

## Living 양이온 중합의 구성원리와 현재동향

조 창 기

럭키 고분자 연구소  
(1991년 9월 24일 접수)

### Recent Trend in Living Carbocationic Polymerization

Chang-Gi Cho

Petrochemicals & Polymers, R & D center, Lucky Ltd.

(Received September 24, 1991)

요 약

양이온 중합은 electron 이 풍부한 단량체들을 중합하는데 널리 이용되나 많은 부 반응과 빠른 중합속도 때문에 반응을 제어하기가 어렵다. 최근에 이러한 반응제어에 많은 연구가 되고 있는데 특히 living 중합에 의하여 중합반응을 제어하는 방법에 대한 연구가 활발하다. 본고에서는 중합활성점의 해리상태를 조절하여 중합반응을 제어하고 living 중합을 도모하는 방법에 대하여 기술하였다. 그리고 현재까지 알려진 여러 방법들을 이러한 기본원리하에서 설명하였다.

**Abstract :** Carbocationic polymerization is widely applied to prepare polymers from electron-rich monomers. The reaction is usually uncontrollable due to many side reactions and explosively fast rate of polymerization. In a living polymerization, however, the reaction is controlled as designed, and many workers reported many successful cases recently. In this review several ways of living carbocationic polymerization were illustrated, and they were connected together under a basic principle.

### 1. 서 론

Living 중합이란 chain transfer 나 termination 이 없는 중합반응을 말하며 개시반응의 속도가 연쇄성장반응의 속도보다 빠를 때 이러한 중합계에서 얻어지는 중합체의 분자량 분포는 1.0으로 접근하게 된다 [1, 2]. 때문에 block 공중합을 통한 분자구조의 설계라든지 분자 말단의 관능기화에 아주 유용하게 적용이 된다. 이러한 living 현상은 주로 음이온 중합에서

관찰되고 있으며 양이온 중합이나 radical 중합[3]에서도 심심치 않게 보고되고 있는 바이다.

Living 중합과 radical 중합 및 축중합과의 일반적인 차이는 Fig. 1에 표시된 것과 같으며, living 중합에서는 중합수율이 증가함에 따라서 분자량이 정비례하여 증가한다. 그러나 일반적인 radical 중합에서는 반응초기 분자량이 이미 어느 정도의 임계값을 가지며 중합수율이 증가함에도 불구하고 분자량은 더이상 증가하지 않는다. 또한 축중합에서는 중합수율이 95

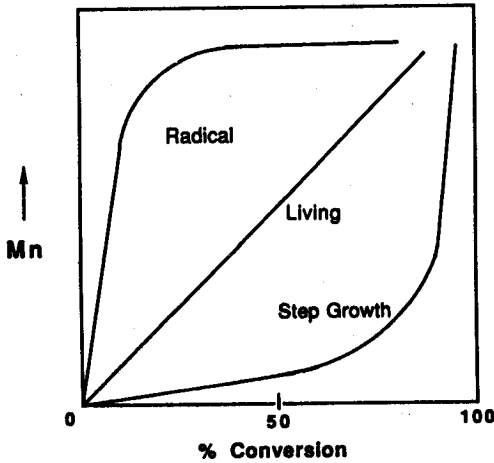


Fig. 1. Molecular weight - conversion relationship of different type of polymerization.

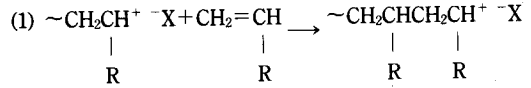
% 정도로 높아야 어느 정도 분자량의 중합체를 얻을 수 있다. 한편 이러한 living 중합에서는 개시반응 및 연쇄성장 반응만이 존재하기 때문에 중합활성점의 농도는 일정하게 유지된다.

양이온 중합은 그 역사가 아주 오래 되었음에도 불구하고 그 발전 속도가 침체된 상태로 있었다. 그러나 최근에 이르러서 중합반응기구의 연구 및 living 중합 system 의 개발 등이 아주 활발하게 이루어지고 있다.

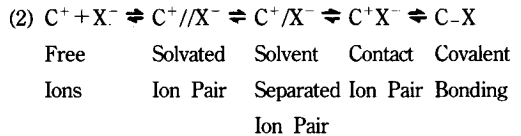
양이온 중합 system 은 중합반응의 활성점이 양이온으로 되어 monomer 에 대하여 electrophile 로 작용하는 system 이며 olefin 계의 monomer, heterocyclic 계 monomer 및 aldehyde 들을 중합하는데 이용된다. 이 중 heterocyclic monomer 들, 특히 THF[4], oxazoline[5, 6] 등의 living 중합은 잘 알려져 있다. 그러나 본고에서는 heterocyclic monomer 및 aldehyde 계 monomer[7] 의 중합은 제외하였다. 관심있는 독자는 참고문헌들을 참조하기 바란다.

