

ATRP(atom transfer radical polymerization)에 의한 polystyrene과 poly ethylene glycol methyl ether methacrylate(PEGMA)의 블록 공중합체의 합성

김상현[†]

한밭대학교 응용화학과
(2009년 6월 30일 접수 ; 2009년 9월 24일 채택)

Synthesis of block copolymer of polystyrene and poly ethylene glycol methyl ether methacrylate(PEGMA) by ATRP (atom transfer radical polymerization)

Sang-Hern Kim[†]

*Department of Applied Chemistry, Hanbat National University,
Daejeon, 305-719, Korea.
(Received June 30, 2009 ; Accepted September 24, 2009)*

Abstract: In this study, block copolymer of polystyrene and poly ethylene glycol methyl ether methacrylate(PEGMA) by ATRP(atom transfer radical polymerization) method was synthesized. 4 arm-molecule which contained halogen atom was synthesized for an initiator. With 4 arm-molecule monodispersed polystyrene were synthesized by ATRP method. The molecular change of synthesized monodispersed polystyrene with respect to time was investigated and living polymer characteristic was confirmed. Block copolymer of polystyrene and poly ethylene glycol methyl ether methacrylate(PEGMA) was synthesized by ATRP with macroinitiator which was synthesized from the monodispersed polystyrene($M_n=12000$). The molecular weight of obtained PS-b-PEGMA was 22,000.

Keywords : *block copolymer of polystyrene and poly ethylene glycol methyl ether methacrylate(PEGMA), ATRP(atom transfer radical polymerization), 4-arm initiator, macroinitiator,*

1. 서 론

라디칼 중합은 보통의 조건에서 많은 비닐계

단량체들을 중합시킬 수 있어서 상업적으로 매우 중요하게 여겨왔다. 하지만 연쇄 중합에 관한 학계나 산업계의 연구는 고분자 구조의 조절 등의 문제 때문에 라디칼 중합보다는 다른 연쇄 중합법에 있었던 것이 사실이다. 그러나 최근에 들어 라디칼 유기 화학 분야가 발달

[†]주저자 (e-mail : shrim@hanbat.ac.kr)

하면서 라디칼 중합을 제어하는 기술도 급속도로 발전하게 되었다.

라디칼 중합은 분자량이 큰 고분자를 만들 때 유용하며 다양한 종류의 단량체들을 중합할 수 있다. 그리고 실험조건이 비교적 간단하기 때문에 많이 사용되고 있다. 이상적인 라디칼 중합에서는 연쇄가 개시되고 선형적으로 성장 반응을 일으킨 다음엔 정지반응을 일으킨다. 하지만 이 중합에서는 중합중에 일어나는 정지반응(termination)과 연쇄이동(chain transfer) 때문에 중합도, 다분산도, 말단 작용기, 고분자 구조, 사슬 구조의 조절이 어려워서 이상적이 못 되고 벗어나는 단점을 포함하고 있다. 정지반응과 사슬이동반응이 일어나면서 반응성을 가지고 있는 고분자 사슬이 더 이상 중합 할 수 없는 사멸중합체가 되는 것이다. 그러나 특수한 조건에서는 성장사슬이 단량체를 전부 소모시키고 난 후에도 반응성을 계속 유지하는 경우가 있는데, 이런 중합체 사슬을 living polymer 라고 한다.

고분자를 합성하는 데 있어서 매우 중요한 점은 고분자 사슬의 분자량, 다분산도 및 구조, 말단기를 조절할 수 있는가 하는 것이다. Living polymerization은 정지반응이나 사슬이동반응이 일어나지 않는 중합방법으로서 고분자 사슬의 분자량, 다분산도 및 구조, 말단기 조절에 있어 매우 효과적이다. 양이온 중합, 음이온 중합, group transfer 중합 등이 living polymerization의 대표적인 방법들인데, 양이온 중합은 공정상의 어려움 때문에 상업적으로는 isobutylene의 중합에만 이용되고 있는 실정이고, 음이온 중합은 다분산도(polydispersity)를 아주 좁게 만들 수 있으며 필요한 반응기를 원하는 위치에 도입할 수 있다는 점에서 기능성 고분자를 만드는 중요한 방법 중의 하나로 쓰여 왔지만, 이 방법은 반응성이 큰 유기 음이온을 반응 매개체로 하고 있으므로, 산소나 수분 등이 절대적으로 제거 된 조건에서 합성해야 한다는 제약이 있다. 라디칼 중합의 단점을 보완하기 위하여 이 living polymer를 라디칼 중합에 도입한 중합 기술이 Atom Transfer Radical Polymerization(ATRP)이다[1-6]. ATRP에서는 정지반응과 사슬이동반응이 거의 없기 때문에 고분자 사슬의 활성점은 단량체가 다 소모될 때까지 살아 있다. 단량체가 다 소모된 후 다시 투입하면 반응이 재개된다. 같은 종

류의 단량체를 투입하면 homopolymer를 제조할 수 있고, 다른 종류의 단량체를 투입하면 블록 공중합체를 제조할 수 있고 적절한 첨가제를 이용하여 선택적으로 living polymer chain을 사멸시켜 원하는 반응성 말단기를 가진 고분자를 제조할 수도 있다. 또 다기능성 개시제를 사용함으로써 고분자 사슬을 여러 방향으로 성장하게 할 수도 있다.

