

High Internal Phase 초임계유체 에멀전을 이용하는 에멀전 템플레이팅 기술(2)

이 준 영
리버풀대학교(UK)

1. 기술 개요

에멀전 템플레이팅 기술은 다공성 고분자[1] 및 무기계 소재[2]에 기공 구조를 설계할 수 있는 중요한 기술이다. 일반적으로 본 기술은 high interphase emulsion (HIPE) (>74.05 % v/v 내부 상)의 제조가 수반되어야 하며 외부상이 상분리 및 졸-겔 반응, 자유라디칼 중합과 같은 합성 반응이 진행하여 그 내부 구조를 고정시키는 기술이다. 즉, 에멀전 액적과 같은 내부상의 제거는 에멀전 상태의 구조 그대로 기공으로 형성시켜줄 수 있다.

일반적으로 템플레이트 된 oil-in-water (O/W) 에멀전은 separation media, catalyst supports, biological tissue scaffolds, 그리고 controlled release devices 과 같은 응용 분야를 위하여 다공성 친수성 고분자에 직접적인 합성 경로를 제공할 수 있다. 그러나, O/W 기술은 내부 오일상으로 사용되는 유기용매가 전체 반응 부피의 75 ~ 90 % 까지 차지할 수 있으므로 이에 크게 영향을 받는다. 더욱이, 반응 종료 후 템플레이트를 완전히 제거하기가 매우 어렵다.

한편 무기계 물질에서는 템플레이트 및 필요 없는 잔류 물질을 제거하기 위해 600 °C 이상에서 연소시켜 유기계 물질과 같은 저분자량의 물질을 완전히 제거하기도 한다[2]. 이러한 방법은 상대적으로 낮은 온도에서 열분해가 일어나는 유기고분자 또는 유/무기 혼성 소재에서는 유용하지가 못하다. 이러한 측면에서 템플레이트의 완전한 제거는 중요 문제이며 특히 잔류 유기용매의 영향을 받는 응용분야 (의용소재 등)에서는 상당히 고려되어야 할 사항이다. 이러한 관점에서 상기에 언급된 문제점들을 해결할 수 있는 방안으로 초임계 이산화탄소를 이용하는 scCO₂-in-water (C/W) 에멀전 템플레이팅 방법을 본 고에서 소개하고자 한다.

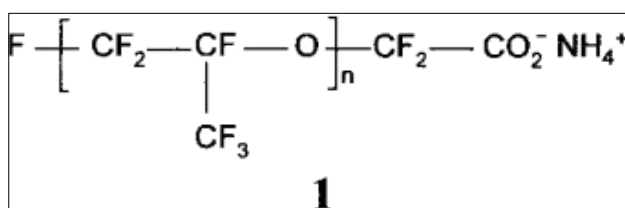
즉, 이 방법에 의하면 템플레이트 물질로서 이산화탄소를 사용할 경우 이산화탄소의압력을 단순히 낮추는 것에 의해 초임계 상태에서 기화시킬 수 있으므로 완전히 템플레이트 물질을 제거시킬 수 있다. 물과 이산화탄소는 모두 현재 자연에 가장 풍부하며 환경적으로 유해하지 않은 것으로 알려져 있다. 좀 더 구체적으로 초임계 이산화탄소 (supercritical carbon dioxide; scCO₂) 는 무독성, 비 휘발성,

그리고 풍부한 자원 때문에 최근 유용한 유기용매로의 역할에 관심을 주고 있다 [3]. 특히 초임계 이산화탄소는 고분자 합성과 같은 제조공정에 있어서 유기용매 대체소재로 가능성이 있음을 이미 확인되었다[4]. 이에 수많은 연구 그룹들은 다공성 고분자의 제조에 있어서 이산화탄소를 이용하고 있다. 예를 들어 마크로 셀 타입의 고분자 폼[5], 생분해성 복합 소재[6], 마크로 기공 폴리아크릴아미드[7], 그리고 플루오르계 마크로 셀 소재 등의 제조에 초임계 이산화탄소를 사용하고 있다.

