

에어로졸 반응기를 이용한 기상에서의 Polyurea 미립자의 제조

김성익 · 김선근

중앙대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 2월 24일 접수, 1993년 7월 30일 채택)

Preparation of Polyurea Fine Particles Using Aerosol Reactor

Sung Ik Kim and Sun-Geon Kim

Department of Chemical Engineering, Chung Ang University
(Received 24 February 1993; accepted 30 July 1993)

요 약

구형의 단분산 polyurea 고분자 입자를 에어로졸상에서 중합하여 만들었다. 단량체인 toluene diisocyanate, 또는 hexamethylene diisocyanate를 증발-응축시켜 미세한 액방울을 만든 다음 이를 ethylene diamine 증기와 반응시켰다. NaCl 입자로 된 seed를 사용하여 불균일 핵생성을 시키면 입자의 크기가 더욱 고르게 되고 입자의 크기를 줄일 수 있었다. 제조된 입자의 크기는 단량체의 증발관 온도에 따라 커지고 운반기체의 유량이 감소하면 약간 커졌다. 재증발관을 사용하면 입자의 크기가 더욱 단분산되었으며 입자의 형태는 입자크기가 작을수록, 입자내 확산속도에 비해 반응속도가 늦을수록 안이 차고 표면이 매끄러워졌다. 중합때와 같은 방법으로 titanium tetraethoxide 액방울을 이용하여 이 입자를 적시고 이를 수증기와 반응시킴으로써 표면을 TiO₂로 코팅하여 복합입자의 제조를 시도하였다. 또 이 방법을 polyamide 입자의 제조에까지 응용하여 그 범용성을 보였다.

Abstract—Spherical polymer particles with narrow size distribution have been prepared by aerosol-phase polymerization. The polyurea particles were prepared by the reaction of TDI (toluene-2,4-diisocyanate) or HDI (hexamethylene diisocyanate) droplets with EDA (ethylene diamine) vapor. The use of seed (NaCl) nuclei helped the polymer particles smaller in size and made the size distribution of the particles narrower. The particle size increased substantially with boiler temperature and decreased slightly with increasing the carrier gas flow rate. Increase in reboiler temperature improved the monodispersity of the particle size. Sphericity and surface smoothness of the particles were improved by decreasing particle size and controlling the reaction rates. The coating of TiO₂ on the surface of the prepared polymer particles was carried out by condensing Ti(Oet)₄ on the particle surface and subsequently reacting the liquid film with water vapor. The reaction system was also applied to prepare polyamide particles successfully.

1. 서 론

단분산된 미립자의 제조는 오랫동안 콜로이드 과학자들의 학문적인 관심에 의해 연구되어 왔다[1]. 그러나, 오늘날 미립자를 이용하는 모든 산업, 즉 제약, 화장품,

도료, 세라믹 및 각종 필러산업 등에서 단분산 입자에 대한 필요성이 새삼 강조되고 있다. 현재 산업 기술의 고도화에 발 맞추어 분체의 이용 추세도 단분산화 뿐만 아니라 미립화, 복합재료화를 지향하는 고기능성 미분체 (또는 미립자, fine particles)의 제조와 응용에 박차를

가하고 있다[2].

과거에는 많은 경우 단분산 입자의 제조는 방법에 있어서 물리화학적인 이해가 거의 없이 숙련된 사람들의 축적된 경험에 의해 제조되어 왔다[3]. 현재 알려진 단분산된 유기, 무기 미립자를 생산하기 위한 발달된 제조 방법에는 기상에서 화학반응에 의한 방법, 증발-응축법, orifice를 이용한 응축법, 액상에서 수열법, 결정화법, alkoxide법 등이 있으나 성과가 경우에 따라 다르고 응집 등의 문제로 일반화시키기는 어렵다[2].

본 연구에서 추진한 에어로졸 반응기에서의 미립자 제조 방법은 종래의 증발-응축법과 액방울(liquid droplet)반응을 결합하여 Matijević 등이 고안한 아이디어이다[4-6]. 이는 우선 흐르는 운반기체내에서 단량체(혹은 전구체)를 증발시키고 이를 냉각 응축시켜 단량체액의 미세방울로 만든 다음, 여기서 얻은 미세 액방울을 단독 또는 기상 반응물질과 중합반응시켜 고체상의 미립자를 얻는 기술을 말한다. 이 방법은 기존의 유화 및 현탁 중합의 개념[7]과 비슷하나 단량체의 분산상(dispersed phase)를 기상에서 얻는다는 점에서 다르다. 고분자 미립자 제조와 관련하여 본 방법은 증발 과정이 포함되기 때문에 출발물질은 별도로 순도를 높일 필요가 없고 계면활성제나 용매 등이 없이 입자를 제조할 수 있다.

본 연구의 목적은 실험장치를 제작하여 제조된 고분자 미립자(polyurea)의 평균입도 조절, 단분산화, 입자형상의 제어에 대한 공정조건을 찾고, 고분자 미립자의 표면을 무기산화물(TiO_2)로 코팅을 시도하며, 또 이러한 반응기를 이용하여 다른 고분자 미립자를 제조할 수 있는 가능성을 제시하려는데 있다.

2. 이 론

일반적으로 buildup(growth)방법에 의한 입자의 제조에는 증기가 응축할 수 있는 핵이 존재하여야 하며 이 핵이 증기나 외부 핵이나에 따라 균일 핵생성(homogeneous nucleation)과 불균일 핵생성(heterogeneous nucleation)으로 구별된다[8]. 생성된 핵에는 증기 분자가 하나씩 들쭉 충돌하여 입자로 성장하는 응축과정, 또는 입자와 입자의 충돌에서 기인하여 입자의 성장을 이루는 응집과정에 의하여 성장한다. 입자 성장의 주요 인자로는 입자의 수, 입자의 평균크기, 입도의 분산도, 입자의 형태 등을 들 수 있다. 일반적으로 단분산된 입자로 성장시키는 것이 목적일 때는 브라운 응집을 최대한 억제시킬 필요가 있다[9]. 그러나 일반적으로 seed를 사용한 불균일 핵생성-증발-응축법에서는 응집이 핵생성이나 응축에 비하여 매우 작게 일어나는 것으로 알려져

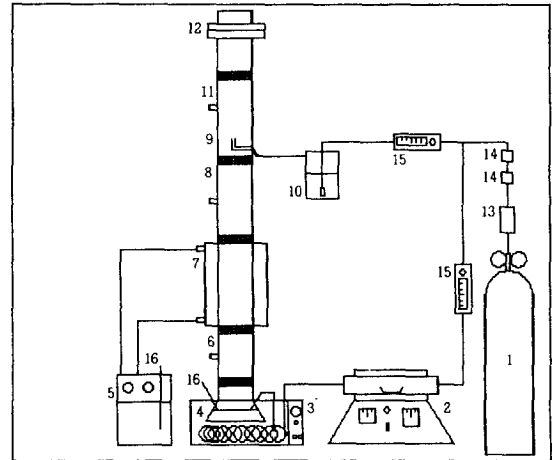


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus used to produce polyurea particles.

- | | |
|---------------------------|-------------------|
| 1. N_2 gas cylinder | 9. Mixing zone |
| 2. Furnace | 10. EDA reservoir |
| 3. Water bath | 11. Reaction tube |
| 4. Boiler | 12. Filter |
| 5. Circulation water bath | 13. Dryer |
| 6. Condenser I | 14. Air-filters |
| 7. Reboiler | 15. Flow meters |
| 8. Condenser II | 16. Thermocouple |

있으므로[10] 응집의 효과는 무시할 수 있다.

