

막유화 에멀전-겔 공정에 의한 실리카 입자의 제조

연 송 희 · 엄 경 호[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과

(2010년 5월 30일 접수, 2010년 6월 13일 수정, 2010년 6월 14일 채택)

Preparation of Silica Particles by Emulsion-Gel Process Using Membrane Emulsification

Song-Hee Yeon and Kyung-Ho Youm[†]

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

(Received May 30, 2010, Revised June 13, 2010, Accepted June 14, 2010)

요 약: 세공 크기가 2.6 μm 인 SPG (Shirasu porous glass) 막이 설치된 실험실 규모의 막유화 장치를 사용하여 막유화 에멀전-겔 공정의 변수 조절을 통해 구형상의 실리카 입자를 제조하였다. 막유화 에멀전-겔 공정의 변수로는 분산상 압력, 연속상 내 안정제 및 유화제의 농도, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 비율 및 연속상에 대한 분산상의 비율로 설정하고, 이들 변수가 제조된 실리카 입자의 크기와 분포에 미치는 영향을 검토하였다. 막유화의 공정변수들 중에서 분산상 압력과 연속상에 대한 분산상의 비가 증가할수록 실리카 입자의 크기가 증가하였다. 반면 안정제 및 유화제의 농도, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 비가 증가할수록 입자의 크기가 감소하였다. 막유화 에멀전-겔 공정변수의 조절을 통해 최종적으로 평균 입자 크기가 3 μm 인 비교적 입도분포가 균일한 구형상의 실리카 입자 제조가 가능하였다.

Abstract: We prepared spherical silica particles by controlling various conditions of emulsion-gel procedure using a lab-scale membrane emulsification system equipped with SPG (Shirasu porous glass) membrane having pore size of 2.6 μm . We determined the effects of process parameters of membrane emulsification (dispersed phase pressure, stabilizer and emulsifier concentration in continuous phase, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ ratio, ratio of dispersed phase to continuous phase) on the mean size and size distribution of silica particles. The increase of the dispersed phase pressure and ratio of dispersed phase to continuous phase led to the increase in the mean size of silica particles. On the contrary, the increase in stabilizer and emulsifier concentration and $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ ratio caused the reduction of the mean size of particles. Through controlling these parameters, monodisperse spherical silica particles with about 3 μm of the mean size were finally prepared.

Keywords: membrane emulsification, emulsion-gel process, silica particle, W/O emulsion, SPG membrane

1. 서 론

규소 산화물인 실리카는 다공성 구조로서 표면적이 크다는 특성으로 인해 표면화학적 관점에서 여러 분야에서 기본물질로서 널리 활용되고 있다. 입자상 실리카는 흡착제, 흡수제, 촉매 담체, 강화제, 점성 및 표면특성 조절제, 액체크로마토그래피용 충전제, 화장품용 파우더 소재 등 산업전반에 걸쳐 입자경, 비표면적, 세공 크기, 다공도 등에 따라 그 용도가 매우 다양하다. 산업

이 점차 첨단화되어감에 따라 다양한 물성을 갖는 실리카 입자에 대한 수요가 커지고 있으며, 특히 실리카 입자가 사용된 각종 제품의 성능 향상을 위해 구형의 단분산 실리카 입자 제조에 대한 요구가 증가하고 있다. 따라서 실리카 입자의 형상, 크기 및 크기 분포 제어에 대한 연구가 관심의 대상이 되고 있다[1].

1968년 Stöber 등[2]이 암모니아가 포함된 실리콘알콕사이드 알코올 수용액으로부터 졸-겔 반응에 의해 실리카 입자의 제조법을 발표한 후, 졸-겔법은 비록 합성 변수 조절이 복잡하기는 하지만 입자의 순도와 형상 및

[†]주저자(e-mail: khyoum@cbnu.ac.kr)

크기 조절이 가능하기 때문에 실리카 입자의 제조법으로서 널리 사용되어 왔다[3-5]. 졸-겔 반응에 의한 실리카 합성법은 세라믹 분리막 제조에도 적용되고 있다. 특히 졸-겔법으로 제조된 실리카 미세기공 막은 기체분리 분야에서 활용성이 높은 것으로 보고되어 있다[6-9].

근래에 들어 나노 크기를 갖는 무기소재 입자의 필요성이 증가하면서 마이크로 에멀전 액적 내에서 졸-겔 반응을 진행시키는 에멀전-겔 공정이 제안되었으며, 통상의 졸-겔법과 비교하여 에멀전-겔법은 에멀전 액적의 크기를 잘 제어하면 원하는 크기와 분포를 갖는 무기소재 입자를 용이하게 제조할 수 있다는 장점이 있다[10,11].

에멀전의 제조는 일반적으로 콜로이드 밀, 고속 교반기, 고압 유화기 및 초음파 발생기 등으로 제조되고 있으나, 이 장치들은 유화 공정변수의 정확한 조절이 어려우며, 또한 액상의 파쇄를 기본 원리로 하기 때문에 제조된 에멀전 입자의 크기가 다분산성이라는 문제가 있다[12]. 이들 유화장치가 갖는 문제점을 해결하기 위한 방법의 하나로서 막유화(membrane emulsification) 법이라는 에멀전 제조법이 1980년대 중반에 고안되었다[13,14]. 막유화법은 액상의 파쇄 대신 미세기공을 갖는 다공 막을 사용하여 분산상을 막의 기공을 통해 연속상 내로 투과시켜 에멀전을 제조하는 비교적 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[15]. 이러한 장점으로 지난 이십여 년에 걸쳐 막유화법을 이용한 W/O 및 O/W 에멀전의 제조, 단분산 고분자 미립자의 제조, DDS (drug delivery system)에 사용되는 생분해성 고분자 겔 및 다중 에멀전(W/O/W 또는 O/W/O)의 제조 등에 대한 다양한 연구가 이루어져 왔다[15-23].

