



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學博士 學位論文

초임계 합침 공정을 이용한 내마모성
Cu - PTFE 복합체의 제조 및 특성



釜慶大學校 大學院

化學工學科

金正澤

工學博士 學位論文

초임계 함침 공정을 이용한 내마모성
Cu - PTFE 복합체의 제조 및 특성

指導教授 周 昌 植

이 論文을 工學博士 學位論文으로 提出함



釜慶大學校 大學院

化學工學科

金 正 澤

金正澤의 工學博士 學位論文을 認准함

2010年 6月



主 審 工學博士 千 再 基 (印)
委 員 工學博士 李 碩 熙 (印)
委 員 工學博士 洪 性 秀 (印)
委 員 工學博士 鄭 甲 燮 (印)
委 員 工學博士 周 昌 植 (印)

Synthesis and Characterization of Cu - PTFE Composites with Enhanced Tribology Properties using Supercritical Impregnation Process

Jung-Teag Kim

*Department of Chemical Engineering, Graduate School
Pukyong National University*

Abstract

This study was attempted to develop the Cu - PTFE (polytetrafluoro - ethylene) composite with enhanced tribology property using supercritical carbon dioxide. Copper bis (trifluoroacetylacetonate) hydrate, $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was adopted as copper precursor.

The supercritical synthesis process was composed of the impregnation of copper precursor and thermolytic reduction. The impregnation process was performed over a range of temperatures from 40 to 160 °C and pressures from 120 to 200 bar. The reduction process was performed at 230 °C and 250 bar for 2 hours consecutively after impregnation. Supercritical apparatus was consisted of a low-temperature bath, high pressure pump, two consecutive high pressure cylinders and auxiliary facilities. And a borescope to observe the inside of the cylinder was installed on it.

To determine the amount of copper precursors impregnated into PTFE, mass gain of the impregnated PTFE samples was measured by precision balance. To study cross-sectional morphology of synthesized Cu - PTFE composites, SEM (scanning electron microscopy) and TEM (transmission electron microscopy) were applied. For the preparation of TEM samples, PTFE films with 0.1 mm thickness were sliced to 140 nm by

cryomicrotome at -140 °C.

The effect of the temperature on the impregnation ratio showed different behavior at higher than 120 °C. The impregnation ratio increased with the pressure up to 160 bar and showed similar values for the pressure range between 160 bar and 200 bar. These results are thought to originate from the dehydration reaction of $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and the thermodynamical affinity difference of copper precursors for PTFE and supercritical carbon dioxide.

The equilibrium impregnation ratio at 160 bar was more than that of at 180 bar due to the thermodynamical affinity difference of $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ for carbon dioxide. And the impregnation profile with time at 160 bar almost agreed with that at 180 bar.

Optimum conditions for the process impregnating PTFE with $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was 120 °C, 160 bar. And the impregnation rate at optimum conditions was expressed as following equation.

$$\frac{dM_t}{dt} = 3.3228 \times 10^{-5} \sum_{i=0}^{\infty} \exp \left[-1.3664 \times 10^{-5} (2i+1)^2 t \right]$$

From SEM images and EDS (energy - dispersive X-ray spectroscopy) analysis, it is turned out copper was penetrated inside the synthesized Cu - PTFE composite. SEM images showed that synthesised Cu - PTFE composite didn't reach impregnation equilibrium yet and copper particles were penetrated deeper at higher pressure. And from TEM images, it could be identified that the Cu - PTFE composite where copper particles were dispersed homogeneously could be made.

Finally, from tribology test for the Cu - PTFE composite with homogeneously dispersed copper nano-particles, it was identified that the wear resistance was enhanced.

목 차

목 차	i
List of tables	iii
List of figures	iv
1. 서 론	1
2. 이 론	8
2.1. 초임계 유체와 초임계 공정	8
2.2. 초임계 함침 공정	13
2.2.1. 고분자의 기체 흡수에 대한 열역학적 접근	15
2.2.2. 고분자에 대한 확산	20
2.2.3. Fickian 확산의 수학적 접근	23
2.2.4. 초임계 이산화탄소를 이용한 함침 공정	26
2.3. 초임계 함침 공정을 이용한 나노 금속 - 고분자 복합체의 합성 공정	29
3. 실 험	31
3.1. 나노 구리 - PTFE 복합체의 합성 실험	34

3.1.1. 초임계 함침 공정	34
3.1.2. 환원 공정	38
3.2. 나노 구리 - PTFE 복합체의 마찰 · 마모 시험	40
4. 결과 및 고찰	44
4.1. 나노 구리 - PTFE 복합체의 합성	44
4.1.1. 초임계 함침 공정	45
4.1.1.1. 온도와 압력의 효과	45
4.1.1.2. 구리 전구체와 PTFE 에 대한 함침평형	52
4.1.1.3. PTFE 에 대한 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 함침속도	54
4.1.2. 초임계 환원 공정	64
4.2. 나노 구리 - PTFE 복합체의 마찰 · 마모 특성	68
4.2.1. 마찰 특성	68
4.2.2. 마모 특성	73
5. 결 론	78
Appendix	81
References	93

List of tables

Table 1. Comparative physical properties of gas, liquid and supercritical fluids	10
Table 2. Critical properties of some common supercritical solvents	12
Table 3. Mole fraction solubilities of copper (II) complexes in supercritical carbon dioxide at 40 °C	32
Table 4. Abbreviations used for copper (II) complexes	33
Table 5. The diffusion coefficient for the supercritical impregnation of Cu(hfa) ₂ ·H ₂ O into PTFE at 120 °C	60
Table 6. Friction and wear test results for raw PTFE	70
Table 7. Friction and wear test results for the Cu - PTFE composite	71
Table 8. Constants expressing the relation between the friction coefficients and the applied load	74

List of figures

Fig. 1. Supercritical fluid strategy for preparing the metal - polymer composites.	2
Fig. 2. Pressure - temperature projection of the phase diagram for a pure component.	9
Fig. 3. The representative schematic diagram of the supercritical impregnation process.	14
Fig. 4. Sorption isotherms for silicone rubber - carbon dioxide system and polycarbonate - carbon dioxide system.	18
Fig. 5. Sorption isotherms for silicone rubber - carbon dioxide system.	21
Fig. 6. The classes of sorption for the polymers.	24
Fig. 7. Weight profiles about sorption / desorption experiments on the swelling and impregnation process.	27
Fig. 8. The schematic diagram of experimental apparatus for the supercritical impregnation process.	35
Fig. 9. Drawing of the high pressure cylinder.	37
Fig. 10. The diagram of differential scanning calorimetry for raw PTFE.	39

Fig. 11. The schematic diagram of tribology tester apparatus.	41
Fig. 12. The diagram for the calculation of the friction coefficient.	42
Fig. 13. The effect of temperature on the impregnation of copper precursor into PTFE at 160 bar.	46
Fig. 14. The mechanism for reactions involved in the thermal decomposition of precursor in the supercritical media.	47
Fig. 15. PTFE samples in the copper precursor supercritical solution observed by the borescope at 160 bar.	48
Fig. 16. The effect of pressure on the impregnation of the copper precursor into PTFE at 120 °C.	51
Fig. 17. The schematic diagram of the equilibrium line for pressure and the impregnation ratio.	53
Fig. 18. The equilibrium relation between PTFE and $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ for the supercritical impregnation process performed at 120 °C.	55
Fig. 19. The time profile on the impregnation of the copper precursor into PTFE at 120 °C, 160 bar.	57
Fig. 20. The plot of X vs $(\text{time})^{0.5}l^{-1}$ for the calculation of the diffusion coefficient at 120 °C, 160 bar.	58
Fig. 21. The diffusion coefficient for the supercritical impregnation of $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ into PTFE at 120 °C.	61
Fig. 22. Diffusion profiles calculated by equation (13) for the supercritical	

impregnation of $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ into PTFE at 120 °C.	62
Fig. 23. The result of EDS analysis on the cross section of the Cu - PTFE composite synthesized using supercritical carbon dioxide.	65
Fig. 24. Cross sectional SEM images of the Cu - PTFE composite synthesized using supercritical carbon dioxide.	66
Fig. 25. Cross sectional TEM images of the copper-PTFE composite synthesized using supercritical carbon dioxide.	67
Fig. 26. The cross sectional SEM image of the PTFE specimen penetrating copper for the friction and wear test.	69
Fig. 27. The friction coefficient on a load at conditions of 0.88 m/sec sliding speed and 40 °C lubricated oil.	72
Fig. 28. Wear on a load at conditions of 0.88 m/sec sliding speed and 40 °C lubricated oil.	75
Fig. 29. The specific wear rate on a load at conditions of 0.88 m/sec sliding speed and 40 °C lubricated oil.	76
Appendix	
Fig. A - 1.	82
Fig. A - 2.	86

1. 서 론

고분자 재료는 금속에 비하여 낮은 밀도와 계면 에너지를 가진다. 그래서 마찰, 마모 및 윤활용 소재를 고분자 재료로 대체하려는 경향이 높아지고 있다. 특히 polytetrafluoroethylene (PTFE), polyaryletherketone (PAEK), polyarylate (PAR) 및 polyethylene (PE) 과 같은 고분자가 대표적으로 마찰 공학적 응용성이 높은 것으로 알려져 있다 [1].

그러나 고분자 재료는 점탄성 및 가소성 변형에 기인하여 열적 내구성이 낮은 결점을 지닌다. 이러한 고분자 재료의 열적 내구성을 강화함과 동시에 마찰공학적 성능 향상을 위해 고분자에 유리 섬유·탄소 섬유·금속·세라믹 분말 등이 강화된 복합 재료에 대한 연구도 활발히 진행되었다 [2-3]. 이러한 복합체의 제조는 분명 고분자 재료의 단점을 보강할 수 있는 아주 획기적인 방법이라 생각된다.

그러나 복합체조차 강화제의 불균일한 분포와 잔류 유기 용매에 의한 특성 저하 등, 부가 문제점들을 안고 있다. 1990 년대에 접어들면서 이러한 부가 문제점을 해결할 수 있는 복합체 합성법이 Watkins 와 McCarthy [4]에 의해 제시되었다. 그 합성법은 Fig. 1 에서처럼 초임계 이산화탄소를 이용하는 기술로 잔류 용매가 없고, 고분자와 초임계 이산화탄소 간의 낮은 표면 에너지에 기인하여 고분자 내부에 나노 금속 입자가 균일하게 분산된 복합체 제조를 가능하게 한다.

물론, 초임계 유체를 이용하는 기술은 때때로 고온고압 조건을 요구하는

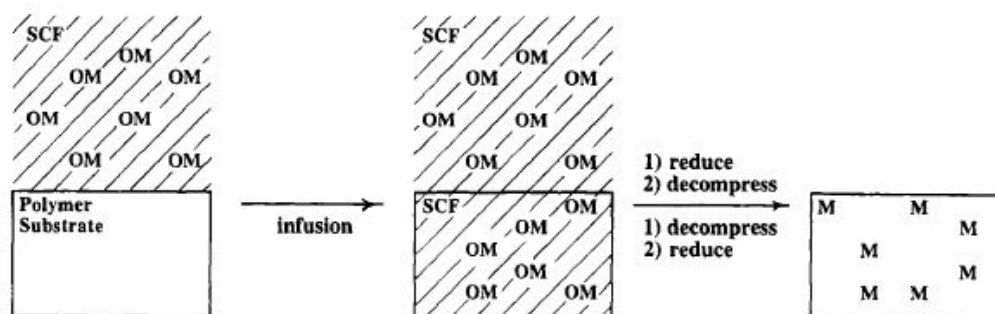


Fig. 1. Supercritical fluid strategy for preparing the metal/polymer composites (OM : organometallic compound, M : metal) [4].



위험한 작업일 수도 있다. 그러나 이 기술은 정밀 화학 산업 분야에서는 유익한 한 가지 방안으로 부각되고 있는 것 또한 사실이다 [5].

초임계 유체를 이용하는 기술은 최근 30 여 년간 미국, 일본, 독일 등 선진국들에서 화학 산업 분야의 새로운 혁신을 일으킬 수 있을 것으로 기대되어 큰 관심을 모으고 있는 신기술이다. 초임계 유체란 해당 물질의 고유 임계점 이상의 압력과 온도에서 존재하는 유체로서, 기체상과 유사한 확산 계수와 점도 등의 전달물성을 갖고 액체상과 비슷한 밀도를 가진다.

유체가 초임계 상태에 있을 때, 다수의 혼합물 중 특정 성분에 대하여 선택적인 분리 능력을 나타내는 등의 특이한 열역학적 거동들은 이미 100 여 년 전부터 관찰 연구되어온 분야이다. 초임계 유체가 갖는 특성 중의 하나로 초임계 상태에 있는 용액의 압력을 낮추어 주면 초임계 용매 내의 용질이 눈과 같이 미세한 분말로 석출되는 현상이 오래 전부터 알려져 왔다. 그러나 초임계 현상의 이론적 규명은 실험적인 어려움 등으로 인하여 근래까지 미진한 상태에 있었다.

1970 년대에 접어들면서 중화학 공업이 직면하게 된 몇 가지의 현안들 (에너지 가격의 급격한 상승, 환경 오염 문제, 화학 제조 산업의 패턴변화에 따라 재래의 분리공정으로는 효과적인 분리나 정제가 어려운 신물질의 창출 등) 로 인하여 초임계 유체 공정은 정밀화학, 식품, 의학 그리고 에너지 산업 등에서 실로 다양한 응용 가능성을 지닌 대체 공정으로 대두되기 시작하였다.

1980 년 중반부터 초임계 유체를 이용하는 공정이 다각화되면서 유가 (有價) 성분의 분리, 각종 화학반응, 재료의 제조 및 물성 조절 등에 응용되기 시작하였다.

최근에는 고분자의 개질 및 합성의 매체로서 초임계 유체에 대한 활용성이 높아지고 있다. 특히 이산화탄소는 고분자의 가소화 (plasticization) 기능을 가지고 있기 때문에 그 응용성이 높다. 가소화는 고분자와 이산화탄소 상호 간의 강한 친화력으로 이산화탄소가 고분자에 흡수되어 발생한다. 대부분의 고분자가 이산화탄소와 친화력이 높은 것으로 알려져 있고, 특히 유리상 고분자 (glassy polymer) 는 이산화탄소의 가소화 효과로 초임계 이산화탄소 하에서 빠르게 고무상 고분자 (rubber polymer) 로 전이될 수 있다. 그리고 고무상의 고분자는 이산화탄소에 의해 고분자 사슬의 유동이 용이해진다. 이런 이유 때문에 기능성 고분자 및 복합체를 초임계 이산화탄소를 이용하여 쉽게 제조할 수 있는 것이다 [6-7].

초임계 이산화탄소를 이용하여 고분자에 기능성 첨가제의 함침에 대한 연구는 아주 많으나, 약물 전달 장치 (drug - delivery devices) [6,8-9], 섬유 산업의 염색 [10-14], 복합체 제조 [4,11] 등의 공정이 대표적이다.

Diankov 등 [6] 은 polymethylmethacrylate 에 의약품인 hydroxybenzoic acid 를 40 °C 의 초임계 이산화탄소를 이용하여 함침하였다. 결과를 살펴보면, 20 MPa 보다 12 MPa 과 16 MPa 에서 더 높은 함침량을 제시하였다. 그리고 그 이유에 대하여 hydroxybenzoic acid 가 압력이 높을수록, polymethylmethacrylate 보다 이산화탄소와의 친화력이 상대적으로 높아지기 때문인 것으로 보고하고 있다. 그리고 40 °C 에 대한 등온선은 BET 분류* 의 IV 형과 유사함을 언급하였고, 이것은 polymethylmethacrylate 의 팽윤에 기인한다고 결론지었다. 그리고 Domingo 등 [12] 은 45 °C, 100 ~ 200 bar 의 범위에서 hydroxybenzoic acid 로 포화된 이산화탄소의 초임계 용액

* BET 분류는 흡착에 대한 등온선의 형태를 제시한 것으로, IV 형은 다공성 물질에 대한 흡착 등온선을 나타낸다.

을 이용하여 다공성 실리카겔과 amberlite 에 흡착을 수행하여, 28 mg/g 까지 흡착 가능함을 밝혔다.

Ngo 등 [13] 은 초임계 이산화탄소를 이용하여 염료, dispersed red 를 polyethylene 섬유에 함침하였다. 그리고 150 ~ 300 bar 의 압력 범위에서 2.7 ~ 3.4 mg/g 의 함침량을 보이며, 60 ~ 140 °C 까지 온도를 상승시킬 경우 함침량이 10 배 정도로 크게 증가하며, 염료의 분자 구조가 극성이나 수소 결합을 형성할 수 있는 경향성을 가질 경우, 확산계수가 감소한다는 결과를 제시하였다. Schnitzler 와 Eggers [14] 는 polyethylene terephthalate 에 초임계 이산화탄소에 대하여 각각 다른 용해도를 가지는 염료를 함침하였다. 그 연구로부터 함침량이 반드시 이산화탄소에 대한 염료의 용해도에 비례하는 것이 아니라, 고분자 및 이산화탄소와의 열역학적인 친화력에 의존한다는 결론을 내렸다.

Berens 등 [15] 은 초임계 이산화탄소를 이용한 함침으로부터 2 가지 함침 기구를 제시하였다. 첫 번째 함침기구는 용질이 초임계 이산화탄소에 용해되어, 이산화탄소에 의해 팽윤된 고분자에 용질이 침투하게 된다는 것이다. 또한 이것은 용질이 초임계 이산화탄소에 많이 용해될수록 함침량이 증가한다는 것을 의미하는 것이다. 즉 압력이 높을수록 함침량이 증가한다는 말과도 동일하다. 일반적으로 압력이 증가하면 초임계 이산화탄소에 대한 용질의 용해도는 증가하기 때문이다. 하지만 이 함침기구로는 그들의 연구 결과를 만족시킬 수 없었다.

그래서 그것의 대안으로 다음과 같은 함침기구를 제시하였다. 용질은 평형에서 고분자 및 이산화탄소 각각의 상에 용해 가능한 열역학적 비율이 존재한다*는 것이다. 다시 말해서, 용질은 고분자나 이산화탄소에 대하여

열역학적 친화력이 높은 쪽으로 많이 분배될 것이다. 이 함침기구로부터 Berens 등 [15]은 만족할만한 결론을 얻을 수 있었다. 또한 상기에 언급된 문헌들 [6,14]의 결과까지도 뒷받침하고 있음을 확인할 수 있다.

Berens 등 [15]은 이산화탄소를 이용하여 기능성 첨가제를 고분자에 침투시키는 공정을 “이산화탄소에 의한 함침 공정* (CO_2 -assisted infusion process or impregnation process)”이라 명명하였다. 그리고 Popov 등 [16]은 고분자의 표면만을 개질할 경우, 다른 어떤 공정보다 유용하다고 언급한 바 있다. 또한 이산화탄소는 상대적으로 임계점 ($31\text{ }^\circ\text{C}$, 73.8 bar)이 낮고, 용매오염 가능성이 없으며, 값이 싸고, 독성이 없기 때문에 재래식 유기용매를 대체할 수 있는 매우 유용한 물질로 알려져 왔다.

일반적으로, fluoroacetylacetonate 나 cyclooctadecyl ligand를 포함하는 유기 금속 배위 화합물은 초임계 이산화탄소에 대한 용해도가 높다. 상기에 서도 언급한 바와 같이 초임계 이산화탄소에 대한 용해도가 높다하여 함침량이 높은 것은 아니지만, 이산화탄소에 의한 함침 공정에서는 fluoroacetyl-acetonate 나 cyclooctadecyl ligand를 포함하는 유기 금속 배위 화합물을 금속-고분자 복합체의 금속 전구체로서 많이 사용한다 [10].

Watkins 와 McCarthy [4]은 poly(2-methylpentene)과 PTFE에 dimethyl-(cyclooctadiene) platinum (II)을 함침하여 Pt-PTFE 복합체를 성공적으로 합성한 바 있다.

* 여기서 고분자를 용매로 가정하면, 고분자가 이산화탄소와 용질을 용해하는 것처럼 생각할 수 있다.

* 원 의미에서는 ‘초임계 이산화탄소에 의한 함침 공정’으로 표기해야 하지만, 본 연구에서는 ‘초임계 함침 공정’으로 표기하였다. ‘2장 1절의 초임계 유체 공정’에서도 동일한 방식으로 표기하였다.

예) 초임계 이산화탄소에 의한 추출 → 초임계 추출

Kim 등 [3] 은 polyimide, PTFE, 구리 및 산화구리를 적당한 비율로 충전하여 마찰계수와 마모량을 측정한 결과, PTFE 와 polyimide 의 비율을 80 : 20 % 를 기본으로 구리를 30 % 첨가할 때 가장 낮은 마모량을 나타낸다고 보고하였다. 그리고 Popov 등 [16]은 80 bar, 50 °C 의 이산화탄소 중에서 polyarylate 에 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 함침하였다. 그리고 함침된 polyarylate 를 230 °C, 대기압 분위기에서 2 시간동안 열처리를 한 후 마찰계수와 마모량을 측정하였다. 그 결과 열처리 후에 마찰계수와 마모량이 감소한다는 결과를 보고하였다.

본 연구에서는 고분자로 PTFE 와 유기 금속 화합물로 copper (II) bis(trifluoroacetylacetonate) hydrate ($\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 를 사용하여 초임계 이산화탄소를 이용한 함침 공정을 연구하였다. 그리고 초임계 함침 공정의 변수로 온도와 압력을 두었고, 또한 각 조건 (온도와 압력) 에 대한 확산계수를 계산하였다. 또한 구리가 고분자에 충전될 때 마찰공학적 특성이 향상됨에 착안하여, 나노 구리가 PTFE 에 충전되면 적은 양의 구리로도 마찰공학적 특성이 우수해질 것으로 사료된 바, PTFE 의 마찰공학적 성능 향상을 확인하기 위해 마찰계수 (friction coefficient) 와 마모 (wear) 량을 측정하였다.

2. 이 론

2.1. 초임계 유체와 초임계 공정

초임계 유체 (supercritical fluid) 는 온도와 압력이 임계점 (critical point) 보다 높은 상태에 있는 유체를 말한다. Fig. 2 와 같은 온도 - 압력의 상평형도에서 온도가 증가하여 임계점 이상이 되면 액체와 기체의 두 상이 서로 분간할 수 없게 되는 상태가 되는데 이 상태를 임계상태 (critical state) 라고 하고 임계점 이상의 온도와 압력에 존재하는 유체를 초임계 유체라 한다.

초임계 유체는 Table 1 에 나타낸 바와 같이 기체에 가까운 점도와 확산 계수를 가지고 있어 이동성이 좋으며, 액체에 가까운 밀도를 가져 높은 용매력을 가지고 있다. 용매의 물성은 분자의 종류와 분자사이의 거리에 따라서 결정되는 분자 간 상호작용에 따라 결정된다. 따라서 액체 용매는 비압축성이기 때문에 분자간 거리는 거의 변화하지 않아 단일 용매로서는 커다란 물성의 변화를 기대하기 어렵다.

