

공 학 석 사 학 위 논 문

불소/비불소계 랜덤 공중합체를 이용한 초임계 이산화탄소 내에서의 PMMA 분산 중합



김 원 수

공 학 석 사 학 위 논 문

불소/비불소계 랜덤 공중합체를 이용한 초임계
이산화탄소 내에서의 PMMA 분산 중합

지도교수 임 권 택

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함.

2011년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

김 원 수

김원수의 공학석사 학위논문을 인준함.

2011년 2월



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

목차

목차	i
List of Table	iii
List of Figure	iv
Abstract	vii
1. 제 1장 서론	1
1.1 초임계 이산화탄소	1
1.2 이산화탄소용 계면활성제	4
1.3 초임계이산화탄소 내에서의 분산중합	9
1.4 연구목표	12
제 2장 초임계이산화탄소용 계면활성제 제조	14
2.1 서론	14
2.2 실험	15
2.2.1 Poly(FOMA-co-DMAEMA) 제조	15
2.2.1.1 시약	15
2.2.1.2 랜덤 공중합체 제조 Poly(FOMA-co-DMAEMA)	15
2.2.2 Poly(FBMA-co-DPAEMA), Poly(FPMA-co-DPAEMA) 제조	16
2.2.2.1 시약	16
2.2.2.2 랜덤 공중합체 제조 Poly(FBMA-co-DPAEMA) and Poly(FPMA-co-DPAEMA)	17
2.2.3 랜덤 공중합체 제조 Poly(SiMA-co-DMAEMA)	18
2.2.3.1 시약	17
2.2.3.2 랜덤 공중합체 제조 Poly(SiMA-co-DMAEMA)	18

2.3 분석 장치 및 분석 방법	19
2.4 결과 및 고찰	19
2.4.1 Poly(FOMA-co-DMAEMA)	19
2.4.2 Poly(FBMA-co-DPAEMA), Poly(FPMA-co-DPAEMA)	20
2.4.3 Poly(SiMA-co-DMAEMA)	21
2.5 결론	22
제 3장 초임계이산화탄소 내에서의 계면활성제를 이용한 분산중합	24
3.1 서론	24
3.2 실험	24
3.2.1 Poly(FOMA-co-DMAEMA)를 이용한 초임계이산화탄소 내에서의 분산 중합	24
3.2.2 Poly(FBMA-co-DPAEMA) and Poly(FPMA-co-DPAEMA)를 이용한 초임계이산화탄소 내에서의 분산중합	27
3.2.3 Poly(SiMA-co-DMAEMA)를 이용한 초임계이산화탄소 내에서의 분산중합	29
3.2.4 분석 장치 및 분석 방법	32
3.3 결과 및 고찰	32
3.3.1 Poly(FOMA-co-DMAEMA)를 이용한 초임계이산화탄소 내에서의 분산 중합	32
3.3.2 Poly(FBMA-co-DPAEMA) and Poly(FPMA-co-DPAEMA)를 이용한 초임계이산화탄소 내에서의 분산중합	38
3.3.3 Poly(SiMA-co-DMAEMA)를 이용한 초임계이산화탄소 내에서의 분산중합	41
3.4 결론	46

[참고 문헌]	47
List of table	
Table 2.1. Properties of copolymer Based on FOMA and DMAEMA	20
Table 2.2. Properties of random copolymer Based on FBMA, FPMA and DMAEMA	21
Table 2.3. Properties of random copolymer Based on SiMA and DMAEMA	22
Table 3.1. Charaterization of PMMA particles Prepared at 2%(wt% to MMA) of Copolymeric Stabilizer, 28.5% MMA/CO ₂ (w/v), 1% AIBN/MMA (wt%), and 65°C with the Initial Pressure of 345bar	26
Table 3.2. Charaterization of PMMA particles Prepared at Difference Concentrations of the Copolymeric Stabilizer Poly(FOMA-co-DMAEMA) (38:62), 28.5% MMA/CO ₂ (w/v), 1% AIBN/MMA (wt%), and 65°C with the Initial Pressure of 248bar	27
Table 3.3. Charaterization of PMMA particles Prepared at 2%(wt% to MMA) of Copolymeric Stabilizer, 1% AIBN/MMA (wt%), and 65°C with the Initial Pressure of 248bar	27
Table 3.4. Charaterization of PMMA particles Prepared in the presence of copolymer stabilizers	29
Table 3.5. Charaterization of PMMA particles Prepared with various copolymeric stabilizers	30
Table 3.6. Charaterization of PMMA particles Prepared at different monomer concentrations with 5%(wt% to monomer) of various copolymeric stabilizers	

Table 3.7. Characterization of PMMA particles Prepared at different initial pressure with 5% (wt% to monomer) of poly(SiMA-co-DMAEMA) (71:29)

..... 31

List of figure

Figure 1.1. Schematic pressure-temperature diagram showing the supercritical region 3

Figure 1.2. Density vs pressure isothermals for liquid and scCO₂ 3

Figure 1.3. Categorization of polymer solubility in CO₂ 5

Figure 1.4. Representation of steric stabilization mechanisms 7

Figure 1.5. Variable formulation of Water/CO₂/surfactant 7

Figure 1.6. Steric stabilization mechanism of dispersion polymerization 10

Figure 1.7. Scanning electron micrograph of PMMA particle produced by dispersion polymerization in CO₂ using PFOA as the stabilizer 12

Figure 2.1. The structure of copolymeric stabilizer Poly(FOMA-co-DMAEMA) 16

Figure 2.2. The structure of copolymeric stabilizer Poly(FBMA-co-DPAEMA) and Poly(FPMA-co-DPAEMA) 17

Figure 2.3. The structure of copolymeric stabilizer Poly(SiMA-co-DMAEMA) 18

Figure 3.1. Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared with various copolymeric stabilizers at the concentration of 2% (wt% to MMA): (a) 67% FOMA; (b) 50% FOMA; (c) 38% FOMA; (d) 34% FOMA; (e) 25% FOMA;

Reaction conditions: 28.5% MMA/CO₂ (w/v), 1% AIBN/MMA(w/w), and 65°C with the initial pressure of 345bar. 35

Figure 3.2. Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared with various concentrations (wt% to MMA) of the copolymeric stabilizer poly(FOMA-co-DMAEMA) (38:62): (a) 1.0%; (b) 2.0%; (c) 3.0%; (d) 5.0%; (e) 7.5%: Reaction condition: 28.5% MMA/CO₂(w/v), 1% AIBN/MMA(w/w), and 65°C with the initial pressure of 248bar. 36

Figure 3.3. Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared with various MMA concentrations (w/v): (a) and (d) 14.0%; (b) and (e) 28.5%; (c) and (f) 40.0%. Reaction conditions: 2% (w/w to MMA) of copolymeric stabilizer poly(FOMA-co-DMAEMA) (67:33) [(a), (b), (c)] and poly(FOMA-co-DMAEMA) (50:50) [(d), (e), (f)], 1% AIBN/MMA (w/w), 65°C with the initial pressure of 248bar. 37

Figure 3.4. Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared with copolymeric stabilizers at the concentration (a) P(FBMA-co-DPAEMA) (46:54) and (b), (c), (d) P(FBMA-co-DPAEMA) (65:35) with 2, 4 and 6% concentration (wt% respect to MMA) respectively ; Reaction conditions: 25% MMA/CO₂ (w/v), 1% AIBN/MMA(w/w), and 65°C with the initial pressure of 345bar. 39

Figure 3.5. Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared with copolymeric stabilizers Poly(FPMA-co-DPAEMA) (71:29) with (a) 2, and (b) 4 wt% (with respect to MMA) concentration. Reaction conditions: 25% MMA/CO₂ (w/v), 1% AIBN/MMA(w/w), and 65°C with the initial pressure of 345bar. 40

Figure 3.6. Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared using

5% poly(SiMA-co-DMAEMA) stabilizer: (a) (89:11), (b) (71:29), (c) (47:53). ;
 Reaction conditions: 28.5% (w/v of CO₂) of MMA, 1% AIBN/MMA (w/w) and
 65°C with the initial pressure of 345bar. 42

Figure 3.7. Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared using
 different stabilizer concentrations (a) 3.5% (89:11); (b) 10% (89:11); (c) 3.5%
 (71:29); (d) 7.5% (71:29); (e) 10% (71:29); (f) 10% (47:53). Reaction
 conditions: 28.5% (w/v of CO₂) of MMA, 1% AIBN/MMA (w/w) and 65°C with
 the initial pressure of 345bar. 43

Figure 3.8. Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared with
 various MMA concentrations (a) 40% MMA and 5% (89:11); (b) 20% MMA 5%
 (71:29); (c) 40% MMA and 5% (71:29); (d) 40% MMA and 5% (47:53).
 Reaction conditions: 1% AIBN/MMA (w/w) and 65°C with the initial pressure of
 345bar. 44

Figure 3.9. Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared at
 different pressures (a) 248bar; (b) 290bar; (c) 414bar [345bar is found in
 Figure 3.6.(b)]. Reaction conditions: 28.5% (w/v of CO₂) of MMA, 5%(w/w to
 monomer) of poly(SiMA-co-DMAEMA) (71:29), 1% AIBN/MMA (w/w) and 6
 5°C.

..... 45

Dispersion polymerization of MMA in supercritical CO₂ stabilized by Fluorous/non-fluorous random copolymer

Won soo Kim

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 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 MMA using poly(dihydroperfluorooctyl methacrylate-co-dimethylaminoethyl methacrylate) (p(FOMA-co-DMAEMA)), poly(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl methacrylate-co-diisopropyl aminoethyl methacrylate) (p(FBMA-co-DPAEMA)), poly(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl methacrylate-co-diisopropyl aminoethyl methacrylate) (p(FPMA-co-DPAEMA)) and poly(3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl]propyl methacrylate-co-dimethylaminoethyl methacrylate) (p(SiMA-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 Polymethylmethacrylate (PMMA) have been explored.

제 1장. 서론

1.1 초임계이산화탄소

어떤 물질 또는 현상의 성질에 변화가 생기거나 그 성질을 지속시킬 수 있는 경계가 되는 상태를 임계상태(critical state)라 한다. 예를 들어, 기체를 일정한 온도에서 압축시키면 액체가 되는데, 임계온도를 넘어서면 아무리 압축해도 액화되지 않는 상태가 되며, 이때의 기체를 임계상태에 있다고 말한다. 그리고 순수한 물질이 어느 특정한 상태(온도, 압력)에 도달하였을 때 액체상과 기체상의 경계면이 사라지는 현상을 임계점(critical point)이라 하며, Figure 1.1에서와 같이 이러한 임계점을 지난 임계상태에 있는 유체를 초임계 유체라고 말한다. 이 지점에서는 유체의 밀도, 점도, 용해도, 열용량, 유전상수 등과 같은 모든 유체의 물성이 급격하게 변화하는 현상이 나타난다.

이러한 초임계 유체에서는 액체와 기체의 특성이 혼합되어 나타난다.^[1-3] 초임계 유체는 열 이동이 빠르며, 점도가 낮고, 확산계수가 높으며, 낮은 표면 장력을 가지고 있기 때문에, 시료 침투력이 좋고, 평형에 빨리 접근할 수 있는 장점을 가진다. 또한, 액체와 비슷한 밀도를 가지므로 상당한 용해력(solvent power)을 가지며, 특히 초임계 유체는 온도와 압력의 작은 변화에도 용해력과 같은 물성을 쉽고 민감하게 변화하고 조절할 수 있기 때문에 에너지 절약형 공정 개발이 가능하다. 초임계 유체의 이러한 여러 장점들 때문에 근래에 들어 추출, 정제, 반응, 세정 등에 있어서 기존의 유기 용매를 대체하는 신규 용매로써 그 연구가 급격히 증가해왔으며, 기존의 용매가 가지는 기술적 어려움을 해결할 수 있는 새로운 기술로써 주목 받고 있다.

여러 초임계 유체들 중에서도 특히 이산화탄소는 무색, 무취하며, 화학적으로 안전성을 가지고, 인체에 독성이 없는 물질이며, 비교적 용이한 임계조건($T_c=31.1^{\circ}\text{C}$, $P_c=72.8\text{atm}$, $\rho=0.471\text{g/mL}$)(Figure 1.2)을 가진다. 또한 가격이 저렴하고, 불활성이며, 환경적으로 무

해하고, 잔존 용매가 전혀 남지 않는 등 많은 장점을 가지고 있다. 그리고 이전까지 이산화탄소는 비극성 물질로서, 비교적 비극성 성질을 보이는 유기물의 추출, 세정, 반응 용매, 입자제조 등의 연구에 적용되어 널리 응용되어 왔다.

