

## 메틸비닐케톤·스티렌의 유화공중합에 의한 반응성 마이크로겔의 합성과 입자의 반응성

박상원\* · 김정수†

충남대학교 고분자공학과, \*(주)금호석유화학 울산연구본소  
(1997년 5월 19일 접수)

## Synthesis of Reactive Microgels by Emulsion Copolymerization of Methyl Vinyl Ketone with Styrene and Their Reactivity

Sang-Won Park\* and Jeong-Soo Kim†

Department of Polymer Sci. & Eng., Chungnam Natl. Univ., Taejeon 305-764, Korea

\*Kumho Petrochemical Co., LTD, Ulsan, Korea

†e-mail : jskim@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received May 19, 1997)

**요약:** 가교제로 디비닐벤젠을 사용하여 메틸비닐케톤의 단일중합체 혹은 스티렌과의 공중합체 입자를 유화중합에 의하여 합성하였다. 스티렌 및 디비닐벤젠의량을 변화시킴으로써 이들이 콜로이드의 안정성, 가교도, 팽윤도에 미치는 영향을 밀도 및 점도 측정에 의하여 관찰하였다. 가교제의량이 증가함에 따라 입자의 점도가 급격히 감소하였고 점도의 감소효과는 스티렌의 량에 비례하였다. 입자의 반응성은 헥사메틸렌디아민과의 반응물을 분석하여 연구하였다. 화학결합은 주로 카보닐그룹과 아미노그룹의 축합에 의한 -C=N- 결합의 형성으로 관찰되었다. 반응후에도 에멀전의 안전성이 유지되었으며 반응의 정도는 가교제의 량이 증가함에 따라 감소하였다.

**ABSTRACT:** Homopolymers of methyl vinyl ketone and its copolymers with styrene were prepared by the emulsion polymerization using divinylbenzene as a crosslinking agent. The quantitative effect of styrene and divinylbenzene on the colloidal stability, degree of crosslinking, and swelling ratio was investigated by measuring density and viscosity. The viscosities of latex particles decrease drastically with increase of crosslinking agent and content of styrene. The reactivity of particles was analyzed by the product with hexamethylenediamine, of which -C=N- bonds were mostly observed in the condensation reaction between carbonyl and amino groups. The stability of the emulsion particles was maintained even after the reaction and the extent of reactions decreased with the crosslinker.

**Keywords:** poly(methyl vinyl ketone), reactive microgel, particle viscosity, hexamethylenediamine.

### 서 론

고분자 미세입자는 금속이나 세라믹의 미세입자에 비해 보통 손쉽게 제조할 수 있으며 입자의 표면에 기능기(functional group)를 도입하는 것이 용이하여 제약공업, 석유화학공업의 촉매 지지체, 기능성

미세입자 등으로 광범위하게 이용되고 있다.<sup>1,2</sup> 특히 물에 분산된 형태의 고분자 입자들은 수성도료, 잉크, 광경화 표면처리제 등의 건축재료, 의약품의 전달체 및 지지체, 효소고정 등의 생물공학적인 응용, 폐수처리제 등의 환경산업에 쓰이는 용도가 매우 넓은 기능성 고분자의 한 형태이다.<sup>3,4</sup> 이러한 수분산성

의 고분자 입자들은 보통 유화중합, 침전중합, 현탁중합에 의하여 합성되며 이들 입자들이 반응성이 뛰어난 기능기를 함유한 경우는 입자의 분산안정성이 나빠 제조가 어렵다. 나아가 표면에 효소, 의약제, 염료, 촉매 등의 활성그룹을 도입하는 화학반응을 필요로 하는 경우 미세입자일수록 반응중 콜로이드의 안정성이 현저하게 감소하기 때문에 안정한 상태의 콜로이드를 얻는 것은 더욱 어렵다. 활성그룹을 표면에 가진 입자들은 기능성 입자로서 널리 응용될 수 있는데 그 예로는 서방성 약물전달제, 각종 진단 및 치료약제, 기능성도료, 콘크리트 첨가제 등의 건축재료, 코팅제, 접착제, 밀봉제 등이 있다.<sup>5,6</sup>

콜로이드 형태의 고분자 입자들은 이물질과의 혼합이나 분산매에 의한 용리, 변형 등을 방지하고 입자 형태의 안정성을 높이기 위하여 고분자쇄간에 가교를 시켜주는 것이 일반적이다. 이와 같이 가교화된 모든 종류의 미세한 입자를 광의의 마이크로겔(microgel)이라 한다. 한편으로 협의의 마이크로겔이라 하면 중합반응 때 분자내 가교(intramolecular crosslinking)가 일어나서 가시광선의 산란이 거의 발생하지 않을 정도의 극히 미세한 입자가 생성되어 투명 혹은 반투명의 콜로이드 상태로 존재할 수 있는 입자들을 말한다.<sup>6,7</sup> 특히 이러한 입자들이 반응성이 뛰어난 작용기를 함유한 경우 반응성 마이크로겔(reactive microgel)이라고 말한다.

