

# 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,<sup>1</sup> 양이온중합에 대한 최초의 역사는 1839년 styrene의 양이온중합으로 거슬러 올라간다.<sup>2</sup> 그리고, 1928년 Ziegler에 의해 처음으로 음이온중합이 보고되었으며,<sup>3</sup> 1956년에 Szwarc에 의해 리빙 음이온중합의 개념으로 발전하였다.<sup>4</sup> 리빙 음이온중합이 도입된 후 리빙 양이온 개환중합이 끊이여 보고되었으나, vinyl 단량체에 대한 리빙 양이온중합은 1980년대 중반에서야 실현되었다. 1984년에 isobutyl vinyl ether<sup>5</sup> 및 1985년에 isobutylene에<sup>6</sup> 대한 리빙 양이온중합이 보고되었다. 그 후에 리빙 양이온중합을 이용하여 정밀하게 제어된 다양한 단일중합체(homopolymer)의 합성이 뒤따랐으며, 1990년대에 다양한 형태의 블록공중합체 합성에 대한 급속한 발전이 있었다. 리빙 양이온중합을 이용한 블록공중합체의 합성에 있어서 다양한 합성방법이 사용되어왔으며, 특히 polyisobutylene(PIB)을 기반으로 하는 블록공중합체의 합성방법들을 **Scheme 1**에 요약하였다.

본 고에서는 리빙 양이온중합의 속도론적 재 고찰에 의해 최근에 발표되고 있는 리빙 양이온중합의 특성을 소개하고자 한다. 그리고, 지난 10여년 동안에 이루어진 리빙 양이온중합을 이용한 다양한 블록공중합체 합성방법론 중에서 capping 반응과 coupling/living coupling 반응을 이용한 결과들을 간략하게

요약하였다. 본 고에서 소개한 리빙 양이온중합의 특성 및 합성방법론에 대해 부족한 점들은 다음과 같은 훌륭한 리뷰 논문들로 대체하고자 한다.<sup>7-9</sup>

### 1.2 리빙 중합의 정의(Definition of Living Polymerization)

리빙 중합은 단량체에 의한 사슬이동반응(chain transfer to monomer) 및 비가역적 정지반응(irreversible termination)과 같은 chain breaking 반응이 존재하지 않는 중합과정으로 일반적으로 정의된다.<sup>10</sup> 리빙 중합 특성은 **Scheme 2**에 나타난 그래프들로 확인할 수 있다. 단량체에 의한 사슬이동반응의 존재는 중합수득률에 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 중합과정 동안 고분자 말단의 농도가 일정함을 의미한다. 리빙 중합에서 성장반응은 단량체 농도에 비례하므로, 개시반응이 빠르고 고분자 성장종의 농도가 일정하다면 **Scheme 2(a)**에 나타난 바와 같이 반응시간에 대한

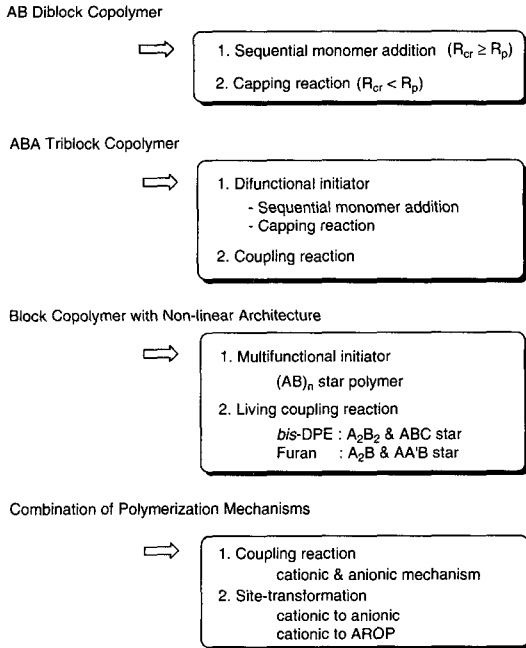


권영환

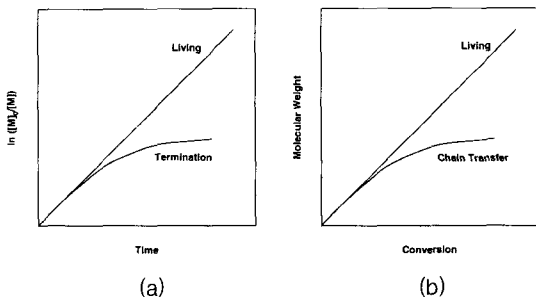
1989 경북대학교 고분자공학과(학사)  
 1991 경북대학교 고분자공학과(석사)  
 1991~1996 국방과학연구소(ADD) 연구원  
 2001 University of Massachusetts Lowell(박사)  
 2001~2002 M. I. T. (Post-doc)  
 2002~현재 대구대학교 화학공학과 조교수

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

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



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



**Scheme 2.** Diagnostic plots for living polymerization.

$\ln([M]_0/[M])$  그래프는 직선이 된다. 즉, 정지반응이 존재하지 않음을 의미한다. 따라서, 리빙 중합은 정밀 제어된 고분자의 중합에 반드시 필요하다. 특히, 리빙 중합은 블록공중합체 및 말단에 특별한 기능을 가진 고분자의 합성에 가장 적합한 방법을 제공한다.

