

Silicone Rubber Membrane의 제조 및 기공특성

이 승 범 · 김 형 진 · 홍 인 권
단국대학교 공과대학 화학공학과

Preparation of Silicone Rubber Membrane and its Porosity

Seung Bum Lee, Hyung Jin Kim, In Kwon Hong

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

ABSTRACT

Membrane process has been employed to separate a specific substance from gas or liquid mixture, and treat wastewater. This is due to the fact that the substance of mixture can be permeated and separated selectively by membrane. Since initial equipment and operation costs are not expensive, membrane process has been adopted in various fields such as petroleum industry, chemistry, polymer, electronics, foods, biochemical industry and wastewater treatment.

In this study, CaCO_3 particles impregnated in silicone rubber network were extracted by using supercritical carbon dioxide and pore distribution of silicone rubber- CaCO_3 was investigated with varying amount of extract. Silicone rubber has excellent mechanical properties such as heat-resistance, cold-resistance etc. and CaCO_3 has microporous structure. It is possible to make silicone rubber- CaCO_3 composite sheets via work-intensive kneading processes. In so doing CaCO_3 particles become distributed and impregnated in silicone rubber network. Supercritical carbon dioxide diffuse through composite sample, then sample is swollen. CaCO_3 in silicone rubber network is dissolved in supercritical carbon dioxide, and its sites become pores. Pore distribution, pore shape and surface area are observed by SEM(scanning electron microscope) micrograph and BET surface area analyzer examination respectively. Pore characteristics of membrane suggest the possibilities that the membrane can be used for process of mixture separation and wastewater treatment.

I. 서 론

최근에 membrane을 이용한 분리공정이 석유화학, 정밀화학, 고분자, 전자, 식품, 생물공업 및 폐수처리공정등 여러분야에서 매우 중요한 공정으로

응용되고 있다. 이 새로운 분리공정은 membrane이라는 선택적 투과성을 갖는 고분자 소재를 사용하는데, membrane을 이용한 분리공정의 발달은 우수한 분리성능을 갖는 membrane을 개발하는데서 비롯된다.

Membrane 공정의 특징은 분리에 따른 상변화가 없기 때문에 종래의 분리법에 비하여 에너지 소비가 적으며 설비투자 및 운전비용이 적게 든다는 것이다. 이들은 기체, 액체 및 고체혼합물을 분리, 회수, 농축 및 정제하는 등 그 응용범위가 매우 넓다. 그 외에도 미량의 고가물질이나 열에 불안정한 물질들을 회수하는데도 응용되고 있다.

합성 고분자 membrane 중에서 Kammermeyer는 실리콘 고무가 고무상태에서 비교적 느슨한 구조와 활발한 열적 분자운동때문에 다른 고분자 물질들에 비해 월등하게 좋은 투과특성을 나타낸다고 보고하였다.¹⁾ 그러나 실리콘 고무는 선택성 결여와 질긴 성질이 부족한 제한점을 가지므로 실제 사용을 위해서는 공중합과 같은 다양한 변형이 요구되었다.²⁾

본 연구에서는 고분자의 팽윤 거동과 초임계유체 추출 원리를 이용하여 silicone rubber membrane 제조와 그 기공특성에 관하여 연구하였다.

실리콘 고무에 다량의 탄산칼슘을 균일하게 분포시킨 후 초임계 이산화탄소를 용매로 사용하여 선택적으로 탄산칼슘을 용해시키고자 하였다. 초임계 이산화탄소는 실리콘 고무와 탄산칼슘의 혼합 물질을 팽윤시키며 내부로 확산하여 실리콘 고무의 조직 내부에 물리적으로만 결합되어 있는 탄산칼슘을 선택적으로 용해, 추출시킨다. 이때 용해된 탄산칼슘이 차지하고 있던 자리는 기공(pore)으로 형성된다. 그리고 초임계 이산화탄소의 압력과 온도를 조절 변수로 하여 밀도를 변화시켜 탄산칼슘에 대한 초임계 이산화탄소의 용해도 차를 이용하여 탄산칼슘의 추출량을 변화시킴으로써 실리콘 고무의 기공 분포를 변화시켜 그 기공특성에 대하여 고찰하였다. 해석된 기공특성을 갖는 membrane은 기상이나 액상의 혼합물 분리나 폐수처리등에 적용할 수 있는 가능성을 제시하였다.

II. 이론적 배경

1. 고분자의 팽윤 거동

가교 구조(crosslinked structure)의 고분자가 어떤 액체 또는 충분히 높은 압력의 기체 상태하에서는 액체나 기체 분자가 수축하게 되며 이로 인해 고분자의 부피가 줄어들게 되며 고분자 gel이 되는데 이러한 현상을 고분자의 팽윤(polymer swelling)이라 한다.

