

고분자 화학 강좌 [I] (Radical 중합)

안 태 원 ※
이 등 호 ※※

고분자(polymer)는 작고 간단한 단량체(monomer)가 반복되어 생성되는 큰 분자이다. 고분자 물질로는 자연계에 존재하는 고무의 latex, 흰자질 그리고 셀룰로즈와 같은 천연물고분자(natural polymer)와 합성고무, 합성수지 및 합성섬유와 같은 인공적인 합성고분자(synthetic polymer)가 있다.

합성고분자는 중합(polymerization), 축중합(polycondensation) 및 중부가(polyaddition)와 같은 반응에 의해서 합성된다.

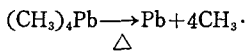
본 강좌는 다음과 같은 순서로 연재할 예정이다.

[I] Radical중합, [II] 이온중합 [III] 공중합(Copolymerization) [IV] 개환중합(Ring-opening polymerization), 축중합 및 중부가 [V] 고분자의 반응.

1. 서 론

Radical은 화학반응중에서 한 group으로 행동하는 원자의 모임을 말하며, 보통 비공유전자(unpaired electron)를 가지고 있다.

Raneth와 Hofeditz¹⁾는 tetramethyllead을 사용한 실험에서 처음으로 methyl radical의 존재를 밝히고 그것의 반감기(half-life time)가 0.006초 정도이라는 것을 보여 주었다.



그후 Kharasch와 Mayo²⁾는 과산화수소의 존재하에서 Olefin에 HBr을 부가시킨 결과 Markownikoff 법칙에 어긋난 화합물을 합성하였고, 이 이상 부가의 반응기구를 radical로써 설명하여 해결하였다.

이와 같이 radical은 흥미로운 유기반응을 유도하며, 따라서 고분자합성에 유익한 역할을 하므로 여기에서는 radical에 의해 일어나는 중합반응에 대하여 서술하고자 한다.

※ 서울대학교 공과대학 응용화학부 부교수
※※ 서울대학교 공과대학 응용화학부 대학원

2. Radical의 생성

Radical은 일반적으로 ① 유기화합물의 열분해(thermal decomposition), ② 광화학적 분해(photoc-chemical decomposition), ③ 하전된 관(discharge tube)에서의 반응, ④ 유기할로젠화물과 금속과의 반응, ⑤ 산화환원반응(Redox reaction)등에 의하여 생성되나³⁾, 여기에서는 중합 반응에 많이 쓰이는 과산화물과 azo 화합물의 열분해, 산화환원반응 및 이외의 특수방법에 대해 이야기하겠다.

2-1. 과산화물

과산화물도 분해되는 데에 필요한 활성화 에너지(Activation energy)는 각각 다르며, 대체로 50°C이상에서 천천히 분해하여 radical을 형성한다⁴⁾.



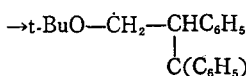
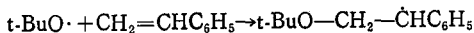
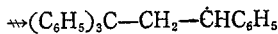
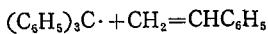
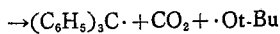
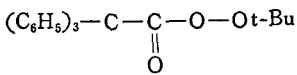
여러 과산화물이 분해되는 데에 필요한 활성화 에너지와 생성된 radical의 반감기가 1시간이 되는 온도를 나타내면 다음과 같다⁵⁾.

	Ea (Kcal/mole)	반감기 1시간의 온도(°C)
$C_6H_5-C(=O)-O-O-C(=O)-C_6H_5$ $\rightarrow C_6H_5-C(=O)-O \cdot + \cdot O-C(=O)-C_6H_5$	30	95
$C_6H_5-C(=O)-O-O-C(CH_3)_3$ $\rightarrow C_6H_5-C(=O)-O \cdot + \cdot O-C(CH_3)_3$	34	125
$(CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3$ $\rightarrow (CH_3)_3C-O \cdot + \cdot O-C(CH_3)_3$	37	150

생성된 radical이 안정할 수록 개시제(initiator)의 분해속도가 빨라지고, 중합반응을 촉진시키는 데에는 Radical의 반감기가 1시간 정도 되는 것이 보통 적당하다. 고로 중합반응에 있어서는 위의 3가지 보기에서

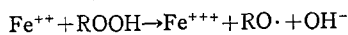
중합온도에 대응하는 적당한 과산화물을 선택해야 한다.

그러나, radical 이 생성된다 하여도 전부 중합반응의 개시제로는 사용되지 않는다. 예를 들면, triphenyl-t-butyl peracetic acid 에서 분해에 의해 생성된 2개의 radical 중에, t-butyl radical 은 반응성이 풍부하여 vinyl 단량체의 부가하여 중합을 일으키기 쉬우나, triphenyl radical 은 극히 안정하여 보통의 vinyl 단량체와는 부가하지 않는다. 그러므로 한번 radical 이 결합하면 2개의 radical 이 소멸하게 된다.



