

유.무기 복합재료의 소각 중성자 산란에 의한 구조 분석

Structural Analysis of Organic-Inorganic
Complex Material by SANS

연구기관
경희대학교

과 학 기 술 부

제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀하

본 보고서를 “유.무기 복합 재료의 소각 중성자 산란에 의한 구조 분석” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2003. 5. 31.

연 구 기 관 명 : 경희대학교

연 구 책 임 자 : 김 홍 두

요 약 문

I. 제 목: 유-무기 복합 재료의 소각 중성자 산란에 의한 구조 분석

II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구는 계면활성제를 바탕으로 한 다공성 유-무기 복합 신소재를 합성하고, 소각 중성자 산란을 이용하여 그 구조와 특성을 규명하여 이를 응용한 새로운 신소재 개발을 목표로 하고 있으며, 이를 바탕으로 하는 여러 가지 산업적 응용성 및 우리나라 중성자 산란의 기초 연구 역량 확대 발전시키고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- . 유-무기 복합형의 계면활성제 합성 및 SANS에 의한 구조분석
- . 구조 분석에 의한 흡착 반응 메커니즘 확립
- . 유-무기 복합 형태의 계면활성제 신소재 확보

IV. 연구개발결과

- . CTAB-silica, 소성된 silica 및 고분자형 계면활성제형 silica합성
- . 이온성 물질에 대한 반복적, 선택적 흡착성 규명
- . SANS와 TEM을 이용하여 실린더형의 구조를 지님을 확인
- . 흡착 메커니즘은 구조의 형태와 함께 표면의 정전기적인 인력 그리고, 계면활성제 간의 분자적 인력에 의해 흡착되어지며 사용한 용매의 성질에 의해 탈착됨을 밝힘. 계면활성제가 함유된 경우에는 양이온, 음이온 흡착되어지며, 소성된 silica의 경우, 양이온만 흡착됨을 밝히고 흡착메커니즘 설명

V. 연구개발결과의 활용계획

- . 고체형 계면활성제로서 오염원을 선택적으로 흡착하여 제거할 수 있는 신개념의 유-무기 복합 소재를 확보하여 환경 산업에 사용.
- . 중성자 산란을 이용한 학문 분야의 발전 기여.

목 차

제 1 장	연구개발과제의 개요	1
제 2 장	국내·외 기술개발 현황	3
제 3 장	연구개발수행 내용 및 결과	4
제 3-1 절	계면활성제(surfactant)	4
제 3-2 절	Small angle neutron scattering(SANS)	9
제 3-3 절	연구내용	12
제 3-4 절	연구 결과 및 고찰	21
제 3-5 절	결론	36
제 4 장	연구개발 목표 달성도 및 관련 분야에의 기여도	37
제 5 장	연구개발결과의 활용계획	38
제 6 장	참고문헌	39

S U M M A R Y

1. Research Title

Structural Analysis of Organic–Inorganic Complex Materials by SANS

2. Objective and Importance of the Research

The main objective of this research is to synthesize mesoporous organic–inorganic complex materials based on the structures of surfactant systems and to clarify their structure and characteristics using small angle neutron scattering. With new mesoporous materials, it may be used for various industrial applications. Furthermore, SANS measurement technique will be contributed to the basic research.

3. Research Scopes

- . Design and synthesis of mesoporous organic–inorganic complex materials and their structural analysis using SANS
- . Adsorption mechanism study based on structural analysis
- . New material development of mesoporous complex materials

4. Results

- . Silica w/ CTAB, polymerizable surfactant, polymer surfactant were synthesized.
- . Selective and repeatable adsorption mechanism was proven to be an ionic nature.
- . The cylindrical open structure of silica w/ CTAB, polymerizable surfactant, polymer surfactant was shown based on SANS and TEM technique.
- . The main reasons of repeatable adsorption were due to the cylindrical open structure, ionic interactions between the surface or/and surfactant and the adsorbent. The polarity of solvent can be used to control the desorption of adsorbent. Surfactant-containing silica can be used to adsorb cationic and anionic materials whereas calcinated silica can only bind cationics by surface charges.

5. Usages of Research results

This newly developed solid surfactant system can selectively separate the ionic materials in aqueous system and can be used as new adsorbent for the environmental application and separation.

CONTENTS

1. Introduction -----	1
2. Current status of research and development -----	3
3. Research scope and results -----	4
3-1 Surfactant -----	4
3-2 Small angle neutron scattering -----	9
3-3 Research scope -----	12
3-4 Results and Discussions -----	21
3-5 Conclusions -----	36
4. Achievement of research -----	37
5. Usage of research results -----	38
6. References -----	39

제 1 장 연구개발과제의 개요

계면활성제는 그 구조 자체가 다분자들의 집합체로 자체 조립을 하는 특성과 외부의 힘에 의해서 쉽게 변형되는 특성을 지니고 있으며 그 크기는 수 나노에서 수 미크론에 이르며 형상도 다양한 특성을 지니고 있다. 이러한 성질을 이용한 다양한 응용성에도 불구하고 물리화학적 특성 이해는 아직까지 많은 부분이 밝혀지지 않고 있으며 계면활성제를 이용 또는 응용한 새로운 신소재의 개발 또는 응용성은 그 구조 파악이 최우선 과제라 할 수 있다. 계면활성제의 구조 파악에는 전통적으로 사용되는 광산란 외에 중성자 산란은 수소와 중수소의 대비차를 이용하여 구조분석을 용이하게 하는 장점 때문에 전세계적으로 가장 많이 사용되는 장치라 할 수 있다.

“하나로” 기반시설이 완공된 후 이 하나로의 중성자 빔을 이용하는 대표적인 응용시설의 하나인 소각중성자 산란기기(small angle neutron scattering instrument: SANS)도 확보되어 비결정성 구조 연구를 하는 국내 과학자들이 쉽게 소각중성자 산란 연구를 수행할 수 있게 되었다. 소각중성자 산란을 위하여 미국, 프랑스, 캐나다 등 일부 국가의 특정 연구소를 방문 또는 의뢰하여야만 사용할 수 있었던 중성자 빔을 국내 원자력 연구소에서 사용할 수 있게 됨에 따라 연구시간과 연구비를 크게 절약할 수 있게 되었으며 이는 국내 과학자들이 세계적 수준의 연구를 수행할 여건이 조성되고 있음을 의미한다고 하겠다. 현재 사용되고 있는 중성자의 세기는 냉중성자 원을 사용하고 있지 않기 때문에 상대적으로 산란 강도가 강한 시료에 제한적으로 사용할 수 있으며, 이중 계면활성제와 같은 강한 산란체의 경우, 현재의 하나로의 SANS장치를 이용하여 1-2시간 정도면 시료하나의 분석이 가능한 상태이다.

상대적으로 강한 중성자 산란체의 특성을 이용하여, 용액상의 계면활성제의 연구에서 벗어나, 유기 또는 무기 구조체에서의 계면활성제의 특성을 연구하고자 하며, 이를 위하여 계면활성제를 구조내부에 고착시키기 위해서 잘 알려진 MCM-41과 같은 Si계 열의 지지체와 이와는 달리 고분자 지지체에서의 연구 결과를 비교 분석하여 구조 및 내부에 존재하는 계면활성제의 역할을 규명하고자 한다. 계면활성제의 구조와 분자집합적 성질을 이용하여 외부구조를 만들고 중합하여 외부의 힘에 의해서 안정한 구조를 형성하여, 계면활성제의 성질을 가진 고체형 유-무기 복합 신소재를 합성하여 그 특성을 분석하여 나노기술에 접합할 수 있는 연구이다.

계면활성제는 전 산업분야에 골고루 사용되고 있는 중요한 산업적 응용성을 지니고 있는 분야이며 고체형의 계면활성제는 기존 계면활성제의 특성을 지니면서 재활용성을 고려할 수 있는 새로운 개념의 계면활성제로 사용될수 있으며, 특히 수용액상에서 제거가 힘든 수용성 이온 물질의 제거에 그 역할이 기대되는 신물질이기도 하다. 이는 유-무기 다공성 계면활성제가 구조상 나노크기의 동공을 가지고 있으면서, 미세 나노

크기 내부에 계면활성제를 함유하기 때문이다. 이를 이용하여 소재의 합성 골격으로 이용될 수 있고 이러한 구조를 이용한 특수 목적의 흡착제의 합성으로 사용될 수 있다.

본 연구실에서는 유-무기 골격 구조의 고체형 계면활성제를 새롭게 합성하여 이온성 물질을 선택적으로 흡착할 수 있는 새로운 소재를 개발하고자 노력하고 있으며 이 물질의 구조 이해는 보다 나은 신소재의 개발과 직결되어 국가 산업 발전에 이바지 할 것이며 소재 부가가치를 올리는 신물질 개발에 이바지 할 것으로 기대한다. 다른 측면으로는 환경공해 물질로의 계면활성제에서 새로운 소재 합성과 관련된 첨단 소재 합성의 구조를 제공하는 물질로 나노과학과 접목되어 소재과학의 발전에 이바지 할뿐만 아니라, 부정적 이미지의 계면활성제가 환경공해를 제거하는 역할을 하는 소재로 사용됨을 보여주는 연구가 될 수 있다.

본 연구는 계면활성제를 이용하여 다공성 유-무기 복합 신소재를 합성하여, 그 구조와 특성을 소각중성자 산란을 이용하여 규명함으로써 고체형 계면활성제 개발을 목표로 하고 있다.

제 2 장 국내·외 기술개발 현황

계면활성제의 경우, 1936년 Hartley에 의해 계면활성제의 모델이 제안된 후로 많은 연구가 진행된 분야라 할 수 있다. 최근들어 그 구조를 외부환경에 덜 민감하게 하기 위한 노력이 전개되고 있으며, 이러한 노력중에 하나가 중합형 계면활성제를 개발하는 방법이다. 그러나 대부분의 연구가 주로 막소포형에 치우쳐져 있고 그 응용은 주로 약물전달, 모델 세포막, 분자반응기 등에 사용되고 있다. 라멜라형이나 구형, 실린더형을 이용한 경우는 그 빈도가 훨씬 적으며, 막대형인 봉상형의 경우는 최근에 Kline에 의해 합성되고 분석되었다.

계면활성제의 구조를 이용하고 이를 이용한 다공성 물질의 제조는 알려진 바 대로 MCM-41과 같은 물질이 대표적이라 할 수 있다. 이에 대한 제조 방법은 여러 논문에 잘 발표된 바 있다. 대부분의 구조분석은 주로 MCM-41을 만드는 과정에서 내부에 있는 계면활성제는 소성과정에서 전부 소각되어지며 대부분의 연구가 이러한 소각한 후의 구조분석에 대한 연구가 대부분이다. Ying et al등은 최근 이와 관련된 성질 및 응용성에 대한 review를 발표하였다. 중성자를 이용한 연구는 동공 형성 과정에 대한 연구가 발표되었으며¹, 내부 동공 내에서의 물의 동력학에 대한 연구도 보고되어져 있다.² Contrast Matching방법에 의해서 합성된 MCM-41의 동공은 유기용매 또는 수용성 용매에 완전히 적셔진다고 알려져 있다. Tun과 Mason은 동공내부의 물의 흡착을 중성자 회절 실험에 의해서 물과 같은 작은 분자의 한 층만으로도 중성자 회절에 영향을 미친다라고 보고하였다.

이와는 달리 블록형 고분자 계면활성제를 이용한 거대 동공형 다공성 물질은 SBA-15등으로 보고되어져 있다.³ 그러나 이러한 물질 역시 무기 다공성 물질을 형성 후, 소성 후 구조를 분석하였으며, 고분자형 계면활성제가 함유된 구조에서의 성질을 분석한 바 없으며, 이에 대한 연구는 거의 없는 편이다. 국내에서도 무기 다공성 물질에 대한 연구는 상당히 많이 이루어지고 있으며, 대표적으로 한국과학기술원의 유용교수팀은 세계적으로 유명한 연구를 이루고 있다.

이와는 달리 유기물을 이용한 고분자 계면활성제 및 이를 이용한 젤은 상대적으로 많은 연구 진행되지 않고 있는데 이는 상대적으로 구조분석이 무기 소재와는 달리 적절한 도구가 빈약하며, TEM과 같은 직접적인 관찰등이 상대적으로 힘들기 때문이다. 그러나, 고분자 블록공중합체의 order-disorder와 함께 중요한 연구분야이며 이러한 연구는 계면활성제의 동적 평형 상태를 이해하는 중요한 단서를 제공하는 실험이 된다. 이러한 분야에 대한 국내 연구자는 서울대학교의 차국현 교수, 한양대학교의 손대원 교수, 홍익대학교의 김유진 교수, 포항공대의 김진곤 교수 등을 들 수 있다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 3-1 절 계면활성제(surfactant)

3-1-1. 계면활성제의 개념

물질의 상태는 고체, 액체, 기체의 3가지로 분류되며, 서로 불용성인 상태의 경계에는 반드시 계면이 존재하게 된다. 실제로 우리가 접할 수 있는 계면은 5종류로서 기체-액체, 기체-고체, 액체-액체, 액체-고체, 고체-고체 등이며 통상적으로 기체와 접하는 경계면은 표면(surface)이라 하고, 그 외의 경우에는 계면(interface)라 한다. 일반적으로 물질의 계면에 위치하는 원자 또는 분자는 bulk에 있는 분자보다 높은 에너지를 가지며, 따라서 bulk에 있는 분자를 계면(또는 표면)으로 이동시키기 위해서는 에너지가 필요하게 된다.

