

비닐아세테이트의 조절된 라디칼 중합. II (요오드화물 존재 하에서)

마석일, 한규찬, 김용일, 권순홍
인하대학교 섬유공학과

Controlled Radical Polymerization of Vinyl Acetate in the presence of alkyl iodide(II)

Soukil Mah, Kyuchan Han, Long Yi Jin and Soonhong Kwon

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

1. 서 론

산업용 섬유로서 그 사용 범위가 다양해질 것으로 예상되는 고강도, 고탄성을 폴 리비닐알코올(PVA) 섬유를 얻기 위해서는 먼저 분지 구조가 없는 고분자량의 PVA의 합성이 필요하다. 그러나 비닐아세테이트와 같은 비공역형 단량체는 성장종 라디칼종의 활성이 매우 커서 성장반응 속도와 정지반응 속도가 매우 빠르므로 연쇄 이동반응 이 빈번하게 일어나 고분자량의 중합체를 얻기 힘들고 또 분지구조를 갖게된다. 잘 조절된 분자 구조를 갖는 고분자를 합성하기 위해서는 연쇄이동반응이나 정지반응을 조절할 수 있도록 성장 활성체의 안정화가 필요하다. 라디칼 중합에서는 이러한 라디 칼 활성종의 안정화가 어려워 그 발전이 늦어졌으나 최근에 styrene, methyl methacrylate 과 같은 공역이중결합을 갖는 비닐단량체에서는 라디칼 성장종의 안정 화에 성공하여 리빙 라디칼 중합¹⁻⁴이 가능하게 되었으며 이로부터 생성고분자의 분자 량을 임의로 조절할 수 있으며 분지구조가 없는 고분자를 합성할 수 있음이 보고되었 다. 본 연구에서는 몇가지 요오드화물(RI)과 아조비스부티로니트릴(AIBN)을 개시제로 한 VAc 라디칼 중합의 조절성을 검토하고, 중합계의 조성, 중합온도 등에 의한 중합 거동을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

중합에 사용된 단량체인 VAc(Aldrich, >99%)는 2% 수산화나트륨 수용액으로 3 회, 증류수로 1회 수세한 후 감압증류(감압조건 : 12.69cmHg, 27.3℃)에 의해 정제하 였다. N,N'-Azobisisobutyronitrile(AIBN, Junsei Chemical CO. Ltd., 98%)은 acetone

중에서 재결정화에 의해 정제하였다. Tridecafluoro-*n*-hexyl iodide(CF₃(CF₂)₅I, Tokyo Kasei, >99%), Methanol, Acetone(Oriental Chemical Industries), Calcium Hydride(CaH₂, Sigma Chemical Co., 95%)은 특급시약을 더 이상의 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2. 중 합

CaH₂로 엄격하게 건조한 VAc를 진공라인 상에서 감압증류하여 AIBN과 RI(Tridecafluoro-*n*-hexyl iodide)을 넣은 중합관에 도입하고 동결-용융 과정을 수회 반복하여 탈기하고 봉관한 후 소정의 반응온도에서 중합을 수행하였다.

소정의 시간 중합한 후 개관하고 과량의 아세톤을 첨가하여 중합반응을 정지시켰다. 얻어진 중합체 상온에서 48시간 진공 건조하였다. 중합체의 수율은 건조 무게를 측정하여 결정하였다.

2.3. 분자량 측정

중합체의 평균분자량 및 분자량분포는 10³, 10⁴, 10⁵Å의 styragel column이 직렬로 연결된 Gel Permeation Chromatography(GPC, Spectra Physics사)를 사용하여 측정하였다.(polystyrene standard, flow rate ; 1mL/min, eluent ; tetrahydrofuran)

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 VAc와 CF₃(CF₂)₅I의 농도를 고정하고 AIBN 농도와 온도를 변화시키면서 중합한 중합체의 시간-수율 곡선을 나타낸 것이다. 중합체의 온도가 80°C 일 때 100% 가까운 수율에 도달하였다. 그러나 100°C에서는 빠른 중합속도를 보였지만 80% 수율에 그치는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 온도를 80°C로 고정하고 AIBN 농도를 변화시키면서 중합한 중합체의 수율과 수평균분자량과 분자량분포와의 관계를 나타낸 것이다. 조성이 100:1:2의 경우에는 중합 초기부터 단량체와 개시제의 몰비로 구한 이론 수평균분자량과 GPC로 측정 한 수평균분자량이 일치함을 알 수 있는데 이것으로서 조절된 라디칼 중합이 가능한 것으로 보여진다. 그러나 중합체의 조성이 100:1:3의 경우 즉 AIBN이 과량으로 존재하는 계에서는 중합시간에 따라 수율은 계속 증가하나 수율 65% 이상에서의 중합수율의 증가에 따른 생성고분자의 분자량 증가는 관측되지 않는다. 이는 성장종이 중합체 내에 과량으로 존재하는 라디칼종에 의하여 성장 이외의 부반응을 일으키는데 기인하는 것으로 해석되나 이 반응계에서는 단량체가 완전히 소진될 때까지 중합이 진행되는 것으로 보아 소실되는 계 내에 존재하는 라디칼종은 새로운 개시반응에 이용되는 것으로 보여 주로 연쇄이동은 단량체로 이동하는 것으로 생각된다. 중합조성에서 얻어진 고분자의 분자량 분포는 대략 1.2 - 1.4의 좁은 값을 가지고 있음을 알 수 있다

Fig. 3은 같은 조성에서 반응온도가 다른 중합계의 시간-수율 곡선을 나타낸 것이다. 100°C에서의 얻어진 고분자의 분자량은 이론치와 큰 차이를 보이는데 이는 빠른 AIBN의 열분해에 의해 존재하는 과량의 라디칼 간의 2분자 정지에 의한 것으로 해석된다.

