

가교중합체내에서 침전중합에 의한 Poly(AA-co-DVB) Microgel의 합성

김 공 수[†] · 김 영 준* · 박 명 환** · 금 기 문***

충북대학교 공업화학과, *해전전문대학교 공업화학과, ** (주)동성화학 중앙연구소, *** (주)동양 실리콘
(1993년 8월 7일 접수)

Preparation of Poly(AA-co-DVB) Microgels in Crosslinked Polymer by Precipitation Polymerization

K. S. Kim[†], Y. J. Kim*, M. H. Park**, and K. M. Keum***

Dept. of Industrial and Eng. Chem., Chungbuk National University, Chungbuk, 360-763, Korea

**Dept. of Ind. and Eng. Chem., Hye Jeon College, Hongsung, Chungnam 350-800, Korea*

***Central Research Institute, Dong Sung Chemical Ind. Co., LTD.*

****Dong Yang Silicone Co., LTD.*

(Received August 7, 1993)

요 약 : 1단계 가교중합체의 입체장애에 의해 분자간 가교반응을 제어하는 새로운 방법으로 벤젠에 팽윤된 가교중합체, poly(St-co-DVB)내에서 아크릴산과 디비닐벤젠을 침전중합하여 얻어진 2단계 가교중합체를 분해하여 poly(AA-co-DVB) microgel을 얻었다. Poly(St-co-DVB) 가교중합체가 초음파 조사시간에 따라 우선적으로 절단되었으며 조밀하고 작은 poly(AA-co-DVB) microgel의 직경은 40~90 nm 범위이었고, 분자량은 $2.67 \times 10^6 \sim 2.43 \times 10^8$ 정도를 나타내었으며, 1단계 가교중합체의 가교밀도에 따라 microgel의 입자 크기의 조절이 가능하였다.

Abstract : The preparation of pure microgel was investigated by a new method which restricts the intermolecular crosslinking reaction between the second stage crosslinked polymer by steric hindrance of the first stage crosslinked polymer. The second crosslinked polymer were prepared by precipitation polymerization of acrylic acid and divinylbenzene in first stage poly(St-co-DVB) crosslinked polymers highly swollen in benzene. Poly(AA-co-DVB) microgels were obtained by ultrasonic degradation of the second stage crosslinked polymer. It was found that the poly(St-co-DVB) crosslinked polymer having large size was selectively scissored according to the increasing ultrasonic degradation time, and that ultrasonic degradation of the compact and small sized poly(AA-co-DVB) microgels was very difficult. Diameters of the small and compact microgels obtained by the ultrasonic degradation were around 40~90 nm, and the number average molecular weights of the microgels varied from 2.67×10^6 to 2.43×10^8 . It was possible to obtain a various particle size of the microgels by controlling the crosslinking density of the first stage crosslinked polymer.

서 론

고분자 microgel의 입자는 표면적이 크기 때문에 이 특징을 이용한 고부가가치의 재료로서 중요시되고 있다. 예를들면, 고분자 라텍스, 도료, 접착제, 종이 및 섬유가공제, 피혁 가공제, 미립자를 기능성분의 운반체로서 이용하는 진단약, 약물의 운반체, 촉매 및 효소 등의 담체, 점성조정제, 필름유탈제 등으로 다양하게 이용^{1~5}되고 있다.

고분자 미립자의 제조방법으로써 고분자용액을 분무한다든지 분산시키는 방법은 생성입자의 크기가 크고 크기 분포가 넓으며 대량생산에 부적합하다.

또한 침전중합,^{6~8} 현탁중합,^{9~12} 유화중합^{13~16} 방법은 생성 입자가 작고 분포가 균일하며 대량생산이 가능한 점이 있으나 현탁중합 및 유화중합법은 유화제에 의한 입자표면 등의 오염, 사용가능 모노머의 제한성 등이 있다. 최근에는 유화제 등의 오염이 없는 단분산성 microgel을 얻을 목적으로 surfactant free 중합방법 등도 많이 이용되고 있으나, 유화중합에 비해 생성입자가 불안정하기 때문에 모노머 농도가 낮고 분산도가 넓은 단점이 있다.

이상에서와 같은 기존 고분자 미립자의 제조방법으로는 순수한 초미립자(nano size)를 얻기가 어렵기 때문에 새로운 중합방법에 의한 고분자 microgel 제조에 대한 연구가 요구되고 있다. 따라서 저자 등^{17~18}은 가교밀도가 다른 poly(styrene-co-divinylbenzene)[이하 poly(St-co-DVB)라 한다]를 합성하고, 이들의 중합팽윤도, 가교점간분자량을 측정하였으며 초음파 분해에 대한 분해양상을 연구한 결과를 보고한 바 있다.

