

속보

서론

무유화 에멀전 공중합법과 반응염법을 이용한 전기영동 고분자 컬러나노입자의 제조

전진아 · 하재희 · 임민호 · 권용구[†]

인하대학교 공과대학 고분자공학과

(2010년 7월 21일 접수, 2010년 9월 1일 수정, 2010년 9월 9일 채택)

Preparation of Colored Electrophoretic Nanoparticles by Emulsifier-Free Emulsion Polymerization and Reactive Dyeing

Jina Chon, Jaehee Ha, Minho Lim, and Yong Ku Kwon[†]

Department of Polymer Science and Engineering,
Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received July 21, 2010; Revised September 1, 2010;

Accepted September 9, 2010)

초록: 무유화 에멀전 공중합법을 이용하여 180~200 nm의 지름을 가지는 단분산성 폴리(스티렌/디비닐벤젠/비닐 아세테이트) [poly (St-co-DVB-co-VAc)] 고분자 나노입자를 합성하였으며, 제조된 단분산성 고분자 나노입자의 표면을 비누화반응을 통하여 개질하여 단분산성 폴리(스티렌/디비닐벤젠/비닐알코올) [poly (St-co-DVB-co-VA)] 나노입자를 제조하였다. 합성된 입자를 반응염료와 반응시켜 적색과 청색 단분산성 폴리(스티렌/디비닐벤젠/비닐알코올) 나노입자를 제조하였으며, 입자의 형태, 분산성 및 표면전하를 전자현미경, 시차열분석기, UV/Vis 흡광기 및 제타 전하 측정장치를 이용하여 규명하였다.

Abstract: Colored, electrophoretic polymer nanoparticles of poly (styrene-co-divinylbenzene-co-vinyl acetate) [poly (St-co-DVB-co-VAc)] were prepared by emulsifier-free emulsion copolymerization and reactive dyeing. The emulsifier-free emulsion polymerization of styrene, divinyl benzene and vinyl acetate was carried out at 70 °C for 20 hrs to obtain monodisperse polymer nanoparticles of poly (St-co-DVB-co-VAc) with an average diameter of 180~200 nm. These nanoparticles were transformed into poly (styrene-co-divinylbenzene-co-vinyl alcohol) [poly (St-co-DVB-co-VA)] nanoparticles through the saponification reaction. The poly (St-co-DVB-co-VA) nanoparticles were treated with reactive dyes to obtain the colored, monodisperse electrophoretic nanoparticles, and their morphology and surface charge were characterized by scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry, UV/Vis absorbance and zeta-potentiometry.

Keywords: poly (styrene-co-divinylbenzene-co-vinyl acetate), nanoparticles, saponification, emulsifier-free emulsion polymerization.

쌍안정(bistability) 특성과 넓은 시야각, 적은 전력 소모 등의 장점으로 해서 최근 각광을 받고 있는 전자종이(electronic paper) 디스플레이는 구동원리에 따라 전기변색방식(electrochromic type)과 전기영동방식(electrophoretic type)으로 구분된다.¹⁻⁵ 전기영동방식 전자종이 디스플레이(electrophoretic display)는 전기적으로 하전된 유기 또는 무기 입자를 분산매체내에 현탁시키고 전계를 하전 입자에 인가하여 입자들이 대향 전하를 가진 전극에 분산매체를 통해서 이동하는 전기영동현상을 작동원리로 한다.⁴ 전기영동 전자종이 디스플레이의 성능과 구동에 있어서 가장 중요한 요소로서 전기영동 입자를 들 수 있다. 전기영동 디스플레이에 사용하는 나노입자로는 백색안료인 산화티타늄(또는 타이타니아), 흑색안료로는 잉크에 널리 사용되는 카본블랙 등 무기입자들이 사용되고 있으며,⁶ 흑색의 전기영동 입자들을 활용하면 흑색 전자종이 디스플레이의 구현이 가능하다.⁴ 최근 차세대 전자종이 디스플레이에 대한 사회적인 요구가 점점 높아지고 있으며 다양한 색표현이 가능한 컬러 전자종이 디스플레이에 대한 관심이 높아지는 추세이다.¹⁻⁵

