(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0027694
(43) 공개일자 2010년03월11일

(51) Int. Cl.
C08F 2/08 (2006.01) *C08F 2/04* (2006.01)
C08F 6/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0086705
(22) 출원일자 2008년09월03일
심사청구일자 2008년09월03일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
박수진
대전광역시 유성구 도룡동 431-6 현대아파트 103-403
이정민
서울특별시 용산구 도원동 삼성래미안아파트 104동 1104호
(74) 대리인
이은철, 유완식

전체 청구항 수 : 총 10 항

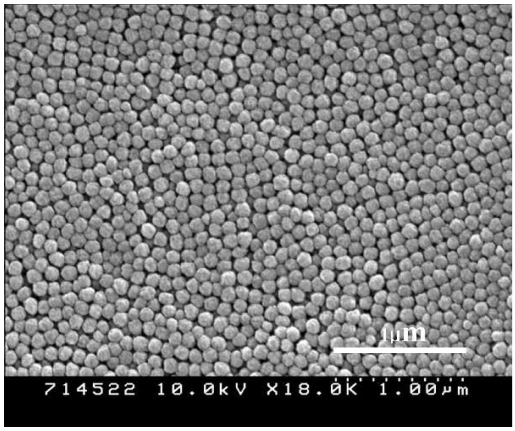
(54) 분산중합법에 의한 고분자 입자 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 분산중합법에 의한 고분자 입자 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 단량체를 직접 투입하지 않고 유기용매 또는 수용액 하에서 용액중합을 실시하여 올리고머, 미반응 단량체와 개시제가 혼합된 상태의 반응물을 제조한 후 이를 분산안정제가 용해된 물 또는 유기용매가 단독 또는 공용매로 사용된 분산매에 주입하여 분산중합을 진행시켜 수십 나노에서 수 마이크로미터의 균일한 입자 크기를 갖는 안정된 고분자 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 제조방법은, 단량체를 직접 투입하지 않고 용액중합법을 통해 단량체 중 일부를 올리고머 형태로 제조한 후 분산중합의 분산안정제가 포함된 분산매에 투입함으로써 짧은 핵형성 주기를 갖기 때문에 균일한 크기의 입자를 제조할 수 있으며, 최종 반응 수율에 도달하기까지의 반응시간을 줄일 수 있으므로 높은 경제적 효과와 고부가가치적인 효과를 기대할 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

분산중합법으로 고분자 입자를 제조함에 있어서,

(1) 비닐계 단량체와 개시제 및 반응용매를 혼합하고 용액중합을 시행하여 미반응 단량체와 개시제, 올리고머가 반응용매에 용해되어 있는 용액중합물을 얻는 단계;

(2) 분산안정제가 첨가된 분산매에 상기의 용액중합물을 첨가하여 중합하는 단계; 및

(3) 상기 중합이 끝난 용액에 과량의 물이나 알코올을 첨가하여 미반응 안정제를 용해시켜 합성된 고분자 입자를 회수하는 단계;로 이루어진 분산중합법에 의한 고분자 입자 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1) 단계의 용액중합에 사용되는 용매는 알코올류, 에테르류, 케톤류, 퓨란류로 이루어진 유기용매 또는 물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (1) 단계의 비닐계 단량체는 스티렌; 디비닐벤젠; 에틸비닐벤젠; 알파메틸스티렌; 플루오로스티렌; 비닐피리딘; 염화비닐; 아크릴로니트릴; 메타크릴로니트릴; 메틸아크릴레이트; 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 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (1) 단계의 개시제는 아세틸사이클로헥실설포닐 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 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제 1항 또는 제 4항에 있어서,

상기 (1) 단계의 개시제는 비닐계 단량체 총 중량의 0.01 ~ 5.0중량%를 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 (2) 단계의 분산안정제는 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐메틸에테르, 폴리에틸렌아민, 폴리아크릴산, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐아세테이트 공중합체, 폴리에틸셀룰로스, 폴리히드록시프로필셀룰로스 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제 1항 또는 제 6항에 있어서,

