(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0038227
(43) 공개일자 2014년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/12 (2006.01) *C08J 9/24* (2006.01)
C08F 12/08 (2006.01) *C08F 20/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0104698
(22) 출원일자 2012년09월20일
심사청구일자 2012년09월20일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
최순자
인천광역시 연수구 솔샘로73번길 15, 401호 (청학동)
김기정
경기도 평택시 포승읍 여술로 74, 102동 1107호 (모아미래도1단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인

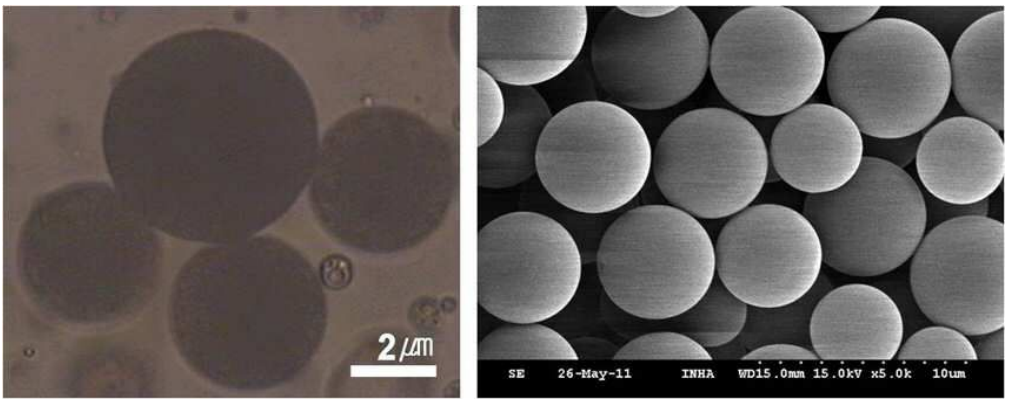
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **고분자 공극 입자의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 고분자 공극 입자의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고분자 레진에 공극 구조 형성제를 혼합하고 화학적 분쇄법을 이용함으로써 간단한 공정으로 비표면적이 기존의 입자에 비해 크게 증가하며 수득율이 높은 고분자 공극 입자의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김여주

인천광역시 남동구 남동대로898번길 21-14 (간석동)

김은희

부산광역시 수영구 광일로46번길 22 (광안동)

이예진

인천광역시 남구 인하로134번길 6, 303호 (용현동)

방종곤

인천광역시 서구 서달로123번길 4, B동 201호 (석남동, 덕산아파트)

이병형

인천광역시 계양구 용종로 124, 133동 1201호 (병방동, 학마을한진아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 라디칼 중합성 단량체에 사슬 이동제를 사용한 고분자 중합 반응을 통해 중량평균 분자량 1만 ~ 10만 (g/mol) 범위를 갖는 고분자 레진을 제조하는 단계;

(b) 상기 고분자 레진과 공극 구조 형성제를 고분자 레진에 대해 용해성을 가지는 상용성 용매에 완전 용해시키고, 이를 고분자 레진과 공극 구조 형성제에 대해 비용해성인 비상용성 용매에 중에서 고분자를 입자화하여 분산시키는 화학적 분쇄 과정을 거쳐 구형의 고분자 입자를 제조하는 단계;

(c) 상기 제조된 고분자 입자를 세정하여 입자 내부에 존재하는 공극 구조 형성제를 완전히 제거 하고 건조 과정을 통해 공극을 형성 시키는 단계;

를 포함하는 고분자 공극 입자의 제조 방법

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 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, 옥타플루오르페닐메타크릴레이트, 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 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 고분자 레진은 중량평균 분자량이 30,000 ~ 70,000 (g/mol) 범위인 것을 특징으로 하는 제조 방법

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 3에 있어서, 고분자 레진은 PDI 2.0 이하의 좁은 분자량 분포를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 공극 구조 형성제는 톨루엔, 벤젠, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 클로로포름, 디클로로메탄, 메틸에틸케톤, 자일렌 및 사이클로헥사놀 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 공극 구조 형성제는 고분자 레진 100 중량부에 대하여 5 ~ 50 중량부로 사용하는 것을 특징

으로 하는 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 분산안정제로서는 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 폴리비닐알콜, 폴리비닐메틸에테르, 폴리아크릴산, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈 또는 비닐피롤리돈과 비닐아세테이트의 공중합체 중에서 선택된 것을 사용함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 분산안정제는 고분자 레진, 상용성 용매, 공극구조 형성제 및 비상용성 용매의 합계 100 중량부에 대하여 0 ~ 10 중량부로 사용함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 (c) 단계에서의 세정은 물 또는 에탄올로 세정함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 세정은 물로 1회, 그리고 메탄올로 2회에 걸쳐 연속적으로 세정함을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

