

리빙 라디칼 중합법을 사용한 기능성 스타폴리머의 합성 및 구조제어

백경열

1. 서론

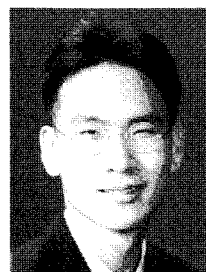
고분자는 통상적으로 다량의 단량체가 중합반응을 통하여 이루어진 직선상의 이차원적인 고분자를 지칭하고 있으나, 스타폴리머는 다수의 직선상의 고분자가 하나의 중심으로 공유 결합된 삼차원 구조의 고분자로서 통상의 직선상의 이차원 고분자에서 발견되지 않은 다양한 성질이 기대되어진다.^{1,2} 스타폴리머는 통상적으로 리빙중합법이라는 고분자의 정밀합성법을 통하여 분자량, 분자량 분포, 조성 및 세부구조를 제어할 수 있으므로 일반적인 자유 라디칼 중합과 같은 무기중합으로 합성되어진 하이퍼브랜치, 그래프트 중합체와 같은 가지화된 고분자와 비교하여 기능과 구조를 보다 정밀하게 제어할 수가 있다. 지금까지 리빙중합법을 통한 스타폴리머의 합성은 리빙음이온 중합과 리빙 양이온 중합과 같은 리빙 이온 중합법을 통하여 합성되어져 왔으나 이온중합의 경우, 고순도의 시약 및 중합조건이 까다롭기 때문에 합성의 어려움이 많고 또한 중합체의 말단 활성종이 이온으로 이루어져 있으므로 알코올, 아민, 산과 같은 극성그룹을 갖고 있는 단량체의 중합의 경우 단량체의 극성그룹을 보호하기 위한 그룹을 단량체에 도입한 뒤 중합 후 합성되어진 고분자에서 보호기를 제거하는 등 극성기를 갖는 기능성 스타폴리머의 합성에 어려움이 많았다.^{3,4} 하지만 최근에 개발되어진 리빙 라디칼 중합법은 중합의 활성종이 중성의 라디칼로써 이러한 극성그룹에 비교적 자유로우며 중합조건이 간단하기 때문에 기능성 스타폴리머의 합성에 매우 적합한 리빙중합법이다.⁵⁻⁸

리빙중합법에 의한 스타폴리머의 합성은 크게 3가지로 나뉘지며 (그림 1), 그림 1(A)를 Core-First법이라 하며 그림 1(B), (C)를 Arm-First법으로 분류하고 있다. 그림 1(A)와 같은 Core-First법은 먼저 개시반응을 시작할 수 있는 기능성 그룹을 3~20개 정도 도입되어진 다관능성 개시제를 통하여 리빙중합을 함으로써 스타폴리머를 합성하는 방법으로써 스타폴리머의 체인의 개수가 다관능성 개시제의 개시반응을 할 수 있는 기능성그룹의 개수에 의존하므로 폴리머의 체인의 개수를 정확하게 제어할 수 있으나, 개시 가능한 기능성 그룹의 개시제에의 도입이 한정되어져 있기 때문에 스타폴리머의 체인의 개수에 한계를 갖고 있다. 반면 그림 1(B)와 같은 Arm-First법의 경우, 먼저 통상의 리빙중합법을 통하여 합성되어진 직선상의 리빙

중합체에 이와 중합반응이 가능한 비닐그룹을 양쪽에 두 개 갖고 있는 divinyl 화합물과 같은 가교제를 첨가함으로써, 중심이 가교구조의 마이크로젤로 구성되어져 있고 비교적 많은 수의 체인의 개수를 갖고 있는 스타폴리머의 합성이 가능하다. 하지만, 그림 1(A)의 Core-First법과 비교하여 체인의 개수를 정확하게 조절할 수 없는 단점이 있다. 그림 1(C)의 Arm-First법은 그림 2(B)와 마찬가지로 통상의 리빙중합으로 합성되어진 직선상의 리빙중합체에 커플링 반응을 일으킬 수 있는 기능성 그룹을 갖는 정지제를 첨가함으로써 스타폴리머를 합성하는 방법으로 커플링 기능성 그룹의 개수에 따라 스타폴리머의 체인 개수를 조절가능하나, 분자량이 큰 고분자와의 반응으로 말미암아 체인의 100% 도입은 쉽지 않은 단점이 있다.

위에서 언급하였다시피 리빙이온중합에 의하여 합성되어진 스타폴리머의 경우, 기능성 그룹의 도입이 쉽지 않아 합성되어진 스타폴리머는 화학적 그룹 도입에서 오는 기능성보다 스타폴리머의 삼차원 구조에서 기인하는 물성연구, 예를 들어 동일 분자량의 직선상의 고분자와 비교하여 삼차원 구조의 스타폴리머의 점성이 매우 낮은 점 등에 치중되어 왔으나, 리빙라디칼 중합법으로 합성된 스타폴리머는 기능성 그룹을 스타폴리머의 체인, 체인의 말단, 그리고 중심에 비교적 손쉽게 선택적으로 그리고 정밀하게 도입이 가능하므로 위에서 언급한 삼차원 구조에서 기인하는 물리적 성질에 도입되어진 기능성그룹의 화학적 성질이 더해져 새로운 특성을 갖는 기능성 재료로써의 응용이 가능하게 되었다.

분자량과 분자량 분포, 기능성 그룹의 위치분포가 제어된 비슷한 종류의 삼차원 구조의 기능성 고분자로서 덴드리머가 있으며, 이미 덴



백경열

1996 숭실대학교 섬유공학과(학사)
 1999 Kyoto University 고분자화학(석사)
 2002 Kyoto University 고분자화학(박사)
 1997 Kyoto University 고분자화학 연구원
 2002~ University of California, Berkeley
 2004 화학과 Post-doc.
 2004~ University of California, Berkeley
 2006 화학공학과 Post-doc.
 2006~ 한국과학기술연구원(KIST) 하이브리드
 현재 재료 연구센터 선임연구원

Well-defined Functionalized Star Polymers by Controlled Radical Polymerizations

한국과학기술연구원(KIST) 하이브리드재료 연구센터 (Kyung-Youl Baek, Polymer Hybrids Research Center, Materials Science and Technology Division, Korea Institute of Science and Technology(KIST), 39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea) e-mail: baek@kist.re.kr

드리머의 완벽한 삼차원 구조를 이용하여 다양한 기능성 그룹을 덴드리머의 표면, 중심, 체인에 선택적으로 도입하여 다양한 기능성을 갖는 연구를 진행하고 있다.^{9,10} 이러한 덴드리머는 전자재료, 에너지재료, 바이오관련 재료에 있어서 뛰어난 기능을 발휘하는 것으로 알려져 있으며, 이러한 특성 발휘를 위해서는 각각의 응용에 맞는 기능성 그룹을 덴드리머의 삼차원 구조에 선택적으로 위치시키는 것이 무엇보다도 중요하기 때문에, 이를 위한 합성, 기능성 관련 연구가 꾸준히 진행되어 오고 있다. 반면, 덴드리머와 비슷한 삼차원 구조를 갖는 스타폴리머의 경우, 리빙중합법을 사용할 경우, 분자량과 분자량 분포, 기능성 그룹의 위치제어가 가능함에도 불구하고 기능성에 관한 연구보다는 상기에서 서술한 물성위주의 연구를 중심으로 진행되어져 왔기 때문에 스타폴리머의 특정재료로서의 응용은 미비한 편이다. **그림 2**에 덴드리머와 스타폴리머의 구조적 특성을 나타내었다. 자세히 살펴보면, 구조적 형태는 덴드리머 및 스타폴리머 모두 용액상에서 구형을 나타내고 있으나 합성 방식에서 스타폴리머는 부가중합에 의해

