

소수성 실리카를 안정제로 하는 현탁중합 III. 카본블랙을 함유하는 폴리부틸메타크릴레이트 복합체 입자의 합성

문지연 · 박문수[†]

수원대학교 신소재공학과

(2009년 5월 7일 접수, 2009년 7월 23일 수정, 2009년 7월 27일 채택)

Suspension Polymerization with Hydrophobic Silica as a Stabilizer III. Poly(butyl methacrylate) Composite Particles Containing Carbon Black

Jiyeon Moon and Moonsoo Park[†]

Department of Polymer Engineering, University of Suwon,

San 2-2, Wawu-ri, Bongdam-eup, Hwaseong-city, Gyeonggi-do 445-743, Korea

(Received May 7, 2009; Revised July 23, 2009; Accepted July 27, 2009)

초록: 소수성 실리카를 안정제로 AIBN을 개시제로 하는 현탁중합법으로 PBMA 입자 및 카본블랙을 함유하는 PBMA 복합체 입자를 합성하였다. pH를 이용하여 실리카입자를 표면개질하여 안정제로 선택한 반응에서 사용한 실리카의 90%는 안정제로, 10%는 PBMA 입자의 내부에 위치하는 것으로 규명되었다. 반응속도와 입경은 안정제의 농도에 무관한 것으로 관찰되었으나, 수평균 및 중량평균분자량은 안정제의 농도가 1.67 wt%를 초과하면서 증가하는 현상을 나타내었다. 개시제의 농도 증가와 반응온도의 상승에 따라 분자량은 이론식에 거의 일치하는 형태로 감소하였다. 카본블랙을 단량체에 대하여 1, 3, 5 및 7 wt% 유입하는 경우 반응전환율은 단계적으로 감소하였으며 유리전이온도는 카본블랙의 농도가 단량체에 대하여 3 wt%에서 5 wt%로 증가하는 경우 약 4 °C 상승하였다. 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 입자의 내부에 위치하는 카본블랙을 확인하였으며, 열중량분석법(TGA)으로 카본블랙의 농도를 측정하였다.

Abstract: Suspension polymerization with hydrophobic silica as a stabilizer and AIBN as an initiator was conducted to synthesize PBMA particles and PBMA composite particles containing carbon black. Surface modification of silica particles by controlling pH revealed that 90% of them functioned as stabilizer and 10% were incorporated into PBMA particles. While stabilizer concentration had no impact on reaction kinetics and particle diameter, an increase in stabilizer concentration displayed an increase in molecular weights when it exceeded 1.67 wt%. An increase in initiator concentration and reaction temperature decreased molecular weights in close agreement with the theoretical equation. An increase in carbon black concentration from 1 to 7 wt%, relative to the monomer, showed a progressive decrease in reaction conversion. As carbon black was increased from 3 to 5 wt%, glass transition showed a 4 °C increase. The presence of carbon black was confirmed by TEM while its concentration was measured by TGA.

Keywords: hydrophobic silica, suspension polymerization, carbon black, poly (butyl methacrylate), polymer composite particles.

서 론

평균 1–10 μm 의 비교적 좁은 분포를 갖는 고분자입자 및/혹은 고분자복합체 입자는 크로마토그래피의 칼럼충진재, 화장품, 의약 및 화상재료 등에서 주목을 받고 있다. 이는 무기물이 갖는 기계적인 강도와 열적 안정성을 갖는 한편으로 유기 고분자 매트릭스의 우수한 가공성 및 유동성을 결합할 수 있기 때문이다. 이러한 입자의 합성방법으로는 일

반적으로 유화중합, 분산중합 및 현탁중합법이 사용되고 있다. 이 중 유화중합법은 나노 크기의 입자의 합성에 주로 사용되고 있다. Yu 등은¹ titanium dioxide를 핵으로 하고 세 종류의 단량체를 겹질로 하는 약 500 nm의 직경을 갖는 복합체 입자를 ammonium persulfate를 개시제로 하는 유화중합법을 이용하여 합성하였다. 자성입자인 산화철을 핵으로 폴리스티렌을 겹질(shell)로 하는 캡슐화(encapsulation)형 이 중구조의 입자는 potassium persulfate를 개시제로 이용하는 다단계 mini-유화중합법으로 합성하고 있다.^{2,3} 이 방법은 자성체의 응집을 최소화하기 위하여 자성체를 핵으로 선택하고 있으며, 외부에서 자성을

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: am parks@suwon.ac.kr

가하면 입자들이 빠르고 쉽게 분리한다는 특징을 나타내고 있다. Zhou 등은⁴ styrene-butyl acrylate를 단량체로 하고 SiO_2 를 핵으로 하는 200 nm의 직경을 갖는 캡슐입자를 mini-유화중합법으로 합성하였다. Moraes 등은⁵ ammonium persulfate를 개시제로 하는 mini-유화중합법을 이용하여 montmorillonite를 함유하는 약 120 nm의 직경을 갖는 복합체 입자를 합성하였다. Luiz-Xavier 등은⁶ 양이온 개시제와 비이온성 계면활성제를 이용하여 silica 입자가 PMMA 입자를 둘러싸고 있는 형태의 약 100 nm의 직경을 갖는 silica/PMMA의 나노 복합체 입자를 합성하였다. Kim 등은⁷ 유화중합으로 다양한 종류의 금속 stearate를 함유하는 75–950 nm의 직경을 갖는 폴리스티렌 복합체 입자를 합성하였다. 이와 같이 유화중합법으로 합성하는 입자의 직경은 방법에 무관하게 수백 nm 단위의 입경을 갖는 입자를 합성하는데 주로 사용한다. 이러한 입경의 한계를 극복하기 위하여 Noda 등은⁸ 유화중합에 비이온 계면활성제와 소량의 수산화나트륨을 촉매로 첨가하여 임계미셀농도 근처에서 polysilane 입자의 입경을 2 μm 까지 증가시켰다.

