

이소부틸비닐에테르의 광양이온 리빙중합에 미치는 용매효과

한규찬, 권순홍, 전현정, 마석일

인하대학교 섬유공학과

Solvent Effect in Photoinduced Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether

Kyuchan Han, Soonhong Kwon, Hyunjeong Joen and Soukil Mah

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

1. 서론

요오드화 아연과 수소화 요오드에 의해 개시되는 비닐에테르류 단량체의 양이온 리빙 중합이 보고⁽¹⁾된 이래 리빙 중합 개시제에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다. 본 연구자들은 광양이온중합 개시제인 요오드화 디페닐요드늄과 할로젠화 아연 존재 하에서 비닐에테르 단량체의 광양이온중합을 실시하여 비극성 용매 하에서 연쇄이동이나 정지반응이 존재하지 않는 리빙중합을 보고한^(2,4) 바 있는데 이 중합에서 비닐에테르 단량체와 프로톤산에 의하여 생성된 단량체 adduct의 C-I 결합이 안정한 공유결합을 형성하나 요오드화아연에 의해 C-I 결합의 분극화되어 활성화됨으로서 개시와 성장반응이 가능한 것으로 설명되었다. 따라서 리빙중합은 연쇄반응 및 정지반응을 억제할 정도의 C-I 결합의 안정성과 함께 성장반응을 계속할 수 있는 적당한 반응성을 갖출 때 비로소 가능한 것으로 해석되었는데 이러한 성장말단의 안정성과 반응성은 매질의 극성에 의해 결정될 것으로 사료된다.

본 연구에서는 ZnI_2 존재 하에서 광개시된 이소부틸비닐에테르 (IBVE)의 광 양이온 리빙중합에 있어서 용매의 극성이 양이온중합의 리빙성에 미치는 영향을 검토하였다. 극성용매로서는 디에틸에테르 (DEE), 비극성용매로서는 톨루엔을 혼합하여 조절하였고 반응온도 등의 인자의 영향도 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

Isobutyl Vinyl Ether(Aldrich, purity>99%)는 10% 수산화나트륨 수용액으로 수세한 후 증류하여 진공라인 안에서 CaH_2 를 사용하여 10일 이상 건조 하였다. Diphenyliodonium Iodide(Tokyo Kasei)와 ZnI_2 (Aldrich, purity>99.99%)는 정제하지 않고 구입한 것을 그대로 사용하였다. 용매로서 톨루엔, 디에틸에테르(Didehtyl ether)는 증류하여 정제한 후 진공라인 안에서 CaH_2 상에서 건조하여 사용하였다.

2.2. 중 합

중합관에 개시제인 DP11와 ZnI_2 를 넣은 후 진공라인 상에서 $100^\circ C$ 로 가열하여 개시제와 ZnI_2 를 건조한 다음 단량체인 IBVE와 용매인 톨루엔과 디에틸에테르를 계량관을 거쳐 중합관으로 trap-to-trap 증류로 옮긴 후 봉관하였다. 광중합의 광원으로 500W 고압 수은등의 전색광을 사용하여 $-78^\circ C$ 에서 소정의 시간동안 조사하였고 광조사후 $0^\circ C$ 에서 소정의 시간동안 암반응 시킨 후 암모니아성 메탄올을 가해 중합을 정지시켰다. 얻어진 고분자는 10% 티오황산나트륨 수용액으로 수세한 후 48시간 이상 감압 하에서 건조하였다. 중합 수율은 건조한 중합체의 무게를 측정하여 결정하였다.

2.3. 중합도 및 분포의 측정

중합체의 평균분자량 및 분자량 분포는 10^3 , 10^4 , 10^5 Å의 칼럼이 직렬로 연결된 gel permeation chromatography(GPC, Spectra Physics)로 측정하였다. 용매는 THF를 사용 하였으며 유속은 1ml/min 이었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1.은 용매를 톨루엔에 디에틸에테르(DEE)를 체적비 10%를 첨가한 혼합용매를 사용하고 -78°C 에서 10분 간 광조사하고 0°C 에서 암반응 시켜 얻어진 poly(IBVE)의 수율과 수평균분자량과의 관계를 보인 것이다. 수율이 증가할수록 생성 고분자의 수평균분자량이 직선적으로 증가함을 알 수 있으며 얻어진 중합체의 분자량 분포의 값이 $M_w/M_n < 1.6$ 의 비교적 적은 값을 나타내고 있어 중합활성종이 정지 또는 연쇄이동반응에 의해서 파괴되지 않고 성장이 계속되는 리빙성을 나타내고 있음을 시사한다.

