

원자 이동 라디칼 중합을 이용한 Polystyrene-*b*-Poly(acrylic acid) 블록 이오노머의 합성 및 분석

박계리 · 안성국 · 조창기[†]

기능성고분자 신소재연구센터, 한양대학교 섬유고분자 공학과
(2002년 9월 11일 접수, 2002년 12월 5일 채택)

Synthesis and Characterization of Polystyrene - *b* - Poly(acrylic acid) Block Ionomer via Atom Transfer Radical Polymerization

Kye Ree Park, Sung Guk An, and Chang Gi Cho[†]

Center for Advanced Functional Polymers,
Department of Fiber and Polymer Science, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

[†]e-mail: cgcho@hanyang.ac.kr

(Received September 11, 2002; accepted December 5, 2002)

초록 : 원자 이동 라디칼 중합(ATRP)을 이용하여 CuBr/*N,N,N',N'',N''*-pentamethyldiethylene triamine 촉매 시스템하에서 용액중합으로 polystyrene 거대 개시제와 polystyrene-*b*-*t*-poly(butyl acrylate) (PS-*b*-P(*t*BA)) 블록 공중합체를 합성한 후, 가수분해를 통해 polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) 양친매성 블록 공중합체를 얻었다. 또한, 이를 중화하여 블록 이오노머를 제조하였다. 합성된 PS-*b*-P(*t*BA) 블록 공중합체는 분자량이 5000-10000 정도로 조절되었고, 분자량 분포도 1.2 이하로 비교적 좁게 나타났다. 공중합체는 ¹H-NMR, FT-IR로 분석하였으며, DSC로 열적 성질을 측정된 결과, styrene의 비율이 더 많기 때문에 100 °C 근처에서 *T_g*가 나타났으며, TEM을 통해 이온 그룹의 상분리를 확인하였다.

ABSTRACT : Using atom transfer radical polymerization (ATRP), polystyrene macroinitiators and polystyrene-*b*-poly(*t*-butyl acrylate) (PS-*b*-P(*t*BA)) block copolymers were synthesized by CuBr/PMDETA catalyst system in solution. After hydrolysis, polystyrene-*b*-poly(acrylic acid), amphiphilic block copolymers, were formed. Subsequent neutralization of polyacid block led to the block ionomers. The molecular weight of the synthesized PS-*b*-P(*t*BA) block copolymers was easily-controlled to 5000-10000 and their distributions were less than 1.2. The chemical structures of the synthesized block copolymers were characterized by ¹H-NMR and FT-IR. In the DSC thermograms, *T_g* appeared in the vicinity of 100 °C because of higher styrene content. In addition, the phase separation of the block ionomers was observed by TEM.

Keywords : ionomer, ATRP, block copolymer, polystyrene, poly(acrylic acid).

1. 서론

이오노머란 이온이 함유된 고분자 물질로 공유결합으로 이루어진 비극성 주쇄와 15% 이내의 이온성기로 구성된 고분자로 정의되며, 산업적으로 뿐만 아니라 학술적으로도 많은 연구가 진행되어 왔다.^{1,3} 이오노머에 대한 연구는 1940년대 polybutadiene에 이온기를 도입하여 가황고무와 같은 성질의 탄성체를 개발한 것을 시초로 DuPont사에서 에틸렌과 메타크릴 산 또는 아크릴 산의 랜덤 공중합체를 알칼리 금속이나 Zn으로 중화시

킨 것(Surlyn[®])을 개발하여 ‘이오노머’라는 명칭을 사용하기 시작했다. 이오노머의 종류도 polystyrene ionomer, ethylene-propylene terpolymer (EPDM) ionomer, poly-pentamer ionomer, polyurethane ionomers 등 매우 다양하다.^{1,2} 이러한 이오노머는 이온기들의 회합현상 때문에 우수한 물성을 지니게 되어 각종 포장재, 멤브레인, 블렌드 상용화제, 첨가제, 분산제, 열가소성 탄성체 등의 많은 용도로 이용되고 있으며,^{2,3} 최근에는 약물 및 유전자 전달체로 이용하려는 연구가⁴ 진행되는 등, 앞으로도 용도 면에서 무한한 가능성을 지니고 있는 고분자이다.

이오노머를 합성하는 방법은 두 가지로 나뉘어 질 수 있다. 한가지는 이온기를 가진 단량체를 공중합시키는 방법이고, 다른 한가지는 합성된 공중합체의 개질을 통한 방법이다. 대부분의 이오노머들은 후자의 방법으로 합성되어 왔다. 일반적으로, 이오노머는 이온성기가 고분자 주쇄를 따라 불규칙적으로 분포된 랜덤의 형태이다.⁵ 이때 고분자 주쇄의 엉킴과 자기회합의 불규칙한 배열에 의해 이온의 결합을 방해하여 망상구조가 어려워지게 되어 이온성기의 회합에 커다란 영향을 미치게 된다. 이러한 이온의 회합과 분포상태에 대해서는 아직도 많은 논쟁이 되고 있다.^{2,6-10}

한편, 블록 이오노머는 이온성기를 지니는 양친매성 블록으로 이루어지는데, 주로 halatotelechelic prepolymer를 사용하여 합성이 되며, 랜덤 이오노머일 때와는 다른 독특한 모폴로지, 고체와 용액 성질 등을 가지고 있어 최근 관심의 주목이 되고 있다.¹¹⁻¹⁴ 또한, 블록 공중합체와 마찬가지로 비상용성 고분자를 상용화시키는데 산업적으로 매우 유용한 물질이다.¹¹ 이오노머의 잠재적이고 다양한 용도로의 활용을 위한 물성연구는 블록의 길이,^{14,16} 공중합체의 구조,¹⁷ 용액거동,^{13,14,16} 절연성,⁸ 점탄성,⁵ 짝이온과⁵ 착염효과 등의¹⁸⁻²⁰ 여러 가지 조건하에서 활발히 진행되어 왔으며 그에 대한 분석적인 의미도 중요하게 여겨진다.

