

액상계면반응에 의한 실라카 중공 다공성 미소구의 제조 및 표면개질에 의한 특성

정원범, 고종성

(태평양기술연구소)

I. 서 론

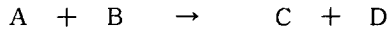
Silica는 규소와 산소의 가장 일반적인 화합물이며, 지구표면의 약 60 wt %만큼 존재하는데 다른 산소와 결합하여 silicate 상태로 존재한다. 이와같이 지구에 많이 존재하는 물질이므로 지질학적으로 중요할 뿐만 아니라 공업적으로 유용한 물질이기도 한다. 그 용도는 건축자재로부터 건조제, 흡착제, 보강제, 충전제, 촉매등 여러가지가 있으며 유리, 세라믹, 광학산업 등에도 중요한 기본 물질이다.¹⁾

silica는 tetrahedra의 기본구조를 가지며, 두 개의 규소원자가 한 개의 산소를 공유하는 형식을 가진다. 이때 공유되지 못한 산소는 음전하를 띠게 되는 원인이 되며, 다른 양이온과 결합되게 된다. 이러한 양이온 집단은 silicate 구조를 갖는다. silica를 크게 결정질과 비정질로 나누는데 무정형 silica는 비정질에 속하며, 높은 비표면적과 작은 입자 크기를 가지는 특성을 지니며, 표면에는 silanol group을 포함하여 수소결합에 의한 수분을 많이 흡착할수 있다.

규산 소다용액은 물에 잘 녹아 monosilicic acid로 되며, SiO₂ 상태로 100ppm 이하일때는 물속에서 장시간 안정한 상태를 유지한다. 그러나 SiO₂가 물속에서의 용해도보다 큰 상태인 100 ~ 200 ppm이상이면 중합된다. 이때 내부는 siloxane group이고 외부는 silanol group을 형성하고 particle이 형성되며, 중합조건인 PH 및 염의 영향에 따라 중합형태가 달라진다. 즉, pH가 7.0 ~ 10.5이면 silica는 음전하를 띠고 입자끼리 서로 반발하면서 입자의 응집이 없이 입자크기가 커져 sol을 형성하고, pH가 7 이하이면 하전에 의한 반발력이 없으므로 입자끼리 서로 엉켜서 gelling이 발생하게 되고 3차원의 gel network를 형성하게 된다. 바로 이것이 silica gel이 된다.²⁾

무정형 silica를 무기 계면반응법에 의해 제조하면 기존의 silica 특성과 더불어 새로운 기능이 부여되는 재료로 된다. 계면반응법은 마이크로 캡슐화법의 원리를 무기 수용액 반응에 응용하여 구형 미립자 분체를 제조하는 신기술이다. 액상 계면반응법에 의한 구형,

중공입자의 제조방법은 교반반응법과 원심력 반응법, 액적상승법, 액적하강법 등으로 분류할 수 있다. 무기수용액 침전반응을 다음과 같다고 할 때



A의 수용액을 계면활성제를 함유한 유기용매에 첨가하여 W/O형 유화를 시키고, 이 유화된 상태의 용액을 B의 용액에 넣어 유화입자 내면의 계면에서 반응이 이루어져 C물질이 생성되어 침전되고 D의 부생성물이 생성된다. 이때 유화용액을 B의 용액에 유화용액에 넣을 때 액적상승법이라 한다.

계면반응법에 의해 제조되는 구형 미립자분체의 여러 특징을 살펴보면, 입자형태가 완전한 구형이고 생성조건에 따라 중공입자를 만들수 있으며 입자경은 1~20 μm 의 범위를 가진다. 또한 입자는 다공질이며 높은 비표면적을 가지며 겉보기 비중은 작고 특수한 결정구조를 갖는 분체를 만들 수 있다. 생성된 구형입자를 산화, 환원처리, 열처리, 산처리 등을 하여도 그의 형태는 변하지 않는다. 이와같이 계면 반응법에 의한 분체 미립자의 특징을 화장품 원료에 응용시킬 경우에 기능면이나 효과면에서 보다 더 우수하여 화장품 신소재로 각광 받는다. 성상이 구형입자이므로 화장품을 바를 때 피부와 분체간의 마찰을 최소로 해서 사용감이 좋고 다공질과 중공을 지니므로 통기성이 좋아 흔히 호흡분말 이라고도 한다. 3)4)5)6)

따라서 silica를 액상 계면반응법에 의해 구형 미립자형태의 분체를 제조하고, 이에 따른 silica의 평균입경과 비표면적에 미치는 인자들을 살펴보았다. 또한 silica미소구를 화장료로서 배합할 때, silica는 굴절율이 낮아 자외선 차단효과가 낮다는 단점을 보완하기 위해 silica미소구 표면에 TiO_2 와 ZrO_2 로서 표면코팅시켜 자외선 차단효과 등을 알아보았다. 그리고 silica미소구의 유상에서의 분산성을 증진시키기 위해 titanate와 silane으로 표면처리하여 그의 반응 메카니즘과 친유성의 정도등을 살펴보았다.

