

반응형 히드록시프로필 메틸셀룰로오스 프탈레이트를 이용한 셀룰로오스 혼성 폴리스티렌 나노입자의 합성 및 특성 분석

정인우[†]

경북대학교 응용화학과

(2006년 7월 11일 접수, 2006년 8월 30일 채택)

Synthesis and Characterization of Cellulose-Hybrid Polystyrene Nanoparticles by Using Reactive Hydroxypropyl Methylcellulose Phthalate

In Woo Cheong[†]

Department of Applied Chemistry, Kyungpook National University,

1370 Sankyuk-3-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

(Received July 11, 2006; accepted August 30, 2006)

초록 : Hydroxypropyl methylcellulose phthalate (HPMCP) 에 isophorone diisocyanate (IPDI) 와 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) 를 순차적으로 반응하여 우레탄 그룹을 형성하고 HPMCP 에 비닐 그룹을 도입하여 반응형 (reactive) HPMCP 를 합성하였다. 제조된 반응형의 HPMCP 와 반응전의 순수한 HPMCP 의 분자량, 산가, 임계 미셀 농도 (CMC) 등을 측정하였으며, 스티렌의 유화 중합에 고분자 유화제로서 도입하였다. HPMCP 의 함량을 단량체인 스티렌 대비로 6, 9, 12, 18, 24 wt% 로 도입하여 HPMCP 혼성 폴리스티렌 나노입자를 제조하고, 최대 중합 속도 ($R_{p,max}$), 입자당 평균라디칼 개수 (\bar{n}), 입자 크기 분포 등을 분석하였다. 또한 제조된 HPMCP 혼성 폴리스티렌 나노입자의 모폴로지를 TEM 으로 분석하여 core-shell 구조임을 확인하였으며, TGA 를 이용하여 열적 안정성의 변화를 분석하였다. 반응형 HPMCP 는 순수 HPMCP 와는 달리 HEMA 의 비닐 그룹으로 인해 높은 중합 속도와 작은 입자 크기, 높은 \bar{n} 값을 나타내었으며, 높은 젤 함량을 나타내었다.

Abstract : Reactive hydroxypropyl methylcellulose phthalate (reactive HPMCP) was synthesized by using a stepwise urethane reaction with isophorone diisocyanate (IPDI) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). Molecular weight, acid number, and critical micelle concentration (CMC) of the synthesized reactive HPMCP and pristine HPMCP were measured and used as a polymeric surfactant in the emulsion polymerizations of styrene. In the preparation of HPMCP-hybrid polystyrene nanoparticles, 6, 9, 12, 18, and 24 wt% of HPMCPs were introduced, and the maximum rate of polymerization ($R_{p,max}$), the average number of radicals per particle (\bar{n}), particle size distribution were investigated. In addition, core-shell morphology of the nanoparticles were observed by using TEM and their thermal stabilities were measured by using TGA. Reactive HPMCP showed higher $R_{p,max}$, smaller particle size, larger values of \bar{n} , and gel contents as compared with pristine HPMCP, due to the vinyl groups from HEMA, which can be reacted with styrene oligomers, in the reactive HPMCP.

Keywords : hydroxypropyl methylcellulose phthalate, cellulose, nanoparticles, polymeric surfactants.

서 론

유화제는 유화 중합에서 중합 속도, 입자 크기 및 분포도, 분자량, 입자의 형태 등에 중요한 영향을 미친다. 통상적인 이온성, 저분자량의 유화제를 사용하는 경우, 고분자와 화학적으로 결합하지 않아, 필름 형성 시 필름 물성에 악영향을 끼치게 된다.^{1,2} 유화제는 물에 잘 녹으며, 필름 형성 시 응집된 라텍스 상에서 표면 또는 접착 계

면으로 이동하여 쉽게 상분리된다. 상분리된 유화제는 물에 젖을 경우, 탈착되어 유화제가 존재하던 부분의 표면에 흡집이 생기게 된다. 따라서 접착 계면에서는 접착 성능을 저하시키는 주된 요인이 되고 있다.^{3,4} 이러한 문제점들을 보완하기 위해 반응형 유화제가 많이 개발, 연구되고 있다. 반응형의 유화제는 형성되는 고분자와 화학적인 결합을 할 수 있다. 개시제 (inisurf) 역할을 하는 경우,⁵⁻⁷ 단량체 (surfmer) 역할을 하는 경우,⁸⁻¹¹ 사슬 이동제 (transurf) 역할을 하는 경우 등으로 나뉘어 진다.^{4, 12-14} 그러나 유화 중합에서 반응형 유화제의 역할에 대해서 정확히 알려진 바는 없다. 유화제의

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: inwoo@knu.ac.kr

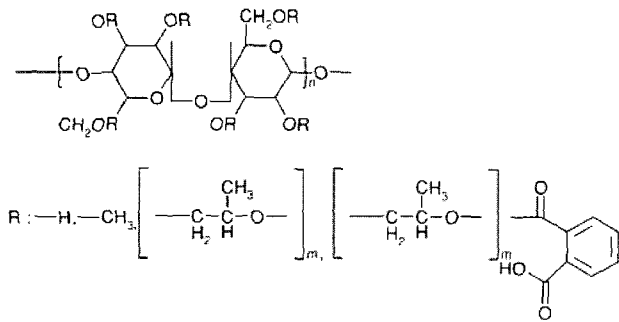


Figure 1. The chemical structure of hydroxypropyl methylcellulose phthalate (HPMCP).

탈착을 피하기 위한 또 다른 대안은 고분자형 유화제를 사용하는 것으로 고분자형 유화제를 이용한 유화 중합에 대해서 많은 보고가 되어 있다.¹⁵⁻¹⁹ 고분자형 유화제에는 블록(block), 그래프트(graft), 랜덤(random) 형태 등이 있으며, 기본적으로 친수-소수성의 조합으로 이루어져 있다. 고분자형 유화제의 특징은 높은 내부 점도와 소수성 물질에 대한 높은 용해성,¹⁹ 중합 후 느린 이동속도에 따른 상분리 거동 방지와 수소 탈착(hydrogen abstraction)에²⁰⁻²³ 의한 그래프팅 반응을 들 수 있다. 수소 탈착에 대해서는 일반적 현상으로 다수의 고분자형 유화제의 대표적인 화학적 결합 메커니즘의 하나로 잘 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 생분해성 셀룰로오스계 고분자의 하나인 hydroxypropyl methylcellulose phthalate (HPMCP)를 사용하여 스티렌의 유화 중합에 사용하였다. HPMCP는 많은 히드록시(hydroxyl) 그룹을 갖고 있어 다양한 화학적인 개질이 가능하며, 프탈릭산(phthalic acid) 그룹을 갖고 있어 염기 분위기의 수상에서 녹아 미셀(micelle)과 같은 aggregate를 형성한다. 이러한 미셀 또는 aggregate는 소수성의 단량체를 용해시켜 유화 중합의 유화제로서의 역할을 하며, 생성되는 고분자의 counterpart 역할을 할 수 있다. 본 실험에 사용된 HPMCP에 대한 화학적 구조를 Figure 1에 나타내었다.²⁴ 본 연구에서는 다이소시아네이트의 하나인 isophorone diisocyanate (IPDI)와 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)를 사용하여 순차적인 우레탄 반응을 통해 HPMCP에 이중 결합을 도입하였다. IPDI는 각각 primary, secondary 이소시아네이트 그룹을 갖고 있으며, 이의 반응성이 70배 이상 차이가 나기 때문에 순차적인 우레탄 그룹의 형성이 가능하다.^{25,26}

