

분자제어중합을 이용한 고분자 계면활성제의 합성 및 액체와 초임계 이산화탄소에의 응용

임 권 택

1. 서 론

환경의 중요성과 함께 청정 용매(green solvent)에 대한 연구는 세계적으로 필연적인 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 있다. 새로운 탄화 수소계 대체 용매 역시 인화성으로 인해 폭발 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. 초임계 이산화탄소는 커피에서 카페인을 제거하거나 호프향을 추출하는 것과 같은 단순한 분리분야에서는 이미 상업적으로 응용되어 왔으며, 근래에는 반응 용매나 세정 등 그것의 응용성을 넓히는 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근에 듀폰사는 이것을 반응용매로 하여 테프론을 제조하는 중합공정을 개발하여 상업화하였다.

본 고에서는 액체와 초임계 이산화탄소의 특성과 장단점을 기술하고 핵심기술인 계면활성제를 분자제어 중합법으로 합성하여 응용하는 분야에 관하여 설명하고자 한다.

2. 액체 또는 초임계 이산화탄소

이산화탄소는 대기중이나 여러 화학 공정의 부산물로 비교적 풍부하게 얻을 수 있다. 이산화탄소는 무독성, 난연성, 그리고 재활용이 용이하고 환경 친화적이다. 또한 이것은 값이 싸고, 낮은 임계온도(31.1 °C)와 임계압력(73.8 bar)을 가지고 있어 쉽게 초임계 상태에 도달할 수 있는 장점을 가지고 있다(그림 1).¹ 이산화탄소는 선형의 분자이지만 쌍극자 모멘트를 가지지 않고 사극자 모멘트를 가지며, 낮은 유전상수(1.01~1.67)를 가진다.² 초임계 상태에서는 높은 압축성으로 인하여 압력 변화에 따라 용해도계수(δ)를 변화시키기 용이하다.³ 그러므로 압력과 온도의 조절로써 용질에 대한 용해도를 변화시키고, 최종적으로 감압에 의하여 용질을 쉽게 분리하는 장점을 가진다.

이산화탄소를 용매로 사용하는데 있어 우선 물질에 대한 용해력이 관심사가 된다. 액체와 초임계 이산화탄소의 저분자에 대한 용해도는 탄화수소계 용매와 유사하여 오직 비극성인 분자만 녹인다. 따라서 물, 아마이드, 우레탄, 우레아, 아조 염료 등 극



임권택

1981 서울대학교 공업화학과(학사)
1984 한국과학기술원 화학과(석사)
1987 한국과학기술원 화학과(박사)
1987~1993 (주)SK 대덕기술원 책임연구원
1997~1999 미국 Univ. Texas at Austin 방문연구
1993~현재 부경대학교 화상정보공학부 부교수

Synthesis of Molecularly Engineered Polymeric Surfactants for Liquid and Supercritical Carbon Dioxide Application

부경대학교 화상정보공학부 (Kwon Taek Lim, Division of Image and Information Engineering, Pukyong National University, San 100 Yongdang-dong, Nam-gu, Pusan 608-739, Korea)

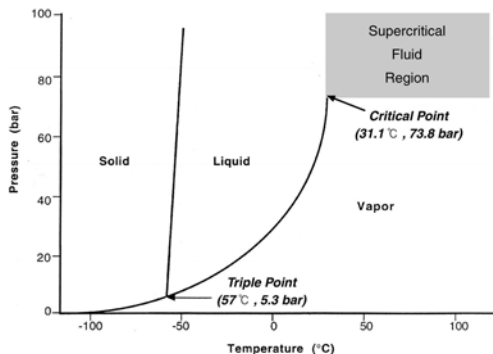


그림 1. 이산화탄소의 phase diagram.

성 분자에 대해서는 극히 낮은 용해성을 가진다.⁴ 특히 고분자의 경우에는 단지 무정형의 플루오르계와 디메틸 실록산계 고분자만이 이산화탄소에 대한 용해성을 가질 뿐이다.⁵⁻⁸ 이러한 낮은 용해성이 이산화탄소의 응용분야에 있어서 한계성을 부과한다. 그러므로 이산화탄소를 넓은 분야에 응용하기 위해서는 계면활성제를 사용하여 용질을 라텍스 또는 에멀전 상태로 분산시키는 기술이 중요하게 된다. 즉, 이산화탄소에 적합한 계면활성제의 설계가 요구되며 계면활성제를 이용하여 해당물질을 안정하게 분산시키는 것이 필요하다.

3. 이산화탄소용 계면활성제의 설계

3.1 분산계

콜로이드계에서 입자의 응집이나 침전을 방지하는 일반적인 메카니즘은 electrostatic, electro-steric, steric 안정화 등이지만, 이산화탄소 연속상에서 중요하게 작용하는 것은 입체안정화 (steric stabilization) 메카니즘이다. 입체안정화가 효과적으로 작용하기 위해서는 안정제가 분산 입자의 표면에 그래프팅이나 물리적인 방법으로 부착되어야 한다. 이를 통하여 고분자 안정제는 입자와 용매의 계면에서 입자간의 장거리 반발력을 부여하고 상호간의 응집을 방지하게 된다.^{9,10}

액상과 유기상으로 구성된 전통적인 수계에서는 양쪽성 분자가 오랫동안 가장 좋은 고분자 안정제로 알려져 왔다. 특히 hydrophilic-lipophilic balance (HLB)는 액상과 유기상에서 안정제 구성 성분에 대한 상대적인 용해도를 실험적으로 나타내는 용어로 사용되었다. 그러나 이산화탄소계에서는, 안

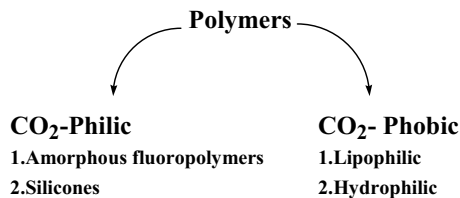


그림 2. CO₂에 대한 용해도에 따른 고분자의 분류.

정제의 양쪽성을 표현하는 용어로서 HLB 대신에 anchor-soluble balance (ASB)가 더 적절하다. ASB는 이산화탄소 내에서 안정제의 가용성과 불용성 성분의 상대적인 비를 정성적으로 나타내게 된다. 그러므로 안정제가 기능을 효과적으로 발휘하기 위해서는 ASB의 정밀한 조절이 요구된다. 이산화탄소에 사용 가능한 양쪽성 고분자 계면활성제는 기본적으로 이산화탄소에 가용성인 CO₂-philic 성분과 이산화탄소에 불용인 앵커 성분 (CO₂-phobic)을 가진다. CO₂-phobic 성분은 단량체의 성질에 따라서 hydrophilic 또는 lipophilic으로 구분된다 (그림 2).¹¹

계면활성제의 안정화 메카니즘과 관련하여, 이산화탄소계에서 아울러 고려해야 할 변수는 이산화탄소의 밀도로 계의 압력에 의존하는 변수이다. 초임계 이산화탄소는 밀도에 따라 계면활성제의 성분을 녹이는 용해력이 변하게 되므로, 임계응집 밀도 (critical flocculation density, CFD)라는 독특한 성질을 가지게 된다.¹² 이산화탄소의 밀도 변화에 따라 계면활성제의 안정화 효과의 변화를 살펴보면, 밀도가 CFD보다 높을 경우에는 이산화탄소의 용해도가 높기 때문에 그림 3(A)의 모양과 같이 CO₂-philic한 부분이 이산화탄소 상 내로 용해되어 팽창하여 입자 간의 응집에 대한 입체적인 장벽을 만든다. 반면에 밀도가 CFD보다 낮아 용해도가 감소하면 CO₂-philic이 수축하게 된다 (그림 3의 (B)와 (C)). 즉, 이산화탄소의 높은 밀도 (압력)에서는 CO₂-philic 성분의 용해도가 증가하여 입자 간의 입체적 안정도가 생기지만, 이산화탄소의 밀도가 낮아지면 용해도도 함께 감소하여 충분한 입체적인 장벽을 제공하지 못하기 때문에 입자 간에 상호 응집하여 상 분리가 일어나게 된다.