또한, 환경의 중요성과 함께 청정 용매(green solvent)에 대한 연구는 세계적인 이슈가 되고 있다. 수많은 양의 유기 또는 할로젠 용매가 전 세계적으로 공정, 조제, 세정제, 그리고 분산매 등으로 사용되고 있는 가운데, CFC-113이나 1,1,1-트리클로로에탄과 같은 할로젠 용매는 오존층 파괴물질 또는 대기오염 물질로 그 사용이 규제되고 있는 실정이다. 새로운 탄화 수소계 대체 용매 역시 인화성으로 인해 폭발의 위험성을 내재하고 있으며, 또한 그 폐기물을 처리하기 위해 많은 비용과 처리 시설을 필요로 하게 된다. 따라서 용매 집약적인 산업에서는 새로운 청정 대체 용매를 찾게 되는데, 그 중에서 이산화탄소가 경제적이고 환경 친화적인 차세대 용매로서 매우 각광 받고 있다. 초임계이산화탄소는 커피에서 카페인을 제거하거나 호프 향을 추출하는 것과 같은 단순한 분리분야에서는 이미 상업적으로 응용되어 왔으며, 근래에는 반응 용매나 세정 등 그것의 응용성을 넓히는 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근에 듀폰사는 이것을 반응 용매로 하여 테프론을 제조하는 중합공정을 개발하여 상업화하였다. 또한 비정질의 부분 불소화 물질과 폴리디메틸 실록산 등이 이산화탄소에 사용 가능한 계면활성제의 개념이 등장하게 되고 수많은 고분자 또는 저분자 형태의 계면활성제가 개발되었다.^[4,5]

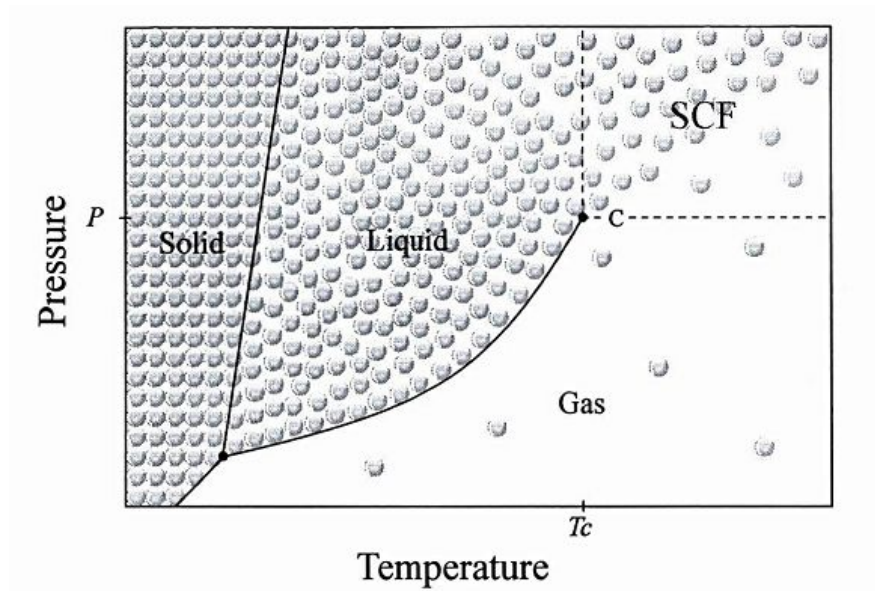


Figure 1.1. Schematic pressure-temperature diagram showing the supercritical region

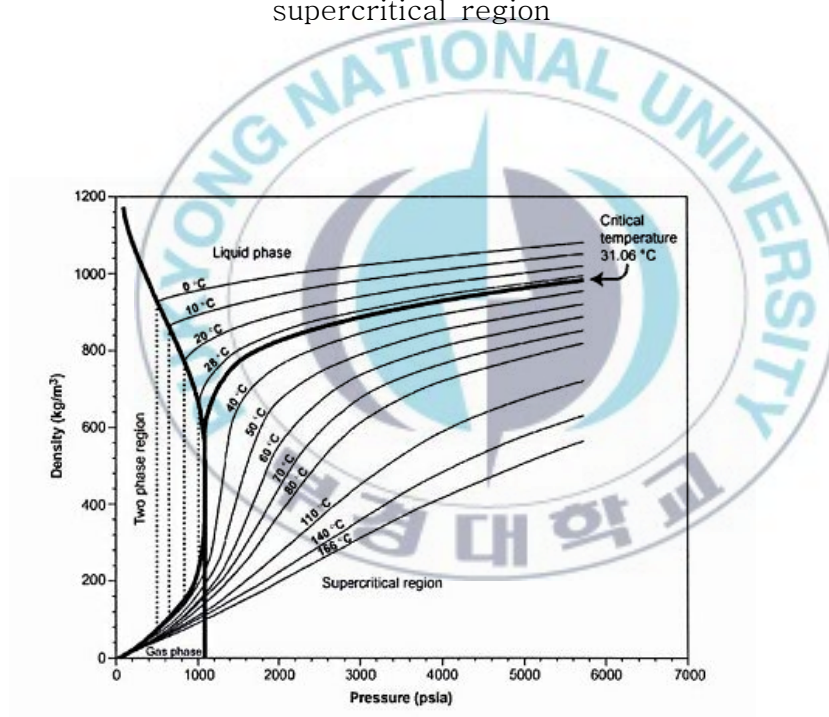


Figure 1.2. Density vs pressure isothermals for liquid and scCO₂

1.2 이산화탄소용 계면활성제

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 이러한 계면활성제는 이산화탄소에는 전혀 불용성이기 때문에 특별히 이산화탄소용 계면활성제를 설계하는 연구가 필요하다. 따라서 이산화탄소에 용해성을 가지는 새로운 계면활성제가 설계되었고, 궁극적으로 친-이산화탄소성 부분을 포함하는 계면활성제가 개발됨으로써 친유성이나 친수성 물질을 에멀전이나 라텍스 형태로써 이산화탄소 내에 분산시킬 수 있게 되었다.

하지만 이산화탄소가 많은 분야에서 각광받지 못하는 이유는 일부 플루오르계 고분자와 디메틸실록산계 고분자에만 용해성을 가질 뿐, 대부분의 극성 물질과 고분자 물질에 매우 낮은 용해성을 가지기 때문에 응용분야의 한계성을 가지기 때문이다.

이러한 관점에서 많은 연구자들은 보다 더 값싸고 성능 좋은 탄화 수소계 계면활성제를 제조하고자 노력하였으며 그 결과 E. J. Beckman 그룹에 의해 poly(ether-carbonate) 공중합체가 개발되어 이산화탄소에 좋은 용해도를 보이는 것이 밝혀졌으며 또한 Sugar acetate 형태의 상업적인 물질이 이산화탄소에 대단히 좋은 용해도를 가지고 있음이 밝혀졌다.^[6,7]

하지만 이러한 탄화수소계 물질들은 비록 이산화탄소에 대해 대단히 좋은 용해도를 가지지만 분자 구조 내에 물을 분산할 수 있는 극성 부분이 존재하지 않아 그 자체로는 계면활성제의 역할을 수행할 수가 없다.

이산화탄소에 사용할 수 있는 계면활성제는 Figure 1.3에서 나타낸 것과 같이 액체 및 초임계 이산화탄소에 녹는 친 이산화탄소 부분(CO_2 -philic part)과 이산화탄소에 용해되

지 않는 유기물을 용해시킬 수 있는 친유성 부분(CO_2 -phobic, Lipophilic part)으로 나눌 수 있다. 물론 용도에 따라서는 친 이산화탄소 부분(CO_2 -philic part)과 이산화탄소에 용해되지 않는 수용액을 용해시킬 수 있는 친수성 부분(CO_2 -phobic, Hydrophilic part)으로 설계하여 합성할 수 있다. 친이산화탄소성 부분은 약한 반데르발스 인력을 가지는 이산화탄소 용매에 잘 녹아야 하기 때문에 낮은 응집에너지 밀도와 표면 장력을 가지는 분자가 적합하다.^[8-17] 또한 플루오르알킬이나 플루오르에케드 side chain(tail)을 가진 고분자도 이것이 이산화탄소와 같이 낮은 분산력(dispersion force)과 극성(polarization)을 가지는 이유 때문에 이산화탄소에 매우 잘 녹는다는 사실이 알려져 계면활성제로 사용될 수 있다.



Figure 1.3. Categorization of polymer solubility in CO_2

이산화탄소에 사용될 수 있는 계면활성제의 형태는 CO_2 -philic(CO_2 -soluble)한 단일 중합체, CO_2 -philic성분과 CO_2 -phobic(CO_2 -insoluble)성분을 포함하는 랜덤/블록/그래프트 공중합체와 CO_2 -philic한 반응성 거대 단량체 등이 알려져 있다.

현재까지 잘 알려져 있는 친 이산화탄소 부분으로는 지방족 알킬기에서 탄소에 붙어 있는 수소(H) 대신 불소(F)로 치환된 perfluoro 화합물 또는 실리콘으로 치환된 siloxane 계열 화합물, Poly carboxylated 계열 화합물 및 알킬기 말단이 tert-butyl기로 치환된 화합물 등이 효과적이라고 알려져 있다.

하지만 이러한 불소형태의 물질은 가격이 너무 비싸고 실록산 계열의 물질은 불소계 계면활성제에 비해 그다지 좋은 성능을 나타내지 못하는 단점이 있다. 그러므로 이산화탄소 용매를 보다 많은 분야에서 사용하기 위하여 이에 적합한 계면활성제의 설계가 필요하며, 이러한 계면활성제를 이용하여 해당물질을 에멀전이나 라텍스 형태로써 이산화탄소 내에 분산시키는 연구가 필요하다.

다음으로 이산화탄소용 계면활성제가 용매로 쓰이는 이산화탄소 내에서의 안정화와 관련된 메커니즘을 설명하면, 일반 계면활성제가 O/W계에서 작용하는 것과 유사한 메커니즘에 의하여 계를 안정화 시킨다. 이것은 계면활성제에 의한 입체 안정화 효과와 표면장력을 이용한 Marangoni-Gibbs 메커니즘으로 설명될 수 있으며, 계면활성제의 성분과 온도, pH, 염도 등과 같은 계의 변수들이 안정화에 관계되어 진다. 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 밀도에 변화에 따라 계면활성제의 안정화 효과의 변화를 살펴보면, 밀도가 CFD 보다 높을 경우에는 이산화탄소의 용해도가 높기 때문에 Figure 1.4(a)의 모양과 같이 CO₂-philic한 부분이 이산화탄소상 내로 용해되어 팽창하여 입자간의 응집에 대한 입체적인 장벽을 만든다. 반면에 밀도가 CFD 보다 낮아 용해도가 감소하면 CO₂-philic이 수축하게 된다.(Figure 1.4(b),(c)) 즉 이산화탄소의 높은 밀도(압력)에서는 친이산화탄소성기의 용해도가 증가하여 입자간의 입체적 안정도가 생기는 반면에, 이산화탄소의 밀도가 낮아지면 용해도도 함께 감소하여 충분한 입체적인 장벽을 제공하지 못하기 때문에 입자 간에 상호 응집하여 상 분리가 일어나게 된다.

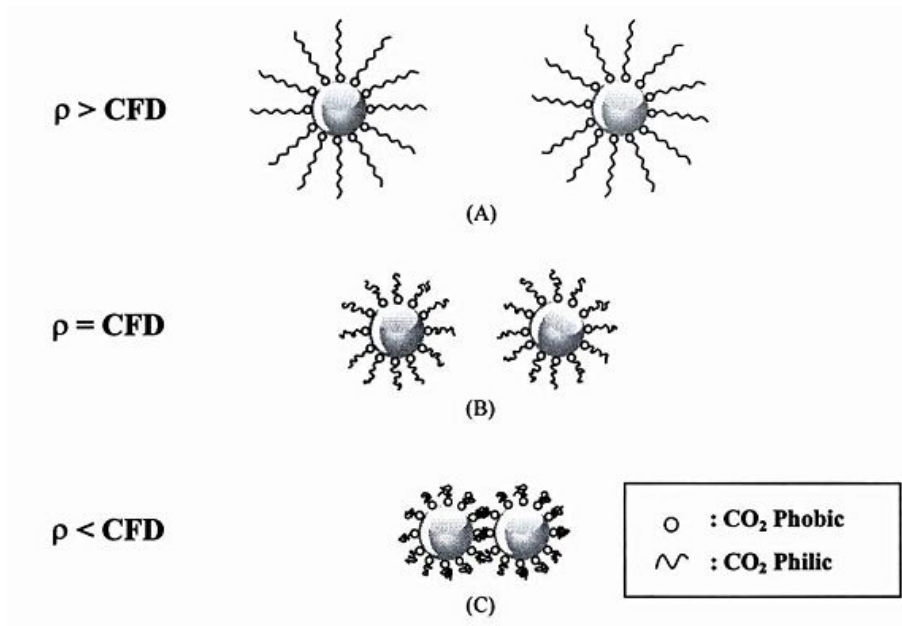


Figure 1.4. Representation of steric stabilization mechanisms

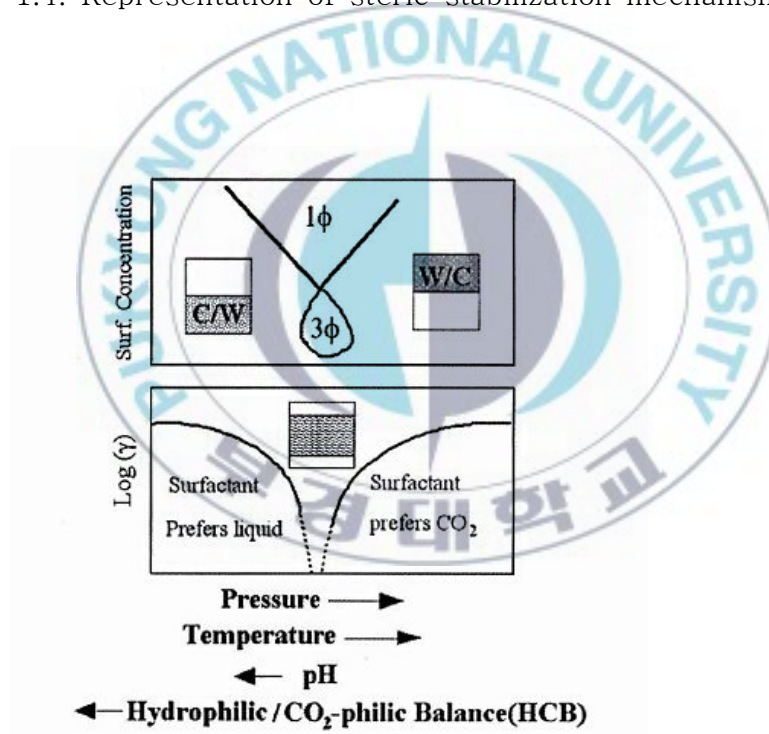


Figure 1.5. Variable formulation of Water/ CO_2 /surfactant

물과 이산화탄소로 구성된 계에서 계면활성제에 의한 안정화와 모폴로지는 여러 가지 변수와 계면활성제 농도의 함수를 나타내는 “fish plot”이라 부르는 그림으로 설명할 수 있다.(Figure 1.5)^[18,19] 여기서 일반적인 변수들 외에도 이산화탄소의 용해력과 관련하여 압력의 변수가 더해지고, O/W계에서의 계면활성제의 HLB(hydrophilic-lipophilic balance)와 같은 개념인 HCB(hydrophilic-CO₂-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 이산화탄소상과 함께 중간의 에멀전 상을 포함하는 3 성분계를 나타낸다. ”fish“의 가운데 수직선은 balanced state로 계면활성제가 양쪽상을 모두 선호하는 상태를 나타낸다. 이점에서는 계면장력이 낮아지고 에멀전의 안정도도 떨어지게 된다.



