

자유 라디칼 Telomerization에 의한 Poly [(Styrene-p-Bromostyrene)-b-Methyl Methacrylate]의 합성 및 확인

유 지 강 · 서 길 수 · 최 삼 권

한국 과학원 화학과

(1980년 3월 31일 접수)

Synthesis and Characterization of Poly [(Styrene-p-Bromostyrene)-b-Methyl Methacrylate] by Free Radical Telomerization

Yoo Ji Kang, Sur Gil Soo, Choi Sam Kwon

Department of Chemistry Korea Advanced Institute of Science

(Received March 31, 1980)

요약 : Poly [(styrene-p-bromostyrene)-b-methyl methacrylate] 블록공중합체를 다음 방법에 의하여 합성하였다.

첫째, 요오드 촉매하에서 2-브로모 에틸벤젠을 브롬화반응을 시킨 후 수산화 칼륨의 에탄올 용액으로 처리하여 p-브로모스티렌을 합성한다.

둘째, CBr₄를 가한 후 라디칼중합을 행하여 스티렌과 p-브로모스티렌의 공중합체를 얻는다. 이 공중합체를 거대 연쇄전달체라 명명하였다.

세째, 메타아크릴산메틸에 거대 연쇄 전달체를 가하고 중합을 시키면 블록공중합체가 얻어진다.

공중합체의 조성 및 확인은 NMR과 TLC로서 행하였다.

Abstract : Block copolymer of poly [(styrene-p-bromostyrene)-b-methyl methacrylate] was synthesized by the following method.

First, p-bromostyrene was obtained from 2-bromo ethyl benzene by the bromination in the presence of iodine and then treated with ethanolic KOH.

Second, Poly (styrene-p-bromostyrene) was obtained by the radical polymerization in the presence of CBr₄. This polymer is named macrotelogen.

Third, MMA was polymerized in the presence of macrotelogen in benzene solution.

Copolymer composition and characterization were studied by NMR and TLC.

1. 서 론

1940년대에 Mayo¹, Breitenbach^{2,3} 및 Kharsch⁴ 등의 연구자들에 의하여 중합체 내의 연쇄 전달체를 가하였을 때, 분자량이 감소하는 사실

이 발견되었으며, 이 둘 사이에는 다음과 같은 관계식이 성립함이 밝혀졌다.

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{\bar{P}_0} + C \frac{[T]}{[M]}$$

C: 연쇄 전달 상수

[T]: 연쇄 전달제 농도

[M]: 단위체 농도

또한 단량체에 대한 연쇄 전달제의 농도가 클 경우, 생성된 중합체의, 양 말단에는 연쇄 전달제의 파편이 결합되어 있음이 알려져 있다⁵. 따라서 생성된 저분자량의 중합체를 연쇄 전달제로 사용하여, 제 2의 단량체 중합체에 가하면 블록 공중합체가 얻어진다.

2. 실험

2-1. P-브로모스티렌의 합성

2-1-1. 시 약

2-브로모 에틸 벤젠, 브롬, 요오드, 수산화 칼륨, 에탄올

2-1-2. Ortho와 Para-브로모 2-브로모 에틸 벤젠 혼합물의 합성

2-브로모에틸벤젠 1몰(135ml)과 요오드 10g을 혼합한 후, 암실에서 브롬 1몰(51.6ml)을 실린더형 깔대기를 통하여 1분당 20, 25방울의 속도로 떨어 뜨린다. 반응 온도는 0°C로 유지하며

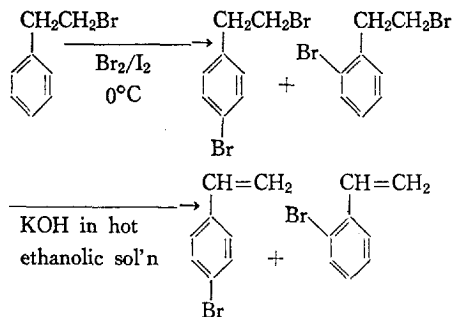


Figure 1. Synthesis of p-bromostyrene.