가교 구조의 고분자에 대한 액체나 기체의 수축에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. Staudinger는 1935년 가교 구조의 폴리스티렌의 팽윤 거동을 발표하였다.³⁾ Mearers와 Barrer는 glassy상태의 고분자에 기체나 증기의 수축을 dual-mode로 설명하였다.³⁾ 1958년 Harvey등은 polyampholyte hydrogel의 팽윤 실험을 하였으며,⁴⁾ 1962년 Donald등은 가황 부틸고무와 여러가지 유기 용매에 대한 팽윤 현상을 연구하였다.⁵⁾

팽윤비(swelling ratio)는 부피 변화(ΔS)를 측정하여 초기 부피(S_0)에 대한 비, $\Delta S/S_0$ 로 정의된다. 고분자의 팽윤 거동은 고분자 membrane공정에 중요한 요인중의 하나이다. 고분자 membrane에 기체나 액체를 투과시킬 때 기체나 액체의 수축에 의한 membrane의 팽윤 현상이 일어나며 팽윤 정도가 심하면 membrane이 파열될 수 있다. 그러므로 현재 기체나 액체와 고분자 물질 사이의 팽윤에 관한 많은 연구가 진행중이다.⁶⁾

2. 초임계유체 추출

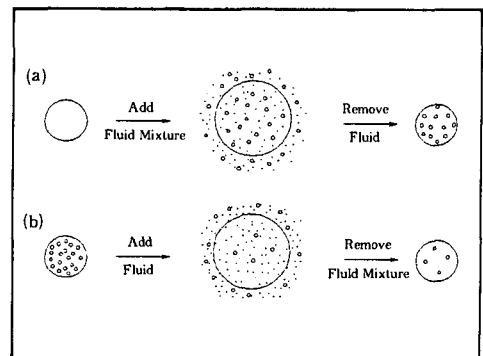
초임계유체 추출의 기본 원리는 증가된 압력으로 인해 분자간에 강한 인력이 작용하여 “액체에 상당하는(liquid like) 밀도”를 가지며 이로 인한 용해력 증가를 이용한다. 이는 증류와 액체 추출을 대신하는 새로운 기술로 추천되고 있다.⁷⁾

초임계유체 추출에 대한 연구는 1970년대에 들어서면서 급증하였는데 그 이유는 기존의 분리공정에

비해 많은 장점을 가지기 때문이다. 초임계유체는 임계 온도(Tc)이상에서 압력이 증가됨에 따라 밀도가 크게 증가되는 유체라고 정의할 수 있으며, 화학적 구조의 변화없이 기체와 액체의 특성을 공유하면서 뛰어난 용매력을 제공할 뿐만 아니라 온도와 압력을 적당히 조절함으로써 상변화없이 물리, 화학적 특성(밀도, 확산도, 유전 상수)등을 연속적으로 조절 가능한 유체라고 볼 수 있다.⁸⁾ 이와 같은 유체를 사용한 특정 물질의 분리, 정제 및 추출 공정, 고분자 물질의 처리 기술등에 관련 산업분야에서 커다란 관심을 갖게 되었다.⁹⁾

지난 몇 년에 걸쳐 응축상(액체, 고체)을 초임계 상태인 유체상으로 유도하여 분리하는 추출 방법이 계속 주목을 받아 왔고 이 방법은 비휘발성이고 열적으로 불안정한 유기 화합물을 분리, 회수하는 방법으로 이용되어 왔다.¹⁰⁻¹¹⁾ 최근까지 초임계유체 추출 기술과 관련된 공정으로는 초임계 상태의 톨루엔을 사용하여 액화 석탄으로부터 저 휘발분의 추출조작,¹³⁾ 초임계 프로판은 잔류 오일(heavy residual oil)로부터 아스팔트를 제거하는 용매로 이용되었다.¹⁴⁾ 생물학적 분해 또는 화학 반응시 char의 형성을 방지하기 위해 용매로서 초임계 물을 사용하였으며, 활성탄에 흡수된 물질을 초임계 이산화탄소를 사용하여 제거하였다.¹⁵⁾ 그리고 Zosel은 초임계 이산화탄소를 이용하여 커피 입자로부터 선택적으로 카페인을, 담배잎으로부터는 니코틴을 추출 제거하였다.¹⁶⁾ 또한 oil과 alkaloid를 제거하여 morphine, codeine, atropine등과 같은 약품의 회수를 위해 초임계 이산화탄소가 사용된 바 있으며, Krukoniis등은 식품으로부터 항종양성 약물 성분을 얻는데 성공한 바 있다.¹⁶⁾ 그 이외에도 초임계유체를 이용한 추출 방법은 석유화학, 화학공학, 식품, 제약, 의약 분야등에 널리 이용되고 있으며, 추출외에도 고분자 합성, 고분자 분획(fractionation), 고분자 팽윤과 다공성 고분자의 제조등에 널리 이용되고 있다.