3.2 에멀전계

이산화탄소용 계면활성제는 물과 이산화탄소 내에서, 일반 계면활성제가 oil-water계에서 작용하는 것과 유사한 메카니즘에 의하여 계를 안정화시

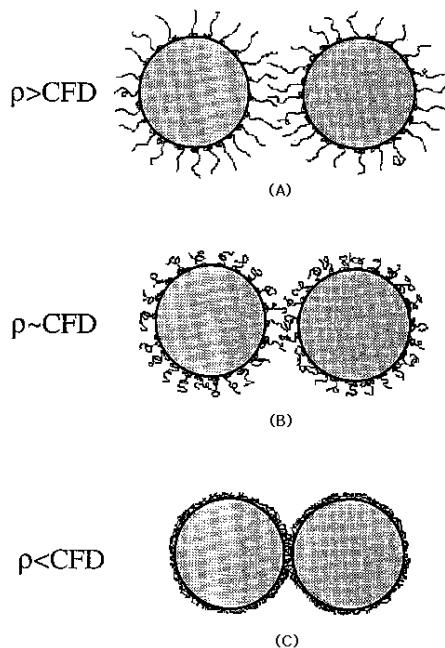


그림 3. 이산화탄소 내에서 입체안정화 개요도.

킨다. 이것은 주로 계면활성제에 의한 입체안정화 효과와 Marangoni-Gibbs 메카니즘으로 설명될 수 있으며, 계면활성제의 성분과 온도, pH, 염도, 등과 같은 계의 변수들이 안정화에 관계되어진다.^{13,14} 물과 이산화탄소로 구성된 계에서 계면활성제에 의한 안정화와 모폴로지는 oil-water계와 유사하게 배합 변수 (formulation variable)와 계면활성제 농도의 함수인 “fish” 모양의 plot으로 설명할 수 있다 (그림 4).¹⁵ 여기서 일반적인 변수들 외에도 이산화탄소의 용해력과 관련하여 압력의 변수가 더해지고, oil-water계에서의 계면활성제의 HLB와 같은 개념인 HCB (hydrophilic-CO₂-philic balance)가 고려되어진다. 낮은 HCB 값에서는 계면활성제가 이산화탄소 상을 선호하여 낮은 전도도를 가지는 W/C 에멀전이 형성되며, 높은 HCB값에서는 계면활성제가 물상을 선호하여 높은 전도도의 C/W 에멀전이 형성된다. “Fish”의 머리 부분은 과잉의 물 상과 이산화탄소 상과 함께 중간에 에멀전 상을 포함하는 삼 성분계를 나타낸다. “Fish”의 가운데 수직선은 balanced state로 계면활성제가 양쪽 상을 모두 선호하는 상태를 나타낸다. 이점에서는 계면장력 (γ)이 낮아지고 에멀전의 안정도도 떨어지게 된다.

계면활성제는 사용하고자 하는 목적에 따라 구

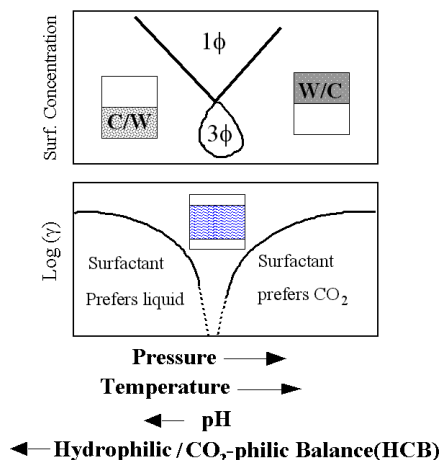


그림 4. Water/CO₂/surfactant 배합 변수.

조의 설계가 달라지게 된다. 이산화탄소를 이용하는 분산 중합이나 코팅 분야에 사용하기 위해서는 CO₂-philic한 부분과 lipophilic한 부분으로 구성되어야 하고, water-in-CO₂ (W/C)와 CO₂-in-water (C/W)에멀전 분야에 이용되는 계면활성제는 hydrophilic한 부분과 CO₂-philic한 부분을 가져야 한다. 그리고 모든 경우의 계면활성제에 대하여 각 성분의 상대적인 세기 또는 길이가 이것의 성능을 좌우하는 중요한 요인이 된다. 예를 들면 CO₂-philic기와 hydrophilic기로 구성된 계면활성제로 이산화탄소와 물의 microemulsion에 적용할 때, CO₂-philic기와 hydrophilic기의 상대적인 비에 따라 W/C 또는 C/W 에멀전이 형성되는 것이다. 그리고 CO₂-philic기와 hydrophilic기의 세기(용해도), 어느 성분이 주쇄를 형성하고 어느 성분이 측쇄를 형성하느냐 하는 것, 블록 공중합체인지 랜덤 공중합체인지, 등 분자 구조적인 측면이 계면활성제의 성능에 영향을 미친다. 따라서 이런 점을 고려하여 적합한 구조를 설계할 수 있다.

고분자를 합성하는데 있어 분자량과 구조를 제어하는 방법으로는 “living” 중합법 또는 “controlled” 중합법이 유용하다. 1950년대 이후로 음이온 중합, 양이온 living 중합, 기 이동 중합 (group transfer polymerization, GTP), controlled 라디칼 중합 등이 개발되어 미리 설계된 구조의 고분자 합성에 사용되고 있다. 여기서는 그 중에서 고분자 계면활성제 합성에 활용되는 몇 가지 중요한 분자 제어 중합법들에 관하여 간단히 기술하고자 한다.

4. 분자 제어 중합법

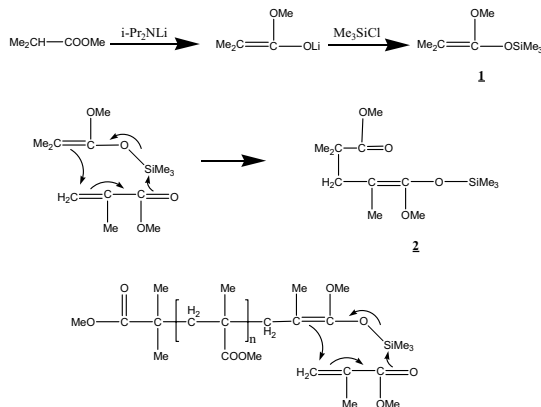
4.1 음이온 중합법

중합반응에서 개시반응과 성장반응만 일어나고 연쇄이동이나 정지반응이 없는 경우, 단량체가 모두 중합된 후에도 활성 말단이 살아있어 다시 단량체를 넣으면 계속해서 중합이 가능하다. 이와 같은 중합을 리빙 중합(living polymerization)이라 한다. 1956년 Szwarc에 의하여 음이온 리빙 중합이 처음 발표된 이래,¹⁶ 이것에 관한 많은 연구가 진행되어 산업적으로 활용되고 있다. 리빙 중합에 대한 연구가 활발하게 수행되는 이유는 단분산의 고분자의 합성이 가능하고 설계대로의 분자량을 갖는 고분자를 합성하기가 용이하기 때문이다. 또한 단량체의 순차적인 주입으로 한 분자 내에 서로 다른 성분을 포함하는 diblock, triblock 등의 다양한 공중합체를 생성할 수 있는 장점이 있다. 개시반응으로는 유기금속 화합물 개시제와 전자전이 개시반응이 주로 이용되고 있으며, 분자량은 개시제 대비 단량체의 몰 비로서 조절된다. 이 방법은 연속적인 단량체 주입에 의하여 poly(styrene-*b*-dimethylsiloxane) (PS-*b*-PDMS)와 같은 실록산계 공중합체의 합성에 이용된다.¹⁷

4.2 기 이동 중합 (GTP)

기 이동 중합법은 음이온 중합과 마찬가지로 빠른 중합 속도와 우수한 리빙성을 가지고 있다.¹⁸ 더구나 상온의 온화한 반응 조건에서 중합이 가능하고, acrylates는 물론 α, β -unsaturated ketones, nitriles 등 비교적 많은 수의 단량체의 중합에 이용될 수 있는 장점을 가지고 있다. 리빙 음이온 중합과 같이 단량체와 개시제의 비를 조절하여 분자량의 설계가 가능하며 단분산의 중합체를 얻을 수 있다.