생성되는 브롬화 수소는 수상포집하고, 브롬화 수소의 방출이 중지되면 반응계를 실온에서 1 일동안 방치한다. 반응 혼합물을 10% 수산화 칼륨 수용액 100ml와 10% 과산화(일) 황산 나트륨 수용액 50ml로 세척한 후 다시 10% 수산화 칼륨 수용액 50ml로 세척하고 물 50ml씩 두 번 세척한다. 무수 황산 나트륨으로 물을 제거하고 여과한 후 감압 증류한다 (끓는점 142~144°C at 2.5mmHg, 수율 80%).

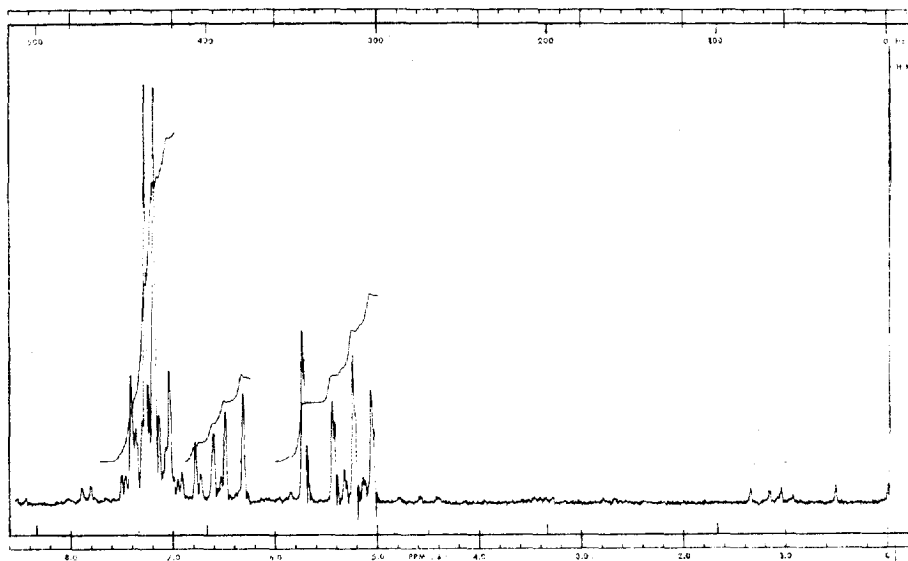


Figure 2. H. n. m. r. spectrum of p-bromostyrene.

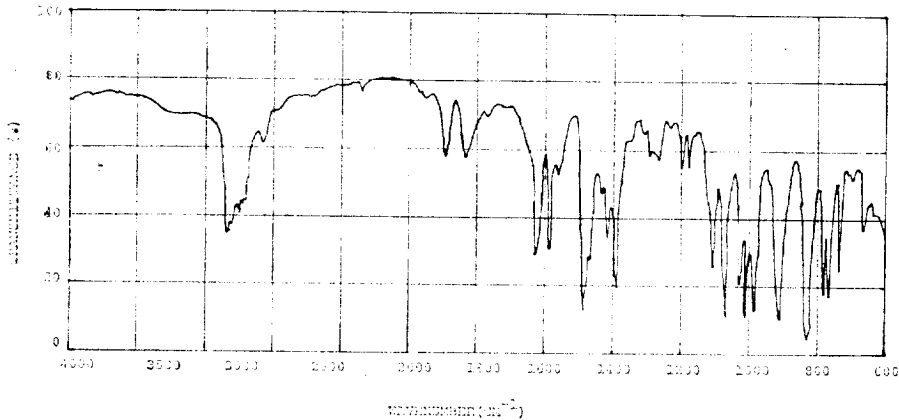


Figure 3. IR spectrum of p-bromostyrene.

Table I. H. n. m. r. Spectrum of p-Bromostyrene.

