



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월02일
(11) 등록번호 10-0772931
(24) 등록일자 2007년10월29일

(51) Int. Cl.

C08F 2/38 (2006.01) C08F 2/24 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0068877

(22) 출원일자 2006년07월24일

심사청구일자 2006년07월24일

(56) 선행기술조사문헌

EP1205492 A1

(73) 특허권자

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

최순자

인천 연수구 청학동 570-3 -401

이강석

인천 연수구 동춘동 932 한양2차아파트 19-201

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유병선

전체 청구항 수 : 총 6 항

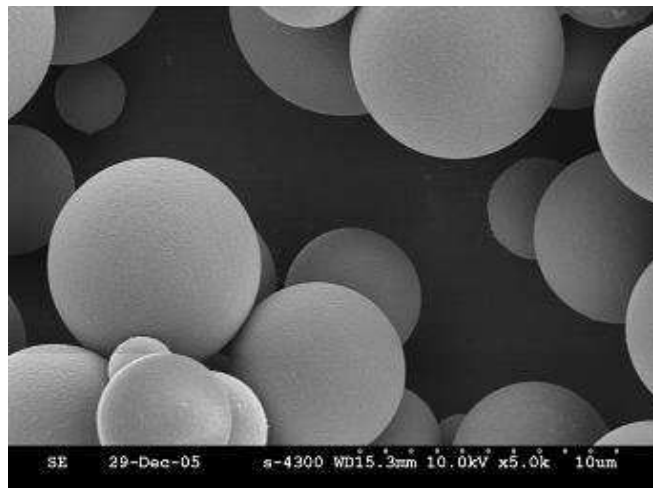
심사관 : 강형석

(54) 리빙 자유 라디칼 중합을 통하여 만들어진 블록공중합체를반응성 안정제로 사용하여 가교된 비닐계 고분자 입자를제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 리빙 자유 라디칼 방법 중의 한가지인 가역적 부가-쪼개짐 사슬 이동 중합법(Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT)을 통하여 만들어진 양친성 블록공중합체를 반응성 안정제로 사용하여 평균입경이 1~50 마이크론 크기의 구 형태로 가교되면서 입자의 비표면적을 조절하기 용이한 고분자 입자를 단일공정으로 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따라 제조된 가교된 고분자 입자는 가교 가능한 단량체 단일만으로도 입자 형성이 가능하며, 다양한 비닐계 단량체와의 공중합이 가능하고, 반응 조건에 따라 입자 표면의 상태를 다양하게 조절할 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 가교된 구형의 비닐계 고분자 입자는 크로마토그래피용 컬럼의 충전 물질, 기능성/분석용 진단 시약, 약물 전달 물질, 촉매 담지체, 이방성 도전볼, 광확산 필름 등 다양한 산업분야에서 이용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이병형

인천시 연수구 청학동 570-3 -401

이정민

서울 용산구 도원동 23번지 도원삼성래미안아파트
104동 1104호

특허청구의 범위

청구항 1

가교제 또는 가교제와 불포화 비닐계 단량체의 혼합물; 중합개시제; 반응성 안정제를 용매 상에서 중합 반응시켜 가교된 고분자 입자를 제조하는 방법에 있어서,

상기 가교제로 디비닐벤젠 또는 아크릴레이트계 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용하고;

상기 반응성 안정제로, 가역적 부가-쪼개짐 사슬이동중합법을 통하여 만들어지고 하나의 블록은 수용성 고분자이며 다른 하나의 블록은 지용성 고분자로 이루어진 양친성 블록 공중합체를 사용하며;

