

PMMA 고분자 입자를 템플릿으로 이용한 실리카 중공체의 제조

황하수 · 조계민 · 박 인[†]

한국생산기술연구원 패키징기술센터
(2010년 2월 3일 접수, 2010년 2월 25일 채택)

Synthesis of Hollow Silica Using PMMA Particle as a Template

Ha Soo Hwang, Kyemin Cho, and In Park[†]

Korea Packaging Center, Korea Institute of Industrial Technology, Gyeonggi-do 421-742, Korea
(Received February 3, 2010; Accepted February 25, 2010)

양이온성의 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) (AIBA) 개시제를 이용한 methylmethacrylate (MMA)의 무유화제 에멀전 중합을 통해 polymethylmethacrylate (PMMA) 입자를 합성하였다. 스토버 방법을 이용하여 양이온성의 PMMA 입자 표면에 실리카를 코팅하였다. 음전하의 실리카 전구체는 양이온성의 PMMA 입자 표면과의 정전기적 인력에 의해 코팅된다. 실리카 코팅 과정 중에 PMMA 입자가 용해되어 후처리 없이 실리카 중공체를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT Poly(methyl methacrylate) (PMMA) particles were prepared by soap-free emulsion polymerization of MMA in the presence of a cationic initiator, 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) (AIBA). The Stober method has been adopted to coat silica on the surface of these cationic particles. Negatively charged silica precursors were coated onto cationic particle surfaces by electronic interaction. During the coating process, hollow particles were directly obtained by dissolution of PMMA.

Keywords: hollow particle, polymer particle, silica

1. 서 론

중공구 입자는 상대적으로 큰 비표면적과 낮은 밀도, 표면 투과기능 등의 독특한 물리적 성질을 가지고 있으며 코팅 및 복합재료, 잉크, 인공 세포 약물 및 촉매의 담체로 이용이 가능하다[1-3]. 특히, 실리카(SiO₂) 중공체의 경우 기계적, 열적, 화학적 안정성 및 높은 생체적합성을 갖고 있어 현재 합성 및 응용 등에 관한 다양한 연구가 진행되고 있다. 무기 중공성 나노입자 제조의 대표적인 기술로는 Caruso 그룹의 Layer-by-Layer 기술이 있다[4]. 이 기술은 고분자 입자 표면의 양이온성 아민작용기와 실리카 졸의 음이온 성분의 정전기적 인력을 이용하여 고분자/실리카 복합체를 형성하게 된다. 형성된 코어/셸 복합체에서 유기물질, 즉 고분자 입자를 제거함으로써 중공구를 형성하게 된다. 이후 중공구 형성에 대한 다양한 방법이 개발되었으며 그 예로 nozzle reactor 법[5,6], 에멀전법[7,8], 고분자 자기조립법[9-11] 등이 있다. Nozzle reactor 법의 경우는 수십마이크론 이상의 중공체를 형성하는 기술로써 미세구 및 단분산의 생성물을 얻기 힘들다. 에멀전법의 경우는 다양한 화합물의 중공체를 제조할 수 있다는 장점을 가지지만 이 역시 입자의 크기 조절 및 입도 분포를 조절하기 어렵다는 단점을 가진다. 고분자 자기 조립법은 블록 공중합체의 미셀 형성을 통한 중공구 제조 기술로써 수십 나노 크기 이하의 중공구를 제조하는데 적합한 기술이라 할 수 있다. 이에 비해 고분자 입자를 템플릿

로 이용할 경우 고분자 입자의 크기에 따라 서브미크론에서 수 마이크로미터까지 원하는 크기의 중공체를 단분산으로 제조 할 수 있다는 장점을 가진다. 최근 본 연구진은 양이온성 라디칼 개시제를 이용한 무유화제 에멀전 중합법으로 서브미크론의 polystyrene (PS)를 합성하여 이를 템플릿으로 이용한 실리카 중공체를 성공적으로 합성한 바 있다[12]. PS 입자 표면과 규산(silicic acid)의 정전기적 인력을 이용하여 PS/실리카로 구성된 코어/셸 입자를 합성한 후 소성가공을 통해 고온에서 PS를 선택적으로 제거함으로써 실리카 중공체가 형성되는 기술이다. 이와 같이 중공체 입자의 템플릿으로 PS를 널리 이용하고 있으나 상대적으로 PMMA 입자를 이용하는 경우는 대부분 실리카 졸과의 에멀전 중합을 통한 콤포지트 형성에 관한 연구에 국한되어 있다[13].

