

막유화법을 이용한 실리카 마이크로겔의 제조

곽노신·염경호*[†]

(주)사임당화장품 기술연구소, *충북대학교 공과대학 공업화학과
(2009년 6월 3일 접수, 2009년 6월 17일 수정, 2009년 6월 17일 채택)

Preparation of Silica Microgels Using Membrane Emulsification Method

No Shin Kwak and Kyung Ho Youm*[†]

Research & Development Center of SaImDang Cosmetics Co. Ltd., Daeheungdong, Junggu, Daejeon 301-803, Korea

*Department of Industrial Engineering Chemistry, College of Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received June 3, 2009, Revised June 17, 2009, Accepted June 17, 2009)

요약: 세공경 1.5 μm 인 SPG (Shirasu porous glass) 막이 설치된 실험실 규모의 막유화 장치를 사용하여 구(球) 형상의 단분산 실리카 마이크로겔을 제조하기 위한 막유화 공정변수의 최적조건을 결정하였다. 막유화의 공정변수로는 분산상 내 규산소다의 농도, 분산상 압력, 연속상에 대한 분산상의 비율, 연속상 내 유화제의 농도, 연속상의 교반속도로 설정하고, 이들 변수가 제조된 실리카 마이크로겔의 입자 크기와 분포에 미치는 영향을 검토하였다. 막유화의 공정변수들 중에서 연속상에 대한 분산상의 비율, 분산상 압력 및 분산상 내 규산소다의 농도가 증가할수록 겔 입자의 크기가 증가하였다. 반면 유화제의 농도와 연속상의 교반속도가 증가할수록 겔 입자의 크기가 감소하였다. 막유화의 공정변수 조절을 통해 최종적으로 평균 입자 크기가 6 μm 인 입도분포가 균일한 구 형상의 실리카 마이크로겔을 제조할 수 있었다.

Abstract: We prepared monodispersed spherical silica microgels by controlling various conditions of emulsification procedure using a lab-scale membrane emulsification system equipped with SPG (Shirasu porous glass) porous membrane having pore size of 1.5 μm . We determined the effects of process parameters of membrane emulsification (ratio of dispersed phase to continuous phase, sodium silicate concentration, emulsifier concentration, dispersed phase pressure, stirring speed) on the mean size and size distribution of silica microgels. The increase of the ratio of dispersed phase to continuous phase, dispersed phase pressure and sodium silicate concentration led to the increase in the mean size of microgels. On the contrary, the increase in emulsifier concentration and stirring speed of the continuous phase caused the reduction of the mean size of microgels. Through controlling these parameters, monodisperse spherical silica microgels with about 6 μm of the mean size were finally prepared.

Keywords: membrane emulsification, silica microgel, W/O emulsion, SPG membrane

1. 서론

유화공정은 한 상(相)을 서로 섞이지 않는 다른 상(相) 내에 작은 액적 형태로 분산시켜 에멀전을 제조하는 기술로서 식품, 화장품, 의약품 제조 등 다양한 산업분야에서 매우 중요하게 사용되고 있다[1,2]. 에멀전의 제조는 일반적으로 콜로이드 밀, 고속 교반기, 고압 유화기 및

초음파 발생기 등을 사용해 제조되고 있으나, 이러한 장치들은 유화 공정변수의 정확한 조절이 어려우며, 또한 액상의 파쇄를 기본 원리로 하기 때문에 제조된 에멀전 입자의 크기가 다분산성이라는 문제가 있다[3].

이들 전통적인 유화장치가 갖는 단점을 극복하기 위한 방법으로 막유화(membrane emulsification)법이 라블리우는 에멀전 제조법이 1980년대 중반에 고안되었다[4,5]. 막유화법은 액상의 파쇄 대신 미세공을 갖는

[†]주저자(e-mail : khyoum@cbnu.ac.kr)

다공 막을 사용하여 낮은 압력 하에서 분산상을 막의 세공을 통해 연속상 내로 투과시켜 에멀전을 제조하는 새로운 기술이다.

