

은 카바메이트 복합체를 이용한 라디칼 중합에 의한 은/폴리스티렌 나노복합체의 제조

박현수 · 박형석 · 공명선[†]

단국대학교 나노바이오 의과학과, WCU 나노바이오 의과학연구소
(2009년 11월 8일 접수, 2009년 12월 9일 수정, 2009년 12월 25일 채택)

Preparation of Silver/Polystyrene Nanocomposites by Radical Polymerization Using Silver Carbamate Complex

Heon-Su Park, Hyung-Seok Park, and Myoung-Seon Gong[†]

Department of Nanobiomedical Science and WCU Research Center of Nanobiomedical Science, Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

(Received November 8, 2009; Revised December 9, 2009; Accepted December 25, 2009)

초록: Ag/polystyrene(PS) 나노복합체를 110 °C의 가열법에 의하여 silver 2-ethylhexylcarbamate(Ag-CB) 복합체의 환원과 동시에 라디칼 중합을 진행하여 제조하였다. 또한, 이러한 전통적인 가열법과는 대조적으로 마이크로파를 조사하여 스티렌 단량체의 중합이 진행됨이 없이 은 나노입자가 잘 분산된 콜로이드 스티렌 용액을 제조할 수 있었다. 이렇게 단지 마이크로파를 조사하여 은 나노입자를 제조하는 방법은 반응기 내의 전체 용액 속에서 균일하고 빠르게 진행되어 매우 입자가 작고 균일한 은 나노콜로이드 용액을 제조할 수 있었다. 또한, 연속적으로 얻어진 은 나노입자를 포함하는 단량체 용액을 라디칼 중합시킴으로써 PS 고분자 매트릭스에 은 나노입자가 잘 분산된 Ag/PS 나노복합체를 얻을 수 있었다. Ag/PS(0.1/100) 나노복합체는 Ag/PS(4.0/100)를 마스터배치로 사용하여 용융-혼합 방법에 의하여 성공적으로 제조할 수 있었으며 그러한 나노복합체를 UV-VIS spectroscopy, TEM, 그리고 XRD를 이용하여 확인하였다.

Abstract: Ag/polystyrene(PS) nanocomposites were prepared by *in situ* reduction of silver 2-ethylhexylcarbamate (Ag-CB) complex and following radical polymerization only by heating at 110 °C. In contrast to this conventional heating method, the microwave irradiation afforded well-dispersed silver nanoparticles(NPs) in styrene monomer without polymerization. The synthesis of Ag NPs proceeded uniformly throughout the reaction vessel only under microwave irradiation, completing the reaction simultaneously in the whole reaction solution. Successive polymerization of the monomer containing the resultant NPs has successfully produced a hybrid of the silver NPs dispersed in PS matrix. Ag/PS (0.1/100) nanocomposites were prepared successfully by melt-mixing process using Ag/PS(4.0/100) as a master-batch. UV-VIS spectroscopy, TEM, and X-ray diffraction techniques were used to investigate the process of formation of Ag/PS nanocomposites.

Keywords: Ag/PS nanocomposites, silver carbamate complex, microwave, radical polymerization.

서 론

고분자/무기물의 나노입자 복합체는 고분자 자체만의 성질보다도 여러 가지 기능이 뛰어나고, 그 잠재적 성질 때문에 최근 10여 년간 매우 광범위하게 연구가 진행되어 왔다.¹⁻⁶ 고분자 매트릭스에 금속 나노입자를 도입하는 것은 이미 기존에 존재하는 고분자의 여러 가지 기능을 향상시키기 위한 저렴하고 효과적인 방법이다. 특히, 여러 가지 금속 중에서 은 나노입자의 경우 전도성 회로,⁷ 항균효과,⁸ 광학적 활성,⁹ 산화 촉매,¹⁰ 전자파 차폐¹¹ 그리고 광 반사막¹² 등 많은 분야에 응용되

고 있다.

여러 가지 고분자들과 은 나노입자의 복합체가 연구되었는데, PAN,¹³ poly(alkyl methacrylate),¹⁴ PAA,¹⁵ PVP¹⁶ 및 PVA¹⁷ 등으로 수용성 고분자나 나노입자를 안정화시키는 비공유 전자쌍을 가지는 극성 고분자가 대부분이다. 상기 고분자 나노복합체들은 이미 합성수지를 단량체로부터 중합하여 얻은 후에 미리 제조된 금속 나노콜로이드 용액이나 나노 분말을 고분자 매트릭스에 분산할 경우에는 점도가 높은 고분자에 나노입자를 균일하게 분산하여야 하게 되어, 이 과정에서 나노입자가 엉기어 덩어리가 형성되는 성질 때문에 극단적으로 어려운 방법이다. 따라서, 분산을 용이하게 하기 위하여 분산제가 필요하거나 물리적인 힘 즉 압출기, 용융기, 교반기 또는 슈피믹서기 등이 필요한 상

