

분자 구조가 제어된 그래프트형 상용화제의 합성과 고분자 상용성 향상에 대한 연구

박 영효, 오 병석, 조 창기
한양대학교 섬유공학과

1. 서론

고분자들을 배합하여 기계적, 물리적, 화학적 성질이 우수한 새로운 고분자 재료를 제조할 때 이들 고분자의 상용성을 증가시켜 줄 수 있는 상용화제의 존재가 필수적인데, 주로 블록이나 그래프트 공중합체들이 많이 이용되고 있다.^{1,2} 이러한 공중합체들은 아주 최소량이 사용되고서도 소기의 목적을 달성할 수 있어야 하는데, 이를 위해서는 이러한 공중합체들은 분자구조상 몇 가지 조건을 만족해야 한다. 예를 들면 계면에 존재하면서 넓은 표면적을 감싸주어야 하고 블렌드되는 고분자들과 아주 잘 섞여야 한다는 것등이 그것이다. 한편 비상용성 고분자 블렌드 상에 이러한 공중합체가 존재할 때는 이들은 아주 잘 균형 잡힌 구조를 가져야 하는데, 이중 블록 공중합체를 예를 들어 설명하면 각 블록의 분자량 크기와 무게비가 어떠한 특정한 범위에 있어야 하며, 그렇지 않을 경우 상용성 공중합체가 각 블렌드 고분자의 bulk상으로 녹아 들어가게 되어 얻어진 블렌드의 물성이 좋지 않게 됨은 물론 상용화제로서의 효율도 떨어지게 된다.^{3,4} 또한 이러한 요구 조건이 만족되었을 경우라 하더라도 블록/단일중합체의 분자량비 및 일정 계면 면적당 존재하는 공중합체의 수에 따라서 “dry brush” 나 “wet brush” 같은 상황이 벌어질 수 있고 상용화제로서의 효율이 좋은 “wet brush” 형태가 되려면, 분자량비가 크고 일정 계면 면적당 존재하는 공중합체의 수가 적어야 좋다고 알려져 있다.^{3,5} 이와 관련하여 Thomas 와 Prud'homme⁶ 상용성 블록 공중합체의 분자량이 증가함에 따라서 블록 공중합체 한 분자당 표면을 감싸줄 수 있는 면적이 증가하며 따라서 주어진 표면적을 감싸는데 필요한 블록 공중합체의 양이 줄어든다고 설명하고 있으며, 이것은 Brown의 계면 파단실험에서도 간접적으로 보여지고 있다.⁷

블렌드 성분과의 용해성을 고려한 형태적인 제약을 고려하면 상용화제로서는 블록 공중합체가 선호된다. 그러나 현실적으로 화학적 조성이나 구조를 제어하기에는 그래프트공중합체가 더 용이하며 마이크로머 또는 간단한 변환 반응으로 양산할 수 있다는 점에서 더 유리하다. 한편 이와 같은 장점외에도 그래프트공중합체가 갖는 장점들이 더 있는데, 예를 들면 빗도양의 그래프트공중합체가 특정 고분자 주위를 싸고 있다고 가정할 때 적은 양의 공중합체 분자들을 가지고도 충분히 주위를 둘러쌀 수 있으며, 큰 내부 응력의 생성 없이도 원주상태로 배열할 수 있다는 장점 등이다.

