



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

자외선 차단용 나노 금속 산화물의
합성, 표면처리 및 분산거동에 관한
연구



2013년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

공 업 화 학 과

김 진 모

공 학 석 사 학 위 논 문

자외선 차단용 나노 금속 산화물의 합성, 표면처리 및
분산거동에 관한 연구

지도교수 박 성 수

이 논문을 공학 석사 학위논문으로 제출함.

2013년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

공 업 화 학 과

김 진 모

김진모의 공학석사 학위논문을 인준함.

2013년 2월



주 심 공학박사 이 근 대 (인)

위 원 공학박사 박 성 수 (인)

위 원 공학박사 손 민 영 (인)

Contents

Contents.....	i
List of Tables.....	v
List of Figures.....	vi
Abstract.....	x

제 1 장. 서론.....	1
----------------	---

제 2 장. 이론적 배경.....	3
2.1. 광학적 거동.....	3
2.1.1. 유기계 자외선 차단제.....	6
2.1.2. 무기계 자외선 차단제.....	6
2.2. 무기 금속 산화물.....	8
2.2.1. Cerium Oxide.....	8
2.2.2. Iron Oxide.....	9
2.2.3. Titanium Oxide.....	10
2.2.4. Zinc Oxide.....	12
2.3. 표면 개질.....	15
2.3.1. 안료 표면개질.....	15
2.3.2. 표면 개질법.....	16
2.3.2.1. 습식 가열법.....	16

2.3.2.2. 습식 여과법.....	16
2.3.3.3. 건식 교반법.....	16
2.3.3.4. 인테그랄블랜드법.....	17
2.3.3.5. 조입법.....	18
2.4. 커플링제.....	19
2.4.1. 실란계.....	19
2.4.2. 티타네이트계.....	20
2.4.3. 알루미늄계.....	20
2.4.4. 그 외.....	20
2.5. 분산.....	21
2.5.1. 기계적 분산.....	22
2.5.2. 화학적 분산.....	24
2.5.3. 분산제 종류.....	29
2.5.4. 표면성질과 분산성.....	30
2.5.5. 표면의 젖음성.....	31
2.5.6. 표면의 극성.....	32
2.5.7. 접촉각.....	32
제 3 장. 실험.....	34
3.1. 금속 산화물의 선정.....	34
3.1.1 용매 종류에 따른 분산.....	35
3.2. ZnO 합성.....	37
3.2.1. ZnCl ₂ , CTAB을 이용한 합성.....	39
3.2.2. ZnCl ₂ , TEA를 이용한 합성.....	40

3.2.3. Zinc acetate, EG를 이용한 합성.....	41
3.3. ZnO의 표면 개질.....	42
3.4. 개질된 ZnO 분말의 분산.....	45
3.4.1. 용매 효과.....	45
3.4.2. 분산제 효과.....	46
3.4.2.1. 분산제 구조 효과.....	46
3.4.2.2. pH 효과.....	48
3.4.2.3. 말단기 효과.....	49
3.5. 특성 분석.....	50
제 4 장. 결과 및 고찰.....	52
4.1. 금속 산화물의 분산 특성.....	52
4.1.1. 분광학적 특성.....	52
4.1.2. Morphology 특성.....	54
4.2. 다양한 ZnO 분말의 합성.....	56
4.3. ZnO의 표면 개질.....	60
4.3.1. 개질된 입자의 표면 특성.....	60
4.3.2. 표면 개질된 입자의 접촉각 특성.....	65
4.3.3. 표면 개질된 입자의 침강 특성.....	68
4.4. 표면 개질된 분말의 분산.....	70
4.4.1. 용매 효과에 의한 광학적 특성 비교.....	70
4.4.2. 분산제 효과에 의한 분산 특성.....	72
4.4.2.1 분광학적 특성.....	72
4.4.2.2 Morphology 특성.....	74

4.4.2.3 입자 분포 특성.....	76
제 5 장. 결론.....	78
참고문헌.....	80



List of Tables

제 2 장

Table 1. Properties of solar radiation.....	3
Table 2. Refractive indices of various powder materials.....	7
Table 3. Surface properties of pigment.....	30

제 3 장

Table 4. Surface Tension(γ_L), Hansen solubility parameter and formula of solvents.....	36
Table 5. Silane coupling agent used for ZnO surface modification.....	43
Table 6. The property of dispersant with difference structure.....	47
Table 7. The property of dispersant with difference acid & amine value.....	48
Table 8. The property of difference type dispersant.....	49

제 4 장

Table 9. The element content of surface modified ZnO powder.....	64
--	----

List of Figures

제 2 장

Figure 1. Schematic of representation of the process in which as unscreen chemical absorbs ultraviolet radiation.....	4
Figure 2. Attenuation of UV radiation by titanium dioxide.....	5
Figure 3. Image of Cerium oxide structure.....	8
Figure 4. Perspective view of the surfaces of the different phases of TiO ₂	10
Figure 5. The unit cell of ZnO with hexagonal wurtzite.....	12
Figure 6. Scheme of deflocculation of agglomerates.....	21
Figure 7. Scheme of ball-milling process.....	23
Figure 8. Potential energy curves between two particles.....	25
Figure 9. Stabilization of pigment suspension-electrostatic stabilization.....	26
Figure 10. Stabilization of pigment suspension-steric stabilization.....	26
Figure 11. Scheme of ideal dispersed particles.....	27
Figure 12. Effect of pH for particles surface.....	28
Figure 13. Contact angle of a liquid droplet wetted to rigid solid surface.....	33

제 3 장

Figure 14. Solvent miscibility.....	36
Figure 15. Schematic diagram of experimental apparatus.....	38
Figure 16. Scheme of preparation of nano-scale ZnO using CTAB.....	39
Figure 17. Scheme of preparation of nano-scale ZnO using TEA.....	40

Figure 18. Scheme of preparation of nano-scale ZnO using EG.....	41
Figure 19. Procedure of surface modification for ZnO nanoparticles using silane coupling agent.....	44
Figure 20. Polyurethane based dispersant.....	47
Figure 21. Polyacrylate based dispersant.....	47

제 4 장

Figure 22. UV/VIS spectra of dispersion sol of metal oxides using EC.....	53
Figure 23. UV/VIS spectra of dispersion sol of metal oxides using MEK.....	53
Figure 24. TEM images of dispersion sol of metal oxides; (A) CeO, (B) Fe ₂ O ₃ , (C) ZnO, (D) TiO ₂ -rutile, and (E) TiO ₂ -anatase.....	55
Figure 25. XRD patterns of ZnO synthesized using (a) ZnCl ₂ / CTAB, (b) ZnCl ₂ / TEA, and (c) ZnAc / EG.....	57
Figure 26. SEM images of ZnO synthesized using (a) ZnCl ₂ / CTAB, (b) ZnCl ₂ / TEA, and (c) ZnAc / EG.....	58
Figure 27. TEM images of ZnO synthesized using (a) ZnCl ₂ / CTAB, (b) ZnCl ₂ / TEA, and (c) ZnAc / EG.....	59
Figure 28. FT-IR spectra of bare and surface modified ZnO powder using VTMS.....	61
Figure 29. FT-IR spectra of bare and surface modified ZnO powder using VTES.....	61
Figure 30. FT-IR spectra of bare and surface modified ZnO powder using TMMS.....	62
Figure 31. FT-IR spectra of bare and surface modified ZnO powder	

using 3-chloro TMS.....	62
Figure 32. FT-IR spectra of bare and surface modified ZnO powder using 3-amino TMS.....	63
Figure 33. The element analysis of surface modified ZnO powder (A) Bare, (B) VTMS, (C) VTES, (D) TMMS, (E) 3-chloro TMS, and (F) 3-amino TMS.....	64
Figure 34. Images of contact angle of non-modified ZnO and modified ZnO samples; (A) bare ZnO, (B) VTMS, (C) VTES, (D) TMMS, (E) 3-chloro TMS (F) 3-amino TMS.....	66
Figure 35. Contact angle of ZnO samples modified by various silane coupling agents.....	67
Figure 36. Photograph images of the sedimentation behavior of various dispersion ZnO sol with and without surface-modification with silane coupling agent at various time; (A) 24 h, (B) 48 h , and (C) 96 h.....	69
Figure 37. UV/VIS spectra of surface-modified ZnO and bared ZnO dispersion sol in EC.....	71
Figure 38. UV/VIS spectra of surface-modified ZnO and bared ZnO dispersion sol in MEK.....	71
Figure 39. UV/VIS spectra of surface-modified ZnO nanosol using 3-chloro TMS with various dispersants.....	73
Figure 40. UV/VIS spectra of surface-modified ZnO and bared ZnO dispersion sol using disperant B.....	73
Figure 41. TEM images of surface-modified ZnO sol with various dispersants; (A) dispersant A, (B) dispersant B, (C)	

dispersant C, (D) dispersant D, and (E) dispersant E.....75

Figure 42. Particle size distributions of ZnO sol with various dispersants; (A) dispersant A, (B) dispersant B, (C) dispersant C, (D) dispersant D, and (E) dispersant E.....77



The study for the synthesis, surface-modification, and dispersion of UV shielding nano-scale metal oxide

Jin Mo Kim

Depart. of Industrial & Engineering Chemistry, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Nowaday, amount of ultraviolet rays reaching the face of the earth increases as the destruction of ozone layer of the stratosphere by the freon gas is progressed. So many people are interested in protecting skin and saving energy through the cutting off ultraviolet rays. Due to these requirements, it is widely used shielding ultraviolet rays by absorption and scattering with metal oxide.

In this study, their properties of dispersion and photo characteristic were compared firstly after the synthesis of metal oxides such as CeO, Fe₂O₃, ZnO and TiO₂. Consequently, zinc oxide showed the characteristic of being more superior to other oxides.

The zinc oxide was synthesized into the sol gel method, and then sintered at relatively lower temperature of from 500 to 900 °C in order to reduce particle size. The sintered zinc oxide was surface-modified using silane coupling agent such as vinyltrimethoxy silane (VTMS), vinyltriethoxy silane (VTES), trimethoxymethyl silane (TMMS), 3-chlorotrimethoxy silane (3-chloro TMS), and 3-aminotrimethoxy

silane (3-amino TMS). Also, the dispersibility of surface-modified zinc oxide was investigated with addition of surfactant under various solvent system of controlling the degree of hydrophilicity / hydrophobicity during ball-milling.



제 1 장. 서 론

태양광선 (보통 빛이라 불리는 전자기 복사)은 파장에 따라 기본적으로 자외선, 가시광선, 그리고 적외선으로 나뉘어지는데, 이중 자외선은 파장이 200 ~ 400 nm로써 사람의 피부에 광화학 생물학적 반응을 일으키는 광선의 하나이다. 과도한 자외선이 피부에 도달해 자극을 줄 경우, 홍반, 흑화 뿐 아니라 피부암 등을 유발하기도 한다. 인체 뿐 아니라 고강도 직사 태양 광선이 해로운 수준으로 도달 할 경우 건물 내외부의 전자제품, 사무용품 등, 제품의 광 변색에 영향을 미친다. 최근 프레온 가스에 의한 성층권의 오존층 파괴가 진행됨에 따라 지표에 도달하는 자외선의 양이 증가함에 따라 이러한 자외선을 차단하기 위한 관심이 증가하고 있다. 자외선 차단 소재는 일반적으로 자외선을 흡수하여 열, 파동, 형광, 라디칼 등으로 에너지를 변환하여 피부를 방어해 주는 유기계 자외선 흡수제와 자외선을 산란, 흡수하는 무기계 자외선 산란제로 크게 나뉜다. 그중에서도 넓은 파장영역의 자외선을 차단하고 자외선에 의해 분해되지 않는 높은 안전성을 가진 무기계 자외선 차단제가 많이 이용되고 있다.¹⁾ 대표적인 것으로 이산화티탄과 산화아연이며, 나노 이산화티탄은 선스크린에서 효과적인 UVB 차단제로서, 나노 산화아연은 효과적인 UVA 차단제로 알려져 있다.²⁾ 이러한 소재들은 굴절률이 높아 빛을 산란시키는 효과가 우수하다는 특징이 있다. 이 때, 자외선 차단의 효율은 입자 크기에 따라 크게 좌우되고 따라서 입자 크기의 조절과 응집 방지가 매우 중요하다.³⁾ 100 nm보다 작은 입자는 효과적인 자외선 차단과 투명성을 가지므로 사용되는 이산화티탄과 산화아연 분말들은 대부분 100 nm이하인 나노 입자들이다. 이러한 이산화티탄과 산화아연은 형태제어, 표면처리⁴⁾, 복합화·복

합고정화⁵⁻⁸⁾, 기계적 분산^{9,10)} 등을 통하여 UVB 와 UVA 차단효과, 분산성, 투명성 향상, 내수성 향상 등 많은 연구가 진행되어 왔다.¹¹⁾

본 연구에서는 이러한 자외선 차단특성을 가진 다양한 무기계 소재를 조사하고 선정하여 분산성 및 광 특성 향상을 목적으로 표면개질에 따른 분산성을 비교하였다. 궁극적으로 자외선 차단 효과와 더불어 가시광 투과율이 높은 안정된 분산 졸을 만드는데 목표를 두었다.



제 2 장. 이론적 배경

2.1. 광학적 거동

태양광선은 기본적으로 파장에 따라 아래 Table 1과 같이 자외선, 가시광선, 그리고 적외선으로 나뉜다. 100 ~ 400 nm의 파장을 자외선이라고 하는데, 자외선을 효율적으로 흡수하는 자외선 흡수제와 유효하게 반사, 산란시키는 자외선 산란제를 통칭하여 자외선 차단제라 한다.

Table 1. Properties of solar radiation

광선의 구분		파장범위	작용 및 효과
자외선 (Ultraviolet)	원자외선 (UV-C)	100 ~ 280 nm	광화학작용, 살균작용, 자외선 안염, 홍반작용, 비타민 D생성
	중자외선 (UV-B)	280 ~ 315 nm	
	근자외선 (UV-A)	315 ~ 380 nm	
가시광선 (Visible)		380 ~ 780 nm	자색 (380 ~ 435 nm) 청색 (435 ~ 500 nm) 녹색 (500 ~ 565 nm) 노랑 (565 ~ 600 nm) 주황 (600 ~ 630 nm) 적색 (630 ~ 780 nm)
적외선 (Infrared)	근적외선 (Near-IR)	780 nm~1.4 μm	온열작용, 건조, 생체효과, 물의 활성화, 숙성 및 생육촉진, 침투작용, 복사작용 등
	중적외선 (Middle-IR)	1.3 ~ 3.0 μm	
	원적외선 (Far-IR)	3.0 ~ 1,000 μm	

유기계 자외선 흡수체는 카르보닐기를 가진 방향족 화합물이고, 아미노기와 메톡시기 등의 전자공여기가 벤젠고리 (benzene ring)의 ortho나 para 위치에 있다. Fig. 1에 주어진 것과 같이 기저상태의 분자들은 단파장의 고에너지 자외선을 흡수하여 무해한 장파장의 낮은 에너지로 변환하여 방출한다. 방출된 빛의 파장은 적외선 영역 (열)과 가시광선 영역 (형광, 인광)이다.¹²⁾

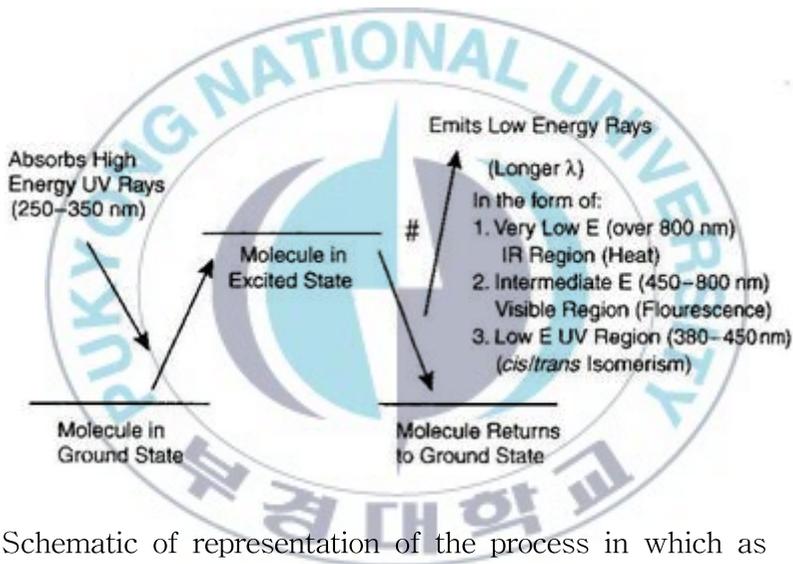


Fig. 1. Schematic of representation of the process in which as unscreen chemical absorbs ultraviolet radiation.¹²⁾

빛이 입자에 부딪히면 빛은 굴절, 산란 또는 흡수가 발생한다. 빛과 입자의 상호 작용을 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$I_t = I_o - (I_r + I_s + I_a)$$

여기에서 I_t 는 투과된 빛의 강도, I_o 는 입사된 빛의 강도, I_r , I_s 와 I_a 는 각각 반사, 산란, 흡수된 빛의 강도를 나타낸다. Fig. 2와 같이 나노입자들에 대한 정반사는 매우 작고 산란과 흡수가 주요 감쇠 메커니즘이다. 이때 주로 작용하는 요인은 입자크기와 화학적 조성이다.

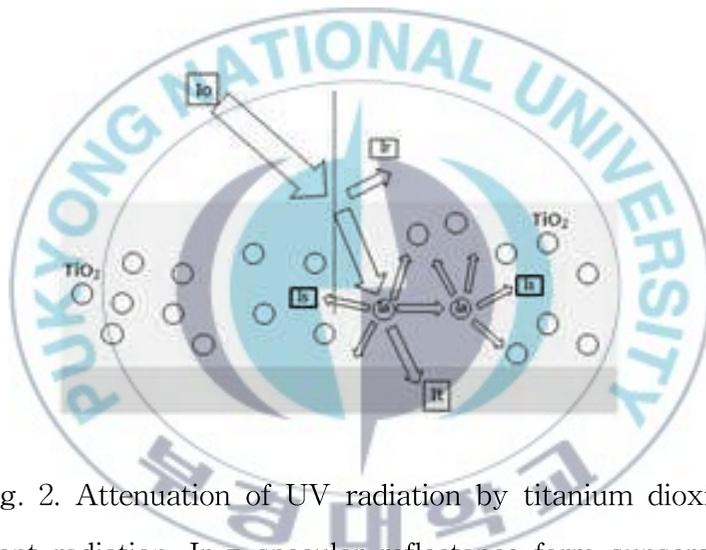


Fig. 2. Attenuation of UV radiation by titanium dioxide.

I_o = incident radiation, I_r = specular reflectance form sunscreen surface,

I_s = radiation scattered by the paritcle thus not reaching the skin

I_a = radiation absorbed by the particle

2.1.1. 유기계 자외선 차단제

유기계 자외선 차단제는 자외선을 흡수하여 열, 진동, 형광, 라디칼 등의 에너지로 변환해 피부를 보호한다. 자외선 흡수제를 화학 구조적으로 구분하면 benzophenone계, PABA (ethyl p-hydroxy propyl benzoate)계, cinnamate계, salicylate계 등으로 나눌 수 있다.¹⁾ 이 소재들은 구조에 따라 자외선 흡수 영역이 다르지만 거의 UV-B 영역대의 빛을 흡수하고 UV-A 영역에 흡수 능력을 갖는 흡수제는 부틸메톡시디 벤조일메탄이 대표적이다.

2.1.2. 무기계 자외선 차단제

대표적인 무기계 자외선 차단제로 이산화티탄 (TiO_2), 산화아연 (ZnO), 산화철류 (Iron Oxide; FeO , Fe_2O_3), 산화세륨 (CeO) 등이 있다. 이들 중에서 산화철 (적색안료)과 산화세륨 (황색안료)을 제외하면, 나머지는 안료의 색상 분류 상 백색안료에 포함된다.¹³⁾ 이들은 자외선을 포함한 태양광선에 대하여 불황성이 크고 안정성이 우수하며, 주로 산란이라는 물리적인 작용으로 자외선을 차단하므로 넓은 파장 영역에 대해 효과적이다. 자외선을 차단하는 기능은 자외선을 산란하는 효과와 흡수하는 효과의 복합적 메커니즘으로 이뤄져있다. 상대적으로 단파장 자외선에서는 주로 흡수에 의한 효과가 나타나며 장파장의 자외선에서는 산란기능이 지배적이다. 이러한 무기 분체의 자외선 산란효과는 우선 높은 굴절률에 기인한다. 다시 말하면, 무기 분체의 굴절률이 큰 경우에는 표면반사가 크게 일어나며 자외선을 효과적으로 산란시킬 수 있다. 주어진 Table 2에 여러 무기 분체들의 굴절률을 나타내었고 무기 분체의 자외선 차단 효과는 입경의 크기에 영향을 받게 되며, 특정 파장 영역에 대해 산란효과가 가장 큰 최

적의 입경이 존재한다.³⁾ 즉, 분체의 굴절률과 입경에 따른 최적의 조건이 자외선 산란효과를 크게 좌우한다.

