

리빙중합과 제어된 블록 공중합체의 합성

강남구 · M. Shahinur Rahman · Shashadhar Samal · 이재석

1. 서론

최근 많은 연구가 진행되고 있는 라디칼을¹⁻³ 비롯하여 음이온,⁴ 양이온,⁵ 개환 중합법 등의⁶ 리빙 중합

은 반응시간에 따른 중합도 제어가 가능하고, 분자량을 제어할 수 있으며, 분자량 분포를 단일하게 만들 수 있다. 또한, 리빙 중합은 성장 센터가 정지반응이나 전달반응에 의하여 사라지지 않고, 사슬의 말단에

강남구

2000 전남대학교 고분자정밀화학공학과(학사)
2002 광주과학기술원 신소재공학과(석사)
2002~ LG화학 기능수지연구소 연구원
2004 광주과학기술원 신소재공학과 연구원
현재

M. Shahinur Rahman

1998 in Chemistry, University of Rajshahi, Rajshahi, Bangladesh(B.Sc. Honors)
2001 in Chemistry, University of Rajshahi, Rajshahi, Bangladesh(M.Sc)
2003~ 광주과학기술원 신소재공학과 박사과정
현재

Shashadhar Samal

1973 in Chemistry, Sambalpur University, Jyoti Vihar, Burla, Orissa, India(B.Sc)
1975 in Chemistry, Organic Chemistry, Ravenshaw College, Cuttack, India(M.Sc)
1985 in Chemistry, Polymer Chemistry, in Utkal University, Orissa, India(Ph.D)
1977~ Senior Lecturer in Chemistry, Bhadrak College, Bhadrak, India
1990 Reader in Chemistry, Ravenshaw College, Cuttack, India
현재
1999~ 광주과학기술원 신소재공학과, IT/BK 교수, Brain Pool Fellow
현재

이재석

1979 전남대학교 화학공학과(학사)
1981 한국과학기술원 화학공학과(석사)
1989 Tokyo Institute of Technology 고분자화학(박사)
1989~ RIKEN, Japan, Special Researcher
1992 Univ. of Oklahoma, Research Associate
1993 RIKEN, Japan, Frontier Researcher
1994 Virginia Polytechnic Institute, Visiting Professor
2000 광주과학기술원 신소재공학과, 교수
현재

강남구



M. Shahinur Rahman



Shashadhar Samal



이재석



Living polymerization and controlled block copolymers

광주과학기술원 신소재공학과(Nam Goo Kang, M. Shahinur Rahman, and Shashadhar Samal, and Jae-Suk Lee, Dept. of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), 1 Oryong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-712, Korea) e-mail: jslee@gist.ac.kr

관능기를 붙이기 편리하여 단분산 고분자, 나노 구조가 제어된 스타, 분기, 브러쉬 형태의 고분자 뿐만 아니라 블록 공중합체를 합성하는 중요한 방법으로 성분이 다른 고분자간의 나노 구조를 설계대로 제어하고 합성할 수 있으므로 나노테크놀로지에 사용할 요소 소재의 제조방법으로써 많은 연구가 진행되고 있다.⁷

본 총설에서는 리빙 중합 중에서 리빙 라디칼 중합과 리빙 음이온 중합을 중심으로 소개하고자 한다. 더 세분화하여 리빙 라디칼 중합 중 라프트(reversible addition fragmentation chain transfer, RAFT), 리빙 텔루리움 라디칼 중합(organo tellurium mediated living radical polymerization, TERP), 원자 이동 라디칼 중합(controlled/living radical polymerization, ATRP)에 대하여 소개할 것이며, 음이온 중합은 스티렌 유도체, 비닐 피리딘, 메타크릴레이트 유도체, 및 스타고분자의 합성을 소개할 것이다. 그리고, 본 연구실에서 연구되어진 광기능성을 갖는 카바졸과 피리딘을 갖는 스티렌, 메타크릴레이트의 리빙 음이온 중합, 폴리아시사네이트의 리빙 음이온 중합을 소개하고자 한다.

