

초임계 이산화탄소를 이용하는 친환경 공정에 의한 다공성 고분자의 제조

강 세 란 · 홍 성 수 · 이 민 규 · 이 석 희 · 천 재 기 · 주 창 식
부경대학교 공과대학 응용화학공학부
(2004년 1월 7일 접수; 2004년 3월 19일 채택)

Preparation of porous polymers by environmentally friend process in supercritical carbon dioxide

Se-Ran Kang, Seong-Soo Hong, Min-Gyu Lee, Seok-Hee Lee,
Jae-Ki Chun and Chang-Sik Ju

Division of Chem. Eng., Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
(Manuscript received 7 January, 2004; accepted 19 March, 2004)

An experimental study on the preparation of monolithic porous polymers by environmentally friend process in supercritical carbon dioxide has been carried out. Polymerization mixture composed of a cross-linking monomer, initiator and functional co-polymer was charged in the reactor with sapphire window. After the system was purged with a flow of CO₂ for 15 min, the reactor was pressurized with liquid CO₂ up to 100 bars. The reactor was isolated from and placed back to the system via quick connector for shaking until the mixture had become fully homogeneous. The reactor was then heated and pressurized to the required reaction conditions and left overnight. After cooling and CO₂ evacuation, the polymer was removed from the reactor as dry, white, continuous monoliths.

The effect of experimental conditions on the physical properties of porous polymer was systematically examined, and it was found that monomer content had a major effect on the physical properties of the polymers.

Key Words : Supercritical, Carbon dioxide, Synthesis, Monolithic porous polymer

1. 서 론

최근 휘발성 유기용매(VOC)와 화학 폐기물의 방출과 관련하여 환경 규제가 강화되고 있고, 용매 회수와 전화 과정의 높은 비용 때문에 화학 산업은 점차 친환경적인 초임계 유체에 관심을 가지게 되었다. 이런 환경적 관심과 초임계 유체가 갖는 장점들로 인하여 많은 분야에서 초임계 유체 공정에 관한 연구를 해 왔고, 1990년 이후 여러 연구팀들이 초임계 유체를 이용하는 고분자 합성 분야에 집중적인 노력을 해 왔다.

일반적으로 액체와 기체의 두 상태가 서로 구분될 수 없게 되는 상태를 임계상태라 하고, 그 온도

와 압력을 각각 임계온도와 임계압력이라 부른다. 그리고 초임계 유체란 "임계온도와 임계압력 이상에서 존재하는 유체"로 정의되며, 기체나 액체에서는 나타나지 않는 독특한 특징을 지니고 있다^{1,2)}.

용매의 물성은 분자의 종류와 분자 사이의 거리에 따른 분자 간 상호작용에 의해 결정된다. 그러나 액체 용매는 비압축성이기 때문에 분자간 거리는 거의 변화하지 않아 단일 용매로서는 커다란 물성의 변화를 기대하기 어렵다. 그에 비해 초임계 유체는 변수들을 잘 조절하면 밀도를 연속적으로 크게 변화시킬 수 있다. 따라서 초임계 유체는 기체와 액체의 특성을 공유하면서 뛰어난 용매력을 제공할 뿐만 아니라, 온도와 압력을 적당히 조절함으로써 상 변화 없이 물리, 화학적 특성을 연속적으로 조절이 가능한 유체라고 볼 수 있다.

초임계 유체 기술은 높은 용해력, 저 점도와 고

Corresponding Author : Chang-Sik Ju, Division of Chem. Eng.,
Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone : +82-51-620-1463
E-mail : csju@pknu.ac.kr

확산계수로 인한 빠른 침투성 등과 같은 초임계 유체의 장점을 이용하는 기술로서, 기존의 반응 및 분해, 추출, 결정화, 흡수, 흡착, 건조, 세정 등 거의 모든 화학공정에서 기술적 어려움을 해결할 수 있는 새로운 기술로서 주목받고 있다.

