

## Isopore 막을 사용한 막유화에서 에멀전 액적 형성의 가시화 및 특성화

이충모, 엄경호

충북대학교 공과대학 화학공학부

### Visualization and Characterization of Emulsion Droplet Formation in Membrane Emulsification Using Isopore Membrane

Chung Mo Lee, Kyung Ho Youm

School of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Chungbuk, Korea

#### 1. 서론

전통적으로 에멀전은 콜로이드 밀, 고속 교반기, 고압 유화기 및 초음파 장치 등을 사용한 파쇄공정으로 제조되기 때문에 생성된 에멀전 입자의 크기 분포가 다분산적이라는 문제가 있다. 전통적인 유화법이 갖는 단점을 극복하기 위한 방법으로 막유화법(membrane emulsification)이라 불리는 새로운 에멀전 제조법이 고안되었다[1~3].

막유화법은 Fig.1에 나타낸 바와 같이 낮은 수준의 압력 하에서 분산상을 막의 세공을 통해 막표면을 따라 흐르고 있는 연속상 내로 투과시켜 에멀전을 제조하는 기술이다. 전통적인 유화법과 비교하여 막유화법은 제조된 에멀전의 크기가 매우 단분산적이며, 소량의 유화제 사용으로도 에멀전의 안정성 확보가 용이하며, 공정이 단순하기 때문에 장치의 scale-up이 용이하여 대량생산에 적합하다는 장점을 갖는다[4]. 또한 파쇄에 의한 에멀전 제조법이 아니기 때문에 동력비가 절감되며, shear에 약한 물질의 에멀전 제조가 가능하고, 막유화법과 현탁중합법 또는 계면중합법을 결합시켜 크기가 균일한 고분자 microsphere 제조가 가능하다.

이러한 장점으로 지난 십여년에 걸쳐 전통적인 유화법을 대체하기 위한 방안으로서 막유화법에 대한 실용적인 목적의 다양한 연구가 이루어져 왔다. 이러한 결과로서 일본에서 산업용 막유화 장치가 개발되어 여러 산업 분야에의 실제적 활용이 가시화되었다. 현재 막유화법의 실제적 활용 가능성이 상당히 확보된 점을 고려할 때, 막유화의 근본 원리 규명에 근거한

응용기술 확립이 시급히 요구되는 시점으로 사료된다.

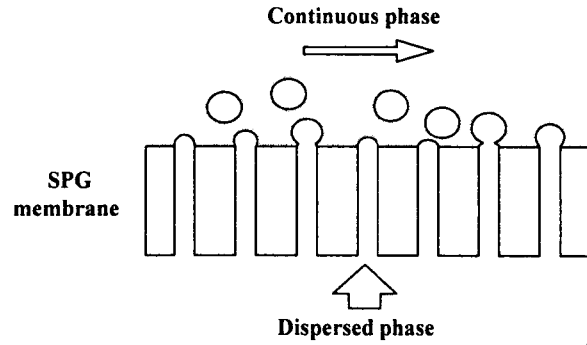
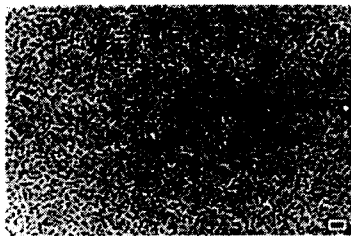


Fig. 1. Principles of membrane emulsification.

막유화법의 실용 연구에 비해 그 원리 규명에 대한 연구가 상대적으로 미흡했던 이유는 막유화법의 핵심이 되는 무기 다공성 막 때문이다. 막유화법에 널리 사용되고 있는 SPG(Shirasu Porous Glass) 막은 세공크기 분포가 비교적 균일하고, 기공 구조에 잘록한 부분이 거의 없어 현재로서는 막유화법에 사용할 수 있는 최적의 막으로 판단된다[4]. 그러나 Fig. 2의 SEM 사진에 나타낸바와 같이 SPG 막의 세공은 완전한 구형이 아니며, 그 크기도 균일하지 못하고 또한 서로 interconnection되어 있다. 따라서 SPG 막을 사용한 막유화법으로는 에멀전 형성 과정과 액적 형성에 미치는 인자들의 영향을 체계적으로 규명하는데는 분명한 한계가 있다[5,6].



