

역상 유화중합을 이용한 미세 세포구조 폼 개발에 관한 연구

우종표[†] · 김선남

명지대학교 공과대학 화학공학과

(1998년 1월 8일 접수)

A Study on the Microcellular Foam via Inverse Emulsion Polymerization

Jong-Pyo Wu[†] and Seon-Nam Kim

Department of Chemical Eng., Myong Ji Univ., Yongin, Kyunggido 449-728, Korea

[†]e-mail : jpwu@wh.myongji.ac.kr

(Received January 8, 1998)

요약: Styrene 단량체를 이용한 역상 유화중합을 통해 저밀도의 미세 다공체를 제조하였다. 이때 유화계의 변수들인 단량체 투입방법, water상/styrene상의 비, 계면활성제/water상의 비, 교반속도 및 시간이 다공체의 미세구조인 기공의 크기, 기공의 형상, 겉보기 밀도, 비표면적에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다. 그 결과 계면활성제/water비 및 교반속도가 기공의 크기에 가장 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었고, 열린 기공/닫힌 기공의 모폴로지는 water상/styrene상의 비에 크게 의존함을 확인할 수 있었다. 또한 역상 유화계에 적용 가능한 여러 계면활성제 중 sorbitan monooleate가 water/styrene 역상유화계의 중합반응을 이용한 다공체 제조시에 적합한 계면활성제로 밝혀졌다. 이상의 연구결과를 통해 기공의 크기가 1~20 μm 이고 겉보기 밀도가 0.05~0.20 g/cm³인 폴리스티렌 다공체의 미세구조를 조절할 수 있었다.

ABSTRACT: A low density microcellular foam was prepared using inverse emulsion polymerization of styrene monomer. The morphology of emulsion foams was examined in terms of pore size, cell structure, bulk density, and specific surface area. The variables in emulsion system including monomer feeding methods, water phase/oil phase ratio, surfactant/water ratio, and mechanical stirring conditions were considered in this study. The ratio of surfactant/styrene rather than that of water/styrene dominated the pore size of emulsion foams. The open-cell/closed-cell morphology was mainly determined by the ratio of water/styrene. Mechanical stirring conditions also had an effect on the pore size. It was found that sorbitan monooleate among various nonionic surfactants was suitable to the water/styrene inverse emulsion system. The microcellular foams with well controlled morphology having the pore size of 1-20 μm and the bulk density of 0.05-0.20 g/cm³ were developed in this study by the adjustment of the variables in emulsion system.

Keywords: microcellular foam, inverse emulsion, polystyrene, porous material.

서 론

고분자 폼(foam)은 경량성, 완충성, 보온성 등 독특한 특성으로 인해 구조재, 내충격용 소재, 완충 포장재 등의 용도로 널리 이용되고 있다. 또한 최근

분리막 등의 특수용도로 응용분야가 확대되고 있고, 이로 인해 미세 셀 구조(microcellular structure)에 대한 관심이 증가하고 있는 추세이다.¹⁻⁴ 기존의 일반적인 폼제조는 외부에서 확산 침투시킨 발포가스에 의하거나, 내부에서 생성된 가스압력에 의해 기포

의 핵이 생성된 후 성장하면서 셀 구조를 형성시키는 원리를 이용한 것으로 폴리스티렌 또는 폴리우레탄 발포체가 대표적인 예이다. 이 경우 셀 크기가 100-200 μm 또는 그이상의 비교적 큰 셀 구조를 갖는다.

한편 고분자 분리막, 촉매담체, 약물전달용, 단일재용, 흡수 및 흡유재용, 고에너지 레이저 타겟(ICF target)용 등의 새로운 용도로 적용하기 위해서는 기존의 포움과는 다른 셀 구조가 요구된다.² 즉, 셀 크기가 수십 μm 이하 혹은 경우에 따라서는 1 μm 이하의 미세구조, 또한 기공이 서로 연결된 열린 기공(open cell) 형태의 다공질 미세 셀 구조 그리고 높은 공극율의 다공질 구조 등이 요구된다. 이러한 요구조건을 만족시키는 다공질체를 제조하기 위해서는 기존의 포움제조 방법은 한계를 갖게 된다. 저밀도의 미세 셀 구조를 갖는 다공질체를 제조하는 대표적인 방법으로 용액의 상분리를 이용하는 방법을 들 수 있다.⁵⁻¹¹ 이중 용액의 냉각에 따른 상분리는 용액의 액-액 상분리 또는 결정화에 의한 상분리를 이용할 수 있는데, 상분리된 상태를 유리화 또는 결정화에 의해 고정시킨 후 용매를 동결건조 또는 초임계 추출 등으로 제거하여 미세 세포구조를 얻는 방법이다. 이러한 방법은 냉각조건에 따라 셀 크기를 조절할 수 있는 장점이 있지만, 두께방향으로 균일한 온도를 유지하여야 균일한 셀 구조를 얻을 수 있기 때문에 크기가 큰 대형제품의 제조에 적합하지 않고, 고분자를 용해시킬 수 있는 유기용매를 사용해야 하며, 동결건조 또는 초임계 추출 등을 이용해야 하는 점 등의 제약을 갖고 있다. 또 다른 방법으로 졸-겔법을 들 수 있는데, 에어로겔이 그 대표적 예로 용액의 화학 반응을 통해 겔을 형성시킨 후 용매를 초임계 추출법을 이용하여 제거하여 미세구조의 다공질체를 얻는 방법이다.¹²⁻¹⁶ 이 방법은 공극의 크기가 50 nm 이하의 초미세 다공질체로, 투명성 등으로 인해 단일재, 촉매담체 등 많은 응용 가능 분야가 있으나 초임계 추출 시 고압에 따른 장치문제, 대형물 제조에 적합하지 않는 점 등으로 인해 그 적용이 제한을 받고 있다. 또 다른 방법으로 미세 셀을 갖는 열린 기공의 경질 폴리우레탄 포움제조가 최근 시도되고 있다. 이 방법은 제품크기에 제약을 받지 않고 생산성이 다른 방법에 비해 매우 높은 점 등 뛰어난 장점을 지니고 있지만, 100% 열린 기공 상태로 제조하기 어렵고 셀 크

