



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

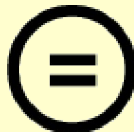
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

공학석사 학위논문

Mg(OH)<sub>2</sub>/유기 나노복합체 및 생분해성  
고분자의 나노입자 제조



박 성 열

공학석사 학위논문

Mg(OH)<sub>2</sub>/유기 나노복합체 및 생분해성  
고분자의 나노입자 제조

지도교수 임권택

논문을 공학석사 학위 논문으로 제출함

2009 년 2 월

부경대학교 대학원

이미지시스템공학과

박 성 열

# 박성열의 공학석사 학위논문을 인준함

2009 년 2 월



주 심 이학박사 허 훈 인

위 원 이학박사 정 연 태 인

위 원 이학박사 임 권택 인

# 목 차

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 목 차-----             | i   |
| List of Tables-----  | iii |
| List of Figures----- | iv  |
| Abstract-----        | vi  |

## 제 I 장. 서 론

|                                                |   |
|------------------------------------------------|---|
| 1. 무기/유기 복합체-----                              | 1 |
| 2. 초임계이산화탄소(Supercritical Carbon Dioxide)----- | 2 |
| 3. 유화중합 (Emulsion polymerization)-----         | 4 |
| 4. 연구 목표-----                                  | 8 |

## 제 II 장. 유화중합에 의한 $Mg(OH)_2/PS$ 나노복합체의 제조

|                                              |    |
|----------------------------------------------|----|
| 1. 서 론-----                                  | 9  |
| 2. 실험-----                                   | 10 |
| 가. 시약 및 기기-----                              | 10 |
| 나. $Mg(OH)_2$ 입자의 표면개질-----                  | 11 |
| 다. 표면개질 된 $Mg(OH)_2$ 입자와 styrene 의 유화중합----- | 12 |
| 라. 분석 장치 및 분석 방법-----                        | 13 |
| 3. 결과 및 고찰-----                              | 13 |

|                                              |    |
|----------------------------------------------|----|
| 가. $Mg(OH)_2$ 입자의 표면개질-----                  | 13 |
| 나. 표면개질 된 $Mg(OH)_2$ 입자와 styrene 의 유화중합----- | 18 |
| 4. 결 론-----                                  | 22 |

### 제 III 장. 초임계이산화탄소내에서 PMBA 제조

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| 1. 서 론-----                                                | 23 |
| 2. 실험-----                                                 | 24 |
| 가. 시약 및 기기-----                                            | 24 |
| 나. Methacryloyl $\beta$ -alanine (MBA)제조-----              | 25 |
| 다. 초임계이산화탄소에서의 poly(methacryloyl $\beta$ -alanine) 중합----- | 25 |
| 3. 결과 및 고찰-----                                            | 26 |
| 가. Methacryloyl $\beta$ -alanine (MBA)제조-----              | 26 |
| 나. 초임계이산화탄소에서의 poly(methacryloyl $\beta$ -alanine) 중합----- | 28 |
| 4. 결 론-----                                                | 32 |

|             |    |
|-------------|----|
| [참고문헌]----- | 33 |
|-------------|----|



## List of Tables

### Table 1. 1.

|                                             |   |
|---------------------------------------------|---|
| Solubility of persulfate salt in water----- | 9 |
|---------------------------------------------|---|

### Table 2. 1.

|                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| BET analysis of pristine magnesium hydroxide and $\gamma$ -MPS<br>functionalized $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ----- | 22 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

### Table 2. 2.

|                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Emulsion polymerization of styrene in the presence of $\gamma$ -<br>MPS functionalized $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ----- | 24 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

### Table 3. 1.

|                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Characterization of PMBA (poly methacryloyl $\beta$ -alanine) composites<br>prepared with different reaction temperature----- | 37 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

### Table 3. 2.

|                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Characterization of PMBA (poly methacryloyl $\beta$ -alanine) composites<br>prepared with different reaction pressure----- | 39 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

## List of Figures

### Figure 1. 1.

Schematic pressure-temperature diagram showing the supercritical region----- 4

### Figure 1. 2.

Density vs pressure isothermals for liquid and scCO<sub>2</sub>----- 5

### Figure 2. 1.

Experimental measurements for synthesis of inorganic particle /organic polymer----- 17

### Figure 2. 2.

Schematic representation of the process for the synthesis of Mg(OH)<sub>2</sub>/PS nanocomposites.----- 21

### Figure 2. 3.

FT-IR spectra of (a) γ-MPS reagent, (b) pristine magnesium hydroxide, and (c) γ-MPS modified magnesium hydroxide----- 21



**Figure 2. 4.**

TEM micrograph of magnesium hydroxide inorganic nano particles before  $\gamma$ -MPS treatment (left) and after  $\gamma$ -MPS treatment (right)----- 22

**Figure 2. 5.**

TEM micrograph of  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{PS}$  nanocomposites (a) (b) SMAS-10, (c) (d) SMAS-10, (e) (f) SMAS-30, (g) (h) SMAS-40; (a), (c), (e), and (g): high magnification, (b), (d), (f), and (h): low magnification.----- 25

**Figure 2. 6.**

Thermogravimetry of (a) pristine  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , (b) SMAS-10, (c) SMAS-20, (d) SMAS-30, (e) SMAS-40, (e) PS homopolymer.----- 26

**Figure 3. 1.**

Polymerization of poly(methacryloyl  $\beta$ -alanine) in  $\text{scCO}_2$ ----- 32

**Figure 3. 2.**

Synthesis of MBA from  $\beta$ -alanine----- 33

**Figure 3. 3.**

SEM micrograph of MBA----- 34

**Figure 3. 4.**

$^1\text{H}$ -NMR spectra characterization of MBA and PMBA----- 34

**Figure 3. 5.**

Polymerization of PMBA in  $\text{scCO}_2$ ----- 37

**Figure 3. 6.**

SEM micrograph of PMBA with different reaction temperature.

(a) 45 °C, (b) 50 °C, (c) 55 °C, (d) 60 °C----- 38

**Figure 3. 7.**

SEM micrograph of PMBA with different reaction pressure

(a) 2000psi , (b) 3000psi , (c) 5000 psi----- 39

# Preparation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /organic nanocomposites and bio-degradable polymer for nanoparticles

Sung Yeol Park

Department of Image System Science & Engineering, The graduate School  
Pukyong National University

## Abstract

Recently, there has been a lot of work on the elaboration of nanocomposite systems by embedding of inorganic particles into polymeric matrices. These materials represent a new class of polymeric materials which combine the unique physical properties of the inorganic particles with the processability and the flexibility of the organic polymer matrix. Among them, the preparation of core-shell composite particles has received particular attention due to their great potential applications. While various techniques were used to synthesize the core-shell polymer particles, a traditional method has been the emulsion polymerization with inorganic seed particles.

Inorganic/organic core-shell nanocomposites were prepared by the emulsion polymerization of styrene (St) in the presence of surface-functionalized inorganic nano particles ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Nano-sized inorganic particles were previously functionalized with a silane coupling agent, 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate ( $\gamma$ -MPS), which was confirmed by FT-IR, and BET analysis. The average size of inorganic seed particles were around 80nm ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). The ratio of the inorganic seed particles to organic monomers, St, showed a strong influence on the stability of latex as well as the morphology of composites.  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{PS}$  core-shell nanocomposites were produced with stable latex emulsion when the weight ratio of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  to St is below 30. With the ratio increased to as high as 40, however, the latexes became less stable with aggregation and the morphology changed to irregular spherical shape.

The dispersion polymerization in  $\text{scCO}_2$  has been extensively studied since  $\text{CO}_2$  was widely recognized as an interesting alternative to conventional organic solvent. The advantages of  $\text{scCO}_2$  as a solvent include liquid-like density, low viscosity, high diffusivity, zero surface tension, fast mass-transfer and tunable solvent power. Moreover it is non-toxic, non-flammable, inexpensive, recyclable, and environmentally sound. It also offers advantages of easy separation of products and resolves problems related to solvent removal.

In this paper, we report the preparation of amino acids based polymer in  $\text{scCO}_2$ . The PMBA (poly methacryloyl  $\beta$ -alanine) nanoparticles were successfully produced from the dispersion polymerization in  $\text{scCO}_2$ . This new environmentally

benign process offers advantage of easy separation of composite particles from solvent.



# 제 I 장. 서 론

## 1. 무기/유기 복합체

최근 나노기술이 급진적으로 발전하면서 유기/무기 및 무기/유기 나노복합체에 대한 관심이 높아지고 있고, 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>[1-8]</sup> 폴리머 시스템에서 무기물의 첨가는 고분자에 다양한 성능을 부여하게 된다. 무기물은 일반적으로 페인트, 잉크, 코팅<sup>[9-12]</sup>, 플라스틱과 고무의 충전제로 많이 응용되어 왔으며, 최근에는 전자 재료뿐만 아니라 의학분야의 약물전달시스템 및 의과 재료분야에도 많은 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이와 같이 여러 분야의 고분자 시스템에 무기물이 사용되고 있으며, 앞으로도 무기물과 사용되는 유기 고분자의 선택에 따라 다양한 분야에 응용이 가능하다.

