

리빙 음이온 중합에 의한 Dipyridine 말단 관능화 폴리스티렌 및 폴리부타디엔의 합성

지상철 · 이종섭* · 김두환** · 강철한*** · 박종혁 · 이범재†

충남대학교 정밀응용화학과, * (주) 한화, ** (주)KCC 중앙연구소, *** (주)한국타이어 중앙연구소
(2009년 11월 17일 접수, 2009년 12월 21일 수정, 2009년 12월 29일 채택)

Anionic Synthesis of Dipyridine Chain End-Functionalized Polystyrene and Polybutadiene

Sang-chul Ji, Jong-seop Lee*, Doo-hwan Kim**,
Cheol-han Kang***, Jong-hyuk Park, and Bum-jae Lee†

Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University,
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Hanhwa Co., Ltd, 92-1 Oesam-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-156, Korea

**KCC Co., Ltd, R&D Center, 83 Mabuk-dong, Yongin-si, Gyeonggi-do 446-912, Korea

***Hankook Tire R&D Center, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-725, Korea

(Received November 17, 2009; Revised December 21, 2009; Accepted December 29, 2009)

초록: 리빙 음이온 중합에 의해 *sec*-BuLi으로 개시된 polystyryllithium (PSLi)과 polybutadienyllithium (PBDLi)의 연쇄 말단에 di(2-pyridyl)ketone (DPK)을 반응시켜 dipyridine이 말단 관능화된 폴리스티렌과 폴리부타디엔을 각각 합성하였다. 분자량이 1000~2000 g/mol인 PSLi과 PBDLi을 사용하여 TMEDA 존재하에서 말단 DPK-관능화 반응 후 GPC에 의한 분자량 특성분석과 ¹H-NMR, ¹³C-NMR 분석에 의한 고분자 말단 구조 분석을 통하여 말단 관능화 수율과 함께 유기리튬의 피리딘 링 친핵성 부가 반응으로 인한 커플링 현상을 확인하였다. PBDLi에 DPK를 부가하는 일반적인 말단 관능화 방법에 비하여 역으로 부가하는 방법에서 최대 9% 정도의 커플링 정도와 86% 이상의 관능화 수율을 보였다. 이 반응에서 LiCl 첨가효과는 없었으며, 반응온도가 낮을수록 높은 관능화 수율을 나타내었다.

Abstract: Dipyridine-terminated polystyrenes and polybutadienes were synthesized by the chain end-functionalization reaction of polystyryllithium (PSLi) and polybutadienyllithium (PBDLi) with di(2-pyridyl)ketone (DPK) using a living anionic polymerization method in the Ar-glove box. Living polymeric lithiums with low molecular weights (Mw=1000~2000 g/mol) were used to investigate the chain end-functionalization yield with DPK and the degree of coupling reaction by the attack of organolithium to the pyridine ring in the presence of TMEDA using GPC, ¹H-NMR, ¹³C-NMR analysis. DPK-terminated PBD exhibited much higher functionalization yield and less amount of coupling reaction compared with DPK-terminated PS. 86% functionalization yield with 9% degree of coupling was obtained when the PBDLi was added dropwise to DPK solution at room temperature. The functionalization yield was increased as the reaction temperature decreased, however, no LiCl effect was observed in this chain end-functionalization reaction with DPK.

Keywords: living anionic polymerization, chain end-functionalized polymer, di(2-pyridyl)ketone, dipyridine-terminated polymer.

서 론

조절된 고분자 크기, 좁은 분자량 분포 및 미세구조를 가지는 제어된 고분자 사슬 말단 또는 양말단에 관능기가 부착된 ω -말단반

성 또는 α, ω -telechelic 고분자는 기능성 고분자로서 관심을 끌고 있다.¹ 이때, 리빙 중합방법이 잘 제어된 기능성 고분자를 합성하는 방법으로 가장 유용하게 쓰인다. 즉, 중합 중에 존재하는 말단 활성종에 적당한 말단 변성제를 반응시켜 고분자 연쇄 말단에 관능기가 부착된 단일고분자 또는 블록공중합체를 합성하기가 가장 편리하기 때문이다.

특히, 스티렌과 디엔 단량체들의 음이온 리빙 중합은 이러한 목적

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bjlee@cnu.ac.kr

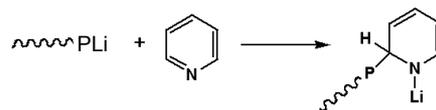
으로 가장 유용한 방법으로 쓰이고 있는데, alkyllithium에 의하여 개시된 리빙 유기고분자 리튬과 여러가지 친전자체와의 반응에 의하여 제어된 말단관능화 고분자를 합성하는 방법이다. Carboxyl, hydroxyl, amine, halogen 및 이중결합 등 여러가지 관능기를 고분자 사슬 초기 또는 말단에 부착시키는 방법과 블록 공중합체 사이 또는 고분자 사슬 끝가지에 붙이는 방법이 많이 알려져 있다. Polystyryllithium이나 polydienyllithium이 비극성 탄화수소 또는 극성용매에서 여러가지 말단 관능화 반응들이 가능하지만 여기서도 부반응이 적게 높은 수율로 진행되는 효율적인 방법은 제한적이며, 적당한 반응조건들, 즉 용매, 첨가제의 사용, 반응온도의 선택이 매우 중요하다.²⁻⁴

유기고분자 리튬과 친전자체와의 반응에 의하여 아민기로 말단 변성된 정밀제어 고분자의 합성에는 여러가지 방법이 시도되고 있다. 일차 또는 이차 아민 변성의 경우에는 아민 양성자가 어느 정도의 산도를 가지므로 음이온 리빙 중합 방법에 의한 직접적인 친전자체와의 반응으로는 불가능하므로 보호기를 사용하는 방법을 쓴다.^{3,4} 3차 아민 말단 변성 방법으로는 삼차아민이 치환된 알킬 할라이드 유도체를 이용하는 방법과 Hirao, Quirk 등에 의하여 많이 연구된 *N,N*-dialkyl amine이 함유된 1,1-diphenylethylene 유도체를 사용하는 방법 또는 4,4'-bis(dialkylamino)benzophenone으로 말단 변성시키는 방법이 주로 쓰여지고 있다.^{5,8}

