

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2011-0101588 2011년09월16일
(51)	Int. Cl.	(71)	출원인
	<i>B82B 3/00</i> (2006.01) <i>C08F 20/44</i> (2006.01) <i>C08F 2/38</i> (2006.01)		인하대학교 산학협력단 인천 남구 용현동 253 인하대학교
(21)	출원번호	(72)	발명자
(22)	출원일자		육지호
	심사청구일자		서울특별시 강서구 등촌2동 현대아이파크 아파트 120동 1203호
			전현정
			서울특별시 강서구 화곡6동 롯데3차아파트 101동 901호
			(뒷면에 계속)
		(74)	대리인
			김홍균

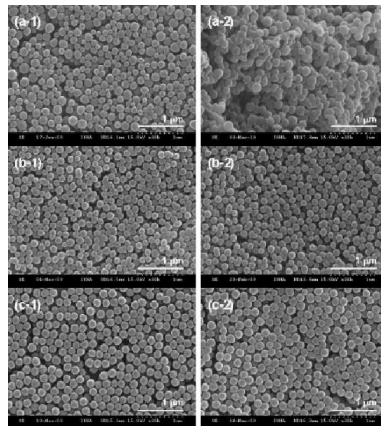
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 *N*-비닐피롤리돈(VP)을 벌크 코발트-매개 라디칼 중합(CMRP)시켜 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체 [PVP-Co(acac)₂]를 제조하는 단계; 및 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체 [PVP-Co(acac)₂]와 아크릴로니트릴(아크릴로니트릴)을 물에서 분산중합시켜 폴리아크릴로니트릴 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도6



(72) 발명자

이경민

제주특별자치도 제주시 연동 310-29 세기빌라 나동
401호

윤민지

경기도 안산시 단원구 고잔2동 라성빌라 103동 20
6호

특허청구의 범위

청구항 1

N-비닐피롤리돈(VP)을 벌크 코발트-매개 라디칼 중합(CMRP)시켜 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체[PVP-Co(acac)₂]를 제조하는 단계; 및 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체[PVP-Co(acac)₂]와 아크릴로니트릴(AN)을 물에서 분산중합시켜 폴리아크릴로니트릴 나노입자를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체[PVP-Co(acac)₂]는 *N*-비닐피롤리돈/2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)/코발트(II) 아세틸아세토네이트의 첨가율을 100~400/8/1로 하여 제조되는 것을 특징으로 하는 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체[PVP-Co(acac)₂]의 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 사슬이 폴리아크릴로니트릴입자에 헤어 형태로 결합되는 것을 특징으로 하는 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 제조방법.

청구항 4

폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체[PVP-Co(acac)₂]의 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 사슬이 폴리아크릴로니트릴 입자에 헤어 형태로 결합된 것을 특징으로 하는 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 하나의 항에 의하여 제조된 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 표면에 은 나노입자로 코팅처리한 것을 특징으로 하는 은 나노입자가 코팅된 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 제조방법에 관한 것으로서, 상세하게는 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체의 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 사슬이 폴리아크릴로니트릴 입자에 헤어(hair) 형태로 결합된 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 나노입자는 산업상 다양한 용도에서 폭넓게 사용되고 있으며, 그 중에서도 입자 형상이 구형이고 입도 분포가 좁은 고분자 나노입자는 그 가공성, 유동성, 표면 물성의 양호함 때문에 필터, 분리막, 분산제, 분체도장, 수지 개질제, 코팅제 등의 용도로 널리 사용되고 있다.

[0003] 폴리아크릴로니트릴 나노입자는 효소고정화, 색소화, 분리공정 및 탄소원(carbon source) 분야에서 잠재적인 응용성을 가지고 있다. 지금까지 단분산의 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자를 제조하기 위하여 분산중합(dispersion polymerization), 미니에멀전 중합(miniemulsion polymerization) 및 분산/에멀전 중합법과 같은 다양한 중합기술이 사용되어 왔다. 그러나 아크릴로니트릴의 미니에멀전이나 분산/에멀전 중합법에 의해 얻어진 폴리아크릴로니트릴 나노입자는 일부 결정구조를 가지며 찌그러진 형태를 나타냈다. 또한, 폴리스티렌-*b*-폴리(1,1-디하이드로퍼플루오르옥틸 아세틸레이트)의 블록 공중합체 안정제를 사용하여 초임계 이산화탄소 내에서 아크릴로니트릴의 분산중합법에 의하여 제조된 폴리아크릴로니트릴 나노입자 역시 찌그러진 모양을 갖는 것으로 나타났다[Macromolecules, Vol. 33, P.1565 ~ 1569 (2000)]. 폴리아크릴로니트릴은 아크릴로니트릴에 불용성이