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

태이다.¹⁸ 최근에 이르러 고분자 매트릭스 내에서 금속 나노입자의 *in-situ* 합성법이 알려져 있는데 이 방법은 고분자 매트릭스 내에서 금속 이온을 환원시키는 방법을 이용하였다. 즉, 고분자-금속 킬레이트 필름을 환원하여 금속 나노입자 분산 필름으로 얻는 방법이다.¹³⁻¹⁷ 특히, Ag/PAN 및 Ag/PVA 복합 필름은 단지 은-킬레이트 복합 필름을 가열 처리에 의하여 얻을 수 있었으며,^{9,19} 고분자/은 나노입자 복합체를 단지 γ -irradiation을 조사하여 Ag+ 이온의 환원과 단량체의 중합이 동시에 일어나는 방법을 이용하였다.^{20,21} 그렇지만, 이 제조법은 무기 금속염이나 금속 원료를 사용하기 때문에 반응물들이 수용액이나 알코올 용매에서만 일어나지만 Ag/PAN 나노입자 복합체는 이러한 용매나 환원제가 없이 UV-VIS 조사에 의하여 단량체의 중합과 Ag+ 이온의 환원과 동시에 일어나 얻을 수 있음이 알려져 있다.¹³

본 연구에서는 합성수지의 단량체 단계에서 은 나노입자를 형성할 수 있는 전구체 즉 유기 은 착체 화합물을 용해하여 중합과 동시에 은 나노입자가 분산된 합성수지를 제조함으로써 제조공정, 비용, 제조 시간을 줄여 상용화하기 쉽고 경제적인 기능이 보장된 은 나노 분산 합성수지를 제조하려는 것이다. 은-암모늄 카바메이트 복합체는 고체로서 분리되지만 안정성 및 용매에 대한 용해성이 우수하고, 또한 낮은 온도에서 분해되어 은 금속이 형성되는 특징을 가지고 있다.²²⁻²⁷ 이렇게 용매에 다양한 용해성을 가지는 유기 은 착체 화합물들을 여러 가지 용도를 가지는 비닐 단량체에 용해하여 단량체를 용매로 하는 나노 콜로이드 용액을 형성하고 연속적으로 중합을 시키게 되면 은 나노입자가 포함된 수지를 용이하게 제조할 수 있다. 따라서, 본 논문에서는 매우 소수성인 스티렌 단량체에 Ag-CB 복합체를 용해하여 은 나노입자 제조에 이어 연속적으로 중합을 진행하여 나노입자가 분산된 수지를 얻은 후에 그 특성을 조사하였다.

실 험

시약 및 기기. Silver 2-ethylhexylcarbamate(Ag-CB) 복합체 (10% solution)는 Inktec Co. LTD(Korea)에서 구입하여 사용하였다. 스티렌 단량체, lauryl peroxide(LPO)와 AIBN(Aldrich Chem. Co.)은 시약용 제품을 구입하여 그대로 사용하였다. XRD 데이터는 X-ray(Shimadzu XD-D1) 회절분석기를 사용하였다. 자외선 흡수 밴드는 UV-visible spectrophotometer(Shimadzu, UV-1601PC)를 사용하였다. Transmission electron microscope(TEM) 사진은 JEOL(Model JEM-2000 EXII)을 이용하여 측정하였다. 적외선 스펙트럼은 Fourier transform infrared spectrometer(Model Biorad Excaliber FTS-3000MX)를 이용하여 측정하였다. 얻어진 Ag/PS 복합체의 UV-VIS 스펙트라는 복합체를 THF에 적당한 농도로 용해하여 측정하였다.

Lauryl Peroxide를 사용한 라디칼 중합에 의한 Ag/폴리스티렌(PS) 나노복합체의 제조. 둥근 바닥 플라스크(100 mL)에 Ag-CB 복합체 용액(4.0 g)을 넣은 후에 상온에서 2시간 동안 감압(20 torr)을 유지하며 2-propanol 용매를 제거하였다. 최종 진공상태를 유지하여 잔류 용매 및 과량의 2-ethylhexylamine을 일부 제거하였다. 흰색의 왁스 형태의 Ag-CB 복합체가 생성되면 이 플라스크에 스티렌(20 g)과 LPO(0.04 g)을 넣어 Ag-CB 복합체를 용해하였다. 이 용액에 질소를 통과시키면서 110 °C로 유지된 오일 중탕에 플라스크를 담고

초기 교반하면서 12시간 동안 라디칼 중합을 진행하였다.

AIBN을 사용한 폴리스티렌(PS)/Ag 나노복합체의 제조. 둥근 바닥 플라스크(100 mL)에 Ag-CB 복합체(8.0 g)를 넣고 상기와 같이 상온에서 감압을 유지하며 용매를 제거하고 최종 진공으로 잔류 용매 및 과량의 2-ethylhexylamine 일부를 제거하였다. 흰색의 왁스 형태의 Ag-CB 복합체(ca. 1.8 g)가 생성되면 이 플라스크에 스티렌(20 g)을 넣어 Ag-CB 복합체를 용해하였다. 상기 용액을 혼합하여 용해하고 플라스크를 마이크로 오븐에 넣고 5초씩 3번 가열하여 은 나노입자 분산 스티렌 단량체 용액을 제조하였다. 이 플라스크에 AIBN(0.04 g)을 교반하며 용해하고 용액에 질소를 통과시켜 산소를 완전히 제거하였다. 60 °C로 유지된 오일 중탕에 플라스크를 담고 초기 교반하면서 12시간 동안 라디칼 중합을 진행하였다. 은 나노입자의 함량이 다른 나노복합체 즉 Ag/PS(2.0/100, 1.0/100) 나노복합체의 제조도 같은 방법에 의하여 진행하였다.

