



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0024923
(43) 공개일자 2009년03월10일

(51) Int. Cl.

C08F 2/18 (2006.01) C08F 265/00 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0089890

(22) 출원일자 2007년09월05일

심사청구일자 2007년09월05일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

심상은

인천 남구 용현4동 인하대학교 공과대학 화학공학과

한혜경

인천 남동구 간석1동 현대홈타운아파트 101동 207호

(74) 대리인

유병선

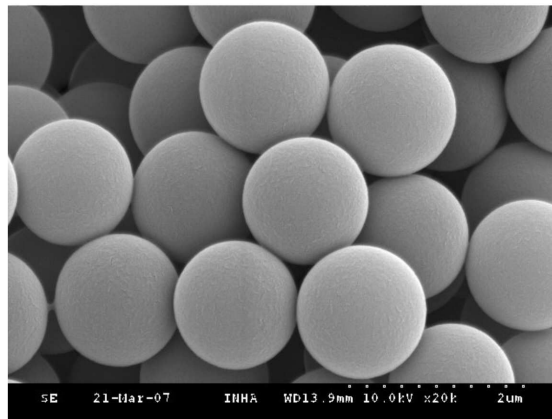
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 입체안정제를 사용하지 않는 분산중합법으로 비닐계 고분자입자를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 입체안정제를 사용하지 않는 분산중합법으로 비닐계 고분자 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에서는, 분산중합에 있어서 분산매로 유기용매와 물의 혼합용매를 사용하고, 입체안정제 없이 비닐계 단량체와 수용성 단량체를 상기 분산매에 완전 용해시킨 후 지용성 중합개시제를 투입하여 중합 반응시킴으로써 입체안정제를 사용하지 않고도 단일 공정으로 균일한 구형의 비닐계 고분자 입자를 제조하는 방법이 제공된다. 본 발명에서는 종래 입체안정제의 사용으로 나타나던 물성 변화, 환경적, 경제적 문제를 해소하며, 본 발명에 따라 제조된 안정화된 구 형태를 가진 평균입경 0.1~50.0 μm 의 비닐계 고분자 입자는 정보산업이나 미세기기 등의 다양한 고부가가치 산업 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

반응 첨가물들이 모두 분산매에 용해된 상태로 반응이 진행되어 입자가 생성됨에 따라 상이 분리되는 분산중합 법으로 비닐계 고분자 입자를 제조하는 방법에 있어서,

분산매로 유기용매와 물의 혼합 공용매를 사용하고, 입체안정제 없이 비닐계 단량체와 수용성 단량체를 상기 분산매에 완전 용해시킨 후 지용성 중합개시제를 투입하여 중합 반응시키는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합 반응은 40~90 ℃에서 6~48시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 입자의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 중합반응은 교반이 없거나 또는 1~100 rpm 이하의 약한 교반상태에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 입자의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 제조된 비닐계 고분자 입자는 평균입경 0.1~50 μm 의 구형의 균일한 입자인 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 물은 유기용매에 대하여 5~20 부피%로 사용되는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 입자의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 유기용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올 중에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 입자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 중합개시제는 비닐계 단량체와 수용성 단량체의 총량 100 중량부에 대하여 0.01~10 중량부로 사용되는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 입자의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 중합개시제는 라우로일퍼옥시드; 벤조일퍼옥시드; 2,2'-아조비스이소부티로니트릴; 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 및 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)로 구성된 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 입자의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 비닐계 단량체와 수용성 단량체의 총량은 분산매 100 중량부에 대하여 0.01~10 중량부인 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 입자의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수용성 단량체는 비닐계 단량체에 대하여 1~10 중량%로 사용되는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 입자의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 수용성 단량체는 비닐피리딘; 아크릴아마이드; 아크릴산; 메타크릴산; 2-히드록시메타크릴레이트; 에틸다이에틸렌글리콜아크릴레이트; 폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트; 메톡시폴리에틸렌글리콜메

