



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시, 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리, 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

초임계이산화탄소에서 계면활성제를
이용한 분산중합 및 이에 의한
무기/유기 복합체 제조



2008년 2월

부경대학교 대학원

이미지시스템공학과

우 민 희

공학석사 학위논문

초임계이산화탄소에서 계면활성제를 이용한 분산중합 및 이에
의한 무기/유기 복합체 제조

지도교수 임권택

논문을 공학석사 학위 논문으로 제출함



2008년 2월

부경대학교 대학원

이미지시스템공학과

우 민 희

우민희의 공학석사 학위논문을 인준함

2008 년 2 월



주	심	이학박사	허	훈	인
위	원	이학박사	정	연	태
위	원	이학박사	임	권	택

목 차

목차-----	i
List of Tables-----	iii
List of Figures-----	iv
List of Schemes-----	vi
Abstract-----	vii

제 1 장. 서 론

1.1 초임계이산화탄소 (Supercritical Carbon Dioxide) -----	1
1.2 이산화탄소용 계면활성제 -----	3
1.3 원자전이 라디칼 중합법 -----	7
1.4 연구 목표 -----	9

제 2 장. 초임계이산화탄소에서 계면활성제를 이용한 분산중합

2.1 서론 -----	10
2.2 실험 -----	11
2.2.1 시약 -----	11
2.2.2 랜덤 공중합체 제조 -----	11
2.2.3 초임계이산화탄소에서의 분산중합 -----	13
2.2.4 분석장치 및 분석방법 -----	13
2.3 결과 및 고찰 -----	14
2.3.1 랜덤 공중합체의 제조 -----	14
2.3.2 이산화탄소 내에서 스티렌의 분산중합 -----	16
2.4 결론 -----	25

제 3 장. 초임계이산화탄소에서의 분산중합에 의한 무기/유기 복합체 제조

3.1 서론 -----	26
3.2 실험 -----	27
3.2.1 시약 -----	27
3.2.2 랜덤 공중합체 제조 -----	27
3.2.3 SiO ₂ 입자의 제조 및 표면 개질 -----	28
3.2.4 분산중합에 의한 SiO ₂ /스티렌 복합체 제조 -----	28
3.2.5 분석장치 및 분석방법 -----	30
3.3 결과 및 고찰 -----	30
3.3.1 SiO ₂ 입자의 제조 및 표면 개질 -----	30
3.3.2 초임계이산화탄소에서의 SiO ₂ /PS 분산 중합 -----	32
3.4 결론 -----	36
[참고문헌] -----	37



List of Tables

Table 2.1.

Properties of random copolymers based on FOMA and DMAEMA, poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (67:33) (A) and poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (50:50).----- 15

Table 2.2.

Characterization of PS particles prepared with different concentrations of copolymeric stabilizers, poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (67:33) (A) and poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (50:50) (B).----- 18

Table 2.3.

Characterization of PS particles prepared at different monomer concentrations with 5% (w/w to monomer) of poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (50:50) stabilizer. ----- 23

Table 2.4.

Characterization of PS particles prepared at different initial pressures with 5%(w/w to monomer) of poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (67:33) stabilizer. --- 24

Table 3.1.

Characterization of SiO₂/PS composites prepared with stabilizer, poly(FBMA-*co*-DPAEMA) (69:31).----- 32

List of Figures

Figure 1.1.	
Schematic pressure-temperature diagram showing the supercritical region. --	2
Figure 1.2.	
Density vs pressure isothermals for liquid and sc CO ₂ . -----	2
Figure 1.3.	
Categorization of polymer solubility in CO ₂ . -----	4
Figure 1.4.	
Representation of steric stabilization mechanisms. -----	6
Figure 1.5.	
Variable formulation of Water/CO ₂ /surfactant. -----	6
Figure 2.1.	
Structure of copolymer, poly(FOMA-co-DMAEMA). -----	12
Figure. 2.2.	
Solubility of stabilizers (5%, w/w, to styrene) in the mixture of styrene and CO ₂ at 65 °C and 345 bar. -----	16
Figure 2.3.	
Scanning electron micrographs of PS particles prepared with various concentrations (%w/w to monomer) of copolymeric stabilizers. -----	19
Figure. 2.4.	
Scanning electron micrographs of PS particles prepared at various styrene concentrations (%w/v to CO ₂) with 5% (w/w to monomer) of poly(FOMA-co-DMAEMA) (50:50) stabilizer. -----	23

Figure. 2.5.	
Scanning electron micrographs of PS particles prepared at different initial pressures with 5% (w/w to monomer) of poly(FOMA- <i>co</i> -DMAEMA) (67:33).-----	24
Figure 3.1.	
Structure of copolymer, poly(FBMA- <i>co</i> -DPAEMA).-----	28
Figure 3.2.	
TEM image of the silica nanoparticles. -----	31
Figure 3.3.	
FTIR spectra of: (a) γ -MPS, (b) pristine SiO ₂ , (c) γ -MPS-functionalized SiO ₂ -----	31
Figure 3.4.	
SEM images of silica/PS composites (a) S-1, (b) S-2, (c) S-3 and (d) S-4. ---	33
Figure 3.5.	
TEM images of silica/PS composites (a)S-3 and (b)S-4. -----	35
Figure 3.6.	
FTIR spectra of (a) PS, (b) S-3 and (c) S-4. -----	35
Figure 3.7.	
FTIR spectra of (a) PS, (b) S-3 and (c) S-4. -----	36

List of Schemes

Scheme 1.

Mechanism of living radical polymerization.----- 8

Scheme 2.

Density vs pressure isothermals for liquid and sc CO₂.----- 12

Scheme 3.

Representation of synthesis of Silica/PS multicore/shell
microsphere..----- 29



Dispersion Polymerization using Stabilizers and Preparation of Inorganic/Organic Composites by Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide

Min Hee Woo

Department of Image System Science & Engineering, The Graduate School.
Pukong National University

Abstract

Since Carbon Dioxide (CO₂) is a good solvent for most liquid vinyl monomers and a poor solvent for most polymers, it has been used as a medium for dispersion polymerization. It has unique characteristics such as high diffusivity, liquid-like density, zero surface tension, low viscosity, high fast mass transfer and tunable solvent power. In addition, it is inexpensive, recyclable, non-flammable and non-toxic. It also has advantage of easy separation from products and resolves problems related to solvent removal.

In this paper, we report the dispersion polymerization of styrene using poly(dihydroperfluorooctyl methacrylate-*co*-dimethylaminoethyl methacrylate) (p(FOMA-*co*-DMAEMA)) copolymers synthesized in this study as a stabilizer in scCO₂. The effects of varying the concentrations of stabilizer and monomer, reaction pressure upon the polymerization yield, molar mass and morphology of the resulting polystyrene (PS) have been explored.

Inorganic/organic composites are expected to combine the physical properties of the inorganic particles with the processability and the flexibility of the polymer matrix. PS encapsulated silica particles were synthesized by the dispersion polymerization of styrene in scCO₂. The method involves the dispersion polymerization of styrene using poly(heptafluorobutyl methacrylate-*co*-diisopropylaminoethyl methacrylate) (p(FBMA-*co*-DPAEMA)) copolymer as the stabilizer in the presence of well dispersed silica nanoparticles which were surface functionalized with the silane coupling agent bearing a polymerizable group. The spherical SiO₂/PS nanocomposites were successfully synthesized by the dispersion polymerization of styrene in scCO₂ using copolymeric stabilizers.

제 1장. 서론

1.1 초임계이산화탄소

일반적으로 액체와 기체의 두 상태가 서로 분간할 수 없게 되는 임계상태에서의 온도와 이 때의 증기압을 임계점이라고 한다. 기체는 임계온도 이하로 온도를 내리지 않는 한 아무리 압력을 가하여도 액화되지 않는다. Darr 과 Poliakoff^[2]에 의하면 초임계 유체란 임계 값 이상의 온도와 압력 조건의 유체이고 임계 밀도와 비슷하거나 그보다 밀도가 높은 유체를 뜻한다. Figure 1.1에서 초임계 영역에서의 유체는 액체와 기체의 특성을 모두 가진다.^[1-3] 확산계수 수치는 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이며 점도는 대략 10^{-3} cP 이다.

초임계 유체는 밀도를 이상기체에 가까운 희박상태에서부터 액체 밀도에 가까운 고 밀도 상태까지 연속적으로 변화시킬 수 있기 때문에 유체의 평형 물성, 전달 물성뿐 만 아니라 용매화 및 분자 응집(clustering) 상태를 조절할 수 있다. 이러한 물성 조절의 용이성을 반응과 분리 등의 공정에 이용하면 단일 용매로 여러 종류의 액체용매에 상응하는 용매 특성을 얻을 수 있다. 즉 압력과 온도를 변화시킴으로써 물성을 원하는 상태로 조율할 수 있다. 대표적인 초임계 유체로 임계점이 상온에 가깝고, 무독성, 불연성이면서 가격이 매우 싼 이산화탄소($T_c=31^\circ\text{C}$, $P_c=73\text{atm}$)(Figure 1.2)를 사용하면 환경친화성 또는 에너지 절약형 공정개발이 가능하다. 특히 잔존용매가 전혀 남지 않기 때문에 천연물에서 유효성분을 추출하는 의약품, 향료, 식품공업에 많은 연구가 이루어지고 있다.

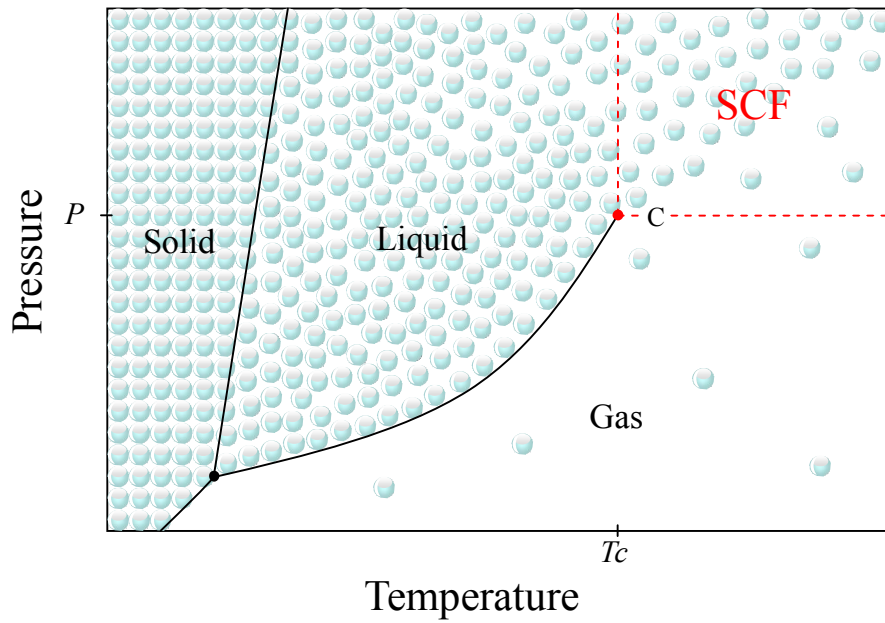


Figure 1.1. Schematic pressure-temperature diagram showing the supercritical region

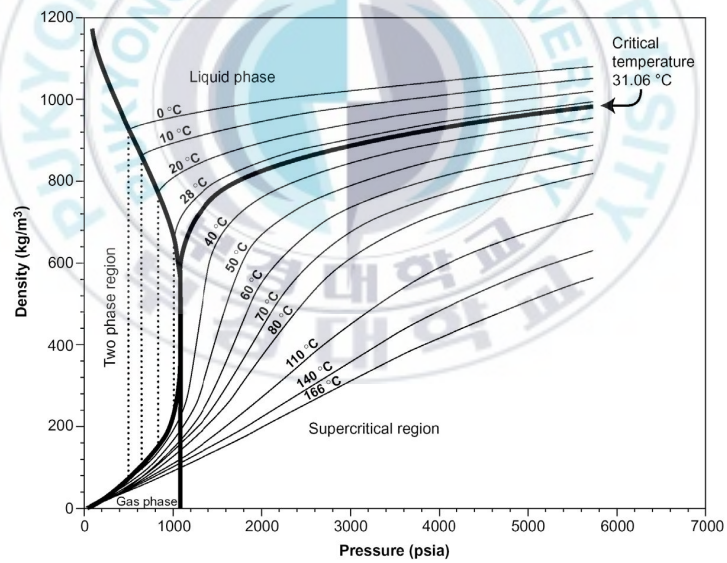


Figure 1.2. Density vs pressure isotherms for liquid and sc CO_2

그러나 이러한 고밀도 이산화탄소는 일부 플루오르계 고분자와 디메틸 실록산계 고분자에만 용해성을 가질 뿐, 대부분의 극성물질과 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 에멀전이나 라텍스 형태로써 이산화탄소 내에 분산시키는 연구가 필요하다.

