

디메틸 에테르를 반응 용매로 하고 여러가지 불소계,
실록산계 분산제를 이용한 Poly (*N*-vinylcarbazole) 분산중합에 관한 연구

오경실¹, 배 원², 이운우^{1,3}, 김화용^{1,3*}
¹서울대학교 화학생물공학부, ²미원상사 주식회사,
³서울대학교 화학공정신기술연구소
 (hwayongk@snu.ac.kr*)

Dispersion Polymerization of *N*-vinylcarbazole using Various Siloxane-Based and Fluorine-Based Surfactants in Compressed Liquid Dimethyl Ether as a reaction medium

Kyoung shil Oh¹, Won Bae², Youn-Woo Lee^{1,3}, Hwayong Kim^{1,3*}
¹School of Chemical and Biological, Seoul National University
²R&D Institute, Miwon Commercial Co., Ltd.
³Institute of Chemical Processes Seoul National University
 (hwayongk@snu.ac.kr*)

서론

전도성 고분자란 말 그대로 전기가 흐를 수 있는 고분자를 말한다. 전도성 고분자의 용도로는 정전기 제거, 유해전자파 차폐 및 흡수 등이 있다. 특히 전도성 고분자중의 하나인 poly(*N*-vinyl carbazole)(PVK)은 넓은 온도와 전기 주파수의 범위에 걸쳐 매우 좋은 전기저항을 가지고 있기 때문에 축전기용 절연체로 사용되었다. 다른 용도는 스위치 부품과 이축 케이블 스페이서로써의 사용이 있다. 그러나 이러한 적용은 현재 매우 제한되어 있고 요즘, 주요한 이용은 광전도도를 이용한 정전기 건식복사기가 있다^{1,2}.

이러한 전도성 고분자를 제조하는 방법으로 분산중합을 사용하였다. 그러나 기존의 분산중합은 중합에 주로 사용되는 유기용매가 환경 오염의 주원인이 되고 있다. 또한 중합이 종료된 후 용매를 제거하기 위한 분리 과정에서 많은 비용과 에너지가 소비될 뿐만 아니라 공정 안정성을 저해시키는 등의 여러 가지 단점을 가지고 있다. 최근에는 이러한 여러 가지 문제점을 해결하고자 압축성 유체를 반응 용매로 이용한 고분자 합성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다³.

초임계 이산화탄소를 반응 용매로 한 고분자중합은 Desimone등에 의해 활발히 연구가 진행되었다. 하지만 분자량이 큰 물질이나 극성물질에 대한 초임계 이산화탄소의 낮은 용해도로 인해 많은 제약이 따랐다^{4,5}. 따라서 본 연구에서는 처음으로 dimethyl ether(DME)를 중합용매로 제안하였고 분산중합을 통해 PVK를 성공적으로 중합하였다.

DME는 환경친화적이고 독성이 없으며 화학적으로 안정하여 현재 여러 산업에서 유기용매의 대체물질로써 사용되고 있다⁶. 또한 초임계 이산화탄소와 마찬가지로 DME를 분산중합의 용매로 사용할 경우, 중합이 종료된 후에 압력을 낮추는 것만으로 고분자 미립자를 반응기로부터 직접 회수할 수 있어서 기존의 용매 제거 과정이 필요하지 않다는 특징이 있다.

본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 반응용매로 사용한 균일 용액중합으로 합성된 불소계 고분자인 poly(HDFDMA), poly(MMA-co-HDFDMA), poly(HDFDA) 그리고 실록산계

고분자인 monasil(PCA), SS-5050K, KF-6017등을 분산제로 사용하여 PVK 미립자를 분산 중합을 통해 제조하는 실험을 수행하였다. 또한 개시제로써 Azo Nitrile계열의 V-65, AIBN과 Azo Ether계열의 V-601를 이용하여 개시제의 종류와 중합 온도에 따라 PVK 입자의 분자량과 형태에 미치는 영향 등을 비교해 보았다.

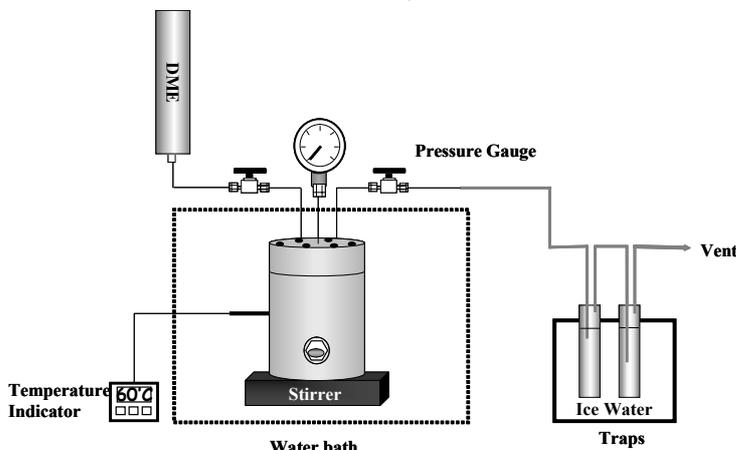
이론

침전중합에 의해 중합된 고분자는 분자량과 모노머 전환율이 높지 않고 넓은 크기 분포를 보인다. 이러한 단점을 극복하고 구모양의 입자를 합성하기 위해 분산제를 사용하여 침전되는 고분자를 분산시켜 응집을 막아주는 분산중합을 사용하면 단분산의 높은 분자량의 입자를 얻을 수 있다. 분산중합은 입체 장애에 의해 입자가 안정화되기 때문에 적절한 분산제의 선택이 생성된 입자의 모양과 크기, 크기분포를 조절하는데 중요한 요소가 된다.

