

Diphenyliodonium Iodide와 Zinc Iodide 존재하의 비닐 에테르의 광양이온 리빙중합(II)

권순홍, 전현정, 이연성, 마석일

· 인하대학교 섬유공학과

Photo-induced Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether in the presence of Diphenyliodonium Iodide and Zinc Iodide(II)

Soonhong Kwon, Hyunjeong Jeon, Yeonsung Lee, Soukil Mah

Department of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

1. 서 론

비닐에테르류의 비닐단량체는 ZnI_2 존재하에서 HI와 같은 프로톤 산에 의해 양이온 리빙중합이 가능함이 보고된 바 있는데 이 때 프로톤산은 비닐에테르 단량체와 반응하여 adduct를 생성하고, ZnI_2 는 adduct의 양이온중합 활성화제로 작용하는 것으로 알려져 있다¹⁻³.

그러므로 본 연구에서는 ZnI_2 존재 하에서 자외선에 의해 분해되어 프로톤산을 생성하는 diphenyliodonium iodide(DPII)를 광양이온중합 개시제로 사용하여 이소부틸비닐에테르(IBVE)의 광 양이온중합을 행하고 중합계의 리빙성을 검토하였다. 또 중합온도와 광조사시간 등의 인자가 중합속도 및 분자량 과 그 분포에 미치는 영향을 고찰하였다. Diphenyliodonium iodide는 열에 안정하며 상온에서 고체로 존재하여 중합과정을 용이하게 행할 수 있어 광양이온 리빙중합의 실용화에 매우 유용할 것으로 믿어진다.

2. 실험

2.1 시료

IBVE(Aldrich, purity>99%)는 10% 수산화나트륨 수용액으로 수세한 후 증류하여 진공라인 안에서 CaH_2 를 사용하여 10일 이상 건조 하였다. DPII(Tokyo Kasei)와 ZnI_2 (Aldrich, purity>99.99%)는 정제하지 않고 구입한 것을 그대로 사용하였다. 용매로서 톨루엔과 디에틸에테르(DEE)는 증류하여 정제한 후 진공라인 상에서 CaH_2 를 사용하여 10일 이상 건조하였다.

2.2 중합

중합관에 개시제인 DPII와 ZnI_2 를 넣은 후 고진공 하에서 $100^\circ C$ 로 가열하여 개시제와 ZnI_2 를 건조한 다음 단량체인 IBVE와 용매인 톨루엔과 DEE를 계량관을 거쳐 중합관으로 trap-to-trap 증류로 옮긴 후 봉관 하였다. 광 중합의 광원으로는 500W 고압 수은등의 전색광을 사용하여 $-78^\circ C$ 에서 소정의 시간동안 조사하였고 광조사후 소정의 시간동안 암반응 시킨 후 암모니아성 메탄올을 가해 중합을 정지시켰다. 얻어진 고분자는 10% 티오황산나트륨 수용액으로 수세한 후 48시간 이상 감압 하에서 건조하였다. 중합 수율은 건조한 중합체의 무게를 측정하여 결정하였다.

2.3 중합도 및 분포의 측정

중합체의 평균분자량 및 분자량 분포는 Gel Permeation Chromatography(GPC, Spectra Physics)로 측정하였다. 용매는 THF를 사용하였으며 유속은 1ml/min이었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1.은 $-78^\circ C$ 에서 40분간 광을 조사한 후 중합온도를 $-15^\circ C$ 에서 $20^\circ C$ 까지 변화시키면서 암반응 시켰을 때의 IBVE 시간-수율 곡선을 보인 것이다.

중합시간이 증가함에 따라 중합체의 수율이 100%에 이를 때까지 중합이 진행되며 암반응의 중합속도는 중합온도가 높아질수록 증가함을 알 수 있다.

Fig. 2.는 $-15^\circ C$ 에서 $20^\circ C$ 까지의 암반응으로부터 얻어진 중합체의 수평균 분자량과 수율과의 관계를 보인 것이다. $-15^\circ C$ 와 $0^\circ C$ 에서는 수율이 증가할수록 생성 고분자의 수평균 분자량이 직선적으로 증가함을 알 수 있으며 얻어진 중합체의 분자량 분포가 작은값($\overline{Mw} / \overline{Mn} < 1.4$)을 나타내고 있다. 그러나 중합온도가 $20^\circ C$ 일 때에는 이러한 리빙성이 나타나지 않는다. 따라서 이 계에서의 최적의 중합온도는 $0^\circ C$ 와 $20^\circ C$ 사이에 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.은 $-78^\circ C$ 에서 광 조사시간을 20분에서 40분까지 변화시키면서 얻어진 중합체의 수율과 수평균 분자량의 관계를 보인 것이다. 광 조사시간에 관계없이 모든 경우에 있어 수율이 증가할수록 얻어진 고분자의 수평균 분자량이 직선적으로 증가함을 알 수 있다.

