

리빙 라디칼 중합의 연구 개발 동향

백현중 · 홍성철 · 유현오 · 김정안

1. 서론

라디칼 중합은 산업적으로 가장 중요한 합성 방법 중의 하나로서, 전체 합성 고분자의 50% 가량이 라디칼 공정에 의하여 생산된다.¹ 이는 라디칼 중합이 다양

한 종류의 비닐계 단량체들을 현탁중합, 유화중합, 괴상중합 등의 여러 반응 조건하에서 (공)중합하여 유용한 고분자 재료를 쉽게 만들 수 있기 때문이다. 그러나, 라디칼 반응은, 라디칼 간의 짝지음(coupling) 또는 주고받기 반응(disproportionation)에 의하여



백현중

1991 서울대학교 화학과(학사)
1993 서울대학교 화학과(석사)
2001 Carnegie Mellon University
화학과(박사)
2003 Cornell University (Post Doc.)
2003~ 부산대학교 고분자공학과 조교수
현재



유현오

1997 영남대학교 섬유공학과(학사)
1999 한양대학교 고분자재료공학과
(석사)
2004~ 한양대학교 응용화학공학부
현재 (박사과정)
1999~ 아이벡스(주) 수석연구원
2001
2001~ (주)제닉 대표이사
현재



홍성철

1991 서울대학교 공업화학과(학사)
1993 서울대학교 공업화학과(석사)
1996 서울대학교 공업화학과(박사)
1997 일본 Japan Advanced Institute
of Science and Technology
(Post Doc.)
1998~ 독일 BASF사 중앙연구소
1999 (Post Doc.)
2000~ 미국 Carnegie Mellon University
(Post Doc.)
2001
2002~ 미국 Crompton Corporation
2004 (선임연구원, Scientist)
2004~ 세종대학교 나노공학과 조교수
현재



김정안

1980 서울대학교 화학공학과(학사)
1987 미국 애크론대 고분자과(석사)
1990 미국 애크론대 고분자과(박사)
1980 한국과학기술연구원, 연구원
1989 미국 애크론대(Post Doc)
1997 서울대학교 초빙교수
1994~ KIST 고분자하이브리드센터,
현재 책임연구원

Recent Advances in Living Radical Polymerization

부산대학교 고분자공학과(Hyun-jong Paik, Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea) e-mail: hpaik@pusan.ac.kr

세종대학교 나노공학과(Sung Chul Hong, Department of Nano Science and Technology, Sejong University, 98 Gunja-Dong, Gwangjin-Gu, Seoul 143-747, Korea)

(주)제닉(Hyun-Oh Yoo, Genic, 3F, 123-10 Nonhyeon-Dong, Gangnam-Gu, Seoul 135-010, Korea)

한국과학기술연구원(Jungahn Kim, Polymer Hybrids Center, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131 Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

사슬의 성장이 정지되므로, 분자량, 분자량 분포, 기능기, 사슬의 구조 등이 잘 규정된 고분자(well-defined polymers)를 합성하는 것이 상대적으로 어렵다. 따라서, 라디칼 중합은 최근까지 고분자의 정밀 구조 제어에 널리 사용되지 않았다.

잘 규정된 고분자의 합성에 가장 성공적인 방법은 이온 중합으로 대표되는 리빙 중합이다.² 리빙 중합은 비가역적 정지 반응을 최소로 하여, 고분자의 구조와 분자량을 원하는 대로 조절할 수 있고, 매우 좁은 분자량 분포를 갖는 잘 규정된 고분자를 합성할 수 있다. 하지만, 기존의 리빙 중합은 여러가지 단점을 가지고 있다. 우선 중합에 사용할 수 있는 단량체들의 종류가 제한적이며, 중합 반응시 중간체가 습기 등의 불순물과 부반응을 쉽게 일으키고, 낮은 온도조건을 요구하는 등, 합성 조건상의 어려움이 있다. 무엇보다도, 여러 기능기들을 가진 단량체의 경우, 이들의 부반응으로 인하여 중합에 쉽게 적용하지 못하므로, 다양한 기능과 구조의 잘 규정된 고분자를 정밀 합성하는 데에는 한계를 가지고 있었다.

10여년 전에 개발되어 빠르게 발전해온, 리빙 라디칼 중합(living radical polymerization, LRP)은³ 라디칼 중합과 리빙 중합의 단점들을 최소화하면서, 두 중합법의 장점들을 결합한 획기적인 합성 방법으로 주목을 받고 있다.^{4,5} LRP는 상대적으로 손쉬운 반응 조건하에서, 다양한 기능성을 가진 단량체를, 원하는 조성과 구조를 가진 고분자로 합성할 수 있기 때

문에, 정밀한 제어가 요구되는 분야에 최근 들어 더욱 폭넓게 사용되고 있다. **그림 1**은 LRP를 이용하여 합성할 수 있는 다양한 고분자의 예를 보여주고 있다. LRP는 더 나아가 바이오 재료, 무기재료 등과 결합한 하이브리드 재료 합성에 적용되어 고분자 연구의 새로운 장을 열어가고 있다.

LRP에 대한 폭넓은 관심은 발표된 관련 논문의 수와 그의 증가 추세를 통하여 쉽게 확인할 수 있다.⁷ 1994년 이후 LRP 관련 논문은 계속적으로 증가하여 2004년까지 약 7000편의 논문이 발표되었으며, 앞으로도 활발한 연구가 계속될 것으로 예상된다. LRP에 대한 연구는 학문적 성과뿐 아니라 산업적 응용으로 이어져, 현재까지 약 500건 이상의 특허가 등록/출원되었으며, 향후 200억불 이상의 관련 시장이 형성될 것으로 예측되고 있다(**그림 2**).^{7,8}

2. LRP의 작동 기작과 속도론적 고려 사항

먼저 LRP의 작동 기작을 살펴보면 LRP는 전통적인 자유 라디칼 중합과 많은 유사성을 가지고 있다. 자유 라디칼 중합에 존재하는 개시(k_i), 성장(k_p), 정지(k_t) 반응들은 LRP에도 동일하게 존재하고, 성장하는 라디칼은 같은 속도로 단량체와 반응하며, 같은 속도로 성장을 중단한다(**반응식 1**). 두 중합 방법의 가장 중요한 차이점은 어떻게 해서 라디칼이 형성되는가 하

