Polymer(Korea), Vol. 33, No. 5, pp 463-468, 2009

마이크론 크기의 중공 유기 안료

최광식 · 김양수 · 정훈상 · 장서원 · 김남선†
애경화학(주) 기술연구소
(2009년 4월 20일 접수, 2009년 5월 19일 수정, 2009년 6월 8일 채택)

Micron-Sized Hollow Plastic Pigment

Gwang Sik Choi, Yang Soo Kim, Hoon Sang Jung, Seo Won Jang, and Nam Seon Kim†
Aekyung Chemical Co., Ltd,
#217-2, Shinseong-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-805, Korea
(Received April 20, 2009; Revised May 19, 2009; Accepted June 8, 2009)

초록: 입자 분포가 균일하며, 마이크론 크기를 가지는 중공 유기 안료에 대한 합성 방법을 연구하였다. 코어-쉘 합성 방법에 의해 다양한 크기의 중공 유기 안료를 합성할 수 있었으며, 각각의 코어 크기 및 분자량에 따른 최종 입자 크기 변화 및 반응 중 코어의 중화 시간에 따른 은폐율 변화에 대한 실험을 진행하였다. 그 결과 사용한 코어 크기가 클수록 최종 입자 크기는 증가되며, 1.0 μm 이상의 마이크론 크기를 가지는 중공 유기 안료를 합성하기 위해서는 적어도 200 nm 이상의 코어를 사용해야 함을 알 수 있었다. 또한, 사용한 코어 크기가 클수록 중공 부피비가 증가되나, 은폐율을 높이기 위해서는 코어의 분자량을 줄이거나, 코어의 알카리 팽윤 단계에서 중화 시간을 증가시켜 주어야 한다. 그리고, 반응 중 교반 속도 및 합성 고형분이 마이크론 크기의 중공 유기 안료 합성에 끼치는 영향을 알아보았다.

Abstract: Syntheses of monodisperse and micron-sized hollow plastic pigment (HPP) were carried out through the core-shell reaction. The effects of the reaction parameters, such as the particle size, molecular weight, the swelling time, agitation rate, and the solid contect were investigated. This micron-sized HPP could be made by using the alkali soluble core with at least bigger than 200 nm size. To obtain a higher opacity ratio, the swelling time and molecular weight of the core should be controlled. The agitation rate affected the particle's morphology. To prevent the shell destruction, the agitation rate must be sufficiently low in case of the syntheses of micron-sized HPP. In this study, micron-sized HPP exhibiting the high hiding power and narrow particle distribution could be obtained.

Keywords: hollow plastic pigment, micron-sized organic pigment, opacity, core-shell, void.

서 론

재료의 입장에서 요구되는 물성의 다양화, 자원의 고도 이용, 재료의 고부가 가치화 등 여러 가지 관점에서 주목을 받아오고 있는 코어-쉘 중합 방법은 최근 들어 무기 소재와 유기 소재의 조합으로 이루어진 코어-쉘 형태 혹은 내부가 비어있는 구조를 가지는 복합체 나노 입자의 제조 방법이 소개되면서 이들 입자의 활용 분야에 대한 관심이 날로 고조되고 있다.[1,2]

이러한 코어-쉘 복합 입자는 폴리머의 순도가 높고, 입자경 분포가 단순하여 전자현미경, 광산란 장치 등의 표준 입자 물질, 필터의 다공성 입자 측정 물질, 각종 칼럼의 충진물, 진단용 시약 및 콜로이드 연구의 표준물질로 사용할 수 있다.[3] 무기-유기계의 코어-쉘 입자는 무기 화합물 분체에 단량체를 중합하여 무기 화합물 분체가 유기 폴리머에 의해 균일하게 캡슐화 되므로 매트릭스 내에서 분산성을 향상시킬 수 있어 도료, 플라스틱, 그리고 접착제 등의 충진제로 응용이 가능하다.[3]

특히 코어-쉘에 의한 합성 방법 중, 중공 구조를 가지는 고분자에 대한 관심은 지속적으로 증가되어 왔으며 종이 코팅이나 수성 도료에 상업적으로 많이 사용되어, 무기물인 이산화티탄을 대체하는 물질로 사용되고 있다.[4] 이러한 중공 유기 안료가 무기물 대체가 가능한 이유는 액상으로 존재할 때는 물이 찬 속(core) 부분을 둘러싼 막의 상태로 있다가 건조되면서 도막을 형성할 때는 속 부분의 물이 증발되어 중공(void) 구조를 갖게 되는데, 중공 속의 공기와 이를 둘러싼 외피(shell)와의 굴절률 차이로 인하여 입사광을 효과적으로 산란시켜 무기질 안료인 이산화 티탄과 같이 불투명성(opacity)을 부여할 수 있기 때문이다.[4-6]

