

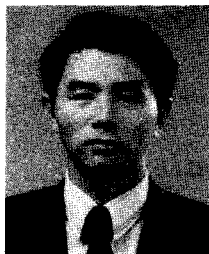
환상 단량체로부터 Macromonomers의 합성에 있어서 최근의 동향

김 정 안 · 황 승 상 · 박 태 석 · 김 광 응

개 요

최근들어 고분자의 물성에 크게 영향을 미치는 요소들을 잘 조절할 수 있는 고분자의 합성 방법이 크게 각광 받고 있다. 특히 리빙 중합(Living polymerization)은 어떠한 방법보다도 쉽게 분자 구조를 사전에 설계할 수 있는 고분자의 합성 방법으로 잘 알려져 있다.^{1,2} 일정한 형태의 빗모양(comb type)

의 graft copolymers 합성에는 macromonomers를 이용하는 것이 최선의 방법으로 알려져 있다.^{1~5} 중합 mechanism 측면에서 리빙 중합에 사용되어질 수 있는 단량체의 수는 극히 제한되어 있으며 환상 단량체(cyclic monomer)를 이용한 graft 공중합체의 경우는 더욱 한정되어 있다. 그러나, macromonomer 합성 방법의 개발로 인하여 이러한 한계를 극복할 수 있게 되었다.^{3,4}



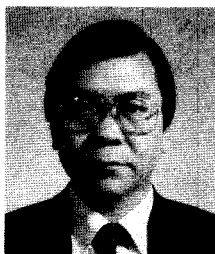
김 정 안
 1980 서울대 화공과(공학사)
 1980 KIST 연구원
 1987 미국 Akron대(고분자 석사)
 1990 미국 Akron대(고분자 화학박사)
 1991.7~ 한국과학기술연구원
 현재 선임연구원



박 태 석
 1973 고려대 화공과(공학사)
 1976 KAIT 화공과(공학석사)
 1983 KIST, 선임연구원
 1988 한국과학기술원(공학박사)
 1990~ 한국과학기술연구원
 현재 책임연구원



황 승 상
 1979 서울대 섬유과(공학사)
 1981 서울대 섬유과(고분자 석사)
 1990 서울대 섬유과(공학 박사)
 1990~ 한국과학기술연구원
 현재 선임 연구원



김 광 응
 1966 서울대 화공과(공학사)
 1970 미국 Polytechnic Institute(공학석사)
 1972 미국 Polytechnic Institute(공학박사)
 1979 한국과학기술연구원 고분자 공정 연구실장
 1990 과학기술처 화공연구조정관
 1992~ 한국과학기술연구원
 현재 책임연구원

Recent Trends in Synthesis of Macromonomers using Cyclic Monomers

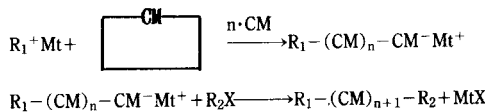
한국과학기술연구원(Jungahn Kim, Seung Sang Hwang, Tae Suk Park, Kwang Ung Kim, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea)

Living polymerization를 이용한 고분자를 합성함에 있어서 활용될 수 있는 환상 단량체의 종류는 매우 한정되어 있기 때문에 cyclic monomers들의 개환 중합(ring-opening polymerization)을 통해 제조되어질 수 있는 macromer[®]의 종류에도 어떤 한계가 있다. 한편 cyclic monomers들의 개환중합(ring-opening polymerization)에 대한 여러가지 mechanisms과 반응 속도론(kinetics)는 여러 문헌들에 잘 설명되어 있다.^{6,7} 이에 우리는 잘 설계된 분자 구조를 갖는 comb 타입 graft 공중합체를 합성하기 위한 전 단계로서 여러가지 환상 단량체(cyclic monomer)를 이용한 macromonomer의 합성방법을 설명하고자 한다.

