

유/무기계 다공성 실리카 컴퍼지트 비드 제조 기술

이 준 영
리버풀대학교(UK)

1. 기술 개요

최근에 구조적인 기공을 갖는 소재들은 마크로 기공구조와 연결될 수 있는 고 표면적의 장점 때문에 여러 분야에서 각광을 받고 있다. 이러한 소재들의 잘 배열된 마이크로/마크로 기공구조를 위해 템플레이팅 합성법이 주로 이용된다. 예를 들어 템플레이팅 유화제[1], 콜로이드[2], 블록공중합체[3], 그리고 에멀전 등이 사용된다. 또한 두 종류 크기의 기공을 동시에 형성시키고자 할 때는 2 중 템플레이팅 방법에 의해 제조될 수 있다[4].

10 nm 에서 수 마이크로 크기 범위의 구조적 기공 배열을 갖는 메탈 옥사이드는 마이크로 몰딩, 콜로이드 템플레이팅, 그리고 트리블록 공중합체에 의한 무기계 졸-겔 합성법에 의해 제조되어진다. 특히 기공크기가 50 nm 이상인 마크로 기공은 콜로이드 입자나 자기조립된 나노입자를 빌딩 블록으로 이용하여 형성시킬 수 있다. 템플레이트 물질로 스타치 겔과 실리카와 같은 나노입자 그리고 구조적인 마이크로/메조/마크로 구조를 갖는 제올라이트에 의해 서로가 결합되어질 수 있다[5]. 0.5 - 50 μm 크기의 무질서한 마크로 기공이 스타치의 함량과 스타치/실리카 비율에 따라서 조절되어질 수 있다.

마이크로/메조 기공 소재들은 고 비표면적을 가지며 이는 촉매 및 분자 분리와 같은 응용분야에서 중요한 역할을 한다. 이러한 소재들은 대개 기공함량이 2 cm^3/g 이하로 낮지만 기공 크기가 1 μm 이상을 갖는 마크로 기공을 갖는다면 다소 기공함량은 증가하게 된다. 또한 마크로 기공들은 물질 전달과 같은 응용분야에서 기공의 안쪽과 바깥쪽으로 분자들을 선택적으로 전달시킬 수 있으며, 특히 고분자나 생체분자들과 같은 거대분자들과 또는 고점도 시스템에서의 확산 속도를 개선시킬 수 있다.

마크로 기공 소재들은 모노리딕 형태로 제조되어지거나 얇은 필름으로 제조되기도 하나 오히려 입자화된 형태들이 여러 종류의 반응기, 컬럼의 패키징 소재로 응용될 수 있어 효율적이다. 이런 이유로 커다란 입자를 제조할 경우 서스펜전 중합은 큰 크기의 구형의 입자들을 제조할 수 있으나 입자크기 분포가 대개 넓다[6].

