

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2011-0038436 2011년04월14일
(51)	Int. Cl.	(71)	출원인
	<i>B01J 13/14</i> (2006.01) <i>C08F 2/18</i> (2006.01) <i>C08F 265/06</i> (2006.01)		인하대학교 산학협력단 인천 남구 용현동 253 인하대학교
(21)	출원번호	(72)	발명자
(22)	출원일자		최순자 인천 연수구 청학동 570-3 겐마주택 401호
	심사청구일자		안명수 인천광역시 남구 용현3동 인하대학교 4호관 402호
			(뒷면에 계속)
		(74)	대리인
			한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

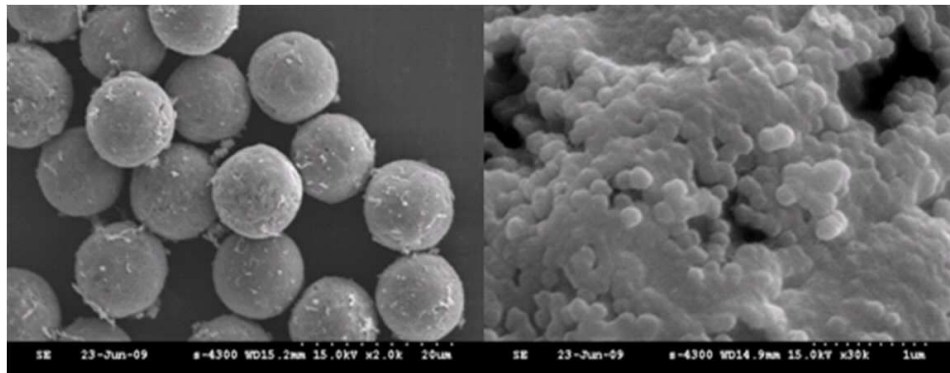
(54) 단분산 무기 공극 입자의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 단분산 공극 고분자 입자를 지지체로 하여 무기 공극 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 무기 단분산 공극 입자의 제조 방법은 기존에 알려진 고분자 입자를 지지체로 하지 않는 방법에 비하여 넓은 범위의 크기 조절 및 구형이나 타원형 등 다양한 형태로의 구현이 가능하며, 무기물 입자 내부에 미세한 공극으로 인해 넓은 비표면적과 다공성 체적을 갖는 무기 입자를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김기정

인천광역시 남구 용현3동 인하대학교 4호관 402호

고나래

인천광역시 연수구 연수2동 우성1차아파트 103동
2203호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 39950-01

부처명 과학기술부

연구관리전문기관

연구사업명 나노기술개발사업

연구과제명 균일계 및 불균일계 자성의 하이브리드 나노 복합체 입자합성

기여율

주관기관 한국과학재단

연구기간 2009년 06월 01일 ~ 2010년 05월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 라디칼 중합성 단량체를 용매에 용해시키고 분산 중합 또는 유화 중합을 통해 단분산 고분자 시드 입자를 제조하는 단계;
- (b) 상기 단분산 고분자 시드 입자, 다관능성 가교 단량체, 라디칼 중합성 단량체 및 공극 구조 형성제를 용매에 용해시키고, 시드 중합법을 거쳐 지지체인 단분산 공극 고분자 입자를 제조하는 단계;
- (c) 상기 단분산 공극 고분자 입자에 무기물을 흡착시키는 단계; 및
- (d) 상기 무기물이 흡착된 입자를 열처리하여 입자 내의 고분자를 제거하는 단계
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는 단분산 무기 공극 입자의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 (a) 및 (b)단계에서의 라디칼 중합성 단량체는 스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-에틸스티렌, m-에틸스티렌, p-클로로스티렌, m-클로로스티렌, p-클로로메틸스티렌, m-클로로메틸스티렌, 스티렌설포닉에시드, p-t-부톡시스티렌, m-t-부톡시스티렌, 플로로스티렌, 알파메틸스티렌, 비닐톨루엔, 클로로스티렌, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 플루오르에틸아크릴레이트, 트리플루오르에틸메타크릴레이트, 펜타플루오르프로필메타크릴레이트, 플로로에틸메타크릴레이트, 헥사플루오르부틸(메타)아크릴레이트, 헥사플루오르이소프로필메타크릴레이트, 퍼플루오르알킬아크릴레이트, 옥타플루오르페닐메타크릴레이트, 비닐아세테이트, 비닐프로피오네이트, 비닐부틸레이트, 비닐에테르, 알릴부틸에테르, 알릴글리시딜에테르, (메타)아크릴산, 말레산, 알킬(메타)아크릴아미드 및 (메타)아크릴로니트릴 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 (b)단계에서의 다관능성 가교 단량체는 디비닐벤젠, 1,4-디비닐옥시부탄, 디비닐술폰, 디알릴프탈레이트, 디알릴아크릴아미드, 트리알릴(이소)시아누레이트, 트리알릴트리멜리테이트 등의 알릴 화합물, 헥산디올디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸렌프로판트리메타크릴레이트, 1,3-부탄디올메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 펜타에릴트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에릴트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에릴트리톨디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판, 트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에릴트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에릴트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 글리세롤트리(메타)아크릴레이트 및 알릴(메타)아크릴레이트 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 (b)단계에서의 다관능성 가교 단량체는 라디칼 중합성 단량체 100 중량부에 대하여 1 ~ 100 중량부 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 (b)단계에서의 공극 구조 형성제는 상기 고분자 가교 입자에 대하여 상용성 용매인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 공극 구조 형성제는 톨루엔, 벤젠, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 클로로포름, 디클로로메탄, THF, 메틸에틸케톤, 자일렌 및 사이클로헥사놀 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 유기 용매인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 상기 (b)단계에서의 공극 구조 형성제는 라디칼 중합성 단량체 100 중량부에 대하여 10 ~ 100 중량부 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 (c)단계에서 흡착시키는 무기물은 금, 은, 산화철, 니켈, TiO_2 , SiO_2 및 카본 블랙 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 (d)단계에서의 열처리는 25 ~ 1000 °C에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 (d)단계에서의 열처리는 5 ~ 30 °C/분의 속도로 승온하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 선택된 어느 한 항의 제조 방법으로 제조되어 BET 표면적이 $1.0 \sim 20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 무기 공극 입자.