이러한 중공 유기 안료의 합성법으로는 알카리 팽윤성인 친수성 코어를 합성한 후 소수성인 쉘구조의 유화 중합체를 합성하여, 알칼리

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sunsa@aekyung.kr

에 의해 코어 중합체를 팽윤시켜 중공 구조를 갖는 유화 중합체를 합성하는 방법이 일반적이다.[4,7,8]

그러나, 이러한 유화 중합을 이용한 합성 방법으로 1.0 μm 이상의 마이크론 크기를 가지는 중공 유기 안료에 대한 연구는 많이 진행되어지지 않았다. 이는 1.0 μm 이상의 라텍스 입자를 제조할 때는 라텍스 입자의 응집, 새로운 입자 형성 등의 문제로 인하여 원하는 형태, 크기, 분포를 가지는 입자를 제조하기가 어려우며,[9-11] 특히 입자 내부에 중공을 형성시키기 위해, 알카리에 의한 코어 팽창 단계에서 발생하는 삼투압으로 인해 쉘이 파괴되거나, 찌그러지는 현상이 발생하는데 이는 입자 크기가 크고, 쉘이 얇은 경우에 더욱 많이 발생하기 때문이다.[12]

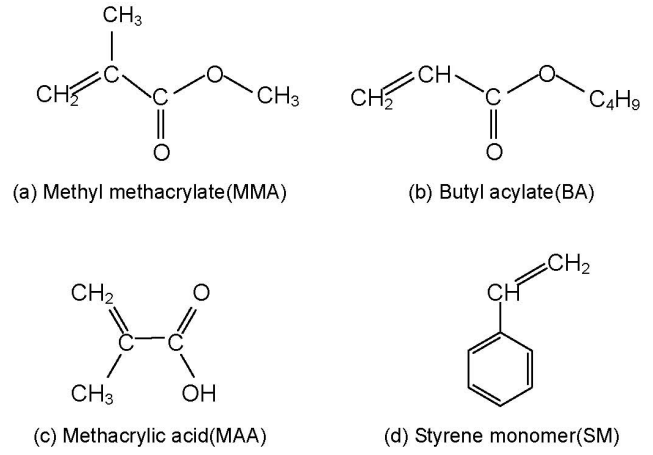
그러나, 마이크론 크기의 입자는 최근에 그 응용 분야가 확대되면서 잉크 및 토너, 임상 검사약, 표준입자, 촉매나 시약의 담체, 화장품과 같은 응용 분야에서 개발이 활발히 진행되고 있으며,[13-16] 내부가 비어있는 구조를 가지는 복합체 나노 입자의 제조가 가능해지면서 다양한 유기 및 무기 소재를 선택에 따른 이들 입자의 활용 분야의 확대가 가능해 졌다.[17]

따라서, 본 연구에서는 1.0 μm 이상의 균일한 입자 분포를 가지며, 높은 불투명도를 가지는 중공 유기 안료를 합성하는 데 목적이 있다.

실 험

시약. 본 실험에서는 단량체로 methyl methacrylate(MMA), *n*-butyl acrylate(BA), methacrylic acid(MAA), styrene(SM) 등 4종류의 공업용 아크릴 단량체를 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 사용된 단량체의 화학 구조는 Scheme 1에서 나타내었다. 유화제는 음이온성 유화제인 Newrex R(Ashai Denka)과 Rhodapex CO-436(Rhodia)을 사용하였으며, 개시제로는 열분해형 개시제인 sodium persulfate(SPS)를 사용하였다. 그리고, 분자량을 조절하기 위한 사슬 전달제로 *n*-dodecyl mercaptan(*n*-DM)을, 가교제로 diallyl phthalate(DAP)을 사용하였으며, 중화제로 NH_4OH(28%)를 사용하였다. 물은 정제된 물을 사용하였다.

실험 장치. Pyrex로 제조된 2 L, 4구 플라스크를 반응기로 사용하였다. 반응기에는 교반기, reflux condenser, 질소 주입 및 pre-emulsion 투입구가 각각 연결되었으며, water bath를 사용하여 합성하였다.



Scheme 1. Chemical structure of the monomer.

