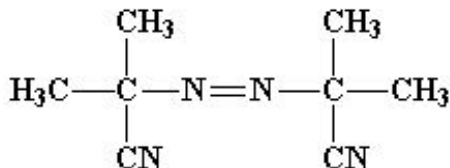


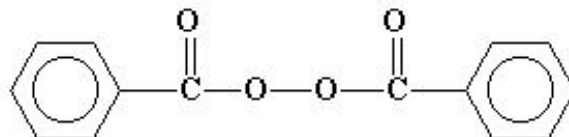
3.1.4 라디칼 중합 (Free radical polymerization)

자유라디칼을 이용하여 단량체를 중합하는 기구로 중합제어가 비교적 간편하여 Polystyrene, Polymethylmethacrylate, Poly(vinylacetate) 등 비닐계 단량체의 중합에 많이 이용된다.

단량체에 라디칼을 형성시키기 위하여 라디칼 개시제를 사용하며, 개시제는 열, 빛 등의 외부 자극에 의하여 쉽게 라디칼을 형성하는 물질이다. 아래 화학식은 흔히 사용하는 라디칼 개시제로 비교적 쉽게 일차결합이 끊어져 라디칼을 형성하기 위하여 아령모양의 분자 구조를 가지고 있다.



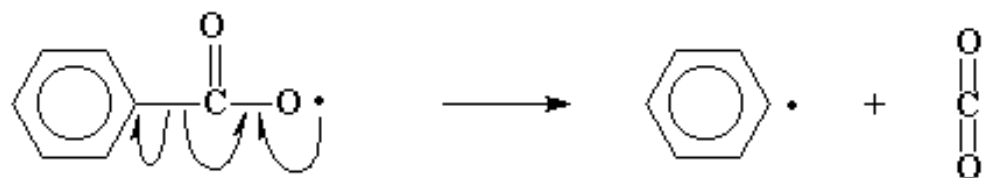
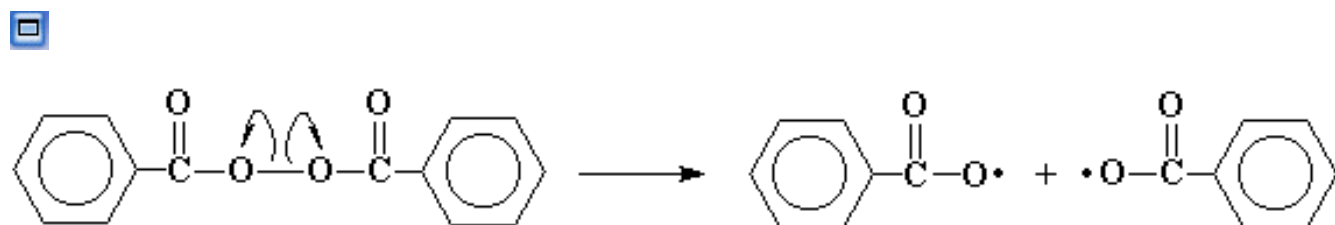
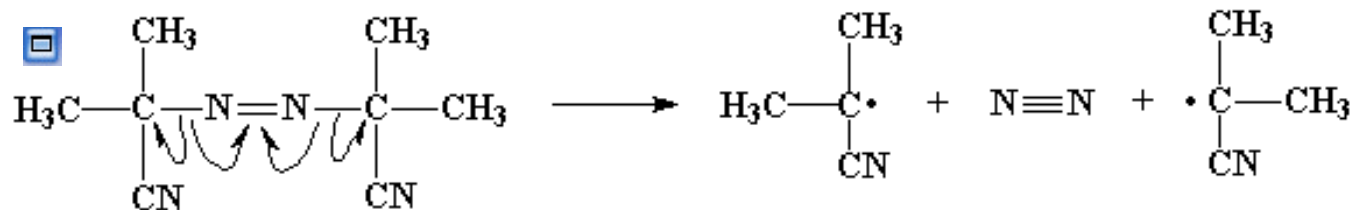
**2-2'-azo-bis-isobutyronitrile
(AIBN)**



benzoyl peroxide

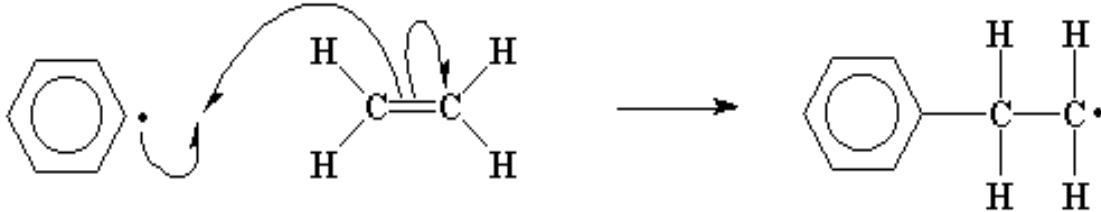
- **개시제의 Free radical 생성반응**

AIBN은 열 또는 자외선에 의하여 질소가스와 2 분자의 isobutyronitrile 라디칼로 분리되고, Benzoyl peroxide는 2 분자의 이산화탄소와 phenyl 라디칼로 분리된다.