Table 2. Refractive indices of various powder materials

무기분체	굴절률	무기분체	굴절률
산화철	3.01	알루미늄	1.76
산화티탄 (Rutile)	2.72	산화마그네슘	1.74
산화티탄 (Anatase)	2.52	초산바륨	1.64
산화크롬	2.50	마이카	1.59
흑산화철	2.42	탈크	1.58
산화지르코늄	2.20	세리사이트	1.57
황산화철	2.10	카올린	1.56
산화세륨	2.10	탄산칼슘	1.51
산화아연	2.02	무수규산	1.50

2.2. 무기 금속 산화물

2.2.1 Cerium Oxide

산화세륨 (Ceria; CeO_2)는 Fig. 3과 같이 입방정구조의 형석형 산화물이며, 희토류 산화물 중에서 관련 연구와 특허가 가장 다수 출원되어 있다. 3.2 eV의 밴드갭을 가진 산화세륨은 독성이 없고 굴절률이 크고 높은 가시광 투과율을 가지면서 자외선을 잘 흡수한다. 이러한 특성으로 빛에 민감한 재료의 보호를 위한 유리나 화장품에 첨가되어 종종 사용된다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 그밖에도 연료전지, 절연체의 재료로 연마제, 가스센서, 높은 온도에서 보이는 산화에 대한 저항성, 자유라디칼 포착제 등 산업 전반으로 다양하게 활용되고 있다. 산화세륨이 촉매의 지지체로 사용될 때 입자의 크기를 나노미터 크기로 작게 한다면 라만 허용모드의 이동 및 격자의 확대, 흡수 자외광의 단파장역으로의 이동, 전자전도성의 증가, 일산화탄소의 산화속도 증가 등의 효과가 극대화 될 수 있다.

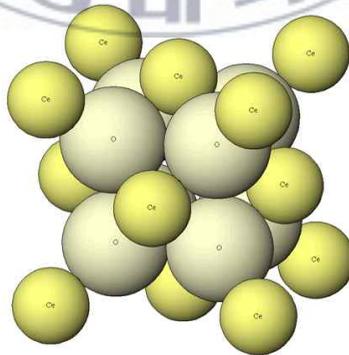


Fig. 3. Image of cerium oxide structure.

2.2.2 Iron Oxide

산화철 (Iron Oxide; Fe_2O_3)은 지구상에 넓게 분포된 일반적인 산화물로써 제 2산화철은 상온의 공기 중에서 안정한 α 상과 준안정한 γ 상으로 존재하며 각각의 상에 따라 다른 특성을 갖는다. 산화철은 알파상인 α - Fe_2O_3 로 α - Al_2O_3 와 α - FeOOH 같이 산소이온이 육방조밀 적층을 이루고 있어 안정한 corundum구조이며, 단위격자는 rhombohedral구조이다. 산화철의 이론밀도는 5.26 g/cm^3 이고, 적색을 띠는 산화철 광물로 토양과 바위 등의 지표면에 넓게 분포하고 오래전부터 산업적으로 응용되어 왔다. 산화철은 약한 강자성이나 반강자성의 성질을 가지고 있고, 전기적으로는 반도체의 성질을 가지므로 전자재료로 사용된다. 특히, 산화철은 전도대와 가전도대사이의 에너지 밴드 갭이 2.2 eV이다.

또한, 산화철은 황색, 적색, 및 흑색 등 다양한 색상으로 제조할 수 있으며, 무독성, 화학적 안정성, 색상의 다양성, 경제성 등으로 안료 분야에 많이 사용되고 있다. 안료용 산화철은 평균입자경이 100 nm이하로 되면, 은폐성이 급격히 저하하며 투명성이 나타난다. 이러한 산화철을 투명 산화철이라 하며, 투명 산화철은 도색용 재료로 투명성, 자외선 차단, 자연적 명암발휘, 기존질감의 재현성이 뛰어나 목재용 코팅, 캔 코팅, 자동차의 도색, 식품 포장용 필름 등의 도색용에 널리 사용되고 있다.^{17,18)}

2.2.3 Titanium Oxide

이산화티탄 (Titanium Oxide; TiO_2)은 타 백색 안료에 비해 굴절률이 높고 입도가 미세하므로 백색도, 은폐력, 착색력 등의 광학적 성질이 우수하다. 또한, 내약품성이 우수하고 광이나 열에 대하여 안정하기 때문에 화장품이나 도료, 잉크, 플라스틱, 제지, 합성섬유 등에 폭 넓게 사용되고 있다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 결정형태는 아나타제와 루타일이 있으며, 아나타제는 준 안정형으로 고온에서 루타일로 전이된다. 루타일은 아나타제보다 굴절율이 높고, 착색력과 은폐력도 우수하다.

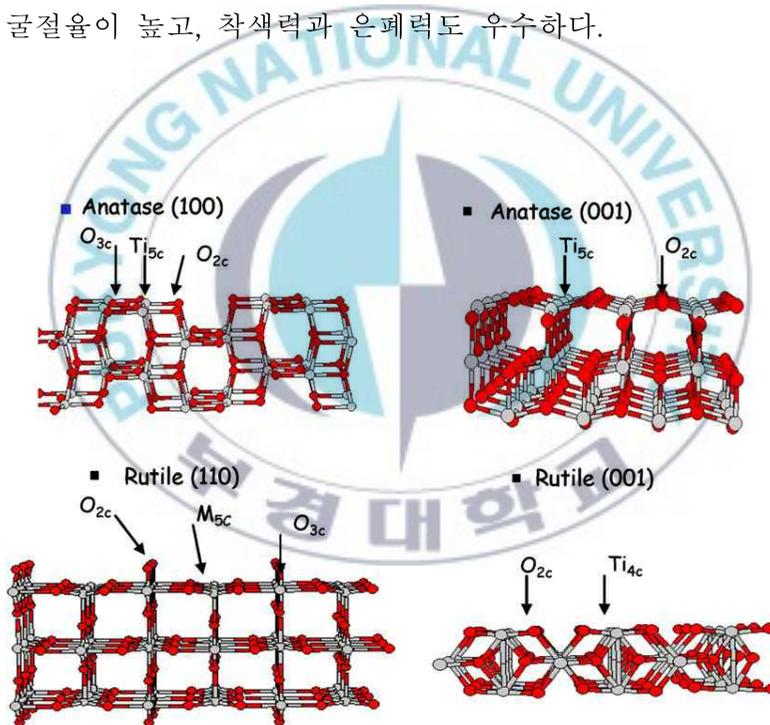


Fig. 4. Perspective view of the surfaces of different phases of TiO_2 .¹⁹⁾

또한 이산화티탄이나 산화아연 같은 산화물의 단파장측 흡수단은 가전자대와 전도대의 에너지 차이인 밴드갭 에너지에 의해 구별된다. 루타일 이산화티탄은 3.0 eV, 아나타아제 이산화티탄은 3.2 eV의 밴드갭 에너지를 가지고 있다.²⁰⁾ 420 nm이하 파장을 가진 빛은 가전자대에서 전자를 여기시키는데 충분한 에너지를 가지고 있으므로 루타일 이산화티탄에 의해 흡수될 수 있다. 이론적인 계산은 더 긴 파장에서 자외선 흡수가 약하고 점차적으로 360 nm에서 안정기에 도달함을 보여준다. 즉, 이산화티탄은 효율적인 UVA 흡수제가 아니고, 효율적인 UVB 흡수제이므로 이산화티탄에 의한 UVA 감쇠는 산란을 통하여 주로 일어난다.²¹⁾

산화아연의 전자 여기가 직접 전이 (transition)인데 비하여, 이산화티탄은 간접 전이이므로 밴드갭 에너지 값에 의해 계산되는 흡수파장 (380 ~ 410 nm)보다 더 낮은 파장영역인 320 nm부근에서 빛의 흡수가 시작되고 380 nm부근에서 완만하게 된다. 이로 인하여 이산화티탄은 UVB 차단효과가 높고 산화아연은 UVA 차단효과가 높은 특징을 나타낸다. 흡수는 빛의 경로에서 빛과 반응하는 원자들의 수에 좌우된다. 입자 크기가 줄어들면 상호작용에 이용될 수 있는 더 많은 입자들이 자외선을 흡수한다. 더 작은 입자크기의 이산화티탄이나 산화아연은 일정한 무게에서 입자수의 증가로 더 강한 흡수가 일어난다.

2.2.4 Zinc Oxide

산화아연 (Zinc Oxide; ZnO)는 아연화 또는 아연백이라고 명명하며, 천연산으로는 홍아연광으로부터 산출되며 공업적으로는 금속아연을 용해하여 공기 중에서 증발 산화시켜 얻는다. ZnO의 굴절률 (2.02)은 TiO_2 의 굴절률 (2.5~2.7)보다 작기 때문에 빛을 거의 산란시키지 않아 무색이며 투명도가 더 높다. 산화아연 결정은 Fig. 5와 같이 hexagonal wurtzite 구조를 가지며 에너지 밴드갭이 3.3 eV인 직접형 반도체 이다.²²⁻²⁴⁾



Fig. 5. The unit cell of ZnO with hexagonal wurtzite.

산화아연은 산소 공공과 침입형 아연으로 인해 전형적인 n형 반도체 특성을 갖는다. 결정구조에서 O이온은 hexagonal site에 위치하고 Zn이온은 tetrahedral interstitial 위치의 절반을 차지하며 Zn층과 O층이 교대로 공유결합과 이온결합의 구조로 되어있다. 산화아연에서 Zn^{2+} 이온의 반경은 O^{2-} 에 대해 6배위가 되는 크기이지만, Zn-O결합이 sp^3 혼성궤도에 있기 때문에 4배위를 하고 있다. 그러므로 격자 내에 부피의 44 %만이 Zn이온과 O이온들로 채워져 있는 열린 격자구조를 하고 있어 빈 격자점에 모체 결정의 원자인 Zn원자나 다른 외부원자가 채워지는 경우가 쉬우며, 이러한 격자 결합에 의해 다양한 특성을 나타내기도 한다. 평균격자상수는 $a = 3.24 \text{ \AA}$, $c = 5.19 \text{ \AA}$ 이며, 각 이온들은 항상 tetrahedral등방성이 아니어서 c-axis방향의 간격이 다른 이온 간의 거리보다 짧기 때문에 effective ion charge의 비가 약 1:1.2이다.

산화아연은 n-type 산화물 반도체로서 압전성이 크고, 광 투과성 및 형광성이 우수하여 광촉매, 태양전지 및 디스플레이의 형광층 등에 없어서는 안 될 첨단소재로 입자의 크기나 균질성 등이 광전제품의 성능에 매우 밀접한 관계가 있다. 산화아연 나노 분말은 빛을 전기적 에너지로 전환하여 효율을 높이는데 매우 중요한 역할을 한다. 특히, 디스플레이 형광체 층의 경우 초기에는 마이크로 크기의 분말을 이용하였는데, 이는 입자를 작게 하면 표면의 dangling bond가 증가하여 밴드 갭 내의 trap center가 되어 발광 킬러로 작용한다고 사료되었다. 한편, 1994년 Bhargava에 의해 형광체의 양자효율이 형광체 분말의 크기가 나노크기로 될수록 증가된다는 것을 제안된 후, 나노 크기의 형광체 재료에 관한 연구가 미국을 중심으로 전 세계적으로 확산되었다. 이러한 특성을 통하여 산화아연은 태양광 중에 적외선의 투과율을 차단 및 감소시킴으로 냉난방 효율의 증대 및 눈부심을 방지할 수 있고, 자외선 차단에 의한 피부 노화방지 및 물체의

변색, 퇴색 등을 방지할 수 있는 기능성필름 등에 사용이 가능하게 되었다.²⁵⁾ 특히 자외선 차단제로 사용될 때 산화아연 입자는 인체에 유해한 자외선 A영역의 차단효과가 뛰어난 것으로 알려지면서 그 중요성이 확대되고 있다.



2.3. 표면개질

분체용 필터, 강판 등 여러 종류의 원료 및 합성물들의 표면개질은 산업 전반에 걸쳐 이뤄지고 있다. 표면 개질을 하는 이유는 원재료가 가지는 문제나 한계를 개선시키기 위해 그 재료의 표면특성을 제어하여 변화시키는데 있다. 특히, 분체안료 (특히 무기산화물)를 유기화합물로 표면 처리하는 것은 분체입자 분산기술 분야에서는 대단히 중요하고, 새로운 기능을 부여하기 때문이다. 분체표면에 유기화합물을 코팅시키는 방법으로는 단순히 물리화학적으로 흡착시키는 방법, 분체입자표면의 전하를 이용하여 극성이 높거나 이온성기를 가진 화합물과 이온결합으로 표면에 결합시키는 방법, 분체 입자표면의 작용기와 반응성기를 가진 화합물의 화학 반응을 통하여 화합물과 분체입자 표면을 공유 결합시키는 방법 등이 있다. 또한, 화학증착법, 스퍼터링법, 플라즈마법 등과 같은 물리적 기상법이 있으나 공업적으로 적용되고 있는 경우는 극히 적다.

2.3.1. 안료의 표면 개질

안료의 분산성을 향상시키는 목적으로 계면활성제 처리와 커플링 처리가 일반적으로 많이 이용되고 있다. 계면활성제 처리는 분체 표면의 전하와 관련되어 표면장력을 저하시켜서 미셀에 의한 분체 표면의 보호층을 형성시키는데 안료 분산의 관점에서는 기포발생이 적어야 되고, 내열성, 내후성 및 내경수성이 요구된다. 커플링 처리는 분체 표면의 수산기와 관련된다. 실란계, 티타네이트계, 알루미늄계, 인산계 커플링제 등이 있지만, 실란계 커플링제가 주로 많이 사용되고 있다.

2.3.2. 표면 개질법

2.3.2.1 습식 가열법

글라스 섬유에 사용되어지는 일반적인 방법으로 실란제를 용해한 용액에 글라스 섬유를 침지한 후, 글라스 섬유에 가열처리하여 실란제와 유리 섬유와의 사이에 화학 결합을 형성시킨다. 급격하게 가열이 진행되기 때문에 망목 상태의 실록산 결합이 형성된다. 실란제의 pH 조절, 농도의 최적 설정이 중요하다. 여분의 실란제가 존재하면 유동성과 굴곡 강도가 저하되므로 여분의 실란제를 유기 용매로 제거하는 것이 필요하다.²⁶⁾

2.3.2.2 습식 여과법

티타네이트계 커플링제를 무기분체에 첨가하여 그 슬러리를 충분히 교반하고, 여과한 후 건조하는 방법이다. 티타네이트제와 분산제를 현탁시키는 방법, 아미노염으로 수용화 시키는 방법, 필터와 지방산염을 혼합 교반하는 방법이 있다. 이들 방법에는 용매를 제거하는 공정이 있기 때문에 용매가 휘발하기 쉬운 조건 설정이 매우 중요하다. 최근에는 서브미크론 이하의 필터에 대해서 습식 분쇄법이 이루어지고 있다. 이는 계면활성제 혹은 지방산계 수용액 속의 기계적 분쇄이다. 분체가 미입자화 하면 건조 공정에서 응집하기 위한 분해가 곤란해지는 경우도 있지만, 실란제와 비교하면 표면개질 후의 분해가 용이하다.

2.3.2.3 건식 교반법

헬셀, 리본 등의 고속교반기 속에 고상의 필터를 넣고, 교반하면서 실란 커플링제와 티타네이트 커플링제를 포함하는 수용액과 유기용매를 소량 넣어 분산시키는 방법이다. 충전 필터의 개질은 상업적으로 유리하지만, 혼합 시에 적절한 회전력이 필요하므로 부피가 큰 실리카와 같은 미입자

필러에는 충분한 개질을 기대할 수 없는 경우가 있다. 이때, 미분체를 마이크로 이상으로 제조하여 고속교반하면 적절한 회전력을 제공할 수 있다. 즉, 필러 분산에는 필러에 강력한 유동을 촉진하는 것이 중요하다. 또한, 처리제가 용기의 주변에 부착하여 분체에 고착하는 개질제가 적은 경우가 존재하므로 용매의 양, 점도, 스펙레의 설계, 가열 온도 등의 검토가 요구된다. 드라이 블랜드에서는 교반에 의해 교반기 내 온도가 상승하기 때문에 저융점 개질제는 가열이 필요 없지만, 고용점 개질제는 가열 처리가 필요하다.

2.3.2.4 인테그랄 블랜드법

수지에 필러를 충전할 때에 실란 또는 티타네이트 커플링제 등을 첨가하는 방법이다. 폴리염화비닐, 알키드와 같은 액상 수지에 대해서는 필러를 배합하기 전에 첨가하면 필러의 응집 방지에 효과적이다. SBR, 폴리올레핀 등의 고체 수지의 경우는 롤밀, 반바리 믹서, 이중입출기를 사용해 수지와 필러를 혼합해 마스터 배치를 제작하는 경우가 많다. 이때 수지, 개질제, 필러의 혼합 순서가 제작한 마스터배치와 성형체에 매우 큰 영향을 준다. 액상 수지와 액상 필러를 첨가하기 전에 개질제를 첨가하는 것이 바람직하다. 이는 각종 커플링제와 첨가제에 적용 가능하지만, 수지 속에서의 개질제의 용해 상태 (분산 입자의 크기 및 분산 상태)를 파악해서 최적의 첨가 수법의 설정이 중요하다. 실란제에 의해 필러를 개질하는 대신에 수지에 실란제를 첨가한 후, 필러를 첨가하는 것이다. SBR에 멜캅토 실란제를 광 그래프트 방법으로 조정된 후, 실리카를 배합한 사례와 무수말레인산을 광그래프트화 시킨 NBR로의 탄산칼슘의 사례가 있다. 폴리올레핀계 복합 수지에서는 필러와의 친화성 향상을 목적으로 극성 수지 (EEA, EMA, EVA, 말레인산계)를 배합하지만, 첨가량은 0.5 wt% 정도의 극소량으로 무기분체의 미분산화가 가능하다.

2.3.2.5 조입법

필러의 미분산화가 최근 급속히 진전되고 있지만, 분체 처리는 미입자화와 함께 미분체인 비산 문제를 해결하는 수단으로서 중요하다. 스플레드 라이법은 분체를 현탁시킨 용액을 공기압에 의해 고온의 공기 분위기에 분무하는 것에 의해 조입체를 형성한다. 미분화 수산화 마그네슘을 배합한 NBR 고무, 미입자 탄산 칼슘을 배합한 폴리올레핀 수지, 탄소 과립체 등에 응용 한 사례가 있다. 표면 개질이 없어도 조입체의 분해가 용이한 점과 고무·수지로 배합했을 때, 필러의 응집성이 현저히 없으며 고무·수지로의 분산은 용이하다. 결합제에는 수계 계면활성제를 사용하는 경우가 많고, 실란제, 극성 수지, 라텍스 등의 사용은 조입체 형성 시에 열경화 반응을 일으켜 수지 속에서의 필러의 확산을 저해하므로 적당하지 않다.

2.4. 커플링제

커플링제에는 실란계, 티타네이트계, 알루미늄계, 수지산계 및 인산계 등이 알려져 있지만, 일반적으로 실란계가 커플링제로서 가장 보편화되어 있다.

2.4.1. 실란계

실란 커플링제는 유리섬유와 유기수지로 된 복합재료로 검토되어 발전되었다. 복합재료기술의 발전에 따라 실란 커플링제는 유리섬유복합재료 뿐만 아니라, 무기재료와 유기재료로 된 복합재료 등 모든 분야에서 많은 연구가 이루어지고 있다.

실란 커플링제는 한 분자 중에 적어도 2 종류의 반응성이 다른 작용기를 가지고 있다. 즉, X_3SiRY 의 구조를 지니며 여기에 X는 가수분해가 가능하며 무기질재료 (유리, 금속, 모래 등)와 화학 결합하는 반응기 (메톡시기, 에톡시기 등)이며, Y는 유기질재료 (각종 합성수지)와 화학 결합하는 반응기 (비닐기, 에폭시기, 아미노기, 메타크릴기, 글리시딜기 등)이다. 실란 커플링제는 다음과 같은 2 단계의 반응을 통하여 화학 결합을 형성하게 된다. X가 실라놀로 가수분해 되고, 피착제 표면의 수산기와 반응하여 옥산결합을 형성시킨 후, Y의 관능기가 고분자의 관능기와 반응하여 고분자/피착제를 화학적으로 결합시켜 화학적 결합을 형성하는 것으로 알려져 있다.²⁷⁾ 이로 인하여 상당히 결부시키기 어려운 유기질 재료와 무기질 재료를 연결하는 매개체 역할을 한다. 따라서, 복합재료의 기계적·전기적 특성의 향상, 내수성, 무기물 표면처리, 접착 촉진제, 무기-유기접착 향상제, 유리섬유/수지 커플링, 프린트잉크 접착력 향상, 수지 가교결합, 내부식성, 안료 분산 향상, 고분자 개질, 밀봉제 습식부착력 및 충전재 분산

향상에 도움을 주어 유리섬유의 처리, 합성수지, 도료, 접착제, 각종 무기질의 첨가제 등, 폭넓은 분야에 사용되고 있다.²⁸⁾

2.4.2. 티타네이트계

티타네이트계 커플링제의 주된 효능은 복합재료의 기계적 강도의 향상부터, 점도의 저하, 가공성의 개선, 무기분체의 고충전화, 응집 덩어리의 감소, 복합재료의 인성 개선의 특징이 있다. 이는 티타네이트계에 의해 필러 표면의 표면 에너지가 감소함과 동시에 수지와와의 계면에서의 젖음성이 개선되기 때문이다.