II. 실험

2.1 액상 계면반응에 의한 Silica미소구의 제조

비이온성 계면활성제가 용해된 toluene에 sodium silicate 수용액을 가하여 교반시켜 W/O형 유화를 시킨다. 이 유화용액을 0.6 mol/l 염산수용액에 가하여 서서히 교반하면 sodium silicate 수용액과 염산이 유화입자 계면에서 서로 접촉하여 반응이 일어나며 주생성물인 silica가 침전되고 부생성물인 sodium chloride와 H_2O 가 생성된다. 30분간의 반응이 완결되면 여과시켜 미반응물인 염산과 유화액의 외상인 toluene의 대부분을 제거시킨다. 여과후 케익상의 실리카 침전물을 methanol로써 세정하여 silica입자표면에 잔존된 toluene과 계면활성제를 제거하고 물로써 수세하여 염산과 sodium chloride를 완전히 제거시킨다. 다음에 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 건조시키면 중공, 다공성 silica

미소구를 얻을 수 있다.

계면반응법에 의한 silica 미소구의 제조에 있어서 silica 입자의 평균 입경과 비표면적에 미치는 인자를 고찰하기 위해 계면활성제의 농도, sodium silicate의 SiO₂와 Na₂O의 몰비, 유화액의 W/O비를 변화시키면서 평균입경과 비표면적을 관찰하였다. 평균 입경은 particle size analyzer(Horiba, CAPA-700)를 사용하였고, 비표면적은 질소 흡착에 의한 BET법(Quantachrome, QUANTASORB Surface area analyzer)을 이용하였다. silica의 결정성은 X선 회절분석(Rigaku, 4D/MAX-IIA)으로서 확인하였고 전자현미경(AKASHI, DS-130C)으로 silica 입자의 외형 및 내부의 중공 상태를 측정하였다.⁶⁾

2.2 TiO₂, ZrO₂ 에 의한 silica 미소구의 표면개질

TiCl₄나 ZrO(SO₄)를 D.I Water에 용해시키고 이 용액에 silica 미소구를 교반시키면서 가하여 silica 미소구 입자표면에 TiCl₄나 ZrO(SO₄)를 침적시키고 이것을 수세, 건조, 소성의 공정으로 제조하였다. 이때 건조는 100 °C, 2시간동안 하였고 소성은 550 °C에서 4시간하여 silica 미소구 입자표면에 TiO₂나 ZrO₂ 상태로 표면코팅되게 하였다. 표면 개질된 분체의 자외선 차단 효과를 측정하였는데 각각의 분체를 0.3g, 글리세린을 360 g가하여 분산시켜 흡광 광도계로 250 ~ 550 nm 영역에서 측정하였다.

2.3 silica 미소구의 titanate와 silane 처리

titanate와 silane을 toluene에 용해시켜 교반중에 silica 구를 가하여 50 °C, 2시간 반응시키고 여과, 세정, 건조의 공정으로 제조하였다. 아래 표 1과 같이 사용된 titanate는 Kenrich Petro Chemicals의 KR-TTS(isopropyl triisostearoyl titanate)를 사용하였고, silane은 Shin-Etsu Chemicals의 KBM-603(N-β aminoethyl γ-amino propyl silane)을 사용하였다.

Table 1. Structures and chemical names of titanate and silane

Materials	Chemical Name	Trade Name	Structure
Titanate	Isopropyl triisostearoyl titanate	KR-TTS	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-O-Ti} \left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \right]_3 \end{array}$
Silane	N-β (aminoethyl) γ-aminotrimethoxy silane	KBM-603	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

silica 미소구와 titanate의 반응 메커니즘을 고찰하기 위해 반응시킨 후에 silica 미소구를 여과시키고 난 여액을 가스크로마토 그래피(Spectra Physics 7100)로서 분석하였다. 또한 반응이 완결된 뒤 silica 미소구 표면에 titanate나 silane이 결합되어 있는 표면상태를 FTIR(DIGILAB, FTS-40)의 diffuse refractor를 사용하여 측정하였고 silica 미소구의 열중량 분석(DuPont, TGA 1090)의 결과로서 처리된 titanate 정도를 측정하였다. 각 분체의 시료를 정제(pellet)로 만들고, 분산매를 물, toluene, liquid paraffin으로 하여 Surface Wettability Tester(AB Lorentzen & Wettre, Code 28)로서 접촉각을 측정하여 표면처리된 각 분체의 친유성, 친수성의 정도를 비교 검토하였다.⁷⁾

Ⅲ. 결과 및 고찰

3.1 실리카 미소구의 특성과 평균입경, 비표면적에 미치는 인자

액상 계면반응에 의한 실리카 미소구를 전자 현미경으로 관찰한 결과 그림 1에서 본 바와같이 입자는 완전한 구형이다. 입자를 에폭시 수지로 동결시킨뒤 마이크로 텀으로 절단하여 그 단면을 관찰한 그림 2에서 보면, 입자 내부에 빈 공간이 있는 중공임을 확인할 수 있다. 또한 실리카 미소구는 X선 회절 분석으로 그림 3과 같이, 결정구조를 가진 미세한 부분이 전체적으로 무질서한 배열을 가진 무정형 실리카임을 확인할 수 있다. 이러한 특성들을 화장료로서 응용할 때, 구형의 특성은 마찰력 저하로 화장시 사용감이 크게 증진되며, 다공성에 의한 통기성이 좋고, 중공의 특성은 가벼운 분체 입자를 얻을 수 있으며, 많은 silanol group에 의한 수분흡착으로 보습효과를 가져올 수 있다.⁸⁾



Fig. 1. Scanning electron microphotograph of silica spheres.