ATRP 방법의 특징은 휴면종이 활성종으로 전환하는데 전이금속을 이용하는 것으로 전이금속으로부터 전자 한 개가 제공되어 라디칼 성장점이 생성된다. 일반적으로 C-X(X=할로겐) 결합이 있는 개시제를 사용하고 전이금속으로는 Cu(I), Ni(II), Ru(II)/Al(OR)₃, Fe(II) 등을 많이 사용한다.

ATRP의 기본 개념은 활성점의 농도를 낮게 고정시키고, 활성종(active species)의 농적 평형을 유지시킴으로써 라디칼 중합을 조절할 수 있다는 것이다. 리빙중합으로 얻어진 고분자가 분자량 분포가 좁고 분자량 조절이 잘 되려면 개시제가 중합초기에 모두 소비되어 중합 활성점을 이루고 있어야 하며 여러 가지 중합 활성점간의 교환반응이 아주 빠르게 일어나는 조건을 만족해야 한다. 중합활성점이 초기에 모두 생성되어 중합반응 중 라디칼 농도가 거의 일정하게 유지되면서 정지반응이나 연쇄이동반응이 일어나지 않고 Fig. 1에서와 같이 휴면종과 활성종 간의 빠른 평형반응을 이용하여 리빙 중합계를 형성시킬 수 있다. 여기서 P_n*은 성장하는 라디칼로 휴면종 P_n-X와 평형상태로 존재하며 휴면종의 극히 일부분만이 활성 라디칼로 변하여서 단량체와 반응하여 성장반응이 진행된다. 이와 같이 활성 라디칼의 농도가 줄어들게 되면 라디칼-라디칼 반응에 의한 정지반응의 속도가 획기적으로 감소하게 되어 정지반응 정도를 무시할 수 있게 된다.

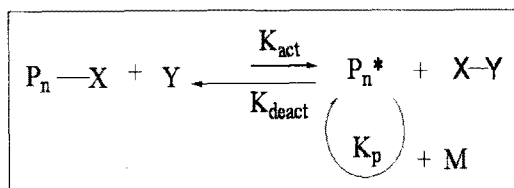


Fig. 1. General mechanism of living radical polymerization.

ATRP에서는 구리 화합물과 같은 금속 촉매가 할로젠 원자 이동 반응을 통하여 반응이 종결된 비활성 고분자(dormant polymer)를 가역적으로 활성화시키면서 동적 평형을 유지시킨다. 전이 금속 화합물은 개시제인 alkyl halide와의 반응을 거쳐 비활성제(CuX₂/2bipy)가 되어 활성 고분자를 생성한다. 촉매가 사용되는 공정이기 때문에, 산화-환원 촉매로서 사용된 전이 금속 화합물의 양과 활성도가 라디칼의 비율, 또는 중합 속도 조절에 중요한 역할을 한다. ATRP의 메카니즘을 더 자세히 살펴보면 다음 Fig. 2와 같으며 전이 금속 화합물을 반응 촉매로서 사용한다.

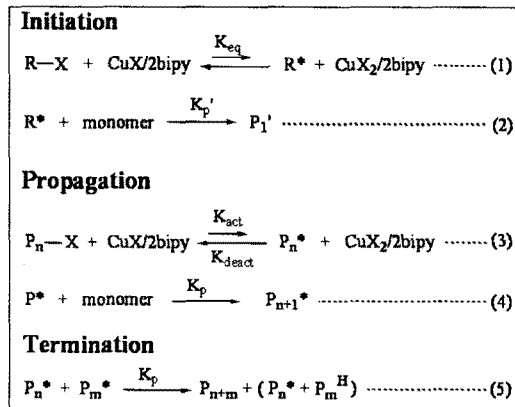


Fig. 2. Mechanism of ATRP.

Fig. 2의 (3)반응 단계에서 역반응인 비활성화 반응의 속도가 매우 느리거나 아예 존재하지 않는다면 ATRP는 다른 라디칼 중합과 다를 바가 없게 된다. 그리고 ATRP를 통해 생성된 고분자 사슬의 성질은 성장 라디칼의 농도, 전개 반응 속도와 비활성화 속도의 상대적인 비율 등에 의해 결정 된다. 본 연구에서는 4-arm initiator를 사용하여 ATRP를 이용한 monodispersed polystyrene을 합성하였고, 분자량 12,000을 가지는 monodispersed polystyrene을 macroinitiator로 하여 polystyrene과 PEGMA(poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate) 블록 공중합체의 합성을 하였다 [6-15].

2. 재료 및 실험

2.1. 시약

2-Bromopropionyl bromide (97%), pentaerythritol(99+%), triethylamine (99.5 %), ether(anhydrous, 99+%), sodium hydrogen carbonate (99.7+%), copper(I) bromide(99.999%), 4,4'-dinonyl-2,2'-dipyridyl (dN bpy, 97%), 1,4-dimethoxybenzene(99%), aluminium oxide는 Aldrich사에서 구입했으며 더 이상의 정제 없이 사용하였다.

Styrene monomer(99+%)는 Aldrich사에서 구입했으며 중합방지제(4-tert-butylcatechol, TBC)를 제거하기 위해서 TBC inhibitor 제거 컬럼을 사용하여 정제시킨 후 사용하였다.

Poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate는 평균 분자량이 300인 것을 Aldrich사에서 구입했으며 중합방지제(hydroquinone monomethyl ether, MEHQ)를 제거하기 위해 MEHQ inhibitor 제거 컬럼을 사용하여 정제시킨 후 사용하였다. 일반용매로 쓰인 acetone, THF, methanol 등은 (주)덕산화학에서 구입하였으며, 모두 일급시약으로 정제하지 않고 사용하였으며, 분석용 용매로 쓰인 HPLC grade THF는 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다.