3. 실 험

본 연구를 위한 실험장치는 단일입자를 제조하기 위한 장치와 이 입자들을 연속으로 복합화하는 장치로 구성되어 있다(Fig. 1, 2).

3-1. 단일입자 제조 장치

단일입자를 제조하기 위한 장치는 외부핵 발생장치, 단량체를 증발시키기 위한 증발장치, 응축-재증발관, mixing zone 및 반응관, 포집관, 기타 부속장치로 구성되어 있다. 그리고 각 장치의 내부는 열전쌍(thermocouple)이 연결되어 있어 수시로 온도를 측정할 수 있게 하였다.

외부핵 발생 장치는 전기로($0-1200^\circ C$), mullite 튜브(내경 42 mm, 두께 4 mm, 길이 560 mm), vicor boat로 구성된다. Vicor boat속에 매회 NaCl을 2g 넣고 이를 일부 증발시켰다. 증발된 NaCl 증기는 곧 운반기체의 냉각에 따라 응축되어 이후에 외부핵으로 작용한다.

증발관(250 ml 삼구플라스크)은 항온조에서 가열되며 이 속에 단량체액인 toluene diisocyanate(TDI) 또는 hexamethylene diisocyanate(HDI)이 들어 있다. 이 액

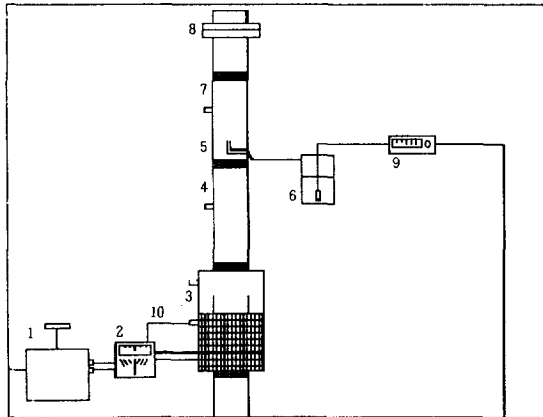


Fig. 2. Schematic diagram of the apparatus used to produce coated particles.

- | | |
|---------------------------|-------------------------------|
| 1. Slidax | 6. H ₂ O reservoir |
| 2. Temperature controller | 7. Reaction tuber |
| 3. Boiler | 8. Filter |
| 4. Condenser | 9. Flow meter |
| 5. Mixing zone | 10. Thermocouple |

에 전기로에서 온(균일 핵생성때는 직접 공급) 운반기체를 다공질 관이나 다공질 돌을 써서 bubbling시켜 단량체 증기를 얻는다. 운반기체로 질소(N₂, 99.9999%)를 실리카 겔과 공기 여과기(2개)를 통과시킨 것을 사용하였다.

증발관에서 증발되어 나온 증기는 제 1 응축관에서 일단 액방울이 되었다가 재증발관과 제 2 응축관을 통과하여 다시 증발, 응축하여 단분산된 액방울이 된다. 제 1 응축관과 제 2 응축관 길이는 각각 150 mm, 300 mm이고, 내경은 21.5 mm로 하였다. 재증발관은 2중관 열교환기를 사용하였는데 안쪽의 관의 직경은 21.5 mm이고 바깥쪽의 관의 직경은 31.5 mm, 길이는 300 mm였다. 원환(annulus)부분에는 물로서 순환시켜서 재증발관 온도(20-90°C)를 일정하게 유지하였다. 각각의 응축관 온도는 실온(20-25°C)으로 유지하였다.

반응관은 mixing zone과 ethylene diamine(EDA) 저장용기 및 반응 튜브로 구성되어 있고 각 부분 온도는 실온(20-25°C)으로 유지하였다. 반응관의 길이를 300-500 mm까지 조절하여 완전반응을 위한 충분한 반응시간을 가질 수 있도록 하였다. EDA 저장용기에는 40-100 cc/min의 속도로 운반기체를 유입, bubbling하여 EDA 증기를 발생시키고 제 2 응축관에서 오는 단량체 에어로졸과 mixing zone에서 혼합한다. Mixing zone은 EDA의 외부 도입형(a)과 내부 도입형(b)의 두 가지를 만들어 사용하였는데 형태를 Fig. 3에 나타내었다.

생성된 입자 포집을 위해 포집관과 pore size 0.22

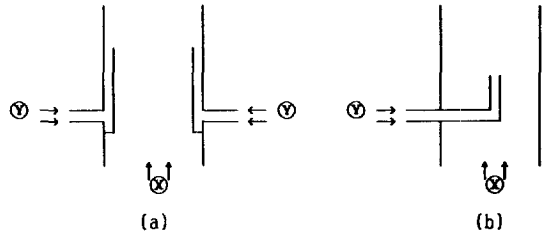


Fig. 3. Schematic diagram of each mixing zone for reaction.

⊗: monomer aerosol, ⊙: EDA vapor

μm의 membrane 필터지(Nuclepore Co., Model: MF MEMB 37 mm)를 사용하여 포집하여 이 필터지를 직접 SEM 관찰에 이용하였다.

3-2. 복합입자 제조 장치

복합입자 제조 장치는 단일입자 제조 장치에 연결되어 있다. 증발관은 이중관으로 안쪽관은 내경이 21.5 mm, 길이가 100 mm이고 바깥쪽 관은 내경이 46.5 mm, 길이가 170 mm이다. 증발되는 titanium tetraethoxide [Ti(Oet)₄]는 아래에서 오는 polyurea입자 흐름과 함께 응축관으로 들어간다. 증발관의 온도(80-120°C)는 가열 밴드(길이 1 m, 넓이 30 mm)를 사용하여 조절하였다. 응축관은 단일입자 제조의 응축관과 같다. 여기에서 Ti(Oet)₄증기는 이미 만들어진 고체 상태의 polyurea 입자의 표면에 응축하여 액막이 형성된다. 반응관의 경우 단일입자 제조와 같지만 EDA 대신에 증류수(H₂O)를 저장용기에 넣었다. H₂O 도입은 내부 도입형을 사용하였다. 입자 포집은 단일입자의 경우와 같다.

3-3. 실험방법

본 실험에서 사용한 TDI, HDI, Ti(Oet)₄, sebacyl chloride, isophthaloyl chloride는 증발-응축과정을 통하여 액방울이 생기고 EDA는 증발시키기 때문에 별도로 순도를 높일 필요가 없었다.

본 실험에서 시약들의 증기압은 입자 생성에 중요한 인자이기 때문에 기존의 자료를 이용하여 Antoine식(1)로 구하였고, 이 식에서 시약의 고유 상수값들은 Table 1을 통하여 나타내었다.

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T+C} \quad (1)$$

여기서,

P^{sat} : vapor pressure(mmHg)

A, B, C: constants of reagent

T: absolute temperature(K)

Table 1. Constants A, B, and C of each reagent in Antoine equation

Reagent Constant	HDI	TDI	EDA	Ti(Oet) ₄	Sebacoyl chloride	Isophthaloyl chloride	H ₂ O	NaCl
A	20.3	19.5	8.8	22.9	54.4	36.7	16.4	18.2
B	7617.6	6408.9	324.3	6347.0	36867.8	27112.5	2781.2	19065.6
C	28.6	-27.7	-243.6	-117.4	403.8	351.1	-88.0	-91.9

이다.

