

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0052589 (43) 공개일자 2014년05월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08F 283/14 (2006.01) C08F 2/46 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01) C08G 63/08 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0118825 (22) 출원일자 2012년10월25일 심사청구일자 2012년10월25일		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동) (72) 발명자 육지호 서울 강서구 등촌로 163, 120동 1203호 (등촌동, 등촌I-PARK아파트) 유영창 인천광역시 서구 염곡로 198 우림필유 104동 1902호 (뒷면에 계속) (74) 대리인 김홍균

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **가역적 첨가-분열 연쇄이동 중합과 개환 중합이 조합된 이작용성 개시제를 이용한 블록 공중합체의 일단계 합성 방법**

(57) 요약

본 발명은 가역적 첨가-분열 연쇄이동 중합(RAFT, reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization)과 개환 중합(ring-opening polymerization)이 조합된 이작용성 개시제를 이용한 블록 공중합체의 일단계 합성 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 블록 공중합체에 관한 것이다. 상기 이작용성 개시제인 4-Cyano-1-hydroxypent-4-yl dithiobenzoate 및 상기 개환 중합을 위한 촉매인 디페닐 포스페이트(DPP)의 존재 하에서, 메타크릴 단량체의 가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합 및 락톤 단량체의 개환 중합하는 단계를 포함하는 블록공중합체의 일단계 합성 방법을 제공한다. 또한, 상기 이작용성 개시제인 4-cyano-4-(dodecylsulfanyltiocarbonyl)sulfanylpentanol(CDP) 및 상기 개환 중합을 위한 촉매인 4-디메틸아미노피리딘(DMAP) 또는 디페닐 포스페이트(DPP)의 존재 하에서, 비닐 단량체의 가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합 및 환형 단량체의 개환 중합하는 단계를 포함하는 블록 공중합체의 일단계 합성 방법을 제공한다.

(72) 발명자

강현욱

서울특별시 강북구 도봉로101길 5-5, 302호

신상진

인천광역시 강화군 강화읍 시리미로313번길 75

특허청구의 범위

청구항 1

가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합과 개환 중합을 위한 이작용성 개시제를 사용한 블록 공중합체의 일단계 합성 방법에 있어서,

메타크릴 단량체 및 락톤 단량체를 준비하는 단계;

이작용성 개시제로 4-시아노-1-하이드록시펜트-4-일 디티오벤조에이트(4-Cyano-1-hydroxypent-4-yl dithiobenzoate) 및 개환 중합을 위한 촉매를 준비하는 단계; 및

상기 메타크릴 단량체, 락톤 단량체, 4-시아노-1-하이드록시펜트-4-일 디티오벤조에이트 및 촉매를 혼합하여 메타크릴 단량체의 가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합 및 락톤 단량체의 개환 중합하는 단계;

를 포함하는 블록 공중합체의 일단계 합성 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 메타크릴 단량체는 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 부틸 메타크릴레이트(butyl methacrylate) 및 tert-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 일단계 합성 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 락톤 단량체는 카프로락톤(caprolactone) 또는 발레로락톤(valerolactone)인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 일단계 합성 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 촉매는 디페닐 포스페이트(DPP), 염산/디에틸에테르, 트리플루오로 아세트산, 트리클로로아세트산, 말레산, 타르타르산, 푸마르산, 시트르산, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄(Pentafluorophenylbis(triflyl)methane)으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 일단계 합성 방법.

청구항 5

메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 부틸 메타크릴레이트(butyl methacrylate) 및 tert-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 메타크릴 단량체가 이작용성 개시제인 4-시아노-1-하이드록시펜트-4-일 디티오벤조에이트(4-Cyano-1-hydroxypent-4-yl dithiobenzoate)에 의해 가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합된 블록; 및

카프로락톤(caprolactone) 또는 발레로락톤(valerolactone)인 락톤 단량체가 촉매에 의해 개환 중합된 블록으로 이루어진 블록 공중합체.

청구항 6

가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합과 개환 중합을 위한 이작용성 개시제를 사용한 블록 공중합체의 일단계 합성

방법에 있어서,

비닐 단량체 및 환형 단량체를 준비하는 단계;

이작용성 개시제로 4-시아노-4-(도데실설퍼닐티오카보닐)설퍼닐펜타놀(4-cyano-4-(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanylpentanol, CDP) 및 개환 중합을 위한 촉매를 준비하는 단계; 및

상기 비닐 단량체, 환형 단량체, 4-시아노-4-(도데실설퍼닐티오카보닐)설퍼닐펜타놀 및 촉매를 혼합하여 비닐 단량체의 가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합 및 환형 단량체의 개환 중합하는 단계;

를 포함하는 블록 공중합체의 일단계 합성 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 비닐 단량체는 스티렌(styrene), 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate, MA), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate, MMA), 부틸 아크릴레이트(butyl acrylate, BA), 부틸 메타크릴레이트(butyl methacrylate, BMA), tert-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate, t-BMA), 스테아릴 메타크릴레이트(stearyl methacrylate, SMA) 및 아이스프로필 아크릴아마이드(*N*-isopropylacrylamide, NIPAM)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 일단계 합성 방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 환형 단량체는 카프로락톤(caprolactone), 발레로락톤(valerolactone), 트리메틸렌 카보네이트(trimethylene carbonate) 및 L-락타이드(L-lactide)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 일단계 합성 방법.

청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 촉매는 4-디메틸아미노피리딘(DMAP), 디페닐 포스페이트(DPP), 염산/디에틸에테르, 트리플루오로아세트산, 트리클로로아세트산, 말레산, 타르타르산, 푸마르산, 시트르산, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄(Pentafluorophenylbis(triflyl)methane), 피리딘, 1,5,7-트리아자비사이클로-[4.4.0]데크-5-엔(1,5,7-Triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-ene, TBD) 및 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔(1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, DBU)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 일단계 합성 방법.

청구항 10

스티렌(styrene)계, 아크릴레이트(acrylate)계, 메타크릴레이트(methacrylate)계 및 아크릴아마이드(acrylamide)계 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종인 비닐 단량체가 이작용성 개시제인 4-cyano-4-(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanylpentanol(CDP)에 의해 가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합된 블록; 및 락톤(latone)계 또는 락타이드(lactide)계인 환형 단량체가 촉매에 의해 개환 중합된 블록으로 이루어진 블록 공중합체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 가역적 첨가-분절 연쇄이동 중합(Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, RAFT)과 개환 중합(Ring-opening polymerization, ROP)이 조합된 이작용성 개시제를 이용한 블록 공중합체의 일단계 합성 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 블록 공중합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 공유결합에 의해 두 개 또는 그 이상의 고분자 단위로 구성되는 블록 공중합체는 고분자물질로 매우 중요하게 여겨진다. 일반적인 블록 공중합체의 합성은 같은 중합 기술이 가능한 다른 단량체의 연속적인 중합에 의해 수행된다. 그 결과로 얻어진 블록 공중합체는 이용 가능한 단량체의 수가 한정적이기 때문에 다양한 구성의 블록 공중합체의 합성이 제한적이다.