청구항 1의 방법으로 제조되고, 입자의 비표면적이 30~80 m^2/g이고, 공극체적이 0.01~0.8ml/g이며, 공극 입자크기가 0.5 ~ 100㎛ 범위인 것을 특징으로 하는 고분자 공극 입자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고분자 공극 입자의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고분자 레진에 공극 구조 형성제를 혼합하고 화학적 분쇄법을 이용함으로써 간단한 공정으로 비표면적이 기존의 입자에 비해 크게 증가하며 수득율이 높은 고분자 공극 입자의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 고분자 공극 입자는 기존의 고분자 입자와는 달리 내부에 미세한 공극이 존재하기 때문에 입자의 복합화 및 기능화에 필요한 재료로 사용되고 있으며, 특히 입자의 내부에서 빛을 산란 시키는 성질을 가지고 있기 때문에 고성능 광 확산재로 사용될 수 있다. 또한 다양한 물질과 복합화가 가능한데, 이때 공극에 치환되는 물질의 종류와 특성에 따라 전기 저장용 연료 전지, 도전볼, 토너, 약물 전달체, 컬럼 충전제 등과 같은 여러 분야에서 다양하고 폭넓게 적용이 가능하다.

[0003] 상기와 같은 고분자 공극 입자를 제조하기 위해 그 동안 여러 방법이 제안되어 왔다. 한국특허공개 제2010-0042322호는 분산중합을 통해 형성시킨 시드 입자를 단량체와 공극 구조 형성제(포로젠)와 함께 수용액상에 분산시켜 일정 시간에 걸쳐 교반하여 팽윤시킨 후, 이를 중합 온도로 가열함으로서 공극 입자를 형성 시켰으나, 시드 입자 제조, 팽윤, 중합 반응 공정의 3차 공정을 거치기 때문에 공정이 복잡하고 까다로우며, 공정에 걸리는 시간이 길다는 문제점이 있다.

[0004] 또한, 한국특허공개 제2008-19909호는 공극 구조 형성제를 사용하지 않고 중합 반응에 사용되는 가교제의 양을 조절하여 공극 입자를 제조하는 방법을 제시하였다. 그러나 이러한 방법으로 제조된 공극 입자는 가교제를 사용해야 하기 때문에 고분자 입자의 물성을 크게 제한 할 수 있으며 입자 표면이 거칠고 표면의 공극의 직경이 너무 크기 때문에 입자의 비표면적이 비교적 작다는 문제점이 있다.

[0005] 또한 상기의 두 가지 방법 모두 공극 형성을 고분자 반응 과정에서 부여하기 때문에, 반응 과정에서 투입되는 가교제와 공극 부여 형성제로 인해 부반응물이 형성되기 때문에 최종 공극 입자 수득률이 크게 떨어진다는 단점이 있다.

[0006] 그 외에도, 한국특허공개 제2011-38436호에서는 시드중합법을 사용하고 무기물 흡착 및 열처리를 통해 고분자 공극입자를 제조하고 있으나 상기와 비슷한 문제점이 있다.

[0007] 따라서, 보다 간편한 방법으로 높은 입자 수득율을 갖는 고분자 공극 입자를 제조할 수 있는 새로운 공정이 요구되어 왔으나, 지금까지 그러한 고분자 공극 입자의 제조방법은 알려지지 않은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이에 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하고자 1만(g/mol)~10만(g/mol)의 중량평균 분자량을 갖는 고분자를 합성하고 이를 공극 구조 형성제와 함께 상용성 용매에 완전 용해시킨 후 비상용성 용매를 투입함으로써 구형의 입자를 형성시킴과 동시에 세정 과정을 통해 입자 내부에 포함되어 있는 공극 구조 형성제를 제거하면 간단하게 고분자 공극 입자를 제조할 수 있다는 사실을 알게 되어 본 발명을 완성하였다.

