



Nitroxide 매개 리빙라디칼 중합법에 의한 isoprene의 중합특성에 관한 연구

홍 성 철

세종대학교 나노공학과

(2008년 11월 24일 접수, 2008년 12월 28일 수정, 2008년 12월 31일 수정 및 채택)

Study on the Polymerization Characteristics of Isoprene through Nitroxide Mediated Controlled/"living" Radical Polymerization Techniques

Sung Chul Hong

Department of Nano Science and Technology, Sejong University, Seoul 143-747 Republic of Korea

E-mail : sunghong@sejong.ac.kr

(Received November 24, 2008, Revised December 28, 2008, Revised & Accepted December 31, 2008)

요약 : 본 논문에서는 nitroxide 매개 리빙라디칼 중합법을 이용한 isoprene의 중합 특성에 관하여 연구하였다. 중합 첨가제로 acetol이 첨가된 경우, 생성되는 고분자의 분자량이 전환율에 따라 직선적으로 증가하고, 제조된 고분자의 분자량 분포값이 1.5 이하의 값을 보임으로써, 성공적인 리빙라디칼 중합이 이루어졌음을 알 수 있었다. 제조된 poly-isoprene은 약 22%의 3,4구조, 약 30%의 1,4-cis구조, 약 48%의 1,4-trans 구조로 구성되어 있었다. 중합은 145 °C에서 최선의 결과를 보였으며, 이보다 낮은 온도에서는 진행되지 않았다. Nitroxide의 경우, non-cyclic nitroxide인 di-*tert*-butyl nitroxide (DTBN)의 경우 리빙라디칼 중합을 매개하지 못하였으나, 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine 1-oxyl (TEMPO)와 4-oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine 1-oxyl (oxoTEMPO)의 경우 성공적으로 리빙라디칼 중합을 매개하였다. 그러나, 주어진 중합조건 내에서 일부 isoprene은 Diels-Alder 이량화 반응(dimerization)에 의하여 고분자가 아닌 limonene 등으로 전환되는 것으로 관찰되었다. 주어진 중합조건 하에서 isoprene의 자동열개시 반응도 가능하였으나, 별도의 중합개시제를 사용할 경우 그 정도는 무시할 수 있을 정도의 양인 것으로 판단되었다.

ABSTRACT : In this study, investigation on the polymerization characteristics of isoprene through nitroxide mediated controlled/"living" radical polymerization techniques was attempted. In the presence of acetol, linear increase of isoprene conversion with time and low polydispersities of the resulting polymers ($M_w/M_n < 1.5$) were observed, which suggest successful controlled/"living" radical polymerization of isoprene. The microstructure of the resulting polyisoprene was composed of ~ 22% of 3,4, ~30% of 1,4-cis and ~ 48% of 1,4-trans. The optimum polymerization temperature was 145 °C, below which no significant polymerization behavior was observed. Non-cyclic nitroxide, such as di-*tert*-butyl nitroxide (DTBN) could not mediate the polymerization, whereas cyclic nitroxides (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine 1-oxyl (TEMPO) and 4-oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine 1-oxyl (oxoTEMPO)) were successfully employed for the polymerization. However, isoprene dimerization reaction through Diels-Alder process was also observed at the given polymerization condition, which afforded a significant amount of limonene. Isoprene thermal autoinitiation was also possible, which was, however, considered to be not significant under the given polymerization condition.

Keywords : isoprene, controlled/"living" radical polymerization, nitroxide, NMP

I. 서 론

Polyisoprene은 천연고무의 가장 중요한 구성 성분으로 알려져 있으며, 합성 polyisoprene 역시 합성 고무 소재로 뿐만 아니라, 주쇄 또는 측쇄에 존재하는 이중결합을 이용한 추가적인 화학적 개질 등이 가능하다는 점에서 산, 학계의 많은 주목을 받아왔다. Polyisoprene은 음이온 중합, 양이온 중합, 배위중합,

라디칼 중합 등으로 제조될 수 있으며, 이 중 분자량과 분자량 분포 등의 고분자 크기를 정밀하게 조절할 수 있다는 점에서 음이온 중합이 가장 많이 연구되어 왔다. 그러나, 음이온 중합의 경우, 불순물에 민감하여 높은 순도의 단량체와 중합계를 제공할 수 있는 공정이 필요하고, 중합 가능한 단량체의 종류가 한정되어 있다.¹

리빙라디칼 중합법의 개발은, 라디칼 메커니즘으로 중합될

수 있는 단량체로 제조된 고분자의 범위를 혁명적으로 확대시켜 왔다.² 리빙라디칼 중합법은 이온중합에 필요한 공정보다 훨씬 유연한 공정의 적용이 가능하며, 제조되는 고분자의 분자량, 분자량 분포, 말단 기능성은 물론 블록, 그래프트, 스타형 등 다양한 조성과 구조의 정밀한 조절과 제어가 가능한 방법이다.^{3,4} 리빙라디칼 중합법에는 크게 세가지 방법이 있다. 그 중 두 가지는 가역적인 라디칼의 활성화/비활성화 평형 과정을 이용하는 것으로, 자발적인 과정을 이용하는 nitroxide mediated polymerization (NMP) 방법 (Figure 1a)과,^{5,6} 촉매를 이용하는 atom transfer radical polymerization (ATRP) 법으로^{7,8} 나누어 볼 수 있다. 다른 하나의 방법은 황 화합물을 사슬이동체로 이용하는 degenerative transfer 메커니즘을 이용하는 것으로 흔히 reversible addition fragmentation transfer (RAFT)법으로 불리운다.⁹