분산중합의 경우 물이 아닌 용매를 반응매체로 선택하고 이 반응매체가 단량체는 용해하나 고분자는 침전시키는 점을 특징으로 한다. Paine은⁹ 다양한 종류의 알코올을 이용한 분산중합법으로 이들의 종류와 혼합비에 따라 평균 2 μm 에서 8.3 μm 에 이르는 좁은 입도분포도를 나타내는 폴리스티렌 입자를 합성하였다. Shen 등은¹⁰ 메탄올을 용매로 메틸메타크릴레이트를 단량체로 하는 분산중합법을 이용하여 단량체의 농도 및 개시제의 종류에 따라 비교적 고른 입경을 갖는 입자를 합성하였다. Takahashi 등은¹¹ 고분자를 안정제로 선택하고 톨루엔/뷰타놀을 반응매체로 하고 2-hydroxyethyl methacrylate를 단량체로 하는 분산중합에서 입경이 0.46 μm 에서 4.62 μm 에 이르는 비교적 고른 입자분포도의 입자의 합성이 가능하다고 보고하였다. 충전제를 함유하는 복합체 입자를 합성하기 위하여 Bourgeat-Lami 등은^{12,13} 스티렌을 단량체로 하는 분산중합에서 입자의 입경이 450 nm일 때 최소한 하나의 실리카 입자가 유입되는 것으로 보고하였다. 이들은 나아가서 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 구조를 갖는 실리카 입자를 핵으로 하는 분산중합법을 이용하여 실리카의 입경과 수에 따라 폴리스티렌 복합체 입자의 입경이 42 nm에서 4.8 μm 까지 변화하며, 실리카 입자의 크기가 200 nm를 초과하면 비구형의 폴리스티렌 복합체 입자가 합성되는 사실을 관찰하였다. Han 등은¹⁴ PMMA 입자를 핵으로 하고 silica를 껍질로 하는 구조를 갖는 약 4 μm 직경의 입자를 분산중합 및 sol-gel 과정으로 제조하였다. Yu 등은¹⁵ titanium dioxide를 핵으로 하는 복합체 입자를 다단계 분산중합으로 합성하여 425–625 nm의 직경을 갖는 입자를 합성하였다. 이와 같이 분산중합법은 수 μm 에 이르는 입자를 합성하는데 유용하나 일반적으로 단량체 대비 용매의 비율이 높아 생성물의 수율이 저하하고 용매의 제거 또한 용이하지 않은 단점을 안고 있다.

현탁중합법에서는 물을 반응매체로 하고 수용성 혹은 친수성 안정제의 선택에 따라 1 μm 에서 수 mm에 이르는 넓은 입경분포를 갖는 입자를 생성할 수 있다. Olayo 등은¹⁶ 스티렌의 현탁중합에서 폴리비닐알코올의 분자량이 증가함에 따라 표면장력이 감소하고 이에 따라 입경이 500 μm 에서 20 μm 로 감소함을 보고하였다. Sawatari 등은¹⁷ 인산칼슘을 안정제로 하는 현탁중합법을 이용하여 자성체를 스티렌-부틸아크릴레이트 단량체와 고속교반기로 혼합하여 5–8 μm 입경의 복합체 입자를 합성하였다. 이 연구에서는 실란계 커플링제를 이용하여 자

성체의 유입을 극대화하였고 그 결과 마찰대전이 크게 향상된다고 보고하고 있다. Kim 등은¹⁸ montmorillonite를 스티렌 혹은 메틸메타크릴레이트와 현탁중합법으로 합성하여 40 μm 까지 입경을 감소시켰다. Murakami 등은¹⁹ 현탁중합법으로 PVA-borate-탄산칼슘 복합체 수용액을 이용하고 borate의 농도 조절을 통하여 1–10 μm 의 입경을 갖는 친수성 poly(vinyl acetate)의 입자를 합성할 수 있다고 보고하였다. Kim 등은²⁰ PVA를 안정제로 하는 현탁중합법으로 1–10 μm 의 입경을 갖는 TiO_2 /PMMA 입자를 합성하였다. Yeum 등은²¹ 인산염을 안정제로 하는 현탁중합법으로 불규칙한 표면을 갖는 수 5–10 μm 직경의 silver/PMMA 입자를 합성하였다. 이처럼 수용성 혹은 친수성 안정제를 이용하는 현탁중합법에서는 반응조건에 따라 수 μm 의 입경을 갖는 입자의 합성이 가능하다.

본 논문에서는 위에서 언급한 현탁중합법과는 달리 소수성 실리카를 안정제로 이용하여 형성되어지는 입경의 변화 및 고분자입자의 물성변화를 관찰하였다. 이미 보고한 스티렌을 단량체로 한 연구에서²² 구한 자료를 바탕으로 공중합체의 단량체로 자주 선택하는 부틸메타크릴레이트로 현탁중합반응을 진행하였다. 폴리부틸메타크릴레이트는 유리전이온도가 상온에 가까운 유리전이온도와 우수한 접착성으로 종이의 물성향상 코팅제로 이용되며, 공중합체로서 유리전이온도 및 탄성조절을 위하여 사용되어진다.²³ 나아가서 카본블랙을 함유하는 폴리부틸메타크릴레이트 복합체 입자를 합성하고 이에 대한 반응성의 변화를 조사하였다.

실 험

재료. 단량체로 사용한 부틸메타크릴레이트(BMA) 및 개시제인 azobisisobutyronitrile(AIBN)은 순정화학 제품이다. 안정제로 선택한 실리카는 Degussa사의 소수성 계열의 dimethyldichlorosilane인 Aerosil R972를 사용하였다. 카본블랙은 Mitsubishi Chemical사의 MA77 제품으로 입경은 23 nm이며 BET 표면적은 130 m^2/g 이다.²⁴ 증류수는 실험실에서 제조하여 사용하였다.

반응장치. 반응은 1-L kettle 반응기에 냉각기, 질소튜브 및 온도계를 부착하여 사용하였다. 냉각기의 끝부분은 물이 담긴 비이커에 넣어 단량체의 유실을 최소화하였다. 질소가스를 유입하여 산소라디칼의 형성을 최소화하였다. 시료는 주어진 시간마다 일정량을 추출하여 입경측정, 입도분포확인, 반응전환율 및 분자량 측정에 사용하였다. Ball mill은 천우소재 제품으로 주문제작하여 사용하였으며, ball mill 내의 비드는 1 mm 알루미늄볼을 사용하였다. 고속교반기는 IKA사의 Ultra-Turrax T50을 사용하였다.

반응절차.

단량체 및 개시제 정제: 분리칼뎀기를 이용하여 BMA 150 mL를 동량의 10% NaOH 용액으로 세 번 세척하였다. 이어 동일한 방법으로 증류수를 이용하여 세 번 세척하여 반응금지제를 제거하였다. 개시제는 메탄올로 용해한 후 재결정하여 사용하였다.