특히, N. Nagata 등에 의하여 발표된 PBDLi과 4,4'-bis(diethyl-amino)benzophenone의 반응으로 얻어지는 화학적 말단 변성 SBR (styrene-butadiene rubber)은 카본 블랙을 충전제로 사용하는 고무에서 균형잡힌 회전 저항성과 젖은 노면 제동성 및 내마모성이 크게 향상된 효과를 보이며, 현재에도 고성능 승용차용 타이어 트레드 고무(NS-116R, NipponZeon, Japan)로서 중요하게 상용화되어 쓰여지고 있다.⁶ 이러한 효과는 카본블랙의 표면에 존재하는 다양한 관능기들과 고무 혼련과 가류과정에서 상호인력을 가져 나타나는 효과로 알려져 있다.⁷ Quirk 등에 의하여 자세히 연구되어진 바에 의하면 25 °C에서 PSLi($M_w=2.63 \times 10^3$ g/mol, $M_w/M_n=1.03$)과 4,4'-bis(dialkylamino)benzophenone (10% molar excess)의 반응에서는 94% 정도의 말단 변성 수율을 가지며 약 1% 정도의 dimer가 형성된다고 보고되고 있다.⁸ 일반적으로 benzophenone 및 그 유도체들(0~0.5 molar excess)과 고분자 유기리튬 화합물의 반응에서는 82~94% 정도의 말단 관능화 수율을 가지며 4~10%의 dimer가 생성된다고 알려져 있다. 50 °C 정도의 높은 온도에서 0.2 molar excess 조건에서 가장 높은 수율이 얻어졌다. 여기서, dimer는 benzophenone과 유기리튬간의 전자이동 과정에 의하여 고분자형 라디칼이 형성되고 커플링되면서 미변성 물질이나 dimer가 생성된다고 설명되고 있다.⁹

질소원자를 함유하는 헤테로 방향족 구조를 가지는 피리딘(pyridine)은 약염기로서 산과 반응하여 4가화(quaternization)가 가능하고 금속들과 착화합물을 형성할 수 있기 때문에 피리딘이 함유되는 고분자 물질은 고분자 전해질, 고분자 작용제 및 전기적 응용분야에 활용할 수 있다.^{10,11} 피리딘 링에 존재하는 질소원자의 경우 짝산의 pK_a 값이 5.25로서 방향족 아민의 짝산의 $pK_a=3\sim5$ 보다 큰 값을 가져 염기 도면에서 지방족 아민보다는 낮지만 방향족 아민보다는 약간 큰 산도를 가진다. 피리딘이 함유된 고분자인 poly(vinyl pyridine)은 음이온 중합방법으로 합성이 가능하다. 한가지 예로서 poly(2-vinyl

pyridine)의 음이온 중합은 비극성 용매에서 -60 °C 이상에서는 조절되지 않은 중합현상이 일어나는 것으로 알려져 있다. 25~60 °C, toluene 용매에서 PBDLi에 2-vinyl pyridine을 가하여 공중합시킬 때 29~73% star-branched 고분자 생성물이 얻어지는 것으로 보고되고 있다.¹² 이러한 가지화 반응 현상은 Scheme 1과 같이 피리딘 링에 유기리튬의 친핵성 부가 반응 결과로 일어나는 현상으로 받아들여지고 있다. 고분자 말단 음이온 활성종이 피리딘 고리의 질소 원자로부터 2번째 위치에 있는 탄소를 공격하여 새로운 $-N^0$ 활성종을 형성시키며 가지구조나 가교반응을 일으킨다.¹⁴



Scheme 1.

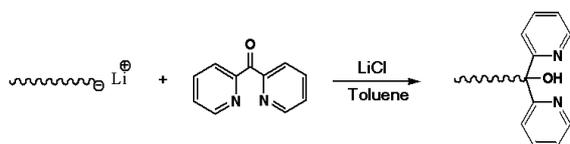
제어된 비닐 피리딘의 음이온 중합을 위하여는 알맞은 반응 조건 즉, 개시제, 반응온도, 용매 및 첨가제의 선택이 중요하였다. 부반응을 제어하기 위하여는 반응 온도를 -60 °C 이하로 낮추거나 첨가제로서 LiCl, ZnEt₂ 등을 사용하는 연구가 많이 발표되었다. Quirk 등은 polyisoprene-*b*-poly(2-vinyl pyridine) 블록 공중합체 합성에서 6~8 °C, 벤젠 용액에서 [LiCl]/[RLi]을 6배 이상 가하였을 때 dimer 형성없이 리빙성을 가지며 잘 제어된 블록 공중합체를 합성하였다고 보고하였다.¹³

두 개의 피리딘 링이 몇 개의 탄소원자 사이에 존재하는 구조를 가지는 bipyridine 또는 이외 유사한 화합물은 금속 양이온과 착화합물을 잘 형성하는 리간드로서 많이 활용되고 있다.¹⁵ 이때, 착화합물 형성 과정에서는 N 원자 사이의 coordination 각도와 리간드의 topology 또는 N-ligand의 종류 및 입체장에 효과에 따라 착화합물 형성 활성도가 달라진다. 연결해주는 탄소 수가 2개일 때 가장 효과가 크며 C2>C3>>C4 순으로 감소한다고 알려져 있다. 특히, 2,2'-bipyridine계 화합물은 제어된 라디칼 고분자 중합인 atom transfer radical polymerization(ATRP)에서 Cu 양이온과 배위결합에 의한 착화합물을 형성하는 질소리간드로서 유용하게 쓰이고 있다.^{16,17}

