

가교화 폴리클로로메틸스티렌의 아민화 반응에 미치는 상이동 촉매의 영향

洪性一·金景雅·全東源*

서울대학교 工科大学 織織工學科

*梨花大學校 家政大學 衣類織物學科

(1985년 10월 17일 접수)

Effects of Phase Transfer Catalyst in the Amination of Crosslinked Polychloromethylstyrene

Sung Il Hong, Kyung Ah Kim, and Dong Won Jeon*

Department Textile Engineering, College of Engineering, Seoul National Univ., Seoul, Korea

**Department of Clothing and Textiles, College of Home Economics, Ewha Womans Univ.,
Seoul, Korea*

(Received October 17, 1985)

Abstract: Chloromethylstyrene was copolymerized with the crosslinking agents—divinylbenzene, ethyleneglycol dimethacrylate, 1,3-butanediol dimethacrylate—and the copolymers were reacted with several amines. Then, even though it was formed to a two-phase reaction system between polymer and water-soluble amine so that it was hard to expect high yield, a high-yield product and low yield of side reaction was obtained in the presence of phase transfer catalyst. Polyiodomethylstyrene was obtained from the substitution of Cl by I from polychloromethylstyrene. It could react with the amines in higher yield than polychloromethylstyrene, but for its high reactivity, it accompanied a lots of side reactions. It was concluded that the phase transfer catalyst could be used for controlling the reactivity and the side reaction in the polymer-supported organic reaction.

1. 서 론

1960년대 말부터 기능성 고분자의 연구 및 개발이 활발해지면서 여러 분야가 독립적으로 발전하였으나 최근 가장 연구가 집중되고 있는 분

야중의 하나는 크로마토그래피에의 응용¹⁻³과 유기합성에서의 polymer-supported organic reaction⁴⁻⁶이라고 해도 과언이 아닐 것이다. 특히 polymer-supported reagent⁷⁻⁸, ion-exchange에 의한 고분자 촉매⁹⁻¹⁴, polymer-supported

* 本 論文을 沈貞燮 教授 華甲記念 論文으로 증정합니다.

portecting group¹⁵⁻¹⁶, peptide의 polymer-supported degradation¹⁷⁻¹⁸, 효소와 유사한 촉매의 합성¹⁹⁻²⁰, chelate resin의 합성²¹⁻²⁶ 등에서 polymer-supported reaction은 강력한 도구로써 사용될 수 있음이 밝혀졌다. 그러나 현재 사용되고 있는 reagent의 대부분은 polymer matrix의 물리적 특성이 밝혀지지 않은 채 사용되고 있는 경우가 많으며, 특히 가교 polymer matrix가 사용되는 경우는 고분자 반응의 이론적인 연구는 극히 드물다.

본 연구에서는 chloromethylstyrene (CMS)의 중합에 의하여 polychloromethylstyrene (PCMS)을 제조하되, 가교제의 종류를 divinylbenzene (DVB), ethylene glycol dimethacrylate (EGDM), 1,3-butandiol dimethacrylate (BDDM) 등으로 바꿔가면서 그 몰 분율을 각각 2.5, 8, 12%로 변화시켜 모두 12종의 PCMS matrix를 합성하였다. 그리고 가교된 PCMS 내에 존재하는 chloromethyl group의 반응성을 타진하기 위해 여러 종류의 아민과 반응시켰다. polymer 내에 존재하는 관능기의 반응성을 지배하는 인자는 여러가지가 있는데, 이들은 polymer matrix의 가교도, 가교제의 종류, 반응시의 촉매의 유무²⁷⁻³¹ 등이다.

본 실험에서도 phase transfer catalyst (PTC)³²⁻⁴⁶가 사용되지 않은 불균일 반응계에서는 반응의 수율이 다소 저조하고 변화가 심하나 PTC가 사용됨으로써 반응 수율이 상승될 뿐만 아니라 균일한 반응 생성물을 얻을 수 있었다.

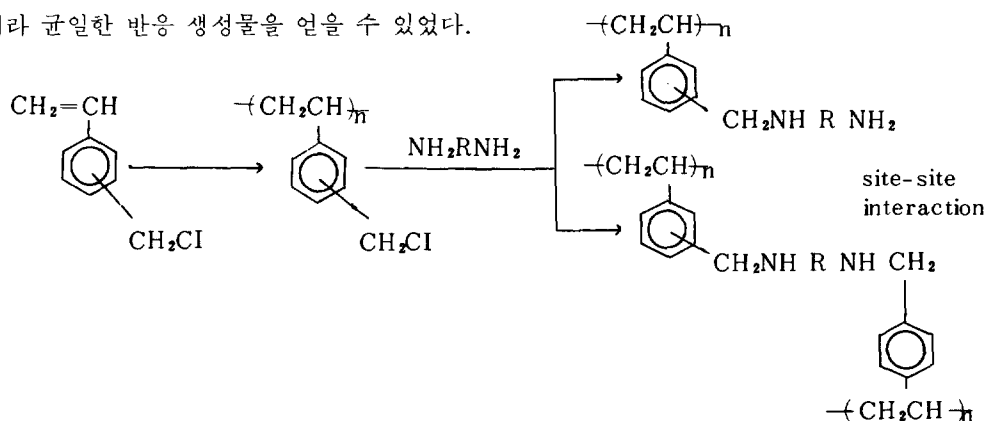
이러한 일련의 실험을 위해서 12종의 polymer matrix를 합성하고 수종의 아민(ethylene diamine; EDA, hexamethylene diamine; HMDA, urea, m-phenylene diamine; MPDA, diethylene triamine; N3, triethylene tetramine; N4) 과 반응시키면서 PTC (tetra-n-butylammonium hydroxide; TBAH, triethylbenzyl ammonium chloride; TBAC, Adogen 464; methyltrialkyl(C₈-C₁₀ ammonium chloride; Ad, triethylbenzyl ammonium bromide; TBAB)가 PCMS의 amination의 수율과 site-site interaction⁴⁷⁻⁵⁰에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 보고하는 바이다.