1.3 초임계이산화탄소 내에서의 분산 중합

이산화탄소가 일반적으로 널리 사용되고 있는 유기용매를 대체할 수 있음이 알려진 후 초임계이산화탄소를 이용한 분산중합에 대해서도 다양한 연구가 진행 되어왔다.

1960년대에 압축된 이산화탄소를 양이온과 자유라디칼 침전중합의 연속상으로 사용하는 최초의 획기적인 발견 이후로 별로 진전이 되지 않았으나, 1990년대에 들어서 이 분야에 대한 연구가 폭발적으로 진행되었다. 이것은 특정 siloxane 와 fluoropolymer 가 마일드한 조건 ($T < 100^{\circ}\text{C}$, $P < 350 \text{ bar}$)에서 CO_2 에 잘 녹는 물질이란 것이 확인되는 두 번째의 획기적인 발견이 있었기 때문이다.^[20] 이것은 균일계 중합뿐만 아니라 분산과 유화중합에서도 CO_2 에서의 새로운 연구 분야를 열었다.

분산중합과 유화중합에서의 가장 핵심적인 요소는 계면활성제이다. 그것의 역할은 중합 반응과정에서 성장하는 고분자 입자 표면에 흡착 또는 화학적으로 결합하여 정전기 또는 입체적인 안정화를 통하여 입자 상호간의 회합을 막는데 있다. 일반적으로 유화나 분산 중합에 사용되는 탄화수소계의 계면활성제는 액상이나 유기상의 사용에 대하여 설계되었기 때문에 이산화탄소에 적합한 새로운 계면활성제를 설계하고 합성하는 것이 매우 중요하다.

이산화탄소는 비극성 저분자와 일부 극성 저분자 물질에 대하여 용해력을 가지지만 대부분의 고분자에 대하여 매우 빈 용매(poor solvent)이다. 현재까지 이산화탄소에 만족할 만한 용해성을 가지는 물질은 단지 비 결정형 불소 고분자와 실리콘 고분자 정도이다. 따라서 PFOMA, PFPE, 와 PDMS 등을 CO_2 -Philic 한 성분으로, PMMA, PS 등 탄화수소계 고분자를 CO_2 -Phobic 앵커 성분으로 사용할 수 있다.

안정화 메커니즘 중에서 입체 안정성을 제공하는 고분자 계면활성제는 낮은 유전상수를 가지는 용매에서 효과적으로 작용한다. 이것은 정전기적 안정화보다 입체적인 안정화

가 CO₂계 시스템에서 중요한 안정화 반응기구가 되는 이유로 꼽는다. 고분자 안정제는 거대분자로서 고분자와 용매의 계면에 우선적으로 존재하여 각 입자의 표면에 도포됨으로서 입자간의 회합을 방해하고 그들 사이의 원거리 반발력을 부여한다. (Figure 1.6) 이러한 원거리 반발은 입자간의 원거리 반데르 발스 인력을 충분히 상쇄할 정도로 크다.^[21]

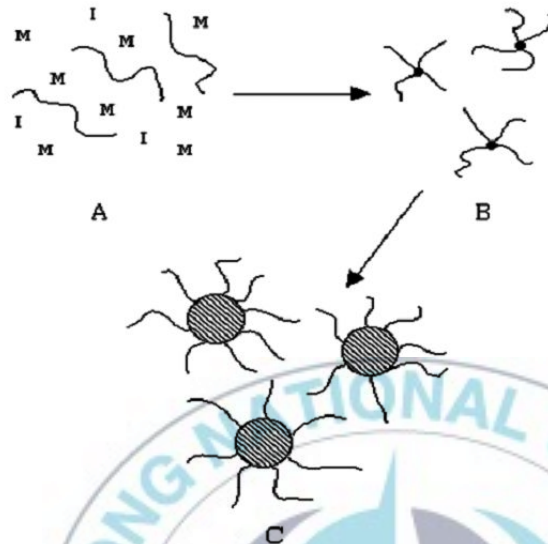


Figure 1.6. Steric stabilization mechanism of dispersion polymerization

이 복잡한 현상은 흡착된 안정제의 양과 분자량에 의존함은 물론 그것의 형태에 의존하며, 용매의 성질에 의해 영향을 받는다. 이때 안정화의 반응기구는 Johnston 그룹에 의해 에멀전 안정도, 임계응집농도(Critical flocculation density, CFD), 응집가역성(reversibility of flocculation) 등의 탁도와 장력 측정에 의하여 실험적으로 보다 체계적으로 연구되었다.^[22] 초임계이산화탄소와 같이 압력에 따라 유체의 밀도, 즉 용매세기가 변하는 시스템에서는 CFD가 계의 안정도에 관계하는 중요한 하나의 변수가 된다. CFD는 계면활성제의 용해된 부분의 붕괴에 따라 입자의 응집이 일어나는 밀도이다. 이산화탄소 밀도가 CFD 이상에서는 CO₂-Philoc 한 성분이 입자 표면으로부터 연속상으로 뻗쳐

나가 입자간 응집을 방지하는 입체적인 장벽을 만든다. 반면에 CFD 이하가 되면 CO₂-Phylic 한 성분이 붕괴되어 입자간의 응집이 일어난다.^[23]

초임계 이산화탄소 내에서의 대부분의 분산중합 연구는 methyl methacrylate(MMA)를 중심으로 acrylamide^[24], styrene^[25], vinyl acetate^[26] 등과 같은 다양한 단량체에 관해서 폭넓게 연구되었다. 1994년 DeSimone 이 초임계이산화탄소에서 MMA의 분산중합에 대해 보고했다.^[23] 중합반응을 높은 전환율과 (> 90%)과 높은 중합도 (> 3000)로 수행하기 위하여 안정제로써 PFOA 단일 중합체의 양쪽성 성질을 이용하였다. 중합은 65℃, 207 bar의 이산화탄소에서 수행되었으며, AIBN 또는 AIBN의 불소 유도체가 개시제로 사용되었다. 얻어진 구형의 고분자 입자는 CO₂의 기화에 의해 반응물로부터 쉽게 분리되었으며, SEM 측정에 의해 1 ~ 3μm 크기의 좁은 입자 분포를 가지는 구형의 입자로 확인되었다.(Figure 1.7)

반면에 PFOA 없이 수행된 반응은 아무런 형태적 특성을 가지지 않은 고체가 얻어졌으며, 또한 상대적으로 낮은 전환율(< 40%)을 나타내었다. 따라서 PFOA와 같은 양쪽성 거대분자가 성장하는 PMMA 콜로이드 입자의 안정화에 대단히 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 반응시간과 압력이 고분자 생성물의 전환율, 분자량과 입자 크기에 미치는 영향을 조사한 결과, 1 ~ 2 시간의 반응 시간에서 PMMA 입자 내에서 겔효과가 일어남으로써 일반적 유기 매체의 분산중합에서 나타나는 성향과 비슷한 결과를 보이는 것이다.

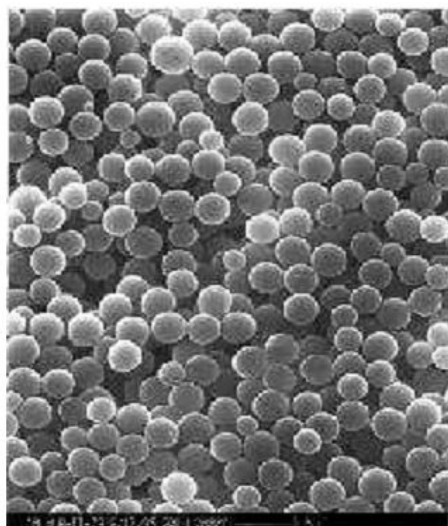


Figure 1.7. Scanning electron micrograph of PMMA particle produced by dispersion polymerization in CO_2 using PFOA as the stabilizer.

1.4 연구 목표

초임계 이산화탄소가 가지는 용매의 장점으로 액체와 같은 밀도, 낮은 점도, 높은 확산성, 0에 가까운 표면장력, 빠른 물질전달 그리고 가변적인 용매력 등을 들 수 있다. 게다가 이산화탄소는 독성이 없고, 불연성이며, 저렴하고, 재활용이 가능하며 친환경적인 용매로 잘 알려져 있다. 또한 용매를 제거하는 과정에서의 가용화 문제가 발생하지 않아 생성불질을 쉽게 분리해 낼 수 있는 장점을 가진다.

본 논문에는 이러한 친환경적인 용매인 이산화탄소에서 사용할 수 있는 여러 이산화탄소용 계면활성제를 제조해 보고 그에 따른 초임계이산화탄소 내에서 분산중합을 이용하여 PMMA 입자를 제조해 보고 그 모폴로지와 특성을 분석하였다.

일반적인 계면활성제와는 달리 이산화탄소에 사용할 수 있는 계면활성제로 CO_2 -philic한 part로 부분 불소화된 단량체와 디메틸 실록산계의 단량체를 선정하였고,

CO₂-phobic한 part로는 탄화수소계 단량체를 선정하였다. 이렇게 CO₂-philic한 부분과 CO₂-phobic한 부분이 한 분자 내에 존재하는 랜덤 공중합체를 설계하여 합성하였다. 그리고 제조된 계면활성제를 사용하여 이산화탄소 내에서의 성능을 시험하기 위해 초임계 이산화탄소 내에서 PMMA입자를 제조하여 각각의 실험 조건과 사용되어진 계면활성제에 따라 분산 입자의 안정성 변화를 관찰하였다.



제 2장 초임계이산화탄소용 계면활성제 제조

2.1 서론

계면활성제는 일반적으로 물에 가용성인 부분과 oil(또는 CO₂)에 가용성인 부분이 한 분자 내에 존재하는 것을 의미한다. 계면활성제는 head-group의 이온적 특성에 따라 구분할 수 있다. 비이온 계면활성제의 경우 R-(CH₂CH₂-O)_nH와 같이 친수성인 극성의 head-group이 전하를 띠지 않는 물질을 말한다. 반면에 계면활성제가 수용액에서 이온화할 경우 계면활성을 나타내는 부분이 이온 종류에 따라 음이온계면활성제와 양이온계면활성제로 나뉜다. 또 용액의 pH가 높으면, 계면활성을 나타내는 부분이 음이온이 되고, pH가 낮으면 양이온이 되는 양쪽성 계면활성제가 있다.

처음에 oil/water(O/W) 계에 사용되는 일반적인 계면활성제가 이산화탄소계에 대하여 적용될 수 있는지 연구되었으나, 계면활성제 자체가 이산화탄소에 대하여 지극히 낮은 친화력을 보여 결과가 만족스럽지 못했다. 따라서 이산화탄소에 용해성을 가지는 플루오르계 화합물을 함유하는 새로운 계면활성제가 설계되었고, 궁극적으로 친이산화탄소성(CO₂-philic)부분을 포함하는 계면활성제가 개발됨으로써 친유성이나 친수성 물질을 에멀전이나 라텍스 형태로서 이산화탄소 내에 분산시킬 수 있게 되었다.