본 연구에서는 초미립자의 순수한 microgel을 얻을 수 있는 방법으로서 기존의 방법과는 전혀 다른 새로운 방법을 제안, 그 가능성을 검토하였다. 즉, 가교중합체를 포함하는 침전중합계에서 모노비닐 모노머와 디비닐 모노머의 공중합반응으로 생성된 가교중합체 간의 intermolecular 가교반응을 기존 가교중합체의 입체장애에 의해 억제시키고, intramolecular 가교반응에 의해 공중합시킨 후, 기존 가교중

합체를 초음파로 절단하여 microgel을 분리해서 얻는 방법을 연구 검토하였다.

1단계에서는 양용매하에서 모노비닐 모노머와 디비닐 모노머를 사용하여 가교중합체를 합성하였으며, 1단계 가교중합체에 대해서는 양용매이고 2단계 가교중합체에 대해서는 비용매인 선택용매중에서 모노비닐 모노머와 디비닐 모노머를 공중합반응시켜 가교중합체를 합성하였다. 이때 생성되는 2단계 가교중합체의 침전응집에 의한 macrogel화는 1단계 가교중합체에 의해 제어될 것으로 예상된다.

또한 3단계에서는 2단계 가교체를 초음파분해에 의해 가교밀도가 비교적 작은 1단계 가교중합체를 선택적으로 절단시켜 분리함으로서 순수한 microgel을 얻을 수 있는 것이 기대된다.

따라서 선택용매로서 벤젠을 사용하고, 1단계 가교중합체, poly(St-co-DVB)내에서 acrylic acid(AA)와 divinylbenzene(DVB)를 2단계 가교중합체의 모노머로서 선정하고 침전중합시켜, 1단계 가교중합체에 혼입된 poly(acrylic acid-co-divinylbenzene)[이하 poly(AA-co-DVB)라 한다] 공중합체를 2단계 가교중합체로 합성하였다. 그 다음 봉상 ultrasonic vibrator를 이용하여 2단계 가교중합체를 초음파분해시켜 순수한 poly(AA-co-DVB) microgel을 분리하였다. 또한 겔 침투 크로마토그래피법으로 분자량 및 점도를 측정하여 microgel의 구조형태를 관찰하였으며, 광산란 분석법으로 입자크기 분포를 측정하였다.

실 험

시약 및 실험기기

시 약: 본 연구에 사용한 styrene(St) 모노머(Tedia사 제)는 1급 시약을 5% NaOH 용액으로 씻어 중합금지제를 제거하고 2~3회 증류수로 씻은 다음, 무수 염화칼슘으로 2~3회 탈수하여 질소기류하에 30°C/10mmHg에서 감압증류하여 사용하였다. Acrylic acid(AA) 및 divinylbenzene(DVB) 모노머는 질소기류중에서 감압증류하여 사용하였다.

개시제인 α , α' -azobisisobutyronitrile(AIBN)은 무수에탄올중에서 재결정하여 사용하였으며, 중합금지제인 p-benzoquinone과 hydroquinone은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

그밖의 benzene, toluene, methanol, n-hexane 및 tetrahydrofuran(THF) 등의 유기용매는 건조한 후 증류하여 사용하였다.

실험기기 : 초음파 분해장치로서 봉상 ultrasonic vibrator(300Watt, 20Kc)를 제작하여 사용하였으며, microgel의 입자를 관찰하기 위하여 transmission electron microscope(TEM)(Hitachi H-60)을 이용하였다.

또한 microgel의 입자분포 및 분자량을 측정하기 위하여 dynamic laser light scattering(MALVERN IIC), gel permeation chromatograph(GPC)(Waters 510)를 이용하였다.

Poly(St-co-DVB) 가교중합체 내에서의 Poly(AA-co-DVB) Microgel의 합성

Poly(St-co-DVB) 가교중합체의 합성 : 질소유입관을 장치한 300ml 플라스크에 styrene 10.4 g(0.1 mol)을 취하고, styrene에 대한 DVB를 각각 2 mol %, 6 mol %, 8 mol %씩 가하였다. 그리고 모노머/용매의 부피비를 0.20, 0.30, 0.40으로 변화시키고 AIBN을 1×10^{-2} mol/l을 가하고 65°C로 조절된 shaking bath에서 24시간 동안 반응시켰다.

중합생성물을 메탄올로 추출하여 미가교물을 제거하고 상온에서 48시간 진공건조하여 poly(St-co-DVB) 가교중합체를 얻었다.

