

분자구조가 제어된 Poly(styrene-*g*-caprolactone)의 합성 및 그라프트 공중합체의 열적 성질

오병석 · 안성국 · 조창기[†]

한양대학교 섬유고분자공학과, 기능성 고분자 신소재 연구센터
(1999년 12월 28일 접수)

Synthesis and Thermal Property of Poly(styrene-*g*-caprolactone) with Well-defined Structure

Pyoung Seok Oh, 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@email.hanyang.ac.kr

(Received December 28, 1999)

요약: Stannous 2-ethylhexanoate와 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)를 개시제로 사용하여 ϵ -caprolactone을 개환중합하여 polycaprolactone (PCL) 거대단량체를 합성하였다. 합성된 PCL 거대단량체는 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO)를 개시제로 사용하는 안정한 자유 라디칼 중합에 의해 스티렌과 공중합되었으며 그 결과 분자구조가 조절된 poly(styrene-*g*-caprolactone) (PS-*g*-PCL)이 얻어졌다. 얻어진 공중합체는 광산란 검출기가 장착된 GPC를 이용하여 분자량을 측정하였으며, ¹H-NMR 분석을 통해 공중합체내의 PS/PCL 함량 비를 구하였다. 전체 분자량과 PCL 거대단량체의 분자량 그리고 공중합체내 PCL의 함량으로부터 사슬당 그라프트의 수를 계산하였다. DSC를 이용한 그라프트 공중합체의 열분석에서 PCL 결정의 흡열 피크가 관찰되었으며, 이로부터 PS-*g*-PCL이 상분리되어 있음을 확인하였다.

ABSTRACT: Polycaprolactone (PCL) macromer containing terminal methacrylate group was synthesized by ring-opening polymerization. The number average molecular weight of PCL macromer was 11600 g/mole and polydispersity index was 1.09. The synthesized PCL macromer was copolymerized with styrene by stable free radical polymerization using 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), benzoyl peroxide, and well-defined poly(styrene-*g*-caprolactone)s were synthesized. The synthesized copolymers was characterized by ¹H-NMR and gel permeation chromatography equipped with multiangle laser light scattering detector. Thermal properties of graft copolymers were investigated by DSC.

Keywords: TEMPO, graft copolymer, living radical, phase separation.

서론

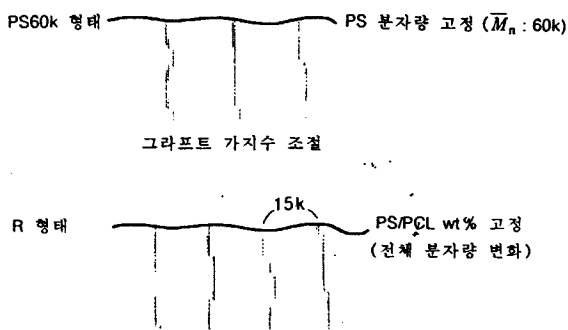
고분자의 분자구조와 물성과의 관계를 규명하는 것은 고분자화학의 중요한 과제라 할 수 있는데, 이를 이루기 위해서는 분자구조가 잘 제어된 고분자의 합성이 필수적이다. 특히 블록이나 그라프트 공중합체

및 스타 공중합체 등의 공중합체들은 분자구조에 따라 물성이 크게 달라지는 특성이 있어 원하는 물성을 갖는 고분자재료를 만들기 위해서는 고분자의 분자구조를 엄격하게 제어할 수 있어야 한다. 이러한 공중합체의 분자구조를 제어하는 방법으로써, 리빙중합은 고분자의 분자량을 조절할 수 있어 고분자 구조의 제

어에 유용한 방법으로 주목받고 있다.¹⁻⁴ 그 중에서도 비교적 최근에 알려진 리빙라디칼 중합은 음이온 중합이나 양이온 중합과 같이 엄격한 중합반응의 조건을 요하지 않고 비교적 간편한 방법으로 분자량을 조절할 수 있으며 이온중합으로 중합하기 어려운 여러 종류의 단량체를 중합할 수 있다는 점에서 많은 관심을 끌고 있다.²⁻⁴ 즉 블록공중합체나 그라프트 공중합체의 합성에 리빙라디칼 중합 방법을 도입하면 구성성분이 다양한 공중합체를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