청구항 12

제 1 항 내지 제 10 항 중 선택된 어느 한 항의 제조 방법으로 제조되어 공극 체적이 $0.1 \sim 1.0 \text{ mL/g}$ 인 것을 특징으로 하는 무기 공극 입자.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 단분산 공극 고분자 입자를 지지체로 하여 무기 공극 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 단분산 무기 공극 입자는 기존의 무기 입자와는 달리 내부에 미세한 공극이 존재하기 때문에 이 공극에 치환되는 물질에 따라, 의학 분야에 사용되는 약물 전달체, 전자 기관 등에 사용되는 도전볼과, 전기 저장용 연료 전지 산업에 적용이 가능하다. 그리고 나노에서 마이크로까지 다양한 사이즈로 제조가 가능하기 때문에 촉매

물질로 사용할 수도 있으며, 구형이기 때문에 은폐력 및 전자파 차단 효과가 탁월하여 유기 안료, 도료, 잉크, 화장품의 첨가제 및 군용 장비 등의 분야에도 적용이 가능하다.

- [0003] 상기와 같은 무기 금속 입자를 제조하기 위해 그 동안 여러 방법이 제안되어 왔다. 한국등록특허 제 814,709호에서는 활성물질이 담지된 유도체 및 탄소 나노 입자를 주형체(template)로 하여 금속 산화물을 주입 및 소성하는 방법으로 할로우-반구형 단분산 금속산화물 나노 입자를 제조하는 방법을 개시하고 있으나, 입자의 주형을 제조하고 그 주형안에 금속 산화물을 주입하는 과정이 복잡하고 까다로우며, 제조되는 입자의 내부가 비어있는 할로우 형태라는 문제점이 있다.
- [0004] 또한, 국제특허 WO 2007/006512호에서는 침전 공정을 통하여 반응 성분의 가용성 화합물로부터 전구체를 제조하고, 전구체를 열적 활성화 단계를 거쳐 구형 및 편구형의 2차 구조를 갖는 나노 공극 무기 금속 입자의 제조 방법을 개시하고 있다. 그러나 상기 무기 공극 입자는 입자의 단분산도가 떨어지며, 다양한 형태로의 제조가 어렵다는 단점이 있다.
- [0005] 따라서 보다 간편한 방법으로 단분산 무기 공극 입자를 제조할 수 있는 새로운 공정이 요구되는 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0006] 이에 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하고자 연구, 노력한 결과 단분산 공극 고분자 입자를 지지체로 하여 입자의 외부와 내부를 무기물로 흡착시켜 복합 입자를 제조한 후, 이를 열처리하여 복합입자 내의 고분자를 선택적으로 제거하면 무기 공극 입자를 효율적으로 제조할 수 있음을 발견함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0007] 따라서 본 발명은 내부에 미세한 공극이 존재하는 단분산 무기 입자의 효율적인 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

