

원자이동라디칼중합방법에 의한 Star형 고분자의 합성

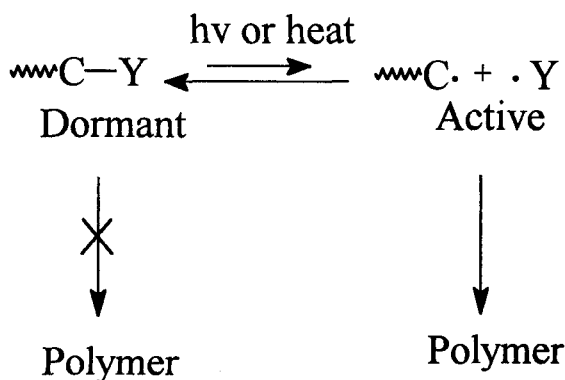
김 선우, 허 승우, 조 창기

한양대학교 섬유공학과

1. 서론

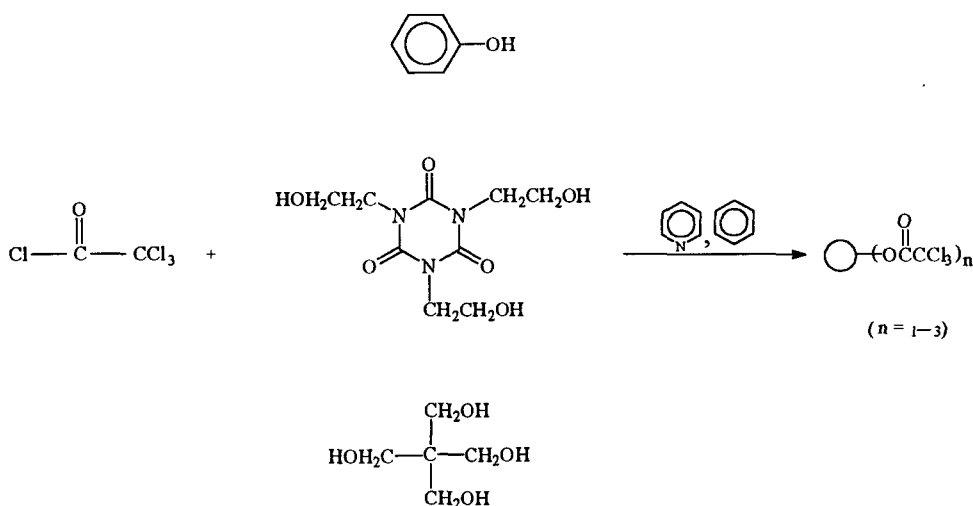
일반적인 리빙중합의 정의는 개시반응과 사슬의 성장반응만이 있으며 사슬이동반응이나 종결반응 등의 부반응은 일어나지않아서 중합반응 후에도 사슬의 성장활성이 오랫동안 유지되는 중합반응계를 말한다. 이러한 리빙중합은 여러 가지의 중합방법에 의해서 시도되어졌는데 가장 대표적이고 성공적인 방법으로서 이온중합에 의한 방법을 그 예로 들 수 있다. 그러나 이온중합에 의한 방법은 그 리빙성이 매우 우수한 반면에 중합가능한 단량체의 종류가 국한되어 있고 중합조건이 아주 까다로워서 실용성이 없다는 단점이 있다. 그 외의 리빙중합의 방법으로서 그룹트랜스퍼 중합방법¹, 개환중합방법², 지글러-나타 중합방법등과 최근에 각광받고 있는 중합방법인 라디칼에 의한 중합방법이 있다.

일반적인 자유라디칼에 의한 중합방법은 많은 종류의 고분자 재료를 대량 제조하는데 이용이 되나 사슬이동반응이나 종결반응 등의 부반응의 제어가 어려워서 분자량의 제어가 어렵고 다분산성을 가지는 것으로 알려져 왔다. 그러나 일반적인 리빙중합의 메카니즘에 대한 이해와 이에따른 리빙중합의 필요조건을 인식함에따라 리빙라디칼중합이 가능할 수 있게 되었다. 이와같은 리빙라디칼중합방법으로서 가장 먼저 알려진 방법은 Otsu³교수에 의해 제안된 Iniferter(initiation-transfer-terminator)시스템이다. 이는 특수한 종류의 개시제를 사용함으로써 가능할 수 있었으나 리빙중합의 정도가 완전하지 않고 고에너지의 자외선조사에 의해서만 어느정도의 중합속도를 얻을 수 있으며 열 중합의 경우에는 리빙성의 정도가 더욱 떨어진다는 단점을 가지고 있다. 그외에 TEMPO⁴ 라디칼과 같은 안정한 nitroxy 라디칼에 의해 스티렌계의 단량체의 리빙중합이 가능하다고 알려져 있으며 이는 Iniferter에 의한방법 보다는 리빙성이 훨씬 우수하다고 보고되어지고 있다. 원자이동라디칼중합⁵⁻⁸에 의한 리빙라디칼중합방법은 R-X(X=halogen)와 같은 알킬 할라이드를 개시제로 사용하고 CuX/2,2'-