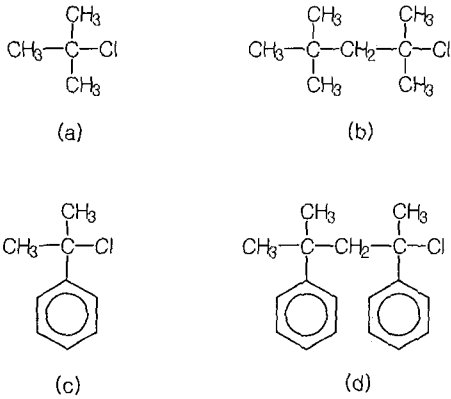
이 정의에 가장 적합한 중합방법 중의 하나는 음이온중합법으로 알려져 있다. 그러나, 리빙 양이온중합을 리빙 음이온중합과 비교했을 때, 활성종(active species)의 농도가 비교할 수 없을 만큼 적다. 즉, 리빙 양이온중합에서 대부분의 말단은 휴면종(dormant or inactive species)으로 존재하며 활성종과 빠른 평형 반응 상태에 있다. 최근에도 많은 연구가 진행되고 있

는 리빙 라디칼중합법이 이 범주에 포함되고 있다. 이와 같이 리빙 중합은 모든 chain breaking 반응이 없는 상태로 정의되어지지만, 리빙 양이온중합과 같이 가역적인 chain breaking 반응이 존재하는 경우에도 리빙 중합의 특성을 얻을 수 있다. 즉, 중합 수득률의 증가에 따른 수평균 분자량의 선형적인 증가 및 선형적인 first order kinetic plot 특성을 나타낸다. 또한, 개시반응과 평형반응이 성장반응보다 빠른 경우에는 [단량체]/[개시제]의 값에 따라 분자량이 조절되고, 좁은 분자량분포(PDI~1.0)를 얻을 수 있다. 따라서, 본 고에서는 이러한 특성을 나타내는 중합법들도 리빙 중합의 범주에 포함시키고자 한다.

## 2. 리빙 양이온중합의 특성

1984년 최초로 vinyl ether의 리빙 양이온중합이 보고된 이후로 isobutylene, *N*-vinyl carbazole, styrene 및 유도체,  $\alpha$ -methylstyrene, indene 등 많은 단량체들에 대한 리빙 양이온중합이 보고되었다. 약한 Lewis acid인  $I_2$  및 zinc halide는 높은 반응성을 가진 vinyl ether계 단량체의 리빙 양이온중합을 가능하게 하며,  $SnBr_4$ 와 같은 중간 세기의 Lewis acid는  $\alpha$ -methylstyrene의 리빙 양이온중합에 적합하다. 그러나, 이러한 Lewis acid들은 isobutylene 및 styrene계 단량체들의 리빙 양이온중합에는 적합하지 않으며, 좀 더 강한 Lewis acid인  $BCl_3$  또는  $TiCl_4$ 가 요구된다. 따라서, 개시제/공개시제 시스템의 활동도와 중합의 '리빙성'은 Lewis acid의 성질과 세기에 좌우됨을 알 수 있다.

리빙 양이온중합에서 분자량의 조절 및 좁은 분자량분포를 얻기 위해서는 개시속도가 성장속도와 비슷하거나 빨라야 한다. 따라서, 개시제의 선정은 리빙 양이온중합을 위해서는 매우 중요하며, 개시제는 사용되어지는 단량체의 종류에 따라서 일반적으로 결정된다. 개시제의 구조는 일반적으로 성장하는 고분자의 말단과 유사한 구조를 갖는 것이 효과적이다. 하지만, back strain의 효과 때문에 *tert*-butyl chloride (**Scheme 3(a)**)와 cumyl chloride (**Scheme 3(c)**)는 각각 isobutylene과  $\alpha$ -methylstyrene의 리빙 양이온중합에는 적합하지 않다. 이들의 dimeric chloride 형태인 2-chloro-2,4,4-trimethylpentane (TMPCl, **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  $\alpha$ -methylstyrene.

butylene과  $\alpha$ -methylstyrene의 리빙 양이온중합에 적합한 개시제로 알려져 있다.<sup>11,12</sup> 또한, 리빙 양이온중합에서 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 °C)에서 수행되어지지만, 이 온도는 IIR의 상업적 생산에서도 쉽게 이루어지고 있다.

