

# Poly(Tetrahydrofuran-*b*-N-(2-hydroxyethyl)ethyleneimine)의 합성

## Synthesis of poly(Tetrahydrofuran-*b*-N-(2-hydroxyethyl)ethyleneimine

최성룡\*, 마석일, 신종호\*\*

\*(주)동성화학, \*\*한국화학연구소, 인하대학교 섬유공학과

An attempt to synthesize poly(tetrahydrofuran(THF)-*b*-N-(2-hydroxyethyl)ethyleneimine (HEEI)), by addition of HEEI to the living cationic pTHF which was photo-induced in the presence of Diphenyliodonium hexafluorophosphate(initiator) has been made. A drastic reaction has been occurred when HEEI was added to living pTHF, revealing that the cationic propagating species of THF maintained its activity to initiate the HEEI polymerization. The composition of the block copolymer was determined by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy and it has become clear that the composition of the block copolymer is controllable by adjusting time of HEEI addition, however, the block portion of HEEI is highly branched.

### 1. 서론

다양화된 물성과 기능을 갖는 고분자 재료에 대한 수요가 급증하고 있으나, 하나의 재료로서는 이러한 요구 조건을 충족시킬 수 없다. 그러나 물성이 서로 상이한 성분으로 구성된 다상계 고분자 재료의 출현으로 이러한 한계는 극복될 수 있으며, 가장 완벽한 다상계 고분자 재료로서 블럭 공중합체의 개발에 관심이 집중되고 있다.<sup>1</sup> 블럭 공중합체에 관한 대부분의 연구가 라디칼 중합을 통하여 이루어져 왔으나, 현재 분자량 분포와 분자구조의 제어가 용이한 음이온 리빙 중합을 중심으로 개발이 활발하게 진행되고 있다.<sup>2</sup> 그러나 최근 양이온 리빙 중합체의 합성이 보고된 후, 양이온 리빙 중합체에 순차적으로 다른 단량체를 첨가하여 블럭 공중합체를 합성하는, Subsequent Monomer Addition Technique 에 의한 합성이 시도되고 있다.<sup>3</sup>

본 연구에서는 Diphenyliodonium hexafluorophosphate 를 개시제로 사용하여 THF 의 광양이온 중합을 행하고, 생성된 THF 의 리빙 중합체에 제 2 의 단량체로 3 원환의 환상 이민인 HEEI 를 첨가하여 폴리(THF-*b*-HEEI)의 블럭 공중합체를 합성하며, 반응 조건이 공중합체의 구조에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

THF(Merck)는 상압하에서  $\text{LiAlH}_4$ 를 사용하여 단순 증류한 후, 진공라인 상에서  $\text{CaH}_2$ 로 72 시간 이상 건조하였다. HEEI(Aldrich)는 질소 분위기에서  $\text{CaH}_2$ 를 사용하여 감압 증류 ( $65\text{-}67\text{ }^\circ\text{C}; 14\text{-}15\text{mbar}$ ,  $154\text{-}156\text{ }^\circ\text{C}; 1011\text{mbar}$ )<sup>4</sup>한 후, 냉암소에서  $4\text{ \AA}$  molecular sieves 로 72 시간 이상 건조하였다. 광양이온 중합 개시제인 Diphenyliodonium hexafluorophosphate 는 Diphenyliodonium chloride(日本 化成)로부터 합성하였으며, 사용 직전에 진공라인 상에서 감압하에  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열, 건조하였다. 이 외의 시약은 일반적인 방법에 따라 정제하였다.

### 2.2 THF 광양이온 과상 중합

개시제를 넣은 중합관을 진공라인 상에 설치하고, THF 는 Trap to Trap distillation 법으로 계량관을 거쳐 중합관으로 옮긴 후 탈기 과정을 마치고 봉관하였다. 광중합의 광원으로 500W 고압수은등(Ushio UI-501C S/N)의 전색광을 사용하였다. 광조사 시간과 온도는 각각 10 분,  $0\text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지하며, 암반응 시간과 온도등을 변화시키면서 중합거동을 관찰하였다. Mah<sup>5</sup>의 보고에 의하면 광조사 직후의 중합 수율은 무시할 정도에 지나지 않았으며, 중합은 주로 광조사 후 암소에 방치한 상태에서 진행되었다. Monomer Addition Technique 으로 중합계의 리빙성을 확인하였다.