흑색 전기영동 디스플레이와 마찬가지로 컬러 전기영동식 전자종이 디스플레이 구현을 위해서는 무엇보다 컬러 전기영동 입자의 제조가 중요하며 이들의 성공적인 제조를 위하여 현재 많은 연구가 진행 중이다.¹⁻⁵ 이들 연구의 한 예로 이온성 염료와 무기화합물과의 염으로 구성된 다색 안료입자를 이용하여 컬러 전자종이 디스플레이에 사용하려는 연구가 보고된 바 있다.⁷⁻⁹ 안료는 분자특성상 입자를 제조 시 균일한 크기의 안료입자를 제조하는 것이 용이하지 않을 뿐만 아니라 입자의 분산도 어려워져 전기영동 디스플레이 응용을 위한 최적화된 안료의 제조까지에는 아직도 많은 시간이 필요한 실정이다.

이러한 최근의 연구추세에 발맞추어 본 연구에서는 전자종이 디스플레이에 컬러를 구현하고자 하는 목적하에 다색 전기영동 디스플레이용 단분산성 고분자 컬러 전기영동 입자를 제조하고자 한다. 이를 위하여 우선 스티렌(styrene), 디비닐벤젠(divinyl benzene)과 비닐아세테이트(vinyl acetate)를 단량체로 이용하여 무유화 에멀전 중합을 수행하여 단분산성 폴리(스티렌/디비닐벤젠/비닐아세테이트) [poly (styrene-co-divinyl benzene-co-vinyl acetate)] [poly (St-DVB-VAc)] 고분자 나노입자를 제조하고, 이들 입자에 비누화반응을 수행하여 단분산성 폴리(스티렌/디비닐벤젠/비닐알코올) [poly (styrene-co-divinylbenzene-co-vinyl alcohol)] [poly (St-DVB-VA)] 고분자 나노입자를 제조하고자 한다. 고분자표면에 전하를 부여하기 위하여 개시제로서 과황산암모늄(ammonium persulfate)을 사용하였으며 제조된 poly (St-DVB-VA) 고분자나노입자에 컬러를 부여하기 위하여 반응염법(reactive dyeing)을 활용하여 고분자 표면의 하이드록실(hydroxyl)기와 반응염료 기능기 사이에 반응을 통하여 화학적인 공유결합으로 단분산성 컬러 고분자 나노입자를 제조하였다.

실 험

재료. 스티렌, 디비닐벤젠, 비닐아세테이트 단량체는 Aldrich에서 순도 99% 이상의 시약을 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였으

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ykkwon@inha.ac.kr

며, 스티렌은 중합개시제의 제거를 위하여 NaOH 용액에 처리한 뒤 사용하였다. 황산암모늄(ammonium persulfate)과 수산화나트륨은 석산화학에서 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다.

Poly(St-DVB-VAc) 나노입자 제조. 스티렌, 디비닐벤젠 및 비닐아세테이트를 과황산암모늄을 개시제로 사용하여 무유화 공중합법으로 가고, 중합시켜 공중합체 나노입자를 제조하였다. 이때, 물 285 mL에 단량체의 조성은 스티렌 8.25 g, 디비닐벤젠 3 g, 비닐아세테이트 3.75 g, 개시제 APS는 0.392 g이었으며, 염의 농도는 NaCl 0.05 g으로 반응하였다. 교반기, 환류 콘덴서 및 질소 주입 시스템이 장착된 250 mL의 둥근 플라스크를 이용하였고 과황산암모늄을 300 rpm 속도로 교반하면서 반응기에 첨가하였으며, 70 °C에서 14시간 동안 중합했다. 중합 후, 입자를 증류수에서 원심분리/재분산 과정을 세 번 이상 순환 반복 실시하여 정제하였다. 마지막으로 얻어진 입자를 동결건조하여 나노입자를 얻었다.

Poly(St-DVB-VA) 나노입자 제조. Poly(St-DVB-VAc) 입자 2 g을 메탄올 200 mL에 분산시키고 40 중량%의 수산화나트륨 수용액 5 mL를 첨가하여 실온에서 5시간 동안 교반하여 비누화반응(saponification)을 수행하였으며, 반응 후 표면이 PVA로 전환된 입자를 물을 이용하여 여러 번 원심분리하여 세척한 뒤 동결건조하였다.