막유화법에서 핵심이 되는 다공 막으로는 화산재를 사용하여 제조된 기계적 강도와 화학적 안정성이 우수하고, 세공크기가 균일한 SPG (Shirasu porous glass) 막으로 불리는 무기 다공 막이 주로 사용되고 있다. SPG 막을 사용하여 제조된 에멀전 액적 및 고분자 겔 입자

의 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[18].

막유화법을 이용한 실리카 입자의 제조에 대한 연구로는 1992년 Kandori 등[24]이 세공 크기 0.98 μm 및 2.7 μm 인 2종류 SPG 막을 사용하여 규산소다(sodium silicate) 수용액의 W/O 에멀전을 제조한 후 중합반응에 의한 실리카 수화 겔 제조와 Yanagishita 등[25]이 세공 크기 125 nm인 AAO (anodic alumina oxide) 막을 사용하여 규산소다 수용액의 W/O 에멀전으로부터 계면중합에 의한 나노 크기의 실리카 입자 제조 및 Kwak과 Youm[26]이 세공 크기 1.5 μm 인 SPG 막을 사용하여 규산소다 수용액의 W/O 에멀전으로부터 단분산 구형 실리카 겔의 제조 시 막유화의 공정변수가 제조된 실리카 겔의 입자 크기와 분포에 미치는 영향을 검토한 연구가 있다. 이들 연구는 막유화법으로 규산소다의 W/O 에멀전을 제조한 후 계면중합을 통해 실리카 입자를 제조한 연구이었으며, 실리콘 알콕사이드를 출발물질로 사용하여 막유화 에멀전-겔 공정에 의해 실리카 입자를 제조하고자 한 연구는 본 연구진의 조사 결과 아직 시도된바가 없었다.

이에 본 연구에서는 SPG 다공 막을 사용한 막유화 에멀전-겔 공정에 의해 구형 실리카 입자의 제조 가능성을 검토하였다. 막유화 에멀전-겔 공정에 의한 실리카 입자의 제조는 세공 크기 2.6 μm 인 SPG 막을 사용하여 암모니아(NH_4OH) 수용액의 W/O 에멀전을 제조하고, 에멀전 내로 TEOS (tetraethylorthosilicate)를 도입시켜 졸-겔 반응에 의해 구형 실리카 입자를 제조하였다. 이때 막유화의 공정변수(분산상 압력, 연속상 내 안정제 및 유화제 농도, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 의 비, 연속상에 대한 분산상의 비)가 제조된 실리카 입자의 크기와 분포에 미치는 영향을 검토하여, 구형의 실리카 입자를 제조하기 위한 막유화 에멀전-겔 공정의 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 세공 크기 2.6 μm , SPG Technology Co., 일본)을 사용하였다. Fig.

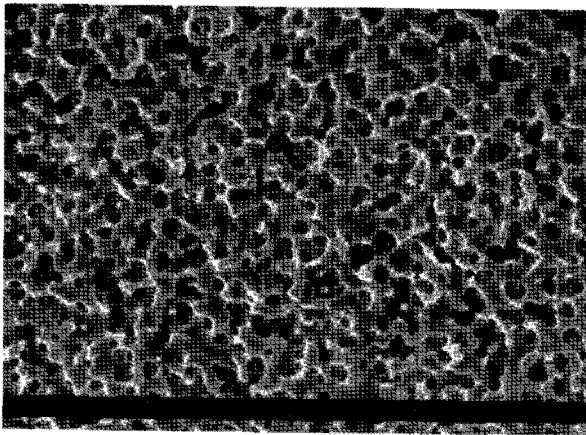


Fig. 1. SEM photograph of SPG membrane surface.

1에 막유화에 사용된 SPG 막의 표면 SEM 사진을 나타내었다. 연속상으로는 99% 순도의 *n*-decyl alcohol (Samchun Co., 한국)을 사용하였고, 분산상으로는 NH₄OH 수용액을 사용하였다. 실리카 입자 제조의 전구물질로는 98% 순도의 TEOS (Samchun Co., 한국)를 사용하였다. 연속상에 첨가시킨 유화제로는 Tween 80 (Junsei Chemical Co., 일본)과 Span 80 (Aldrich Co., 미국)을 1:1 질량비로 혼합시켜(HLB 값=5.2) 사용하였으며, 에멀전 안정제로는 분자량 370,000 g/mol인 hydroxypropyl cellulose (HPC, Aldrich Chemical Co., 미국)를 사용하였다. SPG 막의 소수성 처리를 위해 octadecyltrichlorosilane (ODS, Aldrich Co., 미국)과 trimethylchlorosilane (TMS, Aldrich Co., 미국) 시약을 사용하였다. 실리카 입자 제조 후 잔존하는 미반응 물질과 기타 물질의 제거를 위해 에탄올(Samchun Co., 한국)을 사용하였다.

2.2. 실험장치

실리카 입자 제조에 사용된 막유화 실험장치의 구성도를 Fig. 2에 나타내었다. 장치는 분산상(NH₄OH 수용액) 저장조, SPG 막모듈, 연속상(*n*-decyl alcohol) 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 Choi 등[28]이 제시한 방법으로 수행하였다.

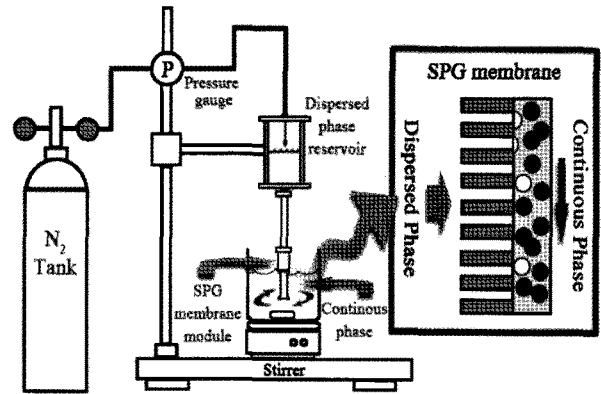


Fig. 2. Schematic diagram of membrane emulsification system.

