

에멀전/추출법에 의한 실리카 중공구 제조시 입도 제어

이규혁 · 김 현[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 2월 20일 접수, 1998년 8월 1일 채택)

Particle Size Control in the Preparation of Hollow Silica Microspheres by Emulsion/Extraction Method

Kyu Hyuck Lee and Hern Kim[†]

Dept. of Chem. Eng., Myong Ji University, Yongin 449-728, Korea
(Received 20 February 1998; accepted 1 August 1998)

요 약

에멀전/추출법을 이용하여 실리카 중공미세구를 제조하였고 이때 공정변수들이 최종 생성되는 미세구의 입도분포, 표면상태 및 hollowness에 미치는 영향을 조사하였다. 실리카 솔을 2-ethyl-1-hexanol에 분산시켜 에멀전을 생성시키고 n-butanol을 사용하여 액적내부의 물을 추출시켜 실리카 중공미세구를 제조하였다. 에멀전 생성단계에서 교반속도가 증가할수록, 실리카 솔의 농도가 감소할수록 생성되는 최종미세구의 평균입도가 감소하였다. 또한 실리카 솔의 농도가 증가할수록 미세구의 hollowness가 감소하였는데 60 wt%에 이르면 거의 solid 미세구가 생성되었다. 계면활성제로 Span80을 첨가하면 미세구의 입도가 감소하지만 과다하게 투입하면 오히려 입자들이 서로 엉기는 현상이 관찰되었다. 투입한 실리카 솔을 모두 에멀전화하는데 적절한 실리카 솔과 유기용매의 부피비는 1:5인 것으로 판단된다. 이 외에 열처리온도와 탈수액 투입량에 따른 영향도 고려하였다.

Abstract—Hollow silica microspheres were prepared by emulsion/extraction method, where the changes of particle size distribution and surface state of the final microspheres were examined considering the effects of a number of processing variables. First, silica sols were emulsified by 2-ethyl-1-hexanol and then the formed droplets were water extracted to form the gelled hollow microspheres. Average particle size of the final microspheres decreased with increasing stirring speed in emulsion formation step and decreasing colloid concentration. Higher colloid sol concentration gives smaller hollowness of the final microspheres. Solid microspheres formed at colloidal silica sol concentration over 60 wt%. In addition, average particle size of the final microspheres decreased with increasing percentage of Span80, but aggregation of the final microspheres occurred in the excessive addition. Moderate volume ratio of silica sol to dispersing agent was 1:5, where silica sol were completely used to form liquid droplets. Also the effects of sintering temperature and the volume of dehydrating liquid were examined.

Key words: Hollow Microsphere, Emulsion, Extraction, Particle Size, Silica

1. 서 론

세라믹 및 유리 중공미세구(hollow microsphere)는 속이 비어 있는 미세구형 입자로서 비중이 매우 낮으며, 구심률이 우수하고 기계적 강도가 양호하며 열충격에 강한 내열성 재료이다. 그 주된 용도로서 경량 composite filler, 피막용, 열차단용, 촉매담체용 filler 등으로 사용되어 왔으며 최근에는 첨단 분야에서 그 용도가 크게 개발되고 있다[1]. 세라믹 및 유리 중공미세구는 특별히 21세기 에너지원으로서의 inertial confinement fusion분야에서 레이저를 이용하여 에너지를

얻는 핵융합 물질의 핵연료 저장 shell로서 사용될 수 있다[2]. 또한 최근에 극소전자 패키징시 고성능 multichip module 기판의 급증하는 수요를 충족시킬 새로운 저유전율 물질로서 용도 개발되고 있다[3,4]. 이와 같이 세라믹 및 유리 중공미세구는 제조시 미세구조를 잘 제어함으로써 원하는 물질의 기능성(물리, 화학 및 전기전자적 성질)을 부여할 경우 그 용도는 매우 다양하며 그 응용의 범위는 크게 확대될 전망이다. 세라믹 중공미세구가 갖게 되는 유용한 물질들은 제조공정 중에 shell 외벽의 미세구조, 화학적 특성, 두께 등의 각종 인자들을 제어해야만 원하는 용도로 변환 가능하며 최근에 이 분야에 대한 관심이 크게 늘고 있다.

