

디페닐요오드늄 염 존재 하에서의 비닐 에테르의 광양이온중합 (I)

권순홍, 마석일

인하대학교 섬유공학과

Photo-induced Cationic Polymerization of Vinyl Ethers in the presence of Diphenyliodonium Salts (I)

Soonhong Kwon and Soukil Mah

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

1. 서 론

양이온 리빙 중합은 분자량 분포가 좁으며 분자량 및 말단기를 조절할 수 있고 블록중합체의 합성이 용이하다는 장점이 있어 많은 연구들이 진행되어 왔다¹. 그러나 액체 또는 기체상의 개시제를 사용함으로써 엄격히 건조된 상태의 중합계를 유지하기 위해 많은 주의를 기울여야 하는 단점이 있다.

본 연구실에서는 이러한 단점을 극복하기 위해 고체상인 요오드화 디페닐요오드늄(DPII)와 요오드화 아연을 광양이온 개시제로 이용한 이소부틸비닐에테르(IBVE)의 광양이온 리빙 중합을 보고한 바 있다.²⁻³ DPII는 열에 안정하여 가열함으로써 손쉽게 건조가 가능하여 엄격히 건조된 중합계의 준비가 용이한 장점이 있다. 본 연구에서는 다양한 디페닐요오드늄 염(DPIX)과 할로젠화 아연(ZnX_2)를 개시제로 이용하여 IBVE의 광양이온중합을 행하고 그 리빙성(living nature)을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

IBVE(Aldrich)는 10% 수산화나트륨 수용액과 증류수로 수세한 후 증류하여 진공 라인 상에서 CaH_2 를 사용하여 건조하였다. 요오드화 디페닐요오드늄(DPII, Tokyo Kasei), 브롬화 디페닐요오드늄(DPIBr, Aldrich), 염화 디페닐요오드늄(DPICl, Tokyo Kasei), 요오드화 아연(ZnI_2 , Aldrich), 브롬화 아연($ZnBr_2$, Aldrich), 염화 아연($ZnCl_2$, Aldrich)는 특급시약을 구입하여 더 이상의 정제없이 그대로 사용하였다. 용매로 사용된 디클로오메탄(CH_2Cl_2)은 분별증류하여 정제한 후 사용하였다.

2.2. 중 합

중합관에 개시제인 DPIX와 ZnX_2 를 넣은 후 진공라인 상에서 100°C 로 가열하여 건조한 후 IBVE와 CH_2Cl_2 를 계량관을 거쳐 중합관에 trap-to-trap 증류로 옮긴 후 봉 관하였다. 500W 고압수은등(Ushio UI-501-C)을 사용하여 -78°C 에서 소정시간 광 주사후 소정의 온도에서 소정의 시간동안 중합한 후 암모니아성 메탄올을 가해 중합을 정지시켰다. 얻어진 고분자는 10% 티오황산나트륨 수용액과 증류수로 수세한 후 감압 건조하였다. 중합 수율은 중량법으로 구하였다.

2.3. 수평균분자량 및 분자량 분포의 측정

중합체의 수평균분자량 및 분자량 분포는 Gel Permeation Chromatography(GPC, Spectra Physics)로 측정하였다. 용매는 테트라하이드로퓨란(THF)을 사용하였고 유속은 $1\text{mL}/\text{min}$ 으로 하였으며 검량선은 폴리스티렌을 이용하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 DPII 존재 하에서 ZnX_2 를 바꾸어가면서 조사한 IBVE의 시간과 수율의 관계를 나타낸 것이다. ZnI_2 를 사용한 경우에는 최종 수율이 100%까지 도달함을 알 수 있는데 이는 중합활성종이 단량체가 모두 소비될 때까지 그 활성을 유지함을 보여주는 것이다. 그러나 $ZnCl_2$ 를 사용한 경우는 30시간의 중합 후에도 수율 50%이하에 머물고 있다.

Fig. 2는 Fig. 1에서 얻어진 고분자의 수율과 수평균분자량 및 분자량 분포의 관계를 나타낸 것이다. ZnI_2 의 경우에는 수율이 증가함에 따라 수평균분자량이 직선적으로 증가하고 있으며 분자량 분포도 1.3정도의 좁은 분포를 나타내고 있다. 그러나 $ZnCl_2$ 의 경우는 수율과 수평균분자량이 직선의 관계에는 있으나 분자량 분포는 1.5-1.7정도로 다소 높은 결과를 보였다.

$ZnCl_2$ 를 루이스 산으로 사용하는 경우에는 높은 루이스 산도에 의해 중합활성종이 안정화되지 못하여 연쇄이동반응이나 정지반응과 같은 사슬절단반응이 존재하기 때문인 것으로 해석된다.

Fig. 3은 DPICl 존재하 에서 ZnX_2 를 바꾸어가면서 조사한 IBVE 중합의 시간과 수율의 관계를 나타낸 것이다. ZnI_2 를 사용한 경우에는 DPII 존재 하에서와 같이 최종 수율이 100%까지 도달함을 알 수 있는데 중합기간 전반에 걸쳐서 성장활성종의 활성이 유지되기 때문인 것으로 해석된다. $ZnBr_2$ 를 사용하는 경우는 중합속도가 다소 저하되는 결과를 보였으며 $ZnCl_2$ 를 사용하는 경우에는 수율이 5%이상 증가하지 않는 결과를 보였다. $ZnCl_2$ 의 경우는 DPII 존재 하에서와 같이 부반응이 존재하기 때문인 것으로 해석된다.