실 험

시약. HPMCP는 삼정밀화학에서 기증 받았으며, 사용 전 진공 오븐에서 건조 후, 데시케이터에서 보관하였다. 반응형 HPMCP의 제조를 위해 사용된 시약으로 isophorone diisocyanate (IPDI, Aldrich사)와 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA, Junsei사), dibutyltin dilaurate (DBTDL, Lancaster사)를 사용하였으며, HPMCP를 용액 상태에서 반응하기 위해 *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP, anhydrous, Aldrich사)을 용매로 사용하였다. HPMCP를 수상에 녹이기 위해 중화제로 암모니아 수용

Table 1. Characteristics of the HPMCP and Reactive HPMCP Resins Used in Emulsion Polymerization of Styrene

| Resins | Molecular weights ^a and aqueous solution properties | | | | | |
|-------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------|-----|--------------------------|--------------------|
| | \bar{M}_n (g/mol) | \bar{M}_w (g/mol) | \bar{M}_z (g/mol) | PDI | Acid No. ^b | CMC (g/L water) |
| HPMCP | 4.8×10^3 | 12.5×10^3 | 21.2×10^3 | 2.6 | 124 | 9.9 |
| Reactive HPMCP | 5.7×10^3 | 13.9×10^3 | 25.1×10^3 | 2.4 | 124 | 7.6 |

^a \bar{M}_n : number average molecular weight; \bar{M}_w : weight average molecular weight; \bar{M}_z : z-average molecular weight; PDI: polydispersity index ($= \bar{M}_w / \bar{M}_n$). ^b Acid number was measured by using titration method using phenolphthalein as an indicating agent (Acid No.: mg KOH/g HPMCP resin).

액(NH₄OH, 28% aqueous solution, 덕산)을 사용하였다. 유화 중합을 위해서 스티렌(Kanto사)을 사용하였으며, 반응 전 중합 금지제를 제거하기 위해 중합 금지제 제거 킬림(Aldrich사)을 이용하여 정제하였다. 개시제로는 potassium persulfate (KPS, 덕산)를 사용하였으며, 사용 전 초순수로 세척 후 메탄올로 침전시킨 다음, 진공 건조하여 사용하였다.

합성.

반응형 HPMCP의 합성: 반응형의 HPMCP의 제조는 다음과 같다. 300 mL 등근 초자를 질소로 퍼지한 후 반응온도를 85 °C로 유지한다. 먼저 0.0008 mol의 HPMCP를 200 mL의 NMP에 녹인 후, 이를 0.009 mol의 IPDI와 함께 투입하여 5시간 동안 반응시킨다. 반응 후, 0.046 mol의 HEMA와 0.001 g의 DBTDL를 첨가하여 80 °C에서 24시간 동안 반응시킨다. 반응 시간의 결정과 생성물의 확인은 FTIR 분석법을 이용하여, 2274 cm⁻¹에서의 피크의 크기 변화를 2920 cm⁻¹의 피크를 기준으로 정량적으로 측정하여 결정하였다. 반응 종결 후 생성물은 상온에서 초순수로 세척, 침전시켜서 잔류하는 NMP와 기타 불순물을 제거하였다. 침전 후 잔류하는 초순수는 상온의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조 후 질소 퍼지한 다음, 데시케이터에서 보관하여 사용하였다. HPMCP와 제조된 반응형의 HPMCP에 대한 기본적인 물성을 Table 1에 나타내었다.

순수 HPMCP 및 반응형 HPMCP를 이용한 셀룰로오스 혼성 폴리스티렌 나노입자의 합성: 셀룰로오스 혼성 폴리스티렌 나노입자의 합성 방법은 다음과 같다. 먼저 응축기, 교반기, 개시제 funnel 등이 달린 500 mL의 이중 자켓 반응기에 중화도 100%로 초순수에 완전히 녹인 HPMCP(또는 반응형 HPMCP) 수용액을 투입한다. 스티렌을 반응기에 넣고 30분간 질소 퍼지한 후, 반응 온도(50 °C)가 되면 미리 준비한 KPS 수용액(10 mL)을 개시제 funnel을 통해 투입하여 반응을 진행한다. 이 때 교반 속도는 400 rpm, 반응 온도는 50 °C를 유지한다. 이에 관한 자세한 합성 방법을 Table 2에 나타내었다. HPMCP(또는 반응형 HPMCP)의 양은 스티렌 단량체의 질량 대비로 6, 9, 12, 18, 24 wt%까지 변화시키면서 실험하였다.

분석.

반응형 HPMCP의 확인: HPMCP 및 반응형 HPMCP의 화학적

Table 2. Basic Recipe for the Emulsion Polymerization of Styrene Using HPMCP and Reactive HPMCP Resins

| Ingredients | Amount (g) |
|-------------------------------------------|-------------------------|
| Styrene | 30.0 |
| Potassium persulfate | 0.15 |
| HPMCP or reactive HPMCP resins | 1.8, 2.7, 3.6, 5.4, 7.2 |
| NH ₄ OH aqueous solution (28%) | variable ^a |
| DDI water (total) | 300 |

^aNH₄OH aqueous solution was added in all samples to dissolve HPMCPs(100% neutralization).

구조는 FTIR(Tensor 27, Bruker사)과 ¹H-NMR(AMX-500, Bruker사, DMSO-d₆)을 이용하여 분석하였다. HPMCP 및 반응형 HPMCP의 임계 미셀 농도는 표면장력계(Surface Tensionomat 21, Fisher Sci사)를 이용하여 상온에서 분석하였다. 분자량의 경우 젤투과 크로마토그래피(GPC, Waters Breeze System)를 이용하였으며, 표준 시료로 단분산성의 폴리스티렌 시료(Shodex 사)를 이용하였다.