이러한 중공미세구의 제조방법으로는 크게 sacrificial core법, 노

[†]E-mail: hernkim@wh.myongji.ac.kr

즐반응기법, 에멀전/상분리법 등이 있다[5]. Sacrificial core법은 주로 구형 고분자를 핵으로 선택하고 다양한 코팅기술을 이용하여 이를 둘러싼 후 핵을 용매에 녹이거나 휘발시켜 제조하는 방법이며[6-8] 노즐반응기법은 blowing agent를 사용하거나 젤화나 분무건조에 의해 생성된 액적이나 분말을 수직의 셀형 가열로에 통과시켜 수증기로 내부에 구멍을 만들어 제조하는 방법이다[9]. 최근에 이중 노즐과 솔젤기술을 결합하여 균일한 크기의 중공미세구를 제조하는 연구가 진행되고 있다[10, 11]. 그러나 이러한 방법들은 매우 작은 크기의 미세구는 얻기 힘들며, 입도분포가 넓고, 고순도의 산화, 비산화금속 조성의 미세구를 제조하기 힘들다[12]. 한편 에멀전/증발법에는 에멀전/증발법과 에멀전/추출법이 있다. 에멀전/증발법은 에멀전을 생성한 후 용매를 모두 휘발시켜 중공미세구를 생성하는 방법으로 열을 사용하는 단점이 있으며 물성의 제어도 쉽지 않다[13]. 에멀전/추출법은 1-30 μm 크기 미세구의 대량생산에 유리한 방법으로 화학적 균일성을 지닐 수 있고 어떤 단일/복합 조성 세라믹 물질로도 중공미세구를 제조할 수 있다. 또한 경비가 적게 들고 제조가 용이하여 산업에 적용하기 쉬운 등의 장점이 있다. 1982년에 최초로 Sowman [14]이 다양한 조성의 중공미세구를 이 방법으로 제조하여 특허를 획득하였는데 분산용매를 사용하여 추출을 동시에 발생시킴으로 인하여 입자형태의 조절에 어려움이 있었다. 이에 착안을 한 Wilcox 등 [15]은 에멀전 생성단계와 추출단계를 분리하여 제조하는 방법을 제안하였다. 이 방법은 분산과 추출단계가 분리됨으로 인하여 초기 액적크기와 최종입자형태를 분리 제어할 수 있는 장점이 있고 Sowman 법보다 더 좁은 입도분포를 지닌 중공미세구의 제조가 가능하다. 이러한 에멀전/추출법에 의한 세라믹/유리 중공구에 관한 연구는 극히 적으며 현재까지 공정변수와 미세구조, 물성간의 상관관계가 구체적으로 조사되고 있지 못하다.

에멀전/추출법에 의한 중공미세구의 정성적인 생성 메커니즘은 다음과 같다[14, 15]. 에멀전 생성단계에서 콜로이드 솔과 서로 섞이지 않는 유기상을 교반하면 액적이 생성된다. 물추출은 액적이 탈수액에 분산되면서 동시에 시작된다. 이 공정에서 물추출공정이 확산제어공정이며 확산의 구동력은 물, 알콜, 콜로이드 간의 농도구배이다. 물이 콜로이드 입자의 분산속도보다 빠르게 제거된다면, 액적 표면의 콜로이드 농도가 중심보다 크게 될 것이다. 이렇게 콜로이드 입자들이 액적 표면에 계속 축적되어 임계값에 이르면 다공성 멤브레인을 생성하게 된다. 계속해서 물이 다공성 멤브레인을 통해 추출되면서 콜로이드 입자들이 젤화된 멤브레인 안쪽에 축적되다가 평형에 이르면 알콜이 들어차고 젤화된 마이크로캡슐이 생성된다. 이때 콜로이드 입자들은 알콜상에서는 분산하지 않으므로 물이 다 제거되어 젤화가 진행되는 임계농도에서 젤화될 때까지 water-rich상에 분산된 채로 존재한다. Fig. 1에 생성 메커니즘을 도시하였는데 액적이 생성된 후 추출이 진행되면서 수축이 일어나 크기가 감소함을 알 수 있다. 이때 추출이 진행되는 속도가 빠를수록 수축이 크게 일어난다. 이 공정에서 중요한 것은 젤화가 일어나 멤브레인이 생성될 때 콜로이드 농도구배가 발달되어야만 중공미세구가 생성한다는 것이다. 탈수액의 수용해성이 너무 낮으면 추출이 천천히 진행되어 농도구배가 발달되지 않으므로 표면젤화가 일어나지 않고 부피젤화가 일어나서 고체 미세구가 생성되고 수용해성이 너무 높으면 물과 탈수액상이 완전히 교반되어 거대한 응집물을 생성하게 된다. 물추출속도 외에도 초기 액적 크기와 초기 콜로이드 솔의 농도도 농도구배를 발달시키는 중요한 인자이다. 초기 액적 크기는 최고확산거리를 제어하여 물과 콜로이드 입자의 확산분포에 영향을 준다. 액적이 너무 작으면($<1\mu\text{m}$) 확산거리가 너무 짧기 때문에 중공미세구를 얻기 위한 농도구배를 발달시키기 어렵다. 또 초기 콜로이드 농도와 임계농도의 차가 적을수록 농도구배가 덜 발달되므로 고체 미세구에 가까워진다.