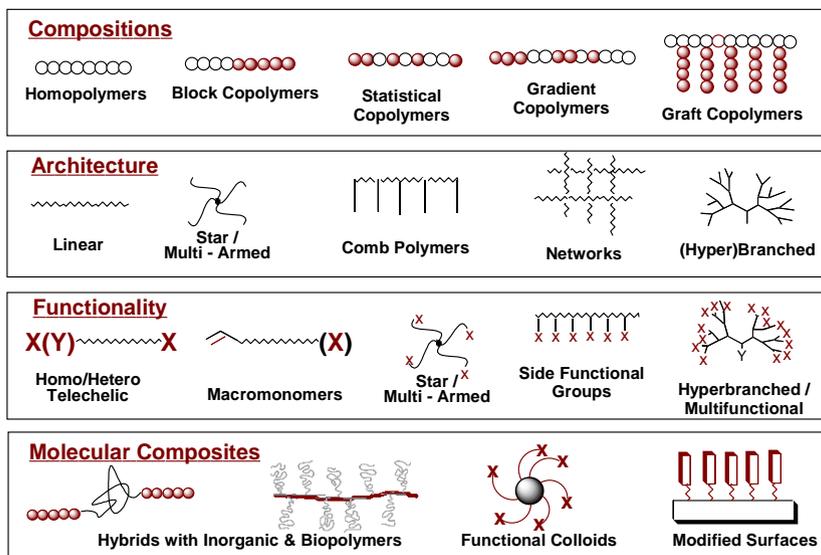


그림 1. LRP로 만들 수 있는 다양한 구조의 고분자.⁶

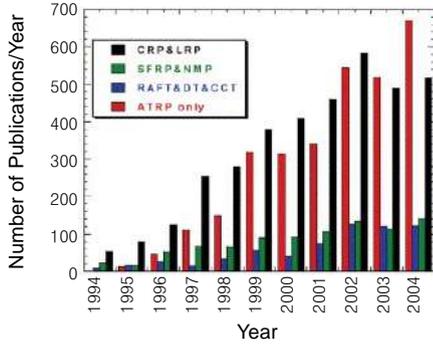
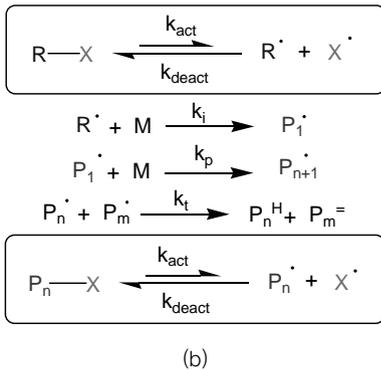
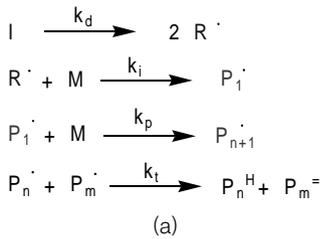


그림 2. Scifinder Scholar에 나타난 발표된 LRP 관련 논문의 수.



반응식 1. 전통적인 라디칼 중합 (a)과 LRP (b)의 작동기작.

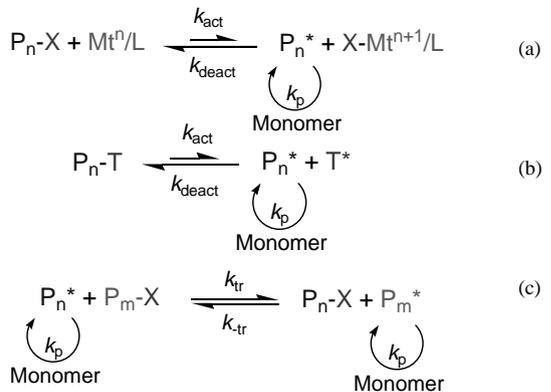
는 것에 있다. 전통적인 라디칼 중합에서는 라디칼이 과산화물이나 diazocompound 등의 개시제가 비가역적 분해하여 형성(k_d) 되고, 단량체와 짧은 시간 동안 빠르게 성장한 후, 짝지음이나 주고받기 반응 등의 비가역적 정지 반응에 의하여 반응성을 잃게 된다.

반면, LRP에서는 라디칼의 형성이 가역적이다. 라디칼 형성의 가역성은 활성종(active species, $R \cdot$ 와 $P_n \cdot$)과 비활성종(dormant species, RX 와 P_n-X) 간의 평형에 의하여 성립되며, 개시제(RX 와 $R \cdot$)와 고분자 사슬(P_n-X 와 $P_n \cdot$)에서 동일하게 적용된다. 이 때 라디칼의 형성반응을 활성화 반응(k_{act} , activation process), 비활성종을 형성하는 반응을 비활성화 반응(k_{deact} , deactivation process)이라 부른

다. 활성종과 비활성종 간의 평형은, 라디칼의 농도를 낮게 유지하여, 비가역적 정지반응을 최소로 일어나게 한다. 또한 가역적 라디칼 형성의 평형은 각 사슬들이 고르게 성장할 기회를 제공한다. 따라서, LRP의 성패는, 어떻게 하여 가역성을 만들어 주는 평형을 확립하고, 활성화 반응과 비활성화 반응의 (상대적) 속도를 적정하게 유지하는가에 달려있다고 할 수 있다. LRP의 작동기작에 좀 더 자세한 논의는 기타 일반 총설 그리고 참조 문헌들을 참고하기 바란다.^{5,6,9,10}

LRP는, 어떠한 방식을 이용하여 가역적 라디칼 형성의 평형을 실현시키는데 따라, atom transfer radical polymerization(ATRP),^{5,6} nitroxide-mediated polymerization(NMP)¹¹와 reversible addition fragmentation chain transfer polymerization(RAFT)¹⁰ 등의 3가지 방법으로 크게 분류할 수 있다. ATRP의 경우 금속촉매를 이용한 원자 이동 반응, NMP의 경우 alkoxyamine의 가역적 균형 분해(homolytic cleavage)를 이용한다. RAFT의 경우는, ATRP와 NMP와 같은 활성화/비활성화 평형반응에 기초한 것이 아니라, dithioester의 부가, 조각 반응에 의한 평형, 즉 비생산적 교환 반응을 라디칼 형성의 가역반응으로 이용한다(반응식 2).

LRP는 평형의 가역적 존재로 인하여 속도론적으로 복잡한 양상을 갖게 된다. 먼저, 여러가지 반응 조건, 즉 온도, 용매, 반응 시간 등의 외적 조건과 촉매, 단량체, 개시제 등의 내적 조건은 평형에 영향을 주게되고, 이는 라디칼 농도와 연결되어, 중합 결과에 큰 차이를 가져올 수 있다. 또한 활성화 반응과 비활성화 반응 간에 평형을 확립하기 위해서는, persistent radical(ATRP의 경우는 산화상태가 높은 금속촉매;



반응식 2. 대표적인 세가지 CRP 방법의 작동 기작: (a) ATRP, (b) NMP, (c) RAFT.

