

(TBMA)Macromer를 그래프트시킨 음이온성 아크릴 공중합체의 합성과 물성

김 형 옥 · 노 시 태 · 강 신 춘

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 8월 2일 접수, 1993년 8월 30일 채택)

The Synthesis and Characterization of (TBMA)Macromer Grafted Anionic Acrylic Copolymer

Hyoun-ook Kim, Si-Tae Noh, and Shin-Chun Kang

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

(Received August 2, 1993, Accepted August 30, 1993)

요 약 : 마크로머를 이용한 음이온성 아크릴 수지를 제조하기 위하여 음이온 리빙 중합법으로 TBMA를 합성하였고 이들을 다시 MMA와 공중합시켜 아크릴계 그래프트 공중합체를 제조하였다. 그래프트 공중합체의 음이온 site 함량을 제어하기 위하여 (TBMA)마크로머와 MMA의 weight 비율을 7/93, 10/90, 15/85, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50까지 변화시켜 합성하였다. (TBMA)마크로머의 음이온 리빙 중합과정에서는 반응온도를 -78°C 로 유지하면서 n-butyllithium-diphenylethylene계 개시제 시스템을 사용하였으며 정지반응 단계에서는 말단에 이중결합을 도입하기 위하여 capping material로 benzaldehyde를 사용한 후, methacryloyl chloride와 반응시켰으나, 넓은 분자량 분포(1.4~1.5)가 나타났다. 또한 그래프트 공중합체 내의 TBMA는 p-toluenesulfonic acid 촉매로 가수분해하였고 중화제로 triethylamine을 사용한 중화 반응은 아크릴 수지의 음이온성을 부여하였다. (TBMA)마크로머의 분자량과 분자량 분포에 대한 측정은 GPC를 이용하였으며 TBMA의 가수분해 반응과 더불어 아크릴 수지의 이온화 반응을 IR과 NMR을 이용하여 분석하였다. (TBMA)수분산성 및 분산 안정성의 관점에서 그래프트 공중합체내의 (TBMA)마크로머 분자량에 대한 가지(branch)의 길이와 TBMA 함량을 관련지어 검토한 결과 분자량이 작은(TBMA) 마크로머에서는 적은 TBMA 함량으로도 안정된 수분산화 현상이 일어남을 알았다.

Abstract: Anionic acrylic resin utilizing macromer(TBMA-g-MMA) copolymer was synthesized by preparing (TBMA) macromer using anionic living polymerization, followed by graft copolymerization with MMA macromer. To control the anionic site content in graft copolymer, the relative composition((TBMA) macromer/MMA ratio) of the graft copolymer was controlled at 7/3, 10/90, 15/85, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50 in weight content. In the course of anionic living polymerization of (TBMA) macromer, broad molecular weight distribution (1.4~1.5) was obtained by using n-butyllithium-diphenylethylene initiator system at -78°C . To introduce the double bond at the end of chain in termination step, methacryloyl chloride was reacted after insertion of benzaldehyde as capping material. Moreover, TBMA parts in graft copolymer were hydrolyzed in the presence of p-toluenesulfonic acid catalyst, and neutralization of graft copolymer with triethylamine was granted acrylic resin to anionic site. Molecular weight and molecular weight distribution of (TBMA) macromer were determined by GPC, and the hydrolysis of TBMA with neutralization of acrylic

resin were determined by IR and NMR. From water dispersion and stability point of view, stable dispersion state appeared at low molecular weight(TBMA) macromer with a small TBMA content as a result of scrutiny about the relation to TBMA content and branch length for(TBMA) macromer molecular weight in graft copolymer.

1. 서 론

현재 도로로 사용되어지는 많은 유기 고분자들은 그들의 특성상 임의의 특정 유기용매를 사용하여야만 도로로서 활용이 가능하다. 그러나 유기용매를 사용함에 있어서 폐수처리와 공기오염 그리고 유기용매 가격의 상승 및 인체에 대한 영향 등 여러 문제점이 대두되어 왔다. 그러므로 유기 용매를 물로 대체시키는 수용성 및 수분산성 고분자에 대한 연구가 상업적으로 요구되고 있다. 수용성 혹은 수분산성 고분자를 제조하는 가장 일반적인 방법으로는 유화제(emulsifier)를 사용하여 소수성 고분자를 강제로 물에 분산시키는 유화 중합(emulsion polymerization)이 있는데 이 경우 고분자의 소수성으로 인하여 분산 입자경이 0.1~0.5 μm 범위의 값을 갖는다. 이외에도 고분자 주쇄가 다수의 친수기를 갖는 고분자를 활용하는 것으로 자기 수용화나 수분산화를 유도하는 방법으로 starch, cellulose, polyvinyl alcohol 등이 속한다.

한편 1960년대에 들어서 상업화되기 시작한 방법으로는서 수용성이나 수분산성을 이용하는 것으로 이것은 고분자 주쇄에 작용기를 도입하고, 친수성 중화제를 이용하여 이온 성질을 띄게 하므로써 수용화 혹은 수분산화 시키는 방법이다. 이온의 종류에 따라서 고분자 주쇄에 카르복시기를 도입하여 알칼리 중화제를 사용하는 음이온형과 아민기를 아세트산이나 질산 같은 산으로 중화시키는 양이온형이 있다. 이온기를 갖는 고분자는 중화제에 포함되어 있는 친수부에 의해 고분자 수용액 중에서 micelle을 형성하며, 이때 친수성기와 소수성기의 비율인 HLB(hydrophile-lipophile balance) 값이 15 이상이면 soluble type의 clear solution이 되며, micelle의 입자 크기는 0.05 μm 이하가 되나 고분자의 분자량이 크거나 소수부가 많은 경우 입자 크기가 0.1~10 μm 정도의 milky white solution이 된다. 수분산성 고분자를 제조하는 방법으로 그래프트 공중합체 합성법이 사용되었는데 그래프트 공중합체 합성법은 이미 상업화되어 있는 서로 상이한 성질을 지닌 재료나 단량체를 사용하여 동중 중합체에서 얻을 수 있는 특성 이상을 보유하는

