

# 믹스바우어 분광법에 의한 양친매성 고분자 망상구조 나노복합체의 자기적 성질 연구

윤인섭\*

강원대학교 방송영상학과, 강원 삼척시 중앙로1, 245-711

(2010년 11월 8일 받음, 2010년 12월 1일 최종수정본 받음, 2010년 12월 16일 게재확정)

본 연구에서는 dimethylacetamide(DMAc)와 toluen을 용매로 사용하여 만들어진 양친매성 urethan acrylate nonionomer(UAN) 선구고리를 기초로 하는 양친매성 고분자 망상구조 복합체에 철산화물을 주입시킨 나노복합체의 구조와 자기적성질 그리고 나노복합체에 존재하는 Fe 이온의 원자가 상태를 알아보기 위하여 전계방출주사전자현미경(FESEM)과 X-ray diffraction 그리고 Mössbauer spectrum을 측정하였다. 결과로부터 나노복합체 시료 내에 존재하는 모든 Fe이온은 Fe<sup>3+</sup>의 상태로 존재하고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조를 갖고 있음을 알 수 있으며, 시료 내에 철산화물 나노복합체가 형성되어 있음을 알 수 있었다. 그리고 urethan acrylate nonionomer(UAN) 선구 고리를 기초로 하는 양친매성 고분자 망상구조 복합체를 형성시키는 경우 용매로 DMAc를 이용하는 경우가 toluen을 이용한 경우 보다 더 미세한 나노구조를 형성함을 알 수 있으며, 시료들의 자기적 성질이 상온에서 상자성을 나타내는 것은 나노크기의 단일자구형성에 따른 초상자성효과에 의한 것임을 알 수 있었다.

주제어 : 양친매성 고분자 망상구조, 자기적 나노복합체, 초상자성효과

## I. 서 론

금속이나 산화물들의 나노입자들은 부피에 대한 면적비가 비교적 크므로 특이한 전기적, 자기적, 광학적 그리고 촉매적인 특성을 갖게 된다[1-6]. 또한 이러한 나노입자들의 물리, 화학적 특성은 원자적 특성도 아니며, 또한 어느 정도의 크기를 갖는 물체에서 나타나는 특성도 아닌 독특한 성질을 나타내므로 대단히 큰 관심을 끌고 있다.

나노입자의 합성은 교질 입자나 소포체, 제올라이트 그리고 비교적 크기가 큰 공중합체(copolymer)들을 이용하여 이루어져 왔다. 미세 상 분리된 이중구조 공중합체에서 나노입자를 합성하는 방법은 입자형성과정에서의 제어가 대단히 어렵다고 알려져 있다[7]. 나노복합체 합성에 사용되는 대부분의 고분자들은 동일 분자 내에 친수성 이온군과 반수성 부분을 함유한다(양친매성 고분자). Cohen 등은 금속, 금속산화물 그리고 반도체 나노복합체를 형성하기 위하여, 개환 복분해 중합체를 매개로 하여 합성된 공중합체 덩어리를 사용하였다[8]. 또한, Eisenberg 등은 여러 가지 입자의 이온들을 이용한 반도체 나노복합체 합성에 대하여 보고한 바 있다[9]. 그러나 나노복합체 합성에 의한 블록 혼성중합체의 사용은 블록 혼성중합체의 합성과정에서의 어려움 때문에 나노 크기의 입자들의 합성에 관여하는 고분자의 수가 적으므로 큰 제한을 받는다.

카복실릭, 황산기, 아미노기 그리고 폴리에틸렌(POE)군으로 이루어진 urethan acrylate nonionomer(UAN)고리의 친수성 부분은 수인성 UV-처리 방법으로 폭 넓게 사용되고 있으나 이러한 고리구조들을 나노복합체 구조에 사용된 비는 거의 없다. 본 연구에서 사용된 UAN 고리는 toluene diisocyanate (TDI) polypropylate oxide triol(PPO triol)이나 polyethylen oxide diol(PEO diol)을 기본으로 하는 비교적 간단한 urethan 반응을 통하여 합성된다. UAN 고리는 서로 연결되어 있는 polypropylene을 기초로 하는 반수성 주고리와 친수성 polyethylene 산화물 부고리로 구성된다.

