

工學碩士學位論文

기 이동 중합법을 이용한 양쪽성 블록
공중합체의 합성과 특성에 관한 연구

指導教授 林 權 澤

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함



釜慶大學校 大學院

寫眞情報工學科

黃 河 秀

黃河秀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 鄭 淵 泰 (印)

委 員 理學博士 許 焄 (印)

委 員 理學博士 林 權 澤 (印)



목차

1. 서론	
1.1 초임계 이산화탄소 (Supercritical Carbon Dioxide)	1
1.2 기이동 중합(Group Transfer Polymerization)	8
1.3 연구 목표	11
2. 실험 방법	
2.1 시약 및 기기	14
2.2 중합 반응	15
2.2.1 PDMS-b-PHEMA 합성	16
2.2.2 FOMA의 단일 중합체 합성	17
2.2.3 PMMA-b-PFOMA 합성	17
2.2.4 PMAA-b-PFOMA 합성	18
2.3 기기 분석	20
3. 결과 및 고찰	
3.1 Macroinitiator의 제조	20
3.2 중합	
3.2.1 PDMS-b-PHEMA의 합성	20
3.2.2 PFOMA의 합성	31
3.2.3 PMMA-b-PFOMA의 합성	34
3.2.4 PMAA-b-PFOMA의 합성	38
4.결론	46
참고문헌	47

Synthesis and Characterization of Amphiphilic Block Copolymers by Group Transfer Polymerization

Ha-Soo Hwang

Department of Photographic Science & Information Technology

Graduate School

Pukyong National University

Abstract

Living polymerization techniques such as anionic and group transfer polymerization(GTP) allow the preparation block of copolymers with narrow molecular weight distribution by sequential addition of different monomers. Block copolymers containing CO₂-Philic group(polydimethyl siloxane)(PDMS), 1,1-perfluorooctyl methacrylate(FOMA(1H,1H)), 1,1,2,2-perfluorooctyl methacrylate(FOMA(1H,1H,2H,2H)) and hydrophilic group(2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), methacrylic acid(MAA)) sequences were synthesized by GTP.

PDMS-b-P(TMS-HEMA) was synthesized from 2-trimethylsilyloxyethyl methacrylate(TMS-HEMA) using silyl ketene acetal terminated PDMS as macroinitiator.

Polytetrahydropyranyl methacrylate(PTHMPA)-b-PFOMA(1H,1H or 1H,1H,2H,2H) was also synthesized by GTP with controlled molecular weight. The GTP was initiated by methyltrimethyl dimethyl Ketene acetal(MTSDA) with tetrabutylammonium bibenzoate(TBABB) catalyzed system.

Trimethylsilyl groups in the P(TMS-HEMA) block and tetrahydropyranyl(THP) groups in the PTHMPA could be selectively deprotected without interfering PDMS and PFOMA block to produce hydroxyl and carboxyl group, respectively. The PDMS-b-PHEMA and PFOMA-b-PMAA copolymers showed characteristic behavior as amphiphilic surfactant.

1. 서론

1.1 초임계 이산화탄소 (Supercritical Carbon Dioxide)

전 세계적으로 매년 1,500만 톤 이상의 유기 또는 할로젠 용매가 공정 조제, 세정제, 그리고 분산제로서 사용되고 있다. 따라서 용제를 많이 사용하는 산업에서는 환경 보호적 측면에서 유해한 용제의 대체 물질을 찾고 있다. 최근에 무독성이고, 불연성물질이며, 값싸고, 또한 환경 친화적인 물질인 이산화탄소가 화학공정에서 차세대 대체용매로서 활발하게 연구되고 있다.

고밀도의 이산화탄소는 비극성이며 매우 약한 반데르 발스 인력을 가지므로¹ 플루오르탄소 화합물과 마찬가지로 제 3유형의 유체상으로 간주될 수 있다. 이것은 높은 압축성으로 인하여 압력 변화에 따라 용해도 계수 (δ)를 변화시키기 용이하고, 낮은 유전상수와 낮은 점도 (0.01 - 1 cP)를 가지는 등의 장점이 있기 때문에 커피에서 decaffeine 하는 것과 같은 추출분야에서 상업적으로 응용되고 있다. 그러나, 이산화탄소는 저분자의 비극성 물질에는 용해력을 가지지만 물을 포함하여 salts, amide, dyes 그리고 대부분의 극성물질과 고분자 물질에 대하여 극히 낮은 용해성을 가지기 때문에 그 응용분야에 있어서 한계성을 가진다. 특히 고분자의 경우에는 단지 일부의 플루오르계와 디메틸 실록산계 고분자만이 이산화탄소에 대한 용해성을 가질 뿐이다. 즉 대부분의 극성 저분자 물질과 고분자물질이 이산화탄소에 녹지 않기 때문에 이산화탄소 용매를 보다 넓은 분야에 응용하기 위해서는 계면활성제를 이용하여 해당 물질을 에멀전이나 라텍스 형태로서 이산화탄소 내에 분산시키는 연

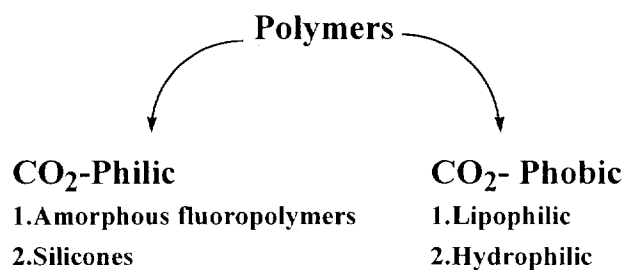


Figure 1. Categorization of polymer solubility in CO₂

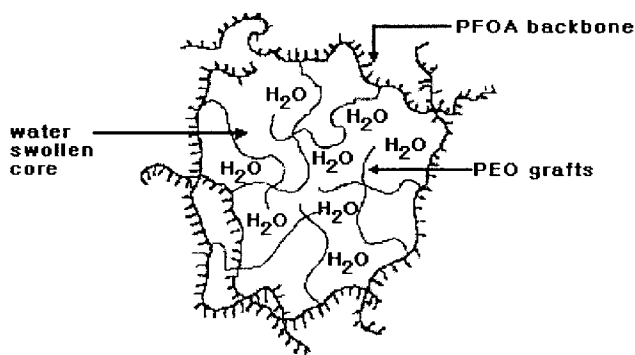


Figure 2. Proposed structure of a PFOA-g-PEO graft copolymer micelle with a water swollen core in CO₂

구가 필요하다.

처음에 oil/water 계에 이용되는 일반적인 계면활성제가 이산화탄소계에 대하여 적용될 수 있는지 연구되었으나, 계면활성제 자체가 이산화탄소에 대하여 극히 낮은 친화력을 보여 결과가 만족스럽지 못했다. 따라서 이산화탄소에 용해성을 가지는 플루오르계 화합물을 함유하는 새로운 계면활성제가 설계되었고, 궁극적으로 친이산화탄소성(CO_2 -philic) 부분을 포함하는 계면활성제의 개발에 의하여 친유성이나 친수성 물질을 에멀전이나 라텍스 형태로서 이산화탄소내에 분산시킬 수 있게 되었다. 물과 이산화탄소로서 구성된 에멀전은 향후에 환경과 청정 기술적인 측면에서 큰 중요성을 가지고 광범위한 분야에 활용될 수 있다. 즉, 비용매 코팅, 생체분자의 반응 및 분리, 불균일계 중합, 고표면적 재료 및 극미립자의 제조 그리고 금속, 섬유, 반도체 및 오염 토양의 세정 등의 특수 분야에 사용될 수 있다.

이산화탄소용 계면활성제는 Figure 1에 나타난 것과 같이 CO_2 -philic 작용기와 CO_2 -phobic (또는 친수성) 작용기를 한 분자 내에 포함하게 된다. 친 이산화탄소성 (CO_2 -philic) 부분은, 약한 반데르 발스 인력을 가지는 이산화탄소 용매에 잘 녹아야 하기 때문에 플루오르아크릴레이트, 플루오르에테르, 실록산유도체와 같이 낮은 응집에너지 밀도와 표면장력을 가지는 분자가 적합하다.²⁻¹¹ 또한, 플루오르 알킬이나 플루오르 에테르 측쇄 (tail)를 가진 고분자도, 이것이 이산화탄소와 같이 낮은 분산력 (dispersion force)과 극성 (polarizability)을 가지는 이유 때문에^{3,4}, 이산화탄소에 매우 잘 녹는다는 사실이 알려져 계면활성제로 사용될 수 있다. 비극성이나 약간의 극성을 가지는 고분자에 대하여 표면장력은 반데르 발스 인력의 측정치이며 응집 에너지 밀도 (cohesive energy

density)와 관계한다. 즉, 플루오르아크릴레이트 고분자와 플루오르에테르 고분자는 표면장력이 10 - 15 mN/m로서 이산화탄소에 대한 용해성이 아주 크고, 디메틸실록산계 고분자는 표면장력이 20 mN/m으로서 적당히 녹으며, 그리고 탄화수소계의 고분자는 비교적 높은 표면장력을 가져 이산화탄소에 녹지 않는다.

이산화탄소에 사용될 수 있는 계면활성제의 형태는 CO_2 -philic (CO_2 -soluble)한 단일중합체, CO_2 -philic 성분과 CO_2 -phobic (CO_2 -insoluble)성분을 포함하는 랜덤/블록/그래프트 공중합체와 CO_2 -philic한 반응성 거대 단량체 등이 알려져 있다. 최근에 Johnston 등은 perfluoropolyether 카르복실산의 암모늄염을 계면활성제로 사용하여 물을 이산화탄소로 추출한 연구를 보고하였다.¹² 또한 이것은 bovine serum albumin을 이산화탄소로 용해시키는데도 효과적인 것으로 나타났다. 그리고 DeSimone 그룹에 의하여 PFOA-g-PEO 계면활성제를 사용하여 W/C reverse micelle을 형성하는 연구가 보고되었다.¹³ Small angle X-ray scattering(SAXS)와 small angle neutron scattering(SANS)를 사용하여 reverse micelle의 형성을 확인하였으며, Figure 2에서 보듯이 PFOA 주쇄는 micelle의 껍질을 이루고 PEO 가지가 친수성의 core를 형성함으로써 물분자를 어느 정도 이산화탄소 내로 용해시킬 수 있다.

친이산화탄소용 계면활성제는 이산화탄소 내에서, 일반 계면활성제가 oil-water 계에서 작용하는 것과 유사한 메카니즘에 의하여 계를 안정화시킨다. 이것은 주로 계면활성제에 의한 입체안정화 효과와 Marangoni-Gibbs 메카니즘으로 설명될 수 있으며, 계면활성제의 성분과 온도, pH, 염도 등과 같은 계의 변수들이 안정화에 관계되어진다. 이산화탄소계에서 아울러 고려해야 할 변수는 이산화탄소의 밀도로

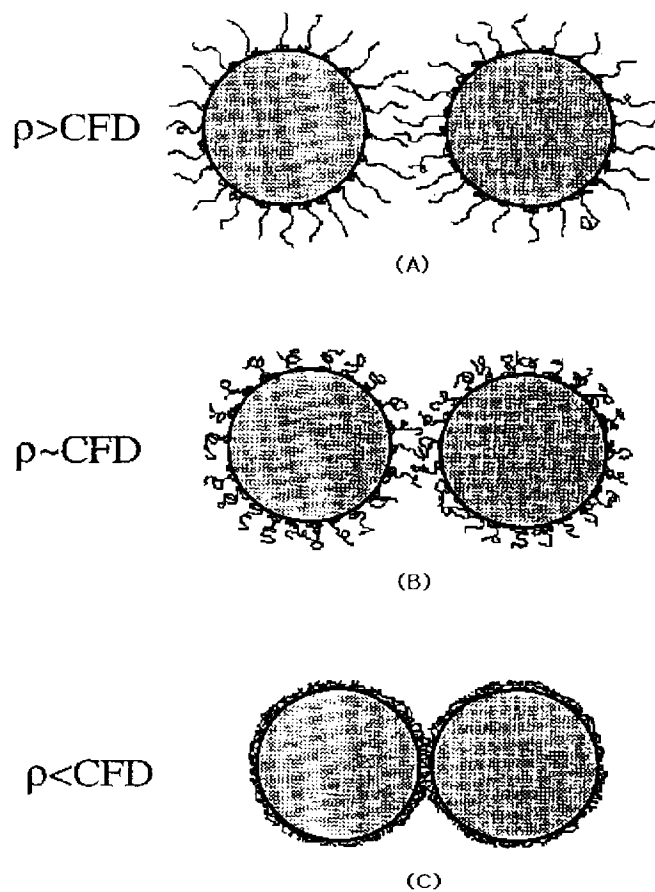


Figure 3. Schematic representation of Steric stabilization mechanisms

서 계의 압력에 의존하는 변수이다. 즉, 초임계 이산화탄소는 밀도에 따라 계면활성제의 성분을 녹이는 용해력이 변하게 되므로 임계응집밀도 (critical flocculation density, CFD)라는 독특한 성질을 가지게 된다. 이산화탄소의 밀도 변화에 따른 계면활성제의 안정화 효과의 변화를 살펴보면, 밀도가 CFD보다 높을 경우에는 이산화탄소의 용해도가 높기 때문에 Figure 3(A)의 모양과 같이 CO₂-philic한 부분이 이산화탄소상 내로 용해되어 팽창하여 입자간의 응집에 대한 입체적인 장벽을 만든다. 반면에 밀도가 CFD보다 낮아 용해도가 감소하면 CO₂-philic이 수축하게 된다 (Figure 3의 (B)와(C) 모양). 즉, 이산화탄소의 높은 밀도 (압력)에서는 친이산화탄소성기의 용해도가 증가하여 입자간의 입체적 안정도가 생기고, 이산화탄소의 밀도가 낮아지면 용해도도 함께 감소하여 충분한 입체적인 장벽을 제공하지 못하기 때문에 입자간에 상호 응집하여 상분리가 일어나게 된다.