중합 속도 및 입자 내 평균 라디칼 개수 분석: 순수 HPMCP 및 반응형 HPMCP를 이용하여 제조되는 셀룰로오스 혼성 폴리스티렌 나노입자의 중합 속도는 중량법(gravimetric method)을 이용하였으며, 100 ppm의 히드록퀴논(hydroquinone) 메탄올 용액을 중합 금지제로 사용하여 반응을 정지시켰다. 중합 속도는 전화율 데이터로부터 직접 계산하였으며, 입자 내 평균 라디칼 개수의 분석은 다음의 식 (1)과 식 (2)를 사용하여 구하였다. 또한 입자 1개당 중합 속도에 대해서도 분석하였다.¹⁹

$$\bar{n} = \frac{R_{p,max} N_A}{k_p [M]_p N_p} \quad (1)$$

$$N_p = \frac{6m_0 X_p}{\pi D_n \rho_p} \quad (2)$$

위 식에서 각각 \bar{n} 는 입자당 평균 라디칼 개수, $R_{p,max}$ 는 최대 중합 속도(통상 전화율 0.3~0.4), N_A 는 아보가드로 수(6.022×10^{23} 개/mol), k_p 는 스티렌의 중합 속도 상수($260 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$, 50 °C), $[M]_p$ 는 성장하고 있는 입자의 스티렌 고분자에 녹아 있는 스티렌 단량체의 양(5.0 M, 50 °C), N_p 는 샘플링 시 수상에서의 입자 농도(L⁻¹), m_0 는 초기 스티렌 단량체의 양(g), X_p 는 전화율, D_n 는 수평균 입자크기(dm), ρ_p 는 스티렌 고분자의 밀도(gL⁻¹)를 뜻한다.

입자 평균 크기 및 크기 분포 분석: 셀룰로오스 혼성 폴리스티렌 나노입자의 평균 입자 및 입자 크기 분포는 capillary hydrodynamic fractionation(CHDF, CHDF-2000, Matec사)법을 이용하여 상온에서 분석하였다.

셀룰로오스 혼성 폴리스티렌 나노입자의 구조 분석: 셀룰로오스 혼성 폴리스티렌 나노입자의 모폴로지 분석을 위해 투과전자현미경(TEM, H-7600, Hitachi사)을 사용하였다. 먼저 샘플을 무한 희석한 후, 후드 안에서 0.4 wt%의 phosphotungstic acid 수용액을 2~3방울 넣은 후, 이를 스프레이를 사용하여 200 mesh의

copper grid 위에서 건조하였다. 또한 샘플 이미지의 contrast를 증가시키기 위해 후드 안에서 건조된 grid를 미리 제조된 0.1 wt%의 RuO₄ 수용액 위에 올려 놓고 증기 염색법을 통해 염색하였다.

셀룰로오스 혼성 폴리스티렌 필름의 열적 안정성 분석: 제조된 셀룰로오스 혼성 폴리스티렌 필름의 열적 안정성 분석을 위해 열중량법(thermo-gravimetric analysis, TGA Q50, TA사)을 시행하였다. 상온에서부터 600 °C까지 분석하였으며, 역시 분당 30 mL의 속도로 질소 퍼지하여 측정하였다.

젤 함량의 측정: HPMCP 또는 반응형 HPMCP의 경우 스티렌과 중합되면서, 가지형 또는 가교형 분자가 형성된다. 따라서 Soxhlet extraction법을 통해 중합 중 생성되는 젤 함량을 중량법으로 측정하였다.²⁷

결과 및 토론

반응형 HPMCP의 확인. 반응형 HPMCP의 합성시 반응 여부를 확인하기 위해 FTIR 분석을 실시하였다. FTIR 분석 결과, IPDI 투입 후 2274 cm⁻¹의 NCO 피크의 크기가 점차 감소하여 5시간 이후부터는 변화가 관찰되지 않았다. 이에 반응 시간을 5시간으로 결정하고 HEMA를 투입하였다. HEMA 투입 후 2274 cm⁻¹의 NCO 피크의 크기가 점차 감소하여 24시간 이후부터는 변화가 관찰되지 않았다. 최종 물질에 대한 FTIR 결과를 다음에 나타내었다.

- HPMCP(KBr, cm⁻¹): 2955(ν_{CH_2}), 2874(ν_{CH_2}), 1693($\nu_{\text{C=O}}$ of carboxyl group)

- Reactive HPMCP(KBr, cm⁻¹): 2955(ν_{CH_2}), 2874(ν_{CH_2}), 1733($\nu_{\text{C=O}}$ of urethane), 1693($\nu_{\text{C=O}}$ of carboxyl group), 1532(ν_{NH} of urethane), 1419 (ν_{CN} of urethane)

반응형 HPMCP의 생성 여부를 확인하기 위해 ¹H-NMR 분석을 하였으며, 다음에 반응형 HPMCP에 대한 HEMA 및 IPDI 부분에 대한 ¹H-NMR 결과를 나타내었다.

Reactive HPMCP(¹H-NMR, DMSO-d₆):

-HEMA: $\delta=2.2$ (t, -CH₃), $\delta=5.9$ and 6.4 (s, =CH₂), $\delta=4.5$ and 4.1 (br, -O-CH₂CH₂-O-)

-IPDI: $\delta=6.8-7.2$ (m, primary *cis*-NHCOO- and secondary -NHCOO-), $\delta=0.9-1.2$ (m, -CH₃), $\delta=1.4-1.9$ (m, -CH₂-)

분석 결과 피크 중첩에 의한 HPMCP 분자 구조내 ether 결합은 확인이 어려웠으나, 이 부분을 제외하고는 반응형 HPMCP와 동일한 패턴을 나타내었다. 반응형 HPMCP에서 IPDI 부분의 우레탄 결합 부분($\delta=5.4-6.0$ 에서의 *trans* 우레탄 결합)은 IPDI 자체의 *cis-trans* 이성질체 구조로 인한 ¹H-NMR 피크의 중첩으로 정확한 분석이 어려웠으나 그 외의 모든 부분에 대해서 확인이 가능하였다.²⁵ IPDI와 HEMA의 화학적 결합의 분석을 통해 반응형 HPMCP가 합성되었음을 확인하였다.

