

폴리스티렌젤내에서 침전중합법에 의한 Poly(AA-co-EGDMA) Microgel의 합성

김 공 수 · 조 병 호 · 조 석 형*

충북대학교 공업화학과, *해전전문대학 공업화학과
(1995년 12월 18일 접수, 1996년 1월 29일 채택)

Synthesis of Poly(AA-co-EGDMA) Microgels by Precipitation Polymerization in Polystyrene Gel

Kim Kong Soo, Cho Byung Ho, and Cho Suk Hyeong*

Dept. of Industrial & Chemical Eng., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 360-763, Korea

*Dept. of Industrial & Chemical Engineering, Hyejeon Junior College,
Hong Seong-Eup 350-800, Korea

(Received December 18, 1995, Accepted January 29, 1996)

요 약 : Poly(AA-co-EGDMA) microgel은 시크로헥산/아세톤용액에 팽윤된 폴리스티렌젤 용액중에서 침전중합 방법으로 합성하였다. Microgel을 합성함에 있어서 폴리스티렌의 농도, 가교제의 농도, 폴리스티렌과 모노머의 비율 및 용매의 성질에 따라 0.18~0.55 μm 의 입자크기로 조절할 수 있었으며, 구형의 단분산성 microgel을 합성할 수 있었다. 또한 폴리스티렌 용액의 농도가 증가함에 따라 microgel의 입자크기는 작아졌고, 가교제의 농도가 증가할 수록 입자크기는 증가하였다.

Abstract: Poly(AA-co-EGDMA) microgels were prepared by precipitation polymerization in highly swollen polystyrene gel solution. The polymerization was carried out in selective solvent such as cyclohexane/acetone at 60°C. Poly(AA-co-EGDMA) microgels with various size of 0.18~0.55 μm were obtained from different concentration of polystyrene(PS), concentration of crosslinking agent(EGDMA), ratio of PS/monomer and volume ratio of solvents. The particle size of poly(AA-co-EGDMA) microgels decreased with increasing the concentration of PS and increased with that of EGDMA.

1. 서 론

고분자 microgel은 범용재료로서 안료, 접착제, 토양안정제, 피혁가공제, 코팅제, 도료 등[1-4]으로 많이 사용되어 왔으며, 최근에는 넓은 비표면적을 가지며, 반응성이 우수하고, 낮은 점도 특성을 나타내기 때문에 고기능성 재료[5]로서 그 응용성이 증가되고 있다. 예를들면, 무기물질과 유기물질과의 복합화된

microgel을 제조하여 경도, 내열성, 내용매성 등의 상승효과를 얻을 수 있으며, 일반 수지막으로서 무기 입자의 안정된 분산성을 가져오기 때문에 방열, 방습, 방전자파용 등으로 이용되고, 표면에 형광색소나 효소 등을 화학적으로 결합시켜 효소담체나 생촉매의 고정화로 단백질을 분리하고, 또한 중금속 등을 흡착·분리시킬 수 있는 bioreactor용[6]으로 사용된다. 또한 의용분야에서 용액내에 항원·항체반응을 입자

간의 표면응집 반응에서 검지하는 임상검사용 진단용 시약[7], 입자내에 자성입자를 혼입시켜 외부 자장으로 세포의 유도, 분리, 회수가 가능한 약물전달체 (drug delivery system; DDS)[8-9]로서 이용이 중요시 되고 있다. 이러한 초미립 고분자는 제조 및 기능화가 용이하고, 넓은 표면적을 가지고 있어 생화학 반응에서 충분한 반응장소를 제공해 주고, 정량과 재현성이 우수하므로 생의약 재료로서 많은 장점을 가지고 있다.

