

## 벌크 공중합 시간에 따른 Poly(MMA-ran-BzMA)의 제조와 그 특성 평가

이승희, 양진성, 도문현, 김진한

황진택\*, 최진성\*, 조한솔\*, 김무겸\*, 라병주\*, 조성현\*

삼성전자 광소재사업팀, 삼성종합기술원 E-Polymer Lab\*

### Preparation and Characterization of Poly(MMA-ran-BzMA) Copolymers Depending on Bulk Polymerization Reaction Time

Lee Seung-hui, Yang Jin-Sung, Do Moon-Hyun, Kim Jin-Han

Hwang Jin-Taek\*, Choi Jin-Sung\*, Cho Hansol\*, Kim Mu-Gyeum\*,

Ra Byung-Joo\*, Cho Sung-Hun\*

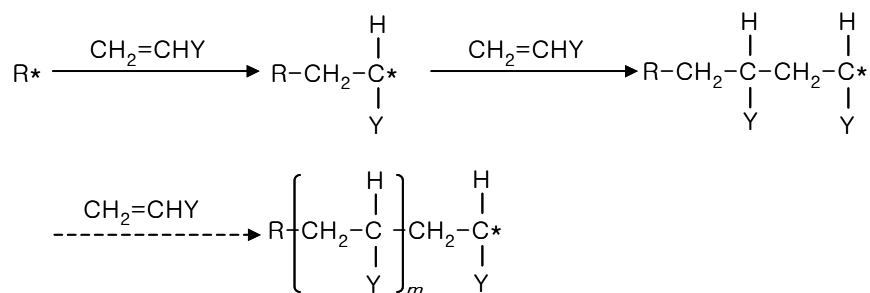
Samsung Electronics Co., Samsung Advanced Institute of Technology\*

#### 서론

아크릴계 모노머인 Methyl methacrylate(MMA)와 Benzyl methacrylate(BzMA)의 random copolymerization을 통해 중합 conversion에 따른 고분자 사슬내의 모노머 단위구조 조성비를 알수 있었고, 또한 중합중의 고분자체의 특성을 분석하였다. 특히 PMMA계의 고분자는 광학특성이 우수하여 Glass를 대체하는 광학용 물질로 널리 이용되고 있는데 여기에 PBzMA 또는 Polystyrene등을 blending 또는 copolymerization 시킴으로써 다양한 특성을 갖는 광학용 고분자를 제조할 수 있다.

#### 이론

아크릴 모노머는 Peroxide계 또는 Azo계 compound 등을 이용하여 광개시 또는 열개시 등의 방법으로 중합을 개시할 수 있다. 또한 mercaptan류의 chain transfer agent (CTA)를 첨가해 줌으로써 원하는 분자량을 갖는 고분자를 얻을 수 있는데 이러한 중합 메커니즘은 다음과 같다.



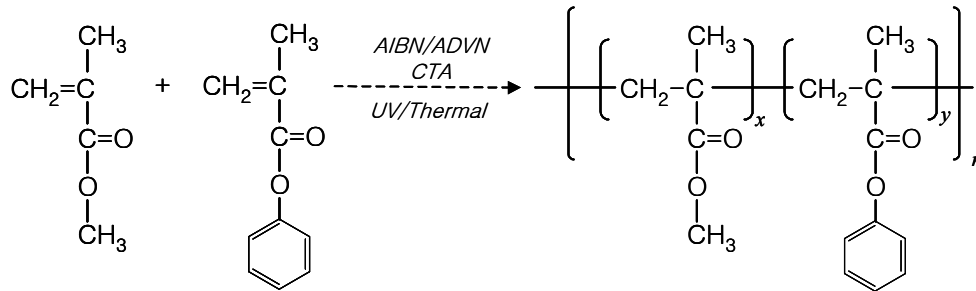
R\* : 라디칼

Y : 치환기 (COOCH<sub>3</sub>, COOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 등)

Figure 1. 라디칼개시에 의한 모노머의 중합메커니즘

특히, 사용되는 모노머의 종류에 따라 다양한 공중합체를 제조할 수 있는데 이 연구에서는

MMA와 BzMA를 이용하여 AIBN 등의 Azo계 compound 개시를 통한 광중합 또는 열중합의 방법으로 다음과 같은 메커니즘을 갖는 공중합체를 얻을 수 있다.



