(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0116983
(43) 공개일자 2010년11월02일

(51) Int. Cl.
B82B 1/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0035687
(22) 출원일자 2009년04월23일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교내
(72) 발명자
최진호
서울특별시 강남구 압구정동 408 미성아파트 27동 301호
박대환
대전광역시 대덕구 비래동 한신휴플러스 아파트 105동 1007호
(74) 대리인
이처영

전체 청구항 수 : 총 2 항

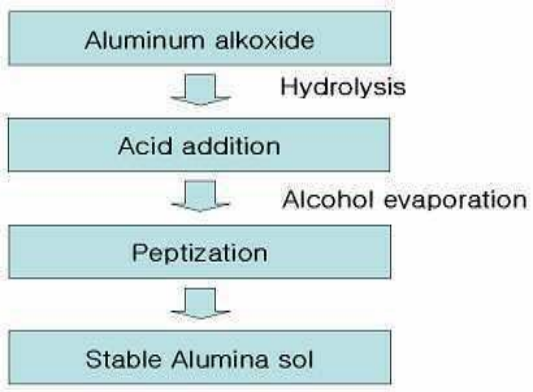
(54) 보헤마이트-고분자 나노하이브리드 복합체 및 그의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 보헤마이트-고분자 나노하이브리드 복합체 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 입도 크기와 동공크기가 미세조절된 다공성 금속산화물 나노입자를 함유하는 고분자-무기 나노하이브리드 복합체에 관한 것이다.

본 발명에 따른 고분자-무기 나노하이브리드 복합체는 고분자 수지와 미세조절되는 다공성을 가지는 금속 산화물 나노입자를 반응시킴으로써 시너지 효과를 일으켜, 고분자 수지의 열적 변형, 내구성 및 투과성을 크게 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

다공성 금속산화물 나노입자를 함유하는 고분자-무기 나노하이브리드 복합체.

청구항 2

다공성 금속산화물 나노입자를 함유하는 고분자-무기 나노하이브리드 복합체의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 보헤마이트-고분자 나노하이브리드 복합체 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 입도 크기와 동공크기가 미세조절된 다공성 금속산화물 나노입자를 함유하는 고분자-무기 나노하이브리드 복합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 나노입자의 특성 이해와 연구는 전세계적으로 광범위하게 연구되고 있다. 이러한 연구가 상업화되기 위해서는 재료와 소자로 적용 가능하여야 하고, 나노입자를 실제 생활에 적용하기 위한 여러 시도가 일어나고 있다.

[0003] 이러한 흐름에 발맞추어, 고분자 나노복합체는 최근 과학계, 산업계에서 각광을 받고 있다. 나노복합체는 고분자 수지에 1 내지 100 나노미터 크기의 고분자, 무기물 또는 금속입자가 분산되어 있는 복합체로서, 나노 입자의 표면적, 즉 계면적이 매우 크고, 입자 사이의 거리도 크게 감소한다. 이로 인해 고분자의 내충격성, 인성 및 투명성의 손상이 없이도 강도와 강성도, 기체나 액체에 대한 차단성, 내마모성, 고온안정성이 대폭 향상되는 특성이 있으며, 성능/원가 면에서도 매우 유리한 신소재이다.

[0004] 한편, 무기-무기 하이브리드, 유기-무기 하이브리드, 바이오-무기 하이브리드와 같은 나노 단위에서 두 요소를 융합하는 하이브리드 기술은 분자 단위에서 새로운 물리화학적 특성을 나타내거나 상호보완적인 시너지 효과를 얻을 수 있어 최근 주목받고 있다.

[0005] 따라서, 이러한 나노-하이브리드 기술이 최근 소재 개발 분야에서 주목받고 있음에 발맞추어, 본 발명자들은 고분자 수지의 내열성, 균일성, 균질성, 내광성, 내구성 등을 향상시키기 위해 연구하던 중, 입도크기 및 동공크기가 조절가능한 다공성 금속산화물 나노입자를 고분자 수지에 적용시켜, 열적안정성, 내구성 및 투과성에 시너지 효과를 가지는 미세조절되는(fine-tuned) 다공성 금속산화물 나노입자를 함유하는 고분자-무기 나노하이브리드 복합체를 제조할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 입도 크기와 동공크기가 미세조절된 다공성 금속산화물 나노입자를 함유하는 고분자-무기 나노하이브리드 복합체 및 그의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다공성 금속산화물 나노입자를 함유하는 고분자-무기 나노하이브리드 복합체를 제공한다.

[0008] 본 발명은 또한, 다공성 금속산화물 나노입자를 함유하는 고분자-무기 나노하이브리드 복합체의 제조방법을 제

공한다.