Poly(AA-co-DVB) Microgel의 합성 : 합성한 poly(St-co-DVB) 중에서 가교밀도가 각각 다른 3가지 시료를 택하여, 질소유입관을 장치한 Pyrex반응관 (15×3 cm)에 취하고, 이에 대해서는 양용매이고 poly(AA-co-DVB)에 대해서는 비용매인 benzene 중에서 acrylic acid와 DVB 모노머를 혼입시켜 침전중합을 행하였다.

먼저 poly(St-co-DVB)를 일정량씩 취하여 벤젠에 넣고 48시간 동안 충분히 팽윤시킨 후, 개시제로서 AIBN(1×10^{-2} mole/l)을 가하고 acrylic acid와 DVB

모노머의 물비를 96 : 4로 혼합하여 그 혼합물을 팽윤된 poly(St-co-DVB) 가교중합체에 혼입시켰다.

이와 같이 조제한 혼합물을 질소를 통하면서 65°C에서 24시간동안 중합반응시켜 poly(St-co-DVB) 가교중합체에 혼입된 poly(AA-co-DVB) microgel를 합성하였다.

전자현미경 관찰 : Poly(St-co-DVB) 가교중합체 내에 혼입된 poly(AA-co-DVB) microgel의 입자형태를 TEM을 사용하여 관찰하였다. 시료 중에 포함하고 있는 poly(AA-co-DVB) microgel를 OsO_4 를 착색하기 위한 방법으로 우선 시료를 hydrazine monohydrate와 24시간 반응시키고, OsO_4 증기중에서 24시간 반응시켜 착색하였다. 착색한 시료를 진공건조기에서 건조시키고 에폭시수지 속에 넣고 60°C에서 12시간 curing한 다음 microtoming하여 관찰하였다.

또한 시료중에 포함하고 있는 styrene를 착색하기 위하여 시료를 얇은 시편으로 만들어 에폭시수지 속에 넣고, 60°C에서 12시간 curing한 후 50 nm 두께로 microtoming하여 RuO_4 로 staining시켰으며 건조한 다음 TEM으로 관찰하였다.

Poly(AA-co-DVB) Microgel의 분리 및 특성시험 **Poly(AA-co-DVB) Microgel의 분리**

초음파 분해법에 의한 Poly(AA-co-DVB) Microgel의 분리 : 2단계에서 합성한 Poly(AA-co-DVB) Microgel을 포함하고 있는 Poly(St-co-DVB) 가교중합체를 일정량 취하여 THF용매로 0.5 wt %의 용액을 만들어 24시간동안 팽윤시키고, 중합금지제로서 hydroquinone(1×10^{-2} mole/l)을 첨가한 후 봉상 ultrasonic vibrator를 이용하여 20°C로 조절된 상온조에서 60~84시간동안 초음파분해하였다. 일정시간(60, 72, 84시간)마다 생성된 가교중합체 용액을 채취하여 특성시험을 행하였다.

용매추출법에 의한 Poly(AA-co-DVB) Microgel의 분리 : Poly(AA-co-DVB) microgel의 용매에 의한 추출방법을 검토할 목적으로 2의 (1)항과 같은 방법으로 benzene중에서 acrylic acid와 DVB모노머를 혼입시켜 침전중합을 행하여 합성한 Poly(AA-co-

DVB)microgel을 포함하고 있는 Poly(St-co-DVB) 가교중합체를 일정량을 취하여 poly(St-co-DVB) 가교중합체에는 비용매이고, poly(AA-co-DVB)microgel에는 양용매인 과량의 methanol에 넣고 48시간 동안 교반한 후, 초원심분리시켜 상등액과 침전물을 분리하였다.

Poly(AA-co-DVB) Microgel의 특성시험

GPC 분석 : 초음파 분해시간에 따른 분해양상을 관찰하기 위하여 THF용매에 용해된 0.5 wt %의 poly(AA-co-DVB) microgel 용액을 UV detector가 부착된 GPC로 25°C에서 특성시험을 행하였다.

Dynamic Laser Light Scattering : 초음파 분해시간에 따른 입자크기 분포를 관찰하기 위하여 THF(viscosity=0.590, refractive index=1.507)에 용해된 poly(AA-co-DVB) microgel의 희박용액을 25°C에서 dynamic laser light scattering을 행하였다.

전자현미경 관찰 : Poly(AA-co-DVB) microgel을 분리하여 이들의 입자형태 및 크기를 관찰하기 위하여 poly(AA-co-DVB) microgel 용액을 grid 위에 분무한 후, 진공건조기내에서 용매를 증발시키고 TEM으로 관찰하였다. 이때 사용된 grid는 2.0 wt % isoamyl acetate 용액으로 50 nm 두께의 collodion막을 입혀 건조한 다음 carbon으로 코팅하여 사용하였다.