기를 100 μm 이하로 제조하기 어려운 점 등 아직도 극복해야 할 한계를 갖고 있다.^{17,18}

한편 미세 셀 구조의 다공질체 제조의 한 방법으로 역상 유화중합(inverse emulsion polymerization)을 이용한 방법이 있다.¹⁹⁻²⁴ 이 방법은 라디칼 중합이 가능한 친유성 단량체와 물을 이용해서 W/O(water-in-oil) 상태의 역상유화계를 만든 후, 이 상태를 유지하면서 연속상인 단량체를 반응시킨 후 분산상으로 존재하는 물을 제거하여 다공구조를 만드는 방법이다. 이때 연속상의 부피비율이 분산상의 부피비율에 비해 매우 낮은 것이 특이하며, 이로 인해 저밀도의 포움구조가 가능하게 된다. 이 방법은 다른 방법에 비해 용매 대신 물을 이용한다는 점과 물 제거가 오븐과 같은 통상의 건조장치로 가능하며, 임의의 형상으로 물딩이 가능하고, 제품의 두께에 따른 셀 크기의 차이가 없어 제품의 크기에 영향을 받지 않는 점 등의 장점을 지니고 있다. 이러한 점으로 인해 역상 유화중합을 이용한 미세 셀 구조의 다공질체는 다른 방법들에 비해 상업화에 유리한 방법으로 여겨진다. 이 방법을 고안한 ICI사의¹⁹ 결과에 따르면, 소수성 단량체와 유화제로 ethyl cellulose를 이용하여 물의 함량을 최대 80 wt%까지 사용하여 포움을 제조하였다. 그 후 Donald 등의²⁰ 연구결과에 따르면 styrene과 divinyl benzene 단량체와 sorbitan monooleate를 유화제로 이용하여 공극율이 90% 이상인 열린 기공 구조의 저밀도 다공질체 제조방법에 대한 보고가 있었다. 또한 Williams 등은²⁴ styrene과 divinyl benzene과 sorbitan monooleate 유화제 시스템에서 유화제/단량체의 비가 미세 셀 구조에 특성을 좌우하는 것을 실험적으로 관찰한 바 있다.

이상의 연구결과 역상 유화중합에 의한 미세 셀 구조를 갖는 다공질체의 특성은 단량체 농도, 유화제 농도 등에 영향을 받는 것으로 밝혀졌지만, 유화제의 제면활성도 변화가 셀 구조에 미치는 영향 및 상기의 유화제에서 매우 중요한 변수로 여겨지는 기계적 교환 변수에 따른 다공체의 특성변화에 대한 연구가 미흡했다. 특히 미세 셀 구조를 갖는 다공질체의 응용 분야가 필터, 분리막, 흡수/흡유재, 단일재 등 셀 구조의 특성이 매우 중요한 분야에 적용되기 때문에 미세 셀 구조를 적용 용도에 따라 제어할 수 있는 것이 무엇보다 중요하다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에

서는 유화제 형성시의 유화제 조성들, 유화제 형성시 water상/oil상의 투입순서 및 방법, 기계적 교반조건 변화가 다공체의 셀 구조에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 이들 다공체의 흡유특성 조사를 통해 오일 흡유재료의 적용 가능성을 검토하였다.

실 험

시 약. Oil상으로는 styrene (ST, Junsei Chemical Co.), 비이온성 계면활성제로는 sorbitan monopalmitate (Sigma Chemical Co., SPAN-40), sorbitan monostearate (Sigma Chemical Co., SPAN-60), sorbitan monooleate (Sigma Chemical Co., SPAN-80), sorbitan trioleate (Sigma Chemical Co., SPAN-85), 반응개시제로는 potassium persulfate (KPS, Sigma Chemical Co.)를 사용하였다.

