(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0124878
(43) 공개일자 2010년11월30일

(51) Int. Cl.
C08J 3/12 (2006.01) *C08F 292/00* (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01) *C08K 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0043807
(22) 출원일자 2009년05월20일
심사청구일자 2009년05월20일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
최순자
인천 연수구 청학동 570-3 젬마주택 401호
김기정
인천광역시 남구 용현3동 인하대학교 4호관 402호
안명수
인천광역시 남구 용현3동 인하대학교 4호관 402호
(74) 대리인
백남훈

전체 청구항 수 : 총 9 항

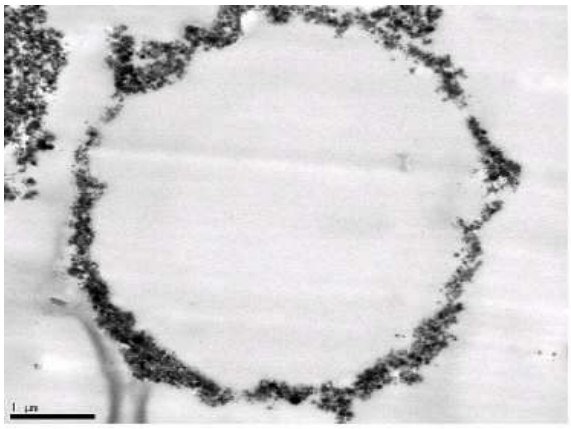
(54) 단분산 하이브리드 입자 및 이의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 고분자 팽윤 특성을 이용하여 단분산 유·무기 하이브리드 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 유·무기 하이브리드 입자의 제조 방법은 기존에 알려진 고분자 입자의 화학적 전처리를 거치는 방법이나, 고분자 입자의 제조시 단량체에 무기물을 첨가하는 방법보다 제조 시간이 짧고, 높은 단분산도를 가지며, 많은 양의 무기물을 함유하게 할 수 있어 유·무기 복합체가 요구되는 다양한 분야에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 38042-01
부처명 과학기술부
연구관리전문기관
연구사업명 나노기술개발사업
연구과제명 균일계 및 불균일계 자성의 하이브리드 나노 복합체 입자 합성
기여율
주관기관 한국과학재단
연구기간 2008년 06월 01일 ~ 2009년 05월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 라디칼 중합성 단량체를 용매에 용해시키고 분산 중합 또는 유화 중합을 통해 단분산 고분자 시드 입자를 제조하는 단계;

(b) 상기 단분산 고분자 시드 입자, 다관능성 가교 단량체 및 라디칼 중합성 단량체를 용매에 용해시키고, 시드 중합법을 거쳐 단분산 고분자 가교 입자를 제조하는 단계;

(c) 상기 단분산 고분자 가교 입자에 팽윤 부여 용매를 가하여 단분산 고분자 가교 입자를 팽윤시키는 단계;

