

이니퍼터 함유 마크로머를 이용한 그라프트 공중합체의 합성

김 세 중 · 조 창 기[†]

한양대학교 공과대학 섬유공학과, 한양대학교 신소재공정공학원

(1997년 8월 7일 접수)

Synthesis of Graft Copolymers by Iniferter Containing Macromer

Sejung Kim and Chang Gi Cho[†]

Department of Textile Engineering, Graduate School of Advanced Materials and

Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received August 7, 1997)

요약: Dithiocarbamate기가 그라프트되어 있는 macromer를 vinylbenzyl dithiocarbamate (VBDC)의 합성절차를 거치지 않고 one pot synthetic method를 이용하여 손쉽게 합성하였다. Styrene, methyl methacrylate (MMA), ethyl acrylate (EA), butyl acrylate (BA)들은 각각 공단량체인 chloromethylstyrene (CMS)과 함께 AIBN 개시제 존재하에서 공중합되었으며, 얻어진 공중합체의 chloride 그룹은 sodium diethyldithiocarbamate와 반응되어 dithiocarbamate 그룹으로 치환되었다. 분석결과 폴리스티렌 공중합체는 물론 아크릴레이트 공중합체의 경우에도 치환율은 정량적임을 알 수 있었다. 얻어진 macromer들 중 폴리스티렌 및 PMMA macromer는 다른 제 2의 단량체들의 존재 하에서 광중합되어 각각 그라프트 공중합물로 전환되었으며, 이들의 중합 거동은 문헌과 같은 거동을 보이는 것이 관찰되었다.

ABSTRACT: Dithiocarbamate containing macromers were easily prepared without the use of vinylbenzyl dithiocarbamate (VBDC). A monomer such as styrene, methyl methacrylate (MMA), ethyl acrylate (EA), or butyl acrylate (BA) was copolymerized with chloromethylstyrene (CMS) by AIBN initiation, and the chloride group in the obtained polymer was converted into dithiocarbamate group. NMR analysis showed that conversion to dithiocarbamate group was quantitative for acrylate copolymer as well as polystyrene copolymer. Graft copolymerization of the obtained macromer such as polystyrene macromer and PMMA macromer yielded graft copolymers, and expected polymerization behavior was observed.

Keywords: iniferter, macromer, dithiocarbamate, graft copolymer.

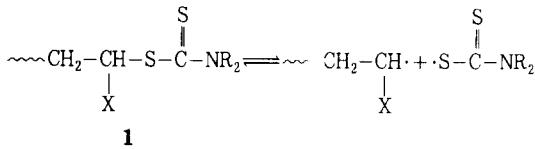
서 론

Dithiocarbamate기를 포함하는 화합물은 일반적으로 이니퍼터 (iniferter: initiator-transfer-terminator)라고도 불리며 비교적 개시반응성이 좋고 모체 라디칼과의 정지 반응 및 연쇄이동 반응의 경향성이 아주 크기 때문에 일반적인 개시제인 peroxide나 diazo 화합물과는 아주 다른 반응 양상을 보인다.

이러한 dithiocarbamate기를 포함하는 유기 sulphur 화합물은 우수한 광 이니퍼터로서 알려져 있으며, Otsu에 의하면 이를 이용한 중합반응이 어느 정도 리빙중합의 성격을 갖는다고 보고하고 있다.¹⁻³

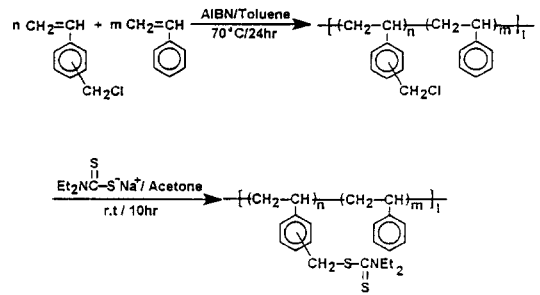
Dithiocarbamate가 부착된 화합물 **1**은 다음 반응식에서와 같이 광조사에 의하여 해리되어 두 개의 라디칼을 발생하는데 이중 하나의 라디칼인 thiyl 라디칼은 반응성이 아주 작고 다른 하나의 라디칼만 반

용성이 커서 단량체와 반응이 진행된다고 알려져 있으며 얻어진 고분자의 분자량 분포가 비교적 좁고, 수율-수평균 분자량 관계가 직선적인 관계를 갖는다고 알려져 있다. 따라서 이러한 dithiocarbamate가 부착된 고분자를 제 2의 단량체 존재 하에서 광조사 시키면 블록 또는 그래프트 공중합체를 얻을 수 있는데 이때 thiyl 라디칼 개시에 의한 제 2단량체의 단일 공중합체 생성이 최소화되기 때문에 단일중합체의 함량이 적은 공중합체를 얻을 수 있다는 장점이 있다.



