

기능성 마이크로스피어의 개발 -TiO₂ 및 Poly(ethylene-co-vinylacetate)를 포함하는 SiO₂ 마이크로스피어의 제조-

허성현, 박수민
부산대학교 섬유공학과

Preparation of Coantaning TiO₂ and Poly(ethylene-co-vinylacetate) SiO₂ Microsphere

Heo Seonghyen, Park Soomin
Dept of Txetile Engineering, Pusan National University

1. 서 론

SiO₂ 입자는 촉매, 촉매의 담체, 크로마토그래피를 위한 충전제등 여러 산업에 응용되고 있다.¹⁾ 본연구 에서는 기능성을 가지는 입자를 제조하기 위해 SiO₂로써 기본적인 입자를 제조하고, 그 속에 소취특성을 가지는 TiO₂와 날염을 위한 EVA-microsphere를 포함시켜서 소취제로서, 그리고 날염 분체로서의 기능을 가진 입자들을 제조하고자 하였다. 실리카(silica)는 일반적으로 규소산화물을 지칭하는 명칭으로서, SiO₂뿐 아니라 결정구조상 4-6개의 산소원자로 둘러싸인 모든 형태의 규소산화물을 지칭하는 것이고²⁾ 수용액상의 물유리는 실리카 졸의 값싼 상품으로 산업분야에 널리 알려져 있다. 한편, 이를 이용하여 SiO₂ microsphere를 제조하기 위하여 열역학적으로 안정하며, 단분산된 입자를 만드는 데 용이한 W/O마이크로에멀전법을 이용하여 기능성을 가진 입자를 각각 제조하고자 하였다^{3,4)}.

일반적으로 TiO₂에 자외선을 조사하게 되면 활성상태가 되고 TiO₂내의 전자와 홀은 표면으로 이동하여 각각 산소, 수산기와 결합하여 라디칼(radical)을 형성하고 이 -OH 라디칼은 근접한 위치의 약취물질들과 반응하여 그것을 분해시킴으로서 소취제로 이용되고, TiO₂자신은 반응에 관계없이 작용하기 때문에 효과가 지속적으로 유지된다는 장점이 있다. 그러나 TiO₂가 유용하고 강력한 소취특성을 가짐에도 불구하고, 섬유에 적용시 강한 -OH라디칼의 작용에 의해 섬유상에서 바인더나 섬유자체를 분해시키게 되어 실용화에 어려움이 많았기 때문에 스피어의 매트릭스로 SiO₂를 이용하여, 소취특성을 나타내는 광촉매로서 활성이 우수한 TiO₂(Anatase type)를 SiO₂ 스피어에 포함시켜서 입자를 제조하여 TiO₂의 강력한 -OH라디칼작용을 적당히 감소시켜 섬유나 바인더를 손상시키지 않고, 소취특성 또한 가질 수 있는 기능성 microsphere를 제조하였다. 또한, 현재 여러 가지 고분자로된 날염용 스피어들이 개발되고 있으나, 이들은 microsphere의 제조조건변화에 한정된 것으로, 각종섬유와의 결합력, 각종의 견뢰도등 섬유에 대한 실용성의 향상에 관한 연구는 거의 없는 상태이다. 따라서 본연구에서는 제로그래피용 EVA microsphere를 SiO₂에 포함시킴으로써 EVA microsphere의 표면을 개질하여 스피어의 계면접착력을 높이고 친수성을 부여하여 제조조건 변화에 따른 합성물의 특성을 조사함으로써 실용화에의 적용가능성을 알아보하고자 하였다.

2. 실험

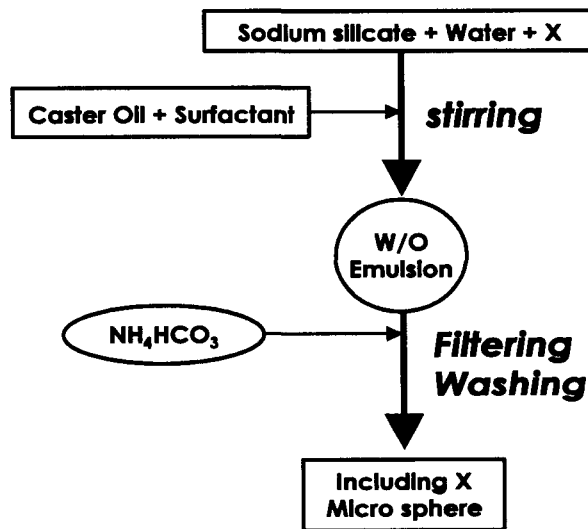
2.1. 시료 및 시약

W/O마이크로에멀전을 형성시키기 위하여 유상물질로는 Caster Oil(Yakuri Pure Chmical, 1급), 수상물질로서는 Sodium Silicate Solution(Samchun Chem. 1급)을 이용 하였고, 계면활성제로서는 TDA-7((주)ICI우방, nonionic), 함유물질로는 Titanium Dioxide(Yakuri Pure Chmical, anatase상, 입

