리빙 양이온중합을 이용한 블록공중합체 합성 : Capping 및 Coupling/Living Coupling Reaction

권영환

1. 서론

1.1 역사적 배경

1920년 Staudinger에 의해서 현대 고분자과학에 대한 기초가 확립되어졌으나,¹ 양이온중합에 대한 최 초의 역사는 1839년 styrene의 양이온중합으로 거슬 러 올라간다.² 그리고, 1928년 Ziegler에 의해 처음 으로 음이온중합이 보고되었으며.³ 1956년에 Szwarc 에 의해 리빙 음이온중합의 개념으로 발전하였다.4 리 빙 음이온중합이 도입된 후 리빙 양이온 개환중합이 곧이어 보고되었으나, vinyl 단량체에 대한 리빙 양이 온중합은 1980년대 중반에서야 실현되었다. 1984년 에 isobutyl vinyl ether⁵ 및 1985년에 isobutylene 에⁶ 대한 리빙 양이온중합이 보고되었다. 그 후에 리 빙 양이온중합을 이용하여 정밀하게 제어된 다양한 단 일중합체(homopolymer)의 합성이 뒤따랐으며, 1990 년대에 다양한 형태의 블록공중합체 합성에 대한 급 속한 발전이 있었다. 리빙 양이온중합을 이용한 블록 공중합체의 합성에 있어서 다양한 합성방법이 사용되 어왔으며, 특히 polyisobutylene(PIB)을 기반으로 하 는 블록공중합체의 합성방법들을 Scheme 1에 요약하 였다.

본 고에서는 리빙 양이온중합의 속도론적 재 고찰에 의해 최근에 발표되고 있는 리빙 양이온중합의 특성 을 소개하고자 한다. 그리고, 지난 10여년 동안에 이 루어진 리빙 양이온중합을 이용한 다양한 블록공중합 체 합성방법론 중에서 capping 반응과 coupling/ living coupling 반응을 이용한 결과들을 간략하게 요약하였다. 본 고에서 소개한 리빙 양이온중합의 특 성 및 합성방법론에 대해 부족한 점들은 다음과 같은 훌륭한 리뷰 논문들로 대체하고자 한다.⁷⁻⁹

1.2 리빙 중합의 정의(Definition of Living Polymerization)

리빙 중합은 단량체에 의한 사슬이동반응(chain transfer to monomer) 및 비가역적 정지반응(irre-versible termination)과 같은 chain breaking 반응 이 존재하지 않는 중합공정으로 일반적으로 정의된다.¹⁰ 리빙 중합 특성은 Scheme 2에 나타낸 그래프들로 확인 할 수 있다. 단량체에 의한 사슬이동반응의 존재는 중 합수득률에 대한 수평균 분자량 vs. 중합수득률 그래프 (Scheme 2(b))로부터 확인이 가능하다. 원점을 지나는 수평균 분자량 vs. 중합수득률 그래프는 중합과정중에 단량체에 의한 사슬이동반응이 발생하지 않고 전 중합 과정 동안 고분자 말단의 농도가 일정함을 의미한다. 리빙 중합에서 성장반응은 단량체 농도에 비례하므로, 개시반응이 빠르고 고분자 성장종의 농도가 일정하다 면 Scheme 2(a)에 나타낸 바와 같이 반응시간에 대한



 경북대학교 고분자공학과(핵사)

 경북대학교 고분자공학과(석사)

 국방과학연구소(ADD) 연구원

 6

 University of Massachusetts

 Lowell(박사)

 M. I. T. (Post-doc)

 2

 대구대학교 회학공학과 조교수

Synthesis of Block Copolymers via Living Cationic Polymerization : Capping Reaction and Coupling/ Living Coupling Reaction

대구대학교 화학공학과(Younghwan Kwon, Department of Chemical Engineering, Daegu University, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-714, Korea) e-mail: y_kwon@daegu.ac.kr



Combination of Polymerization Mechanisms



Scheme 1. Synthetic methodologies of PIB-based block copolymers.



Scheme 2. Dignostic plots for living polymerization.

In([M]₀/[M]) 그래프는 직선이 된다. 즉, 정지반응 이 존재하지 않음을 의미한다. 따라서, 리빙 중합은 정밀 제어된 고분자의 중합에 반드시 필요하다. 특 히, 리빙 중합은 블록공중합체 및 말단에 특별한 기 능기를 가진 고분자의 합성에 가장 적합한 방법을 제공한다.

