

폴리(메틸 메타아크릴레이트) 입자 크기 및 분자량 제어에 따른 의치상 재료로서의 기계적 물성 변화

양경모* · 정동준*,**†

*성균관대학교 응용화학부 고분자시스템공학과, **서울대학교 지능형생체계면공학센터
(2003년 6월 23일 접수, 2003년 9월 18일 채택)

Mechanical Properties of Denture Base Resin through Controlling of Particle Size and Molecular Weight of PMMA

Gyeongmo Yang* and Dong June Chung**†

*Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University,
300, Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Kyeonggi 440-746, Korea

**Intellectual Biointerface Engineering Center, Seoul National University,
28-22 Yeongeun-dong, Jongro-gu, Seoul 110-749, Korea

†e-mail : djchung@skku.edu

(Received June 23, 2003; accepted September 18, 2003)

초록 : 의치상 레진 (틀니)의 기본 물질로 사용되는 폴리(메틸 메타아크릴레이트) (PMMA) 입자를 폴리(비닐 알코올) (PVAL)을 안정제로 사용하여 현탁중합법으로 중합하였고, PVAL 농도와 교반속도, 공단량체의 도입에 따른 PMMA의 입자 크기 변화 및 분자량의 변화를 관찰하였다. 또한 합성된 PMMA 수지와 메틸 메타아크릴레이트 단량체를 이용하여 고체/액체 비 (P/L ratio)를 2:1 로 하여 병상물을 제조하고, 일정한 가압성형 조건하에서 제작된 시편으로 수지의 입자 크기 및 분자량에 따른 PMMA에 기초한 틀니용 수지의 기계적 물성 변화를 관찰하였다. 그 결과 평균입자 크기가 100 μm 이하에서는 분자량이 커질수록 기계적 물성이 높게 나타났으며, 그 이상인 영역에서는 분자량에 상관없이 입자 크기가 증가할수록 기계적 물성의 저하 현상이 관찰되었다. 아울러 중합시 교반속도와 PVAL의 농도를 조절하여 크기와 분자량을 조절 가능하였는데, P/L 부피비가 2인 조건에서 제조된 열경화성 틀니용 수지로 이용되는 입자의 평균크기는 100 μm 정도가 적절하며, 분자량은 3.0×10^5 전후가 적절함을 알 수 있었다.

ABSTRACT : Poly(methyl methacrylate) (PMMA) particles, denture base resin, were synthesized by suspension polymerization through control of polymerization conditions (stabilizer concentration, co-monomer concentration, and the agitation speed) and evaluated changes in molecular weight and particle size. We also investigated their mechanical properties of compression-molded samples which were from synthesized polymer powder mixed with methyl methacrylate (MMA) solution. under the condition of volumetric ratio as 2:1 (PMMA powder and MMA solution). The results shows that the mechanical properties were mainly affected by particle size over 100 μm (in particle size) and by molecular weight under 100 μm (in particle size). From these results, we concluded that the most appropriate particle size of PMMA powder for heat-cured denture base resins is around 100 μm . and its molecular weight is around 300000 (M_n).

Keywords : PMMA particle, suspension polymerization, poly(vinyl alcohol), denture base resin, particle size.

1. 서론

열중합형 틀니용 수지에 이용되는 중합체 분말은 폴리(메틸 메타아크릴레이트) (PMMA) 입자를 근간으로 하여 분자량 $4.0 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^5$, 비중 1.19, 크기 50~

250 μm 인 입자가 주로 사용되며, 이러한 크기를 가지는 입자의 제조에는 현탁중합법이 가장 적절한 중합법이며, 특히 이는 중합체 분말을 제조하는 일반적인 방법인 유화, 분산, 현탁중합법 등의 불균일계 중합법 중에서도 일반적으로 10~1000 μm 정도의 큰 중합체 입자를

제조하기에 가장 적당한 방법이다.¹⁻³

현탁중합법으로 아크릴계 단량체를 기초로 한 입자의 형성은 1931년에 Bauer와 Lauth가 처음으로 소개하였으며, 그 간의 연구 결과로부터 현탁중합에서 개시제는 단량체 상에 용해되고, 단량체는 물과 같은 분산매에 분산되어 단량체 유적을 형성한 상태에서 중합 반응이 진행되는 특성을 지니고 있음이 보고되어져 있다.⁴

일반적으로 중합에 사용되는 단량체의 부피 분율은 0.1~0.5의 범위를 가지며 낮은 단량체 부피 분율에서는 중합 반응을 확인하기 쉬우나 경제적으로 실용적이지 못하며, 높은 부피 분율에서는 단량체 유적을 안정화시키기 어렵기 때문에 입자 크기를 제어하기가 어려운 점들이 보고되어 있다.⁵

한편, 현탁중합에서 사용되는 안정제는 tricalcium phosphate와 같은 수불용성 무기재료와 hydroxy ethyl cellulose, 폴리(비닐 알코올) (PVAL)과 같은 수용성 고분자의 두 그룹으로 나누어진다.