안정제 분산: 물 450 mL에 일정량의 NH_4OH 수용액을 이용하여 pH를 10–11로 조절한다. 여기에 선택된 양의 소수성 실리카를 넣은 후 고속교반기를 이용하여 5000 rpm에서 10분간 고속교반시킨다. 교반 후에는 포름산을 투입하여 pH를 7로 조정한다.

복합체용액 분산: 정량한 단량체와 개시제 및 카본블랙을 ball mill

용기에 투입한다. 이들 혼합액을 용기의 50 부피% 이하로 채워서 사용한다. Ball mill 기기 위에 용기를 놓고 50 rpm에서 24시간 교반한다.

예비입자 형성: 단량체만을 이용하는 중합반응의 경우 고속교반기를 이용하여 안정제가 용해된 수용액에 단량체를 유입하고 5000 rpm에서 10분간 기계적으로 예비입자를 형성한다. 카본블랙을 함유하는 복합체 입자 제조의 경우, 안정제인 실리카가 분산되어 있는 수용액에 ball mill 용기에서 회수한 개시제, 카본블랙 및 단량체의 혼합액을 투입한 후 고속교반기를 이용하여 5000 rpm에서 10분간 고속교반하여 예비입자를 형성한다.

중합반응: 중합반응은 대부분의 경우 75 °C에서 진행하였다. 반응기에는 콘덴서를 부착하고 질소가스를 유입하여 산소라디칼의 형성을 최소화하였다. 반응이 종료하면 반응물이 완전히 식을 때까지 24시간 동안 상온에서 방치하였다. 형성된 고분자 혹은 고분자복합체 입자들을 5 wt% 불산용액으로 세척하고 aspirator를 이용하여 회수하였다. 이를 진공건조기에 넣어 상온에서 72시간 동안 진공건조시켜 건조된 입자로 회수하였다. 반응전환율은 무게측정법으로 다음의 식을 이용하여 계산하였으며, 카본블랙을 함유하지 않은 경우 카본블랙의 무게를 계산식에서 제외하였다.

$$\text{Reaction conversion} = \frac{\frac{\text{weight}}{10\text{mL}}}{\frac{\text{monomer} + \text{carbon black}}{\text{weight of all reactants}}}$$

물성분석: 분자량은 Waters Breeze System 겔투과 크로마토그래피를 이용하여 수평균분자량과 중량평균분자량을 측정하였다. 시료는 건조한 입자를 톨루엔에 녹인 후 사용하였으며 농도는 0.1 wt%로 일정하게 유지하였다. 입자의 입경, 형상 및 표면분석은 주사전자현미경(Jeol JSM-5600)을 이용하였다. 입자의 단면은 JEOL사의 JEM-4000 FX 투과전자현미경으로 관찰하였다. 열분석은 Perkin-Elmer사의 Pyris 6 DSC 및 Netzsch사의 STA409 TGA를 이용하였다.

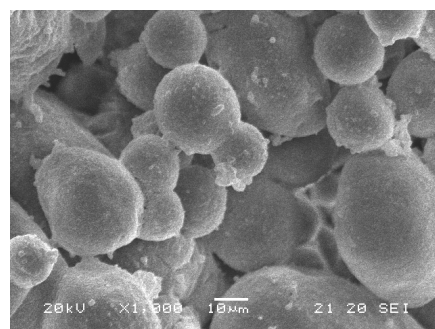
결과 및 토론

본 연구팀은 소수성 실리카를 안정제로 하는 현탁중합반응을 이용하여 폴리스티렌 입자를 합성하는 방법과 카본블랙을 함유하는 폴리스티렌 복합체 입자의 중합반응에 대하여 각각 보고하였다.^{22,25} 안정제로 선택한 소수성 실리카의 경우 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ 의 구조로서 비중이 매우 낮고($0.03\text{--}0.15 \text{ g/cm}^3$) 소수성이므로 중성의 조건에서는 물에 용해하지 않는다.²⁶ 그러나, 수용액의 pH를 염기성으로 변화시키면 물에 대한 수용성이 증가한다는 내용을 바탕으로 본 연구팀은 암모니아용액을 사용하여 pH를 중성에서 염기로 이동시키면서 실리카의 물에 대한 용해성을 파악하였다. 그 결과 pH 10–11 사이에서 물에 대한 수용성이 급격히 증가하면서 물 속으로 실리카 입자가 분산되는 사실을 확인하였다. 이 조건에서 실리카 입자가 물에 분산되는 현상은 tetramethylammonium hydroxide와 같은 quarternary 암모늄염의 형성에 기인한다고 알려져 있다.²⁷ 이렇게 실리카 입자가 분산된 용액에서 BMA를 단량체로 중합반응을 진행한 결과 스티렌을 이용한 중합반응의 경우와 동일하게 반응의 재현성이 떨어졌으며 입자

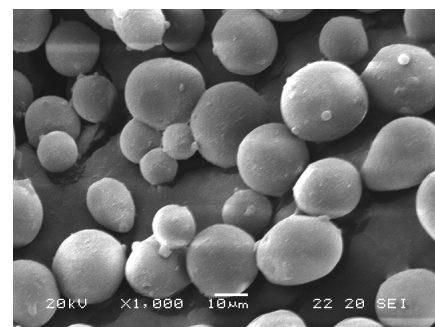
로 구할 수 없었다. 최적 반응조건을 파악하기 위하여 pH를 중성으로 낮추면서 반응성을 관찰한 결과 pH 7–8 사이에서 반응은 안정되게 진행하였으며 재현성도 우수하였다. 이러한 pH의 변화에 따른 중합반응의 재현성의 변화는 안정제의 전기적 균형과 밀접한 관계를 갖는 결과 관찰되는 것으로 사료된다.

중합반응은 1 L의 kettle 반응기에 단량체 150 mL, 물 450 mL를 사용하여 부피비율 1/3로 고정하였다. 개시제인 AIBN의 농도는 대부분의 반응에서 1.5 g($1.0 \text{ wt\%/L}$ 단량체)을 표준조건으로 선택하였다. 안정제인 소수성 실리카는 3.0 g($0.67 \text{ wt\%/L H}_2\text{O}$)에서 11.4 g($2.55 \text{ wt\%/L H}_2\text{O}$)까지 증가시키면서 실험을 실시하였다. 반응온도는 온도변화에 따른 반응성의 변화를 관찰하는 실험을 제외한 모든 반응에서 75 °C로 선택하고 중합반응을 진행하였다.