1.2 이산화탄소용 계면활성제

이산화 탄소에 이용되기 위한 계면활성제는 물에 가용성인 부분과 이산화 탄소에 가용성인 부분이 한 분자 내에 존재하는 것을 의미한다.

계면활성제는 성장하는 고분자 입자의 표면에 흡착되거나 화학적으로 결합하여 고분자 입자들 끼리 뭉치는 것을 막아준다. 지금까지 유화중합 또는 분산중합에서 사용되어온 계면활성제는 수용액이나 유기용매에서 사용할 수 있도록 설계되었고 이산화탄소에는 전혀 불용성이기 때문에 특별히 이산화탄소용 계면활성제를 설계하는 연구가 필요하다. 따라서 이산화탄소에 용해성을 가지는 새로운 계면활성제가 설계되었고, 궁극적으로 친이산화탄소성 부분을 포함하는 계면활성제가 개발됨으로써 친유성이나 친수성 물질을 에멀전이나 라텍스 형태로써 이산화탄소 내에 분산 시킬 수 있게 되었다.

이산화탄소용 계면활성제는 Figure 1.3에 나타낸 것과 같이 CO₂-philic(친이산화탄소성) 작용기와 CO₂-phobic(또는 친수성) 작용기를 한 분자 내에 포함하게 된다. 친이산화탄소성 부분은 약한 반데르발스 인력을 가지는 이산화탄소 용매에 잘 녹아야 하기 때문에 플루오르아크릴레이트,

플루오르에테르, 실록산 유도체와 같이 낮은 응집에너지 밀도와 표면장력을 가지는 분자가 적합하다.^[4-13] 또한 플루오르알킬이나 플루오르에테르 side chain(tail)을 가진 고분자도 이것이 이산화탄소와 같이 낮은 분산력 (dispersion force)과 극성(polarizability)을 가지는 이유 때문에 이산화탄소에 매우 잘 녹는다는 사실이 알려져 계면활성제로 사용될 수 있다.

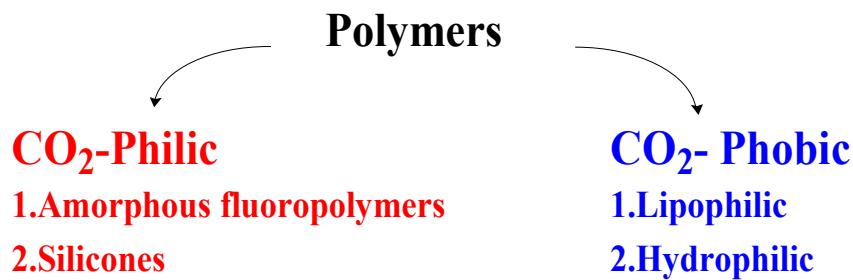


Figure 1.3. Categorization of polymer solubility in CO₂

이산화탄소에 사용될 수 있는 계면활성제의 형태는 CO₂-philic(CO₂-soluble)한 단일 중합체, CO₂-philic성분과 CO₂-phobic(CO₂-insoluble)성분을 포함하는 랜덤/블록/그래프트 공중합체와 CO₂-philic한 반응성 거대단량체 등이 알려져 있다.

이산화탄소용 계면활성제는 일반 계면활성제가 O/W계에서 작용하는 것과 유사한 메커니즘에 의하여 계를 안정화시킨다. 이것은 계면활성제에 의한 입체 안정화 효과와 표면장력을 이용한 Marangoni-Gibbs메커니즘으로 설명될 수 있으며, 계면활성제의 성분과 온도, pH, 염도 등과 같은 계의 변수들이 안정화에 관계 되어진다. 이산화탄소에서 아울러 고려해야 할 변수는 이산화탄소의 밀도로써 계의 압력에 의존하는 변수이다.

초임계이산화탄소는 밀도에 따라 계면활성제의 성분을 녹이는 용해력이 변하게 되므로 임계응집밀도(critical flocculation density, CFD)라는 독특한

성질을 가지게 된다. 이산화탄소의 밀도 변화에 따라 계면활성제의 안정화 효과의 변화를 살펴보면, 밀도가 CFD 보다 높을 경우에는 이산화탄소의 용해도가 높기 때문에 Figure 1.4(a)의 모양과 같이 CO_2 -philic한 부분이 이산화탄소상 내로 용해되어 팽창하여 입자간의 응집에 대한 입체적인 장벽을 만든다. 반면에 밀도가 CFD보다 낮아 용해도가 감소하면 CO_2 -philic이 수축하게 된다. (Figure 1.4(b), (c)) 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 입자 간에 상호 응집하여 상 분리가 일어나게 된다.

물과 이산화탄소로 구성된 계에서 계면활성제에 의한 안정화와 모폴로지는 여러가지 변수와 계면활성제 농도의 함수를 나타내는 “fish plot”이라 부르는 그림으로 설명할 수 있다. ^[14, 15] (Figure 1.5) 여기서 일반적인 변수들 외에도 이산화탄소의 용해력과 관련하여 압력의 변수가 더해지고, O/W계에서의 계면활성제의 HLB(hydrophilic-lipophilic balance)와 같은 개념인 HCB(hydrophilic- CO_2 -philic balance)가 고려 되어져야한다. 낮은 HCB 값에서는 계면활성제가 이산화탄소상을 선호하여 낮은 전도도를 가지는 W/C 에멀전이 형성되며, 높은 HCB 값에서는 계면활성제가 물상을 선호하여 높은 전도도의 C/W 에멀전이 형성된다. “fish”의 머리처럼 보이는 아래 부분은 과잉의 물상과 이산화탄소상과함께 중간의 에멀전 상을 포함하는 3 성분계를 나타낸다. “fish”의 가운데 수직선은 balanced state로 계면활성제가 양쪽 상을 모두 선호하는 상태를 나타낸다. 이점에서는 계면장력이 낮아지고 에멀전의 안정도도 떨어지게 된다.

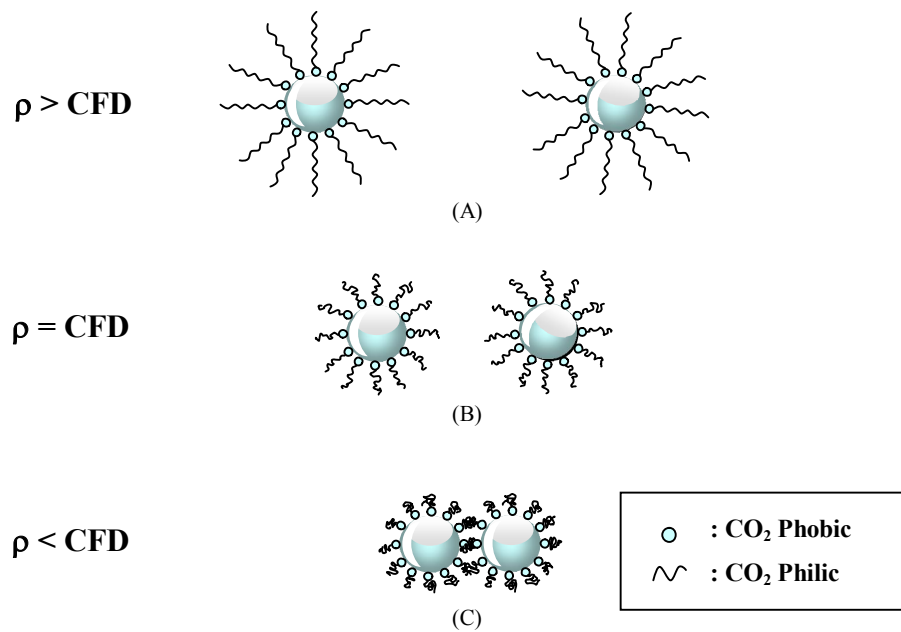


Figure 1.4. Representation of steric stabilization mechanisms

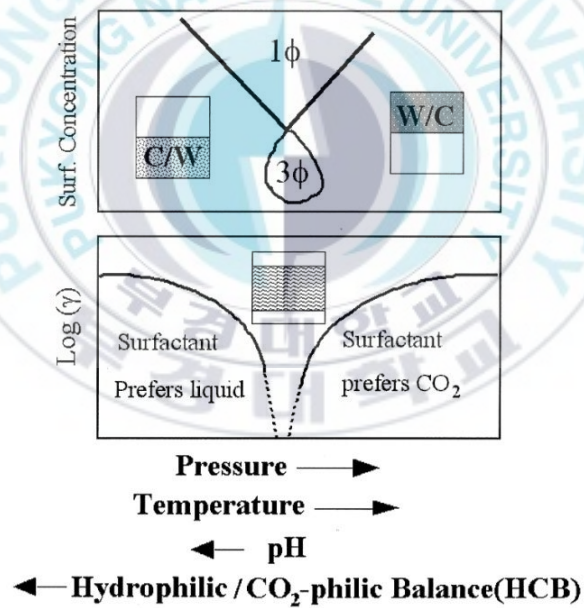


Figure 1.5. Variable formulation of Water/CO₂/surfactant

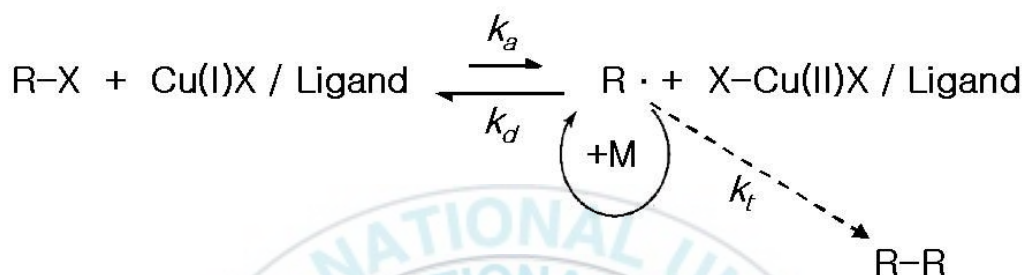
1.3 원자전이 라디칼 중합법 (ATRP)

라디칼 중합은 아주 오래된 중합방법으로 중합조건이 까다롭지 않고 중합 가능한 단량체가 아주 많기 때문에 공업적으로 아주 폭넓게 이용되고 있다. 그러나 중합체의 분자량이나 분자구조의 조절이 어렵다는 단점을 가진다. 이에 1995년 Matyjaszewski와 Sawamoto가 독립적으로 전이 금속이 living free radical polymerization을 촉진시키는 것을 발견하면서부터 알려지기 시작한 리빙 라디칼 중합 방법이 라디칼 중합의 새로운 전환기를 가져 왔으며, 분자량 분포가 좁고 분자량과 분자구조가 조절된 고분자들이 이 방법에 의해 합성되기 시작하였다.^[16, 17]

먼저 리빙 중합은 정지반응이나 전달 반응에 의하여 성장센터가 사라지지 않으며 중합 반응의 전 과정에서는 물론 전이가 100% 이루어진 후에도 성장센터의 수가 줄어들지 않는다. 분자량은 전이도에 따라 직선으로 증가하여 100% 전이가 이루어진 후에도 단량체를 첨가하면 계속하여 정량적인 중합이 일어난다. 이러한 중합계에서는 연속적인 단량체 부가에 의한 블록 공중합체의 합성이 가능하고 사슬 끝점에 원하는 관능기를 도입할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 리빙 중합으로 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.