(a) Surface structure

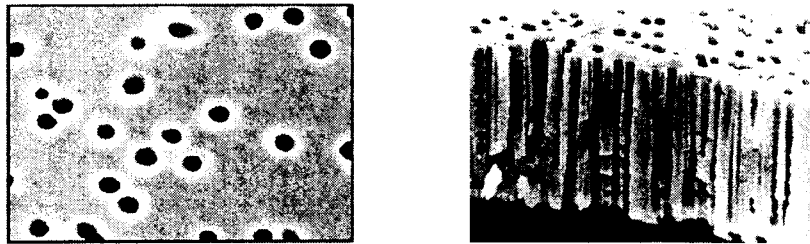


(b) Inner structure

Fig. 2. SEM images of (a) surface structure and (b) inner structure of SPG membrane.

이러한 문제인식에 기초하여 본 연구에서는 막유화법의 기본 원리를 정립하기 위해 통상의 SPG 무기막 대신 Fig. 3에 나타낸 track-etch법으로

제조된 세공이 거의 완전 구형이고 크기분포가 균일하며 interconnection이 없는 원통형 세공구조를 갖고 있는 polycarbonate 및 polyester 재질의 isopore 고분자 막을 막유화의 모델 막으로 사용하여 다양한 유상과 수상을 대상으로 O/W 및 W/O 에멀전의 액적 형성 dynamic 및 액적 형성에 미치는 인자들의 영향을 고배율 광학 현미경을 사용한 실시간 관찰을 통해 규명함으로써 막유화법의 근본 원리를 제시하고자 하였다.



(a) Surface structure

(b) Inner structure

Fig. 3. SEM images of (a) surface structure and (b) inner structure of isopore membrane.

## 2. 실험

막유화 실험에 사용된 장치를 Fig. 4에 나타내었다. Isopore 막이 장착된 평판형 막모듈은 아크릴로 제작하였으며, 분산상은 질소압에 의해 모듈의 하단으로 연속상은 peristaltic pump를 통해 유량이 조절되어 모듈의 상부로 연속 도입된다. Isopore 막을 통해 생성되는 O/W 및 W/O 에멀전 형성의 dynamic은 Tele-microscope(텔레옵틱스 Co., Model UHM, 한국)와 LCD 모니터를 통해 실시간으로 관찰하였으며, 그 영상을 디지털 캠코더(Sony Co, Model PC101, 일본)에 기록하였다.

Isopore 고분자 막으로는 세공크기( $5\mu\text{m}$ ,  $8\mu\text{m}$ ,  $10\mu\text{m}$ )와 세공밀도( $1 \times 10^5 \sim 6 \times 10^6$  개/ $\text{cm}^2$ )가 다른 GE Osmonics Co.에서 제조된 친수성인 polyester 막과 소수성인 polycarbonate 막을 사용하였으며, 유상으로는 soybean oil(Sigma Co., 미국)을 수상으로는 deionized water를 사용하였다. 이때 분산상과 연속상의 유화제로는 각각 Span 83(sorbitan sesquioleate)와 SDS(sodium dodecyl sulfate)를 사용하였다. 이때 Isopore 막의 세공크기, 유화제의 농도, 연속상의 유속, 분산상의 막투과 압력 등의 조업변수 변화에 따른 막유화 실험을 수행하여 조업변수가 형성된 에멀전의 크기와 분포에 미치는 영향을 규명하였다.

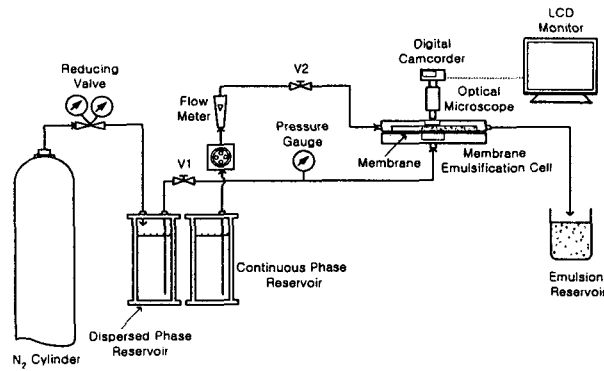


Fig. 4. System set-up for membrane emulsification.

### 3. 결과 및 고찰

Isopore polyester 막(친수성 막, 세공크기  $5 \mu\text{m}$ )을 사용한 경우 시간의 경과에 따른 O/W 에멀전의 형성 dynamic을 실시간으로 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 사진에서 scale bar의 한 눈금은  $7.5 \mu\text{m}$ 이다. 이 결과 막의 세공을 통해 액적이 형성되기 시작한 직후 0.1초 경과한 시점 [(a)]에서의 액적의 크기(약  $8\sim 12 \mu\text{m}$ )는 세공의 크기보다 약 2배 정도 크나, 시간이 경과함에 따라 점차 증가하여[(b)] 세공으로부터 이탈되기 직전 [(c)]의 에멀전 액적 크기는 최대 약  $120 \mu\text{m}$ 까지 성장하였다.

