

## W/O형 에멀전을 이용한 구형 실리카 입자의 특성제어(제1보)

- 교반속도에 따른 실리카 입자의 형태 및 입도 분석 -

박홍조<sup>†</sup> · 김상춘

<sup>†</sup>충주대학교 고분자 공학과

(주)보광화학 연구소

(2005년 6월 15일 접수 ; 2005년 10월 12일 채택)

## The Characteristic Control of Spherical Silica Particle Using by W/O Type Emulsion(I)

- The analysis of Particle shape and size distribution of  
silica as a function mixing speed -

Heung-Cho Park<sup>†</sup> · Sang-Chun Kim

<sup>†</sup>Department of Polymer Science & Engineering, Chungju National University,  
Chungju 380-702, Korea

Bo-Kwang Chemical Co., Ltd. Cheongju 363-820, Korea

(Received June 15, 2005 ; Accepted October 12, 2005)

**Abstract** : The W/O emulsion was formed by mixing hydrophobic nonion surfactants of span 80 and tween 60 with kerosine, and by adding sodium silicate aqueous solution. Precipitating the W/O emulsion by sodium bicarbonate resulted in spherical silica particles. Shape and size distribution of silica particles were observed. The particles were spherical and they have narrow size distribution. Particle sizes were 9.29, 7.39 and 5.73  $\mu\text{m}$  at homogenizer speed of 2500, 3000, and 3500 rpm, respectively. The particle size was decreased by increasing agitation speed due to the formation of emulsion droplet. At fixed agitation speed, absorbed paraffin oil weight were measured and the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  mole ratio effects on particle size were investigated. Particle size was decreased by increasing the mole ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ .

*Keywords: sodium metasilicate, W/O type emulsion, kerosine, silica,  
oil absorbing capacity.*

---

<sup>†</sup> 주저자 (e-mail: hcpark@chungju.ac.kr)

### 1. 서론

규산산화물로 일컬어지는 실리카 입자는 세라믹, 식품, 화장품, 전자부품, 페인트 산업에서 중요한 소재로 널리 사용되고 있다. 콜로이드 단위의 실리카 입자는 다양한 화학공정에 의해 제조될 수 있는데, 특히 에멀전을 이용한 구형 실리카 입자의 제조 방법은 많은 연구의 대상이 되어 왔다[1~5]. 또한 제조된 실리카 입자의 기본적인 물성은 입자의 모양이나 입자의 크기, 순도 등에 의해 크게 변화하며 이러한 물성의 차이에 따라 사용 분야가 달라진다[6,7].

T. Jesionowski[1]는 규산나트륨 수용액으로 실리카 입자를 제조함에 있어서 계면활성제로 oxyethylenated *p*-nonylphenol계와 침전제로 염산과 황산을 사용한 다수의 연구 결과를 보고 하였는데, 그중 글리세린 용액을 침전 과정에 첨가하여 실리카 표면의 실란기를 부분적으로 차폐시켜 실리카의 친수성을 감소시키고, 근적외선 측정을 통하여 실리카 표면이 친수성에서 친유성으로 변화된다는 사실을 확인하였다. 그리고 실란 키퍼링제를 사용하여 실리카 표면을 수식하고 ethylene glycol 내에서 무수산화물(CO<sub>2</sub>)로 규산나트륨 용액의 침전에 의해 실리카를 제조하는 방법도 보고 하였으며, 이 경우 실리카는 친수-친유성을 동시에 나타내는 것으로 알려져 있다.

단분산 실리카 입자를 합성하는데 있어서 기질로 tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 사용한 연구도 다수 보고 되어있는데[4,8,9], Park[4]등은 에멀전상에 TEOS를 투입시킴으로서, TEOS 분자가 오일 연속상을 지나 계면활성제의 계면을 통해 수상의 액적내로 침투하여 가수분해 및 축합반응이 진행되는 sol-gel법으로 실리카 입

자를 제조하였다.

한편 이외에도 기질로 규산나트륨을 이용한 실리카의 제조법이 다양하게 연구되고 있는데, 에멀전에 의한 구형 실리카 입자의 제조는 계면활성제와 침전제가 중요한 변수로 작용하는 것으로 밝혀져 있다[10~15]. 특히 규산나트륨 수용액에 계면활성제를 혼합시켜 얻어진 W/O형 에멀전을 황산암모늄 수용액과 반응시키면 수화 실리카 다공질 구형입자가 생성되며, 반응과정에서 규산나트륨 수용액 중에 여러 가지 분체를 분산시킨 현탁액을 이용하여 반응시킴으로서 실리카 막 마이크로캡슐을 제조할 수도 있다[16].

본 연구는 다양한 실리카 입자의 제조방법 중 규산나트륨 용액과 kerosine을 교반하여 혼합시키고, 유화제로 솔비탄계 비이온성 계면활성제 2종을 선택하여 W/O 에멀전을 제조하고 중탄산나트륨과 반응시켜 구형 실리카 입자를 제조한 후, W/O 몰비 및 교반 속도의 변화가 구형 실리카의 입자형태 및 분포, 흡유율등의 입자 특성에 미치는 영향을 검토하고자 한다.

### 2. 실험

#### 2.1. 시약

실리카를 제조하기 위하여 SiO<sub>2</sub> 함량에 따른 규산나트륨 용액(소오다 유리; Na<sub>2</sub>O · xSiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O; SiO<sub>2</sub> 함량 34, 28, 23%, 제일규산소다 공업사, 국산) 3종을 사용하였으며, 이들의 조성은 Table 1과 같다. 침전제로는 중탄산 암모늄(삼전순약공업, 국산)을 사용하였고, HCl(동양화학공업주식회사, 국산)로 중화하였다. 에멀전을 제조하기 위하여 유기상으로 kerosine을 사용하였고, 계면활성제는 sorbitan oleate(span 80,

Table 1. The Composition of Sodium Silicates

| Sodium Silicate | Chemical Name             | Molecular Formula                      | SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O Mole ratio | Contents of SiO <sub>2</sub> |
|-----------------|---------------------------|--|--|------------------------------|
| No. 2           | Tetrasodium pentasilicate | 2Na <sub>2</sub> O · 5SiO <sub>2</sub> | 2.5  | 34 %                         |
| No. 3           | Disodium trisilicate      | Na <sub>2</sub> O · 3SiO <sub>2</sub>  | 3  | 28 %                         |
| No. 4           | Disodium tetrasilicate    | Na <sub>2</sub> O · 4SiO <sub>2</sub>  | 4  | 23 %                         |

Uniqema Co., USA), polysorbate 60(tween 60, Uniqema Co., USA)을 사용하였다. 흡유율을 측정하기 위하여 paraffin oil(삼진화학, 국산)을 사용하였고, 물은 2차 증류수를 사용하였다.