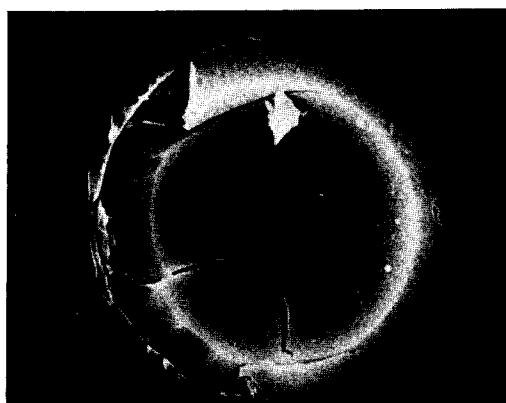


Fig. 2. Scanning electron microphotograph of silica spheres. (vacant hole)

그림 4에서 보면 계면활성제 농도의 증가에 따라 평균 입경은 감소함을 알 수 있다. 그림 5에서 sodium silicate 내의 $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ 몰비에 따라서는 거의 일정하다. 그림 6에서 W/O비 증가에 따라 평균입경은 감소함을 알 수 있다. 따라서 실리카 미소구의 입경은 계면활성제와 W/O비에 영향을 받으며 유화입자의 크기에 따라 결정된다고 볼 수 있다.

그림 4에서 실리카 미소구의 비표면적은 계면활성제 농도에 따라 거의 일정하고, 그림 5에서 $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비증가에 따라 비표면적은 감소하고, 그림 6에서 W/O비에 따라서는 거의 일정함을 알 수 있다.

이상의 결과로서 비표면적은 sodium silicate의 $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ 몰비에 따라 영향을 받으며, Na_2O 의 양이 많을수록 높은 비표면적을 갖는데, 이것은 Na_2O 가 많을수록 많은 기공(pore)을 형성하여 높은 비표면적을 가진다고 볼 수 있다.

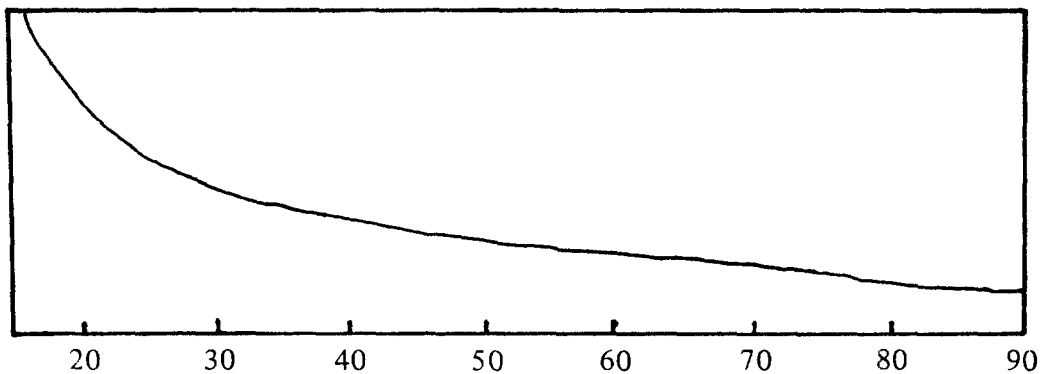


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of silica spheres. (amorphous)

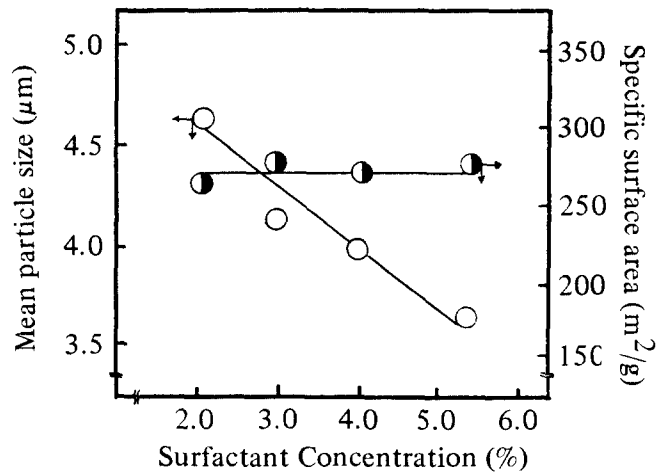


Fig. 4. The mean particle size and specific surface area with surfactant concentration.

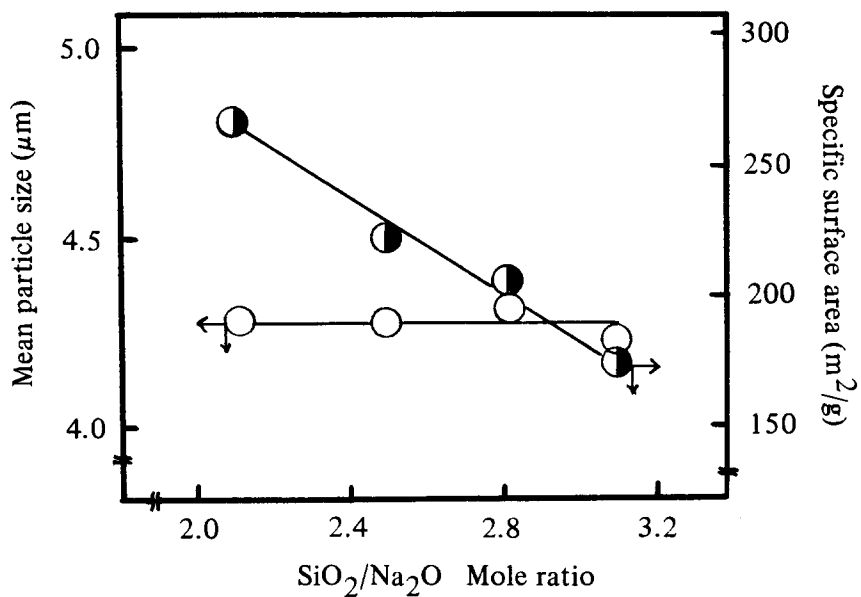


Fig. 5. The mean particle size and specific surface area with SiO₂/Na₂O mole ratio.