이러한 ini퍼터들은 다양한 모양으로 설계될 수 있는데, 여기서 mono-, di- 또는 poly-functional ini퍼터들은 광중합에 의하여 다양한 mono-functional, telechelic, block, star polymer들의 합성에 이용된다.⁴ 이러한 dithiocarbamate 함유 분자들은 또한 R group의 종류에 따라서 반응성이 달라지게 되기 때문에 R group을 달리하여 블록 공중합체의 생성효율을 높이려는 시도도 보고되고 있다.⁵ 이외에도 dithiocarbamate기는 thiol (-SH)을 얻기 위한 하나의 반응중간체로서도 이용되고 있는데^{6,7} 이는 thiol group이 라디칼 중합반응에서 높은 chain transfer 상수를 갖기 때문에 이를 이용하여 그래프트 공중합체 및 블록 공중합체를 얻기 위함이다.

본 연구는 이러한 ini퍼터를 원하는 위치에 따라서 고분자 사슬의 주쇄 및 측쇄에 손쉽게 위치시키는 방법 및 여러 가지 중합방법을 이용하여 그래프트 공중합체를 효과적으로 합성하는 연구 중의 하나이다. Dithiocarbamate기를 포함하는 비닐수지의 합성은 dithiocarbamate가 고분자 사슬의 주쇄에 위치하는가 측쇄에 위치하는가에 따라서 여러 가지 방법을 사용할 수 있는데, 본 연구에서는 dithiocarbamate기가 그래프트되어 있는 공중합물을 기존의 방법에서 요구되는 VBDC (vinylbenzyl dithiocarbamate)의 합성절차를 거치지 않고 one pot synthetic method를 이용하여 손쉽게 합성하였다. Scheme 1에서 처럼 이 방법은 chloride기를 dithiocarbamate기로 치환



Scheme 1. Synthesis of PS macromer by one-pot-synthesis.

반응시키는 것으로 VBDC의 합성이 생략된다는 장점외에도 여러 가지 다른 종류의 R group을 갖는 dithiocarbamate의 반응에 아주 쉽게 적용될 수 있다는 장점이 있다. 그러나 이 반응은 PMMA의 ester기와 같이 치환반응 조건하에서 부반응을 일으킬 수 있는 group이 있을 경우 반응의 성공여부가 불확실할 수도 있다는 단점을 내포하고 있다. 따라서 본 연구에서는 styrene은 물론 이외에도 methyl methacrylate (MMA), ethyl acrylate (EA), butyl acrylate (BA)들 같은 비닐계 단량체들로부터 ini퍼터가 부착되어 있는 중합물 (macromer)이 성공적으로 합성될 수 있다가 관심의 대상이 되었으며, 이의 확인을 위하여 얻어진 중합물 (macromer) 중 일부 (폴리스티렌과 PMMA)는 다른 제 2의 단량체의 존재 하에서 반응되어 그래프트 공중합물로 전환되었고 그 결과들이 각각 문헌 결과와 비교 검토되었다.

실 험

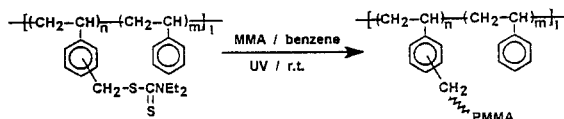
시 약. 2,2'-Azobisisobutyronitrile (AIBN, Junsei Chemicals)은 메탄올에서 재결정시켜 냉장고에 보관하고 사용하였다. Styrene 또는 methyl methacrylate (MMA, Junsei Chemicals)는 중성의 activated alumina가 충전된 column을 통과시켜 중합금지제를 제거한 후 사용하였다. Ethyl acrylate (EA, Junsei Chemicals)와 butyl acrylate (BA, Junsei Chemicals)는 CaH₂와 hydroquinone을 소량 넣고 감압증류하여 사용하였다. Toluene (Junsei Chemicals)은 소량의 찬 황산으로 세척한 다음 증류하여 사용하였고 2-butanone (Showa Chemicals)은 CaH₂를 넣

고 증류하여 사용하였으며 benzene (Junsei Chemicals)은 황산으로 세척한 다음 증류하여 사용하였다. Tetraethylthiuram disulfide (TETDS, Aldrich)는 메탄올에서 재결정시켜 사용하였다. Chloromethylstyrene (CMS, Aldrich), sodium diethyldithiocarbamate (Junsei Chemicals) 그리고 이 외의 시약들은 구입한 상태로 사용하였다.