2.3. 실험방법

예비실험을 통해 SPG 막의 세공을 통한 분산상의 임계투과 압력(critical entry pressure)을 측정하였으며, 분산상 임계투과 압력은 27 kPa이었다. 막유화 에멀전-겔 공정에 의한 실리카 입자의 제조 실험은 먼저 NH₄OH 수용액(NH₄OH 농도=20 wt%)을 분산상 저장조에 넣고 임계투과 압력 이상의 압력 하에서 압축 질소로 가압하여 SPG 막의 세공 내로 통과시켜 500 rpm으로 교반되고 있는 연속상(*n*-decyl alcohol)에 NH₄OH 수용액의 W/O 에멀전 액적을 형성시킨다. *n*-decyl alcohol 연속상에는 에멀전 안정제인 HPC와 유화제인 Tween 80 + Span 80 (1:1 혼합비)을 첨가하였다. 에멀전 내에서의 졸-겔 반응을 유도하기 위해 연속상에 TEOS 일정량을 서서히 첨가한 후 15시간 동안 40°C에서 교반시켰다. 이때 연속상에 첨가한 TEOS는 W/O 에멀전의 계면을 통해 NH₄OH 수용액 내로 확산되어 TEOS의 가수분해와 증축합 반응 단계의 졸-겔 반응을 거쳐 실리카 입자가 형성된다. 졸-겔 반응 완료 후 형성된 실리카 입자를 2,500 rpm에서 10분 동안 원심분리시킨 후, 입자 내에 잔존하는 미반응 물질 등의 제거를 위해 입자를 NO. 5A의 여과지 위에 놓고 입자에 에탄올 용액을 뿌려 주면서 진공 흡입시켜 세정하고, 대기 중에서 24시간 건조시켜 최종의 실리카 입자를 얻었다.

막유화 에멀전-겔 공정에 의한 실리카 입자의 제조 시 공정변수인 분산상 압력(30~50 kPa), 연속상 내 HPC 안정제 농도(0~1.0 wt%), 연속상 내 유화제 농도(1~10 wt%), TEOS에 대한 분산상 내 H₂O의 비(4~10 wt%), 연속상에 대한 분산상의 비(10~40% (w/v))의 변화가 실리카 입자의 크기와 분포에 미치는 영향을 검토하여, 구형의 실리카 입자 제조를 위한 최적 조건을

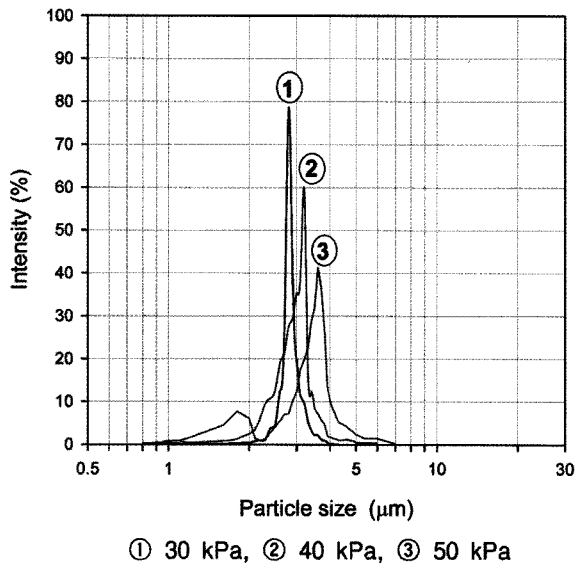


Fig. 3. Size distribution of silica particles prepared at different dispersed phase pressure (HPC concentration = 1 wt%; emulsifier concentration = 10 wt%; H₂O/TEOS ratio = 10 wt%; D/C phase ratio = 10% (w/v)).

결정하였다. 각각의 공정조건에서 제조된 실리카 입자의 평균 크기와 분포는 광산란 입자분석기(PSA, Master Sizer 2000, Malvern Instruments Co., 영국)로 측정하였으며, 전자현미경(FESEM, LEO-1530FE, LEO Instrument Co., 독일) 사진을 통해 입자의 형태를 관찰하였다. 이때 실리카 입자의 크기 분포값(size distribution)은 광산란 입자분석기로부터 얻어진 크기 분포도 곡선으로부터 다음의 식으로 계산하였으며, 이 값이 작을수록 입자 크기 분포가 좁음(narrow)을 의미한다. 여기서 $D_{N\%}$, ($N = 10, 50, 90$)는 직경 $D_{N\%}$ 까지의 크기를 갖는 입자들의 부피 퍼센트를 뜻한다.

$$\text{Size distribution} = \frac{D_{90\%} - D_{10\%}}{D_{50\%}} \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 분산상 압력의 영향

분산상의 압력을 임계 투과압력(27 kPa) 이상인 30, 40, 50 kPa로 변화시키면서 제조된 실리카 입자들의 크기 분포도 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 이때 다른 막유화 공정변수로는 연속상의 HPC 농도를 1 wt%, 연속상의 유화제 농도를 10 wt%, TEOS에 대한 H₂O의 비

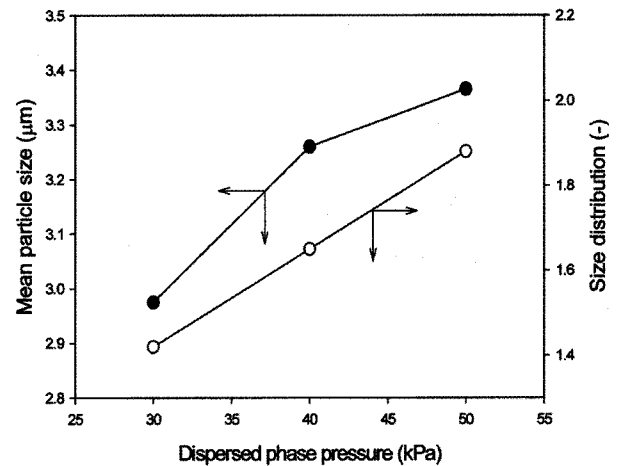


Fig. 4. Effect of dispersed phase pressure on mean particle size and size distribution of silica particles (other conditions are same as in Fig. 3).