한편 라디칼 중합에서는 중합 활성점이 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.^[18-23] 여기서 R·은 성장하는

라디칼로 휴면종과 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 보상하여 주기 위하여 높은 온도에서 중합을 진행시키는 것이 일반적이다.



Scheme 1. Mechanism of living radical polymerization

ATRP에서는 전이금속으로 Cu(I), Ni(II), Fe(II) 등이 많이 사용될 수 있고 이중에서도 Cu(I) halide/2,2'-bipyridine 촉매계에 의한 리빙 중합 연구가 주종을 이루고 있다. 반응 중 금속은 개시제로부터 할로젠 원자를 떼어내어 일전자 산화상태인 Cu(II) 착체가 형성되며 동시에 라디칼이 생성된다. 이러한 반응 메커니즘은 Scheme 1에 잘 표시되어 있다. 생성된 라디칼은 단량체와 반응하여 중합을 개시하며 여러 개의 단량체가 연속적으로 부가된 후 휴면종화 한다고 볼 수 있다. Scheme 1에 있는 라디칼-라디칼 반응에 의한 종료반응은 라디칼 농도가 아주 희석되어 있기 때문에 잘 일어나지 않으며 사용된 개시제로부터 생성된 라디칼 전체 숫자의 수 % 이내로 제한된다.

또한 촉매는 미량의 산소에 의해 산화될 수 있기 때문에 주의가 요구된다.

1.4 연구 목표

제 1 장에서는 초임계이산화탄소와 이산화탄소용 계면활성제 및 원자 전이 라디칼 중합법에 대해 간략히 알아보았다. 이어지는 제 2 장에서는 계면활성제를 이용한 초임계이산화탄소에서의 스티렌 분산중합에 관한 연구를 진행하였다. 초임계이산화탄소용 계면활성제로 사용하기 위해 라디칼 중합법으로 랜덤 공중합체를 합성하였다. 공중합체는 부분 불소화된 단량체를 함유하여 친이산화탄소성(CO_2 -philic)을 나타냄과 동시에 탄화수소 단량체를 보유하여 친유성(lypophilic) 성질을 지닌다. 이를 사용하여 중합반응 과정에서 분산 입자의 입체 안정성 변화를 관찰하였다.

마지막으로, 제 3장은 초임계이산화탄소에서의 분산중합에 의한 무기/유기 복합체 제조에 관한 연구이다. 무기물의 경우 유기 혼합물과의 친화성이 떨어져 표면 처리 없이는 유기 혼합물 내에서 무기물 자체의 높은 밀도와 극성으로 인하여 응집 및 침전이 일어나 상분리 현상이 나타나게 된다. 이를 보완하기 위해 나노 크기로 제조된 무기물의 표면을 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate (γ -MPS)로 코팅하여 고분자 매트릭스(matrix)에 대한 분산성을 높인 후, 초임계이산화탄소 내에 분산 시켰다. 이렇게 분산된 무기물 입자와 단량체를 계면활성제의 존재 하에서 중합하여 무기물 입자가 함유된 고분자를 제조하여 그 특성을 분석 하였다.

제 2장. 초임계이산화탄소에서 계면활성제를 이용한 분산중합

2.1 서론

이산화탄소가 대부분의 비닐 단량체와 저분자에 대해 좋은 용해도를 가지는 것으로 인식 되어져 온 이후로^[24, 25], 분산중합에서 중간매개물로써 사용되어지고 있다. 하지만 이처럼 이산화 탄소를 중간매개물로 사용할 경우, 무정형의 불소 고분자와 실리콘계 고분자를 제외하고는 대부분의 고분자를 잘 녹이지 못한다. 그러므로 반응 생성물의 응집과 침전을 막기 위한 특수한 계면활성제의 설계가 요구된다.

본 연구에서는 계면활성제로써 부분 불소화된 랜덤 공중합체를 사용하여 초임계이산화탄소 내에서의 스티렌 분산 중합에 관한 내용을 다루었다. 계면활성제는 부분 불소화된 단량체를 함유하여 친이산화탄소성을 나타냄과 동시에 탄화수소 단량체를 보유하여 친유성 성질을 보유하므로 중합반응 과정에서 성장하는 고분자입자 상호 간의 회합을 막아 분산입자에 입체 안정성을 보다 향상시킬 수 있다. 이것은 분산중합 반응에서 높은 전환율과 높은 중합도를 줄 수 있을 뿐만 아니라, 균일한 입자 제조에 효과적이다.

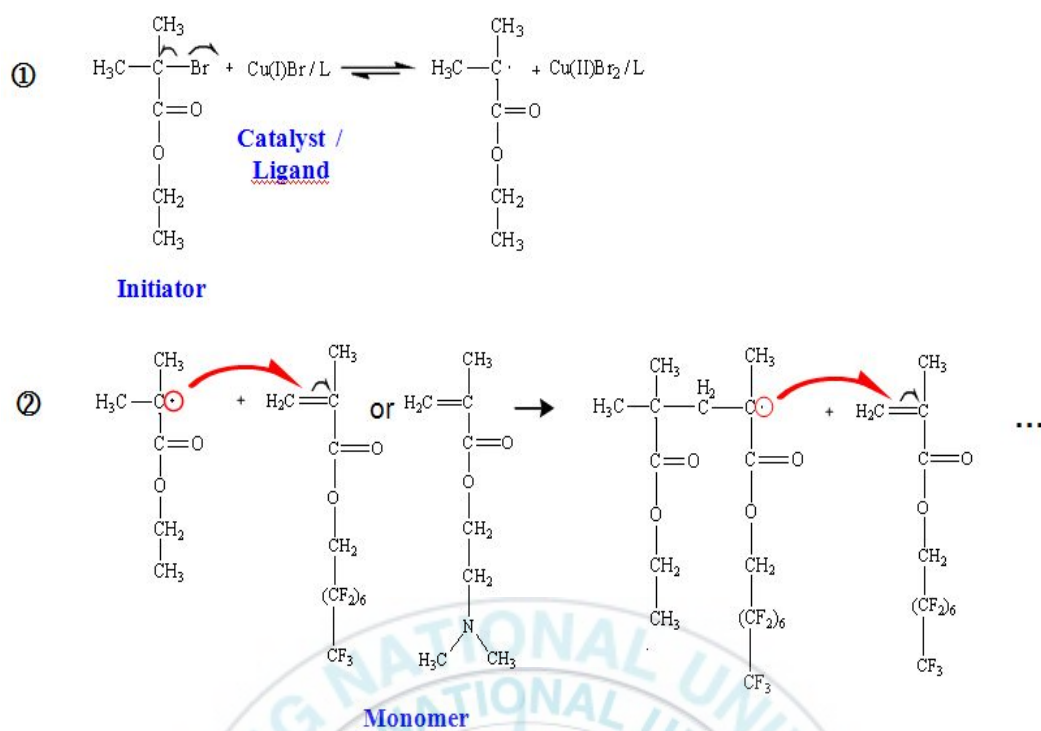
2.2 실험

2.2.1 시약

실험에 사용한 단량체인 Styrene(Aldrich), 1H,1H-perfluoro octyl methacrylate(FOMA, SynQuest)와 2-dimethylaminoethyl methacrylate(DMAEMA, Aldrich)는 활성알루미나(Al_2O_3 , neutral, Brockman I, Standard Grade, ca. 150mesh, 58Å, Aldrich) 컬럼에 통과시켜 중합방지제(inhibitor)를 제거한 후 CaH_2 에서 증류하여 사용하였다. 2,2-Azobisisobutyronitrile (AIBN, Junsei chemical)는 메탄올로 재결정하여 정제 후 사용하였고, TFT, benzene, toluene은 CaH_2 에서 증류하였다. CO_2 (Daeyoung Co., 99.99%), CuBr(99.99+ %, Aldrich), 2,2'-bipyridine (bipy), ethyl 2-bromo isobutylate는 전처리 없이 사용하였다.

2.2.2 랜덤 공중합체 제조

계면활성제로 사용된 랜덤 공중합체인 poly(FOMA-co-DMAEMA)는 벤젠과 TFT의 공용매로 합성하였다. 마그네틱(Teflon-coated)바가 들어있는 25ml 플라스크에 FOMA 1g과 DMAEMA 1g을 CuBr 0.007g, bipy 0.023g, benzene 3g, TFT 3g과 함께 넣고 질소분위기 하에서 30분 동안 bubbling 시켰다. 0.007g의 ethyl 2-bromo isobutylate를 플라스크 내부로 넣은 후 100℃로 가열, 교반하였다. 질소분위기 하에서 12시간 동안 반응시킨 후 실온으로 냉각시켜 반응을 정지 시켰다. 합성과정을 Scheme 2에 나타내었고, 공중합체 구조는 Figure 2.1에 나타내었다.



Scheme 2. Synthesis of copolymer via ATRP

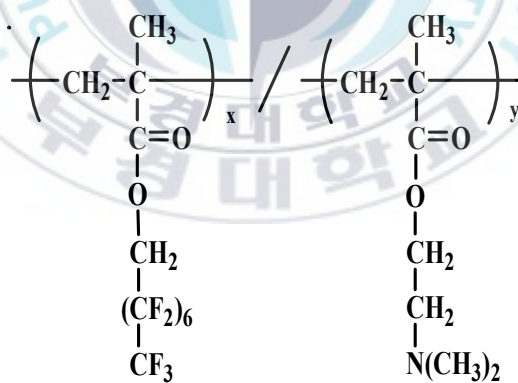


Figure 2.1. Structure of copolymer, poly(FOMA-co-DMAEMA)

2.2.3 초임계이산화탄소에서의 분산중합

초임계이산화탄소에서 스티렌 분산중합의 전형적인 방법은 다음과 같다. 스텐레스 고압 반응기(4ml) 내에 마그네틱 바와 함께 0.6g의 스티렌과 0.03g의 poly(FOMA-co-DMAEMA) (50:50) 및 0.006g의 AIBN을 넣는다. ISCO 시린지(Model 260D) 펌프를 이용하여 반응기 내부에 70bar의 압력으로 이산화탄소를 주입한 뒤 반응기를 65℃의 Water-bath에 넣어 가열시켰다. 가열된 반응기에 345bar의 이산화탄소를 주입한 뒤 40시간 반응시켰다. 반응기를 냉각시켜 반응을 종료하였으며 상온에서 138bar의 압력으로 이산화탄소를 ~20mL/min로 흘려 줌으로써 미반응 단량체를 제거하였다.