2. 실험

2-1. 시약

chloromethyl styrene 단량체를 5% NaOH 수용액과 증류수로 세척한 다음 무수 CaCl₂를 첨가하여 수분을 제거시키고 분별감압증류를 행하여 60~65°C (3mmHg)의 유분을 얻고 중합에 사용하였다.

개시제로 사용된 AIBN은 methanol 속에서 재결정시켜 사용하였으며, 분자량 1,000인 PVA의 0.75% 용액을 현탁중합의 안정제로 사용하였다. 기타 시약 EGDM, BDDM, DVB, TBAH, TBAC, Adogen 464, TBAB, triethylene tetramine, diethylene triamine 등은 시약 1급을 그대로 사용하였다.



Scheme 1. Reactions of PCMS with amines.

2 - 2. Polychloromethyl styrene matrix의 중합

용량 11의 3구 플라스크에 0.75% PVA용액 400ml를 넣고 mechanical stirrer, 질소 bubbling장치, reflux condenser를 연결한 다음, 교반기의 속도를 rpm 90~110으로 고정하고 질소를 충분히 주입하여 플라스크내의 산소를 제거시켰다.

정제된 CMS단량체 20ml와 가교제인 DVB, EGDM, BDDM을 몰비가 2%, 5%, 8%, 12% 되게 혼합하고 개시제인 AIBN 0.025g을 넣어 완전히 용해시킨 다음 플라스크 속에서 15분 이상 계속 교반기를 회전시켜 CMS의 입자가 균일하게 되면 온도를 65°C까지 상승시켜 6시간동안 중합시켰다.

중합이 끝난후 내용물을 80°C의 증류수로 수회 세척하고 acetone을 용제로 하여 soxhlet추출한 40°C를 유지하면서 진공 오븐속에서 건조시켰다.

2 - 3. Diamine과 polychloromethyl styrene의 amination

2 - 3 - 1. PTC 부재하에서의 diamine과 PCMS matrix와의 반응

Table 1과 같이 각기 13종의 PCMS와 탈염산제인 pyridine, 적량의 용제, 그리고 아민과 함께 80°C에서 6시간 반응시켰다.

Table 1에서 urea, MPDA에 용제가 사용된 이유는 두 아민이 피리딘에 용해되지 않으므로 각각의 용제에 이들 아민을 용해시켜 반응에 사

Table 1. Typical Amination Condition of PCMS Matrix

PCMS (g)	Amine (g)	Pyridine (ml)	Solvent (ml)
1.5	EDA 11.25	30	-
1.5	HMDA 6	30	-
1.5	UREA 6	30	H ₂ O 10
1.5	MPDA 5.4	30	DMF30

용하였다.

반응 후 아세톤으로 soxhlet 추출한 후 상온에서 감압 건조 하였다.

2 - 3 - 2. PTC 존재하에서의 diamine과 PCMS matrix와의 반응

Table 2와 같이 PCMS와 피리딘, 용제, 아민 등을 100 ml 시험관에 넣고 PTC를 첨가하여 35°C에서 48시간 반응시켰다.

2 - 4. N₃ 및 N₄와 PCMS matrix와의 반응
diethylenetriamine (NH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂; N₃)를 ethyleneimine의 3량체로, triethylenetetramine ((NH₂CH₂CH₂NHCH₂)₃; N₄)을 4량체로 사용하여 PCMS와 Table 3의 조제료 2-3-1과 동일한 방법으로 반응 시킨후 정제, 건조하였다.

한편, 2-3-2와 동일한 방법, 동일한 촉매하에서 반응시켜 PTC 존재하의 PCMS와 EI

Table 2. Amination of PCMS in the Presence of PTC

PCMS (g)	Amine (g)	PTC (g)	Pyridine (ml)	Solvent (ml)
1.5	EDA 12	TBAH 0.06	6	Bz 15
1.5	HMDA 23	TBAH 0.06	6	Bz 15
1.5	EDA 12	TBAC 0.053	6	Bz 15
1.5	HMDA 23	TBAC 0.053	6	Bz 15
1.5	EDA 12	Ad 0.2	6	Bz 15
1.5	HMDA 23	Ad 0.2	6	Bz 15
1.5	EDA 12	TBAB 0.063	6	Bz 15
1.5	HMDA 23	TBAB 0.063	6	Bz 15

* Bz: benzene

의 반응을 시켰으며 이때 water phase로는 amine과 pyridine, oil phase로는 PCMS과 benzene으로 되어 불균일 반응계가 형성되었다.

2-5. Diamine과 polyiodomethyl styrene (PIMS)matrix와의 반응

PCMS 1.5g과 KI 포화 수용액(0.7ml H₂O/1g KI) 10ml, 피리딘 10 ml, diamine (PCMS:amine = 1 : 10)을 가하여 80°C에서 4시간 반응시킨 후 정제, 건조하였다.

또한 같은 방법으로 PIMS를 제조한 다음 2-3-2와 동일한 방법으로 상변화 촉매(TBAH) 존재하에서 EDA와 반응시켰다.