## 2.2. 실험기기

W/O형 에멀전 제조에 사용된 homogenizer는 T. K. Homomixer(Tokushu kika Co., Japan)이고, 교반기의 rpm은 2000~4000범위에서 교반하였다. 실리카 입자의 크기와 형태는 주사 전자현미경(FE-SEM, JSM6700F, JEOL Co., Japan)을 이용하였고, 실리카 입자의 입도 분석은 Masterizer 2000(Malvern Co., UK) 입도 분석기로 측정하였다.

## 2.3. 실험방법

Anhydrosorbitol계 비이온 계면활성제인 span 80과 tween 60을 각각 1.0 g/l, 0.3 g/l 농도로 사용하여 kerosine 0.1L와 혼합 후, 소정 농도의 규산나트륨 수용액을 가하고 homogenizer로 2000~4000rpm 범위에서 10분간 유화시켜 W/O형 에멀전을 제조하였다. 그 후 중탄산 암모늄 수용액 적정량을 일정속도로 첨가하면서 교반시켜 구형 실리카 입자를 제조한 다음, 70°C로 가온하고 1시간 동안 교반시키고 냉각한 후 원심분리기를 이용하여 용매층, 물층, 침전층으로 분리한다. 침전된 실리카 입자를 분리하여 정제수내에서 염산으로 중화하고, 물과 에탄올로 2~3회 세척하여 여과한다. 여과된 침전물을 110°C 오븐에서 하룻밤 건조하여 시료를 얻었다.

제조된 실리카 입자의 paraffin oil에 의한 흡유율은 다음의 방법으로 결정하였다. 일정량의 실리카를 유리판에 올려놓고 paraffin oil을 소량씩 적하하여 충분히 섞어주는 조작을 반복한다. 단단한 putty 모양의 덩어리가 되어 나선형으로 감겨질 정도인 시점을 종말점으로 하여 흡유량을 결정하였다.

제조한 실리카 구형입자의 형태는 주사 전자현미경으로 관찰하고, 입자의 분포 경향은 입도 분석기로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

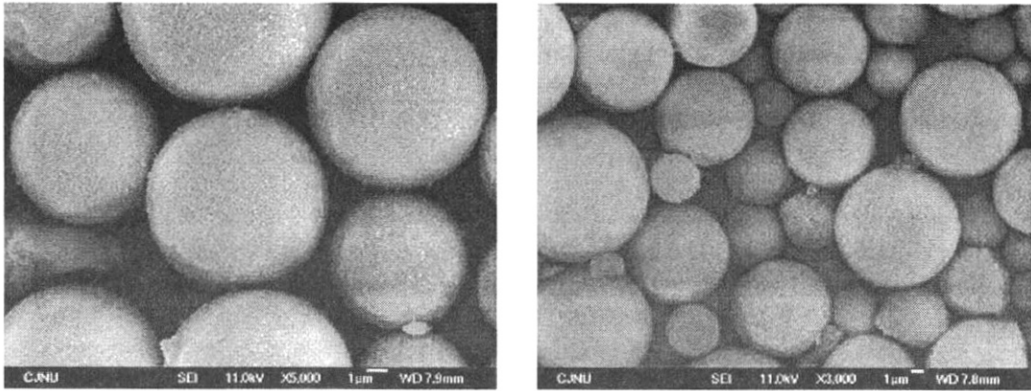
### 3.1. 에멀전에 의한 구형 실리카 입자의 제조

규산나트륨으로 에멀전 방법을 이용하여 실리카 입자를 제조할 경우 일반적으로 입자의 형태는 구형으로 만들어지고, 입자의 크기는 에멀전의 W/O비에 의존하는 경향이 있으며[16], 특히 마이크로 에멀전법[3]에 의해 소오다 유리 용액으로 실리카 미립자를 제조할 때, 실리카 미립자의 평균 입경과 형상은 소오다 유리 용액의 농도, 물과 오일의 몰비, 물과 계면활성제와의 몰비, 교반속도 등에 영향을 받는다. 그리고 Nagahara등[16]의 연구에서는 W/O 몰비의 변화, 즉 유상 분율이 증가함에 따라 생성되는 실리카의 입자경이 증가하는 결과가 나타났는데, 이는 W/O 에멀전에서 수상보다 유상의 양이 증가할 경우 에멀전 액적의 크기가 커지고 안정해지기 때문이다.

친유성 비이온 계면활성제인 span 80과 tween 60을 사용하여 에멀전을 제조할 경우, 계면활성제의 양이 증가할수록 입자의 크기가 작아지며 그 결과 일정 농도 이상을 첨가하면 실리카 입자의 크기가 증가하고, 입도 분포가 불규칙한 것으로 나타났다[4]. 친수성 계면활성제의 경우 보조 계면활성제를 사용하면 연속상인 오일 계면에는 친유성 계면활성제가, 수상 액적 내부에는 친수성 계면활성제가 존재하여 에멀전을 안정화시킨다[17].