상기 (2) 단계의 분산안정제는 비닐계 단량체 총 중량의 0.1 ~ 30중량%로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 (2) 단계의 분산매는 메탄올; 에탄올; 이소프로판알코올; 부틸알코올; 펜틸알코올; 벤질알코올; 시클로헥산올; 에틸렌글라이콜; 글리세롤; 디에틸렌글리콜; 메틸 셀로솔브; 셀로솔브; 부틸셀로솔브; 이소프로필셀로솔브; 에틸렌글리콜모노메틸에테르; 에틸렌글리콜모노에틸에테르; 디에틸렌글리콜모노메틸에테르; 디에틸렌글리콜모노에틸에테르; 아세톤; 메틸에틸케톤; 메틸이소부틸케톤 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 (3) 단계에서 합성된 고분자 입자는 평균입경이 0.05 ~ 10 마이크로미터 범위인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

상기 제 1항의 방법으로 제조된 평균입경이 0.05 ~ 10 마이크로미터 범위인 고분자 입자.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 분산중합법에 의한 고분자 입자 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 단량체를 직접 투입하지 않고 유기용매 또는 수용액 하에서 용액중합을 실시하여 올리고머, 미반응 단량체와 개시제가 혼합된 상태의 반응물을 제조한 후 이를 분산안정제가 용해된 물 또는 유기용매가 단독 또는 공용매로 사용된 분산매에 주입하여 분산중합을 진행시켜 수십 나노에서 수 마이크로미터의 균일한 입자 크기를 갖는 안정된 고분자 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 구형의 고분자 입자를 제조하는 중합방법으로는 현탁중합(suspension polymerization), 유화중합(emulsion polymerization), 씨드중합(seeded polymerization), 침전중합(precipitation polymerization) 및 분산중합(dispersion polymerization) 등이 있으며, 각각의 중합법은 장단점을 지니고 있다.

[0003] 현탁중합은 분산안정제 존재 하에서 소수성 단량체를 넣고, 이를 기계적인 힘을 이용하여 수용액 상에 분산시킨 후 지용성 개시제를 사용하여 분산된 단량체 방울을 중합하여 고분자 입자를 제조하는 방법으로, 이 제조방법은 단일 공정으로 입자를 얻을 수 있다는 장점이 있으나 물리적인 힘에 의하여 단량체를 분산시켜야 하기 때문에 제조되는 고분자가 0.1 ~ 1000 마이크론으로 매우 넓은 입자 크기 분포도를 갖게 된다(미국특허 제4,017,670호, 제4,017,670호, 제4,085,169호, 및 제4,129,706호). 입자 크기 분포도를 낮추기 위해서 추가적인 기계 장치를 사용하고 다양한 크기로 형성된 입자를 분리하여 제조하는 방법이 연구되었으나(일본특허 제90-261628호), 복잡한 분급장치에 대한 과다 비용과 노력이 소요되고, 실질적인 생산성이 매우 낮다는 문제가 있다.

[0004] 유화중합은 단일 공정으로 수십에서 수백 나노미터 정도의 균일한 크기의 고분자 입자를 제조할 수 있으나, 그 이상의 직경을 가지는 입자의 제조가 어렵고, 입자의 형성과 안정성을 위해 사용되는 계면활성제가 입자 표면에 흡착되어 거품이 일거나 쉽게 제거되지 못하기 때문에 형성된 고분자의 물성 저하를 가져오는 단점이 있다. 유화중합법의 하나인 무유화중합법은 일반적인 유화중합법과는 달리 입자의 안정성 부여를 위해 사용되는 계면활성제 대신 수용성 개시제의 이온화에 의하여 고분자 입자를 얻어내는 방법이다[J. Appl. Polym. Sci., vol. 19, 3077 (1975); J. Colloid Interf. Sci., vol. 230, 210 (2000)].

