

하이퍼브랜치드 고분자의 새로운 합성법과 그 응용

최자영 · 오세진 · 이화정 · 백종범

1. 서론

지난 20세기 고분자 재료는 주로 구조재료로서 역할을 수행했다면, 재료의 물리적 성질이 가치를 결정했다고 할 수 있다. 21세기형 고분자 재료는 물성과 더불어, 화학적, 전자기적, 광학적 기능성 등이 재료의 가치에 크게 영향을 미칠 것이다. 이러한 개념의 신소재로 3차원 구형의 덴드리틱 고분자(dendritic macromolecule) 즉, 덴드리머(dendrimer)와 하이퍼브랜치드 고분자(hyperbranched polymer)가 21세

기형 신개념 고분자로 지난 10여 년 동안 많은 연구자들의 관심을 끌어 왔다. 덴드리틱 고분자는 3차원 구형으로 가지가 많이 달린 구조이며 모든 가지가 하나의 구심점(focal point 또는 core)으로 집중되며, 중합도(degree of polymerization, DP) 보다 하나가 많은 DP+1개의 표면기들을 가지는 것이 특징이다. 많은 수의 표면기들은 말단기가 돌인 선형 고분자와는 달리, 이들의 종류에 따라 물성에 크게 영향을 미친다.

하이퍼브랜치드 고분자 들은 일반적으로 $AB_x(x \rightarrow 2)$ 단량체를 단 한번의 중합반응을 통해 제조되며, 일반



최자영
2005 충북대학교 화학공학부
공업화학전공(학사)
2005~ 충북대학교 공업화학과(석사과정)
현재



이화정
2005 충북대학교 화학공학부
공업화학전공(학사)
2005~ 충북대학교 공업화학과(석사과정)
현재



오세진
2005 충북대학교 화학공학부
공업화학전공(학사)
2005~ 충북대학교 공업화학과(석사과정)
현재



백종범
1991 경북대학교 공업화학과(학사)
1993 경북대학교 고분자공학과(석사)
1998 University of Akron, Polymer Science (박사)
1998~ Kent State University, Liquid Crystal Institute (Post-doc)
1999~ US Air Force Research Lab/UDRI
2003 (선임연구원, P2)
2003~ 충북대학교 화학공학부
현재 공업화학전공 조교수

New Synthetic Approaches for Hyperbranched Polymers and Their Applications

충북대학교 화학공학부 공업화학전공 (Ja-Young Choi, Se-Jin Oh, Hwa-Jeong Lee, and Jong-Beom Baek, School of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 12, Gaeshin-Dong, Heungduk-Gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea) e-mail: jbaek@chungbuk.ac.kr

적으로 분자량 분포(MWD)가 매우 넓으며, 가지화도 (degree of branching, DB)가 x 값이 증가함에 따라 증가하며, x가 2일 때 일반적으로 가지화도는 약 40~60% 범위이다.¹ 이와는 달리 덴드리머의 경우, 분자량 분포가 ~1로 일정하고 결함이 없을 때 가지화도는 ~100%이다.² 하지만 덴드리머는 여러 번의 합성 단계를 거쳐 원하는 분자량에 도달하고, 결함이 있는 구조를 분리 제거하기 위해 각 단계마다 세심한 정제 과정을 거쳐야 하므로 반응횟수가 증가함에 따라 수율이 점점 감소하기 때문에, 분자의 구조나 크기를 아주 정교하게 조절할 필요가 있는 광학재료나 의약재료와 같은 특수한 용도의 고부가가치를 창출할 수 있는 응용분야에 적합하다고 할 수 있다.³ 이러한 점들을 고려할 때 대량생산의 잠재력과 가격경쟁력을 바탕으로 선형 고분자와는 다른 새로운 특성을 발현하는 3차원 구조를 가지는 재료로 상업화가 이루어질 가능성은 하이퍼브랜치드 고분자가 크다고 할 수 있다. 스웨덴의 Perstorp이라는 회사에서는 상업적으로 구할 수 있는 단량체로 지방족 에스터 하이퍼브랜치드 고분자를 종류별로 이미 수년 전에 Boltorn이라는 이름으로 상업화를 하였다.⁴ 하지만, 대부분 AB_x 단량체는 아직도 실험실 규모로 합성하여 사용하고 있으며, 여러 단계의 합성경로를 통하여 만들어야 하므로 생산원가가 높아 상업화의 어려움이 있다.

최근, 이러한 문제점을 최소화하기 위한 노력으로 상업적으로 쉽게 구할 수 있는 A₂ 와 B₃ 단량체를 이용하여 손쉽게 하이퍼브랜치드 고분자합성 기술 개발에 많은 관심을 모으고 있다. 이 방법을 통하여 반응을 할 경우 일반적으로 반응이 약 70% 이상 진행될 경우 Carothers나 Statistical Mechanics 식에서 예상되는 것처럼 겔화로 가교가 된 고분자가 얻어진다.⁵ 이를 방지하기 위하여, 한쪽 단량체를 아주 천천히 반응에 참여시키거나 A₂와 B₃가 한번 반응한 후 A'B'₂가 되어 A나 B보다 A'나 B'가 반응성이 떨어지는 특성을 이용하여 겔화를 방지하는 방법을 쓴다.⁵

본 논문은 선형고분자와 덴드리릭 고분자의 구조와 물성을 비교분석하고, 이들의 차세대 재료로서의 응용과 가장 최근에 소재된 하이퍼브랜치드 고분자의 새로운 합성방법으로 소개된 "A₂+B₃" 단량체들을 이용한 합성기법을 소개하고자 한다.