본 연구에서는 PVAL를 사용하여 실험하였는데, PVAL의 안정화 특성은 PVAL의 농도, 분자량, 가수분해 정도에 따라 다르며, 낮은 분자량의 PVAL를 사용하였을 경우가 높은 분자량의 PVAL를 사용하였을 경우에 비해 더욱 안정된 현탁액을 얻을 수 있다. PMMA의 현탁중합 시에 높은 분자량의 PVAL를 사용하여 중합을 진행하였을 경우에는 명확히 구분된 구형의 입자를 얻을 수 있으나, 낮은 분자량의 PVAL를 사용하였을 경우에는 클러스터가 형성됨이 알려져 있으며, 메틸 메타아크릴레이트 (MMA)의 현탁중합에서 가수분해 정도에 따른 영향은 가수분해 정도가 88%가 96%보다 안정한 현탁액을 형성하고, 얻어진 입자 크기가 더 작아짐이 보고되어져 있다.^{6,8} 하지만, 상술한 바와 같이 중합 조건의 변화가 형성되는 입자의 기초적인 특성에 지대한 영향을 끼치며 나아가 성형물의 특성에 까지 영향을 미침에도 불구하고, 틀니용 수지로 사용되는 PMMA의 입자가 갖는 제 성질 (입경, 분자량, 크기분포 등)들과 성형 후의 의치상 재료에서 나타나는 제반 물성과의 상관관계에 관한 구체적인 연구는 미진한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 PMMA의 입자 크기와 분자량 조절이 틀니용 수지의 물성 변화를 유발하는 주요 요인으로 인식하여, 단량체 농도를 일정하게 유지하면서 PVAL의 농도와, 교반속도를 조절하여 얻어진 입자를 이용하여 일정 비율로 단량체 용액과 혼합하여 가교제를 배제한 상태에서 가압성형법으로 시편을 제조하고 입자 크기에 따른 틀니용 수지의 기계적 물성과의 관계 및 입자의 분자량에 따른 기계적 물성의 변화를 상용품 (가교제 함유)과 함께 비교 검토하여 틀니용 수지로서

최적인 물성을 나타내는 PMMA 입자의 중합조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험

시약. 중합금지제가 0.5 ppm 함유된 MMA (Junsei Chem., Tokyo, Japan)를 사용하기 전에 정제하여 사용하였다. 정제는 분액깔대기에 MMA를 넣고 5 wt% NaOH 용액으로 수회 세척한 후, 증류수로 중성이 될 때까지 수회 세척하여 중합금지제를 제거한 다음, MgSO₄를 첨가하여 잔존 수분을 제거하고 0 °C로 유지되는 냉장고에 보관하였다가 사용하기 전 CaH₂와 CuCl를 소량 첨가하고 질소기류 하에서 감압증류 (38 °C, 55 mmHg)하여 사용하였다. 중합금지제가 0.5 ppm 함유된 *n*-buthyl methacrylate (*n*-BuMA; Junsei Chem., Tokyo, Japan)는 MMA와 동일한 방법으로 정제하였고, 사용하기 전 감압증류 (40 °C, 8 mmHg)하여 사용하였다. 개시제로 benzoyl peroxide (BPO; Aldrich Chem., Milwaukee, USA)는 다음과 같이 정제하여 사용하였다. 즉, 상온에서 BPO를 클로로포름에 용해시킨 후, 같은 부피의 메탄올을 가하여 서서히 침전시켜 여과 후 20 °C로 유지되는 진공오븐에서 24시간 건조 후 사용하였다. PVAL (Fluka Chem., Buchs, Switzerland)는 86~89 mol%의 가수분해 정도를 가지며 수평균 분자량이 100000인 PVAL를 사용하였고, 현탁중합의 반응을 정지하기 위해 사용한 하이드로퀴논, 메탄올 및 기타 시약들은 여분의 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

장치. 자체 제작한 5 L 용량의 회분식의 4구 둥근 플라스크 반응기와 60~2000 rpm의 속도범위를 가지는 기계식 교반기를 사용하였고, four-bladed propeller type 스테인레스제 회전날개를 3단으로 장착한 길이 50 cm의 샤프트를 사용하였다. 5 L 반응기용 가열기와 400 °C까지 ±0.1 °C로 온도조절 가능한 온도조절기를 사용하여 반응 온도를 조절하였다. 온도조절기를 연결한 반응기용 가열기에 반응기를 넣고, 회전날개가 부착된 샤프트를 teflon stirrer bearing에 끼워 반응기와 교반기에 장착하고, 냉각기와 질소흡입관, 온도조절기에 연결된 온도계를 반응기에 장착하였다. 자세한 반응기와 교반기의 구조는 Figure 1에 나타내었다.

현탁중합. 냉각기, 교반기, 온도계 및 질소흡입관을 장착한 5 L 용량의 회분식 중합 반응조에 소정량의 PVAL가 용해된 증류수 (3 L)를 넣고 질소기류 하에서 반응조의 온도가 70 °C에 도달하였을 때 BPO (15 g)를 용해시킨 단량체 용액을 가한 다음 다양한 교반 조건하에서 중합을 실시하였다. 중합시작 5분 후 질소흡입관을

액체면 위로 올려 기포가 발생하는 것을 방지하였다. 반응의 종결은 1 g/L 메탄올의 하이드로퀴논 용액 2 L 를 반응기에 첨가하여 반응을 종결하였으며, 얻어진 입자는 증류수와 메탄올로 각각 두 번씩 세척 후 생긴 슬러리와 엉킨 입자를 제거한 다음 40 °C로 유지되는 진공오븐에서 하루 동안 건조한 후 밀봉 보관하였으며, Table 1에 현탁중합 조건을 표시하였다.

가압성형. 합성된 중합체 입자와 액상인 MMA와의 체적비를 2:1 (무게비 2.5:1)로 혼합하여 병상물 (dough)을 형성하였다. PTFE 재질의 비이커에 중합체 분말 50 g을 정량한 후, MMA 21 mL에 BPO 0.2 g을 용해시킨 MMA

용액을 진공혼합기로 잘 혼합하여, 3~6분 사이에 형성된 병상물을 10×10 cm의 가압성형용 몰드에 넣고, 가교제가 첨가되지 않은 상태에서 65±1 °C 유지되는 가압성형기에서 6 M/T의 압력을 가하여 90분 중합시킨 다음, 100 °C에서 90분간 더 반응을 시킨 후, 가압성형기에서 몰드를 꺼내 상온에서 3시간 동안 냉각시켜 몰드를 분리하여 시트상의 시료를 얻었다.

한편 비교를 위한 대조군으로서는 시판 중인 Paladent® 20 (5%의 가교제 함유, Heraeus Kulzer, Germany)를 사용하여 동일한 방법으로 시편을 제작하였다.