전통적인 유화법과 비교하여 막유화법은 제조된 에멀전의 크기가 매우 단분산성이며, 소량의 유화제 사용으로도 에멀전의 안정성 확보가 가능하고, 공정이 단순하기 때문에 장치의 scale-up이 용이하여 에멀전의 대량생산에 적합하다는 장점을 갖는다. 또한 파쇄에 의한 에멀전 제조가 아니기 때문에 동력비가 절감되며, 전단력에 약한 물질의 에멀전 제조가 가능하고, 막유화법과 현탁중합법 또는 계면중합법을 결합시키면 균일한 구형의 고분자 마이크로 입자의 제조도 가능하다[6]. 이러한 장점으로 지난 십여 년에 걸쳐 막유화법을 이용한 W/O 및 O/W 에멀전 제조[7,8], 단분산 고분자 미립자의 제조[9,10], DDS (drug delivery system)에 사용되는 생분해성 고분자 겔[11,12] 및 다중 에멀전(W/O/W 또는 O/W/O)[13,14]의 제조 등에 대한 다양한 연구가 일본과 독일을 중심으로 이루어져 왔다.

막유화법의 산업생산 공정에서의 활용 예로는 식품분야에서 일본 Morinaga Milk Industry Co.가 막유화법을 적용시켜 에멀전의 안정성이 우수하며, 지방 함유율을 종래의 40~80%에서 25%로 대폭 낮춘 저지방·저칼로리 spread를 제조하는 공정개발에 성공하였다[7]. 또한 화학분야에서 일본 Sekisui Chemical Industries Co.가 액정 디스플레이의 스페이서(spacer) 물질로 사용되는 폴리디비닐벤젠 구형 입자의 제조, 일본 Suzuki Yushi Industries Co.가 HPLC의 충전물질로 사용될 단분산 실리카 입자의 제조에 막유화법을 적용한 사례가 보고되었다[15].

막유화 기술의 핵심이 되는 다공 막으로는 화산재를 사용하여 제조된 기계적 강도와 화학적 안정성이 우수하고, 세공크기가 균일한 SPG (Shirasu porous glass) 막으로 불리우는 무기 다공 막이 주로 사용되고 있다. SPG 막을 사용하여 제조된 에멀전 액적, 마이크로 겔 및 입자의 크기와 분포는 막의 세공 크기와 분포, 막의 소수성 정도, 분산상의 막투과 압력, 분산상과 연속상간의 계면장력, 연속상 흐름속도 등과 같은 공정변수에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다[8].

본 연구에서는 SPG 다공 막을 사용한 막유화법으로 세라믹 소재, 화장품 원료, 안료, 전자부품 소재, 분석용 칼럼 충전물, 촉매 담체 등 여러 분야에서 활용성이 큰 물질인 구형의 실리카 마이크로겔을 제조하였다. 막유화법에 의한 실리카 마이크로겔의 제조 시 분산상으로

는 규산소다(sodium silicate) 수용액, 연속상으로는 질산과 계면활성제(span 80)가 함유된 tributylphosphate-ethanol 혼합용액을 사용하여 소수성 SPG 다공 막으로 W/O 에멀전을 제조한 후, 중합반응을 통해 실리카 마이크로겔을 제조하였다. 이때 막유화의 공정변수(분산상 내 규산소다의 농도, 분산상 압력, 연속상에 대한 분산상의 비율, 연속상 내 유화제의 농도, 연속상의 교반속도)가 제조된 겔 입자의 크기와 균일성에 미치는 영향을 검토하여, 구형의 실리카 마이크로겔을 제조하기 위한 최적 제조조건을 결정하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

막유화에 사용된 막으로는 원통형의 SPG 무기 막(외경 10 mm, 두께 1 mm, 길이 30 mm, 평균 세공경 1.5 μm , Ise Chemical Co., 일본)을 사용하였다. 분산상으로는 규산소다(sodium silicate, Shinyo Co., 일본)를 사용하였고, 연속상으로는 tributylphosphate (TBP, Junsei Co., 일본)를 에탄올과 100 : 14 부피비로 혼합시킨 용액을 사용하였다. 연속상 내에 중합반응 촉진제인 질산과 유화제인 sorbitan monooleate (span 80, HLB = 4.2, Aldrich Co., 미국)를 일정량 첨가하였다. SPG 막의 소수성 처리를 위해 octadecyltrichloro silane (ODS, Aldrich Co., 미국)과 trimethylchloro silane (TMS, Aldrich Co., 미국) 시약을 사용하였다.

2.2. 실험장치

실리카 마이크로겔 제조에 사용된 막유화 실험장치의 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 장치는 분산상(규산소다 수용액) 저장조, SPG 막모듈, 연속상(TBP-에탄올 혼합액) 저장조로 구성되어 있으며, 모든 배관은 테프론 튜브를 사용하였다. 분산상 압력은 압축 질소를 사용하여 조절하였다. 실험실 규모(lab-scale)로 제작된 SPG 막모듈을 연속상 내에 담가 W/O 에멀전을 제조하였다. SPG 막의 소수성화 작업은 ODS와 TMS 시약을 사용하여 문헌에 제시된 방법으로 수행하였다[16].