Olefin 계 monomer 의 양이온 중합으로는 대표적으로 isobutene, butadiene, terpene 등이 있으며 양이온 중합 이외의 다른 방법으로는 중합이 되지 않는 것들이 많이 포함되어 있다. 일반적인 양이온 중합 scheme 은 식 (1) 과 같이 표시되며, 이들의 중합에 있어서와 같이 carbon 에 있는 양이온들을 일컬어 carbocation 이라고 총칭한다. 세분하여서는  $sp^2$  orbital 을

가진것을 carbenium, tetra or pentavalent 한 것을 carbonium 이라고 한다[8]. 이 중 olefin monomer 의 중합에 관계되는 것은 주로 carbenium 이고, 본고에서는 carbocation 이라는 명칭을 사용하였다.



Carbocation 과 그 counterion 과의 해리상태에 의하여 양이온의 형태를 구분할 때, 한 중합계에 있어서 그 중합활성체는 여러가지로 존재할 수 있으며 각각 그 반응성이 다르게 된다. 양이온의 용매에 의한 해리된 상태는 일반적으로 식 (2) 와 같이 "Winstein spectrum" 이라고 부르는 연속적인 평형반응으로 나타낼 수 있다[9]. 이 때 bond order 는 free carbocation 일 때  $sp^2$  에서 covalent bonding 일때  $sp^3$  로 되며 그 반응성은 free carbocation 일때 가장 크다. 한편, 음이온 중합에 있어서도 이와 비슷한 평형반응을 표시할 수 있으며 각각의 반응성 또한 비슷한 추이를 보인다 [10].



본고에서는 양이온 중합의 일반적인 성질 및 문제점에 대하여 기술하였고, Winstein spectrum 상에 있는 각 active propagating species 의 상대적인 농도 조절에 의하여 chain transfer 반응을 억제, living 중합을 도모하는 방법에 대하여 기술하였다.

## 2. 본 론

### 2. 1. 양이온 중합의 요소

양이온 중합은 개시제와 monomer 가 필요하며 보통은 용액 중합이므로 용매를 필요로 한다. 이 때 사용되는 개시제로는 protonic acid 또는 Lewis acid 가 있으며 Lewis acid 는 물이나 alcohol 같은 화합물이 필요하다. 이 때 사용되는 산의 강도는 중합되는 monomer 의 반응성에 따라서 선택되며, 이러한 양이온 개시제의 종류와 특성은 문헌에 잘 보고되어 있다[11, 12].

사용되는 monomer 는 일반적으로 4 개의 category 로 나누어 질 수 있으며[12], (i) aliphatic mono-olefins, (ii) aliphatic dienes, (iii) aromatic olefins, (iv) 비닐 group 이 electron donating atom (O, N 등) 에 달려 있는 monomer 가 그것이다. 각 category 내에서 대표적인 monomer 들의 대략적인 반응성은 다음과 같다.

- (i) isobutene > butene-2 > cyclohexene > propene > butene-1
- (ii) cyclopentadiene > pinenes > isoprene > butadiene > chloroprene
- (iii) p-methoxystyrene > 1,1-diphenylethylene >  $\alpha$ -methylstyrene > indene > styrene > p-chlorostyrene
- (iv) N-vinylcarbazole > vinyl ethers  $\approx$  vinyl sulfides > chlorovinyl ethers.

4 개 category 의 정성적인 basicity 순서는 (iv) > (iii) > (ii) > (i) 이며 중합 system 의 특성에 따라서 위 monomer 들의 반응성 순서는 변할 수 있다. 이 4 개의 category 중 living 중합이 보고된 것은 주로 category (iv) 와 (iii) 의 monomer 들에 대하여 이며 category (i) 에서는 isobutene 만이 그 예가 보고되어 있다.

사용되는 용매는 산촉매에 inert 해야 하며 약간 polar 한 것들이 많이 쓰이고 있다. 만약 용매의 dielectric constant 를 ion 이나 polarized species 의 안정화 능력이나 solvation 의 능력으로 간주한다면 nonpolar 용매는  $\epsilon = 2 \sim 6$ , 중간 polarity 의 용매는  $\epsilon = 7 \sim 15$ , 그리고 polar 한 용매는  $\epsilon > 15$  의 값을 가지는 것으로 나눌 수 있고 이러한 polarity 는 중합개시 반응이나 연쇄반응에 아주 큰 영향을 미친다. 용매 polarity 의 반응에 대한 영향은 온도의 반응에 대한 영향보다 지대하게 나타나며, nonpolar 한 용매에서는 중합이 일어나지 않는 system 이 용매를 polar 한 것으로 바꾸어 주면 중합이 일어나는 경우가 많이 있다. 그러므로 용매의 선택은 양이온 중합 (또는 음이온 중합) 에서 중합 반응의 성공여부를 결정짓는 가장 큰 요인 중의 하나이다. 특히 living 중합에 있어서는 용매의 선택이 아주 중요하며 보통 사용되는 용매는 nonpolar 한 것들이 많이 쓰이고 있다. 참고로 hexane 의  $\epsilon = 1.89$  (20 °C),  $\text{CCl}_4$  의  $\epsilon = 2.24$  (20 °C), toluene 의  $\epsilon = 2.38$  (25 °C), 그리고  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  의  $\epsilon = 9.08$  (20

°C) 이며 이들이 living 양이온 중합에 쓰이는 대표적인 용매들이다. 이중  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  와 같이 약간 polar 한 용매에서 living 중합이 일어나는 system 도 있지만 여기서 living 중합이 불가능할 때는 용매를 보다 비극성 쪽으로 바꾸고 이때에도 잘 안될 때는 중합온도를 낮추는 것이 보통 living 양이온 중합의 연구에서 행해지는 방법이다.