3-3-1. 단일입자

본 실험의 공정변수는 전기로 온도, 증발관 온도, 제 증발관 온도, 단량체 증발관으로 유입되는 운반기체 유량, EDA 저장용기로 유입되는 운반기체 유량, 제 2 응축관 길이로 정하였고 이들 변화에 따른 생성된 입자의 크기 및 크기 분포, 그리고 입자형상(반응도, 표면형태)에 중점을 두고 관찰하였다.

3-3-2. 복합입자

복합입자 제조의 주요 공정변수는 많은 예비실험을 통하여 Ti(Oet)₄가 들어있는 증발관 온도, 그리고 HDI 증발관 온도로 정하였고, 각 공정변수에 따른 코팅여부를 중점적으로 살펴보았다.

3-4. 분석방법

완전 반응 여부는 IR을 통하여 조사하였다. 시료는 포집된 입자를 과량의 KBr 분말과 혼합하여 약 5분간 분쇄한 미분말의 혼합물을 압착하여 투명한 원반(disk)을 만들어 FT-IR spectrometer(Nicolet Co., Model: MX-S)를 사용하여 측정하였다.

포집된 필터지의 일부분을 잘라 낸 다음 gold 코팅하여 SEM(Scanning Electron Microscope, SR-50 ISI ABT, Japan)을 통하여 입자 크기 및 크기분포, 그리고 입자 형상을 관찰하였다. 입자 크기는 SEM 사진에 나타난 입자들(50-100개)의 직경(diameter)을 재어 평균한 수치이다.

TEM[Transmission electron microscope, JEM 200-CX, (JEOL사)] 사진은 필터지에 받은 입자를 끊어내어 아세톤이 들어 있는 vial병에 넣어 희석시켜 그 미량을 탄소와 폼버 처리된 TEM 격자(grid) 위에 떨어뜨려 건조시키거나, 직접 필터지를 TEM 격자 위에 얹고 살며시 눌러 시료를 만들었다. 이는 복합입자의 관찰에 이용하였다.

ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)를 통하여 원 입자의 표면에 TiO₂가 막을 형성하는지를 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 단일입자 제조 실험

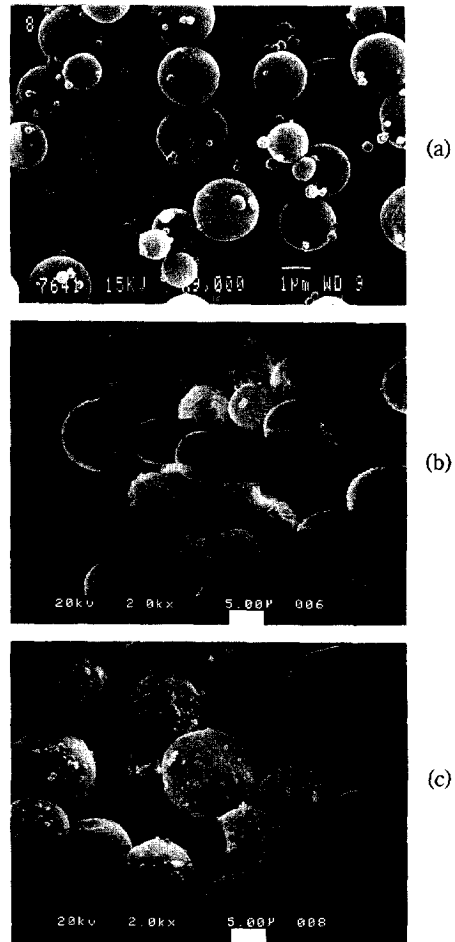


Fig. 4. Scanning electron micrographs(SEM) of polyurea particles obtained from the reaction(toluene-2,4-diisocyanate droplets+ ethylenediamine vapor) in the absence of NaCl nuclei.

- (a) Temperatures: boiler 40°C ; reboiler 45°C
Carrier gas flow rates: through boiler 900 cc/min; with EDA 40 cc/min
- (b) Temperatures: boiler 50°C ; reboiler 20°C
Carrier gas flow rates: through boiler 1500 cc/min; with EDA 40 cc/min
- (c) Temperatures: boiler 80°C ; reboiler 50°C
Carrier gas flow rates: through boiler 1000 cc/min; with EDA 40 cc/min

Table 2. Conditions for the generation of polyurea particles from TDI and EDA by the aerosol procedure

Sample ^a	Boiler temperature (°C)	Reboiler temperature (°C)	Flow rate		Particle description
			Boiler section (cc/min)	EDA section (cc/min)	
1	40	45	900	40	Spheres(5 μm) ^b , smooth surface
2	40	45	1500	40	Spheres(2.5 μm), smooth surface
3	40	45	1800	40	Spheres(1.5 μm), smooth surface
4	50	20	1500	40	Incompletely reacted particles(10 μm), rough surface
5	50	45	900	40	Incompletely reacted particles(3-5 μm)
6	60	70	500	40	Incompletely reacted particles(3-8 μm), rough surface
7	60	70	900	40	
8	60	70	1500	40	
9	80	50	500	40	Incompletely reacted particles(10 μm), rough surface
10	80	50	900	40	
11	80	85	900	40	Incompletely reacted particles(5-10 μm), rough surface

^aSamples 1-11 were produced in the absence of NaCl seed.

^bParticle diameters estimated from SEM micrographs.

단일입자 제조는 균일 핵생성과 불균일 핵생성에 의한 입자제조로 나누어 행하였다. 그 실험결과를 살펴보면 다음과 같다.

4-1-1. 균일 핵생성에 의한 입자 생성

Fig. 4는 균일 핵생성으로 얻어진 입자들의 대표적 SEM 사진들이다. Fig. 4(a)는 증발관 온도가 낮을 때 얻어진 입자들의 SEM 사진으로 표면이 매끄럽고 속이 팍한 구형을 하고 있는 반면, 복합분산된(polydisperse) 입자 크기분포를 하고 있다. Fig. 4(b), (c)는 증발관 온도가 높고 재증발관 온도가 낮을 때의 대표적인 것으로 표면이 거칠고 속이 빈(hallow) 구형에서 벗어난 형상을 보여준다. 균일 핵생성에 의한 입자 제조때의 주요 공정변수들의 변화에 따른 영향이 Table 2에 나와 있다.

4-1-1-1. 증발관 온도 영향

Table 2를 살펴보면 증발관 온도가 증가함에 따라 입자 크기가 증가하는 경향이 보인다. 그러나 증발관 온도가 60°C 이상에서 얻어진 입자들은 불완전 반응된 형태가 많이 나타났다. 이는 증발관 온도가 높아짐에 따라 증발관 TDI 증기의 부분압력(P)이 증가하여 TDI가 보다 큰 액방울로 자라나는데서 기인한 것으로 보인다. 액방울의 크기가 커지면 EDA양이 불충분한 공급과 주어진 반응시간 동안 반응속도가 너무 빨라 TDI 액적 속으로 반응기체(EDA)가 완전히 확산-침투하지 못한 상태에서 표면의 고체화 과정이 빨리 진행되어 속이 비거나 다공성 표면의 형상을 하게 되는 것으로 보인다.