One-pot Synthesis에 의한 Macromer의 합성. 대표적인 합성절차는 다음과 같다. AIBN 0.002 mol, styrene 0.526 mol, CMS 0.028 mol, toluene 71 g을 250 mL 둥근 플라스크에 넣고 70 °C에서 24시간 동안 중합한 후 반응온도를 상온으로 낮추고 96.5 g의 아세톤에 녹인 0.043 mol의 sodium diethyldithiocarbamate와 10시간 동안 반응시킨다. 이를 메탄올에 침전시키고 여과한 후 얻어진 수지는 약 60 °C의 진공 건조기 속에서 하루 동안 건조된 후 수율이 측정되었다.

Poly(EA) 공중합체와 poly(BA) 공중합체는 다소 낮은 T_g 로 인하여 상온에서는 비용매로 알려진 methanol에 다소 녹는 듯한 거동을 보여 침전혼합액을 비교적 저온에서 (0 °C 이하) 일주일 동안 방치하여 층분리가 되게 하였다. 이렇게 하여 methanol을 제거해 주는 것을 2~3회 반복하여 미반응 단량체 및 용매를 제거하였다. 또한 poly(BA) 공중합체는 toluene 대신에 2-butanone을 사용하여 중합하였으며 반응 중간에 일부분을 채취하여 중합수율을 조사하였다.

그래프트 공중합체의 합성. 그래프트 공중합체를 합성하기 위하여 위에서 얻어진 PS macromer 0.05 g, MMA 10 g, benzene 5 g을 중합관에 넣고 고화 용용을 반복하면서 degassing시킨 다음 중합관을 봉한다. 중합관은 Ushio Inc.의 500W high-pressure 수은 등을 사용하여 광중합 시켰다 (Scheme 2). UV lamp와 flask의 거리가 약 10 cm되게 하여



Scheme 2. Synthesis of graft copolymer by photopolymerization.

20 °C의 수조 안에서 약 90분 반응시킨 후 얻어진 공중합물은 메탄올에 침전되어 앞에서와 같이 하여 건조한 후 수율을 측정하였다. 얻어진 중합혼합물로부터 순수한 그래프트 중합체를 얻기 위하여 생성된 중합혼합물을 끓는 cyclohexane에 넣고 충분한 시간 동안 환류시킨 후 유리필터로 걸러서 녹는 부분(미반응 폴리스티렌 마크로머)과 녹지 않는 부분을 분리하였으며, 마찬가지로 끓는 acetonitrile을 이용하여 PMMA 단일 중합체를 분리할 수 있었다. 최종적으로 걸러진 부분은 벤젠을 사용하여 그래프트 중합체 중 용해되는 부분과 용해되지 않는 부분(가교된 그래프트 중합체)을 분리하였다.⁴ 또한, 가교반응을 충분히 억제하기 위하여 적당한 첨가제 (TETDS)의 투입을 고려하였으며, TETDS는 마크로머의 디티오카바메이트기와 같은 몰수만큼 첨가되었다.

분석. 마크로머의 구조 확인을 위하여 Varian Gemini 200 MHz 핵자기 공명기 (NMR)가 사용되어졌으며 용매는 CDCl₃였다. 중합체의 분자량은 Shimadzu LC-6A 겔투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 결정하였으며 폴리스티렌의 표준 물질에 대한 비교 분자량으로 결정되었다. 이 때 GPC 용매로 THF를 사용하였으며 검출기로는 RI detector를 이용하였다.

생성된 그래프트 공중합체는 가교되지 않은 그래프트 중합체만을 분리하여 분석하였는데, 주로 GPC를 통하여 확인하였고 이 외에도 적외선 분광기 (FT-IR) (Prospect-IR, MIDAC Co.)를 이용하여 재차 확인하였으며 시료를 KBr pellet 형태로 만든 후 4000~550 cm⁻¹ 영역에서 측정하였다.

결과 및 고찰

One-pot Synthesis에 의한 마크로머의 합성. 이전까지의 연구에 의하면 이니퍼터를 이용한 그래프트 공중합체의 합성은 VBDC라는 일종의 monomer-iniferter를 이용하여 제조할 수 있다. 이러한 VBDC는 중합 가능한 이중결합을 가지고 있을 뿐 아니라 이니퍼터로서 작용할 수 있는 dithiocarbamate 그룹을 가지고 있어 설계자의 의도에 따라 여러 가지로 응용할 수 있다. 즉, 그래프트 중합체를 얻기 위하여 자외선 조사에 의해 고분자 사슬 말단에 이중결합을

가지고 있는 수지를 제조한 후 이를 AIBN과 같은 전형적인 라디칼 개시제 및 제 2의 비닐계 단량체와 반응시켜 얻거나 역으로 사슬 중간 중간에 dithiocarbamate 그룹을 가지고 있는 수지를 먼저 제조한 후 이를 다른 단량체와 함께 자외선으로 조사하는 것에 의하여 얻을 수 있다.