서, 덴드리머는 축합중합에 의해서 합성되어지고 있으며, 합성되어진 고분자 체인은 하나의 중심으로부터 스타폴리머의 경우는 직선상으로 뻗어있는 반면, 덴드리머는 가지형으로 뻗어있는 있는 특징이 있다. 이러한 특징으로 말미암아 스타폴리머의 밀도는 내부가 외부보다 높으며, 덴드리머의 경우, 내부의 밀도가 외부보다 낮은 구조적인 특징이 있다. 리빙중합법에 의한 스타폴리머의 경우, 분자량 분포(PDI<1.3)를 갖는 반면, 덴드리머는 분자량 분포가 1로써 상당히 정밀하게 합성되어질 수 있으나, 축합중합을 통한 합성이기 때문에 가지의 세대수가 많은 고분자량의 덴드리머의 경우, 합성과 정제의 반복과정을 통하여 구조의 결함이 발생할 수 있으며, 상당한 시간과 노력이 필요한 실정이다. 반면, 스타폴리머의 경우, 부가중합인 리빙중합법으로 합성을 하기 때문에 손쉽게 고분자량을 합성할 수 있으며, 특히 리빙 라디칼 중합법을 이용하면 덴드리머와 같이 다양한 기능성 그룹을 특정한 위치에 선택적으로 도입할 수 있기 때문에 덴드리머에서 보여주었던 다양한 특성을 스타폴리머에서도 기대할 수 있다.

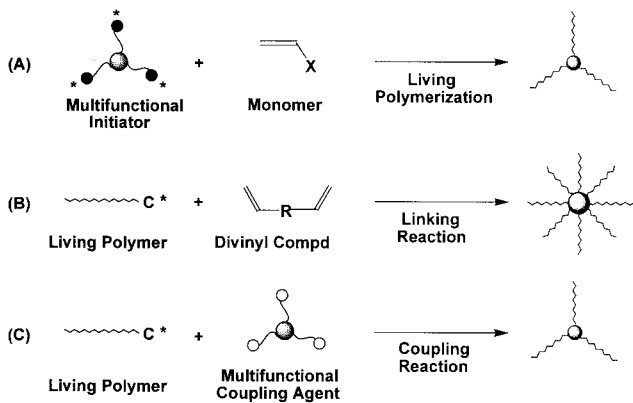


그림 1. 리빙 중합법을 사용한 스타폴리머의 합성방법.

스타폴리머에 있어서 기능화는 개시제, 단량체, 가교제의 설계에 따라서 정밀하게 제어할 수가 있는데, Core-First법의 경우는 개시제를 기능화시킴으로써 중심에 기능성 그룹을 갖는 스타폴리머의 합성이 가능하며, Arm-First법에서는 가교제에 기능성 그룹을 도입함으로써 중심에 기능성 그룹을 갖는 스타폴리머의 합성이 가능하다. 또한 Arm-First법에서는 개시제를 기능화시킴으로써, Core-First법에서는 기능성 그룹을 갖는 정지제를 커플링하는 방법으로 스타폴리머의 표면(체인의 말단)에 기능성 그룹을 도입할 수 있다. 또한 다양한 기능성 단량체를 설계하여 랜덤 공중합 또는 블록공중합을 함으로써 스타폴리머의 체인이 랜덤 또는 블록 공중합체 형태의 기능성 그룹을 갖는 구조를 갖는 스타폴리머의 합성이 가능하다. 즉 리빙 라디칼 중합법을 사용하여 개시제, 단량체, 가교제의 설계에 따라서 스타폴리머의 중심, 체인, 체인의 말단에 극성의 기능성 그룹을 선택적이고도 정밀하게 도입이 가능하기 때문에 향후 기능성 고분자로서의 역할이 기대되어지고 있다(**그림 3**).

본 총설에서는 그 동안 리빙 라디칼 중합법을 사용한 스타폴리머의 합성과 기능성 그룹 도입을 통한 다양한 특성 그리고 스타폴리머의 형태 및 물성에 대해서 간략히 소개하고자 한다.

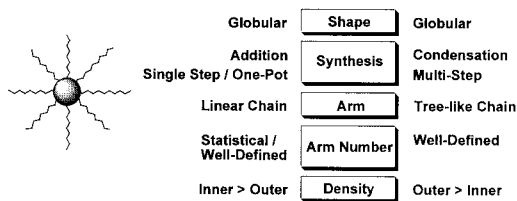


그림 2. 스타폴리머와 덴드리머의 비교.

2. 리빙 라디칼 중합법의 개요

먼저 리빙 라디칼 중합에 대한 간략한 설명을 하고자 한다. 부가중

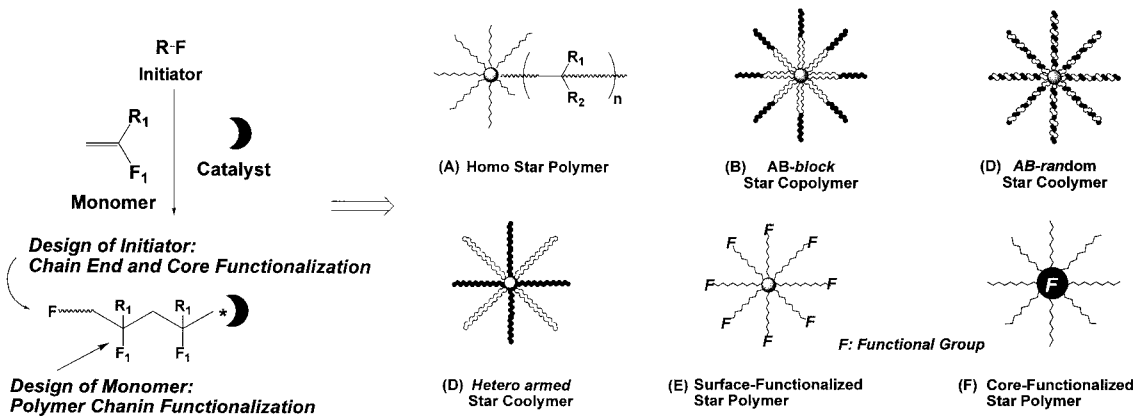


그림 3. 기능성 그룹이 정밀하게 도입된 다양한 스타폴리머의 합성.

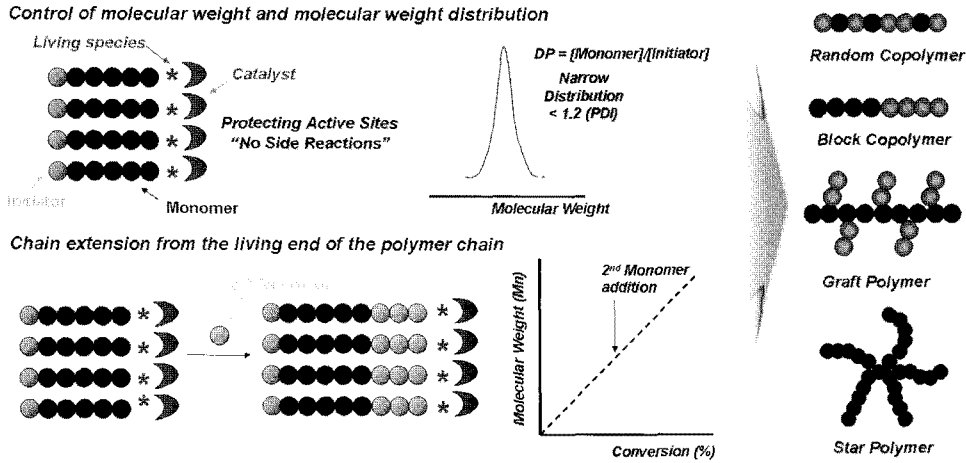


그림 4. 리빙 라디칼 중합법에 의한 분자량 및 분자량 분포의 제어와 이를 통한 화학적 조성 및 구조가 제어된 고분자의 합성.