(d) 상기 팽윤된 고분자 가교 입자에 무기물 입자를 흡착시키는 단계; 및

(e) 세정 과정을 거쳐 상기 팽윤 입자를 수축시키는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 단분산 유·무기 하이브리드 입자의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 (a) 및 (b)단계에서의 라디칼 중합성 단량체는 스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-에틸스티렌, m-에틸스티렌, p-클로로스티렌, m-클로로스티렌, p-클로로메틸스티렌, m-클로로메틸스티렌, 스티렌설포닉에시드, p-t-부톡시스티렌, m-t-부톡시스티렌, 플로로스티렌, 알파메틸스티렌, 비닐톨루엔, 클로로스티렌, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 플루오르에틸아크릴레이트, 트리플루오르에틸메타크릴레이트, 펜타플루오르프로필메타크릴레이트, 플로로에틸메타크릴레이트, 헥사플루오르부틸(메타)아크릴레이트, 헥사플루오르이소프로필메타크릴레이트, 퍼플루오르알킬아크릴레이트, 옥타플루오르펜닐메타크릴레이트, 비닐아세테이트, 비닐프로피오네이트, 비닐부틸레이트, 비닐에테르, 알릴부틸에테르, 알릴글리시딜에테르, (메타)아크릴산, 말레산, 알킬(메타)아크릴아미드 및 (메타)아크릴로니트릴 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 (b)단계에서의 다관능성 가교 단량체는 디비닐벤젠, 1,4-디비닐옥시부탄, 디비닐술폰, 디알릴프탈레이트, 디알릴아크릴아미드, 트리알릴(이소)시아누레이트, 트리알릴트리멜리테이트 등의 알릴 화합물, 헥산디올디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸렌프로판트리메타크릴레이트, 1,3-부탄디올메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 펜타에릴트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에릴트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에릴트리톨디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판, 트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에릴트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에릴트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 글리세롤트리(메타)아크릴레이트 및 알릴(메타)아크릴레이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 (b)단계에서의 다관능성 가교 단량체는 라디칼 중합성 단량체 100 중량부에 대하여 1 ~ 100 중량부 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 (c)단계에서의 팽윤 부여 용매는 고분자 가교 입자에 대하여 상용성 용매인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 (c)단계에서의 팽윤 부여 용매는 톨루엔, 벤젠, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 클로로포름, 디클로로메탄, THF, 메틸에틸케톤, 자일렌, 사이클로헥사놀, 아세톤 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 유기 용매인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 (c)단계에서의 팽윤 부여 용매는 고분자 가교 입자 100 중량부에 대하여 10 ~ 10000 중량부 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 무기 입자는 금, 은, 산화철, 니켈, TiO_2, SiO_2, 카본 블랙 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 선택된 어느 한 항의 제조 방법으로 제조되어 전체 입자에 대한 무기물의 함량이 17 ~ 25 중량% 범위에 있는 것을 특징으로 하는 유·무기 하이브리드 입자.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고분자 팽윤 특성을 이용하여 단분산 유·무기 하이브리드 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 단분산 유·무기 하이브리드 입자는 구형 고분자 입자와는 달리 전도성이나 자성과 같은 무기물의 성질 및 탄성과 같은 유기물의 성질을 동시에 지니기 때문에 전자 기판 등에 사용되는 도전볼과, 의학용 입자, 자성 토너 등에 적용되어 왔다. 그리고 나노 사이즈로 제조가 가능하기 때문에, 금, 은 등을 코팅하여 촉매로도 활용할 수도 있으며, 또한 구형이기 때문에 은폐력이 높은 유기 안료, 도료, 잉크, 화장품 뿐만 아니라 전파 자폐용 군용 장비 등의 분야에도 적용이 가능하다.

[0003] 상기와 같은 유·무기 하이브리드 입자를 제조하기 위해 그 동안 여러 방법이 제안되어 왔다. 유럽 특허 제0,522,856호는 중합체 메트릭스 내부에 무기 산화 입자가 분산되어 있는 중합체를 제조하고, 이를 분쇄하거나 파쇄하여 하이브리드 입자를 제조하는 방법을 제시하고 있으나, 상기 제조 방법은 분쇄 공정을 거치기 때문에 입자의 형태와 크기가 일정하지 않다는 문제점이 있다.

[0004] 또한, 호주 특허 제704,376호는 단량체, 무기 자성 분말 및 분산제를 포함하는 분산 유기상을 중합하는 단계를 포함하는 수성 현탁 중합 공정을 개시하고 있다. 중합 도중 분산제는 단량체와 반응하여 수지 내에 공유 결합되고 무기 입자가 고분자 입자 안에 분산된 구형의 고분자 입자가 제조될 수 있다. 그러나, 무기물 입자를 단량체 안에 분산시켜 중합하기 때문에 높은 단분산도와 원하는 크기의 입자를 얻기 어렵고 중합 수율이 떨어진다는 단점이 있다.

