

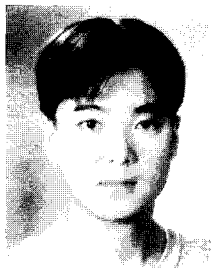
하이퍼브랜치 고분자 : 최근 개발동향

인인식·이몽섭·김윤준·김상울

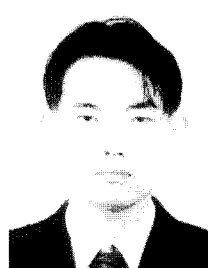
1. 서 론

지난 15년 동안 고분자 화학자들은 '덴드리틱 고분자' 라는 새로운 분야에 대한 연구를 지속하여 오면서 일반적인 선형 고분자와 더불어 3차원적인 구형 (globular and spherical) 구조의 고분자를 만들어왔다.¹⁻¹⁰ 덴드리틱 고분자는 연속적인 가지 단위로 구성되는데 일반적으로 덴드론과 덴드

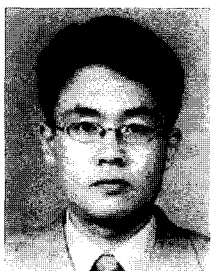
리머 그리고 하이퍼브랜치 고분자로 나누어진다. 덴드론과 덴드리머는 잘 조절된 크기와 모양을 가지고 있는데 반하여 일반적으로 여러 단계의 반응을 통해서 합성되어지기 때문에 분리 및 정제에 많은 노력을 필요로 한다. 반면에 하이퍼브랜치 고분자는 AB_x 형태의 단량체로부터 한번의 중합을 통해서 합성이 이루어질 수가 있다. 하이퍼브랜치 고분자의 이론적인 개념은 1952년 Flory에 의해 이



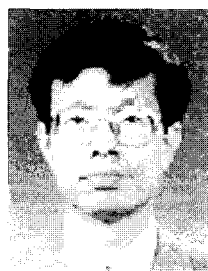
인인식
 1996 한국과학기술원 화학과 (학사)
 1998 한국과학기술원 화학과 (석사)
 1998~ 한국과학기술원 화학과 박사과정
 현재



김윤준
 2000 포항공과대학교 화학과 (학사)
 2002 한국과학기술원 화학과 (석사)
 2002~ 한국과학기술원 화학과 박사과정
 현재



이몽섭
 1999 인하대학교 화학과 (학사)
 2000~ 한국과학기술원 화학과 (석사)
 현재 한국과학기술원 화학과 박사과정



김상울
 1979 서울대학교 공업화학과 (학사)
 1982 한국과학기술원 화학과 (석사)
 1989 Rensseler Polytechnic Institute 화학과 (박사)
 1990 IBM Almaden 연구소 (방문연구원)
 1993 JAIST (방문연구원)
 1994 LG화학 중앙연구소 (선임연구원)
 1994~ 한국과학기술원 화학과 부교수
 현재

Hyperbranched Polymers : Recent Developments

한국과학기술원 기능성 고분자 신소재 연구센터, 화학과 & 분자과학사업단(BK21) (Insik In, Mong-sup Lee, Yun Jun Kim, and Sang Youl Kim, Center for Advanced Functional Polymers, Department of Chemistry and School of Molecular Science (BK21), KAIST, 373-1, Kusung-Dong, Yuseong-Gu, Taejon 305-701, Korea)

루어졌는데, 통계적인 계산을 통하여 AB_x 형태의 단량체를 중합할 경우 겹을 형성하지 않고 높은 분자량의 고분자를 형성하는 것이 가능하다는 것을 밝혔다.¹¹ 실질적인 하이퍼브랜치 고분자의 합성은 1982년에 Kricheldorf에 의하여 이루어졌는데 AB 및 AB_2 형태의 단량체를 공중합하여 하이퍼브랜치 구조의 폴리에스터를 합성하였다.¹² 하이퍼브랜치 고분자는 뒤에 Kim과 Webster에 의해 AB_2 형태의 단량체로부터 하이퍼브랜치 polyphenylene의 합성이 발표된 후로¹³ 많은 관심이 집중되면서 많은 종류의 하이퍼브랜치 고분자들이 AB_x 형태의 단량체로부터 단계 중합 및 사슬 중합을 통하여 합성되어져 왔다. 이와 같은 하이퍼브랜치 고분자는 덴드리머에 비하여 상대적으로 합성이 용이하기 때문에 잠재적으로 아주 가치있는 재료가 될 수 있다. 이 논문에서는 한번의 중합 반응을 통하여 합성되어질 수 있는 하이퍼브랜치 고분자의 합성과 분석 그리고 물성 및 응용에 대해서 최근의 발전된 연구 결과들을 소개하고자 한다.

2. 하이퍼브랜치 고분자의 일반적인 구조와 성질

2.1 DB (Degree of Branching)

AB_2 형태의 단량체로부터 합성되어지는 하이퍼브랜치 고분자의 전형적인 구조를 **그림 1**에 나타내었다.

반응하지 않은 B 작용기의 수에 따라 덴드리틱(dendritic), 선형(linear), 말단(terminal)의 세가지 형태의 반복 단위 구조가 존재하게 된다. 덴드

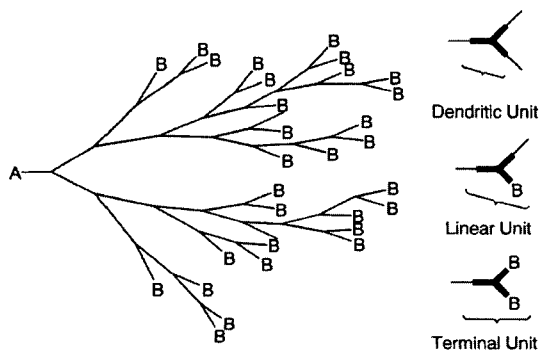


그림 1. AB_2 단량체로부터 생성된 하이퍼브랜치 고분자의 일반적인 구조.