2. 제조 공정

사용되어지는 단량체는 Poly (hexafluoropropyleneoxide - co - difluoromethyleneoxide) monoacid ($M_w = 554 \text{ g mol}^{-1}$, Aldrich)와 ammonia solution (BDH Chemicals), AM (99+ %, Aldrich), glutaraldehyde (50 % w/v solution in water, Aldrich), 그리고 MBAM (99 %, Aldrich)이다. 개시제로 potassium persulfate (99+ %, Aldrich)와 공 유화제로 PVA ($M_w = 9 \sim 10 \text{ kg mol}^{-1}$, 80 % hydrolyzed, Aldrich)를 사용한다. 고압반응은 상 거동을 관찰할 수 있도록 사파이어 윈도우를 장착하고 stainless steel reactor (10 cm^3)에서 수행한다.

본 합성 공정에서 단량체 수용액 (40 % w/v)과, 개시제 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2 % w/v 단량체 대비), 유화제 1, 그리고 공 유화제 PVA를 15분 동안 이산화탄소의 주입 전에 반응기에 채



워 넣으며 그 다음 액화된 이산화탄소와 함께 압력을 가해준다($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $100 \pm 5 \text{ bar}$). 또한 poly(tetrafluoroethylene), PTFE, stir bar 에 의해 교반을 진행시켜 준다. 그 결과 우유 빛 C/W 에멀전을 얻을 수 있으며 사파이어 윈도우를 통해 확인할 수 있다. sample 11 처럼 가교되는 PVA 를 위해서는 수상의 점도가 매우 높기 때문에 유화시키기 위해 모터에 의해 교반되는 impeller stirrer (500 ~ 1500 rpm) 가 사용되어야 한다. 교반은 30분 동안 계속되어진 후 반응 온도 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 와 반응 압력 $275 \pm 20 \text{ bar}$ 에서 24시간 유지시켜 준다. 그리고 반응기를 상온으로 냉각시킨 후 이산화탄소를 배출시켜 반응기로부터 에멀전 템플레이팅 고분자를 얻는다. 잔류하고 있는 물은 샘플로부터 24 시간 동안 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 진공하에 건조하게 된다. 이렇게 얻은 에멀전 템플레이팅 고분자 샘플은 밀리미터 크기로 자르고 기공 크기 및 부피, 분포, 고분자 표면적, 그리고 모폴로지를 분석한다.

3. 기술 내용

초임계유체를 이용하는 모든 기술은 포밍 메커니즘[5,6], 초임계유체의 겔화(졸-겔 화학)[7,8] 또는 이들의 결합[8]에 대해서 진행하고 있다. 그러나 이 기술은 대부분의 소재가 이산화탄소에 친한 프리커서로부터 유도되어지지 않으며 또한 포밍되어지지 않아 다공성 소재를 제조하는데 제한을 받게 된다. 그러므로 본 기술은 초임계유체 에멀전을 템플레이트 소재로 이용하는 새로운 다공성 소재 제조 기술이다. 즉, 이 기술은 어떠한 유독성 유기용제의 사용 없이 단지 물과 이산화탄소를 사용하여 잘 설계된 다공성 구조를 도입할 수 있다. 본 시스템에서는 water-in-CO₂ (W/C) 또는 C/W 에멀전의 안정성과 형성이 중요하나 O/W 시스템에서 사용하는 수많은 일반적인 유화제는 이산화탄소에서 용해도가 낮으며, W/C 또는 C/W 에멀전을 형성할 수 없다[10]. 반면에 플루오르알킬계 또는 플루오르에테르계 측쇄를 갖는 유화제는 용해도가 매우 높다. 미국 Texas Austin 대학의 Johnston 은 perfluoro(PFPE) 유화제(예, 1)는 W/C 그리고 C/W 마크로 에멀전을 형성할 수 있으며 이 에멀전은 열역학적으로 안정된 상태를 보여준다고 밝혔다[9]. 그 후 W/C 마크로 에멀전은 inorganic[11], organic 합성[12], catalysis[13], 그리고 water-soluble biomolecules[14] 분야에서 그 응용성을 평가하였다.

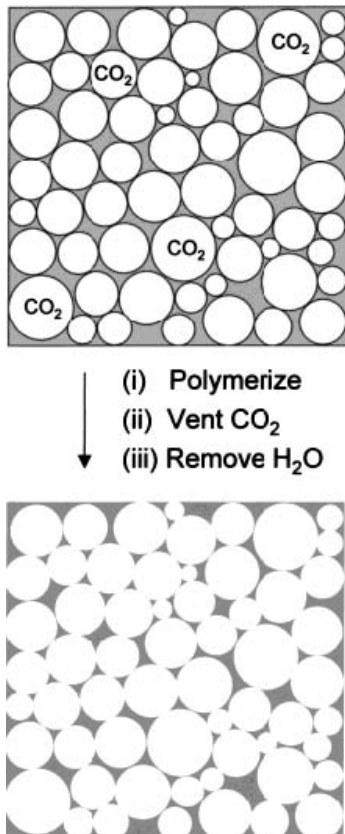


Figure 1. Preparation of a porous material via SCF emulsion templating; 외부 상은 수용액, 내부 상은 scCO₂.

