

단분산성 다공의 폴리아크릴로니트릴-에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 마이크로 겔의 제조 및 특성

김 공 수 · 강 석 호* · 김 영 식**

충북대학교 공업화학과, *충북대학교 화학공학과, **삼척산업대학교 화학공학과
(1996년 4월 23일 접수, 1996년 6월 11일 채택)

Preparation and Characterization of Monodisperse Porous Poly(acrylonitrile-ethylene glycol dimethacrylate) Microgels

Kong-Soo Kim, Seog-Ho Kang*, and Young-Sik Kim**

Dept. of Ind. and Eng., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 360-763, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 360-763, Korea

**Dept. of Chem. Eng., Samchok Nat'l Univ., Samchok 245-080, Korea

(Received April 23, 1996, Accepted June 11, 1996)

요 약 : Seed 중합 방법에 의하여 단분산성 다공의 폴리아크릴로니트릴-에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (PAN) 고분자 마이크로 겔이 제조되었다. PAN 마이크로 겔의 물리적인 특성을 모노머/seed와 희석제/모노머의 비율, 가교제의 농도 및 희석제의 종류에 따라 연구하였다. PAN 마이크로 겔의 입도 분포는 모노머/seed의 비율이 50 이하 일 때 단분산성을 나타냈으며, 가교제의 농도가 증가할수록 입자 내부의 미소 구체 (microsphere)의 크기가 작아져 더욱 밀집된 형태를 나타내기 때문에 입자의 비표면적이 증대되었다. 또한 희석제로 톨루엔을 사용하고 희석제/모노머의 비율이 1.0일 때 입자 표면의 세공이 가장 발달되었다.

Abstract: Uniform sized-porous poly(acrylonitrile-ethylene glycol dimethacrylate) (PAN) microgels were synthesized by seed polymerization using monodisperse polystyrene seed particles. The effect of weight ratios of monomer/seed (M/S) and diluent/monomer (D/M), concentration of crosslinking agent and the type of diluent was investigated on the formation of PAN microgels. The particle size distribution of PAN microgels was found to be monodisperse in that the weight ratio of M/S is less than 50. More porous microgels were formed and the interstices between small sized interior microspheres present inside of PAN microgels were also smaller with increasing crosslinking agent concentration. Well-developed pore structure was found to be in that weight ratio of D/M is 1 and toluene is used as a diluent.

1. 서 론

고분자 겔은 제조 방법에 따라 입자의 크기, 형태 및 구조가 다양하며 사용 목적에 따라 적합한 특성을

갖는 고분자 겔을 제조할 수 있다.[1-3] 이러한 고분자 겔은 제조 방법 및 치환기 도입에 의한 기능화가 비교적 용이하고 큰 표면적을 가지고 있기 때문에 응용성에 관한 연구가 많이 시도되고 있다. 최근에는

화장품의 충전제, 전자 사진용 토너, 액정 디스플레이 판넬용 캡-조절제, 쿨터 카운터의 표준 입자 등으로 고분자 겔이 이용되고 있으며, 생의약 분야로써 진단용 시약, 약물 전달체 등으로 응용하기 위한 연구가 진행되고 있다.[4-8] 특히, 입자 크기가 균일하고 다공성인 고분자 겔은 고성능 액체크로마토그래피(HPLC) 및 겔 침투크로마토그래피(GPC) 등의 컬럼 충전제[9-11], 효소 고정화 및 단백질의 흡착 분리용 담체[12-16], 중금속 및 해수중의 이온성 물질을 선택적으로 흡착 분리하는 킬레이트 수지 등[17]의 다양한 응용성을 갖고 있다.

고분자 겔의 제조 방법으로는 유화 중합, 분산 중합, 현탁 중합 등을 많이 이용하고 있으며, 각각의 중합 방법에 따라 얻어지는 입자의 크기, 입도 분포 및 중합체의 분자량 등은 각기 다른 특징을 갖게 된다. 일반적으로 유화 중합에 의해서는 중합체의 단분산도가 우수한 입자가 얻어지는 반면에 1 μ m 이하의 입자들을 얻을 수 있고, 분산 중합의 경우에는 1~10 μ m 범위의 크기를 갖는 단분산성 입자를 얻을 수 있으나, 중합체의 분자량을 제어하는 것이 불가능하다. 또한 현탁 중합은 10 μ m 이상의 크기를 갖는 입자를 얻을 수 있으나, 입도 분포가 다분산성이기 때문에 컬럼 충전제로 사용할 경우, 미세 입자로 인한 컬럼 효율의 저하, 압력 강하 및 수명 단축 등을 초래한다. 따라서 입자 크기가 균일하며 다공성인 고분자 겔을 제조하기 위해 일반적인 중합법의 단점을 보완한 seed 중합 방법[18-21]을 도입하였다.

Seed 중합은 유화 중합 또는 분산 중합에 의해 합성된 입자 크기가 0.1~10 μ m 정도 되는 단분산성의 선상 또는 가교된 고분자를 seed로 하여, 이 seed를 모노머 또는 유기 용매에 의한 팽윤 방법으로 입자 크기가 증대되고 입도 분포가 균일한 고분자 겔을 합성하는 방법이다. 고분자 겔의 형태는 core-shell형이나 비표면적이 큰 다공성의 고분자 겔을 얻을 수 있으며, 입도 분포가 단분산성이며, seed의 양에 따라 입도 분포와 입자 크기의 조절이 용이하고 가교제의 농도에 따라 세공 크기의 조절이 가능하며, 반응 후 세공(pore)을 형성시키는 물질로 작용하는 고분자 seed와 희석제의 추출에 의한 다공성의 고분자 겔을 합성할 수 있다. 중합의 형태는 seed의 팽윤방법에 따라 분류되며, Hattori 등은 수용액상내에 존재하는 불용성인 모노머와 개시제를 초음파 분해법으로 균일한 유적을 만든 다음, seed에 흡수시키는 합성 방법