Funke 등은 반응성 그룹으로 비닐그룹을 다량 함유한 마이크로겔 입자를 다기능성(multifunctional) 단량체를 사용하여 유화중합하는 많은 연구를 하였으며 이를 코팅, 도료에 응용하는 방법을 모색하였다.<sup>8-10</sup> 마이크로겔의 합성시 사용하는 다기능성 단량체는 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate)나 이와 유사한 구조의 아크릴계 가교제이다. 이들은 저농도에서 중합하면 강한 분자내 가교반응에 의하여 고분자쇄 분자의 크기에 비할만한 극히 작은 마이크로겔 입자까지도 얻어질 수가 있으며 많은 비닐그룹이 미반응상태로 남아있는 반응성 마이크로겔이 된다. 이러한 미반응 상태의 비닐 그룹은 고분자합성에 있어서 핵-껍질(core-shell)형의 라텍스 입자, 미세피낭(microencapsulation), 고무강화 플라스틱의 합성, 그래프트중합 등의 측면에서 특히 중요한 의미를 지닌다. 비닐그룹

외에도 에폭시-, 카르복실-, 브로모그룹 등이 많이 사용되는 반응성 그룹이다.

아세틸 그룹은 유기합성에 있어서  $\alpha$ -위치의 카르보음이온(carbanion)을 이용한 카본-카본 결합의 형성에 특히 많이 사용되는 중요한 그룹이다. 이러한 그룹을 함유한 가장 간단한 형의 단량체는 메틸비닐케톤(methyl vinyl ketone, MVK)이다. 그러나 메틸비닐케톤 단량체의 유화중합은 아세틸그룹의 반응성과 빛에 대한 민감성, 비교적 높은 수용성 때문에 다른 단량체와 비교해 어려운 편이며 안정한 에멀전 상태의 단일중합체를 합성한 예도 거의 보고되어 있지 않다.<sup>11</sup>

본 연구에서는 아세틸 그룹을 함유한 가교화된 안정한 폴리메틸비닐케톤(PMVK) 단일중합체 및 스티렌과의 공중합체 입자를 유화중합에 의하여 합성하는 방법을 모색하며, 또 합성된 콜로이드의 점성거동을 관찰하여 마이크로겔로서의 성질을 규명하며 나아가 입자 상태에서의 표면반응성을 조사하는데 목적이 있다. 아세틸 그룹의 표면반응성을 관찰하기 위하여 반응물질로 헥사메틸렌디아민(hexamethylene diamine, HMDA)을 채택하였다. 이는 기능성 입자가 지지체로 이용될 때 이에 반응하는 대표적인 물질로 효소를 들 수 있는데 효소의 고정은 보통 아미노산 단위중에 있는 아미노 그룹의 반응을 이용하는 경우가 가장 많기 때문이다. 헥사메틸렌디아민과 입자와의 반응은 반응후에도 안정한 콜로이드 상태가 유지되는 것을 목표로 하였으며 합성된 PMVK 마이크로겔의 반응에 따른 여러 변화를 관찰하였다.

## 실 험

시 약. MVK는 Aldrich사 1급 시약을 35 °C에서 아스피레이터를 이용한 감압증류에 의하여 정제하였다. 증류시 MVK의 응축은 -40 °C의 저온조에서 행하였다. 스티렌에 포함된 중합금지제는 수산화나트륨 수용액으로 추출 제거하고 일반적인 방법대로 증류수에 의한 세척과 건조과정에 의하여 정제하였다. 디비닐벤젠은 Tokyo Kasei사의 1급 시약을 그대로 사용하였다.

PMVK 단일중합체 및 공중합체의 유화중합. 고분자 입자들은 문헌에 나타난 방법을 참조하여 유사한

조건으로 중합하였다.<sup>11</sup> 반응기로 사용하는 100 mL PE병에 증류수와 Triton X-100을 각 처방대로 넣고 잘 녹인 후 질소가스를 주입하여 증류수 속에 용해되어 있는 산소를 제거하였다. 그후 각각의 처방에 해당되는 MVK와 스티렌 단량체 그리고 가교제인 디비닐벤젠을 정량하여 잘 섞은 후 반응기에 첨가하였다. 모든 반응은 회분식 중합법으로 진행하였는데 개시제로 potassium peroxyulfate 2% 수용액 2.5 mL (0.17 mmole)를 주사기로 주입하고 교반항온조 (shaker)에 넣어 반응물의 온도를 50 °C까지 올렸다. 그후 1.2% AgNO<sub>3</sub> 수용액 2.5 mL (0.17 mmole)를 첨가하고 2시간 동안 교반하였다. 모든 시료의 중합 처방은 Table 1에 나타나 있다.

**HMDA에 의한 에멀전 입자의 표면반응.** HMDA 0.8% 수용액 5 mL (0.34 mmole)를 증류수 15 mL와 섞은 후 40 mL 샘플병에 넣고 80 °C까지 승온한 후 에멀전 시료 2 mL 첨가하여 2시간 교반하면서 반응시켰다. 첨가된 고분자 에멀전 시료는 수산화나트륨 0.1 N 용액으로 중화시킨 것을 사용하였다. 이 방법으로 반응시킨 시료들은 MSDB1-2, MSDB3-2, MSDB5-2, MSDB7-2이다. 또 MSDA1-1도 같은 조건으로 반응시켰으나 MDA1-2, MSDA1-2는 온도만 상온인 것을 제외하고 나머지 조건은 동일하다.