C/W 에멀전의 템플레이팅을 위한 일반적인 제조 공정은 일반적인 Figure 1에 보여주었다.

본 시스템에서는 W/C 에멀전 보다는 오히려 C/W 에멀전의 형성에 유리한 저분자량의 PFPE 암모늄 카르복실 유화제($M_w = 567 \text{ g/mol}$)의 사용에 대하여 설명할 것이다. 우선 순수 물과 이산화탄소의 유화에 대해 확인해보면 (온도 = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, CO_2 압력 = $100 \pm 300 \text{ bar}$, CO_2 의 부피 = 70% , 유화제 농도(물 기준) = $1 \pm 10 \%$ w/v), 반응기 내부 전체를 채우는 우유 빛 C/W 에멀전이 형성되어진다. 그 에멀전은 교반이 멈춘 후에도 1 시간 이상 안정성을 유지할 수 있다. 이러한 결과는 자유라디칼 중합이 에멀전이 파괴되기 전에 일어날 수 있으므로 본 시스템은 에멀전 템플레이팅을 위해서 매우 적절하다고 말할 수 있다. 이때 아크릴아미드와 N,N-methylene bisacrylamide (MBAM) (AM/MBAM = 8:2 w/w)의 40 % w/v 수용액을 이용하면, 좀 더 안정한 에멀전 액적을 제조할 수 있다. 그러나 교반을 하지 않는다면 수분 내에 투명한 상층(CO_2)과 우유 빛의 하층(적은양의 유화된 CO_2 를 포함한 물)으로 분리가 되어진다. 이러한 안정성은 그 혼합물을 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열할 경우에도 빠르게 파괴되어진다. 개시제로 수용성 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2 % w/v (모노머 대비) 사용하면 수상의 겔화와 중합반응이 진행될 수 있다. 반응기 전체 부피의 50 % 보다 덜 채워진 고화되어진 겔은 이산화탄소의 적은 양이 유화되어졌으며 또한 템플레이트 된다. 이러한 샘플은 진공상태에서 건조되어지고 작은 조각으로 단면을 자른 후 scanning electron microscopy (SEM)에 의해서 모폴로지가 연구되었다. 전자현미경 사진에 의하면 템플레이트된 기공은 서로 분리되어져 있으며 또한 닫힌 기공형태를 보여주고 있다. 또한 mercury intrusion porosimetry 분석에 의하여 낮은 기공도 ($0.2 \pm 0.5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$)를 확인할 수 있다.

이의 결과로부터 명확하게 유기 단량체의 존재는 C/W 에멀전의 안정성에 중요한 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 이것은 단량체가 물과 이산화탄소의 계면에 흡착하여 유화안정성을 파괴시키는 역할을 수행하며 즉, 그것의 계면장력 구배를 감소시키고 이로 인해 에멀전 액적의 안정성을 파괴시킨다[9]. 그러나 이러한 안정성의 파괴는 중합 반응 이전에 수상에 poly(vinyl alcohol) (PVA) 을 10 % w/v (물 대비) 추가하여 방지할 수 있다. 그러한 방법에도 불구하고 반응온도를 증가시킴에 따라 C/W 에멀전의 열역학적 안정성은 감소되어지나 본 시스템에서 PVA의 존재는 템플레이팅이 발생할 수 있을 만큼 충분히 안정성을 유지하며 열린기공 형태의 소재를 제조할 수 있다(Figure 2). 반응기 내부에 딱 차서 제조되어진 소재는 비록 건조하는 동안 다소 고분자 수축현상이 발생될지라도 이산화탄소를 제거하는 동안에는 고분자 수축이 발생되지 않는다.