2.4.3. 알루미늄계

알루미늄계 커플링제는 기능적으로는 티타네이트계와 가깝고, 도료와 안료의 분산제로서의 효능이 있다.

2.4.4. 그 외

지방산, 수지산, 올레인산, 인산계의 커플링제 등이 있으나 작용 기구에 대한 계통적 연구 사례는 극히 적다.

2.5. 분산

분체는 용매 중에 반응시켜서 입자의 크기나 형상을 조절하면서 합성되지만, 후처리 공정인 탈염, 탈 용매, 건조 등의 과정에서 입자들끼리 응집하여 보다 큰 2차 또는 3차 입자를 형성한다. 주어진 Fig. 6과 같이 응집에는 입자끼리의 각과 각이 접촉하여 형성되는 비교적 약한 응집, 입자끼리의 면과 면이 접촉하여 형성되는 강한 응집이 있다. 이들 응집체를 물리 화학적으로 1차 입자로 분해시키는 것이 분산이다.

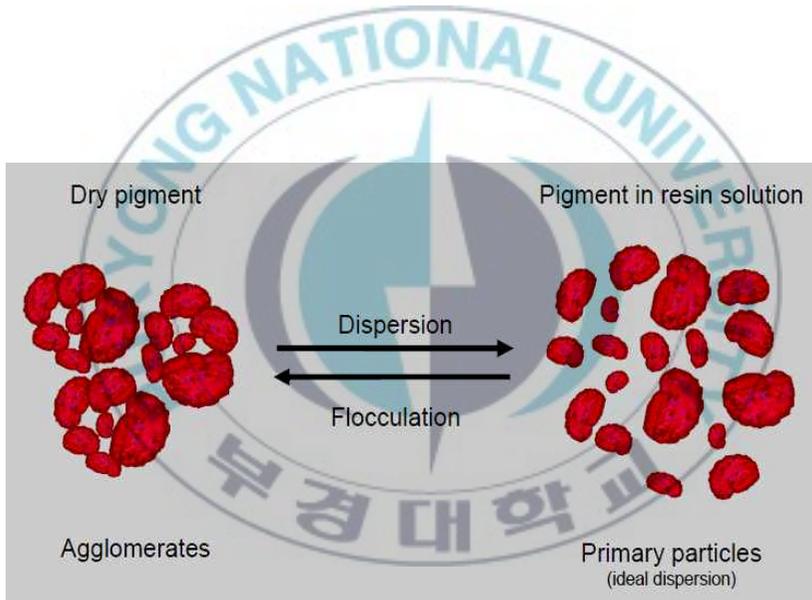


Fig. 6 . Scheme of deflocculation of agglomerates.

콜로이드는 다상계로 약 10 마이크로 이하의 크기를 갖는 고체 입자 및 액체가 다른 용매에 분산되어 있는 것으로 복합 유체라고도 한다.²⁹⁾ 예로써 페인트, 혈액, 우유, CMP (chemical and mechanical polishing)용 유-무기 입자 등이 있다. 콜로이드는 다상계이지만, 거시적인 관점에서 균일한 성질을 보이는데, 이것은 미세한 콜로이드 입자가 분산계에 안정하게 분산되기 때문이다.^{30,31)} 콜로이드 입자는 분산 요액에서 입자간의 정전기 (electro-steric), 입체장애 (steric hindrance) 또는 정전기-입체장애 (electro-steric hindrance)를 포함한 상호반발력에 의해 안정하게 분산되어 입자와 분산매와의 밀도차이에서 오는 입자의 침강 또는 부유현상, 입자 사이의 정전기적 뭉침 현상에 의한 안정성 저하를 막을 수 있다.³²⁾

기존의 콜로이드 입자 분산계에 대한 연구는 콜로이드 입자의 분산 안정화와 안정화된 콜로이드 입자 분산계의 흐름장 내에서의 유동 특성 및 미세 구조 변화를 관찰하여 콜로이드 입자들 사이의 상호 작용을 규명하며, 이를 제어하여 원하는 물성을 얻기 위하여 진행되어 왔다.³³⁾

2.5.1. 기계적 분산

기계적 분산에서 강력하고 효율이 우수한 분산장비를 선정하는 것은 분산의 가장 기본적인 과정이다. 우수한 분산장비를 사용하더라도 분체와 용매 등이 원활한 습윤이 이뤄지지 않는다면 입자의 미세화는 얻을 수 없으며, 미립자를 얻더라도 입자끼리의 2차 결합력에 의해 쉽게 재 응집되고, 장비가 제공하는 물리적 에너지는 모두 낭비 된다. 물리적 분산의 효율을 개선하기 위해 분체 입자의 강한 응집을 감소시켜 용매와의 습윤을 개선하는 표면처리 기술이나 분체 입자 표면과의 친화성 및 생성된 미립자의 안정화를 고려한 mill base를 설계하는 것이 중요하다.³⁴⁾

밀링 공정은 원통이 회전함과 동시에 분산매체의 원심력에 의해 벽을 따라 올라갔다 떨어지면서 분쇄하므로 주로 충격에 의하여 분산하게 되는

힘과 bead사이 공극에 분산매가 들어가게 되어 입자가 분쇄되면서 분산이 이뤄지는 힘이 작용한다. Fig. 7은 통 안에서 bead의 운동을 모식화한 것이다. 통이 회전하면 큰 입자는 중앙으로, 작은 입자는 양 옆으로 분리되어 균일하게 분산되도록 한다. 통의 회전속도가 너무 빠르면 bead는 통 내부 벽에 붙어 떨어지지 않고 원심력에 의해 벽을 따라 회전하게 되므로 낙하하는 bead가 없어 분산이 되지 않는다. 이러한 현상을 원심화라고 하며, 이와 관계되는 최저 속도를 임계속도라고 한다. 원심화 현상이 일어나면, 관성에 의해 자동 회전하므로 동력이 거의 전달되지 않는다.



Fig. 7. Scheme of ball-milling process.

2.5.2. 화학적 분산

입자의 분산성 및 안정성은 zeta potential 및 second virial coefficient에 의하여 평가될 수 있다. 분산입자의 크기는 작을수록 브라운 운동이 활발하여 액의 안정성은 떨어진다. 계내 전하는 입자와 매질액의 성질, 매질액의 pH, 계면활성제의 처리 유무에 따라 달라지며, 생성되는 전하의 부호나 양도 달라진다. 산화물계의 무기 안료가 갖는 수소이온 (H^+), 수산화물 이온 (OH^-), 침강성 황산 바륨의 이온 결정성 입자들의 구성이온 (Ba^{2+} , SO_4^{2-}) 및 안료입자 표면에 전이성기 ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$) 등에 액중에서 해리하여 계내 전하를 발생한다. 액체 중에 분산된 안료입자는 본질적으로는 불안정하고 표면에너지를 저하시켜 입자 상호간에 결합을 일으키는데 이때 입자 간에 작용하는 인력은 주로 Van der Waals와 London 힘으로 입자간의 거리가 짧으면 급격히 증대한다. 즉 두 입자간의 거리를 R 이면, 그 사이의 인력은 $1/R^2$ 로 표시되기 때문이다. 안료입자가 전하를 가지면 전기적인 반발력이 작용하고 전하가 매우 크게 되면, 인력을 극복하고 입자의 결합을 방지하는 것이 된다. DLVO이론은 이 두 개의 힘과 입자의 크기 및 제타전위의 관계를 설명한 것으로 두 개의 힘이 합치는데 최대치가 있고 그 값이 $15kT$ (k : Boltzman 정수, T : 절대온도)보다 크면 에너지 장벽이 되어 입자의 결합을 막아 안정한 분산이 유지된다. 그러므로 다른 조건이 동일한 경우에 있어서는 zeta potential의 절대치가 큰 쪽이 효과적이다.(Fig. 8) 또한 DLVO이론에 의하면 전하에 따른 분산의 안정화는 입자가 클 때에 유리하고 또 수성의 분산 쪽이 용체계의 분산보다 유리하다고 알려져 있다.

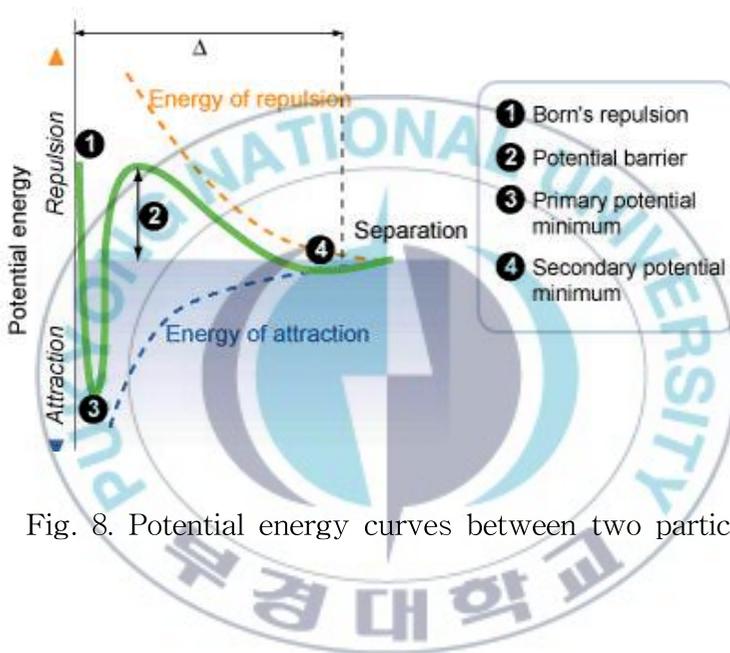


Fig. 8. Potential energy curves between two particles.

입자의 분산 및 안정화는 기본적으로 입자들 간의 충돌로 인한 응집을 막는 것인데 분산성 및 안정성에 영향을 미치는 중요인자로서 분산제의 종류와 농도, 공존 이온효과, pH효과 등을 들 수 있다.³⁵⁻³⁸⁾ 첫 번째로 분산제는 Figs. 9와 10과 같이 고체 입자 표면에 흡착되어 전하를 띠거나 입체 장애 효과를 유발하여 고체 입자들 간의 응집을 막아준다.

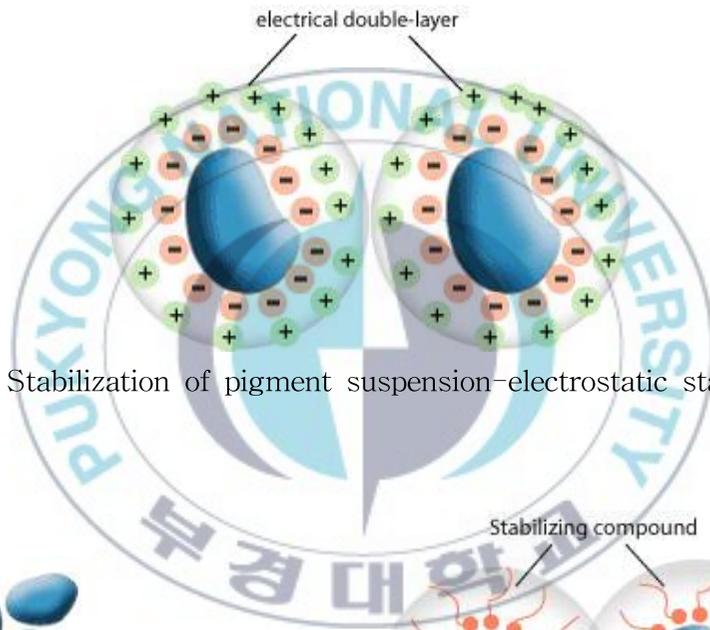


Fig. 9. Stabilization of pigment suspension—electrostatic stabilization.

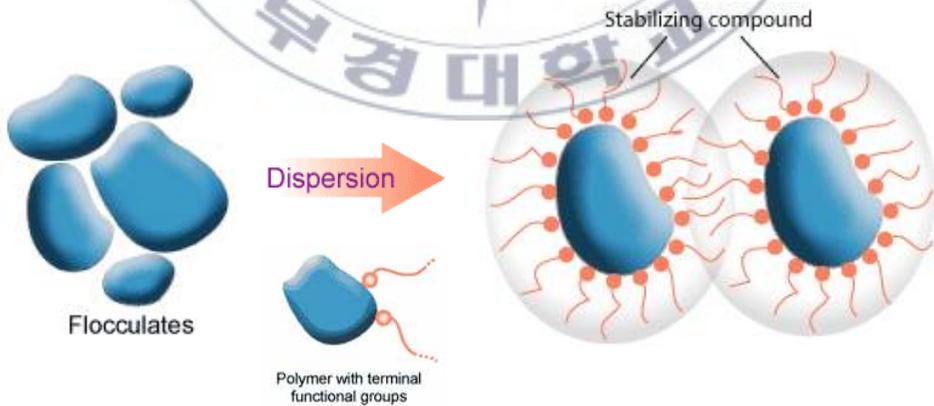


Fig. 10. Stabilization of pigment suspension—steric stabilization.

두 번째로 용존 이온이다. 예를 들면, 현탁액에 NaCl, Na₂SO₄ 등 소량의 이온이 공존하면 Fig. 11과 같이 입자간 거리를 증가시켜서 분산제의 효과는 증가하지만, 과량의 이온이 공존하면 오히려 감소한다. 즉 공존 이온이 많아짐에 따라 분산제의 효과는 줄어든다.³⁹⁻⁴¹⁾ SDS의 분산효과는 0.02% NaCl을 포함하면 증가하지만, 농도가 0.35%까지 증가하면 그 효과는 거의 상쇄된다. NaCl과 같은 전해질과 Ca²⁺, Mg²⁺ 등의 다가 전해질의 효과는 더욱 더 커진다. 분산제에 따라 미 반응 물질 혹은 부산물이 포함될 때 그 효과는 역으로 나타나는 경우가 있다. 제조 과정에 발생한 이온들도 표면에 불순물로 흡착하여 표면전하에 영향을 끼친다.



Fig. 11. Scheme of ideal dispersed particles.

셋째로, pH와 표면전하의 영향이다.⁴²⁻⁴⁶⁾ Fig. 12를 보면 분산제의 해리 정도와 고체 입자의 표면 전하는 pH의 영향을 받는다. 특히 등전점을 갖는 산화형의 입자들의 경우는 더욱 더 큰 영향을 받는다. 예를 들면, 안료 입자들은 등전점보다 높은 pH에서 음 전하를 띄며 낮은 pH에서는 양의 값을 띈다. 등전점은 안료의 종류에 따라 변화하지만, 보통 pH = 4에서 pH = 10의 범위 내 있다. 실리카의 경우 pH = 2 근처에서 등전점을 가지며, pH = 6까지는 낮은 음의 값을 가지나 그 이후 크게 증가한다.⁴⁷⁻⁵⁰⁾

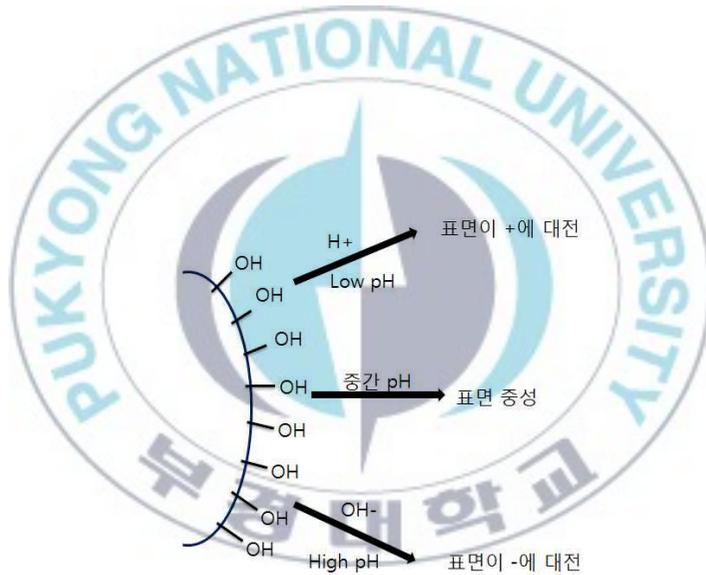


Fig. 12. Effect of pH for particles surface.

2.5.3. 분산제 종류

안료 분산제로서는 고분자계 분산제와 저분자계 분산제가 있다. 수계에서는 폴리인산염 등의 무기물도 사용되며, 무기안료에의 습윤과 분산계의 pH의 완충 효과에 의한 안정화 등의 효과가 있다. 저분자계 분산제는 분자량이 수백에서 이천정도 이하 이고, 고분자계 분산제는 수천~수만의 분자량을 가진다. 분산제는 미립화된 안료가 탈 응집상태를 유지하게 안료를 입체적으로 안정하게 만들어주므로 광택, 선명성, 레벨링, 색 분리 방지의 효과가 부여된다. 저분자계 안료분산제에서는 분자 속에 음이온기, 양이온기 등의 극성관능기를 함유한다. 또 수계에서는 비 이온기도 사용된다. 저분자계 분산제는 분자량이 적고, 분자 속의 극성관능기의 구성 비율이 높기 때문에 소량으로 안료와 바인더 간의 계면장력을 저하시키는 등 습윤력이 뛰어나다. 극성관능기의 양이 많은 것을 이용하여 안료 간의 가교결합으로 안료의 응집 상태를 컨트롤하여 색 안정성의 개량과 분산계의 레올로지를 조정하거나 안료의 전하를 컨트롤하는 등의 기능이 있다.

수계에서는 저분자계 분산제로 어느 정도 분산안정화는 달성 가능하며, 이 용도로 각종 이온성 또는 비이온성의 계면활성제가 사용되고 있다. 그러나 저분자계 계면활성제를 많이 사용하면 도막의 내수성과 부착성을 저하시키는 경우가 있고, 안료 농도가 높은 계열에서는 안정화가 떨어진다. 고분자계 분산제는 그것 자체로 분산 안정화력이 있으므로 수계에서도 용제 계에서도 최근 고분자계 분산제의 이용이 많아지고 있다.

2.5.4. 표면성질과 분산성

주어진 Table 3과 같이 안료는 제각기 표면성질이 다르기 때문에 물리적 성질이 다르다. 안료는 표면성질이 화학적 구조에 따라 달라지며, 동일화학 구조일지라도 제법이나 표면처리에 따라 달라지므로 표면 성질은 중요한 분산인자이다. 표면 특성이라 하면, 표면적, 결정격자의 형, 집합상태, 표면 에너지 등을 들 수 있다. 이들이 갖는 물리적 성질과 안료표면의 화학적 성질이 복합적으로 작용하므로 분산계 (도료나 잉크)의 안정성에 큰 영향을 미치게 된다.

Table 3. Surface properties of pigment

안료		입자간 응집력	비표면적	표면물성		
				극성	표면장력	친유성
무기 안료	천연.소성 합성 Azo계	극소 극소~소 소	소 소~중 소~중	대~중 대 대	대 대 중	소 소 소~중
유기 안료	불용성 Azo계 다환계	소~중 중~대	중 중~대	소~중 소~중	소~중 소~중	중~대 대
카본 블랙	Furnase Channel	중~대 대	극대 극대	소~중 소	소~중 소~중	대 대

2.5.5. 표면의 젖음성

한 고체 표면위에 어떤 액체 방울이 놓여 있을 때 젖음성이 좋다는 것은 얇은 막으로 전 표면에 번지거나 스며드는 것을 의미하고, 젖음성이 나쁘다는 것은 액체 방울이 둥글게 맺혀있는 상태를 의미한다. 습윤은 고체 표면에 흡착된 기체가 액체에 젖어드는 현상이다. 즉 고/기 계면에 습윤에 의해 소실되고 새로운 고/액 계면이 된다. 이때 자유에너지 변화가 일어나는데, 이 에너지 변화의 대소로써 젖음성의 척도를 삼는다. 안료의 표면에너지는 표면장력이 알려져 있는 두 종류와 극성이 다른 액체의 증기 흡착 또는 액체와 안료 표면과의 접촉각에서 구해진다.

젖음성 (습윤성)의 형태에는 다음과 같은 3가지가 있다.

- ① Adhesional wetting
- ② Spreading wetting
- ③ Immertional wetting

일반적으로 작은 구조의 힘을 가진 결합체가 분산공정에서 더 쉽게 깨어진다. 분산시킬 때 입자가 미분산 되기 위한 필요 조건으로 안료입자에 습윤성을 부여하는 것임을 알 수 있다. 습윤 공정에 따라 가스나 물에 흡착되어 있는 안료표면이 분산 모체의 분자들에 의해 대체되는 것이다. 안료의 젖음성을 개선하는 것이 표면처리로 가능하고 그 효과는 아래와 같은 두 가지 작용으로 설명된다.

- 1. 코팅제의 역할은 안료표면과 사용하는 모체사이의 내부 표면장력을 떨어뜨리는데 기저를 둔다. 즉 안료표면에 적당한 물질을 처리하여 친유성과 비수계 액체의 젖음성을 증가시킨다.
- 2. 표면장력을 떨어뜨리는 경우 코팅제의 얇은 층이 쉽게 유성모체에 용해될 수 있어 표면의 젖음성이 개선된다.