결과 및 고찰

Poly(St-co-DVB) 가교중합체 내에서의 Poly(AA-co-DVB) Microgel의 합성. 전보에서와 같은 방법¹⁷으로 합성한 Poly(St-co-DVB) 가교중합체의

Table 1. Preparation of Crosslinked Poly(St-co-DVB)

Exp. No	DVB/St (mol %)	Monomer/ Solvent (Volume ratio)	Degree of ^{a)} sweloling	Mx ^{b)}
IA-1	2	0.40	6.43	25,600
IA-2	2	0.30	9.03	62,200
IA-3	2	0.20	14.23	164,500
IB-2	6	0.30	9.04	61,800
IC-2	8	0.30	4.29	12,500

중량팽윤도 및 가교점간 분자량을 측정한 결과는 Table 1과 같다. DVB/St 몰비 및 모노머/용매의 부피비를 달리하여 합성한 poly(St-co-DVB) 가교중합체 dioxane에 팽윤시켜 측정한 중량팽윤도로부터 가교점간 분자량은 DVB/St의 몰비와 모노머/용매의 부피비가 클수록 감소하였다. 또한 가교점간 분자량이 다른 poly(St-co-DVB) 가교중합체 내에 acrylic acid와 DVB의 몰비에 따른 침전중합 조건을 Table 2에 나타내었다.

Poly(St-co-DVB) 가교중합체 내에 혼입된 poly(AA-co-DVB) microgel의 입자 형태를 전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

RuO₄를 사용하여 Staining시켜 TEM으로 관찰한 바는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 검은 부분이 poly(St-co-DVB) 가교중합체를 나타내며 흰 부분이 poly(AA-co-DVB) microgel를 나타낸다. Poly(St-co-DVB) 가교중합체의 경우는 큰 크기(수십~수백 nm)를 갖는 불균일한 형태를 보여주고 있고, poly(AA-co-DVB) microgel은 작은 입자형태로 분포되었음을 볼 수 있다.

Poly(AA-co-DVB) microgel을 더욱 선명하게 관

Table 2. Polymerization Condition of Crosslinked Poly(St-co-DVB) by Precipitation Polymerization

Exp. No	Polymerization condition					Yield (%)
	Poly(St-co-DVB) (g)	DVB/St (mol %)	DVB/AA (mol %)	AA + DVB (g)	Benzene (ml)	
IIA-2	14.26	2	4	14.30	185.4	96.58
IIA-3	10.96	2	4	11.00	217.9	98.87
IIC-2	15.13	8	4	15.10	287.5	94.63

Reaction conditions : 65°C, 24 hrs in benzene

Mole ratio of (St + DVB)/(AA + DVB) = 1 : 1

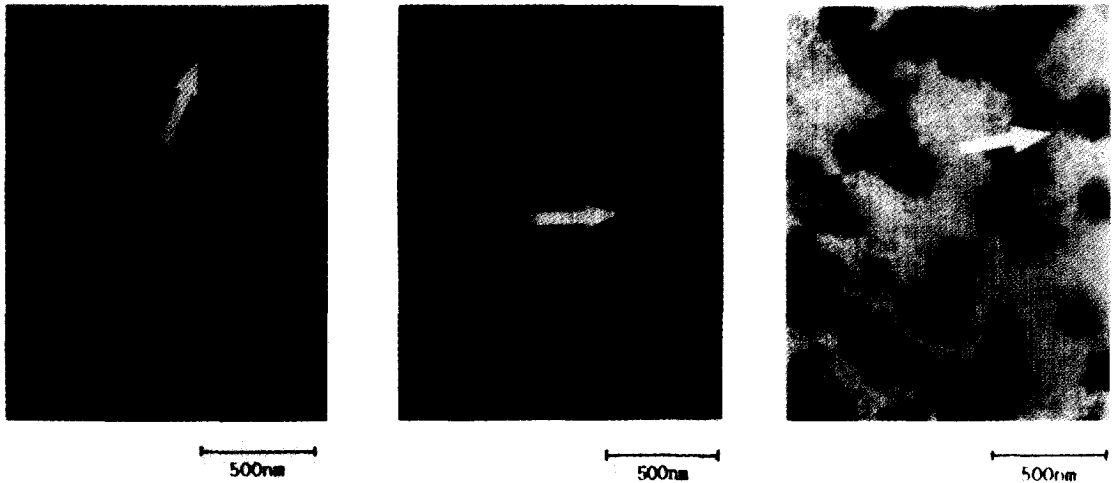


Fig. 1. Transmission electron micrographs of crosslinked polymers stained with ruthenium tetroxide.

