



리빙라디칼 중합법을 포함한 화학적 방법에 의한 고무의 개질

주 상 일·조 현 철*·이 상 훈*·홍 성 철†

세종대학교 나노공학과, *현대자동차 고분자재료연구팀
(2009년 3월 6일 접수, 2009년 3월 18일 수정 및 채택)

Modification of Rubbers through Chemical Reactions including Controlled/"living" Radical Polymerization Techniques

Sang-il Joo, Hyun-chul Cho*, Seong-hoon Lee*, and Sung Chul Hong†

Department of Nano Science and Technology, Sejong University,
98 Gunja-dong, Gwanjin-gu, Seoul 143-747, Korea (south)*Polymeric Materials Research Team, Hyundai Motor Company,
772-1, Jangduk-Dong, Whasung-Si, Gyeonggi-Do, 445-706, Korea (south)

E-mail : sunghong@sejong.ac.kr

(Received March 6, 2009, Revised & Accepted March 18, 2009)

요약 : 고무는 천연 고무를 비롯하여 부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, EPDM, 염소화 고무 등 산업적 요구에 따라 발전하여 왔다. 광범위한 분야에서 고무가 사용됨에 따라 새로운 물성을 갖는 합성 고무나 개질 고무의 생산이 필요하게 되었다. 본 리뷰 논문에서는 이중 결합을 포함하는 고무의 화학적 개질을 통하여 고무의 구조를 변화시키거나, 관능기, 이중 고분자 등을 도입하는 몇 가지 방법들에 대하여 정리해 보고자 한다. 특히, 최근에 많은 응용이 시도되고 있는 리빙 라디칼 중합법에 의한 고무의 개질을 소개하고 이의 효과를 알아보하고자 한다.

ABSTRACT : Rubbers, such as natural rubber, polybutadiene, styrene-butadiene rubber, nitrile-butadiene rubber, chlorinated rubber and EPDM, have been continuously improved in response to a heavy demand and a new property requirement from industry. One of the best ways to realize the improvement is the modification of rubbers through chemical reactions, which produce materials with novel properties. In this review, chemical modification reactions of rubbers that contain carbon-carbon double bond units either in their main backbone or as a side group were briefly summarized. The chemical reactions introduce functional groups or functional polymer chains to polymer backbone, which transform a classical rubber to a highly functional material. Especially, we focused on a controlled/"living" radical polymerization techniques, with which a revolutionary broadening of the spectrum of the materials with well defined molecular weight, molecular weight distribution, chain end-functionality and architectures become possible.

Keywords : rubber, modification, diene, controlled/"living" radical polymerization, functionality

I. 서 론

많은 종류의 고분자들은, 그 필요에 따라 여러 가지 방법에 의한 개질 연구가 진행되어 왔다. 개질된 고분자들은 본래의 성질을 유지하면서도 새로운 성질을 가질 수 있고, 기존 물성을 보완할 수 있다.^{1,2} 고분자 개질 방법은 크게 세가지로 나누어 볼 수 있다. 첫째로 고분자 사슬의 반복 단위에 기능성기를 도입하는 방법이고, 둘째는 고분자 사슬끼리 가교시키는 방법, 마지막으로 이중 고분자와의 결합을 통한 고분자 하이브리드체를 제조하는 방법이다. 많은 경우 이러한 방법들은 각기 따로 사용되지 않고 함께 사용된다.

고분자 사슬 내의 반복 단위 구조를 기능성기로 개질하는

것은 기존 고분자의 응용 한계를 확장하는데 그 목적이 있다. 예로, 탄화 수소로 반복되는 사슬에 하이드록시기나 카르보닐기를 도입함으로써, 친수성을 띄게 하는 것 등을 들 수 있다. 이 때 사슬 중 개질되는 비율이나 양이 원래 개질 목적을 이루는데 중요한 변수가 될 수 있으며, 만일 개질 정도가 높지 않을 때는 원래 고분자의 물성은 크게 바뀌지 않을 수 있다. 그러나 물성이 크게 변화하지 않으면서, 불용성이었던 물질과 상용성이나 접착성 등이 개선되는 효과는 볼 수 있는 경우가 많이 있다.³

선형 고분자 물질의 가교는 고분자의 점도, 유리전이온도 등을 상승시킨다. 가교도가 높을 시에는 사슬이 가교에 의해 3차원 구조를 이루었기 때문에 용매에 대해 용해되지 않고

온도에 의해 용융되지 않게 되는 경우도 있다. 고분자의 가교가 대표적으로 이용되는 경우는 고무의 가황 반응인데, 황을 첨가하여 고무를 가교시킴으로써 고무의 강도, 전단응력, 탄성력 등을 향상시키게 된다.^{4,7}

기존의 고분자 사슬과 이종 고분자를 화학적으로 결합하는 형식은 블록 공중합체와 그래프트 공중합체 등의 분쇄 공중합체 (segmented copolymer)를 그 대표적인 예로 들 수 있다. 블록 공중합체는 사슬 말단에 이종 단량체를 중합시키는 방법을 사용할 수 있는데, 리빙 중합법이 대표적인 예가 될 수 있다.⁸ 그래프트 공중합체는 사슬의 반복 단위에 중합 개시점을 도입하고 이로부터 중합을 개시하여 이종 중합체 사슬을 만들거나 ("grafting-from"), 이종 고분자와 주쇄에 있는 작용기와의 반응을 통하여 주쇄에 이종 고분자사슬을 도입하는 방법 ("grafting-onto")을 이용한다. 주쇄에 개시점을 도입하고 이로부터 중합을 개시하여 사슬을 만드는 경우, 이종 단량체가 사슬이 되는 효율이 낮아 최종 생성물에서 그래프트 공중합체와 단일 중합체의 혼합물이 되는 경우가 많이 있다.⁹

이중 결합을 포함하고 있는 고무의 경우 사슬의 반복 단위에 탄소 이중 결합을 포함하고 있어, 포화 탄화수소들로 구성된 고분자와는 달리 이의 화학 반응성을 고분자의 개질에 이용할 수 있다. 본 리뷰 논문에서는 이러한 이중 결합의 화학 반응성에 의한 개질과 더불어, 최근 많은 주목을 받고 있는 리빙라디칼 중합법에 의한 고무와 이종 고분자의 공중합체 제조 등을 중심으로 고무의 대표적 개질법 들에 대하여 정리해 보고자 한다.

II. 대표적 디엔 고무와 반응성

폴리이소프렌 (polyisoprene)과 폴리부타디엔 (polybutadiene)

은 대표적인 디엔 고무이다. 특히 *cis*-1,4-폴리이소프렌은 천연 고무의 기본 구조로 알려져 있다. 이들은 각각 다양한 구조 이성질체를 가지고 있는데, 보통 자유 라디칼 중합법에 의해 중합된 디엔 중합체는 구조 이성질체들의 혼합체로 사슬이 이루어져 있다 (Figure 1). 구조 이성질체는 각기 단량체가 중합하는 과정에서 결합하는 방식에 따라 만들어 진다. 중합 시 사용되는 용매, 촉매, 온도 등에 따라 고분자 사슬 내의 구조 이성질체 비율은 변할 수 있으며, 특히 지글러-나타 촉매나 알칼리 금속 촉매 등을 사용하여 입체 규칙성을 갖는 고분자를 제조하기도 한다.^{10,11}

디엔 고분자 사슬의 반복 단위에 포함된 탄소 이중 결합은 이온 반응, 라디칼 반응 등의 반응성을 갖게 된다. 그러나 많은 경우 디엔 고무의 반응성을 저분자 알켄류 (alkene)와 똑같이 적용하기는 어려움이 따른다. 이는 고분자 사슬의 특성상 긴 사슬 안에서의 입체 장애나 반응성 변화, 기타 여러 가지 부반응들로 인하여 정량적으로나 정성적으로 개질 정도를 정확하게 예측하기 힘들기 때문이다.

디엔 고무의 반응으로, 우선 π 결합으로의 친전자성 첨가 반응을 생각할 수 있다. 이는 HCl과 같은 전자가 부족한 루이스 산을 디엔 고무와 반응시킬 경우 카르보늄 이온이 형성되고, 염기인 Cl⁻이 카르보늄 이온과 결합하는 방식으로 이루어 진다 (Figure 2).