일반적으로 안정제는 반응매체인 물에 대하여 0.1 wt% 이하로 사용하는 것으로 알려져 있다.²⁸ 현탁중합반응에서 과다한 안정제의 사용은 고분자입자 표면에서의 두터운 안정제 층을 형성할 것으로 예상되어진다. Figure 1(a)는 안정제를 반응매체에 대하여 1.0 wt% 사용하여 합성한 폴리부틸메타크릴레이트(PBMA) 입자의 표면에 위치하고 있는 실리카의 층을 보여주고 있다. 본 연구에서는 이와 같이 PBMA 입자의 표면에 위치하는 실리카 안정제의 막을 제거하기 위하여 5% 불산(HF) 용액을 이용하여 세척을 시도하였다. 그 결과 Figure 1(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 실리카가 제거된 입자의 표면은 세척 전에 비교하여 입자의 외곽이 선명하게 드러남을 확인할 수



(a)



(b)

Figure 1. SEM photographs of poly(butyl methacrylate) particles after suspension polymerization for 6 h with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 1.0 wt% AIBN as an initiator at 75 °C ($\times 1000$) (BM02): (a) PBMA particles before cleaning; (b) PBMA particles after cleaning with 5 wt% HF solution.

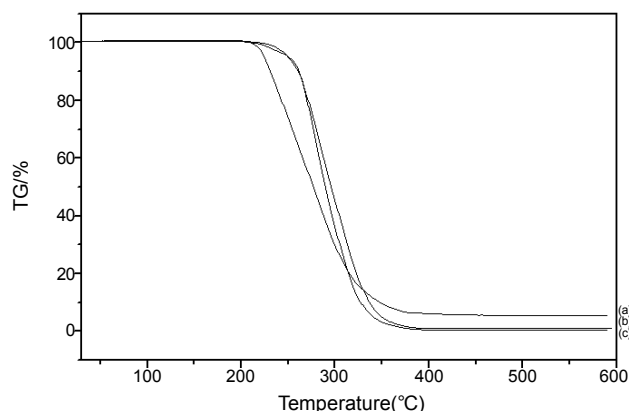


Figure 2. TGA thermograms: (a) top line after 400 °C: PBMA composite particles containing 5 wt% carbon black(BM33) after cleaning with a 5% HF solution; (b) middle line after 400 °C: PBMA particles before cleaning with a 5% HF solution; (c) bottom line after 400 °C: PBMA particles after cleaning with a 5% HF solution.

있었다. 한편으로, 안정제로 사용한 실리카의 세척의 정도를 정량적으로 파악하기 위하여 5% HF 용액으로 세척하기 전후의 PBMA 입자에 대하여 열중량측정(TGA, thermogravimetric analysis)을 실시하였다. 그 결과 5% HF 용액으로 세척하기 전과 세척한 후의 PBMA 입자는 각각 0.998 wt%(Figure 2(b) 560 °C 기준) 및 0.268 wt%(Figure 2(c), 이후 0.27 wt%)의 실리카를 포함하고 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 여기에서, Figure 2(b)의 0.998 wt%는 세척 전의 PBMA 입자의 경우 안정제로 사용한 실리카의 양(1.0 wt%)과 거의 일치하고 있다. 세척 후의 PBMA 입자의 경우 0.27 wt%로서 실리카는 5% HF 용액을 사용하는 경우 표면의 세척이 완전히 이루어지지 않았음을 알 수 있다. TGA의 결과(0.27 wt%)는 입자 전체에 대한 값이므로 PBMA 입자 표면의 실리카의 양을 규명하면 PBMA 입자의 내부에 있을 지도 모르는 실리카의 양을 계산할 수 있다는 가정하에 EDS를 실시하였으며, 그 결과 표면에서 0.17 wt%의 실리카가 검출되었다. 즉, PBMA 입자의 내부에는 0.10 wt%의 실리카가 존재하고 있음을 알 수 있다. 이로부터, 안정제로 사용한 소수성 실리카를 100으로 하는 경우 표면개질의 결과 90은 현탁중합 반응의 안정제로, 나머지 10은 소수성을 유지하며 입자 내부로 유입된 것으로 추정된다. 나아가서, 실리카의 유무를 확인하기 위하여 투과전자현미경(TEM)으로 단면을 관찰하였다(Figure 3). PBMA 입자의 경우 낮은 유리전이온도로 인하여 전자빔에 의하여 입자의 모양이 변형되면서 외곽의 선이 흐려짐을 알 수 있다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 PBMA 입자 내부에 위치하는 실리카는 응집한 형태로 반점으로 확인되었으며 직경은 0.5 μm (Figure 3(a)) 및 다른 PBMA 입자의 경우 직경 0.2, 0.25, 0.4 μm (Figure 3(b))로 관찰되었다. 이와 같이 PBMA 입자 내의 실리카의 농도는 입자에 따라 약간의 차이를 나타내는 것으로 관찰되었다. 이렇게 입자 내에 유입된 실리카는 표면개질이 이루어지지 않은 소량의 실리카 입자로 추정되며 이러한 불균일한 표면개질로 인하여 소수성 실리카를 안정제로 하는 현탁중합에서 구하여지는 PBMA 입자의 입경은 큰 평균입경과 넓은 입도분포를 나타내는 것으로 사료된다.

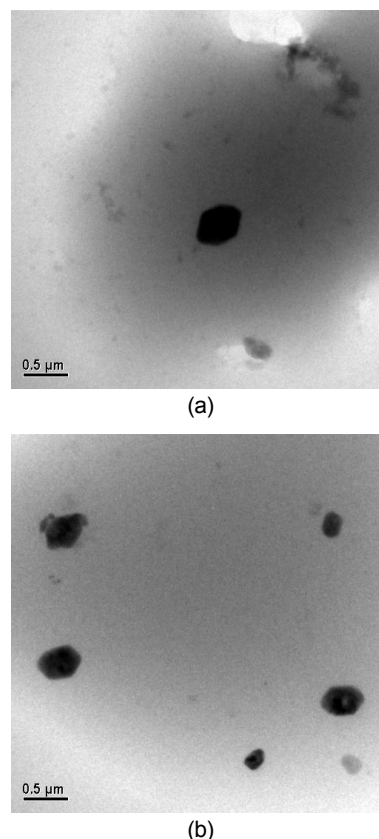


Figure 3. TEM images of PBMA particles prepared by suspension polymerization for 6 h with hydrophobic silica as a stabilizer and AIBN as an initiator at 75 °C(BM02) after cleaning with a 5% HF solution: (a) small particle; (b) large particle.

