

초임계 이산화탄소를 이용한 다공성 고분자 Monolith 제조

강세란 · 주창식[†]

부경대학교 응용화학공학부
608-739 부산시 남구 용당동 산100
(2004년 9월 15일 접수, 2004년 11월 17일 채택)

Preparation of Porous Polymer Monoliths in Supercritical Carbon Dioxide

Se Ran Kang and Chang Sik Ju[†]

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea
(Received 15 September 2004; accepted 17 November 2004)

요 약

초임계 이산화탄소를 이용하여 다공성 고분자 모노리스를 제조하는 실험적 연구를 행하여, 단량체의 종류와 중합반응 조건들이 생성되는 고분자 모노리스의 물성에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다. 중합반응은 반응이 진행되는 동안 반응물의 상변화를 관찰할 수 있도록 사파이어 창을 부착한 고압 반응기 내에서 진행되었으며, 단량체의 농도가 매우 낮은 경우를 제외하고는 반응기 내부형태와 동일한 형상의 건조하고 다공성인 고분자 모노리스를 얻었을 수 있었다. 생성되는 고분자 모노리스의 비 표면적은 반응혼합물 중의 단량체 농도와 중합반응 압력에 따라 증가하였으며, 기계적 강도는 정도 보강제 MMA를 첨가하여 증대시킬 수 있었다.

Abstract – Experimental researches on the preparation of porous polymeric monoliths in supercritical carbon dioxide have been performed and the effects of monomer and polymerization parameters on the physical properties of the monolith prepared were examined. Polymerizations were carried out in the high pressure stainless steel reactor with sapphire window to show the phase change during the polymerization reaction, and continuous and dry porous monolithic polymer could be obtained. The specific surface area of monolithic polymer increased with monomer contents in reaction mixture and reaction pressure. The Rockwell hardness could be enhanced by the addition of co-monomer MMA in reaction mixtures.

Key words: Porous Polymeric Monolith, Supercritical, Carbon Dioxide

1. 서 론

초임계 유체란 고압임계점 이상의 압력과 온도에 존재하면서 기체상과 유사한 확산계수, 점도 등의 전달물성을 갖고 액체상과 비슷한 밀도를 가지는 기-액 양면성의 유체를 말한다[1-2]. 초임계 유체가 다수의 혼합물 중 특정 성분에 대하여 선택적인 분리능력을 나타내는 등의 특이한 열역학적 거동을 갖는다는 사실은 오래전부터 알려져 있었으나, 1970년대에 접어들면서 산업여건의 변화에 힘입어 초임계 유체 공정은 정밀화학, 식품, 의학 그리고 에너지 산업 등에서 실로 다양한 응용 가능성을 지닌 실질적인 대체 공정으로 대두되기 시작하였다.

초임계 유체 기술은 높은 용해력, 저 점도와 고 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.

1990년에 접어들면서 여러 연구팀이 고분자 합성과 가공 분야에서도 초임계 유체를 이용한 우수한 연구 결과들을 보고하기 시작하였다[3-7]. 이 분야의 연구는 초임계 이산화탄소에 대한 고분자의 용해도에 관한 연구, 고분자 합성 및 성장 기구에 관한 연구, 고분자 비드(bead) 또는 미세 입자의 제조에 관한 연구 그리고 다공성 고분자의 제조에 관한 연구 등이 주류를 이루고 있다.

Rindfleisch 등[8]은 초임계 이산화탄소에 대한 고분자들의 용해도를 조사한 연구에서 비극성 고분자들의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도는 고분자를 불소화하거나(fluorinating) 고분자의 주사슬(backbone)에 극성 그룹을 첨가하면 증가시킬 수 있다고 보고한 바 있다.

O'Neill 등[9-10]은 초임계 상에서 siloxane 계열 단량체들의 분산 중합을 조사하여 입자 성장 기구와 입자 형성 기구에 관한 연구 결과를 발표한 바 있고, Galia 등[11]은 비닐 계열 단량체들의 분산 중합에 대해서 보고한 바 있다.

Cooper 등[12]은 초임계 이산화탄소를 이용하여 고도의 가교결합을 갖는 고분자 미세입자를 제조하는 실험을 행하여, 반응 혼합물에 안정제를 첨가하면 훨씬 더 미세한 입자가 제조되고 그 크기와 입도

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: csju@pknu.ac.kr

분포는 안정제의 농도에 크게 영향을 받는다는 것을 보고하였다.

Lele와 Shine 등[13]은 초임계 고분자 용액을 모세관을 통하여 급팽창시키는 방법(RESS)으로 고분자 미세 입자를 제조하는 연구를 행한 바 있다.

Cooper와 Holmes[14]는 초임계 유체에 잘 용해되는 몇 가지 단량체를 사용하여 초임계 상에서 다공성 고분자를 제조하는 실험을 행하여, 반응 혼합물 중의 단량체 농도가 증가할수록 생성되는 다공성 고분자의 조직이 치밀해지고 세공의 크기가 작아져 비 표면적이 증가한다는 연구 결과를 보고하였다.