**적정에 의한 반응의 분석.** 미반응 상태로 남아 있는 HMDA의 1차아민 그룹은 과량의 아세트산으로 처리한 후 이를 알칼리에 의하여 역적정하는 방법으로 분석하였다. HMDA와 반응시킨 에멀전 21 mL에 아세트산을 1 mL 주입하고 75 °C로 5분간 가열한 후 10시간 정도 방치한 후 적정하였다. 앞의 반응 용액중 4 mL를 취하여 174 mL의 증류수와 섞고 페놀프탈레인 지시약을 2-3방울 떨어뜨린 후 0.1 N NaOH 용액으로 적정하였다. 한 시료에 대하여 적정은 4회씩 행하였고 그 평균값을 측정치로 정하였다.

**에탄올-증류수 혼합용매 내에서의 가교화된 PMVK와 HMDA의 반응.** 무라다 등은 PMVK를 에탄올/증류수 혼합용매에 녹인 후 여러 아민류의 반응을 관찰하였다.<sup>12</sup> 본 연구에서도 그들이 사용한 반응조건을 참조하여 실험하였으며 반응물의 구조변화를 관찰하기 위하여 적외선분광기를 주로 사용하였다. 또한 반응물인 에멀전의 pH에 따라서 생성물의 구조가 차이 나는지 알아보기 위하여 산성의 에멀전과

**Table 1. Recipe of Emulsion Polymerization**

sample code <sup>a</sup>	MVK (g)	ST (g)	DVB (g)	Triton X-100 (g)	yield (%)
MA	100			2	95.4
MDA1-2	99		1	2	90.9
MDA3-2	97		3	2	68.2
MDA5-2	95		5	2	72.7
MDA7-2	93		7	2	68.2
MSA	80	20		2	68.2 <sup>b</sup>
MSDA1-1	79.2	19.8	1	1	86.4
MSDA1-2	79.2	19.8	1	2	86.4
MSDA1-3	79.2	19.8	1	3	90.9
MSDA3-2	77.6	19.4	3	2	68.2
MSDA5-2	76	19	5	2	90.9
MSDA7-2	74.4	18.6	7	2	86.4
MSB	60	40		2	72.7
MSDB1-2	59.4	39.8	1	2	68.2
MSDB3-2	58.2	38.8	3	2	72.7
MSDB5-2	57	38	5	2	81.8
MSDB7-2	55.8	37.2	7	2	90.9

<sup>a</sup> The meanings of letter and number at sample code MSDAX-Y or MSDBX-Y are as follows: M: MVK, S: Styrene, D: DVB, A: MVK/styrene=8/2, B: MVK/styrene=6/4, x: DVB content (wt%), y: Triton X-100 content(g). <sup>b</sup> Flocculation occurs after polymerization.

중성의 에멀전을 각각 같은 방법으로 반응시켜 그 차이를 관찰하였다. 에멀전 MSDA1-21 mL (pH=1.38, pH=7.01, MVK 반복단위 함량 0.64 mmole)를 75% 에탄올/증류수 혼합 용매 10 mL에 분산시킨다. 그후 HMDA 0.8% 수용액 5 mL (0.34 mmole)를 첨가하고 상온에서 5시간 동안 반응시킨다. 에멀전은 황색의 침전물을 형성하였으며 여과, 세척, 진공건조 과정 후에 분석시료를 얻었다.

기 타, MIDAC FT-IR과 Nicolet FT-IR 800을 사용하여 시료의 적외선분광스펙트럼을 얻었다. 시료는 KBr pellet법으로 만들었고 파장범위는 4000~400 cm<sup>-1</sup>으로 하였으며 4 cm<sup>-1</sup>의 해상도로 10번씩 스캐닝 (scanning)하여 측정하였다. 시료의 밀도는 Sartorius사의 YDK101에 의하여 측정하였으며 고유점도의 측정은 30 °C에서 디옥산을 용매로 한 Ostwald 점도계를 이용하였다.