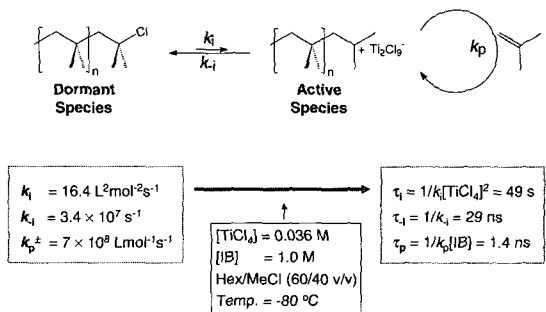
최근에는 DTBP의 존재하에서 개시제 없이 boron halide만으로 isobutylene, styrene 및 유도체의 리빙 양이온중합을 수행할 수 있음이 보고되었으며, 이는 haloboration 메커니즘에 의한 것으로 보고되고 있다.<sup>13,14</sup>

위와 같은 조건들을 고려하여 수행된 연구결과에 의하여, 다양한 형태의 개시제/공개시제 시스템에 의한 리빙 양이온중합으로 분자량, 분자량분포 및 구조가 정밀하게 조절된 단일중합체 및 블록공중합체의 합성이 보고되고 있다.

앞에서도 전술한 바와 같이, 리빙 양이온중합은 cation donor(개시제)/Lewis acid(공개시제) 시스템에 의해서 일반적으로 개시된다. 대부분의 성장하는 carbenium ion들은 매우 강한 친전자체(electrophiles)로서 단량체와 매우 빠르게 반응한다. 음이온중합에서 자유 이온은 이온 쌍보다 높은 반응성을 나타내지만, 양이온중합에서는 자유 이온 및 이온 쌍 양이온들은 서로 비슷한 반응성을 가지고 있을 뿐 만 아니라 반대 양이온의 특성에도 거의 영향을 받지 않는다.<sup>15</sup> 따라서, 양이온중합에서 모든 말단이 동시에

이온화하여 성장한다면 매우 빠른 성장속도로 인하여 중합반응을 조절할 수 없게 된다. 그러므로, 리빙 양이온중합에서는 소량의 활성종과 다량의 휴면종 사이에 **Scheme 4**와 같은 dynamic equilibrium이 존재한다. 메커니즘에 의하면, 양이온의 평형농도는 가역적인 termination/reinitiation 또는 activation/deactivation에 의하여 결정된다. 따라서, 리빙 양이온중합을 위한 개시제/공개시제 시스템이 단량체에 적합한지는 단량체의 반응성에 의해 결정된다.

리빙 양이온중합의 반응 속도상수( $k_p$ )는 일반적으로  $10^4 \sim 10^6 \text{ Lmol}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 로 보고되었으나, 최근의 연구 결과에 의하면 isobutylene 및 styrene의 중합 속도상수는 대략  $10^9 \text{ Lmol}^{-1}\text{sec}^{-1}$  정도로 밝혀지고 있다.<sup>16</sup> 이 결과는 UV-Vis spectroscopy 및 diffusion clock method를 각각 이용하여 isobutylene의 리빙 양이온중합에 대한 속도상수들을 최초로 측정함으로써 밝혀졌다.<sup>17</sup> **Scheme 4**에 이온 쌍의 성장 속도상수(rate constant of propagation,  $k_p^+$ ), 비활성화 속도상수(rate constant of deactivation,  $k_-$ ) 및 겉보기 이온화 속도상수(apparent rate constant of ionization,  $k_i$ ) 값을 나타내었다. 일반적인 isobutylene의 리빙 양이온중합 조건([TMPCl, 개시제] =  $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ , [TiCl<sub>4</sub>] =  $3.6 \times 10^{-2} \text{ M}$ , [IB] = 1.0 M, Hex/MeCl (60/40 v/v)/-80 °C)하에서 이러한 속도상수 값들을 연속적인 활성화/비활성화 및 성장반응들의 시간 간격(time interval,  $\tau$ )으로 변환하였다. 비활성종이 활성종으로 이온화하는데 필요한 시간 간격( $\tau_i$ )은 49 초이며, 활성종의 비활성화 시간 간격( $\tau_-$ )은 29 나노초(ns)로 계산되었다. 즉, 비활성종은 매 49초마다 활성종으로 이온화하며, 이온화된 활성종은 매우 짧은 시간인 29 나노초 동안만 활성화 상태로 존재하다가 비활성종 상태로 돌아감을 의미한다. 그리고, 성장 시간



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

간격( $\tau_p$ )은 1.4 나노 초이며, 이는 활성종 상태로 존재하는 29 나노 초 동안에 매 1.4 나노 초 마다 한번씩 약 20개의 단량체와 반응한 후, 다시 비활성종 상태로 돌아감을 의미한다.

