

스티렌/노말 부틸 메타크릴레이트와 알루미나의 분산 공중합에 관한 연구

방현수* · 조을룡†

한국기술교육대학교 응용화학공학과, *수산고분자(주)

(2008년 6월 13일 접수, 2008년 8월 12일 수정, 2008년 8월 14일 채택)

A Study on Dispersion Copolymerization of Styrene/*n*-Butylmethacrylate and Alumina

Hyun Su Bang* and Ur Ryong Cho†

Department of Applied Chemical Engineering, Korea Institute of Technology and Education,
307, Gajeon-ri, Byeongcheon-myon, Cheonan-si, Chungnam 330-708, Korea

*Susan High Polymers Co., LTD.

602, Balsan-ri, Jeongnam-myon, Hwansung-si, Gyeonggi 445-960, Korea

(Received June 13, 2008; Revised August 12, 2008; Accepted August 14, 2008)

초록: 분산중합법에 의해 고분자 미립자를 합성하기 위해 스티렌과 *n*-butylmethacrylate가 알루미나와 함께 중합되었다. 스티렌과 *n*-butylmethacrylate의 비는 3 : 1이었고, 입자안정제는 poly(*N*-vinyl pyrrolidone), 중합 개시제로는 2,2'-azobis(isobutyronitrile)를 커플링제는 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane을, 분산매로 이소프로판올과 이온교환수를 70 : 30의 비로 사용하였다. TEM 사진을 통해 알루미나가 고분자 미립자에 분산되어 있음을 확인하였고 알루미나의 농도가 증가함에 따라 평균 입자경이 증가하였으며 입자경 분포는 감소되는 경향을 보였다. XRD 측정에 의해 알루미나의 농도 증가는 피크 강도와 2θ 값의 증가를 보였으며 TGA 측정으로 알루미나의 농도의 증가는 고분자 미립자의 내열성을 증가시킴을 알 수 있었다. 사용한 개시제의 반감기가 길수록 입자경은 감소하였고 입자안정제의 농도가 증가할수록 반응초기의 핵생성이 증가하여 입자경이 또한 감소함을 알 수 있었다.

Abstract: In order to synthesize polymer particle containing inorganic material, styrene and *n*-butylmethacrylate were copolymerized with alumina by dispersion polymerization. The weight ratio of styrene to *n*-butylmethacrylate was 3 : 1. A poly(*N*-vinyl pyrrolidone) was added as stabilizer. 2,2'-Azobis(isobutyronitrile) and 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane were used as initiator and coupling agent, respectively. The weight ratio of 70 : 30 of isopropanol to distilled water was used as dispersion medium. According to the TEM measurement, we could confirm that alumina was dispersed into the polymer particle. The increase of concentration of alumina resulted in enhancement of particle size, but decreased its distribution. By the XRD method, it was found that the increase of alumina concentration showed the increase of intensity in peak and the increased 2θ value. From the TGA measurement, the increase of alumina concentration caused high heat resistance of the polymer. With respect to the type of initiator, the longer half life of initiator, the smaller particle size. We also found that the increase of particle stabilizer concentration made the decreased of particle size due to the accelerated generation of polymer particle in the early stage of reaction.

Keywords: dispersion polymerization, particle size, styrene, *n*-butylmethacrylate, alumina.

서 론

분산중합은 연속상의 분산매에서 안정한 콜로이드를 형성하는 중합 방법이다. 분산매 안에서 입자안정제와 함께 개시제를 용해시킨 단량체는 완전히 녹아야 하고, 생성된 고분자는 불용이어야 한다. 이 때 반응 초기에 생성되는 올리고머들은 입자 안정제에 의해 입자핵으로

성장하게 된다. 하지만 분산중합의 중합 기구에 대해서 아직까지 정확히 밝혀지지는 않고 있다. Vanderhoff에^{1,2} 의해 제안된 메카니즘을 보면 분산중합에서의 입자 생성 메카니즘은 무유화중합에서의 생성 메카니즘과 동일하며 연속상으로 용해되어 있는 단량체와 중합 개시제에 의해 중합이 일어나고 중합도가 점점 증가함에 따라 연속상에 용해되지 않고 입자화되어 생성된다고 보고하였다. 분산중합에서 반응 초기에 중합 개시제로부터 생성된 자유 라디칼은 단량체와 결합-성장을 하거나 다른 라디칼과 종결 반응을 할 수 있으며 안정제와 사

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: urcho@kut.ac.kr

슬 이동제, 기타 첨가제들과 사슬 이동 반응을 일으킬 수 있다. 라디칼에 의해 생성된 올리고머가 입체 길이 이상으로 성장하면 더 이상 연속상에 용해될 수 없어 침전이 일어나며, 입자안정제의 도움으로 입자핵이 생성된다. 입자핵 생성 속도는 개시, 성장, 사슬 이동, 종결 반응 속도에 의해 결정되며 올리고머의 수와 성장 속도를 입자 생성 환경을 통제함으로써 조절할 수 있다. 또한, 입자 생성 환경은 중합 온도, 분산매의 용해도 상수,³ 교반 속도, 중합 개시제의 농도, 입자안정제의 농도, 단량체의 농도 등으로 통제할 수 있다. 입자핵 생성은 더 이상의 안정한 입자 생성이 없을 때까지 지속되며 성장 올리고머나 라디칼이 소멸된 고분자는 기존 입자에 흡착되거나, 입자 표면에 침전되어 하나의 입자로 성장하게 된다.