2. 덴드리머와 하이퍼브랜치드 고분자의 전통적 합성법

덴드리머는 1990년대 중반 경 많은 연구논문이나 심포지움의 주요 키워드로 등장할 정도로 신개념의 고분자 재료로서 관심을 받았다(그림 1). 왜냐하면, 미적으로 화려함은 물론, 분자량 분포를 가지는 일반적인 선형고분자의 특성과는 달리 분자량이 일정하기 때문에 이론적 접근 및 정량화가 쉬운 면이 있기 때문이다. 또한, 다양한 분야에서 이들이 가진 잠재적 응용성 때문이라 할 수 있다. 덴드리머를 합성하는 방법으로는 "divergent"와 "convergent"를 통한 합성방법이 이용되어 왔다. 초기에는 "divergent" 방법을 이용하여 덴드리머 합성을 많이 시도하였으나(반응식 1),⁷ 반응을 구심점에서 출발하여 바깥쪽으로 세대(generation)를 증가시키며 분자량을 키워가는 특성상 세대가 증가함에 따라 반응에 참여하는 기가 많아지기 때문에 결합 발생률이 높아져 분자량분포가 일정한 덴드리머를 얻기 어렵다.

이러한 점을 보완하기 위하여 분자 성장을 바깥쪽에

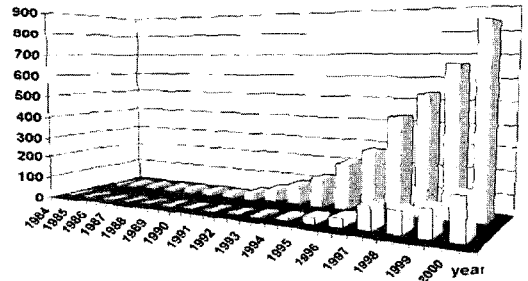
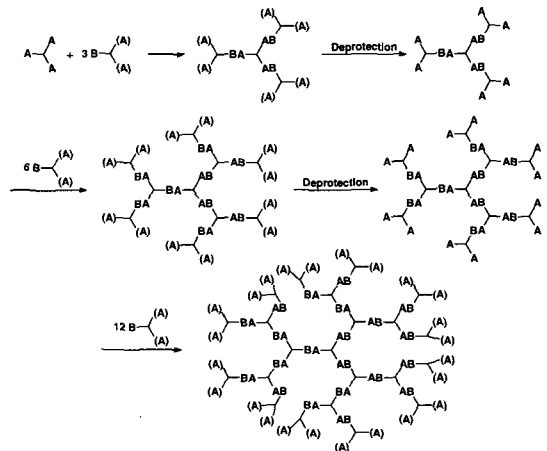


그림 1. 화학논문색인(CAS) 조사를 통한 연도별 덴드리릭 고분자와 관한 논문 수: ■-덴드리머; □-하이퍼브랜치드 고분자.

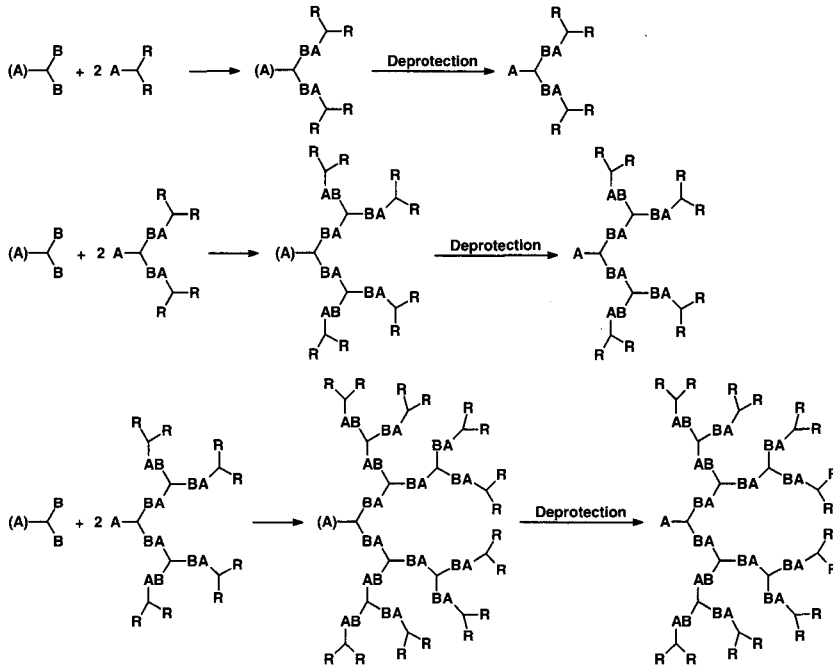


반응식 1. Divergent 방법을 이용한 덴드리머 합성.

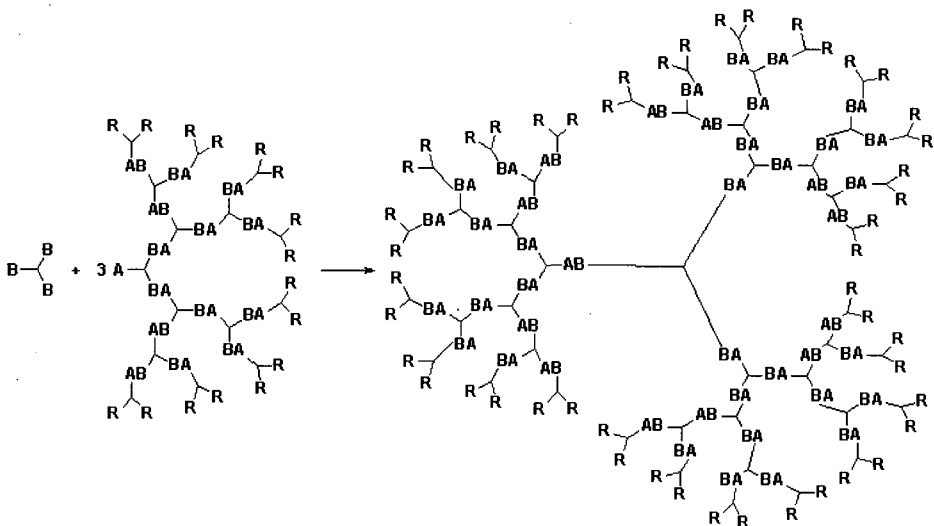
서 구심점으로 키워가는 “convergent” 방법은 세대 수에 관계없이 반응에 참여하는 기는 일정하기 때문에 결합을 줄일 수 있어 이 방법이 많이 이용되고 있다 (반응식 2).⁸ 이 방법에서 합성된 덴드론(Dendron)은 마지막 단계에서 덴드론의 구심에 있는 기와 반응할 수 있는 중심화합물과 반응하여 최종 덴드리머를

제조한다(반응식 3).