2-2. 산화환원계(Redox system)

과산화물에 산화환원이 용이한 금속이온을 더한 것을 사용하면 radical 의 생성 온도가 낮아 $-20^\circ C$ 에서도 중합이 일어난다. 이것은 과산화물에 대하여 제 1 철이온(ferrous ion)이 환원작용을 하여 Harber-Weiss mechanism 에 따라 radical 이 생성되기 때문이다⁶⁾.



이외에도 다음과 같은 산화환원계가 알려져 있다.

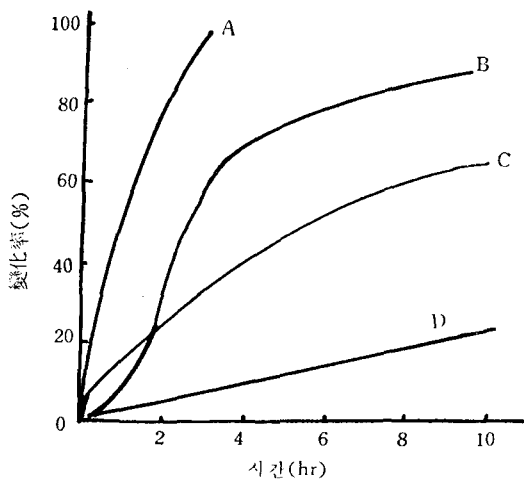
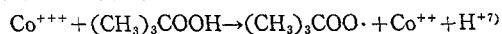
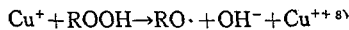


그림 1. Styrene 과 Butadiene 의 유제공중합(emulsion copolymerization)의 속도에 대한 각종 철 산화환원계 과산화물의 영향($40^\circ C$)⁹⁾

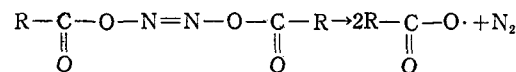
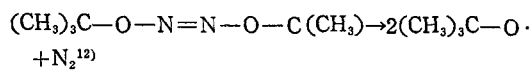
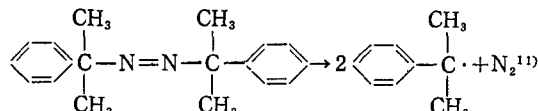
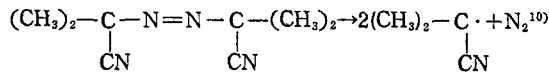
A; Cumene hydroperoxide B; Dibenzyl peroxide
C; t-Butyl hydroperoxide D; Potassium peroxide



이와같은 산화환원계에 사용된 과산화물의 종류에 따라 중합되는 변화율이 다르다는 것을 그림 1에서 알 수 있다.

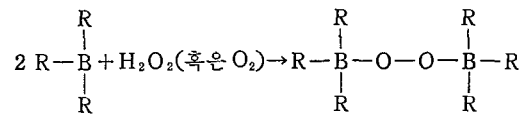
2-3. Azo 화합물

과산화물 뿐만 아니라 azo 화합물, 즉 azo-bis-isobutyronitrile(AIBN)도 가열에 의해 분해되어서 radical 을 생성한다. 이러한 azo 화합물을 열거하면 다음과 같다.

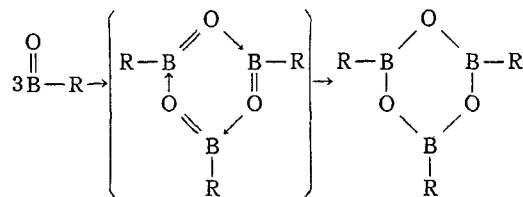
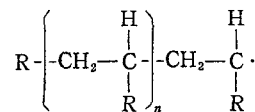
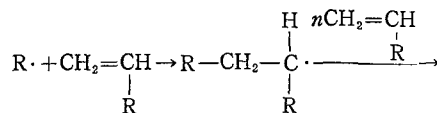
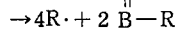


2-4. 특수방법

현재에는, boralkyl (예를 들면 triethylborane 이나 tributylborane)을 H_2O_2 나 O_2 의 존재하에서 사용하여 저온에서 radical 중합을 일으킬 수 있으며, 그때 생성되는 alkyl radical 은 다음과 같은 반응기구에 의하여 생성된다는 것이 알려져 있다¹³⁾.