### 결과 및 고찰

점도측정에 의한 입자의 분석. Table 1에 나타난

바와 같이 본 연구에서 사용한 단량체는 MVK, 스티렌, 그리고 가교제인 디비닐벤젠이다. MVK와 스티렌의 비는 10/0, 8/2, 6/4 세 종류로 되어 있으며 가교제의 량은 1, 3, 5, 7%의 네 종류로 되어 있다. 단량체로 MVK를 선택한 것은 PMVK가 함유하고 있는 아세틸 그룹의 반응성을 이용하여 반응성이 큰 가교화된 구형입자를 합성하고 이들의 거동 및 반응성을 관찰함이 목적이기 때문이다. 디비닐벤젠이나 아크릴 계통의 다기능성 단량체는 반응성 마이크로겔을 합성하는데 있어서 가장 많이 사용되는 화합물들이다. 이들을 이용하여 반응성 입자를 합성할 때 이들의 함량이 매우 높을 때는 반응의 진행과 함께 분자내 가교가 일어나서 일반 유화중합에서 얻어진 입자들보다 훨씬 미세한 입자들이 얻어지며 분자쇄 운동의 제한으로 인하여 많은 양의 비닐그룹이 미반응 상태로 고분자쇄의 측쇄로 남아있게 된다. 이렇게 얻어진 반응성 마이크로겔은 일반적으로 중합이 매우 어렵고 또 중합후에도 그 콜로이드 안정성이 매우 낮아 용용이 매우 제한되는 경향이 있다. 이러한 분자내 가교에 의하여 형성된 미세 입자들은 분자량에 있어서는 매우 높음에도 불구하고 매우 낮은 고유점도를 나타내는 독특한 특성이 있다.<sup>13</sup> 고분자 용액의 점도가 일반적인 점성거동에서 벗어난 정도는 가교밀도에 주로 의존하게 되는데 알려진 대부분의 마이크로겔들은 Mark-Howink 식의 지수  $a$ 가 0.03~0.34의 범위에 들어간다. 일반 선형고분자들이 0.5보다 큰 값을 가지는 것과 비교하면 그 벗어남은 매우 크며 그 정도는 가교밀도가 클수록 커지게 된다. 이론적으로는 가교밀도가 높아질수록 입자의 점성거동은 아인쉬타인에 의하여 제안된 강성구형입자의 점성거동에 가까워진다. 그러나 실제 마이크로겔에 있어서는 용매에 의하여 입자들이 크게 팽윤된 상태이기 때문에 이들로부터 많이 벗어나며 그 관계를 간단하게 나타내면 다음과 같이 표시할 수 있다.<sup>14</sup>

$$[\eta] = 2.5/\rho^* = 2.5Q/\rho$$

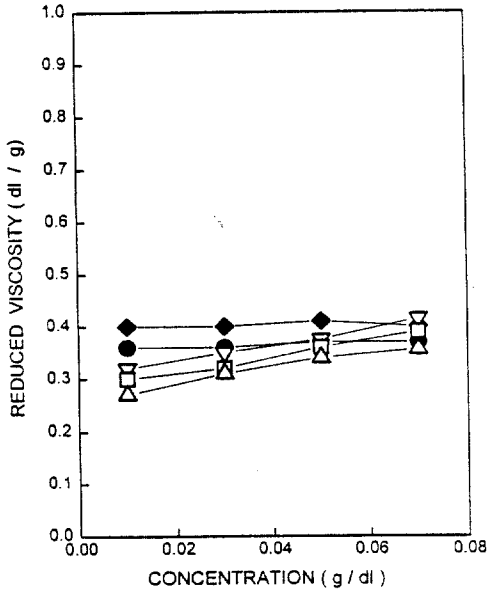
여기에서  $\rho$ 는 고분자의 밀도,  $\rho^*$ 는 팽윤된 고분자의 평형밀도(equivalent density)를 각각 나타내고 이들의 비  $\rho/\rho^*$ 는 팽윤도  $Q$ 가 된다. 위 식으로부터 고분자입자의 밀도와 고유점도를 측정함으로써 용매

**Table 2. Intrinsic Viscosities, Swelling Ratios, Cross-linking Densities and Densities of Cross-Linked PMVK**

sample code	$[\eta](dL/g)$	$Q$	$\rho(g/cm^3)$	$P_c$
MA	0.40	-	0.842	-
MDA1-2	0.36	13.6	0.954	1/92
MDA3-2	0.30	12.3	1.017	1/30
MDA5-2	0.28	11.9	1.059	1/18
MDA7-2	0.26	11.3	1.087	1/13
MSA	0.64	-	1.040	-
MSDA1-2	0.42	17.1	1.018	1/87
MSDA3-2	0.39	16.2	1.037	1/28
MSDA5-2	0.36	15.1	1.050	1/17
MSDA7-2	0.28	12.0	1.074	1/12
MSB	0.56	-	1.007	-
MSDB1-2	0.21	8.5	1.023	1/79
MSDB3-2	0.19	7.7	1.028	1/26
MSDB5-2	0.18	7.4	1.042	1/16
MSDB7-2	0.15	6.5	1.058	1/11

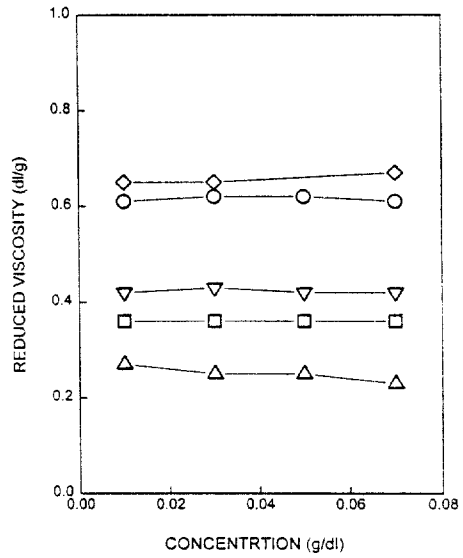
속에서의 고분자의 팽윤도를 구할 수 있으며 이들로부터 합성된 입자의 가교화에 대한 정보를 얻을 수 있다.