시편 제조. 가압성형하여 얻은 시트를 다이아몬드 칼로 자른 후, 사포 (No. 200과 2200)를 사용하여 480 rpm에서 표면을 연마하였고, 연마시 표면의 해중합 및 미반응 단량체의 유실을 막기 위해 물을 이용하여 윤활 및 냉각하였다. 굴곡시험용 시편은 ISO 178 규격에 의거하여 길이를 두께의 20 배로 한 100 mm×10 mm×5 mm (L×W×H)로 제조하였다. 충격시험용 시편은 50 mm×4 mm×10 mm의 규격으로 제조하였고, 1.5 mm 깊이의 V 노치를 내어 실시하였다.

특성 분석. 입도분석기 (Shimadzu SALD-2001, Kyoto, Japan)를 이용하여 입자 크기분포 및 평균 입자 크기를 확인하였다. Gel permeation chromatography (GPC; Waters HPLC 515 system, column; Waters HR-3, 4, 5)를 사용하여 용매로 클로로포름을 이용한 칼럼에서 1 mL/min의 유속으로 측정하여 중합체의 상대적인 평균분자량을 구하였다. 재료의 굴곡 강도와 굴곡 탄성률을 측정하기 위하여 ISO 178에 의거한 three-point bending 실험을 실시하였다. Instron사의 만능시험기 (UTM 4467, USA)를 사용하였으며, 이때 cross-head 속도는 5 mm/min 이었고, span 거리는 시편 두께의 16배인 80 mm로 하여, 1 kN의 load cell을 이용하여 수행하였다. 부하 (loading)에 따른 변위 (displacement) 그래프를 얻었으며, 굴곡 탄성률은 파단이 일어나는 최대 부하 값의 0.25~0.35 범위에서 탄성률 값을 계산하였다. 충격 강도를 측정하기 위하여 Iinius Olsen사의 충격시험기 (Model 92T, USA)를 이용하여 Pendulum capacity 0.912 kg과 impact velocity 3.46 m/sec에서 izod 충격 시험을 실행하였고, 각 시료 당 4개 시편을 측정하여 평균값을 구하였다.

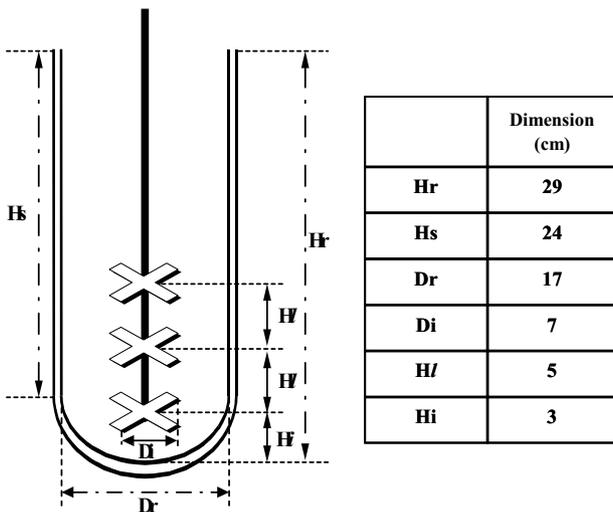


Figure 1. Schematic diagram of round bottomed glass reactor and three layered four-bladed propeller type impeller.

Table 1. Reaction Conditions for Suspension Polymerization of MMA and MMA/Comonomer

code name	stabilizer con (g/L water)	water (L)	MMA (mL)	n-BuMA (mL)	agitation speed (rpm)
A-1	0.5	3	300	-	400
A-2	1	3	300	-	400
A-3	1.5	3	300	-	400
A-4	2	3	300	-	400
A-5	3	3	300	-	400
B-1	2	3	300	-	200
B-2	2	3	300	-	300
B-3	2	3	300	-	360
B-4	2	3	300	-	420
B-5	2	3	300	-	480
C-1	2	3	285	15	360
C-2	2	3	270	30	360
C-3	2	3	255	45	360
C-4	2	3	240	60	360
C-5	2	3	210	90	360

3. 결과 및 토론

안정제의 농도에 따른 입자 크기의 변화. Figure 2에는 대조군으로 사용한 Paladent® 20 및 A-5 시료의 모양을 주사형 전자현미경 (SEM; Hitachi-2200, Tokyo, Japan)을 이용하여 관찰한 결과를 나타내었다. 대조군의 입자들에

