복잡한 구조를 가지는 그라프트 공중합체의 제조법

Recent Synthetic Examples of Graft Copolymers

김정곤 | Jeung Gon Kim

Department of Chemistry, Chonbuk National University,
567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do 54896, Korea
E-mail: jeunggonkim@jbnu.ac.kr

1. 서론

그라프트 중합체(graft polymer) 또는 브러쉬 중합체(brush polymer)는 고분자 구조의 곁사슬이 주사슬에 부착된 거대 분자이다. 선형 고분자에 비교하여 매우 높은 사슬 밀도와 우수한 분자 형태 유지 능력를 가지며, 기존 에 볼 수 없던 다양한 물성들을 발현한다. 그라프트 중합체들은 리소그래피, 광학 결정, 표면 개질, 약물 전달 등 다양한 분야로 활용 범위를 넓히고 있다(그림 1).[1-4]

그라프트 중합체 합성에는 1) grafting onto: 주사슬에 곁사슬 고분자를 부착하여 제조하는 방법, 2) grafting from: 주사슬에 부착된 중합 개시 작용기에서 새로운 고분자 사슬을 자라게 하여 그라프트 구조를 만드는 법, 3) graft through: 말단에 중합 반응용 관능기를 가지는 고분자형 단량체(macromonomer)를 제조하고, 이를 중합하여 주사슬을 만드는 법의 세가지 경로가 주로 사용된다.

최근 다양한 고분자 합성법의 개발, 특히 개환 중합 반응(ring opening polymerization, ROP), RAFT(reverse addition fragment transfer), ATRP(atom transfer reverse polymerization), NMP(nitroxide mediated radical polymerization)으로 대표되는 Controlled/Living 중합법의 도움으로 매우 복잡한 구조를 가지는 연성 나노물질의(예, core-shell 구조, 유기나노구조체) 제조가 가능함으로써, 새로운 특성의 재료 합성 및 활용 연구가 활발하다.[5-8]

본 고에서 위에 구분된 세가지 제조법, "graft onto", "graft from", "graft through"에 따른 블록 구조를 가지는 그라프트 공중합체의 합성 사례를 소개하려 한다. 매우 높은 밀도를 가지는 사슬 간의 상호 작용에 의해 미세한 자극에도 빠르게 반응하고 구조 유지 능력이 뛰어난 그라프트 중합체의 정밀 합성 연구는 다양한 분야의 문제 해결의 중요한 열쇠가 될 것이다. 그라프트 중합체의 활용은 이미 여러 연구자들에 의하여 정리 요약이 이루어진바, 본 지면에서는 합성법에 초점을 두고 최근 발표된 대표적인 예제를 소개하고자 한다.[1-3,9,10]

2. 본론

2.1 Graft Onto

Graft onto법은 다양한 고분자체의 부착을 통한 표면 개질 목적에 주로 사용된다.[11,12] 하지만 실린더형태의

Author

김정곤

2001 KAIST 화학과 (학사)
2005 University of Pennsylvania 화학과 (박사)
2006-2009 LG화학기술원 정보전자소재연구소
2009-2011 Cornell University 화학과 (박사후과정)
2011-2014 제일모직 케미칼 개발팀
2014-2015 기초과학연구원 분자활성촉매반응연구단
2015-현재 전북대학교 화학과 조교수

그라프트 공중합체 제조에서는 1) 거대 분자 내에 존재하는 말단 작용기의 낮은 반응 농도, 2) 고분자 사슬에 의한 작용기 주변 입체 장해 효과, 3) 사슬간의 반발력으로 인하여 높은 밀도의 곁사슬 부착이 어렵다. 따라서, 복잡 구조를 가지는 실린더 브러시의 제조에는 활용도가 낮다.

