

핵-껍질 형태의 실리카 -고분자 아이소프렌/ -고분자 스타이렌/ -고분자 부타디엔 나노 복합재료 제조

노계환, 정유화, 서임선, 김순길, 조규진, 문일식
순천대학교 화학공학과, 나노기술센터

Preparation of Silica-Polyisoprene, Silica Polystyrene, and Silica-Polybutadiene Core-shell Nanocomposites.

Kyehwan Noh, Youhwa Jeong, Imsun Seo, Soongil Kim, Gyonjin Cho*, Ilshik Moon
Department of Chemical Engineering and Nanotechnology Center, Sunchon National University

서론

21세기에 가장 각광받은 분야중의 하나가 나노기술이며, 이러한 나노기술 중 현재 상용화되고 있는 것이 나노 복합재료이다. 최근 나노복합재료의 연구 동향은 유기/무기 복합재료 및 나노 구조(nanostructure)의 중요성과 관련하여 복합재료의 용도와 제조 방법들이 매우 중요한 기술 개발 분야로 각광받고 있다. 한 예로서 열적 안정성 및 고투명성 등의 장점을 가진 무기 입자인 실리카 표면에 고분자를 코팅하는 encapsulation 기술이 있다[1,2]. 이러한 유기/무기 나노복합재료의 적용 분야를 살펴보면, 코팅된 안료(encapsulated pigments)는 향정 산업에 사용되고 있으며, 잉크 및 도료산업에서는 페인트들의 충전제 혹은 binder들과의 상용성을 증가 시키기 위한 용도로 사용되고 있으며, 농업 및 의약 업계에서는 살충제나 약물의 독성 및 냄새 방지에 이용하고 있다. 그러나 이러한 나노복합재료를 미세단위로 접근하다보면 유기물과 무기물 계면 에너지 차가 큰 관계로 상호 간에 미세 상분리가 일어나 결국은 유기물은 유기물끼리, 무기물은 무기물끼리 응집되어 거대 상분리로 나타나 복합재료가 지니고자 하는 특성을 구현하는데 많은 문제점들이 나타나고 있다. 따라서 이러한 미세상분리 현상을 극소화 시키거나 제거 하고자 높은 표면에너지를 지닌 무기물질 표면을 낮은 표면 에너지를 지닌 유기물질로 감싸는 핵-껍질 형태의 나노 복합재료에 대한 관심이 높아지고 있다.

현재 나노입자를 코팅하는데 사용되는 방법은 대개 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition(PECVD)[3,4]과 Electron Beam Chemical Deposition(EBCD)[5]이 주로 사용되어져 왔으나 높은 에너지 소비와 연속 공정으로서의 개발에 많은 어려움을 안고 있다. 이에따라, 더욱 더 현실적으로 박막의 제조 및 나노 크기 입자의 코팅공정을 더욱 단순화시켜, 보다 저렴한 비용으로 무기-유기 핵-껍질형태의 나노 복합재료를 생산 할 수 있는 기술의 필요성이 강력히 대두되었으며, 최근 콜로이드 표면현상을 이용하여 습식 방법으로 간단한 공정을 통해 핵-껍질 형태의 나노 복합재료를 생산할 수 있는 Thin Film Via Surfactant Template(TFST) 기술이 개발되었다 [6,7,8,9].

따라서, 본 연구에서는 나노 사이즈의 실리카 입자를 콜로이드 상태로 만들고, 단순히 계면활성제를 사용하여 저가의 간단한 방법으로 나노 복합재료를 생산하는 연구를 수행하였다.

실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에 사용된 실리카는 amorphous precipitated silica(Rhodia Silica Korea Co.)를 사용하였으며, 계면활성제는 cetyltrimethylammonium bromide(Aldrich)를 사용하였다. 단량체는 isoprene(Acros, 99.9%+), 1,3-butadiene(Aldrich,99%+), styrene(Kanto)을 사용하였고, 개시제는 [α,α'-Azobis(isobutyronitrile)](Junsei)을 사용하였다.

2. 실험방법

나노 복합재료 제조 실험은 TFST 기술을 이용하여 수행하였다. 계면활성제는 액상에서 임계미셀농도 이상이 되면 미셀을 형성하게 된다. 콜로이드 상태로 분산된 입자 위에 흡착되는 계면활성제 역시 임계미셀농도(Critical Micellar Concentration) 이상이 되면 이중층을 형성하게 되므로 물상에서의 미셀과 같은 역할을 하게 된다. 그러므로, 수용액상에 콜로이드

드 상태로 분산된 10~400nm의 다양한 SiO₂ 입자에 계면활성제를 이용해 입자 위에 계면활성제로 미셀과 유사한 성질을 지니는 이중층을 형성시키고, 단량체를 넣으면 열역학적 안정성을 위해 단량체가 이중층 내로 들어가게 된다. 여기에 개시제를 넣고 중합을 하면 나노 두께의 고분자로 코팅된 복합재료를 만들 수 있다. 개시제를 넣고 중합하는 방법은 열중합, 광중합, 산화환원중합등 세 가지 중합방법 중 열중합법을 이용하여 수행하였다.

