

“리빙” 라디칼 중합

조 성 무 · 이 화 섭 · 박 건 유

1. 개 요

최근 고분자 화학에서는 거대분자 또는 초분자를 위한 구조제어에 관심을 집중하고 있다. 이러한 관심 중의 하나는 고분자 중합반응을 제어하여 분자량과 분자량 분포의 제어, 공중합체 조성의 제어, 고분자 사슬의 구조설계 및 작용기를 도입하여 고분자의 고성능화, 고기능화 및 고분자 신소재를 창출하는데 있다. 현재까지 고분자 연쇄중합 반응의 제어는 개시반응과 성장 반응만이 있고 연쇄이동이나 정지반응 등 부반응을 전혀 수반하지 않는 리빙 중합에 의해서만 가능하다.

리빙 중합은 대체로 이온이나 유기금속과 같은 극성 성장종의 연쇄중합에서 관찰된다. 이러한 극성 성장종은 정전기적 반발력 때문에 서로 반응하지 않으므로 불순물이 존재하거나 의도적으로 정지반응제를 첨가하지 않는 한 중합반응은 활성을 유지한다. 이온성(양이온, 음이온) 중합,¹ 배위중합,² metathe-

sis 중합³ 등에서 리빙중합이 관찰되나, 이온중합의 경우 반응계 내에 수분을 철저히 배제하여야 하며 이용될 수 있는 단량체의 종류가 매우 제한되고 낮은 온도, 그리고 고순도의 용매와 단량체가 사용되어야 한다는 제약 때문에 고분자를 대량으로 제조하는 공업적 공정에는 널리 이용되지 못하고 있다. 또한, 배위중합과 metathesis 중합은 적용 단량체가 제한된다.

현재까지 산업적으로는 합성 고분자의 50% 이상



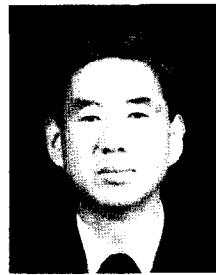
이화섭

1965~ 연세대학교 화학공학과(BS)
1969
1974~ 한국과학기술원 화학공학
1977 (MS)
1982~ 영국 Leeds대학교 섬유고분자
1986 (Ph.D)
1971~ (주)LG화학, 기술주임
1974
1974~ 한국과학기술연구원, 책임연구원
현재



조성무

1978~ 서울대학교 농화학과(BS)
1982
1982~ 연세대학교 본대학원 화학과
1984 (MS)
1986~ 연세대학교 본대학원 화학과
1991 (Ph.D)
1995~ 카네기 멜론대 화학과
1997 (Postdoct)
1987~ 한국과학기술연구원, 책임연구원
현재



박건유

1964 서울대학교 화학공학과(BS)
1972 고려대학교 화학공학과(MS)
1984 한양대학교 화학공학과(Ph.D)
1976~ IFP, France(연수)
1977
1978 과학기술부 화공기술사
(화학공장 설계)
1983~ 환경부기술감리단 기술위원
현재 한국과학기술연구원, 책임연구원

“Living” Radical Polymerization

한국과학기술연구원 고분자하이브리드연구센터(Seong Mu Jo and Wha Seop Lee, Polymer Hybrid Research Center, KIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

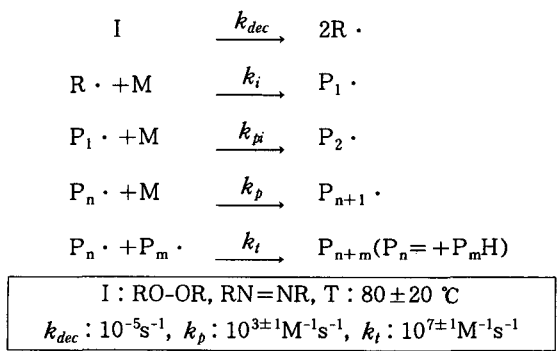
한국과학기술연구원 CFC 대체연구센터(Kun You Park, CFC Alternatives Research Center, KIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

이 라디칼 중합에 의해 생산되고 있다. 자유 라디칼 중합(free radical polymerization)에서 성장중 라디칼은 대단히 쉽게 라디칼 끼리 짝지음(coupling) 하거나 주고받기반응(disproportionation)에 의해 연쇄반응이 정지되므로 리빙성을 갖지 못하여 분자량이나 분자량 분포 제어 및 고분자 구조설계를 하기가 매우 어렵다. 그럼에도, 자유 라디칼 중합은 많은 종류의 고분자를 다량 제조하는 공업적 공정에 이용되고 있는데, 이는 공업적으로 중요한 다양한 종류의 단량체들 그리고 다른 중합법으로 중합할 수 없는 단량체들 까지도 적용이 가능하며 비교적 온순한 반응 조건하에서 현탁중합, 유화중합, 괴상중합 등을 통하여 여러 가지 상업적으로 유용한 고분자 제품을 생산할 수 있기 때문이다. 또한, 이온중합법보다 쉽게 랜덤 공중합체를 제조할 수 있고 다른 중합법으로는 합성할 수 없는 일부 블록 공중합체도 제조할 수 있다.

따라서, 분자량 및 분자량 분포를 제어할 수 있고 블록 공중합체를 비롯하여 새로운 고분자 합성을 위한 고분자 구조설계를 할 수 있는 리빙성을 갖는 라디칼 중합방법의 추구는 학문적인 면에서 뿐만 아니라 산업적인 측면에서도 매우 중요하다.

2. “리빙” 라디칼 중합의 일반적 고찰

먼저, 자유 라디칼 중합과 “리빙” 라디칼 중합의 반응 기구상 차이를 고찰하여 보고자 한다. 자유 라디칼 중합은 다음의 기본반응으로 진행되는 바, 개시제는 매우 느린 속도로 분해되어($k_d < 10^{-5} \text{s}^{-1}$) 초기 라디칼을 형성하고, 이 초기 라디칼이 단량체와 매우 빠른 속도로 반응하여 고분자 사슬이 성장하게 된다. 또한, 개시제의 반감기는 대략 수 시간이므로



단량체가 중합에 참여하여 거의 소모가 되어도 여전히 상당한 양의 미분해된 개시제가 잔류되어 있다. 반면에, 성장중 라디칼의 성장속도($k_p = 10^{3\pm 1} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)는 개시제 분해속도에 비해 매우 크다. 라디칼 중합에서는 사슬 이동제가 첨가되지 않는 한 사슬이동에 의한 고분자쇄의 정지반응은 중요하지 않지만, 성장중 라디칼끼리의 결합에 의한 정지반응속도는($k_t = 10^{7\pm 1} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) 반응계에 존재하는 라디칼 농도의 제곱에 비례하고 개시제 분해속도(k_d)나 전파속도(k_p)에 비해 매우 크다. 그리고, 고분자 사슬이 길어질수록 성장중 라디칼은 더 많이 정지된다. 따라서, 개시제 분해반응보다 월등히 빠른 성장중 라디칼의 성장속도 때문에 그림 1에서 보듯이 반응 초기에 이미 고분자량의 중합체가 형성되며, 단량체 전환율이 증가함에 따라 즉 중합시간이 경과할수록 성장중 라디칼의 농도는 지속적으로 증가하게 된다. 성장중 라디칼의 농도 증가는 정지반응을 가속화시키므로 분자량 조절이 매우 어렵고, 분자량 분포가 넓어지므로 고분자 구조나 반응에 대한 조절이 쉽지 않다.