리머나 덴드론은 덴드리틱(D)과 말단(T) 단위 구조만을 가짐에 반해서 하이퍼브랜치 고분자는 이와 같은 구조들과 더불어 반응하지 않은 한 개의 B 작용기를 가진 선형(L) 단위 구조 또한 가지고 있다. 1991년에 Fréchet는 하이퍼브랜치 고분자의 구조를 기술하기 위하여 DB 라는 개념을 아래와 같이 정의했다.¹⁴

$$DB = \frac{D+T}{D+T+L} \quad (1)$$

여기서 D , T , L 은 각각 덴드리틱, 말단 그리고 선형 단위 구조의 개수이다. DB는 하이퍼브랜치 고분자의 구조를 덴드리머나 덴드론의 구조와 비교하기 위한 중요한 요소로서 사용되어질 수 있다. Frey는 중합 반응의 성장 방향에 기초하여 DB의 개념을 수정하였다.¹⁵

$$DB = \frac{2D}{2D+L} = \frac{D+T-N}{D+T+L-N} \quad (2)$$

여기서 N 은 전체 분자의 수로서 고분자량일 경우 무시할 수 있다. 따라서 식 (1)과 식 (2)는 대부분의 고분자량 하이퍼브랜치 고분자에 있어서 거의 동일한 DB 값을 나타낸다. Frey는 통계적인 계산으로 AB_2 형태 단량체의 중합 시에 DB 값이 0.5에 근사함을 밝혔는데, 실제 지금까지 보고된 대부분의 하이퍼브랜치 고분자는 0.5 근방의 DB 값을 보였다. 하이퍼브랜치 고분자의 DB가 1과 같다고 해도 **그림 2**에서와 같이 많은 수의 이성체가 존재하기 때문에 덴드론(DB=1)과 동일한 구조를 가진 것은 아니다.⁷ 성장 반응이 대칭적으로 이루어지면서 고분자의 DB가 1일 경우에만 덴드론과 구조적으로 동일할 수가 있다.

DB의 결정에는 NMR이 가장 강력한 수단으로

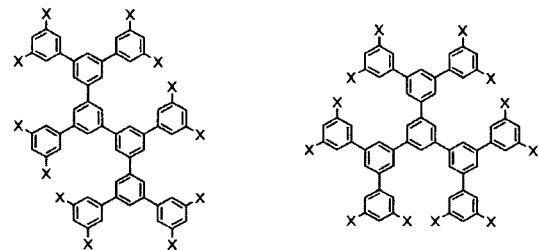


그림 2. 하이퍼브랜치 polyphenylene (DB=1.0)의 가능한 이성체 구조.

이용되어지는데 주로 ^1H 와 ^{13}C 그리고 단위구조에 따라서 ^{15}N 이나 ^{29}Si NMR이 다양한 구조의 하이퍼브랜치 고분자의 DB를 결정하기 위해서 사용되어진다. 다른 방법으로는 단위 구조 각각이 ester나 carbonate와 같이 분해 가능한 구조로 이루어진 하이퍼브랜치 고분자의 경우 분해 후의 생성물 분석을 통해서 DB가 계산되어질 수 있다.^{16,17}

2.2 분자량 분산도

일반적인 AB_2 형태의 중합을 통해서 얻어지는 하이퍼브랜치 고분자의 분자량 분산도(PDI)는 아주 큰 값을 나타낸다. 이와 같은 높은 분산도의 원인은 중합 시 더 큰 성장 분자가 더 많은 B 작용기를 가지고 있고 따라서 작은 분자보다 더 빨리 성장하고 또한 서로 쉽게 짝짓기 때문이다. 이와 같은 성장 분자들의 짝지움은 천천히 단량체를 중심(core) 분자로 첨가해 줌으로써 억제할 수 있다. B_f 중심분자에 AB_2 단량체를 천천히 첨가하면서 합성된 하이퍼브랜치 고분자의 이론적인 분자량 분산도는 아래와 같다.¹⁸

$$DP_w / DP_n = 1 + 1/f \quad (3)$$

중심 분자의 존재 하에서 AB_x 단량체를 중합한 실험적인 데이터도 있다. AB_2 단량체와 B_3 중심분자를 사용하여 0.8 정도의 DB 및 2.0 근방의 분자량 분산도를 가지는 하이퍼브랜치 지방족 폴리에스터를 얻었다고 보고하고 있다.¹⁹

2.3 일반적인 물성

덴드리틱 고분자의 용액 점도가 보통의 선형 고분자보다 더 낮다는 것은 잘 알려져 있다.²⁰⁻²² 이와 같은 낮은 점도는 덴드리틱 고분자가 구형과 가까운 구조로 인하여 entanglement가 덜 이루어지기 때문이라고 볼 수 있을 것이다. 일반적인 고분자들의 분자량과 고유점도와의 관계를 **그림 3**에 나타내었다. 덴드리머는 규칙적인 구형 구조로 인하여 독특한 종 형태의 관계를 보인다. 그림에서 하이퍼브랜치 고분자의 경우는 분자량이 증가하면서 고유점도 또한 증가하지만 그 증가 정도가 선형 고분자보다 더 작다. 일반적으로 Mark-Houwink-Sakurada 방정식 ($[\eta] = kM^\alpha$)에서 α 는 불규칙 코일 선형 고분자의 경우 0.5에서 1.0 사이의 값을 나타낸다. 반면에 많은 종류의 하이퍼브랜치 고분자들이 0.5 보다 작은 α 값을 가지는데 이는 용액에서의 구형과 유사한 분자로 존재함을 나타낸다.

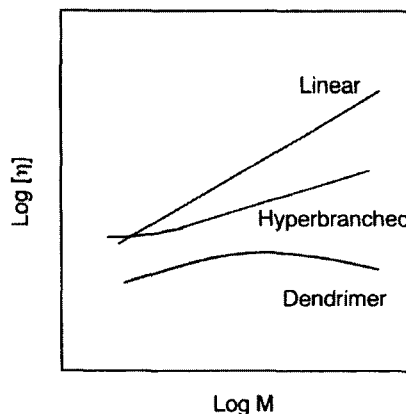


그림 3. 고분자에 있어서 $\log M$ 과 $\log [\eta]$ 사이의 관계.