[0003] 상기 단점을 극복하기 위해 몇몇의 전략이 사용되고 있는데, 대표적인 예로 매크로고분자 커플링 반응, 매크로 개시제의 이용, 이작용성 개시제의 이용 등이 개발되었다. 이러한 전략을 통하여 다른 중합 기술과의 조합을 통하여 이용 가능한 단량체의 범위를 확장할 수 있기 때문에 다양한 성분의 블록 공중합체의 합성이 가능하다. 최근에는 이작용성 개시제를 이용한 블록 공중합체의 합성이 주목할 만한 관심을 불러 일으키고 있다. 이작용성 개시제는 서로 다른 두 가지 방법의 중합을 각각 독립적으로 개시할 수 있는 두 개의 그룹을 가지고 있다. 일반적으로 이작용성 개시제를 사용하는 중합방법의 조합으로는 원자 이동 라디칼 중합 (atom transfer radical polymerization, ATRP)과 니트록시드 매개중합(nitroxide mediated polymerization, NMP), 원자 이동 라디칼 중합과 개환중합 (ring opening polymerization, ROP), 니트록시드 매개 중합과 개환중합, 가역적 첨가-분절 연쇄이동 (reversible addition fragmentation chain transfer, RAFT) 중합과 개환중합과 같은 서로 다른 두개의 중합 기술의 조합을 통해 이루어졌다. 이러한 이작용성 개시제들 중에 원자 이동 라디칼 중합과 개환중합을 위한 이작용성 개시제가 블록 공중합체의 합성을 위하여 폭넓게 이용되어 왔는데, 이는 사용되는 이작용성 개시제를 쉽게 합성하거나 상업적으로 구매가능하기 때문이다. 가역적 첨가 분절 연쇄이동중합과 개환중합을 위한 이작용성 개시제의 경우에는 이의 적용에 대한 연구만이 시행되었다. Ozturk 등은 가역적 첨가 분절 연쇄이동중합과 개환중합을 위한 삼작용성기를 갖는 개시제를 이용하여 일단계 공정으로 트리암(triarm) 블록 공중합체를 합성하였다. 하지만 그 결과 매우 넓은 분자량 분포의 트리암 블록 공중합체를 얻었다. 이는 개환중합의 촉매로 사용된 디부틸틴 디라우레이트(dibutyltin dilaurate)가 가역적 첨가 분절 연쇄 이동 중합을 간섭하였기 때문이다. Li 등은 저분자량의 폴리스티렌-폴리락타이드 블록 공중합체를 가역적 첨가 분절 연쇄 이동 중합과 개환중합 위한 이작용성 개시제를 이용하여 일단계 공정을 통해 합성하였다. 4-디메틸아미노피리딘(4-dimethylamino pyridine, DMAP)은 가역적 첨가 분절 연쇄이동 중합을 간섭하지 않기 때문에 L-락타이드 개환 중합을 위한 촉매로 사용되었다.

[0004] 최근 연구에서는 메타크릴계열 단량체의 가역적 첨가 분절 연쇄이동중합과 락톤계열 단량체의 개환중합을 위한 이작용성 개시제로 4-시아노-1-하이드록시펜트-4-일 디티오벤조에이트(4-cyano-1-hydroxypent-4-yl dithiobenzoate, ACP-RAFT)를 이용하여 폴리(알킬 메타크릴레이트)-폴리에스터 (poly(alkylmethacrylate)-b-polyester), PAM-*b*-PES)블록 공중합체를 일단계 공정을 통해 처음으로 합성하였다.

[0005] 폴리(알킬 메타크릴레이트)-b-폴리에스터 블록 공중합체의 일단계 합성을 위하여, 락톤의 개환중합을 위한 촉매는 가역적 분절 첨가 연쇄 이동 중합에 간섭하지 않아야 하고, 중합반응은 같은 온도에서 이루어져야 한다. 락톤의 개환중합은 일반적으로 90~130℃의 온도에서 주석(II) 2-에틸헥사노에이트(Sn(Oct)₂)와 같은 촉매가 사용된다. 간접적으로 Sn(Oct)₂는 라디칼로 인한 부반응 때문에 가역적 분절 첨가 연쇄 이동 중합과 개환중합을 이용한 일단계 중합에는 적당하지 않다. 최근에는 폴리(시그마-발레로락톤) (poly(δ-valerolactone), PVL)과 폴리(임실론-카프로락톤)(poly(ε-caprolactone), PCL)이 각각 모노머인 시그마 발레로락톤(δ-VL), 임실론 카프로락톤(ε-CL)과 촉매인 디페닐 포스페이트(diphenyl phosphate, DPP)를 이용한 개환중합에 의해 상온에서 합성될 수 있다는 것이 알려졌다. 이때 개환 중합은 통상적으로 모노머의 활성화 메커니즘에 의해 중합이 이루어진다. 최근 연구에 의하면 디페닐 포스페이트는 ACP-RAFT를 이용한 폴리(알킬 메타크릴레이트)-b-폴리에스터 블록 공중합체의 일단계 합성에서 락톤계열 모노머의 개환중합을 위한 촉매로 성공적으로 사용되었다. 그러나 ACP-RAFT는 다른 다양한 비닐계열의 단량체와 환형 단량체에 적용되지 못하는 한계를 가지고 있다. ACP-RAFT를 이용한 아크릴레이트와 스티렌 단량체의 가역적 첨가 분절 연쇄 이동 중합은 넓은 분자량 분포 및 낮은 수율이 문제가 되고, 또한 락타이드의 개환중합에 사용되는 촉매에 의해 가수분해가 일어난다. 최근에는 하이드록실기를 갖는 트리티오카보네이트(hydroxyl-functionalized trithiocarbonate) RAFT제인 4-시아노-4-(도데실설퍼닐티오카보닐)설퍼닐펜타놀(4-cyano-4-(dodecylsulfanyltrithiocarbonyl)sulfanylpentanol, CDP)가 합성되었고, 이를 이용하여 다양한 비닐계열의 단량체와 환형단량체로 구성된 블록 공중합체의 일단계 합성에 사용되었다. 트리티오카