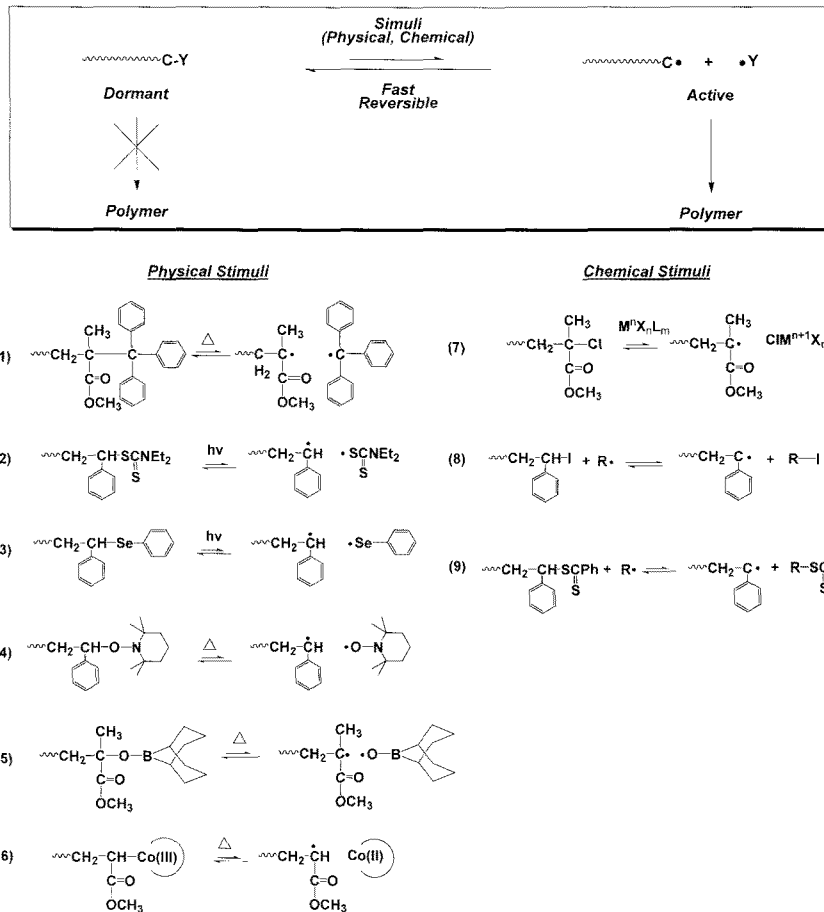


그림 5. 리빙 라디칼 중합법의 기본원리 및 다양한 리빙 라디칼 중합 시스템의 dormant species와 active species와의 교환반응.

합의 한 종류인 라디칼 중합은 기본적으로 개시제, 단량체 및 용매(필요할 경우)로 구성되어지며 간단히 열 또는 빛을 가함으로써 개시반응이 일어나 단량체의 중합이 일어나(성장반응) 고분자가 합성되어지는 비교적 간단한 중합방법으로써 현재 범용수지의 약 50% 이상이 라디칼 중합법에 의해서 합성되어지고 있다. 또한 이온중합과 달리 성장중(active species)이 중성의 라디칼이므로 히드록시기 및 아민기와 같은 극성기에 대해서 비교적 안정하므로 극성 고분자와 고분자

와 같은 기능성 고분자의 합성 등 합성에 매우 적합한 중합법이다. 하지만, 성장중인 라디칼의 반응성이 매우 크기 때문에 중합반응은 보통 제어하기가 쉽지 않으며 이러한 반응성으로 말미암아 중합 중에 짝지음(coupling) 또는 주고반기반응(disproportionation)과 같은 부반응으로 발생하여 중합이 도중에 종결되어짐으로써(정지반응, termination), 원하는 분자량과 구조의 고분자 및 특정위치에 조성을 갖는 고분자의 합성이 어렵고 비교적 넓은 분자량 분포를 갖게 된다.¹¹

리빙 라디칼 중합법은 통상의 라디칼 중합에서 보이는 이동반응 및 정지반응이 거의 없는 개시반응과 성장반응만으로 이루어져 있으며, 또한 개시반응이 성장반응에 비해 매우 빠른 속도로 진행되기 때문에 고분자 체인이 균일하게 성장하여 분자량이 일정하며 분자량 분포가 제어된 고분자가 얻어지게 되며, 분자량은 개시제와 단량체 초기농도비와 중합율에 의해서 정해지게 된다. 또한 이동반응, 정지반응이 적기 때문에 중합이 완결된 상태에서도 고분자 말단인 라디칼 성장종이 살아있어(livingness) 새로운 종류의 단량체를 첨가하였을 경우, 다시 중합이 시작되어 두 가지 이상의 고분자로 이루어진 블록공중합체의 합성이라든지 말단에 기능성기가 도입된 고분자 등 구조와 조성이 제어된 고분자의 합성이 가능하다(그림 4). 이러한 리빙 라디칼 중합을 실현하기 위해서는 반응성이 높은 라디칼 성장종이 일으키는 부반응에 의한 이동반응 및 정지반응을 효과적으로 제어해야 할 필요성이 있는데 이를 위하여 그림 5와 같이 라디칼 활성 종(active species, $\sim C^*$)을 보다 안정한 공유결합종(dormant species, $\sim C-X$)으로 빠르고 가역적으로 변환시킬 수 있는 시스템을 구축해야 한다. 즉 대부분의 중합시간에서 고분자의 말단이 중합이 일어나지 않는 공유결합종을 형성하고 있다가 물리적 또는 화학적 외부 자극에 의해 순간적으로 활성종을 형성시켜 단량체와 반응을 한 뒤(중합) 다시 안정한 공유결합종을 형성시킴으로써 전체적으로 라디칼 활성종의 농도를 감소시킴으로써 부반응을 줄일 수 있으며 이를 통하여 중합을 제어할 수가 있는 것이다. 그림 5에 다양한 종류의 리빙 라디칼 중합 시스템에서의 dormant species와 active species와의 교환반응을 보여주고 있는데, (1)~(6)은 물리적 외부 자극에 따라 활성종을 생성하며, (7)~(9)는 화학적 자극에 의해서 활성종을 생성한다. 그 중에서도 (4)는 nitroxide에 의한 리빙 라디칼 중합(NMRP, Nitroxide Mediated Radical Polymerization)이라 불리며 TEMPO의 옆에 의한 가역적 반응에 의해 활성화되며,⁷ (7)은 전이금속에 의한 리빙 라디칼 중합 또는 원자이동 라디칼중합(ATRP, Atom Transfer Radical Polymerization)이라 불리며 성장 말단의 탄소-할로겐 결합이 전이금속에 의해 가역적으로 활성화되며,^{5,6} (9)는 RAFT(Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) 중합이라 불리며 말단이 라디칼의 공격을 받아 말단기가

가역적으로 이동하는 방식으로 성장 라디칼을 생성한다.⁸ 여러 가지 리빙 라디칼 중합시스템에서 특히 이 세 가지 종류의 리빙 라디칼 중합방식이 현재 가장 많이 사용되어지고 있으며, 특히 전이금속에 의한 리빙 라디칼 중합의 경우, 비교적 간단한 중합 시스템의 설계와 제어 가능한 단량체의 종류가 많아 현재 가장 활발히 연구되어지고 있는 중합법이다(그림 5).

