

자유라디칼 Telomerization 에 의한 스티렌메타크릴산메틸 Block 혼성중합체의 합성 및 분석 (제 1 보)

朴正學 · 徐吉守 · 崔三權
한국과학원 화학과
(1979. 11. 21 접수)

Synthesis and Characterization of Poly(styrene-*b*-methyl Methacrylate) by Free Radical Telomerization (I)

Jung Hag Park, Gil Soo Sur and Sam Kwon Choi

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science, Seoul 131, Korea

(Received Nov. 21, 1979)

요 약. 자유라디칼 telomerization 반응을 이용하여 스티렌-메타크릴산메틸 block 혼성중합체 (PS-*b*-PMMA)를 합성하였다. AIBN을 개시제로 사용하여 CCl₄로 스티렌을 telomerization시킨 다음 생성된 중합체의 CCl₃ 말단기를 macrotelogen으로 사용하여 AIBN 개시에 의해 메타크릴산 메틸을 다시 telomerization하여 스티렌-메타크릴산메틸 block 혼성중합체를 얻었다. Macrotelogen의 농도, 단위체의 농도, macrotelogen의 분자량, 반응온도 및 용매의 농도가 block 혼성중합체생성에 미치는 영향을 조사하였다. 반응조건을 조절하여, PMMA가 약 10 무게%까지 포함된 block 혼성중합체를 얻었다.

ABSTRACT. Poly(styrene-*b*-methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA) was synthesized by free radical telomerization: the telomerization of styrene with CCl₄ by using AIBN as initiator followed by a second telomerization of methyl methacrylate using CCl₃ end group of the resulting polymer as the macrotelogen, with AIBN initiation, gave the styrene-methyl methacrylate block copolymer. The effects of the concentration of the macrotelogen, the concentration of monomer, the molecular weight of the macrotelogen, the reaction temperature and the concentration of the solvent on the formation of the block copolymer were investigated. Block copolymers containing up to 10 weight percent PMMA were obtained by adjusting the reaction conditions.

1. 서 론

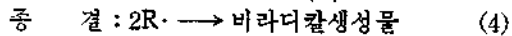
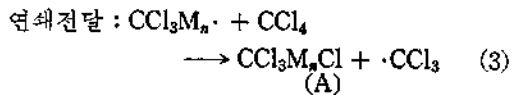
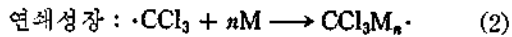
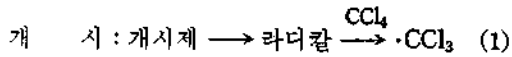
자유라디칼중합반응에 의한 block 혼성중합체 합성에 대한 연구는 오래전부터 시도되었는데 그중 과산화물 관능기가 도입된 중합체를 이용한 것¹⁻³, 광분해 반응으로 개시되는 라디칼 자리를 가진 중합체를 사용한 것⁴⁻⁷ 및 기계적 힘에 의한 중합체 조개짐의 결과 생기는 라디칼

을 이용한 것^{8,9} 등이 있다.

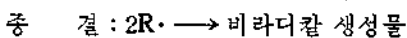
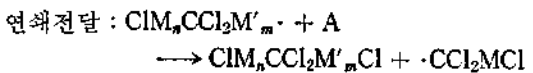
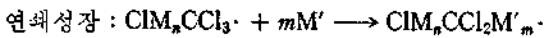
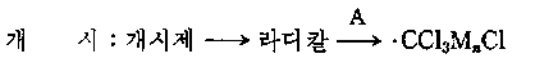
연쇄전달체 (telogen)를 이용한 비닐단위체의 중합 (telomerization)에 관한 연구는 1940년대 여러 사람들에 의해 시도되었는데, Mayo,¹⁰ Kharasch,¹¹ Breitenbach¹² 등은 telogen 존재하에서 비닐 단위체를 중합시키면 양말단에 telogen 토막이 붙은 중합체가 얻어지고, 이 telogen 토막의 양과 telogen/단위체 몰비 사이에 정

량적인 관계가 있음을 보고했다.

Telogen 으로서 CCl_4 를 사용하여 비닐단위체를 중합시킬때의 총괄반응서열은 다음과 같이 알려져 있다.¹³



그런데, 식(3)에서 일어나는 생성물(A)는 중합체 말단의 CCl_3 기가 CCl_4 와 마찬가지로 연쇄전달반응을 일으키므로,¹⁴ 본 연구자들은 이를 단일화합물 telogen 인 CCl_4 에 대하여, 'macrotelogen' (MT)라 명명하였다. 따라서, 이 macrotelogen 을 포함한 용액에 제 2의 단위체 (M')와 개시제를 가하여 중합시키면 다음과 같은 반응서열에 의해 block 혼성중합체가 얻어질 것이다.