그라프트 공중합체의 합성은 블록공중합체의 합성에 비하면 비교적 쉽다고 할 수 있으며, 분자구조가 제어된 그라프트 공중합체의 합성법은 다음과 같이 크게 두가지로 나누어 볼 수 있다. 하나의 방법은 관능기를 가진 공단량체를 사용하여 주쇄를 합성하고 주쇄에 있는 관능기를 이용하여 그라프트화하는 방법이다. 최근에 발표된 것과 같이¹ 음이온중합으로 합성된 methyl methacrylate와 hydroxyethyl methacrylate의 공중합체 주쇄를 이용하여 caprolactone을 그라프트화하는 연구가 그 예가 될 것이다. 다른 하나의 방법은 거대단량체를 공단량체로 사용하여 공중합하는 방법으로 앞에서의 방법에 비하여 비교적 쉽고 폭넓게 쓰이는 방법이다. 공중합은 주로 라디칼 중합이나 이온중합법을 이용하고 있는데, 라디칼 중합방법을 이용하면 주사슬의 조성을 여러 가지로 바꿀 수 있는 장점이 있는데 반하여 주사슬의 길이 및 분자량분포를 자유자재로 조절하기가 어렵다는 단점이 있어 왔다. 따라서 리빙라디칼 중합법을 사용하면 음이온 중합을 사용하지 않고도 그라프트 공중합체의 성분 및 구조의 변화가 자유스러우리라 예상할 수 있다.

본 연구는 Scheme 1에서와 같이 폴리스티렌 주쇄의 분자량, 주쇄당 polycaprolactone (PCL) 가지의 개수 등이 잘 조절된 그라프트 공중합체 poly(styrene-*g*-caprolactone)를 합성하기 위한 연구이다. 주쇄인 폴리스티렌 (PS)의 분자량을 60000으로 고정하고 그라프트 가지수를 변화시킨 것이 PS60k 형태의 그라프트 공중합체이고, PS의 주쇄 분자량 15000에 해당하는 길이 마다 하나의 그라프트 가지를 붙인 것이 R 형태의 그라프트 공중합체이다. 이때 각 그라프트 가지의 길이는 일정하다. 이들의 합성을 위하여 말단에 이중결합을 갖는 PCL 거대단량



Scheme 1. Molecular structures of synthesized poly(styrene-*g*-caprolactone)s.

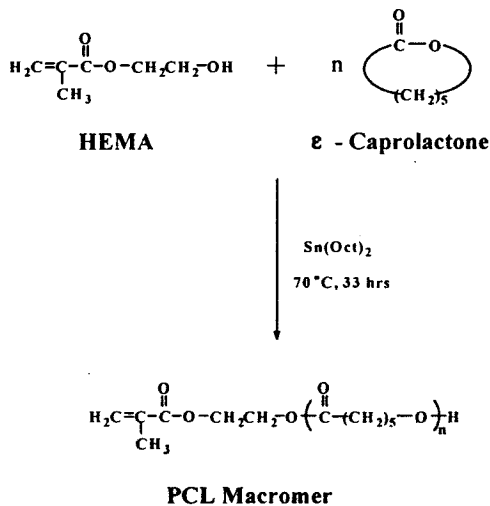
체를⁵ 스티렌과 리빙 공중합하였다. 중합방법으로는 안정한 자유라디칼 중합 (stable free radical polymerization)을 사용하였으며⁶ 얻어진 그라프트 공중합체의 분자구조 및 열적성질을 측정하였다.

실 험

시 약. ϵ -Caprolactone과 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)는 Aldrich사 제품을 CaH_2 상에서 감압증류하여 사용하였다. 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO)와 stannous 2-ethylhexanoate는 각각 Sigma사와 Aldrich사의 제품을 구입한 상태로 사용하였다. 스티렌 (Junsei사)은 활성 알루미늄나 칼럼을 통과시켜 중합금지제를 제거한 후 사용하였다.

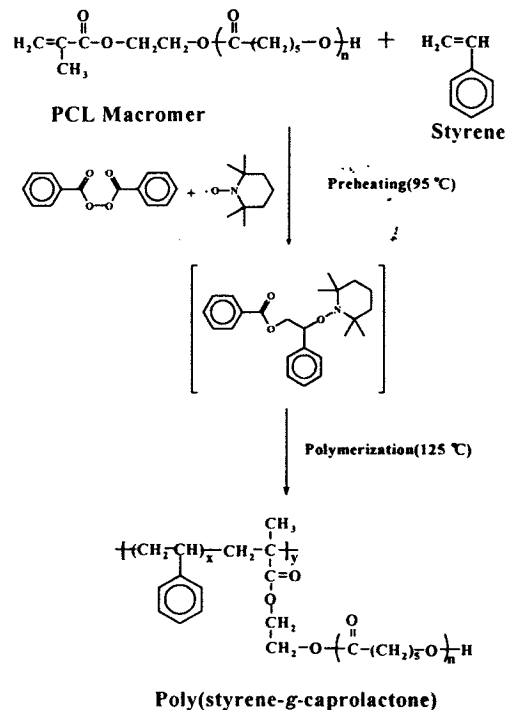
PCL 거대단량체의 합성. 말단에 메타아크릴레이트가 부착된 PCL 거대단량체의 합성절차는 다음과 같다 (Scheme 2).⁵ 잘 건조된 1000 mL 1구 둥근바닥 플라스크에 ϵ -caprolactone 775 g (6.79 mole), HEMA 7.1 g (5.46×10^{-2} mole), stannous 2-ethylhexanoate 1.5 g (3.70×10^{-3} mole)을 넣고, 반응기내를 질소 분위기로 바꾸어 준 후 70 °C에서 중합반응을 진행시켰다. 33시간 동안 중합시킨 후 생성물을 THF로 희석하여 과량의 메탄올에 침전시켰다. 침전물을 여과 세척한 후 40 °C 진공 하에서 48시간 동안 건조하였다 (수율 약 80%).

