

tert-Butyl Vinyl Ether의 양이온중합

권순홍, 전현정, 한규찬, 마석일

인하대학교 섬유공학과

Cationic Polymerization of tert-Butyl Vinyl Ether

Soonhong Kwon, Hyunjeong Jeon, Kyuchan Han, Soukil Mah

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

1. 서 론

요오드 2분자가 양이온(I^+)과 음이온(I_3^-)로 해리되어 이 때 생성된 양이온에 의한 비닐 에테르류의 양이온 중합에 관한 연구는 보고된 바 있으나¹⁾ 요오드를 개시제로 사용한 삼차부틸 에테르의 양이온 중합에 관한 결과가 발표된 것은 별로 눈에 띄이지 않는다. 삼차 부틸 에테르는 단량체의 활성이 크고 중합거동이 타 비닐 에테르류와 매우 다르기 때문에^{3,4)} boron trifluoride diethyl etherate를 개시제로 하고, n-헵탄이나 톨루엔과 같은 비극성용매를 사용하여 저온에서 중합을 행한 결과만이 보고되고 있다.^{2,5)}

따라서 본 연구에서는 I_2 존재 하에서 개시되는 양이온중합에 있어 각종 첨가물 즉 요오드화 디페닐요드늄(DPII), 요오드화 아연(ZnI_2) 등의 존재하에서 t-BVE의 광 또는 열중합 거동을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료

tBVE(Aldrich, purity>99%)는 10% 수산화나트륨 수용액으로 수세한 후 증류하여 진공라인 안에서 CaH_2 를 사용하여 10일 이상 건조 하였다. DPII(Tokyo Kasei)와 I_2 (Aldrich, purity>99.999%)는 정제하지 않고 구입한 것을 그대로 사용하였다. 용매로서 톨루엔과 디에틸 에테르(DEE)는 증류하여 정제한 후 진공라인 상에서 CaH_2 를 사용하여 10일 이상 건조하였다.

2.2 중합

광중합의 경우 중합관에 개시제인 DPII와 I_2 를 넣은 후 고진공 하에서 개시제와 I_2 를 건조한 다음 단량체인 tBVE와 용매인 톨루엔을 계량관을 거쳐 중합관으로 trap-to-trap 증류로 옮긴 후 봉관 하여 중합시료를 준비하였다. 암반응의 경우 시료를 $-78^\circ C$ 에서 보관하면서 중합을 진행시켰으며 광 중합의 경우 광원으로는 500W 고압 수은등의 전색광을 사용하여 $-78^\circ C$ 에서 소정의 시간동안 조사하고 동일한 온도에서 암반응을 통하여 중합을 진행하였으며 암중합의 경우 소정의 시간동안 반응시킨 후 암모니아성 메탄올을 가해 중합을 정지시켰다. 침전으로 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 Gel Permeation Chromatography(GPC, Spectra Physics)로 측정하였다. 용매는 THF를 사용하였으며 유속은 1ml/min이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 암중합

Fig. 1에 I₂ 또는 DPII와 I₂를 함께 첨가하고 -78C에서 진행된 t-BVE의 중합-수율곡선을 보였다. I₂만을 개시제로 사용하여 개시된 중합에서는 중합수율이 100%에 이를 때까지 중합이 진행됨을 보이고 있는데 비해 DPII가 첨가된 계에서는 중합속도가 크게 감소하고 있을 알 수 있다. Fig. 2에는 Fig. 1에 조인 조건에서 생성된 중합체의 수평균중합도 및 분자량분포의 중합수율에 대한 의존성을 나타내었다. DPII의 존재와 무관하게 생성중합체의 수평균중합도는 수율의 증가에 따라 증가하며 생성된 중합체의 분자량분포는 1.6 이하의 값을 보이는 전형적인 리빙성을 가지고 있음을 시사하고 있으나 DPII 첨가계에서 얻어지는 중합체의 수평균 중합도가 대응되는 비첨가계의 값에 비해 높은 것을 알 수 있다.

3.2 광중합

Fig. 3에 동일한 중합계의 광중합의 수율-시간 곡선을 보였는데 광중합에 있어서도 중합반응이 단량체가 완전히 소진될 때 까지 진행되며 생성중합체의 수평균중합도는 수율이 증가함에 따라 증가되며 또한 생성중합체의 분자량 분포도 매우 좁아 광중합에 있어서도 리빙양이온중합의 특징을 나타내고 있음을 알 수 있으나 광중합에 있어서도 암중합에서의 결과와 마찬가지로 DPII의 첨가는 중합속도의 감소를 초래하고 있을 뿐 만 아니라 생성중합체의 수평균중합도의 증가를 가져옴을 알 수 있다. I₂만을 사용한 중합계에서 광의 조사에 의한 중합거동의 변화는 관찰되지 않았으나 DPII 첨가에 의해 중합속도 및 생성중합체의 중합도에 크게 영향을 미침을 알 수 있었는데 이러한 결과에 대한 동력학적 해석과 검토를 가하였다.