### 2.3 HEEI 용액 중합

개시제를 넣은 중합관을 진공라인 상에 설치하고, 용매인  $\text{CHCl}_2$ 는 Trap to Trap distillation 으로 계량관을 거쳐 중합관으로 옮긴 후 탈기 과정을 마치고 봉관하였다. HEEI 는 주사기를 이용하여 중합관에 도입하였다. 광중합의 광원으로 500W 고압수은등(Ushio UI-501C S/N)의 전색광을 사용하였다. 광조사 시간과 온도, 암반응 시간과 온도등을 변화시키면서 중합거동을 관찰하였다.

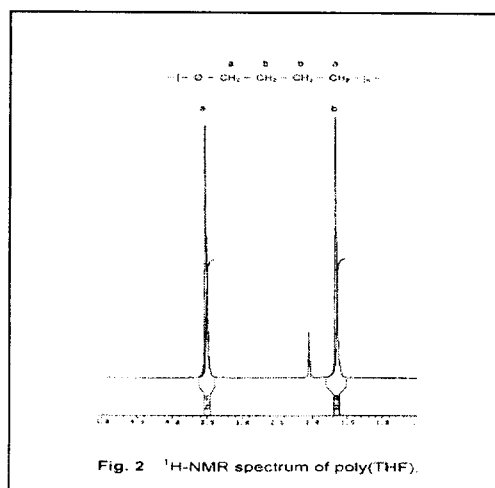
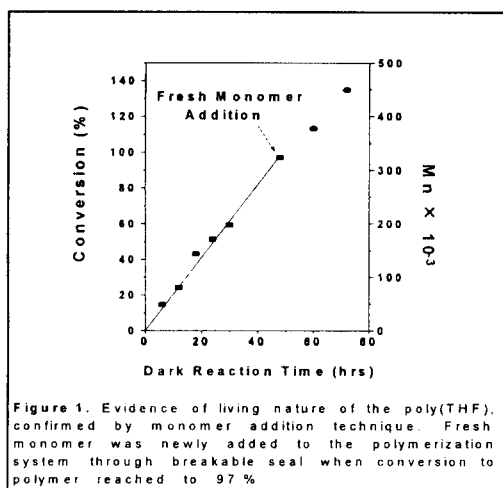
### 2.4 THF-*b*-HEEI 공중합체 합성

블럭 공중합체의 합성은 THF 과상 중합을 행하여 리빙성을 유지하고 있는 poly(THF)를 확보한 후, 제 2 단량체인 HEEI 를 주사기로 첨가하는 방법으로 진행하였다. HEEI 를 중합계에 첨가하는 시점은 THF 중합계의 점도 증가를 고려하여, 첨가된 HEEI 단량체가 중합계와 동일상(homogeneous phase)를 이룰 수 있는 시간으로 선정하였다(THF 의 암반응 진행 시간=6 시간). HEEI 단량체 첨가 후 관찰되는 반응열을 효과적으로 제어하기 위해  $0\text{ }^\circ\text{C}$ 의 중탕내에 중합관을 설치한 후 HEEI 단량체를 첨가하였다.

## 2.5 분석

합성된 p(THF), p(HEEI) 및 p(THF-*b*-HEEI) 중합체의 분석은 FT-IR(Nicolet SXR 60), <sup>1</sup>H-NMR(Bruker AN-300)를 사용하였다. FT-IR 분석은 film casting 법을 이용하였다. <sup>1</sup>H-NMR 분석 용매로 p(THF)는 DMSO-d<sub>6</sub>, p(HEEI) 및 p(THF-*b*-HEEI)는 Acetic acid-d<sub>4</sub>를 각각 사용하였다. GPC(Spectrophysics)로 p(THF)의 수평균 분자량 및 M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> 값을 측정하였다 (column:10<sup>3</sup>,10<sup>4</sup>,500 Å, 직렬 ; 용매:THF ; 유속:0.5ml/min).