물과 이산화탄소로 구성된 계에서 계면활성제에 의한 안정화와 모폴로지는 oil-water 계와 유사하게 배합변수 (formulation variable)와 계면활성제 농도의 함수인 "fish" 모양의 plot으로 설명할 수 있다 (Figure 4).^{14,15} 여기서 일반적인 변수들 외에도 이산화탄소의 용해력과 관련하여 압력의 변수가 더해지고, oil-water 계에서의 계면활성제의 HLB (hydrophilic-lipophilic balance)와 같은 개념인 HCB (hydrophilic-CO₂-philic balance)가 고려되어야 한다.

에멀전의 모폴로지와 안정도에는 pH, 압력, 온도 등의 배합변수 외에도 HCB가 중요한 변수로서 작용하여, 낮은 HCB 값에서는 계면활성제가 CO₂ 상을 선호하여 낮은 전도도를 가지는 W/C 에멀전이 형성되며, 높은 HCB 값에서는 계면활성제가 물상을 선호하여 높은 전도도의 C/W

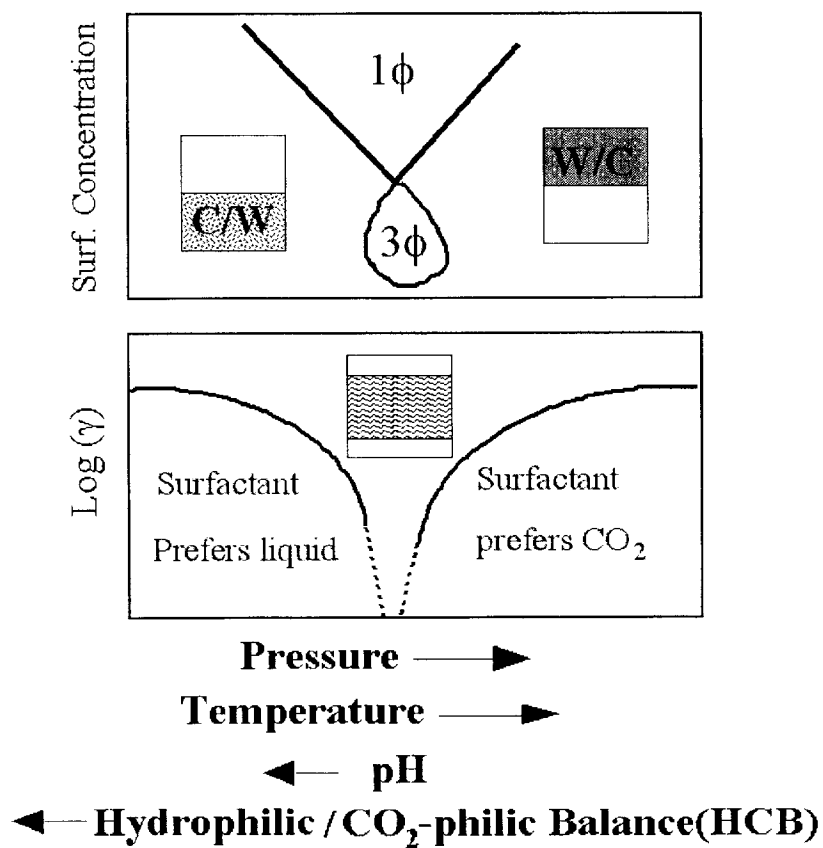


Figure 4. Variable formulation of Water/ CO_2 /surfactant

에멀전이 형성된다. “fish”의 머리 부분은 과잉의 물상과 이산화탄소상과 함께 중간의 에멀전상을 포함하는 삼 성분계를 나타낸다. “fish”의 가운데 수직선은 balanced state로 계면활성제가 양쪽 상을 모두 선호하는 상태를 나타낸다. 이점에서는 계면장력 (γ)이 낮아지고 에멀전의 안정정도 떨어지게 된다.

물과 이산화탄소 사이에서의 분배상수를 조절하기 위하여 어떻게 계면활성제의 친수성과 친이산화탄소성 부분의 바란스를 맞추어야 하는지는 거의 알려져 있지 않기 때문에 이를 이해하기 위하여 계면활성제의 구조와 분자량이 흡착과 계면장력에 어떻게 영향을 미치는가를 조사하는 것은 중요하다. 따라서 CO₂-philic 부분과 CO₂ phobic 또는 hydrophilic 한 부분을 자유자재로 조절할 수 있는 합성 방법을 연구하는 것은 매우 필요한 기초적인 분야이다.

1.2 기 이동 중합(Group Transfer Polymerization)

고분자의 합성에 있어 탄소 이중결합에서 일어나는 연쇄 중합에서 개시 반응과 성장 반응만 있고 연쇄 이동이나 정지 반응이 없는 경우, 단량체가 모두 중합된 후에도 활성말단이 살아있어 다시 단량체를 넣으면 계속해서 중합이 가능하다. 이와 같은 중합을 리빙 중합(living polymerization)이라 한다. 1956년 Szwarc에 의해서 음이온 리빙 중합이¹⁷ 처음 발표된 이래, 양이온 리빙 중합, 배위 리빙 중합, 기 이동 중합 등이 연구되었다. 이처럼 리빙 중합에 대한 연구를 활발하게 수행하게 되는 이유는 단분산 고분자의 합성이 가능하고 설계대로의 분자량을 갖는 고분자의 합성과 동시에 특히, 단량체의 순차적 주입으로 한 분자 내에

서로 성질이 다른 부분을 포함하는 diblock, triblock 등의 다양한 공중합체를 생성시킬 수 있기 때문이다. 이러한 리빙 중합 중에서 Group transfer polymerization(GTP)¹⁶ 즉 기 이동 중합법은 빠른 중합 속도 및 좋은 리빙성, 그리고 상온에서 반응이 가능한 장점을 가지고 있어 최근 많은 관심을 불러일으키고 있다.

기 이동 중합이라는 용어는 전형적인 반응의 진행과정에서 따온 말인데 개시제의 트리 알킬 실릴 반응기가 새로 첨가되는 모노머로 전이되어 가기 때문에 그렇게 명명되었다.

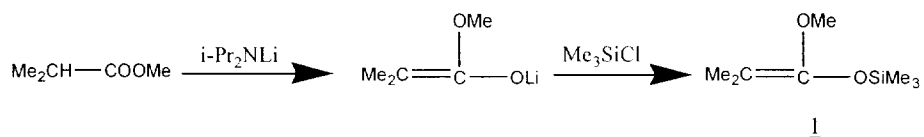
GTP는 일반적으로 상온에서 빠른 속도로 정량적으로 진행되며 중합도는 리빙 음이온 중합과 마찬가지로 모노머와 개시제의 비를 조절하여 분자량 설계가 가능하며 단분산의 중합체를 얻을 수 있다.

GTP에 사용되는 개시제는 에스테르 에놀레이트로부터 합성된 실일케텐아세탈(1)이 사용된다.(Scheme 1)

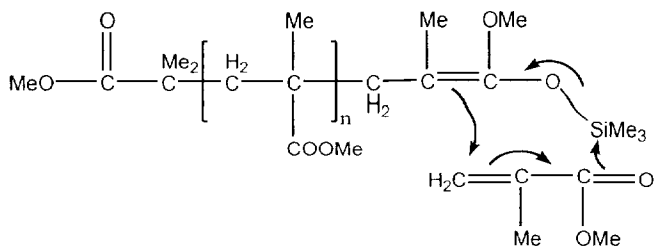
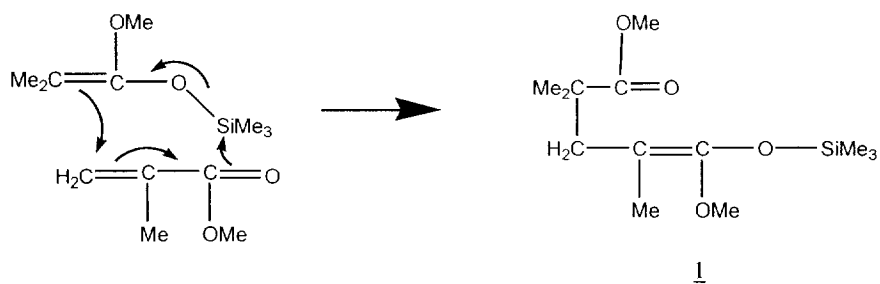
Scheme 2에서 메틸 트리메틸 실릴 디메틸 케텐 아세탈이 단량체에 첨가하여 1이 생성되는 개시 반응을 하며 결과적으로 전체 반응은 실일 케텐 아세탈 센터가 개시제로부터 단량체로 옮겨가는 것이다. 성장반응 역시 비슷한 방법을 통하여 케텐 아세탈 이중결합이 성장센터의 역할을 하면서 진행하는 것이다.

GTP에 사용되는 촉매의 종류는 크게 친핵성 촉매와 친전자성 촉매 두 가지로 구분할 수 있으며 바이플로라이드(HF_2^-)와 불소 이온이 가장 효과가 좋은 친핵성 촉매이며 이외에 아세테이트, p-니트로 페놀레이트도 유용하다. 이러한 친핵성 촉매는 낮은 농도로 사용되며(개시제에 대하여 0.1%보다 낮게 사용됨) 트리 메틸 실릴기의 이 탈을 도와주는 작용을 한다. 친전자성 촉매는 염화 아연, 브로모 아연, 요오드 아연과 다이 알

Scheme 1



Scheme 2



킬 알루미늄 클로라이드가 사용된다. 이러한 친전자성 촉매의 경우에는 단량체의 카르보닐 산소에 배위하여 이중결합의 친전자성을 증가시킴으로써 친핵체의 공격에 잘 반응하도록 하는 작용을 하는 것으로 보고 있다. 친전자성 촉매의 경우는 친핵성 촉매의 양보다 훨씬 높은 농도의 양이 사용되며 알루미늄 및 아연촉매의 경우 단량체에 대하여 10 내지 20 몰 %가 필요하다.

GTP에 사용되는 용매의 범위는 음이온 중합의 경우보다 넓으며 THF, 에테르, toluene과 같은 방향족 용매가 가장 흔히 사용된다. 친핵성 촉매의 경우 N,N- 디 메틸 포르름 아마이드도 사용되며 친전자성 촉매의 경우 아세트 니트릴과 염화 탄화 수소가 사용될 수 있다.