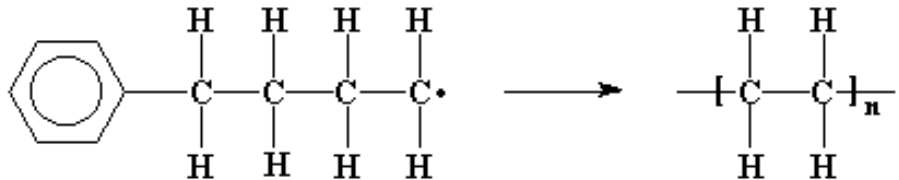
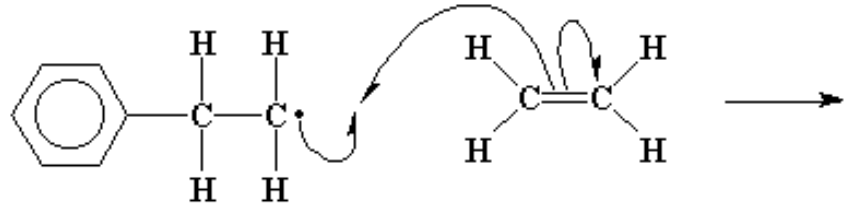
■ 개시반응

단량체에서 가장 취약한 이중결합의 π 전자에 개시제의 라디칼이 이전며, 그 결과 개시제가 결합하여 단량체 라디칼이 형성된다. 일반적으로 이중결합을 가진 단량체는 라디칼 중합이 쉽게 일어난다.



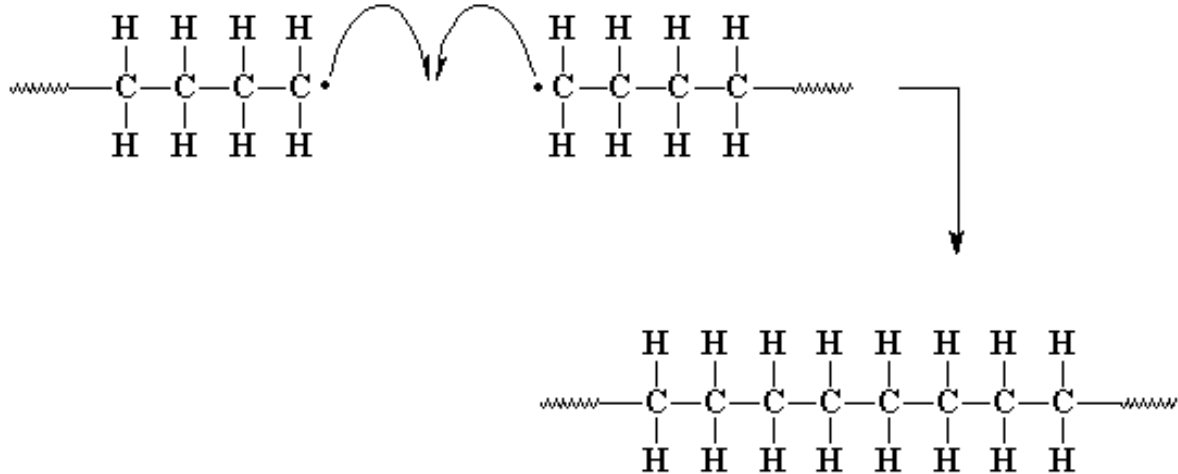
■ 성장반응

단량체 라디칼에서 부터 새로운 단량체가 결합하면서 라디칼이 이전되며 사슬이 성장하는 과정이다.



■ 종지반응

아래 식과 같이 성장하는 자유라디칼 간에 결합하여 라디칼 이전과 사슬의 성장이 멈추는 것을 **Coupling 종지반응** 이라 한다.

