



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0093406
(43) 공개일자 2018년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 3/12 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
C08F 20/18 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08L 33/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 3/128 (2013.01)
B01J 37/0201 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0019433

(22) 출원일자 2017년02월13일
심사청구일자 2017년02월13일

(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

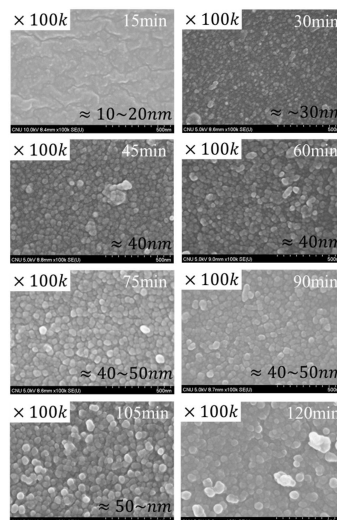
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 고분자-나노실리카 복합체 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 간단한 공정에 의해 고분자 템플릿에 단분산성의 나노실리카 입자를 균일하게 성장시키는 것에 의해 안정한 고분자-나노실리카 복합체를 제조하는 방법 및 그에 의해 생성되는 고분자-나노실리카 복합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 (A) 트리알콕시실릴알킬 메타아크릴레이트를 포함하는 고분자 모노머를 광중합하여 고분자 마이크로입자를 제조하는 단계; (B) 상기 고분자 마이크로입자의 트리알콕시실릴기를 가수분해 하는 단계; 및 (C) 상기 가수분해된 고분자 마이크로입자에 테트라알킬 오르쏘실리케이트를 가하여 고분자 표면에 구형의 나노실리카입자를 성장시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자-나노실리카 복합체의 제조방법 및 그에 의해 생성되는 고분자-나노실리카 복합체에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C08F 20/18 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08L 33/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 트리알콕시실릴알킬 메타아크릴레이트를 포함하는 고분자 모노머를 광중합하여 고분자 마이크로입자를 제조하는 단계;

(B) 상기 고분자 마이크로입자의 트리알콕시실릴기를 가수분해 하는 단계; 및

(C) 상기 가수분해된 고분자 마이크로입자에 테트라알킬 오르쏘실리케이트를 가하여 고분자 표면에 구형의 나노실리카 입자를 성장시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자-나노실리카 복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 마이크로입자는 미세유체장비 또는 복제몰드를 사용하여 제조하는 것을 특징으로 하는 고분자-나노실리카 복합체의 제조방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 고분자-나노실리카 복합체는 단분산성 입자인 것을 특징으로 하는 고분자-나노실리카 복합체의 제조방법.

청구항 4

마이크로크기의 고분자 코어의 표면에 나노구 형태의 실리카 입자가 성장되어 있는 것을 특징으로 하는 고분자-나노실리카 복합체.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 고분자-나노실리카 복합체에서 고분자 코어의 크기는 50~1000 μm 인 것을 특징으로 하는 고분자-나노실리카 복합체.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 나노구 형태의 실리카 입자는 10~100nm인 것을 특징으로 하는 고분자-나노실리카 복합체.

청구항 7

제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 고분자-나노실리카 복합체에 촉매를 담지시킨 것을 특징으로 하는 촉매