GPC에 의한 분자량 측정에서 하이퍼브랜치 고분자의 보유 시간은 동일 분자량의 선형 고분자보다 더 큰 값을 보이는데 이것 또한 하이퍼브랜치 고분자가 용액에서 선형 고분자보다 더 밀집된 형태로 존재한다는 것을 의미한다.

문헌에 보고된 대부분의 하이퍼브랜치 고분자의 경우 유사 구조의 선형 고분자가 높은 결정성을 나타내에도 불구하고 비결정성을 보인다. 비결정성을 가지는 하이퍼브랜치 poly(ether ketone)과²³ poly(phenylene sulfide)이²⁴ 이런 예가 될 수가 있을 것이고 또한 몇몇 mesogenic 구조를 가지고 있는 하이퍼브랜치 고분자의 경우는 액정성을 보이기도 한다.²⁵ 또한 하이퍼브랜치 고분자임에도 불구하고 반복 단위 구조가 충분히 경직된 구조를 가지고 있을 경우 결정성이 보인다는 연구 결과 또한 보고되어 있다.

AB_x 형태의 단량체의 중합으로부터 얻어진 하이퍼브랜치 고분자의 경우 많은 수의 반응하지 않은 B 작용기를 가지고 있다. 이 수는 이론적으로 반복 단위의 개수와 거의 동일하다. 따라서 말단 작용기의 성질은, 선형 고분자의 경우 분자량이 증가하면서 그 영향이 소멸되지만, 하이퍼브랜치 고분자의 물성에 아주 많은 영향을 미친다. 더불어서, 이와 같은 B 작용기를 적절히 변화시킴으로써 인하여 유리전이온도(T_g)나 용해도와 같은 하이퍼브랜치 고분자의 물성을 미세하게 조절하는 것 또한 가능하다.

덴드리틱 구조의 도입은 유기 용매에 대한 용해도를 상당히 증가시킨다. 하이퍼브랜치 polyphenylene과^{13,26} 하이퍼브랜치 aromatic polyamide는^{27,28}

유사한 선형 구조의 고분자가 주쇄의 강직성으로 인하여 녹지 않는 것과 달리 유기 용매에 대해 높은 용해도를 나타낸다.

하이퍼브랜치 고분자는 한번의 중합으로 합성이 가능하기 때문에 대량 생산이 용이하고 따라서 텐드리머와 비교하여 산업적인 응용에 있어서 실질적으로 유력한 후보 물질이다. 하이퍼브랜치 고분자를 이용한 염료의 포집^{23,29} 및 선형 고분자와의 블렌드가 연구되어 오고 있다.^{30,31} 또한 정밀하게 디자인된 하이퍼브랜치 고분자는 가교제³² 및 비선형 광학 물질³³ 그리고 high-spin 유기 고분자와³⁴ 같은 새로운 기능성 고분자로서 많은 연구가 이루어지고 있다. 하이퍼브랜치 고분자는 많은 경우에 낮은 점도, 좋은 용해도, 열적 성질, 화학적 반응성에서 텐드리머와 유사한 성질을 가지고 있다. 따라서 하이퍼브랜치 고분자는 특정 분야에서 텐드리머를 대체하는 비교적 경제적인 대체 물질로서 많은 응용이 이루어질 전망이다.

3. 하이퍼브랜치 고분자의 합성

많은 수의 하이퍼브랜치 고분자들이 단계 중합 및 사슬 중합을 통하여 만들어 졌다. 여기서는 중합 반응을 세 가지의 범주로 나누어서 설명하고자 한다: (1) AB_x 단량체의 축중합; (2) AB* 단량체의 self-condensing vinyl polymerization (SCVP); (3) 잠재된 AB_x 단량체의 개환 중합 반응이 그것이다.

3.1 Self-Polycondensation

AB 형태의 단량체의 자기 중합 반응에 적용되는 성장 반응들은 AB_x 형태의 단량체로부터 하이퍼브랜치 고분자를 합성하는 데에 유용하게 사용될 수 있다. **그림 4**에서와 같이 많은 수의 하이퍼브랜치 고분자가 이와 같은 한번의 자기 중합 반응을 통하여 만들어져 왔다.

실질적으로 AB_x 형태의 단량체 중에서, AB₂ 형태의 단량체가 합성이 손쉽기 때문에 가장 많이 중합에 사용되어지고 있지만 하이퍼브랜치 polyeser

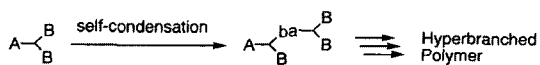


그림 4. AB₂ 형태 단량체의 자기 축중합.

와²³ polysiloxane의³⁵ 합성에 있어서 AB₃, AB₄ 및 AB₆ 형태의 단량체가 사용된 보고도 있다. Flory의 통계적 계산을 통한 연구에 의하면¹¹ AB_x 형태의 단량체로 중합 시에는 무한 망목 형성에 의한 겔화가 이루어질 수가 없다. 하지만 이와 같은 겔화는 종종 중합 반응에서 원하지 않는 부반응이 있는 경우에 실험적으로 나타나기도 한다. 이와 같은 부반응으로 인해 유기 용매에 녹지않는 생성물이 형성될 수 있다. 또한 성장 분자들의 수소 결합과 같은 분자 상호 간의 작용이 3차원적인 네트워크를 형성할 정도로 충분히 강할 경우에 겔 형성이 관측될 수가 있다. 이와 같은 경우에는 중합 용액에서 단량체의 농도를 낮춤으로써 분자 상호 작용으로 인하여 생성되는 겔화를 효율적으로 방지할 수가 있다. 또 한편으로 중합 반응 초기에서의 부반응으로 인하여 AB_x 형태의 단량체에서 A가 소진될 경우 고분자량의 하이퍼브랜치 고분자 형성이 불가능한 경우도 있다. 고리 형태의 올리고머 형성이 대표적인 예로서 긴 알킬 사슬이나 siloxane 사슬과 같이 유동성이 큰 사슬 세그먼트를 가진 AB_x 형태의 단량체는 자기 축중합 과정에서 종종 고리 형태의 올리고머를 형성한다는 것이 알려져 있다.^{25,35,36}