이 정의에 가장 적합한 중합방법 중의 하나는 음이 온중합법으로 알려져 있다. 그러나, 리빙 양이온중합 을 리빙 음이온중합과 비교했을 때, 활성종(active species)의 농도가 비교할 수 없을 만큼 적다. 즉, 리빙 양이온중합에서 대부분의 말단은 휴면종(dormant or inactive species)으로 존재하며 활성종과 빠른 평형 반응 상태에 있다. 최근에도 많은 연구가 진행되고 있 는 리빙 라디칼중합법이 이 범주에 포함되고 있다. 이 와 같이 리빙 중합은 모든 chain breaking 반응이 없 는 상태로 정의되어지지만, 리빙 양이온중합과 같이 가 역적인 chain breaking 반응이 존재하는 경우에도 리 빙 중합의 특성을 얻을 수 있다. 즉, 중합 수득률의 증 가에 따른 수평균 분자량의 선형적인 증가 및 선형적인 first order kinetic plot 특성을 나타낸다. 또한, 개시반 응과 평형반응이 성장반응보다 빠른 경우에는 [단량 체]/[개시제]의 값에 따라 분자량이 조절되고, 좁은 분 자량분포(PDI~1.0)를 얻을 수 있다. 따라서, 본 고에 서는 이러한 특성을 나타내는 중합법들도 리빙 중합 의 범주에 포함시키고자 한다.

2. 리빙 양이온중합의 특성

1984년 최초로 vinyl ether의 리빙 양이온중합이 보 고된 이후로 isobutylene, *N*-vinyl carbazole, styrene 및 유도체, α-methylstyrene, indene 등 많은 단량체들에 대한 리빙 양이온중합이 보고되었다. 약한 Lewis acid인 I₂ 및 zinc halide는 높은 반응성을 가 진 vinyl ether계 단량체의 리빙 양이온중합을 가능 하게 하며, SnBr₄와 같은 중간 세기의 Lewis acid는 α-methylstyrene의 리빙 양이온중합에 적합하다. 그 러나, 이러한 Lewis acid들은 isobutylene 및 styrene계 단량체들의 리빙 양이온중합에는 적합하지 않 으며, 좀 더 강한 Lewis acid인 BCl₃ 또는 TiCl₄가 요 구된다. 따라서, 개시체/공개시제 시스템의 활동도와 중합의 '리빙성'은 Lewis acid의 성질과 세기에 좌우 됨을 알 수 있다.

리빙 양이온중합에서 분자량의 조절 및 좁은 분자 량분포를 얻기 위해서는 개시속도가 성장속도와 비 숫하거나 빨라야 한다. 따라서, 개시제의 선정은 리빙 양이온중합을 위해서는 매우 중요하며, 개시제는 사용 되어지는 단량체의 종류에 따라서 일반적으로 결정 된다. 개시제의 구조는 일반적으로 성장하는 고분자의 말단과 유사한 구조를 갖는 것이 효과적이다. 하지 만, back strain의 효과 때문에 *tert*-butyl chloride (**Scheme 3(a**))와 cumyl chloride (**Scheme 3(c**))는 각 각 isobutylene과 α-methylstyrene의 리빙 양이 온중합에는 적합하지 않다. 이들의 dimeric chloride 형태인 2-chloro-2,4,4-trimethylpentane (TMPCI, **Scheme 3(b**))과 2-chloro-2,4-diphenyl-4-methylpentane (DiaMeSt·HCl, **Scheme 3(d**))이 각각 iso-



Scheme 3. Structures of initiators used in living cationic polymerization of isobutylene and α -methylstyrene.

butylene과 α-methylstyrene의 리빙 양이온중합 에 적합한 개시제로 알려져 있다.^{11,12} 또한, 리빙 양 이온중합에서 소량의 물은 proton source로서 항상 존재하므로, 이들 protic impurities에 의한 개시반응 또는 다른 부반응을 방지하기 위하여 2,6-di-*tert*butylpyridine(DTBP)와 같은 proton trap의 존재 하에서 리빙 양이온중합을 수행한다. 대부분의 리빙 양이온중합은 낮은 온도(-30~-90 ℃)에서 수행되 어지지만, 이 온도는 IIR의 상업적 생산에서도 쉽게 이 루어지고 있다.