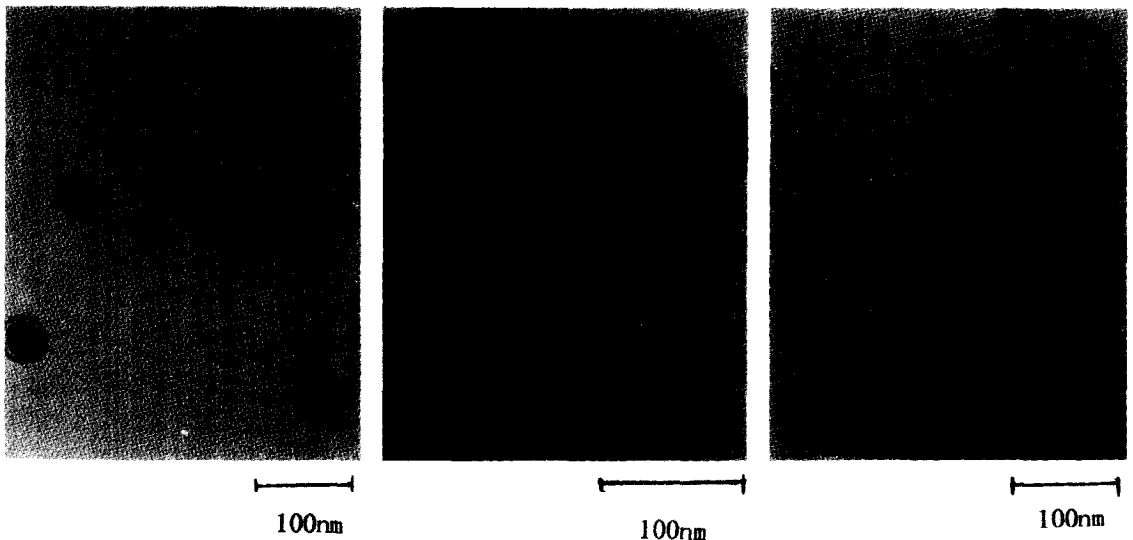


Fig. 2. Transmission electron micrographs of crosslinked polymers stained with osmium tetroxide.

찰할 목적으로 OsO_4 를 사용하여 staining시켜 TEM으로 관찰한 바는 Fig. 2에서 보는 바와 같다. 여기에서 흰 부분은 poly(St-co-DVB) 가교중합체를 나타내며 검은 부분은 poly(AA-co-DVB) microgel을 나타낸다.

Poly(St-co-DVB) 가교중합체 내에 포함하고 있는 poly(AA-co-DVB) microgel은 각 시료별로 평균직경

이 각각 다른 크기의 균일한 초미립자를 형성하고 있었으며, poly(St-co-DVB) 가교중합체의 가교밀도가 증가함에 따라 형성되는 microgel의 크기가 감소하였다.

이로부터 1단계 가교중합체인 poly(St-co-DVB)의 가교밀도가 클수록 침전중합에 의해 생성되는 poly(AA-co-DVB) microgel의 intermolecular 가교반응

이 억제된다는 사실을 알 수 있으며, 1단계 가교중합체의 가교밀도를 제거하므로써 형성되는 microgel의 입자 크기의 조절이 가능하다는 것을 잘 나타내 주고 있다.

가교점간 분자량이 각각 12,500, 62,200, 164,500인 poly(St-co-DVB) 가교중합체 내에서 형성한 microgel의 입자직경은 poly(St-co-DVB)의 가교중합체물의 가교점간 분자량이 작을수록 가교밀도가 커짐으로 인하여 미립자의 microgel이 형성됨을 알 수 있다.

Poly(AA-co-DVB) Microgel의 분리 및 특성해석. Table 2의 조건하에서 합성한 가교중합체중에서 poly(AA-co-DVB) microgel을 분리하기 위하여 1단계 가교중합체인 poly(St-co-DVB)을 초음파분해한 다음, 초음파 분해물의 GPC분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

여기에서 보면, 2개의 peak가 관찰되었는데 217 nm, 245 nm에서 polystyrene에 의한 흡수가 일어났고, 230 nm에서 polyacrylic acid에 의한 강한 흡수가 일어났다. 따라서 고분자량쪽의 peak는 polystyrene의 peak와 일치함을 알 수 있으며, 저분자량쪽의 peak는 poly(acrylic acid)임을 알 수 있었다.

