

스티렌과 메틸아크릴레이트의 원자 이동 라디칼 공중합에서 중합조건에 따른 중합 특성 연구

송선자 · 고영수[†]

공주대학교 화학공학부
330-717 충남 천안시 서북구 부대동 275
(2011년 1월 8일 접수, 2011년 2월 24일 채택)

Effect of Polymerization Condition on Atom Transfer Radical Copolymerization Behaviors of Styrene with Methyl Acrylate

Seon-ja Song and Young Soo Ko[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 275 Budae-dong, Cheonan-si, Chungnam 314-701, Korea
(Received 8 January 2011; accepted 24 February 2011)

요 약

스티렌과 메틸아크릴레이트(methyl acrylate, MA)를 원자라디칼이동 중합(atom radical transfer polymerization, ATRP)에서 주요한 중합공정 조건인 투입되는 MA 몰분율, 중합 온도, 중합 시간이 미치는 영향을 조사하였다. MA 몰분율이 증가할수록 분자량은 증가하고 중합시간이 3시간일 때 중합용액의 초기 모노머 몰 비와 생성되는 고분자의 조성비가 거의 선형 관계를 갖는다. 중합시간이 증가함에 따라 공중합체의 분자량은 증가하고, 공중합체의 MA 조성비가 감소함을 알 수 있다. 이를 통해 스티렌-MA 공중도 ATRP의 리빙 라디칼 중합 특징을 보이고 있음을 알 수 있다. 중합 온도가 증가함에 따라 공중합체의 분자량은 크게 증가하고, 특히 110 °C의 고온에서 공중합체 내에 MA 조성비가 크게 증가함을 볼 수 있다.

Abstract – Investigated was the effect of the crucial polymerization conditions such as methyl acrylate(MA) mole fraction in feed, polymerization temperature and time on Atom Radical Transfer Polymerization(ATRP) behavior of styrene and methyl acrylate(MA). As MA mole fraction in feed increased, molecular weight(MW) of the resulting copolymer increased. At polymerization time of 3 hrs the composition of MA in the resulting copolymer was shown to have a linear relationship with the mole fraction of MA in feed. MW was increased and the composition of MA in copolymer was decreased as the polymerization time increased, showing the characteristics of ATRP. MW was also increased as polymerization temperature increased, and the composition of MA in copolymer was shown to be increased drastically at polymerization temperature of 110 °C.

Keywords: ATRP, Styrene, Methacrylate, Polymerization

1. 서 론

최근의 유기화학은 전통적으로 중요시되어 왔던 신약, 천연물 등의 고부가가치-저분자량 유기물 합성뿐 아니라, 보다 더 정교하고 제어된 물성을 필요로 하는 고분자량-신소재의 합성으로도 그 영역을 급속히 넓혀가고 있다. 재료과학에서 차지하는 고분자의 영역은 과거 어느 때보다도 더욱 부각되고 있는데, 그 이유는 바로 그 동안 고분자의 구조 및 분자량을 제어할 수 있는 합성법이 눈부시게 발달되었기 때문이다.

고분자의 물성은 그 구조뿐 아니라 분자량 및 분자량 분포에 의한

영향도 많이 받는데, 이 세 가지 요소를 원하는 대로 조절하면서 만들 수 있는 고분자 합성은 주로 음이온 중합(anionic polymerization)이나 양이온 중합(cationic polymerization) 등의 이온 중합, 전이 금속 촉매에 의한 중합(transition metal catalyzed polymerization)에 의존해 왔다. 이 중에서 특히 음이온 중합은 분자량 분포(polydispersity)를 아주 좁게 만들 수 있으며 필요한 반응기를 원하는 위치에 도입할 수 있다는 점에서 기능성 고분자를 만드는 중요한 방법들 중의 하나로 쓰여 왔다[1,2]. 그러나 이 방법은 반응성이 큰 유기 음이온을 반응 매개로 하고 있으므로, 산소나 수분 등이 절대적으로 제거된 조건에서 합성해야 한다는 점에서 제약이 많았다.