그라프트 공중합체의 합성. 얻어진 PCL 거대단량체는 TEMPO를 사용하는 안정한 자유라디칼 중합에 의해 스티렌과 공중합하였으며 (Scheme 3), 합성 절



Scheme 2. Synthesis of PCL macromer.

차는 다음과 같다.⁶ 잘 건조된 100 mL 1구 둥근 바닥 플라스크에 건조된 PCL 거대단량체, 스티렌 단량체, benzoyl peroxide (BPO), TEMPO를 각각 Table 1과 같이 넣고 반응기 내를 질소분위기로 바꾸어 준 후 PCL 거대단량체가 완전히 녹을 때까지 교반을 계속하였다. PCL 거대단량체가 완전히 녹은 후 95 °C 항온조에 넣어 3시간 30분 동안 가열하여 반응물의 색이 옅은 붉은색에서 옅은 노란색으로 변하는 것을 확인하고 승온시켜 126 °C에서 중합하였다. 생성물을 THF에 희석한 후 과량의 메탄올에 침전시켜 여과 세척한 다음 실온에서 무게의 변화가 없을 때까지 진공 건조하였다. 얻어진 중합물은 메탄올/THF (부피비 약 1/1)를 사용하는 분별침전에 의해 생성물 내의 미반응 거대단량체를 제거하여 비교적



Scheme 3. Synthesis of graft copolymer.

순수한 그래프트 공중합체를 얻었다.

분석. ¹H-NMR (Varian 300 MHz) 측정에서는 용매로 CDCl₃를 그리고 내부표준 물질로는 tetramethylsilane을 사용하였다. GPC (Waters Co.) 측정에서는 용매로 THF를 사용하였으며, Styragel HR-4, HR-3, HR-1, HR-5E의 4개 column을 연결하여 사용하였다. 굴절률 검출기 (Waters 410)와 광산란 검출기 (Wyatt DAWN DSP, λ₀ = 633 nm)를 연결하

Table 1. Reaction Condition of Copolymerization of Styrene with PCL Macromer

No.	code	PCL macromer (mole) ^a	styrene (mole)	BPO (mole)	TEMPO (mole)	polymerization time (hours)
1	PS60k-0.5	1.43 × 10 ⁻⁴	5.76 × 10 ⁻²	8.34 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁴	24
2	PS60k-1	1.89 × 10 ⁻⁴	5.76 × 10 ⁻²	8.34 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁴	24
3	PS60k-2	2.86 × 10 ⁻⁴	5.76 × 10 ⁻²	8.34 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁴	24
4	PS60k-3.5	4.30 × 10 ⁻⁴	5.76 × 10 ⁻²	8.34 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁴	24
5	PS60k-7	5.67 × 10 ⁻⁴	5.76 × 10 ⁻²	8.34 × 10 ⁻⁵	1.00 × 10 ⁻⁴	24
6	R20k-2	3.44 × 10 ⁻³	4.61 × 10 ⁻¹	2.00 × 10 ⁻³	2.40 × 10 ⁻³	40
7	R40k-3	3.44 × 10 ⁻³	4.61 × 10 ⁻¹	1.00 × 10 ⁻³	1.20 × 10 ⁻³	40
8	R60k-4	3.44 × 10 ⁻³	4.61 × 10 ⁻¹	6.67 × 10 ⁻⁴	8.00 × 10 ⁻⁴	40
9	R80k-5	3.44 × 10 ⁻³	4.61 × 10 ⁻¹	5.00 × 10 ⁻⁴	6.00 × 10 ⁻⁴	40

^a M_n = 11600 g/mole, by GPC equipped with light scattering detector.

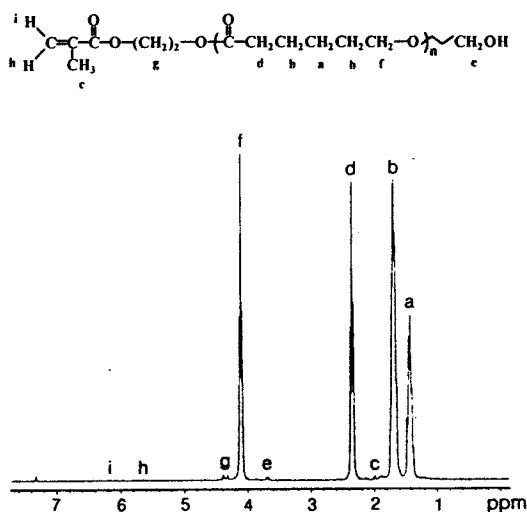


Figure 1. 300 MHz ^1H -NMR spectrum of PCL macromer in CDCl_3 .