MACROMONOMER

음이온 중합법(Anionic Synthesis)

리빙 음이온 중합(living anionic polymerization) 방법은 좁은 분자량분포(narrow molecular weight distribution)를 가진 고분자와 고분자 말단에 정량적인 기능성기의 도입(chain-end functionality) 및 분자량을 쉽게 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다.¹⁻⁴ 이러한 관점에서 환상 개환 중합(ring-opening polymerization)을 이용하면 비교적 용이하게 다양한 macromonomers들을 합성할 수 있을 것이다. 이에 여러 그룹에서 anionic ring-opening polymerization을 통해 macromonomers를 합성할 수 있다고 발표하고 있다.⁸⁻¹⁹ 음이온 개환 중합을 개략적으로 도시하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

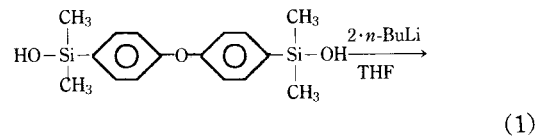


Scheme 1.

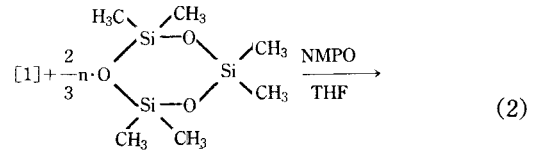
여기서 CM은 음이온적으로 중합이 가능한 cyclic monomer를 나타내며 R₂는 중합될 수 있는 비닐

그룹(vinyl group)과 같은 기능성기를 나타낸다. 그리고 Mt는 알카리 metal를 일컫는다.

보통 음이온 중합을 통한 cyclic monomer들의 macromonomer 합성에는 통상 oxiranes, lactones, lactams 및 siloxanes 등이 있으며 siloxane 계통이 주로 사용되어 지고 있다. 예를들어 Kazawa등은⁹ 식 (1), (2), 및 (3)에서와 같이 개시제로 Bis(p-hydroxydimethylsilyl)phenyl ether의 lithium 염을 사용하여 hexamethyl-cyclotrisiloxane을 N-methylpyrrolidine (NMPD)과 THF의 어떤 혼합용액에서 living polymer를 합성하고, 다음으로 dimethylvinylchlorosilane과 반응시키므로써 양쪽 말단에 비닐기를 갖는 macromonomer를 제조하였다.



[1]



[2]

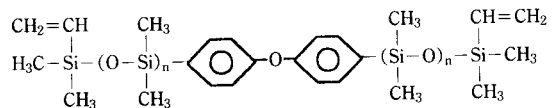


Table 1. Macromonomers Prepared by Anionic Ring-opening Polymerization

Macromonomer	Ref.
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}_n-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$	8 12~14
$\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}_n-\text{C}_4\text{H}_9$	9
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}_n-\text{C}_4\text{H}_9$	10
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}_n-\text{C}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{CH}_3$	11
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\left[-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_5-\text{O}-\right]_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_5-\text{OH}$	15
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$	16, 17
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}_n-\text{C}_4\text{H}_9$	18~20
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}_n-\text{Si}-\text{CH}_3$	21
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	22
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	23
$\text{CH}=\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-\left[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\right]_n-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	24
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NH}-\left[-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_5\text{H}_8-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\right]_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4$	25, 26