[0005] 따라서, 보다 간편한 방법으로 단분산 유·무기 하이브리드 고분자 입자를 제조할 수 있는 새로운 공정이 요구

되어 왔으나, 지금까지 그러한 하이브리드 입자의 제조 방법은 알려지지 않은 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 이에 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하고자 연구, 노력한 결과 고분자 입자를 상용성 용매에 팽윤시켜 넓은 단면적을 가지는 활성 입자로 변화시킨 후, 교반을 통한 무기 입자의 흡착을 유도하면 단분산 유·무기 하이브리드 고분자 입자를 효율적으로 제조할 수 있음을 발견함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[0007] 따라서 본 발명은 보다 많은 무기 입자를 함유하는 단분산 유·무기 하이브리드 고분자 입자의 효율적인 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0008] 본 발명은,

[0009] (a) 라디칼 중합성 단량체를 용매에 용해시키고 분산 중합 또는 유화 중합을 통해 단분산 고분자 시드 입자를 제조하는 단계;

[0010] (b) 상기 단분산 고분자 시드 입자, 다관능성 가교 단량체 및 라디칼 중합성 단량체를 용매에 용해시키고, 시드 중합법을 거쳐 단분산 고분자 가교 입자를 제조하는 단계;

[0011] (c) 상기 단분산 고분자 가교 입자에 팽윤 부여 용매를 가하여 단분산 고분자 가교 입자를 팽윤시키는 단계;

[0012] (d) 상기 팽윤된 고분자 가교 입자에 무기물 입자를 흡착시키는 단계; 및

[0013] (e) 세정 과정을 거쳐 상기 팽윤 입자를 수축시키는 단계

[0014] 를 포함하는 단분산 유·무기 하이브리드 입자의 제조 방법을 특징으로 한다.

효 과

[0015] 본 발명의 유·무기 하이브리드 입자의 제조 방법은 기존에 알려진 고분자 입자의 화학적 전처리를 거치는 방법이나, 고분자 입자의 제조시 단량체에 무기물을 첨가하는 방법보다 제조 시간이 짧고, 높은 단분산도를 가지며, 많은 양의 무기물을 함유하게 할 수 있어 유·무기 복합체가 요구되는 다양한 분야에 적용될 수 있으리라 기대된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명은 고분자 팽윤 특성을 이용하여 단분산 유·무기 하이브리드 입자 제조하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로 라디칼 중합성 단량체를 용매에 용해시키고 분산 중합 또는 유화 중합을 통해 단분산 고분자 시드 입자를 제조하는 제1단계, 상기 단분산 고분자 시드 입자, 다관능성 가교 단량체 및 라디칼 중합성 단량체를 용매에 용해시키고, 시드중합법을 거쳐 단분산 고분자 가교 입자를 제조하는 제2단계, 단분산 고분자 가교 입자에 팽윤 부여 용매를 가하여 단분산 고분자 가교 입자를 팽윤시키는 제3단계, 상기 팽윤된 고분자 가교 입자에 무기물 입자를 흡착시키는 제4단계, 및 세정 과정을 거쳐 팽윤 입자를 수축시키는 제5단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0017] 이하에서 본 발명에 따른 단분산 유·무기 하이브리드 입자의 제조방법을 보다 상세하게 설명한다.

[0018] 상기 제1단계는 원하는 크기의 단분산 고분자 시드(seed) 입자를 제조하는 단계로서, 라디칼 중합성 단량체, 개시제, 분산안정제를 용매에 용해시킨 후 유화 중합 또는 분산 중합 등을 이용하여 단분산 고분자 시드 입자를 얻는다.

[0019] 상기 제2단계는 단분산 고분자 가교 입자를 제조하는 단계로서, 상기 단분산 고분자 시드 입자를 용매에 분산시키고, 여기에 라디칼 중합성 단량체, 다관능성 가교 단량체, 개시제, 분산안정제를 가하여 시드 중합반응을 실시한다. 단분산 고분자 가교 입자를 얻기 위한 상기 시드 중합시 용매는 제한되지 않으나 물이 바람직하며, 상기 중합온도는 30 ~ 85℃ 범위에 있는 것이 바람직하다. 단분산 고분자 시드 입자의 크기, 시드 중합 과정시 투입되는 단량체의 양 및 반응 조건에 따라 단분산 고분자 가교 입자의 크기 조절이 가능하며, 0.1 ~ 1000 ㎛ 범위의 크기로 제조가 가능하다. 또한 상기 중합과정은 통상 12 ~ 24시간이 소요된다.

