工 學 碩 士 學 位 論 文

Synthesis and Characterization of Copolymers Containing Oxyethylene and Alkyl Methacrylate Blocks by ATRP.

2002年 2月

釜 慶 大 學 校 大 學 院

寫 眞 情 報 工 學 科

李 玟 英

工 學 碩 士 學 位 論 文

Synthesis and Characterization of Copolymers Containing Oxyethylene and Alkyl Methacrylate Blocks by ATRP.

指導敎授 林 權 澤

이 論文을 碩士學位論文으로 提出함

2002年 2月

釜 慶 大 學 校 大 學 院

寫 眞 情 報 工 學 科

李 玟 英

李玟英의 工學碩士 學位論文을 認准함

2001年 12月 26日

主　　審　理學博士　許　　君　(印)

委　　員　理學博士　鄭　淵　泰　(印)

委　　員　理學博士　林　權　澤　(印)

목 차

]List of figures

List of schemes

List of Tables

Synthesis and Characterization of Copolymers Containing Oxyethylene and Perfluoroalkyl Methacrylate Blocks by ATRP.

Min-Young Lee

department of photographic science and information technology,
Pukyong National University

Abstract

Amphiphilic block copolymers composed of poly(ethylene oxide) (PEO) block as hydrophilic and poly(1H,1H-perfluorooctyl methacrylate) (1H,1H-PFOMA) or poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl methacrylate) (1H,1H,2H,2H-PFOMA) block as CO_2-philic were synthesized by atomic transfer radical polymerization (ATRP) using PEO macroinitiators.

The macroinitioators were prepared by esterification of methoxy polyethylene oxide (MPEO) 2000, MPEO 5000, and PEO 2000 with 2-chloropropionyl chloride. The polymerization was carried out in a mixed solvent of TFT and benzene at 130 $_{o}$C under condition for ATRP using the copper coordination complex CuCl/bipyridine. Both the macroinitiator and the block copolymer were identified by ^{1}H-NMR and GPC.

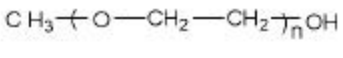
Semilogarithimic plots of monomer conversion vs time were nearly linear during the whole course of the polymerization. Measured monomer conversion and molecular weight distribution by time at the process confirmed ATRP as living polymerization. Thus the structure of the copolymers, the size of the blocks, and the composition were varied by changing the monomer and the ratio of monomer to macroinitiator.

The micelles and mophology characteristics in solvent were characterized by DLS and TEM.

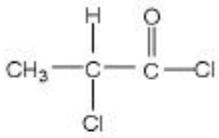
It was also illustrated that the property of the PEO-b-PFOMA in CO_2 depends on the ratio of hydrophilic and CO_2-philic block length.

약 어

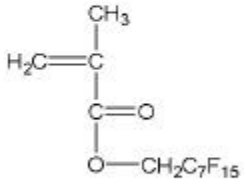
MPEO
Methoxy polyethylene glycol



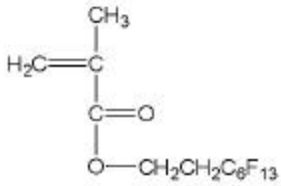
CPC
2-chloropropionyl chloride



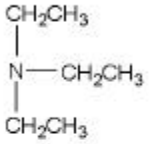
1H,1H-FOMA
1H,1H-perfluorooctyl methacrylate



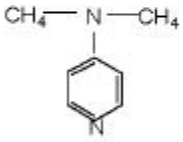
1H,2H-FOMA
1H,1H, 2H,2H-perfluorooctyl methacrylate



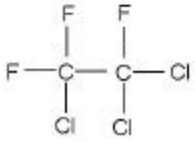
TEA
Trietylamine



DMAP
4-dimethyl aminopyridine



FC-113
1,1,2-trichlorotrifluoroethane



1. 서 론

무독성이고 불연성물질이며 값싸고 환경 친화적으로 차세대 대체용매로서 각광받고 있는 초임계 이산화탄소 ($scCO_2$)는 비극성이며 매우 약한 반델 발스 인력을 가지므로 플루오르탄소와 마찬가지로 제 3유형의 유체상으로 간주될 수 있다. 이것은 높은 압축성으로 인하여 압력 변화에 따른 용해도 계수 (δ) 변화가 용이하고, 낮은 유전상수와 0.01-1 cP 정도의 낮은 점도를 가지기 때문에 커피에서 decaffeine 하는 것과 같은 추출분야에 상업적으로 응용되고 있다.[1] 그러나 이러한 고밀도 이산화탄소는 일부 플루오르계 고분자와 디메틸 실록산계 고분자에만 용해성을 가질 뿐, 대부분의 극성 물질과 고분자 물질에 매우 낮은 용해성을 가지기 때문에 응용분야의 한계성을 가진다. 그러므로 이산화탄소 용매를 보다 넓은 분야에 응용하기 위하여 특수한 계면활성제의 설계가 요구되며, 계면활성제를 이용하여 해당물질을 에멀젼이나 라텍스 형태로서 이산화탄소 내에 분산시키는 연구가 필요한 것이다.[2-3]

이산화탄소 단독으로나 물과 이산화탄소로 구성된 에멀젼의 응용분야는 이산화탄소를 이용하여 다른 물질을 추출하거나 분리하는 것은 물론, 이산화탄소를 용매로 이용한 분산중합에 이용될 수 있다. 그리고 W/C (water in CO_2) 에멀젼이나 C/W (CO_2 in water) 에멀젼은 비 용매 코팅, 극 미립자 제조와 세정 등의 특수 분야에 사용될 수 있다.[4-7] 한편 VSA-AC와 같은 생체 단백질을 μ-emulsion 내에서 encapsulation 시키는 방법과 초임계 이산화탄소를 이용한 Ag nanoparticles 형성분야에 대한 연구는 Science와 JACS와 같은 유명한 논문에 이미 발표되어 있다. 또한 여러 가지 용제 산업에서 VOC를 CO_2로 대체되는 연구가 진행중이며 특히 dry cleaning 분야에 이용되어 현재 미국에서는 상업화되기 시작하였다. 그 외에도 초임계 이산화탄소를 이용하여 분산중합으로 고분자 라텍스를 제조하거나 micro lithography와 microelectronic device에도 세정제로 이용되는 연구가 활발하게 진행되고 있다.[8-9]

2. 이론적 배경

2-1. 초임계 이산화탄소용 계면활성제의 설계 및 합성

환경 친화적으로나 경제적인 면에서 여러 가지 잇점을 가지고 있는 초임계 이산화탄소는 비극성이며 매우 낮은 반델 발스 인력을 가지므로 대부분의 극성물질과 비극성 고분자 물질에 극히 낮은 용해도를 나타낸다. 이에 보다 넓은 분야에 이용하고자 계면활성제의 개발은 중요하며 현재 이에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.[10-12]

이산화탄소에 이용되기 위한 계면활성제는 일반적으로 CO_2-philic (CO_2-soluble) 작용기와 CO_2-phobic (CO_2-insoluble) 작용기로 구성된 양쪽성 물질 (amphiphilic surfactant)이 사용된다. 이러한 계면활성제의 도움으로 친유성 (lipophilic)이나 친수성 (hydrophilic)상을 에멀젼이나 라텍스 형태로서 이산화탄소 내에 분산시킬 수 있지만, 이산화탄소 내에서의 낮은 반델 발스 인력 때문에 계면활성제의 CO_2-philic한 작용기는 amorphous fluoropolymers 와 silicones 계통과 같이 낮은 응집 밀도를 가져야 한다. 그리고 CO_2-phobic한 부분으로는 lipophilic하거나 hydrophilic한 부분으로 구성된다.

계면활성제는 사용하고자 하는 목적에 따라 구조의 설계가 달라야 한다. 즉, 이산화탄소를 이용하는 분산중합이나 세정 또는 코팅 분야에 사용하기 위해서는 CO_2-philic한 부분과 lypophilic한 부분으로 구성되어야 하고, 분산입자가 이산화탄소와 물 양쪽에서 안정화되기 위해서는 계면활성제가 hydrophilic한 부분과 CO_2-philic한 부분 그리고 lypophilic한 부분을 모두 함유하여야 한다. 또한 W/C 와 C/W 에멀젼 분야에 이용되는 계면활성제는 hydrophilic한 부분과 CO_2-philic한 부분을 가져야 한다. 그리고, 모든 경우의 계면활성제에 대하여 각 성분의 상대적인 세기 또는 길이가 이것의 성능을 좌우하는 중요한 요인이 된다.

이렇게 목적에 따라 구조가 정확한 공중합체를 합성하기 위하여 living 중합으로 알려져 있는 Group Transfer polymerization (GTP)과 Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)을 이용할 수 있으며, 이 중합법들은 분자의 구조와 분자

량을 조절할 수 있는 장점을 가지므로 계면활성제의 성분 및 크기를 자유롭게 조절할 수 있다.

합성된 다양한 블락 공중합체는 물과 이산화탄소에서 계면활성제로 작용하여 에멀젼을 형성한다. 이 에멀젼의 안전성은 계면활성제의 각 계면에 대한 흡착, 에멀젼 입자의 크기, 이산화탄소의 밀도, 그리고 입자의 표면전위와 밀접한 관계가 있기 때문에 계면활성제의 hydrophilic한 부분과 CO_2-philic한 부분의 성분 및 크기와 반응변수와 형성된 에멀젼의 안정도, 입자의 크기 및 분포간의 상관관계를 규명할 수 있다. 또한 계면활성제는 각 성분의 상대적인 길이에 따라 이산화탄소와 물로 구성된 계면에서 W/C 에멀젼을 형성하거나 C/W 에멀젼을 형성하며 용액의 온도, 압력, 염도에 따른 계면장력을 측정하여 에멀젼의 분산 안전성을 살펴볼 수 있다.

2-2. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

라디칼 중합은 아주 오래된 중합방법으로 중합조건이 까다롭지 않고 중합 가능한 단량체가 아주 많기 때문에 공업적으로 아주 폭 넓게 이용되고 있다. 그러나 중합체의 분자량이나 분자구조의 조절이 아주 어렵다는 단점을 가진다. 이에 1956년 Matyjaszewski's group과 Sawamoto's co-wokers들이 독립적으로 전이 금속이 living free radical polymerization으로 촉진되는 것을 발견하면서부터 알려진 리빙 라디칼 중합 방법은 라디칼 중합의 새로운 전환기를 가져 왔으며, 분자량 분포가 좁고 분자량과 분자구조가 조절된 고분자들이 라디칼 중합에 의해 합성되기 시작하였다.[13-14]

먼저 리빙중합은 정지반응이나 전달 반응에 의하여 성장센터가 사라지지 않으며 중합 반응의 전 과정에서는 물론 전이가 100% 이루어진 후에도 줄어들지 않는다. 분자량은 전이도에 따라 직선으로 증가하며 100% 전이가 이루어진 후에도 단량체를 첨가하면 계속하여 정량적인 중합이 일어난다. 이러한 중합계에서는 연속적인 단량체 부가에 의한 블락 공중합체의 합성이 가능하고 사슬 끝점에 원하는 관능기를 도입할 수 있다는 장점이 있다. 예를 들어 반응에 적당한 시약을 첨가하여 정지반응을 일으킴으로써 원하는 종류의 말단기를 가지는 고분자를 얻거나 두 가지 이산의 단량체를 번갈

아 첨가함으로써 Fig. 1 와 같이 다양한 공중합체를 합성 할 수 있다.[15-18] 이러한 리빙중합으로 얻어진 고분자가 분자량 분포가 좁고 분자량 조절이 잘 되려면 개시제가 중합초기에 모두 소비되어 중합 활성점을 이루고 있어야 하며 여러 가지 중합 활성점 간의 교환반응이 아주 빠르게 일어나는 조건을 만족해야 한다.

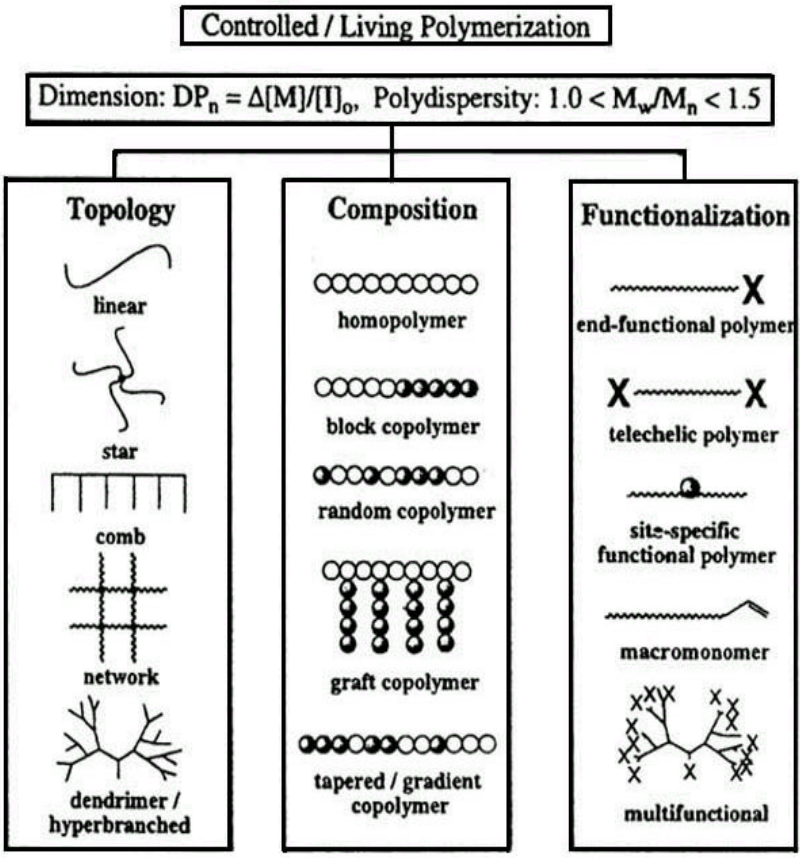
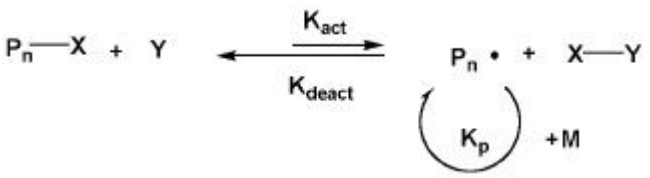


Fig. 1 A schematic representation of how new polymers and materials can be prepared from a few monomers using controlled/living polymerizations.



Scheme 1. General mechanism of living radical polymerization.