그런데 최근 들어 주목을 받고 있는 리빙 또는 제어 라디칼 중합(living or controlled radical polymerization)은 이온중합에 비해 훨씬 낮은 온도 등의 조건에서 비교적 좁은 분자량 분포를 얻을 수 있기

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ysko@kongju.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 입선기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

때문에 다양한 반응기와 고차원적인 구조를 가진 고분자를 합성하는 중요한 도구로 인식되고 있다. 지금까지 알려진 리빙 라디칼 중합의 종류로는 크게 Nitroxide Mediated Polymerization(NMP), Atom Transfer Radical Polymerization(ATRP), Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization(RAFT)의 세 가지 방법으로 분류할 수 있으며 이 중 ATRP가 가장 폭넓게 연구가 진행되었다[3-13].

본 연구에서는 이 중에서 상업적으로 중요한 스티렌과 메틸아크릴레이트의 ATRP 공중합 연구를 진행하였다. ATRP를 이용한 Styrene과 Methyl Acrylate(MA) 공중합에서 중합온도, 중합시간, 중합시 MA 몰분율 등 주요 중합공정조건이 최종 생성되는 공중합체 구조에 미치는 영향을 자세히 실험 관찰하였다.

2. 실험

본 실험은 산소와 수분을 트랩과 진공 펌프를 이용하여 제거한 후 질소 분위기 하에서 진행되었다.

2-1. 실험 재료

본 실험에 사용된 질소 가스는 Ridox 산소 scavenger(Fisher Scientific)와 molecular sieves 13X/5A(Aldrich)의 packing column을 통과시켜 수분과 산소를 제거한 후 사용하였다. 본 실험에서 단량체로 styrene(Samchun Chemicals), methyl acrylate(Junsei), methyl methacrylate(Junsei)를 사용하였다. 또 개시제인 Dimethyl 2,6-dibromoheptanedioate(DMDBHD)와 촉매인 Copper(I)bromide(CuBr) 그리고 리간드인 N,N,N',N',N'-pentamethyl-diethylenetriamine(PMDETA)은 Aldrich사로부터 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다. 침전시 비용매로는 methanol(Samchun Chemicals)를 사용하였다. 사용된 주요시약의 화학 구조를 Table 1에 표시하였다.

Table 1. Chemical structure of materials

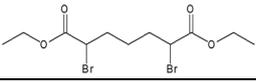
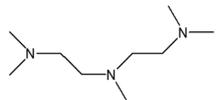
Material	Structure
Dimethyl 2,6-dibromoheptanedioate (DMDBHD)	
N,N,N',N',N'-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA)	

Table 2. Results on atom transfer radical copolymerization of styrene and methyl acrylate^a

Styrene in feed (mmol)	MA in feed (mmol)	Temp. (°C)	Time (hr)	Yield (g)	Conversion (%)	MA content in Polymer (%)	Mn	PDI
220	0	85	3	14.3	62.4	0.0	7400	1.12
209	11	85	3	12.7	55.9	5.9	8200	1.11
198	22	85	3	14.4	63.9	12.7	8700	1.11
187	33	85	3	14.7	65.8	15.6	9000	1.10
165	55	85	3	14.6	66.6	21.9	9600	1.10
0	220	85	3	^b	^b	100.0	14000	1.10
187	33	85	1	8.9	39.9	20.4	4500	1.19
187	33	85	2	11.3	50.6	16.7	6700	1.13
187	33	85	5	17.3	77.5	12.3	17000	1.10
187	33	65	3	6.3	28.2	19.7	3400	1.19
187	33	110	3	^b	^b	48.8	17000	1.07

^aPolymerization condition: Cu(I)Br = 1.1 mmol, DMDBHD = 1.1 mmol, PMDETA = 1.1 mmol.

^bNot measurable because of sticky material.

2-2. 중합반응

모든 중합과정은 Schlenk line을 이용하여 질소 분위기 하에서 이루어졌다. Schlenk flask에 촉매와 개시제를 주입하고 질소 치환을 3회 한 후, 단량체를 주입하고 질소 치환을 3회 실시하였다. 30분 동안 교반한 후, 리간드를 주입하고 용액의 색 변화를 관찰한 후 어두운 녹색이 되면 85 °C로 맞춰놓은 항온조에서 3시간 동안 중합하였다. 3시간 동안 중합시킨 용액을 800 mL 정도의 MeOH에 적하시키며 고분자를 침전시키고 진공 여과하여 용매와 분리한 뒤 진공 오븐에서 24시간동안 건조하였다. 중합전 스티렌과 MA를 투입할 때 MA의 몰분율을 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 1로 변화시켜 85 °C에서 3시간 중합을 진행하였다. 또한 MA의 몰분율이 0.15로 고정하고 85 °C에서 중합시간은 1, 2, 3, 5시간으로 변화시켜 중합을 실시하였다. MA 몰분율을 0.15, 중합시간을 3시간으로 고정하고 중합온도는 65, 85, 110 °C로 변화시키며 실험하였다. 수율(yield)은 중합을 통해 얻어진 고분자의 무게이며 전환율(conversion)은 수율을 투입한 모노머의 무게로 나누어 계산하였다.

