액체 이산화탄소 이용한 Monasil PCA 추출에 대한 연구

조동우* · 오경실** · 배 원*** · 김화용*† · 이갑수****

*서울대학교 화학생명공학부 화학공정 신기술 연구소

151-744 서울시 관악구 관악로 599

**엘지화학 기술 연구원 석유화학 연구소

305-380 대전광역시 유성구 문지동 104-1

***미원 스페셜티 케미컬 연구소

425-100 경기도 안산시 목내동

****김포대학 환경보건과

415-761 경기도 김포시 월곶면 김포대학로 97

(2012년 2월 6일 접수, 2012년 4월 12일 채택)

A Study on the Extraction of Monasil PCA using Liquid CO₂

Dong Woo Cho*, Kyoung Shil Oh**, Won Bae***, Hwayong Kim*† and Kab-Soo Lee****

*School of Chemical and Biological Engineering and Institute of Chemical Process, Seoul National University,
599 Gwanak-ro, Gwanak-gu Seoul, 151-744, Korea

**LG Chem Research Park, Division of Chemicals & Polymer, 104-1 Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

***R&D Institute, Miwon Specialty Chemical Co., Ltd., 405-3 Moknae-Dong, Ansan-Si, Gyeonggi 425-100, Korea

****Environmental System Engineering, Kimpo College, San 14-1 Pona-ri, Wolgot-myun, Gyeonggi 415-761, Korea

(Received 6 February 2012; accepted 12 April 2012)

요 약

Poly(acrylic acid) (PAA) 구형 입자는 바이오 분야의 소재에서부터 전자 재료에 이르기까지 다양한 분야에 사용되는 고분자 물질이다. 이를 생산하기 위해서는, 분산제(surfactant)를 이용한 중합 방법으로 합성을 한 후, 사용한 분산제를 제거하기 위한 별도의 Purification 과정을 거치게 된다. 일반 유기 용매를 사용하면 막대한 폐수 발생, 별도의 분리 공정 추가, 잔류 용매의 가능성 등의 문제점이 발생한다. 이에 이러한 문제를 해결하고자, 액체 이산화탄소를 용매로 하여, high-pressure Soxhlet extraction 방법을 개발하였다. 본 연구에서는 compressed liquid dimethyl ether (DME) 상에서 PAA 분산 중합에 사용된 pyrrolidene carboxylic acid-g-poly (siloxane) 계열의 분산제, Monasil PCA 제거하는 연구를 진행하였다. 추출된 PAA 입자의 모양은 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)으로 확인을 하였고, Monasil PCA의 농도는 Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES)로 분석하였다. 용매의 효과를 비교하기 위해서, 액체 이산화탄소와 n-hexane과 liquid DME를 대상으로 추출 실험을 하였다. 그 결과 n-hexane의 경우 일부 정제된 PAA 구형 입자를 얻을 수 있었지만, 일부는 n-hexane 증기의 높은 열에 의해서 변형된 형태의 입자를 얻었다. Liquid DME의 경우엔, 추출이 잘 되지 않았다. 액체 CO₂를 이용하는 경우에 구형의 형태는 유지하면서 분산제가 제거된 입자를 얻을 수 있었다. 그리고 최적 운전 조건을 알기 위해서 8시간 동안 재비기와 응축기의 온도를 달리하면서 실험을 실시하였다. 그 결과 추출기의 온도가 19.6±0.2 °C, 압력이 51.5±0.5 bar일 때, 가장 좋은 제거 효율을 보였다.

