

디페닐요도늄 헥사플루오로포스페이트 존재하의
테트라히드로퓨란의 광양이온용액중합

마 석일, 조형진

인하대학교 공과대학 섬유공학과

광양이온중합 개시제로 알려진 diphenyliodonium hexafluorophosphate 존재하에서 고압수은 등의 자외선조사에 의한 염화메틸렌 용매중에서 THF의 용액중합을 행하고 광조사온도 및 시간, 암반응온도 및 시간, 개시제 및 단량체농도 등의 반응인자가 중합거동에 미치는 영향을 검토하였다.

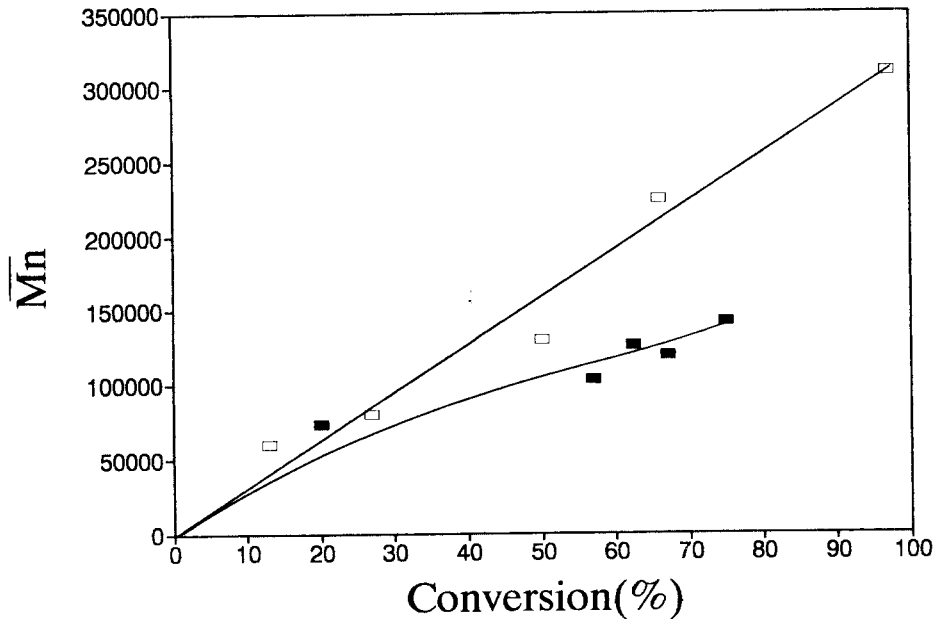


Fig. 1. The relationship between % conversion and the number average molecular weight of resulting polymer in photocationic solution polymerization of THF in methylene chloride in the presence of 0.04M initiator, carried out in the dark at 2°C after photoirradiation at 0°C for 10min. Monomer concentration : 9.85M.

THF 괴상중합의 경우에는 중합수율이 증가함에 따라 생성되는 중합체의 수평균분자량이 직선적으로 증가하여 리빙성을 가지나 극성인 염화메틸렌용매에서의 용액중합의 경우에는 중합수율의 증가에 따른 생성중합체의 수평균분자량의 증가가 관측되어 이 용액중합계에서도 리빙성을 가지고 있음이 확인되었으나 괴상중합에 비해서 두 인자간의 직선성으로 부터의 이탈이 큰 것으로 보아 용매의 존재로 인하여 리빙성이 그 정도는 크지 않으나 일부 상 실되었음을 알 수 있었다.

이러한 현상은 활성종인 양이온성장종이 광양이온중합개시제로 부터 공급되는 헥사플루오로 포스페이트이온과 이온쌍을 이루고 있는데 이 성장이온쌍이 극성매질에 의해 해리되면 성장 활성종이 불안정하게 되며 이로 인하여 계내에 존재하는 미량의 염기성불순물에 의한 양이 온성장종의 실활이 일어나는 것으로 설명되었으며 이들 평형에 대한 자료로 부터 이 중합계 에 대한 열역학적 파라메터의 계산을 시도하였다.

Table 1. Thermodynamic parameters of cationic polymerization of THF in the presence of initiator having PF_6^- .

Catalyst	$\Delta H(\text{Kcal/mol})$	$\Delta S(\text{Cal/K mol})$	T_c
$(C_6H_5)_2I^+PF_6^-$	-4.52	-18.0	64
$C_6H_4ClN_2^+PF_6^-$	-4.58	-17.7	83