

비수계 분산중합에 의한 아크릴계 입자 덩어리의 형성

이 기 창[†] · 허 남 정 · 이 성 은 · 김 광 수* · 김 영 철**

경상대학교 공과대학 고분자공학과, 항공기부품 기술연구소, *동성화학 중앙연구소, **대덕화학연구소 재료시험실
(1996년 6월 24일 접수)

Formation of Acrylic Odd-shaped "Sponge-like" Cluster in Hydrocarbon Media

Ki-Chang Lee[†], Nam-Jung Heo, Sung-Eun Lee, Kwang-Soo Kim*, and Yeoung-Chul Kim**

Department of Polymer Sci. & Eng. & RECAPT, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

*Central Research Institute, Dongsung Chemical Co., LTD, Yongin-Kun, Kyungki-Province, Korea

**Polymeric Materials Testing Lab., KRICT, P. O. Box 107, Yusung, Taejeon 305-600, Korea

(Received June 24, 1996)

요약: 본 연구는 3단계 비수계 분산중합을 이용한 3~10 μm 크기의 덩어리 입자 (cluster) 제조법에 대한 보고이다. 이러한 덩어리 입자들은 마이크로 크기이하의 가교된 PMMA seed-core 입자들이 3단계 중합과정에서 부가된 단량체 혼합물과 함께 적절한 중합과정을 거쳐 서로 회합하여 생성된다. 마이크로 크기의 덩어리 입자 생성조건에는 단량체 혼합물의 량, 단량체 혼합물의 조성, 중합공정, 중합온도, 교반속도 등에 크게 영향을 받는 것을 발견하였다. 본 연구에서 제조한 마이크로 크기의 덩어리 입자들의 분산액을 하룻밤 방치할 시 입자들이 무거워 용기 바닥에 침강하나, 가벼운 진동으로 쉽게 재분산되었다. 동결건조한 입자 덩어리 중 HEA/AA가 함유된 입자들은 아민이 포함된 물 중에 안정하게 재분산되었다.

ABSTRACT: This is a report for the preparation of the "sponge-like" clusters in 3 to 10 μm using 3-staged non-aqueous dispersion (NAD) polymerization. Clusters are made by the aggregation of the submicron sized core-shell type-particles through the third-stage polymerization process using appropriate recipes. It was found that the third polymerization conditions such as the amount of monomer mixture, component of monomer mixture, polymerization process, polymerization temperature, and agitation speed, etc have great influence on the formation of micron-sized clusters. The clusters formed in this study were easily redispersed after settling under the influence of the gravity. The freeze-dried clusters containing HEA/AA were easily redispersed in water containing an amine base.

Keywords: non-aqueous dispersion polymerization, comb-type steric stabilizer, latex particle, cluster or aggregates, water redispersity.

서 론

최근 공업적으로나 학문적으로 마이크로 크기의 입자경을 갖는 고분자 미립자의 제조에 많은 관심이 모여지고 있다. 이와 같은 마이크로 크기의 고분자 미립자는 인쇄용 잉크 및 토너의 기본소재,¹⁻⁴ 이온교환수지, HPLC용 충전제,⁵ 유기 및 생체고분자의 지지

체,⁶ 의료진단 시약 지지체⁷ 등의 공업적 응용에 중요성을 갖는다. 일반적으로 알려져 있는 마이크로 크기의 고분자 미립자 제조 방법은 주로 괴상중합에 의한 수지의 분쇄,¹ 현탁중합,⁸ 무유화제-유화중합,^{9,10} 반회분식 유화중합을 이용한 씨드-팽윤중합법,^{11,12} 그리고 분산중합이¹³⁻²⁸ 있다. 이중 분산중합을 제외한 모든 중합방법들은 중합시간, 방법의 용이성, 입자경의

크기 및 분포의 제어, 경제성면에서 문제가 있는 것으로 알려져 있다.^{29,30}

분산중합은 기존의 중합방법 중 가장 역사가 짧으며 손쉽게 그리고 비교적 짧은 시간에 서브마이크론(sub-micron) 및 마이크로 크기의 고분자 미립자를 제조할 수 있기 때문에 최근에 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 분산중합은 단량체 및 중합용매의 극성도에 상관없이 수제¹³⁻²¹ 또는 비수계로²²⁻²⁸ 중합을 진행할 수 있다는 장점을 갖는다.

본 연구에서는 3단계 비수계 분산중합을 이용하여 서브마이크론 크기의 입자성을 갖는 고분자 미립자를 제조하던 중 우연히 발견한 외관이 스폰지같은 3~10 μm 크기의 덩어리 입자의 생성에 대하여 보고하고자 한다. 이와 같은 고분자 미립자 덩어리들은 고분자 미립자들의 회합에 의해 형성하며 이에 대한 보고는 별로 알려진 바가 없으며 공업적인 측면에서 인쇄용 잉크 및 토너 등의 기본소재로서¹⁻⁴ 응용성을 가질 것으로 예상된다. 본 논문에서는 우선, 마이크로 크기의 스폰지와 같은 외관을 갖는 덩어리 입자 생성 기구를 알아보기 위하여 3단계 분산중합에서의 다음과 같은 반응 조건의 영향을 조사하였다. (1) 단량체 혼합물의 량, (2) 중합과정, (3) 중합온도, (4) 교반속도, (5) 단량체혼합물의 조성, (6) 물 중에 분산성.

실 험

시 약. 실험에 사용한 단량체는 methyl methacrylate (MMA, Junsei), ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA, Aldrich), *n*-butyl acrylate (BA, Junsei), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA, Aldrich), acrylic acid (AA, Junsei)이며 사용하기 전에 질소기류하에 감압증류하여 -10 $^{\circ}\text{C}$ 에서 보관하여 사용하였다. 분산중합에 사용한 입자안정제는 캐나다 ICI사에서 제공받은 comb형태의 G-1007-A를 사용하였다[PHS 안정제, poly((12-hydroxy stearic acid)-methyl methacrylate-acrylic acid)/butyl acetate, aliphatic hydrocarbon, toluene의 33 wt% 용액]. 개시제 ((2,2'-azobis-(isobutyronitrile) (AIBN, Polysciences)), 중합용제 ((시약1급 *n*-heptane (덕산화학)) 및 기타 시약은 정제함이 없이 그대로 사용하였다.

PHS 안정제. ICI 사의 보고에 의하면 PHS 입자안정제의 단량체조성은 50 wt% PHS, 45 wt% MMA, 5 wt% AA이다. 고분자조성을 확인하기 위하여 ^1H NMR (400 MHz)을 이용하였다. 3.6 ppm에서의 singlet (PMMA, CO_2CH_3), 4.83 ppm에서의 quintet (PHS, $(\text{CH}_2)_2\text{CHO}_2\text{C}$ -), 2.29 ppm에서의 triplet (PHS, CH_2CO_2 -)의 면적비는 1/0.14/0.27이었다. 나머지 proton들은 0.7~2.1 ppm에서 나타난다. 이것은 PHS/MMA 몰비가 0.4에 해당하므로 위에서 언급한 고분자조성과 일치한다. GPC에 의한 분자량측정결과는 다음과 같다. \bar{M}_n : 1588, \bar{M}_w : 14605, 분자량분포: 9.2.