종래에 Arai 등은 무유화제 유화중합으로 무기물 입자 표면에 고분자 입자를 점착시키는 중합을 하여 encapsulation 된 입자를 얻었다.<sup>[13]</sup> 그리고 1989 년 Caris 등은 무기 입자 표면의 hydroxyl 기와 반응하는 silane 커플링제를 이용하여 무기 입자 표면에서 고분자를 중합하였다.<sup>[14]</sup> 특히 환경에 유해한 유기용매를 사용하지 않고 수분산 상태에서

유화중합(Emulsion polymerization)법으로 무기물과 고분자의 나노복합체 제조에 관한 연구도 이루어지고 있다. Bai Yang 등은 평균입자 136nm 크기의 실리카를 제조 후 Styrene 모노머의 함량을 달리하여 유화중합을 실행하였으며 다양한 모폴로지의 silica/PS 나노복합체 입자를 제조하였다.<sup>[15]</sup> 고분자 시스템에 무기 입자를 도입함으로써 고분자의 열적 특성을 향상시켜준다. Nishida 등은 난연성 무기 입자인  $\text{Al}(\text{OH})_3$  를 poly(L-lactic acid)(PLLA) 고분자 시스템에 도입하여 PLLA/ $\text{Al}(\text{OH})_3$  복합체를 제조하였으며 PLLA 호모폴리머와 비교했을 때 열적 안정성이 향상되었음을 확인했다.<sup>[16]</sup> 이 밖에도 유기물로 다양한 종류의 무기 입자들(실리카(Silica), 알루미늄 옥사이드( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 티타늄 옥사이드( $\text{TiO}_2$ ), 칼슘 카보네이트 등)을 캡슐형태로 합성하는 연구가 이미 발표되었다.<sup>[17-21]</sup> 하지만 수산화마그네슘 무기 입자는 낮은 가격과 뛰어난 난연성을 가졌음에도 불구하고 이를 이용한 연구는 많지 않다.<sup>[22-24]</sup> 수산화마그네슘은 각종 산화마그네슘의 원료, 중간체로서 사용되고 있는데 배합량 당 난연 효과가 우수한 것으로 알려져 있고, 폴리올레핀, 나일론, PVC 등과 일부 합성고무 등에도 사용되고 있다. 또한 기존의 널리 사용되어온 할로겐계 난연제와 달리 분해할 때 유독가스를 배출하지 않고 물을 배출하여 냉각효과를 주는 난연 작용을 하기 때문에 친환경적인 장점이 있다.



## 2. 초임계이산화탄소 (Supercritical Carbon Dioxide)

일반적으로 액체와 기체의 두 상태가 서로 분간할 수 없게 되는 임계상태에서의 온도와 이때의 증기압을 임계점이라고 한다. 이산화탄소의 임계점은 1869 년 Dr. Thomas Andrew 에 의해 최초로 관측되었다.<sup>[25]</sup> 이산화탄소의 임계점이 발견된 이후 초임계 상태의 이산화탄소가 물질을 용해하는 특성과 용매력에 대해 보고된 바가 있다. Darr 과 Poliakoff<sup>[26]</sup>에 의하면 초임계 유체란 임계 값 이상의 온도와 압력 조건의 유체이고 임계 밀도와 비슷하거나 그보다 밀도가 높은 유체를 뜻한다. Figure 1.1 에서 초임계 영역에서의 유체는 액체와 기체의 특성을 모두 가진다.<sup>[26-28]</sup> 초임계 유체는 밀도를 이상기체에 가까운 희박상태에서부터 액체 밀도에 가까운 고 밀도 상태까지 연속적으로 변화시킬 수 있기 때문에 유체의 평형 물성, 전달 물성뿐 만 아니라 용매화 및 분자 응집(clustering) 상태를 조절할 수 있다. 이러한 물성 조절의 용이성을 반응과 분리 등의 공정에 이용하면 단일 용매로 여러 종류의 액체용매에 상응하는 용매 특성을 얻을 수 있다. 즉 압력과 온도를 변화시킴으로써 물성을 원하는 상태로 조율할 수 있다.

대표적인 초임계 유체로 임계점이 상온에 가깝고, 무독성, 불연성이면서 가격이 매우 싼 이산화탄소( $T_c=31^{\circ}\text{C}$ ,  $P_c=73\text{atm}$ ) (Figure 1.2)를 사용하면 환경친화성 또는 에너지 절약형 공정개발이 가능하다. 특히



잔존용매가 전혀 남지 않기 때문에 천연물에서 유효성분을 추출하는 의약품, 향료, 식품공업에 많은 연구가 이루어지고 있다.

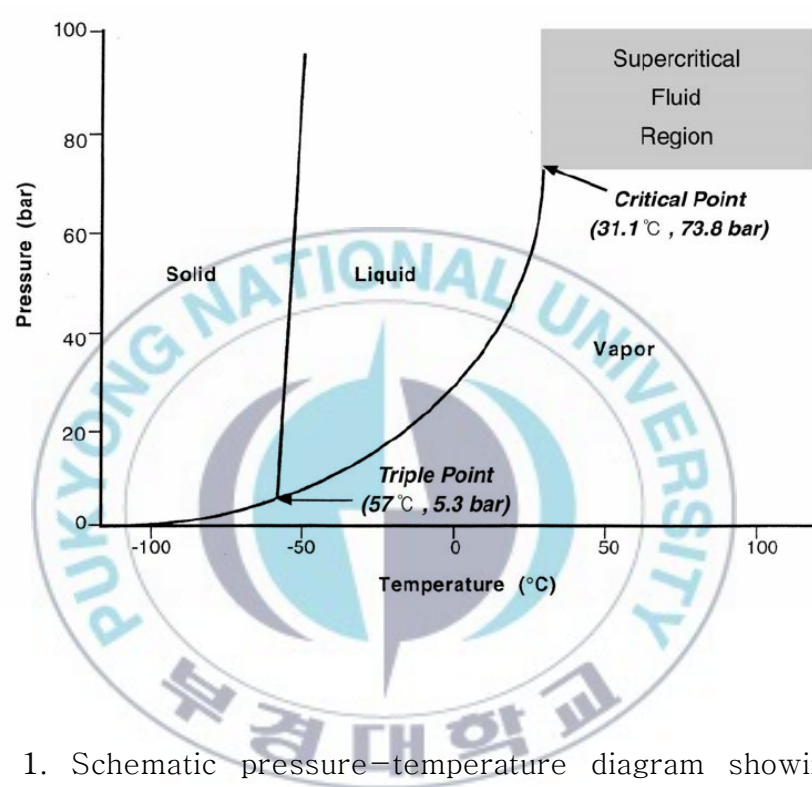


Figure 1. 1. Schematic pressure-temperature diagram showing the supercritical region

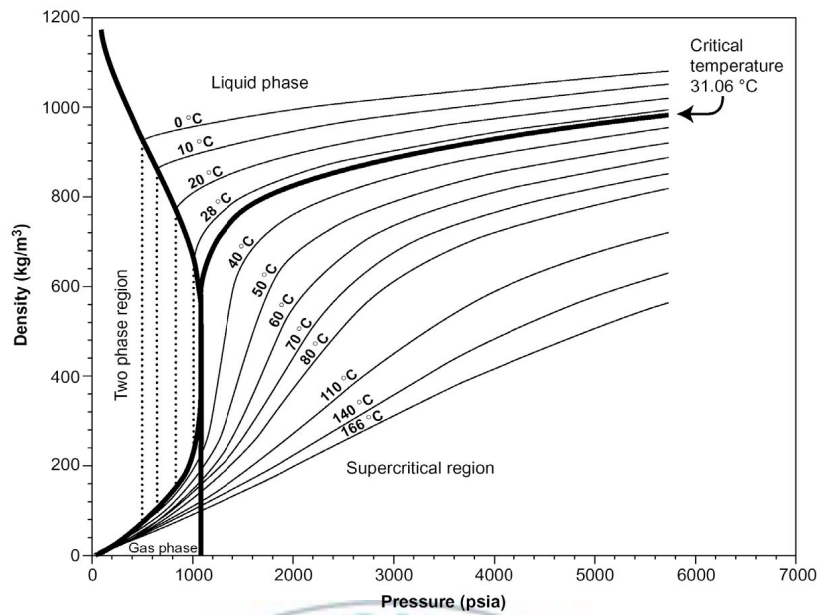


Figure 1. 2. Density vs pressure isothermals for liquid and  $\text{scCO}_2$

### 3. 유화중합 (Emulsion polymerization)

계면활성제 (surfactant) 로 분산매인 물에 거의 녹지 않는 단량체 (monomer) 를 작은 입자의 콜로이드 (colloid) 상태로 하여 수용성인 중합 개시제 (initiator) 를 써서 중합하는 유화중합 (Emulsion polymerization)은 라디칼 중합에만 적용되는 중합 공정이다. 유화중합은 분산매에 의하여 반응

액의 유동성이 좋은 상태로 유지되므로 반응 액의 제거가 용이하고 높은 분자량을 가지는 고분자를 중합속도가 높게 유지되는 상태에서 생산할 수 있다. 고무로서의 탄성을 가지기 위하여 분자간의 걸침 (entanglement) 이 많은 높은 분자량의 고분자가 필요하므로 대부분의 합성고무는 유화중합에 의하여 생산되고 있다.

## 가. 유화중합의 구성성분

### (1) 물

유화중합에서 물의 역할은 매우 크고 중요하여 제조된 에멀전의 물성이 물의 질에 크게 좌우된다. 물은 유화되는 물질의 분산매개체로, 중합 시 열전달을 용이하게 하고, 유화제, 단량체 및 개시제 등의 용매역할도 한다. 또한 에멀전의 점도를 조정하고 있는데 비교적 높은 고형분이면서 낮은 점도는 에멀전이 갖는 큰 장점의 하나이다.

### (2) 단량체

에멀전의 최종물성과 특성은 단량체의 선택에 좌우된다. 유리전이온도, 중합열, 비열, 물에 대한 용해도, 중합방지제의 종류와 함량, 순도 (불순물의

함량), 비점, 빙점 등이 단량체의 선택과 반응기의 설계 등에 고려해야 할 중요한 점들이다. 유화중합에 흔히 쓰이는 단량체를 화학적 조성으로 볼 때 다음 몇 가지로 대별할 수 있다.

- Hydrocarbons - Vinyl Esters
- Acrylics - Polymerizable Acids and Anhydrides
- Esters for Copolymerization - Ally Derivatives
- Vinyl Ethers - 질소 함유 모노머

### (3) 유화제

계면활성제는 유화중합 공정에서 중요한 요소이다. 유화제의 기능과 라텍스를 안정화 시키는 역할을 하는 계면활성제의 특성은 독특한 화학적 이중성 즉, 같은 분자 구조내의 친수성 (Hydrophilic) 과 소수성 (Hydrophobic or Lipophilic) 에 기인한다. 계면활성제는 유화중합 공정에 사용될 때 3 가지 기능을 수행한다. 반응상과 연속상과의 안정적인 분산, 용해, 유화 상태를 만들기 위해 단량체와 액상과의 계면장력을 낮춘다. 미셀 형성을 통해 중합에 필요한 미셀 반응 장소를 제공한다. 미반응 단량체의 에멀전과 성장하는 고분자 입자를 안정화시키며, 궁극적으로 고분자 라텍스 에멀전을

안정화시킨다. 또한 단량체 액적을 보호하는 역할을 하여 단량체 공급원을 안정시킨다. 반응이 점차 진행되면 입자는 커지고 단량체 액적의 크기는 작아져서 유화제가 단량체 입자에서 입자표면으로 이동한다. 유화제는 친수성과 친유성을 함께 보유하고 있기 때문에 과량의 사용은 물이나 기름에 대한 저항성을 저하시킬 수 있으므로 주의해야 한다. 내마모성의 저하나 기포의 발생원인도 될 수 있다.