Boralkylperoxide

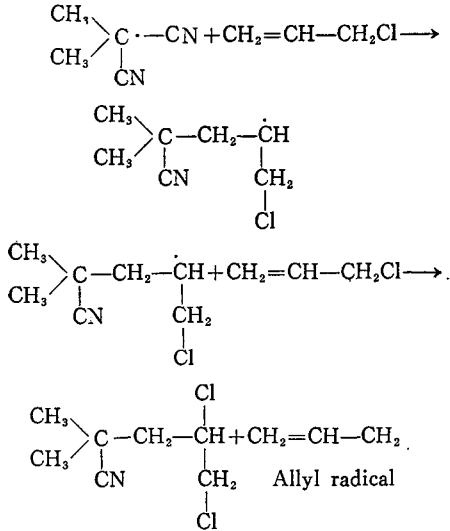


Trialkylboroxin

3. 중 합(Polymerization)

이중결합을 가진 화합물은 주로 중합반응을 일으키나, 그 중에는 이중결합을 가지고 있음에도 불구하고 중합을 일으키지 않는 것이 있다. 그 이유로는 ①중합에 필요한 활성화에너지가 너무 커서 중합이 일어나지 않는 경우, ② 입체방해(Steric hindrance)에 의해 중합이 안되는 경우(예, trichlorostyrene), ③자동방지(Auto-inhibition)의 현상등을 생각할 수 있다.

자동방지는 allyl 화합물의 중합에서 볼 수 있듯이, 생성된 allyl radical 이 공명현상(Resonance)에 의해 안정화되어 더 이상 중합이 일어나지 않는 현상을 말한다.¹⁴⁾

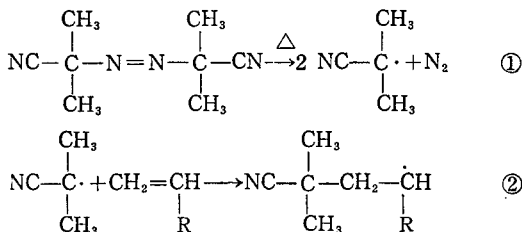


$\text{CH}_2 = \text{CH} - \dot{\text{C}}\text{H}_2 \longleftrightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \longleftrightarrow \text{CH}_2 = \text{CH} \text{---} \dot{\text{C}}\text{H}_2$
이와같은 자동방지는 propylene, isobutylene, vinyl ether, α -methylstyrene 등과 같은 단량체에서도 볼 수 있다.¹⁵⁾

중합반응은 보통 개시반응, 성장반응, 정지반응의 3 가지 반응으로 표시할 수 있다.

3-1 개시반응(Initiation)

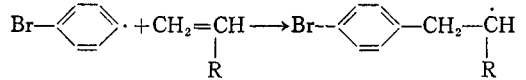
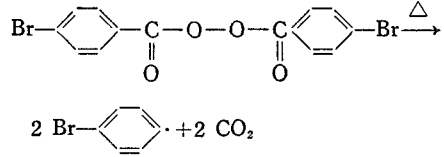
개시반응은 ① 개시제의 분해, ② 생성된 radical 에 첫번째의 단량체가 부가되는 것과 같은 두 단계로 진행된다.



②의 단계에서, 개시제로 부터 생성된 radical 이 단량체와 부가한다는 것을 증명한 방법으로는 다음 2 가지가 있다.

a) 분석법

개시제로써 p-bromobenzoylperoxide 를 쓴다면, 다음과 같은 반응기구에 의하여 생성된 중합체에 bromine 이 존재하게 될 것이다.



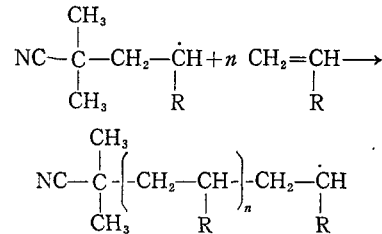
생성된 중합체를 분석한 결과, 중합체에 bromine 이 존재하며 그 함량은 중합도(Degree of Polymerization)에 반비례한다는 것을 알았다.¹⁶⁾

b) 동위원소(Isotope) 법

AIBN 에서 azo 기와 결합한 탄소로써 C^{14} 를 사용하여 중합한 결과, 생성된 중합체에서 C^{14} 를 발견할 수 있었다.¹⁷⁾ 고로, radical 에 단량체가 부가하여 중합반응이 진행된다는 것이 확실하다.

3-2. 성장반응(Propagation)

개시반응에서 생긴 radical 에 수개의 단량체가 부가되어 큰 분자가 되는 단계이다.

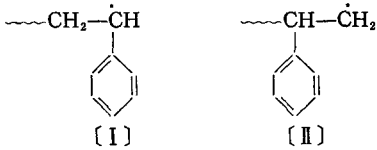


3-2-1. 부가방법

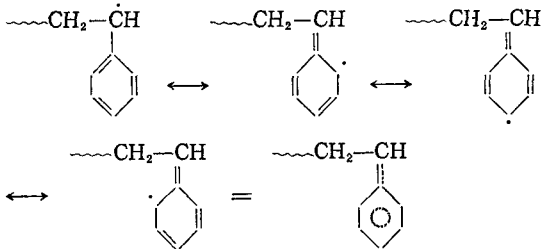
단량체가 부가하는 방법은 ① head-to-tail 부가, ② head-to-head (혹은 tail-to-tail) 부가, ③ 불구칙한 혼합부가등이 있을 수 있다. 위의 부가방법중 보통의 중합조건에서는 주로 head-to-tail 부가가 가장 많이 일어난다. 그 이유를 styrene 의 경우에서 본다면, 이론적으로 다음과 같은 세가지를 생각할 수 있다.¹⁸⁾

a) 공명 안정화(Resonance stabilization)

Styrene 이 radical 로 존재할 경우에는 다음과 같은 두가지 경우가 있다.