계면활성제는 물질의 계면에 흡착되어 전체 계(system)의 에너지를 낮추고 계면의 상호작용을 변화시키는 특성을 갖는 물질을 말한다. 계면활성제의 일반적인 구조는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 크게 두 부분으로 나누어지는데 친수성의 머리 부분과 소수성의 꼬리 부분으로 이루어진 화학적 구조를 갖고 있다. 머리 부분은 극성(polar) 또는 이온성으로서 수용액과 친화성을 가지며, 꼬리 부분은 주로 탄화수소의 사슬(chain)로서 기름과 친화성을 갖으며 수용액 내에서 물과는 거의 상호작용을 하지 않는다. 특히 수용액 내에서는 머리 부분이 물분자와 강한 상호작용으로 탄화수소의 꼬리 부분을 물분자로부터 밀어내게 되며, 따라서 계면활성제의 머리 부분은 친수성(hydrophilic)이라 하고, 꼬리 부분은 소수성(hydrophobic)이라고 한다. 이러한 두 개의 서로 다른 성질을 갖고 있는 친수성과 소수성 부분의 균형에 따라 계면활성제의 표면활성도(surface activity)가 달라지게 되는 것이다.⁴

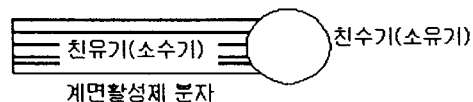


Fig. 1. 계면활성제의 구조

3-1-2. 계면활성제의 용액 내에서의 특성

계면활성제 수용액의 특성을 조사하여 보면 묽은 용액에서는 어느 농도 표면에서 물리적 성질이 크게 달라짐을 알 수 있다. 표면장력을 측정하면 어떤 일정농도까지 표면장력이 저하하고 그보다 이상의 농도에서는 거의 변화하지 않음을 알 수 있다. 수중에

서 계면활성제가 용해되어 표면장력을 저하시키는 것은 계면활성제의 소수성기는 가능하면 물과 멀리하고자 하므로 기벽 가까이 있거나 수표면에 모여서 소수성기는 물 밖의 공기 쪽으로 친수성기는 수중에 배향한다. 따라서 물과 공기 사이의 접촉면을 줄이려는 표면장력은 저하된다. Fig 2와 같이 계면활성제의 농도가 증가하면 계면활성제의 수표면에는 더 있을 수 없고 계면활성제에 대한 표면장력의 저하도 그 이상 일어나기 어렵다. 그 다음에는 계면활성제의 소수성기 상호간에 결합하여 소수성기를 내부로 친수성기는 물과 닿을 수 있도록 밖으로 하는 응집체인 미셀(micelle)을 형성하게 된다.⁵

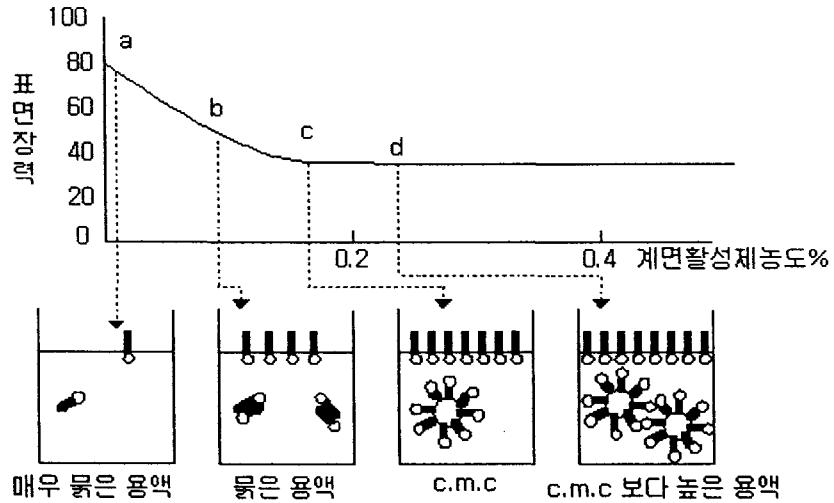


Fig. 2. 수용액 내에서의 계면활성제

통상의 계면활성제는 hydrophobic tail의 길이, 머리 부분의 성질, counter ion 등에 따라 달라지기는 하나 수용액에 어느 정도 용해성을 갖는다. 따라서 소량의 계면활성제 분자는 monomer 상태로 용액 내에 존재하게 되며, 어느 농도 이상에서는 미셀을 형성하게 되는데 이를 임계 미셀 농도(critical micelle concentration, CMC)이라고 한다. 용액의 bulk 성질은 CMC를 전후로 계면활성제 수용액의 계면장력, 표면장력, 전기전도도, 세정 능력, 점도 등이 급격히 변화한다. 따라서 계면활성제를 사용할 때는 이 특성을 이용하여 CMC 이상에서 사용하면 효과적이다.

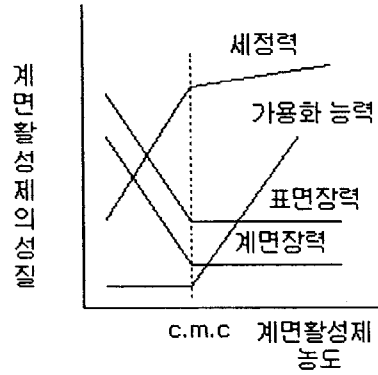


Fig. 3. 물리적 성질에 따른 미셀 형성효과

계면활성제가 용액 내에서 미셀을 형성하게 되면 정상적으로는 용해되지 않는 제 3의 물질을 미셀 내부에 용해시킬 수 있는 성질을 갖게 되며 이런 현상을 solubilization 이라고 한다. 이 현상은 실제 응용에 있어 매우 중요한 의미를 갖는다. 예를 들어, 세척 작용에서 기름과 같은 때를 제거하는 현상은 바로 계면활성제의 solubilization 능력을 이용하는 것이다.

계면활성제의 수용액은 거품이 잘 생긴다. 이는 계면활성제 수용액의 표면장력이 매우 작기 때문이다. 거품이 발생하면 액체 표면적이 증가하여 열역학적으로 불안정한 상태가 되어 표면적을 줄여 안정한 상태로 돌아가려 한다. 그러나, 계면활성제 수용액은 순수한 액체에 비하여 표면장력이 현저히 작으므로 표면적이 증가해도 표면에너지의 증가가 작아서 거품이 잘 생길 수 있는 것이다.

3-1-3. 미셀의 구조와 형상

미셀의 정확한 구조와 미셀을 형성하는 세부 과정에 대하여는 아직 논란의 대상이 되고 있으나, 일반적으로 수용액에서 다른 첨가제가 존재하지 않을 경우에는 그 형상은 구형으로서 앞서 언급한 바와 같이 소수성의 탄화수소 chain은 내부에 위치하고 친수성의 머리 부분은 외부로 둘러싸여 있는 구조로 이루어져 있다. oil 용액에서는 구조는 비슷하나 친수성과 소수성 부분의 위치가 반대로 되어 역 미셀을 형성하게 된다. 계면활성제의 농도가 CMC보다 훨씬 큰 경우에는 미셀의 형상이 구형보다는 cylinder 형이나 평행한 층상의 lamella 구조를 갖게 되며, 또한 이온성 계면활성제의 경우 용액 내의 salt 농도에 따라 rod 형상을 갖게 된다.⁶⁻⁷(Fig. 4)

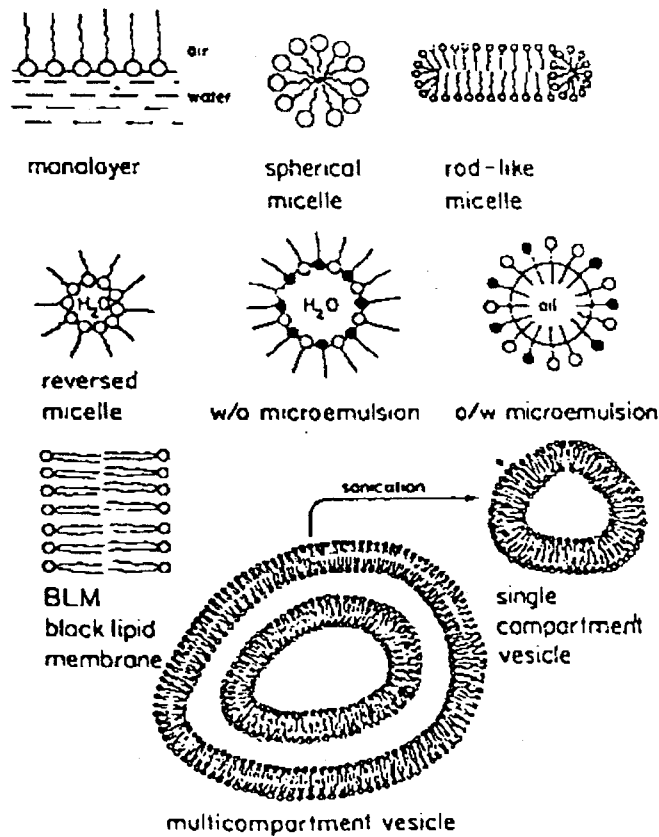


Fig. 4. 계면활성제의 집합 구조들

3-1-4. 계면활성제의 분류 및 응용

계면활성제는 여러 가지 방법으로 분류할 수 있다. 그러나 가장 일반적으로 계면활성제를 분류하는 기준은 용해될 수 있는 성질을 가진 계면활성제의 머리 부분의 특성에 따라 음이온성, 양이온성, 비이온성, 양성이온성으로 크게 네 종류로 구분한다.⁸⁻⁹

1) 음이온 계면활성제

물에 용해되었을 때 해리되어 음이온이 계면활성을 나타내는 것을 음이온 계면활성제라 한다.

예) Sulfonic acid salts : $\text{RSO}_3^- \text{M}^+$

Carboxylic acid salts : $\text{RCOO}^- \text{M}^+$

Sulfuric acid ester salts : $\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$

2) 양이온 계면활성제

물에서 해리되어 양이온이 계면활성을 나타내는 것을 양이온 계면활성제라 한다. 세제로 사용되는 대부분은 음이온 계면활성제이며, 양이온 계면활성제의 경우는 섬유 유연제 등으로 주로 사용된다.

예) Amine salts : $\text{RNH}_3^+ \text{X}^-$ (X: Br 또는 Cl)

Quaternary ammonium salts(가장 많이 사용됨) : $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+ \text{X}^-$

3) 비이온 계면활성제

수산기(-OH), 에테르(-O-)와 같은 해리되지 않는 약한 친수기를 여러개 가지고 있다.

예) Polyoxyethylene ethers : $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

Polyoxyethylene esters : $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

4) 양성 계면활성제

친수기가 양이온과 음이온으로 해리되는 부분을 가지고 있어서 알칼리성 용액에서는 음이온으로, 산성용액에서는 양이온으로 작용한다. 값이 비싸서 세제로서는 사용되지 않는다.

예) pH sensitive : 높은 pH에서는 음이온성, 낮은 pH에서는 양이온성

Alkylbetaines : $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

제 3-2 절 Small angle neutron scattering(SANS)

국내 유일의 다목적 연구용 원자로인 하나로(HANARO)가 지난 1995년에 준공되어, 2001년부터 산·학·연 연구자들에게 개방되어 국내에서도 하나로의 중성자 빔을 이용하여 원자력, 재료과학, 물리, 화학, 생명공학, 지질, 고분자 등의 광범위한 연구분야에서 기초 및 응용 연구를 수행할 수 있게 되었다. 하나로에 설치된 여러 실험 장치들 중에서 SANS 장치는 고분자, 기공 물질(porous media), 세라믹, 금속 재료 등과 같은 다양한 물질 내에서 크기가 1~400nm인 불균일성의 미시 구조를 조사하는데 매우 유용한 장치이며, 그 중에서도 우리의 일상 생활에서 광범위하게 활용되고 있는 고분자 물질의 연구에 있어 매우 적합하다.¹⁰

1974년 노벨 화학상을 수상한 고분자 과학 분야의 대학자인 Paul Flory의 가장 괄목한 업적들의 하나로, 용매가 없는 bulk 상태에서의 고분자 사슬의 열역학적인 상태에 관한 이론적인 연구가 있는데, SANS에 의한 실험이 가능해진 이후에 1970년대에 이르러서야 비로소 그의 예측이 맞음이 확인되었다. 이는 SANS의 고분자 과학에의 결정적인 기여의 예로 교과서적으로 거론이 된다. 이후로 용융 상태의 고분자 혼합물이나 고분자 용액에서의 분자들간의 상호 작용과 사슬의 형태에 관한 연구, 외력에 의하여 신장된 고분자의 사슬 구조, 고분자 응집물 또는 결정의 구조, 계면활성제로 그 용용성이 큰 블록 공중합체의 규칙·비규칙 전이, microemulsion, micelle이나 colloid의 구조, 고분자 전해질의 구조, 생체거대 분자에 관한 연구 등이 수행되어 왔다. 최근 20여 년간에 걸쳐 실행된 방대한 양의 실험은 수천 건의 문헌에 보고 되었으며, 고분자 과학의 발전에 지대한 영향을 주었다.

3-2-1. SANS의 기본 원리

SANS를 이용한 실험의 기본 원리는 각각 수소와 중수소가 중성자와 탄성 산란을 할 때, 이들이 매우 판이한 상호작용을 함에 기인한다. X선 산란의 경우에는 전자 밀도의 차이에 의한 물질의 구조적인 정보를 얻으므로 원자량의 차이가 큰 원자들이 존재하지 않으면 그 산란 효율이 작아진다. 따라서 보통의 유기물 시료에 대해서는 결정화가 잘 일어나서 전자 밀도의 구배가 존재치 않는 한 측정이 힘들다. 하지만 중성자 산란의 경우, 분자 내에 있는 수소를 중수소로 치환함으로써 수소 치환 이전과 화학적으로 같은 성질의 물질이지만 표지된 분자로 인해 중성자를 이용한 구조의 측정이 가능해 지게 된다. 즉, 중수소로 표지된 이들 분자의 상태만을 이들과 혼합된 수소 분위기의 여타의 물질들로부터 구분하여 선택적으로 관찰할 수 있으므로 다른 방법으로는 불가능한 연구가 가능해져서 고분자 물질의 구조나 인접 구조체들 간의 상호 작용의

상태를 알아내는 데에 결정적인 기여를 하게 된다. 더구나 중성자는 전하를 띄지 않으므로 물질 내로의 침투력이 높고, 시료를 파괴하지 않는 장점이 있다.