분산중합. 본 연구에서 사용한 분산중합공정은 3단계 비수계 분산중합으로서 PMMA seed 라텍스제조, PMMA seed nmcore 라텍스제조, 그리고 core-shell 라텍스제조과정으로 구성한다. 대부분의 중합반응은 교반장치가 장착된 100 mL 또는 500 mL 3구 둥근 플라스크에서 행하였다. PMMA seed 제조는 단량체, 개시제, 안정제, 그리고 용제를 포함한 모든 첨가제를 한꺼번에 반응기에 부가하여 회분식공정으로 제조하였다. 2단계 중합공정인 가교된 PMMA seed-core 라텍스제조는 1단계 분산중합에서 제조한 PMMA seed 라텍스를 계속 사용하여 같은 중합용기하에서 단량체, 개시제, 가교제, 안정제 등을 포함한 모든 첨가제를 반응기에 미량정량펌프 (Fluid Metering Inc.)를 사용하여 반회분식으로 부가하여 제조하였다. 3단계 중합공정인 core-shell 라텍스제조에는 2단계 분산중합에서 제조한 PMMA seed-core 라텍스를 반응기에 부가하고 이어서 단량체, 개시제, 안정제 등을 포함한 모든 첨가제를 반응기에 회분식 또는 반회분식으로 부가하여 제조하였다. 상세한 중합공정은 다음과 같다.

1단계 분산중합: PMMA Seed 라텍스제조 (PHS-Seed). 106.2 g의 *n*-heptane을 교반장치가 장착된 500 mL 3구 둥근 플라스크에 부가한 후 100 $^{\circ}\text{C}$ 오일항온조에 장착한다. 200 rpm의 교반속도, 질소기류하에서 15분간 머문 후 단량체 혼합물 (MMA/16.2 g, AIBN/1.2 g, PHS 안정제/6.0 g)을 한꺼번에 부가하여 1.5시간 동안 회분식으로 중합을 진행한다. 이때 중합시작 5분내에 반응액은 고분자 미립자의 생성으로 우유색의 라텍스상이 생성되었다. 후중합을

30분간 진행한 후 이어서 2단계 중합을 행한다.

2단계 분산중합: PMMA Seed-Core 라텍스제조 (PHS-Core). 1단계 중합반응에 이어서 100 °C, 200 rpm, 질소기류하에서 다음의 단량체 혼합물을 미량정량펌프를 이용하여 4시간에 걸쳐 부가한다 (MMA/75 g, EGDMA/3.6 g, AIBN/1.05 g, G-1007A/15.9 g, *n*-heptane/37.5 g). 단량체 혼합물의 부가가 종료된 후 30분간 후중합한 다음 *n*-heptane 90 g을 부가하고 1시간 동안 머문 후 2단계 중합공정을 종료한다.

3단계 분산중합: Core-Shell 라텍스 제조 (PHS-Shell). 2단계 분산중합에서 제조한 PMMA seed-core 라텍스 20 g과 *n*-heptane 4.5 g을 교반장치가 장착된 100 mL 3구 플라스크에 넣고 상온에서 5분간 질소기류를 통한 다음 110 °C 오일 항온조에 장착한다. 200 rpm의 교반속도, 질소기류하에서 10분간 머문 후 적정량의 단량체 혼합물 (MMA/BA/HEA/AA/AIBN/G-1007-A)을 미량정량펌프를 이용하여 2시간 30분에 걸쳐 반응기에 넣어준다. 단량체 혼합물의 부가가 종료된 후 2시간 동안 후중합한 후 3단계 중합을 종료한다.

입자크기 및 입자형태 결정. 본 연구에서 제조한 라텍스입자의 크기 및 입자형태의 결정은 dynamic light scattering (Nicomp 370)과 주사전자현미경 (SEM, Jeol Jsm 6400)을 사용하여 측정 및 관찰하였다. 주사전자현미경의 경우, 합성한 라텍스 한방울을 2~3 mL *n*-heptane 용체에 희석하여 이중 1방울을 aluminum stub 위에 위치한 cover glass 위에 떨어뜨려 충분히 건조한 후 금분으로 진공증착하여 15 kV하에서 관찰하였다.

결과 및 고찰

1단계 및 2단계 분산중합: PMMA Seed (PHS-Seed) 및 Seed-Core 라텍스 (PHS-Core) 제조. Fig. 1의 (A)와 (B)는 각각 PHS 안정제에 의한 MMA 비수계 분산중합에 의해 제조된 PMMA seed 라텍스입자 및 EGDMA 가교된 PMMA seed-core 라텍스입자 (*n*-heptane 용제로 충분히 세척함)에 대한 주사전자현미경 사진이다. 생성한 라텍스들은 전환율이 거의 100%이고 coagulum 양이 무시할 정도로

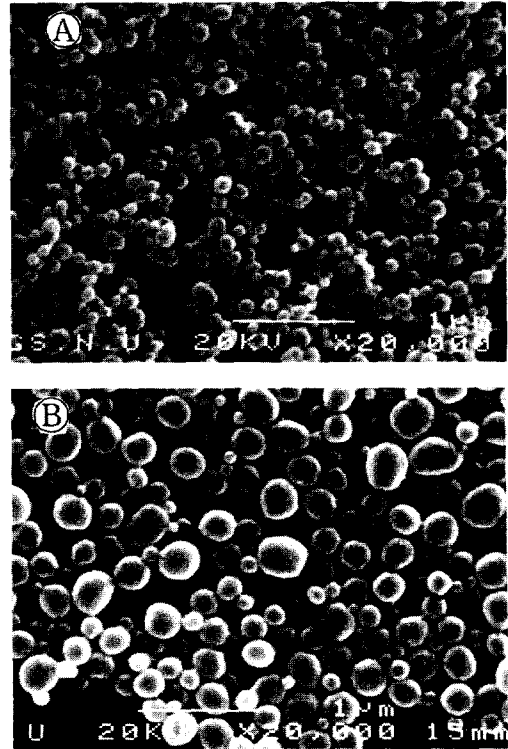


Figure 1. SEM micrographs of the PMMA seed(A) and EGDMA-crosslinked PMMA seed-core(B) particles.

적었다. 이들 PMMA seed 및 seed-core 라텍스입자의 평균입자경은 각각 0.26 μm 와 0.4 μm 이고 대체적으로 넓은 입자분포를 보인다. Comb형태의 PHS 안정제에 의해 제조된 PMMA seed 라텍스입자의 표면형태는 입자안정제 분자의 주쇄를 이루는 PMMA 분자가 분산중합 중에 생성하는 PMMA 입자표면에 흡착고정되어 있고 poly(12-hydroxy stearic acid)부분은 안정제분자 중 PMMA 분자에 매달려 분산매인 *n*-heptane에 용해되어 있다고 알려져 있다.³¹ 즉, 주위에 안정제들은 생성하는 PMMA 입자표면에 흡착고정되어 일종의 core-shell 형태의 외관을 이룬다고 알려져 있다. 이 분산중합의 경우 분산매에 녹아있는 개시제가 분해하여 자유라디칼을 형성하고 이들은 주위에 분포하고 있는 MMA 단량체와 용액중합을 행하여 올리고머 라디칼을 생성한다. 이들의 성장쇄길이는 여러 가지 중합조건에 영향

