

ARGET ATRP를 이용한 고분자량 별모양 SAN 공중합체의 합성

전현정, 장운자, 안성희*, 최진환*, 조광수**, 육지호
 인하대학교 나노시스템공학부, *제일모직 케미칼연구소, **경북대학교 공과대학

Synthesis of High Molecular Weight Star-shaped SAN Copolymers by ARGET ATRP

Hyun Jeong Jeon, Yunzi Jiang, Sung Hee Ahn*, Jin Hwan Choi*,
 Kwang Soo Cho** and Ji Ho Youk

Dept. of Advanced Fiber Engineering, Div. of Nano-Systems, Inha University
 *Cheil Industry Inc.

**College of Engineering, Kyungbook National University

1. 서 론

Poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) 공중합체는 우수한 기계적 물성과 가공성 그리고 내화확성이 뛰어나 산업 전반에 걸쳐 사용되고 있는 합성수지이다. 그러나 SAN 공중합체는 styreneic radical의 outer-sphere electron-transfer (OSET)에 의하여 일반적인 atom transfer radical polymerization (ATRP) 방법으로는 고분자량의 중합체를 얻지 못하는 것으로 알려져 있다[1].

Activators regenerated by electron transfer (ARGET) ATRP 방법은 안정한 Cu(II)를 금속촉매로 이용하면서 환원제로 이를 계속적으로 환원시켜 활성종인 Cu(I)를 생성시키는 중합법으로, 이 방법을 이용하여 SAN 공중합체를 합성하면 산화에 의한 Cu(I)의 감소와 중합의 종결반응이 동시에 억제되어 효과적으로 고분자량의 SAN 공중합체를 얻을 수 있다[2]. 본 연구에서는 ARGET ATRP를 이용하여 고분자량의 별모양 SAN을 합성하고 그 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

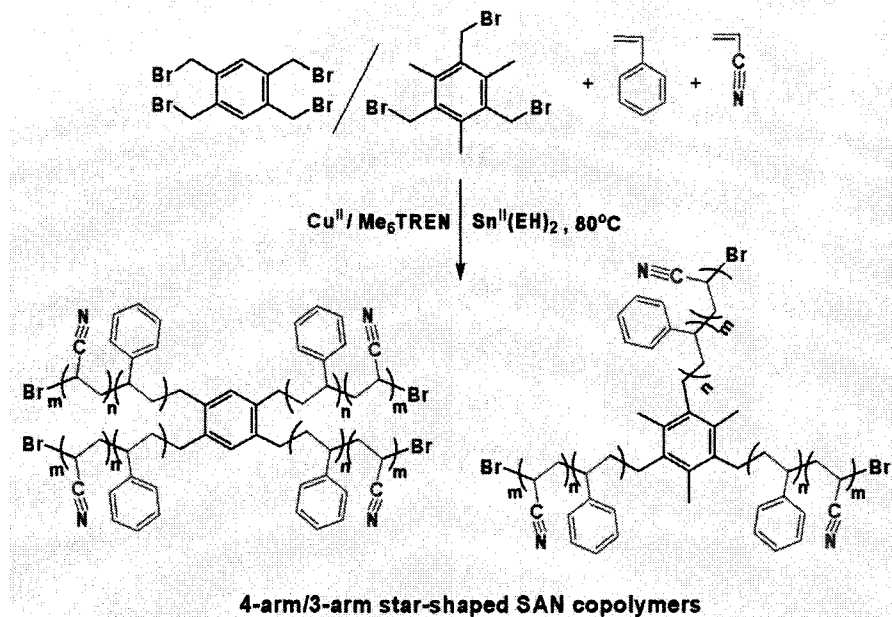
단량체인 styrene (St, Duksan)과 acrylonitrile (AN, Duksan)은 중성 Al₂O₃ 컬럼으로 중합 억제제를 제거하고, CaH₂상에서 건조 후, 감압 증류하여 사용하였다. 개시제인 1,2,4,5-tetrakis(bromomethyl)benzene (Aldrich), 1,3,5-tris(bromomethyl)-2,4,6-trimethylbenzene (Aldrich), 용매인 anisole (Duksan), 환원제인 tin(II) 2-ethylhexanoate (Sn(EH)₂, Aldrich), copper(II) bromide (CuBr₂, Aldrich, 99%)는 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 실험 장치 및 분석

별모양 SAN 공중합체는 CuBr₂와 Me₆TREN을 금속촉매로 하고 Sn(EH)₂를 환원제로 사용하여 중합온도 80°C에서 중합하였다. 별모양 SAN의 구조분석은 ¹H-NMR (400MHz, varian)을 이용하였다. 중합한 고분자의 분자량 및 분자량 분포는 GPC [Young Lin SP930D, RI detector (RI 750F)]로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Scheme 1에는 다개시능을 가진 개시제를 이용하여 다양한 구조를 가진 별모양 SAN 공중합체의 합성법을 나타내었다.



Scheme 1. Synthetic route of 4-arm/3-arm star-shaped SAN copolymers

다음의 표 1은 ARGET ATRP로 중합한 별모양 SAN의 중합결과를 정리한 것이다. 중합에 사용된 Cu 촉매의 농도를 고정시키고 이에 따른 리간드와 환원제의 몰비와 단량체인 St와 AN의 몰비를 변화시키면서 중합을 실시하였다. 표 1에서 나타난 바와 같이 리간드와 환원제의 몰비를 증가시키면, 중합속도의 향상과 더불어 고분자량의 SAN 공중합체가 얻어지는 것을 알 수 있다.

Table 1. Experimental conditions and properties of star-shaped SAN copolymers prepared by ARGET ATRP

entry	Molar ratios						Cu (ppm)	Time (h)	Conv. (%)	M_n	M_w/M_n
	St	AN	Initiator	CuBr ₂	Me ₆ TREN	Sn(EH) ₂					
4S-1	2250	750	1	0.25	2.5	2.5	83	8	35	111K	1.14
4S-2	1800	1200	1	0.25	2.5	2.5	83	7	22	100K	1.15
4S-3	1800	1200	1	0.25	3.5	3.5	83	7	40	180K	1.24
3S-1	2250	750	1	0.25	2.5	2.5	83	18	27	195K	1.26
3S-2	1800	1200	1	0.25	2.5	2.5	83	9	30	166K	1.23
3S-3	1800	1200	1	0.3	3.0	3.0	83	6	42	162K	1.21
LS	1800	1200	1	0.25	2.5	2.5	83	24	52	88K	1.15

4. 참고문헌

1. W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **39**, 39 (2006).
2. J. Pietrasik, H. Dong, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **39**, 6384 (2006).