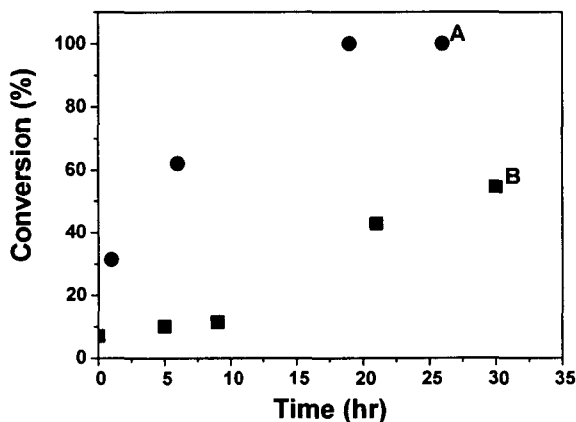


Fig. 1. Time-Conversion curve of t-butyl vinyl ether in toluene, initiated by I₂

or I_2 in conjunction with DPII. Reaction conditions: Temp: -78°C ,
 Concentrations: $[M]=1.42\text{M}$, $[I_2]=1.160\text{mM}$, $[DPII]=0.907\text{mM}$
 A: initiated by I_2 alone, B: initiated by I_2 in the presence of DPII

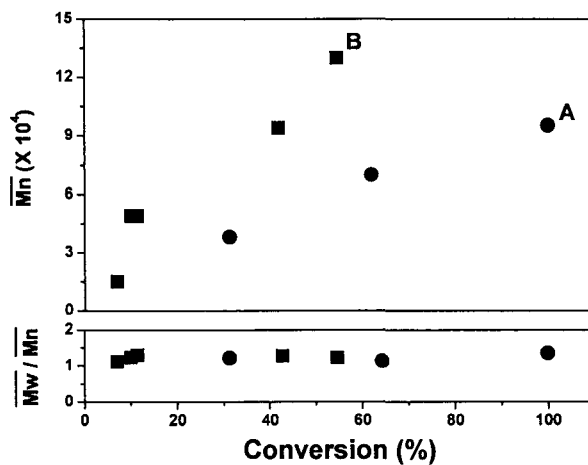


Fig. 2. Dependence of DP and MWD of the resulting polymer on % conversion
 Reaction conditions: Temp: -78°C , Concentrations $[M]=1.42\text{M}$, $[I_2]=1.160\text{mM}$,
 $[DPII]=0.907\text{mM}$, Solvent: toluene A: initiated by I_2 alone, B: initiated by I_2 in
 the presence of DPII

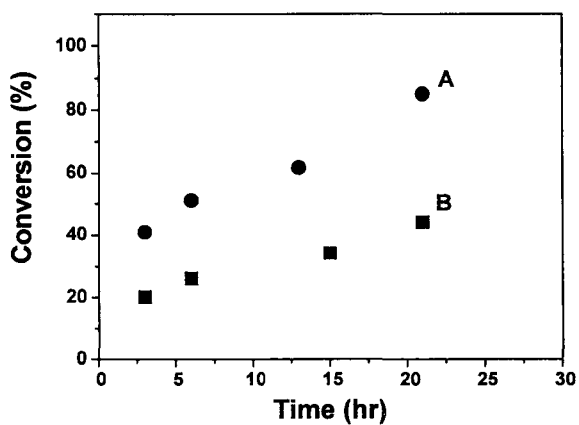


Fig. 3. Time-conversion curve of photoinduced polymerization of t-butyl vinyl
 ether in toluene in the presence of I_2 and DPII. Reaction temp: -78°C ,

Concentrations : $[M]=1.42M$, $[I_2]=1.160mM$, $[DPII]=0.907mM$,
 A: initiated by I alone, B: initiated by I_2 in the presence of DPII

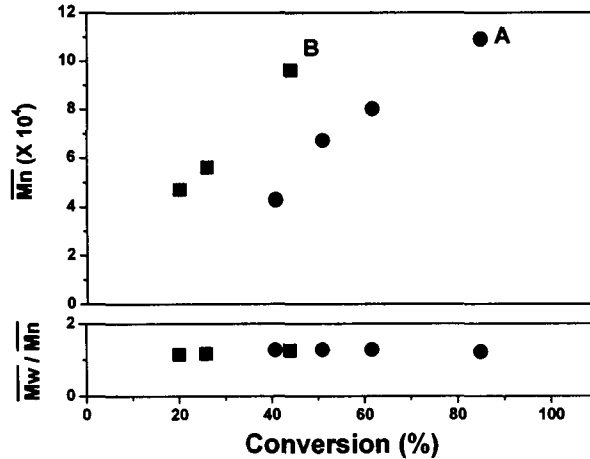


Fig. 4. Dependence of number average degree of polymerization and molecular weight distribution on % conversion in photoinduced polymerization t-butyl vinyl ether in toluene. Reaction conditions: Temp: $-78^{\circ}C$,
 Concentrations : $[M]=1.42M$, $[I_2]=1.160mM$, $[DPII]=0.907mM$
 A: initiated by I alone, B: initiated by I_2 in the presence of DPII

4. 결론

I_2 를 개시제로 사용한 t-butyl vinyl ether의 양이온리빙중합에 있어 열중합 및 광중합에 있어 DPII의 첨가효과를 검토하였는 바 DPII의 첨가에 관계없이 연쇄이동이나 정지반응이 존재하지 않는 리빙중합의 특징이 나타남을 확인하였으며 DPII의 첨가효과를 검토하였다.

5. 참고문헌

- 1) 마석일, 권순홍, 이연성 한국 섬유공학회 추계 학술발표회 논문집, 61, 2000
- 2) T. Higashimura, K. Suzuki, and S. Okamura, *Makromol. Chem.*, **60**, 47 (1992).
- 3) 今西幸男, 中山博之, 東村敏延, 岡村誠三, *高分子化學*, **19**, 209 (1962)
- 4) S. Aosima, K. Shachi and E. Kobayashi, *Polymer Journal*, **26**, 3 (1994)
- 5) S. Okamura, T. Kodama and T. Higashimura, *Makromol. Chem.*, **53**, 180 (1962)