Poly(AA-co-DVB) microgel이 혼합된 poly(St-co-DVB) 가교중합체중 시료 IIA-2를 72, 84시간동안

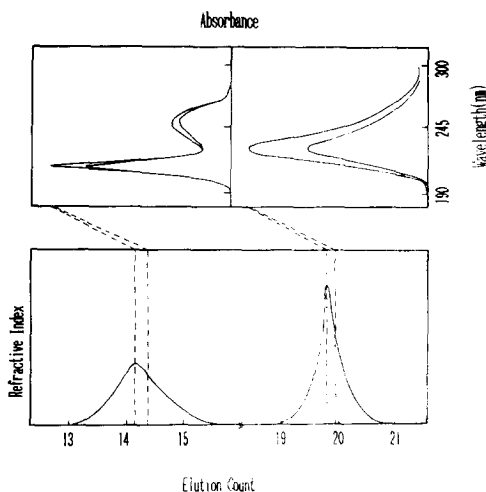


Fig. 3. GPC profile of microgel prepared from IIA-2.

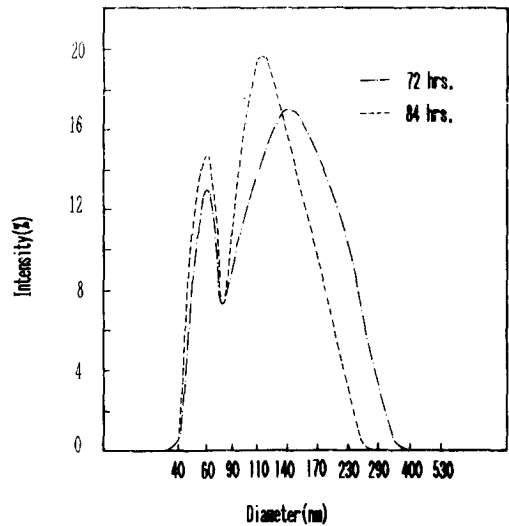


Fig. 4. Particle size distribution of microgels separated from IIA-2 by ultrasonic degradation.

초음파분해하여 생성된 microgel의 입도분석한 결과는 Fig. 4에서와 같다.

72시간 또는 84시간 동안 초음파분해하였을 때, 60 nm 부근에서 작은 입자크기 분포가 좁게 형성되었으며, 각각 70~280 nm, 70~380 nm 영역에서 거대 입자크기 분포를 나타내었다. 여기에서 작은 입자크기 분포곡선은 초음파 분해시간, 72시간 이상에서는 큰 변화가 없었으나 거대 입자 분포곡선의 정점이 140 nm에서 110 nm로 이동되었다.

위의 GPC 분석결과와 비교할 때, 작은 입자크기 분포곡선은 poly(AA-co-DVB) microgel에 의한 것이고, 거대 입자크기 분포곡선은 poly(St-co-DVB) 가교중합체의 입도분포를 나타내는 것으로 판단된다.

초음파 분해시간이 경과함에 따라 거대 입자분포는 감소하였지만, 작은 입자분포는 형태의 변화가 나타나지 않는 것을 볼 수 있다. 이로부터 poly(St-co-DVB) 가교중합체는 초음파에 의해 비교적 잘 절단되지만, poly(AA-co-DVB) microgel은 절단이 일어나기 어렵다는 것을 알 수 있다.

즉, 초음파 분해시간에 따라 거대 분자가 우선적으로 절단되고, 어느 한계 크기의 작은 입자는 절단이 용이하지 않다는 것을 잘 나타내 주고 있다.

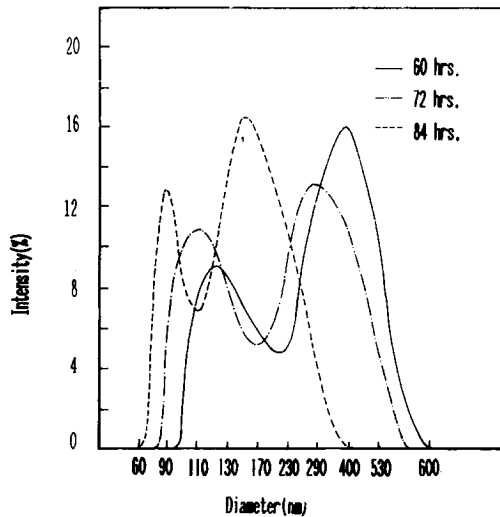


Fig. 5. Particle size distribution of microgels separated from IIA-4 by ultrasonic degradation.

시료 IIA-3를 60시간, 72시간, 84시간 동안 초음파분해하여 생성된 microgel의 입도를 분석한 결과는 Fig. 5에서와 같다.

여기에서 보면, 초음파 분해시간에 따라 poly(AA-co-DVB) microgel의 입도분포는 각각 120 nm에서 90 nm 부근으로 점차 감소하였고, poly(St-co-DVB) 가교중합체의 입도분포는 400 nm에서 150 nm로 크게 감소하는 경향을 보여 주고 있다. 이는 가교밀도가 큰 poly(St-co-DVB) 가교중합체 내에서는 초음파에 의해서 절단될 정도의 비교적 큰 크기의 poly(AA-co-DVB) microgel이 형성됨을 잘 나타내 주고 있다.