유화제는 비이온성 (nonionic), 음이온성 (anionic), 양이온성 (cationic), 양쪽이온성 (amphoteric or zwitterionic)으로 나눌 수 있는데 음이온성과 비이온성이 유화중합에 많이 사용된다. 양이온성과 양쪽이온성은 극히 한정된 경우에 사용되고 있다. 비이온성은 음이온성보다 유화효과가 뒤떨어지고 생성 입자도 크다. 따라서 유화중합에는 음이온성 유화제를 많이 사용하는데 같은 유화제라도 농도가 높을수록 입자는 작아진다. 또 중요한 유화제 역할은 표면장력 및 계면장력의 저하이다. 페인트와 같이 피도체에 코팅되는 물질은 낮은 계면장력이 요구되는데 그 이유는 피도체에 고르게 코팅시키기 위함이다. 에멀전이나 배합된 페인트에서 유화제가 갖는 부수적인 효과는 냉동저장성, 기계적 안정성, 전해질에 대한 안정성 등을 향상시키고 있다. 음이온성과 비이온성을 같이 사용하는 수가 많은데, 이때 음이온성이 주 유화제로 사용되고, 비이온성은 보조 유화제로 이용되는 경우가 많다. 생성된 입자의 안정성을 높이기 위해 반응 후 유화제를 따로 첨가하는 경우가 많은데 이때는 비이온성이 대부분이다.

#### (4) 개시제

개시제의 분해는 반응을 일으키는 자유라디칼을 생성하게 되는데  
유화중합에는 주로 수용성 물질을 사용한다. Persulfate 염이나  
과산화수소물질이 많이 사용되는데, 특히 Sodium, Potassium, Ammonium  
persulfates 가 주로 사용된다. Table 1. 1 에서 두 persulfate 염의 물에 대한  
용해도를 나타내고 있다.

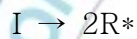
Table 1. 1. Solubility of persulfate salt in water

|                  | 0 °C | 20 °C | 40 °C     |
|------------------|------|-------|-----------|
| $K_2S_2O_8$      | 1.77 | 5.3   | 10.0      |
| $(NH_4)_2S_2O_8$ | 58.2 | —     | very high |

## 나. 유화중합의 기본 반응식

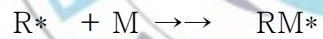
단량체 및 생성 고분자의 성지에 따라 지배되는 유화중합 기구도 달라진다. 대부분의 고분자는 그의 단량체에 잘 녹지만 염화비닐이나 아크릴로니트릴 같이 녹지 않는 것도 있다. 또한 유화제나 다른 첨가제의 영향으로 단량체나 고분자의 용해도가 변하며, 많은 제품이 공중합체로 제조되고 있어 반응기구도 매우 복잡하다. 자유라디칼에 의한 반응은 개시 (initiation), 성장 (propagation), 정지 (termination) 반응으로 이어지고 사슬이동 (Chain transfer) 반응도 흔히 관찰되는 반응을 아래 식에서 나타내었다.

### 1) 개시반응

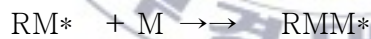


$K_i$

### 2) 성장반응



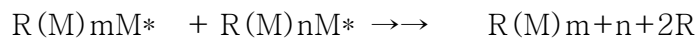
$K_p'$



$K_p$

### 3) 정지반응

결합반응



$K_t$



### 불균등반응



### 사슬이동반응



단량체와 생성된 고분자 물질의 용해도에 따라 몇 개의 유형이 관찰된다.

# 단량체가 물에 잘 녹지 않는 것으로 (0.1%이하) 부타디엔, 스티렌, 비닐스테아레이트 등이 여기에 속한다.

# 단량체는 물에 약간 녹지만 고분자 물질은 녹지 않는 것으로 메틸 메타크릴레이트와 아크릴로니트릴이 예이다.

# 단량체도 상당량 물에 녹고 고분자도 친수성을 갖고 있는 것으로 초산비닐이 좋은 예이다.



#### 4. 연구목표

본 논문은 유기 고분자 시스템에 나노 크기의 무기 입자를 도입하여 무기/유기 나노복합체의 제조 및 초임계이산화탄소를 이용한 생분해성 고분자의 나노입자 제조에 관한 연구이다.

나노 크기의 무기 입자로 수산화마그네슘( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )을 사용하였고, 무기 입자 표면에서 유기 단량체(Styrene)의 중합이 용이하도록 무기물 입자 표면을 실란 커플링제( $\gamma$ -MPS)로 처리하였다. 표면처리 된 무기 입자와 유기 단량체를 수분산 유화중합법을 이용하여 나노복합체를 제조하였고, 모폴로지 및 특성을 분석하였다.

또한, 의약품 및 생체적합 고분자로 사용될 수 있는 아미노산을 기본으로 한 염화 메타크릴로일(Methacryloyl chloride)과  $\beta$ -알라닌( $\beta$ -alanine)을 합성하여 메타크릴로일  $\beta$ -알라닌(Methacryloyl  $\beta$ -alanine, MBA)을 제조하고 이를 초임계이산화탄소 내에서 압력, 온도, 시간, 개시제의 양에 따라 중합하여 poly(methacryloyl  $\beta$ -alanine) (PMBA) 나노 입자를 제조하고 생성된 고분자의 모폴로지를 비교하였다.

## 제 II 장. 유화중합에 의한 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{PS}$

### 나노복합체의 제조

#### 1. 서 론

플라스틱은 대부분 탄소, 수소, 산소로 구성된 유기물질로, 연소하기 쉬운 성질을 가지고 있어서 이와 같은 성질을 물리, 화학적으로 개선해 잘 타지 않도록 첨가하는 물질을 난연제 (Flame retardants)라 한다. 여러 가지 종류의 유기, 무기 난연제에 대한 사용량이 크게 확대되고 있으나 가장 많이 사용되고 있는 할로겐계인 브롬계 난연제는 화재시나 소각 시에 인체에 악영향을 미치는 유해 가스가 발생하기 때문에 인체에 무해하고 독성이 없는 비할로겐 난연제의 연구가 많이 진행되고 있다. 대표적인 비할로겐 난연제로는 인계, 질소계, 금속 수화물계, 안티몬계 등이 있다. 이 중 무기계의 대표적인 난연제로서 수산화마그네슘( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )은 열분해 온도가 높아 플라스틱 가공시 안정적으로 사용되는 난연제이다.



Mg(OH)<sub>2</sub> 는 위와 같은 탈수 반응에 의해서 난연 효과를 나타낸다. 분해 개시온도가 250℃ 이상으로 플라스틱의 가공온도에서 안정적이다. 또한 Zinc-Borate 그리고 카본블랙과 병용하여 사용하면 난연의 상승효과를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.

고분자 시스템에서 무기물의 첨가는 고분자에 다양한 성능을 부여하게 된다. 고분자 시스템에 사용되는 무기물들은 보통 가격이 저렴하기 때문에 비교적 낮은 가격으로 고분자에 성능을 부여할 수 있는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 환경과 인체에 유해한 유기용매를 사용하지 않고 물을 분산용매로 사용하는 유화중합법으로 무기/유기 나노복합체를 제조하였다. 유기 고분자에 다양한 성능을 부여하면서 유독가스를 배출하지 않고 난연 효과를 가지는 무기물 로 수산화마그네슘을 사용하고, 유기 모노머로 스티렌 (St) 을 사용하여 무기/유기 나노복합체를 제조하였으며 제조된 무기/유기 나노복합체의 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 가. 시약 및 기기

평균 입자크기 80nm 의 무기 나노 입자 수산화마그네슘 ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) (MGH, Skynics) 분말은 사용하기 전에 110℃ 진공오븐에서 24 시간 동안 건조시켜 수분을 제거하였으며, 실란 커플링제인 감마-메타크릴록시프로필트리메톡시실란 ( $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane) ( $\gamma$ -MPS, Aldrich)는 전처리 없이 사용하였고 톨루엔 (Toluene) (Junsei)는 칼슘 하이드라이드 ( $\text{CaH}_2$ )를 사용하여 단순 증류하여 사용하였다. 스티렌 (Styrene, Junsei)은 활성 알루미늄 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , neutral, Brockman I, Standard Grade, ca. 150mesh, 58 Å, Aldrich) 컬럼에 통과시켜 중합금지제 (inhibitor)를 제거한 후 사용하였고 암모늄 퍼설페이트 (Ammonium persulfate) (APS, Junsei), 폴리옥시에틸렌(50) 노닐페닐 에테르 (Polyoxyethylene(50) nonylphenyl ether) (NP-1060, Dongnam Chem.), 암모늄(POE)알킬 아릴 에테르 설페이트 (ammonium(POE)alkyl aryl ether sulfate) (Eu-S133D, Dongnam Chem.), 및 메탄올 (Methanol), 에탄올 (Ethanol) 은 전 처리 없이 사용하였으며 분산매로 쓰이는 물은 증류수를 사용하였다. 반응용 항온조 (Water bath)는 Chang shin scientific 제품을 사용하였으며, 교반장치로 mechanical stirrer 를 사용하였고 Top misung 제품을 사용하였다.

