

초임계 이산화탄소를 이용한 다공성 Silicone Rubber의 제조

이승범 · 김형진 · 홍인권[†]

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 1월 11일 접수, 1996년 1월 16일 채택)

Preparation of Porous Silicone Rubber Using Supercritical Carbon Dioxide

Seung Bum Lee, Hyung Jin Kim and In Kwon Hong[†]

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea
(Received 11 January 1995; accepted 16 January 1996)

요 약

초임계유체는 뛰어난 용해력으로 인해 추출용매로서의 그 응용범위가 점차 다양해지고 있다. 초임계유체 영역에서는 압력과 온도의 작은 변화에 의해 용매의 밀도와 그에 따른 용매력의 큰 변화를 유발시킨다. 본 연구에서는 이러한 초임계유체 추출의 기본적 원리를 이용하여 고분자 그물 조직 안에 물리적으로만 결합되어 있는 미세한 입자들을 추출하고 또한 그 추출량을 변화시킴으로써 고분자내 기공의 분포 변화를 연구하고자 하였다. 실험 물질로는 내열, 내한성이 우수하며 넓은 온도범위에서 우수한 기계적 특성을 갖는 silicone rubber와 탄산칼슘을 이용하였다. 다량의 탄산칼슘을 silicone rubber에 균일하게 분산시켜 silicone rubber-탄산칼슘의 composite sheet를 제조하여 시편으로 사용하였다. 고압 반응기내에서 용매인 초임계 이산화탄소는 시편을 팽윤시키며 조직 안으로 침투하여 물리적으로만 결합되어 있는 탄산칼슘 입자들을 용해시켜 추출해낸다. 이때 추출된 입자들의 자리는 silicone rubber 조직내부의 기공으로 남게 된다. 초임계유체의 밀도를 변화시켜 추출량을 변화시킴으로써 silicone rubber의 기공분포를 변화시켰다. SEM을 이용하여 실험 전·후 시편의 조직내의 입자들의 분포특성과 기공분포를 관측하였다. 위와 같은 공정으로 제조한 다공성 silicone rubber는 크로마토그래피의 충전물질, catalytic membrane, 유기용매의 수축이나 여과 등에 이용할 수 있을 것으로 사료된다.

Abstract—Since supercritical fluid has the benefit that slight changes in the temperature and pressure in the critical region cause extremely large change in the solvent density and thus its dissolving power, its application has been enlarged. In this study, calcium carbonate(CaCO_3) particles impregnated in silicone rubber network were extracted by using supercritical carbon dioxide and pore distribution of silicone rubber- CaCO_3 was investigated with varying amount of extract. Silicone rubber has excellent mechanical properties such as heat-resistance, cold-resistance. Silicone rubber- CaCO_3 composite sheets were prepared by kneading processes. And then CaCO_3 particles become dispersed and impregnated in silicone rubber network. Supercritical carbon dioxide diffuse through composite sample, then sample is swollen. CaCO_3 in silicone rubber network is dissolved in supercritical carbon dioxide, and its sites become pores. Pore distribution and pore shape are observed by SEM(scanning electron microscope). Porous silicone rubber is suited for uses such as chromatographic devices, catalytic membranes, and adsorbents of organics.

Key words: SFE, Silicone Rubber, Pore Distribution, Swelling, Catalytic Membranes

1. 서 론

초임계유체 추출의 기본 원리는 증가된 압력으로 인해 분자간의 강한 인력이 작용하여 "액체에 상당하는(liquid like) 밀도"를 가지며 이로 인한 용해력의 증가이다. 이는 증류와 액체 추출을 대신하는 새로운 기술로 추천되고 있다[1].

초임계유체의 추출에 대한 연구는 1970년대에 들어서면서 급증하였는데 그 이유는 기존의 분리공정에 비해 많은 장점을 가지기 때문이다. 초임계유체는 임계온도(T_c) 이상에서 압력이 증가됨에 따라 밀도가 크게 증가되는 유체라고 정의할 수 있으며, 화학적 구조의 변

화없이 기체와 액체의 특성을 공유하면서 뛰어난 용매력을 제공할 뿐만 아니라 온도와 압력을 적당히 조절함으로써 상변화 없이 물리, 화학적 특성(밀도, 확산도, 유전상수 등)을 연속적으로 조절이 가능한 유체라고 볼 수 있다[2]. 이와 같은 유체를 사용한 특정 물질의 분리, 정제 및 추출공정, 고분자 물질의 처리기술 등의 관련 산업분야에서 커다란 관심을 갖게 되었다[3].

