



Poly(*t*-butylstyrene) 그래프트를 가지는 수산기 말단 관능화 폴리올레핀 탄성체의 합성

이형우 · 조희원 · 이상민 · 박섯별 · 김동현* · 이범재†

충남대학교 정밀응용화학학과

*한국생산기술연구원 융복합연구부

접수일(2012년 11월 29일), 수정일(2012년 12월 10일), 게재확정일(2012년 12월 13일)

Synthesis of Multi Hydroxyl Chain-End Functionalized Polyolefin Elastomer with Poly(*t*-butylstyrene) Graft

Hyung Woo Lee, Hee Won Cho, Sang Min Lee,
Sat Byeol Park, Dong Hyun Kim*, and Bum Jae Lee†

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

*Covergent Technology R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology,
Sangnok-gu, Ansan 426-171 Korea

(Received November 29, 2012, Revised December 10, 2012, Accepted December 13, 2012)

요약 : 선형 poly(ethylene-*ter*-1-hexene-*ter*-divinylbenzene) 소프트 탄성체 블록내의 styrene 관능기로부터 poly(*t*-butylstyrene)하드 블록을 graft-from 음이온 중합을 통해 고온에서 사용 가능한 기능성 폴레올레핀 열가소성 탄성체인 polyolefin-*g*-poly(*t*-butylstyrene)을 합성하였다. *sec*-BuLi/TMEDA와 styrene 단위로부터 반응에 의하여 100% 수율의 음이온 개시 자리를 만들고 4-*tert*-butylstyrene을 graft-from 중합시켜 10,000~30,000 g/mol 분자량을 가지는 블록을 합성함으로써, 고온 T_g 를 가지는 폴리올레핀 그래프트 고분자를 얻을 수 있었다. 단량체 함량과 중합시간에 따라 그래프트 분자량이 비례하여 증가하는 효과적인 리빙 중합방법임을 확인하였다. 사슬 말단에 다수의 수산기가 도입된 폴리올레핀 TPE의 합성방법으로서, 리빙 그래프트 고분자 사슬에 계속하여 isoprene을 블록 중합하여 얻어진 polyolefin-*g*-[poly(*t*-butylstyrene)-*b*-high vinyl polyisoprene]의 비닐기와 2-mercaptoethanol간의 thiol-ene 클릭 반응을 이용하는 방법을 통해 진행하였다. 연구 결과, 높은 T_g (>145 °C)를 갖는 정밀 제어된 기능성 그래프트 형태의 폴리올레핀 기반 TPE를 합성하는 방법을 확립하였다.

ABSTRACT : Polyolefin-*g*-poly(*t*-butylstyrene) as one of the high-temperature polyolefin-based thermoplastic elastomers was synthesized by the graft-from anionic living polymerization from the styrene moieties of the linear poly(ethylene-*ter*-1-hexene-*ter*-divinylbenzene) as a soft block to form the hard end blocks, poly(*t*-butylstyrene). The chemistry of the anionic graft-from polymerization involved complete lithiation of the pendant styrene unit of the soft polyolefin elastomer with *sec*-BuLi/TMEDA followed by the subsequent graft anionic polymerization of 4-*tert*-butylstyrene with $M_n=10,000\sim30,000$ g/mol. The graft-from living anionic polymerization were very effective and the grafting size increased proportionally with increasing monomer concentration and the reaction times. The synthetic methodology for the multi-hydroxyl chain-end modified polyolefin-*g*-poly(*t*-butylstyrene) was proposed by using the thiol-ene click reaction between 2-mercaptoethanol and the polyolefin-*g*-[poly(*t*-butylstyrene)-*b*-high vinyl polyisoprene], which was obtained from the subsequent living block copolymerization using polyolefin-*g*-Poly(*t*-butylstyrene) with isoprene. The result indicated that this process produced a new well-defined functionalized graft-type polyolefin-based TPE with high T_g hard block(> 145 °C).

Keywords : thermoplastic elastomer, polyolefin, graft-from living anionic polymerization, 4-*tert*-butylstyrene, thiol-ene click reaction

I. 서론

폴리올레핀계 열가소성 탄성체(TPE)는 산업적이나 학문적

으로 중요성을 가지며 시장성 면에서도 큰 관심을 큰 관심을 가지는 고분자 물질이다. 근래 폴리올레핀을 기반으로 하는 열가소성 탄성체로서 metallocene 중합촉매에 의한 ethylene, 고차 α -olefin 랜덤 공중합체형 TPE가 대두되었으며, 이외에

† Corresponding Author. E-mail: bjlee@cnu.ac.kr

수소화 butadiene-isoprene-butadiene 블록 공중합체, 입체 블록형 polypropylene 및 그래프트 공중합체형으로서 ethylene/propylene(EP)-g-PS, EP-g-(s-PS), polyisobutylene-g-poly-styrene 또는 EPDM-g-pivalolactone, 그리고 블렌드 형태로서 EPM-isotactic PP, EPDM-결정성 polyolefin 등이 발표되고 있다. 일반적으로 이들 폴리올레핀계 TPE는 impact modifier로서 주로 쓰이고 상업적인 TPE로는 크게 쓰여지고 있지는 않고 있다.¹

그래프트 공중합체형 polyolefin TPE는 polyolefin(PO) 고무상 골격에 결정성 띠는 높은 T_g 를 가지는 유리상 말단 블록을 가지며, 물리적 가교를 형성하여 열가소성 탄성을 가진다. 근래 폴리올레핀 골격에 styrene 단위가 곁가지에 부착된 관능화 폴리올레핀으로부터 높은 T_g 를 가지는 말단 블록을 그래프트 시켜 열가소성 탄성체를 합성하는 방법이 관심을 끌고 있다. Metallocene 배위 중합법에 의하여 ethylene/1-octene(또는 1-hexene이나 propylene)과 소량의 divinylbenzene(DVB)을 삼원 공중합 시켜 얻어진 랜덤공중합체를 낮은 T_g (보통 $-45\text{ }^\circ\text{C}$ 이하)를 가지는 유연한 고분자 사슬로 유지시키고, 곁가지에 붙은 소량의 styrene 단위로부터 음이온 리빙 중합이나 배위중합 방법에 의하여 EP-g-PS 또는 EP-g-(s-PS)를 합성하여 새로운 폴리올레핀계 열가소성 탄성체로 합성하는 방법이 T. C. Chung 등에 의하여 제안되기도 하였다.^{1,2} 이때 DVB 단위를 2 mol% 이내로 가지는 유연한 폴리올레핀 공중합체형 중간 블록이 폴리올레핀계 열가소성 탄성체에 사용되고 있다. 폴리올레핀이 가격이 저렴하고 공정성이 우수한 범용 고분자이므로 이러한 관능화 폴리올레핀은 기능성을 부여하여 반응성, 상용성 및 접착성능을 향상시킬 수 있는 방법으로 활용될 수 있다. 또한 기능화 EPDM은 타이어 고무에서도 카본블랙이나 실리카 등의 충전제와 상호인력을 증가시켜 물리화학적 특성을 증진시키는데 쓰일 수도 있다.

