 分子量 및 그 分布등은 중합에 있어서의 여러가지 反應조건 즉 攪拌의 유형과 速度, 반응기의 형태, 서스펜션安定劑의 종류, 그리고 反應物들의 組合등에 크게 영향을 받는다. 또한 서스펜션중합의 반응속도는 몇가지 서로 다른 실험結果들이 보고되고 있지만^{2,3,4}, 一般적으로는 괴상중합의 反應과정이 적용된다고 생각된다^{1,5,6}. 즉 교반에 의해서 分散된 각각의 단위체 방울이 하나의 回分式 反應器 역할을 하여 중합이 진행된다고 볼 수 있다.

특히 서스펜션중합의 결과로 생성된 고분자 粒子의 크기에 대한 여러가지 실험 결과들이 보고되고 있지만, 粒子의 크기와 分子量 및 그 分布와의 관계에 대한 실험은 별로 행해지지 않고 있다.

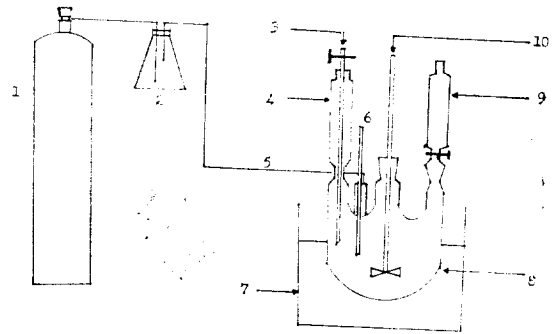
본 실험에서는 styrene 의 서스펜션중합에 있어서 서스펜션安定劑, 중합開始劑 및 물과 단위체의 비가 고분자의 粒子크기와 分子量에 미치는 영향을 실험적으로 고찰하였다. 서로 다른 크기의 고분자 粒子의 分子量과 그 分布를 比較함으로써 물질 전달의 가능성을 조사하였으며, styrene 서스펜션중합반응의 총괄 활성화에너지를 구하고자 하였다.

2. 實 驗

2-1. 試 料

본 실험에 사용한 styrene 단위체는 hydroquinone 을 약간 첨가하여 진공증류하여 냉장고에 보관하여 사용하였으며, 開始劑인 BPO 와, 安定劑인 PVA 는 그대로 사용하였다. 중합이 진행

되는 동안 반응기內를 inert 狀態로 만들기 위하여 질소기체를 흘러 주었는데, 질소에 포함되어 있는 미량의 산소를 除去하기 위하여 질소를 32% pyrogallol acid 수용액과 50% KOH 수용액을 1:1로 섞은 용액에 통과시킨 후 반응기로 보냈다. 반응기로서는 四口 플라스크를 가공하여 교반기, 온도계, 질소入口, 질소排出口, 냉각기등을 설치하였고, 이를 恒溫槽에 담가 일정한 반응온도를 유지하도록 하였다(Figure 1).



1. nitrogen cylinder
2. pyrogallol+KOH solution
3. nitrogen outlet
4. condenser
5. nitrogen inlet
6. thermometer
7. constant temperature water bath
8. 4-neck round bottom flask
9. addition funnel
10. stirrer

Figure 1. Schematic Diagram of Apparatus.

2-2. 實驗方法

우선 반응기를 질소기체로 purge 한 뒤 준비해 둔 PVA 용액을 반응기에 넣고 교반을 시작하고 냉각수를 통과시키며 원하는 반응온도까지 가열한 뒤 BPO 와 styrene 단위체를 가하여 반응을 진행시킨다. 실험을 통하여 교반속도는 155~160 rpm 으로 고정시켰으며, 교반기의 blade 는 反應物 表面으로부터 1.5cm 아래에 위치하도록 하였다. 반응도중 유리관을 이용하여 시료를 채취하여 이를 메탄올로 침전시켜 고분자의 무게를 구하였다. 充分한 반응시간이 경과한 후 얻

어진 混合物은 증류수로 씻으면서 Büchner 깔대기로 여과시킨 뒤 공기중에서 48~72시간 건조시켰다.