유화제의 형성. 유화제를 형성시키기 위해 항온으로 유지되는 1 L 교반조 (직경 9.5 cm)에 U-type paddle 교반기 (직경 7 cm)로 혼합하였다. 이때 연속 투입 시에는 정량펌프를 이용하였다. 먼저 styrene에 계면활성제를 용해시킨 oil상과 증류수에 potassium persulfate를 용해시킨 water상을 교반조에서 400~1200 rpm의 속도로 교반시켜 유화제를 형성시켰다. 이때 서로 다른 3가지의 혼합방법을 사용하였다. 즉 water상에 oil상을 연속 투입하는 방법 (type-1), oil상에 water상을 연속 투입하는 방법 (type-2), batch로 투입하는 방법 (type-3)으로 유화제를 형성시켰다. 이때 연속 투입시간은 30분으로 고정하였다. 본 실험에서 적용한 유화제의 조성과 교반속도는 Table 1에 나타내었다. 에멀전의 점도는 Brookfield viscometer (RVDV-II)로 측정하였다. 이때 spindle은 No. 3을 이용하였다.

다공체의 제조. 교반조에 각 조성물을 투입완료시 10분간 추가로 교반 후 폴리에틸렌 재질의 원통형 물드 (직경 6 cm, 높이 8 cm)에 채운 후 온도를 60 °C로 유지하면서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 건조오븐에서 60 °C에서 48시간 1차 건조시킨 후, 감압오븐 (60 °C/4 mmHg)에서 추가 건조시켜 다공체를 얻었다. 반응 후의 분자량은 GPC (Waters, Model 600E)를 이용하여 측정하였다. 이때 용매는 tetrahydrofuran을 사용하였다. 다공체의 겉보

Table 1. Preparation of Emulsion Systems Used in the Experiment

exp. no.	KPS ^a	ST/WM	SPAN/ST	feeding method	mixing condition (mixing speed/feeding time)
11	0.125				
12	0.25				
13	0.50	10/90	10/100	feeding(type-2)	800 rpm/30 min
14	1.00				
21				feeding(type-1)	
22	0.25	10/90	10/100	feeding(type-2)	800 rpm/30 min
23				feeding(type-3)	
31		5/95			
32	0.25	10/90	10/100	feeding(type-2)	800 rpm/30 min
33		15/85			
34		20/80			
41			5/100		
42	0.25	10/90	10/100	feeding(type-2)	800 rpm/30 min
43			25/100		
44			50/100		
50					400 rpm/30 min
51					600 rpm/30 min
52	0.25	10/90	10/100	feeding(type-2)	800 rpm/30 min
53					1000 rpm/30 min
54					1200 rpm/30 min
61					800rpm/15min
62	0.25	10/90	10/100	feeding(type-2)	800rpm/30min
63					800rpm/45min
64					800rpm/60min

^a Based on the amount of water + styrene.

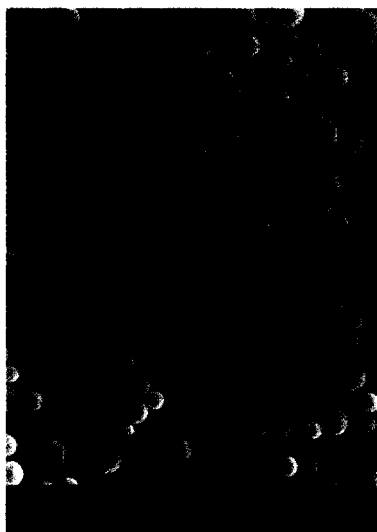
기 밀도는 투입한 물과 styrene 단량체의 조성비를 통해 계산하였다.

다공체의 모폴로지 확인. 제조된 다공체의 모폴로지 관찰을 위해 다공체의 파단면을 gold coating을 한 후 SEM (Leica, Model 440)으로 관찰하였다. 또한 다공체의 비 표면적을 BET (Quantachrome, Autosorb-1) 장치를 이용하여 측정하였다.

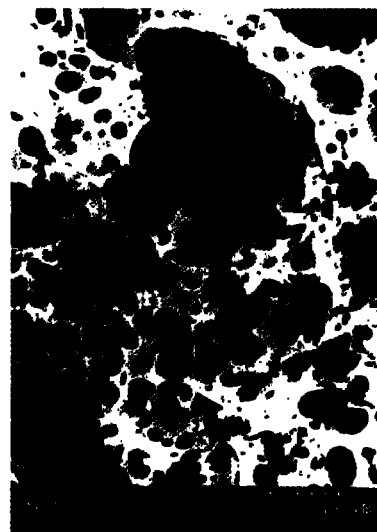
흡유성 측정. 제조한 다공체의 흡유특성을 조사하기 위해 길이가 2 cm인 정육면체 샘플을 모델 유체 (벵커 C유와 경유의 1 : 1 혼합물)에 일정시간 함침 후 시간에 따른 중량변화로부터 흡유성을 간접 비교하였다.

