

Enantiomer의 분리에 이용될 수 있는 Chelate Resin의 개발 (제 1 보) 가교 폴리스티렌 Resin Matrix의 염화메칠화에 있어서의 용매효과

김길수[†] · 전동원* · 박경혜*
이화여자대학교 약학대학[†] · 가정대학*
(1988년 4월 29일 접수)

Development of Optically Active Chelate Resin for Direct Resolution of Enantiomers (I) Solvent Effects in Chloromethylation of Crosslinked Polystyrene Resin Matrix

Kil Soo Kim,[†] Dong Won Jeon* and Kyoung Hae Park*

College of Pharmacy[†], College of Home Economics*, Ewha Womans University,
Seoul 120-750, Korea
(Received April 29, 1988)

We studied on the synthesis of chloromethylated polystyrene as a precursor of optically active polymers for direct resolution of optical isomers. Changing the degree of crosslinking and the kind of crosslinking agents, several polystyrene resin matrices were synthesized. The matrices were chloromethylated with methylal and chlorosulfonic acid as chloromethylating agents. The effects of solvents of various dielectric constants on the chloromethylation were quantitatively examined. We also synthesized chloromethylated polystyrene of macroreticular type that retained large surface area and good physical stability. The differences between the macroreticular type and macroporous type were investigated.

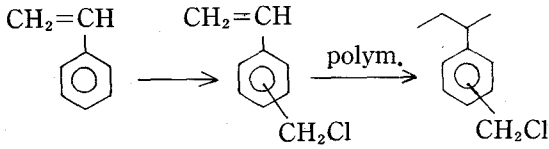
가교 resin matrix가 기능성 고분자의 소재로서 사용되기 시작한 것은 1940년대 후반부터이며 DVB-crosslinked polystyrene이 ion exchanger나 chelate resin의 대표적인 전구체로 사용되기 시작하였다. 그 이후 다양한 가교 resin matrix는 고분자 촉매, 고분자 약품, 광분해성 고분자, 전기전도성 고분자, 광전도성 고분자 등 기능성 고분자에 집중적으로 이용되었다¹⁾. 1970년대 초부터 가교 resin matrix에 광학활성화합물을 화학적으로 결합시켜 분리가 어려운 *d*, *l* 광학 이성질체를 직접적으로 분리하려는 시도가 개시된 이래²⁻⁷⁾ 이에 관한 연구가 세계적으로 활발히 진

행되고 있다. 광학활성 고분자화합물의 합성은 분리 기능성 고분자의 개발이라는 관점에서 의미가 크며 광학 이성질체의 분리 뿐만 아니라 중금속 오염 폐수의 처리, 고가, 희유금속의 농축과 회수에 이용될 수 있는 chelate resin이나 ion exchanger의 개발에 응용될 수 있다. 광학활성 고분자의 전구체로서는 이제까지 가장 많이 사용되어 온 것이 polyacrylamide류, cellulose류, polystyrene류 등이다.

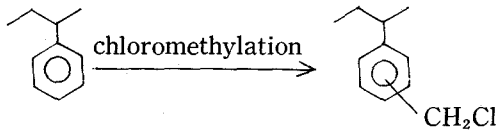
polystyrene계에서 $-CH_2Cl$ 기가 도입된 chloromethylpolystyrene은 기능성 고분자의 전구체로서 활용되어 왔는데 특히 광학활성 고분자의 제조

[†] 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로.

에서 크게 활용되어 왔다. chloromethylpolystyrene을 제조하는 방법은 아래와 같이 2가지로 대별된다.



방법 A



방법 B

방법 A는 광학활성 단량체를 제조하여 중합에 의해서 광학활성 고분자를 제조하는 장점이 그대로 적용되나 반면 방법 B는 polystyrene resin matrix를 출발로 하여 chloromethylation시킴으로써 chloromethylpolystyrene을 얻게 되는데, 공업적인 대량생산의 관점에서 보면 방법 A에 비해서 유리하다고 볼 수 있다. 방법 B에 의한 polystyrene의 염화메틸화 중에서 가장 최근에 발견된 방법은 methylal과 chlorosulfonic acid를 사용하는 방법인데 반응시간이 짧고(대략 2시간이 내) $-CH_2Cl$ 기의 도입량이 크다¹⁰⁻¹⁷. methylal과 chlorosulfonic acid를 사용하는 이제까지의 연구에서는 염화메틸화시 용매의 사용이 거의 없었고 resin matrix의 preswelling에만 소량 사용되어 왔다.

본 연구에서는 용매의 사용이 염화메틸화에 미치는 영향이 지대할 것으로 사료되는 바 dichloroethane 등의 유전율이 다른 5종의 용매를 선택하여 가교 polystyrene resin matrix의 preswelling 뿐만 아니라 염화메틸화의 반응계에도 첨가함으로써 용매효과를 검토하였다. 또한 가교 resin matrix의 가교상태는 고분자 반응성과 물리적 안정성을 지배하므로 가교제와 가교도를 변화시켜 고분자 반응성에 미치는 영향을 조사함으로써 광학활성 고분자화합물의 합성 전구체로서의 사용 가능성을 검토하였다.

실험방법

단량체 및 반응시약의 정제

Styrene과 divinylbenzene(DVB) 등 중합 금지제를 함유하는 시약은 5% NaOH 수용액과 증류수로 수회 세척하여 중합금지제를 제거한 다음 감압증류하여 0°C 이하로 사용시까지 보관하였다. Benzoyl peroxide(BPO), 2,2'-azobisbutyronitrile(AIBN)은 메탄올 속에서 2회 재결정하여 사용하였다. 기타의 시약은 별도의 정제과정을 거치지 않고 1급 시약을 그대로 사용하였다.

가교 폴리스티렌 기체의 제조

Gel Type Polystyrene과 Macroporous Type Polystyrene의 중합-gel type과 macroporous type, 2종의 가교 polystyrene resin matrix를 제조하였는데 중합과정에서 가교도는 가해진 가교제의 양으로 표시하였다. 단량체 styrene과 가교제의 합에 대한 가교제의 mole 백분율을 가교도로 정의하였다. DVB 2%, 5%, 8%, 12% 가교에서 styrene은 각각 38.05 ml, 35.20 ml, 32.40 ml, 28.85 ml가 사용되었고 여기에 DVB가 각각 1.95, 4.80, 7.58, 11.17 ml가 첨가되었다. 가교제로서는 DVB 이외에 ethyleneglycol dimethacrylate(EGD), butanediol dimethacrylate(BDD)가 사용되었다. gel type과 macroporous type resin matrix에서 모든 중합조건은 동일하지만 macroporous type에서는 styrene과 가교제의 혼합액에 희석제로서 125% (styrene과 DVB 혼합액의 체적 백분율)의 톨루엔이 첨가되었다.