2.2. 실험기기

(1) Gel permeation chromatograph(GPC)

GPC는 Waters사의 모델명 Breeze HPLC system을 사용하였다. column은 shodex사 polystyragel linear column 2개를 사용하였으며 solvent는 THF를 사용하였다. 시험조건은 40 °C에서 1 mL/min의 유속과 3 g/L 농도로 조건을 맞추었다.

(2) Gas chromatography(GC)

GC는 Hewlett Packard사의 model HP 5890-II를 사용하였으며, detector는 FID를 이용하였다. column은 HP-5 capillary column (25 m×0.2 mm×0.33 μm film thickness)을 사용하였다. 분석조건은 oven 온도 150 °C, injector 온도 250 °C로 하였고, column은 80 °C에서 2분간 유지 시킨 후 13 °C/min씩 승온 시켜 250 °C에서 2분간 유지 하였으며 detector의 온도는 280 °C로 유지시켰다. 시간에 따른 샘플 용액을 0.2 μm Teflon 주사기로 여과하여 분석하기 전

까지 냉동실에 넣어 보관한다. 시간에 따른 샘플 용액에는 일정량의 p-dimethoxybenzene을 내부 기준 물질(internal standard)로 첨가한다. 전환율은 일정한 농도의 p-dimethoxybenzene의 GC 상에 peak 높이와 styrene monomer의 peak 높이를 비교하여 결정한다.

(3) Nuclear magnetic resonance(NMR)

구조분석을 위한 ^1H NMR 스펙트럼은 기초 과학연구원연구소의 Bruker사의 DRX 300을 사용하였다.

2.3. 실험 방법

2.3.1. 4 arm initiator 4BrPr

(pentaerythritol tetrakis(2-bromopropionate)의 합성

3.1 g(23 mmol)의 pentaerythritol을 250 mL round-bottom flask에 넣고 THF 100 mL로 용해시킨 후, 10 g(99 mmol)의 triethylamine을 첨가한다. 이후 Ar(g) 분위기에서 50 mL pressure equalizing addition funnel에 21 g (99 mmol)의 2-bromopropionyl bromide를 넣고 40 mL의 THF로 용해시킨다. Round-bottom flask을 ice/water bath에서 0°C 로 냉각시키고, 충분한 시간이 지난 후, 50 mL pressure equalizing addition funnel에 있는 2-bromopropionyl bromide를 천천히 적하하였다. 밤새도록 교반시키고 실온에서 나둔다. 생성물은 300 mL의 diethyl ether에 용해 후 1 L separatory funnel로 옮기고 200 mL H_2O 로 한번, 200 mL $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$ 에 의해 3번, 200 mL H_2O 로 연속해서 추출한다(Fig. 3). 유기상은 MgSO_4 를 사용하여 수분을 제거한 후 필터를 하고 용매는 회전증발 농축기로 제거 시킨다. 농축된 생성물은 dried diethyl ether에 녹여 0°C 에서 재결정 하였다. 얻어진 powder는 60°C 진공 건조기에서 건조 하였다. 최종 dried diethyl ether 상으로 재결정전에 노란색 oil 상은 최대한 수분을 제거하고 diethyl ether 약 10 mL에 용해시킨 후 40°C 의 water bath에서 잘 흔들어 주며 diethyl ether 증기를 날리고 몇 번 반복하면서 용액이 완전히 맑아졌을 때 0°C 를 유지시켜줄 수 있는 냉장 장치에 보관한다. 약 12 시간 후에 침전물이 생기기 시작하였고, 24 시간 후에는 flask 바닥에 얇게 층이 쌓인 것이

보였다. Filter를 하면서 충분히 washing 하여 백색 분말을 얻을 수 있었다. 이렇게 몇 번 반복하면서 3.2 g의 4BrPr을 얻었다.

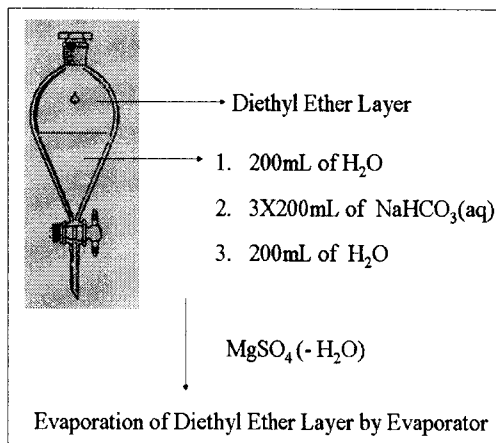


Fig. 3. Extraction process of 4 arm initiator.

2.3.2. 4BrPr initiator를 이용한 styrene monomer의 ATRP

Styrene의 ATRP 중합방법은 다른 용매의 사용 없이 bulk 중합으로 하였고, 모든 시약 투입은 Ar 가스 분위기의 glove box에서 다루어졌다.