2-3. 實驗 데이터處理

A. 粒子크기

Polystyrene 粒子는 표준체(U. S. A. Standard Testing Sieves No. 5~No.45, W.S. Tylor, Inc.)를 사용하여 체분석하였다. 이로부터 平均粒子크기를 구하기 위하여 Rosin-Rammler 分布를 채택하였다^{7,8}. 이에 의하면 sieve opening x 와 그 체를 통과하지 못하고 남아 있는 전체 粒子의 무게백분율 R 사이에는 다음의 관계가 있다.

$$R = 100 \cdot \exp [-(x/\bar{x})^n] \quad (1)$$

이때 \bar{x} 는 Rosin-Rammler 平均이다.

식 (1)의 양변을 대수로 취하면

$$\log\left(\log \frac{100}{R}\right) = \text{constant} + n \cdot \log x \quad (2)$$

식 (1)에서 $x = \bar{x}$ 일때 $R = 36.8\%$ 가 얻어진다. 식 (2)에 따라서 $\log \frac{100}{R}$ 과 x 를 대수방안지에 나타내면 직선이 얻어 지는데 여기서 $R = 36.8\%$ 일때의 x 값을 구하면 그때의 x 값이 Rosin-Rammler 平均이다.

Table I 과 Figure 2에 하나의 실험結果를 예

로 들었다.

B. 分子量 및 그 分布

Ubbelohde 점도계를 사용하여 25°C에서 고분자용액의 efflux time을 측정하여 고유점도를 구하고 다음과 같은 Mark-Houwink-Sakurada

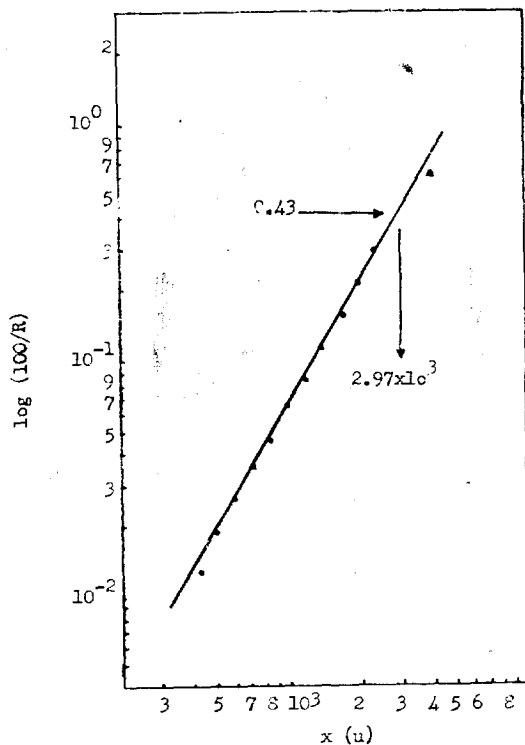


Figure 2. Rosin-Rammler plot of Table I.

Table I. Sieve Analysis Data and Calculations for Rosin-Rammler Distribution Plot. (Sample no.: SRN-2)

U. S. A. Standard sieve number	Sieve opening x(u)	Weight fraction	R(%)	2-log R
~ 5	4,000	0.235	23.5	0.629
5~8	2,360	0.266	50.1	0.300
8~10	2,000	0.107	60.8	0.216
10~12	1,700	0.089	69.7	0.157
12~14	1,400	0.066	76.3	0.117
14~16	1,180	0.057	82.0	0.086
16~18	1,000	0.037	85.7	0.067
18~20	850	0.041	89.8	0.047
20~25	710	0.022	92.0	0.036
25~30	600	0.019	93.9	0.027
30~35	500	0.019	95.8	0.019
35~40	425	0.013	97.1	0.013
40~45	355	0.012	98.3	0.007
pan	—	0.017	100.0	0

식을 이용하여 점도평균분자량을 구하였다.

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_v^a \quad (3)$$

이때 $K=9.18 \times 10^{-3}$ (ml/g), $a=0.743$ 의 값을 사용했다.

분자량분포를 알기 위하여 Gel Permeation Chromatography (Shimadzu, Model 830)를 사용하였다. Tetrahydrofuran (THF)을 용매로 하고 HSG 50-50-20의 column을 사용하였고 UV, IR을 detector로 사용하였다. 먼저 표준 sample을注入하여 분자량과 elution volume 간의 관계를 나타내는 calibration curve를 구하였다 (Figure 3). 얻어진 chromatogram을 분석하여 수평균 및 중량평균분자량도 얻어낼 수 있었다.