3.2 Self-Condensing Vinyl Polymerization (SCVP)

하이퍼브랜치 고분자의 두 번째의 합성 방법인 self-condensing vinyl polymerization (SCVP)는 1995년에 Frechet에 의하여 발표되었다.³⁷ AB* 형태의 단량체가 사용되어지는데, 구조적으로 이중 결합 및 개시 작용기를 가지고 있다. **그림 5**에서와 같이 개시 작용기가 활성화되고 이중 결합과 반응하여 공유 결합을 형성하면 이중 결합의 다른 탄소 원자가 새로운 활성화 자리가 된다.

활성화 자리의 수는 AB_x 단량체의 축중합 시에 두개의 작용기가 계속 소진되는 것에 반하여 SCVP에서는 성장 반응에 비례하여 증가하게 된다. 만약 중합 중에 생성되는 새로운 활성화 자리가 단량체의 개시 작용기에서 형성된 활성화 자리와 다른 반응성을 나타낸다면 이 차이가 생성되는 고분자의

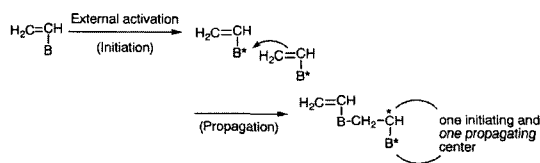


그림 5. Self-condensing vinyl polymerization(SCVP).

구조에 많은 영향을 미치게 된다. 활성화 자리로는 '리빙' 자유 라디칼, 친전자성 양이온 그룹 및 음이온이 모두 가능하다. Styrene과 methacrylate, 그리고 acrylate의 라디칼, 양이온 및 기 이동 중합을 통한 SCVP가 모두 보고되어 지고 있다.

3.3 Multi-Branching Polymerization (MBP)

세 번째의 합성 방법은 잠재된 AB_x 형태의 단량체의 개환 중합을 통하여 하이퍼브랜치 고분자를 합성하는 것이다. 이것은 1992년에 Suzuki에 의하여 multi-branching polymerization(MBP)으로서 명명되어졌는데³⁸ 단량체인 AB 단량체는 가지 구조를 가지고 있지 않지만 개환 반응을 통하여 중합과 더불어 가지 구조가 형성된다 (그림 6).

중합은 개시제의 첨가로써 활성화기가 생성되면서 이루어진다. 이와 같은 적절한 개시제의 첨가를 통하여 생성되는 고분자의 분자량과 분자량 분산도를 조절할 수 있다는 것이 잘 알려져 있다. 고리형 carbamate, epoxide, oxetane, lactone 단량체의 개환 반응을 통한 하이퍼브랜치 고분자의 합성이 보고되어 있다.

4. 정밀하게 구조가 제어된 하이퍼브랜치 고분자

하이퍼브랜치 고분자가 나노, 바이오, 전자 등의 첨단 분야에서 덴드리머의 경쟁 물질이 될 수가 있는가는 얼마나 구조적으로 불규칙성을 극복하고 덴드리머와 유사한 미세구조를 가질 수 있는가에 달려있다.

지금까지 하이퍼브랜치 고분자는 단순히 덴드리머의 서투른 사촌 정도로만 여겨져 왔다. 이는 덴드리머가 분자량 분산도가 1.0이고 또한 완벽한 브랜치 구조(DB=1.0)를 가지는 것에 반하여 하이퍼브랜치 고분자는 때때로 M_w/M_n 가 5를 초과하는 넓은 분자량 분산도를 가지며³⁹ 더불어 생성된 불규칙적인 가지 구조는 core-shell 구조 혹은 단분자의 포획이나 방출을 가능케 하는 조절된 공동 구

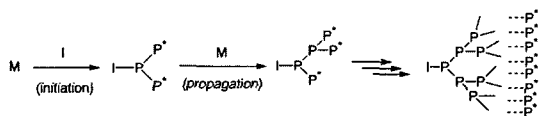


그림 6. Multi-branching 개환 중합.

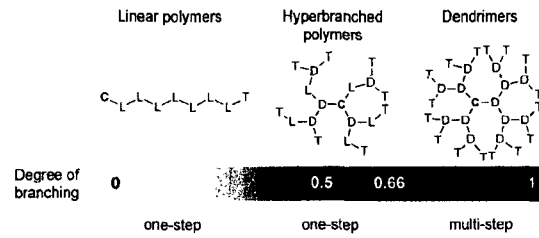


그림 7. 선형 고분자에서 덴드리머까지의 고분자 구조 및 DB의 변화.

조와 같은 고차원적인 고분자 구조체의 구성에 적합하지 않다고 여겨져 왔기 때문이다(그림 7).

또한 중합 중 분자 내 고리화 반응을 통해서 하이퍼브랜치 고분자는 종종 단일 focal point를 상실하는데 따라서 덴드론과 같이 이 focal point의 기능화 및 core나 고분자 사슬로의 부착 등이 불가능하다는 단점이 있어왔다.