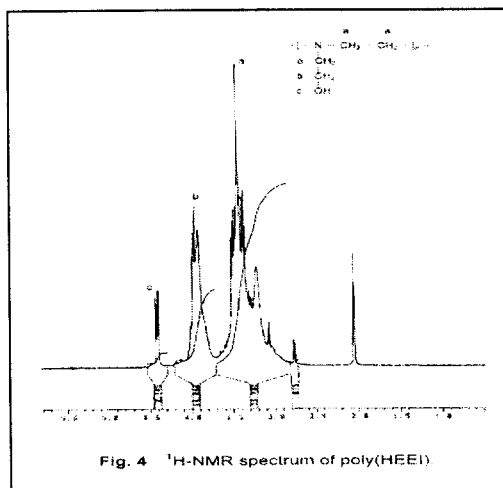
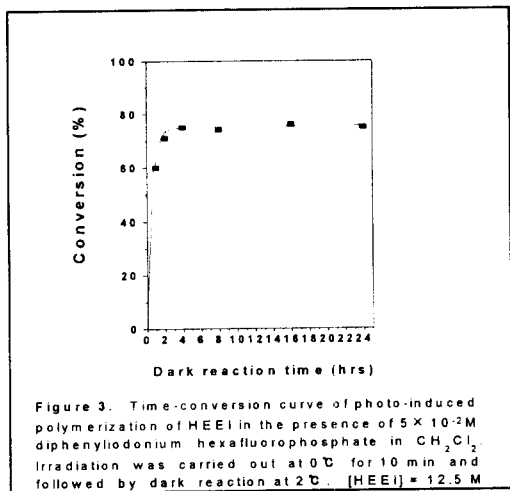
## 3. 결과 및 고찰



### 3.1 THF 광양이온 과상 중합

Fig 1 은 Monomer Addition Technique 으로 THF 과상 중합계의 리빙성을 확인한 것이다. 암반응 시간과 수율이 직선적인 관계를 유지할 뿐만 아니라 수평균 분자량도 반응시간이 증가함에 따라 비례적으로 증가한다. 이것은 전형적인 리빙 중합의 특징으로서 성장 반응 보다 상대적으로 매우 빠른 개시 반응에 의해 생성된 성장 활성종이 연쇄이동 반응이나 정지 반응없이 활성을 유지하며 중합을 진행시킬 때 관찰되는 현상이다. 또한, 수율 97%의 중합계에 새롭게 첨가된 THF 가 성장 활성종에 의해 개환됨으로써 중합체 말단에 부가되는 것을 수율과 수평균 분자량 증가로부터 유추, 해석할 수 있다.

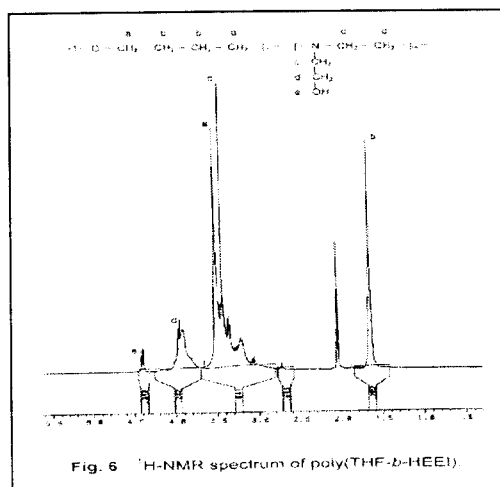
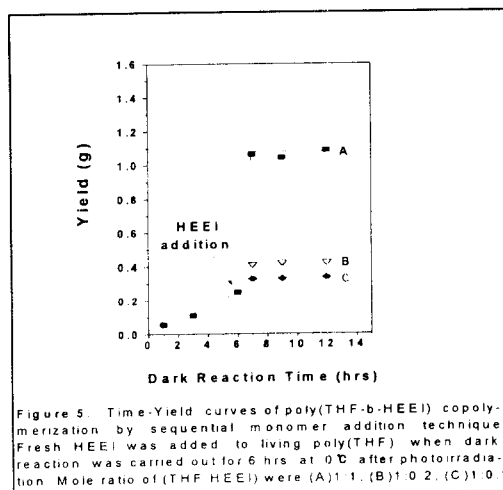
Fig 2 는 폴리(THF)의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 결과이다. 3.5 ppm 과 1.6 ppm 에서 각각 a, b 의 피크가 1:1 의 면적비로 관측된다.



### 3.2 HEEI 용액 중합

Fig 3는  $CH_2Cl_2$  용매중에서 HEEI를 중합한 시간-수율 곡선을 보인 것이다. 반응초기에 매우 빠른 중합속도를 보이며 수율이 75%에 이르면 반응시간을 연장하여도 더 이상의 수율증가는 관측되지 않는다. THF 과량 중합과는 다르게 중합이 100% 진행되지 않는 것은 성장 활성종이 연쇄이동이나 정지반응에 의해서 그 활성을 잃기 때문으로 생각된다.