이와 같은 관점에서 본 연구는 유화제의 종류, 농도, 규산나트륨 수용액의 농도 및 kerosine의 농도를 일정하게 유지하면서 교반속도에 대한 실리카 입자의 형상과 분포에 관하여 검토하였다. 규산나트륨 수용액과 kerosine의 최적 비율을 정하여 그 값을 고정시키고 homogenizer의 교반속도를 변화시키면서 W/O형 에멀전을 이용한 구상 실리카를 제조하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

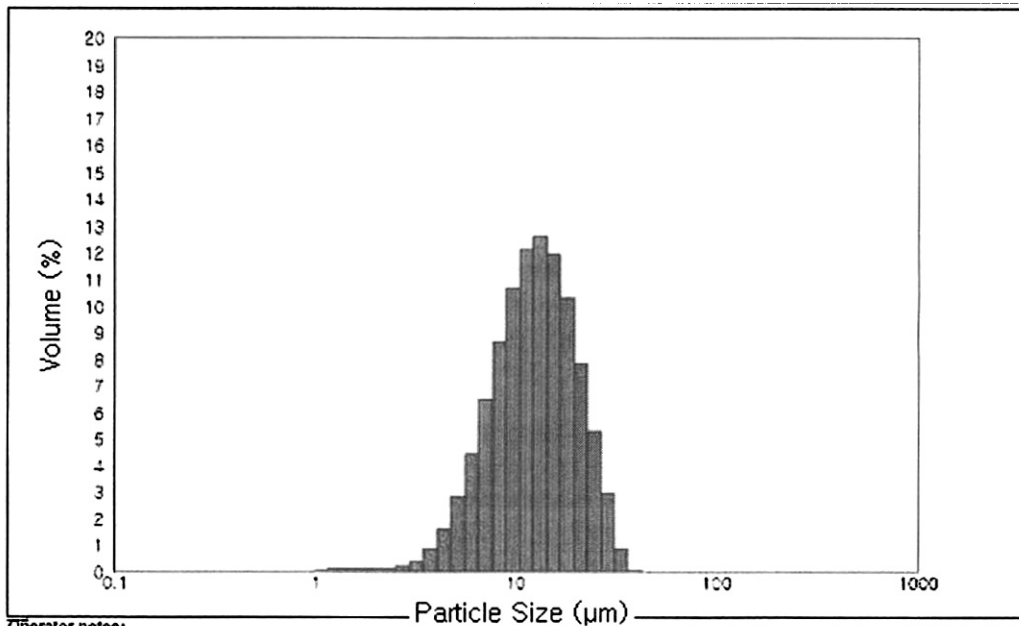
규산나트륨 수용액과 kerosine에 비이온 계면활성제 span 80과 tween 60을 각각 1.0 g/l 및 0.3 g/l 농도로 첨가하여 반응기의 교반속도를 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 rpm으로 변화시키면서 에멀전을 제조하여 실리카 입자를 형성시킨 결과, 교반속도 조절에 따른 실리카 입자의 형태와 크기 변화는 Fig.1 ~ Fig.5와 같다. 유화에 적합한 일정 속도 2500~3500rpm 영역에서는 Fig.2 ~ Fig.4의 SEM 측정 결과에서 나타난 바와 같이 실리카 입자의 형태가 균일한 구형으로 형성됨을 관찰할 수 있는데 이 영역의 교반속도가 안정한 에멀전 액적 형성 및



(a) FE-SEM photograph of spherical silica.

Mean Diameters: D-(10%)=5,884 µm D-(50%)=13,553 µm D-(99%)= 31,648 µm

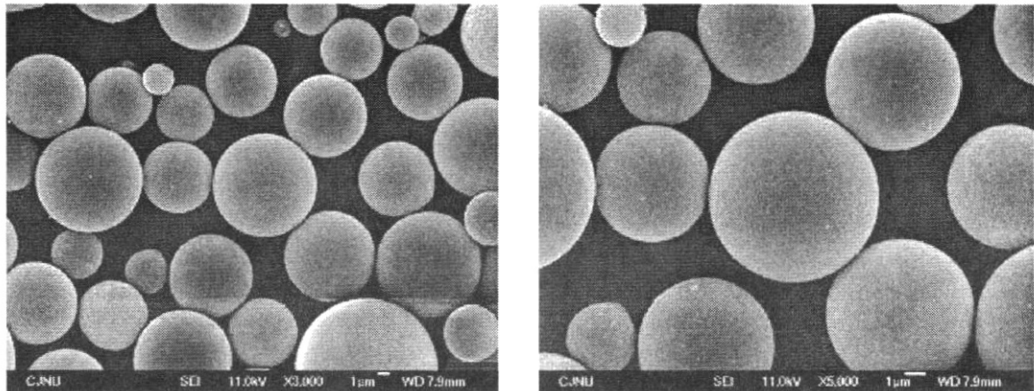
| Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% |
|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| 1,000     | 0.00       | 4,108     | 0.28       | 16,876    | 98.29      | 69,328    | 100.00     | 284,804   | 100.00     |
| 1,170     | 0.00       | 4,806     | 1.57       | 19,745    | 99.87      | 81,113    | 100.00     | 333,217   | 100.00     |
| 1,369     | 0.00       | 5,623     | 5.42       | 23,101    | 100.00     | 94,901    | 100.00     | 389,860   | 100.00     |
| 1,602     | 0.00       | 6,579     | 13.72      | 27,028    | 100.00     | 111,034   | 100.00     | 456,132   | 100.00     |
| 1,874     | 0.00       | 7,698     | 27.55      | 31,623    | 100.00     | 129,908   | 100.00     | 533,670   | 100.00     |
| 2,192     | 0.00       | 9,006     | 45.98      | 36,998    | 100.00     | 151,991   | 100.00     | 624,388   | 100.00     |
| 2,565     | 0.00       | 10,537    | 65.66      | 43,288    | 100.00     | 177,828   | 100.00     | 730,527   | 100.00     |
| 3,001     | 0.00       | 12,328    | 82.28      | 50,646    | 100.00     | 208,057   | 100.00     | 854,709   | 100.00     |
| 3,511     | 0.02       | 14,424    | 93.12      | 59,255    | 100.00     | 243,424   | 100.00     | 1000,000  | 100.00     |



Operator notes:

(b) Particle size distribution of spherical silica.