블렌드물의 계면에서 그래프트공중합체 분자의 배열 상태는 블록 공중합체 분자의 배열 상태와 유사하다고 볼 수 있으며, 이 경우 역시 분자구조에 따라서 “dry brush” 나 “wet brush”의 상황이 일어날 수 있다. 즉, 그래프트 사슬과 주사슬이 각각 상대되는 블렌드 조성물과 아주 잘 섞여야지만 기계적인 물성의 효과적인 결합이 일어날 수 있으며 이 경우를 “wet brush” 상태라고 할 수 있을 것이다. 만약 한 분자당 그래프트 사슬의 수가 너무 많은지 그래프트 사슬 한개당 분자량이 너무 작다면 그래프트공중합체는 블렌드되는 고분자 성

분과의 상호 침투 효과가 작을 것이며 상용화제로서의 충분한 성능을 발휘할 수 없을 것이다. 한편 이와 같은 그래프트공중합체의 경우 블록 공중합체와 유사하게 연구될 수 있고 합성하기가 블록 공중합체보다 용이하다는 장점이 있다. 본 실험에서는 PS-PC 블렌드물과 PS-SAN 블렌드물의 상용화제로 사용하기 위해 주쇄를 PS, 가지가 PCL인 PS-*g*-PCL을 합성하였으며, 주쇄의 분자량에 따른 상용화 효율과 가지의 수에 따른 상용화 효율 및 그래프트 공중합체의 함량에 따른 상용화 효율이 연구되었다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

ϵ -Caprolactone과 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)는 Aldrich사 제품을 CaH₂상에서 감압증류하여 사용하였다. Tin octoate와 TEMPO는 Aldrich사의 제품을 구입한 상태로 사용하였다. Styrene 단량체 (Junsei)는 활성 알루미늄 칼럼을 통과시킨 후 사용하였다. PC는 삼양사 제품 (THF 용매에서 폴리스티렌 표준물질에 대한 Mn = 31,800, PDI = 1.67)을 사용하였고, PS(15NF, GPC Mn = 97,650, PDI = 2.66)와, SAN (81HF, GPC Mn = 61,900, PDI = 1.68)은 LG화학 제품을 사용하였다. 메틸렌 클로라이드는 Junsei사 제품을 구입한 상태로 사용하였다.

2.2. 그래프트 공중합체의 합성

말단에 메타아크릴레이트가 부착된 PCL 마크로머의 합성은 다음과 같다.¹¹ 잘 건조된 500ml 1구 플라스크에 카프로락톤 200g, HEMA 1.8g, tin octoate 0.4g을 넣고 반응기내를 질소 분위기로 바꾸어준 다음 70°C에서 중합시켰다. 32시간 중합시킨 후 반응물을 과량의 메탄올에 침전시키고, 여과 세척한 후 40°C의 진공 오븐에서 건조하였다(수율 60%).

얻어진 PCL 마크로머는 TEMPO를 사용하여 리빙 라디칼 중합(stable free radical polymerization) 방법에 의해 스티렌과 공중합되었다¹⁰. 잘 건조된 2구 플라스크에 PCL 마크로머 5g, 스티렌 단량체 5.5g, BPO 0.0094g, TEMPO 0.0078g을 넣고 반응기 내를 질소분위기로 바꾸어준 후 PCL 마크로머가 완전히 녹을 때까지 교반을 계속하였다. PCL 마크로머가 완전히 녹은 후 95°C로 가열하여 한 시간 후 반응물의 색이 엷은 붉은색에서 엷은 노란색으로 변하는 것을 확인한 후 더 이상 색깔의 변화가 없을 때 126°C에서 반응시켰다. 반응물을 과량의 메탄올에 침전시킨 후 실온하 진공 오븐에서 건조하였다.

또한 일반적인 free radical polymerization 방법에 의해서도 그래프트 공중합체가 합성되었다. 즉, 2구 플라스크에 PCL 마크로머 7.5g, 스티렌 단량체 7.5g, AIBN 0.118g, 벤젠 35ml를 넣고 반응기내를 질소분위기로 바꾸어 준 후 70°C에서 24시간동안 반응시킨 후 과량의 메탄올에 침전시켜 PS-*g*-PCL 그래프트 공중합체를 얻었으며, 실온 하 진공 오븐에서 건조하였다.

