

초임계 유체 기술을 이용하는 다공성 소재 제조 기술

이 준 영
리버풀대학교(UK)

1. 기술 개요

다공성 소재는 촉매, 화학적 분리 그리고 의료용 조직공학 등 다양한 분야에 응용되어지고 있다. 이러한 기공소재의 제조 및 공정은 주로 유기용매의 사용에 의해 이루어지고 있다. 더욱이 이러한 유기용매의 대기 방출의 감소를 위하여 초임계 유체는 기능성 기공 소재의 제조를 위한 대안 용매로서 수많은 물리적, 화학적, 그리고 유독성 측면에서 유용한 장점을 보여주고 있다. 본 고와 다음 편의 기술 자료에서는 초임계 유체를 이용하여 기공을 도입시키는 공정 기술과, 그리고 초임계 유체 내에서의 화학적 합성 반응을 통한 다공성 소재의 제조 기술을 소개하고자 한다.

전 세계적으로 유기계 또는 할로젠계 유독성 용매가 거의 150 억 kg 이 매년 생산되어지고 있다. 이러한 정도의 생산량은 유기 용매를 이용하는 생산공정에서 매우 중요한 경제적 문제를 발생시킨다. 즉, 오염된 물의 생성과 그러한 물의 제거를 위한 에너지 손실 등 세계적 환경오염에 중요한 영향을 미치고 있다. 그러므로 각종 생산공정에서 유기용매를 사용하지 않는 제조공정의 개발이라든지, 또는 독성이 낮은 대체용매의 개발은 필수적이라고 할 수 있다. 최근 수년간에 많은 연구 그룹들은 유독성 용매를 대체할 수 있는 초임계 유체, 이온성 용매, 그리고 플루오르계 용매를 비롯한 다양한 무독성 용매라든지 또는 물 등의 사용방법을 제시하였다.

본 고에서는 무독성 물질로서 초임계 유체를 사용하여 다공성 소재를 제조하는 공정에 대하여 주로 소개하고자 한다. 특히 일반적인 방법에 의해 얻어질 수 없는 구조화된 소재들을 용매로서 초임계 유체의 독특한 성질들을 이용하는 방법에 대해 논할 것이다. 고분자 합성이나 추출 분야에서 그동안 발표되어진 일반적인 초임계 유체의 성질들은 여기서는 배제하려 하며 단지 다공성 소재와 관련된 측면에서 초임계 유체의 특성과 결부하여 논하고자 한다.

SCF 용매는 고분자 합성, 입자 형성, 코팅소재, 리소그래피, 염색, 폐기물 처리 등 소재 분야에 있어서 다양한 응용 범위를 제공한다. 이러한 응용은 SCF의 한가지 이상의 독특한 성질을 이용함으로써 가능하다. 아래에 다공성 소재의 합성과 제조 공정과 관련하여 대체용매로서 SCF 의 사용이 왜 중요한 지를 설명하였다

i) 다공성 소재의 제조는 사용되어지는 유기용매의 종류가 매우 중요한데, SCF는 대체용매로서 좀 더 환경친화적인 장점을 제공할 수 있다.

ii) 일반적으로 물을 제외한 유기용매의 건조공정은 많은 양의 에너지가 필수적이나, 대부분의 SCF 용매는 상압에서 기체상태로 존재함으로써 건조공정이 필요없으며 그에 따른 에너지의 소비를 배제할 수 있다.

iii) 다공성 소재의 기공은 에어로겔과 같은 특정 소재에 있어서 액상의 유기용매를 제거할 때 붕괴될 수 있으나, SCF 용매의 사용에 의해 기공 붕괴를 방지할 수 있다.

iv) 다공성 구조는 조직공학과 같은 바이오 소재 응용에서 매우 중요하다. 즉 바이오 소재에 잔류하는 유기용매의 양은 극미량으로 제한되어져 있기 때문에 대체용매로 무독성 용매의 사용이 필수적이다.

v) 다공성 소재의 표면 개질을 위해서는 기공구조와 효과적으로 접촉할 수 있도록 유기용매의 사용이 필요하다. 이때 SCF 또는 CO₂ 와 같은 액화된 기체의 사용은 그것들의 낮은 표면장력 때문에 효과적으로 기공구조에 접촉할 수 있도록 도와줄 수 있다.