이와 같이 macrotelogen 의 연쇄전달을 이용하여 스티렌-메타크릴산메틸 block 혼성중합체를 합성한 보고는 없으므로 본 연구에서는 스티렌 macrotelogen 을 써서 스티렌-메타크릴산메틸 block 혼성중합체를 합성하고, macrotelogen 의 농도, 단위체의 농도, macrotelogen 의 분자량, 반응온도 및 용매의 농도가 block 혼성중합체 형성에 미치는 영향을 조사하였다.

2 실험

2.1 시 약

Aldrich Chemical Co. 제 스티렌(St)과 메타크릴산메틸(MMA)을 알려진 방법¹⁵으로 정제하여 사용하였다.

사염화탄소, 벤젠 및 AIBN 은 일본 미쯔비시

화학 제품을 알려진 방법¹⁵으로 정제하여 사용하였다.

2.2 중 합

2.2.1 Macrotelogen 의 합성. 반응관에 일정량의 단위체(St 또는 MMA), AIBN, 사염화탄소와 용매로서 벤젠을 넣은 다음 내용물을 액체질소로 얼려 진공펌프로 반응관내의 기체를 뽑아내는 과정을 3번 되풀이하여 내용물에 녹아있는 기체를 제거한 뒤, 반응관을 10^{-4} mmHg 이하의 고진공 상태로 하여 밀봉하였다. 이것을 80 ± 0.01 °C 의 항온조에서 일정한 시간동안 반응시킨뒤 꺼내 드라이아이스-아세톤증탕에 담겨 재빨리 냉각시킨후 실온에서 개관하였다.

내용물을 10배 부피의 메탄올에 천천히 떨어뜨리며 세게 교반하여 생성물을 침전시켰다.

이를 여과하여 미세한 입자형태의 중합체를 얻었다. 미반응의 단위체와 AIBN 을 제거하기 위해 얻어진 중합체를 벤젠에 녹이고 다시 메탄올로 침전시키는 과정을 2번 되풀이하여 순수한 macrotelogen 을 얻었다.

이를 50 °C 에서 진공건조기로 24시간 건조시켜 사용하였다.

2.2.2 Block 혼성중합체의 합성. 일정량의 macrotelogen 과 벤젠을 반응관에 넣고 macrotelogen 을 녹이기 위해 1시간동안 진탕한 다음 제 2의 단위체 AIBN 을 가하였다.

스티렌라디칼 및 MMA 라디칼은 AIBN 에 대한 연쇄전달상수가 0이다.

내용물을 2.2.1항에서와 같은 방법으로 기체를 제거한후, 밀봉하고 이를 항온조에서 일정시간 반응시킨 다음 꺼내 드라이아이스-아세톤 증탕으로 냉각시켜 실온에서 개관하였다. 내용물을 2.2.1항에서와 같은 방법으로 침전, 정제하였다.

2.3 Block 혼성중합체의 분리 및 분석

2.3.1 Block 혼성중합체의 분리. 앞서와 같은 방법으로 block 혼성중합체를 합성하면 생성물에는 block 혼성중합체, 미반응의 macrotelogen(PS 또는 PMMA), 동중중합체(PMMA 또는 PS)가 섞여있다.

PS 를 제거하기 위해 생성물을 시클로헥산을

용매로 하여 2시간정도 끓이면 PS는 시클로헥산에 녹아 제거되고 block 혼성중합체와 PMMA가 남는다. 이를 여과하여 건조시킨 다음 다시 아세토니트릴을 용매로 하여 2시간정도 끓이면 PMMA는 아세토니트릴에 녹아 제거되고 녹지 않는 block 혼성중합체만 남게된다.¹⁶

이렇게 하여 분리한 block 혼성중합체에 동중중합체가 오염되어 있지 않은가 확인하기 위해 thin-layer chromatography (TLC) 분석^{17,18}을 행하였다.