Fig. 4.는 중합이 90%이상 진행되었을 때 새로운 단량체 용액을 첨가하여 얻어진 중합체의 무게와 수평균 분자량의 관계를 보인 곡선이다. 새로운 단량체 용액을 첨가하여도 수율과 수평균 분자량의 관계가 직선적으로 증가하는 것으로 보아 이 중합계에서는 중합활성종이 정지 또는 연쇄이동에 의해서 파괴되지 않는 리빙성을 유지하고 있음을 알 수 있다.

4. 결론

ZnI₂ 존재 하에서 DPII를 광양이온중합 개시제로 사용하여 IBVE의 광양이온중합을 행하였는 바 연쇄이동 및 정지반응이 존재하지 않는 비닐에테르의 광양이온 리빙중합계를 발견하였다. 리빙성이 나타나는 온도영역은 20°C 이하이며 리빙성을 나타내는 조건하에서는 분자량 분포가 매우 좁으며 수평균분자량을 임의로 조절할 있음을 확인하였다.

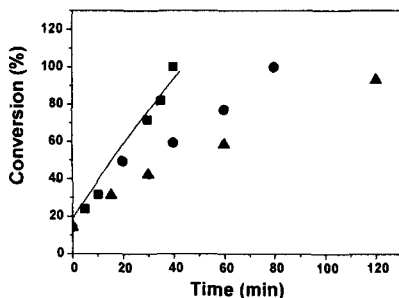


Fig. 1. Time-Conversion Curves of photo-induced polymerization of IBVE in toluene. [IBVE] = 1.42M. [DEE] = 0.715M. [DPII] = 0.907mM. [ZnI₂] = 1.160mM. Dark reaction temp: ▲ -15°C, ● 0°C, ■ 20°C, Irradiation time : 40min at -78°C

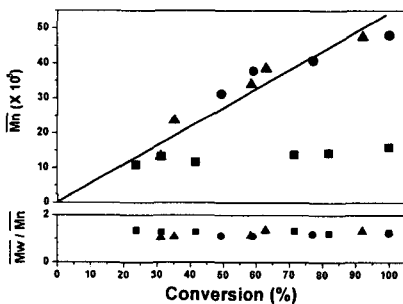


Fig. 2. Dependence of \overline{M}_n and MWD on % Conversion in photo-induced polymerization of IBVE, carried out ; [IBVE] = 1.42M, [DEE] = 0.715M, [DPII] = 0.907mM, [ZnI₂] = 1.160mM. Dark reaction temp.: ▲ -15°C, ● 0°C, ■ 20°C, Irradiation time : 40min at -78°C

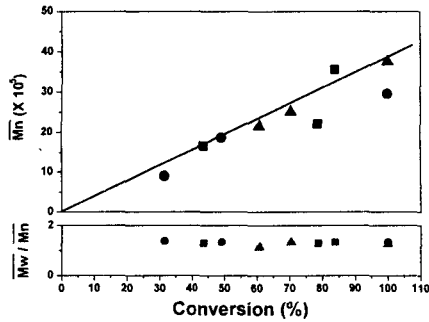


Fig. 3. Relationships between % conversion - \overline{M}_n and MWD of IBVE polymerization. [IBVE] = 1.42M, [DEE] = 0.715M, [DPII] = 0.907mM, [ZnI₂] = 1.160mM. Irradiation time : ● 20min, ▲ 40min, ■ 60min at -78 °C

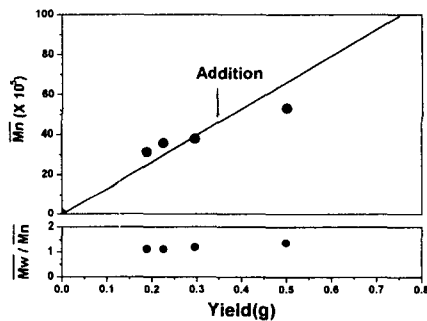


Fig. 4. Evidence of the living polymerization by monomer addition techniques. Identical amount of fresh monomer was added to the system when conversion reaches around 90%. Initial concentrations: [IBVE] = 1.42M, [DEE] = 0.715M, [DPII] = 0.907mM, [ZnI₂] = 1.160mM Irradiation time. : 40min at -78 °C, Polymerization temp. : 0 °C

5. 참고문헌

- 1) T. Higashimura, and M. Sawamoto, *Adv. Polym. Sci.*, **62**, 49 (1984).
- 2) M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29**, 1909 (1991).
- 3) M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **60**, 47 (1992).