

현탁중합에 의한 폴리(비닐 아세테이트)/은 중공 미세입자의 제조

염정현[†]

경북대학교 천연섬유학과

(2011년 1월 18일 접수, 2011년 5월 1일 수정, 2011년 5월 11일 채택)

Preparation of Poly(vinyl acetate)/Silver Hollow Microspheres via Suspension Polymerization

Jeong Hyun Yeum[†]

Department of Natural Fiber Science,

Kyungpook National University, Daegu 702–701, Korea

(Received January 18, 2011; Revised May 1, 2011; Accepted May 11, 2011)

초록: 현탁중합에 의한 폴리(비닐 아세테이트) (poly (vinyl acetate) (PVAc))/은 미세입자 제조시 사용된 은 나노입자가 중합속도 및 PVAc 미세입자의 형태에 미치는 영향을 고찰하였다. 주사전자현미경, 투과전자현미경, X선 회절, 원자흡수분광분석법을 이용하여 제조된 미세입자의 형태와 특성을 분석한 결과, 사용된 은 나노입자 표면의 친수성 정도와 계면활성제의 농도에 따라 미세입자의 표면이 골프공 표면처럼 오목해지거나 다양한 형태의 중공 구조를 가지는 PVAc/은 미세입자가 제조됨이 관찰되었다. 계면활성제로 개질된 은 나노입자를 이용하여 중합한 경우에 중합속도가 약간 증가하였으며, 80% 이상의 전환율을 가지는 PVAc/은 미세입자를 제조할 수 있었다.

Abstract: Effects of silver nanoparticles on the polymerization rate and morphology of poly (vinyl acetate) (PVAc)/silver microspheres prepared by suspension polymerization of VAc were investigated. Scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction and atomic absorption spectrometry were used to characterize the morphology and properties of the PVAc/silver microspheres. Due to the change of hydrophilicity of silver nanoparticles, appearance of the microspheres having golf ball-like convave surfaces was observed. Under controlled concentration of surfactant, PVAc/silver microspheres with various hollow structures were synthesized. In the case of silver nanoparticles modified by surfactant, the polymerization rate increased slightly. PVAc/silver microspheres with a conversion up to 80% were prepared via suspension polymerization.

Keywords: PVAc/silver microsphere, suspension polymerization, hollow structure.

서 론

폴리(비닐 알코올) (poly (vinyl alcohol) (PVA))은 그 자체 단량체의 중합에 의해서는 얻어질 수 없으므로 비닐에스테르 계열의 전구체를 합성하고 이들을 알칼리나 산에 의해 가수분해하는 방법에 의해서 제조된다.¹⁻³ 현재까지 PVA의 전구체로서 가장 광범위하게 사용되고 있는 폴리(비닐 아세테이트) (poly (vinyl acetate) (PVAc))는 비닐 아세테이트(vinyl acetate (VAc))의 중합에 의해 얻어진다. PVAc는 그 자체로도 목재용, 제지용, 부직포 바인더, 연마제, 수지가공제 등의 접착제로 사용되고 있다.

은 나노입자는 높은 전기전도도, 항균력, 및 원격외선 방사 등으로 디스플레이 분야의 전자파 차폐 및 전도성 전극과 화장품, 의약품 등의 항균제품으로 그 응용분야가 상당히 넓다.⁴⁻¹⁰

최근 마이크로 크기의 미세구형 고분자 입자가 생의학 및 정보산업

분야 등의 고분자 응용분야에서 많은 관심을 끌고 있다. 종래의 미세구형 고분자 입자는 도료, 플라스틱 원료, 섬유가공 등의 산업분야에 주로 이용되어 왔다. 그러나 최근에는 고분자 합성기술이 발전함에 따라 입자 크기 및 분포의 제어 뿐만 아니라 입자 표면의 형태 제어가 정밀해짐에 따라 여러 가지 목적에 필요한 적당한 설계가 가능하게 되었다. 이에 따라 잉크, 토너, 촉매나 시약의 담체 및 약물전달체 등의 분야에 개발이 활발히 진행되고 있다.^{11,12}

