工學碩士 學位論文

부분 불소화된 공중합체와 아민 아세테이트 유도체의 합성 및 초임계 이산화탄소에서의 응용에 관한 연구

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2005年 2月

釜慶大學校 大學院

寫眞情報工學科

金 炫 廷

金炫廷의 工學碩士 學位論文을 認准함

2005年 2月 25日

主　審　理學博士　鄭　淵　泰

委　員　理學博士　許　　烹

委　員　理學博士　林　權　澤

목 차

제1장. 초임계 이산화탄소

1. 초임계 이산화탄소의 특성 1
2. 이산화탄소용 계면활성제 3
3. 기 이동 중합 (group transfer polymerization) 9
4. 연구 목표 11

제2장. 부분 불소화된 POEGMA-PFOMA 공중합체

1. 서론 13
2. 실험 방법 14
   2.1 시약 14
   2.2 GTP에 의한 POEGMA-*b*-PFOMA 합성 15
   2.3 초임계 이산화탄소내에서 POEGMA-*ran*-PFOMA 합성 15
   2.4 이산화탄소에서의 상 거동 측정 16
   2.5 기기 분석 18
3. 결과 및 고찰 19
   3.1 중합 19
   3.2 미셀 특성 24
   3.3 이산화탄소에 대한 용해도 및 수화된 역 미셀 형성 27
4. 결론 31

제3장. 아민 아세테이트 유도체

1. 서론 33
2. 실험 방법 34
   2.1 시약 34
   2.2 아민 아세테이트 유도체의 합성 34
   2.3 기기 분석 35
3. 결과 및 고찰 36
   3.1 합성 36
   3.2 이산화탄소에 대한 용해도 특성 36
   3.3 이산화탄소에서의 에멀젼 형성 38
4. 결론 40

참고 문헌

Synthesis of semifluorinated copolymers and amine acetate derivatives for supercritical carbon dioxide application

Hyun Jung Kim

Department of Image and Information Engineering, The Graduate School
Pukyong National University

Abstract

Semifluorinated block copolymers of oligo(ethylene glycol) methacrylate (OEGMA) and 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl methacrylate (FOMA) were prepared using group transfer polymerization via sequential monomer addition. Analogous random copolymers were prepared using radical polymerization in supercritical CO_2. The micelles-like aggregates of the copolymers in water and chloroform were characterized by quasi-elastic light scattering and transmission electron microscopy. The size and morphology of aggregates were found to depend on the nature of solvent, temperature, and the copolymer composition. The solubility of copolymers and the formation of hydrated reverse micelles in CO_2 were investigated. The block copolymer showed better ability to uptake water in CO_2 than the random copolymer.

Amine acetate derivatives were synthesized and their properties in CO_2 were investigated. The CO_2-philicity was greatly increased by esterifications of alcohol functional groups. Amine acetate derivatives exhibited high solubility in liquid and supercritical CO_2 and the methyl-branch in the compound helped solubility in CO_2. The formation of water-in-CO_2 (W/C) emulsions were described in terms of the cloud points. The dimethyl amine type, DTA exhibited the good ability of stabilizing W/C emulsions.

제1장. 초임계 이산화탄소

1. 초임계 이산화탄소의 특성

순수 물질은 온도와 압력에 따라 고체, 액체, 기체의 상태 변화를 보이며, 온도와 압력을 상승시키면서 상태의 변화를 살펴보면 어떤 특정한 온도와 압력에 도달했을 때 액체와 기체의 경계면이 사라지는 현상이 나타난다. 이 지점을 임계점(critical point)이라고 한다. 초임계 유체는 임계점 이상의 온도와 압력 영역에 있는 유체를 말하며, 임계점 부근에서는 유체의 밀도, 점도, 용해도, 열용량, 유전상수 등과 같은 모든 유체의 물성이 급격하게 변화하는 현상이 나타난다.

초임계 유체는 액체와 기체의 특성이 혼합되어 나타난다. 초임계 유체는 열 이동이 빠르며 점도가 낮고 확산계수가 높으며 낮은 표면장력을 가지고 있기 때문에, 시료 침투력이 좋고 평형에 빨리 접근할 수 있는 특징을 가진다. 또한, 액체와 비슷한 밀도를 가지므로 상당한 용해력(solvent power)을 가지며, 특히 초임계 유체는 온도와 압력의 적은 변화에도 용해력과 같은 물성을 쉽고 민감하게 변화하고 조절할 수 있기 때문에 에너지 절약형 공정 개발이 가능하다. 초임계 유체는 이러한 장점 때문에 추출, 정제, 반응, 세정 등에 있어서 기존의 유기 용매를 대체하는 신규 용매로써 그 연구가 급격히 증가하여 왔으며 기존 용매가 가지는 기술적 어려움을 해결할 수 있는 새로운 기술로써 주목받고 있다.

특히 이산화탄소는 대표적인 초임계 유체로 환경 보호적 측면에서 유해한 용매의 대체 물질로써 활발하게 연구되고 있다. 이산화탄소는 무독성, 불연성이면서 환경친화적이고, 대기 중이나 여러 화학 공정의 부산물로 비교적 풍부하게 얻을 수 있으며 값이 싸고 재활용도 용이하다. 또한 이

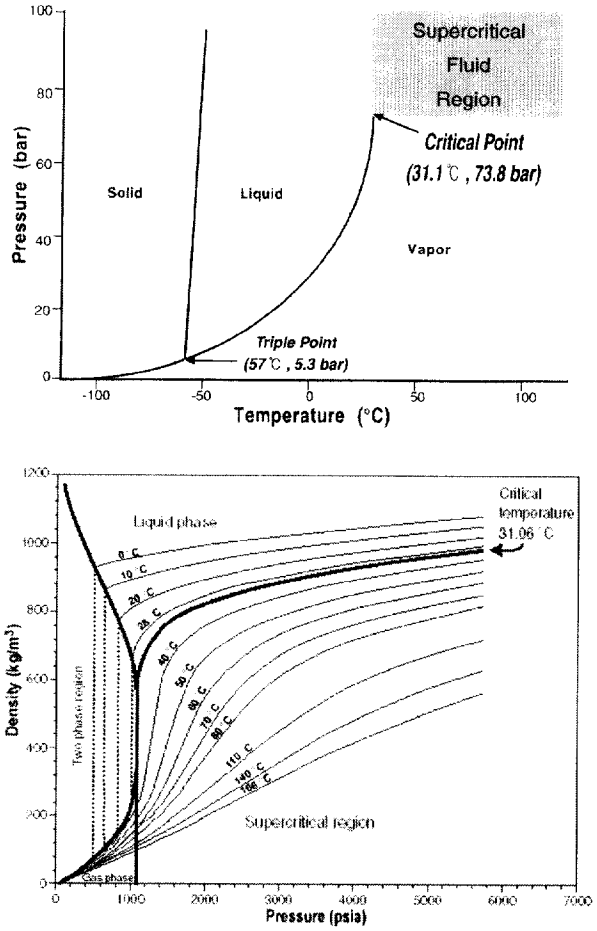


Figure 1-1. Schematic pressure-temperature diagram showing the SC region and the variation of density of pure CO_2

산화탄소는 상온에 가까운 임계온도(31.1°C)와 낮은 임계압력(73.8bar)을 가지고 있어 쉽게 초임계 상태에 도달할 수 있는 장점이 있다. 그리고 낮은 유전상수[1]와 낮은 점도(0.01-1cP)를 가지며, 높은 압축성으로 인하여 압력 변화에 따라 용해도 계수(δ)를 변화시키기 용이하므로 감압에 의하여 용질을 쉽게 분리할 수 있는 장점이 있다. 고밀도의 이산화탄소는 비극성이며 매우 약한 반데르발스 인력을 가지므로[2] 플루오르탄소(fluorocarbon) 화합물과 마찬가지로 제 3유형의 유체상으로 간주될 수 있다.

초임계 이산화탄소는 이를 사용하여 커피원두로부터 카페인을 제거하는 공정이 가장 먼저 상업화된 이후로, 최근에 Dupont사는 이것을 반응 용매로 하여 테플론(Teflon)을 제조하는 중합 공정을 가져 이미 상업화하고 있다. 최근에 초임계 이산화탄소는 추출분야[3] 뿐만 아니라, 비 용매 코팅[4], 생체분자의 반응 및 분리, 화학반응 및 중합반응[5-7], 고 표면적 재료 및 극 미립자의 제조[8-11], 섬유·금속·반도체 세정[12] 그리고 폐수처리와 같은 오염물 분리 등에 활발하게 연구되고 있다.

2. 이산화탄소용 계면활성제

환경의 중요성과 함께 청정 용매(green solvent)에 대한 연구가 세계적으로 이슈가 되면서, 경제적이고 환경 친화적인 이산화탄소가 차세대 용매로써 매우 각광을 받고 있다. 그러나 초임계 이산화탄소는 비극성이며 유전상수가 매우 낮아 저분자의 비극성 물질에는 용해력을 가지지만, 물을 포함하여 salt, amide, dyes 그리고 대부분의 극성 물질과 고분자에 대해서 극히 낮은 용해성을 가지기 때문에[13] 그 응용분야에 있어서 한계성을 가진다. 그러므로 이산화탄소의 이러한 결점을 극복하여 보다 넓은 분야에 응용하기 위해서는 적합한 계면활성제의 설계 및 합성에 관한 연

구가 필요하며, 계면활성제를 이용하여 해당 물질을 라텍스(latex) 혹은 에멀젼(emulsion) 형태로 이산화탄소에 안정하게 분산시키는 기술이 매우 중요하다. 특히, 물과 이산화탄소로 구성된 에멀젼은 환경과 청정 기술적인 측면에서 큰 중요성을 가지고 광범위한 분야에 활용될 수 있다.

처음에 oil/water 계에 이용되는 일반적인 계면활성제가 이산화탄소계에 대하여 적용될 수 있는지 연구되었으나, 계면활성제 자체가 이산화탄소에 대하여 극히 낮은 친화력을 보여 결과가 만족스럽지 못했다.[14] 이후, DeSimone[15,16]과 Johnston[17,18], Beckman[19,20]등을 중심으로 이산화탄소에 용해성을 가지는 플루오르탄소나 일부의 실리콘화합물을 함유하는 새로운 계면활성제가 설계되었고, 궁극적으로 친 이산화탄소성 부분을 포함하는 계면활성제의 개발에 의하여 친유성이나 친수성 물질을 라텍스나 에멀젼 형태로서 이산화탄소 내에 분산시킬 수 있게 되었다.

이산화탄소용 계면활성제는 CO_2-philic (친이산화탄소성)작용기와 친유성 또는 친수성의 특성을 갖는 CO_2-phobic 작용기를 한 분자 내에 포함하게 된다. CO_2-philic 부분은 약한 반데르발스 인력을 가지는 이산화탄소 용매에 잘 녹아야 하기 때문에 플루오르아크릴레이트, 플루오르에테르, 실록산유도체와 같이 낮은 응집 에너지 밀도와 표면장력을 가지는 분자가 적합하다.[21-30] 또한, 플루오르 알킬이나 플루오르에테르 측쇄(tail)를 가진 고분자도, 이것이 이산화탄소와 같이 낮은 극성과 분산력을 가지는 이유 때문에,[22,23] 이산화탄소에 매우 잘 용해되어 계면활성제로 사용될 수 있다. 비극성이나 약간의 극성을 가지는 고분자에 대하여 반데르발스 인력의 측정치이며 응집 에너지 밀도와 관계되는 표면장력을 살펴보면, 이산화탄소에 매우 좋은 용해성을 가지는 플루오르아크릴레이트 고분자와 플루오르에테르 고분자는 표면장력이 10-15mN/m이고, 디메틸 실록산계 고분자는 표면장력이 20mN/m으로서 이산화탄소에 적당히 녹으며, 그리고 일반 탄화수소계 고분자는 비교적 높은 표면장력을 가져 이산화탄소에

녹지 않는다. 최근에 Johnston 등은 perfluoropolyether 카르복실산의 암모늄염을 계면활성제로 사용하여 물을 이산화탄소로 추출한 연구를 보고하였다.[17] 또한 이것은 bovine serum albumin을 이산화탄소로 용해시키는데도 효과적인 것으로 나타났다. 그리고 DeSimone 그룹은 poly(1,1-dihydroperfluorooctyl acrylate)(PFOA)의 주쇄와 poly(ethylene oxide)(PEO) grafts로 구성된, PFOA-*g*-PEO 계면활성제를 사용하여 이산화탄소 내에 물을 용해시켰다. 그리고 small angle X-ray scattering(SAXS)과 small angle neutron scattering(SANS)을 사용하여 역 미셀의 형성을 확인하였다.[31,32] Figure 1-2에서 보듯이 PFOA 주쇄는 미셀의 껍질을 이루고 PEO 가지는 친수성의 핵을 형성함으로써 어느 정도 이산화탄소 내로 물을 용해시킬 수 있는 것이다.

