

비닐아세테이트의 조절된 라디칼 중합. III (요도드화물 존재 하에서)

마석일, 한규찬, 김용일, 권순홍
인하대학교 섬유공학과

Controlled Radical Polymerization of Vinyl Acetate in the presence of Tridecafluoro-n-hexyliodide(III)

Soukil Mah, Kyuchan Han, Long Yi Jin and Soonhong Kwon
Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

1. 서 론

비공역형 단량체인 비닐아세테이트(VAc)는 공역형 비닐계 단량체와 달리 라디칼의 활성이 너무 커서 중합 도중 빈번한 연쇄이동반응과 정지반응에 의해 분지구조의 고분자가 얻어지며 고분자량의 폴리비닐아세테이트를 얻기가 어려운 것으로 알려져 있다. 폴리비닐알코올(PVA)은 비닐알코올 단량체의 호변이성질화 때문에 단량체의 직적중합에 의해서는 얻을 수 없고 일반적으로 비닐아세테이트(VAc)를 라디칼 중합하여 얻어진 폴리비닐아세테이트(PVAc)를 비누화하여 합성한다. 그러나 비누화 반응을 거치면 분지의 가수분해에 의하여 상당한 평균분자량의 감소가 일어난다. 따라서 잘 조절된 분자 구조를 갖는 PVA를 합성하기 위해서는 연쇄이동반응이나 정지반응을 억제한 성장 활성체의 안정화가 필요하다. 라디칼 중합에서는 이러한 라디칼 활성종의 안정화가 어려워 그 발전이 늦어졌으나 최근에 styrene, methyl methacrylate 과 같은 공역이중결합을 갖는 비닐단량체에서는 라디칼 성장종의 안정화에 성공하여 리빙 라디칼 중합¹⁻³이 가능하게 되었으며 이로부터 생성고분자의 분자량을 임의로 조절할 수 있으며 분지구조가 없는 고분자를 합성할 수 있음이 보고되었다.

본 연구에서는 tridecafluoro-n-hexyl iodide(TDFHI) 존재하에서 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 개시제로 한 VAc 라디칼 광중합에서의 리빙성(living nature)을 검토하고 또 중합계의 조성, 중합온도, 중합계의 조성 등의 인자가 광중합의 리빙성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

중합에 사용된 단량체인 VAc(Aldrich, >99%)는 2% 수산화나트륨 수용액으로 3회, 증류수로 1회 수세한 후 감압증류(감압조건 : 12.69cmHg, 27.3°C)에 의해 정제하였다⁴. N,N'-Azobisisobutyronitrile(AIBN, Junsei Chemical CO. Ltd., 98%)은 아세톤 중에서 재결정화에 의해 정제하였다. Tridecafluoro-*n*-hexyl iodide(CF₃(CF₂)₅I, TDFHI, Tokyo Kasei, >99%), 메탄올, 아세톤(Oriental Chemical Industries), CaH₂(Sigma Chemical Co., 95%)은 특급시약을 더 이상의 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2. 중 합

CaH₂로 엄격하게 건조한 VAc를 진공라인 상에서 감압증류하여 AIBN과 TDFHI를 넣은 중합관에 도입하고 동결-용융 과정을 수회 반복하여 탈기하고 봉관한 후 소정의 반응온도에서 500W 고압 수은등(Ushio UI-501-C)을 이용하여 중합을 수행하였다.

소정의 시간 중합한 후 개관하고 과량의 아세톤을 첨가하여 중합반응을 정지시켰다. 얻어진 중합체 상온에서 48시간 진공 건조하였다. 중합체의 수율은 건조 무게를 측정하여 결정하였다.

2.3. 분자량 측정

중합체의 수평균중합도 및 분자량분포는 10³, 10⁴, 10⁵ Å의 styragel column이 직렬로 연결된 Gel Permeation Chromatography(GPC, Spectra Physics사)를 사용하여 측정하였다.(polystyrene standard, flow rate ; 1mL/min, eluent ; tetrahydrofuran)

3. 결과 및 고찰

Table 1에 여러 가지 조성의 중합계의 중합결과를 나타내었다. 중합계의 조성을 VAc/ TDFHI/ AIBN의 몰비로 표현하였을 때 100/ 1/ 2의 조성에서 얻어진 고분자는 매우 좁은 분자량 분포를 가지며 또 생성고분자의 수평균중합도는 VAc와 TDFHI의 몰비로부터 계산된 이론치에 가까운 값을 보이고 있어 리빙성을 나타내고 있음을 알 수 있으나 VAc의 몰분율이 큰 1000/ 1/ 2에서는 리빙성이 관측되지 않는다.