타크릴레이트; N-비닐-2-피롤리돈; 소듐비닐설포네이트; 2-설포에틸메타크릴레이트 및 2-아크릴아마이오-2-메틸 프로판설포산으로 구성된 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 입자의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 비닐계 단량체는 방향족 비닐계 화합물, 시안계 비닐 화합물, 아크릴레이트계 화합물, 메타크릴레이트계 화합물, 디아크릴레이트계 화합물, 디메타크릴레이트계 화합물 중에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 비닐계 고분자 입자의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 분산중합에 의한 비닐계 고분자 입자의 제조방법에 관한 것으로, 특히 입체안정제를 사용하지 않는 분산중합법으로 비닐계 고분자 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다. 이러한 방법에 의하여 합성되는 수 μm 의 크기를 갖는 구형의 고분자 입자는 기존의 전통적인 라텍스가 사용되는 분야인 코팅, 잉크, 합성수지제조, 제지용 분야를 포함하며, 기기를 검정할 때 사용되는 표준물질, 필터 기공의 크기와 효율 측정, 크로마토그래피용 칼럼의 충전물질, 생화학에서의 지지체, 생의학 분야, 코팅, 잉크, 피혁 마무리용 라텍스, 복사용 중합 토너, 이방성 도전볼 등과 같은 정보산업과 미세 전자기기 등 고부가가치의 다양한 분야에 응용되고 있다.

배경 기술

- <2> 비닐계 단량체를 이용하여 고분자 입자를 제조하는 방법에는 크게 유화중합(emulsion polymerization), 분산중합(dispersion polymerization), 씨드중합(seeded polymerization), 현탁중합(suspension polymerization) 등이 있다.
- <3> 먼저 유화중합은 입자크기 분포도가 극히 균일한 입자를 제조하는데 유용한 방법으로 널리 사용되고 있으나 이 방법으로 제조되는 고분자는 직경이 1 μm 를 넘지 못하며 또한 입자의 안정성을 부여하기 위하여 사용되는 계면활성제가 입자의 표면에 흡착되어 이로 인해 거품이 일어나거나 고분자의 물성이 저하되는 등의 단점이 있다. 또, 무유화 유화중합법은 유화중합법에서 입자의 안정성을 부여하기 위하여 사용되는 계면활성제를 사용하지 않고 단지 수용성 개시제의 이온화에 의하여 고분자 입자를 얻는 방법이다. 하지만 이 방법은 단일공정을 통해서 얻어지는 입자의 직경이 1 μm 를 넘지 못하는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 무유화 유화중합법을 물과 알콜의 혼합 용매상에서 수행하거나 반응 초기에 양이온성 계면활성제 내지 전해질을 소량 첨가하거나, 다단계를 통한 단량체의 투입에 의하여 1 μm 이상의 비닐계 고분자 입자를 제조하는 방법이 시도되고 있다 [J. Appl. Polym. Sci., Vol. 19, 3077 (1975); J. Colloid Interf. Sci., Vol. 230, 210~212 (2000); J. Appl. Polym. Sci., Vol. 71, 2259-2269 (1999); 미국특허 제 6,552,115호; 미국특허 제 6,252,004; Macromol. Res., Vol. 12, 240-245 (2004)]. 하지만 상기의 무유화 유화중합법에서는 고분자 입자의 안정화가 개시제에 의한 이온화에 의해서만 얻어지므로 이러한 방법을 통하여 얻어지는 비닐계 고분자의 최대 직경은 2.5 μm 를 넘지 못하고 또한 입자크기 분포도가 20~30 %로 저하되는 문제가 있다.
- <4> 씨드중합은 유화중합 또는 분산중합에 의하여 제조된 균일한 크기의 입자를 분산매에 재분산시킨 후, 단량체의 팽윤과정을 통하여 마이크론 단위의 균일한 입도 분포도를 가지는 고분자 입자를 제조하는 방법이다 (미국특허 제 4,459,378호; 유럽특허 EP 326,383호). 이러한 씨드중합은 입자크기의 조절이 용이한 반면에 중합 절차가 매우 까다롭고 2 혹은 3 단계의 중합 과정이 소요되므로 장시간이 요구되는 단점을 가지고 있다.
- <5> 현탁중합은 물을 분산매로 하여 고분자의 분산안정제 존재 하에서 물에 불용성인 단량체를 이용하여 고분자 입자를 제조하는 방법이다. 그러나 이 중합은 기계적인 힘에 의하여 수용액상에 존재하는 단량체를 분산시켜 제조하므로, 얻어지는 고분자 입자의 크기가 0.1~1000 μm 의 매우 넓은 분포도를 갖게 되어 입자크기가 균일한 고분자 입자를 제조하기에는 여러 어려움이 따르는데, 이를 해결하기 위한 방법으로 일본특허공개 평11-60615호 및 국제특허 공개 W099/19370호에는 SPG(Shirasu porous glass) 막유화 방법을 이용하여 비교적 크기가 균일한 단량체 액적을 분산제 존재하의 수용액에 형성시킨 후, 현탁중합법으로 직경이 1~10 μm 의 균일한 크기를 갖는 방법이 개시되어 있으나 이는 막유화 장치의 추가적인 공정이 필요하여 경제성이 부족하다는 단점이 있다.
- <6> 분산중합은, 중합 반응에 사용되는 반응매질인 에탄올, 메탄올 등을 단독 사용하거나 톨루엔, 벤젠, 2-메톡시에