NMP의 경우는 nitroxide 라디칼이 반응 초기에 라디칼 간의 정지반응에 의하여 생성되어 일정량 축적되어야 한다.¹² 생성된 persistent radical 양은 평형의 위치를 결정하여 중합속도에 영향을 미치게 된다. 따라서 최적의 중합 결과를 얻기 위해서는, 촉매를 비롯한 중합계에 대한 연구와 가역적 평형에 대한 속도론적 이해가 수행되어야 한다.¹³

3. LRP로 합성된 다양한 조성의 고분자

그림 1에서 보여진 바와 같이, LRP의 가장 큰 장점은 조성(단일 중합체, 불균일 공중합체, 교배 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체, 구배 공중합체), 구조(선형, 별모양, 빗모양, 고차가지형) 그리고 기능기들을 변화시키면서 새로운 고분자를 합성할 수 있다는 점이다.¹⁴

3.1 단일 중합체

단일 중합체를 합성할 때, 중합할 수 있는 단량체의 범위는 각 LRP 방법에 따라 다르다. ATRP는 styrenes, acrylates, methacrylates, acrylonitriles, acrylamide 등의 단량체들을 중합할 수 있다.⁶ 하지만 단량체가 촉매와 상호작용을 갖는 경우, 예를 들어 산성 단량체와 같이, 단량체가 리간드와 촉매를 protonate할 수 있는 경우, 중합에 어려움을 겪게 된다. NMP의 경우, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO)를 사용하였을 때에는 styrene 계열의 단량체만을 중합할 수 있었으나, 새로운 nitroxide의 개발로 인하여 acrylate, acrylamide, acrylonitriles 등의 단량체도 중합이 가능해졌다. 하지만 NMP의 경우 methacrylate의 중합은 현재까지 성공적이지 못한다 이는 bulky한 nitroxide 라디칼이 메틸기에 있는 β -hydrogen을 탈리시켜 불균등화 반응을 일으키기 때문이다. RAFT의 경우에는 중합할 수 있는 단량체의 범위가 가장 넓어, ATRP와 NMP로는 활성화 반응이 일으키기 어려운 단량체(예를 들어 vinyl acetate) 등을 중합할 수 있는데 이는 RAFT의 작동기작이 비생산적 교환반응에 기초하기 때문이다.

3.2 블록 공중합체

LRP로 합성된 고분자는 사슬 말단에 가역적 평형을 형성할 수 있는 기능기를 가지게 되며, 이를 거대 개시제로 사용하면 블록 공중합체를 합성할 수 있다.¹⁵ LRP를 이용하여 블록 공중합체를 합성할 때에는 각 단량체의 중합 순서를 적절하게 결정하는 것은 매우

중요하다. 왜냐하면 LRP에서 사슬말단의 단량체에 따라 가역적 평형이 영향을 받게 되어, 블록 중합체의 형성 효율에 영향을 줄 수 있기 때문이다. 예를 들어, ATRP로 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 합성한 후, 이를 거대 개시제로 이용하여 methyl acrylate (MA)를 중합하면, 효과적으로 PMMA-*b*-PMA 블록 공중합체를 합성할 수 있다. 하지만, 순서를 바꾸어, PMA 거대개시제를 ATRP로 합성하고, MMA를 중합하면, PMA 말단의 활성화 반응속도가 PMMA 말단의 활성화 반응 속도보다 느리기 때문에, 낮은 개시효율을 가지게 된다(**그림 3(a)**). Matyjaszewski 연구팀은 이러한 문제점을 할로겐 교환반응을 통하여 해결하였다. 즉, Br 말단기를 갖는 PMA-Br를 개시제로, CuCl/Ligand를 촉매로 이용하여 MMA를 중합하면, 성장사슬의 MMA 말단은 할로겐 교환반응에 의하여 반응성이 낮은 Cl로 치환되어, 결과적으로 PMA-Br와 유사한 활성화 반응 속도를 갖게 되므로, 개시효율을 개선할 수 있게 된다(**그림 3(b)**).¹⁶

3.3 구배 공중합체

일반적으로 두가지 이상의 단량체를 공중합할 때에는 반응성이 높은 단량체가 먼저 소모되어, 시간에 따

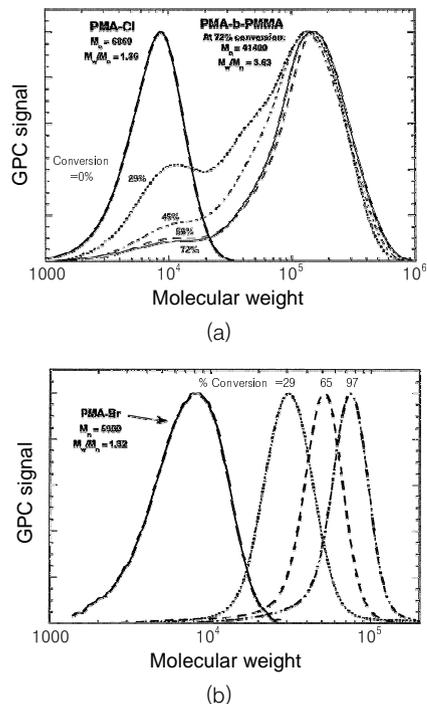


그림 3. ATRP를 이용한 PMA-*b*-PMMA 합성의 결과. (a) 할로겐 교환반응을 사용하지 않은 경우, (b) 할로겐 교환반응을 사용한 경우.

라 반응성이 낮은 단량체의 상대적 양이 증가하게 된다. 단량체의 상대적 양의 변화는 고분자의 조성에 나타나게 되는데, 전통적 라디칼 중합과 LRP에서 다른 형태로 나타나게 된다. 전통적 라디칼 중합에서는 계속적으로 새로운 사슬이 개시 반응에 의하여 생성되고, 동시에 정지반응에 의하여 사슬의 성장이 중단된다. 따라서, 단량체의 상대적 양은 각 사슬의 조성을 결정하게 된다. 즉 각 사슬은 언제 형성되었느냐에 따라, 다른 조성을 갖게 된다(그림 4(a)). LRP의 경우에는, 활성화 반응과 비활성화 반응을 반복하며 사슬이 중합 중 반응성을 가역적으로 유지하며 성장한다. 따라서 각

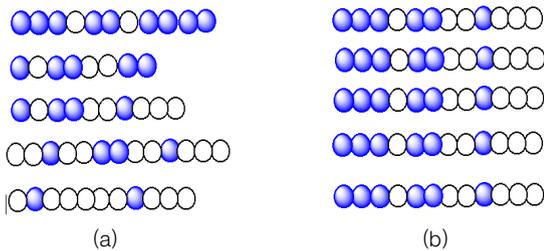
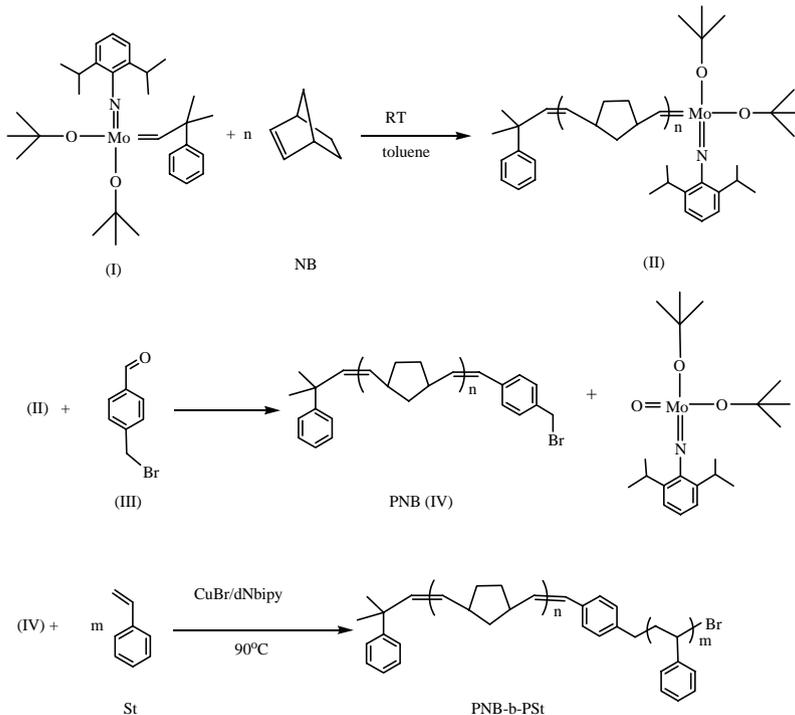


그림 4. (a) 전통적 라디칼 중합과 (b) LRP를 이용하여 반응성의 비가 다른 두 단량체를 공중합했을 때 얻어지는 고분자의 가상적 조성의 모식도.