2.5.6. 표면의 극성

표면의 극성은 안료의 젖음성 및 흡착을 지배하는 중요한 표면 특성이 다. 표면에너지의 분산 성분과 극성 성분의 비율에서 안료표면의 극성을 알 수 있다. 일반적으로 극성의 안료는 극성의 전색제에 분산되기 쉽고 비극성의 전색제에 분산되기 어렵다는 것은 잘 알려져 있다. 즉, 무기안료와 같이 극성이 강한 것은 젖음성이 좋고, 유기안료는 입자의 작업표면이 커서 습윤에 필요한 에너지가 크게 되므로 젖음성은 떨어진다. 안료의 극성을 정량적으로 나타낸 것이 안료 표면의 정전기적인 힘이다. 액체인 전색제의 극성이 일정하다면 안료의 정전기적인 힘이 큰 쪽이 젖음성이 좋다. 알코올 및 물과 같은 극성이 높은 액체들은 큰 값을 나타내고 보다 안정한 상태를 나타낸다. 젖음성의 측도는 습윤열, 침강용적, 접촉각, 흡유량 등이며, 탄화수소계 용제와 같은 극성 액체 중에서 습윤열은 낮고 응집하기 쉽다.

2.5.7. 접촉각

표면에 관한 정보를 얻기 위한 물성이 액체와 고체 표면간의 접촉각이다. 액체는 고체표면의 최외각 분자 층과 접촉하므로 표면에서 일어나는 화학적이고 구조적인 변화에 더 민감하다. 따라서 접촉각은 표면 개질 후에 발생하는 표면 특성변화를 실험하는데 이용한다. 1805 년경 Thomas Young은 Fig. 13과 같이 세 개의 벡터로 표시된 표면장력을 다음과 같이 표시하였다.⁵¹⁾

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta$$

Young's equation에 이용된 접촉각은 표면은 매끈하고 화학적으로 균일하다는 것을 가정하므로 평형 접촉각 측정에는 액체의 tangent drop이나 평면에서의 air bubble의 두 가지 방법이 있다. 중력에 의한 방울의 찌그러짐이 무시할 만큼 작을 때 접촉각은 다음 식과 같이 계산될 수 있다.

$$\theta = 2 \tan^{-1} \sqrt{\frac{2h}{d}}$$

height : h, 방울의 직경

이는 방울의 부피가 10^{-10} m^3 보다 작고 $d < 0.5 \text{ mm}$, $< 90^\circ$ 일 때 적용할 수 있다. 만약 $> 90^\circ$ 일 때는

$$\theta = 90 + \cos^{-1} \frac{4hd}{4h^2 + d^2}$$

의 식을 적용한다.

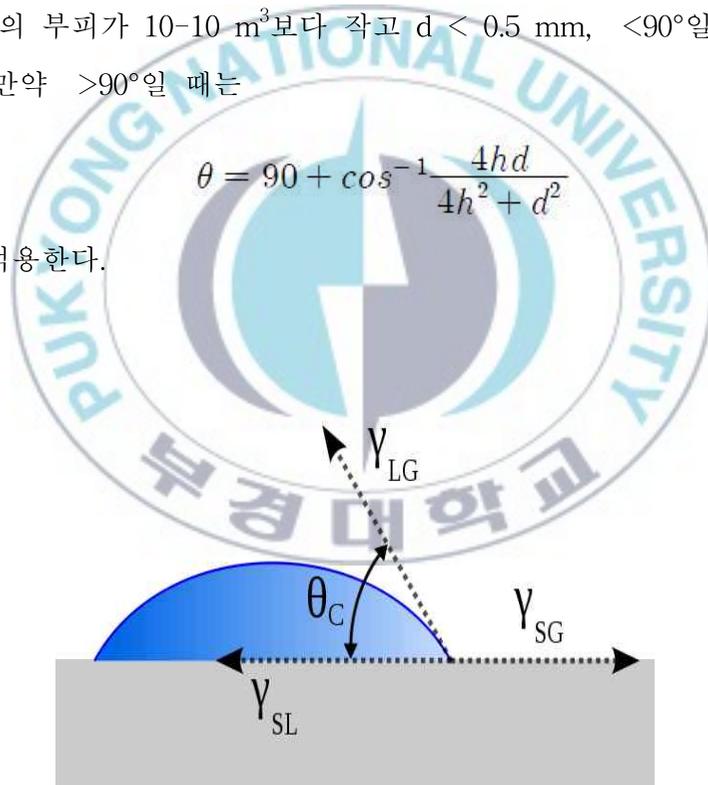


Fig. 13. Contact angle of liquid droplet wetted to rigid solid surface.

제 3 장. 실험

3.1 금속 산화물의 선정

금속 산화물들은 각 물질마다 가지는 광 특성에 차이가 있다. 즉, 물질이 흡수하거나 차단하는 태양광의 파장 영역이 각각 차이가 있다. 이는 각각의 금속 산화물들은 고유의 굴절률과 밴드갭을 가지고 있기 때문이다.

본 연구에서는 특히 이러한 물질들이 가지는 에너지 준위와 자외선 차단 특성과의 관계에 대해 조사하였고, 자외선 차단 특성을 가질 것으로 예상되는 무기계 금속산화물로 titanium oxide - anatase (3.23 eV), titanium oxide - rutile (3.02 eV), cerium oxide (3.2 eV), iron oxide (2.2 eV), zinc oxide (3.3 eV)와 같은 4종류의 산화물을 선정하여 실험을 진행하였고, 모두 sigma aldrich 제품인 titanium oxide - anatase (< 25 nm, 99.7%), titanium oxide - rutile (< 100 nm, 99.5%), cerium oxide (< 25 nm), iron oxide (< 50 nm, 98%), zinc oxide (< 50 nm, 97%)을 그대로 사용하였다.

각 시료들의 광 특성을 확인하기 위하여 나노 분말들을 볼밀을 이용하여 sol 형태로 분산하였다. 실험에 사용된 볼밀은 수평형의 원통으로 제작되었으며, 500 ml 투명 플라스틱 샘플병을 사용하였고, 원통내부의 부피 20%를 grinding media가 차지하였다. Grinding media로는 지르코니아 bead를 사용하였으며 구형에 지름은 약 0.5 mm였다. 밀링 속도는 180 rpm으로 상온에서 분산하였다. 나노분말 대비 용매 비율은 2:8로 하였으며, 분산시간은 약 72 h로 진행하였다. 시료들의 광 특성은 자외선 영역인 380 nm 파장을 기준으로 하여 380 nm에서 97% 차단되도록 sol의 농도를 조절한 후, 가시광 영역에서 투과율 특성을 비교 검토 하였다.

3.1.1 용매 종류에 따른 분산

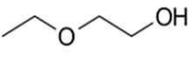
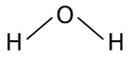
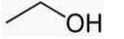
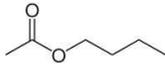
유기 용매는 일반적으로 수계인 물과는 분산 경향성에 많은 차이가 존재한다. 주어진 Fig. 14와 Table 4와 같이 용매 (물 포함) 고유의 극성이 각각 차이가 있고 유전상수, 용해도 지수, 표면장력의 차이가 있기 때문에 분말의 표면성질에 따라 분산경향성이 다르게 나타나기 때문이다. 무기계 금속 산화물들은 대체적으로 표면에 극성기가 많으므로 유기 용매의 분산 시 극성이 높은 용매에 젖음성이 우수하다.

본 연구에서는 가장 극성이 높은 물을 제외하면 알콜계 용매가 고극성이므로 알콜계 용매 중에서 적절한 작용기의 길이와 유전상수 (13.3825)를 가진 EC (2-ethoxyethanol)를 사용하였다. 한편, 무기 금속산화물은 표면에 -OH기나 COOH기 등의 극성기가 존재하지만, 실험에 사용되는 분체 표면 상태를 정확히 확인할 수 없으므로 실험 결과의 오차를 줄이고자 중 극성에 가까운 케톤계 용매 중에서 낮은 점도 (0.720-25 mPa s)와 유전상수 (18.5625)을 가진 MEK (methyl ethyl ketone)를 사용하였다.

Relative Polarity	Compound Formula	Group	Representative Solvent Compounds
Nonpolar Polar	R - H	Alkanes	Petroleum ethers, ligroin, hexanes
	Ar - H	Aromatics	Toluene, benzene
	R - O - R	Ethers	Diethyl ether
	R - X	Alkyl halides	Tetrachloromethane, chloroform
	R - COOR	Esters	Ethyl acetate
	R - CO - R	Aldehydes and ketones	Acetone, methyl ethyl ketone
	R - NH ₂	Amines	Pyridine, triethylamine
	R - OH	Alcohols	Methanol, ethanol, isopropanol, butanol
	R - COHN ₂	Amides	Dimethylformamide
	R - COOH	Carboxylic acids	Ethanoic acid
	H - OH	Water	Water

Fig. 14. Solvent miscibility.

Table 4. Surface tension (γ_L), Hansen solubility parameter and formula of solvents

Solvent	γ_L	Hansen Solubility parameter	Skeletal formula
EC	28.8	23.5	
Water	72.7	47.8	
Ethyl alcohol	22	26.5	
MEK	24.2	19.1	
Butyl acetate	24.8	17.4	

3.2. ZnO 합성

산화물 중에서 산화아연 (Sigma aldrich, 99.6%, 50 nm) 시료가 자외선 차단특성 대비 가시광 투과율이 가장 우수하였다. 한편, 일반적으로 입자 크기가 작아질수록 가시광 영역에서 고 투과율의 특성을 제공하므로 입자 크기 조절과 그에 따른 가시광 투과율의 변화를 조사하기 위하여 입자 크기가 상이한 산화아연 시료들을 합성하였다. 합성에 사용한 실험장치 개략도를 Fig. 15에 나타내었다.



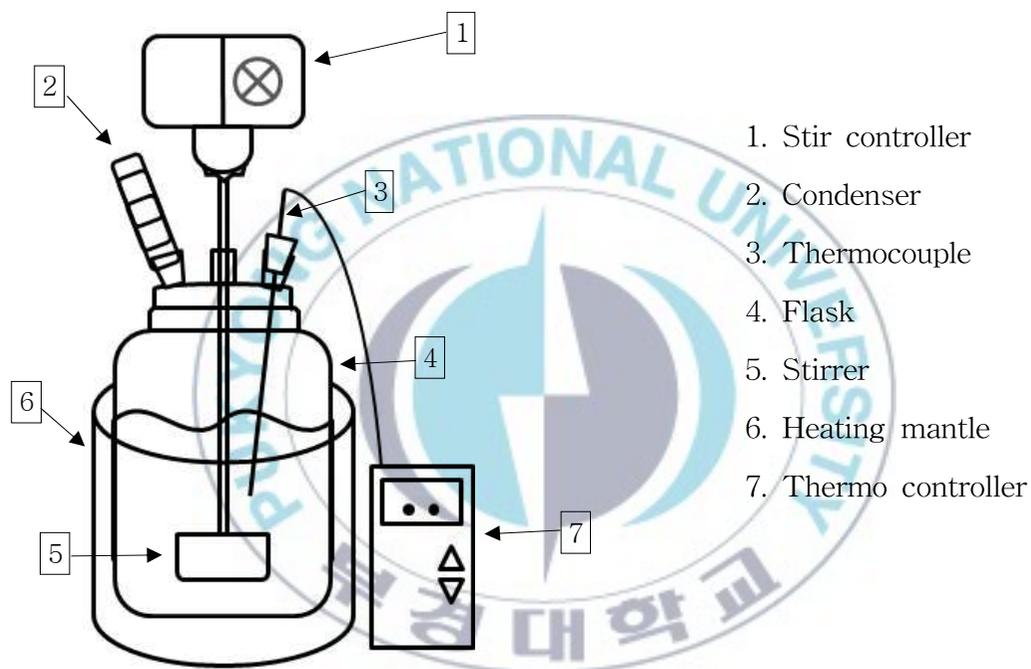


Fig. 15. Schematic diagram of experimental apparatus.

3.2.1. ZnCl₂와 CTAB을 이용한 합성⁵²⁾

주어진 Fig. 16과 같이 10L 4구 분리형 반응구에 CTAB 30 g ($\geq 98\%$, Aldrich) 증류수 1 L를 혼합한 후, NH₄OH (25 wt%) 25 g을 차례로 투입하였다. 그리고 증류수 1 L에 용해시킨 ZnCl₂ 130 g ($\geq 99.995\%$, Aldrich)을 혼합액에 투입하고 상온에서 4 h동안 교반하였다. 교반 후, 96 h동안 aging시킨 뒤 감압 여과하여 용매를 제거하고 증류수로 세척하였다. 수득 물질은 상온 건조 시킨 후, 열처리로에서 공기 분위기하 약 500 °C에서 열처리하였다.

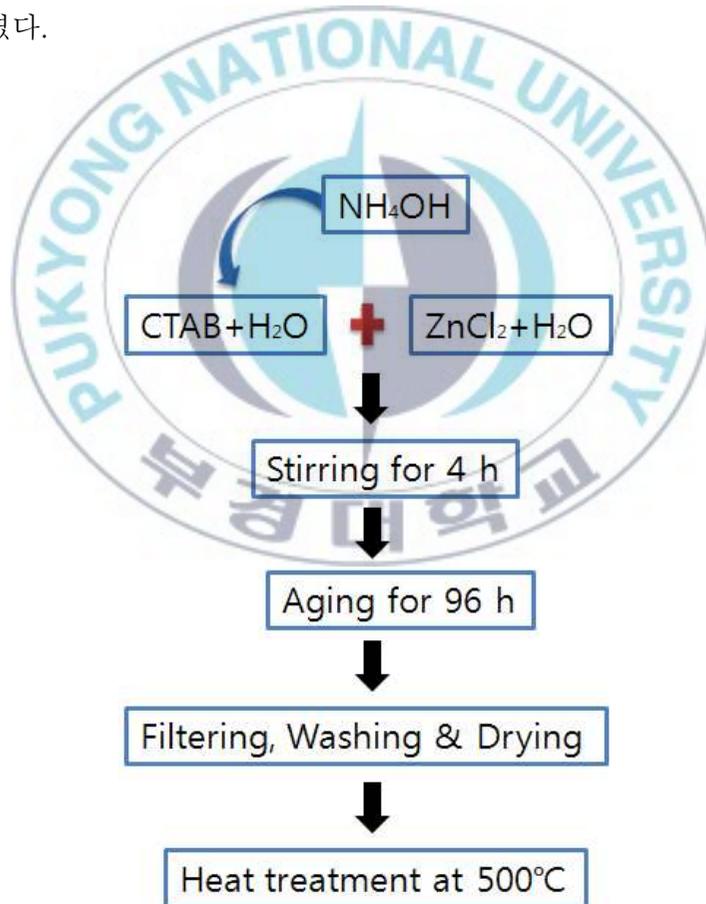


Fig. 16. Scheme of preparation of nano-scale ZnO using CTAB.

3.2.2. ZnCl₂와 TEA를 이용한 합성

주어진 Fig. 17과 같이 10L 4구 분리형 반응구에 TEA 75 g (99%, Junsei), NH₄OH 50 ml 넣고 혼합시켰다. 증류수 1 L에 용해 된 ZnCl₂ 75 g에 Citric acid 50 g (99%, Aldrich)을 첨가 하였다. 혼합액을 NH₄OH와 혼합하여 TEA에 첨가시킨 후 상온에서 4 h동안 교반하였다. 교반 후 96 h동안 aging시킨 뒤 감압 여과하여 용매를 제거하고 증류수로 세척하였다. 수득 물질은 상온 건조 후, 열처리로에서 공기 분위기하 500 °C에서 열처리하였다.

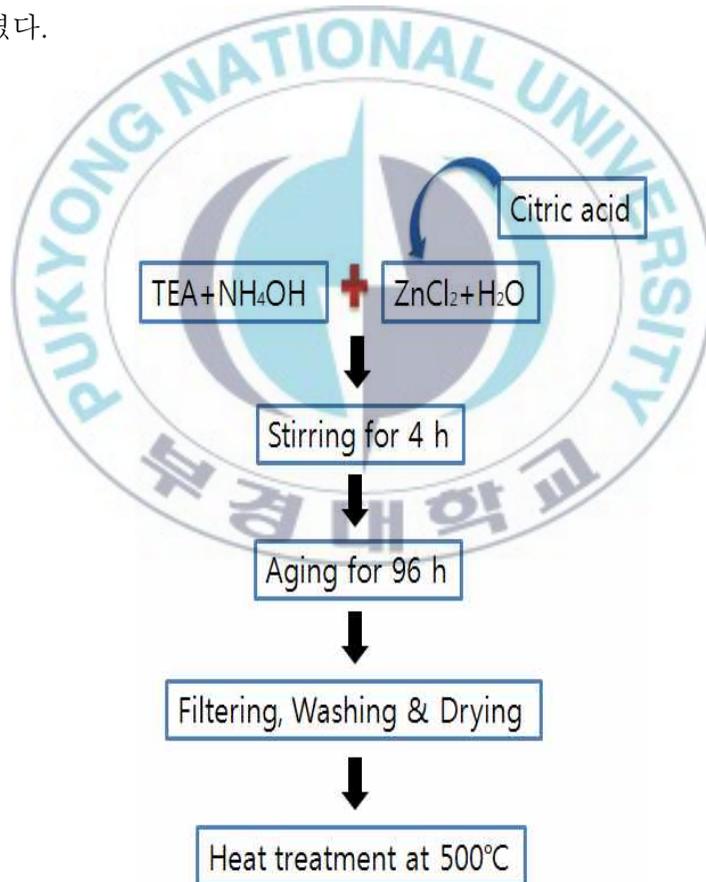


Fig. 17. Scheme of preparation of nano-scale ZnO using TEA.

3.2.3. Zinc acetate와 EG를 이용한 합성⁵³⁾

주어진 Fig. 18과 같이 10L 4구 분리형 반응구에 Zinc acetate 130 g (99.99%, Aldrich)을 ethylene glycol 1200 ml (99%, Junsei)에 넣고 100 °C에서 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 완전히 용해된 후 130 °C까지 승온 시킨 뒤 1 h동안 저속으로 교반하였다. 교반 후 감압 여과하여 용매를 제거하고 에탄올로 세척하였다. 수득 물질은 60 °C로 건조 후, 열처리로에서 공기 분위기하 500 °C에서 열처리하였다.

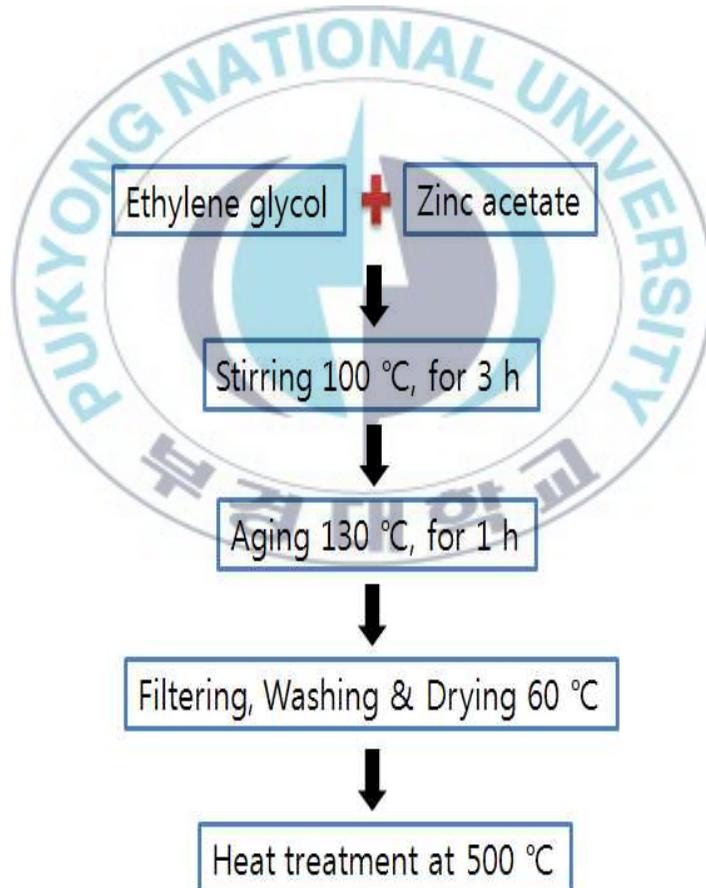


Fig. 18. Scheme of preparation of nano-scale ZnO using EG.

3.3. ZnO의 표면 개질^{54,55)}

ZnO는 표면에 -OH기를 많이 함유하고 있으므로 알콕시기의 가수분해 속도는 메틸관능기 영역이 에틸 관능기 영역보다 크다. 따라서, 실란제의 분체 표면 흡착률을 높이기 위해 trimethoxy기를 가지면서 하나의 치환기만이 상이한 실란제들을 사용하여 습식여과법으로 비교 실험을 진행하였다. 표면 개질에 사용한 실란 커플링제로는 vinyltrimethoxysilane (VTMS, Sigma-Aldrich, 99%), vinyltriethoxysilane (VTES, Sigma-Aldrich, 98%), trimethoxy methylsilane (TMMS, Sigma-Aldrich, 98%), (3-chloropropyl) trimethoxy silane (3-chloro TMS, Sigma-Aldrich, 97%), (3-aminopropyl) trimethoxy silane (3-amino TMS, Sigma-Aldrich, 97%) 총 5가지를 사용하였고, 이들의 구조를 Table 5에 나타내었다.