2-3. 중합체 분석

Gel Permeation Chromatography(GPC) 분석은 Waters사의 Breeze 프로그램에서 RI Detector(waters 2414)를 사용하였고 이동상은 Tetrahydrofuran(THF, J.T. Baker, HPLC급), 흐름 속도는 1 mL/min이었으며 칼럼은 Waters사의 Styragel HR 4ETHF 7.8×300 mm column과 Styragel HR 5ETHF 7.8×300 mm column을 40 °C에서 사용하였다.

모든 GPC시료는 주입하기 전에 PTFE필터(0.45 pore size, Sartorius사)로 불용성분 및 먼지를 제거하였고 시료 주입량은 약 1mL이었다. 분석은 Polystyrene standard를 이용하여 Calibration curve를 작성한 후 분석에 사용하였다. ¹H NMR은 Oxford사의 Varian Mercury 400MHz 모델을 사용하였고 용매로 CDCl₃(Aldrich사)를 사용하였다. ¹H NMR을 통해 공중합체 내 스티렌과 MA의 함량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2에 스티렌-MA 공중합 결과를 나타내었고, 스티렌-MA 공중합시 초기 MA 몰분율이 공중합체 분자량, 분자량 분포도, 공중합체 조성에 미치는 영향을 Fig. 1, 2, 3에 나타내었다. Fig. 1과 2에서

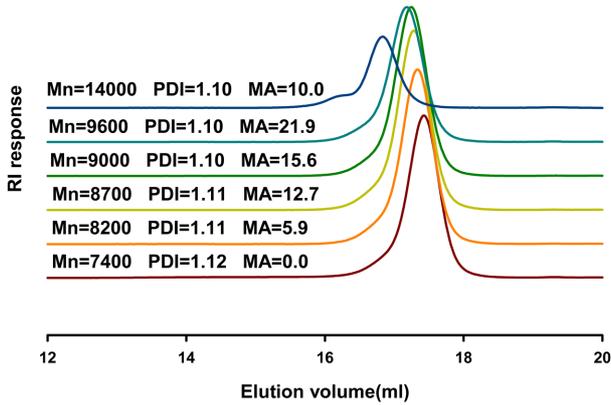


Fig. 1. GPC curves of styrene-MA copolymers with respect to MA mole fraction in feed.

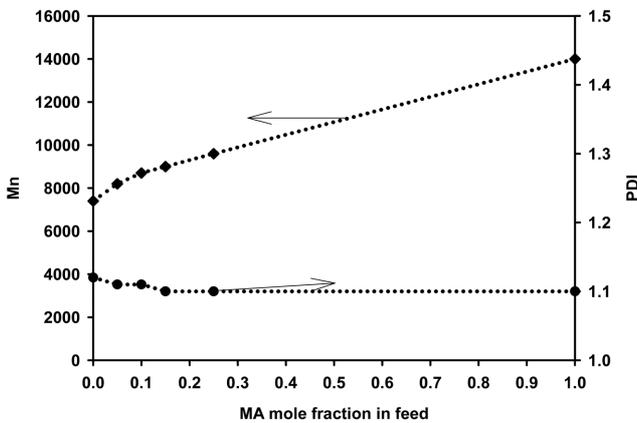


Fig. 2. Number-averaged MW and PDI of styrene-MA copolymers with respect to MA mole fraction in feed. Polymerization condition: Temp=85 °C, time=3hrs.