0.319 g(0.472 mmol)의 4BrPr과 10.00 g(96 mmol)의 styrene monomer를 250 mL round-bottom flask에 넣고 4BrPr을 녹인다. 0.135 g(0.940 mmol)의 CuBr과 9.660 g(93 mmol)의 styrene monomer는 100 mL Schlenk flask에 넣는다. 그리고 0.810 g(1.90 mmol)의 4,4'-dinonyl-2,2'-dipyridyl(dNbpy)는 Schlenk flask에 첨가 하였다(styrene/initiator/CuBr/dNbpy=400/1/2/4). 또 분석을 위해 internal standard로 1,4-dimethoxybenzene을 styrene monomer 몰수의 1/10 만큼 투입하였다. 실온에서 initiator solution을 cannula에 의한 이동을 통하여 15분에 걸쳐 Schlenk flask로 옮긴다. 그 후 실온에서 5분 더 교반하였다. Ar 분위기에 110°C 의 oil bath에 위치시키고, 그 즉시 0.2 mL의 용액을 syringe를 사용하여 뽑아내고 그 시간을 0 hr로 하고 교반을 시작한다. 표준 데이터를 만들기 위해 일정 시간마다 0.2 mL의 용액을 뽑아내어 GC와 GPC로 분석을 하였다. 생성물은 100 mL의 acetone에 용해시키고 축

매를 제거하기 위해 aluminium oxide로 충전된 컬럼을 통과 시킨 후 methanol 상으로 재결정 하였다. 이때 침전을 잘 일어나게 하기 위해 brine 2 mL을 첨가 하였다. methanol상은 제거하고 polymer는 80 mL THF에 용해시키고 위의 재결정 과정을 반복한다. 생성물은 60°C 진공 건조기에서 건조시켰다. 시간에 따른 분자량의 변화를 관찰하여 실험한 결과 분자량이 약 12000인 단분산 polystyrene을 합성하여 얻을 수 있었다.

2.3.3. PS macroinitiator을 이용한 PEGMA의 ATRP

PS macroinitiator와 PEGMA의 합성은 다른 용매의 사용 없이 bulk 중합으로 하였고, 모든 시약의 투입은 Ar 가스 분위기의 glove box에서 다루어졌다.

0.354 g(0.0265 mmol)의 PS macroinitiator와 4 g(13.00 mmol)의 poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate(PEGMA, Ave. Mn=300)를 250 mL round-bottom flask에 넣고 PS macroinitiator를 녹인다. 0.009 g(0.06 mmol)의 CuBr과 4.00 g(13.00 mmol)의 PEGMA는 100 mL Schlenk flask에 넣는다. 그리고 0.05 g(0.12 mmol)의 4,4'-dinonyl-2,2'-dipyridyl(dNbpy)는 Schlenk flask에 첨가 하였다(PEGMA/PS macroinitiator/CuBr/dNbpy = 900/1/2/4). 실온에서 initiator solution을 cannula에 의해 이동을 통하여 15분에 걸쳐 Schlenk flask로 옮긴다. 그 후 실온에서 5분

더 교반시킨다. Ar 분위기에서 130 °C의 oil bath에 위치시키고 교반을 시작한다. 생성물은 100 mL의 methylene chloride에 용해시키고 촉매를 제거하기 위해 생성물을 aluminium oxide로 충전된 컬럼을 통과시킨 후 과량의 n-hexane 상으로 재결정 하였다. n-hexane 상은 제거하고 생성물은 60 °C 진공 건조기에서 건조시킨다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4에 4 arm-initiator의 합성 Scheme을 나타내었다.

4 arm-initiator의 합성으로 얻은 건조된 분말은 ¹H NMR 분석을 통하여 합성 여부를 확인하였다(Fig. 5). 분석 용매는 Aldrich사의 CDCl₃를 사용하였다. 분석 결과, C-CH₂-O-C(O)-CH-Br의 값으로 추정되는 δ 값 4.21-4.44(m, 12H), CH(Br)-CH₃의 값으로 추정되는 δ 값 1.8(d, 12H)이 나타났고, 피크의 면적비로 보아 합성이 성공적인 것을 확인 하였다.

합성한 4 arm-initiator와 styrene monomer와의 ATRP 과정을 Fig. 6에 나타내었다.

Table 1은 GPC, GC로 합성한 4-arm PS star polymer를 분석하여 반응 시간에 따른 분자량, 다분산도, 그리고 전환율을 도표화 한 것이다.

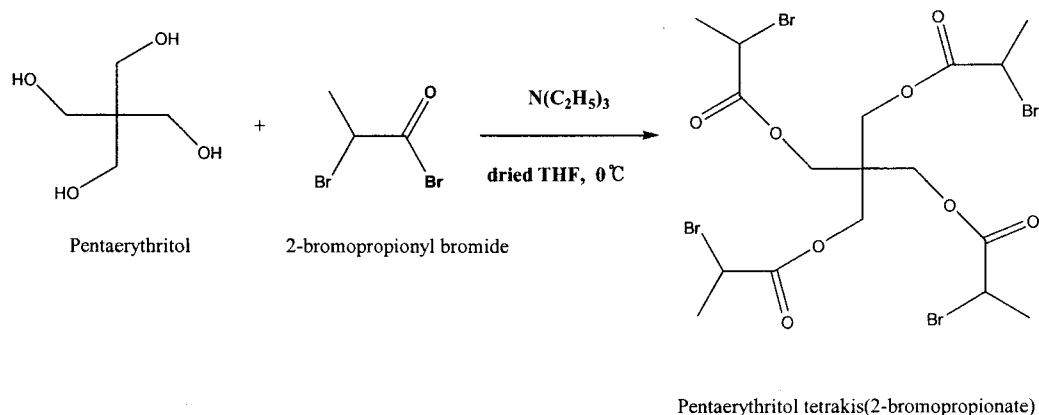


Fig. 4. Synthesis mechanism of 4 arm-initiator.

