

비수계 분산중합에 의해 제조된 PMMA Seed-Core 입자의 Surface Morphology에 관한 연구

이 기 창

경상대학교 공과대학 고분자공학과 & 항공기부품 기술연구소

(1996년 12월 20일 접수)

Surface Morphology of PMMA Seed-Core Particles Prepared by Nonaqueous Dispersion Polymerization

Ki-Chang Lee

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

(Received December 20, 1996)

요약: Butyl rubber-stabilized PMMA seed를 이용하여 2단계 비수계 분산중합에 의해 생성한 PMMA seed-core 라텍스입자의 표면 모폴로지를 조사하기 위하여 다양한 중합조건하에서 다양한 입자표면 모폴로지를 갖는 PMMA seed-core 라텍스를 제조하였다. 생성한 PMMA seed-core 라텍스 입자의 표면 모폴로지는 2단계 중합과정에서의 중합공정, 중합초기 개시제의 농도, 가교제의 농도, 단량체 부가시간, 중합온도 등에 크게 영향을 받는 것을 확인하였다. 건포도와 같이 입자 표면이 찌글찌글한 입자는 반회분식공정에 의해 0~0.011 g의 AIBN, 0.29 g의 EGDMA, 150분의 단량체 부가시간, 105 °C의 중합온도의 조건하에서 생성되었다.

ABSTRACT: In order to study surface morphology of the PMMA seed-core latex particles prepared using butyl rubber-stabilized PMMA seed, various types of acrylic dispersion particles were prepared by 2 stage non-aqueous dispersion polymerization in aliphatic hydrocarbon media. The surface morphology and the degree of wrinkles of the resulting PMMA seed-core particles were found to be greatly influenced by polymerization process, initial amount of AIBN, EGDMA concentration, feeding time of monomer mixture, and polymerization temperature at the second-stage polymerization. The reaction condition for formation of the "raisin-like" particles was found to be by semi-continuous polymerization in the presence of 0.29 g EGDMA cross-linker and 0~0.011 g AIBN at the second-stage polymerization using butyl-rubber stabilized PMMA seed latex.

Keywords: non-aqueous dispersion polymerization, surface morphology, raisin-like particles, PMMA seed-core particles, polymerization process.

서 론

분산중합은 분산매의 극성도에 따라 수계¹⁻⁵ 또는 비수계 (aqueous 또는 non-aqueous)로⁶⁻¹³ 분류되며, 이들은 유화중합 반응과 더불어 비균질계 반응에 속하나, 넓은 범위의 단량체에 적용할 수 있고, 극성

기를 갖는 단량체 중합에도 용이하게 사용할 수 있다는 장점때문에, 최근들어 많은 연구와 관심이 모여지고 있다. 분산중합은 중합전에 모든 첨가제들이 (단량체, 분산매, 개시제, 안정제 등) 균일액체상을 구성하지만 개시제 분해에 의한 단량체들과의 중합이 시작되면 짧은 시간내에 비균일상의 라텍스를 형성한

다. 즉, 분산매하에서 용액중합이 진행되어, 올리고머 라디칼들이 생성하며 이들은 입자안정제 (steric stabilizer)의 graft화 또는 흡착에 의한 안정화과정을 거쳐 균일핵 생성기구 (homogeneous nucleation) 및 응집핵 생성기구 (coagulative nucleation)에^{14,15} 의해 궁극적인 입자가 생성된다. 입자가 생성된 후 분산매의 solvency, 단량체 및 개시제의 분배 계수 (partition coefficient), 중합공정 등 많은 변수에 따라 단량체로 팽윤된 입자내에서 입자성장이 계속되든지 또는 분산매의 solvency가 클 경우 분산매에서 자라고 있는 polymeric 라디칼 또는 성장이 정지된 polymer들이, 기존하는 입자표면에 포획 (capture)되어 입자성장이 진행된다고 알려져 있다.

최근에 본 연구실에서는 3단계 비수계 분산중합에 의한 반응성 고분자 미립자의 제조에 대해 보고하였다.^{8,9} 반응성 고분자 미립자는 중합 1단계로서 부틸 (butyl) 고무를 안정제로 하여 PMMA seed를 제조하고 2단계에선 고분자 미립자의 가교화반응을 거쳐 3단계에서 shell층에 -OH와 -COOH 작용기가 풍부한 약 0.8 μm 크기의 단분산 반응성 고분자 미립자를 제조하였다. 이 실험에서 흥미로운 관찰은 건포도와 같은 입자표면이 쭈글쭈글한 고분자 미립자의 생성이다. 즉, 반회분식공정에 의한 중합 2단계에서 가교제존재여부 및 가교제량에 따라 생성하는 PMMA seed-core 미립자의 표면 모폴로지가 변화하는 것을 관찰하였다. 현재까지 유화중합¹⁶⁻²⁰ 및 분산중합에 의한 고분자 미립자생성에 대한 많은 연구보고가¹⁻²⁵ 있었지만 이와 같이 분산중합에 의한 건포도와 같은 외관의 고분자 미립자의 연구보고는 별로 알려진 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 비수계 분산중합에 의하여 부틸고무-stabilized PMMA seed를 제조한 후 이를 사용한 중합 2단계과정을 통해 다양한 형태의 PMMA seed-core 미립자를 제조하여 이들 입자의 표면 모폴로지에 영향을 미치는 반응조건들을 주사전자현미경사진, 분자량측정, 중합시간-전환율 곡선을 통해 조사하였다.

실 험

시 약. 본 연구에서 사용한 단량체는 methyl methacrylate (MMA, Junsei), ethylene glycol

dimethacrylate (EGDMA, Aldrich)이며 사용하기 전에 질소 기류하에 감압증류하여 -10 $^{\circ}\text{C}$ 에서 보관하여 사용하였다. 개시제로는 benzoyl peroxide (BPO, Aldrich)와 2,2'-azobis-(isobutyronitrile) (AIBN, Mallinckrodt), 입자안정제로는 부틸고무 (Kalene 800, Hardman chemical Co., isobutylene-isoprene copolymer (1.5 mol% 불포화도 함유, $\overline{M}_n = 5500$))와⁸ 캐나다 ICI사에서 제공받은 comb형태의 G-1007A (PHS 안정제, poly((12-hydroxy stearic acid)-methyl methacrylate-acrylic acid))/butyl acetate, aliphatic hydrocarbon, toluene의 33% 용액),¹⁰ 중합분산매는 2,2,4-trimethyl pentane (TMP, Mallinckrodt)와 *n*-heptane (시약 1급, 덕산화학)을 정제함이 없이 그대로 사용하였다.