Isoprene의 중합에 있어서도 리빙라디칼 중합법을 이용한 결과들이 발표되어 왔다. Wootthikanokkhan 등은 ATRP법을 이용한 isoprene의 중합에 대하여 보고하였으나, isoprene의 고분자로의 전환율이 5% 정도에 그치는 등 좋은 결과를 얻지 못하였다.¹⁰ 이는 촉매의 isoprene에 대한 용해도가 한정되어 있고, 적용 가능한 온도범위에 한계가 있기 때문인 것으로 추정되었다. RAFT 법의 경우, trithiocarbonate 구조를 이용한 성공적인 isoprene 중합이 보고되고 있다.¹¹ NMP법에 의하여도 polyisoprene을 제공할 수 있다고 보고하고 있으나, 이들은 주로 초보적인 중합 가능 여부에 대한 보고,¹² 상업적으로 구입이 어려운 α -hydrido 구조를 가지는 nitroxide를 이용한 경우,¹³ 블록 공중합체의 제조에 응용한 경우¹³⁻¹⁶ 등으로 국한되어 있으며, 다양한 중합 조건에 따른 isoprene의 단독중합에 관한 체계적인 보고는 이루어지고 있지 못한 상황이다.

이에 따라, 본 논문에서는 일반적으로 많이 사용되는, 2,2,6,6-tetramethyl-1-peperidine 1-oxyl (TEMPO)을 포함한 여러 가지 종류의 nitroxide들을 이용하여, 다양한 중합 조건에 따른 isoprene의 중합특성에 관한 연구를 수행하였다. 중합 온도, nitroxide의 종류, 중합첨가제인 acetol의 유무 및 양 등에 따른 중합 특성은 물론, 중합 과정 중 발생할 수 있는 isoprene의 부반응 등에 관하여 고찰하여 보았다.

II. 실험

1. 재 료

단량체인 isoprene은 CaH₂하에서 24시간 교반시킨 후 감압 증류하여 정제하였으며, 질소 하에서 냉장고에 보관하였다. 2,2'-Azobisisobutyronitrile (AIBN, 98%, Samchun Chemicals), 2,2-azobis(4-methoxy-2,4-dimethyl valeronitrile) (V70, Wako), 2,2,6,6-tetramethyl-1-peperidine 1-oxyl (TEMPO, 98%, Aldrich), 4-oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-peperidine 1-oxyl (oxoTEMPO, Aldrich), di-*tert*-butyl nitroxide (DTBN, 90%, Aldrich), acetol (hydroxyacetone, 90%, Aldrich), anisole (99%, Aldrich), tetrahydrofuran (THF, 99.5%, Samchun Chemicals), methanol (99.5%, Samchun Chemicals) 등은 정제없이 사용하였다. TEMPO, oxoTEMPO, DTBN의 구조는 Figure 1b, 1c, 1d에 보였다.

2. Polyisoprene의 제조

대표적인 polyisoprene의 중합 방법은 다음과 같다. Isoprene (70 mL, 0.699 mol), AIBN (0.116 g, 6.986 x 10⁻⁴ mol), TEMPO (0.219 g, 1.400 x 10⁻³ mol), acetol (0.225 mL, 3.290 x 10⁻³ mol)과 7 mL의 anisole (GC 상에서 단량체의 고분자로의 전환율을 측정하기 위한 내부표준물질)을 둥근 플라스크에 넣은 후 3회의 freeze-pump-thaw방법으로 degassing시켰다 ([isoprene] : [AIBN] : [TEMPO] : [acetol] = 1000 : 1 : 2 : 4.7). 탈기된 용액을 주사기를 이용하여 질소 치환된 120 mL Parr 반응기로 옮긴 후 밀봉하고, 기름중탕으로 정해진 온도 (145 °C)로 가열하였다. 정해진 시간 간격으로 Parr 반응기를 기름중탕으로부터 꺼내어 상온으로 냉각시킨 후 질소 하에서 주사기로 샘플을 채취하였다. 샘플은 THF로 희석한 후 기체 크로마토그래피 (gas chromatography, GC)나 겔투과 크로마토그래피 (gel permeation chromatography) 등의 분석에 사용하였다. 원하는 최종 중합 시간 후, 반응기를 기름 중탕으로부터 꺼내고 상온으로 냉각시킨 후, 반응 결과물을 THF로 희석시켜 과량의 methanol 하에서 침전시킴으로써 고분자를 얻었다. 얻어진 고분자

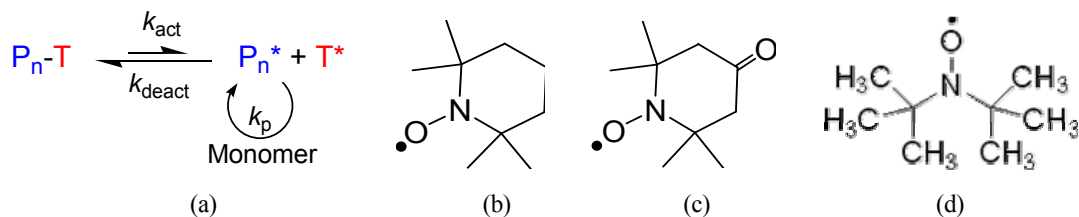


Figure 1. Schematic representation for the living radical polymerization process through nitroxide mediated polymerization technique (a, T* represents nitroxide radicals) and the agents that can be used in the processes: 2,2,6,6-tetramethyl-1-peperidine 1-oxyl (b, TEMPO), 4-oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-peperidine-1-oxyl (c, oxoTEMPO), di-*tert*-butyl nitroxide (d, DTBN).