폴리올레핀에 관능화 자리를 마련하는 방법으로는 ethylene/1-olefin 단량체에 borane 단량체, p-methylstyrene, 또는 divinylbenzene을 소량 함유하는 삼원 공중합체를 사용하는 예가 알려져 있다.³ Borane 관능화 자리는 리빙 라디칼 중합 방법에 의하여 PMMA 등을 그래프트 시키는 자리로 쓰일 수 있으며, p-methylstyrene과 DVB를 함유하는 관능화 공중합체는 리빙 음이온 중합 방법에 의한 그래프트 자리가 될 수 있다. DVB를 함유하는 공중합체의 경우에는 styrene 단위가 폴리올레핀 골격의 곁가지에 존재하며 이로부터의 음이온 그래프트 중합은 용이하게 일어날 수 있다.

이러한 중합 개시 자리로부터 음이온 리빙 중합에 의하여 polystyrene(PS)과 같은 그래프트를 도입하여 폴리올레핀 열가소성 탄성체를 합성하는 연구 외에도 근래 고온 T_g 를 가지는 말단 블록을 도입하는 시도가 연구되고 있다. T_g 가 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 인 PS 말단 블록($M_n=15,000\sim 20,000\text{ g/mol}$)을 가지는 TPE는 일반 사용온도가 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 정도를 가지므로 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 사용가

능 온도를 가지는 새로운 TPE의 개발이 필요하기 때문이다. 음이온 리빙 중합에 의하여 고온 T_g 를 가지는 말단 블록을 도입하는 예로는 polydiene 가운데 블록을 가지는 SBS triblock TPE에서 poly(α -methylstyrene)과 poly(1,3-cyclohexadiene) 등의 말단 블록 도입이 시도되었다. Poly(α -methylstyrene)은 T_g 값이 $165\text{ }^\circ\text{C}$ 이며, 블록 크기가 $M_n=15,000\sim 20,000\text{ g/mol}$ 을 가질 때 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 에서도 높은 인장강도를 보이는 우수한 물성을 가지나, 상업적인 제조 공정 면에서 저온공정이 필요로 하는 문제점이 있어 아직까지 실용화되고 있지 않다.⁴ Poly(1,3-cyclohexadiene) 블록을 가지는 TPE의 경우에는 T_g 값이 $145\text{ }^\circ\text{C}$ ($M_n=10,000\text{ g/mol}$, 51% 1,2-microstructure)에서 $188\text{ }^\circ\text{C}$ (수소화 51% 1,2-microstructure)를 가지는 우수한 열적 특성을 가졌으나 물성 면에서 신율이 작은 단점을 보여 역시 상업화에는 어려움이 있었다.⁵

일반적인 styrene계 TPE로서 많이 사용되는 polystyrene-polybutadiene-polystyrene(SBS) 삼원 블록 공중합체형 TPE는 가운데 polydiene 블록을 가지므로 말단 블록의 T_g 가 너무 높을 경우, 실제 가공온도가 높아져 polydiene이 분해되므로 실제 응용면에서는 쓰여질 수 없었다. 그러나 중간 블록이 폴리올레핀으로 이루어진 TPE의 경우에는 높은 T_g 를 가지는 경우에도 폴리올레핀 블록이 열안정성을 가지므로 새로운 TPE로의 개발이 가능해 질 수 있다.

본 연구에서는 styrene 관능기가 함유된 폴리올레핀으로부터 음이온 리빙 중합에 의하여 poly(*t*-butylstyrene)를 그래프트 시키는 합성 방법을 연구하였다. 새로운 고온 T_g 를 가지는 말단 블록으로서 poly(*t*-butylstyrene)은 T_g 가 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 로 PS에 비하여 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 정도가 높아 PO-g-P(*t*-BS) TPE는 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 사용 가능 온도를 가질 수 있을 것으로 보인다. 그러므로 기존의 SBS triblock형 TPE이 낮은 온도 영역에서 사용 가능할데 비하여 PO-g-P(*t*-BS)형 TPE는 좀더 높은 온도 영역에서 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

폴리올레핀 TPE의 상용성과 접착성능을 향상 시키기 위하여 관능화의 필요에 대비하여 새로운 관능화 방법을 연구하였다. 특히 여러 개의 관능기가 부착되는 다관능화 방법으로서 PO-g-P(*t*-BS) 말단 리빙 연쇄에 몇 단위의 high-vinyl polyisoprene을 부착시킨 후 말단 사슬의 측쇄에 형성된 C=C 이중 결합에 관능기를 함유하는 thiol을 반응 시키는 thiol-ene 반응 방법을 이용하였다. 본 연구에서는 이 중에서 수산기를 함유하는 thiol에 의한 폴리올레핀 연쇄의 사슬 말단에 수산기 도입 방법을 제시하였다.

II. 실험

1. 시약

Ethylene, 1-hexene, divinylbenzene을 (rac-Et(Ind)₂ZrCl₂) 촉매하에 metallocene 공중합시켜 합성된 Polyolefin인 Poly(EH-DVB)

(생산기술연구원 공급)를 methanol 에서 침전을 잡아 건조한 후 사용하였으며, 음이온 리빙 중합에 사용된 4-*tert*-butylstyrene(*t*-BS, 93%, Aldrich)과 isoprene(99%, Aldrich)은 CaH₂에서 하루 이상 교반 후 고진공라인(10⁻⁶ torr)에서 감압 증류하여 사용하였다.