본 연구에서는 카르보닐기 사이에 2개의 피리딘 링이 존재하는 DPK를 친전자체로 사용하여 PSLi과 PBDLi과의 말단 관능화 반응 현상을 고찰하였다. 이러한 고분자 말단 관능화 반응에 의하면 두 개의 피리딘 링이 3개의 탄소원자 간격으로 존재하는 dipyridine이 부착된 폴리스티렌(PS) 또는 폴리부타디엔(PB) 고분자를 합성할 수 있다. Dipyridine이 고분자 연쇄 말단에 부착된 SBR은 상용화된 방향족 아민 말단 변성 SBR에 비하여 보다 염기도가 약간 크면서 화학적으로 안정한 구조를 가지므로 상용화되고 있는 새로운 타이어 트레드용 고무 물질로 활용할 수 있으며,⁷ 또한 전해질형 리튬 설퍼전지용 비인더 등에도 응용할 수 있는 유용한 물질이 될 수 있을 것으로 기대된다.^{18,19}

Cyclohexane/TMEDA([TMEDA]/[Li]=1~2) 용매에서 합성된 리빙 PSLi 및 PBDLi과 DPK([DPK]/[Li]=1~10)와의 음이온 말단 변성 반응을 Scheme 2와 같이 수행하였다. -78 °C, 상온 및 60 °C의 온도에서 LiCl 첨가제와 반응물 부가 방법에 따라 말단 변성 수율

을 구하였고, 말단 관능화 고분자의 구조를 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 분석으로 확인하였으며, 이 결과와 GPC 분자량 분석 결과를 동반하여 dimer 형성 등 부반응 현상을 연구하였다.



Scheme 2.

실 험

시약 및 재료. 음이온 리빙중합에 사용된 스티렌(99%, Aldrich)과 1,3-butadiene(99%, Aldrich)은 CaH_2 에서 하루 이상 교반 후 고진공라인(10^{-6} torr)에서 감압 증류하여 사용하였다.

말단변성 시약으로 사용된 di(2-pyridyl)ketone (DPK, 99%, Aldrich)은 ethanol에서 재결정하여 사용하였으며, 개시제인 *sec*-butyl lithium (1.4 M solution in cyclohexane, Aldrich)은 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다. 극성 첨가제로 사용된 *N,N,N,N*-tetramethylethylenediamine (TMEDA, 99%, Lancaster)과 cyclohexane(99% 삼전화확)은 CaH_2 에서 하루 이상 교반 후 고진공라인에서 감압 증류하여 사용하였다. LiCl(99.9%, Aldrich)은 60°C 진공 오븐에서 12시간 이상 건조한 후 사용하였다.

중합 반응. 스티렌과 1,3-butadiene의 음이온 리빙 중합($M_n < 2500$ g/mol)은 아르곤 가스 분위기에서 glove box에서 수행하였다. *sec*-BuLi를 개시제로 사용하여 중합이 완료된 후 DPK와 반응시켜 말단변성시켰다. 둥근바닥 플라스크에 약간의 스티렌 단량체 존재하에서 소량의 *sec*-BuLi를 붉은 색을 띠 때까지 가하여 반응기에 존재할 수 있는 음이온 중합 반응 방해 불순물을 제거한 후 cyclohexane 용매 30 mL, 극성첨가제 TMEDA 0.54 mL(3.6×10^{-3} mol)를 반응기에 넣어 주고 정량의 *sec*-BuLi 1.29 mL(1.8×10^{-3} mol)를 투입하였다. 정제한 스티렌 단량체 1.8 g(0.0173 mol)을 반응기에 주입하고 상온에서 3시간 동안 중합반응을 시켰다. 이때, 진한 붉은색을 띠면서 중합이 이루어졌으며, 계속하여 다음과 같이 두 가지 방법으로 말단 변성 반응을 수행하였다. -78°C , 상온 및 60°C 온도에서 PSLi에 DPK를 일괄적으로 투입한 경우와 PSLi를 DPK에 적가하는 방법을 각각 사용하였다. DPK에 PSLi를 적가하는 방법의 예에서는 리빙 PSLi를 적

하갈때기에 옮기고, 반응기에 DPK 0.66 g(3.6×10^{-3})를 2 mL 톨루엔에 녹여 넣고, 필요한 경우 LiCl를 개시제의 몰농도 배수만큼 반응기에 넣어 주었다. 이 용액에 PSLi를 1 mL/min 속도로 적하시키면서 말단변성 반응을 24시간 진행한 후, 2-propanol을 가하여 반응을 중지시켰다. 말단 변성 반응이 완료된 후에 과량의 메탄올에서 침전을 잡고 60°C 진공 오븐에서 12시간 이상 건조하여 고분자를 분리하였다. PBDLi의 DPK-말단 변성 반응의 경우에도 동일한 방법으로 진행하였다.

특성분석. Dipyridine-말단 관능화된 PS 및 PB는 필요한 경우 column chromatography (silica gel 60, toluene/methylene chloride=9/1)를 이용하여 분리하였다. 말단변성된 PS 및 PB의 구조적 특성을 분석하기 위해 400 MHz NMR(JEOL Led., Akishima, Japan; JNM-A L400)을 이용하여 $^1\text{H-NMR}$ spectra 및 $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz) spectra를 얻었다. 용매로는 chloroform- d_6 (AldrichCo., 99.9 atom%D)를 사용하였으며, 표준물질로 tetramethylsilane (TMS)를 사용하였다. 말단변성된 고분자의 분자량 분석에는 gel permeation chromatography(GPC; Waters 2690)를 이용하였다. 컬럼은 Waters사의 styragel HR-0.5, HR-1, HR-2를 사용하였다. GPC 표준물질로서 PS 또는 PB를 사용하여 검량선을 얻은 후 분자량과 분자량 분포, M_w/M_n 을 계산하였다.

