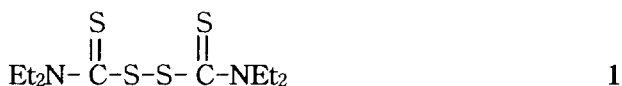


Iniferter를 이용한 폴리스티렌 블록공중합체의 합성

조 창기, 최 중범
한양대학교 섬유공학과

1. 서론

유기 디티오카바메이트(dithiocarbamate) 화합물은 일반적으로 이니퍼터(iniferter)라고 불리고 있으며 라디칼 중합에 의하여 블록 공중합체를 만들 수 있는 수단을 제공한다고 알려져 있다. 이들을 이용한 블록 또는 그래프트 중합체의 생성은 일반적으로 2단계를 거치는데 예를 들면 ABA 3중 블럭 공중합체를 만들기 위하여는 고분자 B의 사슬 양 말단에 디티오카바메이트가 도입된 수지를 만든 다음 이를 A 모노머 존재하에서 중합시켜 원하는 3중 블럭 공중합체를 만든다. 이때 B 수지의 양 말단에 dithiocarbamate기가 존재하여야 하는데 이를 도입하는 방법은 현재까지 크게 두가지가 알려져 있으며 이중 하나는 테트라 알킬 (또는 아릴) 티우람 설파이드, **1**, 이 열 또는 빛에 의하여 분해되어 두개의 라디칼을 생성한다는 점에 착안하고 있다. 예로 스티렌 모노머 존재 하에서 테트라 알킬 티우람 디설파이드를 분해시키면 양말단에 디티오카바메이트기가 도입된 폴리스티렌 수지를 얻으며 이러한 방법은 스티렌 이외의 여러가지 모노머에 적용될 수 있다.



한편 이러한 방법을 사용할 때 있어서는 주로 자외선 조사에 의하여 중합을 하는데 이는 자외선이 높은 에너지를 갖고 있기 때문에 디티오카바메이트 라디칼의 형성을 빠르게 하고 결과적으로 얻고자 하는 분자량을 가진 수지를 비교적 짧은 시간내에 합성할 수 있게 하기 때문이다. 이에 반하여 열에 의하여 디티오카바메이트 라디칼을 형성시키는 방법은 60°C ~ 70°C 정도의 온도에서는 그 반응 속도가 느려 실용성이 없고 95°C 이상의 온도가 되어야만 실용성이 있는데 온도가 높아지면 디티오카바메이트기 자체의 분해가 일어날 수 있는 가능성을 수반하고 있어 크게 바람직하지 못한 방법이 되고 있다. 본 연구는 이와 같은 단점을 개선하기 위한 것으로 말단에 디티오카바메이트 기가 부착된 비닐 수지를 열 중합에 의하여 효과적으로 합성하여 블록공중합체에 응용하는 방법에 대한 것이다. 스티렌 단량체는 AIBN 개시제에 의하여 열중합을 시켰으며 TETDS를 연쇄 이동제로 사용하였고

telomerization이라는 관점에서 생성되는 수지의 분자량과 functionality의 관계규명에 중점을 두어 연구하였다.

2. 실험

대표적인 중합 반응의 절차는 다음과 같다. 스티렌 모노머 10g, 벤젠 20 ml, TETDS 0.32g과 AIBN 0.56g을 50ml 중합관에 넣고 고화 용융을 반복 하면서 degasing 시킨 다음 중합관을 봉한다. 중합관은 70°C로 유지된 항온 진탕기 속에서 150분 동안 반응된 다음 내용물을 과량의 메탄올에 침전시키고 여과한다. 얻어진 중합물은 약 60°C의 진공 건조기 속에서 하루동안 건조된 다음 그 무게를 측정하여 수율로 한다.

블럭 공중합 반응은 위에서 합성된 수지와 MMA를 질소 기류하의 반응 플라스크에 넣은 다음 Ultra-Violet Product사의 Blak-Ray 250 watt를 사용하여 자외선 중합을 시켰으며 UV lamp와 flask의 거리가 약 7cm되게 하여 20°C의 수조 안에서 약 5시간 반응시켰다. 중합물의 분리는 폴리스티렌의 경우와 같다.