컬러 Poly(St-DVB-VA)입자의 제조. 비누화반응으로 하이드록시기가 도입된 poly(St-DVB-VA)입자 0.5 g을 4 g/L의 반응염료 수용액에 분산시켰다. 이후, 1 M NaOH 수용액을 이용하여 pH 12로 조절하였고, 50 °C에서 24시간 염색하였다. 염색 후, 수 회 원심분리하여 세척하고, 동결건조하여 입자를 얻었다.

특성분석. 제조된 나노입자의 모양 및 분산 상태를 주사전자현미경(SEM)으로 검사하였다. 열전이온도는 열 분석기 DSC 2920을 사용하여 10 °C/min 속도로 가온하면서 질소분위기하에서 측정했다. US/Vis spectrophotometer를 사용하여 흡광도를 측정하였다. 중합 및 개질반응의 확인을 위하여 FTIR 스펙트럼을 실시했으며, 전기영동 이동도는 ELS-8000으로 측정하였다.

결과 및 토론

입자의 제조. 컬러 고분자 나노입자의 제조방법은 스티렌, 디비닐벤젠 및 비닐아세테이트를 단량체, 개시제로 과황산암모늄을 사용하여 무유화 에멀전 중합법으로 poly(St-DVB-VAc) 나노입자를 제조하는 단계, 제조된 poly(St-DVB-VAc) 나노입자를 메탄올에 분산시킨 후 수산화나트륨을 첨가하여 4~6시간 교반 반응시켜 하이드록시기가 도입된 poly(St-DVB-VA) 나노입자를 제조하는 단계, 제조된 poly(St-DVB-VA) 나노입자를 분산염료로 염색하는 단계로 나눌 수 있다.

무유화 에멀전 중합법은 나노 규모의 직경을 가진 단분산 중합체 입자를 제조하기 위한 유용한 방법의 하나로 알려져 있다. 이 방법을 이용하면 사용하는 개시제의 전하를 띠는 그룹이 제조된 나노입자의 표면에 존재하여 입자를 안정화시키고 동시에 전하를 부여하게 되는 효과를 얻을 수 있다.¹⁰⁻¹²

다색 나노입자를 제조하기 위하여 스티렌, 디비닐벤젠 및 비닐아세테이트를 과황산암모늄을 개시제로 하여 무유화 공중합법으로 중합하여 가교된 poly(St-DVB-VAc) 나노입자를 제조하였다. 중합

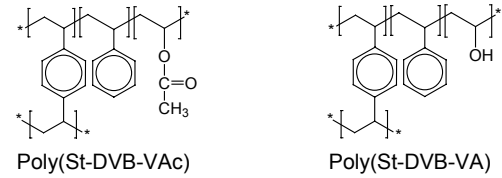


Figure 1. Chemical Structures of poly(St-DVB-VAc) and poly(St-DVB-VA).

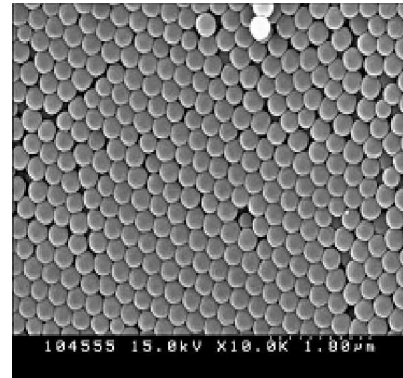


Figure 2. SEM images of poly(St-DVB-VAc) particles, prepared by emulsifier-free emulsion polymerization.

온도는 70 °C, 중합시간은 20시간으로 하였으며, 직경 150~200 nm 크기의 입자 제조를 위하여 가교제의 함량을 단량체 대비 20 중량%로 첨가하였다. 일반적으로 DVB 가교제의 함량을 증가시키면 입자의 크기가 증가하며, 반대의 경우는 입자의 크기가 작아진다. 본 실험에서는 전기영동 실험용 적정 입자의 크기를 150~200 nm 정도로 판단하여 가교제 함량을 20 중량%로 결정하였다.

무유화 중합법으로 제조한 가교된 poly(St-DVB-VAc) 나노입자는 비닐아세테이트가 다른 단량체에 비해 상대적으로 극성이 크기 때문에 주로 외층에 분포하게 된다. 입자를 중합할 때부터 음이온성 개시제를 사용했기 때문에 무유화 중합 후 음전하를 나타낸다. 물에 분산된 입자가 나타내는 표면 전하 값을 제타 분석기(zeta analyzer)를 이용하여 측정하였으며 염색한 입자의 제타 전위(zeta potential)는 -39.4 mV, 이동도(mobility)는 $-3.02 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 값을 보였다.