τ value	Multiplicity	Relative intensities	Assignment
7.26	Quartet	4	Phenyl proton
6.61	Quartet	1	Vinyl group CH
5.62	Doublet	1	Vinyl group CH ₂ cis proton
5.18	Doublet	1	Vinyl group CH ₂ trans proton

2-1-3. p-브로모스티렌 합성 및 분리

앞단계에서 합성한 ortho, para-브로모 2-브로모 에틸벤젠의 혼합물 0.8 mol을 에탄올 100 ml에 넣고 교반하면서 50°C로 가열한 후 수산화 칼륨의 에탄올 용액(4M) 400ml를 가한다. 1시간 동안 교반한 후 침전된 KBr을 여과하여 제거한 후 염산을 가하여 PH 2로 만든다. 증류수 3l로 희석시킨 후 노란색의 하층을 분별 깔대기로 분리하고 회전증발기로 용매를 제거한다. Ice-salt 증탕을 사용한 후 o-브로모스티렌을 분리한 후 CH₂Cl₂로 추출하고 회전증발기로 CH₂Cl₂를 제거한다(p-브로모스티렌 녹는점 : 7.7°C, o-브로모스티렌 녹는점 : 52.8°C). p-브로모스티렌을 2, 3차례 감압 증류하여 정제한다(p-브로모스티렌 끓는점 : 66~68°C at 3.5mmHg, 수율 54%) 총수율 43%.

2-1-4. p-브로모스티렌의 확인

합성한 p-브로모스티렌은 핵자기 공명 스펙트럼 및 적외선 분광 스펙트럼으로 확인하였으며 스펙트럼은 Fig. 2, 3에 나타내었다. 핵자기 공명 스펙트럼의 분석결과는 Table I에 나타내었다.

2-2. 거대 연쇄 전달제의 합성

2-2-1. 시 약

스티렌(Aldrich, 시약 1 급)은 5% 수산화 나트륨 용액으로 두번 세척하고 수소화 칼슘으로 물을 제거한 후 감압 증류하여 즉시 사용하였다. 사브롬화 탄소(Aldrich, 시약특급)는 10% 탄산 나트륨으로 수차례 세척한 후 수증기 증류하여 에탄올 용액내에서 결정화시킨 후 진공 건조하여 사용하였다. AIBN은 클로로포름 용액 내에서 결정화시켜 진공 건조시켰으며 벤젠, 메탄올은 수소화 칼슘으로 물을 제거한 후 증류하여 즉시 사용하였다⁶.

2-2-2. 스티렌, para-브로모스티렌 공중합체의 합성

일정량의 스티렌, p-브로모스티렌, 사브롬화 탄소, AIBN 및 벤젠을 파이렉스용기 내에 넣고 진공 밀폐한 후 항온조에서 일정기간 중합시켰다. 그 후 반응계를 -78°C로 냉각하여 중합을 정지시키고 반응 혼합물을 메탄올에 침전시켜 중합체를 얻었다. 용매-비용매로 벤젠-메탄올

을 사용하여 용해, 침전 과정을 수차례 되풀이하여 중합체를 정제한 후 30°C에서 24시간 진공 건조하여 순수한 거대 연쇄 전달제를 얻었다.

2-3. 블록 공중합체의 합성, 분리 및 확인

2-3-1. 시 약

메타아크릴산메틸 (일본 와코순약, 시약 1 급)은 5% 수산화 나트륨 수용액으로 두번 세척하고 물로 3번 세척한 후 수소화 칼슘으로 물을 제거하고 감압 증류하여 즉시 사용하였다⁶. 시클로헥산(일본 와코 순약, 시약 1 급)과 아세토니트릴(일본 와코 순약, 시약 1 급)은 증류하여 사용하였다.

2-3-2. 합 성

일정량의 메타아크릴산메틸, 거대 연쇄 전달제, AIBN 및 벤젠을 파이렉스 용기 내에 넣고 진공밀폐하여 항온조중에서 중합시켰다. 그 후 거대 연쇄 전달제 합성과 같은 방법으로 중합체를 얻었다.

2-3-3. 분 리

메탄올에 침전시켜 얻은 중합체에는 블록 혼성 중합체 이외에도 미반응의 거대 연쇄 전달제

및 PMMA가 혼합되어 있다. 이 혼합물 중에서 순수한 블록 혼성 중합체를 얻기 위하여 연속 추출 방법을 사용하였다⁷(Fig. 4).