먼저 PS의 존재를 확인하기 위해, 클로로포름을 전개제로 쓰면 PS는 용매프론트까지 전개되나 block 혼성중합체는 원점에 남게된다. PMMA의 존재를 확인하기 위해서 벤젠과 메틸에틸케톤의 혼합물(부피비 1:1)을 전개제로 쓰면, block 혼성중합체는 용매프론트의 중간정도거리까지 전개되나 PMMA는 원점에 남아있게 된다.

TLC에서 동중중합체의 존재가 확인되지 않을때까지 위의 추출과정을 되풀이하여 순수한 block 혼성중합체를 얻었다. 이를 다시 IR과 NMR 스펙트럼을 찍어 확인하였다. Block 혼성중합체의 수득률은 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{Block 혼성중합체수득률} = \frac{\text{block 혼성중합체의 무게}}{\text{가한 macrotelogen의 무게} + \text{단위체의무게}} \times 100(\%)$$

2.3.2 분광분석. PMMA를 일정량 녹인 THF 용액과 block 혼성중합체를 같은량 녹인 THF 용액의 각각의 IR 스펙트럼의 카르보닐 신축진동¹⁹의 흡광도 차를 비교 계산하여 block 혼성중합체내 PMMA의 몰분율(%)을 구하였다. 사용한 IR 흡광광도계는 Perkin-Elmer 267 Grafting Infrared Spectrophotometer였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Macrotelogen의 합성

스티렌과 MMA의 macrotelogene를 합성한 결과를 Table 1에 나타내었다.

사염화탄소/단위체몰비의 변화에 따라 생성된 macrotelogen의 분자량과 염소함량이 크게 변화하였다.

이 사실은 단위체 telogen 대신 macrotelogen을 사용할 때 이 macrotelogen의 연쇄전달이 충분히 크던 이로부터 block 혼성중합체가 생성될 수 있음을 추리할 수 있게 해준다.

3.2 Macrotelogen 농도가 Block 혼성중합체 형성에 미치는 영향

개시제와 단위체의 농도가 일정할 때 macrotelogen(MT)의 농도변화에 따른 block 혼성중합체수득률의 변화를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 보듯이 macrotelogen의 농도가

Table 1. Synthesis of macrotelogens.^a

Run	$\frac{[S]^b}{[M]}$	Reaction time (hr)	Yield %	Molecular ^c weight $\bar{M}_n \times 10^{-3}$	Cl content of ^d macrotelogen (wt. %)
S-1	8	7	11.5	4.33	3.41
S-2	2	8	52.4	6.00	2.66
S-3	0.6	8	79.5	14.70	0.79
S-4	0.2	7	57.1	17.54	0.73
S-5	0.05	3	66.7	22.20	0.27
M-1	20	7	18.2	—	—
M-2	10	7	27.8	37.40	0.095
M-3	5	7	50.9	62.50	0.056

^aCondition: [AIBN]= 5×10^{-3} mole/l, 80°C. ^b $\frac{[S]}{[M]}$ is the composition of the the feed. (S=CCl₄, M=styrene (S-1 to S-5) or MMA (M-1 to M-3)). ^c \bar{M}_n was measured in benzene at 25°C by applying the relation, $(\eta) = 1.22 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.76}$ for styrene macrotelogen²⁰ and $(\eta) = 1.355 \times 10^{-3} \bar{M}_n^{0.54}$ for methyl methacrylate macrotelogen²⁰. ^dBy Volhard method.

Table 2. Effect of concentration of macrotelogen (MT) on the block copolymer yield and the composition of PMMA fraction.^a

Rnn	[MT] × 10 ⁵ (mole/l) ^b	Yield (%) ^c	Mol wt. of PMMA fraction ^d	\bar{P}_n
MS-1	4.50	2.1	1230	12.3
MS-2	6.76	2.9	1180	11.8
MS-3	9.01	4.1	750	7.5
MS-4	13.50	6.9	520	5.2

^aMacrotelogen, S-5 was used; [MMA] = 2×10^{-2} mole/l; [AIBN] = 1×10^{-4} mole/l; temperature, 70°C; reaction time, 24 hrs. ^bCalculated by applying the relation, (wt. of MT added)/(mol wt. of MT); mol wt. of S-5 macrotelogen, 22200. ^cCalculated by applying the relation, block copolymer yield = (wt. of block copolymer produced)/(wt. of MT + wt. of MMA) × 100(%). ^dCalculated from the IR spectroscopic data¹⁹.