[0020] 상기 제3단계는 상기 단분산 고분자 가교 입자에 팽윤 부여 용매을 가하여 단분산 고분자 가교 입자를 팽윤시키는 단계이다. 이 때 초음파 및 교반을 통해 단분산 고분자 가교 입자를 팽윤 부여 용매에 완전 분산시키는 것이 좋으며, 팽윤시키는 입자의 가교도, 가교 입자와 용매의 비율을 통해 팽윤 속도 및 팽윤 정도를 조절할 수 있다. 상기 팽윤 단계를 통하여 가교 입자의 표면적을 증가시키고, 가교 입자의 표면을 액체와 고체의 중간인 겔 상태의 특성을 갖도록 활성화시켜 무기물의 흡착이 보다 잘 이루어질 수 있도록 한다.

[0021] 상기 제4단계는 상기 팽윤된 고분자 가교 입자에 무기 입자를 흡착시키는 단계로서, 팽윤되어 활성화된 가교 입자가 분산된 용매에 무기 입자를 분산시키면 무기입자가 상기 가교 입자의 표면에 흡착된다.

[0022] 상기 제5단계는 무기 입자가 흡착된 상기 팽윤된 가교 입자를 세정하는 단계로서, 세정 과정을 거치면 팽윤된 가교 입자가 원래의 크기로 수축하게 된다. 상기 세정 과정은 상기 팽윤된 가교 입자를 입자의 고분자에 대한 비상용성 용매에 분산시켜 가교 입자 내 팽윤 부여 용매가 빠져나오도록 함이 바람직하다. 이 때 표면에 흡착된 무기 입자는 가교 입자 표면에 고착되어 단분산 유·무기 하이브리드 입자가 완성된다.

[0023] 이하 본 발명에서 사용되는 구성성분을 구체적으로 설명한다.

[0024] (1) 라디칼 중합성 단량체

[0025] 본 발명의 단분산 유·무기 하이브리드 입자의 제조에 사용될 수 있는 라디칼 중합성 단량체는 특별히 제한되지 않는다.

[0026] 사용가능한 라디칼 중합성 단량체로는, 구체적으로는 스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-에틸스티렌, m-에틸스티렌, p-클로로스티렌, m-클로로스티렌, p-클로로메틸스티렌, m-클로로메틸스티렌, 스티렌설포닉에시드, p-t-부톡시스티렌, m-t-부톡시스티렌, 플로로스티렌, 알파메틸스티렌, 비닐톨루엔, 클로로스티렌의 방향족 비닐계 단량체; 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 플루오르에틸아크릴레이트, 트리플루오르에틸메타크릴레이트, 펜타플루오르프로필메타크릴레이트, 플로로에틸메타크릴레이트, 헥사플루오르부틸(메타)아크릴레이트, 헥사플루오르이소프로필메타크릴레이트, 퍼플루오르알킬아크릴레이트, 옥타플루오르펜닐메타크릴레이트 등의 (메타)아크릴레이트계 단량체; 및 비닐아세테이트, 비닐프로피오네이트, 비닐부틸레이트, 비닐에테르, 알릴부틸에테르, 알릴글리시딜에테르, (메타)아크릴산, 말레산과 같은 불포화 카르복시산, 알킬(메타)아크릴아미드, (메타)아크릴로니트릴의 시안화 비닐계 단량체 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 상기 라디칼 중합성 단량체를 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서 (메타)아크릴레이트는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 의미한다.