시간에 따른 각 단량체의 상대적인 양은 사슬을 따라 기록되어, 사슬을 따라 변화하는 단량체의 비를 갖는 구배고분자를 형성한다(그림 4(b)).¹⁷

3.4 다른 중합방법과의 결합

LRP은 라디칼 중합으로 합성할 수 없는 단량체와 함께 블록 공중합체를 만들 수 있다. LRP 이외의 중합 방법으로 만들어진 고분자에 가역적으로 라디칼을 형성할 수 있는 기능을 부여하면, LRP용 거대개시제가 만들어진다. ATRP의 경우, benzyl halide나 α -haloketone, α -haloester 등을 포함하는 고분자는, 거대개시제로 사용할 수 있다. 따라서, 적절한 말단기 기능화를 통하여, 상기의 기능을, polysiloxane,¹⁸ polysulfone(축합중합),¹⁹ polynorbonene과 poly(dis-cyclopentadiene)²⁰ (ROMP), polyisobutene(cationic polymerization) (반응식 3),²¹ poly(vinyl chloride),²² poly(vinyl acetate)²³를 도입하여 이를 거대개시제로 ATRP를 하면, 블록 또는 그래프트 고분자를 합성할 수 있다. 마찬가지로 방법으로, LRP 이외의 중합 방법으로 만들어진 고분자에 LRP이 가능한 단위를 포함시키면, 이를 거대 단량체로 이용하여 그래프트 공중합체를 합성할 수도 있다.²⁴



반응식 3. ROMP와 ATRP의 결합을 이용한 PNB-*b*-PSt 합성.

4. 고분자 브러쉬²⁵

LRP은 선형 고분자 이외에 다양한 구조, 즉 고분자, 즉 별모양, 그래프트, 고차가지형 고분자 등을 합성할 수 있다.¹⁵ 합성된 여러 구조 중 LRP의 장점을 가장 잘 보여주는 예는 고분자 브러쉬 구조이다. 고분자 브러쉬는 표면이나 계면 또는 다른 고분자 사슬 등에 다량의 고분자 사슬의 말단이 결합되어 밀집되어 있는 형태로서, 각 그래프트 사슬이 방해받지 않았을 경우 차지할 공간보다 그래프트 사슬간의 거리가 작은 경우를 의미한다. 이러한 공간적인 제약으로 한하여, 각 그래프트 사슬은 최소한, 결합점에 가까운 부분에서는 입체적으로 뻗어있는, 엔테로피적으로 선호되지 않는 형태를 취하게 된다. 이러한 고분자 브러쉬는 LRP법을 사용하여 표면 또는 계면으로 부터의 grafting-onto 또는 grafting-from 등의 방법으로 제조된다. 표면이나 계면으로는 실리콘 웨이퍼,²⁶ 금 표면,²⁷ 무기 입자/콜로이드, 유기 라텍스,²⁸ 덴드리머,²⁹ 또는 다른 고분자 사슬 등이^{30,31} 될 수 있다. **그림 5**는 ATRP법을 사용하여 grafting-from함으로써 고분자 브러

쉬를 만드는 일반적인 과정을 설명하고 있다.

4.1 분자 브러쉬

그림 6은 고분자사슬로부터 ATRP로 grafting-from하여 제조된 고분자 브러쉬를 보여주고 있다. LRP에 의하여 구조가 잘 제어된 고분자 브러쉬를 제조할 수 있음을 알 수 있으며, 이 때 중심사슬과 가지 사슬의 길이에 따라 다른 형태(conformation)를 가질 수 있음을 예상할 수 있다.³⁰ 이와 같은 분자 브러쉬들은 무기 나노결정의 mineralization이나³² 나노와이어를³³ 제조하는데 이용될 수 있다. 약하게 가교된 분자 브러쉬는 super-soft 한 탄성체로³⁴ 이용될 수 있다. 기능화된 덴드리머를 개시제로 이용하여 덴드리머-분자 브러쉬를 제조할 수도 있다.^{29, 35} 덴드리머 브러쉬는 자유전상수 물질의 제조를 위한 porogen으로 이용될 수 있다.³⁶

4.2 표면으로부터의 고분자 브러쉬

평평한 웨이퍼나 표면으로부터의 브러쉬는 micro-electronics나 biotechnology에의 응용가능성으로 인하여 가장 많이 연구된 분야 중의 하나이다. LRP에 이용하면, 고분자 필름의 두께, 기능성과 성질 등을 조절할 수 있다. 또한 하이퍼브렌치드, 블록 공중합체 또는 가교고분자 등 다양한 구조를 가진 고분자 브러쉬를 도입하는 연구가 진행되고 있다. 표면 등, 제한된 영역에서 LRP를 시행할 경우, 가장 어려운 점 중의 하나는 성장라디칼이 공간적으로 특정한 부분에만 존재하고, persistent radical(deactivator)이 적게 존재함으로 인하여(초기에 개시제가 표면에만 존재함으로 인하여 상대적으로 적기 때문에) LRP 평형이 성립되기 어렵다는 점일 것이다. 이 문제를 해결하기 위하여 외부에서 deactivator(높은 산화수의 ATRP 촉매)를 넣어주거나³⁷ 별도의 희생개시제를 넣어주어^{26,38} 용액상에서의 LRP를 병행하여 주기도 한다. LRP를 이용하여 표면 위에서 블록 공중합체를 합성하게 되면, 새로운 성질의 또는 자극감응형의 표면을 설계할 수도

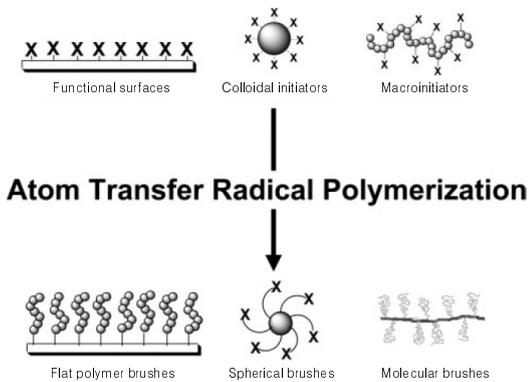


그림 5. ATRP법을 이용하여 다양한 표면으로 부터 고분자 브러쉬를 제조하는 예. X는 halogen 또는 ATRP 개시제.