초임계유체는 화학,약품,식품,생화학 분야 등에서 널리 이용되어 왔다[4]. 지난 몇 년에 걸쳐 응축상(액체, 고체)을 초임계 상태인 유체상으로 유도하여 분리하는 추출방법이 계속 주목을 받아 왔고 이 방법은 비휘발성이고 열적으로 불안정한 유기 화합물의 분리, 회

수하는 방법으로 이용되어 왔다[3-4]. 초임계유체는 최초의 실험적인 관측이 이미 100여년전인 1879년에 암흑된 기체에서 고체의 용해도를 측정하면서 시작되었다[5]. 최근까지 초임계유체 추출 기술과 관련된 공정으로는 초임계 상태의 toluene을 사용하여 액화 석탄으로부터 저 휘발분의 추출조작[6], 초임계 propane은 잔류 오일 (heavy residual oil)로부터 아스팔트를 제거하는 용매로 이용되었다[7]. 생물학적 분해 또는 화학반응시 char의 형성을 방지하기 위해 용매로써 초임계 물을 사용하였으며, 활성탄에 흡수된 물질을 초임계 이산화탄소를 사용하여 제거하였다[8]. 그 이외에도 초임계유체를 이용한 추출 방법은 석유화학, 화학공학, 식품, 제약, 의약 분야 등에 널리 이용되고 있으며, 추출 외에도 고분자 합성, 고분자 분획 (fractionation), 고분자 팽윤 (swelling)과 다공성 고분자의 제조에 널리 이용되고 있다[6-10].

본 연구에서는 크로마토그래피의 컬럼 충전물질, catalytic membrane, 이온의 선택적 투과 membrane, 기체 또는 유기용매의 수축이나 여과 등에 널리 이용되고 있는[11] 다공성 구조의 고분자를 제조하는데 목적을 두었다. 앞에 언급한 고분자의 팽윤거동과 초임계유체의 추출원리를 이용하여 다공성 silicone rubber의 제조에 관하여 연구하였다. Silicone rubber에 다량의 탄산칼슘을 균일하게 분포시킨 후 초임계 이산화탄소를 용매로 사용하여 선택적으로 탄산칼슘을 균일하게 분포시킨 후 초임계 이산화탄소를 용매로 사용하여 선택적으로 탄산칼슘을 용해시키고자 하였다. 초임계 이산화탄소는 silicone rubber와 탄산칼슘의 혼합 물질을 팽윤시키며 내부로 확산하여 silicone rubber의 조직 내부에 물리적으로만 결합되어 있는 탄산칼슘을 선택적으로 용해, 추출시킨다. 이때 용해된 탄산칼슘이 차지하고 있던 자리는 기공으로 형성된다. 그리고 초임계 이산화탄소의 압력과 온도를 조절변수로 하여 밀도를 변화시켜 초임계 이산화탄소에 용해되는 탄산칼슘의 용해도 차를 이용하여 탄산칼슘의 추출량을 조절함으로써 silicone rubber의 기공분포를 조절할 수 있는가에 대하여 고찰하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 고분자의 팽윤거동

가교 구조의 고분자가 어떤 액체 또는 충분히 높은 압력의 기체 상태하에서는 액체나 기체 분자가 수축하게 되며, 이로 인해 고분자의 부피가 줄어들게 되며, 고분자 겔이 되는데 이러한 현상을 고분자 팽윤이라 한다.

가교 구조의 고분자에 대한 액체나 기체의 수축에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. Staudinger는 1935년 가교 구조의 polystyrene의 팽윤 거동을 발표하였다[11]. Mearers와 Barrer는 glassy 상태의 고분자에 기체나 증기의 수축을 dual-mode로 설명하였다[11]. 1962년 Donald 등은 butyl vulcanizates와 여러 가지 유기용매에 대한 팽윤현상을 연구하였다[12].

팽윤비 (swelling ratio)는 부피 변화(ΔS)를 측정하여 초기 부피(S_0)에 대한 비, $\Delta S/S_0$ 로 정의된다. 고분자의 팽윤거동은 고분자 membrane 공정에 중요한 요인 중의 하나이다.

고분자 membrane에 기체나 액체를 투과시킬 때 지체나 액체의 수축에 의한 membrane의 팽윤현상이 일어나며, 팽윤정도가 심하면 membrane이 파열될 수 있다. 그러므로 현재 기체나 액체와 고분자 물질 사이의 팽윤에 관한 많은 연구가 진행 중이다.

2-2. 고분자의 팽윤거동을 이용한 초임계유체 추출

초임계유체에서는 증가된 밀도에 의해 강한 용매력의 증가를 유발시킨다. 액체와 같은 밀도로부터 기인된 휘발현상은 증류와 액체

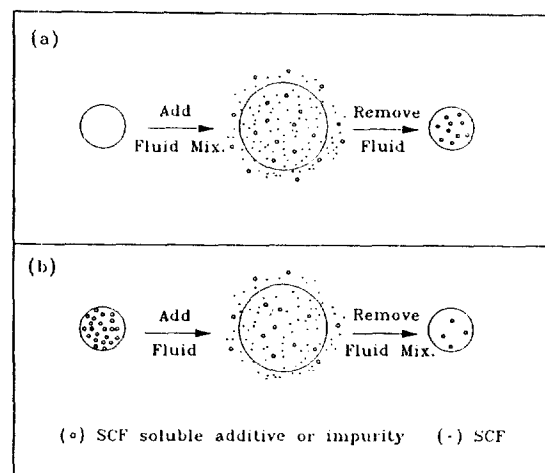


Fig. 1. Schematic illustration of supercritical polymer impregnation and purification processes.

(a) impregnation process, (b) purification process

추출과는 대별되는 초임계유체 추출의 기본 원리이다.