안정제의 농도 증가는 현탁액의 점도를 증가시켜 분산을 향상시키고 나아가서 입자의 표면장력을 감소시키므로 입자의 입경은 감소한다. 소수성 실리카를 안정제로 사용하는 현탁중합에서 합성한 PBMA 입자의 경우 실리카의 농도가 반응매체인 물에 대하여 1.0 wt%(Figure 4(a))와 1.67 wt%(Figure 4(b))를 비교한 경우 안정제의 양이 증가하면서 작은입경의 입자와 함께 큰 입경의 입자 역시 증가함을 알 수 있다. 소수성 실리카를 안정제로 사용하는 BMA의 현탁중합 반응에서 과다한 안정제는 안정제의 응집현상을 야기하고 이로 인하여 안정제의 효율이 저하하면서 입자들이 응집하는 현상이 발생한 것으로 추정된다. 또한, PBMA의 경우 낮은 유리전이온도로 인하여 반응온도인 75°C에서 입자의 안정성이 저하하면서 입자간의 응집현상으로 인한 불규칙한 형상을 가진 입자들이 안정제의 농도에 무관하게 발생한 것으로 보인다(Figure 4).

안정제의 농도를 증가하여도 각 입자 내의 단량체에 대한 개시제의 비는 변함이 없고 따라서 안정제의 농도는 분자량에 영향을 미치지 않을 것이다. Table 1에서 보는 바와 같이 안정제의 양이 물에 비하여 0.67에서 1.0 wt%에 이르기까지 수평균 및 중량평균분자량은 거의 비슷한 값을 나타내고 있다(Table 1: BM01 및 BM02). 그러나, 안정제의 양이 물에 대하여 1.0 wt%를 초과하여 1.67 wt%에 이르면서 분자량은 수평균분자량의 경우 25%, 중량평균분자량의 경우 22% 증가를 나타내었다(Table 1: BM03). 이러한 경향은 안정제의 농도가

단량체에 대하여 2.55 wt%에 이르는 경우에서도 동일하게 관찰되었다(Table 1: BM04). 이는 일정량을 초과하는 안정제의 농도 증가로 개시제의 효율과 활성지하로 실제반응에 참여하는 개시제의 농도가 저하하면서 발생한 결과로 사료된다. 이러한 결과는 소수성 실리카를 안정제로 하는 폴리스티렌의 현탁중합 반응에서 관찰한 결과²² 및 Ray 및 Mandal에²⁹ 의하여 보고된 분산중합 반응을 이용하여 합성한 폴리아크릴아미드 입자의 반응 결과와 매우 유사하다. 반응시간에 따른 반응 전환율을 도식화한 결과 반응안정제의 양에 따른 반응속도에는 변화가 관찰되지 않았다(Figure 5). 반응은 2시간이 경과한 후에는 모든 경우에서 100%의 반응전환율을 나타내었다. 유리전이온도는 안정제의 농도 변화(0.67–2.55 wt%)에 의한 분자량의 증가에 거의 무관하였다.

개시제의 농도에 따른 입경 및 분자량 변화는 Table 2에서 보는 바와 같다. 본 연구에서는 소수성 실리카의 넓은 표면적($130 \text{ m}^2/\text{g}$)으로 인하여 개시제의 효율을 저하시킬 수 있는 가능성으로 인하여 개시제의 농도를 단량체에 대하여 0.1 wt%에서 3.0 wt%까지 증가시키

며 반응을 관찰하였다. 안정제의 농도는 물 450 mL에 대하여 4.5 g(1.0 wt%/L H_2O)으로 고정하여 사용하였다. Figure 6은 개시제 농도의 변화에 따른 반응전환율을 보이고 있다. 개시제의 양이 증가하면서 반응초기에 반응속도가 급격히 증가하는 현탁중합의 일반적인

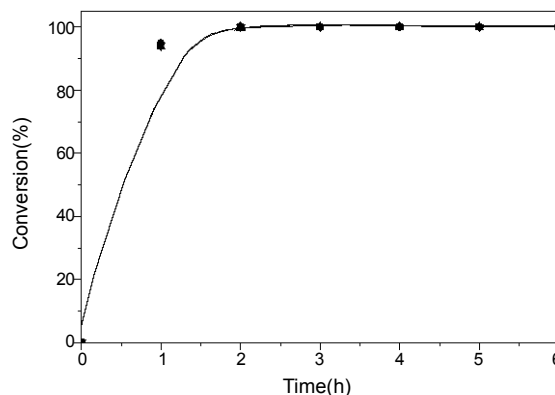
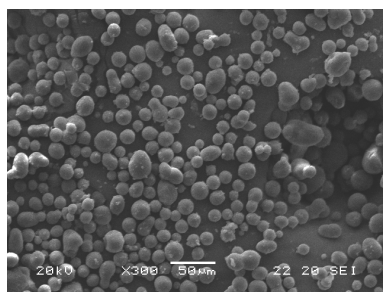


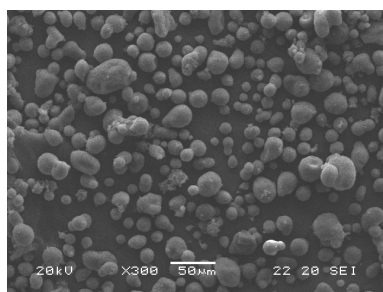
Figure 5. Conversion against reaction time for varying stabilizer concentrations in a suspension polymerization of butyl methacrylate with 1.0 wt% AIBN as an initiator at 75 °C: ■ 0.67 wt%; ● 1.00 wt%; ▲ 1.67 wt%; ▼ 2.55 wt% with respect to the water.

Table 2. Effect of Initiator Concentration on Glass Transition and Molecular Weight in a Suspension Polymerization of Butyl methacrylate at 75 °C with 1.0 wt% Hydrophobic Silica as a Stabilizer and AIBN as an Initiator

ID	Initiator (g)	Ratio (wt%)	T_g (°C)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)
BM11	0.15	0.1	—	—	—
BM12	0.38	0.25	28.0	279000	688200
BM13	0.76	0.5	27.3	185100	533700
BM02	1.5	1.0	24.7	117900	331800
BM14	3.0	2.0	24.1	94900	220800
BM15	4.5	3.0	23.8	65900	156700



(a)



(b)

Figure 4. SEM photographs of poly(butyl methacrylate) particles by suspension polymerization for 6 h with hydrophobic silica as a stabilizer and AIBN as an initiator at 75 °C ($\times 300$): (a) 1.0 wt% silica relative to the water (BM02); (b) 1.67 wt% silica relative to the water (BM03).