위에서 말한 마이크로겔의 특이한 점성거동이 본 연구에서 합성한 시료들에서도 나타나는지를 우선 관찰하였다. Table 2에는 디옥산속에 분산된 입자의 고유점도와 밀도 및 이들로부터 구한 팽윤도가 정리되어 있다. Table 2에 나타난  $P_c$ 는 가교밀도를 나타내는 것으로 Table 1의 처방으로부터 계산된 가교제와 단량체의 몰비를 2배한 값이며 이 방법은 이론적인 가교밀도를 평가하는 일반적인 방법이다. 가교화된 입자들은 구형입자중에서도 분자내 가교화된 입자들이 나타내는 점성거동과도 유사할 것으로 예상하였으며 실제 측정결과들도 알려진 다른 화합물의 점성거동과 유사함을 확인할 수 있었다.<sup>11</sup> 또한 본 연구에서는 PMVK 단일중합체의 가교화 뿐만 아니라 MVK와 스티렌의 공중합체에 대해서도 가교화된 고분자를 합성하였으며 이들은 가교제의 함량 및 스티렌의 함량의 변화에 따른 점성 거동의 차이를 관찰할 수 있을 것이다. Fig. 1에 가교화된 PMVK의 농도에 따른 환원점도의 변화를 나타내었다. 가교제의 함량이 1%인 경우는 직선의 기울기가 0에 가깝지만 3, 5, 7%인 경우는 농도가 증가함에 따라 환원점도가 증가하는 양상을 나타내었다. 그 원인으로는 가교



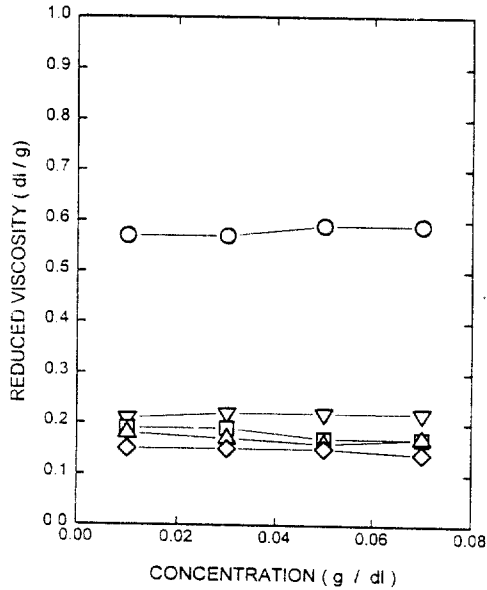
**Figure 1.** Reduced viscosity plots of cross-linked PMVK; MA (◆), MDA1-2 (●), MDA3-2 (▽), MDA5-2 (□), and MDA7-2 (△).

제의 함량과 입자의 농도 증가에 따른 집합체 (agglomerate)를 형성, 분자내 가교화된 입자의 형성, 또는 분자간 가교에 의한 마크로겔 (macrogel)의 형성 등을 들 수 있다.<sup>15</sup> 이러한 집합체 마이크로겔의 형성은 고분자 용액에서 분자량의 증가에 의한 환원 점도의 증가와 같은 효과를 나타내므로 농도증가에 따른 환원점도의 증가가 설명될 수 있다. Fig. 1에서 가교제가 1%인 경우는 가교화되지 않은 단일고분자와 점성거동이 비슷하지만 고유점도는 감소한 것을 볼 수 있다. 단일고분자의 고유점도는 0.401 dL/g으로 같은 조건에서 합성된 다른 문헌의 PMVK의 고유점도 0.408 dL/g과 거의 일치함을 보이고 있다.<sup>11</sup> 가교화된 구형의 입자인 경우 고유점도는 입자들의 전체부피에만 관계되고 팽윤비가 커질수록 전체부피는 증가하므로 고유점도는 증가하게 된다.<sup>16</sup> 가교밀도  $P_c$ 가 커지는 경우 팽윤비는 줄어들게 되고 따라서 고유점도는 감소하게 된다. 그로 인해 팽윤비가 높아지면서 고유점도가 증가함을 볼 수 있다. 가교제가 3, 5, 7인 경우는 가교밀도의 차이가 적어지며 그에 따라 팽윤비와 고유점도가 약간씩 감소함을 볼 수 있다. 이러한  $Q$ 값들은 가교밀도가 비슷한 다른 분자내 가



**Figure 2.** Reduced viscosity plots of cross-linked P(MVK-co-ST); MSA (◇), MSDA1-2 (○), MSDA3-2 (▽), MSDA5-2 (□), and MSDA7-2 (△).