## 나. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 입자의 표면개질

무기물인 수산화마그네슘과 유기 모노머인 스티렌의 중합이 용이하도록 수산화마그네슘 표면을 실란 커플링제( $\gamma$ -MPS)를 사용하여 표면개질 하였다. 수산화마그네슘 입자의 표면개질은 Tsubokawa et al<sup>[29]</sup>에 따라 수행하였으며 모든 과정은 아르곤 가스 분위기 하에서 이루어졌다. 110℃ 진공오븐에서 24 시간 건조시킨 나노 크기의 수산화마그네슘 분말 10g 을 200ml 의 정제된 톨루엔에 분산시켰다. 그리고 주사기로 과량의  $\gamma$ -MPS 를 반응기에 주입한 후 상온에서 24 시간 동안 교반시켰다. 표면개질이 끝난 후 원심분리기(Hanil science)를 사용하여 톨루엔에 녹아있는 미반응  $\gamma$ -MPS 와  $\gamma$ -MPS 로 표면개질 되어진 수산화마그네슘 입자를 분리하였으며, 이 과정은 미반응  $\gamma$ -MPS 가 모두 제거될 때 까지 수차례 이루어졌다. 분리된 수산화마그네슘 입자는 30℃ 진공오븐에서 24 시간 건조되었다.

## 다. 표면개질 된 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 입자와 styrene 의 유화중합

표면개질 된 수산화알루미늄을 사용한 styrene 의 유화중합은 Figure 2. 1 에서와 같이 냉각환류장치 (reflux condenser) 와 mechanical stirrer 교반장치를 장착한 three-neck round-bottom flask 에 dropping funnel 을

장착하고 gas inlet/gas outlet 을 장착한 반응장치에서 중합을 하였다.  
가열기는 항온조를 사용하여 반응온도를 유지시켰다.

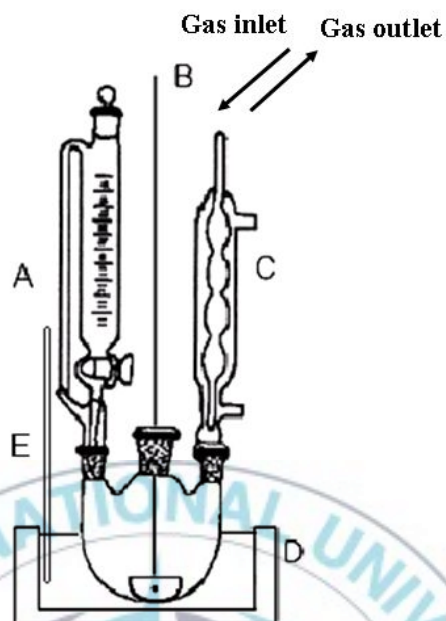


Figure 2. 1. Experimental measurements for synthesis of  
inorganic particle /organic polymer

- A: Dropping funnel,  
B: Mechanical stirrer,  
C: Reflux condenser,  
D: Temperature controller attached water bath,

$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{PS}$  의 유화중합은 표면개질 된 수산화마그네슘의 첨가량을  
달리하여 중합하였다. 먼저 증류수 40 ml, 비이온성 및 음이온성



계면활성제를 반응기에 넣고 계면활성제가 다 녹을 때까지 교반시킨 후에 표면개질 된 수산화알루미늄을 넣고 3 시간동안 mechanical stirrer 로 강하게 교반시켰다. 다음으로 styrene 모노머를 반응기에 첨가하고, 반응기의 온도가 80℃ 로 유지될 때까지 1 시간 동안 교반시켰다. 다음에 개시제를 증류수 5 ml에 용해시킨 후 mechanical stirrer 의 교반 하에서 dropping funnel 을 통해 약 2 시간동안 반응기에 dropwise 시켰다. 실험은 아르곤 가스 분위기 하에서 이루어졌으며, 3 시간의 반응 후 실온에서 냉각시켜서 반응을 정지시켰다.

#### 라. 분석 장치 및 분석 방법

수산화마그네슘 입자의 모양 및 크기는 transmission electron micrograph (TEM) (JEOL JEM-2010, 200kV)를 이용하여 측정하였다. TEM 측정을 위한 시료는 sonicator 를 사용하여 수산화마그네슘 입자를 에탄올에 분산시킨 후에 carbon 코팅되어 있는 copper grid 위에 한 방울 떨어뜨려 상온에서 건조시켜 만들었다. IR-Spectra 분석은 BOMEM Hartman & Braun FTIR spectrometer 을 사용하여 측정하였으며 수산화마그네슘 입자의 표면개질 전과 후를 비교하였다. KBr 과 함께 입자 분말을 분쇄한 후에 디스크 (disc)를 제작하여 측정하였다.

Mg(OH)<sub>2</sub>/PS 나노복합체 입자의 모양과 크기를 분석하기 위하여 transmission electron micrograph (TEM) (H-7500, Hitachi)을 사용하여 80keV 에서 측정하였으며, 증류수에 0.1wt% 농도로 희석하여 carbon 코팅되어 있는 copper grid 위에 한 방울 떨어뜨려 상온에서 외부의 출입을 차단하여 천천히 건조시켜 시료를 만들었다.

Thermogravimetry analysis system (TGA)는 TGA7 (Perkin Elmer)을 사용하여 질소 분위기에서 30℃ ~ 800℃ 까지 분당 10℃ 의 속도로 가열하여 Mg(OH)<sub>2</sub>/PS 나노복합체 입자의 열분해 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. Mg(OH)<sub>2</sub> 입자의 표면개질

실란 커플링제로 표면 개질된 수산화마그네슘을 사용한 Mg(OH)<sub>2</sub>/PS 나노컴포지트의 중합 반응을 Figure 2. 2 에서 간략하게 나타내었다. C=C 를 가지는 실란 커플링제  $\gamma$ -MPS 는 수산화마그네슘 (Mg(OH)<sub>2</sub>) 입자 표면의 Mg-OH 와 반응을 한다. 미반응  $\gamma$ -MPS 와 표면개질이 된 수산화마그네슘은 초원심분리법을 이용하여 분리된다. 표면처리 결과 첨가한  $\gamma$ -MPS 의 약 20 %가 수산화마그네슘의 표면과 반응한 것으로 중량 측정결과 나타났다.



Figure 2. 3 에서 실란 커플링제  $\gamma$ -MPS 로 수산화알루미늄 표면을 개질하기 전과 개질한 후의 FT-IR spectra 분석결과를 나타내었으며 수산화마그네슘 표면이 실란 커플링제  $\gamma$ -MPS 로 성공적으로 개질되었음을 알 수 있었다. FT-IR spectra 분석에서 Figure 2. 3 (a)는 실란 커플링제  $\gamma$ -MPS 이며, (b)는 표면개질 하기전의 수산화마그네슘 입자이고, (c)는  $\gamma$ -MPS 로 표면개질 처리한 후의 수산화마그네슘의 IR spectra 이다. Figure 2. 3 (c)에서  $\gamma$ -MPS 의  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  그룹의 스트레칭 진동에 기인한  $2954\text{ cm}^{-1}$ ,  $1719\text{ cm}^{-1}$ ,  $1687\text{ cm}^{-1}$  의 흡수 밴드가 나타났다. 표면개질 전과 후의 수산화마그네슘의 TEM 분석 (Figure 2. 4)결과, 평균 80 nm 로 입자 크기의 변화는 없었다.

Table 2. 1 에서는 비표면적 (BET)을 측정하여 수산화마그네슘 입자의 표면 개질 전과 후의 입자의 특성을 분석한 결과를 나타내었다.  $\gamma$ -MPS 로 수산화마그네슘을 표면개질 한 결과, 표면개질 하기 전의 수산화마그네슘의 비표면적이  $34.85\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  에서 표면개질 후  $38.01\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  로 증가하였다. BET 측정결과로부터 수산화마그네슘 입자표면에 흡착된  $\gamma$ -MPS 양을 계산할 수 있었으며, 수산화마그네슘 표면적당 반응되어진  $\gamma$ -MPS 는  $10.5\text{ }\mu\text{mol}$  로 계산되었다.

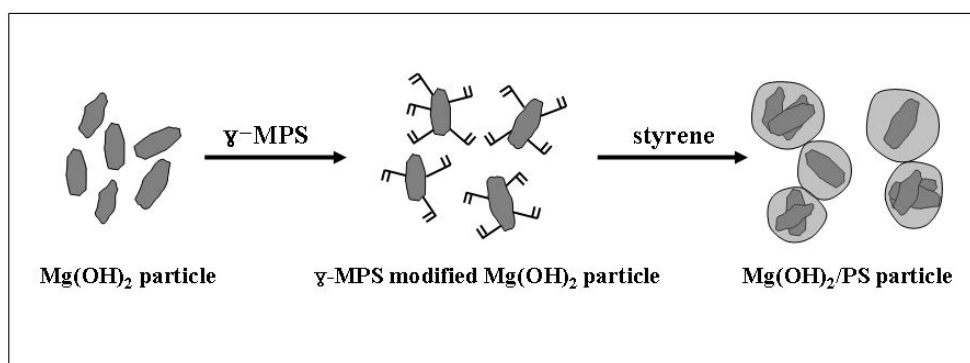


Figure 2. 2. Schematic representation of the process for the synthesis of Mg(OH)<sub>2</sub>/PS nanocomposites.