한편으로 최근에는 아주 효과적인 CO_2-philes인 플루오르탄소가 대개 특별한 합성법이 요구되어 가격이 비싸다는 한계성을 가지므로, 상업화가 가능한 가격적으로 경쟁력이 있는 탄화수소계 계면활성제의 설계에 대한 연구가 활발히 이루어지기 시작하였다.

최근에 카르보닐기를 가지는 탄화수소계 물질이 CO_2-philes로 제안되었다. 초임계 이산화탄소에서 이러한 카르보닐계의 높은 용해성은 CO_2-philic Lewis base 작용기인 카르보닐기와 이산화탄소간의 Lewis acid(LA)-Lewis base(LB) 상호작용에 의한 것이다.[33-36] Ab initio 계산에 의하면, 아세테이트의 카르보닐기와 이산화탄소간의 상호작용 세기는 두개의 물 분자간의 수소결합 세기의 절반에 이른다.[35,36] Beckman과 그 공동연구자들은 값싼 propylene과 이산화탄소를 사용하여 합성한 poly(ether-carbonate)가 낮은 압력하의 이산화탄소에 비교적 높은 용해성을 가진다고 보고하였다.[33] 더욱 최근에는 sugar acetates가 온화한 조건의 초임계 이산화탄소에 아주 잘 용해되어지는 것이 관찰되었다.[37]

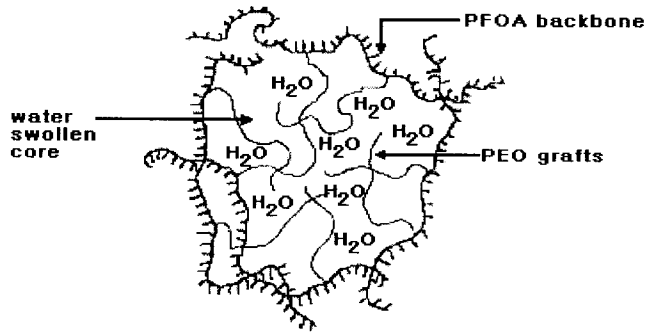


Figure 1-2. Proposed structure of a PFOA-g-PEO graft copolymer micelle with water swollen core in CO_2

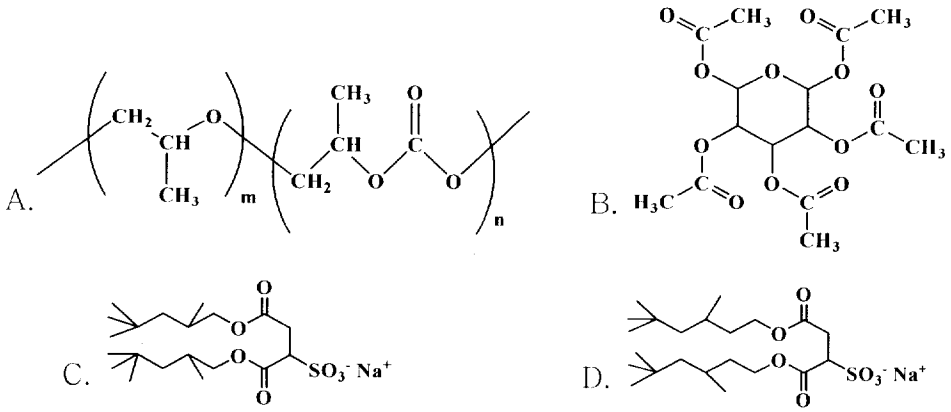


Figure 1-3. Structures of A poly(ether-carbonate), B sugar acetates, C sodium bis(2,4,4-trimethyl-1-pentyl)sulfosuccinate and D sodium bis(3,5,5-trimethyl-1-hexyl)sulfosuccinate

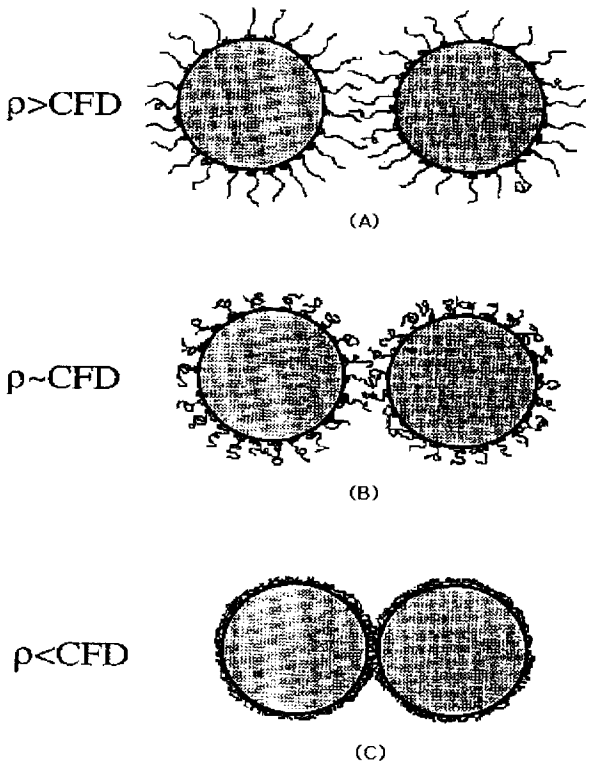


Figure 1-4. Schematic representation steric stabilization mechanisms

또한, 이산화탄소에 좋은 용해성을 가질 수 있도록 표면장력이 작은 탄화수소계 물질이 발표되었다. 탄화수소계 물질은 hydrophobic 사슬의 맨 끝 부분에 메틸기가 많을수록 CMC(critical micelle concentration)에서 표면장력이 감소한다고 알려져 있다.[38-40] Eastoe와 그 공동연구자들은 트리메틸기가 달린 변형된 AOT 형태의 계면활성제(Figure 1-3. C and D)를 설계하여 초임계 이산화탄소내에서 구형의 역 미셀이 형성되는 것을 SANS를 통해 증명하였다. 그리고 이러한 미셀은 이산화탄소에 녹지 않는 극성의 dimidium bromide를 분산시킬 수 있음을 UV-vis를 통해 보여주었다.[55] 그러나 발표된 탄화수소계 계면활성제를 이용하여 물을 에멀젼 형태로 이산화탄소에 분산시키기에는 기타 첨가물이 필요하거나 높은 압력이 요구되는 등의 어려움이 뒤따라 아직까지 해결해야 할 문제들이 남아있다. 그럼에도 불구하고 이러한 연구 결과들은 낮은 가격의 친 이산화탄소성 탄화수소계 계면활성제를 설계하고, 궁극적으로 안정한 에멀젼을 형성하는데 있어 유용한 정보를 제공하고 있음은 분명하다.

이산화탄소용 계면활성제는 일반 계면활성제가 oil/water 계에서 작용하는 것과 유사한 메카니즘에 의하여 계를 안정화시키며, 추가적으로 이산화탄소의 압력에 의존하는 변수로써 밀도가 고려되어져야 한다. 초임계 이산화탄소는 밀도에 따라 계면활성제에 대한 용해력이 변하게 되므로, 임계 응집 밀도(CFD, critical flocculation density)라는 독특한 성질을 가지게 된다. 이산화탄소의 밀도가 CFD보다 높을 경우에는 친 이산화탄소성기의 용해도가 높기 때문에 입자간의 입체적 안정도가 생기고, 이산화탄소의 밀도가 낮아지면 용해도도 함께 감소하여 충분한 입체적인 장벽을 제공하지 못하기 때문에 입자간에 상호 응집하여 상분리가 일어나게 된다.(Figure 1-4) 물과 이산화탄소로 구성된 계에서는 oil/water 계에서의 HLB와 같은 개념인 HCB(hydrophilic-CO_2-philic balance)가 고려되어져야 한다. 낮은 HCB 값에서는 계면활성제가 CO_2 상을 선호하여 낮은

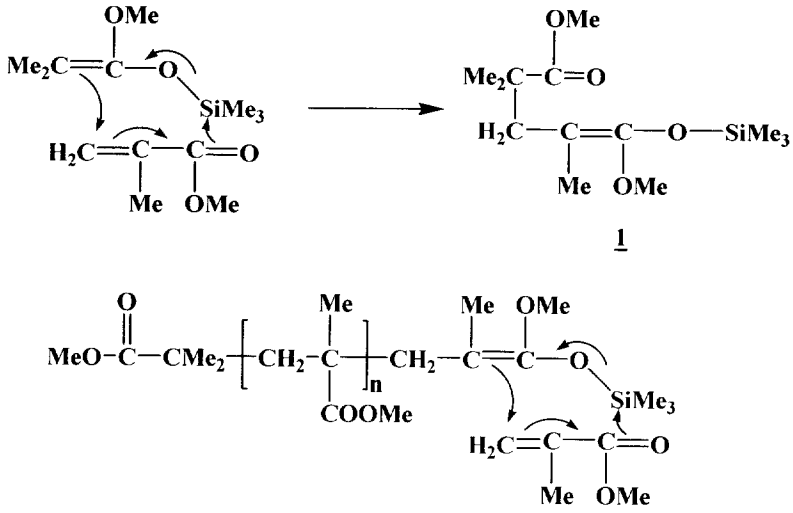
전도도를 가지는 water-in-CO_2(W/C) 에멀젼이 형성되며, 높은 HCB 값에서는 계면활성제가 water 상을 선호하여 높은 전도도의 C/W 에멀젼이 형성된다.

계면활성제는 사용 목적에 따라 그 구조를 다르게 설계하여야 한다. 예를 들어, 이산화탄소를 이용하는 분산중합이나 코팅 분야에 사용하기 위해서는 CO_2-philic 부분과 친유성 부분으로 구성되어야 하고, water/CO_2 에멀젼 분야에 이용되는 계면활성제는 CO_2-philic 부분과 친수성 부분을 가져야 한다. 계면활성제는 모든 경우에 있어 각 성분의 상대적인 세기나 길이가 그것의 성능을 좌우하는 중요한 요인이 되므로 이러한 점을 고려하여 사용 목적에 따른 적합한 구조의 계면활성제를 설계하여야 하고, 또한 CO_2-philic 부분과 CO_2-phobic 부분인 친유성이나 친수성 부분을 자유자재로 조절할 수 있는 합성법을 연구하는 것이 필요하다.

3. 기 이동 중합 (GTP, group transfer polymerization)

연쇄 중합에서 개시반응과 성장반응만 있고 사슬이동이나 정지반응이 없는 경우, 단량체가 모두 중합된 후에도 활성말단이 살아있어 다시 단량체를 넣으면 계속해서 중합이 가능하다. 이와 같은 중합을 리빙 중합(living polymerization)이라 한다. 리빙 중합은 단분산 고분자 및 설계대로의 분자량을 갖는 고분자의 합성이 가능하고 특히, 단량체의 순차적 주입으로 한 분자 내에 서로 성질이 다른 부분을 포함하는 diblock 혹은 triblock 등의 다양한 구조의 공중합체를 생성시킬 수 있다. 리빙 중합은 이러한 장점 때문에, CO_2-philic 부분과 CO_2-phobic 부분이 함께 존재하여야 하고 그 길이를 잘 조절해야 하는 이산화탄소용 계면활성제를 제조하는데 있어 유용한 중합법이라 할 수 있다.

이러한 리빙 중합 중에서 GTP[41]는 빠른 중합 속도, 좋은 리빙성 그리



Scheme 1-1. Mechanism of GTP

고 상온에서 반응이 가능하다는 장점을 가지고 있어 최근 많은 관심을 불러일으키고 있다. GTP라는 용어는 전형적인 반응 진행 과정에서, 사슬의 성장 말단에 있는 트리알킬실릴기(trialkylsilyl group)가 성장반응 동안 새로 첨가되는 단량체로 이동하여 새로이 사슬말단에 silyl ketene acetal 구조를 형성하여 가기 때문에 이렇게 명명되었다(Scheme 1-1). GTP에 사용되는 개시제는 methyl trimethylsilyl dimethyl ketene acetal이 있다.

GTP는 상온에서 신속히 진행하여 정량적인 수율로 고분자를 생성하고 분자량 분포가 좁으며, 리빙 음이온 중합과 마찬가지로 단량체와 개시제의 비를 조절하여 분자량을 설계할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 GTP는 활성수소를 포함하는 물질에 의해서 빠르게 정지하므로 반응물과 용매를 아주 엄격하게 정제하고 건조시켜야 하며, 질소 혹은 아르곤 분위기 하에서 반응을 진행시켜 중합시에도 건조상태를 유지시켜주어야 한다. 또한 단량체에 alcohol 혹은 acid기를 포함하는 경우 활성 수소에 의한 정지반응이 일어나 GTP가 불가능하게 된다. 그러나 이 경우 단량체에 보호기를 도입하여 반응을 진행시킨 후, 가수분해하여 alcohol 혹은 acid기를 가진 고분자로 바꾸어줄 수 있다. GTP는 acrylic과 methacrylic 단량체의 중합에 적합하며, 대표적으로 methacrylate를 예로 들 수 있다. GTP에 사용되는 용매의 범위는 음이온 중합의 경우보다 넓으며 THF나 toluene과 같은 방향족 용매가 흔히 사용된다.