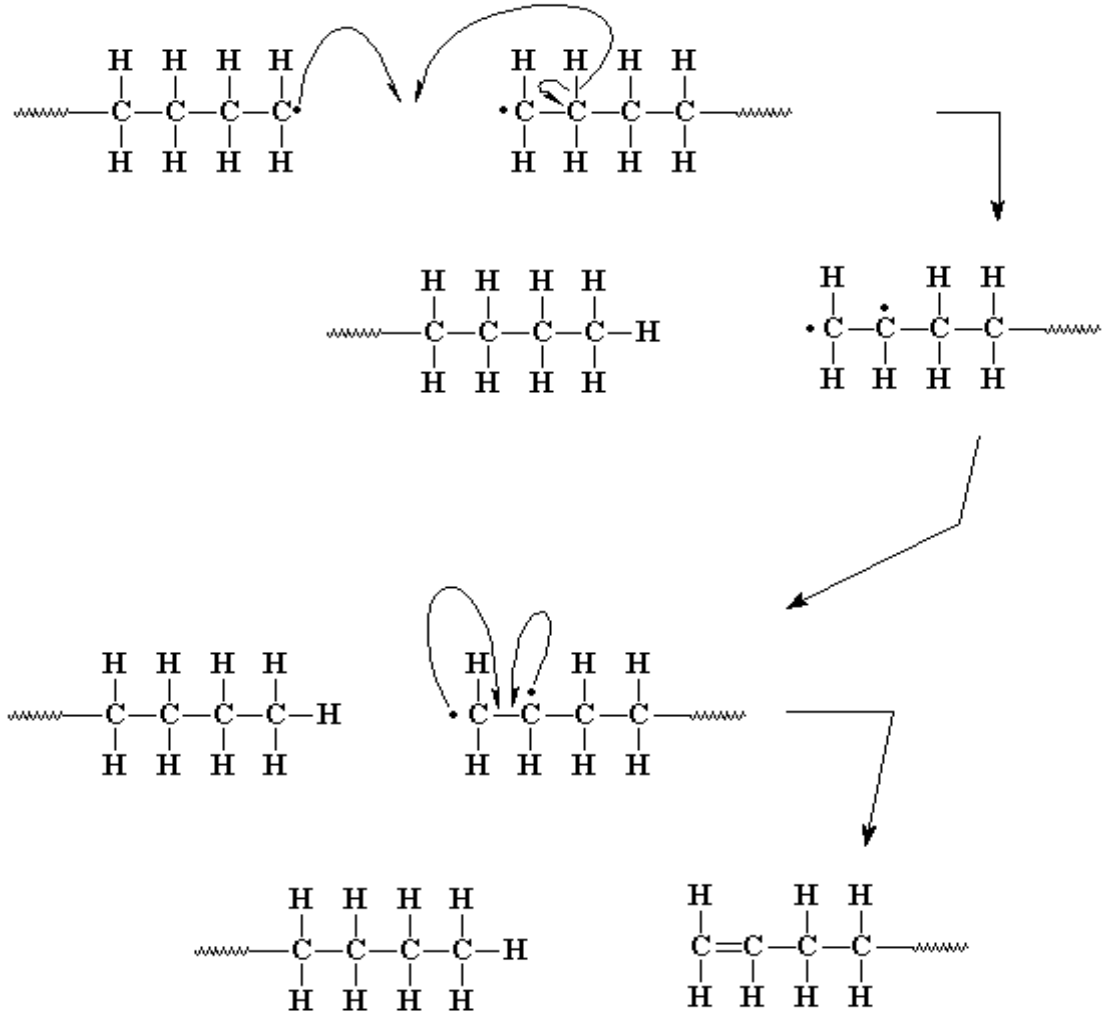


종지반응은 이외에 개시제와 또는 중합계 내의 불순물 등과 반응하여 라디칼을 소실할 수 있으며, 라디칼 이전반응 등으로 중합은 종료된다.

다음은 라디칼 이전에 따른 불균등(Disproportion) 정지반응을 나타내었다.

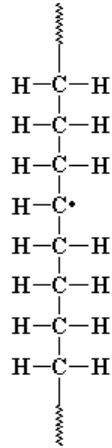
이는 자유라디칼이 임의의 사슬 탄소를 공격하여 라디칼을 이전함으로써 야기되는 것으로, 일종의 중합과정에서 일어나는 **부반응**이다.

이러한 불균등정지반응이 일어나면, 가지형 고분자가 만들어지며, 결과적으로 고분자 재료의 품질을 떨어뜨리게 된다.

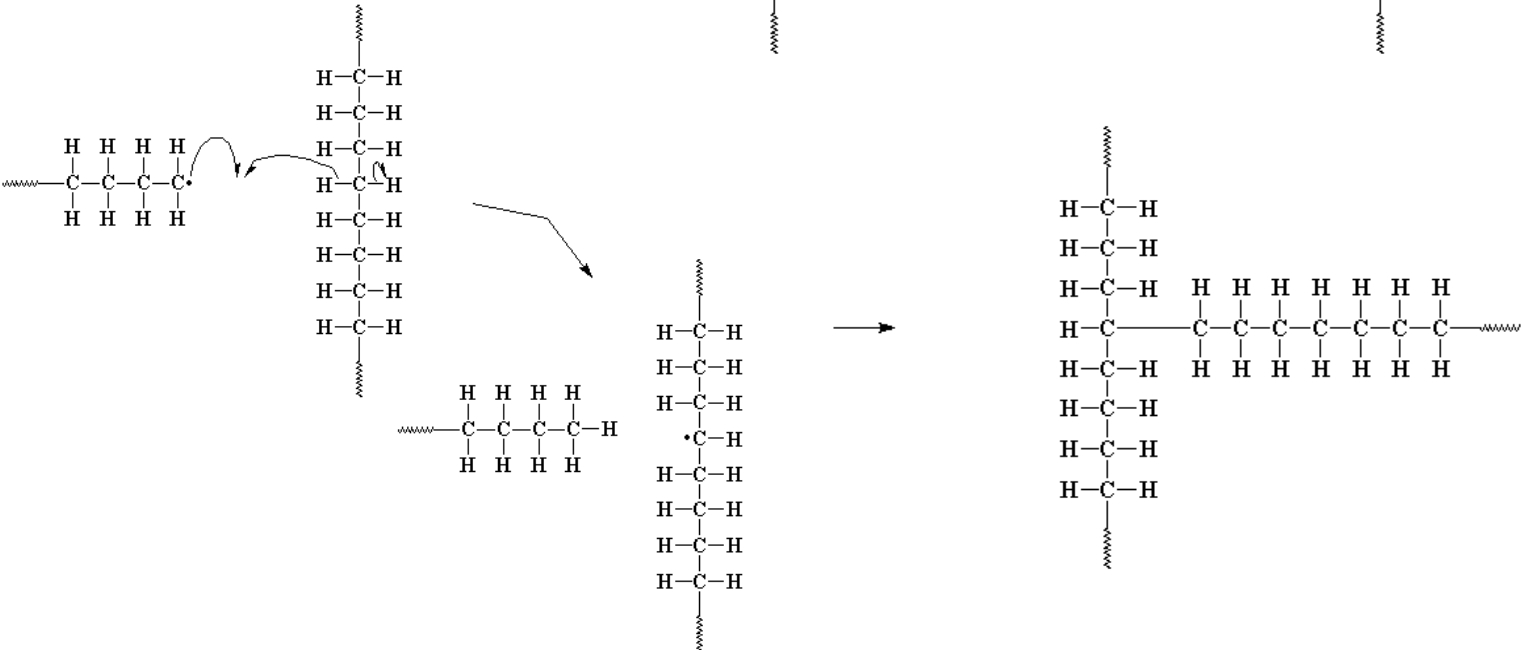
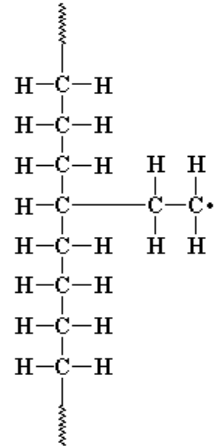
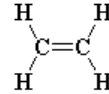