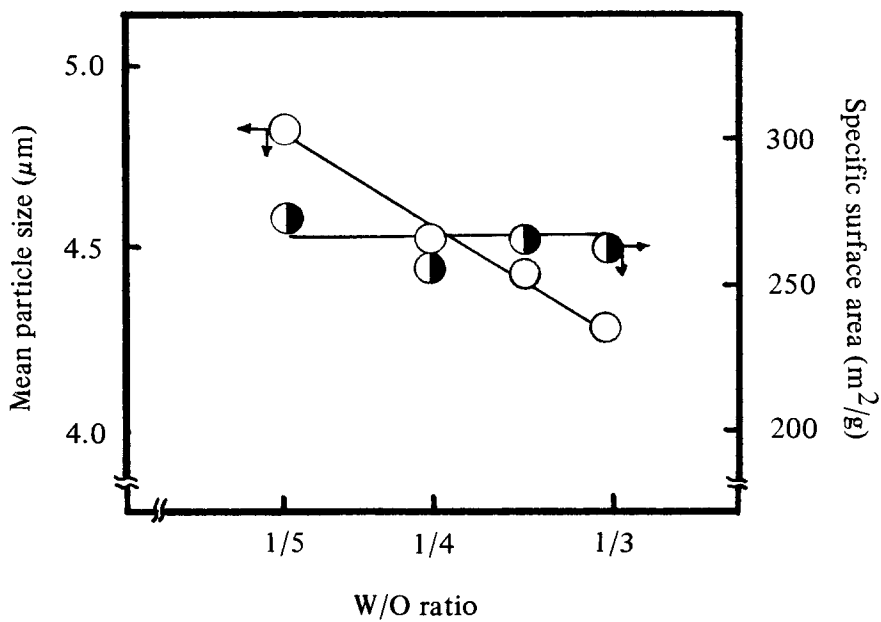


Fig. 6. The mean particle size and specific area with w/o ratio.

3.2 TiO₂, ZrO₂ 로 표면개질된 실리카 미소구의 특성과 자외선 차단효과

X선 회절분석으로 실리카 미소구와 표면개질된 표면의 결정구조를 확인하였다. 그림 3 과 같이 실리카 미소구는 무정형 실리카인데, TiO₂ 로 코팅시킬 경우 그림 7 과 같이 anatase형 결정구조를 가진 TiO₂ 로 표면에 코팅되어 있음을 알 수 있다. 또한 그림8과 같은 결정구조를 갖는 ZrO₂ 로 실리카 미소구 표면에 코팅되어 있음을 확인할 수 있다.

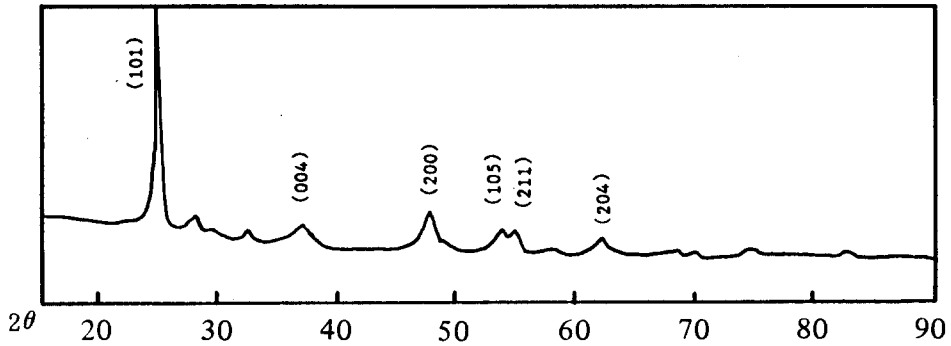


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of silica spheres coated with TiO₂ (anatase)

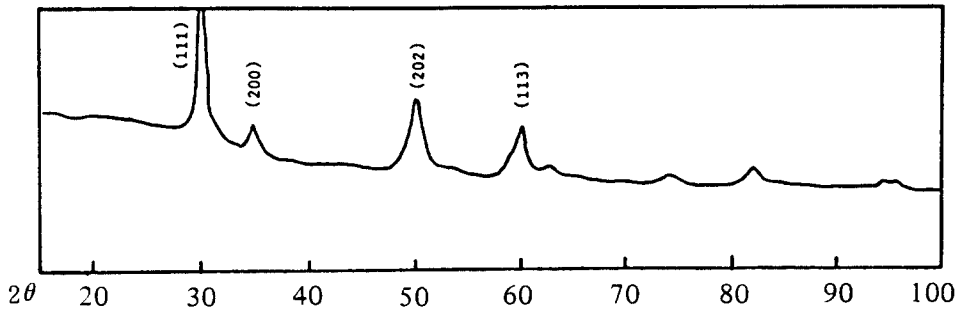


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of silica spheres coated with ZrO₂.