자유 라디칼은 친전자성을 갖기 때문에 이중 결합을 포함한 고무 또한 자유 라디칼과 반응이 가능하다. 그러나 이중 결합 탄소에 결합된 수소는 제거하기 어려운 반면 알릴기 수소는 비교적 제거되기 용이하므로 알릴 라디칼 구조를 이룰 가능성이 많다. 예를 들면 과산화물의 분해로 생성된 자유 라디칼과 폴리이소프렌의 반응을 살펴보면 자유 라디칼이 사슬 내의 알릴 자리 수소를 떼어내어 상대적으로 안정한 공명 구조를

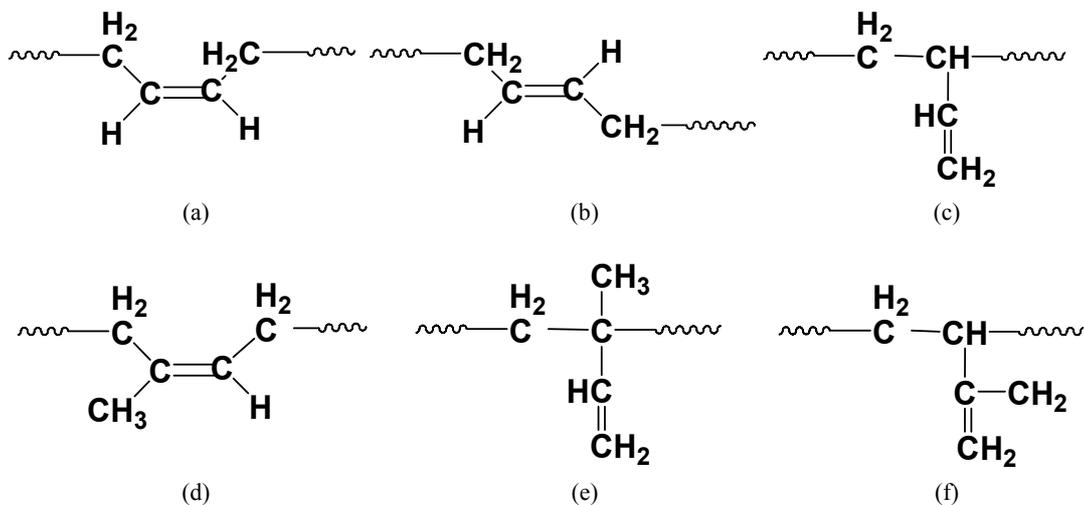


Figure 1. Structural isomers of unsaturated polymers: (a) *cis*-1,4-polybutadiene, (b) *trans*-1,4-polybutadiene, (c) 1,2-polybutadiene, (d) *cis*-1,4-polyisoprene, (e) 1,2-polyisoprene, (f) 3,4-polyisoprene.³

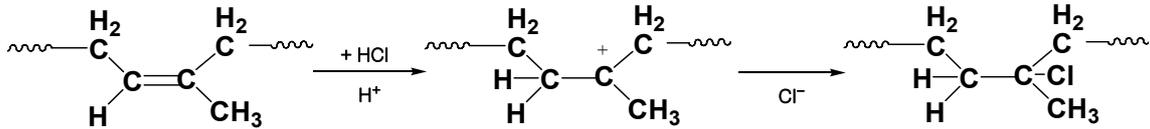


Figure 2. Ionic reaction of polyisoprene with hydrochloric acid.^{3,12}

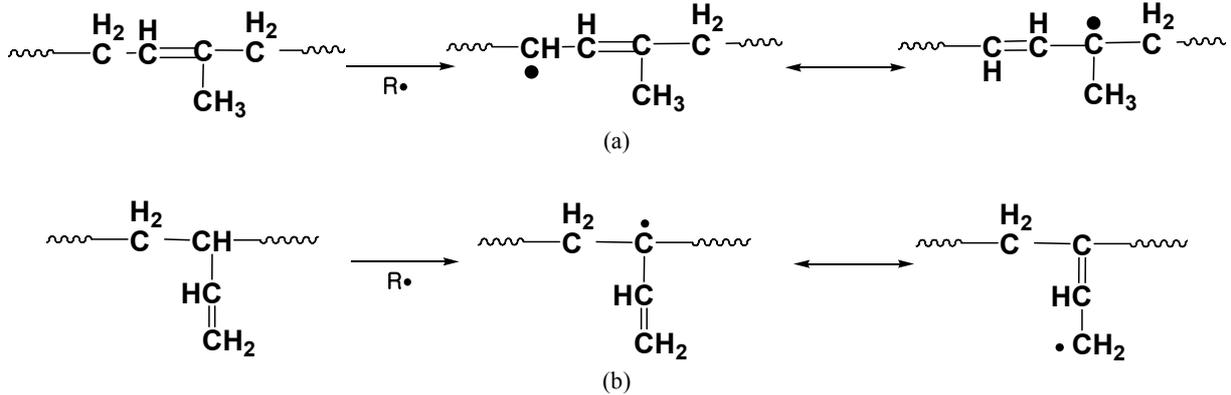


Figure 3. Addition reaction of free radicals to polydienes: (a) addition of free radicals to 1,4-polyisoprene, (b) addition of free radicals to 1,2-polybutadiene.^{3,12}

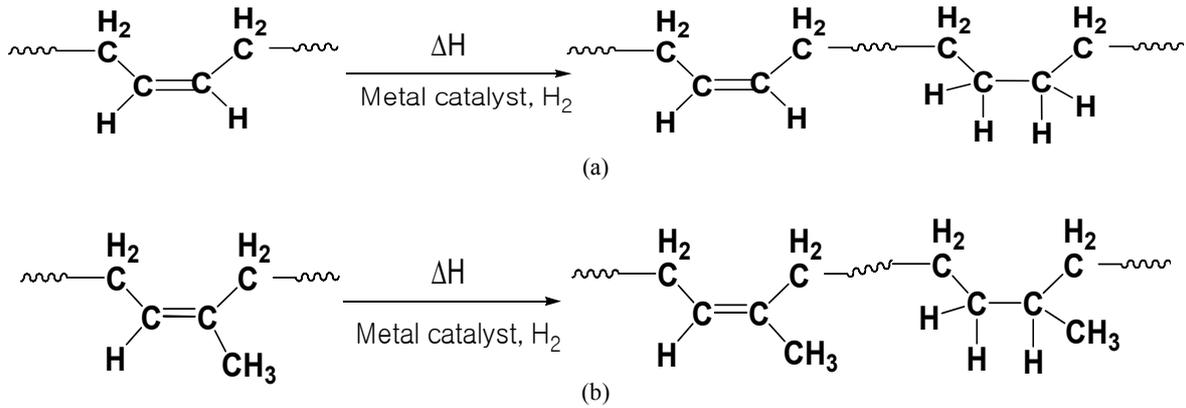


Figure 4. Hydrogenation reaction of polydienes: (a) hydrogenation of *cis*-1,4-polybutadiene, (b) hydrogenation of *cis*-1,4-polyisoprene.¹²

이룬다. 폴리부타디엔의 경우에도 마찬가지로 경향을 보인다 (Figure 3). 또한 이중 결합에 자유 라디칼이 첨가할 때 주사슬에 이중결합이 있는 경우보다 가지 형태로 이중 결합이 위치할 때 쉽게 첨가되는 경향을 보인다.¹²

III. 디엔 사슬 구조의 개질

1. 디엔 고무의 수소화

디엔 고무에서 수소화 반응에 의하여 주사슬 구조를 개질하는 방법은 1900년대 초반부터 연구되었다. 최종 생성물은 초기 중합체에 따라 부타디엔-에틸렌 구조 또는 이소프렌-프로

필렌 구조를 이룰 수 있다 (Figure 4). 이러한 구조는 고무와 금속의 접촉제 등의 연구에 응용되기도 하였다. 초기연구는 고온, 고압 환경에서 니켈 등의 금속촉매를 가하여 수소화 반응을 수행하였다.³ 그러나 금속촉매의 합성이 어렵고, 고온, 고압의 분위기 하에서 고분자사슬의 절단이 많이 발생한 이유 등으로, 이후에는 diimide를 사용하여 알켄을 수소화하는 방법이 개발되고, 이 방법이 디엔 고무에도 응용되고 있다. 일반적으로 diimide를 이용한 디엔 고무의 수소화는 *p*-toluenesulphonyl hydrazide 를 첨가한 후 110 - 160 °C에서 반응시키는 방법이 이용되었다. 이러한 방법으로 디엔 고무를 수소화시킬 경우, 고분자 사슬의 절단이 나타나지 않았고, 시스 또는 트랜스 구조보다 비닐기가 가지 형태로 있을 때가 수소화 속도가