HPMCP와 반응형 HPMCP와 물성 비교. Table 1에 HPMCP와 반응형 HPMCP에 대한 분자량, 분자량 분포도, 산가, 임계 미셀 농도 등을 나타내었다. 반응형의 경우 분자량이 다소 증가한 것

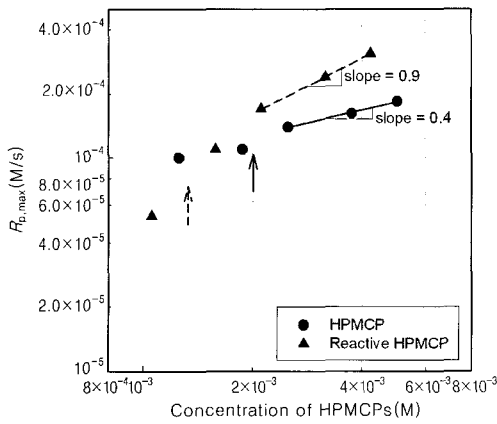


Figure 2. The maximum rate of polymerizations ($R_{p,max}$) versus the initial concentrations of HPMCP and reactive HPMCP resins. The solid and dashed arrows mean the CMCs of HPMCP and reactive HPMCP resins, respectively.

을 알 수 있으며, 분자량과 분자량 분포 값을 통해 HPMCP 분자 간의 우레탄 반응 없이 효과적으로 HPMCP 분자 내에 HEMA가 잘 도입되었음을 알 수 있다. 임계 미셀 농도(CMC)의 경우 반응형 HPMCP가 더 낮은 것을 알 수 있는데 이는 소수성의 IPDI 및 HEMA 분자의 도입에 의한 HPMCP의 소수성 증가에 기인한다고 볼 수 있다.²⁸ 소수성의 증가로 더 낮은 HPMCP 농도에서 미셀 또는 aggregate를 형성할 뿐만 아니라, 소수성 증가에 따른 공기-물 계면으로의 이동이 용이해져서 더 낮은 CMC 값을 갖는 것으로 해석할 수 있다.

HPMCP 혼성 폴리스티렌 입자 합성에 관한 속도론. Figure 2에 순수한 HPMCP와 반응형 HPMCP를 이용한 스티렌 단량체의 유화 중합 속도를 나타내었다. HPMCP의 함량은 각각 순수한 HPMCP와 반응형 HPMCP의 분자량을 고려하여 물에 대한 몰 농도로 표시하였으며, 중합 속도($R_{p,max}$)는 중합 전회율 0.3~0.4 부근의 최대 중합 속도를 기준으로 나타내었다. Figure 2에서 실선 및 점선으로 나타낸 두 화살표는 순수 HPMCP와 반응형 HPMCP의 CMC를 각각 나타내었다. 두 경우 모두 CMC 부근과 이하에서는 CMC 이상에서 보다 더 낮은 중합 속도를 나타내었으며, 반응형 HPMCP의 경우 HPMCP의 농도가 감소함에 따라서 중합 속도의 감소가 더 심한 것을 알 수 있다. 또한 CMC 이상에서는 반응형 HPMCP의 경우, 순수 HPMCP보다 더 높은 중합 속도를 나타내었다. 이를 통해 반응형 HPMCP를 사용할 경우, HPMCP의 농도에 따른 중합 속도의 의존도가 더 높은 것을 알 수 있다. CMC 이상에서의 중합 속도 의존도(기울기)를 살펴 보면 반응형 HPMCP가 0.9의 지수를, 순수 HPMCP의 경우 0.4의 지수를 나타내고 있다. 고분자형의 유화제를 스티렌 유화중합에 사용할 경우 통상적인 유화제에 대한 중합 속도의 의존도는 0.6~0.8 정도의 범위를 나타내고 있는 것으로 알려져 있다.^{19,29} 0.9의 의존도는 비교적 높은 값으로, 일부 반응형의 고분자 유화제의 경우 0.7~0.9 정도의 의존도를 나타내는 것으로 알려져 있다.^{4,19,30,31} 본 연구에서 사용된 반응형 HPMCP의 경우도 이와 유사한 값을 나타내는데, 이는 반응형 HPMCP의 이중 결합의 특성에 기인한다고 할 수 있다. 이중 결합

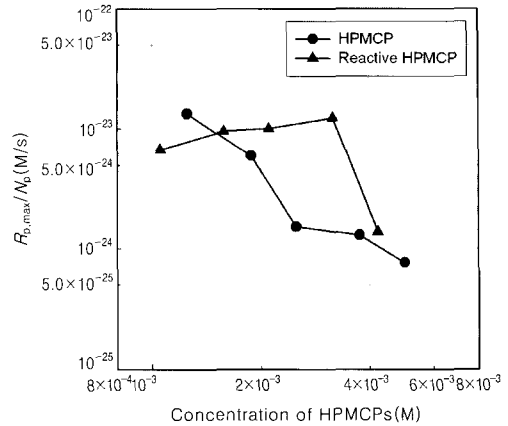


Figure 3. The maximum rate of polymerizations per particle ($R_{p,max}/N_p$) versus the initial concentrations of HPMCP and reactive HPMCP resins.

을 갖고 있는 유화제가 수상에서 미셀을 형성하고 있을 때, 수상에서 표면활성을 나타내는 길이를 갖는 올리고머가 유입되고 이러한 올리고머는 미셀 내에 존재하는 이중 결합과 라디칼 중합을 일으켜 비가역적인 유입이 우세하게 된다. 따라서 라디칼의 유입 시 자유로운 올리고머의 탈착을 방지하여 활성 미셀의 생성 또는 고분자 입자로서 성장할 수 있는 확률이 더 커지게 된다. 또한 이중 결합을 제공하는 HEMA 자체의 중합 속도는 50 °C에서 $680 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로, 스티렌 단량체의 중합 속도($260 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$)보다 훨씬 빠른 것을 알 수 있다.³² 이러한 효과에 의해 반응형 HPMCP는 순수 HPMCP에 비해 더 높은 중합 속도를 갖게 된다. 본 연구에서 측정하지는 않았으나, 반응형 HPMCP의 비교적 높은 소수성은 단량체의 용해력을 높이므로 중합 속도를 높이는 데 어느 정도 작용을 할 것으로 여겨진다.²⁸