초임계 유체의 빠른 침투성을 이용하는 고분자 팽윤 기술, 염색 공정, 생분해성 고분자에 의약품을 분산시키는 기술, template에 용질을 채워 넣는 공정, 식품에 향을 첨가하는 공정과, 초임계 유체의 손쉬운 용해도 변화를 이용하는 추출, 결정화, 고분자 또는 합성류의 분획(fractionation)이 그 대표적인 예다. 그 외에도 고분자 합성과 다공성 고분자의 제조에도 초임계 유체가 널리 이용되고 있다³⁻⁷⁾.

본 연구는 초임계 유체를 이용하여 크로마토그래피의 column 충전 물질^{8,9)}, 촉매 막, 이온의 선택적 투과막¹⁰⁻¹²⁾, 기체 또는 유기 용매의 수착이나 여과 등에 널리 이용되고 있는 다공성 고분자를 제조하는데 목적을 두고 있다. 초임계 유체에 용해되는 분자량이 큰 단량체와 개시제를 사용하여 초임계 상태에서 고분자 합성 반응을 진행시키면, 초임계 용액에 대한 용해도가 작은 고분자 물질이 생성되고, 이 고분자 물질은 입자상으로 초임계 유체 내에 석출되면서 서로 응집하여 다공성의 고분자 물질이 되는 원리를 이용한다.

본 연구에서는 임계압력이 상대적으로 낮고 임계 온도가 상온에 가까울 뿐 아니라, 무독성, 불연성이면서 가격이 매우 싼 이산화탄소($T_c=31^\circ\text{C}$, $P_c=73\text{ atm}$)를 초임계 유체로 사용하여 다공성의 고분자 물질을 제조하였다.

단량체의 종류, 단량체와 초임계 탄산가스의 혼합 비율, 중합 압력 및 중합 시간, 중합 반응이 완료된 후의 이산화탄소 배출 방법 등을 변화 시키면서 생성되는 다공성 고분자 물질의 형상과 세공구조, 비표면적, 경도, 로크웰 경도, 용매 흡수력, 총괄 밀도

(bulk density) 등을 실험적으로 조사하였다. 본 연구를 통하여 초임계 유체 내에서 다공성 고분자 물질이 생성되는 것을 확인하였고, 생성되는 다공성 고분자의 물성에 미치는 조작 변수들의 영향을 조사할 뿐 아니라, 초임계 장치와 중합 반응기의 운전법 및 생성되는 고분자 물질의 회수 방법 등을 확보함으로써, 초임계 유체를 이용한 다공성 고분자 물질의 생성에 관한 기반 기술을 개발하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

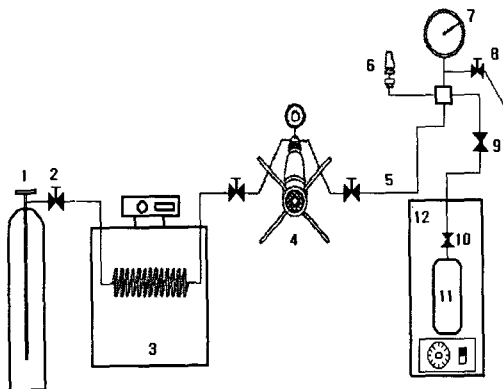
본 연구에서 단량체와 중합반응 개시제, 그리고 친환경적 용매로 초임계 이산화탄소를 사용하여 다공성 고분자 monolith를 제조하였다. 단량체로는 Aldrich사의 TRM(trimethylolpropane trimethacrylate)을 사용하였고, 경우에 따라 사용된 공단량체(comonomer)로는 TCI사의 MAA (methacrylic acid)를 사용하였다. 중합반응 개시제로는 Junsei사의 AIBN(2,2'-azobis isobutyronitrile)를 사용하였다.

중합 용매로는 초임계 상태의 이산화탄소를 온도와 압력을 조절하여 사용하였다.

2.2. 실험 장치 및 방법

본 연구에서 제작 사용한 다공성 고분자 합성장치의 개요는 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 장치는 이산화탄소 실린더, 저온수조, 가압용 hand pump, 수조 및 반응기와 그 부속 장비로 구성되었다. 반응기 입구에는 quick connector를 설치하여 반응기를 가압 상태에서 장치로부터 손쉽게 분리할 수 있도록 하였다. 용량 66ml의 고압 회분식 stainless steel 반응기에는 내부의 변화를 관찰할 수 있도록 sapphire window를 부착하였다.