중합계의 조성을 VAc/ TDFHI/ AIBN의 몰비로 나타내어 100/ 1/ 2인 계의 온도를 변화시키면서 열 및 광중합하였을 때의 시간-수율 곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 열이나 광중합에서 반응온도가 60°C 이상일 때는 수율이 100%에 이를 수 있으나 40°C에서 행한 광중합계의 수율은 80%를 넘지 못하는 것을 알 수 있는데 이는 AIBN의 분해에 의해서 생성된 라디칼종이 단량체가 완전히 소진되기 전에 실패되는 과정이 존재함을 의미하는 것으로 해석된다. 또 열중합에서는 상당한 기간에 유도기간이 나타나는데 비해 광중합에서는 유도기간이 거의 나타나지 않는 것으로 보아 두 반응계에서의 중합반응기구가 서로 상이함을 알 수 있다.

중합계의 조성을 100/ 1/ 2로 고정된 광중합 및 열중합에서 얻어진 생성고분자의

수평균중합도와 수율 간의 관계를 Fig. 2에 보였는데 광 및 열중합계 모두에서 생성 고분자의 수평균중합도가 수율이 증가함에 따라 증가하는 리빙중합의 특징이 나타남을 알 수 있다. 그러나 열중합계의 경우에는 VAc와 AIBN의 몰비로부터 구해진 이론 수평균중합도와 실험치가 비교적 양호하게 일치하고 있음에 비해 광중합계의 경우에는 실험치가 이론치보다 대체적으로 낮은 값을 가지며 이러한 경향은 수율이 증가할수록 특히 중합온도가 낮을수록 뚜렷한 경향을 보인다. 광중합에서 나타나는 이러한 경향은 AIBN의 광분해로 생성되는 라디칼종의 지속적인 생산이 라디칼종의 안정을 가져오는 요오드교환반응 및 그 평형에 영향을 미쳐 연쇄이동 및 정지반응을 촉진하기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결론

AIBN을 개시제로 사용한 VAc의 라디칼 광중합으로부터 이론치에 가까운 수평균중합도와 좁은 분자량분포를 갖는 PVAc의 중합이 가능함을 밝혀졌으며 또 중합속도는 열중합에 비해 훨씬 크므로 분자량분포가 좁고 수평균중합도가 100정도 되는 PVAc의 합성방법으로 매우 유용할 것으로 사료된다.

Table 1. Results of Polymerization

Polymerization			Experimental \overline{DP}_n	Theoretical \overline{DP}_n	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Final Conversion
Composition.	Method.	Temp(°C)				
100/1/2	T	80	100	100	1.34	100
	T	60	98.8	100	1.32	100
	P	60	79.1	100	1.39	100
	P	40	61.6	90	1.42	<100
1000/1/2	T	80	808.1	800	1.33	<100
	P	40	259.3	400	1.43	<50

T: thermal P: photo-induced

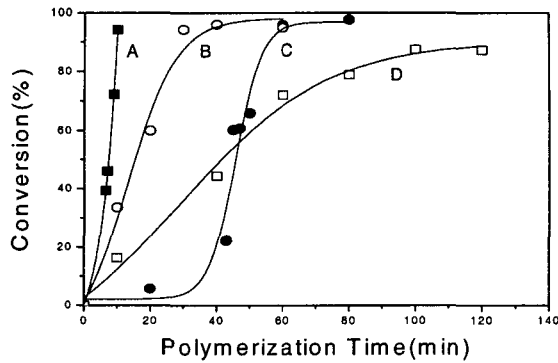


Fig. 1 Time-Conversion Curves of VAc Polymerization carried out in the presence of TDFHI. Composition: 100/1/2(expressed in the molar ratio of VAc/TDFHI/AIBN)
Method of Polymerization: Temp(°C)
A: 80, in the dark, B: 60, under irradiation, C: 60, in the dark, D: 40, under irradiation.

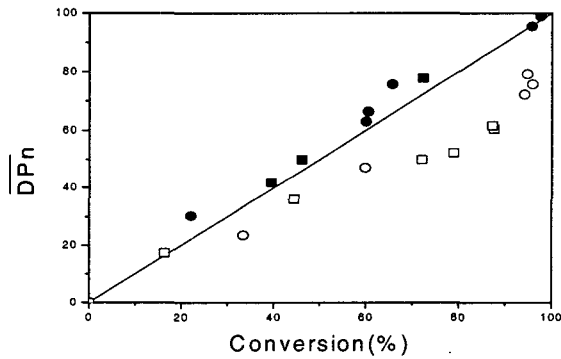


Fig. 2. Relationship between % conversion and Number average degree of polymerization in the Polymerization of VAc carried out in the presence of TDFHI.
● : polymerization in the dark at 60°C,
◆ : polymerization in the dark at 80°C
○ : photo-induced polymerization carried out at 60°C,
□ : photo-induced polymerization carried out at 40°C.

5. 참고문헌

- 1) K. Matyjaszewski, S. Gaynor, and J. Wang, *Macromolecules*, **28**, 2093(1995).
- 2) S. Gaynor, J. Wang, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **28**, 8051(1995).
- 3) A.-Dieter Schlüter, "Synthesis of Polymers", p. 180, Wiley-VCH, 1998.
- 4) D. Britton, F. Heatley, and P. Lovell, *Macromolecules*, **31**, 2828 (1998).