2-6. 측정

2-6-1. 할로겐 함량 측정

연소 플라스크에서 시료를 연소시킨 다음 질산 제 2수용액(0.005N)으로 적정하여 CI과 I의 함량을 측정하였다.

$$Cl\% = \frac{0.005N Hg(NO_3)_2 (ml) \times 0.1773 \times f}{\text{시료량}(mg)} \times 100$$

$$I\% = \frac{0.005N Hg(NO_3)_2 (ml) \times 0.6345 \times f}{\text{시료량}(mg)} \times 100$$

* f : 0.005N Hg(NO₃)₂ 용액의 factor

2-6-2. 질소의 정량

시료를 Kjeldahl 플라스크에서 분해시킨 다음 중화하고, 수증기를 통과시켜 발생하는 암모니아를 0.1N 황산용액으로 적정하여 질소를 정량하였다.

$$\text{총 질소함량}(mg) = [25 (ml) \times f_A - 0.1N NaOH (ml) \times f_B] \times 1.4$$

* f_A : 0.1N 황산 용액의 factor

f_B : 0.1N NaOH 용액의 factor

Table 3. Reaction of PCMS with N₃ and N₄

PCMS (g)	Et (ml)	Pyridine (ml)	Solvent (ml)
1.5	N 3 10	15	Ac* 10
1.5	N 4 14	15	H ₂ O 5

* Ac ; acetone

2-6-3. 팽윤도의 측정

팽윤도의 측정에서는 10ml 메스실린더에 각 고분자 시료를 2g씩 첨가한 다음 메스실린더에 나타나는 겔보기 부피를 읽어 공기중에서의 체적으로 정의하였다. 다음 팽윤제로 n-hexane, dichloroethane을 각각 첨가하여 밀봉후 3일간 방치하여 팽윤된 고분자의 메스실린더상의 눈금을 읽었다.

$$\text{팽윤도} = \frac{\text{팽윤 후의 CMS의 체적}}{\text{공기중에서의 체적}}$$

2종의 팽윤제에 대하여 각각 팽윤도를 측정하여 서로 상이한 용매에 의한 팽윤성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. CMS와 가교제와의 공중합

CMS를 DVB, EGDM, BDDM등의 가교제와 공중합 시켰을 때 몰비에 따라 n-hexane, dichloroethane등의 용제에 대한 팽윤능이 변화하였는데, 겔보기 팽윤은 가교제의 몰비가 증가함에 따라 급격히 감소하였고, 또한 가교제의 분자구조 즉 spacing arm의 길이에 따라 증가하여 DVB가교 고분자에 비해 EGDM, BDDM 가교 고분자는 팽윤시의 부피 증가가 250~400%

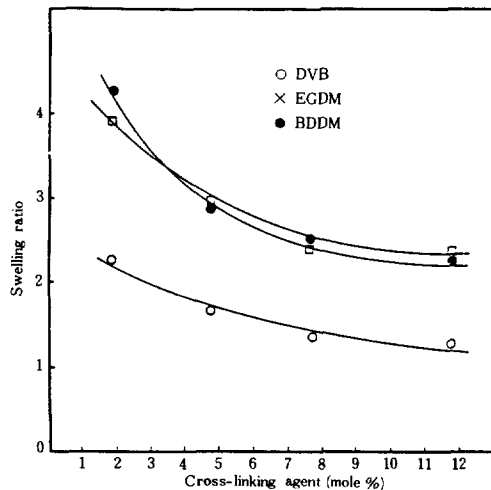


Fig. 1. Swelling ratios of PCMS in n-Hexane.

정도 크게 나타나고 있다. 특히 낮은 몰비에서는 2.5배 정도의 차이를 보이는데 반해 높은 몰비에서는 4 배 이상까지 팽윤도의 차이를 보임으로써 EGDM, BDDM 가교 고분자는 높은 몰비에서도 유기용제내에서의 반응에서 높은 효율을 나타낼 수 있을 것임을 시사해주었다(Fig.1,2).

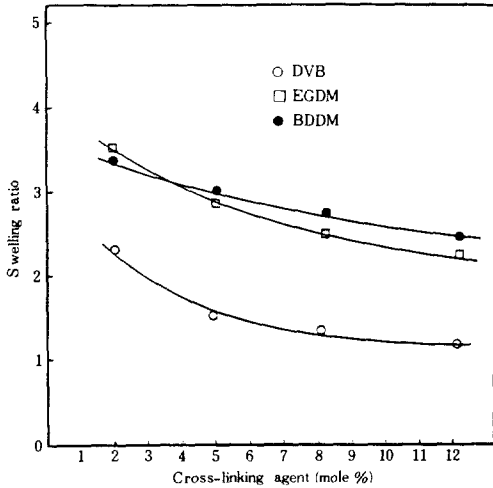


Fig. 2. Swelling ratios of PCMS in Dichloroethane.

Table 4. Cl Content of PCMS

Crosslinking agent (mole %)	Calculated (%)	Measured (%)
DVB 3	22.39	20.43
DVB 5	21.85	21.06
DVB 8	21.08	20.47
DVB 12	20.14	19.67
EGDM 2	22.96	21.70
EGDM 5	22.53	22.39
EGDM 8	22.11	21.33
EGDM 12	21.58	20.81
BDDM 2	22.92	21.93
BDDM 5	22.43	21.21
BDDM 8	21.96	20.56
BDDM 12	21.36	20.81

또한 CMS 중합체에 대해 각각 CI 함량을 측정해 본 결과 각 가교제의 몰비에 대해 계산된 이론적인 CI 함량에 비해 거의 근사한 측정값이 나타난 것으로 보아 폴리스티렌을 chloromethylation 할 때에 일어나는 자동 가교현상이 거의 일어나지 않은 것을 알 수 있었다(Table 4).