복합체.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 간단한 공정에 의해 고분자 템플릿에 단분산성의 나노실리카 입자를 균일하게 성장시키는 것에 의해 안정한 고분자-나노실리카 복합체를 제조하는 방법 및 그에 의해 생성되는 고분자-나노실리카 복합체에 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' 두 가지 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 부착되어진다. 이러한 방법은 추가적으로 무기 나노입자를 제조하는 공정을 필요로 할 뿐 아니라, 유기물질과의 혼합과정에서 나노입자의 응집 및 침전이 일어날 뿐 아니라 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 유도해야 하기 때문에 안정적으로 유·무기 복합체를 합성할 수 없다는 단점을 가지고 있다.
- [0006] 유·무기 복합체가 촉매에 적용되는 경우, 촉매의 효율은 담지되어 있는 상태, 즉 담지 상태의 입자크기 및 분포도에 의해 결정적으로 영향을 받는다. 구형은 물리적 특성상 화학반응에서 접촉효율을 최대화시킬 수 있으며, 그 크기가 작을수록 단위 부피당 접촉 면적이 확대되어 반응속도와 효율을 높일 수 있는 장점이 있다. 따라서 나노 크기의 무기입자가 유기물에 결합되어 형성된 구형의 단분산성 유·무기 복합체는 구형이 갖는 물리적인 장점과 나노 크기의 장점을 최대한 이용할 수 있으며 단분산성으로 인한 균일한 분포를 갖는 것과 함께 추가로 전술한 유·무기 복합체 고유의 장점을 구현할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 등록특허 제10-0766748호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 간단한 공정에 의해 단분산성의 안정한 고분자-나노실리카 복합체를 제조하는 방법을 제공하는 것을

목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 고분자의 표면에 나노실리카 입자가 안정하게 성장된 고분자-나노실리카 복합체를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고분자-나노실리카 복합체를 이용한 촉매 복합체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 (A) 트리알콕시실릴알킬 메타아크릴레이트를 포함하는 고분자 모노머를 광중합하여 고분자 마이크로입자를 제조하는 단계; (B) 상기 고분자 마이크로입자의 트리알콕시실릴기를 가수분해 하는 단계; 및 (C) 상기 가수분해된 고분자 마이크로입자에 테트라알킬 오르쏘실리케이트를 가하여 고분자 표면에 구형의 나노실리카입자를 성장시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자-나노실리카 복합체의 제조방법에 관한 것이다.

[0012] 상기 (A) 단계는 표면에 실리카 나노입자가 성장되는 고분자 템플릿으로 사용되는 고분자 마이크로입자를 제조하는 단계이다. 트리알콕시실릴알킬 메타아크릴레이트는 광중합이 가능한 메타아크릴레이트 부분($-C(=O)C(CH_3)=CH_2$)을 포함하고 있는 것과 동시에 추후 실란반응에 의해 실리카 입자의 성장이 가능한 트리알콕시실릴기를 동시에 포함하고 있다. 따라서 본 단계에서 광중합에 의해 생성되는 고분자 마이크로 입자의 표면에 노출되는 트리알콕시 실릴기는 추후 실리카 나노입자의 성장에 대한 시드로 작용한다. 상기 트리알콕시실릴알킬 메타아크릴레이트에서 알콕시기와 알킬기는 각각 C1~C5의 알콕시기와 C1~C5의 알킬기일 수 있다. 광중합 반응에 참여하는 부분은 메타아크릴레이트 부분이므로 알콕시기와 알킬기의 종류에 무관하게 광중합이 가능함은 당연하다. 본 단계에서 제조되는 고분자 마이크로입자는 트리알콕시실릴알킬 메타아크릴레이트 만의 중합으로 이루어질 수도 있으며, 다른 고분자 모노머와의 공중합체일 수도 있다. 하기 실시예에서는 아크릴레이트와의 공중합체를 예시하였으나, 이에 한정되는 것이 아니며 광조사에 의해 메타아크릴레이트와의 공중합이 가능한 고분자 모노머라면 어느 것이어도 무관하다. 공중합에 사용되는 아크릴레이트계 고분자 모노머의 예로는, 실시예에서 사용한 ETPTA(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate)와 DDDMA(1,10-Decanediol dimethacrylate) 이외에도 TMPTA(Trimethylolpropane triacrylate)와 HDODA(1,6-Hexanediol diacrylate)를 들 수 있다. 구체적인 광중합 및 공중합의 조건은 당업자라면 종래기술을 참조하여 용이하게 최적의 조건을 선택하여 사용할 수 있을 것이므로 구체적인 기술은 생략한다.