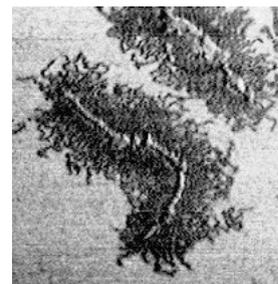
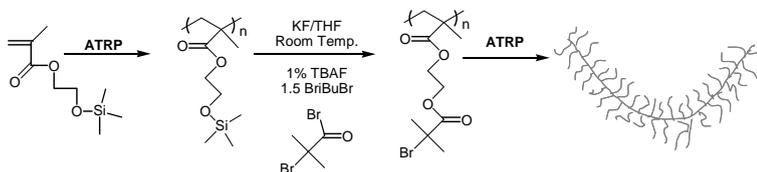


그림 6. ATRP를 이용한 고분자 브러쉬의 합성 반응식과 얻어진 고분자 브러쉬의 원자력간 현미경 사진.

있다.³⁹ 예를 들어, Si 웨이퍼나 Au 표면으로부터 다양한 종류의 양쪽성 이중 또는 삼중 블록 공중합체를 합성하게 되면 성질과 습윤도가 조절된 표면을 얻을 수 있다.³⁷ 이러한 표면 고분자 박막은 선택적인 용매의 처리에 의하여 고분자 사슬들의 형태가 변하게 되어, 표면의 성질을 변화시킬 수도 있다. 이러한 형태의 변화를 위해선 공간적인 자유도가 필요하기 때문에, 너무 높은 고분자 밀도는 오히려 그 감응성을 떨어뜨릴 수도 있다. 따라서 grafting-onto 방법을 이용하여 grafting 밀도를 조절하기도 한다. **그림 7**에는 표면에 그래프트된 PDMS-*block*-PS-*block*-PDMS의 용해에 대한 감응성을 보였다.

4.3 입자로부터의 고분자 브러쉬

입자 표면으로부터의 고분자 브러쉬의 제조는 다양한 종류의 담지체,⁴⁰ 크로마토그래피의 고정상,⁴¹ 유/무기 복합체 등, 다양한 방법으로 응용될 수 있다. 입자로는 유기 라텍스 콜로이드 에멀전,^{28,42} shell crosslinked 마이셀,⁴³ 실리카,⁴⁴ 금,⁴⁵ 알루미늄,⁴⁶ polysilsesquioxane,⁴⁷ Ti oxide,⁴⁸ Fe oxide,⁴⁹ 게르마늄 등의⁵⁰ 무기 입자, 카본블랙⁵¹ 등이 이용될 수 있다. 입자로부터 블록 공중합체를 합성하게 되면 다층 core-shell 콜로이드를 만들 수도 있다. 예로, polysilsesquioxane으로부터 polystyrene-*block*-poly(benzyl acrylate)를 grafting-from함으로써 shell이 다층 구조인 나노입자를 만들 수 있다(**그림 8**).

이러한 입자들을 적절한 용액으로부터 캐스팅하여

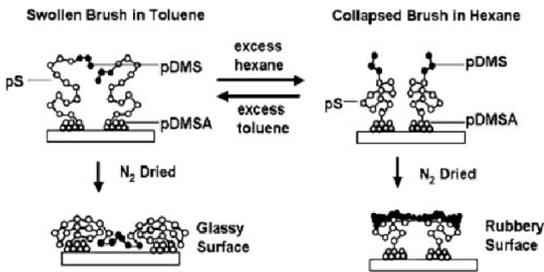


그림 7. 표면위의 pDMS-*block*-PS-*block*-pDMS 브러쉬의 용매감응성.

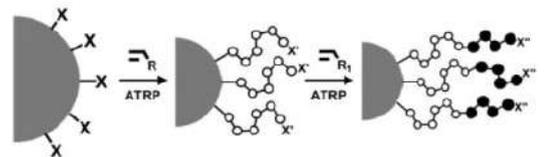


그림 8. 입자 표면으로부터의 grafting-from에 의한 다층 core-shell구조의 제조.

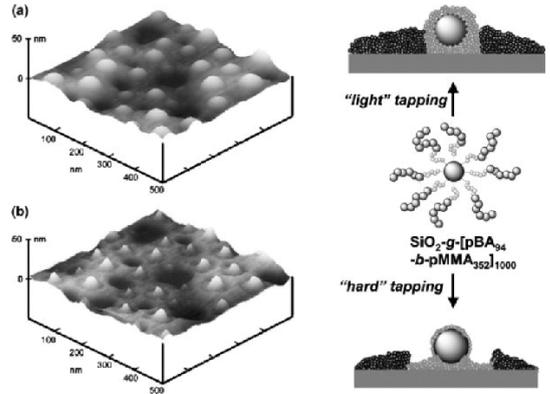


그림 9. SiO₂-g-(PBA₆₄-b-PMMA₃₅₂)의 tapping mode AFM 이미지.

개개 입자의 AFM 이미지를 얻을 수 있다. 그래프트된 사슬이 단일 중합체의 종류, 블록 공중합체의 종류, 각 블록의 성질과 AFM 기관과의 친화성, AFM의 측정 조건 등에 따라, 중심입자와 고분자 브러쉬에 관한 특이적인 이미지를 얻을 수 있다. **그림 9**는 core로써 SiO₂ 나노입자가, 첫번째 shell로써, rubbery 한 poly(butyl acrylate)가, 두번째 shell로서 단단한 PMMA가 사용된 경우의 AFM 이미지를 보였다. Core의 SiO₂와 tapping의 강도에 따라 다른 감응을 보이는 pBA shell, 그리고 연속상인 PMMA를 관찰할 수 있다.

5. LRP의 응용

LRP의 출발은 라디칼 프로세스에서 새로운 구조와 잘 정의된, 기능성 등을 갖는 고분자를 제조하고자 하는 근본적인 물음으로부터 출발하였으나, 그 기술이 성숙되어감에 따라 특정한 응용을 위한 재료를 제조하는 것으로 그 관심이 넓혀지고 있다. 전자재료, 표면처리, 바이오 응용 등 많은 응용분야에서, 원하는 대로 설계되고 제어된 고분자 재료에 대한 필요가 높아지는 만큼 LRP의 효용성은 더욱 커지리라 생각된다.