3 - 2. PCMS matrix의 반응성

3 - 2 - 1. PCMS matrix와 diamine의 반응성

PCMS를 diamine과 반응시킨 후 각각의 CI 함량을 측정해 본 결과는 다음 Table 5와 같다. 미반응의 CI 함량을 측정하여 반응성을 계산한 결과 분자 크기가 작고 선형인 EDA가 가장 반응성이 높게 나타났고, rigid structure를 갖는 urea나 MPDA의 경우 반응성이 저조한 것으로 나타났다. 따라서 비교적 결과가 양호한 것으로 판단된 EDA와 HMDA를 선택하여 PTC를 첨가하고 반응 조건을 완화시켜 (35°C, 48hr) PCMS와 반응시킨 결과 PTC를 사용하지 않았을 때 가교제 첨가량의 변화에 따라 일정치 못하거나 감소하던 반응성이 거의 변화가 없이 일정한 수준을 나타내었고, 전체적인 반응수율도 5~10%

Table 5. Cl Contents of aminated PCMS

Crosslinking agent (mole %)	EDA (%)	HMDA (%)	UREA (%)	MPDA (%)
DVB 3	2.98	6.63	11.54	7.69
DVB 5	3.21	5.20	10.53	9.59
DVB 8	3.96	4.29	12.12	8.32
DVB 12	4.20	6.88	12.12	7.68
EGDM 3	2.74	4.08	10.69	7.23
EGDM 5	2.26	8.20	11.44	8.08
EGDM 8	2.25	7.80	12.09	8.87
EGDM 12	2.53	5.55	10.21	9.17
BDDM 2	1.70	2.35	10.76	6.99
BDDM 7	1.62	3.15	10.79	6.28
BDDM 20	4.29	5.70	10.25	7.32

$$Cl\% = \frac{35.5X}{152X + MW_c(\%) + s.c.PCMS(1-X-Y) + 1/2Y \times d.c.PCMS}$$

$$N\% = \frac{28(1-X-Y) + 14Y}{152X + MW_c(\%) + s.c.PCMS(1-X-Y) + 1/2Y \times d.c.PCMS}$$

* X : Fraction of the unreacted PCMS

Y : Fraction of PCMS-NHRNH-PCMS

s. c. PCMS : MW of PCMS-NHRNH₂

d. c. PCMS : MW of PCMS-NHRNH-PCMS

MW_c : MW of crosslinking agent

(%) : Mole ratio of the crosslinking agent

가량 증가한 것으로 나타났다 (Table 6, 7).

또한 PTC 사용시 나타난 가장 특기할 만한 현상은, 질소분석 결과로부터 계산된, site-site interaction에 의해 양쪽의 아민이 각각 -CH₂Cl기와 반응하여 생긴 autocrosslinking의 현저한 감소이다. 이러한 결과는 질소함량과 Cl함량으로부터 다음과 같이 계산해 낼 수 있다.

위의 두 식을 N과 Cl의 실험치에 대해 풀이하면 X와 Y에 대한 연립방정식이 성립하게 되므로 1-X, 즉 반응수율과 Y, 즉 site-site interaction에 의한 double coupling의 비율의 계산이 가능하다. 이에 따라 1-X를 가교도에 따른 전체적인 평균치를 계산하여 도시한 것이 Fig. 3이다. 가교도가 증가함에 따라 반응율이 다소 감소하지만 거의 일정하다고 할 수 있을

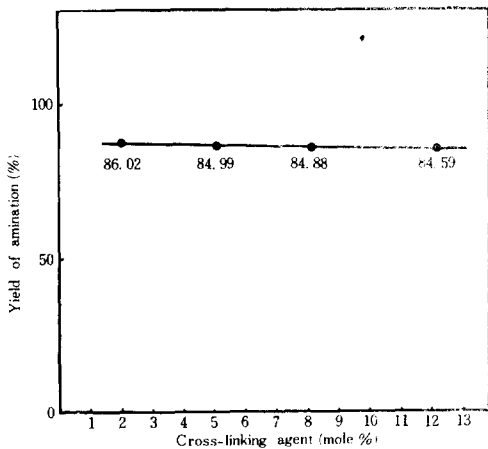


Fig. 3. The yields of aminated PCMS under PTC.

정도로 PTC 사용시의 PCMS의 반응율이 안정되어 있음을 알 수 있다. 이러한 결과를 PTC를 사용하지 않았을 경우와 비교해 보면 (Table 6) 반응률 또한 PTC를 사용했을 때가 높을 뿐 아니라 아민의 종류에 크게 영향받고 있지 않고 특히 무반응이 비교할 수 없을 정도로 감소하였음을 알 수 있다³⁹⁻⁴¹.

PTC 미 사용시에 site-site interaction (SSI)은 최고 98%까지 일어나 말단기능단의 효율이 10~15% 정도로 지극히 낮았던 것에 비해 PTC 사용시에는 무반응율이 최저 5% 정도까지 감소되어 말단기능단의 효율이 크게 향상된 것을 알 수 있다 (Table 8).

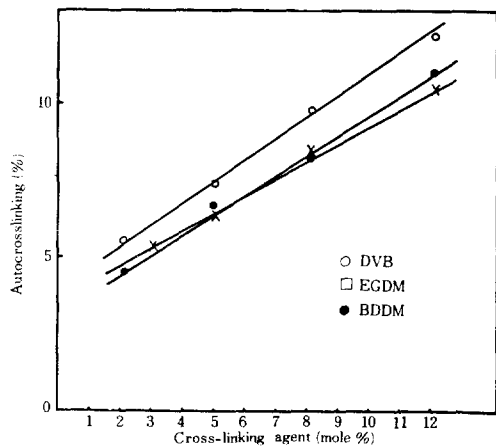


Fig. 4. Autocrosslinking ratios on the reaction of PCMS and ethylenediamine under TBAH as PTC.