초미립 고분자를 제조하는 방법으로는 공간적으로 제한된 범위 내에서 모노머를 중합하여 입자간의 가교반응을 억제시켜 중합하는 방법과 고분자 용액으로부터 미립자를 만드는 방법이 있다. 미셀(micelle)이나 모노머 droplet 등과 같이 공간적으로 제한된 범위 내에서 가교반응을 행하는 것에 의해 microgel 간의 가교반응을 억제하는 중합방법인 유화중합[10-12], 현탁중합[13-17]은 입자분포폭이 넓고, 입자크기도 크고, 대량생산이 가능하다는 장점[18-19]을 가지고 있다. 그러나 유화제의 잔존기가 입자에 혼입되어 입자표면의 오염이 있고, 사용 가능한 모노머의 제한성, 첨가된 유화제 등의 후처리가 곤란하고, 반응계중의 모노머의 농도를 높일 수 없고, 양친용매성 모노머에는 적용이 불가능하다는 단점[20]을 가지고 있다.

따라서 본 연구의 목적은 유화중합이나 현탁중합 등에서 나타난 여러가지 단점을 보완하여 순수한 microgel을 고수율로 얻는 방법으로서 폴리스티렌(PS) 용액 중에서 침전중합에 의해 microgel을 합성하는데 있어서 가교제의 농도, 고분자(PS)의 농도, 모노머의 양, 용매의 성질 등에 따른 영향을 조사하고 합성한 microgel은 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM)으로 입자크기와 형태를 측정하였으며, 입도크기분석기를 이용하여 입도분포를 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시약

Polystyrene(PS)(Hayashi Pure Chemical Industries LTD., Japan 제)은 구입한 시약을 그대로 사용하였으며 평균분자량(Mw)은 약 108,000이었다. Acrylic acid (AA)(Hayashi Pure Chemical Industries LTD., Japan 제)와 ethylene glycol dimethacrylate

(EGDMA)(동경화학 공업주식회사 제) 모노머는 질소기류 하에서 감압증류하여 사용하였다. 개시제인 AIBN은 구입한 그대로 사용하였고, 벤젠, 시클로헥산, 아세톤, 디옥산, 디에틸에테르 등의 용매는 증류하여 사용하였다.

2.2. Microgel의 합성

300ml 삼각 플라스크에 PS를 여러 조건에 따른 각각의 용매로 농도에 따라 실온에서 충분히 팽윤시킨 다음, AA와 EGDMA의 양을 PS의 함량에 따라 2/1, 4/1, 6/1, 8/1의 무게비율로 혼합하였다. 반응 혼합물을 하룻밤 동안 실온에서 방치한 다음, 60°C에서 24시간 동안 반응시켰다. 생성된 microgel을 회수하기 위하여 시클로헥산 100ml를 가하여 혼합물 속에 있는 PS를 녹여내고 원심분리 하였다. 원심분리한 상정액을 덜어내고 시클로헥산으로 3회, 디에틸에테르로 1회 씻은 후 실온에서 건조하여 백색분말의 poly(AA-co-EGDMA) microgel을 합성하였다.

2.3. 전자현미경관찰

건조시킨 분말의 microgel을 grid 위에 얇게 펼친 후 gold coating하여 SEM(Hitachi S-2500C)으로 입자의 크기와 형태를 관찰하였으며, microgel을 물에 분산시켜 희박용액으로 만든 후 AA를 염색하기 위하여 85%의 hydrazine monohydrate로 24시간 동안 반응시킨 다음 5 중량% OsO₄ 용액을 한 두 방울 떨어뜨리고 12시간 동안 방치하였다.

이렇게 염색된 microgel을 카본필름으로 코팅된 copper grid 위에 한 두 방울 떨어뜨려 실온에서 건조시킨 후 TEM(JEOL 100CX)으로 입자의 형태를 관찰하였다.

2.4. 입자크기 및 분포측정

입자의 분포를 측정하기 위하여 microgel을 물에 0.1 중량% 이하로 분산시킨 후 입자크기분석기(ELZONE 280PC)로 팽윤된 입자의 크기와 분포를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

기존의 침전중합과는 달리 본 시스템은 PS 용액 중에서 AA를 중합하여 고수율로 균일한 크기의 poly(AA-co-EGDMA) microgel을 합성하였다.