[0013] 본 단계의 고분자 마이크로입자의 제조 시에는 미세유체장비 또는 복제몰드를 사용하여 제조하는 경우 단분산성의 고분자 마이크로입자를 간단하게 광중합 할 수 있다. 예를 들면 하기 실시예에 기재된 바와 같이 트리알콕시실릴알킬 메타아크릴레이트를 포함하는 고분자 모노머를 분산상으로, 상기 분산상과 혼합되지 않는 액체를 연속상으로 미세유체장비에 연속적으로 주입하면서 연속상 중 분산상의 액적을 형성시키고 이를 광조사에 의해 광중합하여 고분자 마이크로입자를 제조할 수 있다. 본 발명에 의하면 입자의 크기가 균일한 단분산성의 고분자 마이크로입자를 제조할 수 있으며, 연속상과 분산상의 속도를 조절하는 것에 의해 제조되는 고분자 마이크로입자의 크기를 제어하는 것이 가능하다. 또 다른 예로 고분자 마이크로입자의 제조에 사용되는 복제몰드 방법을 사용하여 마이크로입자를 제조하는 경우 구형 이외에도 다양한 형상의 고분자 마이크로입자를 제조할 수 있다. 복제몰드를 사용한 다양한 형상의 마이크로입자의 제조방법에 대해서는 종래기술에 의해 다양한 방법들이 알려져 있으므로 이에 대한 구체적인 설명은 생략한다.

[0014] 상기 (A) 단계에서 고분자 마이크로입자가 제조되면, (B) 단계에서 고분자 마이크로입자의 표면의 실리카 입자를 성장시키기 위해 트리알콕시실릴알킬기를 가수분해하여 트리하이드록시실릴알킬기로 변환시킨다. 트리알콕시실릴알킬기의 트리하이드록시실릴알킬기로의 가수분해는 이미 알려진 종래 여러 가지 반응 조건 중 하나를 사용할 수 있으며, 하기 실시예에서는 암모니아수를 이용한 가수분해를 예시하였으나 이에 한정되는 것이 아님은 당연하다.

[0015] 가수분해가 완료되면, (C) 단계에서 상기 용액에 테트라알킬 오르쏘실리케이트를 가하여 고분자 표면에 구형의 나노실리카 입자를 성장시킨다. 본 단계에서는 (B) 단계의 가수분해에 의해 고분자 마이크로입자의 표면에 노출된 트리하이드록시실릴알킬기가 시드로 작용하여 나노구 형태의 실리카입자가 성장하게 된다.

[0016] 상기 방법에 의하면 단분산성의 고분자 마이크로입자에 균일한 크기의 나노구 형상을 갖는 나노실리카 입자가 성장되어 있는 것으로 단분산성의 고분자-나노실리카 복합체를 제조할 수 있다.

[0017] 본 발명은 또한 마이크로크기의 고분자 코어의 표면에 나노구 형태의 실리카 입자가 성장되어 있는 것을 특징으

로 하는 고분자-나노실리카 복합체에 관한 것이다.

[0018] 본 발명의 고분자-나노실리카 복합체는 고분자 코어의 표면에 나노구 형태의 실리카 입자가 성장되어 있는 것으로, 전체적인 고분자-나노실리카 복합체의 형상은 고분자 코어의 형상을 반영하게 된다. 예를 들면, 고분자 코어가 마이크로 스피어인 경우에는 전체 복합체의 형상 역시 마이크로 스피어의 구조를 가지며, 고분자 코어가 육각기둥 형상이라면 고분자-나노실리카 복합체 역시 육각기둥 형상을 갖는다.

[0019] 이러한 고분자-나노실리카 복합체 중 고분자 코어의 크기는 50~1000 μ m인 것이 바람직하다. 고분자 코어의 크기가 너무 작으면 표면에 나노실리카가 성장되는데 제한이 있으며, 고분자 코어의 크기가 너무 크면 복합체의 단위 표면적 당 나노실리카의 표면적이 작기 때문에 고분자-나노실리카 복합체의 유용성이 저하된다.

[0020] 상기 고분자-나노실리카 표면에 성장된 실리카 입자의 크기는 10~100nm이며, 더욱 바람직하게는 30~60nm이다.

