초임계/아임계 이산화탄소와 고분자 간의 상호 작용

이주화, 김한석*, 정승남, 김선영, 유기풍
서강대학교 화학공학과
*SK케미칼 화학연구소 공정기술 연구실, 수원시 장안구 정자동 600

Interaction of SC/SubC-CO_2 with Polymers.

Joo Hwa Lee, Han Seok Kim*, Seung Nam Joung, Sun Young Kim, Ki-Pung Yoo
Department of Chemical Engineering, Sogang University
*Chemical R&D Center SK Chemicals, 600 Jungja-dong Suwon-si Korea

서론

초임계 유체(SCF) 기술은 최근 환경 친화적 이점 때문에 세정, 추출, 합성, 염색 등과 같은 다양한 분야에서 주목을 받고 있다. 초임계 유체 기술에 대한 연구는 물질과 SCF 사이의 상호 작용을 이해하는데 있어 매우 중요하다. 일반적으로 금속이나 유리 기질은 높은 결정화도와 그 물질 안으로의 기체 침투가 불가능해 이산화탄소와의 상호 작용이 거의 없을 것으로 기대된다. 반면 고분자 물질은 넓은 범위에서 이산화탄소와 상호 작용을 할 것으로 기대된다. 본 연구에서는 초임계 이산화탄소(SC CO_2) 및 아임계 이산화탄소(SubC CO_2)와 8가지의 고분자 간의 상호 작용을 온도, 압력에 대해 포괄적으로 연구하였다. 주로 PET(Poly-ethylene terephthalate), PETG(Glycol-modified PET), PP(Polypropylene), PMMA(Polymethylmethacrylate), PC(Polycarbonate), Nylon, PE(Polyethylene), PEN(Polyethylene naphthalate) 등을 대상으로 하였고, 각 물질에 대해 조건을 달리한 이산화탄소의 처리 후 무게 변화를 관찰하였다. 또한 TGA와 DSC를 이용하여 처리된 고분자의 열적 물성 변화에 대한 CO_2 영향을 조사하였다.

본론

고분자 무게 변화

모든 고분자 물질은 실험 전 동일한 조건으로 건조시켰고 시료의 정확한 무게를 측정하였다. 표 1에 나타낸 조건의 CO_2 로 시료를 처리한 후 TGA를 이용해 무게 변화 측정과 열분석을 수행하였다. 사용한 반응기는 내부 부피 235mL 의 고압용 View Cell 을 사용하였다. 내부에 주입되는 CO_2 는 액체 상태로 Syringe Pump (ISCO model 260D)를 이용해 가압하였다. 그림 1은 실험 장치의 개략도를 보여준다.

(1.CO_2 2.Syringe Pump 3.Pressure gauge 4.Vessel 5.Oven 6.Thermometer)

각 시료의 열분석을 위해 사용한 TGA (Thermo Gravimetric Analyzer, TA Instruments 2950)는

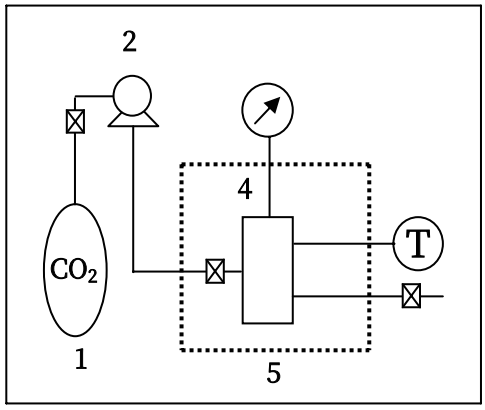

그림 1. 고압 CO_2 처리 장치

승온 속도 20℃/min으로 800℃까지 가열하여 측정하였고, DSC(Differential Scanning Calorimetric, Dupont 2910)는 승온 속도 10℃/min으로 측정하였다. 실험에 이용된 CO_2 처리 조건은 다음 표1과 같다.

No.	조건	No.	조건
1	Virgin (untreatment)	6	200atm 90℃ 30min
2	100atm 25℃ 30min	7	200atm 130℃ 30min
3	200atm 25℃ 30min	8	100atm 50℃ 30min
4	300atm 25℃ 30min	9	300atm 50℃ 30min
5	200atm 50℃ 30min		

표 1. 이산화탄소 처리 조건

이산화탄소 탈착

고분자 물질(PMMA)의 무게 측정 후 SC CO_2 처리(처리 조건: 5, 8, 9 [표 1 참조])를 하여 일정 시간 마다 시료의 무게를 관찰하였다. TGA를 이용하여 처리 후 14일 동안 시료의 무게 변화를 측정하였고, 처리 시료는 습기를 피해 지퍼 백에 보관하였다.

고분자 물질의 열적 물성에 대한 CO_2 영향

TGA와 DSC를 이용해 CO_2 처리를 하지 않은 Virgin sample(PMMA와 PET)의 열분석을 수행하고, 일부 시료는 CO_2 처리(처리 조건: 3 [표 1 참조]) 후 일정 시간이 경과하면 열분석을 수행한다. 위의 실험과 마찬가지로 처리 시료는 지퍼 백에 보관하였다.