구형의 고분자 분말을 제조하는 일반적인 방법은 유화중합, 분산중합 및 현탁중합법이 있다. 그중 현탁중합법은 10~1000 micron 정도의 미세구형 고분자 입자를 고수율로 제조하기에 가장 적당한 방법이다. 현탁중합법으로 비닐 계열 단량체를 기초로 한 입자의 형성은 1931년에 Bauer와 Lauth가 처음으로 소개하였으며, 그 간의 연구 결과로부터 현탁중합에서 개시제는 단량체 상에 용해되고, 단량체는 물과 같은 분산매에 분산되어 단량체 유적으로 형성한 상태에서 중합 반응이 진행되는 특성을 지니고 있음이 보고되어져 있다.¹³

본 연구진은 최근에 은 나노입자를 함유한 고분자 미세입자의 제조

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

에 관한 연구를 진행한 바가 있다.¹⁴⁻¹⁸ 그러나 연구에 사용되었던 은 나노입자들은 물에 분산된 친수성의 은 나노수용액으로 소수성의 단량체와는 서로 잘 혼합되지 않아 중합시 은 나노입자들은 수계에 존재하여 주로 단량체 입자방울의 표면에서 반응하여 평균 효과를 낼 정도의 안정적인 복합체 형성을 이루지 못하였다고 판단하였다. 은 나노입자가 고분자 미세입자의 내부까지 고르게 분산되어 있는 안정적인 복합체 형태의 고분자/은 미세입자를 제조하기 위해서는 은 나노입자와 단량체와의 친화성을 높이기 위해 은 나노입자를 개질할 필요성을 느끼게 되었다. 그 결과, 은 나노입자의 개질시 사용된 계면활성제의 농도를 조절함으로써 다양한 중공형태를 띠는 고분자/은 나노복합 미세입자를 제조한 바 있다.¹⁷ 또한, 사용된 은 나노입자 표면의 친수성 정도에 따라 중합 후 미세입자의 표면을 볼록한 모양과 오목한 모양으로 조절할 수 있었다.¹⁸ 하지만 아직까지 표면 및 내부구조가 제어된 PVA/은 복합 미세입자에 대하여 체계적인 연구가 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 약물전달체 등의 목적으로 사용하기 위한 PVA/은 중공 미세입자를 제조하기 위한 수단으로 그 전구체인 PVAc/은 중공 미세입자를 제조하고 은 나노입자의 개질에 따른 고분자 미세입자의 내부 구조 변화를 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 사용된 주요 시약들은 다음과 같다. Sigma-Aldrich에서 구입한 VAc는 NaHSO₃ 수용액에서 세척 후, 무수의 CaCl₂로 처리하고 감압증류에 의해 정제하여 사용하였고 개시제로 사용된 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) (ADMVN)은 메탄올에서 2번 재결정하여 사용하였다. 현탁제로는 수평균 분자량 127000, 비누화도 88%의 Aldrich사의 PVA를 시판품 그대로 사용하였다. 15~30 nm의 입자크기를 가지는 은 나노수용액은 Miji Tech.에서 구입하여 사용하였으며, 전체 실험 과정에서 물은 탈 이온수를 사용하였다. 은 나노입자의 개질을 위해서 본 연구에서는 W/O 에멀전 제조시 많이 이용되는 폴리머형 친유성 유화제인 Hypermer B246S (poly (ethylene glycol) dipolyhydroxystearate)를 Uniquema사에서 구입하여 사용하였다. Hypermer B246S는 낮은 친수친유기평형(hydrophile lipophile balance) 값을 가진 계면활성제로 은 나노입자의 표면을 친수성에서 친유성으로 바꾸어 단량체 내에 잘 분산할 수 있게 한다.