탄올 등의 이중의 유기용매 등을 분산매로 사용하고 구형의 입자형성을 위하여 입체안정제를 사용한다. 또한 반응개시제로서는 지용성이 사용되며 반응 첨가물들이 모두 반응매질에 용해된 상태로 반응이 진행되며 입자가 생성됨에 따라 상이 분리된다 (K. E. J. Barrett, Dispersion Polymerization in Organic Media, Wiley, Chichester, England, 1975). 분산중합에 사용되는 입체 안정제는 폴리비닐피롤리돈 및 셀룰로오스 계열이 사용되며 이들은 반응 초기에 개시제에 의하여 생성된 라디칼과 반응하여 고분자 중합반응이 입체안정제 분자에서 시작되는 특징이 있다 (Can. J. Chem., 63, 209-216 (1985)). 분산중합은 통상 직경 1~50 μm 이내의 균일한 고분자입자를 얻을 수 있는 방법으로 유용하며, 입자 크기는 공용매의 선택에 따라 조절될 수 있으며, 또 공용매로 소량의 물이 첨가될 경우에는 생성되는 물과 비닐계 단량체의 용해도 상수의 차이에 의하여 통상 1 μm 미만의 고분자 입자를 얻을 수 있다. 그러나 분산중합은 구형의 입자형성을 위하여 사용되는 입체안정제가 제조된 고분자 입자의 표면에 흡착될 수 있고, 그러한 경우 고분자 입자의 최종 물성에 큰 영향을 미치게 되는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <7> 본 발명에서는 균일한 크기의 고분자입자를 얻을 수 있는 분산중합의 장점은 살리면서 입체안정제의 사용으로 인한 문제점은 해결하고자 하는 것으로, 본 발명의 목적은 입체안정제를 사용하지 않는 분산중합법으로 균일한 비닐계 고분자 입자를 제조하는데 있다.

과제 해결수단

- <8> 본 발명에서는 수용성인 이중의 단량체를 투입하여 분산중합을 실시함으로써 입자의 안정성이 수용성 단량체에 의해 향상되도록 한다. 구체적으로 본 발명에서는, 분산중합에 있어서 분산매로 유기용매와 물의 혼합용매를 사용하고, 입체안정제 없이 비닐계 단량체와 수용성 단량체를 상기 분산매에 완전 용해시킨 후 지용성 중합개시제를 투입하여 중합 반응시킴으로써 입체안정제를 사용하지 않고도 단일 공정으로 균일한 구형의 비닐계 고분자 입자를 제조하는 방법이 제공된다.