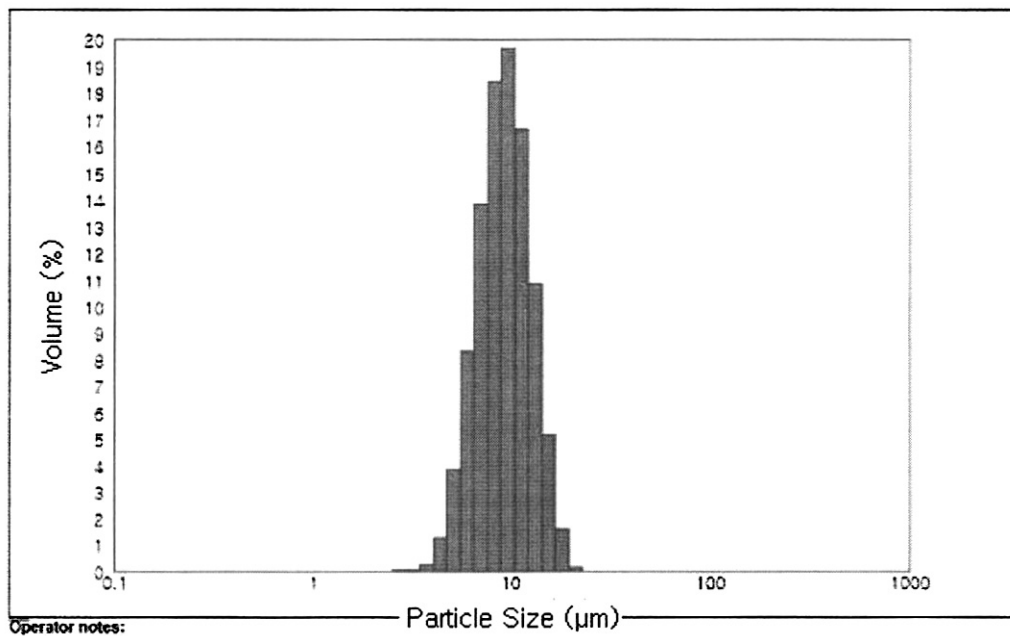
Fig. 1. FE-SEM photographs and particle size distribution of spherical silica particles prepared at mixing speed of 2000rpm.



(a) FE-SEM photographs of spherical silica.

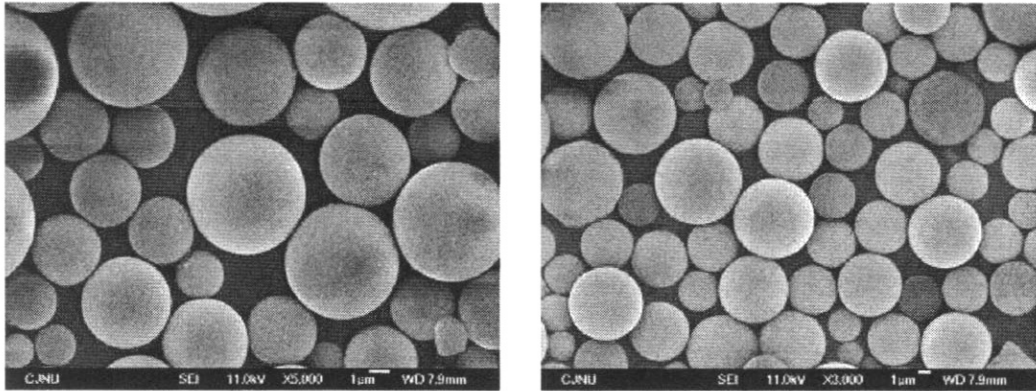
Mean Diameters: D-(10%)=6.026 µm D-(50%)=9.297 µm D-(99%)= 13.643 µm

| Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% |
|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| 1,000     | 0.00       | 4,108     | 3.42       | 16,876    | 63.19      | 69,328    | 99.45      | 284,804   | 100.00     |
| 1,170     | 0.00       | 4,806     | 5.61       | 19,745    | 71.79      | 81,113    | 99.82      | 333,217   | 100.00     |
| 1,369     | 0.08       | 5,623     | 8.84       | 23,101    | 79.21      | 94,901    | 99.99      | 389,860   | 100.00     |
| 1,602     | 0.20       | 6,579     | 13.34      | 27,028    | 85.27      | 111,034   | 100.00     | 456,132   | 100.00     |
| 1,874     | 0.34       | 7,698     | 19.21      | 31,623    | 89.98      | 129,908   | 100.00     | 533,670   | 100.00     |
| 2,192     | 0.51       | 9,006     | 26.46      | 36,998    | 93.48      | 151,991   | 100.00     | 624,388   | 100.00     |
| 2,565     | 0.76       | 10,537    | 34.91      | 43,288    | 95.97      | 177,828   | 100.00     | 730,527   | 100.00     |
| 3,001     | 1.22       | 12,328    | 44.20      | 50,646    | 97.67      | 208,057   | 100.00     | 854,709   | 100.00     |
| 3,511     | 2.04       | 14,424    | 53.82      | 59,255    | 98.78      | 243,424   | 100.00     | 1000,000  | 100.00     |



(b) Particle size distribution of spherical silica.