2.2 Graft From

정밀하게 설계된 원통형 브러쉬 중합체(bottle brush polymer) 제조를 위해서 다양한 controlled/living 중합법이 "graft from" 법에 사용된다. ROP, RAFT, ATRP, NMP의 대표적인 중합법들은 자유로운 사슬 길이 제어, 다양한 블록 공중합체 제조, 뛰어난 작용기 상용성을 가진다. 이러한 장점들을 활용하여 다양한 블록 조성의 주사슬과 곁사슬체의 합성이 가능하다. 또한 매우 높은 수준의 주사슬 중합도를 얻을 수 있어, 원통형 구조 유지를 위해 요구되는 높은 주사슬대 곁사슬 길이 비율(aspect ratio)을 확보함에 있어 유리하다.

Wooley 연구팀은 2006년 ROMP(ring opening metathesis polymerization)를 이용하여 제조된 주사슬에 NMP법으로 polyisoprene core와 poly-*t*-butyl acrylate shell block을 가지는 원통형 브러쉬 구조체를 제조하였다.[15] Shell 부분에 가수분해반응으로 acrylic acid를 도입 후 diamine으로 가교하고, isoprene block을 에칭하여, 중심부분이 빈 구형 유기 나노 구조체 합성을 시연하였다(그림 3). 이 구조체는 여러 작용기를 내재하고 있어 다양한 기능성 분자의 담지에 적합하다.[16]

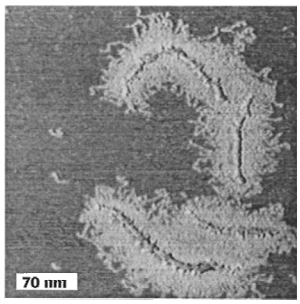

그림 1. Poly(*n*-butyl acrylate) 곁가지를 가지는 그라프트 중합체의 AFM (atomic-force microscopy) 이미지.[4] Reproduced with permission of *Macromolecules*. Copyright (2001) American Chemical Society.

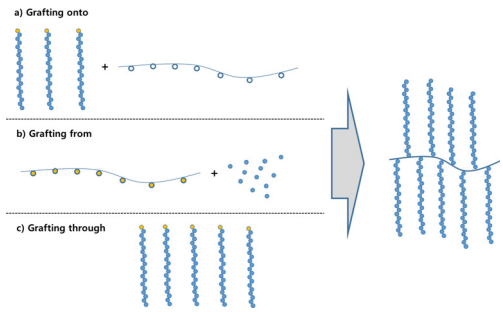

그림 2. 그라프트 중합체 제조법.

이에 이어, Rzayev 연구팀에서는 graft from법을 이용하여, 단분자체 기반 유기 나노 튜브를 제조하였다.[17,18] 에폭시드를 가지는 단량체를 RAFT법으로 중합하여 주사슬 구조를 형성하였다. 튜브 형태의 열린 나노 구조 합성을 위해 주사슬 말단에 가교가 되지 않는 블록을 부여하는 것이 열린 구조 합성의 핵심이다. 이 주사슬에 에폭시드의 개환반응에 이은 폴리 젖산(poly(lactic acid), PLA)형성, 최외곽 층의 가교를 위한 비닐 그룹을 가지는 폴리스티렌(polystyrene, PS) 공중합를 연속적으로 수행하여 계획한 core-shell 구조를 제작하였다. 이 구조체의 바깥쪽 PS층에 존재하는 비닐 작용기에 복분해법(metathesis)을 수행하여 가교 반응을 실시하고 선택적으로 PLA 부분을 제거하여 속빈 유기 나노 튜브 제작에 성공하였다. 주사슬 말단 부분의 가교를 제한하여 최종 형성된 나노 튜브는 한쪽이 열린 구조로서 물질의 출입이 가능하면서, 실린더 형태를 그대로 유지할 수 있다는 점에서 주목할 만 하다. 또한 주사슬과 곁사슬 길이 조절이 자유로워 정밀하게 디자인된 연성 나노튜브 합성의 길을 열었다(그림 4).