Alkylolithium의 지시약으로 사용된 1,10-phenanthroline(99%, Aldrich)과 라디칼 개시제인 α, α' -azobis(isobutyronitrile) (AIBN, 98%, Junsei)는 ethanol에서 재결정 후 사용하였으며, 1,10-phenanthroline 같은 경우 정제된 tetrahydrofuran(THF, 99%, samchun)에 녹여 사용하였다. 극성첨가제로 사용된 *N,N,N,N*-tetramethylethylenediamine(TMEDA, 99%, Aldrich)과 cyclohexane(99%, samchun), THF는 CaH₂에서 12시간 이상 교반 후, 고진공라인에서 감압 증류하여 사용하였다. 개시제인 *sec*-butyllithium(*sec*-BuLi, 1.4M solution in cyclohexane, Aldrich)과 말단 관능기 변성 시약으로 라디칼 반응에 사용된 2-mercaptoethanol은 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

2. 중합

Poly(EH-DVB)으로부터의 4-*tert*-butylstyrene의 음이온 그래프트 리빙 중합은 고진공 라인에 부착된 유리반응기에서 질소 충전 조건에서 진행하였다. 50 ml의 무수 cyclohexane을 poly(EH-DVB)가 들어있는 반응기내로 진공 증류 방법으로 응축하여 옮긴 후, 질소를 purge한 불활성 상태하에서 충분히 교반시켰다. 이 후, 극성첨가제인 TMEDA 0.065 ml(4.4×10⁻⁴ mol)와 1,10-phenanthroline (1.1×10⁻⁶ mol)를 반응기의 끝가지에 부착된 고무 septum 주입구를 통하여 주사기로 가하였다. 중합 반응 전에 *sec*-BuLi를 조금씩 적가하여 반응기에 존재할 수 있는 음이온 중합 방해 불순물을 제거되어 노란 색이 띄는 것을 확인 한 후, 정량의 *sec*-BuLi 0.37 ml(4.4×10⁻⁴ mol)를 먼저 투입하고 1시간 정도의 개시 시간을 준 후에 정제된 4-*tert*-butylstyrene, 2.2 g(1.4×10⁻² mol) 을 주입하고 9시간 동안 중합을 진행시켰다. 같은 반응조건에서 상온 및 60 °C 온도에서 진행하여 비교하였다. 중합반응이 완료된 후 methanol을 가하여 종결시킨 뒤, 얻어진 고분자 반응물을 과량의 methanol에서 침전시켜 그래프트 공중합체를 얻었다. 얻어진 poly (EH-DVB)-*g*-poly(*t*-BS) 내에 함유된 소량의 poly(*t*-BS) 단일고분자 부산물을 제거하기 위해 추가로 acetone에서 3회 정도 침전시켜 제거한 뒤, 70 °C 진공오븐에서 12시간 이상 건조하여 합성된 고분자를 얻었다.

Poly(EH-DVB)-*g*-poly(*t*-BS) 그래프트 중합이 완료 된 후, 종결시키지 않고 정제된 isoprene을 주입하여 6시간 동안 중합을 진행하여 poly(*t*-BS)블록 말단으로부터 polyisoprene(PI) 블록이 도입된 poly(EH-DVB)-*g*-[poly(*t*-BS)-*b*-PI]를 합성하였다. 상기와 동일한 방법으로 침전과 건조를 거쳐 고분자를 분리시켰다. 상기 poly(EH-DVB)-*g*-[poly(*t*-BS)-*b*-PI] 중합체로부터

수산기를 도입하는 반응은 thiol-ene 반응에 의하여 수행하였다. 반응기에 상기 고분자와 50 ml의 THF를 넣고 라디칼 개시제인 0.04 g(2.33×10⁻⁴ mol)의 AIBN과 1.8 g(2.33×10⁻³ mol)의 2-mercaptoethanol을 주입하고 난 뒤, 고진공라인에서 3회 이상의 동결-진공 용융(freezing-pump-thaw) 순환 과정을 진행하여 반응기내 산소를 완전히 제거하고 60 °C의 온도에서 8시간 동안 반응하였다. 반응을 종결시킨 후, methanol 에서 침전을 시킨 후 진공 오븐에서 12시간 이상 건조하였다.

3. 특성분석

Poly(EH-DVB) 및 poly(EH-DVB)-*g*-poly(*t*-BS)의 분자량과 분자량 분포는 Polymer Laboratories사의 HT-GPC(PL-GPC 210)를 이용하여 130 °C, trichlorobenzene(TCB), 이동상 속도 1.0 ml/min의 전개조건에서 분석하였다. poly(EH-DVB)내의 styrene 관능기 함량과 음이온 중합을 통해 합성되는 poly(*t*-BS) 블록 및 PI의 분자량 비율과 개시율은 ¹H-NMR분석을 이용하여 알 수 있었다. ¹H-NMR분석은 400 Mhz NMR (JEOL Ltd., Akishima, Japan; JNM-A L400)을 이용하였다. NMR 용매로는 chloroform-d₆(99.9 atom%D, Aldrich)를 사용하였으며, 표준물질로 tetramethylsilane(TMS)를 사용하였다. 그래프트 고분자의 열적 특성 곡선 및 T_g의 변화는 Mettler-Toledo사의 DSC(DSC 1)를 이용하여 승온속도 10 °C/min에서 50~200 °C 온도범위에서 측정하였다. 합성된 수산기 관능화 고분자의 수산기 존재는 Bio-Rad사의 FT-IR (FTS-175C, Frequency range : 500~4000 cm⁻¹)을 사용하여 특성 피크를 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Poly(EH-DVB)-*g*-Poly(*t*-BS) 그래프트 공중합체 합성 및 열적 특성

Scheme 1에 보인 바와 같이 ethylene/1-hexene/DVB 삼원 공중합체로 얻어진 styrene-관능화 polyolefin인 poly(EH-DVB) 공중합체로부터 poly(*t*-BS) 블록을 형성 시키고자 styrene 단위로 부터 음이온 리빙 그래프트 중합 방법을 이용하였다. 이때 metallocene 중합 촉매를 사용하여 합성된 poly(EH-DVB) 공중합체는 Figure 1에 보인 바와 같이 polystyrene을 표준물질로 계산된 고온 GPC 분석(trichlorobenzene @130 °C) 결과 160,000~300,000 g/mol 정도의 분자량과 Mw/Mn=3.8의 분자량 분포를 가졌다. DVB 단위는 0.3~1.7 mol% 함유되어 있었는데, 이때 DVB는 1,3-와 1,4-이성질체 혼합물을 사용하여 styrene-관능화 polyolefin 공중합체가 합성되었다. Ethylene/1-hexene/DVB 공중합체의 조성은 Figure 2에 나타낸 ¹H-NMR 스펙트럼에서 1.3 ppm에서 보이는 ethylene 단위와, 1-hexene 단량