여 측정하였다. 광산란 검출기 사용시 분자량의 결정을 위한 변수 중 하나인 dn/dc 는 미분굴절계를 이용해 각각의 그라프트 공중합체에 대해 직접 측정하여 $\lambda_0=633\text{ nm}$ 에 해당하는 값을 구했다. 그라프트 공중합체의 열분석에는 Perkin Elmer DSC 7이 사용되었으며, 첫 번째 가열에서는 온도범위를 $-70\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$, 가열속도를 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였으며, $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 급냉한 후 이차가열을 일차가열과 같은 방법으로 실행하였다.

결과 및 고찰

거대단량체 및 그라프트 공중합체의 합성. 광산란 검출기가 장착된 GPC에 의해 측정된 PCL 거대단량체의 수평균 분자량은 11600 g/mole 이었으며 다분산성 지수 (PDI)는 1.09이었다. ^1H -NMR 측정에서 Figure 1에서와 같이 반복 단위에 있는 $-\text{OCH}_2-$ (CH_2) $_4$ -C(=O)- (δ 4.06 ppm)와 사슬말단에 있는 $\text{CH}_2=$ (δ 5.60, 6.12 ppm) 수소들에 해당하는 공명 피크의 면적을 비교하여 계산한 분자량은 13100 g/mole 이었다. ^1H -NMR 분석에 의한 분자량과 GPC에 의해 결정된 분자량을 비교하여 관능성을 측정한 결과 사슬 하나 당 이중결합의 수가 0.89임을 확인할 수 있었다. 관능성은 문헌치와 비교하여 약간 낮

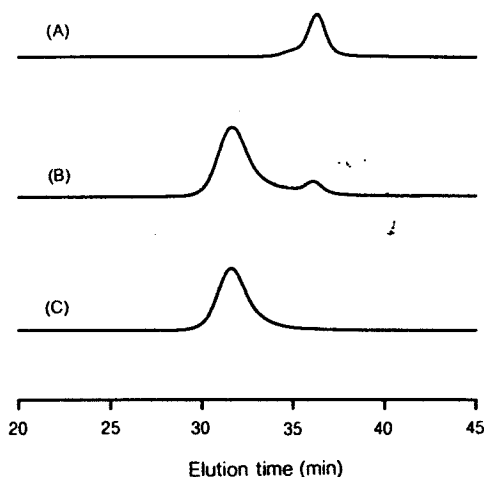


Figure 2. GPC traces of (A) PCL macromer, (B) PS-*g*-PCL before separation, and (C) PS-*g*-PCL after separation.

게 얻어졌으며 그 이유는 비교적 긴 중합시간 (문헌에는⁷ $70\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 15시간 중합하면 관능성이 0.91이라고 되어 있는데 본 연구에 적용된 온도와 시간은 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 와 33시간이었다) 때문이다.

TEMPO를 이용하는 전형적인 리빙라디칼 중합은 Scheme 3에서와 같이 두 단계로 진행된다. $95\text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하는 첫 번째 단계에서는 BPO가 분해되어 스티렌 단량체와 반응하고 결과적으로 스티렌 라디칼이 생성되는데 이것은 다시 곧바로 TEMPO와 반응하게 된다. 이렇게 하여 생성된 TEMPO 화합물은 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 안정하나 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열하면 새로운 개시제로 작용하게 된다. 즉 두 번째 단계에서 TEMPO 화합물이 스티렌 라디칼과 TEMPO 라디칼로 분해되면서 단량체가 중합된다. 여기서 TEMPO 라디칼은 폴리스티렌 라디칼 끼리의 커플링을 방지하여 준다.

얻어진 거대단량체를 이용하여 그라프트 공중합을 행하였을 경우, 생성물의 GPC 분석결과 생성물에 미반응 PCL 거대단량체가 포함되어있는 것을 확인하였다 (Figure 2의 B). 분별 침전한 후 그라프트 공중합체의 GPC 곡선에서 하나의 피크만이 나타난 것으로부터 미반응 PCL 거대단량체가 대부분 제거되었음을 확인하였다 (Figure 2의 C). Figure 3에 합성된 그라프트 공중합체의 GPC 곡선을 나타내었다. R20k-2를 제외하면 PCL 거대단량체가 거의 대