최근에는 DTBP의 존재하에서 개시제 없이 boron halide만으로 isobutylene, styrene 및 유도체의 리빙 양이온중합을 수행할 수 있음이 보고되었으며, 이는 haloboration 메커니즘에 의한 것으로 보고되 고 있다.^{13,14}

위와 같은 조건들을 고려하여 수행된 연구결과에 의하여, 다양한 형태의 개시체/공개시제 시스템에 의 한 리빙 양이온중합으로 분자량, 분자량분포 및 구조 가 정밀하게 조절된 단일중합체 및 블록공중합체의 합성이 보고되고 있다.

앞에서도 전술한 바와 같이, 리빙 양이온중합은 cation donor (개시제)/Lewis acid(공개시제) 시스템 에 의해서 일반적으로 개시된다. 대부분의 성장하는 carbenium ion들은 매우 강한 친전자체(electrophiles)로서 단량체와 매우 빠르게 반응한다. 음이온 중합에서 자유 이온은 이온 쌍보다 높은 반응성을 나 타내지만, 양이온중합에서는 자유 이온 및 이온 쌍 양 이온들은 서로 비슷한 반응성을 가지고 있을 뿐 만 아 니라 반대 양이온의 특성에도 거의 영향을 받지 않 는다.¹⁵ 따라서, 양이온중합에서 모든 말단이 동시에 이온화하여 성장한다면 매우 빠른 성장속도로 인하 여 중합반응을 조절할 수 없게 된다. 그러므로, 리빙 양이온중합에서는 소량의 활성종과 다량의 휴면종 사 이에 Scheme 4와 같은 dynamic equilibrium이 존 재한다. 메커니즘에 의하면, 양이온의 평형농도는 가 역적인 termination/reinitiation 또는 activation/deactivation에 의하여 결정된다. 따라서, 리빙 양이온중 합을 위한 개시체/공개시제 시스템이 단량체에 적합 한지는 단량체의 반응성에 의해 결정된다.

리빙 양이온중합의 반응 속도상수(㎞)는 일반적으로 10⁴~10⁶ Lmol⁻¹sec⁻¹로 보고되었으나, 최근의 연구 결과에 의하면 isobutylene 및 styrene의 중합 속도 상수는 대략 10⁹ Lmol⁻¹sec⁻¹ 정도로 밝혀지고 있다.¹⁶ 이 결과는 UV-Vis spectroscopy 및 diffusion clock method를 각각 이용하여 isobutylene의 리빙 양이온 중합에 대한 속도상수들을 최초로 측정함으로써 밝혀 졌다.¹⁷ Scheme 4에 이온 쌍의 성장 속도상수(rate constant of propagation, k_{ρ}^{\pm}), 비활성화 속도상수(rate constant of deactivation, k_) 및 겉보기 이온화 속 도상수(apparent rate constant of ionization. k) 값을 나타내었다. 일반적인 isobutylene의 리빙 양 이온중합 조건([TMPCl, 개시제]=2.0×10⁻³ M, $[TiCl_4] = 3.6 \times 10^{-2}$ M, [IB] = 1.0 M, Hex/MeCl (60/40 v/v)/-80 ℃)하에서 이러한 속도상수 값들 을 연속적인 활성화/비활성화 및 성장반응들의 시간 간격(time interval, τ)으로 변환하였다. 비활성종이 활성종으로 이온화하는데 필요한 시간 간격(τ)은 49 초이며, 활성종의 비활성화 시간 간격(τ_)은 29 나노 초(ns)로 계산되었다. 즉, 비활성종은 매 49초마다 활 성종으로 이온화하며, 이온화된 활성종은 매우 짧은 시 간인 29 나노초 동안만 활성화 상태로 존재하다가 비 활성종 상태로 돌아감을 의미한다. 그리고, 성장 시간



Scheme 4. Rate constants and the sequence of events for living cationic polymerization of isobutylene.

간격(ᢏ)은 1.4 나노 초이며, 이는 활성종 상태로 존재 하는 29 나노 초 동안에 매 1.4 나노초 마다 한번씩 약 20개의 단량체와 반응한 후, 다시 비활성종 상태 로 돌아감을 의미한다.

3. Capping Reaction을 이용한 합성

3.1 Functionalized Polymers by *in-situ* Chainend Functionalization

일반적으로 리빙 중합에서 말단에 기능성기를 가진 고분자를 합성하는 방법은 크게 2가지로 분류할 수 있 다. 첫 번째는 보호된 기능성기를 가진 개시제를 사용 하는 방법이고, 두 번째는 리빙중합 후에 적절한 친핵 체(nucleophile)를 리빙 고분자와 반응시켜 중합을 종 료함으로써 얻을 수 있다.