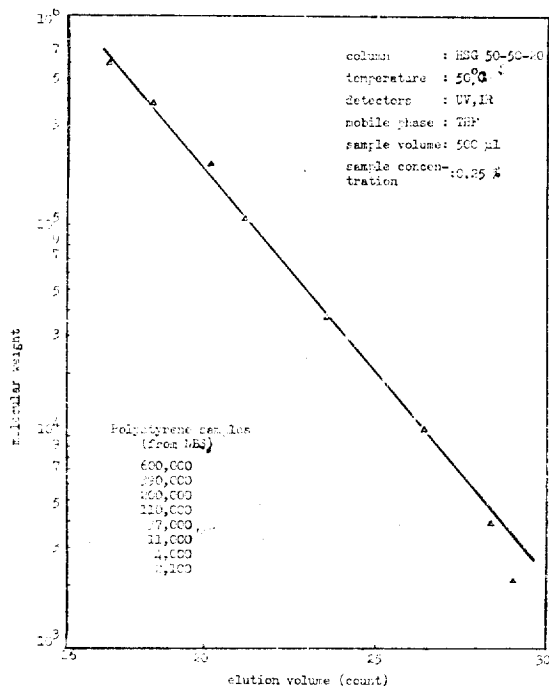


Figure 3. Calibration curve for polystyrene. (1 count=2ml).

3. 實驗 結果 및 考察

Figure 4는 80, 85 및 90 °C에서의 反應時間에 따른 重合의 程度를 나타내 주고 있다. 이 Figure에서 90% 重合에 필요한 시간을 각각의 온도에 대한 反應時間으로 정하여 이에 따라 반응시켰

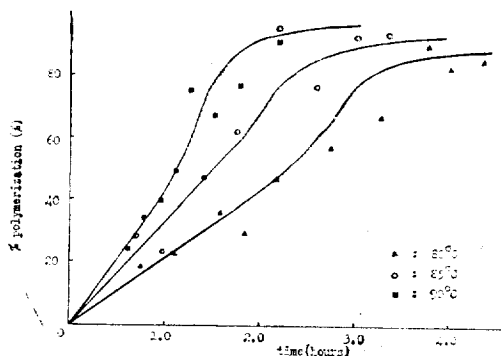


Figure 4. Conversion curves at various temperatures.

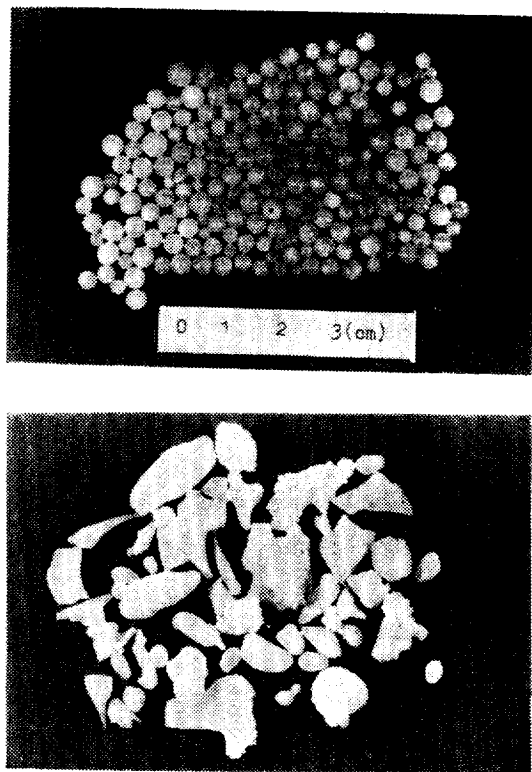


Figure 5. (above) Polystyrene spheres from suspension polymerization process.

(below) Imperfection encountered in suspension polymerization process.