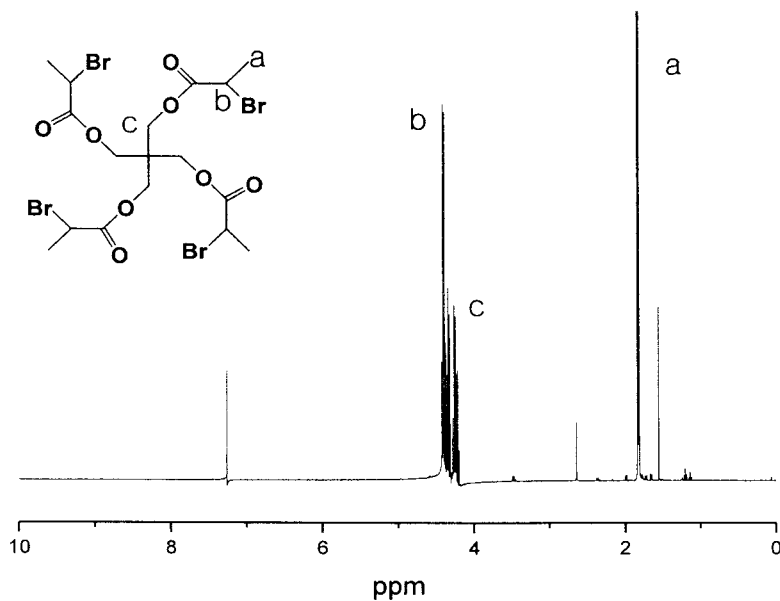
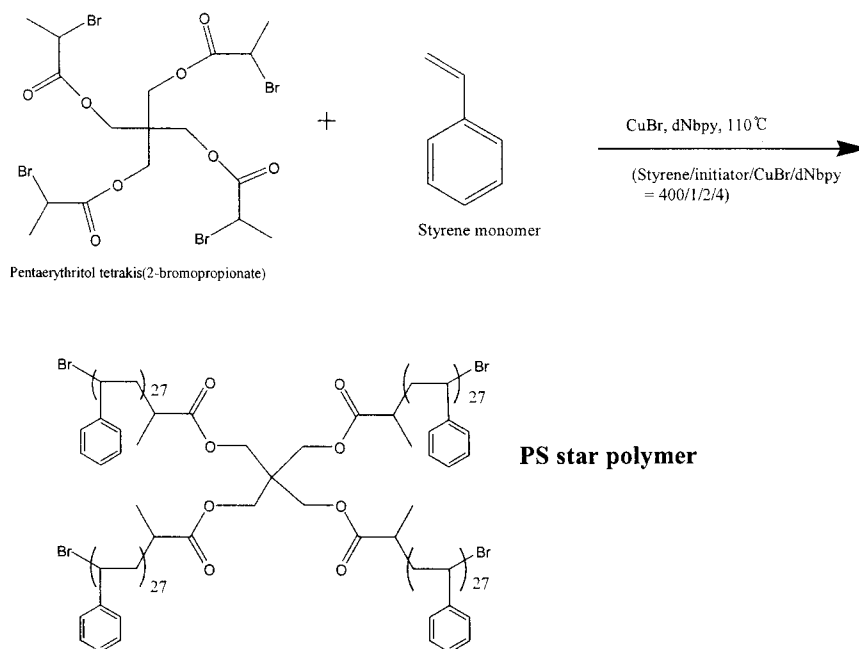
Fig. 5. ^1H NMR spectrum of 4 arm-initiator in CDCl_3 .

Fig. 6. Synthesis mechanism of PS star polymer.

Table 1. Molecular Weight(Mn and Mw), Polydispersity, and Conversion According to the Reaction Time

Time(hr)	Mn	Mw	Mw/Mn	Conversion (%)
0.5	5494	5812	1.05	27
1.5	10195	10611	1.04	29
4	14292	15264	1.07	37
7	16832	17974	1.07	42
10	17884	19082	1.07	53

(styrene /initiator/CuBr/dNbpy = 400/1/2/4).

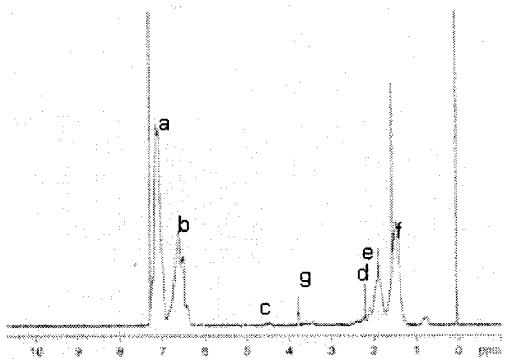
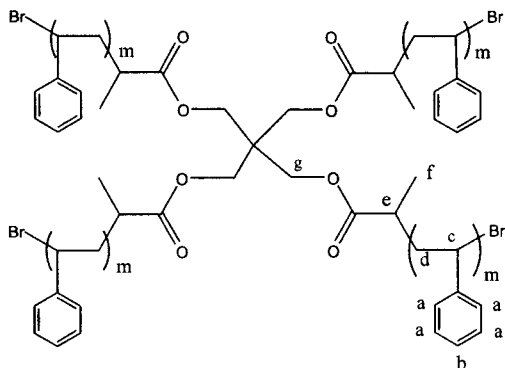


Fig. 7. ¹H NMR spectrum of polystyrene with 4 arm-initiator in CDCl₃.