4. 연구 목표

본 연구의 목적은 초임계 이산화탄소 내에서 높은 성능을 가지는 새로운 구조의 계면활성제를 설계하여 합성하고 이산화탄소에 대한 용해도와 수화된 역 미셀 혹은 W/C 에멀젼에 대한 특성 등을 파악하는데 있다. 크

게 두 가지 형태의 계면활성제를 설계하고 합성하였는데, 그 하나는 효과적인 친 이산화탄소성기인 플루오르탄소가 부분적으로 포함되어져 있는 부분 불소화된 POEGMA-PFOMA 공중합체이며, 다른 하나는 저렴한 탄화수소계 계면활성제로써 아민 아세테이트 유도체이다. 본 논문에서는 각각의 계면활성제에 대해 2장과 3장으로 구분하여 설명하고자 한다.

제2장. 부분 불소화된 POEGMA-PFOMA 공중합체

1. 서론

부분 불소화된 공중합체는 낮은 표면 에너지, oil/water 반발성, 화학적/생물학적 비 반응성과 같은 독특한 성질 때문에 많은 관심을 받고 있다. 또한, 이러한 공중합체는 액체와 초임계 이산화탄소에 높은 용해성을 가지는 물질로써 증명되어졌다. 이에 환경의 중요성과 함께 청정용매로써 주목받고 있는 친환경적인 초임계 이산화탄소에 부분 불소화된 공중합체를 계면활성제로써 이용하여 다양한 분야에 응용할 수 있다.

최근에 PFOA-*g*-PEO에 의해 초임계 이산화탄소에서 친수성 핵을 가지는 역 미셀이 형성됨을 확인하였다.[31,32] 더욱 최근에는 PEO 혹은 poly(dimethylaminoethyl methacrylate)(PDMAEMA) 블록과 부분 불소화된 PFOMA 블록으로 구성된 공중합체가 각각 원자전이 라디칼 중합법(atom transfer radical polymerization)과 GTP에 의해서 제조되어졌다.[42,43] 이 블록 공중합체들은 물과 클로로포름에서 PEO와 PDMAEMA는 껍질을 구성하고 PFOMA는 핵을 이루는 미셀을 형성하였으며, 블록의 비에 따라 미셀 특성이 달리 나타났다. 또한, PEO-*b*-PFOMA는 나노 크기의 안정한 W/C 미니에멀젼을 형성하였고,[44] PDMAEMA-*b*-PFOMA는 이산화탄소 내에서 수화된 역 미셀을 형성하였으며, 이 미셀 내에서 titanium tetraisopropoxide의 잘 조절된 가수분해를 통해 TiO_2 나노 입자를 제조하였다.[45]

본 연구에서는 comb-like 형태의 POEGMA-*b*-PFOMA 블록 공중합체를 GTP를 이용하여 제조하였으며, 개시제에 대한 단량체의 비를 변화시킴으로써 다양한 블록 조성비를 가지는 공중합체를 합성하였다. 또한

POEGMA-*ran*-PFOMA 랜덤 공중합체를 초임계 이산화탄소를 용매로 사용하여 자유 라디칼 중합법을 통해 제조하였다. 랜덤 공중합체는 블록 공중합체에 비해 비교적 쉽게 제조할 수 있는 장점이 있다. 공중합체의 미셀 특성을 quasi-elastic light scattering (QELS)와 transmission electron microscopy (TEM)을 통해 분석하였다. 또한 공중합체의 이산화탄소에 대한 용해도 및 수화된 역 미셀 형성에 대한 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 시약

GTP 용매인 tetrahydrofuran(THF)은 CaH_2를 이용하여 1차 증류한 다음, benzophenone, sodium을 이용하여 사용하기 직전에 정제하였다. FOMA(SynQuest)와 OEGMA(M_n=300g/mol)(Aldrich)는 중성 알루미나 컬럼을 통과시켜 중합금지제를 제거한 후, CaH_2를 넣어 0°C 이하에서 보관하였다가 사용하기 직전에 감압 증류하여 사용하였다. GTP 촉매로 사용되는 tetrabutyl ammonium bibenzoate(TBABB)는 문헌에 발표된 방법으로 제조하여 사용하였다.[46] 개시제인 methyl trimethylsilyl dimethyl ketene acetal(MTSDA)(Aldrich)는 감압 증류하여 아르곤분위기하에서 보관하여 사용하였다. 라디칼 중합 개시제인 AIBN은 메탄올에 재결정하여 사용하였다. 1,1,2-trichlorotrifluoroethane(F-113)(Aldrich), 헥산, 클로로포름 그리고 실험실용 CO_2(Daeyoung Co., 99.99%)는 그대로 사용하였다. 분석용으로 탈이온수(IWD-2000D)(Sam Bo Scientific Co.)를 사용하였다.

2.2 GTP에 의한 POEGMA-*b*-PFOMA 합성

GTP 중합은 150℃ 이상의 고온에서 하루 이상 건조된 초자 반응기를 사용하여 아르곤 분위기 하에서 상온에서 반응을 진행하였다. GTP의 전형적인 중합 방법은 다음과 같다. 먼저 15ml의 THF와 4mg(0.008mmol)의 TBABB를 양쪽 주사바늘을 이용하여 공기의 접촉 없이 반응기에 주입한 다음, 0.05g(0.29mmol)의 MTSDA를 주사기를 이용하여 주입하고 5분간 교반한다. 이 후 아르곤 분위기하에서 정제된 0.29g(0.97mmol)의 OEGMA(M_n=300g/mol)를 주사기로 천천히 주입한 후 30분간 중합을 진행시킨다. 두 번째 단량체인 FOMA를 주입하기 직전에 POEGMA 단일중합체의 분자량을 알기 위해서 GPC 분석을 위한 약간의 반응혼합물을 추출한 다음, 정제된 3.16g(7.31mmol)의 FOMA를 주사기를 이용하여 리빙 POEGMA 용액에 첨가한다. 1시간 동안 교반한 후, 가스 치환시킨 메탄올 2ml을 주입함으로써 반응을 중지시킨다. THF와 메탄올은 진공 증발시키고 미 반응된 FOMA와 POEGMA 단일중합체는 각각 헥산과 물을 이용해 추출하여 제거하였다. 건조 후, 3.29g의 생성물을 얻었다. 이렇게 제조된 블록 공중합체의 POEGMA와 PFOMA 블록의 분자량은 각각 1400과 11200으로 결정하였다. 다양한 몰분율의 블록 공중합체는 개시제에 대한 단량체의 비를 조절함으로써 제조할 수 있었다.

2.3 초임계 이산화탄소에서 POEGMA-*ran*-PFOMA 합성

POEGMA-*ran*-PFOMA을 제조하는 전형적인 방법은 다음과 같다. 스테인레스 고압 반응기(4ml)내에 테프론으로 코팅된 마그네틱 바와 함께 0.2g의 OEGMA(M_n=300g/mol)와 0.8g의 FOMA, 그리고 0.01g의 AIBN을 넣는다. 이후 반응기를 닫고 압력을 가하기 전에 내부를 아르곤 가스

로 10분간 치환한다. ISCO 실린지(Model 260D) 펌프를 이용하여 반응기 내부에 이산화탄소를 주입하고, 반응기는 온도조절기(LABTECH)를 이용하여 물 중탕기내에서 65°C를 유지하도록 한다. 중합은 345bar의 초임계 이산화탄소 내에서 8시간 동안 진행하였다. 중합을 종료한 다음, 미반응 단량체는 상온에서 100bar의 액체 이산화탄소를 이용하여 분당 ~20ml의 속도로 추출 제거 하였다. 생성물을 모아 무게를 측정하였고 몰조성과 분자량은 각각 ^{1}H NMR과 GPC를 이용하여 분석하였다.

2.4 이산화탄소에서의 상 거동 측정

Figure 2-1과 같은 system을 이용하여 부분 불소화된 공중합체의 CO_2에 대한 용해도와 소량의 물이 함유된 CO_2에 대해서 상거동의 변화를 관찰하였다. 스테인레스 고압 반응기의 한 쪽 면에는 사파이어 창이 달려 있어 육안으로 직접 반응기 내부를 관찰할 수 있다. ISCO 실린지 펌프를 이용하여 반응기 내부에 이산화탄소를 주입하고, 압력은 반응기 내부의 피스톤을 이용하여 65-420bar 사이에서 다양하게 변화시킬 수 있다. 반응기의 온도는 물 중탕기내에서 온도조절기(LABTECH)를 이용하여 조절할 수 있다.

이산화탄소에 대한 계면활성제의 상 거동은 cloud point의 관점에서 분석하였다. 이산화탄소는 압력을 조절함으로써 쉽게 밀도를 변화시킬 수 있으며, 이산화탄소의 밀도는 해당 용질에 대한 용해력에 크게 영향을 미치게 된다. 먼저 일정 온도에서 압력을 가하여 CO_2의 밀도를 높여서 이산화탄소 내의 모든 용질을 투명한 단일(homogeneous)상이 되도록 한 후(Figure 2-2. a), 다시 천천히 일정한 속도로 압력을 낮추어 이산화탄소의 밀도를 서서히 감소시키면 투명한 상에서 오렌지 빛으로 변하다가 결국 불투명하게 바뀌는 것을 확인할 수 있다(Figure 2-2. c). 이와 같이 이산화

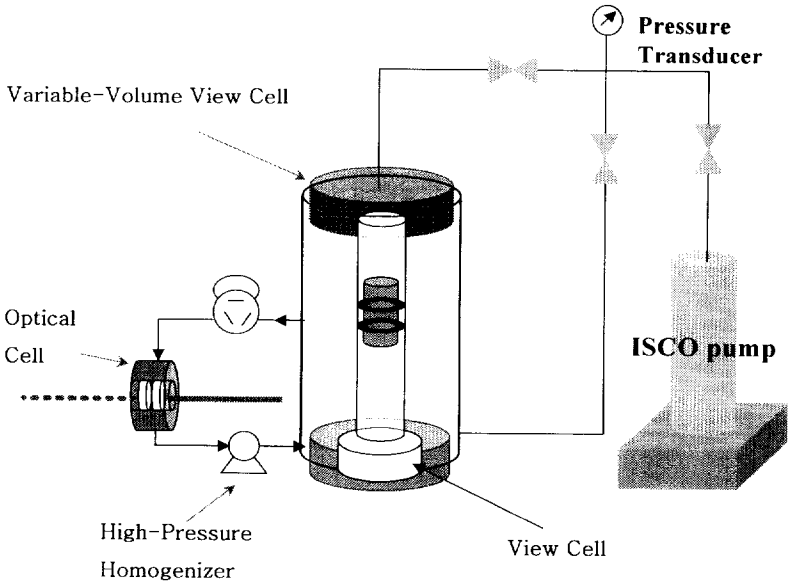


Figure 2-1. High pressure CO_2 system

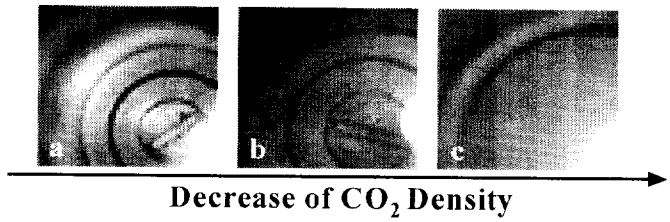


Figure 2-2. Phase transition in the pressure cell by a decrease in the density and solvent power of CO_2.

탄소의 밀도가 감소함에 따라 단일 상에서 갑자기 불투명하게 상이 전이되는 시점을 가지게 되는데 이 때의 압력과 온도를 cloud point라 한다.

2.5 기기 분석

Size exclusion chromatography(SEC)는 THF를 유출용매로 사용하고, 4종의 컬럼(10^5-10^4-10^3-10^2Å: polymer standards service)을 가지는 HP1100 기기를 이용하여 수행하였다. 표준시료는 폴리스티렌을 사용하여 분석하였다. ^{1}H NMR 스펙트럼은 JNM-ECP 400 (JEOL)을 이용하여 분석하였으며, 대부분의 POEGMA와 PFOMA의 공중합체는 $CDCl_3$에 완전히 용해되지 않으므로 F-113과 $CDCl_3$ (V:V = 3.5:1)의 공용매에 용해시켜 분석하였다. 공중합체의 미셀 크기 측정은 QELS를 이용하여 측정하였으며, Brookhaven laser light scattering (Brookhaven Instrument Co)을 사용하였다. 0.2wt% 농도로 제조한 시료 용액은 0.45㎛ syringe filter에 통과시킨 후 사용하였다. 659nm의 편광된 다이오드 레이저의 산란광은 90°각도에서 측정되어 Brookhaven BI 9000 AT autocorrelator에 모아진다. Hydrodynamic diameter(d_h)는 Stokes equation을 이용하여 측정된 확산상수로부터 계산되었다. Stokes equation은 $D = kT/3\pi\eta d_h$ 이고, 여기서 k와 T, η는 Boltzmann's 상수이다. 미셀의 분산도는 μ_2/Γ^2로서 나타내었으며, 여기서 μ_2는 붕괴함수의 2차 누적분이고, Γ^2는 평균 특성 선폭이다. TEM 사진은 80kV에서 작동시킨 Hitachi사의 H-7500기기를 사용하여 얻었다. 흡수력이 좋은 휴지 위에 놓인 카본으로 코팅된 copper grid에 고분자용액(2g/L)을 한 방울 떨어뜨려 용매가 즉시 휴지에 흡수되어 제거되도록 시료를 제작하였다. 시료는 착색처리 없이 그대로 사용하였다. 이산화탄소 내에서 제조된 계면활성제의 cloud point 측정은 사파이어 창이 달린 28ml 스테레스 고압 반응기를 이용하여 목측하였다.