Macroreticular Type Polystyrene의 중합-macroreticular type resin matrix의 제조에서는 가교제로서 DVB가 8%, 10%, 15%, 20% 첨가되었고 중합시 희석제로서 polystyrene의 비용매인 trimethyl pentane(TMP)이 styrene과 DVB의 혼합액에 대해서 체적비로 120% 첨가되었다.

가교 Polystyrene Resin Matrix의 염화메틸화-가교 polystyrene resin matrix의 염화메틸화에서는 40°C를 유지하면서 가교 polystyrene (polystyrene 주쇄 1개로부터 계산될 수 있는 가상 평균분자량) / methylal / chlorosulfonic

acid=1/8/20(mole ratio)의 비율로 고정하고 반응시 용매로서 dichloroethane, tetrachloroethane, nitrobenzene, cyclohexane 및 methylal이 사용되었다.

가교 polystyrene의 염화메칠화 방법은 다음과 같다. 100 ml 용량의 시험관 type 반응 플라스크를 ice bath에서 냉각시킨 다음 methylal과 chlorosulfonic acid의 혼합용액을 제조하고 적량의 용매를 가한 다음 1시간 정도 팽윤제인 용매에 의해서 미리 팽윤이 이루어진 polystyrene을 소량씩 첨가한다. Polystyrene의 첨가가 완료되면 반응 용기를 밀봉한 다음 일정시간마다 소량의 반응물을 채취하였다. 채취된 시료는 methanol로 수회 세척하고 다시 5% NaOH 용액으로 중화시킨 다음 아세톤으로 24시간 동안 Soxhlet 처리를 함으로써 얻어진 가교 염화메칠화 polystyrene을 정제하였다.

가교 Polystyrene의 팽윤을 측정

가교 Polystyrene에 대한 팽윤율은 상온(25°C)과 40°C에서 이루어졌다. 10 ml 용량의 메스 실린더 속에서 일정 무게의 resin의 부피를 읽어서 건조체적(V_d)으로 하고 용매인 dichloroethane, tetrachloroethane, nitrobenzene, cyclohexane, methylal을 각각 첨가한 후 일정 시간(상온에서는 24시간, 40°C에서는 1시간)이 경과되면 팽윤된 부피를 읽어서 팽윤체적(V_s)으로 하였다.

Resin의 팽윤율(swelling ratio; SR)은 다음과 같이 표현된다^{11,12)}.

$$SR = \frac{V_s}{V_d}$$

염화메칠화 가교 Polystyrene의 염소함량 측정

염화메칠화 가교 polystyrene의 염소함량 측정은 산소 플라스크 연소법에 준하였는데 4~5 mg의 시료를 취하여 연소 플라스크 속에서 연소시킨 다음 질산제이수용액으로 적정하여 함량을 측정하였다^{11,12)}.

1 ml of 0.005 N mercuric nitrate soln=
0.1773 mg of Cl

실험결과 및 고찰

팽윤현상은 고분자 반응을 일으키는 반응시약의

침투를 유도하기 때문에 가교 resin matrix에 대한 고분자 반응성은 resin matrix 자체의 용매에 의한 팽윤성에 의해서 크게 영향을 받는다. 팽윤은 주로 resin matrix의 외관, resin matrix의 가교에 사용된 가교제의 종류와 가교도, 고분자 반응시 첨가되는 용매의 고유한 성질에 의해서 영향을 받게 된다. gel type과 macroporous type resin의 팽윤성을 비교해 보면 현저한 차이가 있는데 고분자 반응성을 높이기 위해서 주로 macroporous type resin matrix가 고분자 반응에서 이용되고 있다. Table I에 가교 polystyrene의 용매에 의한 팽윤성을 정리하였다. 우선 온도의 영향을 살펴볼 때 실온에서의 팽윤율과 40°C에서의 팽윤율간에 큰 차이가 발견되지 않고 있다. 실온에서의 팽윤시간이 24시간이었고 40°C에서의 팽윤시간이 1시간이었기 때문에 시간적인 차이점을 고려한다면 40°C에서 팽윤속도가 크다고 결론지을 수 있다.

resin matrix의 가교에 사용된 가교제의 종류와 가교도는 고유한 팽윤특성을 가지고 있음을 알 수 있다. 상온에서의 팽윤거동에 관한 몇가지 특징을 열거하면 다음과 같다.

1) 저가교도인 2% 가교에서는 용매의 종류에 관계없이 DVB>EGD>BDD순으로 SR이 크다. 또한 2% 가교에서는 친화성이 좋은 dichloroethane이나 tetrachloroethane의 경우는 사용된 가교제의 종류에 따라 SR의 차이가 크게 나타나지 않으나 팽윤력이 약간 낮은 nitrobenzene에서는 가교제의 종류에 따라 SR이 비교적 크게 변하고 있다. 대략 2~3%의 저가교도인 경우 dichloroethane이나 tetrachloroethane 속에서는 DVB 가교 resin의 SR과 EGD, BDD 가교 resin의 SR이 거의 동일하다고 볼 수 있다. 그러나 nitrobenzene에서는 DVB, EGD, BDD 가교간에 SR의 차이가 현저해지는데 이는 nitrobenzene이 dichloroethane이나 tetrachloroethane에 비해서 가교 polystyrene을 팽윤시킬 수 있는 능력이 낮기 때문에 resin matrix의 가교에 첨가된 가교제의 효과가 크게 발휘되는 것으로 생각된다.

2) Resin matrix의 팽윤에 사용된 용매의 종류에 관계없이 가교도가 2%에서 5%로 증가하면

Table I— Swelling Ratio of Crosslinked Polystyrene in Several Solvents

Crosslink- -ing agent	Degee of crosslinking (%)	Swelling ratio									
		dichloroethane		tetrachloroethane		nitrobenzene		cyclohexane		methylal	
		25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C	25°C	40°C
DVB	2	10.50	11.44	12.00	8.57	10.16	9.09	3.64	4.13	6.92	6.50
	5	3.13	4.56	4.69	4.15	3.62	3.46	2.85	2.73	2.75	2.94
	8	3.00	3.13	2.80	2.94	2.82	2.63	1.25	1.33	2.40	2.20
	12	2.38	3.08	3.20	2.72	2.47	3.13	1.39	1.33	3.26	2.21
EGD	2	10.25	13.00	12.00	8.00	8.57	8.80				
	5	4.70	6.68	7.70	5.49	5.13	5.56				
	8	4.25	4.24	4.62	3.39	3.29	3.50				
	12	3.59	3.47	3.76	3.71	2.90	3.06				
BDD	2	9.50	9.61	11.35	10.24	7.50	7.17				
	5	9.10	8.82	8.81	6.60	6.13	5.65				
	8	3.95	5.33	5.59	4.44	3.64	3.55				
	12	3.73	3.88	3.85	3.19	3.44	3.91				