[0027] 특히, 라디칼 중합성 단량체는 (메타)아크릴레이트계 단량체 혹은 이와 공중합체를 형성할 수 있는 방향족 비닐계 단량체 등이 바람직하다.

[0028] 제1단계에서 사용되는 라디칼 중합성 단량체의 사용량은 라디칼 중합성 단량체, 개시제, 분산안정제 및 용매 합계 100 중량부에 대하여 1 ~ 50 중량부, 바람직하게는 5 ~ 20 중량부이다.

[0029] 또한 제2단계에서 사용되는 라디칼 중합성 단량체의 사용량은 단분산 고분자 시드 입자, 라디칼 중합성 단량체, 다관능성 가교 단량체, 개시제, 분산안정제 및 용매 합계 100 중량부에 대하여 1 ~ 50 중량부, 바람직하게는 5 ~ 20 중량부이다.

[0030] (2) 다관능성 가교 단량체

[0031] 다관능성 가교 단량체로는 디비닐벤젠, 1,4-디비닐옥시부탄, 디비닐술폰, 디알릴프탈레이트, 디알릴아크릴아미드, 트리알릴(이소)시아누레이트, 트리알릴트리멜리테이트 등의 알릴 화합물, 헥산디올디아크릴레이트, 에틸렌

글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸렌프로판트리메타크릴레이트, 1,3-부탄디올메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 펜타에릴트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에릴트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에릴트리톨디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판, 트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에릴트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에릴트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 글리세롤트리(메타)아크릴레이트, 알릴(메타)아크릴레이트 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0032] 상기 다관능성 가교 단량체는 라디칼 중합성 단량체 및 다관능성 가교 단량체 합계 100 중량부에 대하여 1 ~ 100 중량부, 바람직하게는 5 ~ 50 중량부이며, 가교 단량체의 양에 따라 팽윤 공정시 팽윤 정도 및 속도가 조절된다.

[0033] (3) 개시제

[0034] 개시제로서는 벤조일퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등의 퍼옥사이드계; 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스2,4-디메틸발레로니트릴, 2,2'-아조비스2-메틸이소부티로니트릴 등의 아조계 반응개시제 등과 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

[0035] 제1단계에서 사용되는 개시제의 사용량은 라디칼 중합성 단량체, 개시제, 분산안정제 및 용매 합계 100 중량부에 대하여 0.1 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.5 ~ 5 중량부이다.

[0036] 또한 제2단계에서 사용되는 개시제의 사용량은 단분산 고분자 시드 입자, 라디칼 중합성 단량체, 다관능성 가교 단량체, 개시제, 분산안정제 및 용매 합계 100 중량부에 대하여 0.1 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.5 ~ 5 중량부이다.

[0037] (4) 분산안정제

[0038] 분산안정제로서는 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 폴리비닐알콜, 폴리비닐메틸에테르, 폴리아크릴산, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 비닐피롤리돈과 비닐아세테이트의 공중합체 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈과 폴리비닐알콜 등이 있다. 제1단계에서 사용되는 분산안정제의 사용량은 라디칼 중합성 단량체, 개시제, 분산안정제 및 용매 합계 100 중량부에 대하여 0.5 ~ 15 중량부, 바람직하게는 1 ~ 6 중량부이다.

[0039]

[0040] (5) 팽윤 부여 용매

[0041] 제3단계에 있어서 단분산 고분자 가교 입자를 팽윤시키기 위한 팽윤 부여 용매로서는 톨루엔, 벤젠, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 클로로포름, 디클로로메탄, THF, 메틸에틸케톤, 자일렌, 사이클로헥사놀, 아세톤 등 고분자 가교 입자와 상용성이 있는 용매는 사용 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 바람직하게는 톨루엔, 벤젠, 사이클로헥사놀, 메틸에틸케톤, 부틸아세테이트를 사용하며, 가장 바람직하게는 톨루엔을 사용한다. 상기 팽윤 부여 용매는 고분자 가교 입자 100 중량부에 대하여 10 ~ 10000 중량부, 바람직하게는 100 ~ 5000 중량부 사용한다.