Abstract – Poly(acrylic acid) (PAA) microspheres is one of the widely-used polymeric materials for the bio-field application and the electric materials. For the synthesis of PAA microspheres, the polymerization technique using surfactants is applied. After the synthesis, the purification and separation processes are required for the removal of surfactant. When general organic solvents were used, many problems, such as huge amount of waste solvent, additional separation processes, and the possibility of residual media, were occurred. Thus, High-pressure Soxhlet extraction using liquid CO₂ was developed to solve these problems. In this study, High-pressure Soxhlet extraction of the synthesized PAA microspheres using liquid CO₂ was conducted for the removal of Monasil PCA which is used for the dispersion polymerization of acrylic acid in compressed liquid Dimethyl ether (DME). The morphology of the extracted PAA par-

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hwayongk@snu.ac.kr

‡ 이 논문은 KAIST 후원회 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

ticles was checked by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and the residual concentration of Monasil PCA was analyzed by inductively coupled plasma - Optical Emission Spectrometer (ICP-OES). For studying the effect of the solvent effect, Soxhlet extraction was conducted using n-hexane, liquid DME, and liquid CO₂. In case of n-hexane, some extracted PAA microspheres were produced. However, deformation was also occurred due to the high thermal energy of n-hexane vapor. Liquid DME could not remove Monasil PCA. When using liquid CO₂, the extracted PAA microspheres which were free for the residual solvent were produced without deformation. For finding the optimum operating condition, high-pressure Soxhlet extraction was conducted for 8 hours with changing the temperature of re-boiler and condenser. When the extractor temperature is 19.6±0.2 °C and the pressure is 51.5±0.5 bar, the best removal efficiency was obtained.

Key words: Liquid CO₂, High-pressure Soxhlet Extraction, Poly(acrylic acid) Microspheres, PAA, Monasil PCA

1. 서 론

폴리 아크릴산(poly(acrylic acid), PAA)은 petroleum recovery의 thickening agent, suspension agent, pigment dispersement, Ion exchange resins, 그리고 flocculating agent 등등 다양한 분야에 사용되는 대표적인 고분자 중의 하나이다[1]. 다양한 분야에 사용되는 PAA를 구형 입자로 만들면, 바이오 또는 전자 재료 분야의 소재나 Core-Shell 구조의 composite 등을 생산하기 위한 Seed 등으로 활용이 된다. PAA 구형 입자를 만들기 위해서는, 주로 분산 중합(dispersion polymerization), 유화 중합(emulsion polymerization), 또는 서스펜션 중합(suspension polymerization)으로 생산되며, 계면활성제(surfactant)가 사용이 된다. 다양한 용도로 구형 입자를 활용하기 위해서는 계면활성제 제거가 이루어져야 하지만, 일반 유기 용매를 사용하여 계면활성제를 제거하는 경우, 상당한 양의 폐수 발생, 건조 등의 추가 분리 공정 필요, 그리고 용매의 잔존 가능성 등의 여러 문제점이 존재하여, 새로운 대체 용매나 공정을 개발할 필요가 대두되었다.

DeSimone 교수 연구팀에서 초임계 이산화탄소를 이용한 분산 중합 방법을 개발한 후[2], 최근 20년 동안, Compressed 이산화탄소(액상 또는 초임계)를 대체 용매로서 많은 연구자들의 주목을 받았다[3,4]. 비싸지 않으며, 독성이 없고(nontoxic), 불연성(不燃性, Inflammable)이라는 장점을 지니고 있어, 물, 알콜류 등을 포함하는 유기 용매를 대체할 수 있을 것으로 예상되었다. 하지만, 낮은 유전 상수(low dielectric constant)[5]와 낮은 분극율(low dielectric constant per volume)[6]로 인하여, 300 bar 이상의 높은 압력을 요구, 높은 장치비와 공정비, 그리고 폭발 등을 비롯한 안전 사고의 우려 때문에, 상업화를 하는 데에서는 많은 제약이 따른다.

이에 본 연구에서는 CO₂-philic한 부분을 지닌 Surfactant, 또는 공용매(Cosolvent)에 대해서는 이산화탄소가 매우 좋은 용해력(Solvency power)을 지닌다는 것에 착안하여[7-9], 초임계 이산화탄소보다는 낮은 압력에서 존재하는 액상의 이산화탄소를 Soxhlet extraction에 적용하여 PAA 분산 중합에 사용된 계면활성제의 제거에 이용하였으며, 추후 분석을 통하여 표면의 계면활성제가 제거되어 구형 입자가 얻어지는 것을 확인하였다.