비록, 덴드리머의 구조적 특성과 이로 인한 독특한 물리적 성질로 많은 관심을 모으고 있지만, 분자량을 키우기 위해 여러 단계의 반응과정이 필요하고 결점이 있는 분자들을 제거하기 위해 까다로운 정제과정을 거쳐야 하는 어려움 때문에 다양하고 폭넓게 응용



반응식 2. Convergent 방법을 이용한 덴드론 합성.

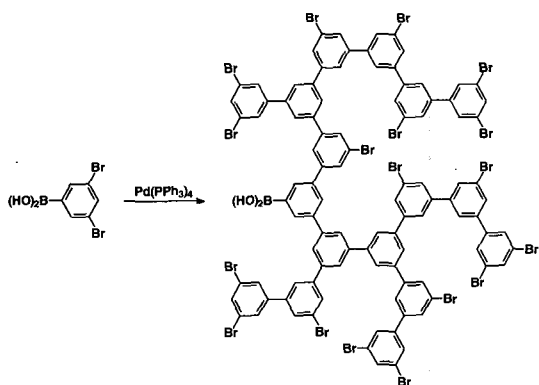


반응식 3. Convergent 덴드론과 코어화합물의 반응으로 덴드리머 합성.

하기에는 어려운 점이 있다. 이와는 달리 하이퍼브랜치드 고분자는 분자량 분포를 조절할 수는 없지만, 빠르고 상대적으로 저렴하게 합성할 수 있는 장점이 있다. Flory가 1952년 처음 가지가 아주 많은 고분자 (highly branched polymer)에 대한 이론적 고찰을 한 이후,⁹ Kim과 Webster가 처음으로 AB₂ 단량체인 3,5-dibromobenzene bromic acid를 이용하여 유기용매에 녹는 폴리페닐렌을 합성하였고, 하이퍼브랜치드 고분자라는 용어를 사용하였다(반응식 4).¹⁰ AB₂ 단량체로부터 하이퍼브랜치드 고분자로 성장하면서 반응동역학(kinetic control)적으로 반응에 참여할 확률이 점점 커져, 반응시간이 경과함에 따라 분자량 분포가 더 넓어진다. Flory의 이론에 따르면, 선형 고분자의 경우 A말단기와 B말단기가 만나 반응할 확률이 1로 가정할 때, 하이퍼브랜치드 고분자의 구심점에 있는 A기와 표면에 있는 B기(DP+1)들이 반응할 확률은 DP+1이다. 따라서 하이퍼브랜치드 고분자의 경우 반응동역학적으로 선형고분자보다 약 DP배 크다고 할 수 있으며, 하이퍼브랜치드 고분자 중에서도 DP가 큰 분자가 B기가 많기 때문에 반응에 참여할 확률이 높아 분자량 분포가 넓어진다. 하지만 이 이론은 한 분자내 구심점에 있는 A기와 표면에 있는 B기가 반응하여 링(ring) 또는 루프(loop)를 형성하면서 구심점 A기가 소멸되는 것을 고려하지 않아, 이론적으로 계산한 결과는 실험결과보다 분자량 분포가 넓다. MALDI-TOF 실험을 통하여 분자내 링이 형성됨이 확인되었다.¹¹

3. 덴드리머와 하이퍼브랜치드 고분자의 성질

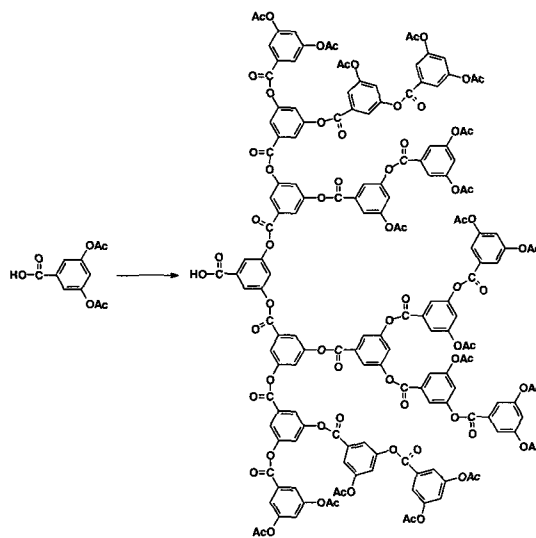
덴드리머와 하이퍼브랜치드 고분자와 같은 덴드리



반응식 4. 하이퍼브랜치드 폴리페닐렌 합성.

틱 고분자는 평균분자량이 비슷하고 유사한 단위구조의 선형고분자와 비교하였을 때 용해도가 뛰어나고 용융 및 용액 점도가 낮은 특징을 지닌다. 예를 들면, 하이퍼브랜치드 방향족 폴리에스터를 분자량에 따른 용해도와 고유점도를 비교해보면(반응식 5), 분자량이 백만 이상에서도 고유점도가 0.34 dL/g으로 매우 낮은 것을 알 수 있다(표 1).¹² 비록, 선형고분자인 SEC의 표준시료인 폴리스타이렌(polystyrene)과 구형구조의 덴드리틱 고분자간의 직접적인 비교는 어렵지만, 같은 평균 분자량과 고유점도 간의 상대적인 상관관계를 비교하면 그림 2처럼 나타낼 수 있다.¹³ 방향족 하이퍼브랜치드 고분자로부터 얻어진 Mark-Houwink 상수 값은 약 0.3~0.4로 매우 낮았으며, 이는 용액상에서 분자의 구조가 구형임을 나타내고,^{13a} 개개의 고분자들이 용액에서 독립된 개체로 잘 분리되어 있음을 의미한다.¹⁴

덴드리머의 경우, 고유점도와 분자량 관계가 선형이나 하이퍼브랜치드 고분자에서처럼 비례관계가 아니



반응식 5. 하이퍼브랜치드 전 방향족 폴리에스터 합성.