Table 1. Preparation of Polyisoprene through Nitroxide Mediated Polymerization with Different Amount of Acetol^a

Experimental number	[Acetol]/[AIBN]	Polymerization time (hrs)	Conversion (%)	M _n ^b (g/mol)	M _{n,th} ^c (g/mol)	Difference in M _n ^d (%)	M _w /M _n ^e
1-1	0	8	64.3	2900	21900	-86.8	2.26
1-2	0	16	78.7	6200	26800	-76.9	1.49
1-3	0	24	86.5	9800	29500	-66.8	1.40
2-1	4.7	9	33.6	5400	11400	-52.6	1.43
2-2	4.7	16	67.0	13500	22800	-40.8	1.32
2-3	4.7	24	89.9	21200	30600	-30.7	1.58
3-1	9.4	2	11.4	6500	3900	66.6	1.78
3-2	9.4	9	60.3	23200	20500	13.2	1.75
3-3	9.4	16	95.7	38200	32600	17.2	3.33

^a Polymerization condition: ([isoprene] : [AIBN] : [oxoTEMPO] : [acetol] = 1000 : 1 : 2 : x, 120 mL Parr reactor, T=145 °C.

^b Number average molecular weight (g/mol).

^c Theoretical number average molecular weight calculated from equation 1.

^d Differences between measured and theoretical M_n calculated by the following equation: (M_n - M_{n,th})/M_{n,th} x 100.

^e M_w indicates weight average molecular weight (g/mol).

는 진공 하, 60 °C에서 건조시킴으로써 최종 결과물을 얻었다.

3. 분석

Isoprene 단량체의 고분자로의 전환율은 ValcoBond VB-wax 30 m 칼럼과 FID 검출기가 장착된 Shimadzu GC 2010AF를 이용하여 얻었다. ¹H NMR분석은 Bruker의 300 MHz 기기를 이용하여 CDCl₃ 용매 하에서 시행하였다. Fourier transform infrared (FT-IR)분석은 Nicolet 380을 이용하여 시행하였다. 고분자의 분자량과 분자량 분포는 PSS 칼럼과 Shimadzu RID-10A refractive index 검출기가 장착된 Shimadzu LC-20A GPC를 이용하고, 용매로 THF를 사용하여 1 mL/min의 유량 하에서 측정하였다. Polystyrene 표준물질 (641 g/mol ~ 1.35 x 10⁶ g/mol)을 사용하여 검량곡선을 작성하였다. 특정 전환율에서의 이론 분자량 값 (M_{n,th})은 다음 식을 이용하여 결정하였다(식 1).

$$M_{n,th} = ([isoprene]_0 / 2[AIBN]_0) \times GC \text{로 관찰된 isoprene의 전환율} \times \text{isoprene의 분자량 (68.12 g/mol)} \quad (1)$$

III. 결과 및 고찰

우선, isoprene의 단독중합을 AIBN을 개시제로 하여 일반적인 nitroxide 중합조건인 145 °C에서 수행하여 보았다. 중합첨가제의 첨가가 이루어지지 않은 경우 (experimental number 1-1 ~ 1-3, Table 1), 중합시간이 24시간으로 증가함에 따라 GC 상의 isoprene의 전환율은 87%에 달하였으나, 얻어진 고분자

의 분자량은 9800 g/mol에 불과하였다. 이는 전환율과 AIBN의 양으로부터 계산한 이론적인 분자량 값인 29500 g/mol에 비하여 66% 이상 오차를 보이는 것으로, 비록 고분자로의 전환은 수평균분자량이 시간에 따라 증가하고 분자량 분포가 1.5이하의 값을 보이는 리빙라디칼 중합 특성을 보임에도 불구하고, 대부분의 isoprene이 고분자가 아닌 다른 물질로 전환되는 부반응에 의하여 소모되었음을 시사하는 것이다.

Nitroxide를 이용한 리빙라디칼 중합 중, nitroxide의 양은 속도론적 관점에서 매우 중요한 역할을 하며 (Figure 1a), 이 양에 따라 리빙라디칼 중합의 성공적인 진행여부가 결정되게 된다. Keoshkerian 등에 따르면, acetol 등의 중합첨가물은 여분의 nitroxide를 효과적으로 제거함으로써, 중합계 내의 nitroxide의 양을 조절하여, 리빙라디칼 중합 중 활성종/비활성종 평형이 중합에 적절하도록 유지시켜주는 역할을 하게 되며, 이에 따라 중합반응이 촉진된다.¹² 앞서 언급한 바와 같이 주어진 반응 온도 하에서 리빙라디칼 중합반응과 기타 부반응이 경쟁 관계에 있는 바, Keoshkerian 등의 보고를 바탕으로 본 실험에서는 리빙라디칼 중합반응을 상대적으로 촉진하기 위하여 중합계에 acetol을 첨가하여 보았다 (Table 1, experiment number 2-1 ~ 2-3, 3-1 ~ 3-3).