2. 실험

2-1. 시약

CO₂ (min. 99.999%)는 대한가스상사로부터 구입하여 사용하였다. 아크릴 산 모노머는 Aldrich로부터, 계면활성제로 사용되는 Monasil PCA (min. 99%)는 pyrrolidene carboxylic acid-g-poly (siloxane) 계열의 고분자 계면활성제로 Croda에서 구매하여 사용하였다. 디메틸

에테르(Dimethyl ether, DME, min. 99.99%)는 엘지화학으로부터 구입하여 사용하였다. 개시제로 사용되는 Azobisisobutyronitrile (AIBN, min 98%)는 Junsei Chemical로부터 구입하였으며, 메탄올을 이용하여 재 결정법(Re-crystallization)으로 정제하였다. Fig. 1은 본 연구에 사용된 물질의 화학 구조식을 나타내었다.

2-2. 분산 중합 실험

본 연구에서 사용되는 구형 PAA 입자는, compressed liquid dimethyl ether 상에서 분산 중합으로(Dispersion polymerization of acrylic acid in compressed liquid dimethyl ether) 얻어진 고분자를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 1 L 고압 배치 반응기의 구조는 Fig. 2에 나타내었다. 교반기가 부착된 1 L 반응기에 120.0 g의 아크릴산 모노머, 36.0 g의 Monasil PCA, 1.2 g의 AIBN을 넣고 반응기를 조립한 후에 Syringe pump를 이용하여 액상 상태로 냉각시킨 550 ml의 DME를 주입한 후, 60 °C까지 147±7 rpm으로 교반하면서 승온시킨다. 60 °C에 도달하면, 추가적으로 20 bar가 될 때까지 DME를 채운 후에 24 시간 동안 교반을 시키면서 중합을 시킨다. 반응 후에는 0 °C의 얼음물을 이용하여 중합물을 급속히 냉각시켜서 중합을 종료시켰으며, 충분히 냉각이 된 이후에는 고분자 미립자가 밖으로 빠져나가는 것을 방지하기 위해서 천천히 Venting시킨 후에, 중합된 PAA 고분자 미립자를 수득하였다.

Fig. 1. Chemical structure of (a) acrylic acid, (b) AIBN and (c) Monasil PCA™.

Fig. 2. Schematic diagram of 1 L high-pressure batch reactor for dispersion polymerization of acrylic acid in compressed liquid DME; (a) DME bomb, (b) syringe pump, (c) circulator, (d) 1 L high-pressure batch reactor, (e) pressure gauge, (f) Thermocouple, and (g) Controller box for the reactor temperature and the stirring speed.

Fig. 3. Schematic diagram of high-pressure Soxhlet extraction apparatus; (1) CO₂ bomb, (2) CO₂ Chamber and re-boiler, (3) condenser, (4) circulator, (5) extractor, (6) siphon arm, and (7) gas booster pump.

2-3. 고압 속실텍 추출 장치 및 실험 방법

본 연구에서 사용한 추출 장치는 고압 속실텍 추출기(High-pressure Soxhlet Extractor)로서, Fig. 3에 실험 장치 구조를 나타내었다. 재비기(Re-boiler)가 포함된 CO₂ 챔버(1000 ml), 추출기(Extractor, 250 ml), 응축기(Condensor, 500 ml), 냉각 순환 수조(Circulator), 그리고 CO₂를 주입할 수 있는 Gas booster pump로 구성되며, 재질은 SUS 316을 사용하였다.

CO₂를 chamber에 주입하기 위해, Gas booster pump (maxpro Technologies Inc., Model DLE 75-1)을 사용하였고, 이산화탄소 공급시에 압력 변화를 최소화하기 위해서 300 ml 저장기(Reservoir)를 부스터와 CO₂ chamber 사이에 설치하였다. 주입되는 이산화탄소의 역류를 방지하고자 최대 허용 압력이 11,000 psi인 Autoclave Engineers 사의 Ball Check Valve (SEB4400)을 사용하였다.