- [0008] 본 발명은,
- [0009] (a) 라디칼 중합성 단량체를 용매에 용해시키고 분산 중합 또는 유화 중합을 통해 단분산 고분자 시드 입자를 제조하는 단계;
- [0010] (b) 상기 단분산 고분자 시드 입자, 다관능성 가교 단량체, 라디칼 중합성 단량체 및 공극 구조 형성제를 용매에 용해시키고, 시드 중합법을 거쳐 지지체인 단분산 공극 고분자 입자를 제조하는 단계;
- [0011] (c) 상기 단분산 공극 고분자 입자에 무기물을 흡착시키는 단계; 및
- [0012] (d) 상기 무기물이 흡착된 입자를 열처리하여 입자 내의 고분자를 제거하는 단계
- [0013] 를 포함하는 단분산 무기 공극 입자의 제조 방법을 그 특징으로 한다.

효 과

- [0014] 본 발명의 무기 단분산 공극 입자의 제조 방법은 기존에 알려진 고분자 입자를 지지체로 하지 않는 방법에 비하여 넓은 범위의 크기 조절 및 구형이나 타원형 등 다양한 형태로의 구현이 가능하며, 무기물 입자 내부에 미세한 공극으로 인해 넓은 비표면적과 다공성 체적을 갖는 무기 입자를 제조할 수 있다. 또한 본 발명의 무기 공극 입자는 단순한 구형의 할로우 무기물 입자보다 외부로부터의 압력이나 힘에 대해 잘 깨지거나 찌그러지지 않는 강한 구조를 가지며, 열처리에 의하여 발생하는 가스가 쉽게 공극을 통하여 배출되기 때문에 열처리 과정에서 입자가 깨지거나 손상되지 않고 안정적으로 고유의 형태를 유지할 수 있다. 그리고 무기 공극 입자를 제조하기 위한 지지체가 되는 고분자 입자의 크기, 형태 및 공극의 내부 밀도 조절을 통해 손쉽게 원하는 크기, 형태, 공극의 체적 및 비표면적의 제어가 가능하기 때문에 무기 입자가 요구되는 다양한 분야에 적용될 수 있리라 기대된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명은 공극 고분자 입자를 지지체로 하여 단분산 무기 공극 입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 라디칼 중합성 단량체를 용매에 용해시키고 분산 중합 또는 유화 중합을 통해 단분산 고분자 시드 입자를 제조하는 제1단계, 상기 단분산 고분자 시드 입자, 다관능성 가교 단량체, 라디칼 중합성 단량체 및 공극 구조 형성제를 용매에 용해시키고, 시드 중합법을 거쳐 지지체인 단분산 공극 고분자 입자를 제조하는 제2단계, 상기 단분산 공극 고분자 입자에 무기물을 흡착시키는 제3단계 및 상기 무기물이 흡착된 입자를 열처리하여 입자 내의 고분자를 제거하는 단계 제4단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 이하에서 본 발명에 따른 단분산 무기 공극 입자의 제조방법을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0017] 상기 제1단계는 원하는 크기의 단분산 고분자 시드(seed) 입자를 제조하는 단계로서, 라디칼 중합성 단량체, 개시제, 분산안정제를 용매에 용해시킨 후 유화 중합 또는 분산 중합 등을 이용하여 단분산 고분자 시드 입자를 얻는다.
- [0018] 상기 제2단계는 단분산 공극 고분자 입자를 제조하는 단계로서, 상기 단분산 고분자 시드 입자를 용매에 분산시키고, 여기에 라디칼 중합성 단량체, 다관능성 가교 단량체, 개시제, 분산안정제 및 공극 구조 형성제를 첨가하여 시드 중합 반응을 실시한다. 단분산 공극 고분자 입자를 얻기 위한 상기 시드 중합 시 용매는 제한되지 않으나 물이 바람직하며, 상기 중합온도는 30 ~ 85℃ 범위에 있는 것이 바람직하다. 단분산 고분자 시드 입자의 크기, 시드 중합 과정시 투입되는 단량체의 양 및 반응 조건에 따라 단분산 공극 고분자 입자의 공극 체적 및 크기 조절이 가능하며, 0.1 ~ 1000 μ m 범위의 크기로 제조가 가능하다. 또한 상기 중합과정은 통상 12 ~ 24시간이 소요된다. 상기 고분자 공극 입자는 BET(부루나우어-에메트-텔러) 방법에 의해 측정시, 1 ~ 40 m²/g의 비표면적과 0.05 ~ 1.0 ml/g의 공극 체적을 갖는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 10 ~ 30m²/g의 비표면적과 0.2 ~ 0.8ml/g의 공극 체적을 가진다.
- [0019] 상기 제3단계는 상기 단분산 공극 고분자 입자의 내부와 외부에 무기물을 흡착시키는 단계이다. 이 때 무전해 도금이나 공침전법 등과 같이 수백~수십 나노 크기의 고분자의 미세 공극 내부에 균일하게 무기물의 흡착을 가능하게 하는 방법이 좋으며, 고분자 입자의 내부 공극의 크기 및 분포에 따라 제조되는 무기 입자 공극의 크기 및 분포의 정도를 조절할 수 있다. 또한 지지체가 되는 고분자 입자의 크기 조절을 통해 제조되는 무기 공극 입자의 크기를 제어할 수 있다. 상기 무기 흡착 단계를 통하여 고분자 공극 입자의 표면을 무기물로 흡착시키고, 내부에 존재하는 공극을 무기물로 치환시켜 내부에 유기 고분자와 무기물이 균일하게 존재하는 유·무기 복합 입자를 제조할 수 있다.
- [0020] 상기 제4단계는 상기 무기물이 흡착된 입자에 열처리를 실시하여 입자 내의 고분자를 제거하는 단계로, 무기물이 공극과 표면에 흡착된 유·무기 복합 입자에 열처리 과정을 통해, 일정한 온도 이상에서 타는 유기 고분자를 복합 입자 내에서 선택적으로 제거할 수 있다. 상기 열처리는 25 ~ 1000 ℃에서 이루어지는 것이 바람직하며, 저온에서 고온으로 서서히 승온하면서 열처리하는 것이 좋다. 상기 승온은 5 ~ 30 ℃/분, 바람직하게는 10 ~ 25 ℃/분의 속도로 이루어지는 것이 유기 고분자를 제거함에 있어서 유리하다.
- [0021] 유기 고분자가 제거된 부분은 무기 입자 내의 공극으로 존재하게 되므로 무기 공극 입자가 완성된다. 상기 무기 공극 입자는 BET 측정 시 1.0 ~ 20.0 m²/g의 비표면적과 0.1 ~ 1.0 ml/g의 공극 체적을 가지며, 바람직하게는 2.0 ~ 15.0 m²/g의 비표면적과 0.2 ~ 0.8 ml/g의 공극 체적을 가진다.
- [0022] 이하 본 발명에서 사용되는 구성성분을 구체적으로 설명한다.
- [0023] (1) 라디칼 중합성 단량체
- [0024] 본 발명에서 단분산 공극 고분자 입자의 제조에 사용될 수 있는 라디칼 중합성 단량체는 특별히 제한되지 않는다.
- [0025] 사용가능한 라디칼 중합성 단량체로는, 구체적으로 스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-에틸스티렌, m-에틸스티렌, p-클로로스티렌, m-클로로스티렌, p-클로로메틸스티렌, m-클로로메틸스티렌, 스티렌설포닉에시드, p-t-부톡시스티렌, m-t-부톡시스티렌, 플로로스티렌, 알파메틸스티렌, 비닐톨루엔, 클로로스티렌의 방향족 비닐계