Figure 2는 제조된 poly(St-DVB-VAc) 나노입자의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것으로 나노입자의 크기 및 분산성, 매끄러운 표면이 유지되고 있음을 확인할 수 있다. SEM image에서 측정된 입자의 크기는 대략 180 nm였다.

비누화 반응에 의한 입자표면개질. 안료에 의한 색 부여시 오랜시간 사용하다보면 저유전매체내에서 안료분자가 입자표면에서 탈리될 수 있으며 이는 결과적으로 전자중이 디스플레이의 성능을 저하시킬 수 있으므로 실용적으로 전자중이에 응용되기 위해서는 탈착이 되지 않는 것이 중요하다. 반응염료는 화학구조상 트리아진기에 염소를 포함하고 있기 때문에 알칼리 조건에서 친핵성 치환 반응에 의해 입자의 하이드록시기와 공유결합이 가능하므로 하이드록시기가 존재하는 셀룰로오스계 섬유 염색에 쓰이는 염료이다. 또한 반응염료의 경우 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 와 같은 여러 개의 음이온성 수화기를 가지고 있으므로 음이온성 표면 전하를 띠는 입자에 고착할 경우 입자의 표면 전

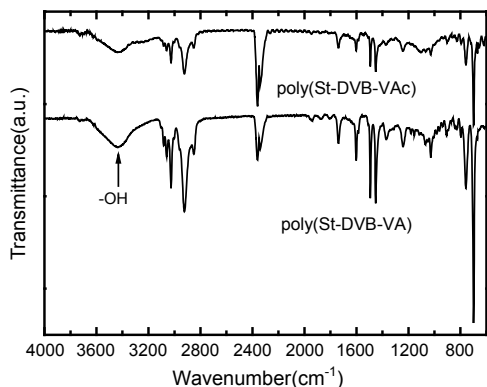


Figure 3. FTIR data of poly (St-DVB-VAc) and poly (St-DVB-VA).

하를 증가시키는 효과도 기대할 수 있어서, 고분자 입자를 합성할 때 반응염료와 반응 가능한 관능기의 도입이 필요하다. 이 실험에서는 비누화 반응을 통하여 입자의 표면에 하이드록시기를 도입하여 반응염료의 염색성 향상을 도모하였다.

반응염법에서 염료의 고정화는 설명한 바와 같이 공유결합을 통하여 수행하므로 안료와 같이 물리적인 흡착으로 염색하는 것과 비교할 때 탈착의 위험이 없으므로 고분자 나노입자에 하이드록실기가 존재한다면 반응염법을 통하여 염료를 고분자 입자표면에 고착화시켜 색 견뢰도(fastness)를 개선할 수 있는 장점이 있다.¹³

폴리(비닐아세테이트)의 경우, 강한 알칼리 조건에서 비누화 반응을 수행하면 폴리(비닐아세테이트)의 아세테이트기가 하이드록시기로 변환되어 폴리(비닐 알코올)로 전환할 수 있음에 착안하여 poly (St-DVB-VAc) 고분자 나노입자의 표면을 동일한 방법으로 비누화 반응으로 개질하였다. 이 같은 반응을 통해 poly (St-DVB-VAc) 고분자 나노입자 표면의 비닐아세테이트기를 비닐 알코올화시켜 나노입자의 표면이 poly (St-DVB-VAc)에서 poly (St-DVB-VA) 고분자로 개질된 고분자 나노입자를 제조할 수 있었다. 비누화 반응을 통한 표면개질 반응은 무유화 중합법으로 제조된 poly (St-DVB-VAc) 나노입자를 메탄올에 분산시키고 NaOH 수용액을 첨가하여 실온에서 4~6시간 교반시킨다. 반응 종료후 poly (St-DVB-VAc) 고분자 나노입자 표면의 아세테이트기가 하이드록시기로 변환되어 poly (St-DVB-VA) 나노입자로 표면이 개질되었다. 개질반응을 통하여 아세테이트기기의 하이드록시기 변환 여부는 poly (St-DVB-VAc)와 poly (St-DVB-VA) 고분자 나노입자의 IR data (Figure 3)를 통하여 확인하였다. 합성된 poly (St-DVB-VA) 고분자 나노입자는 표면이 하이드록시화되어 물에 친화성이 향상되었지만, 비누화 개질반응이 입자의 표면에만 국한된 반응이고 디비닐벤젠(DVB)으로 인한 가교도가 높기 때문에 용매에 의한 반응과정에서 입자의 안정성에는 문제가 없었다.