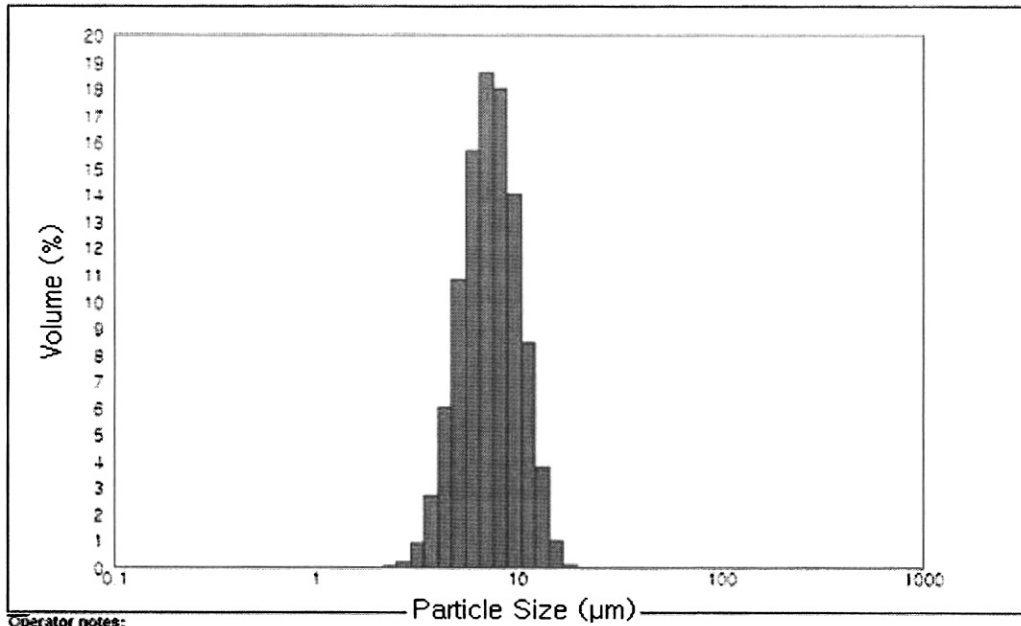
Fig. 2. FE-SEM photographs and particle size distribution of spherical silica particles prepared at mixing speed of 2500rpm.



(a) FE-SEM photographs of spherical silica.

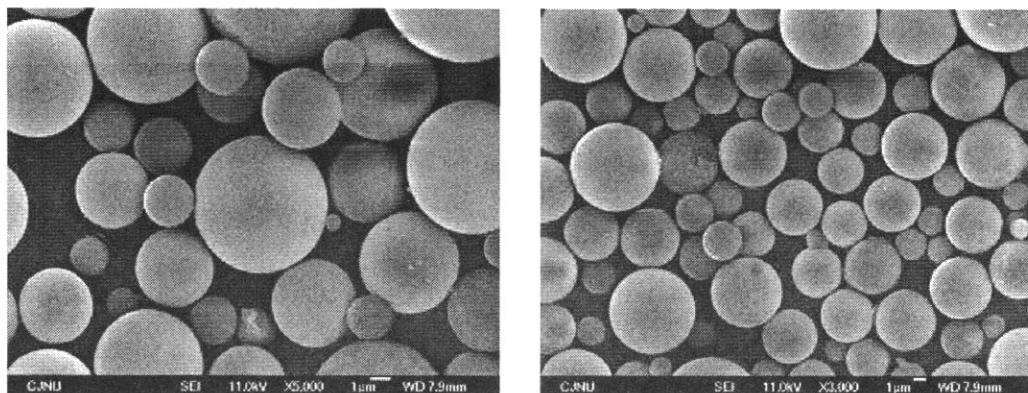
Mean Diameters: D-(10%)=4.929 µm D-(50%)=7.399 µm D-(99%)= 11.067 µm

| Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% |
|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| 1.000     | 0.00       | 4.108     | 3.73       | 16.876    | 99.94      | 69.328    | 100.00     | 284.804   | 100.00     |
| 1.170     | 0.00       | 4.806     | 9.75       | 19.745    | 100.00     | 81.113    | 100.00     | 333.217   | 100.00     |
| 1.369     | 0.00       | 5.623     | 20.55      | 23.101    | 100.00     | 94.901    | 100.00     | 389.860   | 100.00     |
| 1.602     | 0.00       | 6.579     | 36.20      | 27.028    | 100.00     | 111.034   | 100.00     | 456.132   | 100.00     |
| 1.874     | 0.00       | 7.698     | 54.77      | 31.623    | 100.00     | 129.908   | 100.00     | 533.670   | 100.00     |
| 2.192     | 0.00       | 9.006     | 72.76      | 36.998    | 100.00     | 151.991   | 100.00     | 624.388   | 100.00     |
| 2.565     | 0.01       | 10.537    | 86.76      | 43.288    | 100.00     | 177.828   | 100.00     | 730.527   | 100.00     |
| 3.001     | 0.19       | 12.328    | 95.20      | 50.646    | 100.00     | 208.057   | 100.00     | 854.709   | 100.00     |
| 3.511     | 1.07       | 14.424    | 98.93      | 59.255    | 100.00     | 243.424   | 100.00     | 1000.000  | 100.00     |



(b) Particle size distribution of spherical silica.

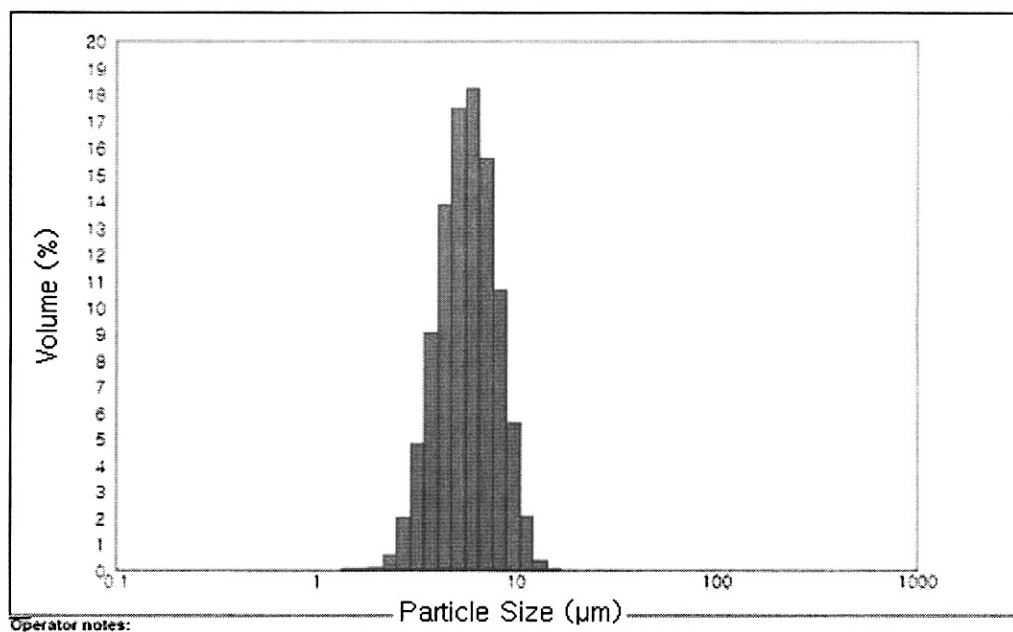
Fig. 3. FE-SEM photographs and particle size distribution of spherical silica particles prepared at mixing speed of 3000rpm.



a) FE-SEM photographs of spherical silica.