주어진 Fig. 19의 표면개질 흐름도에 따라 우선 500 ml 플라스틱 샘플 병에 용매 300 ml와 실란 커플링제 9 g을 투입하였고, 용매가 증발하거나 다른 이물질이 들어가지 않도록 잘 밀봉한 후, 약 30 분간 초음파 처리하였다. 이 혼합 용액에 합성된 ZnO 60 g을 첨가한 후, 상온에서 마그네틱 바를 이용하여 6 h동안 교반시켰다. 교반 완료 후, 필터 과정을 거쳐서 용매를 제거하고, 에탄올로 남아있는 불순물과 미 반응물을 제거하였다. 필터 및 세척 공정이 끝난 후, 70°C의 드라이오븐에서 24 h동안 건조하여 표면 개질된 ZnO 나노 입자를 수득하였다.

Table 5. Silane coupling agent used for ZnO surface modification

Silane coupling agent	Structure
Vinyl trimethoxy silane (VTMS)	<chem>C=CSi(OC)OC</chem>
Vinyl triethoxy silane (VTES)	<chem>C=CSi(OCC)OCC</chem>
Trimethoxy methyl silane (TMMS)	<chem>C[Si](OC)OC</chem>
(3-chloropropyl) trimethoxy silane (3-chloro TMS)	<chem>C[Si](OC)OC</chem>
(3-aminopropyl) trimethoxy silane (3-amino TMS)	<chem>C[Si](OC)OC</chem>

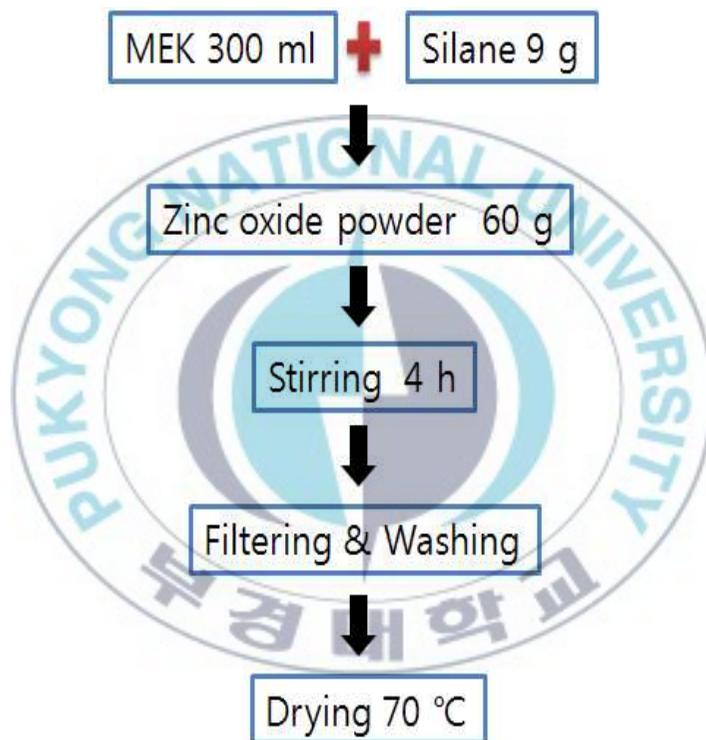


Fig. 19. Procedure of surface modification for ZnO nanoparticles using silane coupling agent.

3.4. 개질된 ZnO 분말의 분산

미개질 및 개질 시료들과 분산제의 종류에 따른 분산 특성을 비교 검토하여 이들의 상호작용을 체계적으로 조사하기 위하여 아래의 실험을 행하였다.

3.4.1. 용매효과

표면특성에 따라 분산성의 변화를 조사하기 위하여 표면 개질된 ZnO 분말들을 이용하여 분산실험을 진행하였다. 우선 용매와의 상용성을 확인하기 위하여 용매 단독 분산을 진행하였고, 용매로는 EC와 MEK를 각각 사용하였다. 분말 : 용매의 비율은 2 : 8로 하였다. Bead는 지르코니아 0.5 mm를 사용하였고 180 rpm의 밀링 속도로 72 h동안 밀링하였다. 입자 분산 후, 필터 과정을 통해 분산된 sol과 bead를 분리하였다.

3.4.2. 분산제 효과

표면 개질 유무에 따라 분산제와의 상호작용에 대하여 비교 분석하기 위하여 분산제를 첨가하여 분산을 행하였다. Sol 농도는 고형분 양을 20 wt%로 하였으며, 분산제 투입량은 ZnO 분말 대비 20 wt%로 고정하였다. 시료는 광 특성이 가장 양호한 3-chloro TMS로 표면 개질된 분말을 선택하여 사용하였고 용매는 EC를 선택하여 사용하였다.

3.4.2.1 분산제 구조 효과

고분자계 분산제의 주쇄 구조의 차이에 따른 분산 경향성을 조사하기 위하여 polyurethane 및 polyacrylate 구조를 가진 고분자계 분산제를 사용하여 분산하였고, 두 종류 분산제의 물성 및 화학구조를 Table 6, Fig. 20 및 Fig. 21에 나타내었다.

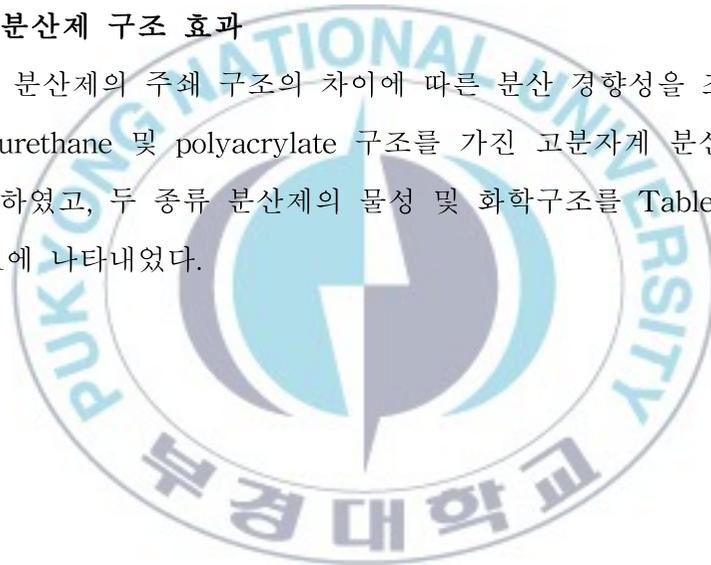


Table 6. The property of dispersant with different structure

Dispersant	Structure	Acid value	Amine value	MW
Dispersant A	polyacrylate	-	20mg KOH/g	±10000
Dispersant B	polyurethane	-	20mg KOH/g	13000

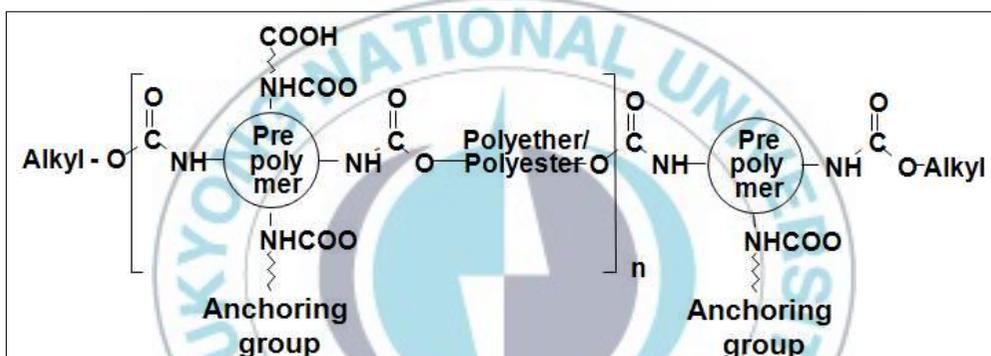


Fig. 20. Polyurethane based dispersant.

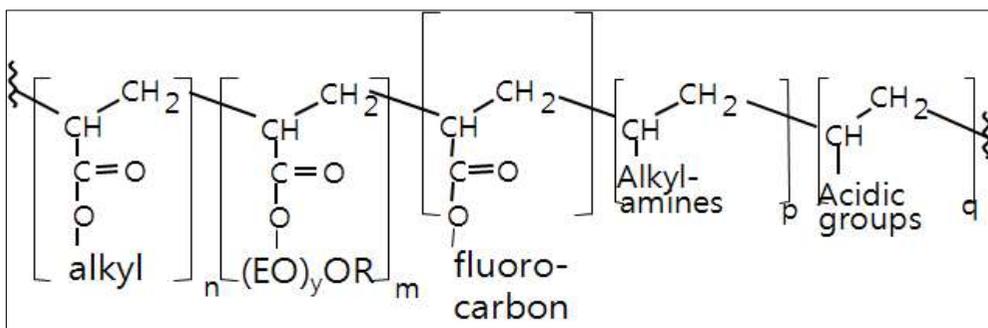


Fig. 21. Polyacrylate based dispersant.

3.4.2.2 pH 효과

분산제 선정에 있어서 중요 요소 중 하나가 분산 줄이 가지는 pH이다. 분산이 이뤄지는 물질이 가지는 pH의 값에 따라 그에 상응하는 분산제를 선정하게 된다. 일반적으로 산성을 가지는 물질은 아민가의 분산제에 잘 분산되고, 염기를 가지는 물질은 산가의 분산제에 잘 분산된다. 따라서 pH의 값에 따른 분산 경향성을 조사하기 위하여, 분산제 구조와 분자량의 특성은 동일하지만 산가 (acid value)만을 가지는 분산제와 아민가 (amine value)만을 가지는 분산제로 각각 분산을 수행하였다. 사용된 분산제의 특성은 Table 7에 나타내었다.

Table 7. The property of dispersant with different acid & amine value

Dispersant	Structure	Acid value	Amine value
Dispersant C	Unsaturated carboxylic acid	-	120 mg KOH/g
Dispersant D	Unsaturated carboxylic acid	90 mg KOH/g	-

3.4.2.3 말단기 효과

동일한 분산제 구조와 동일한 산가/아민가를 가졌지만 사슬 말단에 달린 관능기의 차이에 따라 수계에서 용해 정도가 달라진다. 분산제 말단기의 친화성이 수계 또는 비수계 차이의 분산 경향성을 조사하기 위해 실험을 행하였고, 사용된 분산제의 특성을 아래 Table 8에 나타내었다.

Table 8. The property of different type dispersant

Dispersant	Structure	Amine value	End group
Dispersant A	polyacrylate	20 mg KOH/g	비수계
Dispersant E	polyacrylate	20 mg KOH/g	수계

3.5. 특성 분석

3.5.1. 합성된 ZnO 분말의 특성 분석

3.5.1.1. X-선 회절 분석

합성물의 결정상을 조사하기 위하여 X-선 분말회절분석 (D/MAX 2500, Rigaku, Japan)을 행하였다. 측정 조건은 CuK α , 30 kV, 25 mA, scanning speed 5° / min, 0.5 slit계 이며, 측정범위는 10 ~ 80° (2 θ)이었다.

3.5.1.2. 주사 전자 현미경 분석

각 반응 조건에서 합성된 합성물을 주사전자현미경 (FE-SEM, JSM-6700F, JEOL, Japan)을 이용하여 입자의 형상과 크기, 응집 상태 등을 분석하였다.

3.5.1.3. 투과 전자 현미경 분석

분산된 졸의 입자 크기, 모양 등을 관찰하기 위해 투과 전자 현미경 (TEM, JEM-2010, JEOL, Japan)을 이용하였고, 전처리하는 탄소 코팅된 구리 그리드위에 EC에 희석시킨 분산된 졸을 떨어뜨려 건조한 후 관찰하였다.

3.5.1.4. 분광 광도계 분석

분산된 시료의 분광학적 특성을 알아보기 위하여 UV-VIS 분광계 (UV-1800, Shimadzu, Japan)를 사용하였고 측정 조건은 380 nm 파장대에서 97 % 차단되도록 sol의 농도를 조절하였다.

3.5.2. 표면 개질된 ZnO 분말의 특성 분석

3.5.2.1. FT-IR 스펙트라 분석

표면 개질된 시료들의 개질 여부를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트라 (Spectrum X, Perkin elmer, U.S.A)를 측정하였다.

3.5.2.2. EDX 측정

EDX (VEGA II LSU, Tescan, Czech) 측정을 통하여 개질된 막의 표면 성분과 Si의 검출 여부를 분석 하였다.

3.5.2.3. 접촉각 측정

표면 개질된 시료들의 표면 특성 변화를 확인하기 위하여 접촉각 측정 (Phoenix-150, SEO, Korea)을 실시하였다. 측정 시료는 압착기를 이용하여 분말을 pellet 형태로 제작하였고, 제작된 시료 위에 물방울을 떨어뜨려 막의 표면과 물방울간의 접촉각을 image analyzer로 촬영한 후 그 값을 측정하였다.

3.5.2.4. 입도 분석

표면 개질된 시료에 용매와 분산제를 첨가하여 분산한 후 1차 입자들의 분산도 및 응집도를 확인하기 위하여 입도 분석기 (LS 13320, Beckman coulter, U.S.A)를 사용하여 입도 분석을 실시하였고, 입도를 관찰하기 위해 EC에 희석하여 측정하였다.

제 4 장. 결과 및 고찰

4.1 금속 산화물의 분산 특성

4.1.1 분광학적 특성

구입된 4종류의 금속산화물을 EC와 MEK용매 하에서 시료 : 용매 = 2 : 8의 비로 혼합하여 볼밀에서 180 rpm으로 72 h시간 분산하여 제조된 시료들의 분광학적 특성 결과를 Figs. 22와 23에 나타내었다. 용매 MEK로 분산한 경우에는 용매의 젖음성이 나빠 분산이 잘 이뤄지지 않아서 분광 특성이 많이 떨어지는 것을 알 수 있었다. 용매 EC로 분산한 경우에는 분산이 잘되었음을 확인할 수 있었고, 금속 산화물의 종류에 따라 분광 특성이 변하는 것을 알 수 있었다. 특히, 동일한 자외선 차단률을 가질 때 ZnO가 분산된 시료에서 550 nm 파장대에서 84 %의 높은 투과율을 보여주었다. 따라서, 금속 산화물의 분산 용매로는 EC가 우수하였고, ZnO 분산 시료가 분광학적 특성이 우수한 것은 다른 금속 산화물에 비하여 굴절률이 작기 때문에 가시광을 거의 산란시키지 않으므로 투과율이 가장 높다고 판단된다.

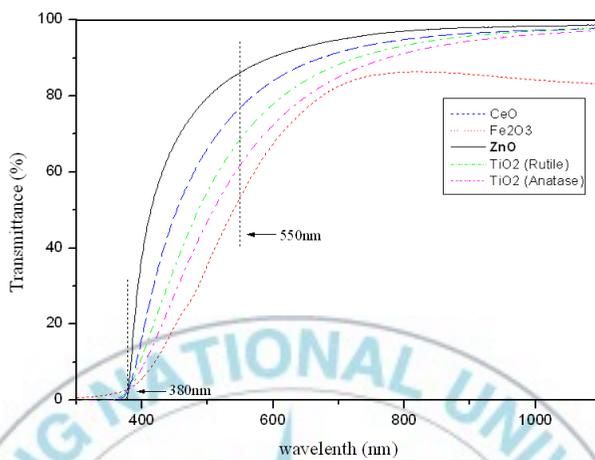


Fig. 22. UV/VIS spectra of dispersion sol of metal oxides using EC.

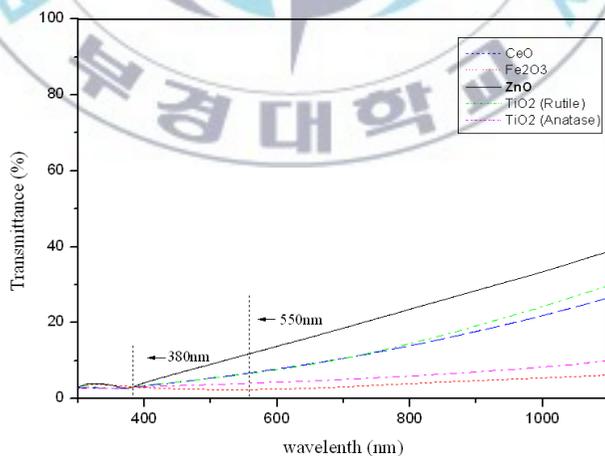


Fig. 23. UV/VIS spectra of dispersion sol of metal oxides using MEK.

4.1.2 Morphology 특성

앞장에서 언급된 4종류의 금속 산화물 분산 시료들의 TEM 사진을 Fig. 24에 나타내었다. 사용된 시료는 TiO_2 - anatase (< 25 nm), TiO_2 - rutile (< 100 nm), CeO (< 25 nm), Fe_2O_3 (< 50 nm) and ZnO (< 50 nm)의 구입한 제품 분말을 사용하였는데, 이들과 동일한 결과를 TEM 분석에서 확인 할 수 있었다. 단, TiO_2 - anatase의 경우 분산제 없이도 잘 분산되는 특성을 나타내었다.



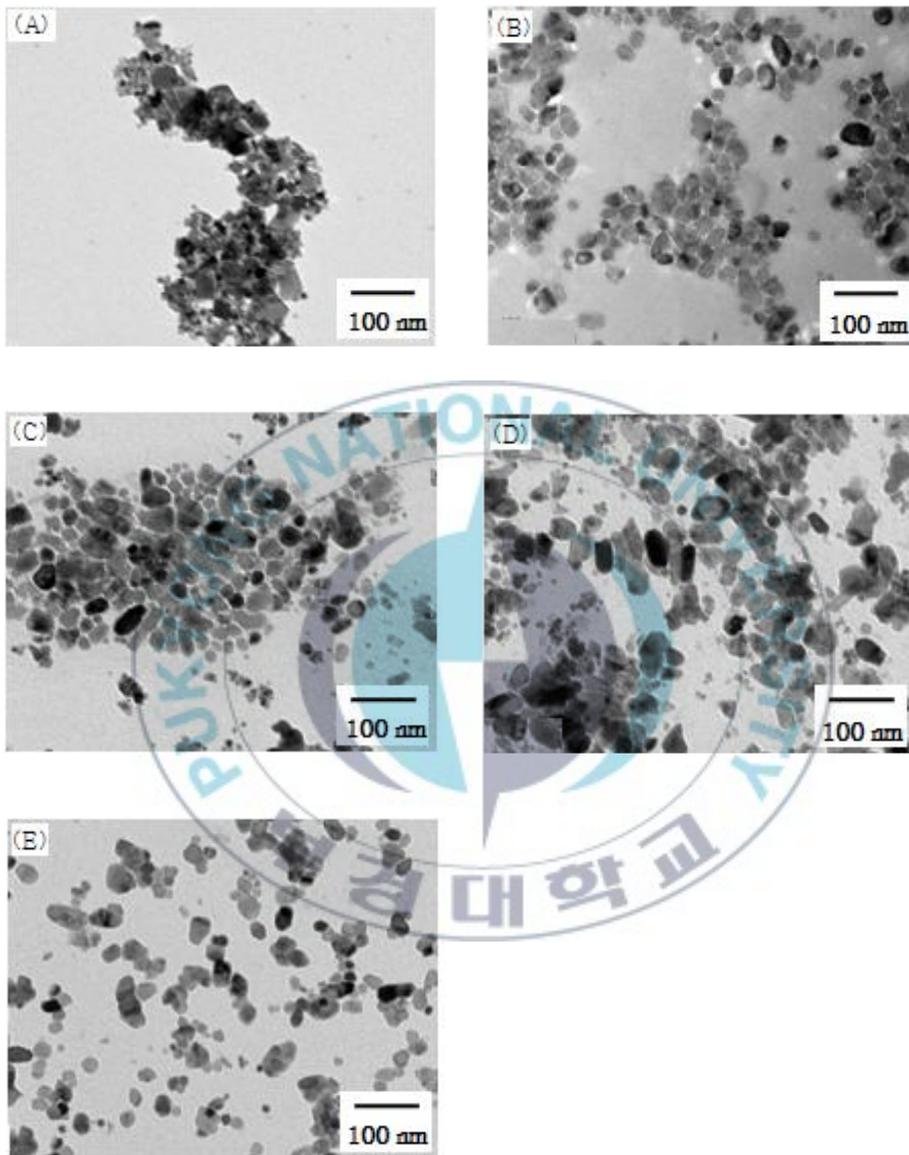


Fig. 24. TEM images of dispersion sol of metal oxides; (A) CeO, (B) Fe₂O₃, (C) ZnO, (D) TiO₂-rutile, and (E) TiO₂-anatase.

4.2 다양한 ZnO 분말의 합성

앞장에서 4종류의 금속 산화물 중에서 ZnO 금속산화물이 가장 우수한 분광학적 특성을 나타내었다. 또한, 입자 크기가 작아질수록 분광학적 특성이 우수해질 것으로 예상하여 입자 크기가 다른 ZnO 나노입자 시료들을 합성하였다. XRD 분석 결과, 시료들이 모두 육방정 ZnO 결정입자로 성공적으로 합성되었음을 Fig. 25를 통해 확인할 수 있었다. FE-SEM 측정 결과 ZnCl₂와 CTAB을 사용했을 때 50 ~ 수백 nm의 여러 형상의 입자들이 관찰되었고, ZnCl₂와 TEA를 사용했을 때에도 수 μm 크기의 침상형 입자들이 관찰되었으나, zinc acetate와 ethylene glycol을 사용한 경우 구형의 균일한 입자들을 얻을 수 있음을 Figs. 26에서 확인할 수 있다. 또한 합성된 각각의 분말들을 EC에 넣어 24 h 밀링 한 후 TEM을 측정하였고 그 결과를 Fig. 27에 나타내었다. ZnCl₂와 CTAB 또는 TEA를 사용한 경우 입자가 크고 응집이 매우 심한 것을 알 수 있고, zinc acetate와 ethylene glycol을 사용한 경우 입자들의 응집이 적고 40 nm이하의 균일한 나노입자를 얻을 수 있었고, 우수한 가시광 투과 특성을 가질 것으로 예측된다.