초임계유체를 이용한 고분자의 팽윤 공정은 초임계유체의 중요한 응용분야로 최근 주목을 받고 있다. 초임계유체에 놓인 고분자는 팽윤 거동을 보이고 불어난 고분자의 부피로 인해 고분자 조직은 느슨해진다. 그러므로 침투하는 유체의 확산계수는 효과적으로 증가되며 또한 초임계유체는 작은 표면장력을 가지므로 확산 능력이 높아 고분자의 전체 조직에 걸쳐 일정하게 침투할 수 있다. Fig. 1은 초임계유체를 이용한 고분자의 정제 공정 및 고분자 내부에 미립 물질의 함침 공정을 도식적으로 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 초임계유체는 높은 압력으로 고분자를 팽윤시키며 조직내부로 침투하여 들어가 고분자 내부의 불순물이나 미반응의 oligomer, 잔류 solvent등을 선택적으로 용해시켜 추출하는 고분자의 정제 공정과, 초임계유체와 미립 물질과의 혼합 유체로 고분자를 팽윤시킨 후 초임계유체의 압력을 감소시키면 초임계유체는 고분자 조직에서 신속히 고분자 조직 밖으로 분리되어 나오며 고분자 내부에 미립 물질이 함침되는 과정이 가능함을 알 수 있다. silicone rubber membrane의 제조도 이와 같은 함침된 미립물질을 팽윤원리와 초임계유체의 조직내 확산, 특성물질의 용해, 추출원리를 이용하는 것이다.



(a)impregnation process (b)purification process

Fig. 1. Schematic illustration of polymer impregnation and purification processes.

III. 실험

1. 시편의 제조

시편은 탄산칼슘을 실리콘 고무에 균일하게 분산시켜 제조하였다. 시편 제조에 사용된 탄산칼슘은 (주)한국 Omya제품으로서, 평균입도는 1.6 μ m이다. 지지체로 사용된 실리콘 고무의 평균 분자량은 312,000g/mol이다.

실리콘 고무와 탄산칼슘을 균일하게 혼합하여 gum 형태의 실리콘 고무를 kneader에 넣은 후 탄산칼슘을 조금씩 첨가시켜 주면서 혼합시킨다. 탄산칼슘의 무게는 실리콘 고무의 70 weight%로 넣어 주며 kneader의 온도를 443.15K로 올린 후 3시간 정도 충분히 혼합시켜 주었다. 혼합된 실리콘 고무-탄산칼슘을 500g 채취하여 가황제인 2,5 dimethyl-dihexane을 5.5g 가하여 roll mill에서 1시간 동안 혼합시킨다. 위와 같은 공정을 거친 후 두께 1mm 금형에서 448.15K, 200kg의 압력으로 10분 동안 성형하여 시편을 제조하였다.

2. 초임계유체 용매

초임계유체 용매로는 한국특수가스(주)의 99.99% 순도를 갖는 이산화탄소를 이용하였다. 이산화탄소는 일반적으로 다음과 같은 몇 가지 장점을 가지고 있어 초임계 추출 용매로써 적합하다.

i. 이산화탄소는 휘발성이 매우 크기 때문에 상온-상압으로 존재할 때에 추출된 용질과의 분리가 매우 빨리 일어난다.

ii. 초임계유체 상태로 존재하는 이산화탄소는 낮은 표면장력을 갖기 때문에 낮은 점도특성과 높은 확산특성을 나타내어 물질전달 특성을 크게 향상시킨다.

iii. 독성이 없기 때문에 환경 오염에 대한 문제가 재래의 액상용매에 비해 비교적 적고 압축공정에 의해 재순환이 가능하다.

iv. 불연성 기체로서 실험상의 위험 가능성이 비

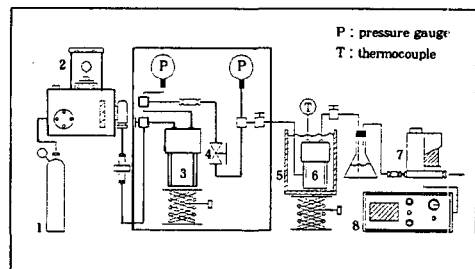
교적 적다.

v. 가격이 저렴하여 경제적인 측면에서 유리하다.

초임계 이산화탄소의 중요 물성은 Table 1에 나타내었다. 이산화탄소는 임계온도와 압력이 비교적 낮기 때문에 초임계유체상이 되기 쉬우며 특히 열변성 물질의 처리에 매우 유리하여 자연 상태의 물질로부터 회소 성분의 추출에 적합한 용매로 주목을 받고 있다.