본 연구에서는 이산화탄소에서 사용되어질 수 있는 계면활성제를 설계하기 위해 친이산화탄소성(CO₂-philic)을 가지는 부분으로 플루오르계 단량체인 FOMA와 FBMA, FPMA 그리고 실록산계열의 단량체인 SiMA를 선정하였다. 또한 친유성(CO₂-phobic) 부분으로는 DMAEMA와 DPAEMA를 선정하였다. 각각의 계면활성제를 제조하여 ¹H-NMR을 통해 그 비율을 확인하였으며, 수평균 분자량(M_n)과 분자량 분포도(PDI)를 GPC를 통해서 분석하였다. 그리고 이산화탄소에 대한 용해도를 알아보기 위해 내부 부

피를 임의로 조절할 수 있는 고압 반응기를 사용하여 Cloud point(담점, 흐림점)을 측정하였다.

2.2 실험

2.2.1 P(FOMA-co-DMAEMA) 제조

2.2.1.1 시약

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

2.2.1.2 랜덤 공중합체 제조(Poly(FOMA-co-DMAEMA))

계면활성제로 사용된 랜덤 공중합체인 Poly(FOMA-co-DMAEMA)는 Toluene을 용매로 합성하였다. 마그네틱 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. 제조된 공중합체의 구조를 Figure 2.1에 나타내었다.

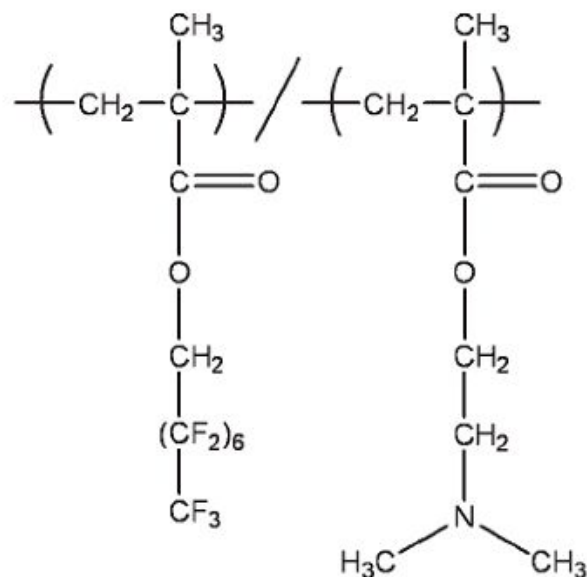


Figure 2.1. The structure of copolymeric stabilizer

Poly(FOMA-*co*-DMAEMA)

2.2.2 Poly(FBMA-*co*-DPAEMA), Poly(FPMA-*co*-DPAEMA) 제조

2.2.2.1 시약

실험에 사용한 단량체인 Heptafluorobutyl methacrylate(FBMA, Sigma Aldrich)와 2-diisopropylaminoethyl methacrylate(DPAEMA, Polysciences, Inc.)는 활성알루미나 (Al_2O_3 , neutral, Brockman I, Standard Grade, ca. 150mesh, 58Å, Sigma Aldrich) 컬럼에 통과시켜 중합방지제(inhibitor)를 제거한 후 CaH_2 에서 증류하여 사용하였다. 2,2-Azobisisobutyronitrile (AIBN, Junsei chemical)는 메탄올로 재결정 하여 정제 후 사용하였고, toluene은 CaH_2 에서 증류하였다.

2.2.2.2 랜덤 공중합체 제조(Poly(FBMA-co-DPAEMA), and

Poly(FPMA-co-DPAEMA))

계면활성제로 사용된 랜덤 공중합체인 poly(FBMA-co-DPAEMA)와 poly(FPMA-co-DPAEMA)는 Toluene을 용매로 합성하였다. 실시 예로 poly(FBMA-co-DPAEMA)(70:30)를 들면, 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 2.2에 나타내었다.

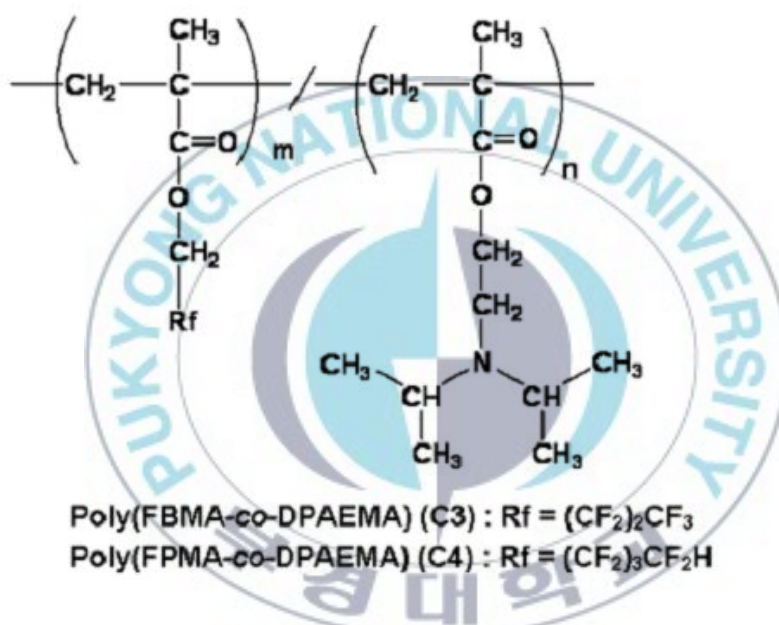


Figure 2.2. The structure of copolymeric stabilizer

Poly(FBMA-co-DPAEMA) and Poly(FPMA-co-DPAEMA)

2.2.3 poly(SiMA-co-DMAEMA)의 제조

2.2.3.1 시약

실험에 사용한 단량체인 3-[tris(trimethylsilyloxy) silyl] propyl methacrylate

(SiMA, Sigma Aldrich) 와 2-dimethylaminoethyl methacrylate(DMAEMA, Sigma Aldrich)는 활성알루미나(Al_2O_3 , neutral,, Brockman I, Standard Grade, ca. 150mesh, 58Å, Sigma Aldrich) 컬럼에 통과시켜 중합방지제(inhibitor)를 제거한 후 CaH_2 에서 증류하여 사용 하였다. 2,2-Azobisisobutyronitrile(AIBN, Junsei chemical)은 메탄올에 재결정 하여 정제 후 사용하였다. Methanol(Sigma Aldrich)와 THF(Sigma Aldrich)는 전 처리 없이 그대로 사용하였다.

2.2.3.2 랜덤 공중합체 제조(Poly(SiMA-co-DMAEMA))

계면활성제로 사용된 랜덤 공중합체인 poly(SiMA-co-DMAEMA)는 Toluene을 용매로 합성하였다. 마그네틱 바가 들어있는 25ml 플라스크에 SiMA 0.5g과 DMAEMA 0.5g을 AIBN 0.01g, Toluene 1ml와 함께 넣고 65°C에서 가열 교반하였다. 아르곤 분위기 하에서 8시간 동안 반응시킨 후 실온으로 냉각시켜 반응을 정지 시켰다. 공중합체의 구조는 Figure 2.3에 나타내었다.

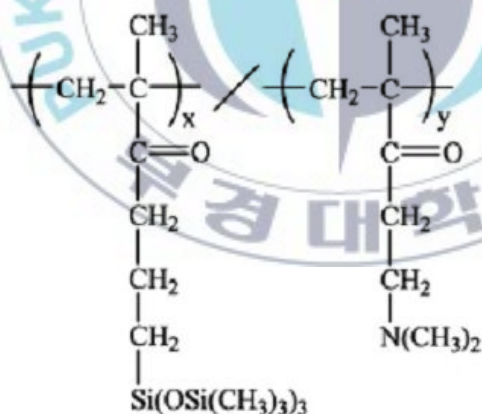


Figure 2.3. The structure of copolymeric stabilizer Poly(SiMA-co-DMAEMA)

2.3 분석 장치 및 분석 방법

공중합체의 분자량과 분산도를 측정하기 위해 size-exclusion gel permeation chromatography(GPC) HP1100 와 4종류의 컬럼(10^5 , 10^4 , 10^3 , 10^2 Å)을 사용하였다. GPC의 분석 용매로는 THF를 사용하였으며, calibration은 폴리스티렌 표준시료로 하였다. 공중합체의 단량체 비율을 측정하기 위하여 JNM-ECP 400(JEOL)의 ^1H NMR 장비를 사용하였으며, NMR의 분석 용매로는 $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ 를 1:4 의 부피비로 혼합하여 사용하였다. 이산화탄소 내에서 공중합체의 Cloud point(담점, 흐림 점)측정은 상 변화를 관찰할 수 있도록 사파이어 창이 달린 28ml 스테인레스 고압 반응기를 이용하여 관찰하였다. 반응기 내부의 피스톤을 사용하여 내부 압력을 조절하였다.

이산화탄소 내에서 공중합체의 Cloud point 측정은 상 변화를 관찰할 수 있도록 사파이어 창이 달린 28ml 스테인레스 고압 반응기를 이용하여 관찰하였다. 반응기 내부의 피스톤을 사용하여 내부 압력을 조절하였다. P(SiMA-*co*-DMAEMA)의 경우 실제 중합 반응과 동일한 조건인 3.368g의 CO_2 가 주입되도록 반응기 볼륨을 조절한 후 마그네틱 바와 함께 0.05g의 계면활성제와 1g의 MMA를 넣은 뒤 반응기를 65°C 로 가열하여 345bar의 이산화탄소를 주입하였다. 계면활성제와 MMA가 이산화탄소 내에서 완전히 용해된 후 피스톤을 사용하여 서서히 감압하면서 사파이어 창을 통해 Cloud point를 측정하였다.

2.4 결과 및 고찰

2.4.1 P(FOMA-*co*-DMAEMA)

첫 번째 계면활성제로 사용된 랜덤 공중합체는 FOMA와 DMAEMA의 다섯 가지 다른 질량 비율로 만들어 졌다.(Table 2.1) 만들어진 공중합체는 ^1H -NMR 분광기에 의해 확

인되었다.

각각의 비율로 제조된 Poly(FOMA-co-DMAEMA)의 수평균 분자량(M_n) 30k~40k(g/mol) 정도로, 분자량 분포도(PDI, (M_w/M_n))는 1.73~1.86 사이 값을 가지고 있음을 GPC 분석 결과에서 알 수 있었다.

이산화탄소 내에서의 Cloud point test 실험 결과로 미루어 보아 FOMA의 비율이 상대적으로 높은 (67:33), 그리고 (50:50)에서만 각각 272bar와 410bar에서 흐림 점이 관측되었으며, 나머지 (38:52), (34:66), (25:75)의 비율로 합성되어진 poly(FOMA-co-DMAEMA)는 중합조건인 65℃, 345bar에서 녹지 않았다. 따라서 초임계이산화탄소의 용해도가 FOMA의 몰 비율과 함께 증가하는 것이 명백한 것처럼, FOMA 를 67% (wt%) 포함한 계면활성제는 순수한 이산화탄소 (이산화탄소에 0.21%, (w/v%)) 내에서 272bar의 압력과 65℃ 의 온도에서 용해되는 반면, FOMA의 비율이 50%(wt%)로 감소하면 흐림 점이 더 높은 압력(밀도)인 410bar에서 관측됨을 확인했다.

Table 2.1. Properties of copolymer Based on FOMA and DMAEMA

Copolymer	M_n^a (kg/mol)	PDI ^a	Theor. Molar Composition (mol %)	Obsd. Molar Composition (mol %) ^b	FOMA Content (wt %)	CP in CO ₂ (bar) ^c
Poly(FOMA-co-DMAEMA) (67:33)	38	1.73	44:56	41:59	67	272
Poly(FOMA-co-DMAEMA) (50:50)	29	1.84	25:75	25:75	50	410
Poly(FOMA-co-DMAEMA) (38:62)	42	1.78	18:82	17:83	38	N.S ^d
Poly(FOMA-co-DMAEMA) (34:66)	34	1.86	12:88	15:85	34	N.S ^d
Poly(FOMA-co-DMAEMA) (25:75)	41	1.81	10:90	10:90	25	N.S ^d

^a Obtained by GPC, PDI = M_w/M_n .

^b Determined by ¹H NMR.

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

^d Not soluble.

2.4.2 P(FBMA-co-DPAEMA) and P(FPMA-co-DPAEMA)

두 번째 계면활성제로 사용된 랜덤 공중합체는 FBMA와 FPMA를 CO₂-philic한 부분

으로 DPAEMA를 CO₂-phobic한 부분으로 제조하였으며, Poly(FBMA-*co*-DMAEMA)는 각각 (65:35), (46:54), (37:63) 세 가지 다른 질량 비율로 만들어 졌다. 그리고 Poly(FPMA-*co*-DPAEMA)는 (71:29)의 비율로 만들어 졌다.(Table 2.2) 만들어진 공중합체는 ¹H-NMR 분광기에 의해 확인되었다.

각각의 비율로 제조된 Poly(FBMA-*co*-DPMAEMA)는 수평균 분자량(M_n) 30k~50k(g/mol) 정도로, 분자량 분포도(PDI, (M_w/M_n))는 1.99~2.54 사이 값을 가지고 있음을 GPC 분석 결과에서 알 수 있었다.

Table 2.2. Properties of random copolymer Based on FBMA, FPMA and DMAEMA

Copolymer	M _n ^a (kg/mol)	PDI ^a	FBMA or FPMA feed ratio (wt%)	FBMA or FPMA incorporated ratio ^b (wt%)
Poly(FPMA- <i>co</i> -DPAEMA) (71:29)	45	2.54	70	71
Poly(FBMA- <i>co</i> -DPAEMA) (65:35)	49	2.34	60	65
Poly(FBMA- <i>co</i> -DPAEMA) (46:54)	29	1.99	50	46
Poly(FBMA- <i>co</i> -DPAEMA) (37:63)	17	1.77	40	37

^a Obtained by GPC, PDI = M_w/M_n.