결과 및 고찰

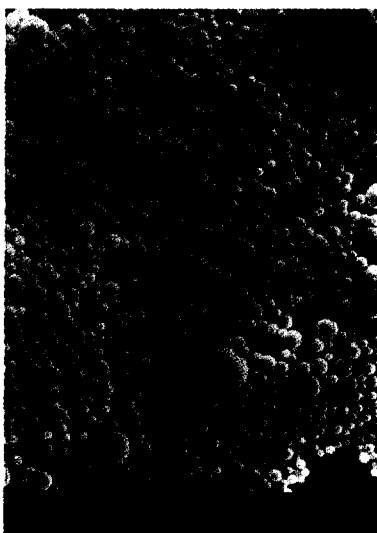
유화제 형성방법의 영향. 에멀전 제조시 3가지 서



(a)



(b)



(c)

로 다른 방법 (type-1, type-2, type-3)을 적용하여 보았다. 그 결과 Fig. 1에서 보는 바와 같이 water 상에 oil상을 연속 투입하는 type-1과 batch로 투입하는 type-3은 입자형상의 폴리스티렌이 생성되었는데, 이는 type-1과 type-3의 feeding 방법은 O/W 형의 에멀전을 형성시킴을 나타낸다. 반면, oil상에 water상을 연속적으로 투입하는 type-2인 경우에는 다공체 형상의 폴리스티렌이 생성되었는데, 이는 type-2의 feeding법이 낮은 기계적 교반 에너지로도

Figure 1. SEM micrographs of polystyrene prepared by different monomer feeding methods during mixing. (a) Exp-21, (b) Exp-22, (c) Exp-23.

Table 2. Molecular Weight of Microporous Polystyrene

exp. no.	KPS (wt%)	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	PDI
Exp-11	0.125	131	214	1.63
Exp-12	0.25	103	165	1.60
Exp-13	0.5	85	138	1.62
Exp-14	1.0	68	110	1.62

쉽게 W/O형의 역상유화제를 형성함을 의미한다. 따라서 다공체 제조가 목적인 본 연구에서는 type-2방법이 유리한 방법임을 확인할 수 있었다.

유화제 조성에 따른 변화. 일차적으로 상기의 역상 유화제의 중합반응시 반응 종료 후 중합체의 분자량을 GPC로 측정된 결과는 다음의 Table 2에서 볼 수 있듯이 M_w 가 110000~214000 사이였고, 분산도 (polydispersity index)는 1.6으로 나타났다. 아울러 분자량은 다공체의 기공 모폴로지에 큰 영향을 미치지 않는 것을 관찰할 수 있었다.

유화제를 이루고 있는 3가지 주성분인 물-단량체-계면활성제의 조성변화에 따른 다공체특성 변화를 관찰하였다. 먼저 styrene/water 양 변화에 따른 다공체의 모폴로지는 Fig. 2의 SEM 사진을 통해 관찰할

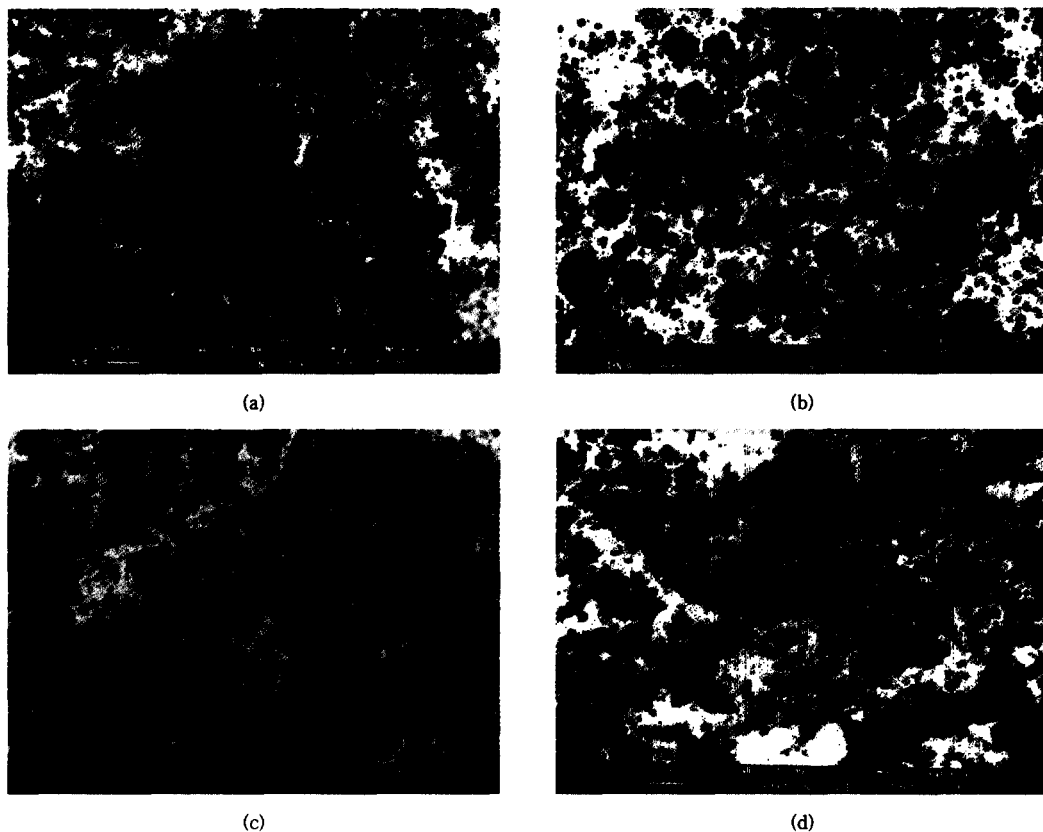


Figure 2. SEM micrographs showing the effect of ST/WM ratio on the microstructures of emulsion foams. (a) Exp-31, (b) Exp-32, (c) Exp-33, (d) Exp-34.

