

## 특별강연 I

# Membrane을 이용한 고분자 합성 신공정

김 중 현

연세대학교 화학공학과 고분자소재 연구실

### 1. 서 론

유화제의 물리화학적 성질을 이용하여 O/W와 W/O 에멀전을 제조하는 방법(예: PIT method, D-phase method)은 이제까지 많은 연구가 진행되어 왔으며, colloid mill, homogenizer, ultrasonic emulsifier와 같은 유화장치도 지속적으로 개발 및 개선되고 있다. 하지만 이들 방법은 공정의 정확한 조절이 어려우며, 제조된 에멀전의 입자크기 분포가 다분산적(polydispersed)이라는 단점을 가지고 있다. 이를 극복하기 위한 방법으로 1980년대 중반에 일본에서 처음으로 개발된 막유화법이 있다. 이 기술은 porous glass membrane 가운데 기공크기(pore size)가 균일한 SPG(Shirasu Porous Glass)막을 사용하여 균일한 입자분포를 가지는 에멀전을 제조하는 것이다. 한편 막유화가 사용되는 막이 갖추어야 할 조건은 다음과 같다.

- ① 막의 기공크기가 균일해야 한다.
- ② 막의 기공크기는 제조 조건에 따라 원하는 크기로 제조가 가능해야 한다.
- ③ 반응시 제공되는 압력에 의해 막이 변형되거나 깨져서는 안된다.
- ④ O/W 에멀전의 경우 막표면이 기름상(oil phase) 또는 고분자 용액(polymer solution)에 의해 젖어서(wetting)는 안된다.
- ⑤ 막은 분산상(dispersion phase)보다도 연속상(continuous phase)에 우선적으로 접촉해야 한다.
- ⑥ 기공은 잘록한 부분이 없는 cylindrical 형상을 하고 있어야 한다.

현재 생산되고 있는 유기계 또는 무기계 다공질막 가운데, 위의 조건을 전부 만족하고 있는 것은 SPG 외에는 없다. 예를 들어 유기막은 ①, ③, 또한 알루미늄나 등 다른 무기막은 ①, ⑤, ⑥의 문제가 발견되고 있다. 한편, 막유화법의 특징으로는 아래와 같은 것들이 있다.

- ① 기공크기가 다른 막을 사용함에 따라 에멀전 입자크기를 0.1-10 $\mu$ m 범위에서 자유롭게 조절할 수 있다.
- ② 에멀전의 입자분포는 종래의 방법과 비교해볼때 매우 단분산적(monodispersed)이다.
- ③ 소량의 유화제로도 에멀전의 안정성을 얻을 수 있다.
- ④ 2종류의 porous glass membrane을 사용하면, O/W/O 및 W/O/W의 double 에멀전도 비교적 용이하게 제조할 수 있다.
- ⑤ 강한 교반이 필요하지 않으므로 조작비가 절감되는 장점이 있다.
- ⑥ 막유화법과 현탁중합법을 조합하면 입자가 균일한 polymer microsphere가 제조된다.
- ⑦ 막유화법과 계면반응법(interfacial reaction)의 조합으로 입자가 균일한 silica microsphere가 제조된다.
- ⑧ 공정이 간단하므로 scale up이 용이하며, 대량생산에 적합하다.
- ⑨ 고부가가치화, 차별화 상품개발에 매우 적합하다.

이러한 여러가지 특징들 가운데서 특히 ①-③은 기존의 유화법에서는 볼 수 없었던 중요한 특징이다.