(H₂O/TEOS ratio)를 10 wt%, 연속상에 대한 분산상의 비(D/C phase ratio)를 10% (w/v)로 일정하게 유지시켰다. Fig. 3의 분포도 곡선으로부터 계산된 분산상 압력에 따른 실리카 입자의 평균 크기와 크기 분포값 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과 분산상 압력이 증가할수록 입자의 평균 크기가 2.97 μm에서 3.38 μm로 증가하였으며 크기 분포값 또한 1.4에서 1.9로 증가하였는바, 이는 분산상 압력이 클수록 SPG 막의 세공 출구에서 형성되는 분산상 액적의 성장이 빨라져 W/O 에멀전의 액적 크기가 증가하고, 에멀전 합체의 발생이 빈번해지기 때문이다[27]. 분산상 압력의 변화에 따라 제조된 실리카 입자의 형상에 대한 SEM 사진 결과를 Fig. 5에 나타내었으며, 이 결과 30 및 40 kPa의 분산상 압력에서는 실리카 입자가 비교적 구형상으로 제조되었으나 분산상 압력이 높을 때(50 kPa)는 에멀전의 합체에 의해 다양한 크기의 실리카 입자가 형성됨을 볼 수 있다. Fig. 4 및 Fig 5의 결과로부터 구형상을 유지하면서 입자 크기 분포값이 가장 작은 경우인 30 kPa를 분산상 압력의 최적조건으로 선정하였다.

3.2. 에멀전 안정제 농도의 영향

연속상 내에 첨가시킨 에멀전 안정제인 HPC의 농도를 0, 0.6, 0.8, 1 wt%로 변화시켜가면서 제조된 실리카 입자의 평균 크기 및 크기 분포값 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 이 결과 에멀전 안정제인 HPC의 농도가 증가할수록 입자의 평균 크기와 크기 분포값이 감소하였으

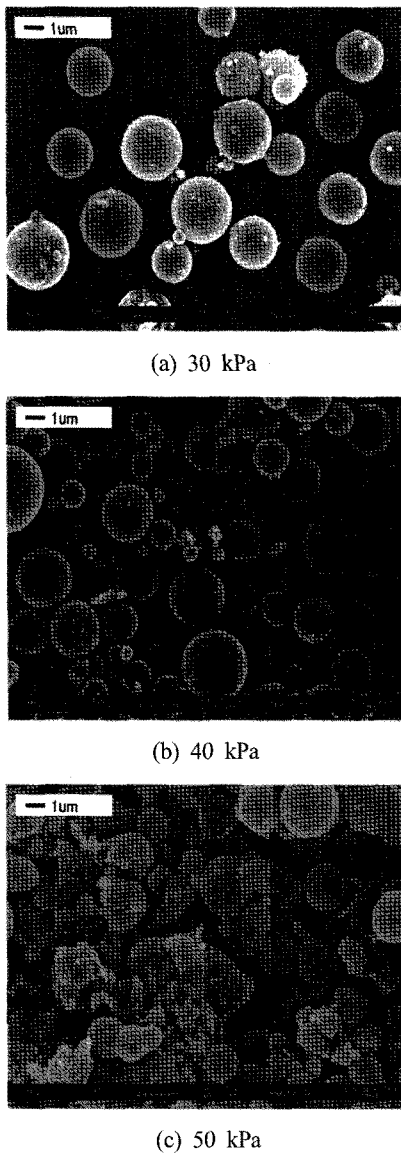


Fig. 5. SEM photographs of silica particles prepared at different dispersed phase pressure (other conditions are same as in Fig. 3).

며, Fig. 7에 나타난 입자 형상의 SEM 사진에서 이를 확인할 수 있다. 이는 연속상의 HPC 첨가량이 증가함에 따라 연속상의 점도가 증가되어 에멀전 액적간의 합체를 억제시키고, 초기에 액적 계면에서 형성된 실리카 입자들의 침전이 서서히 이루어져 입자간의 응집 현상을 방지하기 때문이다[1]. 이상의 결과로부터 구형상을 유지하면서 입자 크기 분포값이 가장 작은 경우인 1 wt%를 에멀전 안정제인 HPC 농도의 최적조건으로 선정하였으며, 그 이상의 HPC 농도에서는 연속상의 점도

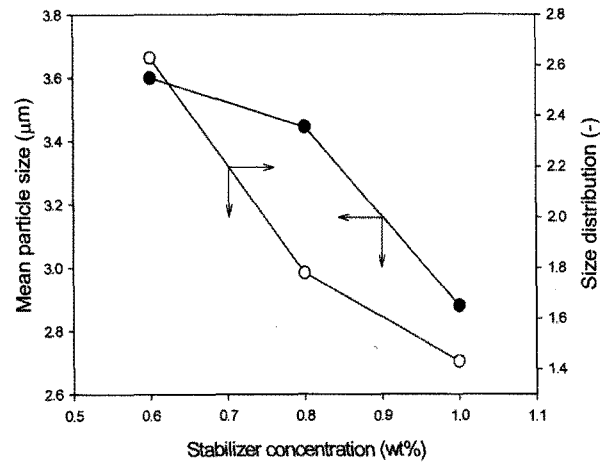


Fig. 6. Effect of emulsion stabilizer (HPC) concentration on mean particle size and size distribution of silica particles (dispersed phase pressure = 30 kPa; emulsifier concentration = 10 wt%; H₂O/TEOS ratio = 10 wt%; D/C phase ratio = 10% (w/v)).

가 크게 증가하여 TEOS의 에멀전 내로의 확산이 저해되어 실리카 입자의 형성이 불가능하였다.

