

원자이동라디칼중합을 이용한 Anthracene Labeled Polymer의 합성

김세중 · 김지수* · 오승모* · 조창기

한양대학교 섬유공학과, 서울대학교 공업화학과*

Fluorescence spectroscopy는 고분자 연구의 유용한 수단으로 널리 이용되어 왔다. 이는 fluorescence probe의 relaxation process가 probe 주위의 국부적인 환경에 따라 매우 민감하게 달라지기 때문이다. 특히 anthracene의 depolarization을 측정하는 방법은 고분자의 chain dynamics를 연구하는데 매우 유용한 방법으로 알려져 있다. 고분자 사슬 내에 anthracene을 붙이는 방법은 다양하게 시도되어 왔으나 대개 복잡한 합성단계를 필요로 하며 특히 주사슬 내에 anthracene을 labelling하는 적절한 방법은 음이온 중합이 유일하게 알려져 있다¹. 그러나 이러한 음이온 중합은 반응조건이 매우 엄격하여 보통의 실험자가 적용하기에는 다소 어려움이 따른다. 이에 비하여 우리는 최근에 대두되고 있는 리빙 라디칼 중합법들 중 하나인 원자 이동 라디칼 중합(atom transfer radical polymerization, ATRP)^{2,3}을 적용하여 주사슬 내에 anthracene이 붙어 있는 poly(methyl methacrylate)(PMMA)를 비교적 쉽게 합성하였다. 대표적인 실험절차는 다음과 같다. 9,10-Bis(chloromethyl)anthracene, CuCl, 2,2'-bipyridine, methyl methacrylate 및 toluene을 고압반응기 속에 넣은 후 130°C에서 반응시켰으며 생성물을 메탄올에 침전시켜 전환율을 구하였다. 얻어진 labeled polymer의 분자량은 GPC를 사용하여 구하였으며 fluorescence spectrum과 NMR spectrum으로부터 얻어진 분자량과 비교되어졌다. Anthracene probe가 polymer 사슬 중심에 위치하고 있음을 간접적으로 보이기 위하여 GPC로부터의 분자량은 fluorescence spectrum과 NMR spectrum으로부터 얻어진 분자량들과 비교되어 각각의 분자량들이 일치함을 확인하였다. 또한 얻어진 anthracene labeled polymer는 음이온 중합으로 얻어진 polymer의 분자량 분포(1.11)나 ATRP에 있어서 가능한 값으로 알려진 값(~1.1)보다는 다소 높지만 비교적 좁은 분자량 분포(1.5이하)를 보여주어 anthracene을 중심으로 하여 대칭적으로 polymer가 붙어 있음이 재차 확인되었다. 생성된 중합체는 전환율에 따라 분자량이 선형적으로 증가하는 전형적인 리빙중합의 기구를 보여주었지만 개시효율이 다소 낮게 나타났다. 이와같이 중합반응에 미치는 용매나 단량체 등 중합조건에 영향을 각각도로 검토되어졌다.

- [1] T. Sasaki, M. Yamamoto and Y. Nishijima, *MaKromol. Chem., Rapid Commun.* **7**, 345(1986)
- [2] J.s. Wang and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **28**, 7901(1995)
- [3] J. Xia and K. Matyjaszewski *Polym. Perpr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **37**, 513(1996)