## 2. Porous glass membrane

Porous glass membrane은 만드는 방법에 따라 여러가지 종류가 있다. 첫번째는 glass fiber로 예전부터 사용되었고 기공크기가 1-100 $\mu\text{m}$ 의 범위이며, 기공크기 분포는 비교적 넓다. 두번째는 foam glass 형태이다. 이것은 유리원료에 발포제를 첨가하여 제조한 것으로서, 단열성이 우수하여 건축용 단열재료로 많이 사용되고 있다. 세번째는 sol-gel 법에 의한 것으로서, metal alkoxide의 hydrolysis와 condensation에 의해 제조된다. 이 방법은 용매법으로는 만들기 어려운 조성의 porous glass membrane을 제조할 수 있다는 장점이 있다. 네번째는 분상법(分相法)을 이용하여 특수한 조성의 porous glass membrane을 제조하는 것으로 기공크기 분포가 균일하며 tube, powder, sheet, bead, fiber 형태의 막을 제조할 수 있다는 장점이 있다. 여기에는 미국 Corning사의 Nordberg등에 의해 1934년 처음 개발된 Vycor-type이 있는데, 조성은  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 계이며 기공크기 범위가 4-100 nm로 비교적 작다. 1970년대 후반 일본의 中島등이 Vycor-type보다 우수하며, 기공크기 범위가 4nm -20 $\mu\text{m}$ 로 비교적 큰 것을 만들었고, 그후 일본의 기술개발 결과 새로운  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 porous glass membrane을 만들었는데, 이를 SPG(Shirasu Porous Glass)라 한다. SPG는 현재 실용화되고 있는 유기 혹은 무기막 가운데 최고의 수준이며, 여러 분야에 이용이 가능할 것이다.

## 3. 막유화

### 3-1. 제조원리

Fig. 1.에 나타난 바와 같이 분산상에 임계압력 이상의 압력을 제공하므로써 SPG를 통해 균일한 크기의 입자가 연속상으로 배출되게 된다. 이때 임계압력에 대한 식은 다음과 같다.

$$P_c = 4\gamma \cos \theta / \overline{D_m}$$

여기서  $\gamma$ 는 계면장력,  $\theta$ 는 접촉각,  $\overline{D_m}$ 은 막의 평균기공크기이다.

### 3-2. 제조장치와 방법

막유화법은 continuous method와 batch method가 있는데 두 방법 모두 막의 길이와 임계압력 사이에는 상관관계가 없다. Continuous method의 경우에는 pump에 의한 흐름속도를 적절하게 설정해야 하며, 밸브로 압력을 조절한다. 반응후 막의 세척은 사용되는 module에 따라 다르지만, 주로 초음파세척과 화학약품 세척이 많이 쓰인다.

### 3-3. 제조예

#### 3-3-1. O/W 에멀전의 제조

막유화법을 사용하여 O/W 에멀전을 제조할 때, 주요반응 인자인 유화제의 양과 종류, 압력등과 제조된 에멀전의 평균 입자크기  $\overline{D_p}$ 와의 상관관계는 다음과 같다.

#### a) 유화제의 양

음이온성 유화제인 SDS를 사용했을때, 유화제의 양에 따라 안정한 에멀전을 형성하는 범위가 있다. 또한 일정량 이상에서는 입자크기에 별 영향을 미치지 않는다.

#### b) 유화제의 종류

음이온성인 SDS, SDBS, 비이온성인 Tween 20을 사용한 경우는 균일한 입자크기를 갖는 에멀전을 얻을 수 있지만, 양이온성 유화제인 CTMABr의 경우에는 입자크기 분포가 매우 분산적이다. 그 이유는 막 재질의 대부분을 차지하고 있는  $\text{SiO}_2$ 가 물과 접촉하여  $\text{SiO}^-$ 기로 되면서 막표면이 (-)전하를 띄게 되는데, 이로 인해 양이온성 유화제는 막표면에 달라붙게 된다. 결과적으로 흡착된 유화제는 막에 의한 균일한 입자의 생성을 방해하고, 이로인해 에멀전이 생성되지 않거나, 불균일한 입자분포를 보이는 에멀전이 생성되게 된다.

#### c) 압력

압력변화에 대해 안정한 에멀전을 형성하는 범위가 있다. 막의 기공크기가 커질수록 분산상의

flux가 좋아지기 때문에 압력범위가 낮은 쪽으로 이동하며, 이 범위안에서는 압력에 따른 입자크기의 변동이 없음을 보이고 있다. 또한 각각의 막에 대한 최적의 조작압력을 구할 수 있다.