AIBN : 2,2'-azobis(isobutyronitrile)  
 ADVN : 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile)  
 CTA : mercaptan계 분자량 조절제  
 UV : Photo-polymerization  
 Thermal : Thermal-Polymerization

Figure 2. MMA와 BzMA를 이용한 copolymerization

또한 모노머에 투입된 BzMA에 대한 MMA의 비율( $f_{MMA}$ ) 또는 고분자내의 BzMA단위수에 대한 MMA단위수의 값( $F_{MMA}$ )을 이용하여 MMA와 BzMA의 반응성 비를 Fineman-Ross method로부터 알 수 있다.

$$\frac{x(1-X)}{X} = r_{BzMA} F_{MMA} \left[ \frac{x^2}{X} \right]$$

$x$  : feeding내에서 BzMA에 대한 MMA의 molar ratio  
 $X$  : copolymer내에서 BzMA에 대한 MMA의 molar ratio  
 (i.e.,  $x = f_{MMA}/(1-f_{MMA})$  and  $X = F_{MMA}/(1-F_{MMA})$ )

Figure 3. MMA와 BzMA의 reactivity ratio

### 실험

MMA, BzMA, Styrene 등의 모노머와 Azo계 개시제, Chain transfer agent 등의 약품 들은 모두 Aldrich Co.의 특급 시약을 이용하였고 Vacuum distillation으로 완벽히 정제된 것을 사용하였다. 진공라인을 통해 외부와 차단된 상태에서 MMA와 BzMA, Styrene 등의 모노머를 향한 상태가 유지되는 이중구조의 자켓반응기내에 정량을 투입하여 실험을 진행하였다.

첫번째 실험에서는 각 모노머에 대한 MMA의 ratio를 50~90%까지 변화시키면서 중합하였고 두번째 실험에서는 각각의 중합경우에 형성되는 고분자를 시간단위마다 추출하여 중합 conversion에 따른 고분자의 모노머 molar ratio를 알아보았다. 특히 이중자켓 반응기의 눈금을 이용하여 중합시간에 따른 반응물의 volume shrinkage도 알아보았다.

위 실험에서 제조된 고분자는 NMR, IR등을 이용하여 구조분석과 molar ratio 등을 계산하였고, DSC, TGA 등을 이용하여, 제조된 고분자의 열적 특성을 비교하였다. 또한 PKtechnology 사의 PK2600 장비를 이용하여 MMA의 molar ratio에 따른 refractive index profile을 측정함으로써 이론적인 계산값과 비교하여 보았다.