수 있다. 즉, styrene 양이 5 wt%인 경우 폴리스티렌이 섬유상 형태로 존재하는 열린 기공 구조를 갖고 있고, 단량체 양이 증가할수록 열린 기공의 크기가 줄어들고 폴리스티렌이 얇은 막 형상으로 존재하며, 단량체 양이 20% 까지 증가하는 경우에는 닫힌 기공 구조를 갖는 것을 보여준다. 이는 Williams 등이²⁴ styrene/divinyl benzene 계에서 보여준 결과와 정성적으로 유사한 거동을 보여준다. 전체적으로 주어진 계에서 단량체의 양이 증가할수록 물 분산입자의 크기는 10~15 μm 에서 5~10 μm 으로 감소하며, 인접하는 물 입자의 접촉면에 의해 생성된 기공의 크기는 5~10 μm 의 열린 형상에서 완전히 닫힌 형상으로 변화하였다. 또한 단량체 양이 증가할수록 다공체의 막 두께가 두꺼워짐을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 W/O형 유화제에서 oil상의 부피가 증가할수록 분산상인

water상이 독립적인 입자로 분산되며 또한 입자간의 거리가 멀어지는 경향에 따른 것으로 생각된다.

계면활성제와 단량체의 조성비가 기공의 구조에 미치는 영향은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 계면활성제의 양이 증가할수록 물 분산입자의 크기가 급격히 줄어들어, 계면활성제가 25 wt% 이상인 경우에는 폴리스티렌상이 서로 연결되지 않은 경향이 두드러짐을 보여주고 있는데, 이는 중합 및 건조 시에 유화제가 벌크형상을 유지하지 못함을 의미한다. 이는 유화제 양이 증가할수록 역상유화제에 의해 형성된 다공체의 기공구조가 불안정해지는 기존의 실험 결과와 일치한다.^{22,24} 본 실험에서 사용한 계면활성제의 양은 단량체 대비 약 5~50% 수준으로 과량의 유화제 사용할 때 계면에 위치하지 못한 많은 양의 유화제들이 단량체 내부에 위치하여 이들이 다공체 형성시의 기공구조를 불