고분자 합성에 이미 공업적으로 널리 응용되고 있다. 그래프트 공중합법은 재래적으로 라디칼 그래프트 중합법(radical grafting method)이 사용되었으나 비교적 저렴한 비용이 드는 장점을 지닌 반면에 공중합체 내의 단일 중합체(homopolymer)의 오염 및 분자량과 가지(branch)의 분포에 대한 제어가 난이함 등 문제점이 제시되어 왔다

한편 그래프트 공중합체를 좀더 원하는 구조와 분자량 및 분자량 분포를 얻기 위해 리빙 중합법(living polymerization method)을 이용한 기술이 연구되고 있다. 그러나 리빙 중합법은 상업적으로 직접적인 사용이 어렵고, 사용 가능한 모노머의 종류에도 제약이 따르는 어려움이 있다. 그래프트 공중합체를 쉽게 형성할 수 있는 중간체로서 마크로머를 이용하는 자유라디칼 중합법은 Waak[1, 2]에 의해 스티렌 중합에 개시제로 vinylithium의 사용이 처음 발표된 후 '마크로머(macromer)'라는 새로운 용어를 만들어 낸 Milkovich에 의해 음이온 중합법을 이용한 마크로머 합성이 연구되었다[3-6].

마크로머를 합성하는 방법 중 하나인 음이온 리빙 중합법은 Szwarc에 의해 몇 종류의 단량체들에 대한 living mechanism이 발견[7]된 이래 McGrath에 의해 비극성 단량체 및 카르보닐기를 갖는 극성 단량체들의 음이온 중합법과 중합기구 고찰[8,9] 등 음이온 중합법은 고진공, 고순도가 요구되어지는 까다로운 중합법이지만 분자량과 분자량 분포 및 중합체 내의 연쇄 구조를 정밀히 제어할 수 있는 강력한 방법[10]으로 계속 연구되어온 분야이다.

마크로머는 이러한 음이온 리빙 중합의 과정 중 말단에 이중결합이나 디카르복실산 또는 디올이나 디아민 등 중합이 가능한 작용기를 도입하는 고분자로 Milkovich와 Chiang에 의한 ethylene oxide와 methacryloyl chlorid를 이용한 합성[11] 및 Asami와 동료들에 의해 styrene 이나 MMA 등에 p-vinylbenzyl chloride를 이용하는 합성[12, 13] 등이 계속 연구되어 왔다. 그 외에도 최근에는 개환반응을 이용한 방법이 연구되고 있다[14, 15].

본 연구에서는 라디칼 공중합법으로 tert-butylmethacrylate(이하TBMA)함량을 변화시키며 methyl

methacrylate(이하 MMA)와 공중합체를 합성한 후 TBMA만을 선택적으로 가수분해 반응과 중화반응을 시켰으며, TBMA 함량에 따른 수분산 정도를 측정하였다. 이들의 자료를 토대로 (TBMA) macromer를 합성하고 TBMA 함량에 변화를 주어 MMA와 그라프트 공중합을 실시하였다. 합성된 그라프트 공중합체는 TBMA의 함량에 따라 가수분해와 중화반응을 거친 후 수분산 정도를 측정하였다. 마크로머의 제조는 음이온 리빙 중합법으로 합성[16]하였고 alkyl acrylate계 단량체의 부반응을 억제하기 위해서 n-butyllithium-diphenylethylene계 개시제[17]를 사용하였으며 말단에 이중결합을 도입하기 위하여 capping material로 benzaldehyde를 사용하였고 methacryloyl chloride로 정지 반응을 실행하였다[18].

TBMA만을 선택적으로 가수분해하기 위해 p-toluene sulfonic acid 촉매[19]를 사용하였으며 중화제로 triethylamine을 사용하여 중화시켰다.

2. 실험

2. 1. 진공 장치와 시약 및 정제

본 실험에서는 rotary pump와 oil diffusion pump를 사용하여 10^{-5} mmHg 이하의 진공도를 유지하였으며 각 시약의 정제 과정과 단량체 앰플 제조를 용이하게 하기 위해 고진공용 테프론 코르크를 사용하였으며, 진공라인을 구간화시켜 사용하였다.

음이온 리빙 중합법은 수분 및 산소 등 여러 불순물들에 의해 분자량과 분자량 분포에 많은 영향을 받기 때문에 중합과정에서 소요되는 몇몇의 시약들은 정제가 필요하다. n-butyllithium(이하 n-BuLi)는 Merk사 특급시약(1.6 Mole n-hexane solution)을 그대로 사용하였다. 모노머 중 TBMA는 동경화성(일본) 특급시약을 $\text{CaH}_2(\text{s})$ 로 1차 정제, 고진공에서 다시 CaH_2 와 함께 degassing(2~3회/day)하고 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 로 최종 정제(밝은 황록색)하여 break seal이 장착된 앰플에 저장한 후 -20°C 에서 보관하였으며, MMA는 동경화성(일본)특급시약을 CaH_2 로 정제 후 진공에서 1차 정제 후 사용하였고, tetrahydrofuran(이하 THF)은 Junsei 특급 시약을 고진공에서 CaH_2 와 함께 수분 및 degassing하고 Na/naphthalene으로 최종 정제(dark green color)하여 상온 보관하여 반응 직전에 중합반응기내에 증류하여서 사용하였다.