Table 1. Physical properties of SC-CO₂ solvent

Molecular weight	44.01
Density of gas at 60K and 1.013bar	1.868kg/m ³
Critical temperature	304.15K
Critical pressure	73.96bar
Specific heat	
Gas at 288.71K and 1.013bar: constant pressure	0.842kJ/kg·K
Gas at 288.71K: constant volume	0.647kJ/kg·K
Triple points (solid, liquid and gas coexist)	5.175bar abs. and 216.48K
Atmospheric sublimation point	351.65K
Latent heat vaporization	
at triple point	348.2kJ/kg
at 255.35K	279.4kJ/kg
at 273.15K	234.7kJ/kg



1. CO₂ cylinder
2. Booster
3. Reservoir
4. Forward pressure regulator
5. Water bath
6. Vessel
7. Flow meter
8. Flow rate controller regulator

Fig. 2. Schematic diagram for experiment of SFE.

3. 실험 장치

Fig. 2는 탄산칼슘의 추출을 위한 실험 장치의 개략도이다. 이 장치는 용매 흐름형으로 설계되었다. Hydro-Pac사의 기체 펌프를 사용하여 이산화탄소를 가압한 후 용매 저장조(V=250ml)로 공급한다. 용매 저장조는 추출조 내부의 일정한 압력 유지를 위하여 설치하였고, 추출조는 본 실험을 위하여 직접 제작하였다. 추출조는 고압(500bar)에 충분히 견딜 수 있게 설계되었으며, 부피는 약 50ml로 설계되었다. 전방압력조절기(forward pressure regulator; Tescom 26-1021-24)로 원하는 압력을 조절하여 용매 저장조의 초임계 이산화탄소를 추출조(V=50ml)에 공급하였으며 추출조의 온도유지를 위해 항온조를 이용하였다.

추출조 내부의 온도는 열전대(cromel-alumel thermocouple)를 설치하여 측정하였으며, 마이크로미터 링밸브, 유속계(Sierra Side Trak)와 유속 조절기(Sierra 902C-PS)를 연결하여 연속적으로 추출조의 이산화탄소를 흘려주며 그 양을 조절하였다. 실험중 시편의 비틀림을 방지하기 위하여 aluminum guard를 제작하여 추출조 내부의 시편을 고정시켰다.

Table 2. Operating parameters for SCF Extraction

Pressure range	172~312bar(interval 35bar)
Temperature range	308.15, 323.15, 343.15K
Time	2hr

4. 실험 방법

실험을 위해 시편의 무게를 측정된 후 aluminum guard에 시편 4개를 설치하고 추출조 내부에 장치한다. 용매 저장조, 추출조 그리고 관내의 공기를 제거하기 위하여 이산화탄소를 충분히 흘려보냈다. 기체펌프를 작동시켜 이산화탄소를 용매 저장조에 350bar까지 가압한다. 실험조건은 Table 2에 나타내었다. 전방압력조절기로 원하는 실험 압력으로

조절하여 추출조에 이산화탄소를 충전시킨다. 실험 압력은 172bar에서 312bar까지 35bar 간격으로 증가시킨 후 항온조를 이용하여 추출조의 온도를 실험 온도로 유지시켜 주었다. 30분 후부터 마이크로미터링밸브를 조절하여 조금씩 추출조의 이산화탄소를 흘려주며 유속조절기로 그 양을 100ml/min으로 유지시켰다.

실험은 온도와 압력의 변화에 따른 탄산칼슘의 추출량을 측정하는 것으로 추출량은 시편의 실험 전, 후의 무게 차이를 측정하여 계산하였다. ΔW 는 실험 전, 후의 시편의 무게 차이 비로써 다음과 같이 정의된다.

$$\Delta W = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100$$

여기서 W_0 는 실험 전 시편의 무게이며 W 는 실험 후의 시편의 무게이다. 추출반응 시간은 2시간이며 반응시간이 지나면 추출조의 aluminum guard에서 시편을 꺼내어 실험전과의 무게차이를 측정하여 계산하였다. 실험은 각각의 온도와 압력에서의 시편의 기공형상 및 기공분포를 관측하기 위하여 2시간씩 추출 실험을 수행한 후 시편을 꺼내어 주사전자현미경(SEM; JEOL J-T2000)을 이용하여 시편의 파 단면의 기공형상 및 기공분포를 관측하였다. 표면적을 측정하기 위해서 시편을 진공건조기에서 24시간 건조 후 비표면적 측정장치(BET; ASAP 2010)를 이용하여 시편의 BET 표면적을 측정하였다. 새로운 시편으로 교체하면서 압력과 온도 변화에 대하여 추출 실험을 하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 온도와 압력이 탄산칼슘의 추출량에 미치는 영향

탄산칼슘의 추출량은 용매로 사용된 초임계 이산화탄소의 밀도와 용매에 시편이 팽윤되는 정도와

관련이 있다. 즉 초임계 이산화탄소의 밀도가 높을수록 용해도가 증가하므로 추출량은 증가할 것으로 사료된다. 또한 실리콘 고무가 팽윤되어 그 조직이 느슨해질수록 초임계 이산화탄소는 실리콘 고무의 내부로 원활하게 확산해 들어갈 수 있으므로 팽윤비가 클수록 탄산칼슘의 추출량이 많아지고 표면적은 증가할 것으로 예측된다.