그림 9는 여러 분체의 자외선 차단효과를 측정된 결과이다. 실리카는 원래 굴절률이 1.55이므로 자외선 차단효과가 뒤떨어진다. 따라서 굴절률이 높은 TiO₂ 나 ZrO₂ 로 표면코팅시킬 경우에 그림 9에서 보는바와 같이 실리카 분체(A)보다는 TiO₂ (B), ZrO₂ (C)로 코팅된 실리카 미소구가 자외선 차단효과가 증진됨을 알 수 있다. 태양광선 중에서도 피부에 영향이 심한 중자외선 영역(280~320nm)에서도 마찬가지로 결과를 얻을 수 있었다.

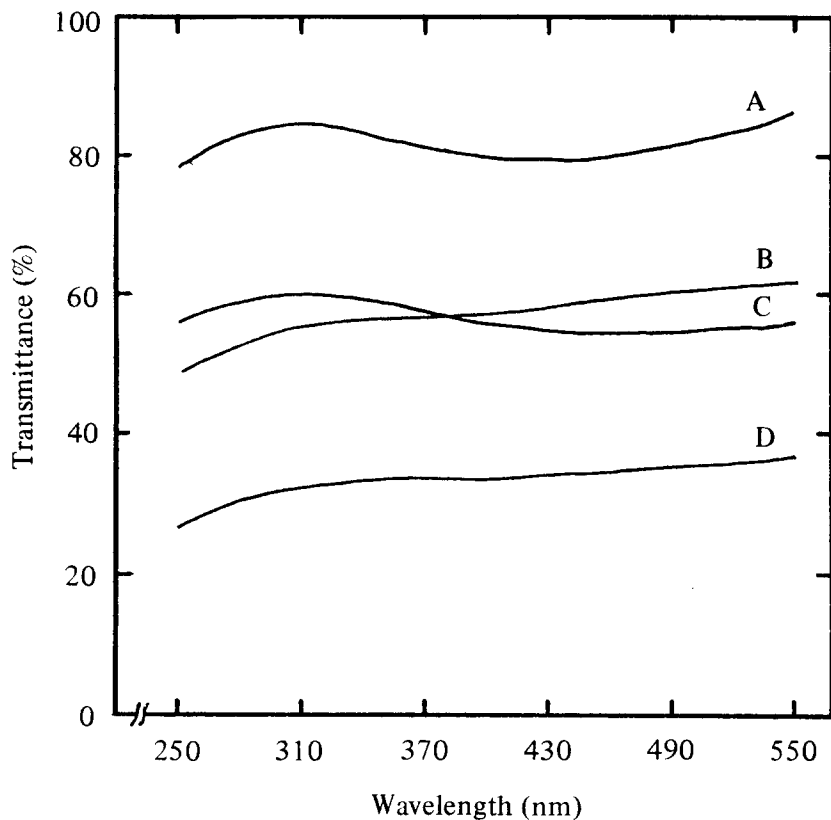


Fig. 9. Transmittance curves for various powders: (A), Silica spheres; (B), TiO_2 coated silica spheres; (C), ZrO_2 coated silica spheres; (D), TiO_2 contained silica spheres.

3.3 titanate 와 silane 처리의 반응 메카니즘과 친화성

titanate로 처리된 실리카 미소구의 전자현미경 사진을 그림 10에 나타내었는데 실리카 미소구 표면에 titanate가 균일하게 처리되어 있음을 확인할 수 있다. 실리카 미소구와 titanate를 반응시킨 후에 실리카 미소구를 여과시키고 난 여액을 가스크로마토그래피로서 분석한 결과를 그림 11에 나타내었다. 그 결과로부터 isopropyl alcohol, toluene, 미반응 titanate 등이 존재함을 알 수 있다. 이로써 실리카와 titanate가 반응하여 isopropyl alcohol이 생성되고 triisostearoyl titanate가 실리카 표면에 결합되어 있음을 알 수 있다. 이러한 결과를 뒷받침하기 위해 IR분석을 하였다.

그림 12, 그림 13에서 titanate와 silane 처리한 실리카 미소구의 IR분석 결과를 보

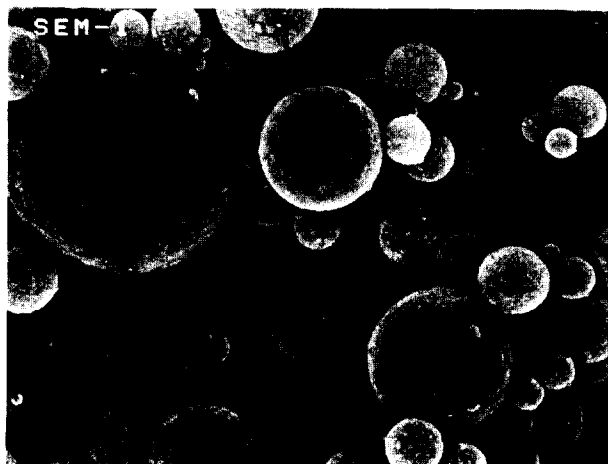


Fig. 10. Scanning electron microphotograph of silica spheres treated with titanate.