을 보고하였다.[20] 이 합성 방법은 seed의 수와 모노머 유적의 수가 적합한 경우에만 단분산성인 고분자 겔을 얻을 수 있다는 단점이 있지만, 모노머 및 가교제의 농도 변화가 비교적 용이하고 사용 가능한 모노머에 제약이 따르지 않기 때문에 모노머의 특성을 이용한 다양한 고분자 겔을 얻을 수 있는 장점이 있다. 이와 같이 seed 중합은 용도에 맞는 입자 크기를 얻기 위해 팽윤방법, 모노머의 선택 등을 조절할 수 있고 seed와 희석제의 추출에 의한 다공구조의 단분산성인 고분자 겔을 합성할 수 있어 넓은 응용성이 기대된다.

본 연구에서는 seed 중합 방법을 응용하여 입자 크기가 균일한 다공성 고분자 겔을 합성하였다. 또한 고분자 겔의 특성에 영향을 주는 인자로 seed의 수와 모노머 수와의 상관 관계에 따른 입도 분포를 고찰하였으며, 가교제 및 희석제의 양과 종류에 따른 입자 크기, 입도 분포 및 세공의 발달 형태 등을 연구하였다.

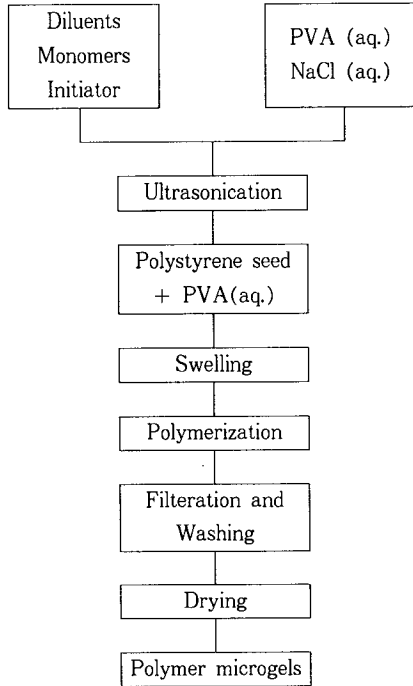
2. 실험

2.1. 시약

본 실험에 사용한 모노비닐 모노머인 styrene (St)은 일본 Junsei제, acrylonitrile (AN)은 일본 Wako제, 디비닐 모노머인 ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA)는 일본 TCI제 일급 시약을 구입하여 중합 금지제를 제거하기 위해 10wt.% NaOH 수용액과 증류수로 세척하고 무수 황산나트륨으로 탈수한 후 질소 기류하에서 감압 증류하여 사용하였다. 분산 안정제인 poly(vinyl alcohol) (PVA, Mw : 13,000-23,000)은 Aldrich제, poly(vinyl pyrrolidone) (PVP, Mw : 40,000, K-30)은 일본 Wako제 일급 시약을, 개시제는 2, 2'-azobis(2, 4-dimethyl valeronitrile) (Vazo-65) 및 AIBN을 그대로 사용하였다. 그밖에 유기 용매로는 톨루엔, 크실렌, 사염화탄소, 아세톤, 테트라히드로푸란 (THF) 등을 사용하였으며 증류수는 2차 정제하여 사용하였다.

2.2. 폴리스티렌 seed의 제조

PVP 1.56g, sodium dioctyl sulfosuccinate (Aerosol-OT, American Cyanamid) 0.43g을 에탄올 100ml에 용해시킨 후, St 13.5g와 개시제인 AIBN 0.135g를 가해 70 $^{\circ}$ C에서 250rpm으로 8시간 동안 질



Scheme 1. Synthetic procedures of polymeric microgels.

소 분위기에서 반응시켰다. 반응 생성물을 원심 분리하고 메탄올로 3~4회 씻은 후 40°C에서 진공 건조하였다. 건조된 폴리스티렌 seed를 0.5wt.% PVA 수용액에 0.1g/ml의 농도로 분산시켰다.

2.3. 고분자 마이크로 겔의 제조

일정량의 폴리스티렌 seed를 0.5wt.% PVA 수용액 75ml에 분산시켜 반응기에 취하고 AN, EGDMA, 톨루엔, 개시제인 Vazo-65의 혼합물을 0.5wt.% PVA수용액 112.5ml에 첨가한 후, 22.0wt.% NaCl 수용액 112.5ml에 혼합하여 20분 동안 얼음물 속에서 초음파로 균일하게 분산시킨다. 분산된 유적의 형태 및 크기를 광학 현미경으로 관찰한 다음 현탁된 용액을 서서히 반응기에 첨가한다. 반응기 속의 혼합 용액을 250rpm으로 교반하면서 24시간 동안 팽윤시킨 다음 70°C에서 8시간 동안 반응시켰다. 중합 생성물을 더운물, 아세톤, THF의 순서로 씻은 후 40°C에서 진공 건조하여 폴리아크릴로니트릴-에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 (PAN) 고분자 마이크로 겔을 얻었다. 이와 같은 합성 공정과 조성을 Scheme 1과 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Polymerization Recipe of PAN Microgels

Ingredients	300ml (scale)
0.5 wt.% PVA (aq.)	187.5ml
Polystyrene seed particle (1.0µm in diameter)	0.15g
Diluent(toluene)	7.5g
Initiator(V-65)	0.15g
22.0 wt.% NaCl(aq.)	112.5ml
Monomers :	7.5g
Acrylonitrile	4.96g~variable
Ethylene glycol dimethacrylate	variable ^{a)}

diluent/monomer (1.0, g/g); monomer/seed (50, g/g); (a) different levels: 12, 16, 20 and 24 mol% content based on total monomers

