



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0101573
(43) 공개일자 2019년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/20 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08L 101/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08J 3/20 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0021717

(22) 출원일자 2018년02월23일

심사청구일자 2018년02월23일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이창수

대전광역시 서구 둔산로 223, 6동 601호 (둔산동, 청솔아파트)

김동영

대전광역시 유성구 대학로 99, 충남대학교 공과대학 1호관 149호 (궁동)

(74) 대리인

김원준

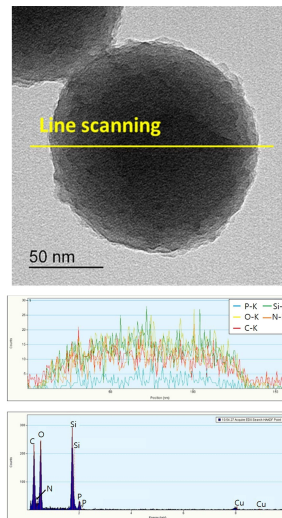
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 고분자-실리카 나노복합체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 온화한 조건의 수용액에서 간단한 공정에 의해 단분산성의 안정한 고분자-실리카 나노복합체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 (A) 완충용액(buffer solution)과 양이온성 아민계 고분자를 혼합하여 고분자 템플릿을 제조하는 단계; 및 (B) 상기 수용액에 실리카 전구체를 첨가하여 반응시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자-실리카 나노복합체의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류
C08L 101/025 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 완충용액과 양이온성 아민계 고분자를 혼합하여 고분자 템플릿을 제조하는 단계; 및
(B) 상기 (A) 단계의 혼합 용액에 실리카 전구체를 첨가하여 반응시키는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자-실리카 나노복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 (A) 단계에서 용액의 pH를 조절하는 것에 의해 고분자 템플릿 및 고분자-실리카 나노복합체의 크기를 조절하는 것을 특징으로 하는 고분자-실리카 나노복합체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 (A) 단계에서의 용액의 pH는 6.0~9.0인 것을 특징으로 하는 고분자-실리카 나노복합체의 제조방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 양이온성 아민계 고분자는 PAH(poly allyamine), PDDA(poly diallyldimethylamine), PDMAEMA(poly dimethylaminoethyl methacrylate), PDEAEA(poly diethylaminoethyl acrylate), PDMAEA(poly dimethylaminoethyl acrylate) 및 이들의 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고분자-실리카 나노복합체의 제조방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 완충용액은 인산 완충용액인 것을 특징으로 하는 고분자-실리카 나노복합체의 제조방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 실리카 전구체는 테트라알킬 오르쏘실리케이트인 것을 특징으로 하는 고분자-실리카 나노복합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 온화한 조건의 수용액에서 간단한 공정에 의해 단분산성의 안정한 고분자-실리카 나노복합체를 제조