리빙중합에서는 개시반응과 성장반응만이 존재할 뿐 연쇄이동이나 정지반응은 존재하지 않는다. 그러나, 합성적 측면에서 유용한 약 10분 이상의 반응시간 그리고 99% 이상의 단량체 전환율이 얻어 지는 시간에서 연쇄이동이나 정지반응 등의 부반응으로 성장반응이 정지된 중합체 함량이 5% 미만이면 리빙성을 지니고 있다고 간주한다. 라디칼 중합의 경우에서도 완전한 리빙성을 갖지는 못하여도 연쇄이동이나 정지반응 등의 부반응을 어느 정도 허용하게 되면 리빙 라디칼 중합을 얻을 수 있으므로 최근에 라디칼 중합에서도 구조제어 및 중합반응 제어가 가능하게 되었다. 따라서, 엄밀히 말해 리빙 라디칼 중합반응에서 정지반응이 완전히 배제될 수는 없으므로

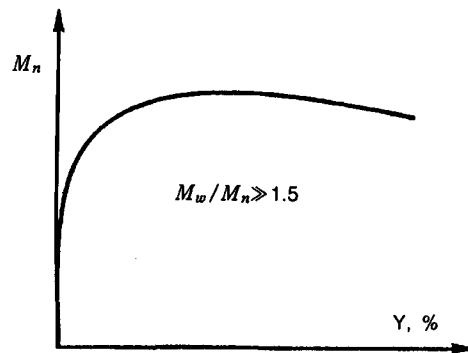


그림 1. Conventional free radical polymerization.

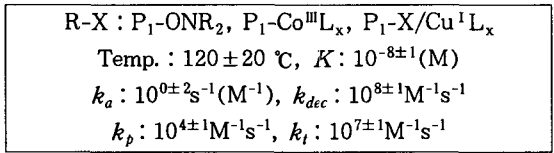
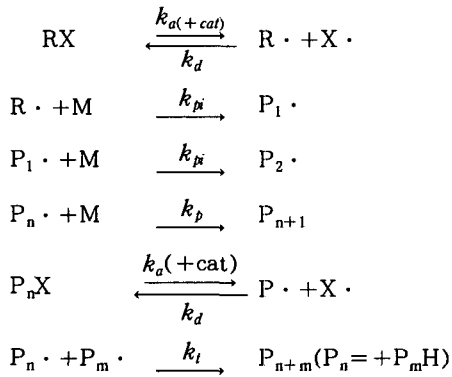
로 유사 “리빙” 또는 제어성 라디칼 중합(pseudo living or controlled radical polymerization)이라고 말하기도 한다. 이러한 “리빙” 라디칼 중합성은 다음의 조건하에서 이룰 수 있다.

- 라디칼 scavenger와 성장종 라디칼 사이의 가역적인 동적 평형반응에 의해 성장종 라디칼의 농도를 일정하고 낮게 유지하면, 연쇄이동이나 정지반응에 의한 라디칼의 소멸이 억제되므로 “리빙” 라디칼 중합이 가능하다.

- 성장종 라디칼과 유사한 화학구조의 개시 라디칼을 생성할 수 있는 개시제를 선정하면 성장속도와 비슷한 개시속도를 얻을 수 있다.

- 고분사 사슬이 길어질수록 연쇄이동이나 정지반응 등의 부반응이 증가하므로 비교적 낮은 분자량 영역에서는 “리빙” 라디칼 중합반응을 이룰 수 있다.

상기의 조건에 의한 “리빙” 라디칼 중합 반응은 다음의 기본반응으로 설명될 수 있다. “리빙” 라디칼 중합과 자유 라디칼 중합은 거의 유사하다. 즉, 성장반응 및 정지반응이 동일하며, 단지 “리빙” 라디칼 중합에서는 초기 개시제 라디칼이나 성장종 라디칼이 라디칼 scavenger와 가역적으로 결합과 해



리를 하는 매우 빠른 동적 평형을 유지하고 있다는 점이다. 이 동적 평형반응의 평형상수(K)는 10^{-8±1}(M)이므로 반응 전과정을 통하여 성장종 라디칼이 매우 낮은 농도를 유지함으로써 성장 라디칼 사이의 짝지움에 의한 정지반응이 최대한 억제된다. 또한, 초기 개시제 라디칼(R·)과 성장종 라디칼(P·)의 화학구조가 서로 유사할 때 성장반응속도와 비슷한

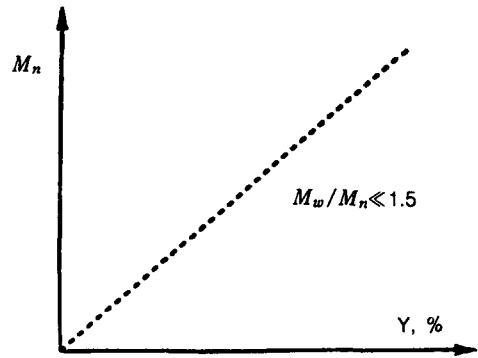
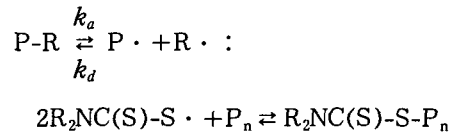


그림 2. “Living” /controlled radical polymerization.

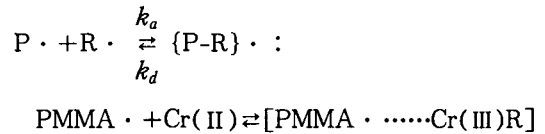
개시반응속도를 이룰 수 있다. 따라서, 반응 전과정을 통하여 성장종 라디칼의 농도가 일정하게 유지되므로 그림 2에서 보듯이 분자량은 단량체 전환율에 비례하여 증가하게 되고, 1.5 이하의 낮은 분자량 분포와 DP_n=Δ[M]/[I]₀을 따르는 중합체를 제조할 수 있다.

라디칼 중합이 “리빙성”을 갖기 위한 성장종 라디칼과 라디칼 scavenger 사이의 가역적이며 동적인 평형반응은 대략 다음의 세가지 형태가 알려져 있다.

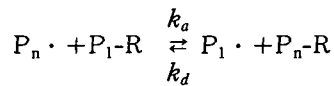
- 성장종 라디칼과 scavenger 라디칼 사이에 중성의 휴면종을 형성하는 평형반응⁴⁻⁶



- 휴면종으로 연속성 라디칼을 형성하는 평형반응^{7,8}



- Degenerative transfer



Degenerative transfer에 의한 “리빙” 라디칼 중합은 학문적 그리고 산업적으로 중요하여 현재 가장 활발히 연구되고 있으며, 불소 고분자 중합에 있어 요오드 이동 중합(iodine transfer radical polymerization, ITP), 1990년대 초반에 캐나다 Xerox 사 연구소의 M. K. Georges 등에 의한 TEMPO

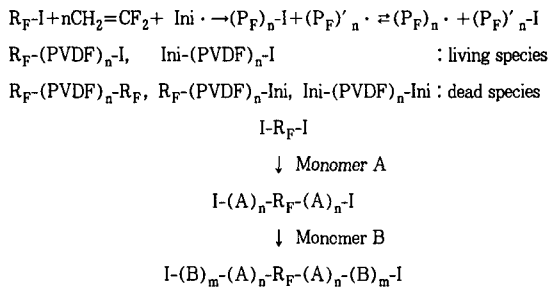


그림 3. Iodine transfer polymerization of perfluoro monomers.