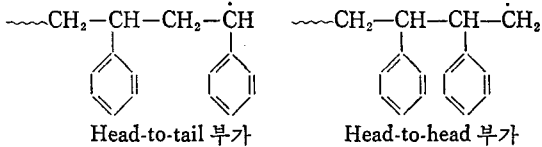


(I)의 radical이 (II)의 것보다 더 안정하여 head-to-tail 부가가 우세한데, 그 이유는 다음과 같이 공명현상을 가지기 때문이다.



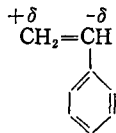
b) 입체방해(Steric hindrance)

아래 그림에서 알 수 있듯이, head-to-tail 부가의 경우가 head-to-head 부가 때보다 입체방해가 작다.

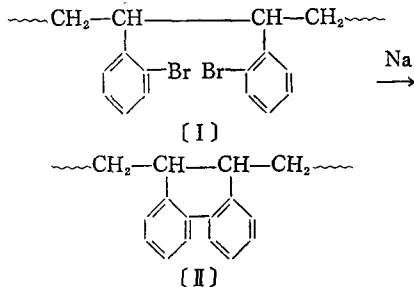


c) 극성효과(Polarizing effect)

styrene 단량체는 다음과 같이 극성을 가질 수 있으므로 head-to-tail 부가가 우세하다.



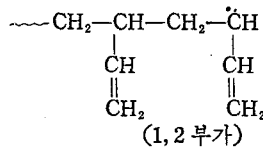
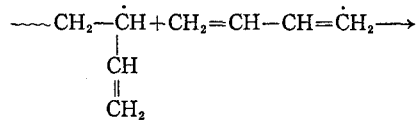
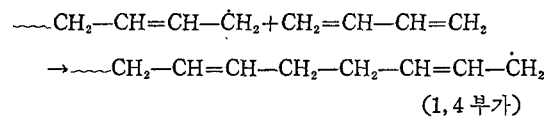
이상 설명한 바와 같이, 성장반응은 주로 head-to-tail 부가에 의해 일어나는데, 이 사실을 실험적으로 증명하기 위하여 Marvel과 Moon¹⁹⁾은 다음과 같은 방법을 사용하였다. 즉, ortho-bromostyrene의 중합시 Head-to-head 부가가 일어난다면 [I]와 같은 중합체가 생길 것이며, 이것은 alkali 용융에 의해 [II]의 중합체가 생겨야 할 것인데, 실제의 실험에서는 [II]를 발견하지 못하였다.



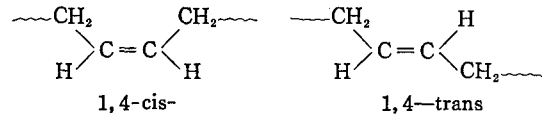
이와같은 부가로 생성된 중합체에 있어서, C-C의 결합이 회전할 수 있으므로 입체규칙적(stereoregular = stereospecific) 중합체를 형성할 수 있는데, 여기에 대해서는 다음에 얘기하기로 하자.

3-2-2. Butadiene의 성장반응

Butadiene은 다음과 같이 1,4 부가와 1,2 부가에 의해 성장한다.²⁰⁾



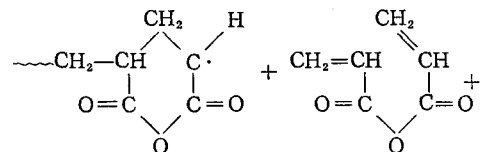
그리고 1,4 부가에 의해 형성된 중합체는 cis-나 trans-의 구조(conformation)를 가질 수 있다.

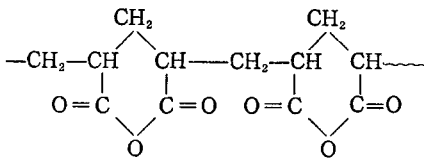
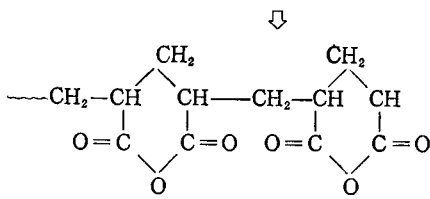
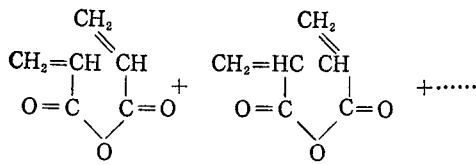


보통 radical 중합에 의해서는 1,4 부가와 1,2 부가가 혼합된 중합체를 얻을 수 있으나, 이온중합을 하면 모두 1,4 부가나 1,2 부가를 한 중합체를 얻을 수 있다.²¹⁾ 즉, THF(Tetrahydrofuran)에서 alkaliorganic 화합물, 예를 들어 phenyllithium을 사용하면 1,2 중합체를 얻을 수 있으며, paraffin계 탄화수소, 예로서 heptane을 용매로 쓰고 lithium이나 phenyllithium을 사용하여 1,4 중합체를 합성시킬 수 있다. 순수한 결정성의 1,2-polybutadiene은 chromhexacarbonyl과 aluminiumtriethyl을 혼합개시제(complex initiator)로 사용하여 만들 수 있다.