LRP를 통하여 블록이나 그래프트 공중합체와 같은 분절 공중합체(segmented copolymers)의 구조를 제어함에 따라 특이한 나노상분리 특성을 얻을 수 있으므로, 이 고분자 박막의 상거동을 이용한 전자재료의 제조가 많은 주목을 받아왔다. 또한 LRP를 이용하여 polyacrylonitrile 블록 공중합체를 만들면, 이의 열분해를 통하여 탄소 nanoarray나 nanoparticle

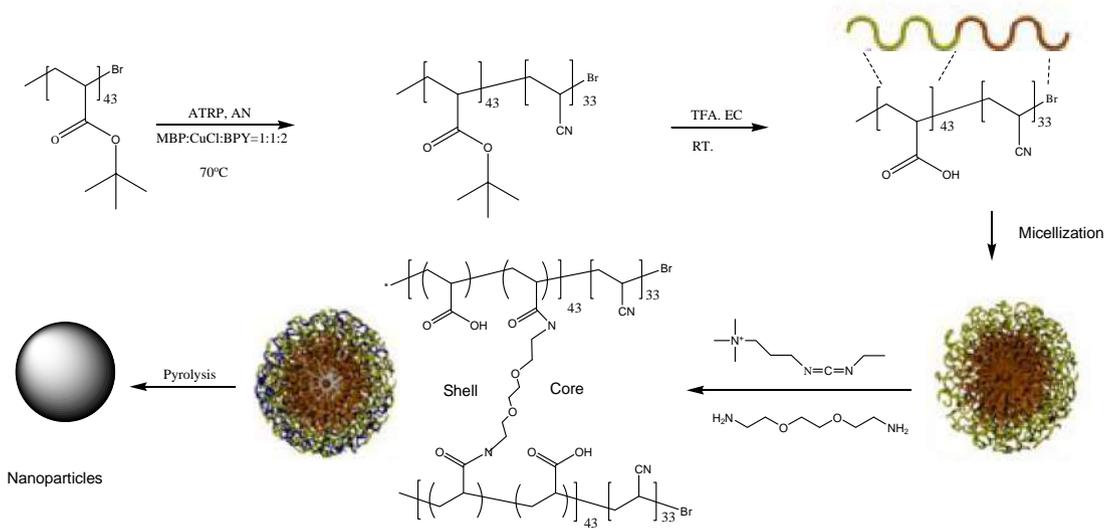


그림 10. Polyacrylonitrile 블록 공중합체의 열분해를 통한 카본 nanoparticle의 제조.

을 만들 수 있다(그림 10).⁵² 이렇게 제조된 카본 나노구조는 field-effect transistor(FET)에 이용될 수 있을 것으로 생각된다. 한편, 공액 고분자의 블록 공중합체를 제조하여 이의 나노상분리와 자기 조립을 통하여 원하는 기계적 성질과 조절된 전기적 특성을 지닌 FET를 제조하려는 연구도 진행되고 있다.⁵³

Bio 기술과 LRP를 접목시키려는 연구들도 진행되고 있다. 영국의 Armes 등은 LRP를 이용하여 pH sensitive한 생체적합성 삼중블록 공중합체를 제조하였다. 이 공중합체는 낮은 pH에서 용액상이나 pH 8에서는 젤을 형성한다. 이 젤은 심장관련 약물 등의 전달체제로 사용될 수 있다.⁵⁴ 네덜란드의 Norte 그룹은 효소와 기타 생체활성 물질 등의 encapsulation을 위한 새로운 블록 공중합체를 제조하는 연구를 진행하고 있다.⁵⁵ Maynard 그룹은 잘 정의된 bioconjugate를 제조하기 위하여 LRP를 이용하고 있으며 이를 나노기술에도 응용하고 있다. 이 고분자들은 단백질들을 결합하고, 조건에 따라 release함으로써 상처치료, 혈관성장 등의 치료용 물질로 사용될 수 있다.⁵⁶ 예를 들어, Bovine Serum Albumin(BSA)의 cys-34의 thiol기와 poly(2-hydroxy ethyl methacrylate)의 pyridyl disulfide 말단기와의 반응을 통하여 간단한 site-specific conjugation 방법을 개발하였다.⁵⁷ 구조가 제어된 PHEMA는 ATRP를 이용함으로써, 쉽게 합성할 수 있었다(그림 11).

펩티드가 conjugate된 나노입자에 대한 연구는 Wooley 그룹에 의하여 진행되고 있다.⁵⁸ Russell 그

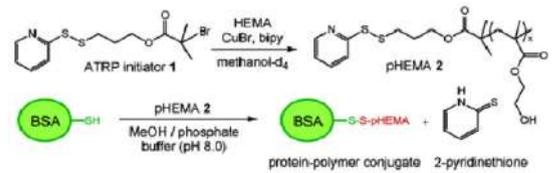


그림 11. pHEMA와 BSA의 site-specific conjugation 방법.

룹은 LRP를 이용하여 특정 표면에 tertiary amino 그룹에 포함된 고분자를 붙인 후, 이의 사가화를 통하여 antimicrobial 표면을 제조하였다.⁵⁹ 표면 개질을 통한 반응성 나노복합체 표면을 제조하려는 연구도 많은 주목을 받고 있다.⁶⁰

6. LRP의 상업화

LRP의 여러 장점들을 바탕으로, 산업계에서는 이 기술의 상업화를 위한 활발한 연구가 진행되고 있다. 코팅제, 접착제, 비이온성 계면활성제, 분산제, 극성 열가소성 탄성체, 기능성 소재, 멤브레인, 결정공학과 약물 전달을 위한 친수성 블록 공중합체, 젤 또는 하이드로젤, 운환제, 각종 첨가제, 표면개질제, 전자소재, 생물소재 등이 산업적으로 응용 가능한 분야들의 예가 될 수 있을 것이다.

LRP의 산업적인 응용은 미국의 Dupont Performance Coating 이 처음 시작하여, 페인트, 코팅, 잉크 등의 다양한 신제품을 출시하였다. Dupont은 LRP의

많은 분야에 활발한 연구활동을 하고 있으며, catalytic chain transfer와 여러 addition-fragmentation chain transfer 분야에서 독자적인 특허와 지적재산권을 가지고 있다.

회사들이 특히 관심을 가지고 있는 분야는 블록 공중합체로서, 이중 또는 삼중 블록 공중합체는 많은 분야에서 상업적으로 이용될 수 있다. IBM은 블록 공중합체의 자기조립능력을 이용하여 새로운 실리콘 메모리 칩을 개발하고자 하는 노력을 기울이고 있다.⁶¹ 이 방법은 궁극적으로 표면개질과 나노템플레이트로서 이용될 수 있을 것으로 기대된다.⁶² Crompton은 반응성기를 포함한 블록 공중합체⁶³ 또는 그래프트 공중합체를 합성하고, 이를 결합제, 상용화제 등 다양한 분야에 응용하려는 연구를 진행하고 있다.