Ag/PS(4.0/100) 마스터배치를 이용한 Ag/PS(0.1/100) 나노복합체의 제조. Ag/PS 나노복합체는 용융혼합 방법으로 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 혼합기(Haake Rheomix 600)를 사용하였으며, 온도 250 °C, 회전수 120 rpm으로 조절된 혼합기에 390 g의 PS와 10.4 g의 Ag/PS(4.0/100) 나노복합체 마스터배치를 넣고 주어진 30분 동안 혼합하였다. 혼합된 Ag/PS 복합체를 소형 분쇄기로 1 mm 이하의 입자로 분쇄시키고 시료를 준비하였다.

UV-VIS 스펙트럼과 TEM 이미지의 측정. 얻어진 Ag/PS 나노복합체의 UV-VIS 흡수밴드는 고체 복합체를 THF에 적당한 농도로 용해하거나 또는 필름 형태로 제작하여 측정하였다. 이 경우 콜로이드 안정제 등은 사용하지 않았으며, 흡수 밴드를 얻기 전에 침전이 일어나지 않았으며 원심분리기나 테프론 필터 등을 사용하여 정제하지 않고 얻었다. TEM 이미지는 THF에 적당량 용해하여 carbon 코팅된 copper mesh 그리드에 얹어 측정하였다.

결과 및 토론

은 카바메이트 복합체의 열적 성질. Ag/PS 나노복합체 제조에 앞서 Ag-CB 복합체 용액의 열적 성질에 대하여 관찰하였다. Figure 1에 나타난 바와 같이 DSC 열분석에서 82 °C 부근에서 시작하여 98 °C

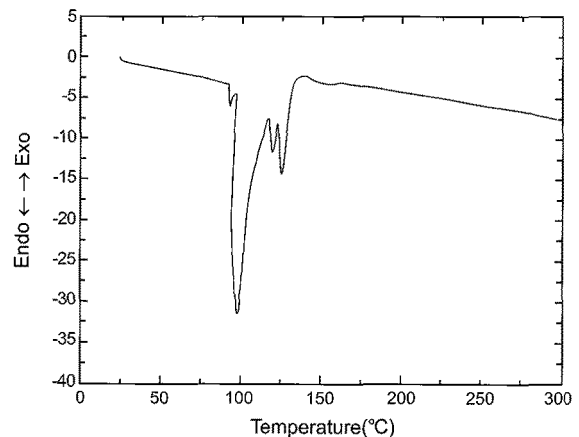


Figure 1. Differential scanning calorimetry profile of Ag-CB complex solution.

에서 최대 흡수피크는 2-propanol 용매의 연속적인 증발 때문 나타나는 현상이며, 이어서 119, 125 및 150 °C에서 넓은 흡수피크는 카바메이트와 아민과 이온 킬레이트 결합의 분해, 은 카바메이트의 결합의 분해 및 아민 복합체를 이루었던 아민화합물의 증발되는 현상이 연속적으로 나타남을 알 수 있었다. 이에 대응하여 TGA 분석에서 연속적인 증량의 감량은 순차적으로 DSC 열분석에 나타난 바와 같이 일치하며 최종 150 °C 부근에서 10%의 순수한 은이 생성됨을 확인할 수 있었다(Figure 2(a)). 은으로 분해되는 온도는 DSC에 나타난 바와 같이 125 °C로 나타나, 2-ethylhexylamine의 끓는점(169 °C)이 높고 fresh point(52 °C)가 낮아 최종 150 °C 부근에서 증발하여 순수한 은의 생성온도가 나타나는 것으로 보인다. 이러한 결과는 끓는점이 낮은 아민을 사용할 때에는 은 생성온도가 낮아지는 것으로부터 보고되고 있다.²²⁻²⁴ 따라서, Ag-CB 복합체의 분해 온도가 중합이 진행되는 온도에서 진행되는지 여부를 알기 위하여, 등은 중량분석을 Figure 2(b)와 같이 시도하였다. 상온에서 가열하여 110 °C까지 높이고 그 온도에서 고정시키며 중량 변화를 관찰한 결과 110 °C에서도 15분 이내에 순수한 은이 생성됨을 확인할 수 있었다. 따라서, Ag-CB 복합체는 나노입자의 생성과 동시에 중합을 진행시킬 수 있는 가능성을 보여주었다.

Ag/PS 나노복합체의 제조. 은 카바메이트 복합체의 용매에 대한 용해성은 알킬기의 길이에 따라 크게 변화한다. 사슬 길이가 짧을수록 극성 용매에 용해도가 커지고, 사슬길이가 길어지면 비극성 용매에도 잘 용해하였다. 본 실험에서는 스티렌에 대한 용해도를 고려하여 Ag-CB를 선택하여 실험을 진행하였다. Ag-CB 복합체의 스티렌에 대한 용해도는 순수 은 기준으로 5.2 g으로 매우 고농도의 은 나노복합체를 제조할 수 있는 용해도를 보여주었다. 그러나, 첫 번째 Ag/PS 나노복합체 제조 방법은 AIBN을 사용한 라디칼 중합의 온도가 Ag-CB 복합체의 분해온도보다 훨씬 낮기 때문에 분해온도가 유사한 개시제로 LPO(110 °C)를 선택하여 열에 의한 환원과 중합을 동시에 진행하였다. 두 번째 방법은 높은 중합 열에 의하여 Ag-CB 복합체로부터 생성된 은 나노입자가 크게 성장하는 단점을 해결하기 위하여 중합하기 전에 마이크로파를 조사하여 고농도의 은 나노입자를 형성시켜 단량체를 용매로 하는 은 나노콜로이드 용액을 제조하고, 이어서 낮은 온도(60 °C)에서 AIBN을 사용하여 라디칼 중합을 시도

하여 Ag/PS 나노복합체를 제조하였다.