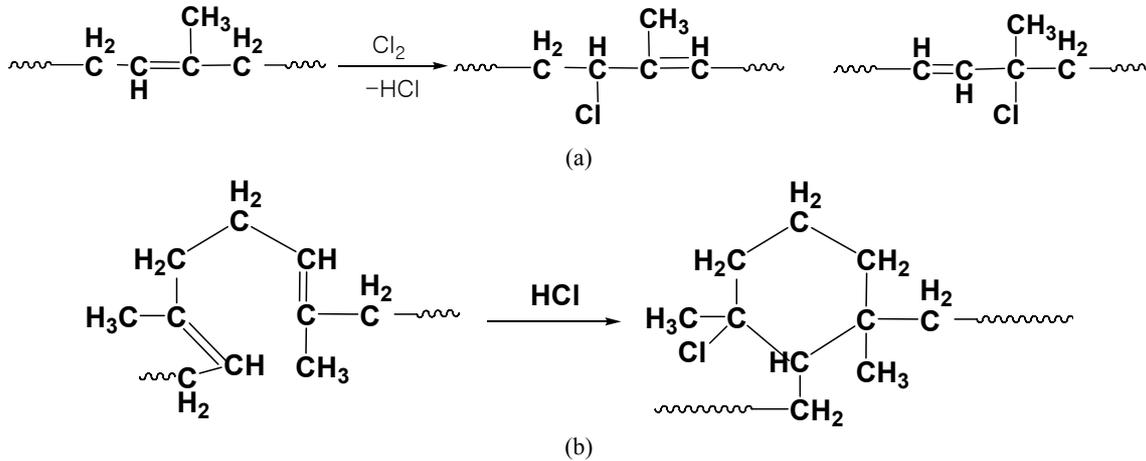


Figure 5. Chlorination reaction of polyisoprene: addition of chlorines to polyisoprene (a), chlorinated cyclization of polyisoprene (b).¹²

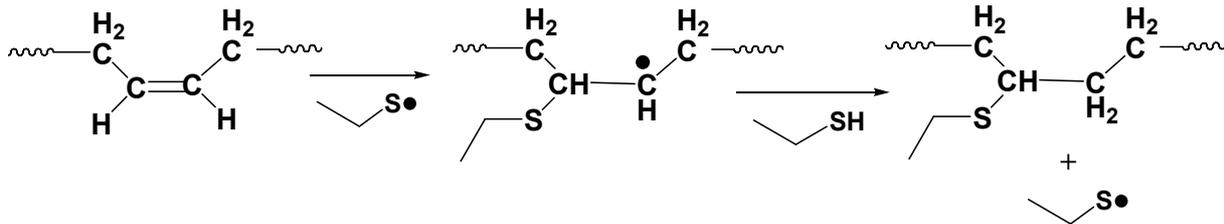


Figure 6. Addition reaction of thiol radicals to *cis*-1,4-polybutadiene.³

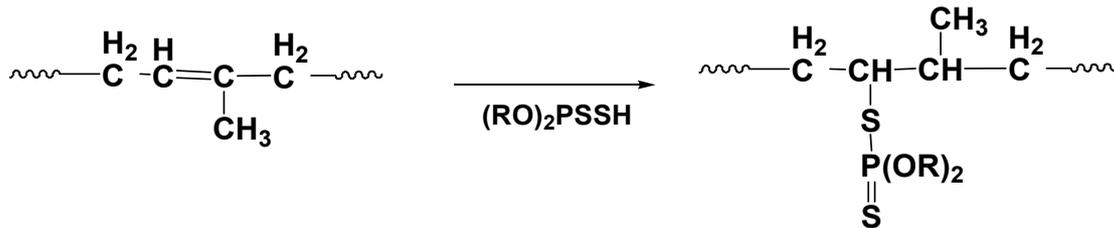


Figure 7. Radical grafting reaction of *O,O*-dialkyl dithiophosphates onto 1,4-polyisoprene.³

빠르다고 보고되었다.^{3,12}

2. 디엔 고무의 할로겐화

천연 고무의 염소화는 내열성, 내화학적 등의 효과로 얻을 수 있는 것으로 잘 알려져 있다. 일반적인 디엔 고무의 염소화 방법으로는 고무용액에 염소를 통과시키거나 염소용액으로 고무필름을 팽윤시키는 방법 등이 있다.¹² 폴리이소프렌의 염소화 반응은 매우 복잡하고, 반응 조건에 따라 치환, 첨가, 고리화, 가교 등 여러 가지 형태의 반응을 한다 (Figure 5).¹³ 디엔 고무를 염소화시킨 염소화 폴리에틸렌, 클로로프렌 등의 극성기를 함유하는 고무를 비극성 올레핀 고무인 EPDM과 NBR의 블렌드에 소량 첨가함으로써 상용성을 향상시킬 수 있다는 연구도 보고된 바 있다.¹⁴

3. 디엔 고무와 황화합물의 첨가반응

디엔 고무를 개질하는 방법 중 하나는 thiol기를 이용하는 방법이다. 예전부터 고무의 용매 저항성이나 산화 방지 등의 목적으로 alkyl thiol을 추가시키는 방법이 사용되어 왔지만, 현재는 사슬의 반복 단위나 말단에 thiol기의 반응성을 이용하여 여러 기능성기나 이종 고분자를 도입하는 방법이 많이 연구되고 있다.^{3,15} 일반적으로 thiol기를 자유 라디칼화 하여 추가시키는 방법이 이용된다 (Figure 6).

때로는 이 방법은 고분자 사슬끼리의 가교를 유도하여 원하는 고무의 물성을 해치기도 한다. 디엔 고무는 많은 이종 결합을 포함하기 때문에 산화 안정성이나 다른 화학 안정성, 열안정성을 위하여 인산화합물이나 불소화합물 등을 포함한 thiol 화합물로 고무를 개질하여 단점을 보완할 수도 있다 (Figure

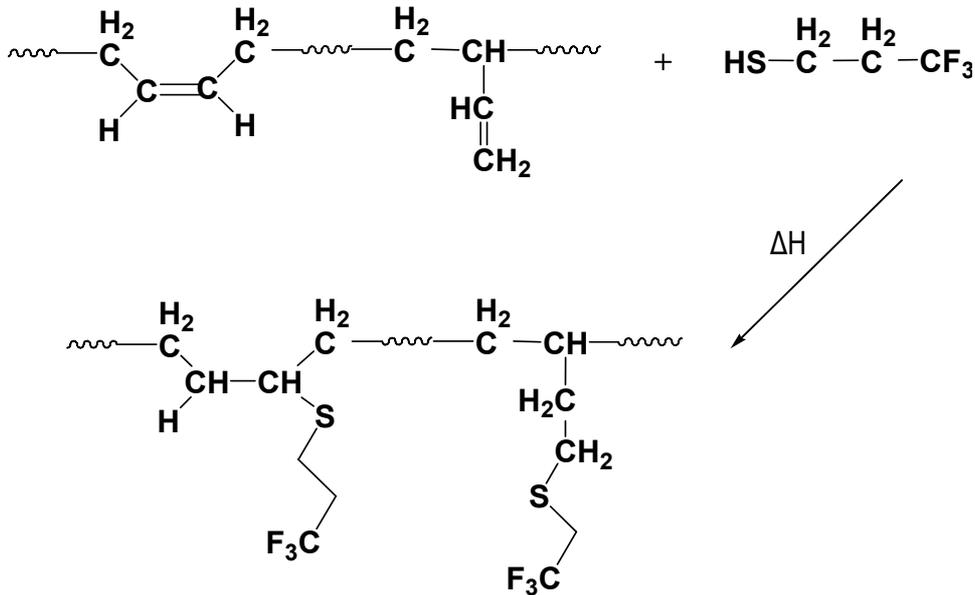


Figure 8. Radical grafting reaction of fluorinated thiols onto 1,2- and 1,4-polybutadiene.¹⁶