3-2-2. 소각 중성자 산란 실험 장치

SANS 장치는 중성자원이 크고, 중성자의 밀도가 낮기 때문에 flux를 늘리기 위해서는 산란 부피가 커야하므로 장치의 규모가 방대하다. SANS 장치는 중성자 가이드, 감마선/중성자 필터(Bi/Be), 파장을 선택하기 위한 속도 선택기, 1, 2차 집광기, 시료 환경 장치, 검출기(2-D PSD)로 구성되어 있다.

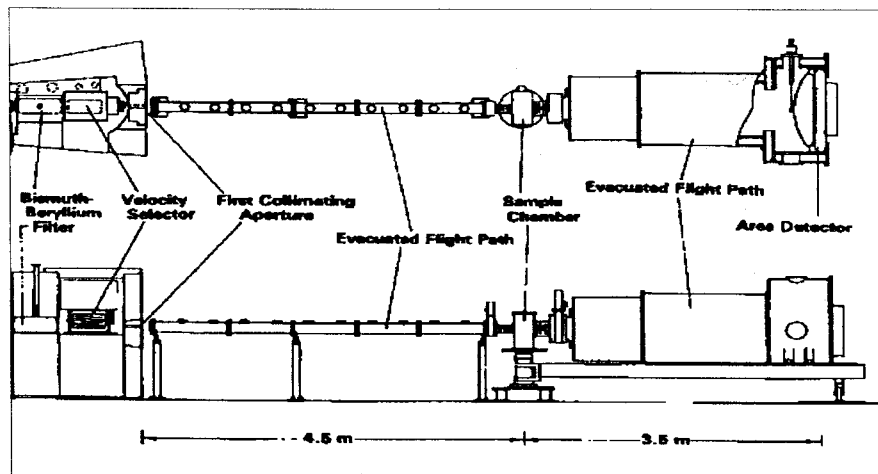


Fig. 6. 8m SANS 장치

3-2-3. SANS data의 처리 및 분석 방법

SANS 검출기에서 나오는 data는 여러 가지 요인으로 우리가 간단히 생각하는 것과 같은 data를 직접 주지는 못한다. 즉 각 부분의 검출기 소자가 완벽하지 못하기 때문에 이에 대한 보정이 필요하며, 또한 중성자 산란에서 필요한 절대 산란 강도를 얻기 위해서는 검출기에서 얻은 data에 포함되어 있는 여러 요소들에 대하여 보정해 주어야 한다. 특히 이러한 문제는 검출기 소자의 끝부분으로 갈수록 심해지며 원하는 각도를 벗어나는 data 말단 부분은 보통 제거한다.

이러한 과정은 프로그램화 할 수 있고, 보통 실험할 때 이에 대한 보정용 실험을 수행한다. 즉, 카드뮴을 이용하여 background를 측정하고, 빈 cell을 이용하여 이들 부분의 기여를 미리 알아낸 후에 실제 시료를 측정하여 이에 대한 보정을 수행한다. 이러한 과정을 수행하고 난 후에 정대치로 환산된 결과를 얻을 수 있고 마지막으로 검출기의 말단 부분에서 얻은 결과를 제거하여 실제 필요한 중성자 산란 강도와 산란 벡터

의 결과로 얻을 수 있으며 이러한 결과는 data file로 저장하여 분석용 프로그램으로 그 결과를 해석한다.

중성자 산란 강도를 잘 알고 있다 하더라도 시료의 두께, 창의 종류 등 각 시료 환경이 약간씩 차이가 나므로 이것에 대한 보정이 필요하다. 그러나, 이를 보정하기 위해서 절대 중성자수와 산란 강도를 매번 측정하는 것은 무척 힘든 일이다. 결과적으로 보정을 위한 2차 표준 시료가 필요하게 되고, 이러한 목적을 이루기 위해 여러 가지 표준 시료를 사용할 수 있겠지만 그 중에 실리카 입자가 이상적으로 이용될 수 있다. 이 경우 산란 벡터가 0이 되는 지점의 산란 강도를 Guinier fit으로 외삽 가능한 것으로 잘 알려진 입자가 고운 실리카젤을 사용한다.

절대 산란 강도와 보정한 산란 벡터의 data로부터 각 시료에 맞는 모델을 이용하여 fitting함으로써 data를 해석하고, 이로부터 연구 결과를 얻을 수 있다. 따라서 주어진 시스템에 적절한 모델을 구성하여 fitting하여야 한다.¹¹

제 3-3절 연구내용

3-3-1. 기기 및 시약

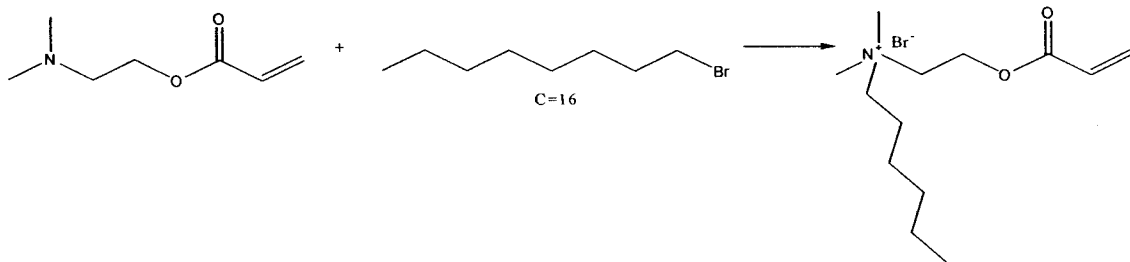
반응용 시약은 Aldrich사, TCI사, Acros사, Merck사, Waco chemicals, Fluka사의 제품을 사용하였고, 반응 용매로 사용된 3차 증류수는 질소 기체를 이용하여 잔량의 산소를 제거하여 사용하였다. 합성한 물질을 분석, 확인하기 위하여 Bruker사의 400MHz NMR spectrometer, JASCO사의 FT-IR 430, Milton Roy 3000 UV-VIS spectrometer와 JEOL사의 JEOL 300kV HRTEM을 사용하였다. NMR spectrometer의 자료 분석에는 chemical shift를 내부 표준 물질인 TMS(Tetramethylsilane)을 기준으로 δ -unit로 표시하였고, 다음과 같이 표시하기로 하였다.

Chemical shift(multiplicity, coupling constant(Hz), integrated intensity)

3-3-2. 합성

1) DMAEA(Dimethylaminoethyl acrylate) 유도체의 합성

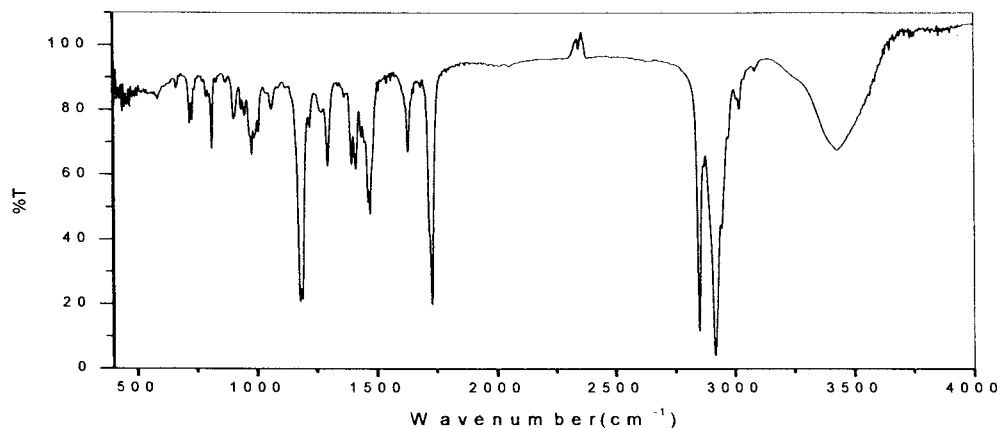
1-1) Cetyl-DMAEA(CDMAEA) monomer의 합성



250ml 둥근 바닥 플라스크에 Dimethylaminoethylacrylate(4.665g, 32.579mmol)와 40ml의 Acetone에 넣어 녹인 후, p-methoxyphenol 50mg을 첨가한다. 질소 분위기 하에서 약 20분 간 교반 시킨 후, 1-bromohexadecane(10.939g, 39.09mmol)을 넣고 35℃에서 24시간 동안 교반하여 반응을 진행시킨다. 반응의 진행정도는 TLC로 확인하였고, 생성된 최종물질은 용매를 제거한 후, carbontetrachloride로 재결정하여 얻었으며, 최종적으로 진공하에서 잔여 용매를 제거하였다.

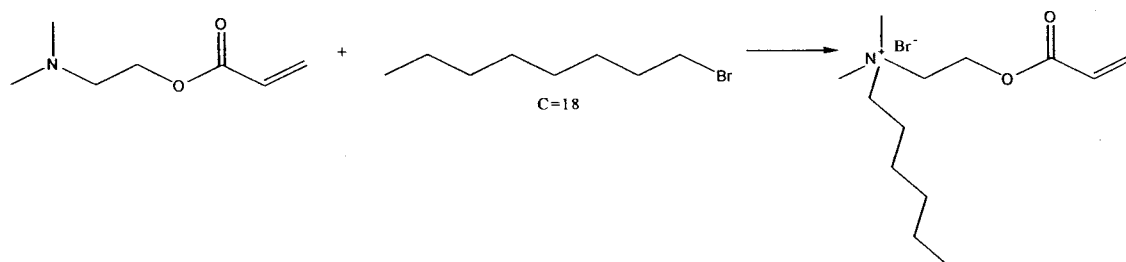
수득률 : 73.13% (3.023g)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ 6.50(dd, 1H, $J=0.8, 17.2\text{Hz}$) 6.13(dd, 1H, $J=12, 15.2\text{Hz}$)
 5.97(dd, 1H, $J=0.8, 9.2\text{Hz}$) 4.68(m, 2H) 4.18(m, 2H) 3.62(m, 2H) 3.54(s, 6H) 1.77(s, 2H)
 1.34(s, 4H) 1.25(s, 24H) 0.88(t, 3H, $J=6.4\text{Hz}$)



CDMAEA의 IR data

1-2) Octadecyl-DMAEA(ODMAEA) monomer의 합성

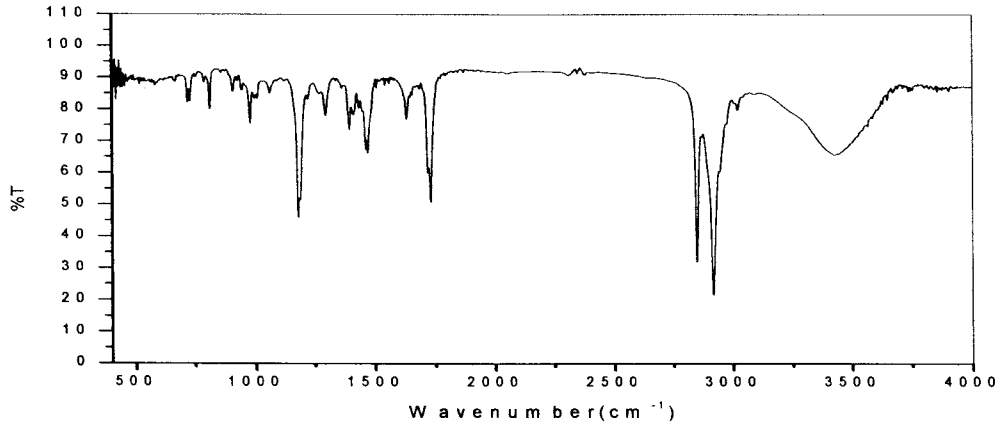


250ml 둥근 바닥 플라스크에 Dimethylaminoethylacrylate(4.665g, 32.579mmol)을 40ml의 acetone에 녹인 후, p-methoxyphenol 50mg을 첨가한다. 질소 분위기하에서 약 20분 정도 교반 시킨 후, 1-bromooctadecane(13.030g, 39.09mmol)을 넣고 35°C에서 24시간 동안 교반하여 반응을 진행시킨다. 반응의 진행정도는 TLC로 확인하였고, 생성물은 용매를 제거한 후, carbontetrachloride로 재결정하여 흰색의 고체 생성물을 얻었다.