[0042] (6) 무기 입자

[0043] 제4단계에 있어서 팽윤된 고분자 가교 입자의 표면에 흡착되는 무기 입자로서, 금, 은, 산화철, 니켈, TiO_2, SiO_2, 카본 블랙 등의 무기물이 사용될 수 있으며 그 종류가 특별히 한정되지는 않는다. 상기 무기 입자는 1 ~ 500 nm, 바람직하게는 5 ~ 40 nm 의 크기의 입자를 사용하는 것이 좋다.

[0044] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 구체적인 예시에 불과하고 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것이 아니다.

[0045] **실시예 1**

[0046] (a) 단분산 고분자 시드 입자의 제조

[0047] 교반기, 온도계, 환류 콘덴서 및 질소 투입관이 부착된 300ml 3구 분리형 반응기에서 라디칼 중합성 단량체로서 메틸메타크릴레이트 10g, 지용성 개시제 2,2′ -아조비스이소부틸로니트릴(AIBN) 0.1g, 분산안정제인 폴리비닐피롤리돈 K-90 2g을 메탄올 87.9g에 용해시킨 후, 질소 분위기 하 60℃의 온도에서 분산 중합하여 5.0㎛ 크기의 단분산 고분자 시드 입자를 제조하였다.

[0048] (b) 고분자 가교 입자 제조

[0049] 상기 제조된 단분산 고분자 시드 입자 2g, 분산안정제 폴리비닐알콜 6g 을 증류수 176.6g에 녹인 용액에 투입하여 분산시킨 후, 상기 혼합 용액에 지용성 개시제 2,2′ -아조비스이소부틸로니트릴(AIBN) 0.4g, 다관능성 가교 단량체 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 2.2g 및 라디칼 중합성 단량체 메틸메타크릴레이트 19.8g의 혼합물을 적하시켰다. 그리고 반응기의 온도를 70℃로 높이고 200rpm으로 24 시간 교반시켜 중합반응을 실시하였다.
제조된 고분자 가교 입자는 원심 분리기를 이용하여 미반응물과 분산안정제를 반복하여 제거한 후 증류수와 메탄올을 이용하여 수회 세척하여 건조하여 고분자 가교 입자를 얻었다. 건조된 고분자 가교 입자의 입도 분포를 입도 분석기(Particle size analyzer, Accusizer 780A)를 이용하여 확인하였다.

[0050] (c) 고분자 가교 입자 팽윤

[0051] 상기에서 제조된 고분자 가교 입자 1g을 팽윤 부여 용매인 톨루엔 20g과 혼합하고, 초음파를 가해 완전 분산시킨 후, 40℃의 열을 가하며 12시간 가량 300rpm으로 교반하였다. 12시간 후 톨루엔 용액에 분산된 고분자 가교 입자의 팽윤을 광학 현미경(optical microscope, NICON)를 이용하여 확인하였다.

[0052] (d) 무기 입자의 흡착

[0053] 톨루엔 10g에 마그헤마이트(maghemite) 입자 0.2g(평균 입자 크기 40 nm)을 적가 한 후 30분 동안 초음파를 가하여 완전 분산시켰다. 상기 마그헤마이트 분산 톨루엔을 상기 팽윤된 고분자 가교 입자가 분산되어 있는 톨루엔과 혼합하여 300rpm으로 12시간 가량 40℃의 열을 가하며 교반시켜, 마그헤마이트 입자가 고분자 가교 입자 표면에 흡착되도록 하였다.

[0054]

[0055] (e) 세척 및 건조

[0056] 마그헤마이트 입자가 표면에 흡착된 고분자 가교 입자를 에탄올 50g에 재분산 시켜 10분간 상온에서 교반을 실시하여 입자를 팽윤시킨 입자 내부의 상용성 톨루엔이 비상용성 에탄올에 녹아나오도록 하였고, 톨루엔 용매가 빠지며 입자가 기존의 크기로 수축되었다. 이 용액을 에탄올로 3회 원심분리를 통한 세척을 실시하여 잔여 톨루엔과 흡착되지 않은 마그헤마이트 입자를 제거하고 오븐에 80℃ 1시간 건조하여 분말화된 유·무기 하이브리드 입자를 얻었다.