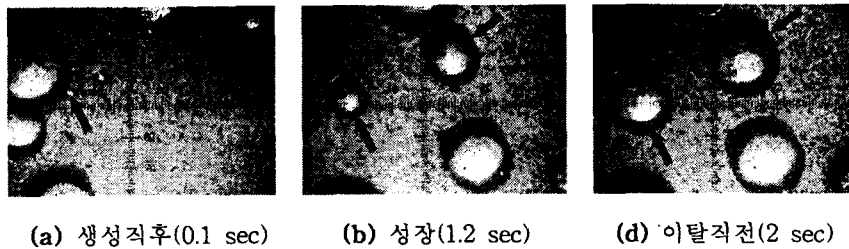


Fig. 5. Dynamics of O/W emulsion droplet formation with time. (Membrane: hydrophilic polyester  $5 \mu\text{m}$ , Dispersed phase: soybean oil, Continuous phase: water,  $\Delta P_{TM} = 0.1 \text{ kPa}$ ,  $v = 0.3 \text{ cm/s}$ , SDS concentration in water = 0.3 %)

Isopore 막에 의한 에멀전 액적 형성 시 조업조건에 따른 평균 액적크기 ( $d_m$ )와 액적크기 분산도( $a = \text{standard deviation}/d_m$ ) 변화를 Fig. 6에 나타내

었다. Fig. 6-(a)는 분산상의 압력에 따른 결과로서 압력이 증가할수록 생성된 액적의 평균 크기가 증가하며, 분산도는 10~15% 범위의 값을 나타내었다. Fig. 6-(b)는 연속상의 흐름유속 변화에 따른 결과로서 유속이 증가할수록 세공으로부터의 액적 이탈이 빨라져 액적의 평균 크기가 감소하며, 유속 4 cm/s 이상에서는 거의 일정하게 유지되었다. 반면 분산도는 유속이 증가할수록 증가하였다. Fig. 6-(c)는 연속상에 첨가시킨 유화제인 SDS의 농도에 따른 결과로서 유화제의 농도가 증가할수록 액적의 평균 크기와 분산도가 감소하였다.

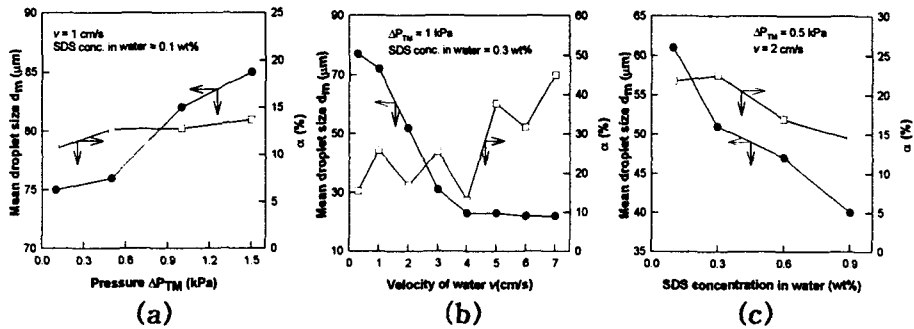


Fig. 6. Mean droplet size and  $\alpha$  of O/W emulsion with variation of (a)  $\Delta P_{TM}$ , (b)  $v$  and (c) emulsifier(SDS) concentration in water. (Membrane; hydrophilic polyester 8  $\mu$ m, Dispersed phase; soybean oil, Continuous phase; water)

#### 4. 참고문헌

- 1) T.Nakashima, M.Shimizu, M.Kukizaki, *Key Engineering Materials*, **61/62**, 513(1991)
- 2) T.Nakashima, M.Shimizu, M.Kukizaki, US Patent 5326484(1994)
- 3) T.Nakashima, M.Shimizu, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19**, 984(1993)
- 4) 김중현, "Membrane을 이용한 고분자 합성 신공정", 한국막학회 '96춘계학술발표회초록집, 1(1996)
- 5) T.Nakashima, M.Shimizu, M.Kukizaki, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **45**, 47(2000)
- 6) S.J.Peng, R.A.Williams, *Trans. IChemE*, **76**, 894(1998)