EGD, BDD 가교에 비해서 DVB 가교의 경우 SR의 감소율이 월등히 크게 나타나고 있다¹³⁾. DVB는 EGD나 BDD에 비해서 2중결합간의 거리가 짧아서 styrene 단량체의 중합과정중 resin matrix 내부에서 가교가 형성될 때 resin matrix를 이루는 molecular chain을 좀더 근접된 상태로 강하게 엮어매어 속박하기 때문이다¹⁸⁾. DVB 가교의 경우 resin matrix 내부에 형성된 높은 가교밀도로 인하여 가교도가 상승하게 되면 EGD와 BDD 가교에 비해서 가교효과가 좀더 강하게 발현되어 가교도가 2%에서 5%로 상승해감에 따라서 SR이 급격히 저하되는 것으로 생각된다. 바꾸어 말하면 2% 정도의 저가교도에서는 가교밀도가 매우 낮기 때문에 이중결합간의 거리가 비교적 가까운 DVB나 이에 비해서 이중결합간의 거리가 먼 EGD, BDD간에 팽윤에 있어서 큰 차이를 부여하지 못하지만 가교도가 5%로 상승되면 첨가되는 가교제의 효과가 증대되는 결과 EGD나 BDD에 비해서 이중결합간의 거리가 가까운 DVB 가교에서 SR이 급격히 저하되는 것으로 사료된다.

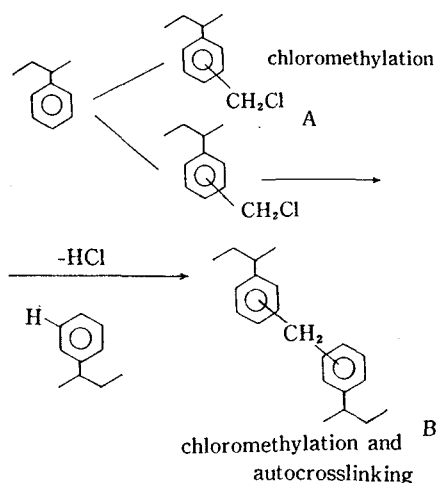
3) 8%, 12%의 고가교도에서는 용매의 종류에 관계없이 SR이 BDD>EGD>DVB의 순서로 유지되어 있다. 이는 고가교도의 resin matrix에서

는 가교제가 지니는 고유한 성질이 뚜렷이 나타나게 됨을 시사하고 있다. 더우기 팽윤에 사용된 모든 종류의 용매에서 DVB 가교체의 SR이 가장 낮는데 이는 EGD나 BDD에 비해서 2중결합간의 거리가 가깝고 DVB 분자내부에 benzene ring을 지니고 있기 때문에 microgel과 macrogel 상태에서 가교가 형성될 때 가교밀도가 높아지는 결과에서 유래되는 것으로 생각된다.

Macroporous Type 가교 Polystyrene의 Chloromethylation에서의 용매 효과

methylal과 chlorosulfonic acid에 의한 가교 polystyrene의 chloromethylation에서는 아래와 같이 benzene ring에의 -CH₂Cl group의 도입과 함께 -CH₂Cl기가 도입된 고분자주쇄간의 상호작용에 의한 자동가교가 수반되는 것으로 알려져 있다.

반응 A와 반응 B의 비율은 대체로 resin matrix의 가교도, chloromethylation시에 사용되는 용매의 유전상수가 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 반응온도, resin matrix의 외관, 반응시간, 용매의 양 등에 의해서 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다^{19,20)}. 이 연구에서는 반응온도를 40°C로 고정하고 용매의 종류를 변화시켜 가면



서 2%, 5%, 8%, 12% 가교 polystyrene을 chloromethylation시킴으로써 용매의 종류가 미치는 영향을 검토하였다. 이제까지의 실험결과를 살펴보면 반응개시후 대략 2시간까지는 반응 A가 지배적이지만 2시간 이상 경과되면 반응 A와 반응 B가 서로 경쟁적으로 일어나고 있음이 밝혀졌기 때문에 이 연구에서는 반응시간을 2시간 이내로 설정함으로써 반응 B보다는 반응 A의 관찰을 주목적으로 하였다.

Table II, III 및 IV에 우선 dichloroethane이 용매로 사용되었을 때의 결과를 정리하였다.

Table II에서 보면 DVB 가교인 경우 가교도에 관계없이 대략 90분에서 120분 사이에 최대 염소

Table II—Chlorine Content (x), Substitution Ratio to All Benzene Ring (y) and Substitution Ratio to Only Styrene Unit Benzene Ring (z), in Macroporous Type EGD-Crosslinked Polystyrene in Dichloroethane at 40°C

Reaction time (min)	Crosslinking (%)											
	DVB 2			DVB 5			DVB 8			DVB 12		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
5	16.72	64.22	66.90	14.36	53.76	59.73	14.64	55.91	66.56	12.02	44.82	58.97
10	17.88	70.12	73.04	15.99	61.57	68.41	14.59	55.67	66.28	12.51	47.02	61.87
20	17.26	66.94	69.74	17.96	71.62	79.58	14.94	57.35	68.27	12.96	49.08	64.57
30	19.02	76.16	79.33	18.50	74.50	82.78	15.66	60.87	72.46	14.89	58.25	76.64
50	18.76	74.76	77.87	18.26	73.22	81.36	16.18	63.46	75.55	13.76	52.81	69.49
70	19.07	76.43	79.61	17.72	70.36	78.18	16.18	63.46	75.55	14.94	58.49	76.97
90	19.21	77.19	80.41	17.91	71.36	79.29	17.76	71.40	85.00	15.39	60.27	79.89
120	21.38	89.50	92.33	17.64	69.94	77.71	17.14	68.38	81.40	16.55	66.64	87.68

Table III—Chlorine Content (x), Substitution Ratio to All Benzene Ring (y) and Substitution Ratio to Only Styrene Unit Benzene Ring (z), in Macroporous Type EGD-Crosslinked Polystyrene in Dichloroethane at 40°C.

