

현탁중합법에 의한 카본블랙을 함유하는 폴리부틸메타크릴레이트 복합체 입자의 합성

문 지 연 · 박 문 수[†]

수원대학교 신소재공학과

(2008년 6월 12일 접수, 2008년 6월 20일 수정 및 채택)

Preparation of Poly(butyl methacrylate) Composite Beads containing Carbon Black by Suspension Polymerization

Jiyeon Moon and Moonsoo Park[†]

Department of Polymer Engineering, University of Suwon

San 2-2, Wawu-ri, Bongdam-eup, Hwaseong-city, Kyunggi-do, 445-743 Korea

(Received June 12, 2008, Revised & Accepted June 20, 2008)

요약 : 현탁중합법을 이용하여 카본블랙을 함유하는 폴리부틸메타크릴레이트 복합체 입자를 합성하였다. 물을 반응매체로 선택하고 소수성실리카를 안정제로 azobisisobutyronitrile (AIBN)을 개시제로 선택하였다. 안정제의 농도는 물에 대하여 0.67 중량%에서 2.55 중량%까지 변화시켰으며, 개시제는 단량체에 대하여 0.25 중량%에서 3.00 중량%까지 변화시키면서 반응역학에 미치는 영향을 조사하였다. 모든 반응은 75°C에서 진행하였다. 안정제의 농도는 반응속도에 무관하였으나, 개시제의 증가는 반응속도를 증가시켰다. 카본블랙을 단량체에 대하여 1, 3 및 5 중량% 유입하는 경우 반응전환율은 단계적으로 감소하였다. 폴리부틸메타크릴레이트 복합체 입자의 입경은 5-30 μm 로 관찰되었다. 유리전이온도는 카본블랙의 유입 및 개시제, 안정제의 농도에 무관하게 23.8-24.7°C로 측정되었다.

ABSTRACT : Suspension polymerization was carried out to synthesize poly(butyl methacrylate) (PBMA) composite particles containing carbon black. Water was selected as a reaction medium, hydrophobic silica as a stabilizer and azobisisobutyronitrile as an initiator. Concentration of stabilizer was varied from 0.67 to 2.55 weight% with respect to the water, and that of initiator was varied from 0.25 to 3.00 weight% with respect to the butyl methacrylate (BMA) monomer. All polymerization reactions were conducted at 75°C. It is found that stabilizer concentration has no impact on reaction kinetics, while an increase in initiator concentration enhances polymerization reaction rate. Increase of carbon black concentration from 1 to 3 to 5 wt% into PBMA displayed progressive decrease in reaction conversion. The particle diameter of PBMA composite particles containing carbon black was found to be between 5 and 30 μm . Glass transition was determined to range from 23.8 to 24.7°C, irrespective of variation in the concentration of stabilizer, initiator or carbon black.

Keywords : hydrophobic silica, suspension polymerization, carbon black, poly(butyl methacrylate), polymer composite particles

[†] 대표저자(e-mail : amparks@suwon.ac.kr)

I. 서 론

단일입경의 고분자 입자는 생화학적인 분석, 크로마토그래피의 칼럼충진제, 화장품, 코팅제 및 화상재료 등의 분야에서 널리 이용되고 있다. 이들 중 1-20 μm 의 직경을 갖는 고분자 입자의 합성방법은 상업적인 용도와 학문적인 관심으로 인하여 활발한 연구의 대상이 되고 있다. 고분자 입자의 합성방법으로는 유화중합법, 현탁중합법, 무유화중합법 및 분산중합법 등이 알려져 있다. 이 중 유화중합법^{1,2}과 무유화중합법³⁻⁵으로 구하여지는 입자의 입경은 수백 nm 단위로서 단일중합법으로는 수 μm 의 직경을 갖는 입자를 합성하는데 한계점을 나타낸다. 이러한 입경의 한계를 극복하기 위하여 Noda 등¹은 유화중합에 비이온계면활성제와 소량의 수산화나트륨을 촉매로 첨가하여 polysilane 입자의 입경을 2 μm 까지 증가시켰다. Bataille 등³은 무유화중합법을 이용하여 단량체, 개시제 농도 및 온도를 조절하며 폴리부틸메타크릴레이트의 입경을 1 μm 까지 증가시킬 수 있음을 보고하였다. 그러나, 무유화중합의 경우 물에 대한 단량체의 농도와 단량체의 물에 대한 용해도에 따라 반응의 안정성이 크게 변하는 단점을 안고 있다. 또한 단량체에 따라서는 물에 대한 단량체의 중량을 1/10 이하로 조절하여야만 입자가 형성되며 입경이 1 μm 를 초과하는 경우 입경분포가 넓어지는 특징을 나타낸다.⁵ 따라서, 이들 두 종류의 중합법은 일반적으로 1 μm 이하의 직경을 갖는 입자의 합성에 보다 널리 이용되고 있다.