[0009] 따라서 본 발명은 입자 내부에 미세한 공극이 존재하는 고분자 공극 입자의 효율적인 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 고분자 레진과 공극 구조 형성제를 혼합하고 화학적 분쇄법을 이용하여 간단하고 고수율로 고분자 공극 입자를 제조하는 방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 위와 같은 과제 해결을 위해 본 발명은,

[0012] (a) 라디칼 중합성 단량체에 사슬 이동제를 사용한 고분자 중합 반응을 통해 중량평균 분자량 1만 ~ 10만(g/mol) 범위를 갖는 고분자 레진을 제조하는 단계;

[0013] (b) 상기 고분자 레진과 공극구조 형성제를 고분자 레진에 대해 용해성을 가지는 상용성 용매에 완전 용해시키고, 이를 고분자 레진과 공극 구조 형성제에 대해 비용해성인 비상용성 용매에 중에서 고분자를 입자화하여 분산시키는 화학적 분쇄 과정을 거쳐 구형의 고분자 입자를 제조하는 단계;

[0014] (c) 상기 제조된 고분자 입자를 세정하여 입자 내부에 존재하는 공극 구조 형성제를 완전히 제거 하고 건조 과정을 통해 공극을 형성 시키는 단계;

[0015] 를 포함하는 고분자 공극 입자의 제조 방법을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 고분자 공극 입자의 제조 방법은 기존에 널리 알려진 고분자 공극 입자 제조 방법인 중합 반응 시 공극 구조 형성제를 투입하는 방법과 고분자 레진에 공극 구조 형성제를 투입 후 제거하는 화학적 분쇄법을 적용함으로써, 일정 농도의 가교제를 투입하여 공극을 발생시키는 제조방법에 비하여 높은 수득률을 가질 뿐만 아니라 입자 내부에 형성되는 공극의 크기가 더욱 미세하고 고르게 분포되어 높은 체적률과 비표면적 증가율을 갖는 고분자 공극 입자를 제조 할 수 있다.

[0017] 또한 기존의 방법에서는, 첨가되는 가교제와 공극 구조 형성제가 고분자가 합성되는 중합 반응시에 첨가되어 고

분자 자체의 물성 저하를 발생시키는 원인과 여러 가지 필요치 않는 다량의 부가 반응을 야기 시키는 문제점을 제거하여, 고분자를 용해도 변화에 의해 재침전 시키는 화학적 분쇄법에 의해 구형의 입자 형태로 제조함으로서 이미 중합 반응이 끝난 고분자를 사용하여 구형의 입자를 제조하기 때문에 공극 입자 제조 시 부반응물이 생성되지 않으며, 이때 투입되는 공극 구조 형성제가 고분자의 물성에 직접적인 영향을 미치지 않는다는 장점이 있다.

[0018] 또한 제조된 공극 입자를 다시 화학적 분쇄법을 통해 다양한 사이즈와 공극도를 갖는 고분자 공극 입자로 재활용이 가능하다.

[0019] 그 뿐만 아니라, 화학적 분쇄 방법에서 용매와 분산안정제의 선택, 사용되는 고분자 레진의 분자량과 공극 구조 형성제의 농도 변화에 따라 다양한 입도 크기와 비표면적을 갖는 공극 입자를 제조 할 수 있으며, 입자 내부에 무수히 존재하는 미세 공극에 다양한 특성을 갖는 유무기 재료의 치환이 가능하여 유무기 융합 기술 및 재료 등 공극 입자가 요구되는 다양한 분야에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1에서 얻어진 고분자 공극 입자의 외부와 표면 형상에 대한 SEM 과 광학현미경 사진이다.

도 2는 본 발명의 비교예 2에서 얻어진 고분자 공극 입자의 외부와 표면 형상에 대한 SEM과 광학현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명은 화학적 분쇄법을 통해 구형의 고분자 공극 입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 특정한 분자량, 즉 1만 ~ 10만 g/mol의 중량평균 분자량 범위를 갖는 고분자 레진을 제조하는 제 1단계, 상기 고분자 레진과 공극 구조 형성제를 상용성 용매에 완전 용해시키고, 이를 비상용성 용매에 고분자를 분산시켜 입자화하는 화학 분쇄 과정을 거쳐 구형의 고분자 입자를 제조하는 제 2단계, 화학분쇄 과정을 통해 제조된 고분자 입자를 세정하여 입자의 내부에 존재하는 공극 구조 형성제를 완전히 제거함으로써 고분자 공극 입자를 제조하는 제 3단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징한다.