Table 1. Poly(*t*-BS) Grafting-from Polymerization from Poly(EH-DVB)

Sample No. ^a	Base Poly(EH-DVB) [vinyl-]/g ^b ($\times 10^{-4}$ mol)		[DVB]/ [BuLi]	[TMEDA]/ [BuLi]	Initiation		Graft polymerization		Mn, target Poly(<i>t</i> -BS)-block per vinyl unit ($\times 10^4$ g/mol)	MW, obs. ^c Poly(<i>t</i> -BS)-block per vinyl unit ($\times 10^3$ g/mol)	Initiation efficiency ^c (%)	Grafting yield ^d
	A-PEHV	B-PEHV			Temp. (°C)	Time (h)	Temp. (°C)	Time (h)				
	A1-PEHD-g-P(<i>t</i> -BS)	0.73	-	0.83	-	20	1	20	12	3	5.5	97
A2-PEHD-g-P(<i>t</i> -BS)	0.73	-	0.83	1	20	1	60	4	3	5.4	99	58
A3-PEHD-g-P(<i>t</i> -BS)	0.73	-	0.83	1	20	1	60	4	2	3.7	99	64
B1-PEHD-g-PS	-	4.37	1	1	60	0.5	60	9	1	0.89	99	83
B1-PEHD-g-P(<i>t</i> -BS)	-	4.37	1	1	60	0.5	20	4	0.5	0.29	99	53
B2-PEHD-g-P(<i>t</i> -BS)	-	4.37	1	1	60	0.5	60	9	1	0.93	99	83
B3-PEHD-g-P(<i>t</i> -BS)	-	4.37	1	1	60	0.5	60	9	1	0.94	99	84

^a run A : poly(EH-DVB) with ethylene 85.2 mol%, 1-hexene 14.5 mol%, DVB 0.26 mol%, and run B : poly(EH-DVB) with ethylene 83.3 mol%, 1-hexene 15 mol%, DVB 1.66 mol%.

^b calculated by ¹H-NMR. ^c calculated from residual vinyl group(δ 5.2, 5.7, 6.7 ppm) in ¹H-NMR spectra.

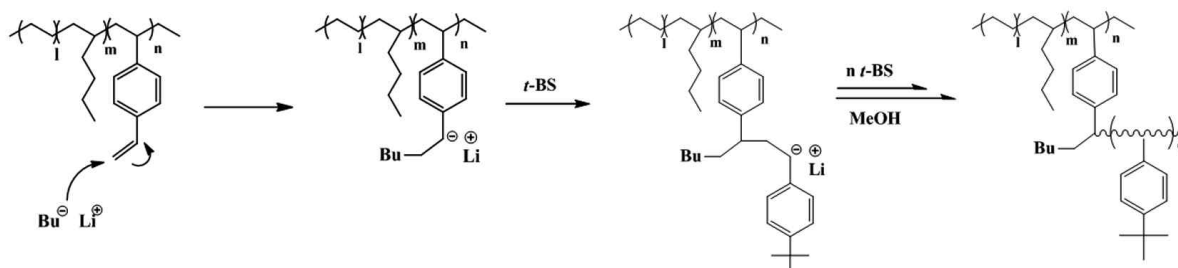
^d determined by wt% of ppt in methanol followed by reprecipitating in acetone to remove homopoly(*t*-BS).

체에 기인하는 메틸기는 0.9 ppm에서 별도로 피크가 나타났고, 곁가지에 부착된 styrene 단위는 5.2 ppm과 5.7 ppm(doublet, CH=CH₂) 및 6.7 ppm(doublet-doublet CH=CH₂), 그리고 7.1과 7.4 ppm의 방향족 피크로부터 계산되었다. 실험에서 사용된 styrene-관능화 poly(EH-DVB)는 DVB 함량이 다른 두 가지 시료를 사용하였으며, DVB 단위 함량에 기인한 비닐기의 몰수가 단위 g당 각각 0.73×10^{-4} mol/g(A-PEHV; DVB 0.26 mol%)과 4.3×10^{-4} mol/g(B-PEHV; DVB 1.66 mol%)이었다. 그래프트 중합에 사용된 poly(EH-DVB) 공중합체는 유기용매에 잘 용해되었으며, 특히 그래프트 중합 조건인 cyclohexane 용매에서 상온과 60 °C에서 완전히 균일하게 용해 되었다.

폴리올레핀 고분자 사슬내의 styrene 단위로부터 그래프트된 poly(*t*-BS) 블록의 목표 크기를 10,000~30,000 g/mol 범위로 조절하여 음이온 리빙 그래프트 중합의 조절 가능성을 확인하였다. 본 그래프트 실험에서는 음이온 리빙 중합에 방해해 주는 불순물(H₂O, O₂, CO₂ 등)을 완전히 제거된 것을 용이하게 확인하기 위하여 폴리올레핀-cyclohexane 용액에 1,10-phenanthroline을 소요되는 BuLi 음이온 개시제의 1/200 몰비 이하를 가하였고, *sec*-BuLi에 의한 제거 과정(killing)에서 노란색 변화를 확인한 후에 계산된 *sec*-BuLi를 가하여 개시 반응을 진행하였다. 이 방법은 Monroy 등에 의해 제안된 것으로 음이

온 중합에서 1,10-phenanthroline은 alkyl lithium과 우선적으로 반응하여 콤플렉스를 형성하게 되면 노란색 계열의 특정 색을 띄게 되고, 이때 형성된 콤플렉스는 음이온 중합 반응에 영향을 주지 않으므로 불순물의 존재 여부를 알 수 있는 편리한 방법이다.⁶ 1,10-phenanthroline은 음이온 리빙 중합 실험에 있어 불순물 등을 제거 후, 노란색을 띠는 음이온 개시 지시약으로 작용하고, *sec*-BuLi 농도에 비해 극소량이 첨가됨에 따라 중합의 개시 및 중합에 있어 그 영향이 미비하다고 판단하여 반응 변수로는 배제하였다.