하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 무기 나노입자와 유기물질의 복합체인 유·무기 복합체는 서로 다른 물리·화학적 특성을 갖는 무기 나노입자와 유기물질의 조합에 의해 각각의 소재가 갖는 장점이 취합된 새로운 기능성 소재로서 광범위한 분야에 적용이 가능하기 때문에 많은 주목을 받고 있다. 예를 들면, 다양한 기능기(functional group)를 도입할 수 있고 가공성이 우수한 유기물질의 장점과 기계적 강도, 내열성과 다양한 물질에 대한 내성을 갖는 무기물질의 장점을 동시에 발현할 수 있다. 유기물질로는 통상 고분자 물질이 사용되며, 무기물질로는 금속 또는 Si, Ge과 같은 반도체 물질을 포함한다.
- [0003] 유기 템플릿(organic template)을 사용하여 다양한 모양(morphology)을 갖는 유·무기 복합체를 합성하는 것은 광학적, 촉매 화학적인 부분에서 큰 경쟁력을 발휘할 수 있기 때문에 많은 각광을 받고 있다. 유기 템플릿을 사용하여 유·무기 복합체를 합성하는 방법에는 크게 'grafting to approach' 와 'grafting from approach' 두가지 방법으로 나뉜다.
- [0004] 첫째, grafting to approach는 미리 제조된 무기 나노입자를 유기물질과 혼합하여 복합체를 제조하는 것으로, 무기 나노입자가 유기 템플릿의 표면에 정전기적 인력이나, 소수성 상호작용에 의해 부착되어 진다. 이러한 방법은 추가적으로 무기 나노입자를 제조하는 공정을 필요로 할 뿐 아니라, 유기물질과의 혼합과정에서 나노입자의 응집 및 침전이 일어나며, 과량의 무기 나노입자가 사용되어야 하는 단점이 있다.
- [0005] 둘째, grafting from approach는 무기 나노입자를 유기 템플릿 표면에서 성장시키는 방법으로, 무기 나노입자와 유기 템플릿 간의 직접적인 결합을 유도하기 때문에 안정적인 복합체를 형성한다. 기존의 grafting from approach 방법은 유기 템플릿의 제조가 선행되어야 하며, 유기 템플릿의 표면 개질을 통하여 촉매 분자에 의한 무기 입자와의 반응을 유도하거나, 무기 입자와의 반응을 효과적으로 진행할 수 있도록 촉매 분자와 유기 템플릿 간의 직접적인 결합을 통하여 지엽적으로 촉매 농도를 증가시켜 무기 입자의 표면 성장을 유도하여야 한다. 따라서 많은 단계의 반응을 거쳐야 하므로 공정이 복잡할 뿐만 아니라, 높은 촉매 농도를 요구하고 더 나아가 분자 단위의 물질이동을 유도해야하기 때문에 안정적으로 유·무기 복합체를 합성할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 또한 통상 유기 템플레이트의 제조 시에는 유기용매를 사용하며, 강산 또는 강염기 촉매를 사용하여 무기 복합체를 합성하므로 추가적인 후처리 과정을 수반할 뿐만 아니라, 사용된 용매와 촉매의 종류에 따라 정제 과정을 거쳐야 한다.
- [0006] 한편, 유·무기 복합체가 촉매에 적용되는 경우, 촉매의 효율은 담지되어 있는 상태, 즉 담지 상태의 입자크기 및 분포도에 의해 결정적으로 영향을 받는다. 구형은 물리적 특성 상 화학반응에서 접촉효율을 최대화시킬 수 있으며, 그 크기가 작을수록 단위 부피당 접촉 면적이 확대되어 반응속도와 효율을 높일 수 있는 장점이 있다. 따라서 유·무기 복합체 고유의 장점을 구현하기 위해서는 균일한 분포를 갖는 단분산성 유·무기 복합체 및 해당 복합체의 제조 시 크기를 조절할 수 있는 기술이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 등록특허 제10-0766748호
(특허문헌 0002) 특허출원 제10-2017-0019433