4-1-1-2. 증발관으로 유입되는 운반기체 유량 변화에

다른 영향

증발관으로 유입되는 운반기체 유량이 증가함에 따라 입자 크기가 약간 감소하는 경향이 나타났다(샘플 1-3). 운반기체 유량이 커지면 증발량이 약간 증가함과 동시에, 증기농도의 희석 또는 응축관 체류시간의 감소가 서로 상반된 효과를 보일 것으로 기대된다. 본 실험에서 운반기체 유량 증가에 따라 입자 크기가 작아지는 것은 후자에 의한 효과가 우세하기 때문으로 생각된다.

4-1-1-3. 재증발관 온도 영향

재증발관 온도가 증발관 온도보다 낮을 때 입자가 커지고 polydisperse한 분포를 나타낸다. 또한 입자들이 속이 비거나 표면이 거친 형상을 한 입자가 대부분이다 [샘플 4-5, 9-10 및 Fig. 4(b), (c)]. 이는 재증발관이 제 역할을 못하여 이를 지나는 동안 액방울이 완전 증발하지 못하고 일부 액방울인 상태로 제 2 응축관으로 도입되어 액방울의 크기 및 크기분포가 커진 결과, 상대적으로 EDA양이 불충분하고 TDI와의 반응속도가 너무 빠르기 때문이다.

4-1-1-4. 제 2 응축관 길이에 따른 영향

제 2 응축관의 길이에 따라 제조 입자를 관찰함으로써 응축상황을 살폈다. 그 길이가 50 mm 이하에서는 거의 입자가 관찰되지 않고 100 mm 이상에서 크기에 변함없는 입자가 관찰되는 것으로 이 길이를 응축관의 최소 길이로 하였다.

대부분의 실험은 재증발관 온도는 증발관의 온도보다 5°C 높게 하고, 그리고 제 2 응축관 길이는 300 mm로 하여 행하였다.

4-1-1-5. Mixing zone의 형태에 따른 영향

Mixing zone에서의 EDA의 적절한 공급은 반응의 완결에 크게 영향을 줄 것이다. 식 (1)을 이용하여 알아보면 증발관 온도 범위(40-80°C)내에서 TDI(or HDI)의 증기압이 1 mmHg내외의 값을 가짐을 알 수 있다. 이에 비해 EDA의 증기압은 실온(20-25°C)에서도 10 mmHg 이상의 값을 가지기 때문에 반응의 양론비를 1:1로 볼 때 운반기체의 유량비는 10:1 정도가 되어야 하고 mixing zone에서의 두 운반기체의 유속이 비슷해야 한다. 따라서 EDA 도입부의 면적이 1/10 정도가 되기 위해서는 mixing zone의 단면을 볼 때 원환(annulus)의 두께가 아주 얇아지거나(외부도입형) 가운데 원의 크기가 작아진다(내부도입형). 실험결과 입자의 생성에는 후자의 경우가 훨씬 유리하였는데 이는 후자가 혼합의 효과가 더 우수하고 입자 생성위치가 벽면에서 멀리 떨어져 있기 때문이다. 또 유량을 고정하고 도입부의 안쪽 튜브의 지름을 이미 결정된 값에서 바꾸어 보면 입자의 형성이 오히려 불리해져서 반응의 양론비가 1:1임을 다시 확인할 수 있었다.

일반적으로 보면 균일 핵생성의 경우 입자가 주요 공정변수들의 변화에 따라서 생성되는 입자의 크기와 분포 그리고 형상을 제어하기가 힘들었다. 이론적으로 균일 핵생성은 과포화도가 7-8 정도로 매우 높아야 만이 눈에 띄는 핵생성이 일어난다. 그러나 외부핵을 도입하지 않고 실험을 행하면 분압 1 mmHg일 때 과포화도가 2에 머물러 그리 높지 않기 때문에 벽면 퇴적까지 고려하면 핵생성의 안정성(stability)과 재현성(reproducibility)에 문제가 되는 것으로 판단된다.

4-1-2. 불균일 핵생성에 의한 입자 생성

외부핵을 이용한 불균일 핵생성에 의한 입자의 제조는 평균 액방울 크기를 줄임으로써 대부분의 경우 입자가 속이 찬 형상을 하였고, 단분산도를 높힐 수 있었으며, 주요 공정변수에 따른 입자의 크기 및 분포 제어가 용이하였다.

4-1-2-1. 출발물질에 다른 입자 생성에 미치는 영향

TDI 혹은 HDI를 EDA와 반응시켜 얻은 입자(전기로 온도: 500-600°C)들을 IR 분석과 SEM 사진을 통하여 살펴 보았다. Polyurea의 분자구조중 NH기와 carbonyl기(C=O)가 주 구조를 이룬다. IR 분석을 통하여 살펴보면 TDI와 EDA의 반응시는 NH기 3400-3320 cm^{-1} , C=O기 1646 cm^{-1} , 벤젠링기 1603-1598 cm^{-1} 그리고, HDI와 EDA의 반응시는 NH기 3400-3320 cm^{-1} , C=O기 1646 cm^{-1} , methylene기 2975-2855 cm^{-1} 파장 부근에서 피크가 나타난다.

Fig. 5(a)-(c)는 TDI와 EDA를 반응시켰을 때 얻은 입자의 IR 분석 결과로서 미반응한 단량체가 남아 있다면 2270 cm^{-1} 파장 부근에서 isocyanate 피크가 나

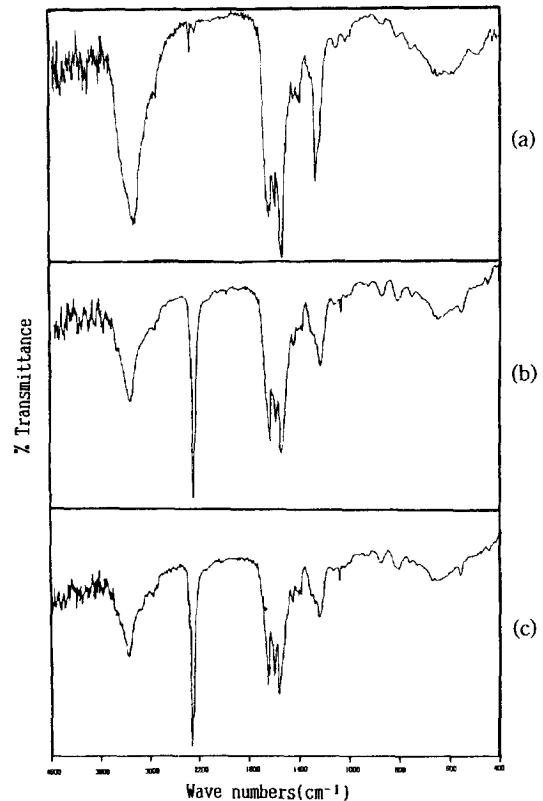


Fig. 5. Infrared spectra(I.R.) of polyurea particles obtained from the reaction(toluene-2,4-diisocyanate droplets+ ethylenediamine vapor) in the presence of NaCl nuclei at different boiler temperatures.