수득률 : 53.89% (8.367g)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ 6.50(dd, 1H, $J=0.8, 17.2\text{Hz}$) 6.13(dd, 1H, $J=12, 15.2\text{Hz}$)
 5.97(dd, 1H, $J=0.8, 9.2\text{Hz}$) 4.68(m, 2H) 4.18(m, 2H) 3.62(m, 2H) 3.54(s, 6H) 1.77(s, 2H)

1.34(s, 4H) 1.25(s, 28H) 0.88(t, 3H, J=6.4Hz)

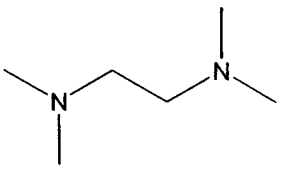
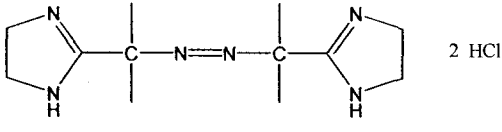


ODMAEA의 IR data

2) 중합

합성한 단량체(1g)를 100ml 둥근 바닥 플라스크에 넣고 deionized H₂O 48ml에 녹인 다음, 촉매 TEMED(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine) 100 μ l를 첨가한 후, 질소를 이용하여 수용액에 남아 있는 산소를 제거한다. 수용성 자유 라디칼 개시제 VA044(2,2'-azobis[(2-(2-imidazolin-2-yl) propane dihydrochloride) 200mg을 2ml의 H₂O에 녹이고 질소로 잔량의 산소를 제거한 후, 두 용액을 섞고, 3-4시간 동안 50-60°C에서 stirring하여 반응을 진행시킨다. 생성된 흰색 현탁액을 0.5M NaBr 용액에서 고형화 시키고, 필터하여 반응하지 않은 단량체를 모두 제거하였다. 1차 증류수로 여러번 세척, 건조시켜 최종 생성물을 얻었다.¹⁰⁻¹²

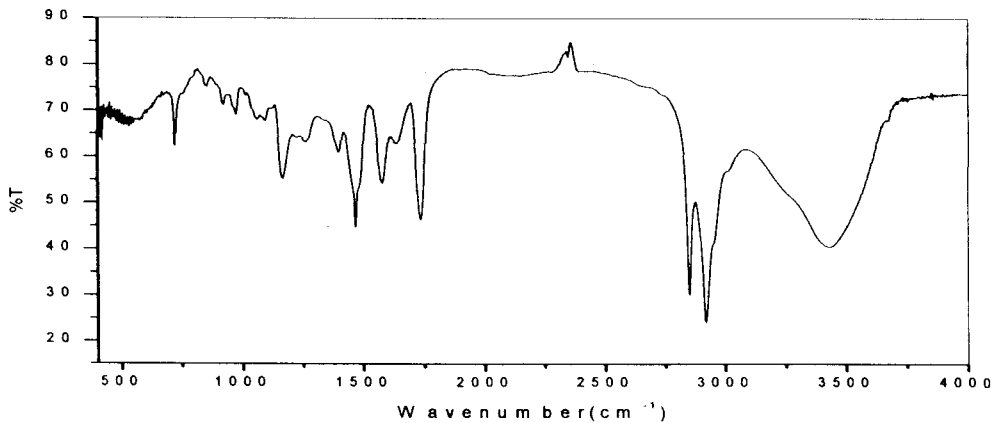
표 1. 중합 반응에 사용된 촉매와 개시제

이름	구조
TEMED(N,N,N',N'-tetramethyl-ethylenediamine)	
VA044(2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride)	

2-1) Poly-CDMAEA 합성

합성한 CDMAEA(1g)을 100ml 둥근 바닥 플라스크에 넣고 deionized H₂O 48ml에 녹인 다음, 촉매 TEMED(100 μ l)를 첨가한 후, 질소를 이용하여 잔량의 산소를 제거한다. 개시제 VA044(200mg, 20w%)는 2ml의 H₂O에 녹인 후 질소로 잔량의 산소를 제거한다. 두 용액을 섞고 교반하면서 50-60°C 온도로 가열하면 3-4시간 후에 흰색의 현탁액이 만들어진다. 이 용액을 0.5M NaBr 용액에서 고형화 시키고, 필터하여 반응하지 않은 단량체를 모두 제거하였다. 1차 증류수로 여러번 세척, 건조시켜 최종 생성물을 얻었다.

수득률 : 57.00% (0.57g)

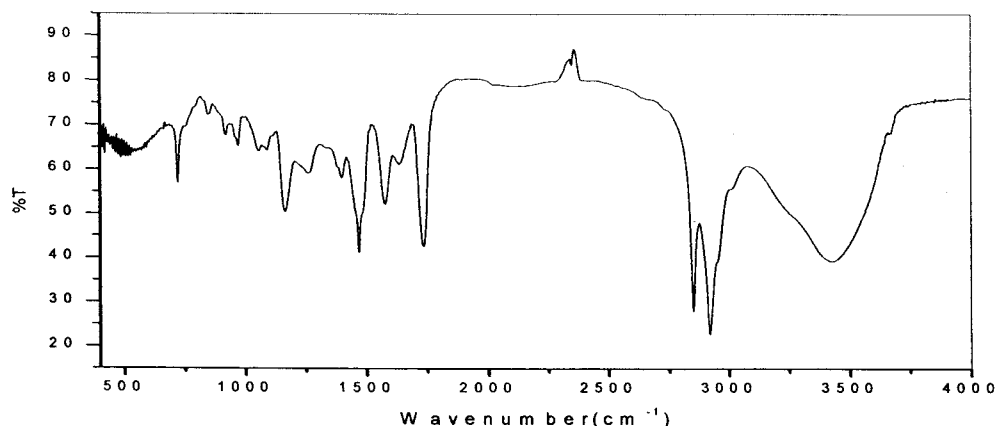


PCDMAEA의 IR data

2-2) Poly-ODMAEA 합성

합성한 ODMAEA(1g)을 100ml 둥근 바닥 플라스크에 넣고 deionized H₂O 48ml에 녹인 다음, 촉매 TEMED(100 μ l)를 첨가한 후, 질소를 이용하여 잔량의 산소를 제거한다. 개시제 VA044(200mg, 20w%)는 2ml의 H₂O에 녹인 후 질소로 잔량의 산소를 제거한다. 두 용액을 섞고 교반하면서 50-60°C 온도로 가열하면 3-4시간 후에 흰색의 현탁액이 만들어 진다. 이 용액을 0.5M NaBr 용액에서 고형화 시킨 후, 필터하여 반응하지 않은 단량체를 모두 제거하였다. 1차 증류수로 여러번 세척, 건조시켜 최종 생성물을 얻었다.

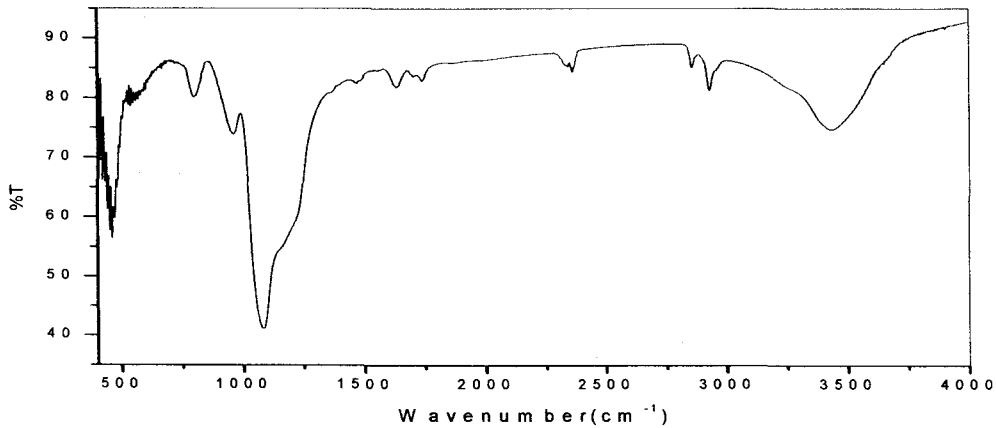
수득률 : 73.00% (0.73g)



PODMAEA의 IR data

3) CDMAEA를 이용한 silica 합성

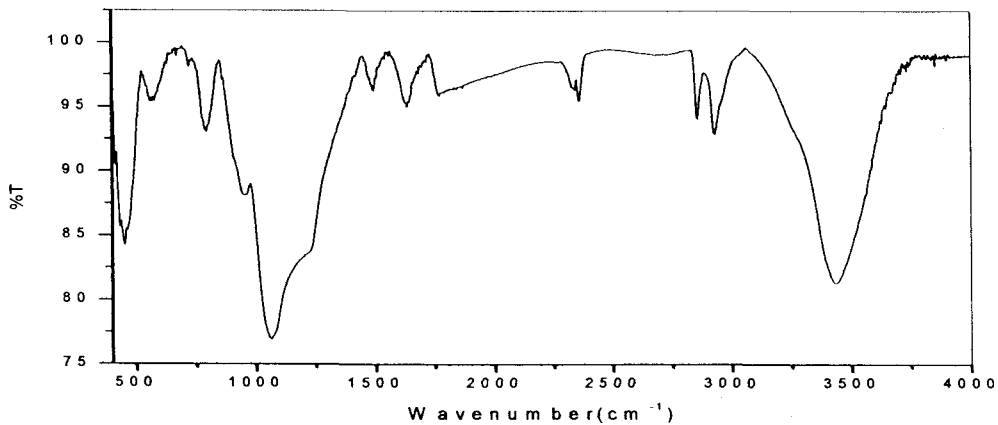
100ml 비커에 합성한 Cetyldimethylaminoethylacrylate(1.438g, 0.032mol)을 넣고 H₂O 36ml에 녹인 후, Tetraethylorthosilicate(4.461ml, 0.02mol)과 HCl(4.25ml, 0.14mol)을 넣고 약 12시간 동안 stirring하여 흰색의 고체 분말을 얻었다. 이를 필터하고 증류수로 수차례 세척, 건조하여 최종 생성물을 얻었다.



CDMAEA silica의 IR data

4) CTAB(Cetyldimethylammonium bromide) silica의 합성

200ml 비커에 1차 증류수 90ml와 Cetyltrimethylammonium bromide(2.915g, 0.008mol)을 넣어 녹인 후, HCl(10.632ml, 0.35mol)를 첨가한다. Tetraethylorthosilicate(11.152ml, 0.05mol)을 천천히 첨가하고 상온에서 3-4시간 동안 stirring하여 반응을 진행시켜 흰색의 고체 분말을 얻었다. 이를 필터, 건조 시켜 최종 생성물을 얻었고 일부는 700°C에서 24시간 동안 가열하여 가열하지 않은 silica와 비교하는데 사용하였다.



CTAB-silica의 IR data

3-3-3. 물리적 성질

1) 합성한 실리카의 이온성 염료 흡착 특성

세 가지의 이온성 염료(methylorange, methylgreen, rhodamine B)를 각각 0.05, 0.1, 0.01mM의 농도의 수용액으로 만들고 각각의 용액에 합성한 silica와 합성 후 가열한 silica를 각각 0.04g, 0.36g, 0.03g을 넣는다. 시간이 경과함에 따라 silica가 염료를 흡수하는 정도, 즉 염료 용액의 농도 변화를 알아보기 위해 UV-VIS 분광법을 사용하여 일정 시간 간격으로 흡광도를 측정하였다

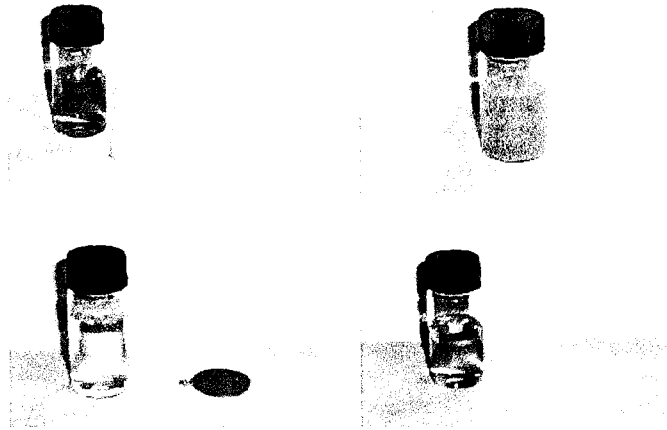
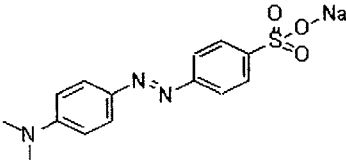
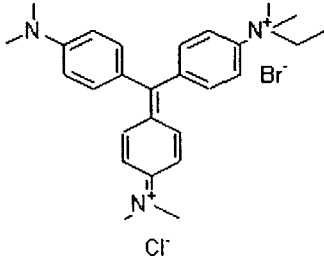
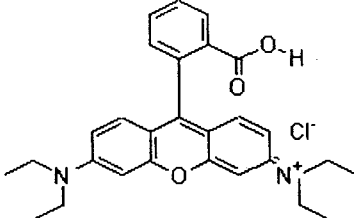


Fig 7. 흡착 과정 사진

Fig 7은 합성한 CTAB-silica로 염료를 흡착하고 분리하는 과정을 보여주는 것으로서, silica를 methylorange 용액에 넣고 염료를 흡착시킨 뒤 필터하여 silica를 분리한 후, 메탄올로 세척하여 염료를 분리하는 과정을 담은 사진이다. 그림에서 알 수 있듯이 흡착하고 난 후의 염료용액은 완전히 색깔이 없어진 상태이고, 이를 다시 적당한 유기용매를 이용하면 염료를 다시 분리해 낼 수 있음을 알 수 있다. 그리고 다시 위의 과정을 되풀이 할 수 있어 반복적인 사용이 가능하다. 표 2는 사용한 이온성 염료의 구조를 보여주고 있다.

표 2. 이온성 염료의 종류와 농도

이름	구조	농도
Methyl orange		0.05mM
Methyl green		0.1mM
Rhodamine B		0.01mM

2) SANS 실험

2-1. 시료 준비

시료는 합성한 silica와 이를 3일 동안 세척한 것, 700°C에서 24시간 동안 가열한 것, methyloorange를 흡착 시킨 것, 그리고 다른 종류의 silica인 SBA-15를 합성하여 고체 분말 상태로 시료 용기에 넣어 측정하였다.

2-2. SANS 실험

SANS 실험은 한국 원자력 연구소에 있는 하나로의 8m SANS 빔라인에서 수행하였다. 하나로의 reactor는 30MW로 작동하며, moderator와 냉각제로 D₂O를 사용하고 있다. Reactor에서 나오는 중성자가 가이드를 따라 이동하여 속도 선택기의 회전 속도에 의해 중성자 파장이 결정되고, attenuator를 통해 중성자 빔의 세기를 어느 정도 떨어뜨린 후, source pinhole collimator와 sample pinhole collimator를 거치게 된다. 이렇게 해서 얻어진 일정한 크기의 중성자 빔은 샘플 chamber 내의 샘플을 거쳐 산란되어 최종적으로 2D 검출기에 도달하게 된다. 이 때, 산란되지 않고 직접 투과된 중성자 빔에 의한 검출기의 손상을 막기 위해 Beam stopper를 사용하였다. 한편, 중간에 스위치에 의해 작동하는 셔터가 존재하여 스위치에 의 빔을 켜고 끄는 것이 가능하다. 또한, 실험자가 중성자에 노출되는 것을 방지하기 위해 모든 장치는 중성자 shielding이 되어 있다.