중합체 혼합물을 40°C 정도의 시클로헥산으로 약 6시간 처리하면 거대 연쇄 전달제는 시클로헥산에 용해하므로 거르기에 의하여 제거되며 다시 40°C 정도의 아세토니트릴로 약 6시간 처리하면 PMMA는 아세토니트릴에 용해된다. 이것을 30분간 6000rpm의 원심 분리를 행한 후 거르기에 의하여 블록 공중합체를 얻는다. 다시 벤젠에 용해하고 메탄올에 침전시켜 실온에서 24시간 진공 건조하여 순수한 블록 공중합체를 얻는다.

2-3-4. 확 인

거대 연쇄 전달제의 확인은 핵자기 공명 스펙트럼(Fig. 5)을 분석하여 보면 7.05 및 6.5ppm에서 거대 연쇄 전달제내의 방향족환 proton이 두개의 peak로 나타나며 1.5ppm에서 주쇄의 methylene기 및 methyl기의 proton이 overlap되어 나타난다. 블록 공중합체가 순수한가를 확인하기 위하여 얇은 막크로마토그래피로 조사하였다⁸⁻¹⁰. 먼저 거대 연쇄 전달제와 블록 공중합체를 클로로포름용매선까지 전개되나 블록 공중합체는 원점에 남아 있다. 또한 벤젠과 메틸 에틸 케톤을 1:1부피비로 혼합한 용액을 용매로 하여 블록 혼성 중합체와 PMMA를 얇은 막크로마토그래피로 조사하면 블록 공중합체는 원점과 용매선의 중간부분까지 전개되나 PMMA는 원점에 남아 있다.

만일 얇은 막크로마토그래피 조사 결과 블록 혼성 중합체가 순수하지 않으면 연속 추출을 되풀이한 후 얇은 막크로마토그래피로 다시 조사하였다.

블록 공중합체의 핵자기 공명 스펙트럼(Fig. 6)을 분석하여 보면 7.05 및 6.5ppm에서 거대 연쇄 전달제내의 방향족환 proton이 나타나며 3.5ppm에서 MMA의 methoxy proton이 나타나고 1.5ppm에서 주쇄의 methylene기 및 methyl기와 MMA의 methyl proton이 overlap되어 나타난다.

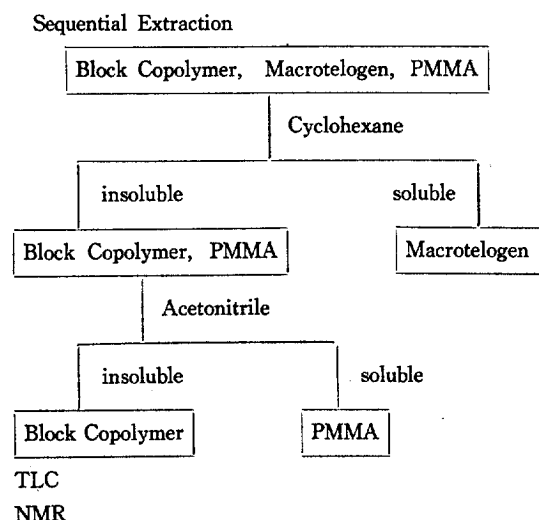


Figure 4. Separation & characterization of block copolymer.