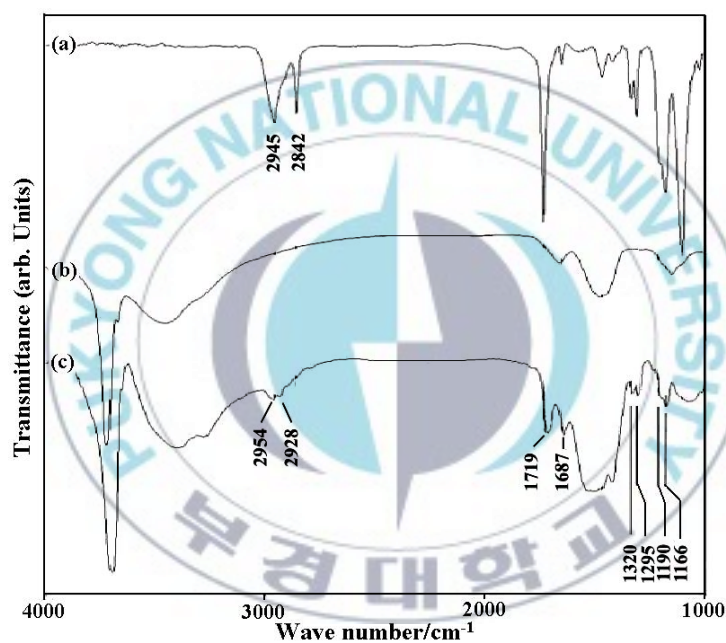


Figure 2. 3. FT-IR spectra of (a) γ-MPS reagent, (b) pristine magnesium hydroxide, and (c) γ-MPS modified magnesium hydroxide

Table 2. 1. BET analysis of pristine magnesium hydroxide and  $\gamma$ -MPS functionalized  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

| Inorganic powder                                | Particle size (nm) <sup>a</sup> | Specific surface area ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | $\gamma$ -MPS surface density ( $\mu \text{mol m}^{-2}$ ) <sup>b</sup> |
|-------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| pristine $\text{Mg}(\text{OH})_2$               | 80                              | 34.85                                                | —                                                                      |
| $\gamma$ -MPS modified $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | 80                              | 38.01                                                | 10.5                                                                   |

<sup>a</sup> transmission electron microscopy (TEM)

<sup>b</sup> calculated from reacted  $\gamma$ -MPS and specific surface area of pristine  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

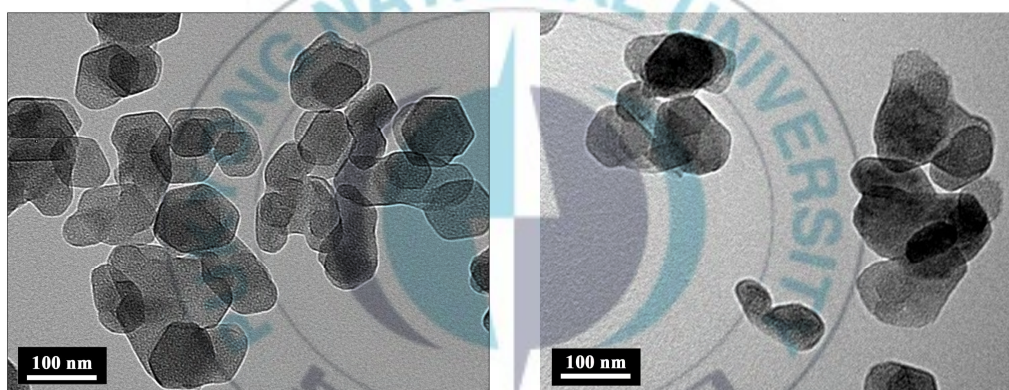


Figure 2. 4. TEM micrograph of magnesium hydroxide inorganic nano particles before  $\gamma$ -MPS treatment (left) and after  $\gamma$ -MPS treatment (right)

## 나. 표면개질 된 $Mg(OH)_2$ 입자와 styrene 의 유화중합

성공적으로 표면개질 된 수산화마그네슘 나노 입자와 styrene 을 유화중합 하였으며, 첨가되는 수산화마그네슘의 양을 달리하여 비교하였다. 모노머는 용매 대비 10 wt % 사용하였다. Table 2. 2 에서 본 실험의 유화중합 조건을 나타내었다.  $Mg(OH)_2/PS$  유화중합에서 수산화마그네슘의 첨가량을 styrene 모노머에 대하여 10 wt%, 20 wt%, 30 wt% 40 wt% 사용하였으며 Sample 은 SMAS-10, SMAS-20, SMAS-30 SMAS-40 으로 각각 나타내었다. 저 농도의 수산화마그네슘으로 중합하였을 때 안정한 라텍스가 얻어졌다. 하지만 모노머 대비 40%의 양으로 수산화마그네슘을 사용하여 중합한 경우 일부 침전되고, 불안정한 라텍스가 관찰되었다. Figure 2. 5 의 TEM 측정사진에서 SMAS-10, SMAS-20 및 SMAS-30 의 나노복합체는 수산화마그네슘이 core 이고 스티렌이 shell 인 형태를 확인할 수 있었다. 반면에 SMAS-40 의 나노복합체는 수산화마그네슘간의 응집이 발생한 것을 확인 할 수 있었다.(Figure 2. 5 (g),(h))

Figure 2. 6 은 스티렌 호모폴리머와 수산화마그네슘 첨가량에 따른 나노복합체의 TGA 측정결과를 나타내었다. 수산화마그네슘의 첨가량이 증가할수록 열분해 특성이 향상되었다. PS 호모폴리머는 260℃에서 460℃ 사이에서 분해가 빠르게 일어났으며 460℃ 에서는 고분자가 모두 분해되었다. 수산화마그네슘의 함량이 다른 각각의  $Mg(OH)_2/PS$  나노복합체의 열분해

특성은 비슷한 경향을 나타내었다. SMAS-10, SMAS-20, SMAS-30 및 SMAS-40 의 열분해 후 잔존량은 각각 6.5%, 11.6%, 15.2% 그리고 20.1%로 나타났고, 이것을 환산하면 10.4%, 20.6%, 28.8% 그리고 41.9%로 중합조건에서의 수산화마그네슘의 함량과 비교했을 때 거의 일치하는 것을 알 수 있었다.

Table 2. 2. Emulsion polymerization of styrene in the presence of  $\gamma$ -MPS functionalized  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

| Sample          | $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in feed (g) | Conversion (%) | Stability of emulsion |
|-----------------|--------------------------------------|----------------|-----------------------|
| PS <sup>a</sup> |                                      | 98.0           | turbid, stable        |
| SMAS-10         | 0.5                                  | 92.8           | turbid, stable        |
| SMAS-20         | 1                                    | 97.0           | turbid, stable        |
| SMAS-30         | 1.5                                  | 95.7           | turbid, stable        |
| SMAS-40         | 2                                    | 96.1           | week aggregation      |

<sup>a</sup> styrene homopolymer by emulsion polymerization without  $\text{Mg}(\text{OH})_2$

<sup>b</sup> polymerization condition; styrene = 5 g, NP-1060 = 0.25 g, EU-S133D = 0.25 g,

APS = 0.05 g, DI water = 45 g, Time = 12 hr, Temperature = 80 C.



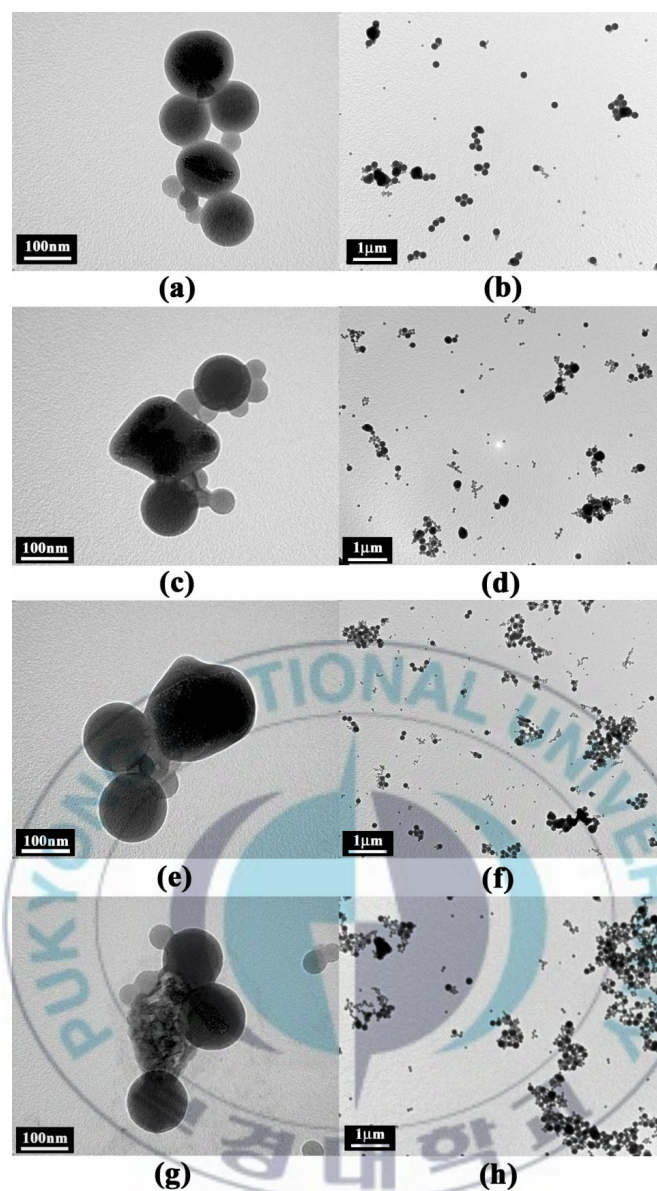


Figure 2. 5. TEM micrograph of  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{PS}$  nanocomposites (a) (b) SMAS-10, (c) (d) SMAS-10, (e) (f) SMAS-30, (g) (h) SMAS-40; (a), (c), (e), and (g): high magnification, (b), (d), (f), and (h): low magnification.

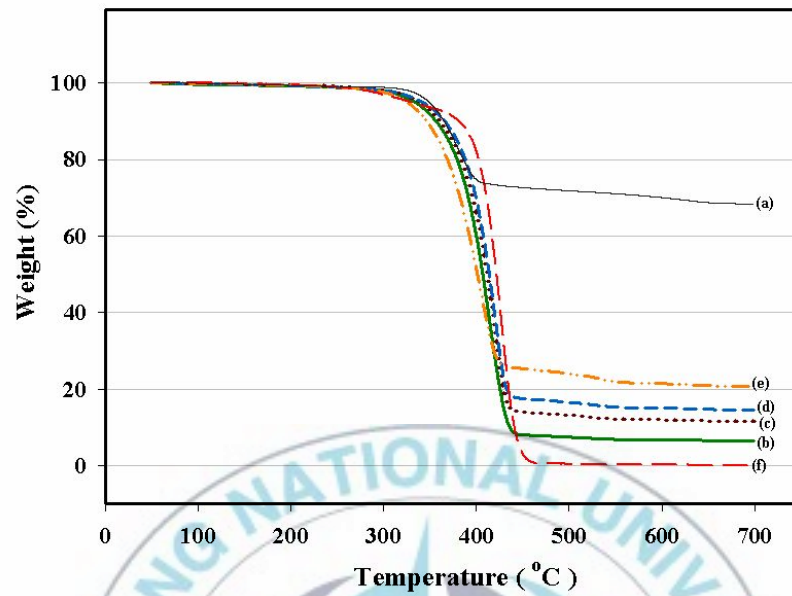


Figure 2. 6. Thermogravimetry of (a) pristine  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , (b) SMAS-10, (c) SMAS-20, (d) SMAS-30, (e) SMAS-40, (e) PS homopolymer.