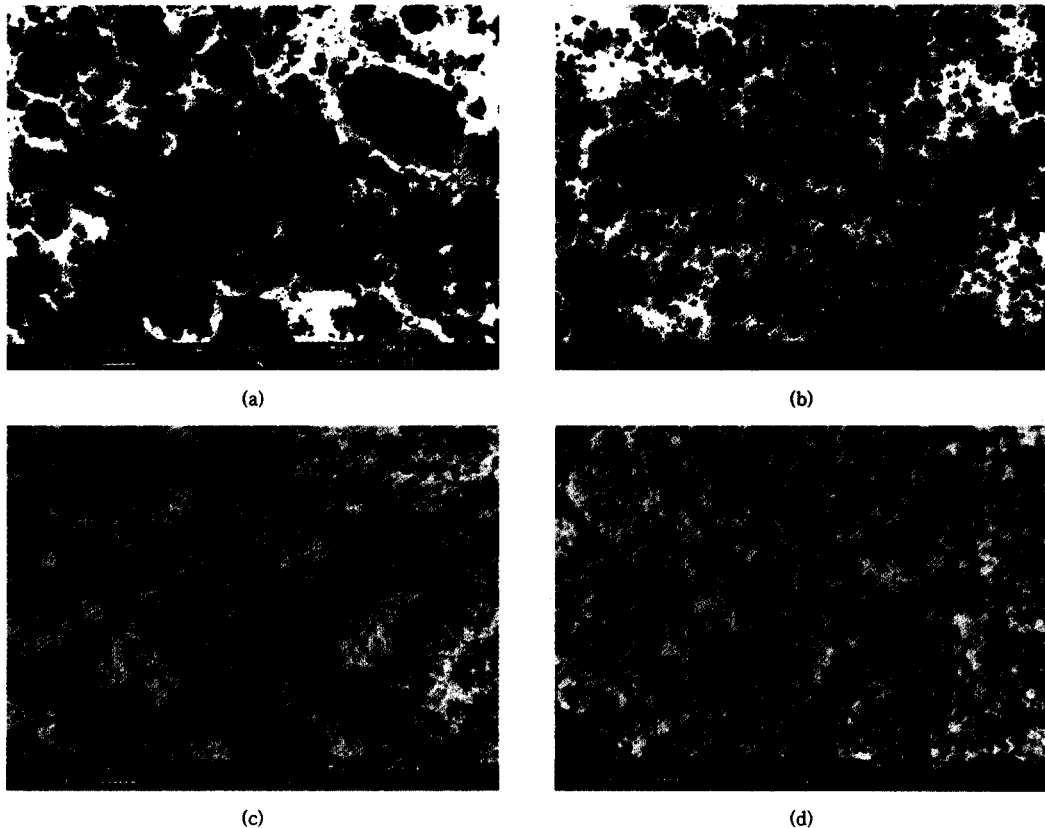


Figure 3. SEM micrographs showing the effect of SPAN/ST ratio on the microstructures of emulsion foams. (a) Exp-41, (b) Exp-42, (c) Exp-43, (d) Exp-44.

안정하게 하는 것으로 판단된다. 또한 계면활성제가 증가할수록 연질의 다공체를 형성하였는데, 이 역시 Williams 등이²⁴ 주장한 바와 같이 SPAN-80인 경우 SM양의 약 5 wt% 정도만이 oil상과 water상의 계면에 존재하며 나머지 계면활성제는 계면이외에 폴리스티렌 구조내부에 존재하기 때문으로 생각된다. 물 분산입자의 크기는 15~20 μm 에서 1~3 μm 으로 급격히 감소하며, 인접하는 물 입자의 접촉면에 의해 생성된 기공의 크기는 5~10 μm 에서 1~3 μm 으로 감소하였고 계면활성제가 25 wt% 이상에서는 물 분산입자에 의한 기공과 물 분산입자간의 접촉면에 의해 형성되는 기공을 구별하기 어려웠다.

계면활성제의 특성이 역상유화계에 미치는 영향을 조사하기 위해 서로 다른 HLB값을 갖는 비이온성 계면활성제들에 대한 실험결과 sorbitan trioleate

(HLB=1.8)의 경우에는 역상의 유화제가 형성되지 않았다. Sorbitan monooleate (HLB=4.3)를 사용하였을 경우 미세하고 균일한 기공구조를 보인 반면, sorbitan monostearate (HLB=4.7)와 sorbitan monopalmitate (HLB=6.7)인 경우에는 기공의 크기가 크고 불규칙하였다. 이러한 점으로 미루어 본 유화계에서는 sorbitan monooleate, 다음으로 sorbitan monostearate, sorbitan monopalmitate 순으로 안정된 역상 유화계를 형성함을 확인할 수 있었다. 이는 일반적으로 역상유화계에 적용 가능한 HLB 값이 3~6사이인 결과와 일치한다.²⁵

기계적 교반조건에 따른 변화. 기계적 교반조건에 따른 유화계의 미세 셀 구조의 특성을 조사하기 위해 먼저 교반속도를 변화시킨 결과 400 rpm이하에서는 역상유화계를 형성하지 못하였고 600 rpm이상에서

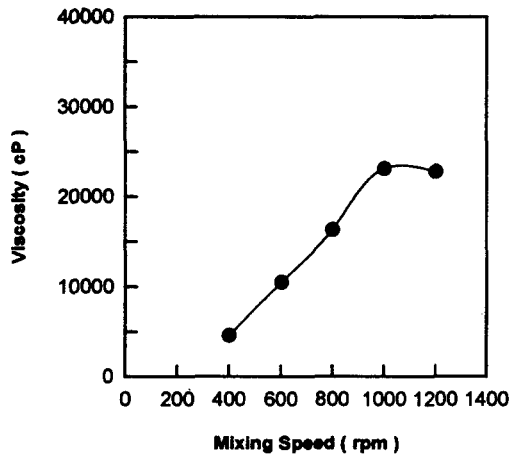
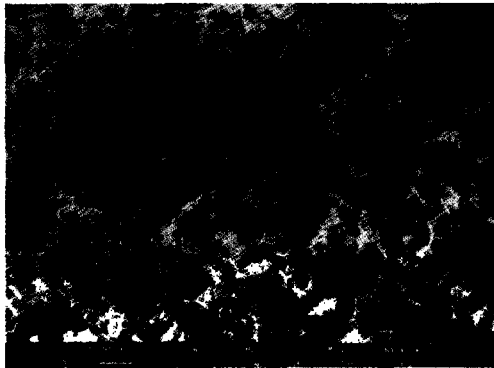
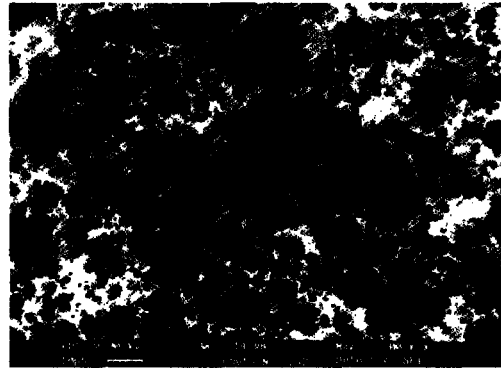


Figure 4. The effect of mixing speed on the viscosity of emulsion system.