Figure 3에는 입자 1개당 중합 속도를 HPMCP의 농도에 대한 함수로 나타내었다. 입자의 수는 최종 입자 수를 나타내는 것으로 앞에서의 식 (2)를 사용하여 계산하였다. 순수 HPMCP의 경우, HPMCP의 농도가 증가함에 따라서 거의 선형적으로 입자당 중합 속도 값이 감소함을 알 수 있다. 그 이유는 HPMCP의 농도에 따라서 활성화(중합 가능한) 될 수 있는 미셀 또는 aggregate의 농도가 증가하여, 전체적인 입자의 수는 증가되나 실제 중합 속도의 증가분은 이에 미치지 못함을 나타내고 있다. 중합 속도는 입자 내 단량체의 농도가 일정할 경우, 입자 1개당 평균라디칼 수(\bar{n})에 대한 함수로 나타낼 수 있다. 본 연구에서 라디칼의 탈착 속도를 정확히 측정하지는 못하였으나 $\{ \text{대략 } m(=k_t v_p/k_{tp}) \gg 0.01, \text{ 여기서 } k_t = \text{입자당 탈착 속도, } v_p = \text{입자 1개의 부피, } k_{tp} = \text{입자 내 종결 속도, 대부분의 고분자 유화제에서 나타내는 특징인 라디칼의 탈착 현상이 본 중합 시스템에도 일어나는 것으로 생각된다. 라디칼의 사슬 이동 반응에 형성된 단량체 라디칼은 고분자 유화제로 형성된 aggregate의 외부로 쉽게 탈착이 가능하다. 이러한 라디칼의 탈착은 } \bar{n} \text{의 감소를 가져온다. 그러므로, 입자당 중합 속도는 감소하게 된다. 반면 반응형 HPMCP의 경우, CMC 이하의 농도에서부터 } 0.0032 \text{ M의 농도까지 거의 일정한 중합 속도를 유지하고 있으며, 미미한 증가 폭이긴 하나 선형적으로 증가하고,$

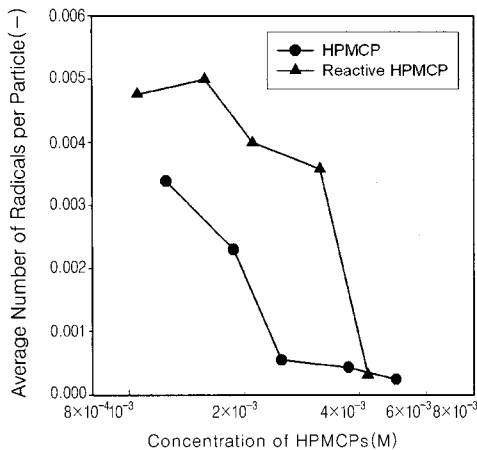


Figure 4. The average number of radicals per particle (\bar{n}) versus the initial concentrations of HPMCP and reactive HPMCP resins.

그 이후에는 급격히 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 최종 입자의 크기로부터 입자의 수를 결정하기 때문에 입자의 크기에 대한 고려가 필요하다. 이에 대해서는 뒤에서 자세히 설명하기로 한다. 다만 반응형 HPMCP의 경우, 이중 결합의 반응성으로 인해 순수 HPMCP보다 라디칼의 탈착이 잘 일어나지 않아 쉽게 입자로서 성장하고 높은 단량체의 농도로 인해 높은 중합 속도를 유지하게 된다. 또한 0.0032 M 이상에서의 급격한 중합 속도의 감소는 비활성화된 HPMCP aggregate의 수 증가에 기인한다(bimodal 한 입자 크기 분포도).

Figure 4에는 \bar{n} 값을 HPMCP의 농도에 대한 함수로 나타내었다. \bar{n} 값의 계산은 앞의 식 (1)과 (2)를 사용하여 구하였다. 앞에서의 중합 속도의 결과와 유사하게 반응형 HPMCP의 경우, 순수 HPMCP의 경우에 비해 같은 HPMCP 농도에 대해서 더 높은 \bar{n} 값을 나타내었다. \bar{n} 값의 변화는 두 HPMCP의 경우 모두 HPMCP의 농도가 증가함에 따라서 감소하는 경향을 나타내었다. 반응형 HPMCP에서 \bar{n} 값이 높은 이유는 입자 내의 라디칼의 유입 속도가 높거나, 단량체 라디칼(단량체로의 사슬 이동에 의해 형성됨)의 탈착이 용이하지 않은 경우,^{33,34} 생성되는 라디칼에 비해 입자의 수가 적은 경우 등에 기인한다. 본 연구에서 사용된 반응형 HPMCP의 경우 라디칼 중합이 가능한 이중 결합을 갖고 있기 때문에 한번 유입된 올리고머 라디칼의 탈착이 용이하지 않아 입자 내에서 존재할 확률이 높고, 입자 내에 라디칼이 존재할 경우 또 다른 새로운 라디칼의 유입의 확률 또한 증가하게 된다.^{35,36} 또한 HPMCP 분자로 이루어진 미셀 또는 aggregate는 스티렌 라디칼과 화학적인 반응을 이루어 대부분의 활성화(라디칼의 유입이 이루어진 경우)된 미셀이 고분자 입자로 성장하게 된다. 순수한 HPMCP의 경우, 라디칼의 탈착이 비교적 용이하고 화학적으로 결합될 가능성도 적기 때문에 수상에서 비활성화된 상태로 존재하게 된다. 이온성의 고분자형 유화제의 경우 수상에서 입자로서 성장하지 않는 경우, 작은 aggregate 형태로 수상에 존재하여 대부분 고분자 전해질로 작용하거나, 이미 만들어진 입자에 안정성을 부여한다. 그러나 화학적인 결합이 없기 때문에 쉽게 흡착과 탈

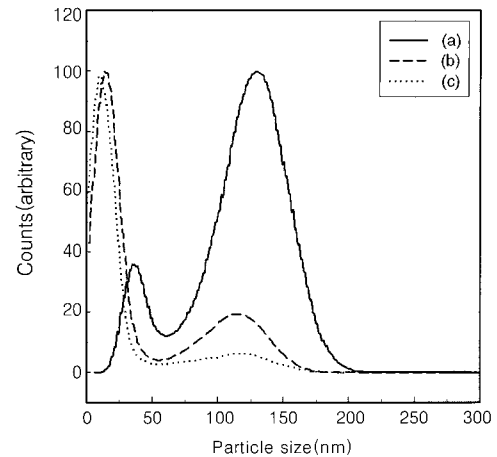


Figure 5. The particle size distributions versus the initial concentrations of HPMCP resin: (a) 6, (b) 12, and (c) 24 wt%, based on styrene monomer.