Fig. 2.은 혼합용매의 조성을 변화시키면서 행한 중합의 시간-수율곡선을 보인 것이다. 광조사는 -78°C 에서, 암반응은 Fig. 1.에서와 마찬가지로 0°C 에서 행하였는데 비극성용매인 톨루엔에 극성용매인 DEE를 첨가하는 양이 증가할수록 중합속도가 증가함을 알 수 있다.

Fig. 3.은 용매를 변화시키면서 얻어진 중합체의 수평균분자량과 수율과의 관계를 보인 것이다. 모든 경우에 수율이 증가할수록 얻어진 고분자의 수평균분자량은 직선적으로 증가하는 경향을 보이고 있으나 순수한 극성인 DEE 용매의 경우 중합초반에 수평균분자량의 값이 혼합용매를 사용한 경우보다 높으며 톨루엔만을 사용한 계에서는 혼합용매에서 얻어진 중합체의 수평균분자량보다 낮은 값을 나타낸다. 순수한 비극성용매인 톨루엔계에서나 극성용매인 DEE 계에서는 수율-수평균분자량의 관계가 직선성을 벗어나며 두 파라미터 간의 가장 좋은 직선성은 혼합용매를 사용한 계에서 관측되었는데 이는 혼합용매의 계에서만 연쇄이동 및 정지반응이 억제되고 단량체인 IBVE와 광개시제인 DPII의 광분해에 의해 생성된 프로톤산의 몰비에 의해 결정되는 수평균분자량을 갖는 중합체가 얻어짐을 의미하는 것으로 해석된다.

그러므로 IBVE/DPII의 몰비를 4배로 증가시키고 얻어지는 중합체의 수평균분자량과 수율관계를 Fig. 4.에 보였는데 수율이 증가할수록 수평균분자량의 값이 증가하기는 하나 이러한 조건에서는 중합수율이 100%에 이르지 못하므로 중합도가 7000 이상 증가하지 않음을 알 수 있었다.

4. 결론

ZnI_2 존재 하에서 DPII를 광개시제로 사용하여 IBVE의 광양이온중합을 행하였고 용매가 성장 양이온에 미치는 영향을 확인하였다. 리빙성이 나타나는 중합도는 7000 이하이며 이 조건하에서는 분자량 분포가 비교적 좁으며 수평균분자량값을 임의로 조절할 수 있음을 확인하였다.

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)
4. 권순홍, 마석일, 한국섬유공학회 학술발표회 논문집, 35(1), 45 (2002)

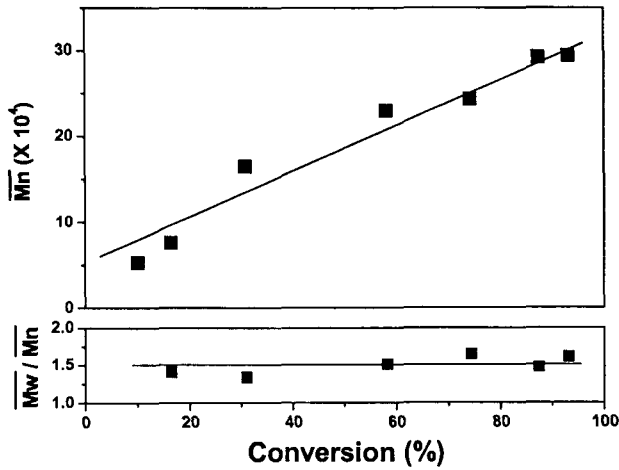


Figure 1. Conversion- \overline{Mn} and MWD Curves of Photo-induced Polymerization of IBVE.
 $[M] = 1.42M$, $[DPII] = 0.907mM$, $[ZnI_2] = 1.160mM$,
 Polymerization Temp. : $0^\circ C$, Irradiation Time. : 10min at $-78^\circ C$
 Solvent used : Toluene/DEE (90/10 v/v%)