3. 리빙 라디칼 중합법을 통한 스타폴리머의 합성 및 구조제어

3.1 Core-First법에 의한 스타폴리머의 합성

Core-First법에 의한 스타폴리머의 합성은 NMRP, ATRP, RAFT 등 다양한 리빙 라디칼 중합법에 의해서 합성되어져 왔다. 먼저 NMRP에서는 Hawker 그룹이 그림 6(A)와 같이 분자하나에서 3개의 개시반응을 일으킬 수 있는 TEMPO alkoxy amine 그룹을 포함하는 3관능성 개시제를 합성한 뒤, 스타이렌을 130도에서 72시간 벌크 중합한 결과, 분자량 분포 1.2의 스타폴리머의 합성을 처음으로 보고하였다(그림 6(B)). 합성되어진 폴리스타이렌 스타폴리머를 가수분해하여 직선상의 폴리스타이렌으로 만든 뒤 분석한 결과, 이론치의 분자량과 잘 일치하였으며 이를 통하여 부반응 없이 3관능개시제의 각각의 개시 포인트에서 똑같은 속도로 정확히 개시반응을 시작하는 높은 개시효율을 보이는 것을 알 수 있었다(그림 6(C)).¹² Gnanou 그룹은 그림 6(D)와 같은 통상의 TEMPO alkoxy amine을 개시제를 개질하여 폴리스타이렌 스타폴리머뿐만 아니라, 폴리아크릴레이트의 스타폴리머, 이들의 블록공중합체를 체인으로 하는 스타폴리머의 합성을 보고하였다.¹³ 또한, 그림 6(E)와 같은 가지형의 덴드리머의 TEMPO alkoxy amine 개시제를 사용할 경우에는 비교적 많은 수의 12개의 폴리스타이렌 체인을 갖는 스타폴리머를 합성할 수 있으며,¹⁴ 그 외에도 사이클로덱스트린(F)을 베이스로 하는 다양한 종류의 TEMPO alkoxy amine 다관능성 개시제를 통한 스타폴리머의 합성이 보고되고 있다.¹⁵

ATRP의 경우, TEMPO alkoxy amine으로 이루어진 NMRP 개

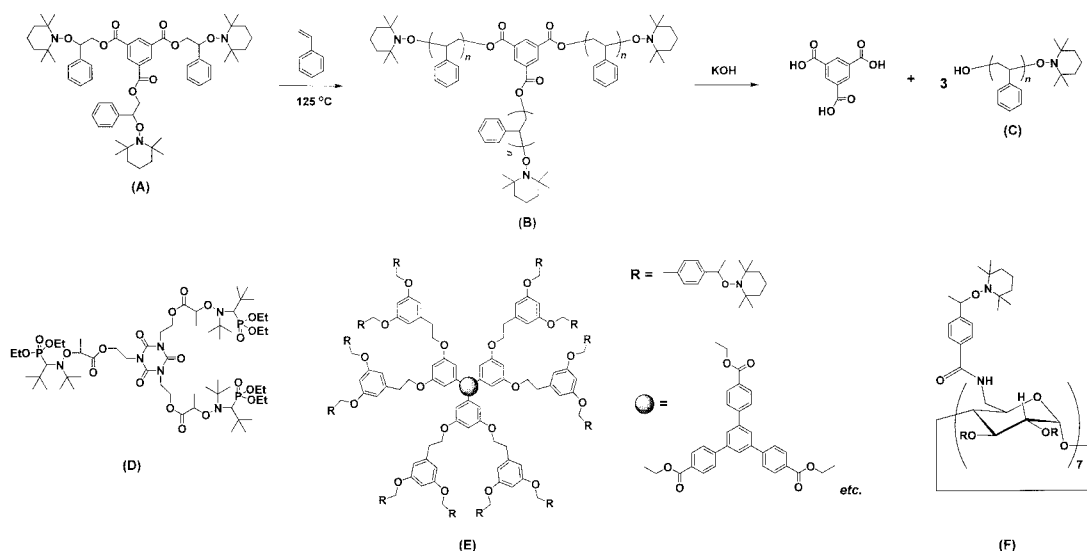


그림 6. 다양한 종류의 NMRP 다관능성 개시제.

시제와 비교하여 알킬 할라이드 계열의 ATRP 개시제의 설계 및 합성이 간단하므로 Core-First법을 통한 스타폴리머의 합성이 비교적 많이 보고되어지고 있는 편이다. Sawamoto 그룹은 **그림 7(A)**와 같은 Calixarene을 베이스로 한 4, 6, 8개의 다관능성 알킬할라이드 개시제를 합성한 뒤 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 와 $Al(OiPr)_3$ 촉매시스템을 사용하여 메틸메타크릴레이트(MMA)를 중합함으로써 분자량 분포가 1.3 이하의 4, 6, 8개의 PMMA의 체인을 갖는 스타폴리머를 합성하였고, 같은 개시제와 시스템을 사용하여 MMA와 부틸메타크릴레이트(BMA)의 블록공중합체를 체인으로 갖는 스타폴리머 역시 합성하였다.¹⁶ Gnanou 그룹도 같은 계열의 Calixarene 다관능성 알킬 할라이드 개시제를 사용하여 Cu(I)/dNBpy 촉매시스템에서 스타이렌, 메타크릴레이트, 아크릴레이트의 스타폴리머를 합성하였고(**그림 7(B)**), 이러한 단량체로 구성된 블록공중합체의 스타폴리머의 합성 역시 성공하였다.¹⁷ Matyjaszewski 그룹에서는 **그림 7(C), (D)**와 같은 하이브리드 타입의 cyclotetrasiloxane 다관능성 개시제 및 cyclophosphazene을 사용하여 Cu 촉매시스템에서 분자량과 분자량 분포가 잘 제어된 폴리스타이렌 하이브리드 스타폴리머를 합성하였으며¹⁸ Fraser 그룹에서는 금속과 리간드의 배위를 이용한 다관능성 개시제를 합성하여, 중심에 금속을 갖는 메탈로 스타폴리머를 합성하였다 (**그림 7(E)**).¹⁹ 또한 carbosilane, polyester(**그림 7(F)**), polyarylether 골격으로 이루어진 다양한 종류의 덴드리머형의 말단에 개시

체를 도입한 매크로 개시제를 사용하여 비교적 많은 수의 체인을 갖는 스타이렌, 메타크릴레이트 및 아크릴레이트 등으로 구성되어진 다양한 종류의 스타폴리머 및 스타 블록공중합체를 Cu 및 Ni촉매를 사용하여 합성하였다.²⁰⁻²² 그 외에도 glucose(**그림 7(G)**), cyclodextrin(**그림 7(H)**) 등 알킬 할라이드가 도입될 수 있는 다양한 종류의 골격을 갖는 다관능성 개시제가 합성되어 주로 Cu 촉매 시스템에서 다양한 스타폴리머를 합성한 예가 보고되고 있다.^{23,24}