알카리 팽윤성 코어 합성. 반응기에 이온교환수 430 g과 이온성 유화제인 CO-436 0.6 g을 첨가한 후 질소 gas를 투입하면서 반응기 온도를 교반기로 교반해주면서 80 ℃까지 올려 주었다. MMA 190 g, MAA 85 g, BA 12 g을 혼합한 pre-emulsion을 준비한다. 반응기 온도가 80 ℃에 도달했을 때, SPS 0.15 g을 이온교환수 10 mL에 녹인 수용액을 첨가하고 10분 경과 후, 앞에서 제조한 pre-emulsion의 일부를 주입하여 seed를 만든 후, 40분간 유지 반응을 시킨다. 40분 경과 후 다시 SPS 1.3 g을 이온교환수 50 mL에 녹인 수용액을 10분간 첨가 후, 나머지 pre-emulsion을 2시간 30분 동안 일정한 속도로 주입하여 중합을 진행시켰다. Pre-emulsion을 모두 투입한 후 미반응 단량체가 모두 중합될 수 있도록 1시간 동안 유지하였다.

중공 유기 안료의 합성. 반응기에 이온교환수 845 g과 앞에서 합성한 코어 47 g을 넣고 질소 gas를 투입하면서 반응기 온도를 80 ℃로 올려 주었다. 반응기 온도가 80 ℃에 도달했을때, SPS 0.8 g을 이온교환수 10 mL에 녹인 수용액을 첨가한 후, 1차 쉘인 MMA 90 g, MAA 3 g, BA 7 g 혼합액을 1시간 30분 동안 일정한 속도로 투입해 주었다. 40분간 유지 반응시키는 동안, 2차 쉘인 SM 490 g, MMA 26.3 g, DAP 10 g, SPS 2.6 g을 혼합한 pre-emulsion을 준비한다. 40분 경과 후 준비한 pre-emulsion의 2.5%를 반응기에 투입하여 반응시킨 후 NH_4OH(28%) 15 g을 반응기에 투입 후, 코어를 일정시간 팽윤시킨다. 그 후 나머지 pre-emulsion 용액을 2시간 30분 동안 일정한 속도로 투입해 주었다. 그리고, 모두 투입 후 미반응 단량체가 모두 중합될 수 있도록 1시간 동안 유지하였다.

분석 방법. 입자 크기는 중합된 시료를 1%로 희석시킨 후, 입도분석기(particle size analyzer, PSA: model 90 Plus, Brookhaven Instrument Corporation)를 사용하여 관찰하였다. 또한, 중합된 시료를 1%로 증류수로 희석시킨 후, 80 ℃에서 건조한 후 전자주사현미경(scanning electron microscopy, SEM: model Jeol JSM-6380LV, Japan)으로 측정하였다. 입자내 형성된 기공을 관찰하기 위해, 중합된 시료를 1%로 증류수로 희석시킨 후, 증류수로 희석한 OsO_4 1% 용액과 1:1로 혼합하여 1일간 상온에서 방치한 후, formvar grid 위에 측정할 시료를 놓고 80 ℃ dry oven에서 건조시킨 후, carbon coating 한 후에 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM: model Jeol JEM-2010, Japan)으로 측정하였다.

은폐율 측정은 중합된 고분자와 SB-Latex(KSL 203, 금호석유화학)를 2:1(wt%)로 혼합한 후, 은폐율 측정 용지를 사용하여 bar coater(model : automatic control coater, Core Tech)에서 No 10 bar를 사용하여 코팅한 후, 100 ℃에서 1분간 건조하였으며, 은폐율 측정기(model: CR-200, Minolta)로 은폐율을 측정하였다.

은폐율 산출식 = (흑색면의 Y값/백색면의 Y값) × 100

결과 및 토론

코어 크기에 따른 최종 입자의 크기 및 은폐율의 변화. 코어(core) 크기에 따른 중공 유기 안료(hollow plastic pigment; HPP)의 크기 변화를 보기 위해, Table 1에 초기 유화제 양을 조절하여 다양한 크

Table 1. Synthesis of Cores

No	Initial CO-436	Monomer(g)					Particle
	Amount(g)	MMA	BA	MMA	*n*-DM	DAP	size(nm)[a]
1	0.60	189.2	12.4	89.4	0.53	-	125
2	0.60	189.2	12.4	89.4	-	-	133
3	0.60	189.2	12.4	89.4	-	0.43	140
4	0.34	189.2	12.4	89.4	0.53	-	210
5	0.34	189.2	12.4	89.4	-	-	222
6	0.34	189.2	12.4	89.4	-	0.43	235
7	0.12	189.2	12.4	89.4	0.53	-	320
8	0.12	189.2	12.4	89.4	-	-	330
9	0.12	189.2	12.4	89.4	-	0.43	335

[a]Particle size was measured by particle size analyzer.