기 때문에 이러한 중합 공정 중에 아크릴로니트릴에 팽윤된 폴리아크릴로니트릴 입자를 형성하는 것이 어렵다. 따라서 폴리아크릴로니트릴 사슬들은 핵화된 폴리아크릴로니트릴 입자들로 침전되고 결정화되어, 일부 결정구조를 가지며 입도분포가 넓은 폴리아크릴로니트릴 입자를 형성한다. 다양한 중합방법이 시도되었지만, 폴리디메틸실록산-*g*-피롤리돈카르복실산(Monasil PCA)을 안정제로 사용하고, 압착된 액체 디메틸에테르를 용매로 한 분산중합에 의해서 평균 입경 350-500 nm인 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 입자가 제조되었다. 그러나 압착 디메틸에테르 용매를 사용하여 폴리아크릴로니트릴입자를 제조하는 방법은 가압을 위한 반응장비가 필요하고, 물보다 환경친화적이지 않다는 단점이 있다[*Colloid Polym. Sci.*, Vol. 287, P179 ~ 188 (2009)].

[0004] 이에 본 발명자들은 수성계에서 입도분포가 균일하고 구형의 폴리아크릴로니트릴 나노입자를 제조하기 위하여, 고분자 가역적 부가-쪼개짐 사슬 이동제(Reversible addition-fragmentation chain transfer agent, RAFT agent)인 폴리(에틸렌 옥사이드)-*b*-폴리아크릴로니트릴을 사용하여 수상 분산매에서 아크릴로니트릴의 분산중합을 연구하였다. 그러나 입체 안정제(steric stabilizer)로서의 헤어리(hairy) 폴리(에틸렌 옥사이드) 사슬의 안정화 효과가 낮기 때문에 제조된 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 입도 분포가 넓고 찌그러진 모양을 나타낸다는 단점이 있었다.

[0005] 이에 본 발명자들은 마크로개시제(macroiinitiator) 및 입체안정제로서 분자량 및 분자량 분포가 조절된 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체를 사용하고, 수상 분산매에서 아크릴로니트릴을 분산중합하여 입도분포가 균일하고 구형의 폴리아크릴로니트릴 나노입자를 성공적으로 합성하고, 본 발명을 완성하였다. 따라서 본 발명은 액체 디메틸에테르를 사용하는 경우에 비하여 보다 환경 친화적이며, 제조된 입자의 크기도 2배 이하로 작고 균일하며, 폴리아크릴로니트릴 나노입자를 안정화시킬 수 있는 헤어가 입자 표면에 달려있다는 장점이 있다. 또한 본 발명의 폴리아크릴로니트릴 나노입자는 은 나노입자로 코팅될 수 있다. 은(Ag)은 항균활성이 뛰어나고 인체에 무독성, 무자극성이며 화학적으로 내구성을 가지며 내열성이 우수하여, SiO₂, TiO₂, ZnO계와 함께 대표적인 항균제로 사용되고 있다. 그러나 상기 은계를 포함한 금속 나노입자들은 일반적으로 응용 소재화시 쉽게 산화되어서 나노입자로서의 안정성과 분산성을 유지하기 어렵다. 따라서 안정성과 분산성을 향상시킨 은 나노입자에 대한 요구는 계속되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 분산중합법을 사용하여 입자 분포가 균일하고 구형의 폴리아크릴로니트릴 나노입자를 제조하는 신규의 방법을 제시하고자 한다. 구체적으로 본 발명은 마크로개시제(macroiinitiator) 및 입체안정제로서 분자량 및 분자량 분포가 조절된 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체[PVP-Co(acac)₂]를 사용하고, 수상 분산매에서 아크릴로니트릴을 분산중합하여 상기와 같은 목적을 달성한다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자에 은 나노입자를 코팅시켜 항균성을 향상시키고, 안정성을 향상시킨 은 나노입자가 코팅된 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 *N*-비닐피롤리돈을 벌크(bulk) 코발트-매개 라디칼 중합(CMRP)하여 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체[PVP-Co(acac)₂]를 제조하는 단계; 및 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체와 아크릴로니트릴을 물에서 분산중합하여 폴리아크릴로니트릴 나노입자를 제조하는 단계를 포함하는 입자 분포가 균일한 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0009] 본 발명은 또한 상기 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체는 *N*-비닐 피롤리돈/2,2'-아조비스 (4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(V-70)/코발트(II) 아세틸아세토네이트의 피드율을 100~400/8/1로 하여 제조되는 것을 특징으로 하는 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명은 또한 상기 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체의 폴리(*N*-비닐 피롤리돈) 사슬이 폴리아크릴로니트릴 나노입자에 헤어 형태로 결합되는 것을 특징으로 하는 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 제조방법 및 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 사슬이 폴리아크릴로니트릴 나노입자에 헤어 형태로 결합된 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자를 제공한다.

