TOPICS

기화 금속 양이온 개시 중합 (Vaporized Metal Cation Trigger Polymerization)

Virginia Commonwealth University의 M. Samy El-Shall 연구진은 액체 단량체 내에서 양이온 중합을 개시시키는 새로운 방법을 발견했다. 즉, 단량체의 액면에서 수 센티미터 떨어진 위치에 금속을 놓고 레이저 광으로 그 금속을 기화시킬 때 그 기화된 금속은 큰 에너지를 갖는 이온이 되고 단량체는 이 생성된 금속 이온과 합쳐져서 중합의 씨앗이 된다.

이 기술을 이용하면 매우 좁은 분자량 분포를 갖는 극대 분자량의 고분자가 합성된다고 보고하고 있다. 또한 이 기술은 금속 미립자를 고분자와 합체시키는 방법이기도 하다. 이것은 금속으로 주입(doping)된 고분자 필름을 만드는 기법이기도 하다.

단량체의 외부에서 생성된 금속 원자 이온이 액체 단량체 내부로 들어가 단량체를 거대 분자로 중합되게 하는 것은 신기한 현상이며 이는 새로운 장을 여는 기술로 인식되고 있다.

이소부틸렌(isobutylene)과 같은 단량체를 중합시키는 기존의 양이온 중합 방법은 $AlCl_3$와 같은 Lewis 산을 촉매로 하고 tert-butyl chloride와 같은 공촉매를 사용한다. 촉매와 공촉매는 반응하여 개시제를 형성하고 이 개시제가 단량체를 공격한다(이 경우는 tert-butyl cation, $C_4H_9^+$). 이 경우에 최대의 분자량은 양이온이 개시제에 의해 전혀 제약을 받지 않을 때 얻어진다. 다시 말하면 $AlCl_4^-$와 같은 반대 이온에 의하여 방해받지 않을 때이다. 또한 물이나 불순물이 이온들의 기능을 떨어뜨리면 이온의 역할이 저하되기 때문에 이럴 때에는 반응물을 심하게 말리거나 정제해야 한다.

그래서 과학자들은 양이온 중합시킬 때 중합속도에 대단한 관심을 보여왔으며 이것과 관련하여 이온, 용매분자, 다른 불순물이 없는 깨끗한 상태에서 즉, 이온이 자유롭게 활동하는 상태에서 중합시키는 방법을 고안하려고 하였다. 예를 들면 1950년, 1960년대에는 단량체에 γ ray를 조사하거나, 진공에서 자외선을, 혹은 고-에너지 전자를 조사하는 방법을 시도하였다. 이러한 접근 방법은 중합속도에 대한 영향을 밝히는 데는 도움이 되지만 실제로 합성에는 이용하지 못한다.

그러나 El-Shall의 연구진에 의해서 개발된 기법은 합성과 메카니즘의 연구 발전에 기여할 것으로 확실시된다. 이 방법에서 중합 반응은 적어도 자유이론을 조성하는 새로운 방법임이 틀림없기 때문에 과학자들은 중요하다고 믿고 있다.

이 연구진은 mass spectrometry를 이용해서 기상(gas phase) 중합의 메카니즘을 관찰할 때 이 방법을 발견하였다. 그들의 실험 결과에 의하면 금속 이온(Ti^+)은 이소부틸렌을 중합하는데에 먼저 송이 형태(cluster)를 형성한다.

그러나 이 방법으로는 반응물이 생성되지 않았고 기상 실험으로는 분리할 수 있는 고분자 물질이 얻어지지 않아서 그 중합이 액체상에서 일어나는지를 알아보기로 결정하였다고 그들은 보고하고 있다.

그들은 액상에서 중합되는 것을 발견하였고 그 결과는 Journal of the American Chemical Society[115, 4386 (1993)]에 발표되었다. 그들은 티타니움, 지르코니움, 주석 막대 등을 액체 단량체 표면 위에서 기화시켰다(이 금속들은 이소부틸렌의 용액 중합에서 촉매로 사용됨). 중합은 단지 레이저 광이 금속에 이르렀을 때에만 일어났다. 단량체가 전기장 내에 존재할 때에는 수율이 두배로 되었다고 연구진은 보고하고 있다.

El-Shall은 이소부틸렌의 중합 과정이 음이온이나 라디칼에 의해서는 중합이 될 수 없기 때문에 양이온 중합이라고 확신하고 있고 여기서는 적어도 두가지 양이온 중합 메카니즘이 있을 수 있다고 설명한다. 하나는 레이저 광에 의하여 생성된 큰 에너지의 금속 이온이 이소부틸렌 분자를 이온화하여 $C_4H_8^+$(중합 개시제)가 되도록 한다. 다른 한가지는 mass-spectrum 결과에 의한 설명인데, 금소-이소부틸렌 adduct가 분해되면서 $C_4H_9^+$를 생성한다. El-Shall은 이러한 현상은 액체 표면 위의 기체상에서 일어날 것으로 본다고 말한다.

전기장에서는 이온이 액체 내부로 들어가는 추진력이 커지며 이것은 수율이 증가되는 결과로부터 추측할 수 있다. 이러한 방법으로 중합된 이소부틸렌 고분자의 분자량은 10^6보다 크다.

레이저 광에 의해서 금속 이온 외에도 많은 금속 원자 및 금속 극소 입자도 생성된다. 이것들이 고분자 매트릭스 내에 포착되지만(고체의 경우) 액체상 고분자에서는 그것들이 제거될 수도 있다. 이 금속 입자들은 고분자 물질의 전기 전도성이나 자성 등의 특징을 부여한다.

더구나 이 방법은 금속에 한하지 않고, fullerenes, 회절물질, 반도체, 초전도체 등으로 부터도 레이저 광에 의한 기화, 이온에 의하여 중합 반응이 개시될 수 있을 것이라고 추측하고 있다. 이 중 C_{60}같은 것도 고분자 매트릭스에 포착되어 있을 수도 있을 것이다.

(*C & EN*, May 24, p 31 (1993))

〈전남대학교 양갑승〉