한편 라디칼 중합에서는 중합활성점이 초기에 모두 생성되어 중합반응 중 라디칼 농도가 거의 일정하게 유지되면서 연쇄이동반응이나 정지반응이 일어나지 않고 scheme 1에서와 같이 휴면종과 활성종 간의 빠른 평형반응을 이용하여 리빙 중합계를 형성시킬 수 있다.[19-25]

여기서 P_n* 은 성장하는 라디칼로 휴면종 P_n-X 와 평형상태로 존재하며 휴면종의 극히 일부분만이 활성 라디칼로 변하여서 단량체와 반응하여 성장반응이 진행된다. 이와 같이 활성 라디칼의 농도가 줄어들게 되면 라디칼-라디칼 반응에 의한 정지반응의 속도가 획기적으로 감소하게 되어 정지반응 정도를 무시할 수 있게 된다. 한편 활성 라디칼 농도가 급격히 줄어들기 때문에 반응속도 또한 아주 느리게 되며 이것을 보상하여주기 위하여 높은 온도에서 중합을 진행시키는 것이 일반적이다.

2-2-1. ATRP mechanism과 사용되는 촉매

ATRP에서는 Cu(I), Ni, Pd, Ru, Fe 등의 촉매가 사용될 수 있고 이중에서도 Cu(I) halide/2,2'-bipyridine 촉매계에 의한 리빙중합 연구가 주종을 이루고 있다.[26-32] 반응 중 금속은 개시제 R-X로부터 할로겐 원자를 떼어내어 일전자 산화상태인 Cu(II) 착체가 형성되며 동시에 R · 라디칼이 생성된다. 이러한 반응 mechanism은 scheme 2에 잘 표시되어 있다. 생성된 라디칼은 단량체와 반응하여 중합을 개시하며 여러개의 단량체가 연속적으로 부가된 후 휴면종화 한다고 볼 수 있다. Scheme 2에 있는 라디칼-라디칼 반응에 의한 종료반응은 라디칼 농도가 아주 희석되어 있기 때문에 잘 일어나지 않으며 사용된 개시제 R-X로부터 생성된 라디칼 전체 숫자의 몇 % 이내로 제한된다고 알려져 있다. 또한 촉매는 미량의 산소에 의해서 산화될 수 있기 때문

에 주의가 요구된다.[33-34]

2-2-2. 중합 가능한 단량체

ATRP에 사용할 수 있는 단량체들은 그 종류가 아주 다양하다. 스티렌계, 아크릴계, 메타크릴계 등이 모두 가능하며 최근에는 아크릴 아미드, 비닐 피리딘 등 극성이 있는 단량체 들도 중합이 가능하다고 알려져 있다. 그러나 비닐 아세테이트, 비닐리덴클로라이드, 말레아마드 등은 공중합만 가능한 것으로 알려져 있다.

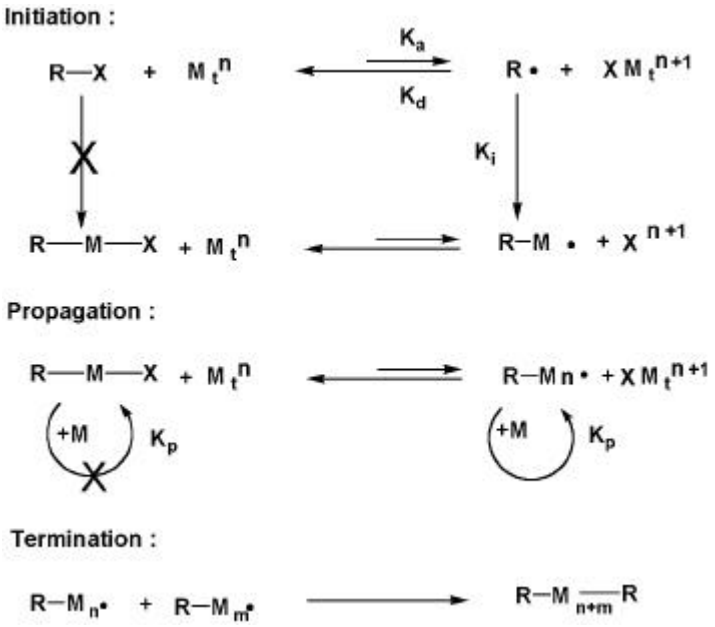
2-2-3. 리간드

가장 효과적인 리간드는 2,2′-bipyridine 유도체이다. 4,4′-위치에 알킬사슬을 치환하면 비극성 용매에서 Cu 착체의 용해도를 증가시키는데 도움이 된다. 펜타메틸 디에틸테트라아민, cyclam, TREN-Me_6과 같은 알킬아민 계통의 킬레이팅 리간드 역시 사용되는데 이들은 Cu 화합물과 착체를 강하게 만들기 때문에 단량체와 Cu 화합물과의 착물 형성이 예상되는 극성 단량체의 중합계에 적용하고 있으며, 단량체의 극성, 용매의 극성, 용해도 등에 따라서 리간드의 선택이 달라진다.

2-2-4. 개시제

개시제는 주로 alkyl halide R-X를 사용하는데 halide로는 염소와 브롬을 주로 사용한다. X가 주로 불소일 경우에는 결합에너지가 너무 크기 때문에 원자 이동반응이 잘 일어나지 않으며, X가 요오드일 경우에는 불균일 제거 반응이 수반되어 HI가 발생하기 때문에 제한적으로 사용된다. 개시제의 선택은 분자량 및 분자량 분포를 조절하는데 아주 중요한데, 개시반응속도가 성장반응속도 보다 커야 분자량 분포가 좁아지며, 그러기 위해서는 성장 휴면종에 있는 탄소-X 결합 보다 약한 결합을 갖는 R-X를 사용하든지 아니면 최소한 같은 결합력을 갖는 화합물을 사용해야한다. 예를 들어 CuCl/bipyridine 촉매로 중합되는 스티렌 중합에 1-phenylethyl bromide를 사용하면 개시

반응속도가 성장반응속도보다 빠르게되며 1-phenylethyl chloride를 사용하게되면 개시반응속도와 성장반응 속도가 거의 유사하게 된다.



Scheme 2. Polymerization mechanism of ATRP.

2-2-5. 용매

대부분의 ATRP는 중합속도를 빠르게 하기 위하여 bulk중합으로 행하여지는데, monomer가 개시제나 polymer와 불용일 경우에는 용매가 필요하다. 용매중합은 bulk 중합보다 반응속도가 느리며, 가끔 극성용매를 사용할 경우도 있지만 주로 비극성 용매를 많이 사용한다. 용매를 사용할 경우에는 몇 가지 유의해야 하는데, 첫째로 용매의 연쇄이동 상수가 작아야하며, 둘째로 촉매와의 상호작용이 없어야한다. 극성용매는 일반적으로 금속촉매와 상호작용을 하기 때문에 할로겐 리간드나 bipyridine 리간드의 착체 형성을 방해할 수 있다.

2-3. 물과 초임계 이산화탄소로 구성된 계에서의 안정화와 모폴로지

이산화탄소용 계면활성제는 CO_2-philic 작용기와 CO_2-phobic 작용기를 한 분자 내에 포함하게 된다. CO_2-philic 작용기와 CO_2-phobic 작용기로 hydrophilic한 부분으로 구성된 계면활성제를 W/C 에멀젼에 적용시키면 계면활성제가 물과 이산화탄소 계면에 존재하게되며, CO_2-soluble한 부분이 녹아 에멀젼 입자 사이에 입체적 장벽을 형성하게 된다. 이 때 이산화탄소의 밀도가 높아지면 CO_2-philic한 부분의 용해성은 더 커지고 반대로 밀도가 낮아지면 용해성은 적어진다. 또한 어떤 밀도에서 친 이산화탄소 성분이 녹지 않고 붕괴하는 독특한 성질을 나타내며, 이 부분을 임계응집밀도 (critical flocculation density, CFD) 라고 한다. 즉, 밀도가 CFD보다 높을 경우에는 이산화탄소의 용해도가 높기 때문에 Fig. 2의 위쪽 모양과 같이 CO_2-philic한 부분이 이산화탄소 상 내로 용해되어 팽창하여 입자간의 응집에 대한 입체적인 장벽을 만든다. 반면에 밀도가 CFD보다 낮아지면 용해도도 같이 감소하여 충분한 입체장벽을 형성하지 못하므로 입자간에 상호 응집하여 상 분리가 일어나게 된다.

물과 이산화탄소로 구성된 계에서 계면활성제에 의한 안정화와 모폴로지는 Fig. 3 과 같이 여러 가지 변수와 계면활성제 농도의 함수인 "fish" 모양의 plot으로 설명할 수 있다.[35-36] 에멀젼의 안정화는 온도, 압력, 염분의 농도에 영향을 많이 받지만 계면활성제의 성분비 (hydrophilic/CO_2-philic balance, HCB) 에 따라서도 그 변화가 크다. 즉, hydrophilic한 블락의 크기가 증가하는 높은 HCB 값에서는 계면활성제가 물상을 선호하여 높은 전도도의 C/W 에멀젼을 형성하며, 반대로 낮은 HCB 값에서는 계면활성제가 CO_2상을 선호하여 W/C 에멀젼이 생기는 것이다. 값의 비가 적절할 경우 중간의 balance state가 되고, 이 때는 계면장력이 최저점이 된다. 이처럼 계면활성제의 hydrophilic 부분과 CO_2-soluble 부분의 구조와 크기에 따라 다양한 모폴로지와 안정성의 차이를 나타내며 흡착과 계면장력에도 영향을 끼치므로 이에 대한 상관성 도출 및 다양한 크기로 자유롭게 합성할 수 있는 방법을 연구하는 것이 필요한 것이다.

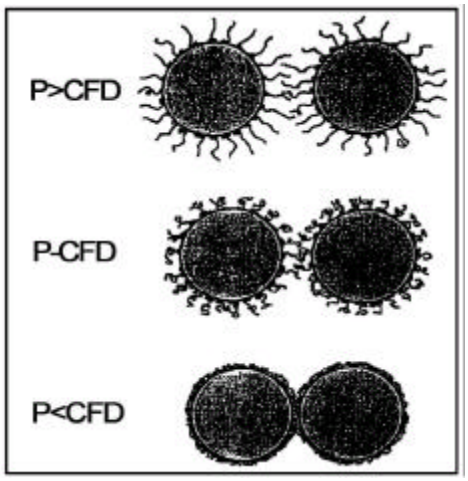


Fig. 2 Effect steric stabilization versus density of supercritical CO_2.

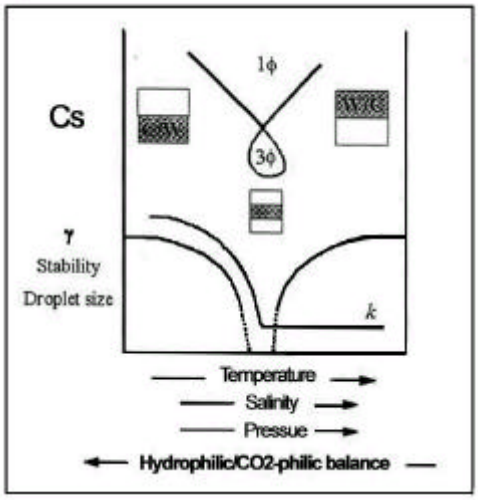


Fig. 3 Schematic representation of the effect of formulation variables in the phase behavior of ternary system, water / CO_2 / nonionic surfactant.

2-4. 연구 내용 및 목표

본 연구의 기본개념은 이산화탄소 내에서 높은 성능을 가지는 다양한 구조의 새로운 고분자 계면활성제를 설계하고 합성하는 것이다. 이에 이산화탄소용 계면활성제는 CO_2-philic 작용기와 CO_2-phobic 작용기를 한 분자 내에 포함하게 되므로 본 연구에서는 CO_2-philic한 부분으로 낮은 응집 에너지 밀도와 표면장력(10-15 mN/m)을 가지며 이산화탄소에 대한 용해성이 아주 큰 플루오르 계인 1H,1H-perfluorooctyl methacrylate (1H,1H-FOMA)와 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl methacrylate (1H,1H,2H,2H-FOMA)를 이용한다. 그리고 CO_2-phobic한 부분으로는 hydrophilic한 polyethylene oxide (PEO)를 이용한 비이온성 계면활성제를 합성한다. 이러한 새로운 계면활성제는 이산화탄소를 이용하기 위하여 필요하고 더구나 계면활성제의 구조를 자유자재로 조절할 수 있는 기술이 요구된다.

이렇게 ethylene oxide 와 perfluorooctyl methacrylate로 구성된 amphiphilic surfactant는 단 분산성의 블락 공중합체 합성과 고분자 구조 및 크기 제어가 용이한 리빙중합 중의 하나인 ATRP로 수행할 수 있다.

블락 공중합체 안정제에서 hydrophilic과 CO_2-philic한 두 블락의 길이의 비가 CO_2에서 얻어지는 라텍스의 안정성과 입자 모폴로지 모두에 영향을 끼치는 결정적인 요인인 것으로 판명되었다. 따라서, 여러 가지 합성 방법과 조건 변화를 통하여 고분자 계면활성제의 구조를 조절하는 연구를 수행할 것이다.

또한 합성한 블락 공중합체의 각 부분의 구조와 조성이 이산화탄소 거동에 미치는 영향을 조사하였으며 아울러 합성된 계면활성제를 여러 가지 중합반응과 에멀젼 형성반응에 이용함으로서 그 성능을 평가하고 응용성을 연구하는 것도 매우 흥미롭다.

그리고 본 연구에서 합성될 비이온성 계면활성제를 Fig. 4에 나타내었으며, 이렇게 이산화탄소에 높은 용해성을 가지는 플루오르계 계면활성제의 구조를 변화시키면서 여러 형태의 계면활성제를 합성하는 것은 세계적으로 독창성을 가지는 연구분야이다.

이에 본 논문에서는 물과 이산화탄소 양 매체에서 고분자 입자를 안정된 분산

형태로 유지해 주는 diblock 계면활성제를 합성하였으며, 합성된 공중합체를 이산화탄소와 물로 구성된 W/C 와 C/W microimulsion을 제조하여 계면활성제 바란스의 변화에 따른 분산안전성을 연구하였다.