2.2.4 분석장치 및 분석방법

공중합체의 분자량과 분산도를 측정하기 위한 Size-exclusion chromatography(SEC)는 HP1100 기기를 사용하였다. THF를 유출용매로 사용하여 4종의 컬럼 (10^5 - 10^4 - 10^3 - 10^2 Å: polymer standards service)을 이용해 폴리스티렌 표준시료를 사용하여 분석하였다. 공중합체의 단량체 비율을 측정하기 위하여 JNM-ECP 400(JEOL)의 ^1H NMR을 사용하였으며, 용매는 $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ 를 1:4의 부피비로 혼합하여 사용하였다. Scanning Electron Microscopy(SEM)은 Hitachi 회사제품의 S-2700을 사용하여 25kv에서 측정하였다. 이산화탄소 내에서 공중합체의 Cloud Point측정은 상변화를 관찰할 수 있도록 사파이어 창이 달린 28ml 스텐레스 고압 반응기를 이용하여 목측하였다.^[26] 반응기 내부의 피스톤을 사용하여 내부

압력을 조절하였다. 3.368g의 CO₂를 주입할 수 있는 반응기에 마그네틱 바와 함께 0.03g의 poly(FOMA-co-DMAEMA)와 0.6g의 스티렌을 넣은 뒤 반응기를 65°C로 가열 한 후 345bar의 이산화탄소를 주입하였다. 계면활성제와 스티렌이 이산화탄소 내에서 완전히 용해된 후 피스톤을 사용하여 감압시키면서 view cell을 통해 Cloud Point를 측정하였다.

2.3 결과 및 고찰

2.3.1 랜덤 공중합체의 제조

계면활성제로 사용된 랜덤 공중합체는 FOMA 와 DMAEMA 의 두 가지 다른 질량 비율 (67:33 과 50:50)로 만들어 졌다. 만들어진 공중합체는 DMAEMA 단위가 있음으로써 대부분의 유기 용매에 녹았다. 공중합체의 구성과 분자량은 Table 2.1 에 명시되어 있고, FOMA 와 DMAEMA 의 비율은 ¹H NMR 분광기에 의해 확인 되었다.

중합하기 전, 이산화탄소 내에서 공중합체 계면활성제의 용해도는 결정된다. 초임계이산화탄소 내에서 랜덤 공중합체의 용해도가 FOMA 의 몰 비율과 함께 증가하는 것이 명백한 것처럼, FOMA 를 67% (w/w) 포함한 공중합체 계면활성제는 순수한 이산화탄소 (이산화탄소에 0.21%, w/v) 내에서 272bar 의 압력과 65°C 의 온도에서 용해되는 반면, FOMA 의 비율이 50% (w/w)로 감소하면 Cloud point 의 압력이 410 bar 로 증가됨을 볼 수 있다.(Table 2.1) FOMA 를 50% (w/w) 포함한 공중합체 계면활성제는 중합 조건(345 bar)에서 순수한 이산화탄소에 용해되지 않았지만, 이산화탄소 내에 스티렌을 소량 추가함으로써 공중합체의 용해성이 주목할 만하게 향상되었다.

65°C에서 스티렌과 이산화탄소의 혼합물 내에서 공중합체의 용해성을 Figure 2.2 에 나타내었다. 여기에서 점선 부분은 중합 반응에서 사용된 압력점(345bar) 이다. 스티렌의 공용매 효과에서^[27], FOMA 67%(w/w), 50%(w/w)를 각각 포함하는 poly(FOMA-*co*-DMAEMA)는 0.03g (중합에서 단량체가 이산화탄소 대비 15%(w/v)로 사용되었을 때, 스티렌의 초기 양 대비 5%(w/w)의 양)이 첨가될 때 스티렌의 농도가 이산화탄소에 대해 각각 3.8%와 7.8%(w/v)가 넘을 경우 345bar 에서 용해된다. 이것은 비록 스티렌이 이산화탄소 내에서 15% (w/v) 이상일 때 공중합체가 초기 단계에서 완전히 용해된다 하더라도 마지막 단계에서 침전이 된다는 것을 의미한다.

Table 2.1. Properties of random copolymers based on FOMA and DMAEMA, poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (67:33) (A) and poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (50:50) (B)

Copolymer	Observed M_n^a (kg/mol)	Theoretical molar composition (mol%)	Observed molar composition (mol%) ^b	FOMA content (wt%)	Cloud point in CO ₂ (bar) ^c
A	38	44:56	41:59	67	272
B	29	25:75	25:75	50	410

^a Obtained by GPC.

^b Determined by ¹H NMR.

^c Cloud points of the copolymers were determined at 0.21% (w/v) of copolymer in CO₂ at 65°C.

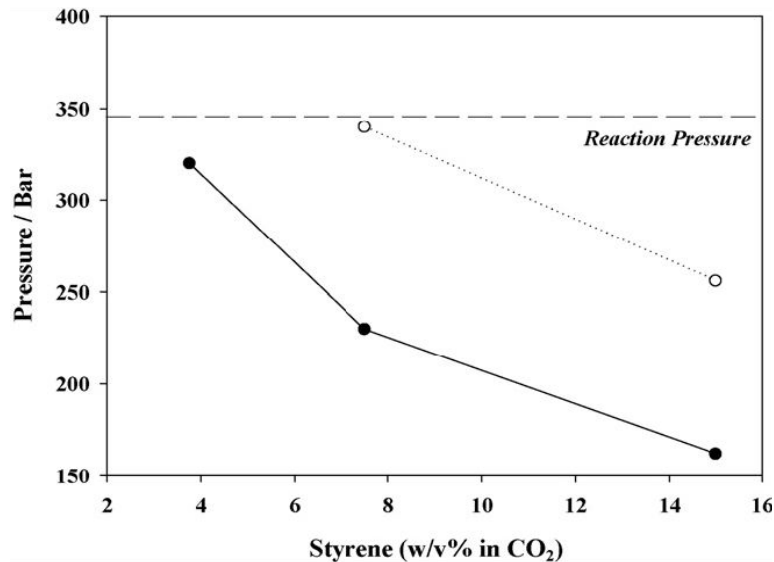


Figure. 2.2. Solubility of stabilizers (5%, w/w, to styrene) in the mixture of styrene and CO₂ at 65 °C and 345 bar: (●) poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (67:33) and (○) poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (50:50).

2. 3. 2. 초임계이산화탄소 내에서 스티렌의 분산중합

두 가지 다른 조성비의 랜덤 공중합체인 poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (67:33)와 poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (50:50)은 이산화탄소 내에서 스티렌의 분산중합을 위한 계면활성제로 사용되었다. 중합은 개시제인 AIBN과 함께 65°C, 345 bar의 조건으로 40시간 동안 행해졌다. 계면활성제 농도에 따른 효과를 조사하기 위해, 초임계이산화탄소 내에서 스티렌은 15% (이산화탄소 대비 w/v)로 고정하였고, 계면활성제의 비율을 2, 5, 10% (단량체 대비 w/w)로 변화하여 분산 중합을 실행하였다. 중합 결과는 Table 2.2와 Figure 2.3에 나타내었다.

중합은 스티렌 단량체의 높은 용해성, 이산화탄소 내의 개시제 및

이산화탄소/스티렌 혼합물의 계면활성제 때문에 초기에는 모두 균질하였다. 랜덤 공중합체로 안정화된 스티렌의 중합은 매우 성공적이었고, 좋은 교질의 안정성을 가진 폴리스티렌 입자가 생성되었다. 계면활성제로써 67% (w/w) FOMA가 포함된 poly(FOMA-co-DMAEMA)의 존재 하에서 실행된 중합은 마이크론 크기의 구형 입자가 생성되었고, 더 낮은 비율인 50% (w/w) FOMA 단위가 포함된 계면활성제 역시 성공적이었다. 이산화탄소를 배출시킨 후, 반응기 내부에는 흰 분말이 남아 있었다.

중합에서 사용된 계면활성제가 2%일 경우, 낮은 수율과 넓은 입자 크기 분포도와 함께 크고 응집된 폴리스티렌 입자가 얻어졌다. 입자 표면의 범위에 대해 계면활성제의 부족한 농도로 인해 분산이 완벽히 안정화 되지 않았고, 5% 이하의 공중합 계면활성제 poly(FOMA-co-DMAEMA)의 농도는 효과적이지 않았다. 계면활성제의 농도가 5%(단량체 대비 w/w)가 되면 입자 크기는 감소하고, 분포도는 급격하게 좁아졌다. 중합에서 만족스러운 안정화는 높은 수율과 높은 분자량의 폴리스티렌을 얻을 수 있었다.

Table 2.2. Characterization of PS particles prepared with different concentrations of copolymeric stabilizers, poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (67:33) (A) and poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (50:50) (B). Reaction condition: 15% styrene/CO₂ (w/v), 1% AIBN/styrene (w/w), 65 °C, initial pressure of 345 bar, for 40 h.

Stabilizer	Stabilizer concentration (%w/w to styrene)	Yield (%)	M_n^a (kg/mol)	PDI ^a	D_n^b (μm)	PSD ^c
A	2	64	28.1	2.0	2.41	1.18
A	5	80	29.0	1.9	1.79	1.07
A	10	85	41.1	2.0	1.09	1.22
B	2	71	24.2	2.0	1.78	1.15
B	5	82	31.3	1.8	1.56	1.09
B	10	93	42.2	2.1	0.88	1.33

^a Obtained by GPC.

^b Particle diameter.

^c Particle size distribution.

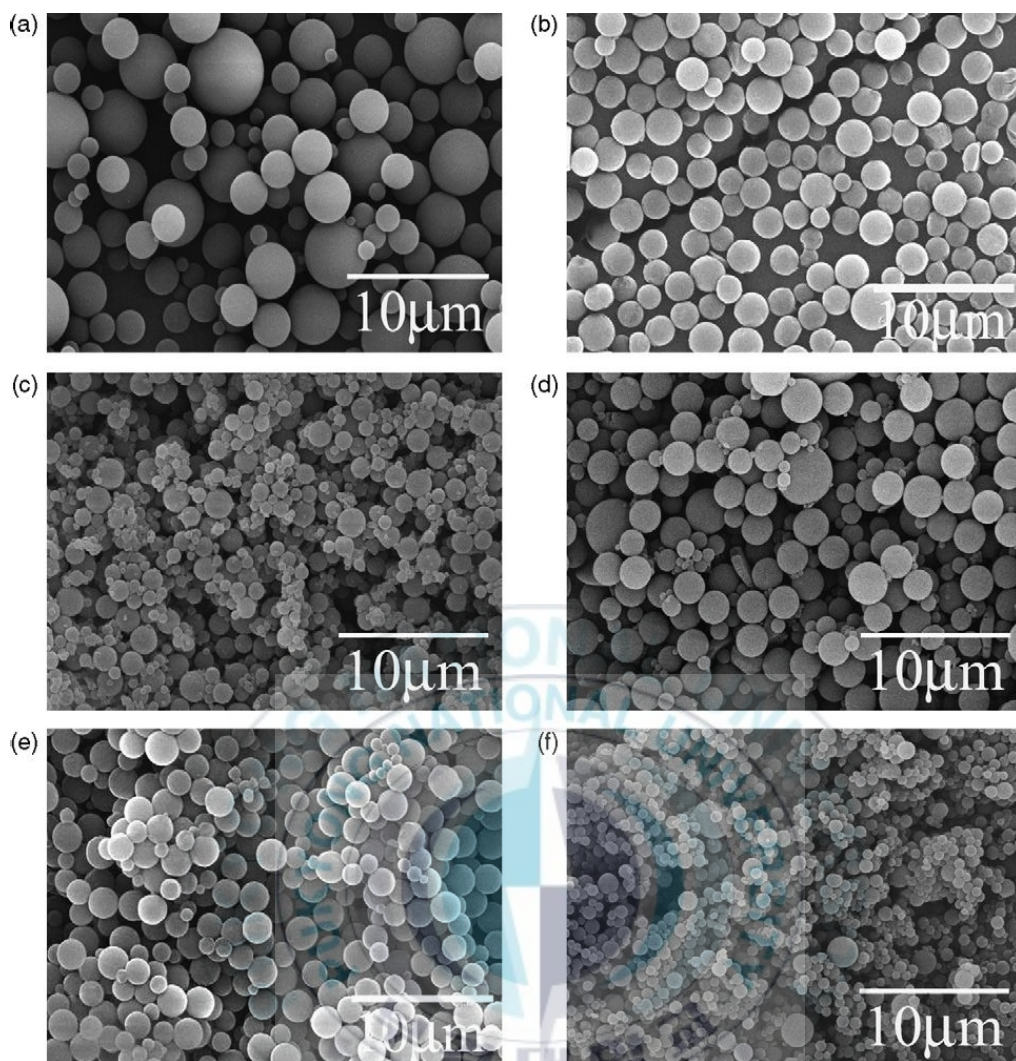


Figure 2.3. Scanning electron micrographs of PS particles prepared with various concentrations (%w/w to monomer) of copolymeric stabilizers.