2.4. 특성 실험

합성한 고분자 마이크로 겔의 표면 형태와 크기를 관찰하기 위하여 주사 전자현미경 (SEM, Hitachi S570)을 사용하였으며, 단분산도를 측정하기 위하여 입도 분석 장치 (Elzone 280PC)를 사용하였다. 입자의 세공 크기 측정 장치 (Micromeritics, Poresizer 9320)와 비표면적 측정 장치 (BET, Asap 2000M)를 사용하여 가교제 농도와 희석제 변화에 따른 입자의 표면 특성치를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고분자 마이크로 겔의 제조

본 연구에서는 마이크로 겔 입자 표면에 세공을 형성시키는 물질인 가교 되지 않은 선상 폴리스티렌 (linear polystyrene) seed를 분산 중합 방법[22]으로 합성하였으며, Fig. 1의 전자현미경 사진에 나타난 것처럼 입자 크기가 1.0 µm로 단분산성을 나타내었다. 폴리스티렌의 밀도 (1.05g/cm³)와 구 (球)의 체적(4/3 πr³)을 기준으로 이론적으로 계산된 seed의 입자 수는 약 2.0×10¹²개/g를 나타내었다. Table 1에 나타난 것처럼 반응의 기본 공정에서 희석제와 모노머의 무게 비율 (D/M)은 1.0, 모노머와 seed의 무게 비율 (M/S)은 50을 유지하였으며, 개시제의 농도는 전체 모노머에 대하여 2.0 wt.%를 사용하였다. 합성한 고분자 마이크로 겔의 입도 분포와 입자 형태를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 가교제의 농도를 20 mol% 사용

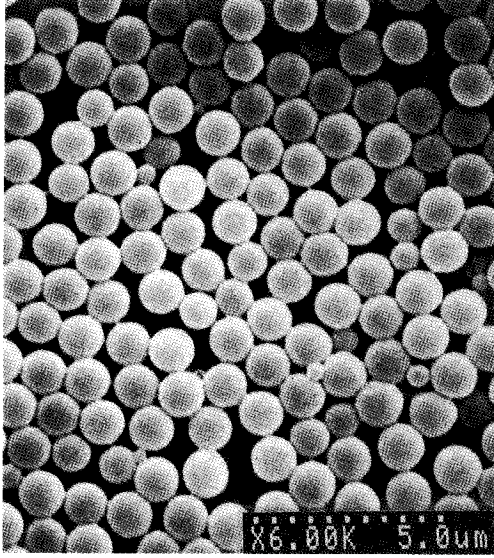


Fig. 1. Scanning electron micrograph of the poly-styrene seed particles.

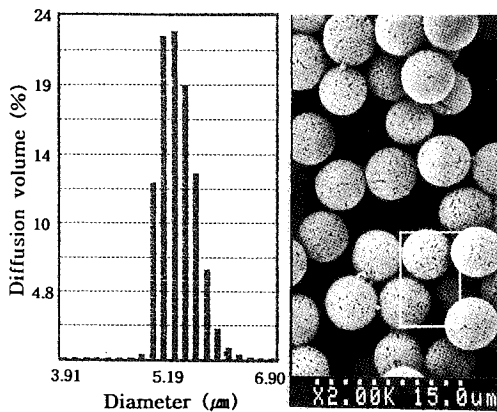


Fig. 2. Particle size distribution and scanning electron micrograph of PAN microgels ; diluent/moner : 1.0,(g/g) monomer/seed : 50(g/g) ; 20mol% EGDMA.

하여 합성된 고분자 마이크로 겔은 약 5.5 μm 의 입자 크기를 갖는 다공성 구형 입자로 단분산도입을 확인할 수 있었으며 중합체의 수율은 약 45 % 정도였다.

3.2. seed의 영향

Seed 중합의 일차적인 목적은 높은 단분산성과 증대된 입자 크기를 갖는 고분자 마이크로 겔을 얻는데 있다. 즉, 중합 조건에서 우선적으로 고려해야 할 것

은 seed의 크기, seed의 양, 모노머의 양 등을 들 수 있다. 분산계내의 고분자 겔의 크기, seed의 양 및 모노머의 이론적인 상관 관계는 다음 식으로 계산하였다.[20]

$$\frac{D}{D_s} = \left(\frac{M_m}{M_s} \right)^{1/3}$$

D : 고분자 겔의 크기 (μm)

D_s : seed의 크기 (μm)

M_m : 모노머의 양 (g)

M_s : seed의 양 (g)

seed의 양에 따른 특성을 알아보기 위하여 모노머/seed의 비율 (M/S)을 변화시키면서 합성한 PAN 마이크로 겔의 전자현미경 사진과 측정 결과를 Fig. 3과 Table 2에 나타내었다.