### 3. Capping Reaction을 이용한 합성

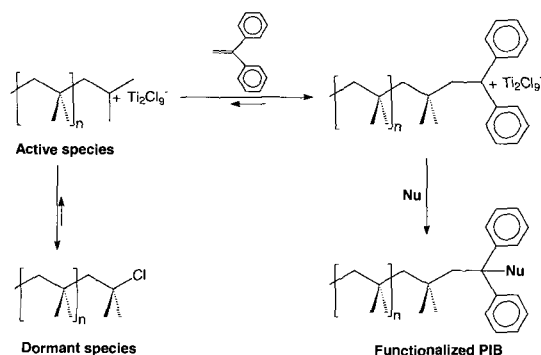
#### 3.1 Functionalized Polymers by *in-situ* Chain-end Functionalization

일반적으로 리빙 중합에서 말단에 기능성기를 가진 고분자를 합성하는 방법은 크게 2가지로 분류할 수 있다. 첫 번째는 보호된 기능성기를 가진 개시제를 사용하는 방법이고, 두 번째는 리빙중합 후에 적절한 친핵체(nucleophile)를 리빙 고분자와 반응시켜 중합을 종료함으로써 얻을 수 있다.

리빙 양이온중합에서는 위에서 설명한 2가지 방법으로 말단에 기능성기를 가진 고분자를 쉽게 합성할 수 있다. 특히, 두 번째 방법인 *in-situ* chain-end functionalization이 용이하다. 그러나, 리빙 양이온중합에서는 *in-situ* chain-end functionalization 방법으로 말단에 기능성기를 가진 고분자를 합성하는 것이 용이하지 않았다. 반응성이 높은 vinyl ether계 단량체들의 경우에만 malonate anion,<sup>18</sup> silyl enol ethers<sup>19</sup> 및 silyl ketene acetal이<sup>20</sup> 친핵체로 성공적으로 활용되어졌다. 하지만, styrene과 isobutylene과 같은 반응성이 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 고분자를 이용하여 allyl 그룹을 도입한 allyl-functional PIB 정도만이 보고되었다. 리빙 양이온중합 후에 친핵체를 첨가하는 *in-situ* functionalization은 리빙 양이온중합의 메커니즘에 의하면 거의 불가능하다. 그 이유는 앞에서 나타난 **Scheme 4**와 같이 리빙 양이온중합에서는 활성종과 휴면종의 평형이 왼쪽, 즉 휴면종 쪽으로 치우쳐 있기 때문에 중합 후에 첨가된 친핵체들은 Lewis acid와 빠르게 반응하여 고분자 말단을 휴면종으로 반응을 정지시키는 역할을 하기 때문이다.

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 첨가함으로써 말단에 기능성기를 가진 고분자를 얻을 수 있었다.<sup>21</sup> **Scheme 5**에 나타난 메커니즘을 간단히 설명하면, 리빙 양이온중합 후에 첨가된 DPE와 고분자 말단의 capping 반응으로 안정하고 100% 이온화된 diarylcarbenium ion이 생성되며, 이때 이 carbenium ion과 첨가되는 친핵체와의 quenching에 의해서 *in-situ* functionalization을 이루게 된다. 이와 같은 방법론을 통하여, 말단에 methoxy, amine, carbonyl, ester 등 다양한 기능성기를 가진 PIB를 합성하였으며, 이를 **표 1**에 나타내었다.



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

**표 1.** Chain-end Functionalized PIBs

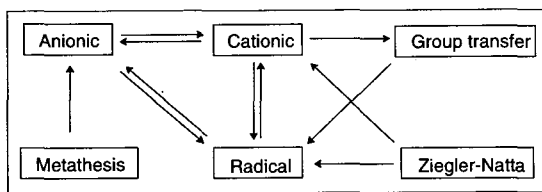
Nucleophile	PIB Functionality
CH <sub>3</sub> OH	PIB-DPE-OCH <sub>3</sub>
NH <sub>3</sub>	PIB-DPE-NH <sub>2</sub>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{OSi}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad    \\ \quad \quad \quad \text{OCH}_3 \end{array}$
nBu <sub>3</sub> SnH	PIB-DPE-H
nBu <sub>3</sub> SnN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	PIB-DPE-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
nBu <sub>3</sub> Sn-	PIB-DPE-

리빙 양이온중합 또는 리빙 음이온중합과 같이 서로 다른 중합 메커니즘에 의해서만 중합되어지는 단량체들을 하나의 블록공중합체로 합성하면, 지금까지와는 다른 새로운 특성을 지닌 블록공중합체의 합성이 가능할 것이다. 서로 다른 중합법들의 결합은 각각의 리빙 고분자들의 coupling 또는 한 중합법에서 다른 중합법으로의 site-transformation법에 의해 이루어질 수 있다. 우선, 각각의 리빙 고분자들의 coupling법에 의한 합성 예는 많지 않다. 그 이유는, 예를 들면, 리빙 양이온 고분자와 리빙 음이온 고분자의 coupling에 대한 개념은 간단하지만, 중합조건(반응온도, 용매 등)이 너무나도 상이하기 때문이다. 반면에, 리빙 양이온중합법에서 capping 반응을 이용하여 정량적으로 말단에 기능기를 가진 PIB의 합성이 가능해진 후, 이를 다른 중합법의 macroinitiator로 이용한 site-transformation법이 가능해졌다. 리빙 양이온중합법에서 리빙 음이온중합법으로<sup>22-24</sup> 또는 음이온 개환중합으로의<sup>25-27</sup> site-transformation이 발표되었다.