Poly(EH-DVB)내의 styrene 단위의 음이온 개시효율을 알아보기 위해 극성 첨가제인 TMEDA([BuLi]/[TMEDA]=1) 존재 하에서 상온 및 60 °C 등에서 *sec*-BuLi과 styrene 단위와의 0.5~1시간 정도의 개시 반응을 진행하였다. 개시 반응 후에 Figure 2에 나타난 ¹H-NMR 스펙트럼에서 보듯이 5.2 ppm과 5.7 ppm(doublet, CH=CH₂) 및 6.7 ppm(doublet-doublet CH=CH₂)에 존재하였던 비닐기가 완전히 사라진 것이 확인되었다. [DVB]/[Li]=1 개시 조건에서 상온과 60 °C 모두에서 1시간 내에 거의 100%의 완전한 개시효율을 나타내었다. 개시가 완료된 후 *t*-butylstyrene 단량체를 주입하고 4-12 시간 동안 중합 반응을 진행하여 다양한 크기의 poly(*t*-BS) 블록을 형성시킨 결과 단량체 주입량에 따라 분자량이 비례적으로 변화되었다.

**Scheme 1.** Grafting-from polymerization of poly(EH-DVB)-g-poly(*t*-BS).

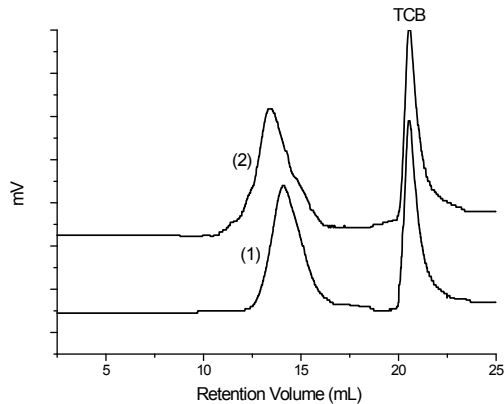


Figure 1. GPC curves of (1) base poly(EH-DVB)(# B-PEHV); (2) poly(EH-DVB)-g-Poly(*t*-BS)(# B3-PEHD -g-P(*t*-BS)) reacted in cyclohexane at 60 °C.

T. C. Chung 등의 PO-*g*-PS 합성 연구에서도 [BuLi]/[TMEDA]=1 조건 하의 상온에서 3시간 이상의 개시시간을 줄 때 거의 완전한 개시효율을 가졌고, styrene 단량체를 주입하면 거의 완전한 목표 분자량의 polystyrene 블록 합성이 보고되고 있다.⁷ 본 실험에서 graft-from 중합방법으로 얻어진 poly(EH-DVB)-*g*-poly(*t*-BS)에 대한 반응 조건에 따른 개시효율과 그래프트된 poly(*t*-BS) 블록의 분자량 변화 및 그래프트 수율을 Table 1에 나타내었다. 이때 동일한 [DVB]/[Li]=1 반응조건에서 polystyrene을 그래프트 중합한 poly(EH-DVB)-*g*-polystyrene을 합성하여 비교하였다. 두 경우 모두 그래프트 경질 블록의 크기는 목표값과 거의 일치하게 합성되었다. 다만 DVB 함량이 낮은 A-PEHV를 사용한 그래프트 중합에서는 목표값보다 약간 높은 분자량을 가지는 말단 블록이 얻어졌는데, 이는 소량 존재하는 음이온 개시 자리가 불순물에 의하여 일부반응성을 잃을 때 상대적인 [단량체]/[Li]의 비율이 커진 데 기인한

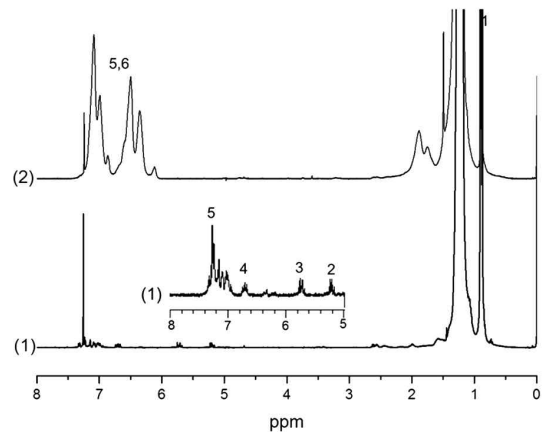
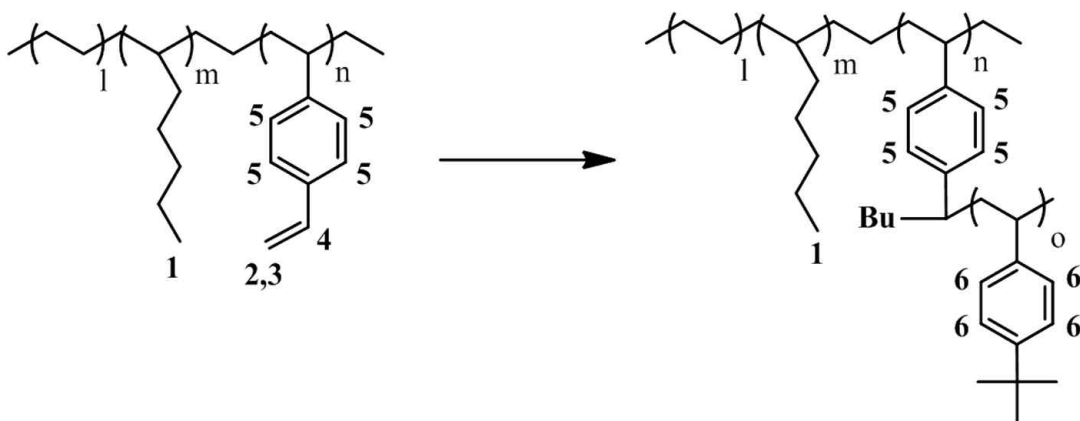


Figure 2. ¹H-NMR spectra of (1) base poly(EH-DVB)(# B-PEHV); (2) poly(EH-DVB)-*g*-poly(*t*-BS)(# B3-PEHD -*g*-P(*t*-BS)).

것으로 보였다.