[0011] 본 발명은 또한 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 표면에 은 나노입자로 코팅된 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 제조방법 및 이를 이용한 은 나노입자가 코팅된 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자는 다음과 같은 효과를 갖는다.

[0013] 첫째, 본 발명에 따른 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 제조방법은 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체[PVP-Co(acac)₂]의 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 사슬이 폴리아크릴로니트릴 나노입자를 안정적으로 분산시키고 응집을 방지하는 보호막 역할을 하여 입도분포가 좁고 구형의 폴리아크릴로니트릴(PAN) 나노입자의 수득률을 높일 수 있다.

[0014] 둘째, 본 발명에 따른 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 제조방법은 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체의 탄소-코발트 결합의 균일 분해율이 종래 마크로아조개시제(macroazoinitiator)의 분해율 보다 높아 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 생산 효율을 높일 수 있다.

[0015] 셋째, 본 발명에 따른 은 나노가 코팅된 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자는 폴리(*N*-비닐피롤리돈)이 은 이온을 효과적으로 안정화시킴으로써 은 나노입자의 핵형성을 촉진시키고 응집을 방지하는 효과를 가지기 때문에 보다 안정화된 은 나노입자가 코팅된 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자를 얻을 수 있다.

[0016] 넷째, 본 발명에 따른 은 나노가 코팅된 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자는 항균성을 가지기 때문에 다양한 산업 분야에 항균 용도로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체[PVP-Co(acac)₂](Mn=14,000 g/mol)의 균일 분해율: 4-히드록시-2,2,6,6,-테트라메틸피페리딘-*N*-옥실(TEMPOL)에 의한 PVP 마크로라디컬의 소기(scavenge)를 나타내는 그래프이다.

도 2는 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체[PVP-Co(acac)₂]를 (a) Mn=8,000 g/mol, (b) Mn=14,000 g/mol, 및 (c) Mn=24,000 g/mol 50 중량% 사용하여 아크릴로니트릴을 분산중합하여 제조한 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 투과전자현미경 사진이다.

도 3은 폴리아크릴로니트릴 나노입자(PVP-*b*-PAN), 폴리(*N*-비닐피롤리돈), 그리고 폴리아크릴로니트릴의 수소 핵자기 공명 분광법(¹H NMR)에 의해 나타난 것이다.

도 4는 50 중량%의 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체[PVP-Co(acac)₂] (a) Mn=8,000 g/mol, (b) Mn=14,000 g/mol 및 (c) Mn=24,000 g/mol을 사용하여 아크릴로니트릴을 분산중합하여 제조한 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 광각 X 선 산란(WAXD) 패턴을 나타난 것이다.

도 5는 50 중량%의 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체[PVP-Co(acac)₂] (a) Mn=8,000 g/mol, (b) Mn=14,000 g/mol, 및 (c) Mn=24,000 g/mol을 사용하여 아크릴로니트릴을 분산중합하여 제조한 은 나노입자가 코팅된 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 투과전자현미경 이미지를 나타난 것이다.

도 6은 (a-1) 50중량% 및 (a-2) 100중량%의 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체[PVP-Co(acac)₂](Mn=8,000 g/mol), (b-1) 50중량% 및 (b-2) 100중량%의 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체(Mn=14,000 g/mol), 그리고 (c-1) 50중량% 및 (c-2) 100중량%의 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체(Mn=24,000 g/mol)를 사용하여 아크릴로니트릴을 분산중합하여 제조한 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 주사전자현미경 이미지를 나타난 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은 수성계에서 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체[PVP-Co(acac)₂]를 사용하여 아크릴로니트릴의 단분산 중합반응에 따른 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조방법은 *N*-비닐피롤리돈을 벌크(bulk) 코발트-매개 라디칼 중합(CMRP)하여 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체를 제

조하는 단계; 및 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체와 아크릴로니트릴을 물에서 분산중합시켜 폴리아크릴로니트릴 나노입자를 제조하는 단계를 포함한다.

[0019] 본 발명의 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체는 개시제로서 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(V-70)을, 조질제로서 코발트(II) 아세틸아세토네이트($\text{Co}(\text{acac})_2$)(이하, Co로 약칭한 경우도 있음)를 사용하여 20℃에서 5시간 동안 *N*-비닐피롤리돈의 벌크 코발트-매개 라디칼 중합(CMRP)으로 제조되었다. 코발트 매개 라디칼 중합(CMRP)은 *N*-비닐피롤리돈과 비닐아세테이트(VAc)와 같은 공액 모노머들의 제어된 중합을 달성하기에 가장 좋은 제어된 라디칼 중합 공정들 중 하나로 알려져 있다. 본 발명의 단분산 구형 폴리아크로니트릴 나노입자를 얻기 위해서는 $[\text{VP}]_0/[\text{V-70}]_0/[\text{Co}]_0$ 의 첨가율이 100~400/8/1 범위인 것이 바람직하며, 200~300/8/1이 더 바람직하다.