표 1. 전 방향족 폴리에스터 시료의 분자량, 분자량분포, 고유점도

Hyperbranched Polyester Sample	M_w (g/mol)	M_w/M_n (MWD)	$[\eta]$ (dL/g)
P1	1,008,000	~60	0.34
P2	498,000	~30	0.24
P3	340,000	~20	0.20
P4	62,000	~12	0.12
P5	30,000	~6	0.10

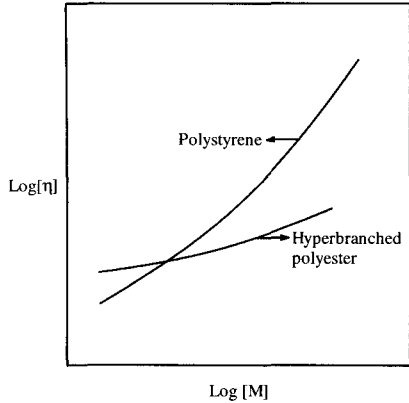


그림 2. 선형고분자와 하이퍼브랜치드 고분자의 분자량에 따른 고유점도 변화.

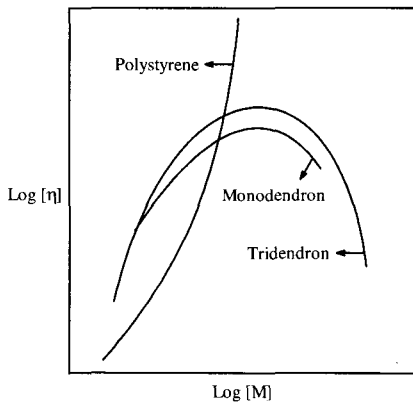


그림 3. 덴드리머의 분자량에 따른 고유점도 변화.

다. 세대 수에 따라 구조적 전이(structural transition) 현상이 고유점도 변화에 크게 영향을 미치기 때문이다. 예를 들면, 흔히 Fréchet 타입 덴드리머로 불리는 benzyl ether계 덴드리머의 경우 약 4세대까지 분자량 증가에 따른 점도증가가 급격히 상승하다, 4세대 이상에서 점도가 세대 증가에 따라 급격히 감소하는 경향을 보인다(그림 3).¹⁵ 이러한 현상은 세대수가 증가함에 따라 2차원 판상구조의 덴드리머 표면의 개체수가 증가함에 따라 3차원 구형으로 구조적 전이가 일어나기 때문이다. 선형 고분자, 덴드리머, 하이퍼브랜치드 고분자를 종합적으로 비교 정리하면 표 2와 같다.

4. 덴드리머와 하이퍼브랜치드 고분자의 응용

초창기 하이퍼브랜치드 고분자를 연구한 Kim과 Webster의 연구에서 덴드리틱 고분자의 특성을 이용한 몇

표 2. 선형고분자, 하이퍼브랜치드 고분자, 덴드리머 성질의 정성비교

Properties	Linear Polymers	Hyperbranched Polymers	Dendrimers
Shape	Random Coil	Globular	Spherical
Melt Viscosity	High	Low	Low
Intrinsic Viscosity	High	Low to Moderate	Low
Solubility	Low	High	High
Crystallinity	High	Amorphous	Amorphous to Low
Reactivity	Low	Moderate to High	High
Structural Control	Low to Moderate	Low	Very High
Compatibility	Low	High	High
Compressibility	High	Low	Low

가지 응용 분야를 제시하였다.¹⁰ 예를 들면, 선형 폴리페닐렌의 경우 분자간 2차 결합력이 너무 강하여 용매에 녹지 않지만, 하이퍼브랜치드 폴리페닐렌의 경우 다양한 용매에 아주 잘 녹는다. 이는 두 가지 이유로 설명할 수 있다. 첫째, 구형의 하이퍼브랜치드 고분자의 경우 선형 고분자에서처럼 분자간 인력이 최소화되고, 분자간 얽힘이 생기지 않아 개개의 분자들이 쉽게 용매분자들에 의해 분리가 되기 때문이다. 둘째, 선형고분자는 말단기가 2개인데 비해, 하이퍼브랜치드 고분자의 경우 DP+1개의 표면기들을 가지고 있어 용매분자가 쉽게 침투할 수 있기 때문이다. 이러한 용해도가 우수한 장점을 이용하면, 용해나 용융이 되지 않아 가공이 어려운 고분자 제조 시 AB 단량체와 AB_x 단량체를 공중합하여 가공이 용이한 고분자를 제조할 수 있다.¹⁶

분자구조가 구형이고 분자간 얽힘이 없는 특성을 이용하여 하이퍼브랜치드 고분자가 점도조절용 첨가제로 사용된 경우, 약 1~3%의 하이퍼브랜치드 고분자를 선형고분자와 블렌드했을 때 용융점도가 50~80% 낮아진다. 이러한 결과는 구형의 하이퍼브랜치드 고분자가 분자베어링(molecular bearing) 역할을 하기 때문이다(그림 4).¹⁷ 이러한 장점을 이용하면, 코팅과 같이 낮은 점도가 요구되는 분야에 널리 이용될 수 있다.¹⁸ 더 나아가 하이퍼브랜치드 고분자를 보강재(toughening agent)로 사용하였을 때, 충격에 약한 열경화성 수지의 점도를 크게 낮춘은 물론, 경화 후 보강효과가 뛰어난다는 보고도 있다. 이는 표면에 존재하는 많은 기들이 경화성 수지와 반응에 참여하여 공유결합을 형성하여 성장하는 파쇄에너지를 구형의 하이퍼브랜치드 고분자가 공유결합을 통해 효과적으로 흡수하기 때문이다(그림 5).¹⁹

폴리페닐렌비닐렌(polyphenylenevinylene, PPV) 같은 대부분의 광소재용 고분자의 경우, 1차원 선형고분

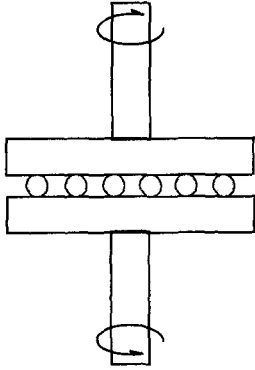


그림 4. 분자 배어링에 관한 모식도.