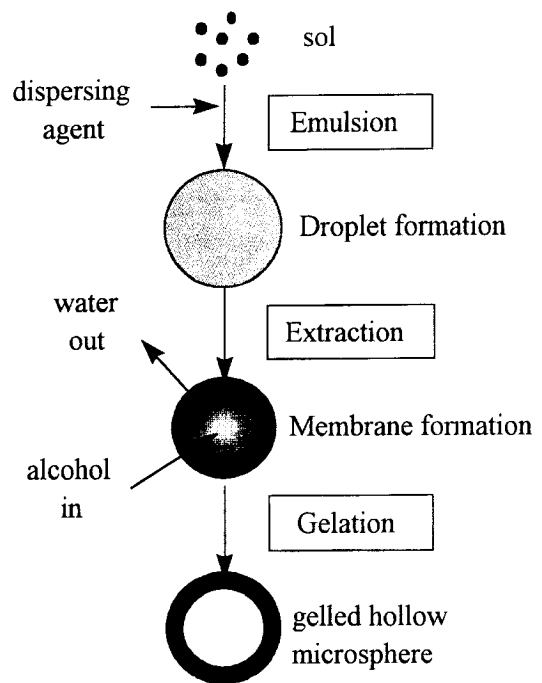


Fig. 1. Formation mechanism of hollow microsphere.

본 연구의 목적은 에멀전/추출법에 의한 실리카 중공미세구의 제조 시 다양한 제조공정변수 및 원료조건(에멀전 생성단계와 추출단계에서 교반속도의 영향과 계면활성제의 투입량, 실리카 솔의 농도 및 투입량, 추출액의 투입량, 열처리온도 등)이 생성되는 최종미세구의 입도분포, 표면상태 및 hollowness에 미치는 영향을 조사하는데 있다.

2. 실험

2-1. 실험시약 및 장치

실리카 중공미세구의 전구체로 콜로이드 실리카솔(Ludox-LS 30 wt%, Aldrich Co.)을 선택하였다. 이와 혼합하여 에멀전을 생성하기 위하여 물과 섞이지 않는 유기상으로 2-ethyl-1-hexanol(Junsei Chemical Co.)을 사용하였다. 여기에 계면장력을 저하시켜 가능한 한 작은 에멀전입자를 생성시키기 위하여 비이온 계면활성제 Span80(sorbitan monooleate, Atlas Powder Co.)을 사용하였다. 탈수액으로는 n-butanol(Tedia Co.)을 사용하였다. 교반장치로 기계식 교반기와 homo-mixer를 사용하였으며 기계식 교반기의 임펠러는 pitch blade turbine(W=10 mm, D=70 mm)을 사용하였다. 또한 반응교반조로서 500 ml 비이커를 사용하였다.

2-2. 실험방법

에멀전/추출법에 의한 실리카 중공구의 제조공정은 Fig. 2와 같으며 각 단계별 실험방법은 다음과 같다.

2-2-1. 에멀전 생성 단계

에멀전 생성을 위하여 2-ethyl-1-hexanol 100 ml에 30 wt%농도의 실리카솔 20 ml를 첨가하고 기계식 교반기를 사용하여 2,550 rpm에서 3분간 교반하였고 이때 Span80 0.4 ml를 첨가하였다. 이 단계에서 교반장치의 영향을 비교하기 위하여 homo-mixer를 사용하여 2,600 rpm에서 교반하였다. 그리고 교반속도에 따른 영향을 조사하기 위하여 교반속도를 900, 1,650, 3,500 및 9,650 rpm으로 변화시켰다. 유기상과 실리카 솔간의 부피비 변화에 따른 영향을 살펴보기 위하여 실리카 솔의 투입량을 10, 30 및 40 ml로 변화시켰다. 또한 계면

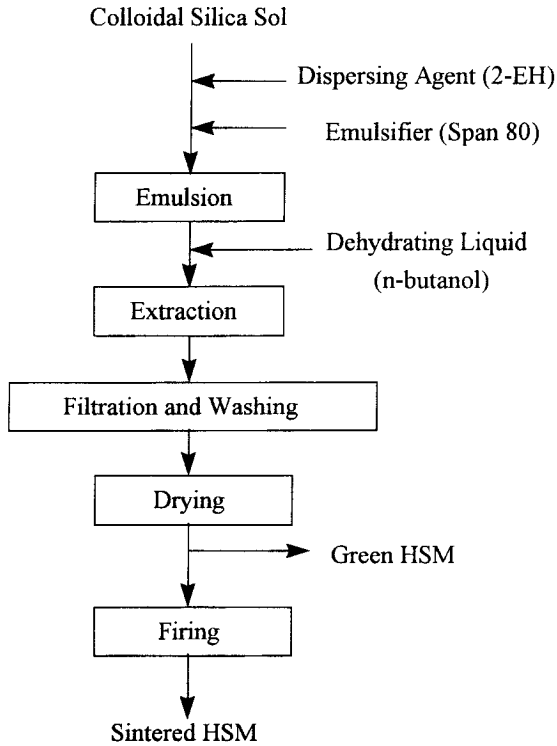


Fig. 2. Experimental procedure of emulsion/extraction method.

활성제의 영향을 살펴보기 위하여 Span80의 투입량을 0, 1, 3 및 10 ml로 변화시켜 실험하였으며 실리카 솔 농도의 영향을 살펴보기 위하여 실리카 솔의 농도를 10, 20 및 60 wt%로 변화시켜 실험하였다.