Table 1. Effect of Stabilizer Concentration on Glass Transition and Molecular Weight of PBMA Particles prepared by Suspension Polymerization at 75 °C with Hydrophobic Silica as a Stabilizer and 1.0 wt% AIBN as an Initiator

ID	Stabilizer (g)	Ratio (wt%)	T_g (°C)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)
BM01	3.0	0.67	24.6	124500	332600
BM02	4.5	1.00	24.7	117900	331800
BM03	7.5	1.67	24.6	148900	404400
BM04	11.5	2.55	24.9	150400	400300

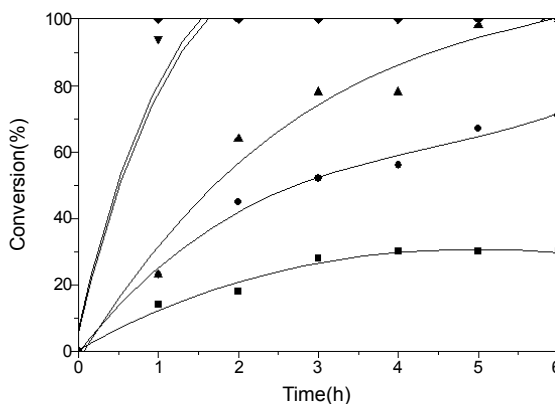


Figure 6. Conversion against reaction time for varying initiator concentrations in a suspension polymerization of butyl methacrylate with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer at 75 °C: ■ 0.1 wt%; ● 0.25 wt%; ▲ 0.5 wt%; ▼ 1.0 wt%; ◆ 2.0 wt%; ○ 3.0 wt% with respect to the monomer.

특징을 나타내고 있다. 개시제의 농도가 단량체에 대하여 0.1 wt% 인 경우 반응전환율은 6시간의 반응 후 약 30%로 관찰되었으며 입자로 회수할 수 없었다. 개시제의 농도를 단량체에 대하여 0.25 wt%로 증가시킨 경우 반응은 6시간 후 60%에 이르렀으며 입자로 회수할 수 있었다(Figure 6). 소수성 실리카를 안정제로 하는 폴리스티렌 현탁중합에 비교하여 PBMA는 동일한 개시제 농도에서 100%의 반응전환율에 도달하는 시간이 단축되었다. 30 °C에서의 BMA의 k_p/k_t 값(0.0693)에 대한 스티렌의 k_p/k_t 값(0.016)을 비교한 경우 약 4배의 차이를 나타낼 수 있다.³⁰ 분자량은 중결합의 메카니즘과도 직접적인 관계를 나타내므로 분자량의 직접적인 비교는 어려우나 본 연구에서 사용한 소수성 안정제를 이용한 현탁중합에서 형성된 PBMA 입자의 경우 PBMA의 분자량이 PS의 분자량에²² 비하여 2배에서 5배 정도로 관찰되었다. 개시제의 농도가 반응에 미치는 영향은 라디칼 벌크중합의 반응식에서 개시제의 농도비의 1/2 승에 반비례하는 경향을 나타내며 이론식과 거의 일치함을 보여주었다. 이는 수평균분자량 및 중량평균분자량 모두 동일한 경향을 보였다. PBMA의 유리전이온도는 분자량에 민감하게 변화하는 것으로 관찰되었다. 개시제의 농도가 3.0 wt%인 경우(중량평균분자량=156700 g/mol) 23.8 °C로 관찰되었으나 개시제의 농도가 0.25 wt%인 경우(중량평균분자량=688200 g/mol) 유리전이온도는 28.0 °C를 나타내었다(Table 2).

중합반응온도의 변화에 따른 반응결과를 Table 3에 요약하였다. 단량체와 물의 비율은 1/3을 유지하였으며 개시제는 모든 반응에서 단량체 150 mL에 대하여 1.5 g(1.0 wt%/L 단량체), 안정제는 물 450 mL에 대하여 4.5 g(1.0 wt%/L H₂O)을 사용하였다. 세 종류

Table 3. Effect of Reaction Temperature on Glass Transition and Molecular Weight in a Suspension Polymerization of Butyl Methacrylate with 1.0 wt% Hydrophobic Silica as a Stabilizer and 1.0 wt% AIBN as an Initiator

ID	Temperature(°C)	T_g (°C)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)
BM21	65	29.4	221400	664200
BM02	75	24.7	117900	331800
BM22	85	24.4	72000	172700

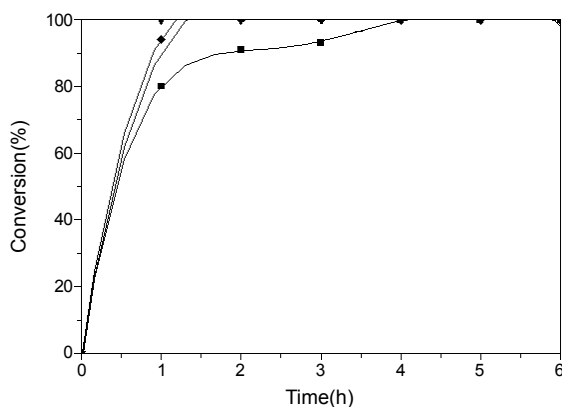


Figure 7. Conversion against reaction time in a suspension polymerization of butyl methacrylate with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 1.0 wt% AIBN as an initiator at varying reaction temperatures: ■ 65 °C; ◆ 75 °C; ▼ 85 °C.

의 반응온도, 즉 65, 75 및 85 °C를 선택하여 반응을 진행하였다. 반응속도는 반응온도가 65 °C의 경우에는 4시간 후 100%의 반응전환율을 나타내는 한편으로, 75 및 85 °C에서는 반응초기부터 반응속도가 급격히 증가하여 각각 2시간 및 1시간 후에는 반응이 완료되었다(Figure 7). 수평균 및 중량평균분자량은 반응온도가 증가하며 감소하는 경향을 나타내었다. 온도상승에 따라 분자량은 감소하는 경향을 나타내었다(Table 3). 평균입경은 65, 75 및 85 °C에서는 거의 차이를 나타내지 않았다.