1962년 Joe 등은 고압 기체하에서 고분자와 액체의 팽윤실험을 하였고[13], 1985년 Chiou는 PMMA(polymethylmethacrylate)에 대한 고압의 이산화탄소의 용해도 측정 실험을 하였다[14]. 1980년부터 초임계 이산화탄소가 추출용매로 새로운 주목을 받기 시작하였다. Liao와 McHugh는 PMMA와 초임계 이산화탄소의 팽윤거동을 실험한 바 있으며[4], 1989년 Shim은 초임계 이산화탄소와 silicone rubber의 팽윤거동을 연구하였다[15].

초임계유체를 이용한 고분자의 팽윤 공정은 초임계유체의 중요한 응용분야로 최근 주목을 받고 있다[14]. 초임계유체에 놓인 고분자는 팽윤 거동을 보이고 불어난 고분자의 부피로 인해 고분자 조직은 느슨해진다. 그러므로 침투하는 유체의 확산계수는 효과적으로 증가하며 또한 초임계유체는 작은 표면장력을 가지므로 확산 능력이 높아 고분자의 전체 조직에 걸쳐 일정하게 침투할 수 있다. Fig. 1은 초임계유체를 이용한 고분자의 정제 공정 및 고분자 내부에 미립 물질의 함침 공정을 도식적으로 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 초임계유체는 높은 압력으로 고분자를 팽윤시키며 조직내부로 침투해 들어가 고분자 내부의 불순물이나 미반응의 oligomer, 잔류 용매 등을 선택적으로 용해시켜 추출하는 고분자의 정제 공정과 초임계유체와 미립 물질과의 혼합유체로 고분자를 팽윤시킨 후 초임계유체의 압력을 감소시키면 초임계유체는 고분자 조직에서 신속히 고분자 조직 밖으로 분리되어 나오며 고분자 내부에 미립물질이 함침되는 과정이 가능함을 알 수 있다.

3. 실험

3-1. 시편의 제조

시편은 탄산칼슘을 silicone rubber에 균일하게 분산시켜 제조한다. 시편 제조에 사용된 탄산칼슘은 (주)동양화학의 순도 99%인 특급시약을 사용하였다. 지지체로 사용된 silicone rubber의 평균 분자량은 312,000 g/mol이다.

Silicone rubber와 탄산칼슘의 균일한 혼합을 위해 실험실용 kneader를 이용하였다. Gum형태의 silicone rubber를 kneader에 넣은 후 탄산칼슘을 조금씩 첨가시켜 주면서 혼합시킨다. 탄산칼슘의 무게는 silicone rubber의 70 wt%로 넣어주며 kneader의 온도를 433.15 K로 올린 후 3시간 정도 충분히 혼합시켜 주었다. 혼합된 silicone

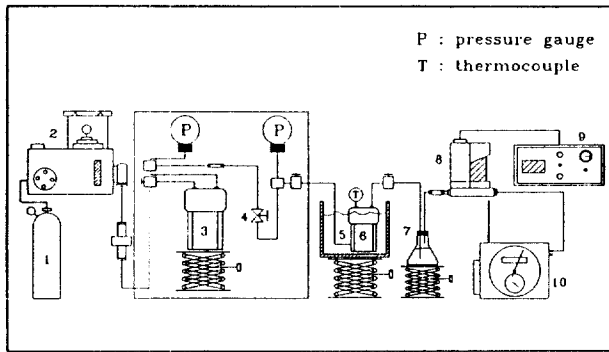


Fig. 2. Schematic diagram for experiment of SFE.

- | | |
|-------------------------------|-------------------------|
| 1. CO ₂ cylinder | 6. Reactor |
| 2. Booster | 7. Extract vessel |
| 3. Reservoir | 8. Flow meter |
| 4. Forward pressure regulator | 9. Flow rate controller |
| 5. Water bath | 10. Gas meter |

rubber-탄산칼슘을 500 g 채취하여 가류제(crosslinking agent)인 2,5 dimethyldihexane을 5.5 g 가하여 roll mill에서 1시간 동안 혼합시킨다. 위와 같은 공정을 거친 후 두께 1 mm 금형에서 448.15 K, 13.8 bar의 압력으로 10분 동안 성형하여 시편을 제조하였다.

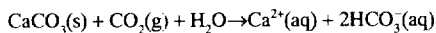
3-2. 실험장치

Fig. 2는 탄산칼슘의 추출을 위한 실험장치의 개략도이다. 이 장치는 용매 흐름형(solvent one-through type)으로 설계되었다. Hydro-Pac사의 기체 펌프를 사용하여 이산화탄소를 가압한 후 용매 저장조(V = 250 ml)로 공급한다. 용매 저장조는 추출조 내부의 일정한 압력 유지를 위하여 설치하였고, 추출조는 본 실험을 위하여 직접 제작하였다. 추출조는 고압(500 bar)에 충분히 견딜 수 있게 설계되었으며, 부피는 약 50 ml로 설계되었다. 전방압력조절기(forward pressure regulator; Tescom 26-1021-24)로 원하는 압력을 조절하여 용매 저장조의 이산화탄소를 추출조(V = 50 ml)에 공급하였다.