(a) Temperatures

: furnace 500°C; boiler 40°C; reboiler 45°C
Carrier gas flow rates

: furnace 500 cc/min; EDA 40 cc/min

(b) Temperatures

: furnace 500°C; boiler 60°C; reboiler 65°C

Carrier gas flow rates

: furnace 500 cc/min; EDA 40 cc/min

(c) Temperatures

: furnace 500°C; boiler 80°C; reboiler 85°C

Carrier gas flow rates

: furnace 500 cc/min; EDA 40 cc/min

타나야 한다. 증발관 온도가 40°C 일 때 얻어진 결과를 살펴보면 이 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 완전 반응한 것으로 보이나, 증발관 온도가 60-80°C 일 때는 미반응 부분이 있는 것으로 추정된다.

Fig. 6(a)-(b)에서 보면 증발관 온도가 60-80°C 일 때 HDI와 EDA를 반응시켜 얻은 입자들의 IR 분석 결과로서, isocyanate 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 주

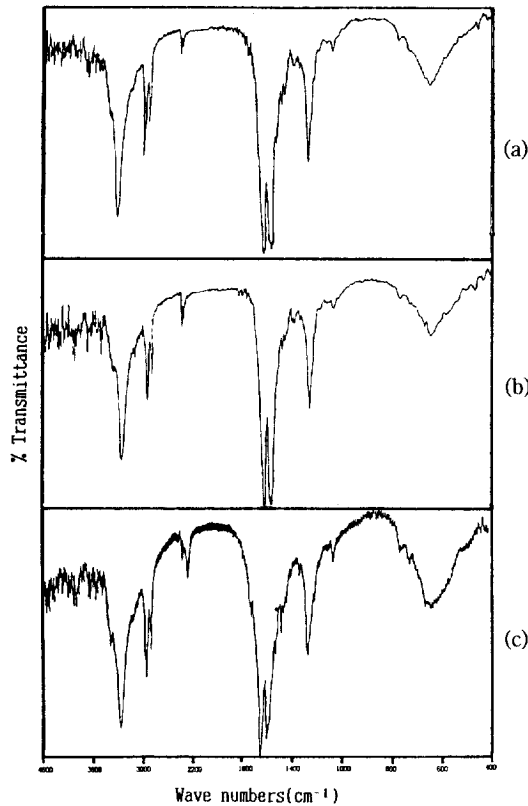


Fig. 6. Infrared spectra(I.R.) of polyurea particles obtained (a), (b) from the reaction(hexamethylene diisocyanate droplets + ethylenediamine vapor) in the presence of NaCl nuclei, (c) from the bulk polymerization.

- (a) Temperatures
: furnace 500°C ; boiler 60°C ; reboiler 65°C
Carrier gas flow rates
: furnace 500 cc/min; EDA 40 cc/min
- (b) Temperatures
: furnace 500°C ; boiler 80°C ; reboiler 85°C
Carrier gas flow rates
: furnace 500 cc/min; EDA 40 cc/min
- (c) Bulk polymerization
- Mole ratio
HDI : EDA = 1 : 2

어진 반응시간 동안 모든 온도에서 완전 반응한 것으로 추정된다. 그리고 Fig. 6(c)는 HDI와 EDA를 1:2의 몰비로 하여 과상 중합시켜 얻은 입자의 분석 결과로 본 실험방법인 증발-응축법에 의해 제조된 경우와 일치한다.

Fig. 7(a), (b)는 각각 TDI 또는 HDI와 EDA를 반응시켜 얻은 입자의 SEM 사진이다. TDI의 경우 대부분 완전반응하지 못하고 속이 빈 형태를 띄고 있고, HDI의

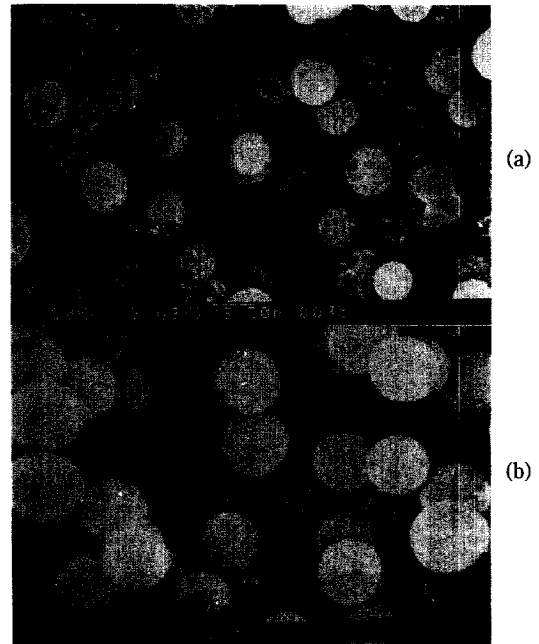


Fig. 7. Scanning electron micrographs(SEM) of polyurea particles obtained from the reaction(toluene-2,4-diisocyanate or hexamethylene diisocyanate droplets + ethylene diamine vapor) in the presence of NaCl nuclei.

(a) TDI+EDA

Temperatures: furnace 550°C ; boiler 80°C ; reboiler 85°C

Carrier gas flow rates: through furnace 500 cc/min; with EDA 40 cc/min

(b) HDI+EDA

Temperatures: furnace 500°C ; boiler 70°C ; reboiler 75°C

Carrier gas flow rates: through furnace 500 cc/min; with EDA 40 cc/min

경우 속이 꼭 차고 표면이 매끄러운 단분산된 구형의 형태를 취하고 있으며 TDI의 경우보다 더 큰 입자를 만들고 있다. 이는 앞서의 IR 분석 결과에서의 반응 완결도의 고찰과 일치하는 결과이다. 여기에서 입자의 크기가 HDI의 경우 더 큰 것은 식 (1)을 통하여 알 수 있듯이 같은 온도에서 HDI가 TDI보다 더 높은 증기압을 가지기 때문이다. 입자의 크기가 더 크면서도 HDI의 경우가 더 속이 차거나 더 매끄러운 표면을 가지는 것은 더 살펴볼 필요가 있다. 문헌[11]에 의하면 과상 중합시 방향족 diisocyanate가 지방족 diisocyanate보다 반응속도가 더 빠르다고 보고하고 있다. 본 실험의 모든 SEM 사진에서 TDI의 경우에는 보통의 입자 이외에 아주 작은

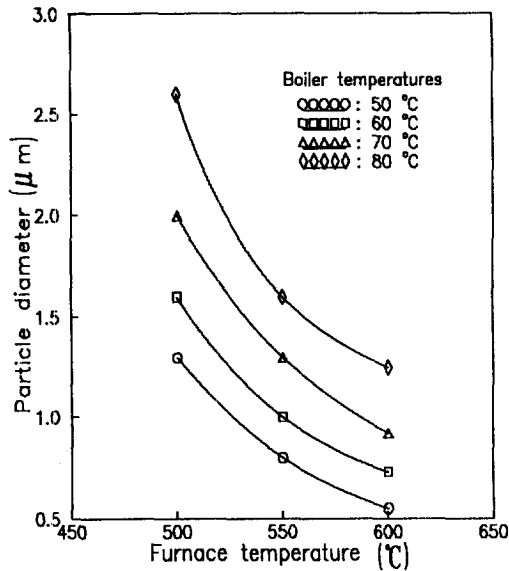


Fig. 8. Effect of furnace temperature on particle diameter at different boiler temperatures(HDI+EDA). (Furnace carrier gas flow rate: 500 cc/min, EDA reservoir carrier gas flow rate: 40 cc/min)