착이 가능하여 자유로운 형태로 수상에 잔류하게 된다. 또한 자유로운 단량체 라디칼의 탈착은 수상에서 새로운 올리고머를 형성하고 비활성화된 또 다른 미셀이나 aggregate로 유입되어 새로운 입자를 형성할 확률이 높다. 이를 확인하기 위해 HPMCP의 농도에 따른 입자의 크기 분포를 CHDF법을 이용하여 분석하였다.

HPMCP 혼성 폴리스티렌 나노입자의 크기 분포. Figure 5에는 CHDF법에 의해 분석된 HPMCP 혼성 폴리스티렌 나노입자의 크기 분포를 순수한 HPMCP의 농도, 6, 12, 24 wt%의 경우에 대해 각각 도시하였다. 6 wt%의 경우가 Figure 5(a)에 해당되며, CMC 보다 낮은 HPMCP의 농도를 나타낸다. 약 80 nm 부근과 130 nm에서 두 개의 bimodal한 크기 분포를 나타내고 있음을 알 수 있다. 130 nm 부근의 피크는 HPMCP 혼성 폴리스티렌 입자를 나타내고 있으며, 80 nm의 부근의 피크는 수상에 잔류하고 있는 비활성화된 HPMCP의 aggregate로 생각된다. HPMCP의 농도가 12, 24 wt%로 증가함에 따라서 130 nm의 피크의 최대값은 117, 118 nm로 다소 감소하나 비슷한 값을 나타내었으며, 상대적인 입자의 수는 감소하였다. 그러나 80 nm 부근에서 나타났던 피크는 상당량 감소하여, 12 wt%의 경우 약 22 nm에서 최대값을, 24 wt%의 경우 20 nm에서 최대값을 나타내었다. 이러한 결과는 순수한 HPMCP의 농도가 증가함에 따라 비활성화된 HPMCP의 aggregate의 농도가 증가하여, 그 크기가 감소한 것으로 생각된다. 그 이유는 이온성의 고분자형 유화제의 경우 수상에서 고분자 전해질로서 작용하기 때문에, 수상에서의 농도가 증가함에 따라서 수상에 형성된 미셀 또는 aggregate의 전기적 반발력을 감소시켜 수력학적 반경(hydrodynamic radius)을 감소시키기 때문이다.²⁸ 이러한 22~20 nm 크기의 aggregate는 스티렌이 중합된 입자가 아님을 TEM 분석에서 확인하였다.

Figure 6에는 순수 HPMCP와 같은 함량에서 반응형 HPMCP를 이용하여 제조된 HPMCP 혼성 폴리스티렌 나노입자의 크기 분포를 측정된 결과를 나타내었다. HPMCP의 농도가 6 wt%에서 12 wt%로 증가함에 따라서 최대 피크의 입자 크기가 126 nm에서 100 nm로 감소하였다. 반응형 HPMCP의 경우 6, 12, 18

wt%까지는 작은 HPMCP의 aggregate가 측정되지 않았으나, Figure 6(c)와 같이 24 wt%의 경우, 순수 HPMCP와 같이 13 nm의 크기를 갖는 반응형의 HPMCP aggregate가 관찰되었다.

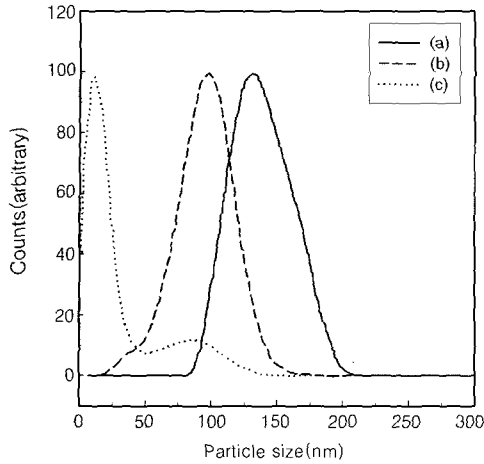


Figure 6. The particle size distributions versus the initial concentrations of reactive HPMCP resin: (a) 6 wt%, (b) 12 wt%, and (c) 24 wt%, based on styrene monomer.

다만, 반응형 HPMCP의 경우 순수 HPMCP와는 달리 더 높은 HPMCP 농도에서 이러한 aggregate가 관찰되었다. 따라서 같은 HPMCP 농도에서 반응형의 HPMCP가 순수한 HPMCP에 비해 고분자 입자로서 성장할 수 있는 확률이 더 높음을 확인하였다. 이는 앞에서도 설명한 바와 같이 반응형 HPMCP가 순수한 HPMCP에 비해 같은 조건에서 더 큰 \bar{n} 값을 갖는 이유와 관계가 있다. 반응형 HPMCP의 경우, 제한된 라디칼 flux에 대해서 일단 유입된 라디칼은 aggregate에 존재하는 이중 결합과 반응하여 화학적으로 결합되기 쉽다. 따라서 라디칼의 탈착이 용이하지 않아 입자 내에서 존재할 확률이 높게 된다.

HPMCP 혼성 폴리스티렌 나노입자의 모폴로지. Figure 7에 순수 HPMCP 및 반응형 HPMCP를 이용하여 제조된 HPMCP 혼성 폴리스티렌 나노입자의 TEM 이미지를 나타내었다. Figure 7(a)와 (b)는 순수 HPMCP의 양을 각각 12, 24 wt%로 사용하여 제조된 HPMCP 혼성 폴리스티렌 나노입자들의 이미지를 나타내고 있으며, 입자의 크기는 거의 일정하며 입자의 core 부분(폴리스티렌)과 shell 부분(HPMCP)이 확연히 구별됨을 알 수 있다. Figure 7(c)와 (d)는 각각 12 wt%와 24 wt% 함량의 반응형의 HPMCP를 사용하여 제조된 HPMCP 혼성 폴리스티렌 나노입자의 이미지를 나타내고 있으며, 12 wt%에 비해 24 wt%의 HPMCP 함량