분산중합의 경우 물이 아닌 용매를 반응매체로 선택하고 이 반응매체가 단량체는 용해하나 고분자는 침전시키는 점을 특징으로 한다. Paine⁶은 다양한 종류의 알코올을 이용한 분산중합법으로 다양한 종류의 용액을 선택하여 이들의 종류와 혼합비에 따라 평균 2 μm 에서 8.3 μm 에 이르는 좁은 입도분포도를 나타내는 폴리스티렌입자를 합성하였다. 수용성 단량체인 메틸메타크릴레이트와 2-hydroxyethyl methacrylate를 이용하고 톨루엔/부탄올을 반응매체로 하는 분산중합에서 개시제와 안정제의 선택에 따라 각각 입경이 9.8 μm 및 4.6 μm 에 이르

는 비교적 고른 입자분포도의 입자의 합성이 가능하다고 보고하였다.^{7,8} 현탁중합에서는 일반적으로 안정제를 이용하여 1 μm 에서 수 mm에 이르는 넓은 입경분포를 갖는 입자를 합성하게 된다. Olayo 등⁹은 스티렌의 현탁중합에서 폴리비닐알코올의 분자량이 증가함에 따라 표면장력이 감소하고 이에 따라 입경이 500 μm 에서 20 μm 로 감소함을 보고하였다. Taguchi 등¹⁰은 온도에 따라 형상과 입경이 다른 탄산칼슘을 제조하고 이를 안정제로 이용하는 현탁중합으로 폴리스티렌입자의 입경변화를 조사하였다. 20°C에서 제조된 탄산칼슘입자는 사각형이며 70°C에서 제조된 탄산칼슘은 침상모양을 띠었다. 이들을 안정제로 사용한 결과 사각형의 탄산칼슘의 경우 입경은 8시간 반응 후에 1.5 mm, 침상모양의 경우 400 μm 의 입자가 구하여졌다. Murakami 등¹¹은 현탁중합법으로 PVA-borate-탄산칼슘복합체수용액을 사용하여 borate의 농도조절을 통하여 1-10 μm 입경을 갖는 친수성 poly(vinyl acetate)의 입자가 가능하다고 보고하였다. Kim 등¹²은 montmorillonite를 스티렌 혹은 메틸메타크릴레이트와 현탁중합법으로 합성하여 40 μm 까지 입경을 감소시켰다.

한편으로, 충전제를 함유하는 고분자복합체 입자를 단일중합법으로 합성하고자 분산중합법 및 현탁중합법을 이용하는 방법이 시도되어 왔다. Sawatari 등¹³은 인산칼슘을 안정제로 하는 현탁중합법을 이용하여 자성체를 스티렌-부틸아크릴레이트 단량체와 고속교반기로 혼합하여 5-8 μm 입경의 복합체 입자를 합성하였다. 이 연구에서는 실란계 커플링제를 이용하여 자성체의 유입을 극대화하였다. Tanaka 등¹⁴은 자성체를 안정제로 하는 현탁중합법으로 수백 μm 입경의 복합체입자를 합성하였다. Yates 등¹⁵은 에탄올을 이용한 분산중합법으로 합성한 폴리스티렌입자의 표면에 이산화탄소/물의 현탁액을 이용하여 염료를 입히는 방법으로 3.6 μm 입경의 복합체입자를 합성하였다. Bourgeat-Lami 등¹⁶은 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 구조를 갖는 실리카입자를 핵으로 하는 분산중합법을 이용하여 실리카의 입경과 수에 따라 폴리스티렌 복합체 입자의 입경이 42 nm에서 4.8 μm 까지 변화하며, 실리카입자의 크

기가 200 nm를 초과하면 비구형의 폴리스티렌 복합체입자가 합성되는 사실을 관찰하였다. Horak¹⁷ 등은 스티렌-부틸메타크릴레이트를 이용하여 양전하를 갖는 전하제어제를 함유하는 분산중합을 시도한 결과 입경이 10-75 μm 에 이르는 복합체입자의 제조에 성공하였다.