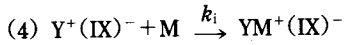
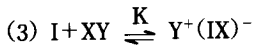
Dioxane 이나 ethyl ether 의 dielectric constant 는 비극성으로 분류됨에도 불구하고 이온 중합 (양이온, 음이온 모두) 에서는 polar 한 것으로 취급되는데 이것은 이들이 이온의 해리에 아주 좋은 solvent 들이기 때문이다. 용매의 polarity 를 말할 때는 따라서 dielectric constant 보다는 특정 system 에서의 용매와 중합활성체와의 specific interaction 에 의하여 구별하는 편이 더 타당하다. 양이온 중합에서 ether 계 용매는 carbocation 이나 initiator 의 proton 과 반응하여 중합 반응에 interfere 한다. 따라서 양이온 중합에 있어서 hydrocarbon 이나 haloalkane 계 용매처럼 proton 에 inert 한 용매는 protophobic 이라 부르기도 한다. 양이온에 쓰이는 일반적인 용매의 사용에는 참고문헌 11 에 잘 정리되어 있다.

## 2. 2. 양이온 중합의 일반적인 특성

양이온 중합은 다른 chain 중합에서와 같이 initiation, propagation, chain termination 반응들을 포함하고 있다. 그러나 다른 반응과 다른 특이한 점들이 있는데 이들은 a) chain transfer 반응이 아주 많이 일어나기 때문에 일반적으로 분자량 분포가 넓은 중합체가 얻어지고, b) 많은 경우, 진정한 의미에서의 chain termination 이 없기 때문에 중합이 끝난 후에도 중합활성점이 살아있고, c) initiation 반응이 복잡하다는 점들이다. 양이온 중합의 일반적 scheme 은 여러교재용 책에 잘 요약이 되어 있는데[13~15] 이것을 간단하게 정리하여 보면 다음과 같다.

### 2. 2. 1. 개시반응

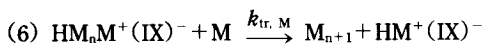
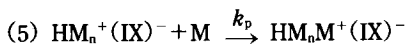
일반적인 양이온 중합의 개시반응은 식 (3), (4) 로 표시될 수 있다. 이때 I 는 coinitiator, XY 는 initiator, M 은 monomer, K 는 평형상수, 그리고  $k_i$  는 개시반응의 속도상수를 나타낸다. 대표적인 예로는 I 가 Lewis acid, XY 가 물일 경우이며 보통은 반응 system 에 불순물로 들어있는 물이 된다. 그러나 약산과 같은



자체 개시 능력이 없는 수소이온의 source (protogen) 나 아니면 다른 양이온의 source (cationogen) 를 넣어 줄 수도 있다. 특히 living 중합에서는  $Y^+(IX)^-$  의 농도를 조절해 주어야 생성되는 중합체의 중합도를 조절할 수 있다. 강산을 개시제로 사용하는 경우는 강산 자체가  $Y^+(IX)^-$  가 되며  $Y^+$  는  $H^+$  가 된다. 식 (3) 은 preinitiation 평형반응이라고 불리며 XY 가 없을 경우 Lewis acid 자체만 가지고서도  $Y^+(IX)^-$  와 같은 이온체를 만들 수 있는데 이것은 self-ionization 이라고 불린다.  $AlBr_3$  같은 경우는 보통 두 분자의 Lewis acid 가 서로 반응하고  $TiCl_4$  의 경우는  $TiCl_4 + Cl^-$  의 형태가 된다. 그러나 self-ionization 은 living 중합에서는 크게 중요한 요소로 고려되지 않고 있는데 이것은 living 중합에서 사용하는 coinitiator/initiator 들이 이러한 현상을 볼 수 있을 정도로 극한적인 것들이 아니기 때문이다.

### 2. 2. 2. Propagation 반응

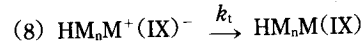
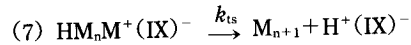
Propagation 중 중합도가 증가하는 반응은 일반적으로 식 (5) 처럼 쓸 수 있고 chain transfer 는 식 (6) 처럼 쓸 수 있다. 이때 식 (4) 의 initiation 반응에서 Y 가 보통 수소 원자이므로 H 로 표시하였다. 여기서  $k_p$  와  $k_{tr,M}$  은 모두 반응속도 상수이고  $M_n$  은 중합도가 n 인 중합체를 말한다. 특히 식 (6) 의 반응은 monomer 에로의 chain transfer 반응으로서 그 반응속도  $k_{tr,M}$  이  $k_p$  에 비하여 무시할 정도의 값을 갖는다. 이 반응은 양이온 중합에서 가장 큰 부반응으로 알려져 있으며 이의 정도에 따라서 얻어지는 중합체의 분자량 및 분포가 달라진다.