단량체에 알콜 또는 acid 기를 포함하는 경우 활성 수소에 의한 정지반응으로 GTP가 불가능하다. 이것을 보완하기 위해 보호기를 단량체에 도입하여 반응을 진행시킨 후 가수분해하여 원래의 작용기인 알콜 또는 acid를 가진 고분자를 만드는 방법을 사용한다. 이러한 방법을 이용하여 카르복실기, 하이드록시기 또는 아미노기를 포함하는 고분자를 제조 할 수 있다.

1.3 연구 목표

이산화탄소에 대한 용해도를 가지는 고분자는 크게 siloxane계열과 fluorine계열 두 가지로 분류할 수 있다. 최근 PDMS 거대 개시제를 사용하여 methylmethacrylate, methacrylic acid 이산화탄소에 좋은 용해도를 가지는 블록 공중합체²³의 제조 및 그 응용에 대한 연구결과가 보고 되었으며 이를 응용하여 GTP로써 PDMS를 거대 개시제로 사용하여

비이온성 친수성기인 2-hydroxyethylmethacrylate를 블록으로 도입하여 새로운 형태의 블록 공중합체를 생성이 가능하다.

그리고 또 다른 CO₂-Philic group 인 fluorinated methacrylate에 대해 PMMA와 PFOMA의 블록 공중합체를 음이온 중합으로 생성이 가능함이 보고되었으며 유기 용매 내에서의 micelle 거동에 대해 보고되었다.²⁴ 또한 GTP를 이용한 PMMA와 PFOMA의 블록 공중합체의 생성이 가능함이 보고되었으며 독특한 모폴로지를 나타냄이 확인되었다.²⁵

GTP를 이용하여 polymethacrylic acid의 제조를 위해 사용되는 단량체로 tert-butylmethacrylate, trimethylsilylmethacrylate 2-tetrahydropyranylmethacrylate, benzylmethacrylate 등이 있으며 모두 GTP조건에서 리빙성을 가진다.

하지만 trimethylsilylmethacrylate의 경우 반응속도가 너무 느려 큰 분자량의 고분자를 생성시키는데 문제점이 있는 것으로 알려져 있다.¹⁸ 또한 trimethylsilyl 그룹이 쉽게 가수분해 되어 리빙성에도 문제가 있어 블록 공중합체를 생성시키는 것이 어려우며¹⁹ tert-butylmethacrylate의 경우 생성된 고분자를 가수분해할 때 높은 온도에서 강한 산을 써야하기 때문에 다른 블록에 영향을 줄 수 있다. 그리고 benzylmethacrylate의 경우는 Pd/C 촉매를 이용하여 가수분해할 수 있으나 중합체의 보호기의 강한 결합력으로 인해 100% 가수분해되지 않는 단점을 가지고 있다.

이에 반하여 THPMA^{20,21,22}의 경우 빠른 중합 속도와 리빙성 그리고 쉬운 가수분해 조건을 가지고 있다. PTHPMA는 140°C의 진공에서 열에 의한 가수분해가 가능하며, 산에 의한 가수분해도 가능하다. PTHPMA

블록에 PFOMA를 도입하여 이를 가수분해하여 음이온성 친수기가 도입된 새로운 형태의 블록 공중합체 형성이 가능하다.

본 연구의 목적은 이산화탄소 내에서 높은 성능을 가지는 새로운 구조의 계면활성제를 설계하고 합성하기 위해 기 이동 중합 반응의 조건을 변화하여 PDMS와 P(TMS-HEMA), perfluorooctyl methacrylate의 단일 중합체의 중합 특성 및 MMA와의 블록 공중합, THPMA와의 블록 공중합 특성 및 생성된 고분자의 특성을 파악하는데 있다.

2. 실험 방법

2.1 시약 및 기기

Tetrahydrofuran(THF)은 calcium hydride를 이용하여 1차 증류한 다음, benzophenone, sodium을 이용하여 사용하기 직전에 정제하였다. 2-(Trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate (TMS-HEMA) (Aldrich)는 calcium hydride를 사용하여 1차 증류한 다음 triethyl aluminium을 사용하여 정제하였다. Poly (dimethyl siloxane) monomethacrylate (Mn = 10K from Aldrich)는 사용하기 전에 고 진공으로 2일 동안 건조한 다음 사용하였다. Ethyl dimethyl silane (United)와 tris (triphenyl phosphine) rhodium(I)chloride (Wilkinson catalyst)(Aldrich)는 구입한 상태로 처리 없이 사용하였다. Methyl methacrylate(MMA)(Junsei)는 calcium hydride를 사용하여 증류하여 사용하였다.

Methacrylic acid(MAA)(Junsei), 3,4 dihydro-2H-pyran(Aldrich), phenothiazine(Aldrich), sodium hydrogen carbonate, anhydrous sodium sulfate는 전처리 없이 그대로 사용하였다.

Tetrahydropyranyl methacrylate(THPMA)는 MAA와 3,4-dihydro-2H-pyran의 에스테르화 반응²⁶을 통해서 제조하여 사용직전에 basic 알루미나 컬럼을 통과시킨 후 calcium hydride를 사용하여 감압 증류하여 사용하였다.

FOMA(1H,1H), FOMA(1H,1H,2H,2H)는 3M사에서 직접 구입하여 알루미나 컬럼을 통과시킨 후 calcium hydride를 사용하여 감압 증류하여 사용하였다. GTP 촉매로 사용되는 TBABB는 문헌에 발표된 방법으로 합

성하여 사용하였다²⁷. GTP macroinitiator인 silyl ketene acetal functional PDMS는 poly (dimethyl siloxane) monomethacrylate를 약간 과량의 ethyl dimethyl silane을 사용하여 Wilkinson catalyst 존재 하에서 55°C에서 2시간 동안 반응하여 합성하였다. 미 반응의 ethyl dimethyl silane은 진공으로 제거하였다. GTP 개시제인 methyl trimethyl silyl dimethyl ketene acetal(MTSDA)은 calcium hydride를 이용하여 감압 증류하여 사용하였다.

2.2 중합 반응

GTP 중합은 140°C 이상의 고온에서 하루 이상 건조된 초자 반응기를 사용하여 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 상온에서 반응을 진행하였다. GTP를 사용한 전형적인 중합 방법을 다음과 같이 나타낸다.

2.2.1 PDMS-*b*-HEMA 합성

먼저 7 g (7.0×10^{-4} mol)의 잘 건조된 10K macroinitiator를 반응기에 넣는다. 여기에 20 mL의 THF와 14 mg의 TBABB (거대 개시제의 silyl ketene acetal 작용기에 대하여 2 mol %)를 주사기 바늘을 사용하여 공기접촉 없이 주입한다. 5분 동안 교반을 한 다음 5 g (2.5×10^{-2} mol)의 TMS-HEMA를 주사기를 사용하여 천천히 주입한다. 그리고 중합반응을 아르곤 분위기에서 2시간 동안 진행시킨다. 중합 반응은 methanol (2mL)의 첨가에 의해 정지된다. Methanol 첨가 후 30 분 동안 계속하여 교반을 한 다음 THF와 methanol을 증발시켜 제거한

다. 얻어진 중합체를 50 mL의 THF에 녹인 다음, 물을 몇 방울 넣어 용액이 탁해지는 지점에서 24시간 동안 환류하여 poly(TMS-HEMA) 블록의 ester 작용기를 선택적으로 가수분해한다. 가수분해된 중합체를 증발 분리하여 진공으로 건조한다. 미반응의 PDMS macroinitiator를 hexane으로 추출 제거한 후에 6.4 g의 PDMS-b-PHEMA을 얻었다. ^1H NMR로서 분석한 결과 poly(TMS-HEMA) 블록의 Si-CH₃ peak (0.07 ppm)이 사라짐을 관찰하여 거의 정량적으로 가수분해됨을 확인하였다. 그리고 또한 ^1H NMR로서 PHEMA block의 분자량이 9.9 K임이 계산되었다.

다른 조성의 블록 공중합체는 거대 개시제에 대하여 첨가되는 TMS-HEMA의 반응비를 변화시킴으로서 제조하였다.

2.2.2 FOMA의 단일 중합체 합성

반응기 내에 TBABB 2 mg을 넣고 THF 8 ml를 아르곤 분위기 하에서 주입한다. 이 반응기에 MTSDA 0.012 ml를 주사기를 이용하여 주입한 후 약 5분간 교반한다. 반응기 내의 액상이 균일해졌을 때 증류된 FOMA(1H,1H) 2 g을 한번에 주입한다. 이때 반응열이 발생하며 액상은 우유빛으로 변한다. 5시간 동안 반응시킨 후 methanol 2 ml 첨가하여 10분간 교반 시킨 다음 진공으로 THF 및 methanol을 제거한다. 생성된 고분자를 FC-113에 녹인 후 methanol에 침전시켜 1.4 g의 생성물을 얻었다. ($\overline{Mn}_{\text{NMR}}=12\text{K}$)

2.2.3 PMMA-b-PFOMA의 합성

반응기 내에 TBABB 5 mg을 넣은 후 양쪽 주사바늘을 이용하여 THF를 10 ml 주입한다. 이 반응기에 개시제 MTSDA를 0.1 ml 주입한 후 약 5분간 교반한 후 주사기를 이용하여 증류된 MMA를 서서히 주입한다. 반응열이 발생하여 반응이 진행됨을 감지한 다음 40분 경과 후 FOMA(1H,1H,2H,2H)를 주사기를 이용하여 순차적으로 주입하고 1시간 동안 반응시킨다. 반응은 methanol 2 ml를 첨가하여 정지되며 5분간 교반 후 생성물을 methanol에 침전시켜 필터링 한 후 생성물을 진공오븐에 24시간동안 건조하여 흰색 분말 형태의 생성물 4.4 g을 얻었다.($M_{n,NMR}=7K$).

2.2.4. PMAA-b-PFOMA의 합성

반응기내에 4 mg의 TBABB를 넣은 후 공기의 접촉없이 용매인 THF 10 ml를 주입한다. 이 반응기에 개시제인 MTSDA를 1 cc 주사기를 이용하여 0.17 ml의 개시제를 주입한 후 5분간 교반한 후 2 cc의 THPMA를 주사기를 이용하여 서서히 주입한다. 이때 반응열이 다량 발생한다. 반응을 40분 동안 진행한 후 주사기를 이용하여 0.5 ml를 뽑아낸 다음 2 ml주사기를 이용하여 FOMA(1H,1H,2H,2H) 1.33 ml를 한번에 주입하여 3시간 동안 반응을 진행하였다. 이 때 반응열이 발생하며 액상은 최초 옅은 푸른색을 보이다 서서히 옅은 노란색으로 색이 바뀐다. 반응은 질소가스로 치환시킨 2 ml의 methanol의 첨가에 의해 정지된다. Methanol 첨가후 30분 동안 교반을 한 다음 반응기내에 THF 및 methanol을 제거하고 얻어진 중합체 4 g을 15 ml의 THF에 녹였다. 이 반응기 내에 41.25 ml의 THF에 35% HCl 0.715 ml를 첨가한 용액을 넣

어서 가수분해하였고 이 용액을 hexane에 침전시켜 얻어진 생성물을 methanol로 2~3회 씻어내고 진공 건조 후 2.6 g의 흰색 분말 형태의 생성물을 정량적으로 얻을 수 있었다($M_n=2.8K$). 가수분해 생성물 15 mg을 methanol/FC-113((v/v)=1:1)에 녹여 페놀프탈레인을 지시약으로 사용하여 0.1 N의 KOH/Methanol 용액으로 중화 적정하여 PMAA 블록과 PFOMA 블록의 크기를 비교하였다.

블록비가 다른 고분자는 개시제에 대한 첫 번째 단량체의 비와 두 번째 단량체의 비를 조절함으로써 간단히 제조 할 수 있었다.

2.3 기기 분석

Size exclusion chromatography (SEC)는 2개의 Styragel column (HR5E와 HR4E)이 장착된 Waters사 Alliance GPC 2000 기기로서 분석하였다. THF를 유출 용매로 사용하고, 1060-182000 분자량 범위의 5종의 Polystyrene을 분자량 계산용 표준 시료로 사용하였다.

고분자의 유리전이온도는 Perkin Elmer사 Pyris 1과 Seiko 사 EXTRA R6000을 사용하여 측정하였다. 시료는 처음에 200°C 까지 승온하여 상온으로 냉각한 다음 다시 분당 10°C의 속도로 가열하면서 분석하였다. 고분자의 열분해 특성은 Perkin Elmer사 TGA 7를 사용하여 측정하였다. 시료는 질소 분위기에서 750°C 까지 분당 10°C의 속도로 가열하였다.