초임계 유체는 밀도를 이상기체에 가까운 희박 상태에서부터 액체 밀도에 가까운 고밀도 상태까지 연속적으로 변화시킬 수 있기 때문에 유체의 평형 물성 (용해도, entrainer 효과), 전달 물성 (점도, 확산계수, 열전도도) 뿐만 아니라 용매화 및 분자 클러스터 상태를 조절할 수 있다. 초임계 유체에서는 밀도변화와 용매 분자의 집단화로 인하여 독특한 성질을 가진다. 용질

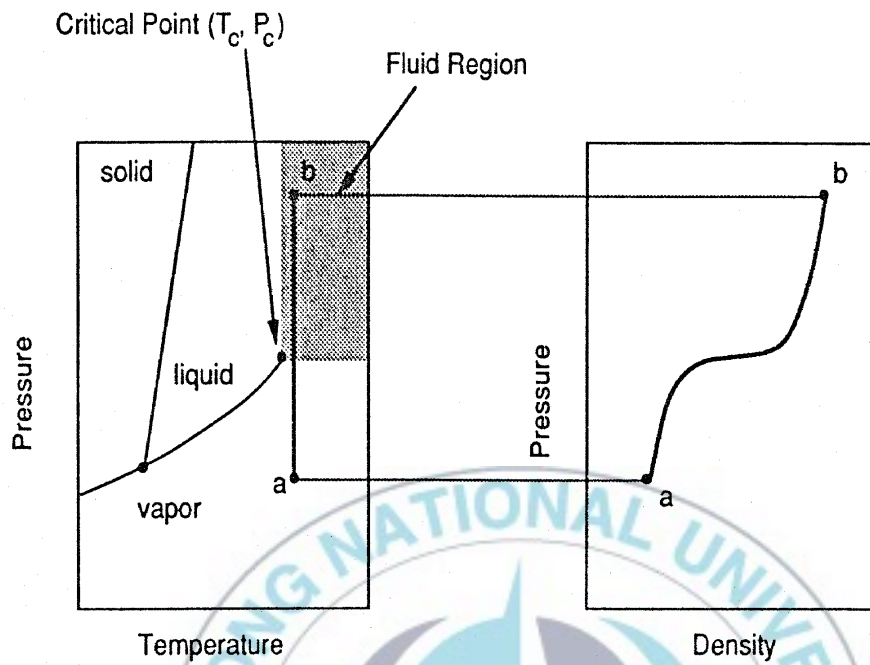


Fig. 2. Pressure - temperature projection of the phase diagram for a pure component.

Table 1. Comparative physical properties of gas, liquid and supercritical fluids

Property	Unit	Phase		
		Gas	SCF	Liquid
Density	g/cm³	(0.6 ~ 2.0) ×10⁻³	0.2 ~ 0.9	0.6 ~ 1.6
Diffusion coefficient	cm²/sec	0.1 ~ 0.4	(0.2 ~ 0.7) ×10⁻³	(0.2 ~ 2.0) ×10⁻⁵
Viscosity	cP	(1.0 ~ 3.0) ×10⁻²	(1.0 ~ 9.0) ×10⁻²	0.2 ~ 2.0

Where SCF is the abbreviation of "SuperCritical Fluid".

주위의 국부 밀도 (local density) 는 총괄 밀도 (bulk density) 보다 훨씬 높다고 한다. 용매 주위의 분자 수는 임계압력 주위에서 상당히 변화한다고 알려져 있다. 즉 초임계 유체의 가장 두드러지는 특성은 용매화 (clustering, local density augmentation, enhanced local composition) 라고 불리는 공간적 비동질성 (inhomogeneity in space) 과 시간적 파동 (fluctuation in time) 이라고 할 수 있다. 용매의 용해력은 용매의 밀도와 밀접한 관계를 갖고 있기 때문에 액체와 비슷한 밀도를 갖는 초임계 유체도 액체 용매와 마찬가지로 액체나 고체를 용해하는 능력을 갖게 된다.

초임계 유체의 용해도에 큰 영향을 미치는 밀도는 Fig. 2 에서 보는 바와 같이 임계점 부근에서 압력에 따라 급격하게 변화한다. 이 성질을 이용하면 작은 조작 압력의 변화로도 큰 밀도의 변화를 유도할 수 있어 용해도 변화를 이용하는 각종 조작에 유용하게 적용할 수가 있다.

초임계 유체로는 이산화탄소와 물을 비롯하여 여러 가지 유체가 사용되고 있다. 이들 유체들의 임계점과 임계점에서의 밀도를 Table 2 에 나타내었다. Table 2 에서 알 수 있듯이, 이산화탄소는 다른 유체에 비하여 임계점에서의 밀도가 높을 뿐 아니라 임계압력과 임계온도가 상대적으로 낮아 가장 많이 사용되고 있다. 특히 이산화탄소는 화학적으로 안정하고, 가격이 저렴하며, 잔류 용매를 남기지 않기 때문에 식품, 의약품 등의 열에 약한 물질이나 잔류 유기용매가 문제가 되는 물질의 취급에 매우 유리한 것으로 알려져 있다.

초임계 유체는 근본적으로 거의 모든 화학 공정에 활용될 수 있다. 가장 많이 활용되고 있는 분야는 역시 초임계 유체의 높은 용해도를 이용하는 추출 공정이다 [17-21]. 초임계 추출 공정은 천연물 중의 특정성분을 선택적

Table 2. Critical properties of some common supercritical solvents

Solvent	P _c (bar)	T _c (°C)	ρ _c (g/cm ³)
Carbon Dioxide	73.8	31.0	0.468
Propane	42.5	96.8	0.217
n-Pentane	33.7	196.6	0.237
Propylene	46.0	91.8	0.232
Ethanol	61.4	240.8	0.276
Water	221.2	374.1	0.315



으로 분리하는데 이용되기도 하고, 커피 중의 카페인 추출과 같이 식품 중의 유해성분을 제거하는데도 이용되고 있다. 선택적 분리는 온도와 압력을 변화시키는 방법을 사용할 수도 있지만, 적절한 초임계 유체를 선택하거나 공용매를 첨가하는 방법을 택하기도 한다.

초임계 유체는 화학반응의 용매로도 많이 사용되고 있다. 초임계 유체를 반응 매체로 사용하면 분자량이 일정하거나, 생성되는 고분자 입자의 입도 분포가 균일하거나, 혹은 세공 분포가 균일한 우수한 고분자 물질을 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다 [22-23]. 그리고 초임계 수(水)의 높은 산화력을 이용하여 물중의 분해가 어려운 물질의 분해에 관한 연구도 행해지고 있다 [24].

2.2. 초임계 함침 공정

Fig. 3 에서처럼 추출과는 반대로 초임계 유체를 이용하여 어떤 성분을 고체 내로 넣는 것을 초임계 함침 (supercritical impregnation or infusion) 이라고 한다. 액체 용매를 이용하는 전통적인 코팅 공정에서는 액체 용매의 높은 점도 때문에 좁은 틈에는 침투할 수 없으며 임계온도 이하의 기상을 이용하는 경우 기상의 용매는 좁은 모세관과 같은 공간에서 응축하여 액상이 된다. 하지만 초임계 유체는 낮은 점도와 높은 확산계수를 갖고 있을 뿐만 아니라, 결코 응축되지 않는다. 더욱이 초임계 유체에 대한 용질의 용해

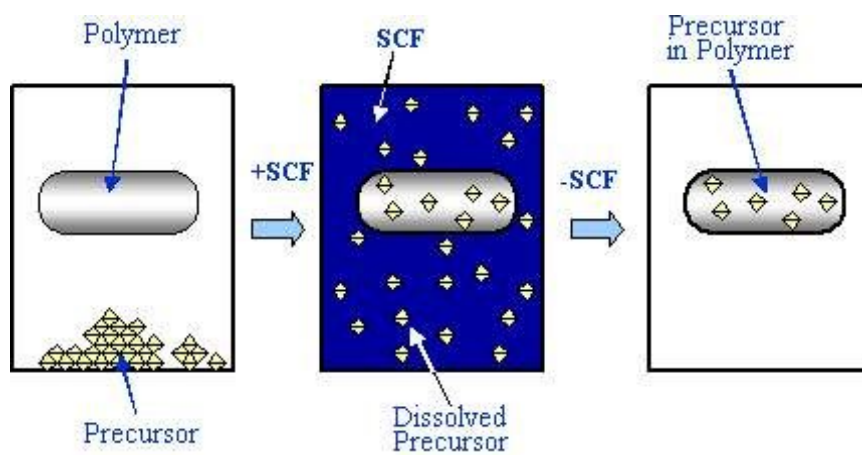


Fig. 3. The representative schematic diagram of supercritical impregnation process.



도는 온도와 압력의 변화 그리고 entrainer의 첨가에 의해서 조절되기 때문에 효과적으로 많은 양의 용질이 모세관과 같은 좁은 공간 속으로 들어갈 수 있다.

더욱, 이산화탄소는 고분자의 가스 및 팽윤제로서 작용한다. 고분자에 대한 이산화탄소의 팽윤 및 가스 현상은 이산화탄소가 고분자의 개질 공정에 응용될 수 있음을 시사하는 명백한 증거이다. 그래서 고분자와 이산화탄소 간의 팽윤 및 가소화 특성에 대한 많은 연구가 수행되었다 [6,14,29-32,35-45,54]. 뿐만 아니라 염색, 고분자에 의약품을 넣는 기술, 식품에 향을 첨가하는 기술 등 다양한 공정 [6-7,9,12,15,63-65]에 초임계 이산화탄소를 이용하려는 시도가 계속되고 있다.

2.2.1. 고분자의 기체 흡수에 대한 열역학적 접근

일반적으로 기체-고분자 계에서 고분자의 기체 흡수는 고무상과 유리상 고분자에 대하여 그 흡수기구에 차이가 있다. 고무상 고분자의 경우, 고분자에 흡수된 기체의 농도를 Henry의 법칙으로 기술하면 식 (1)로 표현할 수 있다.

$$C = k_D p \quad (1)$$

여기서 C 는 고분자에 흡수된 농도, k_D 는 Henry의 상수, 그리고 p 는 침투체의 압력을 의미한다. C 와 k_D 의 단위는 $\text{cm}^3(\text{STP}) / \text{cm}^3_{\text{polymer}}$ 와 $\text{cm}^3(\text{STP}) / \text{cm}^3_{\text{polymer}} \cdot \text{atm}$ 로 표현된다.

Henry 의 법칙에 의하면, C 와 p 는 서로 비례 관계를 나타내지만, 고무상 고분자의 경우 실질적으로 아래로 볼록한 곡선의 형태이다. 이것은 고분자의 기체 흡수에 기인한 고분자 팽윤의 결과이다. 즉 침투압이 높아지면, 팽윤에 의해 식 (1) 은 큰 편차를 발생시킨다. 이 경우 고분자와 기체 간의 관계를 Flory - Huggins 의 식 (2) 와 (3) 으로 나타낼 수 있다 [25].

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \ln(1-v_p) + v_p + \chi v_p^2 \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \ln(1-v_p) + v_p + \chi v_p^2 + V_1\left(\frac{v_e}{V_0}\right)\left(v_p^{1/3} - \frac{v_p}{2}\right) \quad (3)$$

여기서 p 는 침투제의 압력을, p_0 는 침투제의 증기압, v_p 는 고분자의 부피 분율, χ 는 Flory - Huggins 매개변수 (Flory - Huggins parameter) [25,26-27], V_1 은 침투제의 몰 부피, V_0 는 고분자 자체의 부피, 그리고 v_e 는 가교의 정도를 몰 단위로 표현한 것이다. 식 (2) 는 고무상 고분자와 기체 간의 상호 작용을 무시할 수 있을 경우에, 식 (3) 은 고무상 고분자가 가교된 경우에 이용할 수 있는 식이다.

유리상 고분자의 흡수기구는 소위 “2 중 흡수기구 (dual mode sorption mechanism)” 라 일컬으며, Barrer [28] 가 처음 제안하였다. 이 흡수기구는 고분자에 대한 기체의 용해 (C_D) 항과 고분자의 미세 세공에 대한 기체의 침투항 (C_H) 을 포함하고 있다. 즉 유리상 고분자 내부에 분자 규모의 세공이 존재하여 2 가지 흡수 과정을 통하여 기체가 흡수된다는 것이다. 그러므로 평형에서 유리상 고분자에 흡수된 전체 기체의 농도는 식 (4) 로서 표현

된다.

$$C = C_D + C_H \quad (4)$$

그리고 고분자에 용해된 기체의 농도 (C_D) 는 Henry 의 법칙에, 세공에 침투한 기체는 Langmuir 흡착에 의해 기술된다면, 식 (4) 는 식 (5) 로 표현할 수 있게 된다.

$$C = k_D p + \frac{C_H' \lambda p}{1 + \lambda p} \quad (5)$$

여기서 λ 는 Langmuir 상수 (Langmuir affinity constant) 이며, C_H' 은 Langmuir 용량 매개변수 (Langmuir capacity parameter) 를 나타낸다. 그리고 각각의 단위는 atm^{-1} 과 $\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^3_{\text{polymer}}$ 로 표현된다.

Fig. 4 는 silicone rubber - 이산화탄소 계와 polycarbonate - 이산화탄소 계에 대한 Fleming 과 Koros [29] 의 연구 결과를 나타낸다. Fig. 4 로부터 상기에 언급된 고무상 고분자 (silicone rubber) 와 유리상 고분자 (polycarbonate) 에 대한 흡수기구를 바탕으로 계산된 값과 실험에 의한 결과가 일치한다는 사실을 확인할 수 있다.

그러나 Weiss 등 [30] 은 “Henry 의 법칙 항에 Langmuir 흡착 항을 추가하는 것이 고압 영역에 대한 고분자의 기체 포화를 완벽하게 기술할 수 있는가?” 라는 의문을 제시하였다. 그리고 Langmuir 흡착에 대한 가설의 정확성과 고압영역에 대한 Henry 의 법칙 한계를 그 이유로 제시하였다.

Fig. 4 에서 확인할 수 있는 바와 같이, Fleming 과 Koros [29] 의 결과는 비교적 낮은 압력 ($< 100 \text{ bar}$) 에 대한 것이다. 반면, Liao 와 McHugh [31]

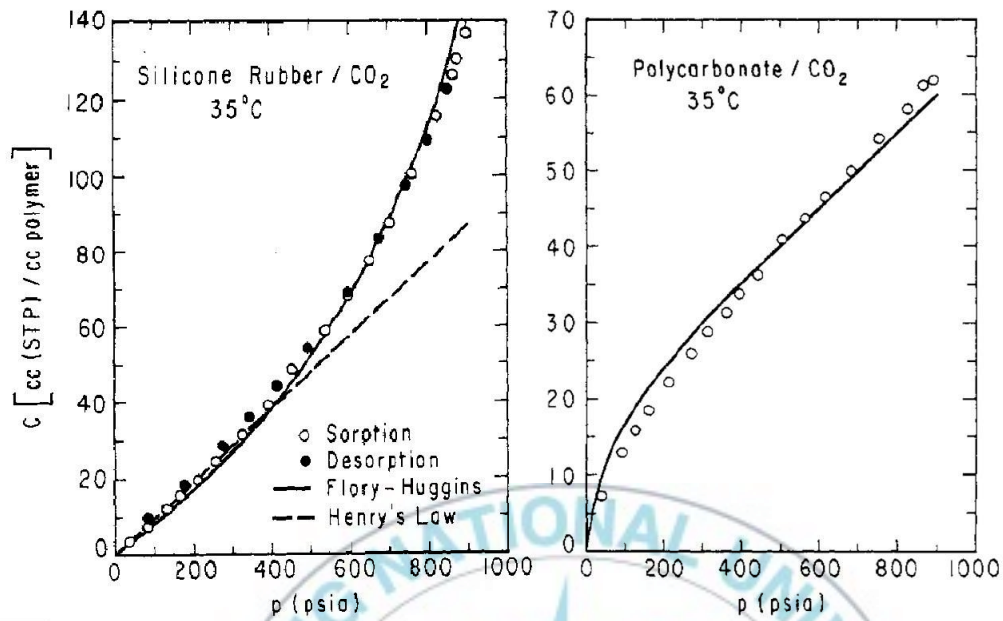


Fig. 4. Sorption isotherms for silicone rubber - carbon dioxide system and polycarbonate - carbon dioxide system (The line in polycarbonate - carbon dioxide system is calculated using the dual - mode sorption parameters) [29].

는 poly(methyl metacrylate) 의 이산화탄소 흡수에 대한 연구를 270 bar 의 높은 압력 범위까지 수행하였고, 높은 압력에서 고분자의 거동에 대한 해석이 용이하지 않다는 결론을 제시하였다.

이러한 단점을 보완하기 위해, Chang 등 [32] 은 Poynting 인자*를 이용한 식 (6) 으로부터 만족스러운 결과를 획득할 수 있었다.

$$\phi p = a p_0 \phi_0 \exp\left(\int_{p_0}^p \frac{V_1}{RT} dp\right) \quad (6)$$

여기서 ϕ 는 퓨가시티계수 (fugacity coefficient)** , ϕ_0 는 증기압에서의 퓨가시티계수를 나타낸다. 그리고 a 는 고분자 상에서 기체의 활동도 (activity) 를 나타내고, Flory - Huggins 의 아래의 식으로 계산할 수 있다. 고무상 고분자의 경우, a 는 아래의 식으로 표현된다.

$$\ln a = \ln(1 - v_p) + \left(1 - \frac{1}{x}\right)v_p + \chi v_p^2 \quad (7)$$

$$\ln a = \ln(1 - v_p) + \left(1 - \frac{1}{x}\right)v_p + \chi v_p^2 + V_1 \left(\frac{v_e}{V_0}\right) \left(v_p^{1/3} - \frac{v_p}{2}\right) \quad (8)$$

* Poynting 인자 (Poynting factor, F) 는 고체상의 압력 효과와 ϕ 와 ϕ_0 에 대한 증기상의 비이상성을 반영한다 [33].

$$F = \frac{\phi_0}{\phi} \exp\left(\int_{p_0}^p \frac{V_1}{RT} dp\right)$$

** 고압 영역에 대한 퓨가시티계수 (fugacity coefficient) 는 ‘Peng - Robinson 식’으로, 압축인자 (compressibility factor) 는 ‘Bender 식’으로 계산할 때 가장 적합한 것으로 알려져 있다 [34].

$$\text{where} \quad x = \frac{\text{polymer molar volume}}{\text{gas molar volume}}$$

침투하는 기체의 밀도가 고분자의 밀도에 비하여 작지만, 고분자의 분자량은 침투하는 기체의 분자량에 비하여 아주 크다. 그러므로 식 (7) 과 (8) 의 $1/x$ 는 식 (2) 와 (3) 처럼 일반적으로 무시 가능하다.

Chang 등 [32] 은 고분자에 대한 흡수 모형의 타당성을 확인하기 위해, 무게 측정법 (gravimetric method)* 으로 silicone rubber - 이산화탄소 계에 대한 실험을 수행하였다. Fig. 5 에서처럼 그의 모형은 300 bar 의 높은 압력임에도 불구하고, 실험적 결과와 모형의 결과가 거의 일치하였다. 하지만 그의 연구는 고무상 고분자인 silicone rubber 에 대해서만 이 모형을 적용하였으며, 유리상 고분자에 대해서는 언급하지 않았다.

최근 고무상 고분자와 유리상 고분자에 모두 적용할 수 있는 Non - Random Hydrogen Bonding (NRHB) 모형이 개발되었고, 실험적 자료와 잘 일치하는 것으로 보고된 바 있다 [42].

2.2.2. 고분자에 대한 확산

대부분의 고분자는 유체의 흡수에 기인하여 팽윤되기 때문에 농도에 의존하는 Fick 의 법칙만으로 설명하는 것은 불가능하다. 일반적으로, 고무상 고분자는 확산 조건에 빠르게 반응하기 때문에 Fick 의 법칙을 따른다. 하

* 무게 측정법 (gravimetric method) 은 부력의 효과를 감안한 것으로, 고압에서는 그 영향이 큰 것으로 알려져 있다 [35].

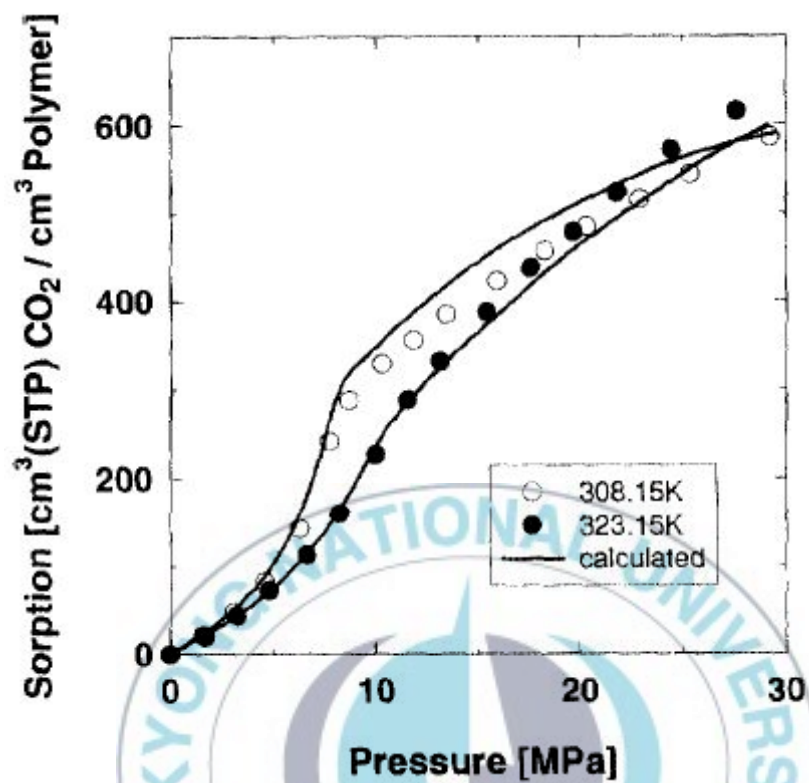


Fig. 5. Sorption isotherms for silicone rubber - carbon dioxide system [32].

Crank [46] 는 확산 유동에 대한 고분자의 변칙적인 거동이 구조 변화와 직접적으로 연관되어진다고 언급하였다. 즉, 고무상 고분자는 확산에 따른 고분자의 구조 변화에 대한 응답 시간이 즉각적이기 때문에 Fickian 확산으로 고려될 수 있다. 반면에 유리상 고분자는 그 응답이 확산에 비하여 늦기 때문에 변칙적인 거동이 발생하는 것이다.

- i. Case I (Fickian) 확산 : 확산속도 $\ll$ 구조 변화속도
- ii. Case II 확산 : 확산속도 $\gg$ 구조 변화속도
- iii. non - Fickian 확산 : 확산 및 구조 변화속도가 비교 가능한 경우

또한 식 (9)를 이용하여, 고분자의 확산 특성을 일반화할 수 있다 [48].