실험 결과 그래프트 수율은 84%까지 얻어졌다. 그래프트 중합 후에는 공중합체 이외에 일부분 단일 poly(*t*-BS)가 함유될 수 있는데, 중합 후 메탄올에서 침전되어 얻어진 고분자를 계속하여 아세톤에서 3회 이상 재침전을 잡아 아세톤에 용해되는 단일 poly(*t*-BS)를 제거할 수 있었다. 얻어진 그래프트 공중합체의 GPC 곡선(Figure 1-2)에서 보인 바와 같이 그래프트 중합 후에 분자량이 커졌으며 분자량 분포도 넓어진 것으로 나타났다. 상온에서 짧은 중합 시간에서 얻어진 그래프트 공중합체의 경우에는 그래프트 수율이 낮았으며, 이에 비례하여 상응하는 분자량이 작아 리빙 중합성을 확인 할 수 있었다.

Poly(EH-DVB)-*g*-poly(*t*-BS) 공중합체에서 각 블록의 구성비는 Figure 2에서 보인 바와 같이 ¹H-NMR 분석을 통해 알 수 있었으며, 그래프트 중합의 반응개시율과 도입된 poly(*t*-BS) 블록의 상대적인 분자량 등도 확인할 수 있었다. Scheme 2에



Scheme 2. Synthesis of poly(EH-DVB)-*g*-poly(*t*-BS) from poly(EH-DVB).

나타낸 구조에서 전구체인 poly(EH-DVB)에서 5.2, 5.7, 6.7 ppm 영역의 styrene의 비닐기 영역의 피크들이 사라져 음이온 개시가 일어남을 확인하였고, 합성된 Poly(EH-DVB)-*g*-poly(*t*-BS)에 존재하는 poly(*t*-BS) 블록의 벤젠 그룹에 기인하는 피크가 6.2~7.4 ppm 근방에서 크게 나타났다. 고정적으로 관측되는 poly(EH-DVB) 전구체의 1-hexene 단위체에 있는 메틸기 피크(~0.9 ppm)로부터 비닐기 영역의 피크와 벤젠 그룹의 피크들의 면적비로 계산하여 개시율과 poly(*t*-BS) 블록의 상대 분자량을 산출할 수 있었다. 그래프트 개시과정에서 쓰였던 *sec*-BuLi의 부틸기 중의 메틸기 피크는 위의 메틸기 피크와 중첩되어 나타났지만, 이에 해당하는 면적은 중합반응 후에 전체 메틸기 피크의 면적으로부터 제외하여 정확하게 poly(*t*-BS)의 상대 분자량을 계산할 수 있었다. poly(*t*-BS) 블록 크기는 하나의 비닐 단위 별로 10,000 g/mol을 목표로 중합할 때 8,200 g/mol이 얻어졌다.

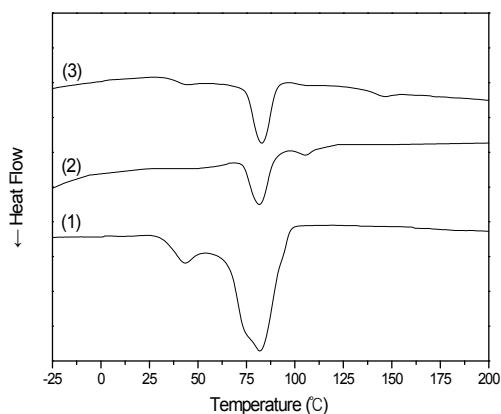


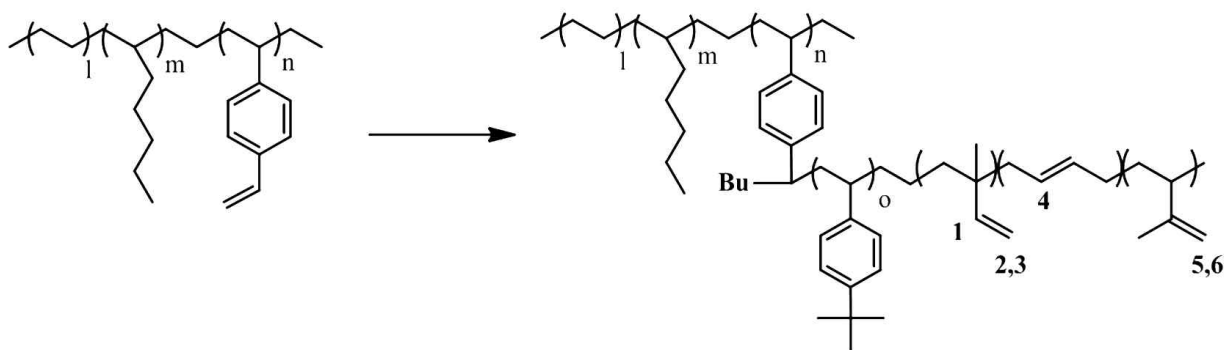
Figure 3. DSC thermograms of (1) base poly(EH-DVB) (# B-PEHV); (2) poly(EH-DVB)-*g*-polystyrene (# B1-PEHD-*g*-PS); (3) poly(EH-DVB)-*g*-poly(*t*-BS) (# B3-PEHD-*g*-P(*t*-BS)).

Poly(*t*-BS)를 말단 그래프트 블록으로 가지는 폴리올레핀의 DSC thermogram을 Figure 3에 비교하였다. 이때 동일한 조건에서 styrene 단량체를 이용하여 poly(EH-DVB)로부터 polystyrene 블록을 도입한 공중합체의 경우, 약 100 °C에서 polystyrene의 T_g 가 나타난 것에 반해, poly(*t*-BS)의 T_g 는 다소 높은 145 °C 부근에서 관측이 되었으며, 이를 통해 폴리올레핀으로서 poly(EH-DVB)의 소프트 블록과 높은 T_g 를 갖는 하드블록인 poly(*t*-BS)가 그래프트 공중합체를 이루고 있음을 확인할 수 있었다.

이러한 PO-*g*-P(*t*-BS)계 폴리올레핀 TPE는 기존의 polystyrene 하드 블록을 가지는 스티렌계 TPE보다 높은 사용 온도 범위(>100 °C)에서 사용 가능한 TPE 가 될 수 있을 것으로 예견된다. 그러나 새로운 고온 올레핀계 TPE는 앞으로 폴리올레핀 소프트 블록과 poly(*t*-butylstyrene) 하드 블록의 크기에 따른 상분리 현상을 관찰하고 최적의 기계적 성질을 가질 수 있도록 그래프트 고분자의 구조를 최적화하는 연구가 계속적으로 필요하다.

