

UV 조사와 Alkoxy 가수분해 법을 이용한 구형 실리콘 마이크로 고분자 비드의 합성

박승욱 · 김정주 · 황의환* · 황택성†

충남대학교 바이오응용화학부, *공주대학교 화공과

(2008년 3월 12일 접수, 2008년 4월 29일 수정, 2008년 5월 17일 채택)

Synthesis of Microspheric Silicone Polymer Beads by UV Irradiation and Alkoxy Hydrolysis

Seung-Wook Park, Jung Joo Kim, Eui Hwan Hwang*, and Taek Sung Hwang†

School of Chemical and Biological Engineering, College of Engineering,
Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Kongju National University, Gongju 314-701, Korea

(Received March 12, 2008; Revised April 29, 2008; Accepted May 17, 2008)

초록 : 본 연구에서는 UV 조사와 alkoxy 가수분해 법을 이용하여 구형 마이크로 실리콘 고분자 비드를 합성하였다. 구형 실리콘 고분자 비드의 입자들의 coefficient of variation(CV)은 UV 조사량의 세기와 조사시간, 반응온도가 증가함에 따라 감소하였다. 합성된 비드의 평균 입경, 굴절률, pH는 각각 4.1 μm , 1.43, 7.5이었으며 진비중, 겔보기 비중은 1.30, 0.40이었으며, 수분함량은 2%이었다. Hexamethyldisilazane(HMDS) 농도가 0.1 wt% 일 때 입자크기와 CV는 가장 작았고, 진원도는 0.95~0.98 μm 이었다. UV 조사량과 조사시간이 450 W, 90 min일 때 CV는 4.92%이었다. Methyltrimethoxysilane(MTMS)의 농도가 20 wt%일 때 수율은 총 충전량 대비 11.3% 까지 증가하였으며 입자의 평균직경은 교반속도와 온도가 증가함에 따라 작아졌다.

Abstract : In this study, the microsphere silicone polymer beads were synthesized by UV irradiation and alkoxy hydrolysis. The coefficient of variation(CV) of microsphere silicone polymer beads were decreased with increasing UV intensity, reaction time. The mean particle diameter, refractive index, and pH value were 4.1 μm , 1.43 and 7.5, respectively. Also, the true and bulk specific gravity, moisture content were 1.30, and 0.40, below 2%. The mean particle diameter and CV were the lowest at 0.1 wt% hexamethyldisilazane(HMDS) and their roundnesses were 0.95~0.98 μm values. The particle dispersion index of microsphere silicone polymer beads was 4.92 at 450 W, 90 min and the yield was increased to 11.3% at 20 wt% methyltrimethoxysilane(MTMS). The mean particle diameter was decreased with increasing the stirring rate and reaction temperature.

Keywords : micro silicone particles, UV ray, MTMS, HMDS, coefficient of variation.

서 론

실리콘 고분자는 Si-O 결합을 주사슬로 하고 결사슬기를 가지는 무기고분자로 매우 유연하고, 내열성이 우수하여 일반 산업용도와 화장품과 같은 향장산업은 물론 반도체 웨이퍼 제조, 의약산업 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 특히 최근 들어 합성기술의 발전과 더불어 균일한 구형실리콘 고분자의 합성이 가능하여 액정 디스플레이의 광 확산(light diffuser) 패널과 같은 첨단 전자산업용 소재로 사용되고 있다.

구형 실리콘 비드는 3차원으로 마이크로 및 나노입자로 대별할 수

있으며 이들은 분산 안정성이 우수하고, 다공도 및 입자 크기의 조절이 용이하며 용융 가공성이 뛰어나 윤활제, anti-block, 광 확산, 응집 분산제 등에 활용되고 있다.^{1,2}

구형 실리콘 미립자 제조에 사용되는 alkoxy silane은 chlorosilane을 alkoxy화하여 얻어지는 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ 의 화학구조식을 갖는 화합물로 organotrialkoxysilane($\text{R}_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$)에서 R기의 탄소수가 많은 고급 알킬실레인일수록 소수성이 강하며, 이형, 분산성이 우수하다. 따라서 구형 미립자를 합성하기 위해서는 반응초기 입자의 단분산성과 모노머의 순도제어는 물론 알킬기의 종류와 이들의 치환반응에 의한 가수분해 속도를 조절해야 한다.³⁻⁵

지금까지 이 분야에 대한 연구결과를 살펴보면 대부분 산이나 알칼리 촉매에 의한 가수분해 반응 구형 실리콘 비드를 제조하였다. 한 예로 H. Kimura 등은^{6,7} 산 촉매를 이용하여 organotrialkoxysilane

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

을 수화시킨 후 다시 alkali 촉매로 축합 반응시켜 구형 실리콘 미립자를 합성한 바 있다. 그 밖의 다른 연구자들은 organotrialkoxy-silane에 4급 암모늄염과 organodialkoxysilane, organotetraalkoxysilane 등을 첨가하여 구형의 실리콘 미립자를 제조하였다는 연구보고가 있으나 이들 방법은 모두 산 촉매를 사용해야 하고, 가수분해 후 축합 생성물 중에 잔존하는 잔류 염소의 제거를 위한 중화반응이 필요하며, organoalkoxysilane의 수화반응을 거쳐 alkali 촉매를 투입하는 2단계 반응은 반응시간이 길고, 효율이 낮은 문제점이 있어 이들 단점을 개선하기 위한 새로운 합성방법이 필요한 실정이다.^{8,9}