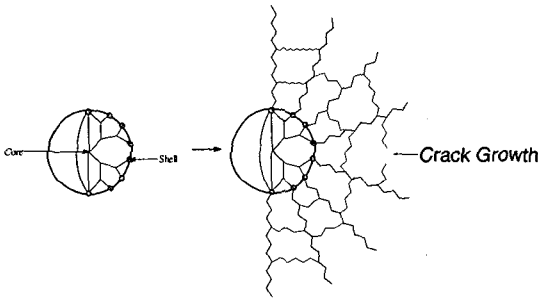


그림 5. 덴드리틱 고분자의 내충격 강화기구 모식도.

자간 작용하는 분자간 인력에 의한 엑시머(eximer) 형성으로 인한 광 손실이 유발되어 광 효율이 낮은 반면, 덴드리틱 고분자의 경우, 단위 발색단(chromophore)을 3차원 공간에 물리적으로 잘 분산시켜, 엑시머 형성을 방지하여 광 효율을 극대화할 수 있는 장점이 있다(그림 6).²⁰ 또한, 덴드리틱 고분자들은 빛을 깔대기처럼 모아 발색단에 효과적으로 전달시켜주는 안테나(light-harvesting antenna) 역할,²¹ 약물을 선택적으로 조절하여 전달하는 서방성(control release) 재료,²² 광감응진단(phototherapy), 등이²³ 같은 의약 용으로도 이용되고 있다. 이외에도 분자스위치(molecular switch),²⁴ 분자마이셀(molecular micelle),²⁵ 많은 표면 기들을 이용한 양친성분자(amphiphilic molecule),²⁶ 광촉매,²⁷ 해상도가 뛰어난 광감응성(photoresist) 고분자,²⁸ 촉매의 고른 분산을 통하여 균일하고 작은 직경의 탄소나노튜브 합성 등²⁹ 다양한 분야에 응용 가능한 잠재력을 지니고 있다.

5. 하이퍼브랜치드 고분자의 신 합성법

새로운 응용분야에서 많은 잠재력을 지닌 3차원 하

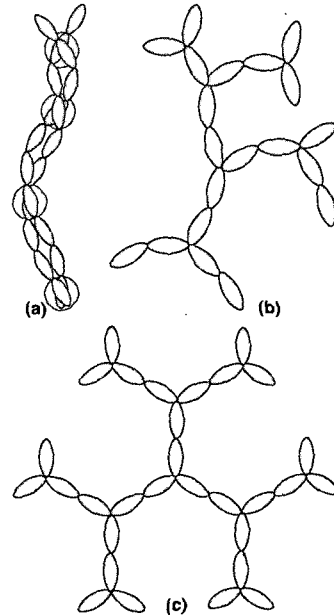
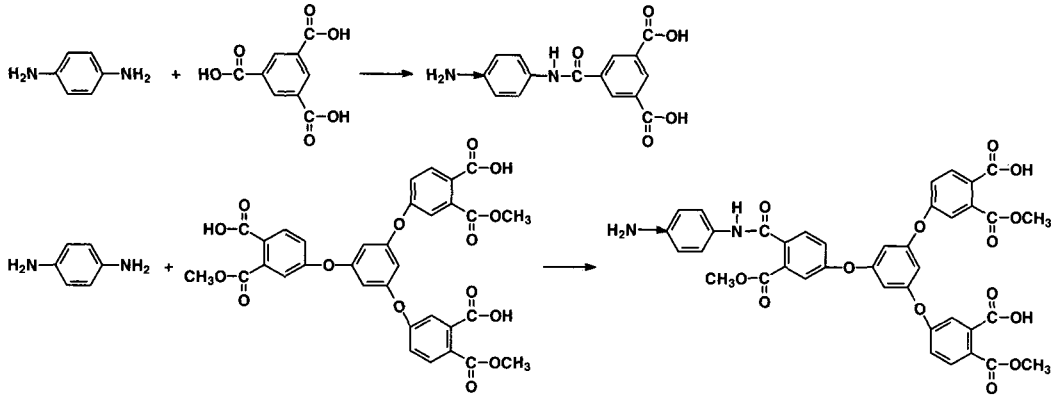
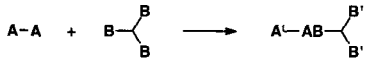


그림 6. 선형고분자와 덴드리틱 고분자·단위구조 발색단(chromophore)의 공간 분포: (a) 선형고분자; (b) 하이퍼브랜치드 고분자; (c) 덴드리머.

이퍼브랜치드 고분자의 합성은 일반적으로 AB_x 중 AB_2 단량체를 이용한 합성방법이 널리 보급되어 있으나, 상업적으로 이용하기에는 단량체 선택의 폭이 좁아 실용화에 어려움이 있다. 이를 극복하기 위해 최근 A_2+B_3 단량체들을 이용하여 하이퍼브랜치드 고분자를 합성하고자 하는 연구들이 진행되고 있다.³⁰ 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르, 폴리술폰아민과 같은 하이퍼브랜치드 고분자는 이러한 방법에 의해 성공적으로 만들어졌다.

중합 반응이 잘 조절되어 겔화를 방지할 수 있다면, 비이상적인 A_2+B_3 를 통한 하이퍼브랜치드 고분자의 합성은 AB_2 자가중합(self-polymerization)과 비교했을 때 다음과 같은 장점이 있다. 첫째, A_2 와 B_3 단량체는 상업적으로 저렴하게 쉽게 구할 수 있고, 둘째, 대량생산의 잠재력이 크고, 셋째, 단량체 선택의 폭이 넓기 때문에 다양한 고분자 구조를 쉽게 합성할 수 있다. 그러나, 앞서 언급한 바와 같이 A_2+B_3 중합의 핵심은 중합조건을 최적화하여 겔화를 피하는 데에 있다. Flory가 제안한 A_2+B_3 반응에서 이상적인 겔화는 세 가지 가정에 기초를 두고 있다. 첫째는 반응단계에 상관없이 A 또는 B기가 같은 반응성을 지니고 있고, 둘째는 분자내 링 혹은 루프 형성 가능성이 없고, 셋째는 A와 B기간 제한된 축합반응만 일어난다. 따라



반응식 6. A₂ + B₃ 단량체를 이용한 하이퍼브랜치드 고분자 합성.