[0005] 씨드중합은 유화중합 또는 분산중합에 의하여 제조된 균일한 크기의 입자를 분산매에 재 분산시킨 후, 단량체의 팽윤과정을 통해 마이크론 단위의 균일한 입도 분포도를 가지는 고분자 입자를 제조하는 방법이다(미국특허 제4.459,378호, 제6,228,925호, 및 제4,996,265호; 유럽특허 326,383호; 일본특허 제62273215호 및 05222204호). 이러한 씨드중합은 입자크기의 조절이 용이한 반면, 중합절차가 매우 까다롭고, 2 혹은 3 단계의 중합과정이 소요되므로 장시간이 요구되는 단점이 있다.

[0006] 침전중합은 비교적 균일하며, 가교된 구형의 고분자 입자를 제조하는 방법으로 기본원리가 분산중합과 유사하지만 입체안정제를 사용하지 않고, 입자 내의 가교에 의하여 자체적으로 입자가 구의 형태로 유지되는 방법으로(미국특허 제5,599,889호), 미반응성 물질이 없으므로 제조된 입자의 순도가 높은 것이 특징이다. 그러나 침전중합은 사용 가능한 단량체의 종류 및 공용매로 사용되는 용매가 극히 제한적이라는 한계를 갖고 있다.

[0007] 마지막으로, 분산중합은 비닐계 단량체와 상기 단량체에 대해서는 가용성이며, 분산중합으로 생성된 고분자 입자에는 불용성인 유기용매, 물 또는 유기용매와 물의 혼합용매, 입체안정제(steric stabilizer) 및 지용성 개시제를 사용하며 반응 초기에는 모든 반응 구성물이 반응용매에 용해되어 투명한 상태의 단일상이나, 중합이 진행됨에 따라 분자량이 증가하는 고분자가 반응용매에 더 이상 용해되지 못하고 침전되며, 이때 존재하는 입체안정제에 의하여 구형의 입자가 수백 나노에서 수십 마이크론의 크기로 얻어지는 중합법이다(K. E. J. Barrett, Dispersion Polymerization in Organic Media, Wiley, Chichester, England, 1975). 분산중합법에 의해서 형성되는 구형의 고분자 입자는 균일도가 높아 기기를 검정할 때 사용되는 표준물질, 필터 기공의 크기의 효율측정, 크로마토그래피용 칼럼의 충전물질, 생화학에서의 지지체, 생의약 분야, 코팅, 잉크, 복사용 중합토너, 이방성 도전볼 등과 같은 정보산업과 미세 전자기기 등 고부가 가치의 다양한 분야에 응용이 가능하다. 그러나 이 방법 역시 다른 중합법과 비교하여 반응 조성물의 함량비의 변화, 산소의 존재 등과 같은 반응환경에 민감한 영향을 받기 때문에 입자 분포도의 변화와 공정의 재현성이 좋지 않다는 단점이 있었다. 입자 형성의 시작은 더 이상 반응 용매에 녹지 못하는 올리고머의 침전을 야기 시키는 핵형성 단계부터 시작되므로 균일한 크기의 최종 고분자 입자를 얻기 위해서는 짧은 핵형성 주기와 그들의 초기 입자들의 균일한 성장이 무엇보다도 중요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해소함과 동시에 종래 분산중합법 보다 짧은 반응 시간 내에 균일하고 안정한 고분자 입자를 제조하고자 예의 노력한 결과, 종래 분산중합법에 용액중합법을 통해 분산중합의 반응용매에 침전되지 않을 정도의 낮은 분자량을 가진 올리고머를 형성하는 단계를 추가하여 분산중합의 입자형성과정에서 핵형성 시간을 단축시킴으로써 보다 균일하고 안정된 입자를 제조할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0009] 결국, 본 발명은 분산중합법으로 수십 나노에서 수 마이크로미터의 균일한 입자 크기를 갖는 구형의 고분자 입자의 제조방법을 제공하는데 그 주된 목적이 있다.