에너지 해상도($\Delta\lambda/\lambda$) 10%의 중성자의 파장 λ 는 4.31Å과 6.38Å이고, 산란 벡터의 크기 $q=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ 의 범위는 $0.0149\text{\AA}^{-1} < q < 0.0698\text{\AA}^{-1}$ 이다. 얻어진 2D data를 background 보정을 하고, 각 샘플의 투과도를 이용하여 빈 cell scattering에 대한 보정을 하여 최종적인 data를 얻었다. 보정한 data는 기준 시료와 하나로에서 제공하는 ILL SANS 프로그램을 사용해서 absolute scale에서 circularly 평균을 해서 사용했다.

각 샘플들의 절대 산란 강도를 구하기 위한 표준 시료로서 두께가 1mm이고, cross section이 26.5cm^{-1} 인 실리카(Silica-A4)를 사용하였고, 사용한 cell의 두께는 2mm, 5mm, 1cm quartz cell이며, 실온에서 실험을 수행하였다.

제 3-4절 연구 결과 및 고찰

3-4-1. UV-VIS 측정 결과

1. UV-VIS 측정 결과에 의한 silica의 이온성 염료 흡착 메카니즘 유추

합성한 CTAB-silica와 이를 고온(700°C)에서 가열한 silica의 이온성 염료 흡착 특성을 비교하기 위해 세 가지 염료 용액(methylorange, methylgreen, rhodamine B)을 이용하여 일정 시간 간격으로 흡광도를 측정하였다.

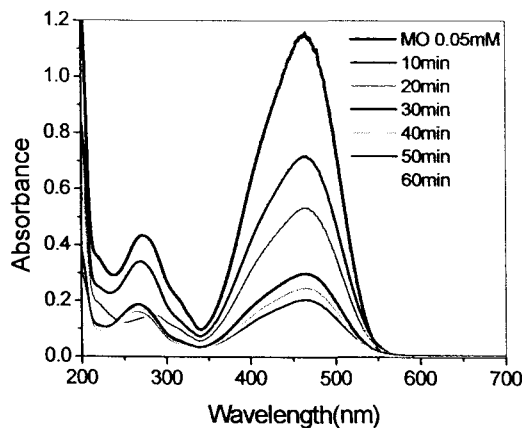


Fig 8. 합성한 CTAB-silica의 시간에 따른 methylorange 용액의 흡광도

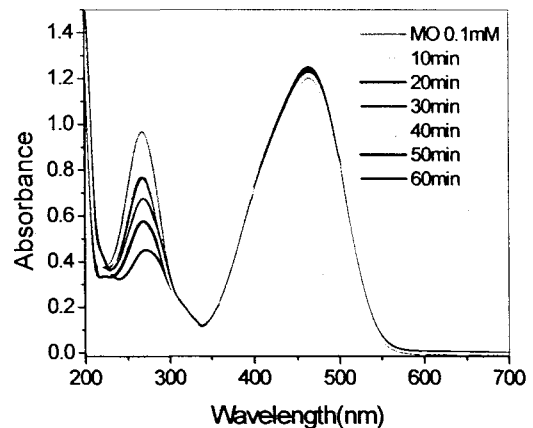


Fig 9. 가열한 silica를 넣은 methylorange 용액의 흡광도

Fig 8과 9는 methylorange 용액(0.05mM, 20ml)에 CTAB-silica와 가열한 silica를 0.03g씩 넣고 일정 시간 간격으로 흡광도를 측정한 그래프이다. Fig 8의 그래프를 보면 짧은 시간동안에 염료 용액의 농도가 급격히 줄어드는 것을 볼 수 있는데, 이는 silica 내부에 있는 계면 활성제의 양전하를 띠는 부분과 염료의 음전하를 띠는 부분의 정전기적 상호작용으로 인해 쉽게 흡착되어 빠른 농도 변화를 보여 주는 것으로 보인다. 반면 Fig 9의 그래프는 거의 농도 변화가 없는 것으로 나타나는데, 이는 silica 내부가 소성된 상태이므로 계면활성제가 없으며, silica표면과의 작용만 생각할 수 있으며, 그 표면은 보통 음이온상태로 있기 때문에 메틸오렌지의 음전하 때문에 반발되므로 흡착은 되지 않은 것으로 보인다.

Fig 10, 11은 methylorange 용액의 흡수 파장인 464nm에서 각 silica가 흡착하는 염료의 농도 변화를 일정 시간 간격으로 측정한 그래프이다. Fig 10는 시간에 따라 흡착 속도가 빠름을 보여 주고 있고 Fig 11를 보면 흡광도 변화가 심한 것처럼 보이나 그 변화값의 범위가 0.05 이내로 매우 작으며 거의 흡착되지 않는다. 계면활성제와 methylorange 이온의 상호작용과 silica가 가지고 있는 다공성 특성 때문에 CTAB 계면활성제가 있는 silica의 경우, 빠른 흡착과 많은 흡착이 일어난다.

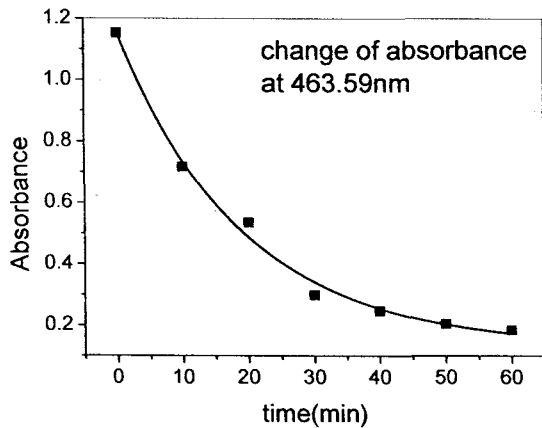


Fig 10. 합성한 CTAB-silica를 넣은 Methylorange 용액의 흡광도 변화

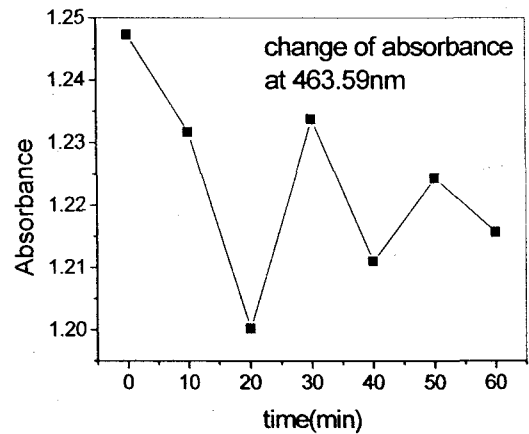


Fig 11. 가열한 silica를 넣은 methylorange 용액의 흡광도 변화

Fig 12과 13은 methylgreen 용액(0.1mM, 20ml)에 CTAB-silica와 가열한 silica를 0.36g씩 넣고 일정 시간 간격으로 흡광도를 측정한 그래프이다. methylgreen은 methylorange와는 달리 표 2에서 보여주는 바와 같이, 양이온 특성을 지닌 이온성 물질이다. CTAB-silica의 경우, 계면활성적인 성질을 silica내부에 지니고 있기 때문에 양이온 이라 하더라도 용해시킬 능력을 지니고 있으며, 따라서 methylgreen이 양이온 이라 할지라도 용해가 일어난다.

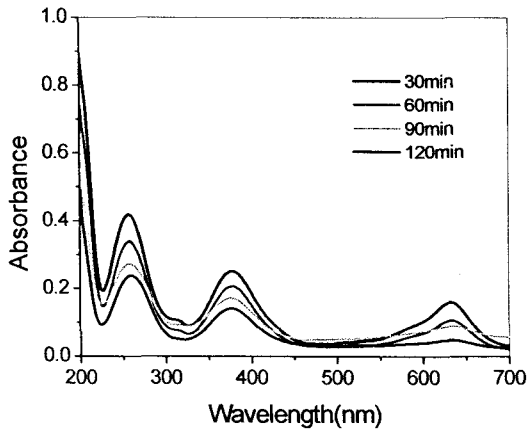


Fig 12. 합성한 CTAB-silica를 넣은 Methylgreen 용액의 흡광도 변화

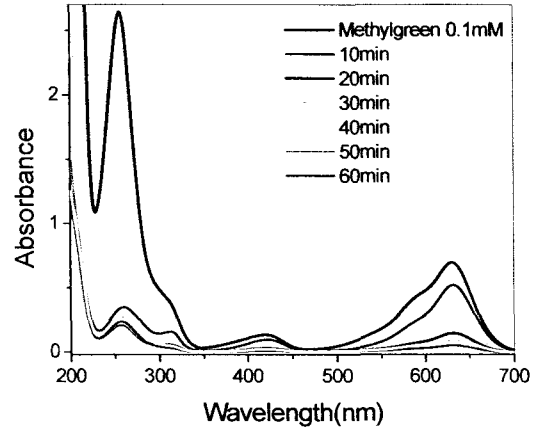


Fig 13. 가열한 silica를 넣은 Methylgreen 용액의 흡광도

이와는 달리 Fig 13에서 보여주듯이 methylgreen이 가열한 silica에서 흡착을 나타내는데, 이는 methylgreen이 전체적으로 양전하를 띠고 있기 때문에 silica 내부의 surface charge와 염료의 양전하 부분과의 charge-charge interaction으로 생긴 것이라 할 수 있겠다.

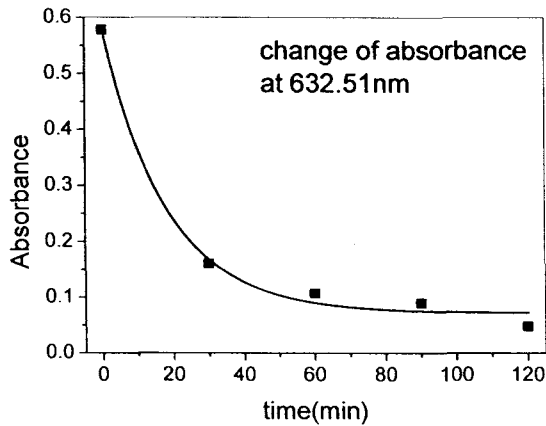


Fig 14. 합성한 CTAB-silica를 넣은 Methylgreen 용액의 흡광도 변화

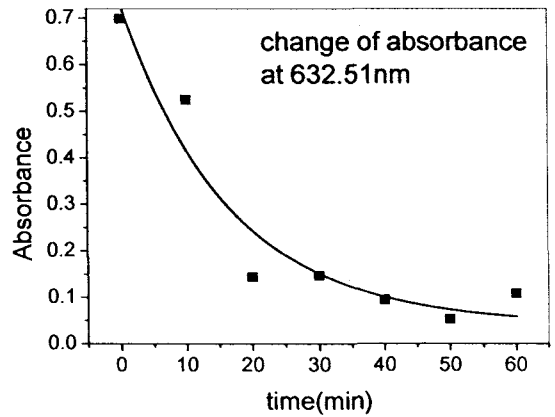


Fig 15. 가열한 silica를 넣은 Methylgreen 용액의 흡광도 변화

Fig 14, 15는 methylgreen 용액의 특정 파장에서 각 silica가 흡착하는 염료의 농도 변화를 일정 시간간격으로 측정한 그래프이다. 두 그래프를 비교해 보면, 가열한 silica를 넣은 용액이 조금 더 빠른 흡착 속도를 보여주고 있고, 40분 이 후에는 거의 비슷한 흡착 수준을 나타내는 것을 확인 할 수 있다. 이는 가열한 silica의 경우는 silica의 표면전하에 의한 효과로 생각되며, CTAB-silica의 경우, 계면활성제의 용해 효과 즉, 일반적인 계면활성제가 양이온 및 음이온성 물질을 모두 녹이는 것과 같은 효과 때문에 그 결과로 흡광도의 감소가 일어난다. 그러나, 두 경우에 있어서의 흡착 메카니즘은 서로 다른 방법으로 일어난다고 생각된다.

Fig 16과 17은 rhodamine B 용액(0.01mM, 20ml)에 CTAB-silica와 가열한 silica를 0.03g씩 넣고 일정 시간 간격으로 흡광도를 측정한 그래프이다. rhodamine B는 양쪽성 이온에 가까운 물질이나, pH가 낮은 경우에는 양이온처럼 행동한다. 그리고 농도를 전자의 경우보다 낮게 사용할 수 있으므로, 초기 현상을 관찰하는데 유리하다. 그림에서 알 수 있듯이 두 경우 모두 초기에는 빠른 흡착속도를 보여주고 있다. 이는 두 경우 모두 초기의 낮은 농도 조건하에서는 표면 전하에 의해서 빠른 흡착을 보이고 어느 정도 이 현상이 진행되고 나면 CTAB-silica의 경우, 계면활성제의 용해 작용에 의한 흡광도 감소로 이어지는데, 이러한 이유로 두 경우의 흡착 메카니즘이 다르다고 할 수 있다. 이러한 점을 확인하기 위해서 흡수 파장 554nm를 시간별로 표시한 그림을 Fig 18, 19에 나타내었다. Fig 18에서는 단순 지수형으로 fitting이 되지 않으며, double exponential형의 흡광도 변화를 보여주고 있으며, 이와는 달리 Fig 19은 single exponential형태로 잘 적용된다.