리빙 음이온중합에서는 위에서 설명한 2가지 방법 으로 말단에 기능성기를 가진 고분자를 쉽게 합성할 수 있다. 특히, 두 번째 방법인 in-situ chain-end functionalization이 용이하다. 그러나, 리빙 양이온중합에 서는 *in-situ* chain-end functionalization 방법으로 말단에 기능성기를 가진 고분자를 합성하는 것이 용이 하지 않았다. 반응성이 높은 vinyl ether계 단량체들 의 경우에만 malonate anion,¹⁸ silyl enol ethers¹⁹ 및 silvl ketene acetal이²⁰ 친핵체로 성공적으로 활용 되어졌다. 하지만, styrene과 isobutylene과 같은 반 응성이 낮은 단량체들의 경우에는 최근까지도 in-situ chain-end functionalization 방법에 의한 결과는 없었고, 휴면종이 가지는 말단기인 Cl 그룹을 지닌 chloro- functional PIB 및 PSt, 또는 중합된 고분 자를 이용하여 allvl 그룹을 도입한 allvl-functional PIB 정도만이 보고되었다. 리빙 양이온중합 후에 친 핵체를 첨가하는 in-situ functionalization은 리빙 양 이온중합의 메커니즘에 의하면 거의 불가능하다. 그 이유는 앞에서 나타낸 Scheme 4와 같이 리빙 양이온 중합에서는 활성종과 휴면종의 평형이 왼쪽, 즉 휴 면종 쪽으로 치우쳐 있기 때문에 중합 후에 첨가된 친핵체들은 Lewis acid와 빠르게 반응하여 고분자 말 단을 휴면종으로 반응을 정지시키는 역할을 하기 때 문이다.

다양한 친핵체들에 의한 리빙 PIB 말단의 *in-situ* functionalization은 최근에야 실현되었으며, 이때 1,1-diphenyl ethylene(DPE), DPE 유도체 또는 2-alkyl furan과 같은 non-homopolymerizable 단량

체를 이용한 capping 반응 후에 적절한 친핵체를 첨 가함으로써 말단에 기능성기를 가진 고분자를 얻을 수 있었다.²¹ Scheme 5에 나타낸 메커니즘을 간단히 설명하면, 리빙 양이온중합 후에 첨가된 DPE와 고분 자 말단의 capping 반응으로 안정하고 100% 이온화 된 diarylcarbenium ion이 생성되며, 이때 이 carbenium ion과 첨가되는 친핵제와의 quenching에 의 해서 *in-situ* functionalization을 이루게 된다. 이와 같은 방법론을 통하여, 말단에 methoxy, amine, carbonyl, ester 등 다양한 기능기를 가진 PIB를 합성 하였으며, 이를 **표 1**에 나타내었다.



Scheme 5. *In-situ* chain-end functionalization of living PIB by capping reaction followed by quenching with a nucleophile.

H 1. Chain-end Functionalized PIBs



```
리빙 양이온중합 또는 리빙 음이온중합과 같이 서
로 다른 중합 메커니즘에 의해서만 중합되어지는 단
량체들을 하나의 블록공중합체로 합성하면, 지금까지
와는 다른 새로운 특성을 지닌 블록공중합체의 합성이
가능할 것이다. 서로 다른 중합법들의 결합은 각각의
리빙 고분자들의 coupling 또는 한 중합법에서 다른
중합법으로의 site-transformation법에 의해 이루어
질 수 있다. 우선, 각각의 리빙 고분자들의 coupling법
에 의한 합성 예는 많지 않다. 그 이유는, 예를 들면, 리
빙 양이온 고분자와 리빙 음이온 고분자의 coupling에
대한 개념은 간단하지만, 중합조건(반응온도, 용매
등)이 너무나도 상이하기 때문이다. 반면에, 리빙 양
이온중합법에서 capping 반응을 이용하여 정량적으
로 말단에 기능성기를 가진 PIB의 합성이 가능해진
후, 이를 다른 중합법의 macroinitiator로 이용한 site-
transformation법이 가능해 졌다. 리빙 양이온중합법
에서 리빙 음이온중합법으로<sup>22-24</sup> 또는 음이온 개환
중합으로의<sup>25-27</sup> site-transformation이 발표되었다.
Scheme 6에 site-transformation에 의한 서로 다른
중합법들의 상호 변화을 간략하게 나타내었다.
```

3.2 Linear Block Copolymers

연속적인 리빙 양이온 블록공중합법(living cationic sequential block copolymerization)은 정밀하게 제



Scheme 6. Combination of polymerization mechanisms by site-transformation technique.