[0022] 본 발명에 따른 고분자 공극 입자의 제조방법을 하나의 구현예로서 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0023] 상기 제 1단계는 1만~10만(g/mol)의 중량평균 분자량 범위를 갖는 고분자 레진을 합성하는 단계로서, 통상의 중합개시제와 사슬이동제를 라디칼 중합성 단량체를 중합용매에 용해시킨 후 용액중합 또는 벌크 중합 등을 이용하여 고분자 레진을 제조한다. 이때 형성되는 고분자 레진의 평균 분자량이 10만(g/mol) 보다 클 때는 화학적 분쇄 시 안정된 입자를 얻지 못하고 입자들끼리 응집이 발생되거나 입자 내부에 공극이 서로 합일되어 비표면적 증가율이 크게 떨어지며, 1만 (g/mol) 보다 적은 경우는 고분자의 경도가 떨어져 입자 내부의 공극이 세정 과정에서 그 구조를 유지하지 못하고 매워지는 문제가 발생할 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 고분자 레진은 바람직하게는 중량평균 분자량 30,000 ~ 70,000 (g/mol), PDI 2.0 이하의 좁은 분자량 분포를 갖는 것이 좋다.

[0024] 상기 제 2단계는 화학적 분쇄법을 통해 고분자 레진을 구형의 고분자 입자로 형성화 시키는 단계로서, 상기 고분자 레진을 공극 구조 형성제가 혼합된 상용성 용매에 분산시키고, 이를 비상용성 용매 수용액에 다시 혼합하여 분산시켜 용해된 고분자 레진을 재침전시키면서 입자화하여 구형의 고분자 입자를 제조하는 단계이다.

[0025] 본 발명에서 상용성 용매는 고분자 레진과 공극 구조 형성체에 대해 모두 용해성을 가지는 용매를 의미한다.

[0026] 본 발명에서는 공극 구조 형성제가 혼합된 상용성 용매에 고분자 레진을 분산시킨다.

[0027] 본 발명의 고분자 공극 입자를 얻기 위한 상기 화학적 분쇄법에 사용되는 비상용성 용매는 레진이나 공극 구조 형성제를 용해시키지 않는 용매를 의미한다. 이러한 비상용성 용매는 수용액 상태로 사용할 수 있으며, 비상용성 용매에 고분자 레진과 공극 구조 형성제가 혼합된 상용성 용매를 혼합하게 되면 고분자 레진과 공극 구조 형성제가 혼합된 상태로 고분자 레진이 침전을 일으키면서 분산되어 구형 입자 형태를 가지게 되는 것이다.

[0028] 본 발명에서 사용되는 비상용성 용매는 제한되지 않으나 물이 바람직하다. 또한 사용되는 공극 구조 형성제는 통상적으로 상용성 용매와 고분자 레진을 동시에 용해시킬 수 있는 액상의 물질이므로, 비상용성 수용액과 접촉 시 용해되어 있는 고분자 레진과 함께 매질 밖으로 석출되어 용매 상에서 상분리 되는 성질을 갖는 물질을 말한

다. 본 발명에서 사용되는 공극 구조 형성제는 특별히 제한되지 않으나 톨루엔, 메틸에틸케톤 등이 바람직하다.

[0029] 본 발명에 따르면 상기 비상용성 용매에는 분산안정제가 추가로 사용될 수 있다. 분산안정제는 비상용성 용매 중에 고분자 입자의 바람직한 형성과 화학적 분쇄를 도와주는 것으로서, 이를 첨가하면 화학적 분쇄가 더욱 용이하다.

[0030] 상기와 같은 화학적 분쇄법에 의해 형성되는 고분자 입자는 공극구조 형성제가 입자 내부에 분산되어 있는 구조를 갖으며, 사용되는 고분자 레진과 공극 구조 형성제의 함량에 따라 입자 크기와 공극의 체적이 가능하며, 0.5 ~ 100㎛ 범위의 크기로 제조가 가능하다.

[0031] 상기 제 3단계는 구형으로 형성된 고분자 입자를 세정하여 입자 내부에 분산된 공극 구조 형성제를 제거하여 고분자 공극 입자를 제조하는 단계이다. 이때 고분자 입자는 물 또는 알코올로 1-5회, 바람직하게는 3회의 세정을 거치는데, 예컨대 바람직하기로는 처음은 물로 1회, 그리고 메탄올로 2회에 걸쳐 연속적으로 세정할 수 있다. 이렇게 하면, 비표면적 증가률이 10배 이상인 고분자 공극 입자(0.5 ~ 100㎛ 범위의 크기)가 제조될 수 있다.

[0032] 제조된 고분자 공극 입자의 비표면적 증가률은 다음의 수학식 1에 의해 계산되어 진다.

[0033] [수학식 1]

[0034]
$$\text{입자의 비표면적 증가률(배수)} = \frac{\text{고분자 공극 입자의 비표면적}}{\text{구형 비공극 입자의 비표면적}}$$

[0035] 본 발명에 따라 제조된 고분자 공극 입자는 위와 같이 그 물성도 우수하지만 제조공정이 간단하여 효과적으로 고분자 공극 입자를 제조할 수 있다.