과제 해결수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 단량체를 직접 투입하지 않고 용액중합법을 통해 단량체 중 일부를 올리고머 형태로 제조한 후 분산중합의 분산안정제가 포함된 분산매에 투입하여 분산중합을 진행시켜 수십 나노에서 수 마이크로미터의 균일한 입자 크기를 갖는 안정된 고분자 입자를 제조하는 분산중합법에 의한 고분자 입자의 제조방법을 제공한다.

[0011] 구체적으로, 본 발명은 분산중합법으로 고분자 입자를 제조함에 있어서,

[0012] (1) 비닐계 단량체와 개시제 및 반응용매를 혼합하고 용액중합을 시행하여 미반응 단량체와 개시제, 올리고머가 반응용매에 용해되어 있는 용액중합물을 얻는 단계;

[0013] (2) 분산안정제가 첨가된 분산매에 상기의 용액중합물을 첨가하여 중합하는 단계; 및

[0014] (3) 상기 중합이 끝난 용액에 과량의 물이나 알코올을 첨가하여 미반응 안정제를 용해시켜 합성된 고분자 입자를 회수하는 단계;로 이루어진 분산중합법에 의한 고분자 입자 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명에 있어서, 상기 용액중합에 사용될 수 있는 용매는 일반적으로 용액중합에서 사용되는 유기용매 또는 수용액, 특히 단량체와 개시제를 용해시킬 수 있으면서 분산중합에서 사용되는 분산매와 혼합이 가능한 것은 모

두 사용될 수 있고, 바람직하게는 알코올류, 에테르류, 케톤류, 퓨란류 등의 유기용매 또는 물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으며, 특별히 정해져 있거나 제한되는 것은 아니다.

[0016] 또한, 본 발명에서 비닐계 단량체는 일반적인 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합 등에서 사용되는 라디칼 개시가 가능한 것이라면 모두 사용될 수 있고, 단일 또는 다종의 모든 것이 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 있으며, 더욱 바람직하게는 스티렌; 디비닐벤젠; 에틸비닐벤젠; 알파메틸스티렌; 플루오로스티렌; 비닐피리딘; 염화비닐; 아크릴로니트릴; 메타크릴로니트릴; 메틸아크릴레이트; 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.

[0017] 또한, 본 발명의 (중합)개시제는 열, 환원성 물질 존재 하에서 라디칼 분해하여 단량체의 부가중합을 개시시키는 특성을 가진다. 상기 자유 라디칼 개시제는 사용되는 불포화 비닐계 단량체 총 중량의 0.01 ~ 5.0중량%를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.05 ~ 3.0중량%를 사용하는 것이 좋다. 상기 사용량이 0.01중량% 미만이면 중합반응의 속도가 현격히 감소하는 문제가 있으며, 5.0중량%를 초과하는 경우에는 아주 작은 크기의 입자들이 형성되어 입자의 분포도를 더욱 넓게 만드는 문제가 발생한다. 본 발명에서 사용되는 라디칼 개시제는 공지된 것으로서, 퍼옥사이드, 아조화합물, 과탄산염 화합물 및 퍼에스테르 화합물 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 아세틸사이클로헥실설포닐 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 중에서 선택되어 사용할 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 분산안정제는 반응 도중에 생성되는 고분자가 입자로 침전될 때 입자의 표면에 흡착되거나 화학적으로 결합할 수 있으므로 입자의 형태를 구형으로 형성시키고, 입자 간의 충돌을 방지하여 구형을 유지시키는 역할을 한다.

[0019] 본 발명에서 사용되는 분산안정제는, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐메틸에테르, 폴리에틸렌아민, 폴리아크릴산, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐아세테이트 공중합체, 폴리에틸셀룰로스 및 폴리히드록시프로필셀룰로스 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산, 폴리히드록시 및 폴리프로필셀룰로스 중에서 선택 사용하는 것이 좋다.

[0020] 이때, 상기 안정제는 사용되는 비닐계 단량체 총 중량의 0.1 ~ 30중량%로 사용되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 20중량%로 사용하는 것이 좋다. 안정제의 사용량이 너무 많게 되면 중합물 자체의 물성에 영향을 주거나 형성되는 입자의 크기를 너무 작게 만들 수 있고, 반대로 너무 소량을 사용하면 입자의 안정된 형태를 유지할 수 없으므로 입자끼리 뭉침 현상이 발생하게 된다.