### 3-3-2. W/O 에멀전의 제조

W/O 에멀전은 O/W형 에멀전에 비해 제조하기가 어려운데 그 이유는 낮은 유전상수(dielectric constant)를 가지는 기름상의 전기적 반발력(electric repulsion force) 때문에 물입자가 안정되기가 어렵기 때문이다. 이로인해 물과 기름의 계면사이에 집탄성을 가지는 흡착층을 형성하여 coalescence를 방지할 수 있는 유화제를 선택하는 것이 중요하다. 보통 copolymer 형태의 계면활성제가 사용되는데, 예를들면  $HO(C_2H_5O)_n-(C_3H_7O)_m-(C_2H_5O)_n-H$ 의 화학식을 가지는 PE-61, PE-62, PE-64등이 있다. 반응은 상온에서 진행하며, 물과 기름상의 비는 약 1:10 정도가 적합하다. 제조된 에멀전의 단분산도(monodispersity ratio)  $U(=D_w/D_n)$ 는 1.02 정도로 매우 균일하다.

### 3-3-3. Silica hydrogel particle의 제조

Alkoxide의 가수분해에 의해 균일한 입자크기를 갖는 metal oxide 입자를 제조하는 기술은 널리 연구되어 왔다. 그중에서도 특히 submicron 범위의 실리카 미립자 제조에는 silicon alkoxides (예: tetra ethoxysilane, tetra methoxysilane 등)를 이용하는 sol-gel 법이 주로 사용되었으며, 최근에는 microemulsion에 의해서도 제조되고 있다. 하지만 alkoxides 화합물이 물과 격렬하게 반응하기 때문에 반응이 진행되는 동안 가수분해 조건을 설정하기가 어렵다.

이러한 조작의 어려움을 해결하기 위해 막유화법을 이용한다. 먼저 silicate 에멀전을 제조하여 산성 또는 염기성 수용액으로 만든 후 상온에서 magnetic stirrer에 의해 약한 교반을 주면, 서서히 중합이 진행된다. 중합시에 생성된 물을 배출하면서 silicate droplet은 점차 고형화되고, hydrogel particle이 형성된다. 이 반응에서는 중합이 진행되는 동안 silicate 에멀전의 안정성을 유지하는 것이 매우 중요하다.

### 3-3-4. Polymeric microsphere의 제조

균일한 입자크기를 가지는 polymeric microsphere는 화학, 생물학, 의학 및 전자부문에서 가장 주목받는 소재로 인식되고 있다. 하지만, 균일 입자의 microsphere 를 제조하는 것은 쉽지가 않다. Vanderhoff와 El-Aasser의 Lehigh 대학과 NASA 합동 연구팀은 무중력 상태의 우주선 안에서 연속 시드 에멀전 중합에 의해 입자크기가  $30\mu m$ 이며 균일한 polystyrene(PS)을 제조하였으며, 입자크기를  $100\mu m$ 까지 증가시켰다. Ugelstad는 two-stage swelling 기술을 발전시켜,  $100\mu m$  이하의 범위에서 다양한 크기의 균일입자를 산업적으로 생산가능하도록 하였다. Ohkubo와 Yoshimatsu 그룹은 각각 그들의 독자적인 swelling 기술을 이용하여,  $6-8\mu m$  크기의 균일 입자를 제조하였다.

이상에서와 같이 많은 연구가 진행되었지만, 보다 단순하고 산업적인 응용이 쉬운 기술이 여전히 요구되고 있다. 막유화법에 의한 polymeric microsphere의 제조는 single-stage 중합방법이며, monodispersity가 높은 다양한 기능성 microsphere를 제조할 수 있으며, 비수상 분산중합의 단점인 유기 용제의 불가피한 사용도 피할 수 있다는 면에서 매우 기대가 된다고 할 수 있다.