3.3. 유화제 농도의 영향

연속상 내 유화제(Tween 80+Span 80)의 농도에 따라 제조된 실리카 입자의 평균 크기 및 크기 분포값을 Fig. 8에 나타내었다. 이 결과 연속상 내 유화제의 농도가 증가할수록 에멀전의 분산성이 좋아져 입자의 평균 크기와 크기 분포값이 감소하였으며, 이를 Fig. 9에 나타난 입자 형상의 SEM 사진에서 확인할 수 있다. 이상의 결과로부터 구형상을 유지하면서 입자 크기 분포값이 가장 작은 경우인 10 wt%를 연속상 내 유화제 농도의 최적조건으로 선정하였다.

3.4. H₂O/TEOS 비율의 영향

연속상에 첨가한 TEOS와 분산상 내 H₂O의 비(H₂O/TEOS 비율)를 4, 6, 8, 10 wt%로 변화시키면서 제조된 실리카 입자의 평균 크기 및 크기 분포값 변화를 Fig. 10에 나타내었으며, 입자 형상의 SEM 사진을 Fig. 11에 나타내었다. 이 결과 H₂O/TEOS 비가 증가함에 따라 에멀전 계면에서의 실리콘 알콕사이드의 가수분해 반응이 촉진되어 실리카 입자의 평균 크기와 크기 분포값이 감소하였다[1]. 이상의 결과로부터 구형상을 유지하면서 입자 크기 분포값이 가장 작은 경우인 10 wt%를 H₂O/TEOS 비의 최적조건으로 선정하였으며, H₂O/TEOS

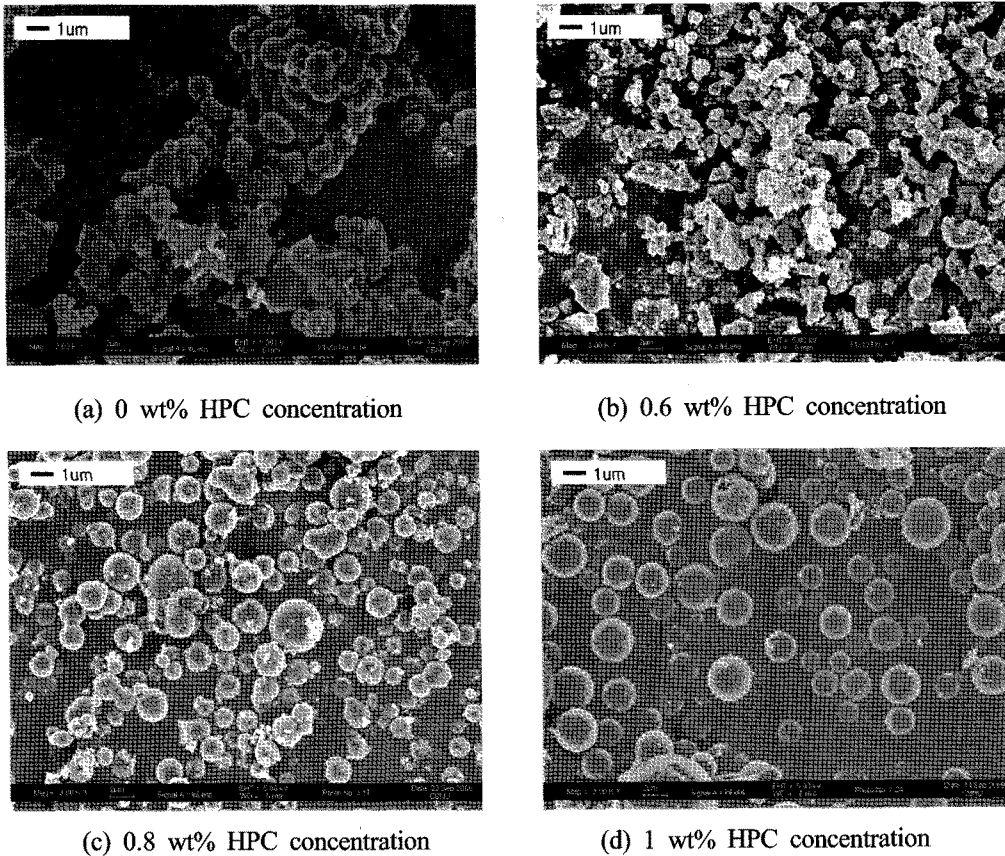


Fig. 7. SEM photographs of silica particles prepared at different emulsion stabilizer (HPC) concentration (other conditions are same as in Fig. 6).

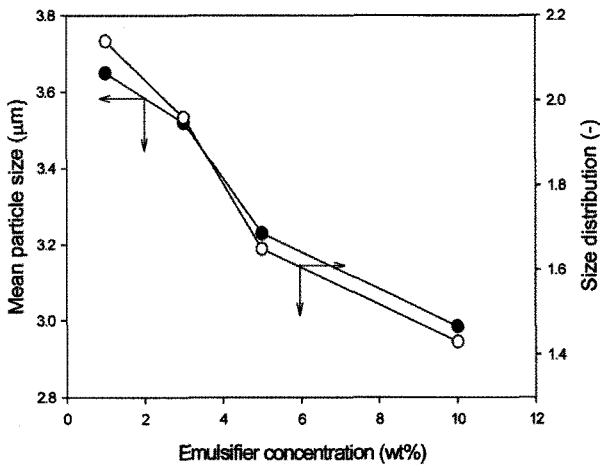


Fig. 8. Effect of emulsifier concentration on mean particle size and size distribution of silica particles (dispersed phase pressure = 30 kPa; HPC concentration = 1 wt%; H₂O/TEOS ratio = 10 wt%; D/C phase ratio = 10% (w/v)).

비가 10 wt% 이상으로 커지면 액적 내의 H₂O 양이

TEOS에 비해 상대적으로 많아 에멀전의 불안정성 증가와 더불어 줄-겔 반응 수율이 감소하게 된다.