Table 2. Effect of Core on HPP Size and Opacity Ratio

Core	HPP size(μm)[a]	Opacity ratio(%)[b]
1	0.50	35
2	0.55	29
3	0.50	25
4	1.05	30
5	1.05	25
6	1.00	21
7	1.30	27
8	1.32	20
9	1.30	19

[a]HPP size was measured by particle size analyzer. [b]Reaction condition; core was swelled with NH_4OH for 5 min.

기의 코어를 합성하였다. 또한, 코어의 분자량에 따른 차이를 보기 위해 분자량 조절제인 *n*-DM 혹은 가교제인 DAP를 사용하여 코어를 합성하였다. 초기 유화제의 양을 줄일수록 최종 코어 크기가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 분자량 조절제를 사용하여 분자량을 줄일수록 동일 합성 조건에서 입자 크기가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이는 초기 유화제의 양의 감소가 수용액상에서 형성되는 미셀(micelle)의 크기를 증가시켜, 초기 반응 중 생성되는 입자 크기를 증가시킨 것으로 보이며, 분자량 조절제를 사용하여 합성한 경우 성장하는 고분자에 있는 라디칼을 공격하여 정지반응이 일어나게 되고, 다시 라디칼이 함유한 새로운 반응장소가 생겨 반응이 진행하게 되므로 최종 입자 크기의 감소를 가져온 것으로 생각된다. Table 2에서는 앞에서 합성한 다양한 크기의 코어를 사용하여 최종 중공 유기 안료를 합성한 결과를 나타내었다. 사용한 코어 크기가 클수록 최종 입자의 크기가 증가됨을 알 수 있으며, 1.0 μm 이상의 중공 유기 안료를 합성하기 위해서는 적어도 200 nm 이상의 코어를 사용해야 함을 알 수 있다. 그리고, 최종 입자 내부에 중공 형성 여부를 확인하기 위해 각각의 중공 유기 안료에 대해 은폐율(opacity ratio)을 측정하였다. 은폐율은 빛이 입자를 투과할 때 입자 내부(air R_f=1.0)와 외부(polystyrene R_f=1.5)의 굴절율 차이에 의해 발생하는 것으로, 입자 내부가 건조된 후 완전히 공기로 치환되면 높은 은폐율을 나타내므로, 입자 내부의 중공 형성 정도를 알 수 있다. Table 2의 실험 결과를 보면, 코어를 알카리로 팽윤(swelling)시키는 과정에서 NH_4OH 투입 후 5분간 중화한 경우, 코어 크기가 증가할수록 또한 분자량이 증가할수록 은폐율이 감소

Table 3. Effect of Swelling Time on Opacity Ratio

Core	HPP size	Opacity ratio(%) as swelling time		
	(μm)[a]	10 min	20 min	30 min
1	0.50	35	35	34
2	0.55	30	30	29
3	0.50	26	27	26
4	1.05	37	36	36
5	1.05	28	29	29
6	1.00	24	25	25
7	1.30	28	32	33
8	1.32	22	23	23
9	1.30	20	21	21

[a]HPP size was measured by particle size analyzer.

됨을 볼 수 있다. 코어의 크기 및 분자량이 증가함에 따라 중공 유기 안료의 은폐율이 낮은 이유는 알카리에 팽윤 가능한 코어가 충분히 중화되지 않았음을 의미한다. 이를 개선하기 위해 코어 크기가 증가하는 경우, 염기가 코어 입자를 충분히 중화시킬 수 있도록 확산속도(diffusion rate)를 고려하여 알카리 팽윤 시간을 증가시켜 주었다. 그 결과 Table 3의 실험 결과에서도 알 수 있듯이, 코어 입자 크기가 커질수록 알카리 팽윤 시간을 증가시킨 경우에 은폐율이 증가됨을 볼 수 있다. 이는 확산속도가 분자의 크기와 관계 있다는 연구 결과와 일치한다.[18] 따라서, 코어-쉘 중합에서 사용한 코어 크기가 커질수록 은폐율이 저하되는 현상을 막기 위해, 알카리로 팽윤시키는 시간을 증가시켜 주어야 한다. 또한, 같은 크기의 코어에서도 분자량에 따른 은폐율의 변화를 볼 수 있는데, 코어의 분자량이 작을수록 알카리로 중화시 더 쉽게 중화되어 물로 치환 정도가 더 용이해지므로, 같은 코어 크기에서도 은폐율이 더 높아지는 것을 볼 수 있다. 반면에 가교제를 사용하여 코어를 합성한 경우에는 코어의 중화시간에 따른 은폐율의 변화가 거의 없는 것을 볼 수 있다.