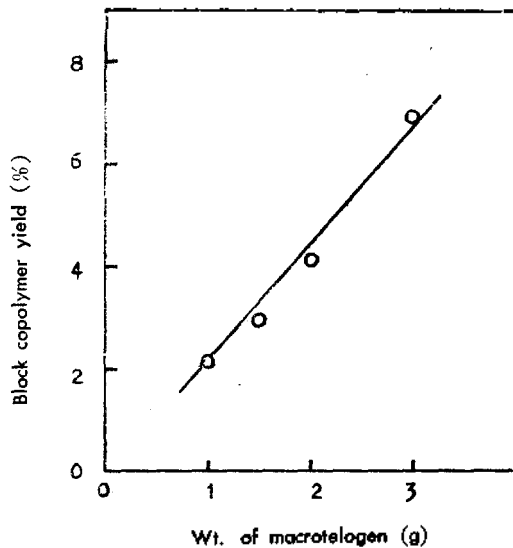


Fig. 1. Relationship between the block copolymer yield and macrotelogen concentration: macrotelogen, S-5; MMA wt., 2 g; AIBN wt., 0.0328 g; benzene wt., two fold of macrotelogen and monomer; reaction temperature, 70°C; reaction time, 24 hrs.

증가하면, block 혼성중합체 수득률이 증가한다. 이 결과는 반응계내에서 MT에 의한 연쇄전달이 일어남을 보여주는 것이다.

3.3 용매의 양이 Block 혼성중합체 형성에 미치는 영향

MT, MMA 및 AIBN의 양을 일정하게 하고 용매인 벤젠의 농도를 변화시켰을 때 block 혼성중합체 수득률의 변화를 나타낸 그래프를 Fig. 2에 표시하였다.

Fig. 2에서 보면 용매의 양이 적을수록 block

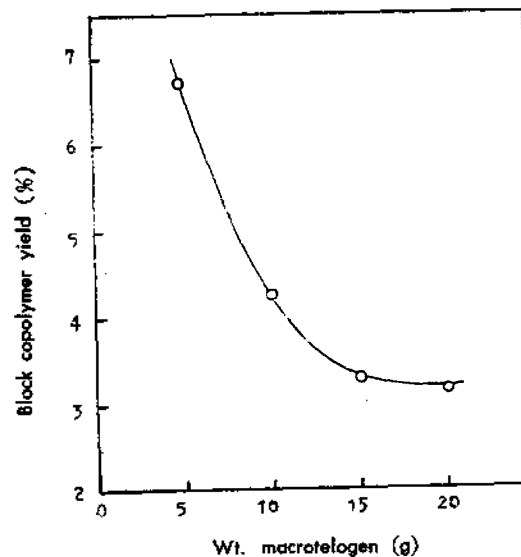


Fig. 2. Relationship between the block copolymer yield and wt. of solvent: macrotelogen (S-3) wt., 1g; MMA wt., 4 g; AIBN wt., 0.0656 g; reaction temperature, 70°C; reaction time, 24 hrs.

혼성중합체 수득률이 증가한다.

이것은 반응계의 점도를 고려해 봄으로써 설명할 수 있다. 가하는 용매의 양이 적을수록 계의 점도는 커지게 되고, 점도가 커질수록 MT 라디칼의 확산이 느려지게 되므로 종결반응이 느려지게 되어 단위체가 더 많이 첨가될 수 있기 때문에 수득률이 증가하는 것으로 설명할 수 있다.

3.4 반응온도가 Block 혼성중합체 형성에 미치는 영향

50~90°C 범위에서 온도변화에 따른 block 혼성중합체 수득률의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

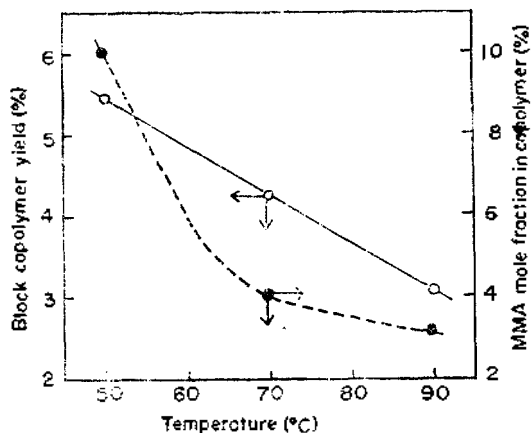


Fig. 3. Relationship between the block copolymer yield and mole fraction of MMA in the block copolymer, and reaction temperature: macrotelogen(S-3) wt., 1g; MMA wt., 4g; AIBN wt., 0.0656g; benzene wt., 10g; reaction time, 24 hrs.