One-pot synthesis의 장점은 위와 같이 하여 그래프트 중합체를 만드는 기존의 방법에 비해 monomer-iniferter의 합성이 필요없기 때문에 합성단계에서 가능한 손실을 최대한 줄일 수 있고 그래프트 중합체를 만드는 전체 합성과정도 매우 쉽고 간편하다는 점이다.⁸ 또한 이러한 방법은 chloride 그룹이 고분자 사슬의 한쪽 말단에 있다면 AB 블럭 공중합체를, 고분자 사슬 양말단에 있다면 ABA 블럭 공중합체를 제조하는데 사용할 수 있으며 여러 가지 비닐계 단량체들을 대상으로 하여 다양하게 적용될 수 있다. 적용되는 단량체들이 다양하다는 점은 여러 가지 응용들을 가능하게 하는데, 예를 들면 주사슬로 소수성이 있는 고분자를 사용하고 결사슬로 hydroxyethyl methacrylate 같은 친수성이 있는 고분자를 도입하여 고분자 계면활성제로 사용하거나 또는 주사슬로 유연한 성질을 갖는 고분자를 도입하고 결사슬로 딱딱한 성질을 갖는 고분자를 써서 상용화제로 쓸 수도 있을 것이다.

그러나 이러한 장점에 반하여 예상되는 문제점도 몇가지 지적할 수 있는데 그 중에 가장 큰 것 중 하나가 고분자 사슬의 반응성이다. 일반적인 고분자 사슬상의 반응이 그리 좋지 않다는 통념을 고려할 때, 고분자 결사슬에 있는 benzyl chloride가 치환 반응에서 sodium dithiocarbamate와 어느 정도의 반응성을 가지느냐가 문제점으로 지적될 수 있다. 다른 하나는 부반응의 존재와 정도가 문제점으로 지적될 수 있는데, 즉 치환반응이 어느 정도로 선택성을 가지는가이다. 폴리스티렌의 경우는 부반응의 가능성이 거의 없다고 할 수 있지만 폴리악릴레이트의 경우에는 치환반응에 사용되는 sodium dithiocarbamate가 아크릴의 carboxy ester기와 반응하여 sodium carboxylate가 될 가능성을 배제할 수 없기 때문이다. 그러나 이러한 부반응의 가능성은 아래에 있는 PMMA의 NMR 분석에서 알 수 있듯이, dithiocarbamate로의 전환이 거의 정량적으로 이루어진 것

Table 1. Molecular Characteristics of Obtained Macromers^a

macromer	CMS ^b composition (mole%)		conv. (%)	M _n (GPC)	M _w /M _n	f ^c
	feed	macromer				
PS	2.0	2.2	61	23700	1.85	4.9
	5.0	5.6	55	35400	1.68	17.5
	10.0	11.5	69	28800	1.87	27.0
PMMA	1.0	1.5	32	76800	3.52	11.5
	5.0	6.9	92	32400	1.60	20.0
	10.0	15	84	44800	1.69	53.8
poly(EA)	5.0	4.1	61	147400	-	60.4
poly(BA)	2.0	2.8	35	44900	2.74	12.6

^a Quantitative conversion of -CH₂Cl to -CH₂S-C(=S)-NEt₂ was observed for all cases.

^b Chloromethylstyrene.

^c Functionality (the number of functional group per chain) estimated with NMR and GPC.

으로 보아 그렇게 염려할 정도는 아니라는 것을 알 수 있다.

여기서는 이러한 방법을 스티렌, MMA, EA, BA에 적용하여 마크로머들을 합성하였으며, 그 결과가 Table 1에 요약되어 있다. 각 마크로머들의 사슬 중간 중간에 붙어 있는 dithiocarbamate기의 수를 조절하기 위해 위의 단량체들과 CMS와의 공급비를 다양하게 바꾸었으며 사슬 내의 chloride 그룹을 dithiocarbamate 그룹으로 충분히 치환시키기 위해 56% 정도 초과된 양의 dithiocarbamate기를 사용하였다. 그러나 이 양의 최적화 실험은 행하지 않았다.