^b Determined by ¹H NMR.

2.4.3 P(SiMA-*co*-DMAEMA)

마지막 세 번째 계면활성제로 사용된 랜덤 공중합체는 SiMA와 DMAEMA의 세 가지 다른 질량 비율로 만들어 졌다.(Table 2.3) 만들어진 공중합체는 ¹H-NMR 분광기에 의해 확인되었다.

각각의 비율로 제조된 Poly(SiMA-*co*-DMAEMA)의 수평균 분자량(M_n) 30k~60k(g/mol) 정도로, 분자량 분포도(PDI, (M_w/M_n))는 1.57~2.06 사이 값을 가지고 있음을 GPC 분석 결과에서 알 수 있었다.

Poly(FOMA-*co*-DMAEMA)의 Cloud point test와는 달리 MMA와 이산화탄소

co-solvent내에서의 Cloud point test 실험은 초임계이산화탄소 내에서의 분산중합 초기의 상황을 고려한 조건으로 이산화탄소 내에 MMA의 존재로 인해 전체적으로 순수한 이산화탄소 내에서의 Cloud point test 실험을 한 Poly(FOMA-co-DMAEMA)에 비교했을 때, Cloud point(흐림 점)가(이) 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 그 결과, 역시 SiMA의 비율이 상대적으로 높은 (89:11), (71:29), 그리고 (47:53)의 순으로 각각 235bar, 280bar 그리고 330bar에서 Cloud point가 측정되었다.

Table 2.3. Properties of random copolymer Based on SiMA and DMAEMA

Copolymer	M_n^a (kg/mol)	PDI ^a	SiMA feed ratio (wt%)	SiMA incorporated ratio ^b (wt%)	CP in MMA/CO ₂ (bar) ^c
Poly(SiMA-co-DMAEMA) (89:11)	41	2.06	90	41:59	235
Poly(SiMA-co-DMAEMA) (71:29)	58	1.81	70	25:75	280
Poly(SiMA-co-DMAEMA) (47:53)	28	1.57	50	17:83	330

^a Obtained by GPC, PDI = M_w/M_n .

^b Determined by ¹H NMR.

^c Measured with 5% of the stabilizer w/w with respect to MMA in 28.5 w/v % of MMA/CO₂ mixture at 65°C.

2.5 결론

각각의 비율로 만들어진 Poly(FOMA-co-DMAEMA), Poly(FBMA-co-DPAEMA), Poly(FPMA-co-DPAEMA) 그리고 Poly(SiMA-co-DMAEMA)를 성공적으로 제조하였다. ¹H-NMR 분광기와 GPC 분석을 통해 계면활성제의 비율과 수평균 분자량 그리고 분자량 분포 등을 알 수 있었다. 그리고 Poly(FOMA-co-DMAEMA)의 Cloud point test를 통해 랜덤 공중합체의 CO₂-philic한 부분의 함량이 증가 할수록 이산화탄소 내에서의 용해도가 증가함을 알 수 있었다. 또한 MMA/CO₂ mixture에서의 Poly(SiMA-co-DMAEMA) Cloud point test의 결과로 미루어보아 일반적으로 부분 불소화된 고분자 보다 이산화탄소 내에서의 성능이 떨어지는 실록산계 고분자임에도 불구하고

하고 이산화탄소 내에 MMA가 존재함으로써 낮은 Cloud point가 관찰 되었다. 이는 초임계이산화탄소 내에서의 분산중합 시 MMA의 양이 점점 소모 될수록 용해도는 점점 떨어지게 되며, 반응의 마지막 단계에 이르러서는 더 이상 분산되지 못하고 침전이 일어남을 예상할 수 있다.



제 3장 초임계이산화탄소 내에서 계면활성제를

이용한 분산중합

3.1 서론

이산화탄소가 대부분의 비닐 단량체와 저분자에 대해 좋은 용해도를 가지는 것으로 인식되어져 온 이후로[24,25], 분산 중합에서 중간 매개물으로써 사용되어 지고 있다. 하지만 이처럼 이산화탄소를 중간 매개물로 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 이산화탄소에서 사용되어질 수 있는 계면활성제으로써 부분 불소화된 랜덤 공중합체와 실록산 계열의 랜덤 공중합체를 사용하여 초임계 이산화탄소 내에서의 PMMA 분산 중합에 관한 내용을 다루었다. 계면활성제는 부분 불소화된 단량체를 함유하여 친 이산화탄소성을 나타냄과 동시에 탄화수소 단량체를 보유하여 친유성 성질을 보유하므로 중합 반응과정에서 성장하는 고분자 입자 상호간의 회합을 막아 분산 입자의 입체 안정성을 보다 향상시킬 수 있다. 이것은 분산 중합 반응에서 높은 전환율과 높은 중합도를 줄 수 있을 뿐만 아니라, 균일한 입자 제조에 효과적이다.

3.2 실험

3.2.1 Poly(FOMA-co-DMAEMA)를 이용한 초임계이산화탄소 내에서의

분산중합

초임계이산화탄소를 반응 용매로 하여, 분산중합으로 PMMA 입자제조에 반응조건은

다음과 같다. 모노머로 사용되어진 MMA는 스테인레스 고압 반응기(4ml)를 사용해서 반응기 내부 부피에 대한 무게비로 28.5%(w/v%)를 사용하였다. 그리고 개시제로 쓰인 AIBN은 모노머의 무게비로 1%(wt%)를 사용하였으며, 각각의 계면활성제는 모노머의 무게에 대해 2%(wt%)를 사용하였다. 실험에 사용되어진 반응기로는 중합 시 초임계이산화탄소의 높은 압력을 설정할 수 있도록 고압용 스테인레스 반응기를 사용하였다. 그리고 이산화탄소는 ISCO 실린지(Model 260D) 펌프를 이용하여 이산화탄소의 압력을 설정하였다.

실험의 순서는 각각의 실험 조건에 맞게 반응기 내부에 모노머와 개시제 그리고 계면활성제를 넣는다. 그리고 반응기 내부를 1분가량 이산화탄소로 천천히 치환시켜 준다. 그런 뒤 반응기의 내부에 70bar의 압력으로 이산화탄소를 채우고 65℃의 항온조에 넣어 온도를 유지시켜 주었다. 65℃로 유지 된 반응기에 345bar 또는 248bar의 이산화탄소를 주입한 뒤 12시간 동안 반응시켰다. 반응은 반응기를 냉각시켜 종료하였으며 상온까지 냉각 시킨 뒤 반응기 내부로 ~20ml/min의 속도로 이산화탄소를 흘려줌으로써 미반응 단량체를 제거 하였다. 이산화탄소를 제거한 뒤 반응기 내부는 흰색 파우더 형태의 PMMA를 얻을 수 있었다.

구체적인 실험의 진행은 제조된 Poly(FOMA-co-DMAEMA) 각각 비율에 대한 이산화탄소 내에서의 분산중합 시 분산 능력을 알아보기 위해 동일한 조건에서 실험을 진행하였다. 모노머로 사용되어진 MMA는 반응기 내부 부피에 대한 무게비로 28.5%(w/v%)를 사용하였다. 그리고 개시제로 쓰인 AIBN은 모노머의 무게비로 1%(wt%)를 사용하였으며, 각각의 계면활성제는 모노머의 무게에 대해 2%(wt%)를 사용하였다. 그리고 반응 시 온도 압력 조건은 65℃, 345bar로 설정하였다. (Table 3.1)

그리고 초임계이산화탄소 내에서의 분산중합 시 계면활성제 사용량 조절에 대한 PMMA 입자의 분산 안정성을 알아보기 위해 위의 실험 결과에서 다른 비율에 비해서 상

대적으로 안정한 PMMA 입자가 제조되었던 Poly(FOMA-*co*-DMAEMA)(38:62)을 사용하여 MMA를 반응기 부피에 28.5w/v%, AIBN은 모노머의 1wt%로 중합을 시행하였으며, 반응 시 온도 압력 조건은 65℃, 248bar이다. (Table 3.2)

Table 3.1. Charaterization of PMMA particles Prepared at 2%(wt% to MMA) of Copolymeric Stabilizer, 28.5% MMA/CO₂ (w/v), 1% AIBN/MMA (wt%), and 65℃ with the Initial Pressure of 345bar

Exp. No	Stabilizer	Yield(%)	M _n ^a (kg/mol)	PDI ^a	Dn ^b (μm)
1	Poly(FOMA- <i>co</i> -DMAEMA) (67:33)	91	172	1.82	5.1
2	Poly(FOMA- <i>co</i> -DMAEMA) (50:50)	93	183	1.59	3.3
3	Poly(FOMA- <i>co</i> -DMAEMA) (38:62)	90	180	1.85	2.4
4	Poly(FOMA- <i>co</i> -DMAEMA) (34:66)	89	177	1.76	1.8
5	Poly(FOMA- <i>co</i> -DMAEMA) (25:75)	84	141	1.74	6.2

^a Obtained by GPC, PDI = M_w/M_n.

^b Particle diameter.

또한 초임계이산화탄소 내에서 분산중합 시 모노머의 사용량 조절에 대한 입자의 안정성을 알아보기 위해 Poly(FOMA-*co*-DMAEMA)(67:33)와 Poly(FOMA-*co*-DMAEMA)(50:50)을 사용해서 모노머의 양을 반응기 부피에 대해 14w/v%, 28.5w/v%, 그리고 40w/v%로 조절하여, AIBN의 양을 모노머 대비 1wt%, 계면활성제의 양을 모노머의 2wt%를 사용하였고, 온도와 압력은 65℃, 248 bar로 설정하여 실험을 진행해 보았다. (Table 3.3)

Table 3.2. Characterization of PMMA particles Prepared at Different Concentrations of the Copolymeric Stabilizer

Poly(FOMA-*co*-DMAEMA)(38:62), 28.5% MMA/CO₂ (w/v), 1% AIBN/MMA (wt%), and 65°C with the Initial Pressure of 248bar

Exp. No	wt% of stabilizer	Yield(%)	M _n ^a (kg/mol)	PDI ^a	Dn ^b (μm)
1	1.0	86	195	1.71	–
2	2.0	91	211	1.76	1.8
3	3.0	93	246	1.93	1.7
4	5.0	89	181	1.82	1.3
5	7.5	92	190	1.80	1.0

^a Obtained by GPC, PDI = M_w/M_n.

^b Particle diameter.

Table 3.3. Characterization of PMMA particles Prepared at 2%(wt% to MMA) of Copolymeric Stabilizer, 1% AIBN/MMA (wt%), and 65°C with the Initial Pressure of 248bar

Exp. No	Stabilizer	MMA in CO ₂ (w/v %)	Yield(%)	M _n ^a (kg/mol)	PDI ^a	Dn ^b (μm)
1	Poly(FOMA- <i>co</i> -DMAEMA) (67:33)	14.0	58	114	1.62	–
2		28.5	93	205	1.73	4.0
3		40.0	95	181	2.07	7.3
4	Poly(FOMA- <i>co</i> -DMAEMA) (50:50)	14.0	55	99	1.55	1.5
5		28.5	93	192	1.92	2.5
6		40.0	94	173	2.15	8.7

^a Obtained by GPC, PDI = M_w/M_n.

^b Particle diameter.

3.2.2 Poly(FBMA-*co*-DPAEMA) and Poly(FPMA-*co*-DPAEMA)를 이용한 초임계이산화탄소 내에서의 분산중합

부분적으로 불소화된 단량체인 FBMA와 FPMA는 FOMA에 비해 사슬 내에 존재하는 플루오르의 수가 적으며, 이는 이산화탄소 내에서 친이산화탄소 부분으로 좋은 성능을 보이는 perfluorooctyl acrylate (FOA) 또는 perfluorooctyl methacrylate(FOMA)를 대체할 수 있는 물질이다. 따라서 다음 실험은 각각의 비율로 제조된 Poly(FBMA-*co*-DPAEMA)와 Poly(FPMA-*co*-DPAEMA)를 초임계이산화탄소 내에서 분산중합으로 PMMA 입자의 분산 안정성과 입자의 입체 안정성을 만들어진 PMMA 입자의 모폴로지 분석하였다.

구체적인 초임계이산화탄소에서 분산중합 방법은 P(FOMA-*co*-DMAEMA)를 사용하였을 때와 동일하며, 이산화탄소를 제거한 뒤 반응기 내부는 흰색 파우더 형태의 PMMA를 얻을 수 있었다.