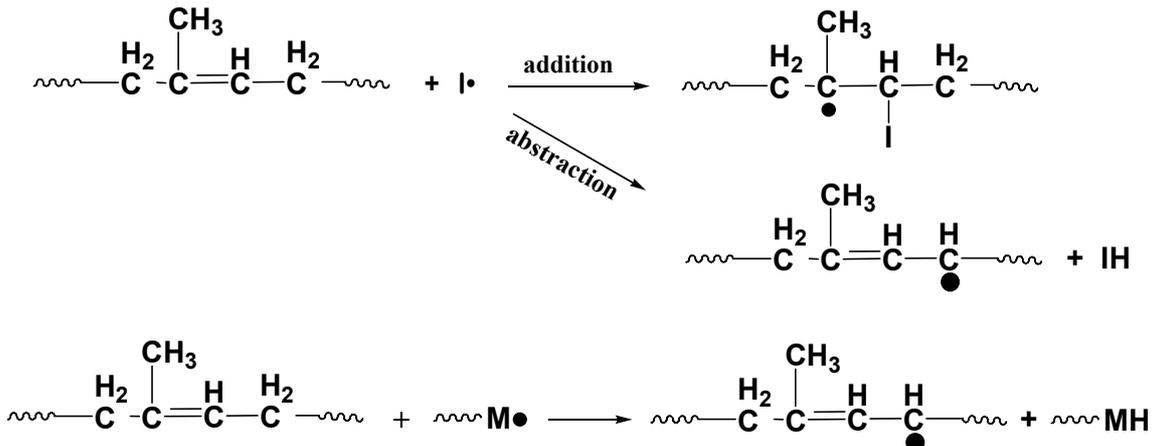


Figure 9. Addition and abstraction reaction of radicals to 1,4-polyisoprene.³

7, 8).^{3,16} 특히 디엔 고무는 황을 이용하여 가교시키는 것이 일반적이기 때문에 많은 고무에 있어 thiol을 부가시키는 방법은 가황 과정에 있어서도 이로운 점이 될 수 있다.^{17,18}

IV. 라디칼 반응에 의한 고무의 말레화 및 가지화

이중 결합을 포함하고 있는 고무의 가지화는 고분자 사슬의 반복 단위 중간에 화학적 결합을 이용하여 끝까지 이중 중합체를 형성하는 것이다. 가지화 개질을 할 수 있는 방법은 자유 라디칼, 음이온, 양이온, 작용기 사이의 결합 등 여러 가지 방법을 고려할 수 있다. 이 중, 본 논문에서는 자유 라디칼에 의한 반응과 그 응용을 중심으로 다루고자 한다.

디엔 고무에서의 자유 라디칼 반응은 사슬 내의 이중 결합

에 라디칼이 첨가 반응을 하면서 이루어진다 (Figure 9). 반응의 조건에 따라 가지화되는 양은 조절할 수 있으나, 가지화되는 위치나 수는 동역학적 변수에 의해 결정되고 쉽게 조절이 되지 않는다. 또한 사슬끼리의 커플링 반응으로 원하지 않는 가교가 이루어져 가공 상의 문제가 발생할 수 있다. 이런 이유로 고무를 자유 라디칼 방법으로 개질할 때 개시제의 양이나 반응온도 등 여러 가지 고려 사항이 발생하고, 이에 따른 물성 변화를 생각하여야 한다.

디엔 고무 또는 올레핀계 고분자를 자유 라디칼 방법으로 말레화 하는 방법은 고분자 블렌드 상용화제로의 응용으로 많은 연구가 있어 왔다.^{19,23} 비극성 고분자를 극성 무수 말레산으로 기능화하고, 이를 비극성인 범용 고분자들과 극성인 아미드계 고분자의 블렌드에 도입하여, 반응 상용성을 향상시키

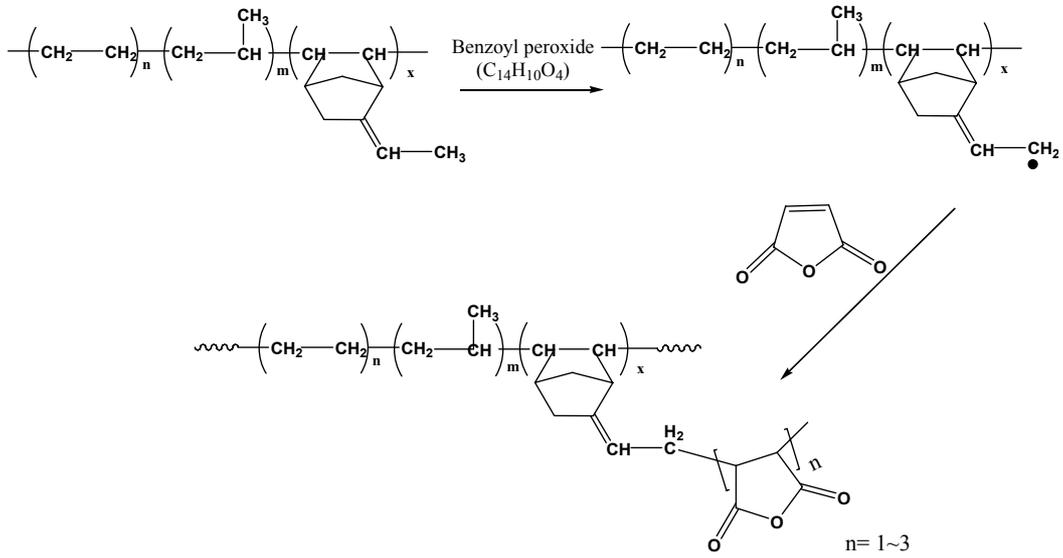


Figure 10. Grafting reaction of maleic anhydride onto EPDM.^{19,27}

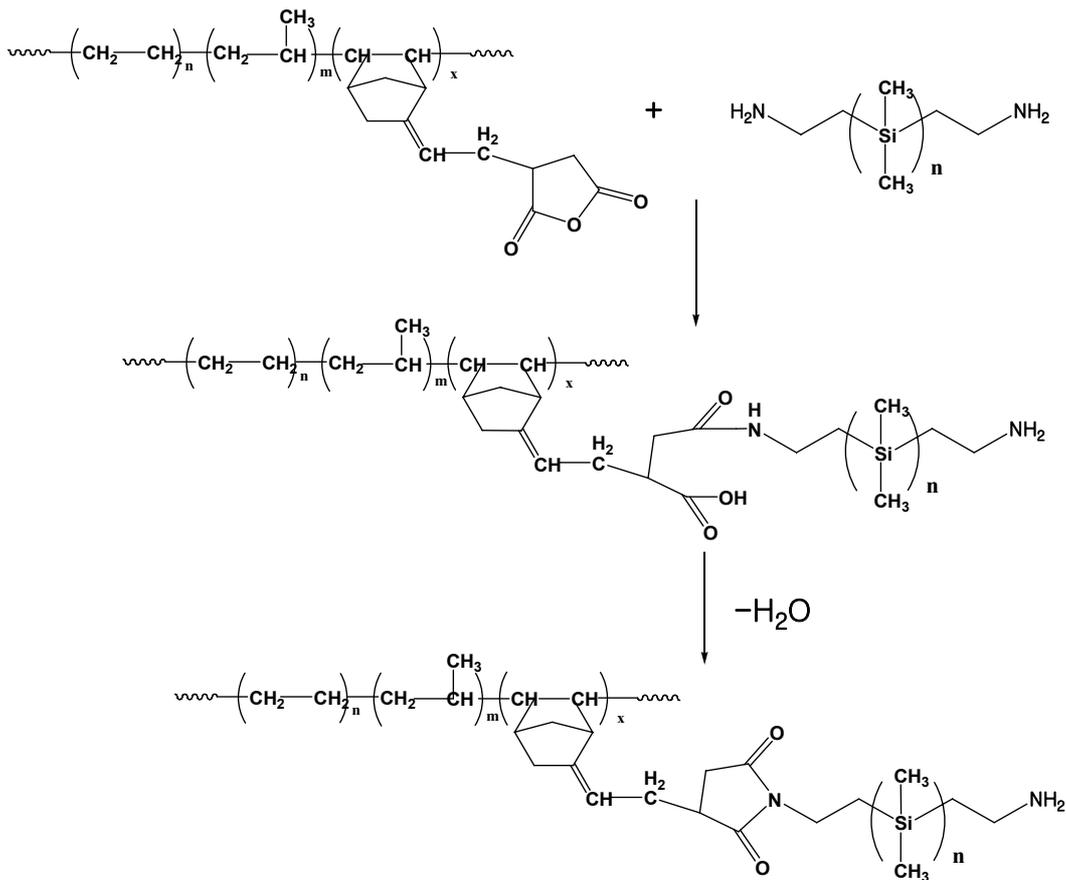


Figure 11. Modification of EPDM-graft-maleic anhydride with polydimethylsiloxane terminated with aminopropyl group.²⁷