Fig. 3에서 보면 낮은 온도에서 수득률이 더 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 온도가 올라갈수록 MT의 연쇄전달상수가 커지게 되어 종결이 빨리 일어나므로 첨가되는 단위체의 수가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

이와 같은 생각의 근거는 온도변화에 따른 block 혼성중합체내 MMA 물분율의 변화를 나타낸 그래프를 보면 알 수 있다 (Fig. 3 점선). 그래프에서 보듯이 온도가 올라갈수록 block 혼성중합체내 MMA 물분율이 줄어들었다.

3.5 단위체의 농도가 Block 혼성중합체 형성에 미치는 영향

단위체 (St 또는 MMA)의 농도변화에 따른 block 혼성중합체 수득률의 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

스티렌 MT(S-3)를 쓰고, 단위체는 MMA를 가한 경우 (Fig. 4 실선) MMA의 농도가 증가할수록 block 혼성중합체 수득률이 증가한다.

이것은 MMA의 양이 많을수록 MT에 첨가되는 단위체의 수가 많아지기 때문인 것으로 생각된다.

MMA MT(M-3)를 쓰고 단위체는 스티렌을 가한 경우 (Fig. 4 점선)도 마찬가지로 단위체

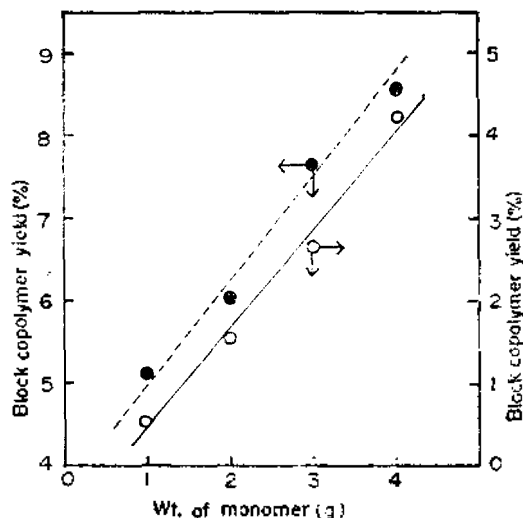


Fig. 4. Relationship between the block copolymer yield and monomer concentration: macrotelogen (S-3) and MMA(O), macrotelogen (M-3) and styrene(●); macrotelogen wt., 1g; AIBN wt., wt. corresponding to 1mole% of monomer concentrations; benzene wt., twofold of macrotelogen and monomer; reaction temperature, 70°C; reaction time, 24 hrs.

의 농도가 커질수록 수득률이 증가하였다.

그런데 후자의 경우 수득률은 전자의 경우보다 훨씬 크다. 이는 MMA MT 라디칼에 대한 스티렌 단위체의 반응성이 스티렌 MT 라디칼에 대한 MMA 단위체의 반응성보다 크다는 것을 보여주는 것이라 생각된다.

3.6 Macrotelogen의 분자량이 Bloc 혼성중합체 형성에 미치는 영향

가하는 MT의 양과 단위체의 양을 일정하게 하고, 다만 MT의 분자량을 변화시킬 때 block 혼성중합체 수득률과 block 혼성중합체내 MMA 물분율의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 보듯이 MT의 분자량이 증가하면 block 혼성중합체수득률이 증가하여 분자량 17500 부근에서 최대에 달한다. 이것은 가하는 MT의 양이 일정할 때 분자량이 크면 반응제의 점도가 증가하고 앞서의 3.3항에서 설명한 바와 같이 MT 라디칼의 종결반응에 느려지게 되어 단위체가 더 많이 첨가되므로 block 혼성중합체내 MA 물분율이 커져 수득률이 증가하는 것으로

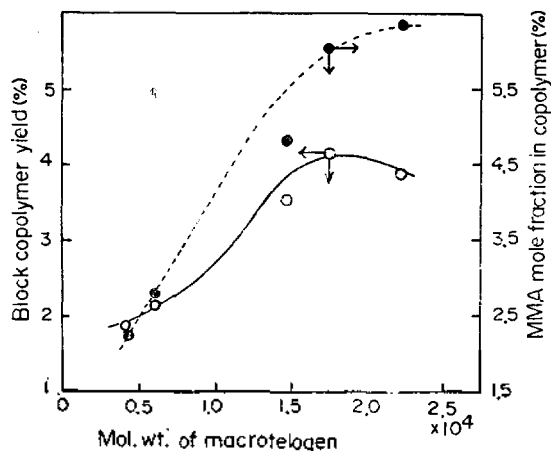


Fig. 5. Relationship between the block copolymer yield and mole fraction of MMA in the block copolymer, and molecular weight of macrotelogen: S-series macrotelogens were used; MMA wt., 2g; AIBN wt., 0.0328g; wt. twofold of wt. of macrotelogen and monomer; reaction temperature, 70°C; reaction time, 24 hrs.