■ 가지화 부반응

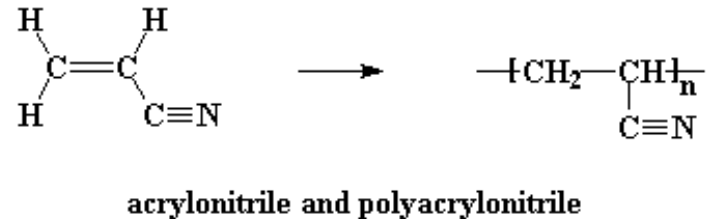
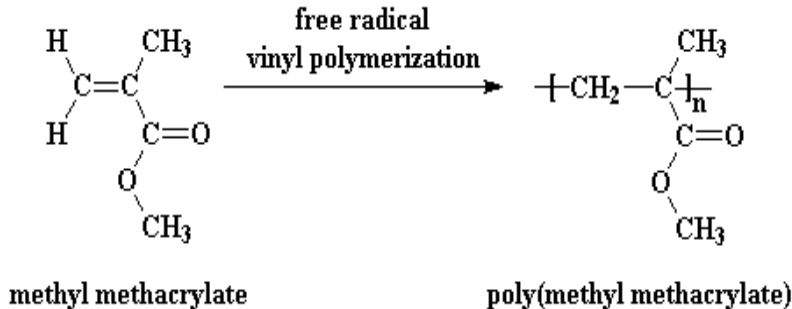
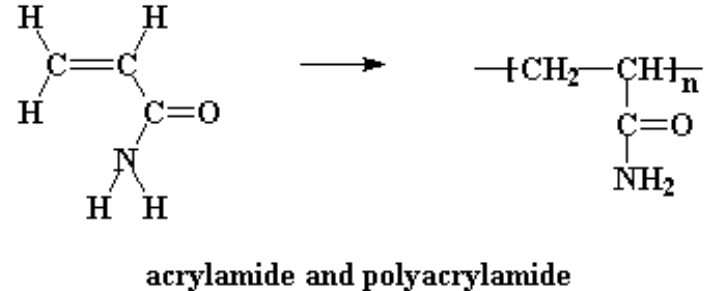
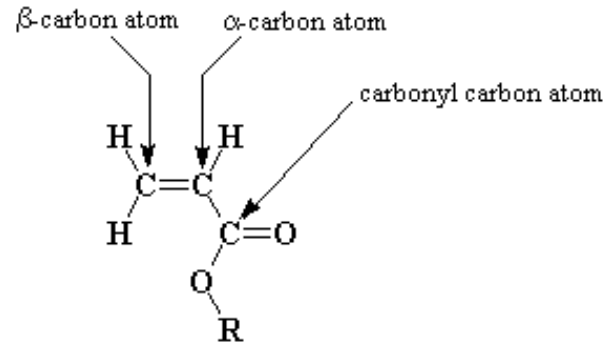
불균등 중지반응 결과 가지형 고분자 (Branched polymer)가 만들어 진다.



+



다음은 methacrylate, styrene, acrylamide, acrylonitrile 등 자유라디칼 부가중합을 하는 비닐 단량체의 예를 나타내었다.



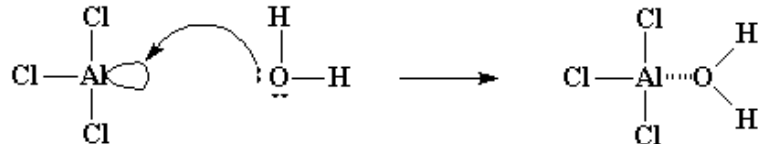
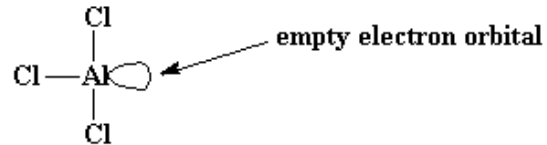
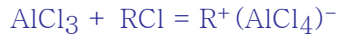
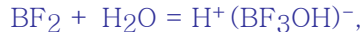
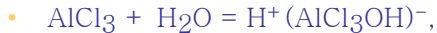
3.1.5 이온중합 (Ionic polymerization)

단량체를 이온화하여 이를 연결고리로 중합하는 기구로 이온화의 종류에 따라 양이온중합 (Cationic polymerization)과 음이온중합 (Anionic polymerization)으로 나뉜다. Dienes, Styrene, Ethylene, Vinyl ethers, Acrylate 등 주로 비닐계 단량체의 중합에 많이 이용된다.