$n > 1$	supercase II
$n = 1$	case II

$1/2 < n < 1$	non - Fickian
$n = 1/2$	Case I (Fickian)
$n < 1/2$	pseudo - Fickian

여기서 M_t 는 임의의 시간 t 에서 확산에 의해 고분자에 흡수된 침투제의 함침량을 말하며, M_∞ 는 무한 시간 동안 고분자에 흡수된 침투제의 함침량을 의미한다. 그리고 n 값에 따른 각 특성에 대한 도해 (圖解) 형태를 Fig. 6에 제시하였다.

2.2.3. Fickian 확산의 수학적 접근

등방성 (isotropic) 물체에 대한 확산의 수학적 이론은 “확산하는 물질의 이동 속도는 농도구배 (concentration gradient)에 비례한다.”는 Fick의 가설에 기초한다 [49]. 따라서 1차원 확산에 대한 Fick의 제 1법칙은 식 (10)과 같으며, 제 2법칙*은 식 (11)과 같이 된다.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (10)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (11)$$

여기서 J 는 단위 면적에 대한 확산속도, C 는 확산물질의 농도, x 는 확산의 축을 나타낸다. 그리고 D 는 확산계수 (diffusion coefficient) 또는 확산도

* Fick의 제 2법칙에 대한 식의 유도는 ‘Appendix 1’을 참고한다.

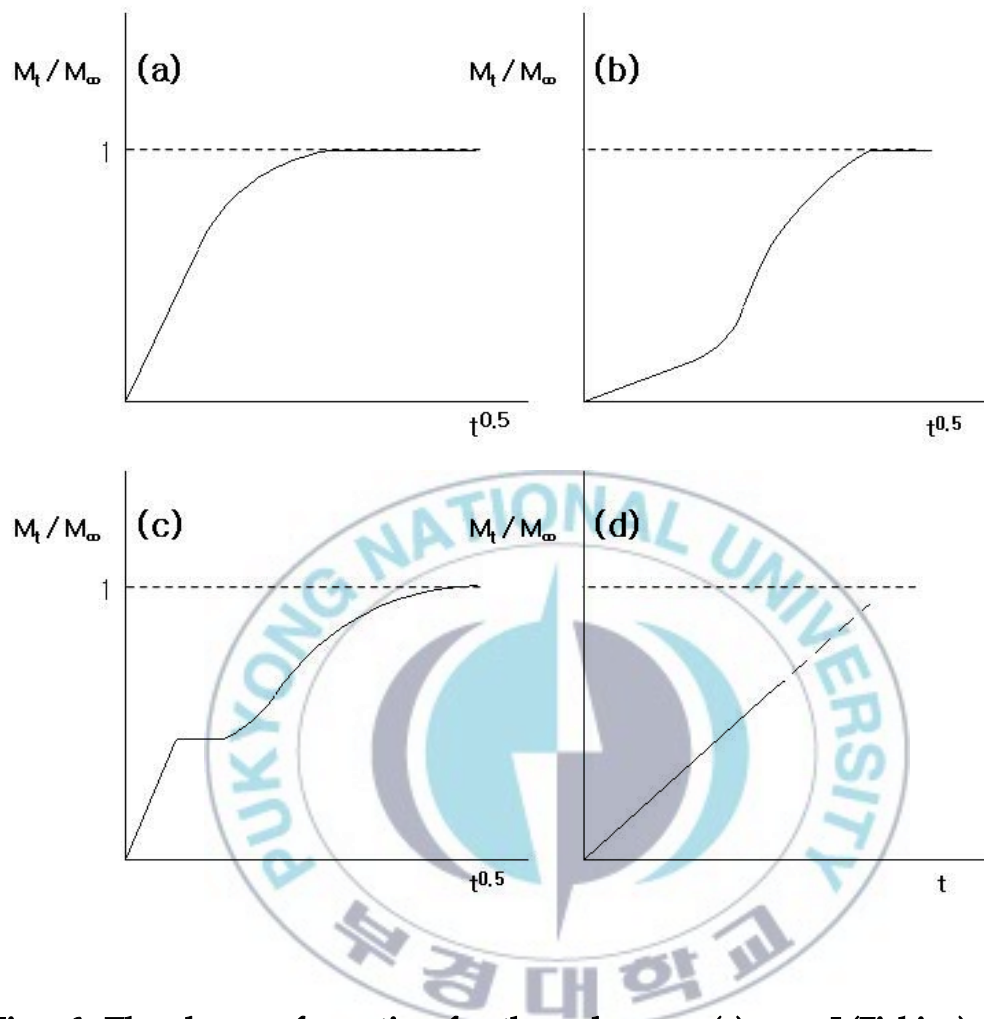


Fig. 6. The classes of sorption for the polymers ; (a) case I (Fickian) (b) sigmoidal (c) two - step (d) case II [48].

(diffusivity) 라 일컫는다.

Crank [46,50], Cussler [51] 및 Peppas 와 Sinclair [52] 는 확산 형태에 따른 확산식을 제시하였다. 그리고 Crank 와 Park [53] 은 평판 형태의 고분자에 대한 1 차원 Fickian 확산식 (12) 와 (13)* 을 유도하였다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2} \left[\pi^{-1/2} + 2 \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \operatorname{ierfc} \frac{il}{2(Dt)^{1/2}} \right] \quad (12)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp \left(- \frac{D(2i+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right) \quad (13)$$

평판형 고분자의 실질적인 형태는 3 차원을 가지지만, 평판형 고분자에 대한 한 면의 폭을 다른 면의 폭에 비하여 아주 작게 만들면, 1 차원 확산으로 계를 근사 시킬 수 있다. 여기서 t 는 확산 시간을, l 는 확산 방향과 평행한 축의 길이로 평판형 고분자의 가장 좁은 폭의 길이를 나타낸다.

그리고 식 (12)로부터 단(短) 시간 흡수에 대한 근사식 (14)를 식 (13)으로부터 장(長) 시간에 대한 근사식 (15)를 획득할 수 있다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (14)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left(- \frac{D\pi^2 t}{l^2} \right) \quad (15)$$

흡수에 대한 반감기, $t_{0.5}$ 는 단시간 및 장시간 근사식 (14) 와 (15)로부터 동일한 결과를 제시하였다.

* 식의 유도는 'Appendix 2' 를 참고한다.

$$t_{0.5} = 0.049 \frac{l^2}{D} \quad (16)$$

이것은 $\sqrt{t}/l$ 와 M_t/M_∞ 및 $\left[-\frac{1}{\pi^2} \ln \left\{ \frac{\pi^2}{8} \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) \right\} \right]^{0.5}$ 의 선형 관계가 흡수에 대한 반감기까지 성립함을 의미한다. 따라서 실험으로부터 획득한 자료를 식 (14) 와 (15) 에 적용함으로써, 확산계수의 결정 및 확산에 대한 해석을 용이하게 할 수 있다.

2.2.4. 초임계 이산화탄소를 이용한 함침 공정

고분자의 기체 흡수에 기인하여 나타나는 가소화 및 팽윤 특성은 고분자 내부에 첨가제 침투를 가능하게 한다. 이산화탄소는 초임계상에서 유기 물질의 높은 용해력을 제공하고, 다른 유체에 비하여 다루기가 용이하다. 따라서 초임계 이산화탄소는 고분자 내부에 첨가제를 함침하는 공정에 많이 연구 및 응용되고 있다.

Fig. 7 은 초임계 팽윤 및 함침 실험으로부터 고분자의 팽윤 및 첨가제 함침에 기인한 무게 변화를 시간의 함수로 나타낸 도해이다. 고압 실린더 내에서 실험이 진행될 때는 이산화탄소의 흡수로 고분자가 팽윤하기 때문에 고분자의 무게가 증가하지만, 감압과 함께 이산화탄소는 빠르게 고분자로부터 빠져나간다. 특히, 첨가제가 이산화탄소에 용해되어 있을 경우, 고분자 내에 이산화탄소와 함께 침투한 첨가제는 감압과 함께 낮아지는 용해도에 의해 함침이 이루어진다. 이것이 초임계 함침 공정의 기본적인 원리이다.

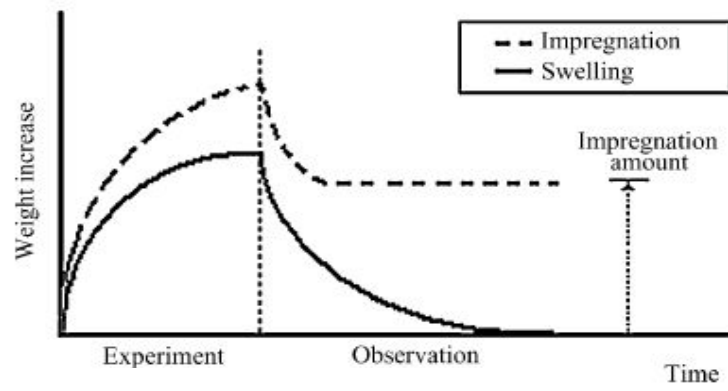


Fig. 7. Weight profiles about sorption/desorption experiments on the swelling and impregnation process.



하지만 서론에서도 언급한 바와 같이, 초임계 함침 공정은 이산화탄소와 고분자에 대한 열역학적 친화력에 의해 함침량이 결정된다 [6,13-15]. 뿐만 아니라 초임계 이산화탄소에 대한 첨가제의 용해도는 초임계 함침 공정에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다. 오히려 고분자와 첨가제의 친화력이 클 때 함침량이 높게 나타난다고 한다 [14]. 이러한 친화력의 크기는 첨가제의 분자 크기와 모양, 첨가제와 고분자 간의 상호작용력 (수소결합, van der Waals 인력, 등)에 의존하는 것으로 보고되어있다 [13-14].

Berens 등 [15]은 PVC와 dimethyl phthalate를 사용하여, 초임계 함침 공정을 적용한 결과, 압력이 높아지면서 평형 함침량이 감소한다고 언급하였다. 초임계 이산화탄소는 압력이 높아짐에 따라 일반적으로 물질에 대한 용해력이 증가한다. 즉, 용해력의 증가가 친화력의 증가를 의미하는 것이다. 따라서 오히려 높은 압력은 이산화탄소에 대한 친화력을 증가시키는 것이다. 몇몇의 연구자들 [6-7,13-14]은 분배계수 (distribution or partition coefficient, K_c)라는 개념으로 고분자와 이산화탄소에 대한 첨가제의 용해도비를 정의하여, 그 친화력의 정도를 측정하였다. 그리고 임의의 실험 조건에 대한 분배계수로부터 친화력이 초임계 함침 공정의 지배적인 요인이라는 사실을 밝히고 있다.

그리고 Muth 등 [62]은 초임계상의 이산화탄소는 함침속도를 증진시킬 수 있지만, 고분자와 첨가제 간의 친화력을 강화시킬 수 없다고 보고하였다. 즉, 친화력은 첨가제의 분자 크기와 모양 및 고분자와의 상호작용력에 의존하는 물질의 고유 성질을 의미하는 것이다.

2.3. 초임계 함침 공정을 이용한 나노 금속-고분자 복합체의 합성

Howdle 등 [66]에 의해 초임계 함침 공정이 처음 시도되었고, Watkins와 McCarthy [4]는 나노 금속이 분산된 복합체를 합성하기 위한 방법으로 초임계 함침 공정을 제안하였다. Howdle 등 [66]은 polyethylene에 cyan-tren의 함침을 시도하였고, Watkins와 McCarthy [4]는 polymethylpent-ene과 PTFE에 나노 크기의 백금 입자가 균일하게 분산된 복합체를 제조하였다. 그 후로 많은 연구자들 [67,69-72]에 의해 초임계 함침 공정을 이용한 복합체 합성 공정에 대한 연구가 수행되었다.

Watkins와 McCarthy [4]의 나노 금속-고분자 복합체의 합성은 2 단계로 구성된다 (Fig. 1). 첫 번째 단계는 초임계 이산화탄소에 용해하여 유기 금속 화합물을 고분자에 확산시키는 공정이고, 두 번째 단계는 고분자에 침투한 유기 금속 화합물을 금속으로 환원시키는 공정이다.

Watkins와 McCarthy [4]는 cyclooctadecyl ligand를 포함하는 dimethyl-(cyclooctadiene)platinum (II)를, Said-Galiyev 등 [66]은 불소가 첨가된 유기 금속 배위 화합물을 구리와 철의 전구체로 사용하였다. 일반적으로 불소를 포함하는 유기화합물과 cyclooctadecyl ligand는 초임계 이산화탄소에 대한 친화도가 높아서 용해도가 높은 것으로 알려져 있다 [10,68]. 이것은 불소가 포함된 계면 활성제가 초임계 세척에 사용되는 한 가지 이유이다. 따라서 초임계 공정을 이용한 금속-고분자 복합체 합성에서는 fluoroacetyl-acetate와 같은 불소 유도체로 이루어진 ligand와 cyclooctadecyl ligand를 포함하는 유기 금속 배위 화합물이 금속 전구체로 자주 언급된다

[10].

환원 방법에는 크게 용액 환원법 [71], 수소 환원법 [72] 과 초임계 이산화탄소 환원법 [4] 등이 있다. 용액 환원법은 환원제를 용해한 용액을 이용하여 고분자에 흡수된 유기 금속 화합물을 금속으로 환원시키는 방법이다. 단점으로는 고분자 내부로 용액의 침투가 용이하지 않을 수 있으며, 또한 많은 시간이 요구될 수 있다. 수소 환원법은 고압의 수소 분위기에서 환원시키는 방법으로 환원된 시편 내에 분해된 잔여 유기물의 추출 공정이 추가적으로 요구된다. 그리고 초임계 이산화탄소 환원법은 초임계 이산화탄소 분위기에서 유기 금속 화합물이 분해될 수 있도록 온도를 상승시켜서 환원을 수행하는 방법이다. 이 방법 또한 이산화탄소의 안정성 때문에, 금속 전구체의 분해 온도가 초임계 이산화탄소 분위기에서 매우 높을 수 있고, 이러한 높은 온도는 고분자의 변성 및 금속 입자의 불균일한 분포를 유발시킬 수 있다. 물론, 함침 공정에 연속하여 환원 공정을 수행할 수 있으며, 환원 종료 후 추출 또한 동시에 가능하다는 장점도 있다. 따라서 환원법을 선택하기 위해서는 고분자 및 금속 전구체의 특성을 고려하여 적절하게 결정되어야 한다.

3. 실험

PTFE는 1938년에 Plunkett에 의해 처음 개발된 후, 우수한 내화학성 및 마찰 성능에 기인하여 engineering 고분자로 인정받고 있다. 하지만 마찰 성능에 비하여 내마모성은 상대적으로 낮은 값을 가지기 때문에, 윤활용 금속 소재를 PTFE로 대체하기에는 아직 어려운 실정이다 [73]. 따라서 본 연구는 PTFE와 나노 크기의 구리 입자를 융합한 소재의 합성 및 합성 공정을 개발하여, 내마모성을 강화하는 것에 그 목적을 두었다.

내마모성이 강화된 나노 구리-PTFE 복합체의 합성을 위해, 초임계 이산화탄소에 대한 구리 전구체로 사용될 유기 구리 배위 화합물들의 용해도를 조사하였고 [73], 그 자료를 Table 3에 제시하였다. 자료로부터 Cu(hfa)_2 와 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 다른 유기 구리 배위 화합물보다 초임계 이산화탄소에 대한 용해도가 높다는 사실을 확인할 수 있었다. 물론 초임계 이산화탄소에 대한 용해도가 높다하여, PTFE에 흡수된 구리 전구체의 양이 항상 높은 것은 아니다. 사실 PTFE에 흡수된 구리 전구체의 양은 PTFE와 구리 전구체 사이의 친화력에 의존하는 것으로 알려져 있다. 하지만 PTFE에 흡수된 구리 전구체의 환원 공정을 수행할 때, 높은 용해도에서 빠른 속도로 환원을 수행하여야 생성되는 구리 입자가 균일한 나노 크기로 생성될 것으로 판단되었다. 그리고 Cu(hfa)_2 는 대기 중에서 물과 결합하는 단점을 가지고 있다. 이러한 2가지 이유 때문에 본 연구에서는 구리에 대한 전구체로 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 선택하였다.

Table 3. Mole fraction solubilities of copper (II) complexes in supercritical carbon dioxide at 40 °C [73]

Complex	Pressrue [MPa] (density [g/mL])							
	10.34 (0.652)	13.79 (0.760)	17.24 (0.811)	20.68 (0.847)	24.13 (0.874)	27.58 (0.897)	31.03 (0.916)	34.47 (0.933)
Cu(acac) ₂	0.750	1.300	1.612	1.845	2.006	2.120	2.229	2.307
Cu(bzac) ₂	0.179	0.324	0.462	0.599	0.721	0.838	0.944	1.047
Cu(thd) ₂	6.173	30.35	44.69	58.24	62.74	67.97	71.64	74.15
Cu(tod) ₂	26.03	49.00	77.51	114.1	148.8	181.0	212.8	269.7
Cu(tfa) ₂	29.60	31.33	35.27	42.08	48.18	54.62	57.38	59.38
Cu(hfa) ₂ · H ₂ O	152.0	174.1	206.3	241.7	261.0	291.3	332.0	414.0
Cu(hfa) ₂	225.1	321.1	353.5	382.0	449.7	502.7	569.9	
Cu(dmhd) ₂		3.696	15.40	20.51	26.04	32.11	34.01	36.21
Cu(dibm) ₂	9.170	27.26	38.60	46.19	56.13	73.05	79.42	88.41
Cu(tfbzm) ₂		0.702	1.424	2.113	2.740	3.313	3.843	4.269

Original chemical names for abbreviations were showed in Table 4.

Table 4. Abbreviations used for copper (II) complexes

Abbreviation	Chemical name
Cu(acac) ₂	bis(pentane-2,4-dionato) copper(II)
Cu(bzac) ₂	bis(1-phenylpentane-1,3-dionato) copper(II)
Cu(thd) ₂	bis(2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionato) copper(II)
Cu(tod) ₂	bis(2,2,7-trimethyloctane-3,5-dionato) copper(II)
Cu(tfa) ₂	bis(1,1,1-trifluoropentane-2,4-dionate) copper(II)
Cu(hfa) ₂	bis(1,1,1,6,6,6-hexafluoropentane-2,4-dionate) copper(II)*
Cu(dmhd) ₂	bis(1,1-dimethylhexane-3,5-dionate) copper(II)
Cu(dibm) ₂	bis(2,6-dimethylheptane-3,5-dionate) copper(II)
Cu(tfbzm) ₂	bis(1,1,1-trifluoro-4-phenylbutane-2,4-dionato) copper(II)



* 본문에서는 copper(II) bis(trifluoroacetylacetonate) 로 표기하였다.

실험은 ‘나노 구리 - PTFE 복합체의 합성 실험’과 마찰공학적 성능을 확인하기 위한 ‘마찰 · 마모 시험’의 두 부분으로 구성하였다.

3.1. 나노 구리 - PTFE 복합체의 합성 실험

3.1.1. 초임계 함침 공정

초임계 이산화탄소를 이용한 구리 전구체, $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 함침 실험을 수행하기 위해, 본 연구에서 제작 사용한 초임계 함침 장치의 개요를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에 제시된 함침 장치는 이산화탄소 저장조와 저온수조 및 고압펌프로 구성된 가압부와 100 mL 및 50 mL의 cylinder 및 기타 부속 장치로 구성된 함침부로 되어있다.

가압부의 저온수조는 고압펌프에 이산화탄소를 액체 상태로 공급하기 위한 장치이다. 냉매는 50 vol. %의 ethylene glycol을 사용하여, 냉매의 온도를 영하 20 °C로 유지하였고, 5 m 길이의 1/4 inch pipe를 저온수조에 잠기게 하여 이산화탄소를 냉각하였다. 함침부에는 역압조절기, check valve 및 rupture disc의 안전장치가 부착되었고, cylinder에는 가열 및 온도 조절을 하기위한 heating jacket과 온도조절기가 부착되었다. 함침부의 각 단위들은 1/8 inch의 pipe로 연결하였고, 함침조를 비롯한 장치 내부의 압력은 고압 펌프와 needle valve 및 ball valve를 이용하여 조절하였다.

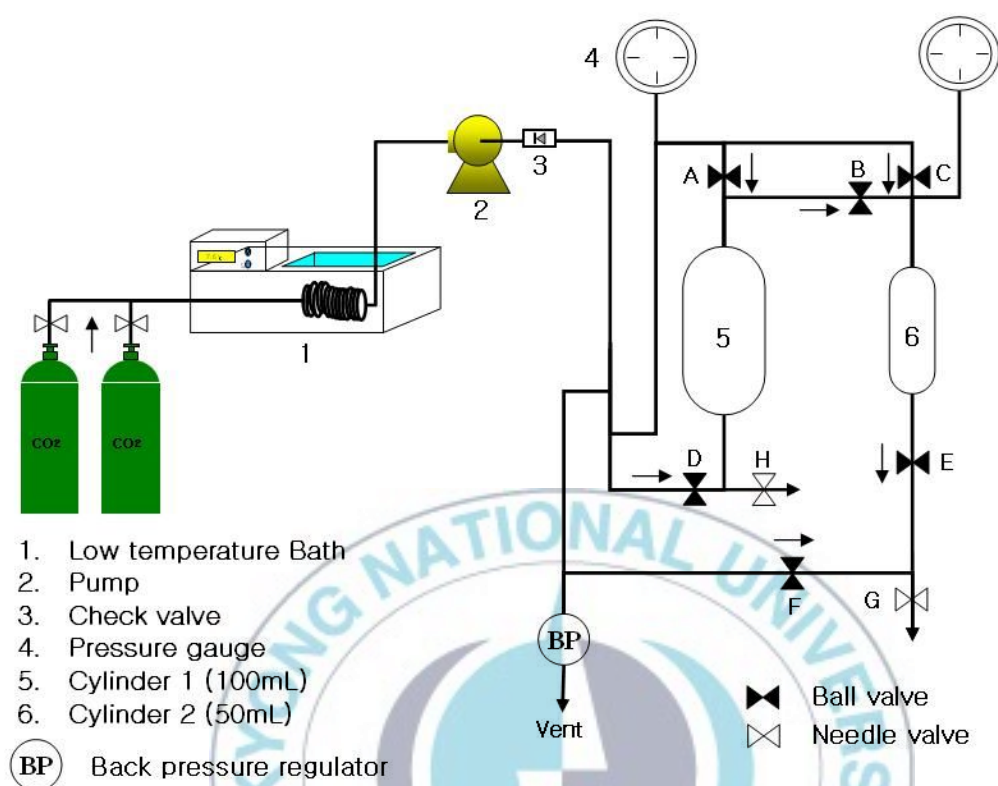


Fig. 8. The schematic diagram of experimental apparatus for the supercritical impregnation process.

그리고 100 mL 의 cylinder 는 고압 펌프에 의해 생성되는 압력의 맥동을 감소시키기 위해 사용하였다.

본 연구에서는 함침 실험동안 고압 cylinder 의 내부를 관찰하고자, 내시경 장치 (Rigid Borescope, Olympus®) 를 cylinder 의 상부에 장착 가능하도록 설계하였다. 그 방법은 Fig. 9 에 제시된 바와 같이, cylinder 의 상부 덮개에 sapphire glass 를 부착할 수 있는 공간을 두는 것이다. 이렇게 제작된 cylinder 에 내시경 장치를 sapphire glass 위에 장착함으로써 본 연구는 cylinder 내부를 관측할 수 있었다.