시료 IIC-2의 경우에는 72시간 또는 84시간 동안 초음파분해하였을 때, Fig. 6에서 보는 바와 같이 poly(AA-co-DVB) microgel의 입도분포는 60 nm 부근에 접근하였으며 poly(St-co-DVB) 가교중합체의 입도분포는 170 nm에서 130 nm로 감소하였다.

IIA-2, IIA-3 및 IIC-2를 84시간 동안 초음파분해하여 생성된 poly(AA-co-DVB) microgel(IIIA-2, IIIA-3 및 IIIC-2)의 입도분포를 Fig. 7에 나타내었다.

여기에서 보는 바와 같이, poly(AA-co-DVB) mi-

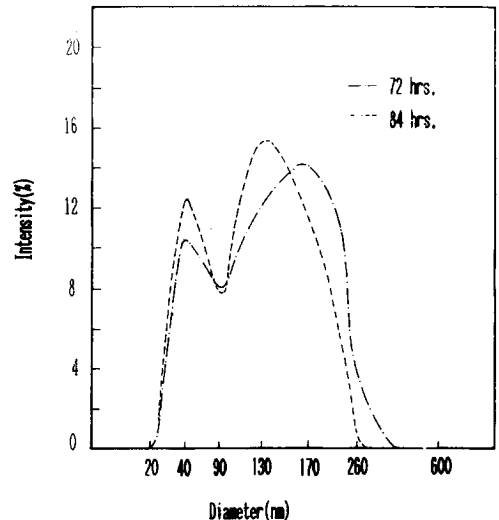


Fig. 6. Particle size distribution of microgels separated from IIC-2 by ultrasonic degradation.

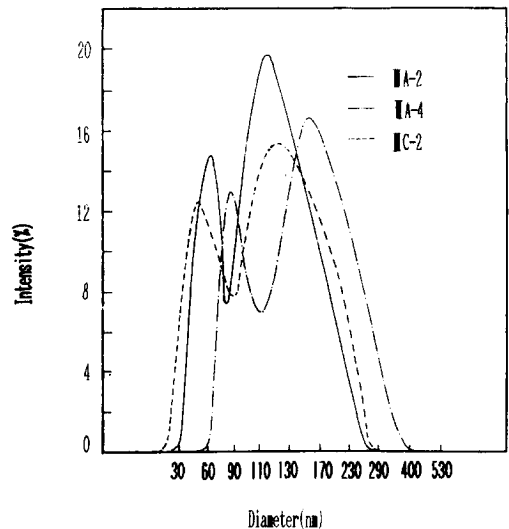


Fig. 7. Particle size distribution of microgels separated from IIA-2, IIA-4, IIC-2 by ultrasonic degradation.

crogel 입자 크기분포는 poly(St-co-DVB) 가교중합체의 가교점간 분자량이 커짐에 따라 40 nm, 60 nm 및 90 nm로 점점 커짐을 알 수 있었다. 따라서 poly(St-co-DVB) 가교중합체의 가교밀도가 클수록 poly(AA-co-DVB) microgel이 작은 입자로 생성됨을 알 수 있다.

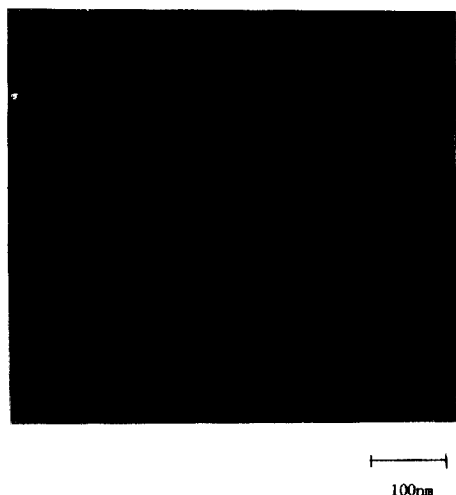


Fig. 8. Transmission electron micrograph of microgels separated from IIA-2 by extraction with methanol.

시료 IIA-2로부터 methanol을 사용하여 추출한 poly(AA-co-DVB) microgel의 TEM사진을 Fig. 7에 나타내었다.

여기에서 보면, 40 nm 정도의 균일한 입자크기 분포를 갖는 초미립자가 생성된 것을 확인할 수 있었다.