카본블랙을 충전제로 하는 폴리부틸메타크릴레이트-카본블랙 복합체 입자의 합성을 시도하였다. 단량체와 물의 비율은 1/3을 유지하였으며 개시제는 모든 반응에서 단량체 150 mL에 대하여 4.5 g(3.0 wt%/L 단량체), 안정제는 물 450 mL에 대하여 4.5 g(1.0 wt%/L H₂O)을 사용하였다. 본 실험에서 선택한 카본블랙의 경우 비교적 높은 표면적(130 m²/g)으로서 단량체에 분산시 일반적인 기계식 교반으로는 균일한 분산이 이루어지지 않았다. 따라서, 교반조건은 동일한 카본블랙을 함유하는 스티렌 액체복합체의 경우에서 선택한 최적조건을 그대로 적용하였다. 즉, 혼합물의 부피는 용기 부피의 50%로 50 rpm의 회전속도에서 24시간 분산하는 조건을 선택하였다. 볼밀에서 회수한 액체복합체를 소수성 실리카를 함유하는 수용액에 투입한 후 중합반응을 진행하였다. 반응전환율은 카본블랙의 농도가 단량체에 대하여 증가할수록 감소하였다(Table 4, Figure 8). 이는 카본블랙이 라디칼의 이동을 저하할 뿐만 아니라 radical scavenger

Table 4. Effect of Carbon Black on Reaction Conversion and Glass Transition of PBMA Particles Prepared by Suspension Polymerization with 1.0 wt% Hydrophobic Silica as a Stabilizer and 1.0 wt% AIBN as an Initiator at 75 °C

ID	CB(wt%)	CB(g)	Conversion (%)	T_g (°C)
BM31	1	1.5	77	23.9
BM32	3	4.5	59	23.8
BM33	5	7.5	54	28.0
BM34	7	15	51	28.1

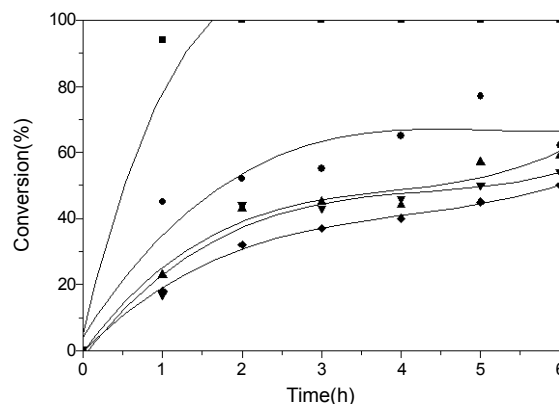


Figure 8. Conversion against reaction time for varying carbon black concentrations in a suspension polymerization of butyl methacrylate with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 3.0 wt% AIBN as an initiator at 75 °C: ■ 0 wt%; ● 1.0 wt%; ▲ 3.0 wt%; ▼ 5.0 wt%; ◆ 7.0 wt% with respect to the monomer.

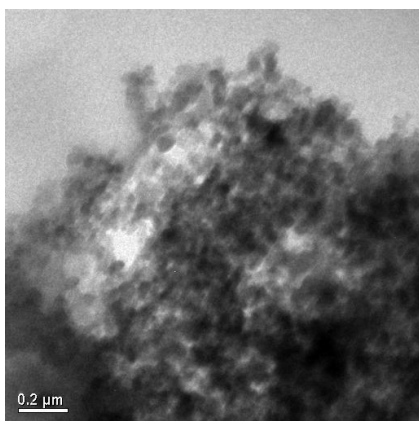
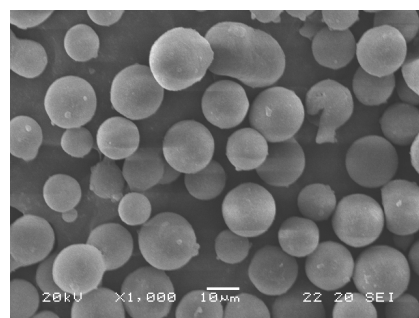


Figure 9. TEM images of PBMA particles containing 5 wt% carbon black prepared by suspension polymerization of butyl methacrylate with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 1.0 wt% AIBN as an initiator at 75 °C after cleaning with a 5% HF solution.

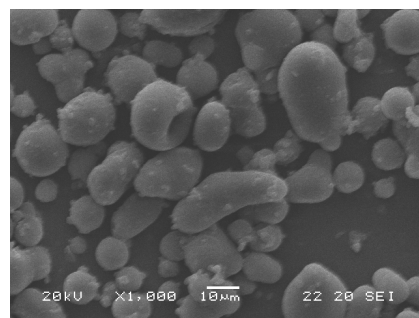
로써³¹ 입자 내에서 개시제의 농도를 저하시킨 결과로 판단된다. 카본블랙의 유입을 확인하기 위하여 5 wt% 카본블랙을 함유하는 PBMA 입자를 5% HF 용액으로 세척한 후 TGA를 측정하였다(Figure 2(a)). 여기에서 보는 바와 같이 카본블랙을 5 wt% 함유한 PBMA 복합체의 경우 350 °C에서 5.37 wt%의 중량차이를 나타내는 것으로 확인되었다. 앞에서 논한 바와 같이 5% HF 용액으로 세척한 후에 입자 표면과 내부에 잔류하는 0.27 wt%를 제하면 5.10 wt%로서 오차범위의 값을 나타내고 있다. 카본블랙의 유무확인 Figure 9에서 보는 바와 같이 TEM을 이용하여 관찰하였다. 여기에서도 PBMA의 낮은 유리전이온도로 인하여 PBMA 입자의 외곽이 변형함을 알 수 있으며, 입자 내부로 반점이 관찰되고 있다. 이들 반점들은 직경이 약 0.1 μm 혹은 그 이하로써 Figure 3의 실리카(직경 0.2, 0.4, 0.45, 0.5 μm)에 비하여서는 직경이 작으며 균일하게 분산되어 있다. 카본블랙의 유입은 입자 내의 BMA 사슬의 성장을 저하시키고 이는 PBMA의 분자량을 저하시킨 것으로 추정된다. 그 결과 5 wt% 카본블랙을 함유하는 PBMA 복합체의 TGA 곡선이 보다 낮은 온도에서 분해되기 시작하므로써 PBMA 곡선과 교차한 것으로 사료된다. 유리전이온도는 1, 3 wt% 카본블랙을 함유하는 PBMA 복합체의 경우 24.0 및 23.8 °C이었으나, 5, 7 wt% 카본블랙을 함유하는 PBMA 복합체 입자의 경우 28.0 및 28.1 °C로 관찰되었다(Table 4). 이는 상대적으로 낮은 유리전이온도를 갖는 PBMA의 경우 카본블랙으로 인한 사슬의 움직임이 카본블랙의 농도 증가에 따라 유리전이온도가 높은 고분자에 비하여 보다 심하게 제한받으며 나타나는 결과로 판단된다. Figure 10은 단량체에 대한 카본블랙의 농도가 3 wt%에서 7 wt%로 증가하면서 반응의 안정성이 저하하고 그 결과 입자의 응집이 발생함을 보여주고 있다.