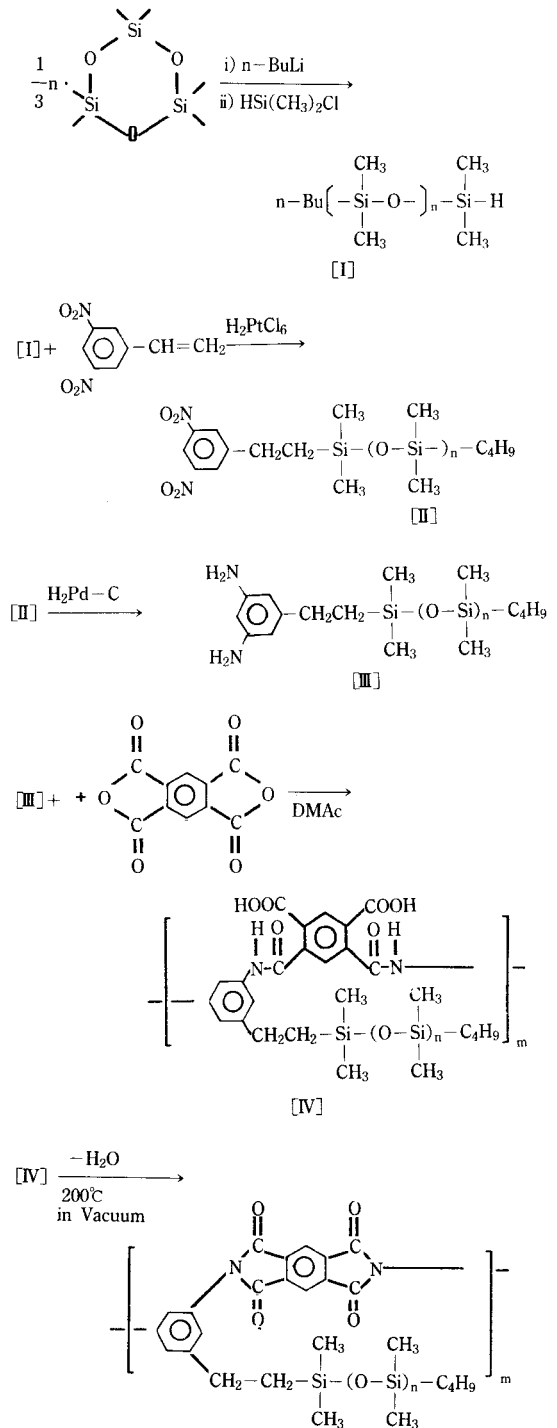
이상과 같은 유사한 방법으로 음이온 개환중합이 가능한 cyclic monomers들을 이용하여 최근에 합성되어진 macromonomers들을 Table 1에 요약한다.

Table 1에서 보는 바와 같이 macromonomer들은 보통 acrylic 이나 styrenic 타입들이 대부분이다. 특기할만한 사항은 비록 개환중합법이 아니지만 음이온 중합법에 의한 polyamine chain 을 갖는 styryl 타입의 macromonomer 도 합성되어질 수 있는데 이는 먼저 *n*-butyllithium 과 *N,N*-diethyl-*N*-(4-vinylphenylethyl)ethylenediamine을 갖는 diisopropylamine을 반응시키면 self-condensation에 의해 macromonomer가 합성되어질 수 있다고 알려져 있다.²⁴

상기와 같이 합성된 macromonomers들은 통상 comonomer를 이용한 래디칼 공중합이나 macromonomers의 homopolymerization에 의한 graft 공중합체를 합성하는데 사용되는 것으로 알려져 있다. 그러나 최근에는 methacrylate 타입의 comonomer를 이용하여 group transfer polymerization으로 graft 공중합체의 합성방법도 알려져 있다.^{19,20} 특히 축중합법(polycondensation)에 의해서도 macromonomer를 이용한 graft 공중합체의 합성이 가능하다. 예를들면 말단기에 3,5-diaminophenyl group을 가지는 poly(dimethylsiloxane)(PDMS)과 pyromellitic anhydride를 *N,N*-dimethylacetamide(DMAc) 속에서 축중합 시켜 공중합체인 poly(imide-*g*-DMS)를 얻을 수 있다.²¹ 먼저 이 반응에서는 hydrosilyl group을 말단기에 갖는 PDMS, [I], 을 이용하여 3,5-dinitrostyrene을 어떤 백금촉매 하에서 hydrosilylation 시킨 후 nitro group을 환원반응 시키면 말단기가 3,5-diaminophenyl group를 갖는 PDMS macromonomer, [III], 가 제조되어진다. 이 macromonomer와 anhydride를 축중합 시키면 poly(imide-*g*-DMS)를 얻을 수 있는데 상기 graft 공중합체의 합성과정은 다음 Scheme 2에 요약 하였다.