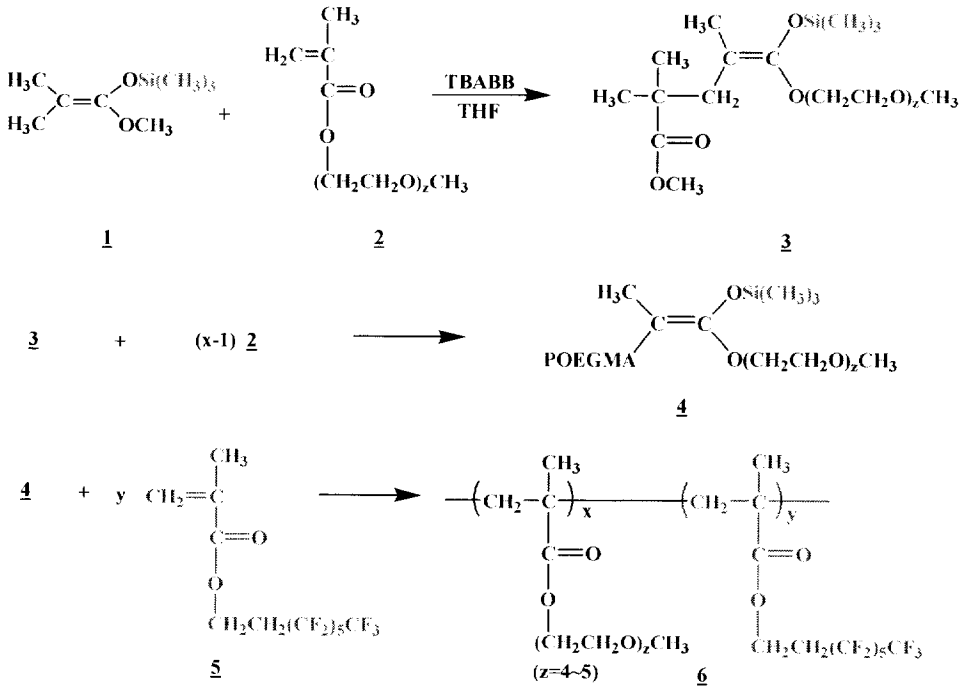
3. 결과 및 고찰

3.1 중합

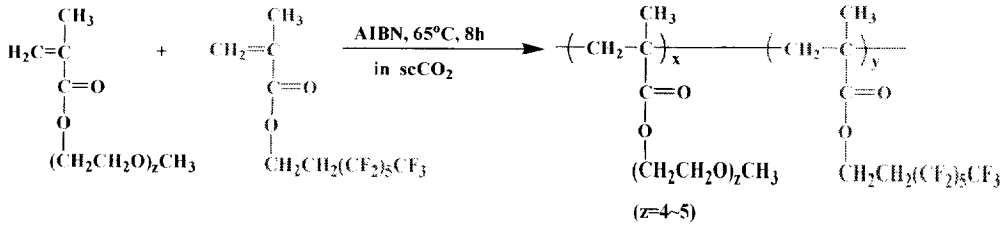
GTP에 의해 중합한 POEGMA-*b*-PFOMA 공중합체의 반응 메카니즘을 Scheme 2-1에 나타내었다. 다양한 블록 길이를 가지는 POEGMA와 PFOMA의 블록 공중합체는 개시제에 대한 단량체의 비를 변화시킴으로써 제조할 수 있었다. PFOMA는 THF에 대한 용해성이 좋지 않기 때문에, 블록 공중합체의 제조에 있어서 항상 OEGMA를 첫 번째 단량체로 주입하였다. 두 번째 단량체인 FOMA를 주입하기 직전에, 분자량과 전환율을 측정하기 위해 POEGMA 용액을 소량 추출하였다. POEGMA 단일 중합체는 GPC 결과에서 1.21의 좁은 분자량 분포를 나타내었으며 ^{1}H NMR을 이용하여 분석한 결과에서 미 반응 단량체의 피크가 발견되지 않았다. 그러므로 두 번째 단량체인 FOMA가 주입되기 전에 OEGMA의 중합이 완전히 일어났음을 확인할 수 있었다.

두 번째 단량체가 GTP에 의해 성공적으로 중합되었으나, 소량의 미 반응 FOMA(10% 이하)가 연장된 반응시간에도 불구하고 남아 있었다. 이는 PFOMA의 블록비가 증가함에 따라 블록 공중합체가 THF에 잘 녹지 않게 되어 lipophobic한 PFOMA 블록이 핵을 이루는 미셀을 형성하게 된다. 이로 인해 중합 활성의 중심이 미셀의 중심에 있게 되어 성장 반응을 통한 완전한 진행이 억제되어진 것으로 보인다.

블록 공중합 이후, 미 반응한 FOMA와 POEGMA을 제거하기 위해 헥산과 물을 이용하여 각각 추출해 내었다. 이때 미량의 POEGMA가 물에 의해 추출되는 것을 확인할 수 있다. GPC분석을 통해 블록 공중합체의 분자량 및 분자량 분포를 분석하였다. Figure 2-3에 GPC 결과를 나타내었다. 첫 번째로 중합한 POEGMA의 피크가 분자량 분포가 조금 좁아지면서 높은



Scheme 2-1. Synthesis of POEGMA-*b*-PFOMA by GTP



Scheme 2-2. Synthesis of POEGMA-*ran*-PFOMA in $scCO_2$

분자량의 공중합체 쪽으로 이동한 것이 확인되었다. POEGMA 단일 중합체에서 보이는 작은 분자량의 피크들은 OEGMA 단량체 자체의 분자량 분포에 의한 것으로 보인다. GPC 결과에서 리빙 POEGMA에 의해 FOMA의 성공적인 공중합이 일어났음을 알 수 있다.

POEGMA의 분자량은, ^{1}H NMR에서 개시제의 피크가 POEGMA의 메틸렌 피크와 서로 겹쳐서 나타나기 때문에 GPC에 의해서 결정하였다. 공중합체의 몰 조성은 공중합체의 ^{1}H NMR 스펙트럼에 나타나는 플루오르알킬기의 1H,1H 피크(at 4.33ppm)와 OEGMA의 에스테르기 다음의 메틸렌 피크(at 4.20ppm)의 적분치를 비교 계산하여 결정하였다. 블록 공중합체의 분자량은 GPC에 의해 결정한 POEGMA 단일중합체의 수평균 분자량을 바탕으로 ^{1}H NMR에 의해 결정된 몰 조성비를 이용하여 계산하였다. Table 2-1에 공중합체의 분자량과 그 조성비에 대해서 설계한 값과 분석한 값을 나타내었다. 블록 공중합체는 분자량과 블록 조성이 잘 조절되었고, 모두 95%이상의 좋은 수율을 얻었다.

POEGMA-*ran*-PFOMA 랜덤 공중합체는 Scheme 2-2와 같이 초임계 이산화탄소 내에서 AIBN을 개시제로 사용하여 FOMA와 OEGMA를 랜덤 공중합하여 제조하였다. 65°C에서 8시간동안 중합을 진행하였고, 전환율은 75-80%에 이르렀다. 중합 과정동안 POEGMA-*ran*-PFOMA(39:61)의 경우에는 중합이 종료될 때까지 맑은 액상을 유지하였으나 POEGMA-*ran*-PFOMA(65:35)의 경우는 중합 후반에 조금 탁한 액상을 나타내었다. 이는 OEGMA의 몰 분율이 증가함에 따라 이산화탄소에 대한 용해도가 감소하여 이산화탄소 내에서 회합체를 형성하기 때문이다. 랜덤 공중합체의 OEGMA와 FOMA의 몰 조성비는 개시제에 대한 단량체의 비를 조절하여 변화시킬 수 있고, ^{1}H NMR을 이용하여 분석하였다. 랜덤 공중합체의 설계한 몰 조성비와 분석된 몰 조성비와의 약간의 차이는 단량체의 반응성비 차이와 불완전한 중합에 기인한 것으로 보인다.

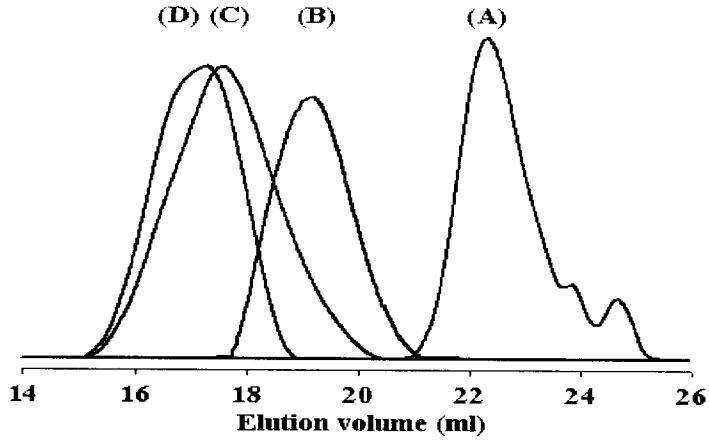


Figure 2-3. GPC trace of (A) starting $POEGMA_{1.4K}$ (Mw/Mn = 1.21)
(B) $POEGMA_{1.4k}$-*b*-$PFOMA_{11.2k}$ (Mw/Mn = 1.09)
(C) POEGMA-*ran*-PFOMA (65 : 35) (Mw/Mn = 1.73) and
(D) POEGMA-*ran*-PFOMA (39 : 61) (Mw/Mn = 1.41)

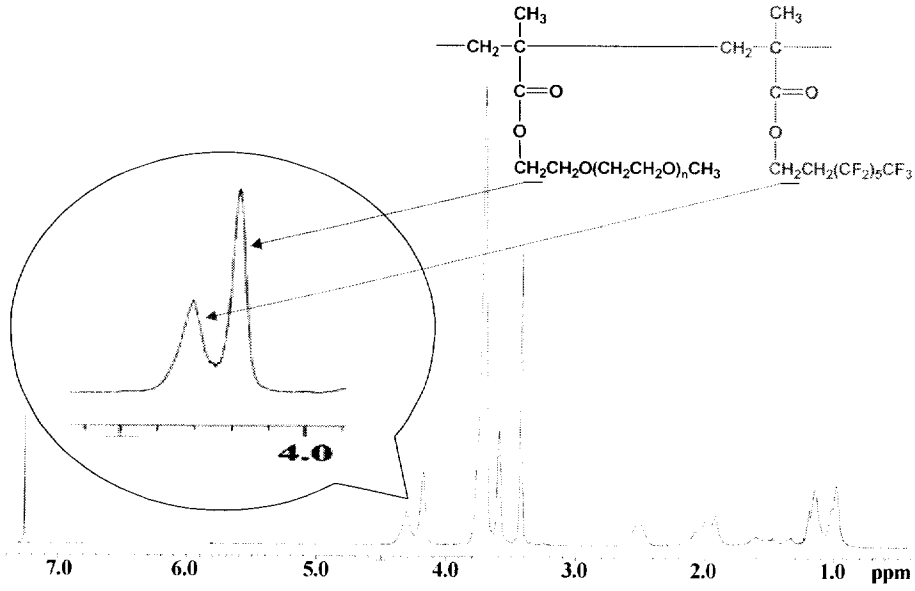


Figure 2-4. ^1H NMR of POEGMA-*b*-PFOMA

Table 2-1. Copolymers of OEGMA and FOMA

Copolymer	Theor Mn (g mol^{-1})	Obsd Mn[a] (g mol^{-1})	Theor molar composition (mol %)	Obsed molar composition[c] (mol %)
POEGMA$_{6.6k}$-*b*-PFOMA$_{1.2k}$	7000	7800	90:10	89:11
POEGMA$_{3.1k}$-*b*-PFOMA$_{0.9k}$	3900	4000	83:17	83:17
POEGMA$_{6.5k}$-*b*-PFOMA$_{20k}$	26000	26500	32:68	32:68
POEGMA$_{1.6k}$-*b*-PFOMA$_{7.7k}$	9000	9300	22:78	23:77
POEGMA$_{3.4k}$-*b*-PFOMA$_{28k}$	31000	31400	13:87	15:85
POEGMA$_{1.4k}$-*b*-PFOMA$_{11.2k}$	12000	12600	12:88	15:85
POEGMA$_{1.8k}$-*b*-PFOMA$_{23.2k}$	23500	25000	9:91	10:90
POEGMA-*ran*-PFOMA	-	34500[b]	59:41	65:35
POEGMA-*ran*-PFOMA	-	60700[b]	26:74	39:61

[a]calculated from GPC and ^{1}H NMR. [b]determined by GPC. [c]determined by ^{1}H NMR.

