

스티렌/노말 부틸 메타크릴레이트와 알루미나의 분산 공중합에서 중합인자에 따른 입경변화 연구

방 현 수* · 조 을 룡†

*수산고분자(주), 한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2008년 8월 21일 접수, 2008년 9월 23일 수정, 2008년 10월 15일 채택)

A Study on Particle Size with Polymerization Factor in Dispersion Copolymerization of Styrene/n-Butylmethacrylate and Alumina

Hyun Su Bang* and Ur Ryong Cho†

*Susan High Polymers Co., LTD.

602, Balsan-ri, Jeongnam-myon, Hwansung-si, Kyungki-do, 445-960, Korea
Department of Applied Chemical Engineering, Korea Institute of Technology and Education,
307, Gajeon-ri, Byeongcheon-myon, Cheonan-si, Chungnam, 330-708. Korea
(Received August 21, 2008, Revised September 23, 2008, Accepted October 15, 2008)

요약: 분산중합법에 의해 무기물을 포함하는 고분자 미립자를 합성하기 위해 styrene과 n-butyl methacrylate가 알루미나와 함께 중합되었다. Styrene과 n-butylmethacrylate의 무게 비는 3:1이었고, 입자안정제는 poly(N-vinyl pyrrolidon), 중합 개시제로는 2,2'-azobis(isobutyronitrile)를 사용하여 개시제의 농도, 분산매의 종류, 분산매의 혼합 용해도 상수 (δ_{mix}), 커플링제의 종류와 농도에 따른 입자경을 조사하였다. 개시제의 농도가 증가함에 따라 입자경이 소폭 상승하였고 분산매의 극성이 증가할수록 입경이 증가하였고, 분산매로서, 이소프로판올과 이온교환수를 조성비에 따라 사용한 경우, $[\delta_{mix}]^{-4.01} \propto$ 평균 입자경과 $[\delta_{mix}]^{-0.83} \propto$ 입경 분포의 관계를 얻을 수 있었다. 커플링제의 종류와 농도변화에 따른 입자경 및 입자경 분포는 뚜렷한 차이가 없었다.

ABSTRACT : In order to synthesize polymer particle containing inorganic material, styrene and n-butylmethacrylate were copolymerized with alumina by dispersion polymerization. The ratio in weight of styrene to n-butyl methacrylate was 3:1. Poly(N-vinyl pyrrolidon) and 2,2'-azobis(isobutyronitrile) were added as stabilizer and as initiator, respectively. The change of particle size was investigated with concentration of initiator, the type of medium, the mixed solubility parameter (δ_{mix}) of medium, and coupling agent. The enhancement in concentration of initiator resulted in slight increase of particle size. The increase of polarizability in medium also yielded the increase of particle size. In case of changing the ratio of isopropanol to distilled water, we could find relationship of $[\delta_{mix}]^{-4.01} \propto$ particle size and $[\delta_{mix}]^{-0.83} \propto$ particle size distribution(PSD). The type and the concentration of coupling agent showed no effect on the particle size and PSD.

Keywords : dispersion polymerization, particle size, medium, mixed solubility parameter, coupling agent

† 대표저자(e-mail : urcho@kut.ac.kr)

I. 서 론

단분산 분포를 가지는 마이크론 크기의 구상 고분자 미립자 제조 및 이의 공업적 응용에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 고분자 미립자는 표면 코팅제,^{1,2} 토너,^{3,5} 크로마토그래피용 각종 충전제,^{6,7} 용액 내에서 항원, 항체 반응을 입자간 표면 응집 반응으로 검지하는 임상 검사용 진단 시약,⁸ 고분자 촉매의 지지체,⁹ 특수 도료의 충전제¹⁰ 등의 많은 분야에 적용되고 있다. 단량체로부터 고분자를 제조하는 방법에는 크게 균일계와 비균일계 중합법으로 나뉘어진다. 균일계 중합은 반응 초기부터 중합이 끝날 때까지 하나의 상을 유지하며, 비균일계 중합은 균일한 상에서 중합 후 비균일한 상으로 바뀐다. 균일계 중합에는 괴상중합과 용액중합법이 있다. 마이크론 크기의 구상 단분산 고분자 미립자의 제조는 일반적으로 비균일계 중합법에 의해 제조되는데, 예를 들어 현탁중합,^{9,11} 유화중합, 분산중합, 침전중합, 무유화중합 등이 알려져 있다. 이 중 현탁중합은 단량체 방울들을 기계적으로 아주 강한 교반에 의해 분산시켜 단량체 방울 내에서 중합하는 방법으로 일반적으로 입자 분포가 넓고, 타 중합법에 비해 입경이 크며, 입자들의 불안정화로 인해 입경 및 분산도의 조절이 어렵다. 유화중합은 주로 마이크론 이하 크기의 입자들을 만들어 입자들의 안정화는 용이하나, 유화제에 의한 의존도가 커서 고분자 순도 및 내수성, 조막성 등의 단점을 가진다. 이를 대신하여 무유화중합,^{12,13} 씨드-팽윤 유화중합,^{14,15} NAD (Non-Aqueous Dispersion) 중합¹⁶ 등의 방법도 사용하지만 역시 순도 및 내수성에 문제를 안고 있다. 또한 상기의 방법들은 제조 방법이 까다롭고 복잡하며, 장시간을 요하고 때론 고 고형분화가 불가능하다는 단점을 갖는다. 그러나 분산중합은 이들에 비해 단분산 크기의 구상 고분자 입자를 제조하기가 용이하고, 조절 또한 쉽다. 유기용제를 분산매로 사용하는 비수계 분산중합은 1950년경 Barrett¹에 의해 처음으로 시도되어 기존하는 수계 및 비수계 코팅제보다 물성이 우수한 코팅제 개발을 목적으로 사용되었다. 기존 유기용제 타입의 코팅제는 인체에 유해한 유