보네이트(trithiocarbonate) RAFT제는 다양한 비닐 단량체의 중합에 이용되고, 상기 트리티오카보네이트 RAFT제는 산, 염기의 조건에서도 양호한 가수분해 안정성을 가지고 있다. 따라서 기존에 가능하지 않았던 다양한 환형 단량체의 중합이 가능해졌다. 스티렌 (메타)아크릴레이트, 아크릴아미드 등의 비닐 단량체로부터 유도된 하나의 블록과 시그마-발레로락톤, 입실론-카프로락톤, 트리메틸카보네이트(trimethylene carbonate, TMC), L-락타이드의 환형 단량체로부터 유도된 다른 블록을 포함하는 블록 공중합체는 CDP를 이용하여 중합이 가능하다. 이때 VL, CL, TMC와 같은 락톤과 트리메틸카보네이트계열의 환형단량체는 DPP를 이용한 개환중합을 통해 합성되었고 LA와 같은 락타이드계열의 환형단량체는 DMAP를 이용한 개환중합을 통해 합성되었다. DMAP는 용융과 용액상태에서 LA의 개환중합에 아주 효과적인 촉매이다. 이러한 촉매들은 가역적 첨가-분절 연쇄 이동 중합과 같은 라디칼의 반응에 간섭하지 않는다. 또한 CDP는 DDP와 DMAP를 이용한 일단계 공정에서도 양호한 가수분해 안정성을 가지고 있어 다양한 비닐계열의 단량체와 환형 단량체를 이용한 넓은 범위의 블록공중합체 일단계 합성을 위한 이작용성 개시제로 매우 유용한 것으로 밝혀졌다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 가역적 첨가-분절 연쇄 이동 중합과 개환 중합이 조합된 이작용성 개시제를 이용한 블록 공중합체의 일단계 합성 방법 및 상기 방법으로 제조된 블록 공중합체를 제시하고자 한다.
- [0007] 구체적으로 본 발명은 메타크릴 단량체의 가역적 첨가-분절 연쇄 이동 중합과 락톤의 개환 중합을 위한 이작용성 개시제로서 4-시아노-1-하이드록시펜트-4-일-디티오벤조에이트(4-Cyano-1-hydroxypent-4-yl dithiobenzoate, ACP-RAFT)를 사용하고, 디페닐 포스페이트(diphenyl phosphate, DPP)는 개환중합을 위한 촉매로써 사용된다.
- [0008] 또한, 비닐 단량체의 가역적 첨가-분절 연쇄 이동 중합과 환형 단량체의 개환 중합을 위한 이작용성 개시제로서 4-시아노-4-(도데실설파닐티오카보닐)설파닐펜타놀(4-cyano-4-(dodecylsulfanyltiocarbonyl)sulfanylpentanol, CDP)을 사용하고, 4-디메틸아미노 피리딘(4-dimethylamino pyridine, DAMP) 또는 디페닐 포스페이트(diphenyl phosphate, DPP)는 개환 중합을 위한 촉매로써 사용된다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기한 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 메타크릴 단량체 및 락톤 단량체를 준비하는 단계; 이작용성 개시제로 4-시아노-1-하이드록시펜트-4-일 디티오벤조에이트(4-Cyano-1-hydroxypent-4-yl dithiobenzoate) 및 개환 중합을 위한 촉매를 준비하는 단계; 및 상기 메타크릴 단량체, 락톤 단량체, 4-시아노-1-하이드록시펜트-4-일 디티오벤조에이트(4-Cyano-1-hydroxypent-4-yl dithiobenzoate) 및 촉매를 혼합하여 메타크릴 단량체의 가역적 첨가-분절 연쇄 이동 중합 및 락톤 단량체의 개환 중합하는 단계; 를 포함하는 블록 공중합체의 일단계 합성 방법을 제공한다.
- [0010] 상기 메타크릴 단량체는 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 부틸 메타크릴레이트(butyl methacrylate) 및 tert-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate) 등의 메타크릴레이트 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종이며, 락톤 단량체는 카프로락톤(caprolactone) 또는 발레로락톤(valerolactone)인 것을 특징으로 한다.
- [0011] 또한, 상기 촉매는 디페닐 포스페이트(DPP) 또는 염산/디에틸에테르, 트리플루오로 아세트산, 트리클로로아세트산, 말레산, 타르타르산, 푸마르산, 시트르산, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄(Pentafluorophenylbis(triflyl)methane) 등의 유기 약산으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 한다.
- [0012] 본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 부틸 메타크릴레이트(butyl methacrylate) 및 tert-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 메타크릴 단량체가 이작용성 개시제인 4-시아노-1-하이드록시펜트-4-일 디티오벤조에이트(4-Cyano-1-hydroxypent-4-yl dithiobenzoate)에 의해 가역적 첨가-분절 연쇄 이동 중합된 블록 및 카프로락톤(caprolactone) 또는 발레로락톤(valerolactone)인 락톤 단량체가 촉매에 의해 개환 중합된 블록으로 이루어진 블록공중합체를 제공한다.
- [0013] 본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 비닐 단량체 및 환형 단량체를 준비하는 단계; 이작용성 개시제로

4-시아노-4-(도데실설퍼닐티오카보닐)설퍼닐펜타놀(4-cyano-4-(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanylpentanol, CDP) 및 개환 중합을 위한 촉매를 준비하는 단계; 및 상기 비닐 단량체, 환형 단량체, 4-시아노-4-(도데실설퍼닐티오카보닐)설퍼닐펜타놀 및 촉매를 혼합하여 비닐 단량체의 가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합 및 환형 단량체의 개환 중합하는 단계; 를 포함하는 블록 공중합체의 일단계 합성 방법을 제공한다.