고분자 중합반응. PVAc/은 미세입자를 제조하기 위하여 현탁중합법이 사용되었다. 중합은 냉각기가 갖추어진 250 mL 3구 플라스크에서 수행되었으며, 먼저 질소 기류 아래에서 지속적인 교반으로 현탁제를 완전히 녹인 후 상온으로 냉각시켰다. 고정된 중합온도에서 단량체 VAc, 은 나노수용액, 그리고 개시제 ADMVN, 계면활성제를 질소 기류

Table 1. Reaction Conditions for Suspension Polymerization

Type of initiator	ADMVN
Type of suspending agent	PVA
Initiator concentration	10 ⁻⁴ , 5×10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ mol/(mol of VAc)
Suspending agent concentration	5 g/dL of water
VAc/water	0.5 L/L
Rpm	500
Temperature	30, 40, 50 °C
Silver nanoparticles solution	3 wt% of VAc
Surfactant concentration	0.03, 0.06 wt% of VAc

하에서 3~40시간 동안 반응한 뒤, 반응액을 1일간 냉장보관하여 원형 입자상의 중합체를 석출시켰다. 이를 유리 필터로 여과하고 여과물을 온수로 수차례 세척과 여과를 반복하여 잔류 단량체와 현탁제를 제거한 뒤 진공 하에서 건조시켰다. 전환율 계산의 경우, 은의 무게는 사용된 은 나노입자들의 전체 무게가 고분자 무게의 0.5% 이하이므로 무시되었다. 전환율은 3번 측정하여 평균값으로 정하였다. 중합의 자세한 조건은 Table 1에 명시되었다.

특성분석. PVAc/은 미세입자의 평균입자크기, 크기분포 그리고 입자 내·외부 관찰은 Hitachi S-570 scanning electron microscope (SEM)와 transmission electron microscopy (TEM) (Hitachi, H-7600)을 사용하여 이루어졌고, 평균 크기와 크기 분포를 얻기 위하여, 5개의 SEM 사진들과 200개 이상의 입자들을 SEM과 연결된 컴퓨터에 의하여 수집되어졌으며, 컴퓨터로 데이터의 통계학적 분석이 이루어졌다. 또한 미세입자가 안정적인 복합체 형태를 형성하였는지 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(XRD) (Regaku D/Max)를 이용하였으며, 제조된 미세입자내의 은 나노입자의 함량은 atomic absorption spectrometry (AAS) (Unicam, SOLAAR 929)를 이용하여 조사하였다.

결과 및 토론

본 연구자는 최근에 은 나노입자의 존재하에서 다양한 단량체를 사용하여 현탁중합을 진행한 바가 있다.¹⁴⁻¹⁸ 은 나노입자의 개질정도에 따라 다양한 중공 형태의 미세입자를 제조하였고, 특히 은 나노입자의 친수성 정도를 조절함으로써 다양한 형태의 표면을 가지는 미세입자를 제조하였다. 따라서 본 연구에서는 PVA 중공 미세입자를 제조하기 위한 수단으로 전구체로 사용될 PVAc 중공 미세입자를 제조하기 위해 현탁중합을 실시하였다.

Figure 1은 다양한 개시제 농도에 따른 전환율과 시간의 관계를 나타

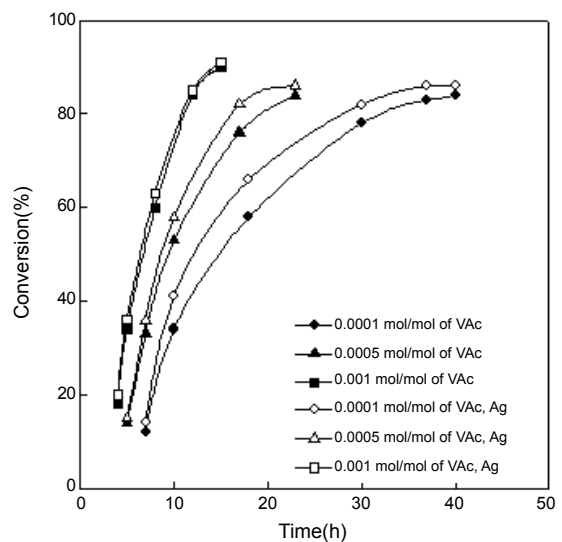


Figure 1. Effect of modified silver nanoparticles on conversion of VAc into PVAc/silver suspension polymerized using different ADMVN concentrations with polymerization time at 30 °C (surfactant concentration of 0.03 wt% of VAc, suspending agent concentration of 5 g/dL of water, VAc/water of 0.5 L/L, and agitation speed of 500 rpm).