양이온 중합법(Cationic Synthesis)

Macromonomer의 양이온 중합(cationic polymerization)법은 세가지 방법으로 대별되어질 수 있



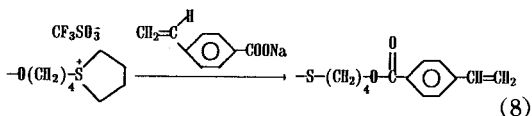
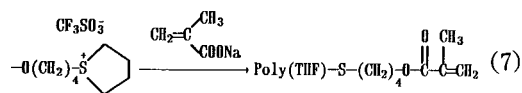
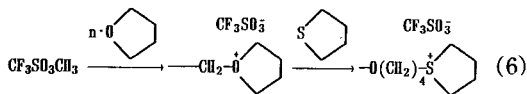
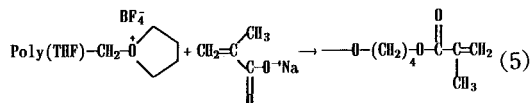
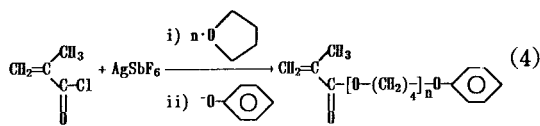
Scheme 2.

다; (a) 중합할 수 있는 기능성기를 가진 개시제를 이용하는 방법, (b) living chain-end에 중합 기능성기를 가진 nucleophile로 비활성화(termination)시키는 방법, (c) 연쇄 이동 반응 (chain transfer reaction)에 의한 방법이 있다. 80년대 초반 이전에 합성된 macromonomer 들은 이미 문헌 등에 잘 요약되어 있다.^{27,28} 상기 합성 방법론중 양이온 개환 중합 (cationic ring-opening polymerization)에서도 living polymer 의 termination 방법이 단량체의 정량적인 conversion 뿐만 아니라 well-defined 분자 구조를 갖는 macromonomer를 제조하는데 긴요하게 사용되어지고 있다.

양이온 개환중합도 음이온 중합과 같이 치환된 styrene 이나 methacrylate 타입 macromonomer의 합성이 가능하다. 특히 THF, oxazolines 및 aziridines과 같은 cyclic 단량체들은 양이온 개환 중합에 의해 활성체 (active center)가 리빙 특성을 지니고 있기 때문에 중합할 수 있는 기능성기를 가진 nucleophile과 반응시켜 활성체 (active center)를 termination 시킴으로서 macromonomer를 정량적으로 얻을 수 있다.^{4,27,29} 예를들어 poly(THF) macromonomer를 제조하기 위해 방법 (a)과 (b)에 의한 합성과정을 각각 도식적으로 나타내면 식 (4) 및 (5)와 같다.

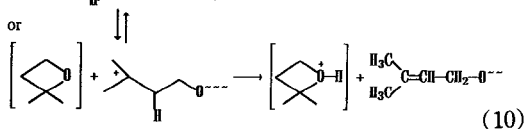
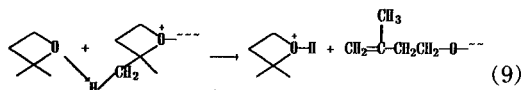
먼저 acyl halide와 silver hexafluoroantimonate의 반응으로부터 실제 THF와 같은 oxolane의 개환 중합에서 oxocarbenium 염이 개시제로 작용하여 poly(THF)가 제조되어진다(식 4). 특히 이 반응에서 methacrylic의 이중결합은 에스터 (ester)와 같은 전자 끄는 기 (electron withdrawing group)가 존재하기 때문에 양이온에 의해 중합되지 않으며 개시제 합성단계에서의 부반응(side reaction)은 없다고 사료된다. 한편 Lewis acid와 cocatalyst를 이용한 THF의 양이온 중합은 리빙 oxonium ion이 생성되어 *p*-vinylbenzylate와 같은 nucleophile로 termination 시킴으로서 styrenic 타입의 macromonomer를 제조할 수 있다(식 5).^{4,27,29}