4.1 좁은 분자량 분포도

최근에, 새로운 개념의 하이퍼브랜치 고분자의 합성이 보고되었는데 앞에서 언급한 잠재된 AB_x 형태의 단량체를 사용하는 것이다. 이 경우에 B 작용기는 오직 A 작용기와와의 반응을 통해서만 생성되게 되고 이를 통해서 분자량의 조절이 가능하다. Frey는 잠재된 AB_2 형태의 단량체를 천천히 첨가하는 조건의 음이온 중합을 이용하여 구조가 잘 제어된 하이퍼브랜치 polyglycerol을 합성하였다(그림 8).^{40,41}

상업적으로 유용한 glycidol이 단량체로서 사용되었는데 핵심적인 중합 전략은 아주 천천히 단량체를 첨가하는 것이다. 이 조건에서는 반응 혼합물에서 단량체의 농도가 아주 낮기 때문에 고리화 반응을 일으키는 올리고머의 형성이 억제된다고 보고하고 있다. 느린 단량체 첨가 조건에서의 자세한 중합 경로는 그림 8에 그려져 있다. 이와 같은 pseudo-chain growth condition에서는 단량체가 성장하는 다수의 작용기를 가진 하이퍼브랜치 고분자와 독점적으로 반응을 하기 때문에 '리빙' 형태의 중합으로 조절된 고분자의 성장이 가능하다. 빠른 proton 교환 평형 메커니즘은 모든 hydroxy 작용기들이 잠재적으로 활성을 가진 잠재적인 성장 종으로 작용하는 것을 가능케 하고 따라서 불규칙적인 가지 구조를 형성하게 된다.

놀랍게도 이와 같이 형성된 하이퍼브랜치 polyglycerol은 모든 성장 분자들이 core 작용기로 도입된 개시제 구조를 지니고 있다. 이와 같은 중합

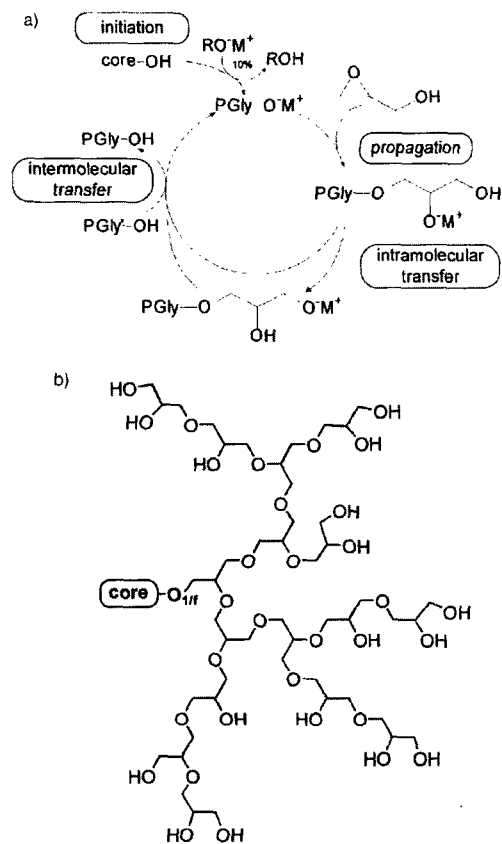


그림 8. 염기를 촉매로서 사용한 glycidol의 multi-branching 개환 중합.

방법의 장점은 분자량이 1,000에서 10,000 사이에서 단량체/개시제의 비율로서 조절될 수 있다는 점이다. 또한 1.5 이하의 낮은 분자량 분산도를 가지면서 또한 중합 조건에 따라서는 1.3 이하의 좁은 분자량 분산도를 나타내기도 한다.

4.2 완벽한 가지 구조

앞에서도 언급한 것과 마찬가지로 하이퍼브랜치 고분자의 구조를 설명하는데 유용하게 쓰이는 인자로서 DB를 들 수가 있다. DB는 구조적으로 완벽한 덴드리머(DB=1.0)에 비해 고분자가 얼마나 브랜치가 완벽히 이루어져 있나를 기술하는 인자이다. 선형 고분자는 0의 DB를 가지고 있고 이상적인 불규칙 하이퍼브랜치 고분자의 경우 50%의 DB를 가지고 있다. 이는 통계적으로 앞서 말한 D(dendritic unit), L(linear unit), T (terminal unit)가 1:2:1의 비율로서 생성되기 때문인데 하이퍼브랜치 polyglycerol의 합성에서 언급한 pseudo-chain growth condition에서는 이 비율이 1:1:1이 되기

때문에 이론적으로 0.67의 DB를 가질 수 있다. 하지만 입체장애나 반응성의 차이 등의 요인으로 인하여 실제 실험적으로 얻을 수 있는 DB는 0.5부터 0.67 사이의 값들이 얻어지게 된다. DB를 덴드리머와 같이 1.0까지 끌어올리는 것은 곧 선형 단위 구조가 없도록 하는 것인데 이것은 오직 완전히 가지를 가지는 덴드리틱 단위 구조의 형성을 선호하는 특별한 단량체를 사용하거나 중합 후의 고분자 구조를 수정함으로써만 가능하다. 여기서 다시 한번 강조되어야 하는 것은 DB는 오직 하이퍼브랜치 고분자의 전체적인 구형 구조에서 각 구조의 비율만을 이야기하는 것으로서 미세 구조나 위상학적 구조에 대한 정보는 담지 않고 있다는 것이다.

5. 하이퍼브랜치 고분자의 응용

기존의 하이퍼브랜치 고분자들은 그 구조의 불규칙성으로 인해서 코팅제나 고분자 첨가제 등의 일상적인 생필품을 위한 용도로만 사용되고 연구되어 왔다. 하지만 하이퍼브랜치 고분자의 합성에 많은 진보가 이루어져서 앞에서와 같이 더욱 조절된 구조를 가지는 하이퍼브랜치 고분자의 합성이 가능함에 따라 기존의 덴드리머가 응용되던 많은 분야에서 하이퍼브랜치 고분자의 응용이 이루어지고 있다. 이 곳에서는 앞서 말한 구조가 조절된 하이퍼브랜치 polyglycerol을 이용한 최근의 응용 결과들을 설명하고자 한다.

5.1 키랄 하이퍼브랜치 고분자

키랄성을 가진 하이퍼브랜치 고분자는 거울상 이성질체의 분리, 키랄 촉매, 그리고 생의학적인 분야에 널리 응용될 수가 있다. 하이퍼브랜치 고분자에 키랄성을 도입하기 위해서는 그 방법에 따라 키랄성이 도입되는 위치가 틀려지는데 말단 작용기에 도입하는 방법, 키랄 단량체를 중합에 사용하는 방법, focal point의 관능화 등을 통해서 키랄성이 적절한 위치에 도입될 수가 있다.