블록 이오노머의 합성은 텔레킬릭 (telechelic) 고분자를 합성하는²¹ 음이온 중합이 일반적으로 많이 이용되며, 예측된 분자량과 좁은 분자량 분포를 갖고 있다. 음이온 중합에 의한 polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA)는 음이온 중합을 이용하여 polystyrene-*b*-poly(*t*-butyl acrylate) (PS-*b*-P(*t*BA))와 poly(methyl methacrylate)-*b*-poly(*t*-butyl acrylate) 이중, 삼중블록 공중합체를 합성하였으며, 이를 개질하여 PS-*b*-PAA 블록 이오노머를 제조하였다.²²⁻²⁵

본 연구에서는 음이온 중합에 의해 주로 합성되고 있는 polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) sodium salt (PS-*b*-PAANa)를 비교적 온화한 조건에서 합성할 수 있는 원자 이동 라디칼 중합을 이용하여 합성하고자 하였다. 이오노머 합성시 먼저 수반되는 PS-*b*-PAA의 경우는, Matyjaszewski²⁶⁻²⁸ 뿐만 아니라 K. Wooley 등에²⁹ 의해 ATRP를 이용하여 styrene과 *t*-butyl acrylate(*t*-BA)의 블록 공중합체를 합성한 후 이를 개질하여 합성한 바 있다. 하지만 이들 그룹이 합성한 블록 공중합체의 경우 이온그룹으로 치환할 수 있는 PAA 블록의 길이가 전체 블록의 50% 정도를 차지하고 있어, 용해도 등의 문제를 수반하여 이오노머의 용액 거동 등 여러 물성을 고찰하는데 한계가 있다. 또한 이들 그룹은 양친매성 고분자의 합성에 초점을 맞추었기 때문에, PS-*b*-PAA를 이오노머

로의 전환에 대해 보고하지 않았다. 따라서 본 연구에서는 앞에서 언급하였듯이 원자 이동 라디칼 중합을 이용하여 이온 그룹으로 변환할 수 있는 *t*-BA의 블록 길이를 PS에 비해 15% 이내로 조절하고, 이를 이오노머로 변환하여 그 모폴로지를 관찰하고자 하였다.

2. 실험

시약. *t*-Butyl acrylate (*t*-BA) (Aldrich, 98%) 는 5(w/v)% NaOH 수용액으로 3회, 증류수로 수회 수세한 다음 MgSO₄를 사용하여 건조하고 여과후 진공(60 °C/60mmHg) 증류하여 사용하였다. 스티렌(Junsei Chemical)은 중성의 활성 알루미늄이 충전된 칼럼을 통과시켜 중합 금지제를 제거한 후 냉장고에 보관하여 사용하였다. CuBr (Aldrich, 98%)은 산화된 Cu(II)를 제거하기 위해 빙초산, 무수 에탄올, 그리고 에테르 순으로 수세한 다음 70 °C에서 하루 동안 진공건조한 후 사용하였다. 아세톤은 CaH₂로 건조 후 증류하여 사용하였다. Ethyl 2-bromoisobutyrate(2-EBiB, Aldrich), dimethyl 2,6-dibromoheptanedioate (DMDBHD, Aldrich), pentamethyldiethylene triamine (PMDETA, Aldrich), anisole (Samchun Chemical, extra grade)은 별도의 정제 과정 없이 사용하였다.

거대 개시제의 합성. 단일 작용 개시제로 2-EBiB (4.35 mmol, 0.850 g), CuBr (4.35 mmol, 0.624 g) 과 함께 3-way stopcock을 갖춘 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣고 10 분 동안 질소로 purge하여 반응기내 산소를 제거하였다. 단량체인 스티렌(0.8700 mol, 100 mL)과 용매인 anisole(100 mL)를 넣고 질소 기류하에서 용액이 잘 섞이도록 30분간 교반하였다. PMDETA를 주사기로 넣은 후 용액내에 구리와 착물을 형성되도록 교반을 하였다. 이때 용액의 색은 탁한 무색에서 투명한 연두빛을 띠다가 어두운 녹색이 되었다. 그리고 나서 질소 purge를 멈추고 stopcock을 막은 후 100 °C로 맞추어진 oil-bath에서 중합을 진행시켰다. 일정시간 후 중합 반응을 끝낸 반응 혼합물은 methylene chloride (MC)를 첨가하여 희석시킨 후 알루미늄이 충전된 칼럼을 통과시켜 촉매를 제거하였다. 그 후 메탄올에 2회 침전 후 여과시켜 고분자를 얻은 후 상온에서 하루 동안 진공건조시켰다. 이중작용 개시제로 DMDBHD (5.25 mmol, 1.82 g)를, CuBr (5.25 mmol, 0.753 g), styrene (1.05 mol, 120 mL), 그리고 anisole (120 mL)을 사용하여 단일작용 거대 개시제와 마찬가지로 합성하여 이중작용 거대 개시제를 얻었다.

블록 공중합체의 합성. 이중, 삼중 블록 공중합체를 얻기 위해 위에서 중합한 PS 거대 개시제를 사용하였다. 브롬화된 말단을 지닌 이중 블록 공중합체를 합성

하기 위해 단일 작용 거대 개시제 (0.270 mmol, 3 g), CuBr (0.270 mmol, 0.039 g)을 3-way stopcock을 갖춘 50 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣고 거대개시제 합성시와 같은 절차로 실험을 진행하였다. 반응 온도는 60 °C로 맞추었고, 단량체로 *t*-BA (0.027 mol, 4 mL)를, 용매로 아세톤 (4 mL)을 사용하였다. 반응 후에 얻어진 용액은 메탄올 : 물 = 4 : 1 (v/v%)에 침전하여 고분자를 얻은 후 상온에서 하루동안 진공건조시켰다. 삼중 블록 공중합체를 얻기 위해 이중 작용 거대 개시제 (0.255 mmol, 3 g), CuBr (0.258 mmol, 0.037 g), *t*-BA (0.027 mol, 4 mL), 아세톤 (3.74 mL)을 사용하여 이중 블록 공중합체와 같은 방법으로 합성하였다.

가수분해. 합성된 이중, 삼중블록 공중합체를 50 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣고 dioxane(공중합체의 무게의 4배)에 녹인 후 35% HCl(ester기의 mol 수의 4배)를 첨가하고 110 °C에서 환류하였다. 6시간 후에 반응용액을 상온까지 냉각시킨 후 과량으로 들어간 반응물(dioxane, HCl)은 회전 증발기로 제거한 후 하루 동안 상온에서 진공건조하였다.