다. 反應 結果로 生成된 polystyrene 粒子的 代表的 두가지 例를 Figure 5에 나타내었다. 반응도중의 전력소모의 변화를 보기 위하여 전류계와 전압계를 전동기에 설치하여 전류와 전압을

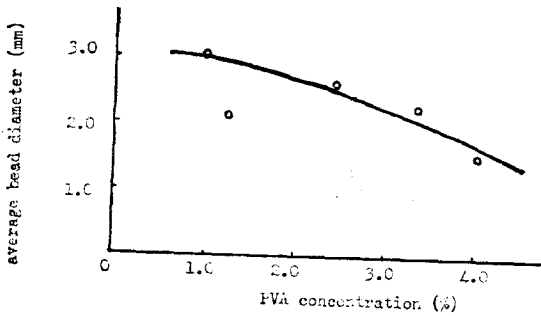


Figure 6. Average bead diameter vs. suspension stabilizer concentration.

測定하였는데 0.4A, 85V 로 반응이 끝날 때까지 거의 변하지 않았다.

3-1. 粒子크기

Figure 6은 PVA 농도가 증가함에 따라 평균 粒子크기가 감소함을 보여준다. 서스펜션안정제는 일반적으로 용액의 계면장력을 감소시키는 성질이 있으므로, 일정한 교반속도에서 PVA 농도가 높을수록 분열이 일어나기 쉽다. 일단 작은 방울이 생기면 접촉면적이 또한 적어지고 결과적으로 활성기의 운동범위도 제한되므로 작은 크기의 高分子粒子들이 많이 생긴다.

물과 단위체의 비가 증가하면 서스펜션안정제 농도가 증가하는 것과 같은 효과를 나타내게 되어 역시 粒子크기가 작아진다(Figure 7).

Figure 8에서 開始劑농도가 증가함에 따라 평균입자크기가 점차 증가하고 있다. 개시제의 농도가 높은 경우에는 서스펜션안정제의 보호 col-

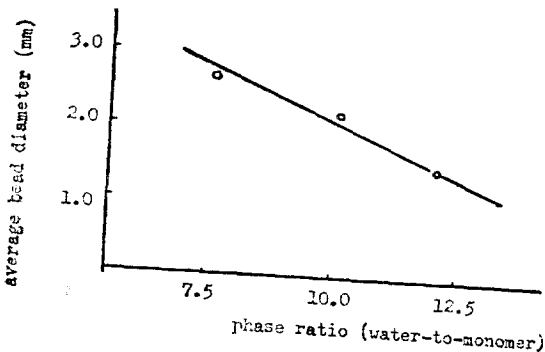


Figure 7. Average bead diameter vs. water-to-monomer phase ratio.

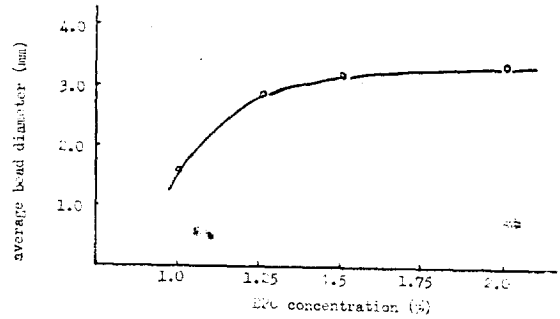


Figure 8. Average bead diameter vs. initiator concentration.

loid 作用을 감소시켜서 큰 粒子가 많이 形成되는 것으로 생각되는데 vinyl chloride와 methyl methacrylate의 경우에는 이와 반대되는 실험결과도 보고되고 있다¹⁰.

3-2. 分子量 및 그 分布

Figure 9와 Table II는 같은 반응조건의 重合 결과 얻어진 polystyrene의 粒子크기가 증가함에 따라 점도평균분자량이 감소하는 경향을 보여주고 있다. 重合初期에 있어서 작은 크기의 단위체 방울들은 교반기 주위에서 주로 섞이게 되어 보다 큰 分子量의 高分子粒子가 될 가능성이 높은 것으로 생각된다. 서스펜션안정제가 分子量에 미치는 영향은 거의 관찰되지 않았다.

Table III은 Gel Permeation Chromatogram을 分析한 것이다. 수평균분자량에 대한 무게평균분자량의 비인 dispersity ratio(혹은 heterogeneity

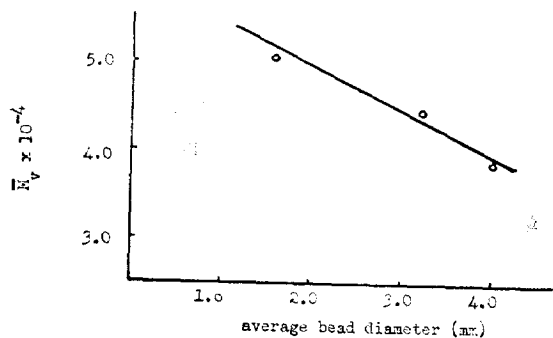


Figure 9. Viscosity-average molecular weight vs. average bead diameter of the same batch.

