

라디칼 리빙중합-폴리스타이렌

안 광 덕 · 도 춘 호*

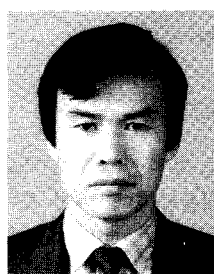
1. 리빙중합에 의한 고분자의 분자량 제어

일반적으로 합성고분자는 분자량이 일정하지 않고 분자의 크기가 어떤 분포를 갖고 있다. 고분자의 중합반응을 잘 제어하여 생각한 대로, 설계한 대로 구조를 갖는 고분자를 합성하는 것은 현재 고분자화학의 가장 중요한 과제라 하겠다. 고분자의 분자량과 분자량 분포, 입체 규칙성, 공중합체에서 단량체 반복단위의 분포, 반응기 또는 관능기의 도입, 말단기와 결사슬 구조의 제어는 고분자의 구조와 물성의 상관 관계를 규명하는 기초적 연구에서도 중요하지만, 현재 고분자 산업에서 강력히 요구되고 있는 고분자의 고성능화 및 고기능화에 부응하기 위하여도 매우 중요한 사항이다.

특히 고분자의 분자량 분포는 구조와 함께 고분자의 기초적 물성, 나아가서는 재료로서의 기본적 특성에 지대한 영향을 미친다. 재료과학의 발달과 함께 고분자 재료의 용도가 다양화 되고 세분화 되어, 각각의 요구 특성에 맞추기 위하여 분자량 및 분자량 분포 제어와 적절한 고분자의 구조 설계가 요망되고 있다. 고분자의 구조와 분자량을 제어 가능한 고분자의 합성반응은 고분자 과학의 기본적인 연구과제로서 오랫동안 시도되어 왔다.

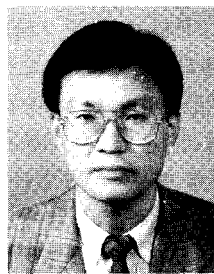
연쇄중합 반응에 있어서 분자량의 제어는 단지 "living polymerization(리빙중합)"에 의하면만 가능한 것으로 현재 알려져 있다. 그러나 리빙중합에 있어서도 고분자의 입체구조 제어는 곤란하다. 리빙중합에서는 개시반응과 성장 반응만이 있고 연쇄이동이나 정지반응 등 부반응이 전혀 수반되지 않는 연쇄중합이라고 할 수 있다. 따라서 일단 생성된 반응중간체의 growing species(성장종, 활성종)는 중합반응 중에 항상 활성을 유지하여 살아 있고

또한 충분히 긴 수명을 유지한다. 즉 개시제가 중합 초기에 일제히 중합을 개시하여 전환율이 증가함에 따라 분자량도 비례하여 증가하고, 또한 전환율에 무관하게 성장종의 농도가 중합 중에 일정하여 중합계에서 단량체의 농도에 관계 없이 항상 중합 활성이 유지되는 것을 의미한다. 이런 조건을 만족하고 동시에 개시반응의 속도가 성장반응속도보다 충분히 빠르면 생성된 고분자의 분자량 분포(MWD; polydispersity, PD)는 매우 좁게 되어 단분산 분포(monodispersity, $MWD \approx 1$)를 보이게 된다. 단분



안광덕

1972 서강대학교 화학과(B.S)
1979 한국과학기술원 화학과(Ph.D)
1979~ 미국 아리조나대 포스트닥연구원
1980
1980~ 미국 미시간대 포스트닥연구원
1981
1985~ 미국 IBM연구소(객원연구원)
1986
1979~ KIST 고분자연구부 책임연구원
현재



도춘호

1964~ 서울대학교 화학과(B.S)
1969
1973~ 서울대학교 화학과(M.S)
1975
1978~ 폴리텍대학대학교 화학과
1984 (Ph. D)
1985~ 플로리다대학교 화학과
1989
1989~ 순천대학교 고분자공학과
현재 부교수

Living Free-radical Polymerization for Polystyrene

한국과학기술연구원 고분자연구부(Kwang-Duk Ahn, Division of Polymer Research, KIST, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

*순천대학교 고분자공학과(Choon Ho Do, Depart. of Polymer Science and Engineering, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea)

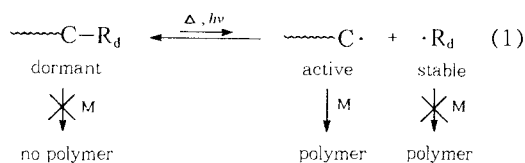
산 고분자가 생성되는 것은 리빙중합의 필요조건은 아니지만 연쇄이동이나 정지반응이 일어나지 않는 것을 뜻한다.

2. 라디칼 중합반응의 제어

자유 라디칼 중합반응(Free-Radical Polymerization, FRP)은 많은 종류의 고분자 재료를 대량 제조하는 중요한 공업적 공정에 사용된다.¹ 이것은 FRP공정이 다양한 종류의 단량체를 사용하여 온순한 반응 조건으로 현탁중합, 유화중합, 괴상중합을 통합하여 여러 가지 상업적 고분자 제품 생산이 가능한 때문이다. 그러나 FRP에 의하여 생성된 고분자가 대체로 분자량이 다분산성이고 고분자의 구성과 구조 제어가 쉽지 않다는 큰 단점이 오랫동안 숙제로 남아 있다. 자유 라디칼 성장종은 중성으로 반응성은 매우 높고 선택성은 아주 낮기 때문에 반응을 제어하기 어렵게 되고, 따라서 라디칼 성장종의 짝지음(coupling)이나 동종간 주고받기반응(disproportionation)으로 활성을 잃는 정지반응이 근본적으로 극복하기 어려운 문제로 인식되었다. 그러므로 학문적 흥미뿐만 아니라 공업적 견지에서도 FRP의 리빙중합 달성은 오랫동안 추구되어온 과제였다.