Reaction conditions as in Table 2.2. (a) 2%, (b) 5%, and (c) 10% of poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (67:33); (d) 2%, (e) 5%, and (f) 10% of poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (50:50).

폴리스티렌의 입자 크기는 poly(FOMA-co-DMAEMA)(50:50)을 사용했을 때 보다 poly(FOMA-co-DMAEMA)(67:33)를 사용했을 때 더 큰 것을 알 수 있었다. 계면활성제에서 FOMA의 함량이 증가하면, 이산화탄소에 대한 용해성을 증가시킬 수 있는 친이산화탄소성기를 더 많이 포함 할 것이고, 이로 인해 입자 표면 위에 약한 anchoring 라텍스에 낮은 안정화를 제공한다. 반면에 FOMA를 적게 포함한 공중합체는 친탄화수소성이 매우 커서 분산 중합에 효과적인 안정제로서 사용할 수 없다. 예를 들어, FOMA 35%의 공중합체를 계면활성제로 사용하면 7.5kg/mol의 낮은 분자량을 가진 다양한 형태의 폴리스티렌이 35%의 수율로 얻어진다.

비록 스티렌 단위가 공중합체 내에서 기능성 앵커그룹과 같이 활동하지만, 77% (w/w) 이하의 FOMA 구조단위를 포함하는 poly(FOMA-co-styrene)을 랜덤 공중합체 계면활성제로 사용한 이산화탄소 내의 분산중합은 부족한 안정화를 나타내었다.^[28] 스티렌이 중합으로 소비되는 것처럼 반응 후반에 이산화탄소 내에서 poly(FOMA-co-styrene)의 불용해성은 낮은 안정화의 원인으로 설명 되어졌다. 그러나 우리 결과는 50% (w/w)의 FOMA가 포함된 poly(FOMA-co-DMAEMA)를 사용해 매우 안정한 폴리스티렌 라텍스를 제조하였다. 그것은 이산화탄소 내에서 MMA의 분산중합 결과와 비슷하다.^[29] 랜덤 공중합체 계면활성제는 성장하는 고분자 입자 표면 위에 효과적으로 흡착 되어지고, 비록 화학적으로 비슷하지 않은 앵커 그룹(DMAEMA to styrene)을 가지고 있지만 입자 응집을 보호하기 위해 충분한 교질의 안정화를 제공한다. DMAEMA 단위는 계면활성제 내에서 친이산화탄소성 부분인 FOMA 함량을 제거 할 수 있는 이산화탄소와의 유리한 상호작용을 가지고^[29], 안정한 라텍스를 제조하기 위해 폴리스티렌 입자와 충분한 친화력을 가진다. Table 2.2에서 보는 것과 같이 이산화탄소 내에서 분산중합에 의해 얻어진 폴리스티렌 입자의 크기는 계면활성제의 농도에

영향을 받았다. 공중합 계면활성제의 농도가 증가하면 고분자의 수율과 분자량도 증가하였다. 일반적으로 많은 양의 계면활성제가 첨가되면 oligomeric 라디칼은 다른 입자들의 응집보다 먼저 그 계면활성제에 급격하게 흡착할 수 있다. 이 결과, 높은 계면활성제 함량을 가진 안정한 핵의 수가 증가하고, 작은 입자가 만들어진다.^[30] 입자 크기와 분자량 사이가 반대 관계로, 고분자 입자는 작은 입자의 경우 중합을 위한 locus의 dominant portion를 나타내는 것으로 보고된다. 작은 입자는 연속 상에 발생하는 oligomeric 라디칼의 효율적인 흡착으로 인해 넓은 표면적을 가진다.^[31]

이 시스템에서, 폴리스티렌의 입자 크기는 poly(FOMA-co-DMAEMA) (67:33)의 농도가 2부터 10%로 증가하면, 2.41부터 1.09 마이크로미터로 감소된다. 유사하게, poly(FOMA-co-DMAEMA) (50:50) 농도가 2부터 10%로 증가하면, 1.78부터 0.88 마이크로미터로 입자 직경이 감소한다.

단량체의 농도에 따른 효과를 조사하기 위해서 분산중합은 3가지 다른 농도 즉, 스티렌을 15부터 45%(이산화탄소 대비 w/v)까지 농도를 변화하여 분산중합을 실행하였다. 모든 실험에서 poly(FOMA-co-DMAEMA) (50:50)는 계면활성제로 사용되었고, 농도는 5% (단량체 대비 w/w)로 사용되었다. 중합 결과는 Table 2.3에 나타난 바와 같이 모든 중합에서 응집되지 않고 둥근 입자로 얻어졌다.

Figure 2.4의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 입자들은 단량체의 농도가 45와 25%일 때 넓은 분포를 가지는 반면 단량체의 농도가 15%일 때에는 입자 크기의 분포가 아주 좁다는 것을 알 수 있었다.

일반적으로 입자 크기의 증가는 분산중합에서의 용매 효과로 인해 단량체 농도가 증가할 때 관찰할 수 있다.^[32] 본 연구에서 비슷한 경향성을 확인할 수 있었다. 단량체의 농도가 15에서 45%(이산화탄소 대비 w/v)로 증가할 때 입자의 크기가 1.56에서 5.11 마이크로미터로 증가하였다.

초임계이산화탄소를 이용하는 첫 번째 장점은 간단하게 온도 또는 압력을 바꾸는 것으로 용매의 밀도를 변화시킬 수 있다는 점이다. 반응 매질의 초기 압력의 효과를 모니터 하기 위해, 단량체 중합 조건, 계면활성제 농도 및 온도는 일정하게 유지하였다. FOMA를 67% (w/w) 포함한 공중합체 계면활성제가 이 연구를 위해 선택되었다. 65℃ 온도에서 반응 압력이 159bar에서 345bar로 변화될 때 최종 생성물의 모폴로지는 변화가 아주 크게 나타났다. 이 결과를 Table 2.4와 Figure2.5에 나타내었다. 초기에는 모든 중합은 균질하게 시작되었다. 초기 압력이 159bar일 때, 분산은 초기에는 안정적이지만, 반응 중에 응집이 일어나고, 최종 고분자는 형태를 구별할 수 없게 되는 것을 발견하였다. (Figure2.5(a)) 대조적으로, 분말은 248bar와 345bar에서 더 높은 전환율로 얻어지고, 초기 압력이 증가하는 만큼 고분자 입자의 크기는 증가되었다. 이 결과는 다른 논문에서도 유사하게 관찰되었다.^[27] 압력이 증가하는 만큼, 매질의 용해 능력은 증가하고, 이것은 침전하기 위한 임계 분자량이 증가하거나 또는 성장하는 oligomeric 라디칼 표면 활성 개시가 증가하는 것이다.

Table 2.3. Characterization of PS particles prepared at different monomer concentrations with 5% (w/w to monomer) of poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (50:50) stabilizer. Reaction condition: 1% AIBN/styrene (w/w), 65 °C, initial pressure of 345 bar, for 40 h.

Styrene concentration (% w/v to CO ₂)	Yield (%)	M_n^a (kg/mol)	PDI ^a	D_n^b (μm)
45	92	40.7	2.1	5.11
25	89	32.2	2.0	3.52
15	82	31.3	1.8	1.56

^a Determined by GPC.

^b Particle diameter.

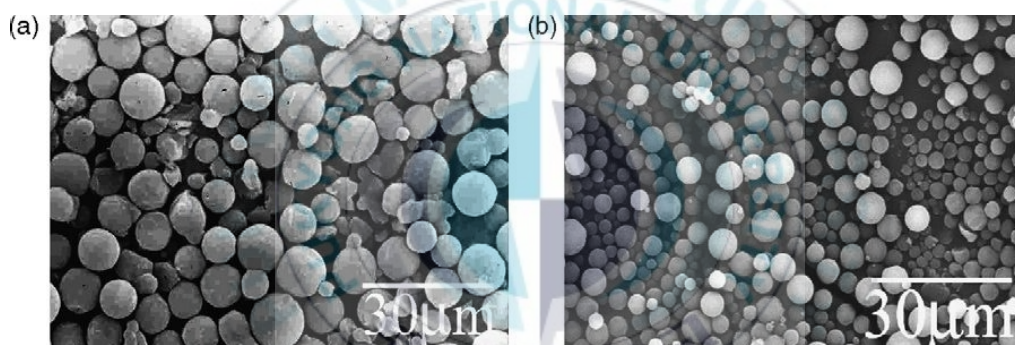


Figure. 2.4. Scanning electron micrographs of PS particles prepared at various styrene concentrations (%w/v to CO₂) with 5% (w/w to monomer) of poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (50:50) stabilizer. Reaction conditions as in Table 2.3. (a) 45% and (b) 25% [15% is found in Figure 2. 3(e)].

Table 2.4. Characterization of PS particles prepared at different initial pressures with 5%(w/w to monomer) of poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (67:33) stabilizer. Reaction condition: 15% styrene/CO₂ (w/v), 1% AIBN/styrene (w/w), 65°C, for 40 h.

Pressure (bar)	Yield (%)	M_n^a (kg/mol)	PDI ^a	D_n^b (μm)
159	39	12.7	2.8	–
248	74	32.1	2.2	1.09
345	80	29.0	1.9	1.79

^a Determined by GPC.

^b Particle diameter.

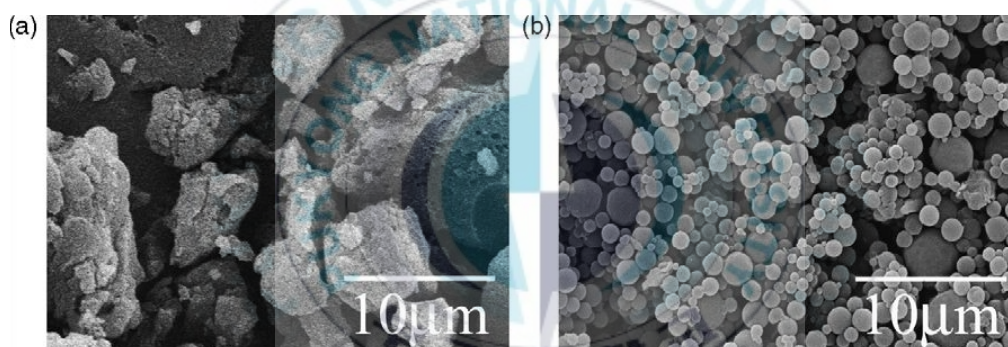


Figure. 2.5. Scanning electron micrographs of PS particles prepared at different initial pressures with 5% (w/w to monomer) of poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (67:33). Reaction conditions as in Table 2.4. (a) 159 bar and (b) 248 bar [345 bar is found in Figure.2.3(b)].