**Scheme 6**에 site-transformation에 의한 서로 다른 중합법들의 상호 변환을 간략하게 나타내었다.

### 3.2 Linear Block Copolymers

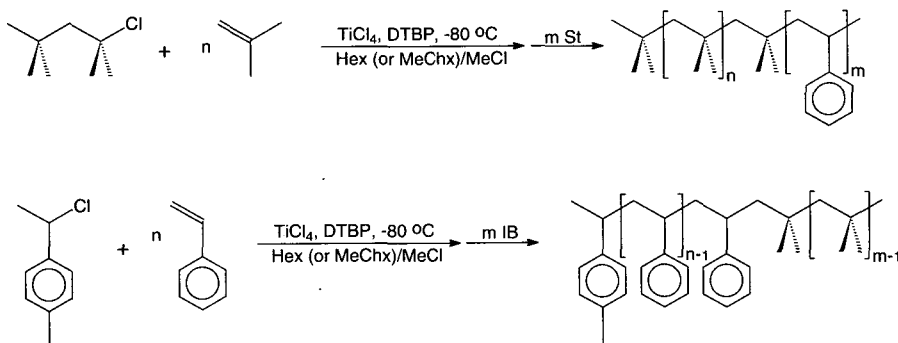
연속적인 리빙 양이온 블록공중합법(living cationic sequential block copolymerization)은 정밀하게 제



**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 한다. 첫 번째 단량체에 대한 리빙 중합 후, 두 번째 단량체를 개시하기 위한 crossover 반응의 속도( $R_{cr}$ )가 두 번째 단량체의 성장속도( $R_p$ )보다 빠르거나 같아야만 한다. 이와 같은 조건은 단량체 첨가의 순서를 적절히 선택함으로써 해결될 수 있다. 예를 들면, 리빙 PIB로부터 높은 반응성을 가진  $\alpha$ -methylstyrene의 crossover 반응은 효율이 낮으므로, 연속적인 단량체 첨가반응(sequential monomer addition)에 의한 PIB-*b*-P $\alpha$ MeSt의 합성은 적합하지 않다. 그러나, 리빙 P $\alpha$ MeSt으로부터 isobutylene으로의 crossover 반응은 높은 효율을 나타내므로 P $\alpha$ MeSt-*b*-PIB를 합성할 수 있다. 특히, St과 IB의 경우에는 서로 비슷한 반응성과 중합조건이 유사하므로, **Scheme 7**에 나타난 바와 같이 단량체의 첨가 순서에 관계없이 블록공중합체의 합성이 가능하다.

이와 같은 연속적인 리빙 양이온 블록 공중합법을 이용하여 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 사용하여 적절한 실험조건( $\text{TiCl}_4/\text{DTBP}/\text{hexane}/\text{CH}_3\text{Cl}$  (60/40 or 40/60 v/v)/-80 °C) 하에서 리빙 PIB를 중합한 후 연속적으로 St 단량체를 첨가하였다.<sup>28-31</sup> 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) ( $T_g$ 는 조성에 의존), poly(*p-tert*-butylstyrene) ( $T_g \sim 144$  °C), poly(*p-tert*-

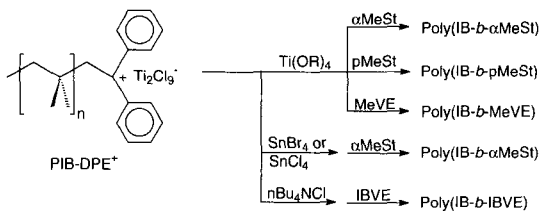


**Scheme 7.** Synthesis of poly(St-*b*-PIB) and poly(PIB-*b*-St) diblock copolymers via sequential monomer addition.

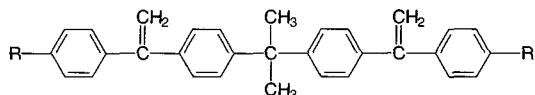
butylstyrene-co-indene), poly(*p*-chlorostyrene), poly(*p*-fluorostyrene) 등을 이용한 TPE의 합성 및 물성에 관한 연구가 다음의 리뷰 논문에 잘 요약되어 있다.<sup>32</sup>