볼 수 있듯이 중합용액 초기 MA 몰분율이 증가할수록 공중합체의 분자량은 증가하였다. 그러나 공중합체의 분자량 분포도(PDI)는 초기 MA 몰분율과 상관없이 1.1로 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이를 통하여 스티렌과 MA의 공중합에서는 스티렌 또는 MA 단독 ATRP 중합과 동일하게 조성비와는 상관없이 리빙 중합 특성을 유지함을 알 수 있다. 또한 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 중합시간을 3시간으로

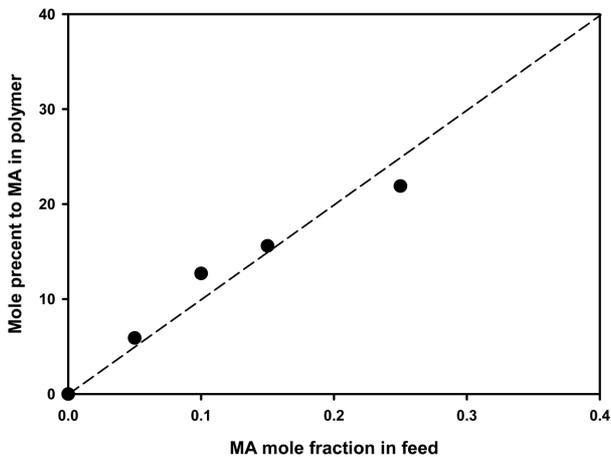


Fig. 3. MA composition of styrene-MA copolymers with respect to MA mole fraction in feed. Polymerization condition: Temp=85 °C, time=3hrs.

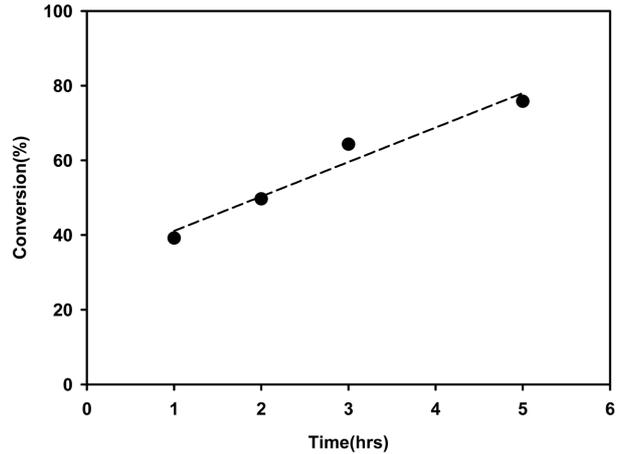


Fig. 4. Conversion of styrene-MA copolymers with respect to copolymerization time. Polymerization condition: Temp=85 °C, MA mole fraction in feed=0.15.

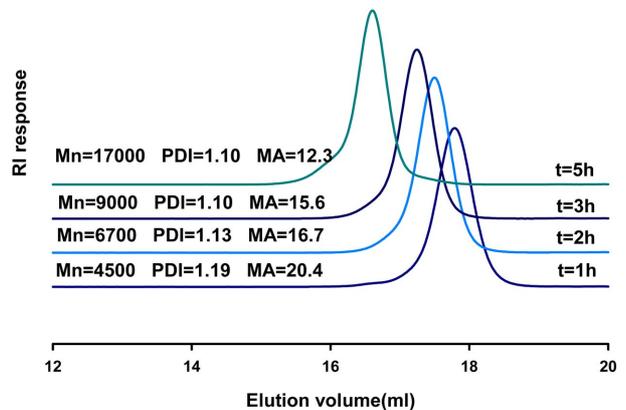


Fig. 5. GPC curves of styrene-MA copolymers with respect to copolymerization time. Polymerization condition: Temp=85 °C, MA mole fraction in feed=0.15.

로 고정하였을 때 중합용액 내 초기 모노머 몰비와 생성되는 고분자의 조성비가 거의 선형 관계를 가지고 있었다. 이는 ATRP 공중합에서 스티렌과 MA는 공중합성비가 거의 1에 가까움을 알 수 있다. 또한 분자량의 크고 작음에 관계없이 공중합성비가 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