폴리부틸메타크릴레이트^{18,19}는 유리전이온도가 상온에 가까운 유리전이온도와 우수한 접착성으로 종이의 물성향상 코팅제로 이용되며, 공중합체로서 유리전이온도 및 탄성 조절을 위하여 사용되어진다.²⁰⁻²² 안정제로는 콜로이드, 페인트, 코팅 등에서 광택용 혹은 윤활제 등으로 사용되고 있는 dimethyldichlorosilane의 구조를 갖는 소수성실리카 입자를 선택하였다. 실리카입자는 화학적으로 불활성이며 투명할 뿐만 아니라 구조가 잘 알려져 있고 수십 nm 단위의 미세입자로서 구형의 형태를 띠고 있다. 또한 실리카입자의 뛰어난 흡착성과 소수성은 입자의 표면개질을 유도할 수 있는 가능성을 내포하고 있다. 이러한 사실을 바탕으로 본 연구에서는 환경친화적인 물을 반응매체로 하는 현탁중합법으로 목표로 하는 1-20 μm 내의 좁은 입경분포를 나타내며 카본블랙을 함유하는 폴리부틸메타크릴레이트 복합체 입자를 합성하고자 시도하였다.

II. 실험

1. 재 료

단량체로 사용한 부틸메타크릴레이트 (BMA) 및 개시제인 azobisisobutyronitrile (AIBN)은 순정화학제품이다. 실리카는 Degussa 사의 소수성 계열의 dimethyldichlorosilane인 Aerosil R972를 사용하였다. 카본블랙은 Mitsubishi Chemical 사의 MA77 제품으로 입경은 23 nm이며 BET 표면적은 130 m^2/g 이다.²³ 증류수는 실험실에서 제조하여 사용하였다.

2. 반응장치

반응은 1-liter kettle 반응기에 냉각기, 질소튜브 및 온도계를 부착하여 사용하였다. 콘덴서의 끝부분은 물이 담긴 비이커에 넣어 단량체의 유실을 최소화하였다. 질소가스를 유입하여 산소라디칼의

형성을 최소화하였으며 시료는 주어진 시간마다 일정량을 추출하여 입경측정, 입도분포확인, 반응전환율 및 분자량 측정에 사용하였다. Ball mill은 천우소재 제품으로 주문제작하여 사용하였으며, ball mill 내의 비드는 1 mm 알루미늄볼을 사용하였다. 고속교반기는 IKA 사의 Ultra-Turrax T50을 구입하여 사용하였다.

3. 반응절차

3-1 단량체 및 개시제 정제

분별깔때기를 이용하여 BMA 150 ml를 동량의 10% NaOH 용액으로 세 번 세척하였다. 이어 동일한 방법으로 증류수를 이용하여 세 번 세척하여 반응금지제를 제거하였다. 개시제는 메탄올로 용해한 후 재결정하여 사용하였다.

3-2 안정제 분산

물 450 ml에 선택된 일정량의 10% NaOH 수용액을 이용하여 pH를 10-11으로 조절한다. 여기에 선택된 양의 소수성실리카를 넣은 후 고속교반기를 이용하여 8,000 rpm에서 10분간 고속교반시킨다. 교반 후에는 포름산을 투입하여 pH를 7-8로 조정한다.

3-3 복합체용액 분산

정량한 단량체와 개시제 및 카본블랙을 ball mill 용기에 투입한다. 이들 혼합액을 용기의 50 부피% 이하로 채워서 사용한다. Ball mill 기기 위에 용기를 놓고 50 rpm에서 24시간 교반한다.

3-4 예비입자형성

단량체 혹은 단량체/가교제 반응의 경우 고속교반기만을 이용하여 8,000 rpm에서 10분간 고속교반으로 예비입자를 형성한다. 카본블랙을 함유하는 복합체 입자 제조의 경우, 안정제인 실리카가 분산되어 있는 수용액에 ball mill 용기에서 회수한 개시제, 카본블랙 및 단량체의 혼합액(실험 3-3)을 투입한 후 고속교반기를 이용하여 8,000 rpm에서 10분간 고속교반하여 예비입자를 형성한다.

3-5 중합반응

중합반응은 75°C에서 일반적으로 3-6시간 동안 반응을 진행한다. 반응기에는 콘덴서를 부착하고

질소가스를 유입하여 산소라디칼의 형성을 최소화한다. 반응이 종료하면 반응물이 완전히 식을 때까지 24시간 동안 상온에서 방치한다. 형성된 고분자 혹은 고분자복합체 입자들을 aspirator를 이용하여 회수한다. 이를 진공건조기에 넣어 상온에서 72시간 동안 진공건조시켜 건조된 입자로 회수한다.