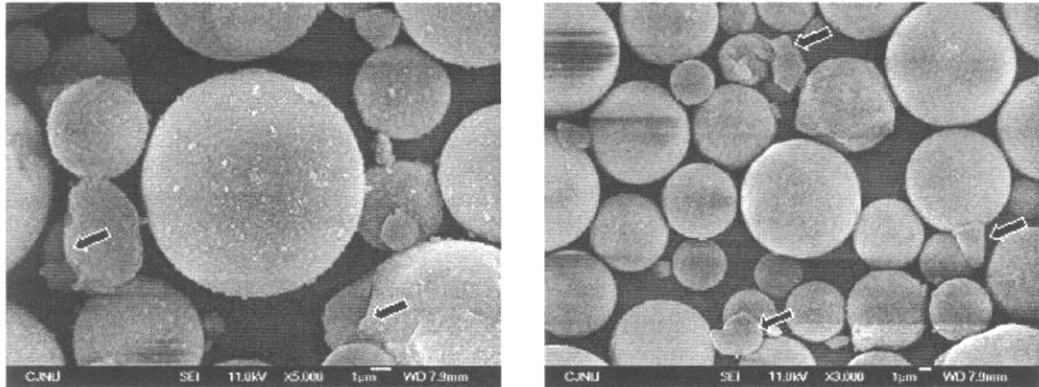
Mean Diameters: D-(10%)=3.712 µm D-(50%)=5.738 µm D-(99%)=8.677 µm

| Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% |
|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| 1.000     | 0.00       | 4.108     | 16.36      | 16.876    | 100.00     | 69.328    | 100.00     | 284.804   | 100.00     |
| 1.170     | 0.00       | 4.806     | 30.16      | 19.745    | 100.00     | 81.113    | 100.00     | 333.217   | 100.00     |
| 1.369     | 0.00       | 5.623     | 47.62      | 23.101    | 100.00     | 94.901    | 100.00     | 389.860   | 100.00     |
| 1.602     | 0.00       | 6.579     | 65.84      | 27.028    | 100.00     | 111.034   | 100.00     | 456.132   | 100.00     |
| 1.874     | 0.00       | 7.698     | 81.40      | 31.623    | 100.00     | 129.908   | 100.00     | 533.670   | 100.00     |
| 2.192     | 0.09       | 9.006     | 92.04      | 36.998    | 100.00     | 151.991   | 100.00     | 624.388   | 100.00     |
| 2.565     | 0.64       | 10.537    | 97.62      | 43.288    | 100.00     | 177.828   | 100.00     | 730.527   | 100.00     |
| 3.001     | 2.60       | 12.328    | 99.67      | 50.646    | 100.00     | 208.057   | 100.00     | 854.709   | 100.00     |
| 3.511     | 7.36       | 14.424    | 1000.00    | 59.255    | 100.00     | 243.424   | 100.00     | 1000.000  | 100.00     |



(b) Particle size distribution of spherical silica.

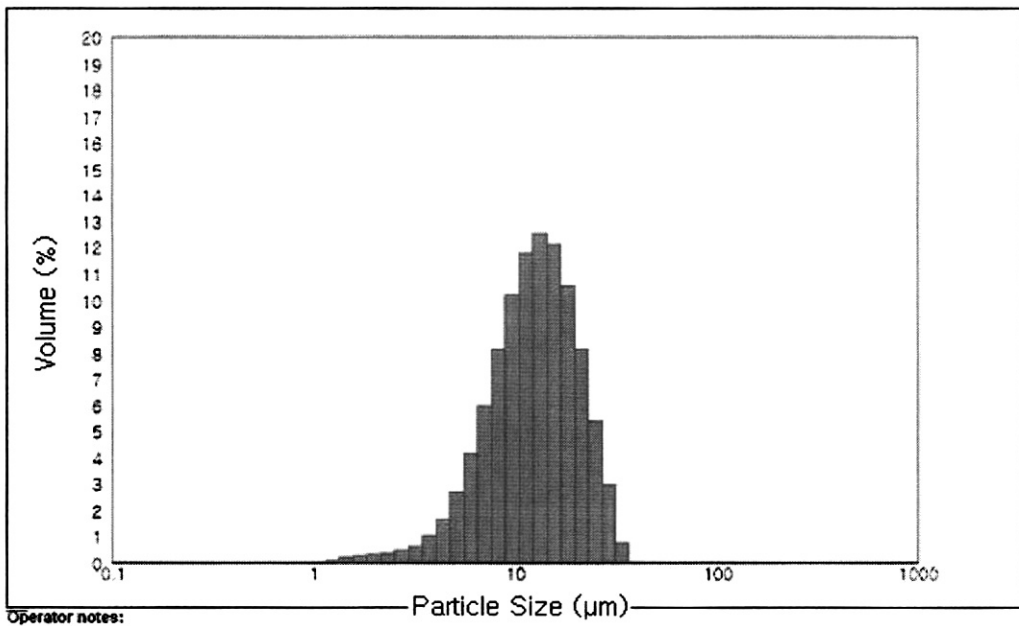
Fig. 4. FE-SEM photographs and particle size distribution of spherical silica particles prepared at mixing speed of 3500rpm.



(a) FE-SEM photograph of spherical silica.