50~100℃의 온도에서 1~12시간 동안 10~300 rpm 교반속도로 중합시키는 단일공정에 의하여 평균입경 1~50 μ m의 가교된 구형의 고분자입자를 수득하는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수용성 고분자는 비닐피리딘계 화합물; 비닐아세테이트계 화합물; 비닐알코올계 화합물; 에틸렌글리콜계 화합물 중 하나이며, 상기 지용성 고분자는 방향족 비닐계 화합물; 시안계 비닐 화합물; 아크릴레이트계 화합물; 메타크릴레이트계 화합물; 디아크릴레이트계 화합물; 디메타크릴레이트계 화합물 중 하나인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 아크릴레이트계 가교제로, 1,2-에탄디올디아크릴레이트; 1,3-프로판디올디아크릴레이트; 1,3-부탄디올디아크릴레이트; 1,4-부탄디올디아크릴레이트; 1,5-펜탄디올디아크릴레이트; 1,6-헥산디올디아크릴레이트; 에틸렌글리콜디아크릴레이트; 프로필렌글리콜디아크릴레이트; 부틸렌글리콜디아크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트; 폴리부틸렌글리콜디아크릴레이트; 알킬아크릴레이트; 1,2-에탄디올디메타크릴레이트; 1,3-프로판디올디메타크릴레이트; 1,3-부탄디올디메타크릴레이트; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 프로필렌글리콜디메타크릴레이트; 부틸렌글리콜디메타크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리부틸렌글리콜디메타크릴레이트; 알릴메타크릴레이트; 우레탄아크릴레이트 및 디알릴말레이트로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 불포화 비닐계 단량체는, 스티렌; 디비닐벤젠; 에틸비닐벤젠; 알파메틸스티렌; 플루오로스티렌; 비닐피리딘; 염화비닐; 아크릴로니트릴; 메타크릴로니트릴; 부틸아크릴레이트; 2-에틸헥실에틸아크릴레이트; 글리시딜아크릴레이트; N,N'-디메틸아미노에틸아크릴레이트; 부틸메타크릴레이트; 2-에틸헥실에틸메타크릴레이트; 메틸메타크릴레이트; 2-히드록시에틸메타크릴레이트; 글리시딜메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트; 1,6-헥산디아크릴레이트; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 및 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 용매는 유기 용매와 물을 공용매로 한 혼합 용매이며, 상기 유기 용매는 알코올류; 에테르 알코올류; 케톤류 페닐계 용매 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 중합개시제는 퍼옥사이드, 아조화합물, 과탄산염 화합물 및 퍼에스테르 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

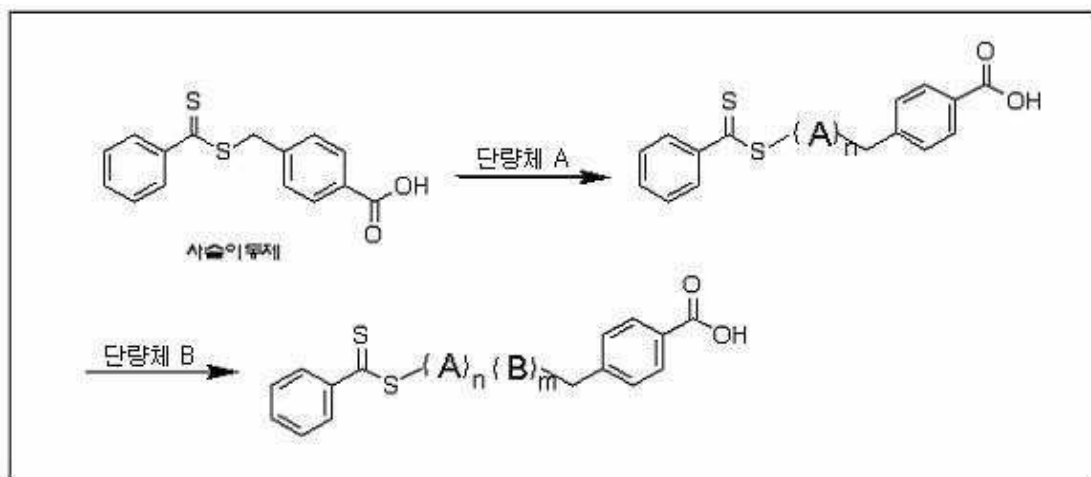
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <4> 본 발명은 가교된 구형의 비닐계 고분자 입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 특히 리빙 자유 라디칼 방법 중의 한가지인 가역적 부가-쪼개짐 사슬 이동 중합법(Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT)을 통하여 만들어진 양친성 블록공중합체를 반응성 안정제로 사용하여 평균입경이 1~50 마이크로 크기의 구 형태로 가교되면서 입자의 비표면적을 조절하기 용이한 고분자 입자를 단일공정으로 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <5> 리빙 자유라디칼 중합 방법 중 한가지인 가역적 부가-쪼개짐 사슬 이동 중합법으로 제조된 블록공중합체는 디티오에스테르계(dithioester), 디티오카바메이트계(dithiocarbamate) 및 잔테이트계(xanthaite) 등의 다양한 사슬 이동제를 이용하면 분자량을 마음대로 조절할 수 있고, 분자량 분포도가 매우 좁은 형태로 얻을 수 있음이 보고되었다[Comprehensive Polymer Science; Pergamon: London, vol 3, p 141 (1989), Macromolecules, 27, 638 (1994), 일본특허 제04198303호 및 대한민국 특허 제0385724호]. 가역적 부가-쪼개짐 사슬 이동 중합방법으로 제조되는 블록공중합체의 반응 메카니즘은 다음과 같다.