단량체; 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 플루오로에틸아크릴레이트, 트리플루오르에틸메타크릴레이트, 펜타플루오르프로필메타크릴레이트, 플로로에틸메타크릴레이트, 헥사플루오르부틸(메타)아크릴레이트, 헥사플루오르이소프로필메타크릴레이트, 퍼플루오르알킬아크릴레이트, 옥타플루오르페닐메타크릴레이트 등의 (메타)아크릴레이트계 단량체; 및 비닐아세테이트, 비닐프로피오네이트, 비닐부틸레이트, 비닐에테르, 알릴부틸에테르, 알릴글리시딜에테르, (메타)아크릴산, 말레산과 같은 불포화 카르복시산, 알킬(메타)아크릴아미드, (메타)아크릴로니트릴의 시안화 등 비닐계 단량체 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 상기 라디칼 중합성 단량체를 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서 (메타)아크릴레이트는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 의미한다.

[0026] 특히, 라디칼 중합성 단량체는 (메타)아크릴레이트계 단량체 혹은 이와 공중합체를 형성할 수 있는 방향족 비닐계 단량체 등이 바람직하다.

[0027] 제1단계에서 사용되는 라디칼 중합성 단량체의 사용량은 라디칼 중합성 단량체, 개시제, 분산안정제 및 용매 합계 100 중량부에 대하여 1 ~ 50 중량부, 바람직하게는 5 ~ 30 중량부이다.