Mean Diameters: D-(10%)=5.065 µm D-(50%)=13.497 µm D-(99%)= 25.543 µm

| Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% | Size (µm) | Vol Under% |
|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| 1.000     | 0.00       | 4.108     | 6.69       | 16.876    | 65.55      | 69.328    | 100.00     | 284.804   | 100.00     |
| 1.170     | 0.00       | 4.806     | 9.08       | 19.745    | 76.10      | 81.113    | 100.00     | 333.217   | 100.00     |
| 1.369     | 0.04       | 5.623     | 12.07      | 23.101    | 85.24      | 94.901    | 100.00     | 389.860   | 100.00     |
| 1.602     | 0.19       | 6.579     | 15.86      | 27.028    | 92.25      | 111.034   | 100.00     | 456.132   | 100.00     |
| 1.874     | 0.55       | 7.698     | 20.74      | 31.623    | 96.89      | 129.908   | 100.00     | 533.670   | 100.00     |
| 2.192     | 1.14       | 9.006     | 26.97      | 36.998    | 99.45      | 151.991   | 100.00     | 624.388   | 100.00     |
| 2.565     | 2.02       | 10.537    | 34.74      | 43.288    | 99.97      | 177.828   | 100.00     | 730.527   | 100.00     |
| 3.001     | 3.22       | 12.328    | 44.06      | 50.646    | 100.00     | 208.057   | 100.00     | 854.709   | 100.00     |
| 3.511     | 4.77       | 14.424    | 54.55      | 59.255    | 100.00     | 243.424   | 100.00     | 1000.000  | 100.00     |



(b) Particle size distribution of spherical silica.

Fig. 5. FE-SEM photographs and particle size distribution of spherical silica particles prepared at mixing speed of 4000rpm.



구형 실리카 입자 제조에 가장 적합한 범위라는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 교반속도가 증가함에 따라 에멀전 형성시 생성되는 마이셀의 크기가 작아짐으로써 실리카 입자의 크기가 작아지는 것으로 예상된다. 따라서 교반속도의 변화로 입자 크기 조절이 가능함을 알 수 있었다. 그러나 Fig.1에서와 같이 2000rpm에서는 유화 입자를 형성하기에는 교반속도가 너무 약하여 구형 입자가 제대로 형성되지 않고 불규칙한 형태의 생성물을 만들었으며, Fig.5의 4000rpm에서는 유화를 위한 교반속도가 너무 강하여 생성된 실리카 입자가 파괴되는 경향을 나타내었다.

한편 Fig.1 ~ Fig.5의 각각의 입도 분포도에서 볼 수 있듯이 진구형 실리카 입자가 형성된 2500, 3000, 3500rpm에서의 평균 입자경은 각각 9.29, 7.39, 5.73 $\mu$ m로 나타났으며, 그 입자분포 상태 또한 좁은 영역에 걸쳐 양호한 결과를 얻었다. 따라서 교반속도가 입자 크기에 영향을 미치는 중요한 인자라는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 W/O 에멀전의 제조시 교반속도의 일정범위 내에서 그 속도가 증가할수록 보다 미세한 유화입자가 만들어지고 이로부터 형성되는 구형 실리카 입자의 크기 또한 상대적으로 작아지기 때문인 것으로 고려된다. 그러나 Fig.1과 Fig.5에서의 입자 분포도에서 구형 유화 입자가 제대로 형성되지 않은 2000, 4000rpm의 교반속도로 얻어진 실리카 입자는 상대적으로 넓은 영역에 걸쳐 불규칙하게 분포되어 있었으며, 특히 4000rpm의 너무 높은 속도에서는 Fig. 5의 SEM 사진에서 관찰되었던 파괴된 입자의 미세한 파편들에 의해 분포 경향이 왼쪽 영역으로 치우친 결과가 나타났다.

**3.2. 구형 실리카 입자의 흡유율 측정 결과**

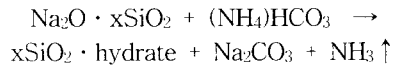
각 조건으로 제조한 다공성 구상 실리카 입자들에 대한 paraffin oil의 흡유율을 측정하여 다음 식으로 흡유량(%)을 계산하였고, 그 결과를 Table 2와 Fig. 6에 나타내었다.

$$G = H/S \times 100$$

G : 흡유량, H : paraffin oil의 양(ml),  
S : 시료의 질량(g)

본 실험에 사용된 SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 몰비에 따른 규산나트륨 3종의 흡유량은 같은 교반속도에서는

SiO<sub>2</sub>의 몰비가 증가할수록 감소하는 경향을 보였는데, 그 이유는 실리카 구형 입자의 생성과정 중에 Na<sub>2</sub>O 부분이 빠져나가면서 SiO<sub>2</sub> 성분만 남게 되어 실리카 구형입자를 형성하게 되는데, 그 메카니즘은 다음 식으로 나타낼 수 있다.



위 식에 의하여 Na<sub>2</sub>O가 이탈한 부분은 공극으로 되기 때문에 SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 몰비가 높은, 즉 SiO<sub>2</sub> 함유량이 많은 규산나트륨을 원료로 하여 제조된 입자는 공극 면적이 작아지고 그에 따라 단위질량당 비표면적도 작아지기 때문인 것으로 판단된다.

이는 계면반응법으로 제조된 실리카 입자의 표면 수산기의 수는 제조 조건에 의해 달라지고 입자의 표면적 및 크기에 의존한다는 사실을 질소가스 흡착량으로부터의 BET 측정법과 수증기 흡착등온선으로 비표면적을 측정하여 밝힌 연구[16]와 잘 일치하는 결과를 보인다.

Table 2. Paraffin Oil Absorbing Capacity (ml/g) of Silica according to SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O Mole fraction and Mixing speed

| Sodium Silicate | Absorbing Capacity of paraffine oil |         |         |
|-----------------|-------------------------------------|---------|---------|
|                 | Mixing speed 2500rpm                | 3000rpm | 3500rpm |
| No.2            | 176                                 | 182     | 188     |
| No.3            | 145                                 | 150     | 153     |
| No.4            | 112                                 | 118     | 125     |

Fig. 6은 교반속도에 따른 실리카 입자의 흡유량 측정결과 및 입자크기 변화를 나타낸 것이다. 이는 앞서 검토하였던 Fig 2~4의 입자 형태 및 입도분포도에서 확인된 바와 같이 교반속도가 증가하면서 입자의 크기가 작아지고 비표면적이 증가하므로 그 결과 흡유량이 커진다는 것을 알 수 있었다.