Ciba는 ATRP와 LRP 방법을 사용하여 거대단량체를 grafting-through 방법으로 공중합함으로써 comb형의 양쪽성 그래프트 공중합체를 제조하는 연구를 진행하고 있다.⁶⁴ LRP를 이용한 Ciba의 첫번째 상품은 아크릴계 블록 공중합체로써, 지난해 EFKA를 통하여 상업화되었다. 이 공중합체는 코팅제에서 우수한 안료 분산성과 레올로지 특성을 제공한다.⁶⁵ Degussa의 자회사인 RohMax Oil Additives는 윤활유의 첨가제로 쓰일 수 있는 poly(alkyl methacrylate)계의 고분자를 제조하는 방법에 대하여 보고하였다. 또한 Degussa는 블록 공중합체를 제조하고 촉매를 제거하는 독자적인 방법을 개발하였다.⁶⁶

Kaneka는 LRP를 이용하여 상업적인 샘플을 제조하는 파일롯 공장을 가지고 있으며, 현재 ATRP를 이용하여 반응성 telechelic 재료를 생산하기 위한 생산공장을 건설하고 있다고 보고하였다.⁶⁷ Kaneka는 LRP를 이용하여 높은 열안정성, 유기안정성, UV 안정성을 가지고 있는 실린트와 접착제용 상품을 개발하였다고 보고하였다. 이와 같은 환경안정성은 ATRP로 제조된 sealant를 이용하여 표면오염이 적은 건물의 벽용 인공대리석을 제조하는데 이용될 수 있다. 높은 열안정성은 여러 엔진의 liquid-based 가스켓에 이용될 수 있다.

현재 Arkema로 이름이 바뀐 AtoFina는 SG-1이라고 하는 새로운 종류의 stable free radical mediator를 개발하였다. 이 mediator는 acrylate의 LRP를 매개할 수 있고, 레올로지 특성이 우수한 high solid 코팅제를 제조하는데 이용될 수 있다.⁶⁸ Arkema는 acrylate 또는 methacrylate계 블록 공중합체를 제조하여 toughening agent를 제조하려는 계획을 가지고 있다.

Dionex는 크로마토그래피 칼럼의 고정상의 nanoengineering을 위하여 ATRP를 이용하려는 연구를 진행하고 있다. 한 예로, bioactive한 물질의 분리를 위하여 grafting-from 방법을 이용하여 고분해능, immobilized metal affinity chromatography (IMAC) 칼럼을 개발하였다. 이 칼럼은 입자 표면으로부터 친수성 폴리머 층을 grafting-from하고, 이를 킬레이트제와 반응시킨 후, Cu를 도입하여 분자 내 배위 가교된 금속-고분자 나노입자를 만듦으로써 얻어진다. 이 나노입자는 eluent와 상호작용하여 단 하나의 methyl 치환체가 다른 단백질들까지도 분리해 낼 수 있다.

7. 결론

1993년 Xerox의 Geroge연구팀이 nitoxide를 이용한 styrene의 LRP를 성공한 후, LRP는 가장 빠르게 성장하는 연구 분야 중의 하나가 되었다. 고분자 화학자들은 지난 10여년 동안 기초적 속도론 연구를 수행하고, 새로운 촉매 및 transfer agent를 개발하여 왔으며, 이전에는 불가능하였던 다양한 구조와 조성의 고분자를 원하는 대로 합성할 수 있게 되었다. 산업적인 관심과 응용 면에서의 연구도 지속되어, 이제 LRP으로 합성된 여러 가지의 제품들이 속속 시장에 진입하려 하고 있다. 앞으로 LRP의 연구는 중합할 수 있는 분자의 범위, 분자량의 한계, 그리고 입체규칙성의 조절 등의 문제점들을 해결해 나아가야 한다. 이와 더불어 LRP에 기초한 정밀고분자 합성과 응용분야의 개발은 더욱 가속화될 것으로 예상된다.

참고문헌

1. K. Matyjaszewski and T. P. Davis., *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley Interscience, Hoboken, N.J., 2002.
2. O. W. Webster, *Science*, **251**, 887 (1991).
3. 리빙 라디칼 중합의 명칭에 대하여는 논란이 있으며 아직까지 용어의 합의가 이루어지지 않고 Living Radical Polymerization, Controlled/Living Radical Polymerization, Controlled Radical Polymerization, "Living" Radical Polymerization, Pseudo Living Radical Polymerization 등으로 사용되고 있다. 논의의 핵심은 라디칼 중합은 라디칼 간의 정지반응과 불균등화 반응이 언제나 존재하여, 완전한 리빙 시스템으로 바꿀 수 없다는 점에 있다. 따라서, "Living"를

- 사용하거나, pseudo-living radical polymerization 이라 불리야한다고 주장한다. 또한 controlled radical polymerization의 명칭에 반대하는 사람들은 전통적인 라디칼 중합도 일정 정도의 조절 능력을 가지고 있다는 점을 지적한다. 즉, transfer agent를 넣어주거나, 개시제의 농도를 바꿈으로써 분자량의 조절이 가능한 점들은 기존의 라디칼 중합도 controlled radical polymerization 범주에 들어가게 되고, 따라서 CRP의 정의가 불명확하다고 주장한다. 이에 대한 자세한 논의는 “Living polymerization: rationale for uniform terminology.” *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **38(10)**, 1710 (2000)를 참조하기 바란다.
4. K. Matyjaszewski, *ACS Symposium Series*, **854**, 2 (2003).
 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. K. Matyjaszewski and J. Spanswick, *Materials Today*, **8**, 26 (2005).
 8. R. R. Matherson, in *The Knowledge Foundation Meeting*, Boston, 2000.
 9. K. D. Ahn and C. H. Do, *고분자 과학과 기술*, **8**, 4 (1997); S. M. Jo, W. S. Lee, and K. Y. Park, *고분자 과학과 기술*, **11**, 246 (2000).
 10. G. Moad, R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, M. Skidmore, and S. H. Thang, *Macromol. Symp.*, **192**, 1 (2003).
 11. E. Harth, A. Bosman, D. Benoit, B. Helms, J. M. J. Frechet, and C. J. Hawker, *Macromol. Symp.*, **174**, 85 (2001).
 12. H. Fischer, *Chem. Rev.*, **101**, 3581 (2001).
 13. A. Goto and T. Fukuda, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 329 (2004); K. Matyjaszewski, H.-j. Paik, P. Zhou, and S. J. Diamanti, *Macromolecules*, **34**, 5125 (2001); K. Matyjaszewski, H.-j. Paik, D. A. Shipp, Y. Isobe, and Y. Okamoto, *Macromolecules*, **34**, 3127 (2001).
 14. T. E. Patten and K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.*, **10**, 901 (1998).
 15. K. A. Davis and K. Matyjaszewski, *Statistical, Gradient and Segmented Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations*, Springer, 2002.
 16. D. A. Shipp, J.-L. Wang, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **31**, 8005 (1998).
 17. K. Matyjaszewski, M. J. Ziegler, S. V. Arehart, D. Greszta, and T. Pakula, *J. Phy. Org. Chem.*, **13**, 775 (2000).
 18. P. J. Miller and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **32**, 8760 (1999).
 19. S. G. Gaynor and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **30**, 4241 (1997).
 20. S. Coca, H.-j. Paik, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **30**, 6513 (1997).
 21. S. Coca and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **30**, 2808 (1997); S. C. Hong, T. Pakula, and K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. and Phys.*, **202**, 3392 (2001).
 22. H.-j. Paik, S. G. Gaynor, and K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Comm.*, **19**, 47 (1998).
 23. H.-j. Paik, M. Teodorescu, J. Xia, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **32**, 7023 (1999).
 24. S. C. Hong, S. Jia, M. Teodorescu, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, A. C. Gottfried, and M. Brookhart, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2736 (2002).
 25. J. Pyun, T. Kowalewski, and K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Comm.*, **24**, 1043 (2003).
 26. M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, Y. Tsujii, and T. Fukuda, *Macromolecules*, **31**, 5934 (1998).
 27. J.-B. Kim, M. L. Bruening, and G. L. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7616 (2000); W. Huang, G. L. Baker, and M. L. Bruening, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 1510 (2001).
 28. D. Bontempo, N. Tirelli, K. Feldman, G. Masci, V. Crescenzi, and J. A. Hubbell, *Adv. Mater.*, **14**, 1239 (2002).
 29. K. Inoue, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 453 (2000).
 30. K. L. Beers, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko, and M. Moeller, *Macromolecules*, **31**, 9413 (1998).
 31. A. Carlmark and E. Malmstroem, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 900 (2002).
 32. A. Kiriy, G. Gorodyska, S. Minko, W. Jaeger, P. Stepanek, and M. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13454 (2002).
 33. R. Djalali, S.-Y. Li, and M. Schmidt, *Macromolecules*, **35**, 4282 (2002).
 34. D. Neugebauer, Y. Zhang, T. Pakula, S. Sheiko, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **36**, 6746 (2003).
 35. M. Jikei and M.-A. Kakimoto, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1233 (2001).
 36. J. L. Hedrick, T. Magbitang, E. F. Connor, T. Glauser, W. Volksen, C. J. Hawker, V. Y. Lee, and R. D. Miller, *Chem.-Eur. J.*, **8**, 3308 (2002); H.-C. Kim, J. B. Wilds, C. R. Kreller, W. Volksen, P. J. Brock, V. Y. Lee, T. Magbitang, J. L. Hedrick, C. J. Hawker, and R. D. Miller, *Adv. Mater.*, **14**, 1637 (2002).