초임계 유체를 이용하여 다공성의 고분자 monolith를 제조하기 위해서는, 단량체는 초임계 이산화탄소에 대한 용해도가 크고 생성되는 고분자는 용해도가 적은 물질을 선택한다. 선택된 단량체를 개시제와 함께 고압 반응기에 넣고 초임계 상태에서 고분자 합성 반응을 진행시키면 초임계 용액에 대한 용해도가 적은 고분자 물질이 생성된다. 이 고분자 물질은 성장하면서 입자상으로 초임계 유체 내에 석출되면서 서로 응집하여 다공성의 고분자 monolith가 생성되는 것으로 알려져 있다[15-17].

본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 용매로 사용하여 크로마토그래피의 column 충전 물질[18-19], 기체 또는 유기 용매의 여과 매체 등으로 활용되어 공업적 가치가 높은 다공성 고분자 monolith를 제조하는 실험적 연구를 행하였다. 단량체의 종류와 조작변수들이 생성되는 고분자 monolith의 물성에 미치는 영향을 조사하고, 초임계 유체를 이용하여 다공성 고분자를 제조하는 공정에 관한 전반적인 조사를 하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치

본 연구에서는 단량체와 중합반응 개시제 및 초임계 이산화탄소를 사용하여 다공성 고분자 monolith를 제조하기 위하여 Fig. 1에 나타낸 바와 같은 초임계 중합반응 장치를 제작하였다.

초임계 중합반응 장치는 이산화탄소 실린더, 저온수조, 고압용 hand pump, 항온수조 및 반응기 그리고 온도와 압력 조절기 등의 부속 장비로 구성되었다. 각 장비들은 1/8" 고압용 stainless 관으로 연결되었으며, 필요한 곳에 밸브나 필터 및 안전핀을 설치하였다. 용량 66 ml의 반응기는 고압 반응을 수행할 수 있도록 stainless steel로 제작되었으며, 생성된 monolith를 원형 그대로 회수할 수 있도록 양쪽에 플러그를 설치하였다. 입구 반대쪽 플러그에는 반응이 진행되는 동안 내부의 변화를 관찰할 수 있도록 sapphire window를 부착하였다. 반응기 입구에는 quick connector와 밸브를 설치하여 반응기를 가압 상태에서 중합반응 장치로부터 손쉽게 분리, 장착할 수 있도록 하였다.

2-2. Monolith의 제조 및 분석

본 연구에서는 단량체로 TRM(trimethylol propane), EDMA(ethylene glycol dimethacrylate), DVB(divinyl benzene)를, 중합 개시제로는 AIBN(2,2'-azobis(isobutyronitrile))을, 중합 용매로는 초임계 이산화탄소를 사용하여 다공성 고분자 monolith를 제조하였다. 그리고 생성되는 monolith의 경도를 증대시키기 위해서 필요한 경우에는 공 단량체로 MAA(methacrylic acid 2-diethyl aminoethyl ester)를 사용하였다.

Sapphire window가 부착된 고압 반응기에 합성에 사용할 단량체, 개시제를 충전하고 중합반응 장치에 장착한다. 반응기와 중합반응

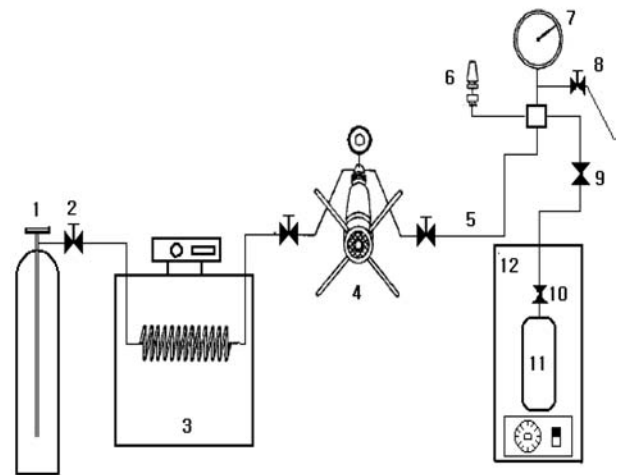


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

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

장치 내부의 산소를 제거하기 위해서 이산화탄소를 저속으로 15분 간 흘린 다음, 고압용 hand pump를 사용하여 반응기 내부의 압력을 임계압력 이상(100 bar)으로 가압한다. 반응기 주위의 밸브를 닫아 반응기 내부 압력을 유지한 상태에서 quick connector를 사용하여 반응기를 중합반응 장치로부터 분리한다. 분리된 반응기를 여러 번 흔들어 반응 혼합물이 균일하게 혼합되어 맑아지는 것을 sapphire window를 통하여 확인한다. 반응기를 다시 중합반응 장치에 장착하고, 고압용 hand pump와 항온 수조를 사용하여 반응기의 온도와 압력을 원하는 상태로 조절한다.

Sapphire window를 통하여 반응기 내부의 상변화를 관찰하면서 중합 반응을 진행시킨다. 20시간 이상 반응시킨 후 반응기를 40 °C로 냉각시키고, 반응기 내부와 중합반응 장치 내의 이산화탄소를 배출구를 통하여 서서히 배출시킨다. 이산화탄소가 완전히 배출되면 반응기 양쪽의 플러그를 풀어 생성된 고분자 monolith를 반응기에서 회수한다.