4. 물성분석

입자와 충전제의 분산 및 형상은 Nikon사의 Labophoto-2 광학현미경 혹은 주사전자현미경 (Jeol JSM-5600)으로 관찰하였다. 열분석은 Perkin-Elmer사의 Pyris 6 DSC 혹은 Netzsch사의 STA409 TGA를 이용하였다. 점도는 Brookfield Viscometer LVF-E를 이용하여 측정하였다. 반응 동역학 및 전환율을 파악하기 위하여 30분 간격으로 10 ml의 시료를 채취한 후 진공건조기를 이용하여 20°C에서 72시간 건조 후 무게를 측정하고 다음의 식을 이용하여 반응전환율을 계산하였다.

$$\text{반응전환율} = \frac{\frac{\text{weight}}{10\text{ml}}}{\frac{\text{monomer (+carbonblack)weight}}{\text{weight of allreactants}}}$$

Ⅲ. 결과 및 고찰

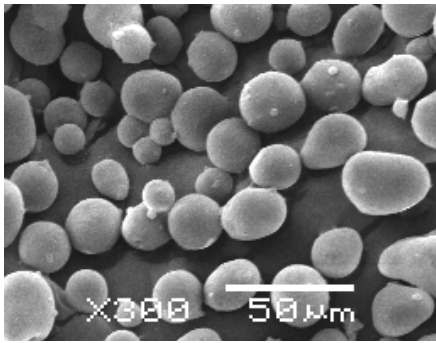
본 연구에서 안정제로 선택한 소수성실리카는 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 의 구조로서 16 nm의 입경을 나타낸다.²⁴ 실리카는 비중이 낮고 소수성인 관계로 물에 용해하지 않고 수면에 뜨게 되므로 이를 물속에 용해시키기 위하여서는 표면의 개질이 요구된다. 실리카는 염기성으로 변할수록 물에 대한 수용성이 증가한다고 알려져 있다.²⁵ 따라서, pH를 조절하며 실리카의 물에 대한 용해성을 파악하였다. 그 결과 pH가 10-11 사이에서 물에 대한 수용성이 급격히 증가함을 발견하였다. 이 조건에서 실리카입자가 물에 분산되는 현상은 tetramethylammonium hydroxide와 같은 quarternary 암모늄염의 형성에 기인한다.²⁵ 이어, 단량체와 개시제를 부가하여 고속교반기로 pH를 조절한 후 예비입자를 형성하여 보았다. 그 결과 pH가 11을 초과하는 경우 수용성은

향상되나, 입자가 응집하며 예비입자의 입경이 크게 증가하는 현상을 관찰하였다. 이는 pH의 증가로 암모늄염의 수용액 내에서의 전기적인 불안정성으로 인한 현상일 것으로 사료되어진다. 따라서 본 실험에서는 초기의 pH를 10-11 사이에서 조절하여 상온에서 예비입자를 형성하였다.

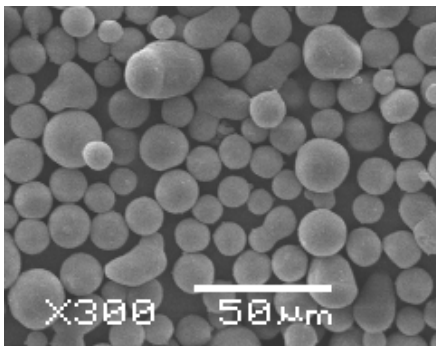
반응은 1 liter의 kettle reactor에 물 450 ml, 단량체인 BMA 150 ml를 사용하여 부피비율로 1/3을 고정하고 사용하였다. 반응온도는 모든 중합반응에서 75°C로 고정하였다. 표준반응조건은 물 대비 1.0 중량%의 안정제와 단량체 대비 1.0 중량%의 개시제를 선택하였다. 중합반응은 예비입자를 형성한 후 3-6 시간 사이에서 진행하였다. 상온에서 형성한 고속교반기에 의한 카본블랙을 함유하는 단량체의 예비입자의 입경은 반응이 종료된 후의 고분자복합체 입자의 형상 및 입경과 거의 동일하였다. 이로부터 소수성실리카를 안정제로 이용하는 BMA의 현탁중합반응의 경우 중합반응은 예비입자 내에서만 진행된다는 사실을 알 수 있다. 표준반응조건 하에서 중합반응이 종료된 후의 PBMA 입자의 형상은 구형이며 입경은 5-30 μm 의 분포를 나타내고 있다 (Figure 1(a)).

안정제의 농도를 물 대비 1.0 중량%로 일정하게 유지하고 개시제의 농도를 증가하며 반응의 변화를 관찰하였다. 개시제는 일반적으로 라디칼 중합의 경우 단량체에 대하여 0.0001-0.01 mol/l가 사용된다고 알려져 있다.²⁶ 그러나, 본 연구에서는 소수성실리카의 미세한 입경으로 인한 넓은 표면적 (130 m^2/g)으로 인하여 개시제의 활성을 저하시킬 수 있다는 가능성을 가진다는 면에서 비교적 높고 넓은 범위의 개시제 농도를 선택하고 반응을 진행하였다. Figure 2에서 보는 바와 같이 개시제의 농도가 단량체 대비 0.25, 0.5, 1.0 및 3.0 중량%로 증가할수록 반응속도는 증가하였으며 3.0 중량%의 경우에는 반응시작 1 시간 후에는 100%의 반응전환율을 나타내었다.