스티렌-MA 공중합에서 공중합 시간의 변화에 따른 중합수율, 공중합체 분자량 및 분자량 분포도, 공중합체 조성에 미치는 영향을 Fig. 4, 5, 6, 7에 나타내었다. 또 Fig. 4를 보면 중합시간이 증가함에 따라 전환율이 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 스티렌-MA 공중합이 ATRP의 리빙라디칼 중합 특성을 보인다는 것을 확인할 수 있는 가장 중요한 증거이다. Fig. 5와 6에서 볼 수 있듯이 중합시간이 1시간에서 5시간으로 증가하면 공중합체의 분자량은 선형적으로 증가하였다. 이는 앞에서 수율이 중합시간에 따라 선형적으로 증가하는 것과 더불어 생성 공중합체의 분자량이 중합시간에 따라 선형적으로 증가하는 것이 리빙라디칼 중합 특성을 확인하는 것이다. 또한 분자량 분포도(PDI)는 1.1에서 1.2 사이에서 거의 유사함을 볼 수 있다. Fig. 7로부터 스티렌-MA 공중합에서 중합시간이 증가함에 따라 생성되는 공중합체의 MA 조성비가 줄어드는 것을 알 수 있다. 중합시간이 1시간일 때 MA 조성비는 약 20 mol%이나 중합시간이 5시간인 경우 얻어지는 고분자는 약 12 mol%의 MA 조성비를

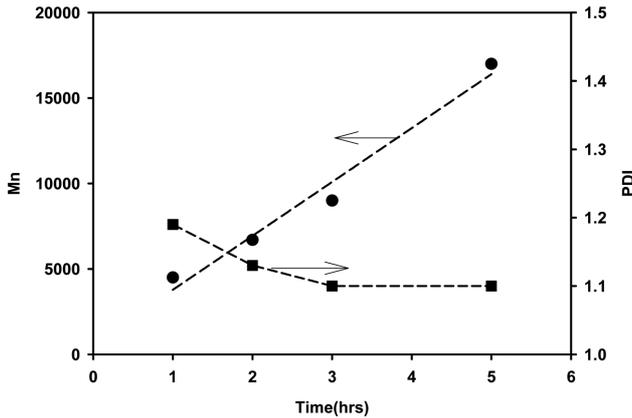


Fig. 6. Number-averaged MW and PDI of styrene-MA copolymers with respect to copolymerization time. Polymerization condition: Temp=85 °C, MA mole fraction in feed=0.15.

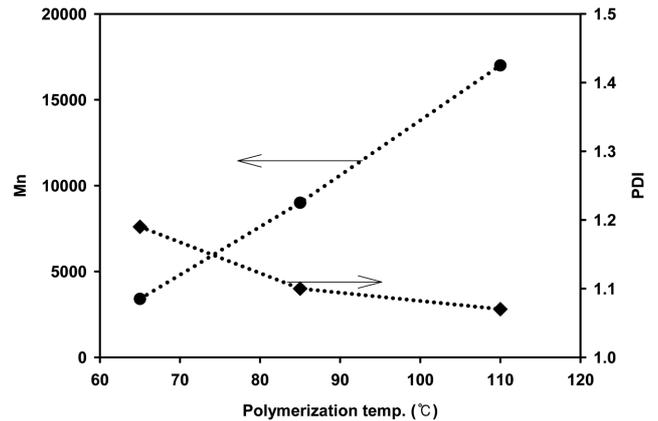


Fig. 9. Number-averaged MW and PDI of styrene-MA copolymers with respect to copolymerization temperature. Polymerization condition: time=3hrs, MA mole fraction in feed=0.15.

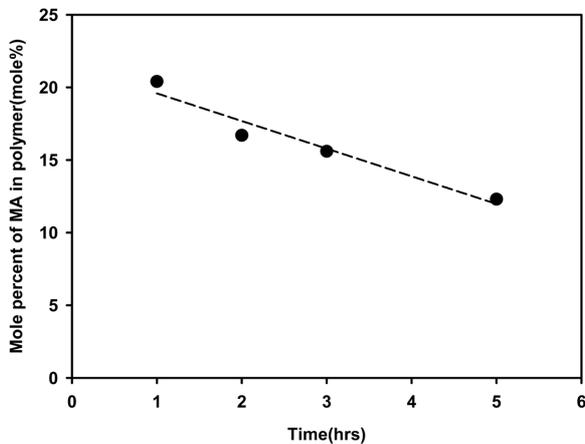


Fig. 7. MA composition of styrene-MA copolymers with respect to copolymerization time. Polymerization condition: Temp=85 °C, MA mole fraction in feed=0.15.