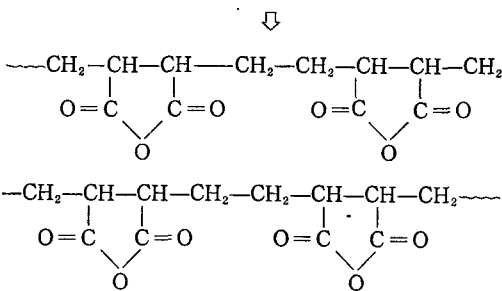
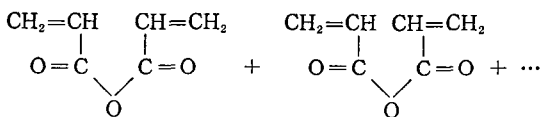
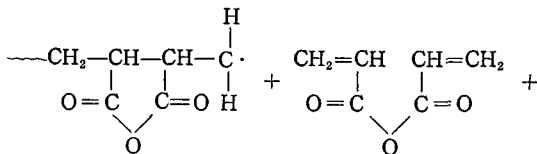
3-2-3. 특수한 성장반응

Acrylacid anhydride의 종류에서 볼 수 있듯이, 두개의 같은 이중결합이 있는 경우에 5-혹은 6-환(Ring)을 만들면서 중합이 진행된다. 이러한 중합방법을 환형중합(Cyclic polymerization)이라 한다.²²⁾





혹은

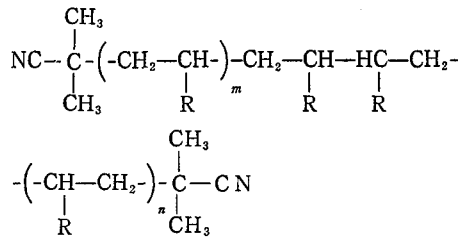
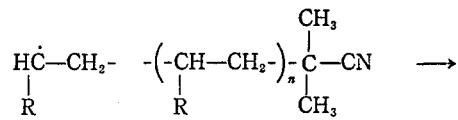
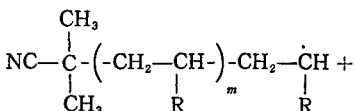


3-3. 정지반응(Termination)

정지반응은 성장반응에 의해 자란 중합체의 radical 이 ①결합, ②부동변화에 의하여 radical 이 없어지는 단계이다.

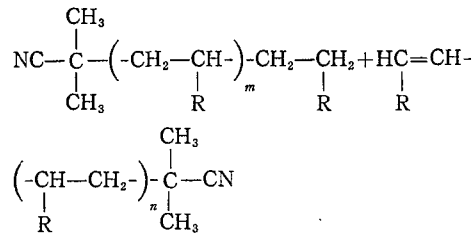
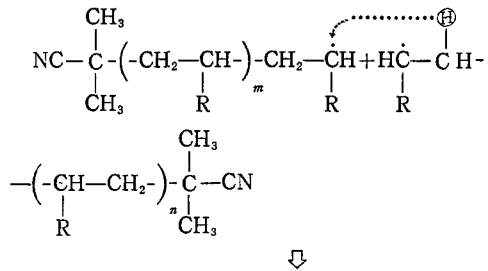
3-3-1. 결합(Combination)

이것은 2 개의 radical 이 결합하여 성장반응이 정지하는 것을 말한다.



3-3-2. 부동변화(Disproportionation)

2 개의 중합체중에서, 한 중합체에 있는 수소와 같은 원자가 다른 중합체의 radical 에 추가되어 2 개의 radical 이 소모되는 반응이다.