2.4 결론

두 가지의 다른 비율(67:33과 50:50)의 poly(FOMA-co-DMAEMA) 공중합체는 초임계이산화탄소 내에서 스티렌의 분산중합을 위한 계면활성제로써 사용되었다. FOMA의 함량이 50%일 때의 공중합체가 폴리스티렌을 효과적으로 분산시켰고, 높은 전환율과 높은 분자량의 미크론 단위로 된 구형의 폴리스티렌 입자를 만드는 것을 발견하였다. 폴리스티렌 입자의 크기 및 라텍스 안정성은 반응에서 계면활성제와 단량체의 농도에 의해 영향을 받는다. 계면활성제의 농도가 2%일 때 넓은 분포도를 가지는 큰 폴리스티렌 입자의 결과가 나오는 반면, 5%에서는 작고 비교적 균일한 입자가 얻어졌다. 45에서 15%로 단량체 농도를 감소하면, 폴리스티렌 입자의 크기는 작아지고, 입자 크기 분포도도 더 좁아졌다. 분산 중합에서 얻어진 폴리스티렌 입자는 계면활성제에 이온화된 DMAEMA 단위에 의해 제공된 정전기 안정화 (electrostatic stabilization)에 의하여 산성 완충수 (acidic buffered water)에서 재 분산될 수 있다.

3. 초임계이산화탄소에서의 분산중합에 의한

무기/유기 복합체 제조

3.1 서론

최근 무기입자를 고분자 내에 삽입하여 복합재료를 만드는 방법에 관한 연구가 활발히 이루어 지고 있다.^[33-42] 이러한 방법을 통해 제조된 복합체는 무기물질이 가지고 있는 물리적 장점과 고분자의 가공성 및 신축성을 동시에 가지고 있는 새로운 물질이라 할 수 있다. 이와 더불어 복합재료가 가지는 폭넓은 응용분야로 인해 이의 제조법에 대한 수많은 연구가 진행되고 있다. 이를 제조하기 위해 다양한 방법들이 사용되고 있으며, 이중 가장 잘 알려진 방법 중 하나로 무기물 입자와의 유화중합법을 들 수 있다. 허나 이 방법은 반응 완료 후 유화제 등 불순물의 제거가 곤란하고, 이 불순물로 인해 중합체의 물성에 나쁜 영향을 미칠 수 있다. 또한 공정상 용매류의 사용에 의한 환경오염처리비용의 증대 등의 문제점이 있다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 극복하기 위해 이산화탄소를 용매로써 사용하여 무기/유기 복합체를 제조하였다. 초임계이산화탄소를 중합 용매로 사용함으로써 확산성이 뛰어나고 물질전달이 용이하여 수율을 높일 수 있을 뿐만 아니라, 반응 종료 후에 간단한 감압 조작으로 용매를 제거함으로써 생성물을 매우 용이하게 분리할 수 있다. 더구나, 무기물을 표면 처리하여 초임계이산화탄소와 단량체 반응용액에 효과적으로 분산시켜 중합함으로써 고분자에 무기물이 분포된 복합체를 제조할 수 있었다.

3.2 실험

3.2.1 시약

실험에 사용한 단량체인 Styrene(Aldrich), Heptafluorobutyl methacrylate(FBMA, Aldrich) 와 2-diisopropylaminoethyl methacrylate (DPAEMA, Polysciences, Inc.) 및 개시제 2,2-Azobisisobutyronitrile (AIBN, Junsei chemical), 용매 Toluene (Junsei)은 제 2장에서와 같은 방법으로 증류하여 사용하였다. CO₂(Daeyoung Co., 99.99%), ammonium hydroxide (NH₄OH), tetraethyl orthosilicate (TEOS), γ-MPS (Aldrich), Ethanol은 전처리 없이 사용하였다.

3.2.2 랜덤 공중합체 제조

계면활성제로 사용된 랜덤 공중합체인 poly(FBMA-co-DPAEMA)는 Toluene을 용매로 합성하였다. 마그네틱 바가 들어있는 25ml 플라스크에 FBMA 0.7g과 DPAEMA 0.3g을 AIBN 0.01g, Toluene 0.5g과 함께 넣고 70℃에서 가열 교반하였다. 질소 분위기 하에서 12시간 동안 반응시킨 후 실온으로 냉각시켜 반응을 정지 시켰다. 공중합체의 구조는 Figure 3.1에 나타내었다.

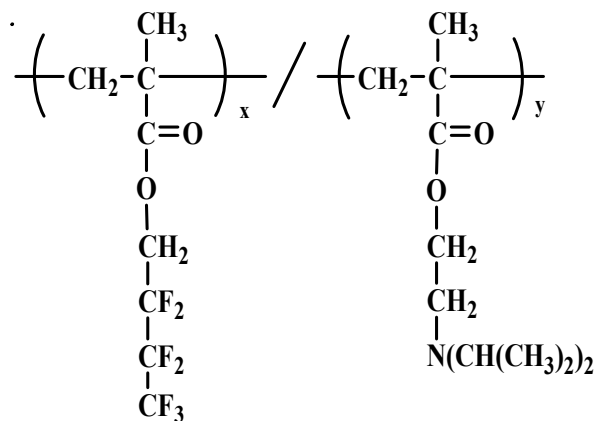


Figure 3.1. Structure of copolymer, poly(FBMA-*co*-DPAEMA)

3.2.3 SiO₂ 입자의 제조 및 표면 개질

SiO₂ 입자의 제조는 Stober et al.^[43]에 따라 수행하였으며, 제조된 SiO₂ 분말 입자의 수분제거를 위해 40℃의 진공오븐에서 24시간 건조시켰다.

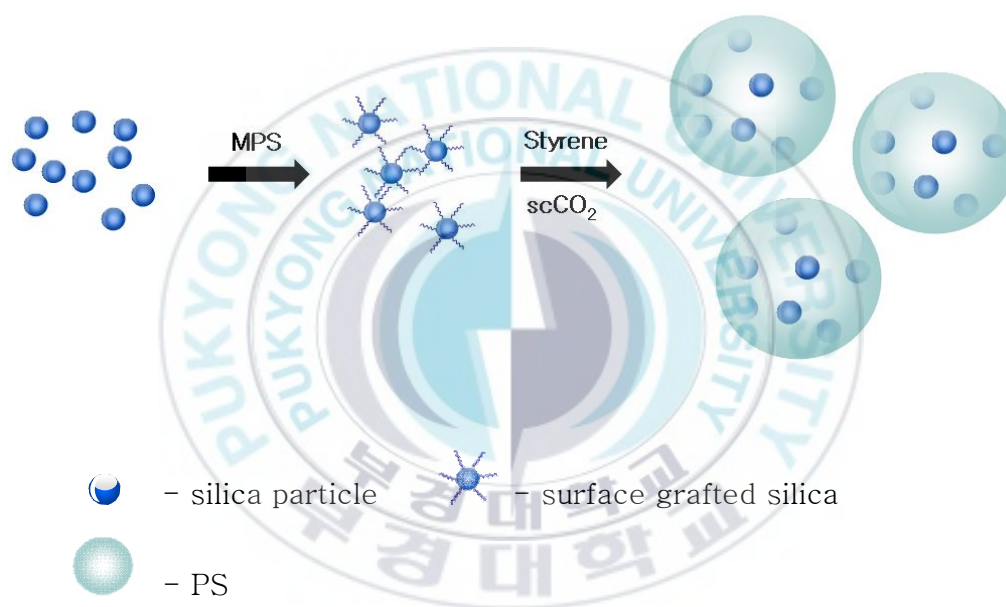
표면처리는 Tsubokawa et al.^[44]에 따라 수행하였으며, 실란 커플링제로써 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (γ-MPS)를 사용하여 상온에서 24시간 반응하였다. 표면개질 후 Supra21K 원심분리기(Hanil Science)를 사용하여 SiO₂ 입자를 분리하였으며 40℃의 진공오븐에서 24시간 건조시켰다.

3.2.4 분산중합에 의한 SiO₂/스티렌 복합체 제조

실란 커플링제로 표면개질된 SiO₂을 사용한 SiO₂/PS 복합체의 중합 반응을 Scheme 3에서 간략히 나타내었다.

초임계이산화탄소에서 SiO₂/PS 분산중합의 전형적인 방법은 다음과 같다. 스텐레스 고압 반응기(4ml) 내에 마그네틱 바와 함께 0.6g의 스티렌과

0.06g의 표면개질된 SiO_2 , 0.06g의 poly(FBMA-co-DPAEMA) (69:31) 및 0.006g의 AIBN을 넣는다. ISCO 시린지(Model 260D)펌프를 이용하여 반응기 내부에 70bar의 압력으로 이산화탄소를 주입한 뒤 반응기를 65℃의 Water-bath에 넣어 가열시켰다. 가열된 반응기에 345bar의 이산화탄소를 주입한 뒤 40시간 반응시켰다. 반응기를 냉각시켜 반응을 종료하였으며 상온에서 138bar의 압력으로 이산화탄소를 ~20mL/min로 흘려 줌으로써 미반응 단량체를 제거하였다.



Scheme 3. Representation of synthesis of Silica/PS multicore/shell microsphere.

3.2.5 분석장치 및 분석방법

Fourier transform infrared(FTIR) 스펙트럼은 BOMEM Hartman & Braun FTIR spectrometer을 사용하여 측정하였으며 SiO_2 입자의 표면개질 전후를 비교하였다. Thermo Gravimetric Analysis(TGA)은 PERKIN-ELMER TGA7을 사용하였으며, 질소 분위기에서 $50^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 까지 분당 10°C 의 속도로 가열하여 SiO_2/PS 라텍스의 열적 특성을 조사하였다. Scanning Electron Microscopy(SEM) 분석은 Hitachi사의 S-2700을 사용하여 20keV에서 측정하였다. Transmission Electron Microscopy (TEM) 분석은 Hitachi사의 H-7500을 사용하여 80keV에서 측정하였다. 측정을 위한 시료는 에탄올에 중합체를 분산시키고 다시 초음파분쇄기를 이용하여 분산시킨 다음 탄소코팅 되어있는 동 그리드 위에 한 방울 떨어뜨려 상온에서 외부의 출입을 차단하여 천천히 건조시켜 시료를 만들었다.

3.3 결과 및 고찰

3.3.1 SiO_2 입자의 제조 및 표면 개질

실리카 나노입자를 제조 후 입자 표면을 γ -MPS와 반응 시켰다. Figure 3.2에 표면개질된 실리카 입자의 TEM 사진을 나타내었으며 그 평균 입자크기가 130nm임을 확인 할 수 있었다. 또한 처리 이후의 표면의 변화를 FTIR spectrum 분석을 통해 관찰 하였다. Figure 3.3의 결과에서 γ -MPS의 CH_3 , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ 의 흡수영역을 각각 2953 , 1718 , 1633cm^{-1} 에서 확인 할 수 있었으며, $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 의 흡수영역 또한 1096cm^{-1} 에서 확인할 수 있었다.