Poly(St-DVB-VA)입자의 염색. 비누화 반응을 통하여 하이드록시기로 변환된 poly (St-DVB-VA) 고분자 나노입자를 반응염료로 염색을 하여 컬러 고분자 나노입자를 제조했다. 반응염법은 poly (St-DVB-VA) 나노입자의 하이드록시기와 반응염료의 할로젠기와 반응을 통하여 염료를 고분자표면에 공유결합으로 염착시키는 방법으로 반응을 위한 반응염료의 종류는 특별히 한정되지 않고, 염색에 사

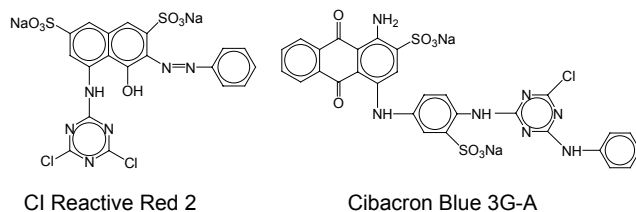


Figure 4. Chemical structures of Cibacron Blue 3G-A and CI Reactive Red 2.

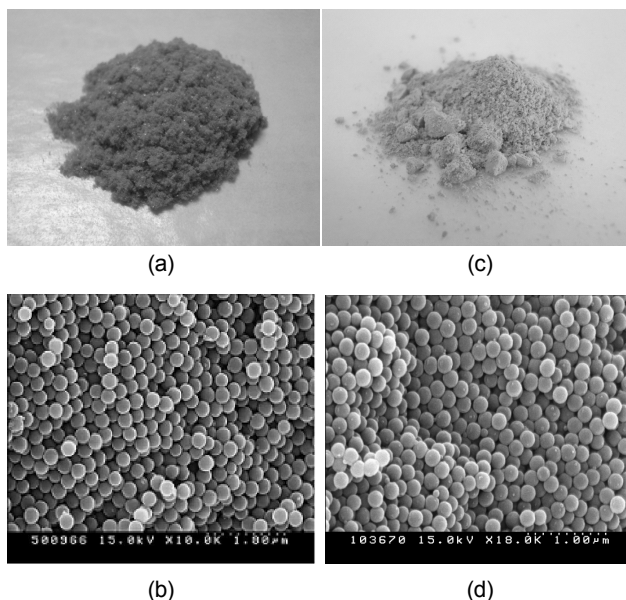


Figure 5. Photographs and SEM Images of the dyed poly (St-DVB-VA) nanoparticles by Cibacron Blue 3G-A (a and b) and C. I. Reactive Red 2 (c and d), respectively.

용되는 반응염료는 모두 사용할 수 있다. 본 실험에서는 사용한 반응염료로는 청색 Cibacron Blue 3G-A와 적색 C. I. Reactive Red 2를 사용하였으며, 이들 염료의 화학식은 Figure 4에 나타내었다. 화학식에 나타낸 바와 같이 공통적으로 트리아진기에 Cl-기와 같은 반응성기를 가지고 있다.

반응염료를 이용한 염색은 60 °C에서 24시간동안 실시하였다. Figure 5는 본 실험에 따라 제조된 poly (St-DVB-VA) 나노입자를 청색 Cibacron Blue 3G-A와 적색 C. I. Reactive Red 2으로 염색한 입자의 사진(a)와 (b)가 청색 Cibacron Blue 3G-A으로 염색한 입자의 SEM image(c)이다. 입자 염색 후에도 단분산성 입자의 형태가 잘 유지되고 있었으며, 입자의 크기는 poly (St-DVB-VAc) 입자의 크기와 별 차이가 없었다.

염색된 입자가 유기용매 내에 침지되었을 경우 입자에 염착된 염료가 탈착되지 않는다는 것을 확인하기 위해 청색 Cibacron Blue 3G-A로 염색한 poly (St-DVB-VA) 나노입자를 dodecane 용액에 침지시킨 후 24시간 지난 후 용액을 원심분리를 한 후 상층액을 채취하여 UV 흡수 스펙트럼을 측정하였다(Figure 6).