제조된 고분자 monolith는 전자 현미경(SEM)과 비 표면적 측정 장치(BET)를 사용하여 그 물리적 특성을 조사하였고, 기계적 경도는 Rockwell 경도계를 사용하여 측정하였다.

비 표면적 측정시에는 시편의 분쇄에 의한 표면적 증가를 방지하기 위해서, 생성된 고분자 monolith를 2 mm 이상의 크기로 분쇄한 후 BET를 사용하여 측정하였다. 본 연구에서 제조한 다공성의 고분자 monolith가 열에 매우 약한 것을 감안하여, 전처리 전에 시료의 기공 내 수분을 증발하기 쉬운 acetone으로 대체한 후 120 °C에서 24시간 동안 전 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 다공성 monolith의 형상

단량체의 종류와 농도, 합성반응 압력 및 온도, 합성반응 시간 등을 변화시키면서 초임계 상에서 다공성 고분자 monolith를 제조하는 실험을 행한 결과, 반응 혼합물 중의 단량체 농도가 10% 이하인 경우를 제외하고는 본 연구에서 채택한 모든 실험조건에서 반응기

의 내부 형태와 동일한 백색의 다공성 고분자 monolith를 얻을 수 있었다. 제조된 monolith의 외부 형상을 나타내고 있는 Fig. 2를 보면, 단량체의 농도가 큰 경우에는 반응기 내부 형태와 동일한 원주형의 monolith가 제조되나, 단량체의 농도가 작은 경우(>10%)에는 가운데 부분이 분리된 형상의 monolith가 제조되었다. 이러한 현상은 초임계 상에서 고분자들이 생성되는 과정을 검토해보면 해석이 가능하다. 중합반응이 진행됨에 따라 초임계 이산화탄소에 용해도가 적은 고분자들은 성장하면서 석출되어 1차 입자를 형성하고, 이들이 계속 성장하면서 서로 결합하여 monolith를 형성하게 된다. 이 과정에서 단량체의 농도가 지나치게 낮으면 생성되는 고분자들이 반응기 전체 공간을 채우지 못하여 가운데 부분이 분리된 형상을 갖게 되는 것으로 해석할 수 있다.

비슷한 연구를 행한 다른 선행 연구자들의 경우[14]에는 중합반응 개시 전에 반응혼합물을 교반하기 위해서 반응기 내부에 자석 교반봉을 넣었기 때문에 제조된 고분자 monolith는 교반봉으로 인하여 완전한 형상을 가질 수 없었다. 본 연구에서는 자석 교반기 사용에 따른 이러한 문제점을 해결하기 위해서 반응기 입구에 설치한 quick connector를 이용하여 반응기를 초임계 상태에서 합성반응 장치로부터 분리하여 반응 혼합물을 혼합한 후 재장착하는 방법을 채택함으로써 완전한 형태의 다공성 고분자 monolith를 얻을 수 있었다.

3-2. 내부 세공 구조

제조된 다공성 고분자 monolith의 내부 구조와 세공 상태를 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다.

단량체로 TRM을 사용한 경우 반응 혼합물 중의 단량체의 농도

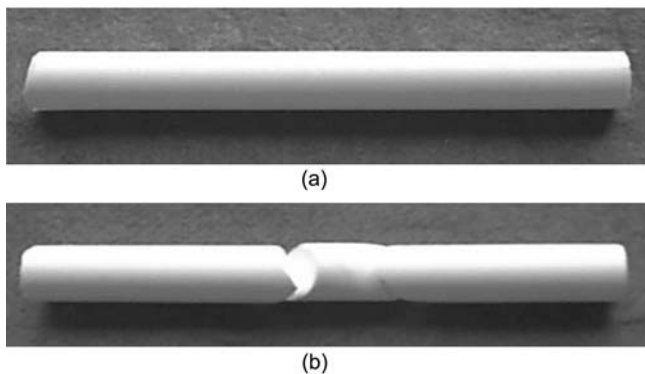


Fig. 2. Representative photos of porous polymeric monolith produced at different monomer contents. (a) 50 vol% (b) 5 vol%.