고분자의 조성과 가수분해 수율은 JNM-ECP 400 (JEOL) 1H NMR 기기를 사용하여 분석하였다. IR 분광스펙트럼은 Bomem B-100(Canada)로써 측정하였다. 블록 공중합체 micelle의 동적

광산란 (Dynamic Laser Light Scattering, DLS) 측정은 Brookhaven laser light scattering 기기 (Brookhaven Instruments Co.)로 실행하였다. 시료 용액을 1g/L 농도로 제조하여 0.45 μm 필터에 통과시킨 후에 사용하였으며, 24 mV의 diode laser로서 20°C에서 659 nm 파장으로 측정하였다. 수직으로 편광 된 레이저의 산란광은 90° 각도에서 측정되어 Brookhaven BI 9000 AT autocorrelator에 채집되었다. Hydrodynamic diameter (d_h)는 측정된 확산상수로부터 Stokes equation을 이용하여 계산되었고, micelle의 분산도는 μ_2/Γ^2 로서 나타내었다. 여기서 μ_2 는 붕괴 함수의 2차 누적치이고 Γ 는 평균 특성 선포이다.²⁸

Transmission Electron Microscope(TEM) 은 JEOL JEM-2010(Japan)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Macroinitiator의 제조

Scheme 1의 반응식과 같이 PDMS의 methacryloxy 말단 작용기가 Wilkinson catalyst에 의하여 silyl ketene acetal 작용기로 변환되었다. PDMS chain end의 정량적인 hydrosilation 반응은 proton NMR과 FT-IR에 의하여 확인되었다. Hydrosilation 반응이 진행됨에 따라 IR 스펙트럼의 1725 cm^{-1} 에서 나타났던 carbonyl band가 o-silylation으로 인하여 1705 cm^{-1} 로 이동하였다. 1740 cm^{-1} 에서 약한 흡수 band가 보이는데 이것은 silyl ketene acetal 작용기의 가수분해에 의하여 생성된 새로운 carbonyl에 기인하는 것으로 보인다. 이것은 ^1H -NMR의 분석 결과 5 mole % 이하로 판명되었으며 PDMS에 포함되어 있는 수분 또는 protonic 불순물에 가하여 진행되는 것으로 생각된다.

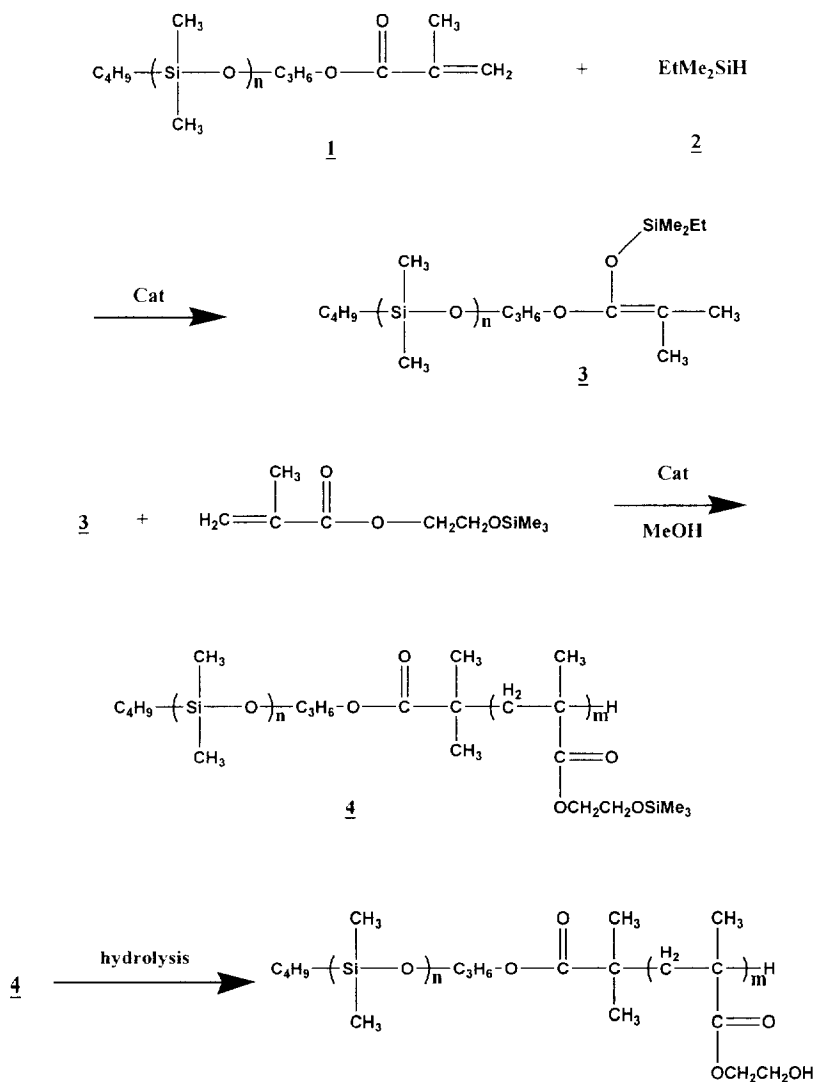
3.2 중합

3.2.1 PDMS-b-PHEMA의 합성

GTP 중합은 silyl ketene acetal functionalized PDMS (1)에 TMSOEMA를 반응시킴으로서 성공적으로 실행되었다. 따라서 분자량이 마음대로 조절되고 분자량 분포가 좁은 well-defined된 블록 공중합체를 합성할 수 있었다.(Scheme 3)

GTP중합의 결과를 Table 1에 정리하였다.

Scheme 3



<Table 1> Molecular Weights and Compositions of Block Copolymers

Block copolymers ^a	wt % of PDMS		GPC ^c		macroinitiator efficiency ^d
	charged incorp ^b		$\overline{Mn}$ (10 ⁻³)	$\frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}}$	
PDMS _{10K}	-		17.9	1.17	-
PDMS _{10K} -PHEMA _{4.7K}	83	68	20.5	1.23	0.42
PDMS _{10K} -PHEMA _{6.2K}	77	62	23.9	1.25	0.47
PDMS _{10K} -PHEMA _{9.9K}	69	50	28.1	1.26	0.46

^a the molecular weight of PHEMA block is determined by ¹HNMR; ^b weight fraction of PDMS in the block copolymer by ¹HNMR analysis; ^c polystyrene standard; ^d PDMS in block copolymer / PDMS in feed

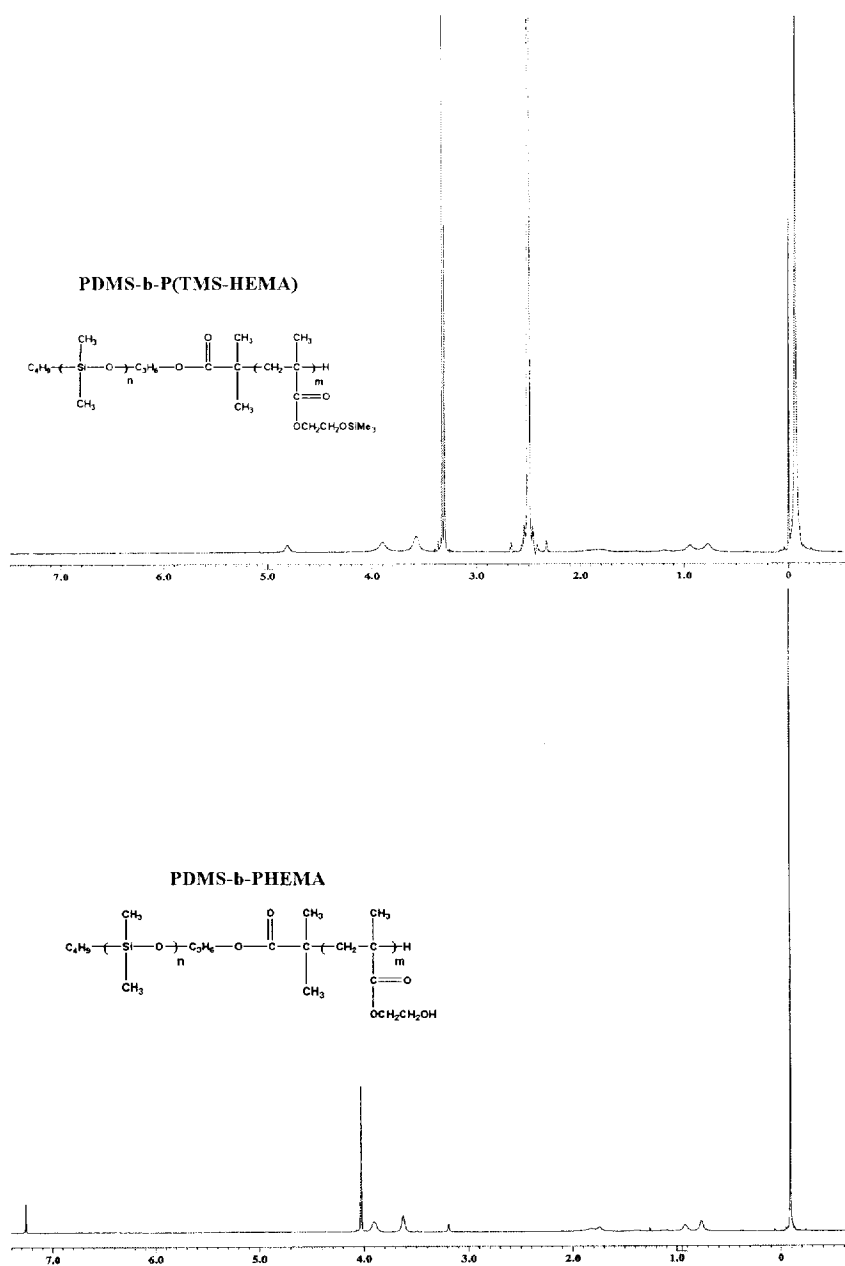


Figure 5. ^1H NMR of PDMS-b-P(TMS-HEMA) and PDMS-b-PHEMA

중합 반응 후에 생성물의 무게 측정과 ^1H NMR 분석에 의하여 TMS-HEMA의 중합 수율이 거의 정량적인 것으로 계산되었다. 따라서, PDMS macroinitiator에 대한 TMS-HEMA 단량체의 주입비를 조절함으로써 PDMS P(TMS-HEMA) 블록을 함유하는 여러 가지 블록 공중합체를 간단하게 제조할 수 있었다. 얻어진 PDMS-*b*-P(TMS-HEMA) 공중합체를 물이 포화된 THF 용액에서 24시간 동안 환류 처리함으로써 선택적이고 정량적으로 TMS-HEMA 블록을 가수분해하여 HEMA 블록으로 변환할 수 있었다. Figure 5에 가수분해 전 블록 공중합체와 가수분해 후의 블록 공중합체의 ^1H NMR을 도시하였다. 가수분해 된 고분자를 $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ (1:2 (v/v)) 용액에 녹여 ^1H NMR 분석을 하였다. 가수분해 전 DMSO- d_4 를 용매로 사용하여 분석한 ^1H NMR 스펙트럼에서 0.07 ppm에 나타나는 TMS-HEMA 블록의 trimethyl silyl proton 피크가 모두 없어진 것으로 보아 반응이 정량적으로 진행되었음을 확인하였다. 따라서 이 방법으로 친유성(친이산화탄소성) 블록과 친수성 블록을 공유하는 양쪽성 블록 공중합체를 제조할 수 있었다. Table 1에서 고분자에 포함된 PDMS의 무게함량이 이론치 보다 적게 나타나는데 이것은 입체적으로 장애를 가지는 PDMS 거대 개시제의 ethyl dimethyl silyloxy end의 느린 개시반응과 느린 전개반응 속도에 의하여 또는, 불순물에 의한 macroinitiator의 조기 정지 반응에 기인하는 것으로 보인다. 거대 개시제 효율은 0.42 - 0.47 범위로 나타났다. 미 반응의 homo PDMS 거대 개시제는 블록 중합체를 가수분해한 다음에 hexane으로 여러 번 추출함으로써 블록 공중합체로부터 제거되었다. Figure 6에 PDMS 거대 개시제와 생성된 PDMS-*b*-PHEMA의 GPC 그림을 도시하였다.