$\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 TCI (순도 95 % 이상) 에서, PTFE 는 Jinil Tec - Pla Co. Ltd. 에서 구매하였다. PTFE 시편은 $1 \times 10 \times 100$ mm 과 $0.1 \times 10 \times 100$ mm 의 크기로 제작하였다.

실험을 수행하기 전에 먼저 1.5 g 의 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 PTFE 를 50 mL 의 cylinder 에 넣고, 이산화탄소를 공급하였다. 그리고 내부 공기를 제거하기 위해 50 mL 의 cylinder 를 20 ~ 40 bar 의 압력을 유지하면서 깨끗한 이산화탄소로 5 분간 흘려보냈다. 그런 다음, 설정된 조건에 따라 50 mL 의 cylinder 를 승온 및 승압하였고, 목표 시간 동안 유지하였다. 그리고 함침 목표 시간의 종료와 함께 함침부를 빠르게 감압한 후, 시편의 채취 및 무게 측정을 수행하였다.

온도와 압력에 대한 경향성을 알기위한 실험은 40 ~ 160 °C, 120 ~ 200 bar 에서 20 시간 동안 진행하였고, 이 결과를 바탕으로 함침평형과 확산 속도에 대한 실험을 수행하였다.

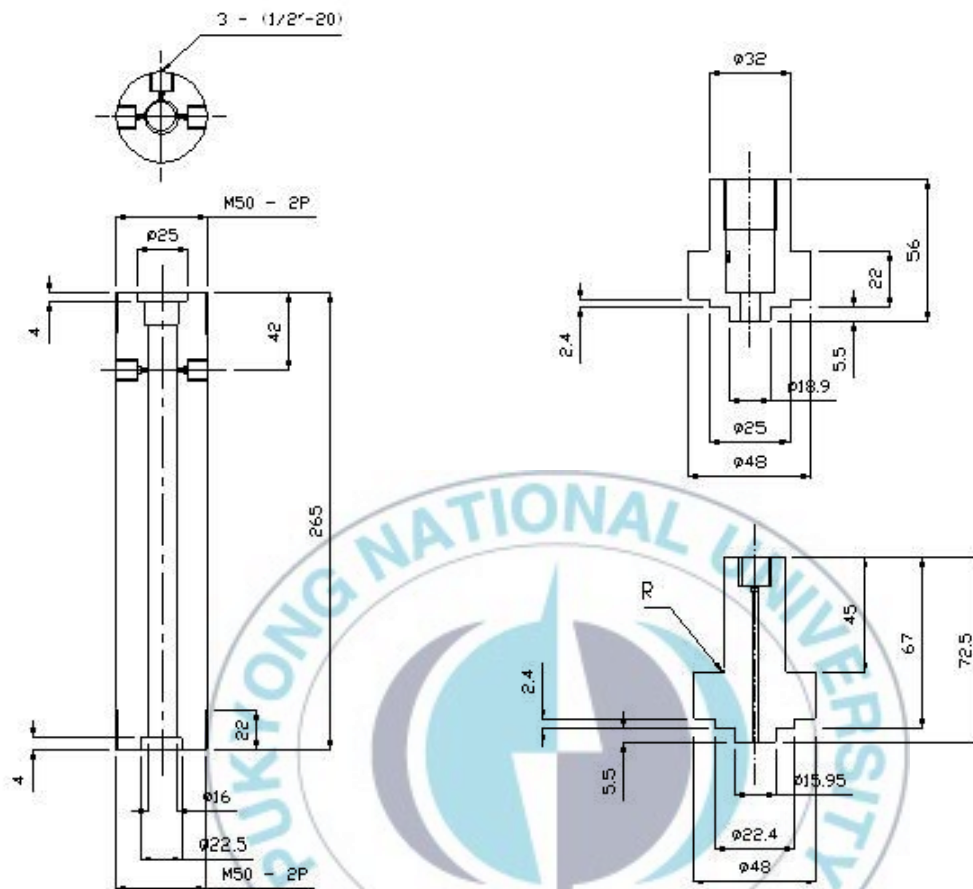


Fig. 9. Drawing of the high pressure cylinder.

3.1.2. 환원 공정

초임계 함침 공정에 대한 연구로부터 온도 및 압력의 효과와 속도론적 측면을 조사하여 최적의 초임계 함침 공정 조건을 확립하였다. 환원 공정은 최적의 초임계 함침 공정 조건에서 수행되었다.

본 연구에서 선택한 환원 방법은 초임계 이산화탄소 환원법이었다. Garriga 등 [75]은 초임계 이산화탄소와 ethanol의 혼합 용액 하에서 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 탈수반응에 대한 연구로부터, 초임계 이산화탄소 분위기에서는 230 °C의 온도에서 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 분해하여 구리가 석출된다고 언급하였다. 그리고 PTFE의 용융온도와 용융열은 Fig. 10에 제시한 바와 같이 333.6 °C와 35.8 J/g으로 측정되었다. 또한 초임계 이산화탄소 분위기에서 PTFE는 압력이 10 bar 증가할 때마다 용융온도가 1 °C 상승하는 것으로 알려져 있다 [76]. 그러므로 초임계 이산화탄소 환원법에 의해 PTFE가 변성되지는 않을 것이다. 또한 이 환원법을 이용하면 복합체의 합성 공정을 단일화시킬 수 있다. 따라서 초임계 이산화탄소 환원법이 가장 이상적인 환원법이라 생각되었고, 본 연구에서는 이 환원법을 선택하였다.

환원은 초임계 함침 공정에 연이어 감압을 하지 않고 온도를 230 °C로 올리는 방법으로 간단하게 진행되었다. 환원 조건은 250 bar, 230 °C로 고정하였고, 2시간 동안 수행하였다. 환원과 함침이 수행된 시편에 대하여 주사 전자 현미경 (scanning electron microscopy, Jeol; JSM-6700F)과 투과 전자 현미경 (transmission electron microscopy, Hitachi; H-7500) 분석을 수행하여 PTFE에 함침된 구리 입자의 분산 형태를 확인하였다. 그리고 투과 전자 현미경 분석을 위해 cryomicrotome으로 영하 140 °C에서 나노

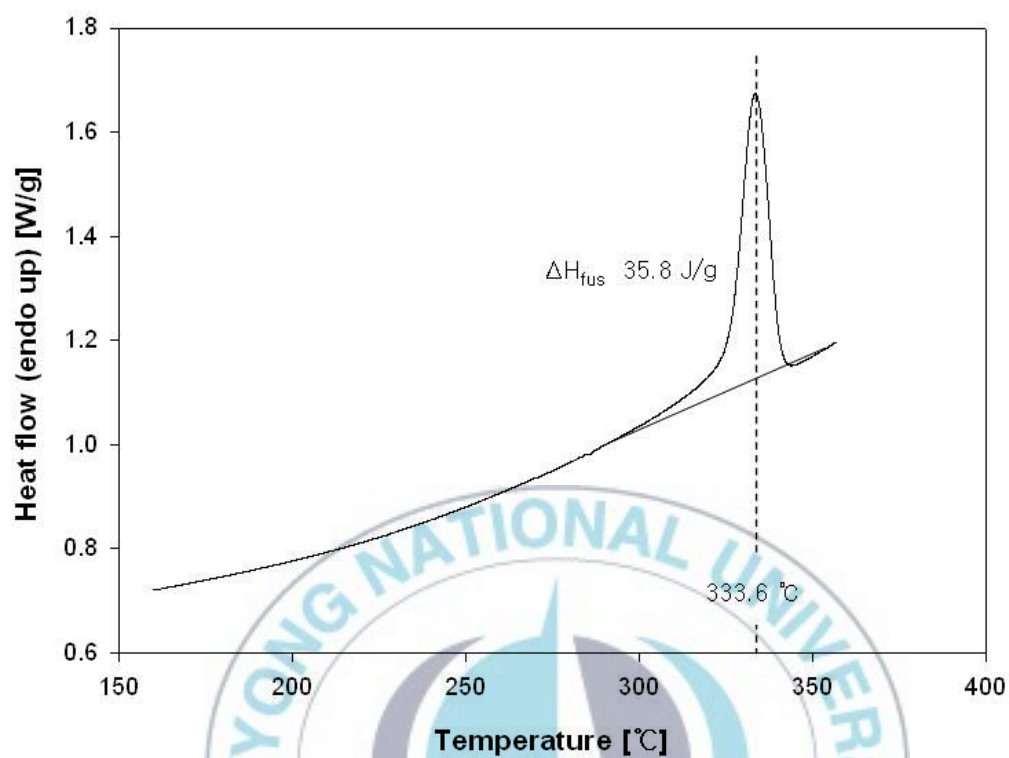


Fig. 10. The diagram of differential scanning calorimetry for raw PTFE.

구리 - PTFE 시편의 두께를 140 nm 로 절단하여 단면을 관측하였다.

3.2. 나노 구리 - PTFE 복합체의 마찰 · 마모 시험

마찰 · 마모 시험은 Fig. 11 에 나타난 바와 같은 실험 장치를 제작하여 사용하였다. 마모재인 회주철 (FC250) 은 2000 번의 연마지를 이용하여 연마하였고 표면 조도 (Ra) 는 1.6 μm 였다. 마모재의 회전속도는 모터의 속도 제어 장치를 통하여 140 rpm 으로 조절하였다. 시험편은 $\phi 16 \times 30$ mm 로 가공하였고, 실시간으로 마찰 · 마모 시험동안 동력 및 마모재의 회전속도를 연속적으로 측정하였다.

마찰계수, μ 는 식 (17) 로 정의된다.

$$\mu = \frac{F}{N} \quad (17)$$

여기서 F 는 마찰력을, N 는 수직항력을 나타낸다. 마찰력과 수직항력은 Fig. 12 로부터 식 (18) 및 식 (19) 와 같이 유도될 수 있다.

$$F = \frac{974000 P}{rn} \quad (18)$$

$$N = \frac{l_1}{l_2} W \quad (19)$$

- 1) Drive motor
- 2) Shaft
- 3) Disc
- 4) Pin-specimen
- 5) Specimen holder
- 6) Counter load
- 7) Oil pump
- 8) Load level
- 9) Load
- 10) Oil tank
- 11) Temperature sensor
- 12) Heater
- 13) Control box
- 14) Speed control volume
- 15) Valve

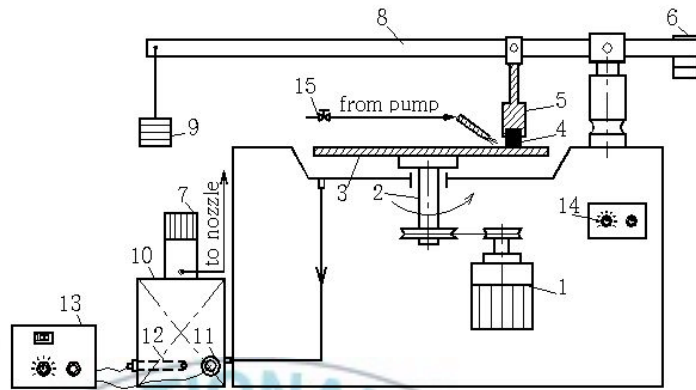


Fig. 11. The schematic diagram of tribology tester apparatus.

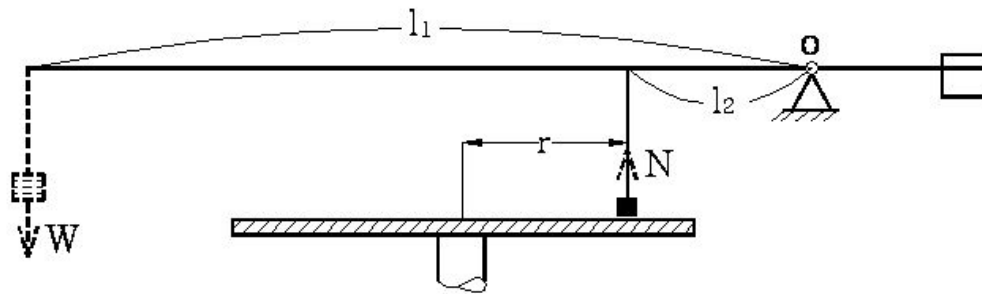


Fig. 12. The diagram for the calculation of the friction coefficient.



여기서 P 는 동력을, n 는 회전속도를, W 는 하중을 나타내고, 단위는 각각 kW, rpm 및 kg_f 이었다. 그리고 실험 장치에 대한 l_1 , l_2 및 r 는 각각 544 mm, 152 mm 및 60 mm 로 측정되었다.



4. 결과 및 고찰

내마모성이 강화된 나노 구리 - PTFE 복합체의 제조 기술을 확보하려는 연구의 일환으로, 초임계 함침 및 환원 공정과 마찰공학적 성능에 대한 실험적 조사를 수행하였다.

4.1. 나노 구리 - PTFE 복합체의 합성

초임계 이산화탄소를 이용하는 공정이 나노 금속 - 고분자 복합체를 제조하는데 매우 유용한 것으로 알려져 있다. 초임계 이산화탄소를 이용하여 나노 금속 - 고분자 복합체를 제조하는 공정은 초임계 함침 공정과 환원 공정의 2 단계로 구성된다.

초임계 이산화탄소는 온도와 압력에 따라 그 물성이 크게 변하기 때문에, 초임계 함침 공정에서도 온도와 압력이 중요한 변수로 작용한다. 그리고 초임계 함침 공정에 대한 과학적인 해석을 위해서는 함침평형과 확산속도에 대한 연구가 수행되어야한다. 따라서 본 연구에서는 초임계 함침 공정에 대하여 온도와 압력의 효과 및 함침평형과 확산속도의 관점에서 그 결과를 체계적으로 설명하였다.

환원 공정은 초임계 이산화탄소 분위기에서 함침 공정에 연이어 수행하였고, 주사 전자 현미경과 투과 전자 현미경 분석을 통하여 제조된 복합체의 단면 형상을 관측하였다.

4.1.1. 초임계 함침 공정

4.1.1.1. 온도와 압력의 효과

초임계 함침 공정에 대한 온도의 효과를 알아보기 위해, 압력은 160 bar로 고정하였고, 그 결과를 Fig. 13에 제시하였다. 120 °C보다 높은 압력에서는 온도와 함께 구리 전구체, $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 함침량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 하지만 120 °C 이상의 온도에서는 다시 감소하였다. 이러한 양상은 2가지 이유에서 기인한 것으로 사료된다.

첫 번째 이유는 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 탈수반응이다. Garriga 등 [75]은 초임계 이산화탄소-ethanol 분위기에서 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 탈수반응에 대한 연구를 수행하였고, 반응기의 온도가 약 200 °C에 도달하였을 때 보랏빛 입자가 나타나며, 이 입자가 Cu(hfa)_2 라고 언급하였다. 또한 그 반응기구를 Fig. 14에 제시하였다.

Garriga 등 [75]의 연구에서 탈수반응의 조건은 160 °C, 160 bar였다. 즉 본 연구의 온도 범위에 포함되는 온도이다. 따라서 본 연구에서는 반응기 내부에서 일어나는 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 탈수반응을 내시경 장치를 이용하여 관측하였고, 그 결과를 Fig. 15에 제시하였다. 120 °C보다 낮은 온도에서는 구리 전구체의 초임계 용액이 푸른 빛을 나타내었고, 120 °C보다 높은 온

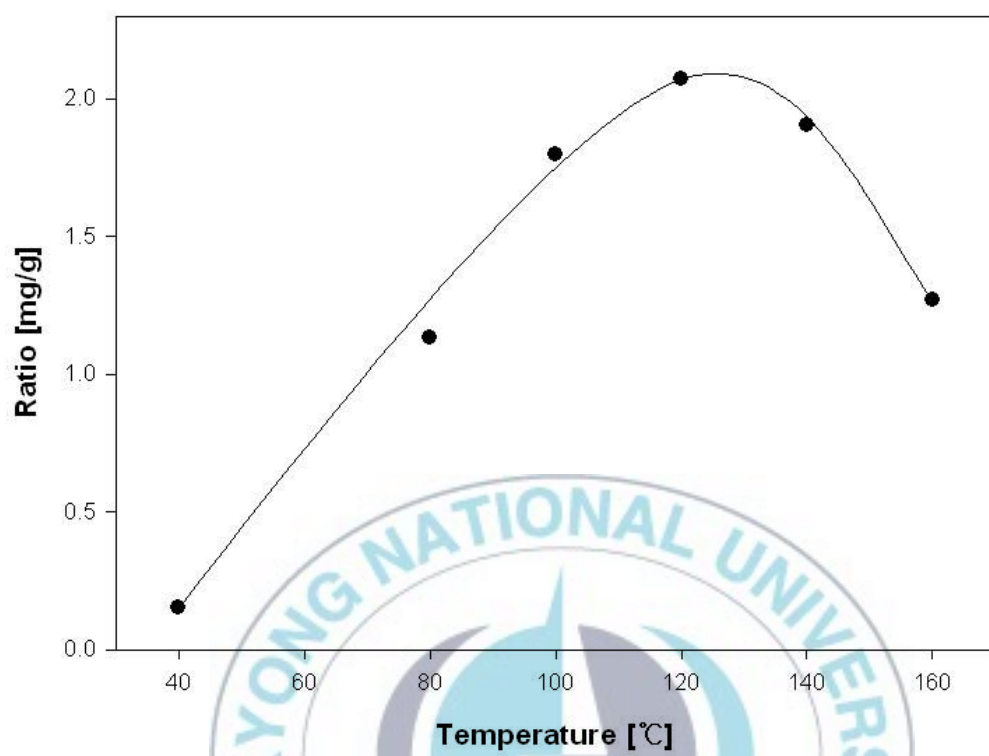


Fig. 13. The effect of temperature on the impregnation of copper precursor into PTFE at 160 bar.

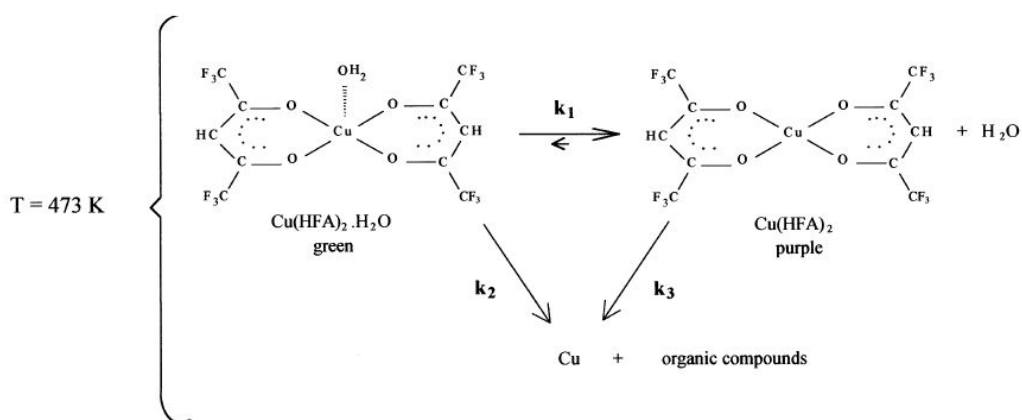


Fig. 14. The mechanism for the reactions involved in the thermal decomposition of the copper precursor in supercritical media (k_1 is the rate constant of the first order dehydration reaction, and k_2 and k_3 refer to the decomposition reactions of the hydrated and anhydrous complex, respectively) [75].

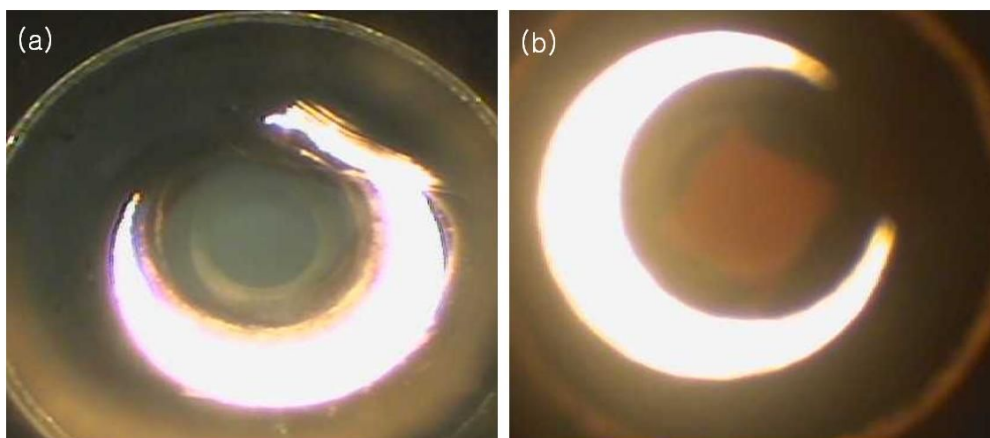
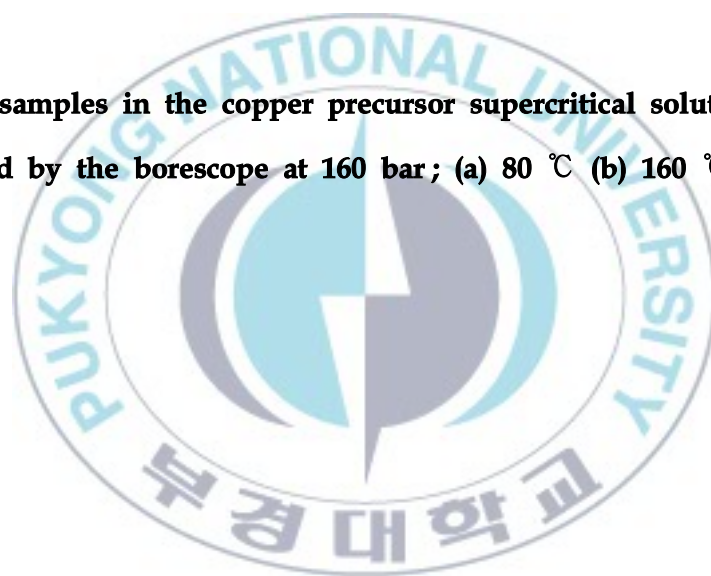


Fig. 15. PTFE samples in the copper precursor supercritical solution observed by the borescope at 160 bar; (a) 80 °C (b) 160 °C.



도에서는 오렌지 빛으로 변화였다. 물론, 오렌지 빛은 Garriga 등 [75] 이 언급한 보랏빛과는 차이가 있다. 이러한 빛깔의 차이는 초임계 이산화탄소 분위기에서 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 Cu(hfa)_2 사이의 상평형 관계에 의한 것으로 추정된다. 즉, 200 °C 에서는 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 Cu(hfa)_2 로 전이되었기 때문에 보랏빛으로 나타났고, 120 °C 이상의 온도에서는 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 Cu(hfa)_2 가 경쟁적으로 초임계 이산화탄소에 용해되기 때문에 오렌지 빛으로 나타난 것으로 여겨진다. 이러한 내시경 장치 관측 결과로부터 본 연구는 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 탈수반응이 초임계 함침 공정에 기여한다는 사실을 확인할 수 있었다.