Fig. 7에 합성된 4-arm monodispersed polystyrene의 ¹H NMR의 결과를 나타내었고 원하는 구조를 갖고 있음이 확인 되었다. Fig. 8은 시간에 따른 분자량의 변화를 나타낸 그래프이다. 약 분자량 5000 인 것과 12000 근처는 시간으로 각각 0.5 hr, 1.5 hr에서 나타났다. 반

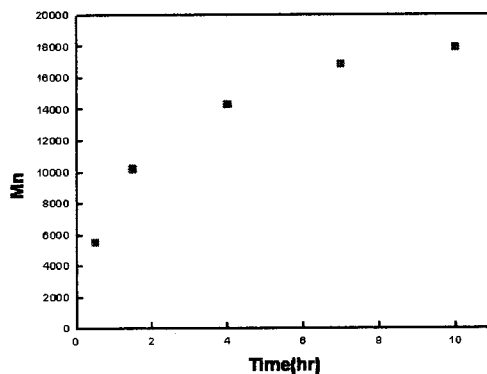


Fig. 8. Evolution of molecular weight for polystyrene initiated by 4BrPr. (styrene/initiator/CuBr/dNbpy = 400/1/2/4).

응 시간 10 hr에서는 직선적인 분자량의 증가를 가져오지 않음을 알 수 있다. Fig. 9는 시간에 따른 전환율의 변화를 나타낸 것이다. 10 hr에서 53 %의 전환율을 나타내고 있다. Fig. 10은 반응 시간에 따른과 분자량 및 다분산도의 변화를 나타내었다. 각 반응 시간대 별로 다분산도가 1.04에서 1.07의 값을 유지하는 것으로 나타났으며 이는 ATRP로 얻은 4-arm polystyrene이 단분산도(mono-dispersity)를 가지고 있다는 것을 알 수 있다. Fig. 11은 중합의 속도론적 거동을 시간과 $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right)$ 의 관계로서 나타낸 것이다. 중합시간이 증가함에 따라

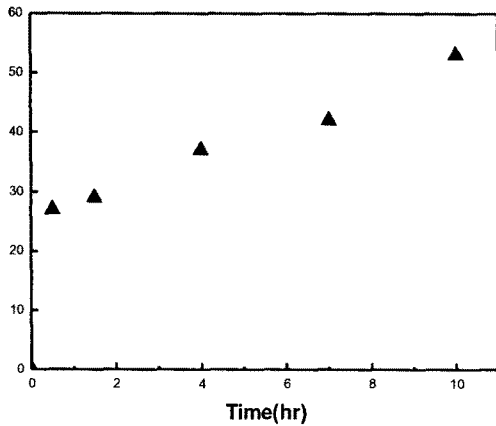


Fig. 9. Plot of conversion vs time for polystyrene initiated by 4BrPr.

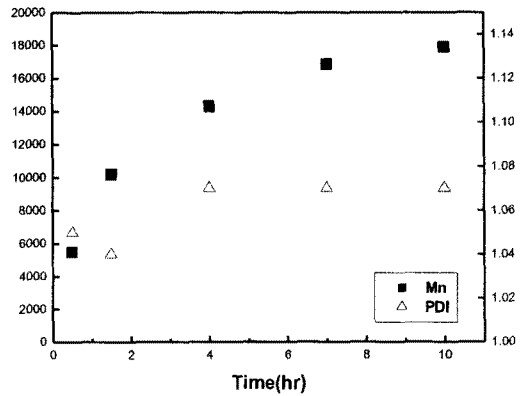
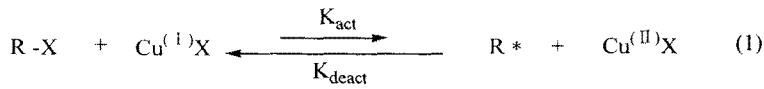


Fig. 10. Evolution of molecular weight and polydispersity with time for polystyrene initiated by 4BrPr



$$K_{eq} = \frac{[R^*][Cu^{(II)}X]}{[R-X][Cu^{(I)}X]} \quad (2)$$

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[R^*][M] = k_p K_{eq} [M][I] \frac{[Cu^{(I)}X]}{[Cu^{(II)}X]} = k_p^{app}[M] \quad (3)$$

$$\Leftrightarrow -\frac{d[M]}{dt} = k_p^{app}[M]$$

$$\Leftrightarrow -\frac{d[M]}{[M]} = k_p^{app} dt \quad \text{by integrate}$$

$$\Leftrightarrow [-\ln[M]]_{t_0}^t = k_p^{app} t$$

$$\therefore \ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = k_p^{app} t \quad (4)$$

서 수율이 증가하게 되며, 시간과 $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right)$ 와 의 관계가 선형성을 보임으로서 시간에 따른 1 차함수의 그래프로써 나타낼 수 있게 되는데 이는 중합계 내에서 활성종의 농도가 일정함을 뜻하게 되며 그 이유는 다음의 ATRP의 속도 식으로 부터 알 수 있다. 우선 식 (1)에서 pentaerythritol tetrakis(2-bromopropionate)

(4BrPr) 개시제가 촉매에 의해 원자이동반응을 함으로서 라디칼을 형성하게 되며 Cu는 1가에서 2가로 산화가 된다. 이와 같은 반응은 가역 반응으로서 평형 상수값은 식 (2)로서 나타내게 된다. 이렇게 얻어진 식은 자유라디칼 중합에서의 중합 속도식에 그 라디칼 농도로서 대입하게 되면 식 (3)으로서 나타나게 된다.