Reaction time (min)	Crosslinking (%)											
	DVB 2			DVB 5			DVB 8			DVB 12		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
5	17.90	70.76	72.20	17.72	71.68	75.45	15.55	62.10	67.50	16.56	66.71	79.07
10	17.37	68.01	69.40	18.76	77.33	81.40	17.02	69.75	75.81	16.71	70.40	80.00
20	18.38	73.29	74.79	18.52	76.01	80.01	17.80	73.97	80.41	17.22	73.31	83.19
30	19.45	79.10	80.71	19.30	80.35	84.58	18.12	75.74	82.33	17.06	72.32	82.18
50	19.34	78.47	80.04	19.37	80.75	85.00	18.40	77.30	84.03	17.45	74.49	84.65
70	19.86	81.39	83.05	18.52	76.01	80.01	19.06	81.05	88.10	18.18	78.64	89.36
90	20.36	84.22	85.94	19.28	80.24	84.46	20.10	87.15	94.72	17.70	75.90	86.25
120	20.55	85.32	87.06	20.40	86.07	91.26	20.39	88.89	96.62	19.03	86.30	95.00

함량에 도달하고 있음을 알 수 있으며 도입되는 염소함량이 가교도에 의해서 크게 영향을 받지 않지만 가교도가 2%에서 12%로 상승함에 따라서 최대 염소함량이 4~5% 정도 저하되고 있다. 이 연구에서는 polystyrene resin matrix의 염화메틸화시에 resin의 preswelling에 용매가 사용되었을 뿐만 아니라 염화메틸화 시약인 methylal-chlorosulfonic acid 혼합액에 다시 10 ml의 용매가 첨가되었는데 resin matrix의 preswelling 이외에 첨가된 10 ml의 용매가 -CH₂Cl기의 도입을 원활하게 함이 증명되었다²¹⁾. Resin의 preswelling에만 용매가 사용되고 그 이외에는 용매가 첨가되지 않는 경우는 DVB 가교인 경우 최대 염소함량이 대략 16% 내외이나 염화메틸화 반응계에 용매가 첨가됨으로써 최대 염소함량이 약간 상승되어 Table II에서 보듯이 20%에 근접하고 있다. 이는 염화메틸화 시약인 methylal과 chlorosulfonic acid 혼합액에 resin matrix의 팽윤제인 용매가 첨가됨으로써 염화메틸화 반응도중에 resin matrix의 팽윤을 돕고 염화메틸화 시약의 침투를 용이하게 하기 때문으로 생각된다. 반응개시 2시간 이내에는 모든 가교범위에 걸쳐서 염소함량의 감소가 관측되지 않기 때문에 자동가교가 반응개시 2시간 이후에 개시됨이 판명되었다.

Table III 및 IV는 EGD 가교와 BDD 가교 resin matrix의 염화메틸화 결과인데 분자구조상 서로 유사한 가교제인 EGD와 BDD의 경우에는 염화메틸화의 양상이 거의 유사함을 알 수 있다.

DVB 가교에서와 서로 다른 점은 가교도가 2%에서 12%로 상승되어도 도입되는 염소함량이 거의 변함없이 일정하다는 사실이다. 이는 앞에서 언급하였듯이 DVB에 비해서 EGD나 BDD는 2중결합간의 거리가 멀고 분자구조상 비교적 유동성이 크기 때문에 resin matrix 내부에 비교적 밀도가 낮은 가교가 형성되어 polystyrene resin matrix 내부로 염화메틸화 시약의 침투가 다소 용이해지기 때문으로 생각된다. Table I에서 보았듯이 dichloroethane의 경우 2% 가교에서는 가교제의 종류에 관계없이 DVB, EGD, BDD 가교 polystyrene resin matrix의 SR이 거의 유사하기 때문에 도입되는 염소함량에서 거의 차이가 나타나지 않지만(DVB 가교; 21.38%, EGD 가교; 20.55, BDD 가교; 19.50) 가교도가 상승되어 5%, 8%, 12% 가교도에 도달되면 DVB 가교에 비해서 EGD 및 BDD 가교의 경우 SR이 커지기 때문에 염화메틸화가 용이해져서 염소함량이 DVB 가교에 비해서 크게 상승된 것으로 생각된다. EGD 가교와 BDD 가교에서 가교도가 상승되어 SR이 저하되어도 도입되는 염소함량이 현저히 저하되지 않는 또 다른 가능성으로는 가교제인 EGD나 BDD 분자구조내에 존재하는 ester group이 -CH₂Cl기의 도입을 조금이나마 용이하게 하였을 것이라는 점을 배제할 수 없다.

Table V, VI 및 VII은 tetrachloroethane을 용매로 사용하였을 때의 결과이다.

DVB 가교인 경우(Table V) 저가교도인 2%

Table IV—Chlorine Content (x), Substitution Ratio to All Benzene Ring (y) and Substitution Ratio to Only Styrene Unit Benzene Ring (z), in Macroporous Type BDD-Crosslinked Polystyrene in Dichloroethane at 40°C.

Reaction time (min)	Crosslinking (%)											
	BDD 2			BDD 5			BDD 8			BDD 12		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
5	15.78	60.39	61.63	16.64	66.87	70.39	16.72	69.53	75.57	14.87	62.44	70.96
10	17.36	68.32	69.71	18.23	75.38	79.35	16.58	68.77	74.75	15.37	65.10	73.98
20	17.99	71.60	73.07	16.49	66.10	69.57	17.98	76.47	83.12	15.84	67.64	76.86
30	18.16	72.50	73.98	18.50	76.88	80.92	17.91	76.08	82.69	16.28	70.05	79.61
50	18.82	76.05	77.60	19.37	81.79	86.10	17.06	71.37	77.58	17.16	75.00	85.23
70	19.31	78.74	80.35	19.92	84.08	89.45	18.87	81.57	88.66	17.67	77.94	88.57
90	19.03	77.20	78.77	19.53	82.71	87.06	18.04	76.64	83.30	17.33	75.97	86.33
120	19.50	79.80	81.42	19.95	85.16	89.64	18.34	78.51	85.34	18.34	81.88	93.05

Table V—Chlorine Content (x), Substitution Ratio to All Benzene Ring (y), and Substitution Ratio to Only Styrene Unit Benzene Ring (z), in Macroporous Type DVB-Crosslinked Polystyrene in Tetrachloroethane at 40°C.

Reaction time (min)	Crosslinking (%)											
	DVB 2			DVB 5			DVB 8			DVB 12		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
5	18.53	73.53	76.60	17.84	70.99	78.88	11.82	43.07	51.27	3.49	11.42	15.02
10	19.06	76.37	79.56	19.01	77.18	85.86	11.02	39.64	47.19	4.35	14.41	18.96
20	19.31	77.73	80.97	19.24	78.55	87.27	10.62	38.08	45.33	4.36	14.45	19.01
30	20.18	82.57	86.01	19.31	78.93	87.70	10.71	38.33	45.63	3.10	10.09	13.27
50	20.84	86.35	89.95	19.09	77.72	86.35	10.80	38.71	46.08	3.60	11.80	15.53
70	21.36	89.38	93.11	19.43	79.60	88.45	13.17	49.07	58.41	3.57	11.70	15.39
90	20.78	86.00	89.58	19.71	81.17	90.19	12.06	44.12	52.52	5.66	19.12	25.15
120	21.16	88.21	91.88	20.18	83.84	93.16	13.79	51.91	61.80	7.42	25.73	33.86

Table VI—Chlorine Content (x), Substitution Ratio to All Benzene Ring (y) and Substitution Ratio to Only Styrene Unit Benzene Ring (z), in Macroporous Type EGD-Crosslinked Polystyrene in Tetrachloroethane at 40°C.