[0021] 또한, 본 발명의 분산중합을 수행하는데 있어서 사용되는 분산매는 모든 구성 성분을 용해시킬 수 있어야 하면서도 중합결과 생성되는 비닐계 고분자를 침전시킬 수 있어야 한다. 따라서 본 발명의 중합반응 온도가 50 ~ 120℃의 범위인 것을 감안하여 분산매의 끓는점이 중합온도 이상이 되는 것을 선택하여 사용하여야 한다. 바람직하게는 본 발명의 분산매는 유기 분산매, 예를 들면 알코올류, 케톤류 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 혼합 사용될 수 있고, 더욱 바람직하게는 메탄올; 에탄올; 이소프로판알코올; 부틸알코올; 펜틸알코올; 벤질알코올; 시클로헥산올; 에틸렌글라이콜; 글리세롤; 디에틸렌글리콜; 메틸 셀로솔브; 셀로솔브; 부틸셀로솔브; 이소프로필셀로솔브; 에틸렌글리콜모노메틸에테르; 에틸렌글리콜모노에틸에테르; 디에틸렌글리콜모노메틸에테르; 디에틸렌글리콜모노에틸에테르; 아세톤; 메틸에틸케톤; 메틸이소부틸케톤 등이 1종 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명에 따른 분산중합을 수행함에 있어서, 본 발명의 목적을 벗어나지 않는 범위 내에서 요구되는 물성을 부여하기 위하여 공지된 각종 첨가제를 추가로 사용할 수 있다. 상기 첨가제로는 중합조절제, pH 조절제, 가교제, 가교결합제, 스케일 방지제, 염료 및 안료 등이 사용될 수 있으며, 이때 사용되는 양은 단량체 100중량부에 대하여 0.01 ~ 50중량부 범위인 것이 바람직하다.

[0023] 또한, 본 발명의 용액중합과 분산중합을 위한 시간과 온도는 단량체, 분산안정제, 개시제, 기타 반응 조건에 따라 달라질 수 있고, 용액중합의 결과 형성된 올리고머들은 분산중합 단계에 투입하였을 때 반응용매에 용해되어 침전되지 않을 정도의 저분자량인 것이 바람직하다.

[0024] 상기와 같이 제조된 고분자 입자는 평균입경이 0.05 ~ 10 마이크로미터 범위에서 다양한 크기의 입자 구현이 가능하고, 균일한 입도분포를 지니며 안정성이 있는 구형 입자인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 평균입경이 0.05 ~ 10 마이크로미터 범위인 고분자 입자를 제공한다.

효 과

[0026] 본 발명에 따른 분산중합에 의한 고분자 입자 제조방법은 단량체를 직접 투입하지 않고 용액중합법을 통해 단량체 중 일부를 올리고머 형태로 제조한 후 분산중합의 분산안정제가 포함된 분산매에 투입함으로써 짧은 핵형성 주기를 갖기 때문에 균일한 크기의 입자를 제조할 수 있으며, 최종 반응 수율에 도달하기까지의 반응시간을 줄일 수 있으므로 높은 경제적 효과와 고부가가치적인 효과를 기대할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 따라 제조된 고분자 입자는 크기가 균일하여 다양한 산업용도로 유용하게 사용될 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 폴리아크릴로니트릴계 고분자 입자는 과량의 물을 용매로 사용하는 친환경적이고 경제적인 방법으로 제조할 수 있으며, 탄소섬유의 전구체 등의 탄소재료와 같은 다양한 복합재료로서 사용이 가능하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0030] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0031] **실시예 1. 용액중합 단계**

[0032] 1-1.:

[0033] 10%(wt/wt)로 희석시킨 가성소다 용액으로 중합금지제를 세정한 아크릴로니트릴 9g, 메틸아크릴레이트 1g과 개시제로 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.01g 및 반응용매인 N,N'-디메틸설폭사이드 10g을 질소 분위기에서 20분간 교반시킨 후 완전히 밀폐된 반응기로 옮기고, 온도를 70℃로 가열하여 반응시켜 미반응 아크릴로니트릴, 메틸아크릴레이트 단량체와 개시제, 올리고머가 반응용매에 용해되어 있는 용액중합물을 제조하였다.

