

비닐 에테르의 양이온 리빙 중합

- Iodomethyl methyl ether/Zinc Iodide를 개시제로 하여 -

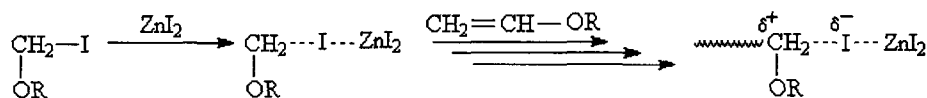
권순홍, 이연성, 마석일
 인하대학교 섬유공학과

Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers Using Iodomethyl methyl ether/Zinc Iodide as an Initiator

Soon Hong Kwon, Lee, Leo(Yun Sung), and Souk Il Mah
 Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

1. 서론

리빙 중합은 생성고분자의 구조 뿐 아니라 그 분자량은 물론 말단기의 조절도 가능하며 블록공중합체의 합성, 텔레킬릭 고분자의 합성의 목표로 그동안 수많은 연구가 행해져 왔다. 폴리비닐에테르(PVE)는 양이온중합에 의해 얻을 수 있는 대표적인 고분자로서 이에 대한 양이온리빙중합은^{1,9} 개시제로 HI, CF₃COOH 등의 프로톤산을 사용하여 단량체와 adduct [CH₃CH(OR)-I]를 형성시키고 공개시제로 루이스산인 I₂, ZnI₂, 등을 첨가하는 방법으로 진행되었는데 이는 중합의 개시 및 성장반응이 아래에 보인 반응식과 같이 진행되는 것으로 설명한 바 있다.



즉 단량체의 프로톤산의 부가로 생성된 CH-I 결합에 루이스산인 ZnI₂가 친전자체로 작용하여 CH-I 결합을 약화시키므로 단량체가 부가될 수 있으며 결국 양이온중합의 리빙성은 이렇게 분극화된 결합에 의해 가능한 것으로 알려져 왔다.

본 연구에서는 프로톤을 사용하여 중합계에서 단량체의 adduct를 합성하는 대신 C-I기를 갖고 있는 iodomethyl methyl ether(IMME)와 ZnI₂를 initiator로 사용하여 이소부틸비닐에테르(IBVE)의 양이온리빙중합을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료

IBVE(Aldrich, 순도>99%)는 10% 수산화나트륨 수용액으로 수세한 후 증류하여 진공라인 안에서 CaH_2 를 사용하여 10일 이상 건조하였다. IMME(Aldrich, purity>95.%)와 ZnI_2 (Aldrich, 순도>99.99%)는 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 용매로서 톨루엔과 디에틸에테르는 증류하여 정제한 후 진공라인에서 CaH_2 상에서 10일 이상 건조한 것을 사용하였다.

2.2 중합

IMME(1ml)와 톨루엔(3ml)을 진공라인 상에서 중합관으로 옮겨 탈기한 후 봉관하였다. 봉관한 중합관은 엄밀히 건조된 건조 박스로 옮긴후 IMME(in diethyl ether; $2 \times 10^{-3}\text{M}$) 0.4ml, ZnI_2 (in diethyl ether; $2 \times 10^{-3}\text{M}$) 0.4ml를 첨가하고 소정의 온도에서 중합하였다. 소정시간 중합한 후 미리 냉각한 암모니아성 메탄올을 가해 중합을 정지시키고 10% 티오황산 수용액으로 수세한 후 48시간 이상 진공 건조하였다. 중합수율은 중량법에 따라 결정하였다

2.3 분자량 측정

중합체의 평균분자량 및 분자량분포는 10^3 , 10^4 , 10^5 Å의 styragel 컬럼이 직렬로 연결된 gel permeation chromatography(GPC, Spectra Physics사)로 측정하였다. 용매는 THF를 사용하였으며 유속은 1ml/min이었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 톨루엔을 용매로 사용하고 0°C에서 -30°C까지 온도를 변화시키면서 중합하였을 때, IVBE 중합계의 시간-수율 곡선을 나타낸 것이다.

중합시간이 증가함에 따라 수율이 증가하여 수율이 100%에 이를 때까지 중합이 진행되며 중합속도는 중합온도가 증가할수록 증가하고 있음을 보여주고 있다.

반면 -30°C에서는 낮은 온도로 인해 중합속도가 감소하여 시간에 따른 수율의 변화량이 거의 일정함을 알 수 있다.