Reaction time (min)	Crosslinking (%)											
	EGD 2			EGD 5			EGD 8			EGD 12		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
5	17.78	70.13	71.56	16.78	66.74	70.26	17.67	73.26	79.63	16.21	67.69	76.92
10	18.33	73.02	74.50	17.48	70.40	74.11	18.09	75.57	82.15	17.57	75.17	85.42
20	18.87	75.92	77.47	18.19	74.21	78.11	18.50	77.87	84.64	16.75	70.62	80.25
30	16.99	66.07	67.42	17.79	72.05	75.84	17.85	74.25	80.70	17.94	77.26	87.80
50	20.23	83.48	85.19	—	—	—	19.56	83.95	91.25	18.55	80.78	91.80
70	19.22	77.83	79.42	19.82	83.32	87.71	19.70	84.77	92.15	18.42	80.02	90.94
90	19.45	79.10	80.71	20.28	86.00	90.52	19.52	83.71	91.00	18.70	81.66	92.79
120	21.97	93.74	95.65	21.29	92.03	96.88	19.46	83.37	90.62	18.90	82.83	94.13

및 5%에서는 오히려 dichloroethane이 사용되었을 때 보다 도입되는 염소함량도 조금 크며 $-CH_2Cl$ 기의 도입속도도 약간 상승됨을 알 수 있다. Table I에서 보았듯이 DVB 가교의 경우는 가교도 2% 및 5%에서는 dichloroethane에서 보다 tetrachloroethane에서 SR이 크게 나타나고 있음과 관련지을 수 있을 것 같다. 특이한 현상으로서 DVB 가교 8% 및 12%에서 dichloroethane에서나 tetrachloroethane에서 SR이 거의 유사하지만 tetrachloroethane의 경우 8% 및 12% 가교에서 염소함량이 급격히 저하되고 있는데 이는 이례적인 현상으로서 좀 더 세밀한 연구가 요구된다.

다.

Table VI 및 VII을 보면 가교제가 EGD 및 BDD인 경우는 dichloroethane에서와 거의 유사하여 별다른 차이점이 발견되지 않았을 뿐만 아니라 DVB 가교 8% 및 12%에서 나타났던 급격한 염소함량의 저하도 유발되지 않는다.

tetrachloroethane이 용매로 사용되는 경우 DVB 8% 및 12% 가교에서 급격한 염소함량의 저하는 다음과 같이 몇가지 원인으로 설명될 수 있다.

1) 가교제 DVB는 EGD나 BDD에 비해서 조밀한 가교구조를 형성하는데 가교도가 상승될수록

Table VII—Chlorine Content (x), Substitution Ratio to All Benzene Ring (y) and Substitution Ratio to Only Styrene Unit Benzene Ring (z), in Macroporous Type BDD-Crosslinked Polystyrene in tetrachlorethane at 40°C

Reaction time (min)	Crosslinking (%)											
	BDD 2			BDD 5			BDD 8			BDD 12		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
5	17.73	70.24	71.67	18.78	78.44	82.57	16.39	67.76	73.65	17.15	74.94	85.16
10	19.15	77.86	79.65	19.80	84.28	88.71	17.48	73.68	80.08	17.18	75.11	85.36
20	18.36	73.57	75.07	19.70	83.70	88.10	18.43	79.03	85.90	17.67	78.06	88.71
30	19.80	81.48	83.14	19.78	84.16	88.59	17.95	76.30	82.94	18.15	80.75	91.76
50	21.06	88.76	90.57	20.38	88.70	92.32	18.37	78.68	85.53	18.05	80.16	91.09
70	21.49	91.32	93.18	21.33	93.47	98.39	18.50	79.43	86.34	—	—	—
90	21.77	93.01	94.91	20.88	90.71	95.48	19.22	83.62	90.89	17.45	76.66	87.12
120	19.70	82.04	83.72	21.08	91.93	96.77	19.65	86.18	93.67	18.69	83.98	95.43

더욱 이러한 성향이 두드러져서 resin matrix의 고분자반응성이 저하된다고 생각할 수 있겠으나 Table I에서와 같이 DVB 가교 8% 및 12%에서는 dichloroethane에서나 tetrachloroethane에서 SR이 거의 일치하고 있기 때문에 이러한 가능성은 희박해진다.

2) 앞서서도 언급하였듯이 가교 polystyrene resin matrix 구조내에 ester group이 존재하면 염화메틸화가 용이해지고 있다는 사실에 입각한다면 EGD나 BDD 가교에서는 가교도가 상승되어감에 따라서 polystyrene resin matrix 내부에 존재하는 ester group의 함량이 증가하기 때문에 가교도의 증가에서 야기되는 반응성의 저하를 어느 정도 극복할 수 있을 것으로 생각할 수 있다. 그러나 가교제의 사용으로 인하여 polystyrene 내부에 존재하게 되는 8~10%에 해당하는 가교제에 존재하는 ester group이 과연 염화메틸화 반응성의 저하를 극복할 수 있을까하는 의문이 남게 된다. 이러한 ester group의 효과는 가교 styrene-methylmethacrylate 공중합체를 염화메틸화 시킴으로써 그 타당성이 검토될 수 있을 것 같다.

3) 또 다른 가능성으로서 dichloroethane과 tetrachloroethane 분자 자체의 특성(분자의 크기, dielectric constant의 차이 등)이 염화메틸화에 어떤 영향을 미칠 것으로 생각되나 이러한 가정을 증명하기 위해서는 다양한 보조실험이 수반

되어야 할 것으로 생각된다.