최근 연구되고 있는 유무기 복합 중합은 종래의 탄성 재료에 고분자, 금속, 세라믹 등과 같이 이종의 재료를 나노미터 수준(보통 1~100 nm)에서 복합 또는 결합시킨 신규 소재이다. 분산상의 크기가 100 nm 이하인 작은 입자를 균일하게 분산시키는 기술이 어려워 예전에는 주로 학문적인 흥미의 대상이었지만 현재는 급격한 기술력의 발전에 의해 상업화의 대상으로 각광받고 있다. 주로 사용되고 있는 소재는 점토, 산화알루미늄(알루미나), 이산화규소, 이산화티타늄, 산화아연, 이산화지르코늄, 인산염 등이다. 이들은 응용 분야에 따라 다양한 접목이 시도되고 있는 실정이다. 특히, 알루미나의 경우 최근 소량 첨가에 의한 열적, 기계적 강도 향상에 대한 연구 결과들이 많이 보고되고 있다. 또한, 전도성을 부가하고자 나노 은, 구리 등의 전도성 물질들도 이러한 *in-situ* 시스템에 많은 적용이 이루어지고 있다.^{5,6}

단분산 입경 분포를 갖는 구상 고분자 미립자는 공업적으로 많은 응용 가치가 있으며, 고부가가치를 지닌다. 또한 최근 들어 부쩍 수요가 늘어가는 유무기 복합물 역시 많은 수요처와 높은 부가가치를 가진다. 이러한 고분자 미립자를 제조하는 방법에는 여러 가지 비균일계 중합법이 있으나, 그 중 분산중합을 이용하여 제조하는 것이 입자 크기 및 분포, 분자량 조절 면에서 가장 바람직하다. 그러나, 일반적으로 산업계에서는 대부분 무기물과 유기 고분자를 단순 블렌딩하여 사용하고 있다. 하지만 그보다는 입자 내부에 무기물 입자를 분산시켜 그 결합력을 극대화시켜 준다면 보다 나은 물성을 기대할 수 있을 것이며 그렇게 제조하는 것 또한 분산중합법이 바람직하다. 이러한 방법의 한 예로 레이저 빔 프린터 토너를 수계 현탁 및 분산중합법으로 제조할 때 카본블랙 입자를 고분자 입자 내부에 포함시키는 방법을 들 수 있다.⁷ 현재 공업적으로 사용되고 있는 무기물의 종류는 매우 다양하다. 이런 다양한 무기물들의 각각의 특징에 따라 그 결과는 매우 다를 것이며 이런 연구가 많이 시도되고는 있지만 아직 활발히 진행되지 못하고 있다. 특히 알루미나는 가스 차폐성, 경도, 내습성, 내용제성, 내약품성, 내열성, 내화학성 등이 우수하여 많이 사용되고 있지만 유기 고분자와 비균일계 중합에 대한 연구는 거의 전무한 상태이다. 또한, 1~5 μm 크기의 고분자 입자 내부에 5~40 nm 크기의 무기물 입자를 재분산하여 위치시키는 방법에 대한 연구도 아직까지 활성화되고 있지는 않아 그에 대해 알려진 바가 별로 없는 실정이지만 앞으로 많은 연구와 개발이 수행될 것이라고 본다. 이번 연구에서는 극성 분산매에서의 스티렌-노말 부틸 메타크릴레이트와 무기질 특히 중합 상태가 가장 양호한 산화알루미늄과의 분산 공중합을 통하여 무기물과의 복합재료 제조를 위한 여러 가지 중합 인자와 관련한 입자의 크기와 분포도의 조절에 대하여 연구하고자 하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에 사용한 단량체는 스티렌(ST, Junsei)과 노말 부틸메타크릴레이트(*n*-BMA, 덕산화학)를 10% 수산화나트륨 수용액으로 세척하여 정제한 후 2 °C로 냉장 보관하여 사용하였다. 안정제로서 폴리비닐피롤리돈(PVP K-30, Junsei)을 정제없이 사용하였으며 개시제로는 2,2'-(azobis isobutyronitrile) (AIBN, Aldrich), benzoyl peroxide(BPO, 삼전순약공업), azo-bis(2,4-dimethyl valeronitrile) (ADVN, Dupont)을 침전법으로 정제하여 사용하였고, *tert*-butyl peroxy-2-ethylhexanoate(*t*-BPEH, 호성케멕스)는 정제없이 사용하였다. 분산매로서 물은 증류수(double-distilled deionized water)와 아이소프로판올(IPA, 덕산화학)을 정제없이 혼합하여 사용하였다. 커플링제로서 3-methacryloxy-propyl trimethoxysilane(MPTMS, Aldrich)을 정제하지 않고 사용하였다. 무기물로는 무기물 수분산액 제품인 Alumina sol(고형분 3%, 침탄메탈코팅)을 그대로 사용하였다.