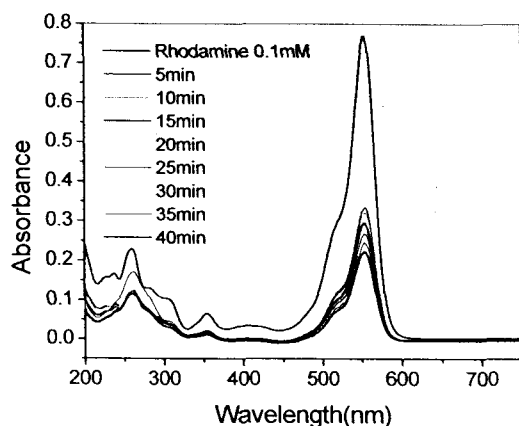


Fig 16. 합성한 CTAB-silica를 넣은 Rhodamine B 용액의 흡광도

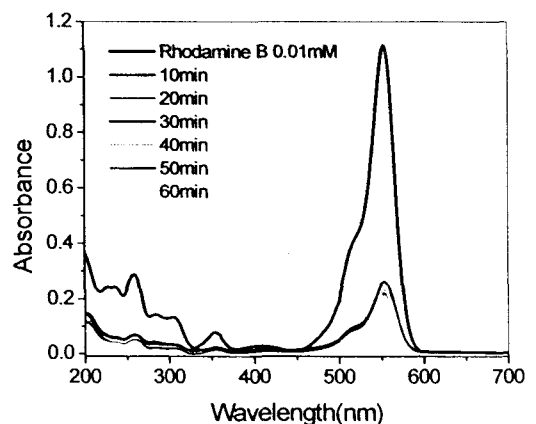


Fig 17. 가열한 silica를 넣은 Rhodamine B 용액의 흡광도

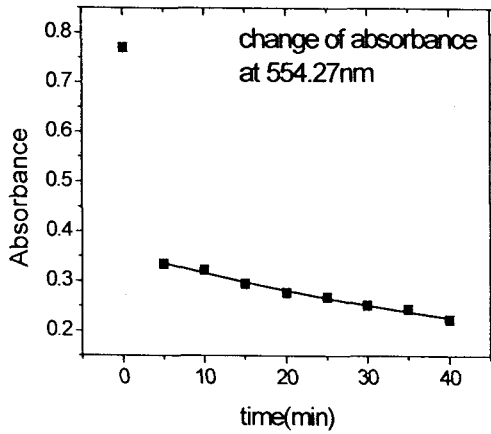


Fig 18. CTAB-silica를 넣은 Rhodamine B 용액의 흡광도 변화

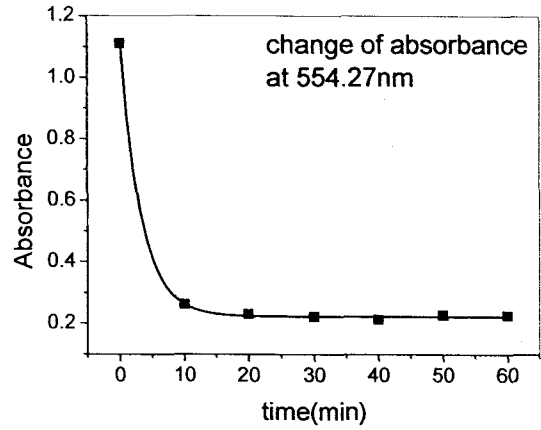


Fig19. 가열한 silica를 넣은 Rhodamine B의 흡광도 변화

따라서, CTAB-silica의 경우, 양이온, 음이온 모두 흡착 또는 용해 가능하며, 이는 계면활성제의 용해능력과 다공성 silica의 표면 전하 및 다공성 동공에 의해 흡착이 결정되며, 이와는 달리, 가열 처리하여 계면활성제를 함유하지 않은 silica의 경우, 주로 표면전하인 음전하에 의해서 흡착메카니즘이 주로 결정되어짐을 알 수 있다. 그러나, 두 경우 모두 일반 silica와는 달리, 상당히 큰 표면적을 지니고 있기 때문에, 다량의 이온성 물질을 흡착할수 있는 능력을 지니고 있다.

2. 교반 할 때와 안 할 때의 비교

위에서 본 UV data는 염료 이온의 흡광도의 변화는 이온들의 확산, 동공의 크기와 silica 입자의 크기에 좌우된다. 대체적인 이온성 염료의 확산계수는 상온, 수용액에서 대략 $10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ 로 주어지며, 사용한 입자의 크기는 측정결과 $25\mu\text{m}$ 정도의 크기를 나타내었다. 교반에 따른 CTAB-silica의 흡착 속도를 표 3에 나타내었다. 여기서는 교반했을 때가 methylorange의 경우, 10배 이상 큰 흡착속도 변화를 보여주고 있다. Rhodamine B의 경우는 상대적인 속도 변화를 비교하기 위해서, 초기 표면에 의한 효과는 무시하고 비교하였다. 이상의 결과로부터 계면활성제가 있는 silica의 경우, 그 입자의 크기가 대체로 균일하고 다공성이 존재하여 단위 무게당 표면적이 커서 새로운 유-무기 복합 재료로의 가능성을 보여 준다고 할 수 있다.

표3. CTAB-silica의 교반에 따른 흡착 속도 비교

염료 종류	흡착 속도 (교반하지 않은 경우)	흡착 속도 (교반한 경우)	이온성 종류
Methylorange	18.9 min	1.28 min	음이온
Methylgreen	18.0 min	4.24 min	양이온
Rhodamine B		1.16 min	양이온 또는 음이온

2-1. Methylorange의 경우

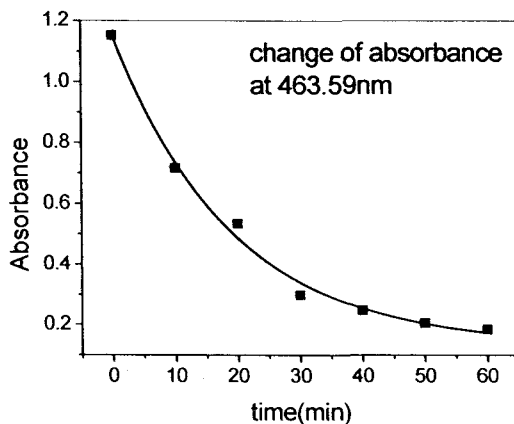


Fig 20. No stirring

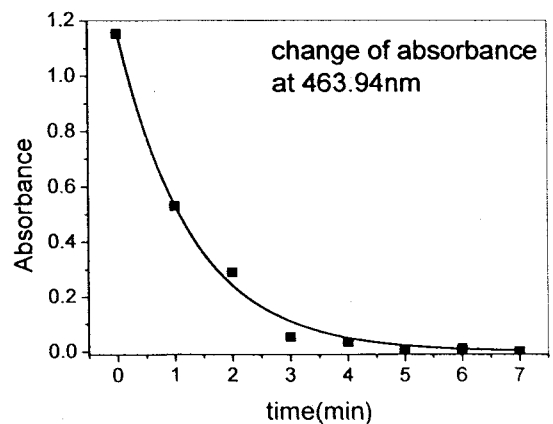


Fig 21. Stirring

2-2. Methylgreen의 경우

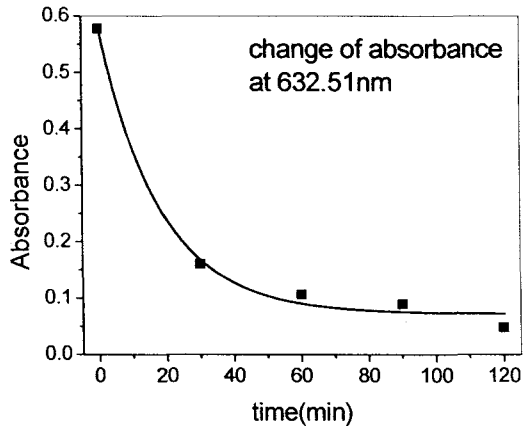


Fig 22. No stirring

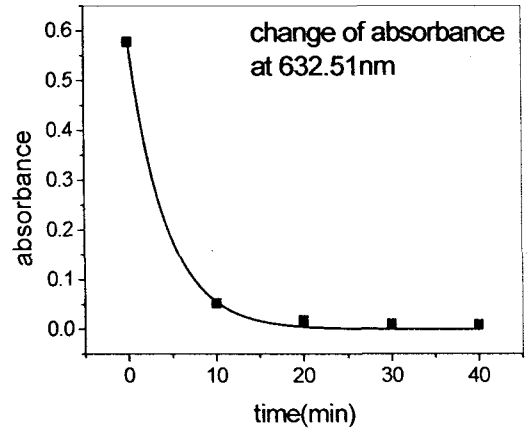


Fig 23. Stirring

2-3. Rhodamine B의 경우

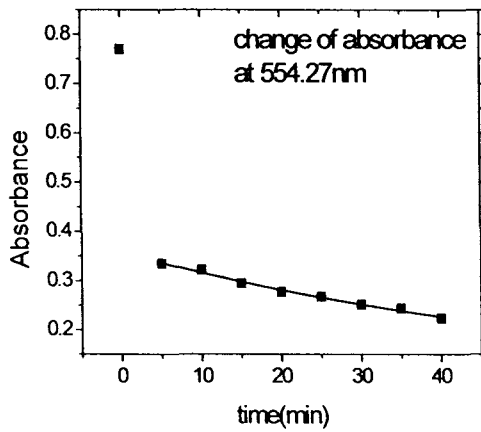


Fig 24. No stirring

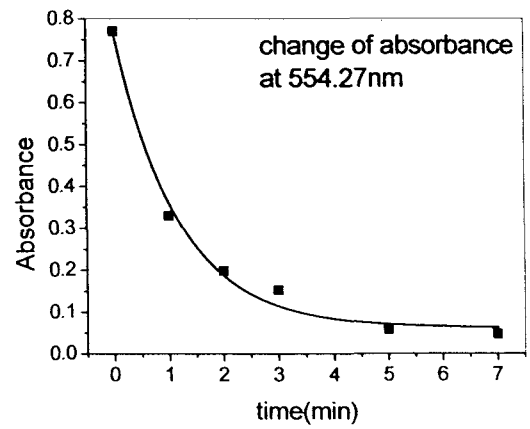


Fig 25. Stirring

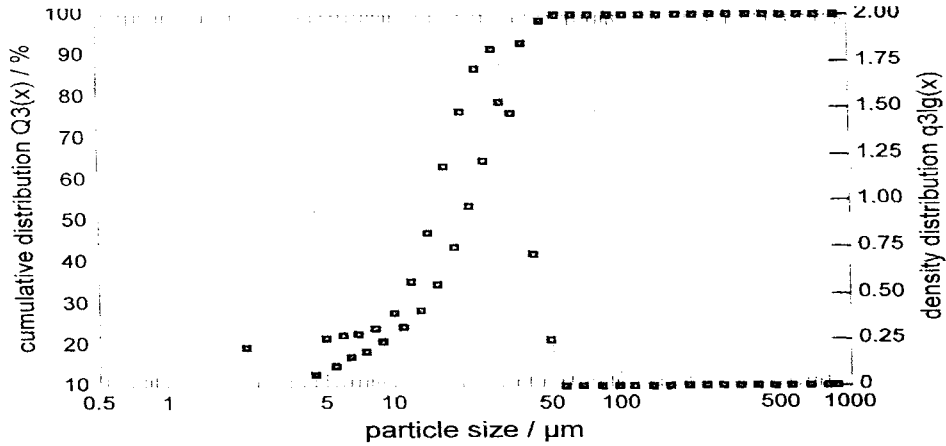


```

HELOS (H1009) & RODOS
doser          VIBKI
cascade        4mm, without cascade %
: 0.5/4.5...875µm
pressure       2.00 bar
vacuum         70.00 mbar
feed rate      70.00 %
revolution     0.00 %

Measuring conditions BAEK
date / time    08/01/02 08:38:53,3600
measuring range  R5
measuring time 30.00 s
measuring duration 0.50 s
cycle time     100 ms
start / stop at 0.50% at C.Opt
reference measurement 00:00:21, 0.00 %
Evaluation     HRLD (V 3.3 Rel.4)
HELOS/DOS fi
operator       CTX-1

Sample BAEK
density       1.00 g/cm3
shape factor  1.00
Comments     ### Warning ### HRLD: Coarse particles probably exceeding
measuring range!
  
```



Volume Size Distribution

$x_0/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$	$x_0/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$	$x_0/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$	$x_0/\mu\text{m}$	$Q_3/\%$
4.50	12.46	18.50	43.48	75.00	100.00	305.00	100.00
5.50	14.68	21.50	53.10	90.00	100.00	365.00	100.00
6.50	16.60	25.00	64.25	105.00	100.00	435.00	100.00
7.50	18.32	30.00	78.58	125.00	100.00	515.00	100.00
9.00	20.73	37.50	92.78	150.00	100.00	615.00	100.00
11.00	24.12	45.00	98.39	180.00	100.00	735.00	100.00
13.00	28.16	52.50	100.00	215.00	100.00	875.00	100.00
15.50	34.44	62.50	100.00	255.00	100.00		

$x_{10} =$	3.71 μm	$x_{50} =$	20.53 μm	$x_{90} =$	36.03 μm
45 $\mu\text{m} =$	1.61	32 $\mu\text{m} =$	17.63	20 $\mu\text{m} =$	51.71
$S_v =$	0.6 m^2/cm^3	$S_m =$	6E+03 cm^2/g	16 $\mu\text{m} =$	64.05
?				10 $\mu\text{m} =$	77.57
				$C_{opt} =$	1.42

Fig 26. Silica 입자의 크기 및 분포도

3. 유기 고분자 젤과의 흡착 속도 비교

silica 합성에 사용된 CTAB과 같은 탄소수(C=16)를 가지는 계면 활성제를 이용하여 유기 고분자 젤(PCTAM, Polycetyltrimethylammonium methacrylate)을 합성하여 유기 무기 복합 재료인 CTAB-silica와 염료 흡착 속도를 비교하여 보았다.