기용제의 사용으로 환경오염 문제 및 에너지 손실 그리고 고 고형분화가 어려운 단점을 지니고 있는 반면 수계 에멀전 타입의 코팅제는 무독성에 의한 자연 친화성, 낮은 화재 위험성, 작업의 용이성, 빠른 중합속도와 중합의 용이함 및 고 고형분화가 가능하다는 장점이 있다. 그러나 유기 용제형 코팅제 (중발잠열: <100 cal/g)에 비해 수계 에멀전 타입의 코팅제 (중발잠열: 580 cal/g)는 높은 중발 잠열을 필요로 하며 낮은 피막 강도 및 표면 균일도, 내수성, 내습성 등의 단점과 저온 저장성, 장기 저장성이 좋지 않은 단점이 있다. 이들 두 가지 형태에 대한 단점을 보완하고 코팅제에 요구되는 물성을 보유하기 위한 제조 방법으로 비수계 분산중합이 도입되었다. 비수계 분산중합에 관한 정성적인 연구 및 공업적 응용은 영국 ICI사의 Barrett 연구팀들에 의해 대부분 발전되어왔다. 극성 분산매에서의 분산중합은 1982년 Almog¹⁷ 등에 의해 처음 소개되어, 1~6 μm 크기의 단분산 폴리스티렌 미립자를 1단계로 짧은 시간에 제조한 이래 기존의 유화중합과 현탁중합을 통해 제조할 수 없었던 1~6 μm 크기의 단분산 고분자 미립자 제조에 많은 연구와 관심이 보여지고 있다. 주로 극성 분산매계 분산중합은 homopolymer에 대한 연구가 진행되었으며 이들 분산중합은 마이크론 크기의 단분산 미립자 제조 조건에 대한 연구가 지배적이었으나, 최근에는 여러 가지의 단량체들의 공중합도 많이 시도되고 있는 실정이다. 하지만, 요즘 산업 응용 분야에서 이들 유기 고분자들의 피막 물성이 무기 고분자들에 비하여 내수성, 내식성, 내용제성, 내열수성, 경도 등이 현저히 떨어지는 문제에 봉착하였다. 물론, 무기 고분자는 가격 면에서나, 제조법, 유연성 등에서 문제점을 가지고 있기도 하다. 이러한 장단점을 개선하고자 졸-겔법 등과 같은 유무기 복합 중합법들이 요즘 상당한 관심을 끌고 있는 추세이다.^{18,19} 관계 되는 연구로서 최근 들어 많은 관심을 모으고 있는 유무기 복합 중합물을 만들고자 스티렌과 노말 부틸메타크릴레이트를 무기물인 알루미늄과 함께 분산중합을 시도하였는데 알루미늄의 농도가 증가함에 따라 평균 입자경이 증가하였으며 입자경 분포는 감소하였음을 알 수 있었다.²⁰

본고에서는 연속되는 연구결과로서 개시제 농도, 분산매의 조성비, 커플링제의 종류 및 농도 등에 의한 영향을 조사하였다.

II. 실 험

1. 시약 및 재료

본 연구에 사용한 단량체는 스티렌 (ST, Junsei) 과 노말 부틸메타크릴레이트 (n-BMA, 덕산화학)를 10% 수산화나트륨 수용액으로 세척하여 정제한 후 2°C로 냉장 보관하여 사용하였다. 안정제로서 폴리 비닐피롤리돈 (PVP K-30, 분자량 40,000 g/mol, Junsei)을 정제없이 사용하였으며 개시제로는 2,2'-azobis (isobutyronitrile) (AIBN, Aldrich)을 침전법으로 정제하여 사용하였다. 분산매로서 물은 이차순수 (double-distilled deionized water)와 아이소프로판올 (IPA, 덕산화학), 메탄올 (MeOH, 덕산화학), 에탄올 (EtOH, 덕산화학), 노말 부탄올 (n-BuOH, 삼진순약공업)을 정제없이 혼합하여 사용하였다. 커플링제로서 3-methacryloxypropyl trimethoxy silane (MPTMS, Aldrich), 3-glycidoxypropyl trimethoxy silane (GPTMS, Aldrich), aminoethylaminopropyl trimethoxy silane (AEAPTMS, Aldrich), vinyl trimethoxysilane (VTMS, Aldrich)을 정제하지 않고 사용하였다. 무기물로는 무기물 수분산액 제품인 Alumina sol (고형분 3%, 평균입경 20 nm, 입자경 분포 10~30 nm, 첨단메탈코팅)을 그대로 사용하였다.

2. 분산중합

75°C로 고정된 항온조 내에서 100 ml Erlenmeyer 삼각 플라스크를 사용하여 교반하면서 행하였다. 중합물들은 항온조 하부에 설치된 자력 교반기와 플라스크 내 마그네틱 바를 이용하여 120 rpm으로 교반시켰다. 먼저 비이커에 입자안정제를 증류수에 용해시켰으며 여기에 또 하나의 분산매인 알콜과 무기물 분산액을 혼합하였다. 그리고, 다른 비이커에 개시제와 커플링제를 단량체에 용해시킨 후 이들을 준비된 100 ml Erlenmeyer 삼각 플라스크에 혼합하여 넣고 완전히 균일한 상태가 되면 질소기류 하에서 1분간 purging을 한 후 항온조에 넣어

중합하였다. 이 시점을 기준으로 24시간 동안 중합하였으며 냉각 후 여과하여 중량법으로 전환율과 겔 생성량을 측정하였다.