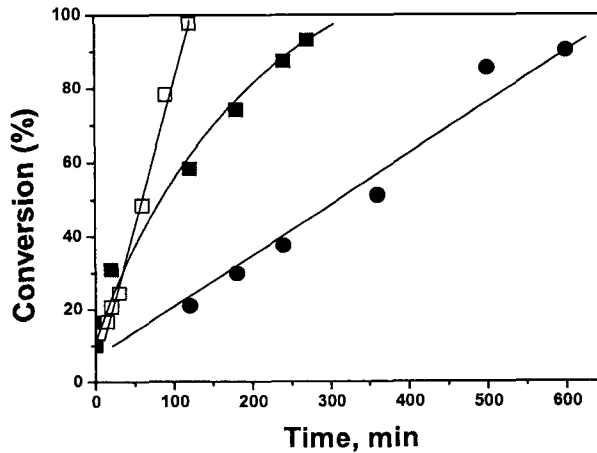


Figure 2. Time-Conversion Curves of Photo-induced Polymerization of IBVE.
 $[M] = 1.42M$, $[DPII] = 0.907mM$, $[ZnI_2] = 1.160mM$,
 Polymerization Temp. : $0^\circ C$, Irradiation Time. : 10min at $-78^\circ C$
 Solvent : ■ Toluene/DEE (90/10 v/v%), □ DEE (100%), ● Toluene (100%)

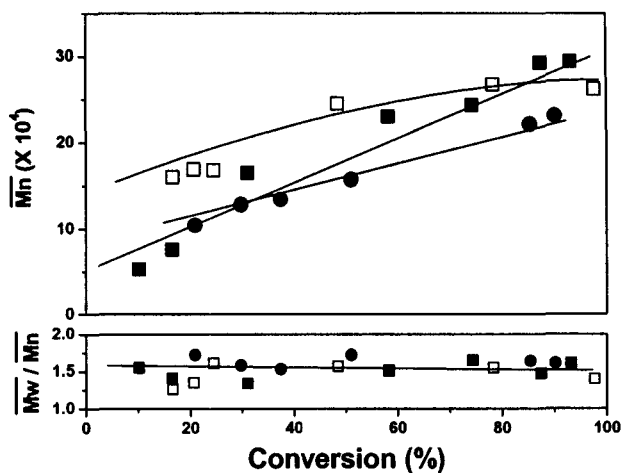


Figure 3. Conversion-Mn and MWD Curves of Photo-induced Polymerization of IBVE.

[M] = 1.42M, [DPII] = 0.907mM, [ZnI₂] = 1.160mM,

Polymerization Temp. : 0°C, Irradiation Time. : 10min at -78°C

Solvent : ■ Toluene/DEE (90/10 v/v%), □ DEE (100%), ● Toluene (100%)

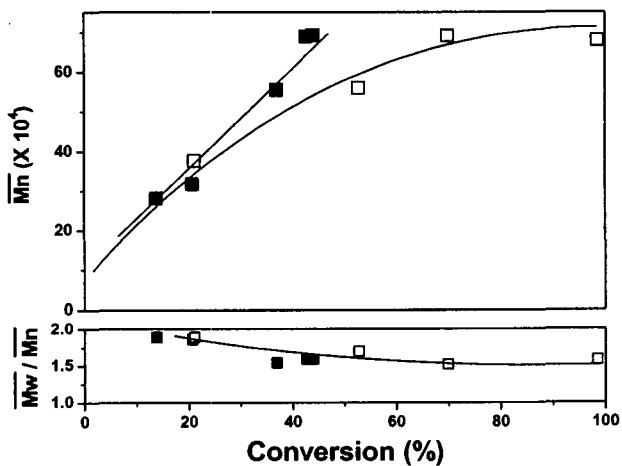


Figure 4. Conversion-Mn and MWD Curves of Photo-induced Polymerization of IBVE.

■ : [M] = 6.02M, [DPII] = 0.961mM, [ZnI₂] = 1.229mM,

□ : [M] = 3.66M, [DPII] = 0.583mM, [ZnI₂] = 0.746mM,

Polymerization Temp. : 0°C, Irradiation Time. : 10min at -78°C

Solvent : Toluene/DEE (90/10 v/v%)