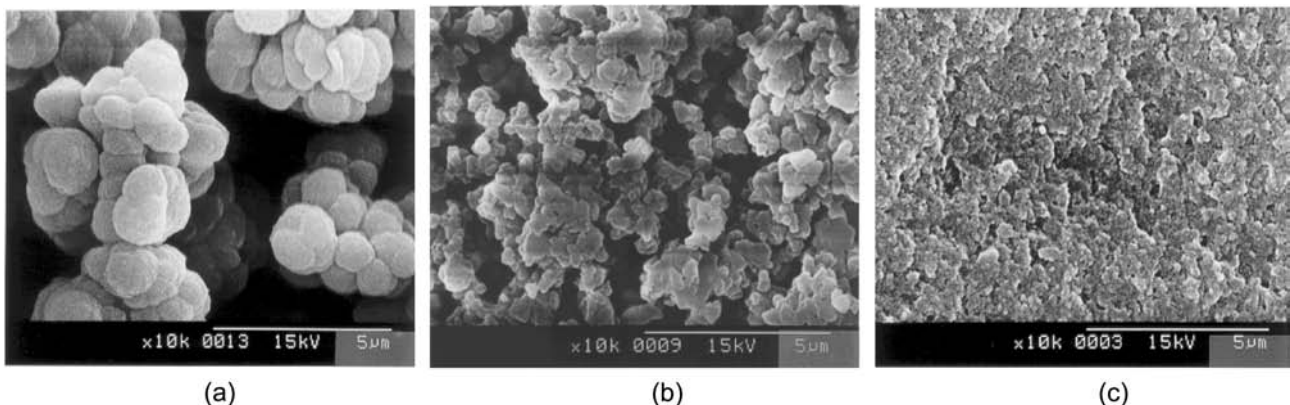


Fig. 3. SEM images showing the internal structure of porous polymer monoliths produced from TRM in supercritical CO₂ at different monomer concentrations (50 °C, 310 bar). (a) 30 vol% (b) 50 vol% (c) 70 vol%.

가 내부 형상에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 3을 보면, 생성된 monolith는 수많은 1차 입자의 결합으로 이루어진 다공성 구조로 되어 있는 것을 알 수 있다. 단량체의 농도가 30 vol%로 상대적으로 낮은 Fig. 3(a)의 경우에는 비교적 큰 1차 입자들로 구성된 개환의 세공구조를 가지며, 단량체 농도가 70 vol%로 높은 Fig. 3(c)의 경우에는 아주 작은 1차 입자들의 결합으로 이루어져 있는 치밀한 구조를 갖는 것으로 나타났다. 따라서 반응 혼합물 중의 단량체 농도가 증가하면 생성되는 고분자 monolith를 구성하는 1차 입자와 세공의 크기는 감소하고 조직이 치밀해지는 것을 알 수 있었다.

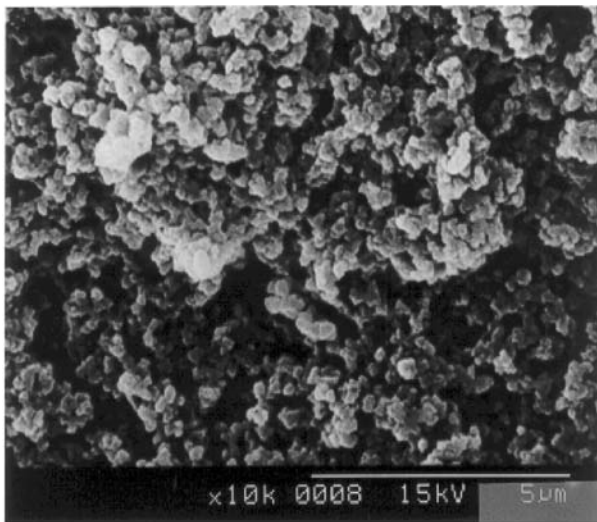
사용된 단량체 종류가 생성되는 monolith의 내부 형상에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 4를 보면, EDMA나 DVB를 단량체로 사용한 경우에는 같은 조건에서 TRM을 단량체로 사용한 경우(Fig. 3(b))보다 monolith를 구성하고 있는 1차 입자의 크기가 작고 조직이 치밀한 것으로 나타났다.

이러한 현상들은 monolith의 합성에 사용된 단량체와 생성되는 고분자 입자의 용해도로 설명할 수 있다. 본 연구에 사용한 TRM, EDMA 및 DVB 단량체는 초임계 이산화탄소에 대한 용해도가 크기 때문에 중합 반응 전에는 반응 혼합물이 균일한 상을 갖지만, 중합반응이 진행되어 고분자가 생성되면 초임계 이산화탄소에 대한 용해도는 급격하게 감소하게 된다. 따라서 입자상의 고분자들이 먼저 석출하고 이들이 성장하면서 서로 결합하여 monolith를 형성하게 된다.

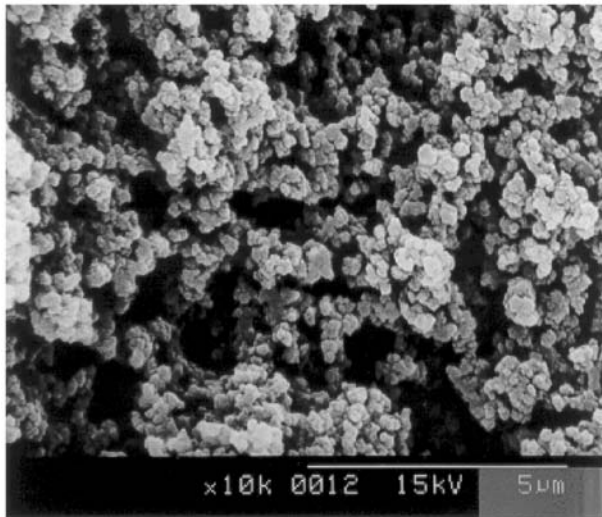
중합 반응을 통해서 성장하는 고분자의 단량체에 대한 용해도는 초임계 이산화탄소에 대한 용해도에 비하여 상대적으로 크므로, 반응 혼합물 중의 단량체 농도가 높을 경우에는 성장하는 고분자의 상 분리가 단량체의 농도가 낮은 경우에 비하여 상대적으로 늦게 일어나게 된다. 그리고 상 분리가 일어날 때 생성된 작고 많은 불연속적인 1차 입자들이 서로 결합하여 치밀한 조직의 monolith를 생성시키는 것으로 해석된다.