먼저, sapphire window가 부착된 고압 반응기에 합성에 사용할 단량체, 개시제(단량체의 0.02% w/v)



1. CO₂ bomb
2. Valve
3. Cooler bath
4. Hand pump
5. 1/8" tube
6. Safety valve
7. Pressure gauge
8. Vent
9. Quick connector
10. Check valve
11. Reactor
12. Water bath

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

를 적당량 충전한다. 이산화탄소를 저속으로 15분간 흘려 장치 내부의 산소를 치환시킨 후, hand pump를 사용하여 반응기 내부의 압력을 임계압력 이상으로 가압한다. 항온 수조를 사용하여 반응기 온도를 22℃로 조절한 다음, 반응기를 quick connector를 사용하여 장치로부터 분리한다. 가압된 상태로 분리된 반응기를 수 분간 흔들여 반응 혼합물이 균일하게 되어 맑아지는 것을 sapphire window를 통하여 확인한다. 반응기를 다시 반응 장치에 장착하고, hand pump와 항온 수조를 사용하여 반응기의 온도와 압력을 원하는 상태로 조절한다. sapphire window를 통하여 반응기 내부를 관찰하면서 중합 반응을 진행시킨다. 20시간 이상 반응시킨 후 반응기를 40℃로 냉각시키고, 반응기 내부와 장치 내의 이산화탄소를 서서히 배출시킨다. 이산화탄소가 완전히 배출되면 반응기 양쪽의 플러그를 풀어 생성된 고분자를 반응기에서 꺼낸다.

생성된 고분자 monolith의 내부 구조는 전자 현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다.

비 표면적은 분쇄에 의한 표면적 증가를 방지하기 위해 생성된 고분자 monolith를 2mm 이상의 크기로 분쇄한 후 BET를 사용하여 측정하였다. 본 연구에서 합성된 고분자 monolith가 열에 약한 것을 감안하여, 시료의 기공 내 수분을 증발하기 쉬운 acetone으로 대체한 후 120℃에서 24시간 동안 전 처리

하였다.

기계적 강도는 로크웰 경도계를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용된 주요 합성반응 조건들을 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타낸 합성 조건으로 합성된 고분자의 형상은 반응기의 내부 형태와 동일한 백색의 다공성 원주형으로 Fig. 2와 같았다. 다른 선행 연구자들이 자석교반기를 사용하여



Fig. 2. Reactor and porous polymer monolith produced. The material conformed closely to the internal dimensions of the reactor and no noticeable shrinkage was observed.

Table 1. Summary of selected polymerization experimental conditions

Monomer	Monomer Con. (vol%)	Initiator (AIBN) [monomer×0.02](g)	Before mixing [T(°C)/P(bar)]	Reaction conditions [T(°C)/P(bar)]	Reaction Time (hr)	Ventilation conditions [T(°C)/time(hr)]
TRM	5	0.066	22/100	50/310	20	40/24
	10	0.132	22/100	50/310	20	40/24
	20	0.264	22/100	50/310	20	40/24
	30	0.396	22/100	50/310	20	40/24
	40	0.528	22/100	50/310	20	40/24
	50	0.66	22/100	50/155	20	40/24
				50/200		
				50/250		
				50/270		
				50/310		
				50/310		
	60	0.792	22/100	50/310	20	35/24
	70	0.924	22/100	50/310	20	40/24
	TRM+MAA(3:1)	10	0.132	22/100	50/310	20
50		0.66	22/100	50/310	20	40/24

반응기 내의 반응혼합물을 교반하는 방법¹³⁾으로 제조한 고분자는 자석으로 인하여 완전한 형상을 가질 수 없었으나, 본 연구에서는 자석교반기를 사용하지 않고 quick connector를 이용하여 반응기를 초임계 합성장치로부터 분리하여 반응혼합물을 혼합한 후 재 장착하는 방법을 채택하여 완전한 형태의 다공성 고분자 monolith를 얻을 수 있었다.

