

분산중합 변수가 폴리메틸메타크릴레이트의 입자크기에 미치는 영향

김수진 · 우종표

명지대학교 공과대학 세라믹화학공학부
(2000년 11월 21일 접수 ; 2000년 12월 20일 채택)

Effect of Parameters on the Particle Size in Dispersion Polymerization of Poly(methyl methacrylate)

Su-Jin Kim · Jong-Pyo Wu

Div. of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University Yongin 449-728, Korea
(Received November 21, 2000 ; Accepted December 20, 2000)

Abstract : Monodisperse polymer particles have many industrial applications such as surface coatings for metal panels, chromatographic media, spacers for liquid crystal display panel, and fillers for cosmetics, etc.. Micron-size monodispersed poly(methyl methacrylate) particles were prepared by dispersion polymerization in methanol medium in the presence of poly(vinyl pyrrolidone) and 2,2'-azobis(isobutyronitrile) as steric stabilizer and initiator, respectively. Effects of polymerization parameters, such as monomer and initiator concentration, stabilizer type and concentration, solvent composition on average particle size and size distribution were studied.

keywords : dispersion polymerization, poly(methyl methacrylate).

1. 서론

최근 1~15 μm 크기의 입자경을 갖는 고분자 미립자의 제조 및 그 응용에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 단분산성 마이크로 크기의 고분자 미립자는 코팅제, 토너 및 현재 LCD 기판의 spacer, liquid chromatography용 충전제, 표준화 시료, 도료·화장품용 활제, 의료용 진단시약 등의 제조와 같은 공업적 분야에서 활발하게 응용되고 있다.[1,10]

이와 같은 응용 분야에서 요구되는 고분자 미립자의 공통적인 특성은 마이크로 크기와 극도의 단분산성이다. 이러한 단분산성 마이크로 크기의 고분자 미립자의 제조 방법으로는 일반적으로 현탁중합 및 Vanderhoff가 제시한 successive seeding method 및 Ugelstad가 제시한 two-stage swelling method를 사용하는 시드-유화중합, 분산중합 등의 비균일계 중합이 보고된 바 있다.[23] 그러나, 이 방법들은 고분자 미립자의 입자크기 및 분포 조절이 어려울 뿐 아니라, 제조과정이 복잡하고, 장시간을 요하며, 저 고형분에 한정된다는 단점을 갖는다.[11]

반면에, 1982년 Almog 등에 의해 처음 소개된 극

성 분산매 하에서의 분산중합은 기존의 현탁중합 및 유화중합을 통해 제조할 수 없었던 1~10 μm 크기의 단분산 입자를 짧은 시간 내에 1단계의 간단한 방법으로 제조할 수 있다는 장점을 갖는다.[4-6] 분산중합에서는 단량체, 안정제, 분산매 등 반응 첨가제들이 균일한 액체상을 이룬 상태에서 개시제가 분해됨에 따라 반응이 시작된다. 즉, 분산매 하에서 용액중합이 진행되어 생성된 입체길이 이상의 올리고머 라디칼들이 분산매에 침전되어 안정제의 그라프트 또는 흡착에 의해 균일 및 응집핵 생성기구를 통해 짧은 시간 내에 비균일상의 라텍스 분산을 형성한다.[7] 입자가 생성된 후 중합변수들에 의해 단량체로 팽윤된 입자 내에서 입자성장이 계속되거나 또는 분산매에서 자라고 있는 성장 올리고머 라디칼 또는 성장이 정지된 고분자들이 기존의 입자 표면에 포획되어 입자 성장이 진행된다고 알려져 있다. 이러한 분산중합 공정은 중합변수들의 작은 변화에도 민감하게 반응하여 제조된 고분자 미립자의 크기 및 분포 등이 많은 중합변수에 의해 영향을 받게 되는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 극성 분산매 하에서 분산