3.5. 연속상에 대한 분산상 비율의 영향

연속상에 대한 분산상의 비(D/C phase ratio)를 10, 20, 30, 40% (w/v)로 변화시켜가면서 제조된 실리카 입자의 평균 크기 및 크기 분포값 변화를 Fig. 12에 나타내었다. 이 결과 D/C phase ratio가 커질수록 입자의 평균 크기와 크기 분포값이 점차 증가하였는바, 이는 D/C phase ratio가 클수록 연속상 내에 형성된 분산상 액적의 수가 많아져 에멀전의 합체 빈도가 증가하기 때문이다. 구형상을 유지하면서 입자 크기 분포값이 가장 작은 경우인 10% (w/v)를 D/C phase ratio의 최적조건으로 선정하였다.

이상의 막유화 에멀전-겔 공정에 의한 실리카 입자의 제조 실험으로부터 크기 분포가 좁은 구형 실리카 입자를 제조하기 위한 최적 공정조건은 분산상 압력 30 kPa,

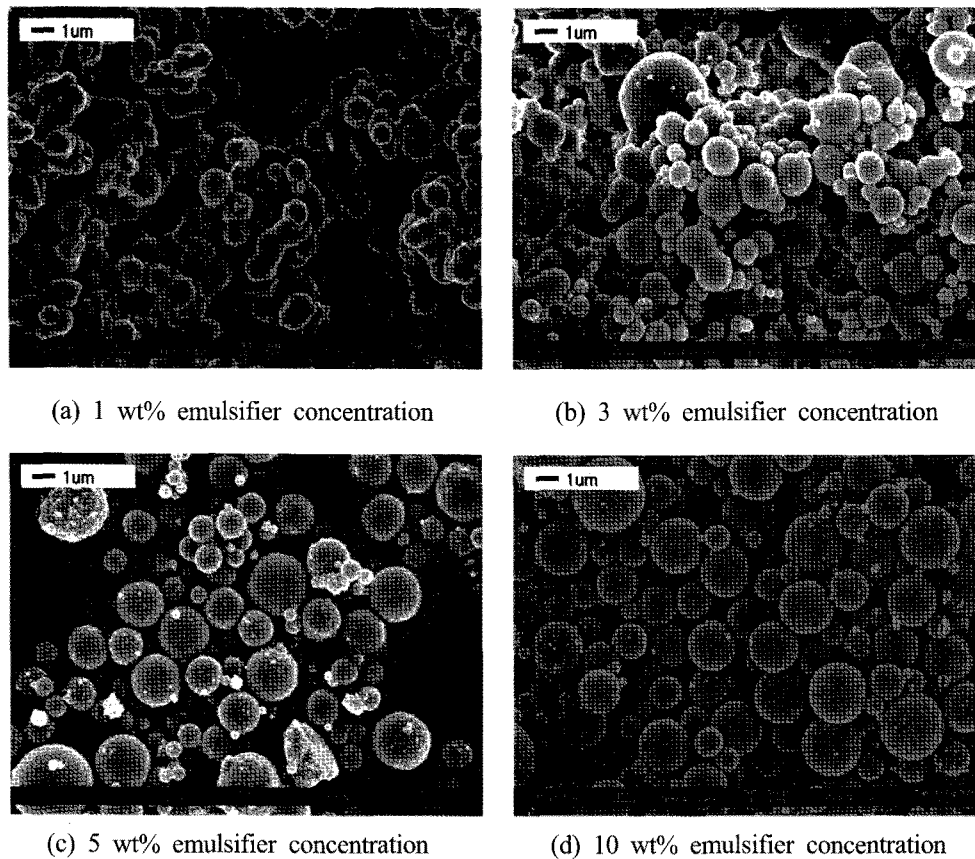


Fig. 9. SEM photographs of silica particles prepared at different emulsifier concentration (other conditions are same as in Fig. 8).

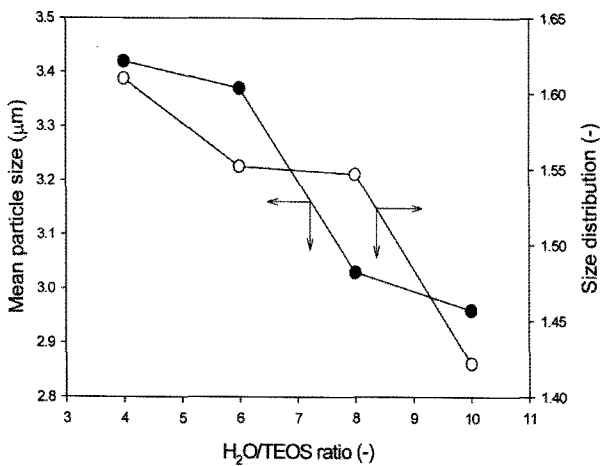


Fig. 10. Effect of H₂O/TEOS ratio on mean particle size and size distribution of silica particles (dispersed phase pressure = 30 kPa; HPC concentration = 1 wt%; emulsifier concentration = 10 wt%; D/C phase ratio = 10% (w/v)).

에멀전 안정제인 HPC 농도 1 wt%, 유화제 농도 10 wt%, H₂O/TEOS 비 10 wt%, D/C ratio 10% (w/v)이었

다. 위의 최적 공정조건에서 평균 크기 3 μm, 크기 분포값 1.4인 구형상의 실리카 입자를 제조할 수 있었으며, 이 조건에서 제조된 실리카 입자의 크기 분포도 곡선과 입자 형상의 SEM 사진을 Fig. 13에 나타내었다.

4. 결론

평균 세공크기가 2.6 μm인 SPG 다공성 무기 막을 사용하여 막유화 에멀전-겔 공정에 의한 실리카 입자의 제조 시 막유화 공정변수가 제조된 입자의 평균 크기와 분포에 미치는 영향을 연구한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) 막유화 에멀전-겔 공정으로 제조된 NH₄OH 수용액의 W/O 에멀전 내에서 TEOS의 졸-겔 반응을 수행하여 평균 크기가 3 μm인 비교적 크기 분포가 좁은 구형상의 실리카 입자 제조가 가능함을 확인하였다.