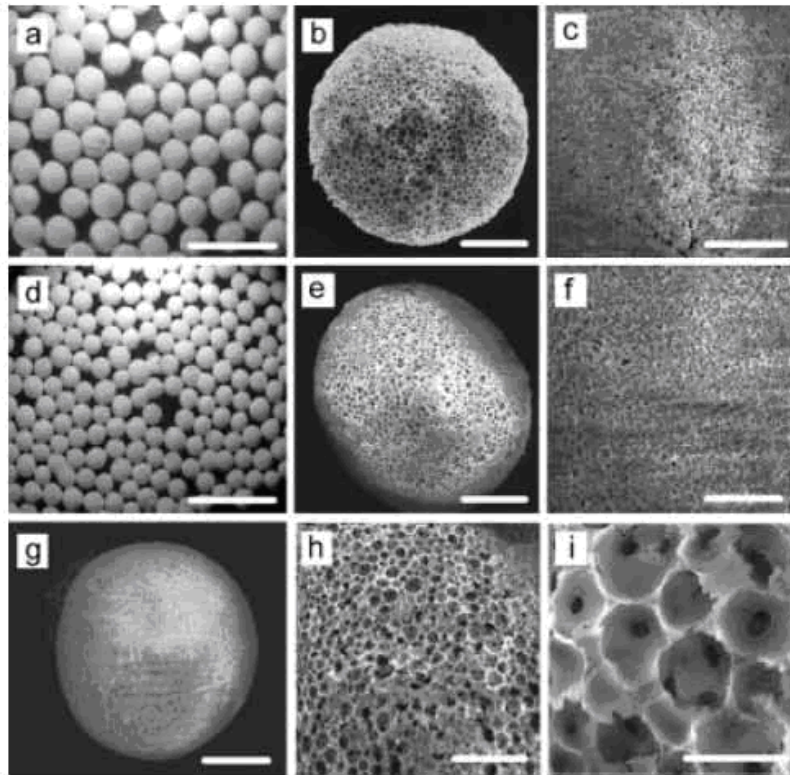


Figure 1. a-c) Polymer/silica composite beads: a) OM, scale=5mm; b) SEM of a single cross-sectioned composite bead, scale=500 μm ; c) SEM of the bead surface, scale = 100 μm . d-i) Silica beads: d) OM, scale = 5mm; e) SEM of a single cross-sectioned silica bead, scale=500 μm ; f) SEM of the bead surface, scale=200 μm ; g) SEM of a single bead, scale=500 μm ; h) SEM of porous internal structure, scale=200 μm ; i) SEM of porous internal structure, scale=50 μm .

500 μm 이상의 크기를 갖는 구형의 입자들은 필터링에 의해 쉽게 분리되어질 뿐만 아니라 폭넓은 응용범위를 가지고 있다. 0.1-2 mm 의 크기를 갖는 딱딱한 실리카 구형 입자들은 유화제에 의한 분산안정성 부여에 의해 에멀전이 제조된다. 그러나 이 방법 또한 입자크기 분포가 다소 넓으며 실리콘의 원료로서 tetra butylorthosilicate 와 같은 alkoxy silane 이 많은 양이 필요하다[7].

Velev 그룹은 플루오르화 오일 표면에서 콜로이드 배열에 의한 서스펜션 액적으로부터 콜로이드 템플레이팅 마크로 기공 입자들을 제조하였다[8]. 또한 밀리미터 크기의 실리카나 티타니아의 마크로 기공 입자들은 제조되기도 하나 제조공정이 복잡하며 제조량도 매우 적다. Ruckenstein 과 Hong 은 acrylamide/N,N-methylene bis acrylamide 의 수용성 모노머 용액을 가열된 오일 침전 매질에서 주입하여 합성하는 침전 중합 기술을 개발하였다[9]. 모노머 액적은 침전 동안에 부분적으로 중합이 일어나며 컬럼 바닥에 비드의 형태를 유지하며 가라앉는다. 이때 모노머 용액에 tetra ethylorthosilicate (TEOS) 를 혼합하는 것에 의해, 그리고 고분자상은 칼시네이션 방법에 의해 다공성 실리카 비드를 얻을 수 있다[10]. 이 실리카 비드에서 두 종류의 기공이 발견되어지는데 15 nm 크기의 좀 더 큰 기공은 고분자 상의 포로젠으로부터 형성되어진다. 침전 중합에서는 모노머 용액의 주입방법이나 니들의 직경에 따라서 비드 크기를 제어할 수 있다.

본 고에서는 high internal phase emulsion (HIPE) 의 침전 중합법에 의한 다공

성 에멀전 템플레이팅 고분자/실리카 컴퍼지트 비드의 새로운 제조 방법에 대해서 소개하고자 한다.

2. 제조공정 및 기술

고 비표면적을 갖는 실리카 비드는 컴퍼지트 구조에서 칼시태이션에 의해 얻어질 수 있다. 이러한 방법은 서로 연결된 에멀전 템플레이팅 마크로 기공 구조와 높은 기공 함량을 갖는 균일한 크기의 다공성 실리카 비드를 세미-연속법으로 제조할 수 있도록 가능하게 한다. 우선 TEOS 졸은 0 °C 에서 소니케이션에 의해 제조되며 알콕시 그룹의 hydrolysis 를 완벽하게 진행하기 위해 -20 °C 이하에서 7일 이상 보관시킨다. 아크릴아미드(AM), 가교제로서 N,N-methylenebisacrylamide(MBAM) 의 용액은 상온에서 TEOS 졸 용액에 혼합시킨다. 다음에 혼합상을 강력하게 교반하면서 light mineral oil을 천천히 주입하여 oil-in-water(O/W) HIPE 를 형성시켜 준다. 그 때 O/W HIPE 는 60 °C 로 가열된 침전 오일상에 개별적인 액적형태로 주입되어 진다. 그 HIPE 액적의 혼합상은 침전 동안에 부분적으로 중합이 이루어지게 된다. 레독스 개시제로서 N,N,N,N-tetramethylethylenediamine(TMEDA) 의 촉매는 자유라디칼 중합반응을 가속화시키기 위해 침전매질인 오일상과 침전 액적 내 오일상에 각각 추가시킨다. HIPE 액적의 침전 완료 후 그 비드는 TEOS 졸이 완전히 겔 반응이 진행되도록 50 °C 에서 최소한 48 시간 이상 침전반응 컬럼 내에 놓아둔다. 구형의 가교된 폴리아크릴아미드(PAM)/실리카 컴퍼지트 비드는 매우 균일한 크기 분포로 얻어질수 있다(Figure 1a). 그 HIPE 는 침전 중 빠른 중합 반응 동안에도 그 구조를 고정시킬 수 있을 정도로 충분히 안정하다. Figure 1b 는 다공성 컴퍼지트