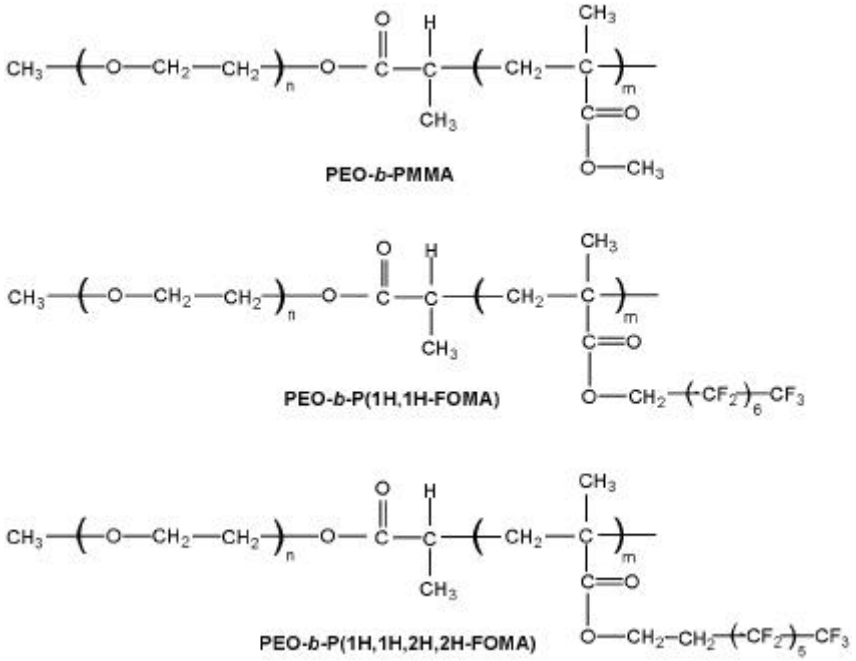


Fig. 4 Synthesis of block copolymers via ATRP.

3. 실 험

3-1. 시약

2-chloropropionyl chloride (CPC, 97%, from Aldrich)는 사용직전에 진공 상태 30℃에서 증류하였다. 이 때, 증류된 CPC가 진공펌프 속으로 딸려나갈 우려가 있으므로 flask 외부에 ice를 장착하여 증류하였으며, CPC의 증류 온도가 너무 높아지면 분해가 일어날 수 있으므로 온도에 주의하여 증류하였다.

Trietylamine (TEA, 99.5%, from Aldrich)은 소량의 p-toluenesulfonyl chloride로 반응하여 1차 amine과 2차 amine을 제거하고 순수한 3차 amin을 증류하여, CaH_2에서 다시 증류하였다. TEA는 증류한 후 사용하기 직전에 반드시 재 증류하여 순수한 시약을 사용하였다.

4-(Dimethylamino)pyridine (DMAP, 99%, from Aldrich)은 40℃의 toluene에 녹인 후 0℃에서 12시간 방치하여 재결정시켰으며, 고체를 filter하고 잔존하는 toluene은 진공오븐에서 24시간 이상 건조 하여 제거하였다.

Methylene dichloride (CH_2Cl_2)는 CaH_2를 첨가하여 1시간정도 교반 시킨 후 증류하였다. Methoxy polyethylene glycol (MPEO, from Sigma)은 분자량 2000 (2K) 이하의 경우, 사용하기 전에 toluene과 함께 azeotropic distillation에 의해 건조하였고, 분자량 5000 (5K)의 경우에는 진공오븐에서 24시간 건조하여 사용하였다.

1H,1H-perfluorooctyl methacrylate (1H,1H-FOMA) 와 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl methacrylate (1H,1H,2H,2H-FOMA)는 활성Al_2O_3 (Aldrich, neutral, Brockman I, Standard Grade, ca. 150mesh, 58Å) 컬럼에 통과시켜 중합방지제 (inhibitor)를 제거한 후 CaH_2에서 증류하였다.

Trifluorotoluene (TFT) 과 benzene은 CaH_2에서 증류하고, 그 외 CuCl (99.999+%, from Aldrich), 2,2'-bipyridine (bipy), 1,1,2-trichlorotrifluoroethane (FC-113, 99.8+%, from Aldrich), ether, ethanol, chloroform은 전처리 없이 사용하였다.

3-2. PEG macroinitiators의 제조

Figure 5 (left)에서와 같이 condenser를 장착한 three-neck round-bottom flask에 magnetic stirrer를 넣고 한쪽은 dropping funnel을 다른 쪽은 유리마개를 한 후, gas inlet/gas outlet을 장착하여 N_2 gas로 30분간 치환시켰다.

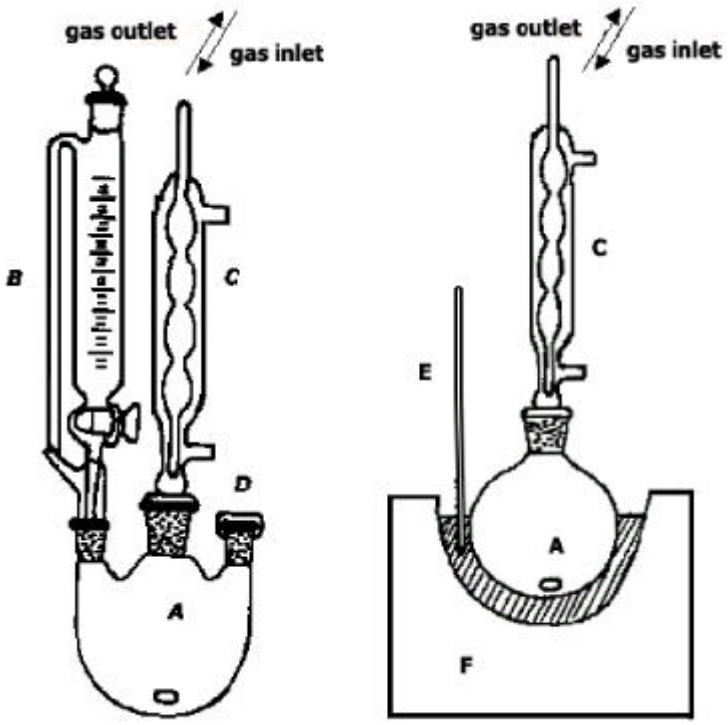


Fig. 5 Extrimental measurements for synthesis of macroinitiator (left) and PEO-b-P(1H,1H-FOMA) diblock copolymer (right).
A : magnetic stirrer, B : dropping funnel, C : condenser,
D : glass chock, E : temperature measurements, F : hitter

분자량 5000의 methoxy-PEO를 15g (3.0mmol) 사용하여 합성하는 경우, flask내에서 용매 CH_2Cl_2 10mL에 DMAP 0.552g (4.5mmol)과 TEA 0.42mL (3.0mmol)를 혼합하여 교반시켰다. DMAP와 TEA가 첨가된 flask의 온도를 0℃로 유지시킨 후, CH_2Cl_2 10mL에 CPC 0.72mL (7.5mmol)을 용해시켜 빠른 속도로 첨가하였다. 질소 가스로 완전히 치환된 후 MPEO와 에스테르화 반응을 시키게 되는데, yellow 상태로 분산되기 위해서 CH_2Cl_2 60mL에 녹인 MPEO 15g (3mmol)을 dropping funnel에서 1시간 동안 dropwise 시켜 아주 서서히 반응이 진행될 수 있도록 한다. 그 후 온도를 실온으로 올리고 18시간동안 교반하며 반응을 더 진행시켰다.

모든 시약은 반응 전에 정제하였으며, 질소 분위기에서 반응을 진행하였다. 18시간 후 filter처리하고, 농축시킨 후 cold diethyl ether에 침전시켰다.

얻어진 MPEO-Cl의 반응 중에 생성된 불순물들을 제거하기 위하여 ethanol에 녹인 후 12시간 방치하여 재결정을 세 번 하였다. 거대개시제 (macroinitiators)는 filter시켜 얻었고, cold ether로 씻은 후 진공으로 건조시켰다.

3-3. MPEO macroinitiator와 FOMA의 ATRP

PEO-*b*-PFOMA의 diblock 공중합체는 벤젠과 TFT cosolvent로 합성하였다.

분자량 5000의 MPEO-Cl을 사용할 경우, 100mL round flask에 거대개시제 3g (0.60mmol)을 CuCl 0.06g (0.6mmol), bipy 0.28g (1.8 mmol)과 함께 진공으로 2시간 건조 시켰으며, 그 다음 산소를 제거시키기 위하여 질소(3×)로 치환시켰다. 건조된 벤젠과 TFT (50:50의 부피비) 7mL와 1H,1H-FOMA (Fw=468) 4.2g (9.0mmol)을 주입하고, 30분간 질소분위기에서 bubbling 시킨 후 130℃로 가열 교반 하였다. 질소 분위기 하에서 5시간동안 반응시킨 후 실온으로 냉각시켜 반응을 정지 시켰다.

합성된 공중합체로부터 미 반응한 PEO macroinitiator와 FOMA monomer 그리고, homo FOMA polymer를 분리하는 방법은 아주 간단하다. 먼저 FOMA monomer는 cold ether로 제거시켰고, 실온의 정제된 물에 24시간동안 3번 정도 분리시키므로 미 반응한 PEO macroinitiator를 제거시킬 수 있었다. 그 후 얻어진

생성물을 실온에서 2번 정도 fluorinated solvent (FC-5080)로 처리하여 FOMA homopolymer를 제거시킬 수 있었다.

정제된 공중합체를 chloroform과 FC -113 (1:4용액)으로 녹인 후, 활성 Al_2O_3에 통과시켜 촉매를 제거시켰고, 24시간 실온에서 진공으로 완전히 건조시켰다.

$CDCl_3$와 FC-113 (1:4용액)을 사용하여 ^{1}H-NMR에 의해 block length를 결정하였다. (PEO : M_n=5000, 87%, PFOMA : M_n=7500, 93%).

3-4. MPEO macroinitiator와 MMA의 ATRP

PEO-*b*-PMMA의 diblock 공중합체는 벤젠을 solvent로 합성하였다.

분자량 2000의 MPEO-Cl을 사용할 경우, 100mL round flask에 거대개시제 0.4g (0.20mmol)을 CuCl 0.02g (0.2mmol), bipy 0.094g (0.6 mmol)과 함께 진공으로 2시간 건조 시켰으며, 그 다음 산소를 제거시키기 위하여 질소(3×)로 치환시켰다. 건조된 벤젠 2mL와 MMA (Fw=100) 2g (20mmol)을 주입하고, 30분간 질소분위기에서 bubbling 시킨 후 외부온도 130℃에서 가열 교반 하였다. 질소 분위기 하에서 5시간동안 반응시킨 후 실온으로 냉각시켜 반응을 정지 시켰으며, PEO-*b*-PFOMA 블락 공중합체와 같이 ether와 증류수로 미 반응물을 제거하였다. 그러나 촉매를 제거 할 경우에는 chloroform과 FC-113 용매 대신에 THF에 녹인 후, 활성 Al_2O_3에 통과시켜 촉매를 제거시켰다.

Block length는 $CDCl_3$를 사용하여 ^{1}H-NMR에서 결정하였다. (PEO : M_n=2000, PMMA : M_n=11000, 90%)

3-5. 분석장치 및 분석 방법

분자량과 분자량분포를 측정하기 위하여 HP 1100 series GPC를 사용하였다. polymer standards service clumns (guard, 100Å, 1000Å, 100000Å)과 isocratic pump(HP-G1310A)를 이용하여 HP-1047A RI detector로 측정하였다. 25℃의

THF(1㎖/min)에 polystyrene standard (M_n, 1300, 7000, 20650, 29000, 214500, 320000, 594340)를 사용하여 calibration curve를 구하였다. 시료용액의 injection volume은 100㎕, 농도는 0.1 wt%로 측정하였다.

얻어진 고분자의 수평균 분자량 (M_n) 과 monomer conversion을 측정하기 위하여 JNM-ECP 400㎒ (JEOL)의 ^{1}H-NMR을 사용하였으며, 용매는 FC-113과 $CDCl_3$를 4 : 1의 부피비로 혼합하여 사용하였다.

IR 분광스펙트럼은 BOMEN사의 B-100 (Canada)로써 michelson series FT-IR spectrometer을 사용하여 측정하였다. Spectral range는 4000 400 ㎝$^{-1}$이고, transmittance로 10번 scanes하여 측정하였다.

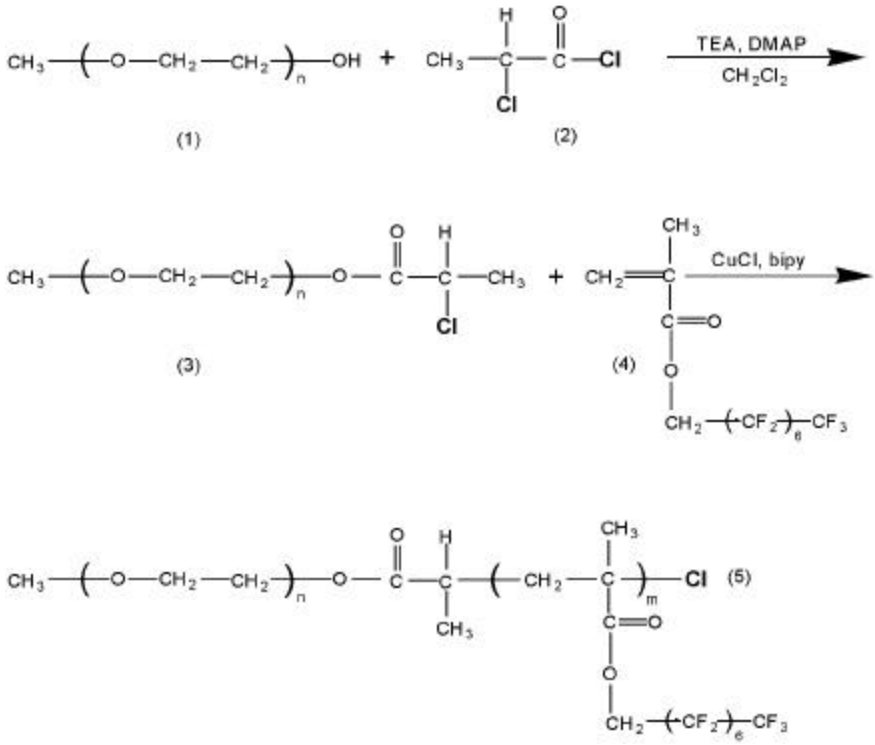
PEO-*b*-PFOMA micelles 크기는 Dynamic laser light scattering (DLS)로 측정하였으며, Brookhaven laser light scattering 기기 (Brookhaven Instruments Co.)로 실행하였다. 시료 용액을 0.1 wt% 농도로 제조하여 0.45 ㎛ filter에 통과시킨 후에 사용하였으며, 24 mV의 diode laser로서 25℃에서 659 nm 파장으로 측정하였다. 수직으로 편광된 레이저의 산란광은 90° 각도에서 측정되어 Brookhaven BI 9000 AT autocorrelator에 채집되었다. Hydrodynamic diameter (d_h)는 측정된 확산상수로부터 Stokes equation을 이용하여 계산되었고, 마이셀의 분산도는 μ_2/Γ^2로서 나타내었다. 여기서 μ_2는 붕괴괴수의 2차 누적치이고 Γ는 평균 특성 선폭이다.[43-44]

Transmission electron micrograph (TEM)는 Hitachi 회사 제품의 H-7500 을 사용하여 80 keV에서 측정하였다. 시료는 micelles 시료와 film 시료로 나눌 수 있는데, 전자의 경우에는 FC-113 와 $CHCl_3$ (4:1용액)에 0.1 wt% 농도로 제조하여 Kimwipers를 바닥에 놓고 carbon이 코팅되어있는 copper grid 위에 한 방울 시료 용액을 밀착시켜 떨어뜨린 후 즉시 용매가 제거되어질 수 있도록 전처리 한다. 후자의 경우에는 물 (또는 $CHCl_3$)에 0.1 wt% 농도로 제조하여 유리판 위에서 전처리를 하며 용매가 천천히 증발될 수 있도록 실온에서 외부의 출입을 차단하여 건조시킨다. 모든 시료는 어떠한 stain 없이 이용하였으며, fluorinate 블락 자체가 dark regions을 형성하였다.[45]

4. 결과 및 고찰

4-1. 블락 공중합체 합성

분자량 2K와 5K의 methoxy PEO와 CPC 반응에 의해 거대개시제 (MPEO-Cl)를 합성한 후, 1H,1H-FOMA, 1H,1H,2H,2H-FOMA 또는 MMA의 주입양을 조절하여 다양한 alkyl methacrylate 블락을 포함하는 공중합체를 합성하였으며, 기본적인 합성과정을 scheme. 3에서 나타내었다.