2.3. 실험방법

막유화에 의한 실리카 마이크로겔의 제조 절차를 Fig. 2에 나타내었다. 실험은 먼저 일정 농도로 제조된 규산소다 수용액을 분산상 저장조에 넣고 압축 질소로

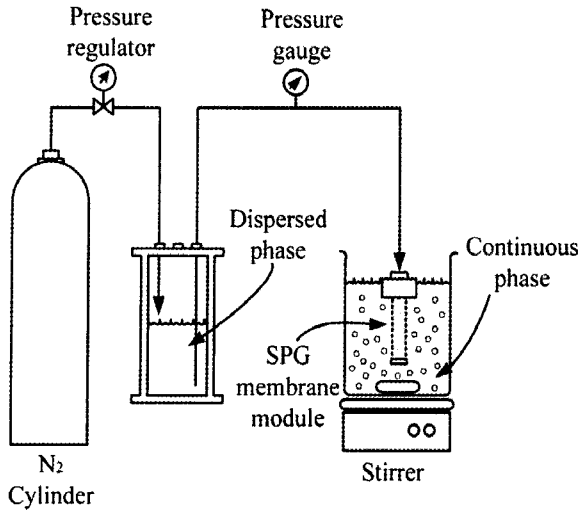
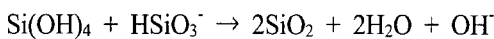


Fig. 1. Schematic diagram of membrane emulsification system.

가압하여 SPG 막의 세공 내로 통과시켜 연속상(TBP와 에탄올이 100 : 14 부피비로 혼합된 유기상)에 규산소다 에멀전 액적을 형성시킨다. TBP-에탄올 연속상에는 0.7 M의 농도로 중합반응 촉진제인 질산과 균일한 에멀전 형성을 위해 일정량의 span 80 계면활성제를 첨가하였다. 이때 연속상 내 질산이 규산소다 에멀전 액적 내로 확산되면 아래의 중합반응에 의해 실리카 마이크로겔이 형성된다. 중합반응 도중 액적의 합체를 방지하기 위해 연속상을 자석식 교반기로 교반시켜주었으며, 중합반응은 1시간 동안 수행하였다.



중합반응이 완료되면 연속상에 에탄올을 과량으로 첨가시켜 마이크로겔의 탈수와 고형화 작업을 30분 동안 수행하였으며, 연속상을 여과시켜 마이크로겔을 회수한 후 아세톤으로 수차례 세척하고 대기 중에서 24시간 건조시켜 최종의 실리카 마이크로겔 입자를 얻었다.

막유화법에 의한 실리카 마이크로겔 제조 시 공정변수인 분산상 압력(20~70 kPa), 연속상에 대한 분산상의 비(10~40%(w/v)), 분산상 내 규산소다 농도(10~40%(w/v)), 연속상 내 유화제 농도(2~30%(w/v)) 및 연속상 교반속도(100~900 rpm)의 변화에 따른 겔 입자의 크기와 균일성에 미치는 영향을 검토하여, 구형의 실리카 마이크로겔을 제조하기 위한 최적 제조조건을 결정하였다. 각각의 공정조건에서 제조된 실리카 마이크로겔의 평균 입경과 분포는 광산란 입자분석기(PSA,