(2,2,6,6-tetra methylpiperidyl-1-oxyl)와 같은 안정한 nitroxyl 라디칼에 의한 “리빙” 라디칼 중합,⁹ 그리고 Carnegie Mellon대학 Matyjaszewski교수의 원자이동 라디칼 중합(Atom Transfer Radical Polymerization; ATRP)등이¹⁰ 이에 해당하고 있다. 이들 방법을 주축으로 하는 “리빙” 라디칼 중합법은 현재 미국에서 10대 소재기술로써 학계 및 산업계에 폭발적인 관심을 끌고 있다.

2.1 요오드 이동 중합(Iodine Transfer Polymerization; ITP)

다양한 종류의 불소 단량체의 중합에 있어서는 요오드 이동 중합(ITP)이란 “리빙” 라디칼 중합법이 일본의 Daikin사에 의해 개발되어 산업적으로 이용되고 있다.¹¹ 퍼플루오로알킬 요오드 화합물의 ~FC-I 결합은 전기음성도가 매우 큰 F 원자로 인해 해리 에너지가 낮기 때문에 열이나 광 에너지에 의해 요오드 원자의 가역적인 이동에 의한 “리빙” 라디칼 중합을 유도할 수 있다. 그림 3에 나타난 것과 같이, 일반적인 라디칼 중합 개시제에 의해 생성된 성장종 라디칼과 반응계 내에 존재하는 퍼플루오로알킬 요오드 사이에 요오드 원자가 가역적으로 이동하면서 중합이 진행된다. ITP에 의한 중합은 일반적으로 10,000이하의 저분자량 영역에서는 매우 좁은 분자량 분포($M_w/M_n=1.1\sim 1.2$)를 갖는 고분자가 얻어지지만 고분자량 영역에서는 분자량 분포($M_w/M_n=1.4\sim 1.6$)가 넓어지게 된다. 또한, TEMPO와 같은 안정한 nitroxyl 라디칼에 의한 “리빙” 라디칼 중합의 경우처럼 ITP에서도 라디칼 개시제를 사용함으로써 “리빙성”이 소멸된 성분이 항상 존재하게 된다. ITP에서는 중합이 끝난 후에도 고분자 말단에 ~FC-I 결합이 여전히 존재하므로 라디칼 개시제나 UV 등에 의해 다시 개시되어 중합이 진행될 수 있어 불소고분자의 블록 공중합체 제조에 상업적으로

이용되고 있다. 이와 같이 ITP에 의한 불소고분자 제조에 관하여는 다른 저자에 의해 이미 자세히 소개되어 있으므로¹² 본고에서는 이에 대하여는 생략하고자 한다.

2.2 안정한 Nitroxyl 라디칼

TEMPO와 같은 안정한 nitroxyl 라디칼에 의한 “리빙” 라디칼 중합법에 관하여는 본 지에서 이미 자세히 소개한 바 있으므로¹³ 본 고에서는 이에 대하여는 생략하며, 원자이동 라디칼 중합에 대하여 보다 자세히 고찰하고자 한다.

3. 원자이동 라디칼 중합(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)

원자이동 라디칼 부가반응(atom transfer radical addition, ATRA)은 유기합성에서 C-C 결합 형성에 매우 유용하게 사용되는 반응이다. Matyjaszewski 교수는 이 반응을 스타이렌(St)의 라디칼 중합반응에 성공적으로 활용하여 원자이동 라디칼 중합법((atom transfer radical polymerization, ATRP)을 개발하였다. ATRP에서는 전이금속 화합물(예를 들면 CuX/bipy)의 가역적 산화↔환원 반응으로 성장종과 휴면종 사이에 할로겐 원자의 가역적 이동을 유도하여 반응을 제어하고 있다. 그림 4에서 보듯이, 촉매로 사용되는 전이금속화합물($M_i^{n+}X$)이 개시제(R-X) 또는 휴면종(P_n-X)으로부터 할로겐을 떼어내서 $M_i^{n+}X_2$ 의 산화된 형태가 되면서 생성된 라디칼($R\cdot$ or $P\cdot$)은 단량체와 반응하여 반응중간체인 $R-M\cdot$ 을 형성하게 되고 $M_i^{n+}X_2$ 는 $R-M\cdot$ 과 다시 반응하여 $R-M-X$ 를 생성시키면서 $M_i^{n+}X$ 로 환원된다. 이러한 M_i^{n+}/M_i^{n+1} 산화↔환원의 매우 빠른 평형반응에 의해 성장종 라디칼의 농도 증가를 효과적으로 억제시켜 항상 일정하고 낮게 유지하여 라디칼간의 짝지움에 의한 정지반응을 현저하게 줄이고 있다.

ATRP에서는 리간드에 의해 착화된 금속촉매를 사용하게 되는데 이때 사용되는 리간드는 금속촉매의 용매에 대한 용해도 증가 및 금속의 산화↔환원 전위차를 조절하는 역할을 하게 된다. 또한, 개시제는 성장종 라디칼과 유사한 화학적 구조를 갖는 할로겐 화합물을 사용하여 개시속도와 성장속도의 차이를 최소화함으로써 보다 좋은 “리빙성”을 지닌 중합반응을 유도하고 있다.

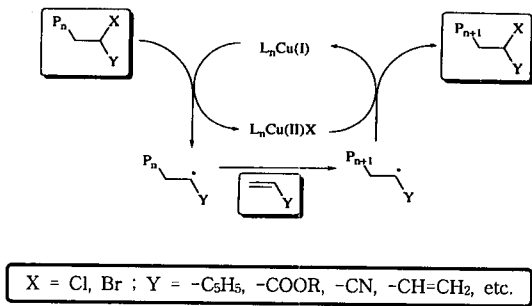
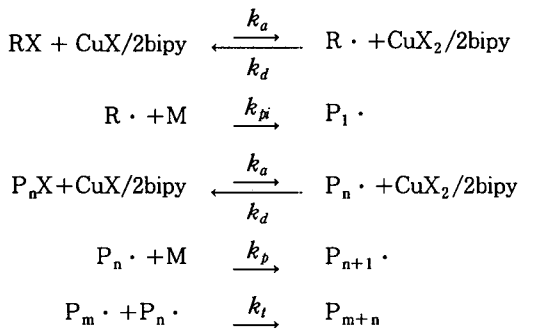


그림 4. Atom transfer radical polymerization.

3.1 ATRP의 반응 속도론적 고찰

ATRP는 리간드에 의해 착화된 전이금속 할로겐 화합물의 가역적 산화 ↔ 환원반응에 의해 할로겐 원자가 이동할 뿐 다른 “리빙” 라디칼 중합반응과 동일하다. 아래의 ATRP 메커니즘에 따라 성장중 성장속도는 다음의 식 (1) 및 (2)에 나타낸 바와 같다.



$$\begin{aligned}
 K_{eq} = k_a/k_d &= [\text{P}\cdot][\text{Cu(II)X}_2]/[\text{Cu(I)X}][\text{P-X}] \\
 k_p^{app} = k_p[\text{P}\cdot] &= -d\ln[M]/dt \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R_p = -d[M]/dt &= k_p[\text{P}\cdot][M] = k_p^{app}[M] \\
 &= k_p K_{eq} [\text{P-X}][[\text{Cu(I)X}]/[\text{Cu(II)X}_2]][M] \quad (13)
 \end{aligned}$$