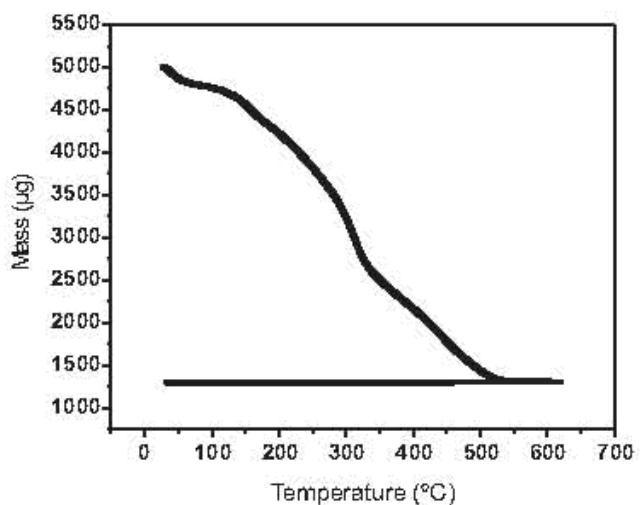


Figure 2. Thermogravimetric analysis of the polymer/silica composite beads. Program: 1 °C/min to 600 °C, hold for 30 min, then 1 °C/min to 20 °C. Gas flow= 350 cm³/min He + 150 cm³/min O₂.

비드의 단면을 보여주며 Figure 1c 는 다공성 비드의 표면을 보여주고 있다. 그 에 멀전 템플레이팅 셀들은 상호연결 되어있으며 비드 표면까지 열린기공 형태로 연결 되어 있다. 비드 표면에 존재하는 마크로 기공들($0.2 - 2 \mu\text{m}$) 은 내부에 존재하는 기공보다는 다소 작다. mercury intrusion porosimetry 의 측정에 의한 전체 마크로 기공 함량은 $5.68 \text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 매우 높으며 기공율은 82.1 % 로 또한 매우 높다. 이러한 결과들은 침전중합 반응 동안에 초기의 내부 상이 (약 80 vol.%) 중합이 완료된 후에도 완전히 남아있음을 말해준다. 그 비드의 비표면적의 측정 결과 마이크로 기공 영역($0.86 \text{ m}^2/\text{g}$) 을 포함하면서 $25.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 값을 보여준다. 이는 컴퍼지트 비드 내에 메조기공과 마이크로 기공은 거의 존재하지 않음을 보여준다.

다음 단계로 컴퍼지트 비드의 칼시네이션 방법에 의하여 고분자 상을 제거한다. Figure 2 는 PAM/실리카 컴퍼지트 비드의 thermogravimetric analysis(TGA) 결과를 보여준다. 질량손실은 $520 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 진행되며 그 후 일정하게 유지된다. 그러므로 컴퍼지트 비드의 칼시네이션은 $520 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 4 시간동안 진행시킨다(Figure 1d). 칼시네이션 전, 고분자/실리카 컴퍼지트 비드의 평균 크기는 2 mm 이며 표준편차는 5.1 % 였다.

칼시네이션 후에는 실리카 비드의 평균 크기는 1.34 mm, 표준편차가 6.1 % 이며 이는 칼시네이션을 위해 가열하는 동안 컴퍼지트 비드의 수축이 발생됨을 알 수 있다(Figure 1d). 칼시네이션 전, 후의 FT-IR 스펙트럼 분석에 의해 1650 cm^{-1} 주변에서 나타나는 PAM 카르보닐 피크가 완전히 사라졌음을 확인할 수 있다. 또한 실리카 비드의 원소 분석에 의해 탄소 31.05 %, 수소 5.84 %, 질소 9.75 % 를 갖는 칼시네이션 전의 컴퍼지트 비드와는 다르게 탄소와 질소는 모두 사라졌으며 단지 0.25 % 의 수소만이 존재함(silanol 그룹의 영향)을 알 수 있다.