위의 중합속도식을 통해 ATRP 속도는 개시

제와 단량체의 농도, 그리고 중합계 내의 Cu (I)의 농도에 비례함을 알 수 있게 된다. 여기서 단량체가 소모되는 속도는 단량체의 농도와 겔보기 속도상수인 K_p^{app} 와의 곱으로 나타낼 수 있으며 이 관계를 시간에 따른 적분으로 나타내어 식 (4)를 얻게 된다. 이 식으로부터 시간과 $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right)$ 의 관계가 1차 함수의 관계로 나타나게 되면 그 기울기로부터 겔보기 속도상수를 구할 수 있게 되며 그 기울기가 일정한 값을 갖게 되면 중합계내의 라디칼의 농도가 일정함을 알 수 있게 된다. Fig. 11에서 알 수 있듯이 시간과 $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right)$ 의 관계가 1차 함수의 관계로 나타나는 것으로 보아 4-arm monodispersed polystyrene은 리빙 중합(living polymerization)의 성격을 보이는 것을 증명할 수 있다. Fig. 12는 단량체의 고분자로의 전환율에 따른 분자량 및 분자량 분포의 변화를 나타내었는데 전환율에 따른 분자량의 증가가 거의 일정함을 보임으로서 전형적인 리빙 중합의 거동을 나타내고 있음을 알 수 있으며 분자량 분포 또한 라디칼 중합에서 알려져 있는 값보다 낮은 값(1.04 - 1.07)을 가지는 고분자를 얻을 수 있었다.

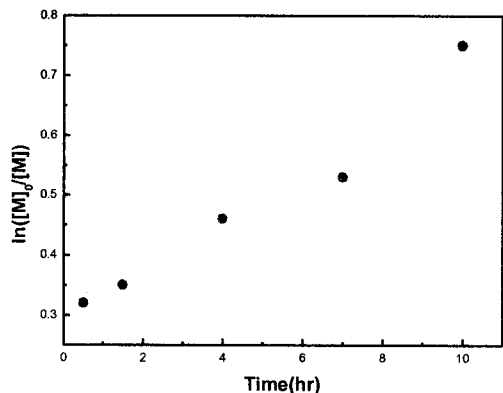


Fig. 11. First-order kinetic plot for polystyrene initiated by 4BrPr.

Fig. 13는 4 arm star PS와 PEGMA (Ave.Mn=300)의 공중합체 형성조건 반응 과정을 나타내었다. 앞서 합성한 4 arm star PS에서는 분자량이 12000인 단분산 polystyrene을

합성하고, 이를 다시 macroinitiator로 이용하여 PEGMA(Ave. Mn=300)와 3 시간 동안 반응시켜 최종적으로 4 arm star PS-b-PEGMA를 합성 할 수 있었다.

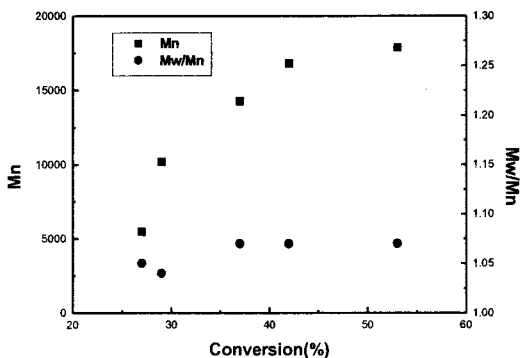


Fig. 12. Evolution of molecular weight and polydispersity with conversion for polystyrene initiated by 4BrPr.

합성된 고분자는 ¹H NMR(Fig. 14)에 의해 화학 구조를 확인하였다. Fig. 15의 GPC chromatogram에 나타난 바와 같이로서 Mn 값이 12000인 단분산 polystyrene을 macroinitiator로 이용하여 Mn 값이 22000인 PS-b-PEGMA을 생성되었음을 확인 할 수 있었다.

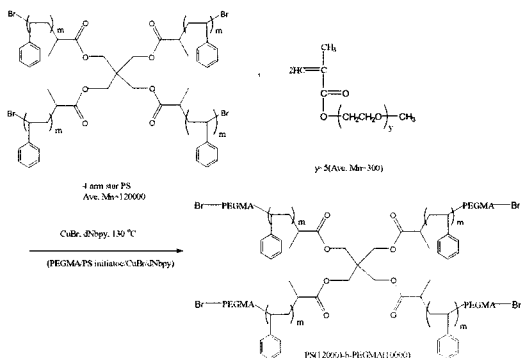


Fig. 13. Synthesis mechanism of 4 arm star PS-b-PEGMA.

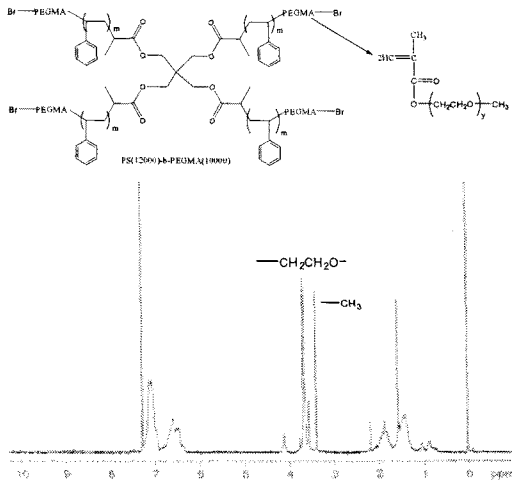


Fig. 14. ¹H NMR spectrum of PS-b-PEGMA in CDCl₃.