개시제에 비하여 약 4.7 배의 acetol이 첨가된 경우 (experiment number 2-1 ~ 2-3, Table 1), 중합시간이 증가함에 따라 isoprene의 전환율이 약 90%까지 상승하는 것을 관찰할 수 있었으며, 생성되는 고분자의 분자량도 5400 g/mol에서 21200 g/mol까지 전환율에 따라 직선적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 isoprene이 전량 고분자로 전환되었음을 전제로 계산된 이론적인 분자량에 비하여 상대적으로 낮은 값이지만, 얻어진 고분자의 분자량 분포값이 약 1.3 ~ 1.5 값을 보임을

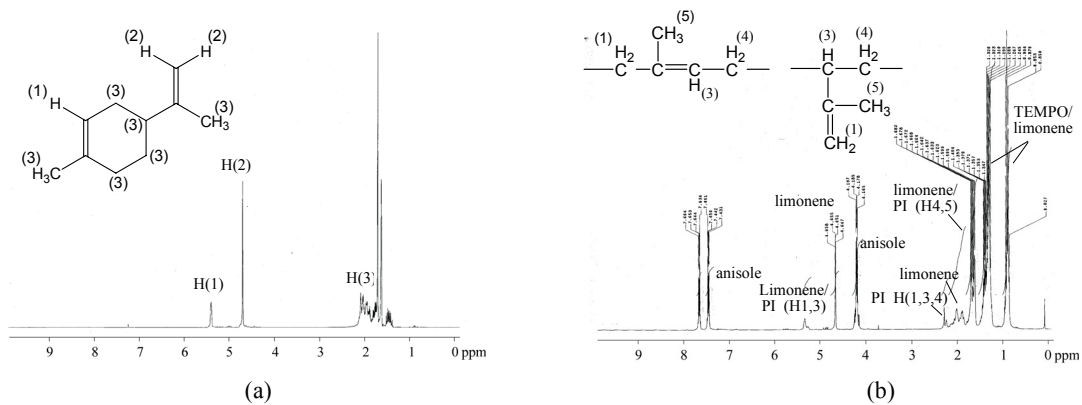


Figure 2. ^1H NMR spectra of limonene (a) and reaction product obtained from experiment number 11-3 (b).

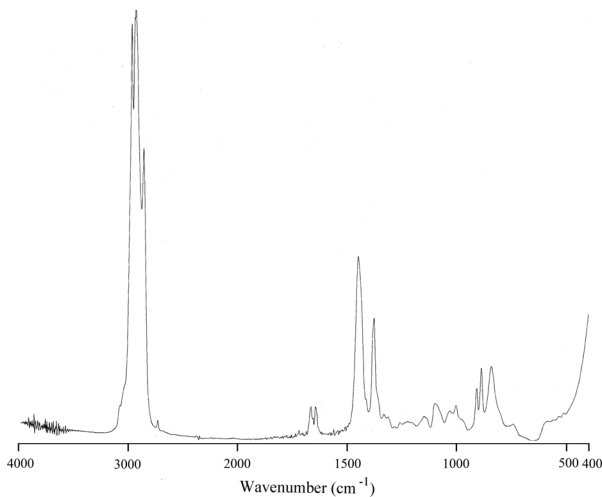


Figure 3. Fourier transform infrared (FT-IR) spectrum of polyisoprene obtained from experiment number 3-3.

고려해 보건대 성공적인 리빙라디칼 중합이 이루어졌음을 알 수 있다.

Grubbs 등은 nitroxide를 이용하여 polyisoprene기반의 블록 공중합체를 제조하고, 블록공중합체 중 polyisoprene의 구조는 90% 이상 1,4구조임을 보인바 있다.¹⁵ 본 실험에서도 얻어진 polyisoprene의 구조를 분석하기 위하여 $^1\text{H-NMR}$ 구조분석 (Figure 2b)과 FT-IR (Figure 3) 등을 시행하였다. Sato 등은 1,4-cis 구조와 1,4-trans 구조, 3,4 구조 등에 따라 olefinic 수소, methylene 수소, methyl 수소 등이 NMR 분석 차트상에서 위치하는 chemical shift를 정의하였다.¹⁷ 이를 바탕으로 본 실험에서 제조된 polyisoprene을 분석한 결과, 약 22%의 3,4구조, 약 30%의 1,4-cis구조, 약 48%의 1,4-trans 구조로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 1,4-trans구조가 가장 많은 것은 본 실험에서의 중합과정이 라디칼 중합 메커니즘이기 때문인 것으로 사료된다.