반응식 1



- <6>
- <7> 일반적으로 가교된 비닐계 고분자 입자를 제조하는 중합방법으로는 현탁중합(suspension polymerization), 유화중합(emulsion polymerization), 시드중합(seeded polymerization), 분산중합(dispersion polymerization), 침전중합(precipitation polymerization) 등이 있으며 각각의 제조방법마다 장단점을 가지고 있다.
- <8> 현탁중합은 고분자의 분산안정제 존재 하에서 분산매인 물에 불용성인 단량체를 넣고 이를 기계적인 힘을 이용하여 수용액 상에 분산시킨 후 지용성 개시제를 사용하여 단량체 방울을 중합하여 고분자 입자를 제조하는 방법으로서, 이 제조법은 단일 공정으로 입자를 얻을 수 있다는 장점을 지니고 있으나, 물리적 힘에 의하여 단량체를 분산시켜야 하기 때문에 제조되는 고분자가 0.1~1000 마이크로 크기로 매우 넓은 입자 크기 분포도를 갖게 되는 어려움이 있다. 따라서 상기한 현탁중합법을 통하여 제조된 가교 고분자는 평균직경이 100 마이크로 크기를 초과한다.
- <9> 유화중합은 단일 공정으로 직경이 1 마이크로 크기의 균일한 크기의 가교된 고분자 입자를 제조할 수 있으나, 그 이상의 직경을 가진 입자를 제조하기 어려우며, 입자의 형성과 안정성을 위하여 사용되는 계면활성제가 입자 표면에 흡착되어 거품이 일거나 쉽게 제거 되지 못하기 때문에 형성된 고분자의 물성 저하를 가져오는 단점이 있다.
- <10> 시드중합은 유화중합 또는 분산중합에 의하여 제조된 균일한 크기의 입자를 분산매에 재 분산시킨 후, 단량체의 팽윤과정을 통하여 마이크로 크기의 균일한 입도 분포도를 가지는 고분자 입자를 제조하는 방법이다 [미국특허

제4,459,378호, 제6,228,925호, 및 제4,996,265호, 유럽특허 제326,383호, 일본특허 제62-273,215호 및 제05-222,204호]. 이러한 시드중합은 입자크기의 조절이 용이한 반면에 중합 절차가 매우 까다롭고 2 혹은 3 단계의 중합 과정이 소요되므로 장시간이 요구되는 단점을 가지고 있다.

<11> 분산중합은 비닐계 단량체와 상기 단량체에 대해서는 가용성이며, 분산중합으로 생성된 고분자 입자에는 불용성인 유기용매 또는 유기용매와 물의 혼합용매와 입체안정제(steric stabilizer) 및 지용성 개시제를 사용하여 1 마이크로 이상의 구형 고분자 입자를 제조하는 중합방법이다. 이러한 분산중합법을 이용하여 가교된 입자를 얻고자 할 때 최대로 가교할 수 있는 가교제 양이 단량체 대비 5 중량 %를 넘지 못하며, 그 이상 첨가되면 고분자 입자들이 서로 뭉치거나 구형이 아닌 불규칙한 형태의 입자가 형성되어 완전 가교된 입자를 제조하는 데에는 어려운 문제가 있다.

<12> 마지막으로 침전중합은 비교적 균일하며, 가교된 구형의 고분자 입자를 제조하는 방법으로 기본 원리가 분산중합과 유사하나 분산중합과는 달리 입체안정제를 사용하지 않고 입자 내의 가교에 의하여 자체적으로 입자가 구의 형태로 유지되는 방법[미국특허 제5,599,889호]으로 미반응성 물질이 없으므로 제조된 입자의 순도가 높다. 그러나 침전중합은 사용가능한 단량체의 종류 및 공용매로 사용되는 용매가 극히 제한적이라는 한계를 갖고 있다.

<13> 지금까지 가교된 고분자 입자를 얻는 다양한 방법들이 연구 개발되어 왔으나 재현성이 있는 단일 공정으로 가교제의 함량과 고분자 입자의 비표면적이 넓은 구형의 입자를 제조하는 것은 여전히 어려운 일이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<14> 본 발명은 가역적 부가-쪼개짐 사슬 이동 중합법을 통하여 만들어진 블록공중합체를 반응성 안정제로 사용하여 가교된 구형의 고분자 입자를 제조하는 방법을 제공하는 것으로, 특히 본 발명은 재현성이 있는 단일 공정으로 높은 가교도를 지니고 있으면서 고분자 입자의 비표면적이 넓은 구형의 입자를 제조하는 것을 목적으로 한다.