2-2-2. 추출단계

추출단계에서는 생성된 에멀전을 기계식 교반기로 2,550 rpm에서 교반되고 있는 n-butanol 300 ml에 빠르게 투입하고 계속해서 3분간 교반하였다. 여기서 교반속도의 영향을 살펴보기 위하여 교반속도를 900, 1,650 및 3,500 rpm으로 변화시켰으며 교반시간의 영향을 조사하기 위하여 교반시간을 1.5, 5분으로 변화시켜 실험하였다. 또한 탈수액 투입량의 영향을 살펴보기 위하여 투입량을 100, 200 및 400 ml로 변화시켰다.

2-2-3. 후처리단계

젤화된 실리카 중공미세구를 여과하여 아세톤으로 세척한 후 30 °C에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 실리카 중공미세구의 무게를 측정하고 튜브가열로를 사용하여 3 °C/min의 가열속도로 750 °C에서 100분간 열처리하고 시료의 무게를 측정하였다. 이 단계에서는 열처리 온도의 영향을 살펴보기 위하여 온도를 150, 250, 350, 400 및 450 °C로 변화시켜 실험하였다.

2-3. 분석방법

입도분포 분석에는 Particle Size Analyzer(Galai, Model CIS-1)를 사용하였고, 표면상태와 hollowness 분석에는 Scanning Electron Microscope(Personal SEM, RJ Lee)를 사용하였다. 미세구의 밀도는 liquid pycnometer법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 교반장치의 영향

Wilcox 등[15]은 교반장치로 블랜더를 사용하였는데 블랜더는 균일한 크기의 액적을 생성하는데는 유리하지만 대량생산용으로는 적

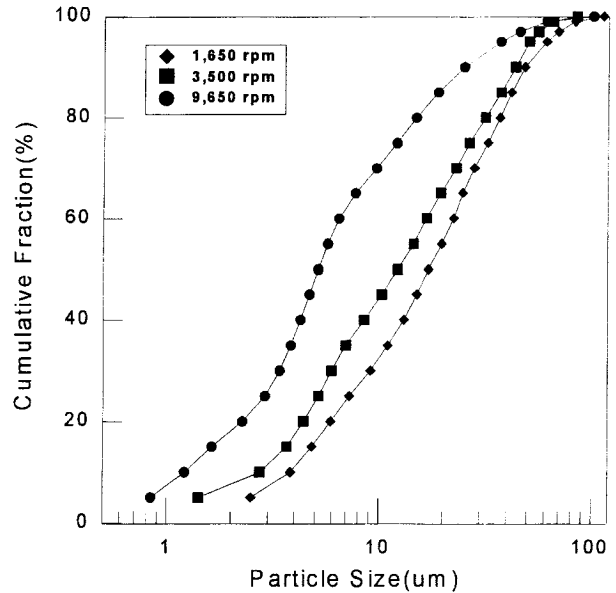


Fig. 3. Effect of stirring speeds on particle size distribution in emulsion step.

합하지 못하므로 본 실험에서는 기계식 교반기와 homo-mixer를 사용하였다. 두 교반기의 성능을 비교하기 위하여 기계식 교반기는 2,550 rpm에서 교반하였고, homo-mixer는 2,600 rpm에서 교반하였는데 생성된 최종미세구 입도의 누적분포곡선이 거의 완벽하게 일치하는 것으로 보아 두 교반기의 성능이 본 실험에 필요한 교반속도에서는 차이가 없다고 여겨진다. 이후의 실험에서는 모두 기계식 교반기를 사용하였다.

3-2. 교반속도의 영향

3-2-1. 에멀전생성단계

W/O 에멀전을 형성하기 위해서는 oil에 water를 투입하는 것이 더 유리하므로 실리카 솔을 2-ethyl-1-hexanol(oil)에 투입하였다. Fig. 3은 교반속도의 변화에 따른 최종미세구의 누적입도분포곡선으로 교반속도를 높일수록 생성되는 최종미세구의 크기가 감소함을 알 수 있다. 이는 교반속도가 높아질수록 shear rate가 증가하여 더 작은 액적이 생성되기 때문으로 보인다. 교반속도를 아주 크게 증가시켜서 생성되는 미세구의 크기를 급격히 감소시킬 수 있으며 Fig. 3의 9,650 rpm인 경우 5 μm이하의 미세구가 다량 생성되는 것을 알 수 있었다. 또한 평균입도는 감소하여도 여전히 큰 크기의 미세구가 존재함을 알 수 있는데 이는 교반이 전체적으로 잘 이루어지지 않았기 때문인 것으로 보인다. 교반장치에 여러 개의 impeller, baffle 등을 설치하여 교반조 전체를 균일하게 교반할 수 있도록 장치를 설계한다면 이러한 문제를 해결할 수 있을 것이다. 일반적으로 에멀전의 생성시 교반속도가 생성되는 액적의 크기를 조절하는 가장 중요한 인자로 밝혀져 있으며 교반속도를 높일수록 생성되는 액적의 크기는 감소한다.