Table II. Viscosity-average Molecular Weight according to the Particle Size. (*fraction A means the particles of sizes through sieve No. 5 and on sieve No. 8, while fraction B through No. 12 on No. 14)

Sample no.	Viscosity-average Fraction A*	Molecular Weight Fraction B
SRN-1	44,800	50,800
SRN-2	43,000	74,900
SRN-3	38,500	41,500
SRN-4	35,000	64,300
SRN-5	52,200	71,600
SRN-6	57,200	66,600

ratio)는 1.6~2.3의 값을 보이고 있다.

sample SRN-9의 chromatogram을 粒子크기에 따라 Figure 10, 11에 나타내었다. 이 그림들에서 보면 頂點의 위치만 다를 뿐이고 그 전체적 分布는 거의 같은 모양을 띠고 있다. 즉 分子量 分布는 粒子의 크기와 무관함을 보여 주는 것이다.

3-3. 重合 kinetics

Figure 4에 나타난 각 反應온도에 대한 반응 곡선에서 그 初期기울기로부터 초기 전환률을 구한 것이 Table IV에 나타나 있다. 이 초기 전환

Table III. Relationship between M_n , M_v , and M_w . (*fraction A means the particles of 5/8, while B, of 12/14)

Sample no.	Fraction*	M_n	M_v	M_w	$M_n : M_v : M_w$
SRN-7	A	33,700	44,800	75,000	1.0 : 1.33 : 2.23
	B	36,000	50,800	80,000	1.0 : 1.41 : 2.22
SRN-8	A	33,900	38,500	60,400	1.0 : 1.14 : 1.78
	B	38,000	41,500	61,000	1.0 : 1.09 : 1.61
SRN-9	A	23,900	35,000	40,600	1.0 : 1.46 : 1.70
	B	37,800	64,300	67,000	1.0 : 1.70 : 1.77
SRN-10	A	15,300	20,200	27,600	1.0 : 1.32 : 1.80
	B	24,200	32,700	44,600	1.0 : 1.35 : 1.84

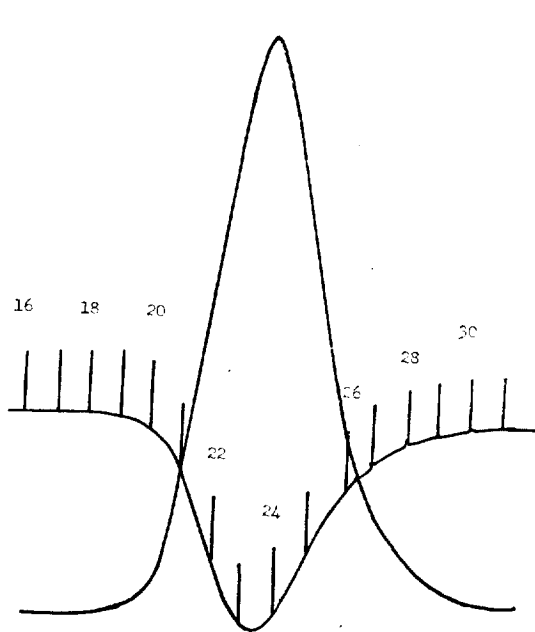


Figure 10. Gel Permeation Chromatogram. (Sample: SRN-9, 5/8)