Fig. 4는 Fig. 3에서 얻어진 고분자의 수율과 수평균분자량 및 분자량 분포의 관계

를 나타낸 것이다. ZnI_2 , $ZnBr_2$ 의 경우 수율이 증가함에 따라 수평균분자량이 직선적으로 증가하고 있으며 분자량 분포도 1.3정도의 좁은 분포를 나타내고 있다. 따라서 DPICl 존재 하에서는 ZnI_2 와 $ZnBr_2$ 를 사용하는 경우 리빙성이 있음을 확인하였다.

4. 결론

DPII와 DPICl을 광개시제로 사용하는 경우 ZnI_2 또는 $ZnBr_2$ 존재 하에서는 단량체가 모두 소비될 때까지 중합이 진행되며 수율이 증가함에 따라 수평균분자량이 직선적으로 증가하고 좁은 분자량 분포를 가진 고분자가 얻어지므로 리빙성이 있음을 확인하였으나 $ZnCl_2$ 존재 하에서는 최종 수율이 100%에 이르지 못하는 것으로 보아 연쇄이동 또는 정지반응 등의 부반응이 일어나는 것으로 해석된다.

5. 참고문헌

1. T. Higashimura and M. Sawamoto, *Adv. Polym. Sci.*, **62**, 49 (1984)
2. 권순홍, 이연성, 마석일, *한국섬유공학회 학술발표회 논문집*, **34(1)**, 31 (2001)
3. 권순홍, 전현정, 이연성, 마석일, *한국섬유공학회 학술발표회 논문집*, **34(2)**, 223, (2001)

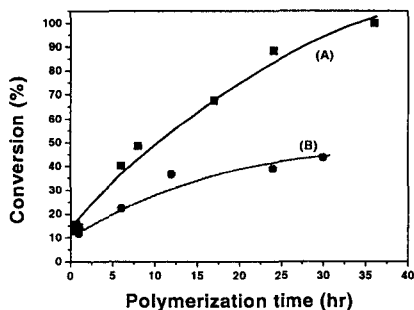


Figure 1. Time-Conversion Curves of Photo-induced Polymerization of IBVE. $[M] = 1.42M$, $[DPII] = 0.635mM$, $[ZnX_2] = 1.160mM$, Polymerization Temp. : $-30^{\circ}C$, Irradiation Time. : 10min at $-78^{\circ}C$, ZnX_2 : (A) ZnI_2 , (B) $ZnCl_2$.

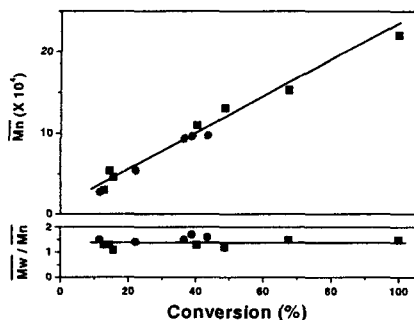


Figure 2 Conversion-Mn and MWD Curves of Photo-induced Polymerization of IBVE. $[M] = 1.42M$, $[DPII] = 0.635mM$, $[ZnX_2] = 1.160mM$, Polymerization Temp. : $-30^\circ C$, Irradiation Time. : 10min at $-78^\circ C$, ZnX_2 : ■ ZnI₂, ● ZnCl₂.

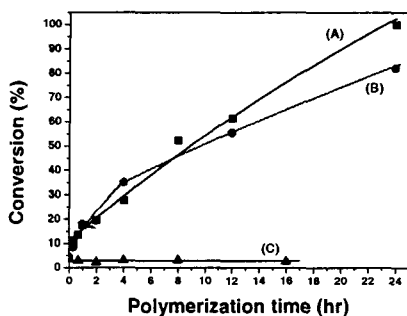


Figure 3 Time-Conversion Curves of Photo-induced Polymerization of IBVE. $[M] = 1.42M$, $[DPICl] = 0.635mM$, $[ZnX_2] = 1.160mM$, Polymerization Temp. : $-30^\circ C$, Irradiation Time. : 10min at $-78^\circ C$, ZnX_2 : (A) ZnI₂, (B) ZnBr₂, (C) ZnCl₂.

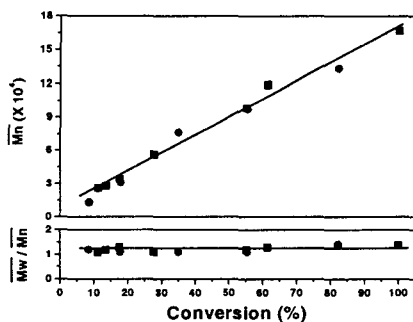


Figure 4 Conversion-Mn and MWD Curves of Photo-induced Polymerization of IBVE. $[M] = 1.42M$, $[DPICl] = 0.635mM$, $[ZnX_2] = 1.160mM$, Polymerization Temp. : $-30^\circ C$, Irradiation Time. : 10min at $-78^\circ C$, ZnX_2 : ■ ZnI₂, ● ZnBr₂.