실험은 제조된 Poly(FBMA-*co*-DPAEMA)와 Poly(FPMA-*co*-DPAEMA) 각각 비율에 대한 이산화탄소 내에서의 분산중합 시 분산 능력을 알아보기 위해 동일한 조건에서 실험을 진행하였다. 실험 조건은 모노머로 사용되어진 MMA는 반응기 내부 부피에 대한 무게비로 25%(w/v%)를 사용하였다. 그리고 개시제로 쓰인 AIBN은 모노머의 무게비로 1%(wt%)를 사용하였으며, 각각의 계면활성제는 모노머의 무게에 대해 2%(wt%)를 사용하였다. 그리고 반응 시 온도 압력 조건은 65℃, 345bar로 설정하였다. 그리고 초임계이산화탄소 내에서의 분산중합 시 계면활성제 사용량 조절에 대해 PMMA 입자의 모폴로지를 보기 위해 Poly(FBMA-*co*-DPAEMA)(65:35)를 사용하여 각각 모노머의 무게 비에 대해 4, 6wt%를, Poly(FPMA-*co*-DPAEMA)(71:29)를 사용하여 4wt% 실험을 추가로 진행하였다. 실험의 다른 조건들은 계면활성제를 2wt% 사용한 실험과 동일한 조건으로 진행하였다. (Table 3.4)

Table 3.4. Charaterization of PMMA particles Prepared in the presence of copolymer stabilizers

Stabilizer	Stabilizer concentration (wt% to MMA)	Yield(%)	Dn ^a (μm)	PSD	Product morphorogy
Poly(FBMA- <i>co</i> -DPAEMA) (37:63)	2	95	-		Clumpy solid
Poly(FBMA- <i>co</i> -DPAEMA) (46:54)	2	95	2.73	1.02	Powder
Poly(FBMA- <i>co</i> -DPAEMA) (65:35)	2	94	3.00	1.01	Powder
Poly(FBMA- <i>co</i> -DPAEMA) (65:35)	4	93	2.33	1.08	Powder
Poly(FBMA- <i>co</i> -DPAEMA) (65:35)	6	93	1.19	1.03	Powder
Poly(FPMA- <i>co</i> -DPAEMA) (71:29)	2	94	-		Clumpy solid
Poly(FPMA- <i>co</i> -DPAEMA) (71:29)	4	93	3.3		Clumpy solid

Reaction conditions: 25% MMA (w/v to CO₂), 1% AIBN (wt% to MMA), temperature at 65°C, and pressure of 345bar
PSD particle size distribution

3.2.3 Poly(SiMA-*co*-DMAEMA)를 이용한 초임계이산화탄소 내에서의 분산중합

앞선 부분 불소화된 계면활성제 Poly(FOMA-*co*-DMAEMA)와 비교하기 위한 실록산 계열의 계면활성제로서 Poly(SiMA-*co*-DMAEMA)를 제조해 보았다. 실록산 계열의 계면활성제는 일반적으로 플루오르계열의 계면활성제 보다는 이산화탄소 내에서의 성능은 떨어지나 가격이 싸다는 점과 perfluorinated 된 화합물과는 달리 환경적 유해성이 없다는 장점을 가지고 있다. Poly(SiMA-*co*-DMAEMA) 각각의 비율로 제조하여 초임계이산화탄소 내에서 분산중합으로 PMMA 입자의 분산 안정성과 입자의 입체 안정성을 만들어 진 PMMA 입자의 모폴로지로 분석하였다.

초임계이산화탄소에서 분산중합 방법은 P(FOMA-*co*-DMAEMA)를 사용하였을 때와

동일하며, 이 실험 역시 이산화탄소를 제거한 뒤 반응기 내부는 흰색 파우더 형태의 PMMA를 얻을 수 있었다.

실험은 제조된 Poly(SiMA-*co*-DMAEMA) 각각 비율에 대한 이산화탄소 내에서의 분산중합 시 분산 능력을 알아보기 위해 동일한 조건에서 실험을 진행하였다. 실험 조건은 모노머로 사용되어진 MMA는 반응기 내부 부피에 대한 무게비로 28.5%(w/v%)를 사용하였다. 그리고 개시제로 쓰인 AIBN은 모노머의 무게비로 1%(wt%)를 사용하였다. 그리고 반응 시 온도 압력 조건은 65℃, 345bar로 설정하였다.

Table 3.5. Charaterization of PMMA particles Prepared with various copolymeric stabilizers

Stabilizer	Stabilizer concentration (wt% of monomer)	Yield(%)	M _n ^a (kg/mol)	PDI ^a	D _n ^b (μm)	PSD ^c
(89:11)	3.5	90	77	2.29	NA ^d	NA ^d
	5	90	31	2.78	NA ^d	NA ^d
	10	93	89	1.98	2.73	1.03
(71:29)	3.5	91	70	2.27	2.75	1.02
	5	95	106	1.80	2.60	1.01
	7.5	97	85	1.99	2.39	1.03
	10	96	46	2.55	2.13	1.01
(47:53)	5	93	101	2.29	2.73	1.05
	10	92	79	2.80	0.6	1.31

Reaction conditions: 28.5% (w/v of CO₂) of MMA, 1% AIBN/MMA (wt%), and 65℃ with the initial pressure of 345bar.

^a Obtained by GPC, PDI = M_w/M_n.

^b Particle diameter.

^c Particle size distribution (D_w/D_n).

^d Not applicable.

우선 계면활성제의 성능을 알아보기 위한 첫 번째 실험으로 각각의 계면활성제의 농도를 다르게 하여 PMMA입자의 형태를 분석하였으며(Table 3.5), 두 번째는 모노머 농도 변화에 따른 PMMA입자의 형태를 관찰하였다.(Table 3.6)

Table 3.6. Characterization of PMMA particles Prepared at different monomer concentrations with 5%(wt% to monomer) of various copolymeric stabilizers

Stabilizer	w/v % of MMA	Yield(%)	M_n^a (kg/mol)	PDI ^a	D_n^b (μm)	PSD ^c
(89:11)	28.5	90	31	2.78	NA ^d	NA ^d
	40	96	96	2.16	5.01	1.01
(71:29)	20	94	84	2.55	NA ^d	NA ^d
	28.5	95	106	1.80	2.60	1.01
	40	96	98	1.98	3.41	1.04
(47:53)	28.5	93	93	2.29	2.73	1.05
	40	94	94	1.91	3.67	1.08

Reaction conditions: 1% AIBN/MMA (wt%), and 65°C with the initial pressure of 345bar.

^a Obtained by GPC, $PDI = M_w/M_n$.

^b Particle diameter.

^c Particle size distribution (D_w/D_n).

^d Not applicable.

마지막으로 반응 조건 중 압력이 변수로 작용하였을 때의 만들어지는 입자의 형태를 알아보기 위해 Poly(SiMA-*co*-DMAEMA)(71:29)를 모노머의 무게비에 5% 사용하여 각각의 압력 별로 실험하였다.(Table 3.7)

Table 3.7. Characterization of PMMA particles Prepared at different initial pressure with 5%(wt% to monomer) of poly(SiMA-*co*-DMAEMA)(71:29)

Pressure(bar)	Yield(%)	M_n^a (kg/mol)	PDI ^a	D_n^b (μm)	PSD ^c
248	84	81	1.95	NA ^d	NA ^d
290	94	96	2.03	2.79	1.01
245	95	106	1.80	2.60	1.01
414	93	99	2.24	2.21	1.03

Reaction conditions: 28.5% of MMA (w/v of CO₂), 1% AIBN/MMA (wt%), and 65°C.

^a Obtained by GPC, $PDI = M_w/M_n$.

^b Particle diameter.

^c Particle size distribution (D_w/D_n).

^d Not applicable.

3.2.4 분석 장치 및 분석 방법

공중합체의 분자량과 분산도를 측정하기 위해 size-exclusion gel permeation chromatography(GPC) HP1100 와 4종류의 컬럼(10^5 , 10^4 , 10^3 , 10^2 Å)을 사용하였다. GPC의 분석 용매로는 THF를 사용하였으며, calibration은 폴리스티렌 표준시료로 하였다. 공중합체의 단량체 비율을 측정하기 위하여 JNM-ECP 400(JEOL)의 ^1H NMR 장비를 사용하였으며, NMR의 분석 용매로는 $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ 를 1:4 의 부피비로 혼합하여 사용하였다. Scanning Electron Microscopy(SEM) 은 Hitachi 회사제품의 S-2700을 사용하여 25kv에서 측정하였다.

3.3 결과 및 고찰

3.3.1 Poly(FOMA-co-DMAEMA)를 이용한 초임계이산화탄소 내에서의 분산중합

실험의 진행은 제조된 Poly(FOMA-co-DMAEMA) 각각 비율에 대한 이산화탄소 내에서의 분산중합 시 분산 능력을 알아보기 위해 시행한 실험의 결과는 Table 3.1과 Figure 3.1에 나타내었다.

그리고 다음으로 Table 3.2와 Figure 3.2에 초임계이산화탄소 내에서의 분산중합 시

계면활성제 사용량 조절에 대한 PMMA 입자의 분산 안정성을 알아본 실험 결과를 나타내었다.

또한 초임계이산화탄소 내에서 분산중합 시 모노머의 사용량 조절에 대한 입자의 안정성을 알아보기 위해 Poly(FOMA-*co*-DMAEMA)(67:33)와 Poly(FOMA-*co*-DMAEMA)(50:50)을 사용해서 모노머의 양을 반응기 부피에 대해 14w/v%, 28.5w/v%, 그리고 40w/v%로 조절하여 진행한 실험의 결과를 Table 3.3과 Figure 3.3에 나타내었다.

중합 초기는 이산화탄소 내에서 개시제 및, MMA/CO₂ mixture에서의 계면활성제 역시 모두 녹아 균질한 상태에서 시작되었다.

각각의 비율이 다른 계면활성제를 단량체의 무게비로 2% 사용한 실험 결과를 Table 3.1에 나타내었다. 그 실험 결과물인 흰색 생성물을 SEM분석한 결과를 Figure 3.1에 나타내었다. 각기 다른 FOMA와 DMAEMA의 비율을 가지는 Poly(FOMA-*co*-DMAEMA) 랜덤 공중합체를 사용하여 동일한 조건에서의 실험 결과 (67:33)부터 (34:66)의 순으로 CO₂-philic한 부분의 비율이 높은 계면활성제를 사용하였을때, 만들어지는 입자의 크기가 큰 것을 알 수 있다. 이는 CO₂ philic한 부분이 계면활성제 내에서 비율이 커질수록 이산화탄소 내에서의 용해도가 높아지게 되며, 결과적으로 중합 시에 입자를 보다 안정하게 분산시킴으로써 입자의 크기가 커짐을 알 수 있다.

중합 시 계면활성제의 사용량의 변화에 따른 PMMA 입자의 모폴로지를 알아보기 위해 Table 3.2와 같이 실험을 진행 하였다. 그 결과는 Figure 3.2에 나타내었다. Poly(FOMA-*co*-DMAEMA)(38:62)를 각각 동일한 조건에서 모노머 무게비에 대해 1%, 2%, 3%, 5%, 7.5%를 사용하여 SEM 분석을 통해 입자의 형태를 알아보았다. 결과적으로 중합 시 계면활성제의 양이 많아질수록 분산 입자의 안정성이 높아져 생성된 입자의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있었으며, 1%를 사용하였을 때의 실험 결과 계면활성제가

입자를 충분히 분산시키지 못 해 다른 실험 결과와는 달리 입자가 뭉쳐진 것을 확인할 수 있었다.

다음으로는 모노머로 사용되어진 MMA의 사용량을 조절 하였을 때의 만들어지는 입자의 형태를 Figure 3.3에 나타내었다. 계면활성제로는 FOMA와 DMAEMA의 비율이 (67:33), (50:50)인 것을 사용하였으며, 각각의 계면활성제를 CO₂ 부피에 대해 MMA의 양을 14w/v%, 28.5w/v% 그리고 40w/v%를 사용하였다. 두 가지 계면활성제 모두 단량체의 양이 많아질수록 생성된 입자의 크기가 증가하는 것을 알 수 있었으며, MMA를 14w/v% 사용한 실험에서는 수율이 상당히 낮은 것을 알 수 있었다.



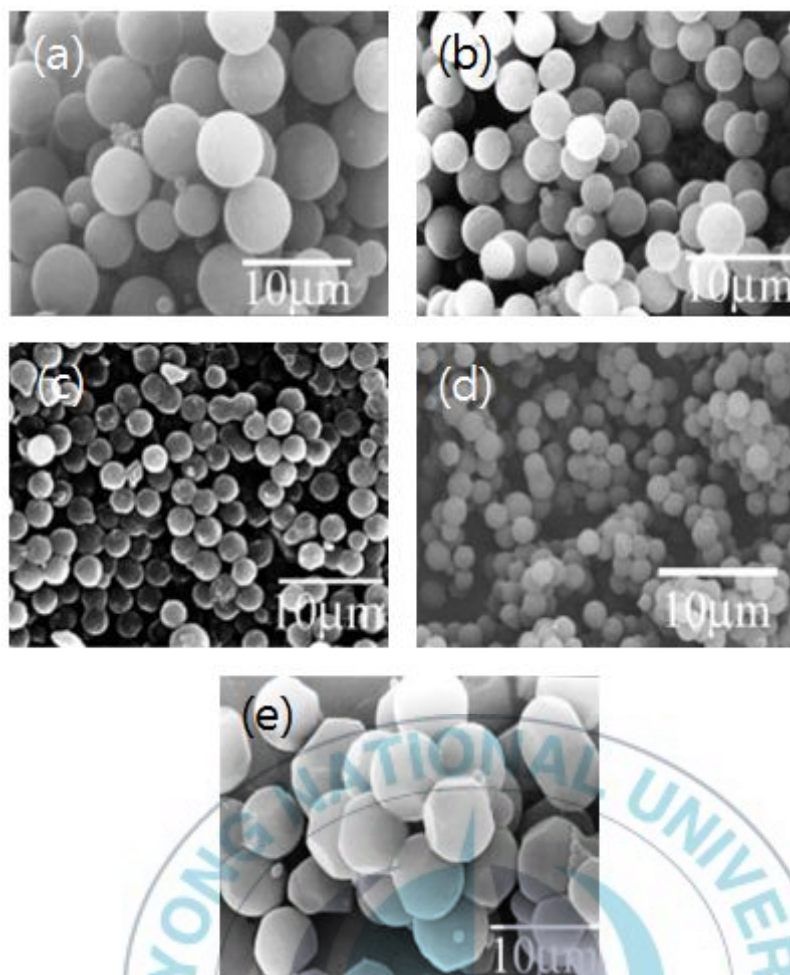


Figure 3.1 Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared with various copolymeric stabilizers at the concentration of 2%(wt% to MMA): (a) 67% FOMA; (b) 50% FOMA; (c) 38% FOMA; (d) 34% FOMA; (e) 25% FOMA; Reaction conditions: 28.5% MMA/CO₂ (w/v), 1% AIBN/MMA(w/w), and 65°C with the initial pressure of 345bar.