<15> 이를 위해 본 발명자는 가역적 부가-쪼개짐 사슬 이동 중합법을 통하여 만들어진 블록공중합체를, 구형의 고분자 입자를 형성하는 연구 중 하나인 자유 라디칼 중합방법에서 반응성 안정제로 사용하면 가교제의 함량과 입자의 비표면적을 조절할 수 있음을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

<16> 따라서 본 발명은 가역적 부가-쪼개짐 사슬 이동 중합법을 통하여 만들어진 블록공중합체를 반응성 안정제로 사용한 단일 공정으로 가교제 단독 또는 높은 가교제의 함량을 지닌 단량체 혼합물을 사용하여 가교되고 입자의 비표면적이 보다 높은 고분자 입자의 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

<17> 본 발명에서는,

<18> 가교제 또는 가교제와 불포화 비닐계 단량체의 혼합물; 중합개시제; 반응성 안정제를 용매 상에서 중합 반응시켜 가교된 고분자 입자를 제조하는 방법에 있어서,

<19> 상기 가교제로 디비닐벤젠 또는 아크릴레이트계 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용하고, 상기 반응성 안정제로 가역적 부가-쪼개짐 사슬이동중합법을 통하여 만들어진 양친성 블록 공중합체를 사용하여, 50~100℃의 온도에서 1~12시간 동안, 10~300 rpm 교반속도로 중합시키는 단일공정에 의하여 평균입경 1~50μm의 가교된 구형의 고분자입자를 수득하는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 입자의 제조방법이 제공된다.

<20> 본 발명에서 가교제로는, 디비닐벤젠 또는 아크릴레이트계 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다. 아크릴레이트계 가교제로는, 1,2-에탄디올디아크릴레이트; 1,3-프로판디올디아크릴레이트; 1,3-부탄디올디아크릴레이트; 1,4-부탄디올디아크릴레이트; 1,5-펜탄디올디아크릴레이트; 1,6-헥산디올디아크릴레이트; 에틸렌글리콜디아크릴레이트; 프로필렌글리콜디아크릴레이트; 부틸렌글리콜디아크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트; 폴리부틸렌글리콜디아크릴레이트; 알킬아크릴레이트; 1,2-에탄디올디메타크릴레이트; 1,3-프로판디올디메타크릴레이트; 1,3-부탄디올디메타크릴레이트; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 프로필렌글리콜디메타크릴레이트; 부틸렌글리콜디메타크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리부틸렌글리콜디메타크릴레이트; 알릴메타크릴레이트; 우레탄아크릴레이트; 디알릴말레이트 등이 사용될 수 있다. 상기 가교제는 단독으로 사용되거나 상기 불포화 비닐계 단량체와 혼합하여 사용될 수 있다. 사용되는 가교제와 불포화 비닐계 단량체의 총 질량은 사용되는 용매에 대하여 1~50 중량% 사용되는

것이 바람직하다. 사용량이 1 중량% 미만이면 경제성이 감소하고 50 중량%를 초과하는 경우에는 형성되는 입자의 안정성이 감소하여 응집현상이 일어나 안정된 구형의 입자를 얻을 수 없는 문제가 발생한다.

<21> 본 발명에서는 반응성 안정제로, 일반적인 리빙 자유라디칼 중합법 중 한가지인 가역적 부가-쪼개짐 사슬이동 중합법을 통하여 만들어진 양친성 블록공중합체를 사용한다. 이 블록공중합체는 하나의 블록은 수용성 고분자이며 다른 하나의 블록은 지용성 고분자로 구성된다. 바람직하게는 상기 수용성 고분자로 비닐피리딘계 화합물; 비닐아세테이트계 화합물; 비닐알코올계 화합물; 에틸렌글리콜계 화합물 등이 사용될 수 있으며, 상기 지용성 고분자로 는 방향족 비닐계 화합물; 시안계 비닐 화합물; 아크릴레이트계 화합물; 메타크릴레이트계 화합물; 디아크릴레이트계 화합물; 디메타크릴레이트계 화합물 등이 사용될 수 있다. 블록공중합체는, 바람직하게는 사용되는 가교제와 불포화 비닐계 단량체의 총 질량에 대하여 0.1~30 중량%로 사용될 수 있으며, 보다 바람직하게는 1~20 중량%로 사용된다. 블록 공중합체의 사용량이 너무 적으면 나노 크기의 작은 입자가 과량으로 형성되기 때문에 마이크론 크기의 입자 형성에 참여하지 못하는 입자가 많이 생겨 전체적인 고분자 입자의 균일도와 수율을 저하시키게 된다. 반면 상기 범위를 초과하여 사용하는 경우에는 마이크론 크기의 입자끼리 뭉침 현상이 발생하여 문제가 발생하게 된다.