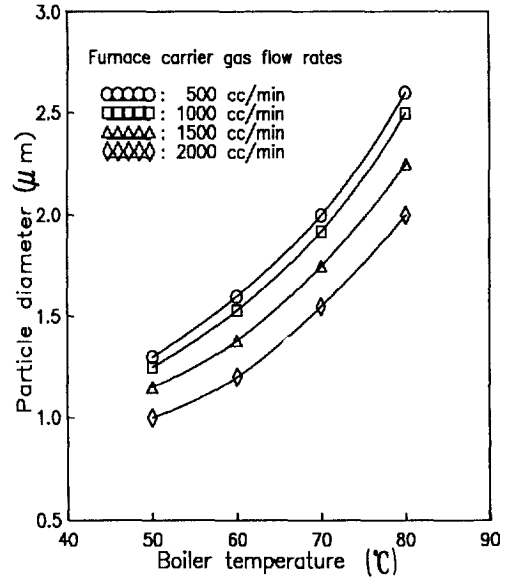


Fig. 10. Effect of boiler temperature on particle diameter at different carrier gas flow rates(HDI+EDA). (Furnace carrier gas flow rate: 500 cc/min, EDA reservoir carrier gas flow rate: 40 cc/min)

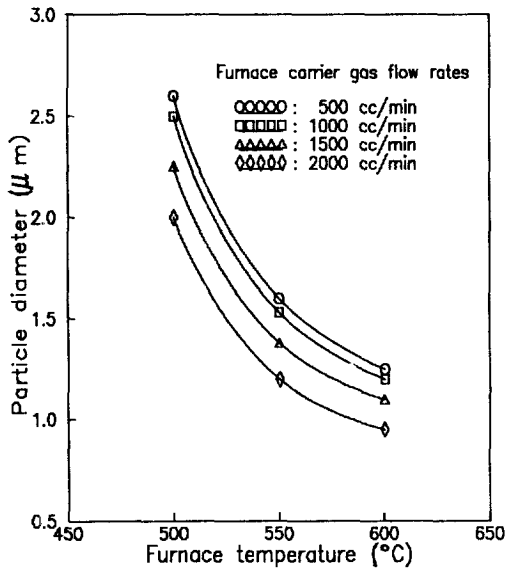


Fig. 9. Effect of furnace temperature on particle diameter at different carrier gas flow rates(HDI+EDA). (Boiler temperature: 80°C, EDA reservoir carrier gas flow rate: 40 cc/min)

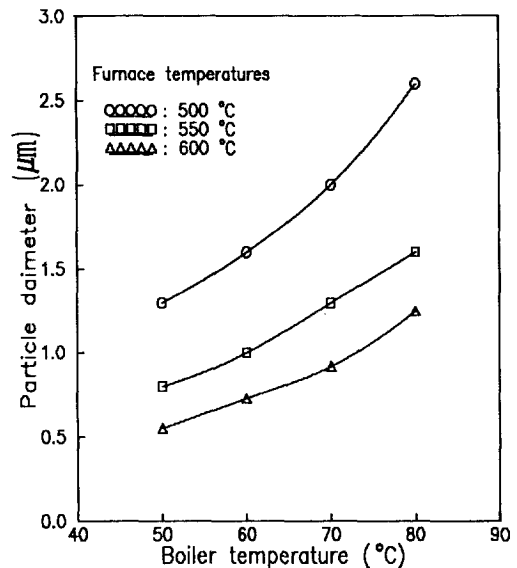


Fig. 11. Effect of boiler temperature on particle diameter at different boiler temperatures(HDI+EDA). (Furnace carrier gas flow rate: 500 cc/min, EDA reservoir carrier gas flow rate: 40 cc/min)

초미립자상이나 실타래 형태가 관찰되는 것도 응축되지 못한 TDI증기-EDA증기간의 빠른 반응 때문이라 할 수 있다. 이를 바탕으로 생각하면 반응속도가 빠른 TDI의

경우가 표면의 고체화 과정이 확산보다 빨리 진행되어 형태가 더 나쁘게 나타나고 있는 이유가 될 것이다.

4-1-2-2. 전기로 온도 영향

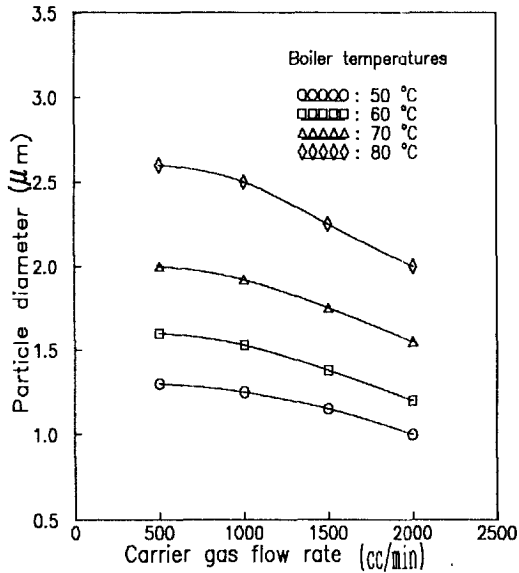


Fig. 12. Effect of carrier gas flow rate on particle diameter at different boiler temperatures(HDI + EDA). (Furnace carrier gas flow rate: 500 cc/min, EDA reservoir carrier gas flow rate: 40 cc/min)

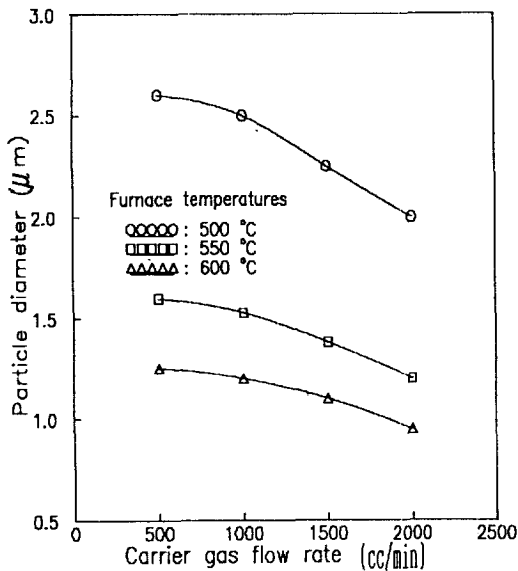


Fig. 13. Effect of carrier gas flow rate on particle diameter at different furnace temperatures(HDI + EDA). (Boiler temperature: 80°C, EDA reservoir carrier gas flow rate: 40 cc/min)

NaCl 핵을 발생 하는 전기로의 온도를 200-600°C 까지 변화시키면 200-500°C 까지는 재현성, 안정성 및 입자 형상에 문제가 있었지만 500-600°C 에서는 불균일 핵생

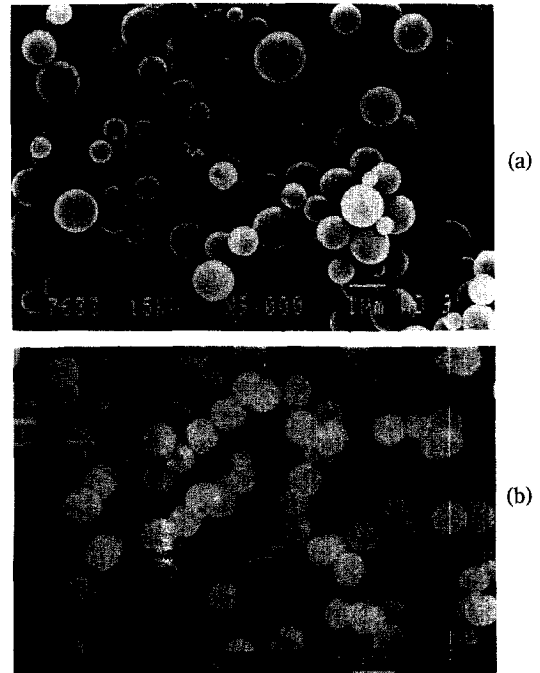


Fig. 14. Scanning electron micrographs(SEM) of polyurea particles obtained from the reaction(hexamethylene diisocyanate droplets + ethylene diamine vapor) in the presence of NaCl nuclei.