본 연구에서는, 양친매성 urethan acrylate nonionomer (UAN) 선구고리를 기초로 하는 양친매성 고분자 망상구조 복합체를 dimethylacetamide(DMAc)와 toluen을 용매로 하는 두 가지 다른 조건에서의 우레탄 고리의 교차결합 중합을 통하여 제작한 후 철산화물을 포함하는 자기적 나노복합체를 합성하고 전계방출주사전자현미경(FESEM)과 X-ray diffraction (XRD) 그리고 Mössbauer spectroscopy를 이용하여 자기적 나노입자에 대한 미세구조와 자기적 특성을 연구하였다.

## II. 실험방법

UAN 고리의 합성은 3 단계 과정으로 이루어진다. 각 반응은 질소분위기에서 교반기, 온도계, 그리고 내부장치가 달린 500 ml 용기에서 이루어지게 하였다. 첫 번째 단계로 polypropylene oxide triol(PPO triol, Mw = 700)의 hydroxyl

\*Tel: (033) 570-6852, E-mail: isyoon@kangwon.ac.kr

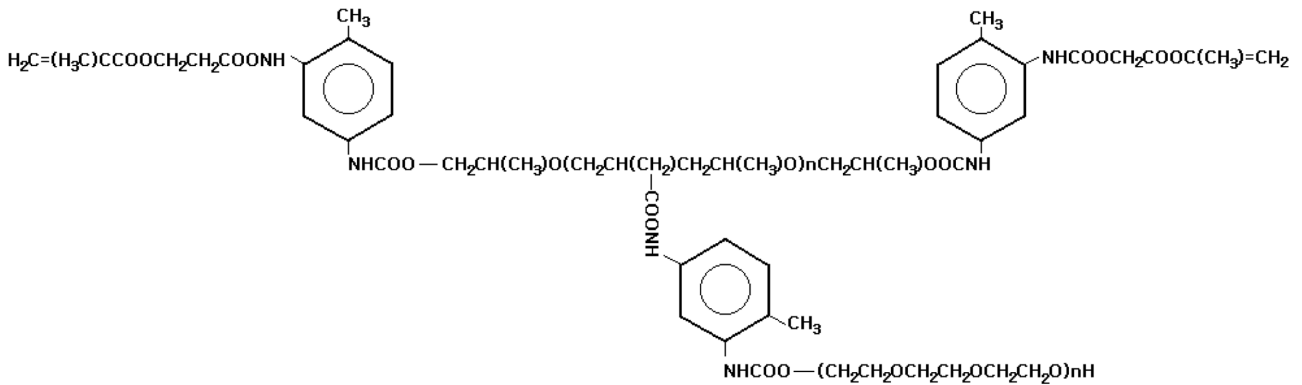


Fig. 1. Schematic figure of chemical structure of UAN.

군이 NCO가 결합된 중간적 선구고리를 형성하기 위해 toluene diisocyanate(TDI)의 NCO군과 반응된다. 두 번째 단계로서 두 개의 NCO 군은 선구 고리에 반응되는 vinyl 군인 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA)의 hydroxyl 군과 반응된다. 끝으로, polyethylene glycol(PEG, Mw = 1500)이 첨가되고 여분의 NCO군과 반응된다. TDI : PPO triol : 2-HEMA : PEG의 몰비는 3 : 1 : 2 : 1이다. UAN고리의 화학구조는 H-NMR 분광기(200-MHz, Varia Gemini Spectrometer)로 분석하였다. UAN고리의 분자구조의 모양은 Fig. 1과 같다.