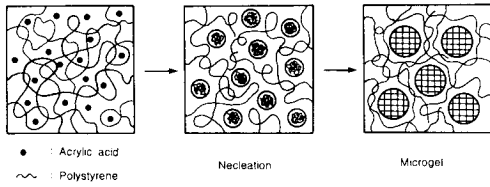


Fig. 1. Mechanism for the formation of poly(AA-co-EGDMA) microgels by precipitation polymerization in cyclohexane/acetone.

Table 1. Precipitation Polymerization of Acrylic acid in Selective Solvents

Run No.	PS (%)	EGDMA (mol%)	PS/M	Selective Solvents	Yields (%)
A-1	30	32	4	Benzene	98.3 ^{a)}
A-2	30	32	4	1,4-Dioxane	97.5 ^{a)}
A-3	30	32	4	Cyclohexane	98.7 ^{a)}
A-4	30	32	4	Cyclohexane/Acetone	82.5 ^{b)}

*Initiator[AIBN]=1.0wt% based on monomer.

*a) : Aggregated.

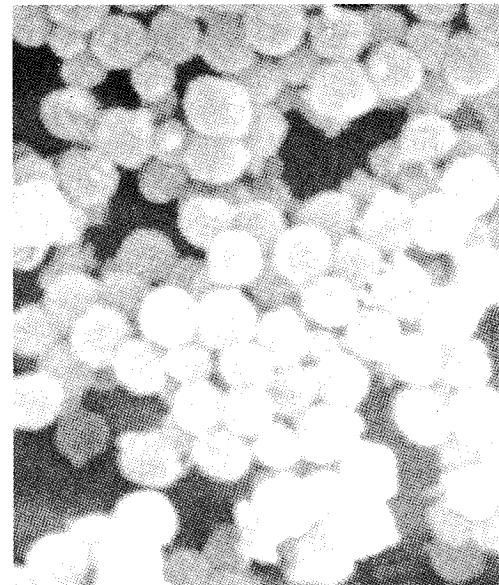
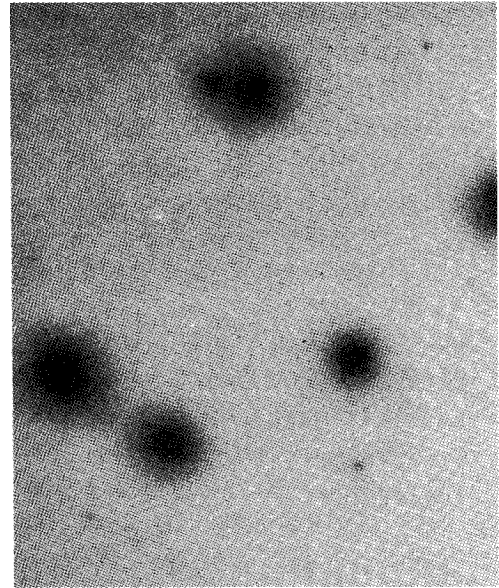
*b) : Cyclohexane/Acetone=50/50.

모노머에 대해서는 양용매이고 폴리머에 대해서는 비용매인 침전중합 시스템은 그 선택용매의 특성에 크게 좌우된다.

본 실험에서는 수용성 모노머로서 AA를 사용하였기 때문에 이 모노머는 용해시키고, poly(AA-co-EGDMA)는 용해시키지 못하는 용매를 사용해야 한다. 따라서 Table 1에서와 같이 벤젠, 디옥산, 시클로헥산 및 시클로헥산/아세톤 등과 같은 용매를 선택하여 합성하였다. 그러나 벤젠, 디옥산, 시클로헥산 등의 용매중에서 중합하였을 때는 구형의 microgel을 얻을 수 없었고 응결이 일어남을 알 수 있었다.

따라서 시클로헥산/아세톤의 혼합용매가 가장 적합한 선택용매라는 것을 알 수 있었다.

