

## PS 미세 중공구의 입도분포 조절에 관한 연구

윤은선, 신희관, 박용성, 우제완, 황영애\*  
 상명대학교 공업화학과, 상명대학교 화학과\*

### A Study on the Control of Size Distribution of Polystyrene Hollow Microspheres

En Sun Yun, Hee Kwan, Yong Sung Park, Je Wan Woo, Young Ae Whang Park\*  
 Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea  
 \*Department of Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea

#### 서론

고분자 미세 중공구는 기존의 고분자 입자에 비하여 속이 비어 있는 특성이 있어 비중이 매우 낮을 뿐만 아니라 미세구의 내부에 특수 용도의 기능성 물질을 함침시킬 수 있다. 이때 중공구 내부에 함침시킨 기능성 물질은 장시간 보관·저장이 가능할 뿐만 아니라 목적에 따라 기능성 물질의 용출 속도조절도 가능하므로 페인트·도료 산업, 화장품 산업 및 촉매 산업 분야 등에서 많은 관심을 보이고 있다.<sup>1,2)</sup>

또한 최근에는 무기 및 세라믹 미세 중공구보다 X-선을 잘 투과시키고 속이 비어 있기 때문에 X-선이 통과 할 때 더욱 많은 빛의 산란을 일으키는 특성이 있어 이러한 X-선 산란 특성을 산업 전반에서 활용할 수 있는 방안에 대하여서도 많은 연구가 진행 중이다.<sup>3)</sup>

따라서 본 연구에서는 Polystyrene(PS) 미세 중공구를 제조하는 여러 가지 방법 중에서 three phase emulsion법 (Water/Oil/Water)<sup>4)</sup>을 이용하여 폴리스티렌 미세 중공구를 제조하였으며 이때 교반속도와 교반시간 및 초음파 처리 시간이 PS 미세 중공구의 입자 크기와 입도 분포에 미치는 영향을 조사하였다.

#### 시약 및 실험

본 연구에서 사용한 polyvinylalcohol(PVA)와 PS는 Aldrich에서 구입하였고, gelatin과 dichloromethane(MC)는 덕산화학에서 구입하여 정제 없이 사용하였다.

본 연구에서 사용한 three phase emulsion 법에 의하면 먼저 PVA가 용해된 수용액(W<sub>1</sub>) 60ml을 PS가 용해된 MC(O) 100ml가 들어있는 flask에 넣고 용액을 교반속도, 반응 시간, 반응 온도를 변화시키면서 W<sub>1</sub>/O emulsion을 생성시킨다. 생성된 W<sub>1</sub>/O emulsion 용액을 1% gelatin 수용액(W<sub>2</sub>)에 가하여 W<sub>1</sub>/O/W<sub>2</sub> emulsion이 생성되도록 한다.

제조된 W<sub>1</sub>/O/W<sub>2</sub> emulsion 용액은 가열하여 oil phase 중의 MC를 제거하여 PS shell을 생성시켜 PS 미세 중공구 입자를 제조한 후 물로 세척하고 건조시킨다.

건조된 PS 미세 중공구의 입자 모양과 형태는 JEOL사의 JSM-6100 scanning electron microscopy(SEM) 장비로 확인하였으며, 크기와 분포는 LEEDS & NORTHROP 사의 MICROTRAC-UPA150을 사용하여 분석하였다.

#### 실험 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 three phase emulsion 방법에 의해 PS 미세 중공구가 제대로 제조되었는지 살펴보기 위해 제조된 입자를 액체 질소에 넣고 이를 분쇄시킨 후 분쇄된 입자 파편을 SEM으로 살펴보았으며, 그 사진을 Fig. 1에 제시하였다.