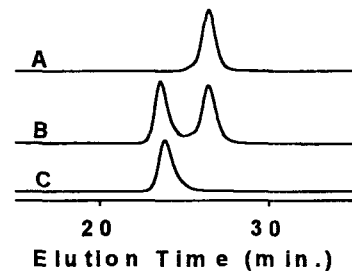


Fig. 1. GPC traces of A) PCL macromer, B) PS-*g*-PCL before separation, C) PS-*g*-PCL after separation.

얻어진 그래프트 공중합체들이 미반응 PCL 마크로머를 포함하고 있는 것이 Fig. 1과 같이 GPC 분석결과 나타났으며, MeOH/ethyl acetate(부피비 약 1/1)를 사용한 분별침전으로 제거되었다. GPC로 확인한 결과 미반응 PCL 마크로머가 거의 대부분 제거된 공중합체가 분리되었다.

3. 결과 및 고찰

얻어진 마크로머의 분자량 및 분자량 분포는 THF를 용매로 하여 GPC에 의해 측정되었다. 폴리스티렌 표준 물질을 사용한 universal calibration method에 의해 보정된 수평균 분자량은 8700g/mole 그리고 Mw/Mn은 1.07이었다. 이때 사용된 관계식은 다음과 같다.¹²

$$M_{PCL} = 0.798 \times M_{PS}^{0.974}$$

Proton NMR을 사용하여 측정한 분자량은 8000g/mole이었다. 분자량 측정을 위해서 반복 단위에 있는 $-OCH_2-(CH_2)_4-C(=O)-$ (δ 4.06ppm)와 사슬말단에 있는 $CH_2=$ (δ 5.60, 6.12ppm) 수소들에 해당하는 공명 peak의 면적이 비교되었으며, 이 비율로부터 구한 분자량과 GPC에 의해 결정된 분자량을 비교하여 관능성을 측정한 결과 사슬 하나당 이중결합 1개가 정량적으로 부착되어 있음을 알 수 있었다.

Table 1. Molecular Characteristics of Synthesized Graft Copolymers

Code	Macromer		PS- <i>g</i> -PCL		PS wt% by NMR	Number of PCL grafts
	M_n (g/mol) ¹	PDI	M_n (g/mol) ²	PDI		
TEM01	8700	1.07	85800	1.22	43	5.62
TEM03	8700	1.07	124200	1.28	46	7.71
R24	8700	1.07	43600	1.40	43	2.86

¹ Based on GPC M_n by universal calibration. ² Based on GPC M_n by PS standard.

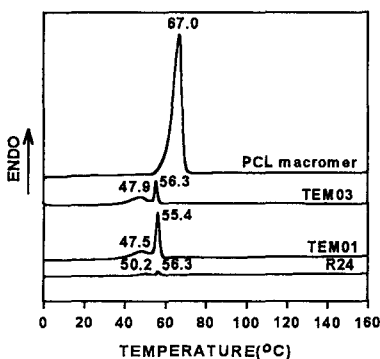


Fig. 2. DSC traces (1st heating scan) of graft copolymers.

Fig. 2은 위에서 합성된 3종류 그래프트 공중합체의 DSC 1st heating scan들이다. 여기에서 PCL macromer의 melting peak는 67 °C에서 관찰할 수 있었다. 따라서 그래프트 공중합체의 DSC 분석에서 1st heating scan의 47~56 °C의 구간에서 보이는 melting peak는 결정성 고분자인 PCL 가지에 의해 나타나는 것이다. 이 때 두 개의 peak를 보이는데 이는 장시간 실온에서 건조하여 annealing 효과에 의해 다른 형태의 결정이 존재하게 되는 것으로 생각할 수 있다. 그래프트 공중합체의 함량에 따른 PC/PS, 30/70wt% 블렌드물의 DSC 1st heating scan에서는 그래프트 공중합체 R24가 5wt% 들어간 경우에 56.2°C에서 그래프트