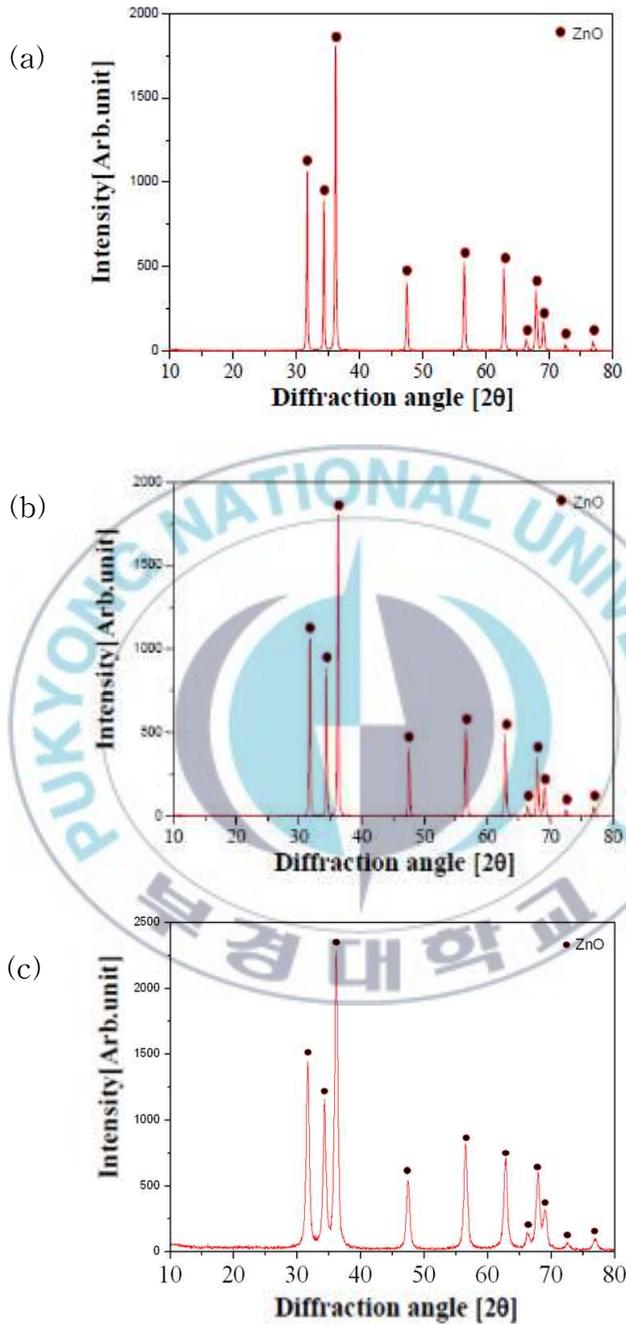


Fig. 25. XRD patterns of ZnO synthesized using (a) $\text{ZnCl}_2 / \text{CTAB}$, (b) $\text{ZnCl}_2 / \text{TEA}$, and (c) ZnAc / EG .

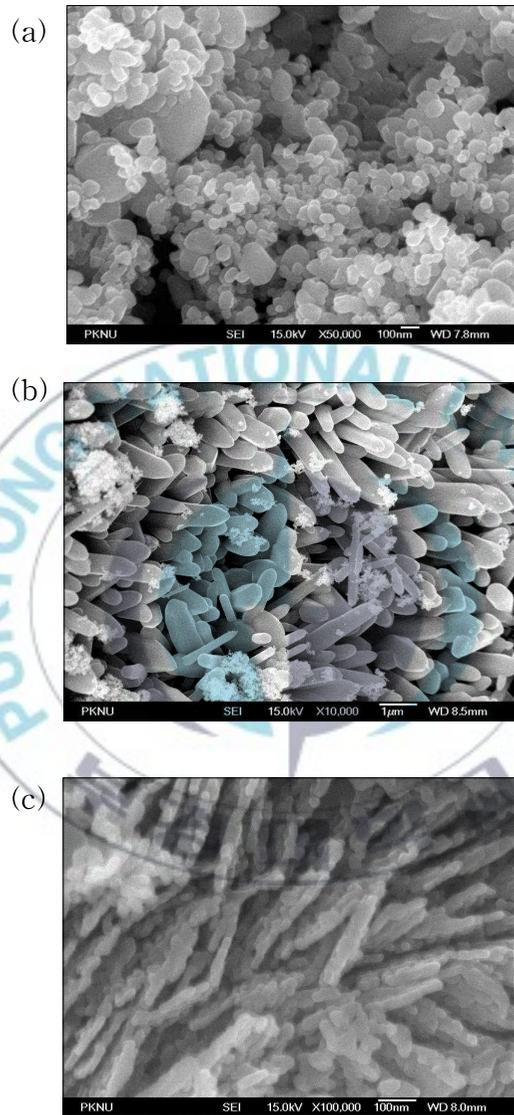


Fig. 26. SEM images of ZnO synthesized using (a) ZnCl₂ / CTAB, (b) ZnCl₂ / TEA, and (c) ZnAc / EG.

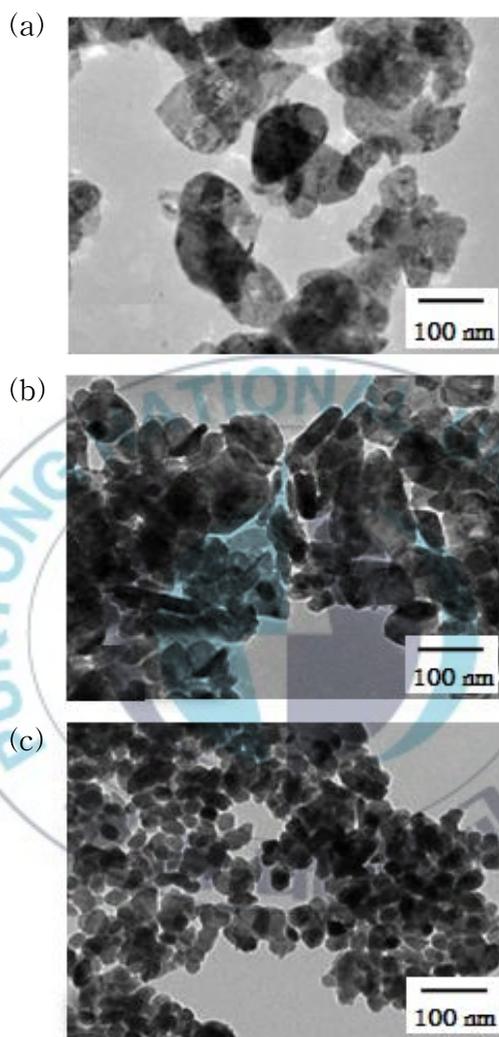


Fig. 27. TEM images of ZnO synthesized using (a) ZnCl_2 / CTAB, (b) ZnCl_2 / TEA, and (c) ZnAc / EG.

4.3 ZnO의 표면 개질

ZnO 나노 분말의 분산성을 우수하게 하기 위하여 표면 개질이 요구된다. ZnAc와 EG에 의해 제조된 ZnO 나노 분말을 습식 조건하에서 표면 개질하였고, 표면 처리 전과후의 표면 특성을 비교 검토 하였다.

4.3.1 개질된 입자의 표면 특성

표면 특성을 비교 분석하기 위해 FT-IR을 측정하였고, 결과를 Figs. 28-32에 나타내었다. VTMS와 VTES로 표면 개질한 시료에서는 =C-H 피크(3000cm^{-1})와 C-H 피크 ($2800-2900\text{ cm}^{-1}$)가 나타나는 것으로 보아 알콕시기의 화학결합과 함께 vinyl기의 존재를 예상할 수 있었다. TMMS로 표면 개질한 시료에서는 C-H 피크만이 나타나는 것을 확인할 수 있었고, 3-chloro TMS로 표면 개질한 시료에서는 C-H 피크가 나타나는 것을 확인하였으나 -Cl 피크의 경우 피크 강도가 약하여 확인이 곤란하였다. 3-amino TMS로 표면 개질한 시료 또한 C-H 피크가 나타나는 것을 확인하였다. 시료들의 EDX분석 결과를 Fig. 33에 나타내었고, 이들의 성분 분석 결과를 정리하여 Table 9에 나타내었다. 모든 분말에서 Si와 Zn이 검출되었으며 3-chloro TMS로 개질한 경우 추가적으로 Cl이 검출된 것으로 보아 모든 분말의 표면이 개질되었음을 예상할 수 있었다. 특이한 점은 VTES로 개질한 경우 Si 함량이 같은 비닐기를 가졌음에도 VTMS로 개질한 분말과 차이가 있었다. 이는 hindrance effect 때문으로 판단된다. 즉, ethoxy에 비해 methoxy기가 짧은 사슬로 인하여 detecting되는 Si가 많은 것으로 판단된다.

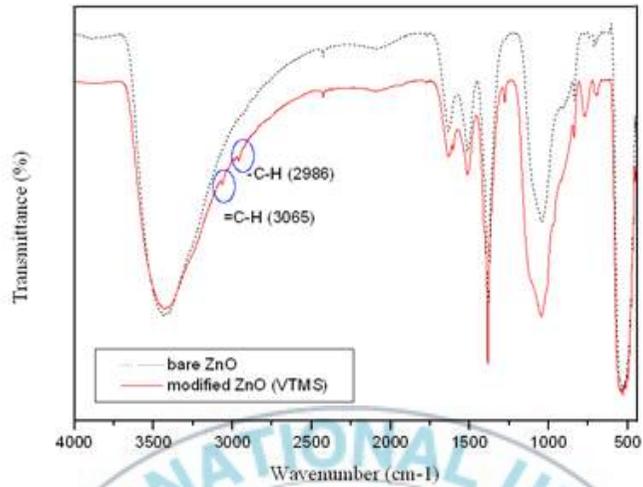


Fig. 28. FT-IR spectra of bare and surface-modified ZnO powder using VTMS.

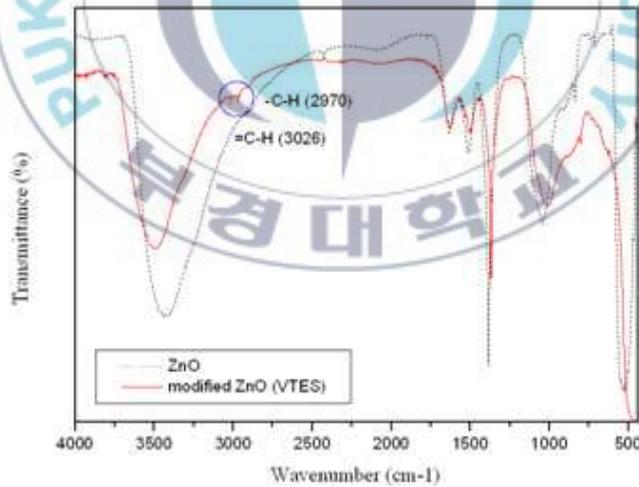


Fig. 29. FT-IR spectra of bare and surface-modified ZnO powder using VTES.

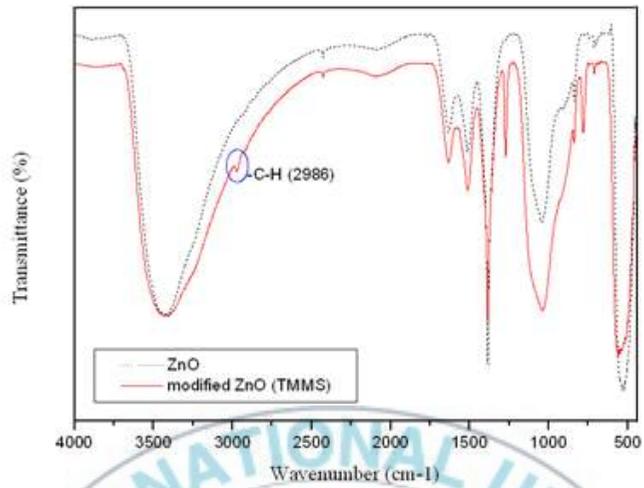


Fig. 30. FT-IR spectra of bare and surface-modified ZnO powder using TMMS.

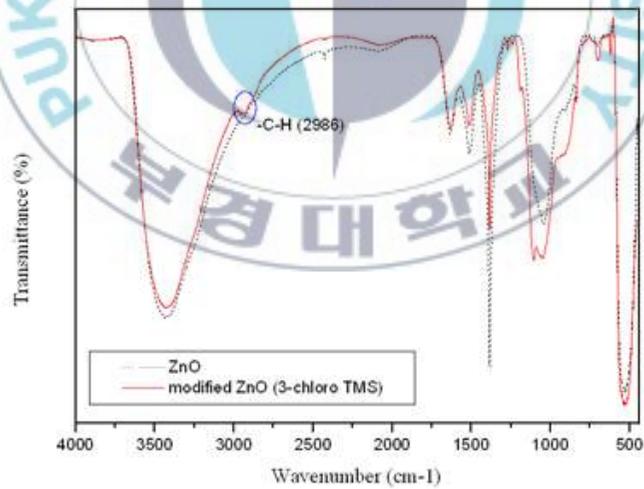


Fig. 31. FT-IR spectra of bare and surface modified ZnO powder using 3-chloro TMS.

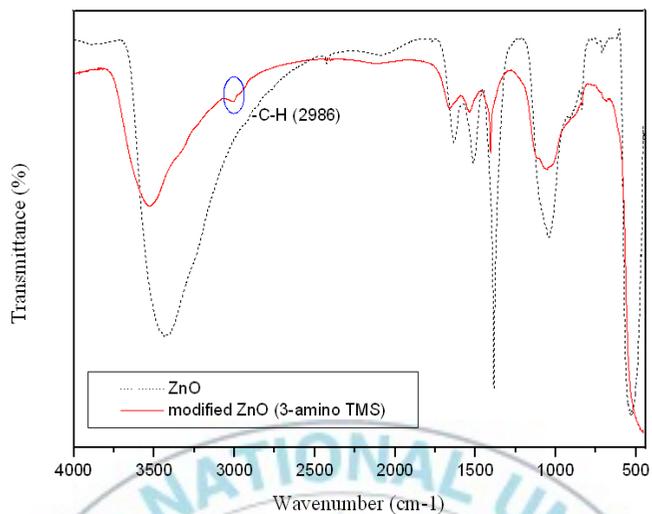
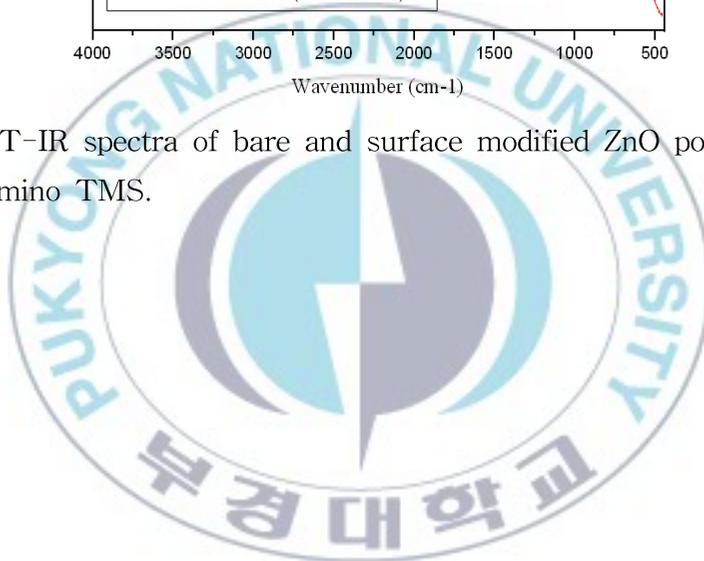


Fig. 32. FT-IR spectra of bare and surface modified ZnO powder using 3-amino TMS.



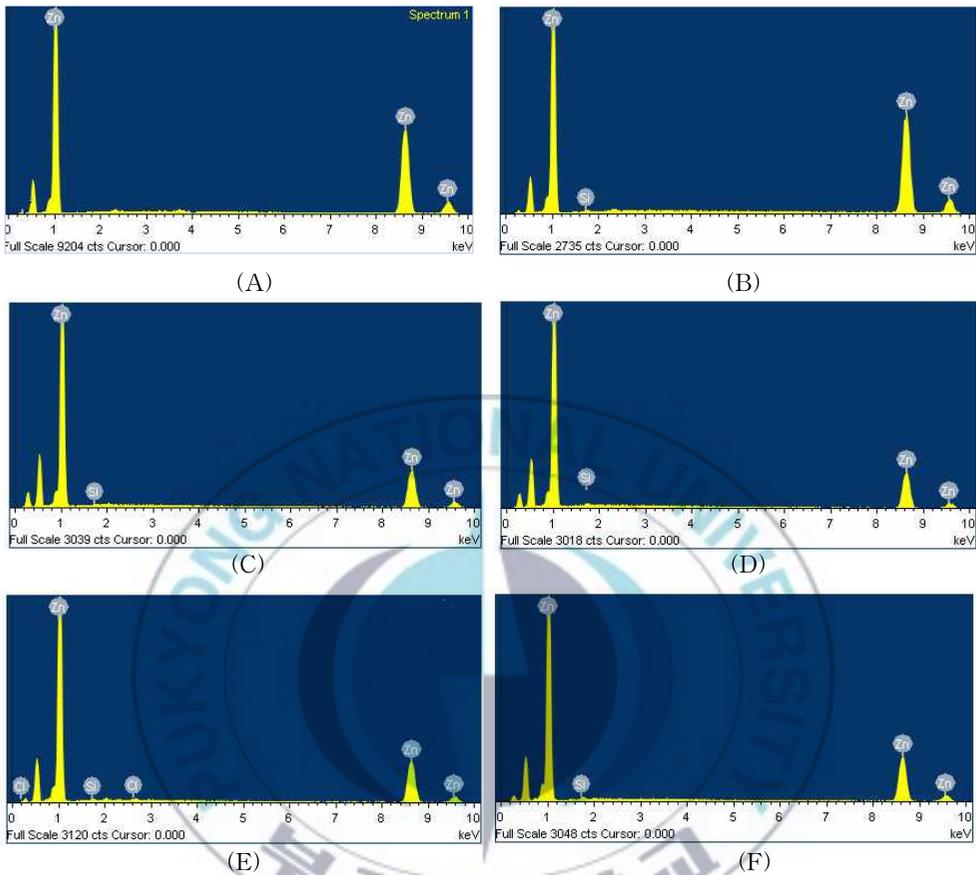


Fig. 33. The element analysis of surface modified ZnO powder; (A) Bare, (B) VTMS, (C) VTES, (D) TMMS, (E) 3-chloro TMS, and (F) 3-amino TMS.

Table 9. The element content of surface modified ZnO powder

Element	Bare	VTMS	VTES	TMMS	3-chloro TMS	3-amino TMS
	at %	at %	at %	at %	at %	at %
Si		1.89	1.28	2.73	1.58	2.39
Zn	100	98.11	98.72	97.17	97.38	97.61
Cl					1.04	

4.3.2 표면 개질된 입자의 접촉각 특성⁵⁶⁾

표면 개질시 친수성과 소수성 정도를 파악하고 실란제에 따라 표면 특성이 어떻게 달라지는지 비교하기 위해 접촉각을 측정하였고, 그 사진을 Fig. 34에 나타내었다. 그리고 접촉각 수치를 Fig. 35에 그래프로 나타내었다. 개질하지 않은 ZnO 시료의 경우에는 접촉각이 약 10°전후로 매우 친수성이 크다는 것을 알 수 있다. VTMS로 표면 개질된 ZnO 시료에서는 78.5°로 가장 높은 접촉각을 보였고, 3-chloro TMS로 표면 개질된 ZnO 시료에서는 접촉각이 48°로 차순위로 높았다. 그리고 VTES로 표면 개질된 ZnO 시료에서는 접촉각이 43°, TMMS로 표면 개질된 ZnO 시료에서는 접촉각이 26° 순이었고, 3-amino TMS로 표면 개질된 ZnO 시료에서는 물을 떨어트린 순간 바로 흡수되는 것이 관찰되었다. 3-amino TMS로 표면 개질된 ZnO 시료를 제외한 나머지 표면 개질된 시료들의 경우, 표면 개질되지 않은 시료에 비해 소수성을 띄게 되는 것을 알 수 있다. 특히 VTMS로 표면 개질한 시료가 소수성이 가장 컸고, 에톡시기를 가진 VTES로 표면 개질한 시료는 VTMS로 표면 개질한 시료보다 상대적으로 낮은 접촉각을 보였다. 이는 EDX 결과에서 확인한 표면에 결합된 Si 양과 연관 지어 생각해보면 에톡시기가 메톡시기에 비해 상대적으로 긴 알킬 체인을 가짐으로써 표면과 반응한 화학결합 된 양이 적기 때문에 표면 코팅 효과가 낮을 것으로 판단된다. 3-chloro TMS로 표면 개질한 시료의 경우 개질이 이뤄져 소수성을 띌 것으로 예상되지만 원자 구조상 할로젠족인 Cl기가 높은 전기음성도로 인해 극성을 띄므로 어느 정도 친수성이 있을 것으로 판단된다. TMMS로 표면 개질한 시료는 ZnO 표면에 조밀한 코팅이 이뤄지지 않았거나 메틸기의 소수 특성이 적어서 접촉각이 비교적 낮게 측정 되는 것을 예상할 수 있다. 극성기인 아민기의 경우에는 표면에너지가 높아져 접촉각이 작아지므로 3-amino TMS로 표면 개질한 시료의 경우 물과 접촉각이 매우 작은 것을 알 수 있었다.