37. K. Matyjaszewski, P. J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B. B. Luokala, T. M. Siclován, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, and T. Pakula, *Macromolecules*, **32**, 8716 (1999).
38. M. Husseman, E. E. Malmstroem, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russell, and C. J. Hawker, *Macromolecules*, **32**, 1424 (1999).
39. B. Zhao and W. J. Brittain, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3557 (1999); B. Zhao, W. J. Brittain, W. Zhou, and S. Z. D. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2407 (2000).
40. N. Ayres, D. M. Haddleton, A. J. Shooter, and D. A. Pears, *Macromolecules*, **35**, 3849 (2002).
41. U. Meyer, F. Svec, J. M. J. Frechet, C. J. Hawker, and K. Irgum, *Macromolecules*, **33**, 7769 (2000); C. Viklund, A. Nordstroem, K. Irgum, F. Svec, and J. M. J. Frechet, *Macromolecules*, **34**, 4361 (2001).
42. J. Qiu, B. Charleux, and K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 2083 (2001); M. Antonietti and K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 689 (2002); J. M. Asua, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1283 (2002).
43. Q. Zhang, E. E. Remsen, and K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3642 (2000).
44. T. von Werne and T. E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7497 (2001); S. C. Farmer and T. E. Patten, *Chem. Mater.*, **13**, 3920 (2001); S. Beuermann and M. Buback, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 191 (2002).
45. S. Nuss, H. Bottcher, H. Wurm, and M. L. Hallensleben, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 4016 (2001); K. Ohno, K.-m. Koh, Y. Tsujii, and T. Fukuda, *Macromolecules*, **35**, 8989 (2002).
46. B. Gu and A. Sen, *Macromolecules*, **35**, 8913 (2002).
47. J. Pyun, K. Matyjaszewski, T. Kowalewski, D. Savin, G. Patterson, G. Kickelbick, and N. Huesing, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9445 (2001).
48. G. Kickelbick, D. Holzinger, C. Brick, G. Trimmel, and E. Moons, *Chem. Mater.*, **14**, 4382 (2002).
49. C. R. Vestal and Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14312 (2002).
50. R. S. Tanke, S. M. Kauzlarich, T. E. Patten, K. A. Pettigrew, D. L. Murphy, M. E. Thompson, and H. W. H. Lee, *Chem. Mater.*, **15**, 1682 (2003).
51. T. Liu, S. Jia, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, R. Casado-Portilla, and J. Belmont, *Langmuir*, **19**, 6342 (2003).
52. T. Kowalewski, N. V. Tsarevsky, and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10632 (2002); C. Tang, K. Qi, N. V. Tsarevsky, S. Jia, B. Dufour, L. Bombalski, J. Legeleiter, K. Wooley, K. Matyjaszewski, and T. Kowalewski, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **45**, 745 (2004).
53. J. Liu, E. Sheina, T. Kowalewski, and R. D. McCullough, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 329 (2002).
54. S. Liu and S. P. Armes, *Langmuir*, **19**, 4432 (2003); E. J. Lobb, I. Ma, N. C. Billingham, S. P. Armes, and A. L. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7913 (2001).
55. L. Ayres, M. R. J. Vos, P. J. H. M. Adams, I. O. Shklyarevskiy, and J. C. M. Van Hest, *Macromolecules*, **36**, 5967 (2003).
56. D. Bontempo, K. L. Heredia, B. A. Fish, and H. D. Maynard, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15372 (2004).
57. D. Bontempo, K. L. Heredia, B. A. Fish, and H. D. Maynard, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15372 (2004).
58. D. Pan, J. L. Turner, and K. L. Wooley, *Macromolecules*, **37**, 7109 (2004).
59. S. B. Lee, A. J. Russell, and K. Matyjaszewski, *Biomacromolecules*, **4**, 1386 (2003).
60. B. Zhao and W. J. Brittain, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 677 (2000); J. Pyun and K. Matyjaszewski, *Chem. Mater.*, **13**, 3436 (2003); C. Barner-Kowollik, H. Dalton, T. P. Davis, and M. H. Stenzel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 3664 (2003); T. Von Werne and T. E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7409 (1999); I. Luzinov, S. Minko, and V. V. Tsukruk, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 635 (2004).
61. B. J. Feder, *New York Times*, 2003.
62. D. Y. Ryu, K. Shin, E. Drockenmüller, C. J. Hawker, and T. P. Russell, *Science*, **308**, 236 (2005).
63. S. C. Hong, Q. Ma, P. E. Stott, J. Wefer, and L. C. Allen, U. S. Pat., 20050004310, 2005.
64. A. Muehlebach, *Polym. Mater. Sci. & Eng.*, **90**, 180 (2003).
65. C. Auschra, *Eur. Coatings J.*, **26**, 34 (2004).
66. J. M. Bollinger, D. C. Cooper, B. Eisenberg, M. Mueller, S. Roos, M. Scherer, J. L. Wang, and R. A. Woodruff, *Polym. Mater. Sci. & Eng.*, **45**, 181 (2004).
67. Y. Nakagawa, *Polym. Mater. Sci. & Eng.*, **45**, 183 (2004).
68. P. Callais, M. Moskal, P. Pichai, O. Guerret, and B. Charleux, *Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium*, 197 (2002).