3.1. 단량체 농도의 영향

Fig. 3은 합성된 다공성 고분자 monolith의 표면 상태를 SEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 3을 보면 단량체의 농도가 증가함에 따라 monolith를 구성하고 있는 1차 입자의 크기가 작아지고, 조직이 치밀해지는 것을 관찰할 수 있다. 단량체의 농도가 30 vol%로 낮은 Fig. 3(a)의 경우에는 큰 1차 입자로 구성된 개환의 세공구조를 가지고, 단량체 농도가 70 vol%로 높은 Fig. 3(c)의 경우에는 아주 작은 1차 입자들의 결합으로 이루어져 있는 것을 알 수 있다.

이러한 현상은 합성에 사용된 단량체와 생성되는 고분자의 초임계 CO₂에 대한 용해도로 설명할 수 있다. 본 연구에서 사용한 TRM 단량체는 초임계 CO₂에 대한 용해도가 크기 때문에 중합 반응 전에는 균일한 반응혼합물은 형성하지만, 반응이 진행됨에 따라 성장하는 고분자는 초임계 CO₂에는 거의 용해되지 않는다.

따라서 단량체의 농도가 낮을 경우에는 성장하는 고분자의 상 분리가 낮은 전화율에서 일어나 미세한 1차 입자가 생성된다. 상 분리 후에도 초임계 CO₂ 내부와 단량체에 의해 팽윤된 1차 입자 내에서 중합반응은 지속된다. 이로 인하여 입자들이 성장하고 입자들 사이의 세공이 채워져, 크고 응집된 1차 입자들을 갖게 된다. 그러나 단량체의 초기 농도가 너무 낮으면, 상 분리된 입자들 사이에 응집이 일어나지 못하여 고분자 미세 입자들이 생성된다.

성장하는 고분자의 단량체에 대한 용해도는 초임계 CO₂에 비하여 상대적으로 크다. 따라서 단량체의 농도가 큰 경우에는 성장하는 고분자의 상 분리가 상대적으로 늦게 일어난다. 상 분리가 일어날 때 생성된 작고 불연속적인 1차 입자들이 서로 결합하여 치밀한 조직의 monolith를 생성시킨다. 이러한 결과는 Cooper 등¹³⁾의 연구 결과와도 잘 일치하는 것이다.

단량체의 농도 변화가 생성되는 고분자 monolith의 물성에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. BET 비표면적에 미치는 단량체 농도의 영향을 나타내고 있는 Fig. 4(a)를 보면, 단량체의 농도가 40% 이하 일 때는 비표면적에 거의 영향을 미치지 않으나 그 이상의 영역에서는 단량체의 농도가 증가할수록 monolith의 비표면적이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 단량체의 농도가 증가할수록 성장하는 고분자의 상 분리가 지연되어, 작은 1차 입자와 미세한 기공을 형성하여 높은 비표면적을 가지게 되기 때문인 것으로 해석된다.

Fig. 4(b)에는 생성되는 고분자 monolith의 기계적 강도에 미치는 단량체 농도 변화의 영향을 나타내었다. Fig. 4(b)를 보면, 단량체의 농도가 70 vol%가 될 때까지는 농도가 증가할수록 기계적 강도가 증가함을 알 수 있다. 이는 단량체의 농도가 증가하면 생성되는 monolith의 조직이 치밀해져 밀도가 증가하기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

생성되는 고분자 monolith의 용매 흡수력에 미치는 단량체 농도의 영향을 나타내고 있는 Fig. 4(c)를 보면, 단량체의 농도가 증가할수록 용매 흡수력이 현저히 감소하는 것을 알 수 있다. 이 결과도 단량체 농도가 증가할수록 생성되는 고분자 monolith의 밀도가 증가되는데서 기인하는 것으로 해석된다.