분산중합. 75 °C로 고정된 항온조 내에서 100 mL erlenmeyer 삼각 플라스크를 사용하여 교반하면서 행하였다. 중합물들은 항온조 하부에 설치된 자력 교반기와 플라스크 내 마그네틱 바를 이용하여 120 rpm으로 교반시켰다. 먼저 비이커에 입자 안정제를 증류수에 용해시켰으며 여기에 또 하나의 분산매인 알콜과 무기물 분산액을 혼합하였다. 그리고, 다른 비이커에 개시제와 커플링제를 단량체에 용해시킨 후 이들을 준비된 100 mL erlenmeyer 삼각 플라스크에 혼합하여 넣고 완전히 균일한 상태가 되면 질소기류하에서 1분간 purging을 한 후 항온조에 넣어 중합하였다. 이 시점을 기준으로 24시간 동안 중합하였으며 냉각 후 여과하여 중량법으로 전환율과 겔 생성량을 측정하였다.

입자경 측정. 제조된 고분자 미립자의 입자 크기는 주사전자 현미경(SEM, Jeol사 JSM 6400)으로 촬영한 사진을 이용하여 측정하였다. SEM 촬영에 사용된 시료는 제조된 라텍스 한 방울을 5 mL 아이소프로판올에 떨어뜨려 입자안정제를 세척한 후 40 °C에서 하루 동안 건조하여 분말 형태로 만든 다음, 이것을 알루미나 스투드에 부착시킨 카본 테이프 위에 한 층으로 깔아서 제조하였다. 이 시료를 충분히 건조한 후 금분으로 진공 증착하여 15, 20 kV 하에서 촬영하였다. 입자들의 수평균, 중량평균 입자경 (\bar{D}_n, \bar{D}_w), 입경 분포도(particle size distribution, PSD)는 촬영한 사진 속의 적어도 100개 이상의 입자(N)를 재어 다음의 식 (1)에 의해 계산하여 얻었다.

$$\bar{D}_n = \frac{\sum_{i=0}^N D_i N_i}{N}, \quad \bar{D}_w = \frac{\sum_{i=0}^N D_i^4 N_i}{\sum_{i=0}^N D_i^3 N_i}, \quad \text{PSD} = \frac{\bar{D}_w}{\bar{D}_n} \quad (1)$$

입자형태 측정. 제조된 고분자 미립자의 입자형태는 XRD로 확인하였다. X선 회절 분석기(XRD, Rigaku사, D/MAX-2200 V X-ray Diffractometer-Cu tube 및 Graphite Monochromator 부착)를 사용하여 고분자 미립자 내부에 나노 크기의 무기물 입자의 존재 유무를 확인하였다. XRD는 SEM과 같은 과정으로 시료를 만든 다음 40 kV, 40 mA로 5~80°까지 측정하였다. 내·외부의 형태는 투과

전자 현미경(TEM, FEI사 TECNAI G2)으로 촬영한 사진을 통해 확인하였다. TEM의 경우는 SEM과 같은 과정을 통해 준비된 시료를 200 kV 하에서 촬영하였다. 획득한 사진을 통해 입자 개별의 외부 상태와 투명도, 무기물의 내부 존재 유무와 분산 상태를 확인하였다.

열분석. 제조된 고분자의 열적 성질 및 무기물 양의 변화에 따른 내열성 변화를 측정하기 위해 열중량 분석기(TGA, TA Instruments, TGA-2050)를 사용하여 측정하였다. TGA는 20~500 °C까지 분당 20 °C의 속도로 승온하여 측정하였다.