[0020] 본 발명의 제조방법으로 제조되는 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체는 단분산 구형 폴리아크로니트릴 나노입자를 제조하기 위해서 수평균분자량이 5,000 ~ 35,000 g/mol인 것이 바람직하며, 보다 바람직한 범위는 14,000 ~ 24,000 g/mol이다.

[0021] 본 발명에서 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체의 탄소-코발트(C-Co) 결합은 열활성화에 의해 균일하게 분해되어, 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 마크로라디칼(macroradicals)로 되어 아크릴로니트릴의 분산중합을 개시하게 된다. 즉, 온도를 올려 분산 중합을 시작하면 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체가 깨져서 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 마크로라디칼들이 생기고 이 라디칼이 폴리아크릴로니트릴을 중합을 개시하게 된다.

[0022] 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체에 기인한 보라색은 디에틸에테르를 사용하여 폴리머 회수 공정을 거친 후에는 초록색으로 변하였는데, 이는 디에틸에테르 함유 회수 용매에 있는 물의 배위에 기인한 것이다. 초록색의 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체는 물과 산소가 없는 안정한 상태에서 보관하고 사용하여야, 분산중합 시에 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 마크로라디칼의 생성을 보장할 수 있다.

[0023] 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체 중 탄소-코발트결합의 균일 분해는 피리딘, 물 및 디메틸설폭시드(DMSO)와 같은 전자공여성 화합물을 소량 첨가함에 따라 극적으로 증가되는 것으로 알려져 있으며, 이러한 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체 사슬에서 코발트 복합체의 프리 사이트의 전자-공여 화합물 배위는 탄소-코발트 결합력을 약화시킨다. 따라서 물과 배위를 형성한 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체 마크로개시제는 쉽게 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 마크로라디칼을 생성하는 것으로 여겨진다. 도 1은 50℃의 물에서 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체($\text{Mn}=14,000$ g/mol)의 균일 분해율을 보여주는 그래프이다. 372nm에서 흡광도(absorbance)를 측정한 결과, 시간이 지날수록 흡광도가 줄어드는 것을 알 수 있다. 이는 본 발명에서 사용된 라디칼 제거제인 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(TEMPOL)이 탄소-코발트 결합의 균일 분해로 생성되는 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 마크로라디칼에 의해 소비된 것을 의미한다. 이 결과에 따르면 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체는 메틸메타크릴레이트의 분산중합에 사용되는 폴리디메틸실록산 단위를 가지는 상업적으로 이용 가능한 마크로아조개시제(macroazoinitiator)의 분해율보다 약간 더 높은 분해율을 가지는 것을 알 수 있다.

[0024] 아크릴로니트릴의 분산중합은 폴리아크릴로니트릴 나노입자로 전환되도록 50℃ 물에서 24시간 동안 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체를 사용하여 실시하였다. 입도 분포가 균일하고 구형화된 폴리아크릴로니트릴 나노입자를 얻기 위해서는 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체 사용량을 아크릴로니트릴 단량체의 중량을 기준으로 하여 20 ~ 150 중량%로 사용하는 것이 바람직하다.

[0025] 마크로개시제인 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체의 탄소-코발트 결합이 균일 분해됨으로써 생성된 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 마크로라디칼은 짧은 시간 이내에 아크릴로니트릴의 중합을 개시하고, 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-*b*-폴리아크릴로니트릴 블록공중합체에서 폴리아크릴로니트릴의 사슬 길이가 증가하면 폴리아크릴로니트릴 성분이 물에 침전되어 자기조립(self-assembled)되어 미셀(micelle)을 형성하게 된다. 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 크기와 모폴로지는 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 마크로개시제들의 분자량과 농도에 따라 달라지며, 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 마크로개시제 사용량이 높아지면, 아크릴로니트릴 중합 속도가 매우 빨라져 미셀이 형성될 시간이 부족해지므로 입자의 균일도가 저하되고 입자의 응집이 발생할 수 있다.