GTP에 사용되는 개시제는 일반적으로 silyl ketene acetals [1]이 사용된다(Scheme 1). 1이 촉매의 존재 하에서 개시반응을 하게 되면, trimethylsilyl기가 단량체로 이동하여 silyl ketene acetals 부분이 말단에 다시 형성되는 것이다 [2]. 성장반응 역시 같은 방법으로 진행되어 궁극적으로 단량체가 모두 소모되어 중합체를 형성하게 된다. GTP에 사용되는 촉매의 종류는 크게 친핵성 촉매와 친전자성 촉매 두 가지로 구분할 수 있다. Bifluoride 이온 (HF_2^-)과 bibezoates가 가장 효과가 좋은 친핵성 촉매이며, 이외에 cyanide와 azide도 유용하다. 친



Scheme 1.

전자성 촉매는 zinc halides와 alkylaluminium chlorides와 같은 루이스 산이 사용된다. GTP에 사용될 수 있는 용매의 범위는 음이온 중합의 경우에 비하여 다양하다. THF가 흔히 사용되지만, ethyl ether, toluene, DMF, acetonitrile, 염화 탄화수소 등의 용매도 사용될 수 있다.

GTP는 음이온 중합으로 합성하기 어려운 poly(dimethylsiloxane-*b*-methacrylate) (PDMS-*b*-PMMA), poly(dimethylsiloxane-*b*-methacrylic acid) (PDMS-*b*-PMA), poly(dimethylsiloxane-*b*-2-hydroxyethylmethacrylate) (PDMS-*b*-PHEMA) 등의 실록산계 공중합체와^{19,20} poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate-*b*-1,1'-dihydroperfluorooctyl methacrylate) (PDMAEMA-*b*-PFOMA)의 중합에 적합하다.²¹

4.3 Controlled Free-Radical Polymerization

라디칼 중합은 오래된 중합 방법으로서 중합 조건이 까다롭지 않고 중합 가능한 단량체가 많기 때문에 공업적으로 폭 넓게 이용되고 있다. 그러나 중합체의 분자량이나 분자구조의 조절이 아주 어렵다는 단점을 가진다.

그러나 controlled free-radical 중합법은 합성법이 상대적으로 쉬울 뿐만 아니라 중합체의 분자구조 조절이 가능하기 때문에, 중합이 까다로운 불화 탄화수소계 단량체의 중합에 적합하여 양쪽성 블록 공중합체의 합성에 유용하게 사용되어 진다. 특히 대부분의 불소계 고분자가 일반 유기용매에 잘 녹지 않기 때문에 다양한 용매를 사용할 수 있는 이 방법은 더욱 매력적이다. 그 중에서 initiator와 원자전이 라디칼 중합법(atom transfer

radical polymerization, ATRP)이 고분자 계면활성제의 합성에 많이 연구되었다.

4.3.1 Iniferter Controlled Free-Radical Polymerization

Controlled 라디칼 중합법은 Otsu 등에 의하여 1982년에 처음으로 발표되었다.²² Disulfide 화합물에 의한 폴리스티렌의 중합에서 시간에 따라 분자량이 증가하는 것을 발견하였고, 이러한 disulfide 화합물을 *initiator*, *transfer agent*, *terminator*의 이름을 따서 iniferter라고 명명하였다. 이 시스템에서는 라디칼 고분자 말단기(R-M·)가 중합반응을 개시할 수 없는 안정한 라디칼 종(S·)과 서로 평형을 이루게 된다 (Scheme 2). 이 개념은 dithiocarbamates, phenyl ethanes, phenyl azo 화합물에 확장되어 연구되었다. Iniferter는 열이나 광화학 반응에 의하여 활성화될 수 있으며, disulfides, phenyl ethanes, phenyl azo 화합물 등은 thermal iniferter로 dithiocarbamates는 photo-iniferter로 간주된다.

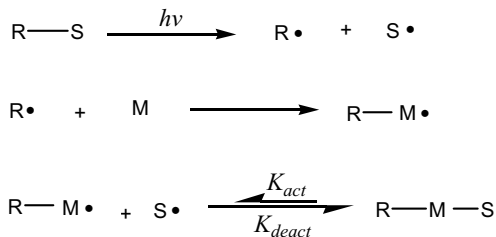
일반적으로 iniferter법은 분산도가 1.4 - 1.8의 고분자를 합성할 수 있으며 고분자의 구조와 작용기를 조절할 수 있고, 블록 공중합체의 합성에 적합하다. 이 방법은 poly(2-dimethylaminoethylmethacrylate) (PDMAEMA), poly(2-hydroxyethylmethacrylate) (PHEMA), PS, PVAc, poly(1,1'-dihydroperfluorooctyl acrylate) (PFOA), poly(1,1'-dihydroperfluorooctyl methacrylate) (PFOMA) 등의 넓은 범위의 hydrophilic, lipophilic과 불화탄화수소계 고분자의 합성에 효과적으로 이용된다.^{23,24}

4.3.2 원자전이 라디칼 중합법 (ATRP)

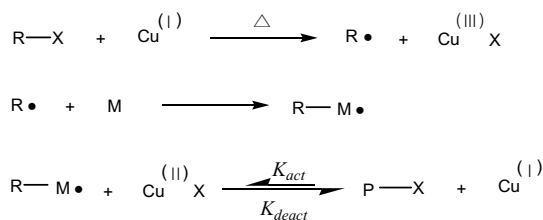
Matyjaszewski group과 Sawamoto group이 독립적으로 전이 금속이 living free-radical polymerization을 촉진하는 것을 발견하면서부터 알

려진 ATRP는 라디칼 중합에서 새로운 전환기를 가져 왔다.^{25,26} 이 방법으로 분자량 분포가 보다 더 좁고(< 1.3) 분자량과 분자구조가 조절된 고분자의 합성이 가능하게 되었다. ATRP는 iniferter 법에 비해서는 범위가 좁지만 styrenes, acrylates, methacrylates, fluorocarbon 등의 lipophilic 단량체의 중합에 매우 효과적이며, acrylamide, vinylpyridine 등 극성이 있는 단량체들도 중합이 가능한 것으로 알려져 있다. 이 중합법의 특징은 중합활성점이 초기에 모두 생성되어 중합반응 중 라디칼 농도가 거의 일정하게 유지되면서 연쇄이동반응이나 정지반응이 일어나지 않고, Scheme 3에서와 같이 휴면종과 활성종 간의 빠른 평형반응을 이용하여 리빙 중합계를 형성시킬 수 있다. 여기서 R-M·은 성장하는 라디칼로서 휴면종 P-X와 평형상태로 존재한다. 그리고 휴면종의 극히 일부분만이 활성 라디칼로 변화하여 단량체와 반응하고 성장반응이 진행된다. 이와 같이 활성 라디칼의 농도가 줄어들게 되면 라디칼-라디칼 반응에 의한 정지반응의 속도가 획기적으로 감소하게 되어 정지반응 정도를 무시할 수 있게 된다.