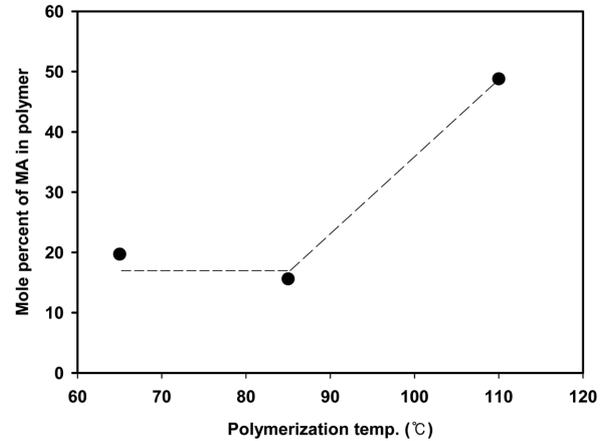


Fig. 10. MA composition of styrene-MA copolymers with respect to copolymerization temperature. Polymerization condition: time =3hrs, MA mole fraction in feed=0.15.

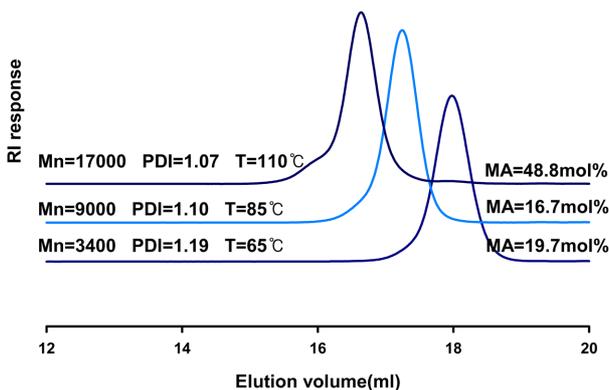


Fig. 8. GPC curves of styrene-MA copolymers with respect to copolymerization temperature. Polymerization condition: time=3hrs, MA mole fraction in feed=0.15.

가지고 있었다. 이는 반응초기에는 스티렌과 비교하여 MA 반응성이 약간 우수하여 생성되는 고분자의 MA 조성비가 약간 높으나 반응시간이 증가함에 따라 중합물내 MA 조성비가 감소하고 또한 스티렌 반응성이 높아짐에 따라 MA 조성비가 감소하는 현상을 보이는 것으로 해석할 수 있다.

스티렌-MA 공중합에서 중합온도가 공중합체 분자량 및 분자량

분포도, 공중합체 조성에 미치는 영향을 Fig. 8, 9, 10에 나타내었다. Fig. 8과 9를 통해 중합온도가 65, 85, 110 °C로 증가함에 따라 스티렌-MA 공중합체의 분자량 분포도(PDI)는 1.1~1.2 이내에서 거의 유사함을 알 수 있으나, 분자량은 3,400에서 17,000으로 크게 증가함을 볼 수 있다. 이는 Table 2에서와 같이 수율이 중합온도가 증가함에 따라 27.4%에서 급격히 증가하는 것과 동일한 이유로 해석할 수 있다. 65 °C의 중합온도에서 비교적 낮은 27.4%의 낮은 수율을 보이거나 85 °C에서는 64.3%로 급격히 증가한다. 110 °C 중합온도에서는 얻어지는 고분자 형상이 매우 끈적끈적한 물질로 정확한 수율을 측정하기 불가능하였다. 중합온도가 증가함에 따라 k_p (propagation constant)가 급격히 증가하게 되는 이유로 판단된다. k_p 는 급격히 증가하나 리빙 중합 특성을 110 °C까지 잃지 않는 것을 분자량 분포도를 통해 확인할 수 있다. 일반적인 라디칼 중합에서는 PDI가 2.0에 가까워지기 때문이며 본 연구에서는 110 °C에서도 1.07의 작은 PDI 값을 유지하였다. Fig. 10을 보면 중합온도가 증가함에 따라 생성되는 공중합체 내에 MA 조성비는 85 °C까지는 15~20 MA mol%로 거의 유지되나 110 °C에서는 거의 50 MA mol%로 2배 이상 급격히 증가하는 특이한 현상을 보임을 발견하였다. 이를 통해 110 °C와 같은 높은 중합온도에서는 MA의 반응성이 매우 높음을 알 수 있는데 이는 고온의 중합온도에서 반응성비가 변화하며 MA 공중합비

가 더 증가하는 것으로 해석된다. 일반적으로 라디칼 중합에서는 중합온도가 반응성비에 큰 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다 [14]. 또한 기존 스티렌-MA의 ATRP법에 의한 공중합 연구에서 중합온도가 조성과 반응성비에 미치는 영향에 대한 연구도 이와 관련된 내용을 보고된 내용이 없다.