[0034] 1-2.:

[0035] 10%(wt/wt)로 희석시킨 가성소다 용액으로 중합금지제를 세정한 메틸메타아크릴레이트 10g과 개시제 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.01g 및 반응용매로 테트라하이드로퓨란(THF) 10g을 사용하여 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 용액중합물을 제조하였다.

[0036] **실시예 2. 분산중합 단계**

[0037] 2-1.:

[0038] 냉각기가 달려있는 3구 둥근바닥 플라스크 반응기에 반응용매로 증류수 100 ㎖에 안정제인 폴리비닐알코올을 1g 용해시킨 것과 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.01g을 첨가하여 질소 분위기 하에서 교반속도 100rpm과 온도 70℃를 유지하면서 상기 실시예 1-1에서 제조한 용액중합물을 첨가하고, 2시간 동안 중합하여 약 100 ㎚ 크기의 폴리아크릴로니트릴과 폴리메틸아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 고분자 입자를 89.2%의 수율로 얻었다.

[0039] 상기에서 얻는 중합체는 과량의 물을 가하여 세척하고 이를 원심분리를 이용하여 미반응 단량체, 반응용매 등을 제거하여 주사전자현미경(SEM; S4200, Hitach, 일본)으로 분석한 결과, 도 1에서 나타낸 바와 같이, 일정한 크기를 갖는 안정된 구형의 입자를 확인할 수 있었다.

[0040] 2-2 내지 2-7.:

[0041] 본 발명에서는 고분자 입자 형성에 미치는 안정제의 효과를 알아보기 위하여, 상기 실시예 2-1과 동일한 방법으로 제조하되, 안정제인 폴리비닐알코올의 함량은 단량체인 아크릴로니트릴과 메틸아크릴레이트의 총 중량을 기

준하여 일정하게 변화시키면서 중합하였다.

[0042] 상기 얻어진 중합체는 세척 및 분리 후 고분자 입자의 크기를 입도분석기(COULTER, L230, Beckman Coulter, 미국)와 주사전자현미경(SEM)으로 확인하고 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0043] 하기 표에서 나타낸 바와 같이, 실시예 2-2 및 2-7을 제외한 모든 경우에서 구형의 안정된 입자 형태가 관찰되었으며, 안정제의 양이 증가할수록 입자의 크기는 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[0044] 실시예 2-2 및 2-7의 경우에는 구형의 안정된 입자 형태가 관찰되지 않았는데, 이는 안정제의 양이 부족하여 형성된 입자들이 그 형태를 유지할 수 없거나(실시예 2-2), 반대로 너무 과량으로 안정제가 존재하면(실시예 2-7) 형성된 입자들과 안정제들이 서로 엉겨 붙어 덩어리지는 현상이 발생하기 때문인 것으로 사료된다.

표 1

[0045]

실시예	안정제(g)	분산매(g) (물:DMSO)	아크릴로니트릴:메틸아크릴레이트(g)	개시제(g)	평균입경 (nm)
2-2	0.2	100:10	9:1	0.01	측정불가
2-3	0.3	100:10	9:1	0.01	783
2-4	1.2	100:10	9:1	0.01	112
2-5	15	100:10	9:1	0.01	71
2-6	50	100:10	9:1	0.01	50
2-7	60	100:10	9:1	0.01	측정불가

[0046]

[0047] 2-8.:

[0048] 상기 실시예 2-1과 동일한 방법으로 제조하되, 용액중합 단계를 거치지 않고 반응용매인 N.N'-디메틸설폭사이드(10g)과 물(100g)의 혼합매에 안정제 폴리비닐알코올(1g)을 용해시키고 여기에 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.01g과 아크릴로니트릴(9g) 및 메틸아크릴레이트(1g)의 혼합물을 첨가하여 중합시킨 후, 수율과 제조된 고분자 입자의 형태를 비교하였다.