결과 및 토론

Polystyryllithium의 DPK-말단 관능화 반응. 2개의 pyridine을 가지는 ketone 화합물인 DPK와 PSLi간의 말단 변성 반응에서 얻어지는 dipyridine-말단 변성 고분자 구조의 정확한 분석을 위하여 1000~2000 g/mol 정도의 분자량을 가지는 리빙 PSLi를 glove box에서 합성하여 말단 변성 반응에 적용하였다. 분자량이 클 경우 NMR 분석을 통한 고분자의 말단 변성 수율 및 작용기의 구조 분석이 어렵게 될 뿐만 아니라 GPC를 이용한 분자량 분석에서 커플링 정도를 알아내기 힘들기 때문에 저분자량 PSLi를 사용하여 말단 변성 반응을 수행하였다. Scheme 2에 나타낸 반응대로 -78°C , 상온 및 60°C 등 여러 가지 온도에서 말단 변성제 DPK의 양을 [Li] 농도의 1~5배 가하였고, 말단 변성 반응에 영향을 미치는 첨가제 TMEDA(또는 THF) 및 LiCl 양을 변화시키며 첨가하였다. 이때 반응물의 적하 방법을 변화시키면서 반응을 수행하였다.

Table 1에 여러가지 말단 변성 반응조건에 따라 얻어진 dipyridine-

Table 1. Chain End-Functionalization Reactions of PSLi with DPK

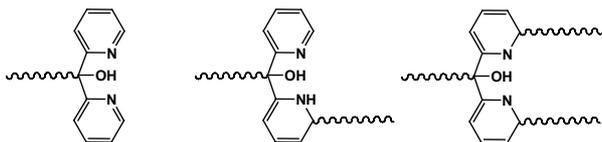
Sample No.	PSLi		[TMEDA]/[PSLi]	[LiCl]/[PSLi]	[DPK]/[PSLi]	Temp.($^\circ\text{C}$)	Coupling(%)	Func.yield(%)
	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)	M_w/M_n						
D-PSH1	2.0	1.26	[THF]/[Li]=80	0	1.5	20	71	-
D-PSM1	1.8	1.23	1	0	1.5	20	44	26
D-PSM2	1.4	1.15	2	0	1.5	60	68	20
D-PSM3	1.4	1.15	2	0	3	20	68	21
D-PSM4	2.3	1.17	2	0	3	-78	34	43
D-PSM5	0.9	1.09	2	5	3	20	73	17
D-PSM6	2.4	1.19	2	10	3	20	46	34
D-PSM7	1.0	1.21	2	10	5	20	69	24
D-PSM8*	2.4	1.15	2	10	5	20	30	49

* PSLi was added dropwise to DPK solution(0.5 mL/min).

말단 변성 폴리스티렌의 분자량 특성, 변성 수율 및 커플링 정도를 나타내었다. 이때, 커플링 정도는 변성 고분자의 GPC 크로마토그램에서 기본 고분자와 인접한 말단 변성 DPK-PS보다 큰 분자량 영역에서 나타나는 피크의 면적을 적분하여 계산하였다. DPK와 PSLi 간의 말단 관능화 반응에서 커플링 정도는 44~73%로 높았으며, [DPK]/[Li]의 비가 커질수록 커플링 정도는 더욱 커졌다. 이러한 결과는 일반적으로 알려진 benzophenone과 PSLi 간의 반응이 4~10% 정도의 커플링을 가지는 것에 비하면⁸ 피리딘 링이 두 개 존재하는 DPK의 반응에서는 이보다 상당히 큰 이량체 이상의 커플링 현상을 가졌다. 특히, THF([THF]/[Li]=3~80)를 극성 용매로 가하였을 때 TMEDA([TMEDA]/[Li]=1~2)에서 보다 더욱 커플링 현상이 컸다. TMEDA의 효과에서도 [TMEDA]/[Li]>1 이상에서는 큰 차이가 없었다. 커플링 정도는 온도가 높을수록 많이 일어났으며 극저온인 -78 °C에서도 34% 정도의 커플링이 일어났다.

DPK의 카르보닐기에 유기고분자 리튬이 부가반응할 때 benzophenone과의 반응에서 처럼 일부는 전자이동 과정에 의하여 고분자형 라디칼이 형성되고 커플링되면서 미변성 물질이나 dimer가 생성될 수는 있지만 예상보다 훨씬 큰 커플링 현상이 나타났다. 이러한 사실은 PSLi이 DPK의 카르보닐(C=O) 그룹만 공격하는 것이 아니라 Scheme 1과 같이 피리딘내의 N원자 옆에 있는 α -탄소에 친핵성 부가반응에 기인하는 커플링 생성물이 함께 발생하는 것으로 보였다.

본 DPK-말단 관능화 반응에서 형성될 수 있는 고분자는 Scheme 3과 같이 단순 관능화 생성물을 비롯하여 dimer, trimer를 포함하는 여러 가지 생성물이 존재할 수 있다. 실험에서 사용한 말단 변성 반응 조건에서는 GPC 분석결과 Figures 1과 2에 보인 바와 같이 커플링 생성물은 대부분 dimer이었으며, 극히 일부 trimer 생성물도 형성되었다.



Scheme 3.

리빙 고분자 유기리튬과 피리딘 링과의 반응에서 피리딘 링에 친핵성 부가 반응이 일어나는 현상은 polystyrene-*b*-poly(2-vinyl pyridine) 합성 반응 등에서도 확인되어 지는 반응이다. Fetters 등에 의해 PBDLi으로부터 개시되는 2-vinyl pyridine(2VP)의 블록 공중합에서는 25~60 °C, 톨루엔에서 29~73% 정도의 커플링 현상이 보고된 것과 유사한 결과로 나타났다.¹² 이러한 커플링 현상은 반응 온도를 -60 °C 이하로 유지할 때 조절되는 것으로 알려져 있지만 2-vinyl pyridine의 경우와는 달리 DPK와의 반응에서는 cyclohexane/TMEDA 용매에서 -78 °C에서도 34%가량의 커플링 생성물이 형성되었다. DPK-말단 관능화 반응에서 커플링이 증가되는 결과는 말단 변성제, DPK에 존재하는 두 개의 피리딘 링이 PSLi의 벤젠과 친화력을 가지면서 접근하고 근접한 Li 양이온과 강한 배위결합을 형성하여 고분자 음이온 활성종이 좀더 해리되는 쪽으로 평형이 이동되어 피리딘 링에의 부가반응성이 커지는 데 기인하는 것으로 생각될 수 있다.