[0057] **실시예 2**

[0058] 팽윤 부여 용매로서 톨루엔 대신 사이클로헥사놀을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0059]

[0060] **실시예 3**

[0061] 팽윤 부여 용매로서 톨루엔 대신 메틸에틸케톤을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0062]

[0063] **실시예** 4

[0064] 교반기, 온도계, 환류 콘덴서 및 질소 투입관이 부착된 300ml 3구 분리형 반응기에서 라디칼 중합성 단량체로서 메틸메타크릴레이트 8g, 지용성 개시제 2,2′ -아조비스이소부틸로니트릴(AIBN) 0.08g, 분산안정제인 폴리비닐피롤리돈 K-90 4g을 메탄올 87.9g에 용해시킨 후, 질소 분위기 하 60℃의 온도에서 분산 중합하여 제조된 2.5㎛ 크기의 단분산 고분자 시드 입자를 제조하는 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0065]

[0066] **실시예 5**

[0067] 흡착되는 무기 입자로서 마그헤마이트 대신 마그네타이트(magnetite)(평균 입자 크기 20 nm)를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0068]

[0069] **실시예 6**

[0070] 흡착되는 무기 입자를 마그헤마이트에서 대신 니켈 입자(평균 입자 크기 20 nm)를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0071] **실시예 7**

[0072] 흡착되는 무기 입자를 마그헤마이트에서 대신 은 입자(평균 입자 크기 20 nm)를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0073] **비교예 1**

[0074] 팽윤 부여 용매로서 톨루엔 대신 증류수를 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0075] **비교예 2**

[0076] 팽윤 부여 용매로서 톨루엔 대신 메탄올을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0077]

[0078] **비교예 3**

[0079] 팽윤 부여 용매로서 톨루엔 대신 에탄올을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0080] **실험예 : TGA에 따른 무기물 잔량 측정**

[0081] 제조된 하이브리드 입자는 TGA(Thermo Gravimetric Analysis)의 측정을 통하여 고분자 입자에 흡착된 무기물 함량을 측정하였다. TGA를 측정하기 위해 완전히 건조된 유·무기 하이브리드 입자 각 20mg을 분석하였다. 상기 분석은 30℃에서 600℃ 까지 분당 20℃씩 승온시키는 조건으로 이루어졌으며, 온도의 상승에 따른 하이브리드 입자의 질량 감소를 통하여 무기물 잔량을 측정하였다. 상기 실험 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0082]

	가교 입자 크기(㎛)	팽윤 부여 용매	무기 입자	무기물 잔량(중량%)	단분산도
실시예 1	10	톨루엔	마그헤마이트	22	1.01
실시예 2	10	메틸에틸케톤	마그헤마이트	20	1.01
실시예 3	10	사이클로헥사논	마그헤마이트	17	1.01
실시예 4	5	톨루엔	마그헤마이트	25	1.03
실시예 5	10	톨루엔	마그네타이트	19	1.01

실시예 6	10	톨루엔	니켈	20	1.01
실시예 7	10	톨루엔	은	23	1.01
비교예 1	10	증류수	마그헤마이트	10	1.01
비교예 2	10	메탄올	마그헤마이트	10	1.01
비교예 3	10	에탄올	마그헤마이트	8	1.01

[0083] 상기 표 1의 결과로부터, 본원 발명에 따른 팽윤 부여 용매를 사용하는 경우, 가교 입자의 표면적이 증가하고, 입자의 표면이 겔 상태의 특성을 가지게 되어 무기물 함량이 17 ~ 25 중량%로 높게 함유함을 확인할 수 있었다.