결론

고분자 무게 변화

각 고분자 물질을 표 1의 조건으로 처리하여 무게 변화량을 다음 표 2에 나타내었다.

	조건	PMMA	PC	PETG	PEN	Nylon	PET	PE	PP
1	Virgin Sample	-	-	-	-	-	-	-	-
2	100-25-30	7.893	2.388	2.623	1.016	1.168	0.350	0.684	2.080
3	200-25-30	12.574	3.295	2.885	1.552	0.364	0.393	0.525	1.825
4	300-25-30	8.690	2.718	3.216	1.231	0.597	0.230	0.362	0.870
5	200-50-30	11.044	4.502	3.931	2.420	0.963	0.463	1.103	1.647
6	200-90-30	12.807	6.131	3.549	2.523	0.682	1.311	1.693	0.845
7	200-130-30	8.724	3.457	0.946	2.426	-0.282	1.605	-0.258	-0.081
8	100-50-30	9.866	3.666	2.930	1.303	0.265	0.240	0.725	0.522
9	300-50-30	13.552	7.675	4.522	2.473	1.224	0.307	0.436	1.988

표 2. 고압 CO2 처리 후 고분자 무게 변화 (%)

관찰된 무게 변화에 기여한 기본적 메커니즘은 두 가지로 나눌 수 있다. 그 첫 번째는 고분자 내부로 흡수된 CO_2 가 고분자 시료의 무게 증가를 이끈 것이고, 다른 하나는 monomers, oligomers, 첨가제, 가소화제 와 같은 고분자 내부 물질들이 추출되어 나와 무게 감소를 나타낸 것이다(참고문헌[1][2]). PP, PE, Nylon 과 같은 물질의 무게 감소가 두 번째 메커니즘을 입증한다. 하지만 실직적으로 이 두 가지 메커니즘은 거의 동시

에 일어나기 때문에 처리 조건에 따른 일관된 상호 작용을 명확히 단정 지을 수 없다. 하지만 crystalline 고분자에 비해 amorphous 고분자의 무게 변화가 더 크게 나타나는 경향은 뚜렷하다. 이는 CO_2 가 고분자의 amorphous 부분에 침투해 머물기 때문이다.
압력이 증가할 때 CO_2 의 밀도와 용해도 변수는 선형적인 증가를 나타내지 않는다. 이 실험에서는 시료의 무게 변화를 간단히 두 가지 메커니즘을 가지고 설명했으나 고분자의 구조, morphologies, 물질의 Tg 값과 Tm 값과 같은 많은 부수적인 변수들의 영향 또한 배제 할 수 없다.

이산화탄소 탈착

고분자 내부의 CO_2 absorption/dissolution 는 처리 후 고분자의 무게 변화로 나타내어진다. 실험에서는 PMMA를 사용했으며 처리 직후부터 14일 후까지 다섯 번에 걸쳐 시료의 무게 변화를 측정했다. 그 결과 일반적으로 무게 변화는 처리 후 시간이 지날수록 줄어들며 선형의 감소 추세를 보인다. 그림 2에 나타낸 것처럼 처리 조건을 달리한 세가지 시료에서 비슷한 경향을 보였으며, 처리 압력이 높을수록 시료의 무게 변화가 크게 나타났다.

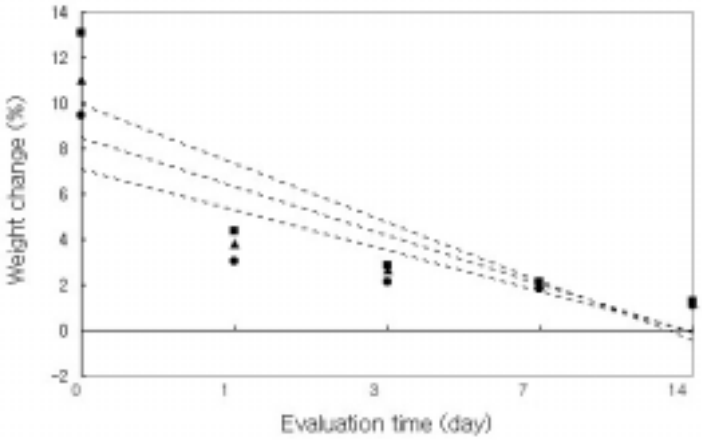

그림 2. 고압 CO2 처리 후 시간에 따른 PMMA의 무게 변화
(■ 300atm 25℃ 30min ▲ 200atm 25℃ 30min ● 100atm 25℃ 30min)

