

타이타니아, 메틸실세스퀴옥산 공중합체로 된 구 입자 제조

김영아, 임미선, 김영백
배재대학교 나노고분자재료공학과

Hybrid Particles of Titania and Methylsilsesquioxane

Young A kim, Mi Sun Leem, Young Baek Kim
Dept. of Nano-scale Polymeric Materials Eng., Paichai University

요 약

타이타니아와 메틸실세스퀴옥산 입자는 이미 여러 가지 형태로 상업화되어 널리 사용되고 있다. 타이타니아의 주된 응용 분야 중 하나는 자외선 차단제로서의 화장품 재료이며, 메틸실세스퀴옥산은 입자형태로 서로 엉기지 않는 특성을 가지고 있어 윤활제, 충전제 등으로 널리 이용되고 있다. 본 연구에서는 타이타니아와 메틸실세스퀴옥산을 공중합시켜 두 가지 물질이 모두 함유된 구를 제조하는 연구를 수행하였다. 그 결과 메틸실세스퀴옥산 전구체를 더 많이 투입하여 얻어진 입자가 더 구의 형태를 가지고 있으며, 얻어진 구의 자외선 차단지수(solar protection factor)는 투입한 타이타니아 전구체의 양이 더 많아질수록 높아져 생성된 구에는 두 가지 물질이 모두 함유되어 있음을 추측할 수 있었다. 조성에 따른 얻어진 입자의 형상, 자외선 차단 정도 등을 전자현미경 등을 사용하여 분석하였다.

ABSTRACT

In this study, hybrid spheres of titania and polymethylsilsesquioxane are prepared. These materials were expected to have enhanced compatibility with organic materials while holding UV screening ability of titania. Spherical particles were obtained when the fractions of methylsilsesquioxane were higher while amorphous particles formed when the fractions of methylsilsesquioxane were lower. The solar protection factor, however, was only 1.5 that was too low for commercial application. Further investigation is in progress to increase the SPF values

서 론

지구 대기의 조성 변화, 기후의 변화 등으로 자외선에 대한 일반인들의 노출이 증가하고 있다. 또한 well-being에 대한 일반인들의 관심이 높아짐에 따라 각종 화장품 및 보조 화장품에 여러 가지 형태의 자외선 차단제가 투입되고 있다.

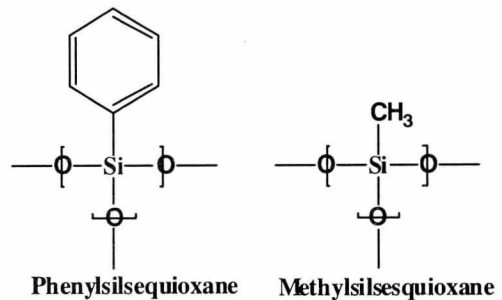
자외선 차단제로 사용되는 물질은 여러 가지가 있으며 이들을 크게 화학적 차단제와 물리적 차단제로 분류할 수 있다. 화학적 차단제는 분자가 자외선을 받아 내부의 전자 이동을 통하여 자외선을 흡수하는 화합물이며 물리적 차단제는 자외선을 산란시키거나 반사시킴으로써 자외선을 제거하는 물질을 말한다.

이들 자외선 차단제에는 자외선을 흡수하는 분자 수준의 물질과 대개 물리적으로 자외선을 차단하는 입자 형태로 된 물질이 있는데, 분자 수준의 자외선 차단제는 피부를 통하여 흡수될 수 있고, 자외선 흡수를 통하여 화학적으로 불안정한 물질을 발생시켜 이들과 인체와의 접촉으로 부작용이 나타날 수 있다. 입자 형태의 자외선 차단제는 이러한 부작용을 최소화할 수 있으나 적절한 물질이 많지 않고 자외선 차단 효과가 분자 수준의 자외선 차단제에 비하여 낮다.

