

반응 결정화에 의한 실리카 미립자 합성에 관한 연구

김준호* · 이창환* · 이철호†

공주대학교 공과대학 화학공학부, *공주대학교 자원재활용 신소재연구센터
(2005년 2월 1일 접수, 2005년 9월 15일 채택)

The Study on the Preparation of the Silica Particles by the Reactive Crystallization

Jun Ho Kim*, Chang Hwan Lee*, and Choul Ho Lee†

Department of Chemical Engineering, Kongju National University

*Regional Research Center for New Materials by Recycling, Kongju National University

(Received February 1, 2005; accepted September 15, 2005)

본 연구의 목적은 물유리에 의해 제조된 실리카 미립자의 평균입도와 입도분포에 미치는 반응조건, 용매 및 계면활성제의 영향을 조사하는 것이다. 실리카 미립자는 다양한 종류의 계면활성제와 분산용매를 사용하는 에멀전법에 의해 제조하였다. 계면활성제로는 비이온성인 Span 20, Span 40, Span 60 및 Span 80을 사용하였으며, 분산용매로는 알킬그룹인 *n*-Hexane, *n*-Heptane, *iso*-Octane 및 *n*-Decane을 사용하였다. 실험결과에 의하면 유화교반속도에 따른 실리카 미립자의 평균 입경은 교반속도가 증가함에 따라 감소하였으며, 일정한 입경의 에멀전을 형성하기 위한 최적의 유화교반시간은 약 6 min임을 알 수 있었다. 생성된 실리카 미립자의 평균입경은 사용된 용매의 분자량이 증가함에 따라 감소하며, 사용한 계면활성제의 hydrophobic lipophilic balance(HLB) 값이 감소함에 따라 증가하였다.

The purpose of this study was to investigate the effect of reaction conditions, solvents, and surfactants on the average size and size distribution of silica particles in preparing silica fine powders by sodium silicate. Silica fine particles were synthesized by varying kinds of solvents and surfactants using the emulsion method. Span 20, Span 40, Span 60, and Span 80 were used as nonionic surfactants. Dispersing solvents were *n*-Hexane, *n*-Heptane, *iso*-Octane, and *n*-Decane of the alkane group. In these experiments, it was known that the optimum dispersion stirring time to form the emulsion of the constant size was around 6 min. The mean sizes of silica particles, at a variety of the dispersion stirring speeds, decreased as the dispersion stirring speed increased. Also, in the case of the solvents, the size of the formed silica particles decreased when the molecular weight of the solvent increased. Lastly, in the case of the surfactants, the mean size of silica particles increased as the hydrophobic lipophilic balance (HLB) value of the surfactant decreased.

Keywords: emulsion method, sodium silicate, silica fine particles, solvent, surfactant

1. 서 론

파인 세라믹은 종류도 풍부하며 전기적 기능, 광학적 기능, 촉매로서의 기능 등 여러 가지 우수한 특성을 가지고 있어 다양한 산업분야에서 많이 이용되고 있다[1,2]. 세라믹 혹은 유리 증공 미세구는 속이 비어 있는 미세한 구형입자로서 비중이 매우 낮으며, 구심률이 우수하고 기계적 강도가 양호하며 열 충격에 강한 내열성 재료이다[3]. 이러한 재료 중, 실리카 증공 미세구는 화학적으로 안정한 무기 합성 분체로서 피부 자극이 없기 때문에 오래 전부터 화장품용으로 이용되어 왔다. 색조 화장품에 이용되는 합성 실리카 입자는 구상, 판상 또는 침상의 형태를 가지며 그 중에서도 평균 입경이 3~15 μm 인 다공성 구상입자 또는 증공 구상입자가 가장 많이 이용되고 있다. 이러한 구

상의 실리카 미립자는 유동성을 높여주는데 효과적이고 부드러움과 동시에 넓게 퍼 발라지는 효과가 있으며 피부에 도포된 후에는 입사광의 난반사를 일으킴에 의해 피부의 가시적 투명성을 높여주는 효과가 있다. 이러한 증공미세구의 제조방법으로는 크게 sacrificial core법, 노즐반응기법, 에멀전 상분리법 등이 있다[4]. 최근 실리카를 생성하는 전구체로 tetra ethyl orthosilicate (TEOS)를 많이 사용하는데, 이것은 TEOS가 1 μm 이하의 난분산 미립자를 합성하는데 있어서 유도물질로서의 잠재적 능력이 뛰어나기 때문이다[5,6]. 그런데 TEOS는 이런 장점에도 불구하고 가격이 비싸기 때문에 상업화하는데 약점이 있다[7,8]. 한편, 물유리는 TEOS를 사용했을 때와 유사한 형상의 실리카 증공 미세구를 얻을 수 있음과 동시에 가격이 저렴하므로 상업화에 큰 기대를 보인다.