Frey는 키랄성을 가진 glyceridol을 단량체로 하여 하이퍼브랜치 polyglycerol을 합성하였다. Focal point에 단일 이중 결합을 도입함으로써 이를 통하여 추후의 hydrosilylation, radical thiol addition, metathesis, 그리고 ene 반응 등이 가능하게 하였다 (그림 9). 이들은 표면 개질제, 촉매의 지지체 초분자체, 그리고 용해제 등으로 사용될 수 있을 것으로

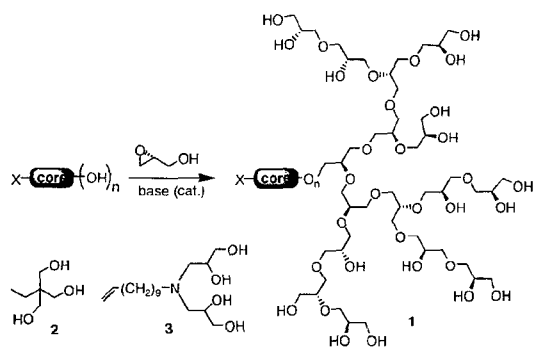


그림 9. 단량체에 키랄성을 도입한 하이퍼브랜치 키랄 고분자의 합성.

로 기대된다.⁴²

5.2 Core-Shell 형태의 구조체

일반적으로 하이퍼브랜치 고분자는 내부와 외부(periphery)의 구분을 할 수 없는데 반하여 덴드리머는 core 부근의 내부와 말단 부근의 shell의 core-shell 구조를 가지고 있어서 core로부터 shell 쪽으로 구조적인 변화를 줄 수가 있고 이를 통해서 덴드리틱 상자와 단분자 미셀 등으로 많은 연구가 이루어져왔다. 이와 같은 core-shell 구조가 하이퍼브랜치 고분자에서도 Frey에 의해 구현되었다. 하이퍼브랜치 polyglycerol은 선형과 말단 단위 그룹에 각각 존재하는 두 종류의 hydroxy 작용기를 가지고 있으며 이 둘은 화학적으로 다른 반응성

을 나타낸다. Core-shell 구조의 하이퍼브랜치 polyglycerol($M_n=5,000$, $M_w/M_n=1.5$)을 만들기 위하여 말단 단위에 존재하는 1,2-diol을 선택적으로 acetal이나 ketal로 전환시켰다. 이때 남아있는 내부의 선형 단위의 mono hydroxy 작용기는 이 반응에 영향을 받지 않고 남아있기 때문에 내부와 외부를 선택적으로 화학적으로 구분하는 것이 가능하다. 위와 같이 말단을 바꾼 후는 내부가 친수성이고 외부가 소수성인 reverse micelle 유사 구조가 된다. 또한 이때 내부의 hydroxy 기를 alkylation 시키고 외부의 ketal을 deprotection함으로써 전형적인 micelle 구조의 core-shell 구조체의 형성 또한 가능하다 (**그림 10**).⁴³

5.3 Multisite Catalyst

Frey는 나노 크기의 하이퍼브랜치 polycarbosilane을 합성하고 lithiation/transmetalation 과정을 통하여 aryldiamine 금속 화합물로서 관능화를 시켰다 (**그림 11**).

유기 용매에 용해성을 가지는 고분자 촉매에서 Pd^{II} 자리는 일반적인 aldol 축합 반응에서 독립적인 촉매 자리로서 역할을 하였고 활성도는 단일 자리의 Pd 촉매와 거의 유사하였다. 또한 유사한 carbosilane 덴드리머와도 거의 유사한 활성도를 나타내어 이와 같이 촉매의 지지체로서 덴드리틱 고분자가 사용될 경우 구조적인 완벽성이 항상 필요한

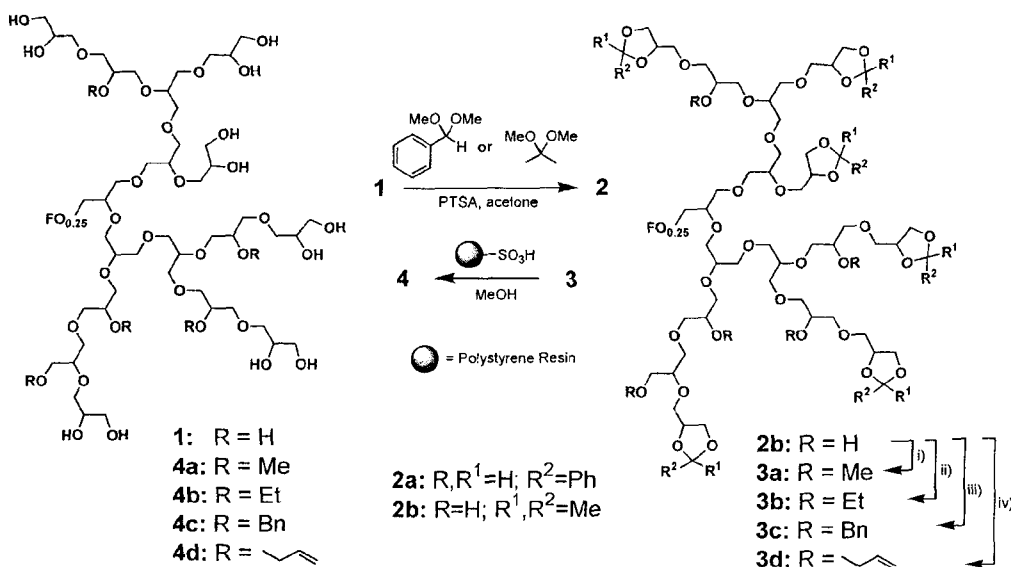


그림 10. 하이퍼브랜치 polyglycerol의 중합 후의 다양한 반응을 통한 core-shell 구조 형성.