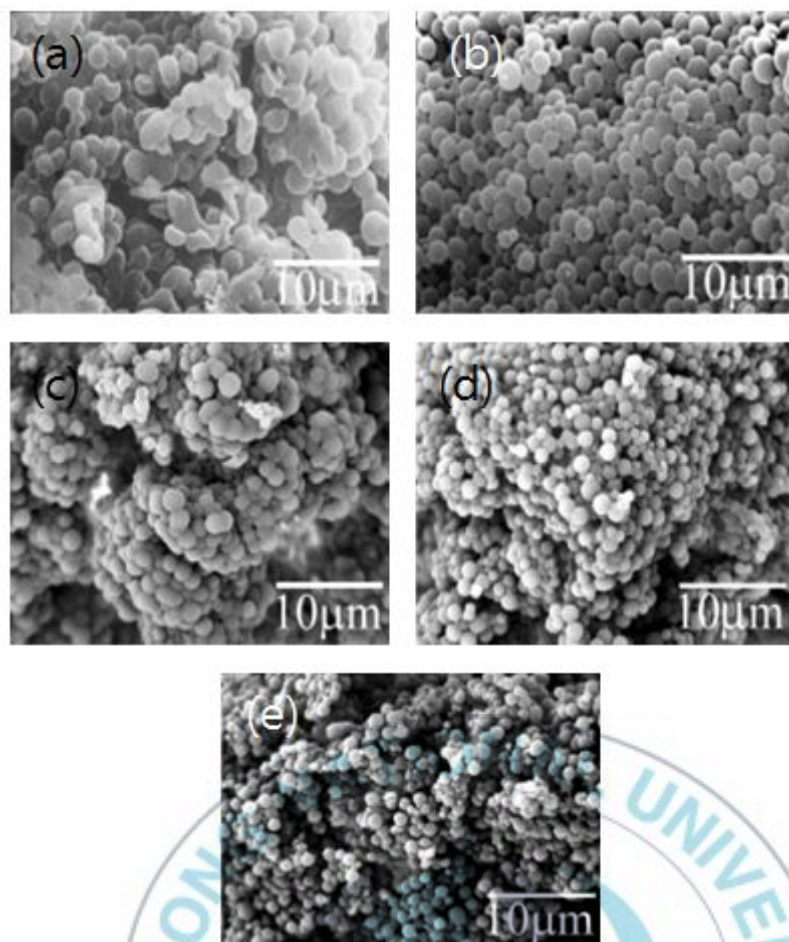


Figure 3.2. Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared with various concentrations (wt% to MMA) of the copolymeric stabilizer poly(FOMA-*co*-DMAEMA)(38:62): (a) 1.0%; (b) 2.0%; (c) 3.0%; (d) 5.0%; (e) 7.5%: Reaction condition: 28.5% MMA/CO₂(w/v), 1% AIBN/MMA(w/w), and 65°C with the initial pressure of 248bar.

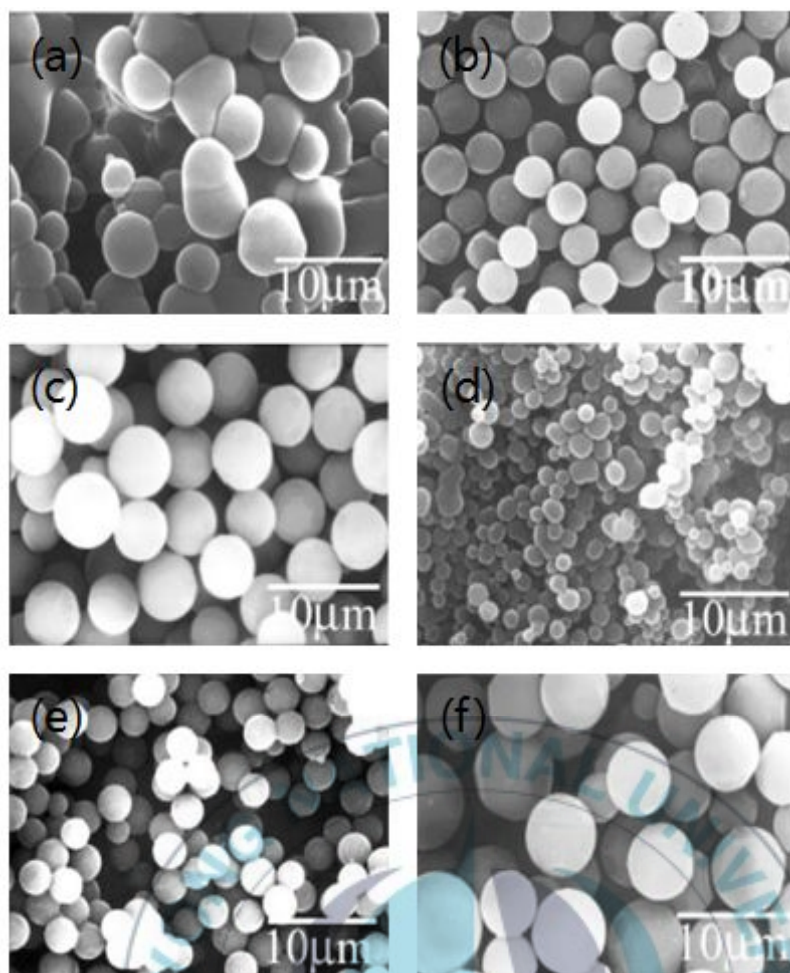


Figure 3.3. Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared with various MMA concentrations (w/v): (a) and (d) 14.0%; (b) and (e) 28.5%; (c) and (f) 40.0%. Reaction conditions: 2% (w/w to MMA) of copolymeric stabilizer poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (67:33) [(a), (b), (c)] and poly(FOMA-*co*-DMAEMA) (50:50) [(d), (e), (f)], 1% AIBN/MMA (w/w), 65°C with the initial pressure of 248bar.

3.3.2 Poly(FBMA-*co*-DPAEMA) and Poly(FPMA-*co*-DPAEMA)를 이용한 초임계이산화탄소 내에서의 분산중합

구체적인 실험의 진행은 제조된 Poly(FBMA-*co*-DPAEMA)와 Poly(FPMA-*co*-DPAEMA) 각각 비율에 대한 이산화탄소 내에서의 분산중합 시 분산 능력을 알아보기 위해 동일한 조건에서 실험을 진행하였다. 실험 조건은 모노머로 사용되어진 MMA는 반응기 내부 부피에 대한 무게비로 25%(w/v%)를 사용하였다. 그리고 개시제로 쓰인 AIBN은 모노머의 무게비로 1%(wt%)를 사용하였으며, 각각의 계면활성제는 모노머의 무게에 대해 2%(wt%)를 사용하였다. 그리고 반응 시 온도 압력 조건은 65℃, 345bar로 설정하였다. 그리고 초임계이산화탄소 내에서의 분산중합 시 계면활성제 사용량 조절에 대해 PMMA 입자의 모폴로지를 보기 위해 Poly(FBMA-*co*-DPAEMA)(65:35)를 사용하여 각각 모노머의 무게 비에 대해 4, 6wt%를, Poly(FPMA-*co*-DPAEMA)(71:29)를 사용하여 4wt% 실험을 추가로 진행하였다.(Figure 3.5) 실험의 다른 조건들은 계면활성제를 2wt% 사용한 실험과 동일한 조건으로 진행하였다. (Table 3.4) (Figure 3.4)

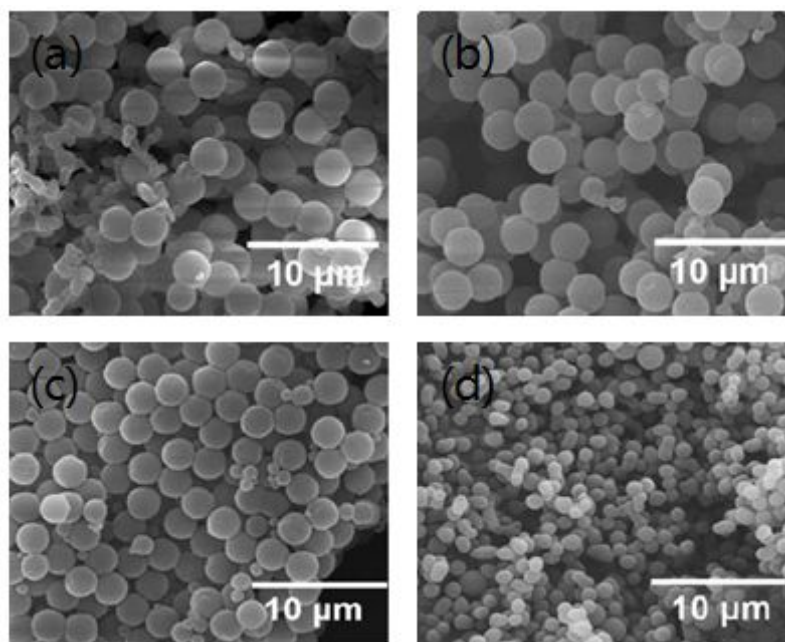


Figure 3.4. Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared with copolymeric stabilizers at the concentration (a) P(FBMA-*co*-DPAEMA)(46:54) and (b), (c), (d) P(FBMA-*co*-DPAEMA)(65:35) with 2, 4 and 6% concentration (wt% respect to MMA) respectively ; Reaction conditions: 25% MMA/CO₂ (w/v), 1% AIBN/MMA(w/w), and 65°C with the initial pressure of 345bar.

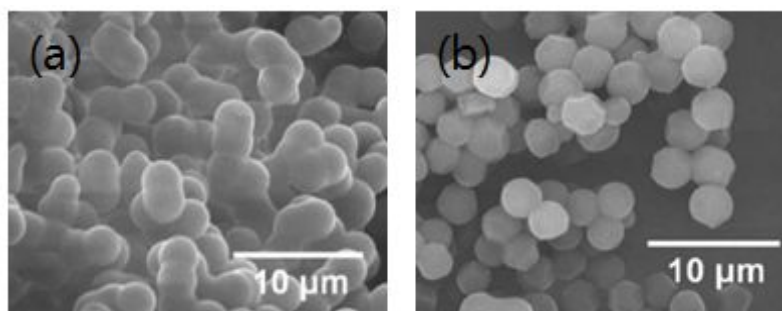


Figure 3.5. Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared with copolymeric stabilizers Poly(FPMA-*co*-DPAEMA)(71:29) with (a) 2, and (b) 4 wt% (with respect to MMA) concentration. Reaction conditions: 25% MMA/CO₂ (w/v), 1% AIBN/MMA(w/w), and 65°C with the initial pressure of 345bar.



3.3.3 Poly(SiMA-co-DMAEMA)를 이용한 초임계이산화탄소 내에서의 분산중합

실험은 제조된 Poly(SiMA-co-DMAEMA) 각각 비율에 대한 이산화탄소 내에서의 분산중합 시 분산 능력을 알아보기 위해 동일한 조건에서 실험을 진행하였다. 실험 조건은 모노머로 사용되어진 MMA는 반응기 내부 부피에 대한 무게비로 28.5%(w/v%)를 사용하였다. 그리고 개시제로 쓰인 AIBN은 모노머의 무게비로 1%(wt%)를 사용하였다. 그리고 반응 시 온도 압력 조건은 65℃, 345bar로 설정하였다. 우선 계면활성제의 성능을 알아보기 위한 첫 번째 실험으로 각각의 계면활성제의 농도를 다르게 하여 PMMA입자의 형태를 분석하였으며(Table 3.5), 두 번째는 모노머 농도 변화에 따른 PMMA입자의 형태를 관찰하였다.(Table 3.6) 마지막으로 반응 조건 중 압력이 변수로 작용하였을 때의 만들어지는 입자의 형태를 알아보기 위해 Poly(SiMA-co-DMAEMA)(71:29)를 모노머의 무게비에 5% 사용하여 각각의 압력 별로 실험하였다.(Table 3.7)

제조된 흰색 분말을 SEM을 통해서 모폴로지를 관찰하였다. Figure 3.6은 P(SiMA-co-DMAEMA) 세가지 비율을 모노머의 무게비에 5%를 사용하였으며, 모노머로 사용되어진 MMA는 반응기 내부 부피에 대한 무게비로 28.5%(w/v%)를 사용하였다. 그리고 개시제로 쓰인 AIBN은 모노머의 무게비로 1%(wt%)를 사용하였다. 그리고 반응 시 온도 압력 조건은 65℃, 345bar로 설정하였다.