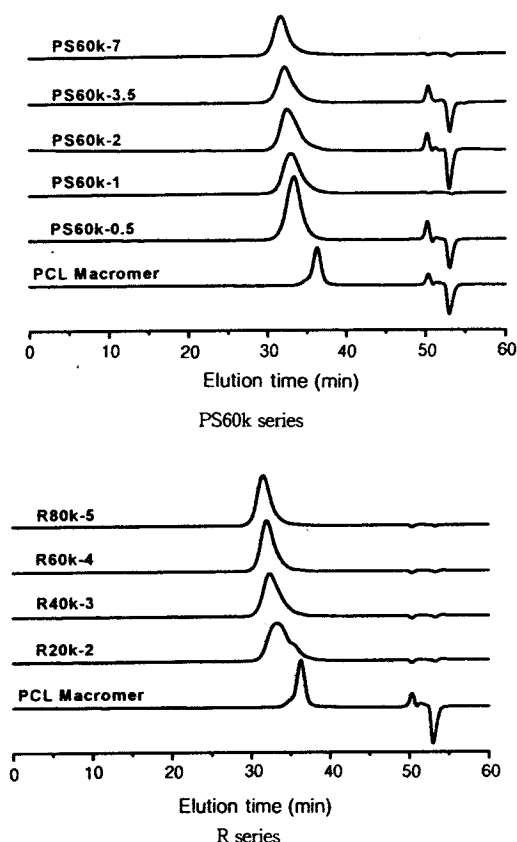


Figure 3. GPC traces of graft copolymers.

부분 제거되었음을 확인할 수 있다. R20k-2의 경우 공중합체와 거대단량체의 분자량의 차이가 비교적 작기 때문에 분별침전 후에도 PCL 거대단량체가 완전히 제거되지 않은 것을 알 수 있다.

합성된 그라프트 공중합체내의 PCL 가지의 함량은 $^1\text{H-NMR}$ 측정을 통해 확인하였다 (Figures 4, 5). 폴리스티렌 주쇄의 C_6H_5- (δ 6.28~7.40 ppm)와 PCL 그라프트의 $-\text{OCH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-$ (δ 4.06 ppm) 수소들에 해당하는 피크의 면적을 비교하여 폴리스티렌 주쇄와 PCL 가지의 비율을 계산하였다. Figure 4는 Table 1의 1~5와 같은 반응조건에서 합성된 PS60k series의 $^1\text{H-NMR}$ spectra인데, PS60k-7로 갈수록, 즉 중합시 공급된 PCL 거대단량체의 함량이 증가할수록 6~7.5 ppm에서 나타나는 방향족 수소 피크의 면적이 줄어드는 것을 보여주고 있다. Figure 5는 Table 1의 6~9와 같은 중합

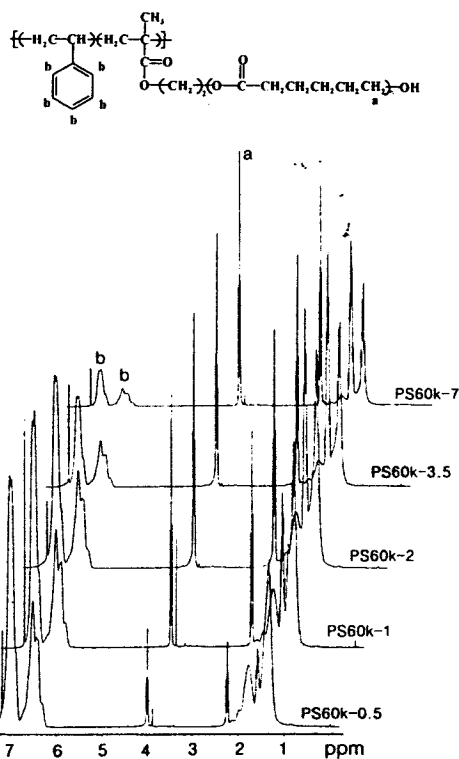


Figure 4. $^1\text{H-NMR}$ spectra of graft copolymers in CDCl_3 (PS60k series).

조건에서 합성된 R series의 $^1\text{H-NMR}$ spectra로서 중합시 공급된 스티렌/PCL의 비는 일정하고 스티렌/TEMPO의 물비가 다른 경우인데 합성된 공중합체내의 PCL 가지와 PS의 함량이 일정함을 보여주고 있다.

그라프트 공중합체의 절대분자량을 구하기 위해 광산란 검출기를 연결한 GPC를 사용하였으며, 각각의 그라프트 공중합체에 대한 dn/dc 값을 직접 측정하여 구했다. 이 값의 측정을 위해서 THF를 용매로 하여 농도가 다른 그라프트 공중합체용액을 제조하였고 이 용액과 순수한 THF 용매와의 굴절률의 차이 Δn 을 미분굴절계를 이용하여 측정하였다. 그리고 농도에 대한 굴절률의 차이를 플롯하여 Figure 6과 같이 그래프로 나타내었는데, 그래프에서 직선은 선형회귀방법에 의해 계산하여 그린 것으로 직선의 기울기로부터 dn/dc 값을 얻었다. 각각의 그라프트 공중합체의 dn/dc 값을 Table 2에 나타내었다. Table 2의 1~5에서는 대체로 공중합체내의 PS 함