3. 결과 및 고찰

고분자 사슬 말단에 붙어있는 디에틸 카바메이트기의 분석을 위하여 UV, NMR, 원소분석⁸⁾ 등이 사용될 수 있다. 본 연구에서는 proton NMR을 사용하였으며, 폴리스티렌의 방향족 수소의 공명 peak, 지방족 수소의 공명 peak가 각각 7.4~6.5ppm, 2.9~1.1ppm에서 뚜렷하게 분리되고 $-S-CH_2-CH(C_6H_5)-$ 와 $-CH(C_6H_5)-S-$ 에 의한 공명 peak가 4.6ppm에서, 그리고 $-N(CH_2-CH_3)_2$ 에 의한 공명 peak가 4.1~3.6ppm에서 분리 되어 보이므로 지방족 공명 peak의 적분 값에 대한 4.1~3.6ppm의 적분 값의 비교로 부터 폴리스티렌의 관능기율을 구할 수 있었다. 즉 고분자 사슬의 양 말단에 디에틸 티오카바메이트기가 각각 하나씩 있다고 가정할때 얻어지는 수평균 분자량과 실제 GPC로 부터 얻어지는 수평균 분자량을 비교하여 관능기율을 얻었다.

이렇게 하여 측정된 관능기율은 [TETDS]/[AIBN]의 비율이 증가하면서 증가하여 비율이 3이상에서 약 2에 접근하는 수치를 보였다. 또한 관능기율은 TETDS 사용시 중합도가 감소하는 정도와 어느 정도 상관 관계를 갖는 것을 알 수 있었으며 중합도 감소의 정도가 얼마되지 않을 때는 이러한 관계에 보정 인자가 필요한 것을 알 수 있었다. 한편 이러한 보

정을 위하여서는 반응 속도론에 입각한 여러가지 연구가 선행되어야 하며 본 연구에서는 정성적인 해석만이 가능하였다.

연쇄 이동 상수는 Mayo식에 의하여 결정되었으며 여기서 얻어진 값은 0.46으로 Otsu등에 의하여 발표된 값 0.724에 비하여 좀 낮은 값을 보였으며 자체의 열분해에 의한 중합에 있어서 테트라메틸 티우람 설파이드의 연쇄 이동 상수로 알려진 0.0136(70℃)에 비하여는 아주 큰 값을 보였다.

여기서 얻어진 폴리스티렌 마크로머는 MMA와의 공중합을 통하여 말단에 티오 카바메이트기를 포함하는 것을 재차 확인할 수 있었다. 예를 들면 수평균 분자량 $M_n=8830$ 이고 $f=2.0$ 인 폴리스티렌 0.55g을 MMA 0.28g과 혼합하여 자외선등으로 중합한 결과 0.76g의 중합체가 얻어졌으며 공중합체는 GPC에서 UV검출기를 사용하여 확인되었다. 즉 검출기의 파장을 254nm로 하였을 때 폴리스티렌의 아로마틱링만이 254nm에서 UV를 흡수하므로 반응전 폴리스티렌에 비하여 공중합체의 분자량이 더 큰 곳에서 검출된다. GPC trace에 의한 공중합체의 분자량(M_n)은 디티오카바메이트기가 있는 초기의 폴리스티렌보다 19000정도 증가한 28000이 되었다. 단량체를 스티렌, n-부틸메타아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트등을 사용하여도 동일한 실험 조건에서(UV) 블럭 공중합체를 얻을 수 있었다.

4. 참고 문헌

1. T. Otsu and M. Yoshida : *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 3(1982), 127.
2. T. Otsu, K. Yamashita, and K. Tsuda : *Macromolecules*, 19(1986), 287.
3. C. Van Kerckhoven, H. Vanden Broeck, G. Smets, and J. Huybrechts : *Macromol. Chem.*, 192(1991), 101.