분산 중합.⁸⁻¹⁰ 본 연구에서 사용한 분산중합공정은 2단계 비수계 분산중합으로서 PMMA seed 라텍스 제조공정과 PMMA seed-core 라텍스 제조공정으로 구성한다.

1단계 분산중합 (PMMA Seed 라텍스 제조): PMMA seed 라텍스는 부틸고무를 안정제로 사용하여 제조하였다. 20 g의 부틸고무를 300 mL TMP에 용해하여 500 mL 3구 둥근 플라스크에 부가한 후 질소기류하 75 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다. 10분 후 0.4 g의 BPO를 첨가하고 100 rpm의 교반속도하에서 1시간 동안 방치한 후 2 mL의 MMA를 한꺼번에 부가하여 20분간 중합을 행하였다. 그후, 0.44 g의 BPO를 부가하고 이어서 42 g의 MMA를 FMI feed pump (fluid metring Inc.)를 사용하여 30분에 걸쳐 서서히 부가하였다. MMA부가종료시 중합계가 우유와 같은 라텍스상으로 전환하였으며 75 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20시간 이어서 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 중합반응을 진행한 후 실온으로 냉각하여 100 mesh망으로 걸러 암갈색병에 보관하였다. 무시할 정도의 coagulum이 생성되었다.

PMMA Seed 라텍스의 세척. 2단계 중합공정으로 넘어가기 전에 PMMA seed 라텍스에 존재하고있는 과잉의 부틸고무를 제거하기 위하여 PMMA seed 라텍스와 동부피의 *n*-heptane을 첨가하여 5000 rpm의 교반속도의 원심분리기하에서 라텍스세척을 행하였다. 부틸고무가 용해된 상등액을 제거하고 새로운 *n*-heptane을 첨가하여 50 watt ultrason-

Table 1. Various Reaction Conditions Used in Second-stage Polymerization

X(g)	0		0.011		0.11	
Y (process)	batch	semi-continuous	batch	semi-continuous	batch	semi-continuous
Z(g)	0	0.29	0	0.29	0	0.29

ic cleaning bath에서 2분간 머문 뒤 위에서 서술한 과정을 5번 반복하였다.

2단계 분산중합 (PMMA Seed-Core 라텍스 제조): 10 g의 세척한 PMMA seed 라텍스 (19.7% 고형분)를 실온에서 100 mL 3구 둥근 플라스크에 부가하여 175 rpm의 교반속도, 질소기류하에서 Table 1에서 나타낸 바와 같은 AIBN 개시제 (X)를 첨가하였다. 10분후 반응기를 105 °C 항온조에 위치하고 단량체혼합물 (MMA/EGDMA/AIBN/G-1007A/*n*-heptane=6/Z/0.085/1.3/5 in gram)을 Table 1 (Y) 및 (Z)에서 표기한 바와 같이 회분식 및 반회분식 중합공정, 그리고 EGDMA 가교제의 량 (Z)에 따라 중합을 행하였다. 회분식의 경우 단량체혼합물을 일시에 반응기에 부가하여 3시간 동안 방치하여 중합을 완료하였으며, 반회분식 분산중합의 경우 FMI metering pump를 이용하여 2.5시간에 걸쳐 단량체혼합물을 부가한 후 이어서 2시간의 후중합후 중합반응을 종료하였다.

입자크기 및 입자형태. 본 연구에서 제조한 라텍스 입자의 크기 및 입자형태는 주사전자현미경 (SEM, Jeol Jsm 6400)을 사용하여 측정하였다. 합성한 라텍스 한 방울을 2~3 mL *n*-heptane에 희석하여 이중 한 방울을 aluminum stub위에 위치한 cover glass위에 떨어뜨려 충분히 건조한 후 금분으로 진공 증착하여 15 kV하에서 관찰하였다.

분자량 측정. 본 연구에서 제조된 라텍스입자의 분자량측정은 differential refractometer dectector가 장착된 gel permeation chromatography (Waters 510)를 이용하였다. 분자량측정은 35 °C, micro-styragel 칼럼 (pore size: 50, 500, 10000 Å), THF 용매를 사용하였다. 단분산 PMMA (5, 27, 107, 330 K)를 표준시료로, 시료농도 (0.2%), 시료 주사량 (200 µL), 흐름속도 (1.0 mL/min) 하에서 측정하였다.

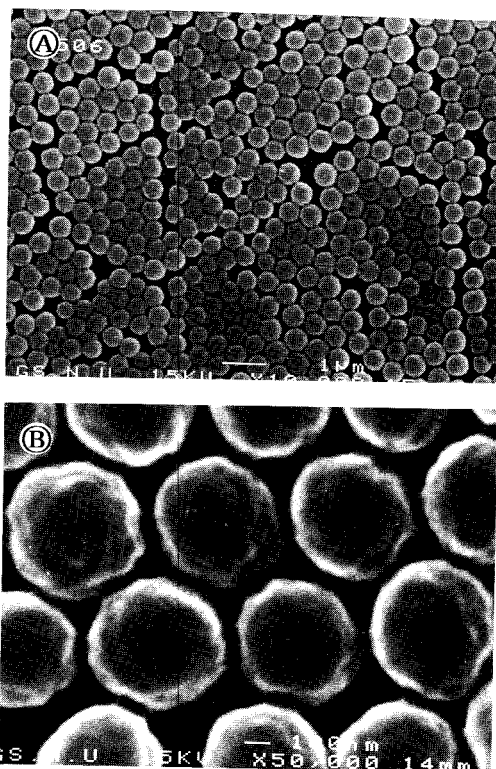


Figure 1. SEM micrographs of PMMA seed particles (A:10000, B:50000 in magnification).