합성된 마크로머 중 관능기의 함량을 결정하기 위하여 NMR, UV,⁹⁻¹¹ 원소분석¹² 등이 사용될 수 있으나 본 실험에서는 NMR 피크의 적분값으로부터 관능기의 함량을 결정하였다. 폴리스티렌 마크로머의 예를 들면 (Fig. 1), 폴리스티렌의 방향족 수소의 공명 피크, 지방족 수소의 공명 피크가 각각 7.4~6.5 ppm, 2.9~1.1 ppm에서 뚜렷하게 분리되고 N(CH₂-CH₃)₂에 의한 공명 피크가 4.1~3.6 ppm에서 분리되어 보였다. 치환되기 전에 측정된 -CH₂-Cl의 공명 피크의 적분값과 치환된 후의 -N(CH₂-CH₃)₂의 공명 피크의 적분값을 각각의 방향족 수소의 공명 피크의 적분값과 비교하면 거의 100% 치환반응이 이루어졌음을 알 수 있다. 또한, 방향족 수소의 공명 피크의 적분값에 대한 4.1~3.6 ppm의 적분값의 비교로부터 고분자

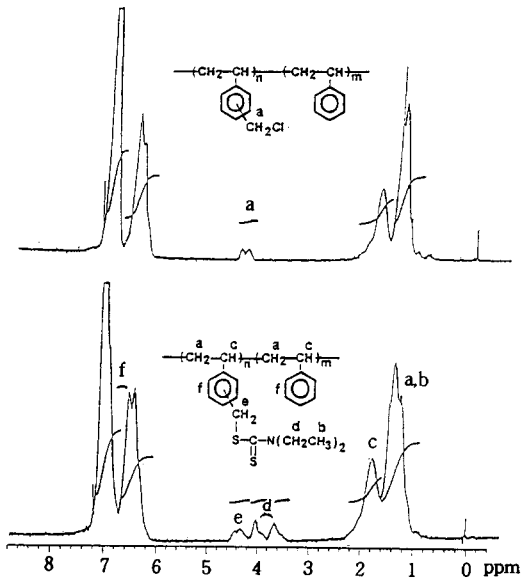


Figure 1. ¹H NMR spectra of PS copolymers containing 5.6 mol% of comonomer.

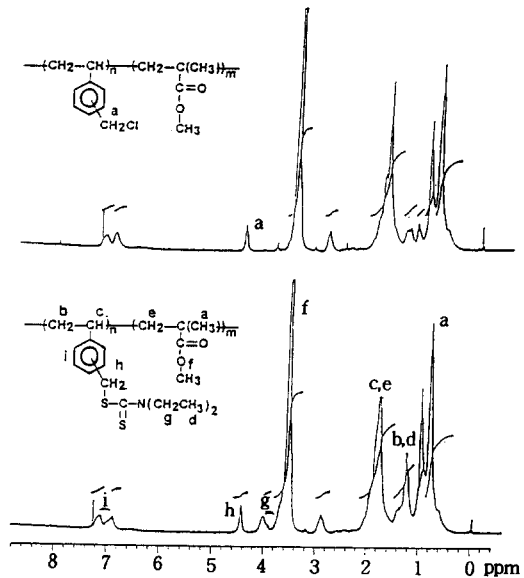


Figure 2. ¹H NMR spectra of PMMA copolymers containing 6.9 mol% of comonomer.

반복단위당 dithiocarbamate기의 개수를 구하고 GPC로부터 얻어지는 수평균 분자량을 비교하여 관능기율(고분자 사슬당 관능기의 개수)을 구할 수 있다. 얻어진 공중합체의 조성을 비슷한 조건에서 알려진¹³ 단량체 반응성비의 값들인 $r_1=0.72$ (styrene), $r_2=1.31$ (CMS)로부터 공중합 조성식을 통하여 계산된 조성비와 비교하였다. 전체 단량체에 대하여 CMS가 5 mole% 공급되었을 경우의 예를 들면 문헌으로부터는¹³ 사슬 내에 6.8 mole%의 CMS가 존재하는 것으로 나타나 Table 1의 5.6 mole%보다 다소 높은 수치를 보여준다. 이러한 양상은 다른 단량체 공급비의 경우에서도 마찬가지로 나타났다.

PMMA 마크로머에 있어서는 (Fig. 2) 치환된 후에 4.1~3.6 ppm에서 나오는 $-N(CH_2-CH_3)_2$ 의 공명 피크는 4.0~3.2 ppm에서 나오는 $-O-CH_3$ 에 의한 공명 피크와 부분적으로 겹쳐서 보이므로 폴리스티렌 마크로머의 경우에서처럼 doublet을 모두 관찰할 수 없었다. 그러나 doublet의 각 피크의 적분값은 같다고 볼 수 있으므로 4.1~3.9 ppm에서의 적분값과 $-O-CH_3$ 에 의한 공명 피크의 적분값을 비교하여 고분자 반복단위당 dithiocarbamate기의 개수를 구하고 GPC로부터 얻어지는 수평균 분자량을 비

교하여 관능기율을 구하였다. 마찬가지로 하여 치환되기 전에 측정된 $-CH_2-Cl$ 의 공명 피크의 적분값과 치환된 후의 $-N(CH_2-CH_3)_2$ 에 해당하는 피크의 적분값을 각각의 방향족 수소의 공명 피크의 적분값과 비교하여 거의 100% 치환되었음을 알 수 있다. 한편 2.9 ppm에 있는 피크는 스티렌의 페닐기 옆에 위치한 heterotactic $-O-CH_3$ 에 의한 공명 피크라고 보고되고 있으며¹⁴ 그림에서와 같이 2.9 ppm에 있는 피크와 4.05 ppm에 있는 피크의 면적이 거의 비슷하고 스티렌의 함량증가에 의하여 같이 증가하는 것으로 보아 두 피크가 모두 이와 같은 입체구조적인 성질에서 기인하는 것으로 사료된다.