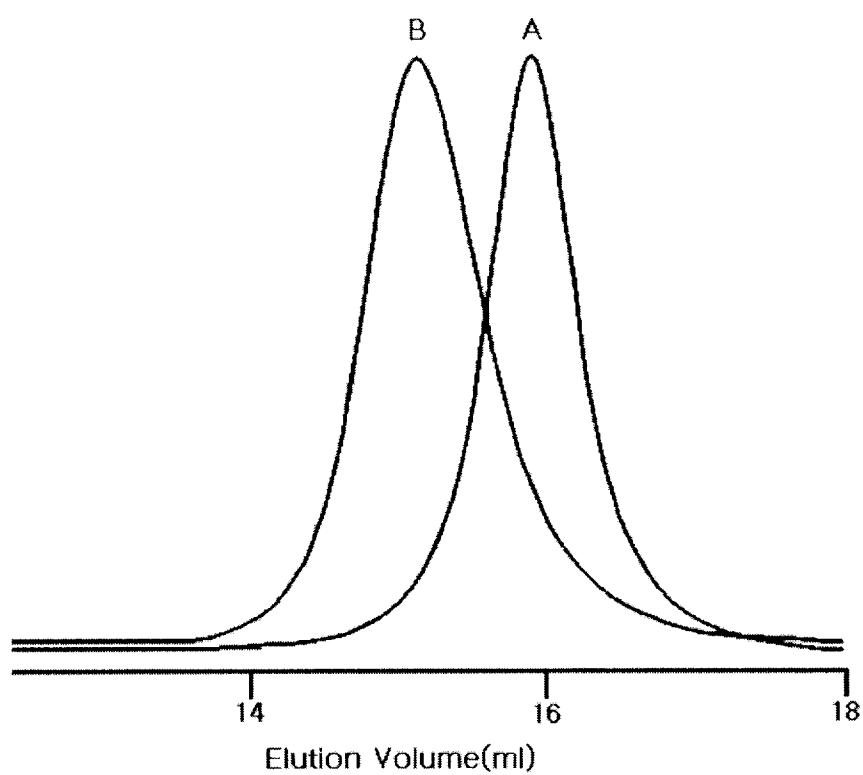


Figure 6. GPC trace of PDMS macroinitiator(A) and PDMS-*b*-PHEMA(B) copolymer

<Table 2> Characteristics of PDMS-*b*-PHEMA micelles

Exp. No.	Block copolymer	Solvent ^a	Diameter ^b (nm)	Polydispersity; μ_2/I^2
1	PDMS _{10K} - <i>b</i> -PHEMA _{9.9K}	methanol	77.6	0.23
2	PDMS _{10K} - <i>b</i> -PHEMA _{6.2K}	methanol	69.0	0.23
3	PDMS _{10K} - <i>b</i> -PHEMA _{4.7K}	methanol	104.2	0.17
4	PDMS _{10K} - <i>b</i> -PIHEMA _{6.2K}	methanol/toluene ^c	0	-
5	PDMS _{10K} - <i>b</i> -PIHEMA _{9.9K}	toluene ^d	113.6	0.17
6	PDMS _{10K} - <i>b</i> -PHEMA _{6.2K}	toluene ^d	101.6	0.19
7	PDMS _{10K} - <i>b</i> -PHEMA _{4.7K}	toluene ^d	119.0	0.20

^a 0.1 wt % polymer solution; ^b effective diameter at 20°C; ^c methanol/toluene = 0.1 ~ 0.5 by weight;

^d a few drops of methanol are added, more drops are necessary for higher PHEMA block copolymer.

블록 공중합체의 유출 부피가 좁은 분자량 분포를 유지하면서 고분자량 쪽으로 이동한 것을 확인할 수 있다.

PDMS-*b*-PHEMA 공중합체의 용해도 특성을 조사하였다. 블록 공중합체는 THF, dioxane, DMSO와 같은 극성 용매에는 녹았고 aromatic, aliphatic hydrocarbon 등의 비극성 용매에는 녹지 않았다. 공중합체를 methanol에 용해시키면 옅은 푸른빛을 띠는데, 이것은 양쪽성인 블록 공중합체가 methanol에서 micelle을 형성하는 것에 기인한다.

Methanol이 PDMS에 빈용매이고 PHEMA에 친용매이므로 PDMS의 중심(core)과 PHEMA의 껍질(shell)로 구성된 micelle이 형성된 것으로 보인다. 0.1 wt% 용액의 micelle의 유효지름은 DLS측정에 의하여 77 - 104 nm 범위로 나타났다 (Table 2). 다분산도 값이 0.16 - 0.24 범위로 작게 나타남으로서 micelle의 크기 분포가 좁은 것을 알 수 있다. 9.9K와 6.2K PHEMA 블록 공중합체는 서로 비슷한 크기의 micelle을 형성하였으나 4.7K의 짧은 PHEMA 블록 공중합체의 경우에는 micelle의 크기가 상대적으로 증가함을 볼 수 있다. 이전에 발표된 논문에서도 친수성 바깥 껍질을 가지는 micelle이 가끔 큰 회합체를 이루는 것이 발견되었다^{3,9,10}. Eigenberg 등은 polycaprolactone과 poly(ethylene oxide) 블록 공중합체의 micelle로부터 큰 회합체를 관찰하였는데, 이것은 상대적으로 짧은 (2K) PEO 블록이 단위 micelle 중심간의 hydrophobic-hydrophobic 또는 반데르 발스 인력을 증가하지 못하여 micelle 간의 회합이 일어나는 것으로 설명하였다. 이러한 설명은 또한 PDMS_{10K}-*b*-PHEMA_{4.7K}의 경우에도 적용되어, 노출된 PDMS 중심간의 회합에 의하여 상대적으로 큰 micelle이 형성된 것으로 생각된다.

Toluene은 methanol과는 반대로 PDMS에 대하여 친용매이고 PHEMA

에 대하여 빈용매이다. 공중합체는 순수한 toluene에 완전히 녹지 않고 미세한 침전물을 형성하지만, 여기에 methanol을 몇 방울 첨가하면 맑아지면서 옅은 푸른색을 띤다. 이것은 역마이셀(reverse micelle)로 보이며 DLS측정에 의하여 확인되었다. Methanol의 첨가량이 증가함에 따라 용액이 점점 더 맑아졌으며, methanol의 분율이 0.1 ~ 0.5 범위일 때 micelle이 관측되지 않았다. 이 범위에서는 PHEMA와 PDMS 블록 모두 용매에 용해하는 것으로 보인다. Methanol의 분율이 더욱 더 증가하면 PDMS 사슬의 용해도를 감소시켜 micelle이 다시 형성된다. 이것과 비슷한 거동이 poly(1,1-diethylsilabutane)-*b*-PHEMA 공중합체의 methanol과 methanol/toluene 혼합 용액에서 나타나는 것이 최근에 Small-angle X-ray scattering (SAXS)방법으로 조사되었다. 이 공중합체는 methanol에서 구형의 micelle을 형성하고, methanol/toluene 혼합용매에서는 용매의 혼합비에 따라 서로 다른 모폴로지를 가지는 것이 확인되었다. 즉, toluene의 성분이 증가하면서 micelle-unimer-reversed micelle로 모폴로지의 전이를 나타내었다²⁹.

Figure 7에 methanol을 용매로 하여 TEM으로 촬영한 블록 공중합체의 micelle 사진을 나타내었다. (A)는 PDMS_{10K}-*b*-PHEMA_{6.2K}를 (B)는 PDMS_{10K}-*b*-PHEMA_{4.7K}를 각각 나타내며 모두 구형의 micelle을 형성하며 micelle의 크기는 DLS분석에서 나타난 값과 유사함을 알 수 있다.

Figure 8은 PDMS_{10K}-*b*-PHEMA_{9.9K}의 DSC trace를 나타낸 것이다. 110°C 근처에서 PHEMA블록의 t_g 로 보이는 전이점을 발견할 수 있다. 그리고 Figure 9에 TGA 분석 결과를 나타내었다. 50°C에서 분해가 시작되어 500°C까지 약 60%가 분해되고 이어서 나머지 40%가 700°C 까지 분해됨을 알 수 있다.

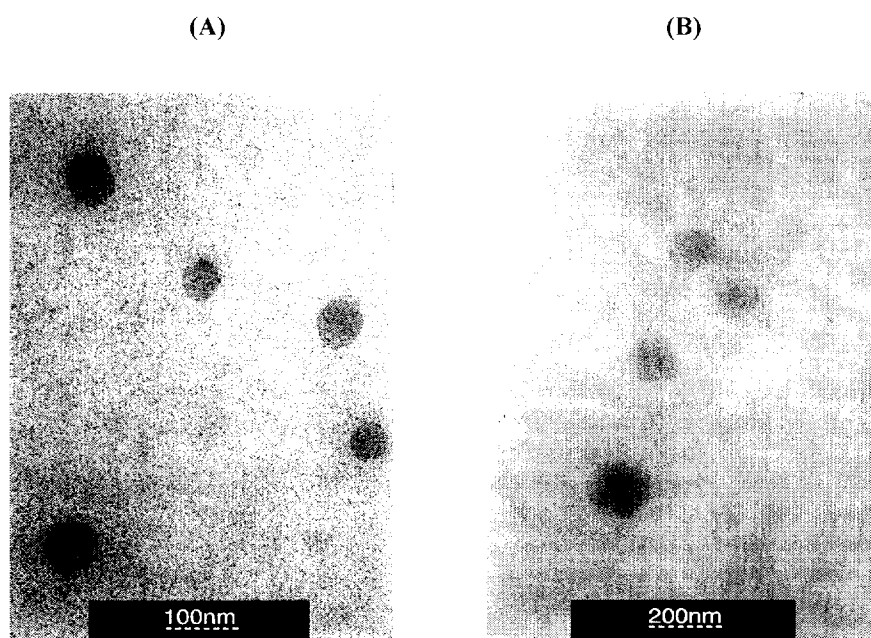


Figure 7. TEM images of spherical micelles of PDMS_{10K}-*b*-PHEMA_{6.2K} (A) and PDMS_{10K}-*b*-PHEMA_{4.7K} (B) in methanol.