양친매성 폴리우레탄 구조는 DMAc를 용매로 사용한 경우와 toluen을 용매로 사용한 두 가지 다른 조건에서의 우레탄 고리의 교차결합 중합을 통하여 합성되었다. UAN과 DMAc 용액의 교차결합 중합과정에서는 먼저 균일한 용액을 만들기 위해 DMAc 안에서 UAN 고리를 용해시키고 이 용액이 포함된 유용성 개시제(ABIN)를 중합시키기 위해 65 °C에서 4 시간 동안 용기에서 정제했다. 중합이 이루어진 후 형성된 젤 필름은 아세톤으로 세척한 후 건조시키고 UAN-D 젤이라 표기하였다. 또한 UAN과 toluen 용액의 교차결합 중합과정도 위와 같은 방법으로 제작한 후 UAN-T 젤이라 표기하였다.

자기적 복합체를 제작하는 과정은 Fig. 2와 같다. 먼저 망상구조 안으로  $\text{FeCl}_3$ 를 채워 넣기 위하여 건조된 UAN gel 필름을 상온에서 24시간 동안  $\text{FeCl}_3$ -tetrahydrofuran(THF)에 담가두고, 다음에 부풀어 오른 UAN gel 필름을 충분히 물로 세척한 후 24시간 동안 건조시킨다. 철산화물 입자를 만들기 위해,  $\text{FeCl}_3$ 를 포함하는 건조된 UAN gel을 2 몰비의 NaOH 용액 안으로 옮겨 넣고 상온에서 24시간 동안 교반기를 이용하여 저어 준다. 그 후 남아있는 NaOH와 NaCl을 씻어내기 위해 다시 부풀어 오른 UAN gel을 탈 이온화된 증류수에서 4일 동안 상온에서 저어준 후 진공상태에서 건조시킨다. 건조된 시료들은 넓이가 20 mm × 20 mm이고 두께가 1 mm의 크기로 절단하여 Mössbauer spectrum 측정에 사용하였다.

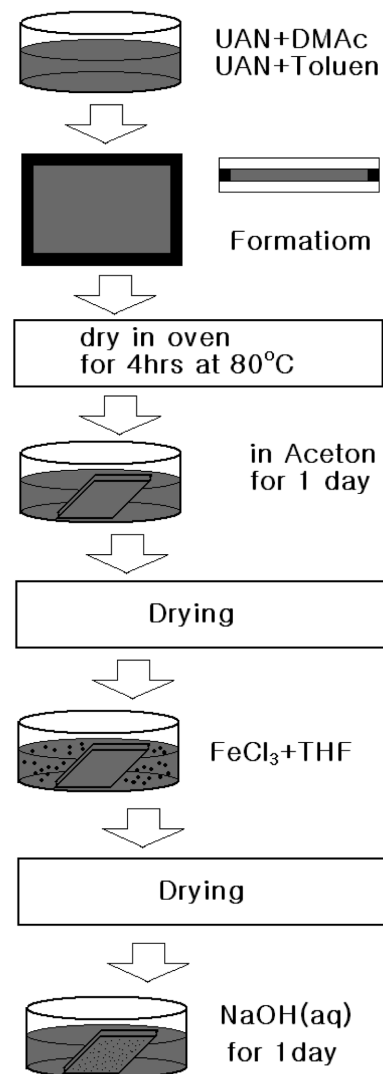


Fig. 2. Diagram for the preparation of the magnetic nanocomposites.