결과 및 토론

알루미늄 농도에 의한 영향. Table 1에서 알루미늄이 포함되지 않은 1-1과 알루미늄이 0.34% (6.67 g sol) 포함된 1-4를 통해 각

각 2.09 μm와 1.40 μm의 단분산 미립자를 합성할 수 있었다. 알루미늄을 포함하는 1-4의 평균 입자경이 1-1의 평균 입자경의 67% 정도로 줄었는데 이는 커플링제로 표면이 유기화된 나노 알루미늄이 반응 초기에 올리고며와 함께 보다 빠른 시간 내에 많은 입자 핵을 만들었으므로, 최종 미립자의 평균 입자경을 감소시킨 결과라 예상된다. 입자 내부에서 나노 크기의 알루미늄 입자의 분산 상태는 Figures 1, 2로 확인하였다. Figure 1에서와 같이 무기물 입자가 첨가되어 있지 않은 1-1은 고분자 미립자 내부에 아무것도 존재하지 않는다. 그러나, Figure 2에서 알루미늄이 첨가된 1-4에서 미립자 내부에 존재하는 알루미늄 입자들을 확인할 수 있었다. 알루미늄 농도에 따른 입자 모양의 변화는 Figure 3의 SEM 사진으로 나타내었고, 평균 입자경과 입경 분포, 겔 생성량은 Table 2와 Figure 4에 나타내었다. 또한, 알루미늄 농도 증가에 따른 열적 성질의 변화와 X선 회절 분석 결과는 Figures 5와 6에 나타내었다.

Table 1. Recipe with Concentration of Alumina

No.		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
Monomer	ST	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	<i>n</i> -BMA	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Stabilizer	PVP K-30	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Initiator	AIBN	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
Coupling agent	MPTMS	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
Medium	DIW	14.65	17.78	15.55	13.33	6.66
	IPA	34.19	29.70	29.70	29.70	29.70
Filler	Alumina sol	0	2.22	4.45	6.67	13.34
Total(g)		57.58	58.44	58.44	58.44	58.44

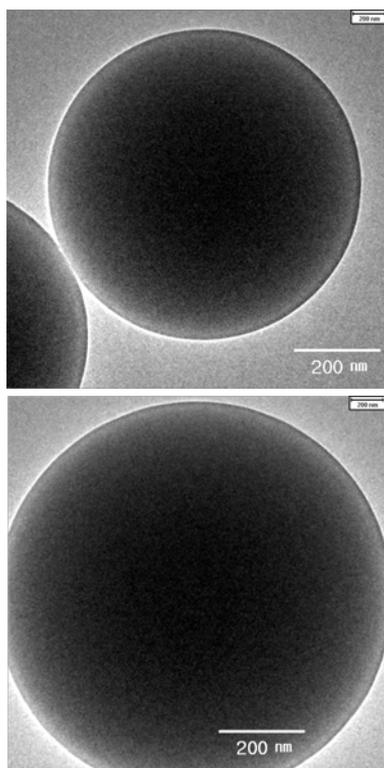


Figure 1. TEM photographs of 1-1.

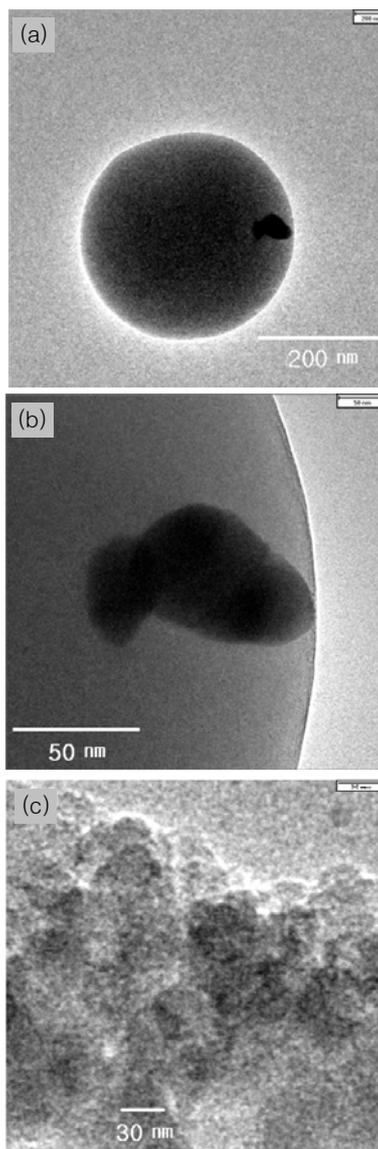


Figure 2. TEM of photographs of 1-4; enlargement from (a) to (c).

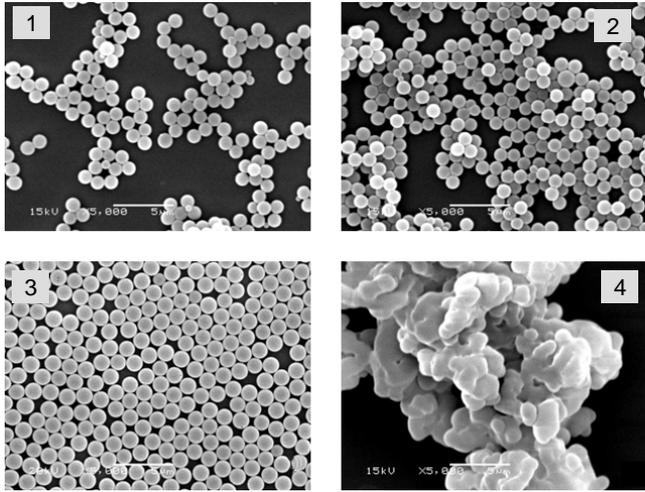


Figure 3. SEM photographs with concentration of alumina: (1) 1-2, (2) 1-3, (3) 1-4, and (4) 1-5.