2) 분산상 압력, 연속상에 대한 분산상의 비가 증가할수록 실리카 입자의 평균 크기가 증가하였으며, 크기 분포값이 감소하였다. 반면 연속상 내 HPC 안정제 및

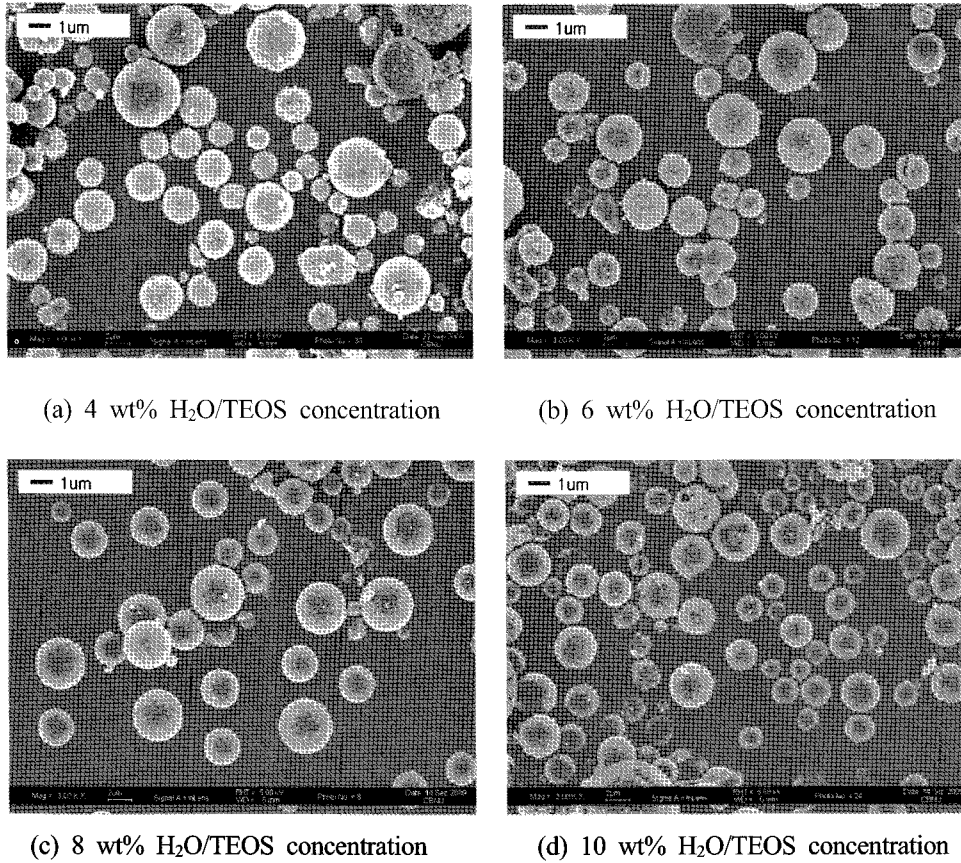


Fig. 11. SEM photographs of silica particles prepared at different H₂O/TEOS ratio (other conditions are same as in Fig. 10).

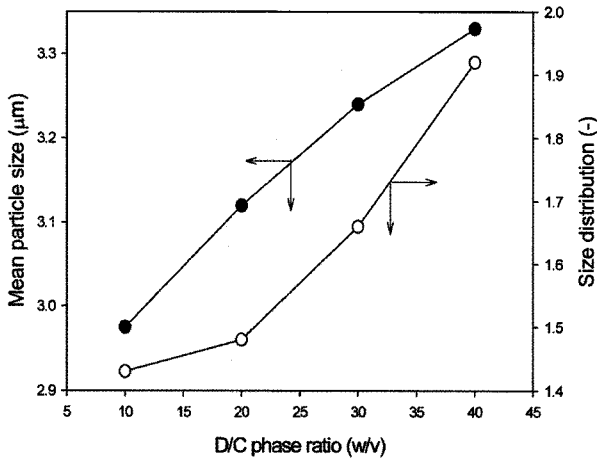


Fig. 12. Effect of D/C phase ratio on mean particle size and size distribution of silica particles (dispersed phase pressure = 30 kPa; HPC concentration = 1 wt%; emulsifier concentration = 10 wt%; H₂O/TEOS ratio = 10 wt%).

유화제의 농도와 H₂O/TEOS의 비가 증가할수록 입자의 평균 크기와 크기 분포값이 감소하였다.

멤브레인, 제 20 권 제 2 호, 2010

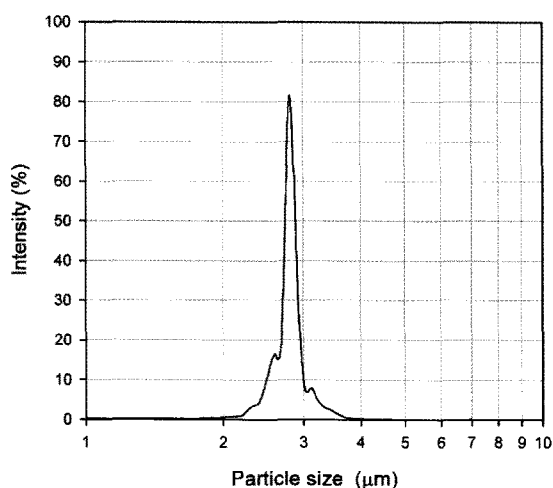
3) 막유화 에멀전-겔 공정에 의한 실리카 입자 제조의 최적조건은 분산상 압력 30 kPa, 안정제 HPC 농도 1 wt%, 유화제 농도 10 wt%, H₂O/TEOS 비 10 wt%, D/C ratio 10% (w/v)이었다.