그림 5는 식 (1)에 따라 나타낸 St에 대한 ATRP 반응의 kinetic plots를 보여 주고 있으며, 용액 중합 및 과상중합의 k_p^{app} 는 각각 $3.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 및 $1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 이었다. St의 자유 라디칼 중합 (110 °C)에서 k_p 는 $1.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ 으로 알려져 있으므로, 이로부터 계산된 ATRP의 성장중 라디칼 농도 $[\text{P}\cdot]$ 는 과상중합의 경우 $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ 이며, 용액중합의 경우 $2.46 \times 10^{-8} \text{ M}$ (130 °C에서 TEMPO를 사용한 중합의 경우: $< 10^{-8} \text{ M}$)으로서 매우 낮은 농도이다. 따라서, 정지반응속도는 $[\text{P}\cdot]^2$ 에 비

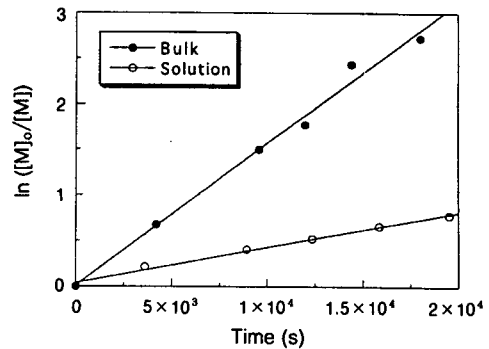


그림 5. Kinetic plots for the bulk and solution ATRPs of styrene at 110 °C. Bulk : $[\text{styrene}]_0 = 8.7 \text{ M}$; $[\text{CuBr}]_0 = [\text{dNbipy}]_0/2 = 0.087 \text{ M}$; $[1\text{-PEBr}]_0 = 0.087 \text{ M}$. 50 % (v/v) solution in diphenylether : $[\text{styrene}]_0 = 4.3 \text{ M}$; $[\text{CuBr}]_0 = [\text{dNbipy}]_0/2 = 0.045 \text{ M}$; $[1\text{-PEBr}]_0 = 0.045 \text{ M}$. $k_p^{app}(\text{bulk}) = 1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $k_p^{app}(\text{solution}) = 3.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

례하므로 성장중 라디칼끼리의 짝지움에 의해 정지되는 양은 극히 무시할 만하다. 그림 5에서 중합시간에 대한 $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}])$ 의 관계가 직선성을 보여 줌으로써 반응 전과정을 통하여 성장중 농도 ($[\text{P}\cdot]$)가 항상 일정하게 유지되고 있음을 보여 주고 있다. 이러한 결과는 그림 5의 중합반응이 비가역적 연쇄 이동이나 정지반응이 거의 무시할 만한 양인 “리빙” 라디칼 중합반응임을 나타내고 있다. 그림 6은 단량체 전환율 증가에 대한 분자량 변화를 보여 주고 있다. 95% 이상의 단량체 전환율까지도 분자량 증가는 직선성을 보여 주고 있으며, $M_{n,SEC}$ 는 이론적 분자량 ($M_{n,th}$)과 거의 유사하였다 [$M_{n,th} = ([\text{M}]_0/[\text{I}]_0) \times (M_w) \times \text{conversion} \%$]. 그림 7은 자유 라디칼 중합 및 ATRP에 의해 제조된 중합체의 크로마토그램이며, ATRP가 자유 라디칼 중합보다도 훨씬 분자량 분포가 좁은 단순분산형 중합체가 제조됨을 보여 주고 있다. 그림 8에서 초기 개시제 농도 ($[\text{P-X}]_0$)와 $[\text{Cu(I)X}]_0$ 에 대한 k_p^{app} 는 직선성을 보여 주므로써 앞에서 나타낸 식 (2)을 잘 만족하고 있음을 보여 주고 있다. 그림 9에는 $[\text{Cu(II)X}_2]_0$ 의 k_p^{app} 에 대한 영향을 보여주고 있는데, 반응 초기에 $[\text{Cu(II)X}_2]_0$ 의 존재는 반응속도의 감소를 나타내며 식 (2)를 잘 만족하고 있다. 그러나, ATRP에서 반응 초기에 $[\text{Cu(II)X}_2]_0$ 의 존재는 보다 좁은 분자량 분포 (M_w/M_n)를 얻는데 매우 중요하다. 표 1에는 반응 초기에 Cu(II) 할로겐 화합물의 존재여부에 따라, 성장중 농도 및 Cu(II) 농도 변화를 나타내었

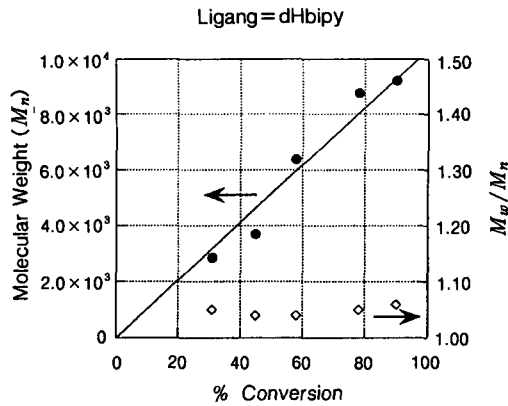


그림 6. Dependence of molecular weights and polydispersities on conversion in ATRP of styrene.

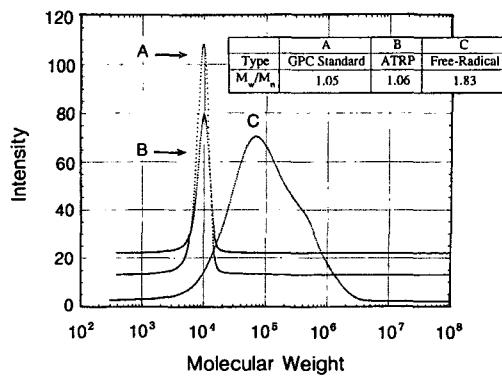
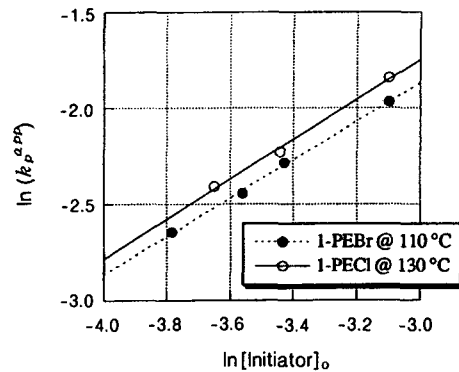


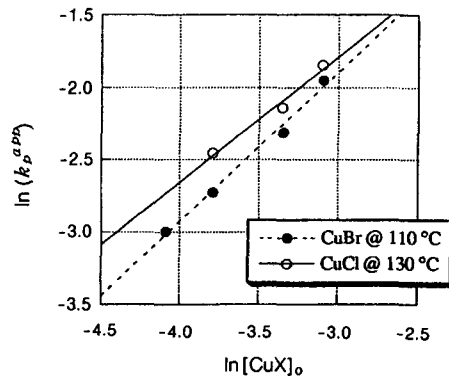
그림 7. Comparison of GPC traces.

다. 반응 초기에 Cu(II)가 전혀 함유되지 않거나 극미량 존재하게 되면 성장중 라디칼의 초기 농도가 높아져 라디칼 사이의 짝지움에 의한 정지반응이 크게 증대되므로 반응 초기부터 분자량 분포가 커지게 된다. 그러나, 반응 초기에 Cu(II) 할로젠 화합물이 충분히 존재하게 되면 Cu(II)는 성장중 라디칼과 반응에 의해 휴면종을 형성하여 반응 초기부터 중합반응이 제어되므로 분자량 분포가 보다 좁아지게 된다. 반응초기에 Cu(II)가 Cu(I)에 대하여 10 mol% 이상 존재하여도 반응속도가 다소 느려지는 하지만 ATRP 반응에 큰 악영향을 미치지 않는다.