ATRP는 전이금속 화합물과 배위 리간드의 존재 하에서 alkyl halide를 개시제로 사용하여 진행된다. 촉매로는 Cu(I), Ni, Pd, Ru, Fe 등이 좋은 효과를 나타낸다. 할로젠 원자(X)는 산화환원 공정에서 가역적인 endcapping 중으로 작용하여 휴면종 고분자에서 금속 중심으로 이동한다. 리간드의 경우, 가장 효과적인 리간드는 2,2'-bipyridine 유도체이며 alkyl amine 계통의 chelating 리간드도 사용된다. 개시제의 선택은 분자량 및 분자량 분포를 조절하는데 있어서 아주 중요하다. 개시반응속도가 성장반응속도보다 커야 분자량 분포가 좁아지며, 그러기 위해서는 성장 휴면종에 있는 탄소-X 결합보다 약한 결합을 갖거나 최소한 같은 결합력을 갖는 R-X 화합물을 사용해야 한다. 용액중합은



Scheme 2.



Scheme 3.

별크중합보다 반응속도가 느리며, 가끔 극성용매를 사용하는 경우도 있지만 주로 toluene xylene, diphenyl ether와 같은 비극성 용매를 사용한다. ATRP는 PMMA-*b*-PFOMA, PS-*b*-PFOMA, poly(ethylene oxide-*b*-1,1'-dihydroperfluorooctyl methacrylate) (PEO-*b*-PFOMA)의 합성에 유용하게 사용된다.²⁷

5. 고분자 계면활성제의 응용

5.1 이산화탄소내의 분산중합에의 응용

일반적으로 비닐 단량체는 이산화탄소에 잘 녹지만 대부분의 고분자는 이산화탄소에서 극히 낮은 용해도를 보인다.²⁸ 이산화탄소 불용성의 고분자의

불균일계 중합법으로는 침전중합, 분산중합과 유화중합을 들 수 있다. 침전중합의 경우에는 중합이 진행됨에 따라 고분자가 침전되기 때문에 분자량과 수율이 낮게 된다. 그러므로 중합체의 분자량, 수율, 모폴로지 개선 차원에서 분산중합과 유화중합에 관한 연구가 많이 진행되었다.²⁹ 분산중합과 유화중합에 있어서 가장 핵심적인 요소는 계면활성제이다. 그러나 일반적인 유화나 분산중합에 사용되는 탄화수소계 계면활성제는 액상이나 유기상에 대하여 설계되었기 때문에, 이산화탄소상에는 대부분 불용성을 나타낸다.³⁰ 따라서 특별히 이산화탄소를 위한 새로운 계면활성제를 설계하고 합성하는 것이 중요하다.

이산화탄소계에서 분산 입자에 입체 안정성을 주기 위하여 사용되는 계면활성제의 형태는 CO₂-philic

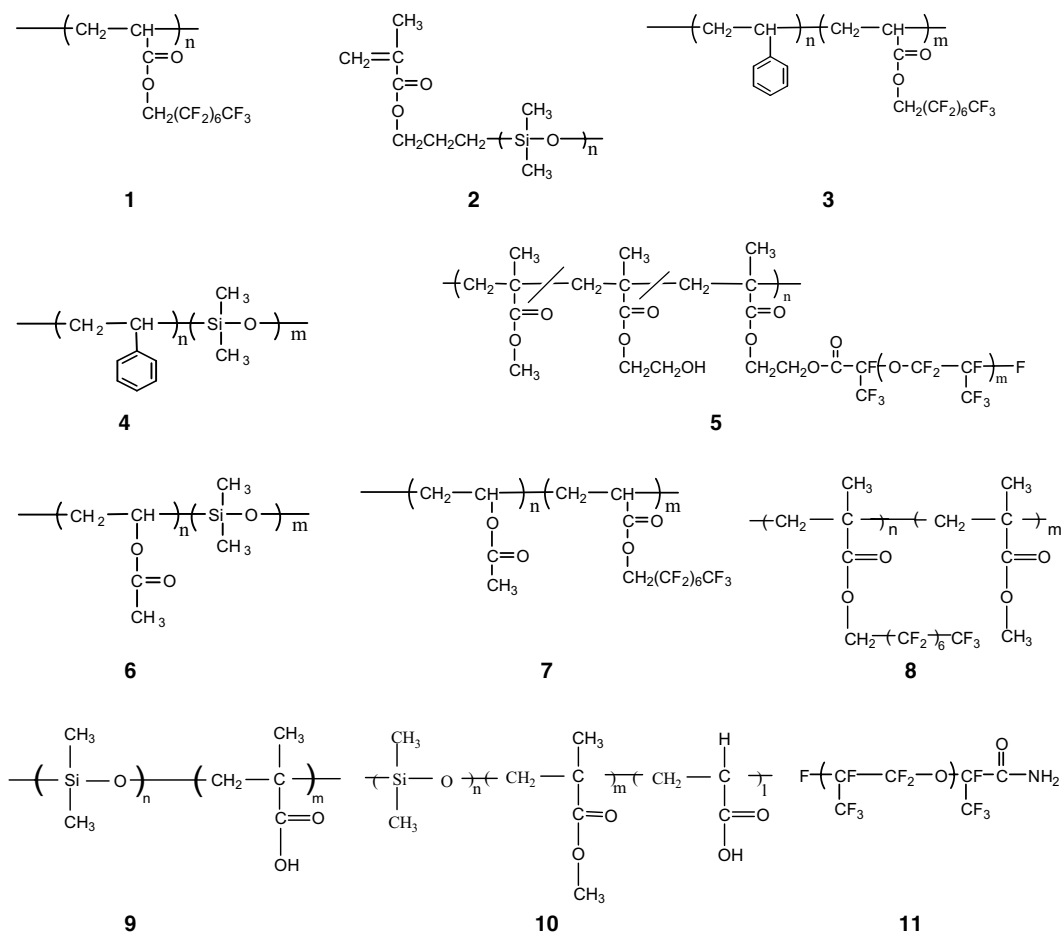


그림 5. CO₂ 용 고분자 계면활성제의 구조.

표 1. 액체와 초임계 이산화탄소에서의 분산중합과 유화중합

Monomer(s)	Stabilizers	Ref(s)
acrylamide	amide end-capped poly (hexafluoropropylene oxide)	38
2,6-dimethylphenylene oxide	PFOA, PFOA계 랜덤 공중합체, PS- <i>b</i> -PFOA	46
divinylbenzene and ethylvinylbenzene	PFOMA- <i>b</i> -PMMA	35
methyl methacrylate	PFOA, PDMS- <i>b</i> -PMA, PDMS- <i>b</i> -PMMA- <i>b</i> -PAA	32, 36, 37
	PDMS 거대단량체, 불소계 그래프트 또는 블록 공중합체	33
styrene	PFOA, PS- <i>b</i> -PFOA, PDMS, PS- <i>b</i> -PDMS	23, 34
	FVE-MVE 블록 공중합체	47
vinyl acetate	PFOA, PDMS, PDMS 거대단량체, PVAc- <i>b</i> -PDMS, PVAc- <i>b</i> -PFOA	24
vinyl acetate and ethylene	PDMS, PVAc- <i>b</i> -PFOA	24
glycidyl methacrylate and acrylonitrile	PFOMA, PS- <i>b</i> -PFOA	48
1-vinyl-2-pyrrolidone	PFOA	49

한 단일중합체, CO₂-philic 성분과 CO₂-phobic 앵커 성분을 포함하는 랜덤/블록/그래프트 공중합체와 CO₂-philic한 반응성 거대 단량체 등이 알려져 있다. 현재까지 이산화탄소에 만족할 만한 용해성을 가지는 물질은 비결정형 불소고분자와 실리콘 고분자 정도이다. 최근에 poly(ether-carbonate) 공중합체가 이산화탄소에서 불소계 고분자에 버금가는 용해성을 가지는 것으로 보고되었으나,³¹ 계면활성제에 대한 응용은 별로 발전되어 있지 않다. 이산화탄소에서 좋은 성능을 보이는 대표적인 계면활성제들을 **그림 5**에 나타내었다. 이들은 주로 PFOMA, PFPE와 PDMS 등을 CO₂-philic한 성분으로, PMMA, PS 등 탄화수소계 고분자를 CO₂-phobic 앵커 성분으로 사용한 것이다. 이들을 이용하여 초임계 이산화탄소에서 다양한 단량체의 분산중합이 연구되었으며, 그 결과가 **표 1**에 정리되었다.