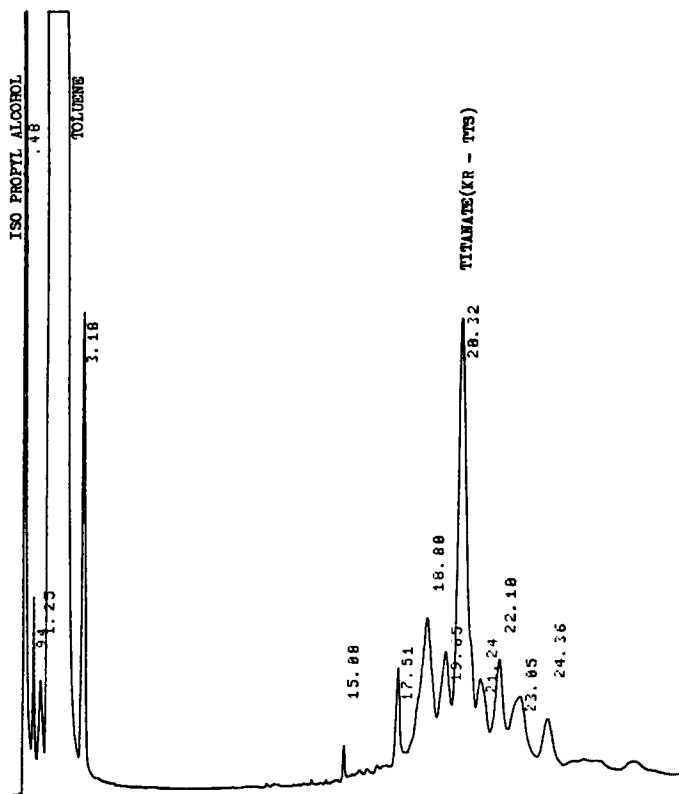


Fig. 11. GC chromatogram for mixtures after the reaction of silica and titanate.

여주고 있다. 그림 12의 A에서 $2800\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 부근의 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, 1736 cm^{-1} 의 $\text{C}=\text{O}$, 1458 cm^{-1} 의 $-\text{CH}_2-$, 1150 cm^{-1} 의 $\text{C}-\text{O}$, 1400 cm^{-1} 의 $-\text{CH}_3$ 를 가진 isopropyl-triisostearyl titanate를 B의 실리카 미소구에 표면처리한 경우에 그림 C에 나타난 바와같이 titanate가 실리카구 표면에 화학 결합되어 있음을 알 수 있다. 마찬가지로 그림 13의 A에서 $2800\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 에서의 $-\text{CH}_3$ 와 $-\text{CH}_2-$, 1600 cm^{-1} 의 $-\text{NH}-$, 1458 cm^{-1} 의 $-\text{CH}_2-$, $1050\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ 의 $\text{Si}-\text{O}$ 와 $\text{C}-\text{Si}$ 를 가진 N- β aminoethyl γ -aminopropyl trimethoxy silane을 B의 실리카 미소구 표면에 화학 결합되어 있음을 알 수 있다. 9), 10)

이상의 결과들로부터 titanate와 silane의 실리카와의 반응 메카니즘을 그림 14와 같이 나타낼 수 있다. 실리카 표면의 silanol group (SiOH)이 titanate와 silane과 반응하여 실리카 표면에 triisostearyl titanate와 N- β (aminoethyl) γ -aminopropyl silane이 화학결합 된다고 볼 수 있다. 그림 15의 실리카 미소구의 열중량분석 (TGA)결과와 그림 16의 titanate 처리된 실리카 미소구의 TGA결과를 비교함으로써 처리된 titanate 정도를 알 수 있다.

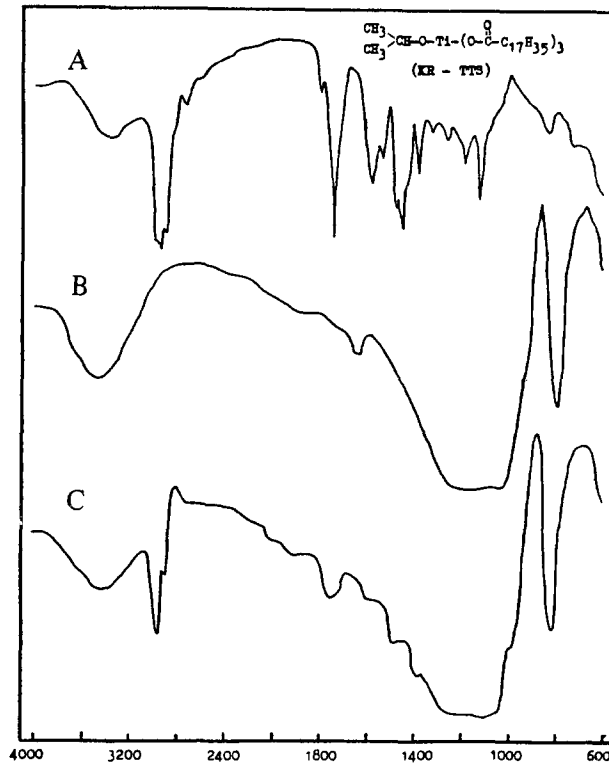


Fig. 12. IR spectra: A), KR-TTS; B), silica spheres; C), silica spheres treated with KR-TTS.