Laschewsky 연구팀은 controlled 라디칼 중합법의 장점을 극대화한 graft from법을 시연하였다. RAFT/RAFT/ATRP/NMR로 이어지는 4연속 중합으로, 양친매성(amphiphilic)을 가지는 블록 원통형 분자체를 간단하게 제조하고 그 물성을 보고하였다(그림 5).[19] 2회의 RAFT 중합을 이용하여, ATRP와 NMP 중합이 가능한 작용기를 가지는 블록 구조의 주사슬을 만들고, ATRP로 친수성 poly(*N*-isopropylacrylamide) 곁사슬을, NMP로 소수성 폴리스티렌 곁사슬을 키워, 양친매성 그라프트 중합체를 얻었다. 위의 중합법들의 우수한 작용기 상용성은 곁사슬 개시반응을 위한 주사슬의 postpolymerization modification 과정을 생략하는 "graft from" 제조법의 핵심 인자이다.

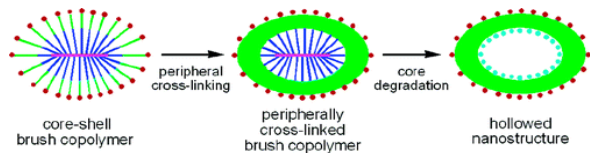

그림 3. 정밀하게 제조된 Core-shell 브러쉬 분자체를 이용한 속빈 유기 나노 구조체의 합성.[15] Reproduced with permission of *J. Am. Chem. Soc.* Copyright (2006) American Chemical Society.

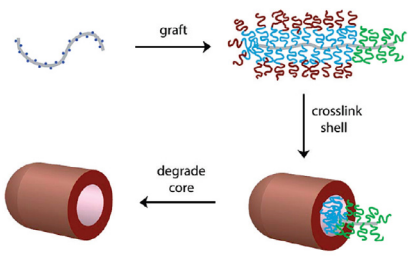

그림 4. Graft from법을 사용한 유기나노튜브의 제조의 예시.[17] Reproduced with permission of *J. Am. Chem. Soc.* Copyright (2009) American Chemical Society.

2.3 Graft Through

고분자 중합에 참여가 가능한 말단 작용기를 가지는 거대단분자(macromonomer)를 이용한 graft through법은 앞에서 소개된 두 방법과는 달리 주사슬에 100% 가지 부착이 가능하며, 구조적 균일성을 가진다. 또한 다양한 controlled/living 중합법을 활용하여 주사슬과 곁사슬의 구조 제어를 동시 달성할 수 있다. 라디칼, 음이온, 올레핀, ROMP 중합등이 graft through에 사용되어 왔지만, 단량체에 부착된 말단 작용기의 절대 농도가 낮으며, 작용기 주위의 고분자체에 의한 입체 방해로 인하여, 높은 수준의 주사슬 중합도를 달성하는데 어려움이 있었다.[9,10,20] 위의 단점을 극복하고자 graft from 법이 일반적으로 활용이 되었지만, graft through에 비해서는 구조의 균일성이 낮다. 이는 정밀도에 한계가 있음을 의미한다.

최근 피리딘 리간드를 가지는 루테늄 촉매(Grubbs 3rd generation catalyst)를 활용한 ROMP법이 위의 약점을 극복하는 해결책으로 제시가 되었다.[21] Grubbs 팀은 3세대 촉매가 매우 높은 활성과 낮은 분자량 분산도(molecular weight distribution, MWD)를 가지는 graft through법을 실현 한다는 결과를 보고 하였다. 1세대, 2세대 루테늄 촉매에 대비하여, 3세대 촉매는 매우 빠른 개시반응, 높은 전개 반응속도, 우수한 작용기 상용성을 동시에 가지고 있다. 특히 중합참여 작용기의 낮은 농도에서도 높은 반응성을 유지하여 중합도 100이상의 주사슬 길이 확보가 가능하고, 수율 및 분산도가 우수하다(그림 6).