- (a) Temperatures: furnace 550°C; boiler 60°C; reboiler 20°C
Carrier gas flow rates: through furnace 500 cc/min; with EDA 40 cc/min
- (b) Temperatures: furnace 550°C; boiler 60°C; reboiler 65°C
Carrier gas flow rates: through furnace 500 cc/min; with EDA 40 cc/min

성의 효과가 나타나 결과의 안정성, 재현성이 우수하였다.

Fig. 8과 9에는 전기로 온도(500-600°C) 변화가 미치는 입자 크기에의 영향을 보였다. 전기로 온도가 증가함에 따라 입자 크기는 감소하였다. 즉, 전기로 온도가 높을수록 NaCl의 과포화도가 커져 핵의 수능도가 많아지나 HDI 증발량은 일정하여 HDI 증기는 그만큼 더 많은 핵에 나누어 성장함으로써 결국 더 미세화된 액방울이 되기 때문이다.

4-1-2-3. 증발관 온도 영향

Fig. 10과 11은 증발관 온도(50-80°C) 변화에 따른 입자 크기의 영향에 대하여 나타낸 것이다. 균일 핵생성의 경우와 같이 두 그림 모두 증발관 온도가 증가함에 따라 입자 크기가 증가하는 경향을 보여준다.

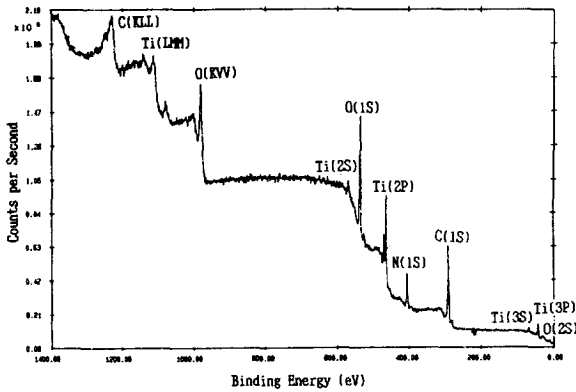


Fig. 15. ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) spectra of polyurea particles(HDI+EDA) interacted with titanium ethoxide subsequently hydrolyzed with water vapor.

Temperatures: furnace 500°C; boiler(HDI) 60°C; reboiler 65°C; boiler[Ti(Oet)₄] 100°C
Carrier gas flow rates: through furnace 500 cc/min; with EDA 40 cc/min; with H₂O 60 cc/min

4-1-2-4. 전기기로 유입되는 운반기체 유량 영향

Fig. 12와 13은 운반기체 유량(500-2000 cc/min) 변화에 따른 입자 크기 영향에 대하여 나타낸 것이다. 전기기로 유입되는 운반기체 유량이 증가함에 따라 크기가 조금씩 감소하는 균일 핵생성의 경우와 일치한다.

4-1-2-5. 재증발관 온도 영향

Fig. 14(a)는 재증발관 온도를 실온(20-25°C)으로, Fig. 14(b)는 재증발관 온도를 증발관 온도보다 5°C 높게 했을 때 생성된 입자들의 SEM 사진들이다. 재증발관 온도가 증발관 온도보다 낮았을 때 입자 크기 분포가 polydisperse해지며, 증발관 온도보다 높았을 때가 단분산된 형태를 나타낸다. 재증발관이 없더라도 polydisperse된 정도는 균일 핵생성에 비하여 크지 않았는데 이는 불균일 핵생성 때는 이미 제 1 응축관에서 상당한 입도의 단분산화가 진행된 때문으로 보인다.

4-2. 복합입자 제조

제조된 복합입자는 ESCA에 의해 표면 50Å이내의 성분을 분석할 수 있다. Fig. 15의 ESCA 분석 결과를 살펴보면 Ti, O 피크 뿐만 아니라 C, O, N 피크도 나타나기 때문에 코팅은 생각한 것처럼 일어나지 않았음을 보여 준다. Fig. 16(a)는 Ti(Oet)₄ 증발관 온도가 낮을 때 얻어진 TEM 사진으로 원 입자의 표면에 막이 형성된 입자가 있는 반면 그렇지 못한 입자도 있다. Fig. 16(b)는 Ti(Oet)₄ 증발관 온도가 높을 때로 대부분 아주 얇은 막을 형성하고 있으며 가끔씩 균일 핵생성에 의한 TiO₂

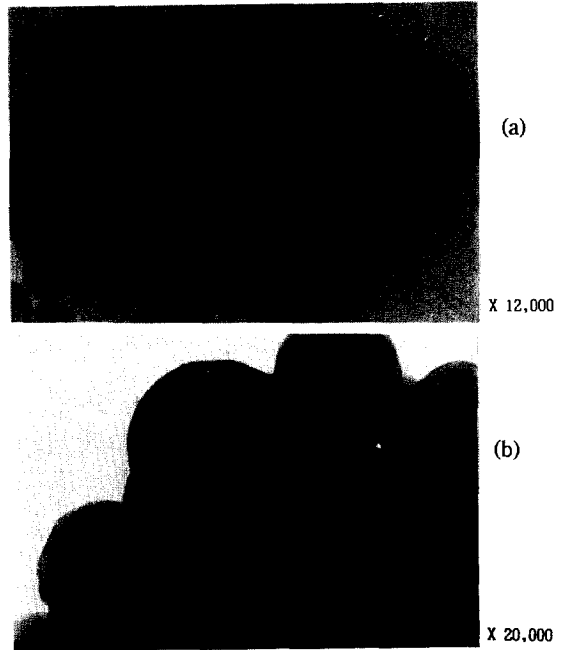


Fig. 16. Transmission electron micrographs(TEM) of polyurea particles(HDI+EDA) interacted with titanium tetraethoxide subsequently hydrolyzed with water vapor.

- (a) Temperatures: furnace 500°C; boiler(HDI) 60°C; reboiler 65°C; boiler[Ti(Oet)₄] 40°C
Carrier gas flow rates: through furnace 500 cc/min; with EDA 40 cc/min; with H₂O 60 cc/min
- (b) Temperatures: furnace 500°C; boiler(HDI) 60°C; reboiler 65°C; boiler[Ti(Oet)₄] 100°C
Carrier gas flow rates: through furnace 500 cc/min; with EDA 40 cc/min; with H₂O 60 cc/min

가 독자적으로 존재하고 있는 것을 보여준다. 이것으로 보아 Matijević[6]의 예측처럼 TiO₂가 입자내로 침투하여 팽윤하였거나 막이 50Å 이하로 얇아졌거나 Ti(Oet)₄의 습윤성(wettability)이 낮기 때문에 TiO₂가 원 입자의 표면에 고르게 입혀지지 않은 것으로 추측할 수 있다. 그러나 본 실험에서 입자 크기의 증가는 거의 보이지 않기 때문에 팽윤 여부는 더 연구되어야 할 것이다.