CO₂ chamber의 용량은 1000 ml이고, 최대 허용 압력은 150 °C에서 100 bar이다. CO₂ chamber 및 재비기의 온도는 K (CA)형 열전

쌍(Thermocouple)을 이용한 PID 온도 조절 장치(± 0.5 °C)를 사용하였으며, 압력은 Bourdon tube pressure gauge (WIKA, type 213.53.063, accuracy class 1.0)을 사용하여 측정하였다. 추출기와 응축기의 용량은 각각 250 ml, 500 ml로서, 최대 허용 압력은 150 °C에서 100 bar이다. 응축기는 실린더 플렌지 형태로써, Bolt를 사용하여 개폐하도록 구성되었다. 응축기 내부에는 1/4 인치의 3 m 길이의 나선 코일 튜브(Herically coiled tube)가 설치, 열교환(heat exchange)이 일어나, 응축되게 구성되었다.

실험 방법은 다음과 같다. 실험에 앞서 먼저 Circulator를 켜고, 온도를 실험 온도로 세팅을 한다. 실험에 사용할 텀블(thimble)에 PAA 고분자 시료 8.0 g 담는다. 추출기에 시료를 담은 텀블을 넣은 후에, 조립을 한다. CO₂를 Soxhlet extraction 장치의 CO₂ Chamber에 상온에서 80 bar가 될 때까지, Gas Booster pump를 이용하여 주입한다. Circulator의 온도가 실험 온도에 도달하면, 재비기의 온도를 설정한다. CO₂ Chamber의 온도가 실험 조건에 도달하면, CO₂ Chamber의 밸브(Valve)를 모두 천천히 연다. 이후 첫 Extraction이 일어난 시점을 기준으로 8시간 동안 운전한다. 8시간 후, 밸브를 닫고, 재비기와 Circulator를 Power off 한다. 추출기의 밸브를 열어서 추출된 고분자가 밖으로 나가지 않게 천천히 Venting시킨다. 그리고 CO₂ 챔버에 있던 CO₂는 모두 Venting을 시켜서 밖으로 배출시킨다. 추출기의 CO₂가 모두 제거되어서 상압에 도달하면, 추출기를 열어서 시료를 수득한다. 그리고 시료에 남아 있을지 모를 이산화탄소를 제거하기 위해서 상온에서 12시간 진공 건조를 시킨다.

2-5. 분석

추출에서 얻어진 고분자 시료를 형태를 분석하기 위해서 FE-SEM (Carl Zeiss, SUPRA 55VP)을 이용하여 표면을 관찰하였다. 그리고 추출된 시료 내의 계면활성제 함량을 알기 위해서 ICP-OES (Perkin-Elmer, OPTIMA 5300 DV) 사용하였으며, 분석 방법을 다음과 같다. 먼저 샘플 2 g을 취하여, 정확하게 무게를 측정한다. 그리고 백금 도가니에 넣고 자동 시료 분해기(Microwave Sample Digestion System)를 사용하여 건식 분해를 시킨다. 이렇게 전처리된 샘플은 일정한 양의 불산(HF)에 용해시킨 후에, ICP-OES를 사용하여 계면활성제의 대표 원소 성분인 Si의 농도를 측정한다. Monasil PCA는 pyrrolidene carboxylic acid-g-poly(siloxane) 계열의 고분자로, 혼합물이다. 따라서 정확한 농도를 분석하기는 어려우므로, Si의 함량을 분석함으로 제거 여부를 확인하고자 한다.

고분자 입자의 내부의 원소 분석을 위해서, FIB (focused ion beam, Carl Zeiss 사의 AURIGA)를 사용하여 30 kV에서 Course milling (2 nA)와 Fine milling (240 pA) 실시, 구형 입자의 단면을 만든 후에, 축의 위치에 따른 EDS (energy dispersive spectroscopy, Bruker 사의 XFlash 5030) 원소 분석을 실시하였다.