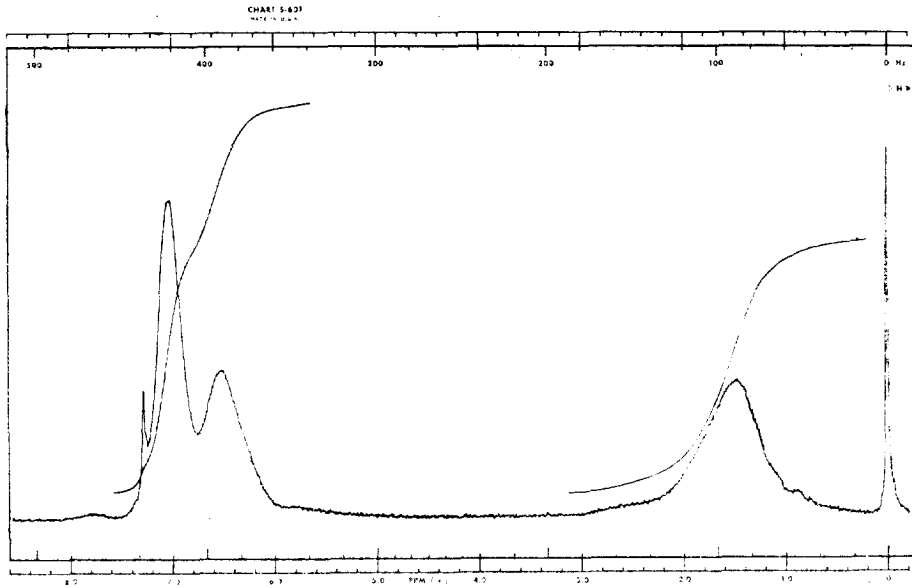


Figure 5. H. n. m. r. spectrum of macrotelogen.



Figure 6. H. n. m. r. spectrum of block copolymer.

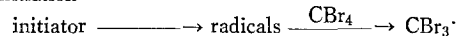
3. 결과 및 고찰

3-1. 거대 연쇄 전달제의 합성

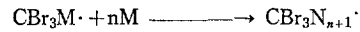
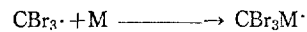
개시제가 분해하여 생성된 라디칼은 연쇄 전달제인 CBr_4 와 반응하여 $\text{CBr}_3\cdot$ 라디칼이 생성된다. 이 $\text{CBr}_3\cdot$ 라디칼은 단량체와 반응하여 성장 반응이 진행되며, CBr_3 와의 연쇄 전달반응에 의하여 중합체가 생성되고 $\text{CBr}_3\cdot$ 라디칼은 재생된다(Fig. 7).

CBr_4 와 같이 연쇄 전달제의 농도가 크면 고분자 라디칼 재결합 반응에 의한 중합체 생성은 거의 없다.

Initiation



Propagation



Chain transfer



Termination

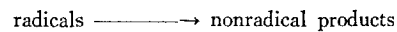


Figure 7. Mechanism of macrotelogen synthesis.

이 논문에서는 중합체의 양 말단에 CBr_3 기 및 Br 이 붙어있는 저분자량의 중합체를 거대 연쇄 전달제라 명명하였다.

p-브로모스티렌/스티렌의 비율을 증가시켰을 때 거대 연쇄 전달제의 수율은 큰 변화를 보이지 않으며, 중합체 내의 p-브로모 스티렌의 조성은 단위체 비보다 약간 더 크다. 스티렌과 p-브로모 스티렌의 반응성 비는 각각 0.71, 1.05라 알려져 있으며¹¹ Fig.의 곡선은 전형적인 라디칼공중합 형태를 나타낸다(Fig. 8).

3-2. 블록 혼성 중합체의 합성

거대 연쇄 전달제의 양 말단에는 CBr_3 기 및 Br

자유라디칼 Telemerization에 의한 Poly [(Styrene-p-Bromostyrene-b-Methyl Methacrylate)의 합성 및 확인

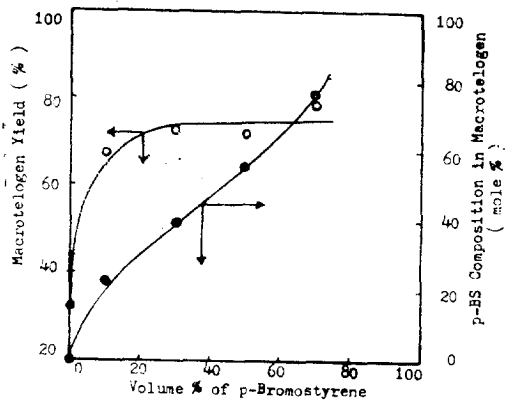


Figure 8. Effect of BS on the macrotelogen yield and macrotelogen composition.

AIBN: 0.8mole% CBr₄: 0.4mole%
Temp: 60°C Time: 2days

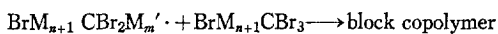
Initiation



Propagation



Chain transfer



Termination

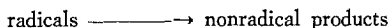


Figure 9. Mechanism of block copolymer synthesis.