[0014] 상기 비닐 단량체는 스티렌(styrene), 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate, MA), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate, MMA), 부틸 아크릴레이트(butyl acrylate, BA), 부틸 메타크릴레이트(butyl methacrylate, BMA), tert-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate, t-BMA), 스테아릴 메타크릴레이트(stearyl methacrylate, SMA) 및 아이스프로필 아크릴아마이드(*N*-isopropylacrylamide, NIPAM)와 같은 스타이렌계, 아크릴레이트계, 메타크릴레이트계, 아크릴아마이드계로 이루어진 군에서 선택된 1종이며, 환형 단량체는 카프로락톤(caprolactone), 발레로락톤(valerolactone), 트리메틸렌 카보네이트(trimethylene carbonate) 및 L-락타이드(L-lactide)와 같은 락톤계 및 락타이드계로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 상기 촉매는 4-디메틸아미노피리딘(DMAP), 디페닐 포스페이트(DPP), 염산/디에틸에테르, 트리플루오로 아세트산, 트리클로로아세트산, 말레산, 타르타르산, 푸마르산, 시트르산, 펜타플로오로페닐비스(트리플릴)메탄(Pentafluorophenylbis(triflyl)methane), 피리딘, 1,5,7-트리아자비사이클로-[4.4.0]데크-5-엔(1,5,7-Triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-ene, TBD) 및 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔(1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, DBU)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 비닐 단량체의 가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합 및 환형 단량체의 개환 중합을 위한 이작용성 개시제인 4-시아노-1-하이드록시펜트-4-일 디티오벤조에이트 및 4-시아노-4-(도데실설퍼닐티오카보닐)설퍼닐펜타놀을 이용하여 일단계 합성 방법으로 블록 공중합체를 손쉽게 합성할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합과 개환 중합을 위한 이작용성 개시제를 사용하여 블록 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0018] 본 발명은 가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합과 개환 중합을 위한 이작용성 개시제를 사용한 블록 공중합체의 일단계 합성 방법에 있어서, 메타크릴 단량체 및 락톤 단량체를 준비하는 단계; 이작용성 개시제로 4-시아노-1-하이드록시펜트-4-일 디티오벤조에이트(4-Cyano-1-hydroxypent-4-yl dithiobenzoate) 및 개환 중합을 위한 촉매를 준비하는 단계; 및 상기 메타크릴 단량체, 락톤 단량체, 4-시아노-1-하이드록시펜트-4-일 디티오벤조에이트(4-Cyano-1-hydroxypent-4-yl dithiobenzoate) 및 촉매를 혼합하여 메타크릴 단량체의 가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합 및 락톤 단량체의 개환 중합하는 단계; 를 포함하는 블록 공중합체의 일단계 합성 방법을 제공한다.

[0019] 상기 메타크릴 단량체는 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate), 부틸 메타크릴레이트(butyl methacrylate) 및 tert-부틸 메타크릴레이트(tert-butyl methacrylate) 등의 메타크릴레이트 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종이며, 락톤 단량체는 카프로락톤(caprolactone) 또는 발레로락톤(valerolactone)인 것을 특징으로 한다.

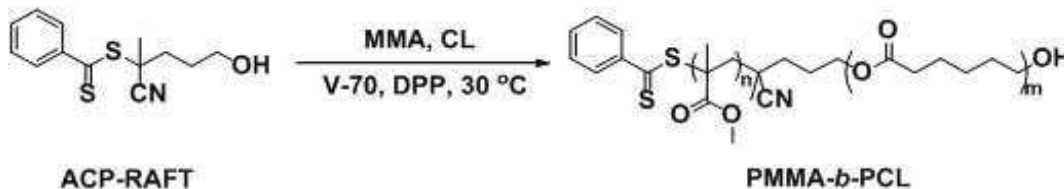
[0020] 또한, 상기 촉매는 디페닐 포스페이트(DPP) 또는 염산/디에틸에테르, 트리플루오로 아세트산, 트리클로로아세트산, 말레산, 타르타르산, 푸마르산, 시트르산, 펜타플로오로페닐비스(트리플릴)메탄(Pentafluorophenylbis(triflyl)methane) 등의 유기 약산으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 사용하는 것이 바람직하고, 디페닐 포스페이트를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0021] 본 발명에서는 메타크릴 단량체의 가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합과 락톤의 개환 중합을 위한 이작용성 개시제로서 4-시아노-1-하이드록시펜트-4-일 디티오벤조에이트(4-Cyano-1-hydroxypent-4-yl dithiobenzoate, ACP-RAFT)를 사용하고, 디페닐 포스페이트(diphenyl phosphate, DPP)는 개환 중합을 위한 촉매로써 사용되며, 상기 두 중합 반응은 상호간섭 없이 조절된 방법으로 진행된다.

[0022] 본 발명의 폴리(메틸 메타크릴레이트)-b-폴리(카프로락톤)(PMMA-b-PCL) 블록 공중합체의 일단계 합성을 수행하기 전에, 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate)의 가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합과 카프로락톤의 개환 중합을 30℃에서 수행하였다.

[0023] 일단계 공정을 통하여 이작용성 개시제를 이용한 블록 공중합체를 얻기 위하여, 중합 반응이 같은 온도에서 비슷한 중합 비율을 갖는 것이 중요하다. 따라서 본 발명의 폴리(메틸 메타크릴레이트)-*b*-폴리(카프로락톤)(poly(methyl methacrylate)-*b*-poly(ϵ -caprolactone, PMMA-*b*-PCL) 블록공중합체의 일단계 합성은 $[MMA]_0/[CL]_0/[ACP-RAFT]_0/[V-70]_0/[DPP]_0=100/100/1/0.5/0.7$ 의 비율에서 수행되는 것이 바람직하다. 하기 화학식 1은 ACP-RAFT를 사용한 폴리(메틸 메타크릴레이트)-*b*-폴리(카프로락톤)(PMMA-*b*-PCL) 블록 공중합체의 일단계 합성 공정을 나타낸 것이다.

[0024] [화학식 1]



[0025]

[0026] 12시간동안 30℃에서 $[MMA]_0/[CL]_0/[ACP-RAFT]_0/[V-70]_0/[DPP]_0$ 의 다양한 비율에서 ACP-RAFT를 사용한 PMMA-*b*-PCL의 합성 결과, 모든 비율에서 좁은 분자량 분배로 PMMA-*b*-PCL 블록 공중합체를 얻을 수 있었으며, PMMA-*b*-PCL의 일단계 합성은 성공적으로 이루어졌다. PMMA-*b*-PCL 블록 공중합체의 구성요소는 반응물 공급 비율에 의존한다. 부분적으로, PMMA-*b*-PCL에서 PCL 블록의 몰비는 DPP 농도에 더욱 의존하는데, 이는 개환 중합은 CL의 프로톤 부가(protonation)와 ACP-RAFT에서 하이드록시 그룹의 반응에 의한 연속적 개환에 의해 시작되기 때문이다.