4. 결 론

본 연구에서는 ATRP 중합법을 이용하여 styrene과 MA 공중합 시 MA 몰분율, 중합 온도, 중합 시간과 같은 중요 중합공정 조건이 수율, 공중합체 분자량, 분자량 분포도, 공중합체 조성에 미치는 영향을 조사하였다.

스티렌-MA 공중합시 중합용액 내 MA 몰분율이 증가할수록 분자량은 증가하고, 분자량 분포도(PDI)는 1.1로 거의 일정하다. 중합시간이 3시간일 때 중합용액의 초기 모노머 몰비와 생성되는 고분자의 조성비가 거의 선형 관계를 갖는다. 중합시간이 증가함에 따라 공중합체의 분자량은 증가하고, 분자량 분포도(PDI)는 1.1에서 거의 유지되었다. 또 중합 시간이 증가함에 따라 공중합체의 MA 조성비가 감소함을 알 수 있다. 중합시간이 증가함에 따라 전환율이 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 스티렌-MA 공중도 ATRP의 리빙 라디칼 중합 특징을 보이고 있음을 알 수 있다. 중합온도가 증가함에 따라 공중합체의 분자량은 크게 증가하고, 분자량 분포도(PDI)는 거의 유사함을 알 수 있다. 또 중합온도가 증가함에 따라 공중합체내에 MA 조성비가 약간 감소하였다가 크게 증가함을 볼 수 있다.

감 사

이 논문은 2009년도 및 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것입니다 (2009-0069784, 2010-001376).

참고문헌

1. Matyjaszewski, K., "Advances in Controlled/living Radical Polymerization," ACS Symp. Ser.(2003).
2. Kamigaito, M., Ando, T. and Sawamoto, M., "Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization," Chem. Rev., **101**(12), 3689-3746 (2001).
3. Wang, J. S. and Matyjaszewski, K., "Controlled/living Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition Metal Complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, **117**(20), 5614-5612(1995).
4. Matyjaszewski, K. and Xia, J., "Atom Transfer Radical Polymerization," *Chem. Rev.*, **101**(9), 2921-2990(2001).
5. Pakula, T. and Matyjaszewski, K., "Copolymers with controlled distribution of comonomers along the chain. 1. Structure, thermodynamics and dynamic properties of gradient copolymers. Computer simulation," *Macromol. Theory Simul.*, **5**(5), 987-1006(1996).
6. Tsarevsky, N. V. and Matyjaszewski, K., "Green Atom Transfer Radical Polymerization: From Process Design to Preparation of Well-Defined Environmentally Friendly Polymeric Materials," *Chem. Rev.*, **107**(6), 2270-2299(2007).
7. Matyjaszewski, K. and Tsarevsky, N. V., "Nanostructured Functional Materials Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization," *Nature Chem.*, **1**(1), 276-288(2009).
8. Braunecker, W. A. and Matyjaszewski, K., "Controlled/living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives," *Prog. Polym. Sci.*, **32**(1), 93-146(2007).
9. Coessens, V., Pintauer, T. and Matyjaszewski, K., "Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization," *Prog. Polym. Sci.*, **26**(3), 337-377(2001).
10. Miller, P. J. and Matyjaszewski, K., "Atom Transfer Radical Polymerization of (Meth)acrylates from Poly(dimethylsiloxane) Macroinitiators," *Macromolecules*, **32**(26), 8760-8767(1999).
11. Matyjaszewski, K., Goebelt, B., Paik, H.-J. and Horwitz, C. P., "Tridentate Nitrogen-Based Ligands in Cu-Based ATRP: A structure-Activity study," *Macromolecules*, **34**(3), 430-440(2001).
12. Johan, P. A., Heuts, R., Mallesch, T. and Davis, P., "Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Thiol: More Evidence Supporting Radical Intermediates," *Macromol. Chem. Phys.*, **200**(6), 1380-1385(1999).
13. Goh, Y. T., Patel, R., Im, S. J., Kim, J. H. and Min, B. R., "Synthesis and Characterization of Poly(ether sulfone) Grafted Poly(styrene sulfonic acid) for Proton Conducting Membranes," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(2), 518-522(2009).
14. Greeney, R. Z., in J. Bandrup, E.H. Immergut, and E.A. Grulke (Ed.), "Polymerization Handbook," Wiley, New York, 309-320 (1999).