결 론

소수성 실리카를 안정제로 하고 물을 반응매체로 하는 현탁중합반응을 이용하여 폴리부틸메타크릴레이트 입자를 합성하였다. 입경은 안정제의 양에 대하여 거의 무관한 것으로 관찰되었다. 수평균 및 중



(a)



(b)

Figure 10. SEM photographs of PBMA particles filled with varying concentrations of carbon black by suspension polymerization with 1.0 wt% hydrophobic silica as a stabilizer and 1.0 wt% AIBN as an initiator at 75 °C: (a) 3.0 wt% carbon black (BM32); (b) 7.0 wt% carbon black (BM34).

량평균분자량은 안정제의 양이 물 대비 0.67 및 1.0 wt%에서는 일정하였으나, 안정제의 양이 1.67 및 2.55 wt%에서는 각각 25, 22% 증가하였다. 개시제의 변화에 따른 분자량의 변화는 거의 이론식과 일치하였다. 반응온도의 증가에 따라 수평균 및 중량평균분자량은 감소하였다. Ballmill을 이용한 카본블랙의 분산은 50 rpm에서 24시간을 선택하였다. 1.0 wt%의 소수성 실리카를 안정제로 사용한 PBMA 입자의 경우 0.9 wt%는 안정제로서 역할을 하였으나, 나머지 0.1 wt%는 pH 조절을 통한 표면개질에도 불구하고 입자의 내부에 위치하는 것으로 판명되었다. 이들 실리카 입자들의 표면개질이 더욱 효과적으로 이루어진다면 입경 및 입경분포에도 영향을 미칠 것으로 사료된다. 카본블랙의 양에 따라 입자는 응집하였으며 7.0 wt% 카본블랙을 함유하는 경우 응집은 더욱 심화하였다. 이러한 현상은 카본블랙의 분산도와 입자간의 응집에 기인한 것으로 판단된다. 5 wt% 카본블랙을 함유하는 PBMA 고분자복합체 입자의 경우 TEM으로 카본블랙의 유무를 확인하였으며, TGA 시험 결과 카본블랙은 오차 범위 내에 유입되어 있는 것으로 확인되었다. 이 반응의 결과 소수성 실리카를 안정제로 하는 현탁중합법을 이용하여 2–30 μm의 입경분포를 갖는 구형의 PBMA 입자 및 카본블랙을 함유하는 PBMA 복합체 입자의 합성이 가능함을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. D. Yu, J. H. An, J. Bae, Y. Lee, S. Ahn, S. Kang, and K. Suh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2970 (2004).

2. C. Lee, Y. Chou, and W. Chiu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 3062 (2007).
3. F. Montagne, O. Mondain-Monval, C. Pichot, and A. Elaissari, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, 2642 (2006).
4. J. Zhou, S. Zhang, X. Qiao, X. Li, and L. Wu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, 3202 (2006).
5. R. Moraes, A. M. Santos, P. C. Oliveira, F. C. T. Souza, M. Amaral, T. S. Valera, and N. R. Demarquette, *Macromol. Symp.*, **245**, 106 (2006).
6. J. Luiz-Xavier, A. Guyot, and E. Bourgeat-Lami, *J. Colloid Interf. Sci.*, **250**, 82 (2002).
7. M. S. Kim, S. K. Kim, J. Y. Lee, S. H. Cho, K. Lee, J. Kim, and S. Lee, *Macromol. Res.*, **16**, 178 (2008).
8. I. Noda, T. Kamoto, and M. Yamada, *Chem. Mater.*, **12**, 1708 (2000).
9. A. J. Paine, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **28**, 2485 (1990).
10. E. Shen, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1393 (1993).
11. K. Takahashi, S. Miyamori, H. Uyama, and S. Kobayashi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, 175 (1996).
12. E. Bourgeat-Lami and J. Lang, *J. Colloid Interf. Sci.*, **197**, 293 (1998).
13. E. Bourgeat-Lami and J. Lang, *J. Colloid Interf. Sci.*, **210**, 281 (1999).
14. S. Han, K. Shin, K. Suh, and J. Ryu, *Macromol. Res.*, **16**, 399 (2008).
15. D. Yu and J. H. An, *Polymer*, **45**, 2004 (2004).
16. R. Olayo, E. Garcia, B. Garcia-Corichi, L. Sanchez-Vazquez, and J. Alvarez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 71 (1998).
17. N. Sawatari, M. Fukuda, Y. Taguchi, and M. Tanaka, *J. Chem. Eng. Japan*, **37**, 731 (2004).
18. S. S. Kim, T. S. Park, B. C. Shin, and Y. B. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2340 (2005).
19. R. Murakami, H. Hachisako, K. Yamada, and Y. Motozato, *Polym. J.*, **25**, 205 (1993).
20. J. Kim, J. Shim, J. Bae, S. Han, H. Kim, I. Chang, H. Kand, and K. Suh, *Colloid Polym. Sci.*, **280**, 584 (2002).
21. J. Yeum and Y. Deng, *Colloid Polym. Sci.*, **283**, 1172 (2005).
22. M. Park, *Polymer(Korea)*, **30**, 498 (2006).
23. X. Xu and F. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3080 (2004).
24. *Mitsubishi Carbon Black catalogue*, Mitsubishi Chemical (2005).
25. M. Park, *Polymer(Korea)*, **30**, 505 (2006).
26. *Introduction of Aerosil Products*, Nippon Aerosil Co., Ltd. (2005).
27. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, p.60 (1978).
28. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd ed., Wiley Interscience, New York, p.302 (1991).
29. B. Ray and B. M. Mandal, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **37**, 493 (1999).
30. J. Brandrup and E. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1989.
31. H. Mark, N. Bikales, C. Overberger, and G. Menges, *Encyclopedia of Polym. Sci. & Eng.*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, Vol. **15**, p. 560 (1989).