[0021] 본 발명의 고분자-나노실리카 복합체는 촉매를 담지하는 담지체로 사용할 수 있어, 고분자-나노실리카 복합체에 촉매를 담지시킨 후 촉매 복합체로 이용할 수 있다. 예를 들면, 고분자-나노실리카 복합체를 촉매를 포함한 용액에 함침시킨 후 이를 수득하고 건조할 수 있다. 담지할 수 있는 촉매로는 Pd, Pt, Ag, Ru과 같은 귀금속이나 Ni, Co, Mn과 같은 전이금속을 포함한 금속 촉매를 예로 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 촉매 복합체에는 나노구 형태의 실리카 입자에 촉매가 고르게 분산시킬 수 있어 촉매활성을 극대화할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 이상과 같이 본 발명의 제조방법에 의하면 간단한 공정에 의해 고분자 표면에 나노구 형태의 실리카 입자가 안정하게 결합되어 있는 단분산성의 고분자-나노실리카 복합체를 용이하게 제조할 수 있다.

[0023] 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 고분자-나노실리카 복합체는 단분산성의 입자로 나노구 형태의 크기와 형상이 균일한 실리카 입자가 고분자의 표면을 덮고 있어 표면적이 극대화될 수 있어 촉매를 담지시킬 경우 촉매활성이 우수한 촉매 복합체로서 효율적으로 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 미세유체장치에서 고분자 템플릿을 제조하는 과정을 보여주는 모식도와 이에 의해 제조된 고분자 템플릿의 광학 현미경 이미지.

도 2와 도 3은 시간의 경과에 따라 고분자 템플릿의 표면에 나노구 형상의 실리카 입자가 성장하는 것을 보여주는 FE-SEM 이미지.

도 4와 도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 고분자-나노실리카 복합체의 SEM 이미지.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 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.

[0026] [실시예]

[0027] 실시예 1 : 고분자 템플릿의 제조

[0028] 통상의 소프트 식각법(soft lithography)에 의해 도 1과 같은 연속상(continous phase) 주입구, 분산상(dispersed phase) 주입구, 배출구 및 각 주입구와 연결된 미세유로가 교차하는 하나의 T-정선, T-정선으로부터 배출구로 연결된 반응용 미세유로를 갖는 미세유체장치를 제작하였다. 각 주입구에서 T-junction까지의 미세유로의 넓이는 50 μ m, 반응용 미세유로의 넓이는 200 μ m였으며, 미세유로의 높이는 90 μ m였다.

[0029] 상기 미세유체장치의 분산상 주입구를 통해 70 vol% ethoxylated trimethylolpropane triacrylate(ETPTA) 또는 DDDMA(1,10-Decanediol dimethacrylate)와 25 vol% 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate(TMSPM) 및 5 vol% darocurr 1173 혼합한 혼합물을 6 μ l/min의 속도로 주입하였다.

[0030] 연속상 주입구로는 PVA가 3중량% 혼합된 증류수를 30 μ l/min의 속도로 주입하였다.

[0031] 반응용 미세유로 내에서 분산상의 액적이 안정적으로 형성되면, UV필터(11000v2: UV, Chroma)가 장착된 100 W HBO 수은램프(OSRAM)를 이용하여 자외선을 조사하여 광중합되도록 하였다. 배출구를 통해 수득된 미소구체를 원심분리에 의해 분리하여 유기 템플릿을 수득하였다.