M/S의 비율이 50 이하에서는 균일한 입자 크기를 갖는 단분산성 고분자 마이크로 겔이 얻어졌으나, 그 이상에서는 다분산성 고분자 마이크로 겔이 얻어졌다. 입자의 크기는 seed의 양이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, M/S의 비율이 20 이하에서는 입자의 크기가 거의 일정하였다. M/S의 비율에 따라 중합체를 형성할 때 초음파에 의하여 일정하게 분산된 모노머와 개시제들이 유기 용매에 의하여 팽윤된 seed 입자 속으로 녹아들어가 seed속에서 중합이 이루어지는데, 이와 같이 반응이 이루어지면 희석제에 의하여 팽윤된 seed의 크기로 중합체들이 형성된다. 실험 과정에서 초음파에 의하여 분산된 모노머의 숫자는 알 수 없으나, 사용된 일정량의 모노머에 대한 seed의 입자수는 알 수 있다. 그러므로 반응에 카니즘에서 볼 때 분산된 모노머 유적의 숫자가 사용된 seed의 숫자보다 많으면 seed속으로 유입되지 못한 모노머 유적들은 용액상에 남게 되고, 용액상에서 불균일하게 중합체를 형성하게 된다. 그러므로 유입된 seed의 양이 모노머의 양보다 적을 때는 입자 크기가 불균일한 중합체들이 형성된다고 생각된다. 반면에 seed의 입자수가 분산된 모노머의 유적보다 상대적으로 많을 때는 사용된 모노머들은 모두 seed입자 속으로 유입되고 모노머를 포함하지 않은 seed는 용액중에 일정한 크기로 존재하게 된다. 그러므로 반응이 진행되면 seed입자속의 모노머들은 seed입자가 팽윤된 크기의 중합체를 형성하게 된다. 또한 반응이 끝난 후 반응에 참여하지 않고 용액중에 남아 있던 seed입자들은 세척 단계에서 모두 제거된다. 따

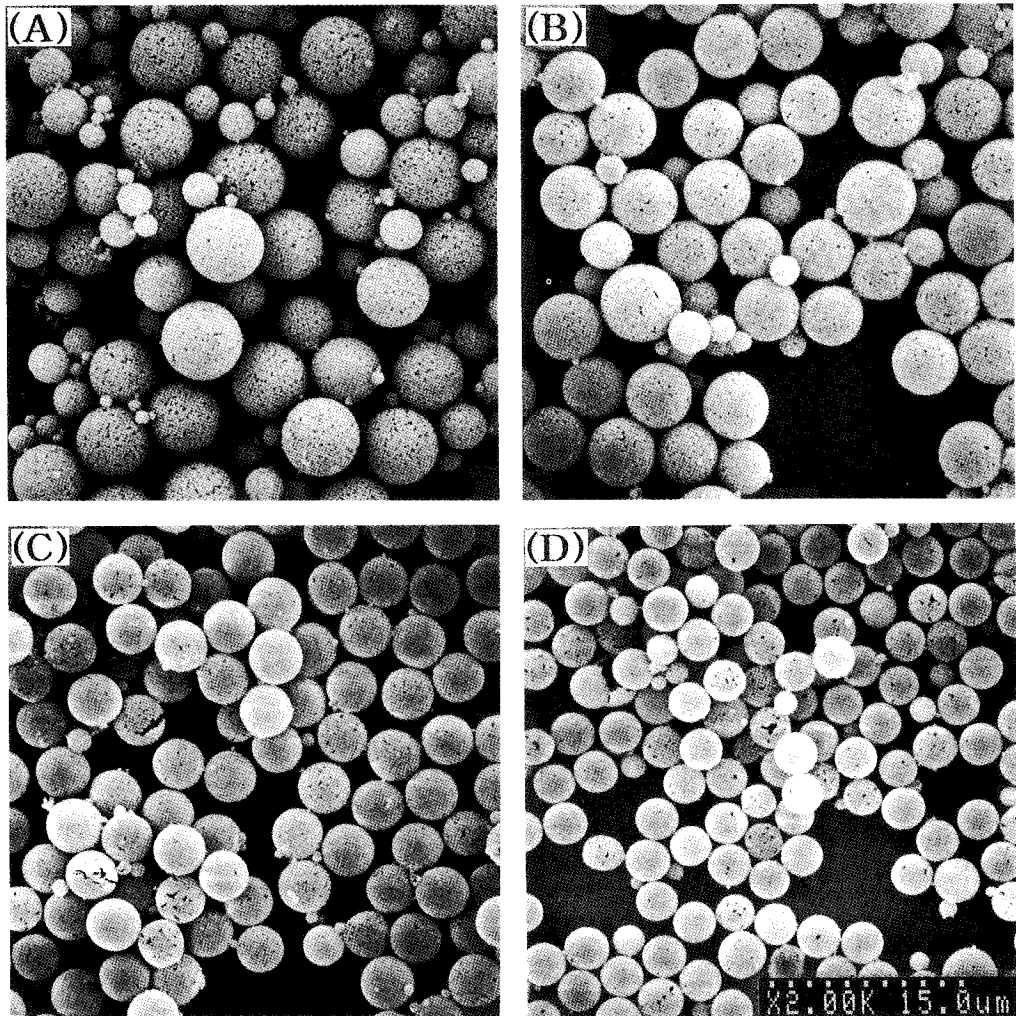


Fig. 3. Scanning electron micrographs of PAN microgels prepared with 4 different amounts of polystyrene seed particles; monomer/seed (g/g); (A) 250 (B) 83 (C) 50 (D) 25.

Table 2. Effect of Amount of Polystyrene Seed Particles

Seed(g)	Monomer/Seed (g/g)	Theoretical diameter (μm)	Particle Size (μm)	Yield (%)
0.03	250.0	6.3	2.0~6.5(polydisperse)	43.6
0.09	83.0	4.3	4.0(monodisperse)	42.5
0.15	50.0	3.7	3.2(monodisperse)	45.7
0.30	25.0	2.9	3.2(monodisperse)	43.1
0.60	12.5	2.3	3.2(monodisperse)	44.9

12 mol% EGDMA; diluent/monomer (1.0, g/g)

