

Tetrahydrofuran과 3-Methyltetrahydrofuran의 광양이온 공중합

마석일, 최지아, 권순홍
인하대학교 섬유공학과

Photo-Induced Cationic Copolymerization of Tetrahydrofuran and 3-Methyltetrahydrofuran

Souk Il Mah, Jia Choi, and Soon Hong Kwon

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

1. 서론

5원환의 환상에테르인 tetrahydrofuran(THF)은 양성자화에 의해 양이온 개환중합이 개시되는 것으로 알려져 있다¹. 환의 열역학적 안정성으로 인하여 개환에 의한 성장반응과 환화에 의한 역성장 반응간에 평형 상태가 성립²되는데 이 평형의 위치는 환중의 포함된 옥소늄 이온의 안정도에 의해 결정된다. 또 옥소늄 이온의 안정도는 매질의 극성, 대이온과의 이온쌍의 형성 등에 의해 영향을 받는다. 특히 양이온 성장종이 구핵성이 약한 대이온과 이온쌍을 형성하면 리빙 양이온 중합체가 생성됨이 보고된바 있다^{3,4}.

한 편, 과거의 열역학적인 고찰로부터 헤테로환의 한 수소가 메틸기로 치환되면 중합의 free energy가 양의 값을 가지게 되어 치환된 THF는 중합을 할 수 없다고 결론지어 졌다⁵. 그러나 Chiang과 Rhode⁶는 여러 온도에서 3-methyltetrahydrofuran (3-MTHF)의 중합을 성공하였다. 그러나 중합 과정 중 연쇄이동 반응에 의해 분자량이 작게 일어났다. 더 근래에는 0°C에서부터 -12°C사이의 온도에서 3-MTHF의 중합 반응 속도와 열역학적인 양상이 연구된 결과 매우 안정한 대음이온을 사용할 경우 3-MTHF도 THF와 같이 리빙 양이온 중합이 가능함이 밝혀 졌다⁷.

본 연구자들은 광양이온 개시제로 알려진 Diphenyliodonium hexafluorophosphate 염⁸ 존재 하에서 THF의 광중합을 행하여 THF 중합의 개시는 THF의 산소 원자의 양성자화에 의해 생성된 환상의 옥소늄이온을 성장활성종으로 하며, 염으로부터 공급된 hexafluorophosphate 음이온은 옥소늄이온과 이온쌍을 형성하여 성장활성종인 옥소늄이온을 안정화시키므로써 리빙 중합이 가능함을 밝힌 바 있다⁹.

본 연구에서는 안정한 반대이온이 포함된 양이온 광중합 개시제를 사용하여 3-MTHF의 리빙 양이온 중합을 시행하고 THF와 공중합하여 양말단에 하이드록시기를 갖는 폴리에테르의 공중합체를 합성하고 반응조건과 공중합체의 구조와의 관계를 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

공중합에 사용된 모노머인 THF((주)동양화학)는 LiAlH₄ 상에서 단순 증류하여 정제한 후 진공라인 상에서 수일 CaH₂ 존재하에서 건조하고 진공라인 상에서 감압증류하여 사용하였다. 코모노머인 3-MTHF(동경화학, 일본)는 특별한 정제 없이 특급시약을 CaH₂ 존재하에 수일동안 건조하여 진공라인 상에서 감압증류하여 사용하였다. 광중합 개시제로서 사용된 Diphenyliodonium hexafluorophosphate 염(동경화학, 일본)은 더 이상 정제하지 않고 사용하였다.

2.2 중합

2.2.1. 3-Methyltetrahydrofuran(MTHF)의 광양이온 중합

개시제를 넣은 파이렉스 중합관을 진공라인에 설치하고 고진공하에서 100°C로 가열하여 개시제를 건조하였다 이때 건조에 의한 개시제의 중량감소는 무시하였다. 개시제를 건조한 후 단량체인 3-MTHF를 계량관을 거쳐 중합관으로 trap-to-trap 증류로 옮긴 후 봉관하였다. 광중합의 광원으로 500W 고압 수은등의 전색광을 사용하여 상온에서 10분간 자외선을 조사하였고 광조사후 4°C와 0°C, -22°C에서 암반응시켰다. 소정시간 후 물로 정지시킨 다음 얻어진 고분자는 THF와 물로 여러 번 세정하고 24시간 진공 건조하여 얻어진 무게로 수율을 측정하였다.