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 온화한 조건에서 간단한 공정에 의해 단분산성의 안정한 고분자-실리카 나노복합체를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 또한 본 발명은 생성되는 고분자-실리카 복합체의 크기를 간단하게 제어할 수 있는 고분자-실리카 나노복합체의 제조방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 (A) 완충용액(buffer solution)과 양이온성 아민계 고분자를 혼합하여 고분자 템플릿을 제조하는 단계; 및 (B) 상기 수용액에 실리카 전구체를 첨가하여 반응시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자-실리카 나노복합체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0011] 상기 (A) 단계는 양이온성 아민계 고분자를 이용한 고분자 템플릿을 제조하는 단계이다. (A) 단계에 형성된 고분자 템플릿은 아민기를 함유하고 있기 때문에 고분자 템플릿에서는 국부적으로 아민기의 농도가 증가된 상태이다. 따라서 (B) 단계에서 고분자 템플릿을 함유하는 혼합 용액에 실리카 전구체를 첨가하면 고분자 템플릿이 존재하는 영역에서 국부적으로 아민을 촉매로 한 전구체의 가수분해가 진행된다. 그 결과 형성된 나노입자가 고분자-실리카 나노복합체임을 EDS 분석을 통하여 확인하였다.
- [0012] 양이온성 아민계 고분자는 용액의 pH에 따라 음이온과의 정전기적 상호작용에 의해 이온 복합체 형태의 고분자 템플릿을 형성하므로, 상기 (A) 단계에서 용액의 pH를 조절하는 것에 의해 고분자 템플릿의 크기를 제어할 수 있으며, 그 결과 형성되는 고분자-실리카 나노복합체의 크기 역시 제어할 수 있다. 이때 용액의 pH는 6.0~9.0 인 것이 바람직하다. 용액의 pH가 너무 낮거나 높으면, 강산 또는 강염기의 용액 자체가 실리카 전구체의 가수분해를 야기하기 때문에 고분자-실리카 나노복합체가 형성되지 않고 실리카의 응집이 일어날 수 있다. 또한 강산과 강염기를 사용하는 경우 중화 및 정제를 포함한 후처리 공정을 거쳐야 하므로, 고분자-실리카 나노복합체의 제조공정이 복잡하게 된다.
- [0013] 상기 양이온성 아민계 고분자는 예를 들어, PAH(poly allyamine), PDDA(poly diallyldimethylamine), PDMAEMA(poly dimethylaminoethyl methacrylate), PDEAEA(poly diethylaminoethyl acrylate), PDMAEA(poly dimethylaminoethyl acrylate) 및 이들의 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 상기 고분자의 염은 예를 들어, PAH가 폴리 알릴아민 그 자체이거나, 폴리 알릴아민·HCl의 형태로 사용될 수 있음을 의미한다. 본 발명에서 상기 양이온성 아민계 고분자는 아민기에 의해 국부적인 촉매농도를 증가시켜 실리카 전구체를 가수분해하는 것에 의해 고분자-실리카 나노복합체가 제조되도록 하는 것이기 때문에, 아민기를 포함하는 상기 고분자들은 모두 적용이 가능하다.
- [0014] 본 발명에서 양이온성 아민계 고분자는 pH에 의해 고분자 템플릿의 크기가 좌우되기 때문에 용액의 pH가 일정하게 유지되어야만 단분산성 고분자-실리카 나노입자를 형성할 수 있다. 이에 용액의 pH가 일정하게 유지될 수 있도록 상기 (A) 단계에서 완충용액을 사용하는데, 완충용액은 통상의 정의와 같이 공통이온 효과에 의해 산이나 염기에 의해서 pH가 크게 변하지 않는 용액을 의미한다. 따라서 상기 완충용액은 종래기술에서 pH 완충용액으로 사용되는 어떠한 것을 사용하여도 무방하다. 하기 실시예에서는 인산 완충용액을 사용하였으나, 탄산 완충용액이나 초산 완충용액과 같이 다른 종류의 완충용액을 사용할 수도 있음은 당연하다.
- [0015] 상기 실리카 전구체는 아민 촉매에 의해 가수분해되어 실리카를 형성할 수 있는 것으로서, 예를 들면 테트라알킬 오르쏘실리케이트일 수 있다. 이때 알킬기는 C1~C3의 저급 알킬기인 것이 바람직하다.
- [0016] 전술한 바와 같이 본 발명에 의하면 별도로 고분자 템플릿을 분리하지 않고 *in-situ*로 실리카 전구체와 반응하는 것에 의해 고분자-실리카 나노복합체를 제조할 수 있다. 또한 제조된 고분자-실리카 나노복합체도 반응액으로부터 원심분리와 같은 방법에 의해 간편하게 분리할 수 있어, 복잡한 정제 공정을 필요로 하지 않는다.

발명의 효과

- [0017] 이상과 같이 본 발명의 고분자-실리카 나노복합체의 제조방법에 의하면 고분자 템플릿을 구성하는 아민계 고분자의 작용기인 아민기가 촉매로 작용하여 실리카 전구체로부터 고분자-실리카 나노복합체를 형성하므로, 고농도의 산이나 염기를 포함하지 않더라도 온화한 조건의 수용액에서 단순한 공정에 의해 고분자-실리카 나노복합체를 제조할 수 있다.
- [0018] 또한 본 발명의 고분자-실리카 나노복합체의 제조 시에는 고분자 템플릿으로 양이온성 고분자를 사용하므로 단순히 pH를 조절하는 것만으로 정전기적 상호작용을 이용하여 고분자 템플릿의 크기를 조절할 수 있으므로, 고분자-실리카 나노복합체의 크기를 간편하게 제어할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 pH에 따른 고분자 템플릿 용액의 사진.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 pH에 따른 고분자 템플릿 용액의 탁도를 나타낸 그래프.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 pH에 따른 고분자 템플릿의 크기를 보여주는 그래프.