따라서 본 연구에서는 기존 합성방법의 문제점을 개선하고, 균일한 마이크로 실리콘 입자를 합성하기 위하여 기존에 연구된 바 없는 UV 조사와 HMDS silazane를 사용하여 alkoxy 가수분해 반응으로, organotrialkoxysilane과 organodisilazane으로부터 입자크기가 균일한 마이크로 구형 실리콘 비드를 합성하였다. 또한 이들의 구조, 입자크기, 형태 및 기본물성을 FT-IR, SEM, PSA, 분석을 통해 확인하고 이를 토대로 구형 실리콘 비드 합성의 최적조건을 규명하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 사용한 methyltrimethoxysilane(이하 MTMS라 칭함)은 Toshiba사의 TSL 8113 일급시약을 정제 없이 사용하였으며, hexamethyldisilazane(이하 HMDS라 칭함)은 Aldrich사의 1급 시약을 사용하였다. 또한 광활성화제인 benzo-

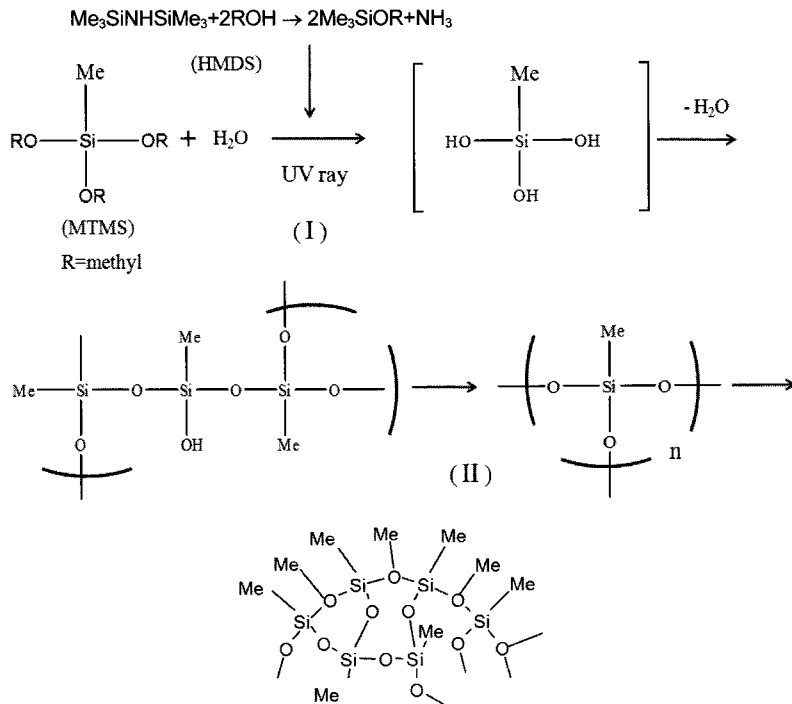
phenone(BP)은 1급 시약을 사용하였으며, 용매는 시약 급으로 정제 없이 그대로 사용하였다.

실험방법.

구형 실리콘 비드의 합성 : 마이크로 크기의 구형 실리콘 비드를 합성하기 위하여 Table 1과 같은 조건하에서 UV 광조사 및 alkoxy 가수분해 방법으로 Figure 1의 반응경로를 거쳐 합성하였다. Figure 1은 알콕시 가수분해와 UV 조사로 구형실리콘 비드를 합성하는 경로로 MTMS가 HMDS 촉매하에 알콕시 가수분해되어 silanol이 생성되고(1), 이들이 중축합 반응하여 사슬이 생성되고 가교 결합하여 3차원의 구형 실리콘 비드를 합성하는 반응경로이다. 구형 실리콘 비드의 합성반응은 교반기, 냉각기, 시료 및 질소주입구가 부착된 1 L UV 조사반응기에 MTMS와 탈이온수를 넣고 희석시킨 후 여기에 BP solution 0.5%(mol/L)와 HMDS를 일정량 첨가하고, 반응물이 유

Table 1. Synthetic Conditions of Microspheric Silicone Polymer Beads

Parameters	Values
MTMS(wt%)	10, 15, 20, 25
HMDS(wt%)	0.02, 0.05, 0.1, 0.2
Reaction time(min)	30, 60, 90, 120
UV intensity(W)	200, 300, 450, 500
Temperature(°C)	20, 30, 40, 50
Stirring rate(rpm)	100, 300, 600, 900



- (I) MTMS is hydrolyzed in water (stirring).
- (II) Spherical pre-polymers are synthesized by condensation of silanol.
- (III) Particle growth by condensation of spherical pre-polymers and silanol.

Figure 1. Synthesis of polymethylsilsesquioxane by the controlled hydrolysis and condensation of methyltrialkoxysilane. Silsesquioxane: $(RSiO_{3/2})_n$.

백색으로 변할 때 까지 30분 동안 교반한 후 반응물을 수화시키고, 일정온도에서 증축합반응으로 유백색 젤라틴성 생성물을 합성하였다. UV 조사는 가수분해와 증축합반응 단계에서 실행하였다. 반응 후 반응생성물을 3시간 동안 정치(decantation)시켜 층 분리시킨 후 얻은 젤라틴성 물질을 감압여과하고, 이들을 150 °C 오븐에서 10시간 동안 건조시켜 구형 실리콘 비드를 합성하였다.^{10,11}

모폴로지 관찰 : UV 조사량, 반응물의 농도 등 반응조건을 달리하여 합성한 구형 실리콘 비드의 모폴로지를 관찰하기 위하여 JEOL사의 JSM-840A 전자현미경을 이용하여 ion sputtering 방법으로 gold 증착된 시료를 SEM holder에 고정시킨 후 배율 2000으로 시료의 SEM 관찰을 하였다.