반응 혼합물 중의 단량체 농도가 낮을 경우에는 성장하는 고분자 입자의 상 분리가 상대적으로 낮은 전화율에서 일어나게 되고, 이로 인하여 미세한 1차 입자들이 석출된다. 1차 입자들이 석출된 후에도 단량체에 의해 팽윤된 1차 입자는 중합반응을 통한 성장을 지속하고, 초임계 이산화탄소 내부에서도 중합반응은 계속된다. 이로 인하여 고분자 입자들은 성장하고 입자들 사이의 세공은 채워져, 큰 1차 입자들이 응집된 구조의 monolith를 형성하게 된다.

이러한 결과들은 Cooper와 Holmes[14]의 연구 결과와도 잘 일치하는 것이다.



(a)



(b)

Fig. 4. SEM images showing the internal structure of porous polymer monoliths produced from different monomers in supercritical CO₂ (50 vol%, 50 °C, 310 bar). (a) EDMA (b) DVB.

3-3. 비 표면적

초임계 이산화탄소 상에서 생성되는 다공성 고분자 monolith의 비 표면적에 주로 영향을 미치는 인자는 반응 혼합물 중의 단량체 농도와 중합반응 압력인 것으로 나타났다.

단량체의 농도 변화가 생성되는 고분자 monolith의 비 표면적에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 5를 보면, 반응 혼합물 중의 단량체 농도가 일정치(TRM의 경우 40%, EDMA의 경우 30%) 이하 일 경우에는 비표면적이 매우 작고 단량체 농도의 영향을 거의 받지 않는 것을 알 수 있다. 그러나 그 이상의 농도 영역에서는 단량체의 농도가 증가할수록 생성되는 monolith의 비 표면적이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 단량체의 농도가 증가할수록 성장하는 고분자 입자의 상 분리가 지연되어, 작은 1차 입자와 미세한 기공을 형성하여 높은 비표면적을 가지게 되기 때문인 것으로 해석된다. EDMA가 TRM보다 비 표면적이 크고 농도의 영향을 받기 시작하는 농도가 낮은 것은 EDMA의 용해도가 TRM에 비해서 상대적으로 크기 때문이라 추정된다.

화학공학 제43권 제1호 2005년 2월

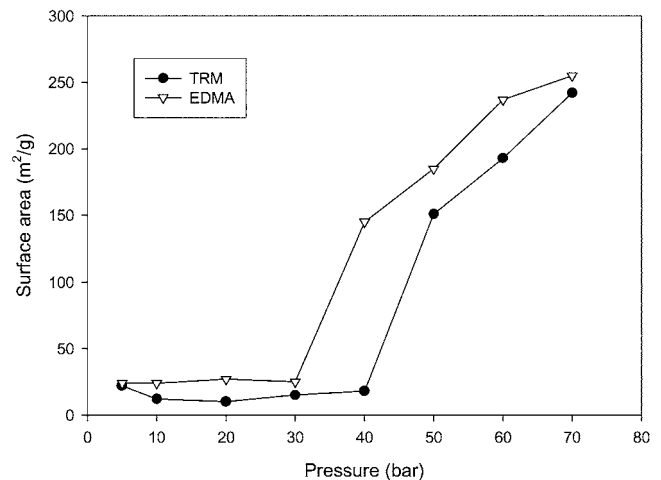


Fig. 5. The effect of monomer concentration on the specific surface area of porous polymeric monolith prepared from TRM (50 °C, 310 bar).

Fig. 6은 중합반응의 압력 변화가 생성되는 다공성 고분자 monolith의 비 표면적에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Fig. 6을 보면, 중합반응 압력이 증가할수록 생성되는 고분자 monolith의 비 표면적이 증가하는 것을 알 수가 있다. 이러한 결과는 초임계 상에서 압력이 증가하면 초임계 유체에 대한 고분자 입자의 용해도가 증가하고, 이에 따라 고분자 입자의 상 분리가 지연되어 작은 1차 입자가 생성되고 이들이 미세한 기공을 형성하는데서 기인하는 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 5와 Fig. 6의 결과로부터 생성되는 고분자 입자의 반응 혼합물에 대한 용해도가 클수록 미세한 1차 입자로 구성된 치밀한 조직의 monolith가 생성된다는 것을 알 수 있었다.