[0032] 실시예 2 : 유기-나노실리카 복합체의 제조

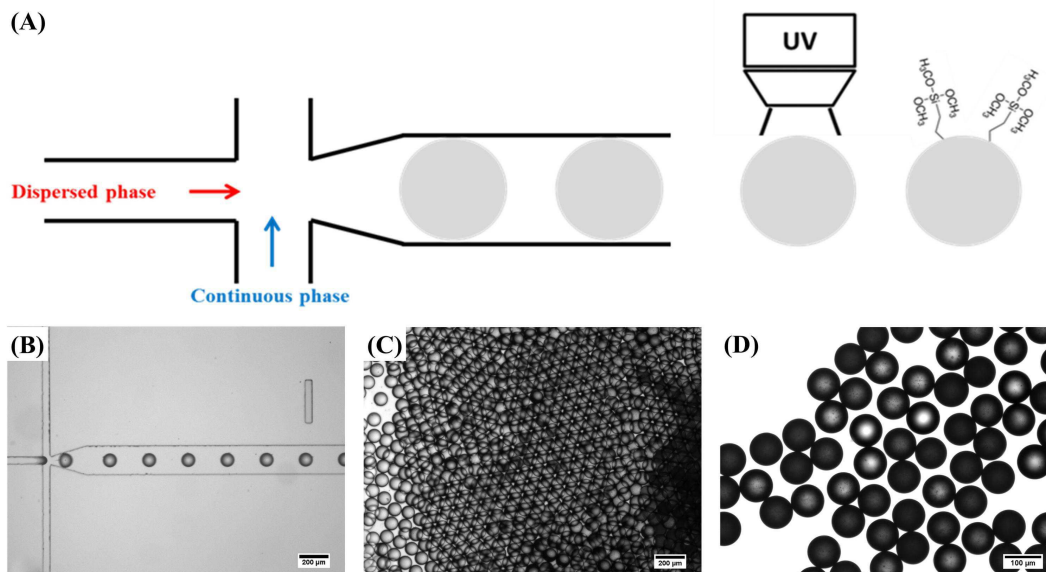
[0033] 실시예 1에서 얻은 30mg의 유기 템플릿에 16.5%(v/v) NH_4OH 를 포함한 에탄올 1ml를 넣고 상온(20°C)에서 30분간 교반하여 가수분해시켰다. 이후 0.05ml의 Tetraethyl orthosilicate(TEOS)가 포함된 에탄올 용액 1ml을 넣고 추가적으로 2시간 동안 교반하였다. 교반 중 시간의 경과에 따른 고분자 템플릿 표면에서의 실리카 입자의 성장을 장방출 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 사용하여 관측하였다.

[0034] 도 2와 도 3은 각각 TMSPM과 ETPT 또는 DDDMA를 공중합한 유기 템플릿을 사용하여 실리카 입자를 성장시킨 유기-나노실리카 복합체의 FE-SEM 표면 이미지이다. 도 2와 도 3에서 확인할 수 있듯이, 15분 후 10~20nm 정도의 크기로 실리카 입자가 분산되어 있는 것이 관측되며, 시간이 경과함에 따라 점차 실리카 입자의 입경이 증가하며, 구형으로 조밀하게 성장하여 고분자 템플릿의 표면을 덮는 것을 확인할 수 있었다.