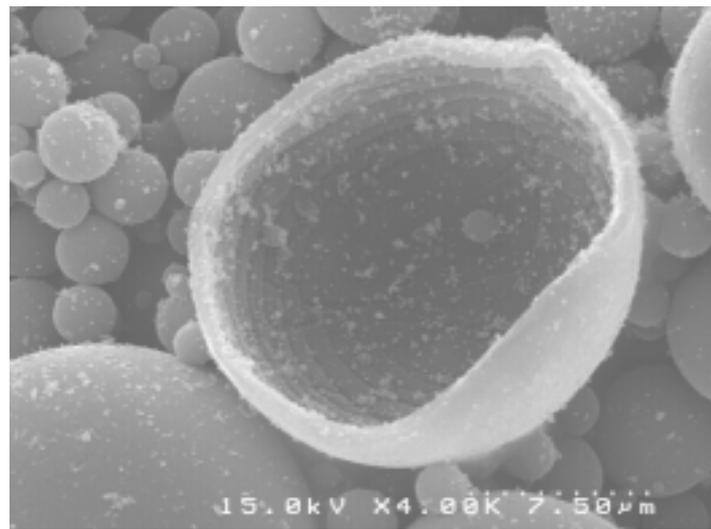


Figure 1. SEM photography of PS hollow microspheres.

Fig. 1에서 나타난 바와 같이 본 연구에서 이용한 three phase emulsion 방법에 의해 PS 미세 중공구가 제조됨을 확인할 수 있었으며 이는 Fig. 2에 나타난 바와 같이  $W_1/O$  반응시 PS oil 층 (micell)의 내부에 PVA 용액이 존재하는 emulsion 상이 형성되고 이 후  $W_1/O/W_2$  반응시 PVA 용액을 함유한 PS oil 층이 gelatin 용액에 의해 둘러싸인 후 emulsion 용액의 온도를  $50^\circ\text{C}$  로 상승시켜 oil 층을 구성하는 MC가 증발함으로써 PVA 용액을 둘러싸고 있는 PS구가 형성되는 것이며 아울러 PS구 내부의 PVA 용액을 건조시킴으로써 PS 미세 중공구가 형성되는 것이다.

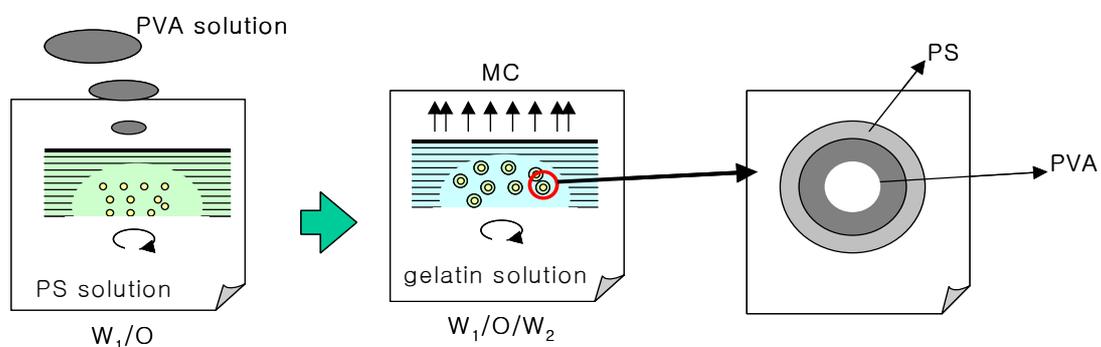


Figure 2. Preparation of PS hollow microspheres.