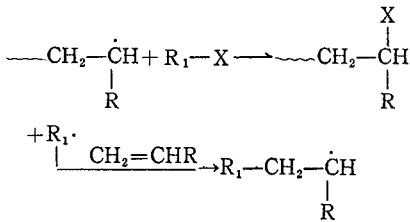
정지반응이 결합 혹은 부동변화에 의한 것인지는 중합온도와 단량체의 종류에 의존된다. 즉, 위 반응식에서 알 수 있듯이, 수소원자가 이동하여 부동변화가 일어나므로 중합온도가 높을수록 부동변화가 잘 일어난다. 그리고 styrene 은 60~70°C 에서 부동변화는 거의 일어나지 않고 대부분 결합에 의해 정지반응이 되나²³, MMA(Methylmethacrylate)는 이 온도에서 주로 부동변화가 일어난다.²⁴⁾

정지반응이 결합 혹은 부동변화에 의한 것인가를 결정하는 실험적 방법은 중합도 측정과 말단기 분석(End group analysis)에 의해 중합체내에 있는 개시제 분자의 수를 측정하는 것이다. 만약 결합에 의해 정지반응이 일어났다면, 앞의 방정식에서 알 수 있듯이, 중합체내에 2 개의 개시제 분자가 존재할 것이며, 부동변화에 의해 정지된 중합체는 한개만의 개시제 분자를

가지고 있을 것이다.

3-4. 사슬이동(Chain transfer)

중합반응은 이상 설명한 3가지 이외에 사슬이동 반응도 일어난다. 즉, 자라는 중합체의 radical 에 다른 분자의 한 원자가 부가하여 중합체의 radical 은 소모되고, 다른 분자에 다시 radical 을 형성하여 중합반응이 계속되는 경우가 있다.²⁵⁾



이와같이 radical 이 한 중합체에서 다른 분자로 이동하는 것을 사슬이동이라고 하며, ①개시제로의 사슬²⁶⁾ 이동, ②단량체로의 사슬이동, ③용매로의 사슬이동, ④중합체로의 사슬이동등이 있는데, 여기서는 용매로의 사슬이동에 대해서만 얘기하고자 한다.

3-4-1. 용매로의 사슬이동(Chain transfer to solvent)


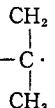

중합체의 radical 이 용매와 반응하여 자라는 중합체의 성장이 정지되고 radical 이 용매 분자로 이동하는 것을 말하며, 그 크기는 사슬이동 상수(Chain transfer constant) C_s 로 정량적으로 나타낼 수 있다.

$$C_s = \frac{k_{tr,s}}{k_p}$$

윗식에서 $k_{tr,s}$ 는 용매로의 사슬이동 속도상수(chain transfer rate constant)를 말하며, k_p 는 성장 속도상수(propagation rate constant)를 나타낸다.

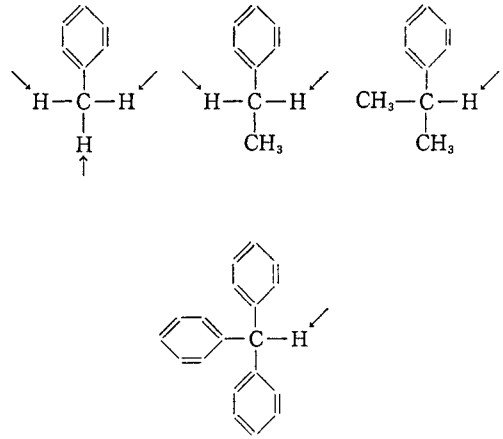
이와같은 C_s 는 ①용매의 종류, ②radical 의 종류,

표 1. 용매로의 사슬이동상수, $C_s \times 10^5$

용 매	-CH ₂ -CH 			-CH ₃ -C 	-CH ₂ -CH 
	60°C	80°C	100°C		
Benzene	0.18	0.6	1.6	0.75	—
Cyclohexane	0.24	0.66	1.6	1.0	920
Toluene	1.25	3.1	6.5	5.2	—
Ethylbenzene	6.7	10.8	16.2	13.5	—
Cumene	8.2	13.0	20.0	19.0	—
Triphenylmethane	35	—	80	—	—
Carbon tetrachloride	900	1300	1800	24	1000

③온도등에 의존한다는 것을 표 1에서 알 수 있다.

Benzene, toluene, ethylbenzene, cumene, triphenylmethane 에서 볼 수 있듯이, 수소의 이탈성이 클수록 C_s 도 증가한다.



3-4-2. 조절제(Regulator)

사슬이동이 일어나면 성장반응이 정지하므로 사슬이동이 많이 일어날수록 중합도는 낮아진다. 즉, 사슬이동 반응이 큰 물질을 사용하여 중합도를 낮출 수 있다.

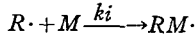
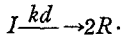
이와같이, 사슬이동이 일어날수록 중합도가 감소하기 때문에, 중합도를 조절하기 위하여 고의로 mercaptan CCl_4 , amine 등을 넣는 경우가 있는데, 이때 넣는 첨가물을 조절제라고 한다.

4. 반응속도론(Kinetics)

지금까지 얘기한 바와 같이, 중합의 기본단계는 개시반응, 성장반응, 정지반응으로 되어 있는데 이것을 반응속도론적으로 고찰하여 보자.

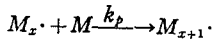
4-1. 반응속도와 개시제 및 단량체의 농도와와의 관계

개시반응은 ①개시제가 분해하여 radical 을 생성하는 단계와 ②radical 에 첫번째 단량체가 부가하는 단계로 진행된다.