3.2. 압력의 영향

Fig. 5는 중합반응의 압력 변화가 생성되는 다공

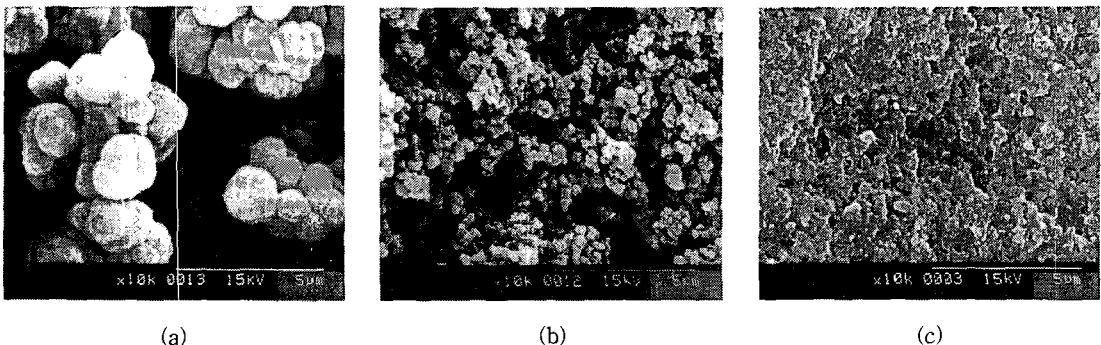
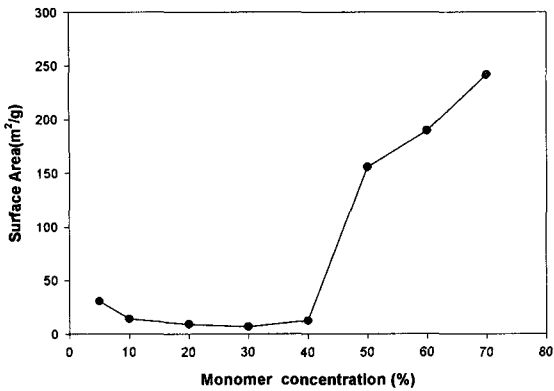
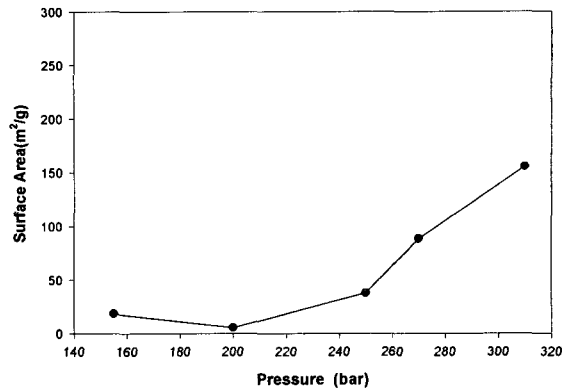


Fig. 3. SEM images showing the internal structure of porous polymer monoliths produced in supercritical CO₂ at different monomer concentrations(50°C, 310 bar). (a) 30 vol% (b) 50 vol% (c) 70 vol%.

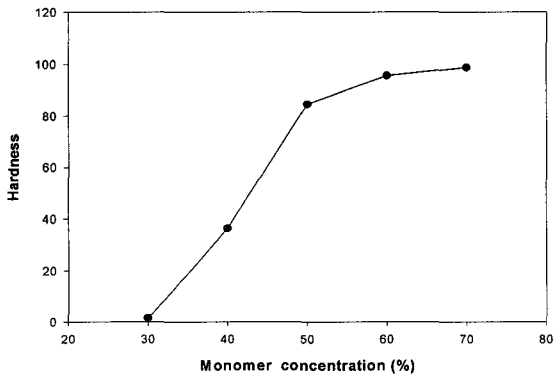
초임계 이산화탄소를 이용하는 친환경 공정에 의한 다공성 고분자의 제조



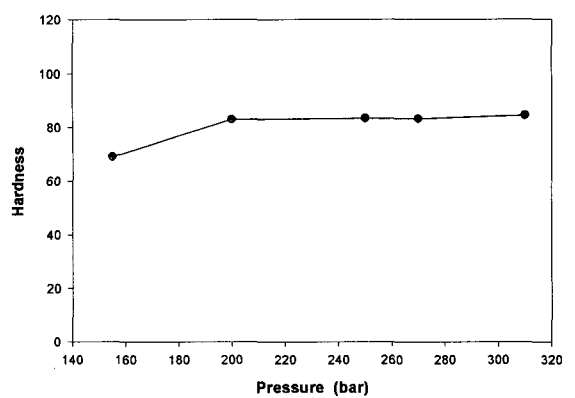
(a)