[0036] 이하 본 발명에서 사용되는 각 구성성분에 대한 사용가능한 성분의 예를 구체적으로 설명한다.

[0037] (1) 라디칼 중합성 단량체

[0038] 본 발명의 고분자 레진 제조에 사용될 수 있는 라디칼 중합성 단량체는 특별히 제한되지 않는다.

[0039] 사용가능한 라디칼 중합성 단량체로는, 구체적으로 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, 옥타플루오르페닐메타크릴레이트 등의 (메타)아크릴레이트계 단량체; 및 비닐아세테이트, 비닐프로피오네이트, 비닐부틸레이트, 비닐에테르, 알릴부틸에테르, 알릴글리시딜에테르, (메타)아크릴산, 말레산과 같은 불포화 카르복시산, 알킬(메타)아크릴아미드, (메타)아크릴로니트릴의 시안화 등 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.

[0040] 특히, 라디칼 중합성 단량체는 (메타)아크릴레이트계 단량체 혹은 이와 공중합체를 형성할 수 있는 방향족 비닐계 단량체 등이 바람직하다.

[0041] 제1단계에서 사용되는 라디칼 중합성 단량체의 사용량은 라디칼 중합성 단량체, 중합개시제 및 용매 합계 100 중량부에 대하여 1 ~ 99 중량부, 바람직하게는 20 ~ 50 중량부로 사용할 수 있다.

[0042] (2) 중합개시제와 중합용매

[0043] 중합개시제로서는 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 중합개시제 중어서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다.

[0044] 제1단계에서 사용되는 중합개시제의 사용량은 라디칼 중합성 단량체, 중합개시제 및 용매 합계 100 중량부에 대하여 0.1 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.5 ~ 3 중량부이다.

[0045] 또한, 이때 사용되는 중합용매로서는 통상적인 증류수 ,에탄올, 메탄올 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0046] (3) 사슬 이동제

[0047] 상기 사슬 이동제로는 유기 아이오딘, 무기 아이오딘 또는 분자 아이오딘 등을 사용하며, 예로는 아이오딘, 포타슘아이오디드, 소디움 아이오디드, 리튬 아이오디드, 브롬 아이오디드, 아이오딘 모노크로라이드, 마그네슘 아이오디드, 포스포러스트라이오디드, 그리고 알킬아이오디드 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다.

[0048] 상기 사슬 이동제는 바람직하게는 라디칼 중합성 단량체 100 중량부에 대하여 0.01~5 중량부로 사용될 수 있다. 사슬이동제의 사용량에 따라 고분자의 중량평균 분자량 분포를 조절할 수 있다.

[0049] (4) 공극 구조 형성제

[0050] 제2단계에 있어서 단분산 고분자 입자에 공극을 부여시키기 위한 공극 부여 형성제로서는 톨루엔, 벤젠, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 클로로포름, 디클로로메탄, 메틸에틸케톤(MEK), 자일렌, 사이클로헥사놀 중에서 선택된 하나 이상이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 톨루엔, 벤젠, 자일렌, 사이클로헥사놀, 메틸에틸케톤, 부틸아세테이트를 사용할 수 있으며, 가장 바람직하게는 톨루엔 또는 메틸에틸케톤을 사용할 수 있다.

[0051] 본 발명에서 사용되는 공극 구조 형성제의 양이 너무 많으면 입자를 석출 시킬 때 응집될 수 있으며, 너무 적으면 원하는 비표면적을 갖는 공극 입자를 만들 수 없다. 상기 공극 구조 형성제는 고분자 레진 100 중량부에 대하여 5 ~ 50 중량부, 바람직하게는 10 ~ 30 중량부로 사용하는 것이 좋다.

[0052]

[0053] (5) 상용성 용매

[0054] 고분자 레진과 공극 구조 형성제를 용해시키기 위한 상용성 용매로서는 테트라하이드로퓨란(THF), 아세톤 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 THF가 사용될 수 있다.

[0055] 이러한 상용성 용매는 고분자 레진과 공극 구조 형성제에 대한 충분한 용해의 정도를 고려하되 고분자 레진과 공극 구조 형성제의 합량 100중량부에 대해 100~ 300 중량부의 량으로 사용하는 것이 바람직하다.

[0056] (6) 분산안정제

[0057] 분산안정제로서는 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 폴리비닐알콜, 폴리비닐메틸에테르, 폴리아크릴산, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈 또는 비닐피롤리돈과 비닐아세테이트의 공중합체 중에서 선택된 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈과 폴리비닐알콜 등이 사용될 수 있다.