Fig. 3은 Shim에 의해 제시된 초임계 이산화탄소 내에서 순수한 실리콘 고무의 팽윤 거동 실험 결과이다.¹⁶⁾ 그림에서 알 수 있듯이 이산화탄소의 임계 온도 부근인 308.15K에서 다른 두 온도(323.15K, 343.15K)보다 같은 압력하에서 팽윤정도가 큰 것을 알 수 있다. 그리고 각각의 온도에서 압력이 증가할수록 실리콘 고무의 부피증가가 커짐을 알 수 있다. 그러나 이산화탄소의 임계압력보다 매우 고압인 312bar 부근에서는 308.15K보다 323.15K, 343.15K에서 더 많은 부피증가를 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 4는 이산화탄소의 밀도를 온도-압력에 관하여 Peng-Robinson상태식을 이용하여 이론적으로 계산한 결과이다. 각각의 온도에서 압력이 증가할수록 밀도는 증가하며 같은 압력하에서는 308.15K

에서 다른 두 온도(323.15K, 343.15K)보다 밀도가 더 크다는 것을 알 수 있다. 앞에 언급한 두 결과로부터 온도는 이산화탄소의 임계온도부근인 308.15K에서 고분자의 팽윤이 가장 유리하며, 용해도와 관련이 있는 밀도 역시 308.15K에서 다른 두 온도(323.15K, 343.15K)보다 더 높은 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 본 실험에서의 온도와 압력 변화에 대한 추출량의 변화를 나타낸 결과이다. 실험은 각각

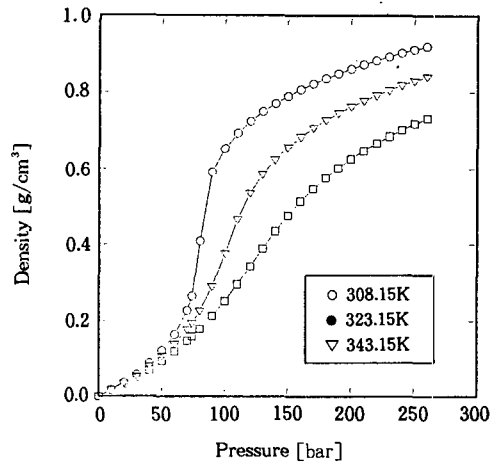


Fig. 4. Density of pure CO₂ calculated by Peng-Robinson EOS with pressure change.

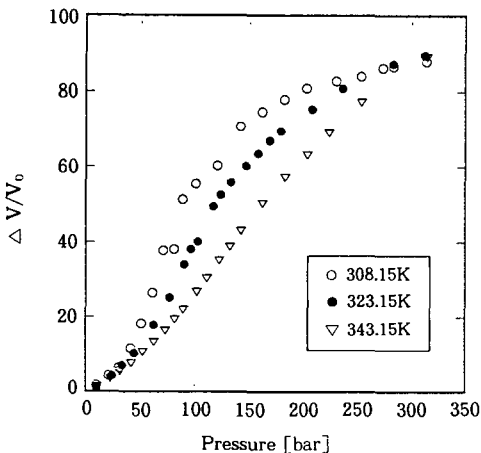


Fig. 3. Experimental swelling data for silicone rubber in carbon dioxide.¹⁶⁾

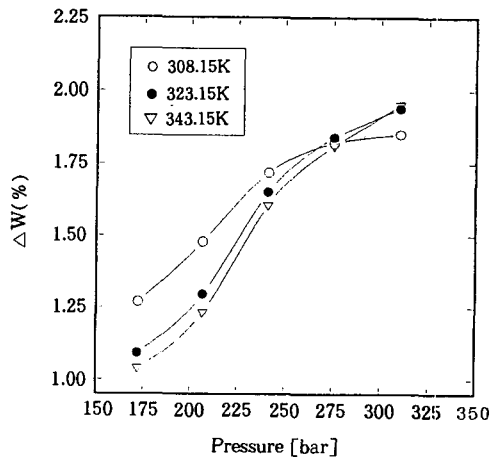


Fig. 5. Variations of weight measured with different samples vs. pressure.