효과

- <9> 본 발명에서는 입체안정제를 사용하지 않으면서도 분산중합법에 의해 안정화된 구 형태를 가진 평균입경 0.1~50.0 μm 의 비닐계 고분자 입자를 제조함으로써 종래 입체안정제의 사용으로 나타나던 물성 변화, 환경적, 경제적 문제를 해소한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <10> 본 발명에서는 분산매, 즉 분산중합이 일어나는 반응매질로 유기용매와 물의 혼합 공용매를 사용한다. 유기용매로는 메탄올, 에탄올, 프로판올 등 단량체에는 가용성이면서 고분자 입자에는 불용성인 것이 사용된다. 물은 바람직하게는 유기용매에 대하여 5~20 부피%로 사용된다.
- <11> 본 발명에 따른 분산중합에 사용되는 불포화 비닐계 단량체로는, 일반적인 분산중합, 유화중합 또는 현탁중합에 사용되는 라디칼 개시가 가능한 것은 모두 사용될 수 있다. 상기 불포화 비닐계 단량체로는 방향족 비닐계 화합물, 시안계 비닐 화합물, 아크릴레이트계 화합물, 메타크릴레이트계 화합물, 디아크릴레이트계 화합물, 디메타크릴레이트계 화합물 등이 1종 또는 2종 이상 혼합 사용될 수 있다. 예를 들면, 스티렌, 디비닐벤젠, 에틸비닐벤젠, 알파메틸스티렌, 플루오로스티렌, 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 사용될 수 있다. 불포화 비닐계 단량체는 사용되는 용매에 대하여 1~50 중량% 범위로 사용되는 것이 바람직하다. 사용량이 1 중량% 미만이면 반응의 효율이 저하되고, 50 중량% 초과 시에는 입자간의 응집이 발생하여 구형의 입자를 얻기 어렵다. 더욱 바람직하기로는 5~30 중량%로 사용한다.
- <12> 수용성 단량체는 본 발명에서 종래 분산중합의 입체안정제를 대신하여 사용된다. 입자형태를 만드는 과정에서

수용성 단량체는 친수성으로 인해 용매와 입자의 경계에서 입자를 안정하게 해주는 역할을 하게 되므로, 본 발명의 분산중합에서는 입자의 안정성이 이종의 수용성 단량체에 의해 향상되게 된다. 수용성 단량체로는, 비닐 피리딘, 아크릴 아마이드, 아크릴산, 메타크릴산, 2-히드록시메타크릴레이트, 에틸다이에틸렌글리콜아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트, N-비닐-2-피롤리돈, 소듐비닐설포네이트, 2-설포에틸메타크릴레이트, 2-아크릴아미오-2-메틸프로판설포산 등이 1종 이상 사용될 수 있다. 수용성 단량체는 상기 비닐계 단량체에 대하여 1~10 중량%로 사용되는 것이 바람직하다. 사용량이 1 중량% 미만이면 입자가 균일하지 않으며, 10 중량% 초과 시에는 입자간의 응집이 발생하여 구형의 입자를 얻을 수 없게 된다.

<13> 또, 상기 비닐계 단량체와 수용성 단량체의 총량은 분산매 100 중량부에 대하여 0.01~10 중량부로 사용되는 것이 바람직하다.

<14> 중합개시제는 분산중합에서 일반적으로 사용되는 라우로일퍼옥시드 및 벤조일퍼옥시드 등의 유기과산화물계와 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 및 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) 등의 아조계 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용되는 중합개시제는 열, 환원성 물질 존재 하에서 라디칼 분해하여 단량체의 부가중합을 개시시키는 특성을 가진다. 상기 중합개시제는 비닐계 단량체와 수용성 단량체의 총량 100 중량부에 대하여 0.01~10 중량부로 사용되는 것이 바람직하다. 사용량이 그 미만이면 반응속도가 현격히 저하되며, 초과 시에는 과도하게 높은 중합속도로 인하여 입자간의 상호 응집이 발생할 수 있다.

<15> 입체안정제를 사용하지 않는 본 발명의 분산중합법의 다른 반응 조건은, 비닐계 단량체 입자를 제조하기 위한 공지의 분산중합법과 같다. 먼저, 질소분위기 하에서 용매를 반응기에 넣고, 비닐계 단량체와 수용성 단량체, 중합개시제를 첨가한 후 40~90 °C 온도, 6~48 시간동안 분산중합한다. 이때 바람직하게는 교반 없이 또는 100 rpm 이하, 즉 1~100 rpm의 미약한 교반상태에서 반응을 실시한다. 교반속도가 100 rpm 초과 시에는 다소 엉김 현상이 일어날 수도 있다. 더욱 바람직하기로는 50~80 °C 온도, 12~24 시간동안 중합한다.

<16> 본 발명에서는 상기와 같은 방법으로 입체안정제를 사용하지 않고도 평균입경 0.1~50 μm 의 완전한 구형을 가진 비닐계 고분자 입자를 얻을 수 있다. 이렇게 얻어진 본 발명의 비닐계 고분자 입자는 고부가가치를 내는 다양한 응용분야에서 사용될 수 있다.

<17>

<18> 이하 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 다음의 실시예에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능한 것은 물론이다.