<22> 불포화 비닐계 단량체는, 일반적인 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합 등에 사용되는, 라디칼 개시가 가능한 것 이면 모두 사용될 수 있다. 바람직하게는 방향족 비닐계 화합물; 시안계 비닐 화합물; 아크릴레이트계 화합물; 메타크릴레이트계 화합물; 디아크릴레이트계 화합물; 및 디메타크릴레이트계 화합물 등이 1종 또는 2종 이상 함께 사용될 수 있다. 구체적으로, 스티렌; 디비닐벤젠; 에틸비닐벤젠; 알파메틸스티렌; 플루오로스티렌; 비닐피리딘; 염화비닐; 아크릴로니트릴; 메타크릴로니트릴; 부틸아크릴레이트; 2-에틸헥실에틸아크릴레이트; 글리시딜아크릴레이트; N,N'-디메틸아미노에틸아크릴레이트; 부틸메타크릴레이트; 2-에틸헥실에틸메타크릴레이트; 메틸메타크릴레이트; 2-히드록시에틸메타크릴레이트; 글리시딜메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트; 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트; 1,6-헥산디아크릴레이트; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트; 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트 등이 1종 또는 2종 이상 함께 사용될 수 있다. 이때 사용되는 단량체의 종류에 따라 제조되는 입자의 표면 형태가 달라지게 된다.

<23> 본 발명에서 사용되는 중합 개시제는 열, 환원성 물질 존재 하에서 라디칼 분해와 단량체의 부가중합을 개시시키는 특성을 갖는다. 중합 개시제로는 공지된 지용성 또는 수용성 개시제가 사용된다. 바람직하게는, 퍼옥사이드, 아조화합물, 과탄산염 화합물 및 퍼에스테르 화합물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 예를 들면, 아세틸사이클로헥실설폰일 퍼옥사이드; 2,4,4-트리메틸펜틸-2-퍼옥시페녹시아세테이트; 벤조일 퍼옥사이드; 2,2'-아조비스이소부티로니트릴; 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴; 아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴); 디-이소프로필 퍼옥시디카보네이트; 디-2-에틸헥실 퍼옥시디카보네이트; 디옥톡시에틸 퍼옥시디카보네이트; α-큐밀 퍼옥시네오데카네이트; t-부틸 퍼옥시네오데카네이트 등을 사용할 수 있다. 중합개시제는 사용되는 불포화 비닐계 단량체와 가교제를 합한 총 질량의 0.01~5 중량%로 사용하는 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 0.05~3 중량%로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 사용량이 0.01 중량% 미만이면 중합 반응의 속도가 현격히 감소하는 문제가 있으며, 5 중량%를 초과하는 경우에는 아주 작은 크기의 입자들이 형성되어 입자의 분포도를 더욱 넓게 만드는 문제가 발생한다.

<24> 용매는 바람직하게는 상기 가교제와 불포화 비닐계 단량체를 용해시킬 수 있는 유기용매와 물을 공용매로 혼합하여 사용한다. 사용될 수 있는 유기 용매는 바람직하게는 알코올류, 에테르 알코올류, 케톤류 및 페닐계 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 혼합 사용될 수 있다. 예를 들어, 메탄올; 에탄올; 이소프로필알코올; 부틸알코올; 옥틸알코올; 벤질알코올; 시클로헥산올; 에틸렌글리콜; 글리네올; 디에틸렌글리콜; 메틸셀로솔브; 셀로솔브; 부틸셀로솔브; 이소프로필셀로솔브; 에틸렌글리콜모노메틸에테르; 에틸렌글리콜모노에틸에테르; 디에틸렌글리콜모노메틸에테르; 디에틸렌글리콜모노에틸에테르; 아세톤; 메틸에틸케톤; 메틸이소부틸케톤; 클로로벤젠; 벤젠; 톨루엔 등이 사용 될 수 있다. 물은 상기 유기용매의 20~80 중량%로 사용할 수 있고, 바람직하게는 30~70 중량%가 좋다.

<25> 중합반응은 상기 용매 상에서 가교제 단독 또는 가교제와 불포화 비닐계 단량체의 혼합물, 자유 라디칼 개시제 및 블록 공중합체를 일정비로 혼합하여 50~100 ℃의 온도에서 1~12 시간 동안 10~300 rpm 교반속도로 중합하면 나노 크기의 입자들이 형성되어 이들이 서로 물리적 또는 화학적으로 결합하여 가교된 안정한 구형의 고분자 입자를 형성하게 된다. 상기 반응시간은 일반적인 라디칼 중합이 이루어져 고분자를 형성할 수 있는 조건보다 짧은 것으로 보다 적은 시간으로도 가교된 마이크론 크기의 입자를 얻을 수 있는 것이 본 발명의 또 다른 특징이라 할 수 있다. 또한 나노 크기의 입자들이 결합하여 하나의 입자를 형성하는 것이기 때문에 형성된 입자의

비표면적이 일반적인 가교 입자들에 비하여 넓고 반응 조건에 따라 그 정도를 손쉽게 조절 할 수 있는 것도 본 방법이 지닌 커다란 장점이라 할 수 있다.

