

분자설계에 의한 말단비닐기를 갖는 폴리카보네이트의 합성과 이를 이용한 메틸메타크릴레이트와의 블록 공중합체 제조

김일주, 안선일, 오세용, 김창근*, 이희우
서강대학교 화학공학과
*중앙대학교 화학공학과

Synthesis of Polycarbonate containing a terminal vinyl moiety by molecule design and preparation of block copolymer with methylmethacrylate

Il Joo Kim, Sun Il An, Se Young Oh, Chang Keun Kim*, Hee Woo Rhee
Department of Chemical Engineering, Sogang University.
*Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University.

연구 배경

특정한 열적·기계적 성질을 갖는 고분자 소재가 필요한 경우 그 특성에 적합한 새로운 고분자 소재를 개발하기도 하지만 기존의 고분자를 이용하여 블랜드물을 제조함으로써 특성에 알맞는 소재를 개발할 수 있다[1,2]. 이와 같은 블랜드는 사용되는 각 소재의 장점을 조합한 블랜드물을 얻을 수 있고, 또한 블랜드의 구성성분비만을 조절함으로써 열적·기계적 성질 등에서 다양한 특성을 지닌 새로운 소재를 제조할 수 있다.

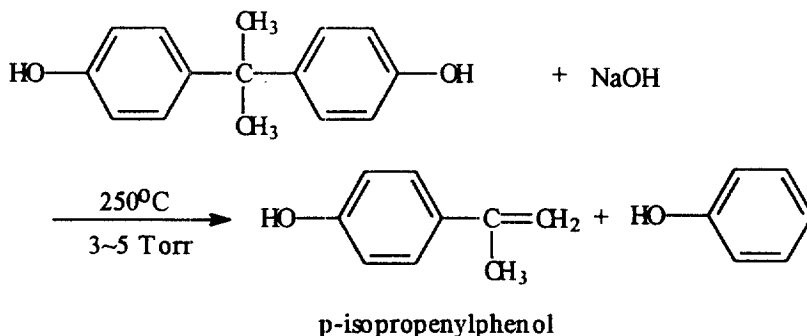
폴리카보네이트(PC)는 그 자체만으로도 투명성, 내열성 등 우수한 물성을 가지고 있지만 블랜드를 통하여 단독체에서의 문제점(내약품성, 성형성 향상 등)을 해결할 수 있다. 특히 PC와 ABS(acrylonitrile-butadiene-styrene)의 블랜드는 자동차 부품이나 전자 제품의 하우징용으로 널리 사용되고 있다. 그러나 PC-ABS 블랜드는 상용성이 나쁘기 때문에 단상의 블랜드를 이루지 못하고 상분리가 일어난 두상을 갖는 블랜드를 형성하여 lamination과 weld-line 강도저하 등의 문제점을 나타낸다. PC와 ABS 같이 상용성이 나쁜 고분자 A와 고분자 B가 두 상을 이루는 블랜드의 경우 이 두 상간의 계면장력을 감소시켜 상용성을 향상시키기 위해 A와는 단상을 이루고 B와는 상용성이 없는 단량체 A 또는 C와 마찬가지로 B와는 단상을 이루고 A와 상용성이 없는 단량체 B 또는 D를 이용하여 블록 공중합체를 제조하면 상용화제로 사용할 수 있을 것이라고 기대된다[3].

본 연구에서는 단량체 B로 bisphenol-A를 단량체 D로 메틸메타크릴레이트(MMA)를 사용하여 PC-PMMA의 블록 공중합체를 제조하고자 한다. 일반적으로 PC와 MMA를 공중합시키기 위해 기존에는 PMMA에 관능기를 달아 PC와 축합중합하여 블록 공중합체를 제조하였지만[4] 본 실험에서는 말단 비닐기를 갖는 PC를 제조하여 MMA와 부가 공중합시켰다. PC와 MMA 같은 vinyl 화합물과의 부가중합을 위해 vinyl phenol을 말단 정지제로 사용하는 경우에는 vinyl기의 반응성이 크기 때문에 용액 중합시 gel화 되기 쉽고 또 안정성이 우수한 말단 비닐기의 PC의 제조가 어렵기 때문에 Scheme 1과 같이 합성한 p-isopropenylphenol를 분자량 조절제/말단 정지제로 사용하여 분자량이 조절된 말단 vinyl기의 PC를 제조한 후 vinyl 화합물인 MMA와 블록 공중합체를 제조하고자 한다.