최근에는 식 (6), (7), 및 (8)에서 보는 바와 같이



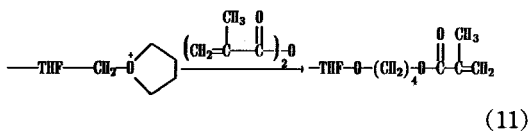
식 (5)에서의 리빙 poly(THF)의 말단의 oxonium ion을 thiolane을 사용하여 보다 안정된 thiolanium ion으로 변환시킨 후 nucleophiles로 termination 시키면 말단에 well-defined 기능성기를 갖는 macromonomer를 제조할 수 있다고 발표되었다.³⁰

연쇄 이동 반응 (chain transfer reaction)을 이용한 macromonomer의 합성 기술이 알려져 있는데 2,2-dimethyloxacyclobutane (DMOCB)의 양이온 개환 중합이 그 대표적인 예이다. 그 mechanism은 DMOCB에서 산소가 oxonium 이온의 C-4상의 양성자 (proton) 하나를 추출 (abstraction)하므로서 olefinic group이 생성 된다 (식 9). 물론 식 (10)에서와 같이 C-3 상의 양성자 추출 (proton abstrac-

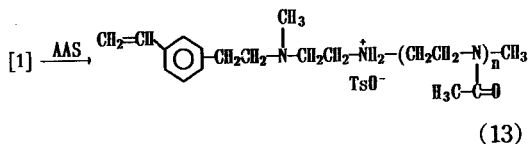
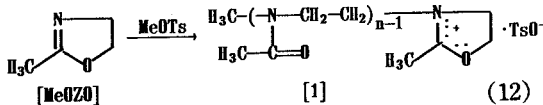


tion)에 의한 olefinic group의 형성도 발생하지만 실제 식 (9)에 의한 olefin의 수율이 90%까지 된다고 알려져 있다.

최근에 식 (11)에서와 같이 양성자나 acylium 이온을 이용한 THF의 양이온 중합에서 연쇄 이동 물질(chain transfer agent)로 acrylic 혹은 methacrylic anhydride를 사용하여 리빙 poly(THF)를 termination 시킴으로써 acrylate 타입 macromonomer 합성에 성공하였다.



앞에서 언급한 바와 같이 oxazoline의 개환 중합에서의 활성체(active center)도 리빙 특성을 가지기 때문에 이 단량체를 사용하여 Kobayashi 등^{32~34}에 의해 macromonomers가 합성되었다. 예를 들어 Methyl-p-toluenesulfonate(MeOTs)를 개시제로 사용한 2-methyl-2-oxazoline(MeOZO) 개환 중합 성장체(propagating species)는 매우 안정한 리빙 시스템을 갖게 되어 쉽게 nucleophiles과 반응할 수 있어 macromonomer를 합성할 수 있다. 이 반응에서 식 (12)와 (13)에서와 같이 Nucleophile로서 2-(N-2-aminoethyl-N-methyl)aminoethylstyrene(AAS)를 사용하면 styryl 타입의 macromonomer가 쉽게 제조된다.



한편 oxazoline 단량체를 이용한 macromonomer는 이미 언급한 첫번째 방법(initiator method)으로

도 합성할 수 있다. 이렇게하여 최근에 양이온 개환 중합법에 의해 합성된 macromonomer들을 Table 1에 요약한다.