3. 실험 및 고찰

3-1. 용매의 영향

n-Hexane, 에테르(ether) 계열 용매 등의 aliphatic hydrocarbon solvent는 PAA에 무용제(non-solvent)로 작용한다. 그 중에서 Monasil PCA가 가장 잘 녹는 용매 중의 하나인 n-hexane과 증합 용매로 사용된 DME, 그리고 액체 CO₂를 대상으로 4시간 동안 Soxhlet extraction을 실시하였다.

Fig. 4. FE-SEM images of PAA microspheres; (a) untreated, purified with (b) n-hexane, (c) DME, and (d) liquid CO₂.

Table 1. Operating condition of Soxhlet extraction for 4 hours with changing the solvent and the result of the ICP-OES analysis

Solvent	Heating (°C)	Cooling (°C)	Pressure (bar)	W _{Si} (mg/Kg)
Untreated	—	—	—	11345
n-Hexane	70	10	1	5643
Dimethyl ether	50	-5	5	9535
Liquid CO ₂	30	5	50	7668

원 시료와 용매를 달리하여 추출한 시료의 FE-SEM 이미지를 Fig. 4에, 실험 조건 및 분석 결과는 Table 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이, n-Hexane을 용매로 Soxhlet extraction을 실시한 경우, 샘플이 모두 녹아서 입자의 모양이 모두 무너져버리는 것을 확인할 수 있었다. Soxhlet extraction 장치 구조에서 보면 재비기에서 나온 증기가 응축기로 가는 길목에 추출기와 접촉하도록 되어 있는데, 이 때 n-hexane 증기가 추출기를 가열시키게 된다. 추출기의 온도를 높여 용매의 용해력을 극대화시키고자 하는 것이다. 본 실험에서는 과정에서 재비기에서 나오는 n-hexane의 증기는 70 °C 이상의 높은 온도를 지니게 된다(n-hexane의 normal boiling point는 70 °C). 따라서, 높은 열에너지를 지니게 되는 n-hexane의 증기가 추출기를 오랜 시간 가열, 오랜 시간 높은 온도에 노출된 PAA microsphere는 녹아서 변형(deformation)을 일으킨 것으로 생각이 된다. DME를 용매로 하여 Soxhlet extraction을 실시한 경우에도 선명한 구형입자를 얻을 수가 없었다. DME에 PAA microspheres가 Swelling이 되면서 입자의 모양이 무너진 것으로 추론된다. 반면에서 액상 이산화탄소를 이용하여 Soxhlet extraction을 실시한 경우, 매우 낮은 끓는점을 지니고 있기 때문에, 이러한 열에 의한 변형 없이 PAA의 형태는 유지하면서 계면활성제를 제거하는 것으로 추측된다.

3-2. 운전 조건이 계면활성제 제거에 미치는 효과

본 장치의 공정 변수는 4가지로서, 재비기의 가열 온도, 응축기의 냉각 온도, 사용되는 CO₂의 무게, 그리고 공정 시간이다. 본 연구에서는 네 가지의 공정 변수 가운데에서, 이산화탄소의 양과 공정 시

Table 2. Operating condition of Soxhlet extraction using liquid CO₂ with changing the heating and cooling temperature and the result of the ICP-OES analysis

	T _{heating} (°C)	T _{cooling} (°C)	T _{extractor} (°C)	Pressure (bar)	Δm ^a	W _{Si} (mg/kg)
Untreated	—	—	—	—	—	11345
EPAA01	30	-5	10.1	40	0.202	6482
EPAA02	40	-4.6	19.8	52	0.194	6193
EPAA03	50	-1	25.9	60	0.175	7621
EPAA04	30	5	19.4	51	0.167	6295
EPAA05	40	5	22.6	56	0.175	7006
EPAA06	50	5	25.9	60	0.172	7348
EPAA07	30	15	23.7	52	0.156	8084
EPAA08	40	15	25.5	56	0.161	6597
EPAA09	50	15	28.9	61	0.146	7026

$$^a \Delta m = 1 - ((m_{\text{After extraction}} - m_{\text{Thimble}}) / (m_{\text{Before extraction}} - m_{\text{Thimble}}))$$

간을 고정시킨 채, 재비기의 가열 온도와 응축기의 냉각 온도를 달리하였을 때, 실험 결과에 미치는 영향을 알아보기 위해, 두 변수를 변화시켜가면서 실험을 실시하였다.