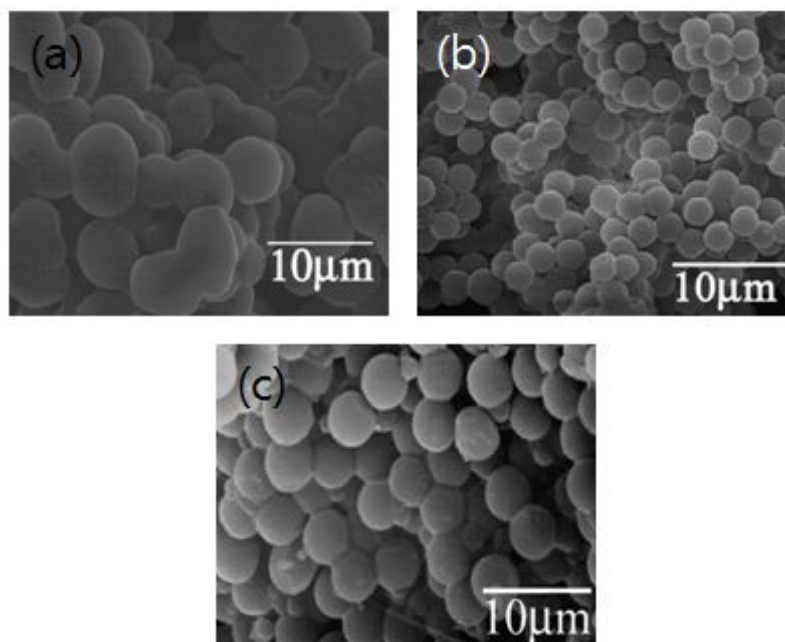


Figure 3.6. Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared using 5% poly(SiMA-*co*-DMAEMA) stabilizer: (a) (89:11), (b)(71:29), (c)(47:53). ; Reaction conditions: 28.5% (w/v of CO₂) of MMA, 1% AIBN/MMA (w/w) and 65°C with the initial pressure of 345bar.

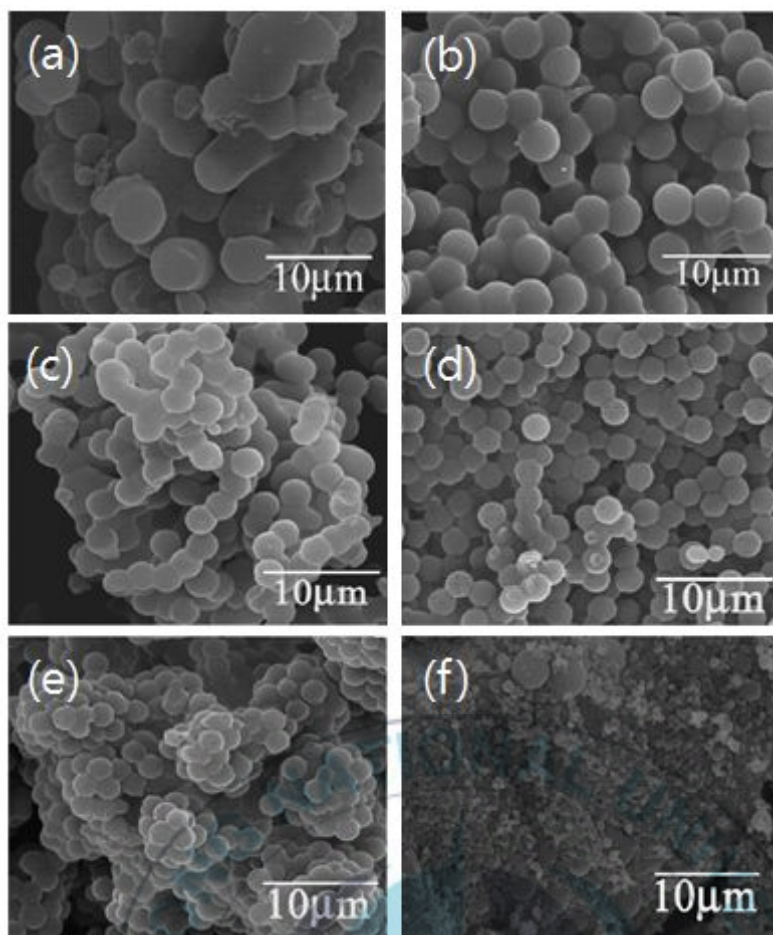


Figure 3.7. Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared using different stabilizer concentrations (a) 3.5% (89:11); (b) 10% (89:11); (c) 3.5% (71:29); (d) 7.5% (71:29); (e) 10% (71:29); (f) 10% (47:53). Reaction conditions: 28.5% (w/v of CO₂) of MMA, 1% AIBN/MMA (w/w) and 65°C with the initial pressure of 345bar.

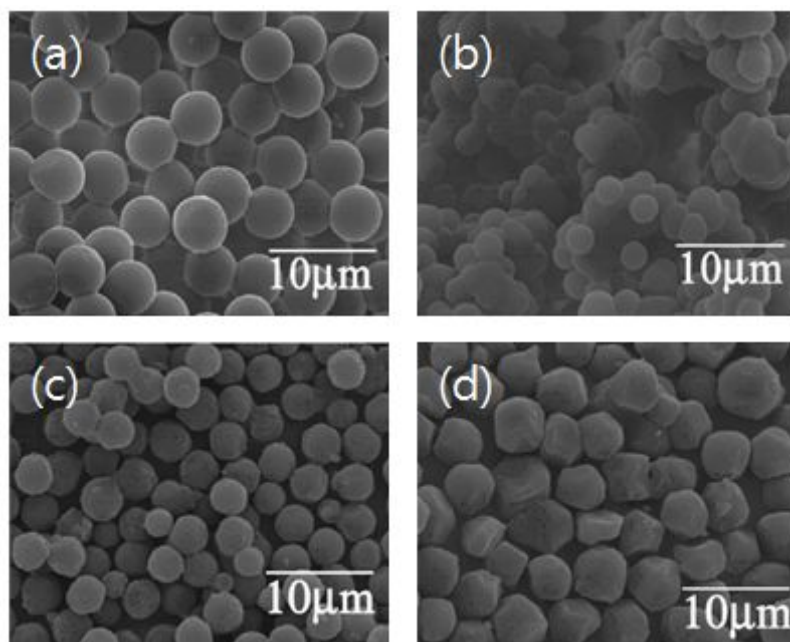


Figure 3.8. Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared with various MMA concentrations (a) 40% MMA and 5% (89:11); (b) 20% MMA 5% (71:29); (c) 40% MMA and 5% (71:29); (d) 40% MMA and 5% (47:53). Reaction conditions: 1% AIBN/MMA (w/w) and 65°C with the initial pressure of 345bar.

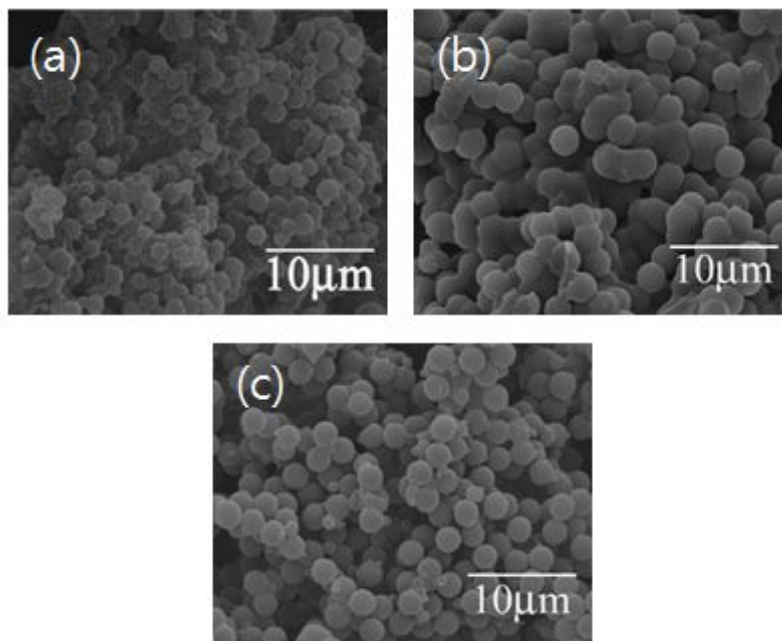


Figure 3.9. Scanning electron micrographs of PMMA particles prepared at different pressures (a) 248bar; (b) 290bar; (c)414bar [345bar is found in Figure 3.6.(b)]. Reaction conditions: 28.5% (w/v of CO₂) of MMA, 5%(w/w to monomer) of poly(SiMA-*co*-DMAEMA)(71:29), 1% AIBN/MMA (w/w) and 65°C.

3.4 결론

본 논문에서는 친환경적 청정 용매를 반응용매로 초임계이산화탄소를 사용하여 PMMA의 분산중합을 시행해 보았다. 이산화탄소에 사용되어질 수 있는 계면활성제로 Poly(FOMA-*co*-DMAEMA)와 Poly(FBMA-*co*-DPAEMA), Poly(FPMA-*co*-DPAEMA) 그리고 Poly(SiMA-*co*-DMAEMA)를 각각 비율로 제조된 것을 사용하였다. 제조된 계면활성제를 이용하여 초임계이산화탄소 내 분산중합을 시행하였다. 초임계이산화탄소 내 분산중합 결과를 GPC와 SEM 장비를 사용하여 분석하였다. 실험은 계면활성제 각각의 비율에 따라, 그리고 사용량에 따라, 그리고 이산화탄소의 반응 시 압력(밀도)에 따라 만들어지는 입자의 형태가 모두 일정한 경향을 띠고 있음을 알 수 있었으며, 각각의 조건에서 분산 중합 시 입자의 안정성을 유추할 수 있었다. 이는 계면활성제의 이산화탄소 내에서의 cloud point test 결과와 상응하는 것이다.



참고문헌

1. McHugh, M. A.; Krukonis, V. J. "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice", 2nd ed.; Butterworth: Boston, 1994
2. Darr, J. A.; and Poliakoff, M. Chem. Rev. 1999, 99, 495
3. Tucker, S. C. Chem. Rev. 1999, 99, 391
4. DeSimone, J. M.; Guan, Z.; Elsbernd, C. S.; Science 1992, 267, 945
5. Tuminello, W. H.; Dee, G. T.; McHugh, M. A.; Macromolecules 1995, 28, 1506
6. Raveendran, P.; Wallen S. L. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 7274
7. Potluri, V. K.; Xu, J.; Enick, R.; Beckman, E. J.; Hamilton, A.D. Org. Lett. 2002, 4(14), 103
8. C. Kim, S.C. Lee, L. H. Shin, J. S. Yoon, I. C. Kwon and S. Y. Jeong, Macromolecules 2000, 33, 7448
9. R. Gref, B. Domb, P. Quellec, T. Blunk, R. H. Muller, J. M. Verbavatz and R. Langer, Adv Drug Del Rev 1994, 16, 215
10. S. E. Webber, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 2618
11. M. Scibiorek, M. K. Gladkova and Chojnowski, J. Polym. Bull 2000, 44, 377
12. S. B. La, T. Okano and K. Kataoka, J. Pharm. Sci 1996, 85, 85
13. M. Nakano, Mj. Deguchi, H. Endo, K. Matsumoto, H. Matsuoka and H. Yamaoka, Macromolecules 1999, 32, 6088
14. C. Allen, Y. Yu, D. Maysinger, A. Eisenberg and A. Bioconjugate, Chem 1998, 9, 564
15. P. N. Hurter and T. A. Hatton, Langmuir 1992, 8, 1291
16. 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 1998, 51, 169

17. K. Senshu, S. Yamashita, Mj. Ito, A. Hirao and S. Nakahama, Langmuir 1995, 11, 2293

18. P. A. Psathas, S. R. P. da Rocha, C. T. Lee, K. P. Johnston, K. T. Lim and S. Webber, Ind. Eng. Chem. Res 2000, 39, 2655

19. M. Shimada, M. Miyahara, H. Tahara, I. Shinohara, T. Okano, K. Kataoka and Y. Sakurai, J. polym. 1983, 15, 649

20. McHugh, M. A.; Krukonis, V. J. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice, 2nd ed.; Butterworth-Heineman: Stoneham, 1993

21. Barrett, K. E. J. Dispersion Polymerization in Organic Media; New York 1975

22. O'Neill, M. L.; Yates, M. Z.; Harrison, K. L.; Johnston, K. P.; Canelas, D. A.; Betts, D. E.; DeSimone, J. M.; Wilkinson, S. P. Macromolecules 1997, 30, 5050

23. J. M. DeSimone, E. E. Maury, Y. Z. Menciloglu, J. B. McClain, T. R. Romack, J. R. Combes, Science 1994, 265, 356

24. F. A. Adamsky, E. J. Beckman, Macromolecules 1996, 27, 312

25. D. A. Canelas; D. E. Betts.; J. M. DeSimone, Macromolecules 1996, 29, 2818

26. D. A. Canelas; D. E. Betts.; J. M. DeSimone, M. Z. Yates.; K. P. Johnston, Macromolecules 1998, 31, 6794