

Diphenyliodonium Iodide와 Zinc Iodide 존재 하의 비닐 에테르의 광양이온 중합

권순홍, 이연성, 마석일
인하대학교 섬유공학과

Photo-induced Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether in the presence of Diphenyliodonium Iodide and Zinc Iodide

Soonhong Kwon, Yunsung Lee, Soukil Mah

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

1. 서 론

요오드화 수소와 요오드화 아연(ZnI_2)를 개시제로 하여 이소부틸비닐에테르(IBVE)의 리빙 양이온 중합을 가능성이 보고되었으며¹⁾. 그 이후로 많은 연구자들은 다양한 프로톤산과 루이스산을 개시제로 사용하여 양이온 중합이 가능한 다양한 단량체들의 중합을 행하였다²⁾⁻⁷⁾. 이러한 계에서 리빙 양이온 중합이 가능한 것은 프로톤의 단량체 부가로 생성된 C-I 결합에 루이스산인 ZnI_2 가 친전자체로 작용하여 C-I 결합을 분극화시키므로서 부가반응이 진행될 수 있으며 또 생성된 분극된 탄소 양이온이 안정화되므로서 리빙성을 가지게 되는 것으로 알려져 왔다.

본 연구에서는 양이온 광중합 개시제인 diphenyliodonium iodide(DPII)와 ZnI_2 존재 하에서 IBVE의 광 양이온중합을 행하고 이 중합계의 리빙성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료

IBVE(Aldrich, purity>99%)는 10% 수산화나트륨 수용액으로 수세한 후 증류하여 진공라인 안에서 CaH_2 를 사용하여 10일 이상 건조 하였다. DPII(Tokyo Kasei)와 ZnI_2 (Aldrich, purity>99.99%)는 정제하지 않고 구입한 것을 그대로 사용하였다. 용매로서 톨루엔과 디에틸에테르(DEE)는 증류하여 정제한 후 진공라인 안에서 CaH_2 를 사용하여 10일 이상 건조하였다.

2.2 중합

중합관에 개시제인 DP_{II}와 ZnI₂를 넣은 후 진공라인 상에서 고진공 하에서 100°C로 가열하여 개시제와 ZnI₂를 건조한 다음 단량체인 IBVE와 용매인 톨루엔과 디에틸에테르를 계량관을 거쳐 중합관으로 trap-to-trap 증류로 옮긴 후 봉관하였다. 광중합의 광원으로 500W 고압 수은등의 전색광을 사용하여 0°C에서 소정의 시간동안 조사하였고 광조사후 0°C에서 소정의 시간동안 암반응 시킨 후 암모니아성 메탄올을 가해 중합을 정지시켰다. 얻어진 고분자는 10% 티오황산나트륨 수용액으로 수세한 후 48시간 이상 감압 하에서 건조 하였다. 중합수율은 건조한 중합체의 무게를 측정하여 결정하였다.

2.3 중합도 및 분포의 측정

중합체의 평균분자량 및 분자량 분포는 10³, 10⁴, 10⁵ Å의 칼럼이 직렬로 연결된 gel permeation chromatography(GPC, Spectra Physics사)로 측정하였다. 용매는 THF를 사용 하였으며 유속은 1ml/min이었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1.은 0°C에서 광조사 시간을 10분에서 30분까지 변화시키면서 조사한 후 0°C에서 암반응 시켰을 때의 IBVE 시간-수율곡선을 보인 것이다.

중합시간이 증가함에 따라 중합체의 수율이 100%에 이를 때까지 중합이 진행되며 또 암반응의 중합속도는 광조사 시간이 증가할수록 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2.는 0°C의 암반응으로부터 얻어진 중합체의 수평균분자량과 수율과의 관계를 보인 것이다. 광조사 시간에 관계없이 모든 경우에 있어 수율이 증가할수록 생성 고분자의 수평균분자량이 직선적으로 증가함을 알 수 있으며 얻어진 중합체의 분자량 분포의 값, $\overline{M}_w / \overline{M}_n < 1.6$ 의 적은 값을 나타내고 있어 이 중합계에서는 중합활성종이 정지 또는 연쇄이동에 의해서 파괴되지 않고 리빙성을 유지하고 있음을 의미하는 것을 시사한다. 광조사 시간이 증가할수록 얻어지는 중합체의 수평균분자량이 감소함을 보여주고 있다. 그러나 조사시간을 30분 이상으로 연장한 때에는 이러한 수평균분자량의 감소는 관측되지 않았다.