Table 2는 실험 조건과 그에 따른 실험 결과를 보여 주며, Fig. 5는 Table 2의 운전 조건에 따라 추출된 PAA microspheres 입자의 FE-SEM 나타내고 있다. Fig. 5에서 보이듯이, 구형의 입자가 관찰이 되었으며, 이는 Monasil PCA가 제거가 되었다는 것을 육안으로 확인할 수 있다. 잔류 Monasil PCA 양을 알아보기 위해서, ICP-OES를 이용하여 기기 분석을 실시하였다. Monasil PCA는 pyrrolidene carboxylic acid-g-poly (siloxane) 계열 고분자로서, 각 단위 사슬마다 Si와 산소를 함유하고 있다. 따라서 ICP-OES를 이용하여 Si의 함유량을 분석함으로써, 얼마나 계면활성제가 남아 있는지를 가늠할 수 있다.

추출 결과에 영향을 미치는 중요한 변인은 추출기의 온도, 추출시 회당 접촉 시간, 그리고 추출 횟수이다. CO₂를 용매로 사용하여 Soxhlet 추출을 하는 경우, 재비기의 가열 온도와 응축기의 냉각 온도의 조합으로 추출기의 추출 온도, 회당 추출 시간, 추출 횟수가 결정된다. 특히 회당 추출 시간과 추출 횟수는 일정 공정 시간 조건에서는 서로 반비례하는 관계이다. 일정 시간 동안 Soxhlet 추출할 경우, 접촉 시간이 늘어나면 횟수는 감소하며, 반대로 접촉 시간이 감소하면, 횟수는 증가하게 된다. 따라서 재비기의 가열 온도와 응축기 냉각 온도로부터 최적의 효율을 지는 추출 조건을 찾아야 한다. Table 2를 보면, 추출기의 온도가 19.6±0.2 °C, 압력은 51~52 bar인, EPAA02 시료와 EPAA 04 시료가 가장 좋은 결과를 보인다.

용매의 용해도는 밀도의 함수로서, 밀도가 증가할수록 용해도는 증가한다. CO₂를 이용한 Soxhlet 추출의 경우, 추출기의 온도가 감소할수록, 압력이 증가할수록, 고분자에 대한 이산화탄소의 용해도는 증가한다. 하지만 추출기의 온도를 조절하는 과정에서, 재비기의 가열 온도와 응축기의 냉각 온도가 추출 횟수 및 회당 추출 시간에도 영향을 미치게 된다. Table 2를 보면, 추출기의 온도가 19.6±0.2 °C, 압력은 51~52 bar인, EPAA02 시료와 EPAA 04 시료가 가장 좋은 결과를 보인다. 이 조건에서 추출에 영향을 미치는 3가지 요소(추출기의 온도, 회당 추출 시간, 추출 횟수)가 최적화된 조건이 된 것으로 추론된다.

FIB를 이용하여 EPAA04 샘플 내의 특정 구형 입자 하나를 대상으로, 단면을 만든 후, 화살표 방향으로 이동하면서, EDS 분석, Si 원

Fig. 5. FE-SEM images of the extracted PAA microspheres using liquid CO_2 with changing the heating and cooling temperatures; (a) EPAA01, (b) EPAA02, (c) EPAA03, (d) EPAA04, (e) EPAA05, (f) EPAA06, (g) EPAA07, (h) EPAA08, and (i) EPAA09.

(a)

(b)

Fig. 6. The analysis result of the cross section of EPAA04 sample using FIB and EDS; (a) FE-SEM images after milling using FIB and (b) EDS analysis result along the axial position, C (red line), O (Blue line), and Si (pink line).