는 연구가 많이 수행되었다.²⁴⁻²⁶ 고무의 말레화는 EPDM 고무에 라디칼 개시제와 무수 말레산을 넣어 압출 공정에 의해 반응시키는 방식을 주로 이용한다 (Figure 10).^{19,27} 그러나 이러

한 방식은 비극성 고분자 물질에 대한 극성 물질의 불용성, 자유 라디칼 짝지움에 따른 가교 등 문제점이 따른다. 말레화된 고무는 그 자체로 블렌드 상용화제 등에 응용되기도 하지

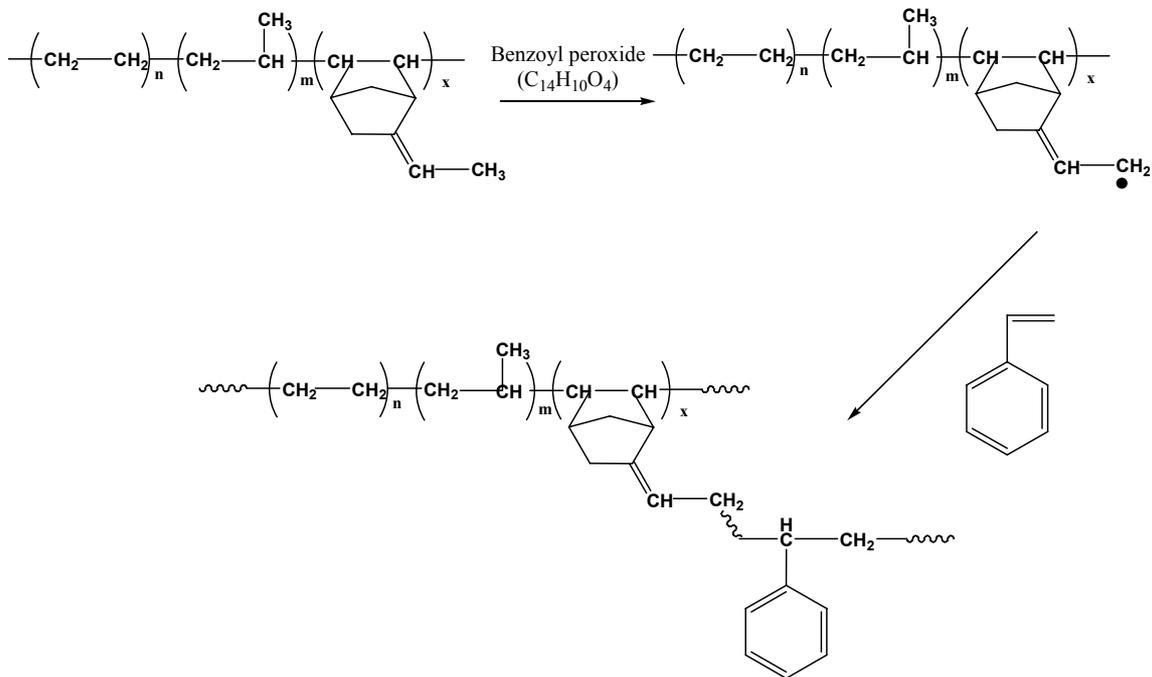


Figure 12. Radical "grafting-from" polymerization of styrene from EPDM generating EPDM-graft-polystyrene.²⁹

만 말레화 부분을 이용하여 이미드화 반응으로 이중 고분자를 가지화하여 그래프트 공중합체를 제조하기도 한다 (Figure 11).²⁷

고분자 사슬 내의 반복 단위에 자유 라디칼을 도입하고 이로부터 중합 반응을 개시하여 ("grafting-from") 이중 고분자 사슬을 성장시킴으로써 그래프트 공중합체를 제조하는 방법도 고무 개질에 적용할 수 있다. 그래프트 공중합체는 열가소성 탄성체, 상용화제, 접착제, 특정 환경 하에서의 공중합체 자기 조립 등으로 다양한 응용이 가능하다.²⁸ EPDM 고무에 폴리스티렌을 가지화하는 연구는 EPDM 고무와 스티렌계 고분자의 블렌드 상용화제로 응용하기 위해 연구되었다. EPDM 고무를 자유 라디칼로 개시하여 스티렌을 그래프트 중합을 하는 방법으로 온도, 개시제, 중합 시간 등 중합 환경에 따라 고무의 가교도나 가지의 길이가 결정된다. (Figure 12).²⁹

V. 리빙라디칼 중합법에 의한 개질

라디칼 중합은 물과 같은 불순물에 민감하지 않고 온화한 조건에서 진행될 수 있는 이유 등으로, 전 세계에서 생산되는 고분자의 반 이상이 이 방법으로 생산될 만큼 고분자 산업에서 가장 널리 쓰이는 중합체 중의 하나이다. 그러나 일반적인 라디칼 중합은 분자량이 일정하지 않고, 만들어진 고분자의 분자량 분포가 넓으며, 블록 공중합체 등 다양한 구조의 기능성 고분자를 만들기 어렵다는 점에서 주로 범용 고분자의 생산에 머물러 왔다.

그러나, 최근 nanotechnology (NT), biotechnology (BT), information technology (IT) 등의 산업이 발전함에 따라 단순한 구조의 고분자가 아닌 다양한 구조를 가지고, 균일한 품질을 가지며, 특별한 기능성기들을 포함한 고분자들을 설계하고 재현성있게 제조할 수 있는 기술에 대한 관심과 요구가 많아지고 있다.^{30,31}

이러한 시대적 요구에 부응하여 1990년대 중반, 리빙 라디칼 중합법이 개발된 이후 라디칼 중합법의 능력과 응용 범위는 혁신적으로 확대되어 왔다.³² 리빙 라디칼 중합법은, 중합 반응 중 연쇄 이동이나 정지 반응을 제어하여 분자량과 분자량 분포의 조절, 고분자 사슬의 구조 설계 및 작용기 도입, 공중합체 조성의 제어 등이 용이하여 재료의 고기능화, 고성능화 및 고분자 신소재 창출에 많이 응용될 수 있다. 리빙 라디칼 중합법은 분자량 제어가 가능하지만 엄밀한 의미에서의 리빙 중합과는 다소 거리가 있기 때문에, "유사 리빙 중합 (pseudo living polymerization)" 또는 "조절 리빙 중합 (controlled/"living" polymerization)" 이라 불리우기도 한다.

리빙 라디칼 중합법은 크게 전이 금속 촉매를 이용하는 atom transfer radical polymerization (ATRP),^{33,34} 안정한 nitroxide radical을 이용하는 nitroxide mediated polymerization (NMP),^{35,36} thio 구조의 연쇄 이동제를 이용하는 reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT)³⁷로 나눌 수 있다.

이러한 방법들을 이용하여 산업적으로 많이 사용되고 있는 천연 고무, EPDM 고무 등에 여러 작용기나 고분자 사슬을 도입할 수 있다. 잘 정의된 방법에 의해 개질된 고무는 기존의

물성을 보완할 수 있고, 복합 재료, 블렌드 등의 상용화제로도 응용될 수 있다. 또한 열가소성 탄성체로의 응용도 가능할 것으로 판단된다.

1. Nitroxide mediated polymerization (NMP)법에 의한 개질

안정한 nitroxide radical을 이용하여 리빙 중합하는 방법은 1993년에 첫 연구 논문이 발표되었고, 그 이후 수 많은 연구 결과가 보고되고 있다.³⁵ NMP 법은 고분자 사슬 말단의 휴면 종과 활성종의 가역적인 라디칼 반응을 이용한다 (Figure 13).