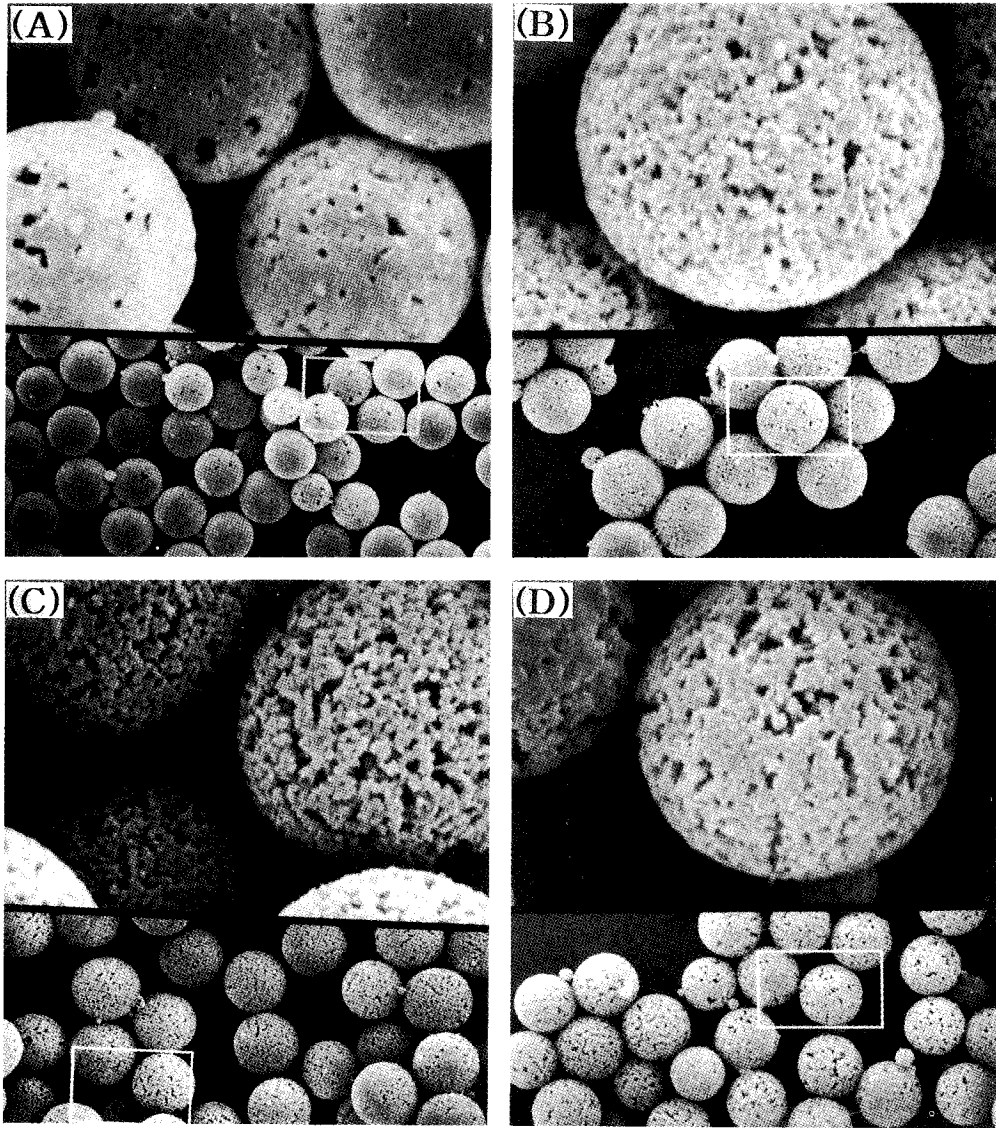


Fig. 4. Scanning electron micrographs of PAN microgels prepared with 4 different EGDMA content ; (A) 12 mol% (B) 16 mol% (C) 20 mol% (D) 24 mol%.

라서 입자 크기가 균일한 단분산성 고분자 마이크로 겔을 얻기 위해서는 초음파에 의하여 균일하게 용액 속에 분산된 모노머 유적의 수가 첨가된 seed 입자 수와 같거나 적어야 된다고 생각된다.

3.4. 가교제의 영향

M/S의 비율을 50으로 하고 가교제의 함량을 12, 16, 20, 24 mol%로 변화시켰을 때의 전자현미경 사진을

Fig. 4에 나타내었다. 가교제의 양이 증가함에 따라 세공의 발달 정도가 증가함을 관찰할 수 있었으며 입자의 크기는 16 mol% 이후부터는 약간 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 입자 표면에 세공의 형성 과정은 모노머, seed 및 희석제들 사이에 상분리 현상과 반응 후 용매 추출에 의하여 세공을 형성시키는 seed 및 희석제의 제거에 따른 특성이며, 또한 가교제의 농도가 증가할 수록 가교 밀도가 커져

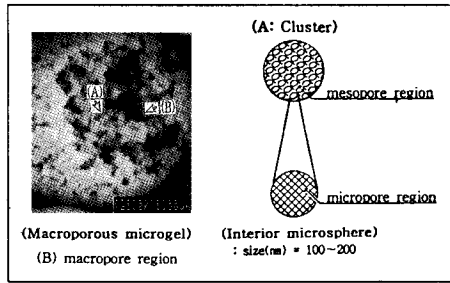


Fig. 5. Representation of pore structure in macroporous polymeric microgels; diluent/monomer: 1.0(g/g), monomer/seed: 50(g/g); 20mol% EGDMA.

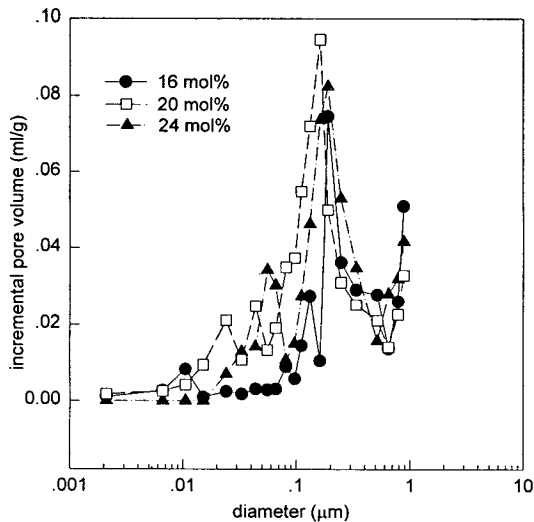


Fig. 6. Mercury intrusion porosimetry curves for PAN microgels with 3 different EGDMA concentration.