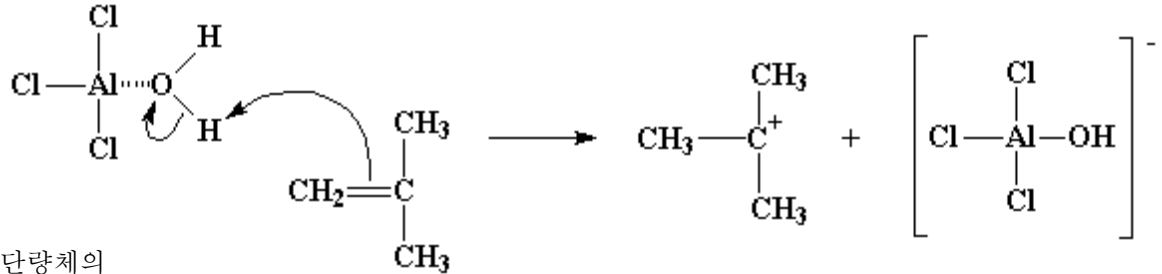
중합속도가 매우 빨라 공정제어가 어려우나, 부반응이 적고 순도가 높은 중합체를 얻을 수 있는 장점이 있다. 폭발적 반응을 억제하기 위하여 낮은 온도를 유지하여야 하며, 용매의 특성에 매우 민감하다.

● 양이온중합 (Cationic polymerization)

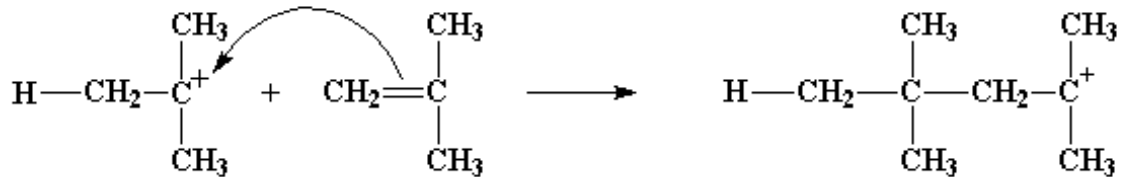
H_2SO_4 , HClO_4 , BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 등의 양이온 개시제에 의해 단량체가 양이온화 되어 중합된다. 개시제는 경우에 따라서 조촉매를 사용하여 아래와 같이 양이온을 활성화 시킨다.



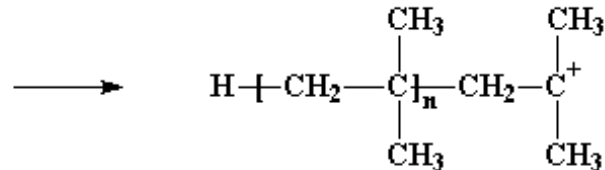
다음은 Polyisobutylene의 양이온 중합에 있어서, 염화알루미늄 개시제에 의한 개시반응을 나타내고 있다.



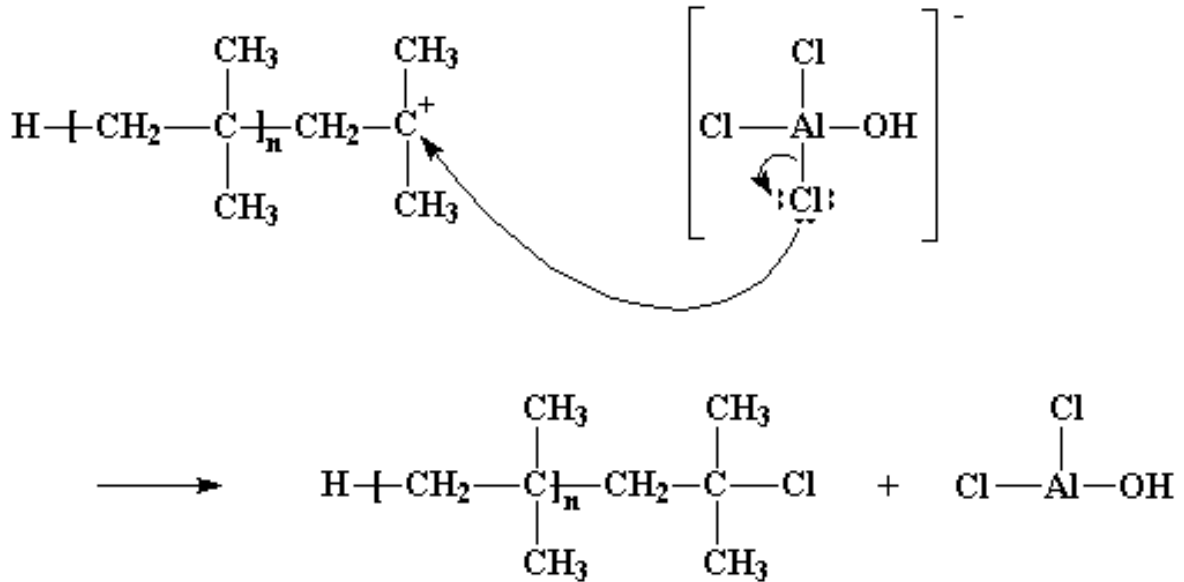
개시제는 단량체의 π전자를 빼앗아 자신은 음이온화하면서 단량체를 양이온화한다.