[0026] 도 2는 50℃ 물에서 24시간 동안 50 중량%의 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체 마크로개시제들을 사용하여 제조된 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다. 도 2에 나타난 바와 같이 모든 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 표면에 많은 고분자 사슬 다발이 고정되어 있는 것을 확인할 수 있다. 폴리아크릴로니트릴 나노입자가 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-*b*-폴리아크릴로니트릴 미셀들로부터 형성되기 때문에 폴리(*N*-비닐피롤리돈)사슬들은 폴리아크릴로니트릴 나노입자에 연결되고, 투과전자현미경 분석에서 폴리머 다발들로

관찰되었다. 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 표면에 존재하는 폴리(*N*-비닐피롤리돈)은 수소 자기 공명 분광법(¹H NMR)에 의하여 3.4 ~ 3.9ppm에서 나타난 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 사슬의 메틴 그룹의 특성피크로 확인하였다(도 3). 수소 핵자기 공명 분광법에 의하여 확인한 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 단위는 5-7mol% 범위에 있었다. 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체 마크로개시제의 분자량이 증가함에 따라 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 표면에 존재하는 다발의 길이 역시 증가되었다. 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 헤어가 폴리아크릴로니트릴 나노입자를 안정적으로 분산시키고 응집을 방지하는 콜로이드 보호막 역할을 했을 것으로 생각된다. 투과전자현미경 이미지로 폴리아크릴로니트릴 나노입자가 일부 결정구조를 가지며 약간 찌그러진 모양임을 확인할 수 있다. 광각 X선 산란(WAXS) 측정법에 의하여 결정된 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 결정화도는 25-29% 였는데(도 4), 이 값은 미니에멀전 중합법으로 제조된 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 결정화도와 매우 근접하다.

[0027] 본 발명에 따라 제조된 단분산 구형 폴리아크릴로니트릴 나노입자는 표면을 은 나노입자로 코팅 처리할 수 있다. 은 이온은 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 헤어리 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 사슬에 배위되고, 수소화붕소나 트륨에 의하여 환원되어, 폴리아크릴로니트릴 나노입자 표면에 고정된 은 나노입자로 형성된다. 본 발명의 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 헤어리 폴리(*N*-비닐피롤리돈)은 은 이온을 효과적으로 안정화시키고 화학적 포텐셜을 감소시키는 것으로 알려져 있다. 이것은 폴리(*N*-비닐피롤리돈)이 은 나노입자의 핵형성을 촉진시킬 뿐만 아니라 응집을 방지하기 때문이다. 일반적으로 귀금속 나노입자가 코팅된 코어-셸 입자는 표면증강 라만 산란법(SERS)에 사용되는 기관이나, 불균일계 광전기화학 촉매, 전자 및 광학 센서로서의 잠재적인 응용성을 가지고 있는 바, 본 발명의 은 나노입자가 코팅된 폴리아크릴로니트릴 나노입자는 상당히 균일하고 안정화된 단분산 구형 나노입자를 제공할 수 있기 때문에 이러한 분야에 매우 유용하게 사용될 수 있으며, 은 입자가 가진 항균성을 적용할 수 있는 다양한 산업 분야에 사용될 수 있다. 특히 항균제, 항균성 섬유 등의 제조에 사용될 수 있다. 도 5는 은 나노입자가 코팅된 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 나타낸 것이다.

[0028] 이하, 본 발명을 실시예와 함께 설명하지만, 하기의 실시예는 본 발명을 보다 명확하게 이해시키기 위한 것이며 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0029] [실시예]

[0030] 본 발명에서 수소 핵자기 공명 분광법(Varian VXR-Unity, 400MHz)은 분석 용매로서 디메틸설폭시드-*d*₆를 사용하여 수행하였다.

[0031] 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 마크로라디칼의 소비율은 372nm에서 자외선-가시광 분광장치(Shimadzu, UV-1601PC)를 이용하여 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(TEMPOL)의 흡광도 감소를 측정하여 결정하였다.

[0032] 폴리아크릴로니트릴 나노입자들의 크기와 모양은 시료의 표면을 백금 코팅을 한 후 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4200)을 사용하여 관찰하였다. 투과전자현미경(TEM, JEM-2100F) 이미지는 200 kV 가속전압을 사용하여 얻었다.

[0033] 광각 X선 산란(WAXS) 분석은 Cu-K α 선을 사용하였으며, 가속전압 40 kV, 관전류를 10 mA로 하여 Rigaku DMAX 2500 X-선 회절측정기로 측정하였다. 각 시료의 결정화도는 결정질 피크 아래 면적과 회절 커브 아래의 전체 면적 사이의 비로 얻었다.

[0034] 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(TEMPOL)에 의한 폴리(*N*-비닐피롤리돈)마크로라디칼(MRs)의 소
그

[0035] 본 발명은 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체[PVP-Co(acac)₂]의 열활성에 의한 마크로라디칼의 생성에 의해 아크릴로니트릴의 분산중합이 개시된다. 따라서 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 마크로라디칼의 생성은 본 발명의 가장 중요한 요소이다. 본 실험은 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 마크로라디칼의 생성을 확인하기 위한 것이다.