본 연구에서는 methylmethacrylate (MMA)와 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) (AIBA) 개시제를 사용하여 단분산 구형입자를 합성한 후 이를 양이온성 템플릿으로 이용하여 TEOS의 가수분해를 통해 실리카를 코팅하였다. 기존 PS 템플릿을 이용한 결과와는 달리 실리카의 코팅과정 중에 PMMA가 용해되어 소성과정 없이 중공체를 제조할 수 있었다. PMMA 입자 및 중공체 입자의 형태는 전자주사현미경(SEM)과 전자투과현미경(TEM) 분석을 통해 확인하였으며, 생성된 중공체 내의 잔류 유기물의 함량은 TGA 분석을 통해 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약

MMA (Sigma-Aldrich) 및 ethylene glycol dimethacrylate (EDGMA)

[†] 교신저자(e-mail: inpark@kitech.re.kr)

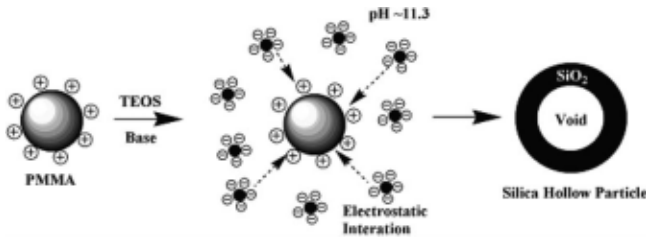


Figure 1. Schematic diagram for the fabrication of silica hollow particles.

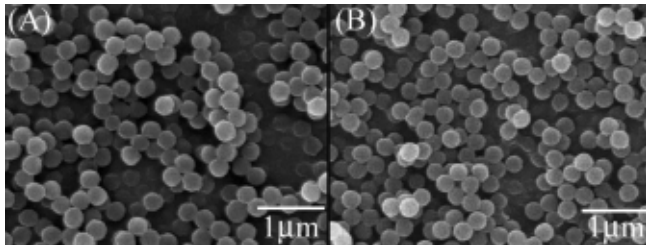


Figure 2. SEM images of (A) PMMA-1 (B) PMMA-2.

는 중성 알루미늄아 겔럼을 통과시켜 중합금지제를 제거한 후 사용하였다. AIBA (Aldrich), tetraethylorthosilicate (TEOS) (Aldrich), 그리고 암모니아(덕산화학)는 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다. 중합용매로 deionized water를 사용하였다.

2.2. 고분자 입자 합성 및 실리카 증공체의 제조

고분자 입자는 무유화 중합법을 통해 제조되었으며 자세한 내용은 다음과 같다. 중합 단량체인 MMA (10 g)과 EDGMA (1 g) 그리고 AIBA (0.1 g)를 중합 용매인 물(100 mL)이 들어 있는 500 mL 등근 플라스크에 질소 분위기하에서 300 rpm의 교반속도로 70 °C에서 20 h 동안 진행하였다. 중합이 완료된 후 혼합물을 메탄올 하에서 3차례 원심분리 하여 미 반응물을 제거한 후 진공건조 하였다. 가교되지 않은 PMMA 입자의 경우 EDGMA를 제외한 MMA의 양을 11 g 사용하였으며 나머지 과정은 동일하다.

실리카 코팅은 Stober 방법을 이용하였으며 그 내용은 다음과 같다. 합성된 PMMA 입자(0.3 g)와 TEOS (2.5 mL)를 에탄올(300 mL)이 들어 있는 삼각플라스크에 넣은 후 암모니아 수를 소량 첨가하여 전체 용매의 pH를 11.3으로 조절하였다. 이후 삼각플라스크의 온도를 60 °C로 상승시켜 5 h 동안 반응을 진행하였다. 반응이 완료 된 후 혼합물을 원심 분리하였고 분리된 입자는 상온에서 진공 건조 하였다.

2.3. 분석

고분자 입자 및 증공체의 형태는 SEM (Quanta 200) 및 TEM (HRTEM II JEOL JEM-2100F)을 이용하여 분석하였다. 열중량 분석은(TGA) Shimadzu TGA-50 열분석기기를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

무유화제 에멀전 중합법을 이용한 구형의 PMMA의 합성과 이를 템플릿으로 활용한 실리카 증공체의 제조 방법을 Figure 1에 나타내었다. 무유화 중합법에 의해 생성된 PMMA 입자의 표면은 중합개시제로 사용된 AIBA 개시제의 아미딘 작용기로 인해 양전하를 띄게 된다[14]. 양전하를 가진 PMMA를 에탄올에 분산시킨 후 염기조건 하

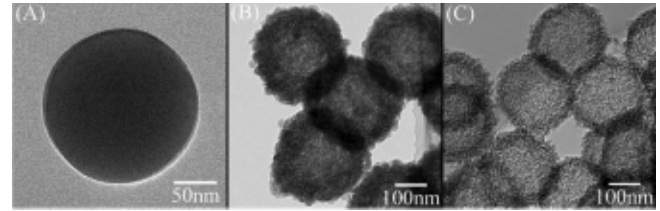


Figure 3. TEM images of (A) PMMA-2 particle, (B) silica hollow spheres after coating process, and (C) silica hollow spheres after calcinations.