의 온도에서 172bar에서부터 35bar씩 증가시키면서 측정하였으며, 동일 실험 조건하에서 3회 실험한 후 평균값을 취하여 추출량의 변화를 측정하였다. 주사전자현미경 관측을 위하여 각각의 온도와 압력에 따라 새로운 시편을 이용하여 실험하였다. 세번의 실험에서 같은 압력하에서 온도가 308.15K 일때 323.15K, 343.15K보다 탄산칼슘의 추출량이 많은 결과를 얻을 수 있었다. 이것은 앞에 언급한 Fig. 3과 Fig. 4의 결과에서 정성적으로 예측할 수 있는 결과와 일치함을 확인할 수 있다. 즉 온도는 308.15K에서 실리콘 고무의 부피 증가가 다른 두 온도보다 더 잘 일어나며, 이산화탄소의 밀도 역시 308.15K에서 가장 높으므로 탄산칼슘의 추출량은 308.15K에서 가장 많음을 예측할 수 있는데 본 실험 결과와 잘 일치한다. 그리고 각 온도에서 압력에 대한 추출량의 의존성을 보면 308.15K의 온도에서는 압력 범위 172~277bar까지는 추출량의 증가율이 크지만 277bar 이상에서는 추출량의 증가가 미소함을 알 수 있다. 그러나 277bar 이상의 고압 영역에서는 동일 압력일 때 323.15K, 343.15K의 온도에서 탄산칼슘의 추출량이 308.15K의 경우보다 더 많은 결과를 얻었다. 이것은 압력이 매우 높으면 초임계유체가 시편 내부로 확산하는데 오히려 방해 받을 것으로 생각된다. 323.15K, 343.15K의 온도에서는 압력 증가에 대한 추출량의 증가가 308.15K보다는 적지만 그 증가율은 일정하게 나타났다. 그리고 추출량에 대한 온도의 영향은 323.15K와 343.15K는 그 경향이 유사하므로 이산화탄소의 임계온도에서 벗어난 범위에서는 온도에 대한 추출량의 의존성이 작다는 것을 알 수 있다.

2. 추출 시간에 따른 영향

Fig. 6은 온도 308.15K에서 각 압력에서 시간 증가에 대한 추출량의 변화를 도시한 것으로 1시간 간격으로 동일한 시료를 이용하여 연속적으로 추출 실험을 한 결과이다. 압력 범위 172bar에서 312bar

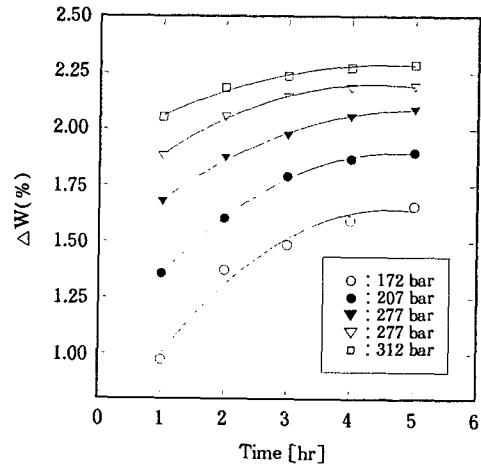


Fig. 6. Variations of weight measured with same samples vs. extraction time at 308.15K.

까지 실험한 결과로 압력이 증가함에 따라 추출량이 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 실험 결과를 보면 압력이 증가할수록 탄산칼슘의 추출량이 증가하나 그 증가율은 점차 감소함을 알 수 있다. 즉 탄산칼슘 추출량의 압력에 대한 의존성은 고압 범위로 갈수록 감소하는 것이다. 172bar의 경우 시간이 증가할수록 추출량이 증가하다가 4시간 이후부터 증가량이 미소하였고 207bar의 경우는 172bar의 경우보다 시간 경과에 따른 추출량 증가율이 둔화됨을 알 수 있다. 또한 압력이 312bar의 경우는 시간 경과에 따른 추출량의 증가가 매우 미소함을 알 수 있었다. 그러므로 시간에 대한 탄산칼슘 추출량의 의존성은 압력이 증가할수록 그 의존성이 작음을 실험을 통하여 확인할 수 있었다.

3. 비표면적 측정장치 분석 결과

탄산칼슘의 추출에 따른 silicone rubber membrane의 표면적의 변화를 측정하기 위해 비표면적 측정장치를 이용하여 BET 표면적을 측정하였다.

Fig. 7은 각 온도에서 압력에 따라 제조한 시편을 비표면적 측정장치를 이용하여 BET 표면적을 측정한 결과이다. 추출실험 전 시편의 표면적은

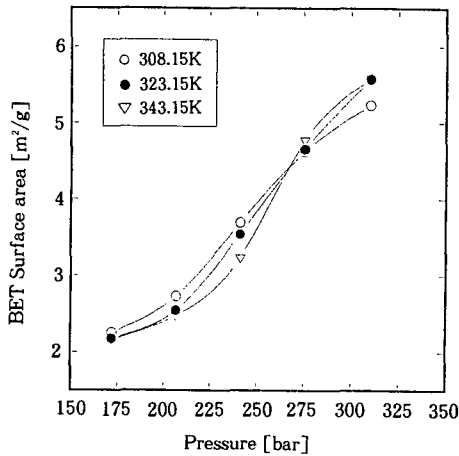


Fig. 7. Variations of BET surface area with different samples vs. pressure.