[0027] 다양한 폴리(알킬 메타크릴레이트)-*b*-폴리에스터(poly(alkyl methacrylate)-*b*-polyester, PAM-*b*-PES) 블록 공중합체의 일단계 합성은 30℃에서 메타크릴 단량체로서 MMA, BMA 및 *t*-BMA를 사용하고, 락톤으로써 CL 및 VL를 사용하여 수행된다. 12시간동안 $[methacrylic\ monomer]_0/[lactone]_0/[ACP-RAFT]_0/[V-70]_0/[DPP]_0=100/100/1/0.5/0.7$ 의 비율에서 다양한 PAM-*b*-PES 블록 공중합체의 일단계 합성 결과, PAM-*b*-PES 블록 공중합체는 매우 좁은 분자량 분배를 보였으며, 일단계 합성은 성공적으로 이루어졌다.

[0028] 그러나 상기 ACP-RAFT를 사용할 경우, 단량체의 범위가 제한적이고, 개환 중합을 위해 상기 DPP인 산성 촉매만이 사용이 가능하다. 4-디메틸아미노피리딘(DAMP)인 염기성 촉매를 사용하면, ACP-RAFT가 가수분해가 되는 단점이 있다.

[0029] 상기의 단점을 해결하기 위하여, 본 발명은 가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합과 개환 중합을 위한 이작용성 개시제를 사용한 블록 공중합체의 일단계 합성 방법에 있어서, 비닐 단량체 및 환형 단량체를 준비하는 단계; 이작용성 개시제로 4-시아노-4-(도데실설파닐티오카보닐)설파닐펜타놀(4-cyano-4-(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanylpentanol, CDP) 및 개환 중합을 위한 촉매를 준비하는 단계; 및 상기 비닐 단량체, 환형 단량체, 4-시아노-4-(도데실설파닐티오카보닐)설파닐펜타놀 및 촉매를 혼합하여 비닐 단량체의 가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합 및 환형 단량체의 개환 중합하는 단계; 를 포함하는 블록 공중합체의 일단계 합성 방법을 제공한다.

[0030] 상기 비닐 단량체는 스티렌(styrene)계, 아크릴레이트(acrylate)계, 메타크릴레이트(methacrylate)계 및 아크릴아마이드(acrylamide)계 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종이며, 상기 환형 단량체는 락톤(lactone)계 또는 락타이드(lactide)계인 것이 바람직하다.

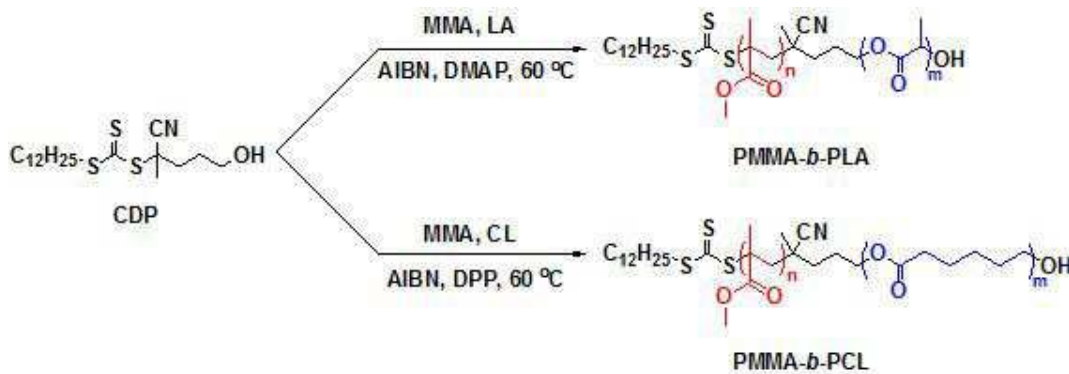
[0031] 예를 들면, 상기 비닐 단량체는 스티렌(styrene), 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate, MA), 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate, MMA), 부틸 아크릴레이트(butyl acrylate, BA), 부틸 메타크릴레이트(butyl methacrylate, BMA), *tert*-부틸 메타크릴레이트(*tert*-butyl methacrylate, *t*-BMA), 스테아릴 메타크릴레이트(stearyl methacrylate, SMA) 및 아이스프로필 아크릴아마이드(*N*-isopropylacrylamide, NIPAM)로 이루어진 군에서 선택된 1종이며, 상기 환형 단량체는 카프로락톤(caprolactone), 발레로락톤(valerolactone), 트리메틸렌 카보네이트(trimethylene carbonate) 및 L-락타이드(L-lactide)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것이 더욱 바람직하다.

[0032] 또한, 상기 촉매는 4-디메틸아미노피리딘(DMAP), 디페닐 포스페이트(DPP), 염산/디에틸에테르, 트리플루오로 아

세트산, 트리클로로아세트산, 말레산, 타르타르산, 푸마르산, 시트르산, 펜타플로오로페닐비스(트리플릴)메탄(Pentafluorophenylbis(triflyl)methane), 피리딘, 1,5,7-트리아자비사이클로-[4.4.0]데크-5-엔(1,5,7-Triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-ene, TBD) 및 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔(1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, DBU)로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것이 바람직하며, 4-디메틸아미노피리딘(DMAP) 또는 디페닐 포스페이트(DPP)를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0033] 본 발명의 제조방법은 비닐 단량체의 가역적 첨가-분열 연쇄 이동 중합과 환형 단량체의 개환 중합을 위한 이작 용성 개시제로서 4-시아노-4-(도데실설파닐티오카보닐)설파닐펜타놀(4-cyano-4-(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanylpentanol, CDP)를 사용하였다. 상기 CDP는 DMAP 및 DPP를 개환 중합을 위한 촉매로 이용할 수 있어 다양한 단량체를 이용한 블록 공중합체의 합성이 가능하다. 이에 본 발명은 DMAP는 LA의 개환 중합을 위한 촉매로서 사용하고, DPP는 CL의 개환 중합을 위한 촉매로서 사용하였다. 하기 화학식 2는 CDP를 사용한 폴리(메틸 메타크릴레이트)-b-폴리(L-락타이드)(Poly(methyl methacrylate)-b-poly(L-lactide), PMMA-b-PLA) 및 폴리(메틸 메타크릴레이트)-b-폴리(카프로락톤)(PMMA-b-PCL) 블록 공중합체의 일단계 합성 공정을 나타낸 것이다.

