

분자량 분포가 좁은 자유라디칼 중합물의 제조

자유라디칼 중합은 bulk 또는 현탁 중합 공정 등으로 고분자 물성을 만들 수 있는 경제적인 방식의 하나이다. 따라서 상업적으로 합성 수지를 대량 생산하는 데 널리 쓰이고 있다. 그러나 자유 라디칼 중합은 정밀한 분자량의 조절이 곤란하여 분자량 분포가 비교적 넓은 고분자 물질이 얻어진다. 또한 중합시 종결 반응으로 분자쇄는 활성을 잃으므로 계속적인 반응을 통한 조절된 블록 구조의 고분자를 만들기는 곤란하다. 한편, 분자량 분포 및 분자 구조의 정밀한 조절을 위하여는 음이온, 양이온, 또는 그룹 이동 living polymerization을 행한다. 그러나 living polymerization의 경우 고순도의 모노머와 용매, 반응성 개시제와 수분을 포함해서는 안되는 까다로운 조절 등이 요구되어 상업적인 응용이 제한적이다. 최근 자유 라디칼 중합 방식으로 분자량 분포가 좁은 중합물을 제조할 수 있고, 계속적으로 다양한 블록 공중합체를 얻을 수 있는 방안이 보고되어 소개하고자 한다.

자유 라디칼 중합으로 음이온 living polymerization 방식에 의한 중합물과 유사한 분자량 분포가 좁은 것을 얻기 위하여는 개시반응과 종결 반응이 가역적일 때 가능하다. 그림 1에는 폴리스티렌의 중합시 개시제로서 benzoyl peroxide(BPO)를 사용하고, 가역적인 종결 반응이 가능하도록 안정한 자유라디칼의 일종인 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy(TEMPO) 라디칼을 사용한 예를 나타내었다. TEMPO는 중합 억제제로도 쓰이는 것으로 여기서도 일단은 자유 라디칼과 결합하여 일단 분자쇄의 성장을 중

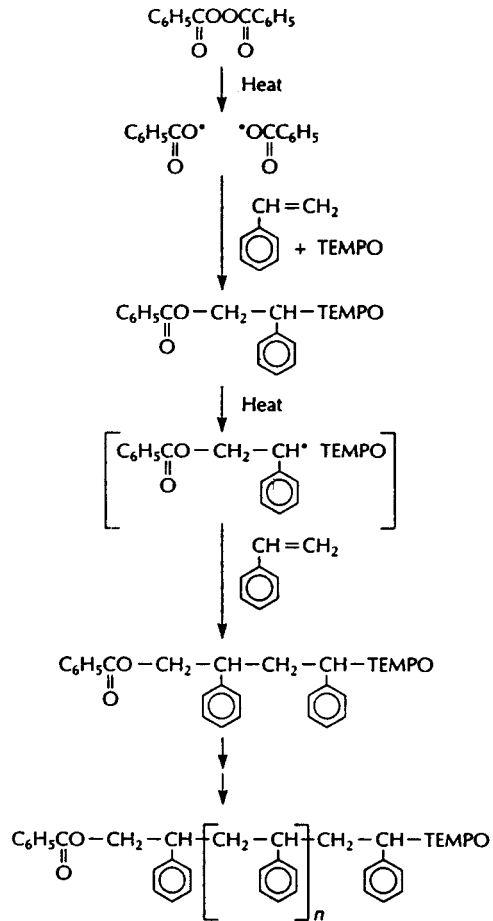


그림 1. Polymerization of polystyrene in the presence of BPO and TEMPO to produce narrow polydispersity polystyrene.

표 1. Change of Molecular Weight and Polydispersity(PD) with Time

Reactin time(hour)	Mn×10 ³	Mw×10 ³	PD
〈conventional suspension free radical polymerization of polystyrene〉			
1	18.9	33.0	1.75
2	17.9	32.8	1.83
3.3	16.4	32.0	1.95
4.6	13.0	30.0	2.36
〈bulk free radical polymerization of polystyrene with TEMPO〉			
21	1.7	2.2	1.28
29	3.2	4.1	1.27
45	6.8	8.2	1.21
69	8.7	10.9	1.26

결시키나, 그 결합 에너지가 낮아 일정 온도 이상에서는 다시 모노머의 첨가를 통한 분자쇄의 성장을 계속적으로 가능하게 한다. 시간에 따른 분자량 및 분자량 분포의 변화를 일반적인 자유 라디칼 중합과 대비하여 표 1에 나타내었다. 일반적인 자유 라디칼 중합의 경우 반응의 초기에 고분자량의 물질이 생성되고 시간이 경과함에 따라 분자량의 분포가 넓어지나, TEMPO를 사용한 경우 시간의 경과에 따라 분자량의 증가를 보이나 분자량 분포는 거의 일정한 특징을 보이는 것으로 보고되고 있다. TEMPO를 사용

한 중합 반응의 경우 TEMPO의 소실속도($R_{B/T}$)는 ESR을 이용하여 실험적으로 확인한 바에 의하면 $R_{B/T}=2(1+k_d/k_{pr}T_o)$ 도 나타내어진다. 앞의 식에서 k_d , k_{pr} , T_o 는 각각 개시제 BPO의 분해속도 상수, 전파반응의 속도상수, 반응온도를 나타낸다. 따라서 TEMPO가 반응 초기에 효과적으로 분자량의 조절을 할 수 있기 위하여는 k_d/k_{pr} 값이

큰 조건일수록 유리하다. 한편 전파반응의 속도상수 k_{pr} 이 클수록 분자량이 크며, 성장하는 분자쇄와 TEMPO 사이의 반응은 확산 지배 반응으로 알려졌다. 분자량 분포를 조절하고 블록 공중합체와 같은 조절된 구조의 공중합체를 용이하게 제조할 수 있는 자유 라디칼 중합은 향후 많은 응용이 예상되고 있다.

(*Trends in Polymer Science*, 2, 66 (1994)을 중심으로)
〈전북대학교 공업화학과 이대수〉