효 과

[0009] 본 발명에 따른 고분자-무기 나노하이브리드 복합체는 고분자 수지와 미세조절되는 다공성을 가지는 금속 산화물 나노입자를 반응시킴으로써 시너지 효과를 일으켜, 고분자 수지의 열적 변형, 내구성 및 투과성을 크게 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명은 일 관점에서, 다공성 금속산화물 나노입자를 함유하는 고분자-무기 나노하이브리드 복합체에 관한 것이다.

[0011] 본 발명에 있어서, 하이브리드 복합체란 기존의 재료 각자의 특성을 이용하기 위해 두 가지 이상의 이상(異相) 재료를 동시에 혼합하여 각 재료의 화학적, 기계적 장점들은 갖도록 제조된 물질이다. 이러한 하이브리드 복합체는 금속-무기, 금속-유기, 유기-무기 복합재료로 구분지을 수 있다. 기존 하이브리드 복합체는 거시적 관점에서 두 벌크물질을 혼합하여 강도나 인성 등의 기계적 특성이나 열적, 화학적 안정특성을 향상시켰다. 오늘날 복합재료는 분자 수준의 미시적 관점에서 두 이상(異相)물질(유-무기, 무기-금속, 유기-금속)을 복합화한 것으로 이들을 하이브리드 나노복합체(Hybrid nanocomposite)라 한다. 최근 나노복합체(nanocomposite)에 대한 관심이 매우 높아 국내외에서 다양한 방법으로 연구가 수행되고 있다. 이러한 연구에 지금까지 주로 이용되는 물질과 합성의 대상은 주로 고분자의 나노복합체, 고분자와 금속 클러스터의 복합체, aluminosilicate, SiO_2나 TiO_2와 같은 무기 담체에 금속 클러스터를 함유하는 복합체 등이다.

[0012] 본 발명은 무기를 기초로 한 무기-무기, 유기-무기, 바이오-무기 하이브리드 복합체 제조에 관한 것으로, 상기 다공성 금속산화물 나노입자란, 제올라이트를 비롯한 다공성을 가지는 다양한 금속산화물의 나노입자이거나 또는, 보헤마이트와 같이 금속산화물 자체는 다공성을 가지지 아니하나, 졸 형태의 나노입자 용액으로 제조함으로써 졸에서의 응집현상에 의한 공극을 형성함으로써 다공성을 지니는 금속산화물 나노입자를 의미한다.

[0013] 구체적으로, 보헤마이트를 졸 형태의 나노입자 용액으로 제조함으로써 공극을 형성하도록 하여 다공성을 부여하고, 상기 보헤마이트의 입자 크기, 나노 동공의 크기를 미세조절(fine-tuned)할 수 있는 것이다. 이에 따라 비표면적 또한 조절가능하고, 이러한 다공성의 금속 산화물 나노입자를 고분자에 적용시킴으로써, 다공성의 금속산화물 나노입자-고분자 나노하이브리드 복합체의 제조가 가능하며, 기존에 다공성을 가지고 있지 않았던 고분자에 동공(pore)이 형성되도록 하여 순수한 고분자만이 가지고 있던 열적 안정성, 내구성 등에 시너지 효과를 가지도록 한다.

[0014] 구체적으로, 본 발명에 따른 상기 다공성 금속산화물 나노입자의 제조과정은, 도 1에 나타난 바와 같다. 알루미늄 알콕사이드를 전구체로 사용한 졸-겔 반응을 통하여 그 수산화 반응의 온도와 시간을 조절하여 나노 졸의 입도 크기를 미세제어(fine-tuned) 할 수 있고, 해교(Peptization) 반응 과정을 조절함으로써 형성된 나노 졸의 동공크기를 미세제어 할 수 있다. 따라서, 구체적으로, 보헤마이트(boehmite) 결정구조를 띄며, 최적의 입도 크기와 동공 크기, 비표면적이 조절된 다양한 다공성 금속산화물 나노입자 및 이를 포함한 나노입자 용액이 제조 또한 가능한 것이다.

[0015] 본 발명은, 다른 관점에서, 다공성 금속산화물 나노입자를 함유하는 고분자-무기 나노하이브리드 복합체의 제조방법에 관한 것으로, 이에 제한되는 것은 아니나, 일 예로써, 보헤마이트-고분자 나노하이브리드 복합체의 제조방법은, (a) 금속 알콕사이드 전구체를 물과 가수분해 반응시켜 겔 형태의 혼합물을 제조하는 단계; (b) 상기 겔 형태의 혼합물에 산을 첨가하여 해교반응(peptization)시켜, 졸 형태의 다공성 보헤마이트 나노입자 용액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 졸 형태의 다공성 보헤마이트 나노입자 용액과 고분자 수지를 반응시켜 보헤마이트-고분자 나노하이브리드 복합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명에 있어서, 상기 가수분해 반응의 온도 및 시간을 조절하여 나노입자의 입도 크기를 조절할 수 있으며, 상기 해교(peptization) 반응을 조절하여 나노입자의 동공 크기를 조절할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 상기 보헤마이트-고분자 나노하이브리드 복합체는, 유-무기 나노하이브리드 복합체일 수 있다.