3-2-2. 추출단계

추출단계에서 교반속도를 900, 1,650, 2,550 및 3,500 rpm으로 변화시켜 보았는데 본 연구에서는 교반속도를 변화시켜도 생성되는 미세구의 크기에는 큰 변화가 없었으며 교반속도를 너무 높이면 오히려 생성된 미세구들이 파쇄되어 좋지 않았다.

3-3. 실리카 솔 농도의 영향

Fig. 4는 실리카 솔의 농도변화에 따른 최종미세구의 누적분포곡선이다. 실리카 솔의 농도를 증가시킬수록 생성되는 미세구의 크기

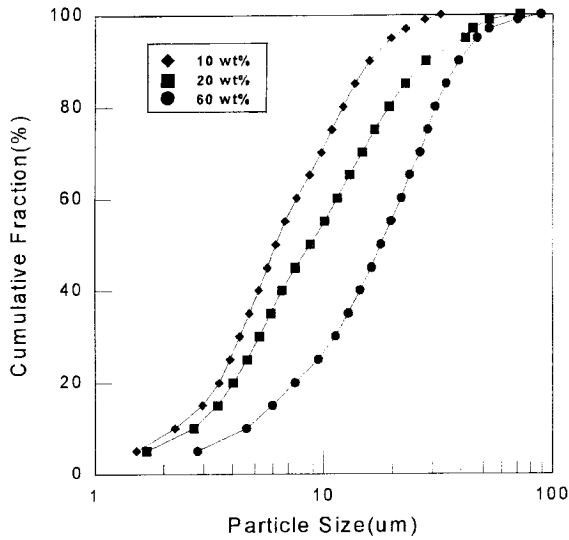
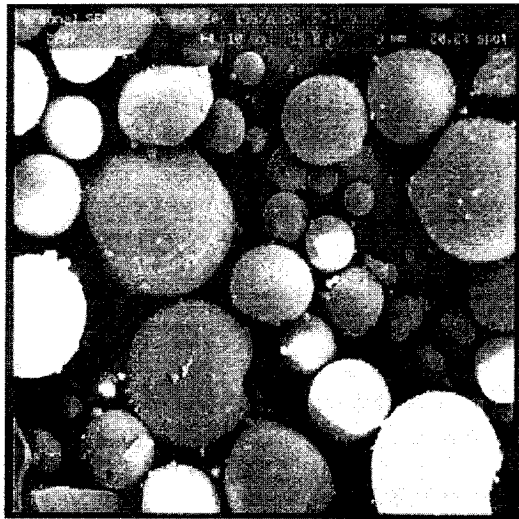


Fig. 4. Effect of silica sol concentrations on particle size distribution.

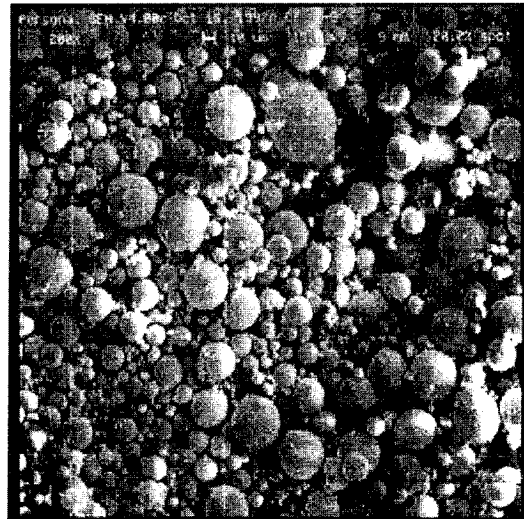
가 증가함을 알 수 있다. 이는 농도가 낮으면 탈수단계에서 상대적으로 더 많은 물을 추출하여야 하므로 에멀전 단계에서 생성된 액적이 추출이 진행되는 동안 더 크게 수축되어 미세구의 크기가 감소하는 것으로 판단된다. 또한 10 wt%의 경우가 가장 좁은 입도분포를 나타냄(1-30 μm)을 알 수 있다. 밀도분석에 의하면 60 wt%의 경우는 밀도가 2.17 g/cm³로 측정되었는데 일반적인 실리카 분말의 밀도가 2.2 g/cm³인 것으로 미루어 보아 대부분 고체 미세구라고 판단된다. 농도가 높은 경우에 밀도가 높아지는 것은 실리카 솔의 초기 농도가 젤화가 일어나는 임계농도에 가까울수록(농도가 높을수록) 농도구배가 제대로 발달되지 않고 이로 인해 물이 느린 속도로 추출되어 표면젤화보다는 부피젤화가 일어나기 때문인 것으로 보인다.