Capping materials인 diphenylethylene(이하 DPE)은 Aldrich 특급시약을, benzaldehyde는 Janssen 특급시약을, methacryloyl chloride은 동경화성(일본)특급시약을 CaH_2 와 함께 수분 및 degassing 후 rubber septum로 막힌 glass ampoule에 저장하여 -20°C 에서 보관하였다.

2. 2. 마크로머의 합성

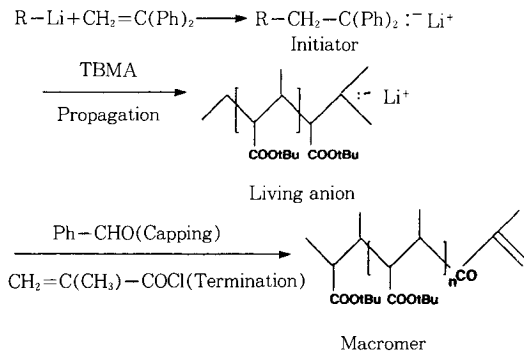
단량체 앰플, rubber septum을 장착한 500ml 중합반응기를 진공라인에 연결하고, 토치로 가열하면서 충분히 감압하여 반응기 내 수분 및 산소를 제거한다. THF 250ml를 반응기로 진공증류 시킨 후 상온에서 DPE와 계산된 양의 개시제(n-BuLi)를 주사기를 사용하여 rubber septum을 통해 주입한다. 분자량별 소요 개시제량은 아래식을 사용하여 산출하였다. 이때 반응기 내에 불순물이 없으면 diphenylethylenyl anion에 의하여 검붉은 색깔을 띄게 된다. 마그네틱 바를 사용하여 내용물을 빠르게 교반하면서 dryice-isopropylalcohol bath에서 온도를 -78°C 로 유지시킨다. 온도가 -78°C 에 도달하면 break seal로부터 TBMA를 첨가하고 1시간 동안 반응시킨다. 이때 개시제의 양에 따라 황청색에서 노란색의 색깔로 음이온 중합 반응이 진행되는 것을 확인할 수 있다. TBMA 중합이 완료되면 주사기를 이용하여 benzaldehyde를 넣고 -78°C 에서 1시간 동안 추가로 반응시켜 준다. 이때 진한 노랑색을 띄게 된다. 중결반응으로 과량의 methacryloyl chloride를 주사기로 투입하면 투명한 무색이 되는데, 반응의 완결을 위하여 상온에서 1시간동안 교반시켰으며, 합성된 마크로머는 과량의 메탄올(이하 MeOH)에 침전을 시킨 후, 여과하여 분리하고 상온에서 감압건조시켰다(Scheme 1 참조).

$$M_w \text{ of Polymer} = \frac{\text{wt. of monomer}}{\text{moles of initiator}}$$

2. 3. 공중합체 합성

2. 3. 1. 라디칼 공중합체 합성

라디칼 공중합체의 합성은 환류장치가 장착된 반응기에서 실행하였으며 단량체로서 MMA와 TBMA는 각각 Aldrich사 특급시약과 동경화성 특급시약을 정제없이 사용하였다. 질소 기류하에서 MMA/TBMA의 비율은 TBMA 함량을 10wt%, 20wt%, 30wt%, 40wt%, 50wt%로 변화를 주면서 총 단량체의 무게



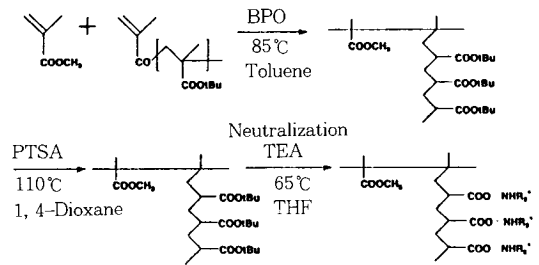
Scheme 1. Reaction steps for macromer synthesis with anionic polymerization technique.

를 20g이 되도록 계산하여 합성하였다. 개시제로는 MeOH에서 정제된 benzoyl peroxide(이하 BPO)를 전체 단량체 무게의 2wt%를 첨가하였으며 용매는 톨루엔을 사용하였다. 반응온도는 85°C로 유지한 상태에서 24시간 동안 자석교반기로 교반시키며 반응시켰다. 합성된 공중합체는 과량의 MeOH에서 침전시키고 여과한 후 진공에서 감압건조하였다.

2.3.2. 그래프트 공중합체 합성

단량체 중에서 MMA는 Aldrich사 특급시약을 진공에서 CaH₂로 수분을 제거한 후 증류하는 방법으로 추가 정제하여 중합금지제를 제거한 후 사용하였다. 그래프트 공중합체는 합성된(TBMA)마크로머를 이용하였다. 합성시 MMA/(TBMA) 마크로머의 비율은(TBMA) 마크로머 함량을 7wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt%, 30wt%, 40wt%, 50wt%로 변화를 주면서 총 단량체의 무게를 20g이 되도록 하였으며, 또한(TBMA) 마크로머의 분자량을 4K, 7K, 25K, 40K로 변화를 주어 같은(TBMA) 마크로머 함량에서도 가지의 길이에 대한 영향을 검토할 수 있도록 그래프트 공중합체를 설계하였다. 개시제로 사용한 BPO는 MeOH에서 재결정한 것을 전체 단량체의 4wt%가 되도록 하여 사용하였고 용매는 톨루엔을 사용하였으며 반응기 온도는 85°C를 유지한 채 자석교반기로 내용물을 교반시키며 24시간 동안 반응시켰다. 합성은 환류장치와 함께 질소분위에서 실행하였고 중합된 고분자는 과량의 MeOH에 침전, 여과한 후 진공에서 감압 건조시켰다(Scheme 2 참조).