Table. 1.에 DP_{II} 및 ZnI₂의 농도 변화에 따른 중합체의 수율과 수평균분자량 그리고 그 분자량분포의 변화를 나타내었는데 DP_{II}의 농도가 증가되면 중합 수율이 증가하나 수평균중합도는 감소하며 ZnI₂의 농도가 증가되면 중합 속도는 증가하나 수평균분자량은 감소하며 그 분자량 분포는 넓어지는 것을 보여주고 있다. 이러한 동력학적 결과⁸와 중합체의 분자량분석으로 리빙중합계의 반응기구를 검토하였다. .

Table. 1. Polymerization of IBVE under various conditions

Irad. time	Polym. time	DPII(mM)	ZnI ₂ (mM)	Conversion(%)	\overline{M}_n	PDI
20min	20min	0.907	1.160	39.58	72680	1.25
		3.628	1.160	63.67	90791	1.19
		0.907	4.640	63.33	95725	1.84
30min	30min	0.907	1.160	67.84	95108	1.48
		3.628	1.160	94.06	128918	1.32
		0.907	4.640	100.00	191785	2.39

4. 결론

기존의 양이온 리빙중합 개시제에서 프로톤산에 의한 단량체의 adduct를 합성하는 대신 양이온 광중합 개시제인 DPII와 ZnI₂ 존재 하에서 IBVE의 광 양이온중합을 행하여 그 리빙중합성을 검토하였는 바 새로운 비닐에테르의 유효한 리빙중합제임을 밝혔다.

5. 참고문헌

- 1) M. Miyamoto, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **17**, 265 (1984)
- 2) T. Higashimura, M. Sawamoto, *Adv. polym. Sci.*, **62**, 49 (1984)
- 3) T. Higashimura, S. Aoshima, and M. sawamoto, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **13/14**, 457 (1988)
- 4) M. Sawamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 111 (1991)
- 5) M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **60**, 47 (1992)
- 6) M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Jornal of Polymer Science, polymer Chemistry Ed.*, **29**, 1909 (1991)
- 7) M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **24**, 3988 (1984)
- 8) H. Katayama, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 3747 (1995)

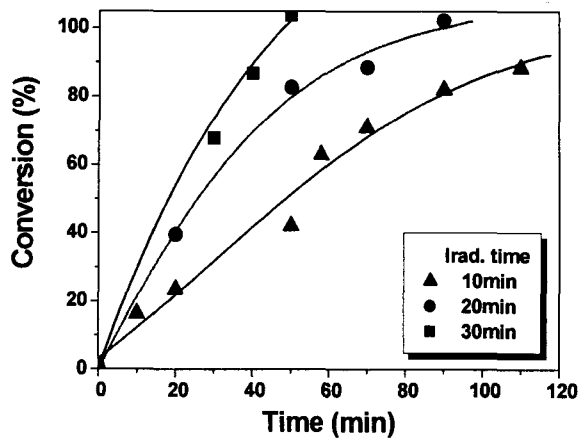


Fig. 1. Time-Conversion Curve of photo-induced polymerization of IBVE in toluene at 0°C : [IBVE] = 1.42M ; [DEE] = 0.715M ; [DPII] = 0.907mM ; [ZnI₂] = 1.160mM. Irradiation time: ▲ 10min, ●, 20min, ■, 30min, Irradiation temp.: 0°C

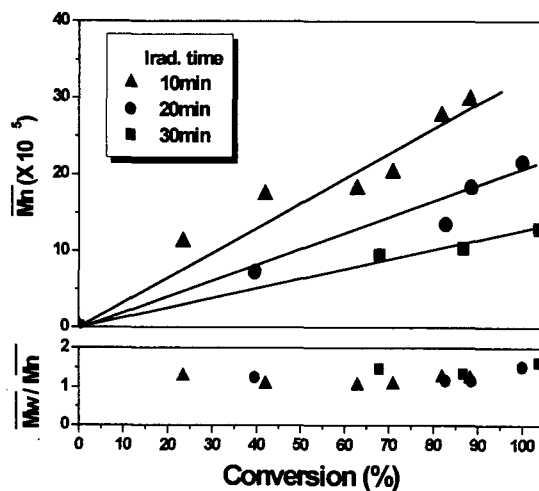


Fig. 2. Dependence of \overline{M}_n and MWD on % Conversion in photo-induced polymerization of IBVE, carried out at 0°C ; [IBVE] = 1.42M ; [DEE] = 0.715M ; [DPII] = 0.907mM ; [ZnI₂] = 1.160mM. Irradiation time: ▲, 10min, ●, 20min, ■, 30min, Irradiation temp.: 0°C