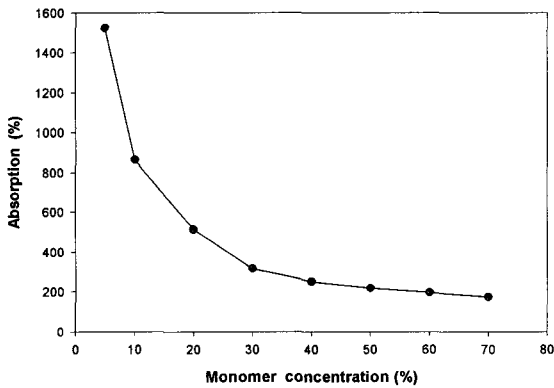
(a)



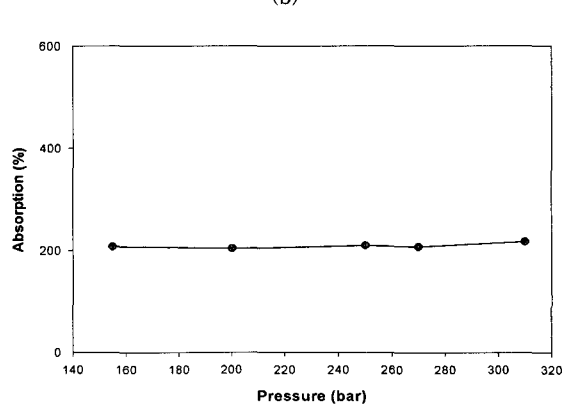
(b)



(b)



(c)



(c)

Fig. 4. The effect of monomer concentration on the physical properties of porous polymer monoliths produced in supercritical carbon dioxide (50°C, 310 bar).

Fig. 5. The effect of reaction pressure on the physical properties of porous polymer monolith produced in supercritical carbon dioxide(50°C, 50%, 20hr).

성 고분자 monolith의 물성에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

Fig. 5(a)를 보면, 중합반응 압력이 증가할수록 생성되는 고분자 monolith의 비표면적이 증가하는 것을 알 수가 있다. 이러한 결과는 압력이 증가하면

초임계 유체의 용매력이 증가하는 것과 관련이 있는 것으로 유추된다. 즉, 압력이 증가하면 성장하는 고분자의 초임계 유체에 대한 용해도가 증가하고, 이에 따라 3.1절에서 설명한 바와 같이 성장하는 고분자의 상 분리가 지연되어 작은 1차 입자가 생성되

고 이들이 미세한 기공을 형성하는데서 기인하는 것으로 해석할 수 있다.

중합반응 압력이 생성되는 고분자 monolith의 기계적 강도에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 5(b)를 보면, 200 bar 이하의 저압에서는 중합반응 압력이 증가하면 경도가 다소 증가하는 경향을 나타내기는 하지만 그 이상의 압력 범위에서는 압력이 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타나 있다. 그리고 생성되는 고분자 monolith의 용매흡수력은 Fig. 5(c)에서 보는 바와 같이 본 연구의 전 압력 영역에서 중합반응 압력의 영향을 거의 받지 않았다.

3.3. 기타 조작 변수들의 영향

Fig. 6은 중합반응 시간이 생성되는 다공성 고분자 monolith의 물성에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 중합반응 시간이 생성되는 고분자 monolith의 경도에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 6(a)를 보면, 중합반응 시간이 증가할수록 경도가 증가하는 것을 알 수 있다. 생성되는 고분자 monolith의 용매흡

수력도 Fig. 6(b)에 나타난 바와 같이 중합반응 시간이 증가하면 증가하는 것으로 나타났다.