Szwarc교수가 1956년에 음이온 리빙중합을 최초로 발표한 이래로 이온성(음이온, 양이온) 리빙중합이 크게 발전을 하였고, 이후에 배위중합과 metathesis 중합이 새로운 리빙중합으로 대두되었다. 최근에 이르러 리빙 라디칼 중합이 가능한 것으로 보고되고 있는데, 성공적인 리빙 라디칼 중합 조건으로 사슬 말단에 가역적으로 해리 가능한 성장종을 갖는 중합체가 집중적으로 연구 보고되었다. 고분자 사슬 말단의 성장 라디칼이 가역적으로 해리되어 결합의 연결/분리가 연속적으로 일어나 단속성(斷續性)을 갖게 되면 성장 말단의 2분자 정지반응이나 연쇄이동 반응에 의한 라디칼의 소멸이 억제되어 리빙중합이 가능하게 된다.

최근에 많은 연구 결과가 발표되고 있는 라디칼 리빙중합은 안정한 '상대적' 자유 라디칼(stable 'counter' free radical)이 중합반응에 기본적으로 관여한다.² 이런 안정한 상대적 자유 라디칼은 사슬의 라디칼 성장종과 결합하여 휴면성 공유결합종(dormant covalent species)을 형성하게 된다.



$\text{R}_d = \text{dormant}; M = \text{monomer}$

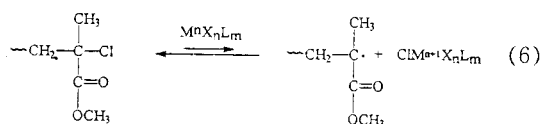
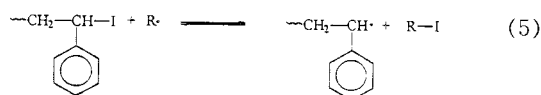
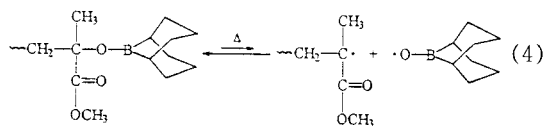
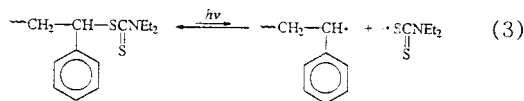
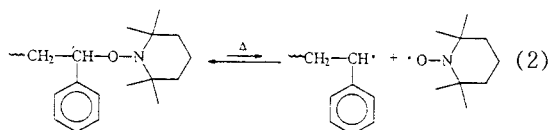


그림 1. Living radical polymerization based on fast reversible interconversion between dormant and active growing species.

반응식 (1)과 같이 사슬 말단의 '휴면종'(dormant species)이 열 또는 광 반응에 의해 가역적으로 빠르게 해리되어 활성 자유 라디칼 성장종이 단속적으로 생성되므로 리빙중합이 가능하게 된다. 그림 1에 고분자 사슬의 휴면종과 활성 성장종의 빠르고 가역적인 상호변환에 기본을 둔 라디칼 리빙중합의 대표적인 5가지 반응 예를 나열하였다.³ 화학식 (3)에서 광 반응으로 생성되는 안정한 dithiocarbamyl 상대적 라디칼을 이용하는 유사 리빙중합은 Iniferter 중합반응으로 꽤 오래 전부터 알려져 왔고,⁴ 화학식 (4)와 같이 9-BBN의 안정한 borinate 상대적 라디칼을 이용하는 중합반응은 최근에 보고되었다.⁵ 사슬 말단의 C-I 결합이 소량의 탄소 중심 라디칼에 의해 활성 성장종이 생성되어 분자량이 제어되는 중합반응이 화학식 (5)로 표시되었다.³ 전이금속을 촉매로 할로젠 화합물이나 사슬 말단을 휴면종으로 이용하는 화학식 (6)의 원자이동 라디칼 중합반응(atom transfer radical polymerization, ATRP)은 리빙중합의 특징을 가져서 근년에 다수의 논문이 발표되고 있다.^{3,6,7}

안정한 nitroxyl radical을 상대적 라디칼로 이용하여 리빙중합하는 화학식 (2)의 방법은 1993년에 첫 연구논문이 발표되었지만, 중합의 용이성과 공업적 응용 가능성으로 그 이후 3년간에 수많은 연구 결과가 보고되었다.^{2,3} 고분자 사슬 말단의 휴면종과 이의 단속적 라디칼 반응을

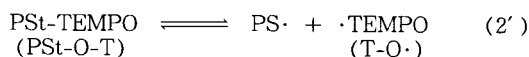
이용하는 FRP 반응은 분자량 제어가 가능하지만 엄밀한 의미에서(이온성) 리빙중합과는 다소 거리가 있기 때문에 '유사 리빙중합(pseudoliving polymerization)' 또는 '제어성 리빙중합(controlled living polymerization)'이라 표현되기도 한다.

본 총설에서는 안정한 니트록실 라디칼을 이용하는 니트록사이드 휴면종을 기본으로 한 스타이렌 단량체의 리빙중합에 관하여 그간의 연구 발전에 관하여 간략히 요약하여 보겠다.

3. 안정한 Nitroxyl Radical을 이용한 스타이렌의 '리빙' 라디칼 중합

캐나다 Xerox사 연구소의 M. K. Georges 등이 안정한 라디칼 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO)를 이용하여 매우 좁은 분자량 분포를 가진 폴리스타이렌(PSt)을 합성한 연구 결과를 1993년에 발표한 이래 많은 관련 연구가 보고되었다.^{8,9} 이러한 '유사 리빙중합계'는 stable free-radical polymerization (SFRP), 또는 nitroxide-mediated 'living' free-radical polymerization(NOMFRP)^{10,11} 또는 스타이렌 중합에 관하여 nitroxide-mediated styrene polymerization (NMSP)이라¹² 불리고 있다.