기가 붙어 있다. 따라서 거대 연쇄 전달제도 연쇄 전달 능력이 있으므로 거대 연쇄 전달제 합성 반응 기구와 유사한 반응기구에 의하여 블록 공중합체가 합성된다(Fig. 9). 이 반응 기구에서 거대 연쇄 전달제내의 CBr₃기의 브롬이 떨어져 있는데 이 이유는 CBr₂-Br의 결합 해리 에너지가 반대편 말단의 CH₂-Br 및 p-브로모스티렌이 방향족화와 브롬의 결합 해리 에너지보다 각각 약 8.20kcal/mole 정도 더 작기 때문이다.

단량체의 농도를 증가시키면 블록 공중합체 수율은 감소된다(Fig. 10). 이 이유는 개시 반응에서 개시제 라디칼이 거대 연쇄 전달제와의 반응과 단량체와의 반응이 상호 경쟁적으로 일어나므로, 단량체의 농도가 크면 동중 중합체가 주로 생기며 단량체의 농도가 작으면 블록 공중합체가 주로 생긴다. 거대 연쇄 전달제의 농

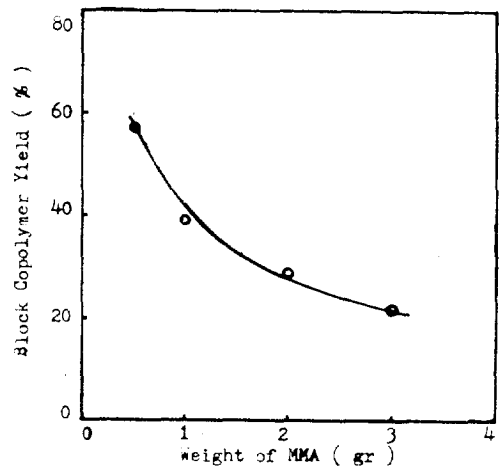


Figure 10. Effect of monomer concentration on the block copolymer yield.

Macrotelogen (p-BS%): 1gr

AIBN: Benzene:

Temp: 60°C Time: 8 hrs.

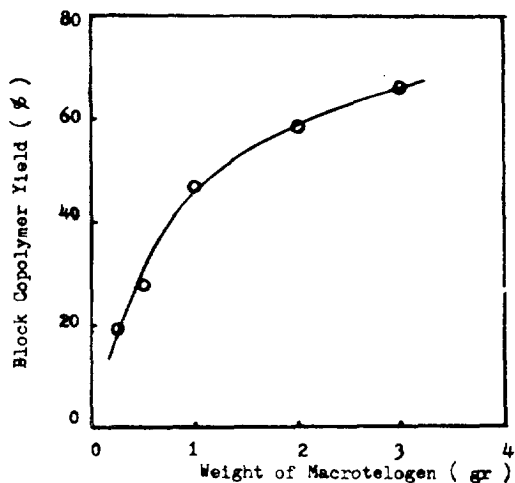


Figure 11. Effect of macrotelogen concentration on the block copolymer yield.

Macrotelogen (p-BS%) MMA: 2 gr

AIBN: Benzene:

Temp: 60°C Time: 8 hrs.

도가 증가하면 블록공중합체 수율이 증가하는 것도 같은 방법으로 설명된다(Fig. 11).

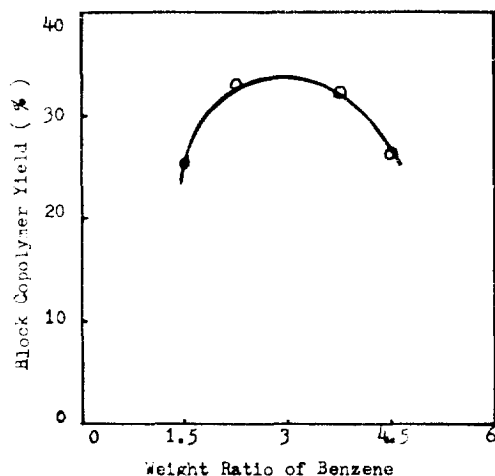


Figure 12. Solvent dilution effect on the block copolymer yield.

Macrotelogen (p-BS 56%): 50 weight %
 AIBN: 0.5 weight %
 Temp: 60°C Time: 8hrs.