#### 4. 결 론

본 연구에서는 평균 입자크기 80nm 인 수산화마그네슘 무기 입자가 코어이고 유기고분자 PS 가 쉘인  $Mg(OH)_2/PS$  코어-쉘 형태의 나노복합체를 유화중합법으로 제조하였다. 실란 커플링제 ( $\gamma$ -MPS)를 사용하여 수산화마그네슘 입자의 표면을 성공적으로 개질하였고, 표면개질 된 수산화마그네슘을 사용하여 styrene 모노머와 유화중합을 하였다. 유화중합 된 중합체는 수산화마그네슘을 styrene 에 대하여 30 wt% 까지 첨가했을 때는 코어가 수산화마그네슘이고 PS 고분자가 쉘이 형태의 안정한 라텍스 중합체가 얻어졌지만, 수산화마그네슘을 40 wt% 사용하였을 때는 코어인 수산화마그네슘 입자들이 응집되어 있는 모양의 불안정한 라텍스 에멀전이 얻어졌다. 또한 수산화마그네슘의 함량이 증가할 수 록 중합체의 열분해 특성이 향상되는 것을 확인하였다.

### 제 III 장. 초임계이산화탄소내에서 PMBA 제조

#### 1. 서 론

최근 아미노산을 기본으로 한 고분자는 의약품, 생체 적합 고분자 및 새로운 아미노산 유도체 등에 유용하게 사용될 수 있으므로 이에 대한 수요가 증대되고 있으며, 이 분야의 기술 개발에 관한 관심이 고조되고 있다.

미국등록특허에서는 살균성 중합성 단량체, 산성 그룹을 갖는 중합성 단량체, 알콜성 히드록시 그룹을 갖는 중합성 단량체, 물 및 중합 촉매를 포함하는 치과용 살균성 접착제 조성물을 개발하였다.<sup>[30]</sup>

현재까지 치아 접착제로 사용되고 있는 2-히드록시 에틸 메타크릴레이트(HEMA)와 같은 고분자 물질은 히드록실(OH)기의 영향으로 몸에 좋지 못한 영향을 준다. 그러므로 이와 유사한 구조를 가지면서 생체에 적합한 물질을 만들기 위한 연구로 알라닌과 같은 아미노산을 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트에 대입하는 형태의 합성법이 시도되고 있다.

국제특허출원에서는 유기용매 내에서 항중양제로 사용되는 아크릴로일 펩티드 화합물을 제조하였다.<sup>[31]</sup> 그리고, Dong Xie 는 아미노산을 기본으로 한 고분자 합성 방법으로, 먼저 L-아스파라긴산(L-aspartic acid), L-

글루탐산(L-glutamic acid),  $\beta$ -알라닌( $\beta$ -alanine)을 염화 아크릴로일(acryloyl chloride) 또는 염화 메타크릴로일(metacryloyl chloride)로 반응하여 단량체들을 만든 다음, THF 를 중합용매로 사용하여 각각의 고분자를 합성하였다.<sup>[32]</sup> 이와 같은 중합방식에서는 단량체와 개시제 등을 용해시킬 수 있는 용매를 사용하고 있고, 이들 용매로는 분자량이 적은 각종 유기물들이 사용되어 왔다. 이들 유기 용매들은 대부분이 인체에 대단히 유해할 뿐 아니라 생성되는 고분자 내부에 일부가 잔류하여 여러 가지 문제를 일으키는 경우가 많다. 특히 의약품이나 생체 고분자의 제조에서는 잔류 유기용매가 가장 큰 문제가 되기도 한다. Il-Doo Chung 은 아미노산을 기본으로 한 고분자 합성 방법으로  $\beta$ -알라닌( $\beta$ -alanine)을 염화 아크릴로일(acryloyl chloride)로 반응시키는 것으로, 여러가지 개시제 및 CuBr 촉매와 2,2'-비피리딘(2,2'-bipyridine) 조촉매를 사용하고 용매로 물 또는 물과 메탄올의 혼합액을 사용하여 원자전이 라디칼 고분자 중합 방식을 이용하였다.<sup>[33]</sup> 이 방법에서도, 반응에서 사용된 촉매가 고분자 내부에 일부가 잔류하여 여러 가지 문제를 일으키는 경우가 많다.

초임계이산화탄소는 가격이 싸고, 불연성이며, 무독성인 용매로서 추출 등의 분야에 환경친화적인 용매로서 사용되고 있다.<sup>[34]</sup> 특히, 액체와 같은 밀도와 기체와 같은 점도를 가져 확산성이 뛰어나고 물질전달이 용이하여 화학반응에서 전환율을 높이는 장점이 있다. 따라서 본 실험의 목적은 환경친화적이고 무독성인 초임계 이산화탄소를 중합 유체로 사용하여 수율이

종고, 균일한 크기의 폴리 메타크릴로일 베타 알라닌 (poly (methacryloyl  $\beta$ -alanine), PMBA) 입자 생성물을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 잔류 용매가 전혀 없고 서브미크론 입자로 제조 가능한 합성법을 제공하는 데 있다.

## 2. 실험

### 가. 시약 및 기기

Methacryloyl chloride (Sigma-Aldrich), Ethyl acetate (Junsei) 사용하기 직전 칼슘 하이드라이드 ( $\text{CaH}_2$ )를 넣어 일반 증류하여 사용하였다. 중합 개시제로 쓰인 2,2'-Azobisisobutyronitrile (AIBN, Junsei)는 메탄올에 재결정하여 정제 후 사용하였고, 저온 개시제인 V-65 (Wonil Chem)와  $\beta$ -alanine, NaOH, HCl(37%), 및 실험용  $\text{CO}_2$  (Daeyoung Co., 99.99%)는 정제 없이 그대로 사용 하였으며, 이차 증류수 (DIW)를 사용하였다.

MBA 의 제조와 PMBA 의 모노머 전환율 (monomer conversion)을 확인하기 위하여 JEOL (Japan, JNM ECP-400)의  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼을 사용하였으며, 용매는  $\text{D}_2\text{O}$  를 사용하였다. MBA, PMBA 의 모양과 크기를 분석하기 위하여 HITACHI (Japan, S-2400)의 Scanning Electron Microscopy (SEM)을 이용하였다.

#### 나. Methacryloyl $\beta$ -alanine (MBA) 제조

500ml three neck flask 에 DIW 100ml 를 넣은 후  $\beta$ -alanine 5g, NaOH 4.48g 을 녹인다. 질소 분위기 하에서 정제 한 methacryloyl chloride 5.84g 을 천천히 dropping 시킨다. 온도를  $-5^{\circ}\text{C}$ 로 유지키면서 stirring 해준다. Methacryloyl chloride 의 dropping 이 완료된 후 교반 하면서 3 시간 동안 반응 시킨다. Drop 후 1 시간 동안 반응이 격렬히 일어나므로 온도 유지에 신경 써야 한다. 3 시간 반응 후 HCl (37%)을 첨가하여 pH 2 가 되도록 하고, ethyl acetate 를 이용하여 3 번 정도 추출한다. Ethyl acetate 와 DIW 의 층 분리를 이용하여 물에 녹아 있는 합성물이 ethyl acetate 층으로 이동하고 물을 분리 해낸다. Anhydrous  $\text{MgSO}_4$  로 건조 시키고 rotary evaporator 를 이용해 white crystal 을 얻는다. 얻어진 white crystal powder 는 정제된 ethyl acetate 에 재결정하여 깨끗한 white crystal powder 를 얻는다.

## 다. 초임계이산화탄소에서의 poly(methacryloyl $\beta$ -alanine) 중합

중합 시스템을 Figure 3. 1 에서 간략히 나타내었다. 초임계이산화탄소를 이용한 PMBA 중합은 마그네틱 바(Teflon-coated)가 들어있는 고압 반응기 내에 MBA 0.2g 과 개시제(AIBN, V-65) 0.004g 을 함께 넣는다. ISCO Syringe pump(Model 260D)를 이용하여 반응기 내부에 이산화탄소를 주입하고 항온조로 반응기의 온도를 조절하였다. 두 가지 개시제(AIBN, V-65)로 각각 온도와 압력의 조건변화에 따라 실험을 진행하였고 반응기를 냉각 시켜 중합을 종료하였으며, 얻어진 PMBA powder 는 진공오븐에서 24 시간 동안 건조 하였다.



Figure 3. 1. Polymerization of poly(methacryloyl  $\beta$ -alanine) in  $\text{scCO}_2$



### 3. 결과 및 고찰

#### 가. Methacryloyl $\beta$ -alanine (MBA)의 제조

Methacryloyl chloride 와  $\beta$ -alanine 의 합성 반응을 Figure 3. 2 에서 간략하게 나타내었다. Methacryloyl  $\beta$ -alanine (MBA) 합성 결과는 용매  $D_2O$  를 사용하여  $^1H$ -NMR 를 통해 확인하였으며(Figure 3. 4 (a)), 불규칙한 결정형의 MBA 입자가 제조된 것을 SEM image 를 통해 확인할 수 있었다(Figure 3. 3). 합성 과정 중 DIW 에서 ethyl acetate 층으로 MBA 를 추출하는 과정에서 methacryloyl amino acid 가 hydrophilic 하여 모노머의 수율이 많이 떨어졌다.

