

## 단분산성 폴리메틸메타아크릴레이트 나노입자 제조 및 구조분석

김주성, 곽주호\*, 김덕준  
성균관대학교 화학공학과, (주)나노스\*

### Preparation and Characterization of Monodispersed Polymethylmethacrylate Nano Particle

Jusung Kim, Jooho Kwak\*, Dukjoon Kim

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Nanos Company limited\*

#### 서론

일정한 크기 분포도를 가지는 단분산 분포도를 지니는 입자는 TFT-LCD, 약물전달 물질, 중합토너, 표준물질, 크로마토그래피용 충전물질, 단백질의 정제, 의료용 진단센서 등 공업적으로 여러 가지 재료분야에 적용되고 있다. 하지만 마이크로 크기를 구현하는데 국한되어 있으며, 실제로 시장에 공급되고 있는 입자는 주로 비균일상인 유화, 분산, 또는 현탁중합 등의 라디칼 중합 메카니즘에 의하여 넓은 분포도를 가지는 입자를 합성한 후 여러번의 분리공정으로 요구되는 특정크기 입자로 판매되고 있다. 더구나 이러한 합성방법은 유화제를 첨가하여 사용하기 때문에 중합시 유화제가 고분자에 흡착하여 물성의 변화를 주는 단점이 있다.

기존의 라디칼 중합의 특성은, 성장중 라디칼의 성장 속도가 라디칼 분해속도 보다 월등히 크기 때문에 분자량, 입자크기, 입자분포도 등의 제어가 어려웠다. 하지만 최근에 분자량과 분자량 분포도를 제어하며 블록/그래프트 공중합체를 만드는 등 새로운 고분자 구조설계로 리빙성을 갖는 라디칼 중합 즉, 리빙중합(Living polymerization)을 추구하게 되었다. 리빙라디칼 중합의 특징을 보면 다음 4가지의 특징으로 나눌 수 있다. 첫째 모노머의 전환율과 반응시간은 선형적인 관계를 가진다. 둘째 이론적인 중합도(Degree of polymerization)는 개시제와 모노머의 농도의 비율( $[M]_0/[I]_0$ )과 일치한다. 셋째 PDI(Polydispersity index)는 1에 근사치를 나타낸다. 넷째 반응되어진 고분자에 모노머를 다시 첨가하면 분자량이 선형적으로 증가함을 보이는 특징을 가지고 있다.[1-2]

이러한 특징 때문에 유화 또는 현탁 중합시 입자 성장 메카니즘으로 보면 개시제가 중합 초기 일제히 중합을 개시하여 전환율이 일정하게 증가하며 이에 비례하여 분자량 또한 증가한다. 또한 성장중의 농도가 일정하여 단량체의 농도에 관계없이 항상 중합 활성이 유지된다. 이 환경을 만족하고 동시에 개시반응 속도가 성장속도보다 빠르면 분자량 분포가 매우 좁은 분포를 가지고 있으며 연쇄반응이나 정지반응이 일어나지 않는 단분산 분포(Monodispersity)를 나타내게 된다.[3-5]

따라서 본 연구에서는 특정한 리빙라디칼 중합을 위한 개시제(Sur-inifertor)를 그림 1에 도시하였듯이 계면활성제(Surfactant), 개시제(Initiator), 사슬이동제(Chain transfer), 종말제(Terminator) 모두 한 구조로 이루어져 있다. 이를 이용하여 에멀전 중합과 같은 비균일계(Heterogeneous) 중합을 행할 때 좁은 분자량 분포를 갖는 고분자 뿐만 아니라 입자 크기의 분포도가 아주 좁은 에멀전 입자를 임계농도(Critical micell concentration, CMC) 이상에서도 생성하며 이러한 단분산상 입자는 유화제를 사용하지 않는 무유화 중합이나 현탁 중합에서 얻는 것 보다 훨씬 좁은 입자의 분포도를 나타내었음을 알 수 있었다.

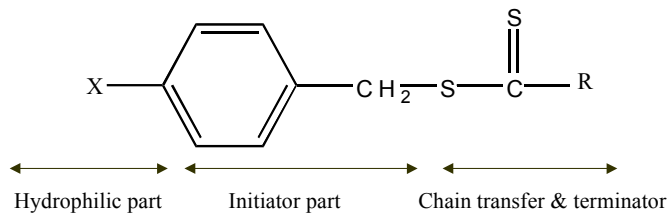


그림 1. Sur-iniferter의 화학조성식

그룹	일반 조성식
X	EO, COO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> 등 hydrophilic group
R	alkyl (C <sub>1</sub> ~ C <sub>20</sub> )

## 실험방법

### 1. 개시제 합성

본 연구에서 사용한 개시제의 합성 메카니즘은 그림 2와 같다.