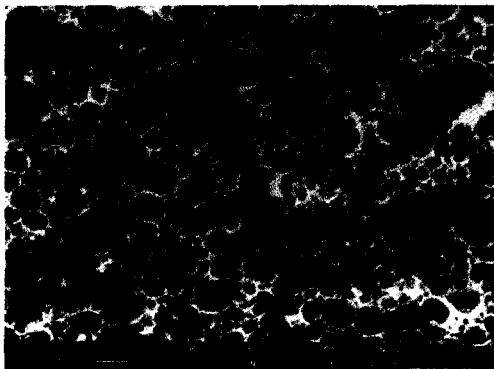
는 역상유화계를 형성하였다. 교반속도가 증가할수록 Fig. 4에서 보는 바와 같이 유화계의 점도는 비례하여 증가하는 경향을 보인다. 중합후의 다공체의 모폴로지를 SEM 관찰결과 Fig. 5에서 보는 바와 같이 교반속도가 증가함에 따른 물 분산입자의 크기 및 열린 기공의 크기가 동시에 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 역상 유화중합을 이용한 다공체 제조시에 멸전에 가해지는 기계적 교반이 에멸전의 모폴로지에 매우 큰 영향을 미치는 것을 의미한다. 즉 기계적 교반 에너지가 증가함에 따라 열린 기공 구조에서 닫힌 기공의 모폴로지로 변화하는 경향을 보여주고 있다. 또한 Table 3에서 나타낸 바와 같이 이들 다공체의 비표면적을 측정된 결과 교반속도가 증가함에 따라 다공체의 비표면적이 10배 이상 증가하는 것을 보여주고 있는데 비표면적 상승의 주 요인은 물 분산



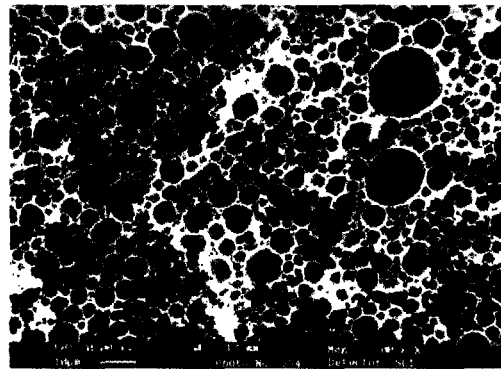
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 5. SEM micrographs showing the effect of mixing speed on the microstructures of emulsion foams. (a) Exp-51, (b) Exp-52, (c) Exp-53, (d) Exp-54.

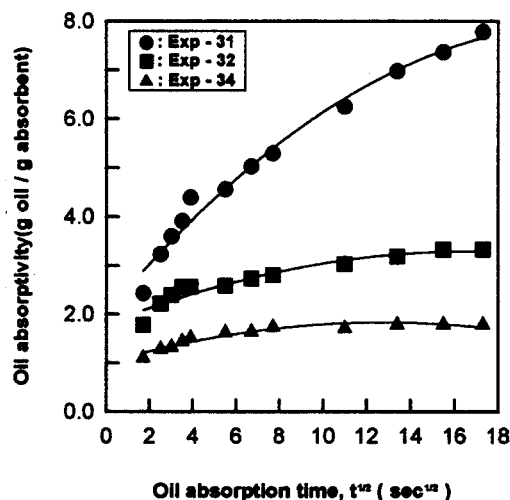
Table 3. The Effect of Mechanical Mixing Conditions on the Pore Structure

exp. no.	mixing speed (rpm)	feeding time (min)	avg. water phase size (μm)	avg. open pore size (μm)	surface area (m^2/g)
Exp-50	400	30	-	-	-
Exp-51	600	30	15.0	5.2	1.39
Exp-61	800	15	13.3	4.5	-
Exp-52,62	800	30	13.5	3.5	3.78
Exp-63	800	45	12.1	2.3	-
Exp-64	800	60	11.5	1.2	-
Exp-53	1000	30	9.7	1.9	8.86
Exp-54	1200	30	4.8	1.3	12.33

입자 크기의 감소에 따른 비표면적 증가뿐만 아니라, 교반속도 증가에 따라 폴리스티렌이 섬유형상에서 막형상의 구조의 전환에 의한 비표면적 증가가 중요한 요인임을 보여주고 있다.

또다른 기계적 교반시의 중요한 변수로 예상되는 교반시간이 유화제의 점도 및 중합후의 다공체의 기공구조에 미치는 영향을 조사하기 위해 water상을 연속투입시의 교반시간을 15분에서 60분까지 변화시킨 후 이에 따른 유화제의 점도거동을 조사하여 보았고, 중합반응후의 기공의 구조를 관찰하였다. 그 결과 교반시간 증가에 따라 점도가 약간 상승하는 경향을 보였지만, 전체적으로 변화 폭이 심하지 않았다. 이러한 점도거동은 기공의 모폴로지 변화와 일치하는 경향을 보여준다 (Table 3 참조). 즉, 물 분산상의 크기 자체는 교반시간에 따른 큰 변화를 보이지 않고 교반시간이 증가할수록 열린 기공의 크기가 감소하는 경향을 보여준다. 이상의 실험결과 역상유화제의 중합반응을 이용한 미세다공체의 제조시 기계적 교반속도에 의해 물 분산입자의 크기가 결정이 되며, 열린 기공의 형상은 교반속도 및 교반시간에 의해 결정됨을 알 수 있었다.