3. 입자경 측정

제조된 고분자 미립자의 입자 크기는 주사전자 현미경 (SEM, Jeol사 JSM 6400)으로 촬영한 사진을 이용하여 측정하였다. SEM 촬영에 사용된 시료는 제조된 라텍스 한 방울을 5 ml 아이소프로판올에 떨어뜨려 입자안정제를 세척한 후 40°C에서 하루 동안 건조하여 분말 형태로 만든 다음, 이것을 알루미늄 스투드에 부착시킨 카본 테이프 위에 한 층으로 깔아서 제조하였다. 이 시료를 충분히 건조한 후 금분으로 진공 증착하여 15~20 kV 하에서 촬영하였다. 입자들의 수평균, 중량평균 입자경 (\overline{D}_n , \overline{D}_w), 입경 분포도 (particle size distribution, PSD)는 촬영한 사진 속의 적어도 100개 이상의 입자(N)를 재어 다음의 식에 의해 계산하여 얻었다.

$$\overline{D}_n = \frac{\sum_{i=0}^N D_i N_i}{N}, \quad \overline{D}_w = \frac{\sum_{i=0}^N D_i^4 N_i}{\sum_{i=0}^N D_i^3 N_i}, \quad \text{PSD} = \frac{\overline{D}_w}{\overline{D}_n}$$

III. 결과 및 토론

1. 중합 개시제 농도에 의한 영향

Table 1은 개시제 AIBN을 변량한 처방인데 일반적으로 스티렌의 분산중합에서 평균입자경은 개시제 농도의 0.4승에 비례한다고 알려져 있다.²¹⁻²⁴ 중합 개시제는 라디칼 생성을 통하여 중합을 시작하게 하며, 개시제 농도가 증가함에 따라 중합 속도 역시 빨라지게 된다. Lu²⁴ 등은 개시제 농도에 의한 중합 속도 변화는 주로 반응 초기에서 증가가 지가 많은 영향을 받으며, 반응 후기에는 영향이 적다고 보고하였다. 분산중합에서 반응 초기에 모든 구성 성분들이 분산매에 함께 용해되어 균일상을 이루다가 라디칼에 의해 중합 개시가 되어 입계 분자량(분산매에 불용 직전의 분자량)에 도달하

여 분산매에 더 이상 용해되지 않는 입자 핵을 생성하게 되는데, 평균 입자경은 초기 생성된 입자의 수에 큰 영향을 받게 된다. 생성된 입자 핵의 수가 적으면 최종 미립자의 크기가 증가되는데, 이는 입자 핵이 단량체를 계속적으로 공급받아 최종 입자로 성장해 나갈 때 입자 수가 적으면 그만큼 공급될 단량체의 양도 많아지기 때문이다. 또한, 개시제 농도의 증가는 라디칼 생성 수를 증가시켜 성장하는 올리고머의 정지 반응에 의한 분자량 감소로 생성되는 입자 핵의 수를 감소시키며, 최종 생성된 미립자 내부에 존재하는 개시제 농도가 높은 경우에 비해 상대적으로 낮은 분자량을 가지는 많은 수의 사슬 때문에 이들의 자유공간이 커져 최종 평균 입자경을 증가시키게 된다. Table 1과 Figure 1의 SEM 사진에서와 같이 본 연구에서는 0.97~2.08 μm 의 비교적 단분산한 입자들을 얻을 수

Table 1. Recipe & Particle Size with Concentration of Initiator

Ingredient(g)		1-1	1-2	1-3	1-4
Monomer	ST	6.0	6.0	6.0	6.0
	n-BMA	2.0	2.0	2.0	2.0
Stabilizer	PVP K-30	0.5	0.5	0.5	0.5
Initiator	AIBN	0.03	0.06	0.12	0.24
Coupling agent	MPTMS	0.12	0.12	0.12	0.12
Medium	DIW	13.33	13.33	13.33	13.33
	IPA	29.70	29.70	29.70	29.70
Filler	Alumina	6.67	6.67	6.67	6.67
Total		58.35	58.38	58.44	58.56
\overline{D}_n (μm)		0.97	1.20	1.40	2.08
\overline{D}_w (μm)		0.98	1.21	1.40	2.21
PSD		1.008	1.009	1.004	1.060
Gel(%)		below0.5	below0.5	below0.5	34.4

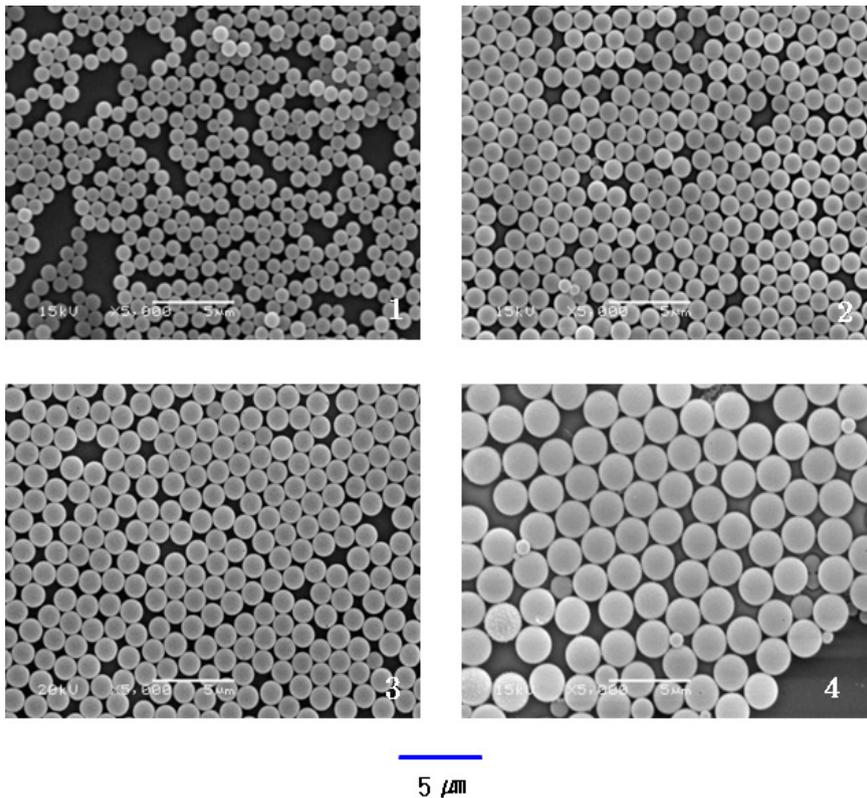


Figure 1. SEM photographs with concentration of initiator; (1) 1-1 (2) 1-2 (3) 1-3 (4) 1-4.