[0028] 또한 제2단계에서 사용되는 라디칼 중합성 단량체의 사용량은 단분산 고분자 시드 입자, 라디칼 중합성 단량체, 다관능성 가교 단량체, 개시제, 분산안정제 및 용매 합계 100 중량부에 대하여 1 ~ 50 중량부, 바람직하게는 5 ~ 20 중량부이다.

[0029] (2) 다관능성 가교 단량체

[0030] 다관능성 가교 단량체로는 디비닐벤젠, 1,4-디비닐옥시부탄, 디비닐술폰, 디알릴프탈레이트, 디알릴아크릴아미드, 트리알릴(이소)시아누레이트, 트리알릴트리멜리테이트 등의 알릴 화합물, 헥산디올디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸렌프로판트리메타크릴레이트, 1,3-부탄디올메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 펜타에릴트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에릴트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에릴트리톨디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판, 트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에릴트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 디펜타에릴트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 글리세롤트리(메타)아크릴레이트, 알릴(메타)아크릴레이트 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0031] 상기 다관능성 가교 단량체는 라디칼 중합성 단량체 및 다관능성 가교 단량체 합계 100 중량부에 대하여 1 ~ 100 중량부, 바람직하게는 5 ~ 50 중량부이며, 가교 단량체의 양에 따라 팽윤 공정시 팽윤 정도 및 속도가 조절된다.

[0032] (3) 개시제

[0033] 개시제로서는 벤조일퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등의 퍼옥사이드계; 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 2,2'-아조비스-2-메틸이소부티로니트릴 등의 아조계 반응개시제 등과 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

[0034] 제1단계에서 사용되는 개시제의 사용량은 라디칼 중합성 단량체, 개시제, 분산안정제 및 용매 합계 100 중량부에 대하여 0.1 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.5 ~ 5 중량부이다.

[0035] 또한 제2단계에서 사용되는 개시제의 사용량은 단분산 고분자 시드 입자, 라디칼 중합성 단량체, 다관능성 가교 단량체, 개시제, 분산안정제 및 용매 합계 100 중량부에 대하여 0.1 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.5 ~ 5 중량부이다.

[0036] (4) 분산안정제

[0037] 분산안정제로서는 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스 등의 셀룰로스 유도체, 폴리비닐알콜, 폴리비닐메틸에테르, 폴리아크릴산, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 비닐피롤리돈과 비

닐아세테이트의 공중합체 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐피롤리돈과 폴리비닐알콜 등이 있다. 제1단계에서 사용되는 분산안정제의 사용량은 라디칼 중합성 단량체, 개시제, 분산안정제 및 용매 합계 100 중량부에 대하여 0.5 ~ 15 중량부, 바람직하게는 1 ~ 6 중량부이다.

[0038]

[0039]

(5) 공극 구조 형성제

[0040]

제2단계에서 단분산 고분자 입자에 공극을 부여하여 공극 구조를 형성하기 위한 공극 구조 형성제로는 톨루엔, 벤젠, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 클로로포름, 디클로로메탄, THF, 메틸에틸케톤, 자일렌, 사이클로헥사놀, 아세톤 등 고분자 가교 입자와 상용성이 있는 용매는 사용 특별한 제한 없이 사용 가능하나, 바람직하게는 톨루엔, 벤젠, 사이클로헥사놀, 메틸에틸케톤, 부틸아세테이트를 사용하며, 가장 바람직하게는 자일렌을 사용한다. 상기 공극 구조 형성제는 단분산 고분자 시드 입자, 라디칼 중합성 단량체, 다관능성 가교 단량체, 개시제, 분산안정제, 공극 부여 용매 및 용매 합계 100 중량부에 대하여 5 ~ 50 중량부, 바람직하게는 20 ~ 40 중량부를 사용한다.

[0041]

(6) 무기물

[0042]

제3단계에 있어서 고분자 공극 입자의 표면과 공극에 흡착되는 무기물로서, 금, 은, 산화철, 니켈, TiO_2 , SiO_2 , 팔라듐, 주석, 구리, 카본 블랙 등의 무기물이 사용될 수 있으며 그 종류가 특별히 한정되지는 않는다.

[0043]

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 구체적인 예시에 불과하고 본 발명의 보호범위를 한정하거나 제한하고자 하는 것이 아니다.

[0044]

실시예 1

[0045]

(a) 단분산 고분자 시드 입자의 제조

[0046]

교반기, 온도계, 환류 콘덴서 및 질소 투입관이 부착된 200ml 3구 분리형 반응기에서 라디칼 중합성 단량체로서 메틸메타크릴레이트 15g, 지용성 개시제 2,2'-아조비스이소부틸로니트릴(AIBN) 0.3g, 분산안정제인 폴리비닐피롤리돈 K-90 2g을 에탄올 82.8g에 용해시킨 후, 질소 분위기 하 60℃의 온도에서 분산 중합하여 5.0 μ m 크기의 단분산 고분자 시드 입자를 제조하였다.