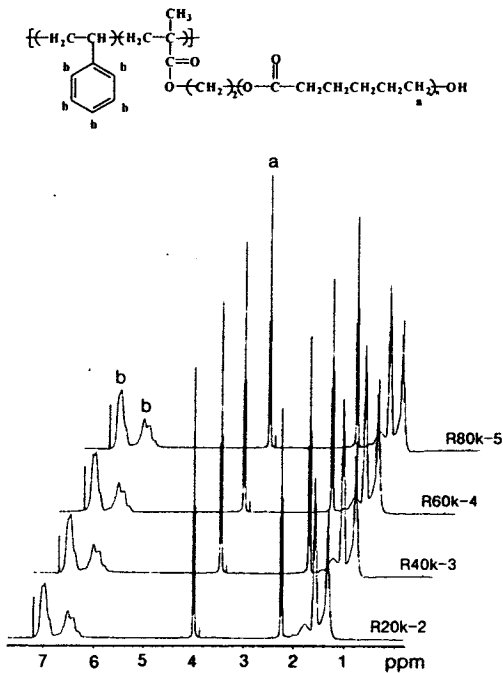


Figure 5. ^1H -NMR spectra of graft copolymers in CDCl_3 (R series).

량이 클수록 dn/dc 값이 크게 나타났으며, Table 2의 1식에 의해 계산된 dn/dc 의 값보다 작게 나타났다. Table 2의 6~9에서와 같이 PS의 함량이 비슷

한 경우 dn/dc 값이 거의 같게 나타났다. 그래프트 공중합체의 dn/dc 값은 그래프트 공중합체내의 PS의 함량에 따라 달라지며, 분자량에는 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. Table 2에 계산된 dn/dc 값은 각각 PS와 PCL의 조성비에 따라 산술평균한 값이다.

공중합체 전체분자량과 PCL 거대단량체의 분자량 그리고 공중합체내의 PCL의 함량으로부터 PCL의 가지의 수를 계산하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 이로부터 PS 주쇄의 분자량이 약 60000 g/mole이며 PCL 가지의 수가 0.5, 1, 2, 3.5, 7개로 조절된 PS60k series와, PS/PCL 함량비가 약 1/1로 일정하며 전체 분자량이 증가함에 따라 PCL 가지의 수가 2, 3, 4, 5 개로 조절된 R series가 합성되었음을 알 수 있다. 다만 PS60k-0.5의 경우 가지의 수가 0.5개로 나타난 것은 그래프트 공중합체와 폴리스티렌 단일중합체가 혼합되어 있는 것으로 생각되며, 공중합체와의 분자량의 차이가 크지 않기 때문에 폴리스티렌 단일중합체가 분별침전에서 제거되지 않은 것으로 볼 수 있다.

한편 얻어진 공중합체의 분자량분포는 1.45 이하로 비교적 작은 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 리빙중합으로부터 얻어지는 고분자는 일반적으로 1.05~1.2 정도의 PDI를 가지고 있으며, 리빙라디칼 중합을 이용한 PS 단일중합체에서도 보통 1.1

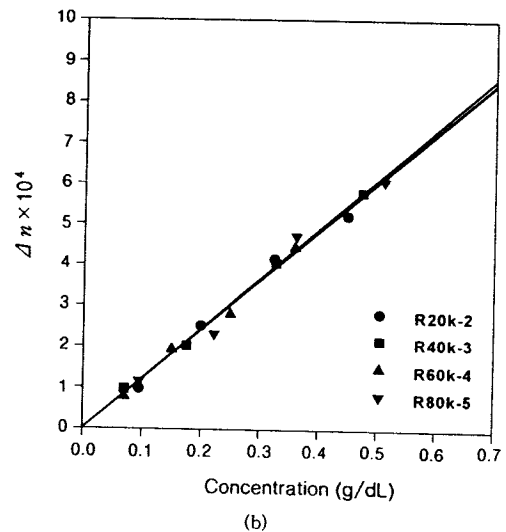
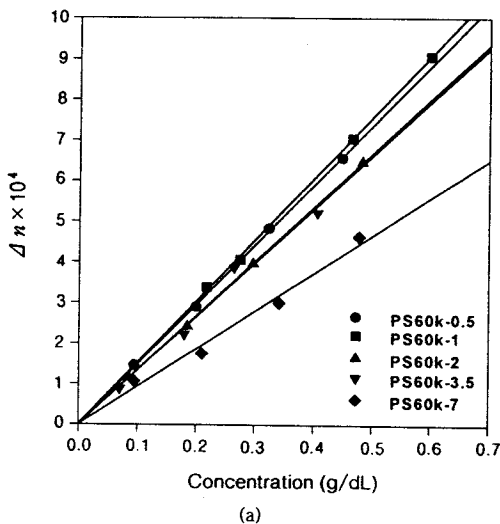


Figure 6. Δn vs. concentration plots of graft copolymers: (a) PS60k series and (b) R series.