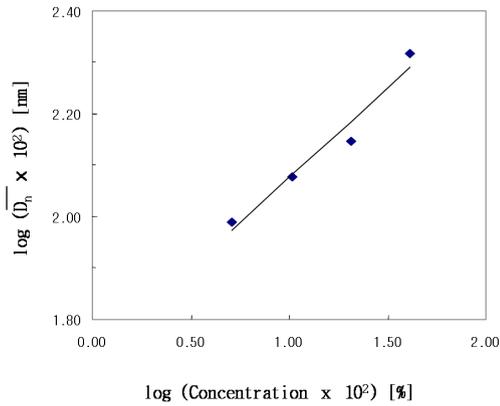


Figure 2. Particle size with concentration of initiator.

있었다. Figure 2의 입자경과 개시제 농도의 관계에서는 각축의 원 데이터 값이 너무 적어서 100을 곱한 값을 log를 취하여 플롯하여 직선을 얻을 수

있었고 기울기에서 $[AIBN]^{0.35}$ 의 평균 입자경의 영향 값을 구할 수 있었다.

2. 분산매 종류에 의한 영향

분산중합에서 분산매는 매우 중요한 인자이다. 반응 초기에는 균일상을 이루게 하여야 하며, 임계 분자량에 도달하면 입자 핵이 생성되어 침전되게 하여야 한다. 분산매의 용해도는 다른 구성 성분 특히, 단량체의 용해도와 밀접한 관련이 있다. 따라서, 본 연구에서는 각기 다른 용해도 상수를 가지는 극성 분산매인 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 노말 부탄올을 사용하여 이들의 입경 변화 등을 관찰하기로 하였다. Table 2는 분산매의 종류에 따른 처방이다. 용해도 상수 값은 아래의 식에 의해 구하였고, 수행된 실험의 결과는 Table 2와 Figure 3과 4에 나타내었다.

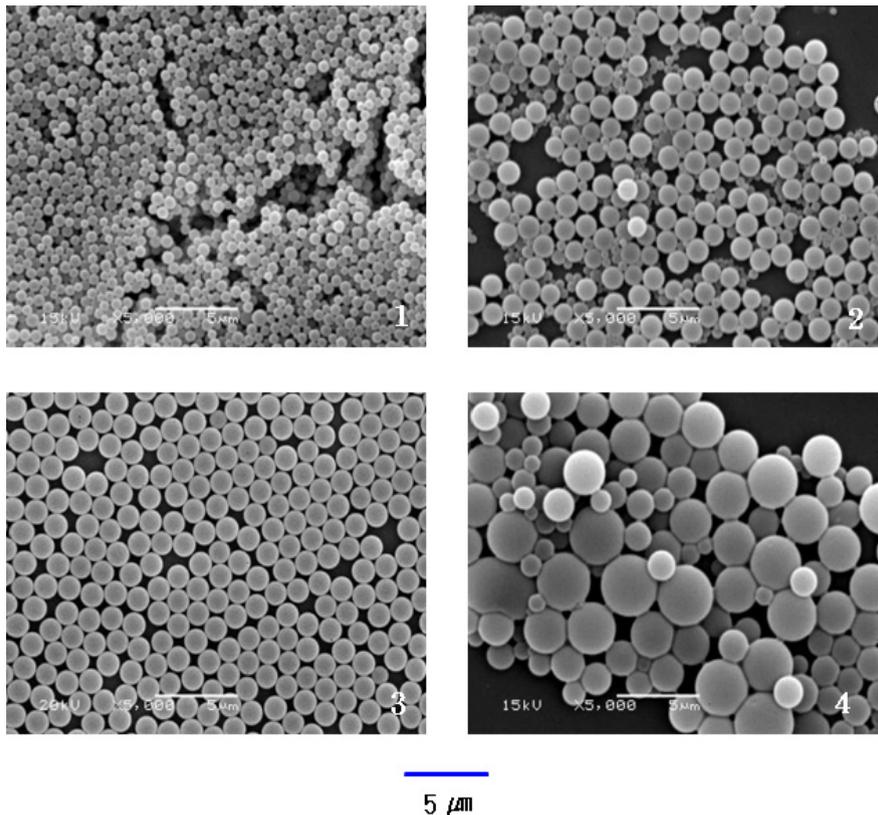


Figure 3. SEM photographs with type of medium; (1) 2-1 (2) 2-2 (3) 2-3 (4) 2-4.

Table 2. Recipe & Particle Size with Type of Medium

Ingredient(g)		2-1	2-2	2-3	2-4
Monomer	ST	6.0	6.0	6.0	6.0
	n-BMA	2.0	2.0	2.0	2.0
Stabilizer	PVP K-30	0.5	0.5	0.5	0.5
Initiator	AIBN	0.12	0.12	0.12	0.12
Coupling agent	MPTMS	0.12	0.12	0.12	0.12
Medium	DIW	13.33	13.33	13.33	13.33
	MeOH	29.70	-	-	-
	EtOH	-	29.70	-	-
	IPA	-	-	29.70	-
	n-BuOH	-	-	-	29.70
Filler	Alumina	6.67	6.67	6.67	6.67
Total		58.44	58.44	58.44	58.44
δ_{mix}		16.66	15.80	15.20	15.17
$\overline{D}_n (\mu m)$		0.55	0.85	1.40	1.99
$\overline{D}_w (\mu m)$		0.60	1.20	1.40	2.61
PSD		1.092	1.395	1.004	1.311
Gel(%)		below0.5	below0.5	below0.5	89.3

※ δ (cal^{1/2}cm^{-3/2}) - MeOH : 14.52, EtOH : 12.76, IPA : 11.44, n-BA : 11.39²⁵