Table 2. Particle Size with Concentration of Alumina

No.	Alumina (%)	\bar{D}_n (μm)	\bar{D}_w (μm)	PSD	Gel (%)
1-1	0	2.09	2.10	1.003	below 0.5
1-2	0.11	1.15	1.18	1.028	below 0.5
1-3	0.23	1.18	1.20	1.017	below 0.5
1-4	0.34	1.40	1.40	1.004	below 0.5
1-5	0.69	Coagulum			84.1

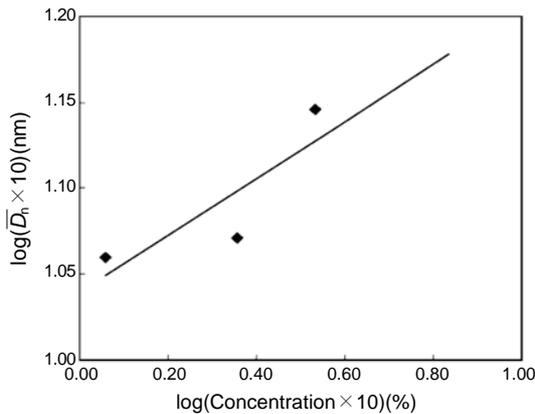


Figure 4. Particle size with concentration of alumina.

Figures 3과 4와 Table 2를 통하여 알 수 있듯이 알루미늄의 농도가 증가함에 따라 입자 크기가 1.15에서 1.40 μm 로 증가하긴 하지만 그 폭은 미미하였으며 입경 분포도는 감소하였다. 이번 실험의 결과로 알루미늄 농도에 따른 평균 입자경이 $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{0.17}$ 에 비례함을 알 수 있었다. 겔이 0.5% 이하로 생성된 것 중 알루미늄 농도가 가장 큰 1-4의 경우에는 입자 형태와 단분산도가 현저히 떨어지는 것을 볼 수 있는데 이번 연구에서 분산중합의 경우는 전체 양 대비 0.69% 알루미늄을 사용하였을 때에는 중합 안정성이 확보되지 못함을 알 수 있었다. Figure 5의 XRD 측정에서 알루미늄 농도 증가에 따라 피크의 강도가 증가하는 경향을 보였으며 또한, 2θ 값이 증가하

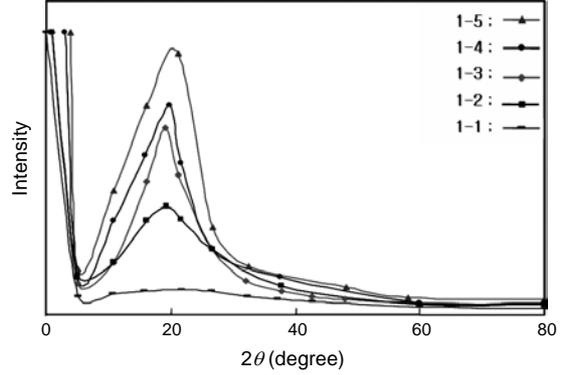


Figure 5. TGA thermograms with concentration of alumina.

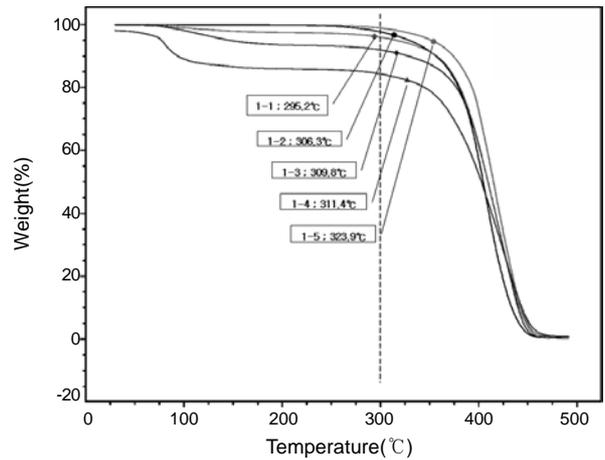


Figure 6. XRD analysis with concentration of alumina.

는 방향으로 이동하였다. 알루미늄이 없는 시료의 경우 균일 물질이므로 피크가 나타나지 않았다. 이런 결과는 알루미늄 농도가 증가함에 따라 당연히 내부에 존재하는 알루미늄 양도 증가하여 강도는 증가하였고 고분자 미립자 내부에서 분산된 알루미늄 입자들이 증가함에 따라 2θ 값이 점차적으로 증가하는 것으로 이해할 수 있다. 이들의 열적 성질을 TGA로 알아 보았는데 Figure 6에서 알루미늄이 첨가되지 않은 1-1번의 경우는 분해온도가 295.2 $^{\circ}\text{C}$ 이나 알루미늄이 0.69% 첨가된 1-5번은 분해온도가 323.9 $^{\circ}\text{C}$ 로 알루미늄의 농도 증가에 따라 내열성이 증가함을 알 수 있었다.