중화. 가수분해 후 얻어진 PS-*b*-PAA 블록 공중합체를 THF : 메탄올 (95 : 5 v/v%)용매에 5% (w/v) 용액이 되도록 녹였다. 여기에 메탄올에 녹인 NaOH 포화용액을 첨가한다. 침전물을 필터하여 메탄올로 수세한 후 150 °C에서 하루 동안 진공건조시켜 PS-*b*-PAA 블록 공중합체의 sodium salt, 즉 이오노머를 얻었다.

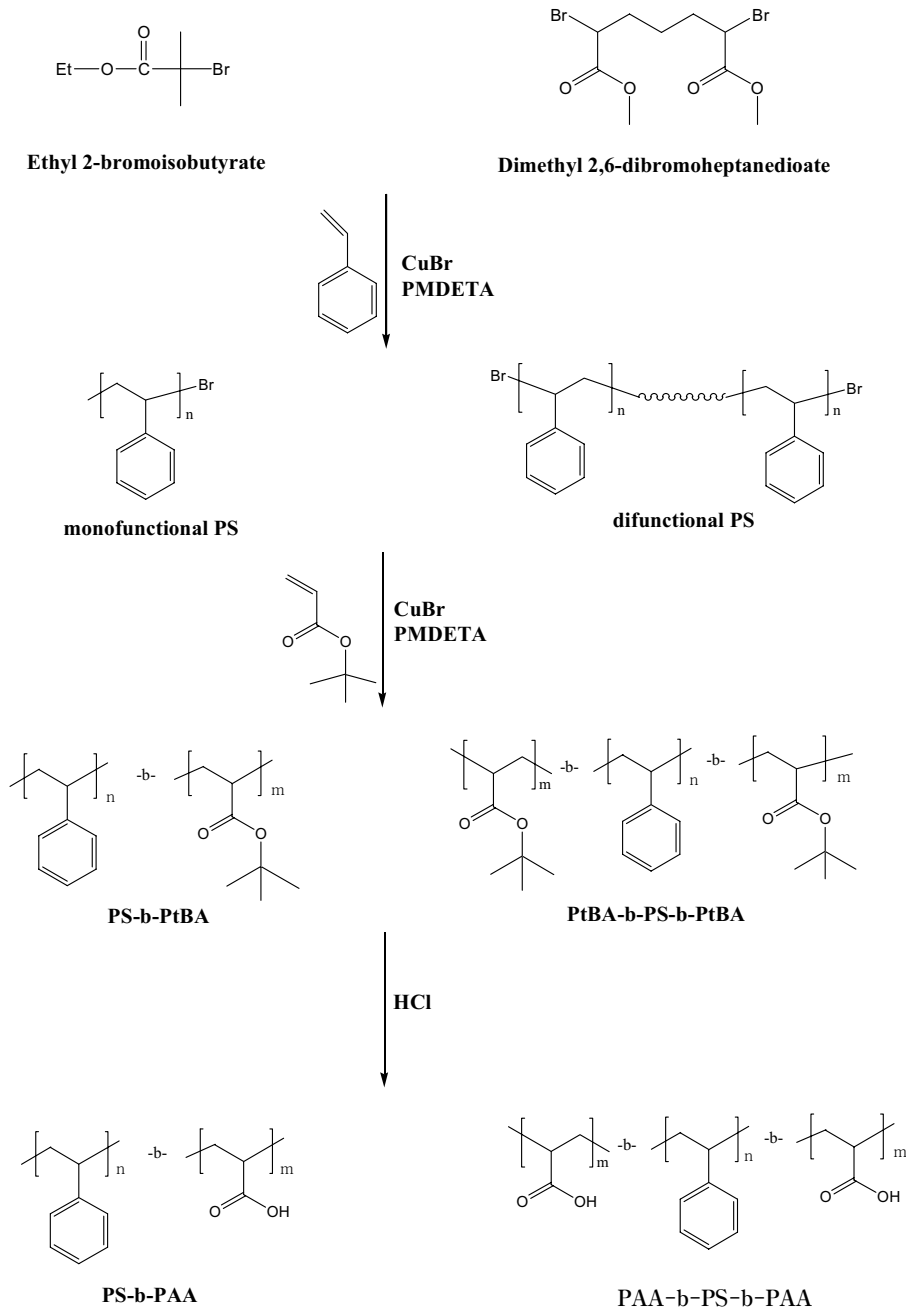
분석. 합성된 거대 개시제와 블록 공중합체의 분자량과 분자량 분포를 확인하기 위해 Polystyragel 칼럼(Waters Styragel® HR 1,3,4,5E, 4.6×300mm HPLC column)이 연결된 Waters사의 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정하였으며, 용매는 THF, pump는 Waters 616 HPLC pump, 검출기는 Waters 410 Refractometer를 사용하였다. 칼럼은 6개의 PS 표준시료 (374~2160,000 g/mol, $M_w/M_n = 1.03 \sim 1.09$)를 사용하여 보정하였다. 거대개시제, 블록 공중합체, 가수분해물의 구조를 확인하기 위해 VARIAN 300 MHz 핵자기 공명기(NMR)를 사용하였으며, 용매는 CDCl₃와 D₂O를 사용하였다. 또한 블록 공중합체의 반복단위를 ¹H-NMR의 면적비로 계산하였다. 블록 공중합체, 가수분해물과 중화물(이오노머)로의 관능기(carboxyl기, ester기)의 변화를 확인하기 위해 MAGNA-IR760 spectrometer를 사용하였다. 제조된 고분자 및 이오노머의 T_g 를 측정하기 위해 Perkin Elmer사의 DSC-7을 사용하였다. 시료는 -20~250 °C로 1차 heating후에 급랭하여 20 °C/min으로 2차 heating하였다. 공중합물의 모폴로지를 확인하기 위해 JEOL 2000FX transmission electron microscopy(TEM)를 사용하였다. 시료는 PS-*b*-PAANa 블록

이오노머를 0.2 wt% 톨루엔 용액으로부터 필름을 제조하였다. 준비된 시료를 탄소 코팅된 Cu grid 위에서 백금 shadowing을 한 후 측정하였다.