결과 및 고찰

1단계 분산중합 (PMMA Seed 라텍스 제조). Fig. 1은 본 연구에서 제조한 PMMA seed 입자를 *n*-heptane으로 충분히 세척한 시료에 대한 주사현미경 사진으로 약 0.4 µm 입경크기의 단분산 분포를 나타낸다. 50000배 배율하에서의 입자표면은 매끄럽지 못하고 주름이 존재함을 보여준다. Winnik 등은^{15,16,22} 최근에 부틸고무를 안정제로 사용하여 비수계 분산중합에 의한 PMMA seed를 제조하여 형광분광법에 의한 입자 내부 모폴로지를 연구하였다. 이 보고에 따르면 중합초기에 부틸고무-graft-MMA가 생성되고 이들의 회합과정을 통해 핵생성이 일어나며 입자 성장은 주로 입자내 중합에 의해 진행된다고 알려져 있다. 또한, 최종 PMMA seed 입자내에는 부틸고무-graft-MMA 분자들이 3차원적으로 연결되어 있는 IPN (interpenetrating network)구조 또는

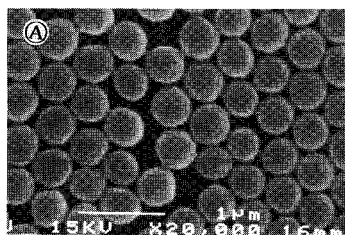
microdomain 형태를 갖는다고 보고하였다.²² 입자표면이 매끄럽지 못한 이유는 아마도 이와 같은 입자내의 IPN 구조로부터 기인하는 것 같다.

2단계 분산중합(PMMA Seed-Core 라텍스 제조). 본 연구에서의 관심은 2단계 중합과정 (PMMA seed-core)에서의 다양한 중합조건에 따르는 입자 모폴로지의 변화이다. Fig. 2는 Table 1과 위에서 서술한 중합조건에 따라 제조한 PMMA seed-core 라텍스입자들의 주사현미경사진이다. 회분식중합의 경우 (㉔~㉖) 가교제인 EGDMA 량에 따라 중합과정 및 최종 라텍스 외관의 차이를 보인다. EGDMA가 존재하지 않을 경우 (㉔, ㉕, ㉖) 중합초기에 첨가한 3가지 다른 량의 개시제에 상관없이 2단계 중합과정내 새로운 2차입자의 생성함이 없이 안정한 라텍스가 제조되었다. 또한, 이들 3가지 PMMA seed-core 입자표면 모폴로지는 모두 Fig. 1에서 나타낸 PMMA seed 입자표면과 유사함을 보인다. 즉, 입자표면이 매끄럽지 못하고 주름이 존재함을 보여준다. 반면에 0.29g의 EGDMA가 첨가되었을 경우 (㉗, ㉘, ㉙) 중합초기에 첨가한 3가지 다른 량의 개시제에 상관없이 중합도중 라텍스상이 불안정해지면서 전체가 coagulum을 형성하였다. 이들 coagulum은 주사현미경사진에서 보여주는 바와 같이 PMMA seed-core입자 주위에 2차로 생성한 작은 입자에 의한 것 같다. 즉, 가교제-단량체혼합물로 포화팽윤된 PMMA seed입자내에서 주로 중합이 일어나 우선적으로 반응성이 큰 EGDMA의 주된 중합반응으로 가교 입자가 생성하며 이입자들의 단량체 팽윤의 어려움으로 분산상에 남아있는 단량체가 입자로의 확산이 어려워지며 이 단량체들은 분산상에서 새로운 입자핵을 생성하여 성장하기 시작한다. 입자가 성장하면서 입자안정제의 공급이 충분하지 않을 경우 기존입자와의 회합이 일어나며 이 회합과정이 심할 경우 전체가 coagulum이 생성한다.

반회분식중합의 경우 (㉚~㉜) 가교제인 EGDMA 량과 중합초기에 첨가한 개시제량에 따라 중합과정 및 최종 라텍스 외관의 차이를 보인다. EGDMA가 존재하지 않을 경우 (㉚, ㉛, ㉜) 중합초기에 첨가한 3가지 다른 량의 개시제에 상관없이 2단계 중합과정내 새로운 2차입자의 생성이 없이 안정한 구상의 라텍스가 제조되었다. 그러나, 입자표면의 주름도를