Table 6. N, Cl Content and the Ratios of Autocrosslinking

Crosslinking agent	mole(%)	Cl(%)	N(%)	Yield(%)	Autocrosslinking(%)
DVB-EDA	3	2.98	9.56	85.52	88.42
DVB-EDA	5	3.21	9.49	84.42	85.51
DVB-EDA	8	3.96	8.98	82.88	86.29
DVB-EDA	12	4.20	7.96	80.75	94.84
EGDM-EDA	3	2.74	10.05	86.66	84.77
EGDM-EDA	5	2.26	9.96	88.96	85.35
EGDA-EDA	8	2.25	8.87	89.01	97.93
EGDA-EDA	12	2.53	8.66	87.67	97.12

Table 7. Cl Contents and the Yields of Aminated PCMS

Crosslinking agent	(mole%)	Amine	TBAH	TBAC	Ad	TBAB
DVB	2	EDA	2.49 / 87.85	1.66 / 91.86	2.78 / 86.47	2.48 / 87.90
DVB	2	HMDA	2.52 / 84.41	1.89 / 88.15	2.21 / 86.24	2.22 / 86.18
DVB	5	EDA	1.76 / 91.37	2.65 / 87.09	2.07 / 89.88	2.08 / 89.83
DVB	5	HMDA	2.46 / 84.76	2.34 / 85.47	2.74 / 83.13	1.76 / 88.93
DVB	8	EDA	2.93 / 85.75	1.96 / 90.41	1.71 / 91.62	1.83 / 91.04
DVB	8	HMDA	2.53 / 84.35	2.76 / 83.01	2.81 / 82.72	2.31 / 85.65
DVB	12	EDA	3.00 / 85.41	2.77 / 86.51	2.57 / 87.41	2.07 / 89.88
DVB	12	HMDA	2.94 / 81.97	2.65 / 83.65	1.90 / 88.09	1.95 / 87.79
EGDM	3	EDA	2.25 / 89.01	2.44 / 88.09	2.70 / 86.85	1.46 / 92.83
EGDM	3	HMDA	2.38 / 85.23	1.78 / 88.81	3.15 / 80.77	1.72 / 89.18
EGDM	5	EDA	2.17 / 89.39	3.37 / 83.66	2.97 / 85.56	2.33 / 88.62
EGDM	5	HMDA	2.15 / 86.59	2.62 / 83.83	3.42 / 79.24	2.29 / 85.79
EGDM	8	EDA	1.99 / 90.26	2.23 / 89.10	3.33 / 83.84	1.68 / 91.76
EGDM	8	HMDA	1.06 / 93.23	2.04 / 87.25	2.48 / 84.64	2.13 / 86.71
EGDM	12	EDA	1.90 / 90.70	2.34 / 88.57	2.43 / 88.14	2.19 / 89.30
EGDM	12	HMDA	2.17 / 86.47	2.42 / 85.00	2.12 / 86.77	2.29 / 85.76
BDDM	3	EDA	2.95 / 85.65	2.07 / 89.88	3.03 / 85.27	2.76 / 86.56
BDDM	3	HMDA	2.48 / 84.64	2.99 / 81.68	1.93 / 87.91	1.69 / 89.36
BDDM	5	EDA	2.06 / 89.98	3.83 / 81.48	2.25 / 89.01	1.98 / 90.31
BDDM	5	HMDA	2.22 / 86.18	3.52 / 78.67	2.23 / 86.12	2.50 / 84.53
BDDM	8	EDA	2.39 / 88.33	3.07 / 85.08	2.48 / 87.90	2.42 / 88.19
BDDM	8	HMDA	2.43 / 84.94	2.69 / 2.69	2.97 / 81.80	1.56 / 90.15
BDDM	12	EDA	2.41 / 88.24	2.64 / 87.14	3.34 / 83.80	1.72 / 91.57
BDDM	12	HMDA	1.58 / 90.03	2.69 / 83.42	2.30 / 85.70	2.33 / 85.53

Fig. 4에서 공중합된 가교제의 비율에 따른 SSI율은 거의 직선적으로 증가하고 있으며 사용된 가교제의 분자길이에겐 영향을 받지 않고 있음을 알 수 있다⁴⁴.

PTC사용시에 SSI가 감소하는 것은 water phase의 아민이 상대적으로 몰비가 낮은 PTC의 quateranry ammonium에 의해 oil phase

Table 8. Autocrosslinking Ratios and Contents of PCMS-EDA under PTC (TBAH)

Crosslinking agent mole (%)	Amine	X	N	Y	
DVB	2	EDA	0.0911	0.1493	0.0553
DVB	5	EDA	0.0641	0.1446	0.0719
DVB	8	EDA	0.0647	0.1371	0.0997
DVB	12	EDA	0.1094	0.1316	0.0977
EGDM	3	EDA	0.0824	0.1506	0.0526
EGDM	5	EDA	0.0796	0.1485	0.0627
EGDM	8	EDA	0.0731	0.1445	0.0968
EGDM	12	EDA	0.0698	0.1411	0.1047
BDDM	3	EDA	0.1076	0.1494	0.0503
BDDM	5	EDA	0.0756	0.1473	0.0771
BDDM	8	EDA	0.0875	0.1437	0.0849
BDDM	12	EDA	0.0882	0.1384	0.1188

*X : Fraction of the unreacted PCMS
 Y : Fraction of PCMS-NHRNH-PCMS
 N : Nitrogen content of product

쪽으로 끌려 들어가서 질서 있게 단계적으로 -CH₂Cl과 반응하게 되므로 PCMS와 diamine이 직접 접촉하여 급격히 반응하여 double coupling하게 되는 현상을 억제해 주는 효과를 내는 것으로 풀이된다^{6,14,48}.

3 - 2 - 2, PCMS matrix와 N₃ 및 N₄와 의 반응성

PCMS와 N₃ 및 N₄와의 반응에 의한 결과를 2-methyl-2-oxazoline을 PCMS에 graft시켜 가수분해에 따른 ethyleneimine(EI)-grafted PCMS를 제조한 경우와 비교해 보았다 (Scheme 2).