특히 재미있는 사실은 Table 2에서의 oxazolium iodine 염 타입의 macromonomer는 래디칼 중합 조건에서 homopolymerization이 가능한 반면 비슷한 암모니움 염(ammonium salt) 타입의 macromonomer는 homopolymerization이 일어나지 않는다는 사실이다.⁴¹ 또한 glycol타입의 macromonomer는 poly(urethane-g-oxazoline)의 제조에 있어서 사슬 연장제(chain extender)로서 사용될 수 있다.⁴⁴ 기타 다른 방법, 즉 래디칼 중합이나 축중합(polycondensation)에 의해서도 macromonomer들을 합성할 수 있으나 이들 중합에 이용할 수 있는 cyclic 단량체가 한정되어 있어 실제적으로 macromonomer의 합성은 어려울 것으로 사료된다.^{4, 27, 28}

용도(Application)

기능화된 고분자(functionalized polymers)들은 여러 분야에 사용되고 있다. 특히 macromonomer는 well-defined된 고분자 구조를 갖는 comb-type의 graft 공중합체의 합성에 사용되고 있다. 이렇게 분자 구조를 조절할 수 있다면 합성된 고분자는 물리적 혹은 용액 물성도 쉽게 조절할 수 있게 된다.

고분자 blend에 있어서의 상용화제(compatibilizer), 접착제(adhesive), 코팅(coating), 분산제(dispersants) 및 의용고분자(biomaterials)들은 입체규칙성(stereoregularity)등과 같은 특수하고 well-defined된 구조(structure)가 요구되는데⁴² 이러한 요구를 만족시키기 위하여 macromonomer를 이용한 graft 공중합이 행하여 지게 되었다. 예를 들어 ε-caprolactone을 이용한 graft 공중합체는 저분자량의 의약 품이 생체내에서 지속적으로 방출(sustained release)을 하게 하는 drug delivery system의 재료나 의용 고분자(biomaterials)로 사용되고 있다.^{43~45} 또한 macromonomer합성 기술을 이용하여 제조된 poly(styrene-g-[propylene oxide]-b-

Table 2. Macromonomers Prepared by Cationic Ring-Anionic Ring-opening Polymerization

Macromonomer	Ref.
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{S}-[\text{O}-(\text{CH}_2)_4]_n-\text{H}$	33
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)_n-\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;"> $\text{TsO}^- \qquad \qquad \qquad \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$ </p>	37
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}})_n-\text{I}$ <p style="text-align: center;"> $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$ </p>	37
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-[-(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n-\text{H}$	38
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-[-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-]_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	39
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3]_n-\text{CH}_3$	40
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-(\text{CH}_2)_3-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)-[-\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)-]_n-\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;"> $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})$ </p>	41
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-[-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)-\text{O}^-\text{I}^-$ <p style="text-align: center;"> $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$ </p>	41
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)-]_n-\text{CH}_3$	42, 43
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)-]_n-\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;"> $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$ </p>	44
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-[-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n-\text{Cl}$	45

oxazoline])을 화학적으로 변환(chemical modification)시켜 전하 모자이크 세포막(charge mosaic membrane)으로 사용할 수 있다고 발표되었다.^{46,47} 덧붙여 dicyclopentadiene과 같은 cyclic olefin macromonomer는 Ziegler-Natta 촉매를 이용한 에틸렌-프로필렌과의 삼원 공중합(terpolymerization)을 통하여 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer)를 제조할 수 있다고 알려져 있다.⁴⁸ 이밖에 여러 문헌에서 이미 언급한 macromonomer 합성 기술을 이용한 여러 graft 공중합체 제조 방법 및 용도등을 잘 기술하고 있다.^{49~51}

요약(Summary)

지금까지 우리는 환상 단량체(cyclic monomer)를 이용한 macromonomer의 다양한 합성 방법론에 대해 고찰해 왔다. 리빙 개환 중합(living ring-opening polymerization)이 좁은 분자량 분포 및 예견할 수 있는 well-defined 구조를 갖는 macromonomer들을 합성할 수 있는 최상의 방법임은 주지의 사실이다. 또한 이렇게 합성된 macromonomer들을 이용한 graft 공중합체의 합성은 이미 언급한 바와 같이 다방면에 사용되고 있다.