NMP 중합법으로 개질하는 방법은 라디칼 성장종이 nitroxide radical에 의하여 가역적으로 결합/해리되므로, 연쇄 이동과 사슬 라디칼끼리의 결합 종결 반응이 억제될 수 있다. 따라서 일반적인 자유 라디칼을 이용한 개질과 달리, 개질 과정에서 원치 않은 가교를 최소화할 수 있는 장점이 있다. 또한 리빙

중합 성격을 가지고 있어 그라프트된 가지 고분자의 길이와 분자량 분포 조절이 용이하다. 고분자를 NMP법에 의하여 개질하는 과정은 두 단계에 걸쳐 이루어진다. 첫 번째 단계로는 고분자 사슬의 반복 단위에 nitroxide기를 도입하여 거대 개시제를 제조하고, 두 번째 단계로는 기능화된 nitroxide기를 개시점으로 하여 리빙 라디칼 중합을 함으로써 고분자 가지를 그라프트시킨다. 이중결합을 포함한 고무에서는 수소를 떼어내기 쉬운 알릴 자리가 nitroxide기에 의하여 기능화 되기 쉽다. 부타디엔 고무에 폴리스티렌을 가지화하여 그라프트 공중합체를 제조하는 과정을 예로 보이면 Figure 14와 같다. NMP법에 일반적으로 사용되는 nitroxide인 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine 1-oxyl (TEMPO)와 라디칼 개시제를 넣어 거대 개시제를 제조한 뒤 스티렌 단량체로 리빙 라디칼 중합을 한다.³⁸

마찬가지 방법을 이용하여 EPDM 고무나 브롬화된 고무도 폴리스티렌 가지를 갖는 그라프트 공중합체 제조가 가능하다

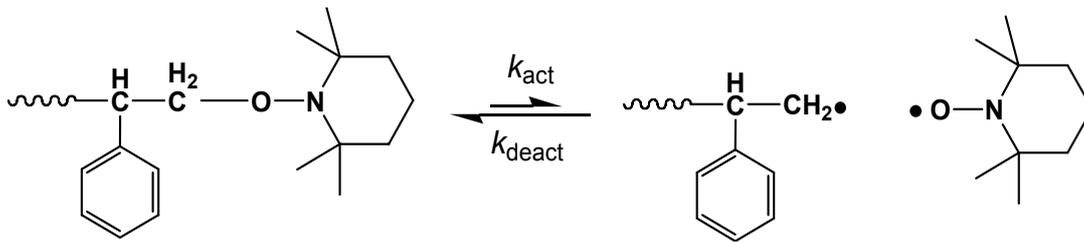


Figure 13. Schematic representation for the mechanism of nitroxide mediated controlled/"living" radical polymerization based on fast reversible interconversion between dormant and growing species.³⁶

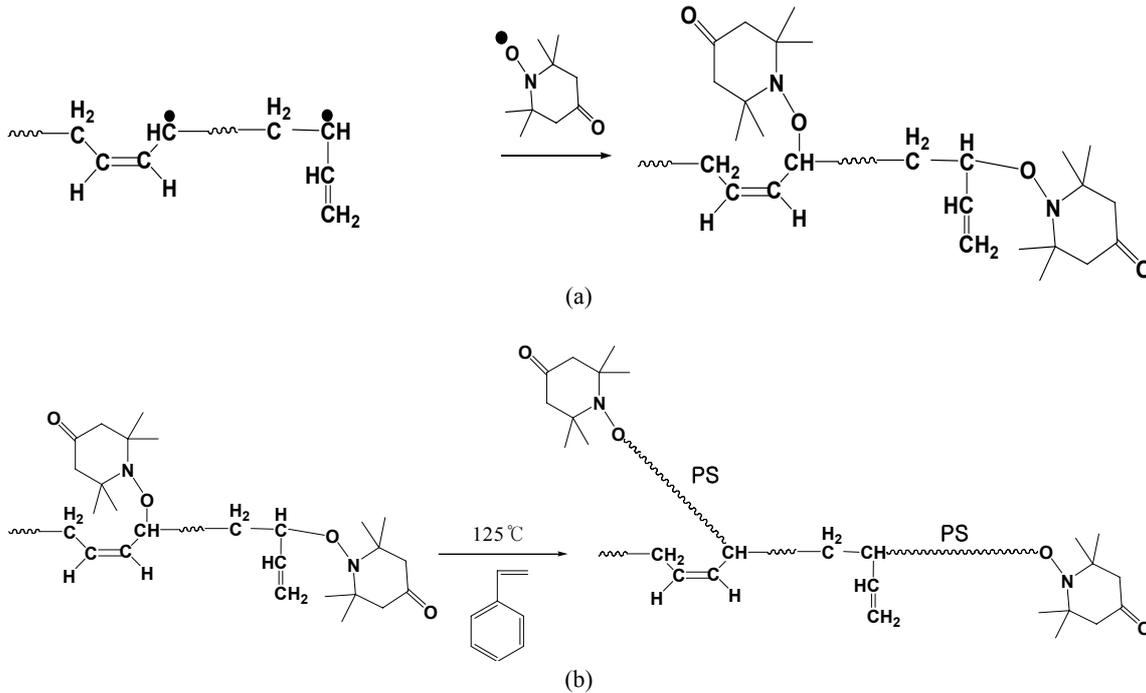


Figure 14. Radical "grafting-from" polymerization of styrene from polybutadiene, affording polybutadiene-graft-polystyrene: (a) preparation of polybutadiene macroinitiator, (b) "grafting-from" nitroxide mediated polymerization of styrene from the macroinitiator.³⁸

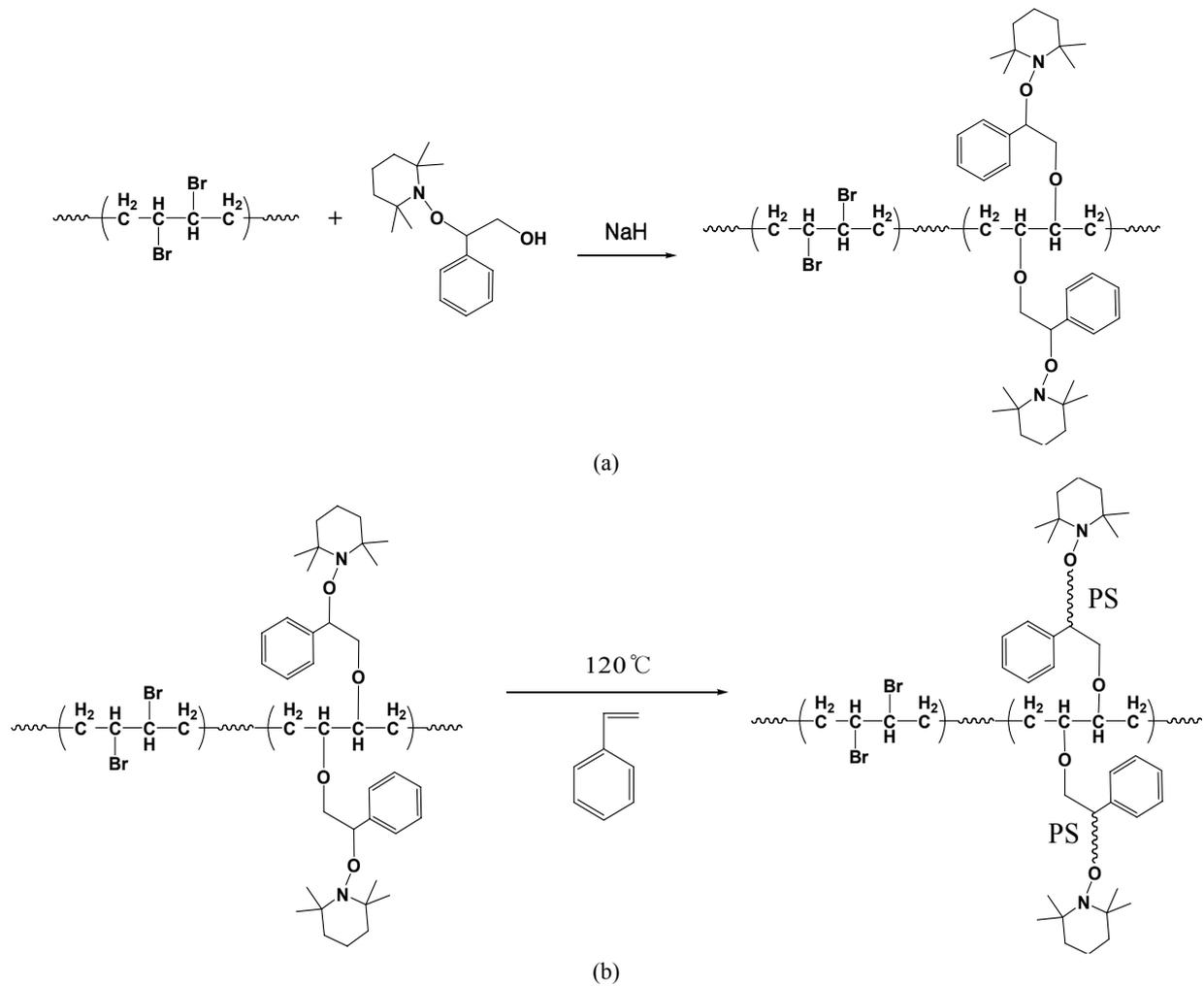


Figure 15. Radical "grafting-from" polymerization of styrene from brominated rubber: (a) preparation of macroinitiator, (b) "grafting-from" nitroxide mediated polymerization of styrene from the macroinitiator.³⁹