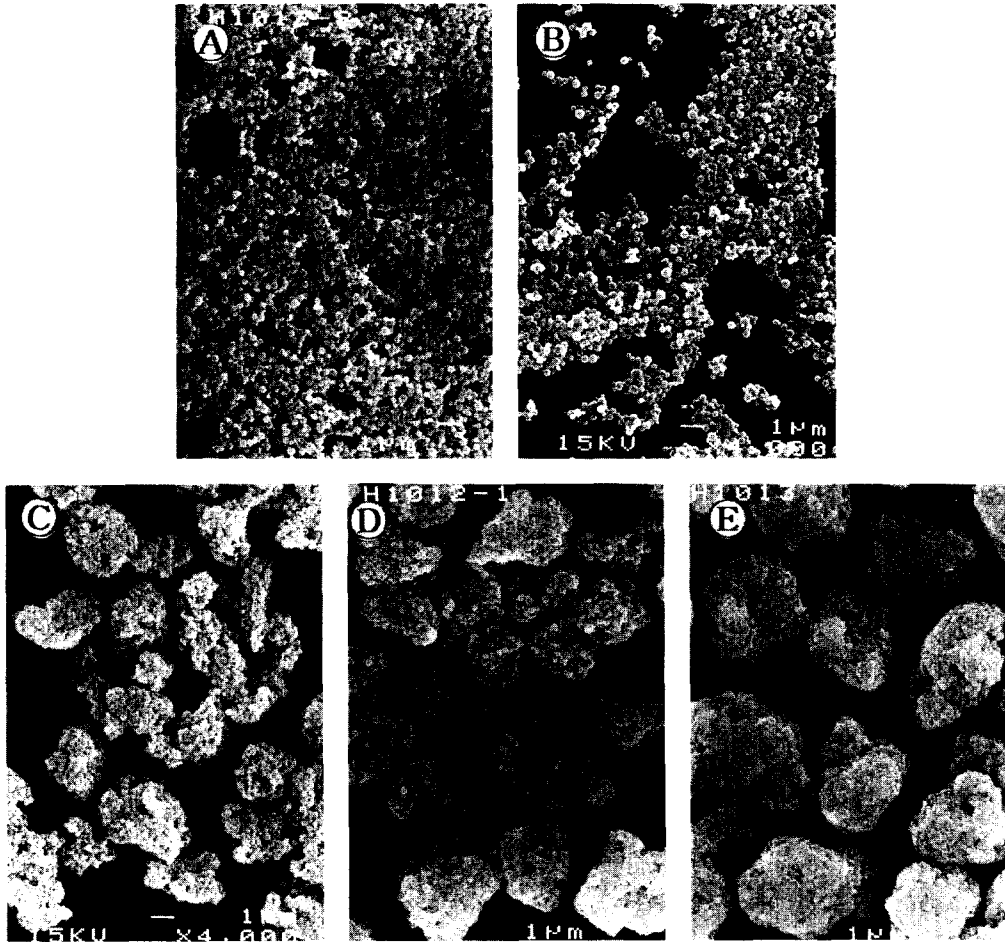


Figure 2. SEM micrographs of the latexes prepared according to Table 1. (A) 2.03 g, (B) 2.28 g, (C) 2.55 g, (D) 3.81 g, and (E) 5.06 g.

을 받지만 주로 안정제의 농도 및 분산매의 용해도에 가장 많은 영향을 받으며 생성된 PMMA 분자들은 주위에 녹아있는 안정제의 흡착 및 graft 반응에 의해 안정화되어 homogeneous 및 coagulative 기구에³⁰ 의해 입자생성을 이룬다. 입자생성이 종료된 후 입자 성장은 단량체로 팽윤된 입자내에서 진행된다.^{24,32} 이와 같은 core-shell 형태의 PHS-PMMA seed 라텍스는 0.29 g의 EGDMA 가교제농도하에서 반회분식에 의해 제조할 시 PMMA로만 구성된 입자내로 부가된 단량체 혼합물이 급속히 확산해 들어가면서 (monomer-starved condition) 중합을³³⁻³⁶ 진행하여 2차로 형성한 새로운 입자의 생성없이 가교된

PMMA seed-core 라텍스가 생성되었다.

3단계 분산중합: Core-Shell 라텍스제조 (PHS-Shell). 전단계에서 제조한 가교된 PMMA seed-core 라텍스를 seed로 사용하여 3단계 분산중합에 의한 core-shell 라텍스를 제조함에 있어서 다음과 같은 중합조건의 영향을 조사하였다.

단량체 혼합물의 량효과. Fig. 2는 반회분식 3단계 중합에서 단량체 혼합물의 량효과를 조사하기 위하여 Table 1과 같이 5가지 다른 량의 단량체 혼합물 (MMA/BA/HEA/AA/AIBN/G-1007A)을 사용하여 제조한 라텍스입자의 주사전자현미경 사진이다. 2.28 g 이하의 단량체 혼합물을 사용할 시 서브마이

Table 1. Effect of Amount of the Monomer Mixture in the Third-Stage Polymerization, Including HEA and AA

monomer mixture(g)	A	B	C	D	E
MMA	0.43	0.48	0.53	0.80	1.06
BA	0.78	0.89	0.98	1.47	1.96
HEA	0.34	0.38	0.43	0.64	0.85
AA	0.07	0.08	0.09	0.13	0.17
AIBN	0.07	0.08	0.09	0.13	0.17
PHS stabilizer	0.34	0.38	0.43	0.64	0.85
total	2.03	2.28	2.55	3.81	5.06
cluster formation*	×	×	○	○	○

* ○: formed, ×: not formed.

Polymerization condition: 110 °C, 200 rpm, 2.5 hr-addition of monomer mixture by semi-continuous process.

크론 크기의 구형의 독립된 입자가 형성되었다. 반면에 2.55 g 이상의 단량체 혼합물을 사용할 시 3~7 μm의 스폰지와 같은 외관의 입자 cluster가 형성되었다. 일반적으로 단량체 혼합물의 량이 증가함에 따라 cluster 입자의 크기 및 조밀도(compactness)가 증가함을 보인다. 즉, 입자들의 회합정도는 단량체 혼합물의 량에 의존함을 알 수 있다.

중합공정 및 단량체 혼합물 부가시간의 효과. Fig. 3은 중합공정 및 단량체 혼합물 부가시간의 효과를 조사하기 위하여 Table 1중 C의 중합조건하에서 제조한 라텍스입자의 주사전자현미경 사진이다. 회분식 중합공정의 경우(Fig. 3-A) 서브마이크론 크기의