vi) 표면 개질 또는 나노기공 소재를 위한 템플레이팅 기술에서 유기용매는 일반적으로 작은 기공을 채우기에 너무 점도가 높기 때문에 여러가지 문제점을 가지고 있다. 또한 임계온도 아래에서 기체 상 조차 작은 기공 내에서는 응축할 수 있으며 더 이상 기공으로의 확산을 방지할 수 있다. 이러한 측면에서 SCF 용매는 일반적인 유기용매 보다 점도가 매우 낮으며 액체상태에서도 응축하지 않는다. 더욱이 낮은 점도의 SCF 용매는 물질전달 속도를 높일 수 있는 능력을 가지고 있다.

vii) 고분자 포밍에 의한 기공구조의 형성은 그 소재가 용융되거나 또는 가소화 능력이 우수해야 하는데, SCF 용매는 가소화 능력이 우수하여 고분자 폼의 제조에 있어서 매우 적절하다.

이처럼 여러 응용분야에 있어서 다공성 소재의 합성 및 제조공정은 초임계 유체를 이용하는 분야가 매우 중요하게 위치를 차지하고 있다는 것을 보여주고 있다. 본 고에서는 상기에서 언급한 여러가지 중요한 관심사와 관련하여 다공성 소재의 제조 및 개질을 위한 방법으로 SCF 용매의 사용과 최근의 연구내용을 소개하고자 한다.

특히 혼동을 피하기 위하여 IUPAC 에서 정의한 마이크로기공, 메조기공, 매크로기공의 크기를 다음과 같이 사용하였다. (마이크로기공 < 2 nm, 메조기공 = 2-50 nm, 매크로기공 > 50 nm)

2. 포밍(Foaming) 기술

2.1. 마이크로 셀 형태의 고분자 폼

초임계 유체는 팽창된 마이크로 셀 형태의 고분자 폼의 형성에 매우 유용하다. 예를 들어 유기용매 대신 초임계 이산화탄소를 사용하고 온도를 증가시키는 방법으로 고분자 물질을 초임계 이산화탄소로 포화시키고 이후 일정한 온도로 급냉시키면서 압력을 제거하는 기술이 개발되었다. 이 방법은 이산화탄소의 존재 하에 여러 고분자들의 Tg 온도는 낮아지는데, 이는 대부분의 고분자가 상대적으로 낮은 온도에서 액상으로 유지될 수 있다는 점을 이용한 것이다. 일정한 온도에서 압력을 낮춘다면, 고분자에 스며있는 CO₂의 양은 감소하며, 이로 인해 고분자의 Tg는 증가하게 된다. 결국 고분자의 Tg는 고분자의 포밍 온도보다 더 높아지며 이 온도에서 고분자의 셀 구조는 성장을 멈추게 된다. 즉, 급격한 압력의 감소는 과포화로 인해 핵의 성장을 이끌며 이 핵은 고화될때까지 셀 구조를 형성하기 위해 점점 성장한다.

초임계 이산화탄소를 이용하여 폴리이미드를 포밍하는것에 의해 Low-k 저유전 물질들이 제조되었다. 본 폴리이미드 소재는 마이크로 셀 형태 또는 나노기공 구조를 가지며 또한 $k=1.77$ 까지 낮은 유전상수를 갖고 있다. 반연속식 고상 포밍 'pressure-cell' 기술을 이용하여 다공성 폴리에테르이미드 모노필라멘트 제조공정도 연구되어졌다. 압축된 CO₂로 포화시킨 필라멘트는 스피ନ୍헤드로부터 성장하는 기공을 가지며 1 m/s 속도로 회전되어질 수 있다(Figure 1). 본 연구에서는 닫힌 마이크로 셀 형태 뿐만 아니라 열린 나노기공 필라멘트의 제조공정을 소개하였다.

초임계 이산화탄소를 이용하여 연속적 압출방식으로 마이크로 셀 형태의 poly(vinylidene fluoride) (PVDF) 폼이 제조될 수 있다. 또한 세미결정성 PVDF와 Polystyrene (PS), Polymethylmethacrylate (PMMA)의 블렌드도 단일 스크류 압출기에 의하여 포밍되어질 수 있다. PVDF/PMMA 블렌드의 경우, 포밍온도를 140 °C에서 200 °C로 증가시키면, 셀 밀도는 10⁸ cell/cm³에서 10¹⁰ cell/cm³으로 감소되어지며, 벌크 밀도는 0.85 g/cm³에서 1.25 g/cm³로 증가된다.