추출조 내부의 온도는 열전대(cromel-alumel thermocouple)를 설치하여 측정하였으며, 추출조의 온도 유지를 위해 항온조를 이용하였다. 마이크로미터링 밸브와 flow meter(Sierra Side Trak)와 유속조절기(Sierra 902C-PS)를 연결하여 유속을 100 ml/min으로 조절하였으며, 습식 gas meter(SINA AWA W-NK-1A)를 연결하여 연속적으로 추출조에서 초임계 이산화탄소를 방출시키며 그 양을 조절하였다. 실험 중 시편의 비틀림을 방지하기 위하여 aluminum guard를 제작하여 추출조 내부의 시편을 고정시켰다.

3-3. 실험방법

실험을 위해 시편의 무게를 측정한 후 aluminum guard에 시편 4개를 설치하고 추출조 내부에 장치한다. 시편을 넣을 때 미량의 물을 첨가하므로써 다음의 반응식과 같이 초임계 이산화탄소에 용해되는 탄산칼슘의 용해도를 증가시켰다.



시편용매 저장조, 추출조 그리고 관내의 공기를 제거하기 위하여 이산화탄소를 충분히 흘려보냈다. 기체펌프를 작동시켜 이산화탄소를 용매 저장조에 350 bar까지 가압한다. 전방압력조절기로 원하는 실험 압력으로 조절하여 추출조에 이산화탄소를 충전시킨다. 실험 압력은 172 bar에서 312 bar까지 35 bar 간격으로 증가시킨 후 항온조를 이용하여 추출조의 온도를 실험 온도로 유지시켜 주었다. 30분

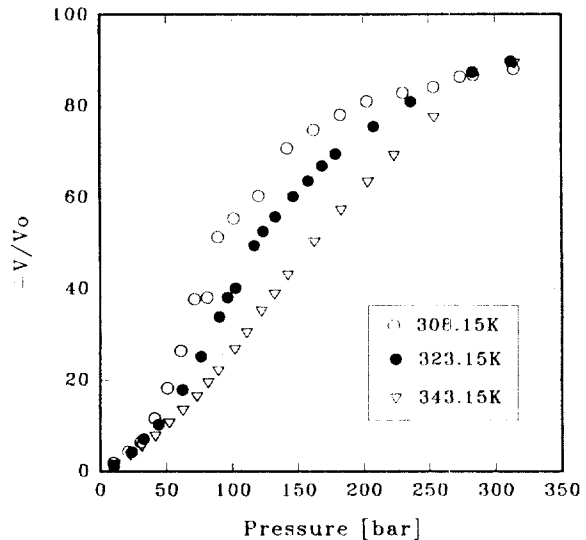


Fig. 3. Experimental swelling data for silicone rubber in carbon dioxide[15].

후부터 마이크로미터링밸브를 조절하여 조금씩 추출조의 이산화탄소를 흘려주며 유속조절기로 그 양을 100 ml/min으로 유지시켰다.

실험은 온도와 압력의 변화에 따른 탄산칼슘의 추출량을 측정하는 것으로 추출량은 시편의 실험 전, 후의 무게 차이를 측정하여 계산하였다. W는 실험 전, 후의 시편의 무게 차이 비로써 다음과 같이 정의된다.

$$\Delta W = \frac{W_o - W}{W_o} \times 100$$

여기서 W_o 는 실험전 시편의 무게이며 W 는 실험후의 시편의 무게이다. 추출반응 시간은 2시간이며 반응시간이 지나면 추출조의 aluminum guard에서 시편을 꺼내어 실험전과의 무게차이를 측정하여 계산하였다. 실험은 각각의 온도와 압력에서의 시편의 기공형상 및 기공분포를 관측하기 위하여 2시간씩 추출 실험한 후 시편을 꺼내어 주사전자현미경(SEM: JEOL J-T2000)을 이용하여 실험 후 시편의 파단면의 기공형상을 관측하였다. 새로운 시편으로 교체하면서 압력과 온도 변화에 대하여 추출 실험을 하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 온도와 압력이 탄산칼슘의 추출량에 미치는 영향

Silicone rubber와 탄산칼슘이 균일하게 혼합되어 있는 시편에서 탄산칼슘을 선택적으로 추출하였다. 탄산칼슘의 추출량은 용매로 사용된 초임계 이산화탄소의 밀도와 용매에 시편이 팽윤되는 정도와 관련이 있다. 즉 초임계 이산화탄소의 밀도가 높을수록 용해도가 증가하므로 추출량은 증가할 것이다. 또한 silicone rubber가 팽윤되어 그 조직이 느슨해질수록 초임계 이산화탄소는 silicone rubber의 내부로 원활하게 확산해 들어갈 수 있으므로 팽윤비가 클수록 탄산칼슘의 추출량이 많다는 것을 예측할 수 있다.