서, 만약 A₂+B₃ 중합반응이 진행될 때 이러한 가정을 따르지 않는다면, 젤화를 적절히 피하여 하이퍼브랜치드 고분자를 합성할 수 있을 것이다.

Kakimoto 등은 이러한 점을 착안하여 비이상적인 A₂+B₃ 중합계(polymerization system)를 이용하여 하이퍼브랜치드 폴리아미드와 폴리이미드를 만드는 방법을 보고했다(반응식 6).³¹ 이 경우 A₂ 단량체의 A기 하나가 B₃ 단량체의 B기 하나와 반응하여 A'B'₂ 단량체가 형성되고 반응하지 않은 A'와 B'는 반응하기 전 A와 B보다 반응성이 떨어져 자기중합이 가능한 AB₂형의 단량체가 되기 때문이다. 그 결과 용해도가 잘되는 높은 분자량의 하이퍼브랜치드 폴리아미드와 폴리아미이드를 성공적으로 합성했다.

서론부분에서 이미 언급한 방법으로 단량체를 아주 묽은 용액으로 만들어 반응기 속으로 아주 천천히 반응에 참여시켜 젤화를 막는 방법도 많이 쓰인다. 이 방법은 Moore와 Fossum 등이 다기능기를 가진 코어(core) 화합물과 AB₂ 단량체와의 공중합을 통하여 분자량분포 및 가지화도를 조절하기 위해 사용된 방법으로,³² A₂+B₃ 반응계에서 A₂ 단량체가 녹아 있는 묽은 용액을 B₃가 녹아있는 반응매질에 서서히 주입시켜 젤화를 방지하여 용해도가 우수한 하이퍼브랜치드 고분자를 합성한 예이다.³³ 이 경우, 가지화도는 AB₂ 단량체로부터 제조된 하이퍼브랜치드 고분자보다 많이 낮았으며, 선형고분자에 가까운 물리적 성질을 나타내었다.

또 다른 방법은 각 단량체가 반응매질에 대한 용해도 차이로 인하여 한성분의 단량체가 반응매질과 상

분리가 되어 반응계에 자동으로 매우 느리게 개입함으로써 효과적으로 하이퍼브랜치드 고분자를 합성할 수 있다(그림 7). 앞서 언급한 방법들은 반응속도조절(kinetic control)을 잘 하거나, 반응을 조기에 중단함(conversion control), 혹은 A₂와 B₃의 당량비를 어긋나게 함(stoichiometric control)으로써 하이퍼브랜치드 고분자를 합성할 수 있었다. 하지만, 이러한 방법들은 한쪽 단량체의 투입 속도를 인위적으로 조절하여 젤화가 일어나기 전 단계에서 반응을 중단하는 방법을 통해서 얻어야만 하기 때문에, 아주 정교한 반응조절이 절실히 요구된다. 또한, 반응을 조기 중단시키거나 당량비를 어긋나게 할 경우 높은 분자량의 하이퍼브랜치드 고분자를 얻기 힘들다. 따라서, 당량비의 A₂+B₃를 사용하여 하이퍼브랜치드 고분자를 합성할 경우, 반응이 자동으로 조절되어 젤화를 방지하고 높은 분자량을 얻을 수 있는 반응계가 가장 이상적이다. 그 예로, 폴리포스포릭 산(polyphosphoric acid, PPA)과 포스פור스펜톡사이드(phosphorous pentoxide, P₂O₅)를 혼합한 반응매질은 아주 강력한 친전자치환반응(electrophilic substitution reaction)을 시키는 것으로 알려져 있다.³⁴ 반응매질과 단량체의 특성을 살펴보면, 반응매질은 수산기가 많은 친수성이다. 반응매질과 호환성이 좋은 친수성 단량체들은 산성인 매질에서 친전자치환 반응에서 양이온을 생성시키는 A기능기인 카복실기를 두 개 이상 가지는 단량체들과 친전자의 반응을 활성화시킬 수 있는 전자주개 B기능기를 두 개 이상 가지는 방향족 에테르 단량체들이다(반응식 7). 이들 단량체들은 상

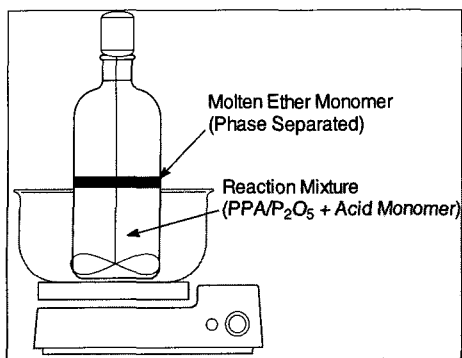
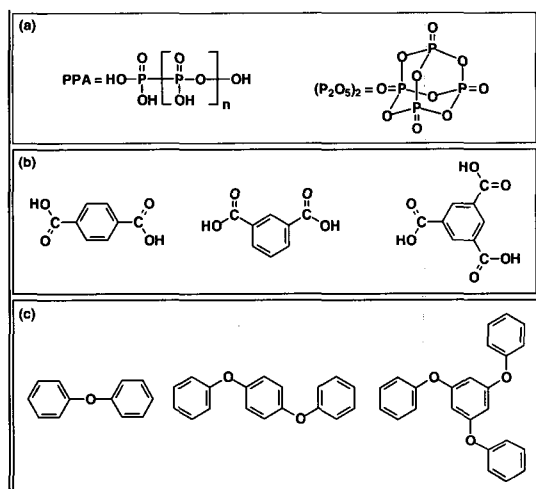


그림 7. 단량체의 용해도 차에 의한 상분리.



반응식 7. 단량체의 용해도 차를 이용한 하이퍼브랜치드 고분자 합성: (a) 친수성 반응매질, (b) 친수성 단량체, (c) 소수성 단량체.