본 연구에 사용된 X-선 회절 분석기(XRD)는 Rigaku 사의 Rint 2000 Series 중 model No. 2200 자동 X-선 회절

분석기였고, X-선은 Ni 필터장치를 통과하여 얻은 1.542495 인 Cu-K $\alpha$  선이었다. 측정 시 2 $\theta$ 의 범위는 5~50°이며 스캔 속도는 0.01°/min 으로 실시하였으며, 측정 조건은 필라멘트의 전류가 20 mA, 가속 전압은 30 kV 이었다. Mössbauer spectrometer는 Austin사의 S-600형을 사용하였다. Mössbauer spectrometer는 등가속도 형으로서 linear drive motor에 가해진 Doppler 속도는 최대값이 10 mm/sec가 되도록 하였다. 측정된 data들은 personal computer에 저장한 후 fitting을 하였다. Mössbauer spectrometer의 작동원리는 다음과 같다. 먼저 spectrometer를 작동시키면 spectrometer는 조정된 Doppler 속도에 따라 전기적 신호를 보내어 linear drive motor(E.M.T.)를 등가속도로 구동시키게 된다. 그러면 drive motor의 한쪽 끝에 부착되어 있는 <sup>57</sup>Co에서 방출되는  $\gamma$  선은 Doppler 효과에 의하여  $\pm(v/c)E_\gamma$ 의 Doppler 에너지를 얻게 된다. Doppler 에너지를 얻은  $\gamma$  선은 흡수체를 통과한 후 검출기에 도달하여 검출기 내부의 Kr-CO<sub>2</sub> 혼합기체를 이온화시킨다. 이때 검출기에 1880 V의 고전압을 걸어주어 이온화된 기체에 전기적 에너지를 공급한다. 이온화된 기체의 전기적 신호는 pre-amplifier(csp-400A)와 linear amplifier에 의해 증폭된 후 linear gate(LG-200A)에서 14.4 keV에 해당되는 신호만이 검출되어 컴퓨터에 누적된다. 이때 사용한  $\gamma$ -ray source는 Dupont사 제품으로 6  $\mu$ m 두께의 rhodium에 electrodeposit한 30 mCi <sup>57</sup>Co 동위원소이다. Linear drive motor의 등가속도 운동에 의한 Doppler 속도는 자연철의 공명흡수선의 위치에 대한 상대속도로 측정하였다.

양친매성 urethan acrylate nonionomer(UAN) 선구고리를 기초로 하는 양친매성 고분자 망상구조 복합체에 철산화물을 주입시킨 나노복합체의 구조를 알아보기 위해 사용한 FESEM은 Jeol사의 6701F이며, HR-EDS는 Oxford사의 X-Max를 사용하였다. 제작된 시료들의 계면현상을 비교하기 위해 시편을 액체질소에서 급랭시킨 후, 절단하여 파단면을 얻은 후 백금으로 코팅한 후 가속전압을 10.0 kV로 하여 300,000 배의 배율로 FESEM을 측정하였다.

### III. 실험결과 및 논의

본 연구에 사용된 시료들의 상온에서 측정된 X-선 회절무늬는 Fig. 3과 같다. X-선 회절무늬의 측정에서 구하여진 각 시료들의 회절 peak들에 대하여 2 $\theta$ 와  $d$  값들을 ASTM card와 비교하여 결정구조를 확인한 결과로부터 두 시료 모두 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 고분자 망상구조 물질인 (C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>)<sub>N</sub>H<sub>2</sub>-Poly(4hydroxybiphenyl-4carboxylic acid)에 대한 회절선들이 나타나고 있으며, 이로부터 두 시료 모두에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 결정화 되어 있음을 알 수 있다. 상온에서 측정된 시료들의 Mössbauer