앞에서 지적한 바와 같이, isobutylene과 보다 반응성이 높은 단량체인 *p*-methylstyrene,  $\alpha$ -methylstyrene, isobutyl vinyl ether 또는 methyl vinyl ether와의 연속적인 블록공중합법에 의하면 일반적으로 블록공중합체와 PIB 단일중합체의 혼합물이 생성된다. 이것은  $R_{cl}/R_p$ 의 비가 낮기 때문이다. 이러한 문제점들은 capping 반응을 통하여 해결하였으며, 그 방법들을 **Scheme 8**에 요약하였다. 이 반응 과정은 리빙 PIB와 DPE 또는 DTE와의 capping 반응 후에, 두 번째 단량체의 반응성에 적합하도록 Lewis acidity를 조절한다. 즉, Lewis acidity 조절의 목적은  $R_{cl}/R_p$ 의 비를 높임과 동시에 두 번째 단량체의 리빙 양이온 중합성을 부여하기 위함이다. 다음의 3가지 다른 방법에 의해서 Lewis acidity가 조절된다. (1) titanium (IV) alkoxide ( $Ti(OR)_4$ )의 첨가, (2) 강한 Lewis acid를 약한 Lewis acid로 치환, 또는 (3) tetrabutylammonium chloride ( $nBu_4NCl$ )의 첨가.

첫 번째 방법은 isobutylene과  $\alpha$ -methylstyrene, *p*-methylstyrene 또는 methyl vinyl ether와의 블록공중합에 적합하였다. 두 번째 방법으로  $TiCl_4$ 를 약한 Lewis acid인  $SnBr_4$  또는  $SnCl_4$ 와 치환한 경우에는 PIB-*b*- $P\alpha$ MeSt에 효과적이었다. 반면에,  $nBu_4NCl$ 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=CH<sub>3</sub> (BDTEP).

적합한 방법이다.

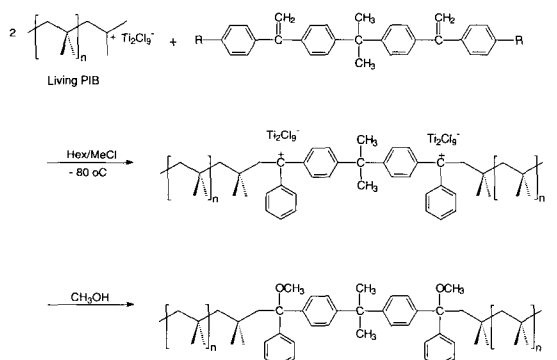
## 4. Coupling/Living Coupling Reaction에 의한 합성

### 4.1 Coupling 반응

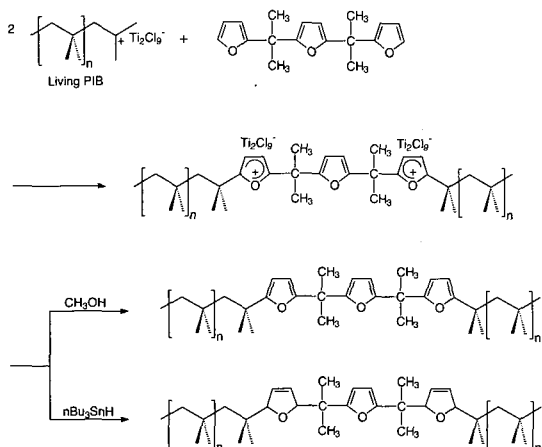
Non-homopolymerizable 단량체를 이용한 capping reaction의 개념을 확장하여, **Scheme 9**에 나타난 구조식과 같은 2,2-*bis*[4-(1-phenylethenyl)phenyl]propane (BDPEP) 및 2,2-*bis*[4-(1-tolylenyl)phenyl]propane (BDTEP)인 *bis*-DPE 화합물들을 커플링제로 사용하여 coupling 반응을 보고하였다.<sup>33,34</sup>

**Scheme 10**에 나타난 바와 같이, 리빙 양이온중합 후 리빙 PIB는 BDPEP 또는 BDTEP와 정량적으로 반응하여 *bis*(diarylalkylcarbenium) 이온을 형성한다. 리빙 PIB와 BDPEP와의 coupling 반응은 연속적인 반응으로 첫 번째 반응보다 두 번째 반응이 더욱 빠르므로, 과량의 BDPEP의 존재하에서도 높은 coupling 효율을 얻을 수 있는 장점이 있다.

2-Alkylfuran 화합물들도 리빙 PIB와 빠르게 정량적으로 반응하여 안정한 tertiary allylic cation을 형성함이 보고된 이후에 *bis*-furanyl 화합물들을 이용한 coupling 반응도 연구가 진행되었다.<sup>35</sup> **Scheme 11**에 2,5-*bis*(1-furanyl-1-methylethyl)-furan (BFPF)를 이용한 리빙 PIB와의 coupling 반응을 나타내었으며, *bis*-DPE 화합물보다 BFPF를 커플링제로 사용한 경우에는 일반적인 리빙 PIB 중합조건(hexane/ $CH_3Cl$ (60/40 or 40/60 v/v)/ $TiCl_4$ )인 -80 °C에서 빠르고 정량적인 coupling 반응을 확인하였을 뿐만 아니라, 특히 높은 온도인 -40 °C의 조건( $CH_3Cl/BCl_3$ )에서도 정량적인 coupling 반응을 하는 장점을 지니고 있다.