### 2. 2. 3. Termination 반응

Termination 반응은 식 (7) 의 spontaneous termination, 식 (8) 의 combination with counterion 반응 등이 있으며, 식 (7) 의 반응은 다른 말로 chain trans-

fer to counterion 이라고 부르는 경우가 많다(이때  $k_t$  와  $k_{ts}$  는 모두 반응속도 상수임).



이 때 식 (7) 과 (8) 에서 생성된  $H^+(IX)^-$  나  $HM_nMIX$  는 모두 다시 중합을 개시할 수 있으므로 진정한 의미에서의 termination 반응은 없다고 보아도 과언이 아니다. 따라서 중합반응을 정지시키려면 과량의 amine 화합물을 넣어 주어 중합말단의 활성을 제거해 주는 것이 보통이다(식 9).

### 2. 3. Living 양이온 중합의 Strategy

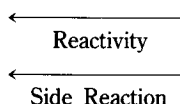
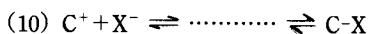
위에서 기술된 것처럼 양이온 중합은 side reaction 이 많기 때문에, 일반적으로 저분자량의 중합체 들을 만드는데 주로 이용되어 왔다. 고분자량의 중합체를 만들 필요가 있을 때는 butyl rubber 의 합성에서처럼 중합온도를 아주 낮춰서 부반응을 억제하는 방법을 사용하고 있다.

보통 양이온 중합반응의 initiation 반응속도는 propagation 의 반응속도에 비하여 상당히 느리며 이는 중합반응이, 용매에 의하여 해리된, carbocation 에 의하여 진행되는 것이 많기 때문이다. 특히 중합체의 분자량 조절을 위하여 부가되는 initiator 로 tertiary (or benzyl) halide 를 사용할 경우 initiation efficiency 는 상당히 낮다. 따라서 중합체의 분자량을 제어하는 방법은 시행착오에 의하여 밖에는 될 수가 없는 실정이다.

그러나 사용된 initiator 의 양에 의하여 어느 정도의 분자량 제어를 하는 방법에 성공한 경우도 종종 있는데 대표적인 예로는 Kennedy 교수의 inifer 방법을 들 수 있다[16, 17]. 이 방법은 p-dicumylbenzene chloride/ $BCl_3$  가 중합개시제로 사용되며 isobutylene 의 중합활성점이 initiator 인 p-dicumylbenzene chloride 와 chain transfer 반응을 일으켜서 initiator 의 소비를 촉진시키는 방법이다. 따라서 사용되는 p-dicumylbenzene chloride 는 initiator 와 chain transfer agent 로 동시에 작용하기 때문에 inifer (initiation-transfer agent 의 약자) 라고 불린다. 이 방법을 이용하면 분

자랑 분포가 약 1.5~2.0 사이가 되는 중합체를 얻을 수 있고 telechelic 한 중합체의 합성도 가능하다.

한편 양이온 중합의 특성중의 하나는 반응속도가 폭발적으로 빠르다는 것인데 이 문제는 중합활성체의 종류와 관계가 있다. 식 (2)의 Winstein spectrum 을 간단히 표시하면 식 (10) 과 같이 되는데 이때 중합 활성체의 반응성은 free ion 으로 될수록 증가한다.



Free solvated ion 과 contact ion pair 의 반응성의 비는 음이온 중합에서 약  $10^2 \sim 10^3$  정도이고 양이온의 경우도 이 정도의 차이를 가진다고 믿어지고 있다. 그러나 양이온 중합에서는 증명된 data 는 없으며 음이온 중합과 그 사용되는 용매의 종류와 극성이 많이 다르다. 또한 chain transfer 반응과 같은 부반응도 반응성과 같은 방향으로 증가한다고 믿어지며, 이는 주로 bonding orbital 에서의 s character 가 감소함에 따라서 변한다고 믿어진다. 용매의 극성과 중합활성체의 관계 및 반응속도의 관계는 문헌에 자세히 보고되어 있다[18~20].

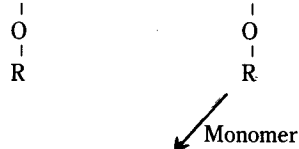
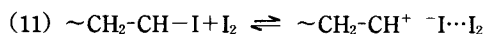
따라서 양이온 중합반응을 제어하려면 a) 중합속도를 줄이고, b) chain transfer 반응과 같은 부반응을 없애야 하는데 이 두가지 모두가 Winstein spectrum 상에 있는 중합활성체의 종류를 covalent bond 쪽으로 옮기면 모두 해결이 된다. 그러나 covalent bond 자체는 반응성이 없기 때문에 약간 다른 방법들이 사용되는데 그 방법으로는 (i) activation type ; 아주 활성이 약한 catalyst 를 사용하여 carbon-iodine 과 같은 covalent bond 를 약간만 activation 되게 하는 방법, (ii) Lewis base 에 의한 stabilization type ; dimethyl sulfide 나 dioxane 과 같은 Lewis base 를 반응 system 에 넣어주어 대부분의 carbocation 을 carbon-sulfur bond 나 carbon-oxygen bond 로 만들고 아주 소량의 carbocation 만 존재하게 하는 방법, (iii) counterion exchange type ; tetrabutylammonium perchlorate 와 같은 salt 를 반응계에 넣어 주어 일부의 carbon-iodine bond 가 carbon/perchlorate 의 이온결합으로 치환되게 하는 방법, (iv) common ion salt 를 넣

어주어 이온의 해리를 억제시키는 방법 등이 있고, 이 중 두 세가지 방법을 조합하는 방법도 있다.