입도분석 : 합성한 구형 실리콘 비드의 입자 크기 및 분포도를 확인하기 위하여 시료 1 g을 메탄올/탈 이온수(10/10 g) 혼합용매에 넣고 균질혼합기(Homogenizer, UAF 25-R)로 11000 rpm에서 5분간 현탁시킨 후 입도를 분석하였다. Sampling method로 평균 입경, 진원도(True roundness)를 분석하고,¹² 다음 식으로 입경 분산지수를 계산하였다.

Coefficient of Variation

$$CV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2}{n-1}} / \bar{D} \cdot 100$$

여기서 CV는 입경 분산지수(coefficient of variation), D_i 는 구형 마이크로 실리콘 입자의 직경, \bar{D} 는 평균입경을 나타낸다.¹³

입자 물성시험 : 합성한 입자의 기본물성을 확인하기 위하여 진비중, bulk density, 함수율, pH, 및 비표면적을 측정하였다. 진비중과 겔보기 비중을 자동밀도시험기(Autodensimeter, Toyoseiki EA940)와 KS L3114 시험방법에 의해 각각 측정하였으며 함수율은 실리콘 미립자를 105 °C 오븐에서 한시간 동안 건조 후 수분측정기(Shimadzu EB 330)로 측정하였다. 또한 시료의 pH는 2 wt% 메탄올/물 혼합용매로 시료 표준용액을 제조한 후 Orion EA 940 pH meter로 시료의 pH를 측정하였으며, Micromeritics (USA)사의 BET (ASAP-2010) 장치를 이용하여 각 조건에서 합성한 시료의 비표면적을 측정하였다.

결과 및 토론

구형 실리콘 비드의 합성. UV 조사와 alkoxy 가수분해 반응을 이용하여 마이크로 구형 실리콘 비드를 합성하였다. 합성반응은 UV 조사의 세기와 온도조절이 가능한 UV 반응기에 일정량의 HMDS와 MTMS를 넣고 UV 조사선량을 다르게 하여 구형 실리콘 비드를 합성하였다.

HMDS 농도의 영향. Table 2는 HMDS의 농도를 달리하여 합성한 구형 실리콘 비드의 평균입경과 입경 분산지수의 관계를 나타낸 것이다. 입경 분산지수는 HMDS의 농도가 0.1 wt%까지 감소하고, 그 이후에는 다시 증가하는 경향을 보였으며, 이때 실리콘 비드의 평균입경은 6.82 μm이었으며 CV는 7.5이하로 입자가 가장 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 이들의 진원도는 0.95~0.98 μm로

Table 2. Basic Properties of Microspheric Silicone Polymer Beads in Various HMDS Concentration

HMDS (wt%)	Basic properties		
	Mean particle diameter (μm)	Coefficient of variation (CV)	Roundness
0.20	7.09	9.63	0.98
0.10	6.82	7.47	0.98
0.05	6.88	16.46	0.96
0.02	9.97	25.39	0.92

구형에 가까웠으나 HMDS가 0.1 wt% 이하에서는 비드의 평균입자 크기가 크고 분포가 불규칙한 것을 확인할 수 있었다. 이는 온도, 농도, 반응시간 등 동일 합성조건에서 HMDS 농도는 반응초기 단량체의 수화과정에 소수성 methyl을 포함하는 alkoxy silanol (Me₃SiOH)과 NH₃ 촉매(Me₃SiNH₂SiMe₃+2ROH → 2Me₃SiOH+NH₃)로 작용하여 촉매역할과 동시에 silanol sources 첨가와 메틸기로 인한 수산화기의 소수성화로 그 반응 및 반응속도에 관하여 입자의 크기와 균일함, 진원도에 영향을 미치는 것으로 사료되었다.¹⁴ UV 조사를 통해 가수분해반응을 활성화 하여 잔류 친수성기를 최대한 줄여 구형에 가까운 진원도가 나왔음을 확인할 수 있었다. HMDS가 0.02 wt%일 때 진원도가 떨어지는 것은 촉매역할을 하는 NH₃의 양이 줄고 가수분해 과정에서 오히려 친수성기의 증가로 인해 입자간의 응집이 일어나고 상대적으로 소수성기인 메틸기가 줄어 진원도가 떨어지는 것으로 판단된다.

SEM 관찰. UV 조사선량을 고정(450 W-90 min)하고 HMDS의 농도를 달리하여 합성한 구형 실리콘 비드의 모폴로지를 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM) 사진을 관찰하였는데 그 결과가 Figure 2에 나타나 있다 Figure 2는 HMDS의 농도를 달리하여 합성한 구형 실리콘 입자의 SEM 사진으로 HMDS의 농도가 증가함에 따라 합성된 실리콘 입자의 크기가 작고 균일하게 형성되었으며 HMDS의 농도가 0.1 wt%일 때 가장 작고 균일한 입자가 형성되는 것을 알 수 있었다. 또한 HMDS의 농도가 감소함에 따라 합성한 구형 실리콘 비드의 평균직경은 증가하는 경향을 보였으며 입경 분산지수(CV)가 커지는 것으로 보아 균일도가 낮아지는 것으로 사료되었다.

한편, Figure 3은 HMDS의 농도와 입자의 입도분포와의 관계를 나타낸 것으로 입경분포는 HMDS의 농도가 0.02 wt%일 때 불규칙하고 넓게 분포하였으며 농도가 증가함에 따라 입자의 입도분포는 균일하게 나타나는 경향을 보였다. 이렇게 농도가 증가함에 따라 입도분포가 균일해지는 이유는 수화반응속도의 조절이 저농도보다 가능하기 때문으로 사료되었으며 본 연구결과 균일한 입도의 실리콘 비드를 제조하기 위해서는 HMDS의 농도는 0.1 wt% 정도가 적합하다고 사료되었다.