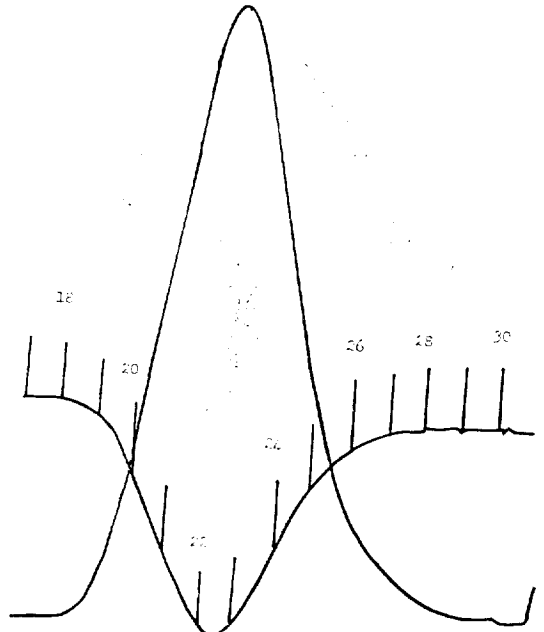


Figure 11. Gel Permeation Chromatogram. (Sample: SRN-9, 12/14)

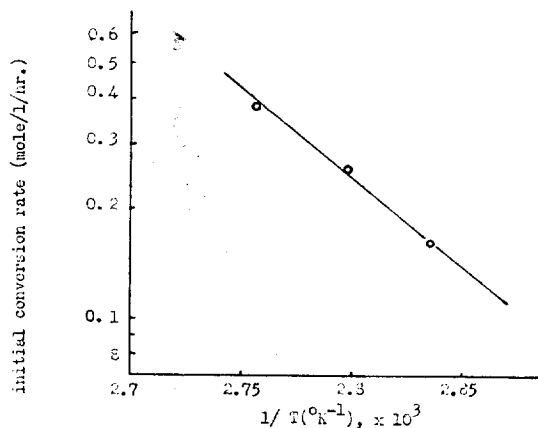


Figure 12. Initial conversion rate vs. 1/T.

Table IV. Initial Conversion Rate vs. 1/T.

1/T × 10 ³ , K ⁻¹	2.755	2.793	2.833
Initial conversion rate, mole/l·hr.	0.34	0.24	0.155

률을 온도의 역수와 그래프로 나타내면 (Figure 12) 직선이 얻어 지는데 그 기울기로부터 總括活性化에너지 21,600cal/g·mole 을 구해냈다.

4. 結 論

1. 본 실험에서 얻어진 polystyrene 粒子는 일반적으로 좋은 球形度를 보였고 그 직경이 0.03 ~ 0.4μm 의 범위에 있었다. Rosin-Rammler 평균입자 크기는 서스펜션안정제 농도와 물과 단위체의 비에 따라 감소했고 중합개시제 농도에 따라 증가했다.

2. 본 실험에서 얻어진 polystyrene 粒子의 무게평균분자량은 50,000~80,000이었고 dispersity ratio 는 1.6~2.3 정도였다. 粒子크기에 따른 Gel Permeation Chromatogram 은 거의 같은 형태를 가지며 그 頂點의 위치만이 달랐다. 평균분자량은 粒子크기가 증가함에 따라 약간 감소했다.

3. styrene 서스펜션重合의 總括活性化에너지를 반응초기 전환률로부터 구하여 21,600cal/g·mole 의 값을 얻었다.

感謝의 말씀

본 실험의 結果처리를 위하여 Gel Permeation Chromatography 를 쓸 수 있도록 도와주신 서울대학교 공과대학 생산기술연구소의 이 문득교수님께 감사드립니다.

引用 文 獻

1. W.P. Hohenstein and H. Mark, *J. Polymer Sci.*, **1**, 127 (1946).
2. E. Trommsdorff and C.E. Schildknecht, in C.E. Schildknecht ed., "Polymer Processes", Chap. III, Interscience Publishers (1956).
3. S.G. Bankoff and R.N. Shreve, *Ind. Eng. Chem.*, **45** (2), 270 (1953).
4. E. Farber and M. Koreal, *Poly. Eng. Sci.*, **8**(1), 11 (1968).
5. P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1953).
6. F.W. Billmeyer, Jr., "Textbook of Polymer Science", John Wiley & Sons, Inc. (1971).
7. H. Hedden, *Chemie Ing. Techn.*, **42** (Jahrg.), 457 (1970).
8. T. Allen, "Particle Size Measurement", John Wiley & Sons, Inc. (1974).
9. J. Brandrup and E.H. Immergut, "Polymer Hand-book", IV-17, Interscience Publishers (1975).
10. H. Hopff, H. Lüssi, und P. Gerspacher, *Makromol. Chem.*, **78**, 24 (1964).