Fig. 3은 Shim에 의해 제시된 초임계 이산화탄소내에서 순수한 silicone rubber의 팽윤 거동 실험결과이다[15]. 그림에서 알 수 있듯이 이산화탄소의 임계온도 부근인 308.15 K에서 다른 두 온도(323.15 K, 343.15 K)보다 같은 압력하에서 팽윤정도가 큰 것을 알 수 있다. 그리고 각각의 온도에서 압력이 증가할수록 silicone rubber의 부피 증가가 커짐을 알 수 있다. 그러나 이산화탄소의 임계압력보다 매우

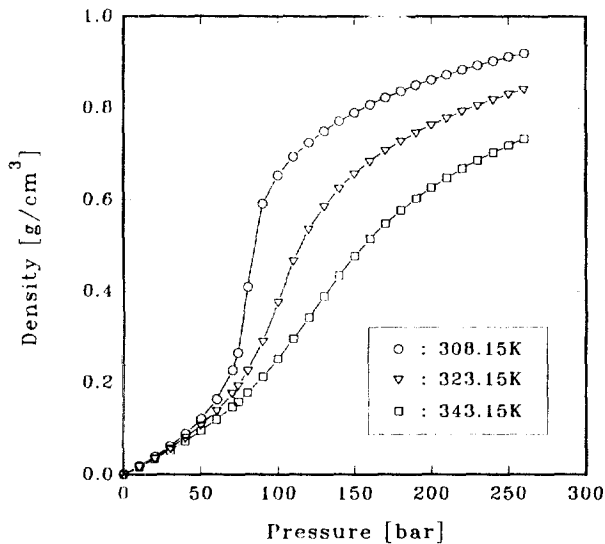


Fig. 4. Density of pure CO₂ calculated by Peng-Robinson EOS with pressure change.

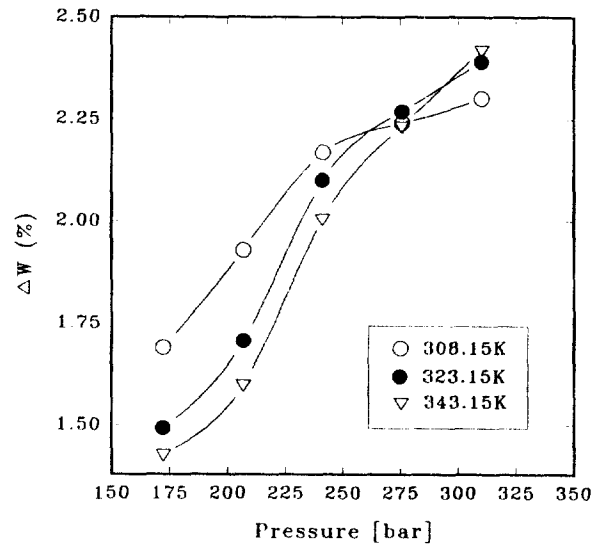


Fig. 6. Variations of weight of same samples with pressure.

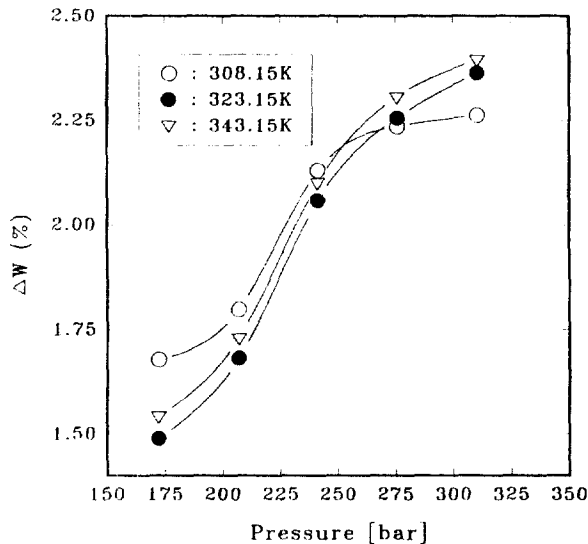


Fig. 5. Variations of weight of different samples with pressure.

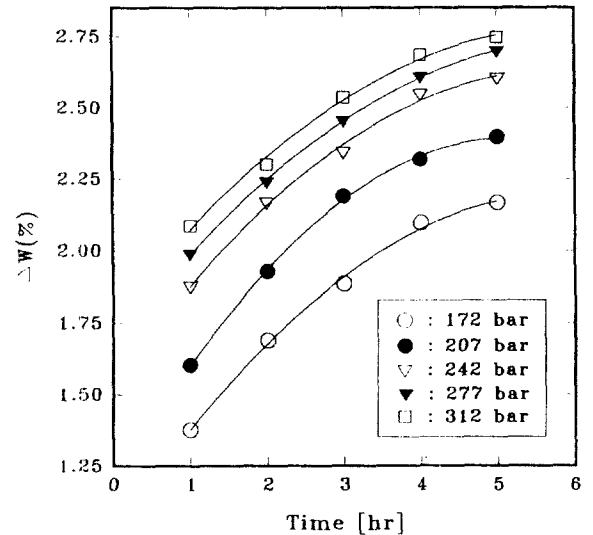


Fig. 7. Variations of weight of same samples with extraction time at 308.15 K.