입자 안정제 농도에 의한 영향. Table 3과 Figures 7과 8에 입자안정제 농도에 따른 입자 변화 결과를 나타내었다. 일반적인 분산중합에서는 평균 입자경은 핵생성 시간에 비례하고, 입자 수에 반비례하며, 평균 분자량은 핵생성 시간에 반비례하고, 입자수에 비례한다. Tseng,⁸ Paine,⁹⁻¹³ Tuncel 등은¹⁴ 스타이렌의 분산중합에 대해 평균 입자경이 각각 $[\text{PVP K-30}]^{-0.36}$, $[\text{PVP K-30}]^{-0.12}$ 에 비례한다고 보고하였는데 안정제 농도가 낮을수록 생성되는 입자에 대한 흡착 면적과 효율이 낮아져 핵생성 시간이 길어지고 생성된 입자들의 회합 가능성이 증가하여 보다 큰 입경과 다분산한 분포를 나타내게 된다. Table 4에서 입자안정제의 농도가 0.17에서 1.70 wt%로 증가함에 따라 평균 입자경이 1.98 μm 에서 0.85 μm 로 감소하였고, 입경 분포는 0.17 wt%에서는 다분산하지만, 0.43~0.86 wt%에서

Table 3. Recipe with Concentration of Stabilizer

No.		2-1	2-2	2-3	2-4
Monomer	ST	6.0	6.0	6.0	6.0
	<i>n</i> -BMA	2.0	2.0	2.0	2.0
Stabilizer	PVP K-30	0.10	0.25	0.50	1.00
Initiator	AIBN	0.12	0.12	0.12	0.12
Coupling agent	MPTMS	0.12	0.12	0.12	0.12
Medium	DIW	13.33	13.33	13.33	13.33
	IPA	29.70	29.70	29.70	29.70
Filler	Alumina sol	6.67	6.67	6.67	6.67
Total(g)		58.04	58.19	58.44	58.94

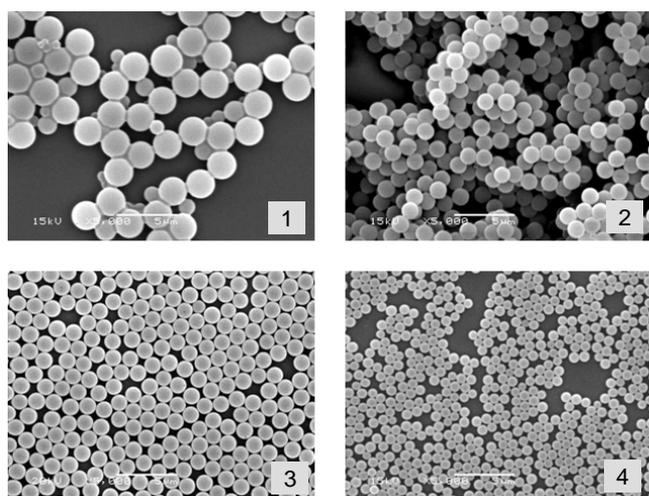


Figure 7. SEM photographs with concentration of stabilizer; (1) 2-1, (2) 2-2, (3) 2-3, and (4) 2-4.

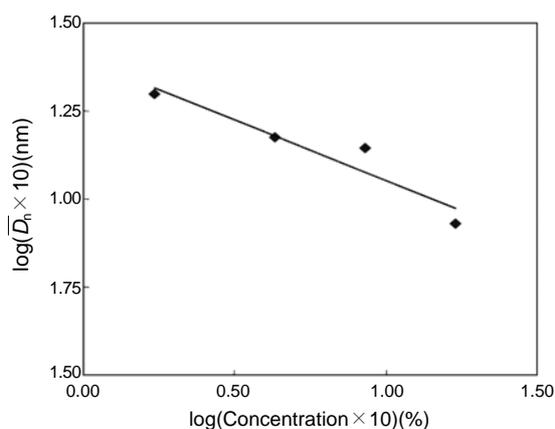


Figure 8. Plot of particle size and concentration of stabilizer.

단분산하였다가 1.7 wt%에서 다시 증가함을 보였다. 실험으로 구한 평균 입자경은 입자 안정제 농도에 대하여 [PVP K-30]^{-0.34}에 비례함을 알 수 있었다.