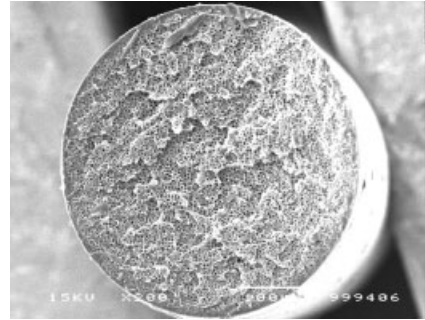


Figure 1. Electron image of the cross-section of a foamed polyetherimide fiber, saturated for 8 h at 10 bar CO₂ saturation pressure and foamed at 180 °C for 30 s. Scale bar = 100 μm.

2.2. 바이오 컴퍼지트 폼

조직공학과 같은 바이오 컴퍼지트 소재의 합성 및 제조공정에서는 무독성 용매로서 초임계 유체의 사용이 매우 유용하다. 이러한 관점에서 초임계 유체 중 알칸계(에탄, 프로판) 나 또는 R134a 와 같은 hydro fluorocarbons 은 독성적인 측면에서 여러 조건을 만족하며, 그 중 이산화탄소가 가장 적절한 초임계 유체로 사용되어질 수 있다. 또한 바이오 컴퍼지트에서는 어떠한 활성도의 저하없이 고분자 호스트와 도입하고자 하는 생물학적 활성종과 병합하는 것이 중요한데, 예를 들어 일반적인 방법에서는 유기-수상 계면, 급격한 온도 증가, 격렬한 기계적 교반 등에 의하여 단백질과 같은 물질의 활성도를 유지하기가 매우 어렵다. 그리고 스케폴더 속으로 세포의 성장을 목적으로 그에 따른 여러가지 특성들을 제어하고 기공들을 형성시켜 주는 것에 의해 바이오 컴퍼지트의 모폴로지를 제어하는 것 또한 중요하다.

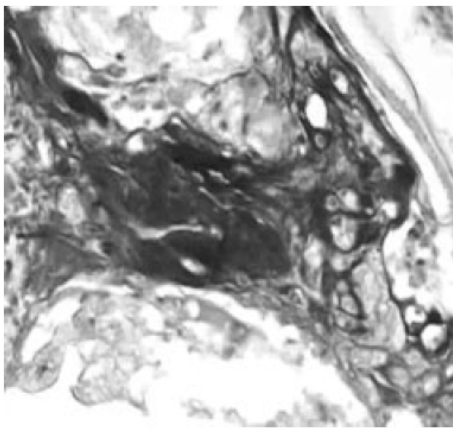


Figure 2. Demonstration of sub-cutaneous new bone formation using human osteoprogenitor cells seeded onto a porous SCF-processed poly(lactic acid) scaffold, adsorbed with a bone growth factor (osteoblast stimulating factor-1) in MF1 nude mice. Scale bar=1µm.

초임계 유체는 상기에서 언급한 여러가지 문제를 극복할 수 있다. 예를 들어 초임계 이산화탄소는 비교적 낮은 온도에서(35 °C, 200 bar) 생물학적 활성 종을 poly(D,L-lactide)(PLA), poly(lactide-co-polyglycolide)(PLGA), 그리고 polycaprolactone 과 같은 생분해성 고분자 속으로 침투시킬수 있을 정도로 점도를 낮출 수 있다.

이후 CO₂ 의 제거에 따라 포밍은 이루어지며 바이오 컴퍼지트 소재 내에 높은 기공도를 도입시킬 수 있다. 바이오 컴퍼지트는 여러가지 효소 (ribonuclease A, catalase, b-D-galactosidase)들을 캡슐화 하고 그 효소들의 활성도는 감퇴되지 않고 그대로 유지됨을 보여주었다. 또한 R. Oreffo 그룹은 PLA 물질에 초임계 이산화탄소 포밍 공정을 이용하여 아테노바이러스 골조직을 제조하였다(Figure 2). 이와 같은 골 조직의 대체 기술은 의료 및 사회경제적 측면에서 중요하며 또한 잔류 유기용매를 피할 수 있다는 점에서 매우 유용한 방법이다.