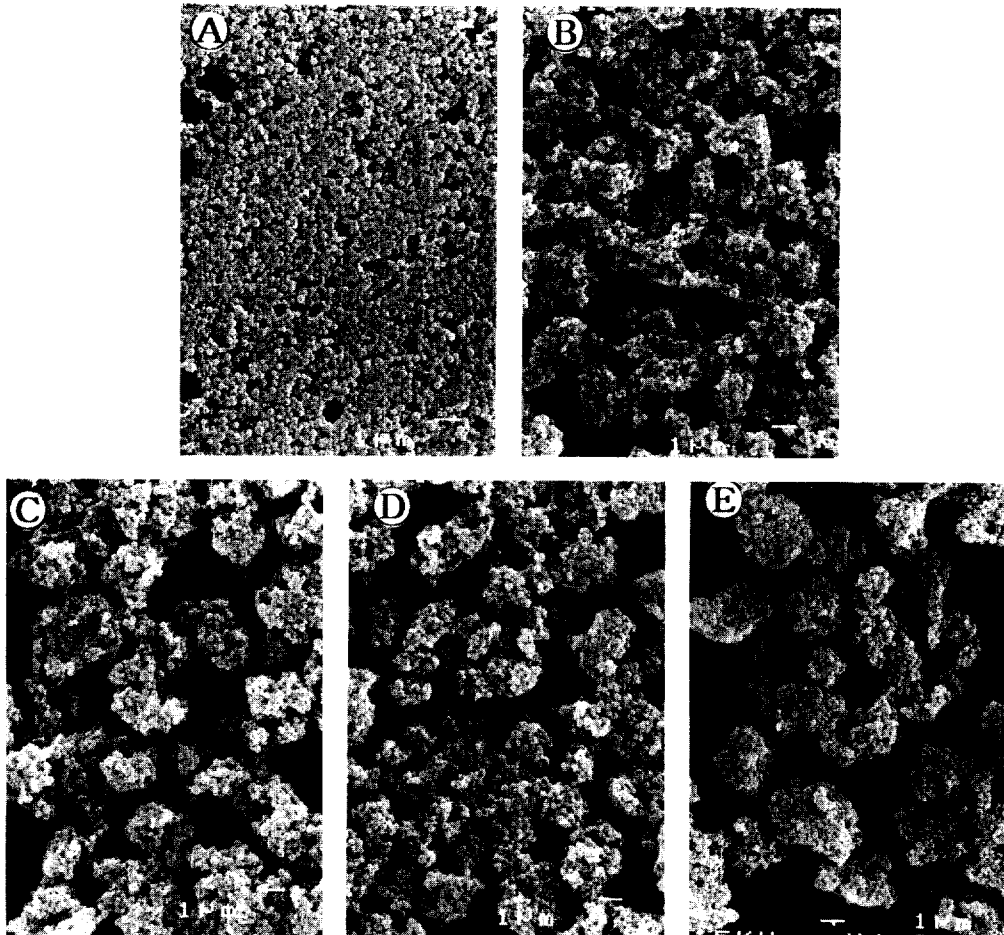


Figure 3. SEM micrographs of the latexes prepared by batch process(A) and semi-continuous process with 4 different feeding time of monomer mixture: (B) 25, (C) 50, (D) 90, and (E) 150 in minutes.

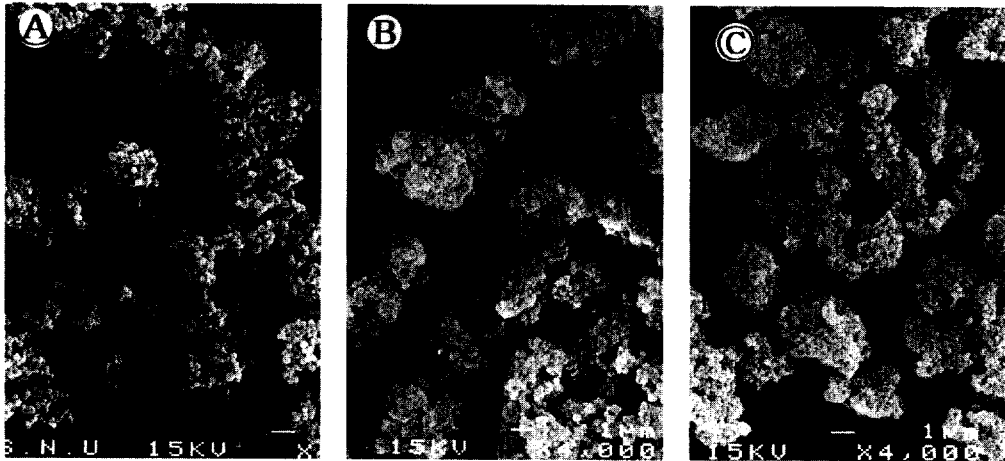


Figure 4. SEM micrographs of the latexes prepared with 3 different reaction temperatures. (A) 80 °C, (B) 100 °C, and (C) 110 °C.

입자의 회합에 의한 cluster의 생성이 없이 서브마이크론 크기의 날개의 입자가 생성되었다. 그러나, 반회분식 중합공정의 경우 (Fig. 3-B, C, D, E) 모두 입자의 회합이 이루어졌고 단량체 혼합물의 부가시간에 따라 생성한 입자의 회합정도가 다름을 보인다. 즉, 단량체 혼합물의 부가시간이 90분 이하일 때 입자들의 회합은 이루어졌지만 독립된 cluster는 생성하지 못하였다. 또한 입자들의 조밀도 역시 작으므로 보인다. 반면에 단량체 혼합물의 부가시간이 150분일 때 좀더 조밀한 짜임새를 갖춘 분리된 3~5 μm 의 cluster가 형성되었다. 일반적으로 단량체 혼합물 부가시간이 증가함에 따라 서브마이크론 크기 입자의 clustering이 용이해짐을 보여준다. 회분식중합의 경우 대부분의 중합이 입자내에서 진행되는 반면에, 반회분식중합은 입자표면층에서 중합이 주로 일어나 생성한 고분자가 입자표면에 위치한다.³³⁻³⁶ 반회분식중합이 clustering에 유리한 것은 아마도 장시간에 걸쳐 생성된 고분자가 입자표면층에 위치하며, 이 고분자층은 입자표면층에 위치했던 입자안정제층을 덮음으로서 입자들의 콜로이드 안정성을 해친다. 이와 같은 현상과 더불어 입자표면층의 수치조성의 차이에 기인하여 입자의 회합이 일어나는 것으로 생각한다.

중합온도의 효과. Fig. 4는 중합온도의 효과를 조사하기 위하여 Table 1중 C의 중합조건과 3가지 다른

중합온도하에서 (80, 100, 110 °C) 제조한 라텍스입자의 주사전자현미경 사진이다. 80 °C에서의 분산중합은 입자들의 회합은 이루어졌지만 회합정도가 작고 독립된 cluster는 생성하지 못하였다. 중합온도가 100 °C 이상에서는 좀더 조밀한 짜임새를 갖춘 독립된 3~5 μm 의 cluster가 형성되었다. 일반적으로 중합온도가 증가함에 따라 즉, 100 °C 이상에서 서브마이크론 크기 입자의 clustering이 용이해짐을 보여준다. 이것은 아마도 입자표면층에 생성하는 고분자의 열적성질과 관련되어 중합온도가 100 °C 이상에서는 분자운동이 좀더 활발하고, 또한 중합온도가 증가함에 따라 안정제의 효능이 감소함으로써^{29,30} 입자들의 회합에 의한 clustering이 용이해진다고 생각한다.

교반속도의 효과. Fig. 5는 교반속도의 효과를 조사하기 위하여 Table 1중 C의 중합조건과 3가지 다른 교반속도하에서 (100, 200, 300 rpm) 제조한 라텍스입자의 주사전자현미경 사진이다. 100~200 rpm 교반속도하에서의 분산중합은 독립된 3~5 μm 의 cluster가 형성되었다. 반면에 300 rpm하에서는 서브마이크론 크기의 입자의 회합에 의한 cluster의 생성이 없이 서브마이크론 크기의 날개의 입자가 생성되었다. 일반적으로 교반속도가 감소함에 따라 입자의 clustering이 용이해짐을 보여준다. 즉, 교반에 수반되는 전단응력도 입자회합에 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

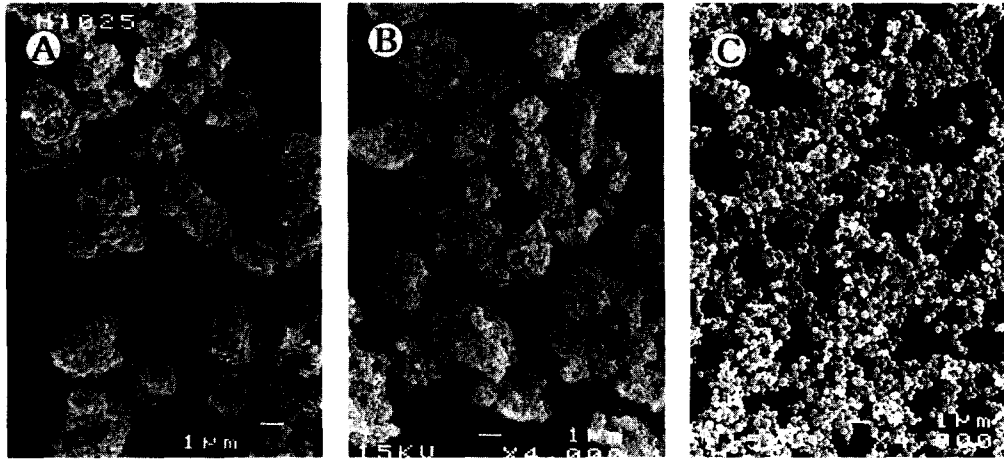


Figure 5. SEM micrographs of the latexes prepared with 3 different agitation speeds. (A) 100 rpm, (B) 200 rpm, and (C) 300 rpm.