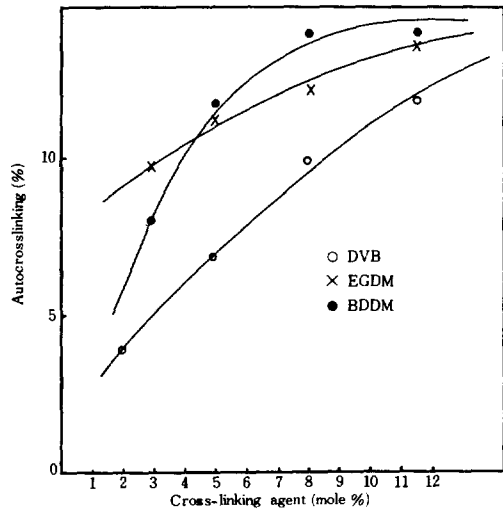
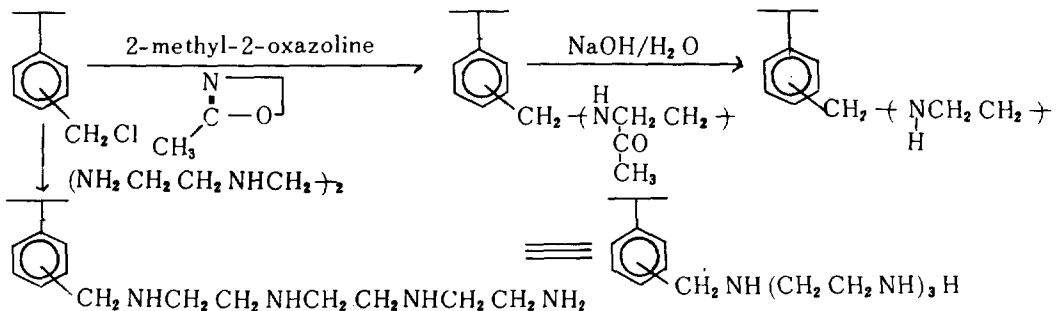


Fig. 5. Autocrosslinking ratios on the reaction of PCMS and triethylenetetramine under TBAH as PTC.



Scheme 2.

Table 10. Autocrosslinking Ratios and N Contents of PCMS-EI under PTC (TBAH)

Crosslinking agent mole(%)	EI	X	N	Y	
DVB	2	N 4	0.0905	0.2065	0.0395
DVB	5	N 4	0.0984	0.2006	0.0621
DVB	8	N 4	0.1497	0.1929	0.1002
DVB	12	N 4	0.1136	0.1873	0.1204
EGDM	3	N 4	0.1077	0.2033	0.1091
EGDM	5	N 4	0.1136	0.2015	0.1105
EGDM	8	N 4	0.1126	0.1991	0.1128
EGDM	12	N 4	0.1413	0.1938	0.1416
BDDM	3	N 4	0.1304	0.2053	0.0512
BDDM	5	N 4	0.1077	0.2007	0.1184
BDDM	8	N 4	0.1323	0.1960	0.1452
BDDM	12	N 4	0.0804	0.1944	0.1380

*X ; Fraction of the unreacted PCMS
N ; Fraction of PCMS-NHRNH-PCMS

일반적으로 PCMS에 EI의 가치를 도입할 때에는 2-methyl-2-oxazoline에 의한 2단계의 반응을 거치게 되는데(OPCMSEI), 1 단계로 직접반응시킨것(PCMSEI)을 질소 분석한 결과 거의 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있음을 보였다^{20,21}.

CI과 N정량에 의해 반응율과 SSI율을 산출한 결과(Table 9), EDA와 같이 가교제나 가교도에 따라 큰 변화없이 높은 반응률과 낮은 부반응률을 나타내고 있다(Table 10, Fig. 5).

또한 OPCMSEI의 질소정량에 의해 산출한 결과(Table 11), PCMS의 -CH₂Cl 1 단위당 EI 단위가 5 단위 전후인 것으로 나타나⁵¹ EI의 oligomer를 직접반응시켰을 때와 EI의 당량면에서 큰 차이가 없음이 밝혀졌다.

EI 그래프트된 PCMS는 그 자체로서도 chelate능을 지니는 것으로 알려져 있지만 2차 아민의 수소를 또 다른 기능을 갖는 화합물로 치환시켜 특성을 지닌 고분자를 제조할 때 유용

Table 9. CI Contents and the Yields of PCMS-EI under PTC

PTC	EI	DVB		EGDM		BDDM	
		%	CI% yield	%	CI% yield	%	CI% yield
TBAH	N 3	2	2.45 / 85.55	3	2.45 / 85.55	3	2.26 / 86.62
TBAH	N 4	2	1.72 / 87.94	3	2.09 / 85.64	3	2.54 / 82.61
TBAH	N 3	5	2.11 / 87.48	5	2.00 / 88.11	5	2.57 / 84.87
TBAH	N 4	5	1.88 / 86.88	5	2.19 / 84.86	5	2.07 / 85.64
TBAH	N 3	8	1.93 / 88.51	8	2.35 / 86.11	8	2.45 / 85.55
TBAH	N 4	8	2.96 / 80.04	8	2.17 / 84.99	8	2.58 / 82.36
TBAH	N 3	12	2.55 / 84.98	12	2.03 / 87.93	12	1.46 / 91.23
TBAH	N 4	12	2.19 / 84.86	12	2.77 / 81.16	12	1.52 / 89.28
TBAC	N 3	2	2.67 / 84.31	3	1.39 / 91.64	3	2.93 / 82.86
TBAC	N 4	2	3.64 / 75.84	3	1.87 / 86.95	3	2.93 / 80.17
TBAC	N 3	5	2.39 / 85.89	5	3.80 / 78.11	5	3.22 / 81.26
TBAC	N 4	5	2.33 / 83.25	5	3.65 / 75.78	5	1.77 / 87.61
TBAC	N 3	8	2.57 / 84.87	8	1.97 / 88.28	8	2.59 / 84.76
TBAC	N 4	8	1.97 / 86.29	8	2.41 / 83.44	8	2.89 / 80.41
TBAC	N 3	12	1.93 / 88.51	12	2.29 / 86.45	12	2.78 / 83.70
TBAC	N 4	12	2.91 / 84.86	12	2.43 / 83.32	12	2.21 / 84.73

하게 사용될 수 있으므로, 이러한 직접반응 방식은 유리한 process로서 이용될 것으로 짐작된다 14-24.