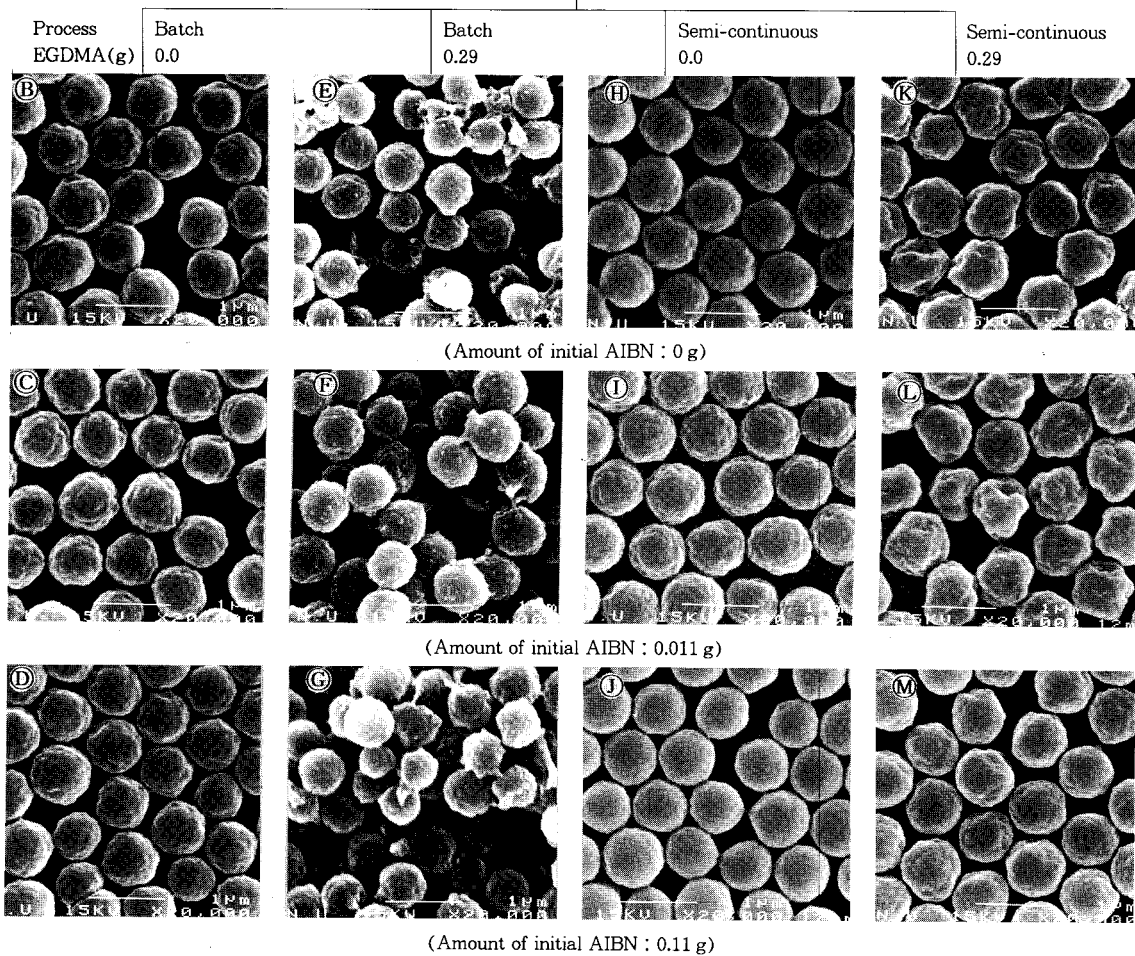
관찰해 볼 때 중합초기에 첨가한 개시제의 량에 따라 영향을 미침을 발견하였다. 즉, 개시제량이 0.011 g 이하에서는 Fig. 1에서 보여준 PMMA seed 입자표면과 유사한 정도의 주름도를 보이거나 개시제량이 0.11g에서는 입자표면이 비교적 매끄러움을 보인다. 본 합성에서 사용한 반회분식중합의 반응조건은 항상 고분자미립자가 단량체에 부족한 상태 (starved condition)로서 천천히 반응기에 도입되는 단량체혼합물은 도입되는 즉시 분산상을 거쳐 PMMA seed 입자로 확산된다. 이 때 분산상에 용해되어 있는 개시제농도가 높으면 PMMA seed입자내 또는 입자표면층에서 중합이 일어나기 전에 분산상에서 중합반응이 진행하여 저분자량의 고분자들이 생성석출하고 이 때 2차로 생성하는 입자생성조건이 배제될 경우 기존입자표면에 포획 또는 쌓여 있는 형상의 매끄러운 표면을 갖는 고분자 미립자가 형성할 것이다. 따라서 개시제량이 0.11 g에서는 중합반응이 주로 분산상에서 일어나며 개시제량이 0.011 g이하에서는 주로 PMMA seed 입자내 및 입자표면층에서 단량체를 흡수하여 중합이 일어나는 것으로 추측된다. 0.29 g의 EGDMA가 첨가되었을 경우 (㉗, ㉘, ㉙) 또한 중합초기에 첨가한 3가지 다른 량의 개시제에 상관없이 2단계중합과정내 새로운 2차입자의 생성함이 없이 안정한 라텍스가 제조되었다. 그러나 입자형태 및 표면의 모폴로지는 가교제인 EGDMA 및 중합초기에 첨가한 개시제의 량에 따라 큰 영향이 있음을 관찰하였다. 즉, 0.29 g의 EGDMA 가교제농도하에서 0.011 g 이하의 AIBN을 사용하였을 때 (㉗, ㉘) 입자표면 주름이 깊고 입자형태가 건포도와 같은 외관을 보이거나, 0.11 g의 AIBN하 (㉙)에서는 상대적으로 좀더 구상의 매끄러운 입자표면을 나타내었다. 중합공정에 따른 2단계중합과정 (중합초기 AIBN: 0.011 g)에서의 입자의 성장과정을 관찰하기 위하여 중합시간에 따른 시료채취 및 형성된 입자의 전자현미경사진을 Fig. 3에 실어 놓았다. 이 2단계중합들은 모두 중합전과정에 걸쳐 새로운 2차입자의 생성함이 없이 PMMA seed입자로부터 성장함을 보여준다. 회분식중합의 경우 중합시작후 10분만에 생성한 PMMA seed-core 입자크기 및 표면형태가 중합종료시까지 동일함을 보여준다. 반회분식중합의 경우 가교제 존재여부에 상관없이 성장하고 있는 PMMA seed-core 입자의 크기는

First-stage polymerization (PMMA seed particles)



105 °C
175 rpm

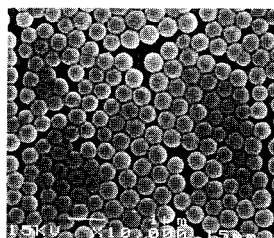
Monomer mixture
• MMA (6 g)
• *n*-heptane (5 g)
• AIBN (0.085 g)
• G-1007-A (1.3 g)
• EGDMA (0 g, 0.29 g)



Second-stage polymerization (PMMA seed-core particles)

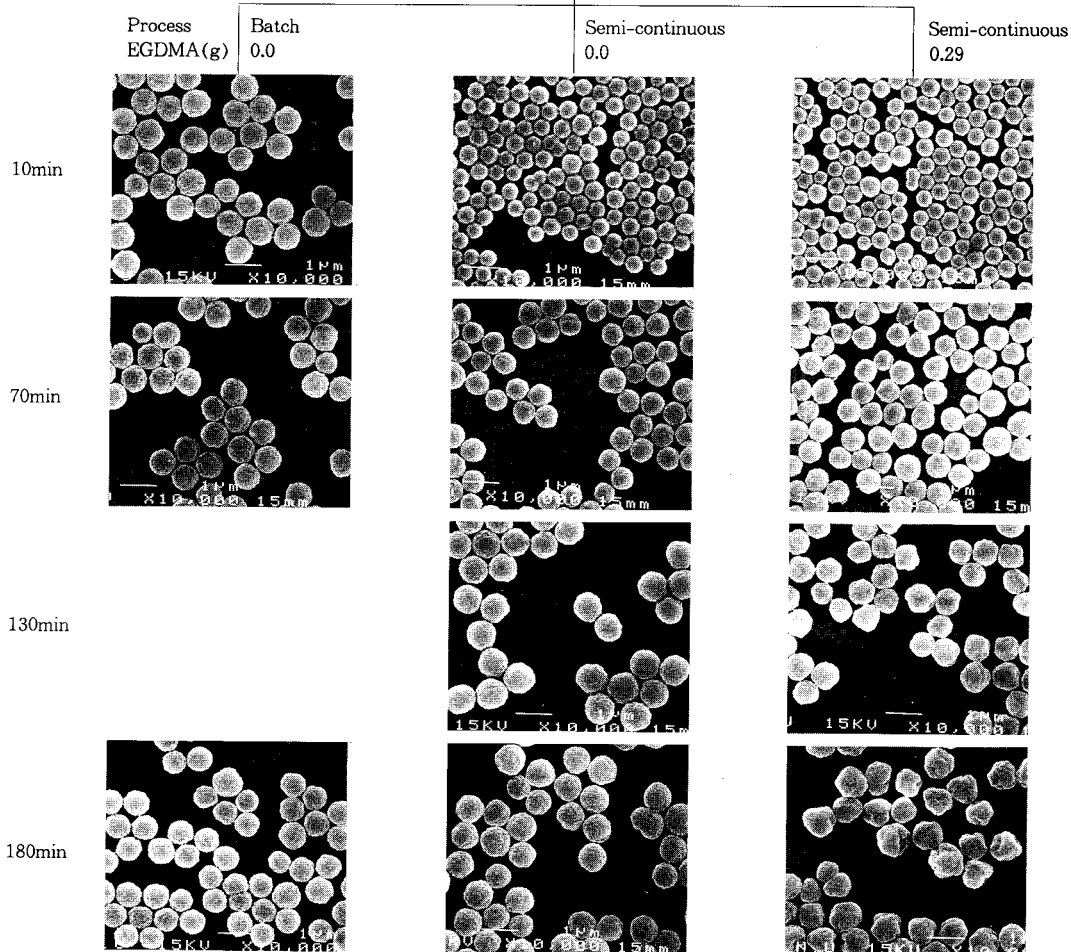
Figure 2. SEM micrographs of PMMA seed-core particles prepared by Table 1 (20000 in magnification).