일반적으로 초임계 이산화탄소를 이용한 함침 공정은 온도가 올라갈수록 고분자 사슬의 유동이 쉬워지기 때문에 팽윤이 빠르게 진행되어 함침량 또한 증가하는 것으로 알려져 있다 [62]. 하지만 본 연구에서는 120 °C 이상의 온도에서 함침량이 감소하였다.

이것은 초임계 이산화탄소와 PTFE 에 대한 구리 전구체들의 열역학적 친화력 차이에서 발생한 것으로 사료된다. 이것이 두 번째 이유이다. 120 °C 이상의 온도에서는 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 Cu(hfa)_2 로 화학 변화를 일으키기 때문에, 초임계 이산화탄소에는 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 Cu(hfa)_2 의 두 가지 물질이 용해된다. 그리고 초임계 이산화탄소에 대한 구리 전구체들의 용해 자체도 경쟁적일 것이다. 이러한 상황에서 구리 전구체들은 열역학적으로 친화력이 높은 쪽으로 분배될 것이다. 하지만 Cu(hfa)_2 , $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 이산화탄소, PTFE 와 물의 5 성분으로 이루어진 계를 열역학적으로 해석하기에는 너무 복잡하였다.

따라서 본 연구에서는 초임계 함침 공정에 대한 해석을 단순화하기 위해

한 가지 간단한 가정을 하였다.

$\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 Cu(hfa)_2 보다 PTFE 와 친화력이 높고,

Cu(hfa)_2 는 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 보다 이산화탄소와 친화력이 높다.

Lagalante [73] 는 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 Cu(hfa)_2 보다 초임계 이산화탄소에 대한 용해도가 낮다고 보고한 바 있다. 즉 상기 가정과 일치하는 결과이다. 그리고 이 가정 하에 온도의 효과를 해석하는 것 또한 성공적이었다.

120 °C 보다 낮은 온도에서는 탈수반응이 일어나지 않았기 때문에 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 만 존재하며, 온도가 상승함에 고분자 사슬의 유동이 용이하여 함침량이 증가한 것이다. 120 °C 이상의 온도에서는 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 Cu(hfa)_2 의 두 가지 물질이 존재한다. 그리고 상기 가정 하에 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 Cu(hfa)_2 의 공존 상에서는 그 농도에 차이가 있을 것이다. 더욱이 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 Cu(hfa)_2 보다 초임계 이산화탄소에 대한 친화력이 낮기 때문에 그 효과는 더욱 클 것이고, 따라서 확산속도는 분명 줄어들 것이다. 그리고 초임계 함침 공정은 20 시간이라는 정해진 시간동안 수행되었다. 따라서 120 °C 이상의 온도에서 PTFE 에 대한 함침량의 감소는 당연한 결과로 여겨진다. 상기 온도에 대한 결과와 Lagalante [73] 의 결과로부터, 본 연구는 상기 가정이 타당한 것으로 결론지었다.

압력에 대한 효과는 Fig. 13 에 제시한 바와 같이 가장 높은 함침율을 보이는 120 °C 에서 실험을 수행하였고, Fig. 16 에 그 결과를 제시하였다. 압력에 대한 효과도 역시 2 구간으로 나누어졌다. 160 bar 까지는 압력과 함께 증가하였고, 그 이상의 압력에서는 비슷한 값을 제시하였다.

일반적으로 초임계 이산화탄소에 대하여 압력이 증가하면 밀도의 증가

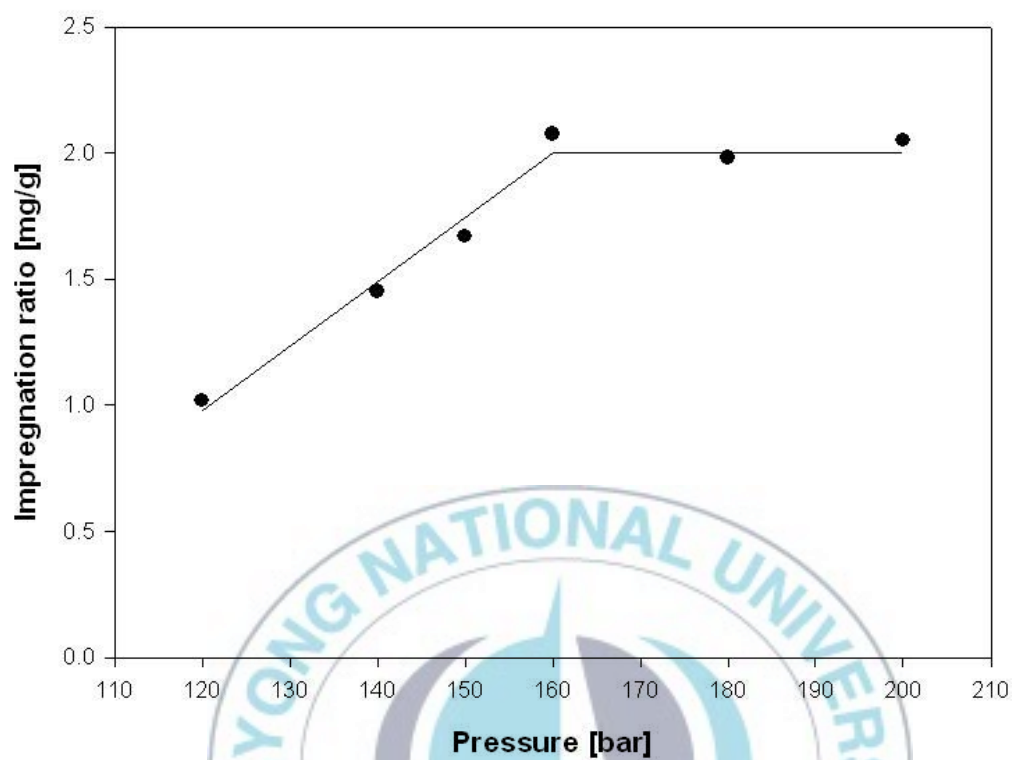


Fig. 16. The effect of pressure on the impregnation of the copper precursor into PTFE at 120 °C.

에 기인하여 용질에 대한 용해도가 높아진다. 이것은 압력의 증가가 초임계 이산화탄소에 대한 친화력을 높인다는 말이다. 즉, 열역학적 친화력에 대한 관점에서는 압력이 높아질수록 함침량이 감소하게 된다. 하지만 속도론적 관점에서 용해도의 증가는 확산계수가 증가하는 결과를 가져다준다 [15]. 따라서 속도론적 관점에서는 압력 증가와 함께 함침량의 증가가 당연한 결과이다. 그러므로 압력의 효과를 해석하기 위해서는, $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에 대한 확산속도와 열역학적 친화력에 대한 상대적인 의존도를 모두 고려해야 할 것이다.

160 bar 보다 작은 압력에서는 압력이 증가함에 따라 이산화탄소에 대한 친화력보다 확산속도가 더 크게 영향을 미치고, 그 이상의 압력에서는 이산화탄소에 대한 친화력과 확산속도의 상대적인 의존도가 160 bar에 대한 것과 비교 가능한 정도로 유지되기 때문에 함침량이 증가하지 않은 것으로 판단된다.

이러한 온도와 압력에 대한 결과로부터, 본 연구에서는 160 bar와 120 °C에서 초임계 함침 공정을 수행하는 것이 최적이라는 결론을 내릴 수 있었다*.

4.1.1.2. 구리 전구체와 PTFE에 대한 함침평형

Berens 등 [15]은 초임계 함침 공정에 대한 연구로부터, Fig. 17과 같이 압력 증가와 함께 고분자에 대한 첨가제의 함침량이 감소한다는 결과를 보고하였다. 그 이유는 상기에 언급한 바와 같이, 압력이 증가함에 따라 이산

* 후반부에서는 160 bar, 120 °C의 조건을 ‘최적 공정 조건’ 및 ‘최적의 초임계 함침 공정’으로 표기하였다.

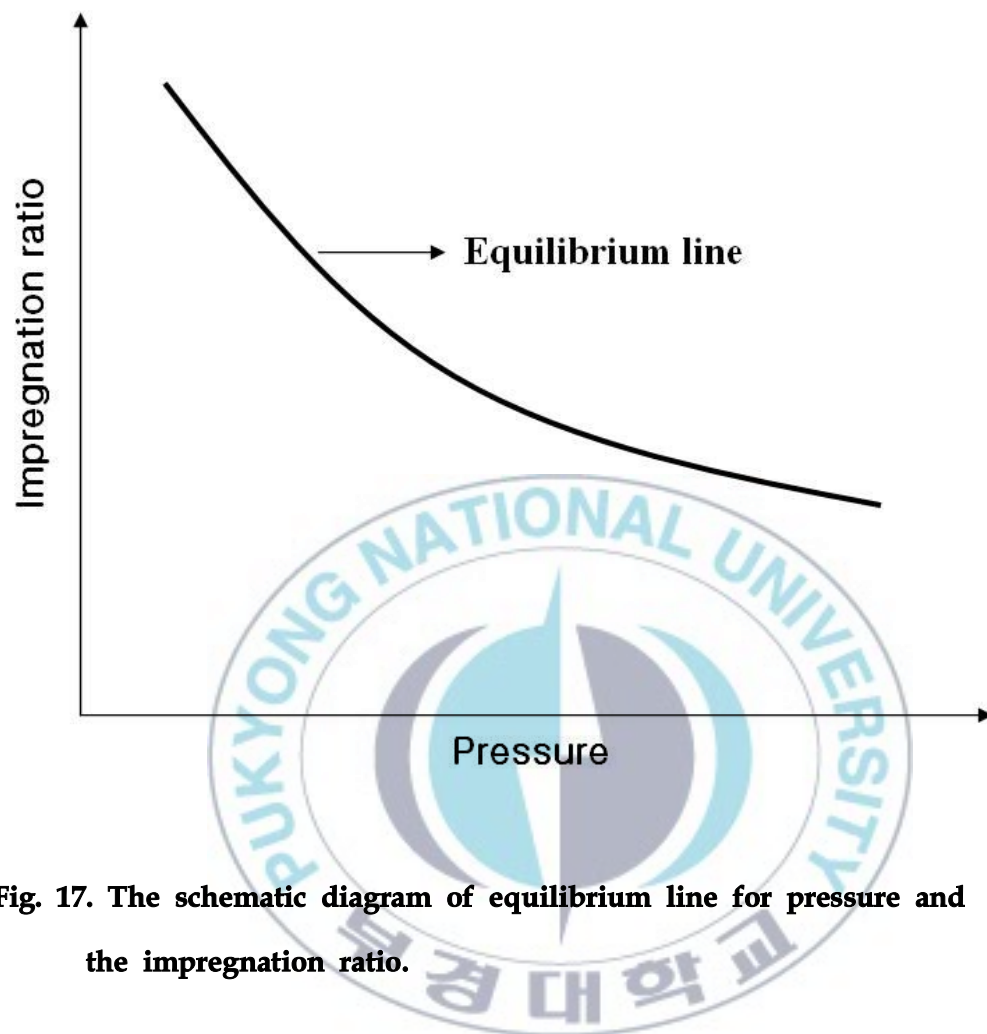


Fig. 17. The schematic diagram of equilibrium line for pressure and the impregnation ratio.

화탄소에 대한 첨가제의 친화력이 증가하기 때문이다.

Diankov 등 [6] 도 poly(methyl methacrylate) 와 hydroxybenzoic acid 에 대한 흡수 등온선을 120 및 160 bar 와 200 bar 에서 비교하여, 압력이 높아짐에 따라 평형 함침량이 감소한다는 결과를 보고하였다. 또 그는 흡수 등온선의 형태가 BET 흡착 등온선의 IV형과 유사하며, 초임계 이산화탄소에 대한 hydroxybenzoic acid 의 농도가 낮을 때 평형 함침량은 선형적이라고 언급하였다. Hydroxybenzoic acid 가 저농도에서 농도에 비례하는 것은 Henry 의 법칙이 성립하기 때문이고, 함침 평형선이 S 형으로 변화하는 것은 이산화탄소에 의해 polymethylmethacrylate 가 팽윤하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 16 에 제시된 PTFE 에 대한 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 함침량은 포화량을 나타내는 것이 아니다. 위에서 언급한 바와 같이, 압력의 증가와 함께 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 함침속도가 증가하여 비평형 상태에서 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 함침량이 증가한 것이다.

이러한 결과를 바탕으로, 본 연구에서는 120 ~ 180 bar 에 대한 평형 함침량을 조사하기 위해 100 시간 동안 초임계 함침을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 18 에 제시하였다. 하지만 그 결과의 진위 여부는 함침속도에 대한 논의 후 판단하겠다.

4.1.1.3. PTFE 에 대한 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 함침속도

Crank [46,53] 는 고분자에 대한 확산식을 유도하였고, Neogi [48] 는 식 (9) 를 바탕으로 고분자의 흡수 형태를 분류하였다.

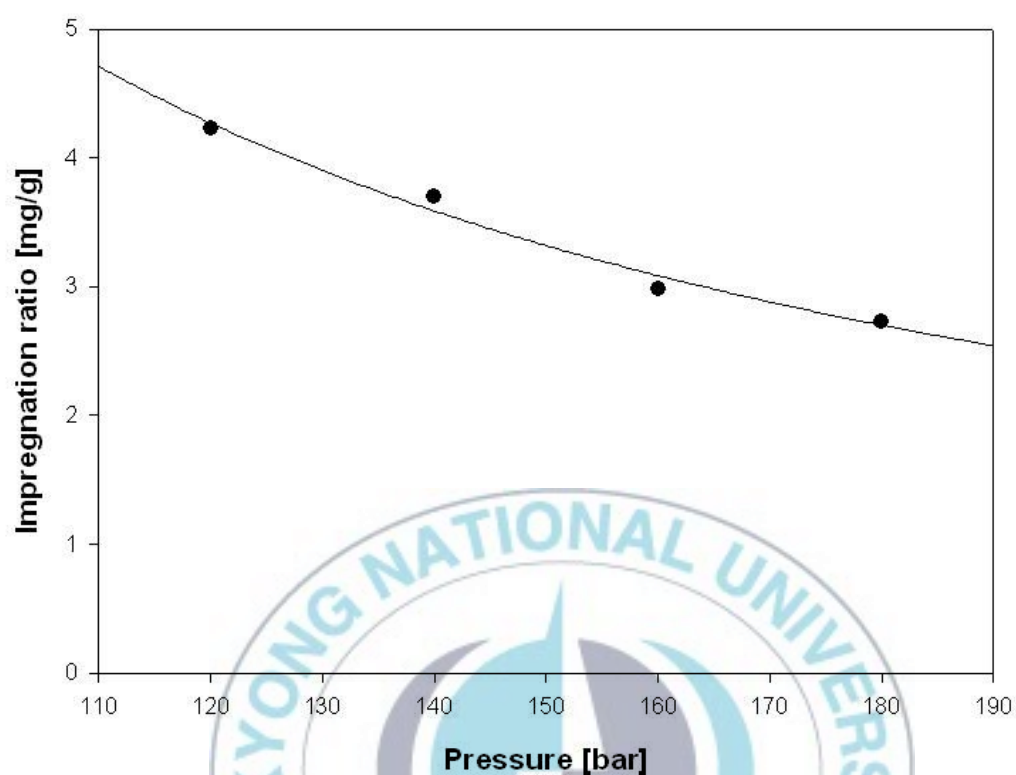


Fig. 18. The equilibrium relation between PTFE and $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ for the supercritical impregnation process performed at 120 °C.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k t^n \quad (9)$$

이러한 식들은 실험적 자료의 해석을 용이하게 할 뿐만 아니라, 공정설계를 할 때에도 크게 도움을 준다. 하지만 Crank [46,53]의 고분자에 대한 확산식 (12) ~ (13)은 본질적으로 Fick의 확산법칙에 따르는 Fickian 확산에 대해서만 성립한다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2} \left[\pi^{-1/2} + 2 \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \operatorname{erfc} \frac{il}{2(Dt)^{1/2}} \right] \quad (12)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp \left(- \frac{D(2i+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right) \quad (13)$$

따라서 본 연구에서는 먼저 PTFE와 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에 대한 확산의 거동을 확인하기 위해, 시간을 변수로 최적 공정에 대한 함침량을 조사하였고, 그 결과를 Fig. 19와 20에 제시하였다.

Fig. 19와 20으로부터 최적의 함침 공정에 대한 함침의 평형 시간이 약 57 시간 정도이며, $\sqrt{t}/l$ 와 X^* 의 관계가 선형적임을 확인할 수 있었다. 이 결과는 PTFE에 대한 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 확산이 Fickian 확산으로 해석 가능함을 지시하는 것으로, 이 계의 확산 거동이 농도구배에만 의존한다는 것을 의미한다.

* 식 (14)와 (15)로부터,

$$\text{단(短) 시간 함침에 대하여,} \quad X = 4 \sqrt{\frac{D}{\pi}}$$

$$\text{장(長) 시간 함침에 대하여,} \quad X^2 = - \frac{1}{\pi^2} \ln \left[\frac{\pi^2}{8} \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) \right]$$

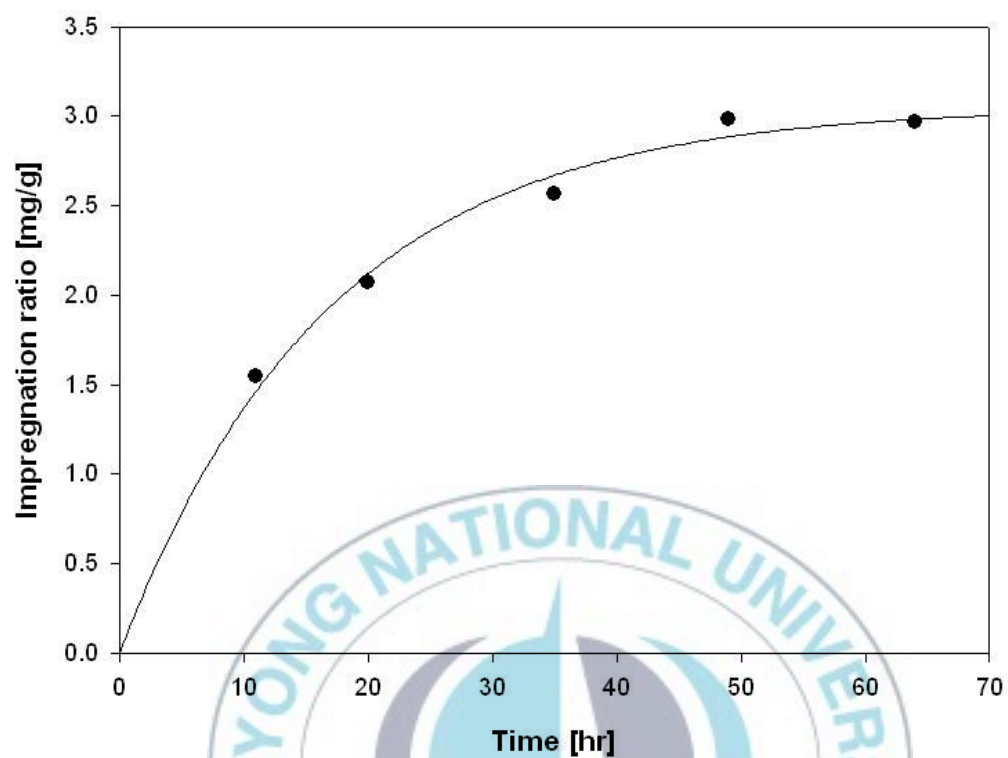


Fig. 19. The time profile on the impregnation of the copper precursor into PTFE at 120 °C, 160 bar.

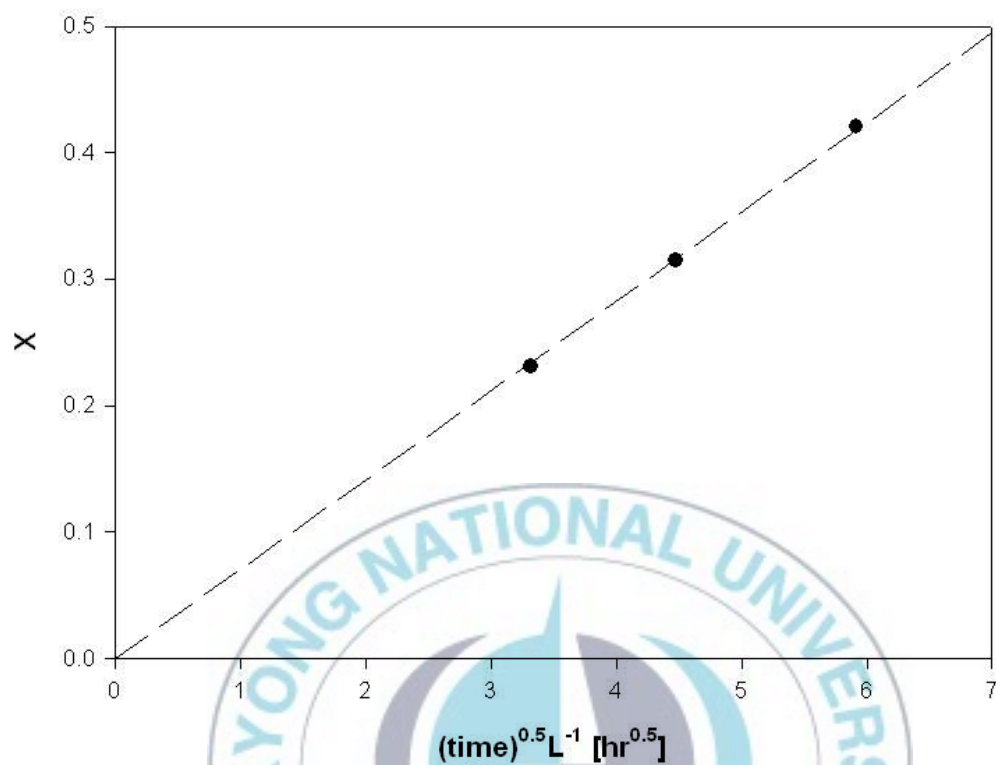


Fig. 20. The plot of X vs $(\text{time})^{0.5} l^{-1}$ for the calculation of the diffusion coefficient at 120 °C, 160 bar.

그리고 본 연구는 Fig. 18의 평형 함침량과 식 (14)와 (15)를 이용하여, 각 압력에 대한 확산계수를 계산하였다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (14)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{l^2}\right) \quad (15)$$

그리고 그 결과를 Table 5와 Fig. 21에 제시하였고, 확산계수가 압력과 함께 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 22는 식 (14)와 (15)를 이용하여 계산된 확산계수를 식 (13)에 적용하여 압력별로 시간에 따른 함침율 (M_t / M_∞)을 도시한 그래프이다. Fig. 22에 의하면, 160 bar와 180 bar의 압력에서는 실험적 결과와 잘 일치하였다.