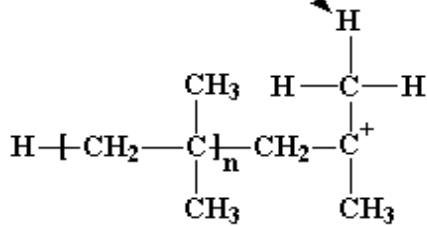
단량체 양이온은 다른 단량체들과 차례로 결합하면서 사슬을 증가시킨다.



양이온결합에 있어서 종지반응은 개시제 음이온과 결합함으로써 끝난다.

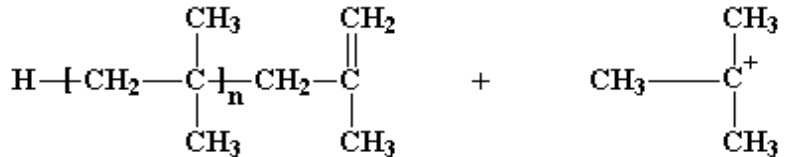
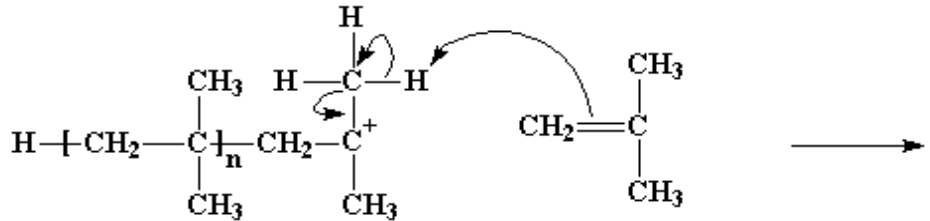


These hydrogen atoms
like to split off and join
other molecules



양이온중합에서 부반응
으로서 이온전이(charge
transfer)는 다음과 같이
진행된다.

Carbanion(C⁻)에 결합된
Methyl 수소가 단량체의
 π 전자와 결합하여 이전되어
새로운 단량체 양이온이
만든다.

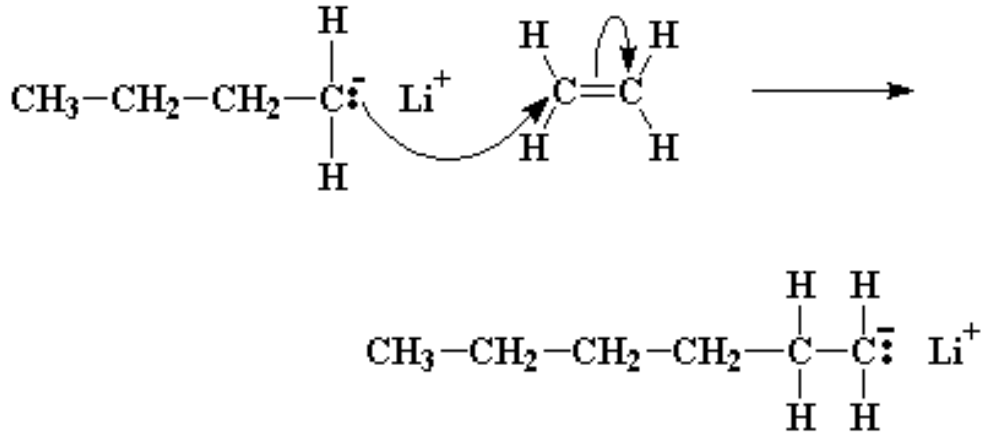


● 음이온중합 (Anionic polymerization)

KNH_2 , $(\text{RLi})_n$, 나프탈렌화나트륨 등의 음이온에 의해 단량체가 음이온화 되어 중합된다.



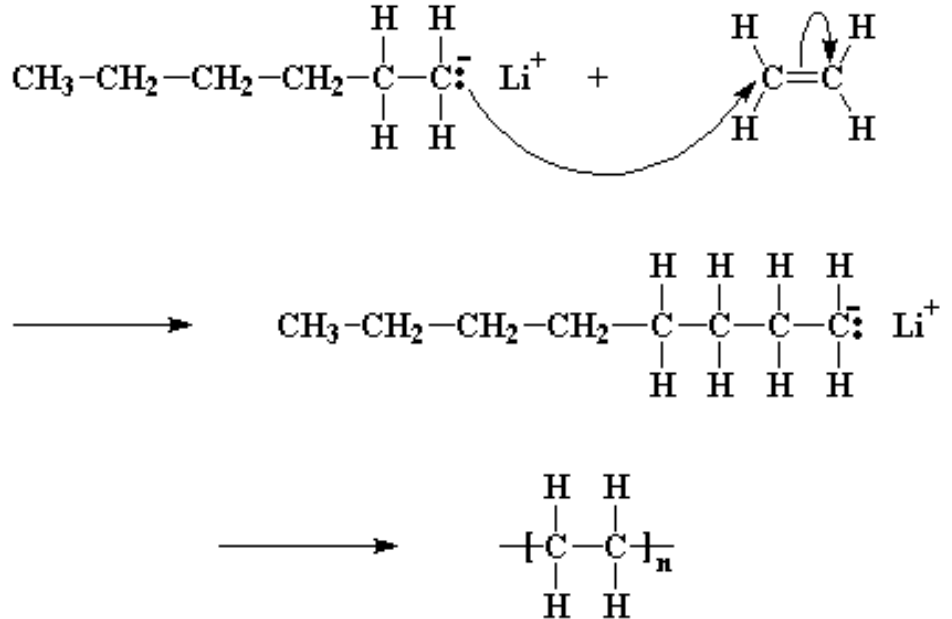
음이온 개시제는 단량체의 π 전자를 공략하여 결합함으로써 단량체를 음이온화한다.