이상과 같은 제방법에 있어서 system 에 있는 소량의 ionic 중합활성체들은 covalent bond 들과 평형 관계에 있고 그 평형 반응속도는 중합반응속도에 비하여 큰 것으로 알려져 있다. 다음에는 각 category 의 대표적인 예에 대하여 설명하고자 한다.

### 2. 3. 1. 촉매에 의한 Activation

이 형태의 가장 대표적인 예 중 한가지는 HI/I<sub>2</sub> catalyst 에 의한 alkyl vinyl ether 들의 중합으로[21] 일반적인 반응식은 식 (11) 과 같다. 이 때 living 중합 조건하에서 C-I bond 자체는 중합활성이 없고 iodine 촉매 (혹은 activator) 를 가해주어야만 중합이 진행된다. 중합반응중 해리된 이온의 농도는 아주 미미하고 식 (11) 의 평형반응은 공유결합쪽으로 치우쳐져 있다고 알려져 있다.



Chain Growth

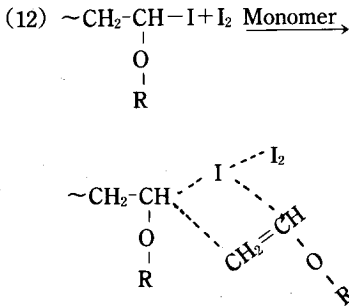
이 때 보이는 특이한 현상은 반응속도가 monomer 의 농도에 pseudozeroth order 를 갖고 있다는 점이며 이것은 monomer 와 iodine 의 charge transfer complexation 에 의하여 잘 설명된다[22]. 그러나 다른 촉매를 사용하면 (예, ZnI<sub>2</sub>) 반응 속도는 living 반응의 전형적인 1 차 반응으로 된다.

촉매가 없이 중합온도만 높이면, C-I bond 의 공유결합이 약하기 때문에, 일부의 bond 가 해리되며 중합이 진행될 수 있다. 그러나 living 중합은 얻어지지 않는다. 이것은 pseudocationic 중합에서도 마찬가지이다[23]. 한편 pseudocationic 중합계는 styrene/perchloric acid 의 계이며 styrene 과 perchloric acid 는 공유결합을 통하여 중합반응을 진행시킨다고 제안이 되었었다. 현재 알려진 바에 의하면 perchloric acid 대신에 acetate/BBr<sub>3</sub> 와 같은 촉매를 사용하면 living 현상을 관찰할 수 있다 한다[24].

Acetic acid 유도체/Lewis acid system 도 위와 같은

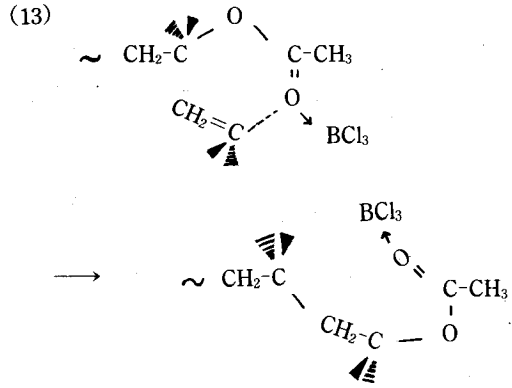
원리로 작용하며 현재까지 알려져 있는 촉매 및 monomer system 들은 Table 1 에 정리되어 있다. 여기서 볼 수 있듯이 living 중합이 많이 연구 보고된 monomer 들은 대개 반응성이 큰 것들이 대부분이며 이는 이들이 어느정도 안정된 carbocation 을 만들기 때문이다.

HI/I<sub>2</sub> 촉매 system 의 경우 monomer 가 부가되는 반응의 transition state 는 coordination 에 의한 monomer insertion 의 형태라고 제안되었는데[25] 현재까지 많은 논란의 대상이 되고 있다(식 12). 왜냐하면 식 (12) 가 pseudocationic 중합에서처럼 ionic 중간체가 배제된 concerted mechanism 이기 때문이며, ionic 중간체에 의하여 반응이 진행된다는 것이 현재의 일반적인 견해이기 때문이다[26]. 그러나 현재 어느 carbocation (Winstein spectrum 상에서) 에 의하여 중합이 진행되는지는 정확하게 알려져 있지 않다. 생성된 중합체의 tacticity 와 온도와의 관계를 연구한 보고에 의하면 주로 contact ion pair 에 의하여 중합이 진행된다고 한다[27].