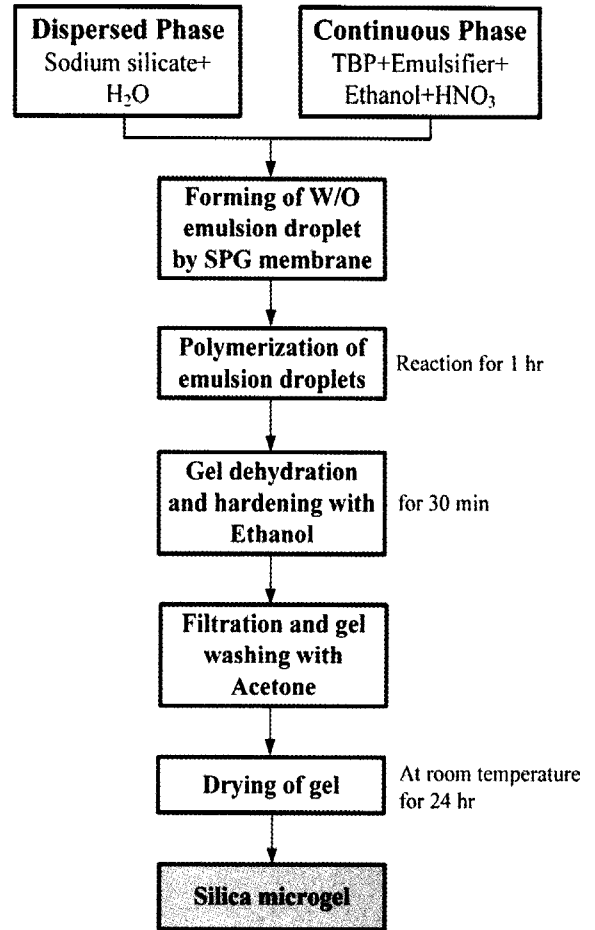


Fig. 2. Procedure for preparation of silica microgel using membrane emulsification method.

Master Sizer 2000, Malvern Instruments Co., 영국)로 측정하였으며, 전자현미경(FESEM, LEO-1530FE, LEO Instrument Co., 독일) 사진을 통해 마이크로겔의 형태를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분산상 압력의 영향

분산상 압력(ΔP_{TM})을 20, 40, 50, 70 kPa로 변화시키면서 제조된 실리카 마이크로겔의 평균 입경 변화를 Fig. 3에 나타내었으며, SEM 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이때 다른 막유화 공정변수는 연속상에 대한 분산상의 비(D/C ratio)를 20%(w/v), 분산상의 규산소다 농도를 30%(w/v), 연속상의 유화제(span 80) 농도를 10%(w/v), 연속상 교반속도를 700 rpm으로 일정하게 유지시켰다. 이 결과 분산상 압력이 증가할수록 입자의 평균크기가 최소 2.5 μm 에서 최대 7 μm 로 커졌는바,

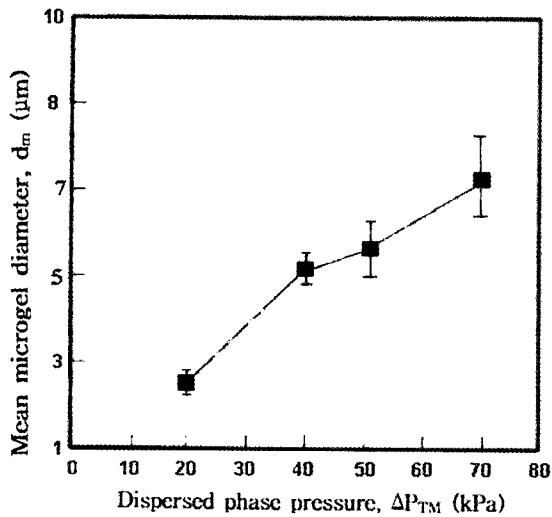


Fig. 3. Effect of dispersed phase pressure on size of silica microgels (D/C ratio = 20%(v/v); sodium silicate concentration = 30%(w/v); emulsifier concentration = 10%(w/v); stirring speed = 700 rpm).

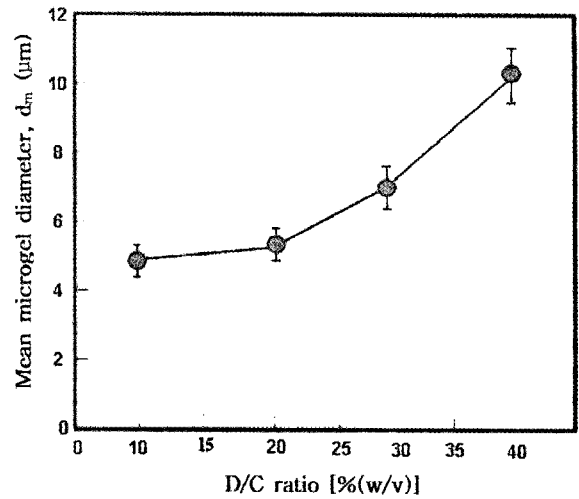
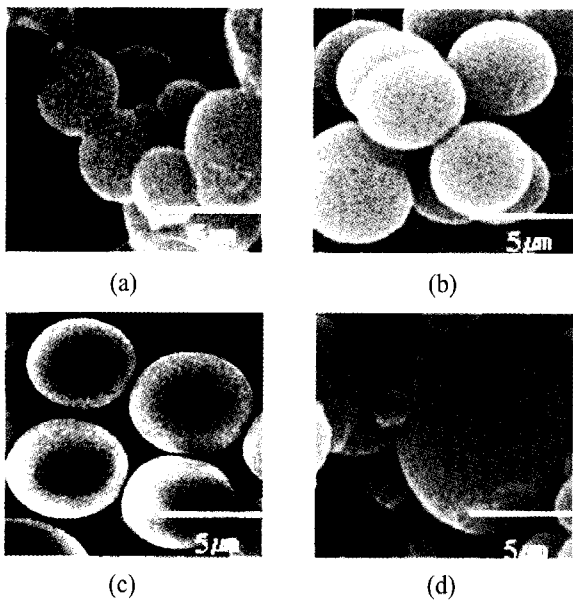