본 연구에서는 규산소다 수용액을 이용하여 실리카 증공 미세구를

† 주 저자(e-mail: chlee@kongju.ac.kr)

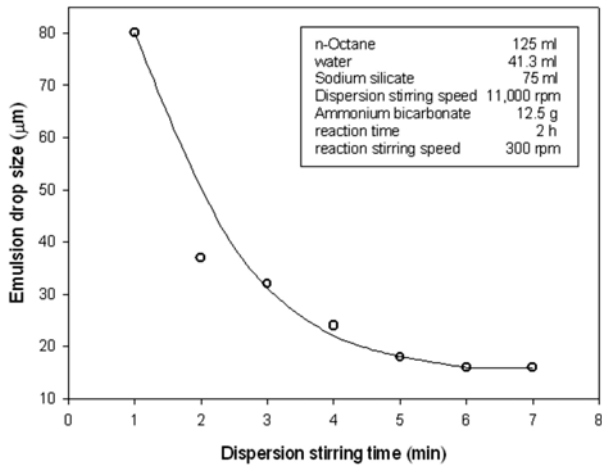


Figure 1. The effect of dispersion stirring time on the emulsion drop size.

제조하는데 있어서 얻어진 실리카 중공 미세구의 평균입경 및 입경분포에 영향을 미치는 공정변수 즉 dispersion stirring time, dispersion stirring speed, 용매 및 계면활성제의 종류에 대해 검토함으로써 입경 제어를 위한 최적 조건을 탐색하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 기기

에멀전을 생성하기 위하여 물과 섞이지 않는 유기상으로서 KANTO CHEMICAL CO., INC.에서 공급하는 포화된 직쇄형 탄화수소인 *n*-Hexane, *n*-Heptane, *n*-Octane, *iso*-Octane, 그리고 *n*-Decane을 사용하였으며 실리카 전구체로는 sodium silicate를 사용하였다. 여기에 계면장력을 저하시켜 가능한 작은 에멀전 액적을 생성시키기 위하여 비이온성 계면활성제인 SPAN 20 (Sorbitan Monolaurate, IC Chem. Co.), SPAN 40 (Sorbitan Monopalmitate, IC Chem. Co.), SPAN 60 (Sorbitan Monostearate, IC Chem. Co.), SPAN 80 (Sorbitane Monooleate, IC Chem. Co.)을 사용하였다. 촉매로는 Ammonium Bicarbonate (Aldrich Co.)를 사용하였으며 물은 deionized Water를 사용하였고 에멀전을 만들기 위한 장치로는 IKA Co. Inc.의 homogenizer (T25B)를 사용하였다.

2.2. 분석방법

에멀전 액적의 평균크기는 동원과학(주)의 Optical Microscope (DW-THSP)를 사용하여 측정된 현미경 사진을 분석하여 측정하였고, 실리카 입자의 크기 및 입경분포는 JEOL Co.가 제작한 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope: JSM-6335F)을 이용하여 측정하였다.

2.3. 실험방법

실험은 먼저 용매, 계면활성제, 물유리 및 증류수 일정량을 메스플라스크에 넣고, homogenizer를 이용하여 일정시간 동안 유화 교반시켰다. 유화된 용액을 반응기에 넣고 ammonium bicarbonate를 투입한 후 2 h 가량 반응시켰다. 반응이 끝난 후 용매와 기타 불순물을 제거하기 위하여 물을 가한 후 100 °C로 가열하였다. 생성물에 남아있는 유기용매를 완전히 제거하기 위해서 4~5회 가량 물을 첨가하면서 가열을 반복하였다. 위의 과정이 끝난 후 UF Membrane을 이용하여 여