중합

콜로이드 상태의 SiO₂(10wt%) 50ml 수용액에 계면활성제를 2.5 mmol 용해시킨 후 NaOH를 이용해 pH를 8.7로 맞춰 이중층을 형성시키기 위해 30℃에서 24시간동안 평형을 유지하게 한다. 그리고 단량체(isoprene, styrene, or butadiene)를 0.08 mol 넣고 다시 24시간동안 평형을 유지시킨 후 개시제로 AIBN [α, α' -Azobis(isobutyronitrile)]을 단량체 양의 1/100 mol로 천천히 넣은 후 12시간 동안 70℃ 항온수조에서 반응시킨 후 3차 증류수로 세척하고 건조시킨다. 건조된 샘플들은 Surface-Reflection FT-IR, TEM을 통하여 분석하고, 분자량은 고분자들을 추출 후 GPC를 이용하여 분석하였다.

결과 및 토론

Figure 1에 도시한 surface-reflection FT-IR 결과는 대표적으로 고분자 스티렌이 코팅된 물질로서 3100~2800cm⁻¹ 부근에서 나타나는 고분자 스티렌의 특성피크를 확인할 수 있었다. 고분자 아이소프렌과 고분자 부타디엔으로 코팅된 핵-껍질 형태의 나노복합재료들도 모두 Figure 1 과 유사한 surface-reflection FT-IR 분석 결과들을 보여 주었다.

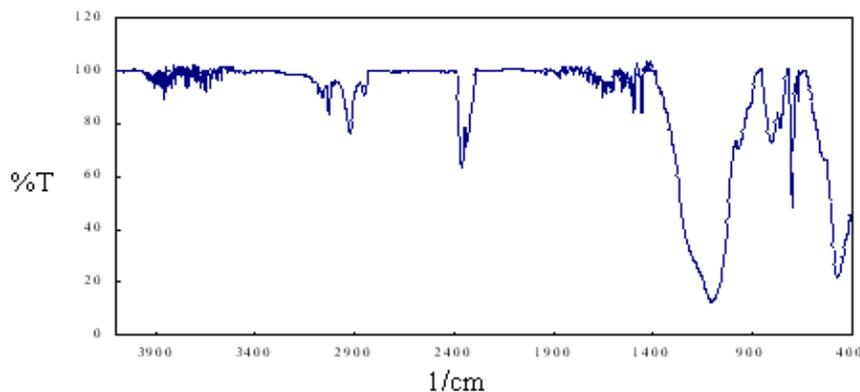


Figure 1. Surface-reflection FT-IR spectrum of silica-polystyrene core-shell nanocomposites.

또한, TEM으로 확인 한 결과 10~20 nm 크기의 실리카에 코팅된 입자들은 서로 응집되어 TEM 이미지(Figure 2)로서는 껍질의 두께 확인이 어려워 200 nm 크기의 실리카 입자를 이용하여 동일한 조건에서 코팅된 입자를 TEM으로 분석한 결과 50 nm 두께의 폴리머가 코팅된 것을 확인할 수 있었으며(Figure 3), 이멀션 중합으로 생성된 고분자만의 라텍스도 실리카 입자가 10~20 nm 일 경우에 핵-껍질형태의 복합재료와 동시에 존재함을 확인할 수 있었다(Figure 2).

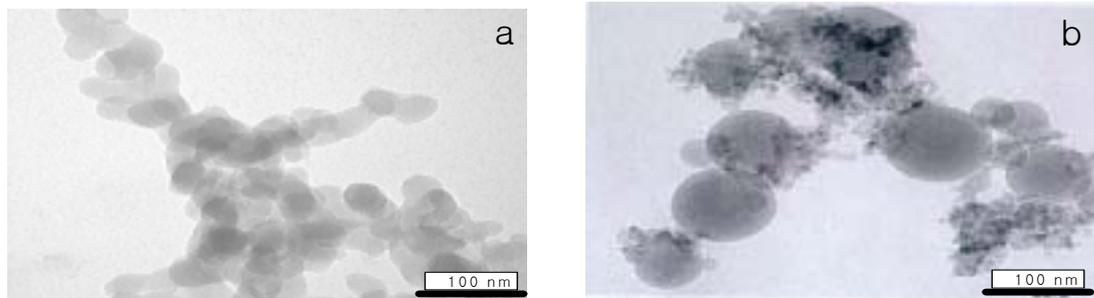


Figure 2. TEM images for bare silica(10~20 nm) (a) and silica(10~20 nm)-polystyrene core-shell nanocomposites (b).