First-stage polymerization (PMMA seed particles)



105 °C
175 rpm

Monomer mixture
• MMA (6 g)
• *n*-heptane (5 g)
• AIBN (0.085 g)
• G-1007-A (1.3 g)
• EGDMA (0 g, 0.29 g)



Second-stage polymerization (PMMA seed-core particles)

Figure 3. SEM micrographs of PMMA seed-core particles prepared by batch and semi-continuous polymerization with reaction time (Initial AIBN: 0.011 g).

중합시간에 비례하여 증가함을 보인다. 또한, 가교제가 존재하지 않는 경우, 2단계 중합과정내내 성장하고 있는 PMMA seed-core 입자의 표면 morphology는 Fig. 1③에서 보여 주는 PMMA seed입자의 표면 morphology와 유사함을 보인다. Fig. 3에서 보여 주는 것과 같이 전포도와 같은 입자의 형성은 입자들간의 회합에 의한 것이 아니라 PMMA seed 입자표면 부근에서의 중합¹⁸⁻²⁰ 및 가교도에 따른 상분리에²¹ 기인하는 것으로 생각된다. 중합초기 개시제가 0.011 g 이하의 반회분식중합인 경우 천천히 반응기에 도입되는 가교제-단량체혼합물은 도입되는 즉시 PMMA seed 입자표면 부근에서 중합이 주로 일어나며 계속해서 추가되는 가교제-단량체혼합물은 PMMA seed 입자표면층에서 계속 흡수하여 중합과 상분리가 진행되어 궁극적으로 입자표면이 쭈글쭈글한 전포도와 같은 고분자 미립자가 생성한다. 반면에, 2단계 중합초기 개시제가 0.11 g에서는 입자모양이 비교적 구형이고 입자표면이 좀더 매끄러운 고분자 미립자가 생성하였다. 이에 대한 이유는 아마도 분산상에서 주로 중합이 진행하여 생성석출한 고분자들이 기존입자 표면에 포획 또는 쌓이기 때문으로 생각한다.

Barrett 등은^{12,14} comb형태의 poly(12-hydroxy stearic acid-graft-methyl methacrylate) 안정제하에서 MMA의 비수계 분산중합을 행하여 이들의 동력학 및 중합기구를 연구하였다. 이들은 중합초기 용액중합에 의해 생성한 올리고머들이 안정제의 흡착으로 안정한 입자핵을 생성한 후 분산상의 단량체를 흡수, 흡착하여 입자내에서 주로 중합을 진행한다고 보고하였다. 그리고 분산상에서 생성한 자유 라디칼은 분산상에서 2~3개 단량체와 반응하기 전에 기존입자핵에 포획되어 입자내에서 흡수한 단량체와 중합반응을 진행한다고 알려져 있다. 또한, Barrett 등이 제조한 PMMA 라텍스입자는 concentric형태를 갖는다고 보고되어 있다.⁶ 반면에 본 연구에서 제조한 PMMA seed입자는 입자내에 부틸고무-graft-MMA 분자들이 마치 실핏줄같이 3차원적으로 연결되어 있는 IPN구조를 갖는다고 알려져 있다.^{15,16,22} 분산중합은 유화중합과 비교하여 중합 중에 분산상의 단량체 농도가 높고 고분자입자로의 단량체확산이 용이하므로 분산상에서의 용액중합이 배제되는 조건, 즉 고분자입자내에서 중합이 주로 일어날 경우 중합 속도가

Table 2. Average Molecular Weight and Molecular Weight Distribution

	polymerization process	initial AIBN (g)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	P.D.I
PMMA seed			99771	208404	2.09
PMMA seed-core	batch	0	102001	209245	2.05
		0.011	93910	198209	2.11
	semi-continuous	0.11	73550	171653	2.33
		0	53491	121306	2.40
		0.011	46274	109034	2.12
		0.1	37784	91119	2.31

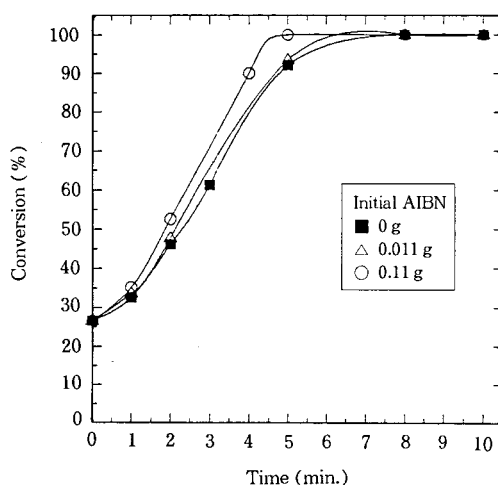


Figure 4. Conversion vs time curves for batch polymerizations carried out at 3 different initial AIBN levels at the second stage.

빠를 것으로 생각된다.^{12,14-16,24} 즉, 분산상에 생성하는 고분자의 용해도, 분산상에 존재하는 개시제농도 및 중합공정에 따라 중합장소 및 중합속도가 크게 영향을 받는다. 분산상이 생성되는 고분자에 대해 양용매라면 주로 분산상에서 용액중합이 일어나며 중합속도가 느려질 것이다. 반면에, 분산상이 고분자에 대해 비용매라면 주로 고분자입자표면 및 입자내에서 중합이 진행되어 빠른 중합속도를 보일 것이다.