입자 형태의 대표적인 자외선 차단제로는 타이타니아를 들 수 있다. 타이타니아는 굴절율이 매우 높아 자외선을 효과적으로 차단하기는 하지만 유기물과의 친화성이 낮아 화장품에 투입할 경우 소위 백화현상이라는 하얀 색의 불투명한 상태를 유발시켜 문제를 일으킨다. 본 연구는 이러한 백화현상을 최소화하기 위한 노력의 일환으로 타이타니아

와 유-무기 혼성 물질인 polysilsesquioxane을 공중합하여 유제품과의 친화성이 개선된 자외선 차단 입자를 제조하는 것이다.^{1,2}

Polysilsesquioxane은 1960년대에 알려진 물질이지만 잘 알려지지 않은 편의 물질로, alkyltrialkoxysilane을 전구체로 하여 제조하는 것이 가장 간단한 방법이다. 최근 들어 이들의 우수한 특성으로 인하여 전자재료와 화장품재료 등으로의 응용을 위한 많은 연구가 수행되고 있다.³ Polysilsesquioxane 중에서 가장 잘 알려진 종류는 methylsilsesquioxane과 phenylsilsesquioxane을 들 수 있으며 이들의 구조는 아래의 그림과 같다.



Methylsilsesquioxane구는 서로 엉기지 않는 특성을 가지고 있으며 유제품에 매우 양호한 상태로 분산되어 화장품 소재로 큰 기대를 얻고 있다. 따라서 본 연구에서는 titania와 methylsilsesquioxane의 공중합체를 제조하는 방법을 개발하였고 얻어진 구의 형상, 자외선 차단 효과 등을 조사하였다.

실험 방법

시약 및 재료본 연구에서 사용한 시약은 모두 Aldrich 사에서 구입하였으며 별도의

처리 없이 사용하였다. 구 제조를 위한 초자는 모두 Pyrex유리로 된 것들을 사용하였다.

입자의 제조 Titania 전구체는titanium(IV) bis(ammonium lactato)dihydroxide (TBAL)를 사용하였고 polymethylsilsesquioxane의 전구체는methyltrimethoxysilane (TMOS)을 사용하였다. 두 전구체를 원하는 비율로 혼합하고 전구체 양의 30배에 해당하는 물에 분산시킨 후 유기물 방울이 관찰되지 않을 때까지 상온에서 혼합한 후, 암모니아수를 사용하여 pH를 13정도가 되도록 조절한다. 얻어진 반응 혼합물을 약 2시간 방치한 후 진한 염산을 사용하여 pH가 7-8사이가 되도록 조절하여 하루밤 방치한다. 입자의 생성에 따라 혼합해진 반응 혼합물로부터 여과 혹은 원심분리를 통하여 입자를 회수하고 물과 메탄올로 충분히 세척한다. 얻어진 입자는 상온에서 더 이상 무게가 변화하지 않을 때까지 건조시킨다.

실험 결과 및 고찰

그림 1은 여러 가지 조성의 TBAL/MTMOS 혼합물로부터 얻어진 입자의 SEM 사진이다. 그림 1(a)에서 1(d)까지는 각각 TBAL과 MTMOS의 양을 부피비로 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:1로 하여 제조한 구로 MTMOS의 양이 더 많아짐에 따라 입자의 표면이 더 매끈해 지면서 입자의 크기가 더 작아짐을 알 수 있다. 얻어진 구의 SPF값을 측정한 결과가 그림 2에 그려져 있다. 그림 2에서 보는 것과 같이 얻어진 구의 SPF값은 TBAL의 투입분율이 감소함에 따라 함께 감소하는 경향을 보인다. 따라서 얻어진 입자에는methylsilsesquioxane 뿐만 아니라 타이타니아도 공존함을 알 수

있다.

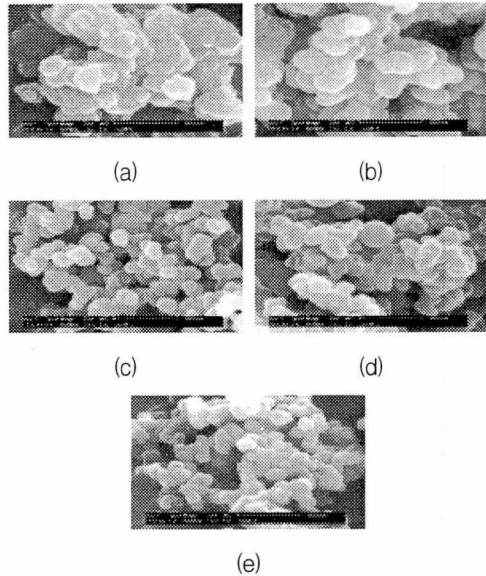


그림 1. TBAL:MTMOS (a) 3:2.4:1, (b) 2.2:4.9:1, (c) 1.9:6.1:1, (d) 1.5:7.3:1 (e) 0.7:9.8:1