이러한 Cu(II)의 결과로부터 다음 반응식에서 나타낸 역방향 ATRP(reverse ATRP)가 가능하다. 따라서, Cu(II) 및 Fe(III) 촉매에 의한 역방향 ATRP에 의해 St, acrylonitrile(AN), methyl acrylate(MA), methyl methacrylate(MMA), n-

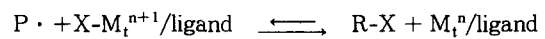
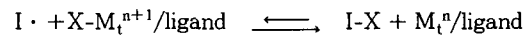
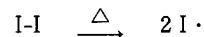


$$\begin{aligned} \text{---} \ln(k_p^{app}) &= 1.112 + 0.993 \cdot \ln[1\text{-PECl}]_0, R^2 = 0.998 \\ \text{---} \ln(k_p^{app}) &= 1.359 + 1.035 \cdot \ln[1\text{-PEBr}]_0, R^2 = 0.996 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{---} \ln(k_p^{app}) &= 1.201 + 1.032 \cdot \ln[\text{CuBr}]_0, R^2 = 0.990 \\ \text{---} \ln(k_p^{app}) &= 0.821 + 0.869 \cdot \ln[\text{CuCl}]_0, R^2 = 0.980 \end{aligned}$$

그림 8. Linear dependence of k_p^{app} on $[R-X]_0$ and $[CuX]_0$ in ATRP of styrene.



butyl methacrylate(BMA) 등 아크릴 단량체의 “리빙” 라디칼 중합이 보고되고 있다.¹⁴⁻¹⁶

그림 10은 수용성 라디칼 개시제인 V-50[2,2'-azobis(2-ethylpropionamide) dihydrochloride] 과 CuBr₂ 촉매계를 사용하는 역방향 ATRP에 의한 BMA의 유화중합 결과를 보여주고 있다. 반응초기에 CuBr₂ 촉매계가 없이 V-50만을 사용한 중합은 전형적인 자유 라디칼 중합이며 반응이 제어되지 않고

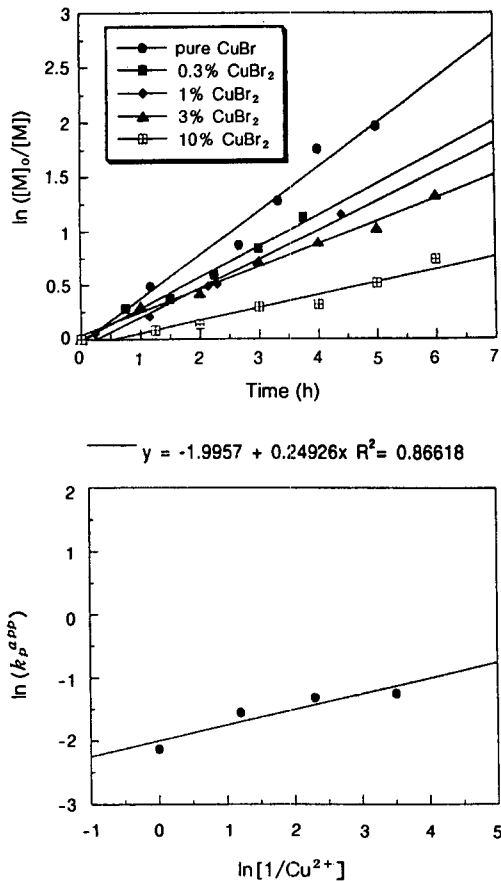


그림 9. Effect of Cu^{2+} on bulk ATRP of styrene at $110\text{ }^\circ\text{C}$.

표 1. The Momentary Concentrations of Growing Radical and $\text{Cu}(\text{II})$ after Initiation in the System without or in the Presence of $[\text{Cu}(\text{II})]_0$.

Conversion (%)	Initial $[\text{Cu}(\text{II})]_0$	$[\text{P}_n \cdot]$	$[\text{Cu}(\text{II})]$
10	0	$8.0 \times 10^{-7} \text{ M}$	$1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$
	1 mol%	$0.98 \times 10^{-7} \text{ M}$	$1.01 \times 10^{-3} \text{ M}$
50	0	$3.3 \times 10^{-7} \text{ M}$	$3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$
	1 mol%	$0.94 \times 10^{-7} \text{ M}$	$1.05 \times 10^{-4} \text{ M}$
90	0	$1.60 \times 10^{-7} \text{ M}$	$6.0 \times 10^{-4} \text{ M}$
	1 mol%	$0.86 \times 10^{-7} \text{ M}$	$1.15 \times 10^{-4} \text{ M}$

있다. 즉, 매우 빠른 속도로 진행되어 15분 이내에 단량체 전환율이 98%에 이르며, 분자량이 이론적 분자량($M_{n,th}$)에 비하여 매우 높고 분자량 분포 또한 매우 큰 중합체가($M_{n,SEC}=25,5500$ 및 $M_w/M_n=3.56$) 제조된다. 그러나, 반응 초기에 CuBr_2 촉매를 첨가하면, 반응속도는 느려지나, “리빙” 라디

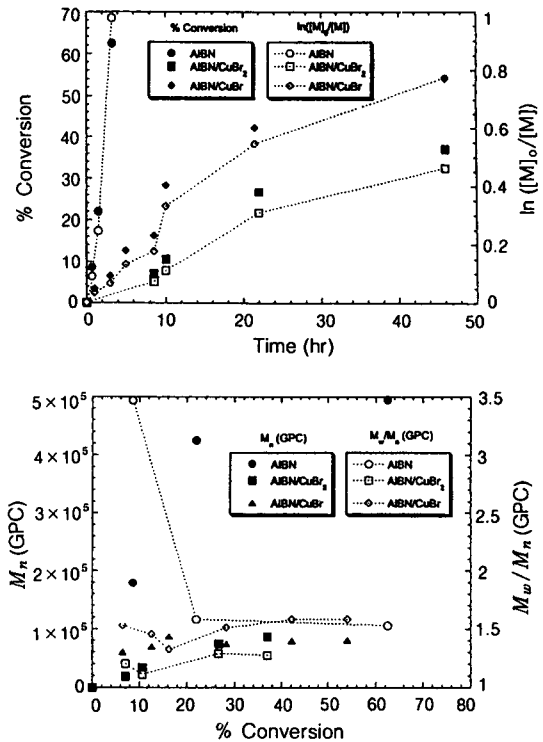


그림 10. Reverse ATRP of n-butyl methacrylate (BMA).

칼 반응기구에 따라 중합이 제어되면서 분자량은 단량체 전환율의 증가에 비례하여 증가하며 분자량 분포는 점점 좁아진다. $\text{Cu}(\text{II})/\text{V}-50=1.5$ 당량의 조건에서 7시간에 92%의 단량체 전환율이 얻어지며, 이때 $M_{n,SEC}=77,400$ 및 $M_w/M_n=1.23$ 의 중합체가 얻어진다.

3.2 ATRP에 의한 단독중합체 합성

ATRP는 St의 “리빙” 라디칼 중합 뿐만이 아니라 St 유도체를 비롯하여 아크릴 단량체 등 다양한 단량체들에 대하여도 성공적으로 적용이 되고 있다. Jian Qiu 등이¹⁷ 조사한 여러 St 유도체들의 ATRP 반응에서 겔보기 중합속도는 대체로 단량체 농도에 비례하므로써 성장종 라디칼 농도가 일정하게 유지되고 있으며, 분자량은 단량체 전환율에 비례하여 증가하고 있다. 겔보기 속도상수($k_p^{app} = -d(\ln[M])/dt$)는 $3\text{-CF}_3 > 4\text{-CF}_3 > 4\text{-Br}, 4\text{-Cl} > 4\text{-F}, 4\text{-H} > 3\text{-Me} > 4\text{-OMe} > 4\text{-Me} > 4\text{-CMe}_3$ 순으로 electron withdrawing 치환기를 갖는 유도체가 보다 중합속도가 빠르며 분자량 분포도 좁은 중합체가 제조된다.