3. 결과 및 토론

거대 개시제의 합성. 이중, 삼중 공중합체를 합성하기 위해 단일작용, 이중작용 거대 개시제 전구체를 합성하였다. 거대 개시제의 합성 방법은 Scheme 1에 나타내었다. 스티렌 단량체를 개시하는데, 단일 작용 개시제로 2-EBiB를, 이중 작용 개시제로 DMDDBHD 를 사용하였다. 촉매 시스템으로 CuBr/PMDETA를 사용하였다. 이 촉매 시스템은 기존의 ATRP에 많이 사용되던 CuBr/4,4'-di(5-nonyl)-2,2'-bipyridine (dNbpy)에 비해 더 낮은 농도와 온도 등의 온화한 환경에서도 반응이 잘 일어난다는 보고가 있다.³⁰ 또한, 단순한 아민류의 리간드가 ATRP에 사용되는데, 주로 사용되오던 alkyl 치환된 bipyridines, alkyl pyridine imines, alkylated tris(2-aminoethyl)amine (TREN) 등은 상업적으로 이용이 어렵고 비용이 많이 들기 때문에 triamine류인 *N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) 이 구리 촉매에 사용되는 리간드로서 효과적이라고 알려져 있다.^{26,31} 중합 시 촉매로 사용되는 CuBr의 양은 개시제와 동일한 몰수를 사용하였으며 리간드로 사용되는 PMDETA 역시 촉매농도와 같은 양을 투입하였다. 다시 말해, styrene : initiator : CuBr : PMDETA = 200 : 1 : 1 : 1의 몰비로 50% anisole에서 중합하였다. 개시제에 의해 개시된 스티렌이 점점 추가되어 성장하고 말단에 브롬원자가 생성되어 관능성을 갖는 고분자를 이루며, 이것은 다시 다른 단량체를 개시시킬 수 있는 개시제로 이용된다. 전이금속 촉매는 알루미늄 칼럼을 통과시켜 제거하였으며 PS의 비용매인 메탄올에 2회 침전하여 거대 개시제를 얻었다. 1회 침전 시에는 용매인 anisole 때문에 고분자 용액이 너무 묽게 되어 침전물이 끈적하게 뭉쳐졌다. 이렇게 뭉쳐진 침전물을 다시 한 번 침전을 통해 가루 형태의 흰색 고분자가 얻어졌다. 예측 분자량은 대략 5000, 10000 g/mol인 선형 거대 개시제로 분자 간의 커플링을 줄이기 위해 전환율을 50% 이하로 낮추었다. Figure 1에 건조된 거대 개시제의 GPC chromatograms을, 그 분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

단일 작용 거대 개시제는 분자량 분포가 1.10 이하로 uni-modal한 정규분포 곡선으로 나타났으며, 이중 작용 거대 개시제의 고분자량 (12 k)의 경우 분자량 분포는 1.12로 비교적 낮지만 고분자량 쪽에 약간의 shoulder가 생겼다. 이 현상은 이중 작용 개시제가 단일 작용 개시



Scheme 1. Synthesis of PS and PAA block copolymers.

제에 비해 관능성이 증가하여 분자 간 커플링이 생긴 것으로 여겨진다. 분자량은 PS 표준시료로 사용된 GPC를 사용했으므로 비교적 정확한 분자량 값이므로 GPC에서의 M_n 값을 그대로 사용하였다.

Figure 2는 이중 작용(12 K) 거대 개시제의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum으로 7 ppm 근처에 스티렌의 aromatic ring ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$) 피크, 2 ppm 근처에 alkyl proton 피크가 나타남으로써 PS 거대 개시제의 구조를 확인하였다.

블록 공중합체의 합성. Scheme 1에 나타난 바와 같이, *t*-BA의 이중, 삼중 블록 공중합체의 합성은 위에서 합성된 단일작용, 이중작용 PS 거대 개시제를 사용하였으며, PS 거대 개시제의 합성과 마찬가지로 CuBr/PMDETA 촉매계에서 극성 용매인 50% 아세톤, 60 °C에서 중합을 진행하였다. ATRP에서 용매 선택은 보다 균일한 반응을 하는데 중요한 역할을 한다. *t*-BA의 경우 비극성 용매인 *p*-dimethoxybenzene (DMB)에서 보다 아세톤이

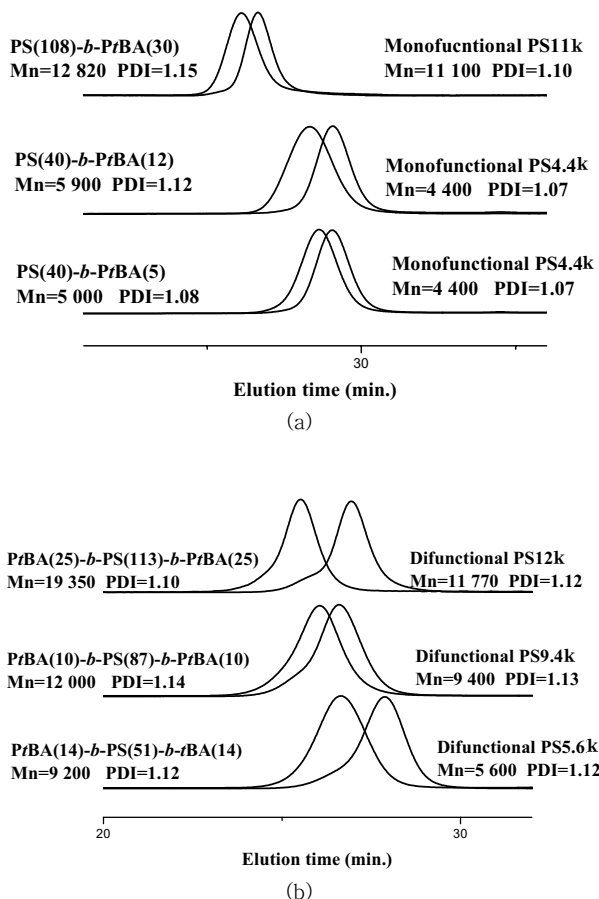


Figure 1. GPC chromatograms of synthesized macroinitiators and block copolymers. (a) diblock copolymers (b) triblock copolymers.