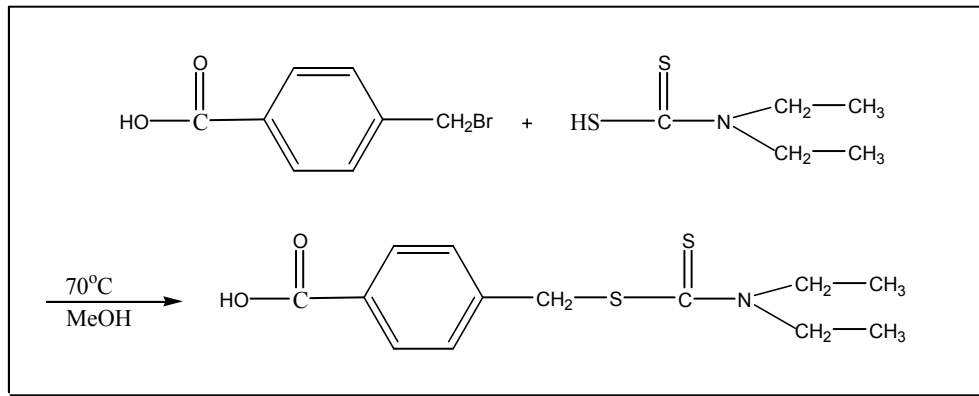


그림 2. Sur-iniferter 합성 메카니즘

본 실험에서 개시제 합성용으로 사용한 시약으로는 4-(Bromomethyl)benzoic Acid(Tokyo Chemical, Japan)와 Mercapto(Nanos comp. limited, Korea)을 사용하였으며 용매는 메탄올을 사용하여 온도 70°C에서 반응하였다.

### 2. 폴리메틸메타아크릴레이트의 중합

본 실험의 가장 큰 특징인 Sur-iniferter를 이용한 입자생성 메카니즘은 그림 3에 나타내었다. 모너머로서 메틸메타아크릴레이트(Dejeung, Korea)을 사용하였으며, 분산매로서 증류수를 사용하였으며, 개시제로는 합성된 Sur-iniferter를 사용하였다.

중합반응은 수은등이 장착된 1KW의 UV lamp를 이용하여 반응하였으며 이중 재킷의 반응기를 사용하여 UV lamp 고유의 온도를 일정하게 냉각 시켜 온도에 대한 개시반응온도를 60°C로 보정하여 주었다. 이렇게 얻어진 미세한 입자를 메탄올 상에서 분산시켜 미반응 모너머를 제거 함으로써 종말반응을 유도하였다. 이렇게 메탄올 상에 분산된 입자를 일부 취하여 사이즈 크기 및 분포도를 측정하였다.

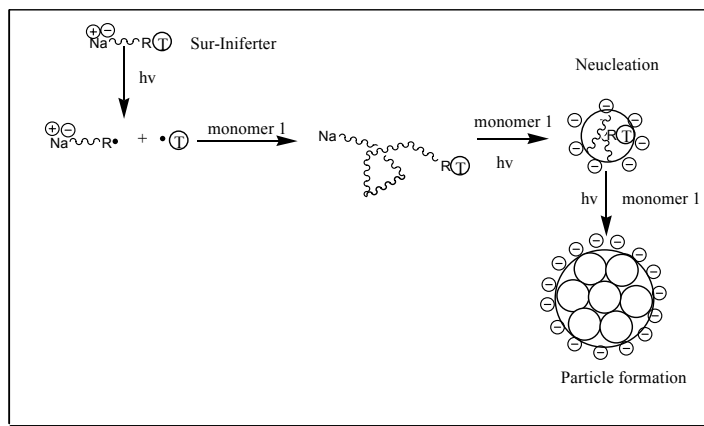


그림 3. Sur-iniferter를 이용한 리빙라디칼 중합메카니즘.

### 3. 분석

#### 3-1. 구조분석

개시제의 합성여부를 분석하기 위하여 FT-IR(660 plus, Jasco, Japan)를 이용 작용기의 유무를 알아보았으며, 시료를 DMSO<sub>4</sub>-d<sub>6</sub>에 녹인후 Fourier transform nuclear magnetic resonance spectroscopy(FT-NMR)(Varian, Unity Inova 500)을 사용하여 합성된 개시제의 구조분석을 행하였다. 또한 중합된 PMMA입자의 구조분석을 위하여 CDCl<sub>3</sub>에 녹인후 같은 FT-NMR을 통하여 구조분석을 행하였다.