자연계에 존재하는 TEMPO 라디칼은 안정한 라디칼 화합물로(녹는점 40.0 °C의 연주황색 결정체) 원래는 강력한 중합 금지제로 사용되고 있다. **그림 1**의 화학식 (2)는 다음의 화학식 (2')로 다시 표기하면 PSt 사슬 말단에 안정한 상대 라디칼 TEMPO가 alkoxyamine 구조로 공유결합된 휴면종 PSt-TEMPO(=PSt-O-T)가 열에 의해 해리되어 활성 성장종 polystyryl radical PSt·과 안정한 TEMPO 라디칼 T-O·로 된다. 이처럼 휴면종(PSt-O-T)의 C-O-N 결합이 해리되어 활성 라디칼 성장종(PSt·)과 TEMPO의 nitroxide 자유 라디칼(T-O·)이 생성되면 스타이렌(St) 단량체는 PSt·과 반응하여 분자량이 자라나고 다시 안정한 TEMPO 라디칼(T-O·)과 반응하면 휴면종 PSt-O-T가 재생되는 상호변환 반응이 빠르게 가역적으로 일어나게 된다.



3.1 BPO/TEMPO 개시제

열중합 개시제 벤조일퍼옥사이드(BPO)와 안정한 TEMPO 라디칼을 이용한 St의 중합에서 PD<1.3의 좁은 분자량 분포를 갖는 PSt를 합성한 결과가 처음으로 1993년에 발표되었다.⁸ TEMPO/BPO의 몰비를 1.2로

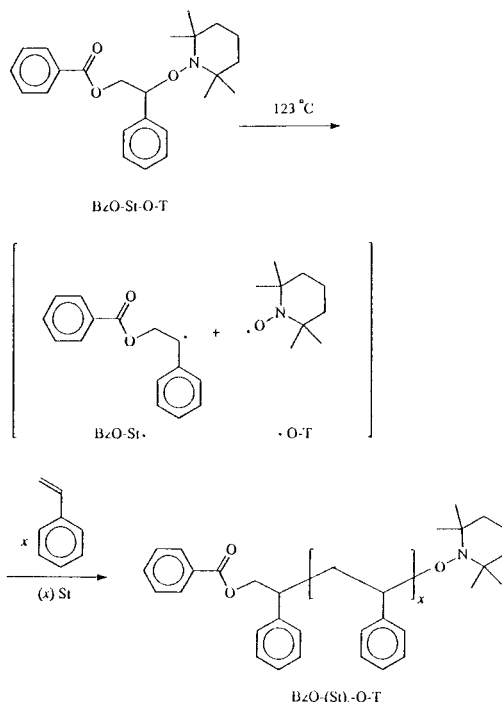


그림 2. Nitroxide-mediated 'living' free-radical polymerization of styrene using BPO/TEMPO as an initiation system.

하고 St을 가하여 95 °C에서 3.5시간 가열하고, 다시 이 중합계를 123 °C에서 69시간 반응시켜 $\overline{M}_n=7800$, PD=1.27의 PSt이 얻어졌다. 이러한 NOMFRP은 **그림 2**의 화학반응으로 설명된다. BPO에 대하여 약간의 과량으로 TEMPO(T-O·)를 사용하여 St 단량체 존재하에 95 °C의 온도로 가열하면 BPO가 분해되어 생성된 peroxy 라디칼은 TEMPO와 반응하지 않고 St에 부가하여 PhCOO-CH₂CHPh 라디칼이 생성된다. 이 styryl 라디칼은 TEMPO와 빠르게 반응하여 PhCOO-CH₂CHPh-O-T(약하여 BzO-St-O-T로 표기) 화학구조의 제일단계 휴면종이 생성된다.

제일단계 휴면종 BzO-St-O-T는 120 °C 이상으로 가열하면 C-O 결합이 분해되어 β-치환된 BzO-St·과 T-O·(TEMPO)가 생기고, 활성 라디칼 BzO-St·에 여러개(x)의 St이 부가되는 성장반응이 진행되고 다시 TEMPO가 결합하면 BzO-(St)_x-O-T의 제이단계 휴면종이 생성된다. 이와 같이 C-O 결합의 해리와 다시 안정한 상대 라디칼(T-O·)이 재결합하는 상호변환 반응이 단속적으로 반복되면 사슬 끝의 스타이릴 라디칼의 활성 성장종이 존재하는 동안에만 St이 부가되는 성장반응이 일어나 분자량이 증가하게 된다. 이러한 휴면종과 성장종 사이의 상호변환하는 가역반응이 빠르게 진행되면서 St이 부가하여 성장되기 때문에 분자량과 분자량 분포가 제

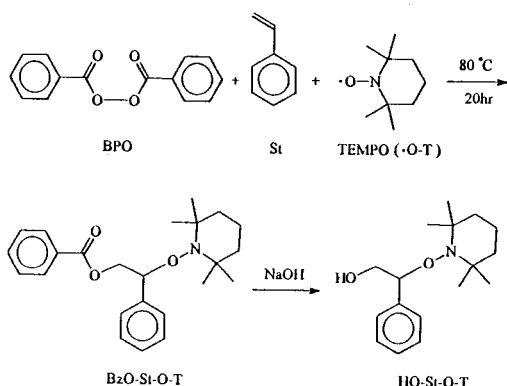


그림 3. Synthesis of a unimolecular initiator BzO-St-O-T from BPO and TEMPO in excess of St.

표 1. Molecular Weights of Polystyrene Prepared by a Unimolecular Initiator BzO-St-O-T^a

$\bar{M}_n$	$\bar{M}_n(\text{calcd})^b$	PD
3450	3330	1.15
4900	5200	1.14
13000	13500	1.10
25500	28000	1.20
54500	59500	1.29
82000	90500	1.36
110000	123000	1.41

^a Polymerized in 90% conversion at 130 °C for 72h (reference 13).