Quirk 등에 의하여 연구된 PBD-*b*-Poly(2VP) 합성 반응에서 6~8 °C, LiCl([LiCl]/[Li]>6)이 존재할 때 고분자 음이온 활성종이 피

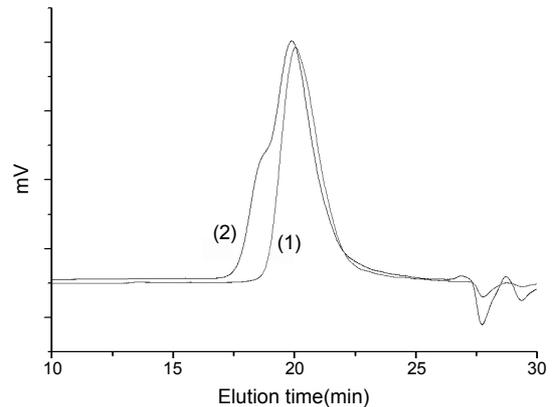


Figure 1. SEC chromatograms of (1) base polystyrene; (2) DPK chain end-functionalized polystyrene (sample D-PSM8) reacted in cyclohexane at 20 °C.

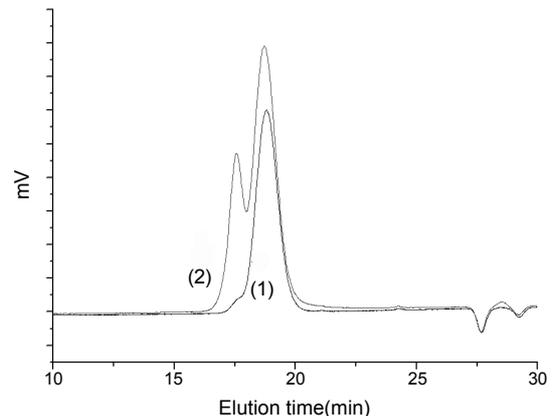
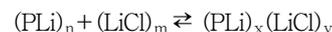


Figure 2. SEC chromatograms of (1) base polystyrene; (2) DPK chain end-functionalized polystyrene (sample D-PSM4) reacted in cyclohexane at -78 °C.

리딘 링에 부가되는 반응이 제어되는 것으로 보고되고 있다.¹³ LiCl은 benzene 용액에서 poly(2VP)Li 등 고분자 유기리튬 활성종과 혼합된 1:1 또는 2:1 집합체(aggregate)를 형성하면서 착염화되지 않은 유기리튬에 비하여 낮은 반응성을 가져 부반응이 억제되는 것으로 알려져 있다.



이러한 현상은 THF, -65 °C에서 진행되는 *t*-butyl acrylate 또는 methylmethacrylate의 음이온 중합에서 과량의 LiCl 존재하에서 형성된 고분자의 분자량 분포가 좁아지는 결과와 유사하였는데, 이는 LiCl이 lithium ester enolate와 위와 같은 1:1 또는 2:1 착화합물을 형성하면서 활성종을 보호안정화시켜 부반응을 줄이는 이유로 추측되고 있다.^{20,21} 그러나, Müller 등에 의하면 LiCl 존재하에서는 acrylate 중합의 성장속도는 느려지지만 성장종이 자기 고분자 연쇄내의 카르보닐기를 공격하는 backbiting 등에 의한 정지반응을 완전히 없애지는 못하는 것으로 판명되었다.²²

본 DPK의 말단 변성에서도 LiCl 효과를 기대하며 첨가제로서 부

가하였으나 커플링 현상을 줄이는데 큰 효과는 없었다. 이것은 본 말단 변성 반응에서는 극성 첨가제 TMEDA가 존재하므로 LiCl과 말단 PSLi과의 complex 형성이 원활하지 않았을 수도 있고, dipyridine이 존재할 때는 LiCl에 의한 착화합물 형성에 따른 말단 음이온 활성종의 반응성 저하 현상이 별도로 일어나지 않는 것으로 판단되었다.

PSLi과 DPK와의 말단 반응에서 가장 높은 변성수율을 보이는 방법은 DPK 용액에 리빙 PSLi을 방울방울 역으로 적가하는 방법이었다. 이 반응에서는 소량의 PSLi과 다량의 피리딘 링이 존재하므로 유기리튬이 피리딘 링에 부가되는 부반응 기회 최소화하기 때문이었다. 이 방법에 의하면 30% 정도의 커플링만이 확인되었다. 그리고, DPK-말단 관능화 PS의 ¹H-NMR 스펙트럼에서 폴리스티렌 단위에 비한 dipyridine 단위의 면적비로 계산된 말단 변성 수율이 49% 정도로 나타났다. 이러한 변성 수율은 칼럼 크로마토그래피에 의하여 dipyridine-말단 관능화 PS 생성물과 미관능화 생성물을 분리하여 측정된 결과와 잘 일치하였다.