고분자 물질의 열적 물성에 대한 CO_2 영향

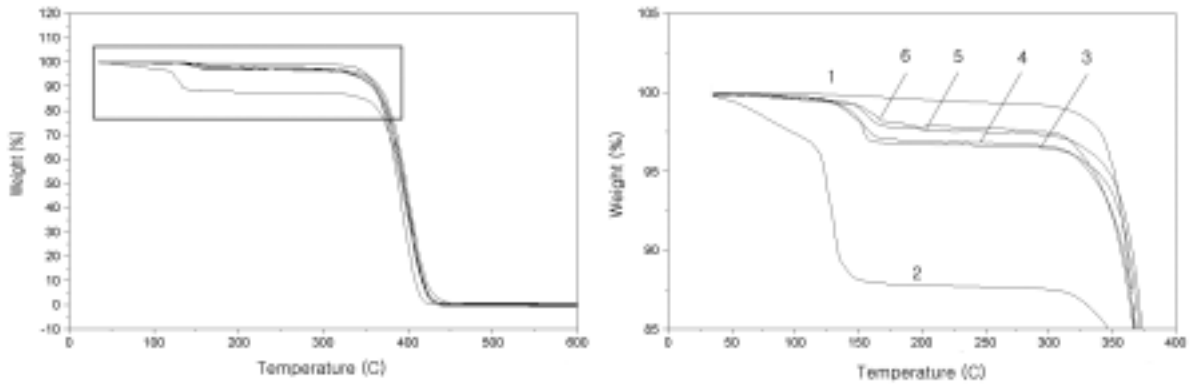

그림 3. PMMA 샘플의 고압 CO2 처리 후 시간에 따른 TGA 분석
(① Untreated ② 0.1day ③ 1day ④ 3day ⑤ 7day ⑥ 14day)

그림 3은 고압 CO_2 처리 후 시간에 따른 PMMA의 TGA 분석 결과이다. 고분자 내부로 침투한 CO_2에 의해 일어나는 무게 감소는 약 130℃에서 시작되었고, 고분자 분해에 의한 무게 감소는 350℃~430℃ 사이에서 일어났다. 처리 직후에 측정한 ②번 그래프에서 보여지듯 처리 직후 고분자는 많은 양의 CO_2를 함유하고 있고 시간이 지남에 따라 그 양은 줄어든다. 하지만 고분자 조직의 분해가 일어나는 온도는 변함이 없다. CO_2 처리 후 시간이 경과할수록 virgin sample의 열분석 결과와 유사함을 나타낸다. Crystalline 고분자인 PET 경우 PMMA에 비해 uptake 된 CO_2 양이 매우 적었으며, virgin sample 의 분석 결과와 크게 다르지 않았다.

DSC 분석으로 측정된 PMMA의 Tg 값과 CO_2 uptake 양은 표 3에 정리하였다. 고분자 내부로 침투한 CO_2는 고분자의 가소화를 일으키며 그 결과 Tg를 감소시킨다. CO_2 처리 후 즉시 측정한 시료의 Tg 감소가 가장 크게 나타나 최고 73.51℃까지 약 30℃ 의 감소를 보였다. CO_2 흡수 량(TGA 데이터로부터 구한)이 증가함에 따라 Tg의 감소가 일어남을 그림 4에서 보여준다.

Evaluation Time(Day)	Untreated	0.1	1	3	7	14
Weight Loss at 200℃(%)	-0.0634	-12.03	-3.231	-2.933	-2.065	-1.963
CO_2 Uptake(%)	-	11.967	3.168	2.870	2.002	1.900
Tg(℃)	103.30	73.51	79.53	92.74	96.84	100.74

표 3. PMMA, PET 샘플의 고압 CO_2 처리 후 열분석 결과

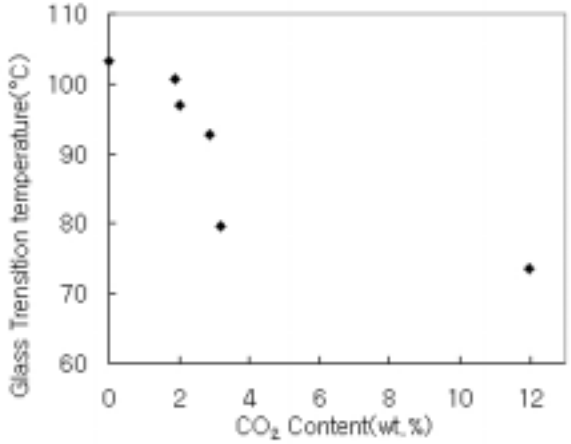

그림 4. CO_2 흡수 량에 따른 PMMA의 Tg 변화

SC CO_2는 고분자와 폭넓은 상호 작용을 보이며 열적 물성 변화를 일으킨다. 특히 흡수된 CO_2 에 의해 amorphous 고분자는 crystalline 고분자에 비해 더 큰 물성 변화를 보인다. 이와 같은 데이터는 cleaning 이나 염색 같은 응용 분야에서 대상 물질과 처리 조건을 결정하는데 쓰일 수 있다.

참고문헌

1. Yeong-Tarng Shieh, Jan-Hun Su, Gurusamy Manivannan, Paul H. C. Lee, Samuel P. Sawan, W. Dale Spall, *Journal of Applied Polymer Science*, vol.59, 695-705 (1996)
2. Yeong-Tarng Shieh, Jan-Hon Su, Gurusamy Manivannan, Paul H. C. Lee, Samuel P. Sawan, W. Dale Spall, *Journal of Applied Polymer Science*, vol.59, 707-717 (1996)
3. J. W. King, J. H. Johnson, and J. P. Friedrich, *J. Agric. Food Chem.*, 37, 951 (1989)