미세다공체의 Oil 흡유특성. 유화중합법으로 제조된 다공체를 oil 흡유제로 응용 가능성을 조사하기 위해 시간에 따른 oil 흡유량 변화를 측정하였다. 그 결과 초기 흡유속도는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 다공체의 여러 특성 중 겔보기 밀도에 가장 큰 영향을 받는 것으로 밝혀졌다. 겔보기 밀도가 감소할수록 초기 흡유속도는 증가하였고 대부분의 경우 1~2분 이

**Figure 6.** Oil absorption behavior of emulsion foams.

내에 완전포화 상태에 도달하였다. 또한 다공체 단위 질량당 최대 oil 흡유량 역시 겔보기 밀도가 감소할수록 증가하여, styrene/water 비가 0.05인 다공체의 경우 부피비로 최대 14배의 oil 흡유량을 보였다.

결 론

이상의 연구결과 water/styrene 역상유화제의 중합반응시 유화제의 변수조절을 통해 기공의 크기가 1-20 μm 이며 겔보기 밀도가 0.05-0.2 g/cm^3 인 저밀도의 미세다공체를 형성시킬 수 있었다. Styrene/water의 조성비의 변화는 셀 크기에는 큰 영향을 미치지 못하나, 조성비가 증가할수록 닫힌 기공으로의 셀 형상의 변화가 있었다. SPAN-80/styrene의 조성비는 셀 크기에 민감하게 영향을 미치는 인자로 밝혀졌는데, 이들의 조성비가 증가할수록 셀 크기가 급격히 감소하였다. 본 연구에서 사용한 계면활성제 중 sorbitan monooleate이 water/styrene 유화제에서 안정된 역상유화제를 형성하였고, 다음으로 sorbitan monostearate, sorbitan monopalmitate 순으로 나타났다. 또한 styrene상에 water상을 연속으로 투입하는 것이 역상유화제 형성에 매우 유효한 방법임을 알 수 있었다. 유화제 형성시의 교반시간은 물 분산입자의 크기에 큰 영향을 미치지 못하나, 교반속도는 물 분산입자의 크기를 결정하는 중요한 변수로

밝혀졌다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 교육부 학술연구 조성비 (신소재)에 의하여 연구되었기에 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. M. Aubert and R. L. Clough, *Polymer*, **26**, 2047 (1985).
2. J. M. Williams and J. E. Moore, *Polymer*, **28**, 1950 (1987).
3. J. M. Aubert and A. P. Sylwester, *Chemtech.*, April, 234 (1991).
4. J. M. Aubert and A. P. Sylwester, *Chemtech.*, May, 290 (1991).
5. A. Laxminarayan, K. S. McGuire, S. S. Kim, and D. R. Lloyd, *Polymer*, **35**, 3060 (1994).
6. G. T. Caneba and D. S. Soong, *Macromolecules*, **18**, 2538 (1985).
7. A. T. Young, *J. Cellular Plastics*, **23**, 55 (1987).
8. S. W. Song and J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **27**, 6389 (1994).
9. K. Kamide, H. Iijima, and S. Matsuda, *J. Polymer*, **25**, 1113 (1993).
10. A. J. Castro, U.S. Patent 4,519,909 (1985).
11. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective", 2nd ed., John Wiley, NY, 1985.
12. S. S. Kistler, *Nature*, **127**, 741 (1931).
13. J. Fricke, "Aerogels", Springer-Verlag, NY, 1986.
14. R. W. Pekala and F. M. Kong, *Polym. Preprints*, **30**(1), 221 (1989).
15. R. W. Pekala, *J. Mat. Sci.*, **24**, 322 (1989).
16. R. W. Pekala, U.S. Patent 4,997,804 (1991).
17. K. Kodama, K. Yuge, Y. Masuda, and Y. Tamimoto, *Polyurethane World Congress 1993*, 140 (1993).
18. K. Kodama, K. Yuge, Y. Masuda, and Y. Tamimoto, *J. Cellular Plastics*, **31**, 24 (1995).
19. British Patent 1,458,125 (1972).
20. European Patent 0,060,138 (1982).
21. U.S. Patent 5,362,762 (1994).
22. M. H. Litt, B. R. Hsieh, I. M. Krieger, T. T. Chen, and H. L. Lu, *J. Colloid and Interface Science*, **115**, 312 (1987).
23. J. M. Williams, *Langmuir*, **4**, 44 (1988).
24. J. M. Williams and D. A. Wroblewski, *Langmuir*, **4**, 656 (1988).
25. D. Myers, "Surfaces, Interfaces, and Colloids", VCH Publishers, NY, 1991.