[0047]

(b) 고분자 가교 입자 제조

[0048]

상기 제조된 단분산 고분자 시드 입자 1g, 분산안정제 폴리비닐알콜 4g 을 증류수 84.9g에 녹인 용액에 투입하여 분산시킨 후, 상기 혼합 용액에 지용성 개시제 2,2'-아조비스이소부틸로니트릴(AIBN) 0.1g, 다관능성 가교 단량체 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 1g, 라디칼 중합성 단량체 메틸메타크릴레이트 5g, 및 공극 구조 형성제인 자일렌 4g의 혼합물을 적하시켰다. 그리고 반응기의 온도를 25℃로 유지하며 200rpm으로 12시간 교반시켜 분산 시킨 후 반응기 온도를 70℃로 높이고 200rpm으로 24 시간 교반시켜 중합반응을 실시하였다. 제조된 고분자 공극입자는 원심 분리기를 이용하여 미반응물과 분산안정제를 반복하여 제거한 후 증류수와 메탄올을 이용하여 수회 세척하여 건조하여 고분자 공극 입자를 얻었다. 건조된 고분자 공극 입자의 입도 분포를 입도 분석기(Particle size analyzer, Accusizer 780A)를 이용하여 확인하였다.

[0049]

(c) 고분자 공극 입자의 무기물 흡착

[0050]

상기에서 제조된 고분자 공극 입자 1g을 주석 클로라이드 0.3g과 염산 0.7g이 녹아있는 40g의 증류수 수용액에 분산시키고, 200W 출력으로 1시간 초음파를 가한 후 증류수를 이용하여 수회 세척하였다. 주석 이온이 흡착된 공극 입자 1g을 팔라듐 클로라이드 0.003g과 염산 1.7g이 녹아있는 40g의 증류수 수용액에 다시 분산시키고, 200W 출력으로 1시간 초음파를 가한 후 증류수를 이용하여 수회 세척하였다. 상기 과정에 의하여 주석 및 팔라듐 이온이 표면과 내부 공극에 흡착된 공극 입자 1g을 pH 11이며 이온 상태의 니켈 도금액 50g에 분산시켜

55℃ 온도로 12시간 20rpm으로 교반하여 내부 공극이 니켈로 치환된 유무기 복합 입자를 제조하였다.

(d) 유기 고분자 제거

상기 제조된 유무기 복합 입자를 오븐에 넣고 25℃에서 600℃ 까지 분당 10도씩 승온하여 고분자 입자의 표면과 내부의 공극에 존재하는 무기물 입자를 제외한 고분자 물질만을 선택적으로 분해시켰고, 상기 열처리 과정 후 분해되어 없어진 고분자 부분이 빈 공극으로 남게 되어, 무기물 공극 입자를 얻을 수 있었다.

실시예 2

고분자 제거 열처리 과정을 25℃에서 600℃ 까지 분당 10도에서 분당 20도의 속도로 열처리를 실시하여 고분자 물질을 분해하여 제거한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

실시예 3

교반기, 온도계, 환류 콘덴서 및 질소 투입관이 부착된 200ml 3구 분리형 반응기에서 라디칼 중합성 단량체로서 메틸메타크릴레이트 15g, 지용성 개시제 2,2'-아조비스이소부틸로니트릴(AIBN) 0.15g, 분산안정제인 폴리비닐피롤리돈 K-90 1g을 에탄올 83.85g에 용해시킨 후, 질소 분위기 하 60℃의 온도에서 분산 중합하여 2.5 μm 크기의 단분산 고분자 시드 입자를 제조한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

실시예 4

흡착되는 무기물로 니켈 대신 은을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다

실시예 5

흡착되는 무기물로 니켈 대신 산화철을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

실시예 6

흡착되는 무기물을 니켈 대신 타이타늄 옥사이드를 흡착시킨 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

실시예 7

라디칼 중합성 단량체로서 메틸메타크릴레이트 대신 스티렌을 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

비교예 1

공극 구조 형성제인 자일렌을 사용하지 아니한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

비교예 2

고분자 공극 입자에 니켈을 흡착 시킨 뒤 열처리를 하지 아니한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0072] 실험예 1 : 무기 공극 입자의 SEM 사진 확인

[0073] 상기 실시예 및 비교예의 무기 공극 입자의 공극 형성을 확인하기 위하여 SEM 및 단면적 TEM 사진을 촬영하여 도 1 ~ 4에 나타내었으며, 공극의 형성 유무를 하기 표 1에 나타내었다.