캡슐화한 단백질을 포함하는 마이크로 기공 구조의 PLGA 폼은 water-in-oil(W/O) 에멀전의 SCF 공정을 이용하여 제조될 수 있다. 본 공정에서 수용성 단백질 상은 PLGA 가 용해되어 있는 methylene chloride (MC) 용액에 유화시키며, 그 후 초임계 유체 추출법에 의해 유기용매의 제거와 포밍공정에 의해 단백질을 포함하는 다공성 PLGA 폼을 얻을 수 있다. 그러나 다공성 PLGA 폼에 남아있는 유기용매 methylene chloride (MC) 는 비록 장시간 SCF 추출을 진행하여 또는 진공 건조에 의해 그 용매의 농도를 낮출 수 있더라도 미국 약물류에서 정의하는 600 $\mu\text{g/g}$ 농도보다 높다.

초임계 이산화탄소 내에서 PLGA의 합성은 개시제인 stannous octoate 와 모노머인 lactide, glycolide를 개환중합시켜 얻을 수 있다. 본 공정에 의한 PLGA의 분자량은 $\sim 3500 \text{ g/mol}$ 으로 비교적 낮으며 초임계 이산화탄소의 압력을 낮춤에 의해 기공구조 형태의 폼을 얻을 수 있다.

3. SCF-Swollen Crosslinked Polymers 의 결정화(CSX) 기술

다공성 고분자 구조를 제조하는 또 다른 방법으로서 가교고분자를 초임계 유체에 팽윤시킨 후 결정화시키는 방법에 의해 이루어질 수 있다. 이러한 제조법에 의한 고분자의 요구조건은 i) 고분자 구조에 결정화 블록이 있어야 하고, ii) 고분자 주쇄 사이에 화학적 가교그룹을 가져야 하며, (iii) 초임계 유체와 같은 적절한 유체에 팽윤될 수 있어야 한다. 본 제조 공정을 구체적으로 설명하면(Figure 3), 가교고분자는 결정화 용융 온도(point 2) 이상으로 가열되어지고 이후 초임계 유체의 도입에 의해 팽윤된 겔 상태(point 3)로 변형시킨다. 다음 결정화 거동에 의해 2개의 연속상을 형성하게 되는데, 즉 고분자 영역이 많은 고체 상이 초임계 유체 상과 뒤얽혀있게 된다(point 4). 초임계 유체 상의 제거 후 비연속적 기공 구조가 고분자 내에 남아있게 된다(point 5). 그러므로 본 제조 공정은 고분자 내에 기공을 형성하는 방법 중 포밍 공정이 아니라 가교고분자를 초임계 유체에 팽윤시킨 후 결정

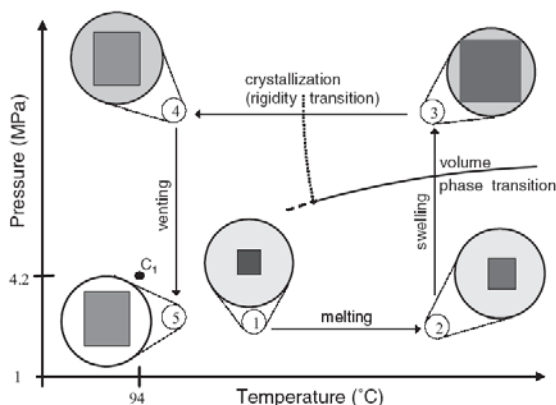


Figure 3. Schematic pressure-temperature(P-T) diagram of the CSX process for generating porous structures through an intermediate gel state. The various states areas follows: 1) initial polymer specimen; 2) amorphous network; 3) swollen gel; 4) bicontinuous structure of polymer and SCF; 5) porous polymer structure after venting of SCF.

화시키는 새로운 방법이라 할 수 있다. 본 방법은 이미 초임계 프로판을 용매로 사용하여 겔 함량 15.9 % 를 가지며, 기공크기 10 nm - 10 μ m, 기공함량 80 % 이상을 갖는 linear low-density polyethylene (LLDPE) 에 대한 연구가 소개되어졌다 (Figure 4). 그 기공의 구조는 완벽한 형태를 갖추고 있으며 또한 어떠한 정제작업 없이 생체의료용 소재 응용에 적합하다.