어된 블록공중합체를 합성할 수 있는 가장 간단하고 편리한 방법으로 알려져 있다. 그러나, 연속적인 리빙 양이온 블록공중합법으로 정밀 제어된 블록공중합체를 얻기 위해서는 다음과 같은 전제 조건을 충족시켜야 한 다. 첫 번째 단량체에 대한 리빙 중합 후, 두 번째 단 량체를 개시하기 위한 crossover 반응의 속도(Rr)가 두 번째 단량체의 성장속도(Rn)보다 빠르거나 같아 야만 한다. 이와 같은 조건은 단량체 첨가의 순서를 적절히 선택함으로써 해결될 수 있다. 예를 들면, 리 빙 PIB로부터 높은 반응성을 가진 α-methylstyrene 의 crossover 반응은 효율이 낮으므로, 연속적인 단량 체 첨가반응(sequential monomer addition)에 의한 PIB-b-PαMeSt의 합성은 적합하지 않다. 그러나, 리 빙 PaMeSt으로부터 isobutylene으로의 crossover 반응은 높은 효율을 나타내므로 PαMeSt-b-PIB를 합성할 수 있다. 특히, St과 IB의 경우에는 서로 비슷 한 반응성과 중합조건이 유사하므로, Scheme 7에 나타 낸 바와 같이 단량체의 첨가 순서에 관계없이 블록공 중합체의 합성이 가능하다.

이와 같은 연속적인 리빙 양이온 블록 공중합법을 이 용하여 PIB를 기반으로 하는 thermoplastic elastomers(TPEs)의 합성이 이루어졌다. PSt-*b*-PIB*b*-PSt는 많은 연구 그룹에 의해서 합성되어졌으며, 이의 합성을 위해서는 주로 이관능성기 개시제를 사 용하여 적절한 실험조건(TiCl₄/DTBP/hexane/CH₃Cl (60/40 or 40/60 v/v)/-80 °C) 하에서 리빙 PIB를 중합한 후 연속적으로 St 단량체를 첨가하였다.²⁸⁻³¹ 그 외에도, PIB를 mid-block으로 하고 양 말단의 glassy block으로 polyindene($T_g \sim 220$ °C), poly (*p*-methylstyrene)($T_g \sim 108$ °C), poly(indene*co*-*p*-methylstyrene)($T_g \sim 144$ °C), poly(*p*-*tert*-



Scheme 7. Synthesis of poly(IB-b-St) and poly(St-b-IB) diblock copolymers via sequential monomer addition.

butylstyrene-*co*-indene), poly(*p*-chlorostyrene), poly(*p*-fluorostyrene) 등을 이용한 TPE의 합성 및 물성에 관한 연구가 다음의 리뷰 논문에 잘 요약되어 있다.³²

앞에서 지적한 바와 같이, isobutylene과 보다 반응 성이 높은 단량체인 *p*-methylstyrene, α-methylstyrene, isobutyl vinyl ether 또는 methyl vinyl ether와의 연속적인 블록공중합법에 의하면 일반적 으로 블록공중합체와 PIB 단일중합체의 혼합물이 생성된다. 이것은 R_{ct}/R_p의 비가 낮기 때문이다. 이 러한 문제점들은 capping 반응을 통하여 해결하였으 며, 그 방법들을 Scheme 8에 요약하였다. 이 반응 과정 은 리빙 PIB와 DPE 또는 DTE와의 capping 반응 후 에, 두 번째 단량체의 반응성에 적합하도록 Lewis acidity를 조절한다. 즉, Lewis acidity 조절의 목적 은 R_r/R_p의 비를 높임과 동시에 두 번째 단량체의 리 빙 양이온 중합성을 부여하기 위함이다. 다음의 3가지 다른 방법에 의해서 Lewis acidity가 조절된다. (1) titanium(IV) alkoxide (Ti(OR)₄)의 첨가, (2) 강 한 Lewis acid를 약한 Lewis acid로 치환, 또는 (3) tetrabutylammonium chloride(nBu4NCl)의 첨가.