실험

Vinylcarbazole [Cas No.1484-13-5]와 Heptadecafluorodecyl acrylate (HDFDA) [Cas No.27905-45-9], Heptadecafluorodecyl metacrylate (HDFDMA) [Cas No.1996-88-9]는 Aldrich에서, AIBN [순도 min.98%]은 Junsei chemical에서 각각 구입하였다. PDMS-g-pyrrolidone carboxylic acid (Monasil PCA™) 는 Uniquema에서 구입하였고, SS5050K와 KF6017은 각각 Nihon emulsion 과 shin-Etsu Silicone에서 구매하여 사용하였다. 반응 용매로 사용한 DME는 [순도 min.99.99%]는 LG Chem에서 제공받아 사용하였다. 모노머에 녹아있는 중합 금지제와 산소는 각각 알루미늄 칼럼 (Aldrich) 을 통과시키고 순수 질소로 퍼지하여 제거하였다. 개시제로 사용한 AIBN은 메탄올로 재결정하여 사용하였고, 모든 중합은 30ml 고압 반응기에서 실험하였다. 내부를 관찰하기 위한 지름 13mm, 두께 13mm의 강화유리를 설치하고, 테프론으로 코팅된 자석 교반 막대를 사용하였다. 그림 1에 장치도를 개략적으로 나타내었다. 반응용매로는 DME를 사용하며, CO₂를 이용할 때 보다 훨씬 낮은 압력인 20bar에서 중합이 이루어진다. 반응은 교반이 유지된 상태에서 24시간 동안 진행된다. 중합이 종료된 후에 반응기를 5℃까지 냉각시키고 DME를 서서히 뺀다. 이 때, 실험은 각각 분산제의 종류와 농도, 개시제의 농도 및 반응온도를 변화시키면서 이루어졌다.

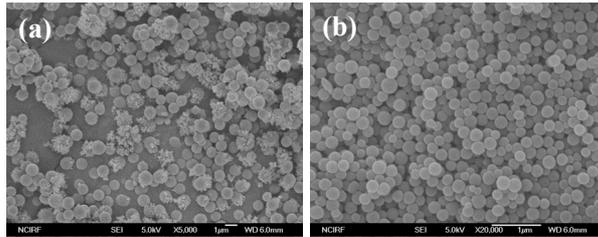
회수된 각각의 PVK 미립자는 ¹H-NMR (bruker, 300MHz), SEM (Joel-5410LV), GPC (600E controller, 410 RI detector, Waters)를 사용하여 분석하였다.



[그림 1] 중합 장치도

결과 및 토론

[그림 2]은 CO₂를 중합용매로 사용했을 때와 DME를 중합용매로 사용했을 때의 결과를 비교해 보았다. 그림에서 보여지는 바와 같이 중합용매를 CO₂로 사용했을 때에는 입자의 크기가 큰 입자와 작은 입자가 같이 나타나는 결과를 보였다. 반응 초기에 초임계 CO₂의 NVCA에 대한 용해도가 비교적 낮기 때문에 이라고 생각 된다. 반면 DME를 중합용매로 사용했을 때에는 NVCA에 대한 용해도가 좋기 때문에 모든 중합조건에서 매우 균일한 입자를 얻을 수 있었다.



[그림 2] (a) ScCO₂를 반응용매로 사용했을 때; 300bar (b) DME를 반응용매로 사용했을 때; 20bar (NVCA 2.0g, dispersant 10wt% and AIBN 1.0wt%, for 24hrs with stirring)

불소계와 실록산계 그리고 copolymer 분산제로 이용하여 중합한 결과는 [표 1]과 [그림 3]에 정리하였다. Poly(HDFDMA)와 Monasil PCA, SS5050K, poly(HDMDMA-co-MMA)를 분산제로 이용했을 때 비교적 좋은 결과를 나타냈으며 같은 양의 분산제를 사용했을 때 PVK 입자의 크기는 SS5050K로 중합했을 때 가장 큰 1.5 µm였고, Poly(HDFDMA)일 때는 0.78 µm 그리고 Poly(HDMDMA-co-MMA)일 때는 약 0.5 µm의 결과를 보였다. 하지만