이로서 100% 그라프트 밀도와 함께 주사슬과 곁사슬 중합을 모두 제어하는 기술을 확보 하여, 매우 높은 정밀도를 가지는 원통형 브러쉬 고분자체의 합성이 가능하게 되었다.

이러한 새로운 중합 시스템을 활용하여, 다양한 기능성 브러쉬 분자체의 합성 및 물성 연구가 뒤따르고 있다. 하나의 예로서 그라프트 공중합체 간의 자기 조립 현상의 경우 기존 선형 분자체에서 얻기 어려운 크기의 큰 도메인을 가지는 구조를 생성이 가능하다. Grubbs 그룹에서는 주사슬, 곁사슬 조성과 길이의 자유로운 변형으로 자기 조립 도메인의 크기

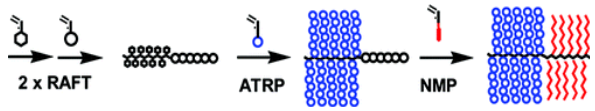

그림 5. 연속된 controlled 라디칼 중합법을 이용한 양친매성 실린더 브러쉬의 합성.[19] Reproduced with permission of *Macromolecules*. Copyright (2011) American Chemical Society.

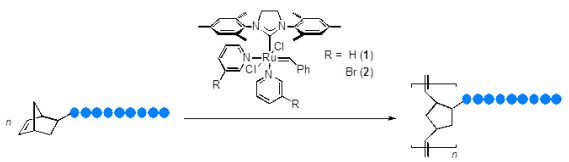

그림 6. 높은 graft 중합성을 가지는 Grubbs 3세대 촉매.

를 조절하여 자외선-가시광선-적외선 영역에 이르는 다양한 광학 결정체의 제조에 활용하였다(그림 7).[5,22,23]

2011년 Wooley 연구팀은 RAFT 곁사슬 중합 – ROMP 주사슬 중합을 통하여, 3층 구조 그라프트 고분자 합성을 시연하였다.[24,25] 순차적인 RAFT 중합법으로 NB-PS-*b*-PMA-*b*-P*t*BA 고분자 단량체를 제조하고 이를 ROMP법으로 연결하여 Core-Shell 형태의 층상구조체를 제조하였다. 2012년 Coates 연구팀은 말단에 노보넨 작용기를 보유하는 다양한 블록 고분자 단량체를 에폭시드와 이산화탄소의 교대 중합으로 제조하고 이를 이용한 core-shell 층상 분자를 합성하였다.[26,27] 자유로운 곁사슬 블록 순서의 조합이 가능하여, core-shell 층간 구조의 설계 자유도를 확보 하였다. 또한 곁사슬과 주사슬 모두에 블록 구조를 가지는 그라프트 중합체를 2번의 간단한 중합반응으로 완성하는 예제를 보여주었다(그림 8).

위와 같은 100% 밀도의 그라프트 중합제의 제조는 기존에 연구가 어려웠던 현상을 관찰하는데도 활용이 되었다. 2015년 일본의 Satoh 연구팀은 L-락티드와 D-락티드로 만들어진 고분자 단량체를 제조하고, 이를 ROMP법으로 중합하여, 락티드 고분자에서 D-형사슬과 L-형사슬간의 스테레오 컴플렉

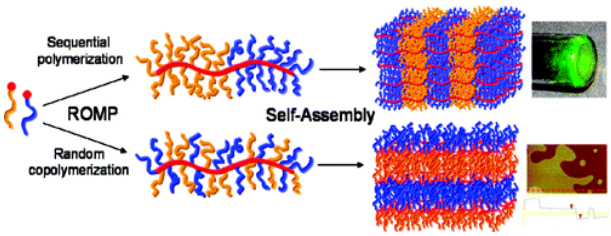

그림 7. ROMP를 이용한 graft through법 및 다양한 광학 결정체의 제조.[22] Reproduced with permission of *J. Am. Chem. Soc.* Copyright (2009) American Chemical Society.