1994년에 처음으로 DeSimone이 초임계 이산화탄소에서 MMA의 분산중합에 관하여 발표하였다.³² 중합반응을 높은 전환율(> 90%)과 높은 중합도(> 3,000)로 수행하기 위하여 안정제로서 PFOA 단일 중합체 (1)를 이용하였다. 중합은 65 °C와 207 bar의 이산화탄소에서 수행되었으며 AIBN 또는 AIBN의 불소 유도체가 개시제로 사용되었다. 얻어진 구형의 고분자 입자는 CO₂의 기화에 의하여 반응 혼합물로부터 쉽게 분리되었으며, 1~3 μm 크기의 좁은 입자 분포를 가지는 구형 입자가 생성되었다(**그림 6**). 또한 CO₂가 고분자를 가소화시키는 능력은 성장하는 고분자 입자 속으로 단량체의 확산을 쉽게 하여 높은 전환율로 반응이 진행되도록 하였다. 반면에 안정제 없이 수행된 반응은 낮은 전환율(< 40%)을 나타내었다. 더구나 이러한 침전중합으로부터 얻어진 고분자는 불규칙적인

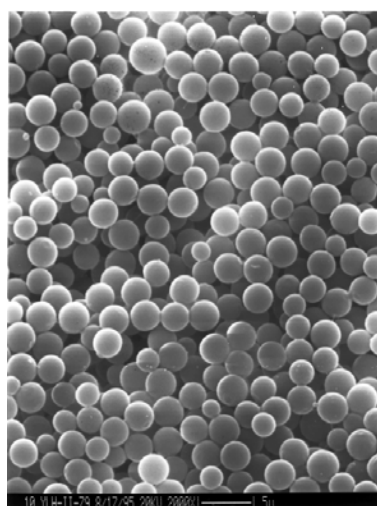


그림 6. SEM image of PMMA particles produced by dispersion polymerization in CO₂.

비구형의 모폴로지를 나타내었다. 따라서 PFOA와 같은 양쪽성 거대분자가 성장하는 PMMA 콜로이드 입자의 안정화에 매우 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다.

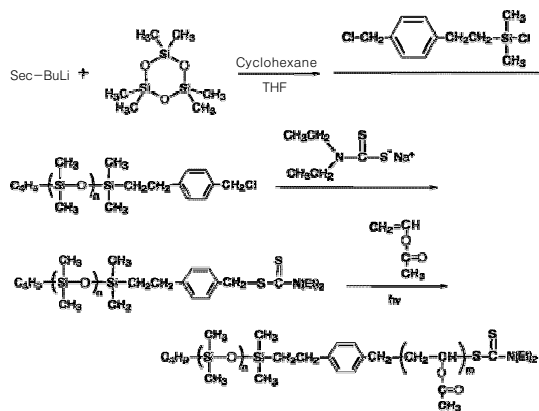
이산화탄소에서 단분산성의 PMMA 입자를 제조하는 또 다른 방법은 그래프트 공중합체를 이용하는 것이다.³³ Monomethacrylate 말단기를 가지는 PDMS 거대 단량체 (2)는 MMA의 중합 반응에서 *in situ*로 그래프트 중합체를 형성하여 안정화 효과를 준다. 넣어준 거대 단량체에 비하여 적은 부분이 공중합에 참여한 것이 분석되었으나, 그림에도 불구하고 액상과 초임계 조건에서의 중합을 통하여 좁은 입자 분포를 가지는 1.1~5.8 μm 크기의 고분자 라텍스를 형성하였다. 반면에 PDMS 단일 중합체는 낮은 수율의 불안정한 라텍스를 생성하는데,

이것은 PDMS 자체는 PMMA에 대한 친화력이 없어 앵커 역할을 할 수 없기 때문이다.

Poly(MMA-*co*-HEMA) 앵커 주쇄와 poly(perfluoropropylene oxide) (PFPO) 측쇄를 가지는 그라프트 공중합체 (5)를 분산제로 사용하여 PMMA를 합성하였다.²¹ 효과적인 분산 중합을 하기 위해서는 주쇄 길이가 입자에 부착될 정도로 충분히 길어야 하고, 또한 CO₂에서 계면활성제의 용해를 유지하기 위하여 가용성의 PFPO의 밀도가 충분해야 하는 것으로 나타났다. 5는 poly(MMA-*co*-HEMA)와 acid chloride 말단기를 가지는 PFPO 간의 축합 반응에 의하여 제조되었다.

초임계 CO₂에서 양쪽성 블록 공중합체를 사용하여 styrene을 분산 중합하는 것도 또한 자세히 연구되었다.^{23,34} PS 앵커 블록과 PFOA 또는 PDMS 가용성 블록을 포함하는 계면활성제가 사용되어 구형의 PS 입자가 마이크론 이하 크기의 고분자 콜로이드의 형태로서, 높은 수율 (> 90%)로 제조되었다. PS-*b*-PFOA (3)는 iniferter 중합법으로, PS-*b*-PDMS (4)는 리빙 음이온 중합법에 의하여 합성되었다. ASB 또는 두 블록 길이의 비가 CO₂에서 얻어지는 라텍스의 안정성과 입자 모폴로지에 결정적으로 영향을 끼치는 요인이 밝혀졌다. PS-*b*-PFOA계 안정화제에 대하여 앵커와 가용성 블록의 길이를 증가시키면 입자의 크기 (0.4 μm에서 0.24 μm로)와 입자크기 분포 (8.3에서 1.1로)가 작아지는 결과를 낳았다. 이것은 PS 입자의 더욱 효과적인 안정화에 기인한다. PS-*b*-PDMS의 경우, PDMS 블록 길이가 2.5×10⁴ g/mol인 두 종류의 안정제를 비교하면, PS 앵커 블록이 길수록 더 큰 입자 (0.22 대 0.46)와 더 좁은 입자 크기 분포 (1.31대 1.08)의 입자를 생성하였다. 그러나 6.5×10⁴ g/mol의 긴 PDMS를 가진 안정제는 붕괴된 라텍스와 응집된 입자를 결과로 생성하였는데, 이것은 ASB의 낮은 비율 또는 CO₂에 대한 계면활성제의 낮은 용해도에 기인하는 것으로 설명되었다.

액상과 초임계 CO₂에서 폴리비닐아세테이트 (PVAc)와 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체의 분산 중합에 관하여 연구되었다.²⁴ PDMS 단일중합체, 비닐말단기의 PDMS 거대 단량체 (2), PVAc-*b*-PDMS (6)에 의하여 안정화된 비닐 아세테이트 중합은 모두 높은 수율과 높은 분자량의 붕괴된 라텍스를 생성하였다. 반면에 PVAc-*b*-PFOA (7)에 의한 중합은 안정한 라텍스를 유지하였다. 앵커 블

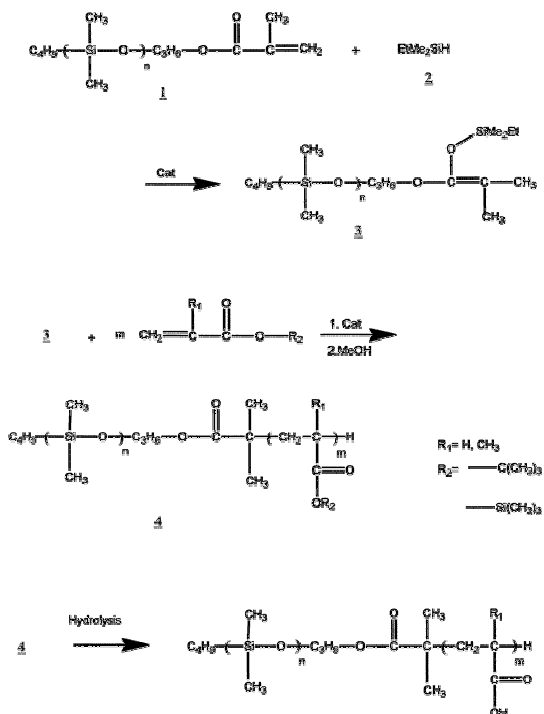


Scheme 4.