3-4. 실리카 솔 투입량의 영향

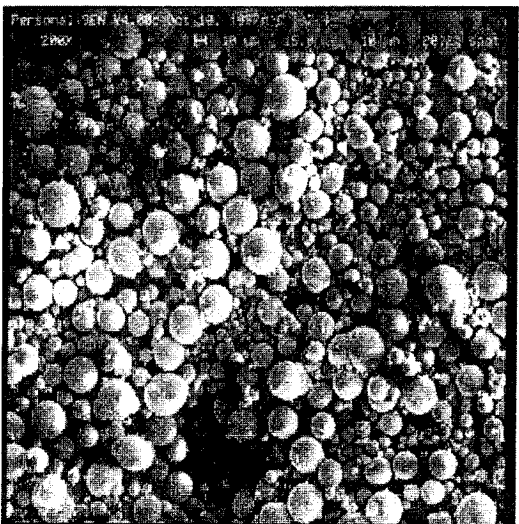
2-Ethyl-1-hexanol의 양을 100 ml로 일정하게 하고 실리카 솔의 투입량을 10, 20, 30 및 40 ml로 변화시켜 보았다. 30 ml 이상에서는 미세구의 표면상태가 불안정하며 서로 엉긴 거대한 응집물들이 생성되었는데 이는 에멀전 생성단계에서 실리카 솔의 투입량이 증가한데 대하여 2-ethyl-1-hexanol의 양은 일정하게 유지되었으므로 투



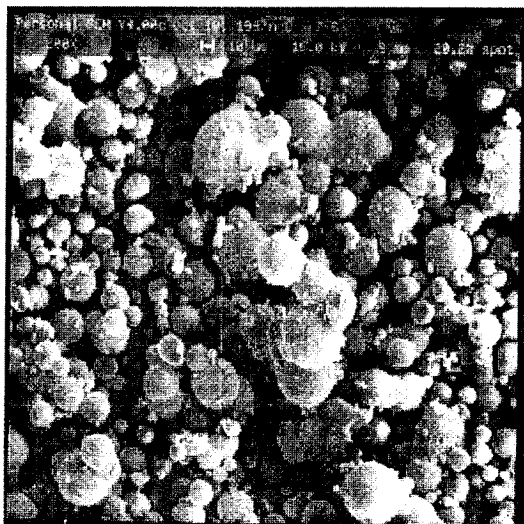
(a) 0 ml



(b) 1 ml



(c) 3 ml



(d) 10 ml

Fig. 5. SEM photographs showing the effects of surfactant(Span80) volumes.

입된 실리카 솔을 모두 잘 분산시키기에 그 양이 부족하여 생성된 액적이 다시 합체되어 버린 것으로 판단된다. 본 실험결과에 의하면 실리카 솔과 2-ethyl-1-hexanol의 부피비가 1:5인 경우가 에멀전화에도 무리가 없고 용매의 경비면에서도 적당한 것으로 판단된다.

3-5. 계면활성제 투입량의 영향

Fig. 5는 계면활성제인 Span80 투입량의 변화에 따라 생성된 최종 미세구의 SEM사진이다. Span80을 넣지 않은 경우는 생성되는 미세구의 크기가 매우 크며 표면상태도 불안정한 것을 알 수 있다. 또한 Span80을 소량 투입하면 생성되는 미세구의 크기가 감소하지만 Fig. 5(d)에서 보여지듯이 과다하게 투입하였을 경우에는 생성된 미세구들이 서로 엉기는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 0.4 ml를 투입하였을 경우 생성되는 미세구의 평균입도가 가장 작게 나타났으나 이때 입도분포는 1 ml나 3 ml를 투입하였을 때보다 불균일하였다.

3-6. 탈수액 투입량의 영향

탈수액 투입량을 100에서 400 ml까지 변화시켜 보았다. 100 ml를 투입한 경우 거대한 응집물이 생성되었는데 이는 추출액의 양이 생성된 에멀전(120 ml)을 추출하기에 부족하여 액적들이 서로 합체되고 추출이 이루어지지 않은 상태에서 에멀전이 파괴되었기 때문인 것으로 판단된다. 200 ml를 투입시에는 생성되는 미세구의 크기가 거의 균일하게 나타났으며 응집물도 생성되지 않았다.

3-7. 열처리 온도의 영향

중공미세구의 열처리에 따른 변화를 조사하기 위하여 열처리온도를 150-750 °C까지 변화시켜 보았다. 일반적으로 고체 미세구는 열처리를 하면 내부의 세공이 사라지면서 그 입도가 감소하는 것으로 밝혀져 있다[16]. 열처리온도 변화에 따른 미세구의 면적평균입도 변화를 도식한 Fig. 6을 보면 열처리 온도를 높일수록 생성되는 미세구의 평균입도가 증가함을 알 수 있다. 그 이유로 먼저 내부중공의 기체압력이 증가하여 입자가 팽창하는 경우와 고온에서 입자간에 소결에 의한 미세구 간의 합체가 일어나는 경우이다. 750 °C에서 열처리한 중공미세구의 SEM사진인 Fig. 7에 의하면 고온에서는 후자가 주된 원인으로 관찰되었다.