[0074]

표 1

[0075]

	공극 입자 크기(μm) 및 구조		흡착 무기물	사용 단량체	열처리 승온 속도 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	BET 표면적 (m^2/g)	공극 유무
실시예 1	10	공극	니켈	메틸메타크릴레이트	10	18.6	0
실시예 2	10	공극	니켈	메틸메타크릴레이트	20	16	0
실시예 3	5	공극	니켈	메틸메타크릴레이트	10	17.5	0
실시예 4	10	공극	은	메틸메타크릴레이트	10	17.8	0
실시예 5	10	공극	산화철	메틸메타크릴레이트	10	19.3	0
실시예 6	10	공극	타이타늄옥사이드	메틸메타크릴레이트	10	18.5	0
실시예 7	10	공극	니켈	스티렌	10	17.9	0
비교예 1	10	비공극	니켈	메틸메타크릴레이트	10	14	X
비교예 2	10	공극	니켈	메틸메타크릴레이트	열처리 없음	7.8	X

[0076] 상기 표 1 및 도 1 ~ 4에서 보는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 무기 공극 입자의 경우 고분자 공극 입자 내부와 외부에 흡착된 무기물이 열처리과정 이후에 그대로 남게 되어 내부에 미세한 공극을 갖는 무기물 입자가 제조됨을 확인할 수 있었다. 그러나 무기물을 흡착시킨 후 열처리 과정을 거치지 않으면(비교예 2) 공극이 발생하지 않았으며, 공극 구조 형성제를 사용하지 아니하여 지지체로 사용되는 고분자 입자에 공극이 형성되지 아니한 경우(비교예 1) 무기물 입자의 내부가 완전히 중공인 상태가 되기 때문에 미세 공극을 갖지 못하며 외부가 쉽게 깨지는 결과가 나타남을 확인할 수 있었다.

[0077] 실험예 2: TGA에 따른 무기물 잔량 측정

[0078] 제조된 하이브리드 입자는 TGA(Thermo Gravimetric Analysis)의 측정을 통하여 고분자 공극 입자에 흡착된 무기물 함량을 측정하였다. 복합 입자내의 고분자와 무기물의 비율에 따라, 열처리 후 제조된 무기 공극 입자의 공극의 크기를 조절 할 수 있다. 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 무기물이 흡착된 유무기 입자 각 20mg을 TGA 측정을 통하여 분석하였다. 상기 분석은 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 600 $^{\circ}\text{C}$ 까지 분당 10 $^{\circ}\text{C}$ 씩 승온시키는 조건으로 이루어졌으며, 온도의 상승에 따른 유무기 복합체 입자의 질량 감소를 통하여 무기물 잔량을 측정하였다. 상기 실험 결과를 하기 표 2 및 도 5에 나타내었다.

표 2

[0079]

	무기물 잔량 (중량%)
실시예 1	52%
비교예 1	28%

[0080] 상기 표 2 및 도 5에서 보는 바와 같이, 공극 구조 형성제를 사용하지 아니하여 지지체로 사용되는 고분자 입자에 공극이 형성되지 아니한 경우(비교예 1) 무기물 잔량이 실시예의 입자에 비해 현저하게 낮게 나타나는 바, 본 발명에 의한 제조 방법을 통하여 많은 무기물이 흡착될 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0081] 따라서 본 발명의 제조방법을 통해 견고한 구조를 가지며, 입자 내부에 미세한 공극을 갖는 무기물 입자의 제조가 가능함을 확인하였다.

[0082]

도면의 간단한 설명

[0083] 도 1은 실시예 1에서 얻어진 단분산 공극 니켈 입자의 SEM 사진이다.

[0084] 도 2는 실시예 1에서 얻어진 단분산 공극 니켈 입자의 단면 TEM 사진(좌) 및 내부에 대한 SEM 사진(우)이다.