Scheme. 3 Synthesys of macroinitiator and PEO-*b*-P(1H,1H-FOMA) diblock copolymer.
(1) : methoxy PEO, (2) : CPC, (3) : macroinitiator, (4) : 1H,1H-FOMA,
(5) : PEO-*b*-P(1H,1H-FOMA) diblock copolymer.

합성은 먼저 MPEO-Cl macroinitiator의 Cl 원자가 열에 의해 CuCl 촉매로 전이되면서 macroinitiator에 자유 라디칼 형태를 제공하므로 중합이 개시된다. 이 macroinitiator에 monomer가 연속적으로 반응하면서 중합이 성장되는데, 일반적인 라디칼 중합에서는 성장센터의 라디칼에 monomer가 급격하게 반응하므로 반응 초기에 분자량이 큰 고분자를 합성하고 성장 말단끼리 반응하여 정지반응을 일으키며 chin transfer가 일어나므로 분산도가 넓고 분자량 제어가 어렵다. 그러나 ATRP에서는 Cl 원자가 촉매로 전이되어 성장센터에 monomer가 반응할 수 있는 환경을 제공하고, 다시 성장센터에 전이되어 자유 라디칼의 농도를 줄여주므로 monomer와의 반응을 어렵게 하여 monomer가 급격하게 성장하는 것을 막아주고 단분산의 고분자를 합성할 수 있는 것이다. 이처럼 Cl과 같은 원자가 전이되어 라디칼 중합을 진행한다고 해서 atom transfer radical polymerization이라고 불리어지며, 성장 화학종의 농도가 변화하지 않으므로 분자량은 계속 직선으로 증가하는 형태를 나타낸다.[19-25]

합성 방법은 크게 두 단계로 이루어지는데, 그 첫 단계는 ATRP 시키기 위하여 필요한 macroinitiator인 MPEO-Cl을 합성하는 단계로 Methoxy-PEO (1)를 0℃ 용매 CH_2Cl_2에서 CPC (2)와 반응시켜 PEO-Cl 거대 개시제를 합성하였다. 이 때 PEO와 CPC가 반응하면 HCl이 생성되는데 이 물질이 반응물 내에 그대로 남아 있으면 수율이 떨어지므로 발생되는 HCl을 없애주기 위하여 TEA와 DMAP를 첨가하였다. 그 후 18시간 실온으로 질소 분위기에서 교반 반응시켜 macroinitiator (3)를 합성하였다. PEO-Cl macroinitiator로 합성이 되면 Methoxy-PEO의 OH peak가 사라지게 되는데, Fig. 6에서와 같이 FT-IR로 측정하면 PEO-Cl의 3500부근에서 나타나는 OH peak가 macroinitiator가 되면 없어지는 것을 관찰할 수 있었다.

본 연구에서는 PEO 2K와 5K를 사용하였는데, scheme. 3 (1)의 PEO에서 ($O-CH_2-CH_2$)의 분자량이 44이므로, 분자량이 2000은 n값이 45개 정도이고, 분자량이 5000의 경우는 n값이 113개 정도이다.

얻어진 macroinitiator에 촉매 CuCl과 bipyridine을 첨가한 후, 벤젠과 TFT (50 : 50)의 cosolvent에서 1H,1H-FOMA (or 1H,1H,2H,2H-FOMA) 와 ATRP시켜 PEO-*b*-P(1H,1H-FOMA) (or PEO-*b*-1H,1H,2H,2H-FOMA)를 합성하였다. (scheme.

3 (5)) FOMA block에 good solvent인 FC-113은 끓는점이 너무 낮으므로 중합에는 이용할 수 없었으며, 이에 다소 용해성을 보이는 벤젠과 TFT를 선택했으며 하나의 용매를 사용한 경우보다 cosolvent의 경우에 용해성이 더 좋기 때문에 벤젠과 TFT (50:50) 혼합용액을 사용하였다.

반응은 질소가스로 치환하여 공기의 출입이 전혀 없는 상태에서 온도 80℃와 130℃에서 진행 시켰다. 그리고 반응 온도가 높으므로 인하여 용매가 증발되는 경향을 나타내므로 condenser를 부착하여 실험하였다.

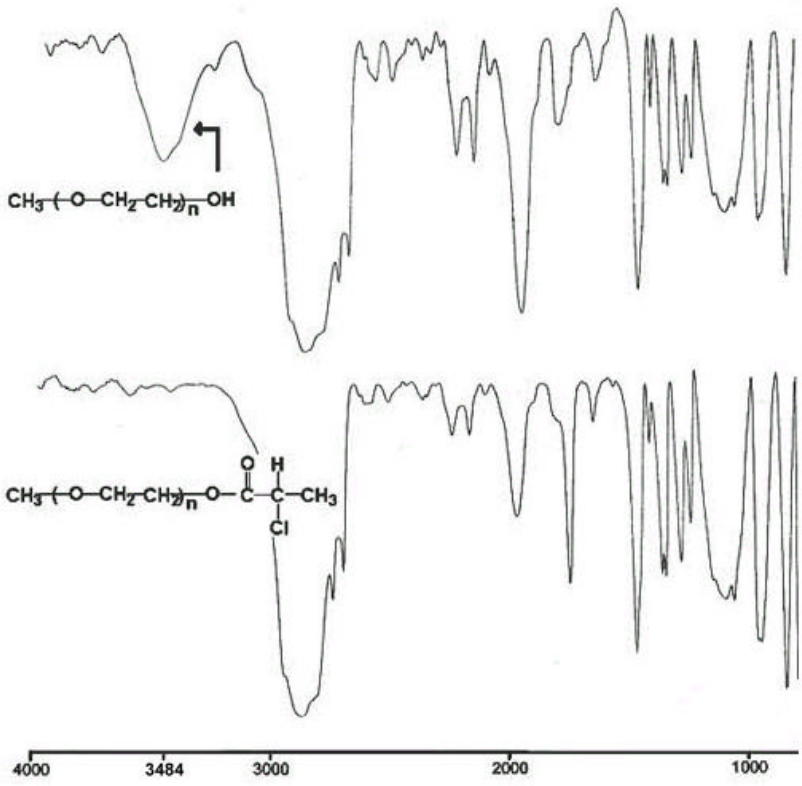


Fig. 6 FT-IR of macroinitiator (PEO-Cl) and MPEO.

4-2. Macroinitiator와 블락 공중합체의 구조와 분자량 측정

합성된 Macroinitiator와 FOMA 블락 공중합체의 구조와 분자량은 $CDCl_3$ 와 FC-113 (1:4용액)을 사용하여 ^1H NMR로 측정하였다. 이 때 $CDCl_3$ 와 FC-113 의 무게비가 1:2 에서 1:5 사이에서는 안정적이지만 $CDCl_3$ 의 양이 상대적으로 더 많아지면 PEO의 signal 이 크게 나타나고 1:5 이상으로 FC-113의 양이 많아지면 PFOMA의 signal이 크게 나타났다. 그러므로 ^1H NMR 측정 할 때 용매의 비가 아주 중요하였으며, 모든 sample의 측정은 용액의 비가 같은 것을 사용하여 측정하였다. Fig. 7에서와 같이 PEO의 수소 peak (a) 는 3.4 3.8 ppm에서 나타나고, PFOMA중의 메틸렌 수소 peak (d) 는 4.5 ppm 부근에서 나타나므로 각각의 NMR signal intensity 비로 블락의 비를 결정하였다.

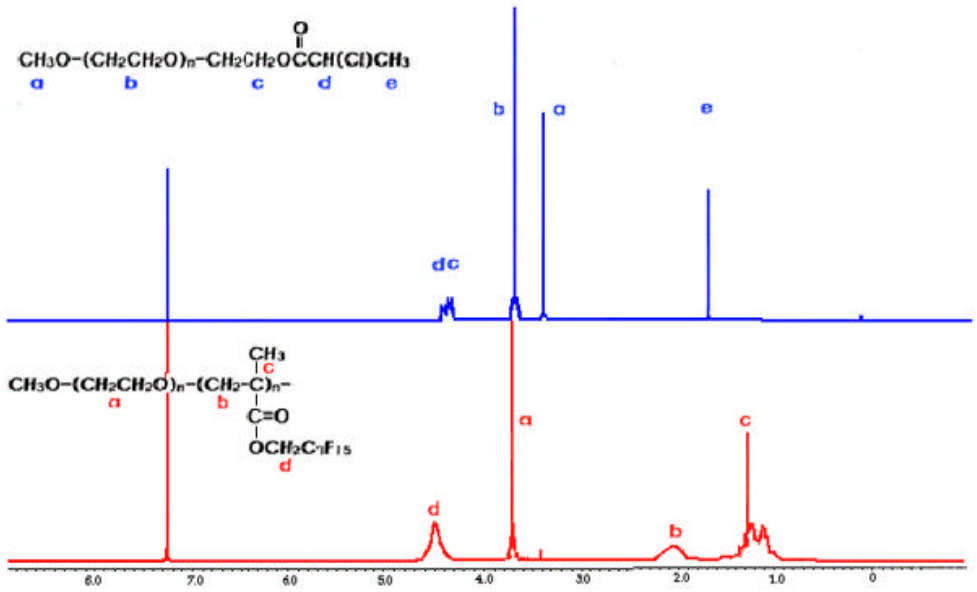


Fig. 7 ^{1}H-NMR spectrum of macroinitiator (PEO-Cl) and PEO-*b*-P (1H,1H-FOMA) diblock copolymer in the mixture of FC-113 and $CDCl_3$ (4:1) as a solvent.

4-3. PEO-*b*-PFOMA 공중합체의 시간에 따른 monomer conversion.

Methoxy PEO를 사용하여 FOMA monomer와 ATRP 시킨 결과 Fig. 8에서와 같이 시간이 지남에 따라 5.5 6.5 ppm에서 나타나는 monomer의 이중결합 signal은 사라지고 4.3 ppm 부근의 PFOMA의 단일결합 signal이 점차 커짐을 알 수 있었다. 이처럼 시간이 지남에 따라 monomner conversion이 증가하여 monomer의 양은 감소하고 PEO-*b*-PFOMA 공중합체의 양이 증가하였다. 그리고 5시간 경과 후 monomer conversion이 거의 90%에 이르며, 12시간 경과 후에는 99.9%에 달하는 monomer conversion을 나타내었다. 이와 같은 결과로 본 연구의 ATRP가 living 중합으로 진행되었음을 확인할 수 있었다.

ATRP에서는 일반적으로 CuCl과 2,2'-bipyridyl이 금속 촉매로 사용되며, 이것은 monomer로부터 할로겐 원자를 떼어내고 자신은 산화한다. 이 반응은 $CuCl_2$와 자유 라디칼을 형성하여 중합이 진행되고 다시 monomer에 할로겐 원자를 제공하므로 라디칼을 안정화시킨다. 이와 같은 진행이 계속 되면서 activation-addition-deactivation cycle을 반복하여 chain-growth polymerization (사슬 성장 중합)을 한다. 이것은 반응 중에 라디칼이 생성되면 즉시 첨가 중합이 일어나고 다시 deactivation이 진행되므로 반응 중 개시제로부터 생성된 라디칼의 농도는 거의 희박하다. 그러므로 라디칼-라디칼이 반응하여 발생되는 정지반응이 일어나지 않고 거의 100% 중합이 진행될 수 있는 것이다.