[0034] [화학식 2]



[0035]

[0036] 다양한 블록 공중합체의 일단계 합성을 수행하기 전에, CDP를 사용한 MMA의 RAFT 중합 및 LA의 개환 중합은 각각 $[MMA]_0/[LA]_0/[CDP]_0/[AIBN]_0=50/50/1/0.2$ 및 $[MMA]_0/[LA]_0/[CDP]_0/[DMAP]_0=50/50/1/4$ 의 비율로 60℃에서 수행하였다. 60℃에서 16시간동안 다양한 비율에서 CDP를 사용한 PMMA-b-PLA 블록 공중합체의 일단계 합성 결과, 모든 비율에서 좁은 분자량 분배로 PMMA-b-PLA 블록 공중합체를 얻을 수 있었으며, PMMA-b-PLA에서 PMMA 및 PLA 블록의 몰 분율은 각각 MMA 및 DMAP의 농도에 더욱 의존하는 것으로 나타났다.

[0037] 60℃에서 12시간동안 CDP 및 DAMP를 사용한 다양한 PLA-기반 블록 공중합체의 일단계 합성을 수행하였다. 비닐 단량체로써 스티렌, MMA, BMA, t-BMA, SMA 및 NIPAM을 사용하였다. 또한, 60℃에서 7시간동안 CDP 및 DPP를 사용하여 블록 공중합체의 일단계 합성을 수행하였다. 환형 단량체로써 VL, CL 및 TMC를 사용하였고, DPP는 상기 환형 모노머의 개환중합을 위한 산 촉매로서 사용하였으며, 비닐 단량체로는 MMA, BMA, t-BMA, BA 및 MA를 사용하였다. NIPAM은 DPP 존재 하에서 일단계 공정을 통해 합성될 수가 없으므로 제외하였다.

[0038] 이하, 본 발명을 실시예와 함께 설명하지만, 하기의 실시예는 본 발명을 보다 명확하게 이해시키기 위한 것이며 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0039] [실시예 1]

[0040] 본 발명에서 폴리머의 분자량과 분자량 분포는 RI 검출기(RI 750F)와 두개의 칼럼(GPC KD-G, KF-806, Shodex)이 연결된 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Young Lin SP930D solvent delivery pump)를 사용하여 수행하였다. 분자량은 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 표준물질(standards)로 보정하였으며, 온도 35℃, 유속 1.0ml/min의 조건에서 테트라하이드로퓨란(THF, TCI, anhydrous, 98%)을 용매로 사용하여 분자량을 측정할 수 있었다.

[0041] 모노머의 전환율은 중량측정법에 의해 결정하였으며, 블록 폴리머 구성요소는 $CDCl_3$ 를 용매로 사용하여 1H NMR

분광법(Varian VXR-Unuty NMR 200MHz)으로 측정하였다.

[0042] 본 발명에서 사용된 원료물질

[0043] 메틸 메타크릴레이트(MMA, Junsei, 99%), 부틸 메타크릴레이트(BMA, 99%), tert-부틸 메타크릴레이트(*t*-BMA, 98%), 발레로락톤(Acros, 99%), 카프로락톤(Aldrich, 99%) 및 아니솔(Junsei, 98.0%)은 수소화칼슘 상에서 건조하고 감압 증류한 뒤, 3차례의 동결-탈기-해동 과정을 거쳐 탈기하여 사용하였다.

[0044] 이황화탄소(Aldrich, 99.9%), 브로모벤젠(Aldrich, 99%), 요오드 침(Aldrich, ≥99%), 마그네슘(Aldrich, 98%), 테트라하이드로퓨란(THF, TCI, anhydrous, 98%), 디에틸에테르(Duksan, 99.0%), 디메틸설폭시화물(DMSO, Duksan, 99.0%), 에탄올(Duksan, 95.0%), 4,4-아조비스(4-시아노-1-펜타놀)(ACP, Wonda science, 95%), 디페닐 포스페이트(DPP, Aldrich, 99%) 및 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(V-70, Wakko, 96%)는 정제과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다.

[0045] 1. 폴리(메틸 메타크릴레이트)-*b*-폴리(카프로락톤)(PMMA-*b*-PCL)의 일단계 합성

[0046] 폴리(메틸 메타크릴레이트)-*b*-폴리(카프로락톤)(PMMA-*b*-PCL)의 일단계 합성은 30℃에서 $[MMA]_0/[CL]_0/[ACP-RAFT]_0/[V-70]_0/[DPP]_0 = 100/100/1/0.5/0.7$ 의 비율로 하기와 같이 수행되었다.

[0047] MMA (3 mL, 28.0 mmol), CL (3.1 mL, 28.0 mmol), ACP-RAFT (0.0744 g, 0.28 mmol), V-70 (0.0433 g, 0.14 mmol) 및 DPP (0.0491 g, 0.196 mmol)는 6mL의 아니솔에서 용해시켰다. 혼합용액은 30분간 질소 치환시켜 용액 내의 산소를 제거하고, 30℃에서 소정의 시간동안 교반하며 반응시켰다. 끝난 후 과량의 메탄올에 용해-침전 과정을 반복하여, 잔류 단량체와 개시제를 제거하고 고분자를 회수하였다. 회수된 고분자는 24시간동안 진공 하에서 건조시켰다. 얻어진 폴리(메틸 메타크릴레이트)-*b*-폴리(카프로락톤)(PMMA-*b*-PCL) 블록 공중합체의 수평균분자량(M_n)은 25,800g/mol, 분자량 분포(PDI)는 1.11, 전환율은 59.51%였다. 폴리(메틸 메타크릴레이트)-*b*-폴리(카프로락톤)(PMMA-*b*-PCL) 블록공중합체의 분자량은 $[MMA]_0/[CL]_0/[ACP-RAFT]_0/[V-70]_0/[DPP]_0$ 비율을 변경함으로써 간단하게 얻을 수 있으며, 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예	$[MMA]_0/[CL]_0/[ACP-RAFT]_0/[V-70]_0/[DPP]_0$ 첨가율	PMMA- <i>b</i> -PCL의 분자량(M_n) (g/mol)	분산도(M_w/M_n)	전환율(%)	몰 분율	
					PMMA	PCL
1-1	50/50/1/0.5/0.7	20,300	1.21	71.21	0.42	0.58
1-2	50/100/1/0.5/0.7	22,300	1.16	67.42	0.44	0.56
1-3	100/50/1/0.5/0.7	19,300	1.20	66.85	0.64	0.36
1-4	100/100/1/0.5/0.7	25,800	1.11	59.51	0.48	0.52
1-5	100/100/1/0.5/1	28,000	1.14	57.91	0.40	0.60
1-6	100/100/1/0.5/2	31,600	1.17	68.40	0.38	0.62
1-7	100/100/1/0.7/0.7	24,400	1.14	51.42	0.59	0.41
1-8	100/100/1/0.7/1	25,700	1.13	59.41	0.44	0.56
1-9	100/150/1/0.5/0.7	17,200	1.17	29.83	0.68	0.32
1-10	100/200/1/0.5/0.7	20,500	1.08	22.36	0.71	0.29
1-11	150/100/1/0.5/0.7	28,200	1.08	33.83	0.71	0.29
1-12	200/100/1/0.5/0.7	27,300	1.17	55.13	0.79	0.21