Fig. 2는 -15°C에서 중합하여 얻어진 중합체의 분자량의 수율의존성을 나타낸 것이다. -15°C의 범위에서는 단량체와 개시제의 농도비로부터 계산에 의해 구해지는 이론 분자량과 실험치가 잘 일치하고 있음을 볼 수 있으며 또 분자량분포의 값도 $\overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 1.2$ 로 매우 좁은 값을 나타내 이 계의 중합이 리빙성을 가지고 있음을 강력하게 시사하고 있다. 그러나 측정된 분자량이 계산된 분자량보다 다소 높음을 알 수 있는데 이는 실험과정 중에 제거되지 않은 염기성 불순물에 의해 성장 활성종의 일부가 그 활성을 잃어버렸기 때문으로 해석된다.

4. 결론

기존의 Zinc iodide와 hydrogen iodide를 이용한 양이온 리빙중합 개시계에 의한 IBVE에서 프로톤산에 의한 adduct 생성과정을 생략하고 그 대신 요오드화물을 사용한 개시계를 개발하였으며 이러한 개시계를 이용하여 분지구조가 적고 분자량조절이 가능한 비닐에테르 단량체의 양이온 리빙중합이 가능함을 밝혔다.

5. 참고문헌

- 1) Mitsuo Sawamoto, Chihiro Okamoto, and Toshinobu Higashimura, *Macromolecules*, **20** 2693(1987)
- 2) Masami Kamigaito, Mitsuo Sawamoto, and Toshinobu Higashimura *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Ed.*, **31**, 2987(1993)
- 3) Masaaki Miyamoto, Mitsuo Sawamoto, and Toshinobu Higashimura, *Macromolecules*, **3** 265(1984)
- 4) Sang-do Lee, Toshikazu, Takata, Takeshi Endo, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Ed.*, **37** 293(1998)
- 5) Kazushige Kojima, Mitsuo Sawamoto, and Toshinobu Higashimura, *Macromolecules*, **22** 1552(1989)
- 6) Masami Kamigaito, Mitsuo Sawamoto, and Toshinobu Higashimura, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Ed.*, **29** 1909(1991)
- 7) Masami Kamigaito, Mitsuo Sawamoto, and Toshinobu Higashimura, *Macromolecules*, **24** 3988(1991)
- 8) A. V. Lubnin and J. P. Kennedy, *Polymer Bulletin*, **10**, 1307(1977)
- 9) Mitsuo Sawamoto Masami Kamigaito, Kazushige Kojima, and Toshinobu Higashimura, *Polymer Bulletin*, **19** 359(1988)

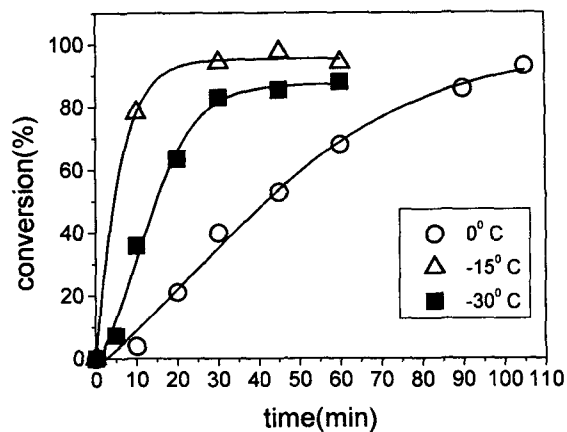


Figure1. Time-Conversion Curves of IBVE polymerization in toluene at low temperature ranging from 0°C to -30°C : [IBVE]₀ = 1.6M ; [IMME] = 4.9mM ; [ZnI₂] = 4.9mM

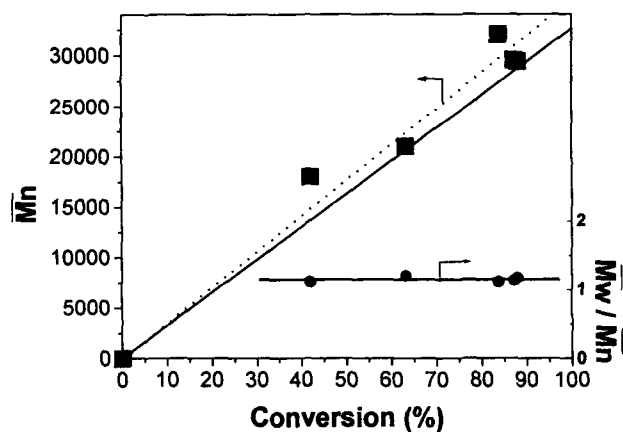


Figure 2. Dependences of Mn and MWD on % Conversion in Poly(IBVE), obtained from the systems, carried out in the 0°C -30°C range: [IBVE]₀ = 1.6M ; [IMME] = 4.9mM ; [ZnI₂] = 4.9mM. The diagonal solid line in the \bar{M}_n -conversion profile dicates the calculated \bar{M}_n values assuming one living polymer chain per unit IMME