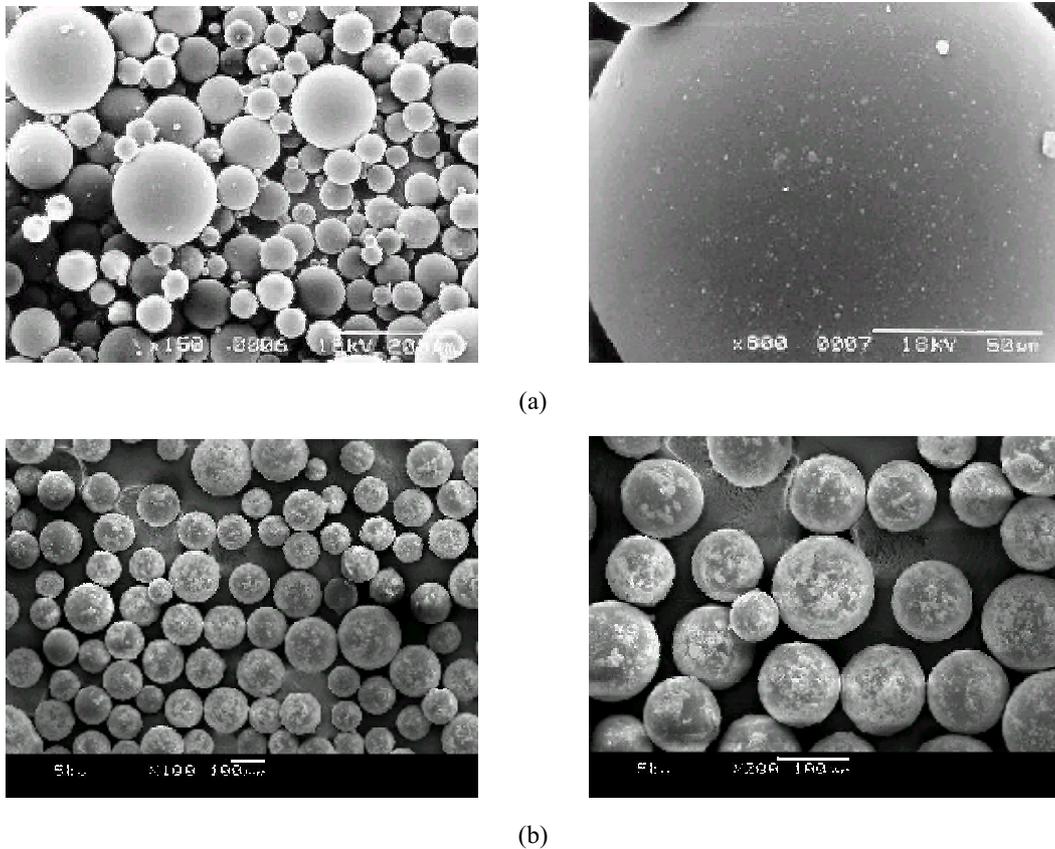


Figure 2. SEM images of control particle (a; Paladent® 20) and synthesized PMMA particle (b; A-5).

비해 비교적 균일한 크기를 갖는 입자들이 합성되었음을 알 수 있었다.

Figure 3는 Table 1에 정리한 A계열의 현탁중합 조건으로 중합한 입자들에서 나타나는 PVAL의 농도에 따른 최종 평균 입자 크기의 변화와 입자 크기 분포를 보여주고 있다.

Figure 3에서는 안정제인 PVAL의 농도가 증가할수록 입자 크기 및 크기 분포가 감소함을 확인할 수 있었다. 즉, 낮은 PVAL 농도에서는 PVAL가 입자 표면에 덜 흡착되어 입자 크기가 커지게 되는 것이며, 높은 농도에서는 PVAL가 입자표면에 고농도로 흡착되어 입자와 분산매 사이의 계면장력이 낮아진 결과 입자 크기가 작아지게 되는 것이다. 이런 경향은 폴리스타이렌의 현탁중합에서 PVAL의 농도에 따른 계면장력의 변화 (PVAL의 농도에 따라 계면장력 및 입자 크기의 변화가 비선형 관계에 있음)에서도 확인할 수 있었고,^{8,9} 실험 결과로부터 현탁액을 안정화시켜 입자를 얻는데 필요한 PVAL의 최소 농도는 0.5 g/L임을 알 수 있었으며, 그래프에서 나타내지는 않았지만 0.4 g/L로 실험하였을 때 포도송이처럼 엉킨 클러스터를 얻었다. 또한 5 g/L

이상 과량의 PVAL를 사용한 경우에는 중합 후 입자를 분리하는데 상당한 시간이 필요하여 적합하지 않음을 알 수 있었다.

교반속도에 따른 입자 크기의 변화. Figure 4는 Table 1에 정리한 B 계열의 조건 하에서 실시한 중합체의 입자 크기와 크기분포를 나타내는 그래프인데, PVAL의 농도를 2 g/L로 고정시키고 서로 다른 교반속도로 실험한 결과이다. 그래프에서 나타나지 않은 B-1과 B-5는 중합과정동안 현탁액의 안정성이 떨어져 포도송이처럼 엉킨 클러스터 상태로 얻어졌다. 이전의 연구에서 조사되었듯이,⁸ 너무 낮은 교반속도에서는 단량체 유적의 응집이 우세하게 일어나므로 입자 크기가 커지고, 너무 높은 교반속도에서는 입자표면에 흡착된 PVAL가 탈착되어 계면장력이 증가하게 되고, 그 결과 현탁액의 안정성이 떨어지는 현상이 유발되어 입자 크기가 증가한다고 보고되어져 있다. 또한 Figure 4에서 나타난 것처럼 클러스터가 생성되지 않는 300~420 rpm 영역에서는 PVAL가 입자표면에 흡착되어 응집과 분쇄사이의 동적 평형을 유지하므로 안정한 현탁중합물을 얻을 수 있었으며, 이 안정화된 영역에서는 최종 입자 크기는 교