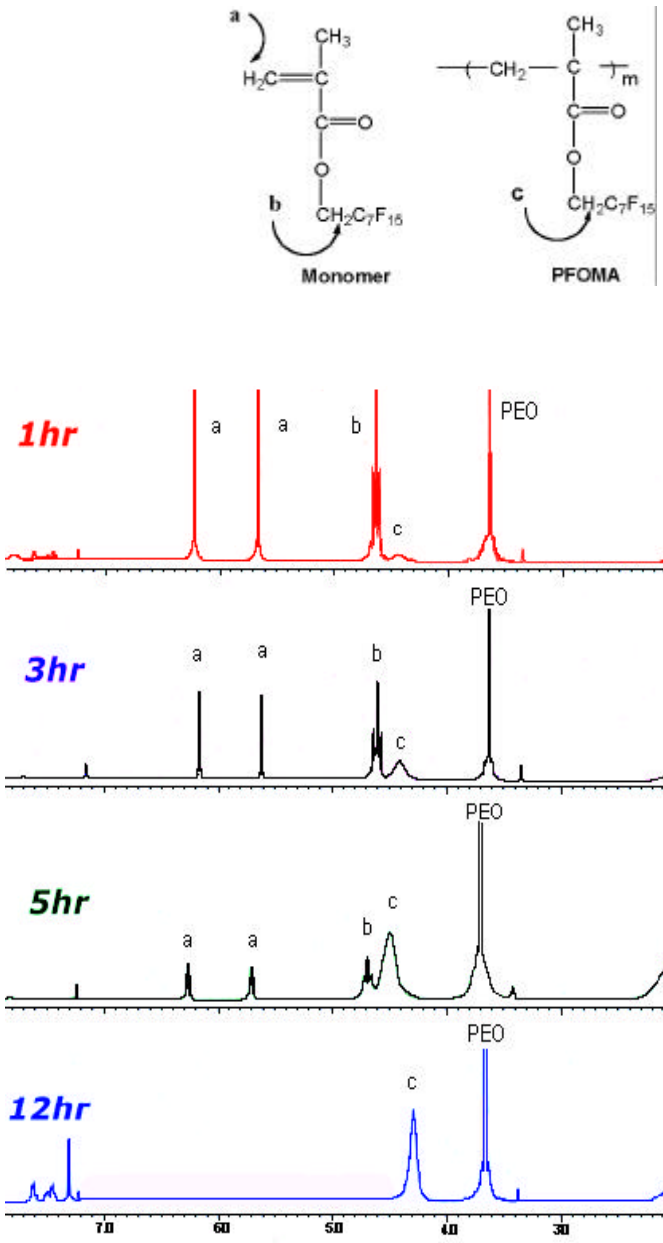


Fig. 8 ^{1}H-NMR spectrum monomer conversion by time of PEO-*b*-P (1H,1H-FOMA) diblock copolymer in the mixture of FC-113 and $CDCl_3$ (4:1) as a solvent.

4-4. PEO-*b*-PMMA와 PEO-*b*-PFOMA 공중합체

본 연구에서 합성한 PEO-*b*-PFOMA 공중합체의 특성과 그 경향을 분석하기 위하여 MPEO-Cl과 MMA로 ATRP 과정을 수행하였다. 이것은 PEO-*b*-PFOMA 공중합체의 특성을 알아보기 위하여 GPC를 측정하려고 하였으나 합성된 블락 공중합체는 GPC를 측정하기에 적절한 용매가 없기 때문에 측정하는 것이 불가능하였다. 이에 FOMA와 비슷한 아크릴레이트 구조인 MMA를 이용하여 PEO-*b*-PMMA를 합성하였고 PEO-*b*-PFOMA와의 상관관계를 알아보고자 하였다.

합성된 PEO-*b*-PMMA 공중합체는 table 1 (entry 1)에서와 같이 monomer 전환율이 90% 이상이며, 시간에 따른 kinetic plot이 거의 직선을 나타내므로 ATRP 과정이 living중합으로 진행되었음을 확인할 수 있었다.

MMA, 1H,1H-FOMA, 1H,1H,2H,2H-FOMA의 상관관계를 알아보기 위하여 시간에 따른 kinetic plot을 나타낸 결과 공중합체들은 Fig. 9에서와 같이 직선형태의 서로 비슷한 양상을 나타내었다. 시간에 따른 kinetic plot이 직선 상태를 나타내는 것은 반응 전 과정에서 성장 센터의 농도가 일정하다는 것을 나타내는 것이며, 3개 공중합체의 시간에 따른 monomer conversion이 비슷한 양상을 나타내므로 ATRP

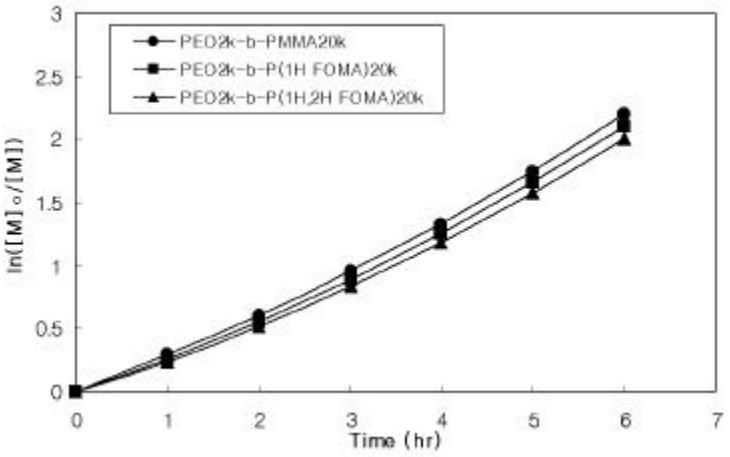


Fig. 9 Kinetic plot for ATRP of FOMA and MMA using PEO as macroinitiator.

Table 1. Detailed experimental conditions and results from block copolymerizations performed using ATRP methods at 80℃.

entry	PEO-Cl		monomer	[M]/[I]	time (hr)	monomer conv.(%)	M_n[e]
	M_n	[I] (mmol)					
1	2k[a]	0.1	MMA[d]	200	5	90	20,000
2	2k	0.1	1H-FOMA	43	6	90	20,000
3	2k	0.1	1H,2H-FOMA	46	5	75	20,000
4	2k	0.75	1H-FOMA	2.8	6	85	7,000
5	2k	0.5	1H-FOMA	3.4	7	50	43,000
6	2k	0.1	1H-FOMA	64	6	70	70,000
7	2k	0.3	1H-FOMA	43	7	75	140,000
8	5k[b]	0.6	1H-FOMA	2.5	5	55	2,000
9	5k	0.4	1H-FOMA	21.4	5	50	30,000
10	5k	0.4	1H-FOMA	16	5	67	50,000
11	5k	0.2	1H,2H-FOMA	23	7	60	5,000
12	5k	0.2	1H,2H-FOMA	34.7	5	75	30,000
13	5k	0.2	1H,2H-FOMA	50	7	77	40,000
14	5k	0.05	1H,2H-FOMA	185	7	75	60,000

[a]: macroinitiator(Mn=2000), [b]: macroinitiator(Mn=5000), [c]: efficiency of macroinitiator, [d]: benzene of solvent, [e]: Mn of PFOMA block determined by ^{1}H-NMR, solvent: TFT+benzene, [CuCl]/[I]=1, [bipy]/[I]=3.

경향이 유사하게 진행됨을 알 수 있었다.

이에 2K와 5K macroinitiator와 1H,1H-FOMA (or 1H,1H,2H,2H-FOMA) 를 사용하여 외부온도 80℃에서 5 7시간 반응하여 다양한 분자량의 공중합체를 합성하였다. 합성된 공중합체들은 모두 높은 전환율을 나타내었지만 분자량의 조절이 잘 되지 못하였는데, 예를 들어 table 1. entry 9의 경우, 이론적으로는 5K 분자량의 PEO를 1g (0.2mmol) 사용하고 1H,2H-FOMA (FW:432)를 3g (7mmol) 사용하면 5K-*b*-15K의 분자량을 가지는 copolymers가 예상되지만, 실제 실험 값으로는 PEO 5k-*b*-PFOMA 30k의 분자량을 얻을 수 있었다. 더구나 entry 1 4와 같이 분자량이 2K인 PEO와 반응된 copolymers 경우에는 분자량이 예상치 보다도 아주 크게 나타났으며, 개시제의 효율이 낮게 나타남으로 중합 방법의 개선이 요구되어졌다.

4-5. Macroinitiator와 PEO-*b*-PMMA의 GPC traces

일반적으로 공중합체의 분자량 특성을 분석하기 위하여 GPC를 측정하는데, PFOMA block은 GPC를 측정하기 위한 적절한 용매가 없으므로 비슷한 구조를 가진 PEO-*b*-PMMA로 GPC를 분석하였다. 이는 Fig. 9에서와 같이 PEO-*b*-PMMA와 PEO-*b*-PFOMA는 서로 비슷한 양상을 나타내고 비슷한 아크릴레이트 구조이기 때문에 PMMA 공중합체의 polydispersity로 PFOMA의 경향을 간접적으로 예측할 수 있었다.

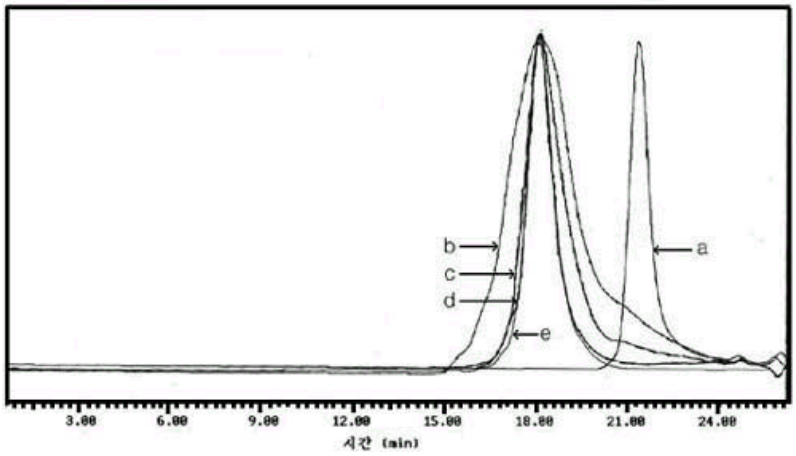


Fig. 10 GPC traces of PEO macroinitiator and corresponding PEO-*b*-PMMA copolymers.
a: macroinitiators [PDI=1.20], b: 80℃, benzene [PDI=1.80], c: 80℃, THF [PDI=1.34], d: 130℃, benzene [PDI=1.23], e: 130℃, benzene, $CuCl_2$ [PDI=1.14]

Fig. 10의 macroinitiator (a)에서 중합이 일어나면 왼쪽으로 shift되어 unimodal한 형태를 나타내므로 블락 공중합체를 합성하였다는 것을 알 수 있다. 그러나 외부온도 80℃에서 합성된 결과물의 분산도는 비교적 넓은 분포를 나타내었다. 이에 분산도를 좁히기 위한 방법으로 용매, 촉매, 온도를 변화시켜 실험하였다. 먼저 용매를 benzene에서 THF로 바꾼 경우 좁은 분포의 분산도를 나타내었지만 수율이

좋지 못하였다. 이것은 극성용매가 금속촉매와 상호작용을 하여 할로겐 리간드나 bipyridine 리간드의 착체 형성을 방해하기 때문이다. 그러나 외부온도 130℃에서 반응시켜 copolymers를 합성하여 분산도를 측정한 결과는 높은 수율과 분산도의 좁은 분포를 볼 수 있었다. 더구나 deactivation 역할을 하는 $CuCl_2$를 첨가하면 자유 라디칼의 농도를 줄여 주어 중합 시간은 더 오래 지속되지만 아주 좁은 분포도를 얻을 수 있었다.[46-51] 이렇게 GPC에서 분산도를 알아 본 결과 외부온도 80℃에서는 living character가 부족하기 때문에 분포도가 넓어지며, 외부온도 130℃에서는 living character가 충분히 작용을 하기 때문에 아주 좁은 분포도를 나타냄을 확인할 수 있었다.

4-6. 외부온도 130℃에서 합성한 PEO-*b*-PFOMA 공중합체

80℃에서 합성한 공중합체의 특성은 넓은 분포도와 낮은 개시제의 효율을 나타내었다. 이에 130℃에서 수행한 결과 GPC 특성이 아주 좁은 분포도를 나타내었다. 그러므로 130℃에서 [M]/[I]의 비를 조절하여 다양한 공중합체를 ATRP로 수행하여 table 2에 나타내었다.

그 결과 80℃에서 합성된 공중합체 보다 분자량의 조절이 용이하며 monomer의 전환율이 높고, 개시제의 효율도 68% 이상인 공중합체를 합성할 수 있었다. 또한 entry 1, 2, 3에서 볼 수 있듯이 같은 수율에서 [M]/[I]의 비가 증가할수록 시간이 많이 걸림을 알 수 있는데, 이것을 시간에 따른 kinetic plot으로 figure 11에 나타내었다. PEO-Cl과 1H,1H,2H,2H-FOMA 블락 공중합체를 2K-*b*-20K, 2K-*b*-50K, 2K-*b*-100K 합성시키기 위하여 [M]/[I]의 비를 각각 46, 116, 232로 조절하였다. 공중합체의 시간에 따른 kinetic plot은 모두 직선을 나타내었으며, 개시제에 대한 monomer의 비가 증가할수록 낮아지는 경향을 볼 수 있었다. 이것은 반응을 하는 성장센터의 수는 일정함에 비해 반응을 해야하는 monomer의 수가 증가하므로 그에 따라 중합속도가 감소하며 중합시간도 증가하는 것이다. 대게 [M]/[I]의 비가 50이하에서는 5시간 정도 반응하였으며 비가 100, 200일 경우 각각 15시간과 20시간 반응시켰다.

Table 2. Detailed experimental conditions and results from block copolymerizations performed using ATRP methods at 130℃.

entry	PEO-Cl		monomer	[M]/[I]	temp (℃)	time (hr)	monomer conv.(%)	I_{eff}[c]	solvent (ml)	M_n[d]
	M_n	[I] (mmol)								
1	2K[a]	0.1	1H,2H-FOMA	46	130	4	85	-	benzene(1)/TFT(1)	20,000
2	2K	0.05	1H,2H-FOMA	116	130	15	94	-	benzene(1.3)/TFT(1.3)	50,000
3	2K	0.025	1H,2H-FOMA	232	130	20	94	-	benzene(1.3)/TFT(1.3)	100,000
4	5K[b]	0.4	1H-FOMA	8	130	3	91	70	benzene(1.7)/TFT(1.7)	4,500
5	5K	0.6	1H-FOMA	15	130	5	93	87	benzene(3.5)/TFT(3.5)	7,500
6	5K	0.6	1H-FOMA	22	130	4	85	68	benzene(4.5)/TFT(4.5)	12,500
7	5K	0.08	1H-FOMA	64	130	8	94	70	benzene(1.4)/TFT(1.4)	45,000

[a]: macroinitiator (Mn=2000), [b]: macroinitiator (Mn=5000), [c]: efficiency of macroinitiator, [d]: Mn of PFOMA block determined by ^{1}H-NMR, [CuC]/[I]=1, [bipy]/[I]=3.