<26> 본 발명에 따라 제조된 다양한 크기와 넓은 비표면적을 지닌 가교된 구형의 고분자 입자는 각각의 특성에 따라 크로마토그래피용 컬럼의 충전 물질, 기능성/분석용 진단 시약, 약물 전달 물질, 촉매 담지체, 이방성 도전볼, 광확산 필름 등 다양하고 광범위한 고부가가치 산업분야에서 활용될 수 있다.

<27> 이하 구체적인 실시 예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 다음의 실시예에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허 청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능한 것은 물론이다.

<28> 블록공중합체의 합성

<29> 제 1 단계

<30> 희석시킨 가성소다 용액으로 중합 금지제를 세정한 스티렌 40ml, 개시제인 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.01g 그리고 사슬 이동제인 4-톨루익에씨드 디티오벤조에이트 0.2g을 질소 분위기에서 20분간 교반 시켜준 후 완전히 밀폐된 반응기로 옮겨 주고 온도를 70℃로 가열하여 일정 시간동안 반응시킨 후 알코올을 이용한 침출 과정을 거치고 건조시켜 분홍빛의 사슬 이동제가 부가된 폴리스티렌을 제조한다. 얻어진 폴리스티렌의 수 평균 분자량 및 분자량 분포도(PDI)는 겔 삼투 크로마토그래피(GPC, Gel Permeation Chromatography)를 통하여 확인하였으며 아래 표 1에 나타내었다.

<31> 제 2 단계

<32> 상기에서 얻어진 사슬 이동제가 부가된 폴리스티렌 1g, 개시제인 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.02g, 스티렌과 같은 방법으로 중합 금지제를 세정한 4-비닐피리딘 5ml과 디메틸포름아마이드(DMF) 10ml를 질소 분위기에서 20분간 교반시켜 완전히 혼합시켜준 후 밀폐된 반응기로 옮겨 70℃로 가열하여 일정 시간동안 반응 시킨 후 침출 과정을 거치고 건조시켜 조절된 분자량과 좁은 분자량 분포도를 갖는 열은 주홍빛의 사슬 이동제가 부가된 폴리스티렌과 폴리 4-비닐피리딘이 블록으로 연결된 블록 공중합체를 제조하였다. 블록 공중합체의 중합 여부는 핵자기 공명 분광기(NMR, nuclear magnetic resonance)를 통하여 확인하였다. 얻어진 블록공중합체의 수 평균 분자량 및 분자량 분포도(PDI)는 겔 삼투 크로마토그래피(GPC, Gel Permeation Chromatography)를 통하여 확인하였으며 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

구 분	분자량	분자량 분포도
사슬이동제가 부가된 폴리스티렌	11,000g/mol	1.12
블록공중합체	98,000g/mol	1.23

<33>

<34> 가교 입자의 중합

<35> 실시예 1~5

<36> 냉각기가 달려있는 3구 둥근 플라스크 반응기에 용매로 에틸알코올 50 ml와 물 50ml, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.1g, 가교제인 디비닐벤젠 10g 그리고 앞에서 합성한 블록공중합체를 디비닐벤젠 농도에 대하여 일정량으로 변화시키면서 첨가하고 상온에서 교반시켜 상기 혼합물이 섞여 균일상이 됨을 확인한 후 질소분위기 하에 넣고, 교반속도 100 rpm과 온도 70℃를 유지시키며 6시간 중합하여 입자 표면이 울퉁불퉁한 가교 디비닐벤젠 중합체를 얻었다. 이를 원심분리하여 전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)으로 분석한 결과 안정된 구형의 입자가 형성되었음과 입자의 내부가 다공성을 지니고 있음을 확인하였다. 도 1은 실시예 3에서 제조된 구형 고분자 입자의 전자현미경(SEM) 사진이며, 도 2는 실시예 3에서 제조된 구형 고분자 입자의 투과 전자현미경(TEM) 사진이다. 상기 얻어진 중합체의 수율 등을 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	블록공중합체 (g)	분산매 (에탄올:물)	디비닐벤젠 (g)	개시제 (g)	수율
실시예 1	0.01	50:50	10	0.1	89.2
실시예 2	0.1	50:50	10	0.1	90.0
실시예 3	1	50:50	10	0.1	85.2
실시예 4	2	50:50	10	0.1	73.8
실시예 5	3	50:50	10	0.1	70.0

<37>

<38>

실시예 6~8

<39>

희석시킨 가성소다 용액으로 시판중인 스티렌을 세정하여 중합 금지제를 제거하고 물로 세정하는 전처리 과정을 거쳐 냉장 보관하였다.