[0036] 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체[PVP-Co(acac)₂](Mn=14,000 g/mol) 수용액(8.3 mg/mL)에 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(TEMPOL) 수용액(0.2 mg/mL)을 주입한다. 혼합용액은 30분간 질소 치환시켜 용액 내의 산소를 제거하고, 50 ℃에서 소정의 시간동안 교반하며 반응하였다. 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체의 탄소-코발트(C-Co) 결합이 균일 분해됨에 따라 생성된 폴리(*N*-비닐피롤리돈) 마크로라디칼의 생성율은 자외선-가시광 분광기를 이용하여 372nm에서 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(TEMPOL)의 흡광도 감소를 측정하여 결정하였다.

[0037] 본 발명에서 사용된 원료물질

[0038] 아크릴로니트릴(AN, Junsei, 95%)과 *N*-비닐피롤리돈(VP, Acros, 98%)을 칼슘하이드라이드(CaH₂)상에서 건조하고 감압 증류한 뒤, 3차례의 동결-탈기-해동 과정을 거쳐 탈기하여 사용하였다. 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(V-70, Wako, 96%), 코발트(II) 아세틸아세토네이트[Co(acac)₂, Aldrich, 97%), 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(TEMPOL, Aldrich, 97%), 질산은(AgNO₃, Acros, 99.85%) 및 수소화붕소나트륨(NaBH₄, Aldrich, 98%)은 정제과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다.

[0039] 1. *N*-비닐피롤리돈의 코발트-매개 라디칼 중합

[0040] 개시제로서 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(V-70)과 조절제로서 코발트(II) 아세틸아세토네이트[Co(acac)₂]를 사용하여, [VP]₀/[V-70]₀/[Co]₀ = 300/8/1의 비율에서 *N*-비닐피롤리돈(VP)을 하기와 같이 벌크 코발트-매개 라디칼 중합하였다.

[0041] 코발트(II) 아세틸아세토네이트[Co(acac)₂] (0.08 g, 0.32 mmol), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(V-70) (0.769 g, 2.56mmol), 정제된 *N*-비닐피롤리돈 (10 mL, 96 mmol)를 질소분위기 하에서 100 mL의 반응플라스크에 투입하였다. 반응 혼합물을 30분간 질소 치환시켜 용액 내의 산소를 제거하고, 20℃에서 5시간 동안 교반하며 반응시켰다. 끝난 후 메탄올과 과량의 디에틸에테르에 용해-침전 과정을 반복하여, 잔류 단량체와 개시제를 제거하고 고분자를 회수하였다. 회수된 고분자는 진공 하에서 건조시키고, 중량법으로 수율을 계산하였다. 얻어진 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체(PVP-Co(acac)₂)의 수평균분자량(Mn)은 24,000g/mol, 분자량 분포(PDI)는 1.30, 수득량은 4.5g(43.3%)였다. 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체(PVP-Co(acac)₂)의 분자량(MWs)은 [VP]₀/[V-70]₀/[Co]₀ 비율을 변경함으로써 간단하게 얻을 수 있으며, 본 발명의 실시예 결과를 하기 표1에 나타내었다.

표 1

[0042]	실시예	[VP] ₀ /[V-70] ₀ /[Co] ₀ 첨가율	PVP-Co(acac) ₂ 의 분자량(Mn)	수득량
	1	150/8/1	8,000(PDI=1.23)g/mol	5.3g
	2	200/8/1	14,000(PDI=1.25)g/mol	4.9g
	3	300/8/1	24,000(PDI=1.30)g/mol	4.5g

[0043] 2. 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체를 이용한 아크릴로니트릴의 분산 중합

[0044] 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체[PVP-Co(acac)₂] 0.4g(0.0167 mmol), 아크릴로니트릴 1 mL(0.015 mol), 그리고 증류수 8 mL를 마그네틱 바와 함께 50 mL 반응 바이알에 투입한다. 반응혼합물은 30분간 질소 치환시켜 용액 내의 산소를 제거하고, 교반속도를 200 rpm으로 하여 50℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 중합이 끝나면 원심 분리하여 폴리(아크릴로니트릴) 나노입자를 회수하고 메탄올로 수회 세척하여 잔류 단량체와 반응하지 않은 폴리(*N*-비닐피롤리돈)를 제거하였다. 얻어진 폴리(아크릴로니트릴) 나노입자는 진공 하에서 건조시키고, 중량법으로 전환율을 계산하였다. 폴리머 입자의 전환율은 하기 식과 같이 정의된다.

[0045] 전환율(%) = (고체 내용물의 중량% 측정치) x 100 / (고체 내용물의 중량% 계산치)

[0046] 본 실시예에서 50℃ 물에서 24시간동안 각각 20 중량%, 50 중량%, 100 중량% 및 150 중량%의 폴리(*N*-비닐피롤리

돈)-코발트 복합체($M_n=14,000$ g/mol, 아크릴로니트릴 단량체의 중량 기준)를 사용하여 아크릴로니트릴의 분산중합을 실시한 결과, 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 전환율은 각각 17.8%, 22.2%, 31.5% 및 66.3%였다. 균일하고 구형화된 폴리아크릴로니트릴 나노입자는 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체 사용량이 50 중량%인 경우와 100 중량%인 경우에만 얻어졌다. 다른 분자량의 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체를 사용한 결과를 표 2에 함께 나타내었다.