개시제의 농도를 단량체 대비 1.0 중량%로 고정하고 안정제의 농도변화에 따른 반응전환율의 변화는 Figure 3에서 보는 바와 같다. 여기에서 보는 바와 같이 안정제의 농도를 0.67, 1.0, 1.67 및 2.55



(a)



(b)

Figure 1. SEM photographs of poly(butyl methacrylate) particles after suspension polymerization for 6 h with hydrophobic silica as a stabilizer and AIBN as an initiator at 75 °C (×300): (a) PBMA particles, (b) PBMA composite particles containing 3 wt% carbon black with respect to the BMA monomer.

중량%까지 변화시킨 경우 반응전환율에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 안정제의 농도 증가는 반응물의 점도를 증가시키고 이는 입자의 입경을 감소시킨다. 한편으로, 입자 각각의 단량체에 대한 개시제의 농도에는 변화가 없으므로 반응전환율은 변화가 없을 것이다.

카본블랙을 충전제로 하는 폴리부틸메타크릴레이트-카본블랙 복합체입자의 합성을 시도하였다. 본 실험에서 선택한 카본블랙의 경우 비교적 높은 표면적 (130 m²/g)으로서 단량체에 분산시 일반적인 기계식 교반으로는 균일한 분산이 이루어지지 않았다. 이는 교반을 중지하면 단량체와 카본블랙의 상분리현상을 유발하였다. 이러한 상태에서 중

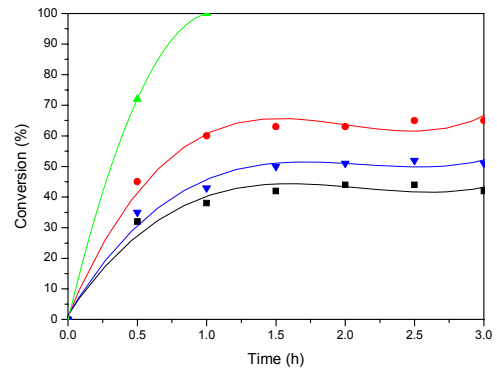


Figure 2. Conversion against reaction time for varying initiator concentrations in suspension polymerization of butyl methacrylate with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and AIBN as an initiator at 75 °C : ■ 0.25 wt%, ▼ 0.5 wt%, ● 1.0 wt%, ▲ 3.0 wt%, with respect to the monomer.

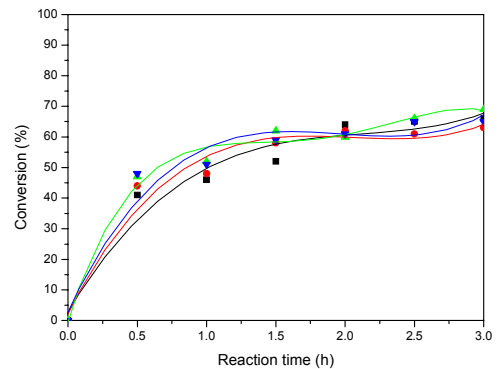


Figure 3. Conversion against reaction time for varying stabilizer concentrations in suspension polymerization of butyl methacrylate with 1.0 wt% AIBN as an initiator at 75 °C : ■ 0.67 wt%, ● 1.00 wt%, ▲ 1.67 wt%, ▼ 2.55 wt%, with respect to the water.

합반응을 진행한 경우 반응은 매우 불안정하였고, 입자들의 응집현상이 발생하며 수백 μm의 평균입경을 나타내었다. 이러한 카본블랙의 분산정도를 개선하기 위하여 ball mill을 적용하였다. Ball mill을 사용하는 경우 용기 (ballmill porter) 내의 볼의 충전량, 회전속도, 회전시간 및 혼합물의 점도는 분산에 직접적인 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 볼의 충전량은 혼합물이 용기 부피의 50%를 차지하는 경우 가장 분산이 우수한 것으로 관찰되

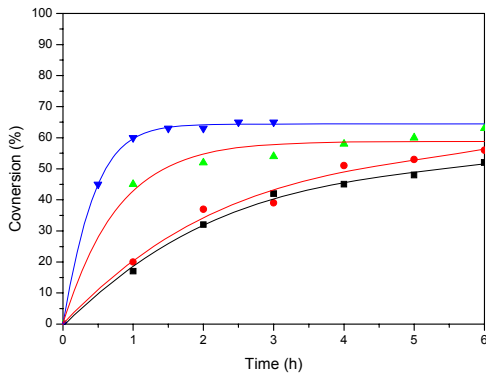


Figure 4. Conversion against reaction time for varying carbon black concentrations in suspension polymerization of butyl methacrylate with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 1.0 wt% AIBN as an initiator at 75°C: ▼ 0 wt%, ▲ 1.0 wt%, ● 3.0 wt%, ■ 5.0 wt% with respect to the monomer.