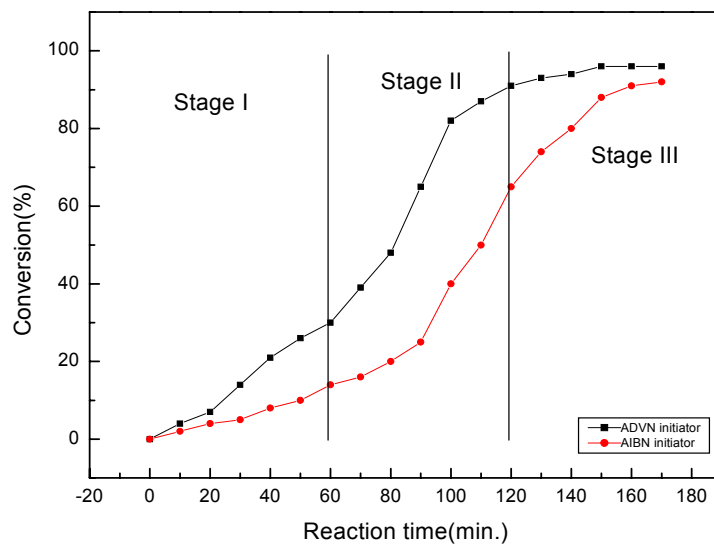


Figure 4. monomer conversion depending on reaction time

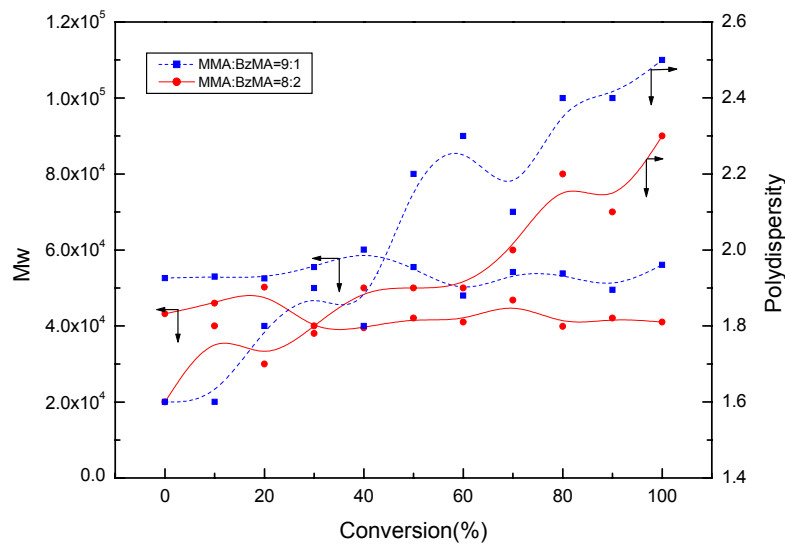


Figure 5. molecular weight and polydispersity depending on monomer conversion

Figure 4에서는 bulk polymerization time에 따른 모노머 conversion을 나타내었는데 저온 개시제인 ADVN을 사용 경우에는 반응 시작 후 약 60분이 경과되면서 급격한 발열과 함께 중합이 가속화되기 시작하였고 고온개시제인 AIBN을 사용하였을 때는 약 90분이 지나면서 급격한 중합이 진행됨이 관찰되었다. 이러한 그래프는 완만한 중합도를 보이는 Stage I과 급격

한 중합도를 보이는 Stage II, 그리고 마지막 중합의 최대 conversion으로 가기 위한 aging 단계인 Stage III로 나뉘 볼수 있다. Stage I은 각각의 개시제가 개시되기 시작하는 단계로써 중합계 내의 initiator의 개시효율이 매우 낮음이 DPPH (2,2'-diphenylpicrylhydrazyl)를 이용한 radical density 측정 실험에서 알수 있었다. Stage II는 개시된 라디칼로부터 중합이 시작되면서 발생하는 중합열로써 autoacceleration이 나타나면서 급격한 중합이 진행됨이 관찰되었다. Stage III에서는 bulk 중합의 특성상 solidification이 진행된 이후의 미반응 모노머 때문에 나타나는 현상으로 이러한 모노머는 bulk 중합에서 가장 큰 문제점으로 제기되고 있으므로 마지막 aging 단계가 따로 필요하게 된다.

Figure 5에서는 모노머 conversion에 따른 고분자의 molecular weight와 polydispersity를 나타내는 것으로써 이번 실험에선 MMA:BzMA(9:1, 8:2)의 copolymerization 실험을 진행하였다. BzMA의 molar ratio가 늘어남에 따라 전체적인 Mw도 줄어들고 따라서 PDI의 증가 폭도 작게 나타났다. 이는 MMA에 대한 BzMA의 상대적인 반응성이 낮음을 나타내고 이러한 reactivity ratio는 Figure 3에 나타낸 Fineman-Ross method<sup>2</sup> 이용하여 계산할 수 있었다. 추가적으로 각각의 경우에 해당되는 고분자를 채취하여 DSC, TGA등을 이용한 열분석도 병행하였고, copolymerization의 refractive index를 비교하여 광학용 고분자로서의 응용가능성을 검증하였다

### 참고문헌

1. G. Odian, *Principle of polymerization*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New York, **1993**
2. C.W.Park et al., A Study on the Miscibility of Selected Blends of Methyl Methacrylate-Benzyl Methacrylate Copolymers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, *38*, 4675-4681
3. M. Kamachi, et al., Electron Spin Resonance Estimation of Propagation Rate Constants of Radical Polymerization of Benzyl Methacrylate, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 9078-9080
4. G. Gilbert, Molecular Weight Distributions in Free-Radical Polymerizations. 2 Low-Conversion Bulk Polymerization, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 1935-1946