^b $\bar{M}_n(\text{calcd}) = 104 \times ([M]_0/[I]_0)$.

어되는 리빙중합 특성을 갖게 되어 제어성 라디칼 중합반응이 가능하게 된다.

3.2 단분자 Nitroxide 개시제

앞에서 살펴본 초기에 보고된 중합 개시제는 BPO와 TEMPO를 함께 사용하였지만 중합반응의 제어와 고분자 구조설계의 용이성으로 발전된 단분자 개시제가 다수 보고되었다. Hawker는^{11,13} 그림 3의 반응으로 과량의 St 단량체 중에서 BPO와 TEMPO를 80 °C에서 반응시켜 이들의 1:1:1 반응생성물 BzO-St-O-T를 42% 수율로 합성하였다.¹³ TEMPO를 함유한 니트로사이드 단분자 개시제로 이용되는 점성 물질 BzO-St-O-T는 또한 가수분해 하면 말단에 수산기를 갖는 HO-St-O-T의 기능성 단분자 개시제로 유효하게 이용된다. 단분자 개시제 BzO-St-O-T를 이용한 St의 FRP에서는 앞에서와 같은 2단계 가열에 의한 중합 과정이 필요 없고 단지 130 °C로 72시간 가열하는 것으로 표 1에 보인 리빙중합의 결과를 보였다.¹³ 중합에 사용된 St 단량체의 농도 $[St]_0$ 와 단분자 개시제 농도 $[I]_0$ 의 몰비 $[St]_0/[I]_0$ 로 계산한 이론적 분자량에 상당히 일치하고 또한 분자량 분포도 매우 좁게 PSt이 생성되었다.

BPO를 이용하지 않고 간단히 스타이릴 라디칼과

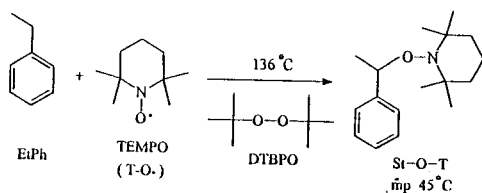


그림 4. Synthesis of a unimolecular initiator St-O-T from ethylbenzene and TEMPO in the presence of di-*t*-butyl peroxide (DTBPO).

표 2. Molecular Weights of Polystyrene Prepared by a Unimolecular Initiator St-O-T in the Presence of Camphorsulfonic Acid^a

$\bar{M}_n$	$\bar{M}_n(\text{calcd})^b$	PD
49605	66833	1.382
33095	41417	1.286
32775	36369	1.221
27438	28814	1.236

^a Polymerized at 140 °C for 4h (reference 14).

^b $\bar{M}_n(\text{calcd}) = 104 \times ([M]_0/[I]_0)$.

TEMPO가 결합한 형태의 단분자 개시제 St-O-T가 그림 4와 같이 di-*t*-butyl peroxide(DTBPO)을 이용하여 에틸벤젠(EtPh)에서 수소를 추출하여 합성되었다.¹⁴ St 단량체가 하나 결합된 제일단계 휴면종으로 모델이 되는 St-O-T는 120 °C 이상으로 가열하면 St의 리빙중합이 가능하지만, 사슬 끝이 해리되면서 동시에 분해 반응이 일어나 불포화 결합이 생성되어 분자량 분포가 좁게 되는 것을 방해한다고 언급되었다.^{12,15} 단분자 개시제 St-O-T는 St의 라디칼 중합에서 camphorsulfonic acid(CSA)를 2000ppm 포함하여 140 °C에서 중합 시키면 4시간의 짧은 중합 시간으로 표 2의 결과로 좁은 PD의 PSt이 생성되었다.¹⁴ 이때 역시 초기의 단량체와 개시제의 몰비에 비례하여 제어되는 분자량이 얻어졌다. 그림 5에 니트로사이드 단분자 개시제 St-O-T를 이용한 PSt의 중합반응을 보였다.

그림 6에 나타낸 바와 같은 몇 가지 종류의 니트로사이드 단분자 개시제의 구조에 따른 St 단량체의 라디칼 중합특성이 조사되었다. 우선 앞에서 언급한 St-O-T와 같이 스타이릴이 치환된 α -Ph, α -CH₃ 두 치환체를 갖는 개시제는 리빙중합 특성을 갖는다. 이와 유사한 개시제는 α -Ph와 함께 β -위치에 CH₃, OH, 벤조일옥시 치환기를 갖는 유도체 CH₃-St-O-T, HO-St-O-T, Bz-St-O-T 등이 있는데 모두 리빙 라디칼 중합특성으로 분자량 제어가 가능하였다.¹¹

그러나 그림 6에서 α -위치에 한 가지 치환체, 즉 대표적으로 벤질 그룹이 치환된 Bz-O-T는 120 °C에서 St를 중합하는 양상이 통상의 라디칼 중합(FRP)에 따르고 리빙중합 특성을 보이지 않았다. 즉, 동일한 St 중합 조건

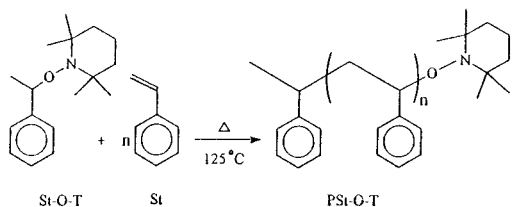


그림 5. Living radical polymerization of St by a unimolecular initiator St-O-T.