실험

1. p-isopropenylphenol 합성

Bisphenol-A와 NaOH(1wt.%)의 혼합물을 3~5 Torr, 250℃에서 크래킹시켜 100~130℃ 범위에서 유출되는 성분을 받아낸다. 이 생성물을 진공 분별증류를 통하여 p-isopropenylphenol을 분리한 후 n-hexane을 사용하여 재결정시켜 고순도의 목적물을 얻었다.



Scheme 1.

p-isopropenylphenol,

ANAL. Cackd for C₉H₁₀O: C, 80.6%; H,7.4%. Found: C, 80.55%; H, 7.68%.

이와 같이 제조한 p-isopropenylphenol를 FT-NMR, FT-IR, HPLC 및 원소분석으로 정량 및 정성분석하였다. 그림 1에 p-isopropenylphenol의 ¹³C-NMR을 나타내었다. Hydroxy기의 카본 피크가 155ppm에서, 비닐기에 해당하는 카본 피크가 134ppm과 110ppm에서 각각 나타나는 것으로 보아 p-isopropenylphenol이 합성된 것을 확인할 수 있었다.

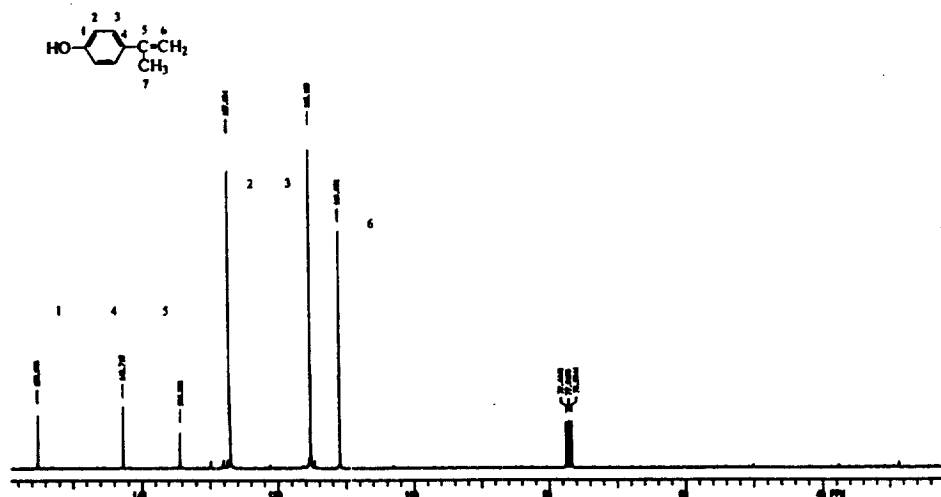


Figure 1. ¹³C-NMR spectrum of p-isopropenylphenol

2. 말단 p-isopropenylphenol기를 갖는 PC 중합

NaOH 수용액에 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 와 bisphenol-A를 20°C 로 유지한 상태에서 dichloro-methane과 분자량 조절제인 p-isopropenylphenol를 첨가한다. 이 용액을 격렬히 교반시키며 triphosgene을 넣고 2시간 반응을 시킨 후 triethylamine을 첨가하여 4시간 더 반응을 시킨다. 반응혼합물을 증류수로 세척한 후 분리된 유기상을 methanol에 침전시킨 다음 여과·세척 및 건조하여 흰색의 말단 비닐기를 갖는 PC를 얻었다.

3. 말단 비닐기의 PC와 PMMA 블록 공중합체 제조

PC가 녹아 있는 클로로포름-톨루엔 용액에 B.P.O., t-butylperoxybenzoate, MMA를 순서대로 질소 분위기 하에서 첨가한다. $130\sim 140^\circ\text{C}$ 를 유지시키며 6시간 동안 중합시킨후 반응용액을 다량의 메탄올에 침전시킨다음 20시간동안 진공건조시켜 흰색의 PC-PMMA의 공중합체를 얻었다.