3-4. Rockwell 경도

초임계 이산화탄소 상에서 생성되는 고분자 monolith의 Rockwell 경도에 미치는 단량체 농도 변화의 영향을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7을 보면, 단량체의 농도가 증가할수록 Rockwell 경도가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 단량체의 농도가 증가하면 생성되는 monolith가 미세한 1차 입자로 구성되어 조직이 치밀해지고 밀도가 증가하기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

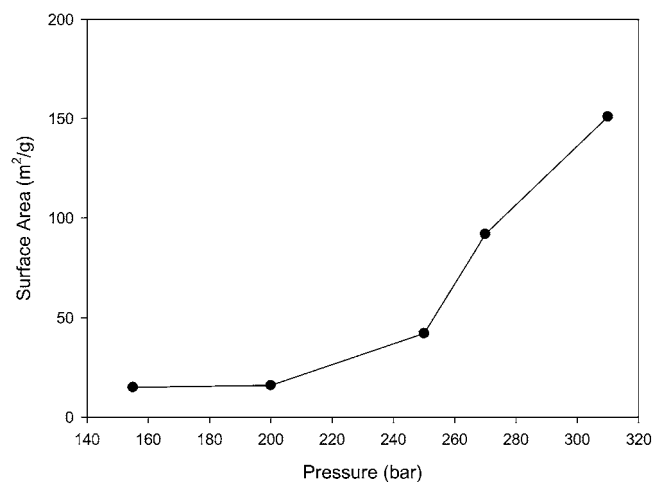


Fig. 6. The effect of reaction pressure on the specific surface area of porous polymeric monolith prepared from TRM (50 °C, 310 bar).

중합반응 압력이 생성되는 고분자 monolith의 Rockwell 정도에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 8을 보면, 200 bar 이하의 저압에서는 중합반응 압력이 증가하면 Rockwell 정도가 다소 증가하는 경향을 나타내기는 하지만 그 이상의 압력 범위에서는 압력의 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다. 이는 중합반응 압력이 생성되는 고분자의 용해도에 영향을 미치는 것은 하지만, 그 효과가 단량체 농도보다 작기 때문인 것으로 추정된다.

중합반응 시간이 생성되는 다공성 고분자 monolith의 Rockwell 정도에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 9를 보면, 중합반응 시간이 증가할수록 정도가 증가하는 것을 알 수 있다.

생성되는 다공성 고분자 monolith의 공학적 응용성을 증대시킬 목적으로, monolith의 Rockwell 정도를 높일 수 있는 방법에 대한 실험적 연구를 행하였다. Fig. 7-9까지의 결과에서 얻어진 최고 정도를 얻을 수 있는 조건을 적용하고, 정도 보강제로 공 단량체 MAA를 첨가하여 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 비를 변화시켜 제조한 공중합체 monolith의 Rockwell 정도 변화를 Fig. 10

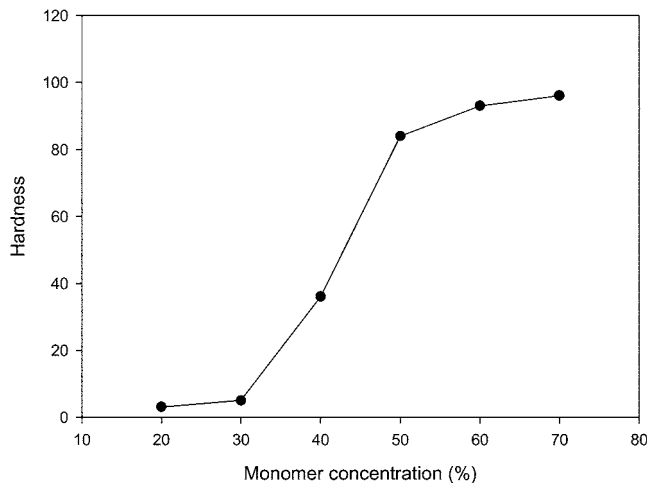


Fig. 7. The effect of monomer concentration on the Rockwell hardness of porous polymeric monolith prepared from TRM (50 °C, 310 bar).

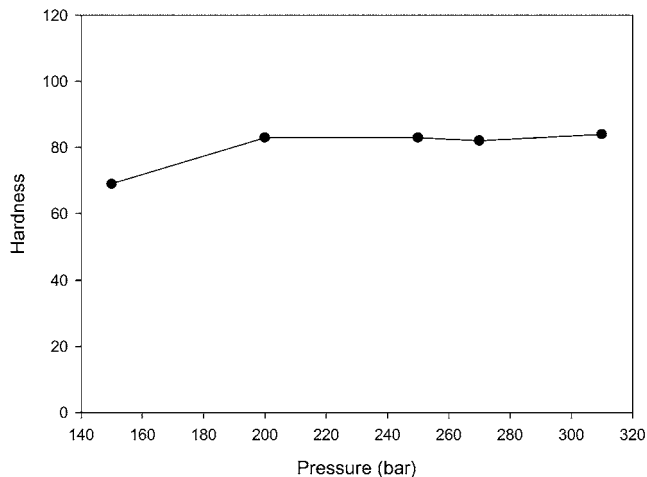


Fig. 8. The effect of reaction pressure on the Rockwell hardness of porous polymeric monolith prepared from TRM (50 °C, 310 bar).