도 4는 양이온성 고분자와 음이온의 이온 복합체로 이루어진 고분자 템플릿의 모식도.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 의해 pH에 따라 제조된 고분자-실리카 나노복합체의 SEM 이미지.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의해 pH에 따라 제조된 고분자-실리카 나노복합체의 크기를 보여주는 그래프.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 의해 제조된 고분자-실리카 나노복합체의 TEM 이미지 및 EDS 라인 스캐닝 결과를 보여주는 스펙트럼.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하 첨부된 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0021] [실시예]

[0022] 실시예 1 : 고분자 템플릿의 제조

[0023] 5.3 mM 농도의 NaH_2PO_4 수용액에 PAH(poly allylamine hydrochloride)를 1 mg/mL의 농도로 가하여 교반한 후, 0.1N NaOH 수용액을 사용하여 용액의 pH를 조절하는 것에 의해 용액의 pH별로 고분자 템플릿을 제조하였다. 도 1은 각 pH에서의 반응 용액의 사진으로 pH에 따라 탁도가 다른 것으로부터, 고분자 템플릿의 형성이 pH의 영향을 받는 것을 확인할 수 있다. 이를 정량적으로 확인하기 위하여 각 pH에서의 용액의 탁도를 660 nm에서의 흡광도로 정량하고, 그 결과를 도 2에 도시하였다. 이와 같은 용액의 탁도의 차이는 각 pH에서 형성된 고분자 템플릿의 크기와 연관되어 있을 것으로 추정하고, 이를 확인하기 위하여 pH의 용액에서 형성된 고분자 템플릿의 크기를 DLS(Dynamic light scattering) (ELSZ-2000Z, Otsuka, japan) 에 의해 분석하였다. 도 3은 3회의 실험에서 측정한 고분자 템플릿의 평균 직경을 pH별로 나타낸 그래프이다.

[0024] PAH가 pH에 따라 크기가 다른 템플릿을 형성하는 것은 pH에 따라 양이온성인 PAH와 음이온성인 인산(phosphate)기간의 정전기적 상호작용이 영향을 받기 때문이라고 사료된다. 이에 양이온성 고분자와 음이온의 이온 복합체로 이루어진 고분자 템플릿의 모식도를 도 4에 도시하였다.

[0025] 실시예 2 : 고분자-실리카 나노복합체의 제조

[0026] 실시예 1에서 pH별로 제조한 유기템플릿 용액에 각각 1M TMOS(Tetramethyl orthosilicate) 용액을 TMOS의 최종 농도가 0.1 M이 되도록 첨가하고, 상온에서 2시간동안 교반하였다.

[0027] 도 5는 pH에 따라 제조된 고분자-실리카 나노복합체의 SEM 이미지이며, 도 6은 이들의 직경을 측정하여 해당 pH에서의 고분자 템플릿의 크기와 함께 나타낸 그래프이다. 도 5와 도 6으로부터 pH가 증가할수록 고분자-실리카 나노복합체의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0028] 상기 방법에 의해 제조된 나노입자들이 고분자-실리카 복합체임을 확인하기 위하여 TEM 이미지 관측 및 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 맵핑을 실시하였다. 도 7은 해당 TEM 이미지와 EDS 라인 스캔에 대한 결과를 보여주는 스펙트럼이며, 하기 표 1은 그에 의한 라인 스캔 영역에서의 원소 분석 결과를 기재한 것이다.