었다. Ballmill 용기는 50 rpm의 회전속도에서 분산을 실시한 경우 회전시간이 24 시간 경과한 후 분산은 균일하게 이루어지며 이는 24 시간 방치 후에도 상분리가 일어나지 않는 상태를 기준으로 설정하였다.

카본블랙의 농도가 단량체에 대하여 증가할수록 반응전환율은 감소하였다 (Figure 4). 이는 카본블랙이 radical scavenger로서²⁷ 입자 내에서 개시제의 농도를 저하시킨 결과로 판단된다. 1.0 중량%인 경우 단량체만의 예비입경에 비하여 증가하였고, 카본블랙은 입자의 표면에만 위치하는 것으로 관찰되었다 (Figure 5(b)). 이는 카본블랙의 농도가 증진에 필요한 양에 부족하였거나, 혹은 낮은 카본블랙의 농도로 인한 불충분한 혼합물의 점도로 인하여

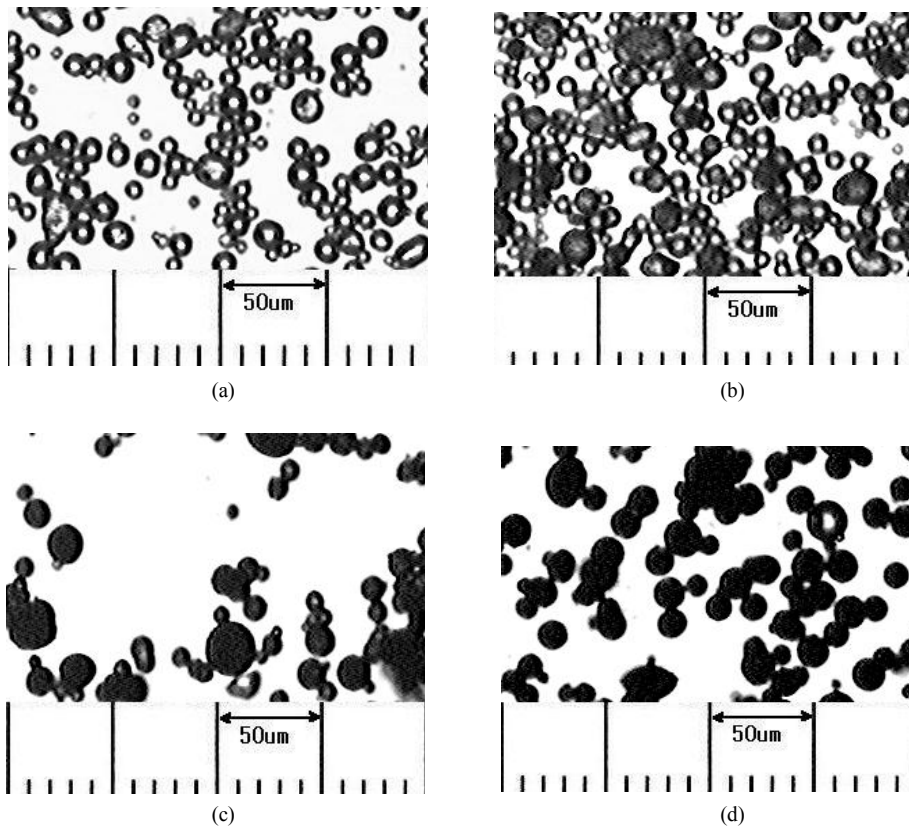


Figure 5. Optical microscopic photographs of PBMA particle shape and diameter with increasing amounts of carbon black by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 1.0 wt% AIBN as an initiator at 75°C: (a) 0 % carbon black, (b) 1.0 % carbon black, (c) 3.0 wt% carbon black, (d) 5.0 wt% carbon black.