Acetol의 양을 더 증량하여, 개시제에 비하여 약 9.4 배 과량

의 acetol이 첨가된 경우 (experiment number 3-1 ~ 3-3, Table 1), 여전히 높은 isoprene의 전환율을 관찰할 수 있었으나, 얻어진 고분자의 분자량은 experiment number 2들에 비하여 훨씬 높은 값을 보여 주었다. 이는 과량의 acetol에 의하여 nitroxide의 양이 과도하게 감소하여 리빙라디칼 중합의 활성종/비활성종 평형과정 중 활성종의 분율이 과도하게 증가함으로써, 중합조절 정도가 약화되었기 때문으로 사료된다. 얻어진 고분자의 분자량 분포 값도 1.7 이상의 값을 보여 주었으며, 이는 주로 GPC curve 상에서 고분자량 부분에 shoulder가 존재함에 기인한 것으로 보인다. GPC curve 상에서 고분자량 부분에 shoulder가 존재한다는 것은 라디칼 중합 중 종결반응이 상당량 일어났음을 의미하는 것으로, 개시제에 비하여 약 9.4 배의 acetol이 첨가된 경우 리빙라디칼 중합 조절 특성이 상당부분 상실됨을 의미한다. 이 중합조건에서 얻어진 polyisoprene은 약 19%의 3,4구조, 약 29%의 1,4-cis구조, 약 52%의 1,4-trans 구조로 구성되어 있었다.

Isoprene이 주어진 중합조건 내에서 고분자가 아닌, 다른 어떤 물질로 변환되는 부반응인지 무엇인지 고찰하기 위하여 experimental number 2-1 ~ 2-3 (Table 1)의 반응결과물들을 GC로 분석하여 보았다. 그 결과, 145 °C에서 장기간 존치할수록 반응첨가물들 이외에 신규물질로 변환된 GC 피크를 관찰할 수 있었으며, 이는 isoprene이 Diels-Alder 이량화 반응 (dimerization)에 의하여 dimer (limonene)로 전환된 것으로 사료되었다 (Figure 4).

실제 limonene 표준물질의 GC 분석과 비교한 결과, 신규피크

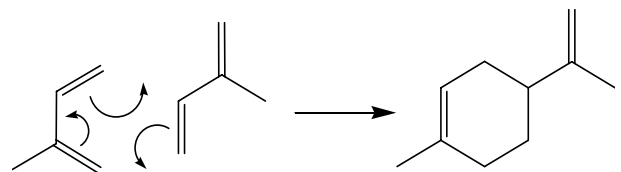


Figure 4. Schematic representation for the generation of limonene through Diels-Alder dimerization reaction of isoprene.

Table 2. Preparation of Polyisoprene through Nitroxide Mediated Polymerization at Different Polymerization Temperatures^a

Experimental number	Polymerization temperature (°C)	[Acetol]/[AIBN]	Polymerization time (hrs)	Conversion (%)	M _n ^b (g/mol)	M _{n,th} ^c (g/mol)	Difference in M _n ^d (%)	M _w /M _n ^e
4	80 ^f	4.7	16	0	-	-	-	-
5	100	4.7	65	0	-	-	-	-
6 ^g	100	4.7	50	0	-	-	-	-
7	100	0	34	0	-	-	-	-
8	120	4.7	65	17	n.d. ^h	n.d. ^h	n.d. ^h	n.d. ^h
9	120	2.4	29	0	-	-	-	-
10	135	2.4	32	~ 0	n.d. ^h	n.d. ^h	n.d. ^h	n.d. ^h
2-1	145	4.7	9	33.6	5400	11400	-52.6	1.43
2-2	145	4.7	16	67.0	13500	22800	-40.8	1.32
2-3	145	4.7	24	89.9	21200	30600	-30.7	1.58

^a Polymerization condition: ([isoprene] : [AIBN] : [oxoTEMPO] : [acetol] = 1000 : 1 : 2 : x, 120 mL Parr reactor.

^b Number average molecular weight (g/mol).

^c Theoretical number average molecular weight calculated from equation 1.

^d Differences between measured and theoretical M_n calculated by the following equation: (M_n - M_{n,th})/M_{n,th} x 100.

^e M_w indicates weight average molecular weight (g/mol).

^f V70 was used as an initiator instead of AIBN due to low polymerization temperature.

^g Di-*tert*-butyl nitroxide was used as a regulator.

^h Not determined.

가 limonene과 같은 위치에서 나타남을 확인하였다. 구조에 대한 보다 직접적인 분석을 위하여 반응 결과물을 분별 증류하여 (limonene의 끓는점, 175°C 이상) 농축한 후, limonene 표

준물질과 함께 ¹H NMR 분석을 시행하여 보았다 (Figure 2). 그림에서 볼 수 있듯이 limonene의 특징피크들 (Figure 2a, 5.4, 4.8, 1.4 ~ 2.2 ppm) 들이 반응 농축물질 (Figure 2b)에서도 모두

Table 3. Preparation of Polyisoprene through Nitroxide Mediated Polymerization using Different Nitroxides^a

Experimental number	Regulator	Polymerization time (hrs)	Conversion (%)	M _n ^b (g/mol)	M _{n,th} ^c (g/mol)	Difference in M _n ^d (%)	M _w /M _n ^e
2-1	oxoTEMPO	9	33.6	5400	11400	-52.6	1.43
2-2	oxoTEMPO	16	67.0	13500	22800	-40.8	1.32
2-3	oxoTEMPO	24	89.9	21200	30600	-30.7	1.58
11-1	TEMPO	9	36.9	2500	12600	-80.2	1.33
11-2	TEMPO	16	71.5	12300	24400	-49.6	1.29
11-3	TEMPO	24	87.4	21000	29800	-29.5	1.52
12-1	DTBN ^f	9	52.6	27700	17900	54.7	1.63
12-2	DTBN ^f	16	65.4	33500	22300	50.2	2.00
12-3	DTBN ^f	24	92.8	37900	31600	19.9	2.84

^a Polymerization condition: ([isoprene] : [AIBN] : [Regulator] : [acetol] = 1000 : 1 : 2 : 4.7, polymerization temperature = 145°C, 120 mL Parr reactor.