코어 크기에 따른 중공 부피비의 변화. Figure 1, 2, 3에서 코어 크기에 따른 중공 부피비의 변화를 살펴 보기위해, 0.5, 1.0, 1.3 μm의 중공 유기안료를 SEM과 TEM을 사용하여 관찰하였다. 입자 크기가 비교적 균일하며, 입자 내부에 기공이 형성되어 있음을 알 수 있다. Table 4에서 각각의 중공 유기 안료에 대한 중공 부피비(void volume ratio)를 나타내었다. 코어 크기가 커지면서 최종 입자의 중공 부피비가 증가됨을 알 수 있다. 따라서, 코어 크기의 조절로 원하는 중공 부피비를 조절할 수 있음을 알 수 있다. 이러한 입자내 중공의 형성은 은폐율 뿐만 아니라, 최종 합성품의 비중의 감소로 코팅 무게의 경량화 및 단열(thermal insulation) 기능까지 부여할 수 있는 특성을 나타낸다.

입자 모폴로지(Morphology)의 변화. 코어 크기가 증가할수록 쉘이 더 얇아지게 되며, 입자 내 중공의 크기가 더 커지게 된다. 이 경우 알카리 팽윤 과정에서 발생되는 쉘에 가해지는 압력이 증가되면서, 쉘이 파괴되거나 쉘의 찌그러짐 현상이 발생하게 된다.[12] 이러한 현상 때문에 1.0 μm 이상의 중공 유기 안료를 합성하기 힘들어지는 문제점이 발생되었다. 이러한 현상을 개선하기 위해 쉘 중합체를 3개 이상의 비닐기를 갖는 가교성 단량체를 함유하여 쉘의 강도를 높이고자 하는 연구도 진행된 바 있다.[12] 또한, 이러한 문제는 반응 중에 코어를 중화시키는 경우, 더욱 발생 가능성이 높은 데 특히 쉘이 얇게 씌워진 상태에서 입자내 중공이 형성되면 입자간 충돌에 의해 쉘의 찌그러짐 현상이 더

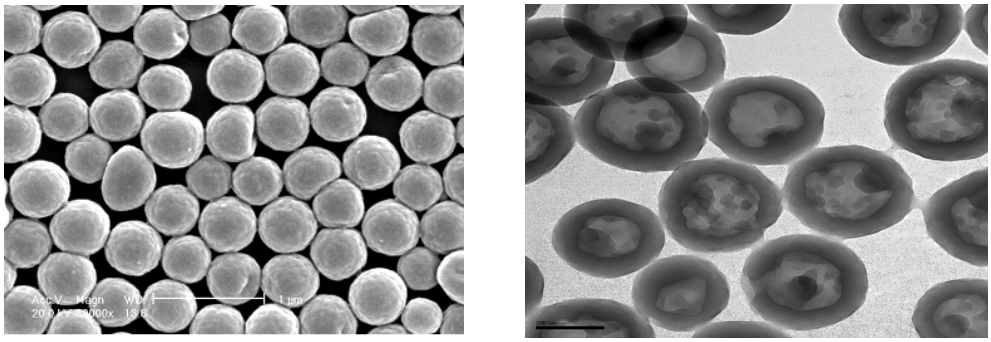


Figure 1. SEM and TEM image for 0.5 μm hollow plastic pigment.

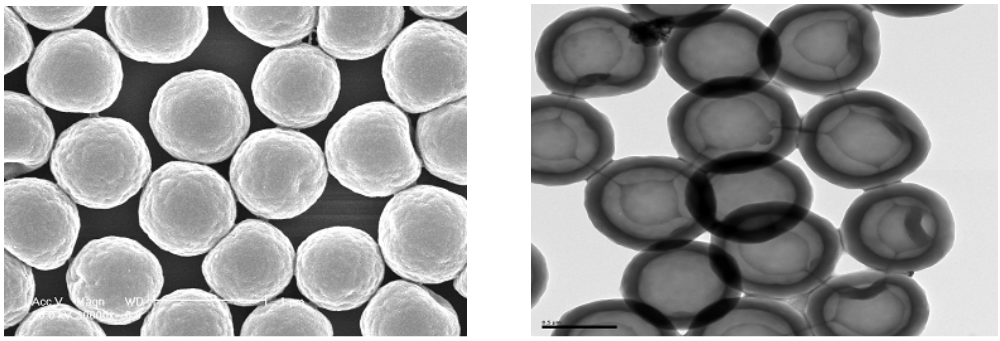


Figure 2. SEM and TEM image for 1.0 μm hollow plastic pigment.