UV 조사선량의 영향. 구형의 균일한 실리콘 비드를 합성 시 UV 조사량과 조사 시간이 입경 분산지수, 입자 크기 및 수율에 미치는 영향을 실험하였는데 그 결과가 Figures 4~6에 나타나 있다. Figure 4를 보면 수율은 UV intensity가 500 W이고 MTMS의 농도가 증가함에 따라 20 wt%일 때 수율은 총 충전량 기준 11.3%까지 증가하였으며 그 이후에는 수율증가율이 감소하는 경향을 보였다. 또한 대체적으로 UV 세기가 증가함에 따라 수율은 증가하는 경향을 보였

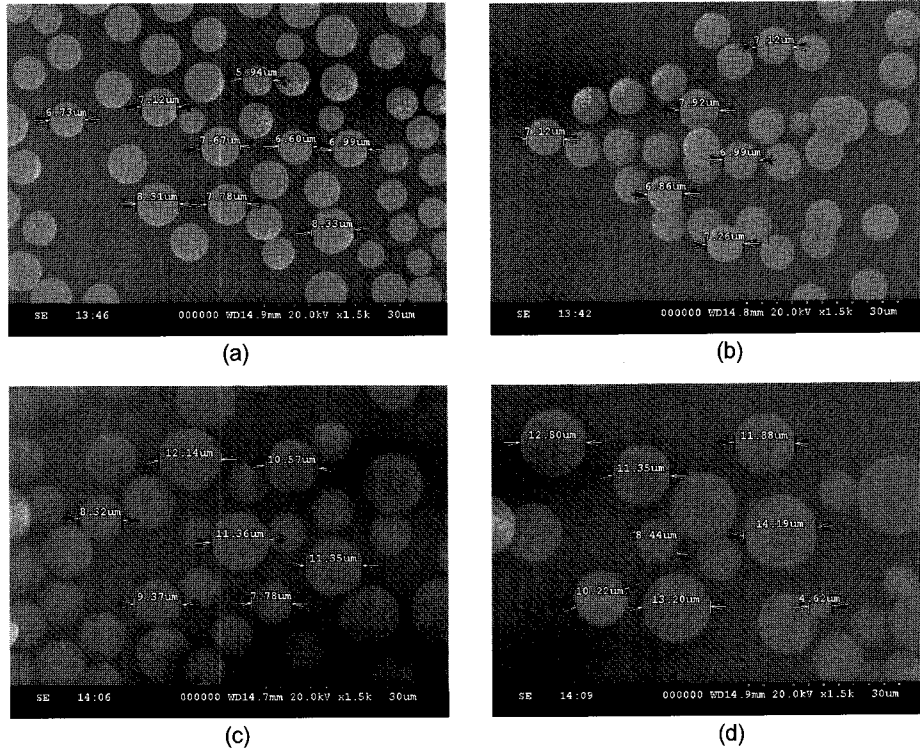


Figure 2. SEM photographs of microspheric silicone polymer beads. HMDs(wt%) : (a) 0.20, (b) 0.10, (c) 0.05, and (d) 0.02 (UV dose 450 W-90 min, MTMS : 10 wt%, stirring rate 300 rpm, temperature 40 °C).

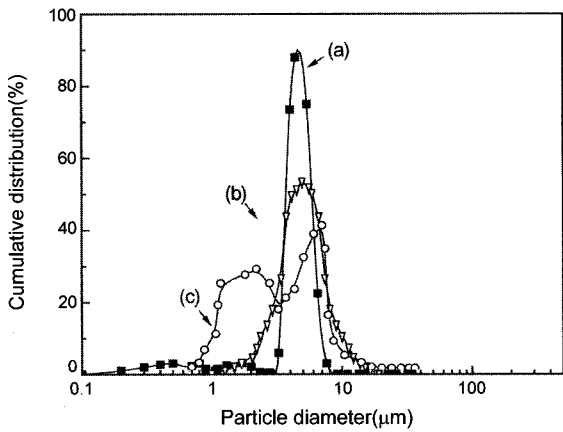


Figure 3. Particle size distribution of microspheric silicone polymer beads. HMDs(wt%) : (a) 0.10, (b) 0.20, and (c) 0.02 (UV dose 450 W-90 min, MTMS 10 wt%, stirring rate 300 rpm, temperature 40 °C).

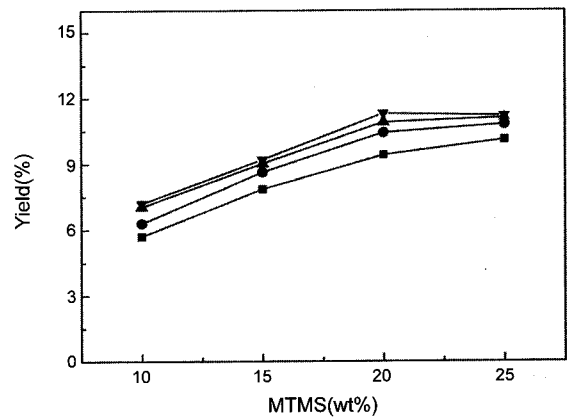


Figure 4. Plot of yield and concentration of MTMS in various of UV irradiation dose. UV intensity: (■) 0 W, (●) 300 W, (▲) 450 W, and (▼) 500 W (UV reaction time 90 min, HMDs 0.1 wt%, stirring rate 300 rpm, temperature 40 °C).