Figure 3에 나타난 바와 같이 Ag-CB 복합체가 125 °C 근처에서 열분해되면서 생성된 은 나노입자가 성장하게 되며, 같이 분해되어 나온 CO₂와 2-ethylhexyl amine이 반응하여 생성된 2-ethylhexylcarbamic acid와 성장한 은의 표면과 반응하여 안정화되거나 스티렌 단량체 및 PS와 π 전자-Ag의 상호작용이 크게 작용하여 안정화되는 것으로 추정된다. 따라서, 이러한 나노콜로이드 용액은 라디칼 중합 중에도 침전을 생성시키지 않았으며 중합이 진행됨에 따라서 점도가 증가할수록 침전을 방지하는 역할을 하는 것으로 보인다.

Figure 4(a)는 단량체와 은 카바메이트 전구체 혼합용액의 가열

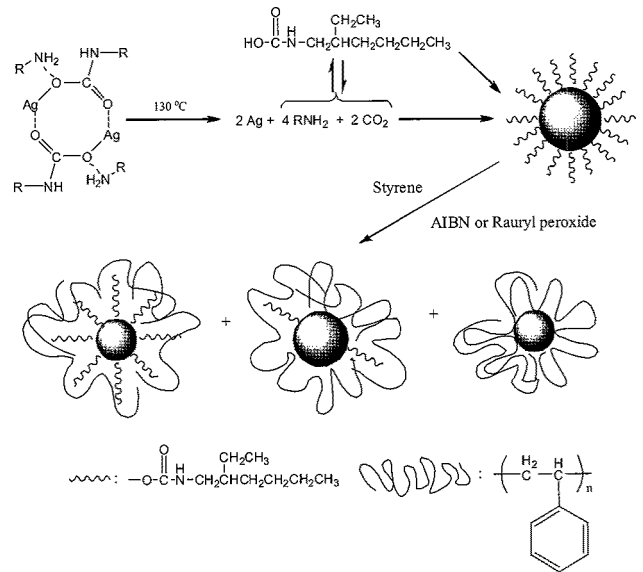


Figure 3. Schematic diagram of preparation of Ag/PS nanocomposites.

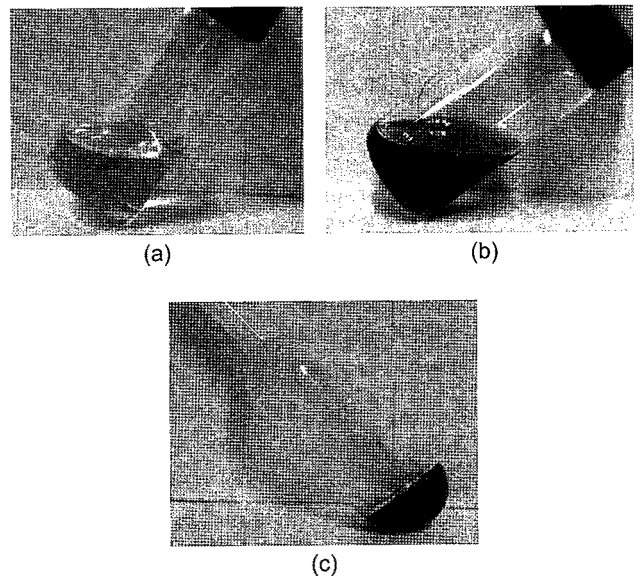


Figure 4. Photographs of Ag-CB dissolved in styrene (a) before microwave irradiation; (b) after microwave irradiation; (c) after polymerization.

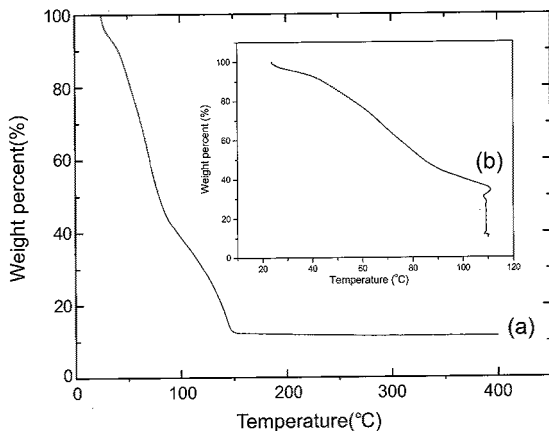


Figure 2. (a) TGA thermogram; (b) isothermal aging profile of Ag-CB complex solution up to 110 °C.