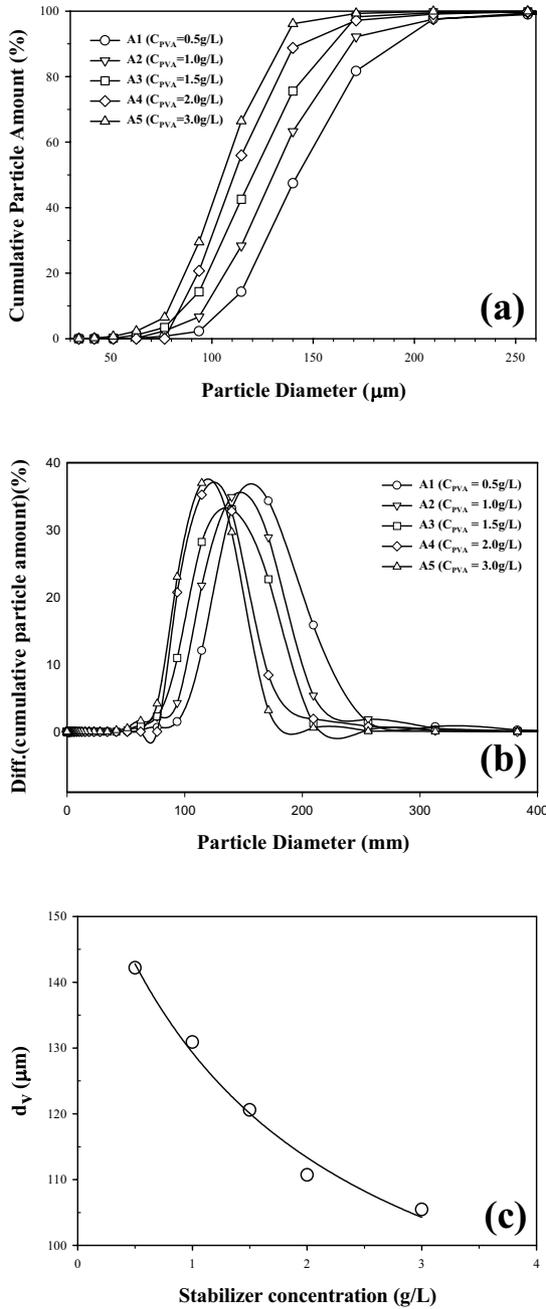


Figure 3. Cumulative particle size distribution (a), normal particle size distributions (b) and average particle diameter (d_v , c) as a function of PVAL concentration in A series.

반속도가 증가할수록 선형적으로 감소하고 입자 크기 분포 또한 감소하는 경향을 나타내었다.

공단량체 도입에 따른 입자 크기의 변화. Figure 5는 *n*-BuMA와 MMA를 공중합하여 얻은 중합물의 입자 크기와 크기분포를 나타낸 것이다. 중합조건은 PVAL 농도 3 g/L, 교반속도 360 rpm, 반응온도 70 °C로 하여 중

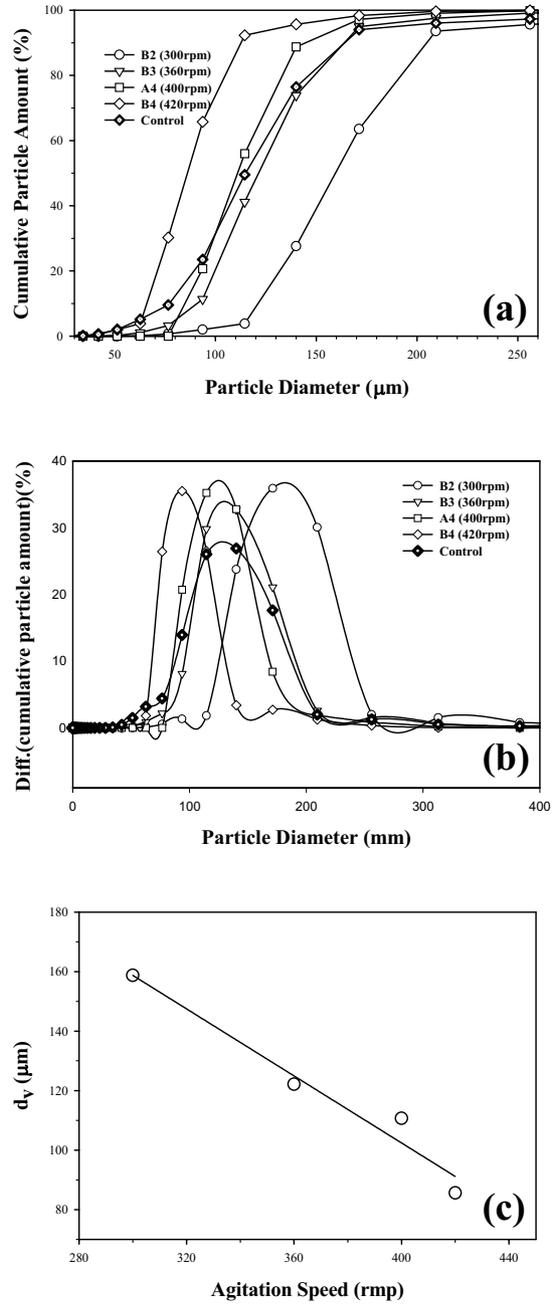


Figure 4. Cumulative particle size distribution (a), normal particle size distributions (b) and average particle diameter (d_v , c) as a function of agitation speed in B series.

합하였으며, 단량체 조성중 *n*-BuMA의 조성비가 증가할수록 입자 크기 및 크기 분포가 커짐을 알 수 있었다. 이것은 *n*-BuMA의 소수성이 MMA보다 크기 때문에 단량체 상에서의 *n*-BuMA 농도가 높아질수록 단량체 유적은 더 소수성을 띠게 되며 결국 안정화시키는데 더 많은 PVAL의 흡착이 필요하게 되어 입자 크기는 커지게 되는 것이다. 또한 C-5의 경우 그래프에서 나타