4-3. 다른 입자 제조의 응용

본 실험장치를 그대로 사용하여 polyurea 아닌 다른 고분자 입자의 제조를 시도하였다. 본 방법은 A(liquid) + B(vapor) = C(solid) + D(vapor)와 같은 liquid-vapor

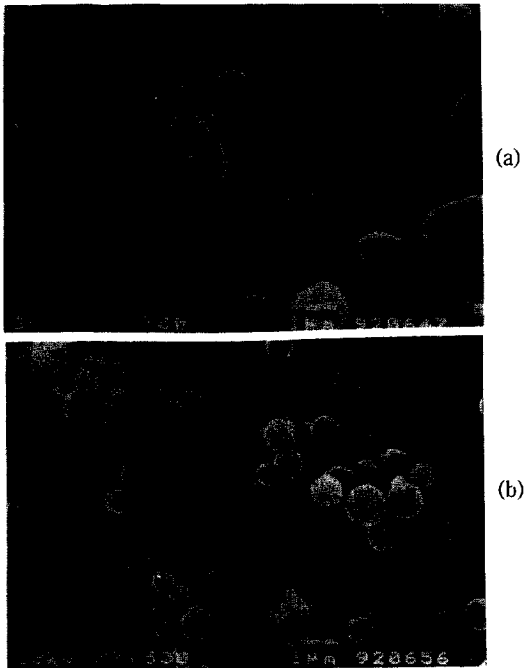


Fig. 17. Scanning electron micrographs(SEM) of polyamide particles obtained from the reaction(sebacoyl chloride droplets+ ethylene diamine vapor) in the absence or in the presence of NaCl nuclei.

- (a) In the absence of NaCl nuclei
 Temperatures: boiler 90°C ; reboiler 95°C
 Carrier gas flow rates: through furnace 500 cc/min; with EDA 40 cc/min
- (b) In the presence of NaCl nuclei.
 Temperatures: furnace 600°C ; boiler 90°C ; reboiler 95°C
 Carrier gas flow rates: through furnace 2000 cc/min; with EDA 40 cc/min

반응에 의해 진행되기 때문에 반응 온도에서 A는 액체, B는 기체상태에 있어야 한다. 또 증발-응축을 mild한 조건에서 진행하려면 그 온도가 너무 높지 않거나 너무 낮지 않은 것이 좋다. 특히 이 두 온도중 어느 하나가 실온이면 더욱 좋다. 뿐만 아니라 반응성도 우수하여야 한다.

우선 A group으로 isophthaloyl chloride, 또는 sebacoyl chloride를, B group으로는 EDA를 선택하여 polyamide 입자 생성을 시도하였다. 그러나 이 중에서 isophthaloyl chloride와 EDA를 반응시켰을 때는 입자를 전혀 얻을 수 없었다. 이는 isophthaloyl chloride의 녹는 점이 43°C 여서 실온(20-25°C)이 유지되는 응축관을 지나는

동안 액방울이 아니라 응고된 고체입자로 되어 반응기체가 침투를 하지 못하기 때문으로 보인다.

이에 비해 sebacoyl chloride와 EDA를 반응시키면 polyamide의 입자를 얻을 수 있었다. 이는 식 (1)을 통하여 살펴보는 바와 같이 증기압이 현재 장치의 이용에 적합하기 때문이다. Fig. 17은 이 입자들의 SEM 사진들로 Fig. 17(a)는 균일 핵생성에 의해 얻은 것인데 입자가 크고 표면이 매끄러우나 구형에서 벗어난 형상을 하고 있다. Fig. 17(b)는 불균일 핵생성에 의해 얻은 것으로 입자가 작고 구형인 반면 표면이 거친 형상을 보여준다. 이들중 표면이 거친 것은 피상 중합에서 살펴본 결과 빠른 반응속도로 인한 고체화 과정이 빨리 진행된 것으로 보인다.

다만 본 실험의 방법을 더욱 범용화하기 위해서는 온도제어 범위를 넓히고 가능하면 증기압 의존성을 어느 정도 벗어나야 하며 좀 낮은 반응속도를 가지는 계에도 적용될 수 있도록 보완책이 강구되어야 할 것으로 본다.

5. 결 론

본 연구에서는 에어로졸상에서 증발-응축법을 이용한 고분자 미립자(polyurea) 제조 실험장치를 제작하고 실험을 통하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 본 실험방법의 장점인 단분산된 구형 고분자 미립자(polyurea)를 여러 크기(0.4-10 μm)로 얻었다.
- (2) 균일 핵생성에 의한 입자 제조는 안정성 및 재현성에 문제점 있어 주요 공정변수들의 변화에 따른 입자 크기 및 분포, 그리고 형상을 제어하기가 불균일 핵생성의 경우에 비해 힘들었다.
- (3) 불균일 핵생성에 의한 입자 제조로 평균액방울 크기를 줄이고 입자 형상, 단분산도가 향상되고 안정성, 재현성이 우수해졌다.
- (4) 주요 공정변수들중 입자 크기에는 주로 증발관 온도, 전기로 온도가, 그리고 크기분포에는 재증발관 온도가 영향을 미침을 알 수 있었다. EDA의 도입형태는 내부 도입형인 경우가 반응이 우수하였다.
- (5) TDI와 EDA를 반응시켜 얻은 입자들은 대부분 속이 비거나 표면이 거친 형상을 하고 있는 반면에 HDI와 EDA를 반응시켰을 때는 표면이 매끄럽고 속이 꽉찬 구형이 얻어졌다.
- (6) 복합입자 제조 장치를 통하여 polyurea 표면에 TiO₂가 막을 형성할 수 있는 가능성을 제시하였다.
- (7) Polyurea 입자 제조 장치의 기본 자료의 도출로 본 실험장치를 이용한 다른 고분자 미립자(polyamide)를 제조할 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 연구비의 지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Matijević, E.: *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 483(1985).
2. 超微粒子 應用技術, 日本粉體工業技術協會篇(1986).
3. Bhanti, D. P., Dua, S. K., Kotrappar, P. and Pimpale, N. S.: *J. Aerosol. Sci.*, **9**, 261(1977).
4. Amiel, O., Heintz, J. M., Duboudin, F. and Salmon, R.: *J. Aerosol. Sci.*, **21**, 799(1990).
5. Okana, M. and Matijević, E.: *J. Aerosol. Sci.*, **21**, 811(1990).
6. Nakamura, K., Partch, R. E., Wolfe, K. J. and Matijević, E.: *J. Colloid Interface Sci.*, **105**, 560(1985).
7. Cheremisinoff, N. P.: "Handbook of Polymer Science and Technology", Marcel Dekker, Inc., New York and Basel(1989).
8. Brock, J. R.: "The Kinetics of Ultrafine Particles", in *Aerosol Microphysics I*, Marlow, W. H., Ed., Springer-Verlag, Heidelberg(1980).
9. Hirtzel, C. S. and Rajagoplan, R.: *Colloidal Phenomena*, Noyes Pub., Parkridge, New Jersey(1985).
10. Okuyama, K., Ushio, R., Kousaka, Y., Flagen, R. C. and Seinfeld, J. H.: *AIChE J.*, **36**, 409(1990).
11. Mikroyannidis, J. A.: *J. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3423(1984).