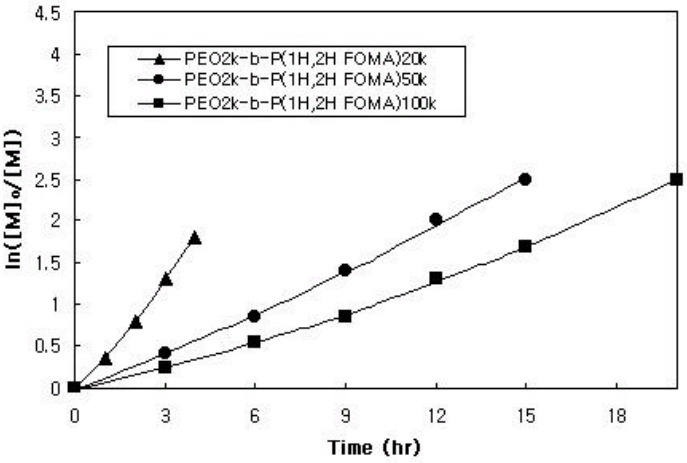


Fig. 11 Kinetic plot for ATRP by [M]/[I] ratio of 1H,2H-FOMA using PEO as macroinitiator.

4-7. PEO-*b*-PFOMA 공중합체의 용해도 특성

합성한 공중합체의 PEO (hydrophilic) 블락과 PFOMA (CO_2-philic) 블락의 상대적인 크기에 따라 용해도 특성의 차이를 나타내었다. 이산화탄소와 물 계면에서 계면활성제를 응용하기 위한 간접적인 관찰로 용해도 특성을 살펴보았다.

PEO-*b*-PFOMA 공중합체는 amphiphlilic으로 하나의 용매로는 녹이기가 어려우므로 PEO에 good solvent인 $CHCl_3$ 와 PFOMA에 good solvent인 FC-113을 적당량 혼합한 cosolvent를 사용하여야 한다.

이 때 용매의 비율에 따른 용해도 특성의 차이를 살펴보면 Table 3.에서와 같이 $CHCl_3$에 잘 녹는 PEO-Cl macroinitiators의 경우 100% FC-113 에는 전혀 녹지 않으며 $CHCl_3$가 조금만 첨가되어도 아주 잘 녹는 현상을 볼 수 있었다. PFOMA의 경우는 이와 반대로 FC-113 100%에서는 잘 녹지만 FC-113과 $CHCl_3$의 비가 2:1 정도에서 micelles 상태이며, 그 이상으로 $CHCl_3$가 첨가되면 침전물들이 생기기 시작함을 볼 수 있었다. 분자량 5K의 PEO를 사용하여 PFOMA의 분자량이 증가함에 따른 변화를 entry 3 6에 나타내었다. 블락 공중합체에서 FOMA 블락이 작은 entry 3, 4 경우에는 PFOMA에 블락에 good solvent인 FC-113에서 tubid한 형태를 나타내었다. 그러나 FOMA 블락이 큰 5, 6의 경우에는 약간의 침전은 보이지만 micelles 형태를 나타내었고, 이것은 PFOMA의 분자량이 증가할수록 FC-113에 대한 용해성이 더 증가함을 알 수 있었다.

합성된 공중합체는 FC-113과 $CHCl_3$의 비율이 4:1 용액에서 1:1 용액까지는 아주 잘 녹았으며, 1:1.5 이상으로 $CHCl_3$가 첨가되면 마이셀 상태를 나타내었다.

Entry 7 10의 경우는 분자량 2000의 PEO와 FOMA를 중합 시켜 얻은 공중합체로 5K의 경우와 같이 PFOMA 분자량의 증가에 따라 FC-113에 대한 용해성이 증가하였다. 2K-*b*-140K와 같이 PFOMA의 분자량이 아주 큰 경우에는 FC-113 자체만으로도 용해성을 나타내었으며, 4:1 (FC-113:$CHCl_3$) 에서도 안정한 용해성을 나타내었다. 그러나 chloroform이 풍부한 경우라 하더라도 비교적 안정한 5K PEO 와는 달리 2K PEO로 합성된 공중합체에서는 1:1의 용액에서부터 마이셀 형태를 나타내었으며 $CHCl_3$의 양이 그 이상이 되면 더 불투명해지는 현상까지 관

찰할 수 있었다. 2K PEO 블락 공중합체가 5K PEO 보다 $CHCl_3$에 더 민감하게 반응하는 것이다. 이것은 2K가 5K PEO보다 상대적으로 같은 PFOMA 블락에 비하여 chloroform에 좋은 용해성을 가지는 PEO 블락의 크기가 작기 때문이다. 그러므로 PFOMA 블락이 큰 공중합체에 poor solvent인 chloroform이 풍부하면 좋은 용해성을 나타낼 수 없는 것이다.

전체적으로 블락 공중합체는 FC-113 100%에서는 약간 녹거나 전혀 녹지 않으며 $CHCl_3$가 조금만 첨가되어도 용해도가 좋아지게 나타났으며, 1:1 이상으로 $CHCl_3$의 양이 많아지면 다시 나빠지는 현상을 나타내었다. 그러나 모든 공중합체가 FC-113 : $CHCl_3$의 비가 4:1에서 가장 안정한 형태를 보이므로 본 연구에서 공중합체의 solvent는 FC-113 과 $CHCl_3$의 cosolvent (4:1의 부피비)를 사용하였다.

Table 3. A study of solubility of PEO-*b*-PFOMA copolymers.

entry	polymers	FC-113과 chloroform의 비						
		FC-113 (100%)	4 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2	1 : 4
1	PEO-Cl	××	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○
2	PFOMA homopolymer	○○○	※○○○	※△△	※×	※×	※××	※×××
3	PEO_{5K}-*b*-$PFOMA_{5K}$	××	※○○○	※○○○	※○○○	※○○	※○○	※○○
4	PEO_{5K}-*b*-$PFOMA_{20K}$	××	※○○○	※○○○	※○○○	※○○	※○○	※○○
5	PEO_{5K}-*b*-$PFOMA_{40K}$	☆△	※○○○	※○○○	※○○○	※○○	※○○	※○
6	PEO_{5K}-*b*-$PFOMA_{50K}$	☆△	※○○○	※○○○	※○○	※○○	※○○	※○
7	PEO_{2K}-*b*-$PFOMA_{7K}$	××	※○○○	※○○○	※○○○	※○○	※○	※○
8	PEO_{2K}-*b*-$PFOMA_{43K}$	××	※○○○	※○○	※○○	※○○	※○○	※○○
9	PEO_{2K}-*b*-$PFOMA_{70K}$	△△	※○○○	※○○	※△	※△△	※×	※×
10	PEO_{2K}-*b*-$PFOMA_{140K}$	※○○	※○○○	※○○○	※△△	※△△	※×	※※×

××× : insolubility, ×× : turbid, × : milky, △△ : white micelles, △ : deep blue micelles, ○ : light blue micelles, ○○ : clear micelles, ○○○ : solubility, ※ : bubble, ☆ : precipitation

4-8. PEO-*b*-PFOMA 공중합체의 micelles과 film 형성연구

서로 다른 용해도 특성을 가지는 부분으로 구성된 블락 고분자는 한 성분에 good solvent이며 다른 성분에 poor solvent인 용매에 존재하게 되면 정해진 구조로 self-assemble 한다.[52-57] 이러한 양쪽성 계면활성제 분자는 micelles을 이루어 친 용매성 부분이 용매화 되어 바깥 껍질 (shell)을 이루며 연속상에 뻗쳐있고, 반 용매성 부분이 중심 (core)을 이루는 모양이 된다. 이에 합성한 공중합체의 PEO에는 good solvent이고 PFOMA에는 poor solvent인 $CHCl_3$에서 PEO가 shell이고 PFOMA가 core를 이루는 안정한 micelles을 형성하였으며, PFOMA 블락의 크기가 클수록 더 큰 micelles 형태를 나타내었다. 그러나 FOMA 블락이 많이 커지면

Table 4. Micelles characteristic depend on solvent by Dynamic Light Scattering.

block copolymer	solvent	effective diameter R_h(nm)
PEO_{5K}-*b*-$PFOMA_{5K}$	$CHCl_3$: FC-113 = 4 : 1	148 nm
PEO_{5K}-*b*-$PFOMA_{20K}$	$CHCl_3$: FC-113 = 4 : 1	170 nm
PEO_{5K}-*b*-$PFOMA_{40K}$	$CHCl_3$: FC-113 = 4 : 1	177 nm
PEO_{5K}-*b*-$PFOMA_{60K}$	$CHCl_3$: FC-113 = 4 : 1	187 mn
PEO_{2K}-*b*-$PFOMA_{7K}$	$CHCl_3$: FC-113 = 4 : 1	175 nm
	$CHCl_3$: FC-113 = 1 : 4	*
PEO_{2K}-*b*-$PFOMA_{43K}$	$CHCl_3$: FC-113 = 4 : 1	338 nm
	$CHCl_3$: FC-113 = 1 : 4	*
PEO_{2K}-*b*-$PFOMA_{70K}$	$CHCl_3$: FC-113 = 4 : 1	515 nm
	$CHCl_3$: FC-113 = 1 : 4	*
PEO_{2K}-*b*-$PFOMA_{140K}$	$CHCl_3$: FC-113 = 4 : 1	*
	$CHCl_3$: FC-113 = 1 : 4	345.7 nm

temperature : 25℃, concentration of micelles : 0.1wt%, passed by 0.45㎛

*** : large aggregation**

$CHCl_3$에서 micelles을 형성하지 않고 바로 침전이 일어나기 때문에 측정할 수 없었다. 이에 약간의 FC-113을 포함하는 solvent로 측정한 결과 FOMA 블락이 큰 공중합체에서도 chloroform rich한 용매 ($CHCl_3$:FC-113=4:1) 내에서 PEO가 shell이고 PFOMA가 core를 이루는 안정한 micelle을 형성하였으며, PEO 블락의 크기가 클수록 더 안정한 형태를 나타내었다.

Table 4에서 볼 수 있듯이 PEO (2k)의 경우보다 PEO (5k)의 경우가 비교적 더 안정한 형태를 나타내었지만 상대적으로 FOMA 블락이 많이 커지면 입자간의 응집이 일어나 micelles의 형태를 살펴볼 수 없었다.

반면에 FC-113이 rich한 용매 ($CHCl_3$:FC-113=1:4) 에서는 PFOMA가 shell로 PEO는 core로 되는 micelle을 형성하였지만, 블락의 크기에 따라 충분한 입체 안전성을 제공하지 못하여 입자간의 응집이 일어났다. 이 경우는 Table 4 에서 나타나듯이 PFOMA의 블락이 아주 클 경우에만 micelles의 형태를 볼 수 있었고, 대부분의 경우에는 측정이 불가능했다.

이러한 마이셀의 크기는 25℃에서 0.1 wt%의 농도로 마이셀을 만들어 0.45 ㎛ filter를 통과시켜 마이셀을 생성하지 못한 공중합체를 제거시킨 후 DLS를 이용하여 측정하였다.

Table 5. Micelles characteristic of good solvent of PEO by Dynamic Light Scattering.

block copolymer	solvent	effective diameter R_h (nm)
PEO_{5K}-*b*-$PFOMA_{4.5K}$	chloroform	50 nm
PEO_{5K}-*b*-$PFOMA_{7.5K}$	chloroform	100 nm
PEO_{5K}-*b*-$PFOMA_{12.5K}$	chloroform	120 nm
PEO_{5K}-*b*-$PFOMA_{45K}$	chloroform	*

temperature : 25℃, concentration of micelles : 0.1wt%, passed by 0.45㎛

*** : No micelles by chloroform.**

보통 FOMA 블락이 20K 이상일 경우에는 chloroform 단독으로 마이셀을 형성하기 어려웠다. 그러나 FOMA 블락을 작게하여 합성한 공중합체에서는 PEO에 good solvent이고 PFOMA에는 poor solvent인 $CHCl_3$만으로도 마이셀의 형태를 살펴볼 수 있었다.

4.5K, 7.5K, 12.5K로 아주 작은 FOMA 블락과 PEO 5K의 블락 공중합체의 chloroform에서의 마이셀 형태를 Table 5에 나타내었다. 이 경우에는 아주 안정한 형태의 micelles을 형성하였고, FOMA 블락이 클수록 마이셀의 형태가 조금씩 증가하는 경향을 나타내었지만 45K로 FOMA 블락이 클 경우에는 마이셀의 형태를 관찰할 수 없었다.

이에 합성된 공중합체에 의해 만들어진 chloroform에서의 마이셀 모양을 관찰하기 위하여 transmission electron micrograph (TEM)로 측정하였으며, 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 시료는 chloroform에 0.1 wt%의 농도로 제조하여 0.45㎛ 필터에 통과시킨 후에 사용하였으며, 어떠한 stain도 없이 grid 위에 직접 떨어뜨려 실행하였다. 그 결과 PFOMA 블락이 검은색을 나타내었으며 막대형의 micelles을 형성함을 알 수 있었다.

막대형의 마이셀의 구조는 검은 core인 PFOMA의 바깥쪽에 PEO 블락으로 친용매성 부분이 용매화 되어 shell을 이루며 연속상에 뻗쳐 있는 형태로 나타났다.

바깥 껍질 (shell)인 PEO의 크기가 core부분인 PFOMA의 크기보다 클 경우에는 완전하게 PFOMA의 주위를 둘러쌀 수 있으므로 core간의 응집이 일어나지 않는다. 그러므로 이러한 경우 구형의 마이셀을 형성할 수 있다. 그러나 바깥 껍질을 형성하는 부분인 PEO 블락의 크기가 core를 이루는 PFOMA 블락의 크기보다 작을 경우에는 PFOMA 주위를 완전히 둘러 쌀 수 없기 때문에 core의 응집이 일어나게 된다. 이 때 여러 방향으로 응집이 일어나게 되면 크기가 증가한 구형의 마이셀 구조를 나타내고, 한 방향으로 응집이 일어나게 되면 Fig. 12에서 나타난 마이셀의 구조와 같은 막대형의 마이셀이 형성된다.

PEO 5K-*b*-PFOMA 4.5K의 경우에는 shell 부분인 PEO 블락이 core인 PFOMA 블락의 크기와 비슷하거나 약간 크기 때문에 작은 구형의 마이셀의 모양이 더 많이 관찰되며 굵기가 거의 일정한 형태의 막대형 마이셀도 조금 관찰되었다. 하지

만 PEO 5K-*b*-PFOMA 7.5K로 PFOMA 블락에 비하여 PEO 블락의 크기가 감소할 경우에는 PFOMA 주위를 PEO가 둘러쌀 수 없기 때문에 구형의 마이셀 형태는 적어지며, 막대형의 마이셀의 수가 증가하였고, 5K-*b*-4.5K 와 비교하여 더 굵은 형태의 마이셀을 나타내었다. 또한 PEO 5K-*b*-PFOMA 12.5K로 PEO 블락의 크기가 더 감소할 경우에는 더욱 더 PFOMA를 둘러싸는 PEO의 크기가 줄어들기 때문에 작은 구형의 마이셀은 살펴보기 어려웠다. 그리고, 여러 방향의 응집으로 인하여 아주 큰 구형의 마이셀이나 5K-*b*-7.5K 와 비교하여 PFOMA의 블락이 크기 때문에 더 굵은 형태의 막대형 마이셀을 나타내었다.