표 1

원소	C	N	O	Si	P
wt%	41.44	5.42	27.67	23.25	2.20
at%	53.36	5.98	26.74	12.80	1.10

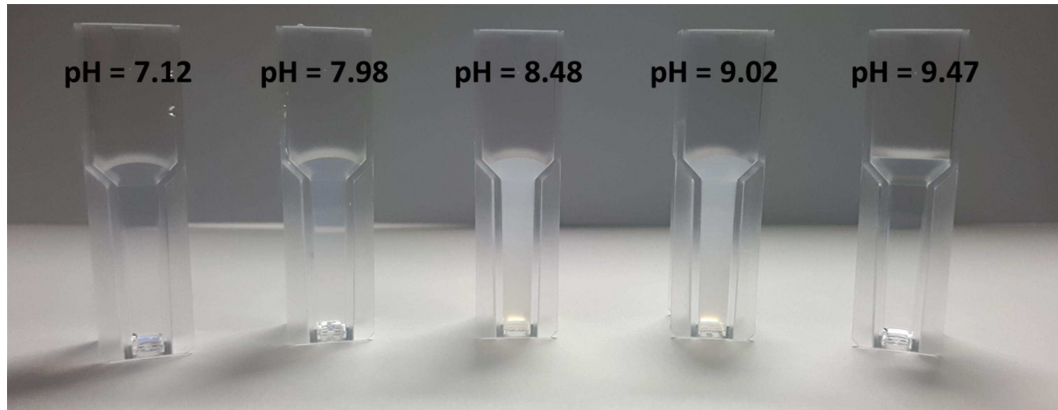
[0029]

[0030] 도 7에서 확인할 수 있듯이 나노입자에는 전 영역에 걸쳐 PAH의 구성성분인 C, N과 음이온 유래의 P 및 Si이 고

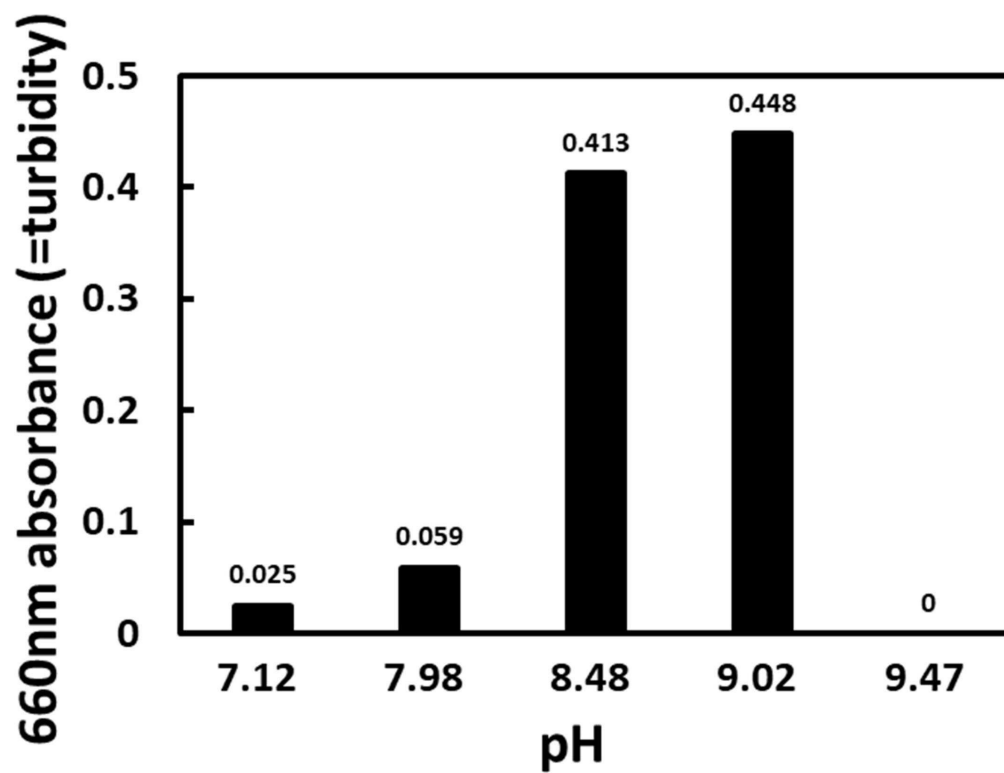
르게 분산되어 함유되어 있었다. 이는 나노입자가 PAH와 인산의 이온 복합체인 고분자 템플릿과 실리카의 복합체인 고분자-실리카 복합체임을 증빙한다.