공중합체의 PCL 가지에 의한 흡열 peak가 관찰되었다. 이 peak는 2nd heating scan에서는 나타나지 않았다. 그래프트 공중합체의 함량이 1wt%에서 5wt%로 증가할수록 PS와 PC의 유리전이 온도가 낮아지는 것이 관찰되었다. 주사전자현미경 사진에서는 그래프트 공중합체의 함량이 1, 3, 5 wt%로 증가함에 따라 PC domain의 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있었고 5wt%에서는 domain의 크기가 아주 작다는 것을 알 수 있었다. PS-*g*-PCL 그래프트 공중합체의 그래프트 가지수에 따른 영향은 PC/PS, 30/70wt% 블렌드물에 대해 조사하였고, 사슬당 그래프트 가지수가 각각 5.62, 7.71, 2.86인 그래프트 공중합체 (TEM01, TEM03, R24)를 사용하였다. 그래프트 공중합체를 5wt% 포함하고 있는 블렌드물의 DSC 2nd heating scan에서는 모두 56.5°C 부근에서 흡열 peak가 나타났으며, peak의 크기는 그래프트 가지의 수가 많은 TEM03의 경우가 가장 크고 R24의 경우가 가장 작게 나타났다. 이것은 그래프트 공중합체의 사슬당 PCL 그래프트의 수가 많아질수록 PCL 그래프트의 결정화가 더욱 유리하다는 것을 말한다. 그래프트 공중합체를 넣지 않은 경우와 비교할 때 PC의 유리전이온도는 낮아졌고, PS의 유리전이온도는 증가하는 경향을 보였다. PS의 유리전이온도가 증가하는 경향은 그래프트 가지의 수가 가장 많은 TEM03을 사용한 경우에, PC의 유리전이온도가 감소하는 경향은 가장 그래프트 가지수가 적은 R24의 경우에 가장 뚜렷하게 나타났다. 주사전자현미경 사진에서는 그래프트 가지수가 많은 공중합체를 상용화제로 사용하였을 경우 PC상의 크기가 증가하는 것을 알 수 있으며 이것으로 미루어 가지수가 많으면 그래프트 공중합체의 상용성이 감소한다는 것을 알 수 있다. 한편 문헌에 의하면¹³ PC-*b*-PS의 블록공중합체를 상용화제로 사용한 PC/PS 블렌드에서는 블록공중합체를 5wt% 첨가했을 경우, PC와 PS 상을 구분할 수 없을 정도로 균일한 블렌드물을 얻을 수 있다고 알려져 있다.

4. 참고문헌

1. (a) D. R. Paul, "Polymer Blends", Academic Press, New York, 1978. (b) L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hansa Publishers, Munich, 1990.
2. M. J. Folkes and R. S. Hope, "Polymer Blends and Alloys", Chapman & Hall, Cambridge, 1993.
3. L. Leibler, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **16**, 1(1988).
4. (a) J. Noolandi and K. M. Hong, *Macromolecules*, **15**, 482(1982). (b) J. Noolandi and K. M. Hong, *Macromolecules*, **17**, 1531(1984).
5. K. H. Dai, E. J. Kramer, and K. R. Shull, *Macromolecules*, **25**, 220(1992).
6. S. Thomas and R. E. Prud'homme, *Polymer*, **33**, 4260(1992).
7. H. R. Brown, *Macromolecules*, **22**, 2859(1989).
8. C. Auschra and R. Stadler, *Macromolecules*, **26**, 6364(1993).
9. C. G. Cho, T. H. Park, and Y. S. Kim, *Polymer*, **38**, 4687(1997).
10. G. Greszta and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **29**, 7661(1996).
11. Ph. Dubois, R. Jérôme, and Ph. Teyssié, *Macromolecules*, **24**, 977(1991).
12. A. Schindler, Y. M. Hibionada, and C. G. Pitt, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **20**, 319 (1982).
13. I. D. McKay, *J. Appl. Poly. Sci.*, **42**, 281 (1991).