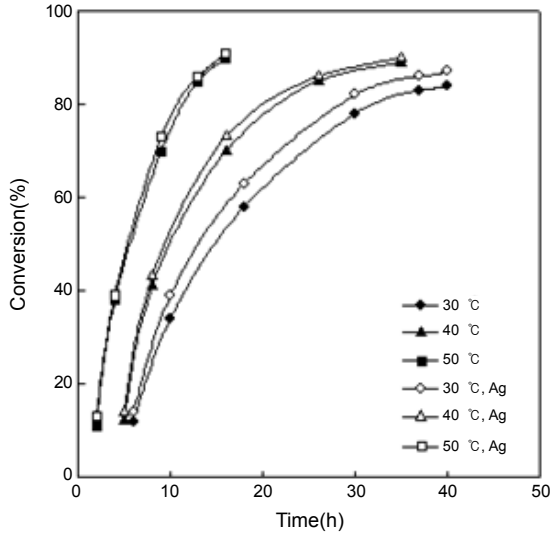


Figure 2. Effect of modified silver nanoparticles on conversion of VAc into PVAc/silver suspension polymerized at different polymerization temperatures with polymerization time (surfactant concentration of 0.03 wt% of VAc, suspending agent concentration of 5 g/dL of water, VAc/water of 0.5 L/L, and agitation speed of 500 rpm).

내었다. 모든 개시제 농도에서 계면활성제를 이용하여 표면이 개질된 은 나노입자들의 존재하에서 VAc가 중합된 경우 순수한 VAc의 중합거동에 비하여 약간 높은 중합속도를 보였으며, 개시제의 농도에 관계없이 모두 80% 이상의 높은 전환율을 보여주었다.^{17,18} 개시제의 농도를 0.0001 mol로 일정하게 하여 얻은 전환율과 반응시간과의 관계를 중합온도를 파라미터로 하여 Figure 2에 나타냈다. 중합속도는 중합온도에 따라 변화하는 것을 볼 수 있는데, 이는 상대적으로 낮은 온도에서는 개시제의 분해속도가 낮아져서 이에 따른 중합속도의 하강을 수반하기 때문이다.¹⁴ 따라서 30 °C에서 중합한 경우 전환율이 가장 천천히 증가하며, 적은 양의 개시제를 사용하였어도 80% 이상의 높은 전환율을 나타내었다. Figures 1과 2에서 개질된 은 나노입자를 첨가한 경우 중합속도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이와는 반대로 중합 시 계면활성제로 은 나노입자를 개질하지 않은 경우에는 중합속도가 느려진다는 사실은 이미 보고된 바 있다. 이러한 중합속도의 차이는 중합 시 은 나노입자의 개질 유무에 따라 개시제의 활성화와 단량체의 고착화 속도에 영향을 미치는 것으로 생각되며, 이에 관한 정확한 메커니즘은 아직 규명되지 않았다.¹⁵

개질된 은 나노입자 사용시 계면활성제의 농도에 따른 PVAc/은 미세입자의 형태변화를 알아보기 위해 동일한 중합 조건에서 제조된 PVAc 및 PVAc/은 미세입자의 외관을 SEM 분석을 통해 관찰하였다.