DPK와의 말단 변성 생성물에서 리빙 유기리튬과 피리딘간의 부가반응이 존재하는 현상은 고분자 말단 구조의 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR 분석에 의하여도 명확히 확인할 수 있었다. Figure 3에 보인 PS-DPK 말단변성 고분자(시료 D-PSM8, M_n=2400 g/mol)의 ¹H-NMR 스펙트럼에서 7.08~7.8 ppm 영역의 스티렌 부분 피크와 구별하여 7.4~8.65 ppm 사이에 나타나는 pyridine에 기인하는 피크들이 존재하여 DPK-말단변성 생성물이 형성되었음을 알 수 있었다. Scheme 4와 같이 나타낸 두 가지 생성 가능 고분자의 구조에서 단순 DPK-말단 관능화 피리딘 피크들(H3=7.75, H4=8.05, H5=7.40, H6=8.65 ppm)과 N 옆의 탄소에 폴리스티렌이 부가된 커플링 생성

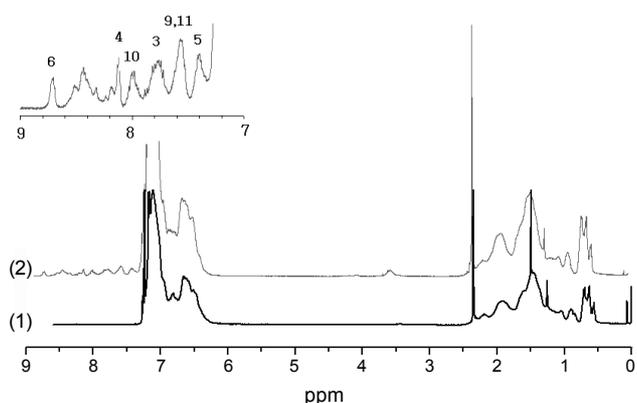
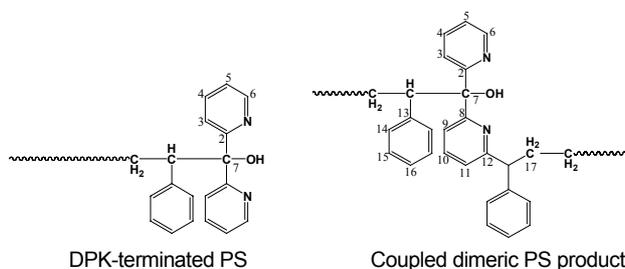


Figure 3. ¹H-NMR spectra of (1) base polystyrene; (2) DPK chain end-functionalized polystyrene (sample D-PSM8).



Scheme 4.

물의 피리딘 피크(H9=7.55, H10=7.97, H11=7.52)는 구별되었으며, 얻어진 DPK-PS에는 이들 모든 피크가 확인되어 커플링이 일어난 것을 확인할 수 있었다. Figure 4에 나타낸 ¹³C-NMR 스펙트럼에서도 스티렌 부분(C14=128.2, C15=128.9, C16=126.1, C13=138.7 ppm) 외에 고분자 말단에 부착된 피리딘 링(C2=148.7, C3=123.9, C4= 136.6, C5=122.7 ppm)이 나타났으며, 이와함께 N 옆의 탄소에 폴리스티렌이 부가된 피리딘 피크중에서 C12=161.5 ppm가 보였고 C17=138.8이 C10=137.2 ppm과 함께 나타나 일부 피리딘 링에 고분자 유기리튬이 부가되는 것을 확인할 수 있었다.

폴리부타디엔의 DPK-말단변성 반응. PBDLi과 DPK와의 말단 관능화 반응도 PSLi과 유사한 조건으로 실험을 하였다. DPK 말단 변성제의 양은 PBDLi 농도의 2~10배까지 부가하는 조건에서 말단 변성에 영향을 미치는 TMEDA, LiCl의 양 및 반응온도를 변화시켰다. 그리고 PBDLi에 DPK를 부가하는 일반적인 방법과 함께 PBDLi을 DPK 용액에 역으로 적가하는 방법을 사용하여 비교 실험하였다. Table 2에 말단 변성 반응의 실험조건에 따른 DPK-말단 관능화 PB 고분자의 분자량 특성 및 커플링 정도를 나타내었다. 또한 DPK로 말단 변성된 시료 D-PBD-8(M_n=1700 g/mol, 커플링 13%)의 GPC 크로마토그램을 대표적으로 Figure 5에 보였다. 이때, 극성 첨가제 TMEDA가 존재하는 조건에서는 PB의 미세구조는 1,2-구조를 가지는 PB를 가졌다.

실험 결과 PSLi의 DPK-말단 변성 경우와 달리 PBDLi의 말단 변성 반응에서는 커플링 정도가 13~52% 이하로 훨씬 적었다. 이와 함께 관능화 수율도 63~85%까지 훨씬 높게 나타났으며, 이때에도 LiCl 첨가 효과가 거의 나타나지 않았다. 그리고, PBDLi을 DPK에 적가하는 역부가 방법을 사용할 경우 같은 조건에서 PBDLi에 DPK를 부가하는 방법에 의한 13% 보다 낮은 9%의 커플링 정도를 가졌고, 관능화 수율도 65%에서 86%로 증가하는 우수한 말단 관능화 반응을 보였다.

PBDLi이 PSLi에 비하여 높은 말단 관능화 수율과 피리딘 링에의 부가 반응이 적게 나타나는 이유로는 PS내의 벤젠구조와 피리딘이 방향족 구조로서 친화력이 PBDLi에 비하여 좋으므로 PSLi에 의한 피리딘 링에의 커플링 부반응이 더욱 용이하게 일어나는 것으로 보였다. Cyclohexane 용매에서 PBDLi이 최소 dimeric 이상 tetrameric 정도의 응집된 구조로 존재하는 것으로 알려져 있어^{23, 24} dimeric 응집 구조의 PSLi보다 반응성과 관능화 수율이 저하될 것으로 예견되었다. 이러한 예로는 상온 벤젠에서 유기리튬과 CO₂와의 반응에 의하여

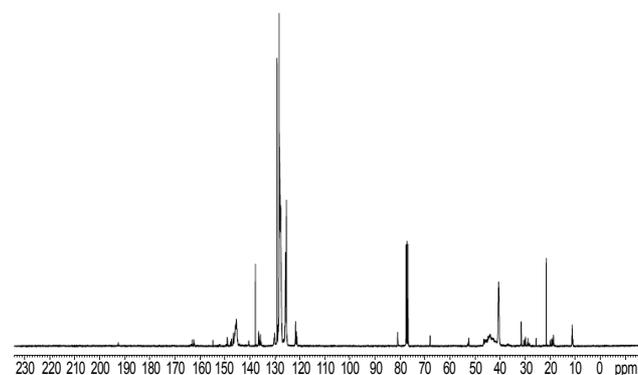


Figure 4. ¹³C-NMR spectrum of DPK chain end-functionalized polystyrene (sample D-PSM8).