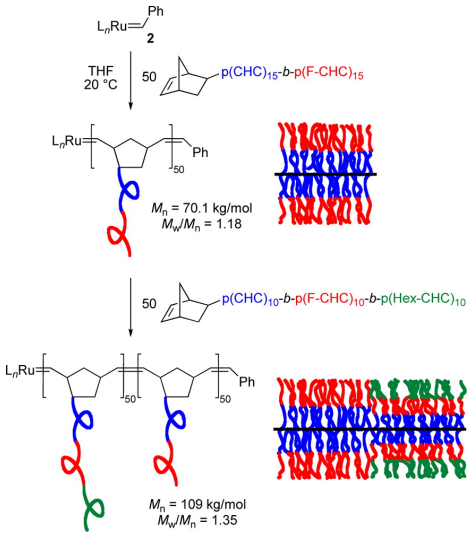

그림 8. 연속된 living 중합을 활용한, 곁사슬과 주사슬 모두 블록 구조를 가지는 실린더 브러쉬 분자체의 합성.[27] Reproduced with permission of *Macromolecules. Copyright (2012) American Chemical Society.*

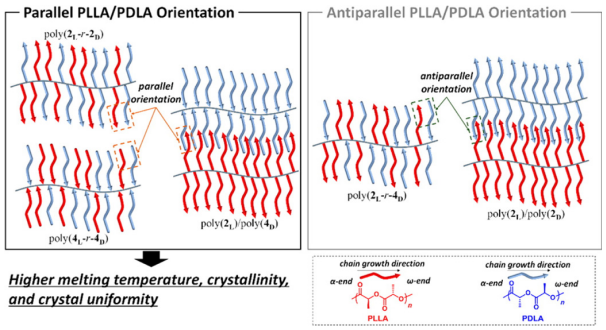

그림 9. 그라프트 중합체를 이용한 poly(*L*-lactide)와 poly(*D*-lactide)간 스테레오 컴플렉스 물성 연구.[28] Reproduced with permission of *Macromolecules*. Copyright (2015) American Chemical Society.

스 물성 연구를 시도하였다. 락티드 사슬 고분자 단량체 제조 과정에서 중합 시점(α-end)과 종점(ω-end)간 노보넨 작용기 부착을 조절할 수 있어, 락티드 사슬의 방향성까지 제어할 수 있는 구조와 물성간 상관 관계를 연구 수행할 수가 있었다 (그림 9).[28]

가장 널리 사용되는 고분자인 PE/PP의 경우 기존 graft onto나 graft from에 적합한 PE/PP 제조법이 부족하여, 브러쉬 형태에서의 고밀도 조건 물성 연구가 부족하였다. 3세대 촉매를 활용한 ROMP는 이런 어려움을 극복하는 길을 제시하여, PE/PP 거대 단량체 제조에 이은 ROMP중합으로 폴리올레핀 그라프트 고분자체의 합성 및 거동 연구가 수행되었으며, Coates와 Hadjichristidis 연구팀에서 보고하였다.[29-31]

3. 결론

다양한 고분자형 브러쉬를 가지는 재료의 개발 및 연구가 오랜 기간에 걸쳐 이루어져 왔다. 그 중에서도 실린더형 브러쉬 구조체는 매우 높은 사슬간 밀도에 기인하는 특이한 물성을 보여준다. 최근 다양한 고분자 합성법, 특히 정밀하면서도 다양한 작용기에 대한 상용성이 뛰어난 합성법의 개발과 함께 이를 활용한 그라프트 고분자체에 관한 합성 연구도 그 속도를 내고 있다. 향후 더욱 새로운 구조, 기존 한계를 뛰어넘는 물성을 지닌 그라프트 공중합체 고분자 연성재료의 개발이 기대된다.