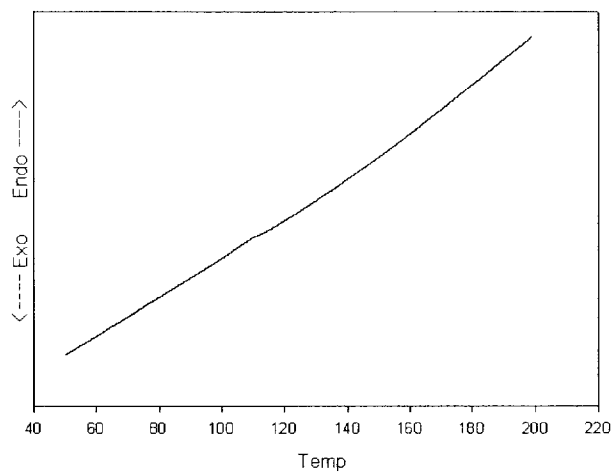


Figure 8. DSC curve of PDMS_{10K}-b-HEMA_{9.9K}

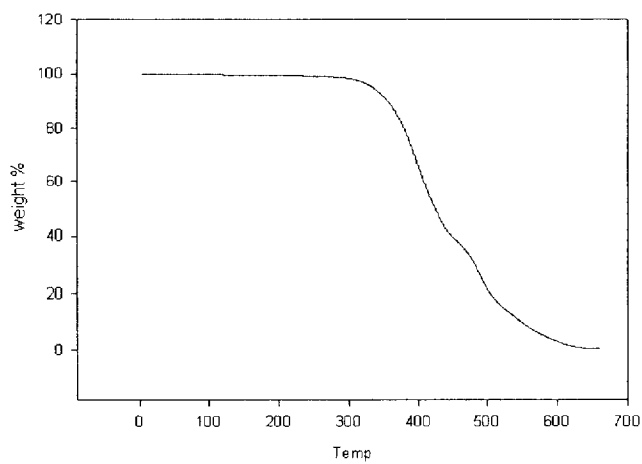


Figure 9. TGA curve of PDMS_{10K}-b-PHEMA_{9.9K}

3.2.2 PFOMA의 합성

FOMA의 GTP는 성공적으로 진행되었다. 개시제와 단량체의 비를 조절하여 분자량의 크기를 조절하였으며 이에 대한 중합 결과를 Table 3에 정리하였다. 중합반응을 진행한 이후 생성물의 중량 분석과 ^1H NMR을 통해서 반응 수율 및 전환율을 조사하였고 이 결과 분자량의 크기가 증가할수록 전환율이 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. PFOMA 중합에 있어 FOMA 단량체를 서서히 주입하여 반응을 진행할 경우 첨가 수분 후에 마그네틱 바에 침전물이 엉기는 현상을 관찰 할 수 있는데 이는 PFOMA가 생성됨에 따라 THF내에서의 용해도가 감소하여 나타나는 현상이다. 그러나 FOMA 단량체를 한번에 전량을 주입하였을 경우는 같은 중합 조건에서 마그네틱 바에 엉기는 고분자 생성물을 확인할 수 없으며 단지 반응 액상이 우유빛으로 혼탁해지는 현상만을 관찰할 수 있다. 이러한 현상을 설명하기 위해 공용매 효과를 착안하였고 이에 FOMA 단량체와 THF의 공용매 효과를 알아보기 위해 THF와 FOMA의 비를 다양하게 변화시켜 PFOMA($M_{n\text{NMR}}=50\text{K}$)³⁰의 용해도를 테스트하여 Table 4에 나타내었다. FOMA 단량체에 대해서는 아주 좋은 용해도를 나타내었다. 이후 THF를 서서히 첨가함에 따라 옅은 푸른색을 띄는데 이것은 용매 내에서 micelle이 생성될 때 나타나는 현상이다. FOMA와 THF의 부피비가 5:1이 되었을 때 뿌옇게 변하였으며 2:15가 되었을 때 대부분의 침전하였다. 이것으로 볼 때 FOMA의 단일 중합체 형성과정에 있어 FOMA 단량체는 THF에 잘 녹는 형태이지만 중합이 진행되어 고분자의 분자량이 증가함에 따라 THF에 대한 용해도가 감소하며 침전물을 형성하게 된다. 하지만 FOMA의 단량체의 양이 THF

Table 3 . Group transfer polymerization of fluoroctyl methacrylates

Exp. no.	Monomer	Monomer (mmol)	Initiator ^a (mmol)	Cat ^b (mg)	Mn		Conversion ^d (%)
					Calcd (x10 ⁻³)	Obsd ^c (x10 ⁻³)	
1	FOMA(1H,1H)	4.273	0.36	4	2.5	2.8	100
2	FOMA(1H,1H)	4.273	0.27	3	3.4	3.5	98
3	FOMA(1H,1H)	4.273	0.18	2	5	5.3	96
4	FOMA(1H,1H)	4.273	0.14	2	14	12	90
5	FOMA(1H,1H,2H,2H)	4.629	0.18	2	11	9.5	95

^amethyl trimethylsilyl dimethyl ketene acetal; ^bTetrabutylammoniumbibenzoate;

^{c,d} Determined by ¹HNMR

Table 4. Cosolvent effect test of PFOMA(Mn=50K)

FOMA /THF(v/v)	FOMA monomer	1/1	1/2	1/4	1/5	2/15	THF
Solubility	S	S	S ^a	S ^a	M	I-S	I-S

S=soluble, M=Milky, I-S=insoluble

^a micelle

내에 많이 존재할 경우에 반응 중에 생성되는 고분자에 대해 공용매 효과를 나타내어 고분자가 생성된다 하더라도 일정한 크기까지 용매에 대해 용해성을 가질 수 있게 도와주기 때문에 분자량이 증가하는데 도움을 준다. 하지만 FOMA의 전환율이 증가함에 따라 이러한 공용매 효과는 감소하게 되며 PFOMA의 분자량이 큰 경우에는 결국 침전물을 형성하게 되어 분자량의 증가가 어려워지게 되는 것이다. Table 3에서 보는 바와 같이 PFOMA의 분자량이 증가함에 따라 단량체의 전환율이 서서히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 분자량의 결정은 $^1\text{H NMR}(\text{FC-113}/\text{CDCl}_3(\text{v/v})=3:1)$ 에 나타난 proton 피크에서 개시제의 특성피크와 PFOMA의 특성피크의 적분치를 상호 비교하여 분자량을 결정하였다. PFOMA의 단일 중합체에 대한 $^1\text{H NMR}$ 은 Figure 10에 나타내었다. Figure 10의 (A)에서 4.23ppm에서 나타나는 피크는 FOMA의 ether 다음에 있는 메틸렌 proton의 특성 피크이며 3.6ppm에서 나타나는 피크 (b)는 개시제의 메틸 proton의 피크이며 2.8ppm에서 나타나는 피크 (c)는 PFOMA(1H,1H,2H,2H) ($\text{CH}_2\text{-Rf}_6$)의 특성 피크이다. 피크 (d), (e), (f)는 PFOMA의 주쇄 부분의 proton 피크이다. 단량체와 개시제의 비를 조절하여 FOMA의 분자량을 조절할 수 있었고 Fluorine side chain은 반응 용매 즉 THF내에서 PFOMA의 용해도를 저하시킬 뿐이며 GTP가 진행됨에 있어 아무런 영향을 주지 않는다는 사실을 알 수 있었다.

3.2.3 PMMA-b-PFOMA의 합성

GTP에 사용되는 대표적인 아크릴 계열의 단량체인 MMA와 FOMA의 블록 공중합체는 MTSDA를 개시제로 사용하고 TBABB를 반응 촉매로 사용하여 두 단량체를 순차적으로 주입함으로써 성공적으로 합성되었으며 Table 5에 그 결과를 나타내었다. Figure 10에 PMMA-b-PFOMA의

^1H NMR을 나타내었으며 이를 토대로 FOMA(1H,1H,2H,2H)와 FOMA(1H,1H)의 경우 모두 MMA와의 블록 공중합체 형성이 가능함을 알 수 있었다. PMMA와 PFOMA 블록 공중합체의 proton NMR은 FC-11와 CDCl_3 의 공용매 (v/v=4:1)를 사용하여 분석하였다. PMMA와 PFOMA의 블록 공중합체의 ^1H NMR의 경우 개시제의 proton 피크가 PMMA의 피크에 묻혀 그 크기를 알 수 없어 PMMA의 분자량의 크기에 대해 PFOMA의 비를 구하여 분자량을 결정하였다.

Table 5. Synthesis of PMMA-b-PFOMA copolymer

Exp. no.	Monomer (mmol)	Initiator ^a (mmol)	Cat ^b (mg)	Mn Of block copolymer		yield(%)
				Calcd (x10 ⁻³)	obsd ^c (x10 ⁻³)	
1	1.MMA(20)	0.57	5	7	7	90
	2. FOMA(1H,1H,2H,2H) (6.6)			(3.5)	(3.5)	
2	1.MMA(20)	0.57	5	7	7	92
	2. FOMA(1H,1H) (6.6)			(3.5)	(3.5)	

^amethyl trimethylsilyl dimethyl ketene acetal;

^bTetrabutylammoniumbibenzoate;

^cDetermined by ¹HNMR

The values in parenthesis indicate the Mn' s of starting polymers

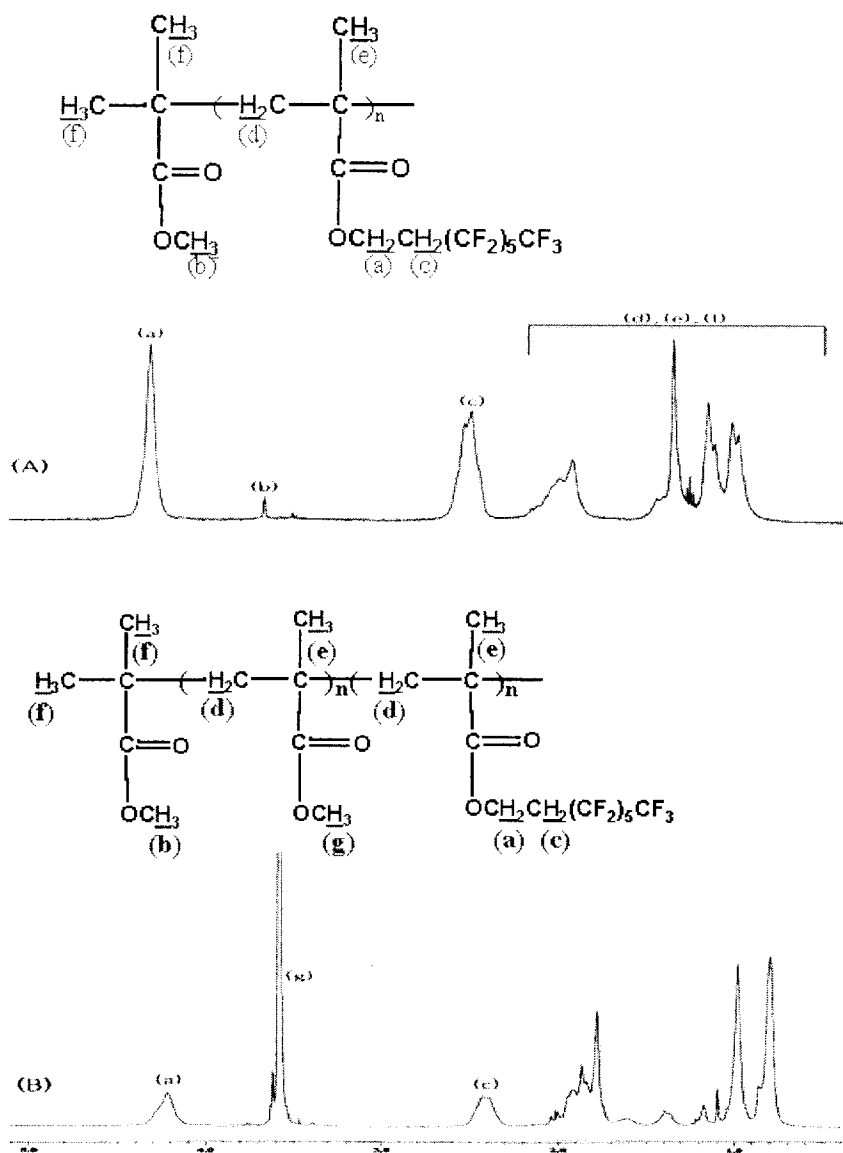
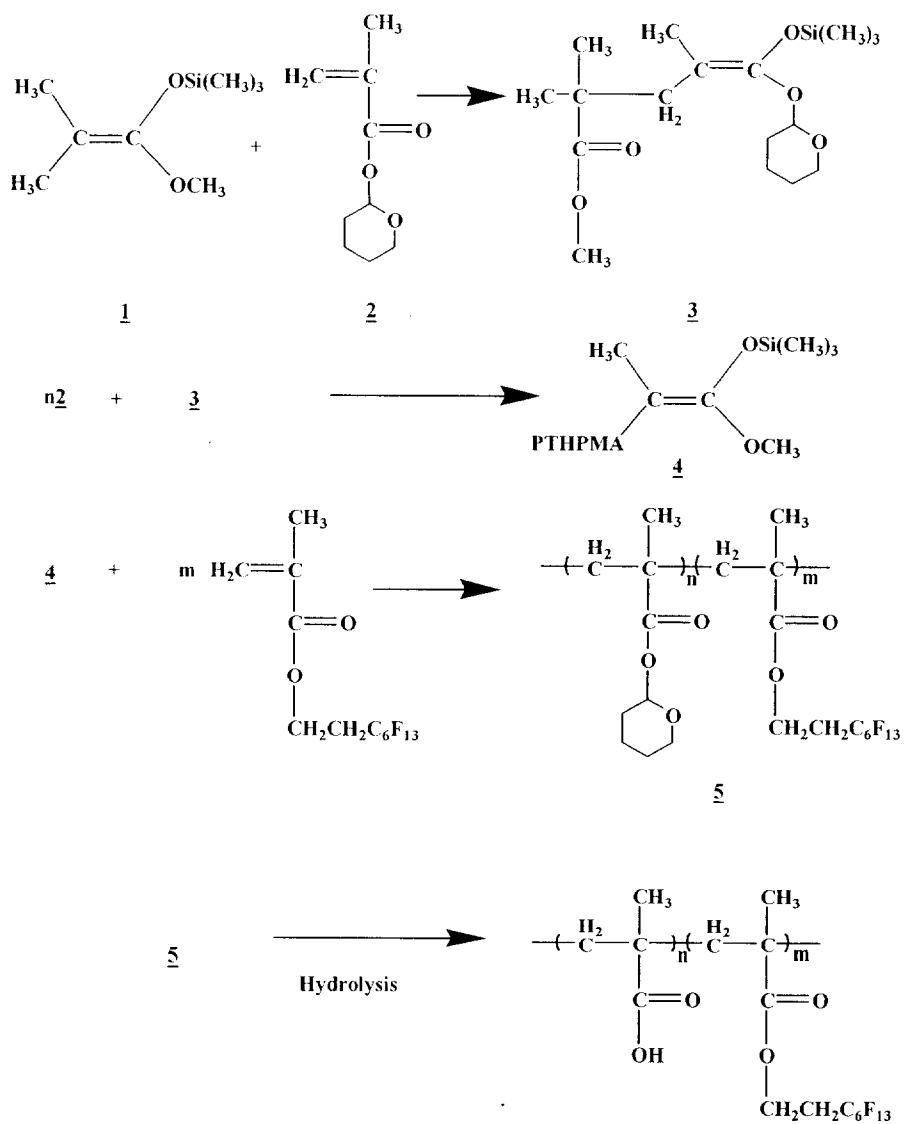