고분자 microgel을 제조하는데 있어서 Fig. 1과 같이 PS 사슬의 입체적 장애효과로 인한 반응공간의 제한성 때문에 intermolecular crosslinking 보다는 intramolecular crosslinking을 유도하여 microgel 입자간의 상호 응결을 억제하여 라디칼의 동결효과를 가져오리라 예상된다. 따라서 PS 용액 중의 AA는 아세톤에 용해되어 PS 사슬 속에서 microdomain을



X30.0K 1.00um

Fig. 2. TEM and SEM of poly(AA-co-EGDMA) microgels by precipitation polymerization in cyclohexane/acetone.

형성하고 있다가 중합이 시작되면서 인접한 domain끼리 어느정도의 분자량까지 가교중합 된 후, PS 사슬에 의한 반응공간의 제한으로 인하여 poly(AA-co-EGDMA)의 라디칼이 동결되어 더 이상 입자가 커

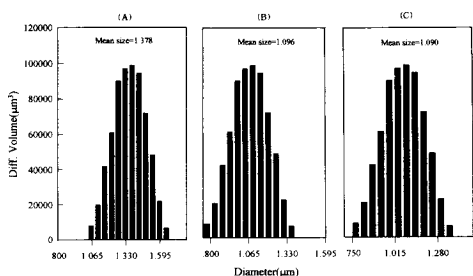


Fig. 3. Particle size distribution of poly(AA-co-EGDMA) microgels in different crosslinking agent content ((A) : 1; (b) : 8; (C) : 16 mol%, Dried mean diameter=A/B/C : 0.28 /0.30/0.35 μm).

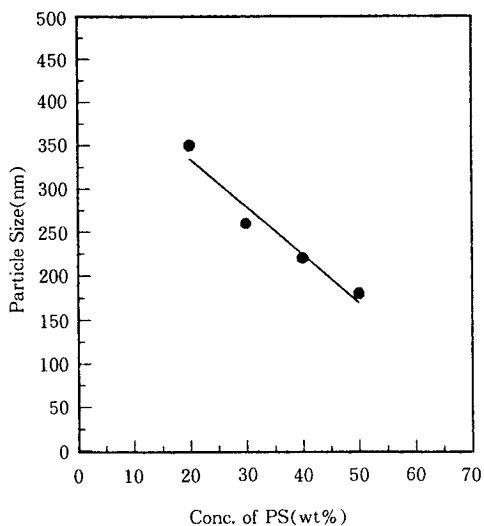


Fig. 4. Influence of PS concentration on poly(AA-co-EGDMA) microgel size. PS : commercial polymer ; Mw=108000.

지지 않고 응결도 일어나지 않아 작은 크기의 균일한 microgel이 형성된다고 생각된다. 이렇게 합성한 poly(AA-co-EGDMA) microgel의 TEM 사진과 SEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 약 300nm 크기의 구형의 입자로서 비교적 균일한 크기로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

합성한 poly(AA-co-EGDMA) microgel의 입도분포를 알아보기 위하여 물 중에서 0.1 중량% 이하로 분산시켜 입도분석기로 분석한 결과를 Fig. 3

Table 2. Precipitation Polymerization of Acrylic Acid in Cyclohexane/Acetone at 60°C

Run No.	PS (wt%)	EGDMA (mol%)	PS/M	C/A	Yields (%)	Particle size (nm)
B-1	20	8	4	60/40	60.0	350
B-2	30				81.4	280
B-3	40				77.7	220
B-4	50				78.8	180
C-1	30	1	4	60/40	83.5	280
C-2		8			81.4	280
C-3		16			82.7	370
C-4		32			80.2	550
D-1	30	8	2	60/40	-	- ^{a)}
D-2			4		81.4	280
D-3			6		76.7	200
D-4			8		-	- ^{a)}
E-1	30	8	4	100/0	96.8	- ^{a)}
E-2				75/25	84.4	200
E-3				50/50	83.5	320
E-4				25/75	-	- ^{a)}

*Initiator(AIBN) : 1.0wt.% based on monomer.

*a) : Aggregated.