Fig. 5. Effect of D/C ratio on size of silica microgels (sodium silicate concentration = 30%(w/v); emulsifier concentration = 10%(w/v); ΔP_{TM} = 50 kPa; stirring speed = 700 rpm).



(a) ΔP_{TM} = 20 kPa (b) ΔP_{TM} = 40 kPa
 (c) ΔP_{TM} = 50 kPa (d) ΔP_{TM} = 70 kPa

Fig. 4. SEM photographs of silica microgels prepared at different dispersed phase pressure (other conditions are same as in Fig. 3).

이는 분산상 압력이 클수록 SPG 막의 세공 출구에서 형성되는 액적의 성장이 빨라져 액적 크기가 증가하기 때문이다[16]. 또한 Fig. 4의 SEM 사진에서 보는바와 같이 실리카 마이크로겔은 대부분 구형상으로 제조되었으나 분산상 압력이 낮거나(20 kPa) 높을 때(70 kPa)는 입자의 균일성이 떨어졌다. 분산상 압력이 50 kPa일

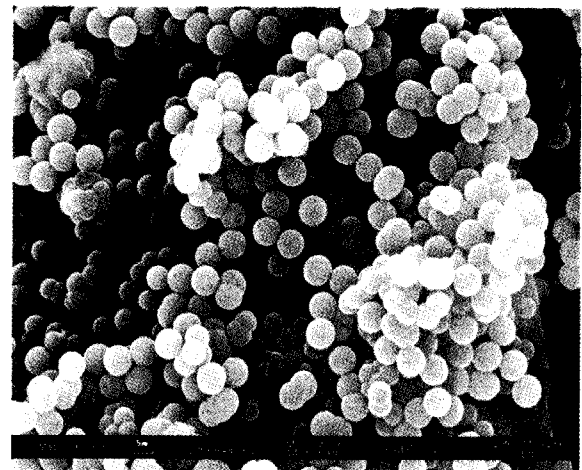


Fig. 6. SEM photographs of silica microgels prepared at D/C ratio = 20%(w/v) (other conditions are same as in Fig. 5).

때 가장 균일한 구형상의 실리카 마이크로겔을 제조할 수 있었다.

3.2. 연속상에 대한 분산상 비율의 영향

연속상에 대한 분산상의 비율(D/C ratio)을 10, 20, 30, 40%(w/v)로 변화시켜가면서 제조된 실리카 마이크로겔의 평균 입경 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 이 결과 D/C ratio가 커질수록 겔 입자의 크기가 점차 증가하였는바, 이는 연속상에 유화된 분산상의 양이 많아짐에 따라 에멀전의 함체가 빈번해져 액적 크기가 증가 때문으로 사료된다. D/C ratio가 20%(w/v)일 때 가장 균일

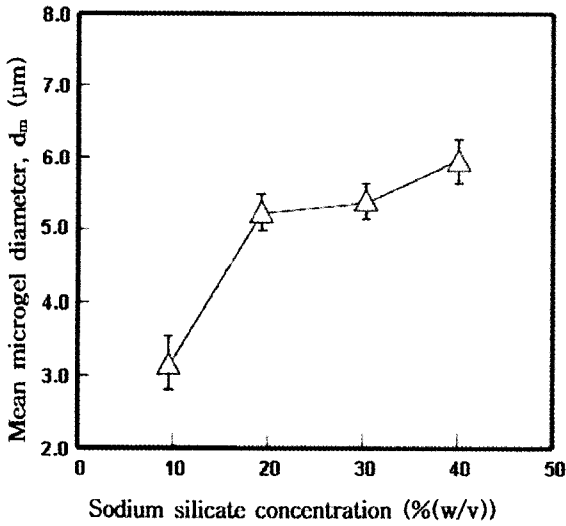


Fig. 7. Effect of sodium silicate concentration on size of silica microgels (D/C ratio = 20%(w/v); emulsifier concentration = 10%(w/v); ΔP_{TM} = 50 kPa; stirring speed = 700 rpm).