Table 1. Styrene Macroinitiators Obtained by ATRP Catalyzed by CuBr/PMDETA System^a

	initiators	conv. (%)	$M_{n, th}^b$	$M_{n, GPC}^c$	PDI
M1	2-EBiB	36	3900	4400	1.07
M2	2-EBiB	53	11200	11100	1.15
D1	DMDBHD	46	5100	5600	1.12
D2	DMDBHD	42	9100	9400	1.13
D3	DMDBHD	53	11370	11770	1.12

^a Reaction performed at 100 °C.

^b MW initiator + 104.15 ([St]₀/[I]₀ * conv.).

^c From GPC analysis.

나 DMF같은 극성 용매가 반응계 내의 2가의 산화된 Cu(II)X₂의 용해도를 증가시켜, 즉 용액 내에 있는 deactivator의 농도를 증가시켜, 반응 속도를 늦추고 분자량 분포도 또한 낮아지는 결과를 초래하여 중합이 더욱 잘 조절된다는 보고가 있다.³² 따라서 본 연구에서는 기존에 보고된 자료를 토대로 단량체와 동량의 아세톤을

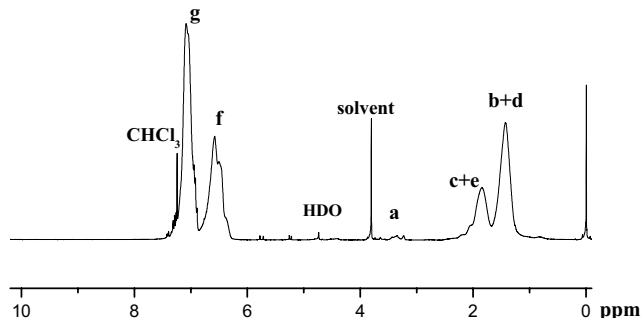
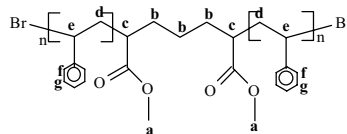


Figure 2. ¹H NMR spectrum of difunctional PS macroinitiator in CDCl₃ + D₂O.

Table 2. Molecular Characteristics of Diblock and Triblock Copolymers Obtained by ATRP^a

macro-initiators	conv. (%)	$M_{n, th}^b$	$M_{n, GPC}$	$M_{n, NMR}^c$	PDI	mol%P(<i>t</i> BA) (by ¹ H NMR)
PSM4.4k	9	4900	5280	5040	1.08	13
"	29	6300	5900	6600	1.12	30
PSM11k	21	13800	12800	14940	1.15	26
"	34	15500	18000	17530	1.14	37
PSD5.6k	13	8900	8750	9200	1.12	45
PSD9.4k	18	11700	12080	12000	1.14	22
PSD12k	22	14590	20440	16640	1.13	29
"	37	16500	19400	18200	1.10	35

^a Reaction performed at 60 °C.

^b Macroinitiator $M_n + 128.17 ([tBA]_0/[I]_0 * conv.)$.

^c Calculated on the basis of the DP determined by ¹H NMR.

용매로 사용하였다. *t*-BA : macroinitiator : Cu : PMDETA = 100 : 1 : 1 : 1의 몰비로 커플링같은 부반응을 줄이기 위해 역시 전환율을 50% 이하가 되도록 조절하였다. 전이금속은 PS 거대 개시제의 합성에서와 같은 방법으로 제거하였으며 메탄올 : 물 = 4 : 1 (v/v %) 혼합 용매를 사용하여 침전물을 얻었다. 거대 개시제와 함께 블록 공중합체의 GPC chromatograms을 Figure 1에 나타내었다. 분자량 분포가 1.10~1.15로 비교적 좁은 결과를 얻었으며 곡선 형태도 uni-modal한 정규분포 곡선을 나타내었다. 또한, 중합결과를 Table 2에 나타내었다.

Figure 3은 삼중(12 K) 블록 공중합체의 ¹H-NMR spectrum이다. 7 ppm 근처에 스티렌의 aromatic ring (-CH₂-CH(C₆H₅-) 피크, 1.4 ppm 근처의 *t*-butyl기의 methyl 피크가 sharp하게 나타났으며, 1.0~2.8 ppm 근처의 주쇄의 alkyl proton 피크로 블록 공중합체의 구조를 확인할 수

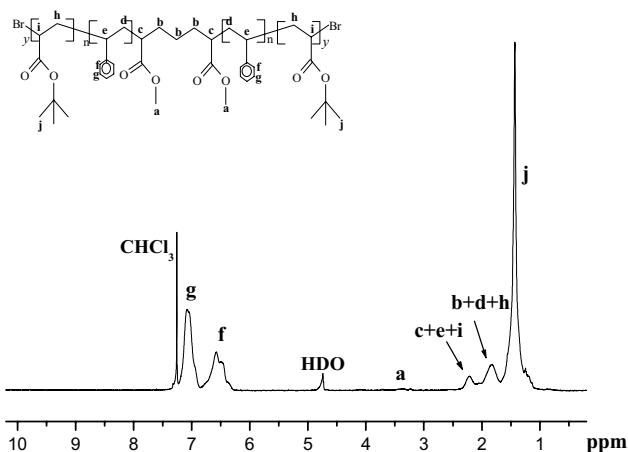


Figure 3. ¹H-NMR spectrum of triblock copolymer (sample 6) in CDCl₃ + D₂O.

있다. *t*-BA의 중합도 (DP)는 PS 표준시료로 이루어진 GPC와 유체 역학적 부피와 용리액에 대한 용해력의 차이가 날 수 있기 때문에 ¹H-NMR을 통해 전체 면적과 aromatic ring의 수소 면적의 비로 계산할 수 있다. 따라서 블록 공중합체의 전체 분자량은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$M_n = \text{MW of Macroinitiator} + \text{DP of } t\text{-BA} \times 128.17$$

GPC와 ¹H-NMR을 통해 분자량 및 분자량 분포와 구조와 조성을 확인하여 잘 조절된 블록 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있다.

가수분해. 서론에서 언급했듯이, 이오노머의 합성 방법은 이온기를 가진 단량체를 합성하는 방법과 합성된 공중합체의 개질에 의한 방법이 있다. 전자의 경우, 산기를 포함하고 있는 단량체는 아직 ATRP로 중합하기 어렵다. 이러한 단량체들은 리간드에 있는 질소를 양자화시켜서 리간드가 촉매의 금속과 배위하는 것을 막음으로써 촉매의 역할을 할 수 없게 한다. 또한, 촉매에 있는 할로겐이 카르복실기를 치환해 버려서 환원을 막을 가능성이 있다.