Fig 4는 폴리(HEEI)의  $^1H$ -NMR 분석 결과이다. B. L. Rivas<sup>6</sup>가 보고한 선형 폴리(HEEI)의 경우 a, b가 각각 2.7 ppm과 3.6 ppm에서 면적비 3:1로 관측되고 있으나, Fig 4에서는 a, b가 각각 3.4 ppm과 4.9 ppm으로 이동된 것과 그 외의 매우 복잡한 피크가 관찰되고 있다. 이로부터 본 용액 중합계로부터는 분지를 갖고 있는 폴리(HEEI)가 얻어짐을 알 수 있었다.



### 3.3 THF-*b*-HEEI 공중합

Fig 5 은 Sequential Monomer Addition Technique 에 의한 THF 와 HEEI 의 공중합 결과이다. HEEI 의 첨가와 동시에 반응은 격렬한 발열과 함께 빠른 속도로 진행되며 최종 수율은 첨가된 HEEI 의 양(  $A > B > C$  )에 따라서 비례적으로 증가하지만, HEEI 가 공중합체로 부가되는 전환율은 A,B,C 모두 약 76%이다. 이것은 리빙 폴리(THF)에 의해서 중합이 개시된 HEEI 의 성장 활성종이 안정화되지 못하고 단량체가 소진되기 전에 활성을 잃는 것을 의미한다.

Fig 6 은 폴리(THF-*b*-HEEI)의  $^1\text{H-NMR}$  분석 결과이다. 3.5 ppm 과 1.6 ppm 에서 THF 의 특성 피크인 a,b 가 면적비 1 : 1 로, 3.4 ppm 과 4.9 ppm 에서 HEEI 의 특성 피크 c, d 가 관측되고 있으나, 분자의 HEEI 와 THF 사슬로 추정되는 피크도 관찰되고 있다. 이러한 비선형의 블록 공중합체가 생성된 1 차적인 원인은 연쇄이동 반응과 분자내 환화 반응으로 추측된다.

블록 공중합체를 구성하는 THF 와 HEEI 의 조성비를  $^1\text{H-NMR}$  면적비로부터 계산한 결과, 양반응 시간에 관계없이 최종 수율 76%에 도달하는 HEEI 의 경우 일정한 사슬 길이를 형성함에 반하여, THF 의 경우 양반응 시간에 따라 사슬 길이가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 THF 의 양반응 시간을 조절함(i.e. HEEI 를 첨가하는 시간)으로써 블록 공중합체내의 THF 와 HEEI 사슬 길이를 임의로 규제할 수 있음을 의미한다.

## 4. 결론

Diphenyliodonium hexafluorophosphate 존재하에서 광개시된 리빙 폴리(THF)를 이용하여 3 원환의 이민인 HEEI 를 개환 시킴으로써 폴리(THF-*b*-HEEI)의 블록공중합체를 합성하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 반응 조건을 규제함으로써 블록 공중합체를 구성하는 THF 와 HEEI 의 사슬길이를 조절할 수 있었으나,

둘째, HEEI 의 성장 반응과 함께 수반되는 연쇄이동 반응과 정지 반응, 분자내 환화반응 등을 제어하지 못함으로써 블록 공중합체의 구조를 효과적으로 규제할 수 없었다.

셋째, 그러나 본 합성법은 리빙 양이온 중합 거동을 갖는 적절한 N-알킬 아지리딘을 선정한다면, 각 사슬길이를 임의로 조절할 수 있는 폴리 에테르와 폴리 에틸렌 이민으로 구성된 블록 공중합체를 얻을 수 있는 효과적인 합성법이라고 생각된다.

## Reference

1. R. P. Quirk, J. G. Kim et al, *Polymer Science and Technology*, **3**(2), 275, 1992
2. H. L. Hsieh, R. P. Quirk, *Anionic Polymerization : Principles and Practical Application* ; Marcel Dekker Inc., p261, 1996
3. J. P. Kennedy and J. Kurian, *Macromolecules*, **23**, 3736, 1990
4. W. Kern, C. Munnschott, H. Hocker, *Makromol. Chem.*, **183**, 1413, 1982
5. S. I. Mah, D. K. You, *J. Korean Fiber Soc.*, **30**, 593, 1993
6. B. L. Rivas, *Eur. Polym. J.*, **27**(11), 1165, 1991