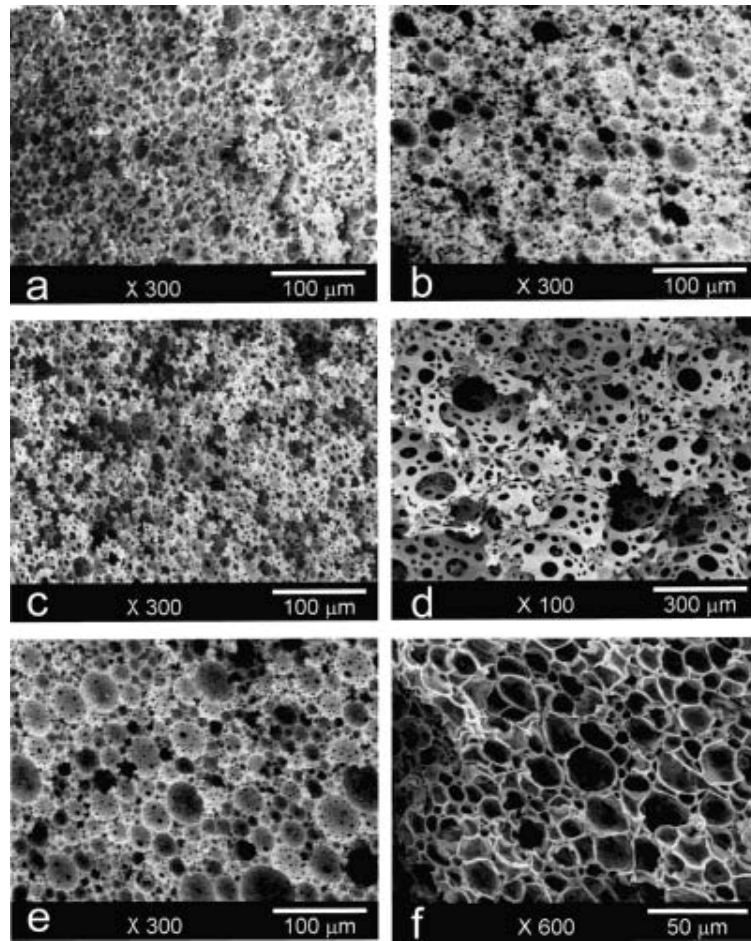


Figure 2. SEM images of templated porous polymers produced from C/W emulsion; a) Sample 3 ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 70:30$ v/v, 1 % w/v surfactant 1 based on H_2O). b) Sample 5 ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 70:30$ v/v, 5 % w/v surfactant 1). c) Sample 7 ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 75:25$ v/v, 1 % w/v surfactant 1). d) Sample 8 ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 80:20$ v/v, 1 % w/v surfactant 1). e) Sample 9 ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 80:20$ v/v, 2 % w/v surfactant 1). f) Sample 11 ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 75:25$ v/v, PVA cross-linked with glutaraldehyde, 2 % w/v surfactant 1, see Table 1).

이산화탄소의 70 %의 부피 분율을 가지고 제조된 열린 기공 고분자는 $1.8 \pm 2.6 \text{ cm}^{-3} \text{ g}^{-1}$ 의 기공 함량을 가지며 $1.5 \sim 5.4 \text{ }\mu\text{m}$ 의 평균 기공 직경을 갖는다(Table 1). mercury intrusion porosimetry에 의한 평균 기공 크기는 템플레이트 된 이산화탄소 액적들 사이에 기공의 벽면들로부터 관찰되어졌다(Figure 2). 또한 수상에 대한 유화제 1의 농도는 0.25 ~ 5 % w/v로 조절되었으며 이의 영향에 대하여 평가되어졌다. 즉, 이산화탄소와 수상의 비율을 제어하면서 유화제의 농도를 변량하면, intrusion volume과 기공의 직경은 크게 변화되어지나 그 모폴로지 변화에는 큰 영향을 미치지 않는다. 일반적으로 유화제의 농도를 높혔을 경우 열린 기공 형태로서 기공의 벽이 연결되어진 수가 많아지며 (Figure 2 a,b), AM를 2-hydroxyethyl acrylate로 대체하였을 경우 (sample 4) 좀 더 기공 함량 및 열린

기공의 수가 늘어난다. 그러므로 본 기술은 다공성, 열린기공 등의 형태로 친수성 고분자 및 하이드로겔 소재에 폭넓게 응용되어질 수 있다.