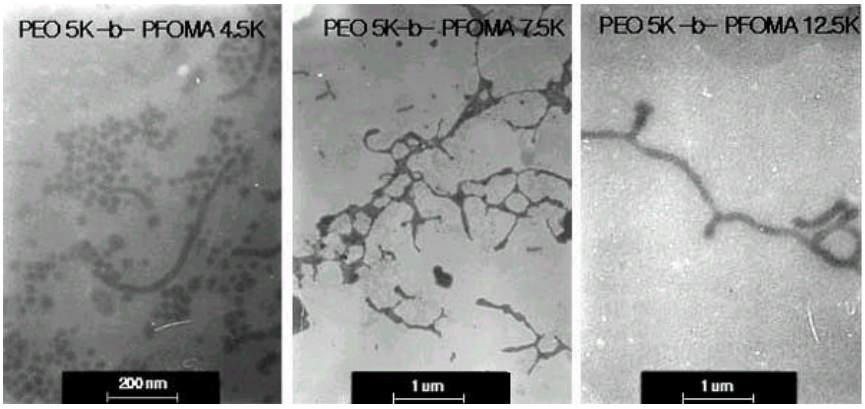


Fig. 12 TEM image of spherical micelle of PEO-*b*-PFOMA as chloroform.

그리고 PEO-*b*-PFOMA의 film mophology를 살펴보기 위하여 계면활성제를 완전히 녹일 수 있는 용매 ($CHCl_3$:FC-113=1:4)에 0.1wt% 농도로 제조하여 0.45㎛ 필터를 통과시켜 Fig. 13에 나타내었다. 이 시료도 stain을 하지 않았지만 FOMA 블락이 검은 부분을 형성하고 PEO는 흰 부분을 형성하는 mophology를 볼 수 있었고, 5K-*b*-7.5K에서는 PEO 와 PFOMA가 거의 1:1로 존재하며 PEO의 연속상에 PFOMA가 실린더 형태로 존재함을 볼 수 있었다. 반면에 5K-*b*-12.5K로 PFOMA 블락의 크기가 증가하면 PFOMA의 연속상에 PEO가 존재함을 볼 수 있었다.

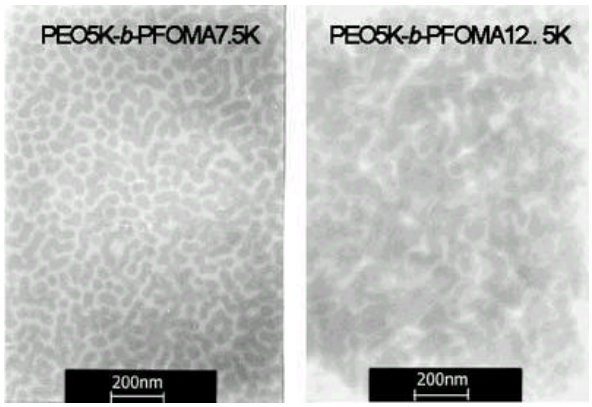


Fig. 13 TEM image of mophology of PEO-*b*-PFOMA.

4-9. 에멀젼의 모폴로지와 안정화

이산화탄소와 물의 계면에 대한 계면활성제의 흡착은 계면활성제의 농도에 따른 계면장력을 측정함으로서 결정될 수 있다. 양 계면에 흡착하는 능력은 계면활성제의 CO_2-philic과 hydrophilic 부분의 미세한 바란스와 압력과 온도 등에 의존한다. 그리고 water in CO_2 (W/C) 와 CO_2 in water (C/W) 의 balanced state에서 계면장력이 최소값을 가지게 되고 에멀젼의 안정도도 떨어지게 된다. 따라서 계면장력을 직접 측정하는 것은 balanced state 조건을 파악하고 계면활성제의 안정화 기구를 이해하는 중요한 요소가 된다.

다음은 이산화탄소와 물로 구성된 에멀젼의 안정성을 살펴보기 위한 연구로 텍사스 대학에서 수행된 결과이며, Fig. 14와 같은 장치를 이용하였다.

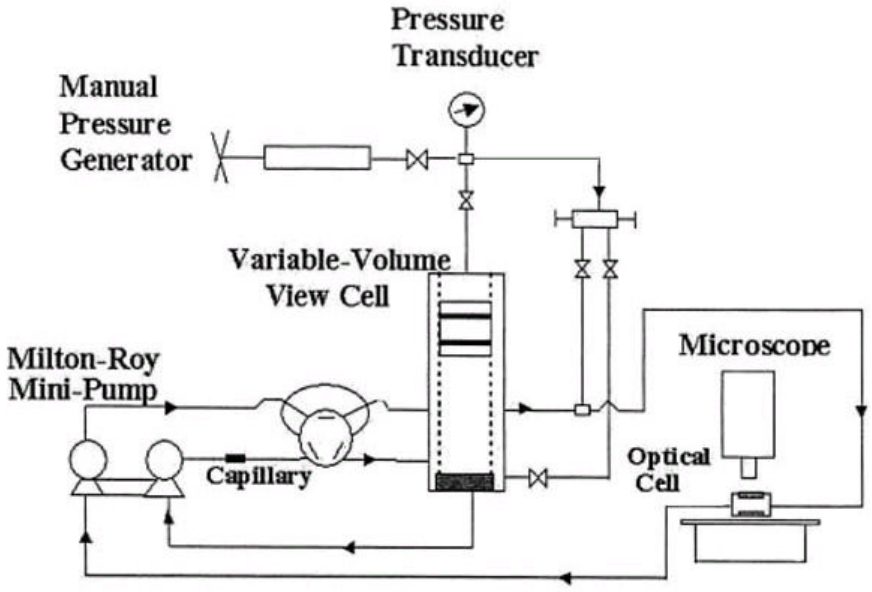


Fig. 13 High-pressure apparatus for emulsion formation and characterization of emulsion stability and droplet size.

4-9-1. 물과 이산화탄소로 구성된 에멀젼 제조

물과 이산화탄소를 50:50으로 넣고 mini-pump로 순환시켜 micro-emulsion을 제조한 후 optical cell을 통해서 microscope로 관찰하였다. 이 때 에멀젼 입자의 크기가 1 2㎛ 임을 관찰할 수 있었다. 그리고 Fig. 16과 같이 에멀젼 입자가 독립적으로 존재할 경우를 non flecculated 라고 하고, 에멀젼 입자의 응집된 경우가 클 경우를 highly flocculated 라고 한다.

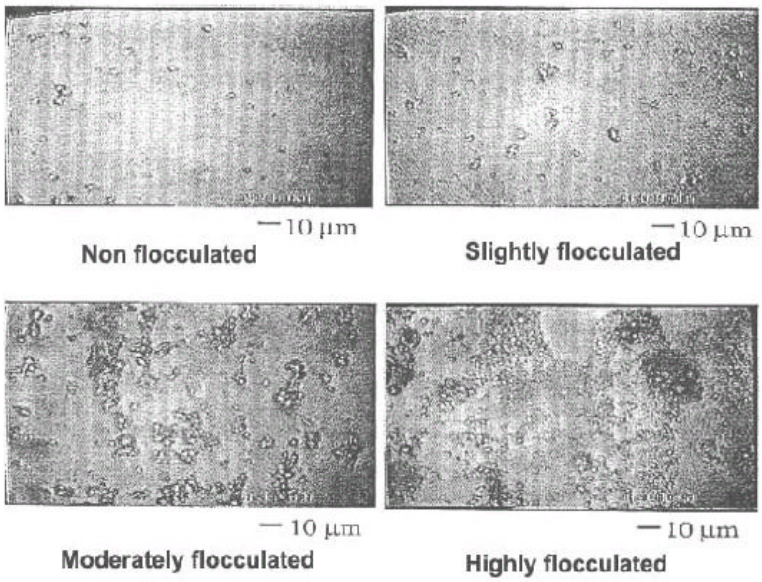


Fig. 14 Non flocculated & highly flocculated of emulsion.

4-9-2. 물과 이산화탄소로 구성된 에멀젼의 안정화

초임계 이산화탄소와 물로 구성된 에멀젼의 안정화는 top (W/C) 또는 bottom (C/W)에 20%의 깨끗한 상이 생기는 시간으로 결정된다. W/C 에멀젼과 C/W 에멀젼의 모폴로지는 전도도를 측정하여 결정하였으며, 물에서 전도도가 크므로 전도도가 크게 나타나면 C/W 에멀젼임을 알 수 있었다.

HCB를 조절하여 합성한 여러 종류의 계면활성제에 대한 에멀젼의 안정성을 살펴보았다. 물과 초임계 이산화탄소 (50:50의 무게비) 에서 다양하게 합성된 계면활성제로 에멀젼의 안정화를 salinity의 농도와 밀도에 대해 함수로 Fig. 17과 같이 나타내었다. 1%의 계면활성제를 사용하여 variable-volume view cell에서 혼합시킨 후 에멀젼을 만들고, 밀도와 selinity를 변화시켜 일정시간 동안 microscope를 통해서 관찰한 것으로 20% 상이 분리되는 상태까지의 시간을 안정도의 척도로 정하였다.

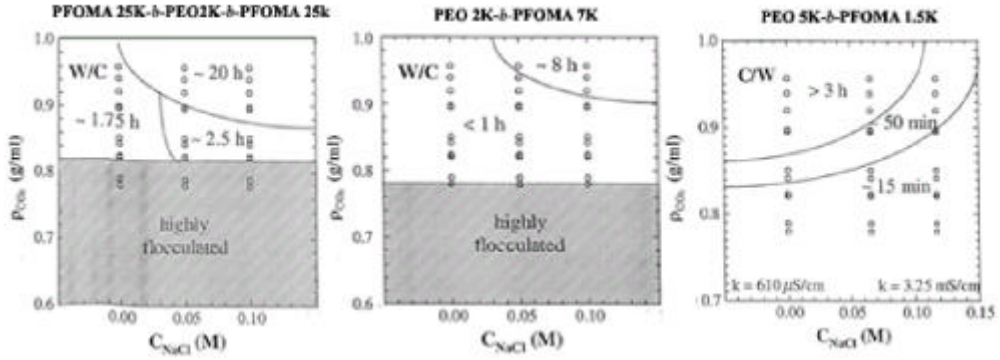


Fig. 15 Emulsion stability versus salinity. Thin solid line represents isostability contour for 20 % volume settling of 50:50 (by mass) CO_2 / water emulsion with 1% wt.

PEO에 비하여 PFOMA 성분이 클 경우로 친 이산화탄소 성 부분의 크기가 클 경우에는 계면활성제 전체가 CO_2 상을 선호하여 W/C 에멀젼이 형성된다. 반대로 PEO 블락의 크기가 증가하면 게면활성제는 전체적으로 물상을 선호하여 C/W 에멀젼이 형성된다. 먼저 W/C 에멀젼에서는 밀도가 0.82 이하인 부분에서는 친 이산화탄소 성 부분의 용해도가 떨어지기 때문에 highly flocculated된다. 밀도가 0.82 이상에서는 염도가 높을수록 더 안정한 상태를 나타내었다. 이것은 염도가 증가하면 계면활성제 친수성부분의 수화를 방해하므로 계면활성제 전체가 CO_2 상을 더 선호하게 되기 때문으로 생각된다. PEO $_{2K}$-PFOMA $_{7K}$ 블락 공중합체도 W/C 에멀젼을 나타내지만 전자에 비하여 FOMA 블락이 작은 경우에는 0.78 이하에서 highly flocculated 상태를 나타내었다. 이것 역시 염도가 높을수록 더 안정한 상태를 나타내었지만 FOMA 블락이 클 경우보다는 낮은 안정성을 나타내었다. 이와는 반대로 PFOMA보다 PEO 블락이 클 경우의 C/W 에멀젼에서는 연속상이 물이기 때문에 밀도에는 영향을 받지 않았다. 그러나 염도가 증가할수록 안정도는 더 낮아지는 현상을 관찰할 수 있었다.

4-9-3. 다양하게 합성한 계면활성제의 에멀젼에서의 모폴로지

HCB를 조절하여 다양하게 합성한 계면활성제의 PFOMA 블락의 크기에 대한 PEO 블락의 증가에 따른 morphology를 Table. 6 에 나타내었다.

이것은 PFOMA에 비하여 PEO의 wt%가 증가할수록 W/C 에멀젼을 나타내었다. 그러나 22.22 wt%를 전환점으로 그 이상으로 PEO가 증가하면 morphology가 C/W 에멀젼으로 바뀌는 것을 확인할 수 있었다. 이 Table의 morphology에 따른 35℃에서의 계면장력을 Fig19에 나타낸 결과 계면활성제에서 PEO가 20% 이하에서는 PEO의 성분이 증가할수록 계면장력이 감소하였고, 22%점에서는 거의 최소점을 나타내었다. 이것은 balance state를 나타내므로 계면장력이 최소이며, 이점을 지나 PEO 블락이 더 커지면 계면 장력이 다시 증가하는 것을 알 수 있었다.

Table. 6 Interfacial tension measurments versus HCB balance.

Structure	wt% PEO	Emulsion Preferred Mophology	γ (mN/m) de. H_2O	γ (mN/m) 0.1M NaCl
$PFOMA_{25K}$-*b*-PEO_{2K}-b-$PFOMA_{25K}$	3.85	W / C	3.14	4.90
PEO_{2K}-*b*-$PFOMA_{25K}$	7.41	W / C	2.99	2.84
PEO_{5K}-*b*-$PFOMA_{52K}$	8.77	W / C	14.02	12.06
PEO_{5K}-*b*-$PFOMA_{40K}$	11.11	W / C	6.21	6.44
PEO_{5K}-*b*-$PFOMA_{30K}$	14.29	W / C	10.89	12.66
PEO_{2K}-*b*-$PFOMA_{7K}$	22.22	W / C	1.35	1.97
PEO_{5K}-*b*-$PFOMA_{1.3K}$	79.37	C / W	7.03	9.35

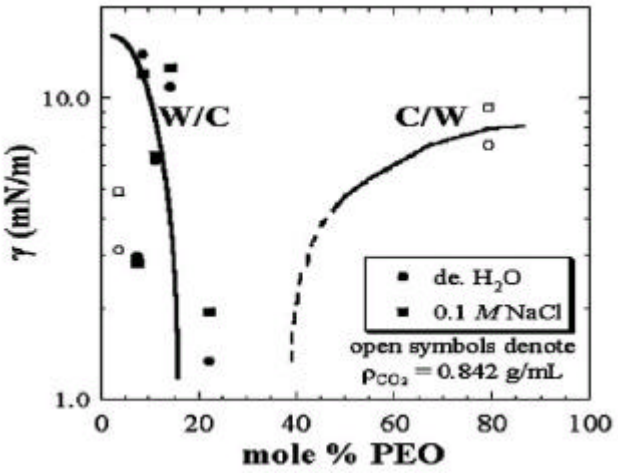


Fig. 17 Variation of interfacial tension with w% PEO at constant CO_2 density of 0.916g/mL.