[0017] 본 발명에 있어서 사용되는 용매로는 용해성 및 작업성 등을 고려하여 알코올, 글리콜에테르, 케톤, 톨루엔, 디메틸포름알데히드, 에틸아세테이트, 메틸에틸케톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 고분자로는 폴리비닐 알코올계, 폴리비닐 피롤리돈계, 메틸 셀룰로오스, 하이드록시 프로필메틸 셀룰로오스 등의 셀룰로오스 계통, 젤라틴, 폴리에틸렌 옥사이드, 아크릴계 고분자 등이 대표적으로 사용될 수 있고, 이 밖에도 폴리에스테르계, 폴리우레탄 계통의 고분자 또는 4급 암모늄 형태의 공중합체 등의 고분자 수지도 적용가능하다. 용제 타입의 고분자 수지로는 폴리올계 수지, 폴리우레탄계 수지, 아크릴계 수지, 비닐 수지 등을 비롯한 폴리에스테르 수지, 폴리아크릴레이트 수지, 폴리비닐아세테이트 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리아미드 수지, 폴리비닐클로라이드 수지, 이들의 공중합체 등의 극성이 큰 결합을 갖는 고분자 수지 등이 적용가능할 것이다

[0019] 상기 과정을 통해 제조된 다공성 금속산화물 나노입자를 함유하는 고분자-무기 나노하이브리드 복합체를 만들기 위해서는, 친수성 고분자 또는 소수성 고분자와 반응시킬 수 있으며, 일반적으로 소수성 고분자와의 반응을 위해서는 적절한 개질을 할 수 있다. 즉, 소수성 유기치환제로 개질시켜 사용하는 것으로, 상기 소수성 유기치환제는 그 소수쇄에 의해 소수성으로 변화시켜 여러 가지 유기화합물 특히, 바인더 고분자와 혼합되기에 용이하다.

[0020] 본 발명에 있어서, 상기 소수성 유기치환제는 벤질트리메틸암모늄클로라이드, 디메틸디옥타데실암모늄클로라이드 등과 같은 4차 암모늄, 4차 포스포늄 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택될 수 있으나, 다공성 금속산화물 나노입자를 소수성으로 개질시킬 수 있는 소수성 유기 치환제라면 제한 없이 사용할 수 있다.

[0021] 본 발명에 따른 다공성의 금속산화물 나노입자를 함유한 고분자-무기 나노하이브리드 복합체는 반투과성(semi-permeable) 고분자 수지, 즉 멤브레인(membrane) 역할을 할 수 있는 고분자 수지의 제조 및 응용에 적용가능하며, 예컨대, 공기가 투과하는 고분자 수지로써 농업용 필름, 비닐하우스 제조 등에 응용가능하고, 아울러, 층과 층의 배열을 가지는 수용지 제조에 있어서, 최외곽층을 반투과성 형태로 제조하는데에 적용가능할 것이다.

[0022] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명이 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0023] **실시예 1: 다공성 금속산화물 나노입자 제조**

[0024] 1-1: 다공성 금속산화물 나노입자 제조

[0025] 물 95중량%에 알루미늄 이소프로폭사이드(Al[OCH(CH_3)$_2$], 95%) 5중량%를 혼합한 다음, 50℃에서 12시간 동안 가수분해시키고, 가수분해되어 생성된 겔 형태의 용액을 95℃에서 48시간 동안 수열 합성하였다. 수열 합성된 상기 혼합물에 아세트산을 소량 첨가하여 80℃에서 12시간 동안 해교반응을 시켜 금속 산화물 나노입자 용액을 제조하고, 제조된 상기 금속 산화물 나노입자 용액을 원심분리하여 다공성 금속산화물 나노입자를 수득하였다.

[0026] 1-2: 소수성으로 개질된 다공성 금속산화물 나노입자 제조

[0027] 물 90중량%에 실시예 1-1에서 제조된 다공성 금속산화물 나노입자 9중량%와 벤질트리메틸암모늄클로라이드($C_6H_5CH_2(CH_3)_3N^+Cl^-$) 1중량%를 혼합한 다음, 상기 혼합물을 상온에서 4시간 동안 교반시켰다. 교반된 상기 혼합물을 원심분리한 다음, 건조하여 입도가 50nm이고, 동공부피가 0.6mg/L이며, 비표면적이 240m^2/g인 분말형태의 다공성 금속산화물 나노입자를 제조하였다.

[0028] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할

것이다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명에 따른 다공성 금속산화물 나노입자의 제조과정을 나타낸 순서도이다.

도면

도면1