[0049] 2. 폴리(알킬 메타크릴레이트)-*b*-폴리에스터(PAM-*b*-PES) 블록 공중합체의 일단계 합성

[0050] 폴리(알킬 메타크릴레이트)-*b*-폴리에스터(PAM-*b*-PES) 블록 공중합체의 일단계 합성은 30℃에서 $[methacrylic\ monomer]_0/[lactone]_0/[ACP-RAFT]_0/[V-70]_0/[DPP]_0 = 100/100/1/0.5/0.7$ 의 비율로 하기와 같이 수행되었다.

[0051] 메타크릴 모노머(9.3 mmol), 락톤(9.3 mmol), ACP-RAFT(0.0248 g, 0.093 mmol), V-70(0.0144 g, 0.047 mmol) 및 DPP (0.0164 g, 0.065 mmol)는 2mL의 아니솔에서 용해시켰다. 혼합용액은 30분간 질소 치환시켜 용액 내의 산소를 제거하고, 30℃에서 소정의 시간동안 교반하며 반응시켰다. 끝난 후 과량의 메탄올에 용해-침전 과정을

반복하여, 잔류 단량체와 개시제를 제거하고 고분자를 회수하였다. 회수된 고분자는 24시간동안 진공 하에서 건조시켰다. 폴리(알킬 메타크릴레이트)-b-폴리에스터(PAM-b-PES) 블록 공중합체의 분자량은 메타크릴 모노머 및 락톤을 변경함으로써 간단하게 얻을 수 있으며, 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

실시예	메타크릴 단량체	락톤 단량체	PAM-b-PES 의 분자량 (g/mol)	분산도 (M _w /M _n)	전환률 (%)	몰 분율	
						PAM	PES
1-13	MMA	CL	25,800	1.11	56.03	0.48	0.52
1-14	MMA	VL	29,600	1.14	70.51	0.37	0.63
1-15	BMA	CL	31,200	1.11	53.06	0.58	0.42
1-16	BMA	VL	34,000	1.12	69.75	0.39	0.61
1-17	<i>t</i> -BMA	CL	31,800	1.10	59.22	0.45	0.55
1-18	<i>t</i> -BMA	VL	34,900	1.12	72.41	0.34	0.66

[실시예 2]

본 발명에서 폴리머의 분자량과 분자량 분포는 RI 검출기(RI 750F)와 세 개의 칼럼(GPC KF-804L, KF805 및 KF-805L, Shodex)이 연결된 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Young Lin SP930D solvent delivery pump)를 사용하여 수행하였다. 분자량은 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 표준물질(standards)로 보정하였으며, 온도 35℃, 유속 1.0ml/min의 조건에서 테트라하이드로퓨란(THF, TCI, anhydrous, 98%)을 용매로 사용하여 분자량을 측정할 수 있었다.

폴리(N-이소프로필아크릴아미드)-b-폴리(L-락타이드)(PNIPAM-b-PLA)의 경우, 분자량과 분자량 분포는 RI 검출기(RI 750F)와 두 개의 칼럼(GPC KD-806D × 2, Shodex)이 연결된 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Young Lin SP930D solvent delivery pump)를 사용하여 수행하였다. 분자량은 PMMA 표준물질로 보정하였으며, 온도 40℃, 유속 1.0ml/min의 조건에서 0.01M LiCl/DMF를 용매로 사용하여 분자량을 측정할 수 있었다.

모노머의 전환률은 중량측정법에 의해 결정하였으며, 블록 폴리머 구성요소는 CDCl₃를 용매로 사용하여 ¹H NMR 분광법(Varian VXR-Unuty NMR 400MHz)으로 측정하였다.

본 발명에서 사용된 원료물질

스티렌, 메틸 아크릴레이트(MA, Junsei, 99.0%), 부틸 메타크릴레이트(BMA, Aldrich, 99%), 및 tert-부틸 메타크릴레이트(*t*-BMA, Aldrich, 98%)는 중립 알루미늄 칼럼을 통과하고, 수소화칼슘 상에서 건조하고 감압 증류한 뒤, 3차례의 동결-탈기-해동 과정을 거쳐 탈기하여 사용하였다. VL(Acros, 99%), CL(Aldrich, 99%), 아니솔(Junsei, 98.0%) 및 1,4-디옥산(Aldrich, ≥99%)는 수소화칼슘 상에서 건조하고 감압 증류한 뒤, 3차례의 동결-탈기-해동 과정을 거쳐 탈기하여 사용하였다.

N-isopropylacrylamide(NIPAM, TCI, >98%)는 아세톤과 헥산(1/1, V/V)의 혼합물로부터 두 번 재결정하여 사용하였다. 스테아릴 메타크릴레이트(SMA, Aldrich)는 톨루엔에 용해시키고, 중립 알루미늄 칼럼을 통과한 후, 상기 톨루엔은 감압 하에서 제거하여 사용하였다. 2-2'-아조이소부티로니트릴(AIBN, Junsei, 96%)은 메탄올로부터 두 번 재결정하고, LA(Aldrich) 및 TMC(Aldrich)는 에틸 아세테이트로부터 두 번 재결정하여 사용하였다.

1-도데칸테티올(Aldrich, 98%), 수산화나트륨(Aldrich, 미넬라오일에 분산된 60%), 카본 디설파이드(Aldrich, 99.9%), 요오드 침(Aldrich, ≥99%), 테트라하이드로퓨란(THF, TCI, anhydrous, 98%), 디에틸에테르(덕산, 99.0%), 에탄올(Duksan, 95.0%), 4,4'-아조비스(4-시아노-1-펜타놀)(ACP, Wonda science, 95%), 디페닐 포스페이트(DPP, Aldrich, 99%) 및 DMAP(Aldrich, 99%)는 정제과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다.

제조예 : CDP의 합성

에틸 아세테이트(100mL)에서 비스(도데실설파닐티오카르보닐) 디설파이드(2.92g, 0.0053mol) 및 ACP(2.00g, 0.0079 mol)를 24시간 동안 환류 하에서 가열하였다. 그 후, 진공 하에서 휘발성 물질을 제거하고, 용매로써 헥

산/에틸 아세테이트=5:5(v/v)를 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의해 물로 세정하고, 정제하였다.