에서 TEOS의 가수분해에 의해 생성된 음전하의 규산(silicic acid)은 정전기적 인력에 의해 PMMA의 표면에 코팅 된다. 코팅이 진행되는 동안 PMMA는 용매에 용해되어 소성과정 및 용매를 이용한 제거 과정 없이 곧바로 실리카 증공구조를 얻을 수 있다.

Figure 2에 서로 다른 두 조건의 MMA 무유화 중합 결과를 나타내었다. PMMA-1의 경우 가교제를 사용하지 않았고, PMMA-2은 가교제로 단량체 대비 9%의 EDGMA를 첨가하여 중합한 결과이다. 중합 결과에서 보는 바와 같이 가교제를 사용한 경우 입자의 평균 크기는 277 nm로 가교제를 사용하지 않은 PMMA-1의 크기 310 nm에 비해 비교적 작은 크기의 입자가 얻어진 것을 확인할 수 있다. Tanrisver 그룹은 MMA 무유화 중합에서 EDGMA의 함량이 증가함에 중합속도가 빨라지고 입도분포가 넓어지며 입자의 지름이 줄어드는 결과를 얻은바 있다[15]. 이는 에멀전 중합에서 입자 성장 메커니즘으로 중합에 의해 생성된 입자들의 단량체에 의한 팽윤에 의한 것으로 알려져 있으며, 가교입자의 이러한 팽윤이 상대적으로 잘 일어나지 않기 때문에 입자 성장에 제약을 받게 되는 것이다[15].

상기 제조된 PMMA-1과 PMMA-2를 템플릿으로 활용하여 실리카 코팅을 시도하였다. PMMA-1입자의 경우 전혀 입자가 형성되지 않았으며, 이는 PMMA-1입자가 실리카 코팅을 위한 TEOS의 가수분해 조건에서 용해현상이 일어나기 때문이다. Min Chen 그룹은 PS입자를 이용한 증공체의 제조 과정에서 염기촉매로 사용되는 암모니아의 상대적으로 농도가 높을 경우 PS 입자가 가수분해 조건에서 용해됨을 밝힌 바 있다[16]. 가수분해 조건하에서 입자의 용해현상을 방지 또는 조절하기 위해, PMMA-2의 경우 EDGMA를 가교제로 사용하여 입자의 용해도를 조절하였다.

Figure 3(A)과 (B)에 실리카 코팅 전의 PMMA-2 입자와 코팅 이후의 PMMA-2입자의 TEM 사진을 각각 나타내었다. 무유화 중합에 의해 생성된 구형의 PMMA입자가 실리카의 표면 코팅 과정을 거쳐 Figure 3(B)에서 보는 바와 같이 거친 표면의 실리카 증공체가 형성되었음이 확인 가능하다. 흥미롭게도 소성과정을 거치지 않았음에도 불구하고 곧바로 증공체가 얻어졌으며 이는 코팅과정 중에 템플릿 입자가 서서히 용해된 결과로 보인다. 즉 가교제를 사용하지 않은 PMMA-1의 경우는 실리카 코팅이 일어나기 전에 용해되어 증공체의 형성이 불가능하지만, 소량의 가교제에 의해 용해도가 조절된 PMMA-2의 경우 실리카 코팅 조건에서 곧바로 용해되지 않고 실리카 증공체가 형성되는 과정 중 또는 증공체가 형성되고 난 이후에 서서히 용해되어 제거되는 것으로 볼 수 있다. 이후 생성된 증공체 입자(Figure 3(B))를 500 °C에서 소성 처리하여 잔존 가능한 유기물질을 모두 제거하였다. 그 결과, Figure 3(C)에서 측정된 증공체 벽의 두께는 대략 25 nm로써 소성 이전의 50 nm (Figure 3(B))에 비해 절반 가량 감소하였음을 알 수 있다.