Table 2. Molecular Characteristics of Synthesized Graft Copolymers

No.	code	calculated dn/dc (mL/g) ^a	measured dn/dc (mL/g) ^b	M_n (g/mole) ^c	PDI	PS wt% by NMR	number of PCL branches ^d
1	PS60k-0.5	0.177	0.146	82700	1.23	92	0.53
2	PS60k-1	0.167	0.151	73200	1.35	84	0.99
3	PS60k-2	0.151	0.134	83800	1.35	72	2.05
4	PS60k-3.5	0.132	0.133	92080	1.40	56	3.46
5	PS60k-7	0.116	0.094	139800	1.43	43	6.87
6	R20k-2	0.129	0.124	49800	1.45	54	1.98
7	R40k-3	0.128	0.122	78800	1.38	53	3.21
8	R60k-4	0.129	0.123	100800	1.33	53	4.04
9	R80k-5	0.130	0.124	131300	1.35	54	5.17

M_n of PCL macromer = 11600 g/mole, PDI = 1.09.

^a Calculated $dn/dc = ((PS \text{ wt\%}) \times (dn/dc \text{ of PS}) + (PCL \text{ wt\%}) \times (dn/dc \text{ of PCL})) \div 100$. ^b Measured by differential refractometer ($\lambda = 633 \text{ nm}$). ^c M_n by GPC equipped with light scattering detector. ^d Average number of branches per molecule = $[(M_n \text{ of graft copolymer}) \times ((100 - PS \text{ wt\%}) \div 100)] \div (M_n \text{ of PCL macromer})$.

~1.15의 분자량분포를 갖는 것이 얻어진다고 알려져 있다. 본 연구에서 PDI가 넓게 관찰된 것은 주쇄 하나 당 붙어 있는 그라프트의 수가 일정하지 않고 통계적으로 붙어 있기 때문이라고 추측할 수 있다. 문헌에 의하면 음이온 리빙중합으로 합성된 그라프트 공중합체의 경우, 주사슬에 붙어 있는 그라프트의 분자량이 감소하든지 아니면 개수가 크게 증가하면 PDI가 작아진다고 알려져 있다.⁸⁻¹⁰

그라프트 공중합체의 열적 성질. Figure 7~10에서 그라프트 공중합체의 DSC 곡선을 보면 모든 그라프트 공중합체가 흡열 피크를 가지고 있는데, 이는 그라프트 공중합체 내의 PCL 가지가 결정을 형성하고 있음을 보여준다. 이로부터 그라프트 공중합체가 비정질의 PS상과 결정성의 PCL 상으로 상분리되어 있음을 알 수 있다.

그라프트 공중합체의 일차가열 곡선은 41~57 °C의 구간에서 두 개의 피크를 보이는데 이는 장시간 실온에서 건조하여 열처리됨에 따라 두 가지 다른 형태의 결정이 존재하게 되는 것으로 생각할 수 있다 (Figure 7, 9). 높은 온도에서 보이는 흡열 피크는 그 폭이 아주 좁은 것을 미루어 볼 때 보다 완전한 결정이 생성되었다고 추측할 수 있다. 이러한 다중 용융에 의한 흡열 현상은 폴리부틸렌 테레프탈레이트 단일중합체의 예에서와 같이 여러 가지 중합체에서 밝혀진 바 있다.^{11,12}

PS60k series의 이차가열 곡선에서는 PCL의 용융 피크가 41~50 °C의 구간에서 단일 피크로 나타났다 (Figure 8). 이 흡열 피크들은 PS60k-7

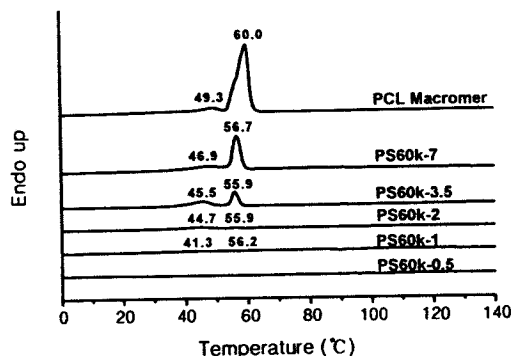


Figure 7. DSC 1st heating thermograms of PS60k series (heating rate 20 °C/min).

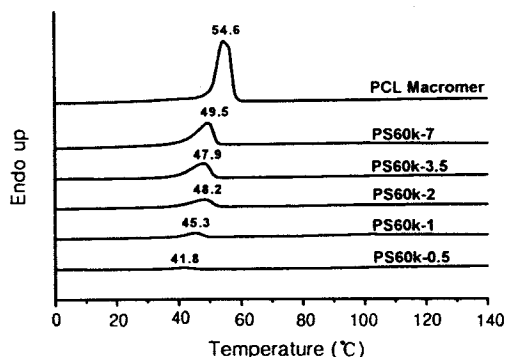


Figure 8. DSC 2nd heating thermograms of PS60k series (heating rate 20 °C/min).