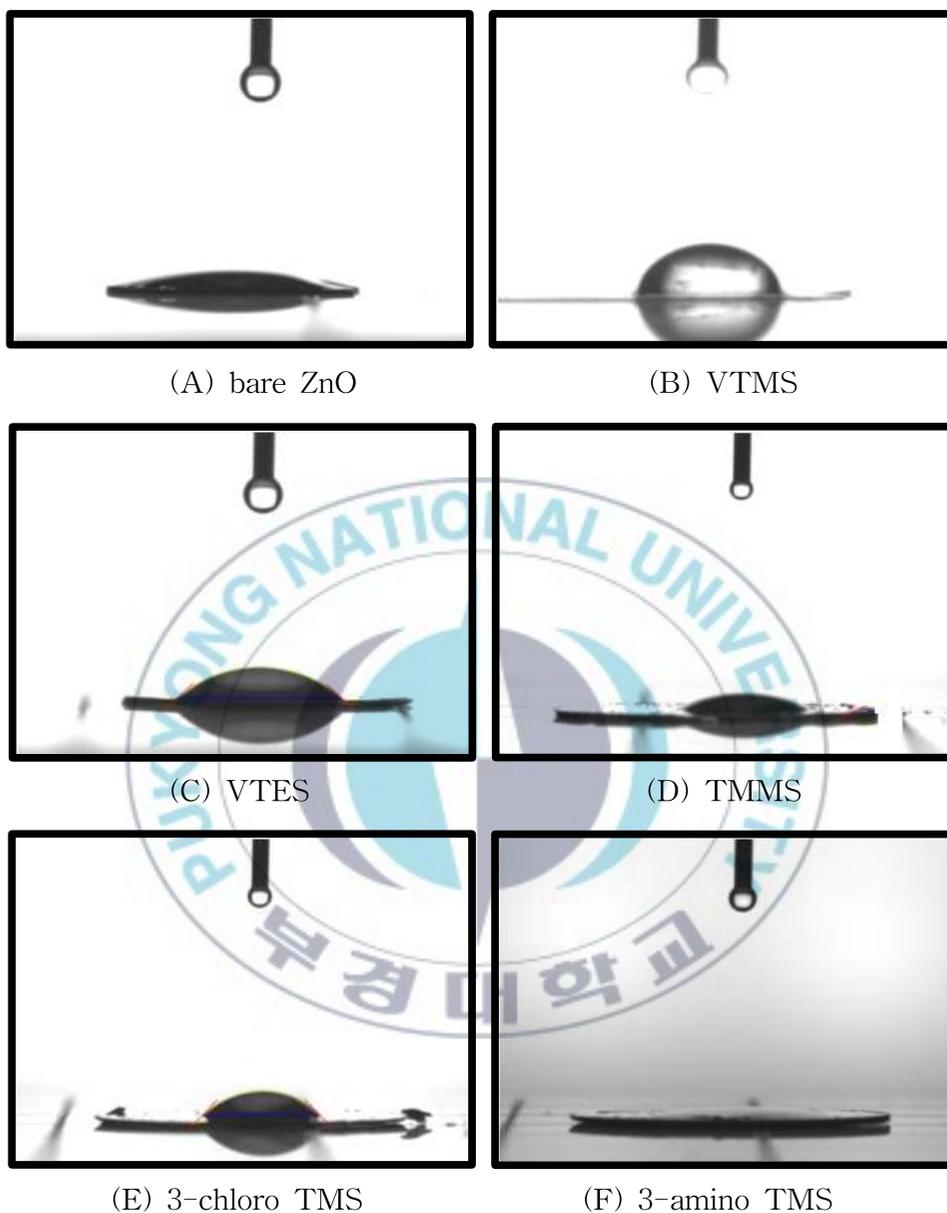


Fig. 34. Images of contact angle of non-modified ZnO and modified ZnO samples; (A) bare ZnO, (B) VTMS, (C) VTES, (D) TMMS, (E) 3-chloro TMS, and (F) 3-amino TMS.

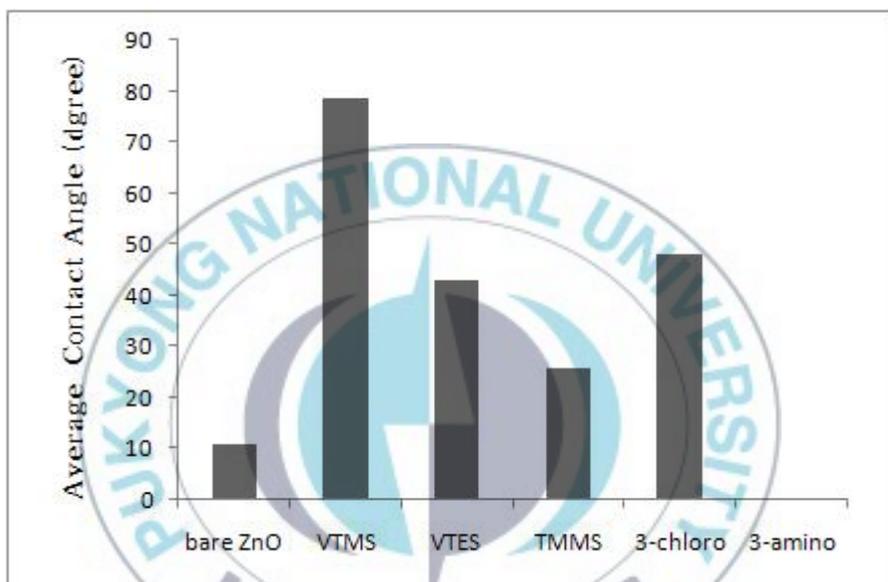


Fig. 35. Contact angle of ZnO samples modified by various silane coupling agents.

4.3.3 표면 개질된 입자의 침강 특성

개질된 분말의 표면에 따른 친화성을 알아보기 위해 용매 단독으로 3 h 초음파 처리 후, 시간 경과에 따른 시료들의 침강 속도를 Fig. 36에 비교하였다. 그 결과 VTMS, TMMS, 3-chloro TMS로 표면 개질된 ZnO 시료로 제조한 sol과 표면 개질이 안 된 ZnO 시료로 제조한 sol은 24 h 경과 후에도 층 분리가 거의 발생하지 않았으나 3-amino TMS, VTES로 표면 개질된 ZnO 시료로 제조한 sol은 시료들이 바닥으로 가라앉기 시작했다. 48 h 확인 시 3-chloro TMS, TMMS로 표면 개질된 ZnO 시료로 제조한 sol과 표면 개질이 안 된 ZnO 시료로 제조한 sol 또한 시료의 침전이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 최종 96 h 경과 시 VTMS로 표면 개질된 ZnO 시료로 제조한 sol을 제외하고 모든 sol이 시료가 많이 가라앉아 층 분리가 확연히 드러났다. VTMS로 표면 개질된 ZnO 시료로 제조한 sol 만이 오랜 시간 용매에서 부유하는 원인을 접촉각과 연관지어 생각해본다면, 개질에 의한 표면 소수성 증가가 용매와의 친화성 개선으로 이어지고 이로 인해 용매 내에서 장시간 부유할 수 있었을 것으로 보인다. 또한 VTMS로 표면 개질된 ZnO 시료에 존재하는 비닐기로 인해 약한 전기적 반발력이 입자간의 인력을 어느 정도 차단 했을 가능성 또한 예상 해 볼 수 있다. 그러나 TMMS, 3-chloro TMS로 표면 개질한 시료의 경우 접촉각 결과와 달리 침강 속도 에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

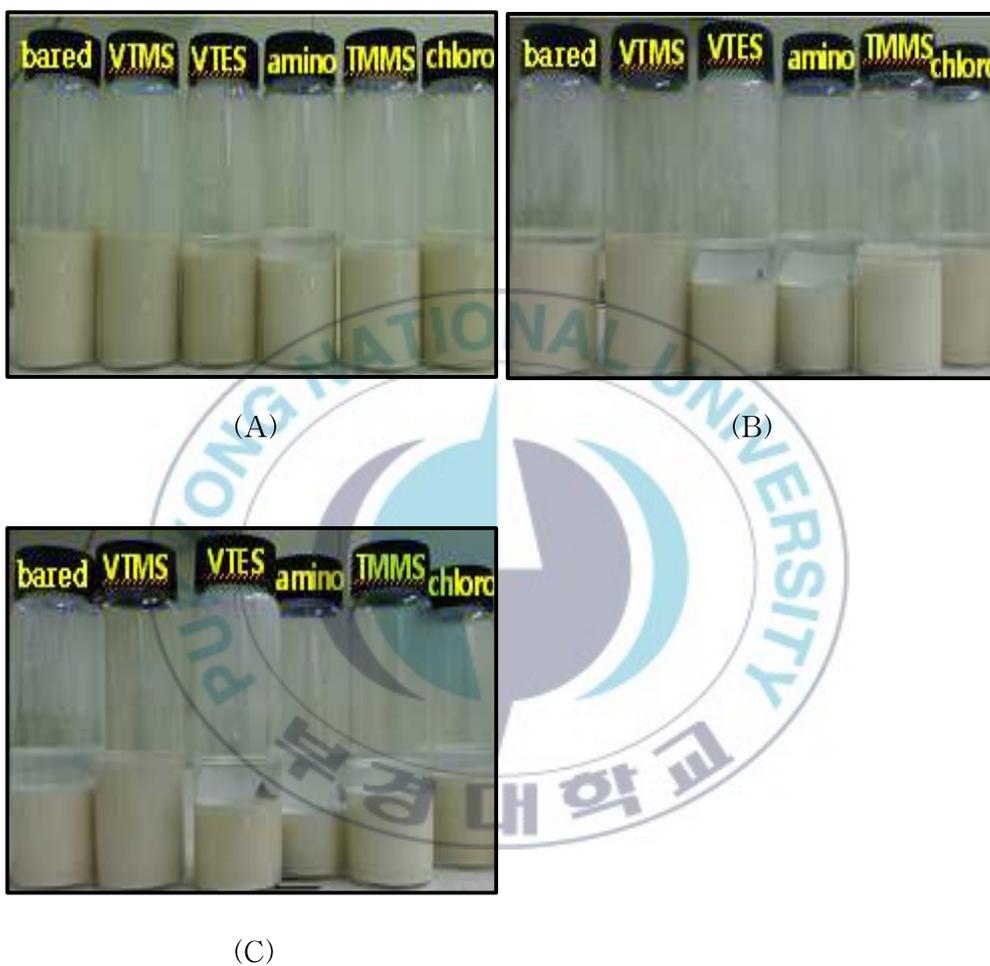


Fig. 36. Photograph images of the sedimentation behavior of various dispersion ZnO sol with and without surface-modification with silane coupling agent at various time; (A) 24 h, (B) 48 h, and (C) 96 h.

4.4 표면 개질된 분말의 분산

4.4.1 용매 효과에 의한 광학적 특성 비교

Fig. 37을 살펴보면 EC단독으로 분산한 경우 3-chloro TMS로 표면 개질된 시료로 제조한 ZnO sol이 가장 높은 가시광 투과율 (550 nm : 86.5 %)을 보이는 것으로 보아 가장 분산이 잘 되는 것을 알 수 있었다. VTMS로 표면 개질된 시료로 제조한 ZnO sol의 경우 두 번째로 높은 가시광 투과율 (550 nm : 75.04 %)을 보인다. 그리고 표면 개질 하지 않은 시료로 제조한 sol이 세 번째로 높은 가시광 투과율을 보인다. 그 외 표면 개질된 시료들은 표면 개질하지 않은 시료로 제조한 sol에 비해 가시광 투과율이 떨어지는 것을 알 수 있다. 즉, 오히려 분산성을 저하 하는 결과가 나타났다. 그 이유는 접촉각과 침강 속도에서 알 수 있듯 시료와 용매 친화성이 좋지 않거나 시료 표면에 존재하는 관능기의 반발력이 입자간에 재 응집하려는 힘보다 작기 때문 일 것으로 판단된다. MEK 용매만을 사용하여 분산한 결과, 3-chloro TMS와 VTMS로 표면 개질된 시료로 제작한 sol의 경우 표면 개질 하지 않은 시료로 제작한 sol보다 가시광 투과율이 높아진 것으로 보아 용매 친화성이 개선되었음을 확인할 수 있으나 나머지 표면 개질 시료는 개질하지 않은 시료로 제작한 sol에 비해 광 특성이 더 떨어지는 것을 Fig. 38에서 알 수 있었다.

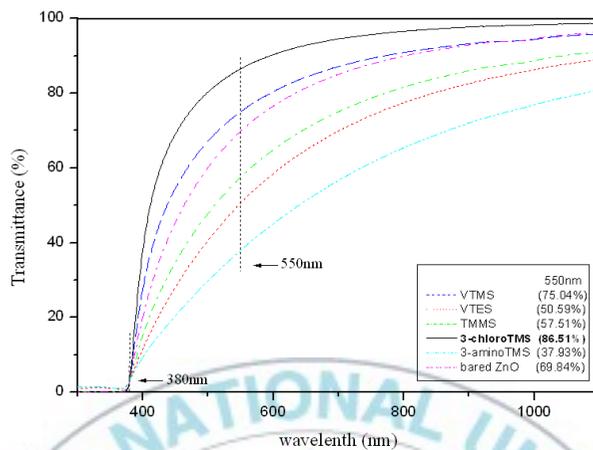


Fig. 37. UV/VIS spectra of surface modified ZnO and bared ZnO dispersion sol in EC.

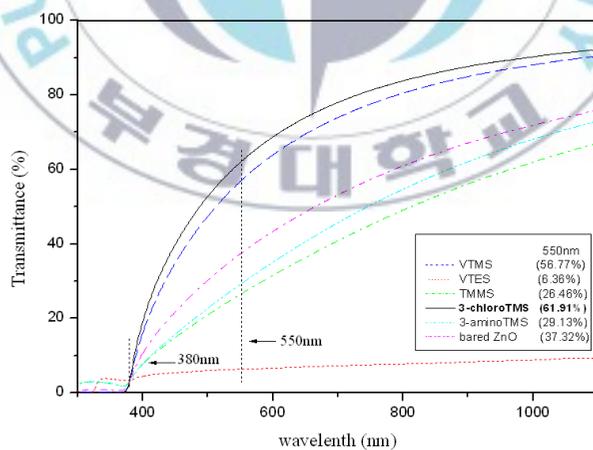


Fig. 38. UV/VIS spectra of surface modified ZnO and bared ZnO dispersion sol in MEK.

4.4.2 분산제 효과에 의한 분산 특성

4.4.2.1 분광학적 특성

여러 종류의 분산제와 표면 개질된 분말과의 분산 후 광 특성을 비교한 결과 20 mg KOH/g 아민가를 가진 polyurethane 계열의 고분자 분산제로 분산한 sol이 가장 높은 가시광 투과율 (550 nm : 90.52%)을 보인다는 것을 Fig. 39를 통해 알 수 있었다. B 분산제의 안카 그룹과 표면에 흡착된 Cl기의 작용이 복합적으로 작용해 흡착이 가장 빠르게 일어났을 것으로 예상된다. 그 다음으로 A > E > D > C 분산제 순이었다. 분산제의 흡착이 분말의 표면 개질 유무에 따라 차이가 나는지 확인하기 위해 개질되지 않은 분말과 3-chloro TMS로 개질한 분말을 동일한 분산제 B를 사용해 분산한 sol의 UV-VIS 결과를 Fig. 40에 나타내었다. 그래프에서 보면 표면 개질된 분말이 개질되지 않은 분말보다 광 특성이 더욱 우수한 것으로 미뤄 볼 때 표면에 흡착된 관능기가 분산제의 앵커 그룹의 표면 흡착을 빠르게 했을 것으로 판단된다.

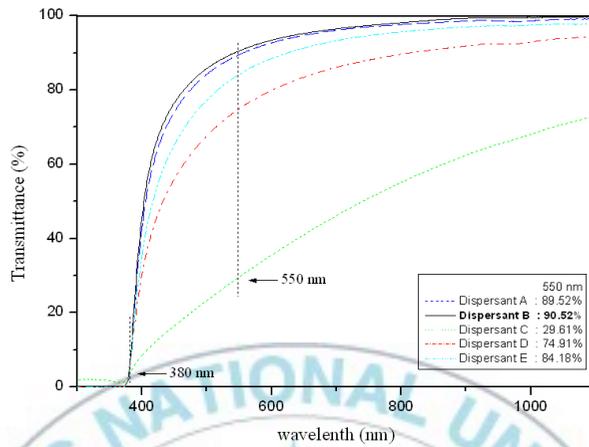


Fig. 39. UV/VIS spectra of surface modified ZnO nanosol using 3-chloro TMS with various dispersants.

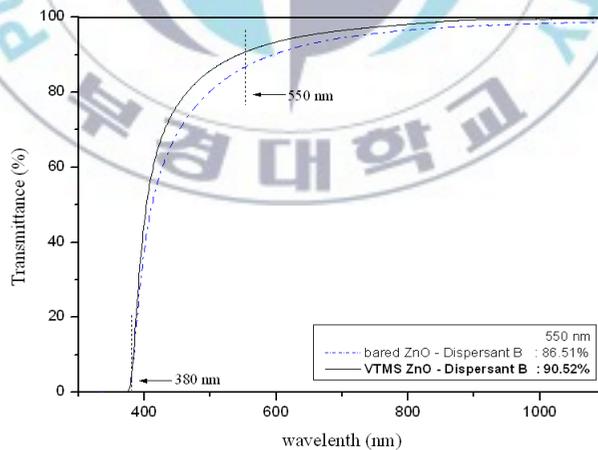


Fig. 40. UV/VIS spectra of surface modified ZnO and bared ZnO dispersion sol using dispersant B.

4.4.2.2 Morphology 특성

입자 크기와 분산 상태를 Fig. 41에 나타내었다. 분산제 B를 사용한 sol이 가장 입자가 덜 뭉쳐 있고 분산성이 양호한 것을 알 수 있고 분산제 A로 분산한 sol 또한 다른 sol들에 비해 입자의 뭉침이 적고 양호한 분산성을 보인다. 그 외 분산제로 분산한 sol들은 입자 응집이 심하고, 특히 가시광 투과율이 가장 낮았던 분산제 C로 분산한 sol의 경우 안정성이 떨어져 대부분의 입자들이 심하게 응집되어 있었다. 결과적으로 입자 뭉침이 적고 분산 안정성이 양호한 것이 가시광 투과율도 높다는 것을 확인할 수 있었다.



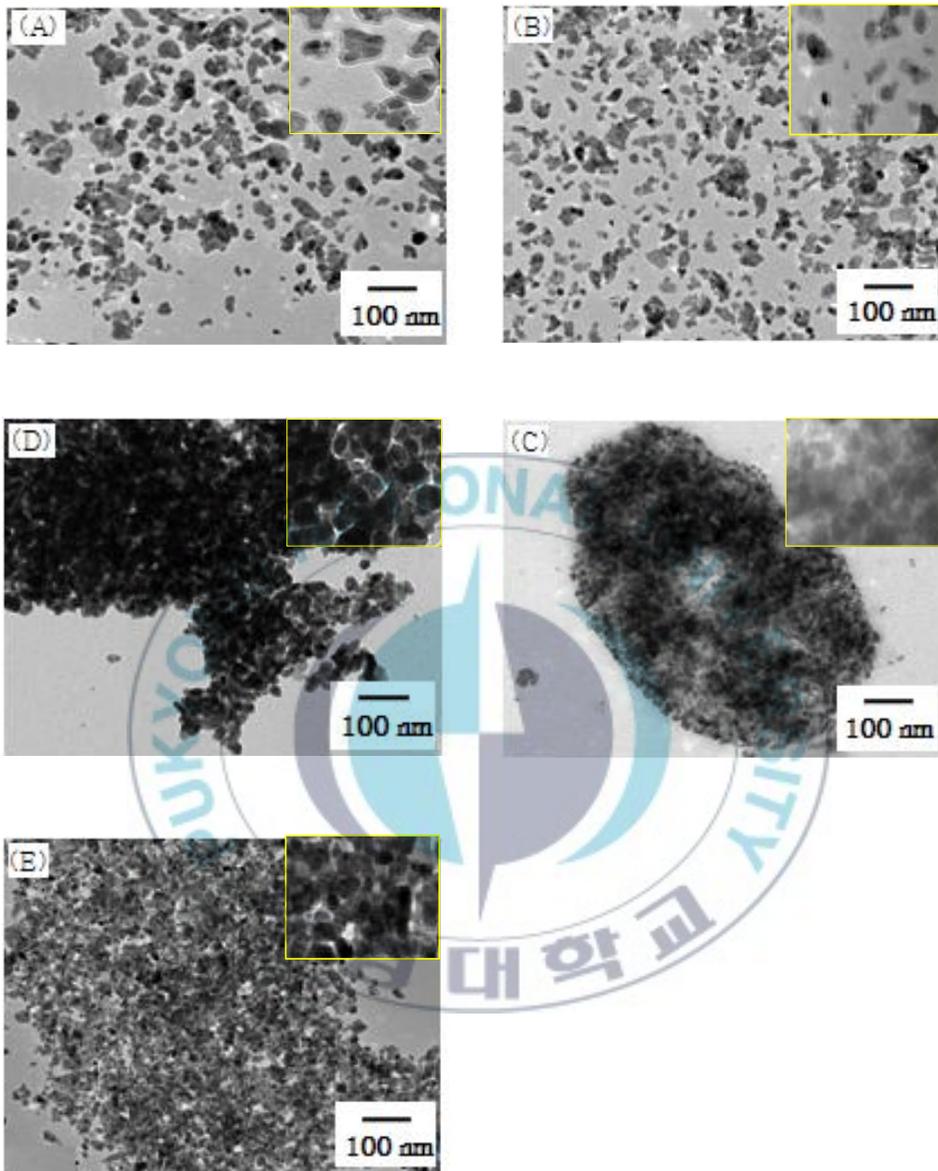


Fig. 41. TEM images of surface modified ZnO sol with various dispersants; (A) dispersant A, (B) dispersant B, (C) dispersant C, (D) dispersant D, and (E) dispersant E.