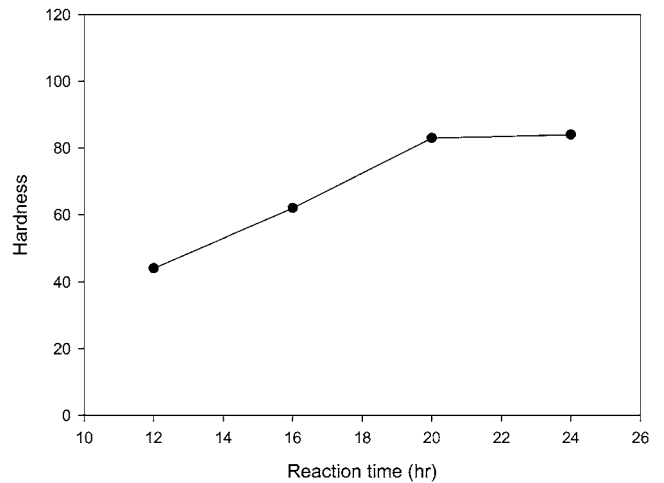


Fig. 9. The effect of reaction time on the Rockwell hardness of porous polymeric monolith prepared from TRM (50 °C, 310 bar).

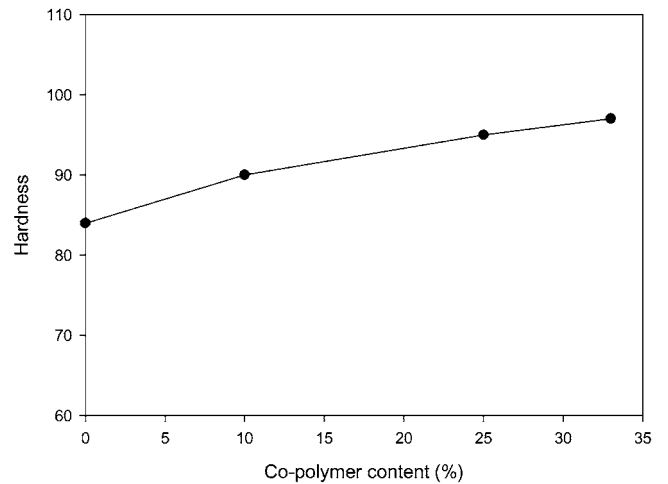


Fig. 10. The effect of co-polymer content in the reaction mixture on the Rockwell hardness of porous polymeric monolith prepared from TRM (50 °C, 310 bar).

에 비교하여 나타내었다.

Fig. 10을 보면, 생성되는 고분자 monolith의 Rockwell 정도는 첨가되는 공 단량체 MAA의 농도가 33 vol%가 될 때까지 증가하는 것을 알 수 있었다.

3-5. 용매 흡수력

생성되는 고분자 monolith의 용매 흡수력에 미치는 단량체 농도의 영향을 나타내고 있는 Fig. 11을 보면, 단량체의 농도가 증가할수록 용매 흡수력이 현격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이 결과도 단량체 농도가 증가할수록 생성되는 고분자 monolith의 밀도가 증가하는 데서 기인하는 것으로 해석된다.

용매 흡수력에 미치는 다른 조작변수들의 영향은 거의 없는 것으로 나타났다.

4. 결 론

공업적으로 활용 가치가 높은 다공성 고분자 monolith를 제조하는 기술을 개발하기 위해서 초임계 이산화탄소 상에서 다공성 고분자 monolith를 제조하는 실험적 조사를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

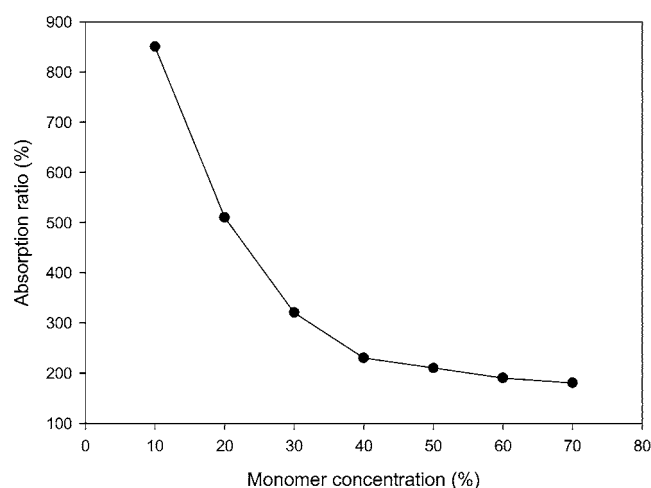


Fig. 11. The effect of monomer concentration on the solvent absorption ratio of porous polymeric monolith prepared from TRM (50 °C, 310 bar).

(1) 반응 혼합물 중의 단량체 농도가 매우 낮은 경우(10% 이하)를 제외하면 본 연구에서 채택한 모든 조작 조건에서 단량체의 종류에 관계없이 반응기 내부 형태와 동일한 백색의 연속상 다공성 고분자 monolith를 제조할 수 있었다.

(2) 반응 혼합물 중의 단량체 농도와 중합반응 압력이 증가하면 생성되는 고분자 monolith는 작은 1차 입자로 구성되고 조직이 치밀해지는 것으로 나타났다.

(3) 생성되는 다공성 고분자 monolith의 비 표면적은 반응 혼합물 중의 단량체 농도와 중합반응 압력이 증가할수록 증가하는 것으로 나타났다.