다. 이렇게 UV 조사량이 증가함에 따라 수율이 증가하는 이유는 동일 조건하에서 UV 조사에 따른 라디칼의 형성이 alkoxy 단량체의 사슬반응을 활성화시켜 핵성장애 영향을 미친 것으로 사료된다. 또한 MTMS의 농도에 따라 수율이 증가하는 이유는 MTMS의 농도가 증가함에 따라 반응할 수 있는 sources의 증가로 인해 alkoxy의 반응량이 증가하기 때문으로 사료되었다.

한편, Figure 5는 UV 조사량과 MTMS의 농도를 변화시켜 합성한 실리콘 비드의 입자크기와 MTMS 농도와의 관계를 나타낸 그

래프로 실리콘 입자의 크기는 UV 조사량이 높을수록 작아지는 경향을 보였으며 MTMS의 농도가 증가함에 따라 UV 조사량에 관계없이 모두 증가하였다. 또한 입자의 증가폭은 MTMS의 농도가 20 wt% 이상에서 크게 나타났다. 이렇게 20 wt%에서 입경이 커지는 이유는 MTMS의 농도 증가로 인한 분산성이 떨어져 반응시 입자가 고루 분산되지 않고 친수성기의 잔류가 많아져 입경이 커지는 것으로 사료되었다.

구형 실리콘 비드 합성시 MTMS의 농도가 증가하면 R-Si에서

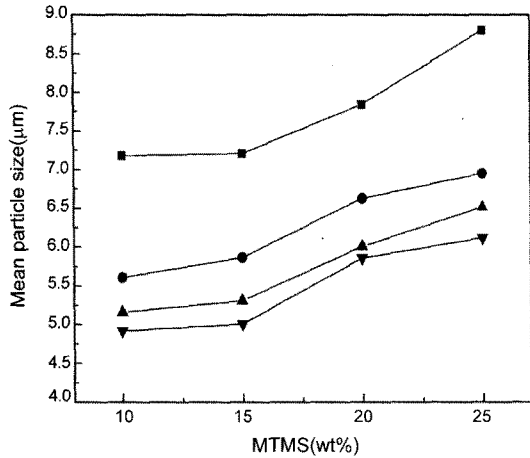


Figure 5. Effect of UV radiation dose on the coefficient of variation. UV intensity : (■) 200 W, (●) 300 W, (▲) 450 W, and (▼) 500 W (MTMS 10 wt%, HMDS 0.1 wt%, stirring rate 300 rpm, temperature 40 °C).

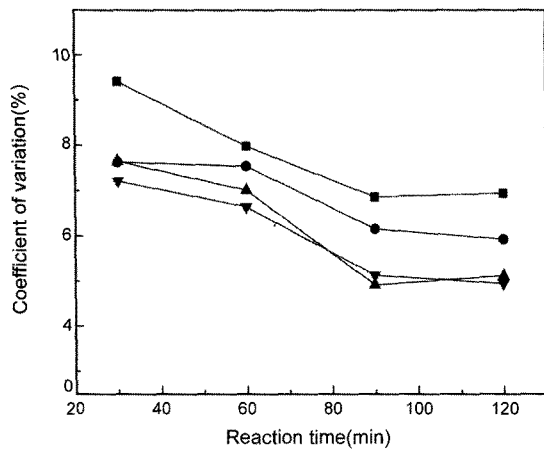
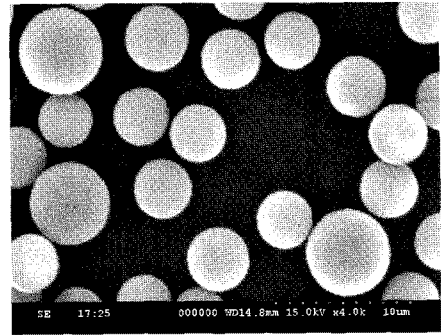


Figure 6. Plot of mean particle size and concentration of MTMS in various of UV intensity. UV intensity : (■) 200 W, (●) 300 W, (▲) 450 W, and (▼) 500 W (UV reaction time 90 min, HMDS 0.1 wt%, stirring rate 300 rpm, temperature 40 °C).

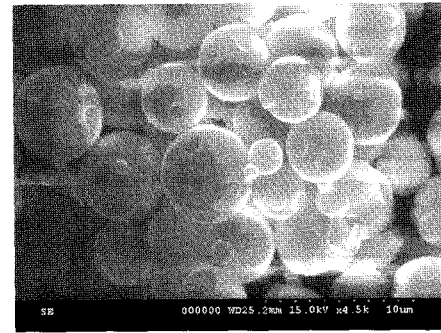
methyl)의 증가에 따른 소수성의 증가로 입체장에 효과가 커질 것으로 예상하였으나 오히려 잔류 OH기의 증가에 따른 친수성이 증가하여 입자 응집현상이 커져 구형의 실리콘 입자를 합성하기가 어렵기 때문에 판단되었다. 한편, MTMS의 농도가 10 wt% 이하로 낮아지면 핵 성장시에 입자간 반발력이 낮아져 큰 입자와 응집되어 균일한 입자의 생성이 어려워진다.^{15,16} 따라서 작고 균일한 구형의 실리콘 입자를 합성하기 위해서는 MTMS 농도는 10~12 wt%가 적당하다고 사료되었다.

UV intensity가 증가함에 따라 MTMS의 반응기가 활성화되어 분자운동을 증가시켜 상호 반응으로 인한 시료의 친수성이 증가되어 분산지수가 낮아지는 것으로 판단되었으며, 라디칼 활성화에 따른 수화반응과 중축합속도가 빨라져 수화단계 및 중축합과정에서 가교단계에 영향을 미쳐 입자의 크기가 작아지는 것으로 사료되었다.