그러나 120 bar와 140 bar에 대해서는 전혀 다른 결과를 보이고 있다. 이것은 120 bar와 140 bar에 대한 100시간의 함침 시간이 함침 평형에 도달하기에는 부족하기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 Fig. 22로부터 그 두 압력에 대한 평형 함침량을 측정하기 위해서는 25일 이상의 긴 시간이 필요하다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 Table 5와 Fig. 21에 제시된 120 bar와 140 bar에 대한 확산계수는 더욱 작은 값을 가질 것이다.

Fig. 22에서 160 bar와 180 bar의 경우, 그 계산 결과가 거의 일치하였다. 이 결과는 압력 증가에 따라 실질적인 속도*의 증가분과 이산화탄소의 대한 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 친화력 강화에 따른 속도의 감소분이 서로 상쇄되어

* 이산화탄소에 대한 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 친화력을 무시한 속도를 말한다.

Table 5. The diffusion coefficient for the supercritical impregnation of $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ into PTFE at 120 °C

Pressure [bar]	Equilibrium impregnation amount [mg/g]	Diffusivity [$10^{-12} \text{ m}^2/\text{sec}$]
120	4.2	0.1582
140	3.7	0.4205
160	3.0	1.3845
180	2.7	1.5279



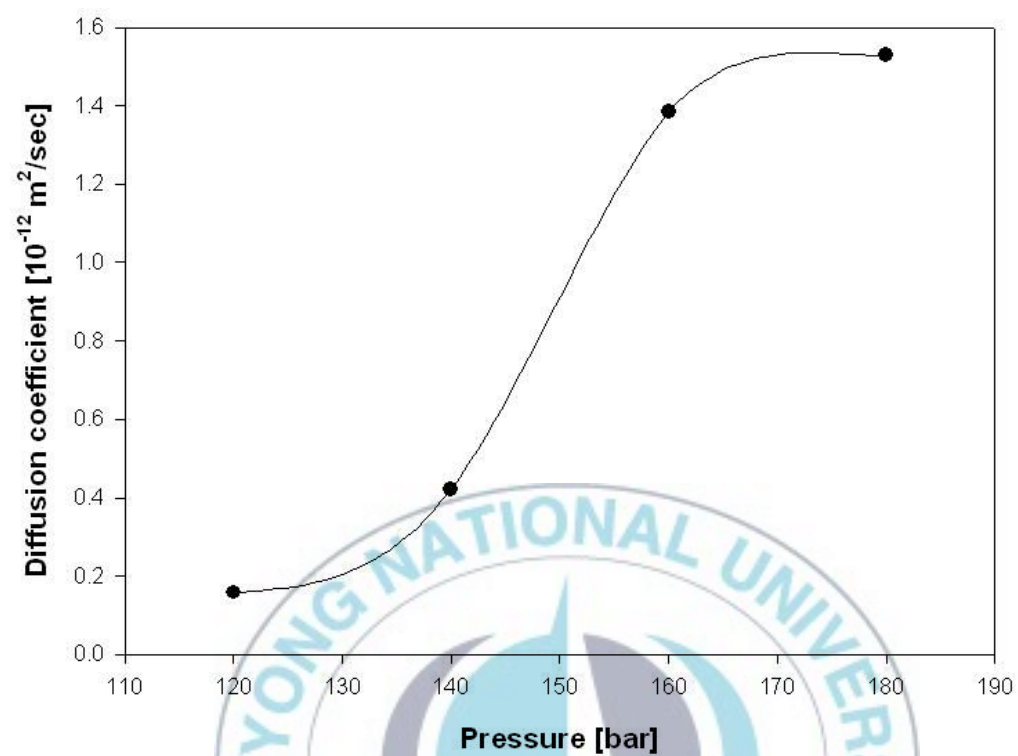


Fig. 21. The diffusion coefficient for the supercritical impregnation of $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ into PTFE at 120 °C.

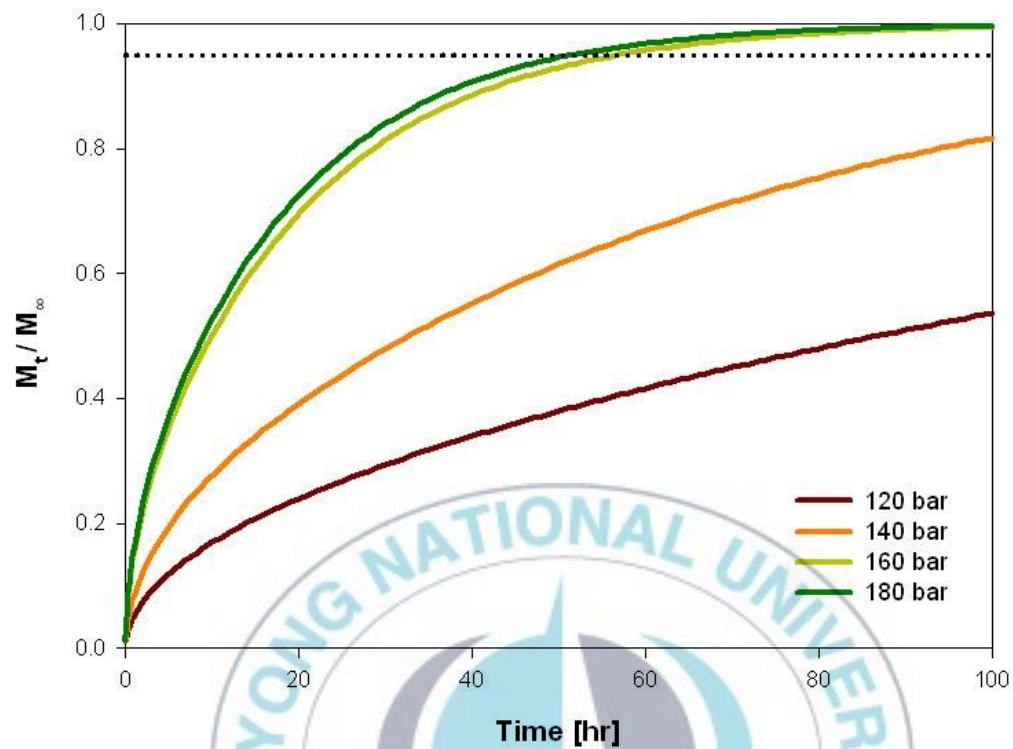


Fig. 22. Diffusion profiles calculated by equation (13) for the supercritical impregnation of $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ into PTFE at 120 °C.

나타나는 것으로 판단된다. 그러므로 120 ~ 160 bar 의 압력 범위에서는 실질적인 함침속도의 증가분이 열역학적 친화력에 기인한 속도 감소분보다 함침율에 더 큰 영향을 미칠 것이다. 하지만 이산화탄소의 대한 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 친화력 및 실질적인 확산속도를 수치로 표현할 수 없었기 때문에 그 관계를 규명하기는 어려웠다.

Table 5 에 제시한 바와 같이 평형 함침량은 180 bar 에 비하여 160 bar 가 더 높은 값을 보이고 있다. 이 결과와 상기 논의로부터 본 연구는 120 °C, 160 bar 가 최적 공정 조건임을 재차 확인할 수 있었다.

Fickian 확산에 대한 식 (13) 을 시간에 대하여 미분하면, 함침속도에 대한 식 (20) 을 얻을 수 있다.

$$\frac{dM_t}{dt} = \frac{8DM_\infty}{l^2} \sum_{i=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{D(2i+1)^2\pi^2 t}{l^2}\right) \quad (20)$$

이 식에 최적 공정 조건에 대한 확산계수와 평형 함침량을 대입하면, 초임계 함침에 대한 속도식을 얻을 수 있다. 따라서 최적의 초임계 함침 공정의 속도식은 식 (21) 로 표현되고, 단위는 $\text{mg/g} \cdot \text{sec}$ 를 가진다.

$$\frac{dM_t}{dt} = 3.3228 \times 10^{-5} \sum_{i=0}^{\infty} \exp\left[-1.3664 \times 10^{-5} (2i+1)^2 t\right] \quad (21)$$

추가적으로, 8 시간 이상 함침 시간을 적용할 경우 식 (21) 의 첫 항 ($i=0$) 에 대하여 식 (21) 과 95 % 이상 일치하는 결과를 확인할 수 있었다.

4.1.2. 초임계 환원 공정

최적 함침 공정과 초임계 환원 공정을 수행한 시편의 단면에 대한 EDS (energy - dispersive X - ray spectroscopy) 분석 결과를 Fig. 23 에 제시하였고, 흰색 반점이 구리 입자라는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 초임계 공정에 의해 PTFE 내부로 구리가 침투하였음을 지시한다.

Fig. 24 는 120 °C 및 140 bar ~ 180 bar 에서 20 시간 동안 초임계 함침 공정을 수행한 시편의 SEM 사진을 보인다. 이 사진으로부터 각 압력에 대한 모든 시편이 함침평형에 도달하지 않았고, 압력이 증가함에 따라 구리가 더 깊이 침투하였음을 확인할 수 있었다.

Fig. 22 에 제시된 바와 같이, 시간에 대한 도식의 결과는 160 bar 와 180 bar 에서는 거의 유사하였지만, SEM 사진에 대한 결과는 180 bar 가 160 bar 보다 구리가 더 깊이 침투한 것을 나타내었다. 즉, 압력 증가에 따른 확산속도의 증가를 의미하는 것이다. 이러한 결과에 따라, 본 연구는 압력이 증가함에 따라 실질적인 확산속도는 증가한다고 결론지었다.

마지막으로, 본 연구에서는 PTFE 에 구리가 균일하게 함침된 시편을 획득하기위해 0.1 mm 두께의 PTFE 를 사용하여 함침과 환원 공정을 2 시간 동안 수행하였고, Fig. 25 에 그 시편의 단면에 대한 TEM 사진을 제시하였다. TEM 사진으로부터 PTFE 내부에 구리가 균일하게 분포되어 있으며, 그 크기가 20 nm 보다 작다는 것을 확인할 수 있었다.

그리고 본 연구의 TEM 사진은 Watkins 와 McCarthy [4] 와 Wong 등 [72] 의 보고서에 제시된 TEM 사진과도 거의 유사한 형태로 확인되었다. 따라서 본 연구는 초임계 이산화탄소를 이용한 나노 구리 - PTFE 복합체의

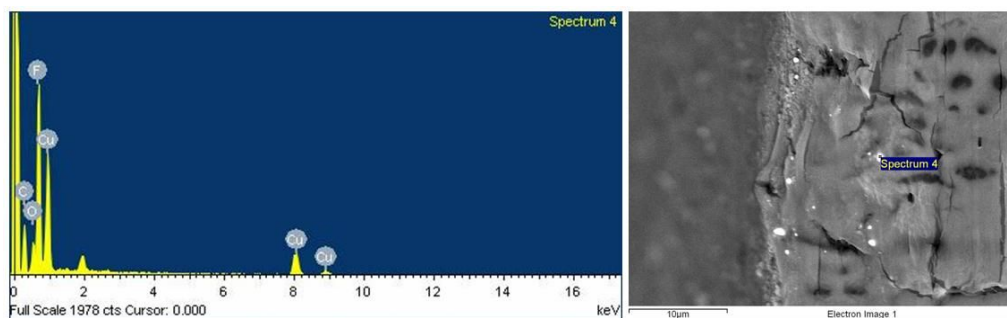
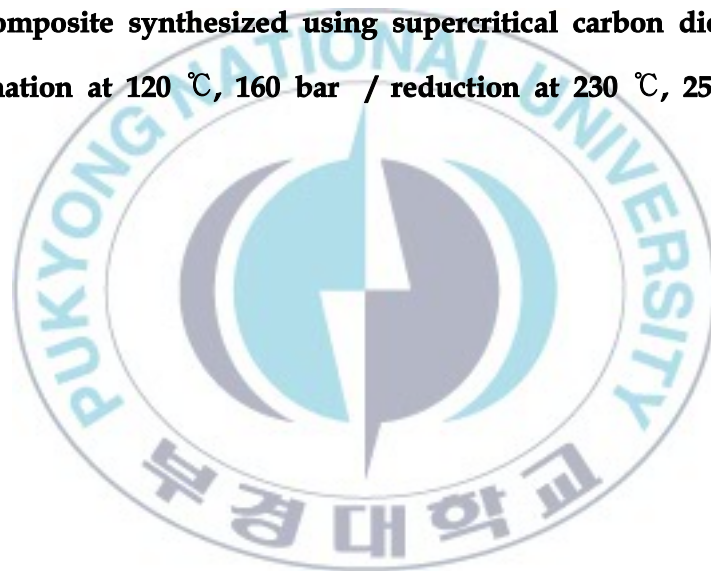


Fig. 23. The result of EDS analysis on the cross section of the Cu - PTFE composite synthesized using supercritical carbon dioxide ; impregnation at 120 °C, 160 bar / reduction at 230 °C, 250 bar.



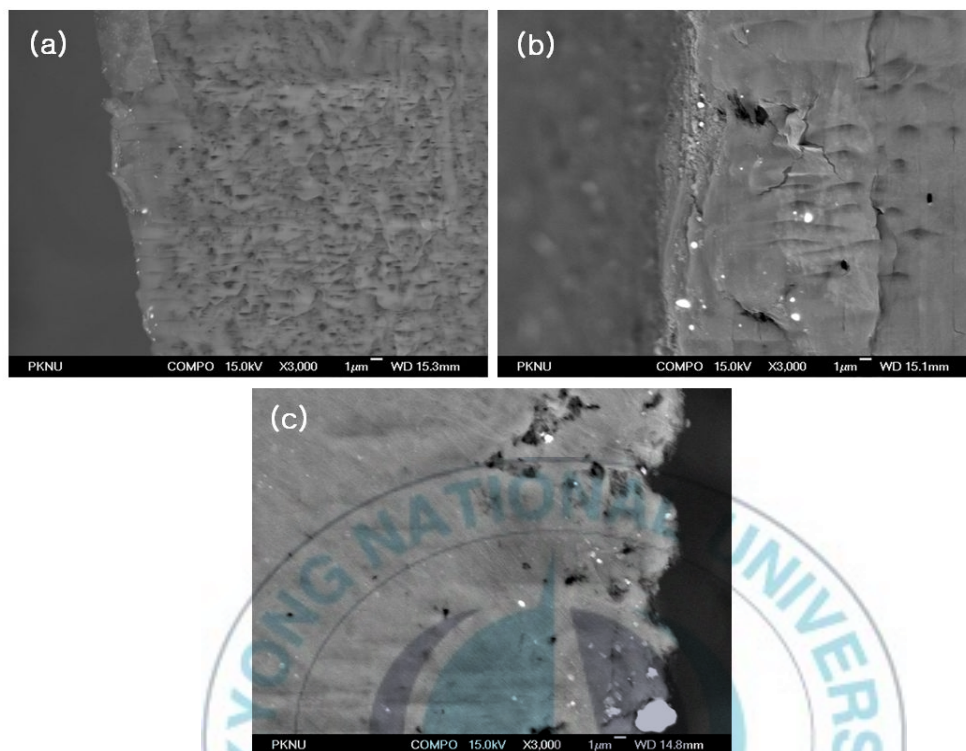


Fig. 24. Cross sectional SEM images of the Cu - PTFE composite synthesized using supercritical carbon dioxide ; (a) impregnation at 120 °C, 140 bar, 250 bar. (b) impregnation at 120 °C, 160 bar (c) impregnation at 120 °C, 180 bar / reduction at 230 °C, 250 bar.

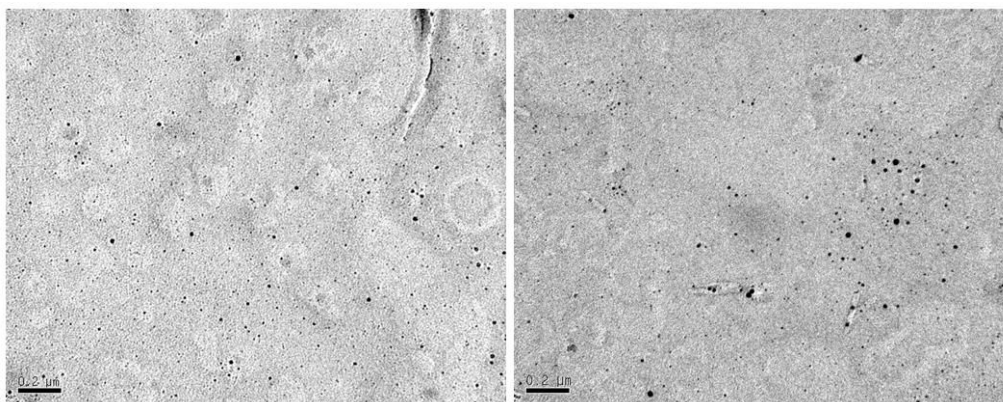


Fig. 25. Cross sectional TEM images of the Cu - PTFE composite synthesized using supercritical carbon dioxide ; impregnation at 120 °C, 160 bar / reduction at 230 °C, 250 bar.

합성 공정이 성공적임을 확신할 수 있었다.

4.2. 나노 구리 - PTFE 복합체의 마찰 · 마모 특성

마찰 · 마모 시험을 위해 나노 구리 - PTFE 시편은 최적 공정 조건에서 35 시간 동안 함침하고, 2 시간 동안 환원하여 제조하였다. Fig. 26 에 그 시편의 단면에 대한 SEM 사진을 제시하였고, 구리가 PTFE 표면으로부터 약 50 μm 정도 침투된 것을 확인할 수 있었다.

나노 구리 - PTFE 복합체의 마찰 · 마모 시험은 40 $^{\circ}\text{C}$ 의 윤활유를 사용하여 시편에 가해지는 하중을 변수 (19.6 ~ 78.4 N) 로 측정하였고, 그 결과를 Table 6 과 7 에 제시하였다. 그리고 Table 6 과 7 의 결과로부터 각각의 하중에 대한 마찰계수 및 비마모율 (specific wear rate) 을 산출함으로서, 나노 구리 - PTFE 복합체의 마찰 · 마모 성능을 평가하였다.

4.2.1. 마찰 특성

마찰공학적 성능을 확인하기 위해 식 (17) ~ (19) 를 이용하여 마찰계수를 계산하였고, 그 결과를 Fig. 27 에 제시하였다. 하중과 마찰계수에 대한 특징은 하중이 높아짐에 따라 마찰계수의 값이 감소한다는 것이다. 이것은

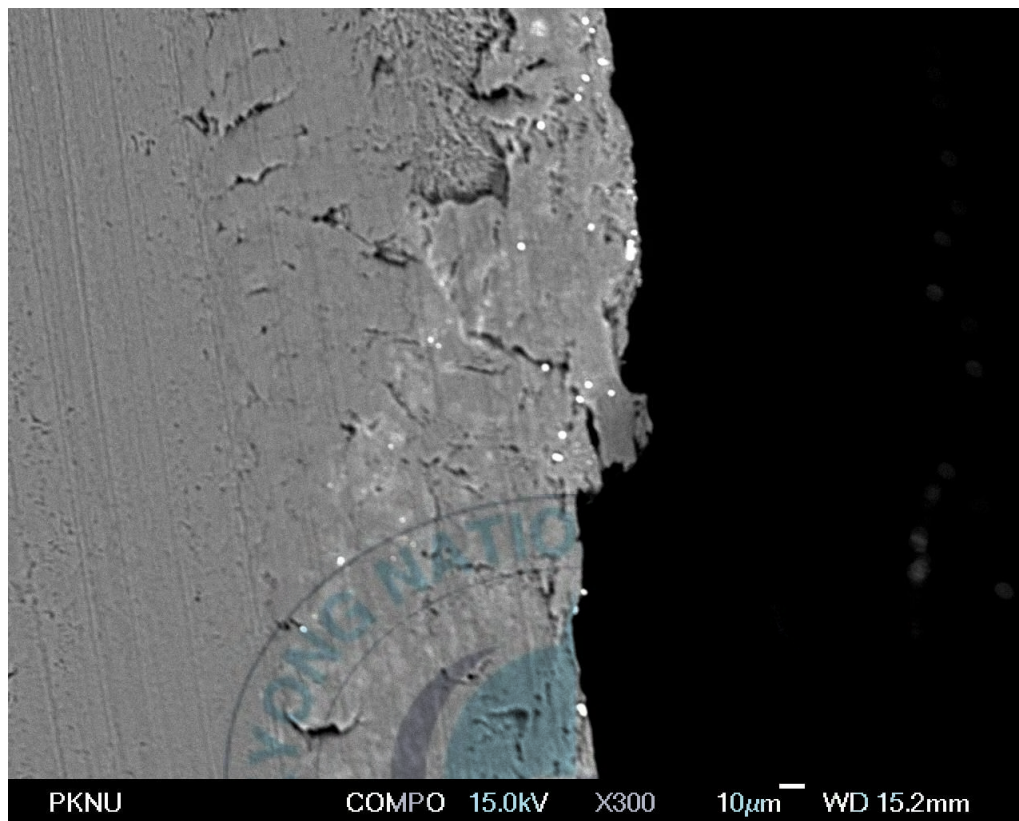


Fig. 26. The cross sectional SEM image of the PTFE specimen penetrating copper for the friction and wear test.

Table 6. Friction and wear test results for raw PTFE

Load [kg _f]	Power [kW]	Friction coefficient	Wear loss [g]
20	0.1634	0.265	0.010
40	0.2663	0.216	0.019
60	0.3494	0.189	0.027
80	0.4184	0.169	0.041



Table 7. Friction and wear test results for the Cu - PTFE composite

Load [kg _f]	Power [kW]	Friction coefficient	Wear loss [g]
20	0.1493	0.242	0.006
40	0.2609	0.211	0.010
60	0.3449	0.186	0.015
80	0.4173	0.169	0.025



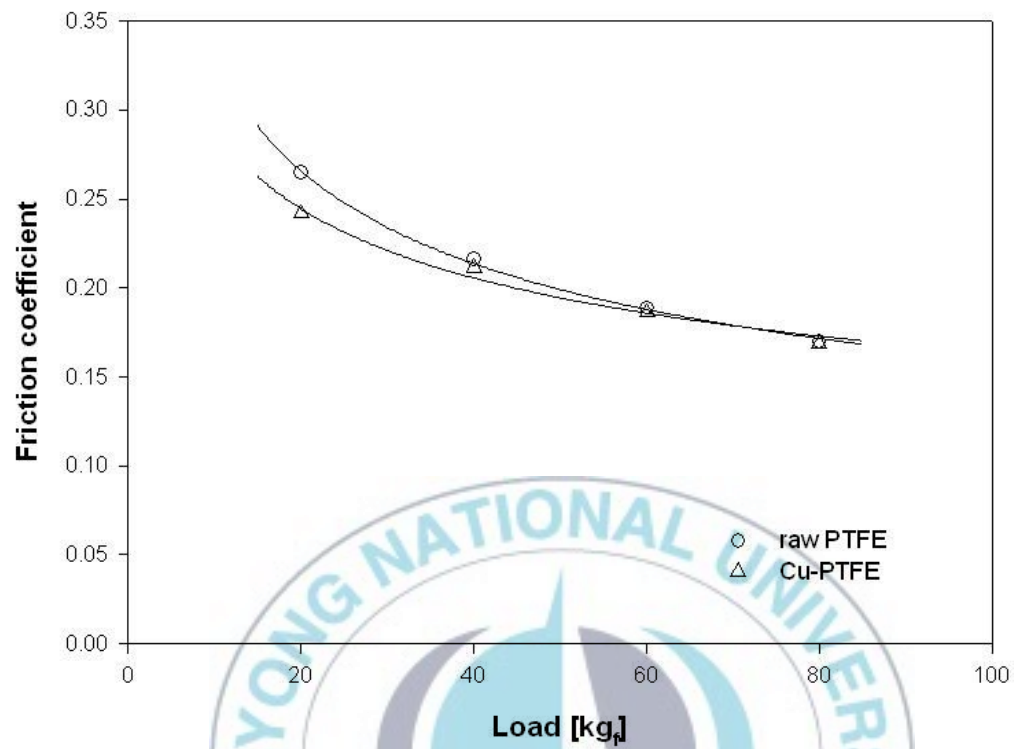


Fig. 27. The friction coefficient on a load at conditions of 0.88 m/sec sliding speed and 40 °C lubricated oil.