Table 2-2. Characteristics of POEGMA-*b*-PFOMA micelles

Block Copolymer	Mole% of FOMA	Solvent[a]	Temp (°C)	d_h[b] (nm)	Polydispersity (μ_2/Γ^2)
POEGMA$_{1.4k}$-*b*-PFOMA$_{11.2k}$	85	Chloroform	30	237.9	0.172
POEGMA$_{3.4k}$-*b*-PFOMA$_{28k}$	85	Chloroform	30	276.4	0.296
POEGMA$_{1.6k}$-*b*-PFOMA$_{7.7k}$	77	Chloroform	30	138.2	0.149
POEGMA$_{3.1k}$-*b*-PFOMA$_{0.9k}$	17	Water	30	45.2	0.332
POEGMA$_{6.6k}$-*b*-PFOMA$_{1.2k}$	11	Water	30	27.0	0.212
			50	28.2	0.178
			60	160.6	0.005

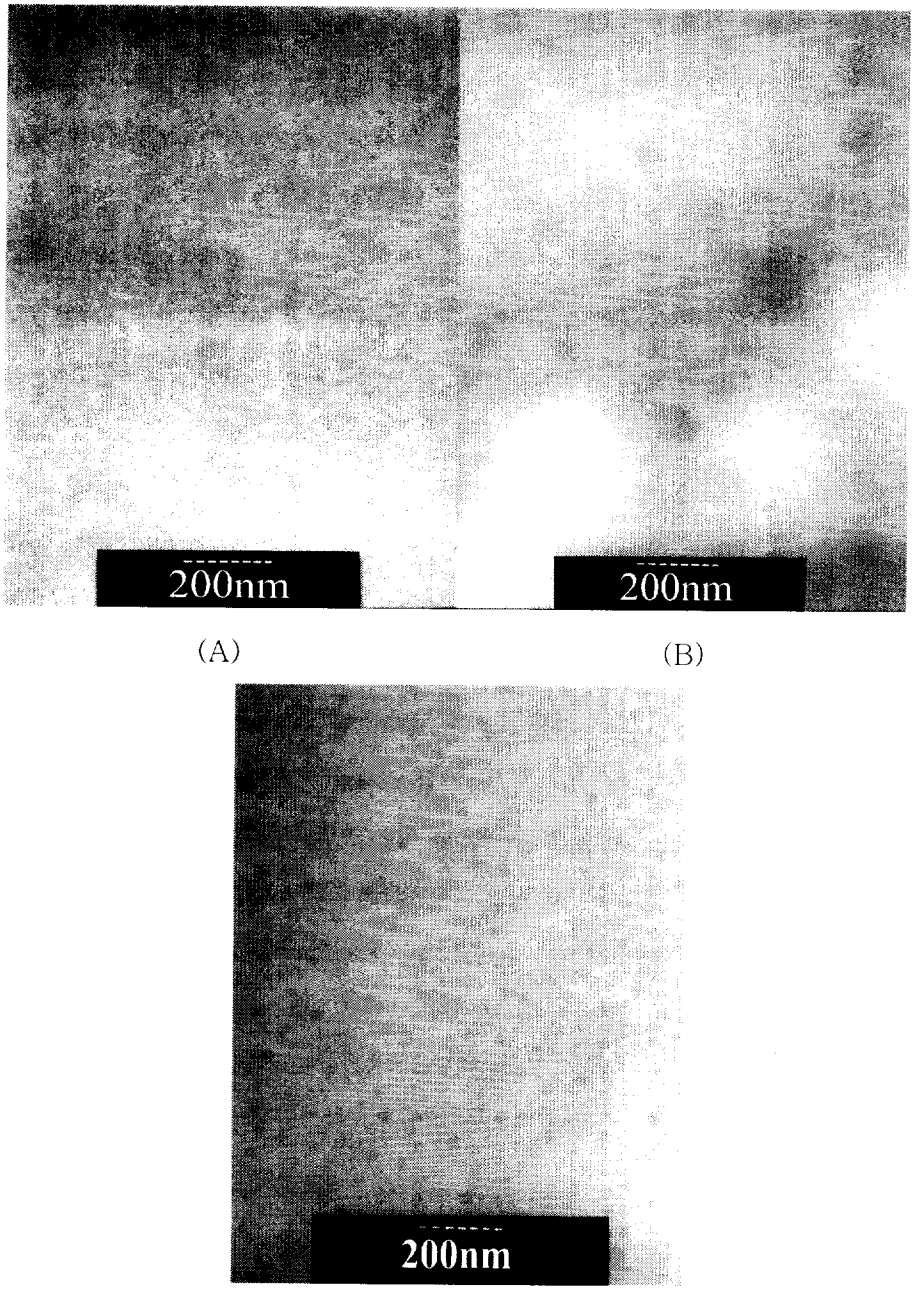
[a]0.2wt% polymer solution. [b]effective diameter at 30°C.

3.2 미셀 특성

물과 클로로포름에서 블록 공중합체의 미셀 특성을 QELS를 이용하여 분석하였다. POEGMA는 친유성이면서 친수성이여서 amphiphilicity라 할 수 있고, PFOMA는 lipophobic으로써 amphiphobicity를 나타낸다.

POEGMA-*b*-PFOMA의 미셀 특성을 Table 2-2에 나타내었다. 일정 범위의 블록 조성비를 가지는 POEGMA-*b*-PFOMA는 물과 클로로포름에서 PFOMA가 핵을 이루고 POEGMA가 껍질을 이루는 미셀을 형성한다. FOMA 함량이 17mol%이하인 블록 공중합체는 클로로포름에서 미셀을 발견할 수 없었으며 unimer로써 존재한다. 이에 반하여, FOMA 함량이 17mol%이하인 블록 공중합체들은 물에서 미셀을 형성하였다. 공중합체는 클로로포름보다 물에서 더 강한 lyophobicity를 가지는 것으로 보인다. 클로로포름과 물에서 블록 공중합체의 미셀 크기는 FOMA의 함량이 증가할 때 더 크게 형성되었다. 이는 상대적으로 더 짧아진 POEGMA 블록으로 인해 효과적인 입체적 안정화 작용이 약화되었기 때문이다.[47] 물에서 $POEGMA_{6.6k}$-*b*-$PFOMA_{1.2k}$ 공중합체에 의해 형성된 미셀 크기에 대한 온도의 영향을 살펴보았다. 30-50°C 범위의 온도에서는 미셀의 평균 d_h가 27.6nm로 측정되었다. 그러나 60°C에서 d_h는 160.6nm로 갑자기 증가하였다. 이것은 더 높은 온도에서 용해력 감소로 인해 POEGMA의 입체 장벽이 붕괴한 것으로 보이며, 또한 POEGMA의 lower critical solution temperature(LCST)가 ~65°C로 측정되어져 위 사실을 뒷받침하고 있다.

블록 공중합체의 미셀 형태(morphology)는 TEM를 통해 관찰하였다. 클로로포름에서 $POEGMA_{6.5k}$-*b*-$PFOMA_{20k}$와 $POEGMA_{3.4k}$-*b*-$PFOMA_{28k}$의 미셀 회합체에 대한 TEM 사진을 Figure 2-5에 나타내었다. 검게 나타나는 부분은 PFOMA로써, 플루오르화 블록의 높은 전자 밀도에 의한 것이



(A) (B)

(C)

Figure 2-5. TEM pictures of (A) POEGMA$_{6.5k}$-*b*-PFOMA$_{20k}$ and (B) POEGMA$_{3.4k}$-*b*-PFOMA$_{28k}$ aggregates made in chlorofrom, and (C) POEGMA$_{3.1k}$-*b*-PFOMA$_{0.9k}$ aggregates made in water.

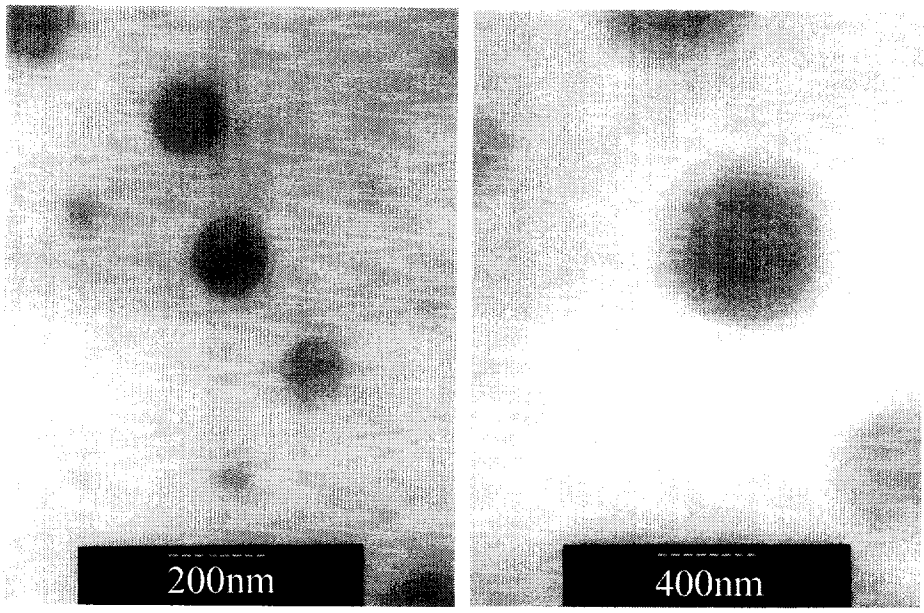


Figure 2-6. TEM pictures of POEGMA-*ran*-PFOMA(39:61) aggregates made in chlorofrom.

다. $POEGMA_{6.5k}$-*b*-$PFOMA_{20k}$는 원통 모양의 형태를 보이는 반면, $POEGMA_{3.4k}$-*b*-$PFOMA_{28k}$는 불균일한 구형의 회합체가 발견되었다. 이전 연구에서, 클로로포름에서 PEO_{5k}-*b*-$PFOMA_{4.5k}$는 구형이 현저하게 나타났지만 PEO_{5k}-*b*-$PFOMA_{12.5k}$는 원통모양을 보였다. 블록 공중합체에서 용해되지 않는 블록에 비해 용해되는 블록의 길이가 감소함에 따라 미셀 회합체(aggregates)의 형태는 작은 구형에서 원통모양과 같은 구형이 아닌 다른 형태로 점차적으로 변하게 되고, 결국은 아주 큰 회합체(large aggregates)를 형성한다고 알려져 있다.[47] 클로로포름에 완전하게 녹는 $POEGMA_{3.1k}$-*b*-$PFOMA_{0.9k}$는 물에서 균일한 구형의 미셀 회합체를 형성하였다. 클로로포름에서 랜덤 공중합체의 미셀 형태는 200-400nm에 이르는 구형의 미셀 회합체가 관찰되었다.(Figure 2-6)

3.3 이산화탄소에 대한 용해도 및 수화된 역 미셀 형성

35-60°C의 온도와 ~260bar의 압력 범위에서 공중합체의 이산화탄소에 대한 용해도를 측정하였다. Figure 2-7에 나타나듯이 대부분의 공중합체는 이러한 측정 범위 내에서 이산화탄소에 좋은 용해도를 보인다. 광학적으로 투명한 단일 상은 각각의 점들을 잇는 곡선의 위쪽 범위에서 나타난다. PFOMA 성분은 매우 좋은 친 이산화탄소성(CO_2-philic) 물질로써 잘 알려져 있다. 그러므로 공중합체는 상대적으로 PFOMA의 함량이 높을수록 이산화탄소에 더 잘 용해되며, cloud point 관점에서 측정한 결과에서 이를 확인할 수 있다. 또한, 비슷한 PFOMA 몰 조성을 가지는 블록($POEGMA_{6.5k}$-*b*-$PFOMA_{20k}$) 공중합체와 랜덤(POEGMA-*ran*-PFOMA(39:61)) 공중합체의 경우, PDMAEMA-PFOMA 공중합체의 경우와 다르게 매우 유사한 cloud point를 나타내었다. PDMAEMA-PFOMA의 경우, 블록 공중합체는 이산화탄소 내에서

PDMAEMA는 핵을 이루고 PFOMA는 껍질을 이루는 미셀을 형성하기 때문에 미셀을 형성하지 못하는 랜덤 공중합체보다 그 cloud point가 훨씬 낮게 나타난다. 반면 POEGMA-PFOMA 공중합체는 이산화탄소에 좋은 용해도를 가지는 OEG 펜던트를 가지고 있어 이산화탄소에 대한 용해도 관점에서 볼 때 블록 구조가 랜덤 구조에 비해 그다지 큰 잇점이 없는 것으로 보인다.