2.4. 공중합체의 가수분해



Scheme 2. Reaction steps for TBMA graft copolymer synthesis and anionization of the copolymer.

합성된(MMA/TBMA) 라디칼 공중합체의 가수분해 반응은 환류장치가 장착된 반응기 내에서 진행시켰다. 공중합체 10g을 취하여 용매인 1,4-dioxane 100ml에 첨가시킨 후 완전히 녹인 상태에서 서서히 온도를 상승시켜 반응기 온도를 100°C로 유지하면서 12시간 동안 가수분해 반응을 진행시켰다. TBMA를 가수분해시에는 p-toluenesulfonic acid를 공중합체의 10wt% 정도 첨가하여 반응시켰으며, 가수분해 반응이 끝난 공중합체는 반응 온도가 상온으로 될 때까지 방치한 후 과량의 n-hexane에 강한 교반을 하면서 침전시켰다. 이 후 여과하고 진공에서 감압건조하였다. 라디칼 공중합체와 그래프트 공중합체 모두 동일한 조건에서 가수분해시켰다.

2.5. 공중합체의 중화반응

합성된 공중합체의 중화반응은 환류장치가 장착된 반응기에서 실행하였다. 가수분해된 공중합체 5g을 취한 후 용매인 THF 100ml를 첨가하여 완전히 녹인 상태에서 온도를 서서히 상승시켜 65°C로 유지하였다. 그리고 중화제로써 triethylamine을 TBMA mole 수에 대하여 2배를 취하여 다량의 THF에 희석시킨 후 적하시켰다. 중화반응은 3시간 동안 시켰으며, 반응이 끝난 중합체는 과량의 n-hexane을 사용하여 강한 교반과 함께 침전시키고 여과, 분리한 후 진공에서 감압 건조하였다. 라디칼 공중합체와 그래프트 공중합체 모두 동일 조건에서 실시하였다.

2.6. 공중합체의 수분산

중화반응을 끝낸 공중합체를 적당량의 THF에 첨가한 뒤 자석교반기로 교반시키서 상온에서 완전히

녹인 후 mechanical stirrer를 사용하여 강한 교반을 동반하면서 계산된 양의 증류수를 첨가하였다. 수분산이 이루어진 공중합체는 70°C에서 Rotavapor를 이용하여 일차적으로 THF를 제거한 후 다시 진공 내에서 최종적으로 THF를 제거하여 상온 보관하였다. 수분산은 라디칼 공중합체와 그래프트 공중합체 모두 solid content 3wt%가 되도록 하였다.

2. 7. 시료의 분석

합성된(TBMA) 마크로머의 분자량 및 분자량 분포는 GPC(Shimadzu LC-6A)를 이용하여 THF를 용매로 35°C에서 측정하였으며 검량선은 polystyrene 표준시료를 사용하여 상대적인 분자량을 얻었다. 합성된 마크로머와 라디칼 공중합체 그리고 그래프트 공중합체의 분자구조를 확인하기 위하여 IR (Perkin Elmer 1430)과 H-NMR(Bruker AN-200)을 각각 사용하였으며 IR은 분말 형태로 KBr법을 사용하여 측정하였으며, H-NMR 측정시 용매로 CDCl₃를 사용하였다. 또한 IR과 NMR은 가수분해 및 중화반응을 확인하는 용도로도 사용하였다. 합성된 공중합체의 열적 성질은 DSC(Shimadzu DA-50)를 이용하여 승온속도를 10°C/min으로 측정하였고 수분산된 시료는 입도분석기를 이용하여 입도분포를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. (TBMA)마크로머의 분자량 분포 및 분자구조

Fig. 1에 음이온 리빙 중합법으로 합성한 분자량이 각기 다른 (TBMA)마크로머들의 분자량을 측정하기 위한 GPC chromatogram을 표시하였다. 평균 분자량(Mw)이 40,000과 7,000인 MH-T40과 MH-T7의 경우 크로마토그램의 형태가 monomodal에 가까운 모양을 나타내고 있으나 평균분자량이 25,000과 4,000인 MH-T25와 MH-T4의 경우 크로마토그램 중에 shoulder가 눈에 띄게 나타나고 있어 부반응이 일부 일어나고 있음을 알 수 있다. GPC 측정으로부터 산출한 (TBMA)마크로머의 수평균 분자량과 중량평균 분자량 및 분자량 분포값(Mw/Mn)를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 전반적으로 분자량 분포 1.4~1.5 정도의 값을 가지는 것으로 보아 n-butyllithium-diphenylethylene계 개시제는 TBMA 단량체의 음이온 중합에 있어서 효과적으로

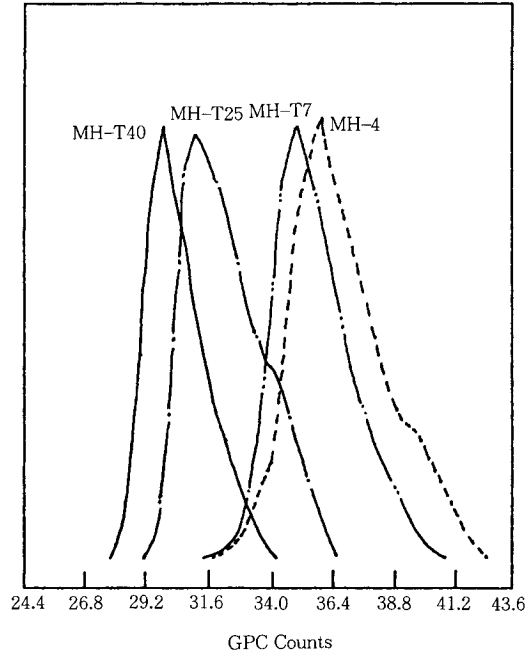


Fig. 1. GPC chromatogram of (TBMA) macromer.