경 : 50-300 nm)와 실험실에서 제조된 EVA-microsphere(Blue)를 사용하고, 촉매로는 Ammonium Hydrogen Carbonate(NH_4HCO_3 , Yakuri Pure Chemical, 1급)을 사용하였다. 그리고 반응중에 사용된 물은 2차중류수를 이용하였고, 세척을 위한 메탄올은 공업용을 사용하였다.

2.2. 스피어의 제조

Scheme 1.은 SiO_2/EVA 및 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 의 제조과정을 나타낸 것이다. 먼저 물에 Sodium Silicate Solution을 녹이고 TiO_2 또는 EVA-Toner를 첨가한 다음 분산시켜서 수상을 준비하고, Caster Oil에 계면활성제를 첨가하여 유상을 준비한 다음, 수상과 유상을 섞어서 고속 교반기에 의해 3000rpm이상으로 30분간 에멀전화 시킨 후 1M의 NH_4HCO_3 용액을 첨가하여 60℃ 조건에서 2시간동안 반응시킨 다음 여과하였다. 그리고 잔류 계면활성제를 제거하기 위해 중류수와 메탄올로 수차례 세척하여 얻은 케익상의 분말을 120℃에서 4시간동안 진공건조시켜서 기능성 물질이 함유된 SiO_2 microsphere를 얻었다.



Scheme 1 . Process of microsphere preparation
(X : TiO_2 , EVA microsphere)

2.3. 특성분석

제조된 입자의 입도분포를 파악하기 위해 입도분석기(Gali CIS-1 particle size analyzer, Israel)를 사용하였고, 입자의 외관을 관찰하기 위해 주사식 전자현미경(SEM, Hitachi S-4200, Japan)을 이용하였고, 입자들의 비표면적을 확인하기 위해 BET법으로 비표면적을 측정하였으며 TiO_2 가 함유된 입자의 소취특성을 알기 위해서 가스 검지관(Chromogenic gas detector tubes, Gastec, Japan)을 이용하였다. 그리고 제조된 microsphere입자의 날염성을 알기 위해 스크린 날염(20×20, 90목)후 태의 변화는 Kawabada system에 의해 비교분석 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 농도변화에 따른 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ microsphere의 입도분포 변화

마이크로에멀전이 형성될 수 있는 최적의 조건을 찾기 위해, SiO_2 와 물의 비율 1:1에서 1:3까지 변화시켜서 제조한 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ M/S의 평균입경 크기의 변화를 Fig.1에 나타내었다. Silicate와 물의 비는 입자의 크기형성에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있고, 물의 비가 높아질수록 입자가 더욱 작고 균

일해 진다는 것을 알 수 있었다.⁸⁾⁹⁾

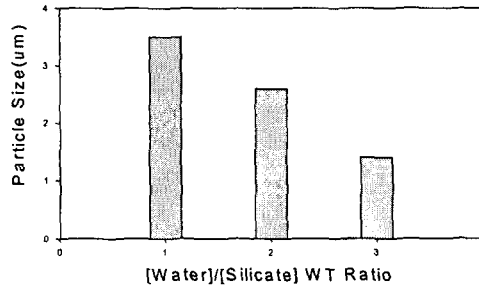


Figure 1. Relationship between particle size and different [water]/[silicate] ratio

3.2. 농도변화에 따른 SiO₂/TiO₂ M/S의 형태 관찰

다음 Figure는 SiO₂와 물의 비 변화에 따른 입자들의 SEM사진을 나타낸 것이다. Figure.1의 결과와 같이 물의 양이 많아질수록 입자의 크기는 작아지고 더욱 균일해 진다는 것을 확인할 수가 있다.