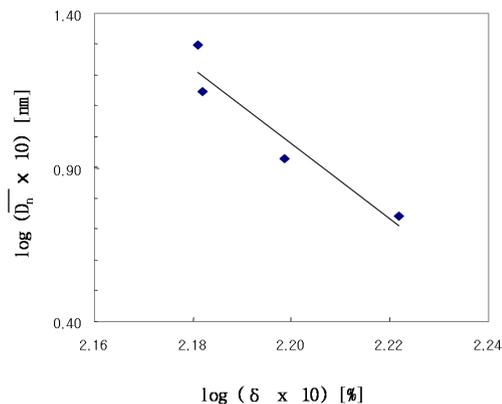


Figure 4. Particle size with solubility parameter of medium.

$$\delta_{mix} (\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}) =$$

$$\sqrt{(\delta_a \times a \text{의 함량} + \delta_b \times b \text{의 함량} + \dots + \delta_z \times z \text{의 함량})}$$

이번 실험에서 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 노말 부탄올을 사용하였는데 2-1에서 2-4로 갈수록 평균 입자경이 증가된 것을 볼 수 있다. 이는 극성의 증가가 올리고머에 대한 용해력을 떨어뜨려 입자 핵생성 시간의 감소를 유발하기 때문이며 이와 유사한 연구²¹⁻²⁴와 그 결과가 같이 나왔다. 이를 통해 사용한 극성 분산매가 용해도 상수에 따라 생성되는 입자들의 크기에 많은 영향을 준다는 것을 확인하였으며, Figure 4는 입자경과 분산매의 용해도 상수 값에 각각 10을 곱한 값을 log를 취하여 플롯하고 직선의 기울기에서 $[\delta_{mix}]^{12.22} \propto$ 평균 입자경의 비례 값을 얻을 수 있었다.

3. 분산매 조성 비에 의한 영향

극성 분산매 중 알코올의 종류뿐만 아니라 이소프로판올과 증류수의 비를 조절함으로써 계의 혼합 용해도를 변화시켜 실험을 Table 3의 처방에 따라 수행하였다. 이소프로판올과 증류수의 비가 60:40의 경우 계 전체의 혼합 용해도 상수가 증가하여 입경 분포가 넓어짐을 보인다. ST-MA의 분

Table 3. Recipe & Particle Size with Ratio of Medium

Ingredient(g)		3-1	3-2	3-3	3-4
Monomer	ST	6.0	6.0	6.0	6.0
	n-BMA	2.0	2.0	2.0	2.0
Stabilizer	PVP K-30	0.5	0.5	0.5	0.5
Initiator	AIBN	0.12	0.12	0.12	0.12
Coupling agent	MPTMS	0.12	0.12	0.12	0.12
Medium	DIW	17.20	13.33	8.60	4.30
	IPA	25.83	29.70	34.43	38.73
Filler	Alumina	6.67	6.67	6.67	6.67
Total		58.44	58.44	58.44	58.44
δ_{mix}		16.19	15.20	13.89	12.58
$\overline{D}_n (\mu m)$		0.62	1.40	1.49	1.98
$\overline{D}_w (\mu m)$		1.00	1.40	1.50	2.32
PSD		1.620	1.004	1.010	1.172
Gel(%)		below0.5	below0.5	below0.5	below0.5

※ δ - ST : 9.34, BMA : 8.25, IPA : 11.44, DIW : 23.30

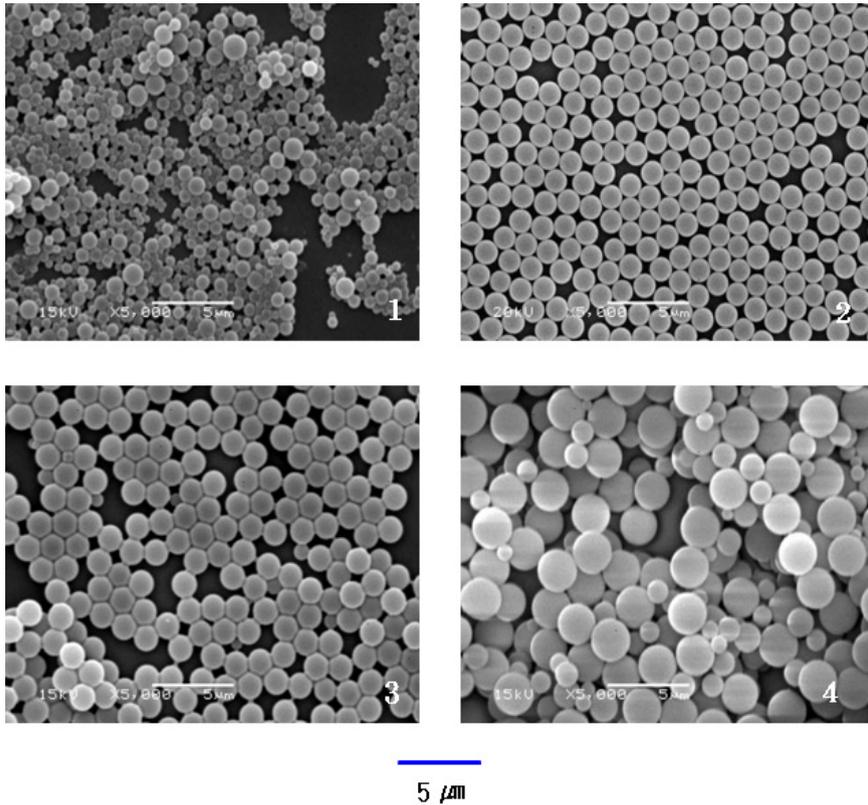


Figure 5. SEM photographs with ratio of medium; (1) 3-1 (2) 3-2 (3) 3-3 (4) 3-4.

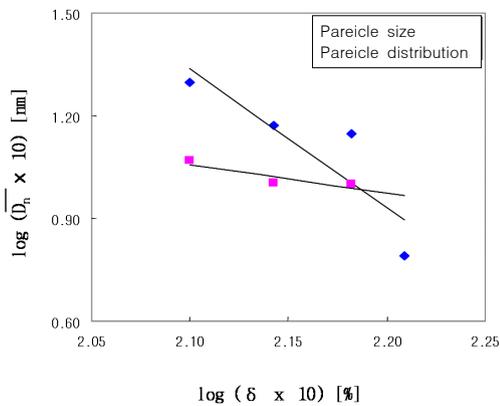


Figure 6. Particle size with solubility parameter by ratio of medium.