Table 2는 가교제없이 3가지 다른 개시제농도하에서 회분식 및 반회분식중합에 의해 제조된 PMMA seed-core 입자의 분자량 측정결과이다. 일반적으로 회분식중합에 의해 생성한 고분자입자의 분자량은 반회분식에 의한 분자량보다 약 2배 크며 중합 시작후 Fig. 4에서 보는 것과 같이 약 10분내에 중합이

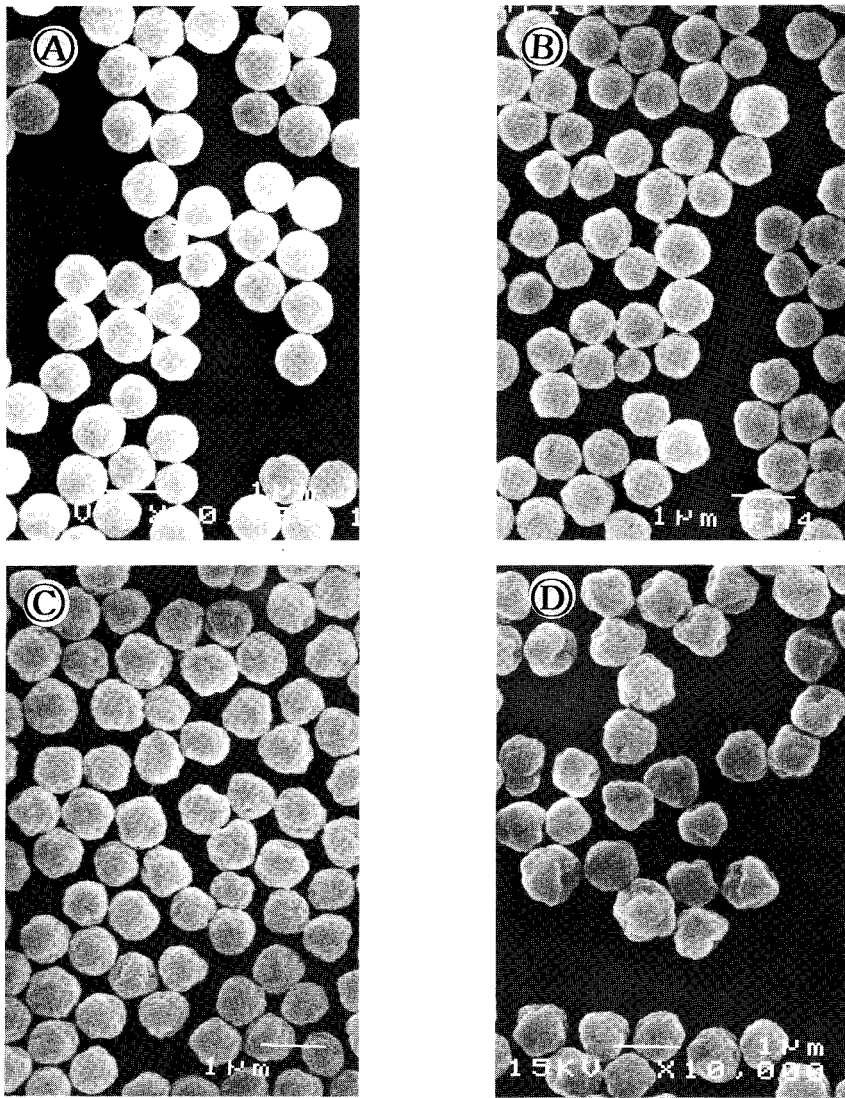


Figure 5. SEM micrographs of PMMA seed-core particles prepared by semi-continuous polymerization with 4 different feeding time of monomer mixture (Initial AIBN: 0.011 g, EGDMA: 0.29 g): ① 7, ② 20, ③ 40, ④ 180 in minutes.

완료될 정도로 중합속도가 대단히 빨랐다. 또한 양쪽의 중합공정 모두 초기개시제량이 증가함에 따라 분자량은 감소하였다. 이와 같은 결과는 회분식중합의 경우 주로 단량체로 포화팽윤된 입자내에서 중합이 일어나고, 반회분식의 경우 단량체가 부족한 상태의 입자표면 부근에서 중합이 일어남을 암시해 준다.¹⁸⁻²⁰ 초기개시제량이 적으면 적을수록 입자내에서 주로 중

합이 진행하며 초기개시제량이 많으면 많을수록 분산상에서의 중합이 많이 일어나며 비교적 분자량이 작은 고분자들은 분산매에 석출하여 궁극적으로 기존입자에 쌓이게 된다.

Fig. 5는 2단계 반회분식 분산중합에서 단량체혼합물 부가시간에 따르는 생성한 PMMA seed-core 입자의 전자현미경사진이다. 단량체혼합물 부가시간