Figure 10. ¹H NMR of PFOMA homopolymer and PMMA-b-PFOMA copolymer

Scheme 4



3.2.4 PMAA-b-PFOMA의 합성

Scheme 4 의 반응식과 같이 개시제로 MTSDA를, 반응 촉매로 TBABB를 사용하고 단량체로 THPMA를 사용하여 PTHPMA의 homopolymer를 제조하였다. PTHPMA의 분자량 및 모노머 전환율은 ^1H NMR 및 GPC를 통해서 확인하였고 100%의 전환율과 단분산의 중합체가 생성됨을 확인하였다. 그리고 PTHPMA의 단일 중합체가 생성된 후 FOMA 단량체를 순차적으로 주입하여 PTHPMA-b-PFOMA의 블록 공중합체를 성공적으로 합성할 수 있었다. 블록 공중합체 생성물의 무게 측정과 ^1H NMR을 반응이 성공적으로 진행되었음을 확인하였다. Figure 11에서 FC-113과 CDCl_3 의 공용매를 사용하여 가수분해 이전의 ^1H NMR을 측정하였고 Figure 12에 Acetone- d_6 또는 MeOD- d_4 를 FC-113에 대한 공용매로 사용하여 가수분해 이후의 ^1H NMR을 나타내었다. 그 결과 4.0ppm, 6.0ppm에서 나타나는 THP 그룹의 특성 피크가 가수분해되어 사라짐으로써 100%의 가수분해가 정량적으로 진행됨을 확인하였다. 가수분해 이후 생성된 블록 공중합체에 대해서는 페놀프탈레인과 MeOH/KOH 0.1N 농도의 용액을 이용하여 중화 적정하여 가수분해 이후의 분자량을 계산하였다.

GTP를 이용한 PTHPMA와 PFOMA의 블록 공중합체를 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 개시제의 양과 단량체의 양을 조절함으로써 원하는 분자량의 중합체의 생성이 가능함을 볼 수 있다.

THPMA는 중합이 진행됨에 따라 분자량이 작은 것은 액상의 변화가 거의 없으나 분자량이 10K 이상이 되는 것은 액상이 약간 혼탁해지는 경향이 있다. 그리고 PTHPMA의 분자량이 클수록 낮은 yield와 원하는

block copolymers	Block 1 (THPMA)			Diblock			$\overline{M}_n$ of after hydrolysis ($\times 10^{-3}$) ^d
	$\overline{M}_{n,th}^a$ ($\times 10^{-3}$)	$\overline{M}_{n,exp}^b$ ($\times 10^{-3}$)	$\overline{M}_w$ / $\overline{M}_n^b$	$\overline{M}_{n,th}^a$ ($\times 10^{-3}$)	$\overline{M}_{n,calcd}^c$ ($\times 10^{-3}$)	Ratio THPMA /PFOMA(g/g) ^e	yield (%)
PTHPMA							
-b-	2	-	-	12	12	1/5	90
PFOMA(1H,1H,2H,2H)							11
PTHPMA							
-b-	2.5	2.8	1.12	10	12.6	1/3.5	87
PFOMA(1H,1H,2H,2H)							11.2
PTHPMA							
-b-	2	2.4	1.18	4	4.2	2/1	98
PFOMA(1H,1H,2H,2H)							2.8
PTHPMA							
-b-	15	20	1.08	25	22	10/1	80
PFOMA(1H,1H,2H,2H)							12
PTHPMA							
-b-	4	4.2	1.12	7.5	10	1/1	90
PFOMA(1H,1H)							7.5
PTHPMA							
-b-	10	15.7	1.11	18.2	16.7	16/1	88
PFOMA(1H,1H)							8.8

^a Calculated by the ratios of the monomers to the initiator

^b As determined by GPC (calibrated with polystyrene standards)

^c As determined by ¹HNMR spectroscopy

^d PMAA-b-PFOMA

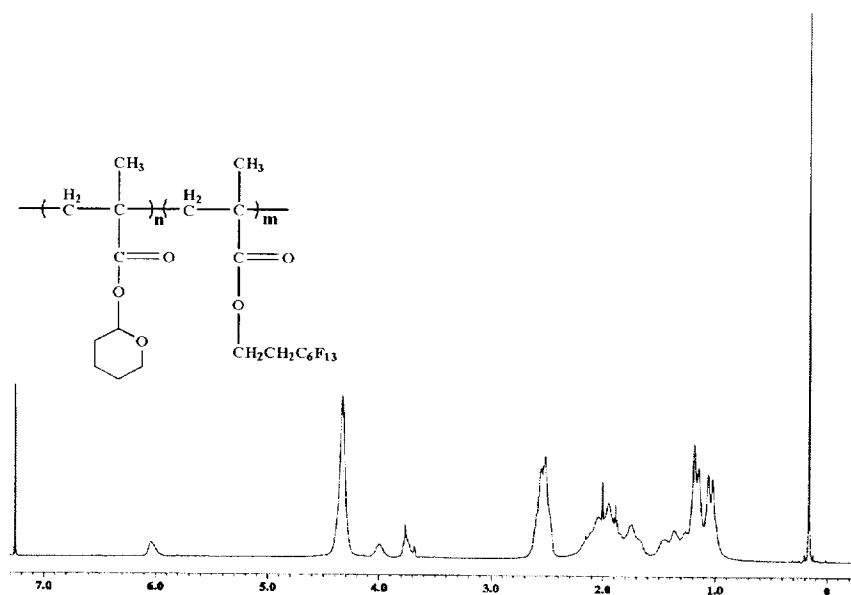


Figure 11. ¹H NMR of PTHPMA-b-PFOMA(1H,1H,2H,2H)

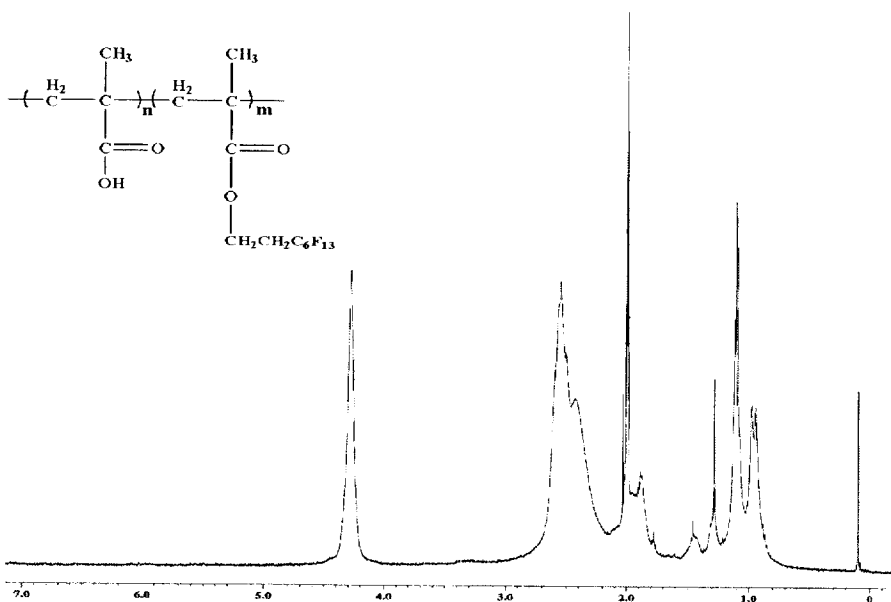


Figure 12. ¹H NMR of PMAA-b-PFOMA(1H,1H,2H,2H)

분자량 크기의 PFOMA 블록을 만들기 어려운 것을 볼 수 있다. 생성된 블록 공중합체에 대해 methanol 내에서의 micelle을 측정하였다. 대부분의 블록 공중합체가 PMAA 블록의 크기가 충분히 크지 않아 PMAA의 친용매인 methanol 내에서 침전물을 형성하였다. PMAA_{1.4K}-b-PFOMA_{1.4K}, PMAA_{7.85K}-b-PFOMA_{0.98K}, PMAA_{10K}-b-PFOMA_{2K} 공중합체의 경우 Methanol 내에서 옅은 푸른빛을 나타내었으며, PMAA_{1.4K}-b-PFOMA_{1.4K}, PMAA_{1K}-b-PFOMA_{10K}는 순수한 FC-113에서는 micelle을 형성하지

않고 침전물이 발생하나 methanol을 2~3 방울 넣어줌으로써 micelle을 형성하였으며 이를 DLS로 분석하여 그 결과를 Table 7에 나타내었다. Table 7의 1, 2, 3번은 methanol에 용해되는 PMAA 블록이 shell로 용해되지 않는 PFOMA 블록이 core를 이루는 micelle을 형성하고, 4번의 경우는 양쪽 블록이 모두 녹는 조건으로 모두 unimer로 존재하여 크기가 나타나지 않았다. 또한 5, 6번은 FC-113에 용해되는 PFOMA블록이 shell을 PMAA블록이 core를 이루어 micelle을 생성한다.

Figure 13에 TEM으로 촬영한 micelle의 사진을 나타내었으며 (A)는 methanol에서 생성된 PMAA_{1.4K}-b-PFOMA(1H,1H,2H,2H)_{1.4K}의 micelle이며 검게 나타나는 부분이 methanol에 비용매성인 PFOMA(1H,1H,2H,2H)가 core²⁵를 이루고 있는 것이며 바깥쪽의 shell은 PMAA이다. 크기는 작게는 50nm부터 크게는 150nm에 이르며 주로 100nm 부근의 구형 micelle을 이루는 것을 확인하였다. 이는 DLS 측정에 의해 나타난 값과 유사한 크기를 나타내는 것이며 PMAA 블록의 길이가 PFOMA의 길이에 비하여 충분히 길지 못하여 crew-cut micelle의 형태를 나타내는 것이다.^{32,33}

<Table 7> Characteristics of PMAA-*b*-PFOMA micelles

Exp No.	Block copolymer	Solvent ^a	Diameter ^b (nm)	Poly dispersity; μ_2/Γ^2
1	PMAA _{1.4K} - <i>b</i> -PFOMA(1H,1H,2H,2H) _{1.4K}	methanol	121.0	0.24
2	PMAA _{7.85K} - <i>b</i> -PFOMA(1H,1H) _{0.98K}	methanol	42.0	0.176
3	PMAA _{10K} - <i>b</i> -PFOMA(1H,1H,2H,2H) _{2K}	methanol	44.6	0.122
4	PMAA _{1.4K} - <i>b</i> -PFOMA(1H,1H,2H,2H) _{1.4K}	methanol/FC-113 ^c	0	-
5	PMAA _{1.4K} - <i>b</i> -PFOMA(1H,1H,2H,2H) _{1.4K}	FC-113 ^d	127.0	0.135
6	PMAA _{1K} - <i>b</i> -PFOMA(1H,1H,2H,2H) _{10K}	FC-113 ^d	130.0	0.129

^a 0.1 wt % polymer solution; ^b effective diameter at 20°C; ^c methanol/FC-113 = 0.1 ~ 0.5 by weight;

^d a few drops of methanol are added, more drops are necessary for higher PMAA block copolymer.