그러나 물, 메탄올, 에탄올 등의 팽윤 부여되지 않는 비상용성 용매를 사용한 경우 무기물 함량이 상대적으로 매우 낮게 나타남을 확인할 수 있었으며, 이를 비교한 TGA 그래프를 도 4에 나타내었다.

[0084] 따라서 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 유·무기 하이브리드 입자는 무기물의 함량이 매우 향상되었음을 알 수 있다.

[0085]

[0086]

도면의 간단한 설명

[0087] 도 1은 실시예 1에서 얻어진 단분산 유·무기 하이브리드 입자의 단면적 TEM 사진이다.

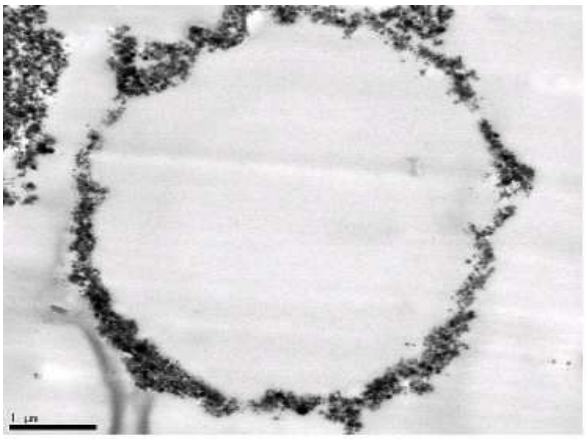
[0088] 도 2는 실시예 1에서 얻어진 단분산 유·무기 하이브리드 입자의 SEM 사진이다.

[0089] 도 3은 실시예 1에서 얻어진 단분산 유·무기 하이브리드 입자의 광학현미경 사진이다.

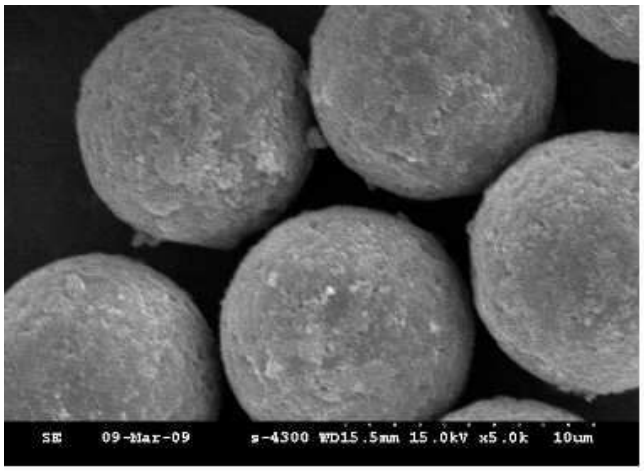
[0090] 도4는 실시예 1과 비교예 1에서 얻어진 단분산 유·무기 하이브리드 입자의 무기물 함량을 비교한 TGA 그래프이다.

도면

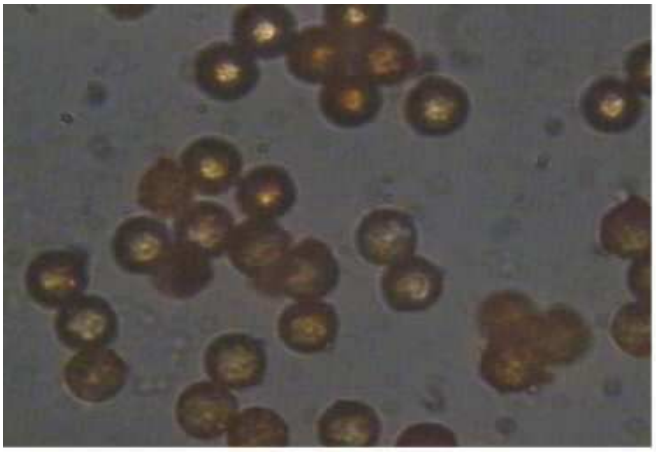
도면1



도면2



도면3



도면4