<40>

상기 실시예 1과 동일하게 제조하되 스티렌 단량체를 가교제인 디비닐벤젠의 농도에 대하여 일정량으로 변화시켜 첨가하고, 블록공중합체는 디비닐벤젠과 스티렌의 총 질량합의 10 중량%로 고정하여 반응 혼합물을 만들어 이를 중합하였다. 상기 얻어진 중합체를 원심분리하여 주사전자 현미경(SEM)과 열중량 분석기(TGA, Thermogravimetric analysis)를 통하여 입자 형성과 열적안정성 등을 조사하여 그 결과를 표 3에 나타내었다. 아울러 실시예 3에서 얻은 중합체와 함께 스티렌 단량체에 대한 디비닐벤젠(가교제)의 첨가량 변화에 따른 입자의 열적특성을 시차주사열량계(DSC)를 통해 분석하여 그 결과를 도 3에 나타내었다 (실시예 6(25), 실시예 7(50), 실시예 8(75), 실시예 3(100)). 분석결과, 얻어진 중합체는 모두 구형의 안정된 입자였으며 모든 시료에 있어서 유리 전이온도가 관찰되지 않아 완전히 가교가 되었음을 확인할 수 있었고, 가교제의 함량이 증가할수록 열적 특성이 증가하는 것을 확인하였다.

표 3

구분	블록공중합체 (g)	분산매 (에탄올:물)	디비닐벤젠 : 스티렌	개시제 (g)	열분해 온도(℃)
실시예 6	1	50:50	25:75	0.1	424
실시예 7	1	50:50	50:50	0.1	426
실시예 8	1	50:50	75:25	0.1	437

<41>

<42>

실시예 9~11

<43>

에틸알코올과 물의 함량을 변화시켜 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, 블록공중합체를 가교제의 10 중량%로 고정하여 중합을 실시하여 작은 입자들이 결합하여 하나의 가교된 입자를 형성한 결과를 얻었다. 이를 원심분리하여 전자현미경으로 분석한 결과 모두 안정한 구형의 입자임을 확인하였다. 결과를 다음의 표 4에 나타내었다.

표 4

구분	블록공중합체 (g)	분산매 (에탄올:물)	디비닐벤젠 (g)	개시제 (g)	입자형태
실시예 9	1	20:80	10	0.1	구형
실시예 10	1	30:70	10	0.1	구형
실시예 11	1	70:30	10	0.1	구형

<44>

<45> 실시예 12~14

<46> 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, 다양한 불포화 비닐 단량체를 가교제인 디비닐벤젠과 같은 양으로 사용하고, 블록공중합체의 양을 1g으로 고정시켜 작은 입자들이 뭉쳐져 있는 형태의 가교 입자를 얻었다. 다양한 불포화 비닐 단량체와 디비닐벤젠을 이용한 입자의 수율과 이를 원심분리하여 전자현미경으로 분석하고 비표면적 측정 장치(BET)를 이용하여 측정한 결과를 다음의 표 5에 나타내었다.

표 5

구분	블록공중합체 (g)	개시제 (g)	디비닐벤젠:공단량체		비표면적 (m ² /g)
실시예 12	1	0.1	메틸메타아크릴레이트	50:50	162
실시예 13	1	0.1	아크릴아마이드	50:50	150
실시예 14	1	0.1	아크릴릭에씨드	50:50	125

<47>

<48> 실시예 15~16

<49> 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, 서로 다른 개시제를 사용하고, 블록공중합체의 양을 1g으로 고정시켜 구형의 안정된 가교 입자를 얻었다. 형성된 입자를 원심분리하여 전자현미경으로 분석한 결과 모두 안정한 구형의 입자임을 확인하였다. 수율 등의 결과를 다음의 표 6 나타내었다.

표 6

구분	블록공중합체 (g)	분산매 (에탄올:물)	디비닐벤젠 (g)	개시제(g)		수율
				BPO	KPS	
실시예 15	1	50:50	10	0.1	0	78.3
실시예 16	1	50:50	10	0	0.1	72.4

<50>

<51> 실시예 17~18

<52> 상기 실시예 1과 동일하게 제조하되, 사용된 안정제의 양은 1g으로 고정시키고 본 발명에서 사용한 블록 공중합체와 매크로모노머를 반응성 안정제로 사용하여 구형의 입자를 얻을 수 있도록 시도하였다. 형성된 입자를 원심분리하여 전자현미경으로 분석한 결과 블록 공중합체의 경우에만 비표면적이 넓은 구형의 안정한 입자가 형성되었으며 매크로모노머의 경우 구형이 형성되지 않거나 소량 형성되었다 하여도 입자의 표면이 매끈하여 비표면적이 적은 형태의 입자가 얻어짐을 확인하였다.