S. P. Armes 등은³³ sodium 4-vinylbenzoate (NaVBA)를 ATRP를 이용하여 CuBr/bpy 촉매로 20 °C, 수용액 상에서 합성하고 (conv.(%)=80~99, $M_n=7400\sim 13400$, $M_w/M_n=1.28\sim 1.32$) 또 다른 친수성의 단량체인 oligo (ethylene oxide) methacrylate(OEGMA)도 역시 같은 방법으로 블록 공중합하였다고 보고하였다. 본 연구에서는 블록 공중합체의 개질에 의해서 이오노머를 합성하고자 하였다. 본 실험에서 사용된 *t*-BA에 있는 *t*-butyl기는 가수분해

가 비교적 쉬운 보호기이므로 *t*-BA로부터 *t*-butyl기를 제거하면 PAA를 얻을 수 있다. PS-*b*-P(*t*BA) 이중, 삼중 블록 공중합체의 *t*-butyl기를 제거하기³⁴ 위해 위에서 합성된 블록 공중합체를 1,4-dioxane (공중합체 질량의 4배)에 녹이고 과량의 진한 염산(ester기 몰수의 4배)을 넣은 후 110 °C에서 6시간 동안 환류시켰다. 공중합체는 용매에 잘 녹았으며 염산을 넣자 부영게 흐려졌다. 반응이 끝난 후에 과량의 1,4-dioxane과 HCl은 회전 증발기로 제거하였다. 고분자 사슬에 있는 에스터기의 deprotection을 통해 얻어진 PAA는 CDCl₃와 D₂O의 혼합 용매에 녹여 ¹H-NMR로 확인하였다.

Figure 4에서 나타나듯이 블록 공중합체에 있는 1.4 ppm의 *t*-butyl기가 사라졌음을 확인할 수 있다. 또한, FT-IR을 분석해 본 결과, Figure 5에서와 같이 carboxylic acid의 C=O의 흡수띠가 1700 cm⁻¹ 부근에서 poly(*t*-butyl acrylate) (P(*t*BA))의 C=O 피크보다 더 넓게 나타났으며, 2500~3800 cm⁻¹ 부근에서 O-H의 흡수띠가 PS의 aromatic ring의 C-H 피크인 2800~3200 cm⁻¹과 겹쳐서 broad하게 나타났다. 이로써, PS-*b*-PAA 블록 공중합체가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다. 이렇게 얻어진 고분자는 스티렌의 소수성기, acrylic acid의 친수성기를 모두 지니는 양친매성 공중합체가 되었으며, 미셀의 형성, 용해성 등의 여러가지 물성연구뿐만 아니라 앞으로 다양한 용도로의 응용이 기대된다.

중화. 블록 이오노머를 제조하기 위한 많은 보고들이^{5,6,14,16} 있으며, 그중 Kabanov의 방법을¹⁴ 사용하였다. PS-*b*-PAA 블록 공중합체를 THF : 메탄올 (95 : 5 v/v %)의 혼합 용액에 NaOH를 메탄올에 포화 상태로 녹인

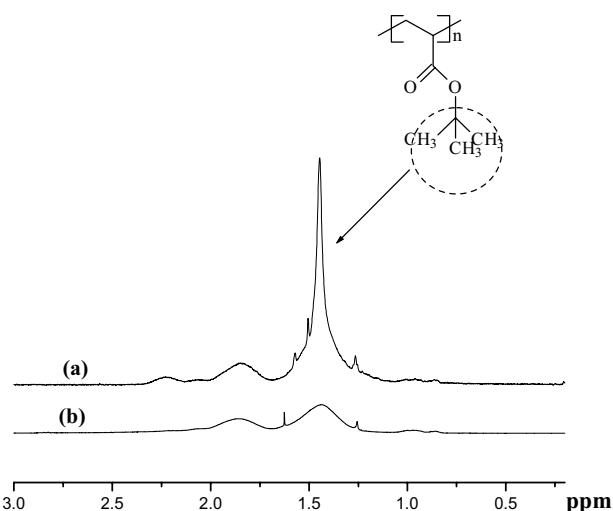


Figure 4. ¹H-NMR spectra of diblock copolymer (sample 3) before hydrolysis (a) and after hydrolysis (b) in CDCl₃ + D₂O.

용액을 조금씩 첨가함에 따라 하얗게 침전이 생기며 이 이오노머가 생성되었다 (Figure 6).

이 침전물을 필터하고 메탄올로 수세한 후 염 생성시 생기는 물을 최대한 제거하기 위해 150 °C의 높은 온도에서 진공건조하였다. 이렇게 중화한 후에 FT-IR을 통해 1700~1730 cm⁻¹ 부근에서 carbonyl기(C=O)의 큰 흡수띠가 1600~1700 cm⁻¹ (asymmetric) 사이에서 중화된 에스터기의 공명에 의해 넓게 나타나고, 1400 cm⁻¹ (symmetric)에서 새로운 carboxylate salts의 C=O stretching 흡수띠가 나타났음을 확인하였다(Figure 5). 또한, 3500 cm⁻¹ 부근의 broad한 피크는 salt를 형성할 때 생긴 물의 O-H 피크로 salt와 물의 강한 수소결합 때문에 나타나는 것으로 여겨진다. 이렇게 이루어진 이오노머의 열적 성질은 DSC로 확인하였다.