한편 식 (12) 와 비슷한 6-membered concerted mechanism 이 제안된 중합계가 있는데 이것은 acetate/BCl<sub>3</sub> 에 의하여 중합이 개시되는 isobutene 의 중합계이다[28]. 이 때 monomer 의 부가반응은 식 (13) 처럼 표시되며, 이 중합계에서 t-butyl acetate 가 initiator 로 사용되었을 경우 initiation efficiency 은 약 24~51% 정도이고 생성된 중합체의 분자량은 conversion 과 정비례 관계에 있다. 그러나 분자량 분포는 약간 넓은 편이다 (Mw/Mn : 1.3~2.0). 이 때 개시계를 cumyl ether/TiCl<sub>4</sub> 로 바꾸어 주면 Mw/Mn : 1.05~1.2 인 polyisobutene 이 얻어진다[29].

이와 같은 activation 에 의한 living 양이온 중합 system 들은 다른 방법에 의한 양이온 living 중합 sys-



tem 에 비하여 많이 알려져 있고 또한 많이 연구가 되고 있는데 그 이유는 i) initiator/coinitiator 의 선택이 비교적 자유롭고, ii) 중합활성점의 life time 이 다른 방법에 비하여 비교적 길다는 점들이다. 그러나 중합활성점의 lifetime 에 대하여는 음이온의 경우와 큰 대조를 보이는데, 음이온에서는 수 일~수 개월 인데 반하여, 양이온 중합에서는 수 시간 정도에 불과하다. 따라서 sequential addition 중합을 하여 block 공중합체를 만들 경우 제 2의 monomer 는 제 1의 monomer 가 100% 수율에 도달하는 시점을 잘 맞춰 주입해야 하는 것이 보통이다. 100% 중합이 된 후 중합 활성점의 농도는 exponential 곡선을 그리면서 감소한다고 알려져 있다. 이때 life time 은 initiator/coinitiator 의 조합에 따라서 달라진다.

2. 3. 2. Lewis Base 에 의한 Stabilization

이 형태의 대표적인 예로는 isobutyl vinyl ether/triflic acid/dimethyl sulfide 의 중합 system 으로[30] 식 (14) 처럼 표시된다. 이 반응식에서 dimethyl sulfide 는 Lewis base 로 작용하여 해리된 carbocation 의 농도를 줄이는 역할을 한다. 이때 생성된 sulfonium ion 자체는 반응성이 없고 아주 미량의 해리된 carbocation 만이 중합반응을 한다. 그리고 이 두 이온들은 아주 빠른 평형반응을 이룬다. Dimethyl sulfide 대신에 bulky 한 sulfide 를 사용하면 steric hindrance 때문에 sulfonium ion 의 생성이 저해되고 따라서 living 중합 system 을 만들지 못한다. Dimethyl sulfide 를 사용할 경우 얻어지는 중합체의 분자량 분포는 1.05~1.1 정도이고 sequential addition 중합도 가능하다 (Fig. 2). Triflic acid/Me<sub>2</sub>S 에 의한 개시 반응

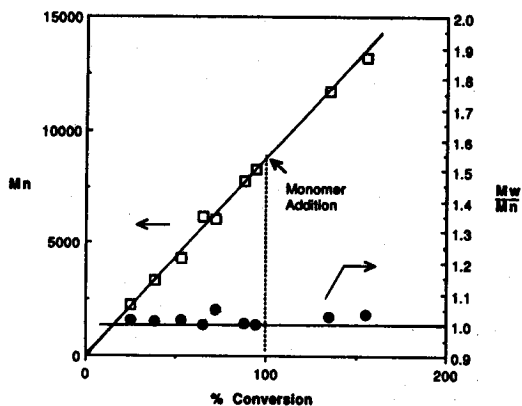
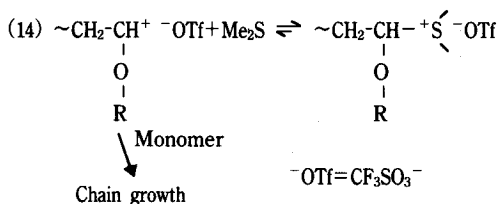


Fig. 2. Polymerization of isobutyl vinyl ether stabilized by Me<sub>2</sub>S.

계는 보통 낮은 온도에서 living 중합체를 형성하고 현재까지 보고된 living 중합가능온도는 0 °C가 최고이다.

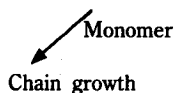
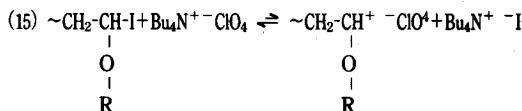


Dialkyl sulfide 이외에 사용이 보고된 Lewis base 들은 dioxane, THF, ethyl ether, hindered amine, phosphine, dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide 등이고 Table 1 에 정리되어 있다. 한편 이러한 Lewis base 에 의한 stabilization 방법은 activation type 에서 보다 중합온도가 많이 낮아야 하는 불편함이 있으며 중합 활성점의 life time 역시 activation type 보다 길지 못하다.