Table 2. Effect of BA/MMA Ratio of the Monomer Mixture Used in the Third-Stage Polymerization, Including HEA and AA

monomer mixture(g)	A	B	C	D	E	F
MMA	1.0	0.76	0.53	0.31	0.09	0.04
BA	0.5	0.76	0.98	1.20	1.43	1.47
HEA	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
AA	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
AIBN	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
PHS stabilizer	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
BA/MMA ratio	0.5	1	1.8	3.9	15.9	36.8
cluster formation*	×	×	○	○	○	△

* ○: formed, ×: not formed, △: incomplete.

Polymerization condition: 110 °C, 200 rpm, 2.5 hr-addition of monomer mixture by semi-continuous process.

단량체 혼합물 중 BA/MMA 비의 변화. Fig. 6은 단량체 혼합물 중 BA/MMA비의 효과를 조사하기 위하여 Table 1중 C의 중합조건과 Table 2의 6가지 다른 BA/MMA비하에서 제조한 라텍스입자의 주사전자현미경 사진이다. BA/MMA비가 1.8~15.9인 농도에서 좀더 조밀한 짜임새를 갖춘 독립된 3~6 μm의 cluster가 형성되었다. 반면에 BA/MMA비가 1이하인 농도하에서는 서브마이크론 크기의 입자의 회합에 의한 cluster의 생성이 없이 서브마이크론 크기의 날개의 입자가 생성되었다. 또한 BA/MMA비가 36.8 이상인 농도하에서는 입자들의 회합은 이루어졌지만 독립된 cluster는 생성하지 못하고 전체

Table 3. Effect of BA/MMA Ratio of the Nonomer Mixture Used in the Third-Stage Polymerization, Excluding HEA and AA

monomer mixture(g)	A	B	C	D	E	F
MMA	4	3.64	3.08	2.67	2.35	1.82
BA	0	0.36	0.92	1.33	1.65	2.18
AIBN	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
CA/MMA ratio	-	0.1	0.3	0.5	0.7	1.2
cluster formation*	△	○	○	○	△	×

* ○: formed, ×: not formed, △: incomplete.

Polymerization condition: 110 °C, 100 rpm, 2.5 hr-addition of monomer mixture by semi-continuous process.

입자가 연결되어 있는 외관을 보인다. 즉, 독립된 cluster의 생성은 단량체 혼합물 중 BA/MMA비에 연관되어 있음을 알 수 있다.

BA/MMA 비 및 량의 변화. 지금까지 서술한 실험에서는 사용한 단량체 혼합물이 BA, MMA 단량체 외에 HEA, AA의 기능성 단량체를 함께 사용하였다. 현 실험에서는 HEA와 AA 단량체를 제외한 BA와 MMA로만 구성된 단량체 혼합물을 사용하여 cluster 형성성을 조사하였다. Fig. 7은 Table 3과 같은 실험조건하에서 BA/MMA비를 0.1~1.2까지, 그리고 MMA 단독으로 변화시킨 라텍스들의 주사전자현미경 사진이다. MMA 단독일 경우 입자의 회합이 소규모적으로 이루어지고 있으나 완전한 cluster는 생성치 못하였다. BA/MMA비가 0.1~0.7 범위

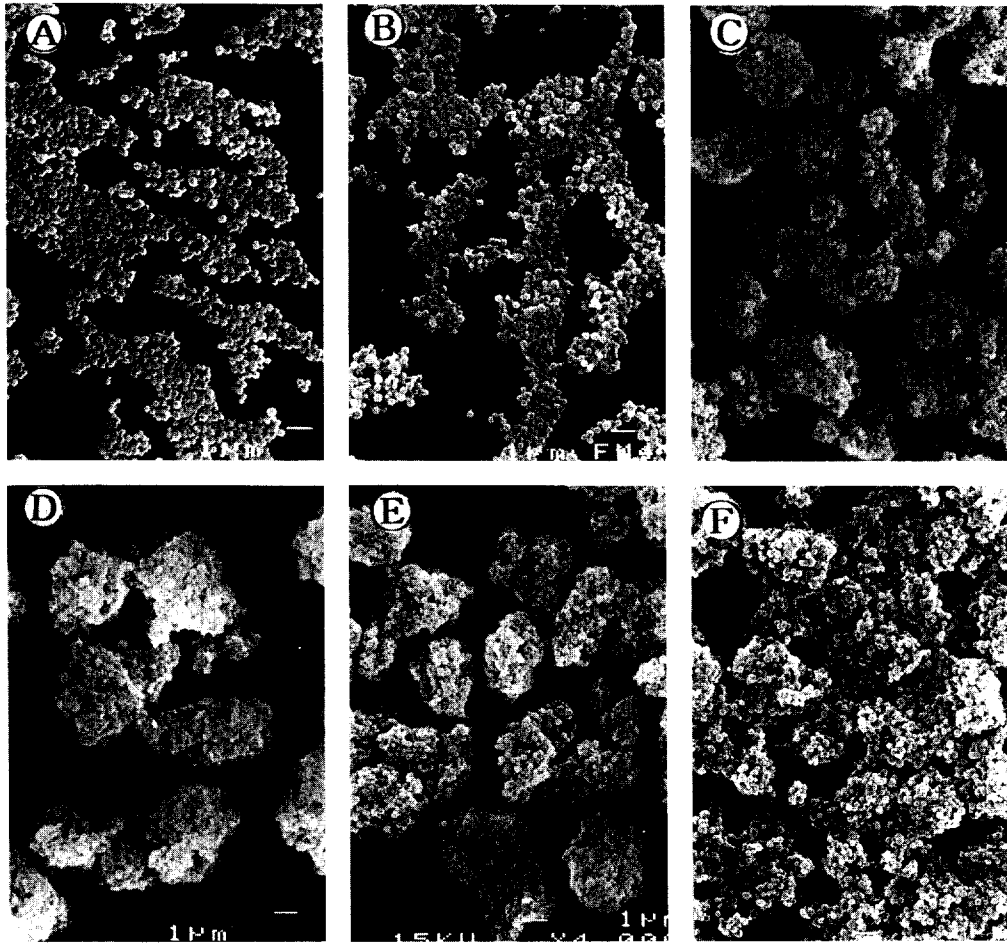


Figure 6. SEM micrographs of the latexes prepared with 6 different BA/MMA ratios in the third-stage monomer composition. (A) 0.5, (B) 1.0, (C) 1.8, (D) 3.9, (E) 15.9, and (F) 36.8.