Poly(EA)와 poly(BA) 마크로머에 있어서는 4.2~3.5 ppm에서 나오는 $-O-CH_3$ 에 의한 공명 피크와 치환된 후에 4.1~3.6 ppm에서 나오는 $-N(CH_2-CH_3)_2$ 의 공명 피크가 완전히 겹쳐서 보이므로 사슬 내의 chloride 그룹이 dithiocarbamate 그룹으로 어느 정도 전환되었는지 알 수가 없어서, 이 경우에는 4.5~4.3 ppm의 피크의 적분값과 $-O-CH_2-$ 에 의한 피크의 적분값을 비교하여 공중합체의 조성만 구하였다. 한편, poly(BA) 공중합체는 반응 중간 중간에 일부분이 채워져 각각의 수율이 구해졌는데 이러한

값들은 시간에 따라 선형적으로 비례하는 양상을 보였다.

그라프트 공중합체의 합성. 합성된 마크로머들은 스티렌이나 MMA같은 제 2의 단량체와 함께 자외선 조사 하에서 반응되어졌으며 f (functionality)=4.9인 (즉, 고분자 사슬 하나당 평균 4.9개의 dithiocarbamate기가 존재) PS 마크로머와 $f=11.5$ 인 PMMA 마크로머를 대상으로 하여 그라프트 중합을 시도하였다. 예비 실험에서는 마크로머를 0.2 g, 스티렌 모노머를 2 g, 벤젠을 10 g을 넣고 반응시켰는데 그 결과 다양한 시간 동안 반응시켰음에도 불구하고 생성된 공중합물들은 만족할 만한 양이 나오지 않았을 뿐 아니라 중합물 대부분이 벤젠에 대하여 팽윤되어 심한 가교반응이 일어났음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 PMMA 마크로머를 스티렌 모노머와 반응시켰을 때에도 마찬가지였다. 따라서 그라프트 공중합체의 수득량을 높이는 것과 동시에 가교반응을 억제하기 위하여 모노머의 농도를 충분히 진하게 하여 그라프트 중합체의 수득량을 높였으며 상대적으로 마크로머의 농도를 낮게 하여 가교된 중합체의 생성을 줄였다. 이와는 별도로 TETDS를 투입하여 연쇄 이동반응을 촉진함으로써 반응계 내에서 성장 라디칼들간의 coupling에 의한 종결반응을 억제시켜 가교반응을 줄이고자 하였으며 이렇게 하여 생성된 그라프트 중합체들은 마크로머 및 단일 중합체를 제거한 후 GPC 및 IR 분석을 통하여 분석되어졌다.

그라프트 중합 혼합물의 추출결과는 Table 2에 있는 것과 같다. Table 2의 어떠한 실험에서도 가교된 중합체는 전혀 보이지 않았으며 특히, TETDS를 투입

하지 않은 실험에서는 전체 수득량 중 순수한 그라프트 중합체의 비율이 80% 이상이 나왔다. 이러한 결과를 유사한 조건에서 Otsu 등이⁴ PS 마크로머 ($f=4.6$)를 대상으로 하여 MMA와 그라프트 중합한 결과와 비교하였는데, 그들은 상대적으로 낮은 수율 (전체 수득량 중 66%)의 가교되지 않은 그라프트 중합체를 얻었고 가교된 중합체도 약 9% 정도 포함하는 결과를 보여주었다. Table 2의 첫 번째 실험으로부터 얻어진 공중합체는 모두 PMMA의 용매인 acetonitrile에 용해되었는데, 이것은 사용된 PS 마크로머의 분자량이 $M_n=23700$ 으로 비교적 낮은데 비하여 얻어진 공중합체의 분자량은 $M_n=250000$ 으로 공중합체 중의 PMMA 비율이 높기 때문으로 사료된다. 얻어진 공중합체는 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 분자량이 크게 증가한 것을 볼 수 있으며 출발물질인 PS 마크로머의 분자량에 해당되는 부분이 거의 없는 것으로 미루어 보아 거의 대부분의 마크로머가 그라프트되었다는 것을 알 수 있다. 세 번째 실험은 사용된 PMMA 마크로머의 분자량이 $M_n=76800$ 으로 약간 높은 경우이고 얻어진 공중합체는 acetonitrile에 약 20% 정도가 용해되었으며 나머지 80%는 benzene에 용해되었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 얻어진 PMMA-*g*-PS 공중합체는 낮은 분자량 쪽으로의 tailing을 가지고 있는데 이 부분이 acetonitrile에 용해되는 부분이고 나머지가 benzene에 녹는 부분임을 GPC 실험으로 확인할 수 있었다. 그러나 미반응 PMMA 마크로머가 남아 있는지의 여부는 확인하기 어려웠다. 또한, 그라프트 공중합체는 FT-IR에 의해서도 재차 확인되었는데 Fig. 5는 폴리스티렌 마크로