표 7

구분	분산매 (에탄올:물)	디비닐벤젠 (g)	안정제(g)		입자 형태	비표 면적 (m ² /g)
			블록 공중합체	매크로 모노머		
실시예 17	50:50	10	1	0	구형	185
실시예 18	50:50	10	0	1	구형	2.5

<53>

발명의 효과

<54>

본 발명에서는, 입자의 크기 분포가 지나치게 광범위하거나, 가교도가 떨어지는 고분자 입자를 제조했던 한계를 극복하고, 단일공정으로 1에서 50마이크론 사이의 표면적을 조절할 수 있는 고분자 입자를 제조한다. 본 발명에 따라 제조된 가교된 고분자 입자는 가교 가능한 단량체 단일만으로도 입자 형성이 가능하며, 다양한 비닐계 단량체와의 공중합이 가능하고, 반응 조건에 따라 입자 표면의 상태를 다양하게 조절할 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 가교된 구형의 비닐계 고분자 입자는 크로마토그래피용 컬럼의 충전 물질, 기능성/분석용 진단 시약, 약물 전달 물질, 촉매 담지체, 이방성 도전불, 광확산 필름 등 다양한 산업분야에서 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1>

도 1은 실시예 3에서 제조된 구형 고분자 입자의 전자현미경(SEM) 사진이다.

<2>

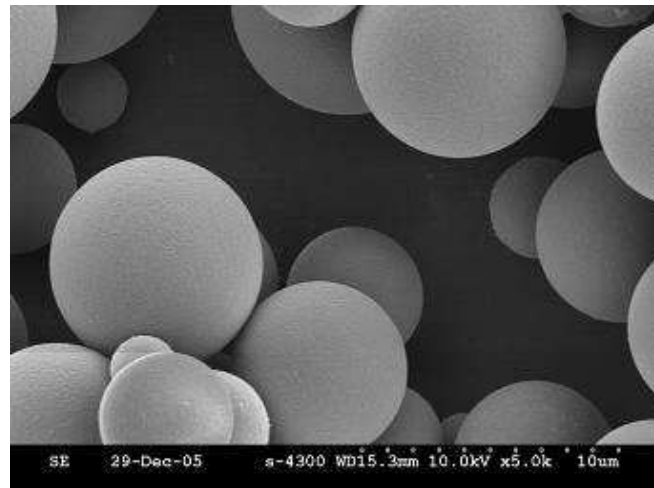
도 2는 실시예 3에서 제조된 구형 고분자 입자의 투과 전자현미경(TEM) 사진이다.

<3>

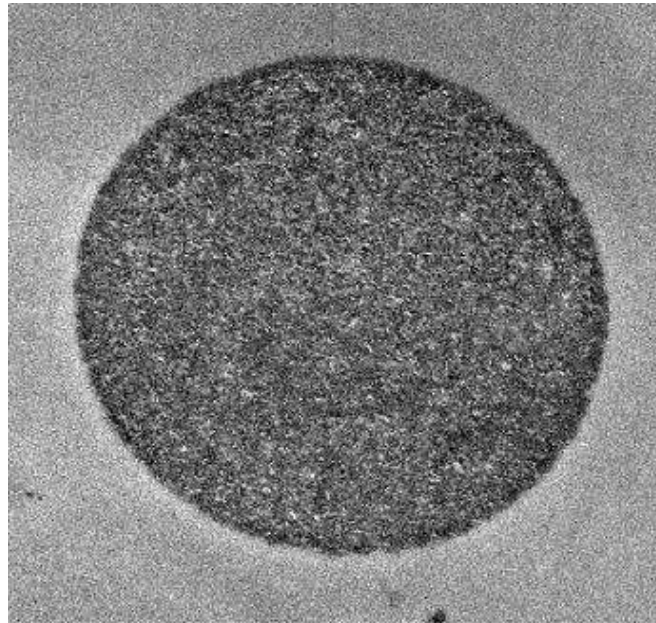
도 3은 실시예 3과 6~8에서 스티렌 단량체에 대하여 가교제로 사용된 디비닐벤젠의 첨가량을 변화시켜 (25:75, 50:50, 75:25, 100:0) 제조된 구형 고분자 입자를 시차주사열량계(DSC)를 통해 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