2.2.2. THF와 3-MTHF의 공중합

개시제를 3-MTHF의 중합에서와 같이 건조하고 THF와 3-MTHF를 계량관을 거쳐 중합관으로 trap-to-trap 증류로 각각을 옮긴 후 봉관한다. 500W 고압 수은등을 사용하여 0°C에서 10분간 자외선을 조사한 후 0°C와 -22°C에서 소정시간 암반응 시킨 후 물을 가하여 중합을 정지시키고 얻어진 고분자는 THF와 물로 여러 번 세정한 후 감압하에서 건조하였다. 중합체의 수율은 건조한 중합체의 무게를 측정하여 결정하였다.

2.2.3. 분석

p(3-MTHF)와 THF와 3-MTHF의 공중합체의 합성 결과는 핵자기 공명분석(1H NMR spectrometer)()를 이용하여 조사하였으며 CCl₄를 용매로 사용하였다. 중합체의 수평균분자량 및 분자량분포는 Gel Permeation Chromatography(GPC) (Spectra Physics사)로 측정하였고 사용된 칼럼은 10³, 10⁴, 10⁵ Å을 직렬로 연결한 것을 사용하고 용매로는 THF를 사용하였으며 유속은 1mL/min이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 3-MTHF의 광괴상 중합

Fig. 1은 개시제 농도와 암반응 온도를 변화시켜 가면서 3-MTHF를 중합했을 때의 암반응 시간과 수율간의 관계를 나타낸 것이다. -22°C에서는 암반응이 진행됨에 따라 개시제의 농도가 클수록 수율이 빠르게 증가하다가 개시제의 농도와는 상관없이 약 40%의 수율에서 평형을 이루고 있는 반면 0°C에서는 20% 근처에서 평형을 이루고 있다. Garrido, Guzman과 Riande⁷에 따르면 3-MTHF의 천정온도가 4±1°C인 것으로 알려져 있는데 4°C에서 중합해 본 결과 아무런 중합체를 얻을 수 없었다.

Fig.2는 3-MTHF의 각 암반응 온도에서의 수율과 수평균분자량, 수율과 분자량 분포와의 관계를 보인 것이다. 수율이 증가함에 따라 생성고분자의 수평균분자량이

증가하는 것으로 보아, 특히 분자량 분포의 값이 1.6-1.7 범위의 좁은 분포를 보이고 있는 것으로 보아 이 중합계는 리빙성을 가지고 있는 것으로 판단된다.

3.2. THF와 3-MTHF의 공중합

Fig. 3은 THF와 3-MTHF를 몰비 1.2:1로 섞어 광중합하여 얻은 결과로 암반응 시간에 따른 수율을 나타내고 있다. 암반응은 각각 0°C와 -22°C에서 행하였는데 중합 속도는 0°C에서 중합한 THF보다 모두 느리게 나타나고 있으며 100%에 가까운 수율을 보이고 있는 THF의 중합과는 달리 THF와 3-MTHF의 혼합물에서는 0°C에서 60% 정도의 수율에서 평형에 도달하고 있는 것을 알 수 있다. -22°C에서는 0°C에서와는 달리 수율이 시간에 따라 직선적으로 증가하는 양상을 보이고 있다.

Fig. 4는 THF와 3-MTHF의 몰비를 바꾸어 가며 중합한 결과이다. THF의 조성이 높을수록 평형이 높은 수율에서 이루어 지고 있는 것을 볼 수 있다. 얻어진 중합체의 ¹H NMR spectrum의 적분비를 이용하여 중합체 내의 p(THF)와 p(3-MTHF)의 조성을 알아 보았다(Table 1). Table 1에서 보듯 온도가 낮아질수록 중합체내의 p(3-MTHF)의 비율이 낮아지고 있다. THF와 3-MTHF의 몰비(T:M)를 바꾸어 가며 0°C에서 중합한 경우 T : M = 1.2 : 1인 경우나 0.6:1인 경우는 p(THF)/p(3-MTHF) = 60/40의 비율로 나타나고 있으나 T : M = 2.4 : 1인 경우는 고분자 내의 p(3-MTHF)의 비율이 현저하게 떨어지고 있다.