위에 제시된 3가지 가정 전부가 resin matrix의 고분자반응성을 좌우할 수 있는 근본적인 원인이 될 수 있기 때문에 앞에서 언급된 DVB 8% 및 12% 가교에서의 특이한 반응성의 저하를 증명하기 위해서 많은 연구와 면밀한 검토가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

Table VIII, IX 및 X에는 nitrobenzene이 용매로 사용되었을 때의 결과를 정리하였다. 특히 DVB 가교의 경우(Table VIII) 가교도 8%, 12%에서 염소함량이 급격히 저하하고 있는데 이는 tetrachloroethane이 용매로 사용되었을 때와 동일한 현상이라 할 수 있다. DVB 가교 8% 및 12%에서 반응개시후 5분에서의 염소함량을 dichloroethane이나 tetrachloroethane이 용매로 사용되었을 때와 서로 비교할 때 염소함량이 급격히 감소되어 2.08%(DVB 8% 가교), 2.00%(DVB 12% 가교)에 달하기 때문에 염화메틸화 초기에 $-CH_2Cl$ 기의 도입이 현저하게 지연되고 있음을 알 수 있다. 더구나 DVB 8% 및 12% 가교에서 SR은 dichloroethane, tetrachloroethane에서와 거의 동일하지만 최대염소함량이 tetrachloroethane이 사용되었을 때 보다도 더욱 낮아지기 때문에 nitrobenzene의 분자구조가 염화메틸화에 어떤 영향을 미치는 것으로 생각된다. 바꾸어 말하면 resin matrix의 SR은 동일하지만 용매의

Table VIII—Chlorine Content (x), Substitution Ratio to All Benzene Ring (y) and Substitution Ratio to Only Styrene Unit Benzene Ring (z), in Macroporous Type DVB-Crosslinked Polystyrene in Nitrobenzene at 40°C.

Reaction time (min)	Crosslinking (%)											
	DVB 2			DVB 5			DVB 8			DVB 12		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
5	17.50	68.16	71.00	14.33	53.62	59.58	2.08	6.54	7.79	2.00	6.41	8.43
10	17.64	68.88	71.75	14.75	55.59	61.77	4.05	13.10	15.60	2.64	8.54	11.23
20	19.19	77.08	80.29	15.64	59.86	66.51	4.88	15.98	19.02	3.79	12.46	16.39
30	20.31	83.31	86.78	17.04	66.84	74.27	6.39	21.39	25.47	6.83	23.48	30.89
50	20.48	84.27	87.78	16.13	62.26	69.18	6.66	22.39	26.65	5.83	19.74	25.98
70	19.97	80.38	83.73	16.76	65.42	72.69	7.37	25.04	29.81	6.58	22.53	29.65
90	17.54	68.37	71.21	17.15	67.40	74.89	7.92	27.14	32.30	7.68	26.74	35.18
120	20.80	86.46	90.06	17.43	68.85	76.50	8.24	28.37	33.77	8.57	30.25	39.80

Table IX—Chlorine Content (x), Substitution Ratio to All Benzene Ring (y), and Substitution Ratio about Only Styrene Unit Benzene Ring (z), in Macroporous Type EGD-Crosslinked Polystyrene in Nitrobenzene at 40°C.

Reaction time (min)	Crosslinking (%)											
	EGD 2			EGD 5			EGD 8			EGD 12		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
5	17.71	69.77	71.19	16.49	65.26	68.69	14.62	57.46	62.46	11.59	44.77	50.88
10	19.70	80.49	82.13	17.51	70.56	74.27	14.87	58.69	63.80	14.41	58.34	66.29
20	20.13	82.91	84.60	18.64	76.67	80.70	18.29	76.69	83.36	15.80	65.51	74.44
30	20.17	83.14	84.84	19.09	79.17	83.34	17.28	71.44	77.33	16.03	66.73	75.83
50	20.26	83.65	85.36	18.70	77.00	81.05	18.75	79.28	86.17	17.40	74.21	84.33
70	21.06	88.29	90.09	20.36	86.47	91.02	18.78	79.45	86.36	17.60	75.33	85.61
90	21.58	91.38	93.24	20.60	87.88	92.51	18.83	79.73	86.67	18.49	80.43	91.40
120	21.08	88.41	90.21	20.91	89.74	94.46	19.78	85.25	92.66	18.47	80.31	91.27

Table X—Chlorine Content (x), Substitution Ratio to All Benzene Ring (y) and Substitution Ratio to Only Styrene Unit Benzene Ring (z), in Macroporous Type BDD-Crosslinked Polystyrene in Dichloroethane at 40°C.

Reaction time (min)	Crosslinking (%)											
	BDD 2			BDD 5			BDD 8			BDD 12		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
5	17.10	66.98	68.35	17.45	71.75	74.89	14.62	58.62	63.71	10.02	38.85	44.15
10	18.46	74.11	75.62	19.67	83.52	87.92	15.46	62.89	68.35	12.79	51.86	58.93
20	17.80	70.61	72.05	19.70	83.70	88.10	14.93	60.18	65.41	14.48	60.40	68.64
30	20.29	84.27	85.99	20.29	87.16	91.75	17.49	73.73	80.14	14.06	58.23	66.17
50	20.23	83.92	85.64	21.07	91.82	96.71	16.95	70.77	76.92	16.02	68.62	77.98
70	20.27	84.15	85.87	21.33	93.47	98.39	17.77	75.29	81.84	16.48	71.16	80.87
90	20.99	88.34	90.15	20.51	88.48	93.13	18.04	76.81	83.49	16.86	73.30	83.29
120	21.31	90.24	92.08	19.87	84.69	89.14	17.50	73.79	80.20	16.65	72.11	81.95

분자구조가 변화됨으로써 $-CH_2Cl$ 기의 도입이 현저하게 저하됨을 볼 수 있다. 그러나 EGD 및 BDD 가교에서는 가교도가 8% 및 12%로 상승되어도 급격한 염소함량의 저하가 수반되지 않고 있는데 이는 tetrachloroethane에서와 유사하다.

Table XI은 용매로 cyclohexane이 사용되었을 때의 결과인데 가교도에 관계없이 최대염소함량이 2~3% 정도로서 지극히 낮는데 이는 앞서 사용되었던 가교 polystyrene resin matrix의 뛰어난 용매에 비해서 cyclohexane이 가교 polystyrene resin matrix를 거의 팽윤시키지 못한다는 점이 주요 원인으로 생각된다. Table I에서와 같이 cyclohexane에 의한 SR이 현저히 낮음을

확인할 수 있다.

Table XII는 용매로서 methylal이 사용되었을 때의 결과인데 cyclohexane에서와 거의 동일한 염소함량이 관찰되고 있다. 이에서 보면 methylal은 cyclohexane과 비교할 때 SR이 거의 2배에 달하고 있지만 염소함량이 거의 동일하다는 사실은 methylal이 용매로 사용되었을 때의 염화메칠화가 SR에 의해서 지배되고 있지 않음을 시사하고 있다. methylal이 용매로 사용되었을 때 $-CH_2Cl$ 기의 도입량이 낮아지는 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 가교 polystyrene resin matrix의 preswelling 과정에도 methylal이 사용되기 때문에 polystyrene의 내부는 methylal로 충만하게

Table XI—Chlorine Content (x), Substitution Ratio to All Benzene Ring (y) and Substitution Ratio to Only Styrene Unit Benzene Ring (z), in Macroporous Type DVB-Crosslinked Polystyrene in Cyclohexane at 40°C.