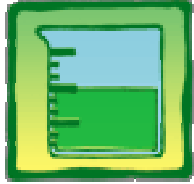


음이온화된 단량체는 다른 단량체의 이중결합을 끊고 결합하면서 음이온을 이전시키며 성장한다.

이러한 음이온에 의한 이전 반응은 정지되지 않는다. 즉, 활성탄소(Carbanions)에 반응할 수 있는 물질(H₂O)을 가하기 전에는 단량체가 다 소모될 때까지 중합이 지속되고 수년이 지나도록 활성상태로 남아 있을 수 있다.

이렇게 활성탄소 음이온 말단을 이용하여 영구보존하는 중합을 *Living Polymerization* 이라 한다.



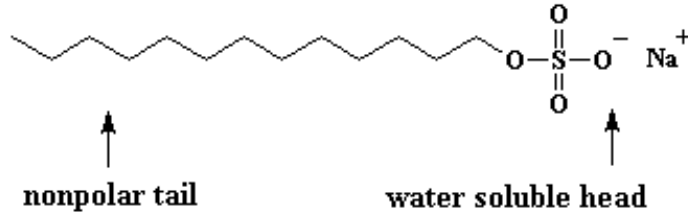


3.1.6 용액중합 (Solution polymerization)

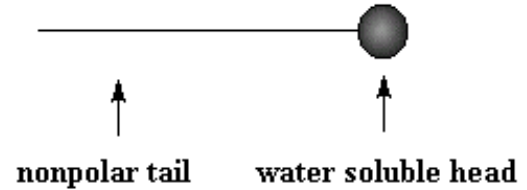
용매 중에서 단량체를 중합시켜 용액상으로 고분자를 얻는 중합법을 용액중합이라 한다. 단량체와 개시제가 모두 용매에 용해되면 **균일용액**이라 하며, 용해되지 않으면 **불균일용액**이라 하며 유화중합, 현탁중합 등이 여기에 속한다. 균일용액중합은 중합체가 용매에 녹아있는 상태로 공정제어는 용이하나, 회수된 중합체 내의 잔류 용매를 제거하는데 어려움이 있다.

3.1.7 유화중합 (Emulsion polymerization)

소수성 단량체와 친수성 용매에 의한 불균일 용액중합으로 단량체를 용매중에 고루 분산시키기 위해서 유화제를 사용한다. 유화제(Emulsifier)는 소위 비누(Soap)와 같이 비극성(소수성) 물질과 친수성(극성) 물질사이의 계면에서 서로간의 친화성을 높여주는 역할을 하는 계면활성제(Surfactant)이다. 유화제는 아래와 같이 비극성 aliphatic 분자사슬 과 극성 말단을 가진 분자로 비극성 사슬은 소수성물질에 흡착되고, 극성말단은 물 또는 친수성 용매를 흡착하여 소수성물질을 친수성 용매중에 분산시키는 역할을 한다.



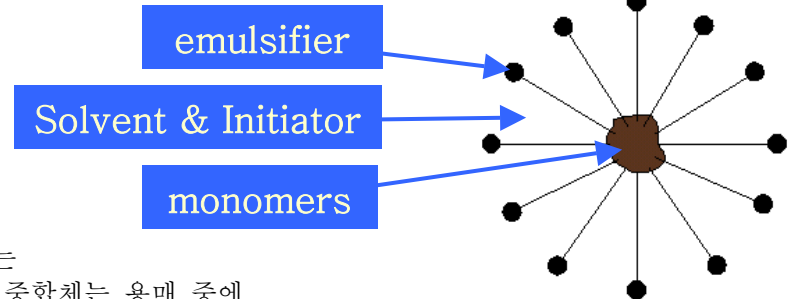
Sodium Lauryl Sulfate



Lazy chemist's representation of Sodium Lauryl Sulfate

유화제의 농도가 높을수록 단량체의 분산 입자의 크기는 작아지며, 그 한계인 최대 용해 농도를 **임계미셀농도 (critical micelle concentration: CMC)**라 한다.

개시제는 수용성으로 용매에 용해되어 있어, 초기 중합단계에는 용매와 단량체의 계면에서 개시제에 의해 중합반응이 일어나고, 초기중합체는 단량체의 분산입자내에 존재한다. 충분히 성장된 중합체는 용매 중에 유화제에 의한 콜로이드 상의 분산상태가 된다.