[0049] 그 결과, 실시예 1과 비교하여 수율이 31%로 매우 낮았으며, 입자 형태 또한 구형의 입자와 일부 수지형태의 고분자가 얻어졌다(도 2 참조).

[0050] 2-9 내지 2-11.:

[0051] 본 발명에서는 분산중합의 반응시간에 따른 효과를 알아보기 위하여, 상기 실시예 2-1과 동일하게 제조하되, 반응시간을 30분, 1시간, 및 2시간 30분으로 변화시키면서 중합하고, 반응시간에 따른 수율 및 제조된 고분자 입자의 크기를 하기 표 2에 타내었다.

표 2

[0052]

실시예	반응시간(hr)	수율(%)	평균입경(nm)
2-9	0.5	26.9	61.5
2-10	1	72.4	89.4
2-11	2.5	90.1	113

[0053]

[0054] 2-12 내지 2-14.:

[0055] 본 발명에서는 (반응) 개시제의 양에 따른 효과를 알아보기 위하여, 상기 실시예 2-1과 동일하게 실시하되, 개시제의 함량을 단량체의 총 중량을 기준하여 변화시키면서 중합하였다.

[0056] 그 결과, 개시제의 함량이 0.001g인 경우, 반응시간 2시간 동안의 수율이 50% 이하인 것으로 나타나 경제적인 측면에서 비효율적이고, 반대로 개시제의 양이 1.2g으로 과량 사용된 경우에는 과량의 올리고머와 고분자가 형성되어 한정된 구형의 고분자 입자가 형성되지 못하고 뭉침 현상으로 인한 침전으로 수율이 감소하였다(표 3 참조).

표 3

[0057]

실시예	개시제(g)	아크릴로니트릴:메틸아크릴레이트(g)	반응시간(hr)	수율(%)
2-12	0.001	9:1	2	46
2-13	0.5	9:1	2	93
2-14	1.2	9:1	2	67

[0058] 2-15.:

[0059] 냉각기가 달려있는 3구 둥근바닥 플라스크 반응기에 반응용매로 에탄올 100 ㎖ 분산매에 안정제인 폴리비닐알코올을 1g 용해시킨 것과 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.01g을 첨가한 후 질소 분위기 하에서 교반속도 100rpm과 온도 70℃를 유지하면서 상기 실시예 1-2에서 제조한 용액중합물을 첨가하고, 2시간 동안 중합하여 9.7마이크론크기의 폴리메틸메타아크릴레이트로 이루어진 고분자 입자를 83%의 수율로 얻었다.

[0060] 상기에서 얻는 중합체는 과량의 물을 가하여 세척하고, 이를 원심분리를 이용하여 미반응 단량체, 반응용매 등을 제거하여 주사전자현미경으로 분석한 결과, 안정된 구형의 입자가 형성되었음을 확인하였다(표 4 참조).

표 4

[0061]

실시예	안정제(g)	메틸메타아크릴레이트(g)	평균입경(㎛)	수율(%)
2-15	1	10	9.7	83

도면의 간단한 설명

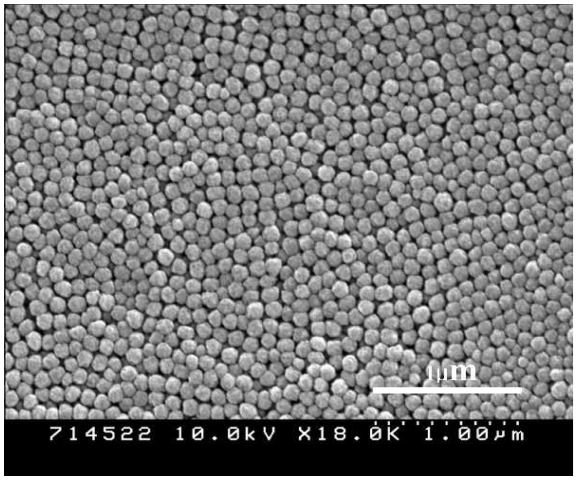
[0062] 도 1은 본 발명의 실시예 2-1에서 제조된 고분자 입자의 전자현미경(SEM) 사진이다.