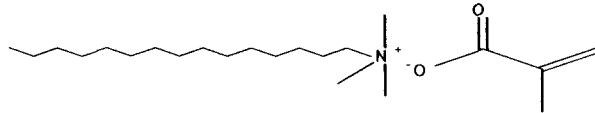


Fig 27. PCTAM의 단량체

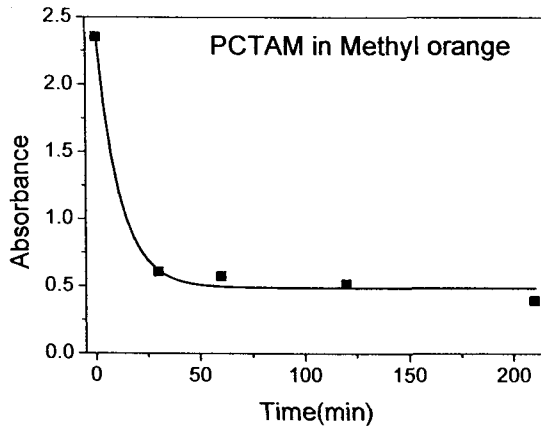


Fig 28. PCTAM gel의 methylorange 흡착속도

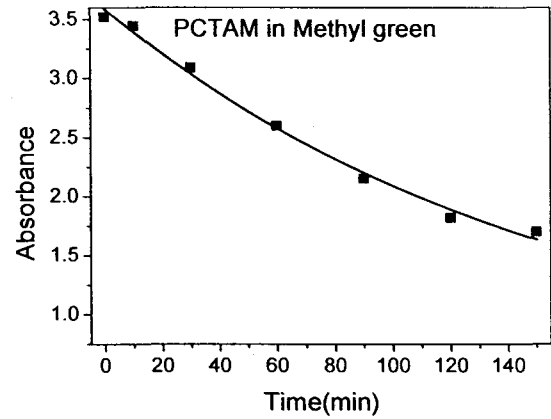


Fig29. PCTAM gel의 methylgreen 흡착속도

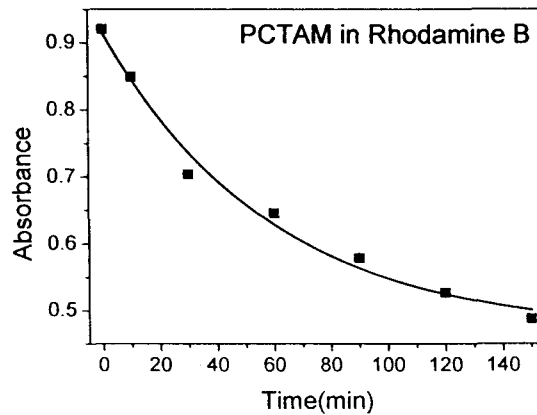


Fig 30. PCTAM gel의 rhodamine B 흡착속도

표4. CTAB-silica와 PCTAM gel의 흡착속도 비교

염료 종류	흡착 속도/ $t_{1/2}$ (CTAB-silica)	흡착 속도/ $t_{1/2}$ (PCTAM gel)	이온성 종류
Methylorange	18.9 min	11.2 min	음이온
Methylgreen	18.0 min	155 min	양이온
Rhodamine B		59.3 min	양이온 또는 음이온

표4는 CTAB-silica와 PCTAM gel의 흡착속도 비교를 보여주고 있다. 세가지 염료 용액에 대한 흡광도 변화와 흡착 시간을 보면 같은 탄소수의 알킬 사슬을 가지고 있음에도 불구하고 methylorange를 제외하고는 그 흡착 속도가 CTAB-silica에 비해 많이 떨어짐을 알 수 있다. 이는 methylorange의 경우, 그 흡착에 대한 driving force는 정전기적 작용에 의한 강한 인력이 작용하는 반면에, 양이온인 경우에는 앞서 설명한 바와 같이 그 흡착능력은 계면활성제의 용해 능력에 기인하기 때문에 그 driving force는 크지 않다. 뿐만 아니라, 입자의 크기는 이러한 조건에서 크게 영향을 받게 하는 요인으로 작용된다. 그러나, 유기 PCTAM의 경우, 그 입자의 크기는 다공성이기는 하나 그 크기가 silica에 비해 크며 이는 흡착속도에 크게 영향을 미친다. 결과적으로 미세 다공성 크기는 이미 사용한 계면활성제에 의해 결정되어 있지만, 입자의 크기가 매우 다르기 때문에 양이온의 흡착속도는 크게 차가 나는 것으로 파악된다.

3-4-2. silica의 구조

합성한 silica의 구조를 알기 위해서 HRTEM을 이용하여 그 구조를 파악하고자 하였다. 잘 알려진 바 대로 CTAB-silica를 이용하여 소성시킨 즉 고온에서 가열한 물질의 경우, 그 구조가 실린더 형의 hexagonal array를 이룬다고 알려져 있다. 본 연구에서 사용한 CTAB-silica도 Fig. 27에 보여주는 것처럼 그 구조가 실린더 형태를 이루는 것으로 파악된다. 상당히 잘 정렬 되어 있음을 보여주나, 소성된 구조가 아니기 때문에 그 구조의 견고성은 소성한 것에 비해 떨어짐을 보여 주었으며, 그 결과 TEM사진을 얻기 무척 힘이 들었다. TEM의 전자총에서 나온 에너지에 의해 부분적인 구조가 파괴되는 것을 관찰하였다. 또한 그림에서 보여주듯이 부분적이 defect가 발견되었다. TEM

사진에 의한 apparent한 격자간 간격은 25Å를 나타냈었으나, 이는 실린더의 상대적 위치 때문에 생기는 현상이다. 실제적인 간격은 중성자 산란 실험 결과 약 36Å로 측정되었다. 이는 사용한 계면활성제의 두배에 해당하는 길이로 잘 일치되는 결과이다.

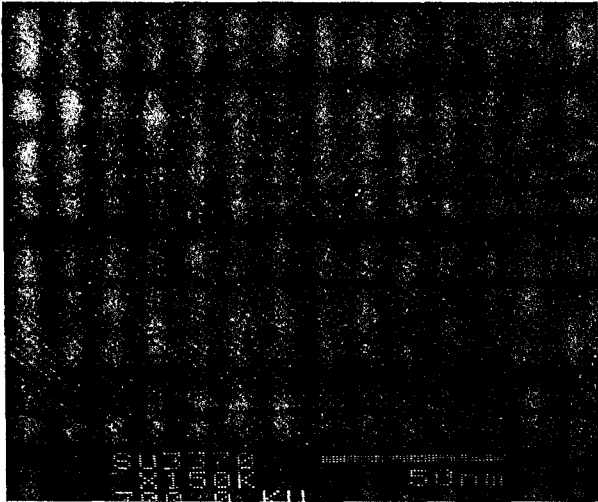


Fig 31. 합성 후 세척한 CTABr-silica의 TEM 사진

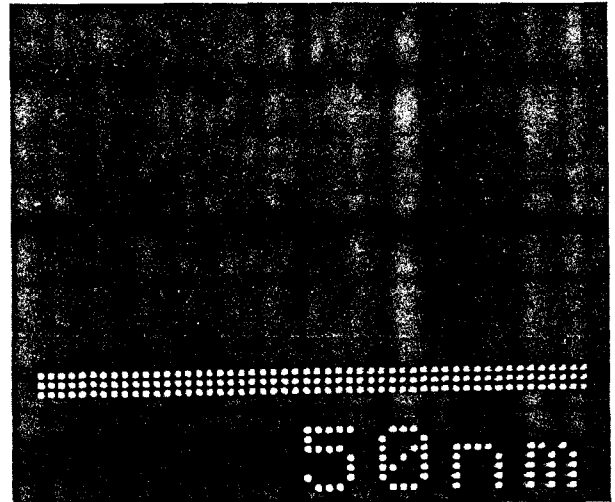


Fig 32. 확대한 사진

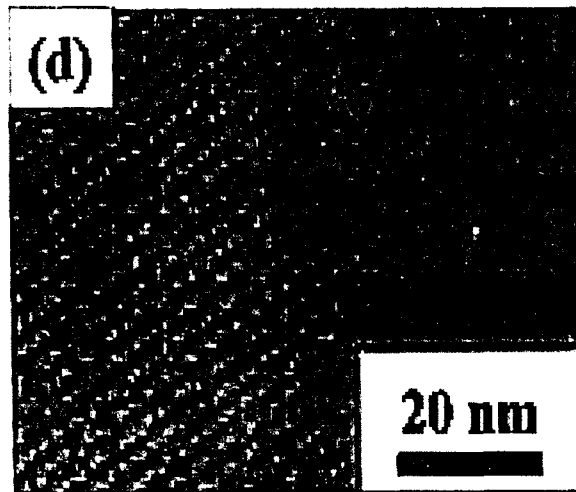


Fig 33. CTACl-silica의 TEM 사진

Fig 33는 silica는 합성시 용매로 ethanol을 첨가하고 계면활성제로 1-bromohexadecane 대신 1-chlorohexadecane을 사용하여 합성한 silica이다. 계면활성

제의 counter ion만 다를 뿐 분자의 구조나 물리적 성질은 본 실험에서 합성한 CTAB-silica 같은 물질이다.¹⁴ 위의 사진을 보면 두 silica의 구조가 매우 흡사함을 알 수 있다. 이것은 silica 합성 시 사용한 계면활성제가 수용액 속에서 silica의 지지체 역할을 하는 micelle을 형성할 때 위의 사진과 같은 긴 막대 모양으로 형성된다는 것을 알 수 있다. 사진에 나와 있는 비율을 토대로 각 빗금 모양간의 간격을 구해 보면, Fig 31은 약 25 Å, Fig 29은 16 Å으로 계산된다. 같은 silica임에도 불구하고 계산 결과가 다른 이유는 6-fold axis의 실린더 구조를 어느 방향에서 보느냐에 의해 생기는 현상 때문이다.

3-4-3. SANS 실험 결과

1. SANS data 처리

얻어진 2D SANS data는 먼저 다음과 같은 식에 의해 background 보정과 empty cell에 의한 산란에 대한 보정을 해주어야 한다.

$$I_{cor} = (I_{sample} - I_{back}) - \frac{T_{sample}}{T_{empty}} (I_{empty} - I_{back})$$

여기서, I_{sample} 은 샘플의 산란 강도이고, I_{back} 은 background, I_{empty} 는 empty cell에 의한 산란 강도이며, I_{cor} 은 보정된 산란 강도이다. 그리고, T_{sample} 은 샘플의 빔 투과도 (transmission)이며, T_{empty} 는 empty cell의 빔 투과도이다.

이렇게 얻어진 2D 산란 강도는 다시 각 pixel에서의 검출기 효율로 나누어주어 검출기 효율에 대한 보정을 해 준 다음, scattering cross section을 알고 있는 표준 시료로부터 얻어진 $I(q=0)$ 값으로부터 절대적인 산란강도를 구하게 된다. 마지막으로 이러한 2D 산란 강도 data를 적절한 masking(주로 가장자리 부근을 masking)을 거친 후, circular 혹은 angular 평균을 취하여 절대 산란 강도 대 wave number q 의 그래프를 얻게 된다. 여기서, wave number q 는 다음과 같이 파장 λ , 산란각 θ 에 의해 결정되는 값이다.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

2. SANS data 분석 결과

각 샘플들의 절대 산란 강도를 구하기 위해 사용하는 실리카 표준시료의 경우, 다음

과 같은 Guinier 식에 의해 fitting 할 수 있음이 널리 알려져 있다.

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right)$$

여기서, $I(0)$ 는 q 가 0일 때의 산란 강도이고, R_g 는 샘플의 radius of gyration이다. 위 식의 양변에 로그를 취하면 유명한 Guinier plot, 즉, $\ln I(q)$ vs q^2 plot이 되는데, 이 그래프의 y절편과 기울기로부터 각각 $I(0)$ 와 R_g 값을 구할 수 있다. 이와같은 과정으로 절대 강도를 계산하였다. Bragg peak가 있는 경우, 그 격자간의 간격은 다음과 같이 주어진다.

$$d = \frac{2\pi}{q_{\max}}$$

여기서 q_{\max} 는 중성자 산란 강도에서 보여주는 Peak에서의 q 값을 의미한다.

Fig 34은 CTAB-silica를 3일간 메탄올로 씻어 동공 내부에 있는 계면활성제를 인위적으로 제거한 것과 Methylorange수용액에 두어 silica에 Methylorange가 흡착되어 있는 것 그리고, 합성된 그대로의 것에 대한 중성자 산란 결과를 보여주고 있다. 또한, CTAB을 사용하지 않고 계면활성제로 고분자 계면활성제인 poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)를 이용하여 합성한 SBA-15의 경우도 같이 나타내었다. 이 경우 동공의 크기가 크게 달라지므로 낮은 q 영역에서 q_{\max} 가 나타난다.