^b Number average molecular weight (g/mol).

^c Theoretical number average molecular weight calculated from equation 1.

^d Differences between measured and theoretical M_n calculated by the following equation: (M_n - M_{n,th})/M_{n,th} x 100.

^e M_w indicates weight average molecular weight (g/mol).

^f DTBN = di-*tert*-butyl nitroxide was used as a regulator.

관찰됨을 확인할 수 있었다. 참고로 Figure 2b의 7.4, 7.6, 4.2 ppm 피크들은 GC 상 내부표준물질로 사용하기 위하여 반응 전부터 첨가된 anisole의 피크들이다.

GC 상에서 검량곡선을 작성함으로써, isoprene이 각 물질로 전환되는 정도를 정량해 본 결과, 전체 isoprene의 전환 중 약 29%는 polyisoprene으로, 48%는 limonene으로, 그리고 약 23%는 기타 확인이 어려운 물질로 전환되는 것으로 추정할 수 있었다. 이는 Table 1의 experimental number 2-1 ~2-3에서, 실제 isoprene의 겉보기 전환율 중, 고분자로의 실제 전환율은 약 30%라는 것을 의미하는 것으로, 이를 감안할 경우 이론분자량 값이 겉보기 이론분자량값보다 약 1/3으로 수정되어야 할 것으로 사료된다. 이상을 가정한다면 Table 1의 experimental number 2-1 ~2-3에서 얻어진 고분자들의 분자량은 이론분자량보다 약간 높은 값이라는 것으로 추정할 수 있다. 다만 본 실험에서는 모든 실험 조건에서, 중합을 진행함과 동시에 isoprene의 전환율 중 실제 고분자로 전환되는 분율을 모두 정량하기 어려운 바, 표에는 겉보기 이론분자량 값들을 제시하였다.

Isoprene의 이량화는 가능한 한 억제하면서, 고분자로의 전환에 유리한 중합조건을 찾을 수 있는지 알아보기 위하여, 중합온도를 80, 100, 120, 145°C로 바꾸어 가며 중합하여 보았다 (Table 2). 80°C에서 중합한 경우, 저온중합에 적합한 개시제로 V70을 이용하였다. 개시체에 대한 acetol의 몰 비는 0, 2.4, 4.7 등으로 바꾸어 가며 중합하여 보았다. 중합온도가 80 °C와 100 °C인 경우, acetol의 양이나 nitroxide의 종류 (experimental number 6) 등과 관계없이 isoprene의 전환은 거의 관찰할 수 없었다. 다만, 결과물의 GC 분석 상에서 여전히 미량의 limonene 피크가 관찰되었으며, 이는 상기 온도에서 isoprene의 고분자로의 중합은 거의 일어나지 않지만, 이량화 (dimerization) 반응은 일부 진행됨을 의미한다.

중합을 120 °C와 135 °C에서 실시할 경우 (experimental number 8, 9, 10), [acetol]/[AIBN]의 비가 상대적으로 높은 경우 (experimental number 8)에 isoprene의 전환을 미량 관찰할 수 있었으나, 전반적으로 만족할만한 isoprene의 전환은 관찰할

수 없었다. Experimental number 2-1 ~2-3에서 보는 바와 같이, 중합온도가 145°C에 이르러서야 주목할만한 isoprene의 전환을 관찰할 수 있었다. 이상의 결과로부터, 145°C 이하의 중합 온도에서는 리빙라디칼 중합 메카니즘상 활성종과 비활성종 사이의 평형이 변화하여 (비활성종의 비율이 증가하여, Figure 1a), isoprene의 고분자로의 전환이 불가능하지만, 오히려 isoprene의 부반응은 여전히 진행되는 것으로 사료된다. 따라서, 중합온도의 조절로는 부반응의 억제와 동시에 리빙라디칼 중합과정을 촉진시키는 조건을 찾기가 어려웠다.

리빙라디칼 중합을 매개할 수 있는 적절한 nitroxide의 종류를 찾기 위하여 oxoTEMPO, TEMPO, DTBN 등의 여러 가지 nitroxide (Figure 1b, 1c, 1d)를 중합조절제로 하여 중합거동을 조사하여 보았다 (Table 3). TEMPO의 경우 (Table 3, experimental number 11-1 ~11-3), oxoTEMPO (Table 3, experimental number 2-1 ~2-3)와 전환율, 제조된 고분자의 분자량, 분자량 분포 등의 측면에서 거의 유사한 중합결과를 보였으며, 이는 비록 oxoTEMPO가 nitroxide 자체의 안정성 측면에서 TEMPO에 비하여 열등하지만, 주어진 중합조건 (145°C)하에서는 큰 문제가 되지 않음을 시사한다.