중합 개시제 종류에 의한 영향. Table 5에 사용한 중합 개시제의 종류별 특징을 나타내었고 Tables 6, 7과 Figures 9, 10에서 개시제에 따른 처방과 입자 크기의 데이터, SEM 사진 결과와 개시제의 반감

Table 4. Particle Size with Concentration of Stabilizer

No.	Stabilizer(%)	\bar{D}_n (μm)	\bar{D}_w (μm)	PSD	Gel(%)
2-1	0.17	1.98	2.37	1.200	below 0.5
2-2	0.43	1.50	1.51	1.003	below 0.5
2-3	0.86	1.40	1.40	1.004	below 0.5
2-4	1.70	0.85	0.87	1.032	below 0.5

Table 5. Half Life of Initiator

Initiator	Half life ^a (min)	Temperature for half life at 10 hours ^b (°C)	Activation energy (kcal/mol)
AIBN	289	62	34.0
ADV N	58	48	29.0
BPO	618	74	31.1
<i>t</i> -BPEH	582	72.5	29.2

^a70 °C, Toluene. ^bToluene.

Table 6. Recipe with Type of Initiator

No.		3-1	3-2	3-3	3-4
Monomer	ST	6.0	6.0	6.0	6.0
	<i>n</i> -BMA	2.0	2.0	2.0	2.0
Stabilizer	PVP K-30	0.5	0.5	0.5	0.5
Initiator	AIBN	0.12	-	-	-
	ADV N	-	0.12	-	-
	BPO	-	-	0.12	-
	<i>t</i> -BPEH	-	-	-	0.12
Coupling agent	MPTMS	0.12	0.12	0.12	0.12
Medium	DIW	13.33	13.33	13.33	13.33
	IPA	29.70	29.70	29.70	29.70
Filler	Alumina sol	6.67	6.67	6.67	6.67
Total(g)		58.44	58.44	58.44	58.44

Table 7. Particle Size with Type of Initiator

Initiator	\bar{D}_n (μm)	\bar{D}_w (μm)	PSD	Gel(%)
AIBN	1.40	1.40	1.004	below 0.5
ADV N	2.09	2.09	1.001	below 0.5
BPO	1.00	1.03	1.035	below 0.5
<i>t</i> -BPEH	1.16	1.19	1.028	below 0.5

기와 입자크기와의 상관관계를 나타내었다. 반감기는 ADVN, AIBN, *t*-BPEH, BPO의 순이며, 이들의 입자 크기는 각각 AIBN의 경우 1.40 μm, ADVN 2.09 μm, BPO 1.00 μm, *t*-BPEH 1.16 μm으로 나왔다. 이들의 입경 분포는 대체로 단분산한 형태임을 확인하였다. 개시제 반감기에 의한 입경 변화와 분포에 대해서 자세히 보고된 것은 없으나, 이번 연구에서 [반감기(분)]^{-0.284} ∝ 평균 입자경과 [반감기(분)]^{0.013} ∝ 입경 분포의 관계를 얻을 수 있었다. 중합 개시제의 반감기가 길어짐에 따라 입자 크기가 작아지는 이유는 단위 시간당 생성되는 자유 라디칼의 수가 작아지면서 입자 핵생성 기간이 길어져 반응 초기에 생성된 입자 핵들이 회합하여 성장할 확률과 중합속도 또한 낮아지므로 입경이 감소되며 더불어 입경 분포도 다분산한 형태를 보이게 된다.

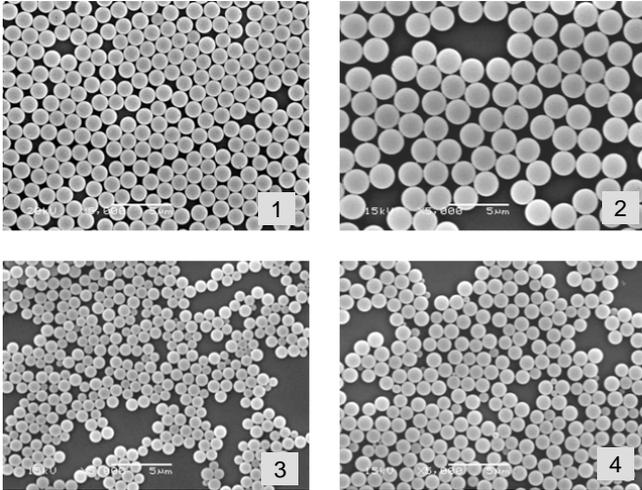


Figure 9. SEM photographs with type of initiator; (1) AIBN, (2) ADVN, (3) BPO, and (4) *t*-BPEH.