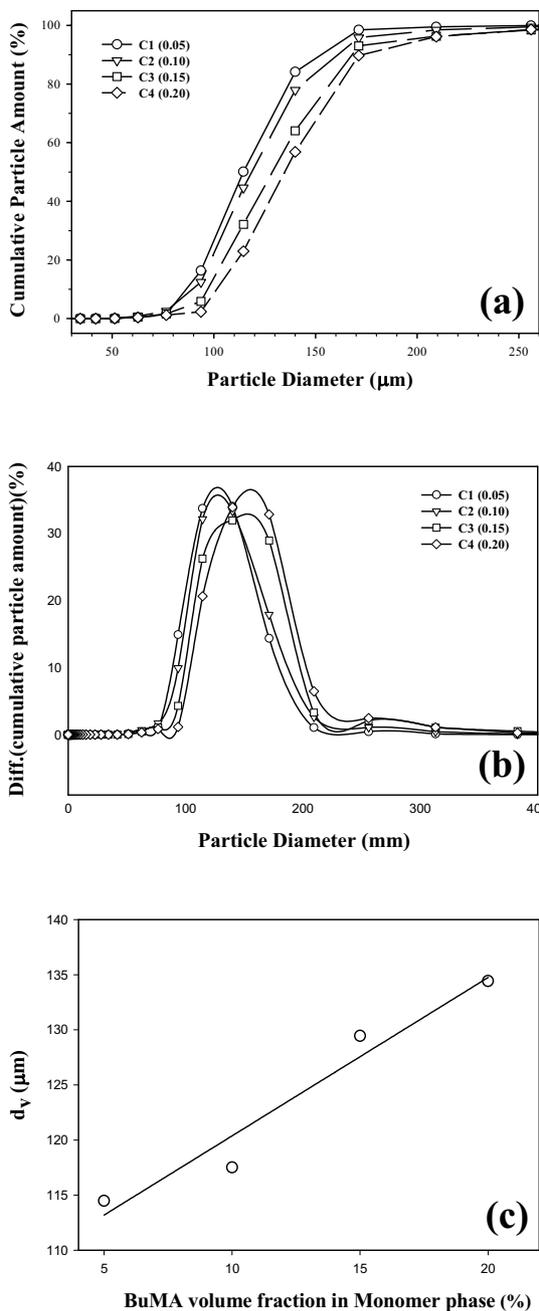


Figure 5. Effect of *n*-BuMA concentration on cumulative particle size distribution (a), normal particle size distribution (b) and average particle diameter (d_v , c) of C series.

나지 않았지만 *n*-BuMA 부피분율을 0.3으로 중합한 경우에 해당하며, 이 경우 클러스터가 아닌 하나의 뭉쳐진 덩어리로 얻어졌다. 이 현상은 *n*-BuMA의 낮은 유리전이 온도 (T_g)에 기인한 것으로 여겨진다. 실제 *n*-BuMA의 단일중합체는 T_g 가 20 °C 부근인데 반하여 MMA의 단일중합체는 105 °C 부근으로서 두 단량체의 공중합

으로 얻어진 공중합체의 T_g 는 *n*-BuMA의 농도가 높아질수록 낮아지게 된다. Figure 5를 보면 안정된 영역 (*n*-BuMA 부피분율 0~0.2 사이)에서의 중합에서는 *n*-BuMA의 부피분율이 증가할수록 입자 크기가 선형적으로 증가함을 확인할 수 있었다. Figure 6은 공중합한 입자의 수소핵자기공명분석 (^1H -nuclear magnetic resonance; ^1H -NMR) 결과를 나타낸 것이며 MMA의 $-\text{OCH}_3$ 기의 proton에 해당하는 3.6 ppm에서 나타나는 피크와 *n*-BuMA의 $-\text{OCH}_2-$ 기의 proton에 해당하는 4.0 ppm에서 나타나는 피크의 면적 비를 따로 표시하였다 (Table 2). 결과로부터 *n*-BuMA와 MMA의 공중합체는 거의 랜덤 공중합체의 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었고, 무정형 고분자의 블렌드와 랜덤 공중합체의 T_g 를 예상하는데 널리 이용되는 이론적인 계산식인 Fox equation (1) 과¹⁰ Pochan 등이¹¹ 제안한 식 (2)를 이용하여 공중합체의 예상되는 T_g 를 Table 2에 함께 나타내었다.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

$$T_g = W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2} \quad (2)$$

여기서 W_1, W_2 는 공중합체에서의 각 성분의 무게분

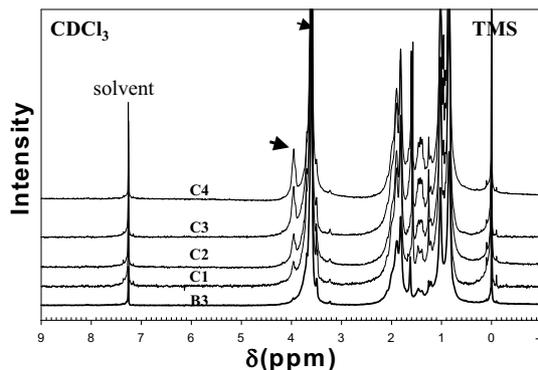


Figure 6. ^1H -NMR spectrum of MMA/*n*-BuMA copolymers.

Table 2. NMR Peak Ratio Between MMA and *n*-BuMA in Copolymer

	B-3	C-1	C-2	C-3	C-4
peak area ratio ($A_{3.6\text{ppm}}/A_{4.0\text{ppm}}$)	1	1	1	1	1
peak area ratio ($A_{4.0\text{ppm}}/A_{3.6\text{ppm}}$)	0	0.0605	0.0793	0.1065	0.1202
estimated T_g (°C)					
eq. 1	105	70.7	65.0	58.8	56.3
eq. 2	105	95.3	92.7	89.3	87.7

율에 해당하며 T_{g1} 과 T_{g2} 는 각 단일중합체의 T_g 에 해당한다. 보통 랜덤 공중합체의 T_g 는 식 (1)에서 구한 것보다 높게 나타나고, 식 (2)로 구한 값보다는 낮게 나타나게 되어, 두 식으로부터 구한 값의 범위 내에 존재하

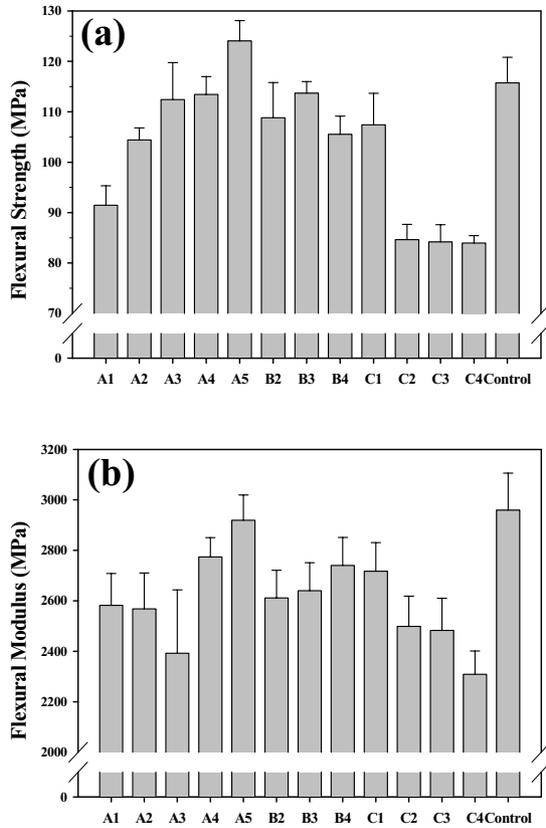


Figure 7. Flexural properties of PMMA based denture base material (PMMA based particles made by suspension polymerization) after compression molding: (a) Flexural strength and (b) Flexural modulus.