RAFT의 경우는 적용되어지는 연쇄 이동체인 thiocarbonylthio 화합물, ZC(S)SR의 비활성의 Z그룹과 활성의 R그룹에 따라 Core-First법과 Arm-First법 2가지로 나뉘는데 Core-First법의 경우, **그림 8(A), (B)**와 같이 중심에 해당되는 부분에 thiocarbonylthio 그룹의 활성 R그룹을 연결시킴으로써 말단기의 가역적 이동에 따라 만들어진 활성종인 라디칼이 중심에서 발생되어 단량체가 중합되어 스타폴리머가 합성이 된다. Rizzardo 그룹에서 처음으로 스타이렌을 이용하여 벤젠그룹에 4, 6개의 thiocarbonylthio을 갖는 개시제를 사용하여 4, 6개의 폴리스타이렌 체인을 갖는 스타폴리머를 합성하였으며,²⁵ Davis 그룹에서는 동일 개시제를 사용하여 스타폴리머를 합성한 결과, ATRP에 비해 스타-스타 커플링 반응과 같은 부작용이 심하여, thiocarbonylthio 개시제의 설계 및 농도가 스타폴리머의 합성에 중요한 요소임을 보고하였다.²⁶ 이외에도 사이클로텍스트린 및 덴드리머와 같은 구조를 갖는 thiocarbonylthio 개시제를 이

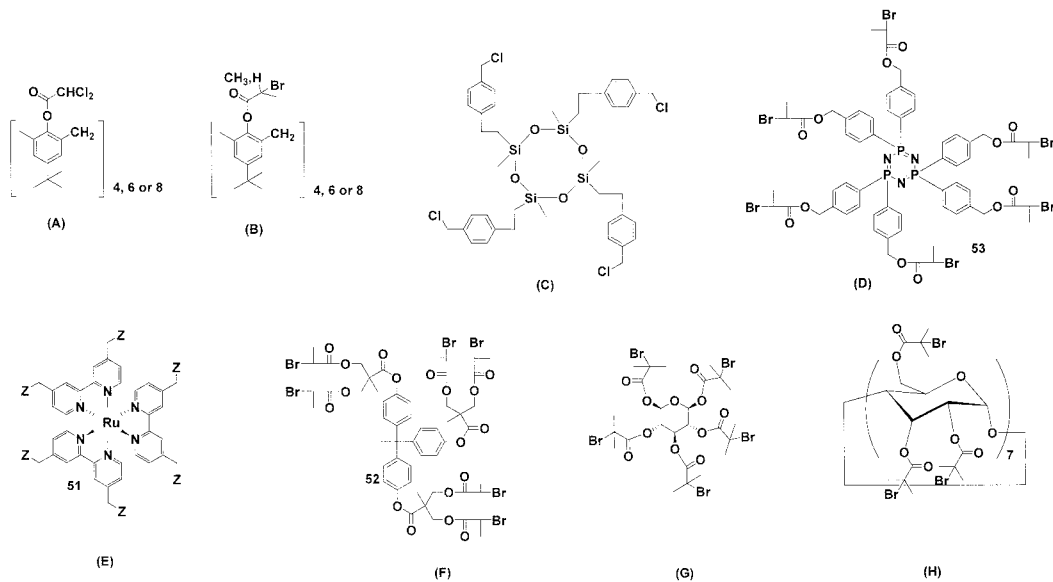


그림 7. 다양한 종류의 ATRP 다관능성 개시제.

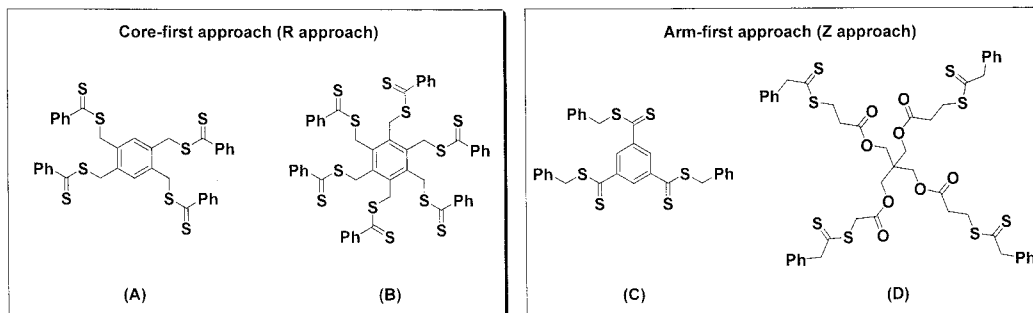


그림 8. Core-First method의 RAFT 개시제(A), (B)와 Arm-First method의 RAFT 개시제(C), (D).

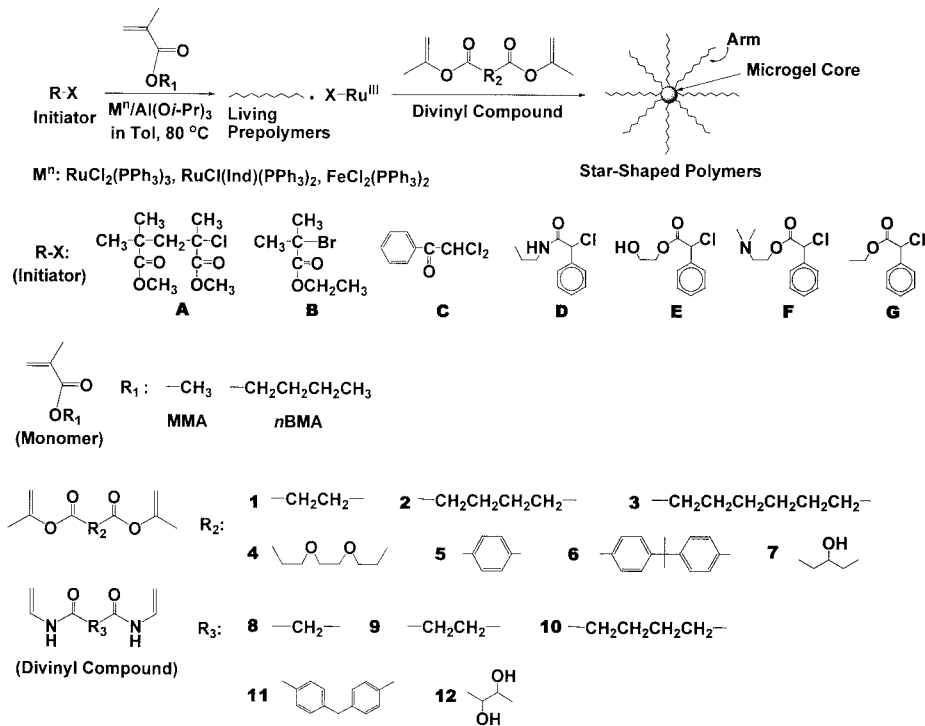


그림 9. ATRP의 Arm-First method의 가교제 방법을 사용한 스타폴리머의 합성.