Figure 3(a)는 VAc를 중합하여 얻은 PVAc 입자로서 매끄러운 표면을 가지고 있으나, (b)와 (c)는 개질된 은 나노입자들과 함께 중합한 입자들로 그 형태가 흥미롭다. 계면활성제로 개질된 은 나노입자들과 함께 중합된 PVAc/은 미세입자의 경우 표면이 골프공 모양처럼 오목한 형태를 나타내었다. 특히, 은 나노입자를 개질하기 위해 사용된 계면활성제의 농도가 0.03 wt%인 경우(c), PVAc/은 미세입자의 내부가 비어 있는 중공 형태로 이루어졌음을 예측할 수 있다. 계면활성제로 표면이 개질된 은 나노입자들의 경우, 은 나노입자들이 상대적으로 단량체와

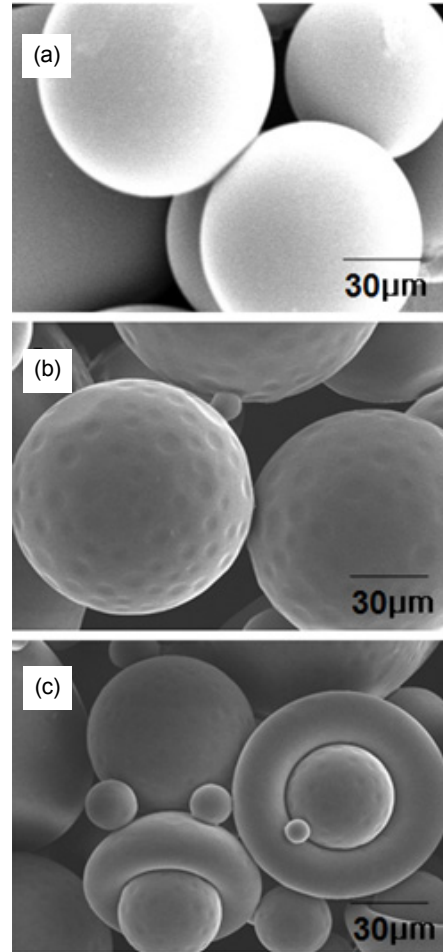


Figure 3. SEM photographs of (a) pure PVAc; (b) PVAc/silver microspheres with surfactant concentration of 0.06 wt% of VAc; (c) PVAc/silver microspheres with surfactant concentration of 0.03 wt% of VAc (ADMVN concentration of 0.0001 mol/mol of VAc, suspending agent concentration of 5.0 g/dL of water).

친화도가 커짐으로 단량체 입자방울과 잘 혼합되어 안정적으로 복합체를 형성하여 중합이 진행된다. 반면 은 나노입자의 개질을 하지 않은 경우에는, 은 나노입자들이 상대적으로 친수성이므로 현탁안정제가 녹아 있는 수계에 존재하여 소수성의 단량체 입자방울의 표면에서만 주로 반응이 이루어져 울퉁불퉁한 형태의 입자가 제조된다. 이러한 계면활성제 사용 유무에 따른 미세입자의 표면형태의 변화는 본 연구자의 선행 연구에서 이미 보고된 바 있다.^{15,16,18}

개질된 은 나노입자 사용시 계면활성제의 농도에 따른 PVAc/은 미세입자의 내부 형태 변화를 알아보기 위해 동일한 중합 조건에서 제조된 PVAc 및 PVAc/은 미세입자의 절단면을 관찰한 SEM과 TEM 사진을 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)는 VAc를 중합하여 얻은 PVAc 입자의 절단면으로 입자 내부에 별다른 구조가 형성되지 않았음을 알 수 있다. Figure 4 (b)와 (c)는 개질된 은 나노입자들과 함께 중합한 PVAc/은 미세입자의 절단면을 관찰한 것으로, 친수성은 은 나노입자를 개질하기 위해 사용된 계면활성제의 농도에 따라 중합된 PVAc/은 미세입자의 내부 구조가 변한다는 것을 알 수 있다.¹⁷