이러한 중합계의 가장 큰 장점중의 하나는 개시제의 자유로운 선택이라고 할 수 있으며 전통적인 양이온 중합조건에서 아주 낮은 initiation efficiency 를 갖는 것들을 큰 문제점 없이 사용할 수 있다는 것이 그것이다[31, 32]. 이것은 Lewis base 의 존재에 의하여 중합반응속도가 감소하고 따라서 개시반응속도/중합 반응속도의 비가 상대적으로 증가하여, initiation efficiency 가 증가하기 때문이다.

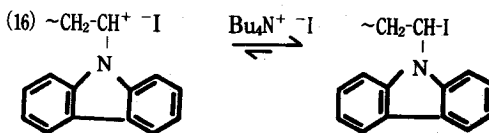
### 2. 3. 3. Counterion 의 치환

이 형태의 대표적인 예는 식 (15) 와 같이 HI/Bu<sub>4</sub>N ClO<sub>4</sub>/vinyl ether 중합계이다[33]. 이 때 carbon-iodine bond 는 매우 불안한 상태의 공유결합으로 반응계에 존재하는 tetrabutylammonium perchlorate 와 치환 평형반응을 일으킨다. 따라서 소량의 carbocation 이 생성되며 monomer 와 반응하여 중합반응이 진행된다. 그러나 이러한 형태에 의한 living 양이온 중합에 대한 연구는 크게 추구되지 않았으며 단지 몇 편의 보고만이 있을 뿐이다.



### 2. 3. 4. Common Ion Salt 에 의한 이온해리의 억제

이 형태 역시 많이 연구되지는 않았고 단지 HI 에 의한 vinylcarbazole 중합의 예만이 있을 뿐이다[34]. 식 (16) 에서와 같이 vinylcarbazole 의 chain end 에 있는 carbon/iodine bond 는 그 형태가 ion 결합으로 공통이온에 의하여 이온의 해리를 방지해 주어야 한다. 따라서 공통이온 I<sup>-</sup> 에 의하여 중합계 내 대부분의 carbon/iodine bond 는 contact ion pair 가 되든지 아니면 공유결합과 비슷한 형태로 존재하고, 아주 미량만이 해리된 carbocation 의 형태를 띠어 중합반응을 진행시키게 된다. 한편 이와 비슷한 발상을 MMA 의 음이온 중합에서 찾아볼 수 있는데[35], 이 경우는 lithium chloride 를 이용 PMMA-lithium salt 의 해리를 방지해 주고, 따라서 PMMA 의 living 중합을 도모 하는 것이다.



## 3. 결 론

Monomer 들 중에는 양이온 이외의 다른 방법으로

Table 1. Reported Living Carbocationic Polymerization Systems

Category	Monomer	Initiation system	References
<u>I. Activation type</u>			
	Vinyl ethers ( p-Methoxystyrene p-t-Butoxystyrene p-Methylstyrene	HI/I <sub>2</sub> , ZnX <sub>2</sub> , SnX <sub>2</sub> (X=I, Br, Cl)	21,36
		HOP(O) (Oph) <sub>2</sub> /ZnI <sub>2</sub>	42
		RCOOH/ZnCl <sub>2</sub> , EtAlCl <sub>2</sub> (R=CH <sub>3</sub> , CF <sub>3</sub> , CCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl) CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H/ZnCl <sub>2</sub>	39,41
	Styrene	HCl/SnCl <sub>4</sub> /Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Cl	37
	Isobutene	t-Butyl acetate/BCl <sub>3</sub> Dicumyl ether/TiCl <sub>4</sub>	28 29
	Indene	Dicumyl ether/TiCl <sub>4</sub>	40
<u>II. Stabilization by Lewis base</u>			
	Vinyl ethers	TfOH/R <sub>2</sub> S	30
		EtAlCl <sub>2</sub> /Dioxane, Ethyl ether, THF	38
	Isobutene	Dicumyl ether/TiCl <sub>4</sub> /DMAc, DMSO	32
<u>III. Counterion exchange</u>			
	Vinyl ethers	HI/Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub>	33
<u>IV. Common ion effect</u>			
	N-Vinylcarbazole	HI/Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> I	34

는 중합이 되지 않는 것들이 많기 때문에 이들을 이용한 새로운 고분자 물질의 개발이라는 차원에서도 양이온 중합 반응의 개발은 그 중요성을 가진다 하겠다. 그러나 본고에서 기술된 것처럼 현재 알려져 있는 olefin 계 monomer 의 양이온 living 중합은 음이온계 living 중합이나 개환 living 중합에서 보다 그 발전의 단계가 아직 미숙한 상태이다. 특히 양이온 중합 활성점 자체의 안정성이 불량하기 때문에 음이온계에서 볼 수 있는 것처럼 안정한 living 중합 반응계의 확립은 아직까지 어려운 상태에 있다. 본고에서는 이를 개선할 수 있는 방법으로, Winstein spectrum 상의 ionic species 의 상대적인 농도를 조절하는 방법에 의하여, living 중합을 도모하는 방법에 대하여

논하였다. 그러나 그 이면에 숨어있는 잘 알려져 있지 않은 평형반응 및 실제 active species 의 확인 등은 앞으로의 큰 과제로 남아 있다. 이들의 연구는 living 중합이 왜 이루어지는가에 대한 해답이 될 것이고, 또한 좀 더 나은 living system 의 개발에 필수불가결한 선행조건이라 하겠다.