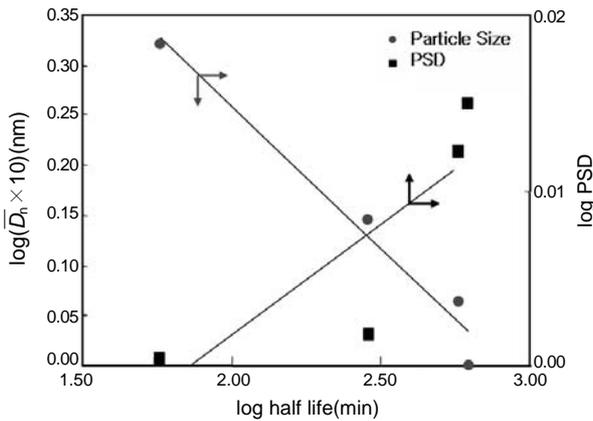


Figure 10. Plot of particle size & particle size distribution against half life of initiator.

결론

분산중합법에 의한 고분자 미립자의 합성을 위해 사용한 두 단량체는 스티렌과 노말 부틸메타크릴레이트였고 이들의 비는 3 : 1이었다. 입자 안정제는 PVP K-30을 0.87%, 중합 개시제로는 AIBN을 0.21%, 커플링제는 MPTMS를 0.21%, 공분산매로 IPA와 DIW를 70:30의 비로 사용하였다. 이 때, 커플링제는 무기물이 없는 경우에는 비교적 동일한 조건을 만들기 위해 사용하였으며 커플링제의 역할은 유기 단량체와 결합하여 고분자의 가교 기능기로 작용한다. 무기물로 알루미늄을 사용한 경우 평균 입자경은 1.40 μm , PSD는 1.004의 값을 보였으며 TEM 사진을 통해 알루미늄이 고분자 미립자에 분산되어 있음을 확인하였다. 알루미늄이 포함되지 않은 미립자와 비교하면 알루미늄으로 인하여 초기 핵생성 속도가 증가되어 평균 입자경은 감소하여 1.40 μm 이 나왔고, $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{0.17} \propto$ 평균 입자경의 값을 구할 수 있었다. 알루미늄의 농도가 0.11~0.69%로 증가함에 따라 평균 입자경은 1.15~1.40 μm 으로 조금 증가하였고, PSD는 1.028에서

1.004로 감소되는 경향을 보였으며 XRD 측정에 의해 알루미늄의 농도 증가는 피크 강도와 2θ 값의 증가를 보였고 TGA 측정으로 알루미늄의 농도 증가는 고분자 미립자의 내열성을 증가시킴을 알 수 있었다.

입자 안정제인 PVP K-30의 농도를 0.17~1.7%로 증가함에 따라 평균 입자경은 1.98 μm 에서 0.85 μm 으로 점차 감소하였고, 전반적으로 양호한 입경 분포를 확인하였다. 이를 통해 $[\text{PVP K-30}]^{-0.34} \propto$ 평균 입자경의 관계를 구하였다.

개시제의 종류는 AIBN, ADVN, BPO, *t*-BPEH를 사용하였다. 이들의 반감기는 ADVN, AIBN, *t*-BPEH, BPO의 순으로 길어지며, 각각 2.09, 1.40, 1.16, 1.00 μm 의 평균 입자경의 값을 얻었다. 반감기가 비교적 짧은 아조계 개시제는 입경 분포가 좁은데 과산화물계 개시제는 입경 분포가 넓은 편이었다. 이번 연구에서 $[\text{반감기(분)}]^{-0.284} \propto$ 평균 입자경과 $[\text{반감기(분)}]^{0.013} \propto$ PSD의 결과를 얻을 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과이며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, F. J. Micale, E. D. Sudol, C. M. Tseng, D. M. Kornfeld, and F. A. Vincente, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **5**, 231 (1984).
2. M. D. Croucher and M. A. Winnik, *An Introduction to Polymer Colloids*, F. Candaw and R. H. Ottewill, Eds., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1990.
3. Allan F. M. Barton, *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC, Florida, 1985.
4. L. L. Zhaia, G. P. Ling, and Y. W. Wanga, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **28**, 23 (2008).
5. H. Zhao, T. Liang, and B. Liu, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **27**, 429 (2007).
6. M. B. Saeed and M. S. Zhan, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **27**, 319 (2007).
7. J. B. Choi and M. S. Park, *Abstracts Presented at the 13th KSEIC Meeting*, 103 (1997).
8. David C. Sherrington, *Br. Polym. J.*, **16**, 164 (1984).
9. A. J. Paine and J. McNulty, *J. Polym. Sci. Part A; Polym. Chem.*, **28**, 2569 (1990).
10. A. J. Paine, *J. Colloid Interf. Sci.*, **138**, 157 (1990).
11. A. J. Paine, Y. Deslandes, P. Gerroir, and B. Henrissat, *J. Colloid Interf. Sci.*, **138**, 170 (1990).
12. A. J. Paine, W. Luymes, and J. McNulty, *Macromolecules*, **23**, 3104 (1990).
13. A. J. Paine, *J. Polym. Sci. Part A; Polym. Chem.*, **28**, 2485 (1990).
14. A. Tuncel, R. Kahraman, and E. Piskin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 303 (1993).