에서는 cluster가 생성하였으나 BA/MMA비가 1.2에서는 cluster가 형성되지 못하고 서브마이크론 크기의 날개입자들이 생성하였다. BA/MMA비가 0.3일 때 좀더 cluster 입자크기가 크고 조밀한 짜임새를 갖춘 독립된 약 10 μm 의 cluster가 형성되었다. 일반적으로 BA/MMA비가 0.3으로부터 멀어짐에 따라 clustering이 어려워짐을 보인다. Fig. 8은 Table 4와 같은 실험 조건하에서 BA/MMA 단량체량을 2.0~4.17 g까지 변화시킨 라텍스들의 주사전자현미경 사진이다. BA/MMA 단량체량이 2.0 g일 때는 cluster가 생성되지 못하고 날개입자로 존재하였으며 3 g과 4.17 g일 때는 약 10 μm 의 cluster가 형성되었다. 즉, cluster가 형

성하기 위해서는 적절한 BA/MMA비와 양이 필요함을 보여준다.

Cluster 생성기구. Fig. 9와 10은 각각 cluster의 생성기구를 조사하기 위하여 Table 4-B의 중합조건하에서 중합시간에 따르는 전환율 측정 및 채취한 시료의 주사전자현미경 사진을 보여준다. Fig. 9에서 보듯이 Table 4-B의 3단계 분산중합은 중합전과정에 걸쳐서 단량체가 부가되는 즉시 거의 100%가 중합에 참여하는 상태임을 보여준다(monomer-starved condition).³³⁻³⁶ 단량체 혼합물 부가시간이 160~170분까지는(Fig. 10-A, B) 서브마이크론 크기의 날개입자들이 생성함을 보이거나 5~10분 뒤에는 입자들의 회합

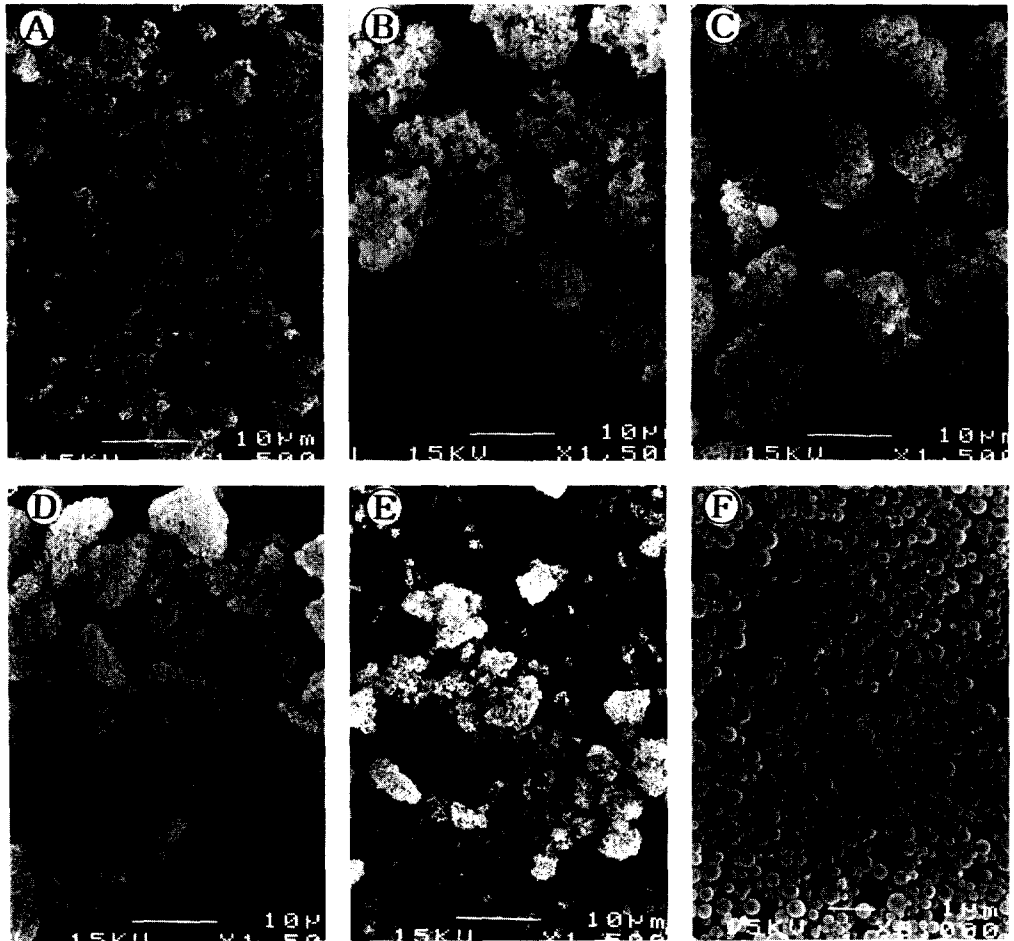


Figure 7. SEM micrographs of the latexes prepared according to Table. 3. (A) MMA 100%, (B) 0.1, (C) 0.3, (D) 0.5, (E) 0.7, and (F) 1.2 in BA/MMA ratio.

에 의하여 대규모적으로 연결된 표면이 거친 커다란 cluster들이 생성하였다(Fig. 10-C, D). 이 연결되어 있는 거대한 cluster들은 10분 뒤에 교반에 의한 cluster들의 충돌에 의해 5~10 μm 의 크기의 독립된 cluster로 분리되고 큰 cluster로부터 부서져 나온 작은 cluster들이 함께 존재한다(Fig. 10-E). 단량체혼합물 부가가 종료되는 200분과 210분 경과할 때 좀더 입자 형상이 둥글고 매끄러운 약 5~10 μm 의 cluster들이 형성되었다(Fig. 10-F, G). 또한, 이 cluster들 주위에는 서브마이크론 크기의 날개입자들이 함께 분산되어 있음을 보여준다. 중합시간 250분과 340분 경과할 때의 cluster들은 주위에 존재하는 서브마이크론 크기의

날개입자들이 기존 cluster에 회합하여 거의 사라지고 좀더 조밀하고 표면이 매끄러운 형상을 보인다(Fig. 10-H, I). 본 실험에서 사용한 반회분식 3단계 분산중합이 단량체에 굽주린 상태에서 진행할 경우 중합전과정에 걸쳐 부가되는 단량체들은 주로 입자표면층에서 중합이 진행된다.³³⁻³⁶ 단량체부가가 170분되었을 때까지는 서브마이크론 크기의 가교된 PMMA seed-core 라텍스의 입자표면층에서 BA/MMA중합이 주로 일어나 shell층을 형성하며 성장한다고 생각한다. 이때 입자표면에 흡착되어 있는 PHS 입자안정제는 시간이 경과함에 따라 생성되어 쌓이는 BA/MMA 중합체에 의해 묻히게 되어 입자안정에 어려움을 겪는다. 또한 새

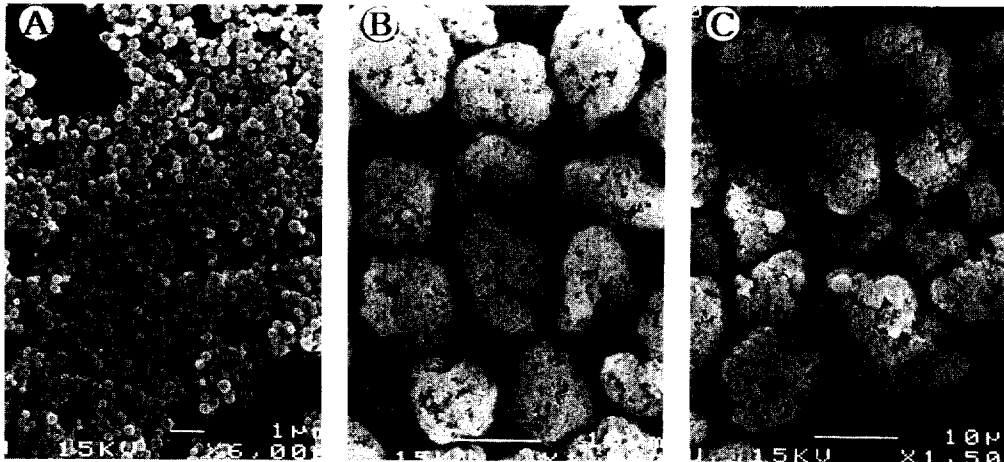


Figure 8. SEM micrographs of the latexes prepared according to Table 4. (A) 2 g, (B) 3 g, and (C) 4.17 g.