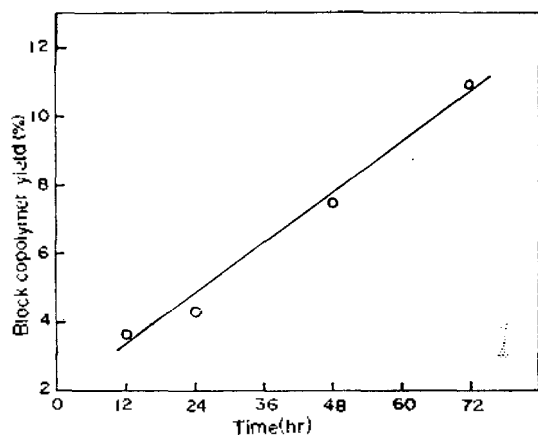


Fig. 6. Relationship between the block copolymer yield and time: macrotelogen (S-3) wt., 1g; MMA wt., 4g; AIBN wt., 0.0656g; benzene wt., 10g; reaction temperature, 70°C.

설명할 수 있다(Fig. 5 점선).

그런데 분자량 17500 이상에서는 block 혼성 중합체 수득률이 약간 감소하는 경향이 나타났다. 이는 MT의 분자량이 더욱 크면 가해지는 MT의 수가 자체가 더욱 적어지므로 생성되는 block

혼성중합체분자의 수가 현저하게 줄어들기 때문에 전체적으로 봐서 수득률의 감소를 나타내는 것이라 설명할 수 있다.

3.7 반응시간에 따른 block 혼성중합체 수득률의 변화

반응시간에 따른 block 혼성중합체 수득률의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 반응시간이 길어질수록 수득률이 증가하였다.

REFERENCE

1. A. E. Woodward and G. Smets, *J. Polym. Sci.*, **17**, 51 (1955).
2. G. Smets, L. Convent and Y. Van der Borght, *Makromol. Chem.*, **23**, 162 (1957).
3. R. J. Ceresa, *Polymer*, **1**, 397 (1960).
4. J. A. Hicks and H. W. Melville, *Nature*, **171**, 300 (1953).
5. *idem.*, *J. Polym. Sci.*, **12**, 416 (1954).
6. A. S. Dunn, B. D. Steak and H. W. Melville, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 279 (1954).
7. J. Dhanraj and J. E. Guillet, *J. Polym. Sci., Part C*, No. 23, 433 (1968).
8. R. J. Ceresa, "Block and Graft Copolymers", Butterworths Publications Ltd., London, England, 1962.
9. Y. Minoura, T. Kasuya, S. Kawamura and A. Nakano, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **5**, 43 (1967).
10. F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 2324 (1943).
11. M. S. Kharasch, E. V. Jensen and W. H. Urry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1100 (1947).
12. J. W. Bretenbach, O. F. Olaj and A. Schindler, *Mh. Chem. Bd.* 91, H.2 1960.
13. C. M. Starks, "Free Radical Telomerization," P. 4, Academic Press Inc., New York, U.S.A., 1974.
14. B. Bernard, M. Michel, M. Claude, P. Yves and T. Michel, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 3019 (1978).
15. P. D. Perrin, W. L. F. Armarego and D. R. Perrin,

- Purification of Laboratory Chemicals*", 1st Ed., Pergamon Press Inc., New York, U.S.A., 1966.
16. J. W. Urwin and J. M. Stearne, *Makromol. Chem.*, **78**, 194 1964.
17. H. Inagaki, H. Matsuda and F. Kamiyama, *Macromolecules*, **1**, 520 1968.
18. F. Kamiyama, H. Inagai and T. Kotaka, *Poly. J.*, **3**, 470 1972.
19. E. A. Collins, J. Bares and F. W. Billmeyer, Jr. "Experiments in Polymer Science", P.488~491, J. Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A., 1973.
20. E. Teuchida, T. Yao, K. Kitamura and I. Shinohara, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 3605 1972.