3-8. Hallowness 측정

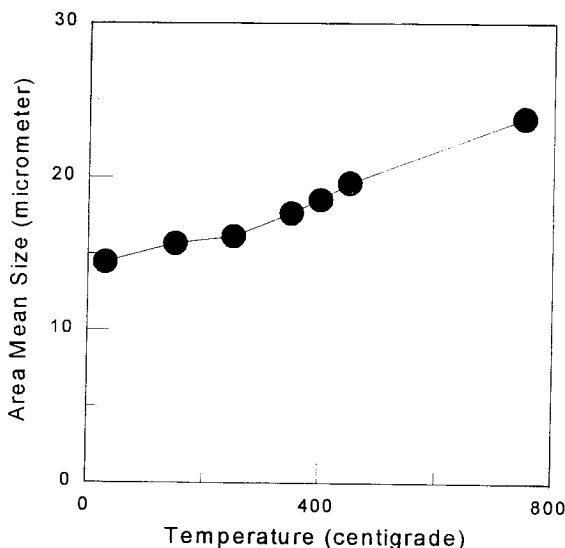


Fig. 6. Change of particle size as a function of sintering temperatures.

중공미세구의 물성에 있어서 hallowness는 가장 중요한 비중을 차지하는 제어대상이다. 이러한 hallowness를 분석하는 방법으로는 SEM 사진으로 파쇄단면의 벽두께를 직접 측정할 수 있으나 본 연구에서는 중공구 밀도 및 평균입도 측정치를 통해서 벽두께를 예측하여 구하는 식을 유도하여 보았다. 중공미세구의 벽부분이 조밀한 고체 미세구와 동일한 밀도를 갖는다고 가정하면 질량보존의 법칙에 의하여

$$M = \rho_s V_s = \rho_h V_h + \rho_v (V_o - V_i)$$

로 나타낼 수 있다. 여기서 ρ_s , V_s 는 solid 미세구의 밀도와 부피이며, ρ_h 는 측정된 전체 중공미세구의 밀도, ρ_v 는 벽부분의 밀도를 나타내며 V_o 는 전체 중공미세구의 부피를 나타낸다. 또 ρ_v , V_i 는 hollow 부분의 밀도와 부피를 나타내는데 $\rho_s V_s$ 가 매우 작아서 무시할 수 있다면 이때 벽두께 W 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$W = \frac{D_o - D_i}{2} = \frac{D_o}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\rho_h}{\rho_s}} \right) \quad (1)$$

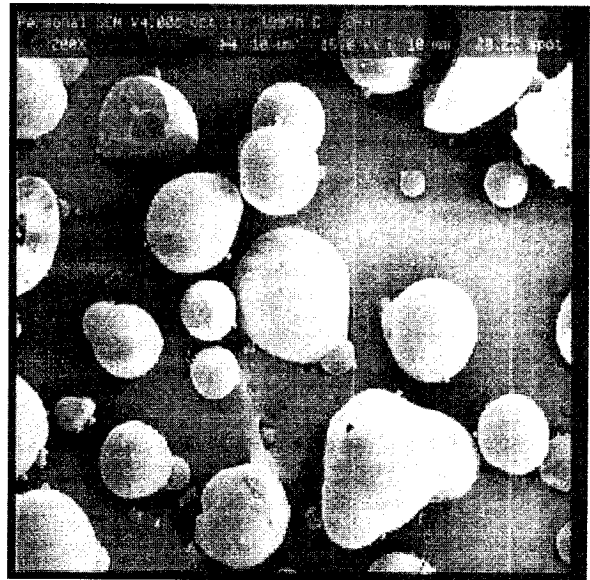


Fig. 7. SEM photographs of silica microspheres sintered at 750 °C.

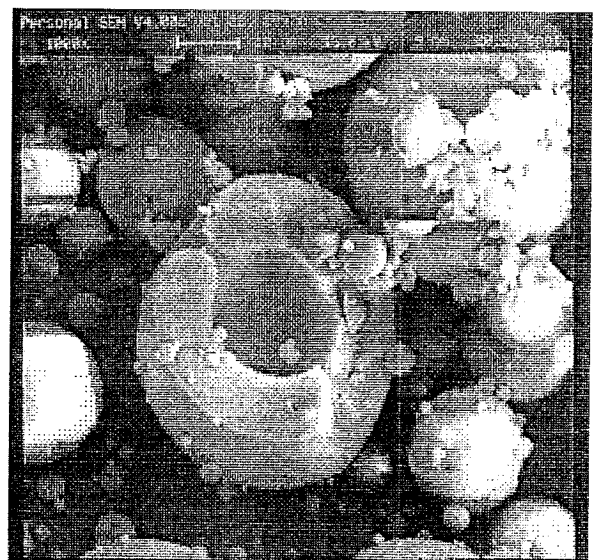


Fig. 8. SEM photographs showing the hallowness of silica microspheres.