산공중합에 관한 연구 결과를 보면,²⁶ 이소프로판올과 증류수의 비가 90:10 이상이거나 55:45 이하

일 경우 안정적인 입자 분포를 얻지 못함을 보여 준다. 본 연구에서 사용한 구성 성분의 경우, 60:40 이하이거나 90:10 이상의 경우 입경 분포가 넓어짐을 확인할 수 있었다. 이들 조성의 용해도 상수 값은 Table 3에서 나타내었고, 입자 크기와 입경 분포 등은 Table 3, Figure 5에서는 SEM 측정 결과를 Figure 6은 입경과 분산매의 용해도 상수와와의 플롯에서 각축의 값이 적어서 10을 곱한 값을 log를 취하여 직선을 얻었다.

4. 커플링제 종류에 의한 영향

실란 커플링제는 공업적으로 무기물의 표면을 유기 처리하는데 있어 많은 응용이 이루어지고 있다. 이번 연구에서 산업 전반에서 널리 사용되고 있는 커플링제를 이용하여 이들의 중합 결과를 관찰하기로 하였다. 실란 커플링제의 종류 변화에 의

Table 4. Recipe & Particle Size with Type of Coupling Agent

Ingredient(g)		4-1	4-2	4-3	4-4
Monomer	ST	6.0	6.0	6.0	6.0
	n-BMA	2.0	2.0	2.0	2.0
Stabilizer	PVP K-30	0.5	0.5	0.5	0.5
Initiator	AIBN	0.12	0.12	0.12	0.12
Coupling agent	VTMS	0.12	-	-	-
	GPTMS	-	0.12	-	-
	MPTMS	-	-	0.12	-
	AEAPTMS	-	-	-	0.12
Medium	DIW	13.33	13.33	13.33	13.33
	IPA	29.70	29.70	29.70	29.70
Filler	Alumina	6.67	6.67	6.67	6.67
Total		58.44	58.44	58.44	58.44
\overline{D}_n (μm)		1.23	1.28	1.40	1.33
\overline{D}_w (μm)		1.23	1.30	1.40	1.35
PSD		1.005	1.016	1.004	1.011
Gel(%)		below0.5	below0.5	below0.5	below0.5

한 중합 처방을 Table 4에 나타내었다.

커플링제의 실란올기는 무기 산화물과 결합하여 표면에 유기 관능기를 가지게 하고 그 유기 부분은 고분자와 결합을 하여 유기-무기 결합을 이루게 된다. 무기물이 고분자 미립자 내부에 잘 분산되어 결합함으로써 열적, 기계적 특성이 더욱 증대될 것이다. 본 연구에서는 이들의 내포로 인한 입자들의 형태와 평균 입자경, 입경 분포에 대하여 관찰해 보기로 하였다. 실험의 결과는 Table 4와 Figure 7에 나타내었다. 전반적인 중합 안정성과 입자의 분산도는 양호하였으며, VTMS를 사용한 4-1, GPTMS를 사용한 4-2, MPTMS를 사용한 4-3, AEAPTMS를 사용한 4-4의 경우 각각 1.23 μm , 1.28 μm , 1.40 μm , 1.33 μm 의 평균 입자경을 얻었다.

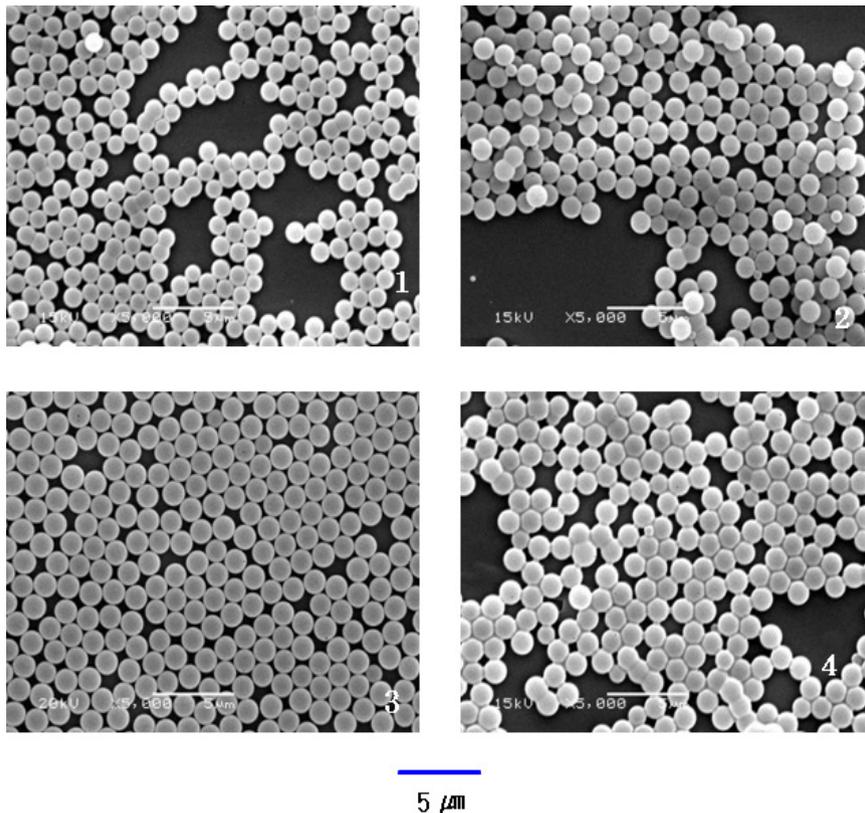


Figure 7. SEM photographs with type of coupling agent; (1) 4-1 (2) 4-2 (3) 4-3 (4) 4-4.