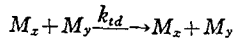
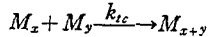


위에서 I 는 개시제를 말하며, M 은 단량체를 나타낸다. 또 k_d 는 개시제의 분해 속도상수이고 k_i 는 단량체가 부가되는 속도상수이다.

그리고 성장반응에 대해서는 다음과 같이 표시할 수 있으며, 여기에서 k_p 는 성장반응 속도상수인데 이 값은 중합도가 적어도 3이라는 조건하에서는 용매의 특성과 사슬길이(Chain length)에 무관하다.²⁷⁾



또 정지반응은 결합과 부동변화에 의한 것이기 때문에 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 k_{tc} 는 결합반응의 속도상수이고 k_{td} 는 부동변화의 속도상수이다.

각 단계에 대하여 위와 같은 반응기구로 표시하여 반응속도론적 처리를 하여보자.

처음 부가된 단량체 radical ($M \cdot$)의 형성속도 R_i 는 다음과 같다.

$$R_i = \frac{d[M \cdot]}{dt} \quad (1.1)$$

만약 각 개시제의 분자에서 생성된 모든 radical 이 단량체의 분자와 반응한다면, 개시반응 속도는 다음과 같이 된다.

$$R_i = 2k_d[I] \quad (1.2)$$

그러나, 보통 개시제의 분해에 의해 형성된 radical 은 모두 단량체 와 반응하지 않으므로 다음과 같이 표시된다.

$$R_i = f \cdot 2k_d[I] \quad (1.3)$$

(1.3)에서의 f 는 단량체와 결합하는 radical 의 부분(fraction), 즉 개시제 효율(initiator efficiency)이다.

성장속도는 다음과 같으며,

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M \cdot] \quad (1.4)$$

정지반응은 다음과 같이 표시된다.

$$R_i = -\frac{d[M \cdot]}{dt} = 2k_t[M \cdot]^2 \quad (1.5)$$

(1.5)에서 $[M \cdot]$ 은 모든 사슬 radical 의 농도이다.

시간이 지나 반응이 정상상태(steady state)에 도달

하면, radical 의 형성속도와 정지반응에 의한 radical 의 소멸속도는 같게 된다.

$$R_i = R_t \quad (1.6)$$

$$\text{즉 } 2k_t[M \cdot]^2 = f \cdot 2k_d[I] \quad (1.7)$$

그러므로, 어떤 순간에서의 radical 농도는 다음과 같다.

$$[M \cdot] = \left(\frac{f \cdot k_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (1.4)$$

성장반응 속도는 (1.8)을 (1.4)에 대입하여 얻을 수 있다.

$$R_p = k_p \left(\frac{f \cdot k_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (1.9)$$

즉, 성장반응 속도로 표시된 중합속도는 단량체의 농도와 개시제 농도의 자승근에 비례한다. 이러한 사실은 그림 2와 표 2에서 명백히 알 수 있다.

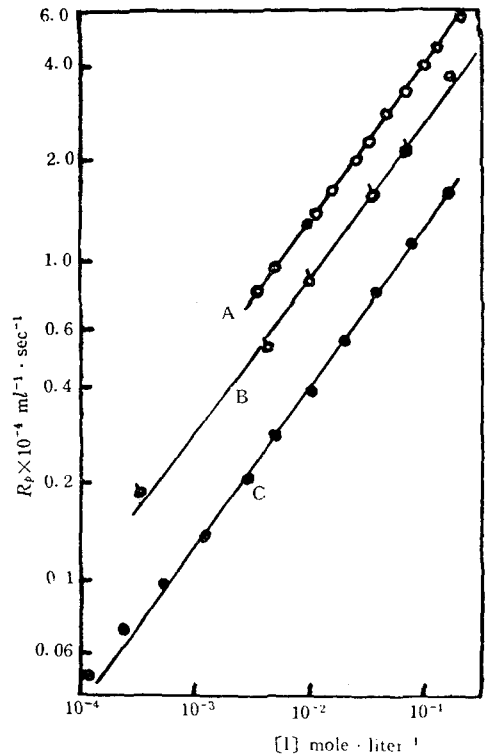


그림 2. 개시제 농도 $[I]$ 에 대한 초기중합속도 R_p 의 log-log 그래프

A; AIBN을 사용한 50°C에서의 MMA²⁸⁾

B; benzoyl peroxide를 사용한 50°C에서의 MMA²⁹⁾

C; benzoyl peroxide를 사용한 60°C에서의 styrene³⁰⁾

그림 2에서의 직선은 기울기가 1/2이 되도록 이론적으로 그은 것이며, 실험치와 잘 일치된다. 그러나, 90°C의 styrene 중합에 있어서 낮은 benzoyl peroxide 의 농도에서 생기는 편차는 열개시(thermal initiation)