Non-Cyclic nitroxide인 DTBN의 경우 (Table 3, experimental number 12-1 ~12-3), 중합된 고분자의 분자량이 isoprene 전환율에 따라 선형으로 증가하는 것을 관찰하기 어려웠으며, 이론적인 분자량 값보다 50% 이상 높은 값을 보였다. Isoprene이 일부 limonene으로 전환됨을 가정하면, 실제 분자량과 이론분자량의 차이는 더욱 클 것으로 예상되며, 얻어진 고분자의 분자량 분포 또한 1.5이상의 값을 보여주었다. 이상의 결과는 DTBN의 경우, isoprene의 리빙라디칼 중합을 매개할 수 없음을 의미한다. 이는 DTBN이 기본적으로 Figure 1a에서 보이는 것과 같은 평형을 적절한 평형상수와 충분한 반응속도상수를 가지고 매개할 수 없기 때문으로 사료된다.

일반적으로 styrene의 nitroxide법을 이용한 리빙라디칼 중합의 경우, styrene의 자동개시 반응은 nitroxide의 적절한 평형농도를 유지하는데 결정적인 역할을 하게 된다.⁶ Isoprene도 styrene의 경우와 같이 자동개시를 하는지 여부를 조사하기 위하

Table 4. Isoprene Spontaneous Polymerization in the Presence or Absence of Nitroxide at 145°C^a

Experimental number	[isoprene]: [regulator]:[acetol]	Regulator	Polymerization time (hrs)	Overall conversion (%)	Conversion to polymer (%)	M _n ^b (g/mol)	M _w /M _n ^c
13	95 : - : 1	-	24	73.3	10.4	124000	2.52
14	7600 : - : 1	-	7	n.d. ^d	8.6	97500	2.78
15	7600 : 0.43 : 1	oxoTEMPO	7	n.d. ^d	4.7	97700	1.48

^a Polymerization condition: polymerization temperature = 145°C, 120 mL Parr reactor.

^b Number average molecular weight (g/mol).

^c M_w indicates weight average molecular weight (g/mol).

^d Not determined.

여 개시제가 없는 상황에서 isoprene의 중합을 시도하여 보았다 (Table 4). Isoprene과 anisole, acetol의 존재 하에서 반응혼합물을 145°C로 가열하여 본 결과 (Table 4, experimental number 13), 24시간 후에 약 70%의 isoprene 전환율을 얻을 수 있었다. 이는 AIBN과 같은 개시제가 존재하는 경우 (Table 1, experimental number 2-1 ~ 2-3)에 비하여 상대적으로 느린 전환이다. 얻어진 고분자의 분자량은 124000 g/mol로 상당히 높은 값을 보였으며, 이들의 분자량 분포는 2.52인 것으로 판단컨대, 중합조절제가 존재하지 않는 상황에서 자동열개시반응으로 개시된 후, 전형적인 라디칼 중합을 통하여 고분자가 생성되었음을 알 수 있었다.

반응결과물의 침전과정을 거쳐서 수득한 고분자의 양으로부터 계산한 고분자로의 전환율은 experimental number 13의 경우, 약 10.4%로, isoprene의 전환율 73.3% 중 나머지 62.9%는 고분자가 아닌 다른 물질로 전환되었음을 의미한다. 본 실험의 경우, 앞서 언급한 대로 이중 상당부분이 Diels-Alder 반응에 의하여 limonene으로 이량화 (dimerization)되었을 것으로 사료된다. Acetol에 비하여 isoprene의 양을 더욱 늘린 경우 (Table 4, experimental number 14)에도 비슷한 자동개시반응을 관찰할 수 있음으로써, 자동개시반응이 acetol에 기인하는 것이 아닌 isoprene 자체에서 일어나는 과정으로 추정할 수 있었다.

자동개시에 의한 isoprene의 중합자체를 nitroxide로 중합 조절할 수 있는지 알아보기 위하여 개시제가 없는 상황에서 oxoTEMPO를 투입하여 보았다 (Table 4, experimental number 15). 자동개시와 그 정도는 experimental number 14과 유사하였으나, 제조되는 고분자의 분자량분포는 훨씬 낮아 1.5 이하의 값을 보임을 알 수 있었다. 이는 isoprene이 자동열개시한 후 oxoTEMPO에 의하여 중합 조절될 수 있음을 시사한다.

실제 개시제 존재 하에서 isoprene을 중합하는 경우에도, isoprene의 자동열개시는 진행될 것으로 판단된다. 그러나, 그 정도를 조사하기 위하여 EPDM 거대개시제 ($M_n = 120000$, $M_w/M_n = 2.20$)를 제조하고, 이를 개시제로 사용하여 본 결과 GPC 상에서 특별한 저분자량 피크를 발견할 수 없었다. 거대개시제를 사용할 경우, 이로부터 제조되는 고분자는 훨씬 높은 분자량을 갖게 되므로, 자동개시에 의하여 제조되는 polyisoprene이 존재할 경우 GPC 상에서 낮은 분자량 영역에서 분리되어 관찰되어야 한다. 또한 거대개시제를 사용하여 제조한 고분자는, 단순 저분자량 polyisoprene과 EPDM의 혼합물과 달리 투명한 필름을 제공하는 것으로 판단컨대, 통상적으로 개시제가 존재하는 중합조건의 경우, isoprene의 자동개시가 진행될 수는 있으나, 그 정도는 무시할 수 있을 정도로 미약한 것으로 사료된다.