Reaction time (min)	Crosslinking (%)											
	DVB 2			DVB 5			DVB 8			DVB 12		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
5	1.33	4.02	4.19	3.72	11.80	13.11	3.03	9.66	11.50	2.70	8.74	11.50
10	1.92	5.84	6.08	3.90	12.40	13.78	1.87	5.86	6.98	1.92	6.14	8.09
20	1.57	4.76	4.96	3.62	11.40	12.74	2.31	7.29	8.68	2.91	9.44	12.43
30	2.33	7.13	7.43	3.30	10.40	11.56	2.10	6.61	7.89	1.80	5.75	7.57
50	1.99	6.06	6.31	3.05	9.58	10.64	1.90	5.96	7.10	2.01	6.44	8.48
70	2.26	6.91	7.20	3.82	12.13	13.48	1.75	5.48	6.52	1.67	5.33	7.01
90	1.40	4.23	4.41	3.34	10.53	11.70	2.10	6.61	7.86	1.89	6.05	7.96
120	2.15	6.57	6.84	3.93	12.50	13.89	2.34	7.39	8.79	2.02	6.47	8.52

Table XII—Chlorine Content (x), Substitution Ratio to All Benzene Ring (y) and Substitution Ratio to Only Styrene Unit Benzene Ring (z), in Macroporous Type DVB-Crosslinked Polystyrene in methylal at 40°C.

Reaction time (min)	Crosslinking (%)											
	DVB 2			DVB 5*			DVB 8			DVB 12		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
5	1.21	3.65	3.80	5.82	19.03	21.41	1.67	5.22	6.22	1.60	5.10	6.71
10	1.89	5.75	5.99	5.35	17.37	19.30	1.75	5.48	6.52	2.67	8.94	11.76
20	1.39	4.20	4.38	7.93	26.77	29.74	2.13	6.70	7.98	3.77	12.89	16.30
30	1.91	5.81	6.06	10.41	36.53	40.58	2.01	6.32	7.52	2.75	8.91	11.72
50	1.81	5.50	5.73	10.15	35.47	39.41	2.86	9.09	10.83	3.56	11.66	15.34
70	1.80	5.47	5.70	11.39	40.60	45.11	2.71	8.60	10.24	3.46	11.32	14.89
90	2.14	6.53	6.80	14.10	52.83	58.70	2.74	8.70	10.35	3.88	12.77	16.80
120	2.94	9.08	9.46	15.04	56.97	63.30	2.20	6.93	8.25	3.89	12.80	16.85

*Polystyrene/methylal/chlorosulfonic acid = 1/8/32 (mole ratio)

된다. 더구나 염화메칠화 시약인 methylal, chlorosulfonic acid 혼합용액내에 용매로서 methylal이 첨가되기 때문에 methylal/ chlorosulfonic acid의 비율이 변화되는데 이러한 변화가 염화메칠화를 용이치 않게 한다. 원래 polystyrene/methylal/chlorosulfonic acid=1/8/20(mole ratio)으로 조제되었으나 preswelling에 사용된 methylal의 양을 제외한다 할지라도 반응계에 첨가된 10m/l의 methylal에 의해서 polystyrene/methylal/chlorosulfonic acid=1/32/20으로 변화되어 methylal에 대한 chlorosulfonic acid의 비율이 작아지기 때문에 염화메칠화가 저지된다. Table XII에 *표시된 DVB 5% 가교에서는 chlorosulfonic acid의 첨가량을 상승시켜 polystyrene/methylal/chlorosulfonic acid=1/32/32가 되어 비교적 염화메칠화가 용이해질 것으로 추측되는데 실제로 Table XII에서 보는 바와 같이 염소함량이 15%에 달하고 있기 때문에 용매로 가해진 methylal은 polystyrene/methylal/chlorosulfonic acid의 비율에서 chlorosulfonic acid의 분율을 감소시킴으로써 염화메칠화를 어렵게 한다는 사실이 증명된다.

DVB-Crosslinked Macroreticular Type Polystyrene의 염화메칠화

macroreticular type resin matrix는 gel

type이나 macroporous type에 비해서 비교적 늦게 개발되었으나 2가지 type의 resin에 비해서 몇 가지 장점이 있다. macroreticular type은 표면적이 지극히 넓고 porosity가 커서 chelate resin이나 ion exchanger의 전구체로 용이하게 사용될 수 있으며 열역학적인 안정성이 우수하다²²⁾. 그러나 단점으로서 resin matrix의 중합과정에서 고분자 주쇄의 성장과 함께 상변화에 의한 침전이 연속적으로 수반되기 때문에 고분자 주쇄의 길이가 한계 이상으로 커질 수 없으며 가교도가 대략(DVB 가교의 경우) 10% 이상 이어야만 resin이 형성될 수 있다¹⁸⁾. 가교도가 10% 이상 도입되어야 하고 중합도중 침전화에 의해서 고화되기 때문에 macroporous type resin matrix에 비해서 비교적 강직한 내부구조가 형성되는 결과 SR이 지극히 작으며 이에 비례하여 고분자 반응성이 저하하게 된다.

이 연구에서는 macroreticular type resin이 지니는 이러한 특성들이 고분자 반응성에 미치는 영향을 살펴보기 위해서 8%, 10%, 15% 및 20% DVB 가교 macroreticular type polystyrene을 염화메틸화시켜 그 결과를 Table XIII에 정리하였다. Table XIII에 나타나고 있는 특징은 도입되는 염소함량이 macroporous type resin에 비해서 거의 1/2밖에 되지 않는다는 점이다. 이는

Table XIII—Chlorine Content (x), Substitution Ratio about All Benzene Ring (y) and Substitution Ratio to Only Styrene Unit Benzene Ring(z), in Macroreticular Type DVB-Crosslinked Polystyrene in Dichloroethane at 40°C.