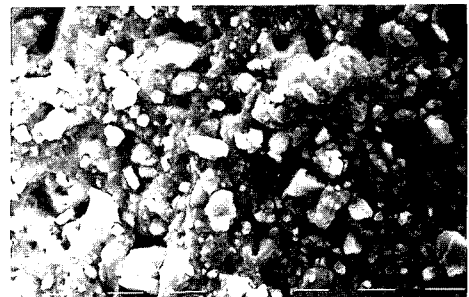
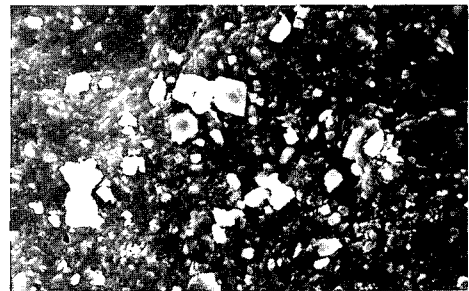
2.10m²/g이었다. 각 온도에서 압력이 증가할수록 표면적도 역시 증가함을 알 수 있었다. 이 경향은 압력에 따라 추출량이 증가하는 경향과 유사한 경향을 보임을 알 수 있었다.

4. 주사전자현미경 분석 결과

탄산칼슘의 추출에 따른 실리콘 고무의 기공형상 및 기공 분포를 주사전자현미경을 이용하여 관측하였다. 실리콘 고무의 조직내의 탄산칼슘이 용해되어 추출된 자리가 기공으로 생성되는데 기공의 형상은 타원의 형태로 관찰되었다. 이것은 탄산칼슘의 입자 형태가 완전한 구형이 아닌 3방 결정계 또는 4방 결정계로 존재하기 때문이라고 볼 수 있다. 기공 분포는 각 시편마다 대부분 균일하게 분포하고 있다. 이것은 액체 용매로 추출했을 때 표면 부근부터 기공이 생기는 것과 비교하여 초임계유체로 추출하였을 때 높은 확산성으로 인해 기공분포가 시편 전체에 걸쳐 균일하게 분포된 것이다.

Fig. 8은 실험 전의 시편에 대한 주사전자현미경 사진으로 기공이 거의 없음을 알 수 있고 사진의 흰색 결정은 탄산칼슘으로 시편에 거의 균일하게 분포하고 있음을 볼 수 있다. Fig. 9은 308.15K에

서 압력 증가에 대한 기공 형상과 분포를 보여주는 주사전자현미경 사진이다. 실험 전의 시편보다 기공이 많이 형성되었고 압력이 증가함에 따라 기공의 분포가 증가함을 알 수 있다. 기공의 크기는 323.15K, 343.15K의 경우보다 약간 더 큰 것을 알 수 있는데 이것은 용매인 초임계 이산화탄소의 용해도가 308.15K에서 가장 높으므로 탄산칼슘이 더 많이 추출된 결과로 사료된다.

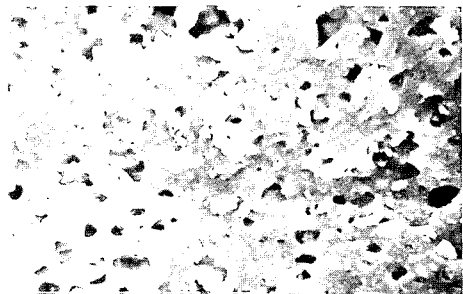


Magnification 100×

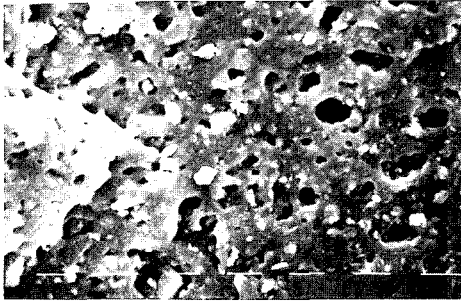
: 10μm

Fig. 8. SEM micrograph of silicone rubber-CaCO₃ composite sheet produced by kneading process.