Table 2. Preparation of Graft Copolymers by Photopolymerization^a

macromer ^b	monomer ^c	TETDS (g)	polymerization time (min)	total yield (g)	soluble portion ^f (g)	M_n	M_w/M_n
polystyrene ^d	MMA	-	150	0.48	0.48/0/0	250000	2.40
polystyrene ^d	MMA	0.01	200	0.36			
PMMA ^e	styrene	-	90	0.10	0.02/0/0.08	261200	4.37
PMMA ^e	styrene	0.01	200	0.24	0.08/0.16/0	40000	3.49

^a Each contains 5 g of benzene.

^b 0.05 g each.

^c 10 g each.

^d $M_n=23700$, functionality=4.9, $M_w/M_n=1.85$.

^e $M_n=76800$, functionality=11.5, $M_w/M_n=3.52$.

^f Acetonitrile soluble portion/cyclohexane soluble portion/benzene soluble portion.

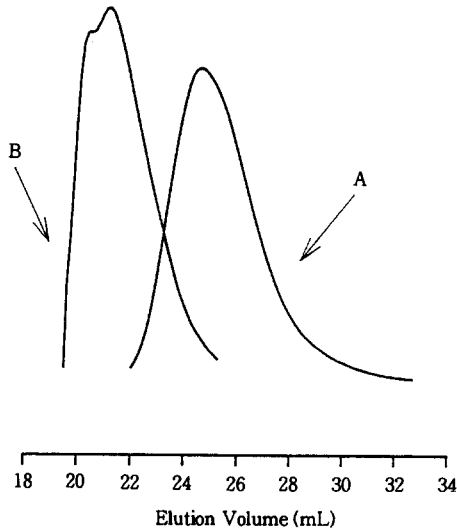


Figure 3. GPC traces of A) PS macromer and B) poly(styrene-*g*-MMA).

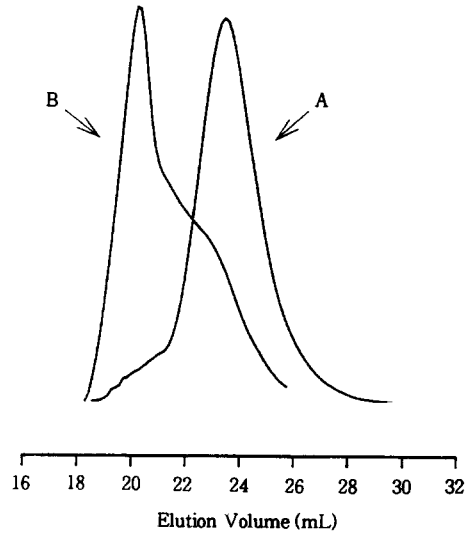


Figure 4. GPC traces of A) PMMA macromer and B) poly(MMA-*g*-styrene).

머에 MMA를 그래프트시킨 경우를 나타낸다. 여기에서 보면 폴리스티렌에서 나올 수 있는 방향족 C-H 피크가 3050 cm^{-1} 부근에서 나타났으며 PMMA의 특성 피크인 C=O 피크가 1735 cm^{-1} 부근에서 확인되어 그래프트 반응이 일어났음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 poly(MMA-*g*-styrene)의 경우에서도 마찬가지로 확인되었다.

한편, TETDS를 투입한 실험은 Yamashita 등의¹⁵ 실험결과와 간접적으로 비교되어졌는데 그들은 사슬당 dithiocarbamate의 수가 많은 ($f > 25$) 마크로머를 대상으로 하여 그래프트 중합을 시도하였다. 이 경우에 있어서는 TETDS의 존재는 가교반응의 억제에 어느 정도 도움을 주는 것으로 나타났으나 본 실험에서와 같이 낮은 f 값의 마크로머를 대상으로 할 때에는 좋은 결과를 보여주지 못했다. 한 예로 Table 2의 네 번째 실험에서 얻어진 공중합물은 acetonitrile에 녹는 부분이 33%이고 나머지가 cyclohexane에 녹는 부분으로 구성되어 있다. 얻어진 공중합체의 분자량이 출발물질의 분자량 $M_n = 76800$ 보다 낮은 $M_n = 40000$ 이라는 점을 고려하면 cyclohexane에 녹는 부분은 대부분 분자량이 낮은 PS 단일 중합체라고 볼 수 있으며 이것은 TETDS 라디칼에 의하여 생성된 것이라고 볼 수 있다. 즉, TETDS의 투입은 어느 정도 중합속도를 늦추고 가교반응도 덜 일어나게 하