록의 길이가 적당한 PVAc-*b*-PFOA (PVAc, $M_n = 3.1 \times 10^4$ g/mol : PFOA, $M_n = 5.4 \times 10^4$ g/mol)의 경우 안정화 효과가 뛰어나 가장 작은 크기의 고분자 입자를 생성하였다. 여기서 안정화제로 사용된 PVAc-*b*-PDMS (Scheme 4)와 PVAc-*b*-PFOA는 iniferter 중합법으로 합성되었다.

Cooper와 공동 연구자는 최근에 초임계 이산화탄소에서 가교 고분자 microsphere의 합성을 발표하였다.³⁵ AIBN 개시제에 의하여 65 °C와 310 ± 15 bar에서 divinylbenzene과 ethylvinylbenzene이 공중합되었다. 계면활성제 없이는 1.5~5 μm 입자가 생성되었으나, PMMA와 fluorinated methacrylate를 포함하는 블록 공중합체 (8)를 안정제로 3 wt% 사용하였을 때는 매우 작은 입자 (≤ 0.41 μm)의 비교적 좁은 입자크기 분포를 가지는 생성물이 관찰되었다.

최근에 PDMS-*b*-PMA (9), PDMS-*b*-PMMA-*b*-PAA (10) 등이 GTP법으로 합성되어 CO₂에서 MMA의 중합에 안정제로서 사용되었다 (Scheme 5).^{36,37} 단량체에 알콜 또는 산기를 포함하는 경우, 활성 수소에 의한 정지반응으로 GTP가 불가능하다. 그러나 보호기를 단량체에 도입하여 반응을 진행시킨 후, 가수분해하면 원래의 작용기인 알콜 또는 산을 가진 고분자를 만들 수 있다. 이것은 소위 “ambidextrous” 계면활성제로 작용하여 이산화탄소에서 제조된 PMMA 입자를 물에서도 안정화시켰다. 이것은 각각 다른 안정화 작용기구로서 다른 형태의 계면을 안정화시킨다. 즉, 이산화탄소내에서는 앵커 블록인 PMA나 PMMA블록이 입자에 흡착한 상태에서, CO₂-philic한 PDMS 블록이 연속상으로 용해되어 입자 간의 응집을 방



해하여 PMMA 입자 간의 입체적인 안정성을 준다. 그리고 이 입자를 물이나 완충용액에 분산시키면, PDMS 블록은 입자 표면으로 접어지고 PMA와 PAA의 일부분이 이온화하여 정전기적인 안정화 효과를 제공한다 (그림 7). 다시 말하면 앵커 블록과 안정화 블록이 서로 바뀌는 현상이 일어난다. 이러한 양손잡이형의 계면활성제는 여러 가지 산업적인 장점을 준다. 일반적으로 중합이 물 대신에 이산화탄소 내에서 진행된다면, 중합 후에 단순히 이산화탄소를 기화 제거함으로써 건조된 분말을 얻게 되므로, 많은 양의 환경오염적인 폐수를 줄일 수 있다. 그리고 필요할 때 분말을 물 속에 재분산하여 액상 라텍스로 사용할 수 있고, 제품을 타 지역으로 보낼 때도 많은 양의 물과 함께 이송할 필요가 없기 때문에 경제적이다. Adamsky와 Beckman은 초임계 이산화탄소에서 acrylamide의 역유화 중합을 연구하였다.³⁸ 이 반응에서, acryl amide는 공용매인 물의 존재에서 AIBN 개시체에 의하여 CO₂ 연속상에서 중합되었다. 안정제 (amide end-capped polyhexafluoropropylene oxide) (11)를 사용하면 안정한 라텍스가 형성되었으나, 변환율과 분자량은 미안정화된 반응에서와 비슷하

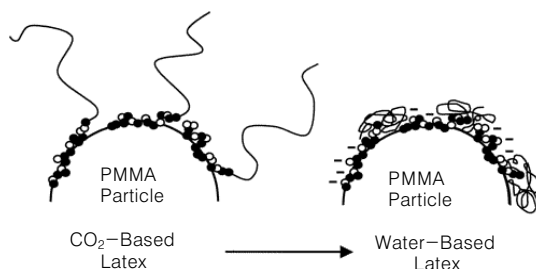


그림 7. Ambidextrous surfactants for stable organic latex in either CO₂ or water with trifunctional co-polymer : CO₂-soluble group(-), anchor group(●), and hydrophilic ionizable group(o).

였다. 이산화탄소에서 역유화 중합 분야의 연구는, 최근에 이산화탄소에서 물에 용해성 있는 분자의 미세에멀전을 형성할 수 있는 계면활성제의 발견으로 좀 더 활발하였다.

5.2 W/C와 C/W 에멀전의 응용

최근에 물과 이산화탄소의 에멀전을 안정화시키는 고분자 계면활성제에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다. PFOA-*g*-PEO (12), C₇F₁₅CH(OSO₃Na⁺)C₇H₁₅, ammonium carboxylate perfluoropolyether (13), 등이 CO₂-philic 부분과 친수성 부분을 가지고 있어 CO₂ 연속상에서 액상의 미세에멀전을 형성할 수 있는 것이 증명되었다 (그림 8).³⁹ 물과 이산화탄소로 구성된 에멀전은 비용매 코팅, 생체분자의 반응 및 분리, 화학반응 및 중합반응, 고표면적 재료 및 극미립자의 제조 그리고 금속, 섬유, 반도체 및 오염된 토양의 세정 등 광범위한 분야에 응용될 수 있다. 계면활성제의 합성에 있어서 두가지 접근방식이 사용되는데, 친수성 고분자를 포함하는 블록 또는 그래프트 공중합체를 합성하는 방법과 이온 말단기를 가지는 고분자 물질을 합성하는 것이다.

PFOA-*g*-PEO은 PEO grafted styrene과 FOA 사이의 라디칼 공중합에 의하여 합성되며, W/C 미세에멀전 형성에 이용되었다.⁴⁰ PEO 그래프트는 초임계 이산화탄소에 친수성 메틸오렌지 염료를 분산시킬 수 있었다. 그리고 그래프트 공중합체가 들어 있는 이산화탄소 연속상에 물이 존재하면, 물의 구형 마이셀이 형성됨이 small angle X-ray scattering (SAXS)에 의하여 밝혀졌다. 그림 9에서 보듯이 PFOA 주쇄는 micelle의 껍질을 이루고 PEO 가지가 친수성의 core를 형성함으로써 물 분자를 이산화탄소 내로 용해시킬 수 있다.