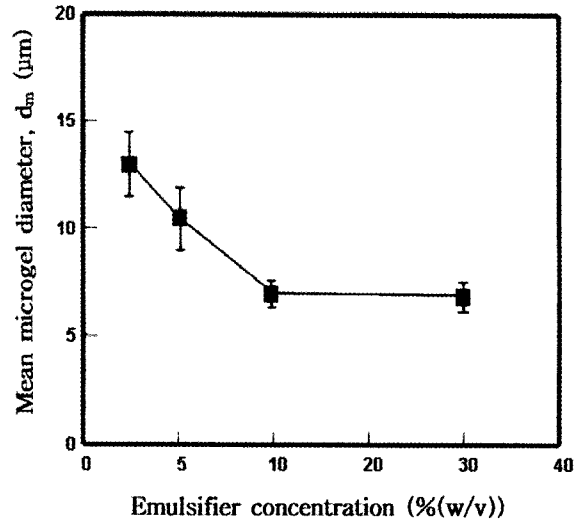
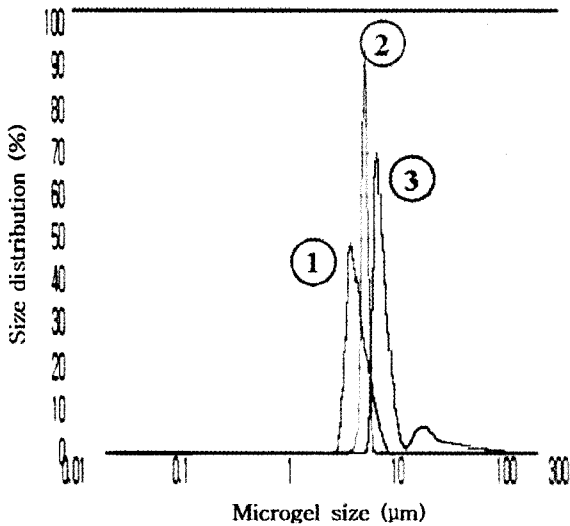


Fig. 9. Effect of emulsifier concentration on size of silica microgels (D/C ratio = 20%(w/v); ΔP_{TM} = 50 kPa; sodium silicate concentration = 30%(w/v); stirring speed = 700 rpm).



① 10%(w/v) ② 30%(w/v) ③ 40%(w/v)

Fig. 8. Size distribution of silica microgels prepared at different sodium silicate concentrations (other conditions are same as in Fig. 7).

한 실리카 마이크로겔이 제조되었으며, 이때의 입자 형상을 Fig. 6에 나타내었다.

3.3. 규산소다 농도의 영향

분산상 내 규산소다(sodium silicate)의 농도를 10, 20, 30, 40%(w/v)으로 변화시켜가면서 제조된 실리카 마이크로겔의 평균 입경 변화를 Fig. 7에 나타내었으며, 입도분포를 Fig. 8에 나타내었다. 이 결과 분산상 내 규

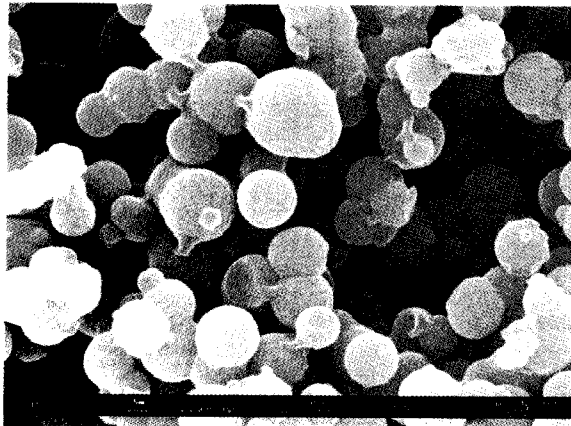
산소다의 농도가 10%(w/v)일 때 가장 작은 겔 입자가 제조되었으나, 입도분포는 규산소다 농도가 30%(w/v)일 때보다 불균일하였다. 규산소다 농도가 낮을 때 겔의 불균일성이 증가하는 것은 분산상의 점도가 낮아 형성된 액적의 불안정성에 기인한다. 또한 규산소다 농도가 40%(w/v) 이상이면 다분산 마이크로겔이 제조되었으며, 규산소다 농도가 30%(w/v)일 때 가장 균일한 실리카 마이크로겔이 제조되었다.