첫 번째 방법은 isobutylene과 α-methylstyrene, p-methylstyrene 또는 methyl vinyl ether와의 블 록공중합에 적합하였다. 두 번째 방법으로 TiCl4를 약한 Lewis acid인 SnBr4 또는 SnCl4와 치환한 경우에는 PIB-b-PαMeSt에 효과적이었다. 반면에, nBu4NCl 로 Lewis acidity를 조절하는 세 번째 방법은 isobutylene과 isobutyl vinyl ether의 블록공중합에



Scheme 8. Synthesis of block copolymers via capping reaction of living PIB with DPE followed by sequential monomer addition.



Scheme 9. Structures of bis-DPE compounds; R=H (BDPEP), R=CH₃ (BDTEP).

적합한 방법이다.

4. Coupling/Living Coupling Reaction에 의한 합성

4.1 Coupling 반응

Non-homopolymerizable 단량체를 이용한 capping reaction의 개념을 확장하여, Scheme 9에 나타낸 구 조식과 같은 2,2-*bis*[4-(1-phenylethenyl)phenyl] propane (BDPEP) 및 2,2-*bis*[4-(1-tolylethenyl) phenyl]propane (BDTEP)인 *bis*-DPE 화합물들을 커플링제로 사용하여 coupling 반응을 보고하였다.^{33,34} Scheme 10에 나타낸 바와 같이, 리빙 양이온중합 후 리빙 PIB는 BDPEP 또는 BDTEP와 정량적으로 반 응하여 *bis*(diarylalkylcarbenium) 이온을 형성한다. 리빙 PIB와 BDPEP와의 coupling 반응은 연속적인 반응으로 첫 번째 반응보다 두 번째 반응이 더욱 빠르 므로, 과량의 BDPEP의 존재하에서도 높은 coupling 효율을 얻을 수 있는 장점이 있다.

2-Alkylfuran 화합물들도 리빙 PIB와 빠르게 정량 적으로 반응하여 안정한 tertiary allylic cation을 형성 함이 보고된 이후에 *bis*-furanyl 화합물들을 이 용한 coupling 반응도 연구가 진행되었다.³⁵ **Scheme 11** 에 2,5-*bis*(1-furany-1-methylethyl)-furan(BFPF) 를 이용한 리빙 PIB와의 coupling 반응을 나타내었 으며, *bis*-DPE 화합물보다 BFPF를 커플링제로 사 용한 경우에는 일반적인 리빙 PIB 중합조건(hexane/ CH₃Cl(60/40 or 40/60 v/v)/ TiCl₄)인 -80 ℃에서 빠르고 정량적인 coupling 반응을 확인하였을 뿐만 아 니라, 특히 높은 온도인 -40 ℃의 조건(CH₃Cl/BCl₃) 에서도 정량적인 coupling 반응을 하는 장점을 지니 고 있다.



Scheme 10. Coupling reaction of living PIB by *bis*-DPE compound.



Scheme 11. Coupling reaction of living PIB with BFPF.

4.2 Living Coupling Reaction을 이용한 Star 고분자의 합성

양이온 중합에서는 반응용매에 용해도가 높은 다 관능성(multifunctional) 개시제가 음이온 개시제보 다 훨씬 다양하므로, 3~8개의 관능기를 가진 개시제 들을 이용한 vinyl ether, styrene 및 그 유도체들, isobutylene의 A_n 또는 (AB)_n star-shaped 고분 자 합성이 리빙 음이온중합보다 용이하다.

최근에는 리빙 양이온중합에 의한 star 고분자의 합 성에 새로운 개념인 living coupling 반응이 도입되 었다. 리빙 음이온중합에서도 정의된 바에 의하면,³⁶ living coupling agent는 고분자 리빙 말단과 정량 적으로 반응하여야 하고, 반응 후에 생성된 활성종은 새로운 단량체의 첨가 시에 빠르게 개시해야만 한다. 리빙 양이온중합에서 리빙 PIB는 *bis*-DPE와 정량 적으로 반응하여 *bis*(diarylalkylcarbenium) 이온을 생성하였으며, styrene 또는 vinyl ehter 단량체를 개시할 수 있음을 확인하였다. 이러한 과정을 통하여, amphiphilic A₂B₂ star-block 공중합체(A=PIB 및 B=PMeVE)를 합성하였으며, 합성과정을 **Scheme 12**에 나타내었다.³⁷