3 - 3. Polyiodomethyl styrene matrix 와 diamine 과의 반응성

PIMS는 일반적으로 PCMS에 비해 반응성이 월등히 높은 것으로 알려져 있다^{30,32} 따라서 PCMS를 KI로 처리하여 PIMS로 변화시킨 다음 EDA와 반응시킨 후 CI과 N을 정량하여 그 결과를 조사하였다. 또한 이때 PTC존재하에서의 반응도 병행하여 비교해 보았다.

PIMS의 아민과의 반응 후 미반응의 I를 정량한 결과(Table 12), I는 극히 미량 검출되어 PIMS의 반응성이 월등함을 확인케 하였다. 특

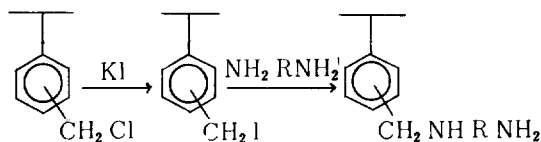
히 PTC를 사용한 것과 그렇지 않은 것의 차이가 거의 나타나지 않음으로써 PIMS는 PTC의 도움없이 그 자체만으로도 높은 반응 수용을 보인다는 사실을 입증하였다(Table 13, 14).

그러나 기능성 고분자로서의 가장 중요한 요인이 되는 기능단의 효율면에서 볼때, PIMS는 높은 부반응율을 지님으로써 기능성 고분자의 높은 효율을 기대하기에는 적합치 못한 것으로 평가되었다.

PIMS가 이렇게 부반응인 site-site interaction이 PCMS에 비해 월등하게 많이 발생하게 되는 것은, PTC의 quaternary ammonium ion에 의해 차례로 diamine과 반응되어야 할 -CH₂I기가 I의 과다하게 높은 반응속도 때문에

Table 11. N Contents and the EI Unit of OPCMSEI

	DVB				EGDM		
	2%	5%	8%	12%	2%	5%	12%
N(%)	22.29	22.29	21.87	24.25	26.25	23.21	24.21
EI unit	4.5	4.8	4.2	6.0	8.6	5.1	6.0



Scheme 3.

Table 12. I Contents and the Yields of PIMS-diamine

	DVB		EGDM	
	EDA	HMDA	EDA	HMDA
2	0.19 / 99.991	0.34 / 99.983	3	0.21 / 99.995
5	0.29 / 99.964	0.47 / 99.942	5	0.30 / 99.981
8	0.34 / 99.934	0.44 / 99.913	8	0.25 / 99.975
12	0.53 / 99.843	0.56 / 99.835	12	0.38 / 99.944

*I content (%) / Yield (%)

Table 13. N Contents and the Autocrosslinking Ratios of PIMS-EDA

Crosslinking agent mole(%)	X	N	Y
DVB 2	0.00009	0.09705	0.94517
DVB 5	0.00036	0.09399	0.93424
DVB 8	0.00066	0.08912	0.95437
DVB 12	0.00157	0.08554	0.94150
EGDM 3	0.00005	0.09789	0.94163
EGDM 5	0.00019	0.09653	0.94052
EGDM 8	0.00025	0.09393	0.95244
EGDM 12	0.00056	0.9172	0.94722

*X ; Fraction of the unreacted PIMS

Y ; Fraction of PIMS-NHRNH-PIMS

Table 14. I, N Contents, Yields and Autocrosslinking Ratios of PIMS-EDA under PTC(TBAH)

Crosslinking agent (%)		I (%) / yield (%)	X	N	Y
DVB	2	0.17 / 99.618	0.00382	0.11944	0.60663
DVB	12	0.30 / 99.250	0.00750	0.10528	0.61156
EGDM	2	0.15 / 99.666	0.00334	0.12048	0.61540
EGDM	12	0.28 / 99.342	0.00658	0.11288	0.61003
BDDM	2	0.20 / 99.554	0.00446	0.11952	0.62163
BDDM	12	0.25 / 99.376	0.000624	0.11072	0.62868

quaternary ammonium ion과 complex를 이루지 않은 말단 -NH₂ group과도 직접반응을 해버리게 됨으로써 일어나는 것으로 풀이된다³⁵.

따라서 diamine이나 EI oligomer등과 같이 -CH₂I와 반응할 수 있는 말단기가 2 개 이상인 물질, 특히 그러한 말단기가 또한 기능성 말단기로서의 자격을 지니고 있을 경우에는 PIMS로써 기능성 고분자의 전구체로 이용하기에는 적합치 못한 것으로 평가되었다.

4. 결 론

DVB, EGDM, BDDM등의 가교제를 물비를 변화시켜가면서 클로로 메틸스티렌 단량체와 공중합시켜 얻은 고분자 매트릭스를 수종의 아민과 반응시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DVB, EGDM, BDDM를 가교제로 한 PCM를 기능화시켰을 때 PCMS와 수용성의 아민사이에는 불균일 반응계가 형성되어 높은 반응수율을 기대하기 어려우나 PTC를 사용하여 반응시킨 결과 반응수율을 높일 수 있었으며 부반응인 site-site interaction에 의한 기능성 말단기의 손실을 줄이는 효과를 얻었다.

2. ethyleneimine의 저분자 물질을 PCMS에 직접 반응시켰을 때, 일반적으로 PCMS에 EI의 가지를 도입하는 방법인 oxazoline에 의한 생성물과 유사한 결과를 얻을 수 있었는데, 이때 PTC를 사용하면 부반응을 억제하여 기능성 말단기의 손실을 막을 수 있었다.