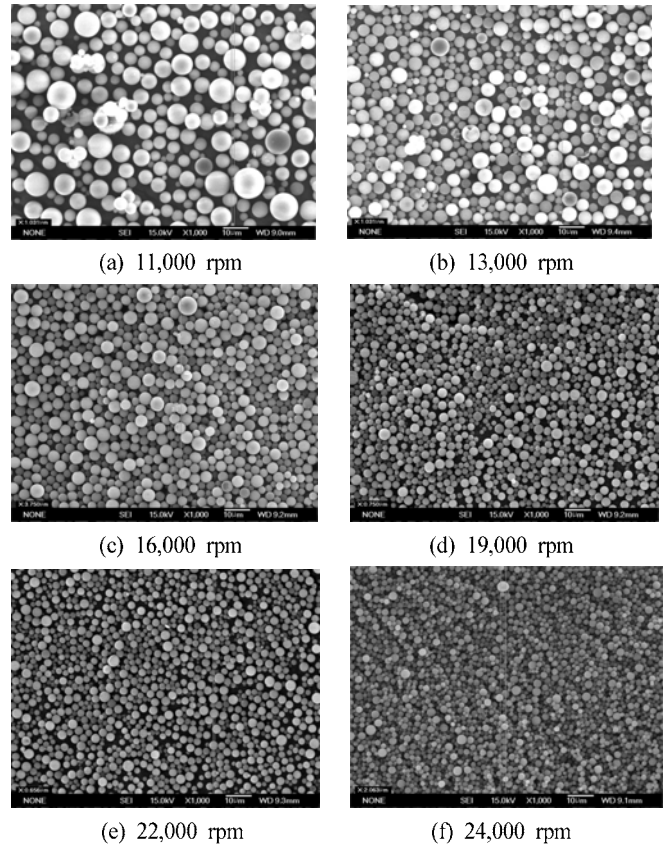


Figure 2. SEM photographs of silica particles prepared at different dispersion stirring speeds.

과시킨 다음 Dry Oven에서 12 h 이상 110 °C로 건조시켜 최종 실리카 미립자를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유화 교반시간의 영향

유화 교반시간이 에멀전 형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 유화 교반시간에 따른 에멀전의 액적경 변화를 관찰하였다. 그러나 생성된 에멀전의 액적경을 광학현미경으로 관찰할 경우, 에멀전의 위상차이로 인해 평균 액적경을 구하기 어렵기 때문에 최대 액적경의 관찰을 통해 최적의 유화 교반시간을 결정하였다. Figure 1은 유화 교반시간의 변화에 따라 형성된 에멀전의 최대 액적경을 나타낸 그래프이다. 실험 결과에 의하면 유화 교반시간이 1 min에서 7 min까지 증가함에 따라 에멀전의 최대 액적경은 80 μm에서 16 μm까지 감소한다. 이는 시료단 위용적 당 투입되는 에너지의 증가에 따라 액적의 표면적이 확대되는 일반적인 경향을 나타내는 것으로 보인다. 또한, 생성된 에멀전의 최대 액적경을 관찰해본 결과 유화 교반시간 6 min 이상에서는 생성된 에멀전의 최대 액적경의 변화가 없으므로 일정한 액적경의 에멀전을 생성하기 위한 최적의 유화 교반시간은 약 6 min임을 알 수 있었다.

3.2. 유화 교반속도의 영향

에멀전의 생성시 유화교반속도가 생성되는 실리카 미립자의 크기를 결정하는 가장 중요한 인자이기 때문에 유화교반속도에 따른 생성된 미립자의 입경 변화를 관찰하였다. Figure 2는 유화 교반속도의 변

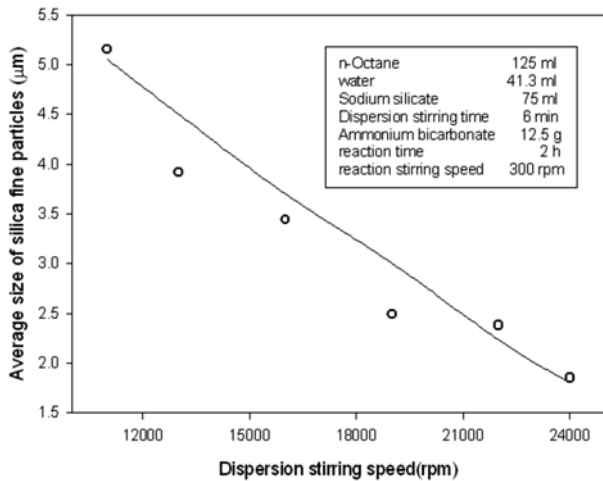


Figure 3. The effect of dispersion stirring speed on the average size of silica fine particles.