결과 및 토론

표 1.에 단량체에 대한 p-isopropenylphenol의 몰분율에 따른 PC의 중합결과를 나타내었다. P-isopropenylphenol의 함유량에 따라 분자량이 조절된 말단 비닐기를 갖는 PC를 선택적으로 제조할 수 있었다. PC의 분자량은 polystyrene standard를 사용하여 GPC 측정의해 계산하였다. PC의 수율은 말단정지제의 몰분율에 상관없이 70~90%의 높은 값을 나타내었고, 여기서 수율은 methanol에 불용인 성분만으로 계산하였다. 한편 조촉매로 사용한 triethylamine을 첨가하지 않고 중합한 경우에는 45%의 낮은 수율과 작은 분자량의 PC만을 얻을 수 있었다.

그림 2에 PC의 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 나타내었다. 단량체에서 보이지 않았던 에스테르 기에 해당되는 카본 피크가 157ppm에서 나타나고 특히 말단기의 p-isopropenylphenol에 해당되는 피크가 113ppm에 나타나는 것으로 보아 중합이 잘 진행된 것을 확인할 수 있었다.

여러가지 분자량을 가지는 PC와 MMA의 중량분율을 조절하여 block length 및 block ratio가 조절된 PC-PMMA 블록 공중합체를 제조하였다. 공중합체의 block length 및 ratio는 분광학 장치를 사용하여 계산할 수 있었고 공중합체의 graft율은 용매 추출법을 사용하여 조사하였다.

이와 같이 말단정지제로 p-isopropenylphenol를 사용하여 다양한 분자량을 가지는 PC를 얻을 수 있었고, 이것을 이용하여 block length 및 ratio가 조절된 PC-PMMA의 공중합체를 제조하여 PC-ABS 블랜드물에 있어서 상용화제로의 응용가능성을 검토하였다.

참고문헌

1. 오세용, 고흥철; *공업화학*, 6 1109 (1995)
2. 오세용, 고흥철; *화학공학의 이론과 응용*, 1 1413 (1995)
3. Akiyama, S. et al ; *Polymer Commun.*, 28 236 (1987)
4. Gardlund, G. Z., Bator, A. M. ; *J. polym. Sci. Polym. Chem.*, 21 1251 (1983)

Table 1. The results of polymerization for the bisphenol-A at different mole fractions of p-isopropenylphenol

p-isopropenylphenol mole fraction	Mn	Mw	Mw/Mn	Yield (%)
0	43900	93500	2.1	71.6
0.001	32600	66400	2.3	83.3
0.010	10400	46300	4.5	73.1
0.020	6500	34300	5.3	71.3
0.060	5500	25000	4.5	86.1
0.120	3600	14400	4.1	80.8
0.180	3200	13700	4.3	89.6
0.300	2200	8200	3.7	95.0

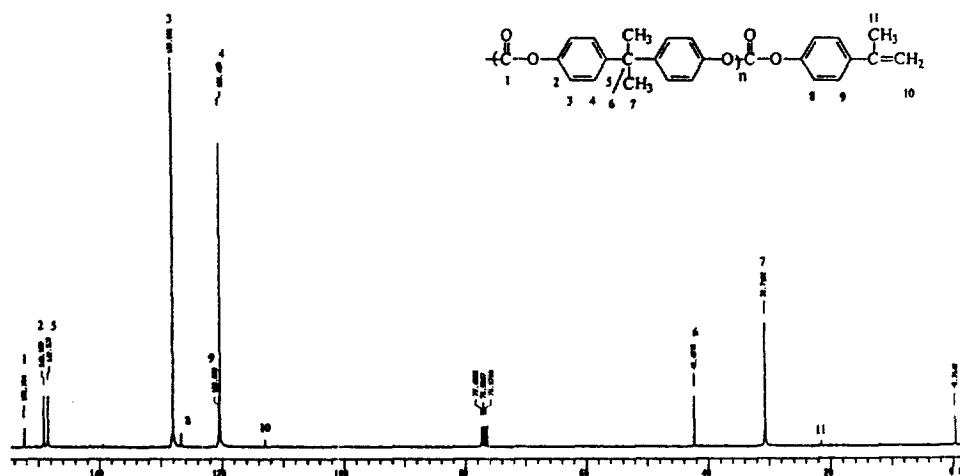


Figure 2. ¹³C-NMR spectrum of PC with a terminal vinyl group