표 2

[0047]

실시예	PVP-Co(acac) ₂ 의 사용량	전환율 (%)		
		PVP-Co(acac) ₂ 의 분자량 (g/mol)		
		8,000	14,000	24,000
4	20 중량%	-	17.8	-
5	50 중량%	91.0	22.2	33.5
6	100 중량%	91.0	31.5	34.9
7	150 중량%	-	66.3	31.3

[0048]

도 6은 수평균분자량(M_n)이 8,000 g/mol, 14,000 g/mol, 24,000 g/mol인 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체의 사용량을 각각 50 중량%와 100 중량% 사용한 경우에 제조된 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸다. 수평균분자량 24,000 g/mol의 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체를 사용한 경우 가장 구형이고 입자분포가 균일한 폴리아크릴로니트릴 나노입자들이 제조되었다. 수평균분자량 8,000 g/mol의 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체를 50 중량% 및 100 중량% 사용한 경우, 제조된 폴리아크릴로니트릴 나노입자는 불균일하며 응집되는 현상이 나타났다.

[0049]

수평균분자량 24,000 g/mol의 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체를 50 중량% 및 100 중량% 사용한 경우, 제조된 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 수평균 직경(D_n)은 각각 190 nm와 186 nm이었으며, 다분산도(D_w/D_n)는 각각 1.00이었다.

표 3

[0050]

실험예	PVP-Co(acac) ₂ 의 사용량	PVP-Co(acac) ₂ 의 분자량(g/mol)		
		폴리아크릴로니트릴 나노입자 크기 (nm)		
		8,000	14,000	24,000
1	50중량%	-	190	182
2	100중량%	126	186	190

[0051]

4. 은 나노입자가 코팅된 폴리아크릴로니트릴 나노입자의 제조

[0052]

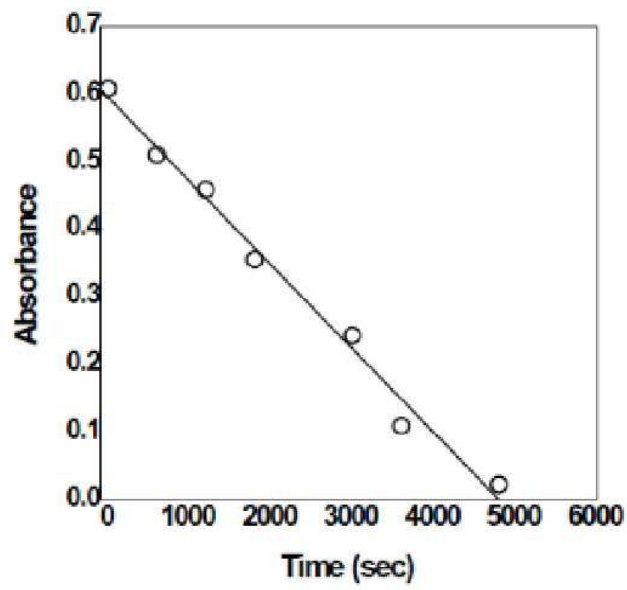
15 mL의 반응용기에 폴리아크릴로니트릴 나노입자 5 mg과 증류수 2 mL를 투입하여 10분간 초음파 처리하여 분산시키고, 격렬하게 교반하면서 질산은($AgNO_3$) 수용액 2 mL(0.03 M)를 서서히 첨가하였다. 혼합물은 상온에서 24 시간동안 빛을 차단시켜 교반하고 원심분리로 분리하였다. 수집한 나노입자는 메탄올 5 mL에 초음파 처리하여 분산시킨 후, 수소화붕소나트륨($NaBH_4$) 수용액 1.2 mL(0.3 M)를 격렬하게 교반하면서 서서히 첨가하였다. 2시간 후 원심분리로 분리하였다. 수집된 고체는 증류수 2 mL를 사용하여 재분산시켰고, 다시 원심분리에 의하여 회수하였다.