(5 centipoise) 분산이 제대로 이루어지지 않은 결과로 판단된다. 카본블랙의 농도가 단량체에 대하여 3.0 중량% (Figure 5(c))에 이르는 경우 혼합물의 점도가 상대적으로 증가하였고 (10 centipoise), 분산은 균일하게 이루어지는 것으로 관찰되었다. 이 농도에서는 대부분의 입자 내에 카본블랙이 유입되어 있음을 확인할 수 있다. 카본블랙의 농도가 단량체에 대하여 5.0 중량%에 이르면서 혼합물의 점도는 큰 폭으로 증가하였으며 (30 centipoise), 이는 카본블랙의 농도 증가로 인한 것으로 사료된다. 카본블랙의 농도가 단량체 대비 5.0 중량%에서는 모든 입자 내에 카본블랙이 균일하게 위치하고 있다 (Figure 5(d)). 두 농도에서의 예비입경은 유사한 것으로 보이며 3.0 중량% 카본블랙에 비교하여 입경이 감소하는 것으로 관찰되었다. Figure 5(a) 및 Figure 1(a)는 표준조건에서의 카본블랙을 함유하지 않는 PBMA 입자를 보여주고 있다. Figure 1(b)는 단량체 대비 3.0 중량% 함유하는 PBMA 복합체 입자를 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 이러한 사실을 바탕으로 소수성 실리카를 반응안정제로 하고 카본블랙을 함유하는 폴리부틸메타크릴레이트 고분자복합체 예비입자의 경우 최적분산과 입자 내의 충전에 필요한 카본블랙의 최저농도는 단량체 대비 3.0 중량%로 판단된다.

열적특성은 Perkin-Elmer 사의 Pyris 6 DSC를 이용하였다. 세 종류의 반응조건에서 합성한 PBMA 및 PBMA 복합체의 유리전이온도를 측정한 결과, 표준반응조건인 물 대비 1.0 중량%의 안정제와 단량체 대비 1.0 중량%의 개시제를 사용한 경우 유리전이온도는 24.7°C로 관찰되었다. 안정제의 양을 동일하게 하고 개시제를 3.0 중량%로 증가한 경우 유리전이온도는 23.8°C로 측정되었다. 표준반응조건에서 카본블랙을 단량체에 대하여 3.0 중량% 유입한 PBMA 복합체 입자의 경우 유리전이온도는 23.8°C로 관찰되었다. 소수성실리카를 안정제로 하여 합성한 PBMA 및 PBMA 복합체 고분자 입자의 경우 유리전이온도는 반응 조건에 거의 무관한 것으로 보인다.

IV. 결 론

소수성실리카를 안정제로 하고 물을 반응매체로 하는 현탁중합법을 이용하여 PBMA 입자를 합성하였다. 소수성실리카는 수용액의 pH가 10-11에 이르면서 용해하기 시작하였다. 중합반응속도는 안정제의 농도에는 무관하였으나, 개시제의 증가와 함께 증가하는 경향을 나타내었다. 소수성실리카를 안정제로 하고 물을 반응매체로 하는 현탁중합반응법을 이용하여 카본블랙을 함유하는 PBMA 고분자복합체 입자를 합성하였다. Ballmill을 이용한 카본블랙의 분산은 50 rpm에서 24 시간이 최적조건으로 확인되었다. 카본블랙의 양이 증가할수록 반응속도와 반응전환율은 감소하였다. 반응전환율을 향상시키기 위하여서는 반응온도를 증가하거나 개시제의 양을 증가하여야 할 것으로 판단된다. PBMA-카본블랙 복합체 입자에 필요한 카본블랙의 최소농도는 단량체 대비 3.0 중량% 이었다. 유리전이온도는 반응조건에 무관하게 23.8- 24.7°C의 좁은 분포를 나타내었다. 이 반응의 결과 소수성실리카를 안정제로 하는 현탁중합법을 이용하여 카본블랙을 함유하는 5-30 μm 의 평균입경을 갖는 구형의 PBMA 고분자복합체 입자의 합성이 가능함을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. I. Noda, T. Kamoto and M. Yamada, "Size-Controlling Synthesis of Narrowly Distributed Particles of Methylsilsesquioxane Derivatives", *Chem. Mater.*, **12**, 1708 (2000).
2. R. W. Simms and M. F. Cunningham, "Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of Butyl Methacrylate in a Miniemulsion Stabilized with Cationic Surfactant", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **44**, 1628 (2006).
3. P. Bataille, M. Almassi, and M. Inoue, "Emulsifier-free Emulsion Polymerization of N-butyl Methacrylate", *J. Appl. Polymer Sci.*, **67**, 1711 (1998)
4. J. L. Guillaume, C. Pichot, and J. Guillot, "Emulsifier-Free Emulsion Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate. I.* Kinetic Studies in the Absence of Surfactant", *J. Polym. Sci.: Polym.*