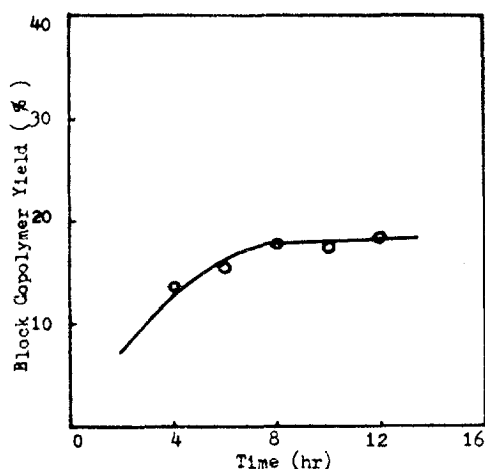


Figure 13. Effect of time on the block copolymer yield.

Macrotelogen (p-BS 39%): 50 weight %
 AIBN: 0.5 weight %
 Benzene weight ratio: 3 Temp.: 60°C

용매의 양을 증가시켰을 때의 블록 혼성 중합체의 수율은 증가하다가 감소하는 역 포물선의 형태를 나타낸다(Fig. 12). 벤젠의 양이 적을 때

는 반응계의 점도가 크므로 단량체의 확산이 느려지므로 수율이 감소하나 어느 한도를 지나면 반응계가 묽어져서 성장 라디칼과 단량체와의 거리가 멀어지므로 상호 충돌 회수가 감소하므로 수율이 감소하는 결과가 나타나는 것으로 믿어진다. 실험결과는 벤젠의 양을 단량체의 2배 사용하였을 때 최대값이 나타났다.

시간을 변화시켰을 때 블록 공중합체의 수율은 일반적인 중합의 경우와 같은 형태를 나타낸다(Fig. 13). 본 실험에서는 8시간 이후는 수율의 변화가 거의 없다.

4. 결 론

중합체의 양 말단에 CBr_3 기와 Br기가 붙은 중합체를 합성하였으며 중합체 말단의 CBr_3 기에 의한 연쇄 전달 반응을 이용하여 블록 공중합체를 합성, 분리, 확인하였다.

거대 연쇄 전달제의 농도, 단량체의 농도, 용매의 양, 시간등이 블록 혼성 중합체 형성에 미치는 영향을 조사하였다.

단량체의 농도가 클수록 또한 거대 연쇄 전달제의 농도가 작을수록 수율은 감소하였으며, 용매의 양이 증가함에 따라 수율도 증가하나 어느 한도(단량체의 2배)를 넘으면 오히려 수율이 감소하였다. 또한 일정시간(8시간) 경과 후에는 수율의 변화가 거의 없었다.

참 고 문 헌

1. F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2324 (1943).
2. J.W. Breitenbach, O. F. Olaj and A. Schindle, *Monatsh.*, **91**, 205 (1960).
3. Breitenbach and Maschin, *Z. Physik. Chem.*, **187A**, 175 (1940).
4. M.S. Kharasch, E.V. Jensen and W.H. Urry, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1100 (1947).
5. E. Tsuchida, T. Yao, K. Kitamura and I. Shinohara, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 3605 (1972).
6. P.D. Perrin, W.L. Armarego and D.R.

자유라디칼 Telomerization에 의한 Poly [(Styrene-p-Bromostyrene)-b-Methyl Methacrylate]의 합성 및 확인

- Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 1st Ed., Pergamon Press Inc., New York, U. S. A. 1966.
7. J. W. Urwin and J. M. Stearne, *Makromol. Chem.*, **78**, 194 (1964).
8. H. Inagaki, H. Matsuda and F. Kamiyama, *Macromolecules*, **1**, 520 (1964).
9. F. Kamiyama, H. Inagaki and T. Kotoka, *Polym. J.*, **3**, 470 (1972).
10. B. G. Belenk, E. S. Gankina, P. O. Nete-dov, M. A. Lazareva, T. S. Savitskaya and M. D. Volchikhina, *J. Chrom.*, **108**, 61 (1975).
11. W. Kem, D. Braun, *Makromol. Chem.*, **27**, 23 (1958).
12. C. M. Starks, "Free Radical Telomerization", p. 4 Academic Press, Inc., New York, 1974.