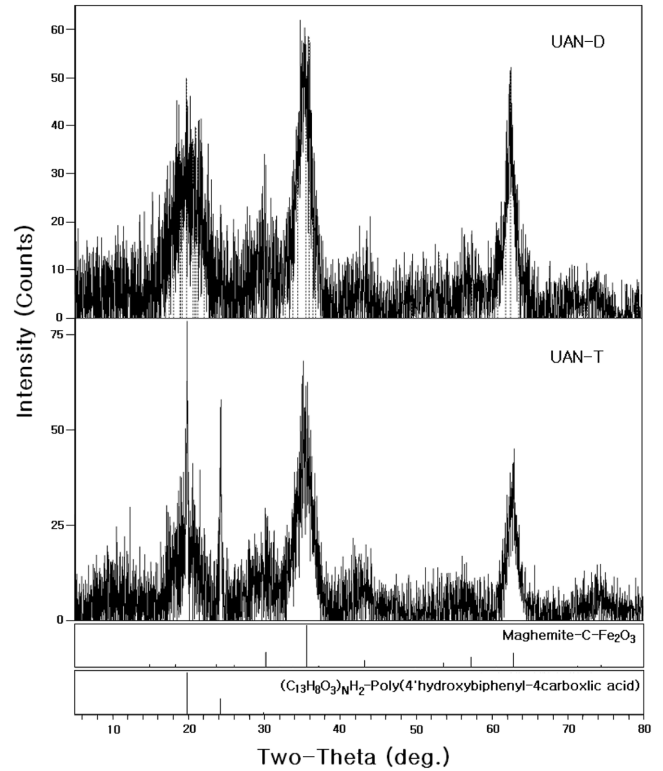


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of magnetic nanocomposites.

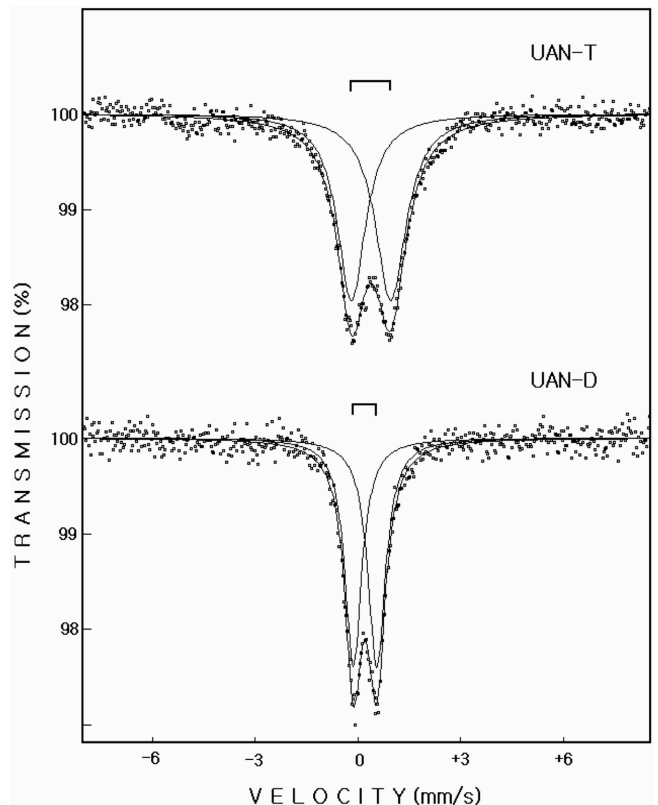


Fig. 4. Mössbauer spectrum of magnetic nanocomposites.