입자내의 미소 구체 (microsphere)가 더 밀집되고 크기가 작아지기 때문인 것으로 생각된다. 일반적으로

로 다공성 고분자 마이크로 젤의 세공 구조는 macropore, mesopore, micropore의 세부분으로 분류할 수 있다.[23] 마이크로 젤 입자의 파단면을 관찰한 Fig. 5의 전자 현미경 사진에서 보는 바와 같이, 고분자 마이크로 젤은 상호 연결된 미소 구체의 집합체 (cluster)로 구성되어 있으며, 세공을 생성하는 물질이 함유된 중합 시스템에서는 집합체들 사이의 공간이 macropore 영역 (B, 500Å 이상)이다. 또한 미소 구체는 중합 초기 단계에서 생성되어 성장된 핵으로 하나의 집합체를 구성하는 미소 구체들 사이의 공간이 mesopore 영역 (A, 100~500Å)이며 미소 구체내의 공간이 micropore (100Å 이하)로 표현 될 수 있다. 즉, 가교제 농도의 증가는 핵을 중심으로 성장된 미소 구체내의 가교 밀도가 증가한다는 의미로 macropore와 mesopore의 영역보다는 micropore 영역에 영향을 준다. 가교제의 농도를 달리하여 합성한 고분자 마이크로 젤의 세공 부피, 입자 크기, 비표면적, 다공도 및 평균 세공 직경을 측정하여 Fig. 6과 Table 3에 나타내었다. 세공 측정 장치에 의해 측정 가능한 세공 반지름의 범위는 10²~10⁴Å로 주로 macropore와 mesopore 영역을 측정할 수 있으며, 질소 흡착 등온에 의해 측정 가능한 세공 반지름의 범위는 10~250Å으로 알려져 있다.[9] 가교제의 농도가 증가함에 따라 측정된 고분자 마이크로 젤의 세공 부피 (0.65~1.79ml/g)와 다공도 (44.4~67.5%)는 증가하는 경향을 알 수 있었고 평균 세공 직경은 약 0.13μm 정도로 거의 일정한 값을 나타내었다. 또한 질소 흡착 등온으로 측정된 결과, 가교제의 농도가 증가함에 따라 비표면적은 증가하는 것을 확인할 수 있는데 이는 가교제의 농도에 큰 영향을 받지 않는 macropore와 mesopore 영역의 표면적보다는 가교 밀도의 증가로 인한 더 밀집되고 크기가 작아진 미소 구체의 표면적이 증가된 것으로 생각된다. 이러

Table 3. Physical Properties of PAN Microgels with Various Concentration of Crosslinking Agent

EGDMA (mol %)	Diameter (μm)	S (m ² /g)	Vp (ml/g)	Φ (%)	d (μm)	Yield (%)
12	4.0	53.2	0.68	44.4	0.130	45.7
16	5.8	188	1.19	58.1	0.126	46.1
20	5.5	211	1.27	60.1	0.134	45.8
24	5.3	232	1.78	67.5	0.131	47.6

diluent/monomer (1.0, g/g); monomer/seed (50, g/g); S: specific surface area; Vp: cumulative pore volume; Φ: porosity; d: median pore diameter

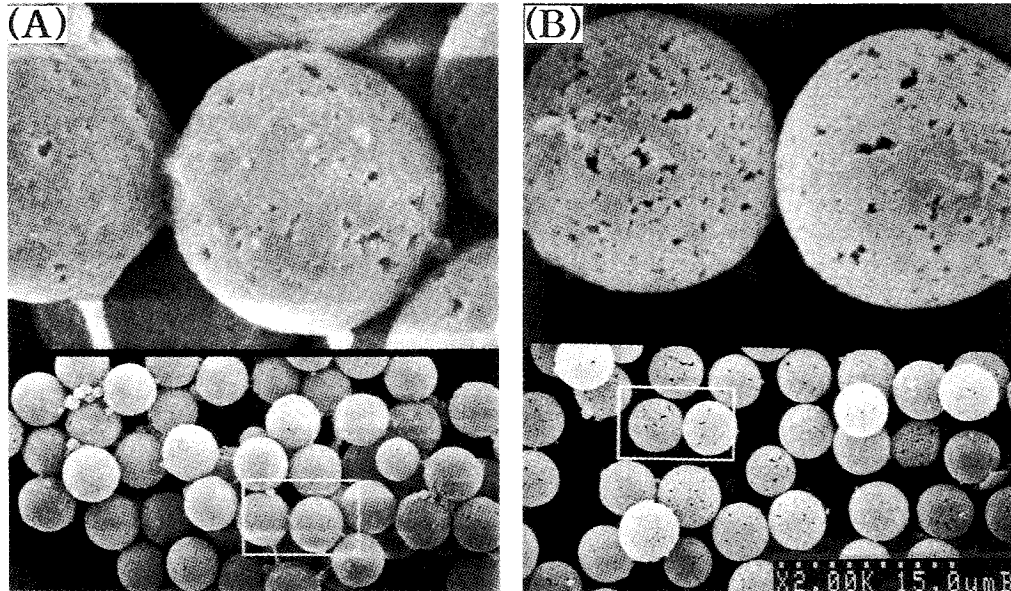


Fig. 7. Scanning electron micrographs of PAN microgels prepared with 2 diluents; 16 mol% EGDMA; (A) CCl₄ (B) Xylene.