¹H NMR (CDCl₃) δ 0.89 (t, 3H, CH₃); 1.28(br, s, 18H); 1.68(m, 2H); 1.89(s, 3H, CH₃); 1.982.32(m, 4H, CH₂CH₂); 3.38(t, 2H, CH₂S); 3.71(t, 2H, CH₂O)

1. PMMA-b-PLA의 일단계 합성

PMMA-b-PLA의 일단계 합성은 60℃에서 [MMA]₀/[LA]₀/[CDP]₀/[AIBN]₀/[DMAP]₀= 50/50/1/0.2/4의 비율로 하기와 같이 수행되었다.

MMA (3 mL, 28.0 mmol), LA (4.04 g, 28.0 mmol), CDP (0.217 g, 0.564 mmol), AIBN (0.0184 g, 0.112 mmol) 및 DMAP (0.274 g, 2.24 mmol)는 4ml의 1,4-디옥산에서 용해시켰다. 혼합용액은 30분간 질소 치환시켜 용액 내의 산소를 제거하고, 60℃에서 소정의 시간동안 교반하며 반응시켰다. 끝난 후 과량의 메탄올에 용해-침전 과정을 반복하여, 잔류 단량체와 개시제를 제거하고 고분자를 회수하였다. 회수된 고분자는 24시간동안 진공 하에서 건조시켰다. 얻어진 PMMA-b-PLA 블록 공중합체의 수평균분자량(Mn)은 12,900g/mol, 분자량 분포(PDI)는 1.06, 전환률은 63.4%였다. 하기 표 3은 60℃에서 16시간동안 [MMA]₀/[LA]₀/[CDP]₀/[AIBN]₀/[DMAP]₀의 다양한 비율에서 CDP를 사용한 PMMA-b-PLA 블록 공중합체의 일단계 합성 결과를 나타낸 것이다.

표 3

실시예	[MMA] ₀ /[LA] ₀ /[CDP] ₀ /[AIBN] ₀ /[DMAP] ₀ 첨가율	PMMA-b-PLA의 분자량(Mn) (g/mol)	분산도 (M _w /M _n)	전환률 (%)	물 분율	
					PMMA	PLA
2-1	50/35/1/0.2/4	11100	1.10	62.5	0.49	0.51
2-2	50/50/1/0.2/2	12100	1.06	43.6	0.58	0.42
2-3	50/50/1/0.2/4	12900	1.06	63.4	0.54	0.46
2-4	50/50/1/0.2/6	16400	1.09	56.7	0.46	0.54
2-5	50/70/1/0.2/4	12800	1.06	47.0	0.53	0.47
2-6	50/100/1/0.2/4	12900	1.06	27.4	0.46	0.54
2-7	70/50/1/0.2/4	15100	1.06	66.4	0.67	0.33
2-8	100/50/1/0.2/4	13500	1.06	61.8	0.73	0.27

2. 다양한 블록 공중합체의 일단계 합성

PLA-기반 블록 공중합체의 일단계 합성을 위해, 비닐 단량체, LA, CDP, AIBN 및 DMAP는 4ml의 1,4-디옥산에서 용해시켰다. 혼합용액은 30분간 질소 치환시켜 용액 내의 산소를 제거하고, 60℃에서 12시간동안 교반하며 반응시켰다. 끝난 후 과량의 메탄올에 용해-침전 과정을 반복하여, 잔류 단량체와 개시제를 제거하고 고분자를 회수하였다. 회수된 고분자는 24시간동안 진공 하에서 건조시켰다. 다양한 비닐 단량체 및 비율로 PLA-기반 블록 공중합체의 일단계 합성 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

PVL, PCL, PTMC-기반 블록 공중합체의 일단계 합성은 [vinyl monomer]₀/[cyclic monomer]₀/[CDP]₀/[AIBN]₀/[DPP]₀= 100/100/1/0.2/0.5의 공급 비율에서 수행하였다. 혼합용액은 30분간 질소 치환시켜 용액 내의 산소를 제거하고, 60℃에서 7시간동안 교반하며 반응시켰다. 끝난 후 과량의 메탄올에 용해-침전 과정을 반복하여, 잔류 단량체와 개시제를 제거하고 고분자를 회수하였다. 회수된 고분자는 24시간동안 진공 하에서 건조시켰다. 단량체를 변경한 PVL, PCL, PTMC-기반 블록 공중합체의 일단계 합성 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 4

실시예	비닐 단량체	[Vinyl monomer] ₀ /[LA] ₀ /[CDP] ₀ /[AIBN] ₀ /[DMAP] ₀ 첨가율	분자량 (M _n , GPC) (g/mol)	분산도 (M _w /M _n)	전환률 (%)	물 분율	
						Vinyl monomer block	PLA
2-9	Styrene	100/50/1/0.05/1	14100	1.12	47.0	0.28	0.72
2-10	MMA	100/50/1/0.2/4	16000	1.07	60.6	0.79	0.21

2-11	BMA	100/50/1/0.2/4	19400	1.06	43.2	0.69	0.31
2-12	<i>t</i> -BMA	100/50/1/0.2/4	20800	1.05	38.0	0.68	0.32
2-13	SMA	50/50/1/0.2/4	17600	1.09	54.4	0.70	0.30
2-14	NIPAM	70/50/1/0.2/6	18700	1.10	48.4	0.73	0.27

표 5

[0072]

실시예	비닐 단량체	환형 단량체	분자량 (M_n , GPC) (g/mol)	분산도 (M_w/M_n)	전환률 (%)	몰 분율	
						Vinyl monomer block	Cyclic monomer block
2-15	MMA	VL	27500	1.16	80.9	0.40	0.60
2-16		CL	30700	1.06	72.9	0.50	0.50
2-17		TMC	17000	1.07	76.4	0.49	0.51
2-18	BMA	VL	30000	1.15	65.5	0.39	0.61
2-19		CL	28700	1.07	59.5	0.38	0.62
2-20		TMC	18200	1.12	62.8	0.56	0.44
2-21	<i>t</i> -BMA	VL	29900	1.15	78.3	0.41	0.59
2-22		CL	28000	1.05	58.3	0.42	0.58
2-23		TMC	22600	1.08	59.8	0.58	0.42
2-24	BA	CL	23700	1.10	47.6	0.53	0.47
2-25	MA	CL	16500	1.10	37.5	0.62	0.38