*Polystyrene : Mw=108,000 ; Mw/Mn=1.51

에 나타내었다. 여기에서 가교제의 농도 변화에 따른 각각의 히스토그램에서 (A)는 가교제 1몰%로서 건조된 입자의 크기가 0.28 μm이었는데 비해 물에 팽윤되었을 때의 평균 직경은 1.378 μm이었고 약 1.065~1.595 μm까지의 분포폭을 가지고 있다. (B)는 가교제 농도 8 몰%로서 건조시 0.28 μm에서 1.096 μm로 팽윤되었고, (C)는 16 몰%로서 0.35 μm에서 1.090 μm의 크기로 팽윤되었다. 이것으로 가교제의 농도가 증가 할수록 팽윤비율이 작아진다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 가교제의 함량에 따른 분산도는 변화가 없고, 단지 입자의 크기에만 영향을 준다는 것을 확인할 수 있었으며 대체로 단분산성임을 알 수 있다.

AA를 시클로헥산/아세톤의 혼합용매 중에서 Table 2에서와 같이 반응물의 농도를 변화시키면서 침전중합한 결과 얻어진 microgel의 입자크기 변화를 관찰하였다. 또한 PS의 농도를 20~50 중량%로 변화시켰을 때의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, PS 용액의 농도를 20~50 중량%로 변화시켰을 때 입자크기는 350~180 nm로 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은

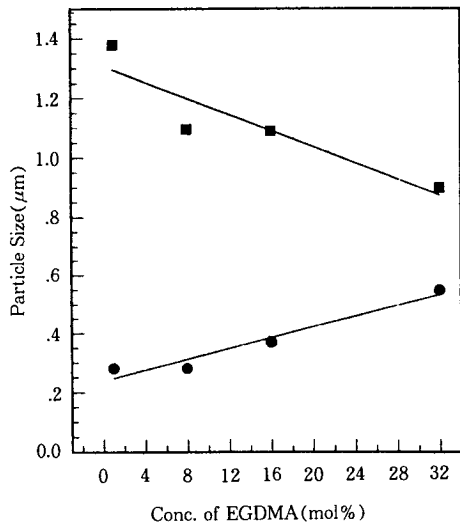


Fig. 5. Influence of EGDMA concentration on poly(AA-co-EGDMA) microgel size.
(—●—: Dried microgel; —■—: Swollen microgel in water)

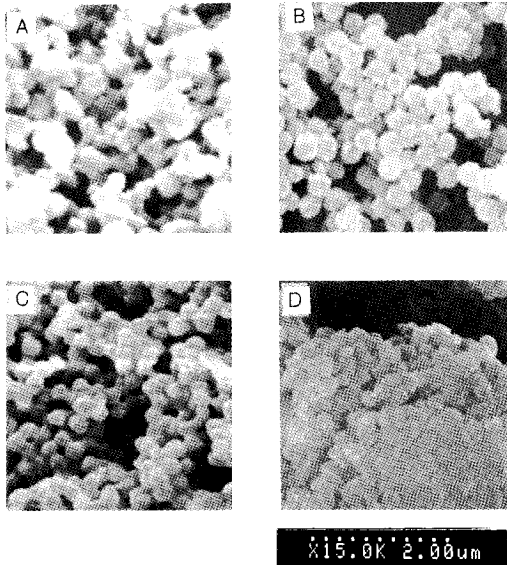


Fig. 6. Scanning electron micrographs of poly(AA-co-EGDMA) microgels in different ratio of PS/Monomer(A: 2/1; B: 4/1; C: 6/1; D: 8/1. PS=30%; EGDMA=80mol%; C/A=60/40).

PS의 농도가 증가할 수록 일정한 부피내에서 PS 사

슬의 입체적 장애가 커져 AA가 중합할 수 있는 공간을 제한해 주기 때문에 더 작은 크기의 microgel이 형성된다고 생각한다.