부반응을 제어하고 있지 않음을 알 수 있다.

(TBMA)마크로머의 적외선 흡수 스펙트럼은 Fig. 2에 표시하였으며 NMR 분광 분석이 Fig. 3에 나타났다. Fig. 2의 IR spectra에 있어서 (TBMA)마크로머는 1375cm⁻¹와 1390cm⁻¹에서 t-butyl group의 특성피크인 2개의 C-H bending peak가 확인되었고 1640cm⁻¹ 부근의 C=C에 의한 특성피크가 확인되었다. 특히 마크로머의 분자량이 증대할수록 이중결합의 상대적 함량이 감소하는 것을 알 수 있었다. Fig. 3의 H-NMR 분석에서는 1.58ppm에서 tert-butyl group의 수소와 3.78ppm에서 에스테르 결합의 CH₃-group의 흡수는 확인할 수 있었으나, 5.5와 6.0ppm

Table 1. Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of (TBMA) Macromer

Macromer	Average Molecular Weight		Average Molecular Weight Distribution
	Mn	Mw	Mn/Mw
MH-T 4	2.8K	3.8K	1.52
MH-T 7	4.8K	7.1K	1.47
MH-T 25	18K	25K	1.38
MH-T 40	29K	40K	1.37

Where, K = 1000

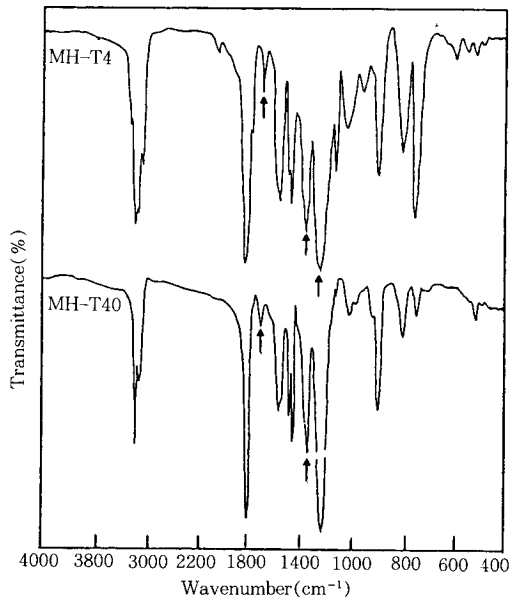


Fig. 2. IR spectra of (TBMA) macromer.

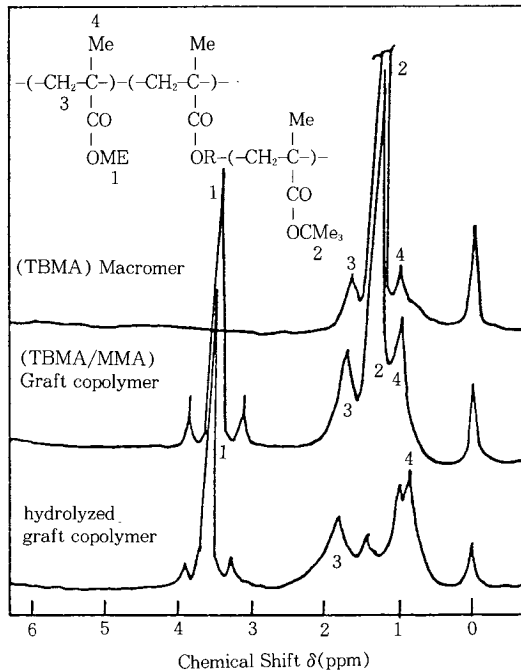


Fig. 4. NMR spectra of (MMA-g-TBMA) copolymer.

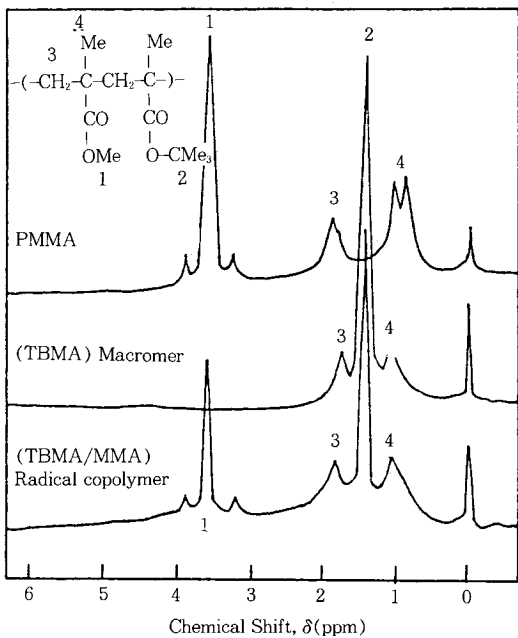


Fig. 3. NMR spectra of (MMA-co-TBMA) copolymer.

로 예측 되어지는 비닐기의 흡수는 나타나지 않고 있다. 이것은 마크로머 전체의 분자량에 비하여 비닐기의 함량이 극히 적기 때문인 것으로 간주된다.

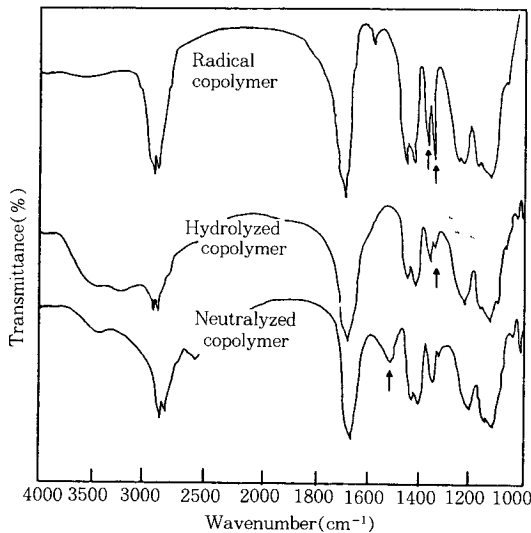


Fig. 5. IR spectra comparison of hydrolysis and neutralization of radical copolymer.