다음으로 중요한 점은 많은 과학자들이 과학적 용어(scientific term)의 사용에 있어서 사용자들에게 많은 혼돈을 주고 있다는 사실이다. 예를들면 macromonomer는 Macromer[®] 혹은 macromolecular monomer등과 같은 의미이지만 어느 한가지로 통일되지 못하고 사용되고 있는 실정이다. 덧붙이자면 macromonomer는 기능화된 고분자(functionalized polymer) 혹은 넓은 의미의 'telechelic polymer'의 범주에 속한다. 본래 telechelic polymer란 분자 말단에 두개의 반응성기를 갖는 고분자나 oligomer를 일컫는 말로서 기능성 고분자(functionalized polymer)의 범주에 속한다. 이러한 사실들을 고려해 볼때 macromonomer는 중합이 일어날 수 있는 반응성기를 가진 기능성 고분자 혹은 telechelic 고분자이다. 또한 많은 사람들이 macroinitiator 와

의 상이점을 구별치 못하는 경우가 있다. 물론 macroinitiator는 보통 block 공중합체를 제조하는데 이용되고 있는 반면 macromonomer는 graft 공중합체 합성에 사용되는 고분자 또는 oligomer이다.

감사의 말씀 : 우리 저자들은 이 글을 쓸 수 있게 organization 시켜주신 미국 애크론 대학의 교수이신 Roderic P. Quirk 박사님께 진심으로 감사드리며 이 글을 쓰는데 용기를 북돋아 주신 KIST에서 근무 하시는 동료 여러분께도 아울러 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. N. Young, R. P. Quirk, L. J. Fetters, *Adv. Polym. Sci.*, **56**, 1 (1984).
2. M. Morton, *Anionic Polymerization : Principles and Practice*, Academic, New York, 1983.
3. G. O. Schulz, J. Milkovich, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1633 (1984).
4. P. F. Rempp, E. Franta, *Adv. Polym. Sci.*, **58**, 1 (1984).
5. R. P. Quirk, J. Kim, "Macromonomers and Macroinitiators", in *Ring-Opening Polymerization : Mechanism, Catalysis, Structure, and Utility*, D. J. Brunelle Ed., Brunelle, Ed. Hanser Verlag : Munchen, 1992 ; Chap. 9, in press.
6. "Ring-Opening Polymerization", K. J. Ivin, T. Saegusa, Eds., Elsevier : New York, 1984, Vol. 1 & 2.
7. *Ring-Opening Polymerization : Mechanism, Catalysis, Structure, and Utility* ; D. J. Brunelle, Ed., Hanser Verlag : Munchen, 1992.
8. H. Kazama, Y. Tezuka, K. Imai, *Polym. Bull.*, **21**, 31 (1989).
9. H. Kazama, T. Ono, Y. Tezuka, K. Imai, *Polymer*, **30**, 553 (1989).
10. H. Kazama, Y. Tezuka, K. Imai, E. J. Goethals, *Makromol. Chem.* **189**, 985 (1988).