Figure 6의 UV 스펙트럼으로부터 상층액에서 염료분자에 의한 UV에 의한 흡수가 거의 일어나지 않음을 알 수 있었으며 이는 poly

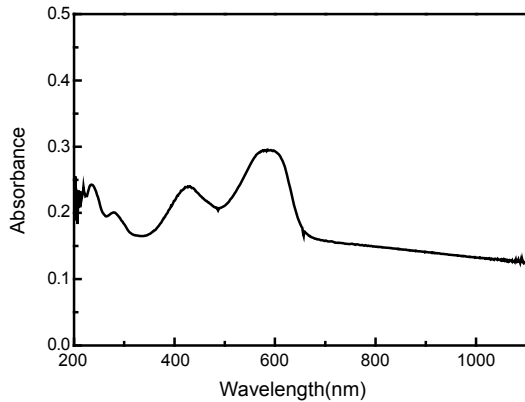


Figure 6. UV absorbance spectrum of the supernatant solution, obtained from the centrifugated dodecane solution with the dyed poly (St-DVB-VA) nanoparticles with Cibacron Blue 3G-A.

(St-DVB-VA) 나노입자에 염착되어 있는 반응염료가 dodecane 용액에서 24시간 침지 후 입자에서 거의 탈착되지 않았으며 컬러입자에서의 반응염료의 염색견뢰도가 탁월하다는 것을 입증한다.

결 론

전기영동 전자종이 디스플레이용 고분자 컬러 입자의 제조를 무유화 에멀전 중합법 및 비누화 반응, 반응염법을 이용하여 수행하였으며, 대체로 균일하게 분산된 컬러 고분자 나노입자를 제조하였다. 입자에 염착된 염료의 견뢰도가 양호함을 알 수 있다. 입자의 제조과정에서 가장 중요한 것은 염료의 고착화, 견뢰도, 입자의 분산 등이며 전기영동 전자종이 디스플레이 prototype의 제조 및 후속연구를 통하여 입자의 성능을 개선할 경우 컬러 고분자 전기영동 입자의 제조가 가능하다고 판단된다.

감사의 글: 이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2010-0027614).

참 고 문 헌

1. C. A. Kim, M. J. Joung, S. D. Ahn, G. H. Kim, S.-Y. Kang, I.-K. You, J. Oh, H. J. Myoung, K. H. Baek, and K. S. Suh, *Synthetic Met.*, **151**, 181 (2005).
2. B. J. Kim, S. H. Kim, and K. H. Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **425**, 93 (2004).
3. D. G. Yu, J. H. An, J. Y. Bae, D. J. Jung, S. H. Kim, S. D. Ahn, S. Y. Kang, and K. S. Suh, *Chem. Mater.*, **16**, 4693 (2004).
4. B. Chomiskey, J. D. Albert, H. Yoshizawa, and J. Jacobson, *Nature*, **394**, 253 (1998).
5. I. Ohta, US Patent 3756693 (1973).
6. M. N. Patel, P. G. Smith, Jr., J. Kim, T. E. Milner, and K. P. Johnston, *J. Colloid Interface Sci.*, **345**, 194 (2010).
7. K. S. Kim, J. Y. Lee, B. J. Park, J. H. Sung, I.-J. Chin, H. J. Choi, and J. H. Lee, *Colloid Polym. Sci.*, **284**, 813 (2006).
8. M. A. Lee, B. J. Park, I.-J. Chin, and H. J. Choi, *J. Electroceram.*, **23**, 474 (2008).
9. M. A. Lee, Y. H. Kim, B. J. Park, and H. J. Choi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **499**, 305 (2009).
10. T. H. Kim and Y. K. Kwon, *J. Colloid Interface Sci.*, **304**, 370 (2006).
11. T. H. Kim and Y. K. Kwon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **464**, 727 (2007).
12. J. H. Oh, K. B. Kim, Y. S. Ko, H. S. Park, M. S. Kim, and Y. K. Kwon, *Macromol. Res.*, **16**, 667 (2008).
13. S.-H. Bae, H. Motomura, and Z. Morita, *Dyes Pigments*, **36**, 61 (1998).