중합을 통하여 마이크론 크기를 갖는 단분산의 PMMA 미립자를 제조하여, 단량체와 개시제의 농도, 안정제의 종류와 농도 및 분산매의 용해도와 같은 중합변수가 제조된 미립자의 크기 및 분포도에 미치는 영향을 조사하여 단분산 분포를 갖는 마이크론 크기의 고분자 미립자의 제조 조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에서 사용한 단량체는 methyl methacrylate [MMA, Junsei사]이며 사용하기 전에 2N NaOH 수용액과 증류수를 사용하여 수회 세척한 후, -10 °C로 냉장 보관한 상태에서 사용하였다. 이 외의 나머지 시약들은 특급시약을 정제 없이 사용하였다. 개시제로는 2,2'-azobis(isobutyronitrile) [AIBN, Junsei사], 안정제로는 각각 분자량이 다른 세 종류의 poly(vinyl pyrrolidone) [PVP, Sigma사]을 사용하였는데 분자량(M_w)은 K-10, K-40, K-90이 각각 10,000, 40,000, 360,000이었다. 중합분산매로는 methanol [Aldrich사]과 증류수를 사용하였다. 가교제로는 Ethylene glycol dimethacrylate [EGDMA, Aldrich사]를 사용하였다.

2.2. 분산중합

PMMA 중합반응은 테프론으로 처리된 실리콘 setum이 부착된 40 ml 원통형 유리중합반응기를 이용하여 제조하였다. Table 1에서 나타난 모든 첨가제들을 충분히 용해하여 중합병에 부가하고 스크류캡으로 밀봉한 후에 스크류캡에 장착된 setum에 실린지를 이용하여 3분 동안 질소를 충전하였다. 이 중합병을 55 °C로 유지된 진탕 항온조에서 수평상태를 유지하여 160 rpm으로 24시간동안 중합반응을 진행하였다. 중합반응 종료 후, 실온으로 냉각하여 분석 시료로 사용하였다.

2.3. 고분자 미립자의 입자경 측정

본 연구에서 제조된 PMMA 라텍스 입자의 크기는 주사전자 현미경 (SEM, Steroscan Leica Model 440)과 particle size analyzer (Shimadzu SALD/2001)를 사용하여 측정하였으며, 다음과 같은 식을 사용하여 D_n , D_w 및 PDI를 계산하였다.

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

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

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

2.4. 가교 밀도의 측정

가교중합한 PMMA 시료의 가교 밀도를 용매 추출법을 사용하여 측정하였다. 아세톤을 용매로 하여 준비된 시료를 초음파 교반기에서 12시간동안 반응시켜 평형상태에 도달하게 하여 용매추출을 하였다. 가교결합된 PMMA gel 상과 용액상을 분리하기 위하여 4 °C, 12,000 rpm하에서 1시간동안 원심분리하였다. 분리된 용액상의 일정량을 취하여 24시간동안 건조하여 다음과 같은 식으로 가교 밀도 (gel content, GC)를 계산하였다.

$$\text{GC (\%)} = \frac{\text{crosslinked PMMA}}{\text{total PMMA}}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. PMMA의 분산중합

Fig. 1은 Table 1의 표준처방에 나타난 중합조건 하에서 얻어진 PMMA 라텍스의 입자크기 분포도이다. 평균 입자경이 4.42 μm 이며, PDI가 1.005인 단분산의 PMMA가 제조되었다.

Table 1. Standard Recipe for Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate^a

Materials	wt % ^b	Amount (g)
MMA	10.0	2.0
Methanol	85.9	17.18
PVP K-30 ^c	4.0	0.8
AIBN	0.1	0.02

^a 55 °C, 160 rpm, 24 h

^b Based on total (20 g)

^c PVP K-30, $M_w=40,000$

3.2. 단량체 농도의 영향

Table 1에 나타난 동일한 중합조건 하에서 단량체의 농도를 4가지(5~20 wt%)로 변화시켜 제조한 PMMA 입자의 크기 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 단량체의 농도가 증가함에 따라 초기 10 wt%까지는 입자경이 다소 감소하였으나 20 wt%까지 증가