11. T. Suzuki, P. Y. Lo, *Macromolecules*, **24**, 460 (1991).
12. T. Suzuki, *Polymer*, **30**, 33 (1989).
13. T. Suzuki, T. Okawa, *Polym. Commun.*, **29**, 225 (1988).
14. T. Suzuki, T. Okawa, *Polymer*, **29**, 2095 (1988).
15. P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules*, **24**, 977 (1991).
16. T. Hamaide, A. Revillon, A. Guyot, *Eur. Polym. J.*, **20(9)**, 855 (1984).
17. T. Hamaide, A. Revillon, A. Guyot, *Eur. Polym. J.*, **23(1)**, 27 (1987).
18. G. G. Cameron, M. S. Chisholm, *Polymer*, **26**, 437 (1985).
19. S. D. Smith, J. E. McGrath, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **27(2)**, 31 (1987).
20. S. D. Smith, G. Yok, D. W. Dwight, J. E. McGrath, J. Stejskal, P. Kratochvil, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **28(1)**, 458 (1987).
21. Y. Nagase, S. Mori, M. Egawa, K. Matsui, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 185 (1990).
22. Y. Kawakami, T. Aoki, H. Hisada, Y. Yamamura, Y. Yamashita, *Polym. Commun.*, **26**, 133 (1985).
23. H. Q. Xie, X. H. Liu, J. S. Guo, *Eur. Polym. J.*, **26**, 1195 (1990).
24. Y. Nabishima, A. Maruyoma, T. Tsuruta, K. Kataoka, *Polym. J.*, **19**, 593 (1987).
25. K. Hashimoto, H. Sumitomo, M. Kawasumi, *Polym. J.*, **17**, 1045 (1985).
26. K. Hashimoto, H. Sumitomo, M. Kawasumi, *Polym. Bull.*, **11**, 121 (1984).
27. K. Penczek, P. Kubisa, K. Matyjaszewski, *Adv. Polym. Sci.*, **68/69**, 236 (1985).
28. O. Nuyken, S. Pask, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; J. I. Kroschwitz, Ed., Wiley: New York, 1989; Vol. 16, p. 494.
29. H. J. Kress, W. Stix, W. Heitz, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **13/14**, 507 (1988).
30. F. D'Haese, E. J. Goethals, *Brit. Polym. J.*, **20**, 103 (1988).
31. J. Kops, M. Spanggaard, *Macromolecules*, **15**, 1225 (1982).
32. S. Kobayashi, M. Kaku, T. Mizutani, T. Saegusa, *Polym. Bull.*, **9**, 169 (1983).
33. S. Kobayashi, T. Mizutani, T. Saegusa, *Makromol. Chem.*, **185**, 441 (1984).
34. S. Kobayashi, M. Kaku, S. Sawada, T. Saegusa, *Polym. Bull.*, **13**, 447 (1985).
35. R. Asami, M. Takaki, K. Kyuda, E. Asakura, *Polym. J.*, **15**, 139 (1983).
36. J. Sierra-Vargas, J. G. Zilliox, P. F. Rempp, E. Franta, *Polym. Bull.*, **3**, 83 (1983).
37. E. J. Goethals, M. A. Vlegels, *Polym. Bull.*, **4**, 521 (1981).
38. R. C. Schulz, E. Schwarzenbach, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **13/14**, 495 (1988).
39. M. Miyamoto, K. Naka, M. Tokumizu, T. Saegusa, *Macromolecules*, **22**, 1604 (1989).
40. S. Kobayashi, E. Masuda, S. Shoda, Y. Shimano, *Macromolecules*, **22**, 2878 (1989).
41. S. Kobayashi, H. Uyama, H. Shirasaka, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 11 (1990).
42. T. Kitayama, S. Kishiro, K. Hatada, *Polym. Bull.*, **25**, 161 (1991).
43. P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Polym. Bull.*, **22**, 475 (1989).
44. C. G. Pitt, T. A. Mark, A. Schinder, in *Controlled Release of Bioactive Materials*; R. Baker, Ed., Academic: New York, 1980.
45. A. Schinder, R. Jeffcoat, G. L. Kimmel, C. G. Pitt, M. E. Wall, R. Zweidinger, *Contemp. Top. Polym. Sci.*, **2**, 251 (1977).
46. S. Ishikawa, K. Ishizu, T. Fukutomi, *Polym. Bull.*, **16**, 223 (1986).
47. K. Ishizu, S. Ishikawa, T. Fukutomi, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, **23**, 445 (1985).

48. M. F. Farona, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, **11**, 359 (1984).
49. H. J. Ploehn, J. W. Goodwin, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **31(2)**, 527 (1990).
50. Y. Ikeda, K. Misumi, *Kobunshi Ronbunshu*, **48(3)**, 159 (1991), *Chem. Abstr.*, **114**, 186283v (1991).
51. Y. Yamashita, K. Azuma, H. Kato, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* **31(2)**, 452 (1990).