3.2. 공중합체의 합성

Fig. 3에는 또한 라디칼 공중합법으로 합성한 (MMA-co-TBMA) 공중합체에 대한 NMR 분석 결과를 PMMA 동종중합체의 NMR spectra와 비교, 표시한 것이다. PMMA 동종 고분자를 보면 에스테르

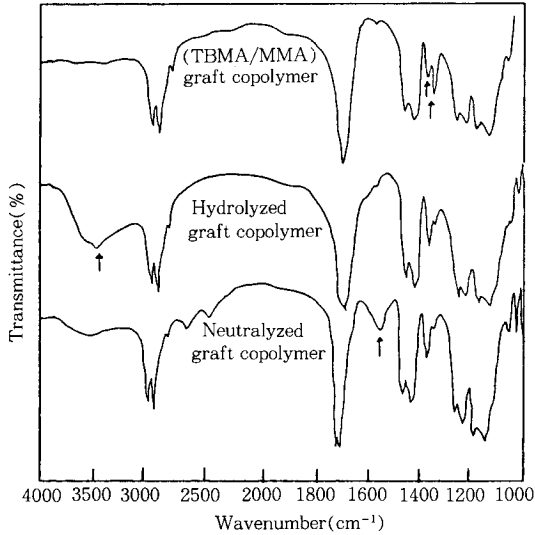


Fig. 6. IR spectra comparison of hydrolysis and neutralization of radical copolymer.

결합의 $-CH_3$ 에 의한 3.5~3.7ppm의 특성피크와 backbone외의 methyl group의 수소에 의한 1.0ppm 특성피크, CH_2 group의 1.9ppm 부근에 특성피크가 독립적으로 잘 나타나고 있다. 이에 대하여(TBMA-co-MMA) 공중합체를 비교하면 같은 위치에서 에스테르 결합, backbone의 methyl group의 흡수 이외에 PMMA 동중합체와 비교하여 1.39ppm에서 t-butyl group의 특성피크를 확인하여(MMA-co-TBMA) 공중합체가 합성되었음을 알 수 있었다. 또한, Fig. 4은(TBMA) 마크로머와(MMA-g-TBMA) 공중합체의 NMR spectra를 비교한 것으로 그래프트 공중합체에서 1.39ppm의 t-butyl group 특성피크와 3.5~3.7ppm의 에스테르 결합의 메틸기 특성피크를 확인함으로써(MMA/TBMA) 그래프트 공중합체가 잘 합성되었음을 확인할 수 있다.

3. 3. 가수분해 및 중화반응 확인

(MMA-co-TBMA) 공중합체와 (MMA-g-TBMA) 공중합체의 TBMA 가수분해 및 중화반응을 확인하기 위해 NMR spectra와 IR spectra를 Fig. 4과 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다.

NMR spectra의 경우 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 1.39ppm에서 t-butyl group 특성피크가 가수분해 후 사라짐을 확인하였고 IR spectra를 이용하여(MMA-

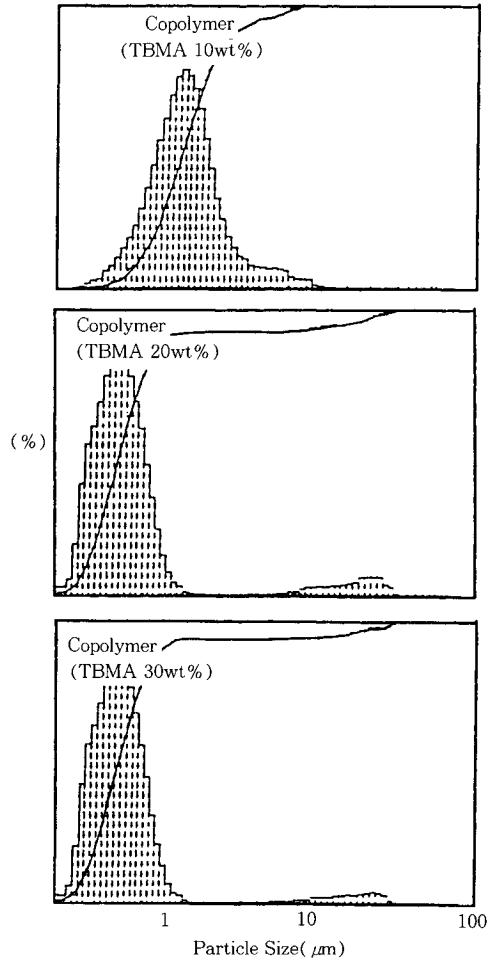


Fig. 7. Particle size distribution of(MMA-co-TBMA) copolymer.

co-TBMA) 공중합체의 경우 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 가수분해 반응 전 공중합체에서 확인되었던 $1375cm^{-1}$ 와 $1390cm^{-1}$ 에서의 t-butyl group 특성피크가 줄어들고 $3500cm^{-1}$ 좌우로 넓은 O-H 특성피크를 확인함으로써 가수분해 반응이 진행되었음을 알 수 있었다. 그리고 중화반응을 실시한 공중합체와 비교하여 $3500cm^{-1}$ 좌우의 O-H 특성피크가 사라지면서 $1600\sim 1550cm^{-1}$ 에서 carboxylic ion 특성피크가 나타남을 확인하여 중화반응이 진행되었음을 알 수 있었다. Fig. 6은(MMA-g-TBMA) 공중합체의 가수분해 및 중화반응에 대한 IR spectra로 $1375cm^{-1}$ 와 $1390cm^{-1}$ 의 t-butyl group 특성피크 소멸과 $3500cm^{-1}$