Table 4. Physical Characteristics of PAN Microgels with Different Diluent Types

Diluents	Sp ^{b)} (cal/cm ³) ^{1/2}	Diameter (μ m)	S (m ² /g)	Vp (m ^l /g)	ϕ (%)	Yield (%)
CCl ₄	8.6	4.5	25.1	0.34	28.2	45.3
Xylene	8.8	4.8	36.4	0.55	39.3	45.4
Toluene ^{a)}	8.9	5.8	188	1.19	58.1	46.1

diluent/monomer(1.0, g/g); monomer/seed(50, g/g); EGDMA: 16mol%; (a) Fig. 4 (B); (b) Sp: solubility parameter(cal/cm³)^{1/2}; polystyrene=9.1(cal/cm³)^{1/2}

한 결과로부터 가교제의 농도가 증가함에 따라 macropore와 mesopore 영역의 크기에는 큰 영향이 없고 micropore의 형성에만 영향을 준다는 것을 확인할 수 있었다.

3.5. 희석제의 영향

Seed 중합에서 희석제의 역할은 세 가지로 들 수 있다. 첫째, 모노머, 가교제, 개시제를 포함하는 유상(oil phase)으로서 수상(water phase)에 분산된 유적 입자로 거동하며, 둘째, seed 입자를 팽윤시키는 팽윤제로서 seed 고분자와 용해도 파라미터가 비슷한 값을 갖는 용매를 선택하는 것이 중요하며, 셋째, 반응 후 seed 고분자와 함께 추출에 의한 세공을 형성하는 물질로 작용하여 최종 고분자 마이크로 겔의 표

면에 macropore를 형성하게 한다. 또한 희석제는 팽윤된 seed 유적 내의 상분리와 구조 불균일성을 증가시켜 고분자 마이크로 겔이 높은 비표면적과 세공 부피를 갖도록 하는 역할을 한다.[10] 따라서 분산계내의 희석제는 활성이 없고, 모노머는 용해시킬 수 있으나 모노머의 중합체는 용해시킬 수 없는 용매를 선택해야 하며 모노머의 양과 seed의 양을 고려하여 희석제의 양을 결정해야 한다. 희석제의 종류에 따른 전자현미경 사진과 물리적인 특성치를 Fig. 7과 Table 4에 나타내었다. 세 가지 희석제 모두 용해도 파라미터는 비슷하였으나 희석제로 톨루엔을 사용하였을 때 마이크로 겔 입자의 표면 특성이 가장 우수하였다. M/S의 비율을 50, 가교제의 농도를 16 mol %로 하여 희석제인 톨루엔에 대한 모노머의 비율

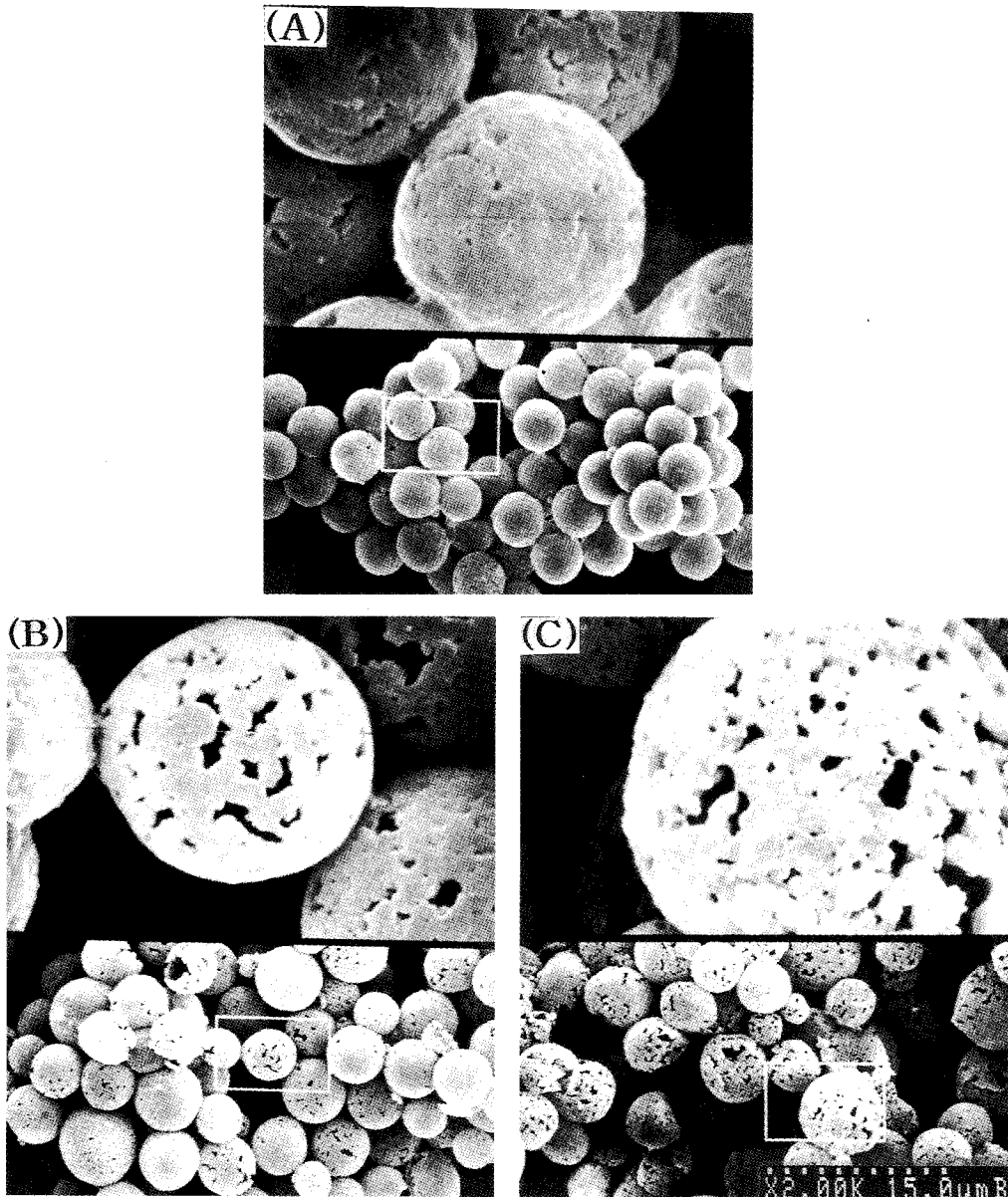


Fig. 8. Scanning electron micrographs of PAN microgels prepared with 3 different amounts of diluent: 16mol% EGDMA; diluent/monomer (g/g); (A) 0.5 (B) 1.5 (C) 2.0.