생성되는 다공성 고분자 monolith의 공학적 응용성을 증대시킬 목적으로, monolith의 기계적 강도를 높일 수 있는 방법에 대한 실험적 연구를 행하였다. 경도 보강제로 공 단량체 MAA를 첨가하고, MMA의 첨가가 생성되는 고분자 monolith의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 중합 혼합물 중의 전체 단량체 농도는 50 vol%로 고정시킨 조건에서, 단량체로 TRM만을 사용하여 중합한 monolith와 주 단량체 TRM과 공 단량체 MAA의 부피 비가 3:1이 되도록 하여 제조한 공중합체 monolith의 물성을 Table 2에 비교하여 나타내었다.

Table 2를 보면, MAA를 첨가하여 제조한 monolith의 경우 TRM만으로 제조한 monolith보다 상대적으로 비표면적은 감소하였음을 알 수 있다. 그러나 기계적 강도는 공 단량체를 첨가한 경우가 TRM만을 사용한 경우보다 향상된 것으로 나타났다. 용매흡수율의 경우는 공 단량체 MAA 첨가에 따른 변화가 거의 없었다.

4. 결 론

초임계 CO₂를 이용하는 친환경적 공정으로 다공성 고분자 monolith를 제조하는 실험적 조사를 통하여 얻어진 결론은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 1) 가압된 반응기를 quick connector를 이용하여 초임계 합성장치로부터 분리하여 반응 혼합물을 혼합한 후 재 장착하는 방법을 채택함으로써 완전한 형태의 다공성 고분자 monolith를 얻을 수 있었다.
- 2) 생성되는 고분자 monolith의 물성에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 단량체의 농도였으며, 단량체의 농도가 증가함에 따라 monolith를 구성하고 있는 1차 입자의 크기가 작아지고, 조직이 치밀해지는 것을 알 수 있었다.
- 3) 단량체의 농도가 증가할수록 생성되는 고분자 monolith의 비표면적과 기계적 강도는 증가하고

Table 2. The effect of co-monomer on the physical properties of porous polymer monolith produced in supercritical carbon dioxide(50°C, 310 bar)

	Homo-polymer (TRM)	Co-polymer (TRM+MAA)
Surface area (m ² /g)	157	98
Solvent absorption(%)	221	220
Hardness	84	92

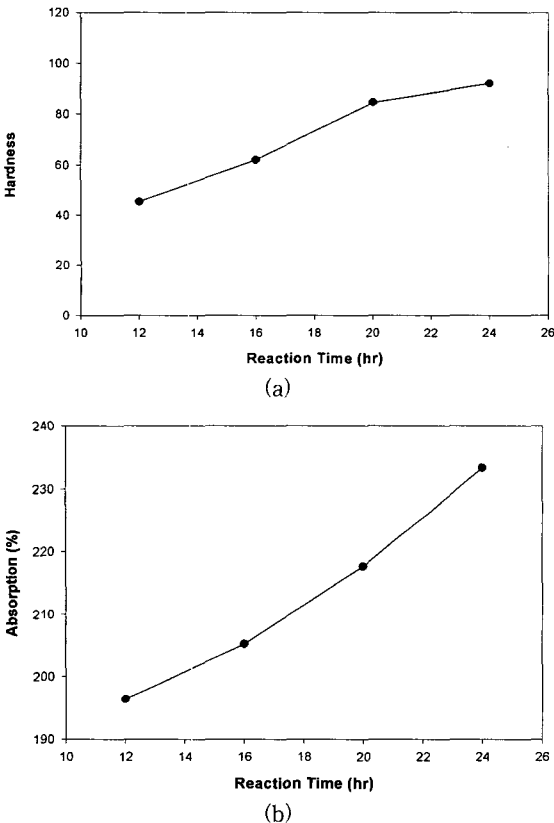


Fig. 6. The effect of reaction time on the physical properties of porous polymer monolith produced in supercritical carbon dioxide(50°C, 50 %, 310 bar).