2. 리빙 라디칼 중합 (Controlled/Living Radical Polymerization)

일반적인 라디칼 중합은 고분자를 합성하고 연구하는 산업체, 연구소, 및 학교 등에서 널리 이용되고 있는 방법으로 합성이 간단하며, 기능성 그룹이나 불순물에 대하여 민감하지 않다. 그러나, 라디칼 중합에서 성장종 라디칼이 매우 쉽게 서로 커플링을 하거나 주고받기 반응에 의해 연쇄반응이 정지되므로 분자량 분포 제어가 어려우며 분자량 조절 또한 어렵다. 따라서 조성을 제어하고, 고분자 사슬의 구조를 설계하고, 작용기를 도입하여 고성능 고분자를 합성할 수 있는 리빙성을 갖는 라디칼 중합 방법이 대두되었다. 리빙 라디칼 중합이 지난 몇 년 동안 많은 연구가 이루어져 왔으며 다양한 리빙 라디칼 중합법들이 발전되었다. 대표적인 리빙 라디칼 중합법에는 ATRP, RAFT, NMP(Nitroxide mediated polymerization), TERP 등이 있다.¹

2.1 라프트 리빙 중합 (RAFT)

RAFT는 디사이오에스테르 또는 잔세이트(Xanthate)를 중합 작용제(agent)로 사용하는 리빙 라디칼 중합 방법으로써 다른 리빙 중합과 동일하게 제어된 분자량과 분자량 분포를 가진 고분자 합성 및 블록 공중합체,

스타고분자, 가지 고분자 등과 같은 일정한 사슬의 길이를 가진 제어된 공중합체의 합성이 가능하다. 또한, RAFT 중합은 라디칼 중합과 비교하여 아주 특별한 중합 조건을 요구하지 않지만 중합에 사용되는 RAFT 작용제를 직접 합성해야 한다. 일반적인 사이오카보닐 사이오 RAFT 작용제들을 **그림 1**에서 소개하였다.⁸

RAFT 중합은 RAFT 작용제에 의해 형성된 라디칼의 퇴행 전이(degenerative transfer) 과정에 의존한다. 개시제에 의해 생성된 라디칼은 고분자 사슬에서 성장을 한다. RAFT 작용제는 이 사슬들 끝에서 라디칼을 보호하고 일시적으로 성장을 정지시키며 이 작용제가 다시 사슬에서 제거되면 다시 성장이 가역적으로 반복된다.^{1,9} **그림 2**는 RAFT 작용제의 C-S 결합 사이로 단량체들이 삽입되어 성장하는 중합 메커니즘을 보이고 있다.⁸