하기 전의 용액의 사진을 나타내었다. Ag-CB 복합체를 스티렌 단량체에 용해할 경우 고유의 투명한 색을 볼 수 있으며, Figure 4(b)는 라디칼 중합 전에 마이크로파로 가열한 후 짙은 갈색으로 색깔이 변화가 됨을 관찰할 수 있었다. 또한, Figure 4(c)는 라디칼 중합을 진행한 후 은 나노입자가 분산된 Ag/PS 나노복합체의 모양을 보여주고 있다. 스티렌 단량체 속에 마이크로파에 의하여 Ag-CB 복합체가 분해되어 생성된 은 나노입자는 매우 안정한 형태로 존재함을 확인할 수 있었다.

Ag/PS 나노복합체의 적외선 스펙트럼. 스티렌 단량체, 은 나노입자가 분산된 단량체, PS 그리고 Ag/PS의 FT-IR 스펙트럼을 비교한 결과 스티렌 단량체 내에서 Ag-CB 복합체가 분해되어 생성되는 나노콜로이드 용액은 분해 생성물인 CO₂와 2-ethylhexylamine이 반응하여 2-ethylhexylcarbamic acid로 변화하여 콜로이드 안정화에 기여하고 또 일부는 중합계에서 제거되어 스티렌의 적외선 스펙트럼과 2890 cm⁻¹의 알킬 영역과 1720 cm⁻¹의 C=O에서 약간의 변화가 있었으며, 라디칼 중합이 진행된 후 1690 cm⁻¹에 존재하는 스티렌 단량체의 C=C 신축 결합에 의한 밴드는 나타나지 않았다. 은 나노입자가 분산된 Ag/PS 복합체의 경우 은 나노입자와의 π 전자-Ag 상호 간력은 존재한다고 알려져 있지만 흡수 스펙트럼의 변화로 찾아볼 수 없었으며 단지 은 나노입자가 존재하기 때문에 흡수 스펙트럼이 약하게 나타남을 알 수 있었다. 순수한 PS의 경우 3000 cm⁻¹ 부근에서 벤젠고리의 C=C 스트레칭 밴드가 나타나나 Ag/PS 나노복합체에서도 같게 나타남을 확인할 수 있었다.

Ag/PS 나노복합체의 UV-VIS 스펙트럼. Figure 5는 은 나노입자가 분산된 스티렌 용액 및 Ag/PS 나노복합체의 THF 용액으로부터 얻어진 UV-VIS 흡수 밴드를 보여주고 있다. Figure 5(a)에 나타난 바와 같이 Ag-CB 복합체를 용해한 스티렌을 단순 가열하여 얻어진 Ag/PS 나노복합체 용액의 UV-VIS 스펙트럼은 450 nm에서 넓은 플라즈몬 흡수피크를 보여주었다. 이것은 스티렌 용매의 온도가 110 °C로 높기 때문에 생성된 은 나노입자가 빠르게 성장하며 또한 그 분포도 커짐을 알 수 있었다. 또한, 온도가 높아서 분해 생성물인 CO₂와 2-ethylhexylamine이 반응하여 2-ethylhexylcarbamic acid의 생성량이 작아서 안정화 효과가 크게 나타나지 못하는 것으로 추정할 수 있다. 그러나, 다량의 Ag-CB 복합체를 용해하였더라도 마이크로파

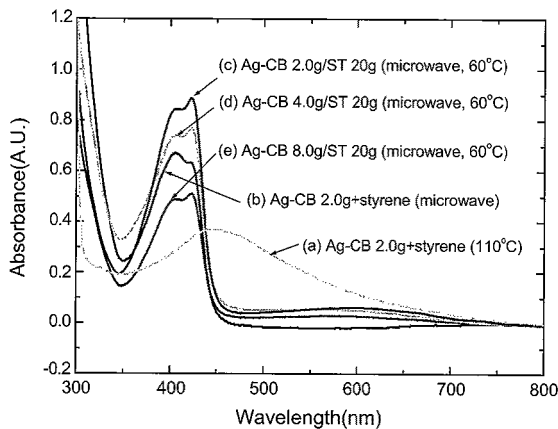


Figure 5. UV-VIS absorption spectra of silver nanoparticle obtained from 20 g of styrene and Ag-CB complex.

로 가열하여 생성된 은 나노콜로이드 용액은 짧은 시간 안에 성장한 후 2-ethylhexylcarbamic acid에 의하여 안정화되기 때문에 최대 흡수피크의 위치가 405 nm에서 일어나며 가열법과는 달리 장파장으로 크게 이동되어 있지 않으며 모양도 좁고 비교적 대칭성이 있는 형태로 나타남을 Figure 5(b)에서 확인할 수 있었다.

여러 가지 조성의 은 나노입자를 포함하는 스티렌이 중합이 진행된 나노복합체의 UV-vis 흡수밴드는 THF에 용해하여 측정한 결과 최대 흡수피크는 Figure 5(c)-(e)에서 나타난 바와 같이 420 nm에서 나타남을 확인할 수 있으며 중합 시에도 장파장 이동이 뚜렷이 진행되지 않았다. 이것은 중합이 진행되는 동안에 60 °C의 온도에서 은 나노입자가 크게 성장하지 않음을 알 수 있었다.