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



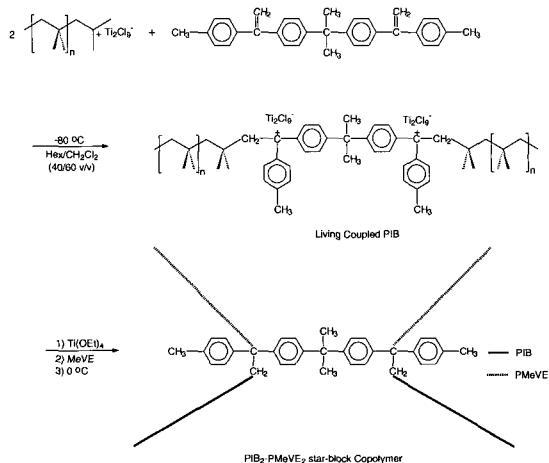
**Scheme 11.** Coupling reaction of living PIB with BFPF.

#### 4.2 Living Coupling Reaction을 이용한 Star 고분자의 합성

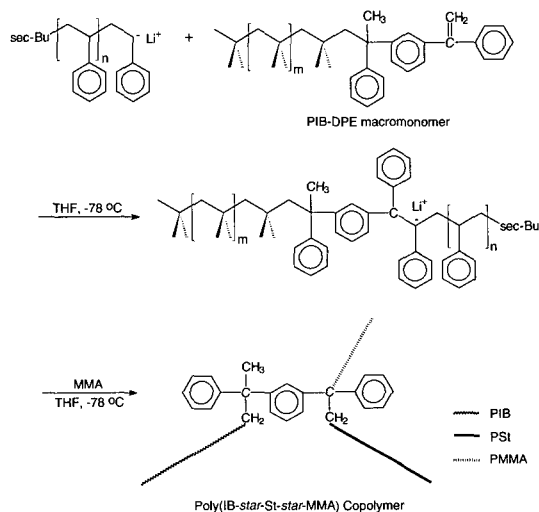
양이온 중합에서는 반응용매에 용해도가 높은 다관능성 (multifunctional) 개시제가 음이온 개시제보다 훨씬 다양하므로, 3~8개의 관능기를 가진 개시제들을 이용한 vinyl ether, styrene 및 그 유도체들, isobutylene의  $A_n$  또는  $(AB)_n$  star-shaped 고분자 합성이 리빙 음이온중합보다 용이하다.

최근에는 리빙 양이온중합에 의한 star 고분자의 합성에 새로운 개념인 living coupling 반응이 도입되었다. 리빙 음이온중합에서도 정의된 바에 의하면,<sup>36</sup> living coupling agent는 고분자 리빙 말단과 정량적으로 반응하여야 하고, 반응 후에 생성된 활성종은 새로운 단량체의 첨가 시에 빠르게 개시해야만 한다. 리빙 양이온중합에서 리빙 PIB는 bis-DPE와 정량적으로 반응하여 bis(diarylalkylcarbenium) 이온을 생성하였으며, styrene 또는 vinyl ether 단량체를 개시할 수 있음을 확인하였다. 이러한 과정을 통하여, amphiphilic  $A_2B_2$  star-block 공중합체(A=PIB 및 B=PMeVE)를 합성하였으며, 합성과정을 **Scheme 12**에 나타내었다.<sup>37</sup>

리빙 음이온중합에서 living coupling agent로 사용되고 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 연구에서는 coupling 반응이 관찰되지 않았고, **Scheme 13**에 나타난 PIB-DPE-macromonomer 형태의 monoaddition 반응만이 관찰되었다. 그 중에서도, PDDPE



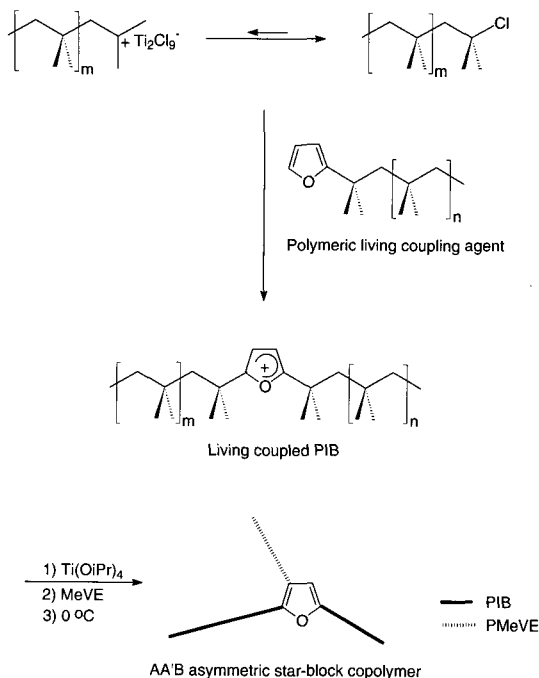
**Scheme 12.** Living coupling reaction of living PIB with BDTEP and chain ramification reaction of MeVE for the synthesis of  $A_2B_2$  star-block copolymer.



