

에멀전 중합에 의한 풀러렌/폴리스티렌 마이크로입자 제조

김건지, 이승희, 이명훈*
전북대학교 고분자·나노공학과*

Preparation of Fullerene/Polystyrene Microparticles by Emulsion Polymerizations

Kun-Ji Kim, Seung Hee Lee, Myong-Hoon Lee*

Department of Polymer Nano Science and Technology, Chonbuk National University*

Abstract : 전기영동형 전자종이 디스플레이의 새로운 소재로써 C₆₀(fullerene)와 같은 나노 입자를 포함하는 새로운 전기영동 입자를 제조하였다. 본 연구에서는 안정제로 poly(vinyl pyrrolidone)(PVP)를 사용하여 fullerene을 포함하는 styrene emulsion을 안정화 한 후 라디칼 중합을 통해 fullerene이 포함된 polystyrene microemulsion particles을 제조 함으로써 입자의 분산안정성을 높이고 전기영동에 따른 입자의 움직임을 최소화하도록 하였다. 이 실험에서는 fullerene의 양에 따라 제조된 입자의 크기와 입자 분포를 관찰하였다. 입자의 크기와 입자 분포는 주사형 전자현미경 (SEM) 을 이용하여 확인하였다. 또한 fullerene-PS 입자의 구조 분석과 특성평가를 위해서 FT-IR 를 측정하였고, 입자의 열적 성질을 위해 TGA 를 측정하였다.

Key Words : Fullerene(C₆₀), Polystyrene, Emulsion Polymerization,

1. 서 론

최근에는 기존의 디스플레이 소자와 인쇄된 종이 각각의 장점을 가진 새로운 표시 소자로서 전자 종이 (electronic paper)라는 개념이 고려되고 있다. 전자종이는 일종의 반사형 디스플레이(reflective display)로서 기존의 종지와 잉크처럼 높은 해상도, 넓은 시야각, 밝은 흰색 배경으로 표시매체 중 가장 우수한 시각 특성을 가지며, 플라스틱, 금속, 종이 등 어떠한 기판 상에서도 구현이 가능하고, 전원을 차단한 후에도 화상이 유지되고 백라이트(back light) 전원이 없어 이동 통신기기의 배터리 수명이 오래 유지되므로 원가 절감 및 경량화를 쉽게 적용시킬 수 있다. 또한 기존의 종지와 마찬가지로 넓은 면적에서 구현이 가능하므로 대면적에 적용이 가능하다는 특징을 가지고 있다. 현재, 활발히 진행되고 있는 종이방식은 종이질감과 디스플레이를 동시에 구현하기 위하여 다양한 입자식 전자종이 구현에 힘쓰고 있다. 입자식 전자종이 구현은 종이질감과 많은 장점에도 불구하고 현재의 전자종이의 구동특성은 대부분 전압이 매우 높아 휴대용에는 적합하지 않고, 응답속도가 느려서 잔상문제가 발생해 동영상 구현에 문제가 있고, 풀컬러를 구현하기 위해서 흡수형 칼라 필터를 사용하는데 이는 심각한 광효율의 저하를 가져오는 문제점들이 존재한다. 이 논문에서는 전기영동형 전자종이 디스플레이의 새로운 소재로써 C₆₀(fullerene)와 같은 나노 입자를 포함하는 새로운 전기영동 입자를 제조하였다. 사용되는 입자의 제조를 위해 새로운 시도로서 C₆₀을 polystyrene과 함께 in-situ 중합을 통해 물/유기용매 계면에서 에멀전 형태로 제조하였으며, 제조 시에는 가교제를 이용한 경화를 통해 안정한 C60/PS입자를 제조하여 입자의 움직임을 방지하고 크기를

제어하는 방법을 시도하였다.

2. 실험

단량체 styrene(Aldrich, ≥99%)은 중합 전 단량체 내에 존재하는 소량의 중합금지제를 제거하기 위하여 단량체와 동일한 양의 10 % NaOH 수용액을 이용하여 세척하였다. 증류수를 이용하여 2~3번 염기성을 나타내는 styrene을 세척하고, MgSO₄와 CuCl₂를 사용하여 단량체 용액 내에 존재하는 미량의 수분을 제거한 후, 감압 증류하여 정제된 styrene을 중합에 사용하였다.

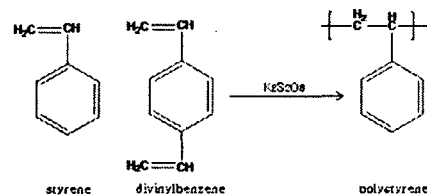


그림 1. Polymerization of polystyrene

반응매체인 물은 실험실에서 정제된 deionized water를 사용하였으며, 안정제 polyvinylpyrrolidone(PVP, SHOWA chemical co. LTD)을 물에 분산시켰다. 단량체 styrene과 가교제로 사용되는 divinylbenzene(DVB)를 PVP 수용액에 넣고, 초음파 처리(1h)하여 분산시키고, 이와 다르게 C₆₀(MER Coporation, 99+%)도 PVP 수용액에 초음파처리(1h)하여 분산시킨다. 각각 분산시킨 단량체와 나노입자 C₆₀를 합쳐서 다시 한번 초음파처리(1h)하였다. 초음파 처리하여 분산된 C₆₀/styrene 에멀전을 교반기가 장착된 반응기에 담고, 질소가스를 주입한 후 입자의 균일화를 위하여 15 min동안 300 rpm으로 교반하였다. 교반한 후,

deionized water에 개시제로 사용되는 Potassium persulfate(KPS, Sigma-Aldrich, 99+%)를 섞어 반응기에 첨가한다. 중합은 24 h동안 oil bath를 이용하여 70 °C를 유지시키면서 진행하였다.(그림1)[1,2] 중합 후 methanol과 deionized water로 4-5번 세척하여 중합되지 않은 oligomer, monomer, 안정제 PVP를 제거하였다. 세척한 입자는 원심분리를 이용하여 분리한 후, 건조시켰다.