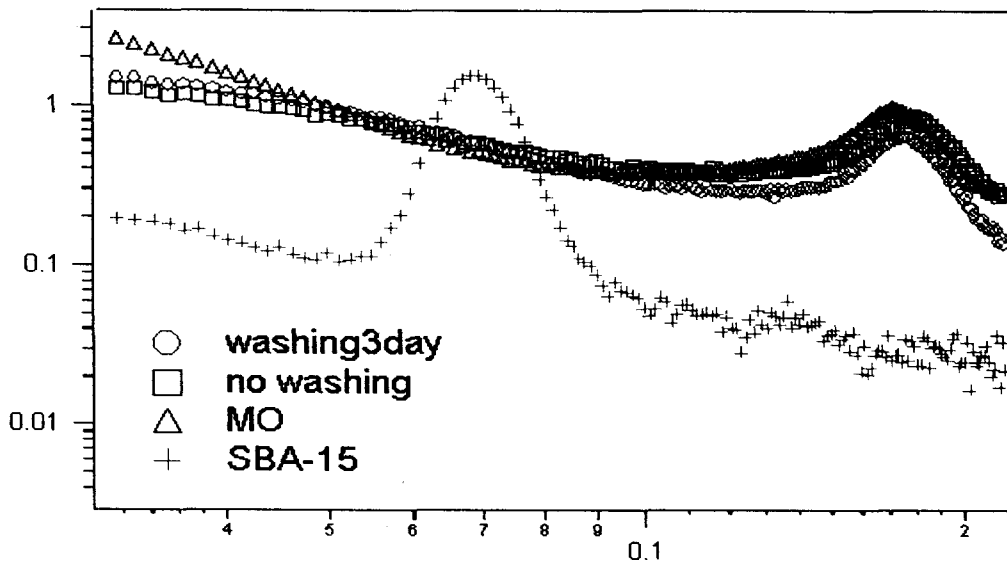


Fig 34. silica의 SANS data

각 silica들이 나타내는 peak의 위치를 보면 거의 같은 부분(0.176 부근)에서 나타나는 것을 보여주는데, 이것은 물리적인 처리를 해도 silica의 내부 구조에는 영향을 주지 않았다는 것을 의미하며 중성자의 산란에 의해 나타난 silica내 격자간의 거리가 거의 일정하다는 것을 말해준다. 그러나, 합성된 그대로의 것에 비해, 메탄올 세정이나 methylorange의 흡착은 그 격자 간격에 약간씩 그 격자 간의 간격이 늘어남을 알 수 있다. 이는 사용한 CTAB-silica가 소성과정을 거치지 않았기 때문에 단단한 결정상태가 아니다. methylorange가 유입됨에 따라, 그 부피증가 때문에 격자 간격이 약간 증가하지 않았나 생각되며, 메탄올 세척은 들어 있던 계면활성제를 동공에서 제거하였기 때문에, silica표면의 표면전하의 증가를 가져와서, 이 표면전하 반발력에 의해 증가된 것으로 추정하고 있다. 더 자세한 결과는 contrast matching법 등을 이용하여 그 효과를 검증해 볼 수 있다. 불행히도 본 연구 과정에서 하나로의 SANS detector가 고장이 나고 현재까지 수리가 되지 못하여, SANS측정이 현재 중지된 상태이다.

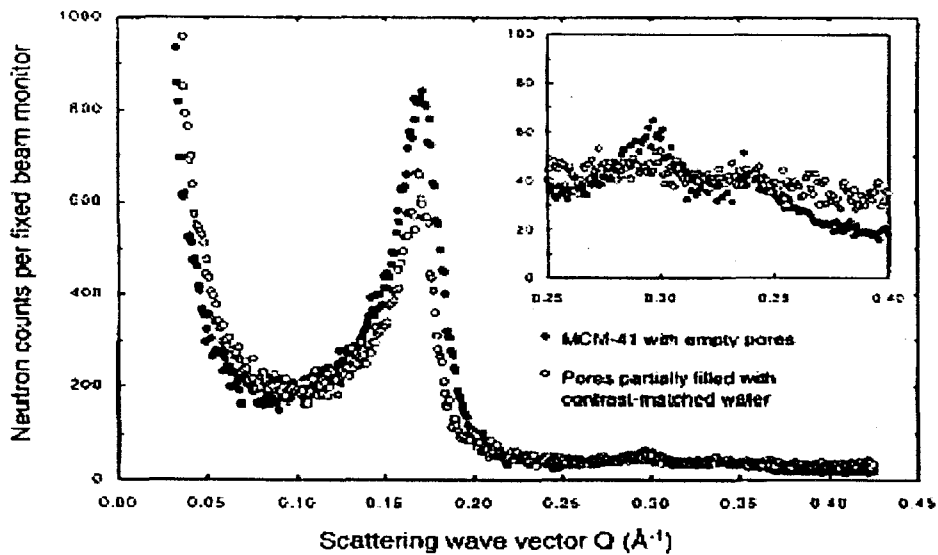


Fig 35. 염기 촉매하에서 합성한 silica의 Neutron Diffraction data

Fig 35는 최근 MCM-41에서의 물의 흡착정도를 중성자 회절을 이용하여 그 흡착정도를 Tun과 Mason¹⁶에 의해 contrast matching방법으로 실험한 결과를 보여주며, 이와 같은 방법을 사용하여 본 연구에서 흡착된 염료가 어느 부분에 위치하는지 등을 연구할 수 있다. Fig 35의에서 사용된 silica는 합성시에 염기 촉매를 이용한 결과이며 peak의 위치를 보면, 본 실험에서 합성한 silica의 peak 위치와 거의 비슷한 곳에서 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이것은 계면활성제인 CTAB이 수용액속에서 거의 일정

한 모양의 micelle을 형성하기 때문이며, 합성 방법이 달라진다 하더라도 micelle의 모양은 거의 일정하다는 것을 의미한다.

표 5은 SANS data와 TEMimage, Fig 35의 peak 위치를 토대로 d값을 계산한 결과를 나타낸 것이다. 각 값들을 살펴보면 중성자를 이용하여 측정된 silica들의 d값은 거의 비슷한 수치를 나타내는데 비해, TEM 사진을 이용하여 계산한 값은 많은 차이가 생기는 것을 알 수 있다. 이것은 앞서서도 말한 바와 같이 silica에 입사되는 전자빔의 각도에 따라 나타나는 겉보기 격자간의 간격이며 격자의 놓여 있는 방법에 따라 사진의 모습도 달라질 수 있다.

표 5. 각 peak에서의 d 값

	최대 intensity에서의 Q값(\AA^{-1})	d(\AA)
3일 동안 세척한 것	0.1761	35.68
세척하지 않은 것	0.1786	35.18
methylorange 흡착 시킨것	0.1713	36.68
SBA-15	0.0680	92.41
Fig 31의 silica	약 0.174	36.11
TEM 사진에서의 d값		25

3-5. 결론

본 실험에서는 CTAB 또는 고분자 계면활성제를 지지체로 사용한 유-무기 복합 재료를 합성하였으며, 이에 대한 구조를 TEM과 SANS법에 의해 분석하였다. 이온성 염료의 수용액에서 CTAB이 함유되어 있는 silica의 경우에는 양이온 또는 음이온에 상관 없이 잘 흡착됨을 알 수 있었으며, 그 흡착 메카니즘은 음이온의 경우, 계면활성제의 양이온 부분의 의해 쉽게 흡착됨을 알 수 있었으며, 이와는 달리 음이온의 경우, 계면활성제의 용해성 즉, 계면활성제의 알킬그룹과 염료의 극성부분이 아닌 부분에 의한 상호 작용에 일어난다. 이러한 점은 간접적으로는 CTAB-silica를 소성하여 계면활성제를 소각시킨 후의 흡착 능력에서 크게 다른 점을 발견하였는데, 양이온의 경우에는 빠른 속도로 흡착이 일어나는 반면에 음이온의 경우, 흡착이 거의 일어나지 않는 점으로부터 유추 해석할 수 있다. 이는 소성된 silica의 경우, 표면 전하가 음이온 상태로 변화하기 때문이다.

이 점을 이용하여 이온성 물질에 대한 선택적 흡착 재료로 사용할 수 있는 새로운 유-무기 복합재료로의 가능성을 제시할 수 있었다. 흡착된 이온성 물질이 극성용매에 녹을 수 있으면, 흡착된 이온성 물질을 다시 쉽게 제거할 수 있으며, 메탄올을 이용하여 쉽게 흡착된 염료를 분리할 수 있음을 보였다.

계면활성제 함유된 유-무기 복합형 CTAB-silica의 구조는 용액상에서의 CTAB의 구조인 실린더 형을 그대로 가지고 있으며, 소성하지 않았기 때문에 상대적으로 변형이 일어날 수 있으며, 그 결과 염료가 흡착된 CTAB-silica의 격자간 거리가 약간 증가함을 알 수 있었다.

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 관련 분야에의 기여도

계면활성제를 함유한 유-무기 고체형 계면활성제를 합성하여 새로운 형태의 계면활성 신소재 확보하였으며 유-무기 고체형 계면활성제의 구조를 TEM과 SANS법으로 분석 시도하였다. 여러 가지 형태의 합성된 고체형 계면활성제의 구조 분석에 의한 흡착 반응 메커니즘을 이해하기 위해 UV-VIS와 이온성 염료를 이용하였다. 계면활성제가 포함되어 있는 silica의 경우, 음이온, 양이온성 염료 모두 흡착이 일어나지만 양이온의 경우 분자간의 hydrophobic interaction, 즉 사용된 계면활성제의 알킬부분과 염료의 비극성부분이 중요함을 알 수 있었고, 음이온의 경우, 이온성 interaction이 중요한 인자가 됨을 알았다. 계면활성제를 소성시킨 silica의 경우에는 silica의 표면에 있는 음이온이 작용하기 때문에 양이온 염료가 흡착됨을 알 수 있었다. 또한 용매의 극성도에 의해서 염료의 흡,탈착이 이루어지는 현상을 이용하면 새로운 형태의 흡착재료로 사용할 수 있는 가능성을 알아내었다. 이러한 성질을 이용하면 재생하여 사용할 수 있는 고체형 흡착제의 개발을 할 수 있으며 염색폐수의 제거에 사용할 수 있는 유-무기 신소재로 적용 가능하다.

구 분	연구개발목표	연구개발 내용 및 범위	과제평가시 평가기준	목표달성도
1차년도	SANS장치를 이용한 유-무기 복합형 계면활성제의 구조 분석 및 신소재 확보	·유-무기 복합형 계면활성제의 합성	· 유-무기 복합형 계면활성제 확보(60%)	100%
		· SANS를 이용한 구조분석	· 구조해석(30%)	100%
		· 법 확립	· 연구결과 학회 발표(10%)	100%
		· 흡착 반응 메커니즘		

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

고체 계면활성제 관련 산업 분야에 기여

계면활성제가 포함되어 있는 새로운 형태의 계면활성제 재료로 개발할 수 있어서, 환경 폐수 등의 처리에 사용될 수 있는 신개념의 유-무기 소재로 관련 산업분야에 적용하고자 한다.

계면활성제의 구조 분석 및 고체 계면활성제를 이용한 새로운 응용분야 활성화 기여

계면활성제의 구조 분석법을 개발로 미셀의 크기와 분자회합체의 상호관계를 파악하여 관련 연구분야에 기여할 수 있으며, 이에 대한 이해를 바탕으로 새로운 응용분야를 개척해 나갈 수 있다. 흡착 메카니즘을 보다 정확히 파악할 수 있어서 새로운 개념의 계면활성제 디자인에 적용될 수 있다.

계면활성현상을 필요로 하는 고분자 관련 산업 분야에 기여

새로운 계면 활성제를 합성하여 단순 대량 생산에 그치던 종래의 고분자 관련 산업에서 탈피하고 고부가가치를 가지는 블록 공중합체, 계면활성제의 자체 조립 현상을 이용한 나노 화합물의 합성 및 이와 관련한 산업 분야에 기여 할 것으로 기대된다.

새로운 형태의 유, 무기 복합 재료로써의 응용 분야 활성화 기여

계면활성제를 함유한 새로운 형태의 다공성 나노 화합물을 합성, 연구한 본 실험 결과를 바탕으로 염색 폐수, 이온성 오염 물질을 함유한 폐수 등의 정화 처리에 이용함으로써 환경분야, 폐수 처리 공정등의 응용 분야를 넓힐 수 있을 것으로 기대된다.

SANS의 활성화 및 기초 학문분야 발전에 기여

국가적인 대형 연구기기인 하나로의 SANS 활용도를 높일 수 있는 계기가 될 것이다. 이는 세계적 수준의 연구를 수행할 수 있게 되어 국가의 기초과학 발전에 기여할 수 있다. 하나로에 맞는 새로운 장치기술을 습득할 수 있으며 우리나라에서 열악한 분야의 하나인 산란기법에 의한 분석법을 확보하여 기초 학문 분야의 발전에 이바지할 것이다.

제 6 장 참고문헌

1. Watson, J. N; Iton, L. E.; White, J. W., Chem. Comm. 1996, 2767
2. Takahara, S; Nakano, M.; Kittaka, S.; Kuroda, Y.; Mori, T.; Hamano, H.; Yamaguchi, T., J. Phys. Chem., 1999, 103, 5814).
3. Yu, C.; Yu, Y.; Zhao, D., Chem. Comm. 2000, 575., Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fedrickson, G. H.; Chemelka, B. F.; Stucky, G. D., Science 1998, 279, 548)
4. Rubingh, D. N.; Holland, P. M. *Cationic Surfactants/Physical Chemistry: Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, 1991, 37.
5. 南基大, 界面活性劑(I)-基礎的 物性, 修書院, 1991.64. 황선일, 界面活性劑의 기술현황과 응용, 産業技術情報員, 1993.
6. 김명수, 계면활성제의 기본 물리 화학적 성질, 1991, 79-94.
7. Lucassen-Reynders, E. H. *Anionic Surfactants/Physical Chemistry of Surfactant Action Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, 1981, 11.
8. Richmond, J. M. *Cationic Surfactants/Organic Chemistry: Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, 1990, 34.
9. Higgins, J. S.; Benoit, H. C. *Polymers and Neutron Scattering*, Oxford, 1994.
10. Guinier, A.; Fournet, G. *Small Angle Scattering of X-rays*; John Wiley and Sons: New York, 1955.
11. NIST SANS Data Reduction and Imaging Software, 1998.
12. Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 1985, 1, 211-234.
13. Kricheldorf, H. R. *Handbook of Polymer Synthesis: part A*, 223-310.
14. Piirma, I. *Polymeric Surfactants: Surfactant Science Series*; Marcel Dekker, 1992, 42.
15. Nagamme, S.; Kurumada, K.; Tanigaki, M.; Endo, A., *Microporous and*

Mesoporous Material 49, 2001, 57

16. *Langmuir* 2002, 18, 975-977