(D/M)을 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0으로 변화시키면서 합성한 중합체의 전자현미경 사진을 Fig. 8에 나타내었다. D/M의 비가 0.5일 때는 D/M의 비가 1.0 이상인 경우보다 입자 크기가 작았으며 세공의 발달 정도도 덜 발달함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 유적 내에 톨루엔의 양이 부족하여 폴리스티렌 seed를 충

분히 팽윤시키지 못하는 결과로 볼 수 있다. 또한 D/M의 비율이 1.5 이상에서는 마이크로 젤의 표면 특성이 일정하지 않았으며 입도 분포도 균일하지 못하였다. 이러한 결과는 희석제의 양이 분산된 모노머와 seed의 입자수에 비하여 상대적으로 많기 때문에 seed 입자가 팽윤 과정에서 일정한 형태를 유지하지

못하고 반응하기 때문으로 해석 할 수 있다.

4. 결 론

입자 크기가 균일한 선형 폴리스티렌을 seed로 사용하고, AN 모노머와 EGDMA 가교제를 사용하여 seed 중합 방법으로 PAN 마이크로 겔을 합성하고 seed의 양, 가교제의 농도, 희석제의 종류 및 희석제의 양 등에 따라 PAN 고분자 마이크로 겔 입자의 표면 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Seed의 양에 따라 마이크로 겔을 합성한 결과, 모노머/seed의 비율이 50 이하에서는 균일한 입자 크기를 갖는 단분산성 마이크로 겔이 얻어졌으나, 그 이상에서는 다분산성이었다. 또한 입자 크기는 seed의 양이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내며 모노머/seed의 비율이 20이하에서는 거의 일정하였다.

2. 가교제의 농도가 증가함에 따라 마이크로 겔의 micropore 영역의 세공 부피와 비표면적은 증가하였지만, macropore와 mesopore 영역의 세공 부피, 세공 직경은 비교적 일정한 값을 나타내었다.

3. 희석제인 톨루엔의 비율에 따라 합성한 결과 희석제/모노머의 비율이 1.0까지는 단분산성이었고 다공도가 증가하는 경향을 볼 수 있었으며, 그 이상의 비율에서는 입도 분포가 불균일하였다.

4. PAN 마이크로 겔 입자의 특성은 seed의 양, 가교제의 농도, 희석제의 종류 및 희석제의 양 등에 따라 조절 될 수 있다.

참 고 문 헌

1. M. Hoffmann, *Makromol Chem.*, **175**, 613 (1974).
2. J. Forget, C. Booth, *J. Polym. Sci., Polym. Physics.*, **17**, 1403 (1979).
3. C. Price, J. Forget, and C. Booth, *Polymer*, **18**, 527 (1977).
4. M. Shahar, H. Meshulam, and S. Margel, *J. Polym. Sci.*, **24**, 203 (1986).
5. C. M. Klech and X. Li, *J. Pharm. Sci.*, **79**,

- 999 (1990).
6. R. Rembaum and W. J. Dreyer, *J. Polym. Sci.*, **208**, 364 (1980).
7. A. S. Hoffman, A. Afrassiabi, and L. C. Dong, *J. Controlled Release*, **4**, 213 (1986).
8. Y. H. Bae, T. Okano, and R. Hsu, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **8**, 481 (1987).
9. L. I. Kulin, T. Ellingsen, and J. Ugelstad, *J. Chromatogr.*, **514**, 1 (1990).
10. C. M. Cheng, J. W. Vanderhoff, and M.S. El-Asser, *J. Polym. Sci.*, **30**, 245 (1992).
11. K. Ogino and H. Sato, *日本高分子論文集*, **46**, 667 (1989).
12. T. G. Park and A. S. Hoffman, *J. Biomed. Mater. Res.*, **24**, 21 (1990).
13. T. G. Park and A. S. Hoffman, *Biotech. Bioeng.*, **35**, 152 (1990).
14. S. H. Gehrke, G. P. Andrews, and E. L. Cussler, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 2153 (1986).
15. R. F. S. Freitas and E. L. Cussler, *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 97 (1987).
16. H. Kawaguchi, F. Hoshinon, and Y. Ohtsuka, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **7**, 109 (1986).
17. H. Egawa, M. Nakayama, T. Nonaka, and K. Uemura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1557 (1987).
18. M. Okubo, *Polymer International*, **30**, 469 (1993).
19. J. Ugelstad, K. H. Kaggerud, and F. K. Hansen, *Makromol Chem.*, **180**, 737 (1979).
20. Hattori *et. al.*, European Patent Application, 190,886 (1986).
21. S. Hayashi, A. Komatsu, and T. Hirai, *J. Polym. Sci.*, **27**, 157 (1989).
22. A. J. Luymes, and W. McNulty, *J. Macromolecules*, **23**, 3104 (1990).
23. M. Galia, F. Svec, and J. M. J. Frechet., *J. Polym. Sci., Part A*, **32**, 2169 (1994).