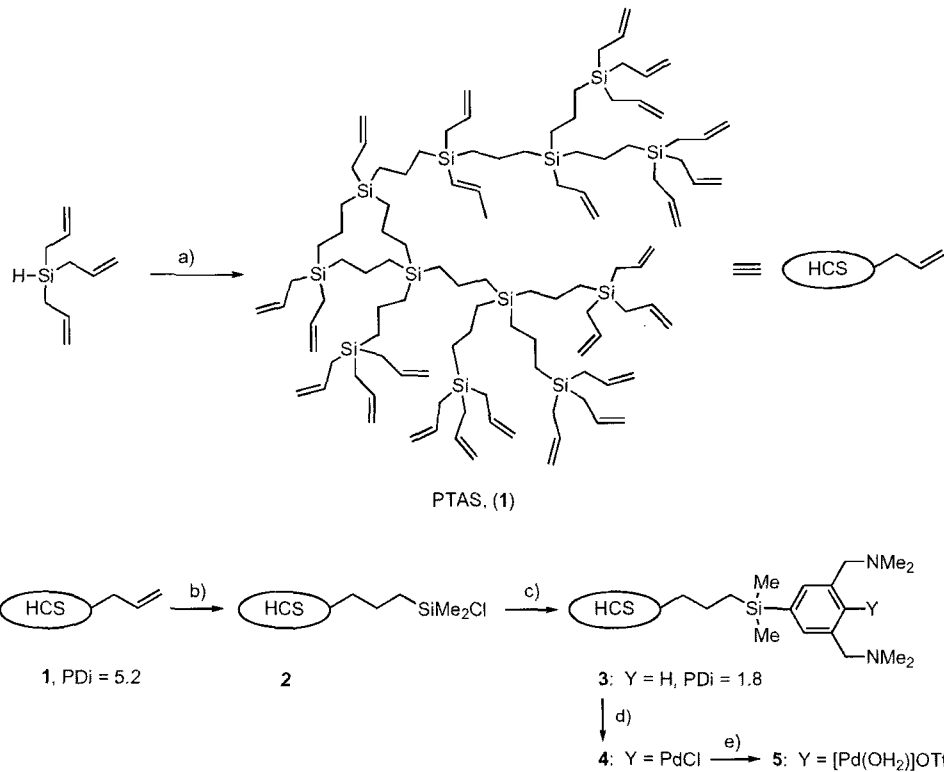


그림 11. 금속 촉매의 지지체로서의 하이퍼브랜치 고분자.

것은 아니라는 것을 밝혔다. 이와 같은 고분자 촉매는 생성물과의 용이한 분리 때문에 최근에 지속적으로 작용하는 막 반응기로서 많은 연구가 이루어지고 있다.⁴⁴

5.4 액정

일반적으로 하이퍼브랜치 고분자는 결정화하지 않지만 mesogen 작용기와의 조합으로 액정성을 나타낼 수가 있다는 것이 Frey는 mesogen 말단 그룹을 도입함으로써 액정상을 유도하였는데 (그림 12),

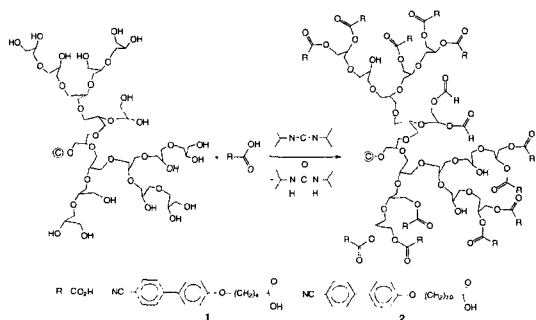


그림 12. 하이퍼브랜치 액정 고분자.

생성된 액정상은 유사 구조의 덴드리머와 현격한 차이를 나타내는 것을 발견했다.

낮은 점도를 가지고 넓은 범위에서 nematic phase를 형성한다는 것이 관측되었는데 (그림 13) 이는 덴드리머의 경우 mesogen이 core로부터 동일 거리에 존재함에 비해 하이퍼브랜치 고분자의 경우 이 거리가 일정치 않기 때문인 것으로 생각되어지고 있다.⁴⁵

5.5 Nanocapsule

앞에서 Frey에 의해 합성된 하이퍼브랜치 poly-glycerol의 hydroxy 그룹을 43-93% 정도만 소수성 알킬 그룹으로 치환하였다. 분자의 내부는 미반응한 hydroxy 그룹이 남아있기 때문에 친수성을 띠게 되고 따라서 다양한 극성 guest 분자에 대한 용해 환경을 가지게 된다 (그림 14).

생성된 inverted micelle 구조의 core-shell 구조체는 포집된 극성 분자를 방출하지 않기 때문에 micelle보다는 nanocapsule로서 약물 전달, 용해 보조제, 염료 분산제, 마이크로 반응기 및 촉매 등의 다양한 사용이 고려되고 있다.⁴⁶

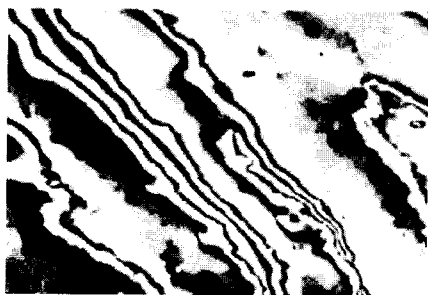
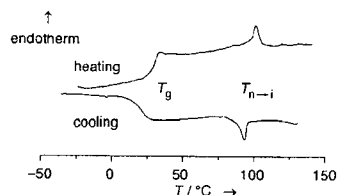


그림 13. 액정 고분자의 DSC diagram과 60 °C에서의 편광 현미경 사진.