<19> 실시예 1

<20> 3구 둥근 플라스크 반응기에 주용매로 에탄올 20 ml와 공용매로 물 4 ml를 질소분위기 하에 넣고, 비닐계 단량체인 스티렌단량체와 수용성 단량체인 4-비닐피리딘의 총량은 상기 용매에 대하여 10 중량%가 되도록 고정시켰다. 혼합물의 반응기를 65 °C로 유지시키고, 상기 스티렌 단량체에 대한 수용성 단량체의 첨가량을 일정하게 변화시키면서 실시하였다. 상기 혼합물에 개시제인 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 0.04 g을 넣은 뒤 교반 없이 24시간 동안 분산중합하여 폴리스티렌 중합체를 얻었다. 상기 얻어진 폴리스티렌 중합체의 수율과 이를 원심 분리하여 전자현미경으로 분석한 결과를 다음 표 1에 나타내었다. 분석 결과, 얻어진 폴리스티렌 중합체는 평균입경이 약 1.0~5.0 μm 이내에서 균일한 크기를 갖는 안정한 구형의 입자임을 확인하였으며, 4-비닐피리딘이 스티렌단량체 대비 10 중량%를 초과할 경우에는 뭉치는 것으로 확인되었다. 수용성 단량체를 스티렌단량체에 대하여 5 중량%로 첨가한 경우에 형성된 폴리스티렌 입자의 전자현미경 사진을 도 1에 나타내었다.

표 1

[4-비닐피리딘] /[스티렌단량체] ×100 (중량%)	생성물의 형태	입자 직경(μm)	수율 (%)
2	구형	1.65	88.02
5	구형	1.57	99.64
10	구형	1.71	99.75
15	뭉침	20.76	87.86

<21>

<22>

실시예 2

<23>

상기 실시예 1과 동일한 조건으로 제조하되, 수용성 단량체인 4-비닐피리딘의 첨가량을 스티렌단량체에 대하여 5 중량%로 고정하고, 에탄올에 대하여 물의 부피를 일정량으로 변화시키면서 실시하였다. 얻어진 폴리스티렌 중합체의 수율과 이를 원심 분리하여 전자현미경으로 분석한 결과를 다음의 표 2에 나타내었다. 분석 결과, 얻어진 폴리스티렌 중합체는 평균입경 약 1.0~5.0 μm 이내에서 균일한 크기를 갖는 안정한 구형의 입자이며, 에탄올에 대한 물의 비가 증가함에 따라 평균 입경이 점차 작아지는 것으로 확인되었다. 물을 에탄올에 대하여 10 부피%로 혼합한 경우에 형성된 폴리스티렌 입자의 전자현미경 사진을 도 2에 나타내었다.

표 2

[4-비닐피리딘] /[스티렌단량체] ×100 (중량%)	[물]/[에탄올] ×100 (부피%)	반응생성물	입자 직경 (μm)	수율 (%)
5	5	구형	2.28	67
5	10	구형	1.64	62
5	20	구형	1.57	68
5	30	구형	1.36	71

<24>

<25>

실시예 3

<26>

상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실시하되, 유기용매 부피에 대한 물의 부피를 10 부피%로 고정시키고, 유기용매를 변화시키면서 실시하였다. 상기 유기용매는 물에 녹을 수 있는 메탄올과 프로판올을 사용하였다. 상기 얻어진 폴리스티렌 중합체의 수율과 이를 원심분리하여 전자현미경으로 분석한 결과를 다음의 표 3에 나타내었다. 분석 결과, 얻어진 폴리스티렌 중합체는 평균입경 약 1.0~5.0 μm 이내의 균일한 크기를 갖는 안정한 구형의 입자임을 확인할 수 있었다.

표 3

[4-비닐피리딘] /[스티렌단량체] ×100 (중량%)	유기용매 종류	입자직경 (μm)	수율 (%)
5	메탄올	2.54	89.2
5	에탄올	1.61	89.4
5	n-프로판올	1.42	97.2

<27>

<28>

실시예 4

<29>

상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실시하되, 알코올 부피에 대한 물의 부피를 10 부피%로 고정시키고, 온도를 변화시키면서 실시하였다. 얻어진 폴리스티렌 중합체의 수율과 이를 원심분리하여 전자현미경으로 분석한 결과를 다음의 표 4에 나타내었다. 분석 결과, 얻어진 폴리스티렌 중합체는 평균입경 약 1.0~10.0 μm 사이에서 균

일한 크기를 갖는 구형의 입자이며, 온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 증가하는 것으로 확인되었다.