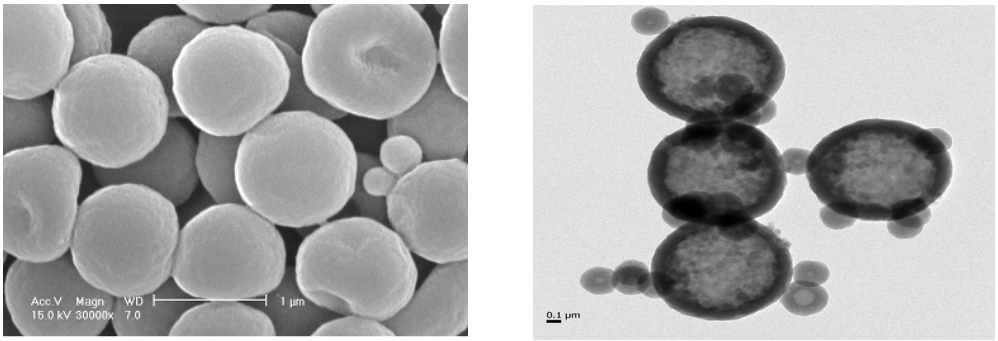


Figure 3. SEM and TEM image for 1.3 μm hollow plastic pigment.

Table 4. Void Volume Ratio at Different HPP Size

HPP size (μm)	SEM (μm)[a]	TEM (μm)[b]		
		Shell diameter	Void diameter	Void volume ratio (%)[c]
0.5	0.46	0.40	0.28	34.3
1.0	0.88	0.82	0.67	54.5
1.3	1.15	1.01	0.84	60.4

[a]The average particle size was measured by SEM image. [b]The average particle size was measured by TEM image. [c]Void volume ratio (%) = {(void diameter)^3/(shell diameter)^3} × 100.

욱 많이 발생하게 된다. 따라서, 반응 중 교반 속도에 따른 입자의 모폴로지 변화를 관찰하기 위해, 동일 합성 조건에서 1.0 μm의 HPP 합성 중 코어를 중화시킨 후 250 rpm 이상으로 교반하여 합성한 경우의 SEM image를 Figure 4에서 나타내었다. 이 경우 함몰된 입자가 현저히 많이 발생하며, 새로운 입자의 생성도 많아짐을 볼 수 있다. 따라서, 이러한 이상 입자의 생성은 최종 물성에도 영향을 끼쳐 코팅 후 광택

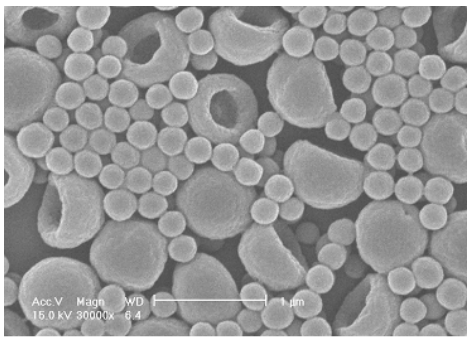


Figure 4. SEM image for 1.0 μm hollow plastic pigment when the reaction agitation rate was 250 rpm.

도나 은폐율의 저하를 가져오게 하는 주된 이유가 된다.

2.0 μm의 중공 유기 안료의 합성. 일반적인 유화 중합 방법으로는 1.0 μm 이상의 입자를 합성하는 데는 많은 어려움이 따르므로, 2.0

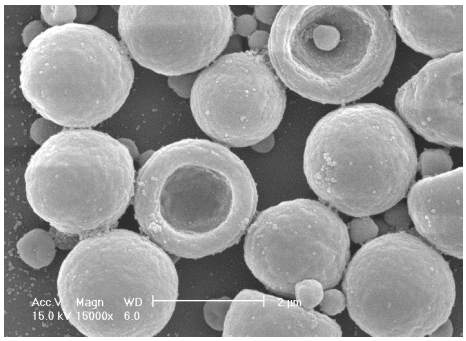
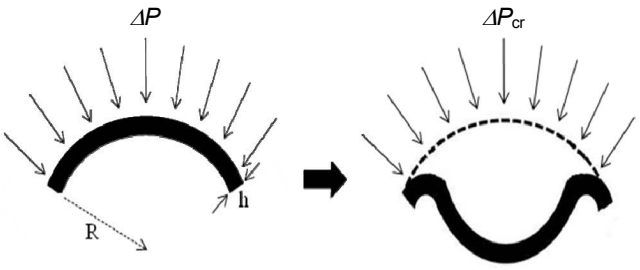