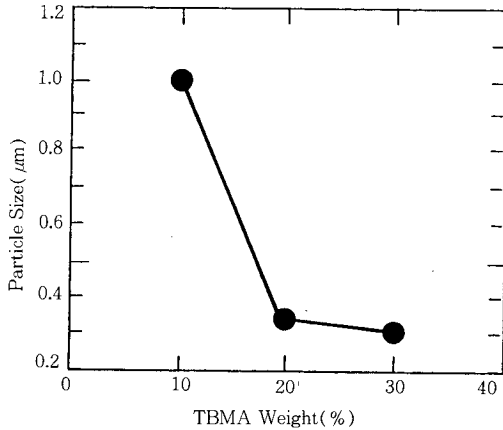


Fig. 8. Particle size of (MMA-co-TBMA) copolymer.

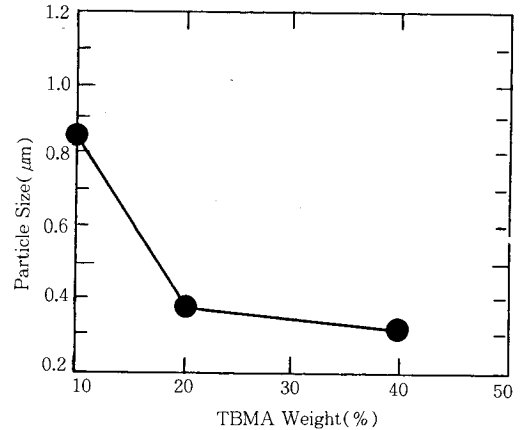


Fig. 10. Particle size of (MMA-g-TBMA) copolymer with 7K (TBMA) macromer.

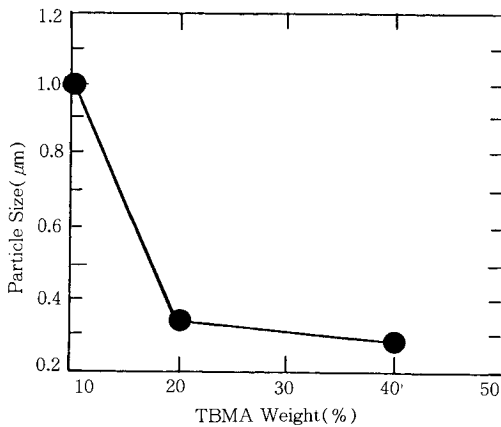


Fig. 9. Particle size of (MMA-g-TBMA) copolymer with 4K (TBMA) macromer.

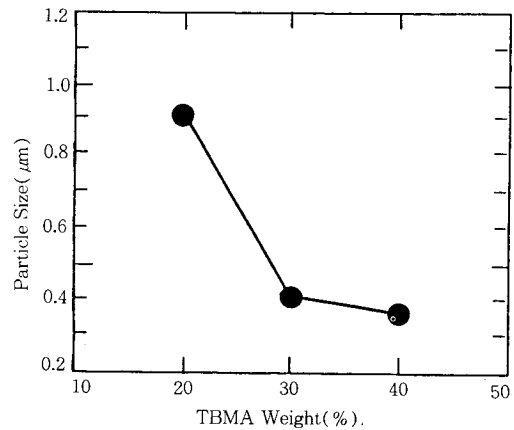


Fig. 11. Particle size of (MMA-g-TBMA) copolymer with 25K (TBMA) macromer.

부근의 O-H 특성피크, 1600cm^{-1} 부근의 carboxylic ion 특성피크의 생성을 확인하여 그래프트 공중합체의 가수분해 및 중화반응이 되었음을 알 수 있었다.

3. 4. 열분석 및 입도분석

Fig. 7은 TBMA 함량이 30wt%인 것과 TBMA 함량이 20wt%인 것 그리고 TBMA 함량이 10wt%인 (MMA-co-TBMA) 공중합체의 입자크기 분포도이고, Fig. 8은 (MMA/TBMA) 그래프트 공중합체를 (TBMA) 마크로머의 분자량과 함량에 변화를 주어 측정된 입자크기 분포도로서, $1\mu\text{m}$ 이하에서 좁게 분포될수록 수분산화가 잘 되었다. MH-T4 10wt%는 분자량이 4,000인 (TBMA) 마크로머의 함량이 10wt%인 것이고, MH-T7 15wt%와 MH-T7 20wt%는 분

자량이 7,000인 (TBMA) 마크로머의 함량이 15wt%와 20wt%인 그래프트 공중합체이다. Fig. 9는 TBMA 함량에 따른 (MMA-co-TBMA) 공중합체의 입도분석 측정으로 TBMA 함량이 10wt% 이하가 되면 입자의 크기가 $1\mu\text{m}$ 이상이 되며 수분산시 방치 안정성이 떨어져 침전이 발생한다. 10wt%~30wt%에서는 입자의 크기가 $1\sim 0.3\mu\text{m}$ 정도로 수분산시 안정되며 상온에서 방치해도 침전이 발생하지 않는다. 그리고 TBMA 함량이 40wt% 이상이 되면 수용화가 일어나 입자 크기를 측정할 수 없었다.