IV. 결 론

중합첨가제로 acetol이 첨가된 경우, 중합시간이 증가함에

따라 isoprene의 전환율이 약 90%까지 상승하는 것을 관찰할 수 있었으며, 생성되는 고분자의 분자량도 전환율에 따라 직선적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, 얻어진 고분자의 분자량 분포값이 약 1.3~1.5 값을 보임을 고려해 보건대 성공적인 리빙라디칼 중합이 이루어졌음을 알 수 있다. 제조된 polyisoprene은 약 22%의 3,4구조, 약 30%의 1,4-cis구조, 약 48%의 1,4-trans 구조로 구성되어 있음을 확인할 수 있었으며, 1,4-trans구조가 많은 것은 본 중합이 라디칼 중합 메커니즘을 따르기 때문인 것으로 판단된다. 중합첨가제인 acetol의 양은 개시제에 비하여 약 4.7배 과량으로 사용하였을 때 우수한 중합결과를 보였으나, 과량으로 사용될 경우 nitroxide의 양이 과도하게 감소하여 리빙라디칼 중합특성이 약화됨을 알 수 있었다. 이는 적정량의 acetol을 중합첨가제로 사용하는 것이 성공적인 isoprene의 리빙라디칼 중합을 위하여 중요함을 의미한다. 중합은 145°C에서 최선의 결과를 보였으며, 이보다 낮은 온도에서는 진행되지 않았다. Nitroxide의 경우, non-cyclic nitroxide인 DTBN의 경우 리빙라디칼 중합을 매개하지 못하였으며, TEMPO와 oxoTEMPO는 비슷한 중합조절 특성을 보여 주었다. 그러나, 주어진 중합조건 내에서 일부 isoprene은 Diels-Alder 이량화 반응(dimerization)에 의하여 고분자가 아닌 limonene 등으로 전환되는 것으로 판단되며, 전체 isoprene의 전환 중 약 29%는 polyisoprene으로, 48%는 limonene으로, 그리고 약 23%는 기타 확인이 어려운 물질로 전환되는 것으로 추정되었다. 주어진 중합조건 하에서 isoprene의 자동열개시반응도 가능하나, 통상적인 중합조건과 같이 별도의 중합개시제를 사용할 경우, 그 정도는 무시할 수 있을 것으로 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 세종대학교 교내연구비 지원에 의한 논문임.

참고 문헌

1. M. Fontanille and Y. Gnanou, "Anionic Polymerization of Vinyl and Related Monomers". In *Macromolecular Engineering*, ed. by K. Matyjaszewski, Y. Gnanou and L. Leibler, 1st ed., p. 7, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2007.
2. W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives", *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93 (2007).
3. K. Matyjaszewski, "Macromolecular engineering: From rational design through precise macromolecular synthesis and processing to targeted macroscopic material properties", *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 858 (2005).
4. N. Hadjichristidisa, H. Iatroua, M. Pitsikalisa, and J. Mays, "Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations", *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 1068 (2006).

5. M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, and G. K. Hamer, "Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process", *Macromolecules*, **26**, 2987 (1993).
6. C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth, "New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations", *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001).
7. K. Matyjaszewski and J. Xia, "Atom Transfer Radical Polymerization", *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001).
8. M. Kamigaito, T. Ando, and M. Sawamoto, "Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization", *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001).
9. J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, "Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process", *Macromolecules*, **31**, 5559 (1998).
10. J. Wootthikanokkhan, M. Peesan and P. Phinyocheep, "Atom transfer radical polymerizations of (meth)acrylic monomers and isoprene", *Eur. Polym. J.*, **37**, 2063 (2001).
11. V. Jitchum and S. b. Perrier, "Living Radical Polymerization of Isoprene via the RAFT Process", *Macromolecules*, **40**, 1408 (2007).
12. B. Keoshkerian, M. Georges, M. Quinlan, R. Veregin, and B. Goodbrand, "Polyacrylates and Polydienes to High Conversion by a Stable Free Radical Polymerization Process: Use of Reducing Agents", *Macromolecules*, **31**, 7559 (1998).
13. D. Benoit, E. Harth, P. Fox, R. M. Waymouth, and C. J. Hawker, "Accurate Structural Control and Block Formation in the Living Polymerization of 1,3-Dienes by Nitroxide-Mediated Procedures", *Macromolecules*, **33**, 363 (2000).
14. J. K. Wegrzyn, T. Stephan, R. Lau, and R. B. Grubbs, "Preparation of Poly(ethylene oxide)-block-poly(isoprene) by Nitroxide-Mediated Free Radical Polymerization from PEO Macroinitiators", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 2977 (2005).
15. R. B. Grubbs, J. M. Dean, M. E. Broz, and F. S. Bates, "Reactive Block Copolymers for Modification of Thermosetting Epoxy", *Macromolecules*, **33**, 9522 (2000).
16. M. K. Georges, G. K. Hamer, and N. A. Listigovers, "Block Copolymer Synthesis by a Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerization Process", *Macromolecules*, **31**, 9087 (1998).
17. H. Sato and Y. Tanaka, "¹H-NMR study of polyisoprenes", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **17**, 3551 (1979).