3. 결과 및 고찰

안정제 PVP가 분산된 수용액에 C₆₀와 styrene을 각각 초음파 처리하여 분산하였다. C₆₀를 분산시킨 수용액은 검은 색을 띠었으며, styrene을 분산시킨 수용액은 에멀전이 생성되면서 불투명한 상태를 나타냈다. 이 두 분산된 수용액을 한 곳에 모아서 다시 초음파 처리하여 C₆₀/styrene 에멀전을 생성하였다. 생성된 에멀전을 중합하여 C₆₀/polystyrene(PS) 입자를 제조하였다. 실험조건은 C₆₀의 함량(wt%)을 변화시켜 C₆₀의 양에 따라 입자의 크기와 형태를 관찰하였다. 먼저 C₆₀/PS 입자의 구조분석을 위하여 FT-IR을 측정하였다.[3] C₆₀만 찍은 IR spectrum과 10wt% C₆₀/PS, 20wt% C₆₀/PS 입자의 IR spectrum을 비교하여 C₆₀와 PS으로 이루어져있는 입자가 생성되었음을 확인하였다.

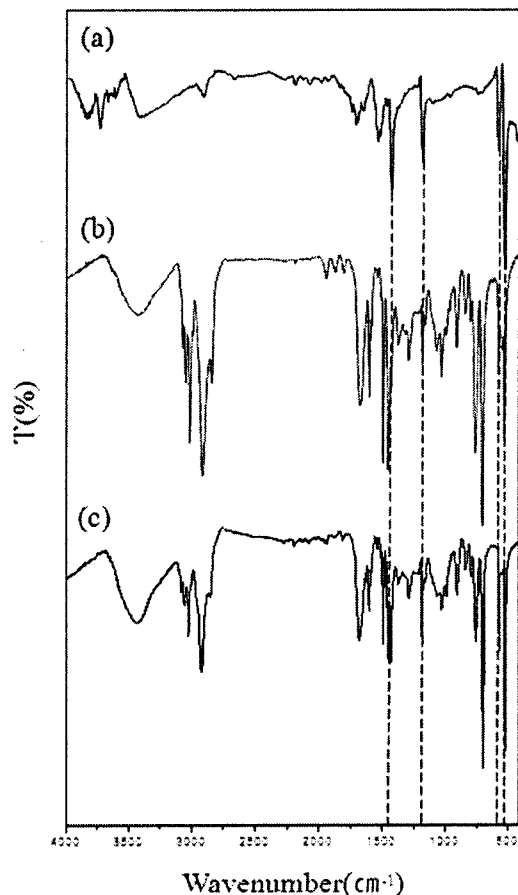


그림 2. FT-IR spectra of (a) untreated C₆₀(KBr pellet), (b) 10wt% C₆₀/PS, and (c) 20wt% C₆₀/PS

제조된 C₆₀/PS 입자의 크기와 형태를 알아보기 위하여 주사형 전자 현미경 (SEM)을 이용하였다.[2] SEM으로 관찰된 C₆₀/PS 입자는 구형의 모양을 나타내었으며, 입자의 크기분포는 300~500 nm를 나타내는 것으로 작지만 C₆₀의 양을 증가할수록 불균일한 형태를 나타내는 것을 확인하였다.

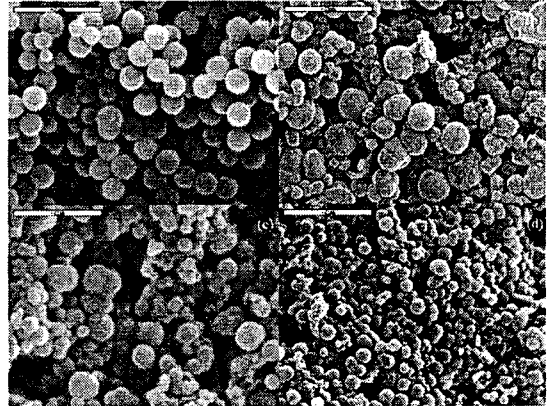


그림 3. SEM images of (a) 10wt% C₆₀/PS (b) 20 wt% C₆₀/PS (c) 30wt% C₆₀/PS (d) 40wt% C₆₀/PS

4. 결론

본 연구에서는 전기영동형 전자종이 디스플레이의 새로운 소재로서 C₆₀(fullerene)와 같은 나노 입자를 포함하는 새로운 전기 영동 입자를 제조하였다. 입자의 제조를 위해 새로운 시도로서 C₆₀을 polystyrene과 함께 in-situ 중합을 통해 에멀전 형태로 제조하였으며, 제조 시에는 가교제를 이용한 경화를 통해 안정한 C₆₀/PS입자를 제조하여 입자의 응집을 방지하고 크기를 제어하는 방법을 시도하였다. FT-IR을 통해 C₆₀/PS 입자 구조 분석을 하였고, SEM image로 입자의 크기가 300-500 nm로 작은 입자를 제조할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국 과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R01-2007-000-20050-0)

참고 문헌

- [1] Xin Du, Junjui He, Journal of Applied Polymer Science, Vol.108, 1755-1760, 2008
- [2] Shiva Zohregvand, "On activated seed swelling technique", Polymer International, 54, 1191-1195, 2005
- [3] Hiroyuki Wakai, Tomohisa Shinno, Takeshi Yamauchi, Norio Tsubokawa, "Grafting of poly(ethylene oxide) onto C₆₀ fullerene using macroazo initiators" Polymer, 48, 1972-1980, 2007