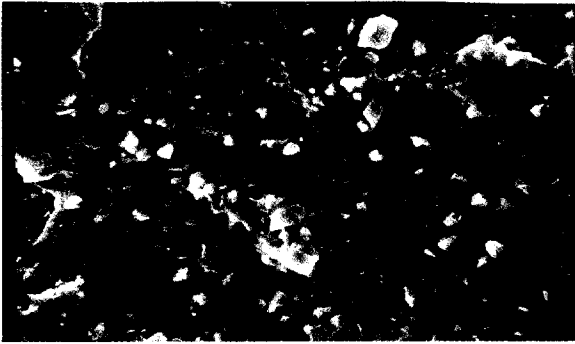
고압인 312 bar 부근에서는 308.15 K보다 323.15 K, 343.15 K에서 더 많은 부피 증가를 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 4는 이산화탄소의 밀도를 온도-압력에 관하여 Peng-Robinson 상태식을 이용하여 이론적으로 계산한 결과이다. 각각의 온도에서 압력이 증가할수록 밀도는 증가하며 같은 압력하에서는 308.15 K에서 다른 두 온도(323.15 K, 343.15 K)보다 밀도가 더 크다는 것을 알 수 있다. 앞에 언급한 두 결과로부터 온도는 이산화탄소의 임계온도 부근인 308.15 K가 고분자의 팽윤 측면에서 가장 유리하며, 용해도와 관련이 있는 밀도 역시 308.15 K에서 다른 두 온도(323.15 K, 343.15 K)보다 더 높은 것을 알 수 있다.

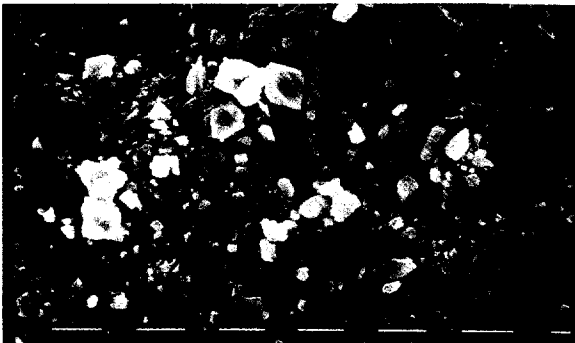
Fig. 5는 본 실험에서의 온도와 압력 변화에 대한 추출량의 변화를 나타낸 결과이다. 실험은 각각의 온도에서 압력을 172 bar에서부터 35 bar씩 증가시키면서 동일 실험 조건하에서 3회 실험한 후 평균값을 취하여 추출량의 변화를 측정하였고 SEM 관측을 위하여 각각의 온도와 압력에 따라 새로운 시편을 이용하여 실험하였다. 세번의 실험에서 같은 압력하에서 온도가 308.15 K일 때 323.15 K, 343.15 K

보다 탄산칼슘의 추출량이 많은 결과를 얻을 수 있었다. 이것은 앞에 언급한 Fig. 3과 4의 결과에서 정성적으로 예측할 수 있는 결과와 일치함을 확인할 수 있다. 즉 온도는 308.15 K에서 silicone rubber의 부피 증가가 다른 두 온도보다 더 잘 일어나며, 이산화탄소의 밀도 역시 308.15 K에서 가장 높으므로 탄산칼슘의 추출량은 308.15 K에서 가장 많음을 예측할 수 있는데 본 실험결과와 잘 일치한다. 그리고 각 온도에서 압력에 대한 추출량의 의존성을 보면 308.15 K의 온도에서는 압력 범위 172-277 bar까지는 추출량의 증가율이 크지만 277 bar 이상에서는 추출량의 증가가 미소함을 알 수 있다. 그러나 277 bar 이상의 고압 영역에서는 동일 압력일 때 323.15 K, 343.15 K의 온도에서 탄산칼슘의 추출량이 308.15 K의 경우보다 더 많은 결과를 얻었다. 이것은 압력이 매우 높으면 초임계유체가 시편 내부로 확산하는데 오히려 방해받는 것으로 생각된다. 323.15 K, 343.15 K의 온도에서는 압력 증가에 대한 추출량의 증가가 308.15 K보다는 적지만 그 증가율은 일정하게 나타났다. 그리고 추출량에 대한 온도의 영향은 323.15 K와 343.15 K는 그 경향이 유사하므로 이산화탄

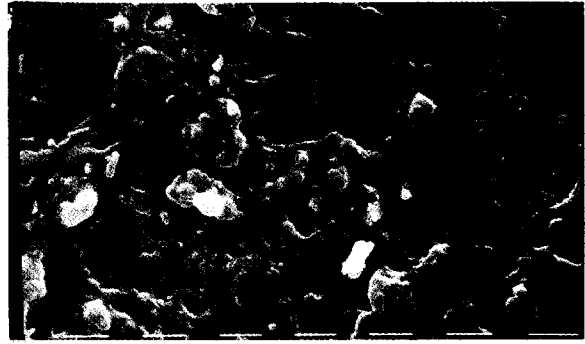
(a) Surface area



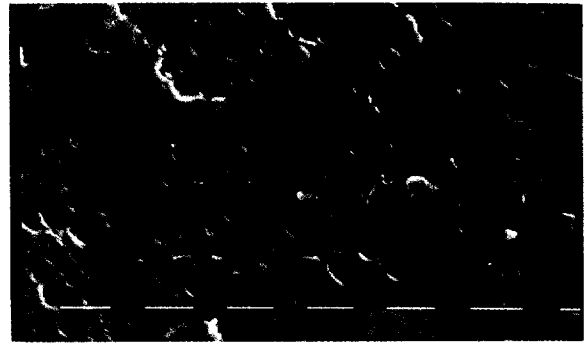
(b) Cross-sectional area

Magnification $\times 1000$ — :10 μm Fig. 8. SEM micrographs of silicone rubber- CaCO_3 composite sheet.