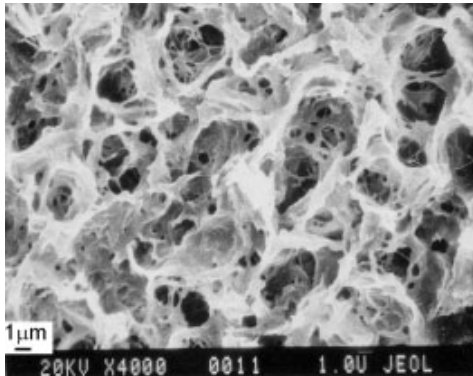


Figure 4. Electron image of porous radiation crosslinked LLDPE (15.9 % gel content), produce by the CSX process outlined in Figure 3. Void volume = 83 %.

이와 조금 다른 방법으로 고분자 소재가 비록 초임계 유체에 대한 용해도에 많은 제한을 받을지라도, 균일계 초임계 유체 용액으로부터 고분자를 결정화시키는 것이다. 이 방법의 예로 isotactic polypropylene 을 포함하는 균일계의 초임계 프로판 용액에서 결정화 거동에 의하여 열린 셀 구조의 메조기공 폼 (비표면적=120-150 m^2/g)으로 제조되었다.

4. SCF-Antisolvent에 의해 유도된 상분리 기술

초임계 이산화탄소는 일반적으로 유기계 하이드로카본 고분자에 용해도가 높지 않다. 그러므로 그것은 다고성 고분자 소재의 제조에 있어서 비용매로 응용가능성을 가지고 있다. 예를 들어, 다공성 Polystyrene (Figure 5) 와 cellulose acetate 멤브레인은 초임계 이산화탄소와 적절한 유기용매로부터 침전에 의해 제조되었다.

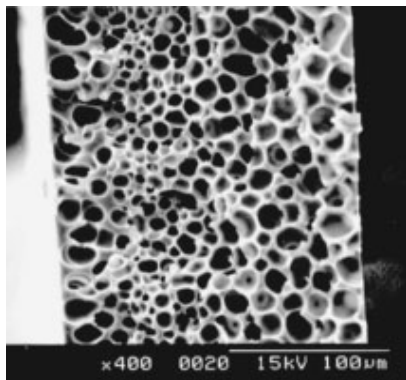


Figure 5. Porous PS membrane produced by wet phase inversion from toluene using $scCO_2$ as the antisolvent (25 $^{\circ}C$, 20 wt.% polymer solution in toluene, $w = 280000$ g/mol).

구체적으로 상기의 멤브레인은 균일계의 고분자 용액이 초임계 이산화탄소와 같

은 비용매에 침적시키는 상 전환법에 의해 제조된다. 본 방법은 비용매로서 이산화탄소 압축 유체에 반응물을 침전시켜 고분자 입자를 형성시키는 방법 (precipitation with a compressed fluid anti-solvent PCA) 과 유사하다. 본 방법은 아래에서 다시 자세히 설명하였다. 또한 본 멤브레인의 기공은 초임계 이산화탄소의 추가 후에 그 용액 내에 혼탁한 상태가 관찰되며, 압력의 제거 동안에도 변화가 거의 없는 점으로 보아 CSX 공정과 마찬가지로 포밍에 의하여 형성되었다고 할 수 없으며, 즉 본 멤브레인의 다공성 구조는 포밍과 같은 물리적인 팽창에 의하여 이루어진 것이 아니라 antisolvent에 의해 유도된 상 분리 법에 의해 이루어진 것임을 알 수 있다.