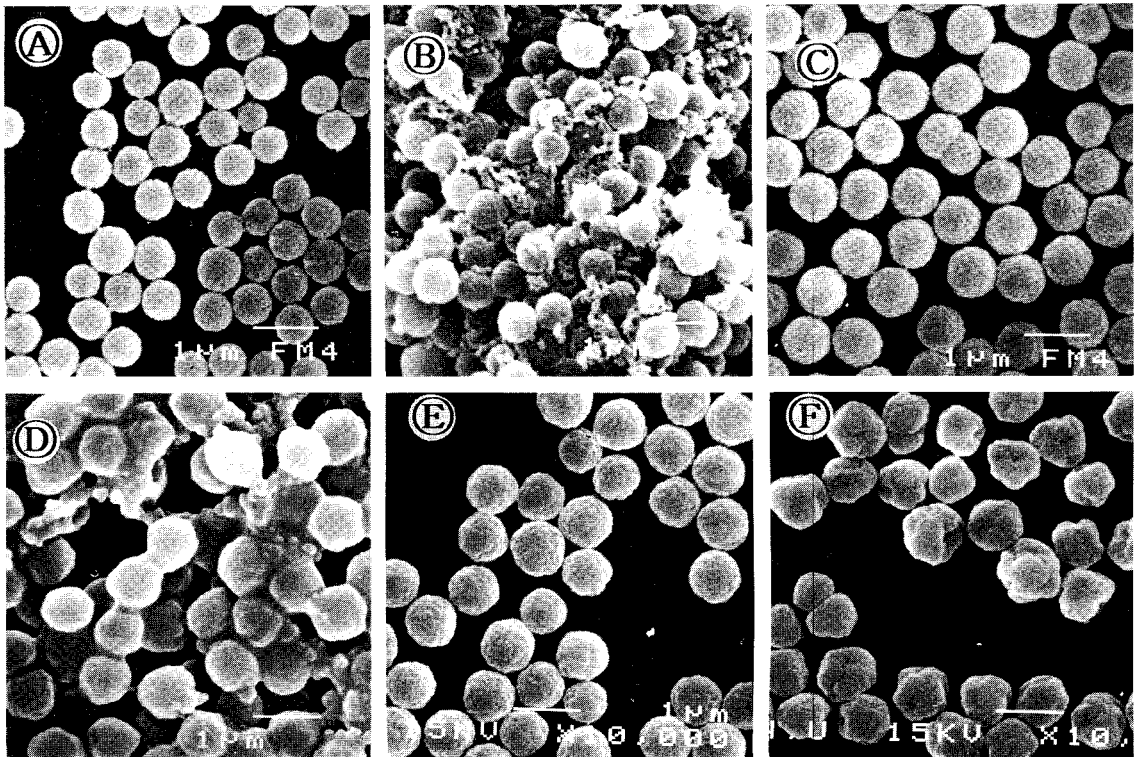


Figure 6. SEM micrographs of PMMA seed-core particles prepared by semi-continuous polymerization with/without EGDMA at 3 different reaction temperatures 70, 85, and 105 °C (Initial AIBN: 0.011 g): (A) 70 °C, EGDMA 0 g/(B) 70 °C, EGDMA 0.29 g/(C) 85 °C, EGDMA 0 g/(D) 85 °C, EGDMA 0.29 g/(E) 105 °C, EGDMA 0 g/(F) 105 °C, EGDMA 0.29 g.

이 7분 이상일 경우 2차 생성입자가 발견됨이 없이 안정한 라텍스가 제조되었다. 일반적으로 단량체혼합물 부가시간이 증가함에 따라 입자표면에 상분리가 심화됨을 보인다.

Fig. 6은 2단계 반회분식 분산중합에서 가교제인 EGDMA 농도에 따르는 3가지 다른 중합온도효과에 대한 PMMA seed-core 입자의 전자현미경사진이다. 가교제가 첨가되지 않은 중합에서는 중합온도에 상관없이 구상의 안정한 라텍스가 제조되었다 (A, C, E). 반면에 0.29 g의 EGDMA가교제가 함유된 경우 중합온도가 105 °C인 경우에만 건포도와 같은 외관의 안정한 라텍스가 제조되었을 뿐 (F) 85 °C 이하의 중합온도에서는 위에서 언급한 가교제 존재하에 회분식중합과 같이 2차로 생성한 작은 입자들과 함께 모두 coagulum이 생성하였다 (B, D). Fig. 7은 가교제가 첨가되지 않은 2단계 반회분식중합에서

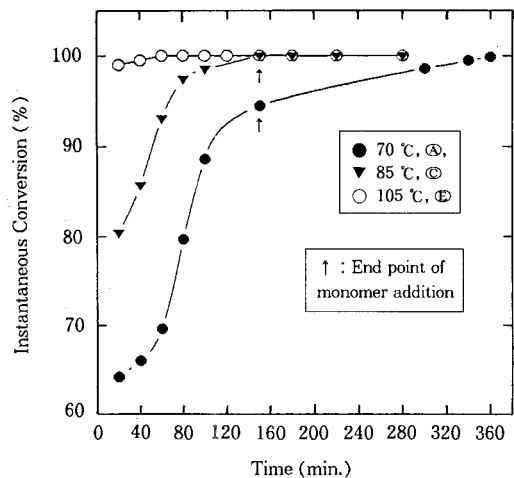


Figure 7. Instantaneous conversion vs. time curves for the second-stage polymerizations of (A), (C), and (E) in Fig. 6.

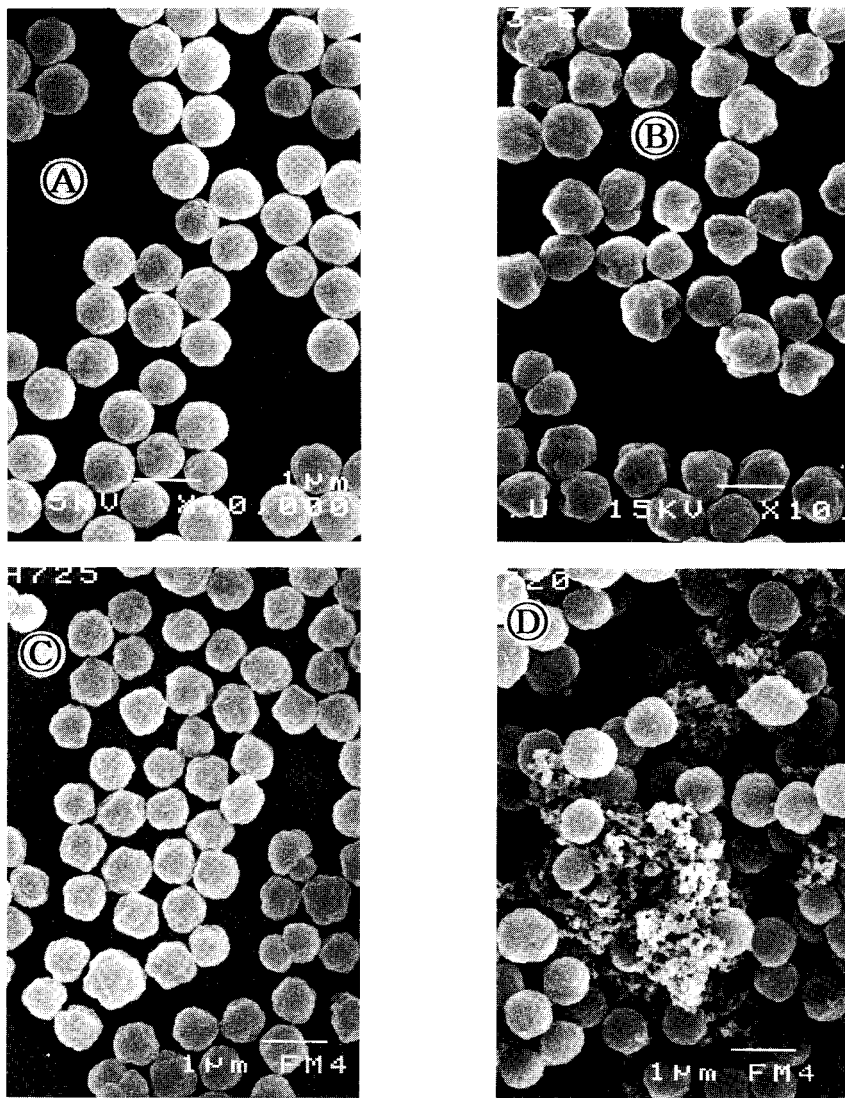


Figure 8. SEM micrographs of PMMA seed-core particles prepared by semi-continuous polymerization with 4 different EGDMA concentration (Initial AIBN:0.011 g): (A) 0, (B) 0.29, (C) 0.73, and (D) 1.45 in gram.