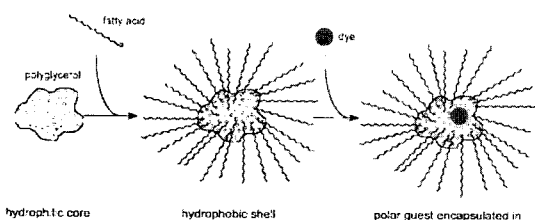


그림 14. Nanocapsule로서의 하이퍼브랜치 고분자.

6. 결 론

현재 하이퍼브랜치 고분자에 대한 연구는 단순한 새로운 가지 형태의 고분자 합성이 아닌 덴드리머를 대체할 조절된 미세구조를 가지는 단일 나노 입자의 관점에서 이루어지고 있다. 더욱 덴드리머와 유사한 구조를 가지는 하이퍼브랜치 고분자를 만들려는 시도가 계속되어지고 또한 이 연구 결과를 토대로 많은 경우에서 덴드리머가 사용되었던 응용 분야에서 하이퍼브랜치 고분자도 사용될 수 있음이 밝혀지고 있다. 미래 선도 기술인 나노/바이오/전자 소재로서 혹은 단일 분자 장치로서 덴드리머의 경쟁자로 이들에 대한 합성 및 그 응용 연구에 대한 기대는 앞으로도 크다고 할 수 있겠다.

참 고 문 헌

1. D. A. Tomalia, A. M. Naylor, and W. A.

Goddard III, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 138 (1990).
 2. J. M. J. Fréchet, *Science*, **263**, 1710 (1994).
 3. G. R. Newkome, C. N. Moorefield, and F. Vögtle, "Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives", New York, VCH, 1996.
 4. E. Malmström and A. Hult, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A33**, 1399 (1996).
 5. F. Zeng and S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.*, **97**, 1681 (1997).
 6. A. Archut and F. Vögtle, *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 233 (1998).
 7. Y. H. Kim, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1685 (1998).
 8. H. Frey, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 2193 (1998).
 9. J.-P. Majoral and A.-M. Caminade, *Chem. Rev.*, **99**, 845 (1999).
 10. A. W. Bosman, H. M. Janssen, and E. W. Meijer, *Chem. Rev.*, **99**, 1665 (1999).
 11. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2718 (1952).
 12. H. R. Kricheldorf, Q.-Z. Zang, and G. Schwarz, *Polymer*, **23**, 1821 (1982).
 13. Y. H. Kim and O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4592 (1990).
 14. C. J. Hawker, R. Lee, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4582 (1991).
 15. D. Höltzer, A. Burgath, and H. Frey, *Acta Polym.*, **48**, 30 (1997).
 16. P. Kambouris and C. J. Hawker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 2717 (1993).
 17. D. H. Bolton and K. L. Wooley, *Macromolecules*, **30**, 1890 (1997).
 18. D. Yan and Z. Zhou, *Macromolecules*, **32**, 819 (1999).
 19. W. Radke, G. Livinenko, and A. H. E. Müller, *Macromolecules*, **31**, 239 (1998).
 20. T. H. Mourey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, and K. L. Wooley, *Macromolecules*, **25**, 2401 (1992).
 21. S. R. Turner, B. I. Voit, and T. H. Mourey, *Macromolecules*, **26**, 4617 (1993).
 22. S. R. Turner, F. Walter, and T. H. Mourey, *Macromolecules*, **27**, 1611 (1994).
 23. C. J. Hawker and F. Chu, *Macromolecules*, **29**, 4370 (1996).
 24. M. Jikei, Z. Hu, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Macromolecules*, **29**, 1062 (1996).

25. V. Percec and M. Kawasumi, *Macromolecules*, **25**, 3843 (1992).
26. Y. H. Kim and O. W. Webster, *Macromolecules*, **25**, 5561 (1992).
27. Y. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4947 (1992).
28. G. Yang, M. Jikei, and M. Kakimoto, *Proc. Jpn. Acad.*, **74**(B), 188 (1998).
29. A. Sunder, M. Kramer, R. Hanselmann, R. Mülhaupt, and H. Frey, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 3552 (1999).
30. D. J. Massa, K. A. Shriner, S. R. Turner, and B. I. Voit, *Macromolecules*, **28**, 3214 (1995).
31. D. Schmaljohann, P. Potscheke, R. Hassler, B. I. Voit, P. E. Froehling, B. Mostert, and J. A. Loontjens, *Macromolecules*, **32**, 6333 (1999).
32. M. Johansson, E. Malmstrom, and A. Hult, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 619 (1993).
33. Y. Zhang, L. Wang, T. Wada, and H. Sasabe, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 667 (1996).
34. H. Nishide, M. Nanbo, and E. Tsuchida, *Polym. Preprints Jpn.*, **47**, 1670 (1998).
35. J. F. Miravet and J. M. J. Frechet, *Macromolecules*, **31**, 3461 (1998).
36. J. K. Gooden, M. L. Gross, A. Mueller, A. D. Stefanescu, and K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 180 (1998).
37. J. M. J. Frechet, M. Henmi, I. Gitsov, S. Aoshima, M. R. Leduc, and R. B. Grubbs, *Science*, **269**, 1080 (1995).
38. M. Suzuki, A. Ii, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **25**, 7071 (1992).
39. D. Hölter and H. Frey, *Acta. Polym.*, **48**, 298 (1997).
40. M. Suzuki, S. Yoshida, K. Shiraga, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **31**, 7176 (1998).
41. A. Sunder, H. Frey, and R. Mülhaupt, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **80**, 203 (1999).
42. A. Sunder, R. Mülhaupt, R. Haag, and H. Frey, *Macromolecules*, **33**, 253 (2000).
43. R. Haag, J.-F. Stumbé, A. Sunder, H. Frey, and A. Hebel, *Macromolecules*, **33**, 8158 (2000).
44. C. Schlenk, A. W. Kleij, H. Frey, and G. V. Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3445 (2000).
45. A. Sunder, M.-F. Quincy, R. Mülhaupt, and H. Frey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 2928 (1999).
46. A. Sunder, M. Kramer, R. Hanselmann, R. Mülhaupt, and H. Frey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 3552 (1999).