리빙 음이온중합에서 living coupling agent로 사 용되고 있는 1,3-*bis*(1-phenylethenyl)benzene (MDDPE)와 1,4-*bis*(1-phenylethenyl)benzene (PDDPE)를 이용하여 리빙 양이온중합에서 living coupling 반응을 수행하였으나, 흥미롭게도, 이 연구 에서는 coupling 반응이 관찰되지 않았고, **Scheme 13** 에 나타난 PIB-DPE-macromonomer 형태의 monoaddition 반응만이 관찰되었다. 그 중에서도, PDDPE



Scheme 12. Living coupling reaction of living PIB with BDTEP and chain ramification reaction of MeVE for the synthesis of A_2B_2 star-block copolymer.



Scheme 13. Synthesis of ABC star-block copolymer.

가 MDDPE보다 리빙 PIB와의 반응성이 약 2.5배 정도 빠른 것으로 관찰되었으며, 리빙 PIB보다도 2 배의 PDDPE가 첨가되어도 coupling 반응이 나타 나지 않고 monoaddition에 의한 PIB-DPE-macromonomer 만이 합성됨을 확인되었다. 이 경우 PIB-DPE-macromonomer를 capping 반응에 이용하면, Scheme 13에 나타낸 바와 같이 ABC 형태의 starblock 고분자를 합성할 수 있는 개념으로 확장될 수 있다.

말단에 furan 그룹을 가진 PIB를 고분자형 living coupling agent로 응용하면, AA'B, ABB' 및 ABC



Scheme 14. Synthesis of AA'B asymmetric star-block copolymer.

형태의 three-arm star-block copolymers의 합 성도 가능하다. 이때, A 와 A', B 와 B'는 각각 서로 다른 분자량을 가진 PIB(A와 A')와 PMeVE (B와 B')를 나타내며 C는 PSt를 나타낸다. Scheme 14에 나타낸 바와 같이, 이 개념은 성공적으로 적용되었 다.^{38,39} Scheme 14에 의하면, 우선 말단에 furan 기 를 가진 PIB와 리빙 PIB와의 living coupling 반응 을 정량적으로 수행한 후에 생성된 living PIB-Fu⁺-PIB'로부터 Lewis acidity를 조절한 후 두 번째 단량체인 MeVE를 첨가하여 PIB-*s*-PIB'-*s*-PMeVE three-arm star-block copolymer를 합성하였다.

5. 결론

리빙 양이온중합은 1980년대 중반에 소개된 이후 로 지속적인 발전을 거듭하고 있는 실정이다. 특히, 지 난 10여년 동안 급속한 발전을 이루어 왔으며, 그 중 에서도 그동안 리빙 양이온 중합속도의 측정에 있어 서 어려웠던 여러 문제점들이 해결되면서 리빙 양이 온중합에 대한 속도론적 재고찰에 이은 메커니즘에 관한 연구가 크게 발전하였다. 이로 인하여 리빙 양 이온중합을 이용한 다양한 단일 중합체와 선형 및 여 러 형태의 비선형 블록공중합체에 대한 합성방법론 들이 발표되었으며, 본 고에서는 그 중에서 capping 과 coupling/living coupling 방법을 중심으로 간략 하게 요악하였다. 이와 같이, 지난 10여년 동안 리빙 양 이온중합의 메커니즘에 대한 많은 연구 결과가 발표 된 후, 리빙 양이온중합이 macromoleculr engineering을 위한 중요한 합성 도구들 중의 하나로 확실한 자리매김을 하고 있다.

현재 양이온 중합법에 의해 제조된 주요 생산품은 butyl type elastomers, polybutene 등이 생산되고 있으나, 리빙 양이온 중합법에 의한 제품의 상업화는 이제 시작하는 단계에 있다. Allyl-telechelic curable PIB elastomers(Epion)가 Kaneka Co.에 의해 생산되고 있으며, PSt-*b*-PIB-*b*-PSt 블록공중합체 TPE(TS-Polymer)는 Kuraray Ltd.에 의해서 시험 생산되고 있다.