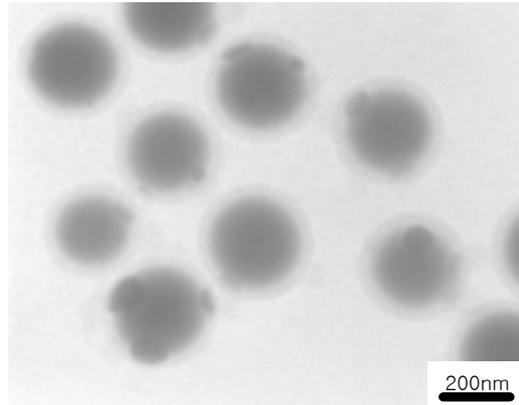


Figure 3. TEM image for silica (200 nm)-polymer core-shell nanocomposites.

생성된 복합재료를 톨루엔을 이용하여 추출 한 후 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 확인한 결과 고분자 아이소프렌/고분자 스티렌/고분자 부타디엔 피크들과 일치함을 확인 할 수 있었으며, GPC를 이용하여 추출한 고분자를 분석한 결과 높은 분자량을 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 생성된 나노 복합재료를 물에 띄웠을 경우 물에 완전히 뜨는 것을 알수 있었다. 또한, 이는 실리카 표면이 모두 소수성의 고분자 아이소프렌/고분자 부타디엔으로 코팅 된 것을 의미한다. 그리고 코팅 되지 않은 입자는 소수성이기 때문에 Figure 4 (a)에서 보는 것처럼 일반 실리카 입자를 물에 넣으면 가라앉는 것을 확인할 수 있고 코팅된 입자 Figure 4 (b)는 표면에 소수성을 띄기 때문에 뜨는 것을 확인할 수 있다.

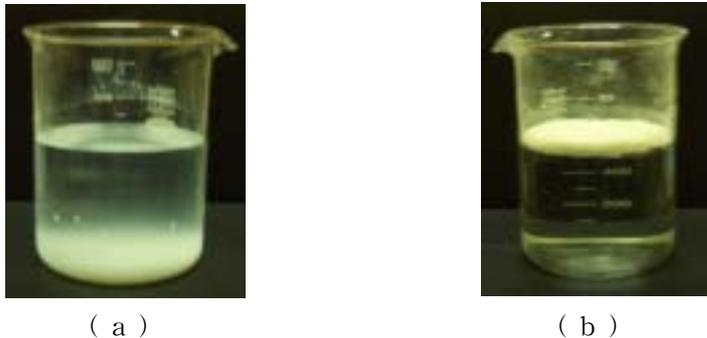


Figure 4. Photo images of the bare silica (a) and silica-polyisoprene nanocomposites under water phase (b)

언어진 결과를 바탕으로 우리는 SiO_2 입자 표면에 단순히 계면활성제를 흡착시킨 후 흡착된 계면활성제 이중 층을 반응매질로 이용하여 실리카-고분자 아이소프렌/고분자 스티렌/고분자 부타디엔 핵-껍질형태의 나노 복합재료를 생산할 수 있는 기초 공정을 확립하였다. 실리카는 무기물질이기 때문에 유기물질과 혼합하는데 어려움이 있었지만 무기(핵)-유기(껍질) 복합재료와 같이 표면이 소수성을 띄는 복합재료는 유기 물질에 미세 상분리 없이 혼합이 어려운 무기물을 사용할 수 있는 토대를 마련하였다. 이러한 복합재료를 집합체 수준으로 고르게 분산시키면 지금까지 사용되어온 무기-유기 복합재료들 물성을 보다 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다.

참고문헌

- [1] F. C. Mayvile, R. E. Partch, and E. Matijeve, J. Colloid Interf. Sci., 120, 135(1987)
- [2] W. H. Hou, T. B. Liyod, and F. M. Fowkes, Polym. Mater. Sci. Eng., 64, 353(1991)
- [3] B. Deb, B. Bhattacharjee et al, Materials Chemistry and Physics, Volume 76, 2002, 130-136.
- [4] B. Rech, O. Kluth, T. Repmann, T. Roschek, et al, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 74, 2002.
- [5] Areti Kokkinou, Stella Makedonopoulou, Dimitris Mentzafos, Carbohydrate Research, Volume 328, 2000.
- [6] Guoxiang Cheng and Chao Liu, Materials Chemistry and Physics, Volume 77, Issue 2, 15 January 2003, Pages 359-364.
- [7] Gyoujin Cho, Daniel T. Glatzhofer, Bing M. Fung, Wei-Li Yuan, and Edgar A. O'Rear, Langmuir, Vol 16, Number 10.
- [8] Gyoujin Cho, Bing M. Fung, Daniel T. Glatzhofer, Jae-Suk Lee, and Yong-Gun Shul, Langmuir, Vol 17, Number 2.
- [9] Seon-Hee Han, Young-Sun Cho, Ju-Young Kim, Gyoujin Cho, Seonghoon Lee and Jae-Suk Lee, Mol. Cryst and Liq. Cryst, Vol 371, 2001.