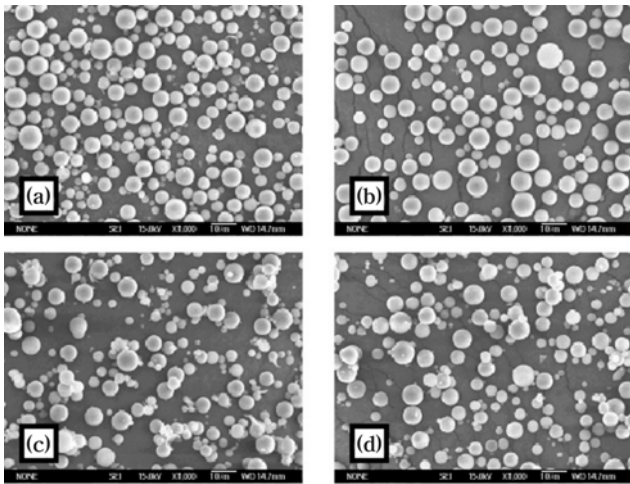


Figure 4. SEM photographs of silica particles prepared at different solvents: (a) *n*-Hexane (b) *n*-Heptane (c) *iso*-Octane (d) *n*-Decane

화에 따라 생성된 실리카 미립자를 SEM으로 관찰한 사진이며, Figure 3은 SEM사진을 해석하여 얻어진 실리카 미립자 평균입도의 유화교반속도의 의존성을 나타낸 그래프이다. 유화 교반속도를 11000 rpm에서 24000 rpm까지 증가시키기에 따라 생성된 실리카 미립자의 평균입경이 5.2 μm에서 1.9 μm로 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 교반속도 즉 기계적 에너지를 증가시키기에 따라 생성되는 에멀전의 액적경이 작아지기 때문이다.

3.3. 용매의 종류에 따른 영향

실리카 미립자 합성에 대한 용매의 영향을 알아보기 위하여 *n*-Hexane, *n*-Heptane, *iso*-Octane 및 *n*-Decane을 사용하여 실험하였다. Figures 4와 5는 용매에 따라 제조된 실리카 미립자의 평균 입경과 분포를 나타낸 SEM 사진 및 이를 해석하여 얻어진 입경분포의 예를 나타낸 그래프이다. Figure 5에서 보듯이 실리카 미립자의 평균입경은 사용한 용매의 분자량이 증가함에 따라 감소하였다. 실리카 입자의 평균입경은 *n*-Hexane, *n*-Heptane, *iso*-Octane 및 *n*-Decane에서 각각 5.6 μm, 4.0 μm, 3.6 μm 및 3.6 μm로써 사용한 용매의 분자량이 증가함에 따라 감소하였다. 이는 용매의 분자량이 증가함에 따라 에멀전

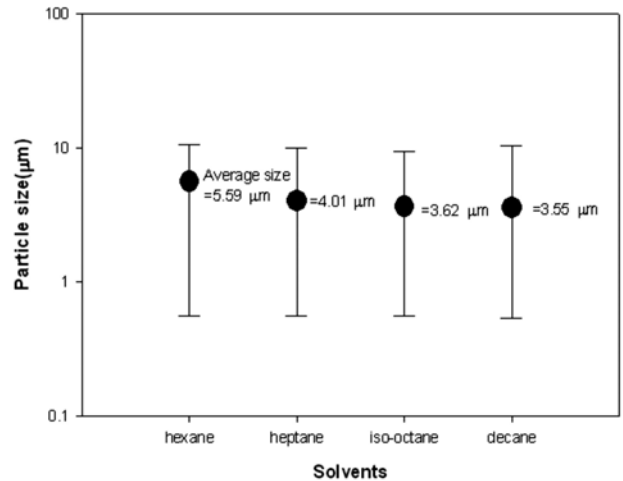


Figure 5. The size and the distribution of silica particles depend on a variety of solvents: *n*-Hexane, *n*-Heptane, *iso*-Octane, and *n*-Decane.