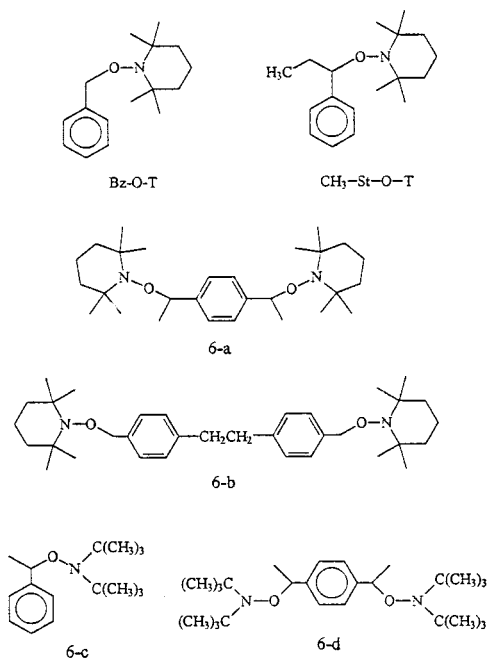


그림 6. Various nitroxide unimolecular initiators: a and b for bi-functional TEMPO, c and d for di-*t*-butyl nitroxide.

에서 St-O-T는 리빙중합으로 PD<1.2를 보이지만, Bz-O-T는 통상의 라디칼 중합으로 PD>2.2로 높게 나타났다.¹¹ 이와 같이 α -Ph 치환체가 있는 TEMPO의 벤질 유도체에서 α -위치에 치환기를 갖는 2차 니트록사이드 결합의 단분자 개시제 구조가 리빙중합에 필요한 것으로 고려된다.¹¹ 따라서 TEMPO가 1차 결합으로 벤질 위치에 이중으로 치환된 개시제 6-b를 사용하면 중합이 제어되지 않았고, 반면에 α -CH₃를 갖는 2차 구조의 단분자 개시제 6-a를 사용하면 St-O-T를 개시제로 사용한 경우보다 2배의 분자량을 갖는 PSt이 리빙중합에 의해 생성되었다.¹²

사슬 끝의 alkoxyamine 휴면종이 100 °C 이상에서 분해되어 안정한 라디칼을 생성하는 TEMPO 대신에 100 °C 이하에서 해리 가능한 안정한 라디칼 화합물로 di-*t*-butylnitroxide(DTBNO)가 결합된 휴면종을 단분자 개

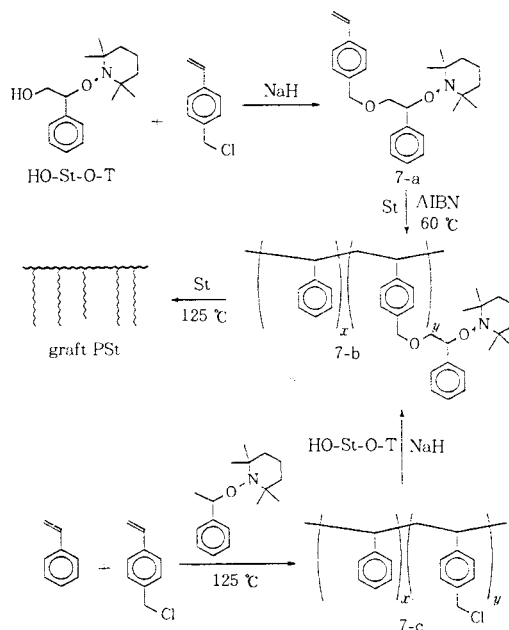


그림 7. Synthesis of graft PSt by 'living' FRP using nitroxide unimolecular initiators.

시제로 이용한 예가 보고되었다. Phenethyl 라디칼과 DTBNO 라디칼의 짝지음으로 생성된 단분자 개시제 6-c를 이용하면 80-100 °C의 온도 범위에서 St이 중합되어 PD<1.2로 PSt이 생성되었다. DTBNO가 이중으로 결합된 단분자 개시제 6-d는 개시제 6-a와 유사하게 역시 2배의 분자량을 갖는 것으로 나타났다.^{16,17}

3.3 고분자의 구조 설계와 기능화

니트록사이드 단분자 개시제를 이용하여 분자량과 구조가 제어된 그라프트 PSt의 합성이 용이하게 달성되었다. 그림 7에 반응경로와 화학구조를 도시한 바와 같이 라디칼 리빙중합이 유효하게 이용되었다.^{2,18} HO 기능기가 있는 니트록사이드 단분자 개시제에서 출발하여 열분해성 TEMPO와 라디칼 중합 반응성 스타이렌기를 동시에 갖는 매우 흥미 있는 일종의 스타이렌 유도체 휴면종 7-a가 합성되었다. 7-a는 라디칼 개시제 AIBN을 사용하여 60 °C에서 St과 중합되어 랜덤 공중합체 7-b가 생성되었다. 7-b는 결사슬에 연결된 TEMPO의 휴면종이 개시제로 작용하여 125 °C에서 St과 중합하면 그라프트 PSt이 합성된다. 이 중합반응은 AIBN으로 개시하는 통상의 FRP조건에서 TEMPO 결사슬 휴면종이 매우 안정한 것을 나타내는 유용한 반응이고, 생성된 그라프트 중합체는 불용성 가교결합이 없는 것으로 나타났다. 또한 다른 니트록사이드 단분자 개시제 St-O-T를 이용하여 125 °C에서 St과 *p*-클로로메틸스타이렌을 리빙 라디칼 중합조건으로 중합하면 분자량이 제어된(PD=1.1-1.2) 랜덤 공중합체 7-c가 합성되었다. 고분자 7-c를 HO-

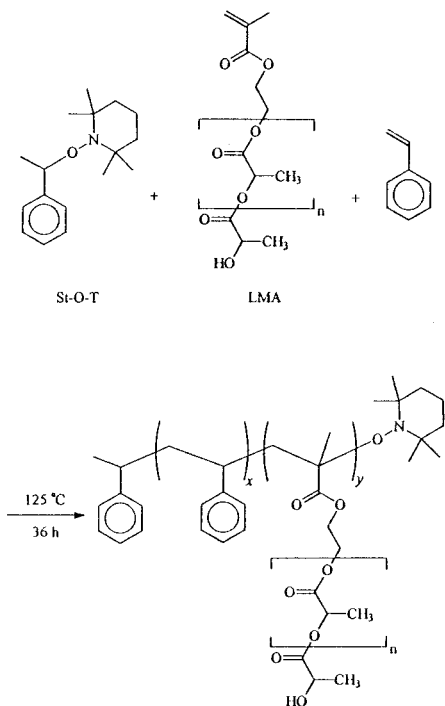


그림 8. Synthesis of poly(lactide-graft)-PSt using a macromonomer of poly(lactide-methacrylate) (LMA) initiated by a uni-molecular initiator St-O-T.