Figure 1e 는 HIPE 템플레이팅 다공성 구조를 갖는 실리카 비드의 단면을 보여준다. 또한 Figure 1f, 1g 는 구형의 실리카 비드 표면도 다공성 구조를 가지고 있음을 보여준다. 칼시네이션 후의 실리카 비드의 내부 기공 구조도 PAM/실리카 컴퍼지트의 기공 구조와 유사하다(Figure 1h, 1i). 칼시네이션 동안 72 % 의 질량손실에도 불구하고 완벽한 내부 구조의 보존은 놀라운 사실이다. 균일한 수축과 마크로 기공 구조의 유지는 실리카가 가교된 고분자 내에 잘 분산되어 있음을 암시한다.

실리카 비드의 기공율은 mercury intrusion porosimetry 에 의해 약 90.3 % 로 측정되었다. 그 비드는 비록 기계적 성질이 낮을지라도 조심스럽게 다룰 때 매우 단단함을 알 수 있다. 여기서 반응물의 유기물 대비 실리카 졸의 비율을 증가함에 의해 또는 HIPE 내부 상을 약간 감소시키는 것에 의해 기계적 안정성을 증가시킬 수 있다. Figure 3 는 mercury intrusion porosimetry 에 의해 측정된 마크로 기

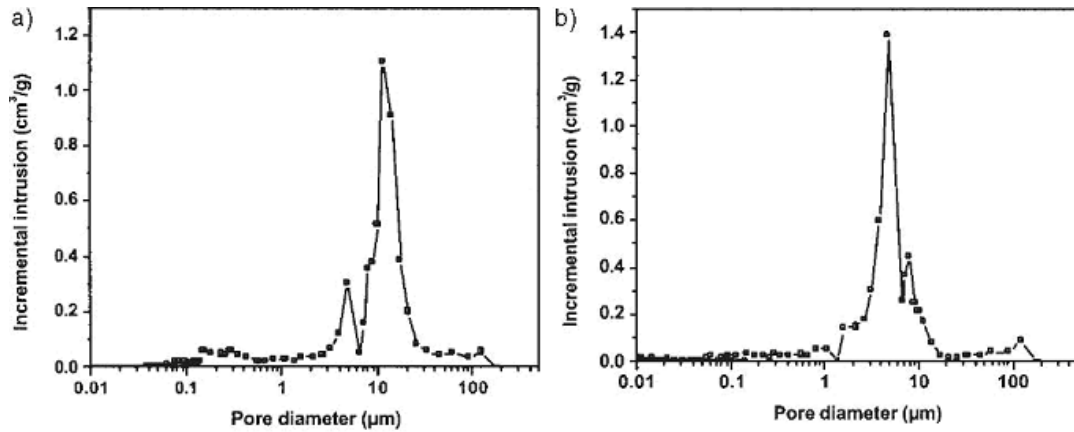


Figure 3. Pore-size distribution for beads as measured by mercury intrusion porosimetry. a) Silica/PAM composite beads before calcination, peak pore size = 11.32 μm b) Silica beads after calcination, peak pore size = 4.85 μm .

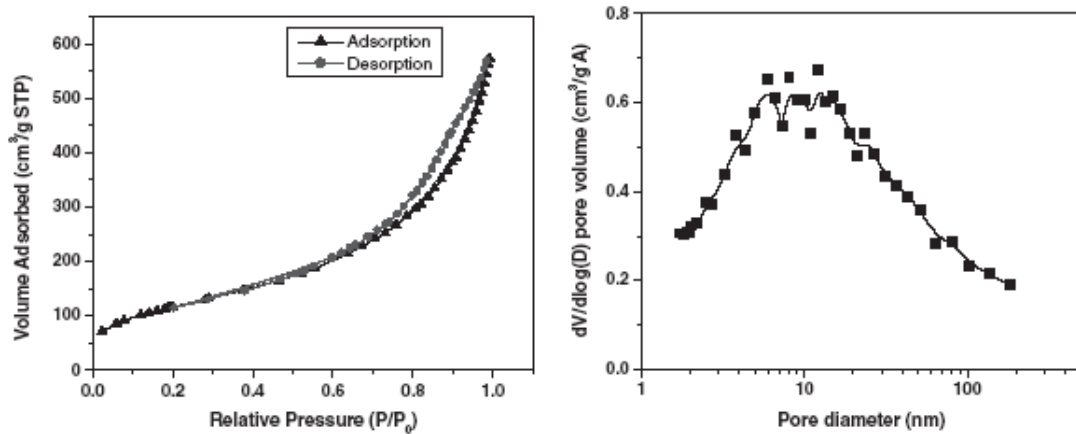


Figure 4. a) Adsorption and desorption isotherms of silica beads. The BET specific surface = 421.9 m^2/g , micropore surface area = 8.9 m^2/g . b) Pore-size distribution for silica beads as calculated from adsorption data using Barrett-Joyner-Halenda (BJH) equation.