[0058] 제2단계에서 사용되는 분산안정제의 사용량은 고분자 레진, 상용성 용매, 공극구조 형성제 및 비상용성 용매의 합계 100 중량부에 대하여 0 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.5 ~ 3 중량부로 사용한다. 분산안정제는 사용하지 않아도 가능하지만 분산안정제의 사용량에 따라 침전되는 입자의 크기와 단분산도를 조절할 수 있으므로 사용하

는 것이 더욱 바람직하다. 분산안정제를 너무 과량으로 사용하면 공극입자 형성이 어려워진다.

[0059] (7) 비상용성 용매

[0060] 제2단계에서 사용되는 비상용성 용매는 상용성 용매의 용해도를 떨어뜨려 용매에 용해된 고분자 레진을 침전시킴으로서 고분자를 구형의 입자 형태로 형성시키는 용매로서, 여기서 비상용성 용매라 함은 합성된 고분자 레진에 대하여 용해성이 없고 상기 상용성용매와는 잘 섞이지 않는 비상용성을 가지는 용매를 의미한다. 비상용성 용매로서는 메탄올, 에탄올 등의 알콜류 용매 또는 물 등이 사용될 수 있으며 그 종류는 특별히 한정 되지는 않으나, 물로서 증류수를 사용하는 것이 바람직하다.

[0061] 비상용성 용매는 그 사용량을 고분자 레진, 상용성 용매, 공극구조 형성제의 합량 100중량부에 대해 300~1000중량부의 량으로 사용하는 것이 바람직하다. 그 사용량이 너무 적으면 화학적 분쇄가 원활하지 아니하고, 너무 과량이면 오히려 공정 시행이 불편하다.

[0062] (8) 세정 성분

[0063] 본 발명에서는 고분자 입자 형성 후에 고분자 입자가 분산 용해된 용액으로부터 공극입자 제조를 위해 세정 공정을 시행하는 바, 세정은 물 또는 알코올로 세정하여 고분자 입자 내의 공극 구조 형성제를 녹여 낸다. 이때 세정 성분으로는 1차는 물로 2차는 메탄올로 세정하는 것이 바람직하다. 1차 및 2차로 나누어 세정하게 되면 사용된 분산 안정제의 제거 면에서 바람직하고 1차와 2차 세정은 각각 적어도 1회 이상 세정을 시행할 수 있다.

[0064] 본 발명에 따라 제조된 고분자 공극 입자는 종래의 방법에 비해 공정이 간단하고 수율도 99% 정도로 높은 효과가 있다. 이는 상용성 용매와 비상용성 용매를 적용하는 화학적 분쇄법을 적용하는데 기인한다고 할 수 있다.

[0065] 본 발명에서 제조되는 고분자 공극 입자는 종래의 고분자 공극 입자에 비해 비표면과 공극체적이 우수한 결과를 나타낸다. 종래의 공극입자에서 보여주는 것보다 향상된 특성으로서 BET(부루나우어-에메트-텔러) 방법에 의한 측정시, 30~80 m^2/g의 비표면적, 바람직하기로는 50~70 m^2/g의 비표면적과 0.01~0.8ml/g의 공극 체적 가지며, 공극을 갖지 않는 구형 고분자 입자에 비해 비표면적 증가율이 10배 이상이고, 공극 입자크기가 0.5 ~ 100㎛ 범위인 공극 입자로 제조될 수 있다.

[0066] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 구체적인 예시에 불과하고 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것이 아니다.

[0067] **실시예 1**

[0068] (a) 고분자 레진의 합성

[0069] 교반기, 온도계, 환류 콘덴서 및 질소 투입관이 부착된 200ml 3구 분리형 반응기에서 라디칼 중합성 단량체로서 메틸메타크릴레이트 30g, 지용성 개시제 2,2′ - 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN) 0.6g, 사슬이동제 아이오다인 0.1g을 물 100g에 용해시킨 후, 질소 분위기 하 70℃의 온도에서 용액 중합하여 55,000 (g/mol)의 중량평균 분자량을 갖는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 레진을 제조하였다. 합성된 폴리메틸메타크릴레이트 레진은 냉각 후 세정 과정을 통해 용매와 미반응 개시제, 단량체를 제거 한 후 건조하였다.