Table 2. Chain End-Functionalization Reactions of PBDLi with DPK

Sample No.	PBDLi		[TMEDA]/[PBDLi]	[LiCl]/[PBDLi]	[DPK]/[PBDLi]	Temp.(°C)	Coupling(%)	Func. yield(%)
	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)	M_w/M_n						
D-PBD1	1.8	1.15	1	0	2	25	22	64
D-PBD2	0.7	1.28	2	0	2	25	52	66
D-PBD3	2.0	1.17	3	0	2	25	31	67
D-PBD4	2.1	1.38	2	10	2	25	36	63
D-PBD5	1.3	1.16	2	10	3	25	36	68
D-PBD6	1.3	1.20	2	10	5	25	26	69
D-PBD7	1.2	1.18	2	10	10	25	13	68
D-PBD8*	1.7	1.29	2	10	2	25	13	84
D-PBD9*	1.3	1.22	2	0	2	25	9	86

* PBDLi was added dropwise to the DPK solution(0.5 mL/min).

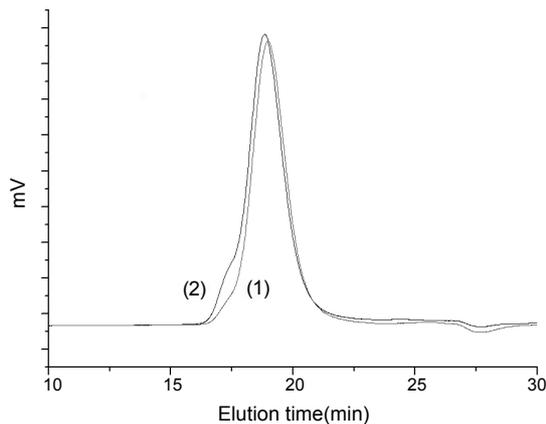


Figure 5. SEC chromatograms of (1) base polybutadiene; (2) DPK chain end-functionalized polybutadiene reacted in cyclohexane solution at 25 °C (sample D-PBD9).

carbonation하는 반응에서 더욱 응집된 구조를 가지는 PBDLi에서는 PSLi의 경우보다 관능화 수율을 높이기 위하여 더욱 많은 양의 TMEDA 또는 과량의 THF가 필요하였으며 커플링 부반응 현상도 많이 일어나는 결과가 보고되고 있다.^{2,25} 본 실험 조건에서는 TMEDA ([TMEDA]/[Li]>1) 존재하에서 반응을 진행시켰으므로 대부분 해리된 유기리튬으로 존재하여²⁴ 각각의 본질적인 반응성에는 큰 차이를 보이지 않을 것이므로 유기리튬의 응집현상보다는 PSLi에서와 같이 벤젠과 피리딘의 친화력이 커플링 현상과 DPK-말단 관능화 반응 수율에 큰 영향을 미치는 것으로 보였다. 이러한 PSLi과 PBDLi의 반응 현상 차이는 계속적으로 연구되어야 할 과제이다.

¹H-NMR 분석을 통하여 DPK-말단 관능화 PB의 자세한 말단 고분자 구조를 알 수 있었다. 특히, 피리딘 링에 기인하는 피크들이 PB 피크들과 전혀 간섭을 받지 않으므로 보다 원활한 분석이 가능하였다. Scheme 5에 나타낸 바와 같이 1,2- 및 1,4-미세구조를 가지는 PB에 부착된 dipyridine 링에 기인하는 NMR 피크들을 비교한 결과 단순 카르보닐 첨가반응에 의한 말단 변성과 함께 일부분 피리딘 링에의 친핵성 부가반응도 확인할 수 있었다.

Figure 6에 DPK-말단 관능화 PB(시료 D-PBD-9, $M_n=1300$

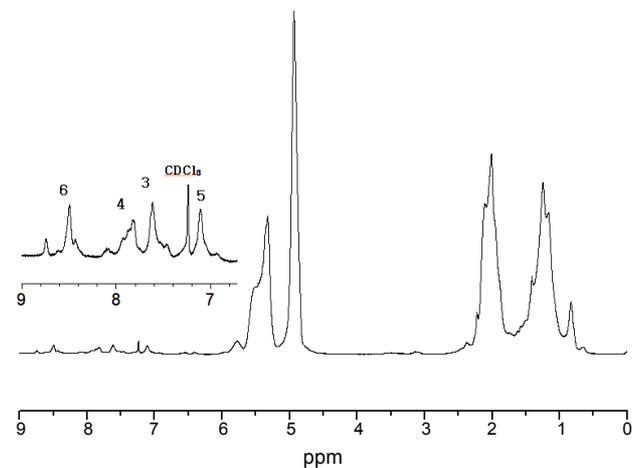
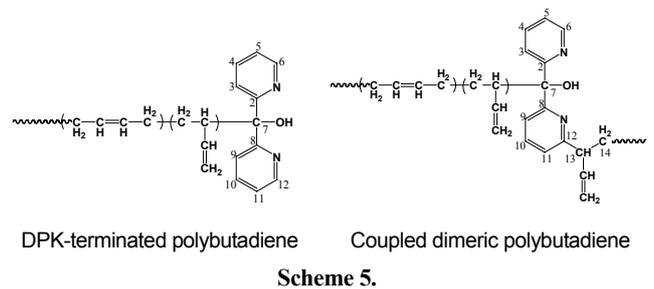


Figure 6. ¹H-NMR spectrum of DPK chain end-functionalized polybutadiene (sample D-PBD9).

g/mol, 9% 커플링)의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었다. Chem-Draw®에서 구한대로 단순 피리딘 링에 기인하는 피크들(H3=7.75, H4=8.05, H5=7.40, H6=8.65 ppm)과 함께 피리딘 링에의 커플링 부가 반응 생성물에 기인하는 피크들(H9=7.59, H10=8.04, H11=7.29 ppm)들이 9% 정도의 적은 면적비로 모두 확인되었다. 그리고 피리딘 링에 부착된 H13=3.55 ppm도 존재하여 명확한 DPK-말단 변성 PB의 구조확인 가능하였다.