(4) 생성되는 고분자 monolith의 Rockwell 경도는 반응 혼합물 중의 단량체 농도와 중합반응 시간이 증가할수록 증가하는 것으로 나타났다. 반응 혼합물에 경도 보강제 MAA를 첨가하여 제조하면 monolith의 Rockwell 경도를 증가시킬 수 있었다.

(5) monolith의 용매 흡수력은 단량체의 농도가 증가할수록 감소하고, 중합반응 시간이 증가할수록 증가하는 것으로 나타났으나, 중합반응 압력의 영향은 거의 없었다.

감 사

이 논문은 2003년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

- Kiran, E. and Sengers, J. M. H. L., "Supercritical Fluids: Fundamentals for Applications," Kluwer Academic Publishers, London (1994).
- McHugh, M. A. and Krukonis, V. J., "Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice," 2nd ed., Butterworth-Heinemann(1994).
- Lewandowski, K., Murer, P., Svec, F. and Fréchet, J. M. J., "Highly Selective Chiral Recognition on Polymer Supports, Preparation of a Combinatorial Library of Dihydropyrimidines and its Screening for Novel Chiral HPLC Ligands," *Chem. Commun.*, **18**, 2237-2238 (1998).

- Xu, M. C., Brahmachary, E., Janco, M., Ling, F. H., Svec, F. and Fréchet, J. M. J., "Preparation Liquid Chromatographic Separation of Enantiomers by Direct Copolymerizations of Monomers with Single or Twin Chiral Ligands," *J. Chromatogr. A*, **928**, 25-40(2001).
- Xie, S., Svec, F. and Fréchet, J. M. J., "Rigid Porous Polyacrylamide-Based Monolithic Columns Containing Butyl Methacrylate as a Separation Medium for the Rapid Hydrophobic Interaction Chromatography of Protein," *J. Chromatogr. A*, **775**, 65-72(1997).
- Wakayama, H. and Fukushima, Y., "Porous Platinum Fibers Synthesized using Supercritical Fluid," *Chem. Commun.*, 391-392(1999).
- Matsuyama, H., "Formation of Porous Flat Membrane by Phase Separation with Supercritical CO₂," *J. of Membr. Sci.*, **194**, 157-163(2001).
- Rindfleisch, F., DiNoia, T. P. and McHugh, M. A., "Solubility of Polymers and Copolymers in Supercritical CO₂," *J. Phys. Chem.*, **100**, 15581-15587(1996).
- O'Neill, M. L., Yates, M. Z., Johnson, K. P., Smith, C. D. and Wilkinson, S. P., "Dispersion Polymerization in Supercritical CO₂ with a Siloxane-Based Macromonomer: 1. The Particle Growth Regime," *Macromolecules*, **31**, 2838-2847(1998).
- O'Neill, M. L., Yates, M. Z., Johnson, K. P., Smith, C. D. and Wilkinson, S. P., "Dispersion Polymerization in Supercritical CO₂ with a Siloxane-Based Macromonomer: 2. The Particle Formation Regime," *Macromolecules*, **31**, 2848-2856(1998).
- Galia, A., Murtori, A. and Filardo, G., "Dispersion Copolymerization of Vinyl Monomers in Supercritical Carbon Dioxide," *Ind. Eng. Chem.*, **42**(3), 448-455(2003).
- Cooper, A. I., Hems, W. P. and Holmes, A. B., "Synthesis of Highly Cross-Linked Polymers in Supercritical Carbon Dioxide by Heterogeneous Polymerization," *Macromolecules*, **32**, 2156-2166(1999).
- Lele, A. K. and Shine, A. D., "Morphology of Polymers Precipitated from a Supercritical Solvent," *AIChE*, **38**(5), 742-752(1992).
- Cooper, A. I. and Holmes, A. B., "Synthesis of Molded Monolithic Porous Polymers using Supercritical Carbon Dioxide as the Porogenic Solvent," *Adv. Mater.*, **11**(15), 1270-1274(1999).
- Cooper, A. I., Wood, C. D. and Holmes, A. B., "Synthesis of Well-Defined Macroporous Polymer Monoliths by Sol-Gel Polymerization in Supercritical CO₂," *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 4741-4744(2000).
- Chatzidoukas, C., Pladis, P. and Kiparissides, C., "Mathematical Modeling of Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide," *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 743-751 (2003).
- Wood, C. D. and Cooper, A. I., "Synthesis of Macroporous Polymer Beads by Suspension Polymerization using Supercritical Carbon Dioxide as a Pressure-Adjustable Porogen," *Macromolecules*, **34**, 5-8(2001).
- Tennikov, M. B., Gazdina, N. V., Tennikova, T. B. and Svec, F., "Effect of Porous Structure of Macroporous Polymer Supports on Resolution in High-Performance Membrane Chromatography of Proteins," *J. Chromatogr. A*, **798**, 55-64(1998).
- Murer, P., Lewandowski, K., Svec, F. and Fréchet, J. M. J., "On-bead Combinatorial Approach to the Design of Chiral Stationary Phases for HPLC," *Anal. Chem.*, **71**, 1278-1284(1999).