[0070] (b) 화학적 분쇄법을 통한 구형의 고분자 입자 제조

[0071] 교반기가 부착된 300ml 3구 분리형 반응기에서 분산안정제 2g을 증류수 150g에 50°C로 200rpm으로 1시간 교반하여 완전 용해하였다. 그리고 상기 제조된 PMMA레진 30g, 공극 구조 형성제로서 톨루엔 5g을 상용성 용매인 THF 60g에 용해시킨 후 반응기에 10g/minute의 일정한 속도로 적하를 실시하였다. 적하 후, 1시간 200rpm의 속도로 25°C 하에서 교반시켜 상용성 용매에 용해되어 있던 PMMA레진을 구형의 입자로 석출시켰다.

[0072] (c) 세정을 통한 고분자 공극 입자 제조

[0073] 상기 과정을 통해 석출된 구형의 PMMA 입자가 분산된 혼합 용액 247g을 원심분리법을 통해 고분자 입자를 제외한 혼합 용매를 증류수로 치환하여 1회 세척을 실시하였다. 세척된 증류수는 다시 원심분리 과정을 거쳐 메탄올로 치환시키고 다시 2회 세척을 실시하여 입자 내부에 존재하는 공극 구조 형성제인 톨루엔을 완전히 제거 하였다. 세척과정이 끝나고 고분자 입자를 60°C 의 건조 오븐에 1시간 건조를 실시하여 입자 내부와 외부에 존재하는 메탄올을 완전히 제거하여 고분자 공극 입자 30g 를 제조하였다. 건조된 고분자 공극 입자의 입도 분포를 입도 분석기(Particle size analyzer, Accusizer 780A)를 이용해 확인하였으며 BET(부루나우어-에메트-텔러) instrument(Sorptomatic 1990(CEinstrument)측정을 통해 비표면적을 측정하였으며 상기 수학식 1의 계산에 의해 비표면적 증가배수를 측정하였다.

[0074] **실시예 2**

[0075] 화학적 분쇄법을 사용한 고분자 입자의 제조 과정에서, 사용된 고분자 레진이 55,000 (g/mol) 대신 98,000 (g/mol)의 중량평균 분자량을 갖는 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0076]

[0077] **실시예 3**

[0078] 화학적 분쇄법을 사용한 고분자 입자의 제조 과정에서, 사용된 고분자 레진이 55,000 (g/mol) 대신 16,000 (g/mol)의 평균 분자량을 갖는 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0079] **실시예 4**

[0080] 고분자 레진 합성 단계에서 사용된 라디칼 중합성 단량체를 메틸메타크릴레이트 대신 스티렌을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0081] **실시예 5**

[0082] 화학적 분쇄법을 사용한 고분자 입자의 제조 과정에서 사용된 비상용성 용매를 물 대신 메탄올을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0083] **실시예 6**

[0084] 화학적 분쇄법을 사용한 고분자 입자의 제조 과정에서 사용된 공극 구조 형성제로서 톨루엔 대신 메틸에틸케톤(MEK)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0085]

[0086] **실시예 7**

[0087] 화학적 분쇄법을 사용한 고분자 입자의 제조 과정에서 사용된 공극 구조 형성제의 사용량을 5g 대신 10g을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하세 진행하였다.

[0088] **비교예 1**

[0089] 화학적 분쇄법을 사용한 고분자 입자의 제조 과정에서, 사용된 고분자 레진이 55,000 (g/mol) 대신 120,000 (g/mol)의 평균 분자량을 갖는 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0090] **비교예 2**

[0091] 화학적 분쇄법을 사용한 고분자 입자의 제조 과정에서, 공극 구조 형성제를 사용하지 않은 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0092] **비교예 3**

[0093] 종래 기술로서, 폭넓게 사용되는 현탁중합시 공극형성제를 중합 전에 첨가하여 공극 입자를 제조하였다.

[0094] **실험예**

[0095] 상기 실시예와 비교예에서 제조된 고분자 입자에 대해 BET(부루나우어-에메트-텔러) 방법에 의해 공극 형성 전과 공극형성 후의 비표면적과 공극체적을 측정하고, 상기 수학식 1의 계산식에 의해 산출된 공극 입자에 대한 비표면적과 공극체적을 다음 표 1에 나타내었으며, 입자크기와 비표면적 증가율 및 수율을 다음 표 2에 나타내었다.