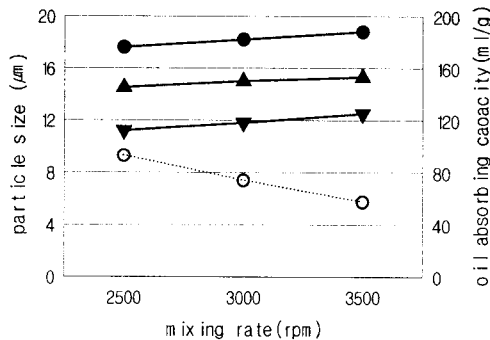


Fig. 6. Comparison of particle size and oil absorbing capacity of spherical silica particles prepared at mixing speed of 2500, 3000, 3500rpm.

- : Particle size
- : Oil absorbing capacity of No.2 sodium silicate
- ▲ : Oil absorbing capacity of No.3 sodium silicate
- ▼ : Oil absorbing capacity of No.4 sodium silicate

#### 4. 결 론

규산나트륨 수용액과 kerosine의 농도를 고정시킨 다음, 비이온 계면활성제를 첨가시키고 교반속도를 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 rpm으로 변화시켜 구형의 실리카 입자를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전자현미경 관찰 결과 2500, 3000, 3500rpm 영역에서는 실리카 입자의 형태가 균일한 구형을 나타내었고, 교반속도가 증가할수록 입자의 크기가 작아짐을 관찰할 수 있었다. 교반속도가 2000rpm에서는 균일한 실리카 입자가 형성되지 않았고, 4000rpm에서는 형성된 유화입자가 충돌에 의해 파괴된 사실을 확인할 수 있었다.

2. 입도분석 결과 진구형 실리카 입자가 형성된 2500, 3000, 3500rpm에서 평균 입자경은 각각 9.29, 7.39, 5.73 $\mu$ m로 나타났다. 교반속도가 증가할수록 미세한 유화입자가 형성되어 보다

작은 구형 실리카 입자를 생성함을 알 수 있었다.

3. SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O 몰비에 따른 규산나트륨 3종의 흡유량을 측정된 결과 같은 교반속도에서는 SiO<sub>2</sub>의 몰비가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다.

#### 참고문헌

1. T. Jesionowski, Characterization of silicas precipitated from solution of sodium metasilicate and hydrochloric acid in emulsion medium, *Powder Tech.*, 127, 56 (2002). T. Jesionowski, Preparation of colloidal silica from sodium metasilicate solution and sulphuric acid in emulsion medium, *Colloids and Surfaces*, 19, 153 (2001). T. Jesionowski and A. Krysztafkiewicz, Preparation of hydrophilic/hydrophobic silica particles, *Colloids and Surfaces*, 207, 49 (2002). T. Jesionowski and A. Krysztafkiewicz, Properties of highly silicas precipitated in an organic medium, *J. Dispersion Sci., Tech.*, 20(6), 1609 (1999).
2. D. G. Kang, K. D. Kim, and H.T.Kim, Silica nanoparticles prepared by W/O microemulsion method at acid/base conditions, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 11(5), 500 (2000).
3. M. S. Kim, S. I. Seok, B. Y. Ahn, T. S. Suh, and S. M. Koo, Preparation of hollow silica microspheres by W/O Emulsion processes, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 13(2), 151 (2002).
4. J. H. Park, S. C. Chung, C. Oh, S. I. Shin, S. S. Im, and S. G. Oh, Preparation and size control of spherical silica particles using W/O emulsion, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 13(6), 502 (2002).
5. M. H. Lee, S. K. Moon, and S. Y. Bae, Preparation of silica particles encapsulating retinol using O/W/O multiple emulsions, *J. of Coll. and*

- Interface Sci.*, **240**(1), 83 (2001).
6. B. R. Yoo and I. N. Jung, Recent progress in the direct synthesis of new starting materials for silicone, *Prospect. Ind. Chem.*, **2**(4), 11 (1999).
  7. B. R. Midmore, Synergy between silica and polyoxyethylene surfactants in the formation of O/W emulsions, *Colloids and Surfaces*, **145**, 133 (1998).
  8. Bhatia RB, Brinker CJ, Gupta AK, and Singh AK, Aqueous sol-gel process for protein encapsulation, *Chemistry of Materials*, **12**(8), 2434 (2000).
  9. Einarsrud MA and Nilsen E, *J. of Non-Crystalline Solids*, **226**(1), 2 (1998).
  10. Newalkar BL and Komarneni S., Control over microporosity of ordered microporous-mesoporous silica SBA-15 framework under microwave hydrothermal conditions: Effect of salt addition, *Chem. of Mater.*, **13**(12), 4573 (2001).
  11. Knoblich B. and Gerber T., The arrangement of fractal clusters dependent on the pH value in silica gels from sodium silicate solutions, *J. of Non-Crys. Solids*, **296**(1-2), 81 (2001).
  12. Yuan XL. and Cormack AN., Local structures of MD-modeled vitreous silica and sodium silicate glasses, *J. of Non-Cry. Solids*, **283**(1-3), 69 (2001).
  13. Tosheva L., Valtchev V., and Sterte J., Amorphous very high surface area silica macrostructures, *J. of Mater. Chem.*, **10**(10), 2330 (2000).
  14. Sierra L., and Guth JL., Synthesis of mesoporous silica with tunable pore size from sodium silicate solutions and a polyethylene oxide surfactant, *Micro. and Meso. Mater.*, **27**(2-3), 243 (1999).
  15. Buining PA., Lizmarzan LM., and Philipse AP., A simple preparation of small, smooth silica spheres in a seed alcocol for stober synthesis, *J. of Coll. and Inter. Sci.*, **179**(1), 415 (1996).
  16. 中原佳子, 田中裕子, シリカ球形微粒子の粒子境・細孔量の制御, *色材*, **61**, 488 (1988).  
中原佳子, 顔料の無機質壁マイクロカプセル, *色材*, **59**, 543 (1986).
  17. M. J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", p.304, John Wiley and Sons, Inc., New York (1989).