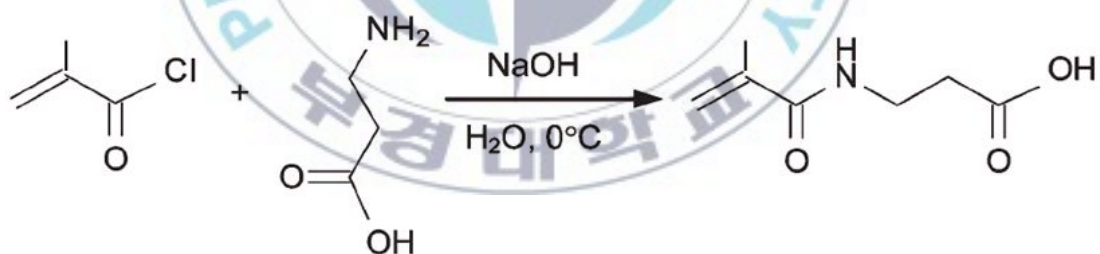


Figure 3. 2. Synthesis of MBA from  $\beta$ -alanine



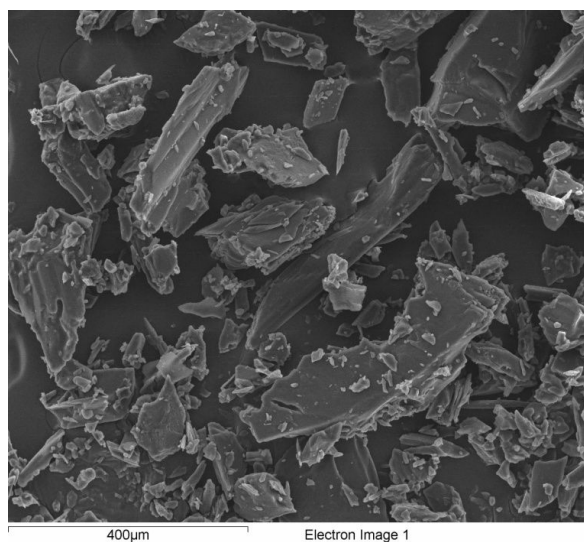


Figure 3. 3. SEM micrograph of MBA

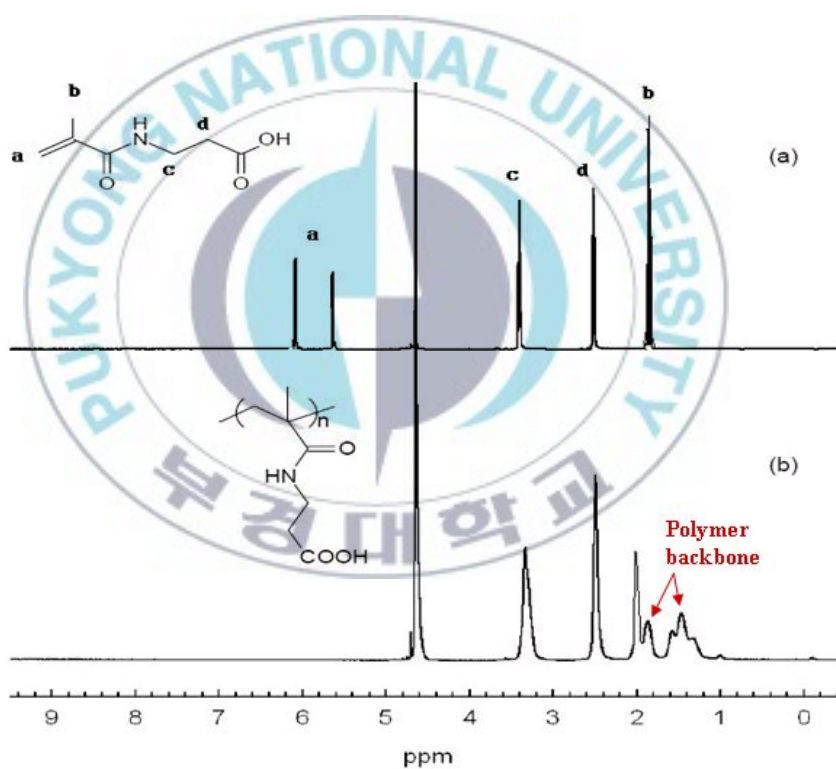


Figure 3. 4.  $^1\text{H}$ -NMR spectra characterization of MBA and PMBA

## 나. 초임계이산화탄소에서의 poly(methacryloyl $\beta$ -alanine) 중합

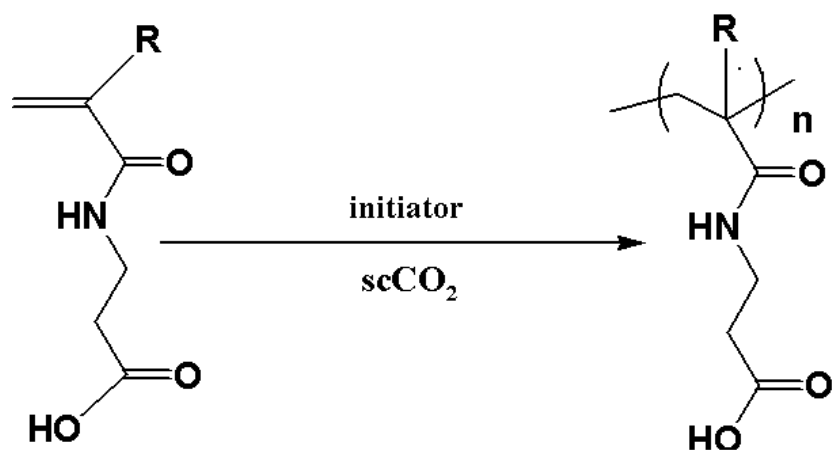
초임계이산화탄소 내에서 poly(methacryloyl  $\beta$ -alanine) (PMBA)의 중합 반응을 Figure 3. 5 에서 나타내었다. 중합 결과는  $^1\text{H}$ -NMR 분석을 통해 모노머, a 피크가 사라지고 폴리머 backbone 피크가 나타남으로 확인하였다(Figure 3. 4 (b)). 생성된 고분자는 반응기 내부에 존재하던 초임계 이산화탄소의 영향으로 서브미크론 크기를 갖게 되며, 반응 온도 및 압력 등 조건을 달리하여 생성되는 고분자의 입자 크기를 조절 할 수 있었다. MBA monomer 는 불규칙한 결정형 형태에서 중합이 진행되면 일정한 모양의 입자들이 생성되었다. 실험은 온도 변화와 압력 변화에 따른 PMBA 입자의 모폴로지를 분석하였고, 각각 실험 조건은 Table 3. 1, 과 Table 3. 2 에 나타내었다. 5000 psi 의 고압이라도 개시온도 이하에서는 중합이 진행되지 않았고, 모노머와 비슷한 형태의 입자를 확인할 수 있었다(Figure 3. 6 (a)). 개시온도(51℃) 이상에서는 중합이 진행되었고, 온도가 증가할 수 록 모노머의 전환율이 증가하였고, 고분자의 입자의 크기가 작아졌다(Table 3. 1, Figure 3. 6)

Table 3. 2 에서는 압력변화에 따른 실험 조건을 나타내었고, 그에 대한 결과를 Figure 3. 7 의 SEM 으로 분석하였다. 개시제의 함량이 증가하여 각각의 모노머 전환율이 증가하였고, 압력이 증가할 수 록 PMBA 입자의

크기가 작아지는 것을 확인하였다. 고압에서의 중합 된 입자간의 크기 차이는 크지 않았지만 2000psi 에서 중합한 것은 450 ~ 600nm 의 분포를 하고 있었다. 고압에서의 온도의 변화는 전환율에는 어느정도 영향을 미치나 PMBA 입자의 크기 변화에는 큰 차이를 나타내지 않았다. 중합이 진행되는 조건의 온도에서 압력의 변화는 입자의 크기에 어느 정도 영향을 주는 것으로 나타났다(Table 3. 2).

온도와 압력이 높아짐에 따라 이산화탄소의 확산성이 좋아지고 그에 따라 분산력이 증가하여 모노머의 전환율이 증가하고 것으로 생각된다.





**R = CH<sub>3</sub> , PMBA**

Figure 3. 5. Polymerization of PMBA in scCO<sub>2</sub>

Table 3. 1. Characterization of PMBA (poly methacryloyl β-alanine) composites prepared with different reaction temperature.

| Sample | Temp (°C) | Conversion (%) | $\gamma$ Diameter (nm) |
|--------|-----------|----------------|------------------------|
| (a)    | 45        | —              | —                      |
| (b)    | 50        | 60             | 240 ~ 260              |
| (c)    | 55        | 85             | 220 ~ 250              |
| (d)    | 60        | 89             | 180 ~ 200              |

Reaction condition : MBA 0.2g, V-65 2% (w/w to MBA), 5000 psi, time 24h.

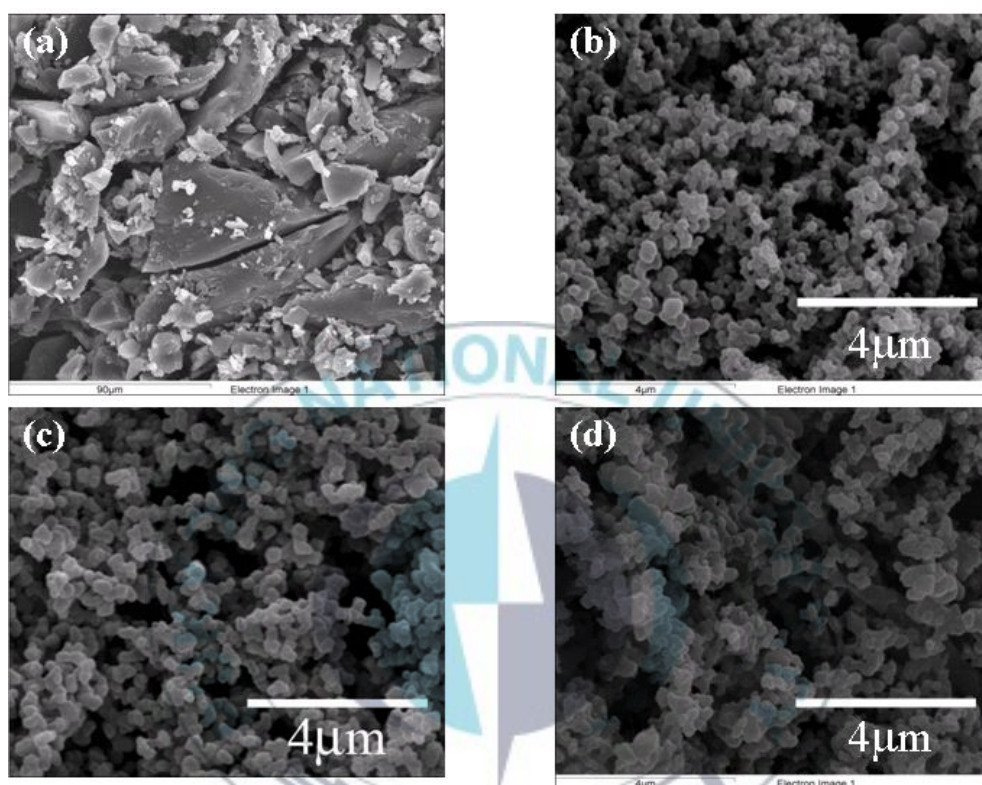


Figure 3. 6. SEM micrograph of PMBA with different reaction temperature. (a) 45°C, (b) 50°C, (c) 55°C, (d) 60°C

Table 3. 2. Characterization of PMBA (poly methacryloyl  $\beta$ -alanine) composites prepared with different reaction pressure.