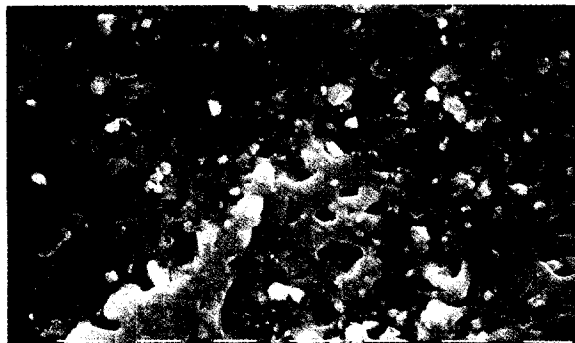
(a) : 172bar



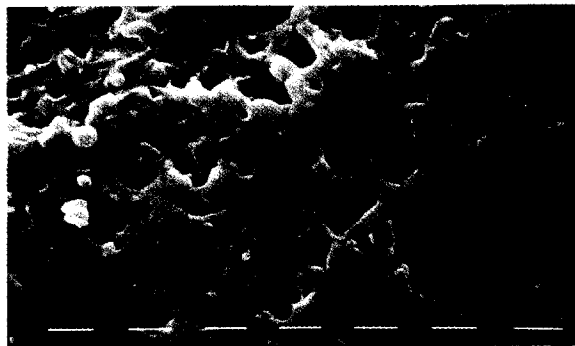
(b) : 312bar

Magnification $\times 1000$ — :10 μm Fig. 10. SEM micrographs of sample after extraction of CaCO_3 with SC-CO_2 at 323.15 K.

(a) : 172bar



(b) : 312bar

Magnification $\times 1000$ — :10 μm Fig. 9. SEM micrographs of sample after extraction of CaCO_3 with SC-CO_2 at 308.15 K.

소의 임계온도에서 벗어난 범위에서는 온도에 대한 추출량의 의존성이 작다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 동일한 시편을 가지고 각 온도에 대하여 압력 증가에 따른 추출량의 변화를 연속적으로 실험한 결과 값이다. 시편을 교체하면서 실험한 결과와 비교해 보면 유사한 경향을 보이거나 시료의 교체 없이 동일한 시편을 사용하여 실험한 결과이므로 시편이 바뀌는데 따른 시험 결과값의 편차가 더 적어 앞 실험보다 좀더 정확한 경향성을 가진다고 볼 수 있다.

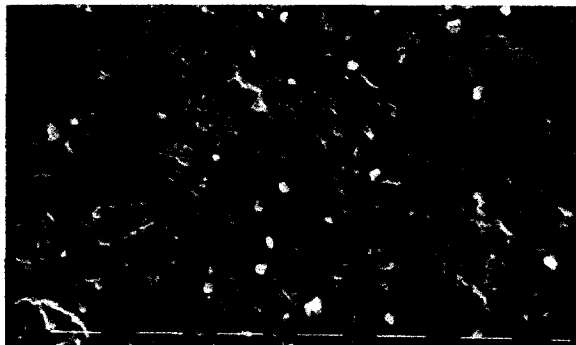
4.2. 추출 시간에 따른 영향

시간에 따른 탄산칼슘 추출량을 측정하였다. Fig. 7은 온도 308.15 K에서 각 압력에서 시간 증가에 대한 추출량의 변화를 도식한 것으로 1시간 간격으로 동일한 시료를 이용하여 연속적으로 추출 실험을 한 결과이다. 압력 범위 172 bar에서 312 bar까지 실험한 결과로 압력이 증가함에 따라 추출량이 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 실험결과를 보면 압력이 증가할수록 탄산칼슘의 추출량이 증가하나 그 증가율은 점차 감소함을 알 수 있다. 즉 탄산칼슘 추출량의 압력에 대한 의존성은 고압 범위로 갈수록 감소하는 것이다. 172 bar의 경우 시간이 증가할수록 추출량이 증가하다가 4시간 이후부터 증가량이 미소하였다. 또한 압력이 312 bar의 경우는 시간 경과에 따른 추출량의 증가가 매우 미소함을 알 수 있었다. 그러므로 시간에 대한 탄산칼슘 추출량의 의존성은 압력이 증가할수록 그 의존성이 적음을 실험을 통하여 확인할 수 있었다.

4.3. SEM 분석 결과

탄산칼슘의 추출에 따른 silicone rubber의 기공 형상 및 기공 분포

(a) : 172bar



(b) : 312bar

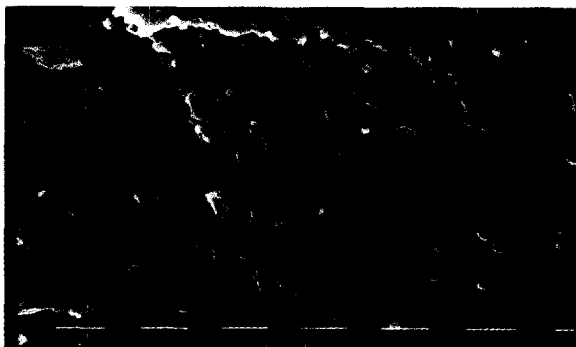
Magnification $\times 1000$ — : 10 μm

Fig. 11. SEM micrographs of sample after extraction of CaCO_3 with SC-CO_2 at 343.15 K.