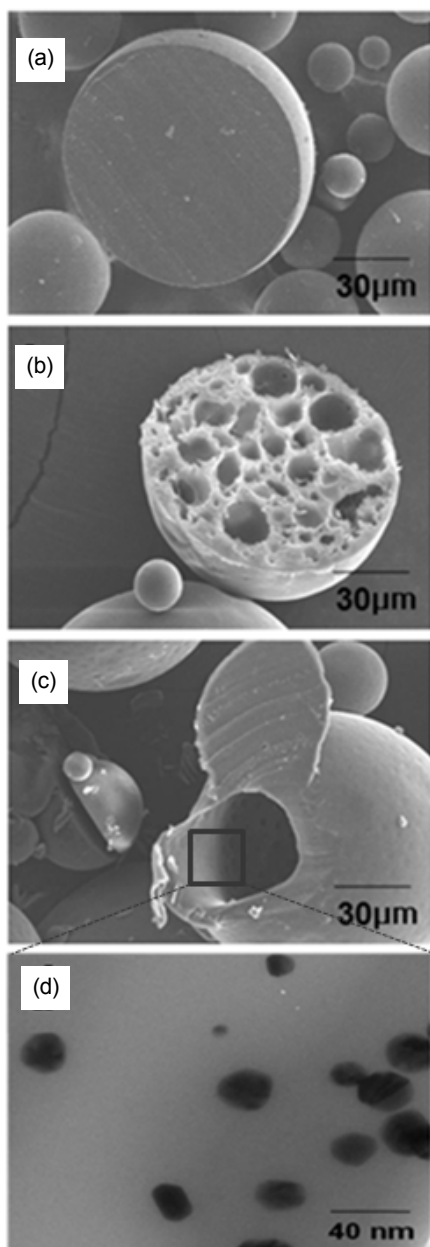


Figure 4. SEM (a, b and c) and TEM (d) photographs of cross-section of (a) pure PVAc; (b) PVAc/silver microspheres with surfactant concentration of 0.06 wt% of VAc; (c) and (d) PVAc/silver microspheres with surfactant concentration of 0.03 wt% of VAc. (ADMVN concentration of 0.0001 mol/mol of VAc, suspending agent concentration of 5.0 g/dL of water).

특히, 사용된 계면활성제의 농도가 0.06 wt%인 경우에는 제조된 고분자 미세입자 내부에 다양한 크기의 다공이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있으며, Figure 4(c)와 (d)에서 볼 수 있듯이 계면활성제의 농도가 0.03 wt%인 경우엔 중공 형태의 PVAc/은 미세입자가 형성되며 내부에 은 나노입자들이 고르게 분포되어 있는 것을 알 수 있었다.

중합 후 얻어진 고분자 입자들이 은 나노입자들과 안정적으로 복합체 형성을 하였는지 확인하기 위해 XRD 분석을 진행하였다. Figure 5는 순수한 PVAc 입자와 0.03 wt%의 계면활성제로 개질된 은 나노입

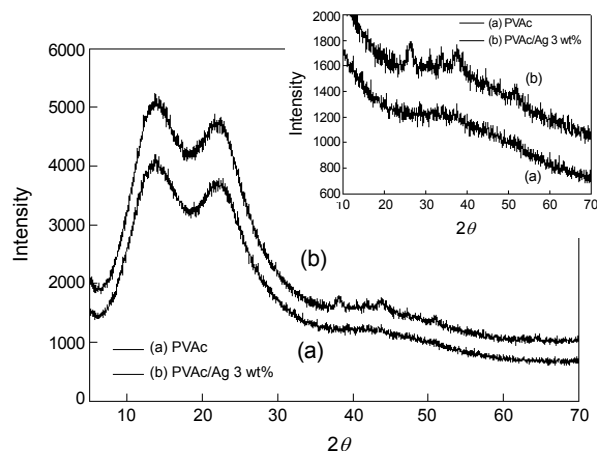


Figure 5. XRD patterns of (a) pure PVAc; (b) PVAc/silver microspheres with surfactant concentration of 0.03 wt% of VAc.