3.4. 유화제 농도의 영향

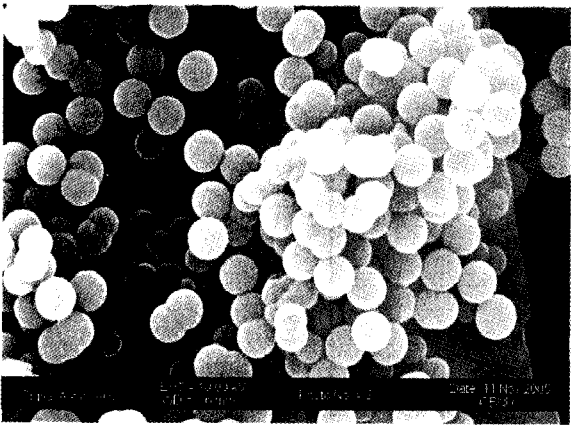
연속상 내 유화제(span 80)의 농도에 따라 제조된 실리카 마이크로겔의 평균 입경 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 이 결과 연속상 내 유화제의 농도가 증가할수록 에멀전의 분산성이 좋아져 입자의 크기가 감소하고 균일성이 증가하였으며, 이를 Fig. 10에 나타낸 겔 형상의 SEM 사진에서 확인할 수 있다. 이상의 결과로부터 연속상 내 유화제 농도의 최적조건 값으로 10%(w/v)를 선정하였다.

3.5. 교반속도의 영향

막의 표면에서 형성된 에멀전이 연속상으로 떨어져 나가는 빈도는 연속상의 흐름속도에 크게 영향을 받는다. Fig. 11에 연속상 교반속도에 따라 제조된 실리카 마이크로겔의 평균 입경 변화를 나타내었다. 이 결과 교반속도가 증가함에 따라 겔 입자의 크기가 점차 감소



(a) 5%(w/v)



(b) 10%(w/v)

Fig. 10. SEM photographs of silica microgels prepared at different emulsifier concentration (other conditions are same as in Fig. 9).

하며, 700 rpm 이상의 교반속도에서는 입자크기 변화가 거의 없었다. 이는 연속상의 교반속도가 낮으면 막 표면에 형성된 액적이 쉽게 떨어지지 못하여 액적의 성장이 증가하기 때문이다. Fig. 12는 연속상의 교반속도가 300 rpm 및 700 rpm일 때의 입도분포를 나타낸 것으로서 교반속도가 클수록 입자의 균일성이 좋아짐을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 연속상 교반속도의 최적조건으로 700 rpm을 선정하였다.

4. 결 론

평균 세공크기가 1.5 μm 인 SPG 다공성 무기 막을 사용하여 막유화법으로 실리카 마이크로겔의 제조 시 막유화 공정변수가 제조된 겔 입자의 크기와 분포에 미치는 영향을 검토한 결과 다음의 결론을 얻었다.

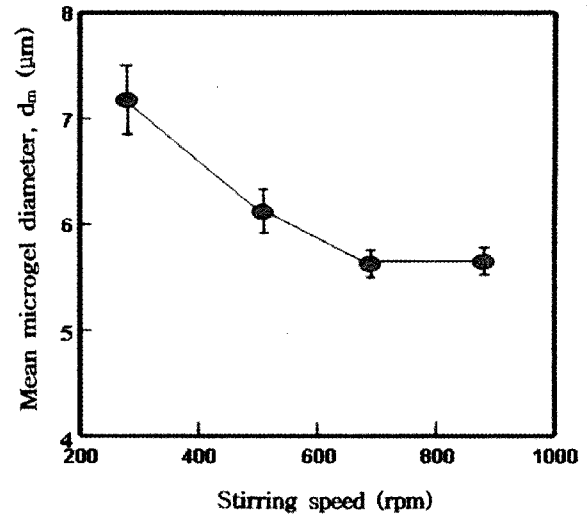


Fig. 11. Effect of stirring speed of continuous phase on size of silica microgels (D/C ratio = 20%(w/v); sodium silicate concentration = 30%(w/v); ΔP_{TM} = 50 kPa; emulsifier concentration = 10%(w/v)).