표 2. 단량체 농도에 따른 초기 중합속도의 변화

[M] mole/l	[I] × 10 ³ mole/l	초기속도 R _p × 10 ⁴ mol/l·sec	R _p /[I] ^{1/2} [M] × 10 ⁴
1) Benzoyl peroxide 를 개시제로 한 benzene 중에서의 MMA (50°C) ²¹⁾			
9.44	41.3	1.66	0.87
7.55	41.3	1.31	0.86
5.66	41.3	0.972	0.85
3.78	41.3	0.674	0.88
1.89	41.3	0.334	0.81
0.944	41.3	0.153	0.80
2) Benzoyl peroxide 를 개시제로 한 Benzene 중에서의 Styrene (60°C) ²⁰⁾			
8.35	4.00	0.255	0.48
5.845	4.00	0.1734	0.47
3.339	4.00	0.0930	0.44
0.835	4.00	0.01855	0.35
0.418	4.00	0.00838	0.32

가 동시에 일어나서 작용하기 때문이다.

표 2에서 단량체농도가 증가할수록 중합속도도 증가한다는 사실을 쉽게 알 수 있으며, 마지막 열의 값은 거의 일정하여 (1.9)의 상수가 된다는 것을 말하여 준다.

4-2. 반응속도론적 사슬길이(Kinetic chain length)

반응속도론적 사슬길이 ν 는 개시반응에서 부터 정지 반응까지 활동중심(Reactive center)과 반응하는 단량체의 평균수이며, 개시반응속도 R_i 에 대한 성장반응속도 R_p 의 비로 주어진다. 정상상태에서는 R_i 가 정지반응 속도 R_t 와 같으므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\nu = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} \quad (1.10)$$

(1.4)와 (1.5)를 (1.10)에 대입하면 다음과 같이 되고

$$\nu = \frac{k_p[M][M\cdot]}{2k_t[M\cdot]^2} = \frac{k_p[M]}{2kt[M\cdot]} \quad (1.11)$$

또 (1.4)에서 다음을 알 수 있다.

$$[M\cdot] = \frac{R_p}{k_p[M]} \quad (1.12)$$

(1.12)를 (1.11)에 대입하면 다음과 같다.

$$\nu = \frac{k_p^2[M]^2}{2kt R_p} \quad (1.13)$$

즉, 단량체 농도가 일정할 경우에 반응속도론적, 사슬 길이는 중합속도에 반비례한다. 온도가 증가함에 따라 중합속도도 증가하므로 중합체의 분자량은 감소한다.

여기서 (1.13)의 R_p 대신에 (1.9)를 대입하면 다음과 같이 되어, 중합체의 분자량은 단량체의 농도가 클수록 증가하며 개시제의 농도가 클수록 감소한다는 것을 알 수 있다.

$$\nu = \frac{k_p}{2(f \cdot k_d \cdot k_t)^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad (1.14)$$

그러므로 중합체의 분자량을 증가시키기 위해서는 단량체의 농도를 높이는 반면에 개시제의 농도는 필수 있는 한 줄이는 것이 유리하다.

참 고 문 헌

- 1). F. A. Paneth and W. Hofeditz, *Ber.*, **62**, 1335 (1929)
- 2). M. S. Kharasch, H. Engelmann and F. R. Mayo, *J. Org. Chem.*, **2**, 288 (1937)
- 3). D. A. Smith, "Addition polymers" p. 17, Butterworths, London, 1968
- 4). C. G. Swain, W. H. Stockmayer and J. T. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5426 (1950)
C. E. H. Bawn and S. F. Mellish, *Trans Faraday Soc.*, **47**, 1216 (1951)
- 5). 漆宏, 化學と工業, p. 99, 第22卷, 第6號, 1969
- 6). J. H. Baxendale, S. Bywater and M. G. Evans, *J. Polymer Sci.*, **1**, 237 (1946)
- 7). D. J. Cram and G. S. Hammond, "Organic Chemistry", p. 517, McGraw-Hill, New York, 1964
- 8). W. Kern, *Ang. Chem.*, **61**, 471 (1949)
Mak. Chem., **15**, 15 (1955)
- 9). G. E. Hulse and E. J. Vandenburg, *Ind. Engng Chem.*, **40**, 936 (1948)
- 10). F. M. Lewis and M. S. Mathieson *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 747 (1949)
- 11). P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 137 (1966)
- 12). T. G. Traylor, *Tetrahedron Letters*, 6163 (1996)
- 13). K. H. Krause, *Kunststoff-Rundschau*, **6**, 139 (1959); J. Furukawa and T. Tsuruta, *J. Polymer Sci.*, **28**, 227 (1958)
- 14). P. D. Bartlett and R. Altschul, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 812, 816, (1945)
- 15). B. Vollmert, "B. Vollmert, "Grundriss der makromolekularen Chemie", p. 58, Springer-Verlag, Berlin, 1962
- 16). S. G. Cohen, *J. Polymer Sci.*, **2**, 511 (1947)
- 17). L. M. Arnett and J. H. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2031 (1952)