[0053]

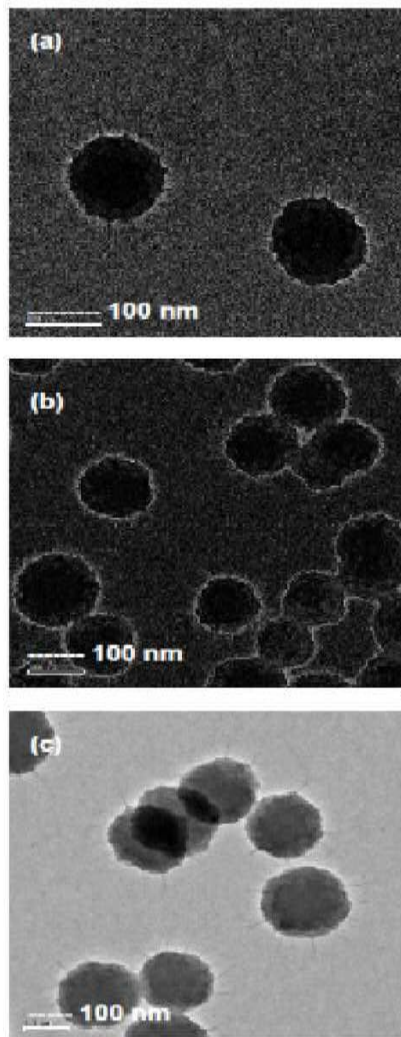
수평균분자량(M_n)이 각각 8,000 g/mol, 14,000 g/mol 및 24,000 g/mol인 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체로부터 제조된 폴리아크릴로니트릴 나노입자에서 은 나노입자의 평균 크기는 각각 7.2 ± 3.5 nm, 6.9 ± 3.0 nm 및 5.1 ± 2.8 nm였다. 은 나노입자의 평균 크기는 폴리(*N*-비닐피롤리돈)-코발트 복합체의 분자량이 증가함에 따라 감소되었다.

도면

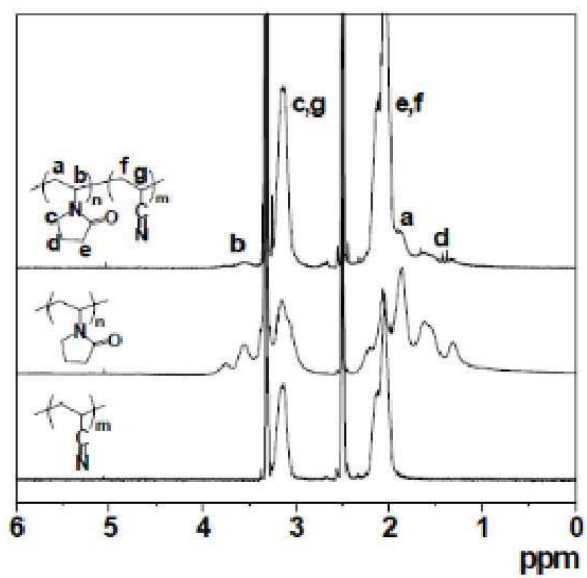
도면1



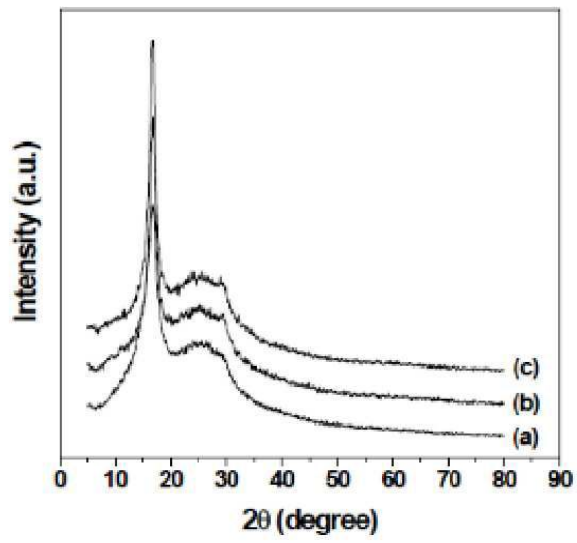
도면2



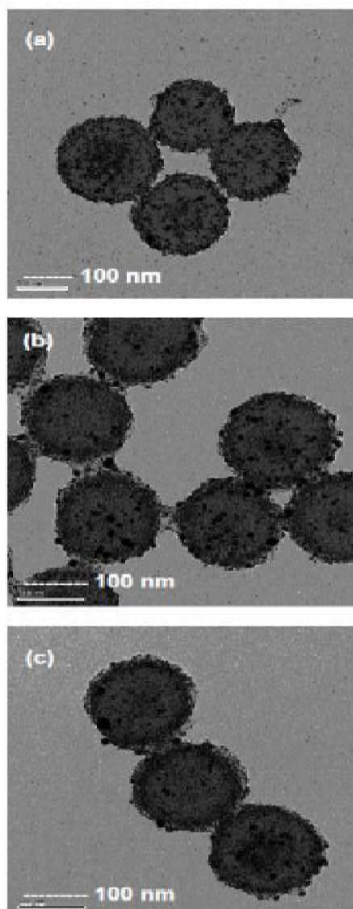
도면3



도면4



도면5



도면6