PTFE 와 나노 구리 - PTFE 시편 모두에 대하여 동일하게 나타났을 뿐만 아니라, 두 시편에 대한 마찰계수 자체도 거의 비슷한 값을 나타내었다.

Zhang 등 [77] 은 PTFE 복합체가 점탄성 재료이기 때문에, 그것들의 변형도 점탄성적 특성을 가진다고 언급하였다.

$$\mu = K W^{(m-1)} \quad (22)$$

그리고 하중에 대한 PTFE 복합체의 마찰계수는 식 (22) 에 의해 특성지어질 수 있다고 보고한 바 있다. 여기서 W 는 하중을 나타낸다. 그리고 K 와 m 는 특성을 나타내는 상수이고, Table 8 에 PTFE 와 나노 구리 - PTFE 복합체에 대한 K 와 m 의 값을 제시하였다. m 가 2/3 과 1 사이의 값을 가진다는 Zhang 등 [77] 의 결과와도 일치하였다.

4.2.2. 마모 특성

마모 특성은 마모량과 비마모율로부터 확인하였다. 비마모율은 마찰일에 대한 마모량으로 정의된다. Fig. 28 과 Fig. 29 에 제시한 바와 같이, PTFE 의 비마모율은 $\sim 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 였고, 구리가 침투된 PTFE 는 $\sim 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 의 값을 나타내었다. 즉, 구리가 침투된 PTFE 가 PTFE 에 비하여 마모량 및 비마모율이 작다는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 PTFE 에 구리가 침투함으로써 내마모성이 향상된다는 것을 의미한다.

Kim 등 [3] 은 PTFE 의 경도가 낮기 때문에 마모량이 크다고 언급하였다. 따라서 내마모성의 강화는 PTFE 에 구리가 침투하여, 그 경도가 증가하였

Table 8. Constants expressing the relation between the friction coefficients and the applied load

	Raw PTFE	Cu - PTFE
K	0.6840	0.5163
$m-1$	-0.3157	-0.2497
m	0.6843	0.7503



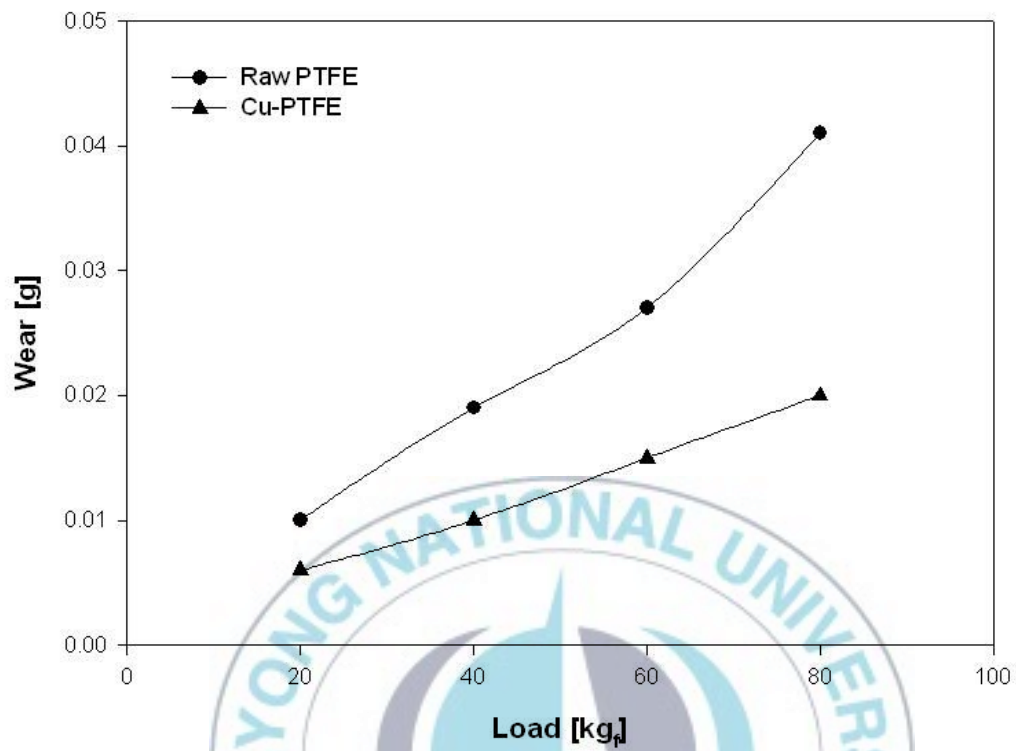


Fig. 28. Wear on a load at conditions of 0.88 m/sec sliding speed and 40 °C lubricated oil.

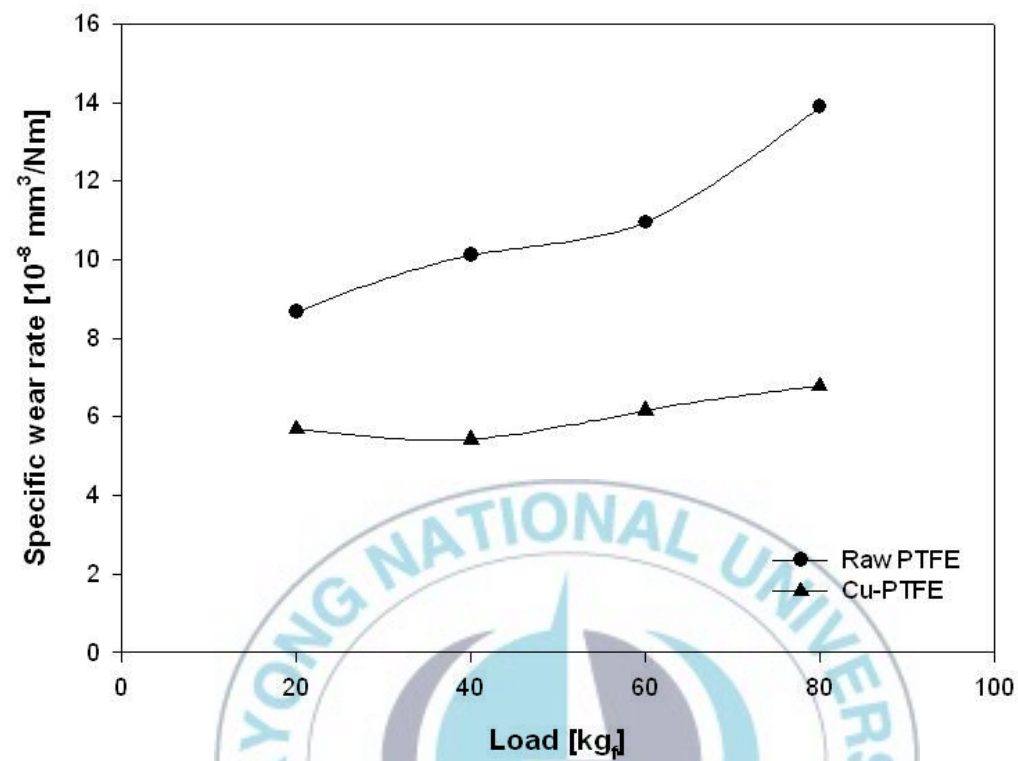


Fig. 29. The specific wear rate on a load at conditions of 0.88 m/sec sliding speed and 40 °C lubricated oil.

기 때문인 것으로 판단된다.

Zhang 등 [77] 은 압축성형법으로 30 vol % 의 구리가 포함된 PTFE 복합체를 제조하여 PTFE 와 PTFE 복합체의 마모량을 측정하였다. 그 결과 800 N 의 하중에서 PTFE 복합체가 PTFE 보다 2.5 배 정도 내마모성이 향상되어짐을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 내마모성이 약 784 N (80 kgf) 에서 1.6 배 향상되었다. 물론 Zhang 등 [77] 의 결과보다 내마모성의 강화 정도가 작았다. 이 결과의 차이는 원료 PTFE, PTFE 복합체의 제조법 및 마찰·마모 시험법의 차이에 기인한 결과로 사료된다.



5. 결 론

내마모성이 강화된 나노 구리 - PTFE 복합체의 합성 및 합성 공정을 개발하기 위하여 수행된 초임계 함침 공정과 환원 공정, 및 마찰·마모 시험으로부터 얻어진 결론은 아래와 같이 요약될 수 있었다.

- 1) 초임계 이산화탄소를 이용하여 PTFE 에 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 함침하는 공정에 대한 온도의 영향은 120°C 를 전후로 변화하였다. 120°C 보다 낮은 온도에서는 그 함침량이 증가하였으나 높은 온도에서는 감소하였다.
- 2) 초임계 함침 공정에 대한 온도의 영향은 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 탈수반응 및 이산화탄소와 PTFE 에 대한 구리 전구체들 ($\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 Cu(hfa)_2) 의 열역학적 친화도와 관련이 있을 것으로 판단되었다. 본 연구에서는 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 PTFE 와 Cu(hfa)_2 는 이산화탄소와 더 높은 친화력을 가진다고 가정함으로써, 온도에 대한 결과 해석이 가능하였다. 따라서 위 가정은 타당한 것으로 판단된다.
- 3) 초임계 함침 공정에 대한 압력의 영향은 160 bar 를 기준으로 변화하였다. 160 bar 보다 작은 압력에서는 압력이 증가함에 따라 함침량이 증가하였고, 160 bar 이상의 압력에서는 동일한 함침량을 나타내었다.

4) 초임계 이산화탄소를 이용하여 PTFE 에 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 함침하는 공정은 Fick 의 확산법칙을 따르는 Fickian 확산이었다.

5) 초임계 함침 공정에서 평형 함침량 (M_∞) 은 180 bar 에서의 함침량이 160 bar 보다 적은 것으로 나타났다. 이것은 압력의 증가와 함께 이산화탄소에 대한 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 친화력 증가에 기인하여 평형 함침량이 감소한 것으로 판단된다.

6) 초임계 함침 공정에서 160 bar 와 180 bar 에 대하여, 시간 대 함침율 (M_t / M_∞) 의 도식이 거의 일치하였다. 이것은 압력 증가에 따른 실질적인 속도의 증가분과 이산화탄소에 대한 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 친화력 강화에 따른 속도의 감소분이 서로 상쇄되어 나타나는 결과로 판단된다.

7) 초임계 이산화탄소를 이용하여 PTFE 에 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 함침하는 최적의 공정 조건은 120 °C, 160 bar 였고, 함침속도는 아래의 식으로 표현되었다.

$$\frac{dM_t}{dt} = 3.3228 \times 10^{-5} \sum_{i=0}^{\infty} \exp \left[-1.3664 \times 10^{-5} (2i+1)^2 t \right] \text{ [mg/g} \cdot \text{sec]}$$

8) EDS 분석 및 SEM 분석으로부터 초임계 함침 및 환원 공정을 통하여 PTFE 에 구리를 침투시킬 수 있음을 확인하였고, TEM 분석으로부터 20 nm 보다 작은 구리 입자가 PTFE 내부에 분산되어 있음을 확인하였다.

- 9) 초임계 함침 및 환원 공정을 통하여 구리 나노 입자가 함침된 PTFE 시편에 대한 마찰 및 마모 시험으로부터 내마모성이 향상되어졌음을 확인하였다.



Appendix

1. Derivation of Fick's Second Diffusion Equation

The fundamental differential equation of diffusion in an isotropic medium is derived from eq. (10) as follows.

Consider an element of volume in the form of a rectangular parallelepiped whose sides are parallel to the axes of coordinates and are of lengths $2 dx$, $2 dy$, $2 dz$. Let the centre of the element be at $P(x, y, z)$, where the concentration of diffusing substance is C . Let ABCD and A'B'C'D' be the faces perpendicular to the axis of x as shown in Fig. A-1. Then the rate at which diffusing substance enters the element through the face ABCD in the plane $x - dx$ is given by

$$4 dy dz \left(J_x - \frac{\partial J_x}{\partial x} dx \right),$$

where J_x is the rate of transfer through unit area of the corresponding plane through P . Similarly the rate of loss of diffusing substance through the face A'B'C'D' is given by

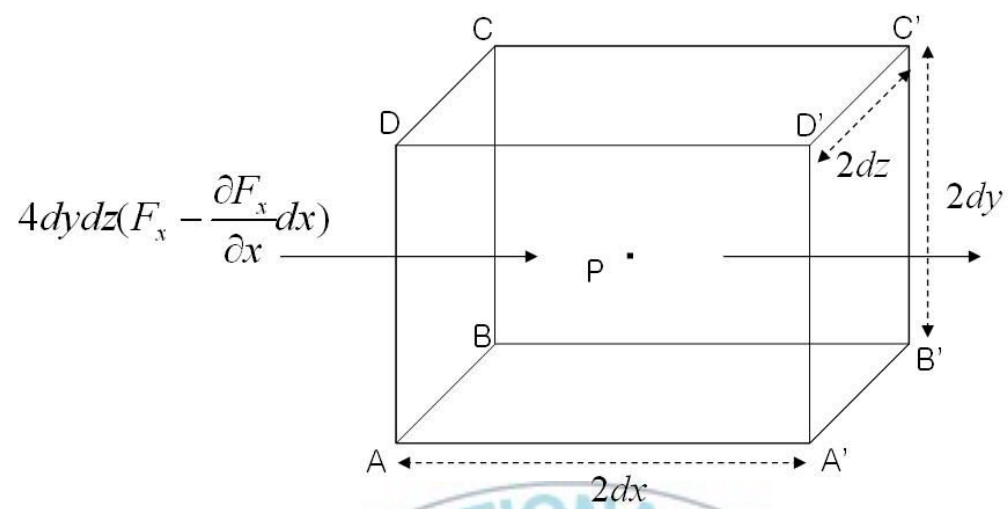


Fig. A - 1.



$$4 dy dz \left(J_x - \frac{\partial J_x}{\partial x} dx \right).$$

The contribution to the rate of increase of diffusing substance in the element from these two faces is thus equal to

$$-8 dx dy dz \frac{\partial J_x}{\partial x}.$$

Similarly from the other faces we obtain

$$-8 dx dy dz \frac{\partial J_y}{\partial y} \quad \text{and} \quad -8 dx dy dz \frac{\partial J_z}{\partial z}.$$

But the rate at which the amount of diffusing substance in the element increases is also given by

$$8 dx dy dz \frac{\partial C}{\partial t},$$

and hence we have immediately

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} = 0. \quad (\text{A-1})$$

If the diffusion coefficient is constant, J_x , J_y , J_z are given by eq. (10), and eq. (A - 1) became

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right),$$

reducing simply to

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (11)$$

if diffusion is one - dimensional i.e. if there is a gradient of concentration only along the x - axis. Eq. (10) and eq. (11) are usually referred to as Fick's first and second laws of diffusion, since they were first formulated by Fick [49] by direct analogy with the equations of heat conduction.

In many systems, e.g. the interdiffusion of metals or the diffusion of organic vapours in high-polymer substances, D depends on the concentration of diffusing substance C . In this case, and also when the medium is not homogeneous so that D varies from point to point, eq. (A - 1) becomes

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right),$$

where D may be a function of x , y , z , and C .

If D depends on the time during which diffusion has been taking place but not on any of the other variables, i.e.

$$D = f(t)$$

then on introducing a new time - scale T such that

$$dT = f(t) dt$$

the diffusion equation becomes

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2},$$

which is the same as eq. (11) for a constant diffusion coefficient equal to unity.

2. Derivation of Diffusion Equation for Plane Sheet

Let us derive solution of eq. (11) when diffusion coefficient is constant. Consider a plane sheet of thickness l , whose surface are maintained at constant concentration C_s , and with zero concentration of diffusing substance throughout the sheet initially (Fig. A - 2). Let the sheet occupy the region $-l/2 \leq x \leq l/2$, so that there is symmetry

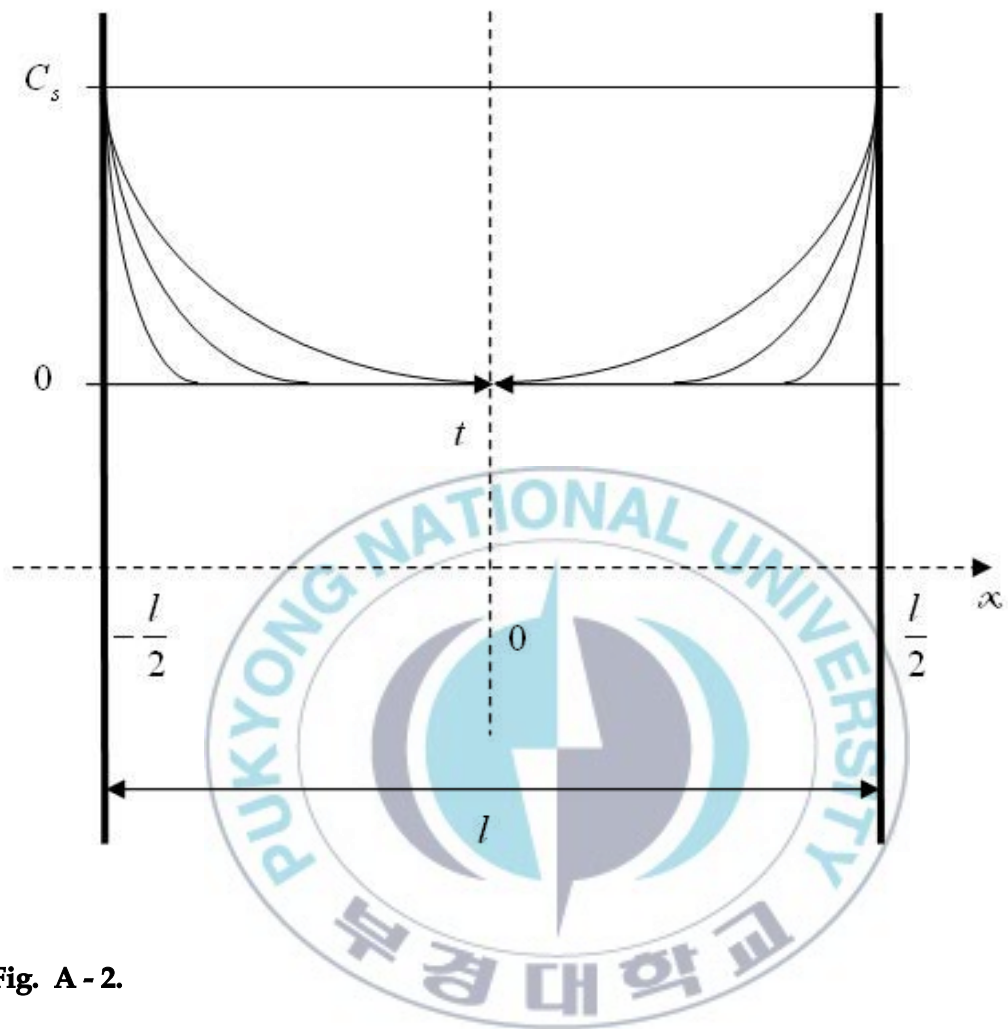


Fig. A - 2.

about $x = 0$ and the boundary conditions may be written

$$\begin{aligned} C &= C_s \quad \text{at } x = \frac{l}{2} \quad (0 \leq t) \\ \frac{\partial C}{\partial x} &= 0 \quad \text{at } x = 0 \quad (0 \leq t) \end{aligned} \quad (\text{A - 2})$$

Eq. (A - 2) expresses the condition that there is no diffusion across the central plane of the sheet. It is often more convenient to use this condition and to consider only half the sheet, $0 \leq x \leq l/2$, instead of using the condition $C = C_s$, $x = -l/2$.

The equations for the Laplace transform $\bar{C}$ are

$$\frac{d^2 \bar{C}}{dx^2} - q^2 \bar{C} = 0, \quad 0 < x < \frac{l}{2},$$

with

$$\frac{d \bar{C}}{dx} = 0 \quad \text{at } x = 0, \quad \bar{C} = \frac{C_s}{S} \quad \text{at } x = \frac{l}{2}$$

where $q^2 = S/D$ as before. The solution of these is

$$\bar{C} = \frac{C_s \cosh qx}{S \cosh \frac{ql}{2}} \quad (\text{A - 3})$$

There are two methods of dealing with this transform solution, leading to the two standard types of solution we have already met. We shall first obtain a solution useful for small values of the time.

(i) Expansion in negative exponential.

We express the hyperbolic functions in eq. (A - 3) in terms of negative exponentials and expand in a series by the binomial theorem. Thus we obtain from eq. (A - 3),

$$\begin{aligned}\bar{C} &= \frac{C_s(e^{qx} + e^{-qx})}{S e^{ql/2}(1 + e^{-ql})} = \frac{C_s}{S} \left\{ e^{-q\left(\frac{l}{2}-x\right)} + e^{-q\left(\frac{l}{2}+x\right)} \right\} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{-nql} \\ &= \frac{C_s}{S} \left[\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{-q\left\{(2n+1)\frac{l}{2}-x\right\}} + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{-q\left\{(2n+1)\frac{l}{2}+x\right\}} \right].\end{aligned}$$

Thus, by the inverse transformation*, we obtain

$$\frac{C}{C_s} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left[\text{erfc} \frac{(2n+1)l/2-x}{2(Dt)^{1/2}} + \text{erfc} \frac{(2n+1)l/2+x}{2(Dt)^{1/2}} \right]. \quad (\text{A - 4})$$

This is a series of error functions such as we obtained by the method of reflection and superposition.