본 연구결과 PBDLi에 DPK가 말단 변성될 때 PSLi에 비하여 훨씬 부반응이 적은 것을 알 수 있었으며, 상온에서 86% 이상의 관능화 수

율과 함께 약 9–13% 정도의 커플링 정도를 가지는 dipyrindine이 말단 부착된 PB를 합성할 수 있었다. 이러한 결과를 활용하여 dipyrindine이 함유된 SBR을 합성할 때에는 스티렌과 1,3-butadiene의 공중합이 완료된 이후에 1,3-butadiene 단량체를 일부 추가로 가하여 고분자 말단 구조를 PBDLi으로 전환한 후에 말단 변성시키는 것이 바람직한 것으로 밝혀졌다. 이러한 DPK-말단 변성 반응 방법에 의하여 합성된 dipyrindine-solution SBR을 타이어 트레드용 고무로 활용할 때는 일부 cold flow 현상 등을 제어하기 위하여 인위적으로 tin-coupling이나 Si-coupling 반응을 사용하여 제조하므로 9% 정도의 커플링 현상은 오히려 자연스러운 커플링 방법으로 이용될 수도 있다.

결 론

음이온 리빙중합법에 의하여 합성된 저분자량 PSLi 및 PBDLi과 DPK간의 말단 관능화 반응에 의하여 dipyrindine이 말단변성된 PS와 PB를 합성하였다. 반응온도, 말단변성제, 극성첨가제 TMEDA 및 LiCl의 양을 변화시키고 말단변성제와 유기리튬의 첨가 방법 등의 변수로 실험을 수행한 결과 관능화 수율은 DPK에 유기리튬을 적하시키는 방법에서 최대 수율을 보였으며, PBDLi-DPK 반응에서 PSLi-DPK 반응에서 보다 훨씬 높은 관능화 수율과 적은 커플링 부반응을 보였다. PSLi과의 반응에서는 최대 49%의 관능화 수율이 얻어졌으며, PBDLi과 DPK의 반응에서는 최대 86%까지 말단변성 수율을 증가시킬 수 있었고 이때, 9%의 커플링 정도를 가졌다. GPC에 의한 분자량 특성 분석과 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 을 통한 고분자 말단 구조 분석을 통하여 유기 고분자 리튬이 피리딘 링내의 N원자 옆 탄소에 친핵성 부가 반응에 의하여 커플링 현상이 일어나고 있는 것을 확인하였다.

감사의 글: 이 논문은 2006년도 충남대학교 학술연구비의 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- E. J. Goethals, *Telechelic Polymers: Synthesis and Applications*, CRC Press Inc., 1989.
- R. P. Quirk and H. L. Hsieh, *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*, Dekker, New York, Chapter 11, p 261 (1996).
- R. P. Quirk, T. H. Chong, K. Jiang, D. L. Gomochak, T. Yoo, K. T. Andes, and R. T. Mathers, *Macromol. Symp.*, **195**, 69 (2003).
- J. Jagur-Grodzinski, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2116 (2002).
- R. P. Quirk and Y. Lee, *Macromol. Symp.*, **157**, 161 (2000).
- (1) US Patent 4,550,142 (1985) to Nippon Zeon. (2) N. Nagata, T. Kobatake, H. Watanabe, A. Ueda, and A. Yoshioka, *Rubber Chem. Tech.*, **60**, 837 (1987).
- K. W. Lim, S. C. Ji, K. Y. Jung, T. J. Kim, and B. J. Lee, *Elastomers and Composites*, **44**, 232 (2009).
- R. P. Quirk, T. Takizawa, G. Lizarraga, and L. F. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **50**, 23 (1992).
- H. Yamataka, N. Fujimura, Y. Kawafuji, and T. Hanafusa, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4305 (1987).
- N. G. Kang, M. S. Rahman, S. Samal, and J. S. Lee, *Polymer Science and Technology*, **16**, 777 (2005).
- M. Moller and R. W. Lenz, *Makromol. Chem.*, **190**, 1153 (1989).
- A. R. Luxton, A. Quig, M.-J. Delvaux, and L. J. Fetters, *Polymer*, **19**, 1320 (1978).
- R. P. Quirk and S. Corona-Galvan, *Macromolecules*, **34**, 1192 (2001).
- G. Krasnoselskaya and B. L. Erussalimsky, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **6**, 191 (1985).
- W. R. McWhinnie and J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **12**, 135 (1969).
- W. A. Braunecker and K. Mayjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93 (2007).
- K. Ma and J. Xia, *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001).
- D. Marmorstein, T. H. Yu, K. A. Striebel, F. R. McLarnon, J. Hou, and E. J. Cairns, *J. Power Sources*, **89**, 219 (2000).
- F. Croce and L. Persi, *Solid State Ionics*, **135**, 47 (2000).
- D. Kunkel, AHE Müller, L. Lochmann, and M. Janata, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **60**, 315 (1992).
- R. Fayt, R. Forte, R. Jacobs, R. Jerome, T. Ouhadi, and P. Teyssie, *Macromolecules*, **20**, 1442 (1987).
- M. Janata, L. Lochmann, and A. H. E. Müller, *Makromol. Chem.*, **194**, 625 (1993).
- R. P. Quirk and H. L. Hsieh, *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*, Dekker, New York, Chapter 1 and Chapter 7 (1996).
- R. Milner, R. N. Young, and A. R. Luxton, *Polymer*, **24**, 543 (1983).
- R. P. Quirk and J. Yin, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **30**, 2349 (1992).