**Table I.** Mössbauer parameters of magnetic nanocomposites.

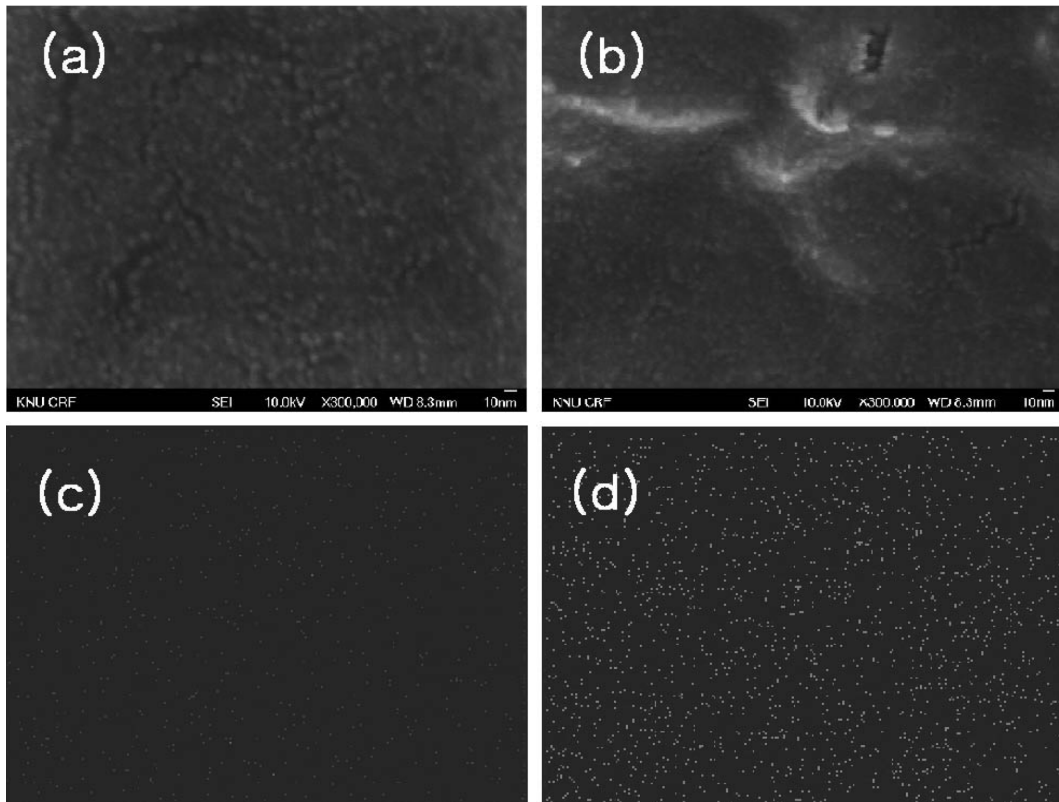
SAMPLE	I. S. (mm/s)	Q. S. (mm/s)	Line width (mm/s)
UAN-D	0.210	0.681	0.612
UAN-T	0.389	1.148	1.050

spectrum은 Fig. 4와 같다. Mössbauer spectrum을 분석하여 구한 isomer shift(I.S.), quadrupole splitting(Q.S.), line width 등 각 시료에 대한 Mössbauer parameters는 Table I 과 같다.

Mössbauer spectrum 상에 나타나고 있는 UAN-D의 isomer shift는 0.210 mm/s이고 UAN-T의 isomer shift는 0.389 mm/s로 나타났으며, 이 값들로부터 시료 내에 존재하는 Fe 이온 들은 모두 +3가인 상태임을 알 수 있다. Mössbauer spectrum에서의 각 시료들의 평균선폭이 UAN-D의 경우 0.612 mm/s이고 UAN-T의 경우 1.050 mm/s로 나타나고 있다. UAN-D와 UAN-T의 quadrupole splitting 값은 각각 0.681 mm/s, 1.148 mm/s이다. 이와같이 UAN-T의 quadrupole splitting 값이 비교적 크게 나타나는 것은 시료 내에 나노크 기의 작은 입자들이 형성이 균일하지 않아 단일 자기구역에 놓여지는 Fe에 대한 비대칭적 전기장기울기가 UAN-D 보다

크게 나타나기 때문으로 추정된다. 시료들 모두에서의 Mössbauer spectrum은 초미세자기장에 의한 Zeeman 분열이 나타나고 있지 않으며, 이로부터 시료들의 자기적 성질이 상 온에서 상자성임을 알 수 있다.