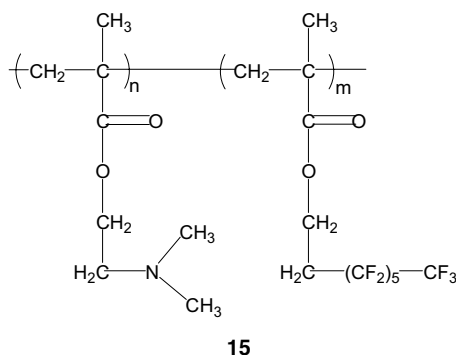
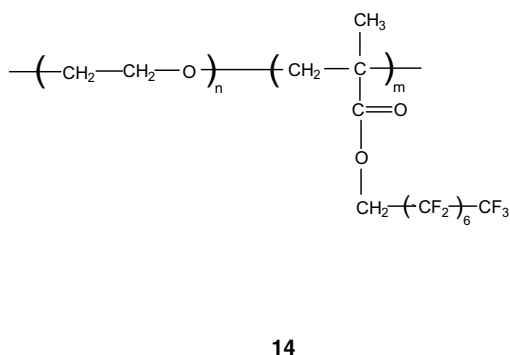
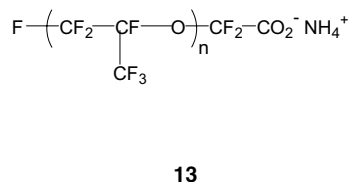
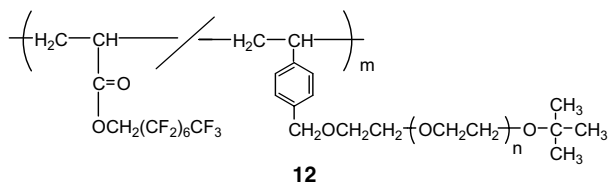


그림 8. W/C와 C/W용 계면활성제.

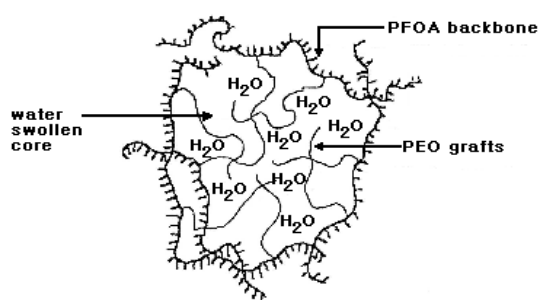
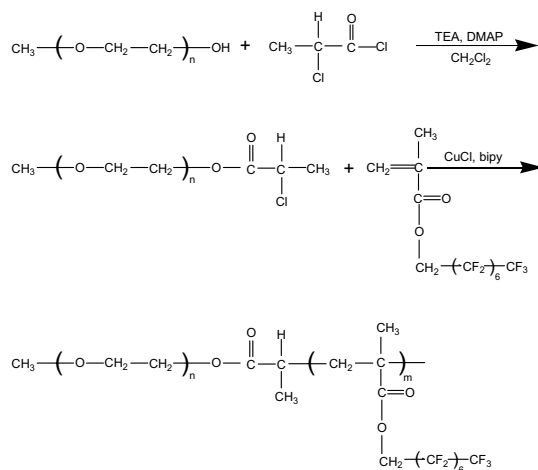


그림 9. Proposed structure of a PFOA-*g*-PEO micelle in CO₂.

최근에 Johnston 등은 ammonium carboxylate perfluoropolyether (**13**)을 계면활성제로 사용하여 W/C 미세에멀전을 형성하였으며, 미세에멀전의 중심에 물이 존재하는 것을 FTIR 분석법에 의하여 밝혔다.⁴¹ 이것은 투명하고 열역학적으로 안정하였고 bovine serum albumin을 이산화탄소 내로 용해시킬 수 있는 것으로 나타났다.

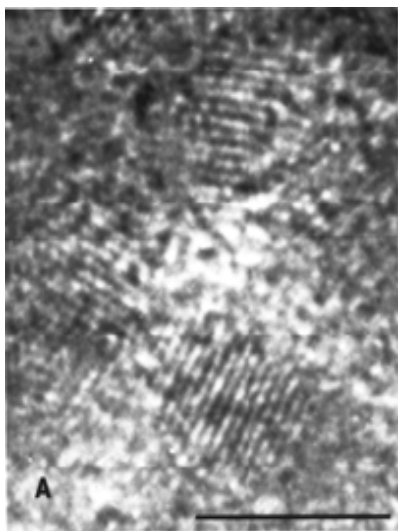
PEO-*b*-PFOMA (**14**)를 HCB를 조절하여 합성하고, W/C 에멀전 형성에 적용하였다.²⁷ 이것은 물과 이산화탄소의 계면에서 계면장력을 낮추어 W/C 에멀전을 안정화하였다. 계면장력은 온도, 압력, 염도 (salinity)와 이산화탄소의 압력에 의하여 영향을 받았다. **14**는 PEO 거대개시제를 사용하여 ATRP를 통하여 합성하였다 (Scheme 6).



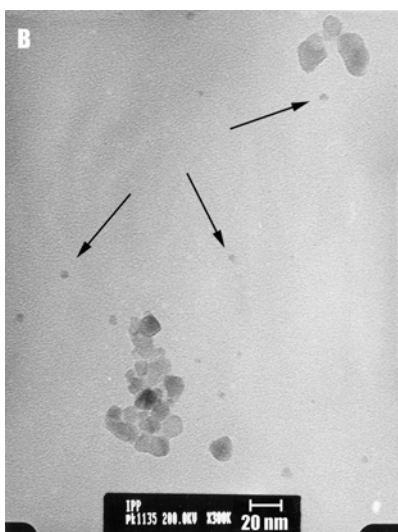
Scheme 6.

5.3 나노 공정예의 응용

Water-in-oil (W/O) 미세에멀전을 이용하여 나노 입자를 합성하는 것에 관한 많은 연구가 보고되어 있다.^{42,43} 미세에멀전은 나노 반응기 (nano-reactor) 역할을 하여 나노 입자의 크기와 모양에 영향을 미친다. 이 개념은 W/C 미세에멀전에도 응용되어, CdS 나노 결정과 TiO₂ 나노 입자를 형성하는 연구가 시도되었다. CdS 나노 결정은 **13** (그림 8)을 계면활성제와 Cd(NO₃)₂와 물을 이산화탄소 내에 주입하여 단일상의 마이크로 에멀전을 형성시킨 후,



(A)



(B)

그림 10. TEM micrographs of CdS nanocrystals (A) and TiO₂ nanoparticles (B).

Na₂S 용액을 서서히 주입하여 제조하였다.⁴⁴ 생성된 입자의 크기는 UV-Vis 및 TEM을 통하여 분석이 되었는데, 계면활성제에 대한 물의 물 비 (w_o)에 비례하는, W/C 에멀전의 크기와 관계가 있었다. $w_o = 10$ 에서 생성된 CdS 나노 결정의 경우에는 3.6 nm, $w_o = 5$ 에서 생성된 CdS 결정의 경우는 1.8 nm 크기로 각각 나타났다.

TiO₂ 나노 입자는 13 또는 15를 계면활성제로

사용하여 W/C 미세에멀전을 형성시킨 후, tetra-isopropoxide (TTIP)를 주입함으로써 제조가 가능하였다.²¹ TiO₂ 나노 입자의 크기도 마찬가지로 w_o 를 달리함으로써 조절이 가능하였다. $w_o = 5$ 에서 15에 의한 TiO₂ 입자의 크기는 8 nm, 13에 의한 입자 크기는 12 nm으로 각각 나타났으며, 15에 의하여 생성된 입자가 13에 의해 생성된 것보다 입자 사이의 응집이 덜 일어나고 안정한 분산을 이루었다. 이것은 PFOMA 사슬에 의한 안정화 효과가 길이가 짧은 PFPE보다 크기 때문으로 해석되었다.

Cooper 등은 C/W 에멀전을 template로 이용하여 다공성 고분자를 제조하였다.⁴⁶ 단량체로 acrylamide, *N,N*-methylene bisacrylamide를 사용하였고 수용성 개시제인 K₂S₂O₈와 계면활성제 13을 사용하였다. 이 방법의 O/W 에멀전을 사용하는 것에 비하여 합성 과정이나 정제 과정에서 휘발성 유기용매를 사용하지 않고, 용이하게 template를 제거할 수 있는 장점이 있다 (그림 11). 75 %의 CO₂/water 부피비에서 지름이 7.7 μm 이고 pore volume이 2.4 cm^3g^{-1} 의 open-cell 다공성 고분자가 생성되었다 (그림 12).