로 갈수록, 즉 PCL의 함량이 증가할수록 용융 온도가 상승하고 그 크기가 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이러한 현상은 하나의 사슬에 많은 수의 가지를 포함

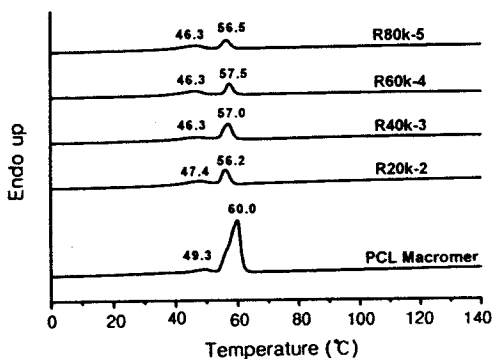


Figure 9. DSC 1st heating thermograms of R series (heating rate 20 °C/min).

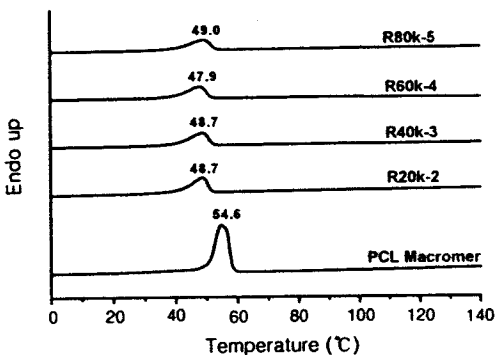


Figure 10. DSC 2nd heating thermograms of R series (heating rate 20 °C/min).

할수록 PCL끼리 모일 확률이 커져서 결정형성이 더 쉽기 때문인 것으로 볼 수 있다.

Figure 9와 10을 보면 PS의 무계분율은 일정하면서 공중합체의 분자량 증가에 따라 PCL 가지의 수가 증가한 R series의 경우 가지의 수가 증가함에 따라 피이크의 폭이 넓어지며 용해열이 소폭 감소함을 볼 수 있는데, 이는 분자량이 증가함에 따라서 분자들의 얽힘성(entanglement)이 증가하여, 분자쇄의 규칙성이 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

결 론

리빙라디칼중합을 통해 PS/PCL 비율이 약 50/50 wt%이면서 분자 하나 당 PCL 가지의 수가 약 2, 3, 4, 5개로 조절된 R series 그래프트 공중합체가 합성되었으며, PS 주사슬의 분자량이 동일하면서 사

슬당 PCL 가지의 수가 약 1, 2, 3.5, 7개로 조절된 PS60k series 그래프트 공중합체가 합성되었다. 이렇게 합성된 공중합체는 ¹H-NMR과 광산란 검출기가 장착된 GPC를 사용하여 분자구조를 확인하였으며, PDI가 1.45 이하로 분자량이 제어되었음을 알 수 있었다. DSC 열분석에서 그래프트 공중합체가 결정성인 PCL 상과 비정질의 PS 상으로 상분리되어 있음을 확인하였다. PS 주쇄의 분자량이 일정한 경우 PCL 가지의 수가 증가할수록 PCL 함량이 증가하여 용융 피이크의 면적이 증가하였다. PS/PCL 함량비가 일정한 경우에는 PCL 가지의 수가 증가할수록 PCL 결정의 용융 피이크의 면적이 소폭 감소함을 보여 가지의 수가 작을수록 상분리가 잘 되어있음을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학기술원 기능성고분자신소재연구센터의 지원과 과학기술부의 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Mecerreyes, P. Dubois, R. Jerome, and J. L. Hedrick, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 156 (1999).
2. T. Fonagy, B. Ivan, and M. Szesztay, *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 479 (1998).
3. M. Bednarek, T. Biedron, and P. Kubisa, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 59 (1999).
4. D. Gersappe, P. K. Harm, D. Irvine, and A. C. Balazs, *Macromolecules*, **27**, 720 (1994).
5. Ph. Dubois, R. Jérôme, and Ph. Teyssié, *Macromolecules*, **24**, 977 (1991).
6. G. Greszta and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **29**, 7661 (1996).
7. C. G. Cho, T. H. Park, and Y. S. Kim, *Polymer*, **38**, 4687 (1997).
8. L. Gu, S. Zhu and A. N. Hrymak, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **36**, 705 (1998).
9. S. Zhu, *Macromolecules*, **31**, 7519 (1998).
10. H. Tobita, *Polymer*, **40**, 3565 (1999).
11. M. Todoki and T. Kawaguchi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1067 (1977).
12. M. E. Nichols and R. E. Robertson, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **30**, 755 (1992).