표1에 얻어진 투입한 전구체의 몰비와 얻어진 구 내에서 발견된 C, H의 양이 나열되어 있다. 표 1을 작성함에 사용된 구는 아직 그 명칭을 공개적으로 사용할 수 없는 (특허 출원관계) 촉매를 사용하여 얻은 것이다. 한편 표 2에는 동일한 촉매를 사용하여 MTMOS로부터 구를 합성하였을 때 MTMOS와 촉매의 투입량에 따른 C, H의 비율이다. 표 2의 값을 보면 표 1의 결과는 구에 타이타니아가 전혀 함유되어 있지 않았을 때에 얻어질 수 있는 정도의 C, H의 양에 해당한다. 즉, 타이타니아는 탄소나 수소를 함유하고 있지 않으므로 입자에 타이타니아가 존재한다면 이는 C, H의 함량을 낮출뿐이다. 따라서 어떠한 경우이든지 이론적으로 모든 분자가 완전히 가수분해, 축합했다고 가정하고 여러 가지 가상적인 구의 조성비에 대한 C, H의 값이 표 2에 나열되어 있다.

표1. TBAL 및 MTMOS의 양에 따라 얻어진 구의 C, H 함량

TBAL (mole fraction)	MTMOS (mole fraction)	C (wt%)	H (wt%)
0.46	0.38	18.39	4.57
0.28	0.60	17.71	4.42
0.21	0.68	17.48	4.31
0.15	0.75	17.89	4.49
0.06	0.85	18.35	4.65

표 2. 타이타니아 및 메틸실세스퀴옥산의 상대적인 양에 따른 이론적 C, H의 함량

타이타니아 (mole fraction)	메틸실세스퀴옥산 (mole fraction)	C (wt%)	H (wt%)
0.46	0.38	12.75	2.99
0.28	0.60	21.63	5.18
0.21	0.68	21.04	5.07
0.15	0.75	20.62	4.99
0.06	0.85	20.04	4.88
0	1.00	17.91	4.48

표1의 값은 표 2의 타이타니아가 전혀 들

어 있지 않을 경우의 탄소 및 수소 조성과의 유사하다. FT-IR(그림 2)에서 보듯 완전히 축합이 일어나지 않은 Si-OH와 Ti-OH가 존재한다는 사실을 고려하면 불완전하게 축합이 일어난 생성물에서 나타날 탄소 및 수소의 함량은 완전하게 축합이 일어난 생성물에서 얻어질 탄소 및 수소의 함량보다 낮게 나타나게 된다. 또한 타이타니아의 함량이 늘어나면 탄소 및 수소의 함량이 낮아짐도 물론이다. 따라서 표 1에서 얻어진 전반적으로 더 높은 C와 H의 함량은 축합이 극심하게 완결되지 않았거나, 타이타니아의 구내 함량이 기대치에 훨씬 못 미치기 때문일 것이다.

Si²⁹의 종류 별 양을 파악하기 위하여 시도한 solid state NMR은 분해도가 매우 나빠 T¹, T², T³의 구분이 가능하지 않았다.

TBAL과 MTMOS를 동시에 사용하여 얻은 구에 타이타니아가 존재하는 증거는 입자 UV 흡수 거동과 자외선 차단지수 (solar protection parameter, SPF)값의 측정을 통하여 얻을 수 있었다. 그림 3과 그림 4는 각각 그림 1에 보인 구들의 powder 자외선 흡수 spectrum과 SPF값을 보여 준다.