용하여 폴리비닐알코올(PVA), 폴리이소프로필아크릴아미드(PNIPAM)와 같은 기능성 고분자 체인을 갖는 스타폴리머의 합성도 보고되고 있다.^{27,28}

3.2 Arm-First법에 의한 스타폴리머의 합성

Arm-First법의 가교제를 이용하는 방법의 경우(그림 1(B)), Core-First법과 비교하여 특별하게 개시제를 설계할 필요가 없고 divinyl 화합물과 같은 가교제만 첨가하면 됨으로써 비교적 간단하게 스타폴리머를 합성할 수 있으며, 비교적 많은 수의 체인을 갖고 중심에 가교제에 의한 마이크로 젤을 포함하는 특징이 있다. NMRP에서는 Solomon 그룹에서 TEMPO 개시제를 이용하여 스타이렌을 중합한 뒤, divinyl benzene(DVB)과 반응시킴으로써 폴리스타이렌 스타폴리머의 합성 가능한 것을 처음으로 보고하였다.²⁹ Hawker 그룹에서는 스타폴리머의 합성에 Combinatorial 기술을 이용하여 TEMPO alkoxy amine 개시제, 스타이렌, DVB로 이루어지는 스타폴리머의 합성을 다양한 조건에서 중합하여 빠르고 효과적인 스크리닝을 통한 최적의 수율을 갖는 스타폴리머의 합성조건을 쉽게 찾아내었다.³⁰ 이를 토대로 하여 알코올과 같은 극성 그룹을 갖는 TEMPO alkoxy amine 개시제를 합성하여 체인 말단에 알코올 그룹을 갖는 스타폴리머를 합성하였고 또한 아크릴아미드와 같은 극성 단량체와 스타이렌의 비극성 단량체를 블록공중합체하여 가교제와 반응하는 방법으로 양친매성 블록 스타폴리머를 합성한 뒤 촉매로서의 가능성에 대해서 연구하였다.³¹

ATRP의 경우, Matyjaszewski 그룹이 개발한 Cu 촉매 시스템을 이용하여 스타이렌과 DVB 가교제를 이용한 방법을 통하여 스타폴리머의 합성이 가능한 것을 처음으로 보고하였고 이후 스타이렌 또는 아크릴레이트 유도체로 구성된 다양한 종류의 스타폴리머 또는 블록공중합체의 스타폴리머의 합성이 보고되었다.^{32,33} Sawamoto 그룹에서는 Ru 촉매 시스템 하에서 스타폴리머의 합성경로 및 수율 등에

대하여 체계적으로 연구를 진행하여 스타폴리머의 체인 길이, 사용되어지는 divinyl 가교제의 종류 및 농도에 따른 스타폴리머의 수율, 분자량, 크기, 형태, 체인의 개수에 대하여 연구하였다(그림 9).³⁴ 그 결과 Ru 촉매를 이용한 MMA의 중합에 있어서는 bisphenol dimethacrylate(BPDMA)와 같은 vinyl그룹 사이의 비교적 리지드한 구조를 갖는 divinyl 가교제가 높은 수율을 나타내었고, 첨가하는 가교제의 양이 증가할수록 스타폴리머의 분자량 및 체인의 개수, 크기가 증가하는 것을 발견하였다.³⁵ 또한 그림 9의 D-F와 같은 아마이드, 알코올과 같은 극성그룹을 갖는 알킬 할라이드 개시제를 사용하여 체인의 말단이 극성인 스타폴리머를 합성하였으며,³⁶ MMA와 BMA의 랜덤 또는 블록공중합체를 체인으로 갖는 스타폴리머를 역시 합성하였다.³⁷ 또한 가교제인 divinyl 화합물의 vinyl그룹 사이에 아마이드, 알코올과 같은 극성그룹을 도입하여 직선상의 리빙 PMMA와 가교반응을 시킴으로써 마이크로젤의 중심이 극성화된 스타폴리머의 합성 역시 보고하였다.³⁸

RAFT에 의한 Arm-First법의 가교제를 통한 스타폴리머의 합성은 비교적 적게 보고되었는데, Davis 그룹은 폴리스타이렌과 DVB를 이용하여 스타폴리머의 합성을 보고하였으며,³⁹ Pan 그룹은 폴리스타이렌과 폴리이소부틸아크릴아미드의 블록공중합체와 DVB와의 반응을 통하여 블록 스타폴리머의 합성을 보고하였다.⁴⁰ 이외에도 Gnanou 그룹에서는 xanthate를 연쇄이동체로 이용한 MADIX (Macromoleculr Design by the interchange of Xanthates) 방법을 이용하여 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드 스타폴리머의 합성이 가능한 것을 보고하였다.⁴¹

Arm-First법의 가교제를 이용한 방법을 통해서 성질이 상이한 두 종류의 고분자를 체인으로 갖는 헤테로 체인의 스타폴리머를 합성이 가능한데, Matyjaszewski 그룹에서는 Arm-First법에 의해서 합성되어진 호모 스타폴리머의 마이크로젤에 남아있는 말단 할라이드 개

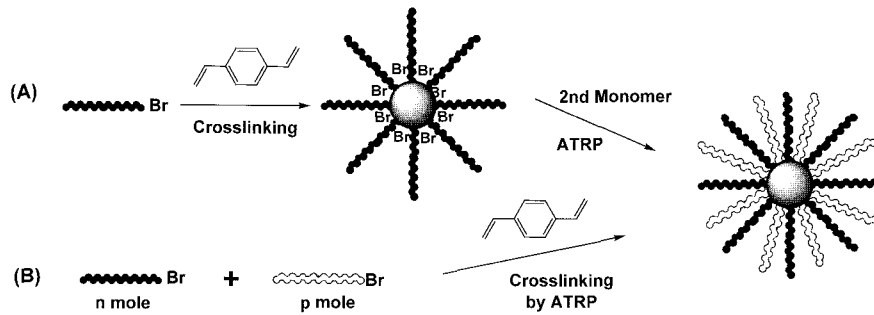


그림 10. ATRP의 Arm-First method 가교제 방법을 사용한 헤테로 스타폴리머의 합성.

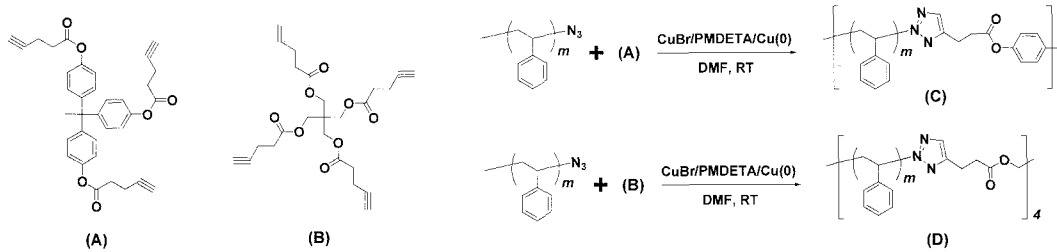


그림 11. ATRP의 Arm-First method 정지제 방법을 사용한 스타폴리머의 합성.