Figure 6은 UV 조사선량을 달리하여 합성한 실리콘 입자의 반응



(a) 90 min



(b) 120 min

Figure 7. SEM photographs of micro silicone particles depending on reaction time. (a) <90 min and (b) >90 min.

시간에 따른 입경 분산지수와와의 관계를 나타낸 그래프로 CV는 반응 시간이 증가함에 따라 감소하였으며 UV 조사량이 클수록 분산지수는 낮아지는 경향을 보였으며 UV 조사량이 450 W일 때 분산지수 4.92%로 가장 균일한 구형 실리콘 입자가 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 Figure 7에서 보는 바와 같이 UV 조사시간이 90분 이상일 경우에는 응집에 의해 입자의 응집 현상으로 표면이 고르지 못하고 진원도와 입자균일성이 낮아지는 경향을 보였다. 이렇게 UV 조사량과 시간에 따라 입경 분산지수가 다른 것은 가수분해와 중축합 단계에서의 라디칼 및 분자운동이 활성화되어 균질 혼합되어 입자간 전단응력이 커지기 때문으로 사료된다.

반응온도와 교반속도가 입자크기에 미치는 영향. MTMS의 가수분해 반응에 의한 구형 실리콘 비드를 합성 시 반응온도가 생성물의 평균입경과 반응속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응온도를 변화시켜 실리콘 비드를 합성하였는데 그 결과가 Figures 8~10에 나타나 있다.

Figure 8은 반응온도와 평균입경과의 관계를 나타낸 것으로 반응온도가 증가함에 따라 평균입경은 큰 변화는 없었지만 약간 작아지는 경향으로 보아 반응온도는 실리콘 입자의 평균입경에 영향을 미친 것으로 사료되었다. 한편, Figure 9는 반응온도와 평균입경 및 입경 분산지수와와의 관계를 나타낸 그래프이다. 합성된 입자의 입경 분산지수는 반응온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였는데 이렇게 반응온도에 따라 분산지수가 감소하는 것은 온도가 증가함에 따라 반응물의 점도가 높아져 고분자 사슬구조 액적 간에 응집을 방해하고 위에서 설명한 바와 같이 반응물의 전단응력에 영향을 미치며 높은 온도에서 분자운동이 활발하게 균질 혼합된 것으로 사료되었다. 그러나, Figure

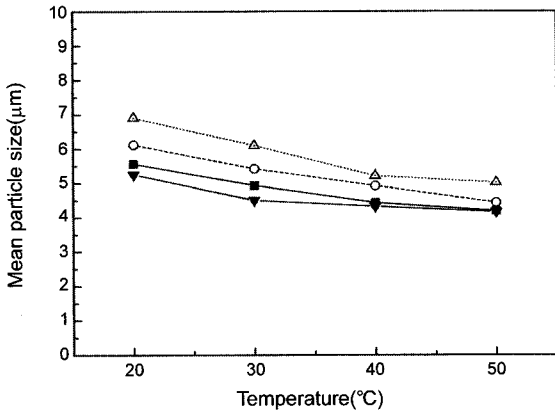


Figure 8. Effects of MTMS concentration on the mean particles size for microspheric silicone polymer beads. MTMS(wt%) (▼) 10, (■) 15, (●) 20, (▲) 25(UV dose: 450 W-90 min, HMDS : 0.1 wt%, stirring rate : 300 rpm).

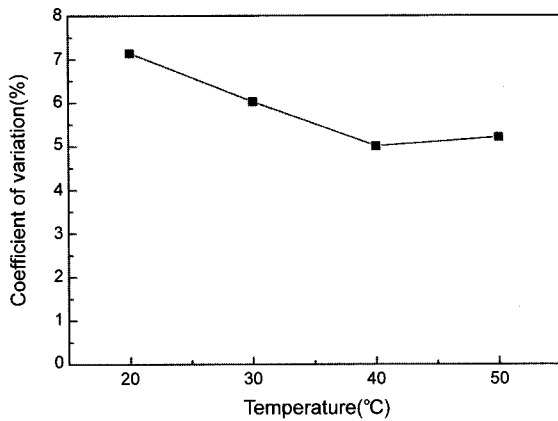


Figure 9. Effects of temperature on the coefficient of variation (CV) for microspheric silicone polymer beads(UV dose : 450 W-90 min, MTMS : 20 wt%, HMDS : 0.1% stirring rate: 300 rpm).

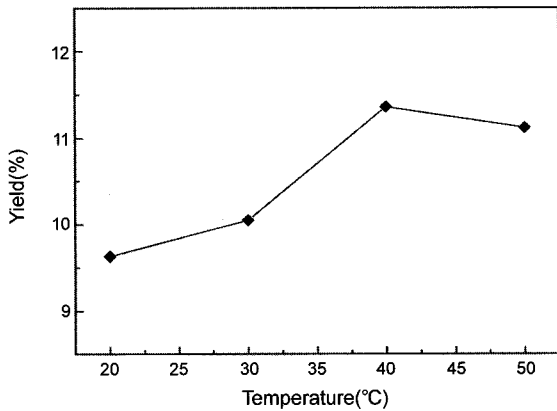
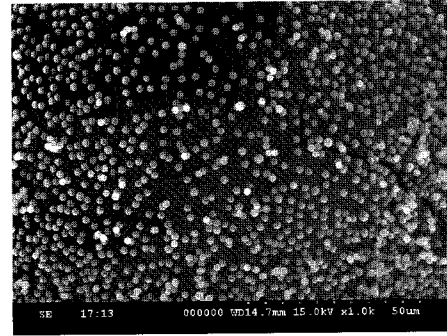
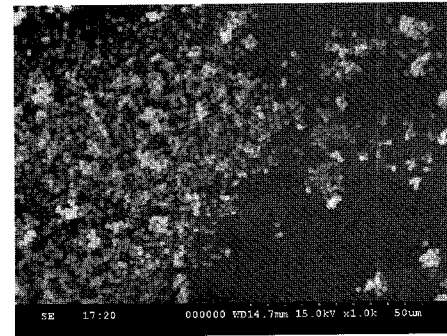


Figure 10. Plot of yield in various of temperature(UV dose : 450 W-90 min, MTMS : 20 wt%, HMDS : 0.1 wt%, stirring rate : 300 rpm).