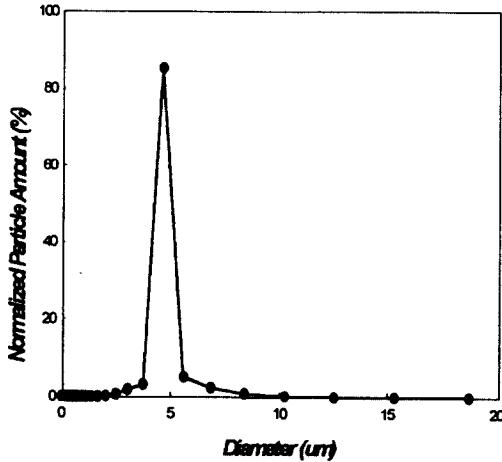


Fig. 1. Typical particle size distribution of PMMA using dispersion polymerization.

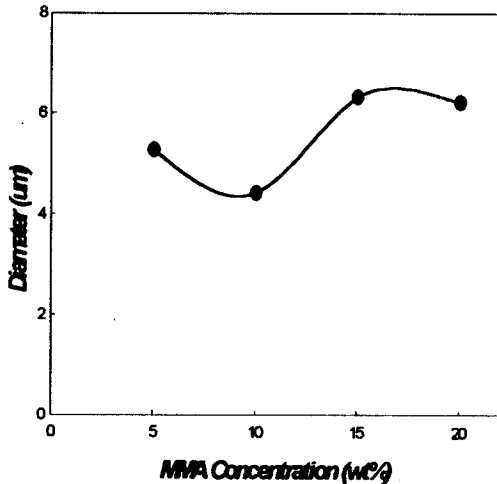


Fig. 2. Effect of monomer concentration on particle size of PMMA.

함에 따라 입자경은 다시 증가하였다. 입자 크기는 전체적으로 4.43~6.34 μm 로 증가하였으며, 이 때의 PDI는 1.00~1.01로 단분산성을 나타내었다. 단량체의 농도가 증가함에 따라 용액중합 속도가 증가하게 되고, 이에 따라 생성되는 고분자에 대한 분산매의 용해도가 증가하여 큰 입자경의 PMMA 분산미립자가 생성된다. 그러나 단량체 농도의 증가는 중합반응 동안 생성되는 PVP와 PMMA의 그라프트 공중합체 내의 PMMA의 길이를 증가시킴으로 PVP의 안정화 효율을 중대시켜 작은 입자를 형성하기도 한다. 이러한 두 종류의 대조적인 반응에 의해 입자의 크기가 비선형적으로 나타난 것으로

판단된다.

3.3. 개시제 농도의 영향

개시제인 AIBN을 4가지 다른 농도(0.5~2 wt%)로 변화시켜 중합한 PMMA 입자 크기의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. AIBN의 농도가 0.5~1 wt%로 증가함에 따라 PMMA 라텍스의 입자 크기는 3.68~4.43 μm 로 증가하였으며, 이때의 PDI의 값도 1.002~1.007정도로 단분산성을 나타내었다. 그러나 AIBN의 농도가 2 wt%인 경우에는 작은 입자의 평균크기는 2.01 μm , 큰 입자의 평균크기는 7.52 μm 로 bimodal 형태의 분산도를 나타내었다. 개시제 농도의 증가는 라디칼의 농도와 침전하는 성장 올리고머의 수를 증가시킨다. 이에 따라 안정제의 흡착속도가 감소되고 응집해 공정이 향상되어 결과적으로 큰 입자가 생성되게 된다. 큰 입자는 안정화되는 표면의 감소로 인하여 핵이나 올리고 라디칼을 포획하는 경향이 적어지게 되어 입자형성 단계가 계속 진행된다. 이러한 입자형성 기간의 확장은 입자크기 분포도를 넓게 하여 다분산성을 나타내게 된 것으로 보인다.