Table 4. Effect of Amount of the Monomer Mixture in the Third-Stage Polymerization, Excluding HEA and AA

monomer mixture (g)	A	B	C
MMA	1.47	2.21	3.08
BA	0.45	0.67	0.92
AIBN	0.08	0.12	0.17
total	2	3	4.17
cluster formation*	×	○	○

* ○: formed, ×: not formed.

Polymerization condition: 110 °C, 100 rpm, 2.5 hr-addition of monomer mixture by semi-continuous process.

로 생성한 shell층의 고분자의 유리전이온도가 중합 온도인 110 °C보다 낮을 경우 입자표면층에 위치한 분자들이 유연성을 갖게 되고 교반에 의한 충돌 시 입자들의 회합이 일어난다고 생각한다. 따라서 5~10분 뒤에는 입자들의 회합에 의하여 대규모적으로 연결된 표면이 거친 커다란 cluster들이 생성한다. 이들은 교반에 의해 입자들이 부딪혀 시간이 지남에 따라 표면이 매끄럽게 된다. 또한 입자들의 충돌 및 마찰에 의한 모난표면에서 파생되어 나온 서브마이크론 크기의 날개입자들이 cluster 주위에 존재하게 된다. 일단 cluster로 전환한 다음 부가되는 단량체는 cluster 표면에서 중합이 주로 일어나 상대적으로 입자표면적이 줄어든 cluster의 새로운 shell층을 조밀하게 형성한다. 이렇게 생성한 shell층의 유연한 고분자는 좀더 견고한 cluster를 형성하게 하며 모난

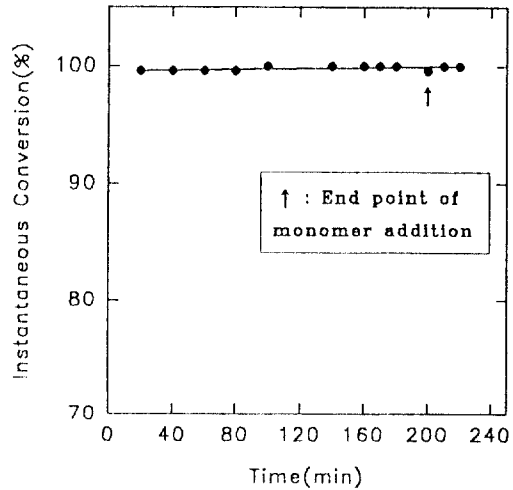


Figure 9. Instantaneous conversion vs. time curve for the seeded semi-continuous polymerization (Table 4-B).

cluster들의 충돌 및 마찰에 의해 파생되어 나온 서브마이크론 크기의 날개입자들을 cluster 표면에 달라붙게 한다.

물중에 분산성. 본 연구에서 제조한 라텍스입자들의 물 중에 분산성을 조사하기 위하여 cyclohexane하에서 동결건조한 라텍스 0.01 g을 1~2방울의 *N,N*-dimethyl ethanol amine이 첨가된 10 mL의 증류수에 넣고 5분간 sonification하여 분산성을 조사하였다. Fig. 11에서 보듯이 3단계 중합에서 단량체혼합물 중

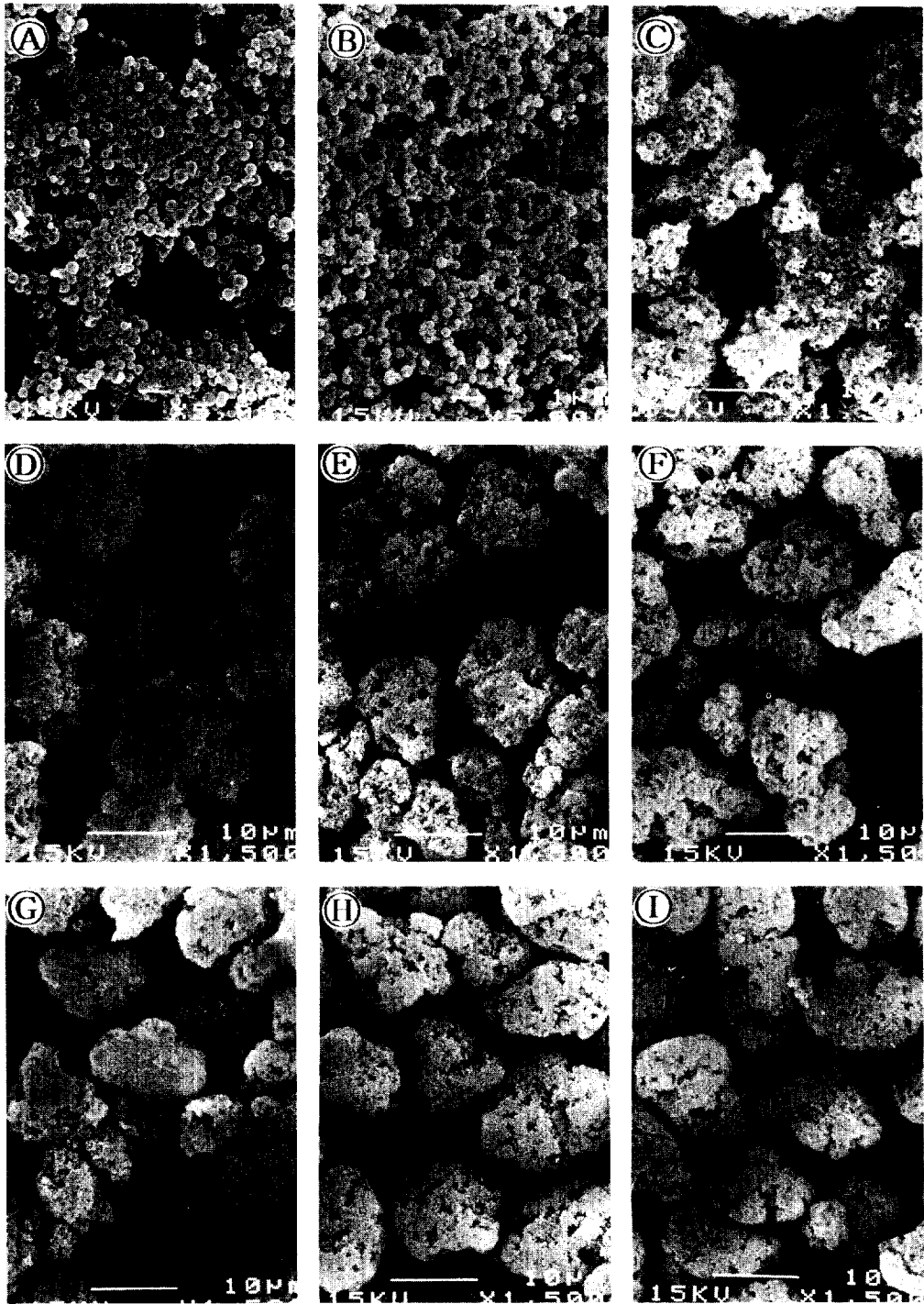


Figure 10. SEM micrographs of the latexes sampled according to the reaction time. (A) 160, (B) 170, (C) 175, (D) 180, (E) 190, (F) 200, (G) 210, (H) 250, and (I) 340 in minutes.