Ag/PS 나노복합체의 TEM사진. Figure 6에 스티렌 용액 속의 은 나노콜로이드 입자와 Ag/PS 나노복합체의 TEM 이미지를 보여주고 있다. Figure 6(a)에 나타난 바와 같이 110 °C에서 나노입자 생성과 동시에 중합된 Ag/PS 나노복합체의 TEM 이미지는 높은 온도에서 나노입자가 성장하여 20-30 nm 사이의 입자와 50-200 nm 사이의 큰 입자가 존재하는 나노복합체가 생성됨을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 상기 UV-VIS 흡수밴드의 결과와 매우 잘 일치함을 알 수 있었다.

마이크로파에 의하여 생성된 은 나노입자가 스티렌 용액 속에서 5-20 nm의 크기로 잘 분산되어 있음을 Figure 6(b)에서 알 수 있었다. 이것은 스티렌에 용해되어 있는 Ag-CB 복합체가 순간적인 열 환원 반응이 일어나면서 나노입자 크기로 성장한 후에 안정화된 상태로 존재하는 것을 알 수 있었다. 마이크로파로 가열하여 스티렌 단량체에 분산된 은 나노콜로이드 용액을 중합하여 얻은 Ag/PS 나노복합체의

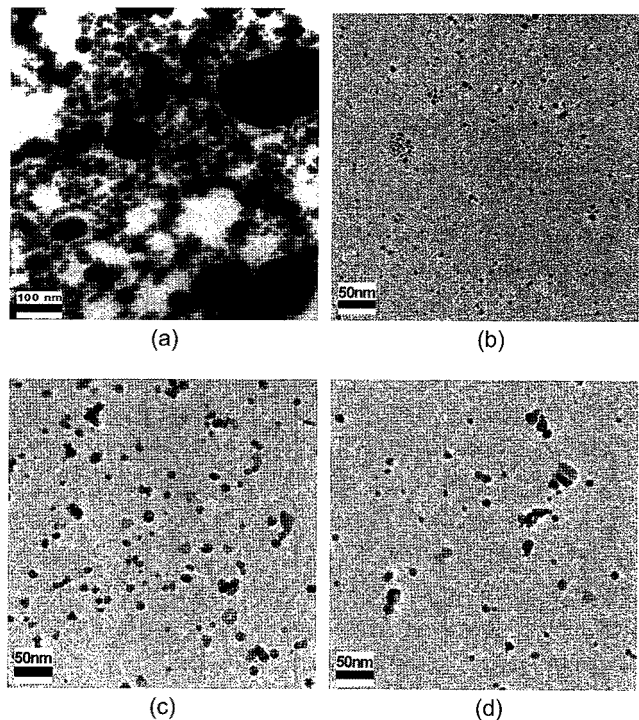


Figure 6. TEM image of (a) Ag/PS(2.0/100) at 110 °C; (b) Ag/PS(1.0/100, microwave); (c) Ag/PS(1.0/100, microwave, 60 °C); (d) Ag/PS(4.0/100, microwave, 60 °C).

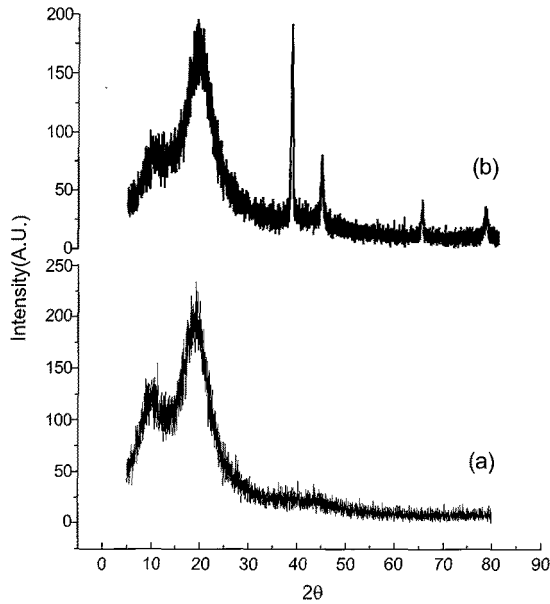


Figure 7. The XRD patterns of (a) PS; (b) Ag/PS(w/w=4.0/100) nanocomposite.

입자의 크기는 Figure 6(c)에 나타난 바와 같이 20-30 nm 사이에 있었으며 매우 좁은 입자 분포를 나타내 주었다. 또한 Figure 6(d)에 보이는 바와 같이 4%의 은에 해당하는 스티렌 용액을 라디칼 중합을 시켜 얻어진 Ag/PS 나노복합체의 경우 은 나노입자가 고분자 매트릭스 사이에 잘 분산되어 있음을 알 수 있었다. 나노입자의 보호제로서 고분자가 영감을 방지해주는 매우 효과적이라고 알려져 왔다. 특히, 비공유 전자쌍을 가지는 산소나 질소가 포함된 고분자에 해당되는 경우가 많다. 그러나, 스티렌 자체는 그 역할을 할 수 없는 것으로 알려져 있으나 본 실험에서와 같이 안정한 은 나노 분산 수지가 얻어짐은 π 전자-Ag 상호 간력이 존재하여 안정화되는 것으로 추정할 수 있다. 그러나, 상기에 기술한 바와 같이 생성된 2-ethylhexylcarbamate의 역할도 중요할 것으로 생각된다.