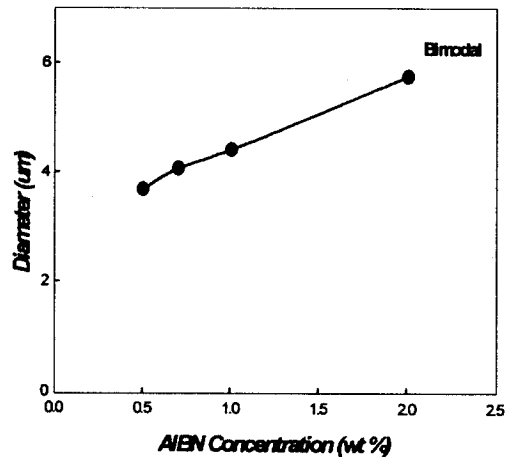


Fig. 3. Effect of initiator concentration on particle size of PMMA.

3.4. PVP 안정제의 농도 및 종류의 영향

Fig. 4는 동일한 중합조건 하에서 3가지 다른 분자량을 갖는 PVP 안정제의 농도 변화에 따른 PMMA 입자크기의 변화를 나타낸 것이다. PVP의 농도가 3~6 wt%로 증가하고, PVP의 분자량이 10,000~360,000으로 증가함에 따라 PMMA 입자 크기는 감소하였다. 안정제의 농도와 분자량이 증가함에 따라 라텍스 입자 표면에 흡착하여 안정화하

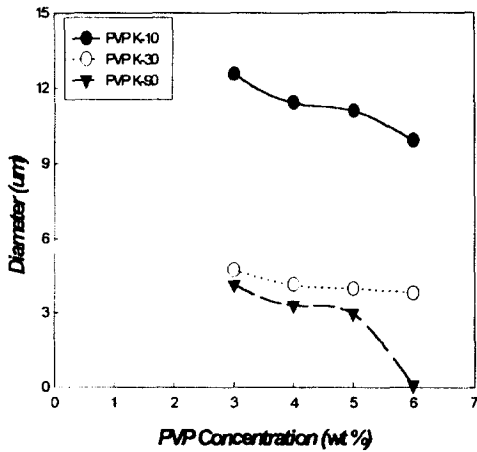


Fig. 4. Effect of PVP concentration and molecular weight on particle size of PMMA.

는 표면적이 증가되어 많은 수의 입자 생성이 일어나게 되고 라텍스의 평균 입자경은 감소하는 경향을 보이는 것으로 생각된다.

3.5. 분산매의 용해도에 대한 영향

Table 1에 나타난 용매인 순수 메탄올을 증류수와 혼합하여 동일한 조건하에서 중합반응을 진행하였다. 증류수의 비를 0~50 wt%까지 증가시켜 제조한 PMMA 라텍스의 입자크기 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 증류수의 함량이 0~30 wt%로 증가함에 따라 입자경은 4.43~1.99 μm로 감소하였으며, 증류수의 함량이 30 wt% 이상에서는 coagulum이 형성되었다. 증류수는 안정제인 PVP에는 좋은 용매이지만, PMMA에는 그렇지 못하다. 따라서 증류수

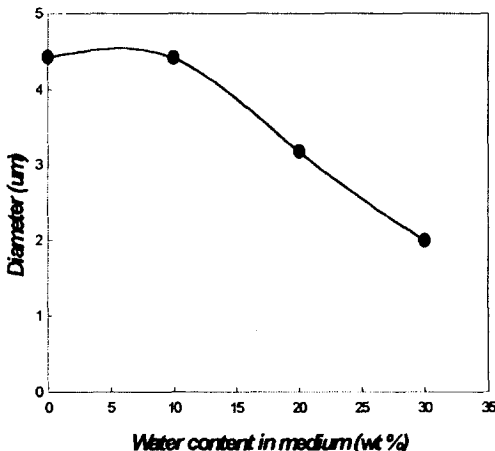


Fig. 5. Effect of solvent composition on particle size of PMMA.