Table 1. Emulsion templating using C/W emulsions.

	volume fraction CO ₂ [%]	% 1 (w/v based on H ₂ O)	% 1 (w/v based on CO ₂)	V _{pore} [cm ³ g ⁻¹]	median pore diameter [μm]
1	70	0.25	0.11	2.0	3.8
2	70	0.5	0.21	2.6	3.8
3	70	1	0.43	2.1	5.4
4	70	1	0.43	1.8	1.5
5	70	5	2.14	2.0	1.8
6	70	5	2.14	2.4	3.1
7	75	1	0.33	1.2	2.3
8	80	1	0.25	5.9	55
9	80	2	0.50	3.9	3.9
10	80	3	0.75	3.8	4.0
11	75	2	0.66	2.4	7.7

또한 기공 함량을 증가시키는 방법으로 이산화탄소 상의 부피 분율은 70 % 에서 75 % (sample 7), 그리고 80 % 까지 증가시킬 수 있다(samples 8, 9 + 10).

심지어 고 농도의 조건하에서도 반응기 전체를 꽉 채우는 C/W 에멀전을 형성시킬 수 있다. 이러한 C/W HIPE 의 증합은 좀 더 열린형태의 다공성 구조를 갖는 구조체를 제조할 수 있다(전체 기공 함량 : 5.9 cm³ g⁻¹)(Table 1). Sample 8 은 다른 샘플보다는 좀 더 커다란 평균 기공 직경(55 μm)을 갖는다. 그 이유는 유화제 1의 농도가 내부 상인 이산화탄소의 부피 분율이 증가할 때 외부 상과 비교하여 상수로서 작용하였기 때문이다. 즉 유화제는 커다란 계면의 면적을 안정화시켜야 하며 평균 이산화탄소 액적의 크기도 상대적으로 커지기 때문이다. 또한 이산화탄소-물 상의 높은 비율에서 유화제의 농도가 2 또는 3 % w/v 까지 증가되었을 때 평균 기공의 셀과 크기는 작아진다(samples 9 + 10, Figure 2e). sample 1 ~ 6 와 다르게, samples 7 ~ 10 은 고도로 높은 high internal phase emulsion (>74.05 % v/v)으로 부터 얻어졌다. 것처럼, 내부 상의 부피는 close-packed 구형체의 한계를 초과하였다. 이것은 에멀전 액적을 polyhedra 로 변형시킬 수 있으며 또한 템플레이팅 소재

에 열린기공의 구조를 형성시킬 수 있음을 말해준다. 모든 샘플의 표면적은 질소 흡/탈착 방법 (Brunauer-Emmett-Teller, BET, method)에 의하여 측정되었으며 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하로 상대적으로 낮은 값을 보여주었다. 이것은 템플레이팅 구조 벽면 내부에 영구적인 기공이 포함되어 있지는 않음을 말해준다.

PVA 유화제의 추가에 의하여 증가되어진 에멀전 안정성의 물리적 근거는 아직 밝혀진 바 없다. 그러나 한가지 가능한 이유는 PVA는 계면 점도를 증가시켜주며, 단층의 벤딩 탄성으로 인하여 이산화탄소 액적들 사이에 얇은 수상의 필름에서 탄젠트 계면 흐름을 금지시키기 때문인 것으로 알려졌다[9,15]. 또한 이전 연구에 의하여 밝혀진 것처럼 아미드와 같은 유기 단량체 없이도 C/W 에멀전의 long-term 안정성을 부여할 수 있다. 향후 좀 더 효율적인 유화제와 공 유화제를 개발하기 위하여, 그리고 멀티조성의 에멀전의 안정화를 위하여 많은 연구가 이루어져야 한다.

C/W 에멀전 액적은 Figure 2 에서 보는 셀 크기의 분포와 같이 단분산성을 가지지는 않는다. 이것은 본 기술에 의해서 비록 Figure 3에서 보여주는 것처럼 잘 정의된 기공 크기 분포를 갖는 템플레이팅 고분자를 합성하는 것이 가능하다고 할지라도 아직 고도로 배열된 구조 (예, 광밴드 겹 소재)를 제조하기에는 적합하지 않음을 시사한다.