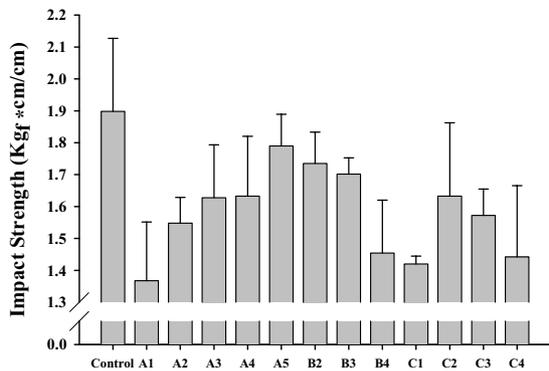


Figure 8. Results of the impact test for PMMA based denture base material after compression molding under the powder/liquid ratio of 2.

게 되나, 얻어진 공중합체의 T_g 를 시차주사열량계 (differential scanning calorimeter; DSC)로 분석한 결과, C-1을 제외하고는 식 (2)에서 구한 값에 비해 낮은 T_g 값을 나타내었다. 이는 C-1의 경우 *n*-BuMA의 공중합에의 기여도가 크지 않은 결과로서 Figure 7, 8에 나타난 바와 같이 C-1의 기계적 특성은 B계열의 특성값과 유사하게 나타나는 결과와도 상응한다. C-5의 경우 *n*-BuMA의 농도가 높아 중합온도인 70 °C 보다 공중합체의 T_g 가 낮게 되어 중합이 진행되는 동안 단량체 유적이 고체 상태로 되지 않고 겔 상태로 되어 교반봉에 달라붙게 되어 하나의 덩어리를 형성하였다.

입자의 분자량. Table 3은 얻어진 중합체들의 분자량 및 분자량 분포를 나타낸 것이다. M_n , M_w , PI는 각각 수평균 분자량, 무게평균 분자량 및 분자량분포를 지칭한다. A계열은 PVAL 농도를 변화시켜 중합한 것으로 분자량 및 분자량분포가 일정치 않고 2.6×10^5 에서 3.1×10^5 사이의 M_n 값을 가지며 PI는 2.78 에서 3.54 사이의 범위 내에서 나타났다. 일반적인 현탁중합의 경우 안정제 농도가 분자량과 분자량분포에 미치는 영향은 미미한 것으로 알려져 있다. B, C계열 또한 A계열과 유사하게 교반속도 및 공중합 반응에 의한 분자량과 분자량분포의 변화는 미미한 것으로 나타났으며, 참고로 비교대상인 대조군 (Paladent® 20)의 PMMA 입자는 M_n 은 3.1×10^5 , PI는 2.64의 값을 지니고 있음이 확인되었다.

현탁중합에 있어서 단량체 유적 하나 하나가 벌크 반응속도를 따르기 때문에 분자량의 조절은 PVAL 농도, 교반속도보다는 개시제의 농도를 조절함이 훨씬 효과적임을 시사하고 있다. 본 연구에서는 개시제의 농도를 단

Table 3. Molecular Weight of Polymer Beads Synthesized at Different Polymerization Conditions

code name	M_n	M_w	PI
Control	313200	827400	2.64
A-1	289700	1027800	3.54
A-2	303500	856400	2.82
A-3	262100	879000	3.35
A-4	273400	816700	2.98
A-5	310200	882800	2.78
B-1	-	-	-
B-2	289600	768000	2.65
B-3	322300	867500	2.69
B-4	215600	605100	2.80
B-5	-	-	-
C-1	287500	857900	2.98
C-2	265000	791100	2.98
C-3	296500	883900	2.98
C-4	294000	963400	3.27
C-5	-	-	-

량체 대비 0.5 wt%로 고정시켜 실험하였는데, 일반적으로 현탁중합에서 적용하는 개시제 농도인 0.1~0.5 wt%의 범위에 상응한다.

기계적 물성. Figures 7과 8은 Table 1의 각 현탁중합 조건으로 얻은 입자를 이용하여 제조한 시편의 굴곡시험과 충격시험 결과를 막대그래프로 나타낸 것이다.

A계열의 굴곡 강도와 충격 강도를 보면 A-1에서 A-5로 갈수록 기계적 물성이 높게 나타났으며 이는 입자 크기에 기인한 것으로 보인다. 입자 크기는 A-1에서 A-5로 갈수록 작아지는데, 병상물 제조 시 작은 입자가 더 큰 표면적을 가지고 있기 때문에 액상인 MMA에 대해 용이한 젖음성을 가지게 되며, 따라서 MMA가 더 빨리 입자에 확산되어 병상물 제조를 용이하게 하여, 그 결과 굴곡 강도가 증가하였음을 알 수 있었다.