표 4

반응온도 (°C)	반응생성물	입자직경 (μm)	수율 (%)
55	구형	1.32	94.1
65	구형	1.61	89.4
75	구형	2.37	96.5

<30>

<31>

실시예 5

<32>

상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실시하되, 수용성 단량체의 함량을 스티렌단량체 함량에 대하여 5 중량%로 고정하고, 수용성 단량체의 종류를 변화시키면서 실시하였다. 얻어진 폴리스티렌 중합체의 수율과 이를 원심분리하여 전자현미경으로 분석한 결과를 다음의 표 5에 나타내었다. 분석 결과, 얻어진 폴리스티렌 중합체는 평균 입경 약 1.0~5.0 μm 이내의 균일한 크기를 갖는 안정한 구형의 입자임을 확인할 수 있었다.

표 5

[4-비닐피리딘] /[스티렌단량체] ×100 (중량%)	수용성단량체 종류	입자직경 (μm)	수율 (%)
5	4-비닐피리딘	1.61	89.4
5	아크릴아마이드	1.54	89.1
5	아크릴산	1.76	92.4
5	에틸다이에틸렌글리콜아크릴레이트	1.57	86.6
5	소듐비닐설포네이트	1.84	93.7

<33>

<34>

이상과 같이, 에탄올과 물을 혼합사용하고 비닐계 단량체에 대한 수용성 단량체의 양을 변화시킨 실시예 1과 상기 실시예 1을 기준으로 유기용매에 대한 물의 양을 변화시킨 실시예 2, 유기용매의 종류를 변화시킨 실시예 3, 온도를 변화시킨 실시예 4, 수용성 단량체의 종류를 변화시킨 실시예 5의 결과, 실시예 1 내지 5 모두 안정한 구 형태를 형성하고 평균입경이 1.0~10.0 μm 을 가지는 균일한 비닐계 고분자 입자가 제조되었음을 확인할 수 있었다.

산업이용 가능성

<35>

본 발명에 따라 제조된 평균입경 0.1~50.0 μm 의 안정화된 구 형태의 균일한 고분자 입자는 기기 검정시 사용되는 표준물질, 필터 기공의 크기와 효율 측정, 크로마토그래피용 칼럼의 충전물, 생화학에서 지지체, 생의학 분야, 코팅, 잉크, 복사용 건조 토너, 정보산업 및 미세 전기기기 등 정보산업이나 미세기기 등의 다양한 고부가가치 산업 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

<36>

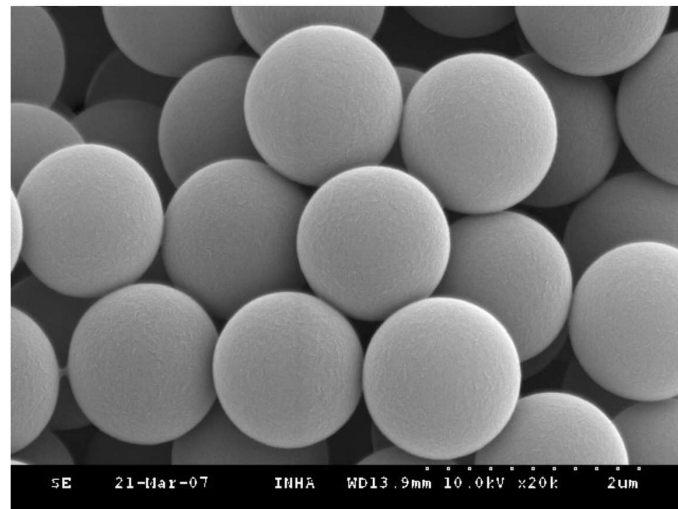
도 1은 본 발명의 실시예 1에서 수용성 단량체를 스티렌단량체에 대하여 5 중량%로 첨가한 경우에 형성된 폴리스티렌 입자(평균입경 1.57 μm)의 전자현미경 사진이다.

<37>

도 2는 본 발명의 실시예 2에서 물을 에탄올에 대하여 10 부피%로 혼합한 경우에 형성된 폴리스티렌 입자(평균입경 1.64 μm)의 전자현미경 사진이다.

도면

도면1



도면2