실험 결과 PS 미세 중공구의 입자 크기는  $W_1/O$  emulsion 제조시 교반속도와 반응시간에 가장 큰 영향을 받은 것으로 확인하였으며 이의 결과를 Fig. 3에 제시하였다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 반응시간과 교반속도가 증가할수록 입자의 크기는 감소하는 현상을 보이지만 반응시간 24시간, 교반속도 500rpm 이상에서는 큰 변화가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 반응 시간이 24시간에 도달하면  $W_1/O$  emulsion 에서 PS oil micell의 형성이 완료되어 더 이상 교반하여도 입자의 크기에 변화가 없는 것으로 사료된다. 이는 계면활성제를 사용하는 기타의 다른 emulsion 반응에서도 비슷한 결과를 보이고 있다. 또한 교반 속도의 증가에 따른 입자 크기의 변화는 용액속의 water phase와 oil phase 사이에 존재하는 shear stress가 교반 속도의 증가에 따라 점점 증가하여 교반에 의한 입자 크기의 감소가 크게 나타나지만, 일정 교반 속도 이상에서는 shear

stress의 힘이 교반에 의한 용액을 분산시키려는 힘과 같아져 교반 속도에 의한 효과가 상쇄됨으로 교반 속도 500rpm 이상에서는 교반 속도에 의한 효과가 나타나지 않는 것으로 사료된다.

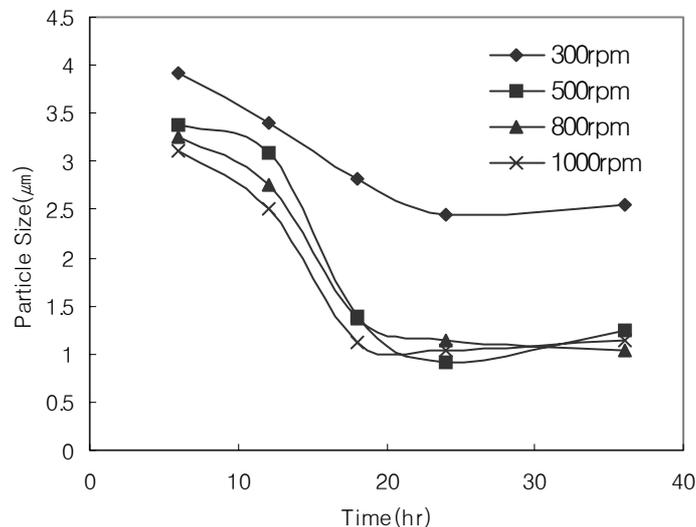


Figure 3. The effect of reaction time on the particle size of PS hollow microspheres at various stirring rates.

미세 분체를 활용하는 대부분의 산업체에서는 분체의 요구조건으로 입자의 크기도 대단히 중요하지만 그 무엇보다도 중요한 인자는 입자 크기의 균일성과 확실성을 우선적으로 요구하고 있다. 따라서 본 연구에서는 PS 미세 중공구의 입자 크기 조절뿐만 아니라 입자 크기의 균일화 방법을 모색하고자 교반 속도를 500rpm, 교반 시간 24시간으로 고정시킨 상태에서 W<sub>1</sub>/O emulsion 생성시 용액에 가하는 초음파의 처리시간을 변화시키면서 이에 따른 입자 크기 및 입도 분포의 변화를 조사하여 이의 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에 나타난 바를 살펴보면, 초음파 처리를 하지 않았을 경우 입도 분포가 넓은 분포를 나타내는 반면 10초와 30초간 초음파를 처리하였을 경우 입자 분포가 확연하게 좁아지는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 초음파를 50초간 가하였을 경우는 오히려 입자 분포가 더욱 넓어지고 있음을 보이고 있다.

이러한 현상은 W<sub>1</sub>/O emulsion 생성시 큰 물리적인 힘이라고 할 수 있는 초음파의 일정 시간 처리가 emulsion의 생성을 보다 용이하게 하고, 또한 용액 전체를 균일하게 혼합하는데 교반 보다 초음파가 보다 효과적이라는 사실을 확연하게 나타낸 것이다. 하지만 초음파 처리시간 50초에서는 오히려 입자의 분포가 오히려 넓어지는 현상을 나타내는 것은 초음파를 일정시간 이상 용액에 가해짐으로서 끓는점이 낮은 MC와 같은 용액이 빠른 속도로 휘발하면서 입자의 생성을 방해하기 때문에 PS 미세 중공구의 입자 분포가 넓어지는 것으로 사료된다.