Figure 7은 각각 이중작용 거대 개시제, PS-*b*-P(*t*BA) 삼중 블록 공중합체, 이의 가수분해물, 그리고 중화물의 DSC thermograms이다. 음이온 중합을 이용하여 합성한 Ph. Teyssié의²² 결과에서는 블록 공중합체에서 각각의 블록 함량이 비슷하거나 P(*t*BA)의 양이 많은 경우 45 °C 부근과 100 °C에서 T_g가 나타났으며, 가수분해와 중화

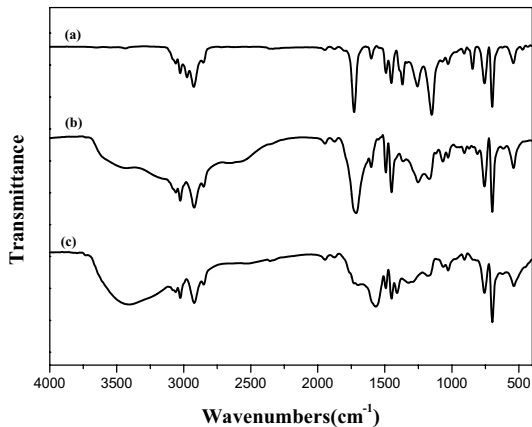


Figure 5. IR spectra of triblock copolymer (sample 5). (a) P(*t*BA)-*b*-PS-*b*-P(*t*BA), (b) PAA-*b*-PS-*b*-PAA, and (c) PAANa-*b*-PS-*b*-PAANa.

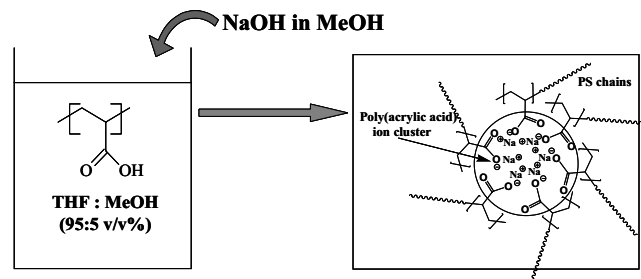


Figure 6. Neutralization of poly(acrylic acid).

후에는 T_g가 관찰되지 않는다고 보고하였으며, 가수분해된 시료에 있어서는 124.5 °C에서 PAA와 PS 블록의 T_g가 좀더 높은 부근에서 겹쳐 나오는 현상을 보고하였다. 또한 중화 후의 시료는 95 °C와 160 °C 부근에서 2개의 T_g가 나타나는데, 이는 각각 PS 사슬이 이온의 회합에 의해 분자의 움직임이 속박되어 더욱 높은 T_g 값을 나타낸 것으로 보인다고 보고하였다. 본 연구에서 합성된 각각의 물질은 100 °C 부근에서 T_g 피크가 나타났으며, 블록 공중합체의 경우 P(*t*BA)의 함량이 적기 때문에 45 °C 부근의 T_g는 나타나지 않았다 (Figure 7 (b)). 가수분해된 공중합체의 T_g는 113 °C에서 PS와 PAA가 겹쳐 나왔다 (Figure 7(c)). 거대 개시제의 T_g보다 공중합체와 이오노머가 되었을 때 더 높은 값을 나타내었으며, 특히 이오노머일 때는 109 °C에서 PS의 T_g 피크가 나타났다. 이는 적은 함량의 P(*t*BA)가 가수분해되고 중화되었기 때문에 소량의 이온기의 회합에 의해 나타난 현상이라고 예측된다. Ph. Teyssié의 결과와 비교하여 전체적으로 유사한 중합 결과를 나타내었으며, T_g가 100 °C 근처에 몰려 있는 이유는 PS의 함량이 P(*t*BA)에 비해 상대적으로 많기 때문이라고 여겨진다. 따라서, 본 실험에서의 ATRP를 이용한 PS-*b*-PAANa와 음이온 중합으로 합성된 같은 물질과는 열적 분석에 있어서 큰 차이를 보이지 않았다. 이 결과로 보아 ATRP를 이용한 PS-*b*-PAANa의 합성은 음이온 중합 못지 않은 좋은 결과를 얻었음을 확인하였다.

이오노머의 모폴로지는 TEM으로 확인하였다. 시료는 2 wt% toluene에서 필름 casting하고 백금 shadowing을 하여 측정하였다. 위에서 언급했듯이 이오노머는 이온기들의 회합에 의해 이온 cluster가 형성되어 상분리

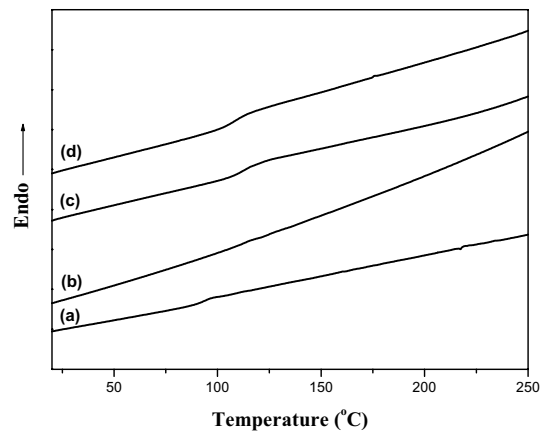


Figure 7. DSC thermograms of difunctional PS macroinitiator and triblock copolymers. (a) difunctional PS macroinitiator, (b) P(*t*BA)-*b*-PS-*b*-P(*t*BA), (c) PAA-*b*-PS-*b*-PAA, and (d) PAANa-*b*-PS-*b*-PAANa.

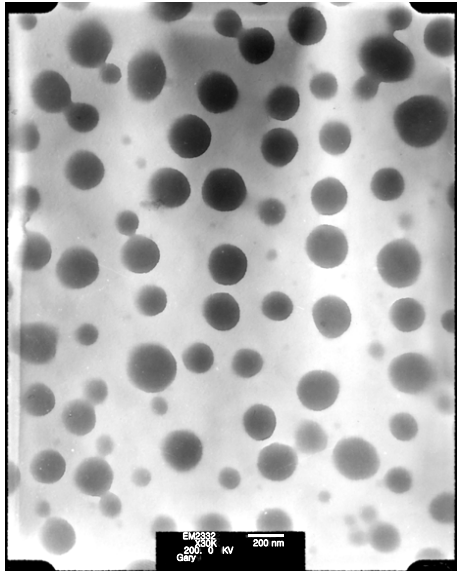


Figure 8. TEM image of triblock ionomer (sample 5).