양이온 혹은 음이온 플루오르폴리에테르(perfluoropolyether) 계면활성제를 이용하여 안정한 water-in-CO_2 (W/C) 마이크로에멀젼을 형성할 수 있음이 보고되었다.[48,49] 친수성 머리 부분은 핵을 이루고 친 이산화탄소성 꼬리 부분은 이산화탄소와 상호 작용하며, 물이 친수성 핵 영역으로 들어감으로써 아주 미세한 에멀젼을 생성시킨다.

PFOMA의 조성이 77mol% 이상인 공중합체는 이산화탄소에 좋은 용해도를 보이며 물에는 거의 녹지 않기 때문에 W/C 마이크로에멀젼를 형성할 수 있을 것으로 예상하였다. 예상대로, cloud point 연구를 통해 광학적으로 투명하고 열역학적으로 안정한 수화된 역 미셀 용액이 공중합체 계면활성제를 사용하여 형성할 수 있음을 확인할 수 있었다. Figure 2-8에 이산화탄소에 대해 0.25wt% 의 계면활성제와 w_o=12의 조건에서 $POEGMA_{1.4k}$-*b*-$PFOMA_{11.2k}$, $POEGMA_{6.5k}$-*b*-$PFOMA_{20k}$와 POEGMA-*ran*-PFOMA(39:61)에 의해 형성된 역 미셀 용액의 압력-온도에 따른 상 거동을 그래프로 나타내었다.

공중합체 내에 존재하는 EO의 전체 갯수를 계산하고 EO 한 개에 대한 물의 몰 비를 환산하여 w_o ($[H_2O]/[EO]$)값을 계산하였다. 온도와 이산화탄소의 질량을 일정하게 유지한 후, 압력을 낮추어 이산화탄소의 밀도를 서서히 감소시키면 투명한 상에서 오렌지 빛으로 변하다가 결국 불투명하게 바뀌는 것을 확인할 수 있다. 오렌지 색은 물방울(droplets)과 물방울의 집합체(droplet clusters)의 크기가 증가하면서 빛의 산란이 심해지기 때문에 나타

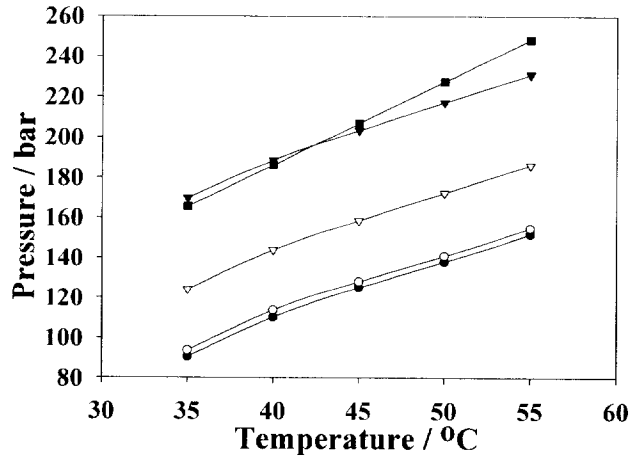


Figure 2-7. Cloud point profiles of POEGMA-PFOMA copolymers(0.5wt%) in CO_2 ●: $POEGMA_{1.8k}$-*b*-$PFOMA_{23.2k}$, ○: $POEGMA_{1.4k}$-*b*-$PFOMA_{11.2k}$, ▽: $POEGMA_{1.6k}$-*b*-$PFOMA_{7.7k}$, ▼: $POEGMA_{6.5k}$-*b*-$PFOMA_{20k}$, ■: POEGMA-*ran*-PFOMA(39:61)

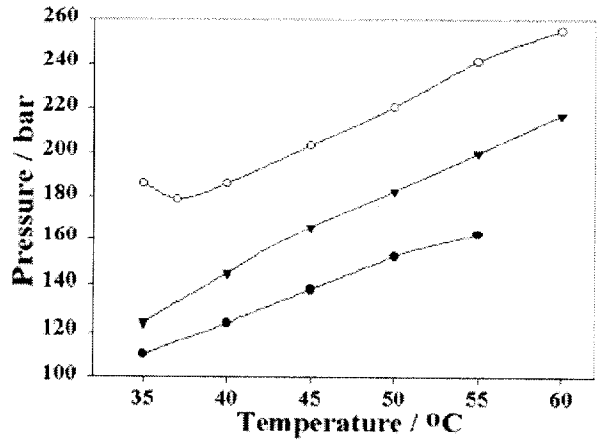


Figure 2-8. Phase behavior of the water/surfactant/CO_2 system as function of w_o=12 at surfactant concentration of 0.25wt% in CO_2 ●: $POEGMA_{1.4k}$-*b*-$PFOMA_{11.2k}$, ▼: $POEGMA_{6.5k}$-*b*-$PFOMA_{20k}$, ○: POEGMA-*ran*-PFOMA(39:61)

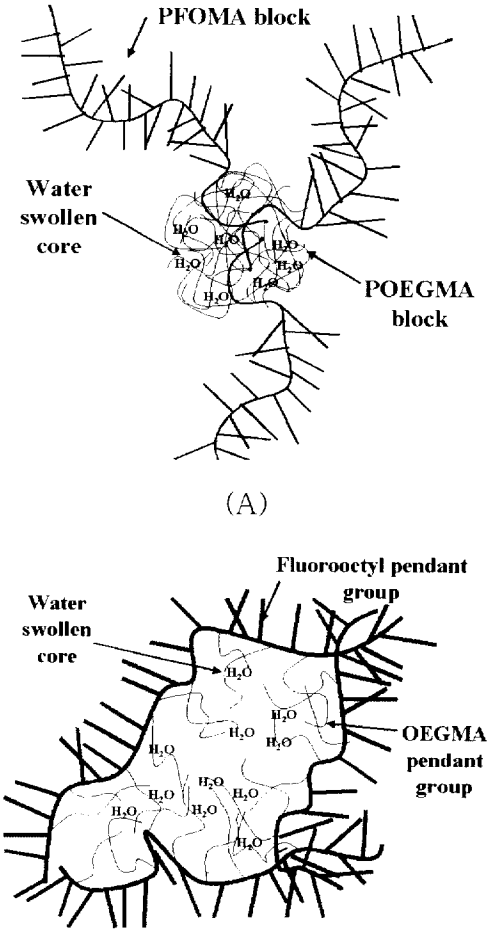


Figure 2-9. Proposed structure of (A) a POEGMA-*b*-PFOMA and (B) POEGMA-*ran*-PFOMA micelle with a water swollen core in CO_2.

나게 된다. 이러한 물방울 집합체는 cloud point 압력 직전에 물방울간의 상호 작용에 의해 생성되게 되고,[50,51] cloud point에서 용액은 순간적으로 불투명하게 된다. 이산화탄소는 밀도가 작아짐과 동시에 용해력도 함께 감소하게 되고 이로 인해 최초 용매와 친 이산화탄소성의 꼬리 간의 상호작용이 꼬리와 꼬리 간의 상호작용으로 변화하여 미셀들끼리 회합하게 됨으로써[52] 상전이가 일어나게 된다.

Figure 2-8에서 더 큰 PFOMA 블록의 비를 가지는 블록 공중합체가 상대적으로 더 낮은 압력의 cloud point를 가지는 것을 확인할 수 있으며, 비슷한 화학 조성의 블록 공중합체가 랜덤 공중합체와 비교하여 훨씬 낮은 cloud point를 나타내었다. 미량의 물이 함유된 에멀젼에 대한 안정화 효과는 블록 구조가 랜덤 구조에 비해 더욱 큰 것을 알 수 있다. 이는 PFOMA 함량이 증가할수록 이산화탄소에 대한 용해도가 증가하여 이로 인해 물방울 상호간의 인력을 감소시키는 것이며, Figure 2-9에 제안한 구조와 같이 물의 존재 하에서는 블록 구조가 랜덤 구조에 비해 더욱 조밀하게 자기-회합(self-assembly)을 하는 것으로 생각되어진다. 블록 공중합체 구조의 PFOMA 사슬은 이산화탄소 상으로 더욱 효과적으로 뻗을 수 있어, 랜덤 공중합체보다 이산화탄소에서 수화된 역 미셀을 더욱 안정화시킬 수 있다.

4. 결론

POEGMA와 PFOMA로 구성된 블록 공중합체는 GTP에 의해 단량체의 순차적인 주입으로 합성하였다. 잘 조절된 분자량과 조성비를 가지는 공중합체는 개시제에 대한 단량체의 비를 조절함으로써 얻을 수 있었다. 랜덤 공중합체는 초임계 이산화탄소내에서 AIBN 개시제를 사용하여 자유 라디칼 중합하였으며, 비교적 높은 수율을 보였다. 공중합체는 물과 클로로포름에서 POEGMA가 껍질을 이루고 PFOMA가 핵을 이루는 미셀을 형성하였

고, 미셀의 크기는 공중합체의 블록 조성비와 용액의 온도에 영향을 받았다. 클로로포름에서, 미셀의 형태는 공중합체의 PFOMA 몰 분율이 증가함에 따라 원통형에서 큰 회합체로 변하였다. 공중합체의 이산화탄소에 대한 용해도는 PFOMA 몰 분율이 증가할수록 증가하였다. 블록 공중합체와 랜덤 공중합체는 이산화탄소에서 안정한 수화된 역 미셀을 비교적 낮은 압력과 온도에서 형성하였으며, 블록 공중합체가 랜덤 구조보다 이산화탄소에 물을 안정화시키는데 더 좋은 능력을 보였다.

제3장. 아민 아세테이트 유도체

1. 서론

초임계 이산화탄소는 유기 용매를 대신하여 새로운 청정 대체 용매로써 많은 관심을 받고 있다. 초임계 이산화탄소는 환경친화적이며, 임계점이 낮고 그것의 물성을 쉽게 조절할 수 있어 경제적인 용매이다. 그러나 초임계 이산화탄소는 매우 낮은 유전상수[1]와 비극성 때문에 높은 분자량을 가지거나 극성인 물질에 대해 용해성이 극히 낮아 그 응용성에 한계를 가진다. 그러므로 친 이산화탄소성 물질의 설계와 합성이 매우 중요한 관건이며, 궁극적으로 이러한 물질들이 W/C 에멀젼이나 organic-in-CO_2 에멀젼에 사용할 수 있는 계면활성제로써 이용될 수 있어야 한다. 최근에 친 이산화탄소성 물질에 대한 연구가 아주 활발히 진행 중이며, 이중에서도 플루오르계 화합물이 초임계 이산화탄소에 높은 용해성을 가진다는 것이 밝혀지면서, 이산화탄소에 사용 가능한 다양한 형태의 플루오르계 계면활성제들이 개발되었다.[48,49]

그러나 이러한 플루오르계 물질은 가격이 너무 비싸기 때문에 실용적이지 못한 단점이 있다. 이에 여러 연구자들은 광범위한 적용과 관련하여 값이 싸고 성능이 좋은 탄화수소계 계면활성제를 제조하고자 노력하였으며 그 결과 poly(ether-carbonate)[33]와 sugar acetates[37]등이 발표되었다. 하지만 이들은 이산화탄소에 아주 좋은 용해성을 가지긴 하나, 이산화탄소와 물로 구성된 에멀젼을 형성시키기에는 그 성능을 갖추지 못하였다.

본 연구에서는 이산화탄소에 대해 높은 용해성을 가지며, 또한 분자 내에 극성 부분이 함유되어 이산화탄소에서 물을 분산시킬 수 있는 새로운 구조의 아민 아세테이트 형 계면활성제를 제조하여 이산화탄소에 대한 용해도 및

W/C 에멀젼 형성에 대한 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 시약

트리에탄올 아민(Aldrich)과 트리이소프로판올 아민(Aldrich), 3-(디메틸아미노)-1,2-프로판디올(TCI)은 그대로 사용하였다. 아세틸 클로라이드(Aldrich)와 트리메틸아세틸 클로라이드(Aldrich)는 사용하기 직전에 CaH_2를 넣어 증류하여 사용하였다. 반응 염기 촉매인 트리에틸아민(Junsei)과 반응 용매로 사용한 디클로로메탄은 CaH_2를 이용하여 증류를 통해 정제하였다. 물은 IWD-2000D(Sam Bo Scientific Co.)기기를 사용한 탈이온수를 이용하였다.

2.2 아민 아세테이트 유도체의 합성

아민 아세테이트 유도체들은 다양한 구조의 히드록실기를 가지는 아민을 아세테이트 혹은 트리메틸아세테이트기를 가지도록 에스테르화 반응을 통하여 제조하였다. 대표적인 합성법으로 아래와 같이 나타내었다.