함량이 증가함에 따라 입계사슬길이는 감소하게 되고, 안정제의 흡착속도는 증가하게 되어 결과적으로 작은 입자가 형성되는 것으로 보인다.

3.6. 가교제의 영향

가교제로 EGDMA를 사용하여 중합한 PMMA 라텍스 입자의 크기를 Table 2에 나타내었다. 가교제의 농도 증가가 입자크기에 미치는 영향은 거의 없었지만, 가교제의 농도가 0.3% 이상 증가시에는 coagulation이 일어나는 불안정한 분산중합 상태를 보여주었다. 가교제를 사용하여 중합한 PMMA 라텍스를 파우더로 건조시켜 가교밀도를 측정하였다. 그러나 0.2 wt%의 EGDMA를 사용하여 중합한 PMMA는 매우 낮은 가교밀도를 나타내었다.

Table 2. Effect of Crosslinker on Particle Size of PMMA

EGDMA Conc. (wt%)	D _n (μm)
0.05	4.07
0.1	4.31
0.2	partial flocculation
0.3	coagulation

4. 결론

극성 분산매 하에서 분산중합을 통하여 마이크로 크기를 갖는 단분산의 폴리메틸메타크릴레이트 입자를 제조하였다. 이때 분산중합시 폴리메틸메타크릴레이트 미립자의 입자크기에 미치는 단량체와 개시제의 농도, 안정제의 종류와 농도 및 분산매의 용해도와 같은 중합변수의 상관관계를 실험적으로 조사하였다. 지금까지의 연구결과로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 메탄올 분산매 하에서 PVP와 AIBN을 각각 안정제 및 개시제로 하여 분산중합을 행한 결과, 평균 입자경이 4.42 μm이며, PDI가 1.005인 단분산 분포의 PMMA 라텍스 입자가 제조되었다.

2. 분산중합에 의해 제조된 PMMA 라텍스는 중합변수에 따라 0.09~12.57 μm 크기의 단분산 입자가 생성되었다. 중합변수인 단량체와 개시제의 농도가 증가함에 따라 입자의 크기는 증가하였으며, 안정제인 PVP의 분자량과 농도가 증가함에 따라 입자의 크기는 감소하였다. 또한, 분산매의 극성도가 증가할수록 입자의 크기는 감소하였다.

3. EGDMA를 사용하여 가교 중합한 PMMA 라텍스는 가교제의 농도가 0.3% 이상 증가시에는 coagulation이 일어나는 불안정한 분산중합 상태를 보여주었고, 최대 사용 가능한 가교제 양은 0.2 wt% 수준이었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", John Wiley & Sons, New York (1997).
2. J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, F. J. Micale, E. D. Sudol, C. M. Tseng, A. Silwanowicz, D. M. Komfeld, and F. A. Vincente, *J. Dispersion Sci. Technol.* **5**, 231 (1984).
3. J. Ugelstad, P. C. Mork, K. G. Kaggerud, T. Elingsen, and A. Berge, *Adv. Coll. Interface Sci.*, **13**, 101 (1980).
4. Y. Almog, S. Reich, and M. Levy, *Brit. Polym. J.*, **14**, 131 (1982).
5. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and T. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Part-A, Polym. Chem., Ed.*, **24**, 2995 (1986).
6. C. K. Ober, K. P. Lok, and M. L. Hair, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 103 (1985).
7. K. E. J. Barrett, ed., "Dispersion Polymerization in Organic Media", John Wiley & Sons, New York (1975).
8. S. Shen, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Part-A, Polym. Chem.*, **31**, 1393 (1993).
9. S. Kobayashi, H. Uyama, Y. Matsumoto, and I. Yamamoto, *Macromol. Chem.*, **193**, 2355 (1992).
10. 이기창, *Polymer(Korea)*, **20**, 476 (1996).
11. 서형주, 안주현, 이기창, *Polymer(Korea)*, **22**, 861 (1998).