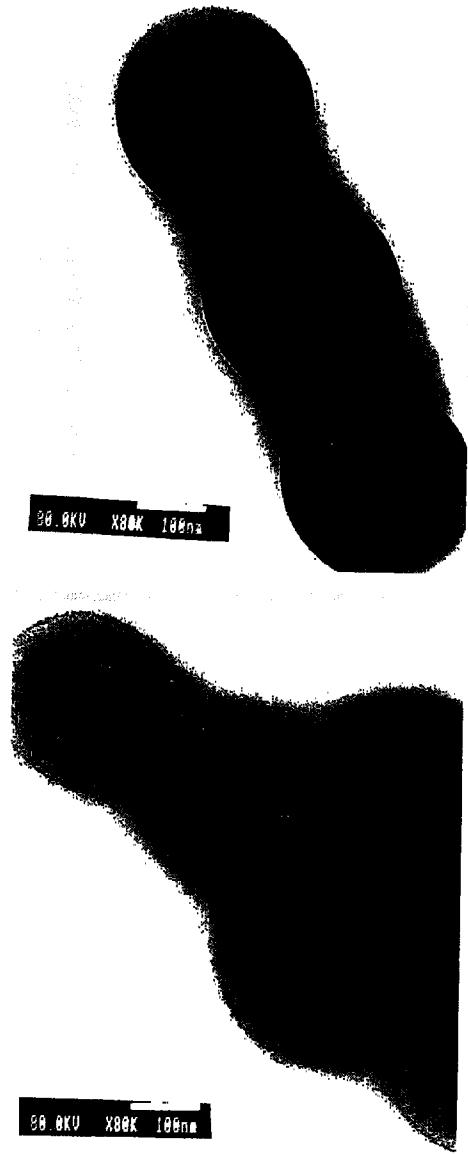
교화된 입자에 비해 2-4배 정도의 큰 값이며 이것은 분자내 가교화된 입자가 아닌 다른 형태의 가교화된 입자 (agglomerate 또는 macrogel)의 공존과 가교효율의 저하가 그 원인으로 해석된다.<sup>14</sup> 가교화된 고분자들은 그 밀도가 1에 가까운 값들을 나타내나 가교화되지 않은 PMVK는 0.842로 가교화된 고분자 입자들에 있어서 좀더 조밀하게 분자쇄들이 화합하고 있음을 알 수 있다. MVK와 스티렌의 공중합체의 점성거동도 단일 중합체와 유사하나 가교제 량의 증가에 대한 점도의 감소가 빠르다는 차이가 있다. Fig. 2에 나타난 MVK와 스티렌의 비율이 8/2인 MSDA계나 Fig. 3의 중합비가 6/4인 MSDB계의 고분자들에 대한 점도측정 결과도 모두 가교제 함량이 증가함에 따라서 고유점도가 감소하는 경향을 나타내었고 스티렌의 함량이 적은 MSDA계 고분자들의 고유점도가 더 크게 나타났다. 이러한 결과들로 볼때 MVK-스티렌 공중합체 역시 가교화되어 있지만 분자내 가교만이 일어나지는 않았음을 알 수 있다. 특히 공중합비가 8/2인 계열의 시료들에서 가교제 함량이 1, 3, 5%인 경우에는 점성 거동이 비슷하지만 가교제 함량이 7%인 경우 고유점도가 많이 감소하며 농도가 증가함에 따라서 환원점도가 감소함을 보이고 있



**Figure 3.** Reduced viscosity plots of cross-linked P(MVK-co-ST); MSB (○), MSDB1-2 (▽), MSDB3-2 (□), MSDB5-2 (△), and MSDB7-2 (◇).

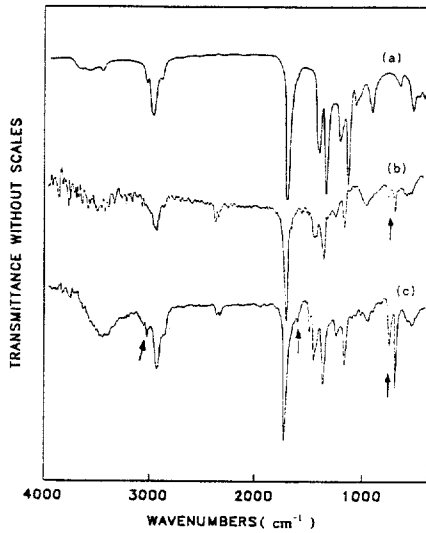
다. 공중합비가 6/4일 때는 가교제의 함량 변화에도 불구하고 고유점도나 팽윤비의 차이가 적으며 이것은 스티렌의 함량이 증가할수록 팽윤도의 가교제량에 대한 의존도가 적음을 나타낸다. 즉 스티렌의 함량이 증가하면 약간의 가교제 첨가에 의하여 입자의 팽윤이 거의 일어나지 않는 것으로 관찰되고 있다. 보고된 다른 단량체들을 사용한 마이크로젤 합성 방법과 비교하여 볼 때 본 연구의 합성 방법은 단량체의 함량은 매우 높으나 가교제의 함량은 오히려 적은 편으로 이론상 분자내 가교화된 입자만이 합성되는 시스템과는 다른 조건하에 있다.<sup>15</sup> 또 Figs. 1~3을 비교할 때 MVK의 단일중합체는 공중합체에 비하여 입자경이 적은 입자들을 형성하는데 이는 시료 MA, MSA, MSB의 환원점도가 각각 0.4, 0.64, 0.56으로 나타나는 것으로 확인된다. 이러한 사실들로부터 공중합체 역시 분자내 가교화된 입자만이 형성된 것은 아니지만 가교화된 입자들이 형성되었음을 알 수 있다.