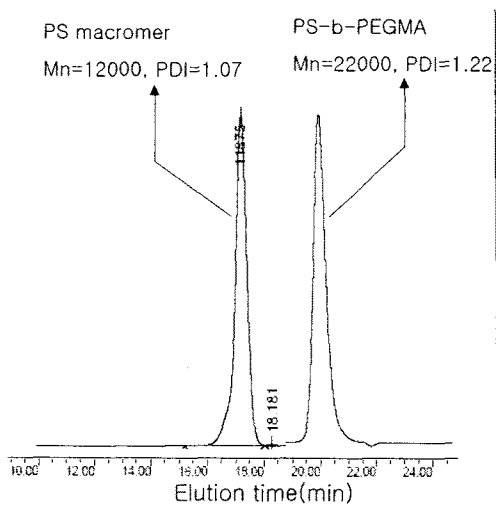


Fig. 15. GPC traces of PS macromer and PS-b-PEGMA.

4. 결론

본 연구에서는 4 arm-initiator를 만들었고 그 구조는 ¹H NMR을 통하여 확인 하였다. 그 후 합성한 개시제와 styrene monomer를 ATRP 방법으로 합성하여 4 arm PS star polymer를 합성하였다. 합성된 생성물은 ¹H NMR로 분석하여 구조 확인을 하였고 GC와

GPC 분석을 통하여 시간에 따른 분자량과 다분산도, 그리고 conversion(%)등을 확인하여 분자량이 12000인 4 arm PS star polymer를 합성 할 수 있었다. 그리고 합성한 4 arm PS star polymer 각각을 macroinitiator로 하여 poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate (PEGMA)와 다시 ATRP 방법을 시도함으로써 4 arm PS-b-PEGMA를 합성 할 수 있었다.

ATRP의 출현으로 이전까지는 구현하지 못했던 다양한 구조의 고분자들의 합성이 매우 용이하게 되었다. 무엇보다도 다른 리빙 중합법에 비해 까다롭지 않은 반응조건과 다양한 반응기들이 그 조건을 견뎌낸다는 장점 때문일 것이다. 최근의 연구는 새로운 개시제와 촉매의 개발, 고분자의 구조 및 조성의 제어, 기능기의 도입 등에 초점을 모으고 있다. 본 연구에서 실험한 Star polymer와 같이 기하학적으로 구조가 제어된 고분자의 합성에도 리빙 라디칼 중합이 유용하게 이용될 것이고 산업화 응용도 활발해질 것이라 기대된다.

참고문헌

1. S. Munirasu and R. Dhamodharan, Very rapid copper-mediated atom transfer radical polymerization of benzyl methacrylate at ambient temperature, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 1053 (2004).
2. L. Xue, U. S. Agarwal, and P. J. Lemstra, High Molecular Weight PMMA by ATRP, *Macromolecules*, **35**, 8650 (2002).
3. J. V. Nguyen and C. W. Jones, Design, Behavior, and Recycling of Silica-Supported CuBr-Bipyridine ATRP Catalysts, *Macromolecules*, **37**, 1190 (2004).
4. E. L. Brantley and G. K. Jennings, Fluorinated Polymer Films from Acylation of ATRP Surface-Initiated Poly(hydroxyethyl methacrylate), *Macromolecules*, **37**, 1476 (2004).
5. W. Tang and K. Matyjaszewski, Effect of Ligand Structure on Activation Rate

- Constants in ATRP, *Macromolecules*, **39**, 4953 (2006).
6. J. N. Kizhakkedathu, R. N. Jones, and D. E. Brooks, Synthesis of Well-Defined Environmentally Responsive Polymer Brushes by Aqueous ATRP, *Macromolecules*, **37**, 734 (2004).
 7. Y. Schneider, J. D. Azoulay, R. C. Coffin, and G. C. Bazan, New Polyethylene Macroinitiators and Their Subsequent Grafting by Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10464 (2008).
 8. X. H. Dai and C. M. Dong, Synthesis, self-assembly and recognition properties of biomimetic star-shaped poly(ϵ -caprolactone)-*b*-glycopolymer block copolymers, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 817 (2008).
 9. H. F. Gao and K. Matyjaszewski, Arm-First Method As a Simple and General Method for Synthesis of Miktoarm Star Copolymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11828 (2007).
 10. H. Y. Hong, Y. Y. Mai, Y. F. Zhou, D. Y. Yan, and Y. Chen, Synthesis and supramolecular self-assembly of thermosensitive amphiphilic star copolymers based on a hyperbranched polyether core, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 668 (2008).
 11. H. Gao, M. C. Jones, P. Tewari, M. Ranger, and J. C. Leroux, Star-shaped alkylated poly(glycerol methacrylate) reverse micelles: Synthesis and evaluation of their solubilizing properties in dichloromethane, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 2425 (2007).
 12. L. G. Bai, L. F. Zhang, J. A. Zhu, Z. P. Cheng, and X. L. Zhu, Iron(III)-mediated AGET ATRP of styrene using tris(3,6-dioxaheptyl)amine as a ligand, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **47**, 2002 (2009).
 13. S. Sinnwell, M. Lammens, M. H. Stenzel, F. E. Du Prez, and C. B. Kowollik, Efficient access to multi-arm star block copolymers by a combination of ATRP and RAFT-HDA click chemistry, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **47**, 2207 (2009).
 14. Z. Y. Yenice, M. A. Tasdelen, A. Oral, C. Guler, and Y. Yagci, Poly(styrene-*b*-tetrahydrofuran)/clay nanocomposites by mechanistic transformation, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **47**, 2190 (2009).
 15. R. M. Sun, G. W. Wang, C. Liu, and J. L. Huang, Preparation of comb-like copolymers with amphiphilic poly(ethylene oxide)-*b*-polystyrene graft chains by combination of graft from and graft onto strategies, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **47**, 1930 (2009).