업적으로 손쉽게 구할 수 있고 이들간의 적절한 조합으로 다양한 성질을 가지는 하이퍼브랜치드 고분자들을 합성할 수 있다. 먼저 이들 단량체들의 화학적 성질과 용해도를 살펴보면, 카복실기를 가지는 단량체들은 강한 극성을 띠며 친수성이어서 극성매질에 잘 녹는다. 반면에 방향족 에테르 단량체들은 비극성이며 소수성으로 극성매질에 잘 녹지 않는다. 이러한 용해도 차이를 이용하여 이 반응조절은 자동적으로 이루어져, 용매에 잘 용해되는 높은 분자량의 하이퍼브랜치드 고분자를 얻을 수 있었다.

6. 맺음말

비록 하이퍼브랜치드 고분자는 가지화도가 덴드리머보다 낮지만, 우수한 용해도, 낮은 점도, 많은 수의 표

면 기들을 가지는 점 등에서 덴드리머와 유사한 성질을 가지면서, 합성하기가 편리하여 대량생산의 잠재성을 가진다고 할 수 있다. 특히, 이 논문에서 언급한 새로운 합성법은 하이퍼브랜치드 고분자의 상업화를 더욱 촉진시킬 것으로 예상된다. 더 나아가, 선형고분자와 다른 하이퍼브랜치드 고분자의 새로운 성질들을 이용하여, 다양한 분야에서 응용될 것으로 사료된다. 덴드리틱 고분자에 대한 본격적인 연구가 진행되지 불과 10여 년 밖에 되지 않아 이들의 응용분야는 많이 소개되지 않았지만, 물성 및 가공성이 우수한 코팅, 레진, 접착제 등 아주 폭넓은 분야에서 응용될 것이다. 특히, 표면에 있는 많은 기들을 다양하게 변형함으로써 원하는 맞춤형 물성을 얻을 수 있다.

덴드리머와 하이퍼브랜치드 고분자와 같은 3차원 덴드리틱 고분자는 선형고분자가 충족시킬 수 없는 부분을 보완하며 21세기형 기능성 재료로 한 세기를 풍미할 것으로 예측된다.

참고문헌

- (a) M. Jikei and M. Kakimoto, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1233 (2001) and references therein; (b) Y. H. Kim, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1685 (1998); (c) A. Hult, M. Johansson, and E. Malmström, *Adv. Polym. Sci.*, **143**, 1 (1999); (d) K. Inoue, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 453 (2000); (e) B. Voit, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 2505 (2000); (f) A. Hult, E. Malmström, and M. Johansson, in *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. Salamone, Editor, CRC Press, Boca Raton, FL, Vol. 5 H-L, p 3171 (1996).
- J. M. J. Fréchet, *Science*, **263**, 1710 (1994).
- S. M. Grayson and J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.*, **101**, 3819 (2001).
- www.perstorp.com.
- (a) W. H. Carothers and J. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 5043 (1933); (b) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3083 (1941).
- (a) M. Jikei, S.-H. Chon, M. Kakimoto, S. Kawauchi, T. Imase, and J. Watanabe, *Macromolecules*, **32**, 2061 (1999); (b) Q. Lin and T. E. Long, *Macromolecules*, **36**, 9809 (2003); (c) H. Chen and J. Yin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 1735 (2004).
- (a) D. A. Tomalia and H. D. Durst, *Top. Curr. Chem.*, **165**, 193 (1993) and references therein; (b) D. A. Tomalia, *Aldrichimica Acta*, **26**, 91 (1993)