자를 이용하여 중합된 중공 형태의 PVAc/은 입자의 XRD 분석 결과이다. 개질된 은 나노입자를 이용하여 중합된 입자의 경우, 2θ 가 38° , 44° 및 52° 근처에서 특정 피크를 나타내며 은 나노입자 고유의 피크를 잘 보여줌으로써 고분자와 사용된 은 나노입자들이 안정적으로 복합체 형태를 형성하였음을 확인할 수 있었다.¹⁹ 또한, AAS 분석을 통하여 제조된 고분자 미세입자의 은 나노입자의 함량을 확인한 결과 3500 ppm의 은 나노입자를 함유하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

결론

본 연구에서는 현탁중합을 이용하여 PVA/은 중공 미세입자 제조시 전구체로 사용될 PVAc/은 중공 미세입자를 제조하고 특성을 분석하였다. 특히, 은 나노입자의 개질을 위해 사용된 계면활성제의 농도에 따라 골프공 형태의 외부표면을 가지며 다양한 형태의 내부구조를 가지는 PVAc/은 고분자 미세입자를 제조할 수 있었다. 제조된 PVAc/은 중공 미세입자는 3500 ppm의 은 나노입자들을 함유하고 있으며, TEM 측정 결과는 은 나노입자들이 입자 내부에 고르게 분산되었음을 확인할 수 있었다. 또한 XRD 분석에서도 은 나노입자들이 가지는 특정피크들이 나타나는 것을 확인함으로써 은 나노입자들과 고분자가 안정적으로 복합체를 형성한 것으로 판단되었다. 제조된 PVAc/은 중공 미세입자의 불균일계 비누화를 통한 PVA/은 중공 미세입자의 제조에 관해 현재 연구중에 있다.

감사의 글: 본 연구는 농촌진흥청 Agenda 사업(PJ0073852010) 및 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

참고 문헌

1. H. Tobita, *Polymer*, **35**, 3032 (1994).
2. B. Gao, J. Lu, R. Zhuang, and G. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 3487 (2009).
3. H. M. Jung, E. M. Lee, B. C. Ji, Y. Deng, J. D. Yun, and J. H. Yeum, *Colloid Polym. Sci.*, **285**, 705 (2007).

4. R. K. Hailstone, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4414 (1995).
5. T. Sun and K. Seff, *Chem. Rev.*, **94**, 857 (1994).
6. H. Tada, K. Teranishi, Y. Inubushi, and S. Ito, *Langmuir*, **16**, 3304 (2000).
7. U. Nickel, A. zu Castell, K. Pöpl, and S. Schneider, *Langmuir*, **16**, 9087 (2000).
8. T. Pal, *J. Chem. Educ.*, **71**, 679 (1994).
9. Y. Iwata, *Zeolite News Lett.*, **13**, 8 (1996).
10. A. Oya, *J. Antibac. Antifungal. Agents (Jpn)*, **24**, 429 (1996).
11. J. S. Lim, E. H. Son, S. J. Hwang, and S. S. Kim, *Polymer (Korea)*, **29**, 350 (2005).
12. G. M. Yang and D. J. Chung, *Polymer (Korea)*, **27**, 493 (2003).
13. P. J. Dowding and B. Vincent, *Colloids and Surfaces*, **161**, 259 (2000).
14. J. H. Yeum, S. Qunhui, and Y. Deng, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 78 (2005).
15. J. H. Yeum and Y. Deng, *Colloid Polym. Sci.*, **283**, 1172 (2005).
16. J. H. Yeum, H. D. Ghim, and Y. Deng, *Fiber Polym.*, **6**, 277 (2005).
17. E. M. Lee, H. W. Lee, J. H. Park, Y. A. Han, B. C. Ji, W. Oh, Y. Deng, and J. H. Yeum, *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 1379 (2008).
18. B. C. Ji, E. M. Lee, and J. H. Yeum, *Polymer (Korea)*, **34**, 341 (2010).
19. C. Dahmen, A. N. Sprafke, H. Dieker, M. Wuttig, and G. von Plessen, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 011923 (2006).