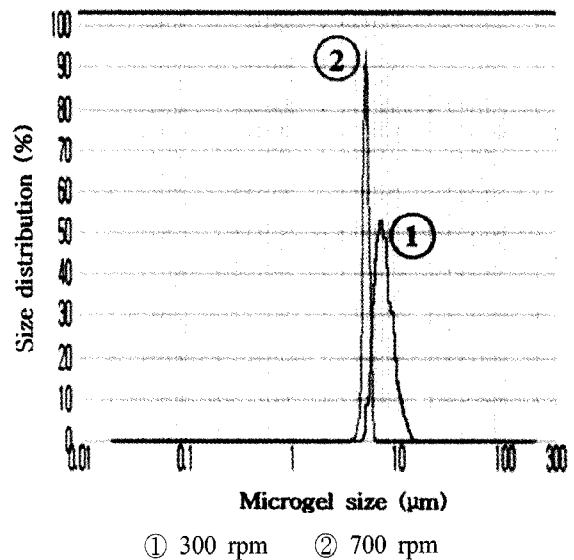


Fig. 12. Size distribution of silica microgels prepared at different stirring speed of continuous phase (other conditions are same as in Fig. 11).

1) 분산상으로 규산소다 수용액, 연속상으로 TBP-에탄올 혼합액을 사용하여 막유화법으로 평균 입경 6 μm 인 입도분포가 균일한 구 형태의 실리카 마이크로겔을 제조할 수 있었다.

2) 분산상 압력, 연속상에 대한 분산상의 비 및 분산상 내 규산소다의 농도가 증가할수록 겔 입자의 크기가 증가하였으며, 입자의 균일도가 감소하였다. 반면 연속상 내 유화제의 농도와 연속상의 교반속도가 증가할수

록 겔 입자의 크기가 감소하였다.

3) 막유화법에 의한 실리카 마이크로겔 제조의 최적 조건은 분산상 압력 50 kPa, D/C ratio 20%(w/v), 규산 소다 농도 30%(w/v), 유화제 농도 10%(w/v), 연속상 교반속도 700 rpm이었다.

감 사

이 논문은 2008년도 충북대학교 학술연구지원사업에 의하여 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2008).

참 고 문 헌

1. D. J. McClements, "Food Emulsions: Principles, Practice, and Techniques", CRC Press, Chapter 1 (1999).
2. T. Nakashima, M. Shimizu, and M. Kukizaki, *Key Engineering Materials*, **61-62**, 513 (1991).
3. K. D. Kim, L. H. Sperling, and A. Klein, *Macromolecules*, **26**, 4626 (1993).
4. T. Nakashima and M. Shimizu, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19**, 984 (1993).
5. G. T. Vladisavljevi and R. A. Williams, *Advances in Colloid and Interface Sci.*, **113**, 1 (2005).
6. 김중현, 한국막학회 1996년도 춘계학술발표회초록집, 1 (1996).
7. R. Katoh, Y. Asano, A. Furuya, K. Sotoyama, and M. Tomota, *J. Membr. Sci.*, **113**, 131 (1996).
8. S. M. Joscelyne and G. Trägårdh, *J. Membr. Sci.*, **169**, 107 (2000).
9. S. Omi, K. Katami, A. Yamamoto, and M. Iso, *J. Appl. Polymer Sci.*, **51**, 1 (1994).
10. T. Nakashima, M. Kukizaki, M. Shimizu, Y. Nakahara, H. Kageyama, F. Nakahara, and M. Mizuuti, US Patent 5326484 (1994).
11. G. H. Ma, M. Nagai, and S. Omi, *Colloids & Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, **153**, 383 (1999).
12. S. Nagashima, M. Koide, S. Ando, K. Makino, T. Tsukamoto, and H. Ohshima, *Colloids & Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, **153**, 221 (1999).
13. S. van der Graaf, C. G. P. H. Schroën, and R. M. Boom, *J. Membr. Sci.*, **251**, 7 (2005).
14. Y. Mine, M. Shimizu, and T. Nakashima, *Colloid Surf. B: Biointerfaces*, **6**, 261 (1996).
15. T. Nakashima, M. Shimizu, and M. Kukizaki, *Advanced Drug Delivery Review*, **45**, 47 (2000).
16. 최용한, 다이엔 이 와일리, 염경호, *멤브레인(Membrane Journal)*, **14(3)**, 218 (2004).