5. 결 론

이산화탄소에 적용할 수 있는 새로운 고분자 계면활성제인 PEO-*b*-PFOMA 블락 공중합체를 ATRP 과정으로 HCB를 조절하여 다양하게 합성하였다. 합성된 블락 공중합체는 플루오르계인 1H,1H-perfluorooctyl methacrylate (1H,1H-FOMA)와 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl methacrylate (1H,1H,2H,2H-FOMA)를 친이산화탄소성 부분으로 구성하고 나머지 부분을 친수성 고분자 블락인 PEO로 구성된 비이온성 계면활성제이다.

이 블락 공중합체는 먼저 분자량 2K와 5K의 methoxy PEO 와 CPC 반응에 의해 거대개시제 (MPEO-Cl)를 합성한 후, 1H,1H-FOMA 또는 1H,1H,2H,2H-FOMA의 주입양을 조절하여 다양한 FOMA 블락을 포함하는 공중합체로 합성하였다. PEO-Cl과 FOMA의 합성은 분자량 분포가 좁고 분자량과 분자구조의 조절이 용이한 리빙 중합법 중의 하나인 ATRP로 수행하였다. ATRP는 activation-addition-deactivation cycle을 반복하여 사슬 성장 중합을 진행하므로 정지반응이 일어나지 않고 단분산의 블락 공중합체를 합성할 수 있었다.

다양하게 합성된 공중합체의 구조와 분자량은 $CDCl_3$ 와 FC-113 (1:4) 용액을 사용하여 측정한 ^{1}H-NMR signal 비로 결정하였다.

이러한 공중합체는 시간에 따른 kinetic plot은 물론, Mn, monomer conversion이 직선관계이므로 성장센터의 농도가 반응 전체 과정에서 줄거나 늘지 않고 일정함을 알 수 있었다. 또한 아주 높은 전환율을 나타내고 분자구조와 크기 제어가 용이하며 단 분산이므로 ATRP가 living 중합으로 진행되었음을 확인할 수 있었다.

그리고 같은 수율에서 개시제에 대한 monomer의 비가 증가할수록 반응시간이 더 많이 걸린다는 것을 알 수 있었다.

합성한 블락 공중합체의 분자량 특성을 분석하기 위하여 GPC를 측정하였으며 분석 결과 극성 용매에서는 비교적 좁은 분포도를 나타내었지만 금속촉매와 상호작용을 하여 할로겐 리간드나 bipyridine 리간드의 착체 형성을 방해하므로 중합

반응이 느리게 진행되어 수율이 아주 낮게 나타났다. 비극성 용매로 80℃에서 반응시킨 결과는 비교적 넓은 분포도를 나타내었으며 온도를 높여 130℃에서의 ATRP가 더 좁은 분포도를 가져올 수 있음을 알 수 있었다. 또한 $CuCl_2$를 첨가한 경우 자유 라디칼의 농도가 적어져 많은 시간이 걸리는 반면 아주 낮은 분산도(PDI=1.14)를 나타냄을 알 수 있었다.

합성한 공중합체의 PEO 블락과 PFOMA 블락의 상대적인 크기에 따라 용해도 특성의 차이를 나타내었다. 이 공중합체들은 amphiphilic surfactant로 하나의 용매로는 좋은 용해성을 나타내기 어려웠다. 그러므로 PEO 블락에 good solvent인 chloroform과 PFOMA 블락에 good solvent인 FC-113을 적당량 혼합한 공용매를 사용하였다. 다양하게 합성한 블락 공중합체의 용해도 성질을 분석한 결과 PEO 블락이 클수록 chloroform에 더 좋은 용해성을 나타내었으며, PFOMA 블락이 클수록 FC-113에 더 좋은 용해성을 나타내었다. 각 용매의 비에 따라 독특한 용해도 성질을 나타내었으며, 모든 공중합체들이 좋은 용해성을 나타내는 조건은 chloroform : FC-113 = 1:4의 부피비로 나타났다.

서로 다른 용해도 특성을 가지는 부분으로 구성된 블락 고분자는 PEO에 good solvent인 chloroform에서 PEO가 shell을 이루고, PFOMA가 core를 이루는 막대형의 마이셀을 형성하였으며, PFOMA 블락이 클수록 큰 형태의 micelle을 형성하였다. 반대로 PFOMA 블락에 good solvent인 FC-113이 rich한 상태에서의 마이셀은 PFOMA가 shell을 이루고 PEO가 core를 이루는 형태의 마이셀을 나타내었으나 블락의 크기에 따라 충분한 입체적 안정성을 제공하지 못하였고 PFOMA 블락이 아주 클 경우에만 측정하는 것이 가능하였다.

합성된 공중합체는 계면활성제로 작용하여 이산화탄소와 물로 구성된 에멀젼을 형성하였으며, PFOMA 블락이 클 경우에는 계면활성제가 이산화탄소를 선호하여 W/C 에멀젼을 형성하고, PEO 블락이 클 경우에는 계면활성제가 물을 선호하여 C/W 에멀젼을 형성하였다. 그리고 두 블락의 비가 유사할 경우 두 상 모두를 선호하는 balance state로 계면장력은 최소를 나타내었다. 이 때 에멀젼 입자의 크기는 1-2㎛로 나타났으며, 안정도는 W/C 에멀젼에서는 PFOMA 블락이 클수록 안정하며 염도가 증가할수록 안정하였고, C/W 에멀젼에서는 PEO 블락이 클수록

안정하지만 염도가 증가하면 불안정함을 알 수 있었다.

HCB를 조절하여 다양하게 합성한 계면활성제에서 PEO가 20 w% 이하에서는 W/C 에멀젼을 형성하였으며, 22 w%에서는 계면장력이 최소인 blance state를 나타내었다. 여기에 다시 PEO 블락이 증가하여 79 w%가되면 C/W 에멀젼을 형성하며 계면장력이 다시 증가하는 현상을 나타내었다.

참고문헌

1. McHugh, M. A. ; Krukonis, V. J. *Supercritical Fluid Extraction; Principles and Practice, 2nd ed.; Butterworth-Heineman: Sroneham,* **1993.**
2. Li, G; Yates, M. Z.; Johnston, K. P.; Lim K. T.; Webber, S.; E. *Macromolecules* **2000,** 33, 1606-1612.
3. Psathas, P. A.; da Rocha, S. R. P.; Lee, C. T.; Johnston, K. P.; Lim K. T.; Webber, S.; E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000,** 39, 2655-2664.
4. Makebe, A.; Araki, S.; Kimura, M ; Aida, Y. *JPN. J. Appl phys.,* **1994**, 33, 122.
5. Backhouse, A. J. *J. coatings Tech.,* **1982,** 54, (693), 83.
6. Shahar, M.; Meshulam, H.; margel, S. *J. polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **1986,** 24, 203.
7. 1) Johnston et al.; Science (1996), 2) Clark et al.; J. Am. Chem. Soc (1997), 3) Ji et al.; JACS (1999), 4) Holmes et al.; Science (2000), 5) Nature(2001), 6) Desimone et al.; Science (1994)
8. Smigol, V.; Svec, F.; Hosoya. K.; Wang, Q.; Frechest, J. M. *J. Makromol. Chem.,* **1992,** 195, 151.
9. Liang, Y. C.; Svec, F.; Frechest, J. M. J. J. Polym. Sci.; Part A, *Polym. Chem.* **1995**, 33, 2639.
10. Kendall, J. L.; Canelas, D. A.; Yong, J. L.; Desimone, J. M. *chem. Rev.* **1999,** 32, 4802.
11. Psathas, P.; P. da Rocha, S. R.; Lee, C. T.; Jr. J.; Johnston, K. P. *Ind. Eng. Chem. Res.*. **2000,** 39, 2655.
12. Lim, K. T.; Webber, S. E.; Johnston, K. P. **1999,** 32, 2811.
13. Robinson, K.L.; Khan, M. A.; Wang,X. S.; Armes,S. P. *Macromolecules* **2001,** 34, 3155.
14. Wang, X. S.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2000,** 33, 6640.
15. Beers, K. L.; Boo, S.; gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999,** 32, 5772.

16. Ueda, J.; matsuyama, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1998,** 31, 557.

17. Chen, X. P.; Padias, A. B.; Hall, H. K.; Jr. *Macromolecules* **2001,** 34, 3514.

18. Betts, D. E.; Johnson, T.; LeRoux, D.; Desimone, J. M. *Am. chem. soc.* **1998.**

19. Ziegler, M. J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2001,** 34, 415.

20. Shinoda, H.; Miller, P. J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2001,** 34, 3186.

21. Granel, C.; jerome, D. R.; Teyssie, P. *Macromolecules* **1996,** 29, 8576.

22. Ando, T.; Kato, M.; Kamigaito, M; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1996,** 29, 1070.

23. Moineau, C.; Minet, M.; Teyssie, P; Jerome, R. *Macromolecules* **1999,** 32, 8277.

24. Queffelec, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2000,** 33, 8629.

25. huan, K.; Bes, L.; Haddleton, D. M.; Khoshdel, E.

26. Tong, J. D.; Moineau, G.; Leclere, P.; Bredas, J. L.; Lazzaroni, R.; Jerome, R. *Macromolecules* **2000,** 33, 470.

27. Matyjaszewski, K.; Gaynor, S. G. *Macromolecules* **1997,** 30, 7042.

28. Haddleton, D. M.; KuKulj, D.; Duncalf, D. J.; Heming, D. A.; Shooter, A. J.

29. Wang, W. S.; Jackson, K. A.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2000,** 33, 255.

30. Heise, A.; Diamanti, S.; Hedrick, J. L.; Frank, C. W.; Miller, R. D. *Macromolecules* **2001,** 34, 3798.

31. Zhang, X.; Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2000,** 33, 2340.

32. Matyjaszewski, K.; Paik, H. J.; Shipp, D. .; Isobe, Y.; Okanoto, Y. *Macromolecules* **2001,** 34, 3127.

33. Patten, T. E.; Matyjaszewki, K. *Adv. Mater.* **1998,** 12, 901.

34. Moineau, G.; Dubois, Ph.; Jerome, R.; Senninger, T.; Teyssie, P. *Macromolecules* **1998,** 31, 545.

35. M. Kalhweit, j. col. Inter. *Sci.* **1982,** 90, 197.

36. K. L. Harrison, K. P. Johnston, and Isaac C. Sanchez, langmuir, **1996,** 12, 2637.

37. Matyjaszewski, K.; Gaynor, S. G. *Macromolecules* **1997,** 30, 7034.

38. Jankova, K.; kops, J.; chen, X.; Gao, B.; Batsberg, W. *polym. Bull.* **1998,**

41, 639.

39. Yu, Q.; Zeng, F.; Zhu, S. *Am. chem. soc. :* **2000**.

40. Jankova, K.; Truelsen, J. H.; Chem, X.; Kops, J.; Batsberg, W. *polim. Bull.* **1999,** 42, 153.

43. Allen, C.; Yu, Yisong.; Maysinger, D.; *Eisenberg, A. Bioconjugatechem.* **1998,** 9, 564.

44. Kong, X.; Kawai, T.; Abe, J.; Iyoda, T. J. *Am. chem. soc.* **2000.**

45. Krupers, M.; Moller, M. *Macromol. com.* **1997,** 198, 2163.

46. Matyjaszewski, K.; Kajiwara, A. *Macromolecules* **1998,** 31, 548.

47. Davis, K. A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2001,** 34, 2101.

48. Percec, V.; Barboiu. B. *Macromolecules* **1996,** 29, 3665.

49. Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1997,** 30, 7692.

50. Beets, K. L.; Boo, S.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999,** 32, 5772.

51. Patten, T. E.; Xia, J.; Abernathy, T.; Matyjaszewski, K. *Science,* **1996,** 272, 866.

52. Zushun, Xu.; Changfeng, Yi.; Shiynan, C.; Linxian, F. *polim. Bull.* **2000,** 44, 215.

53. Quintana, J. R.; villacampa, M.; Katime, I. A. *Macromolecules* **1993,** 26, 601.

54. Waton, G.; Michels, B.; Zana, K. *Macromolecules* **2001,** 34, 907.

55. Wilhelm, M.; Zhao, C. L.; Wang, Y.; Xu, R.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1991,** 24, 1033.

56. Harad, A.; Kataoka, K. *Macromolecules* **1998,** 31, 288.

57. La, S. B.; Okano, T.; Kataoka, K. J. *pharmacentical Sci.* **1996,** 85, 85.

감사의 글

먼저 이 논문이 나오기까지 도움을 주신 많은 분들께 감사하다는 말씀을 전하고 싶습니다. 특히 본 논문이 완성되기까지 세심한 배려와 아낌없는 지도로 이끌어 주신 임권택 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 날카로운 지적과 조언으로 논문을 충실하게 만들어 주신 허훈 교수님, 학부 때부터 지도해주시고 격려해 주신 정연태 교수님께 감사드리며, 명쾌한 조언과 많은 가르침을 주신 오제웅 교수님, 김종태 교수님, 김지홍 교수님께 감사 드립니다.

동고동락을 같이하며 많은 도움을 주었던 용주, 하수, 정영, 경아, 미령, 은화, 영일에게 고마움을 전합니다. 이 들 외에도 옆에서 열심히 응원하며 격려해준 혜숙이 언니와, 우리 연구실의 수현, 인혜, 은주, 재영. 이들이 있었기에 작은 저의 논문이 완성될 수 있었습니다.

마지막으로 저에 대해 늘 걱정해주시고 항상 제 편이 되어주시는 어머님, 아버님과 언제나 사랑과 믿음으로 지켜봐 주시는 부모님께 감사드립니다. 그리고 무엇보다도 오늘이 있기까지 한마디 불평 없이 적극적으로 응원하며 지켜봐 준 남편 창헌씨에게 이 논문을 바칩니다.