강자성물질의 입자는 어떤 임계크기 이하에서는 단일 자기 구역으로 구성된다. 이러한 입자들의 전체 자기모멘트는 외부 자기장에 놓여 지면 자기모멘트의 방향이 외부자기장 방향을 중심으로 맥스웰-볼츠만 분포를 갖게 된다. 이것은 원자의 상자성의 경우와 유사하다. 그러나 이들 입자들의 자기모멘트는 단일 원자의 것이 아니고 강자성 교환상호작용에 의하여 스핀이 평행하게 배열되어 있는 10<sup>5</sup>개 이상의 원자를 포함하고 있는 단일 자기구역 입자의 것이 된다. 외부자기장이 제거된 후 단일 자기구역의 잔류자화는 자기완화시간에 따라 급격하게 감소하며 이러한 자기완화 시간  $\tau$ 는  $\tau = (af)^{-1} \exp(KV/k_B T)$  로 주어진다. 여기서  $af$ 는 10<sup>9</sup> sec<sup>-1</sup> 정도의 주파수 인자이고,  $K$ 는 단위체적당의 비등방성에너지이고  $V$ 는 입자의 체적이다. 이와 같이 단일 영역 입자가 나타내는 상자성을 초상자성이라 한다[10]. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 입자의 크기가 수 십 nm 정도가 되면 초상자성효과가 나타난다고 알려져 있다. 또한 urethan acrylate nonionomer(UAN) 선구고리를 기초로 하는 양친매성



**Fig. 5.** FESEM images (a) morphology of on the surface of UAN-D, (b) morphology of on the surface of UAN-T, (c) Fe K $\alpha$ 1 intensity distribution of UAN-D by EDS, (d) Fe K $\alpha$ 1 intensity distribution of UAN-T by EDS.

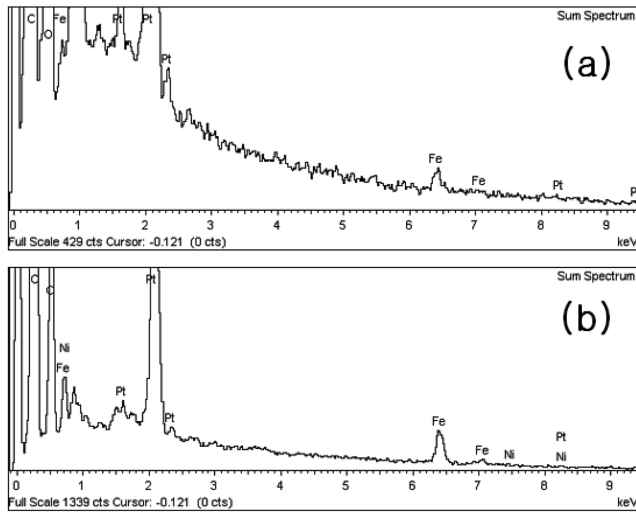


Fig. 6. EDS image of the samples (a) UAN-D, (b) UAN-T.

고분자 망상구조 복합체를 이용한 철산화물을 포함하는 자기적 나노복합체에 대한 전자투과현미경(TEM)을 이용한 망상구조의 크기를 연구한 결과로부터 처리과정에 따라 철산화물 나노복합체의 크기가 25~160 nm 정도로 형성된다고 밝혀진 바 있다[11].

시료 내에 형성된 철 산화물의 망상구조의 형태와 크기를 조사하기 위해 FESEM을 측정결과는 Fig. 5와 같다. Fig. 5의 (a)와 (c)는 각각 UAN-D의 FESEM사진과 EDS로 얻은 Fe K $\alpha$ 1의 세기 분포를 나타낸 사진이고, (b)와 (d)는 UAN-T의 사진이다. 사진(a)와 (b)에서는 시료들의 매트릭스에 도메인이 잘 분산되어 있는 것을 알 수 있으며, 연속상과 분산상이 확연하게 분리되어 보이고, 분산상의 직경이 10~20 nm 정도로 보인다. 또한 사진 (c)와 (d)에서는 UAN-T의 Fe K $\alpha$ 1 선의 세기 분포가 UAN-D보다 강하게 나타나고 있음을 알 수 있으며, 이것은 Fig. 6의 EDS image에서 알 수 있듯이 (a)와 (b)의 Fe peak의 세기의 비로도 확인 할 수 있다. 따라서 UAN-D가 더 미세한 철산화물 나노복합체를 형성함을 알 수 있다.