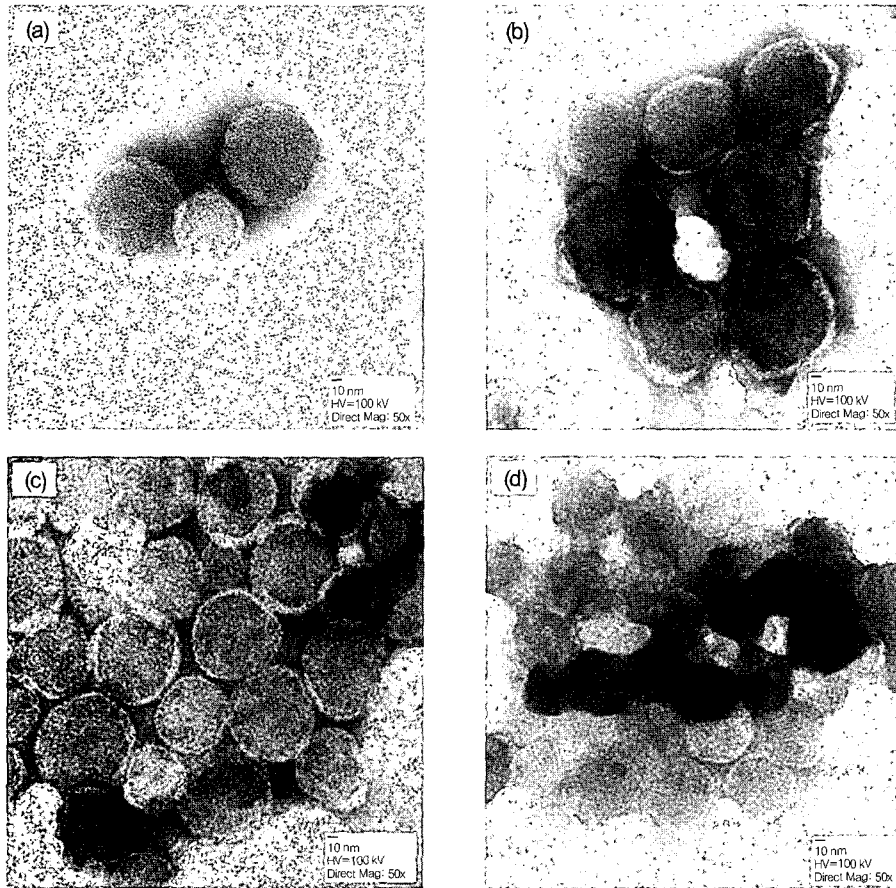


Figure 7. TEM micrographs of polystyrene nanoparticles prepared with HPMCP and reactive HPMCP resins: (a) 12 wt% of HPMCP, (b) 24 wt% of HPMCP, (c) 12 wt% of reactive HPMCP, and (d) 24 wt% of reactive HPMCP, based on styrene monomer.

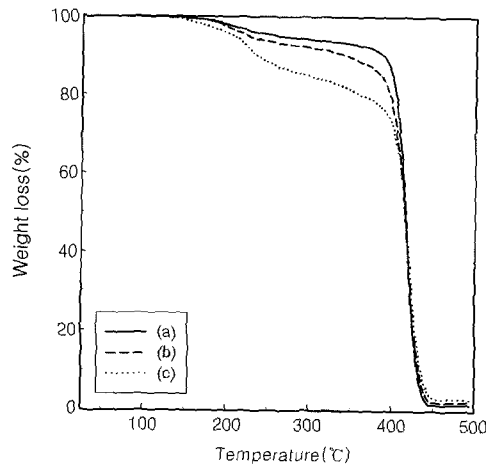


Figure 8. Thermo-gravimetric graphs of the dried films of polystyrene nanoparticles versus the initial concentrations of HPMCP resin: (a) 6, (b) 12, and (c) 24 wt%, based on styrene monomer.

을 사용한 것의 입자 크기가 확연히 줄어들었음을 알 수 있다. 또한 Figure 7(d)에서 보는 바와 같이, 24 wt% HPMCP를 사용한 경우에 Figure 7(b)에 비해 입자의 core-shell morphology가 그다지 뚜렷하지 않음을 알 수 있다. 이는 입자의 크기가 작고, 이에 따라서 shell의 두께가 감소하기 때문이며, 또한 반응형 HPMCP의 경우 core를 구성하는 폴리스티렌 부분과 shell을 구성하는 HPMCP 간의 화학적 결합으로 인해 두 상간의 상분리가 효과적으로 이루어지지 못함에 기인한다.

HPMCP 혼성 폴리스티렌의 열적 안정성 분석. 앞에서 제조된 HPMCP 혼성 폴리스티렌 라텍스를 60 °C의 오븐에서 건조시킨 후, TGA를 이용하여 열적 안정성을 분석하였다. Figure 8에는 순수 HPMCP의 함량을 6, 12, 24 wt%로 사용하여 제조된 HPMCP 혼성 폴리스티렌의 열적 안정성 결과를 나타내었다. HPMCP와 폴리스티렌의 열분해 시작 온도는 각각 220 °C와 400 °C로 그림에서 보는 바와 같이 각각 2개의 열분해 시작점을 갖는다. 폴리스티렌의 열분해 시작 온도에서의 질량 손실 값을 계산하면, 5.8, 11.9, 24.2%로 HPMCP 혼성 폴리스티렌의 제조시 투입한 HPMCP의 열분해가 전량 이루어짐을 알 수 있다. 또한 HPMCP의 함량이 증가하더라도, 폴리스티렌 자체의 열분해 시작 온도에는 별 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

Figure 9에는 반응형 HPMCP의 함량을 6, 12, 24 wt%로 사용하여 제조된 HPMCP 혼성 폴리스티렌의 열적 안정성 결과를 나타내었다. Figure 8에서와는 달리, 1개의 단조로운 분해 곡선을 나타내었으며, HPMCP의 함량이 6 wt%에서 12, 24 wt%로 증가함에 따라서 폴리스티렌의 열분해 시작 온도가 368 °C에서 시작하여 386, 389 °C로 다소 증가하였다. 같은 온도에서 순수 HPMCP와 반응형 HPMCP를 비교하면, 반응형 HPMCP 경우 폴리스티렌의 열분해 시작 온도는 다소 감소한 반면, HPMCP의 열분해 시작 온도는 다소 증가함을 알 수 있다. 이는 반응형 HPMCP의 이중 결합이 스티렌 중합에 참여하기 때문에 HPMCP와 폴리스티렌 간의 가지화(branching) 또는 가교화(cross-linking) 반응에

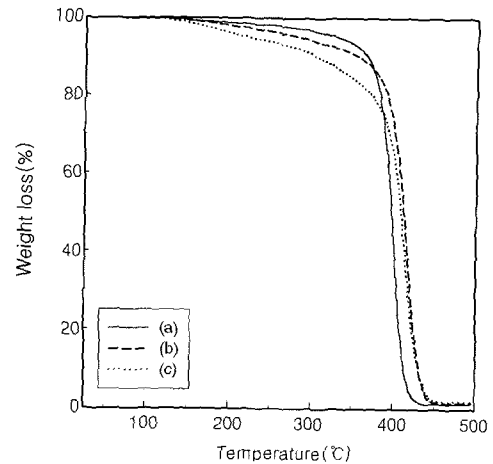


Figure 9. Thermo-gravimetric graphs of the dried films of polystyrene nanoparticles versus the initial concentrations of reactive HPMCP resin: (a) 6, (b) 12, and (c) 24 wt%, based on styrene monomer.