소 분석을 실시하였다. 그 분석 결과는 Fig. 6에 실었다. Fig. 5와 6의 결과에서 보듯이, 구형 고분자 입자의 표면을 덮고 있던 Monasil PCA는 High-pressure Soxhlet extraction을 통하여 제거가 되었음을 확인하였다. 하지만, 고분자 내부 단면의 EDS 분석 결과에 따르면, 구형의 입자 내부 단면에서 Si가 검출, Monasil PCA 입자가 남아있음을 확인하였다.

4. 결 론

액체 이산화탄소를 용매로 사용하여, PAA 구형 입자 제조에 사용된 Monasil PCA를 제거하는 high-pressure Soxhlet extraction을 실시하였다. 상온, 상압에서 기체로 존재하지만, 쉽게 액화되는 이산화탄소를 용매로 사용하였기에, 낮은 온도에서 추출 실험을 진행할 수 있었다. 추출이 끝난 이후에는 잔류 용매 제거를 위한 별도의 분리 공정이 필요 없었으며, 일반 유기 용매와는 달리 폐수도 발생하지 않았다. 추출 실험 결과, 구형 입자가 그대로 보존된 PAA 입자를 얻을 수 있었으며, 추출기의 온도가 $19.6 \pm 0.2^\circ\text{C}$, 압력이 51~52 bar일 때, 가장 좋은 제거 효율을 보였다.

감 사

본 연구는 교육 인적 자원부의 BK21 프로그램, 한국 연구 재단의 중견 연구자 사업(No. 2009-00789570), 그리고 미원 스페셜티 케미컬의 후원으로 이루어 졌습니다.

참고문헌

1. Mark, J. E., *Polymer Data Handbook*, 2nd ed., Oxford University Press, New York, NY(1999).
2. DeSimone, J. M., Maury, E. E., Menciloglu, Y. Z., McClain, J. B.; Romack, T. J. and Combes, J. R., "Dispersion Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide," *Science*, **265**(5170), 356-359(1994).
3. O'Neill, M. L., Yates, M. Z., Johnston, K. P., Smith, C. D. and Wilkinson, S. P., "Dispersion Polymerization in Supercritical CO₂ with a Siloxane-Based Macromonomer: 1. The Particle Growth Regime," *Macromolecules*, **31**(9), 2838-2847(1998).
4. Christian, P., Howdle, S. M. and Irvine, D. J., "Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide with a Monofunctional Pseudo-Graft Stabilizer," *Macromolecules*, **33**(2), 237-239(2000).
5. Hourri, A., St-Arnaud, J. M. and Bose, T. K., "Solubility of Solids in Supercritical Fluids from the Measurements of the Dielectric Constant: Application to CO₂-naphthalene," *Rev. Sci. Instrum.*, **69**(7), 2732-2737(1998).
6. Bose, T. K. and Cole, R. H., "Dielectric and Pressure Virial Coefficients of Imperfect Gases. II. CO₂-Argon Mixtures," *J. Chem. Phys.*, **52**(1), 140-147(1970).
7. McClain, J. B., Betts, D. E., Canelas, D. A., Samulski, E. T., DeSimone, J. M., Londono, J. D., Cochran, H. D., Wignall, G. D., Chillura-Martino, D. and Triolo, R., "Design of Nonionic Surfactants for Supercritical Carbon Dioxide," *Science*, **274**(5295), 2049-2052(1996).
8. Lacroix-Desmazes, P., Andre, P., Desimone, J. M., Ruzette, A.-V. and Boutevin, B., "Macromolecular Surfactants for Supercritical Carbon Dioxide Applications: Synthesis and Characterization of Fluorinated Block Copolymers Prepared by Nitroxide-mediated Radical Polymerization," *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **42**(14), 3537-3552(2004).
9. Yazdi, A. V., Lepilleur, C., Singley, E. J., Liu, W., Adamsky, F. A., Enick, R. M. and Beckman, E. J., "Highly Carbon Dioxide Soluble Surfactants, Dispersants and Chelating Agents," *Fluid Phase Equilib.*, **117**(1-2), 297-303(1996).