10에서 보는 바와 같이 40 °C 이상에서는 입자 간에 응집이 일어나 수율이 떨어지고 표면이 고르지 못하여 진원도가 낮아졌다.¹⁷ Figure 11은 온도에 따른 수율을 나타낸 결과로 응집현상에 의해 수율이 감



(a)



(b)

Figure 11. SEM photographs of micro silicone particles at various temperature (a) 30 °C and (b)50 °C (UV dose : 500 W-90 min, MTMS : 20 wt%, HMDS: 0.1% stirring rate : 300 rpm).

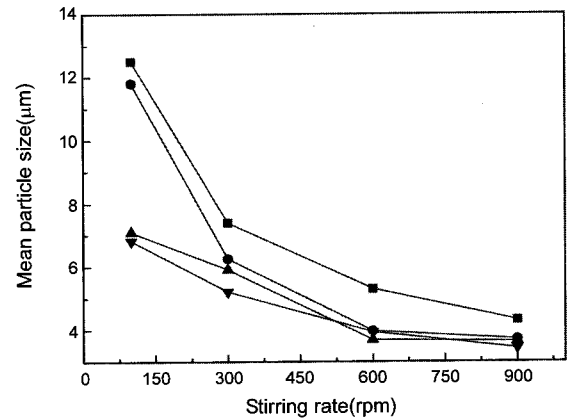


Figure 12. Effects of stirring rate on the mean particles size. Temperature: (■) 20, (●) 30, (▲) 40, and (▼) 50 °C(UV dose : 450 W-90 min, MTMS : 10 wt%, HMDS : 0.1 wt%).

소하는 경향을 보였다.

분산중합에 의한 고분자 미립자 합성반응에서 교반속도는 입자의 크기에 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서도 이들의 영향을 알아보기 위하여 교반속도를 변화시켜 구형 실리콘 비드를 합성하였는데 그 결과가 Figures 12, 13에 나타나 있다.

Figure 12는 교반속도와 온도변화에 따른 평균입경과의 관계를 나타낸 그래프로 교반속도가 증가함에 따라 입자들의 평균입경은 작아지는 경향을 보였다. 특히 100~600 rpm까지 평균입경의 변화

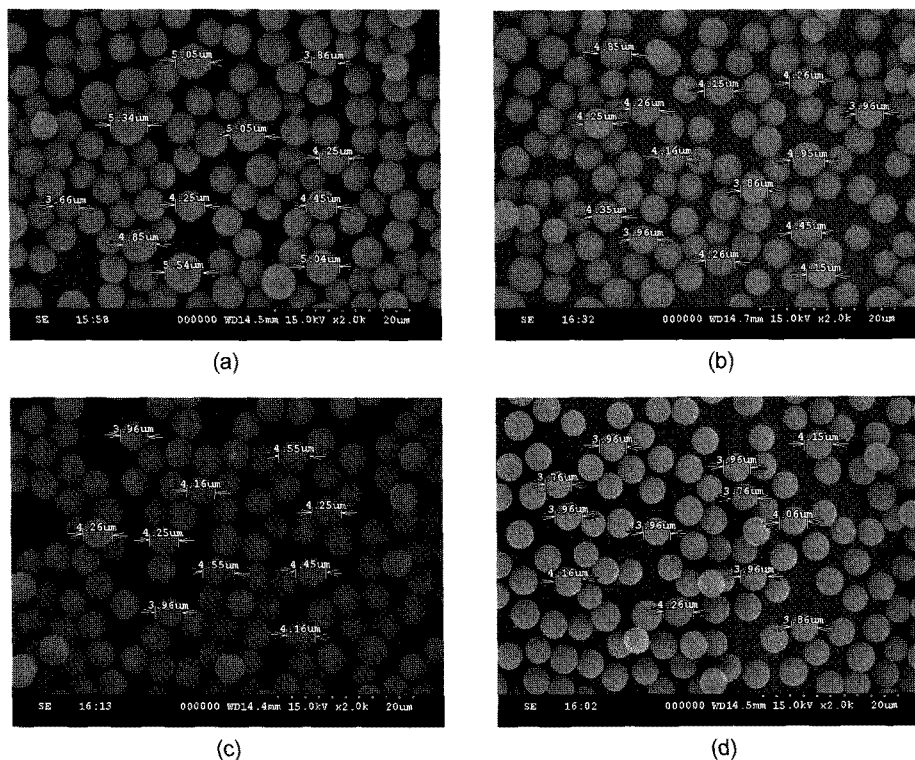


Figure 13. SEM photographs of microspheric silicone polymer beads. Stirring rate : (a) 100 rpm, (b) 300 rpm, (c) 600 rpm, and (d) 900 rpm (UV dose : 450 W-90 min, MTMS : 10 wt%, HMDS : 0.1 wt%, temperature 40 °C).