Reaction condition : MBA 0.2g, AIBN 4% (w/w to MBA), temperature 65°C. time

| Sample | Pressure (psi) | Conversion (%) | Diameter (nm) |
|--------|----------------|----------------|---------------|
| (a)    | 2000           | 91             | 450 ~ 600     |
| (b)    | 3000           | 93             | 260 ~ 340     |
| (c)    | 5000           | 94             | 220 ~ 250     |

24h.

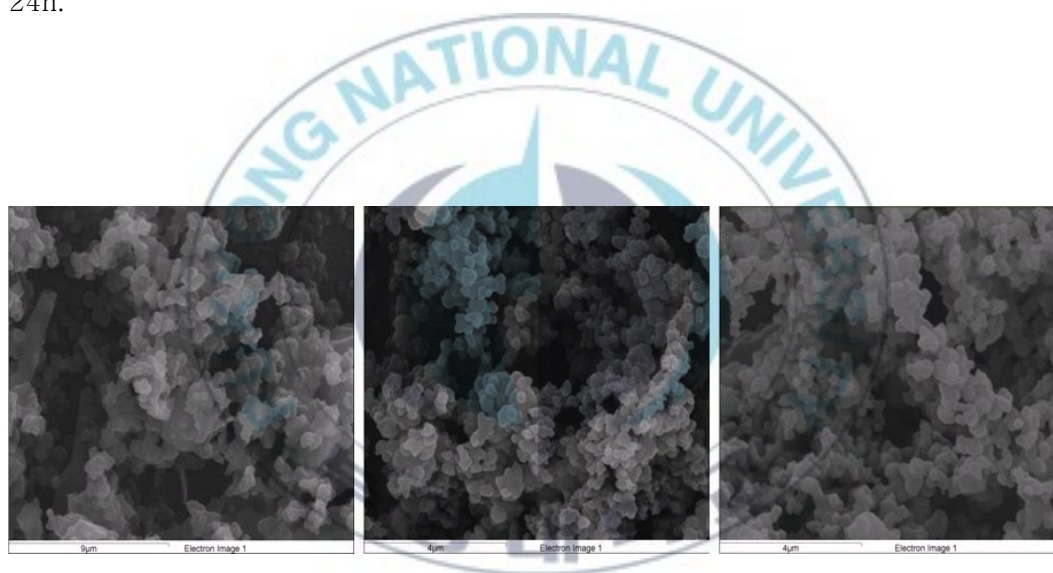


Figure 3. 7. SEM micrograph of PMBA with different reaction pressure.(a) 2000psi , (b) 3000psi , (c) 5000 psi



## 4. 결 론

본 실험을 통해 초임계 이산화탄소 내에서 PMBA (poly methacryloyl  $\beta$ -alanine) 나노입자를 성공적으로 얻을 수 있었고, 입자의 크기를 온도 및 압력 변화 따라 조절할 수 있었다. 또한, 초임계 이산화탄소를 용매로 사용하여 환경적인 이점과 함께 고분자 입자로부터 용매를 쉽게 분리 할 수 있었다.  $\beta$ -알라닌( $\beta$ -alanine)과 염화 메타크릴로일(methacryloyl chloride)을 이용하여 제조한 MBA 를 이용하여 다양한 크기의 PMBA 를 중합하였다. 개시제의 첨가량이 전환율에 상당한 영향을 주는 것이 확인 되었고, 고압에서의 온도의 변화는 전환율에는 어느정도 영향을 미치나 PMBA 입자의 크기 변화에는 큰 차이를 나타내지 않았다. 중합이 진행되는 조건의 온도에서 압력의 변화는 입자의 크기에 어느 정도 영향을 주는 것으로 나타났다.

아미노산을 포함하는 많은 고분자화합물들은 생체적합성 및 생분해성의 특성을 나타내고, 이런 고분자화합물을 나노 입자크기의 파우더 형태로 제조함으로써 보다 넓은 응용 분야를 기대할 수 있다. 이렇게 제조된 물질은 약물조성의 생기능성 물질과 약물전달 방법에 유용하게 적용될 수 있다.



## [참고문헌]

- [1] J. L. Luna-Xavier, E. Bourgeat-Lami, A. Guyot, Colloid Polym. Sci., 279 (2001) 947
- [2] L. H. Princen, J. A. Stolp, R. J. Zgol, J. Colloid Interface Sci., 28 (1968) 466
- [3] J. Lee, M. Sena, Colloid Polym. Sci., 273 (1995) 76
- [4] K. Furusawa, K. Nagashima, C. Anzai, Colloid Polym. Sci., 272 (1994) 1104
- [5] M. S. Fleming, T. K. Mandal D. R. Walt, Chem. Mater., 13 (2001) 2210
- [6] F. Caruso, Adv. "Nanoengineering of Particle Surfaces", Adv. Mater. 13 (2001) 11
- [7] F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, Langmuir, 17 (2001) 5775
- [8] B. Erdem, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, M. El-Aasser, J. Polym. Sci. Polym. Chem., 38 (2000) 4419
- [9] R. N. Rethon, Ed., Longman Scientific and Technical, Harlow 1995
- [10] Y. Haga, S. Inoue, T. Sato, R. Yosomiya, Angew, Makromol. Chem., 49 (1986) 139

- [11] C. H. M. Caris, A. M. Herk, P. M. Loussia, A. L. German, Br. Polym. J., 21 (1989) 133.
- [12] M. Hasegawa, K. Arai, S. Saito, J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem., 57 (1987) 3231.
- [13] M. Arai, K. Arai, S. Saito, J. Polym. Chem. Edi., 20 (1982) 1021
- [14] C. H. M. Caris, L. P. M. Elven, A. M. Van herk, A. L. Van German, Br. Polym. J., 21 (1989) 133
- [15] K. Zang, H. Chen. X. Chen, Z. Chen, Z Cui, A. Yang, Macromol. Mater. Eng., 288 (2003) 380
- [16] H. Nishida, W. Fan, T. Mori, N. Oyagi, Y. Shirai, T. Endo, Ind. Eng. Chem. Res., 44 (2005) 1433
- [17] S. Reculosa, C. Mingotaud, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, S. Ravaine, NanoL Letters, 4 (2004) 1677
- [18] D. G. Yu, J. H. An, J. Y. Bae, Y. E. Lee, S. D. Ahn, S. Y. Kang, K. S. Suh, J. Appl. Polym. Sci., 92 (2004) 2970
- [19] Y. Yang, X. Z. Kong, C. Y. Kan, C. G. Sun, Polym. Adv. Technol., 10 (1999) 54
- [20] S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, Chem. Mater., 14 (2002) 2354
- [21] J. Yin, H. Chem, Z. Li, X. Qian, J. Yin, J. Mater. Sci., 38 (2003) 4911

- [22] F. L. S. Geurts, A. M Van Herk, A. L. German, J. Microencapsulation, 18 (2001) 533
- [23] K. Mai, Z. Li, Y. Qiu, H. Zeng, J. Appl. Polym. Sci., 80 (2001) 2617
- [24] N. Tsubokawa, K. Maruyama, Y. Sone, M. Shimomura, Polym. J., 21 (1989) 475
- [25] P.G. Jessop, W. Leitner (Eds.), Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids, Wiley, VCH, Weinheim, 1999.
- [26] J. A. Darr and M. Poliakoff, Chem. Rev. 99 (1999) 495.
- [27] M. A. McHugh and V. J. Krukonis, "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice", 2nd ed., Bittenworth, Boston, 1994.
- [28] S. C. Toker, Chem. Rev. 99 (1999) 391.
- [29] N. Tsubokawa, K. Maruyama, Y. Sone and M. Shimomura, Polym. J. 21 (1989) 475
- [30] J.L. Kendall, D.A. Canelas, J.L. Young, J.M. Desimone, Polymerization in supercritical carbon dioxide, Chem. Rev. 99 (1999) 543-563.
- [31] J.M. DeSimone, E.E. Maury, Y.Z. Menceloglu, J.B. McClain, T.R. Romack, J.R. Combes, Dispersion polymerization in supercritical carbon dioxide, Science 265 (1994) 356-359.

- [32] Y.L. Hsiao, E.E. Maury, J.M. Desimone, S. Mawson, K.P. Johnston, Dispersion polymerization of methyl methacrylate stabilized with poly(1,1-dihydroperfluorooctyl acrylate) in supercritical carbon dioxide, *Macromolecules* 28 (1995) 8159–8166.
- [33] M.L. O' Neill, M.Z. Yates, K.P. Johnston, C.D. Smith, S.P. Wilkinson, Dispersion polymerization in supercritical CO<sub>2</sub> with a siloxane-based macromonomer. 1. The particle growth regime, *Macromolecules* 31 (1998) 2838–2847.
- [34] W. Wang, R.M.T. Griffiths, Naylor F A., M.R Giles, D.J. Irvine, S.M. Howdle, Preparation of cross-linked microparticles of poly(glycidyl methacrylate) by dispersion polymerization of glycidyl methacrylate using a PDMS macromonomer as stabilizer in supercritical carbon dioxide, *Polymer* 43 (2002) 6653–6659.