[0063] 도 2는 본 발명의 실시예 2-1 및 2-8에서 제조된 용액중합 단계 유무에 따른 고분자 입자의 전자현미경 사진이다.

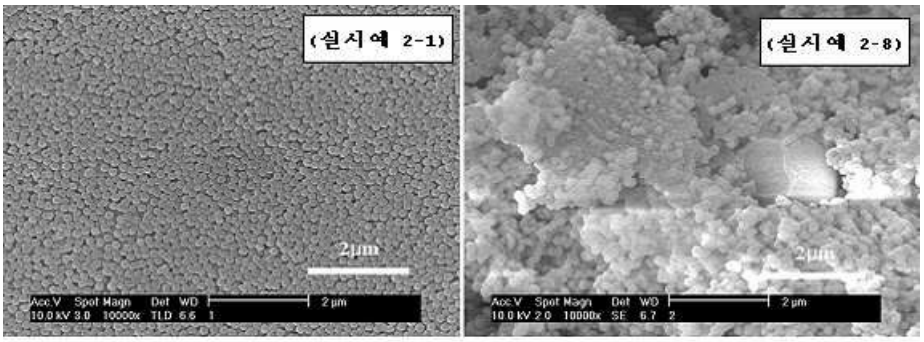
[0064] 도 3은 본 발명의 실시예 2-9 내지 실시예 2-11에서 제조된 분산중합의 반응시간에 따른 고분자 입자의 크기 분포도를 나타낸 결과이다.

도면

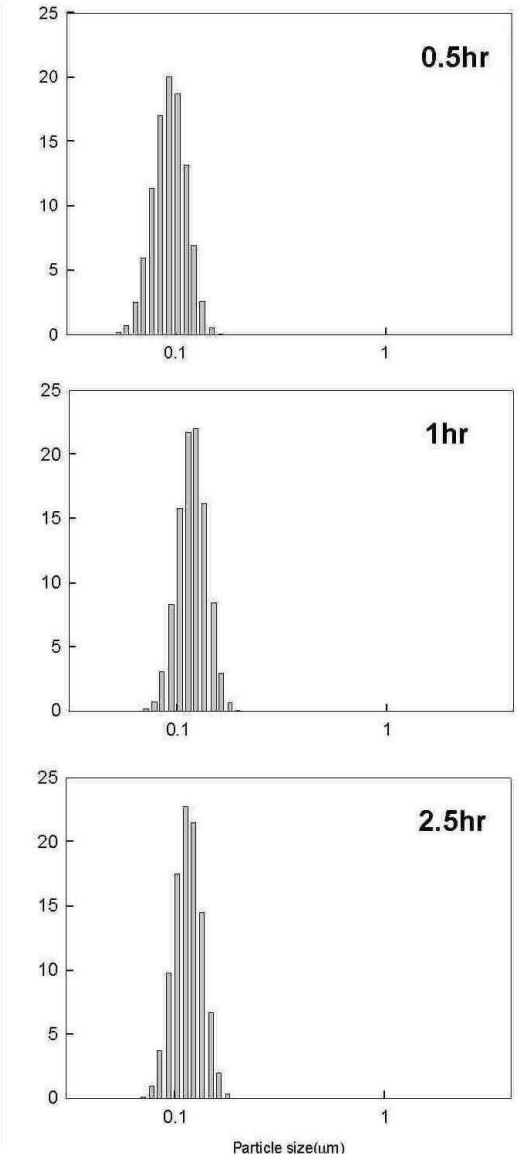
도면1



도면2


(실시예 2-1)
2μm
(실시예 2-8)
2μm

도면3


0.5hr
1hr
2.5hr
25
20
15
10
5
0
0.1
1
Particle size(um)