Table 3. Physical Properties of Microspheric Silicone Polymer Beads

Properties	Micro silicone beads
Mean particle diameter (μm)	4.1
Refractive index	1.43
Moisture content (%)	<2
pH	7.5
True specific gravity	1.30
Bulk specific gravity	0.40
Specific surface area (m ² /g)	30

는 초기 분산이 미치는 영향이 입자의 크기를 결정하는데 결정적 요소임을 확인하였다. 이러한 원인은 교반속도가 증가하면 MTMS의 전단응력이 커져 분산성이 증가하여 보다 안정한 균일한 유적을 형성하기 위해 미세구형(microsphere)을 생성하기 때문으로 사료되었다. 또한 Figure 13의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 교반속도가 증가함에 따라 실리콘 비드의 평균입경은 작고 균일하게 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

물성시험. UV 조사와 alkoxy 가수분해에 의해 실리콘 고분자 비드를 합성하고 그들의 물성을 분석하였는데 그 결과가 Table 3에 나타나 있다.

Table 3은 Figure 13의 합성조건(stirring rate 600 rpm)으로 마이크로 실리콘 고분자 비드를 합성하고 이들의 기본물성을 측정한 결과로 Table 3에서 보는 바와 같이 흰색의 구형으로 평균 입자직경은 4.1 μm이었으며, 굴절률, pH는 각각 1.43, 7.5로 거의 중성에 가

까웠으며 진비중과 겉보기 비중은 1.30, 0.40으로 작게 나타났다. 또한, 수분함량이 2% 이하로 매우 낮아 실리콘 고유의 소수성질을 띠고 있었다. 이밖에 비표면적이 30 m²/g으로 일반 구형 실리콘보다 크게 나타나는 것으로 보아 본 연구에서 합성한 실리콘 고분자 비드는 매우 작은 입자인 것을 확인할 수 있었다.

결론

본 연구는 UV 조사와 alkoxy 가수분해법을 이용하여 구형 마이크로 실리콘 고분자 비드를 합성한 것으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 구형 실리콘 고분자 비드의 CV는 HMDS의 농도와 UV 조사량의 세기가 증가함에 따라 감소하였으며, HMDS의 농도가 0.1 wt% 까지 감소하였다.
- 2) HMDS의 농도가 증가함에 따라 입자의 크기가 작고 균일하였고, 0.1 wt%일 때 가장 작은 입자가 형성되었다. 입자의 진원도는 평균 0.95~0.98 μm로 균일하였다.
- 또한, 입경 분산지수는 반응시간이 증가함에 따라 감소하였으며 균일한 입자를 얻을 수 있는 최적 반응시간은 90분 이었다. UV 조사량이 클수록 입경 분산지수는 낮았고 UV 조사량이 450 W일 때 CV 4.92%로 가장 균일한 구형 실리콘 입자가 형성되었다.
- 3) 구형 실리콘 고분자 비드의 입자의 크기는 UV 조사량이 증가할수록 MTMS의 농도가 작아질수록 작아졌으며 UV 조사량 500 W, MTMS 농도 10 wt%에서 4.9 μm로 가장 작았다.
- 4) 입자의 평균직경은 반응온도와 교반속도가 증가함에 따라 작아

졌으며, 반응온도가 증가함에 따라 평균입경은 작아졌으며 CV는 40 °C에서 가장 낮게 나타났다. 교반속도 600 rpm 이상에서는 입자크기에 큰 변화가 없었다.

5) 합성한 비드는 평균 입자직경, 굴절률, pH는 각각 4.1 μm , 1.43, 7.5이었으며 진비중, 겔보기 비중은 1.30, 0.40으로 작았으며 수분함량이 2% 이하로 매우 낮아 실리콘 고유의 소수성질을 지니고 있었다.

참 고 문 헌

1. E. Wataru, *Silicone and Application*, Toshiba Silicone Corp., Tokyo, 1988.
2. S. M. Gu, *Korean Chem. Soc.*, **36**, 11 (1996).
3. Larry L. Hench, and Jon. K. West, *Chemical Processing of Advanced Materials*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
4. M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker Inc., New York, 1995.
5. P. D. Lickiss, *Encyclopedia of Inorg. Chem.*, **7**, 3770 (1999).
6. P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.*, **42**, 147 (1995).
7. R. Murugaval, V. Chandrasekhar, and H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.*, **29**, 183 (1996).
8. H. Kimura, U. S. Patent 4,528,390 (1985).
9. Y. Harada and A. Takagi, Japan Patent 192,452 (2001).
10. M. Taichi, T. Yasushi, W. Noriyuki, O. Hiroaki, K. Kazuo, Y. Hideo, and W. Hajimu, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1764 (2003).
11. S. H. Jung and J. S. Jang, Korea Patent 0,692,612 (2006)
12. J. G Park, and P. M. Jin, Korea Patent 0,546,817 (2006).
13. D. Herault, C. Saluzzo, and M. Lemaire, *Reactive & Fuctional Polymers*, **66**, 567 (2006).
14. E. G. Sharing and W. A. Zisman *J. Phys. Chem.*, **64**, 519 (1960).
15. M. H. Lee, S. G. Oh, S. K. Moon, and S. Y. bae, *J. Colloid Interface Sci.*, **240**, 83 (2001).
16. S. D. Lee, M. S. Dissertation, *Preparation of Hydrophobic Silicone Fine Powder from Methyltrimethoxysilane*, Han Yang University, Seoul, Korea, 1997.
17. C. G. Tan, B. D. Bowen, and N. Epstein, *J. Colloid Interface Sci.*, **118**, 290 (1987).