### 참고 문헌

1. M. Szwarc, "Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes," Interscience, New York, 1968.
2. A. Noshay and J. E. McGrath, "Block Copoly-



- mers : Overview and Critical Survey," Academic Press, New York (1977).
3. T. Otsu and A. Kuriyama, *Polymer Bull.*, **1**, 135 (1984).
  4. S. Penczek, P. Kubisa, and K. Matyjaszewski, *Adv. Polymer Sci.*, **68/69**, 79(1985).
  5. T. Saegusa and S. Kobayashi, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1**, 23(1986).
  6. E. J. Goethals, in "Comprehensive Polymer Science," Vol. 3, Ed. by G. C. Eastwood, A. Ledwith, S. Russo, and P. Sigwalt, Pergamon Press, New York, 1989, p. 837.
  7. S. R. Sandler and W. Karo, "Polymer Syntheses," Vol. I, Academic Press, New York, 1974, p. 117.
  8. G. A. Olah, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **12**, 173(1973).
  9. W. G. Young, S. Wingstein and H. L. Georing, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1958(1951).
  10. M. Szwarc, *Adv. Polymer Sci.*, **49**, 1(1983).
  11. J. P. Kennedy and E. Marechal, "Carbocationic Polymerization," Wiley-Interscience, New York, 1982.
  12. A. Gandini and H. Cheradame, *Adv. Polymer Sci.*, **34/35**, 1(1980).
  13. G. Odian, "Principles of Polymerization," 2nd Ed., Wiley Interscience, New York, 1981.
  14. H. R. Allcock and F. W. Lampe, "Contemporary Polymer Chemistry," 2nd Ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1990.
  15. R. B. Seymour and C. E. Carraher, Jr., "Polymer Chemistry," Marcel Dekker, New York, 1988.
  16. J. P. Kennedy and R. C. Smith, *J. Polymer. Sci., Chem. Ed.*, **18**, 1523(1980).
  17. A. Fehervari, J. P. Kennedy, and F. Tudos, *Polymer Prepr.*, **20**, 320(1979).
  18. A. Ledwith and D. C. Sherrington, "Reactivity and Mechanism in Cationic Polymerization," in "Reactivity, Mechanism, and Structure in Polymer Chemistry," Ed. by A. D. Jenkins and A. Ledwith, Wiley Interscience, New York, 1974.
  19. P. E. Allen and C. R. Patrick, "Kinetics and Mechanisms of Polymerization Reactions," Wiley-Interscience, New York, 1974.
  20. N. Kanoh, K. Ikeda, A. Gotoh, T. Higashimura, and S. Okamura, *Makromol. Chem.*, **86**, 200(1965).
  21. M. Sawamoto and T. Higashimura, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **3**, 83(1986).
  22. C. G. Cho and J. E. McGrath, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A25**, 499(1988).
  23. D. J. Dunn, E. Mathias, and P. H. Plesch, *Eur. Polymer. J.*, **12**, 1(1976).
  24. K. Matyjaszewski and C. H. Lin, *Polymer Prepr.*, **28(2)**, 224(1987).
  25. T. Higashimura, M. Miyamoto, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **18**, 611(1985).
  26. K. Matyjaszewski, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **13/14**, 389, 433(1988).
  27. C. G. Cho and J. E. McGrath, *Polymer(Korea)*, in press.
  28. R. Faust and J. P. Kennedy, *Polymer Bull.*, **15**, 317(1986).
  29. G. Kaszas, J. Puskas, and J. P. Kennedy, *Polymer Bull.*, **18**, 123(1987).
  30. C. G. Cho, B. A. Feit, and O. W. Webster, *Macromolecules*, **23**, 1918(1990).
  31. C. G. Cho, B. A. Feit, and O. W. Webster, *Macromolecules*, submitted.
  32. G. Kaszas, J. E. Puskas, C. C. Chen, and J. P. Kennedy, *Macromolecules* **23**, 3909(1990).
  33. O. Nuyken and H. Kroener, *Makromol. Chem.*, **191**, 1(1990).
  34. M. Sawamoto, J. Jujimori, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **20**, 916(1987).
  35. R. Fayt, R. Forte, C. Jacobs, R. Jerome, T. Ouhadi, Ph. Teyssie, and S. K. Varshney, *Macromolecules*, **20**, 1442(1987).
  36. K. Kojima, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **24**, 2658(1991).
  37. Y. Ishihama, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Polymer Bull.*, **24**, 201(1990).
  38. T. Higashimura, S. Aoshima, and M. Sawamoto, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **13/14**, 457 (1988).
  39. M. Sawamoto and T. Higashimura, *Polymer Prepr.*, **32(1)**, 312(1991).

40. J. P. Kennedy, B. Keszler, Y. Tsunogae, and S. Midha, *Polymer Prepr.*, **32**(1), 310(1991).
41. M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **24**, 3988(1991).
42. M. Sawamoto, M. Kamigaito, and T. Higashimura, *Polymer Bull.*, **20**, 407(1988).