3가지 다른 중합온도에서의 중합시간-순간전환율에 대한 곡선이다. 중합온도 105 °C에서는 2단계 중합 전과정에 걸쳐 거의 100%의 단량체 전환율을 보이는 반면에, 70 °C와 85 °C에서는 2단계 중합초기의 전환율이 약 60~70%이고 중합시간에 따라 미반응 단량체가 축적하여 단량체혼합물의 부가가 종료되는 시점까지 순간전환율 100%에 미치지 못하였다. 만일 가교제가 함유될 경우 Fig. 7과 같이 중합온도가

낮고 순간전환율이 저조하면 미반응 단량체가 반응기 내에 축적되어 위에서 설명한 가교제 존재하에 회분식중합과 같이 2차로 생성한 작은 입자와 더불어 co-agulum이 형성할 것이다 (Fig. 6B, D).

Fig. 8은 2단계 반회분식 분산중합에서 가교제인 EGDMA 농도에 따르는 PMMA seed-core 입자의 전자현미경사진이다. EGDMA 0.73 g 이하에서는 2차로 생성한 작은 입자가 없이 안정한 라텍스가 제조

되었다. 반면에 1.45 g의 EGDMA에서는 중합도중 2차로 생성한 작은 입자와 더불어 전체가 coagulum 이 형성되었다.

결 론

부틸고무를 안정제로 사용하여 비수계 분산중합에 의해 0.4 μm 크기의 직경을 갖는 단분산의 PMMA seed를 제조하였다. 또한 PMMA seed를 사용하여 다양한 2단계 분산중합조건하에서 다양한 입자 모폴로지를 갖는 PMMA seed-core 미립자들을 제조하였다. 주사현미경사진과 분자량측정, 중합시간-전환율 곡선을 고찰한 결과 PMMA seed-core 라텍스입자의 표면 모폴로지는 2단계 중합에서의 중합초기 개시제의 농도, 중합공정, 가교제의 농도, 단량체 부가시간, 중합온도 등에 크게 영향을 받는 것을 확인하였다. 건포도와 같이 입자표면이 주글쭉글한 입자는 반회분식공정에 의해 0~0.011 g의 AIBN, 0.29 g의 EGDMA, 150분의 단량체 부가시간, 105 °C의 중합온도의 조건하에서 생성되었다. 건포도와 같은 입자의 생성은 입자들간의 회합에 의한 것이 아니라 단량체가 부족한 상태에서 PMMA seed 입자표면층에서의 중합 및 가교도에 따른 상분리에 의한 것으로 생각된다. 반면에 입자표면이 상대적으로 매끄러운 입자는 반회분식공정에 의해 0.11 g의 AIBN, 0 g의 EGDMA, 150분의 단량체 부가시간, 105 °C의 중합온도의 조건하에서 생성되었다. 이와 같은 입자는 도입되는 단량체가 주로 분산상에서 중합이 진행함으로서 분자량이 작은 고분자들이 생성하고 이들이 분산상에 석출하여 궁극적으로 기존입자 표면에 포획 또는 쌓여 생성하는 것으로 생각된다.

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

참 고 문 헌

1. Y. Almog, S. Reich, and M. Levy, *Br. Polym. J.*, **14**, 131 (1982).
2. C. K. Ober, K. P. Lok, and M. L. Hair, *J. Polym. Sci.*,

- Polym. Lett. Ed.*, **23**, 103 (1985).
3. Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1187 (1988).
4. A. J. Paine, *J. Colloid Interface Sci.*, **138**, 157 (1990).
5. S. Shen, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 1393 (1993).
6. R. H. Ottewill, "Polymer Colloids in Nonaqueous Media", J. W. Goodwin and R. Buscall, Eds., p. 3-9, Academic Press, 1995.
7. K. E. J. Barret and H. R. Thomas, *J. Polym. Sci., A1*, **7**, 2621 (1969).
8. B. Disnayaka, M. A. Winnik, and M. D. Croucher, *J. Colloid Interface Sci.*, **136**, 552 (1990).
9. K.-C. Lee and M. A. Winnik, *Korea Polymer Journal*, **2** (1), 47 (1994).
10. K.-C. Lee, M. A. Winnik, and Tze-Chi Jao, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **32**, 2333 (1994).
11. B. J. Williamson, R. Lukas, M. A. Winnik, and M. D. Croucher, *J. Colloid Interface Sci.*, **119**(2), 559 (1987).
12. K. E. J. Barrett, Ed., "Dispersion Polymerization in Organic Media", Wiley, New York, 1975.
13. L. Antl, J. N. Goodwin, R. D. Hill, R. H. Ottewill, S. M. Owens, S. Papworth, and J. W. Waters, *Colloids and Surfaces*, **17**, 67 (1987).
14. K. E. J. Barrett and H. R. Thomas, *J. Polym. Sci., Part A1*, **7**, 2621 (1969).
15. 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.
16. 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.
17. M. Okubo, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 45 (1982).
18. R. A. Wessling and D. S. Gibbs, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A7**(3), 647 (1973).
19. J. J. Krackeler and H. Naidus, *J. Polym. Sci., Part C*, **27**, 207 (1969).
20. K. C. Lee, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 3133 (1991).
21. J. W. Vanderhoff, H. R. Sheu, and M. S. El-Aasser, in "Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and Their Applications", F. Candau and R. H. Ottewill,

- Eds., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1990.
22. O. Pekcan, M. A. Winnik, and M. D. Croucher, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 1011 (1983).
23. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2995 (1986).
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).