Ag/PS 나노복합체의 XRD 분석. 얻어진 나노복합체의 상태와 구조는 XRD에 의하여 분석하였으며 Figure 7에 나타나 있다. 순수한 PS의 XRD 패턴은 11.18°와 18.76°에서 결정성 피크를 보여주고 그 외에 넓은 비결정 영역의 피크를 보여주었다(Figure 7(a)). PS는 비록 어택틱(atactic) 시료이지만 부분적으로 결정화된 상을 보여주고 있음을 알 수 있었다. 그 외에도 Ag/PS 나노복합체의 회절 피크는 상기한 바와 같이 다른 4개의 2θ 피크들은 38.37°, 44.42°, 64.60° 및 77.40°에서 나타났으며 이것은 은의 $a=0.4089$ 인 face center cubic (fcc)의 (111), (200), (220) 및 (311)의 면을 각각 나타내 주고 있으며 이것은 문헌에 알려진 순수한 은 나노입자의 값과 일치하였다(Figure 7(b)). 나노 은이 PS 수지 안에 분산되어 있지만 뚜렷한 피크를 보여주었으며 이러한 결과는 여기서 생성된 복합체는 고분자 상과 은 나노입자로 이루어졌다는 것을 나타내주었다.

마스터배치를 이용한 Ag/PS 나노복합체의 제조. PS를 Ag/PS 나노복합체 마스터배치를 사용하여 용융 혼합한 경우 용매 등의 다른 매개 없이 고분자 용융상태에서 직접 혼합할 수 있었다. PS의 분자량에 관계없이 잘 혼합되었으며 Figure 8의 XRD 피크는 크기에서 감

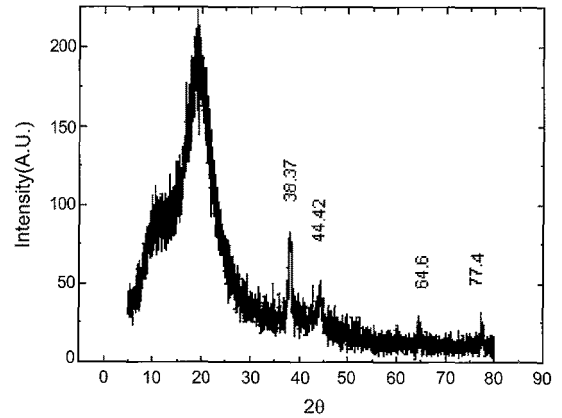


Figure 8. The XRD patterns of Ag/PS (0.1/100) nanocomposite obtained from the melt-mixing of PS and Ag/PS(4.0/100) master-batch.

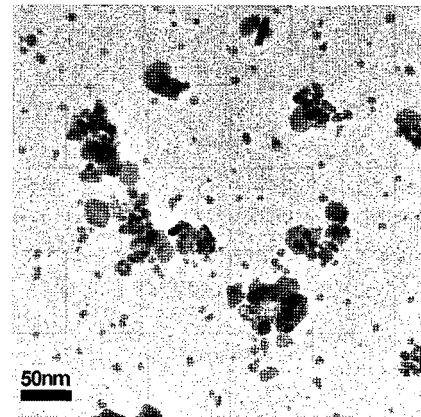


Figure 9. TEM image of Ag/PS(0.1/100) prepared by melt mixing method using Ag/PS(4.0/100) nanocomposite as a master-batch.

소하였지만 전형적인 은 나노복합체의 은 나노입자와 일치하였다. 이러한 현상은 PS의 용융 혼합 중에 균일하게 일어남을 알 수 있으며 용융 혼합의 결과와 비슷한 결과를 보여주었다. 또한, Figure 9에 나타난 바와 같이 용융 혼합할 경우는 나노입자의 크기와 분포도는 약간 증가하였지만 여전히 5-50 nm 사이의 은 나노입자로 존재함을 알 수 있었다.

Ag/PS 나노복합체의 제조 반응 기전. 비닐 단량체의 중합과 금속 이온의 환원이 동시에 또는 연속적으로 일어나는 방법은 나노입자의 크기 분포가 좁고 잘 분산된 것을 형성하는데 매우 효과적인 방법이다. 지금까지 이러한 *in-situ* 합성법은 은 전구체의 Ag^+ 이온 또는 은 원자와 산소나 질소와 같은 비공유 전자쌍을 가지는 관능기 사이에 배위결합의 형성이 크게 관여함이 알려져 왔다. 그러나, 이중결합과 Ag^+ 이온 사이의 π -전자와 은 이온의 s 궤도로 충전된 2p 궤도가 σ -결합을 형성할 수 있다는 것도 알려져 있다. 특히, 다른 은 전구체와는 달리 스티렌 단량체는 은 카바메이트 복합체를 상온에서 용해할 수 있으며 즉 은 이온은 올레핀 분자와 은-올레핀 복합체를 형성할 수 있음을 알 수 있다.¹³