Scheme 1. Basic mechanism of living radical polymerization

bipyridine이나 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{Al}(\text{OiPr})^9$ 등과 같은 전이금속을 할로겐원자의 이동촉진촉매로 사용하여 성장하는 고분자사슬과 전이금속 사이에서 할로겐원자의 상호이동을 통하여 중합을 진행시키는 방법이다. 이 중합방법에 의해 합성된 고분자는 말단에 할로겐 원자가 위치하게 되어 다른 작용기의 도입이 가능하며 제2의 단량체와의 반응을 통해서 비교적 용이하게 블록공중합체를 제조할 수 있으며 주 사슬에 작용기를 도입함으로써 그래프트공중합체의 제조 또한 가능해진다. 본 실험에서는 단일 작용기를 가지는 개시제 뿐만아니라 다중작용기를 가지는 개시제의 합성을 통해서 사슬이 방사상으로 자라는 star형 고분자를 합성하였다.



Scheme 2. Synthesis of various multifunctional initiators

2. 실험

2.1. 다중작용 개시제의 합성

Trichloro acetylchloride 와 Phenol, Tris-(2-hydroxyethyl)cyanuric acid, Pentaerythritol과의 반응을 통하여 단일 작용기, 삼중 작용기, 사중 작용기를 갖는 개시제를 합성하였다(scheme 2). 삼중 작용기를 갖는 개시제를 예로 들면 trichloro acetylchloride (2.1ml, 18.95mmol)를 tris-(2-hydroxyethyl)cyanuric acid(1.5g, 5.74mmol)와 pyridine (1.58ml, 18.95mmol)을 30ml의 benzene에 녹인 용액이 들어있는 100ml의 둥근 플라스크에 주사기를 사용하여 천천히 주입하였다. 반응 혼합물은 상온에서 24시간 동안 교반한 후에 50ml의 증류수로 2-3회 수세후 evaporating하여 생성물을 얻었다. 사중 작용 개시제의 경우는 heptane에서 재결정하여 사용하였으며 단일 작용 개시제나 삼중 작용 개시제의 경우는 oil상태로 건조하여 사용하였다.

2.2. 시약

Trichloro acetylchloride, Tris-(2-hydroxyethyl)cyanuric acid, Pentaerythritol은

Aldrich사 제품을 더 이상의 정제과정없이 사용하였다. Styrene(Junsei Chemicals)은 중성의 activated alumina가 충전된 칼럼을 통과시켜 중합금지제를 제거한 후 사용하였다. MMA(Junsei Chemicals)는 CaH₂와 hydroquinone을 소량 넣고 진공증류하여 사용하였다. Benzene은 Sodium 과 Benzophenone으로 증류하여 사용하였으며 Diphenyl ether(Janssen Chemicals)는 증류과정없이 사용하였다. 이외에도 CuCl과 2,2'-bipyridine은 Aldrich사 제품을 더 이상의 정제과정없이 사용하였다

2.3. 중합반응

중합반응의 절차는 모든 개시제의 경우 거의 비슷한 방법을 사용하였으며 여기서는 삼중작용기의 개시제를 사용한 폴리스티렌 중합체의 예를 들었다. 개시제 0.16g(0.23mmol)을 CuCl (0.023g, 0.68mmol), 2,2'-bipyridine (0.319g, 2.04mmol), 스티렌 단량체 5 ml(43.6mmol) 및 Diphenyl ether 5 ml를 three-way stopcock를 갖춘 100 ml의 반응 플라스크에 넣은 후 130℃(또는 110℃)로 유지된 bath에서 일정시간동안 반응시켰으며 얻어진 생성물은 THF를 약간 첨가한 후에 비용매인 메탄올에 침전시킨 후 60℃로 유지된 진공오븐에서 건조시킨 후 그 무게를 측정하여 각각의 시간에 대한 고분자로의 전환율을 구하였다.

2.4. 분석

합성된 개시제의 분석은 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR에 의해 분석되었으며 300 MHz의 ¹H-NMR(Varian Co.)을 사용해각각 5 wt%씩 CDCl₃에 용해하여 측정하였다. 고분자의 분자량과 분자량 분포는 네 개의 폴리스티렌 겔 칼럼이 연결된 Waters사의 GPC를 사용하였으며 용매는 THF를 사용하여 측정하였으며 칼럼은 13개의 폴리스티렌 표준시료(M_n = 472-2,160,000 ; M_w/M_n = 1.03-1.09)를 사용하여 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다중작용기를 갖는 개시제의 합성

다중작용기를 갖는 개시제는 Trichloro acetylchloride와 Phenol, Tris-(2-hydroxyethyl)cyanuric acid, Pentaerythritol등과 같이 히드록실 그룹을 갖는 물질과의 반응을 통하여 얻어졌다. 이에대한 반응은 Scheme 2에 나타나 있으며 각각의 개시제에 대한 분석은 ¹H NMR이나 ¹³C NMR 등에 의해 행해졌으며 이들 분석에 의해 효과적으로 개시제가 합성되었음을 알 수 있었다.