5. 커플링제 농도에 의한 영향

Table 5는 커플링제 MPTMS의 농도 변화에 따른 중합 처방이다. 분산중합에서 사용되는 커플링제는 졸-겔 프로세서에 의해 MPTMS의 M-OR가 무기 산화물인 알루미늄의 M'-OH나 분산매 중의 물 (H-O-H)과 결합하게 되면 알콜이 축합물로 생성되게 된다.^{18,19,27} 알콜의 생성은 분산매의 극성을 증가시켜 올리고마에 대한 용해력을 감소시켜 입자 핵생성 시간이 감소되면서 핵생성 수가 증가되어 입경이 작아지는 결과를 가져온다. 커플링제의 증가에 따라 이러한 경향이 나타날 것을 예측하였지만 Table 5와 Figure 8에서 보듯이 입자경의 변화는 나타나지 않아 커플링제의 농도 증가에 따른 알콜 생성의 차이가 미미하여 입자경의 변화에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

Table 5. Recipe & Particle Size with Concentration of Coupling Agent

Ingredient(g)		5-1	5-2	5-3	5-4
Monomer	ST	6.0	6.0	6.0	6.0
	n-BMA	2.0	2.0	2.0	2.0
Stabilizer	PVP K-30	0.5	0.5	0.5	0.5
Initiator	AIBN	0.12	0.12	0.12	0.12
Coupling agent	MPTMS	0.06	0.12	0.18	0.24
Medium	DIW	13.33	13.33	13.33	13.33
	IPA	29.70	29.70	29.70	29.70
Filler	Alumina	6.67	6.67	6.67	6.67
Total		58.38	58.44	58.50	58.56
\overline{D}_n (μm)		1.44	1.40	1.59	1.38
\overline{D}_w (μm)		1.46	1.40	1.59	1.39
PSD		1.013	1.004	1.002	1.009
Gel(%)		below0.5	below0.5	below0.5	below0.5

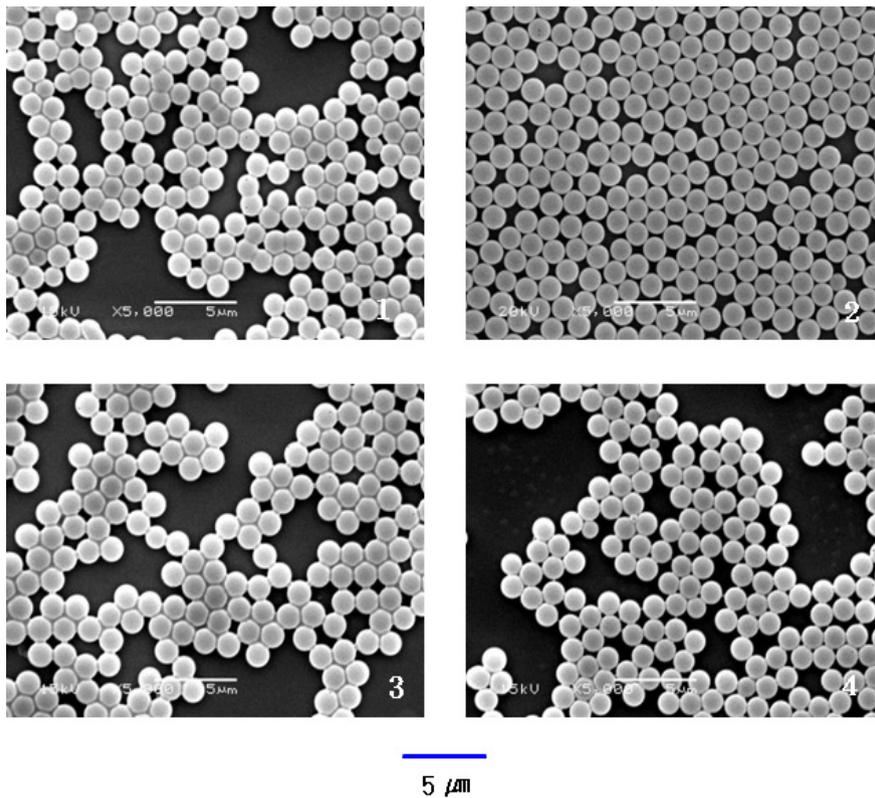


Figure 8. SEM photographs with concentration of coupling agent; (1) 5-1 (2) 5-2 (3) 5-3 (4) 5-4.