가교제인 EGDMA의 몰%를 1, 8, 16, 32로 변화시켰을 때의 입도분포를 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, EGDMA의 함량이 증가할 수록 입자크기는 증가하였으며 물 중에서의 팽윤된 크기는 가교제의 양이 증가할 수록 작아진다는 것을 확인하였다. 이것은 EGDMA가 침전중합시에 상충하는 두 가지 영향을 작용하리라 생각되는데 그 하나가 팽윤효과(swelling effect)로서 EGDMA가 중합됨으로 인하여 microgel의 용해성 또는 팽윤성이 증대되어 팽윤되는 효과이며, 또 하나는 가교제의 농도가 증가됨으로써 가교밀도가 증가하고 입자를 치밀하게 하는 치밀효과(tightening effect)에 의한 것이다. 즉, EGDMA가 AA 보다는 더 소수성을 가지기 때문에 중합되면서 용매에 팽윤되어 EGDMA의 양이 많아질 수록 용매 속에 더 많이 팽윤되어 그 안에 더 많은 양의 모노머를 함유하여 가교됨으로써 더 큰 입자가 생성되고 이러한 원인에 의해 입자가 구형에서 점점 일그러진 형태로 변해간다고 생각한다.

PS/M의 무게비율을 2/1, 4/1, 6/1, 8/1으로 변화시키면서 합성한 microgel의 SEM사진을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 2/1 이상과 8/1 이하에서는 poly(AA-co-EGDMA) microgel이 생성되는 것을 알 수 있으나, 2/1 이하 또는 8/1 이상의 비율에서는 microgel이 형성되지 않는 것을 확인하였다. 이것은 2/1 이하 또는 8/1 이상의 비율에서는 상분리 현상이 일어나지 않고 그 사이의 비율에서 상분리가 일어나기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 초미립자의 순수한 microgel의 제조 방법으로서 아크릴산을 폴리스티렌 용액중에서 침전중합시켜 균일한 크기의 입자를 얻을 수 있었다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 침전중합법에 의해 poly(AA-co-EGDMA) microgel을 합성함에 있어서 폴리스티렌의 농도, 가교제의 농도, 폴리스티렌과 아크릴산의 비율 및 용매의 성질에 따라 0.18~0.55μm의 크기로 조절할 수 있었으며, 구형의 단분산성 microgel을 합성할 수 있

었다.

2. 폴리스티렌 용액의 농도가 증가함에 따라 microgel의 입자크기는 작아졌고, 가교제의 농도가 증가할 수록 입자크기는 증가하였다.

참고 문헌

1. 古譯, 粉體と工業, **18**, 29(1986).
2. K. Furusawa, Y. Kimmura, and T. Tagawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **109**, 69(1986).
3. 川口春馬, 表面, **25**, 99(1987).
4. 古澤邦夫, 表面科學, **8**, 150(1987).
5. 石井 敬三, 化學と工業, **45**, 63(1992).
6. R. Rembaum and W. J. Dreyer, *Science*, **208**, 364(1980).
7. M. Shahar, H. Meshulam, and S. Margel, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 203(1986).
8. 北野博巳, 高分子, **36**, 660(1987).
9. C. M. Klech and X. Li, *J. Pharm. Sci.*, **79**, 999 (1990).
10. C. Graillat, C. Pichot, A. Guyot, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **24**, 427(1986).
11. C. S. Cherm and G. W. Poehlein, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **25**, 617(1987).
12. M. Chainey, J. Hearn and M. C. Wilkinson, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **25**, 505(1987).
13. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **24**, 2995(1986).
14. J. W. Goodwin, L. Antl, R. D. Hill, and R. H. Ottewill, *Colloids and Surface*, **17**, 67(1986).
15. O. Okey, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 307(1987).
16. C. K. Ober and M. L. Hair, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **25**, 1395(1987).
17. S. K. Saha and A. K. Chaudhuri, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **25**, 519(1987).
18. 大久保政芳, 龜井茂, 三建二郎松, 本恒降, 高分子 論文集, **40**, 449(1983).
19. H. Kawaguchi, H. Hoshino, H. Amagsa, and Y. Ohtuka, *J. Colloid Interface Sci.*, **97**, 465(1984).
20. 大久保政芳, 宇野將成, 山本泰正, 龜井茂, 松本恒降, 高分子 論文集, **44**, 123(1987).