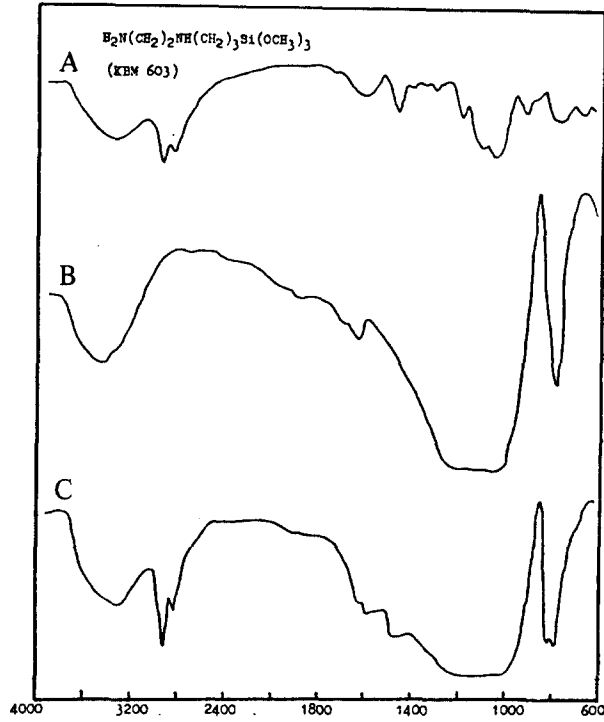


Fig. 13. IR spectra: A), KBM 603; B), silica spheres; C), silica spheres treated with KBM 603.

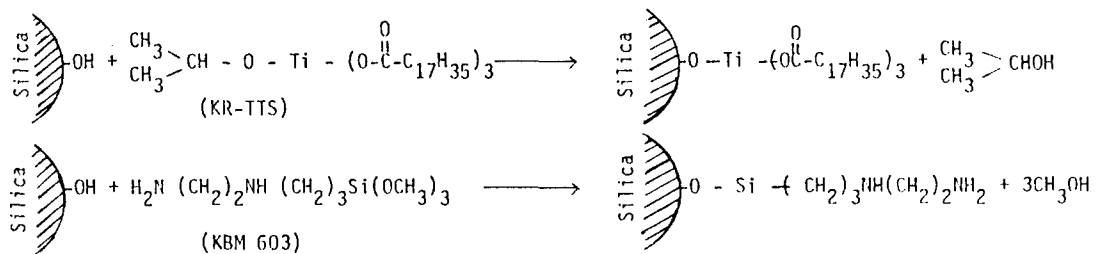


Fig. 14. Reaction mechanism of the surface modification of silica with titanate or silane.

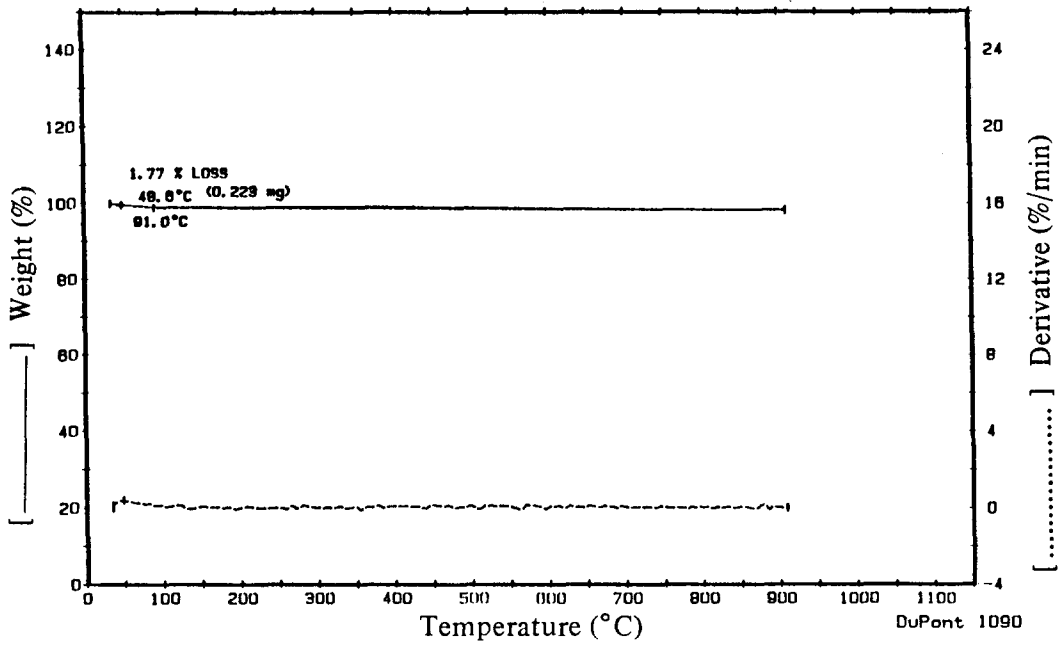


Fig. 15. TGA curve of silica spheres.