콘덴서를 장착한 이구 둥근 바닥 플라스크에 마그네틱 바와 함께 트리이소프로판올 아민 9.6g(0.05mol)과 트리에틸아민 20.2g(0.2mol), 디클로로메탄 100ml을 첨가하고, 플라스크의 다른 한쪽 입구에는 디클로로메탄 50ml에 아세틸 클로라이드 11.8g(0.15mol)을 용해시킨 용액을 담은 적하 깔대기를 장착한다. 먼저 반응초자 내부를 20분간 아르곤가스로 치환시킨 후, 플라스크를 ice bath를 이용하여 차갑게 한다. 플라스크내의 용액을 격렬하게 교반시키면서 적하 깔대기의 아세틸 클로라이드 용액을

천천히 적하한다. 적하가 종료된 후, 플라스크의 온도를 실온으로 올려 5시간 동안 교반하며 반응을 진행시키고, 반응 종료 1시간 전에는 ~60°C로 가열하여 완전히 반응이 될 수 있도록 한다. 반응종료 후, 과량의 트리에틸아민과 용매를 증발 제거한 다음, 디클로로메탄에 녹여 증류수로 몇 회 수세하고, 분리한 디클로로메탄 층은 $MgSO_4$로 건조시켰다. Rota evaporator로 용매를 제거한 후, 증류를 통해 무색 액체인 생성물을 얻었다.

Tri-(2-acetoxy)-ethyl amine (**TEAc**), yeild 77% : ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ = 4.08 (t, 6H), 2.80 (t, 6H), 1.98 (s, 9H)

Tri-(2-trimethylacetoxy)-ethyl amine (**TETAc**), yeild 76% : ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ = 3.99 (t, 6H), 2.73 (t, 6H), 1.06 (s, 27H)

Tri-(2-acetoxy)-propyl amine (**TIPAc**), yeild 76% : ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ = 4.86 (m, 3H), 2.53 (m, 3H), 2.41 (m, 3H), 1.93 (s, 9H), 1.09 (d, 9H)

Tri-(2-trimethylacetoxy)-propyl amine (**TIPTAc**), yeild 74% : ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ = 4.91 (m, 3H), 2.63 (m, 3H), 2.53 (m, 3H), 1.16 (s, 36H)

(2,3-(Di-trimethylacetoxy)-propyl)-dimethyl amine (**DTA**), yeild 70% : ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ = 5.11 (m, 1H), 4.31 (m, 1H), 4.06 (m, 1H), 2.34-2.46 (m, 2H), 2.21 (s, 6H), 1.14 (s, 18H)

2.3 기기분석

^{1}H NMR 스펙트럼은 JNM-ECP 400 (JEOL)을 이용하여 분석하였고, 용매는 $CDCl_3$을 사용하였다. 이산화탄소 내에서 아민과 제조된 아민 아세테이트 계면활성제의 cloud point 측정은 사파이어 창이 달린 28ml의 스테인레스

고압 반응기를 이용하여 목측하였다.

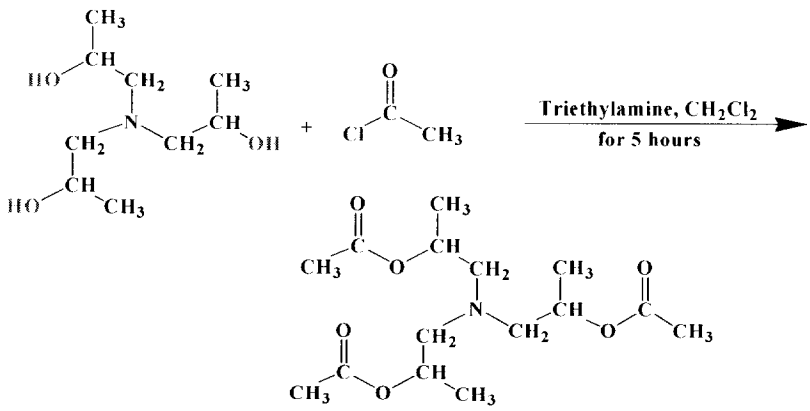
3. 결과 및 고찰

3.1 합성

새로운 아민 형태의 친 이산화탄소성 물질인 아민 아세테이트 유도체는 히드록실기를 갖는 트리에탄올 아민(TEA)과 트리이소프로판올 아민(TIPA), 3-(디메틸아미노)-1,2-프로판디올(DMA)을 출발 물질로 하여 아세틸 클로라이드 혹은 트리메틸아세틸 클로라이드와 함께 각각 에스테르화 반응을 통해서 제조하였다. 합성은 염기 촉매 하에서 진행하였으며, 반응 진행 동안 고체형태의 다량의 염이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 제조된 물질은 sugar acetates와 유사하게 acetate 그룹을 포함하고 있어 이산화탄소에 대단히 좋은 용해도를 보일 것으로 예상된다. 또한 아민의 N 원자가 상대적으로 낮은 친수성을 가지므로 이산화탄소와 물로 구성된 계에서 낮은 HCB 값을 갖는 계면활성제로써의 역할을 할 것으로 예상된다. 모든 아민 아세테이트 유도체는 70%이상의 수율로 얻어졌으며, 합성 여부는 ^{1}H NMR을 통해 확인하였다. 아민과 합성된 아민 아세테이트 유도체의 구조를 Figure 3-1에 나타내었다.

3.2 이산화탄소에 대한 용해도 특성

아민과 합성된 아민 아세테이트 유도체의 이산화탄소에 대한 용해도는 40-60°C의 온도 범위와 최고 200bar의 압력 범위에서 측정하였다. 이 온도와 압력 범위에서 모든 아민 아세테이트 유도체는 좋은 용해도를 나타내었다. 그러나 히드록실기를 가지는 TEA는 이산화탄소에 용해되지 않았으며



Scheme 3-1. Synthesis of Tri-(2-acetoxy)-propyl amine(TIPAc)

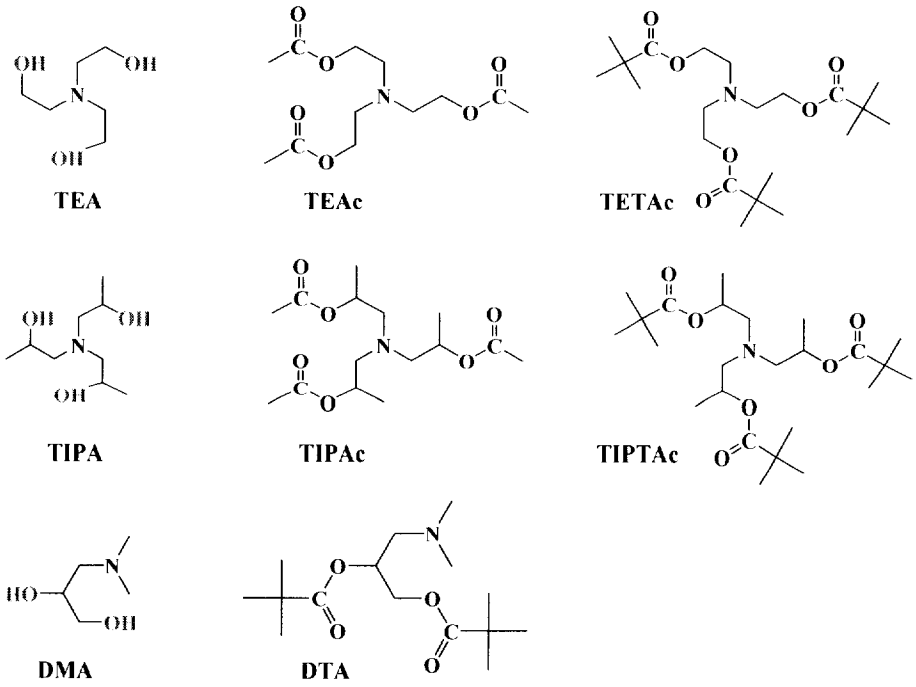


Figure 3-1. Structures of amines and amine acetate derivatives

TIPA는 아세틸화된 아민에 비해 소량인 1wt%에 대해 이산화탄소에 대한 용해도를 나타내었다. 히드록실기가 아세틸화되었을 경우 이산화탄소에 대한 용해도가 증가하며,[37,53] 아세테이트기의 카르보닐기는 이산화탄소와 LA-LB 상호작용을 하여 이산화탄소에 대한 용해도를 높여 준다는[33-36] 사실은 이미 잘 알려져 있다. TIPAc의 경우는 이산화탄소에 용해될 수 있는 농도가 50wt% 이상을 보여 원하는 비율로 액체 또는 초임계 이산화탄소에 희석시켜 이산화탄소의 점도를 변화시킬 수 있을 것으로 보인다.

Figure 3-2와 3-3에 나타나듯이 대부분의 아민 아세테이트 유도체는 온화한 조건의 이산화탄소에 대단히 좋은 용해도를 나타내었다. 한편 TEAc와 TETAc는 모두 이산화탄소에 쉽게 용해되지만, TETAc가 TEAc보다 좀 더 낮은 cloud point를 보였다. 게다가 TIPTAc(443.62g/mol)는 같은 조건의 이산화탄소에 대해 TETAc(401.54g/mol)보다 더 높은 용해도를 나타냄을 확인할 수 있다.

폴리에틸렌글리콜과 폴리프로필렌글리콜의 이산화탄소에 대한 용해도를 비교해 보면, 메틸기를 더 많이 가지고 있는 폴리프로필렌글리콜이 더 낮은 응집 에너지 밀도를 가져 이산화탄소에 대해 더 좋은 용해도를 가진다고 알려져 있다.[54] 또한 분자 말단에 메틸기를 가지는 것보다 트리메틸기를 가질 때 CMC에서 더 낮은 표면장력을 가진다고 알려져 있다.[55] 이러한 연구 결과들은 분자 구조 내에 메틸기가 많을수록 이산화탄소에 대한 용해도에 더 유리하게 작용할 수 있다는 것을 말한다. 즉, TIPTAc의 경우 메틸기의 증가에 의해 분자와 분자간의 상호작용이 더욱 감소하게 되어 이산화탄소에 더 좋은 용해도를 나타내는 것이다.

3.3 이산화탄소에서의 에멀젼 형성

아민 아세테이트 계면활성제를 이용하여 물/계면활성제/이산화탄소 3상에

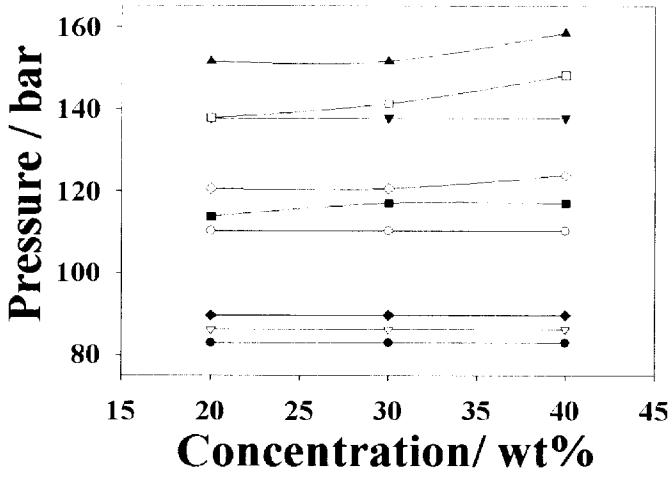


Figure 3-2. Phase diagrams for the solubility of TEAc, TETAc and TIPTAc in CO_2 ● : TIPTAc (40°C), ▽ : TETAc (40°C), ◆ : TEAc (40°C), ○ : TIPTAc (50°C), ■ : TETAc (50°C), ◇ : TEAc (50°C), ▼ : TIPTAc (60°C), □ : TETAc (60°C), ▲ : TEAc (60°C)

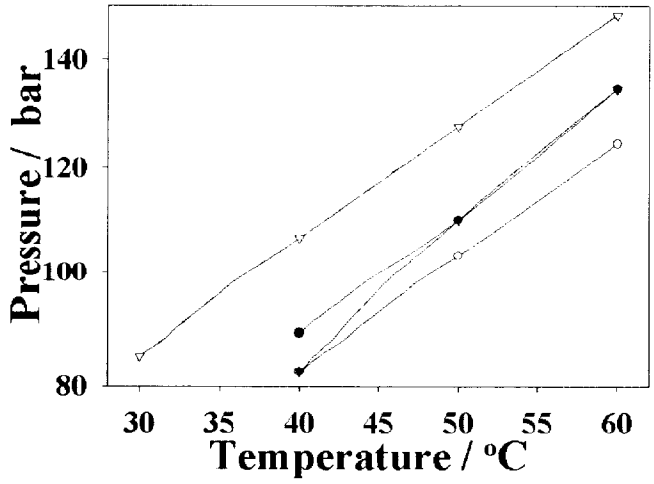


Figure 3-3. Cloud point profiles of amine acetate derivatives in CO_2 at concentration of 4wt%. ○ : TIPAc, ▼ : TETAc, ● : TEAc, ▽ : TIPA (1wt%)

서의 상 거동 특성을 조사해 보았다. 이 들 아민 아세테이트 계면활성제는 분자 구조에서 질소에 비 공유 전자쌍이 존재하며 이로 인해 산성의 분위기 하에서 protonation이 일어날 것으로 기대된다. 물이 이산화탄소 내에 존재할 때 pH가 대략 3에 이른다는 것과 아민이 protonation될 경우 물에 대한 용해도가 증가하는 것은 이미 잘 알려져 있으며[49] 이러한 관점에서 이산화탄소에 좋은 용해성을 보이는 아민 아세테이트 유도체들은 물과 이산화탄소로 구성된 마이크로 에멀젼을 형성할 것으로 기대된다. 하지만 TETAc와 TIPTAc의 경우 물을 분산시키는 성능을 거의 보이지 않았으며, 이는 N을 대단히 큰 3개의 트리메틸아세테이트기가 둘러싸고 있어 비공유 전자쌍이 보호되어 있는 형태로 존재하기 때문에 protonation이 쉽게 일어나지 못하는 이유로 설명된다.