감 사

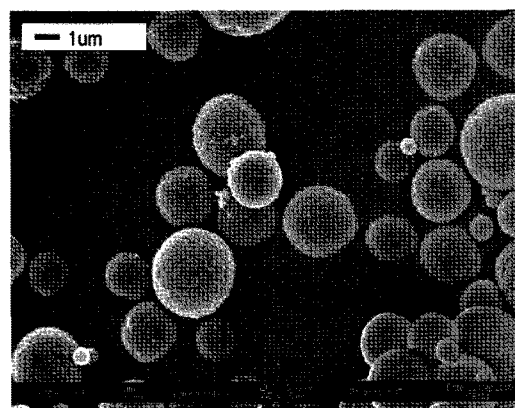
이 논문은 2008년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2008).

참 고 문 헌

1. J. H. Park, S. C. Chung, C. Oh, S. I. Shin, S. S. Im, and S. G. Oh, "Preparation and size control of spherical silica particles using W/O emulsion", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 502 (2002).



(a) size distribution



(b) SEM photograph

Fig. 13. Size distribution and SEM photograph of silica particles prepared at optimum process conditions (dispersed phase pressure = 30 kPa, HPC concentration = 1 wt%; emulsifier concentration = 10 wt%; H₂O/TEOS ratio = 10 wt%; D/C phase ratio = 10% (w/v)).

2. W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
3. G. H. Bogush, M. A. Tracy, and C. F. Zukoski, "Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction", *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 95 (1988).
4. J. L. Look, G. H. Bogush, and C. F. Zukoski, "Colloidal interactions during the precipitation of uniform submicrometre particles", *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **90**, 345 (1990).
5. A. van Blaaderen and A. Vrij, "Synthesis and characterization of monodisperse colloidal organo-silica spheres", *J. Colloid Interface Sci.*, **156**, 1 (1993).
6. T. B. Kang, H. K. Lee, and Y. T. Lee, "Preparation of microporous silica membrane from TEOS-H₂O system and separation of H₂-N₂ gas mixture", *Membrane Journal*, **10**, 55 (2000).
7. Y. Yoshino, T. Suzuki, B.N. Nair, H. Taguchi, and N. Itoh, "Development of tubular substrates, silica based membranes and membrane modules for hydrogen separation at high temperature", *J. Membr. Sci.*, **267**, 8 (2005).
8. S. L. Hong and T. B. Kang, "Separation of gas based on PTMSP-silica-PEI composites", *Membrane Journal*, **16**, 123 (2006).
9. G. Y. Choi, H. H. Han, and Y. T. Lee, "Preparation of nanoporous ceramic membranes by sol-gel method and characterization of gas permeation", *Membrane Journal*, **18**, 176 (2008).
10. R. Lindberg, J. Sjöblom, and G. Sundholm, "Preparation of silica particles utilizing the sol-gel and the emulsion-gel processes", *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **99**, 79 (1995).
11. T. H. Kim and J. C. Lim, "Effect of cosurfactant on preparation of silica nanoparticles using water in oil microemulsion of nonionic surfactant", *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 356 (2008).
12. E. Kakazu, T. Murakami, K. Akamatsu, T. Sugawara, R. Kikuchi, and S.I. Nakao, "Preparation of silver nanoparticles using SPG membrane emulsification", *J. Membr. Sci.*, **354**, 1 (2010).
13. T. Nakashima and M. Shimizu, "Preparation of monodispersed O/W emulsion by porous glass membrane", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19**, 984 (1993).
14. G. T. Vladislavljević and R. A. Williams, "Recent development in manufacturing emulsions and

- particulate products using membranes”, *Advances in Colloid & Interface Sci.*, **113**, 1 (2005).
15. H. J. Lee and J. H. Kim, “Preparation of the large size polybutadiene latexes by membrane emulsification process”, *Membrane Journal*, **6**, 166 (1996).
 16. R. Katoh, Y. Asano, A. Furuya, K. Sotoyama, and M. Tomita, “Preparation of food emulsions using a membrane emulsification system”, *J. Membr. Sci.*, **113**, 131 (1996).
 17. S. M. Joscelyne and G. Trägårdh, “Membrane emulsification-A literature review”, *J. Membr. Sci.*, **169**, 107 (2000).
 18. S. Omi, K. Katami, A. Yamamoto, and M. Iso, “Synthesis of polymeric microspheres employing SPG emulsification technique”, *J. Appl. Polymer Sci.*, **51**, 1 (1994).
 19. T. Nakashima, M. Shimizu, and M. Kukizaki, “Membrane emulsification by microporous glass”, *Key Engineering Materials*, **61-62**, 513 (1991).
 20. G. H. Ma, M. Nagai, and S. Omi, “Preparation of uniform poly(lacide) microspheres by employing the shirasu porous glass (SPG) emulsification technique”, *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **153**, 383 (1999).
 21. S. Nagashima, M. Koide, S. Ando, K. Makino, T. Tsukamoto, and H. Ohshima, “Surface properties of monodispers poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogel microspheres prepared by a membrane emulsification technique”, *Colloids & Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, **153**, 221 (1999).
 22. S. van der Graaf, C. G. P. H. Schroën, and R. M. Boom, “Preparation of double emulsions by membrane emulsification-A review”, *J. Membr. Sci.*, **251**, 7 (2005).
 23. T. Nakashima, M. Shimizu, and M. Kukizaki, “Particle control of emulsion by membrane emulsification and its applications”, *Advan. Drug Delivery Reviews*, **45**, 47 (2000).
 24. K. Kandori, K. Kishi, and T. Ishikawa, “Preparation of uniform silica hydrogel particles by SPG filter emulsification method”, *Colloids & Surfaces*, **62**, 259 (1992).
 25. T. Yanagishita, Y. Tomabechi, K. Nishio, and H. Masuda, “Preparation of monodisperse SiO₂ nanoparticles by membrane emulsification using ideally ordered anodic porous alumina”, *Langmuir*, **20**, 554 (2004).
 26. N. S. Kwak and K. H. Youm, “Preparation of silica microgels using membrane emulsification method”, *Membrane Journal*, **19**, 122 (2009).
 27. Y. H. Choi, D. E. Wiley, and K. H. Youm, “Preparation of alginate microspheres using membrane emulsification method”, *Membrane Journal*, **14**, 218 (2004).