또한 TGA 분석을 통해 소성 처리된 증공체의 유기물질 함량을 조사하였으며 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. PMMA-2입자의 열분

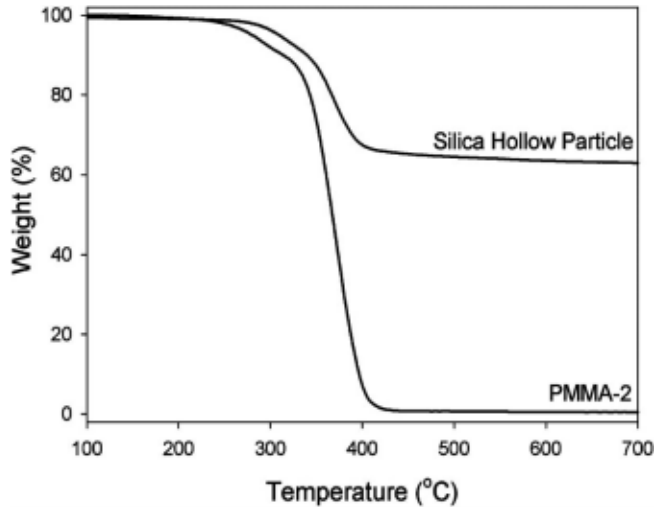


Figure 4. TGA profiles of PMMA-2 and silica hollow particle.

해 그래프의 경우 300 °C 부근에서 중량감소가 시작되어 400 °C에서 대부분의 고분자가 분해되는 것을 확인할 수 있다. 또한 소성 처리전 실리카 중공체 그래프에서 300 °C에서 400 °C 사이에 중량감소가 발견되며 이는 PMMA-2의 잔류 고분자의 분해에 의한 중량 감소로써 전체 잔류 유기물의 양은 대략 25% 정도임 알 수 있다.

4. 결 론

양이온성 개시제를 사용한 MMA의 무유화 중합법을 통해 입자표면이 양전하를 띠는 단분산의 PMMA 입자를 제조할 수 있었다. 입자 제조시 소량의 가교제를 첨가하여 실리카 코팅 조건에서 발생하는 입자의 용해 현상을 조절하였다. 가교된 PMMA 입자 표면의 양전하와 TEOS의 가수분해 과정에서 발생하는 규산의 정전기적 인력을 이용한 실리카 코팅 반응이 성공적으로 진행하였다. 이 과정에서 고분자 입자가 용해되어 별도의 소성과정 없이 실리카 중공체가 형성되었다.

감 사

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. Yang, J. Lee, J. Kang, K. Lee, J. S. Suh, H. G. Yoon, Y. M. Huh, and S. Haam, *Langmuir*, **24**, 3417 (2008).
2. P. M. Arnal, M. Comotti, and F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8224 (2006).
3. X. Xu and S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7940 (2004).
4. F. Caruso, R. A. Caruso, and H. Mohwald, *Science*, **282**, 1111 (1998).
5. Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker, and C. J. Brinker, *Nature*, **398**, 223 (1999).
6. P. J. Bruinsma, A. Y. Kim, J. Liu, and S. Baskaran, *Chem. Mater.*, **9**, 2507 (1997).
7. D. K. Yi, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, and J. Y. Ying, *Chem. Mater.*, **18**, 614 (2006).
8. J.-H. Park, C. Oh, S. I. Shin, S.-K. Moon, and S.-G. Oh, *J. Coll. Inter. Sci.*, **266**, 107 (2003).
9. B. M. Discher, Y. Y. Won, D. S. Ege, J. C. M. Lee, F. S. Bates, D. E. Discher, and D. A. Hammer, *Science*, **284**, 1143 (1999).
10. V. D. Gordon, X. Chen, J. W. Hutchinson, A. R. Bausch, M. Marquez, and D. A. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14117 (2004).
11. F. Caruso, H. Lichtenfeld, M. Giersig, and H. Mohwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8523 (1998).
12. I. Park, S. H. Ko, Y. S. An, K. H. Choi, H. Chun, S. Lee, and G. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 7224 (2009).
13. M. Chen, S. Zhou, B. You, and L. Wu, *Macromolecules*, **38**, 6411 (2005).
14. A. Schmid, S. Fujii, S. P. Armes, C. A. P. Leite, F. Galembeck, H. Minami, N. Saito, and M. Okubo, *Chem. Mater.*, **19**, 2435 (2007).
15. T. Tanrisever, O. Okay, and I. Soenmezoglu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 485 (1996).
16. M. Chen, L. Wu, S. Zhou, and B. You, *Adv. Mater.*, **18**, 801 (2006).