기인한다. Soxhlet 분석을 통해 젤 함량을 분석한 결과, 순수 HPMCP는 함량이 증가함에 따라서 4%에서 44%까지 증가하였으며, 반응형 HPMCP의 경우에는 42%에서 87%까지 증가함을 알 수 있었다.

결론

HPMCP에 IPDI와 HEMA를 차례로 도입하여 비닐 그룹을 가진 반응형 HPMCP를 합성하였으며, 순수 HPMCP와 함께 스티렌 중합에 유화제로서 사용하였다. 순수 HPMCP에 비해 반응형 HPMCP는 분자 내에 도입된 비닐 그룹으로 인해, 수상에서 형성된 HPMCP의 미셀 또는 aggregate로 유입된 스티렌 올리고머 라디칼과 화학적 결합을 이루어 더 높은 최대 중합 속도($R_{p,max}$)와 더 큰 입자당 평균 라디칼 개수 값(\bar{n})을 갖게 된다. 또한 미셀의 활성화에 더 큰 기여를 하여 고분자 입자의 생성에 도움을 줌을 입자 크기 분포 결과로 알 수 있었다. 반응형 HPMCP는 스티렌 중합시 함께 반응하여, 가지화 또는 가교 반응을 일으키며, HPMCP 상과 폴리스티렌 상 간의 상분리 현상을 억제함을 TEM 분석을 통해 알 수 있었으며, 이러한 morphology로 인해 폴리스티렌의 열적 안정성은 다소 감소되나, HPMCP의 열적 안정성을 증가시킬 수 있었다.

감사의 글 : 본 논문은 2005년도 경북대학교 학술진흥연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 깊은 감사의 말씀을 전합니다.

참고 문헌

1. J. M. Geurts, M. Lammers, and A. L. German, *Colloids Surf. A*, **108**, 295 (1996).
2. M. J. Monteiro, M. Sjöberg, J. Van der Vlist, and C. M. Gottgens, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **38**, 4206 (2000).

3. O. Soula, A. Guyot, N. Williams, J. Grade, and T. Blease, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4205 (1999).
4. T. S. Wilkinson, A. Boonstra, A. Montoya-Goni, S. van Es, M. J. Monteiro, and A. L. German, *J. Colloid Interf. Sci.*, **237**, 21 (2001).
5. S. S. Ivanchev, V. N. Pavljuchenko, and N. A. Byrdina, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **25**, 47 (1987).
6. J. M. H. Kusters, D. H. Napper, R. G. Gilbert, and A. L. German, *Macromolecules*, **25**, 7043 (1992).
7. K. Tauer, K.-H. Goebel, and S. Kosmella, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **31**, 107 (1990).
8. S. Abele, C. Gauthier, C. Graillat, and A. Guyot, *Polymer*, **41**, 1147 (2000).
9. J. I. Amalvy, M. J. Unzué, H. A. S. Schoonbrood, and J. M. Asia, *Macromolecules*, **31**, 5631 (1998).
10. P. Chambon, B. Radhakrishnan, E. Cloutet, E. Papon, and H. Cramail, *Macromol. Symp.*, **199**, 47 (2003).
11. M. Dreja, W. Pyckhout-Hintzen, and B. Tieke, *Macromolecules*, **31**, 272 (1998).
12. F. Vidal, A. Guyot, and R. G. Gilbert, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 1835 (1996).
13. F. Vidal, J. Guillot, and A. Guyot, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 999 (1995).
14. E. T. W. M. Schipper, O. Sindt, T. Hamaide, P. L. Desmazes, B. Muller, A. Guyot, M. J. W. A. Vandenenden, F. Vidal, J. J. G. S. Vanes, A. L. German, A. M. Goni, D. C. Sherrington, H. A. S. Schoonbrood, J. M. Asua, and M. Sjöberg, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 402 (1998).
15. X. Wang, B. Boya, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *Macromolecules*, **34**, 8907 (2001).
16. J. L. Mura and G. Riess, *Polym. Adv. Tech.*, **6**, 497 (1995).
17. Y. W. Luo, J. Tsavalas, and F. J. Schork, *Macromolecules*, **34**, 5501 (2001).
18. S. Li, C. J. Clarke, R. B. Lennox, and A. Eisenberg, *Colloids Surf. A*, **133**, 191 (1998).
19. I. W. Cheong, M. Nomura, and J. H. Kim, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 2454 (2001).
20. B. Yamada, M. Azukizawa, H. Yamazoe, D. J. T. Hill, and P. J. Pomery, *Polymer*, **41**, 5611 (2000).
21. A. N. F. Peck, R. A. Hutchinson, and M. C. Grady, Abstracts of Papers, *224th ACS Nat'l Meeting*, Boston, MA, Aug., 18–22 (2002).
22. D. J. Britton, P. A. Lovell, F. Heatley, and R. Venkatesh, *Macromol. Symp.*, **175**, 95 (2001).
23. F. Heatley, P. A. Lovell, and T. Yamashita, *Macromolecules*, **34**, 7636 (2001).
24. I. H. Kim, J. H. Park, I. W. Cheong, and J. H. Kim, *J. Control. Release*, **89**, 225 (2003).
25. I. W. Cheong, H. C. Kong, J. H. An, and J. H. Kim, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **42**, 4353 (2004).
26. I. W. Cheong and J. H. Kim, *Chem. Comm.*, 2484 (2004).
27. D. J. Hourston and J. Romaine, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2207 (1991).
28. I. W. Cheong, M. Nomura, and J. H. Kim, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2221 (2000).
29. X. Wang, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *Langmuir*, **17**, 6865 (2001).
30. E. L. Kitzmiller, C. M. Miller, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *Macromol. Symp.*, **92**, 157 (1995).
31. X. Wang, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *Macromolecules*, **34**, 7715 (2001).
32. M. Buback and C. H. Kurz, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2301 (1998).
33. M. Adams, D. H. Napper, R. G. Gilbert, and D. F. Sangster, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **82**, 1979 (1986).
34. M. C. Grady, *DEHEMA Mongr.*, **134**, 313 (1998).
35. J. Ugelstad, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, **11**, 503 (1973).
36. J. Ugelstad, P. C. Mørk, P. Dahl, and P. Rangenes, *J. Polym. Sci. C*, **27**, 49 (1969).