MMA의 경우도 $\text{Cu}(\text{I})\text{X}/\text{ligand}$ 촉매를 사용하는 ATRP에 의해 성공적으로 중합된다.¹⁸ 또한,

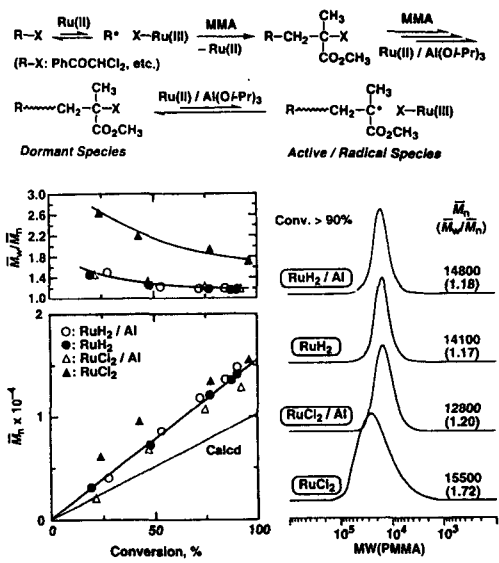


그림 11. ATRP of MMA with $\text{CHCl}_2\text{COPh}/\text{RuX}_2(\text{PPh}_3)_n$ in the absence or presence of $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ in toluene at 60°C .

Sawamoto 등은 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$,¹⁹ $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_3$,²⁰ $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$,²¹ 등의 촉매를 이용한 MMA의 ATRP를 보고하였는데, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 촉매의 경우 MMA의 “리빙” 라디칼 중합에 매우 효과적인 촉매이지만 반응이 완결되는데 보통 수 일이 소요되는 등 반응속도가 너무 느리다. 따라서, 그림 11에서 보듯이 반응을 촉진시키기 위하여 $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 나 $\text{MeAl}(\alpha\text{'-di-}t\text{-}er\text{-butyl phenoxide})_2$ 와 같은 알루미늄 화합물 Lewis acid가 필요하다. 그러나, 최근에 Lewis acid가 없이도 중합이 더 빠르고 분자량 분포도 더 좁은 PMMA를 제조할 수 있으며, 30°C 에서도 중합이 가능한 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3$ 촉매가 보고 되었다.²² Granel 등도²³ 촉진제가 필요없이 ($\alpha\text{'-Me}_2\text{N-CH}_2$)- C_6H_3 -NiBr 또는 $\text{Ni}(\text{NCN})\text{Br}$ 등의 니켈 촉매를 사용하여 80°C 에서 실시한 MMA의 ATRP에 의해 분자량분포가 좁은 PMMA ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.2$)를 합성하였다.

ATRP는 MMA이외에도 MA,²⁴ 2-hydroxyethyl methacrylate,²⁵ 4-vinylpyridine,²⁶ 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate 등등 매우 다양한 아크릴 단량체에도 적용되고 있으며, AN의 중합에도 적용되고 있다.

폴리아크릴로니트릴(PAN)은 공업적으로 자유 라디칼 중합에 의해 제조되고 있다. Sogah 등은 음이온 중합으로 PAN 중합을 시도한 바 있으나, 음이

표 2. ATRP of Acrylonitrile using 2-Bromopropionitrile Initiator in Ethylene Carbonate at 44°C $[\text{AN}]_0 = 5.25\text{M}$, $[\text{2-bromopropionitrile}]_0 = 5.53 \times 10^{-2}\text{M}$, $[\text{CuBr}]_0 = [\text{bipy}]_0/3 = 5.53 \times 10^{-3}\text{M}$

time (hr)	conversion (%)	M_n, NMR	M_n, MALDI	M_n, th	$M_w/M_n, \text{SEC}$	$M_w/M_n, \text{MALDI}$
1	15.5	1450	1590	916	1.06	1.03
2	26.1	1900	1720	1450	1.05	1.02
5	30.7	2330	2022	1680	1.05	1.02
10	31.5	2750	2270	1720	1.04	1.02
23	38.3	3160	2660	2060	1.04	1.01

온 중합에서 carbanion이 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 기나 $-\text{CN}$ 기에 인접한 α -수소를 공격하는 부반응 때문에 음이온 중합의 특징인 “리빙성”이 상실되므로 상업적으로는 이용되지 못하여 왔다. 그러나, ATRP는 AN과 같이 극성기를 갖는 단량체의 경우에도 성공적으로 적용이 되고 있다.^{27,28} 표 2에 나타난 바와 같이 2-bromopropionitrile 개시제와 CuBr/bipy 촉매를 사용하는 AN의 ATRP로부터 매우 좁은 분자량 분포 ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.05$)를 지닌 PAN이 성공적으로 합성되고 있다. ATRP에 의해 합성된 PAN은 고분자의 말단에 할로젠 기를 지니고 있으므로 ATRP를 위한 거대분자 개시제로 사용하면 기존 자유 라디칼 중합에 의해서는 제조가 불가능하였던 PAN 블록 공중합의 제조가 가능하다.

3.3 ATRP에 의한 고분자 설계 및 기능성화

ATRP는 빗살모양 및 별모양의 그래프트 고분자, 블록공중합체, 덴드림머 또는 하이퍼브랜치 고분자 및 경사조성 공중합체 등 다양 구조의 고분자 설계가 가능하며, 결사슬이나 고분자 사슬 말단에 작용기를 갖는 고분자의 제조가 가능하여 여러 기능성 고분자의 창출이 가능하다.

1) 그래프트 공중합체

그림 12는 ATRP에 의한 고밀도 그래프트화 공중합체의 제조과정을 나타낸 것이다.²⁹⁻³¹ 2-(2-bromopropionyloxy)ethyl acrylate(BPEA) 단량체를 AIBN에 의한 자유 라디칼 중합으로 중합하여 그래프트 공중합 반응을 위한 거대분자 개시제를 합성할 수 있으나 이렇게 합성된 거대분자 개시제는 분자량 분포가 넓기 때문에 이어지는 ATRP에 의한 그래프트화 반응에 의해서도 분자량 분포가 넓은 그래프트 공중합체가 제조된다. 그러나, trimethylsilyl기로 보호된 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA-TMS)를 ATRP에 의해 중합할 경우, 분자량 및 분자

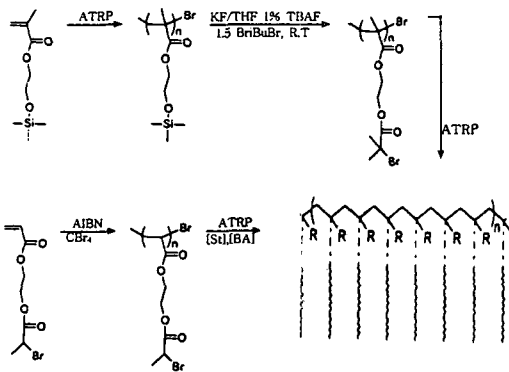


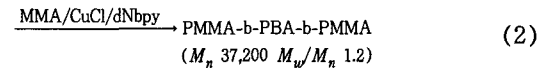
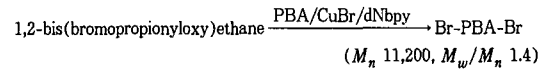
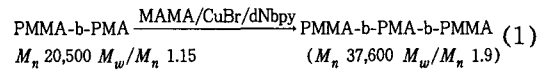
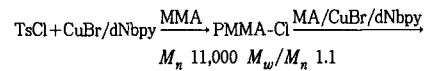
그림 12. Synthesis of densely grafted copolymers by ATRP.