- Chem.*, **28**, 119 (1990).
5. Z. Xu, C. Yi, G. Lu, J. Zhang, and S. Cheng, "Styrene-Butyl Acrylate-N,N-Dimethyl N-Butyl N-Methacrylamidino Propyl Ammonium Bromide Emulsifier-free Emulsion Copolymerization", *Polym. Inter.*, **44**, 149 (1997).
 6. A. J. Paine, "Dispersion Polymerization of Styrene in Polar Solvents. IV. Solvency Control of Particle Size from Hydroxypropyl Cellulose Stabilized Polymerizations", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **28**, 2485 (1990).
 7. S. Shen, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, "Control of Particle Size in Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1393 (1993).
 8. K. Takahashi, S. Miyamori, H. Uyama and S. Kobayashi, "Preparation of Micron-Size Monodisperse Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Particles by Dispersion Polymerization", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **34**, 175 (1996).
 9. R. Olayo, E. Garcia, Garcia-Corichi, L. Sanchez-vazquez and J. Alvarez, "Poly(vinyl alcohol) as a Stabilizer in the Suspension Polymerization of Styrene: The Effect of the Molecular Weight", *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 71 (1998).
 10. Y. Taguchi, K. Hosogai, and M. Tanaka, "Effect of Dry Powder Preparation Conditions on Polymer Particles in Suspension Polymerization", *J. Nihon Chem. Eng.*, **25-5**, 758 (1999).
 11. R. Murakami, H. Hachisako, K. Yamada, and Y. Motozato, "Preparation of Micron-Sized Poly(vinyl acetate) Particles by Suspension Polymerization Using Poly(vinyl alcohol) -Borate Complex Stabilizer", *Polymer J.*, **25-2**, 205 (1993).
 12. S. S. Kim, T. S. Park, B. C. Shin, and Y. B. Kim, "Polymethyl methacrylate/montmorillonite nanocomposite beads through a suspension polymerization-derived process", *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2340 (2005).
 13. N. Sawatari, M. Fukuda, Y. Taguchi, and M. Tanaka, "The Effect of Surface Treatment of Magnetite Powder on a Structure of Composite Particles Prepared by Suspension Polymerization", *J. Chem. Eng. Japan*, **37-6**, 731 (2004).
 14. M. Tanaka, S. Iida, and K. Saito, "Effect of Magnetite Incorporation Technique in Preparing Polymer Composite Particles by Suspension Polymerization", *J. Chem Eng. Japan*, **22-6**, 1384 (1996).
 15. M. Z. Yates, E. R. Birbaum, and T. M. McCleskey, "Colored Polymer Microparticles through Carbon Dioxide-Assisted Dyeing", *Langmuir*, **16-11**, 4757 (2000).
 16. E. Bourgeat-Lami and J. Lang, "Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media", *J. Colloid Interface Sci.*, **210**, 281 (1999).
 17. D. Horak, F. Svec, and J. M. J. Frechet, "Preparation of Colored Poly(styrene-co-butyl methacrylate) Micrometer Size Beads with Narrow Size Distribution by Dispersion Polymerization in Presence of Dyes", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **33**, 2961 (1995).
 18. V. Castelvetro, C. D. Vita, G. Giannini, and S. Giaiacopi, "Role of Anionic and Nonionic Surfactants on the Control of Particle Size and Latex Colloidal Stability in the Seeded Emulsion Polymerization of Butyl Methacrylate", *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3083 (2006).
 19. X. Xu and F. Chen, "Modified Emulsifier-Free Emulsion Polymerization of Butyl Methacrylate with Ionic or/and Nonionic Comonomers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3080 (2004).
 20. D. Li and R. A. Hutchinson, "High Temperature Semibatch Free Radical Copolymerization of Butyl Methacrylate and Styrene", *Macromol. Symp.*, **243**, 24 (2006).
 21. R. Cuervo-Rodriguez, C. Fernandez-Monreal and E. L. Madruga, "Kinetic Study of the Stable Free-radical Copolymerization of Styrene with Butyl Methacrylate", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2750 (2002).
 22. D. Horak, F. Svec, and J. M. J. Frechet, "Preparation and Control of Surface Properties of Monodisperse Micrometer Size Beads by Dispersion Copolymerization of styrene and Butyl Methacrylate in Polar Media", *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **33**, 2329 (1995).
 23. Mitsubishi Chemical, "Mitsubishi Carbon Black"

- (2005).
24. Nippon Aerosil Co., Ltd., "Introduction of Aerosil Products" (2005).
25. R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", p. 60, John Wiley & Sons (1978).
26. G. Odian, "Principles of Polymerization", 3rd ed., Wiley Interscience (1991).
27. H. mark, N. Bikales, C. Overberger, and G. Menges, "Encyclopedia of polym. Sci. & Eng, 2nd ed., Vol. 15", p. 560 (1989).