### 3-3-5. Polybutadiene latex의 제조

대구경 폴리부타디엔 라텍스를 제조하는 새로운 방법으로 막유화법을 도입하여 반응시간의 단축효과와 함께 원하는 입자크기의 라텍스 제조를 목표로 연구를 진행하고 있다. 반응은 분산상인 polymer solution과 첨가제를 넣어 용기를 완전히 밀폐하고, 용기 바깥 부분의 연속상에는 DDI water와 유화제를 넣은 후, 질소가스에 의해 용기내에 압력을 제공함으로써, 분산상이 막을 통해 균일한 drop의 형태로 연속상으로 배출되도록 한다. 여기서 제조된 라텍스를  $45-50^\circ C$ 에서 3-4시간동안 vacuum distillation을 실시하여 용매를 제거하였다. 즉, 에멀전 상태를 유지하면서 용매와 함께 물을 제거함으로써 최종 라텍스의 고형분 함량을 조절하였다. 반응변수로는 유화제의 종류와 양, 첨가제의 양, 압력, 막의 기공크기로 선정하였으며, 이 중에서 입자크기를 결정하는 가장 핵심

적인 인자는 막의 기공크기임을 알 수 있었다.

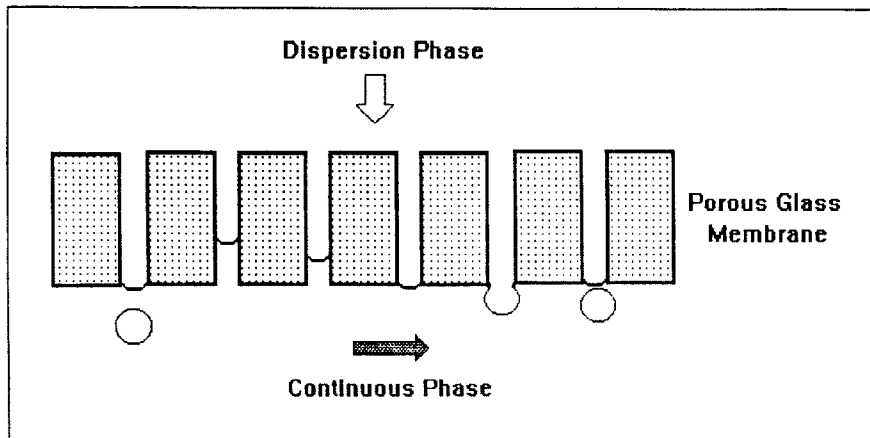


Fig. 1. Principle of membrane emulsification

## 6. 참고 문헌

1. Vanderhoff et al, U. S. Patent 4,177,177 (1979)
2. K. Nakamura, Y. Iwasaki, T. Nakashima, Membrane, 18(4), 196 (1993)
3. H. P. Hood, M. E. Nordberg, U. S. Patent 2,106, 744 (1934)
4. T. Nakashima, M. Shimizu, U. S. Patent 4,657,875 (1987)
5. T. Nakashima, M. Shimizu, J. Ceram. Soc. Japan, 101(5), 528 (1993)
6. K. Kandori, K. Kishi, and T. Ishikawa, Colloids and Surfaces, 55, 73 (1991)
7. K. Kandori, K. Kishi, and T. Ishikawa, Colloids and Surfaces, 61, 269 (1991)
8. T. Nakashima, M. Shimizu, and M. Kukizaki, Key Engineering Materials, 61 & 62, 513 (1991)
9. T. Nakashima, M. Shimizu, 化學工學論文集, 19(6), 984 (1993)
10. K. Kandori, K. Kishi, and T. Ishikawa, Colloids and Surfaces, 61, 259 (1992)
11. J. W. Vanderhoff, M. S. El-Aasser, E. D. Sudol, C. S. Tseng, A. Silwanowicz, D. M. Cornfeld, and F. A. Vicente, J. Dispersion Sci. Tech., 5, 231 (1984)
12. J. Ugelstad, K. H. Kaggerud, F. K. Hansen, and A. Berge, makromol, Chem., 180, 737 (1979)
13. J. Ugelstad, H. R. Muftakhamba, P. C. Mork, T. Ellingson, A. Berge, R. Schmid, L. Holm, A. Jorgedal, F. K. Hansen, and K. Nustad, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 72, 225 (1985)
14. M. Ohkubo, M. Shiozaki, M. Tsujihiro, and Y. Tsukuda, Colloid Polym. Sci. 269, 1 (1991)