시제에 다른 종류의 단량체를 중합함으로써 합성하는 방법(그림 10(A))과⁴² 또 다른 방법으로 성질이 상이한 직선상의 리빙 중합체를 미리 준비하여 가교제와 반응시킴으로써 헤테로 체인을 갖는 스타폴리머를 합성하는 방법 두 가지를 소개하였다(그림 10(B)).⁴³

그림 1(C)의 Arm-First법의 정지제를 이용하는 방법은 RAFT에 있어서 연쇄 이동제인 thiocarbonylthio 화합물, ZC(S)SR의 비활성의 Z그룹을 중심에 thiocarbonylthio 그룹을 연결시킴으로써 말단기의 가역적 이동에 따라 생성된 활성의 R그룹에서 발생한 라디칼에서 중합이 발생하여 직선상의 고분자가 형성된 뒤, 최종적으로 중심과 직선상의 고분자의 연쇄이동반응을 통한 교환반응을 통하여 스타폴리머가 형성되어지는데 (그림 8(C),(D)) Barner-Kowollik 그룹의 보고에 의하면 Core-First법과 비교하여 스타-스타 커플링과 같은 부반응이 적을 특징이 있는 반면, 직선상 고분자의 분자량이 커짐에 따른 교환반응이 어려워 반응에 참여하지 못한 활성의 직선상의 고분자끼리의 커플링이 생기는 단점이 있다.⁴⁴

이외에도 ATRP로 합성되어진 직선상의 리빙 중합체의 말단을 아자이드 그룹으로 만든 뒤, 알킨그룹을 갖는 정지제와 클릭 케미스트리를 이용한 커플링 반응을 통하여 스타폴리머를 합성할 수 있으며 (그림 11)⁴⁵ 또한, 초분자 화학을 이용한 방법으로 직선상의 고분자 말단에 초분자를 형성할 수 있는 기능성 그룹을 도입하여 자기조립반응을 통한 스타폴리머를 합성할 수 있다.⁴⁶ 그 외에도 Core-First법에서도 이용하였던 금속-리간드 배위를 이용하여 직선상의 고분자 말단에 리간드를 도입하여 금속과 배위시키는 방법으로 스타 폴리머의 합성이 가능하다.⁴⁷

3.3 스타폴리머의 물성

리빙 라디칼 중합법을 통하여 합성되어진 스타폴리머의 분자량에 따른 크기 및 형태를 Sawamoto 그룹에서 합성한 중심에 마이크로젤을 갖는 스타폴리머를 이용하여 살펴보면, 직선상의 리빙 중합체의 분자량과 첨가되어지는 가교제의 양에 따라 분자량은 수천에서 수백만까지 합성이 가능하며, 스타폴리머 체인의 수는 ~수십 정도에 분

자의 크기(R_g)는 ~수십 nm 정도임을 알 수 있었다. 이러한 스타폴리머의 분자량, 체인수, 크기는 직선상의 고분자의 분자량 및 가교제의 농도에 따라서 조절이 가능하였다. 스타폴리머의 용액상의 형태와 마이크로젤 중심의 크기를 알아보기 위해서 절대분자량이 525,000이고 체인의 수가 29개인 스타폴리머를 사용하여 SAXS를 통하여 분석한 결과, 스타폴리머는 용액 상에서 구형의 형태였으며, 중심의 마이크로젤의 반경은 2.7 nm, 스타폴리머의 체인인 분자량 13,200의 직선상 고분자의 반경은 8.8 nm임을 알 수 있었다. 비슷한 분자량의 스타폴리머를 사용하여 AFM과 TEM을 통하여 고체상(필름상)의 형태를 살펴본 결과, 중심의 마이크로젤의 크기가 용액상과 비교하여 반경이 더 작은 것을 알 수 있었으며, 이는 용액 상에서 마이크로젤이 용매에 팽윤되어서 부피가 커졌기 때문으로 설명하고 있다. 또한 전체 스타폴리머 크기의 경우는 고체상이 용액상보다 큰 것을 알 수 있었는데, 이는 용액 상에서는 스타폴리머가 구형으로 존재하다가 고체상의 표면에서 납작해졌기 때문으로 생각되어진다. 스타폴리머와 동일분자량을 갖는 직선상의 고분자를 비교하였을 경우, 전체적으로 크기가 직선상의 고분자와 비교하여 작았으며, 이는 스타폴리머가 직선상의 고분자보다 매우 콤팩트한 형태를 갖고 있음을 의미하여, 이로 인하여 일반적으로 스타폴리머는 직선상의 고분자와 비교하여 매우 낮은 점성을 보이는 특징을 갖고 있다(그림 12).^{35,48}

4. 기능성 스타폴리머에의 응용

기능성 그룹이 정밀하게 도입된 스타폴리머의 경우, 덴드리머와 같이 기능성 고분자로서 여러 가지 응용이 기대되어지고 있다.⁴⁹⁻⁵⁴ 본 총설에서는 스타폴리머를 촉매로 이용한 경우에 대해서 간략히 소개하고자 한다. Sawamoto 그룹에서 개발한 중심의 마이크로젤에 아미드기와 같은 극성 그룹을 갖는 스타폴리머의 경우, 분자 하나당 많은 수의 극성그룹이 중심에 농축되어져 있기 때문에 극성 그룹이 체인이

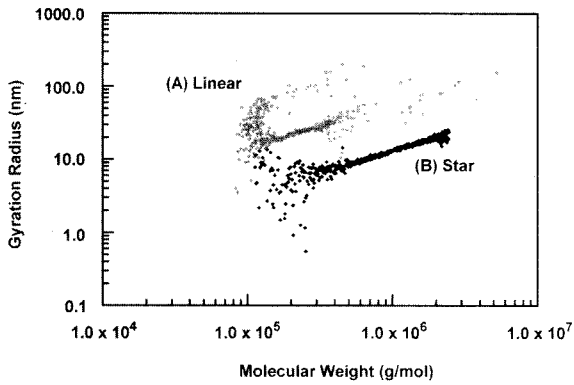


그림 12. 동일분자량을 갖는 직선상의 고분자와 스타폴리머의 사이즈 비교.

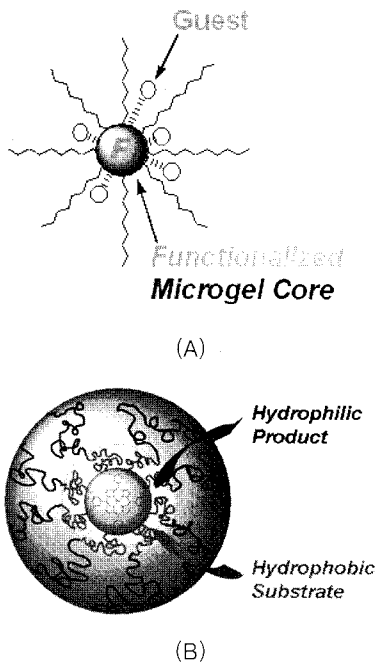


그림 13. 기능성 스타폴리머의 촉매로서의 응용.

나 체인의 말단에 분포되어져 있는 스타폴리머와 비교하여 저분자 화합물과 상호작용이 클 것으로 예상되어진다. 실제로 중심에 아마이드기를 갖는 스타폴리머는 동일 화학조성의 직선상의 고분자 및 체인의 말단에 아마이드기를 갖는 스타폴리머와 비교하여 극성과 비극성 화합물이 섞여 있는 혼합물에서 선택적이고 매우 강하게 극성화합물과 상호작용을 하는 것을 발견하였다(그림 13(A)).⁵¹ 이러한 현상은 Hawker 그룹에서 합성한 폴리스타이렌과 폴리비닐피리딘 블록 공중합체를 체인으로 갖는 스타폴리머에 있어서도 극성의 색소 분자가 내부의 극성 피리딘 그룹과 상호작용을 통하여 encapsulation 되는 것에서도 알 수 있다.³¹ 또한 직선상의 고분자가 가교제와 반응시, 금속과 배위가 가능한 리간드를 갖는 단량체를 공중합시킴으로써 중심에 금속 마이크로젤을 갖는 스타폴리머를 합성하여 고분자 촉매로써 응용한 결과, 저분자 촉매, 담지 촉매, 직선상 고분자 촉매와 비교하여 효과적으로 저분자 물질을 산화, 환원시키는 것을 알 수 있었으며, 이러한 스타폴리머 촉매는 저분자 촉매와 비교하여 침전과 같은 간단한 방법을 통하여 쉽게 분리, 회수가 가능하기 때문에 재사용이