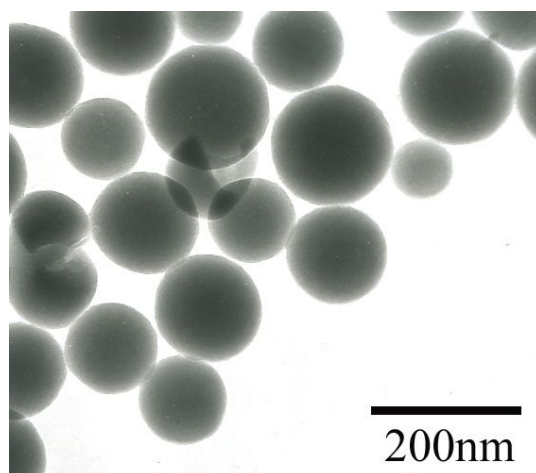


Figure 3.2. TEM image of the silica nanoparticles.

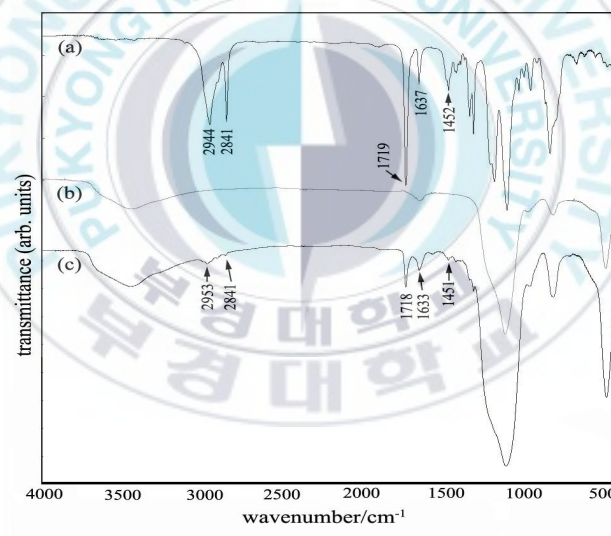


Figure 3.3. FTIR spectra of: (a) γ -MPS, (b) pristine SiO_2 , (c) γ -MPS-functionalized SiO_2

3.3.2 초임계이산화탄소에서의 SiO₂/PS 분산 중합

초임계이산화탄소에서 표면개질된 SiO₂와 스티렌의 분산중합은 랜덤공중합체를 계면활성제로 사용하여 실험하였다. 초임계이산화탄소에서 SiO₂/PS 복합체를 얻기 위해서는 실리카 입자가 이산화탄소 내에서 분산이 잘 되어야 한다. γ-MPS의 경우 이산화탄소 내에서 좋은 분산 성능을 나타내기 때문에 γ-MPS로 개질된 실리카 입자 또한 이산화 탄소와 좋은 친화력을 나타내게 된다. [45]

중합은 개시제인 AIBN과 함께 65℃, 345 bar의 조건으로 40시간 동안 행해졌다. 계면활성제와 SiO₂의 농도에 따른 효과를 조사하기 위해, 초임계이산화탄소 내에서 스티렌은 15% (이산화탄소 대비 w/v)로 고정하였고, 계면활성제와 SiO₂의 비율을 각각 5, 10% (단량체 대비 w/w)로 변화하여 분산 중합을 실행하였다. 결과는 Table 3.1에 나타내었다.

Table 3.1. Characterization of SiO₂/PS composites prepared with stabilizer, poly(FBMA-co-DPAEMA) (69:31). Reaction condition: 15% styrene (w/v to CO₂), 1% AIBN (w/w to styrene), temp 65℃, initial pressure 345 bar, for 40h.

Sample	Grafted SiO ₂ (w/w to styrene)	Stabilizer (w/w to styrene)	Dn ^a (μm)	Yield (%)
S-1	5	2	–	75
S-2	5	5	1.9	78
S-3	5	10	1.7	82
S-4	10	10	1.6	85

^a Particle Diameter from SEM

중합된 복합체의 모폴로지는 SEM과 TEM 분석을 통해 조사하였다. Figure 3.4의 SEM 분석 결과, 2, 5%의 계면활성제를 사용했을 경우(Figure 3.4(a), (b)), 부족한 계면활성제의 농도로 인해 효율적으로 안정화 효과를 발휘하지 못하여 낮은 수율과 함께 크고 응집된 입자가 얻어졌다. 계면활성제의 비율을 10%로 높인 경우(Figure 3.4(c), (d))에는 평균 입자 길이가 각각 $1.7\mu\text{m}$ and $1.6\mu\text{m}$ 으로 얻어졌다. 이 반응 조건 하에서는 계면활성제가 비교적 효율적으로 작용하여 생성되는 입자 상호간의 회합을 막아 분산입자에 입체 안정성을 보다 향상시킬 수 있었다.

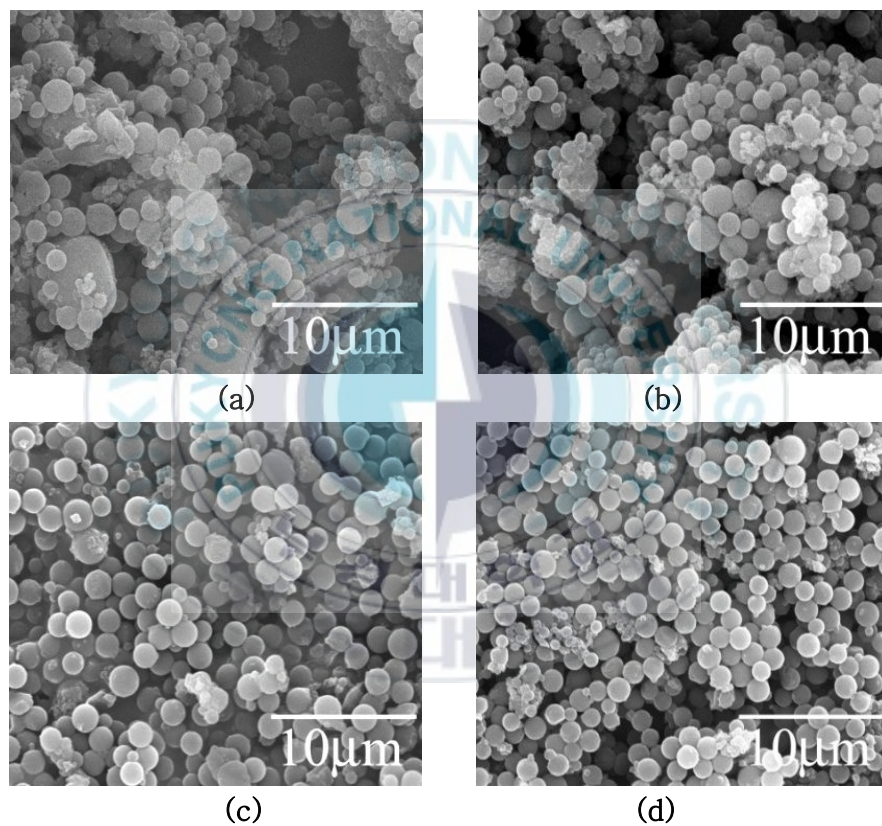


Figure 3.4. SEM images of silica/PS composites (a) S-1, (b) S-2, (c) S-3 and (d) S-4.

또한 TEM 분석 결과를 Figure 3.5에 나타내었다. 밝은 회색 부분이 폴리스티렌 고분자 부분이고 안에 있는 어두운 부분이 실리카 입자이다. 이를 통해 SiO_2/PS 복합체의 코어-셀 구조를 확인 할 수 있었다. 이 코어-셀 구조는 2개 또는 그 이상의 실리카를 포함하고 있다. 이는 중합 반응 초기 단계에서 스티렌 단량체가 개질된 실리카입자 표면에서 중합 됨에 따라 반응이 진행될수록 단량체의 양은 점차 감소하게 되고, 중합의 중간 단계에서 실리카가 충분한 단량체를 얻지 못하기 때문이다. 그러므로 반응시스템의 balanced state을 유지하기 위해 스티렌 단량체에 여러 개의 실리카 입자가 공유하게 되는 것이다.

FTIR 분석을 통해 PS 뿐만 아니라 SiO_2/PS 복합체 구조에 대한 정보도 얻을 수 있다. (Figure 3.6) Figure 3.6(a)는 $1434, 1493, 1590 \text{ cm}^{-1}$ (aromatic C-C stretching)과 $696, 754 \text{ cm}^{-1}$ (aromatic C-H bending), 그리고 $2900-3100 \text{ cm}^{-1}$ (aromatic C-H stretching)의 흡수 밴드를 보임으로써 전형적인 폴리스티렌의 스펙트럼을 보여준다. 반면에 Figure 3.6(b), (c)의 SiO_2/PS 은 폴리스티렌의 흡수 밴드가 나타날 뿐만 아니라 1102 cm^{-1} (Si-O-C)의 SiO_2 특징적인 흡수 밴드도 나타났다.

SiO_2/PS 복합체의 열분해 특성을 알아보기 위해 TGA 분석을 수행 하였으며, Figure 3.7에 나타내었다. 분석 결과, 모든 샘플은 비슷한 분해 곡선을 나타내었고, 350°C 에서 450°C 사이에 폴리스티렌의 분해가 빠른 속도로 일어났다. 열 분해 후 잔존량은 각각 1.0%(Figure 3.7(a)) 3.8%(Figure 3.7(b)), 7.3% (Figure 3.7(c))였다. 또한 TGA 결과로 폴리스티렌보다 SiO_2/PS 복합체의 열분해 특성이 더 향상되었음을 알 수 있었다.

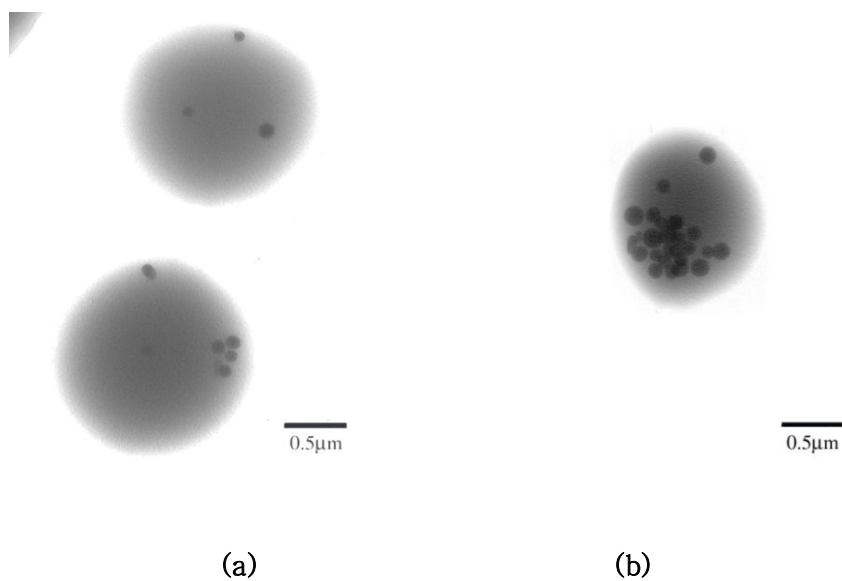


Figure 3.5. TEM images of silica/PS composites (a)S-3 and (b)S-4.