반응성 입자와 HMDA와의 반응. 합성된 단일중합체 및 공중합체 에멀전의 외관은 일반 유화중합에 의한 라텍스와 비슷하였다. Fig. 4에는 여러 시료중의



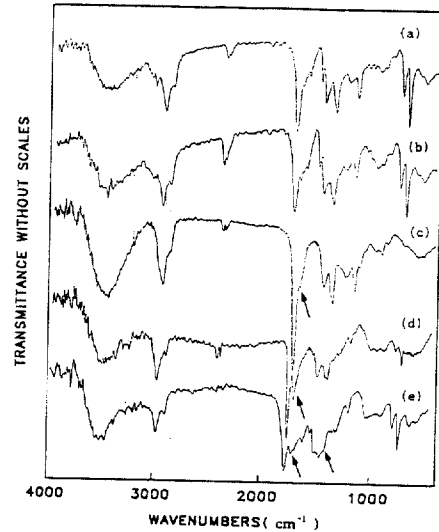
**Figure 4.** TEM images of crosslinked copolymer particles of MSDB5-2 before (upper) and after (lower) coupling reaction with HMDA.

하나인 MSDB5-2와 HMDA의 반응이 일어난 후의 입자의 변화를 투과전자현미경으로 관찰한 결과를 나타내고 있다. 입자경은 0.2 μm 내외에 분포하고 있으며 이는 일반적인 유화중합의 입자경 범위에 들어가는 크기이다. HMDA와 MVK 카보닐 그룹과의



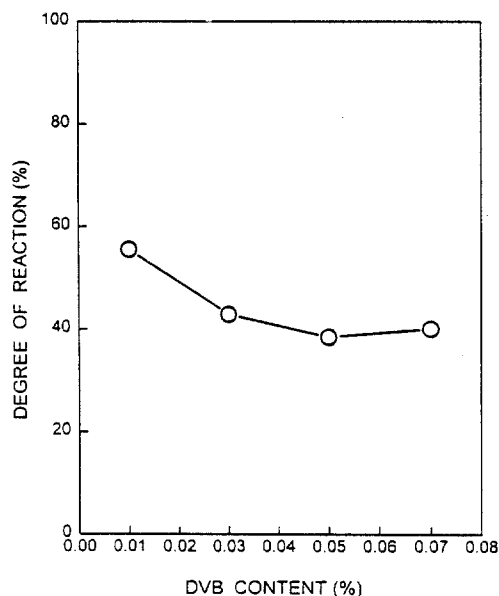
**Figure 5.** IR spectra of PMVK (a), MSA (b), and MSB (c).

반응은 IR이나 중량분석에 의하여 확인됨에도 불구하고 반응후 입자경에는 큰 변화가 없으며 입자의 표면에 HMDA가 흡착이나 화학결합을 통하여 다량 존재하는 것으로 예상되는 변화를 관찰할 수 있었다. 적외선분광스펙트럼에는 PMVK의 특성피크인 C=O 신축진동이 1710  $\text{cm}^{-1}$ 에서,  $\text{CH}_3$  굽힘진동이 1450~1358  $\text{cm}^{-1}$ 에서, C-C 신축진동이 1246~1165  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다 (Fig. 5a). PS의 함량이 높아지면서 스티렌의 특성피크인 방향족성 탄소-탄소 결합의 신축진동이 1601  $\text{cm}^{-1}$ 와 1493  $\text{cm}^{-1}$ 에서, 탄소-수소 out-of-plane 굽힘진동이 760  $\text{cm}^{-1}$ 와 702  $\text{cm}^{-1}$ 에서 점점 커지면서 나타났다. 그외에 3000  $\text{cm}^{-1}$  이상에서 방향족성의 탄소-수소 신축진동이 나타남을 볼 수 있었다 (Fig. 5 b, c). Fig. 6의 a, b에는 에탄올-증류수 혼합용매 내에서의 가교화된 PMVK와 HMDA의 반응생성물에 대한 적외선 흡수 스펙트럼이 나타나 있다. a는 pH가 1.38인 에멀전을, b는 pH가 7.01인 에멀전을 각각 반응시킨 것인데 두 생성물의 스펙트럼은 거의 일치하여 에멀전의 pH와는 관계없이 HMDA와의 반응에서 동일한 화학구조의 생성물이 생김을 알 수 있었다. 가교화된 PMVK 입자가 HMDA와 반응되었음은 1663  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 C=N 신축진동 특성피크



**Figure 6.** IR spectra of MSDA1-2 reacted with HMDA in ethanol-water mixture; pH of emulsion = 1.38 (a), pH of emulsion = 7.01 (b), MSDA1-2 reacted with HMDA at RT (c) and 80 °C (d), and reaction product of d with acetic acid (e).