가능한 특징이 있다.^{48,52,53} 또한 스타폴리머의 체인을 단일 고분자에서 양친매성 고분자 또는 블록공중합체를 만들어 저분자의 기질이 스타폴리머 중심의 촉매와 반응하기 쉽도록하여 촉매 반응 효율을 높이는 경우도 있다. Frechet 그룹에서 합성한 체인의 바깥쪽 블록이 친수성이고 안쪽이 소수성, 그리고 중심이 광촉매로 이루어진 스타폴리머를 사용하여 메탄올과 같은 극성용액에서 소수성 기질을 사용하여 촉매반응을 시켜본 결과, 동일 농도의 저분자 광촉매와 비교하여 반응속도가 2배 이상 증가하는 것을 알 수 있었으며 이는 소수성 기질이 소수성 블록으로 이루어진 스타폴리머의 내부로 응축되어, 중심의 광촉매와 반응을 일으킬 수 있는 확률이 올라갔기 때문으로 생각되어진다(그림 13(B)).⁵⁴

이와 같이 리빙 라디칼 중합법을 통하여 기능성 그룹을 스타폴리머의 특정위치에 선택적으로 도입할 경우, 스타폴리머 특유의 삼차원적 구조로 인하여 기존의 이차원적인 직선상의 고분자가 발휘하기 힘든 다양한 기능성을 나타내는 기능성 고분자로서 역할이 기대되어진다.

참고문헌

1. K. Hatada, T. Kitayama, and O. Vogl, Eds., *Macromolecular Design of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, New York, 1997.
2. K. Mishra and S. Kobayashi, *Star and Hyperbranched Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1999.
3. H. L. Hsieh and R. P. Quirk, *Anionic Polymerization*, Marcel Dekker, New York, p 333-368 (1996).
4. M. Sawamoto, S. Kanaoka, and T. Higashimura, In *Hyper-Structured Molecules I: Chemistry, Physics and Applications*, H. Sasabe Ed., Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, p 43-61 (1999).
5. M. Kamigaito, T. Ando, and M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001).
6. K. Matyjaszewski and J. Xia, *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001).
7. C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth, *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001).
8. J. Chiefara, Y. K. 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. Tang, *Macromolecules*, **31**, 5559 (1998).
9. S. M. Grayson and J. M. J. Frechet, *Chem. Rev.*, **101**, 3819 (2001).
10. D. A. Tomalia, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 294 (2005).
11. G. Moad and D. H. Solomon, *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Pergamon, Oxford, 1995.
12. C. J. Hawker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1456 (1995).
13. S. Robin, O. Guerret, J.-L. Couturier, and Y. Gnanou, *Macromolecules*, **35**, 2481 (2002).
14. Y. Miura and H. Dote, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 3689 (2005).
15. T. Kakuchi, A. Narumi, T. Matsuda, Y. Miura, N. Sugimoto, T. Satoh, and H. Koga, *Macromolecules*, **36**, 3914 (2003).
16. J. Ueda, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **31**, 6762 (1998).
17. S. Angot, K. S. Murthy, D. Taton, and Y. Gnanou, *Macro-*

- molecules*, **33**, 7261 (2000).
18. K. Matyjaszewski, P. J. Miller, J. Pyun, G. Kickelbick, and S. Diamanti, *Macromolecules*, **32**, 6526 (1999).
 19. R. M. Johnson, P. S. Corbini, C. Ng, and C. L. Fraser, *Macromolecules*, **33**, 7404 (2000).
 20. N. J. Hovestad, G. van Koten, S. A. F. Bon, and D. M. Haddleton, *Macromolecules*, **33**, 7261 (2000).
 21. A. Heise, J. L. Hedrick, M. Trollsas, R. D. Miller, and C. W. Franck, *Macromolecules*, **33**, 7261 (2000).
 22. Y. Zhao, Y. Chen, C. Chen, and F. Xi, *Polymer*, **46**, 5808 (2005).
 23. D. M. Haddleton, R. Edmonds, A. M. Heming, E. J. Kelly, and D. Kukulj, *New J. Chem.*, **23**, 477 (1999).
 24. F. A. Plamper, H. Becker, M. Lanzendorfer, M. Patel, A. Wittemann, M. Ballauff, and A. H. E. Muller, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 1813 (2005).
 25. Y. K. Chong, T. P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Macromolecules*, **32**, 2071 (1999).
 26. M. H. Stenzel–Rozenbaum, T. P. Davis, V. Chen, and A. G. Fane J., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 2777 (2001).
 27. M. H. Stenzel, T. P. Davis, and Barner–Kowollik, *Chem. Commun.*, 1546 (2004).
 28. Y. Z. You, C. Y. Hong, and C.–Y. Pan, *Adv. Mater.*, **16**, 1953 (2004).
 29. S. Abrol, P. A. Kambouris, M. G. Looney, and D. H. Solomon, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 755 (1997).
 30. A. W. Bosman, A. Heumann, G. Klaerner, D. Benoit, J. M. J. Fréchet, and C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6461 (2001).
 31. A. W. Bosman, R. Vestberg, A. Heumann, J. M. J. Fréchet, and C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 715 (2003).
 32. J. Xia, X. Zhang, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **32**, 4482 (1999).
 33. J. Xia, X. Zhang, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **33**, 2340 (2000).
 34. K.–Y. Baek, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **34**, 215 (2001).
 35. K.–Y. Baek, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2245 (2002).
 36. K.–Y. Baek, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, 1972 (2002).
 37. K.–Y. Baek, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, 633 (2002).
 38. K.–Y. Baek, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **34**, 7629 (2001).
 39. H. T. Lord, J. F. Quinn, S. D. Angus, M. R. Whittaker, M. H. Stenzel, and T. P. Davis, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2819 (2003).
 40. G. H. Zhang and C. Y. Pan, *Polymer*, **46**, 2802 (2005).
 41. D. Taton, J.–F. Baussard, L. Dupayage, Y. Gnanou, Mathias Destarac, C. Mignaud, and C. Pitois, *ACS Series, Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski, Editor, **Vol 39**, 578 (2006).
 42. H. Gao and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **39**, 3154 (2006).
 43. H. Gao and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11828 (2007).
 44. H. Chaffey–Millar, M. Busch, T. P. Davis, M. H. Stenzel, and C. Barner–Kowollik, *Macromol. Theory Simul.*, **14**, 143 (2005).
 45. H. Gao and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **39**, 4960 (2006).
 46. E. M. Todd and S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14534 (2007).
 47. R. Hoogenboom and U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, **35**, 622 (2006).
 48. T. Terashima, M. Kamigaito, K.–Y. Baek, T. Ando, and M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5288 (2003).
 49. T. Erdogan, E. Gungor, H. Durmaz, G. Hizal, and U. Tunca, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, 1396 (2006).
 50. W. Yuan, J. Yuan, S. Zheng, and X. Hong, *Polymer*, **48**, 2585 (2007).
 51. K.–Y. Baek, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **35**, 1493 (2002).
 52. T. Terashima, M. Ouchi, T. Ando, and M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11014 (2006).
 53. T. Terashima, M. Ouchi, T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **40**, 9575 (2007).
 54. W. R. Dichtel, K.–Y. Baek, J. M. J. Fréchet, I. B. Rietveld, and S. A. J. Vinogradov, *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 4939 (2006).