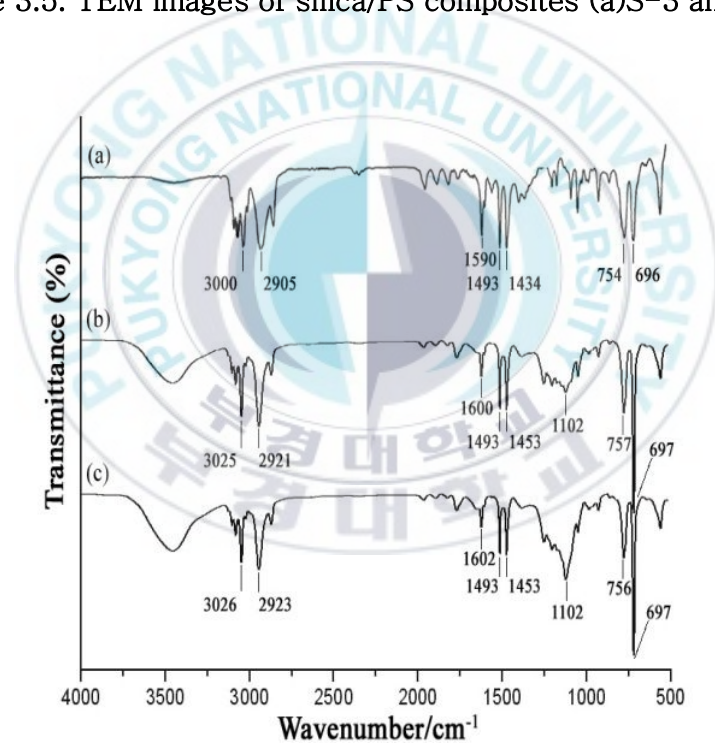


Figure 3.6. FTIR spectra of (a) PS, (b) S-3 and (c) S-4.

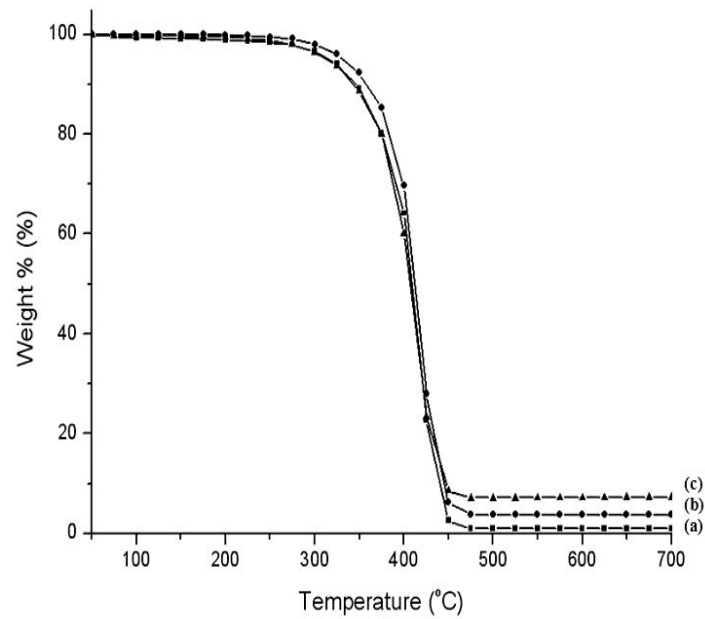


Figure 3.7. FTIR spectra of (a) PS, (b) S-3 and (c) S-4.

3.4 결론

초임계이산화탄소 내에서 스티렌 분산중합에 의해 SiO_2/PS 복합체를 성공적으로 제조하였다. poly(FBMA-co-DPAEMA) 공중합체 계면활성제를 사용하여 중합이 진행되는 동안 성장하는 코어-셀 입자 상호간의 회합을 막아 충분한 안정화 효과를 제공하여 구형의 입자를 얻을 수 있었고, 계면활성제의 농도를 조절하여 생성되는 입자의 크기를 조절 할 수 있었다.

[참고문헌]

- [1] M. A. McHugh and V. J. Krukonis, "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice", 2nd ed., Bittenworth, Boston, 1994.
- [2] J. A. Darr and M. Poliakoff, Chem. Rev. 99 (1999) 495.
- [3] S. C. Toker, Chem. Rev. 99 (1999) 391.
- [4] C. Kim, S. C. Lee, L. H. Shin, J. S. Yoon, I. C. Kwon and S. Y. Jeong, Macromolecules 33 (2000) 7448.
- [5] R. Gref, B. Domb, P. Quellec, T. Blunk, R. H. Muller, J. M. Verbavatz and R. Langer, Adv Drug Del Rev 16 (1994) 215.
- [6] S. E. Webber, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 2618.
- [7] M. Scibiorek, M. K. Gladkova and Chojnowski, J. Polym. Bull 44 (2000) 377.
- [8] S. B. La, T. Okano and K. Kataoka, J. Pharm. Sci 85 (1996) 85.
- [9] M. Nakano, Mj. Deguchi, H. Endo, K. Matsumoto, H. Matsuoka and H. Yamaoka, Macromolecules 32 (1999) 6088.
- [10] C. Allen, Y. Yu, D. Maysinger, A. Eisenberg and A. Bioconjugate, Chem 9 (1998) 564.
- [11] P. N. Hurter and T. A. Hatton, Langmuir 8 (1992) 1291.
- [12] 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. Contorl. Rel. 51 (1998) 169.
- [13] K. Senshu, S. Yamashita, Mj. Ito, A. Hirao and S. Nakahama, Langmuir 11 (1995) 2293.
- [14] P. A. Psathas, S. R. P. da Rocha, C. T. Lee, K. P. Johnston, K. T. Lim and S. Webber, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 2655.
- [15] M. Shimada, M. Miyahara, H. Tahara, I. Shinohara, T. Okano, K. Kataoka and Y. Sakurai, J. Polym. 15 (1983) 649.
- [16] K. L. Robinson, M. A. Khan, M. V. de Paz Banez, X. S. Wang and S. P. Armes,

Macromolecules 34 (2001) 3155.

[17] X.-S. Wang and S. P. Armes, Macromolecules 33 (2000) 6640.

[18] H. Shinoda, P. J. Miller and K. Matyjaszewski, Macromolecules 34 (2001) 3186.

[19] C. Granel, Ph. Dubois, R. Jerome, and Ph. Teyssie, Macromolecules 29 (1996) 8576.

[20] Michael J. Ziegler and Krzysztof Matyjaszewski, Macromolecules 34 (2001) 415.

[21] T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito and M. Sawamoto, Macromolecules 29 (1996) 1070.

[22] J. Queffelec, S. G. Gaynor and K. Matyjaszewski, Macromolecules 33(2000) 8629.

[23] C. Moineau, M. Minet, P. Teyssie and R. Jerome, Macromolecules 32 (1999) 8277.

[24] J.L. Kendall, D.A. Canelas, J.L. Young and J.M. DeSimone, Chem. Rev. 99 (1999) 543.

[25] H. Tai, W. Wang and S.M. Howdle, Polymer 46 (2005) 10626.

[26] K.T. Lim, H.S. Hwang, W. Ryoo and K.P. Johnston, Langmuir 20 (2004) 2466

[27] D.A. Canelas and J.M. DeSimone, Macromolecules 30 (1997) 5673.

[28] H. Shiho and J.M. DeSimone, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 38 (2000) 1146.

[29] H.S. Hwang, Y.S. Gal, K.P. Johnston and K.T. Lim, Macromol. Rapid Commun. 27 (2006) 121.

[30] H. Shiho, J.M. DeSimone, Macromolecules 34 (2001) 1198.

[31] A.J. Paine, W. Luymes and J. McNulty, Macromolecules 23 (1990) 3104–3109

[32] E.D. Sudol, in: J.M. Asua (Ed.), “Polymeric Dispersions: Principles and Applications”, Kluwer Academic, Boston, MA, 1997.

[33] J. H. Luna-Xanier, E. Bourgeat-Lami and A. Guyot, Colloid Polym. Sci. 279 (2001) 947.

[34] E. Duguet, M. Abboud, F. Morvan, P. Maheu and M. Fontanille, Macromol. Symp. 151 (2000) 365.

[35] J. Stejskal, P. Kratochvil, S. P. Armes, S. F. Lascelles, A. Riede, M. Helmstedt, J. Prokes and I. Krivka, Macromolecules 29 (1996) 6814.

[36] J. Lee and M. Sena, Colloid Polym. Sci. 273 (1995) 76.

- [37] M. S. Fleming, T. K. Mandal and D. R. Walt, Chem. Mater. 13 (2001) 2210.
- [38] F. Tiarks, K. Landfester and M. Antonietti, Langmuir 17 (2001) 5775.
- [39] L. H. Princen, J. A. Stolp and R. J. Zgol, J. Colloid Interface Sci. 28 (1968) 466.
- [40] B. Erdem, E. D. Sudol, V. L. Dimonie and M. El-Aasser, J. Polym. Sci. Polym. Chem. 38 (2000) 4419.
- [41] F. Caruso, Adv. Mater. 13 (2001) 11.
- [42] K. Furusawa, K. Nagashima and C. Anzai, Colloid Polym. Sci. 272 (1994) 1104.
- [43] W. Stober, A. fink and E. Bohn, J. Colloid Interface Sci. 26 (1968) 62.
- [44] N. Tsubokawa, K. Maruyama, Y. Sone and M. Shimomura, J. Polym. 21 (1989) 475.
- [45] M. Z. Yates, G. Li, J. J. Shim, S. Maniar, K. P. Johnston, K. T. Lim and S. Webber, Macromolecules 32 (1999) 1018.



[감사의 글]

항상 부족했지만, 많은 분들의 격려와 관심 속에서 이렇게 논문이라는 결실을 맺게 되었습니다. 막상 졸업을 앞두고 돌이켜 보니 대학원 생활이 짧게만 느껴집니다. 지난 2년 동안, 이 한 권의 논문으로 담아내기에는 너무나 많은 것을 배우고 느끼게 해주었던 소중한 시간 이었습니다.

부족한 저를 받아주시고 이끌어 주신 임권택 지도교수님 감사 드립니다. 교수님의 말씀처럼 언제나 제 자신을 발전시키며 나아가도록 하겠습니다. 그리고 논문 심사를 해주신 허훈 교수님, 정연태 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다. 또한 많은 가르침과 인생의 조언을 아끼지 않으셨던 은주 선배, 민영 선배, 하수 선배께 감사 드립니다.

실험실 생활을 함께 하며 어려운 일이 있을 때 마다 자기 일처럼 도와 주었던 경민 선배, 같은 해 입학하여 동고동락하며 힘과 용기가 되어준 유선이에게 고마움을 전합니다. 그리고 힘들었지만 행복한 추억을 함께한 실험실 식구들인 승호, 성열 선배, 원수, 재현이, 재목선배, Ganapathy, Yuvaraj에게 감사의 마음을 전합니다. 또한 지난 1년 동안 도움과 가르침을 주신 김준호 박사님께 감사 드립니다.

지금의 제가 있도록 큰 사랑으로 보듬어 주고 믿어 주신 할머니, 아버지, 어머니, 감사합니다. 그리고 사랑합니다. 언제나 저의 든든한 버팀목이 되어준 오빠, 언니 고맙습니다. 오빠는 미영 언니와, 언니는 형부, 아진이와 함께 새 보금자리에서 행복하게 살았으면 합니다.

마지막으로 힘들고 어려울 때 곁에 있어준 소중한 평생친구들에게 감사의 마음을 전합니다.

지난 2년 동안 참으로 기쁘고 행복한 시간들을 보냈습니다. 이제 떠나야 한다고 생각하니 아쉬움이 남습니다. 하지만 다시 한번 인생의 새로운 길을 걷게 된 지금, 아쉬움은 뒤로 하고 앞으로 당당히 나아가겠습니다. 열심히 최선을 다해, 사랑으로 저를 보듬어 주셨던 모든 이에게 보답할 수 있는 사람이 되겠습니다.