B계열의 굴곡 강도와 충격 강도를 보면, 입자 크기보다는 분자량의 영향에 민감한 것으로 여겨진다. M_n 이 B-3가 가장 높은 3.1×10^5 을 나타냈으며 B-2 (2.9×10^5), B-4 (2.2×10^5) 순으로 분자량이 감소하는데 굴곡 강도 또한 같은 순으로 감소하는 일반적인 경향을 보이고 있다. C계열은 *n*-BuMA가 첨가됨에 따라 굴곡 강도 및 굴곡 탄성률이 감소하는 경향을 나타내고 있으며 이것은 *n*-BuMA가 MMA보다 T_g 도 낮고 커다란 치환체를 가지고 때문이다. 일반적으로 보다 연성을 나타내는 물질과의 공중합 시 인장 강도 및 굴곡 강도가 감소하는 결과와 상응하는 결과이다. *n*-BuMA가 첨가됨으로써 C-1 시료를 제외하고는 입자 크기의 증가와 연성을 나타내는 물질의 혼합으로 인한 굴곡 강도의 저하는 예상된 결과이지만, 충격 강도가 *n*-BuMA가 첨가됨으로써 감소하지 않고 최대값을 가지고 감소하는 것은 *n*-BuMA로 인하여 이 재료가 좀 더 유연하게 되었다는 것을 의미한다. 그러나 최대점 이후 충격 강도가 감소하는 것은, 무유화중합으로 중합한 poly(*n*-butyl acrylate)/PMMA core-shell 입자를 PMMA와 블렌드하여 물성의 변화를 관찰한 연구에서와 동일하게 core인 poly(*n*-butyl acrylate)를 가교하지 않고 블렌드하였을 때 PMMA보다 충격 강도가 감소하는 경우와 동일하다.¹²

또한 A-5, B-4를 비교하여 보면 입자 크기가 각각 105, 85 μm 이며 각각의 M_n 이 3.1×10^5 , 2.2×10^5 이다. A계열의 결과로 볼 때 크기가 작은 B-4가 더 높은 굴곡 강도를 나타내어야 하나, A-5가 더 높은 굴곡 강도를 가지는데, 이는 병상물 형성시 중합체 분말과 MMA와의 체적비 2:1에서는 평균 입자 크기가 100 μm 정도를 기준으로 그 이상의 크기에서는 입자 크기가, 그 이하의 입자 크기에서는 분자량이 굴곡 강도에 결정적으로 영향을 미치는 요소임을 알 수 있다. 즉, 병상물 형성 시 입

자가 MMA에 젖고 확산되는 속도가 체적비 2:1인 조건에서는, 100 μm 이하의 크기에서는 거의 일정하게 유지되고, 그 결과 입자 크기가 100 μm 이하에서는 크기보다는 분자량에 민감하게 영향받는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 현탁중합에서 얻어진 입자 크기 및 분자량에 따라 굴곡 강도 및 충격 강도의 변화를 확인하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 현탁중합 시 PVAL 농도와 교반 속도를 조절하여 입자 크기를 조절하였으며, PVAL의 농도가 커질수록 입자 크기 및 크기 분포가 작아졌다. 이는 PVAL 농도가 높아질수록 단량체 유적에 흡착되는 PVAL의 양이 많아져 단량체 유적과 물과의 계면장력을 낮추어 주어 입자 크기가 작아짐을 의미하는 것이다. 교반속도를 조절하여 입자 크기를 또한 조절하였는데 교반속도가 커질수록 입자 크기가 작아짐을 확인하였다.

n-BuMA와의 공중합에서는 단량체 혼합물에서 *n*-BuMA의 농도가 커질수록 입자 크기가 커짐을 알 수 있었고 이는 MMA보다 큰 *n*-BuMA의 소수성으로 인하여 단량체 유적을 안정화시키는데 더 많은 PVAL의 흡착이 요구되어지기 때문에 입자 크기가 커지는 것이다.

이렇게 제조된 입자로 틀니용 재료에 적용해보면, 100 μm 정도의 평균입자 크기를 기준으로 이보다 작은 크기에서는 분자량이 커질수록 기계적 물성이 높게 나타났으며, 이보다 큰 크기 영역에서는 분자량에는 상관 없이 입자 크기가 작아질수록 기계적 물성이 높게 나타났다. 이는 P/L 부피비가 2 (P/L 무게비 : 2.5)인 조건에서 제조된 열경화성 틀니용 수지로 이용되는 입자의 평균크기는 100 μm 정도가 적절함을 의미하며, 100 μm 보다 작은 크기에서는 단량체 용액에 대한 입자의 젖음성이 일정하게 유지되기 때문에 확산속도도 일정해지고, 따라서 입자 크기에 관한 영향이 배제되는 것이다.

감사의 글 : 본 연구는 보건복지부 보건의료개발사업의 중점연구지원사업 (HMP-99-E-10-0003)의 지원에 의해 수행되었음.

References

1. R. Arshady, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 717 (1992).
2. R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*, Academic, London, 1995.
3. I. Byun, Y. J. Cha, S. E. Shim, and S. Choe, *Polymer*

- (Korea), **22**(2), 201 (1998).
4. P. J. Dowding and B. Vincent, *Colloids and Surfaces*, **161**, 259 (2000).
 5. M. Munzer and E. Trommsdorff, *Polymerization Processes*, Wiley, New York, 1977.
 6. J. V. Dawkins, *Aqueous Suspension Polymerization. Chain Polymerization. II. In Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization & Application of Polymers*, Pergamon Press, Oxford, 1989.
 7. E. Mendizabal, J. R. Castellanos-Ortega, and J. E. Puig, *Colloids Surf.*, **63**, 209 (1992).
 8. N. Lazrak, N. L. Bolay, and A. Richard, *Eur. Polym. J.*, **34**, 1637 (1998).
 9. R. Olayo, E. Garcia, B. Garcia-Corichi, L. Sanchez-Vazquez, and J. Alvarez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 71 (1998).
 10. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley, New York, Vol **2**, p 357 (1992).
 11. J. M. Pochan, C. L. Beatty, and D. F. Hinman, *Macromolecules*, **11**, 1156 (1977).
 12. S. Han, J. Y. Kim, J. T. Mun, K. D. Suk, H. K. Choi, and C. K. Kang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**(1), 146 (1995).