량 분포가 제어된 poly(2-(2-bromoisobutyryloxy) ethyl methacrylate)(pBIEM; M_n 55,500, M_w/M_n = 1.3)가 제조되므로 이를 거대분자 개시제 사용하는 ATRP로 부터는 분자량 분포가 좁고 분자량이 제어된 그래프트 공중합체를 제조할 수 있다. ATRP에 의해 합성된 거대분자 개시제 pBIEM(M_n = 50,000)는 대략 200개의 그래프트 사이트를 갖고 있으며, 이 사이트에 St나 butyl acrylate(BA)가 ATRP에 의해 중합되면 그래프트 공중합체를 제조할 수 있다. AFM에 의해 조사된 그래프트 공중합체의 사슬길이 분포를 조사한 결과 ATRP에 의해 분자량 분포가 좁게 제어된 거대분자 개시제 (pBIEM)가 자유라디칼 중합에 의해 제조한 개시제 (pBPEA)보다 사슬길이 분포가 훨씬 좁은 그래프트 공중합체를 얻을 수 있는 것으로 나타났다.

2) 블럭 공중합체

ATRP로 부터 합성되는 중합체의 말단기는 거대 분자 개시제로 사용될 수 있는 할로젠 말단기를 지니고 있으므로 여러 유용한 물리적 특성을 지닌 블럭 공중합체 합성에 활용될 수 있다. 예를 들면, 블럭 공중합체는 블럭의 조성 및 길이에 따라 microphase 상분리가 일어날 수 있다. 또한, 높은 T_g 를 갖는 methacrylate 블럭(A)과 유연하고 낮은 T_g 를 갖는 acrylate 블럭(B)로 이루어진 ABA 블럭 공중합체는 특수 접착제나 열가소성 탄성체 특성을 나타내고 있다. 이와 같은 블럭 공중합체는 먼저 p-toluenesulfonyl chloride(TsCl) 개시제와 CuBr/dNbpy 촉매에 의한 MMA의 ATRP로 부터 80-90%의 Cl 말단기를 갖는 PMMA-Cl를 합성하고, 이를 거대분자 개시제로 사용하여 MA 혹은 BA의 ATRP를 실시하면 좁은 분자량 분포를 갖는

PMMA-b-PMA-Cl 블럭공중합체가 합성된다. 이 AB 블럭 공중합체를 거대분자 개시제로 사용하는 MMA의 ATRP에서는 PMMA-b-PMA-b-PMMA 공중합체가 제조되나, 낮은 개시효율로 인해 M_n 37,600 및 M_w/M_n 1.9인 이질 분산형 공중합체가 형성된다. 그러나, Br 말단기를 갖는 acrylate는 MMA의 ATRP에서는 좋은 개시효율을 보이므로 식 (2)와 같이 Br-PBA-Br를 사용한 MMA의 ATRP에서는 좁은 분자량 분포를 갖는 ABA 블럭 공중합체가 제조된다.³²



ATRP로 부터 합성된 PMMA, PMA, PSt 등의 거대분자 개시제는 2-(dimethylamino)methacrylate와의 ATRP로부터 유화제 또는 분산제로 사용될 수 있는 AB 또는 ABA 블럭 공중합체를 제조할 수 있다.³³ 또한, 라디칼 중합이 아닌 다른 중합방법으로 제조된 고분자를 거대분자 개시제로 활용할 수 있다. 따라서, “리빙” 양이온 중합과 ATRP를 결합하여 합성한 블럭 공중합체가 보고 되었으며,³⁴ 축중합에 의해 제조한 폴리설폰, 폴리(디메틸실록산), 폴리에스터 등을 한 블럭으로 사용한 중합,³⁵ 양이온 고리개환중합과 ATRP의 결합에 의한 블럭 공중합체가 보고 되었다.³⁶ 최근에는 요오드 이동중합에 의해 합성한 Br 또는 I 말단기를 갖는 함불소 수지를 거대분자 개시제로 사용하는 ATRP로부터 스티렌 또는 MMA의 블럭 공중합체가 보고되었다.^{37,38}

3) 덴드리머/하이퍼브랜치 고분자

ATRP는 하이브리드 선형 덴드리틱 블럭 공중합체, 하이퍼브랜치 고분자, 덴드리틱 그래프트(dendrigraft) 등 특수한 구조의 고분자를 제조하는데도 효과적으로 활용되고 있다. Frechet 등은 양이온 중합에 의해 하이퍼브랜치 고분자를 제조할 수 있는 자체 축합 비닐중합법(Self-Condensing Vinyl

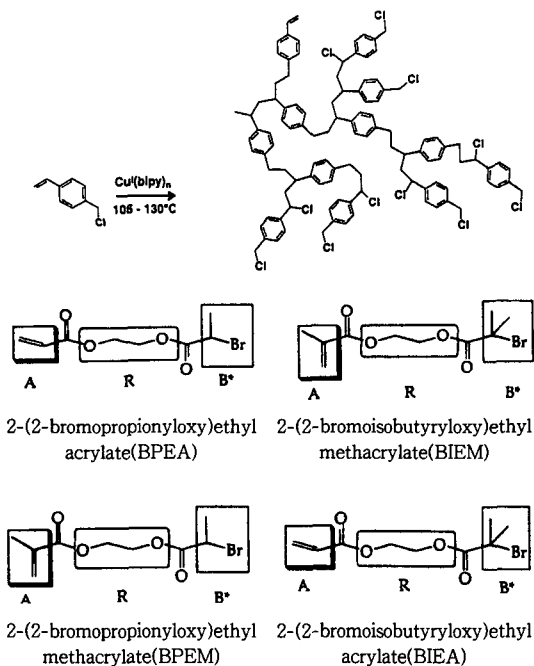


그림 13. Hyperbranched polymer by ATRP and AB* monomers for the preparation of hyperbranched acrylic polymers by ATRP.

Polymerization, SCVP)을 개발한 바 있으며,³⁹ ATRP를 SCVP에 적용하였다. SCVP는 선형고분자나 가교결합이 생성될 수 있으므로 매우 조심스런 반응조건이 요구된다. **그림 13**에 나타내었듯이, ATRP를 chloromethylstyrene의 SCVP에 성공적으로 적용함으로써 높은 T_g 를 갖는 하이퍼브랜치 고분자(M_w 150,000)가 합성되었다. 또한, 아크릴릭 AB* 단량체들의 ATRP로부터 아크릴릭 하이퍼브랜치 고분자를 합성할 수 있다. 2-(2-(2-bromopropionyloxy)ethyl acrylate(BPEA)는 피리딘 존재하에서 2-hydroxyethyl acrylate와 2-bromopropionyl bromide의 반응에 의해 합성되며, 합성된 BPEA를 ATRP에 의해 중합하게 되면 $M_{n, GPC}$ 4,800 ($M_{n, NMR}$ 19,600)이며 M_w/M_n 2.8인 점성을 지닌 고체 고분자가 얻어진다. **그림 13**의 AB* 단량체들을 일반 아크릴 단량체 및 St과 ATRP로 공중합을 하면 가지화 구조의 중합체를 얻을 수 있으며, 가지화 밀도는 상기 단량체의 비에 의해 조절될 수 있다.⁴⁰⁻⁴²