(Figure 15).³⁹ 그러나 TEMPO를 이용한 NMP법으로는 스티렌계의 중합만이 가능하므로 개질의 범위에 한계가 있다.

2. Atom transfer radical polymerization (ATRP)법에 의한 개질

ATRP법은 리빙 라디칼의 세가지 방법 중에서 가장 많은 주목을 받고 있는 방법 중의 하나로,³³ 다양한 종류의 모노머를 중합할 수 있는 장점이 있다.^{40,41}

ATRP법은 전이 금속 화합물 (예로 CuBr/4,4'-di(5-nonyl)-2,2'-bipyridine)의 가역적 산화/환원 반응으로 성장종과 휴면종 사이에 할로겐 원자의 가역적 이동을 유도하여 연쇄 이동 등의 반응을 제어한다. 촉매로 사용되는 전이 금속 화합물 (CuBr/dNbpy)이 개시제 또는 휴면종 ($R_n\text{-Br}$)으로부터 할로겐을 떼어내서 CuBr₂/dNbpy의 산화된 형태가 되면서 생성된 라디칼은, 단량체와 반응하여 반응 중간체인 R_n^* 을 형성하게 되

고 CuBr₂/dNbpy는 R_n^* 과 다시 반응하여 $R_n\text{-Br}$ 를 생성 시키면서 CuBr/dNbpy로 환원된다. 이러한 산화/환원의 매우 빠른 평형 반응에 의해 성장종 라디칼의 농도 증가를 효과적으로 억제시켜 항상 일정하고 낮게 유지하여 라디칼 사이의 짝지움에 의한 정지 반응을 제어함으로써 리빙 중합의 성격을 가지게 된다 (Figure 16).⁴² 그러나 ATRP법의 경우, 적정 중합 속도를 얻기 위하여 통상 개시제와 같은 당량의 전이 금속이 사용되므로, 중합계에 포함된 다량의 전이 금속이 상업화 단계에서는 공정적으로, 환경적으로 또는 최종 고무제품의 품질에 문제를 야기할 수도 있다는 단점이 있다.

ATRP법을 이용한 그래프트 공중합체의 제조도 NMP법과 마찬가지로 두 단계로 이루어 질 수 있다. EPDM-graft-poly(methyl methacrylate) 공중합체 제조를 예로 들면, 먼저 개시점을 생성하기 위해 라디칼 개시제와 N-bromosuccinimide (NBS)을 이용하여 개시점이 될 수 있는 할로겐 원소를 EPDM에 첨

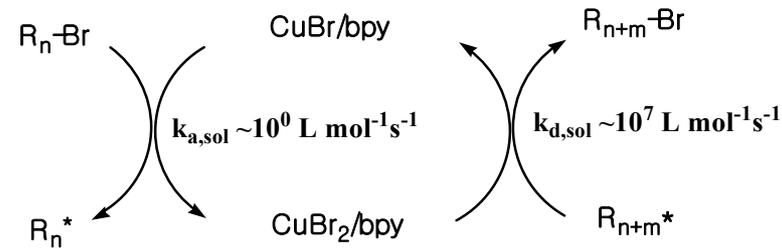


Figure 16. Typical catalyst cycle for atom transfer radical polymerization.⁴²

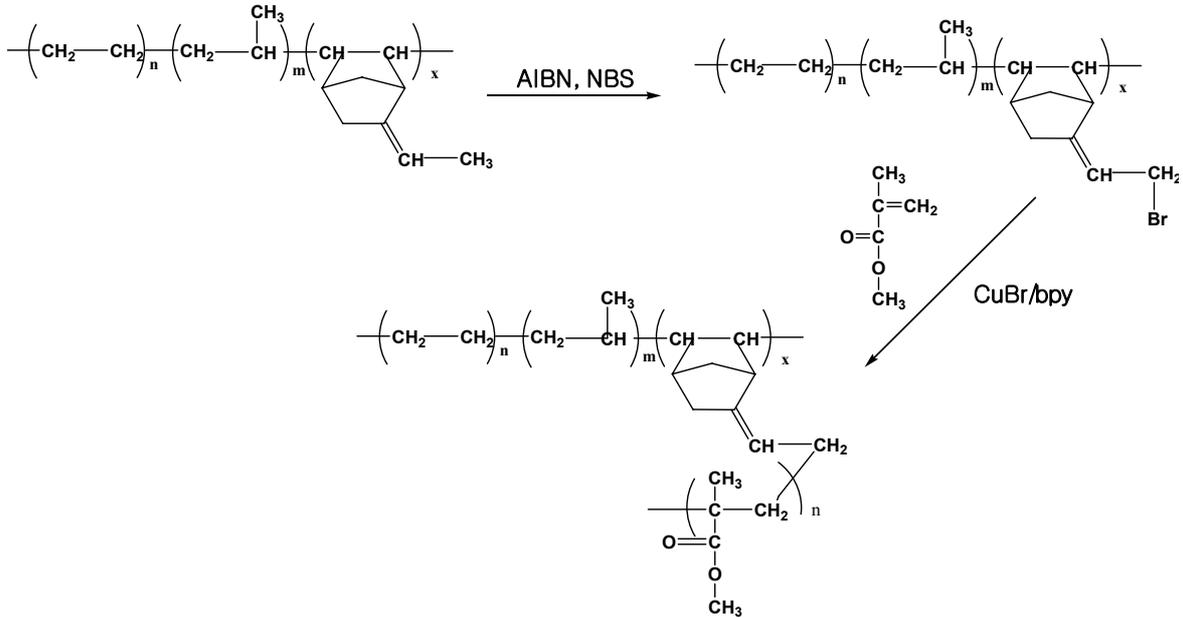


Figure 17. Schematic representation for the preparation of EPDM-graft-poly(methyl methacrylate) through atom transfer radical polymerization method using EPDM macroinitiator.⁴³

가 반응시킨다 (Figure 17). 두 번째 단계에서는 전이금속화합물과 단량체를 넣어 제조된 EPDM 거대개시체의 각 개시점으로부터 ATRP중합을 한다. 제조된 EPDM-graft-poly(methyl methacrylate)는 90 °C의 조건에서 20 시간 반응시킨 결과 가지화 효율을 최대 93%까지 보였다.⁴³

VI. 결 론

고무는 전자 재료, 자동차, 바이오 재료 등 산업적으로 광범위하게 사용되는 재료이다. 산업이 발달함에 따라 기존 고무 재료에 새로운 물성을 부여하기 위해 고무 개질법이나 새로운 고무의 합성법 연구가 요구된다. 이에 본 리뷰논문에서는 기존의 고무 개질법과, 현재 고분자 분야에서 활발히 연구되고 있는 리빙라디칼 중합법을 이용한 개질법을 살펴보았다. 특히 리빙라디칼 중합법을 이용하여 공중합체를 제조하는 방법은 다양한 구조를 가지고, 균일한 품질을 가지며, 특별한 기능성기들을 포함한 고분자들을 설계하고 재현성있게 제조할 수 있다는 점에서 새로운 고무가 가치 고무재료 연구와 이에 따른

신규 응용분야의 창출에 유망할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 논문은 지식경제부의 부품소재기술개발사업(0702-DB2-012)에 의해 지원되었습니다.