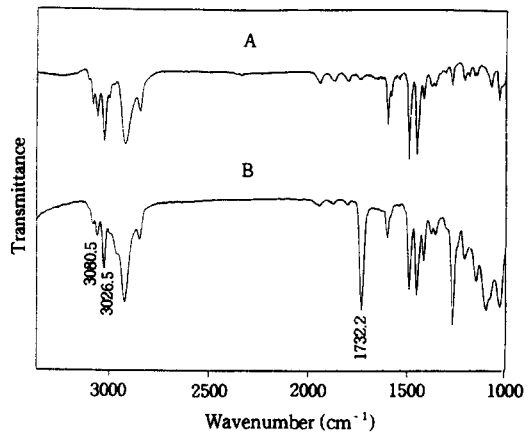


Figure 5. IR spectra of A) PS macromer and B) poly(styrene-*g*-MMA).

는 장점이 있는 반면에 단일 중합체를 생성시키는 부작용이 있다는 것을 의미한다.

결론

본 연구에서는 one-pot synthesis를 이용하여 dithiocarbamate기를 포함하는 마크로머 및 graft 공중합체를 간편하고 쉽게 합성하였다. 즉, styrene, MMA, EA, BA들같은 비닐계 단량체들을 각각

vinylbenzyl chloride와 공중합시킨 다음 chloride기를 dithiocarbamate기로 치환시켜 원하는 마크로머를 얻을 수 있었다. ^1H NMR을 사용하여 합성된 마크로머의 관능기가 분석되었고 ^1H NMR과 GPC 분석을 통하여 관능기율이 결정되었다. 분석결과에 의하면 얻어진 공중합물의 chloride기는 폴리스티렌 공중합물은 물론 아크릴레이트 공중합물의 경우에도 dithiocarbamate 그룹으로 거의 100% 치환되었음이 확인되었다. 얻어진 마크로머는 다른 제 2의 단량체 존재하에서 광반응되어 다양한 그래프트 공중합물로 전환되었고, 공중합물의 생성은 IR과 GPC를 통해 확인되었으며, 문헌치와 거의 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 이상과 같은 결과들로 미루어 볼 때 본 연구에서 합성된 dithiocarbamate 함유 마크로머는 다른 방법(즉, VBDC와의 공중합 반응)으로 합성된 마크로머와 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있으며, 이 방법에 의하면 마크로머의 합성방법이 간편한 것을 알 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구지원(과제번호951-1101-034-2)에 의하여 이루어졌으므로 이에 감사를 드리며, 본 연구에 참여한 김세중은 한양대학교 신소재공정공학원의 장학금지원에 대하여 감사의 뜻을 전합니다.

참 고 문 헌

1. T. Otsu and M. Yoshida, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 127 (1982).
2. T. Otsu, M. Yoshida, and A. Kuriyama, *Polym. Bull.*, **7**, 45 (1982).
3. T. Otsu and A. Kuriyama, *Polym. Bull.*, **11**, 135 (1984).
4. T. Otsu, *Macromolecules*, **19**, 287 (1986).
5. S. A. Haque, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A31**(7), 827 (1994).
6. C. P. Reghunadhan Nair and G. Clouet, *J. Macromol. Sci., Rev.*, **C31**(2&3), 311 (1991).
7. T. Otsu, T. Matsunaga, T. Doi, and A. Matsumoto, *Eur. Polym. J.*, **31**, 67 (1995).
8. C. G. Cho, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**, 678 (1996).
9. T. Otsu and A. Kuriyama, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A21**, 961 (1984).
10. T. Otsu and A. Kuriyama, *Polym. J.*, **17**, 97 (1985).
11. P. Lambrinos, M. Tardi, A. Polton, and P. Sigwalt, *Eur. Polym. J.*, **26**, 1125 (1990).
12. A. Shefer, A. J. Grodzinski, K. L. Prime, and J.-P. Busnel, *Macromolecules*, **26**, 2240 (1993).
13. S. Kondo, T. Ohtsuka, K. Ogura, and K. Tsuda, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A13**, 769 (1979).
14. A. E. Tonelli, "NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure, p. 127, VCH Publishers, New York, 1989.
15. K. Yamashita, K. Ito, H. Tsuboi, S. Takahama, and K. Tsuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1445 (1990).