참고문헌

1. S. S. Sheiko, B. S. Sumerlin, and K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 759 (2008).
2. H,-i. Lee, J. Pietrasik, S. S. Sheiko, and K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 24 (2010).
3. M. Zhang and A. H. E. Müller, *J. Polym. Sci.*, *Part A: Polym. Chem.*, **43**, 3461 (2005).
4. S. S. Sheiko, S. A. Prokhorova, K. L. Beers, K. Matyjaszewski, I. I. Potemkin, A. R. Khokhlov, and M. Möller, *Macromolecules*, **34**, 8354 (2001).
5. B. R. Sveinbjörnsson, R. A. Weitekamp, G. M. Miyake, Y. Xia, H. A. Atwater, and R. H. Grubbs, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **109**, 14332 (2012).
6. S. J. Dalsin, T. G. Rions-Maehren, M. D. Beam, F. S. Bates, M. A. Hillmyer, and M. W. Matsen, *ACS Nano*, **9**, 12233 (2015).
7. J. A. Johnson, Y. Y. Lu, A. O. Burts, Y.-H. Lim, M. G. Finn, J. T. Koberstein, N. J. Turro, D. A. Tirrel, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 559 (2011).
8. J. A. Johnson, Y. Y. Lu, A. O. Burts, Y. Xia, A. C. Durrell, D. A. Tirrell, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **43**, 10326 (2010).
9. N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou, and S. Pispas, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 979 (2003).
10. K. Ishizu, *Polym. J.*, **36**, 775 (2004).
11. O. Azzaroni, *J. Polym. Sci.*, *Part A: Polym. Chem.*, **50**, 3225 (2012).
12. C. J. Galvin and J. Genzer, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 871 (2012).
13. S. Rathgeber, T. Pakula, A. Wilk, K. Matyjaszewski, and K. L. Beers, *J. Chem. Phys.*, **122**, 124904 (2005).
14. S. Rathgeber, T. Pakula, A. Wilk, K. Matyjaszewski, H.-I. Lee, and K. L. Beers, *Polymer*, **47**, 7318 (2006).
15. C. Cheng, K. Qi, E. Khoshdel, and K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6808 (2006).
16. J. L. Turner, Z. Chen, and K. L. Wooley, *J. Controll. Release*, **109**, 189 (2005).
17. K. Huang and J. Rzayev, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6880 (2009).
18. S. Onbulak and J. Rzayev, *Polym. Chem.*, **6**, 764 (2015).
19. D. Zehm, A. Laschewsky, H. Liang, and J. P. Rabe, *Macromolecules*, **44**, 9635 (2011).
20. D. Le, G. Morandi, S. Legoupy, S. Pascual, V. Montembault, and L. Fontaine, *Eur. Polym. J.*, **49**, 972 (2013).
21. Y. Xia, J. A. Kornfield, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **42**, 3761 (2009).
22. Y. Xia, B. D. Olsen, J. A. Kornfield, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 18525 (2009).
23. G. M. Miyake, R. A. Weitekamp, V. A. Piunova, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14249 (2012).
24. Z. Li, J. Ma, C. Cheng, K. Zhang, and K. L Wooley, *Macromolecules*, **43**, 1182 (2010).
25. Z. Li, J. Ma, N. S. Lee, and K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 1228 (2011).
26. J. G. Kim, C. D. Cowman, A. M. LaPointe, U. Wiesner, and G. W. Coates, *Macromolecules*, **44**, 1110 (2011).
27. J. G. Kim, and G. W. Coates, *Macromolecules*, **45**, 7878 (2012).
28. T. Isono, Y. Kondo, S. Ozawa, Y. Chen, R. Sakai, S.-i. Sato, K. Tajima, T. Kakuchi, and T. Satoh, *Macromolecules*, **47**, 7118 (2014).
29. A. M. Anderson-Wile, G. W. Coates, F. Auriemma, C. De Rosa, and A. Silvestre, *Macromolecules*, **45**, 7863 (2012).
30. H. Zhang, Z. Zhang, Y. Gnanou, and N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, **48**, 3556 (2015).
31. H. Zhang and N. Hadjichristidis, *Macrmolecules*, **49**, 1590 (2016).