이 방법에 의해 중합되는 고분자는 Poly(vinyl acetate), Polychloroprene, Polymethacrylates, Poly(vinyl chloride), Polyacrylamide, Copolymers of Polystyrene, Polybutadiene 등이 있다.

3.1.8 그외 중합

- **현탁중합 (Suspension polymerization)**

유화중합과 거의 동일한 상황에서 단지 유화제를 사용하지 않고, 단순히 물리적인 교반에 의해서만 단량체와 용매를 분산시키는 방법으로 **분산중합 (Disperse polymerization)**이라 한다. 이 중합법에 의해 중합되는 고분자로 Polyacrylonitrile copolymers 를 들 수 있다.

- **괴상중합 (Bulk polymerization)**

용매없이 액상의 단량체와 개시제 만으로 중합하는 것으로 용매 등 다른 물질이 들어가지 않아 고순도를 유지하나, 중합되면서 계 전체가 고화(Solidification)되어 중합공정의 제어와 중합후 처리가 매우 곤란하다.

- **기상중합 (Gas phase polymerization)**

기체상태의 단량체를 밀폐된 중합계에서 기체상태로 중합하는 방법으로 Polyethylene, Polypropylene 등 기체상 단량체의 경우가 여기에 속한다.



3.2 중합 동력학

중합반응 역시 화학반응의 하나이므로 반응속도는 농도에 의존한다. 즉, $\sim A$ 와 $B\sim$ 란 분자가 개시제 cat. 에 의해 $\sim AB\sim$ 로 중합되었다면,



농도변화에 따른 반응속도는

$$-d[A]/dt = -d[B]/dt = k [A][B], \quad k: \text{반응속도상수}$$

라디칼중합에 있어서 라디칼 생성속도는 하나의 개시제가 두 라디칼로 분리되며, 개시제 라디칼은 단량체로 이전됨으로, 라디칼 생성속도는 단량체 감소속도와 같다.



$$\text{라디칼 생성속도: } Ri = 2fk_d[I] = -d[M]/dt$$

(k_d : 개시제분해속도상수, f : 개시제 효율)

라디칼 생성에 따른 단량체의 감소속도는

$$\text{단량체 감소속도: } -d[M]/dt = k_p [M][M\cdot] \quad (k_p: \text{중합반응속도상수})$$

중합이 일정하게 일어나는 Steady-state에서 라디칼은 생성속도와 감소속도가 같다. 즉,

$$\text{라디칼 감소속도: } -d[M\cdot]/dt = 2k_t [M\cdot]^2 = Ri$$

따라서 단량체 감소속도는 중합속도 (Rate of polymerization)와 같다.

$$\text{단량체 감소속도: } -d[M]/dt = k_p [M](Ri/2k_t)^{1/2} = Rp$$

$$(k_t: \text{정지반응속도상수}, Rp: \text{중합속도})$$

중합속도를 속도상수로 정리하면,

$$Rp = k_p (f k_d / k_t)^{1/2} [M] [I]^{1/2}$$

중합도로 나타내면, $q = k_{td} / k_t$, k_{td} : 불균등화 정지반응 속도상수

$$\bullet \quad Xn = k_p [M] / ((1 + q)(f k_d k_t)^{1/2} [I]^{1/2})$$

● 공중합체

공중합체 (Copolymers)에 있어서 반응속도상수는 공중합체의 조성을 결정하는 중요한 요소이다. 두 종류의 단량체 A, B에 의한 공중합체의 경우, 각 라디칼과 단량체에 의한 중합과정을 살펴보면 아래 4 가지의 경우로 나눌 수 있다.



이를 반응속도상수에 의한 농도식으로 나타내면,

$$\begin{aligned} -d[A]/dt &= k_{AA}[A\cdot][A] + k_{BA}[B\cdot][A] \\ -d[B]/dt &= k_{BB}[B\cdot][B] + k_{AB}[A\cdot][B] \end{aligned}$$

가 되며, 위 식으로부터 구한 반응속도상수로부터 각 라디칼의 상수비는

$$r_A = k_{AA}/k_{AB}, \quad r_B = k_{BB}/k_{BA}$$

이 상수비로부터 공중합체의 조성식 (Copolymer composition equation)은

$$d[A]/d[B] = ([A]/[B])((r_A[A] + [B])/([A] + r_B[B]))$$

중합속도 상수비에 따른 공중합체의 조성을 살펴보면,

$r_A > 1$, $r_B > 1$ 이면, Block copolymer (~**AAAABBBBAAAA**~)가 되고,

$r_A < 1$, $r_B < 1$ 이면, Alternate copolymer (~**ABABABABABAB**~)가 되고,

이때 $r_A = r_B = 0$ 이면 완전한 교호공중합체이며, $r_A > r_B$ 이면 A가 우세한 공중합체가 된다.

$r_A = r_B = 1$ 이면, Random copolymer (~**AABABBABBAA**~)가 되고,

$r_A > 1$, $r_B < 1$ 이면, A block copolymer (~**AAAAABAAABAA**~)가 되고,

$r_A < 1$, $r_B > 1$ 이면, B block copolymer (~**BBBBABBBBBABB**~)가 된다.