Figure 5. SEM image for 2.0 μm hollow plastic pigment.



$$X = \frac{\Delta P_{cr} R^2}{2Eh^2} = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{7-v}{5(23-9v)(1-v^2)}}$$

X : buckling load to the shell
ΔP_{cr} : critical buckling pressure to the shell
R : radius of spherical shell
h : thickness of shell
E : tensile modulus of shell

Figure 6. Relation between pressure and bucking of the thin spherical shell.

μm 이상의 입자를 합성하기 위해서는 일반적으로 현탁 중합 방법을 많이 이용한다. 그러나, 현탁 중합 방법으로는 입자 내부에 높은 중공 부피비를 가지는 입자를 합성하는데 어려움이 있으므로, 코어-쉘 합성 방법을 이용한 유화 중합으로 2.0 μm의 중공 유기 안료를 합성하기 위해 500 nm의 코어를 합성하였다. 이를 이용하여 최종 중공 유기 안료를 합성한 결과, Figure 5에서 볼 수 있듯이 2.0 μm의 입자를 합성할 수 있었다. 이 경우 코어를 충분히 중화시키기 위해 1시간 동안 암모니아수로 중화를 시켰다. 그러나, 입자 크기가 2.0 μm 증가되는 경우, 입자가 균일하게 형성되지 못하고 새로운 입자 형성이 많아짐을 볼 수 있었으며, 쉘의 찌그러짐 현상도 많아짐을 볼 수 있었다. 이러한 현상은 Figure 6에서 나타낸 외부 압력하에서 얇은 구형 쉘의 압력과 휨(pressure-bucking)의 관계식에 의해 설명될 수 있다.[12] 즉 유도된 식에 따르면 쉘의 크기가 커지고 쉘의 두께가 얇아질수록 쉘에 가해지는 압력이 커지며, 따라서 중공 입자의 크기가 커짐에 따라 쉘에 가해지는 압력이 커짐을 알 수 있다. 따라서, 이러한 현상으로 인해 2.0 μm의 중공 유기 안료 합성 시 쉘의 찌그러짐 현상이 많아지는 것으로 생각된다.

합성 고형분에 따른 변화. 마이크론 크기의 유기 중공 안료를 합성함에 있어서 반드시 고려되어야 할 부분은 합성 고형분이다. Table 5

Table 5. Maximum Solid Content at Different HPP Size

HPP size (μm)	Maximum N_v (%)[a]
0.5	35
1.0	27
1.3	26
2.0	25

[a]Solid content was measured at 107 ℃ for 1 hour.

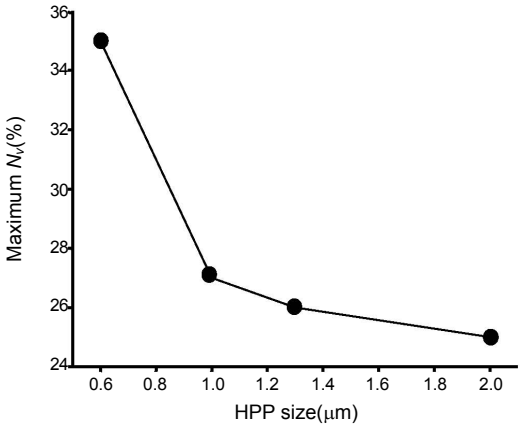


Figure 7. Correlation between hollow plastic pigment size and maximum solid content.