도면

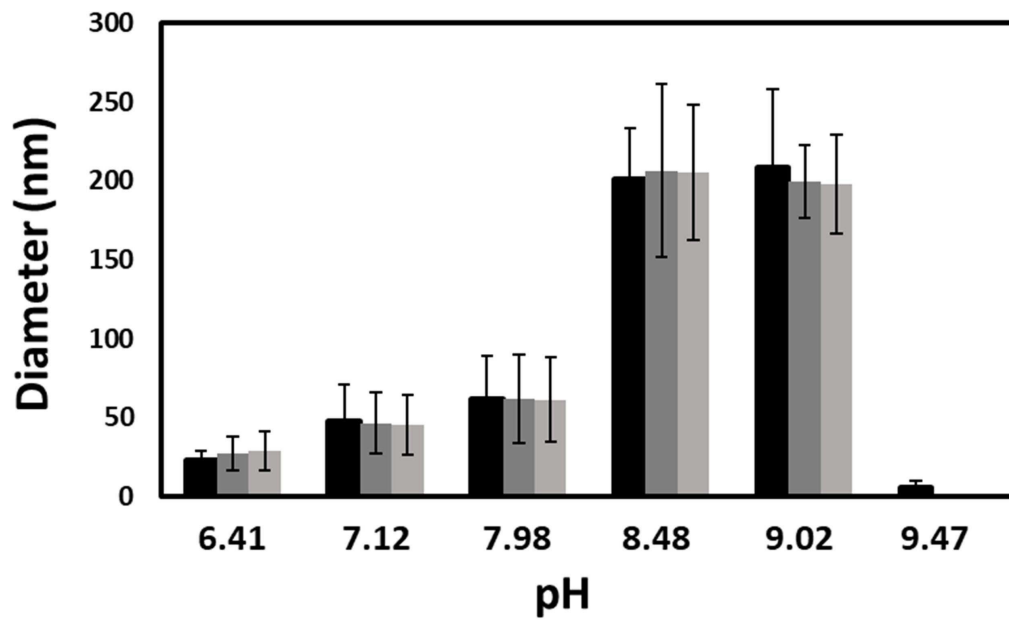
도면1



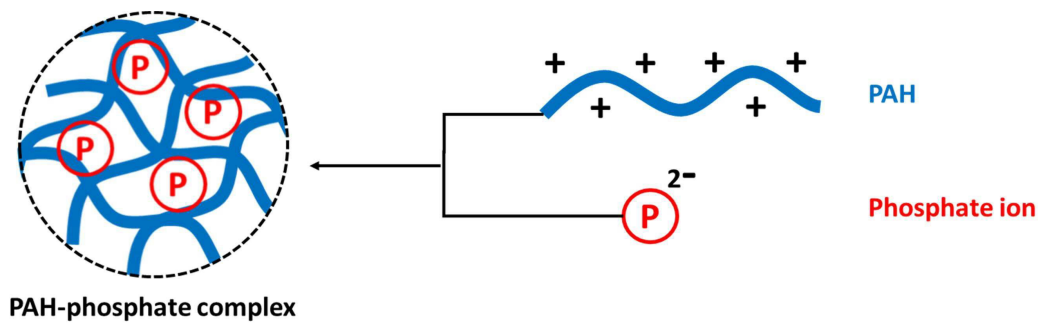
도면2