4. 참고 문헌

1. J. McKenna, T. K. Wu, and G. Pruckmayr, *Macromolecules*, **10** 877(1977)
2. T. Saegusa and S. Matsumoto, *Macromolecules*, **1**, 442(1968)
3. M. P. Dreyfuss and P. Dreyfuss, *J. Polym. Sci.:A-1*, **4**, 2179(1966)
4. P. Dreyfuss and M. Dreyfuss, *Advances Chem. Ser. Am. Chem. Soc.*, **91**, 335(1965)
5. F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Q. Rev., Chem. Soc.*, **12**, 61(1958)
6. R. Chiang, J. H. Rhodes, *Polym. Lett.*, **7**, 643(1969)
7. L. Garrido, J. Guzman, E. Riande, *Macromolecules*, **14**, 1132(1981)
8. J. V. Crivello and J. H. W. Lam, *Macromolecules*, **10**, 1307(1977)
9. S. Mah, D. You, H. Cho, S. Choi and J. Shin, *J. App. Polym. Sci.*, **69**, 61(1998)

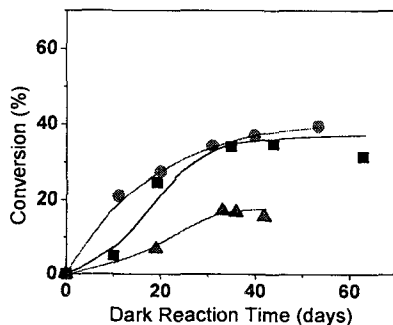


Fig.1. Time-conversion curves of polymerization of 3-MTHF; Irradiated at RT for 10min.

(●: [I]=0.1 at -22°C; ■: [I]=0.05 at -22°C; ▲: [I]=0.05 at 0°C)

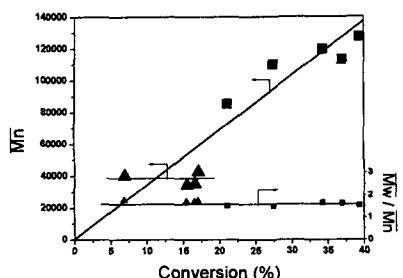


Fig.2. Dependence of the number average molecular weight and molecular weight distribution on percent conversion in polymerization of 3-MTHF; Irradiated at RT for 10min.

(■: [I]=0.05 at -22°C; ▲: [I]=0.05 at 0°C)

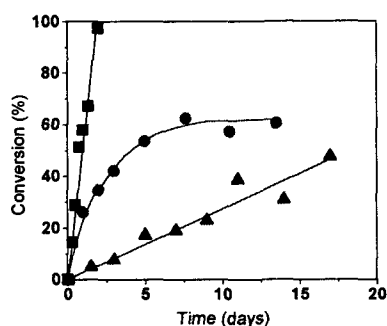


Fig.3. Time-conversion curves of copolymerization of mixture of THF and 3-MTHF and homopolymerization of THF.

([I]=0.05M, Irradiated at 0°C for 10min;
 ■: THF, at 0°C, ●: T:M=1.2:1, at 0°C,
 ▲: T:M=1.2:1, at -22°C)

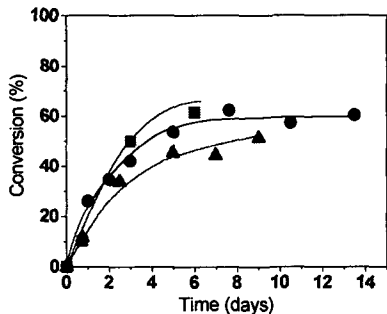


Fig.4. Time-conversion curves of copolymerization of mixture of THF and 3-MTHF at 0°C. ■ T:M=2.4:1(in molar ratio), ● T:M=1.2:1, ▲ T:M=0.6:1. ([I]=0.05M, Irradiated at 0°C for 10min)

Table 1. Results of Copolymerization of THF and 3-MTHF under various Condition

THF:3-MTHF	Temp(°C)	conversion(%)	copolymer composition (in molar ratio) [THF] / [3-MTHF]
1.2:1	-22	22.9	73 / 27
		38.6	73 / 27
		4.6	72 / 28
1.2:1	0	34.6	59 / 41
		42.1	56 / 44
		53.6	59 / 41
0.6:1	0	60.4	61 / 39
		33.7	69 / 31
		45.5	64 / 36
2.4:1	0	51.1	60 / 40
		49.9	86 / 14
		61.5	90 / 10