에서는 HPP의 크기에 따라 합성이 가능한 최대 고형분을 나타내고 있다. 만약 각각의 HPP를 합성시 그 이상의 농도에서 합성을 진행하게 되면, gellation이나 coagulam이 많이 생성되므로 주의해야 한다. 또한, Figure 7에서 HPP 크기와 합성 고형분에 대한 상관 관계를 그래프로 나타내었다. 특히, 0.5 μm HPP에서 1.0 μm HPP로 입자 크기가 증가 시 합성 가능한 고형분이 급격히 감소하는 현상을 볼 수 있다. 이는 Table 4의 결과에서 볼 수 있듯이 중공 부피비(void volume ratio)의 증가에 의한 것으로, 입자내 코어가 알카리로 중화되면서 입자 내부는 물로 치환되게 되는데, 코어 크기가 증가되게 되면 최종 입자의 중공 부피비가 커지게 되므로 코어 크기가 작을 때보다 더 많은 양의 물이 입자 내부에 존재하게 된다. 따라서, 실제 합성 농도보다 입자 외부에 존재하는 물의 양이 줄어들게 되므로, 입자내 중공 부피비가 커지게 되면, 반드시 합성 고형분를 조절해 주어야 한다.

결 론

본 연구에서는 코어-쉘 중합 방법을 이용하여, 마이크론 크기의 중공 유기 안료를 합성하기 위해, 코어 크기 별로 최종 입자 크기의 변화를 살펴 보았다. 1.0 μm 이상의 중공 유기 안료를 합성하기 위해서는 적어도 코어 크기가 200 nm 이상이어야 한다. 그러나, 코어 크기가 증가되는 경우 알카리에 의해 코어를 충분히 팽윤시켜 높은 은폐율을 갖기 위해서는 알카리가 코어에 충분히 확산되도록 중화 시간을 충분히 해주거나, 사용한 코어의 분자량을 조절해 주어야 한다. 또한, 코어 크기가 증가되면 입자내 중공의 크기도 증가하게 되는데, 이 경우 알카리에 의해 팽윤시 쉘에 가해지는 압력 때문에 쉘이 찌그러지는 현상이 발생하게 되므로, 입자간 충돌을 완화시키기 위해 교반 속도를 적절

히 조절해 주어야 한다. 그리고, 입자 크기를 2.0 μm까지 증가시킨 경우, 새로운 이차 입자의 생성으로 균일한 입자 형성이 어려우며, 쉘의 찌그러짐 현상이 더 심해짐을 볼 수 있었다. 또한, 마이크론 크기의 중공 안료를 합성 시 코어를 알카리로 팽윤하는 과정에서 외부의 물이 입자 내부로 들어가게 되며, 특히 중공 부피비가 커질수록 더 많은 물이 입자 내부로 스며들게 되므로 중공 부피비가 큰 중공 유기 안료를 합성할 경우, 합성 농도를 조절해 주어야 한다.

참 고 문 헌

1. B. Sadtler and A. Wei, *Chem. Commun.*, 1604 (2002).
2. T. Cassagneau and F. Caruso, *Adv. Mater.*, **14**, 732 (2002).
3. C. F. Lee, *Polymer*, **41**, 1337 (2000).
4. L. S. Park, S. W. Park, J. G. Chang, and J. H. Bae, *Polymer (Korea)*, **16**, 8 (1992).
5. S. Yoko and H. Jun, *J. Soc. Rubber Ind. Japan,* **79**, 73 (2006).
6. W. J. Haskins and D. I. Lunde, *Pulp & Paper*, **63**, 53 (1989).
7. C. M. Park, E. Y. Kang, S. S. Im, T. S. Park, and K. U. Kim, *Polymer(Korea)*, **15**, 439 (1991).
8. J. M. Park, J. K. Oh, C. H. Choi, and S. M. Hong, KR Patent Application # 10-0286471-0000.
9. D. G. Cook, *J. Polym. Sci.*, **46**, 1387 (1992).
10. D. G. Cook, A. Rudin, and A. Plumtree, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 75 (1993).
11. J. N. Goodier, *J. Appl. Mech.*, **55**, 39 (1993).
12. H. Y. Kim, J. T. Hwang, and J. S. Han, KR Patent Application # 10-0645675-0000.
13. K. Nakamura, *Polymer*, **4**, 309 (1995).
14. D. Choi and M. Park, *J. Korea Soc. Imaging Science*, **6**, 61 (2000).
15. S. Kiatkamjornwong and C. Kongsupapsiri, *Polym. Int.,* **49**, 1395 (2000).
16. S. Kamei, M. Okubu, T. Matsuda, and T. Matsumoto, *Colloid Polym. Sci.*, **264**, 743 (1987).
17. B. Y. Ki, D. J. Kim, and S. C. Hun, *Kor. J. Mater. Res.*, **3**, 3 (1993).
18. C. Liu, A. Paprica, and N. Petersen, *Biophys. J.*, **73**, 2580 (1997).