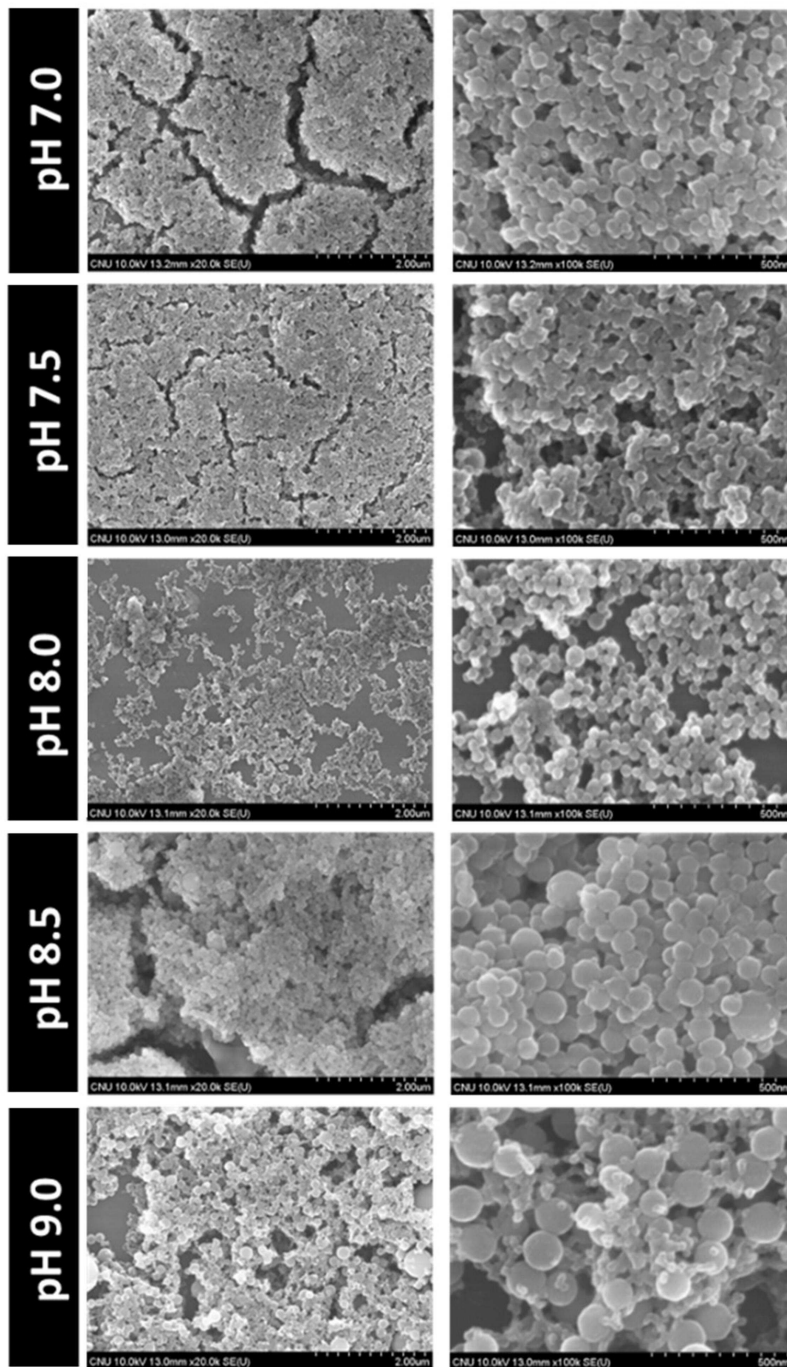
도면3



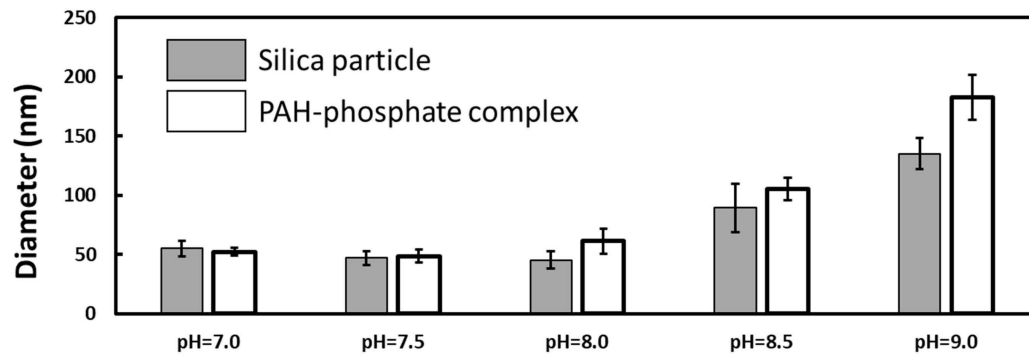
도면4



도면5



도면6



도면7