3.2. Star형 고분자의 합성

앞에서 만들어진 개시제에 의해 스티렌단량체의 중합반응이 진행되었으며 원자이동 라디칼 중합반응에서 염소원자의 라디칼의 형성이 가장 좋은 온도인 130℃에서 중합이 진행되었다. 사중작용기를 갖는 개시제에 의한 중합반응의 경우는 중합반응의 속도가 매우 빨라서 110℃에서도 반응을 진행하였다. 삼중 작용기를 갖는 개시제의 경우를 예로 들면 시간에 따른 고분자로의 전환율이 일정하게 증가함을 보였으며 시간에 따른 ln([M]₀/[M])의 값

(Fig.1)을 보면 선형성을 보이는데 이는 star형 고분자에 있어서도 중합계 내에서의 라디칼의 농도가 일정하게 유지되고 있음을 나타낸다. 전환율에 따른 분자량의 변화(Fig.2) 또한 일정하게 증가하고 있음을 보이고 있으며 리빙중합에 있어서의 이론적인 분자량의 계산과도 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. 분자량분포의 범위는 1.2-1.3정도의 값을 가짐으로서 일반적인 자유라디칼중합방법에 의해서 합성된 고분자에 비하여 매우 낮은 값을 나타내었다. 개시제에 있는 세균대의 작용기에서 모두 사슬이 성장하는 중합반응이 일어났는가에 대해서는 같은 형태의 단일 작용기를 갖는 개시제를 합성하여 중합반응의 겉보기 속도상수를 측정하여 간접적으로 비교하였다.

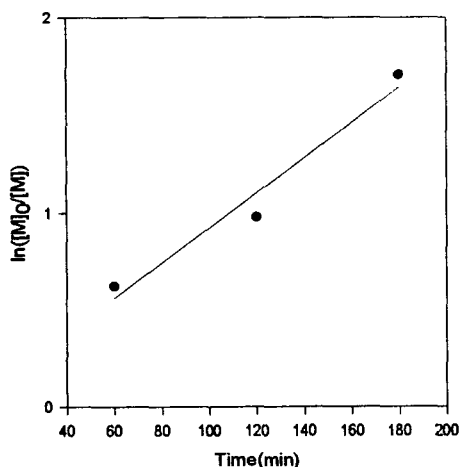


Figure 1. Time vs. $\ln([M]_0/[M])$ of the polymerization of the styrene by the 3-functional initiator. $[M]_0 = 4.4M$
 $[I]_0 = 0.023M$; $[I]_0/[CuCl]_0/[Bipyridine]_0 = 1/3/9$

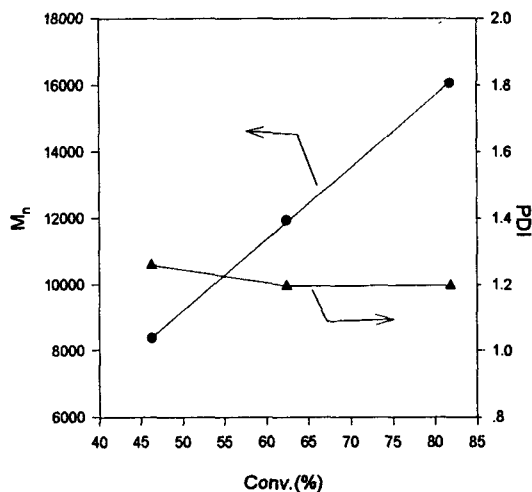


Figure 2. Polymerization of styrene with 3-functional initiator/
 CuCl/2,2'-bipyridine in Diphenyl ether at 130°C. $[M]_0 = 4.4M$
 $;$ $[initiator]_0 = 0.023M$; $[I]_0/[CuCl]_0/[Bipy]_0 = 1/3/9$

4. 참고문헌

1. Sogha, D. Y. and O. W. Webster, *Macromolecules*, **19**, 1775, (1986)
2. Ivin, K. J. and T. Saegusa, Eds., "Ring-opening polymerization" Vols. 1,2, Elsevier, London, 1984
3. T. Otsu and M. Yoshida and Kuriyama. *Polym. Bull.*, **7**, 45(1982)
4. M. K. Georges, R. P. N. Veregin, G. K. Hamer, P. M. Kazmaier, *Macromol Symp*, **88**, 89, 1994
5. J. S. Wang and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **28**, 7901(1995)
6. J. Xia and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **30**, 7692(1997)
7. J. Qiu and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **30**, 5643(1997)
8. J. Ueda and M. Matsuyama and M. Kamigato and M. Sawamoto. *Macromolecules*, **31**, 557(1998)