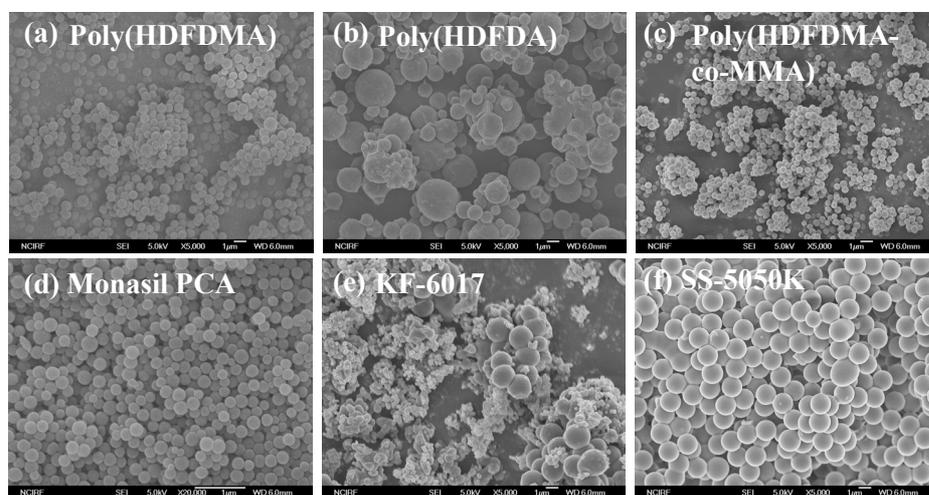
[표 1] DME를 중합 용매로한 PVK분산중합

NVCA (g)	AIBN (wt%)	Dispersant (10wt%)	T (°C)	P (bar)	Particle size (µm)
2	1	Poly(HDFDMA)	70	20	0.78
		Poly(HDFDA)			0.5~3
		Poly(HDFDMA-co-MMA)			0.5
		Monasil PCA			0.23
		KF6017			NA
		SS-5050K			1.5

Poly(HDMDMA-co-MMA)의 경우 Poly(HDFDMA)과 비교해볼 때 spherical하고 균일한 PVK입자를 얻었지만 Poly(HDFDMA)보다는 입자가 작고 입자분포가 broad한 결과를 보였다. Monasil PCA 일 때는 0.23 µm로 가장 작은 결과를 보였다. Poly(HDFDA)를 분산제로 이용했을 때에는 spherical한 입자를 얻을 수는 있었지만 입자분포가 매우 broad한 결과를 보였다.

마지막으로 KF6017은 가장 안 좋은 결과를 보였다. 위의 결과는 모두 개시제로 AIBN을 이용했을 때의 결과이고, 저온 개시제인 V-65와 초임계 이산화탄소상에서 중합할 때 종종 사용되는 개시제인 V-601를 이용하여 그 결과를 비교해 보았고, 중합온도를 변화시켜서 분자량 변화 또한 살펴보았다[표 2]. V-65는 모든 온도 범위 (40°C~70°C)에서 spherical한 입자를 얻을 수 있었으며 중합온도가 높아짐에 따라 분자량은 감소하는 결과를 보였다. 하지만 AIBN과 V-601의 경우 예상했던 바대로 40°C에서는 spherical한 입자를 얻을 수 없었고 50°C에서도 완전히 균일한 입자를 얻을 수는 없었으며 60, 70°C일 때 좋은 결과를

얻을 수 있었다. 분자량 결과는 전체적으로 v-65를 사용했을 때가 AIBN과 V-601의 결과보다 높은 경향을 나타냈다.



[그림 4] 분산제 종류에 따른 PVK 입자의 SEM 사진

[표 2] 개시제의 종류와 온도에 따른 분자량의 변화

(NVCA 2.0g, dispersant 10wt% and initiator 1.0wt%, for 24hrs with stirring)

V-65		AIBN		V-601	
T (°C)	M_w	T (°C)	M_w	T (°C)	M_w
40	193,000	40	5,000	40	13,000
50	123,000	50	11,000	50	9,000
60	76,000	60	6,000	60	12,000
70	63,000	70	5,000	70	8,000

앞으로 분자량의 농도에 따른 영향을 살펴보기 위해 추가적인 실험이 필요하고, 분산제로 사용된 여러 가지 불소계, 실록산계 고분자들이 어떻게 DME상에서 분산제의 역할을 하는지를 규명해야 할 것이다. 또한 일반적인 분산중합에 이용되는 Hydrocarbon류의 분산제도 DME상에서 분산중합이 가능한지 여부도 조사해 보아야 할 것이다.

참고문헌

1. P. A. Lovell and M. S. El-aasser, 'Emulsion polymerization and emulsion polymers', John Wiley & Sons, (1997)
2. K. E. J. Barrett, 'Dispersion Polymerization in Organic Media', John Wiley & Sons, (1975)
3. M. A. McHugh and V. J. Krukons, 'Supercritical Fluid Extraction – Principles and Practice', 2nd Ed. Butterworth-Heinemann, (1994).
4. J. M. Desimone, Z. Guan and C. S. Elsbernd, *Science*, (1992), 257, 45.
5. J. M. DeSimone, E. E. Maury, Y. Z. Menciloglu, J. B. McClain, T. J. Romack and J. R. Combes, *Science*, (1994), 265, 356.
6. T. A. Semelsberger, R. L. Borup, H. L. Greene, *J. Power Sources* (2006), 156, 497.