Figure 3-4와 3-5에서 물/계면활성제/이산화탄소 3상에서의 cloud point 측정 결과를 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 대부분의 계면활성제가 대단히 적은 양의 물을 이산화탄소에 분산시키고 있는 반면, DTA의 경우 상대적으로 매우 낮은 압력에서 물을 안정화시키는 것을 확인할 수 있다. 이는 DTA의 경우 아민이 디메틸기를 가짐으로써 부피가 큰 3개의 트리알킬아세테이트기를 가지는 아민에 비해 질소의 비공유 전자쌍이 쉽게 protonation이 일어날 수 있으며, 또한 이산화탄소에 대한 용해도도 상당히 높기 때문으로 생각된다.

이산화탄소에서 1wt%의 DTA에 대해 W_o를 8까지 증가시켜 에멀젼 특성을 조사하였으며 그 결과 어느 정도 물을 분산시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

에스테르화 반응을 통하여 히드록실기를 아세틸화함으로써 이산화탄소에 좋은 용해도를 보이는 새로운 구조의 아민 아세테이트 유도체를 합성하였다.

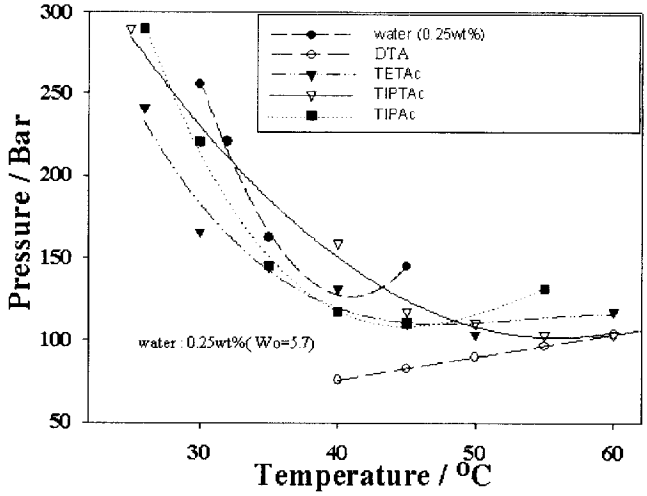


Figure 3-4. Phase behavior of the water/amine acetate derivatives/CO_2 system (w_o=5.71, water=0.25wt%)

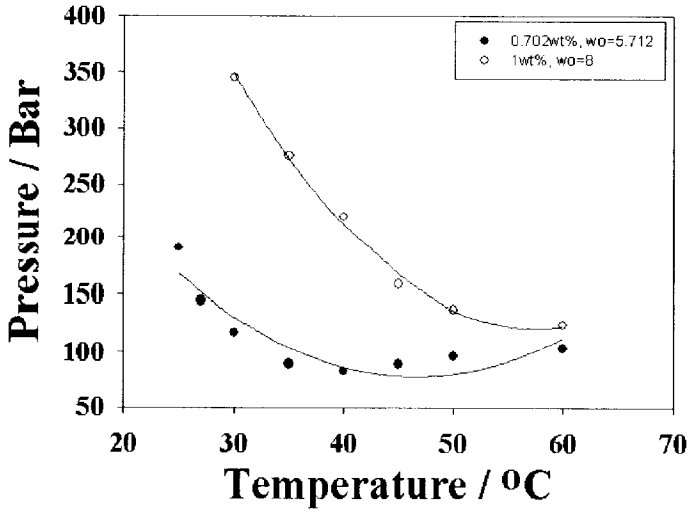


Figure 3-5. Phase behavior of the water/DTA/CO_2 system

대부분의 아민 아세테이트 유도체는 이산화탄소에 대해 매우 높은 용해도를 보였으며 메틸기가 많을수록 이산화탄소에 대한 용해도는 더욱 증가하는 경향을 나타내었다.

또한 아민 아세테이트 계면활성제는 이산화탄소에 대한 좋은 용해도와 더불어 이산화탄소 내에 물을 분산시킬 수 있는 성능을 나타내었으며, 특히 아민이 디메틸기를 가질 경우에 안정한 에멀젼을 형성하였다. 이산화탄소에 대해 1wt%의 DTA는 w_o=8의 조건에서 비교적 안정한 에멀젼을 형성하였다.

참고 문헌

1. K. O'Shea, K. Kirmse, M. A. Fox, and K. P. Johnston *J. Phys. Chem.* **95**, 7863, 1991

2. A. Noshay, and J. E. McGrath *Block Copolymers : Overview and Critical Survey Academic Press*, New York 1997

3. M. L. Campbell, D. L. Apodaca, M. Z. Yates, T. M. McCleskey, and E. R. Birnbaum *Langmuir* **17**, 5458, 2001

4. R. G. Carbonell, J. M. DeSimone, and B. J. Novick *United States Patent* **6,083,565** 2000

5. A. I. Cooper, C. D. Wood, and A. B. Holmes *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 4741, 2000

6. H. Shiho, and J. M. DeSimone *Macromolecules* **34**, 1198, 2001

7. J. M. DeSimone, T. J. Carson, H. Shiho, and J. Lizotte *United States Patent* **6,512,062** 2003

8. P. S. Shah, J. D. Holmes, R. C. Doty, K. P. Johnston, and B. A. Korgel *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 4245, 2000

9. Y. P. Sun, P. Atorngitjawat, and M. J. Meziani *Langmuir* **17**, 5707, 2001

10. P. S. Shah, S. Husain, K. P. Johnston, and B. A. Korgel *J. Phys. Chem. B* **105**, 9433, 2001

11. M. Motiei, Y. R. Hacohen, J. Calderon-Moreno, and A. Gedanken *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8624, 2001

12. J. M. Desimone, T. J. Romack, D. E. Betts, and J. B. McClain *United States Patent* **5,866,005** 1999

13. J. A. Hyatt *J. Org. Chem.* **49**, 5097, 1984

14. K. A. Consani, and R. D. Smith *J. Supercrit. Fluids* **3**, 51, 1990

15. J. M. DeSimone, Z. Guan, and C. S. Elsbernd *Science* **257**, 945, 1992

16. J. M. DeSimone, E. E. Maury, Y. Z. Menceloglu, J. B. McClain, T. J. Romack, and J. R. Combes *Science* **265**, 356, 1994

17. K. P. Johnston, K. L. Harrison, M. J. Clarke, S. M. Howdle, and M. P. Heitz, et al. *Science* **271**, 624, 1996

18. K. Harrison, J. Goveas, K. P. Johnston, and E. A. O'Rear III *Langmuir* **10**, 3536, 1994

19. T. Hoefling, D. Stofesky, M. Reid, E. Beckman, and R. M. Enick *J. Supercrit. Fluids* **5**, 237, 1992

20. R. Enick, E. Beckman, A. Yazdi, V. Krukonis, H. Schonemann, and J. Howell *J. Supercrit. Fluids* **13**, 121, 1998

21. K. Senshu, S. Yamashita, M. Ito, A. Hirao, and S. Nakahama *Langmuir* **11**, 2293, 1995

22. M. Nakano, M. Deguchi, H. Endo, K. Matsumoto, H. Matsuoka, and H. Yamaoka *Macromolecules* **32**, 6088, 1999

23. S. E. Webber *J. Phys. Chem. B* **102**, 2618, 1998

24. C. Kim, S. C. Lee, J. H. Shin, J. S. Yoon, I. C. Kwon, and S. Y. Jeong *Macromolecules* **33**, 7448, 2000

25. M. Scibiorek, N. K. Gladkova, and J. Chojnowski *Polym. Bull.* **44**, 377, 2000

26. P. N. Hurter, and T. A. Hatton *Langmuir* **8**, 1291, 1992

27. R. Gref, B. Domb, P. Quellec, T. Blunk, R. H. Muller, J. M. Verbavatz, and R. Langer *Adv. Drug. Del. Rev.* **16**, 215, 1994

28. S. B. La, T. Okano, and K. Kataoka *J. Pharm. Sci.* **85**, 85, 1996

29. C. Allen, Y. Yu, D. Maysinger, and A. Eisenberg *Bioconjugate. Chem.* **9**, 564, 1998

30. Y. I. Jeong, J. R. Choen, S. H. Kim, J. W. Nah, Y. M. Lee, Y. K. Sung, T. Akaike, and C. S. Cho *J. Control. Rel.* **51**, 169, 1998

31. J. L. Fulton, D. M. Pfund, J. B. McClain, T. J. Romack, E. E. Maury, J. R. Combes, E. T. Samulski, J. M. DeSimone, and M. Capel *Langmuir* **11**, 4241, 1995

32. D. Chillura-Martino, R. Triolo, J. B. McClain, J. R. Combes, D. E. Betts, D. A. Canelas, J. M. DeSimone, E. T. Samulski, H. D. Cochran, J. D. Londono, and G. D. Wignall *Journal of Molecular Structure* **383**, 3, 1996

33. T. Sarbu, T. Styranec, and E. J. Beckman *Nature* **405**, 165, 2000

34. S. G. Kazarian, M. F. Vincent, F. V. Bright, C. L. Liotta, and C. A. Eckert *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 1729, 1996

35. M. R. Nelson, and R. F. Borkman *J. Phys. Chem. A* **102**, 7860, 1998

36. P. Raveendran, and S. L. Wallen *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12590, 2002

37. P. Raveendran, and S. L. Wallen *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7274, 2002

38. A. R. Pitt, S. D. Morley, N. J. Burbidge, and E. L. Quickenden *Colloids Surf. A* **114**, 321, 1996

39. S. Nave, J. Eastoe, and J. Penfold *Langmuir* **16**, 8733, 2000

40. S. Nave, J. Eastoe, R. K. Heenan, D. C. Steytler, and I. Grillo *Langmuir* **16**, 8741, 2000

41. O. W. Wester et al. *Am. Chem. Soc. Polym. Preprint* **24**(2), 52, 54,

1983

42. K. T. Lim, M. Y. Lee, M. J. Moon, G. D. Lee, S. S. Hong, J. L. Dickson, and K. P. Johnston *Polymer* **43**, 7043, 2002

43. H. S. Hwang, J. Y. Heo, Y. T. Jeong, S. H. Jin, D. Cho, T. Chang, and K. T. Lim *Polymer* **44**, 5153, 2003

44. J. L. Dickson, P. A. Psathas, B. Salinas, C. Ortiz-Estrada, G. Luna-Barcenas, H. S. Hwang, K. T. Lim, and K. P. Johnston *Langmuir* **19**, 4895, 2003

45. K. T. Lim, H. S. Hwang, W. Ryoo, and K. P. Johnston *Langmuir* **20**(6), 2466, 2004

46. I. B. Dicker, G. M. Cohen, W. B. Farnhan, W. R. Hertler, E. D. Laganis, and D. Y. Sogah *Macromolecules* **23**, 4034, 1990

47. L. Zhang, and A. Eisenberg *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3168, 1996

48. M. J. Clarke, K. L. Harrison, K. P. Johnston, and S. M. Howdle *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6399, 1997

49. C. T. Lee, Jr., P. A. Psathas, K. L. Ziegler, K. P. Johnston, H. J. Dai, H. D. Cochran, Y. B. Melnichenko, and G. D. Wingall *J. Phys. Chem. B* **104**, 11094, 2000

50. C. T. Lee, Jr., K. P. Johnston, H. J. Dai, H. D. Cochran, Y. B. Melnichenko, and G. D. Wingall *J. Phys. Chem. B* **105**, 3540, 2001

51. J. L. Fulton, J. P. Blitz, J. M. Tingey, and R. D. Smith *J. Phys. Chem. B* **93**, 4198, 1989

52. W. Ryoo, S. E. Webber, and K. P. Johnston *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 6348, 2003

53. K. P. Vijay, X. Jianhang, E. Robert, E. Beckman, and A. D. Hamilton *Org. Lett.* **4**(14), 2333, 2002

54. C. Drohmann, and E. J. Beckman *J. Supercrit. Fluids* **22**, 103, 2002

55. J. Eastoe, A. Paul, S. Nave, D. C. Steytler, B. H. Robinson, E. Rumsey, M. Thorpe, and R. K. Heenan *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 988, 2001