표 1

[0096]

	고분자 레진	분자량(g/mol)	비상용성 용매	사용 공극 구조 형성제	공극 구조 형성제 양(g)	비표면적(m^3/g)	공극체적(ml/g)
실시예1	PMMA	55,000	물	톨루엔	5	53	0.32
실시예2	PMMA	98,000	물	톨루엔	5	63	0.55
실시예3	PMMA	16,000	물	톨루엔	5	31	0.12
실시예4	P(styrene)	49,000	물	톨루엔	5	76	0.76
실시예5	PMMA	55,000	메탄올	톨루엔	5	40	0.35
실시예6	PMMA	55,000	물	MEK	5	43	0.23
실시예7	PMMA	55,000	물	톨루엔	10	34	0.16
비교예1	PMMA	120,000	물	톨루엔	5	-	-
비교예2	PMMA	55,000	물		-	5.6	0.029
비교예3	PMMA	164,000	-	톨루엔	5	23	0.08

표 2

[0097]

	입자 크기 (mm)	비표면적 증가률 (배수)	수율(%)
실시예1	6.7	11.2	99.2
실시예2	4.8	10.5	99.3
실시예3	9.3	11.3	99.0
실시예4	3.2	10.2	99.4
실시예5	7.9	10.4	99.3
실시예6	6.7	10.6	99.1
실시예7	9.4	13.5	99.4
비교예1	-	-	-
비교예2	5.2	1	99.8
비교예3	6.2	4.2	87.4

[0098] 상기 표 1, 2의 결과로부터, 본 발명에 따른 고분자 공극 입자는 분자량 1만 ~ 10만 (g/mol)의 고분자 레진을 합성하여 상용성 용매에 공극 구조 형성제와 함께 용해시킨 뒤 이를 화학적 분쇄법을 거쳐 입자를 생성 시킨 뒤, 공극 구조 형성제를 제거함으로써 미세한 공극을 갖는 고분자 입자가 제조됨을 확인할 수 있었다.

[0099] 그러나 이러한 화학적 분쇄법에 사용된 고분자 레진의 분자량이 10만(g/mol) 이상일 경우는 화학분쇄 공정 시 안정된 입자를 얻지 못하고 입자들끼리 응집이 발생되거나 입자 내부에 공극이 서로 합일되어 비표면적 증가율이 크게 떨어지며, 1만(g/mol) 이하의 경우는 고분자의 경도가 떨어져 입자 내부의 공극이 세정 과정에서 그 구

조를 유지하지 못하고 매워지는 현상이 발생한다.

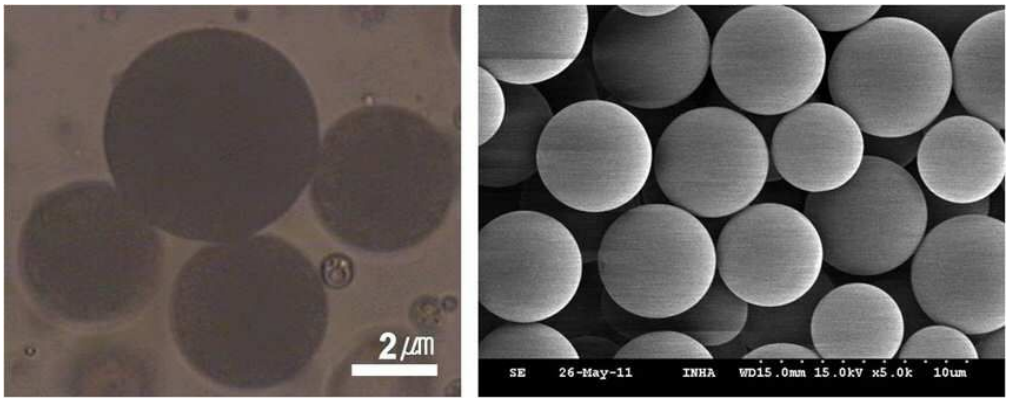
[0100] 본 발명에 따라 제조된 고분자 공극 입자는 동일 크기의 비공극 입자에 비해 비표면적 증가율이 10배 이상이며, 입자의 표면의 거칠기가 적다.

[0101] 이러한 결과와 관련하여 고분자 공극 입자에 대한 표면 상태는 도 1, 2의 SEM과 광학 현미경 사진으로 나타내었다. 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1에서 얻어진 고분자 공극 입자의 외부와 표면 형상에 대한 SEM 과 광학현미경 사진이고, 도 2는 본 발명의 비교예 2에서 얻어진 고분자 공극 입자의 외부와 표면 형상에 대한 SEM 과 광학현미경 사진이다.

[0102] 따라서 본 발명의 제조방법을 이용하여 고분자 공극 입자를 제조하는 경우 종래의 방법 보다 간단한 과정을 통해 입자 내부에 미세한 공극을 갖는 고분자 입자의 효과적인 제조가 가능하였다.

도면

도면1



도면2