IV. 결 론

스티렌과 노말 부틸 메타크릴레이트와 알루미늄을 분산 중합할 때에 AIBN의 농도를 증가시키기에 따라 평균 입자경이 증가함을 알 수 있었다. 본 연구에서 $[AIBN]^{0.35} \propto$ 평균 입자경의 값을 확인하였다. 수계 분산중합에서 주로 사용되는 극성 분산매인 MeOH, EtOH, IPA, n-BuOH를 사용하여, 이들이 포함된 계의 혼합 용해도 상수의 변화에 따른 평균 입자경의 변화를 관찰하였다. 입자경은 $MeOH < EtOH < IPA < n-BuOH$ 순서로 분산매의 극성이 증가할수록 올리고머에 대한 용해력을 떨어뜨려 입자핵생성 기간의 감소에 따라 입자크기는 증가하였고 $[\delta_{mix}]^{-12.22} \propto$ 평균 입자경의 비례 값을 얻을 수 있었다. IPA:DIW의 비를 60:40에서 90:10으로 변화하면서 이들의 평균 입자경과 입경 분포를 관찰하였고 $[\delta_{mix}]^{-4.01} \propto$ 평균 입자경과 $[\delta_{mix}]^{-0.83} \propto$ PSD의 관계값을 구할 수 있었다. 무기물의 표면 유기 처리를 위해 VTMS, GPTMS, MPTMS, AEAPTMS의 커플링제를 사용하였는데, 모두 중합 안정성과 입자의 분산도는 양호하였으며, VTMS의 경우 1.23 μm , GPTMS의 경우 1.28 μm , MPTMS의 경우 1.40 μm , AEAPTMS의 경우 1.33 μm 의 평균 입자경을 얻었고, PSD는 모두 1.004~1.016의 범위의 값을 나타내었다. MPTMS의 농도를 0.10에서 0.41%로 증가하였을 때, 각각 1.44 μm , 1.40 μm , 1.59 μm , 1.38 μm 의 평균 입자경을 확인하였고, 1.002~1.013 범위의 PSD를 나타내었는데, 커플링제의 종류와 농도변화에 따라서는 입자경과 입자경 분포의 뚜렷한 차이가 없었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 결과이며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. K. E. J. Barrett, Ed., "Dispersion Polymerization in Organic Media", p. 184, J. Wiley & Sons, New York, 1975.
2. A. J. Backhouse, U.S. Patent, 4,403,003 (1983).
3. A. Makabe, S. Araki, M. Kimura, and Y. Aida, "Glass Transition Temperature of Copolymers used as Printer Toner", *Jpn. J. Appl. phys.*, **33**, 122 (1994).
4. M. Kamiyama, M. Maeda, H. Totsuka, and T. Hamanaka, "Properties of Polymerized Toner", *J. Imaging, Sci. and Tech.*, **39**, 433 (1995).
5. J. B. Choi and M. S. Park, "Synthesis of Polymeric Toner with TCP Powder", Abstracts Presented at the 13th KSIEC Meeting, 103 (1997).
6. V. Smigol, F. Svec, K. Hosoya, Q. Wang, and J. M. J. Frechet, "Synthesis and Properties of Monodisperse Polystyrene and Poly(methacrylate) Latex Seeds", *Angrew. Makromol. Chem.*, **195**, 151 (1992).
7. Y. C. Liang, F. Svec, and J. M. J. Frechet, "Monodisperse Polymer Beads as Packing Material for High-Performance Liquid-Chromatography-Preparation of Macroporous Poly(2,3-Epoxypropyl Vinylbenzyl Ether-Co-Divinylbenzene) Beads, Their Properties, and Application to HPLC Separations", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 2639 (1995).
8. M. Shahar, H. meshukam, and S. Margel, "Synthesis and Characteristics of Microspheres of Polystyrene Derivatives", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 203 (1986).
9. David C. Sherrington, "Preparation, Modification and Characterization of Polymer-Supported Species", *Br. Polym. J.*, **16**, 164 (1984).
10. Rohm and Haas Company, "Process for preparing core-shell particle dispersion", KOR1019870012171 (1987).
11. K. C. Lee, B. K. Song, and D. J. Lee, "Inverse Suspension Polymerization of Acrylamide", *Polymer (Korea)*, **25**, 460 (2001).
12. J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottewill, "Studies on the Preparation and Characterisation of Monodisperse Polystyrene Laticee. III. Preparation without Added Surface Active Agents", *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 464 (1974).
13. V. Smigol and F. Svec, "Preparation and Properties of Uniform Beads Based on Macroporous Glycidyl

- Methacrylate-Ethylene Dimethacrylate Copolymer: Use of Chain Transfer Agent for Control of Pore Size Distribution”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 2033 (1993).
14. J. Ugelsted, P. C. Mark, K. G. Kaggerud, J. Ellingsen, and A. Berge, “Swelling of Oligomer-Polymer Particles. New Methods of Preparation”, *Adv. Coll. Interface Sci.*, **13**, 101 (1980).
 15. J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, F. J. Micale, E. D. Sudol, C. M. Tseng, D. M. Kornfeld, And F. A. Vincente, “Preparation of Large Particle Size Monodisperse Latex in Space: Polymerization Kinetics and Process Development”, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **5**, 231 (1984).
 16. Brown, Philip, “Non-Aqueous Dispersion Finishes in the Automotive Industry”, *Metal finishing*, **73**(3), 38 (1975).
 17. Y. Almong, S. Reich, and M. Levy, “Monodisperse Polymeric Spheres in the Micron Size Range by a Single Step Process”, *Br. Polym. J.*, **14**, 131 (1982).
 18. J. Zarzycki, “Past and Present of Sol-Gel Science and Technology”, *J. Sol-Gel Sci, Tech.*, **8**, 17 (1997).
 19. C. J. Brinker and G. W. Scherer, “Sol-Gel Science: The Physycs and Chemistry of Sol-Gel Processing”, p. 2, Academic Press, San Diego, 1990.
 20. H. S. Bang and U. R. Cho, “Study on Dispersion Copolymerization of Styrene/n-Butylmethacrylate and Alumina”, *Polymer(Korea)*, **32**(6), 1 (2008).
 21. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, “Uniform Polymer Particles by Dispersion Polymerization in Alcohol”, *J. Polym. Sci., Polym. Physics, Ed.*, **24**, 2995 (1986).
 22. A. J. Paine, W. Luymes, and J. McNulty, “Dispersion Polymerization of Styrene in Polar Solvents. 6. Influence of Reaction Parameters on Particle Size and Molecular Weight in Poly(N-Vinylpyrrolidone)-Stabilized Reactions”, *Macromolecules*, **23**, 3104 (1990).
 23. A. Tuncel, R. Kahraman, and E. Piskin, “Monosize Polystyrene Microbeads by Dispersion Polymerization”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 303 (1993).
 24. Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, “Dispersion Polymerization of Styrene in Ethanol: Monomer Partitioning Behavior and Locus of Polymerization”, *J. Polym. Sci., Polym. Physics, Ed.*, **26**, 1187 (1988).
 25. Allan F. M. Barton, “Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters”, p. 94, CRC, Florida, 1985.
 26. K. C. Lee, H. S. Bang, S. Y. Lee, and B. K. Song, “Effect of Reaction Parameters on the Disperison Copolymerization of Styrene and Methyl Acrylate”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 1 (2006).
 27. M. L. Zheludkevich, I. Miranda Salvado, and M. G. S. Ferreira, “Sol-Gel Coatings for Corrosion Protection of Metals”, *Journal of Material Chemistry*, **48**, 5099 (2005).