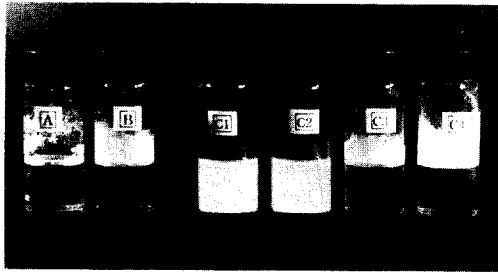


Figure 11. Redispersion test in water for the freeze-dried latex and cluster particles (0.11 g freeze-dried particles in 10 mL H₂O including 1~2 drops of *N, N'*-dimethyl ethanol amine, sonification for 5 minutes). (A) PMMA seed particles, (B) crosslinked PMMA seed-core particles, (C1) cluster particles including HEA and AA, (C2) submicron sized core-shell particles including HEA and AA, (C3) cluster particles excluding HEA and AA, and (C4) submicron sized core-shell particles excluding HEA and AA.

HEA와 AA를 함유한 라텍스 및 cluster만이 물 중에 안정한 분산상을 나타내었다. 이것은 입자 표면에 AA 및 HEA에 기인한 -COOH 및 -OH기가 존재하고 있음을 암시해준다.

결 론

3단계 비수계 분산중합에 의한 3~10 μm 크기의 스펙트와 같은 외관을 갖는 덩어리입자의 생성 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 입자들의 회합에 의한 cluster 생성은 부가하는 3단계 중합과정에서의 단량체 혼합물의 량에 의존한다. 일반적으로 단량체 혼합물이 증가할수록 clustering이 용이하고 생성된 cluster 입자의 크기 및 조밀도도 증가함을 보였다.

2. 중합공정 및 단량체 혼합물 부가시간은 cluster 생성에 지대한 영향을 미친다. 즉, 회분식중합에서는 clustering이 일어나지 못하고 서브마이크론 크기의 날개입자가 생성되었다. 반면에 반회분식중합에서는 입자의 회합에 의한 cluster들이 생성되었다. 단량체 부가시간이 150분일 때 독립된 cluster들이 생성하였다.

3. 중합온도가 80 °C에서 110 °C로 증가함에 따라 입자들의 clustering이 용이하였다.

4. 중합교반속도가 300 rpm에서 100 rpm으로 감소

함에 따라 입자들의 회합이 용이하였다.

5. BA/MMA/HEA/AA의 단량체 혼합물 중 BA/MMA비는 독립된 cluster의 생성에 영향을 미친다.

6. BA/MMA 단량체 혼합물을 이용한 cluster 생성은 BA/MMA비 및 량에 크게 의존한다.

7. 동결건조한 입자덩어리 중 HEA/AA가 함유된 입자들은 아민이 포함된 물 중에 안정하게 재분산되었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 연구비지원(과제번호: 951-0305-005-2)에 의해 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Koyama, K. Hayashi, T. Kikuchi, and K. Tsujita, IS & T's Tenth International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies, p. 185 (1994).
2. M. Ochiai and M. Masui, *J. Imaging Sci. & Tech.*, **38** (5), 415 (1994).
3. M. Kamiyama, M. Maeda, H. Totsuka, and Hamanaka, *J. Imaging Sci. & Tech.*, **39** (5), 433 (1995).
4. K. Nakamura, *Polymer*, **4**, 309 (1995).
5. V. Smigol, G. Svec, K. Hosoya, Q. Wang, and J. M. J. Frechet, *Angew. Makromol. Chem.*, **195**, 151 (1992).
6. J. M. Singer, in "Future Directions in Polymer Colloids", M. S. El-Aasser and R. M. Fitch, Eds., NATO Ser. E. 138, p. 371, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1987.
7. J. Ugelstad, A. Berge, T. Ellingsen, R. Schmid, T.-N. Nilsen, P. C. Mork, P. Stenstad, E. Hornes, and O. Olsvik, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 87 (1992).
8. M. Kamiyama, K. Koyama, H. Matsuda, and Y. Sano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 107 (1993).
9. J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottewill, *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 464 (1974).
10. V. Smigol and F. Svec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 2033 (1993).
11. J. Ugelstad, P. C. Mork, K. G. Kaggerud, T. Ellingsen, and A. Berge, *Adv. Coll. Interface Sci.*, **13**, 101 (1980).
12. J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, F. J. Micale, E. D. Sudol, C. M. Tseng, A. Silwanowitz, D. M. Kornfeld, and F. A. Vincente, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **5**, 231 (1984).
13. Y. Almog, S. Reich, and M. Levy, *Br. Polym. J.*, **14**, 131

- (1982).
14. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2995 (1986).
 15. A. J. Paine, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 2485 (1990).
 16. S. Shen, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci.*, **31**, 1393 (1993).
 17. R. Hu, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1411 (1995).
 18. A. Tuncel, R. Kahraman, and E. Piskin, *J. Polym. Sci.*, **50**, 303 (1993).
 19. J. M. Saenz and J. M. Asua, *J. Polym. Sci., Part A*, **33**, 1511 (1995).
 20. C. K. Ober and K. P. Lok, *Macromolecules*, **20**, 268 (1987).
 21. K. P. Lok and C. K. Ober, *Can. J. Chem.*, **63**, 209 (1985).
 22. L. Antl, J. N. Goodwin, R. H. Ottewill, S. M. Owens, S. Papworth, and J. W. Waters, *Colloids and Surfaces*, **17**, 67 (1986).
 23. J. V. Dawkins, S. A. Shakir, and T. G. Croucher, *Eur. Polym. J.*, **23**, 173 (1987).
 24. M. A. Winnik, R. Lukas, F. Chen, P. Furlong, and M. D. Croucher, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **10/11**, 483 (1987).
 25. B. Williamson, R. Lukas, M. A. Winnik, and M. D. Croucher, *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, 559 (1987).
 26. O. Pekcan, M. A. Winnik, and M. D. Croucher, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 1011 (1983).
 27. K.-C. Lee and M. A. Winnik, *Korea Polymer Journal*, **2**, 40 (1994).
 28. K.-C. Lee, M. A. Winnik, and T.-C. Jao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 2333 (1994).
 29. M. D. Croucher and M. A. Winnik, in "An Introduction to Polymer Colloids", F. Candau and R. H. Ottewill, Eds., p. 35, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1990.
 30. M. A. Winnik and M. D. Croucher, in "Future Directions in Polymer Colloids", M. S. El-Aasser and R. M. Fitch, Eds., NATO Ser. E. 138, p. 277, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1987.
 31. R. H. Ottewill, "Polymer Colloids in Nonaqueous Media", J. W. Goodwin and R. Buscall, Eds., p. 3, Academic Press, 1995.
 32. K. E. J. Barret and H. R. Thomas, *J. Polym. Sci., A1*, **7**, 2621 (1969).
 33. R. A. Wessling and D. S. Gibbs, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A7**(3), 647 (1973).
 34. J. J. Krackeler and H. Naidus, *J. Polym. Sci., Part C*, **27**, 207 (1969).
 35. K. C. Lee, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 3133 (1991).
 36. T. I. Min, A. Klein, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *Prepr. Org. Coatings Plastics Chem.*, **46**, 314 (1982).