를 SEM을 이용하여 관측하였다. Silicone rubber의 조직내의 탄산칼슘이 용해되어 추출된 자리가 기공으로 생성되는데 기공의 형상은 타원의 형태로 관찰되었다. 이것은 탄산칼슘의 입자 형태가 완전한 구형이 아닌 3방 결정계 또는 4방 결정계로 존재하기 때문이라고 볼 수 있다. 기공은 각 시편마다 대부분 균일하게 분포하고 있다. 이것은 액체 용매로 추출했을 때 표면 부근부터 기공이 생기는 것과 비교하여 초임계유체로 추출하였을 때 높은 확산성으로 인해 기공이 시편 전체에 걸쳐 균일하게 분포된 것이다.

Fig. 8은 실험전의 시편에 대한 SEM 사진으로 기공이 거의 없음을 알 수 있고 사진의 하얀 결정은 탄산칼슘으로 시편에 거의 균일하게 분포하고 있음을 볼 수 있다. Fig. 9는 308.15 K에서 압력 증가에 대한 silicone rubber의 단면의 기공 형상과 분포를 보여주는 SEM 사진이다. 실험전의 시편보다 기공이 많이 형성되었고 압력이 증가함에 따라 기공이 증가함을 알 수 있다. 기공의 크기는 323.15 K, 343.15 K의 경우보다 약간 더 큰 것을 알 수 있는데 이것은 용매인 초임계 이산화탄소에 용해되는 탄산칼슘의 용해도가 308.15 K에서가 가장 높으므로 탄산칼슘이 더 많이 추출된 결과로 사료된다.

Fig. 10은 323.15 K의 경우이고 Fig. 11은 343.15 K의 경우이다. 두 경우 역시 압력 증가에 따라 기공이 증가함을 알 수 있다. SEM 관측 결과 같은 온도에서 압력 증가에 따라 탄산칼슘의 추출량이 증가하여 기공이 증가함을 알 수 있다.

5. 결 론

다량의 탄산칼슘이 균일하게 분포된 silicone rubber를 제조하여

초임계 이산화탄소를 용매로 하여 다공성 silicone rubber를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Silicone rubber-탄산칼슘의 초임계유체 추출 실험에서 온도는 조업 범위(308.15 K, 323.15 K, 343.15 K) 중 308.15 K에서 추출특성이 뛰어나고, SEM 분석시 silicone rubber의 기공을 많이 관찰할 수 있었다.

(2) 초임계 이산화탄소의 압력 의존성은 온도 308.15 K에서 172-277 bar까지 탄산칼슘의 추출량이 증가하고, 277 bar 이상에서는 추출량의 변화가 미소하였으므로 조업 범위는 277 bar까지 추천할 수 있으며 온도가 323.15 K, 343.15 K의 경우는 308.15 K 경우보다 동일 압력에서 추출량이 적었으며 압력 의존성은 유사한 경향을 보였다.

(3) 탄산칼슘 추출량의 추출 시간에 대한 의존성은 압력 범위 172-242 bar까지는 시간 증가에 따라 추출량이 증가하였으며 277 bar, 312 bar의 경우는 증가 경향이 미소하였다.

이상의 결론으로부터 초임계 이산화탄소의 밀도 조절에 의해 silicone rubber의 기공 분포를 조절할 수 있었으며, 향후 다공성 silicone rubber의 기공을 통한 물질전달 특성실험을 계속 수행하여 고분자 membrane으로 이용할 수 있는지에 대한 가능성을 제시해야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

- McHugh, M. A. and Krukonis, V. J.: "Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice", Butterworth-Heinemann(1986).
- Bright, F. V.: "Supercritical Fluid Technology", American Chemical Society, Washington(1992).
- Kwiakowski, J., Lisicki, Z. and Majewski, W.: *J. Phys. Chem.*, **88**, 865(1984).
- McHugh, M. A. and Krukonis, V. J.: "Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice", 2nd ed., Butterworth-Heinemann (1994).
- Hannay, J. P. and McDonald, I. R.: *Proc. R. Soc. London*, **A29**, 324(1879).
- Vasilakos, N. P. and Smith, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Dev.*, **24**, 12(1985).
- Kurnik, R. T., Holla, S. J. and Reid, R. C.: *J. Chem. Eng. Data*, **26**, 47(1981).
- Chimowitz, E. H. and Pennisi, K. J.: *AIChE J.*, **32**(10), 1665 (1986).
- Kramer, A. and Thodos, G.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1506 (1988).
- Krukonis, V. J. and Kurnik, R. T.: *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 247(1985).
- Errede, L. A.: "Molecular Interpretations of Sorption in Polymers", Springer-Verlag(1991).
- Donald, J. B. and Martin, B.: *J. Polym. Sci.*, **56**, 163(1962).
- Joe, S. H., Max, C. B. and James, K. H.: *J. Polym. Sci.*, **57**, 25(1962).
- Chiou, J. S., Barlow, J. W. and Paul, D. R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3911(1985).
- Shim, J. J. and Johnston, K. P.: *AIChE J.*, **35**, 1097(1989).