St-O-T와 반응시켜 합성한 고분자 7-b는 앞에서 AIBN으로 중합시킨 고분자형 TEMPO 개시제에 비하여 분자량이 잘 제어됐다는 면에서 특별하다. 이를 이용하여 St을 빗모양으로 그래프트시킨 PSt이 생성되었다. TEMPO 함유 스타이렌 단량체 7-a만 가지고 비닐 단량체 및 개시제로써 열반응시켜 또한 multiarmed hyper-branched PSt을 단지 한번만의 반응으로 합성 가능하였다.¹⁹ 세개의 가지를 가진 별모양 고분자 구조를 갖는 가용성 PSt도 가교결합 없이 용이하게 합성되었다.¹⁸

생분해성 polylactide 말단에 중합성 메타크릴레이트가 결합된 매크로모노머 LMA($\overline{M}_n=2300$, PD=1.25)를 사용하여 결가지로 폴릴락타이드가 결합된 형태의 빗모양 그래프트 PSt이 그림 8과 같이 합성되었다.^{20,21} 이때 니트로사이드 단분자 개시제 St-O-T가 유용하게 이용되어 비가교결합의 가용성 그래프트 PSt($\overline{M}_n=45,000$, PD=1.35)이 분자량과 구조가 제어되어 합성되었다. 만약 이온성 리빙중합으로 이 반응을 시도하면 부반응으로 매우 복잡하게 진행되고 통상의 FRP조건으로는 분자량과 분포가 제어되지 않는다. 또한 *p*-chloromethylstyrene(ClCH₂St)과 St을 단분자 개시제 St-O-T를 이용하여 분자량이 제어된 랜덤 공중합체를 합성하고, 이 공중합체 결사슬의 염소를 매개로 하여 메틸메타크릴레이트(MMA)를 Cu(I)/bipyridine을 촉매로 이용한 원자

이동 라디칼 중합반응(ATRP)을 수행하면 PMMA가 결가지로 결합된 빗모양 그래프트 공중합체가 용이하게 합성되었다.²¹

PSt의 사슬 말단에 TEMPO가 결합된 휴면 고분자 PSt-O-T에 아크릴로니트릴(AN)과 St 단량체를 125 °C에서 반응시켜 St과 AN이 블록으로 공중합된 PSt-block-PSAN이 분자량이 제어된 결과로 얻어졌다.²² 또한 테트라히드로푸란(THF)을 개환중합시켜 만든 P(THF) 고분자 말단에 TEMPO를 공유결합으로 결합시키고 125 °C로 가열하면 안정한 TEMPO 라디칼의 분해로 St 단량체가 중합되어 분자량이 제어된 블록공중합체 P(THF)-*block*-PSt이 생성되었다.²³ 니트로사이드 단분자 개시제에 aminophenyl기가 결합된 개시제를 이용하여 St을 중합시켜 PSt 사슬 말단에 아미노기가 붙은 기능성 PSt-NH₂의 합성도 보고 되었다.²⁴ 이상과 같이 안정한 상대적 라디칼을 이용한 SFRP 또는 NOMFRP에서는 효과적으로 분자량이 제어된 다양한 고분자의 구조 설계와 사슬 말단의 기능화가 가능하여 앞으로 발전이 기대된다.

3.4 반응속도론적 특성

안정한 nitroxyl radical을 이용한 리빙중합, 즉 SFRP 또는 NOMFRP이 실제로 있어서는 음이온 리빙중합에 비하여 분자량 분포(MWD)가 다소 퍼져 있다. 이것은 SFRP에서 연쇄이동과 정지반응의 속도가 낮긴 하지만 완전히 배제되지 않기 때문이다. 짝지음 반응에 의해 종결되는 보통의 FRP에서 나타나는 최소의 이론적 PD=1.5에 비해 SFRP에서는 낮은 전환율에서 다소 넓게 분포되던 PD가 중합 전환율이 증가함에 따라 1.3-1.4로 좁게 되었지만 음이온 리빙중합의 PD<1.2보다는 꽤 넓게 나타났다.^{10,25}

스타이렌 단량체의 NOMFRP에 있어서 반응속도론적(kinetics)으로 고찰된 연구 결과에 의하면 고온 중합(120 °C 이상) 시에는 필연적으로 자체열중합(thermal self-polymerization)이 일어나 실제적으로 분자량 제어에 관여한다고 보고되었다.^{25,26} 그런데 실제 공업적 공정에서 분자량 20-30만을 갖는 일반 용도의 GPPS(general purpose PSt) 제조는 라디칼 개시제나 촉매를 사용하지 않고 130-150 °C로 순전히 열만 가하여 스타이렌 단량체의 자체열중합에 의해서 수행된다. 즉 Diels-Alder 반응으로 생성되는 반응성의 "Mayo dimer"가 관여하는 자체열중합에 의하여 이렇게 상당량의 공업적 PSt 제조가 이루어지고 있다. 그림 9에 보인 바와 같이 두 분자의 St이 반응하여 생긴 합체(Mayo dimer)는 St 단량체 존재하에 molecule assisted homolysis(MAH) 반응을 통하여 활성 높은 1-phenyltetraline 라디칼과 스타이릴 라디칼이 동시에 생성되어 두 종의 라디칼 모두가 개시반응을 통하여 St의 라디칼 중합에 참여한다.^{26,27} 따