전자현미경 관찰로부터 poly(AA-co-DVB) microgel이 구형이라는 것을 알았고, 이로부터 다음 식에 의하여 평균분자량을 산출하였다.

$$M.W. = 4/3 \pi r^3 \cdot \rho \cdot N_A$$

$$r = (\sum_{i=1}^n r_i / n)$$

여기서 ρ 는 microgel의 밀도이며, poly(St-co-DVB)의 평균밀도는 1.06 g/ml이다. N_A 는 Avogadro수이고, r_i 는 i 입자의 반경, n 는 입자의 수를 나타낸다. 본 연구에서 합성한 2단계 가교중합체, IIA-2, IIA-3, IIA-C로부터 얻어진 poly(AA-co-DVB) microgel의 각각의 분자량을 산출한 결과, 2.14×10^7 , 2.43×10^8 , 2.67×10^8 이었다.

이상과 같은 실험결과로부터 기존 가교중합체의 가교밀도의 조절에 의해 생성되는 microgel의 크기를 용이하게 억제할 수 있고, 초음파를 사용하여 생

성되는 microgel은 크기 분포가 좁은 구형의 초미립자로서 접착제, 도료, 의약전달체 등 응용성이 매우 클 것이다.

결 론

초미립자의 순수한 microgel의 제조방법으로서 기존의 방법과는 전혀 다른 새로운 방법을 제안, 그 가능성을 검토하였다. 즉, 폴리머 network를 포함하는 침전중합계에서 모노비닐 모노머와 디비닐 모노머의 공중합 반응으로 생성된 microgel간의 intermolecular 가교반응을 기존 폴리머 network의 입체적 장애에 의해 억제시키고, intramolecular 가교반응에 의해 공중합시켜 기존 폴리머 network를 초음파를 이용하여 절단하고 생성된 microgel을 분리해서 얻는 방법을 연구 검토하였으며 다음의 결론을 얻었다.

1. 1단계 가교중합체, poly(St-co-DVB)의 가교밀도가 클수록 2단계 가교중합체, poly(St-co-DVB)간의 intermolecular 가교반응이 억제효과가 현저하고 microgel 입자 크기의 조절이 가능하였다.

2. 초음파 분해시간에 따라 poly(St-co-DVB)가 교중합체가 우선적으로 절단되고 입자크기가 90 nm 이하인 poly(AA-co-DVB) microgel은 더이상 절단되기 어려웠다.

3. poly(St-co-DVB) 가교중합체의 가교점간분자량이 각각 12,500, 62,200, 164,500인 경우에 침전중합반응으로 생성된 poly(AA-co-DVB) microgel의 입자크기는 각각 40 nm, 60 nm, 90 nm이었다.

4. 침전중합법으로 얻어진 poly(AA-co-DVB) microgel은 조밀하고 매우 좁은 입자분포를 나타내었고, 그 형태는 구형이었으며 분자량은 $2.67 \times 10^6 \sim 2.43 \times 10^8$ 정도이었다.

본 연구는 1992년도 한국과학재단 특정기초 연구비 지원으로 수행하였음.

참 고 문 헌

1. J. Forget, C. Booth P. H. Canham, M. Dugglehy, and T. A. King, *J. Polym. Sci., Polymer Physics Ed.*, **17**, 1403 (1979).
2. C. Price, J. Forget, C. Booth, *Polymer*, **18**, 527 (1977).
3. J. Gram, *J. Coating Technol*, **51**, 34 (1979).
4. 日特 7038422, 日特 7612656, 特公昭 37-1594.
5. 古澤 · 粉體と工業, **18**, 29 (1986), 川口, 同, **18**, 37 (1986).
6. 伊藤, 고분자논문집, **41**, 445 (1984).
7. E. F. Tai, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **24**, 567 (1986).
8. R. F. Plton, *Colloids and Surface*, **20**, 247 (1986).
9. C. M. Tseng, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **24**, 2995 (1986).
10. C. K. Ober, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **25**, 1395 (1987).
11. J. V. Dawkins, *Colloid and Polym. Sci.*, **264**, 616 (1986).
12. O. Okey, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 307 (1987).
13. F. Cadan and Y. S. Leong, *J. Polym. Sci., Part A*, **23**, 193 (1985).
14. J. W. Vanderhof, M. S. El-Aasser, D. M. Kornfeld, F. J. Micale, E. D. Sudol, C. M. Tseng, A. Silwanowicz, H. R. Sheu, and D. M. Kornfeld, *Polym. Matr. Sci. Eng.*, **54**, 597 (1986).
15. C. Graillat, C. Pichot, A. Guyot and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci. Chem. Eng.*, **24**, 427 (1986).
16. B. W. Brooks, *Colloid and Polym. Sci.*, **268**, 58 (1987).
17. S. Y. Jeong, K. S. Kim, Y. J. Kim, M. H. Park and K. H. Chung, *Polymer(Korea)*, **16(2)**, 138 (1992).
18. Y. J. Kim, K. S. Kim, and M. H. Park, *Polymer International*, **27**, 219 (1992).