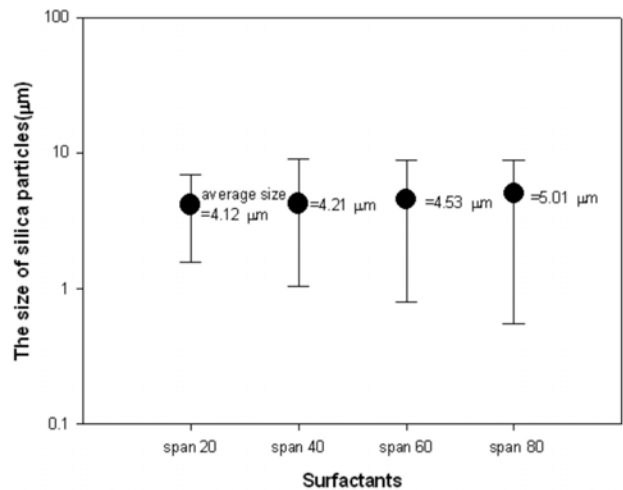


Figure 6. The influence of surfactants on the average size of silica fine particles: Span 20 (HLB= 8.6), Span 40 (HLB= 6.7), Span 60 (HLB= 5.9), and Span 80 (HLB= 4.3).

의 액적경이 감소하기 때문인 것으로 추정된다.

3.4. 계면활성제의 종류에 따른 영향

실리카 미립자의 평균입경에 미치는 계면활성제의 영향을 알아보기 위하여 Span 20, Span 40, Span 60 및 Span 80을 사용하여 실험하였다. Figure 6은 계면활성제의 종류에 따라 제조된 실리카의 평균 입경과 분포를 나타낸 그래프로서 실리카 미립자의 평균 입경은 사용한 계면활성제의 HLB 값이 감소함에 따라 실험결과 변화폭이 커지고 있으나 평균적으로는 HLB값의 감소에 따라 평균입경이 증가함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 실험에서는 에멀전법에 의해 제조된 실리카 미립자의 크기와 분포에 영향을 미치는 공정조건으로서 유화분산 시간, 유화분산 속도, 사용한 계면활성제 및 분산 용매에 대하여 조사하였다. 유화 교반시

참고 문헌

간에 따른 에멀전 drop size의 최대크기는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 min에서 각각 80, 37, 32, 24, 18, 16, 16 μm 로 일정한 입경의 에멀전을 형성하기 위한 최적의 유화 교반시간이 6 min임을 알 수 있었다. 유화 교반 속도에 의한 실리카 입자의 평균입경은 11000 rpm, 13000 rpm, 16000 rpm, 19000 rpm, 22000 rpm 및 24000 rpm에서 각각 5.2 μm , 3.9 μm , 3.4 μm , 2.5 μm , 2.4 μm 및 1.9 μm 로 교반속도가 증가함에 따라 생성되는 실리카의 입경이 감소하였다. 용매의 경우에는 n-Hexane, n-Heptane, iso-Octane 및 n-Decane에서 평균입경이 각각 5.6 μm , 4.0 μm , 3.6 μm 및 3.6 μm 로써 용매의 분자량이 증가함에 따라 생성된 실리카 미립자의 평균입경이 감소하였다. 마지막으로 계면활성제의 경우에는 Span 20, Span 40, Span 60 및 Span 80에 대하여 각각 4.1 μm , 4.2 μm , 4.5 μm 및 5.0 μm 의 평균입경을 나타냈으며 이는 계면활성제의 HLB 값이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 지정 공주대학교 자원재활용 신소재연구센터의 지원에 의한 것입니다.

1. S. Sakka, Galss iii, ed. M. Tomozawa and R. Doremus, Treaties on Materials Science and Technology, **22**, 129-167, Academic Press, New York (1982).
2. S. Sakka and K. Kamiya, Proc. Int. Symp. Factors Densificat. Sinter. Oxide Non-Oxide Ceram. (S. Somiya and S. Saito, eds), Tokyo Institute of Technology, 101-109, Tokyo (1978).
3. H. F. Mark, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd. Ed., **787**, Wiley (1987).
4. D. L. Wilcox and M. Berg: *MRS Symp. Proc.*, **372**, 3 (1995).
5. G. H. Bogush, M. A. Tracy, and C. F. Zukoski IV, *J. Non-Cryst. Sol.*, **104**, 95 (1988).
6. C. G. Tan, B. D. Bowen, and N. Epstein, *J. Colloid and Interface Sci.*, **118**, 290 (1987).
7. W. Stober and A. Flink, *J. Colloid and Interface Sci.*, **26**, 62 (1988).
8. T. A. Ring, *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1731 (1984).