

광개시에 의한 Vinyl Acetate의 RAFT 중합

함민경,¹ 류원석,² 곽영제¹

¹숭실대학교 유기신소재파이버공학과, ²영남대학교 섬유패션학부

Photo-initiated RAFT Polymerization of Vinyl Acetate

Min-kyoung Ham,¹ Won Seok Lyoo,² and Young-Je Kwark¹

¹Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul, Korea

²School of Textiles, Yeungnam University, Kyongsan, Korea

1. 서론

Poly(vinyl alcohol) (PVA)는 fiber, 필름, 접착제 등의 많은 용도로 널리 활용되고 있는 중요한 고분자다. PVA의 물리적·화학적 성질은 고분자 사슬의 입체규칙성에 영향을 받아서 높은 syndiotacticity를 가지는 PVA는 높은 열 저항성이나 강도를 가진다. PVA의 전구체로 가장 많이 쓰이는 poly(vinyl acetate)는 최근에 개발된 controlled radical polymerization 방법들 중의 하나인 radical addition and fragmentational chain transfer (RAFT) process를 통하여 분자구조가 제어된 고분자를 얻을 수 있다고 알려져 있다. Syndiotacticity 함량이 높은 PVA를 얻기 위해서는 저온으로 중합하는 것이 유리하다. 저온에서 중합이 가능한 광중합방법을 사용하여 RAFT process로 PVA를 중합한다면 분자량과 입체구조와 같은 분자구조가 제어된 고분자를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 이 단계로 나아가기 전에 본 연구에서는 일반적으로 알려진 vinyl acetate의 RAFT process 조건을 광중합법에도 적용할 수 있는지 알아보려고 한다.

2. 실험

2-1 시약

Vinyl acetate와 AIBN은 사용 전에 증류와 재결정의 방법을 사용하여 정제하였다. 그 외의 약품은 별다른 정제 없이 그대로 사용하였다. RAFT process에 필요한 MADIX agent로는 methyl (ethoxycarbonothiol)sulfanyl acetate를 선정하였고, 이는 문헌의 방법을 따라서 합성하였다.^{reference}

2-2 Vinyl acetate의 중합

산소와 물을 차단하기 위해 glove box에서 모든 반응물질을 첨가하였다. 20 mL의 vial에 vinyl acetate 1 mL, 광개시제 (BAPO, bis(2,4,6-trimethylbenzyl)phenylphosphine oxide, 0.01 mol), MADIX agent(0.022 mol)를 넣고 밀폐하였다. 반응은 UV경화기에서 3시간 동안 진행되었다. 중합 후 얻어진 고분자는 THF에 녹인 후 gel permeation chromatography(GPC)를 사용하여 분자량과 분자량 분포를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

실험의 조건과 결과는 Table 1에 나타내었다. 반응에 사용한 변수로는 두 가지를 고려하였다. 실험에 사용된 UV경화기는 UV가 조사되는 동시에 50 °C의 열을 발생한다. 따라서 중합이 열에 의한 것이지 UV 조사에 의한 것인지를 알아보기 위해 반응기에 은박지를 씌어 빛을 차단한 대조 실험을 하였다. 또한 중합이 RAFT process를 따르는지의 여부를 알아보기 위하여 MADIX agent를 사용한 것과 이를 사용하지 않고 일반적인 광중합을 따르는 것을 비교하는 실험을 시행하였다.

Table 1. Vinyl Acetate의 중합

실험	VAc	광개시제	MADIX	UV	온도	Yeild	Mw	PDI
A	1 ml	0.032 g	-	X	50 °C	0%	no reaction	
B	1 ml	0.032 g	-	O	50 °C	64.5%	39,000	1.94
C	1 ml	0.032 g	0.0126 g	X	50 °C	0%	no reaction	
D	1 ml	0.032 g	0.0126 g	O	50 °C	35.9%	14,500	1.32
E	1 ml	0.016 g	0.0126 g	O	50 °C	32%	8,574	1.09

실험 A와 C을 보면 UV의 조사 없이 시행한 실험은 중합이 일어나지 않았다. 3시간 후에도 반응액의 점도 변화는 거의 보이지 않았다. 이에 비해 UV가 조사된 실험 B와 D에서는 중합이 진행되어 고체의 고분자가 얻어졌다. 이로부터 UV경화기에서 나오는 열에 상관없이 빛에 의해서 라디칼이 만들어져서 중합반응이 일어났다는 것을 확인할 수 있었다. 실험 B와 D를 비교하여보면 MADIX agent가 사용된 실험 D의 경우 반응이 매우 천천히 진행되는 것을 알 수 있었다. 이는 AIBN을 개시제로 사용하는 RAFT process의 경우에도 마찬가지로 관찰되는 현상으로 MADIX agent에 의해 반응계 내의 라디칼의 농도가 조절되었기 때문이다. 얻은 고분자의 분자량을 비교해보면 일반 광중합에 비해 MADIX agent가 사용한 경우의 분자량이 약 2.6배 줄어든 것을 볼 수 있다. 또한 MADIX agent가 사용한 경우 얻은 고분자의 PDI가 일반 광중합의 경우의 PDI 보다 낮은 값을 보임을 알 수 있다. 이는 중합 반응이 RAFT process를 따를 수 있는 가능성을 보여주는 것이다. 그러나 이 반응이 RAFT process를 따른다고 확신하기에는 조금 높은 분자량과 PDI 값을 보였다. 개시제의 양이 너무 많아서 MADIX agent가 충분히 반응을 제어하지 못했을 가능성을 생각해서 광개시제의 양을 반으로 줄여서 실험한 결과 Mw가 8574, PDI가 1.09를 가진 훨씬 조절된 구조를 가진 고분자를 얻을 수 있었다. (Figure. 1)

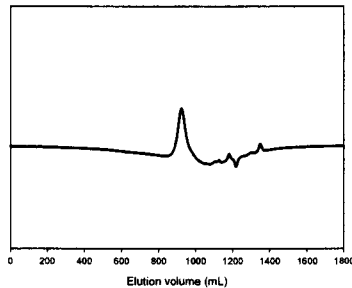


Figure. 1 실험 E로 얻은 poly(vinyl acetate)의 GPC spectrum

4. 결론

본 연구에서는 광중합법을 사용하여 Vinyl acetate RAFT 중합을 하였으며, RAFT 광중합법으로 poly(vinyl acetate)의 중합도와 그 분포가 조절될 수 있음을 알 수 있었다. 앞으로 이 결과를 통해 저온으로 vinyl acetate를 광중합하고 치환체를 바꿈으로서 높은 syndiotacticity을 가지는 PVA를 제조하기 위한 연구가 행해질 것이다.

5. 참고문헌

[1] xanthate Mediated Living Polymerization of Vinyl Acetate : A Systematic Variation in MADIX / RAFT Agent Structure(2003).

[2] Photopolymerization of Vinyl acrylate Studied by photoDSD (2001).