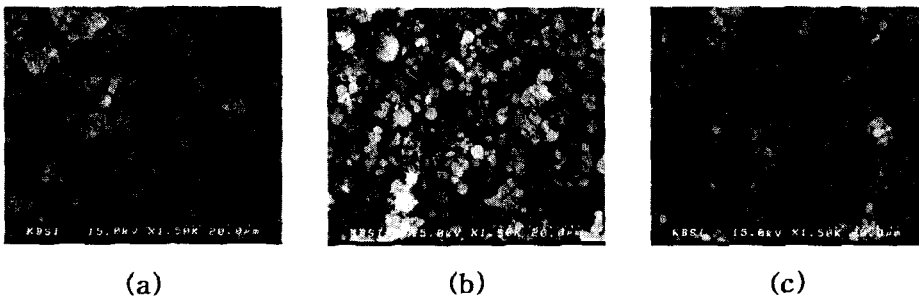


Figure. 2 SEM of microspheres prepared with different [water]/[silicate] ratio

3.3. 입자의 비표면적 및 소취특성

TiO₂의 소취성과 표면적은 밀접한 관계를 가지는데, 본 실험에서는 TiO₂를 내재하는 SiO₂입자들의 표면적 측정을 위해 세가지 시료를 비교하였다. 즉, 순수TiO₂와 TiO₂를 각각 5%, 10% 함유하는 SiO₂ Microsphere들의 표면적을 측정된 결과 다음과 같은 데이터를 얻을 수 있었다.

Table. 1 Surface area of microspheres prepared at various concentrations of TiO₂

TiO ₂ (%)	Surface Area (m ² /g)
5	141.1939
10	200.8529
100	9.3719

Fig.3은 TiO₂의 함량변화에 따라 제조된 입자들의 암모니아 가스에 대한 소취특성 그래프이다. 순수 SiO₂의 경우 소취효과를 거의 나타내지 않으나 TiO₂의 함량이 증가함에 따라 소취성이 증대된다는 것을 알 수 있었다. 이 결과를 Table.1의 결과와 함께 비교해 보면, TiO₂의 함량이 높아질수록 비표면적이 증대하였으며 소취력도 점점 높아짐을 알 수 있었다.

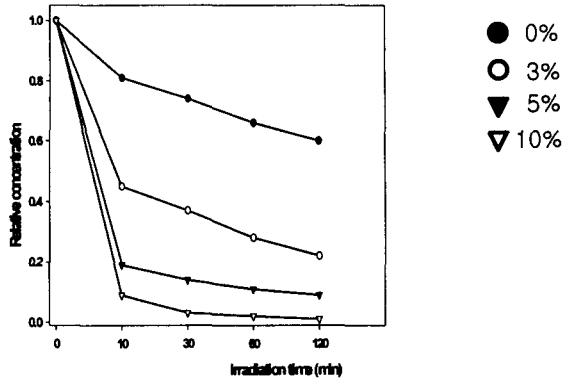


Figure 3. Disappearance of NH₃ formicrospheres prepared at various concentrations of TiO₂

4. 결론

W/O 마이크로에멀전법을 이용해 소취특성을 가진 TiO₂ 및 제로그라피용 microsphere를 SiO₂에 포함시킨 미세입자를 제조한결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sodium silicate solution과 물의 비가 1:3일 때 둥글고 고른 입자를 만들 수 있었다.
2. 수상과 유상의 비도 1:3일 때 가장 균일한 모양의 입자를 얻을 수 있었으며, 1 : 1과 1 : 2의 비율에서는 입자의 엉김이 심함을 알 수 있었다.
3. 계면활성제의 첨가량이 높을수록 균일한 입자를 얻을 수 있었다.
4. TiO₂의 함량이 증가할 수록 비표면적이 증가하고, 그에 따라 소취력또한 증가함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Ji-Youn Seo, J. Research Inst. Ind. Technol. 58(6), 27-33, 2000
2. 윤영록, 주원홍, silica 분말의 제조와 응용, Chem. Ind. Technol., 16(2), 98 (1998)
3. K. Zhang, L. M. Gan, and C. H. Chew, Silica particles silica from hydrolysis and condensation of sodium metasilicate in bicontinuous microemulsions, material chemistry and physics 47, 164(1997)
4. H. Shirai, Sen'i Gakkaishi, 41, 267(1985)
5. Y. Shigeta, J. Text. Mac. Soc. Japan, 40(3), 104(1987)
6. Y. Washino, "Functional Fiber", Toray Research Center, Inc., p216-245(1993)
7. 조 현, Polyethylene-co-vinylacetate 마이크로스피어의 제조 및 평가, 석사논문, 부산대학교, 부산, 한국(2002)
8. P. K. Iler, "The Chemistry of Silica," Wiley Interscience, New York(1979)
9. J. Lindberg, J. Sjoblom, and G. Sundholm, Preparation of silica particles utilizing the sol-gel and the emulsion-gel processes, Colloids and Surfaces A., 99(1), 79(1995)