은 나노입자의 생성은 $Ag_2(OCONHC_8H_{17})_2 \cdot 2 C_8H_{17}NH_2 + H_2O$

→ 2 Ag + 4 C₈H₁₇NH₂ + 2CO₂ + 1/2 O₂의 반응식에 나타난 바와 같이 열에 의하여 분해하여 은, 유기아민 및 이산화탄소로 분해하게 된다. 여기서 방출된 이산화탄소와 2-ethylhexylamine의 일부는 다시 반응하여 2-ethylhexylcarbamic acid 또는 2-ethylhexylammonium 2-ethylhexylcarbamate가 되어 은 나노입자의 안정제로 작용하는 것으로 알려져 있다. 나노 크기의 구형의 은 입자가 생성되어 성장함과 동시에 은의 표면이 2-ethylhexylcarbamic acid에 의하여 안정화된 후 중합된 PS 고분자에 의하여 매트릭스 상에서 안정화되어 균일하게 PS 고분자 내에 분산을 이루어 Ag/PS 나노입자 복합체가 생성됨을 알 수 있었다.

결 론

Ag/PS 나노입자 복합체를 은 이온의 환원과 동시 또는 연속으로 라디칼 중합 반응을 진행하여 제조하였다. 생성된 은 나노입자는 5-20 nm 크기의 매우 좁은 분포도를 가지고 있으며, PS 매트릭스 속에 잘 분산된 형태로 얻어졌다. 특히, 마이크로파 가열에 의해서 성공적으로 일어났으며 이러한 합성법은 첨가제가 없이 즉 용매, 계면활성제, 금속이온 환원제 등을 사용하지 않는 장점이 있다. 따라서, PS 100 g 당 4 g을 포함하는 고농도의 Ag/PS 나노복합체는 PS 관련 플라스틱의 은 나노복합체 제조용 마스터배치로 사용할 수 있었다. 얻어진 은 나노 폴리스티렌은 항균성 음료수, 다용도 용기 및 항균성 내충격 용기로서 기능 실험을 진행하고 있다.

참 고 문 헌

1. M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y. H. Kim, T. Kotaka, and H. Tateyama, *Polymer*, **41**, 3887 (2000).
2. J. Ramos, A. Millan, and F. Palacio, *Polymer*, **41**, 8481 (2000).
3. Z. K. Zhu, J. Yin, F. Cao, X. Y. Shang, and Q. H. Lu, *Adv. Mater.*, **12**, 1055 (2000).
4. D. W. Hatchett, M. Josowicz, J. Janata, and D. R. Baer, *Chem. Mater.*, **11**, 2989 (1999).
5. T. K. Chen, Y. I. Tien, and K. H. Wei, *Polymer*, **41**, 1345 (2000).
6. M. Mukherjee, A. Datta, and D. Chakravorty, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1159 (1994).
7. L. T. Chang and C. C. Yen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 371 (1995).
8. Q. L. Feng, F. Z. Cui, T. N. Kin, and J. W. Kin, *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 559 (1999).
9. W. Fritzsche, H. Porwol, A. Wiegand, S. Bornmann, and J. M. Kohler, *Nanostruct. Mater.*, **10**, 89 (1998).
10. Y. Shiraishi and N. Toshima, *Colloid Surf. A*, **169**, 59 (2000).
11. S. Chun, D. Grudin, D. Lee, S. H. Kim, G. R. Yi, and I. Wgang, *Chem. Mater.*, **21**, 343 (2009).
12. S. Qi, Z. Wu, and R. Jin, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 5575 (2008).
13. Z. Zhang, L. Zhang, S. Wang, W. Chen, and Y. Lei, *Polymer*, **42**, 8315 (2001).
14. Y. Wada, T. Kobayashi, H. Yamasaki, T. Sakata, N. Hasegawa, H. Mori, and Y. Tsukahara, *Polymer*, **48**, 1441 (2007).
15. Y. Gotoh, R. Igarashi, Y. Ohkoshi, M. Nagura, K. Akamatsu, and S. Deki, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2548 (2000).
16. H. G. Hong, C. K. Park, and M. S. Gong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, in Press.
17. C. J. Huang, C. C. Yen, and T. C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2237 (1991).
18. L. Lu, M. O. Lai, Y. H. Toh, and L. Froyen, *Mater. Sci. Eng. A*, **334A**, 163 (2001).
19. L. T. Chang and C. C. Yen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 371 (1995).
20. Y. J. Zhu, Y. T. Qian, X. J. Li, and M. W. Zhang, *Nanostruct. Mater.*, **10**, 673 (1998).
21. Y. J. Zhu, Y. T. Qian, M. W. Zhang, Z. Y. Chen, L. Bin, and C. S. Wang, *Mater. Lett.*, **17**, 314 (1993).
22. M. S. Park, T. H. Lim, Y. M. Jeon, J. G. Kim, S. W. Joo, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **16**, 308 (2008).
23. M. S. Park, T. H. Lim, Y. M. Jeon, J. G. Kim, S. W. Joo, and M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **133**, 166 (2008).
24. M. S. Park, T. H. Lim, Y. M. Jeon, J. G. Kim, S. W. Joo, and M. S. Gong, *J. Colloid Interf. Sci.*, **321**, 60 (2008).
25. T. H. Lim, Y. M. Jeon, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **33**, 33 (2009).
26. Y. M. Jeon, H. N. Cho, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **17**, 2 (2009).
27. H. K. Hong, C. K. Park, and M. S. Gong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**, 2669 (2009).