공 크기 분포를 보여준다. 실리카 비드의 평균 매크로 기공 크기는 4.85 μm 로 칼시네이션 동안 수축에 의해 PAM/실리카 컴퍼지트 비드의 그것보다(11.32 μm) 좀 더 작다.

그러나 Mercury intrusion porosimetry 는 단지 7 nm 보다 더 큰 기공의 크기를 측정할 수 있으므로 더 작은 크기의 기공은 gas physisorption 분석에 의해 측정된다. Figure 4 는 실리카 비드의 질소 흡, 탈착 등은 곡선을 보여준다. 흡착 곡선은 급격하게 중간영역으로 증가하며, 흡탈착 곡선 사이에서 히스테리시스 루프를 보여준다. 이러한 거동은 메조기공 물질과 매크로기공 물질에서 전형적으로 보여주는

거동이다. 실리카 비드의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법에 의해 $8.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 계산되어진다. $dV/d \log(D)$ pore volume 과 pore diameter 의 곡선은 폭이 넓은 피크로 보여지며 피크 중심부는 약 10 nm 를 가리킨다. 칼시네이션 전과 후의 비드의 X-ray 산란 분석에 의하면 칼시네이션 전에는 메조기공이 존재하지 않음을 또한 확인할 수 있다.

3. 결론

본 고 에서는 비드 크기가 2 mm 이며 높은 intrusion volume ($5.68 \text{ cm}^3/\text{g}$) 을 갖는 고분자/실리카 HIPE 템플레이팅 다공성 비드를 제조하는 방법을 소개하였으며 또한 칼시네이션 이후에 평균 비드 크기가 1.34 mm 이며 기공율이 매우 높은 다공성 실리카 비드를 얻을 수 있는 방법을 제시하였다. 그 HIPE 구조는 실리카 비드 내에 그대로 남아있으며 높은 비표면적($421.9 \text{ m}^2/\text{g}$) 을 보여주었다(high pore volume, $5.81 \text{ cm}^3/\text{g}$).

더우기 세미-연속적인 합성 공정은 원하는 정도로 대량생산의 가능성을 가지고 있으며 이것은 촉매, 생체분자의 고정화, 크로마토그래픽 분리 와 같은 응용분야에서 유용한 실리카 비드를 제조하는 새로운 합성방법이다. 일반적으로 본 방법은 높은 표면적과 높은 마크로 기공 함량을 갖는 다공성 메탈, 메탈옥사이드 비드의 제조에 도입되어질 수 있다.

4. 참고문헌

- [1] a) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Nature 1992, 359, 710. b) Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker, C. J. Brinker, Nature 1999, 398, 223.
- [2] a) S. A. Johnson, P. J. Ollivier, T. E. Mallour, Science 1999, 283, 263. b) Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, Adv. Mater. 2000, 12, 693.
- [3] a) P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Nature 1998, 396, 152. b) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Science 1998, 279, 548.
- [4] P. Yang, T. Deng, D. Zhao, D. Feng, D. Pine, B. F. Chmelka, G. M. Whitesides, G. D. Stucky, Science 1998, 282, 2244.
- [5] B. Zhang, S. A. Davis, S. Mann, Chem. Mater. 2002, 14, 1369.

- [6] a) H. G. Yuan, G. Kalfas, W. H. Ray, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1991, C31, 215. b) K. Lewandowski, F. Svec, J. M. J. Fréchet, Chem. Mater. 1998, 10, 385. c) C. D. Wood, A. I. Cooper, Macromolecules 2001, 34,5.
- [7] Q. Huo, J. Feng, F. Schüth, G. D. Stucky, Chem. Mater. 1997, 9,14.
- [8] O. D. Velev, A. M. Lenhoff, E. W. Kaler, Science 2000, 287, 2240.
- [9] E. Ruckenstein, L. Hong, Polymer 1995, 36, 2857.
- [10] E. Ruckenstein, L. Hong, Chem. Mater. 1996, 8,546.