로 알 수 있었다. Fig. 6의 c에는 MDA1-2의 반응 후의 적외선 분광스펙트럼이 나타나 있다. 이 반응은 상온에서 이루어진 반응으로 1659  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C=N 신축진동이 나타나 있지만 카르보닐기의 피크와 겹쳐져 작게 나타나기 때문에 화학결합의 형성여부를 판단하기 어려우나 3500~3100  $\text{cm}^{-1}$ 에서 N-H 신축진동의 흡수피크로 보아 HMDA 단위의 존재는 확인할 수 있다. 또 다른 확인의 방법으로 HMDA의 반응을 증대시키기 위하여 반응온도를 80 °C로 올렸으며 그에 대한 시료 MASA1-1의 결과가 Fig. 6의 d에 나타나 있다. 반응 후의 생성물에서 훨씬 강한 C=N 신축진동 피크가 1659  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나 카보닐 그룹과 아미노 그룹간의 반응은 주로 C=N 결합의 형성으로 진행됨을 알 수 있었고, 이러한 결과는 무라다 등이 여러 케톤화합물과 아민화합물간의 반응을 연구한 결과와 일치하고 있다.<sup>12</sup> Fig. 6의 e에는 MSDB3-2와 반응한 HMDA의 다른 말단에 아세트산을 반응시킨 화합물의 적외선분광스펙트럼이 나타나 있는데 1650~1400  $\text{cm}^{-1}$ 에서 아미드 그룹의 존재로 인한 넓은 흡수거동들을 관찰할 수 있다.



**Figure 7.** Reaction degree of MSDB particles with HMDA showing dependence on DVB content.

Fig. 7은 MSDB계 시료에 대하여 역적정에 의하여 관찰된 가교제 함량에 따른 HMDA의 반응정도를 나타내고 있다. 가교제가 1%인 경우의 반응이 56%로 가장 높고 3~7%인 경우는 38~43%로 거의 비슷한 반응율을 보이고 있다. MSDB계통의 고분자들은 가교제 함량에 따른 고유점도의 변화가 적으며 따라서 팽윤비의 차이도 적다. 가교된 고분자들이 형성되었지만 그 입자의 크기가 별 차이가 없기 때문에 표면적도 비슷하며 그로인해 HMDA의 반응율도 별 차이가 없는 것으로 해석된다. 또한 가교제의 함량이 높은 경우 응집과정에 의하여 반응물이 접근할 수 있는 표면적의 감소가 반응율 저하의 한 요소로 작용할 수 있다.

이러한 여러 결과들을 얻는데 있어서 고려한 중요한 사항은 에멀전의 안정성을 유지한 상태의 화학반응이라 할 수 있다. 이는 다음 단계의 연구사항인 기능성 입자의 제조를 위하여 필수적인 사항이며, 본 시스템에서는 특히 효소의 활성을 유지한 상태로 이를 전달체 입자에 고정하는 것을 목적으로 하기 때문에 반응성 그룹을 함유한 불안정한 고분자 에멀전 입자의 안정성을 해치지 않은 상태의 반응이라는데 그 의미가 크다.

## 결 론

아세틸 그룹을 반응성기로 함유하고 분산안정성이 있는 가교화된 마이크로젤 입자를 MVK를 단독으로 유화중합하거나 스티렌과 유화공중합함으로써 얻을 수 있었다. 마이크로젤 입자의 점도 및 팽윤도는 가교제의 양이 증가할수록 감소하는 일반적인 가교입자의 특성을 나타내었다. HMDA와 마이크로젤 입자간의 반응을 통하여 아세틸 그룹과 아미노 그룹간의 축합반응이 입자의 응결체가 생성되지 않으면서 일어남을 확인할 수 있었으며 이는 효소고정, 촉매 및 의약의 지지체로 응용될 수 있다.

## 참 고 문 헌

1. A. Rembaum, S. P. S. Yen, and W. Volksen, *CHEMTECH*, **3**, 182 (1978).
2. 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).
3. T. Aihara and Y. Nakayama, *Prog. Org. Coatings*, **14**, 103 (1986).
4. Y. Ohya, T. Takei, H. Fukushima, and T. Ouchi, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A28**, 743 (1991).
5. Y. Matsubara and K. Shibato, *Zairyo Gijutsu*, **9**, 328 (1991).
6. W. Funke, *J. Coatings Tech.*, **60**, 69 (1988).
7. K. Kjellqvist, J. Rassing, and B. Wesslen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1063 (1994).
8. W. Obrecht, U. Seitz, and W. Funke, *Makromol. Chem.*, **175**, 3587 (1974).
9. O. Okay and W. Funke, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **11**, 583 (1990).
10. W. Funke, W. Beer, and U. Seitz, *Progr. Colloid & Polym. Sci.*, **57**, 48 (1975).
11. G. S. Whitby, M. D. Gross, J. R. Miller, and A. J. Costanza, *J. Polym. Sci.*, **16**, 549 (1955).
12. 下土居 豊, 村田 二郎, *工業學雜誌*, **65**(4), 591 (1962).
13. W. Funke and K. Walther, *Polym. J.*, **17**, 179 (1985).
14. M. Antonietti, W. Bremser, and M. Schmidt, *Macromolecules*, **23**, 3796 (1990).
15. W. Funke, *Brit. Polym. J.*, **21**, 107 (1989).
16. J. O. Carnali and M. S. Naser, *Colloid & Polym. Sci.*, **270**, 183 (1992).