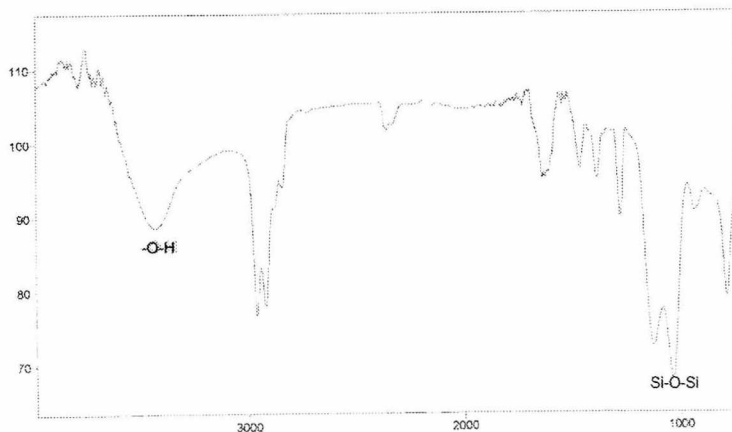


그림 2. TBAL:MTMOS 1:3 혼합물로 얻어진 구의 FT-IR 스펙트럼

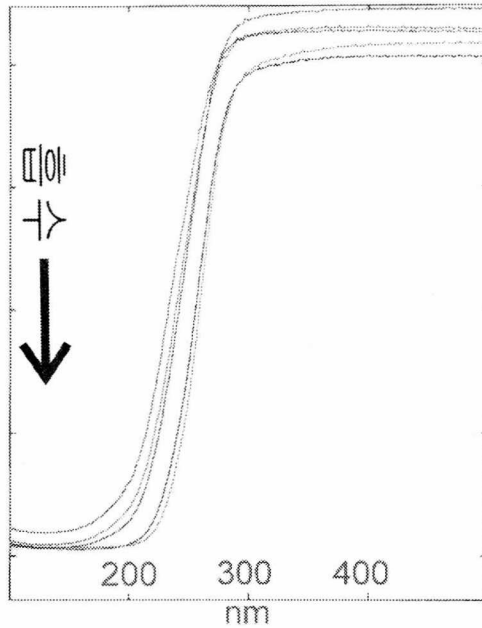


그림 3. TBAL과 MTMOS로부터 얻어진 구의 자외선 흡수 거동

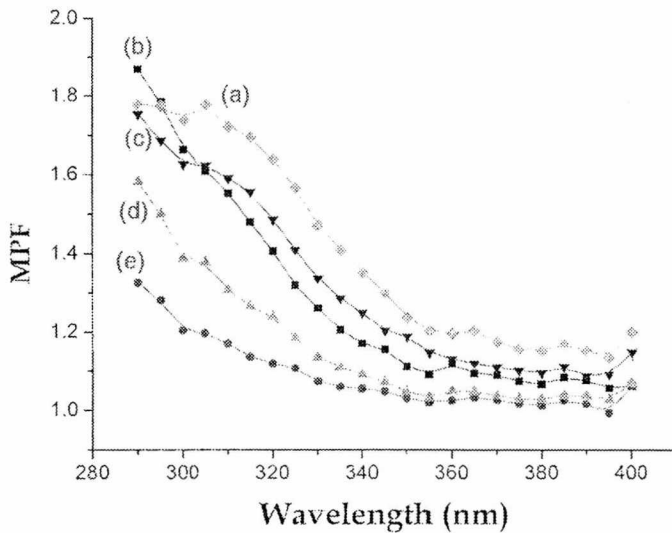


그림 4. 그림 1에 보인 입자들의 SPF값

그림 3과 그림 4는 모두 TBAL의 상대적 인 사용량이 많아짐에 따라 자외선 차단 영역이 다소 넓어질뿐만 아니라 SPF값이 더 높다는 사실을 보여준다. 이는 TBAL을 더 많

이 사용할 경우 생성된 입자에 자외선 차단 효과가 더 높은 타이타니아가 더 많이 존재함을 보여주는 결과이다.

결 론

본 연구를 통하여 타이타니아와 메틸실세스퀴옥산의 공중합 구를 제조할 수 있음을 밝혀내었다. 폴리메틸실세스퀴옥산의 함량이 높아질수록 구의 형태가 더 좋았으나, 자외선 차단효과는 낮아졌다. 본 연구를 통하여 얻어진 구의 자외선 차단지수는 상업화에는 적절하지 못할 정도로 낮은 편이지만 바셀린에 혼합했을 때 관찰되는 상용성은 타이타니아구에 비하여 우수하였다. 구의 자외선 차단지수는 구의 지름과 직결되므로 향후 더 작은 크기의 구 제조가 바람직한 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 김영아, 윤경섭, 김영백 한국고분자학회 추계 학술발표대회 proceeding, **29(2)**, 15, 2004.
2. 임미선, 윤경섭, 정택규, 김영백 한국고분자학회 추계 학술발표대회 proceeding, **29(2)**, 289, 2004.
3. Baney, R.H. et al. Chem. Rev., **95**, 1409, 1995