#### 3-2. 분자량 및 분포도 측정

중합된 PMMA입자의 리빙반응의 유무를 측정하기 위하여, 분자량 분포도를 Gel permeation chromatography(GPC)(515 pump, 717 Auto sampler, 717 detector, Waters, USA)를 사용하였으며, 전개액으로 THF를 사용하여 분자량 및 분포도를 측정하였다.

#### 3-3. 모폴로지

입자의 단분산 분포를 전자주사현미경(Scannign electron microscope, SEM XL-30 philips, Netherland)를 사용하여 관찰하였으며, 시편은 Ion coator (Eiko IB-산 분포와 크기를 관찰하기 위하여 건조 시킨 입자를 주사전자 현미경 (Scanning electron microscop3, Japan)을 이용 금으로 코팅하였다.

### 결과 및 토의

본 연구에서는 단분산 입자를 중합하는데 사용되어진 새로운 개시제를 합성하여 FT-NMR 스펙트럼을 그림 4에 나타내었으며, Sur-iniferter의 합성 유무를 확인 할 수 었다. 이렇게 합성된 개시제를 사용하여 UV lamp를 이용한 광중합을 행하여 입도분포 및 입자크기를 알기 위하여 SEM 사진을 그림 5에 나타내었다. 사진에서 보면 100nm에서

안정한 입자의 형태를 보임을 알 수 있었고 300nm에서는 coaculum 현상을 보였으며, 입자 크기는 각각 그림 5(a)는 100nm이었으며 그림 5(B)는 300nm임을 알 수 있었다.

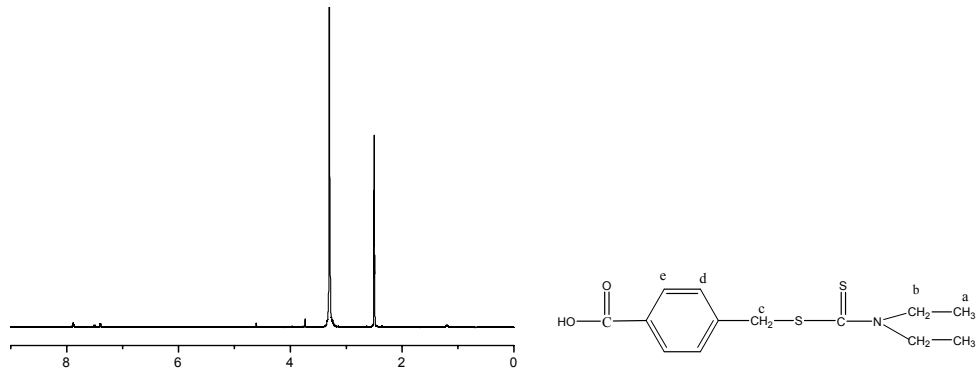


그림 4. Sur-inifertor의 FT-NMR 스펙트럼

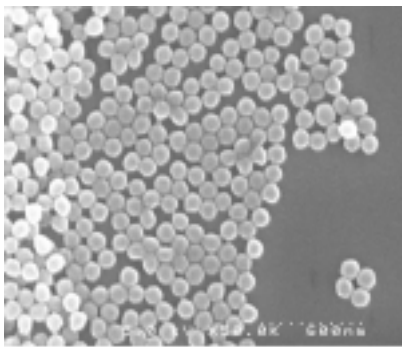


그림 5 (a). 100nm PMMA 입자

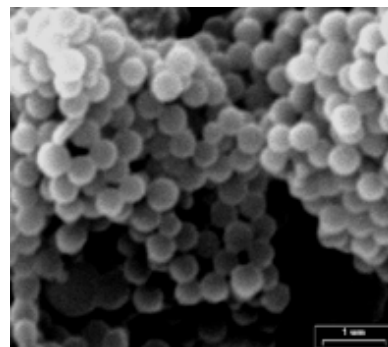


그림 5 (b). 300nm PMMA 입자

### 참고문헌

1. S. Penczek, P. Kubisa, R. Szymanski, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 12, 77(1991).
2. L. Quirk, B. Lee, *Polym. Int.*, 27, 359(1992).
3. K. Matyjaszewski, "Controlled radical polymerization", K. Matyjaszewski, Ed., *ACS Symp. Ser.*, 685(1997).
4. D. Colombani, *Prog. Polym. Sci.*, 22, 1649(1997).
5. M. Kato, M. Kamigaito, M. Saqamoto, T. Higashimura, *Macromol.*, 28, 1721(1995).