4) 경사조성 (gradient) 공중합체

경사조성 공중합체는 고분자 사슬을 따라 공중합

체 성분이 점진적으로, 그리고 체계적으로 변화되는 중합체이다. ATRP에 의한 경사조성 공중합체의 합성은 단독중합의 반응성이 서로 다른 ($r_1 \gg r_2$, $r_1 > 1$, $r_2 < 1$) 단량체들을 ATRP로 공중합할 때 제조될 수 있다.^{43,44} 반응이 중간에 정지되지 않는 ATRP 반응에서 가장 반응성이 좋은 단량체 (r_1)가 먼저 중합되면서 r_1 단량체의 농도가 감소함에 따라 r_2 단량체가 성장하고 있는 고분자쇄에 도입되기 시작한다. 따라서, 반응이 진행됨에 따라 r_1 단량체의 소모가 많아져 농도가 낮아질 수록 고분자쇄에 도입되는 r_2 단량체의 양이 증가하게 되므로 경사조성 공중합체가 합성된다. 이러한 조성의 특이한 분포 때문에 고분자 사슬 사이에 상호작용 및 열적 특성 (T_g 및 용점)이 특이한 특성을 나타낸다. 또한, 상 분리 거동이나, 기계적 특성이 특이하여 계면 활성제나 고분자 브렌딩을 위한 상용화제로 활용될 수 있다.

4. 결 론

“리빙” 라디칼 중합에 대한 일반적 고찰과 함께 Cu 촉매를 중심으로 한 원자이동 라디칼 중합 (ATRP)에 대하여 간략하게 고찰하였다. ATRP는 Cu 촉매 이외에도 Fe, Ni, Ru 등 다양한 전이금속 촉매로 그 영역이 확장되고 있으며, 그리고 리간드의 종류, 개시제인 할로젠 화합물의 영향, 물에서의 유화중합 등 다양한 연구가 진행되고 있지만, 본 고에서는 지면상 이에 대하여는 생략하였다. 또한, 자유 라디칼 중합의 경우 생성된 고분자는 입체규칙성이 없지만, 필자의 생각으로는 금속촉매 및 리간드와 단량체와의 상호 작용에 의해 향후 “리빙” 라디칼 중합에서도 입체규칙성을 기대하고 있다. 그러나, ATRP를 비롯한 “리빙” 라디칼 중합법은 아직도 많은 숙제를 앓고 있다. “리빙성”을 부여하기 위하여 성장중 라디칼 농도를 낮추므로 인하여 야기된 반응속도의 저하, 보다 고분자량 영역으로의 확장, 물에서의 유화 또는 분산중합 등이 있다. 그럼에도 1990년대 들어 “리빙” 라디칼 중합에 대하여 활발한 연구 결과로 라디칼 중합은 더 이상 제어할 수 없는 중합법이 아니고, 앞에서 보듯이 ATRP는 매우 다양한 단량체들 그리고 고분자 구조설계 및 기능화가 가능하므로 현재 미국에서는 metallocene 기술과 함께 10대 소재기술로 분류하여 활발한 연구

를 진행하고 있다. 따라서, 국내에서도 새로운 “리빙” 라디칼 중합법에 대한 활발한 연구와 이를 이용한 새로운 고분자 창출 연구에 학계 및 산업계의 깊은 관심이 요망된다.

참 고 문 헌

1. M. Szwarc, *Nature*, **178**, 1168 (1959).
2. B. M. Novak, W. Risse, and R. H. Grubbs, *Adv. Polym. Sci.*, **102**, 47 (1992).
3. C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11664 (1996).
4. T. Otsu, and M. Yoshida, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **3**, 127 (1982).
5. A. Bledzki, D. Braun, and K. Titzchkau, *Makromol. Chem.*, **184**, 745 (1983).
6. T. Otsu and M. Yoshida, *Polym. Bull.*, **16**, 277 (1986).
7. M. Lee, K. Utsumi, and Y. Minoura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **75**(8), 1821 (1979).
8. B. B. Wayland, G. Poszmik, S. L. Mukerjee, and M. Fryd, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7943 (1994).
9. M. K. Georges, R. P. N. Vergin, P. M. Kazmaier, and G. K. Hamer, *Trends in Polym. Sci.*, **2**, 66 (1994).
10. J. S. Wang and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995).
11. M. Tatemoto, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **57**(11), 761 (1984).
12. C. H. Kim and B. J. Lee, *Polymer Science and Technology*, **10**(3), 306 (1999).
13. K. D. Ahn and C. H. Do, *Polymer Science and Technology*, **8**(1), 4 (1997).
14. J. Xia and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **30**, 7692 (1997).
15. G. Moineau, P. Dubois, R. Jérôme, T. Senninger, and P. Teyssié, *Macromolecules*, **31**, 545 (1998).
16. J. Qiu, S. G. Gaynor, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **32**, 2872 (1999).
17. J. Qiu and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **30**, 5643 (1997).
18. K. Matyjaszewski, J. L. Wang, T. Grimaud, and D. A. Shipp, *Macromolecules*, **31**, 1527 (1998).
19. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995).
20. M. Kato, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **30**, 4507 (1997).
21. H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **30**, 2249 (1997).
22. H. Takahashi, T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **32**, 6461 (1999).
23. C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, and P. Teyssié, *Macromolecules*, **30**, 4507 (1997).
24. K. A. Davis, H. J. Paik, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **32**, 1767 (1999).
25. K. L. Beers, S. Boo, S. G. Gaynor, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **32**, 5772 (1999).
26. J. Xia, X. Zhang, K. Xuan Zhang, J. Xia, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **32**, 3531 (1999).
27. K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H. J. Paik, and S. G. Gaynor, *Macromolecules*, **30**, 6398 (1997).
28. K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H. J. Paik, and D. A. Shipp, *Macromolecules*, **32**, 6431 (1999).
29. R. B. Grubbs, C. J. Hawker, J. Dao, and J. M. J. Frechet, *J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 270 (1997).
30. J. S. Wang and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995).
31. K. L. Beers, S. G. Gaynor, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **31**, 9413 (1998).
32. D. A. Shipp, J. L. Wang, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **31**, 8005 (1998).
33. X. Zhang and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **32**, 1763 (1999).
34. S. Coca and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **30**, 2808 (1997).
35. S. G. Gaynor and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **30**, 4241 (1997).
36. A. Kajiwarra and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **31**, 3489 (1998).
37. Y. Shengkang, Z. Zhaobin, and S. Zhiqing, *Am. Chem. Soc., Polym. Preprints*, **39**(2), 843 (1998).
38. S. M. Jo and W. S. Lee et. al, *Polymer Bulletin*, in press.
39. J. M. J. Frechet, M. Henmi, I. Gitsov, S. Aoshima, M. Leduc, and R. B. Grubbs, *Science*, **269**, 1079 (1995).
40. S. G. Gaynor, S. Z. Edelman, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **29**, 1079 (1996).
41. K. Matyjaszewski, S. G. Gaynor, A. Kulfan, and M. Podwika, *Macromolecules*, **30**, 5192 (1997).
42. C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, R. B. Grubbs, and J. Dao, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10763 (1995).
43. D. Greszta and K. Matyjaszewski, *ACS Polym. Prepr.*, **37**(1), 569 (1996).
44. D. Greszta and K. Matyjaszewski, *ACS Polym. Prepr.*, **37**(1), 705 (1997).