**Scheme 13.** Synthesis of ABC star-block copolymer.

가 MDDPE보다 리빙 PIB와의 반응성이 약 2.5배 정도 빠른 것으로 관찰되었으며, 리빙 PIB보다도 2배의 PDDPE가 첨가되어도 coupling 반응이 나타나지 않고 monoaddition에 의한 PIB-DPE-macromonomer만이 합성됨을 확인되었다. 이 경우 PIB-DPE-macromonomer를 capping 반응에 이용하면, **Scheme 13**에 나타난 바와 같이 ABC 형태의 star-block 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 합성도 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 14**에 나타낸 바와 같이, 이 개념은 성공적으로 적용되었다.<sup>38,39</sup> **Scheme 14**에 의하면, 우선 말단에 furan 기를 가진 PIB와 리빙 PIB와의 living coupling 반응을 정량적으로 수행한 후에 생성된 living PIB-Fu<sup>+</sup>-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 이후로 지속적인 발전을 거듭하고 있는 실정이다. 특히, 지난 10여년 동안 급속한 발전을 이루어 왔으며, 그 중에서도 그동안 리빙 양이온 중합속도의 측정에 있어서 어려웠던 여러 문제점들이 해결되면서 리빙 양이온중합에 대한 속도론적 재고찰에 이은 메커니즘에 관한 연구가 크게 발전하였다. 이로 인하여 리빙 양이온중합을 이용한 다양한 단일 중합체와 선형 및 여

러 형태의 비선형 블록공중합체에 대한 합성방법론들이 발표되었으며, 본 고에서는 그 중에서 capping과 coupling/living coupling 방법을 중심으로 간략하게 요약하였다. 이와 같이, 지난 10여년 동안 리빙 양이온중합의 메커니즘에 대한 많은 연구 결과가 발표된 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. Chim. France*, **75**, 66 (1839).
3. K. Ziegler and K. Bahr, *Chem. Ber.*, **61**, 253 (1928).
4. M. Szwarc, *Nature*, **178**, 778 (1956).
5. M. Miyamoto, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **17**, 265 (1984).
6. R. Faust and J. P. Kennedy, *Abstract*, ACS Meeting, New York, 1985.
7. B. Charleux and R. Faust, *Adv. Polym. Sci.*, **142**, 1 (1999).
8. Y. Kwon and R. Faust, *Adv. Polym. Sci.*, **167**, 107 (2004).
9. J. E. Puskas and G. Kaszas, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 403 (2000).
10. M. Szwarc and M. van Beylen, *Ionic Polymerization and Living Polymers*, Chapman and Hall, New York, 1993.
11. Zs. Fodor and R. Faust, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A35(2)**, 375 (1998).
12. K. Matyjaszewski and M. Sawamoto, in *Cationic Polymerization, Mechanism, Synthesis, and Application*, K. Matyjaszewski, Editor, Dekker, New York, p. 265 (1996).
13. B. Koroskenyi, L. Wang, and R. Faust, *Macromolecules*, **30**, 7667 (1997).
14. L. Balogh, Zs. Fodor, T. Kelen, and R. Faust, *Macromolecules*, **27**, 4648 (1994).



15. H. Mayr, in *Cationic Polymerization. Mechanism, Synthesis, and Application*, K. Matyjaszewski, Editor, Marcel Dekker, New York, p. 51 (1996).
16. M. Roth and H. Mayr, *Macromolecules*, **29**, 6104 (1996).
17. H. Schlaad, Y. Kwon, L. Sipos, R. Faust, and B. Charleux, *Macromolecules*, **33**, 8225 (2000).
18. H. Shohi, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **25**, 58 (1992).
19. H. Fukui, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **26**, 7315 (1993).
20. A. Verma, A. Nielsen, J. E. McGrath, and J. Riffle, *Polym. Bull.*, **23**, 563 (1990).
21. 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).
23. 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).
25. L. Sipos, M. Zsuga, and G. Deak, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 935 (1995).
26. R. F. Storey, L. B. Brister, and J. W. Sherman, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A38**, 107 (2001).
27. 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).
29. H. Everland, J. Kops, A. Nielsen, and B. Ivan, *Polym. Bull.*, **31**, 159 (1993).
30. R. F. Storey, B. J. Chisholm, and K. R. Choate, *J. Macromol. Sci.*, **A31(8)**, 969 (1994).
31. M. Györ, 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).
33. Y. C. Bae, Zs. Fodor, and R. Faust, *Macromolecules*, **30**, 198 (1997).
34. Y. C. Bae and R. Faust, *Macromolecules*, **31**, 2480 (1998).
35. S. Hadjikyriacou and R. Faust, US Patent Application #965,443 (1998).
36. 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).
38. J. Yun and R. Faust, *Macromolecules*, **35**, 7860 (2002).
39. J. Yun, R. Faust, L. S. Szilagy, S. Keki, and M. Zsuga, *Macromolecules*, **36**, 1717 (2003).