4.4.2.3 입자 분포 특성

TEM을 통해 1차 입자의 크기와 형상을 확인한 후 1차 입자들의 분산도 및 응집도를 확인하기 위해 입도 분석을 시행하였다. 아래 Fig. 42는 분산제 종류에 따른 표면개질 ZnO sol의 입도 결과를 비교하였다. 가장 가시광 투과율이 높고 TEM 결과 입자 뭉침이 적었던 Dispersant B로 분산한 표면 개질 sol이 그래프 모양은 약간 broad하여 크고 작은 입자가 존재하나 입자 분포가 평균 66 nm로 가장 작은 입도 분포를 보였다. Dispersant A로 분산한 sol의 경우 평균 입도가 73.4 nm로 약간 높은 수치를 보이거나 전체적인 분포는 비교적 작은 입자들이 분포하고 있음을 알 수 있었다. (E)의 경우 그래프 자체는 sharp한 것으로 보아 동일 사이즈의 입자가 많이 분포하고 있으나, 대체적으로 큰 입자가 분포하고 있음을 알 수 있었다. TEM 결과 입자 뭉침이 심했던 (C)와 (D)의 경우 평균입도가 각각 316.2 nm와 240.1 nm로 초대 입자들이 많이 분포하고 있었다.

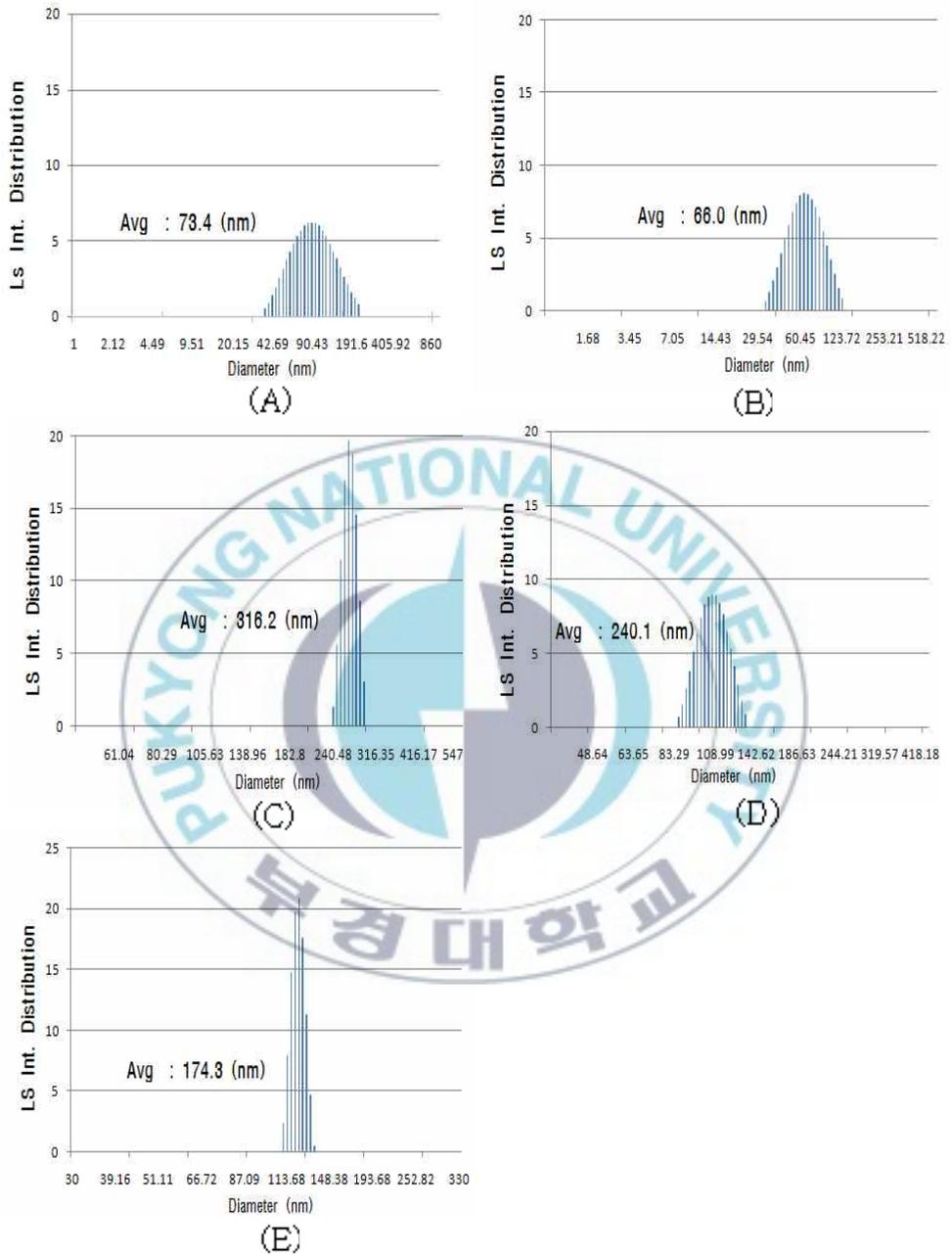


Fig. 42. Particle size distributions of ZnO sol with various dispersants; (A) dispersant A, (B) dispersant B, (C) dispersant C, (D) dispersant D, and (E) dispersant E.

제 5 장. 결론

본 연구에서는 자외선 차단 특성과 높은 가시광 투과율을 가질 것으로 예상되는 무기계 금속 산화물을 선정하여 합성, 표면개질 및 분산을 행하였고 다음과 같은 결론들을 도출하였다.

- 1) 무기 금속 산화물이 가지는 고유 에너지 준위와 굴절률을 통해 자외선 차단 특성을 가질 것으로 예상되는 4종의 산화물 CeO , ZnO , Fe_2O_3 및 TiO_2 를 선정하여 용매 단독 분산을 진행하였고, 그 결과 ZnO 분산 졸이 자외선 차단 특성과 더불어 가장 뛰어난 가시광 투과율 보였다.
- 2) 가시광 투과율 개선을 위해 입자의 크기를 줄이고자 ZnO 합성을 진행하였다. ZnCl_2 와 CTAB 또는 TEA를 이용하여 합성하였으나 입자크기가 크고 균일하지 않았고, ZnAc 와 EG를 이용하여 합성한 결과 20 nm의 균일한 ZnO 분말을 얻을 수 있었다.
- 3) ZnO 분말의 분산성 개선을 위해 VTMS, VTES, 3-chloro TMS, TMMS, 3-amino TMS 등 5가지 실란 커플링제를 이용해 표면 개질을 행하였고, FT-IR과 EDX 측정을 통해 분말 표면에 실란 커플링제가 결합되었음을 확인하였다. 또한 접촉각 측정과 침전 속도 비교를 통해 표면 개질에 따라 표면 특성이 변하는 것을 알 수 있었다.
- 4) 표면 개질한 시료들의 표면 특성에 따른 분산성을 알아보고자 용매 효과에 의한 분산과 분산제 효과에 의한 요인으로 비교하였다. 3-chloro TMS로 표면 개질한 분말이 용매 EC에서 가장 높은 가시광 투과율을

보였다. 3-chloro TMS로 표면 개질한 분말과 여러 분산제를 이용하여 분산한 결과, 20 mg KOH/g의 아민가를 가진 polyurethane계열의 고분자 분산제로 분산 하였을 때, 가장 높은 가시광 투과율 (550 nm에서 90.52%)을 가지며 입자 응집과 입자 분포가 가장 양호한 것을 알 수 있었다. 동일 분산제로 개질하지 않은 분말과 분산하여 분산성을 비교한 결과, 표면 개질한 분말에 비해 가시광 투과율이 약 4%떨어지는 것으로 보아 표면 개질 여하에 따라 분산성 개선이 가능하다는 것을 알 수 있었다.



참 고 문 헌

- [1] L. H. Kligman and A. M. Kligman, Ultraviolet radiation-induced skin aging. In sunscreens: Development, evaluation and regulatory aspects (Ed. by N. J. Lowe and N. Shaath), Marcel Dekker, New York, 190, 55-72 (1990).
- [2] K. Schilling, B. Bradford, D. Castelli, E. Dufour, J. F. Nash, W. Pape, S. Schulte, I. Tooley, J. Bosch, and F. Schellauf, "Human safety review of "nano" titanium dioxide and zinc oxide", Photochem. Photobiol. Sci., 9, 495-509 (2010).
- [3] R. M. Saybe et. al., Physical sunscreens, J. Soc. Cosmet. Chem., 41, 103-109 (1990).
- [4] R. Yang, Y. Liu, K. Wang, and J. Yu, "Characterization of surface interaction of inorganic fillers with silane coupling agents", J. Anal. Appl. Pyrol., 70, 413-415 (2003).
- [5] H. Liang, A. Ueno, and K. Shinohara, "UV protection effectiveness of plastic particles coated with titanium dioxide by rotational impact blending", Trans. Chem., 78, 49-54 (2000).
- [6] K. H. Chung, H. Y. Jung, Y. W. Lee, and K. Y. Lee, "Preparation of titanium oxide-loaded nanocapsules and their sun protection behaviors", J. Ind. Eng. Chem., 16, 261-266 (2010).
- [7] Y. W. Chen-Yang, Y. T. Chen, C. C. Li, H. C. Yu, Y. C. Chuang, J. H. Su, and Y. T. Lin, "Preparation of UV-filter encapsulated mesoporous silica with high sunscreen ability", Mater. Lett., 65,

- 1060-1062 (2011).
- [8] T. S. Araujo, S. O. Souza, W. Miyakawa, and E. M. B. Sousa, "Phosphates nanoparticles doped with zinc and manganese for sunscreens", *Mater. Chem. Phys.*, 124, 1071-1076 (2010).
- [9] A. Nasu and Y. Otsubo, Effects of polymeric dispersants on the rheology and UV-protecting properties of complex suspensions of titanium dioxides and zinc oxides, *Col. Surf. A*, 326, 92-97 (2008).
- [10] A. Nasu and Y. Otsubo, Rheology and UV-protecting properties of complex suspensions of titanium dioxides and zinc oxides, *J. Col. Int. Sci.*, 310, 617-623 (2007).
- [11] M. Iijima, M. Tsukada, and H. Kamiya, "Effect of particle size on surface modification of silica nanoparticles by using silane coupling agents and their dispersion stability in methylethylketone", *J. Col. Int. Sci.*, 307, 418 - 424 (2007).
- [12] N. Shaath. *Sunscreens : regulations and commercial development*, 3rd ed., Taylor & Francis group, New York (2005)
- [13] N. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York (1969).
- [14] S Debnath, Mr Islam, and Msr Khan, Optical properties of CeO₂ thin films, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 30, 315-319 (2007).
- [15] F. Chevire, F. Munoz, C. F. Baker, F. Tessier, O. Larcher, S. Boujday, C. Colbeau-Justin, and R. Marchand, *J. Sol. St. Chem.* 179, 3184 - 3190 (2006).
- [16] L. Yue and X. M. Zhang, *J. Allo. Compd.*, 475, 702 - 705 (2008).
- [17] 伊藤正司郎等 "透明酸化鐵顔料의 製造". [色材協會誌] 55, 13-19

(1982).

- [18] P. Wright : "Transparent iron oxide pigments for wood-coating application", Intertech Conference, Raleigh North Carolina, 20-22 (2002).
- [19] A. Bouzoubaa, A. Markovits, M. Calatayud, and C. Minot, "Comparison of the reduction of metal oxide surfaces: TiO₂-anatase, TiO₂-rutile and SnO₂-rutile", Surf. Sci., 583, 107 - 117 (2005).
- [20] T. Sakurai and, and K. Saito, "Performance and development of the ultrafine zinc oxide as UV shielding agent", Frag. J., 5, 79-83 (1999).
- [21] J. G. Balfour, "Back to basics, durability and titanium dioxide pigments", J. Oil. Colo. Chem. Assoc., 78, 478 (1990).
- [22] K. L. Ying, T. E. Hsieh, and Y.F. Hsieh, "Colloidal dispersion of nano-scale ZnO powders using amphibious and anionic polyelectrolytes", Ceram. int., 35, 115-117 (2009).
- [23] D. Sun, M. Wong, L. Sun, Y. Li, N. Miyatake, and H. J. Sue, "Purification and stabilization of colloidal ZnO nanoparticles in methanol", J Sol-Gel Sci. Technol., 43, 237-243 (2007).
- [24] 박상현, 안정호, 문권기, 배덕환, 김민수, 이시범, 이태완, 우종수, 황성주, "비드밀과 고압 호모게나이저를 이용한 나노 분산체의 제조 및 자외선 차단 효과에 대한 연구", J. Kor. Pharm. Sci, 35, 411-416 (2005)
- [25] S. J. Chung, J. P. Leonard, I. Nettleship, J. K. Lee, Y. Soong, D. V. Martello, and M. K. Chyu, "Characterization of ZnO

- nanoparticle suspension in water: effectiveness of ultrasonic dispersion", *Pow. Technol.*, 194, 75-80 (2009).
- [26] 高薄一弘 "[有機, 無機材料における] 表面處理.改質の上手な方法とその評價 ", 721, (2004).
- [27] E. P. Plueddemann, "Silane Coupling Agent", Plenum press, USA, (1991).
- [28] T. Sano , M. Hasegawa, S. Ejiri, Y. Kawakami, and H. Yanagishita , Yanagishita, "Improvement of the pervaporation performance of silicalite membranes by modification with a silane coupling reagent" *Microp. Mater.*, 5, 179-184, (1995).
- [29] M. Kotecha, W. Veeman, B. Rohe, and M. Tausch, "NMR investigations of silane-coated nano-sized ZnO particles", *Microp. Mesop. Mater.*, 95, 66-75 (2006).
- [30] P. Keblinski, S. R. Phillpot, S. U. Choi, and J. A. Eastman, "Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles", *Int. J. H. M. Tran.*, 45, 855-863 (2002).
- [31] 김운귀, 강현욱, 김성현, "안정한 나노유체의 제조와 기포의 거동, 접촉각에 미치는 영향", *Theories and Applications of Chem. Eng.*, 13, 889 (2007).
- [32] 노승윤, 김기도, 송건용, 김희택, "반회분식 반응을 이용한 단분산 ZnO나노 입자의 제조 및 입자의 크기와 입도 분포에 영향을 미치는 HPC의 작용", *J. Korean Ind. Eng.*, 17, (2006).
- [33] K. Esumi, "Interactions between surfactants and particles; Dispersion, surface modification, and adsolubilization", *J. Col. Int. Sci.*, 241, 1-17 (2001).

- [34] 정길용, 임종주, "AOT W/O 마이크로에멀전을 이용한 AgCl 나노입자 제조에서 첨가제의 영향", Kor. Chem. Eng, 46 (2008).
- [35] C. Xia, N. Wang, L. Lidong, and G. Lin, "Synthesis and characterization of waxberry-like microstructures ZnO for biosensors", Mater. Sci. Eng., 129, 268-273 (2008).
- [36] C. Dange, T. N. T. Phan, V. Andre, J. Rieger, J. Persello, and A. Foissy, "Adsorption mechanism and dispersion efficiency of three anionic additives[poly(acrylic acid), poly(styrene sulfonate) and GEDP] on zinc oxide", J. Col. Int. Sci., 315, 107-115 (2007).
- [37] C. Wang, E. Shen, E. Wang, L. Gao, Z. Kang, C. Tian, Y. Lan, and C. Zhang, "Controllable synthesis of ZnO nanocrystals via a surfactant-assisted alcohol thermal process at a low temperature", Mater. Lett., 59, 2867-2871 (2005).
- [38] R. Hong, T. Pan, J. Qian, and H. Li, "Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles", Chem. Eng. J., 119, 71-81 (2006).
- [39] S. Park, J. H. Lee, H. S. Kim, H. J. Park, and J. C. Lee, "Effects of ZnO nanopowder dispersion on photocatalytic reactions for the removal of Ag⁺ ions from aqueous solution", J. Elect., 22, 105-109 (2009).
- [40] A. M. Glushenkov, H. Z. Zhang, J. Zou, G. Q. Lu, and Y. Chen, "Efficient production of ZnO nanowires by a ball milling and annealing method", Nanotec., 18, 6 (2007).
- [41] H. Dutta, M. Sinha, Y. C. Lee, and S. K. Pradhan, "Microstructure characterization and phase transformation kinetics of ball-mill

- prepared nanocrystalline Mg-Zn-ferrite by Rietveld's analysis and electron microscopy", *Mater. Chem. Phys.*, 105, 31-37 (2007).
- [42] L. Wang, G. Tang, and Z. K. Xu, "Preparation and electrical properties of multilayer ZnO varistors with water-based tape casting", *Ceram. Int.*, 35, 487-492 (2009).
- [43] Y. Zhang, Y. Chen, P. Westerhoff, K. Hristovski, and J. C. Crittenden, "Stability of commercial metal oxide nanoparticles in water", *Water Res.*, 42, 2204-2212 (2008).
- [44] K. Vojisavljevic, M. Scepanovic, T. Sreckovic, M. Grujic, M. G. Brojcin, Z. Brankovic, and G. Brankovic, "Structural characterization of mechanically milled ZnO: influence of zirconia milling media". *J. Phys.*, 20, 9 (2008).
- [45] G. G. Yordanov, N. V. Kaneva, and C. D. Dushkin, "Synthesis and characterization of novel core-shell colloidal particles ZnO/poly(ethylcyanoacrylate)", *Col. Polym. Sci.*, 287, 733-738 (2009).
- [46] A. Moballegh, H. R. Shahverdi, R. A. ghavaxadeh, and A. R. Mirhabibi, "ZnO nanoparticles obtained by mechanochemical technique and the optical properties", *Surf. Sci.*, 601, 2850-2854 (2000).
- [47] K. Han, Z. Zhao, Z. Xiang, C. Wang, J. Zhang, and B. Yang, "The sol-gel preparation of ZnO/silica core-shell composites and hollow silica structure". *Mater. Lett.*, 61, 363-368 (2007).
- [48] M. Sivakumar, A. Towata, K. Yasui, T. Tuziuti, and Y. Iida, "Ultrasonic cavitation activation: A simple and feasible route for the direct conversion of zinc acetate to highly

- monodispersed ZnO", Chem. Lett., 35 (2006).
- [49] F. L. Deepak, P. Saldanha, S. R. C. Vivekchand, and A. Govindaraj, "A study of the dispersions of metal oxide nanowires in polar solvents", Chem. Phys. Lett., 417, 535-539 (2006).
- [50] M. Li, H. Bala, X. Lv, X. Ma, F. Sun, L. Tang, and Z. Wang, "Direct synthesis of monodispersed ZnO nanoparticles in an aqueous solution", Mater. Lett., 61, 690-693 (2007).
- [51] T. S. Chow, "Wetting of rough surfaces", J. Phys. Con. Mater., 10, 27 (1998).
- [52] Y. D. Wang, C. L. Ma, X. D. Sun, and H. D. Li, "Preparation of nano crystalline metal oxide powders with the surfactant mediated method". Inorg. Chem. Commu., 5, 751-755 (2002).
- [53] T. Ghoshal, S. Biswas, M. Paul, and S. K. De, "Synthesis of ZnO nano particles by solvothermal method and their ammonia sensing properties.", J. Nanosci. Nanotechnol., 10, 5973-80 (2009).
- [54] R. Hong, T. Pan, J. Qian, and H. Li "Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles", Chem. Eng. J., 119, 71-81 (2006).
- [55] F. Grasset, N. Saito, D. Li, D. Park, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda, T. Roisnel, S. Mornet, and E. Duguet, "Surface modification of zinc oxide nanoparticles by amino propyl triethoxy silane", J. Alloys Compd., 360, 298-311 (2003).
- [56] C. M. Chan, "Polymer surface modification and characterization", Haser Gardner Pub. Inc. Cincinnati., (1994).