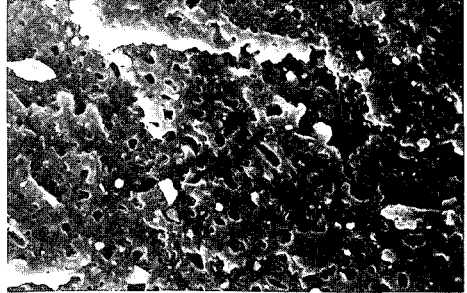
(a) : 172bar



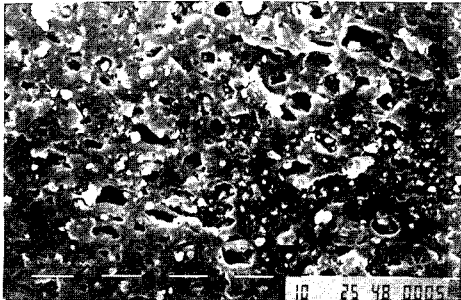
(b) : 207bar



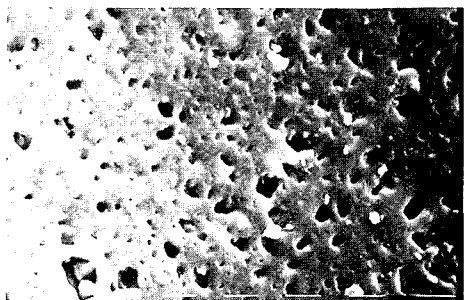
(d) : 276bar



(c) : 241bar



(e) : 310bar



Magnification 100× : 10μm

Magnification 100× : 10μm

Fig. 9. SEM micrograph of sample after extraction of CaCO₃ using a supercritical CO₂ at 308.15K.

V. 결 론

다량의 탄산칼슘이 균일하게 분포된 실리콘 고무를 제조하여 초임계 이산화탄소를 용매로 하여 membrane을 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 실리콘 고무-탄산칼슘의 초임계유체 추출 실험에서 온도는 조업 범위(308.15K, 323.15K, 343.15K)중 308.15K에서 추출특성이 뛰어나고, SEM 분석시 실리콘 고무의 기공분포가 많이 관측되었다.

2. 초임계 이산화탄소의 압력 의존성은 온도 308.15K에서 172~277bar까지 탄산칼슘의 추출량이 증가하고, 277bar이상에서는 추출량의 변화가 미소하였으므로 조업 범위는 277bar까지 추천할 수 있으며 온도가 323.15K, 343.15K의 경우는 308.15K경우보다 동일 압력에서 추출량이 적었으며 압

력 의존성은 유사한 경향을 보였다.

3. 탄산칼슘 추출량의 추출 시간에 대한 의존성은 압력 범위 172~242bar까지는 시간 증가에 따라 추출량이 증가하였으며 277bar, 312bar의 경우는 증가 경향이 미소하였다.

4. 비표면적 측정장치를 이용하여 BET 표면적을 측정한 결과 온도는 308.15K에서 다른 두 온도에 비해 많이 증가함을 알 수 있었으며, 같은 온도에서 압력이 증가할수록 표면적도 역시 증가함을 알 수 있었다.

5. 초임계 이산화탄소의 밀도 조절에 의해 기공 분포를 조절할 수 있으며, 향후 다공성 표면적의 기공을 통한 물질전달 특성실험을 계속 하면 기체의 선택성 투과 및 폐수처리공정등에 이용가능성을 제시할 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

본 연구중 일부는 1995학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 이루어졌으며, 또한 저자(이승범)는 고무학회 장학금수여에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Kammermeyer, *Eng. Chem.*, **49**, 1685 (1957)
2. W. J. Ward, W. R. Brown, R. M. Salamme, *J. Membrane Sci.*, **1**, 99(1976)
3. L. A. Errede, *Molecular Interaction of Sorption in Polymers*, SpringerVerlag, 1991
4. Harvey W. B., Tohn, P. B. and David, R. S., *Macromolecule*, **25**(1958)
5. Donald, J. B., Martin, B., *J. Polym. Sci.*, **56** (1962)
6. R. G. Wissinger and M. E. Paulaitis, *J. Polym. Sci.*, **25**(1987)
7. McHugh, M. A. and Krukonis, V. J., *Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice*, Butterworth-Heinemann, 1986
8. F. V. Bright, *Supercritical Fluid Technology*, American Chemical Society, Washington, 1992
9. Kwiakowski, J., Lisicki, Z., and Majewski, W., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 865 (1984)
10. McHugh, M. A. and Krukonis, V. J., *Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice*, 2nd. ed., Butterworth-Heinemann, 1994
11. Vasilakos, N. P. and J. M. Smith., *Ind. Eng. Chem. Proc. Dev.*, **24**, 12 (1985)
12. Kurnik, R. T., Holla, S. J., and Reid, R. C., *J. Chem. Eng. Data.*, **26**, 47(1981)
13. Chimowitz, E. H. and Pennisi, K. J., *AIChE J.*, **32**(1986)
14. Kramer, A. and Thodos, G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1506(1988)
15. Krukonis, V. J. and Kurnik, R. T., *J. Chem. Eng. Data.*, **30**, 247(1985)
16. Joe, S. H., Max, C. B. and James, K. H., *J. Polym. Sci.*, **57**(1962)