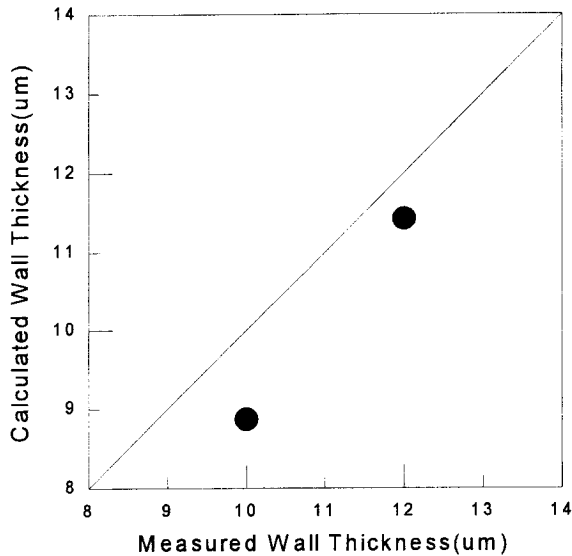


Fig. 9. Comparison between calculated and measured wall thicknesses.

이때 생성된 중공미세구의 밀도와 평균입도 측정치를 대입하면 식 (1)에서 벽두께를 예측할 수 있다.

Fig. 8에서 실리카 중공미세구의 파쇄단면을 관찰할 수 있으며 여기서 벽두께를 측정할 수 있다. 이 측정값을 입자밀도와 평균입도 측정치를 사용하여 식 (1)로부터 계산한 값과 비교하여 Fig. 9에서 나타내었다. 계산치가 실측치보다 약 10%정도 작은 값으로 얻어져 비교적 타당한 예측방법으로 생각되며 이 방법에서 식 유도시 설정한 가정(균일한 입도 및 밀도)을 보정하여 중공구의 크기, 두께, 밀도 등의 상관관계를 규명하면 보다 정확히 벽두께를 예측할 수 있다고 본다. 한편 본 실험에서는 비교적 두꺼운 벽두께를 지닌 미세구가 생성되었는데 이는 추출단계에서 물의 추출속도 제어가 충분하지 못했기 때문으로 생각되며 탈수액과 액적간의 접촉속도를 극대화할 수 있는 교반조의 설계 또는 연속식 공정의 개발에 관한 연구가 필요하다.

4. 결 론

에멀전 생성단계에서 교반속도를 증가시킬수록 중공미세구의 입도가 감소하였으며 실리카 솔의 농도를 증가시킬수록 증가하였다. 또한 농도는 생성되는 미세구의 hollowness에도 영향을 주는데 농도가 60 wt%에 이르면 거의 solid 미세구가 생성되었다. 계면활성제의

적정량 사용으로 소량 투입시의 입도분포 분균일 현상과 과다투입시 입자 엉킴현상을 방지하여 입도분포를 제어할 수 있었다. 에멀전 생성시 투입한 솔을 모두 에멀전화시키는데 필요한 적정 실리카 솔과 2-EH의 비는 1:5였다. 추출단계에서는 교반속도 900 rpm 이상에서 평균입도에 변화가 없었다. 또한 에멀전 액적 내부의 물을 추출하기 위한 탈수액의 적정량이 결정되었다.

감 사

본 연구는 경기도/한국과학재단 지원 명지대 RRC(천연신기능성 소재 연구센터) 연구사업에 의해 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Mark, H.F.: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., Wiley, 787(1987).
2. Klein, L.C.: "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes", Noyes, New Jersey, 330(1988).
3. Meyer, Jr., R., Weitzing, H., Xu, Q., Zhang, Q., Newnham, R.E. and Cochran, J.K.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1669(1994).
4. Geiger, G.: *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73**, 57(1994).
5. Wilcox, D.L. and Berg, M.: *MRS Symp. Proc.*, **372**, 3(1995).
6. Waston, D.R., Carithers, V.G. and Drown, H.L.: US Patent, 4,039,480(1977).
7. Kawahashi, N. and Matijevic, E.: *J. Colloid Interf. Sci.*, **143**, 103(1991).
8. Kentepozidou, A., Kiparissides, C., Kotzia, F., Kollia, C. and Spyrellis, N.: *J. Mat. Sci.*, **31**, 1175(1996).
9. Veatch, F., Alford, H.E. and Croft, R.D.: US Patent, 3,030,215(1962).
10. Torobin, L.B.: US Patent, 4,671,909(1987).
11. Kim, K., Jang, K.Y. and Upadhye, R.S.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1987(1991).
12. Moh, K.H., Sowman, H.G. and Wood, T.E.: US Patent, 5,077,241(1991).
13. Sarikaya, Y. and Akinc, M.: *Ceramic International*, **14**, 239(1988).
14. Sowman, H.G.: US Patent, 4,349,456(1982).
15. Wilcox, D.L. and Liu, G.: *MRS Symp. Proc.*, **346**, 201(1994).
16. Rahaman, M.N.: "Ceramic Processing and Sintering", Marcel Dekker, New York(1995).