참 고 문 헌

1. C. Chovino and P. Gramain, "Influence of the Conformation on Chemical Modification of Polymers: Study of the Quaternization of Poly(4-vinylpyridine)", *Macromolecules*, **31**, 7111 (1998).
2. E.-J. Wang, J.-S. Yoon, C.-S. Yoo, and N. C. Paik, "Modification of Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer and the Properties of Graft Products", *Elastomer*, **25**, 273 (1990).
3. A. Brvdon and G. G. Cameron, "Chemical modification of unsaturated polymers", *Prog. Polym. Sci.*, **4**, 209 (1975).
4. 허동섭, 이인규, "고무의 가황 및 열전도론", *Elastomer*, **7**, 137 (1972).

5. 백남철, “유기가황촉진제의 효과 (I) (Thiazole 계 촉진제에 의한 가황)”, *Elastomer*, **8**, 131 (1973).
6. 백남철, “유기가황촉진제의 효과 (II) -Thiuram 촉진제에 의한 가황”, *Elastomer*, **9**, 19 (1974).
7. 백남철, “유기가황촉진제의 효과 (3) -염기성촉진제에 의한 가황”, *Elastomer*, **9**, 65 (1974).
8. D. Baskaran, “Strategic developments in living anionic polymerization of alkyl (meth)acrylates”, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 521 (2003).
9. V. Nguyen, W. Yoshida, J.-D. Jou, and Y. Cohen, “Kinetics of free-radical graft polymerization of 1-vinyl-2-pyrrolidone onto silica”, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 26 (2002).
10. K. Endo, K. Senoo, and Y. Takakura, “Synthesis of polyisoprene macromonomer having terminal vinyl group and copolymerization of the macromonomer with ethylene and propylene”, *Eur. Polym. J.*, **35**, 1413 (1999).
11. P. Zinck, M. Terrier, A. Mortreux, A. Valente, and M. Visseaux, “A New Family of Styrene/Diene Rubbers”, *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 973 (2007).
12. 허동섭, 김중석, “디엔의 반응성 (I)”, *Elastomer*, **21**, 129 (1986).
13. C. Nah, D. H. Kim, D. J. Kim, W. D. Kim, and Y.-W. Chang, “Effect of Chlorination on Frictional Property of Natural Rubber”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 321 (2002).
14. J. H. Won, H. S. Joo, Y.-W. Chang, and K. H. Chung, “Effect of Chlorinated Polyethylene (cPE) on Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene (PP) and Nitrile Rubber (NBR) Blends”, *Elastomer*, **40**, 204 (2005).
15. C. Decker and T. N. T. Viet, “Photocrosslinking of functionalized rubbers IX. Thiol-ene polymerization of styrene-butadiene-block-copolymers”, *Polymer*, **41**, 3905 (2000).
16. J. J. Reisinger and M. A. Hillmyer, “Synthesis of fluorinated polymers by chemical modification”, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 971 (2002).
17. A. S. Sirqueira and B. G. Soares, “Mercapto-modified copolymers in elastomer blends. IV. The compatibilization of Natural Rubber/EPDM Blends”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2892 (2002).
18. M. G. Oliveira, B. G. Soares, C. M. F. Santos, M. F. Diniz, and R. C. L. Dutra, “Mercapto-modified copolymers in polymer blends, 1. Functionalization of EPDM with mercapto groups and its use in NBR/EPDM blends”, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 526 (1999).
19. O. P. Grigoryeva and J. Karger-Kocsis, “Melt grafting of maleic anhydride onto an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)”, *Eur. Polym. J.*, **36**, 1419 (2000).
20. S. H. El-Sabbagh, “Compatibility study of natural rubber and ethylene-propylene-diene rubber blends”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1 (2003).
21. M. G. Oliveira and B. G. Soares, “Effect of anhydride-modified ethylene-propylene-diene rubber and ethylene-vinyl acetate copolymers on the compatibilization of nitrile rubber/ethylene-propylene-diene rubber blends”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2408 (2003).
22. H. Zheng, Y. Zhang, Z. L. Peng, and Y. X. Zhang, “Influence of the clay modification and compatibilizer on the structure and mechanical properties of ethylene-propylene-diene rubber/montmorillonite composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 638 (2004).
23. I. Aravind, P. Albert, C. Ranganathaiah, J. V. Kurian, and S. Thomas, “Compatibilizing effect of EPM-g-MA in EPDM/poly(trimethylene terephthalate) incompatible blends”, *Polymer*, **45**, 4925 (2004).
24. C. Komalan, K. E. George, S. Jacob, and S. Thomas, “Reactive compatibilization of nylon copolymer/EPDM blends: experimental aspects and their comparison with theory”, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 351 (2008).
25. M. S. Kim and B. K. Kim, “Reactive melt blends of thermoplastic polyolefins, MAH-g-PP and nylon 6”, *Polym. Adv. Technol.*, **15**, 419 (2004).
26. H. Huang, J. L. Yang, X. Liu, and Y. X. Zhang, “Dynamically vulcanized ethylene propylene diene terpolymer/nylon thermoplastic elastomers”, *Eur. Polym. J.*, **38**, 857 (2002).
27. D. W. Kang, B. J. Kim, and D. S. Shim, “Preparation of Maleated Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer (EPDM-g-MA) Modified with a,w-Aminopropyl Polydimethylsiloxane”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **6**, 270 (2000).
28. L. Leibler, “Nanostructured plastics: Joys of self-assembling”, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 898 (2005).
29. A. Pticek, Z. Hrnjak-Murgic, J. Jelencic, and T. Kovacic, “Study of the effect of structure of ethylene-propylene-diene-graft-polystyrene copolymers on their physical properties”, *Polym. Degrad. Stabil.*, **90**, 319 (2005).
30. N. Hadjichristidisa, H. Iatroua, M. Pitsikalisa, and J. Mays, “Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations”, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 1068 (2006).
31. K. Matyjaszewski, “Macromolecular engineering: From rational design through precise macromolecular synthesis and processing to targeted macroscopic material properties”, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 858 (2005).
32. W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, “Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives”, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93 (2007).
33. J.-S. Wang and K. Matyjaszewski, “Controlled/“living” radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995).
34. V. Percec and B. Barboiu, ““Living” Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuI(bpy)_nCl”, *Macromolecules*, **28**, 7970 (1995).
35. 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).
36. C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth, “New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations”, *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001).
37. J. Chiefari, Y. K. B. 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).
38. J. Bonilla-Cruz, E. Saldivar-Guerra, J. R. Torres-Lubian, R. Guerrero-Santos, B. Lopez-Carpy, and G. Luna-Barcenas, "Controlled Grafting-From of Polystyrene on Polybutadiene: Mechanism and Spectroscopic Evidence of the unfunctionalization of Polybutadiene with 4-Oxo-TEMPO", *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 2268 (2008).
39. M. Abbasian, H. Namazi, and A. A. Entezami, "'Living' radical graft polymerization of styrene to styrene butadiene rubber (SBR) with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO)", *Polym. Adv. Technol.*, **15**, 606 (2004).
40. M. Sawamoto and M. Kamigaito, "Transition metal catalyzed living radical polymerization", *Chemtech*, **29**, 30 (1999).
41. K. Matyjaszewski, "Transition metal catalysis in controlled radical polymerization: atom transfer radical polymerization", *Chem. Eur. J.*, **5**, 3095 (1999).
42. S. C. Hong and K. Matyjaszewski, "Fundamentals of Supported Catalysts for Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) and Application of an Immobilized/Soluble Hybrid Catalyst System to ATRP", *Macromolecules*, **35**, 7592 (2002).
43. X.-s. Wang, N. Luo, and S.-k. Ying, "Synthesis of EPDM-g-PMMA through atom transfer radical polymerization", *Polymer*, **40**, 4515 (1999).
44. A. Tidjani, O. Wald, M.-M. Pohl, M. P. Hentschel, and B. Schartel, "Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: I - Characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and in air", *Polym. Degrad. Stabil.*, **82**, 133 (2003).
45. A. Tidjani, "Polypropylene-graft-maleic anhydride nanocomposites: II - fire behaviour of nanocomposites produced under nitrogen", *Polym. Degrad. Stabil.*, **87**, 43 (2005).