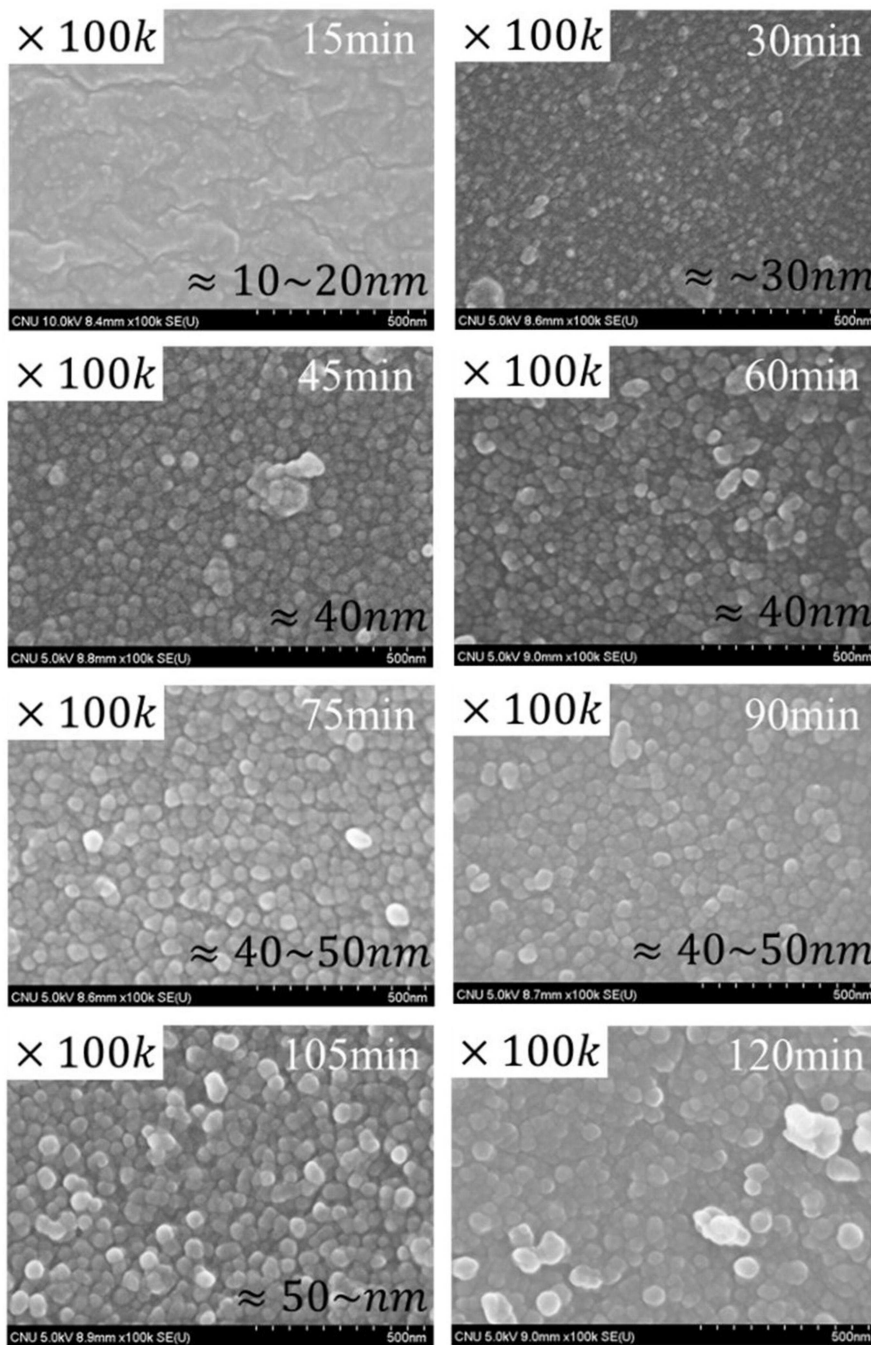
[0035] 도 4와 도 5는 고분자-나노실리카 복합체의 전체 구조를 확인할 수 있는 저해상도 주사전자현미경 이미지로, 각각 TMSPM과 ETPT 또는 DDDMA를 공중합한 유기 템플릿을 사용하여 실리카 입자를 성장시킨 유기-나노실리카 복합체에 대한 것이다. 도 4와 도 5의 유기-나노실리카 복합체는 각각 입경 약 $60\mu\text{m}$ 와 $90\mu\text{m}$ 의 단분산성 미소구체 형상을 갖는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 실시예에 의해 제조된 고분자-나노실리카 복합체는 마이크로 단위 직경의 단분산성 미소구체 표면에 나노크기의 실리카 입자가 조밀하게 성장되어 있음을 확인할 수 있었다.