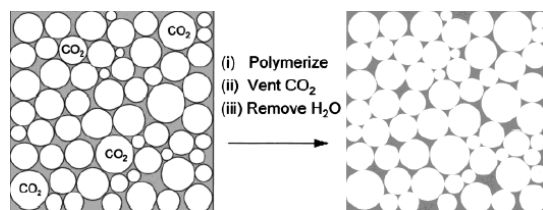


그림 11. Preparation of a porous material via SCF emulsion templating.

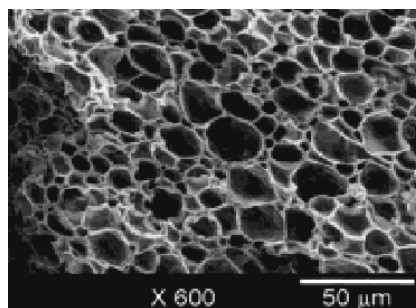


그림 12. SEM image of templated porous polymers produced from C/W emulsions.

6. 결 론

지금까지 분자제어 중합법을 사용하여 이산화탄소용 계면활성제를 합성하는 방법과 그것을 이산화탄소에 적용하는 응용 분야에 대해서 논의하였다. 이산화탄소는 차세대 청정용매로서 환경 유해한 유기용매나 공업용수를 대체할 수 있는 물질이며, 나아가서 나노 기술과 바이오 기술과도 접목될 수 있다. 이것의 활용 분야를 넓히는데 있어서 계면활성제가 핵심 기술임을 알 수 있으며, 미세구조가 조절된 계면활성제를 제조하기 위해서 GTP, ATRP, iniferter법 등 정밀 제어 중합법이 사용되어 진다.

이 분야는 화학, 물리, 공학 등 관련 학문간의 공동 연구를 매우 필요로 하고, 기초연구와 실용화 연구가 협동으로 수행될 수 있는 분야이다. 체계적이고 실질적인 연구와 함께 정부와 기업에서 주도하여 상용화 기술로 발전시킨다면, 21세기 화학 산업 및 환경 분야에서 선진 기술을 확보하게 될 것으로 보인다.

참 고 문 헌

1. K. A. Shaffer and J. M. DeSimone, *Trends Polym. Sci.*, **3**, 146 (1995).
2. K. O'Shea, K. Kirmse, M. A. Fox, and K. P. Johnston, *J. Phys. Chem.*, **95**, 7863 (1991).
3. M. A. McHugh, V. J. Krukoni, and J. A. Pratt, *Trends Polym. Sci.*, **2**, 301 (1994).
4. J. A. Hyatt, *J. Org. Chem.*, **49**, 5097 (1984).
5. J. M. DeSimone, Z. Guan, and C. S. Elsbernd, *Science*, **257**, 945 (1992).
6. I. Yilgor, J. E. McGrath, and V. J. Krukoni, *Polym. Bull.*, **12**, 499 (1984).
7. Z. Guan, J. R. Combes, Y. Z. Menceloglu, and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **26**, 2663 (1993).
8. T. A. Hoefling, D. A. Newman, R. M. Enick, and E. J. Beckman, *J. Supercrit. Fluids*, **6**, 165 (1993).
9. D. G. Peck and K. P. Johnston, *Macromolecules*, **26**, 1537 (1993).
10. D. G. Peck and K. P. Johnston, *J. Phys. Chem.*, **97**, 5661 (1993).
11. Z. Guan and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **27**, 5527 (1994).
12. M. L. O'Neill, M. Z. Yates, K. P. Johnston, S. P. Wilkinson, D. A. Canelas, D. E. Betts, and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **30**, 5050 (1997).
13. P. A. Psathas, E. A. Sander, W. Ryoo, D. Mitchell, R. J. Lagow, K. P. Johnston, and K. T. Lim, *J. Disp. Sci. Tech.*, **23**, 81 (2002).
14. P. A. Psathas, E. A. Sander, M. Y. Lee, K. T. Lim, and K. P. Johnston, *J. Disp. Sci. Tech.*, **23**, 65 (2002).
15. 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**, 2655 (2000).
16. M. Szwarc, M. Levy, and R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656 (1956).
17. D. A. Canelas and J. M. DeSimone, *Polym. Prep.*, **37**, 542 (1996).
18. O. W. Webster, *Macromol. Symp.*, **33**, 133 (1990).
19. K. T. Lim, S. E. Webber, and K. P. Johnston, *Macromolecules*, **32**, 2811 (1999).
20. K. T. Lim, M. Y. Lee, H. S. Hwang, H. Heo, S.-S. Hong, and J. M. Park, *Polymer Bulletin*, **47**, 135 (2001).
21. K. T. Lim, H. S. Hwang, M.-S. Lee, G. D. Lee, S.-S. Hong, and K. P. Johnston, *Chem. Comm.*, **14**, 1528 (2002).
22. T. Otsu and M. Yoshida, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 127 (1982).
23. D. A. Canelas, D. E. Betts, and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **29**, 2818 (1996).
24. D. A. Canelas, D. E. Betts, J. M. DeSimone, M. Z. Yates, and K. P. Johnston, *Macromolecules*, **31**, 6794 (1998).
25. T. E. Patten and K. Matyjaszewski, *Advanced Materials*, **10**, 901 (1998).
26. J. Ueda, M. Matsuyama, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **31**, 557 (1998).
27. 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).
28. J. A. Hyatt, *J. Org. Chem.*, **49**, 5097 (1984).
29. L. K. Jonathan, D. A. Canelas, J. L. Young, and J. M. DeSimone, *Chem. Rev.*, **99**, 543 (1999).
30. K. A. Consani and R. D. Smith, *J. Supercrit. Fluids*, **3**, 51 (1990).
31. T. Sarbu, T. Styranec, and E. J. Beckman, *Nature*, **405**, 165 (2000).
32. J. M. DeSimone, E. E. Maury, Y. Z. Menceloglu, J. B. McClain, T. J. Romack, and J. R. Combes, *Science*, **265**, 356 (1994).
33. M. L. O'Neill, M. Z. Yates, K. P. Johnston, C. D.

- Smith, and S. P. Wilkinson, *Macromolecules*, **31**, 2848 (1998).
34. D. A. Canelas and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **30**, 5673 (1997).
35. A. I. Cooper, W. P. Hems, and A. B. Holmes, *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 353 (1998).
36. M. Z. Yates, G. Li, J. J. Shim, S. Maniar, K. T. Lim, S. Webber, and K. P. Johnston, *Macromolecules*, **32**, 1018 (1999).
37. G. Li, M. Z. Yates, K. P. Johnston, K. T. Lim, and S. Webber, *Macromolecules*, **33**, 1606 (2000).
38. F. A. Adamsky and E. J. Beckman, *Macromolecules*, **27**, 5238 (1994).
39. K. Harrison, J. Goveas, K. P. Johnston, and E. A. O'Rear, *Langmuir*, **10**, 3536 (1994).
40. 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).
41. K. P. Johnston, K. L. Harrison, M. J. Clarke, S. M. Howdle, M. P. Heitz, F. V. Bright, C. Carlier, and T. W. Randolph, *Science*, **271**, 624 (1996).
42. M. P. Pileini, *Langmuir*, **13**, 3266 (1997).
43. P. D. Moran, J. R. Bartlett, G. A. Bowmaker, J. L. Woolfrey, and R. P. Cooney, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **15**, 251 (1999).
44. J. D. Holmes, P. A. Bhargava, B. A. Korgel, and K. P. Johnston, *Langmuir*, **15**, 6613 (1999).
45. R. Butler, C. M. Davies, and A. I. Cooper, *Advanced Materials*, **13**, 1459 (2001).
46. K. K. Kapellen, C. D. Mistele, and, J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **32**, 495 (1999).
47. M. R. Clark, J. L. Kendall, and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **32**, 6011 (1999).
48. H. Shiho and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **33**, 1565 (2000).
49. T. Carson, J. Lizotte, and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **33**, 1917 (2000).