를 야기시키며, 이러한 현상이 이오노머의 독특한 성질을 발현하게 한다. 따라서 이러한 모폴로지에 대한 연구는 매우 중요한 의미를 지니게 된다. Figure 8은 본 실험에서 합성된 삼중 블록 공중합체의 중화물, 즉 PAA_{Na}-*b*-PS-*b*-PAA_{Na}의 TEM 사진이다. 검은색 부분이 이온의 회합체이며 나머지 부분이 PS 매트릭스이다. Figure 8에서 알 수 있듯이 이온 회합체의 크기가 0.3~0.07 μm로 비교적 그 크기 분포가 넓게 나타나는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

PS-*b*-PAA 이중, 삼중 블록 공중합체를 합성하기 위해 단일작용, 이중작용 거대 개시제를 사용하였다. 단일작용, 이중작용 거대 개시제는 원자 이동 라디칼 중합으로 CuBr/PMDETA 촉매 시스템 하에서 용액중합하여 말단에 활성화된 브롬원자를 가지는 고분자를 합성하였으며, PS-*b*-P(*t*BA) 이중, 삼중 블록 공중합체 역시 동일한 방법으로 합성하여 GPC와 ¹H-NMR로 분자량과 조성을 확인하였다. 합성된 블록 공중합체의 분자량 분포는 1.2 이하로 좁게 나왔으며, 비교적 잘 조절된 공중합체가 합성되었음을 확인하였다. 이렇게 합성된 블록 공중합체를 1,4-dioxane 및 염산 촉매하에서 가수분해를 통해 양친매성 블록 공중합체인 PS-*b*-PAA 이중, 삼중 블록 공중합체를 합성하여 ¹H-NMR로 *t*-butyl기가 사라지고, FT-IR로 carboxylic acid기가 생겼음을 확인하였다. 마지막으로, 얻어진 양친매성 블록 공중합체를 NaOH

로 중화시켜 이오노머를 제조하였으며, DSC로 각 개질 단계를 거친 고분자들의 열적 분석을 행하였으며, TEM을 통해 이오노머의 상분리와 이온 cluster의 크기를 확인할 수 있었다.

따라서 본 연구에서 원자 이동 라디칼 중합으로 블록 공중합체를 합성하여 이오노머를 제조하였으며, 이는 지금까지 다양하고 많은 연구가 진행되어 왔던 랜덤 형태의 이오노머가 아닌 블록 형태의 이오노머로서 앞으로 연구할 가치가 있는 물질이다. 또한 기계적 성질, 구조적 성질, 유연학적 성질 등의 실험적인 분야에 다양하게 적용될 수 있으며, 상업성이 있는 다른 물질에도 적용시켜 용도 개발에의 가능성을 지닌 고분자라고 생각된다.

감사의 글 : 본 연구는 BK21과 기능성 고분자신소재 연구센터의 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

References

1. A. Eisenberg and J. S. Kim, *Introduction to Ionomers*, Wiley-Interscience, New York, 1998.
2. M. R. Tant, K. A. Mauritz, and G. L. Wilkes, *Ionomers : Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Chapman & Hall, New York, 1997.
3. S. Schlick, *Ionomers : Characterization, Theory, and Applications*, CRC Press, Inc., Boca Raton, p 1 (1996).
4. A. V. Kabanov and V. Y. Alakhov, *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*, Elsevier Science, Amsterdam, p 347 (2000).
5. J. S. Kim, Gaoming Wu, and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **27**, 814 (1994).
6. J. S. Kim, Y. H. Na, and S. S. Jarng, *Polymer*, **42**, 5567 (2001).
7. K. S. Gałaś, *Eur. Polym. J.*, **34**, 1, 127 (1998).
8. Y. Wang and C. Pan, *Eur. Polym. J.*, **37**, 699 (2001).
9. K. S. Gałaś, C. Ślusarczyk, and A. Włochowicz, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2167 (2000).
10. K. S. Gałaś, C. Ślusarczyk, and A. Włochowicz, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2175 (2000).
11. G. Zhang, L. Liu, H. Wang, and M. Jiang, *Eur. Polym. J.*, **36**, 61 (2000).
12. A. Desjardins and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **24**, 5779 (1991).
13. Z. Zhou, D. G. Peiffer, and B. Chu, *Macromolecules*, **27**, 1428 (1994).
14. T. K. Bronich, A. M. Popov, A. Eisenberg, V. A. Kabanov,

- and A.V. Kabanov, *Langmuir*, **16**, 481 (2000).
15. H. Shen and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **33**, 2561 (2000).
 16. X. F. Zhong, S. K. Varshney, and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **25**, 7160 (1992).
 17. G. Zhang, M. Jiang, and C. Wu, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1750 (2001).
 18. E. A. Lysenko, T. K. Bronich, A. Eisenberg, V. A. Kabanov, and A.V. Kabanov, *Macromolecules*, **31**, 4511 (1998).
 19. M. Plante and C. G. Bazuin, *Macromolecules*, **30**, 2613 (1997).
 20. C. G. Bazuin, M. Plante, and S. K. Varshney, *Macromolecules*, **30**, 2618 (1997).
 21. D. H. Recard, G. C. Eastmond, and M. J. Stewart, *Telechelic Polymers: Synthesis and Application*, CRC Press, Boca Raton, Chap. 3 (1989).
 22. J. P. Hautekeer, S. K. Varshney, R. Fayt, C. Jacobs, R. Jérôme, and Teyssié, *Macromolecules*, **23**, 3893 (1990).
 23. S. K. Varshney, C. Jacobs, J. P. Hautekeer, P. Bayard, R. Jérôme, and Ph. Ph. Teyssié, *Macromolecules*, **24**, 4997 (1991).
 24. T. E. Long, R. D. Allen, and J. E. McGrath, *ACS Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **27**, 54 (1986).
 25. C. D. Deporter, *et al.*, *ACS Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **30**, 201 (1989).
 26. K. A. Davis and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **33**, 4039 (2000).
 27. K. A. Davis, B. Charleux, and K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2274 (2000).
 28. K. A. Davis and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **34**, 2101 (2001).
 29. Q. Ma and K. Wooley, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 4805 (2000).
 30. J. Xia and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **30**, 7697 (1997).
 31. M. Sawamoto, T. Enoki, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **20**, 1 (1987).
 32. M. J. Ziegler, H. J Paik, K. A. Davis, S. G. Gaynor, and K. Matyjaszewski, *ACS Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **40**, 432 (1999).
 33. X. -S. Wang, R. A. Jackson, and S. P. Armes, *Macromolecules*, **33**, 255 (2000).
 34. K. A. Davis and K. Matyjaszewski, *ACS Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **40**, 430 (1999).