- and references therein; (b) R. G. Denkewalter, J. Kolc, and W. J. Lukasavage, US Patent 4,289,872 (1981); (c) R. G. Denkewalter, J. Kolc, and W. J. Lukasavage, US Patent 4,410,688 (1983); (d) E. Buhleier, W. Wehner, and F. Vogtle, *Synthesis*, 155 (1978); (e) D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, J. R. Martin, J. Ryder, and P. Smith, *Polym. J.*, **17**, 117 (1985); (f) S. M. Ahroni, C. R. Crosby III, and E. K. Walsh, *Macromolecules*, **15**, 1093 (1982); (g) G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, and V. K. Gupta, *J. Org. Chem.*, **50**, 2003 (1985)
8. (a) J. M. J. Fréchet, Y. Jiang, C. J. Hawker, and A. E. Philippides, *Proc. of IUPAC Int'l Symp. On Mol. Design of Funct'l Polym.*, 19 (1989); (b) C. J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7638 (1990); (c) C. J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *Chem. Comm.*, 1010 (1990).
 9. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, p. 361 (1953).
 10. Y. H. Kim and O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4592 (1990).
 11. (a) D. Parker and W. J. Feast, *Macromolecules*, **34**, 2048 (2001); (b) C. J. Hawker, F. Chu, and P. Cambouris, *Polym. Prepr.*, **36**, 747 (1995); (c) J.-B. Baek and F. W. Harris, *Macromolecules*, **38**, 297 (2005).
 12. S. R. Turner, B. I. Voit, and T. H. Mourey, *Macromolecules*, **26**, 4617 (1993); (b) S. R. Turner, F. Walter, B. I. Voit, and T. H. Mourey, *Macromolecules*, **27**, 1611 (1994); (c) H. R. Kricheldorf, O. Stöber, and D. Lubbers, *Macromolecules*, **28**, 2118 (1995).
 13. (a) M. Daoud, F. Family, and G. Jannink, *J. Phys. Lett.*, **45**, L199 (1984); (b) C. J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **23**, 4726 (1990).
 14. E. M. M. de Brabender-van den Berg, and E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1308 (1993).
 15. T. M. Mourey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, and K. L. Wooley, *Macromolecules*, **25**, 2401 (1992).
 16. (a) M. Jikei, K. Fujii, G. Yang, and M. Kakimoto, *Macromolecules*, **33**, 6228 (2000); (b) L. J. Markoski, J. S. Moore, I. Sendjarevic, A. J. McHugh, *Macromolecules*, **34**, 2695 (2001); (c) J.-B. Baek, and L.-S. Tan, *Polymer*, **34**, 3451 (2003); (d) J. Li, and Z. Bo, *Macromolecules*, **37**, 2013 (2004).
 17. (a) D. J. Massa, K. A. Shriner, S. R. Turner, and B. I. Voit, *Macromolecules*, **28**, 3214 (1995); (b) Suneel, D. M. A. Buzza, D. J. Groves, T. C. B. McLeish, D. Parker, A. J. Keeney, and W. J. Feast, *Macromolecules*, **35**, 9605 (2002); (c) A. V. Lyulin, D. B. Adolf, and G. R. Davies, *Macromolecules*, **34**, 3783 (2001); (d) S. Uppuluri, F. A. Morrison, and P. R. Dvornic, *Macromolecules*, **33**, 2551 (2000).
 18. J.-B. Baek and F. W. Harris, *Macromolecules*, **38**, 1131 (2005).
 19. (a) J.-B. Baek, H. Qin, P. T. Mather, and L.-S. Tan, *Macromolecules*, **35**, 4951 (2002); (b) H. Qin, P. T. Mather, J.-B. Baek, and L.-S. Tan, *Polymer*, submitted.
 20. H. Peng, L. Cheng, J. Luo, K. Xu, Q. Sun, Y. Dong, F. Salhi, P. P. S. Lee, J. Chen, and B. Z. Tang, *Macromolecules*, **35**, 5349 (2002).
 21. (a) G.-D. Zhang, N. Nishiyama, A. Harada, D.-L. Jiang, T. Aida, and K. Kataoka, *Macromolecules*, **36**, 1304 (2003); (b) J. Chen, S. Li, L. Zhang, B. Liu, Y. Han, G. Yang, and Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2165 (2005); (c) L. F. Lee, A. Adronov, R. D. Schaller, J. M. J. Fréchet, and R. J. Saykally, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 536 (2003).
 22. (a) H.-T. Chen, M. F. Neerman, A. R. Parrish, and E. E. Simanek, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10044 (2004); (b) C. Gao, Y. Xu, D. Yan, and W. Chen, *Biomacromolecules*, **4**, 704 (2003); (c) M.-C. Jones M. Ranger, and J.-C. Leroux, *Bioconjugate Chem.*, **14**, 774 (2003) (d) Padilla De O. L. Jesus, H. R. Ihre, L. Gagne, J. M. J. Fréchet, F. C. Szoka, Jr., *Bioconjugate Chem.*, **13**, 453 (2002); (e) H. R. Ihre, O. L. Padilla De Jesus, and F. C. Szoka, Jr., and J. M. J. Fréchet, *Bioconjugate Chem.*, **13**, 443 (2002).
 23. (a) N. Nishiyama, H. R. Stapert, G.-D. Zhang, D. Takasu, D.-L. Jiang, T. Nagano, T. Aida, and K. Kataoka, *Bioconjugate Chem.*, **14**, 58 (2003); (b) E. R. Gillies and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14137 (2002).
 24. (a) R. Nakajima, M. Tsuruta, M. Higuchi, and K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1630 (2004); (b) G. Dantlgraber, U. Baumeister, S. Diele, H. Kresse, B. Luhmann, H. Lang, and C. Tschierske *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14852 (2002); (c) P. R. Hania, D. J. Heijs, T. Bowden, A. Pugzlys, J. van Esch, J. Knoester, and K. Duppen, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 71 (2004); (d) J.-B. Baek, C. B. Lyons, and L.-S. Tan, *Polym. Prepr.*, **44**(1), 825 (2003).
 25. (a) W. R. Roush, M. A. Adam, and D. J. Harris, *J. Org. Chem.*, **50**, 2003 (1985) (b) S. W. Krska and D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3604 (1998); (c) S. Stevelmans, J. C. M. van Hest, J. F. G. A. Jansen, D. A. F. J. van Bostel, E. M. M. de Brabender-van den Berg, and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7398 (1996).
 26. S. Hecht and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 123, 6959 (2001).
27. (a) D. Astruc and F. Chardac, *Chem. Rev.*, **101**, 2991 (2001) and references therein; (b) R. van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, and J. N. H. Reek, *Chem. Rev.*, **102**, 3717 (2002); (c) D. E. Bergbreiter, *Chem. Rev.*, **102**, 3345 (2002); (d) Q.-H. Fan, Y.-M. Li, and A. S. C. Chan, *Chem. Rev.*, **102**, 3385 (2002).
28. (a) H. Chen and J. Yin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 2026 (2003); (b) H. Chen and J. Yin, *Polym. Bull.*, **49**, 313 (2003); (c) T. Omote, in *Polyimides: Fundamentals and Applications*, M. K. Ghosh and K. L. Mittal, Editors, Marcel Dekker: New York, Vol. 5, p121 (1996); (d) M. Hasegawa and K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).
29. H. C. Choi, W. Kim, D. Wang, and H. Dai, *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 12361 (2002).
30. (a) M. Jikei and M. Kakimoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 1293 (2004); (b) T. Emrick, and H. Chang, and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **32**, 6380 (1999); (c) J. Fang, H. Kita, and K. Okamoto, *Macromolecules*, **33**, 4639 (2000); (d) D. Yan and C. Gao, *Macromolecules*, **33**, 7693 (2000).
31. (a) J. Hao, M. Jikei, and M. Kakimoto, *Macromolecules*, **35**, 5372 (2002); (b) J. Hao, M. Jikei, and M. Kakimoto, *Macromolecules*, **36**, 3519 (2003)
32. (a) P. Bharathi and J. S. Moore, *Macromolecules*, **33**, 3212 (2000); (b) D. P. Bernal, L. Bedrosian, K. Collins, and E. Fossum, *Macromolecules*, **36**, 333 (2003).
33. Q. Lin and T. L. Long, *Macromolecules*, **36**, 9809 (2003).
34. (a) J.-B. Baek and L.-S. Tan, *Polymer*, **44**, 4135 (2003); (b) J.-B. Baek, C. B. Lyons, and L.-S. Tan, *Polym. Prepr.*, **44(1)**, 825 (2003); (c) J.-B. Baek, S. B. Juhl, C. B. Lyons, B. L. Farmer, and L.-S. Tan, *Polym. Prepr.*, **43(2)**, 1130 (2002); (d) J.-B. Baek and L.-S. Tan, *Polym. Prepr.*, **43(1)**, 514 (2002); (e) J.-B. Baek and L.-S. Tan, *Polym. Prepr.*, **43(1)**, 533 (2002).