2. Poly(EH-DVB)-*g*-[poly(*t*-BS)-*b*-polyisoprene]의 합성

poly(EH-DVB)-*g*-poly(*t*-BS)의 리빙 말단에 다수의 수산기를 도입하기 위해 thiol-ene 반응 자리로 이용되는 폴리이소프렌 (PI) 블록을 형성하고자 그래프트 중합이 완료된 후 이소프렌 단량체를 연속적으로 부가하여 리빙 음이온 중합을 수행하였다. 이때 polydiene의 미세구조 중에서 1,2- 또는 3,4-비닐 구조가 thiol-ene 반응성이 크기 때문에 높은 비닐 함량을 가지는 폴리이소프렌을 말단에 도입하고자 하였다. 대략 10~20개 정도의 단량체 단위($M_n=1,000\text{--}2,000\text{ g/mol}$)를 가지는 poly(EH-DVB)-*g*-[poly(*t*-BS)-*b*-PI]의 중합은 poly(EH-DVB)-*g*-poly(*t*-BS)의 합성과 유사한 조건으로 실험을 진행하였다. 그래프트 중합과정에서 극성 첨가제인 TMEDA가 들어있으므로 높은 비닐 미세구조를 가지는 폴리이소프렌 블록이 얻어질 수 있었다.



Scheme 3. Synthesis of poly(EH-DVB)-*g*-[poly(*t*-BS)-*b*-polyisoprene] from poly(EH-DVB).

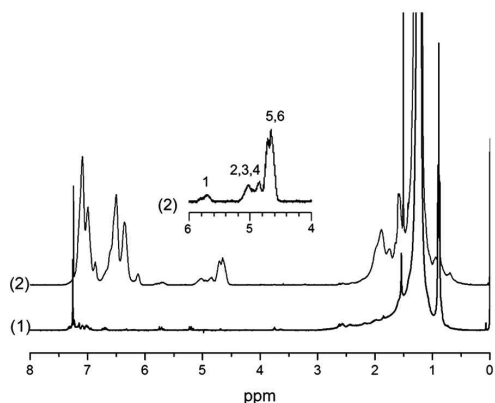


Figure 4. ¹H-NMR spectra of (1) base poly(EH-DVB) (# B-PEHV); (2) poly(EH-DVB)-g-[poly(*t*-BS)-*b*-polyisoprene].

폴리이소프렌 블록의 미세구조는 Scheme 3에서 보듯이 1,2-, 1,4-, 3,4-단위체 구조를 이룰 수 있으며 Figure 4에 나타난 ¹H-NMR 분석결과 1,2-단위체가 9%, 3,4-단위체는 60%를 가져 전체 비닐구조는 69%로 확인되었다. 이때 PI 블록의 분자량은 1,100 g/mol로 계산되었다.

3. Thiol-ene 반응에 의한 말단 수산기 관능화 반응

앞서 합성된 poly(EH-DVB)-g-[poly(*t*-BS)-*b*-PI] 삼원 공중합체의 비닐 구조와 수산기를 함유한 thiol인 mercaptoethanol을 가하여 AIBN 라디칼 공급원이 존재하는 THF 용매상에서 thiol-ene 반응을 진행하여 다수의 수산기가 말단에 붙어있는 폴리올레핀 TPE를 합성하였다. thiol-ene 반응은 근래 한가지 click 반응의 예로서 관심을 끌고 있으며 많은 연구가 되고 있다.⁹ Komfield 등에 의하면 thiol-ene 반응은 전체 비닐 몰수

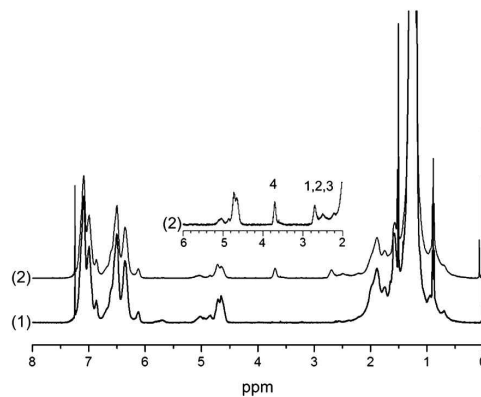
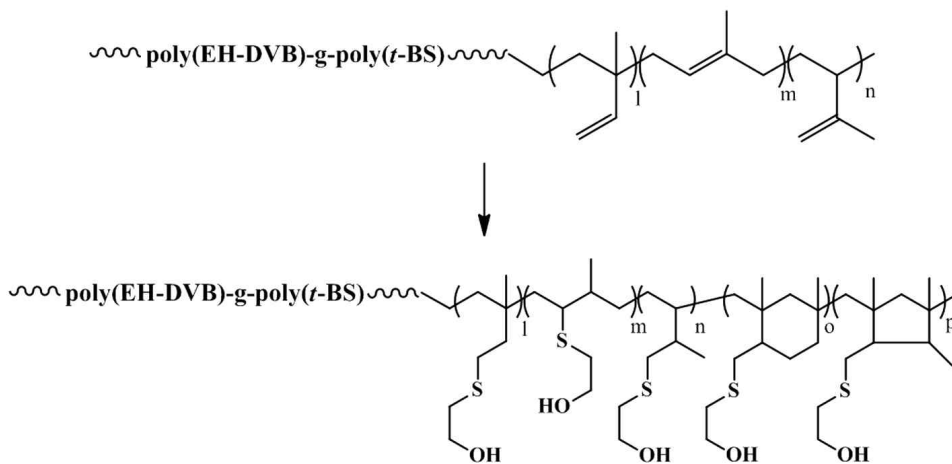


Figure 5. ¹H-NMR spectra of (1) poly(EH-DVB)-g-[poly(*t*-BS)-*b*-polyisoprene] ; (2) hydroxyl end-functionalized poly(EH-DVB)-g-[poly(*t*-BS)-*b*-polyisoprene].