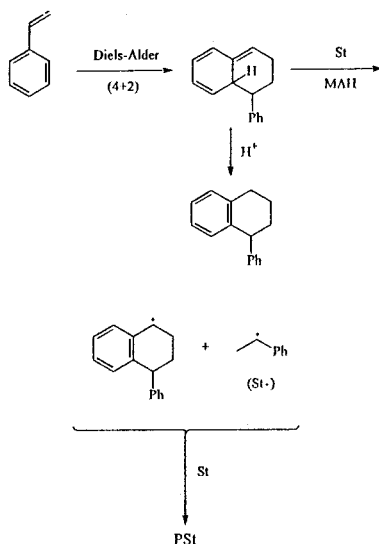
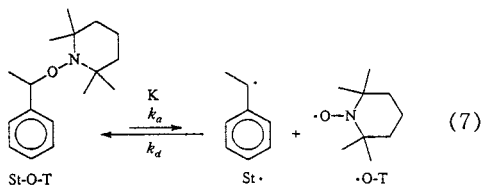


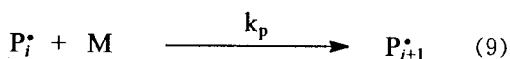
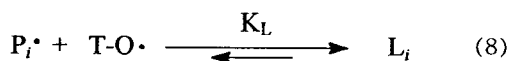
그림 9. Thermal self-polymerization of St in neat by molecule assisted homolysis (MAH).

라서 이런 St의 자체열중합반응이 NOMFRP에도 중요하게 작용하여 반응속도론적으로 고려되어야 한다. 그런데 그림 9에서 산이 존재하면 활성 라디칼이 형성되는 MAH를 방해하고 안정한 1-phenyltetraline이 생성되므로 캄퍼술폰산(CSA)을 가하면 짧은 시간에 제어된 중합 반응으로 고분자량 PSt 합성이 가능하였다.^{14,15,26,28}

니트록사이드(또는 알콕시아민) 단분자 개시제 St-O-T를 이용한 SFRP에서 가역적인 열분해 해리반응이 St 단량체의 중합을 개시하여 반응식 (7)로 표시된다.



반응식 (7)에서 k_a 는 알콕시아민 개시제의 분해로 활성 라디칼이 생성되는 활성화 반응 속도상수(activation rate const)이고 k_d 는 라디칼 성장종과 안정한 TEMPO 라디칼이 재결합하는 비활성화 반응 속도상수(deactivation rate const)이다. 앞의 제3절에서 언급한 반응식(2')를 재정리하여 보면 반응식 (8)로 표시되고 고분자의 성장



반응은 반응식 (9)로 표시된다.

여기서 $P_i^{\cdot}$ 는 uncapped growing polymer chain으로 활성 라디칼이므로 단량체 M과 성장속도상수 k_p 로 반응하여 고분자 사슬 라디칼 $P_{i+1}^{\cdot}$ 로 된다. $P_i^{\cdot}$ 의 농도는 100 °C 이하일 때 거의 0에 가까워서 St의 중합이 일어나지 않고 100 °C 이상에서는 매우 적은 농도로 존재하기 때문에 St의 라디칼 리빙중합이 가능하게 된다. L_i 는 니트록사이드(NO)가 사슬 말단에 결합된(capped, terminated) 휴면종으로 리빙 특성의 고분자 사슬(dormant living polymer chain)이라 하겠다. 반응식 (8)의 가역적 상호변환의 평형상수 K_L 은 반응식 (7)의 St-O-T가 해리하여 중합 개시하는 반응의 평형상수 $K = k_a/k_d$ 와 동일하다고 생각된다. 이상의 반응메커니즘에 자체열중합반응, 가능한 연쇄이동과 정지반응, 라디칼 분해반응 등을 고려하여 반응속도론적으로 계산된 속도상수는 다음과 같다(개시제 St-O-T를 이용하여 120 °C에서 과상중합).²⁵

$$k_a = 8 \times 10^{-4}/s, k_d = 8 \times 10^7 L/mol/s, K = 10^{-11} mol/L$$

이때 120 °C에서 St의 k_p 는 문헌에서 $2 \times 10^3 L/mol/s$ 로 알려졌다. 이러한 반응속도상수에서 보는 바와 같이 St의 NOMFRP에서 휴면종인 고분자 사슬의 알콕시아민이 균형분해로 생성되는 라디칼 활성종은 극히 낮은 농도인 것을 알 수 있다.

그렇지만 휴면종 개시제 알콕시아민의 농도에 큰 관계 없이 중합반응 속도는 거의 일정하게 계산되므로 대부분의 활성 라디칼이 St의 자체개시반응에 의해 생성된다고 추정되었다.²⁵ 분자량 분포가 다른 리빙중합보다 넓게 나타나는 것은 휴면종, 즉 니트록사이드가 말단에 부착된 사슬과 라디칼 활성종 사슬간에 직접적인 교환반응에 기인된다고 설명되기도 한다.¹⁰

4. 맺는 말

안정한 니트록실 라디칼을 이용한 제어성 라디칼 중합 방법은 1993년에 처음 보고된 이래로 4년 만에 눈부신 발전을 거듭하고 있다. 짧은 연구기간에 수 많은 우수한 연구 결과가 세계 저명 학술지에 발표되었고, 현재 가장 관심을 끄는 새로운 라디칼 중합반응으로 고려되고 있다. 리빙 라디칼 중합반응은 앞에서 언급한 바와 같이 그 공업적 적용성과 분자구조 설계 및 고기능화의 용이성 때문에 학문적으로도 이렇게 많은 관심이 쏠리는 것이다. 안정한 자유 라디칼 중합반응(SFRP)에 관하여 몇가지 문제점과 한계성이 지적되고 있지만 그의 극복이 곧 이루어 지리라 기대된다. 즉 문제점으로 거론되는 제한된 단량체