(ii) Expansion in negative exponential [60].

$$* \frac{e^{-qx}}{S} = \int_0^{\infty} e^{-st} \text{erfc} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} dx$$

It can be shown that if a transform $\bar{y}$ has the form

$$\bar{y} = \frac{f(S)}{g(S)}, \quad (\text{A - 5})$$

where $f(S)$ and $g(S)$ are polynomials in S which have no common factor, the degree of $f(S)$ being lower than that $g(S)$, and if

$$g(S) = (S - a_1)(S - a_2) \cdots (S - a_n), \quad (\text{A - 6})$$

where $a_1, a_2, \dots, a_n$ are constants which may be real or complex but must all be different, then the function $y(t)$ whose transform is $\bar{y}(S)$ is given by

$$y(t) = \sum_{r=1}^n \frac{f(a_r)}{g'(a_r)} e^{a_r t} \quad (\text{A - 7})$$

Here $g'(a_r)$ denotes the value of $dg(S)/dS$ when $p = a_r$. Since the hyperbolic functions $\cosh z$ and $\sinh z$ can be represented by the following infinite products [61]

$$\cosh z = \left(1 + \frac{4z^2}{\pi^2}\right) \left(1 + \frac{4z^2}{3^2\pi^2}\right) \left(1 + \frac{4z^2}{5^2\pi^2}\right) \cdots,$$

$$\sinh z = \left(1 + \frac{z^2}{\pi^2}\right) \left(1 + \frac{z^2}{2^2\pi^2}\right) \left(1 + \frac{z^2}{3^2\pi^2}\right) \cdots$$

a quotient of these functions such as in eq. (A - 3) may still be regarded as being of the type eq. (A - 5) except that now $f(S)$ and $g(S)$ have an infinite number of factors. The $a_1, a_2, \dots$ are the zeros of $g(S)$, i.e. solutions of the equation, $g(S) = 0$, and if these are all different it is plausible to assume that eq. (A - 7) still hold with $n = \infty$. The justification of this assumption involves the theory of functions of a complex variable in order to carry out a contour integration and is to be found in the fuller accounts of the use of eq. (A - 7) with $n = \infty$, can be justified in diffusion problems in a finite region only. The above refers to $a_1, a_2, \dots$ all different. Its application to an infinite number of factors is still justifiable.

We may now consider the application of eq. (A - 7) to eq. (A - 3). First the zeros of the denominator must be found. Clearly, $S = 0$ is a zero, and the other zeros are given by the values of q for which $\cosh(ql/2) = 0$, i.e.

$$q = \pm \frac{(2n+1)\pi}{l} i, \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{A - 8})$$

and hence

$$S = - \frac{D(2n+1)^2 \pi^2}{l^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{A - 9})$$

To apply eq. (A - 7) to eq. (A - 3) we need

$$g'(S) = \frac{d}{dS}(S \cosh ql) = \cosh \frac{ql}{2} + \frac{1}{4}ql \sinh \frac{ql}{2}. \quad (\text{A - 10})$$

For the zero $S = 0$, $g'(S) = 1$. For the other zeros, given by eq. (A - 8) and eq. (A - 9), $\cosh ql = 0$, and

$$\sinh ql = \sinh \frac{(2n+1)\pi i}{2} = i \sin \frac{(2n+1)\pi}{2} = i(-1)^n,$$

so that for these zeros, by substituting in eq. (A - 10) we obtain

$$g'(S) = (-1)^{n+1} \frac{(2n+1)\pi}{4}$$

Hence finally by inserting the zeros into eq. (A - 7) we obtain

$$\frac{C}{C_s} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left\{-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2}\right\} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{l}. \quad (\text{A - 11})$$

This is the trigonometrical - series type of solution obtained previously by the method of separation of the variables. The series converges rapidly for large values of t .

The total amount of substance M_t diffusing in a plane sheet of thickness l and unit cross - section from eq. (A - 11) is given by

$$M_t = \int_{-l/2}^{l/2} C dx, \quad (\text{A - 12})$$

that

$$M_{\infty} = C_s l \quad \text{at } t \rightarrow \infty,$$

as applying eq. (A - 12) to eq. (A - 4) and (A - 11), we obtain

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 4 \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2} \left\{ \pi^{1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{nl}{2(Dt)^{1/2}} \right\} \quad (12)$$

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left\{ - \frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right\} \quad (13).$$



References

1. Czichos, H., "Advances in tribology : the materials point of view", *Wear*, **190**, 155 - 161 (1995).
2. Friedrich, K., Lu, Z., and Hager, A. M., "Recent advances in polymer composites' tribology", *Wear*, **190**, 139 - 144 (1995).
3. Kim, Y. Z., Eum, S. H., and Kim, Y. H., "Effects of Additives on the Friction and Wear Properties of PTFE Composites", *Proceedings of the Korean Society for Composite Materials Conference*, 88 - 94 (1999).
4. Watkins, J. J., and McCarthy, T. J., "Polymer/Metal Nanocomposite Synthesis in Supercritical CO₂", *Chem. Mater.*, **7**, 1991 - 1994 (1995).
5. Darr, J. A., and Poliakoff, M., "New Directions in Inorganic and Metal - Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids", *Chem. Rev.*, **99**, 494 - 541 (1999).
6. Diankov, S., Barth, D., Vega - Gonzalez, A., Pentchev, I., and Subra - Paternault, P., "Impregnation isotherms of hydroxybenzoic acid on PMMA in supercritical carbon dioxide", *J. Supercrit. Fluids*, **41**, 164 - 172 (2007).
7. Kojima, M., Kohjiya, S., and Ikeda, Y., "Role of supercritical carbon dioxide for selective impregnation of decrosslinking reagent into isoprene rubber vulcanizate", *Polymer*, **46**, 2016 - 2019 (2005).

8. Elvira, C., Fanovich, A., Fernández, M., Fraile, J., Román, J. S., and Domingo, C., "Evaluation of drug delivery characteristics of microspheres of PMMA - PCL - cholesterol obtained by supercritical - CO₂ impregnation and by dissolution - evaporation techniques", *J. Controlled Release*, **99**, 231 - 240 (2004).
9. Üzer, S., Akman, U., and Hortaçsu, Ö., "Polymer swelling and impregnation using supercritical CO₂: A model - component study toward producing controlled - release drugs", *J. Supercrit. Fluids*, **38**, 119 - 128 (2006).
10. Gregorowicz, J., "Adsorption of eicosane and 1,2 - hexanediol from supercritical carbon dioxide on activated carbon and chromosorb", *Fluid Phase Equilib.*, **238**, 142 - 148 (2005).
11. Bagratashvili, V. N., Bogomolova, L. D., Gerasimova, V. I., Jachkin, V. A., Krasil'nikova, N. A., Rybaltovskii, A. O., and Tsypina, S. I., "Doping of nanoporous glasses by supercritical fluid impregnation of β - diketone Cu", *J. Non - Cryst. Solids*, **345 & 346**, 256 - 259 (2004).
12. Domingo, C., García - Carmona, J., Fanovich, M. A., Llibre, J., and Rodríguez - Clemente, R., "Single or two - solute adsorption processes at supercritical conditions: an experimental study", *J. Supercrit. Fluids*, **21**, 147 - 157 (2001).
13. Ngo, T. T., Liotta, C. L., Eckert, C. A., and Kazarian, S. G., "Supercritical fluid impregnation of different azo - dyes into polymer: in suit UV/Vis spectroscopic study", *J. Supercrit. Fluids*, **27**, 215 - 221

- (2003).
14. Von Schnitzler, J., and Eggers, R., "Mass transfer in polymers in a supercritical CO₂ - atmosphere", *J. Supercrit. Fluids.*, **16**, 81 - 92 (1999).
 15. Berens, A. R., Huvard, G. S., Korsmeyer, R. W., and Kunig, F. W., "Application of Compressed Carbon dioxide in the incorporation of Additives into Polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 231 - 242 (1992).
 16. Popov, V. K., Bagratashvili, V. N., Krasnov, A. P., Said - Galiyev, E. E., Nikitin, L. N., Afonicheva, O. V., and Aliev, A. D., "Modification of tribological properties of polyarylate by supercritical fluid impregnation of copier(II) hexafluoroacetylacetonate", *Tribol. Lett.*, **5**, 297 - 301 (1998).
 17. McHugh, M. A., and Krukonis, V. J., "Supercritical Fluid Extraction : Principles and Practice", Butterworths, Boston (1986).
 18. Hamburger, M., Baumann, D. and Adler, S., "Supercritical carbon dioxide extraction of selected medicinal plants", *Phytochem. Anal.*, **15**, 46 - 54 (2004).
 19. Reverchon, E., Porta, G. D. and Gorgoglione, D., "Supercritical CO₂ extraction of volatile oil from rose concrete", *Flavour & Fragrance J.*, **12**, 37 - 41 (1998).
 20. Roston, D. A. and Sun, J. J., "Supercritical fluid extraction method development for extraction of an experimental HIV protease inhibitor drug from animal feed", *J. Pharm. & Biomed. Anal.*, **15**, 461-468 (1997).
 21. Karlsson, L., Torstensson, A., and Taylor, L. T., "The use of

- supercritical fluid extraction of sample preparation of pharmaceutical formulation", *J. Pharm. & Biomed. Anal.*, **15**, 601 - 611 (1997).
22. Mang, S. A., Dokolas, P., and Holmes, A.,B., "Controlled polymerization of methylmethacrylate with porphinatocobalt(II) catalysts in supercritical carbon dioxide", *Organic Lett.*, **1**, 125-127 (1999).
23. Teo, S. D. and Kiran, E., "Formation of polymer particles with supercritical fluids : a review", *J. of Supercrit. Fluids*, **34**, 287-308 (2005).
24. Dagaut, P., Cathonnet, M., and Boettner, J. C., "Chemical kinetics modeling of the supercritical-water oxidation of methanol", *J. Supercrit. Fluids*, **9**, 33-42 (1996).
25. Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University, New York (1969).
26. Van Krevelen, D. W., "Properties of Polymers, 3 - rd ed.", Elsevier, Amsterdam (1990).
27. Sperling, L. H., "Introduction to physical polymer science, 2 - nd ed.", Wiley, Canada (1992).
28. Barrer, R. M., Barrie, J. A. and Slater, J., "Sorption and diffusion of ethyl cellulose. Part III. Comparison between ethyl cellulose and rubber", *J. Polym. Sci.*, **27**, 177 - 197 (1958).
29. Fleming, G. K., and Koros, W. J., "Dilation of Polymers by Sorption of Carbon dioxide at Elevated Pressures. 1. Silicone Rubber and

- Unconditioned Polycarbonate", *Macromolecules*, **19**, 2285 - 2291 (1986).
30. Weiss, G. H., Bendler, J. T., and Shlesinger, M. F., "Continuous - Site Model for Langmuir Gas Sorption in Glassy Polymers", *Macromolecular*, **25**, 990 - 992 (1992).
31. Liao, I. S., and McHugh, M. A., "High pressure solid polymer - supercritical fluid phase behavior", in *Supercritical Fluid Technology*, Penninger, J. M. L., Radosz, M., McHugh, M. A., and Krukonis, V. J. eds., Elsevier, Amsterdam (1985).
32. Chang, S. H., Park, S. C., and Shim, J. J., "Phase equilibria of supercritical fluid - polymer systems", *J. supercrit. fluids*, **13**, 113 - 119 (1998).
33. Smith, J. M., Van Ness, H. C., and Abbott, M. M., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 6 - th ed.", McGraw - Hill, Singapore (2001).
34. Reverchon, E., Porta, G. D., and Taddeo, R., "Solubility and Micronization of Griseofulvin in Supercritical CHF_3 ", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 4087 - 4091 (1995).
35. Wissinger, R. G., and Paulaitis, M. E., "Swelling and Sorption in Polymer - CO_2 Mixtures at Elevated Pressures", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **25**, 2497 - 2510 (1987).
36. Wissinger, R. G., and Paulaitis, M. E., "Glass Transitions in Polymer / CO_2 Mixtures at Elevated Pressures", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **29**, 631 - 633 (1991).

37. Wang, Y., Yang, C., and Tomasko, D., "Confocal Microscopy Analysis of Supercritical Fluid Impregnation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1780 - 1786 (2002).
38. Alessi, P., Cortesi, A., Kikic, I., and Vecchione, F., "Plasticization of Polymers with supercritical carbon dioxide: Experimental Determination of Glass - Transition Temperatures", *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2189 - 2193 (2003).
39. Park, M. W., and Bae, H. K., "Dye distribution in supercritical dyeing with carbon dioxide", *J. Supercrit. Fluids*, **22**, 65 - 73 (2002).
40. Thureeht, K. J., Hill, D. J. T., and Whittaker, A. K., "Equilibrium Swelling Measurements of Network and Semicrystalline Polymers in Supercritical Carbon Dioxide Using High - Pressure NMR", *Macromolecules*, **38**, 3731 - 3737 (2005).
41. Hamed, M., Muralidharan, V., Lee, B. C., and Danner, R. P., "Prediction of carbon dioxide solubility in polymers based on a group - contribution equation of state", *Fluid Phase Equilib.*, **204**, 41 - 53 (2003).
42. Pantoula, M., and Panayiotou, C., "Sorption and swelling in glassy polymer / carbon dioxide systems, Part I . Sorption", *J. Supercrit. Fluids*, **37**, 254 - 262 (2006).
43. Pantoula, M., von Schnitzler, J., Eggers, R., and Panayiotou, C., "Sorption and swelling in glassy polymer / carbon dioxide systems, Part II . Swelling", *J. Supercrit. Fluids*, **39**, 426 - 434 (2006).

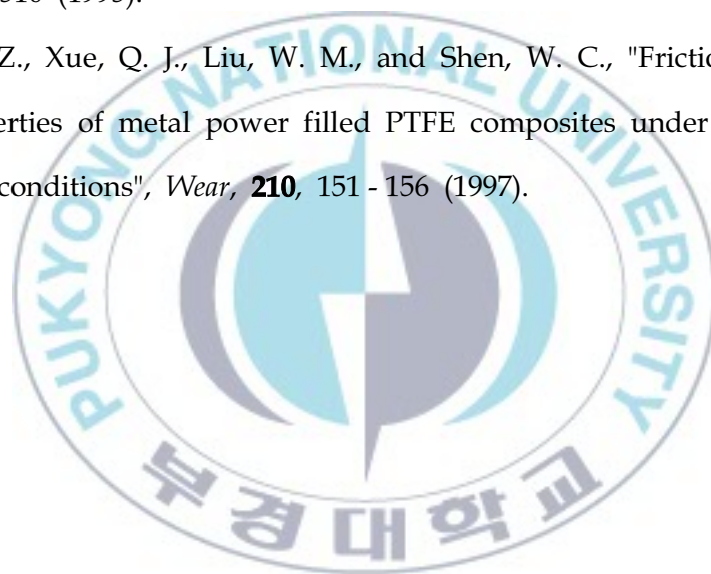
44. Shenoy, S. L., Fujiware, T., and Wynne, K. J., "Quantifying Plasticization and Melting Behavior of Poly(vinylidene fluoride) in Supercritical CO₂ Utilizing a Linear Variable Differential Transformer", *Macromolecules*, **26**, 3380 - 3385 (2003).
45. Fujiwara, T., Yamaoka, T., Kimura, Y., and Wynne, K. J., "Poly (lactide) Swelling and Melting Behavior in Supercritical Carbon Dioxide and Post - Venting Porous Material", *Biomacromolecules*, **6**, 2370 - 2373 (2005).
46. Crank, J., "The Mathematics of Diffusion, 2 - nd ed.", Clarendon, Oxford (1975).
47. Alfrey, T., Gurnee, E. F., and Lloyd, W. G., "Diffusion in glassy polymers", *J. polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **12**, 249 - 261 (1966).
48. P. Neogi, "Transport Phenomena in Polymer Membranes", in Diffusion in Polymers, P. Neogi, Ed., Marcel Dekker., New York (1996).
49. Fick, A., "Ueber Diffusion", *Annalen der Physik und Chemie*, **170**, 59 - 86 (1855).
50. Crank, J., "Free and Moving Boundary Problems", Oxford / Clarendon Press, Oxford (1984).
51. Cussler, E. L., "Multicomponent Diffusion", Elsevier, Amsterdam (1976).
52. Peppas, N. A., and Sinclair, J. L., "Anomalous transport of penetrants in glassy polymers", *Colloid. Polym. Sci.*, **261**, 404 - 408 (1983).

53. Crank, J., and Park, G. S., "Diffusion in Polymer", Academic Press, London (1968).
54. Ganesh, K., Nagarajan, R., and Duda, J. L., "Rate of Gas Transport in Glass Polymers: A Free Volume Based Predictive model", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 746 - 755 (1992).
55. Royer, J. R., DeSimone, J. M., and Khan, S. A., "Carbon Dioxide - Induced Swelling of Poly(dimethylsiloxane)", *Macromolecules*, **32**, 8965 - 8973 (1999).
56. McDonald, P. J., Godward, J., Sackin, R., and Sear, R. P., "Surface Flux Limited Diffusion of Solvent into Polymer", *Macromolecules*, **34**, 1048 - 1057 (2001).
57. Muth, O., Hirth, Th., and Vogel, H., "Investigation of sorption and diffusion of supercritical carbon dioxide into poly(vinyl chloride)", *J. Supercrit. Fluids*, **19**, 299 - 306 (2001).
58. Nikitin, L. N., Said - Galiyev, E. E., Vinokur, R. A., and Khokhlov, A. R., "Poly(methyl methacrylate) and Poly(butyl methacrylate) Swelling in Supercritical Carbon Dioxide", *Macromolecules*, **35**, 934 - 940 (2002).
59. Tang, M., Du, T. B., and Chen, Y. P., "Sorption and diffusion of supercritical carbon dioxide in polycarbonate", *J. Supercrit. Fluids*, **28**, 207 - 218 (2004).
60. Jaeger, J. C., "An Introduction to the Laplace Transformation", Methuen, London (1949).
61. Carslaw, H. S., "Plane trigonometry", Macmillan, London (1909).

62. Muth, O., Hirth, Th., and Vogel, H., "Polymer modification by supercritical impregnation", *J. Supercrit. Fluids*, **17**, 65 - 72 (2000).
63. Nikitin, L. N., Gallyamov, M. O., Vinokur, R. A., Nikolaec, A. Y., Said - Galiyev, E. E., Khokhlov, A. R., Jespersen, H. T., and Schaumburg, K., "Swelling and impregnation of polystyrene using supercritical carbon dioxide", *J. Supercrit. Fluids*, **26**, 263 - 273 (2003).
64. Elvira, C., Fanovich, A., Fernández, M., Fraile, J., Román, J. S., and Domingo, C., "Evaluation of drug delivery characteristics of microspheres of PMML - PCL - cholesterol obtained by supercritical - CO₂ impregnation and by dissolution - evaporation techniques", *J. Controlled Release*, **99**, 231 - 240 (2004).
65. Gregorowicz, J., "Adsorption of eicosane and 1,2 - hexanediol from supercritical carbon dioxide on activated carbon and chromosorb", *Fluid Phase Equilib.*, **238**, 142 - 148 (2005).
66. Said - Galiyev, E., Nikitin, L., Vinokur, R., Gallyamov, M., Kurykin, M., Petrova, O., Lokshin, B., Volkov, I., Khokhlov, A., and Schaumburg, K., "New chelate Complexes of Copper and Iron : Synthesis and Impregnation into a Polymer Matrix from Solution in Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4891 - 4896 (2000).
67. Lim, K. T., Subban, G. H., Hwang, H. S., Kim, J. T., Ju, C. S., and Johnston, K. P., "Novel Semiconducting Polymer Particles by Supercritical Fluid Process", *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1779 - 1783

- (2005).
68. Howdle, S. M., Ramsay, J. M., and Cooper, A. I., "Spectroscopic Analysis and in Situ Monitoring of Impregnation and Extraction of Polymer Films and Powders Using Supercritical Fluids", *J. Polym. Sci.*, **32**, 541 - 549 (1994).
69. Nazem, N., Taylor, L. T., and Rubira, A. F., "Matallized poly(etherether ketone) films achieved by supercritical fluid impregnation of a silver precursor followed by thermal curing", *J. Supercrit. Fluids*, **23**, 43 - 57 (2002).
70. Yoda, S., Hasegawa, A., Suda, H., Uchimaru, Y., Haraya, K., Tsuji, T., and Otake, K., "Preparation of a Platinum and Palladium / Polyimide Nanocomposite Film as a Precursor of Metal - Doped Carbon Molecular Sieve Membrane via Supercritical Impregnation", *Chem. Mater.*, **16**, 2363 - 2368 (2004).
71. Kim, D., Sauk, J., Byun, J., Lee, K. S., and Kim, H., "Palladium composite membranes using supercritical CO₂ impregnation method for direct methanol fuel cells", *Solid State Ionics*, **178**, 865 - 870 (2007).
72. Wong, B., Yoda, S., and Howdle, S. M., "The preparation of gold nanoparticle composites using supercritical carbon dioxide", *J. Supercrit. Fluids*, **42**, 282 - 287 (2007).
73. Lagalante, A. F., Hansen, B. N., and Bruno, T. J., "Solubilities of Copper(II) and Chromium(III) β - Diketonates in Supercritical Carbon dioxide", *Inorg. Chem.*, **34**, 5781 - 5785 (1995).

74. Blanchet, T. A., and Kennedy, F. E., "Sliding wear mechanism of polytetrafluoroethylene (PTFE) and PTFE composites", *Wear*, **152**, 229 - 243 (1992).
75. Garriga, R., Pessey, V., Weill, F., Chevalier, B., Etourneau, J., and Cansell, F., "Kinetic study of chemical transformation in supercritical media of bis(hexafluoroacetylacetonate) copper(II) hydrate", *J. Supercrit. Fluids*, **20**, 55 - 63 (2001).
76. Tuminello, W. H., Dee, G. T., and McHugh, M. A., "Dissolving Perfluoropolymers in Supercritical Carbon dioxide", *Macromolecules*, **28**, 1506 - 1510 (1995).
77. Zhang, Z. Z., Xue, Q. J., Liu, W. M., and Shen, W. C., "Friction and wear properties of metal powder filled PTFE composites under oil lubricated conditions", *Wear*, **210**, 151 - 156 (1997).



감사의 글

한 겨울의 매서운 바람을 이겨내고 봄의 따스함 속에서 씨앗을 뿌려 초록이 울창해지는 여름이 되었습니다. 지금 저도 더 울창해지고자 이 길의 끝에 서 있으며, 또한 먼 미래에 결실을 맺기 위한 준비를 하고 있습니다. 하지만 저 혼자만의 힘으로는 이 자리에 설수 없었음을 잘 알기에 많은 도움을 주신 분들에게 감사를 표하면서 본 논문을 마무리하고자 합니다.

본 논문이 완성되기까지 학문과 인격적인 면에서 많은 지도편달을 주신 주창식 지도교수님께 먼저 진심어린 감사를 올립니다. 철없던 저를 받아주시고 바른 길로 인도해 주신 천재기 교수님과 이석희 교수님, 그리고 본 논문의 완성을 위해 많은 지도와 조언을 주신 홍성수 교수님과 정갑섭 교수님께 감사의 인사를 올립니다. 무지몽매(無知蒙昧) 하던 저를 일깨워주신 화학공학과, 공업화학과 및 고분자공학과와 모든 교수님께도 고마운 마음을 전하고자 합니다.

실험실에서 동거동락(同居同樂) 하며 지낸 선·후배들(부현 선배, 환오, 석호, 전규, 상구, 분임이와 푸름이)에게 꼭 이 말을 전하고 싶었습니다.

“함께해서 즐거웠습니다!”

또한 여기에 열거하진 않았지만 저에게 많은 도움을 주신 모든 분들에게 감사를 표하면서 이 글을 마치고자 합니다.

“감사합니다!”

이 세상 어떤 존재보다 소중한 나의 가족, 부모님과 동생에게 이 논문을 바칩니다.

2010 년 6 월

金 楨 澤 올림