에 비하여 RSH 및 라디칼 개시제의 몰수가 비교 적 높을수록 높은 수율을 보이는 경향을 가지며, 온도 변화에 상당히 민감하게 반응이 조절된다고 보고가 되고 있다. 또한 용매의 극성 정도에도 영향을 받는 것으로 알려져 있다.¹⁰ 말단 폴리이소프렌에는 10~20개 정도의 비닐기가 존재하므로 thiol-ene 반응에 의하여 한번에 다수의 수산기를 부착하는 방법이 될 수 있다.⁸ Scheme 4에 반응경로를 보였으며, 반응 온도 60 °C에서 [C=C] / [RSH] / [AIBN] = 1:10:0.1 조건에서 진행하였다.

Figure 5에서 보인 말단 수산기를 함유하는 PO-g-P(*t*-BS) 폴리올레핀 TPE의 ¹H-NMR 스펙트럼에서 보듯이 황과 양쪽에 결합되어있는 메틸렌기 피크들(H1,2,3=2.2~2.7 ppm)와 -OH기 옆의 메틸렌기(H4=3.6~3.7 ppm)기가 거의 2:1 면적비로 나타남과 동시에 폴리이소프렌 단위체들의 피크는 많이 감소하였음을 알 수 있었다. Poly(*t*-BS) 블록의 면적비를 기준으로 반응 수율을 계산한 결과, 전체 폴리이소프렌 단위체의 비닐 함량



Scheme 4. Introduction of hydroxyl end-functional group by thiol-ene click reaction.

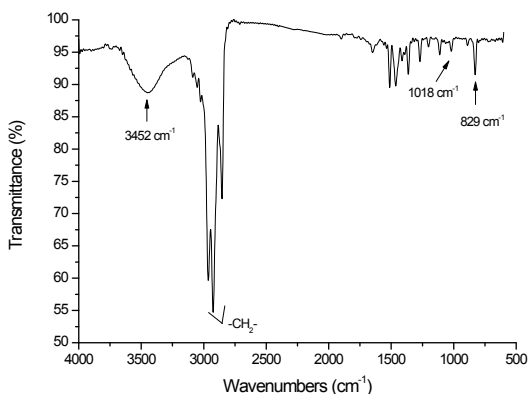


Figure 6. FT-IR spectra of (1) hydroxyl chain-end functionalized poly(EH-DVB)-g-[poly(*t*-BS)-b-polyisoprene].

중에서 약 40%가 thiol-ene 반응에 참여하였으며, 그 중 2-hydroxylthiol이 부가되어 수산기가 sulfide 결합으로 부착된 poly(EH-DVB)-g-[poly(*t*-BS)-b-PI]가 합성되었으며, 단일관능화 수율은 14%로 계산되었다. 이때 반응에 참여한 비닐기 중에서 나머지 비닐기는 라다칼이 존재할 때 인접한 비닐기 사이에 사슬 고리화 반응이 진행되었기 때문이라고 판명되었다. Lowe 등의 연구에 의하면 높은 비닐기 함량의 폴리부타디엔의 thiol-ene 반응에서 2환 고리화 반응이 우세하게 나타나며, 심지어 3환 고리화 까지 반응이 진행된다고 알려져 있다.¹¹ 이런 부반응으로 인해 click 반응수율을 전체적으로 감소시키고 있어, 고리화 반응을 줄이고 click 수율을 높이는 반응 조건을 확립하는 것이 지속적으로 연구되어야 할 과제이다. 그러나 위와 같은 일부 thiol-ene 반응 수율에서도 고분자 연쇄 말단에 3개 이상의 수산기가 부착되는 합성 방법이 될 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한 수산기 관능화 폴리올레핀 TPE에서의 수산기의 존재는 Figure 6에서 보인 FT-IR 스펙트럼에서도 확인되었다. 3452 cm⁻¹에서 O-H stretch 밴드와 1018 cm⁻¹에서의 C-O stretch 밴드가 나타남으로써 그래프트 공중합체 말단에 수산기가 도입되었음을 확인할 수 있었다.

IV. 결론

높은 T_g(>140 °C)를 가지는 폴리올레핀계 열가소성 탄성체로 쓰일 수 있는 poly(EH-DVB)-g-poly(*t*-butylstyrene)를 합성

하는 graft-from 리빙 음이온 중합법을 확립하였다. 2 % 이하의 styrene 단위를 함유하는 관능화 폴리올레핀으로부터 BuLi/TMEDA와 반응시켜 100 % 변환된 그래프트 개시자리를 만든 후 계속되는 중합에 의하여 원하는 분자량의 poly(*t*-butylstyrene) 하드 블록을 도입할 수 있었다. 이러한 고온용 폴리올레핀 TPE의 리빙 고분자 말단에 계속되는 음이온 리빙 중합에 의하여 높은 비닐기를 함유하는 저분자량 폴리이소프렌을 도입하고 2-mercaptoethanol과의 thiol-ene click 반응을 통하여 다수의 수산기를 관능화하는 방법을 제시하였다. 위와 같은 관능화 폴리올레핀 그래프트 고분자는 차후 소프트 블록과 하드 블록의 크기에 따른 상분리 현상과 기계적 성질과의 관계에 대한 연구를 통하여 최적의 고분자 구조를 가지는 기능성 고온 폴리올레핀 TPE로서 활용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 연구는 지식경제부 지원 소재원천기술개발사업의 연구 지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참고 문헌

1. G. Holden, H. R. Kricheldorf, R. P. Quirk, *Thermoplastic Elastomers*, Hanser, Munich (2004).
2. T. C. Chung, *Polym. Sci.*, **27**, 39 (2002).
3. H. L. Lu, T. C. Chung, *J. Polym. Sci., part A: Polym. Chem. Ed.*, **37**, 4176 (1999).
4. R. E. Cunningham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2907 (1978).
5. K. Imaizumi, T. Ono, I. Natori, S. Sakurai, K. Takeda, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **39**, 13 (2001)
6. V. M. Monroy, G. Guevara, I. Leon, A. Correa, and R. Herrera, *Rubber Chemistry and Technology*, **66**, 588 (1993).
7. J. Y. Dong, H. Hong, T. C. Chung, H. C. Wang, S. Datta, *Macromolecules*, **36**, 6000 (2003).
8. N. ten Brummelhuis, C. Diehl, H. Schlaad, *Macromolecules*, **41**, 9946 (2008).
9. J-F Lutz, H. Schlaad, *Polymer*, **49**, 817 (2008)
10. A. B. Lowe, *Polym. Chem.*, **1**, 17 (2010).
11. R. L. A. David, J. A. Kornfield, *Macromolecules*, **41**, 1151 (2008).