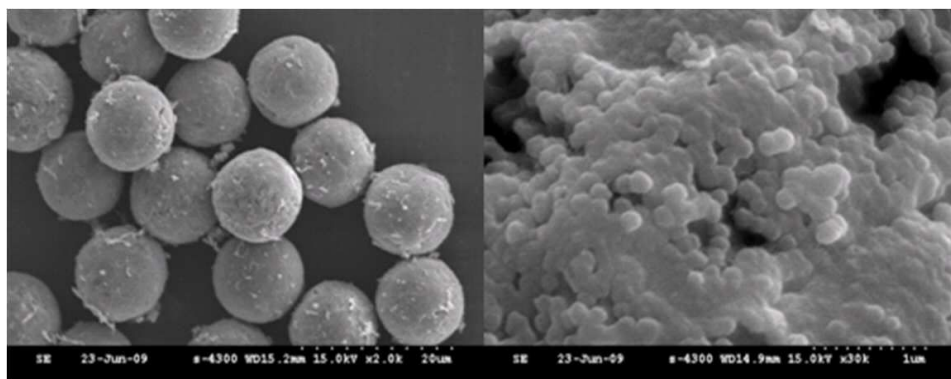
[0085] 도 3은 실시예 5에서 얻어진 단분산 공극 산화철 입자의 SEM 사진이다.

[0086] 도 4은 비교예 1에서 얻어진 단분산 니켈 할로우 무기 입자의 SEM 사진이다.

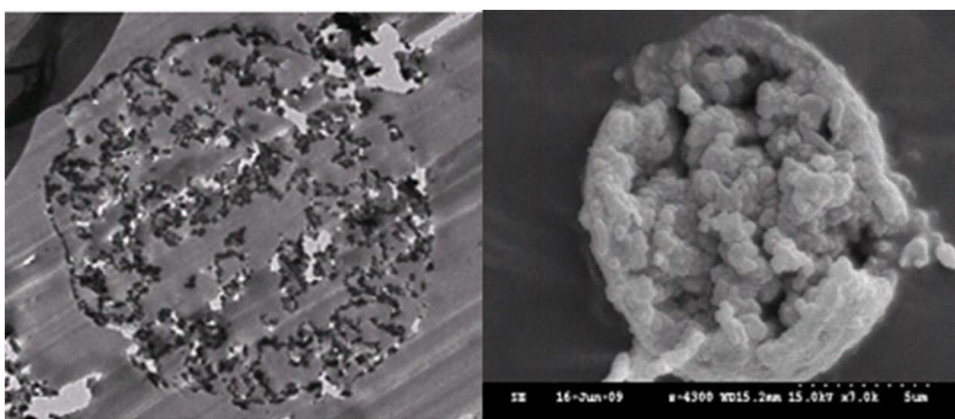
[0087] 도 5는 실시예 1과 비교예 1에서의 유무기 복합 입자에서 흡착된 니켈의 함량을 비교한 TGA 그래프이다.

도면

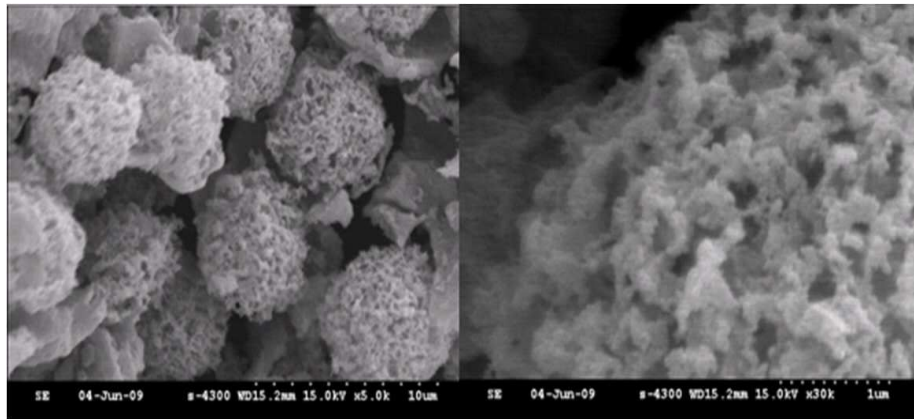
도면1



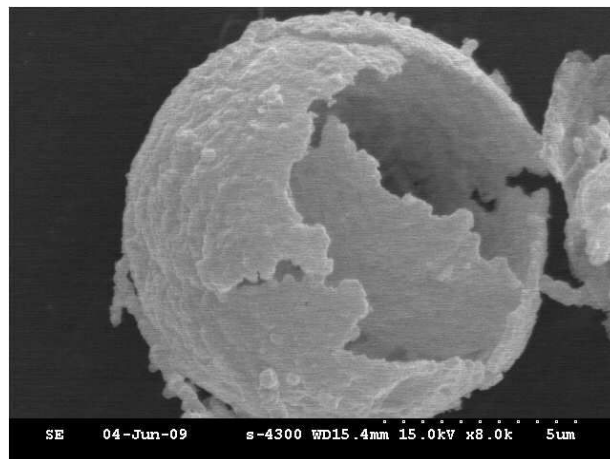
도면2



도면3



도면4



도면5