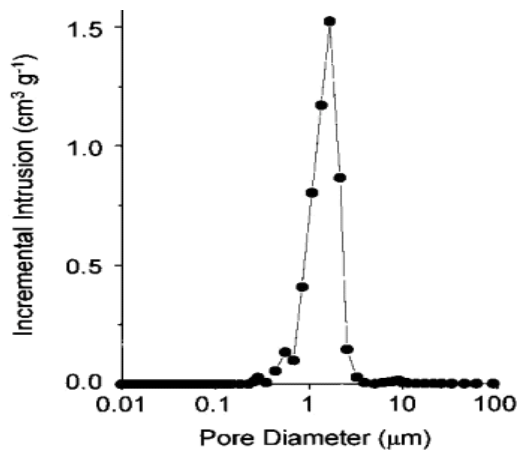


Figure 3. Mercury intrusion porosimetry data for sample 5. Median pore diameter $1 \sim 1.8 \mu\text{m}$, total intrusion volume = $2.0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

본 기술은 졸-겔 방법에 의한 매크로 기공/마이크로 기공 형태의 하이브리드 무기 소재의 합성에서도 매우 중요하며, 유기계 내부 상의 제거처럼 높은 온도의 제어에 의해 기공을 형성시킬 수 없는 친수성 유기계 고분자 또는 무기/유기계 하이브리드 소재들의 제조에 중요한 가능성을 제시하여 준다. 또한 본 방법은 포밍 공정에 의해 쉽게 제조될 수 없는 기공성 소재들을 포함하여 다공성 바이오고분자, 하이드로겔, 그리고 그들의 복합체의 합성에서 유독성 유기용매의 사용없이 제조할 수 있는 새로운 공정법이다. 예를 들어 외부 상에 PVA 와 glutaraldehyde 를 포함

하는 C/W HIPE 의 겔화에 의하여 템플레이트 된 가교 고분자인 PVA 소재를 제조할 수 있는 가능성을 주었다(sample 11, Figure 2f). 본 기술은 템플레이팅 물질로 초임계 이산화탄소의 에멀전 액적을 이용하여 잘 정의된 다공성 소재를 제조할 수 있는 새로운 방법이다. 다른 O/W 템플레이팅 기술과 비교하여 이 기술은 합성 및 정제 단계에서 어떠한 휘발성 유기 용매를 사용하지 않는 중요한 장점이 있다.

4. 참고문헌

- [1] N. R. Cameron, A. Barbetta, *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 2466.
- [2] V.N. Manoharan, A. Imhof, J. D. Thorne, D. J. Pine, *Adv. Mater.* 2001, 13, 447.
- [3] *Chemical Synthesis using Supercritical Fluids* (Eds: P. G. Jessop, W. LeitWILEY-VCH, Weinheim 1999.
- [4] a) A. I. Cooper, W. P. Hems, A. B. Holmes, *Macromolecules* 1999, 32, 2156. b) J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. DeSimone, *Chem. Rev.* 1999, 99, 543. c) A. I. Cooper, *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 207. g) A. I. Cooper, *Adv. Mater.* 2001, 13, 1111.
- [5] a) S. K. Goel, E. J. Beckman, *Polym. Eng. Sci.* 1994, 34, 1137. b) K. A. Arora, A. J. LessT. J. McCarthy, *Polym. Eng. Sci.* 1998, 38, 2055.
- [6] S. M. Howdle, M. S. Watson, M. J. Whitaker, V. K. Popov, M. C. Davies, F. S. Mandel, J. D. Wang, K. M. Shakesheff, *Chem. Commun.* 2001, 109.
- [7] a) A. I. Cooper, A. B. Holmes, *Adv. Mater.* 1999, 11, 1270. b) C. D. Wood, A. I. Cooper, *Macromolecules* 2001, 34,5.
- [8] C. Shi, Z. Huang, S. Kilic, J. Xu, R. M. Enick, E. J. Beckman, A. J. Carr, R. E. Melendez, A. D. Hamilton, *Science* 1999, 286, 1540.
- [9] C. T. Lee, P. A. Psathas, K. P. Johnston, J. deGrazia, T. W. Randolph, *Langmuir* 1999, 15, 6781.
- [10] K. A. Consani, R. D. Smith, *J. Supercrit. Fluids* 1990, 3, 51.
- [11] M. J. Clarke, K. L. Harrison, K. P. Johnston, S. M. Howdle, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 6399.
- [12] G. B. Jacobson, C. T. Lee, K. P. Johnston, *J. Org. Chem.* 1999, 64,

1201.

- [13] G. B. Jacobson, C. T. Lee, K. P. Johnston, W. Tumas, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 11 902.
- [14] K. P. Johnston, K. L. Harrison, M. J. Clarke, S. M. Howdle, M. P. Heitz, F. V. Bright, C. Carlier, T. W. Randolph, *Science* 1996, 271, 624.
- [15] P. A. Psathas, S. R. P. da Rocha, C. T. Lee, K. P. Johnston, K. T. Lim, S. Webber, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 2655.