참고문헌

- 1. H. Staudinger, Chem. Ber., 53, 1073 (1920).
- 2. M. Deville, Ann. Cim. France, 75, 66 (1839).
- 3. K. Ziegler and K. Bahr, Chem. Ber, 61, 253 (1928).
- 4. M. Szwarc, Nature, 178, 778 (1956).
- M. Miyamoto, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, 17, 265 (1984).
- R. Faust and J. P. Kennedy, *Abstract*, ACS Meeting, New York, 1985.
- B. Charleux and R. Faust, *Adv. Polym. Sci.*, **142**, 1 (1999).
- Y. Kwon and R. Faust, *Adv. Polym. Sci.*, **167**, 107 (2004).
- J. E. Puskas and G. Kaszas, Prog. Polym. Sci., 25, 403 (2000).
- M. Szwarc and M. van Beylen, *Ionic Polymerization and Living Polymers*, Chapman and Hall, New York, 1993.
- Zs. Fodor and R. Faust, J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., A35(2), 375 (1998).
- K. Matyjaszewski and M. Sawamoto, in *Cationic Polymerization, Mechanism, Synthesis, and Application,* K. Matyjaszewski, Editor, Dekker, New York, p. 265 (1996).
- B. Koroskenyi, L. Wang, and R. Faust, *Macro*molecules, **30**, 7667 (1997).
- L. Balogh, Zs. Fodor, T. Kelen, and R. Faust, *Macromolecules*, 27, 4648 (1994).

- H. Mayr, in *Cationic Polymerization. Mechanism*, Synthesis, and Application, K. Matyjaszewski, Editor, Marcel Dekker, New York, p. 51 (1996).
- M. Roth and H. Mayr, *Macromolecules*, 29, 6104 (1996).
- H. Schlaad, Y. Kwon, L. Sipos, R. Faust, and B. Charleux, *Macromolecules*, **33**, 8225 (2000).
- H. Shohi, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, 25, 58 (1992).
- H. Fukui, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, 26, 7315 (1993).
- A. Verma, A. Nielsen, J. E. McGrath, and J. Riffle, *Polym. Bull.*, 23, 563 (1990).
- For a review see Y. C. Bae, S. Hadjikyriacou, H. Schlaad, and R. Faust, in *Ionic Polymerization and Related Processes*, J. E. Puskas, Editor, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1999.
- 22, J. Feldhusen, B. Ivan, and A. H. E. Muller, *Macromolecules*, **30**, 6989 (1997).
- J. Feldhusen, B. Ivan, and A. H. E. Muller, *Macromolecules*, **31**, 4483 (1998).
- 24. J. Feldthusen, B. Ivan, and A. H. E. Muller, ACS Symp. Ser., 704, 121 (1998).
- L. Sipos, M. Zsuga, and G. Deak, *Macromol. Rapid* Commun., 16, 935 (1995).
- R. F. Storey, L. B. Brister, and J. W. Sherman, J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem., A38, 107 (2001).

- Y. Kwon, R. Faust, C. X. Chen, and E. L. Thomas, *Macromolecules*, 35, 334 (2002).
- 28. G. Kaszas, J. Puskas, J. P. Kennedy, and W. G. Hager, J. Polym. Sci., A29(1), 427 (1991).
- H. Everland, J. Kops, A. Nielsen, and B. Ivan, *Polym. Bull.*, **31**, 159 (1993).
- R. F. Storey, B. J. Chisholm, and K. R. Choate, J. Macromol. Sci., A31(8), 969 (1994).
- M. Gyor, Zs. Fodor, H.-C. Wang, and R. Faust, J. Macromol. Sci., A31(12), 2053 (1994).
- 32. J. P. Kennedy, in *Thermoplastic Elastomers*, 2nd Ed., G. Holden, N. R. Legge, R. P. Quick, and H. E. Schroder, Editor, Hanser Publishers, Munich, p. 365 (1996).
- Y. C. Bae, Zs. Fodor, and R. Faust, *Macromolecules*, **30**, 198 (1997).
- 34. Y. C. Bae and R. Faust, *Macromolecules*, **31**, 2480 (1998).
- S. Hadjikyriacou and R. Faust, US Patent Application #965,443 (1998).
- R. P. Quirk and F. Hoover, in: *Recent Advances in Anionic Polymerization*, T. E. Hogen–Esch and J. Smid, Editors, Elsevier, New York, p. 393 (1987).
- 37. Y. C. Bae and R. Faust, *Macromolecules*, **31**, 2480 (1998).
- J. Yun and R. Faust, *Macromolecules*, **35**, 7860 (2002).
- J. Yun, R. Faust, L. S. Szilagyi, S. Keki, and M. Zsuga, *Macromolecules*, **36**, 1717 (2003).