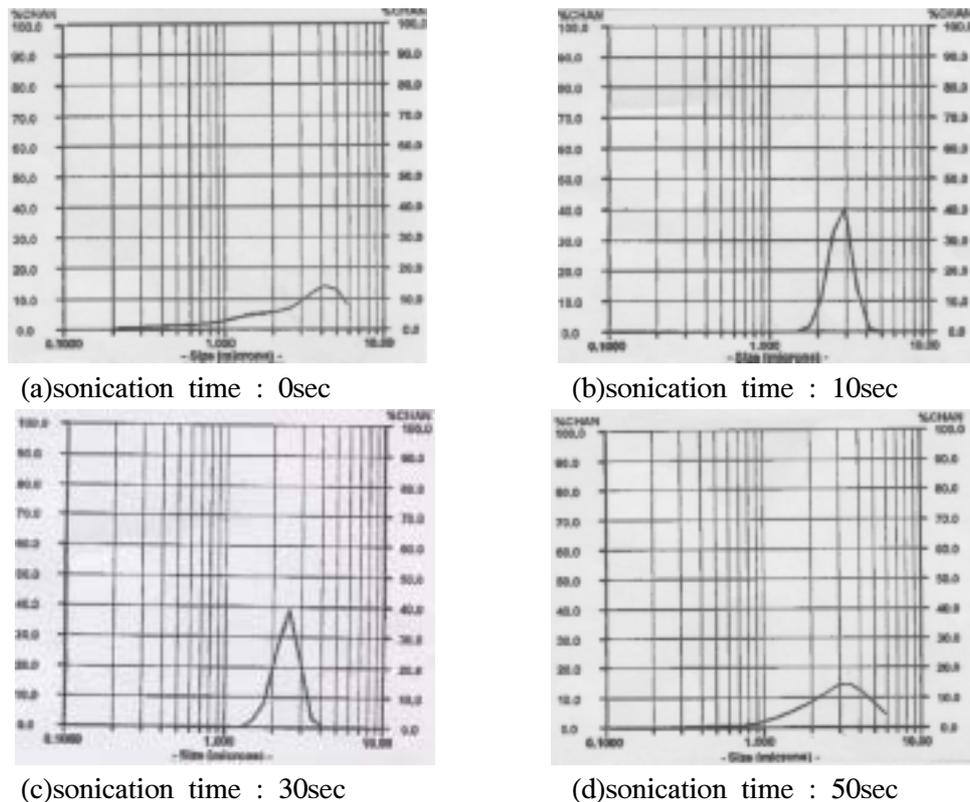


Figure 4. Particle size distribution of PS hollow microspheres by sonication.

### 결론

PS 미세 중공구를 three phase emulsion 방법에 의해 제조하였으며,  $W_1/O$  emulsion 제조시 교반속도와 반응 시간을 변화시킴으로써 PS 미세 중공구의 크기를 조절할 수 있었다. 실험결과 교반 시간 24시간 교반속도 500rpm에서 평균 입도  $1\mu\text{m}$ 의 PS 미세 중공구를 제조하였다. 또한  $W_1/O$  emulsion 제조시 용액 초음파를 처리함으로써 생성되는 PS 미세 중공구의 입자 분포를 조절할 수 있으며 초음파 처리시간 30초에서 가장 좁은 입도 분포를 보였다.

### 참고문헌

1. E. Matijevic, Acc. Chem. Res., 14, 22 (1981)
2. K. Zhang, L. M. Gan, and C. H. Chem, Material Chemistry and physics, 47, 164 (1997)
3. L. C. Kiein : "Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes", Noyes, Park Ridge NJ, 330(1988)
4. U. Kubo and H. Tsubakihara, J. Vac. Sci. Technol. A, 5 (1987)