5. 유기 겔화제를 이용하는 SCF 용액의 비반응 겔화 기술

나노크기의 관점에서 저 분자량의 유기 겔화제 (low molecular mass organic gelator, LMOG)를 이용하여 저밀도 다공성 소재를 제조하는 방법은 현재 주요한 관심 대상이 되고 있다. 본 방법에 의해 제조되는 소재들은 나노기공의 모세관 효과 때문에 건조 공정 중 내부 구조가 파괴 되어진다. 이의 대안으로 실리카 에어로겔의 건조 공정에서 초임계 유체를 이용하는 것처럼 초임계 유체를 용매로 이용하면 이러한 소재의 제조 및 제조공정에서 그러한 문제를 극복할 수 있다. 저밀도 마이크로 셀 형태의 플루오르계 소재들은 어떠한 유기용매의 사용없이 단지 초임계 이산화탄소를 사용하는 1 단계 제조공정에 의해 얻어진다. 즉 고도로 플루오르화시키거나 낮은 몰 질량을 갖는 화합물, 그리고 그 고분자들은 초임계 이산화탄소에 용해될 수 있는 특성을 가지며, 겔을 형성하기 위해 서로 결합되어진다. 그 후 이산화탄소의 압력을 제거하자마자 그 겔은 평균 셀 직경이 1 μm 보다 작으며, 97 % 까지 밀도가 감소된 free-standing 폼으로 형성되어진다(Figure 6). 본 기술은 겔화와 포밍 공정이 단지 1 단계 공정으로 결합될 수 있음을 보여준다.

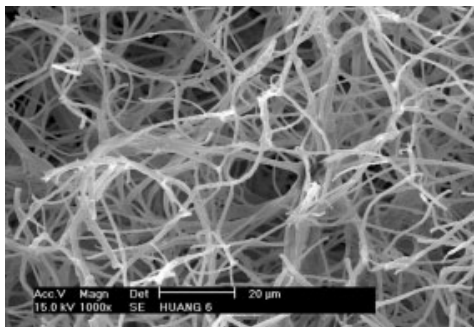


Figure 6. SEM image of a free-standing foam produced from a CO_2 -soluble trifunctional urea by gelation of a 5 wt.% solution in scCO_2 (scale bar = 20 μm). Bulk density of the foam is approximately 0.09 g/cm^3 .

또한 상기의 제조방법을 이용하여 2,3-di-decyloxyanthracene 에 의해 LMOG 에어로겔을 제조할 경우 에탄올에서 형성된 겔을 초임계 유체를 이용하여 건조하고, 다른 유기용매의 사용없이 초임계 이산화탄소 내에서 직접적인 겔화에 의해 얻어질 수 있다.

6. 다공성 입자 형성 기술

초임계 유체를 사용하여 마이크로 크기의 입자를 제조하는 방법은 의약 제제의 제조에 있어서 매우 유용하다. 본 기술의 방법은 일반적으로 두 종류로 나뉘어지는데, 초임계 유체에 용해될 수 있는 물질을 이용하는 초임계 용액 급 팽창법(rapid expansion)과, 초임계 유체에 용해될 수 없는 물질을 이용하는 비용매 침전법(antisolvent precipitation)이 있다. 비용매 침전법은 처음에 투입하는 물질이 초임계 유체에 용해되어질 필요가 없기 때문에 고분자를 비롯한 여러가지 기질을 이용하여 다공성 마이크로 입자를 형성할 수 있다.

다공성 Polystyrene 마이크로 입자와 중공 입자는 PS 를 포함하는 톨루엔 용액의 분사에 의해 얻어질 수 있다. 즉, 톨루엔 용액을 액적으로 형성시키기 위해 모세관을 통과시켜 CO₂ 기체 상으로 분사 후 급격한 건조와 고형화에 의해 얻어진다. 마이크로 셀 형태의 외부막 두께와 기공도는 초기 용액 조성의 변화에 따라 조절될 수 있다. 마이크로 입자의 셀 크기는 대략 1-20 μm 이며 표면적은 3-40 m²/g 이다.

non-steroidal 약물인 Cu₂(indomethacin)₄L₂ [L= dimethyl(DMF)] 은 gas antisolvent (GAS) 방법과 aerosol extraction systems (ASES) 방법에 의해 마이크로 크기의 입자로 얻어질 수 있다. 두 가지 방법에 있어서 모두 DMF는 유기용매로 사용되어지고 CO₂ 는 antisolvent로 사용되어졌다. 일정한 조건아래 ASES 방법에 의하여 제조된 물질은 50 μm 크기 이상의 다공성 입자로 얻어진다.

본 제조 공정에 있어서 필수조건은 유기용매와 antisolvent인 초임계 유체가 혼합되어질 수 있어야 한다. 또한 본 제조법이 간단하며 일반적일지라도 아직까지는 유기용매의 사용을 피할 수 없다는 단점을 가지고 있다.