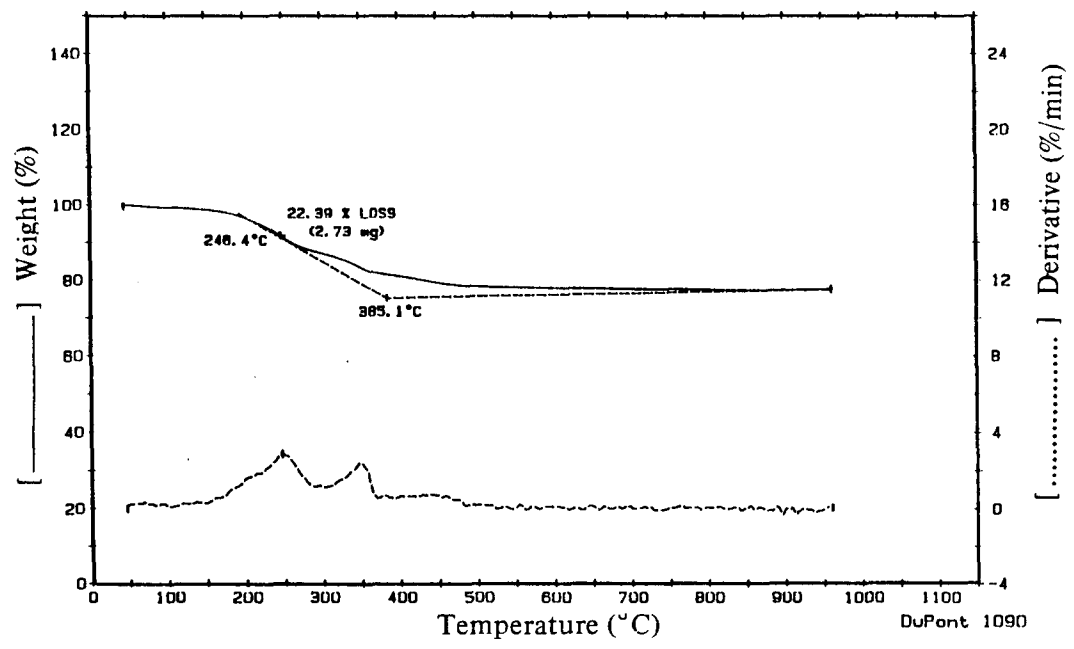


Fig. 16. TGA curve of silica spheres treated with titanate.

Table 2. Results of contact angles measured by tablet method.

Dispersion Medium Sample	Contact Angle (°)		
	Water	Toluene	Liquid Paraffin
Silica spheres (Untreated)	15	12	28
Silica spheres (Treated with Titanate)	106	15	17
Silica spheres (Treated with Silane)	83	14	10

각 분체의 친유성, 친수성의 정도를 각 시료로서 정제를 만들어 분산매를 물, toluene, liquid paraffin으로 접촉각을 측정하여 비교시킨 결과를 표 2에 나타내었다. 표에서 본 바와 같이 실리카 미소구는 원래 물이나 유상에 공히 친화성이 있음을 알 수 있고, 특히 titanate와 silane으로 처리하였을 경우에는 친유성의 정도가 크게 향상되어 화장료나 고분자 충전제로서 실리카 미소구를 사용할 경우에 친유성의 증가로 매우 유용하게 된다.¹¹⁾

IV. 결 론

1) 액상 계면반응에 의해 제조된 실리카 미소구는 구형, 중공, 다공성에 의한 높은 비표면적, silanol group에 의한 높은 반응성의 특성을 가지며 이것을 화장료에 응용할 경우에 기능성이 우수한 분체이다.

2) 액상 계면 반응법에 의해 실리카 미소구를 제조할 때 평균 입경은 계면활성제 농도와 W/O비에 따라 영향 받으며, 이는 실리카구 입자 크기는 유화입자 크기에 따라 결정된다는 것을 말해준다.

3) 실리카 미소구의 비표면적은 sodium silicate의 SiO₂ / Na₂O몰비에 따라 영향 받으며 Na₂O가 많을수록 실리카가 형성될 때 많은 기공을 형성하여 높은 비표면적을 가진다고 볼 수 있다.

4) 실리카 미소구 입자표면에 TiO₂와 ZrO₂로써 코팅할 경우에 자외선 차단효과가 크게 증진되어 화장료로서 우수하다.

5) 실리카 미소구는 수상이나 유상에 공히 친화성을 가지며, 특히 titanate와 silane으로서 실리카 미소구를 표면처리한 경우에 실리카 표면에 화학결합을 형성하고 친유성이 크게 증진된다.

참 고 문 헌

1. Anthony standen, ed., 'Encyclopedia of Chemical Technology', 2nd ed., Interscience, New York, P. 46 (1970).
2. R.K. Iler, "The Chemistry of Silica", Wiley Interscience, New York, 1970).
3. 桑原章郎, 小西宏明, 粉體工學會誌, 23(4), 262(1986)
4. 河合充夫, フレグランス ジョーナル, 80, 84(1986)
5. 柳正人, "色材研究發表會 講演要旨集", 色材協會, p.86(1986)
6. 近藤保, "マイワロカプセル", 日刊工業, (1970)
7. 早川宗八郎編, "粉體物性測定法", 朝倉書店(1973)
8. 吉岡 博, 日本 接着協會誌, 21(6), 252(1985)
9. 近藤精一, 表面, 24(4), 177(1986)
10. 堀口 博, "赤外吸光圖說總覽", 三共出版(1973)
11. 丁源凡, 高鍾星, 金昌奎, "春季學術發表會 論文抄錄", 韓國化學工學會, p.118(1987)

ABSTRACT

Silica spheres were prepared by interfacial reaction method. Factors influencing to the mean particle size and specific surface area of silica spheres were investigated. The experiment about the surface modification of silica spheres was carried out.

It was observed that silica spheres have characteristics of the spherical shape with the vacancy in the inner side, high surface area, and reaction tendency by many silanol group. The mean particle size of silica spheres is dependent on the surfactant concentration and W/O ratio. The specific surface area is influenced by $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ mole ratio in sodium silicate. Silica spheres coated with titanium dioxide or zirconium dioxide improve the UV protection effect. Titanate and silane coupling agent make chemical bond with silica surface and improve the organophile and the dispersibility of silica spheres.