3. PIMS는 PCMS에 비해 높은 반응성을 갖지만 부반응을 억제하여 기능성 고분자의 효율을 증가시키는 효과를 기대하기에는 적합치 못한 것으로 평가되었다.

참 고 문 헌

1. H. Maeda, T. Ito, and H. Suzuki, *Biopolymers*, **22** (10), 2173 (1983).
2. G.S. Greschner, *Eur. Polym. J.*, **19** (10), 881 (1983).
3. Y. Okamoto, I. Okamoto, and H. Yuki, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 451 (1981).
4. R.T. Taylor and L.A. Flood, *J.O.C.*, **48**(26), 5566 (1983).
5. Charles R. Harrison, P. Hodge, B.J. Hunt, E. Khoshdel, and G. Richardson, *J.O.C.*, **48**(21), 3721 (1983).
6. W.T. Ford and M. Tomoi, *Adv. Polym. Sci.*, **55**, 49 (1984).
7. K. Geckeler, H. Zheng, and E. Bayer, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**(12), 3541 (1983).
8. D. Lupinacci, B. Bresa, and M. Paci, *Eur. Polym. J.*, **20**(1), 69 (1984).
9. I. Schopov and C. Jossifov, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**(10), 659 (1983).
10. D. Mercadier and L. Rigal, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 503 (1981).
11. C.P. Smith and G.H. Temme, *J.O.C.*, **48**(24), 4681 (1983).

12. H. Kise and H. Ogata, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**(12), 3443 (1983).
13. R.A. Amos, R.W. Emblidge, and N. Havens, *J.O.C.* **48**(20), 3503 (1983).
14. Pier L. Anelli, B. Czech, F. Montanari, and S. Quici, *J.A.C.S.*, **106**(4), 861 (1984).
15. Philip Hodge and J. Waterhouse, *J.C.S., Perkin Trans.*, **1**(10), 2319 (1983).
16. H. Takaku, K. Kamike, and H. Tsuchiya, *J.O.C.*, **49**(1), 51 (1984).
17. R. Duncan, H.C. Cable, and J.B. Lloyd *Makromol. Chem.*, **184**(10), 1987 (1983).
18. B.P. Cathepsin, Rejmanova, J. Kopecek, and J. Pohl, *Makromol. Chem.*, **184**(10), 1997 (1983).
19. G. Wegner, *Makromol. Chem., Suppl.* **6**, 359 (1984).
20. J.G. Heffernam and S.B. Kingston, *J.A.P.S.*, **28**(10), 3137 (1983).
21. T. Rudd, R.M. Sterruff, and J.N. Lester, *J. Chem. Technol., Biotech. Chem. Tech.*, **33A**(7), 374 (1983).
22. D.M. Lee, K.E. Yielding, and J.E. Donaghue, *Biopolymers*, **23**, 111 (1984).
23. T.W. Bell, G.M. Lein, H. Nakamura, and D.J. Cram, *J.O.C.*, **48**(24), 4728 (1983).
24. D.E. Bergbreiter, J.R. Blanton, and B. Chen, *J.O.C.*, **48**(26), 5366 (1983).
25. M. Tomoi, O. Abe and N. Takasu, *Makromol. Chem.* **184**(12), 2431 (1983).
26. J.A. Davies and A. Sood, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**(12), 777 (1983).
27. D.C. Weber and P. Brant, *J. Polym. Sci., Chem. Commun.*, **1981**, 322 (1981).
28. H.H. Phillips, J.F. Kinstle, and J.L. Adcock, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 175 (1981).
29. J.K. Fink, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 195 (1981).
30. D.C. Weber, P. Brant, and C. Carosella, *J. Polym. Sci., Chem. Commun.*, **1981**, 522 (1981).
31. H.W. Gibson and F.C. Bailey, *Polymer*, **22**, 1068 (1981).
32. W.P. Weber and G.W. Gokel, Phase Transfer Catalysts in Organic Synthesis, Springer-Verlag, Heidelberg, 1977.
33. L.J. Mathias and C.E. Carraher, Jr., Crown Ehters and Phase Transfer Catalysis in Polymer Science, Plenum Press, New York, 1984.
34. E.V. Dehmlow and S.S. Dehmlow, Phase Transfer Catalysis, Verlag-Chemie, Weinhem, 1980.
35. W.D. Comper, W.T. Ford, and M. Kaneko, Solar Energy-Phase Transfer Catalysts-Transport Processed, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
36. G.W. Gokel and S.H. Korzeniowski, Macro-cyclic Polyether Synthesis, Springer-Verlag, 1982.
37. C.M. Start and C. Liotta, Phase Transfer Catalysis, Acadmic Press, New York, 1977.
38. A.S. Gozdz and A. Rapak, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 443 (1981).
39. M. Fernando, *J.O.C.*, **46**(10), 2125 (1981).
40. A.S. Gozdz, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 595 (1981).
41. A.S. Gozdz, *Polymer Bulletin*, **5**, 591 (1981).
42. Y. Imai, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A15**(5), 833 (1981).
43. W.A. Feld, R.J. Paessun, and M.P. Serve, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A15**(5), 891 (1981).
44. S.L. Regan and B. Durgadas, *J.O.C.* **40**, 2311 (1981).
45. P. Hodge and J. Waterhouse, *Polymer*, **22**, 1153 (1981).
46. C.G. Cordon and Kia Sang Law, *Polymer*, **22**, 272 (1981).
47. S. Belfer and R. Gluzman, *J.A.P.S.*, **24**, 2147 (1979).
48. M. Negro, M. Bartholin, and A. Guyot, *Die Angewandte Macromol. Chem.*, **89**, 19 (1979).
49. J. Rebeck, Jr. and J.E. Trend, *J.A.C.S.*, **101**(3), 737 (1979).
50. M.J. Farrall and J.M. Frechet, *J.A.C.S.*, **100**(25), 7998 (1978).
51. 홍성일, 전동원, 서정욱, 한국섬유공학회지, **21**(2), 100 (1984).