Fig. 10부터 Fig. 13까지는 (MMA-g-TBMA) 공중합체의 입도분석 측정으로 TBMA 함량과 (TBMA) 마크로머의 분자량에 따라 변하는 가지(branch)의

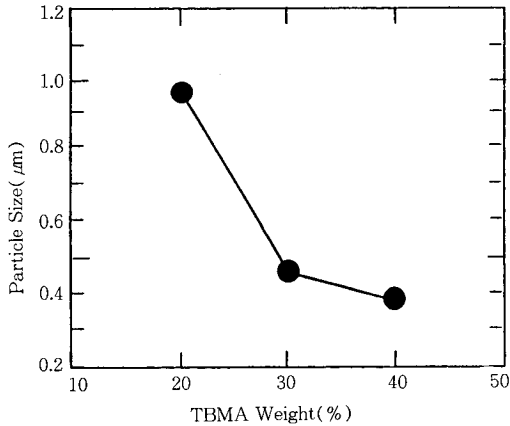


Fig. 12. Particle size of (MMA-g-TBMA) copolymer with 40K(TBMA) macromer.

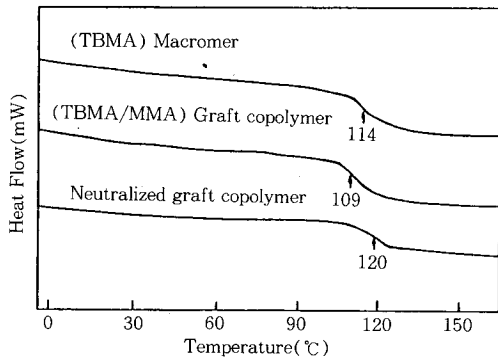


Fig. 13. DSC comparison of (TBMA) macromer, (MMA-g-TBMA) copolymer and hydrolyzed (MMA-g-TBMA) copolymer.

길이에 따른 측정 결과이다. 그래프에서 볼 수 있듯이 비교적 가지의 분자량이 작을수록, TBMA 함량이 많을수록 미세하고 안정된 입자크기가 나타남을 알 수 있다. 또한 입자의 크기가 1 μ m를 넘으면 방치 안정성이 떨어져 시간이 지남에 따라 침전이 발생하였으며 TBMA 함량이 40wt%를 넘으면 수용화 현상이 발생하여 입자의 크기를 측정할 수 없었다. Fig. 14는 DSC를 이용한 (TBMA) 마크로머와 TBMA 그래프트 공중합체 및 이온화 반응을 거친 그래프트 공중합체의 유리전이온도(승온속도 10°C/min) 측정 결과이다.

4. 결 론

음이온 site를 도입할 수 있는 아크릴계 마크로머를 음이온 리빙 중합법으로 합성한 결과 n-butyl-lithium-diphenylethylene계 개시제 시스템으로는 tert-butyl methacrylate 단량체의 중합시 좁은 분자량 분포를 얻기가 어려웠으며 (TBMA) 마크로머의 이중결합 함유량과 마크로머를 이용한 그래프트 공중합체의 수율을 정량적으로 측정할 필요가 있다고 사료된다. 라디칼 공중합체의 수분산화에서는 TBMA 함량에 따라 10~30wt% 사이에서 1 μ m 이하의 입자크기가 측정되었으며 비교적 안정된 유화현상을 나타냄을 알았다. 또한 (TBMA) 마크로머를 이용한 그래프트 공중합체의 수분산화에서는 마크로머 분자량에 따른 가지(branch)의 길이와 TBMA 함량 등이 수분산화에 영향을 주고있음을 알 수 있었고 분자량이 4K인 마크로머는 TBMA 함량이 10wt%에서 분자량이 40K인 마크로머는 15~20wt%에서부터 수분산이 가능함을 알았으며, 입도 분석기를 이용한 입도분포를 보아 1 μ m 이하에서 좁은 분포도를 형성할수록 안정된 수분산화 현상을 보였다.

참고문헌

1. R. Waak, *Polym.*, **2**, 365 (1961).
2. R. Waak, US Patent, 3, 235, 626 (1966).
3. R. Milkovich, *Polym. Prep.*, **21**, 40 (1980).
4. R. Milkovich and M. T. Chiang, US Patent, 3, 862, 267 (1971).
5. *Ibid*, US Patent, 3, 928,255 (1975).
6. R. Milkovich and M. T. Chiang, US Patent, 3, 786,116 (1974).
7. M. Szwarc, "Ions and ion pairs in organic reaction", Wiley Interscience, N.Y, Vol. 1., p. 2, (1974).
8. M. Morton, J. E. McGrath and, P. C. Juliano, *J. Polym. Sci.*, **C26**, 99 (1969).
9. R. D. Allen, T. E. Long and, J. E. McGrath, *Polym. Bull.*, **15**, 127 (1986).
10. M. Morton, and L. J. Fetlers, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 359 (1975).

11. R. Wilkovich and M. T. Chiang, Ger. Offen, 2, 208, 340 (sept 14 1972).
12. M. Takaki, R. Asami, and Y. Kuwata, *Macromolecules.*, **32**, 378 (1979).
13. M. Takaki, R. Asami, and H. Hanahata, *Macromolecules.*, **16**, 628 (1983).
14. R. Asami and M. Takaki, *Makromol. Chem. Suppl.*, **12**, 163 (1985).
15. K. Hashimoto and H. Sumitomo, *Makromol. Chem. Suppl.*, **12**, 39 (1985).
16. Koji. Ishizu, Kenji. Mitsutani, and Takashi Fukutomi., *J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Lett.*, **25**, 287 (1987).
17. Paul. Remp., et al., *Polym.*, **31**, May 967 (1990).
18. K. Sunil, and R. Varshney., et al., *Macromolecules*, **252**, 5578 (1992).
19. J. P. Hautekeer, S. K. Varshney, R. Fayt, C. Jacobs, R. J erome, and Ph Teyssie., *Macromolecules*, **23**, 3893 (1990).