### IV. 결 론

본 연구에서 제작된 양친매성 urethan acrylate nonionomer (UAN) 선구고리를 기초로 하는 양친매성 고분자 망상구조 복합체를 DMAc와 toluen을 이용하여 철산화물을 포함하는 자기적 나노복합체를 합성한 자기적 나노입자에 대한 FESEM 과 XRD 그리고 Mössbauer spectrum을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

시료 내에 존재하는 모든 Fe이온은 Fe<sup>3+</sup>의 상태로 존재하며 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합체를 형성한다. 또한 urethan acrylate nonionomer(UAN) 선구고리를 기초로 하는 양친매성 고분자 망상구조 복합체를 형성시키는 경우 용매로 DMAc를 이용하는 경우가 toluen을 이용한 경우 보다 더 미세한 나노구조를 형성한다. 시료들은 나노크기의 단일지구형성에 따른 초상자성효과에 의해 상온에서 상자성을 나타낸다.

### 참고문헌

- [1] N. L. Pocard, D. C. Alsmeyer, R. L. McCreery, T. X. Neeman, and M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 769 (1992).
- [2] T. Yonezawa and N. J. Toshima, *J. Mol. Catal.* **83**, 167 (1993).
- [3] M. Gao, Y. Yang, B. Yang, and J. Shen, *J. Chem. Soc.* **91**, 4121 (1995).
- [4] B. H. Cohen and R. E. Cohen, *Chem. Mater.* **9**, 264 (1997).
- [5] A. Henglein, *Chem. Rev.* **89**, 1861 (1989).
- [6] G. C. Bond, *Surf. Sci.* **156**, 966 (1985).
- [7] J. F. Ciebien and R. E. Cohen, *Supermol. Sci.* **5**, 31 (1998).
- [8] R. S. Kane, R. E. Cohen, and R. Silbey, *Chem. Mater.* **11**, 90 (1999).
- [9] M. Moffit and A. Eisenberg, *Chem. Mater.* **7**, 1178 (1995).
- [10] V. G. Bhide, *Mössbauer Effect and Its Applications*, Tata McGraw-Hill Publishing Co., New Delhi (1990) p. 276.
- [11] J. Y. Kim, D. H. Shin, K. J. Ihn, and C. W. Nam, *Macromol. Chem. Phys.* **203**, 2454 (2002).

## **A Study on Magnetic Properties of Amphiphilic Polymer Networks Nanocomposites by Mössbauer Spectroscopy**

**In Seop Yoon\***

*Department of Broadcasting Visual Technology, Kangwon University, Samcheok 245-711, Korea*

(Received 8 November 2010, Received in final form 1 December 2010, Accepted 16 December 2010)

Magnetic nanocomposites contained iron oxide were synthesized by through cross-linking polymerization of dimethylacetamide (DMAc) solution and toluen solution on the amphiphilic polymer networks based on urethan acrylate nonionomer (UAN) precursor chains. For the study on microscopic structures and magnetic properties of the magnetic nanoparticles, FESEM and XRD and Mössbauer spectroscopy were used. The results investigated show that there are magnetic nanoparticles of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in samples and the magnetic nanocomposites contained iron oxide in polymer networks of UAN using DMAc solution are more smaller than using toluen solution. All of the Fe ions in the samples present  $\text{Fe}^{3+}$  and the magnetic property of samples are paramagnetic by superparamagnetic effect at room temperature.

**Keywords :** amphiphilic polymer networks, magnetic nanocomposites, superparamagnetic effect