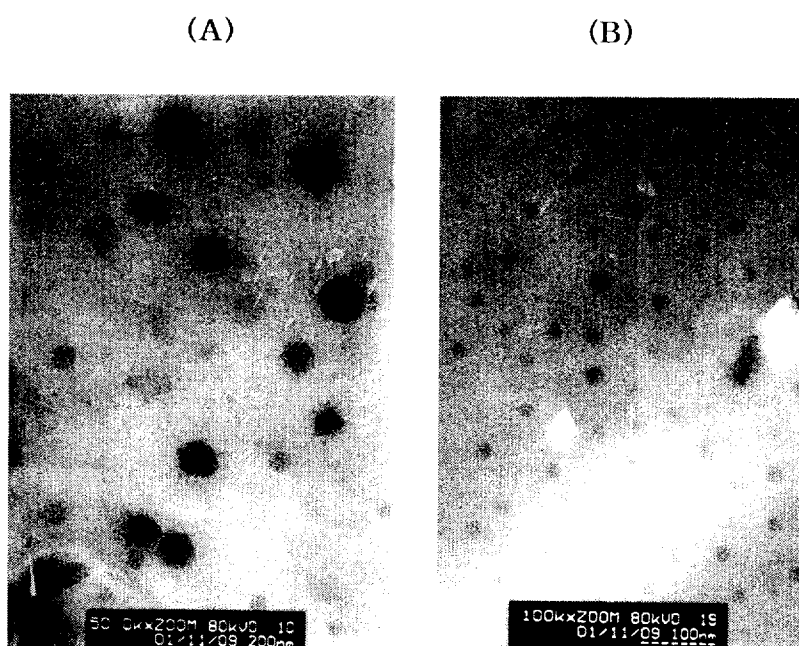


Figure 13. TEM images of spherical micelles of PMAA_{1.4K}-*b*-PFOMA(1H,1H,2H,2H)_{1.4K} (A) and PMAA_{10K}-*b*-PFOMA(1H,1H,2H,2H)_{2K} (B) in methanol

이에 반하여, PMAA_{10K}-b-PFOMA(1H,1H,2H,2H)_{2K}의 micelle을 나타내는 Figure 13의 B에서는 10-20nm의 아주 작고 균일한 micelle을 볼 수 있다. PMAA 블록의 길이가 PFOMA에 대해 상대적으로 길어 입자간의 회합을 방지하는 입체적 장벽의 효과를 충분히 나타내기 때문이다.²⁵

Figure 14에 PTHPMA_{2.8K}-b-PFOMA_{1.4K}(1H,1H,2H,2H)의 TGA를 나타내었다.

160°C에서 시작되어 180°C까지 보이는 21.5%의 질량의 감소는 THPMA 블록의 dihydropyran 부분이 열에 의해 가수분해되어 PMAA의 형태가 만들어지면서 나타나는 감소 수치이며 230°C에서 아주 작은 질량 감소가 보이는데 이것은 PMAA의 dehydration에 의한 것이다³¹. 이후 400°C부터 나타나는 대부분의 질량 감소는 PFOMA에 의한 것이며 이는 PFOMA 단일 중합체의 TGA로 확인하였다.

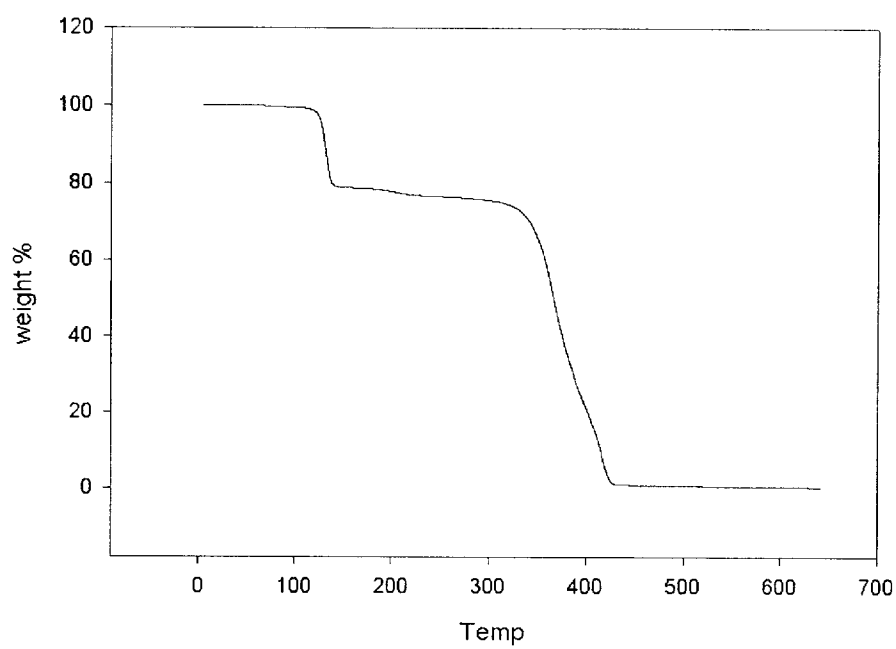


Figure 14. TGA curve of PTHPMA b-PFOMA

4. 결론

Silyl ketene acetal terminated PDMS을 거대 개시제로 사용하여 기 이동 중합법으로서 친수성 블록인 PHEMA 블록과 친 이산화탄소성 블록인 PDMS를 가지는 양쪽성 블록 공중합체를 성공적으로 합성할 수 있었다. 얻어진 고분자는 좁은 분자량 분포를 가지며 블록의 분자량 조절이 용이하였다. 합성된 고분자는 methanol 용액에서 micelle을 형성하였고 methanol/toluene 혼합용액에서는 toluene의 성분이 증가함에 따라 unimer에서 역 마이셀로 모폴로지가 변화하였다.

FOMA의 단일 중합체를 GTP를 이용하여 제조하였으며 개시제와 단량체의 비를 조절하여 원하는 분자량 크기의 중합체를 제조할 수 있었다. 극성 용매에 용해도가 없는 PFOMA가 FOMA와 THF의 공용매 효과로 어느 정도 용해성을 가지게 된다.

또한 fluoro side chain은 GTP가 진행됨에 있어 아무런 영향을 주지 않았으며 단지 용해도의 저하만을 가져 올 뿐이었다.

GTP를 이용하여 MMA를 첫 번째 단량체로 사용하고 순차적으로 FOMA를 주입하여 PMMA-b-PFOMA를 성공적으로 중합할 수 있었다.

PTHPMA와 PFOMA의 블록 공중합체를 GTP를 이용하여 합성한 후 acid hydrolysis에 의해 THP group이 100% 가수분해되어 PMAA-b-PFOMA 공중합체를 성공적으로 제조할 수 있었다. 생성된 블록 공중합체는 methanol 내에서 PMAA 블록이 shell을 PFOMA 블록이 core를 이루는 micelle을 생성하며, FC-113/methanol 내에서 FC-113의 함량이 증가함에 따라 PFOMA 블록이 shell을, PMAA 블록이 core를 이루는 micelle을 생성함을 확인하였다.

참고 문헌

1. Noshay A, McGrath JE (1977) Block Copolymers: Overview and Critical Survey Academic Press, New York
2. Senshu K, Yamashita S, Ito M, Hirao A, Nakahama S (1995) Langmuir 11:2293
3. Nakano M, Deguchi M, Endo H, Matsumoto K, Matsuoka H, Yamaoka H (1999) Macromolecules 32:6088
4. Webber SE (1998) J Phys Chem B 102:2618
5. Kim C, Lee SC, Shin JH, Yoon JS, Kwon IC, Jeong SY (2000) Macromolecules 33:7448
6. Scibiorek M, Gladkova NK, Chojnowski J (2000) Polym Bull 44:377
7. Hurter PN, Hatton TA, (1992) Langmuir 8:1291
8. Gref R, Domb B, Quellec P, Blunk T, Muller RH, Verbavatz JM, Langer R (1994) Adv Drug Del Rev 16:215
9. La SB, Okano T, Kataoka K (1996) J Pharm Sci 85:85
10. Allen C, Yu Y, Maysinger D, Eisenberg A (1998) Bioconjugate Chem 9:564
11. Jeong YI, Choen JR, Kim SH, Nah JW, Lee YM, Sung YK, Akaike T, Cho CS (1998) J Control Rel 51:169
12. Okano T, Aoyagi T, Kataoka K, Abe K, Sakurai Y, Shimada M, Shinohara I (1986) J Biomed Mater Res 20:919
13. Ito E, Suzuki K, Yamato M, Yokoyama M, Sakurai Y, Okano T (1998) J Biomed Mater Res 42:148
14. Sugiyama K, Tanigawa N, Shiraishi K (1998) Nippon Kagaku

Kaishi 8:551

15. Shimada M, Miyahara M, Tahara H, Shinohara I, Okano T, Kataoka K, Sakurai Y (1983) *Polymer J* 15:649
16. O.W.Wester et al., (1983) *Am. Chem. Soc. Polym. Preprint*, 24(2), 52, 54
17. Szwarc M, Levy M, Milkovich R. (1956) *J Am Chem Soc* 78:2656
18. Al-Lami H, DPhil thesis, University of Sussex, U.K, 1989
19. Rannard SP, DPhil thesis, University of Sussex, U.K, 1993
20. Taylor GN, Stillwagon LE, Houlihan FM, Wolf TM, Sogah DY, Hertler WR (1991) *Chem. Mater* 3, 1031
21. Taylor GN, Stillwagon LE, Houlihan, FM, Wolf TM, Sogah D Y, Hertler WR, (1991) *J. Vac. Sci. Technol. B* 9, 243
22. Raymond, F. A. Hertler, W. R. (1992) *J. Imag. Sci. Technol.* 36, 243
23. Lim KT, Webber SE, Johnston KP (1999) *Macromolecules* 32:2811
24. Toyoko Imae, Hiroyuki Tabuchi, Katsuya Funayama, Ayano Sato, Tetsuya Nakamura, Naoyuki Amaya (2000) *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 167, 73-81
25. Maarten J. Krupers, Seregei S. Sheiko, Martin Möller (1998) *Polymer Bulletin* 40, 211-217
26. Lowe AB, Billingham NC, Armes SP. (1998) *Macromolecules* 31, 5991-5998
27. Dicker IB, Cohen GM, Farnham WB, Hertler WR, Laganis E D, Sogah DY (1990) *Macromolecules*, 23, 4034.

28. Harada A, Kataoka K (1998) *Macromolecules* 31:288
29. Knoche M, Tamura H, Bukovac MJ (1991) *J Agric Food Chem* 39:202
30. This sample was polymerized using CuBr complexed by bpy as the catalyst and ethyl 2-bromo isbutylate as the initiator. ($M_n=50K$ was determined by 1H NMR)
31. Rannard SP, Billingham NC, Armes SP, Mykytiuk J.(1993) *Eur. Polym. J* 29:407
32. Lifeng Zhang, Hongwei Shen, Adi Eisenberg. (1997) *Macromolecules*, 30, 1001
- 33 Matthew Moffitt, Karine Khougaz, Adi Eisenberg. (1996) *Acc. Chem. Res.* 29, 95

감사의 글

본 논문이 완성되기 까지 세심한 배려와 아낌없는 지도로 이끌어 주신 임권택 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

또한 논문의 심사를 받아 조언과 격려로 심사하여주신 정연태 교수님, 허 훈 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

2년의 시간 동안 희로애락을 같이 나누며 격려를 아끼지 않은 대학원 동기 이민영, 박용주, 최영일, 김미령, 김은화, 권경아, 박정영 학우들과 Heliocity동아리 후배님들, 사진공학과 후배님들, 그리고 고등학교 동기들에게 감사의 마음을 전합니다.

끝으로 오늘의 제가 있기까지 어려운 환경 속에서 사랑으로 묵묵히 지켜봐주시며 많은 힘이 되어주신 부모님께 이 작은 결실을 드리며 동생 수진이에게 고마움을 전합니다. 아버님, 어머님 건강하게 오래 오래 사십시오.