Fig. 4는 비닐아세테이트 단량체의 비를 1000으로 높인 중합계의 수율과 수평균분자량과 분자량 분포와의 관계를 나타낸 것이다. 수율은 80%에 그쳤지만 수평균분자량이 이론치에 근접한 것으로 보아 과잉의 VAc 존재하에서도 조절된 라디칼중합이 가능할 것으로 보여진다.

4. 결론

$CF_3(CF_2)_5I$ 을 개시제로 하여 AIBN 존재 하에서 VAc의 라디칼 중합을 수행한 결과 %수율과 수평균분자량이 직선 관계를 나타내는 것으로 보아 분자량 조절이 가능하다. 그러나 중합계 내에 과량의 라디칼종이 존재하는 경우 성장종의 활성이 소실되어 수율이 증가하여도 분자량 증가는 보이지 않는다. 그러나 단량체가 과잉으로 존재하는 경우에도 실험치와 이론치가 일치하는 것으로 보아 성장활성종의 활성이 오래도록 유지되며 연쇄이동이나 정지반응은 일어나지 않는 것으로 추정된다.

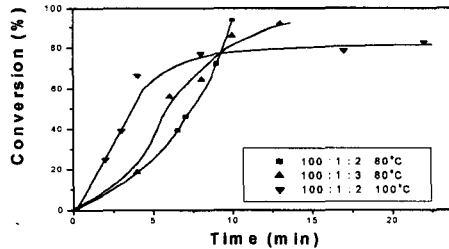


Fig. 1 Time-Conversion curves of Polymerization of VAc. Compositions are expressed in molar ratio of VAc : $CF_3(CF_2)_5I$: AIBN.

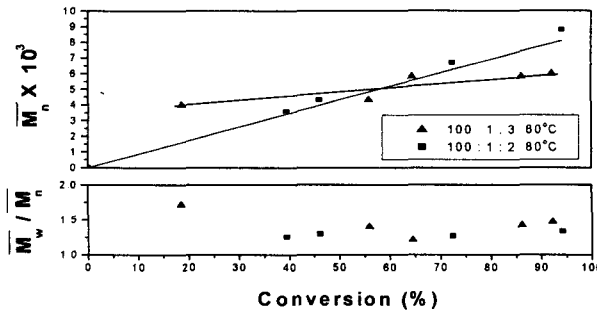


Fig. 2. Relationships between % Conversion - \overline{M}_n , MWD VAc Polymerization, carried out at 80°C. Compositions are expressed in molar ratio of VAc : $CF_3(CF_2)_5I$: AIBN.

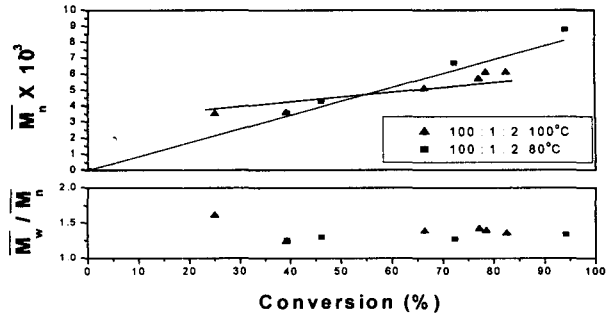


Fig. 3 Relationships between % Conversion - \overline{M}_n and MWD of the Polymerization of VAc, carried out under various temperatures. Compositions are expressed in molar ratio of VAc : $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{I}$: AIBN.

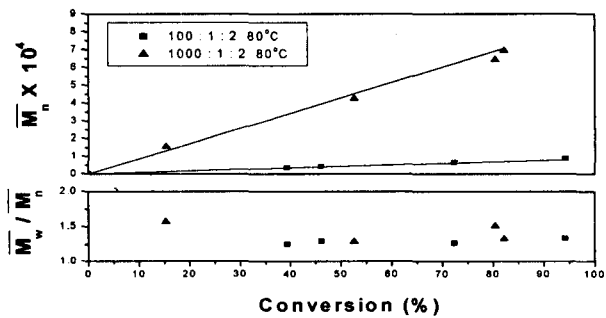


Fig. 4 Relationships between % Conversion - \overline{M}_n , MWD of VAc Polymerization. Compositions are expressed in molar ratio of VAc : $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{I}$: AIBN.

5. 참고문헌

- 1) K. Matyjaszewski, S. Gaynor, and J. Wang, *Macromolecules*, **28**, 2093(1995).
- 2) S. Gaynor, J. Wang, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **28**, 8051(1995).
- 3) A.-Dieter Schlüter, "Synthesis of Polymers", p. 180, Wiley-VCH, 1998.
- 4) D. Britton, F. Heatley, and P. Lovell, *Macromolecules*, **31**, 2828 (1998).