Reaction time (hr)	Crosslinking (%)											
	DVB 8			DVB 10			DVB 15			DVB 20		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
0.5	11.54	41.86	49.83	8.31	28.93	36.16	9.57	34.81	49.73	8.20	29.90	49.83
1	11.74	42.79	50.86	9.17	32.35	40.43	10.18	37.39	53.41	9.74	36.38	60.63
2	12.67	46.81	55.73	11.51	42.14	52.68	9.81	35.82	51.17	10.42	39.34	65.56
4	13.39	50.07	59.60	11.52	42.18	52.73	10.60	39.19	55.98	10.33	38.94	64.90
6	14.07	53.21	63.35	—	—	—	10.13	37.17	53.10	10.50	39.69	66.15
8	13.58	50.94	60.64	10.42	37.49	46.86	10.51	38.80	55.43	9.69	36.16	60.27
11	13.18	49.01	58.46	13.56	51.35	64.19	11.63	43.72	62.45	9.72	36.29	60.48
24	11.88	43.33	51.58	12.40	46.06	57.58	11.75	44.25	63.22	9.72	36.29	60.48
28	13.75	51.72	61.58	13.21	49.74	62.17	12.46	47.47	67.82	9.18	33.98	56.64
32	13.31	49.70	59.17	10.82	39.18	48.97	10.53	38.89	55.55	9.79	36.59	60.99

macroporous type에 비해서 macroreticular type resin matrix의 낮은 고분자 반응성을 보여주는 것인데 이러한 낮은 반응성의 주된 원인은 SR이 현저히 낮아지기 때문인데 resin matrix를 이루는 고분자 주쇄의 강직한 구조를 뒷받침해 주고 있다. 가교도가 8%에서 20%로 상승되어도 styrene 단위만의 치환율이 대략 65% 정도로 일정하기 때문에 resin matrix의 고분자 반응성이 가교도의 영향을 거의 받지 않는다는 사실은 특기할 만하다. 가교도가 8%에서 20%로 상승되어 감에 따라서 도입되는 염소함량은 4~5% 정도 저하하고 있지만 styrene 단위만의 치환율은 65%로 일정하게 유지되기 때문에 가교도가 상승됨에 따라서 저하되는 염소함량은 SR에 의한 영향이 아니라(SR은 8% 가교에서 2.53, 10% 가교에서 1.59, 15% 가교에서 1.46, 20% 가교에서 1.18로서 거의 일정하게 유지되고 있다) 주로 polystyrene resin matrix 고분자 주쇄에 존재하는 DVB나 ethylstyrene의 영향임이 간접적으로 증명된다. 더구나 반응시간이 32시간 경과되어도 염소함량이 감소되지 않고 일정하게 유지되기 때문에 자동가교의 가능성이 배제된다. 이미 밝혀진 바와 같이 macroreticular type에서는 고분자 주쇄간의 상호작용이 용이하지 않기 때문에 자동가교가 수반되지 않을 것으로 생각된다. 결국 macroreticular type resin matrix는 고분자 반응성은 낮지만 자동가교가 수반되지 않으며 가교도가 상승되어도 반응성이 크게 저하되지 않기 때문에 가능성 고분자 resin matrix 전구체로서의 사용이 크게 기대되고 있다.

결 론

resin matrix의 외관, resin matrix의 가교에 사용된 가교제와 가교도, 그리고 고분자 반응시에 첨가되는 용매의 종류가 고분자 반응시에 미치는 영향을 조사하기 위해서 가교 polystyrene resin matrix를 염화메칠화 시킴으로서 다음의 결론을 얻었다.

1. EGD 및 BDD 가교에서는 가교도가 상승되어도 가교 polystyrene resin matrix의 고분자

반응성이 크게 저하하지 않으나 DVB 가교에서는 가교도가 상승되어 감에 따라서 고분자 반응성이 급격히 저하된다.

2. methylal과 chlorosulfonic acid를 사용하여 가교 polystyrene을 염화메칠화시키는 경우 반응 개시 대략 2시간 만에 최대 치환율에 도달되며 2시간 이내에는 자동가교가 수반되지 않는다.

3. methylal과 chlorosulfonic acid를 염화메칠화 시약으로 하여 가교 polystyrene을 염화메칠화시킬 때의 용매효과를 조사한 결과 dichloroethane은 resin matrix의 가교에 사용된 가교제의 종류와 가교도에 의해서 영향을 받지 않고 광범위하게 작용하지만 tetrachloroethane이나 nitrobenzene은 가교에 사용된 특정한 가교제와 가교도에 대하여 선택적으로 작용한다.

4. macroreticular type 가교 polystyrene을 염화메칠화시킨 결과 macroporous type에 비해서 고분자 반응성은 현저히 저하되지만 가교도가 상승되어도 고분자 반응성이 현저히 저하되지 않고 도입 염소함량이 일정하게 유지되며 자동가교가 거의 수반되지 않는다.

감사의 말씀

이 논문은 1987년도 한국학술진흥재단의 연구비 보조에 의한 것임을 밝히며 이에 감사드리는 바이다.

문 헌

- 1) 유혜자, 1987년도 박사학위 청구논문(이화여자대학교)
- 2) R. Audebert, *J. of Liquid Chromatography*, 2(8), 1063 (1979)
- 3) R.V. Snyder, R.J. Angelici, and R.B. Meck, *J. Am. Chem. Soc.*, 94(8), 2260 (1971)
- 4) J.A. Lott and W. Rieman, *J. Org. Chem.*, 31(2), 561 (1966)
- 5) R.C. Degeiso, L.G. Donaruma, and E.A. Tomic, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 411 (1965)
- 6) D.R. Buss and T. Vermeulen, *Ind. & Eng. Chem.*, 60(8), 12 (1968)

- 7) G.E. Berendsen, K.A. Pikaart and Leo de Galan, *J. of Liquid Chromatography*, **3**(10), 1437 (1980)
- 8) P.A. Asmus, C.-E. Low and M. Novotney, *J. of Chromatography*, **123**, 109 (1976)
- 9) V.A. Davankov, *Pure & Appl. Chem.*, **54**(11), 2159 (1982)
- 10) S.I. Hong and D.W. Jeon, *J. Kor. Soc. Tex. Eng. Chem.*, **21**(2), 100 (1984)
- 11) D.W. Jeon and H.J. Lee, *ibid.*, **24**(6), 67 (1987)
- 12) D.W. Jeon and J.J. Lee, *ibid.*, **24**(6), 83 (1987)
- 13) D.W. Jeon, *ibid.*, **23**(2), 32 (1986)
- 14) R. Hauptmann and W. Freidrich, *Chem. Abst.*, **75**, 21602m (1971)
- 15) S. Belfer and R. Glozman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2147 (1979)
- 16) R. Hauptmann and G. Schwachula, *Z. Chem.*, **6**, 227 (1968)
- 17) G. Schwachula and R. Hauptmann, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **47**, 103 (1974)
- 18) 전동원, 이화여자대학교 생활과학연구원 논총, **38**, 201(1986)
- 19) D.W. Jeon and H.J. Lee, *J. Kor. Soc. Tex. Eng. Chem.*, **24**(3), 21 (1987)
- 20) W.C. Lee and D.W. Jeon, *ibid.*, **24**(5), 89 (1987)
- 21) D.W. Jeon, Unpublished data
- 22) P. Hodge and D.C. Scherington, *Polymer Supported Reactions in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, 1980, pp. 293-342