에 대한 중합성으로 아크릴레이트 단량체의 중합과, 고분자량의 PSt 합성, 고온의 긴 중합시간에 관하여는 그간에 연구가 진척되어 해결 단계에 이르고 있다.²⁹ 유기산 같은 첨가제를 이용하여 NOMFRP 조건에서 6시간 중합으로 분자량 약 20만의 PSt(PD=1.33)이 합성되었다. 또한 몇가지 아크릴레이트의 분자량 제어 중합에 관하여 보고되기도 하여 St 단량체 이외의 비닐 단량체 중합에 SFRP 방법이 유효한 것으로 영역이 넓어지고 있다. 공업적인 면에서 보면 St의 자유 라디칼 과중합에서 30% 전환율에 이르면 겔 효과(gel effect, Trommsdorf effect) 때문에 열중합반응이 급격히 진전되어 중합을 통제할 수 없는 지경에 이른다고 알려져 있는데, NOMFRP 조건에서는 이런 겔 효과 없이 제어된 라디칼 중합이 가능한 장점이 있다고 보고되었다.³⁰ 보통 이온성 리빙중합에서는 반응계의 철저한 건조상태와 고순도(단량체, 용제)의 정제가 요구되어 반응조작이 까다로운데 비하여 라디칼 리빙중합은 이런 면에서 보통의 라디칼 중합조건과 유사하여 반응조작에 훨씬 유리하다.

이상에서 살펴 본 바와 같이 안정한 니트록사이드 라디칼을 이용한 리빙중합 방법은 공업적으로 응용 가능성이 매우 크고, 또한 이 중합기술로써 여러가지 비닐 단량체의 제어된 중합과 새로운 고분자의 구조설계 및 기능화에 의해 새로운 고성능 고분자 재료의 출현이 가능하다고 본다. 특히 해외에서는 1995년 5월 이탈리아에서 “2nd International Symposium on Free-radical Polymerization-Kinetics and Mechanism”이 개최되었고, 1996년 8월의 미국화학회에서는 Polymer Chemistry Division에서 “Recent Advances in Styrene Polymerization”이라는 특별 심포지움이 열려 리빙 라디칼 중합에 관하여 많은 연구 결과가 발표되고 있어 국내에서도 이에 관한 고분자 산업체 및 학계의 관심이 요망된다.

참 고 문 헌

- G. Moad and D. H. Solomon, “The Chemistry of Free Radical Polymerization”, PERGAMON, Elsevier Science Ltd., Oxford, U. K., 1995.
- C. J. Hawker, *Trends in Polym. Sci.*, **4**, 183 (1996).
- M. Sawamoto and M. Kamigaito, *Trends in Polym. Sci.*, **4**, 371 (1996).
- A. R. Kannurpatti, S. Lu, G. M. Bunker, and C. N. Bowman, *Macromolecules*, **29**, 7310 (1996).
- T. C. Chung, W. Janvikul, and H. L. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 705 (1996).
- J. S. Wang and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **28**, 7901 (1995).
- T. E. Patten, J. Xia, T. Abernathy, and K. Matyjaszewski, *Science*, **272**, 866 (May 10, 1996).
- M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmair, and G. K. Hamer, *Macromolecules*, **26**, 2987 (1993).
- R. P. N. Veregin, M. K. Georges, P. M. Kazmair, and G. K. Hamer, *Macromolecules*, **26**, 5316 (1993).
- R. P. N. Veregin, P. G. Odell, L. M. Michalak, and M. K. Georges, *Macromolecules*, **29**, 3346 (1996).
- C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, and W. Davenport, *Macromolecules*, **29**, 5245 (1996).
- I. Li, B. A. Howell, R. Koster, and D. B. Priddy, *ACS Polym. Pre.*, **37**, 517 (No. 2, 1996).
- C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11185 (1994).
- B. A. Howell, D. B. Priddy, I. Q. Li, P. B. Smith, and P. E. Kastl, *Polym. Bull.*, **37**, 451 (1996).
- I. Li, B. A. Howell, K. Matyjaszewski, T. Shigemoto, P. B. Smith, and D. B. Priddy, *Macromolecules*, **28**, 6692 (1995).
- S. O. Hammouch and J. M. Catala, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 149 (1996).
- J. M. Catala, F. Bubel, and S. O. Hammouch, *Macromolecules*, **28**, 8441 (1995).
- C. J. Hawker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1456 (1995).
- C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, R. B. Grubbs, and J. Dao, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10763 (1995).
- C. J. Hawker et al., *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 155 (1997).
- C. J. Hawker, G. G. Barclay, R. B. Grubbs, and J. M. J. Fréchet, *ACS Polym. Pre.*, **37**, 515 (1996).
- T. Fukada, T. Terauchi, A. Gato, Y. Tsujii, T. Miyamoto, and Y. Shimizu, *Macromolecules*, **29**, 3050 (1996).
- E. Yoshida and A. Sugita, *Macromolecules*, **29**, 6422 (1996).
- C. J. Hawker and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **28**, 2993 (1996).
- D. Greszta and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **29**, 7661 (1996).
- I. Li, B. A. Howell, and D. B. Priddy, *ACS Polym. Pre.*, **37**, 511 (No. 2, 1996).
- D. Liu, A. B. Padias, and H. K. Hall, Jr., *Macromolecules*, **28**, 622 (1996).
- P. G. Odell, R. P. N. Veregin, L. M. Michalak, D. Brousmiche, and M. K. Georges, *Macromolecules*, **28**, 8453 (1995).
- M. K. Georges, M. Quinlan, B. Keoshkerian, and P. Odell, *ACS Polym. Pre.*, **37**, 507 (No. 2, 1996).
- M. D. Saban, M. K. Georges, R. P. N. Veregin, G. K. Hamer, and P. M. Kazmair, *Macromolecules*, **28**, 7032 (1995).