도면

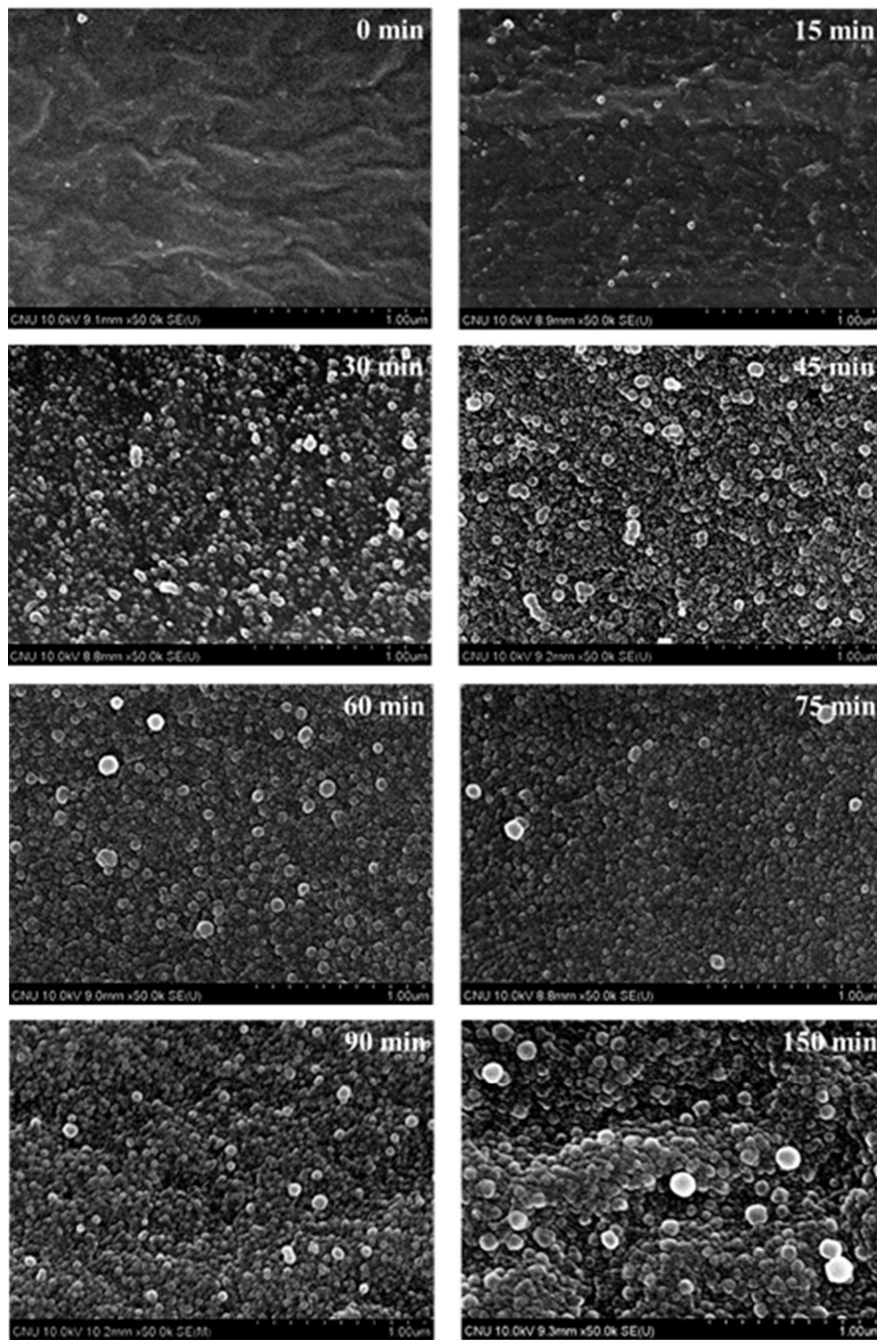
도면1



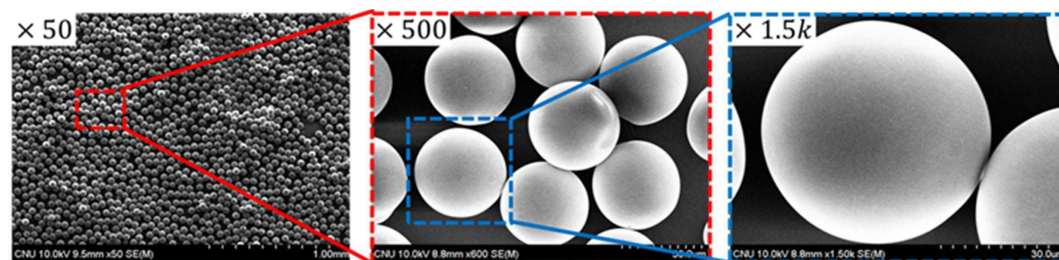
도면2



도면3



도면4



도면5