RAFT 중합은 오스트레일리아의 CSIRO에서 1990

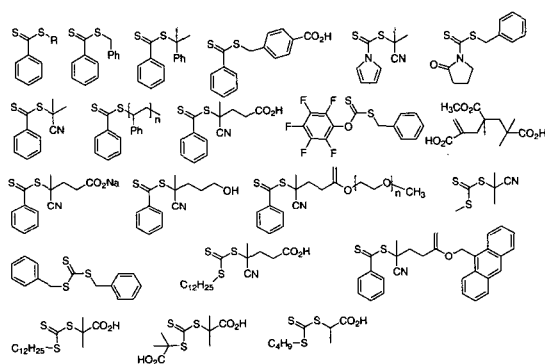


그림 1. RAFT 중합에 사용되는 사이오카보닐사이오 RAFT 작용제.⁸

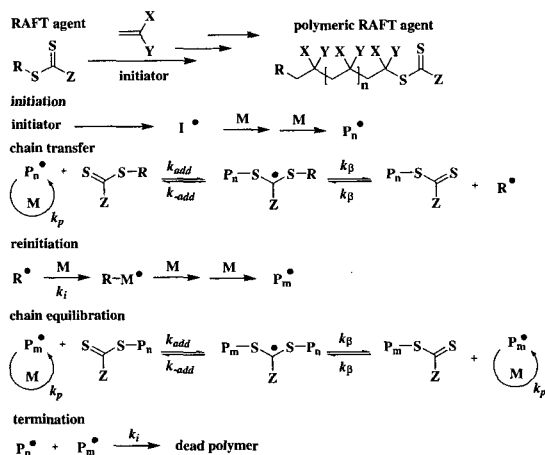


그림 2. RAFT 중합 메커니즘.⁸

년대 후반에 발견된 이후 많은 연구가 이루어져 왔다. Tang 그룹은 벤조일 퍼옥사이드를 개시제로 사용하고, 고분자-디사이오카보네이트를 RAFT 작용제로 사용하여 스티렌과 메타크릴레이트를 중합하였으며, 중합 메커니즘과 속도론을 연구하였다. 그 결과, 중합 속도가 개시제의 농도의 0.5차와 비례하고, 교환 속도는 디사이오카보네이트 그룹과 고분자의 구조에 크게 영향을 받는다는 것을 보고하였다.¹⁰ Matyjaszewski 그룹은 RAFT 중합에 Lewis 산인 Et₂AlCl 을 도입하여 스티렌과 메타크릴레이트의 교대 공중합체(alternative copolymer)를 합성하였다.¹¹ McCor-mick 그룹은 2-, 4-비닐 피리딘의 단량체를 용매 없이 RAFT 중합하였다. 중합 동안 반응 용액의 높은 점도와 유리화 현상이 관찰되었으나 높은 전환율을 보였으며, 제어된 분자량과 분자량 분포를 가진 단일 고분자 및 공중합체를 합성할 수 있었다.¹² Destarac 그룹이 2-프로판올(20%)과 물(80%)의 수용액에서 쟈세이트를 사용하여 아크릴 아마이드의 RAFT 중합하였으나 리빙성을 찾지 못하였다. 그러나 McCor-mick 그룹은 새로운 RAFT 작용제 2-(2-사이오벤조닐설폰닐프로피오닐아미노)에탄설폰네이트를 합성하여 중합에 사용하고 아세트산과 나트륨 아세테이트 버퍼(pH=5.0)에서 아크릴 아마이드를 RAFT 중합하였다. 그 결과, 리빙 중합을 성공하였으며 좁은 분자량 분포를 얻었으나, 중합시간을 증가시켜도 전환율이 매우 낮은 결과를 보였다.¹³ 또한, 여러 연구팀에서 RAFT 중합을 이용하여 스타고분자를 합성하였다. 예를 들어, Pan 그룹은 스티렌과 연결 작용제(linking agent)로서 maleic anhydride와 메틸아크릴레이트 및 폴리(에틸렌글리콜메틸에테르)를 사용하여 RAFT 중합을 시도하여 miktoarm ABC 형태의 스타고분자를 합성하였다.¹⁴ 그리고 Monteiro 그룹은 폴리(부틸 아크릴레이트)를 ATRP로 합성한 후, 합성된 고분자를 RAFT 중합하여 3-, 4-분기 스타고분자를 합성하였다.¹⁵

2.2 리빙 텔루리움 라디칼 중합(TERP)

리빙 라디칼 중합은 이온 혹은 메탈 촉매 중합으로는 합성하기 어려운 다양한 관능기를 포함하고 있는 고분자를 합성하는데 매우 알맞은 방법으로 알려져 있다.^{16,17} 리빙 라디칼 중합 중에 새로운 분야인 TERP는 다양한 유용성을 가지고 있으며, 분자량 조절과, 관능기 도입이 가능하며, 고분자 사슬 말단에 관능기 도입이 가능하다.¹⁸ 리빙 라디칼 중합은 **그림 3(a)**처럼, 휴면종(P-X)으로부터 카본-센터에 있는 라디칼 활성종의

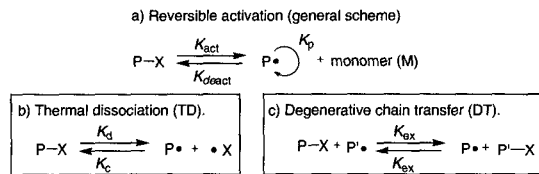


그림 3. 리빙 텔루리움 라디칼 중합(TERP)의 메커니즘.¹⁷⁽¹⁾

가역적 재생에 의존한다.¹⁶ 이 두 활성 메커니즘들은 열적 분리(TD, **그림 3(b)**) 및 수면된 사슬 전이(DT, **그림 3(c)**)로 분류할 수 있으며, TERP(X=Te-Me)를 가능하게 한다.¹⁷⁽¹⁾

Yamago 그룹은 카본-텔루리움 결합이 주로 열분해에 의해 가역적으로 분리되는 현상과¹⁹ P에 결합된 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperinyloxy(X=TEMPO) 유도체와 메틸텔랄닐 개시제(X=Te-Me)의 결합 해리 에너지가 비슷한 TD 메커니즘에 따라 TERP가 진행된다는 것을 제안했다.^{17(a),18(a)} 그러나, 이 그룹은 TERP의 메커니즘을 해석하기 위해 속도론 연구를 하는 동안, TERP가 TD보다는 DT에 의해 더 지배적으로 진행된다는 것을 밝혔다. 이 그룹은 스티렌,^{18(a)} 아크릴레이트, 메타크릴레이트와 같은 다양한 단량체를 TERP를 이용하여 중합할 수 있음을 증명하였으며,^{18(b)} 어떤 단량체의 첨가 순서에 관계없이 기능성 개시제를 사용하여 다양한 AB-, ABA-, ABC-블록 공중합체를 합성할 수 있음을 보고하였다. TERP를 이용하여, 스티렌, 메틸메타크릴레이트, *t*-부틸아크릴레이트의 제어된 AB 디-, ABA 트리-, ABC 트리 블록 공중합체를 합성할 수 있었다.^{18(a)} 그리고, 다른 리빙 라디칼 중합 시스템과 비교하여 고분자의 도입 순서가 TERP에서는 크게 중요하지 않음을 관찰하였다. 이러한 TERP의 잠재력에도 불구하고, 긴 중합시간(13~24 h) 및 상대적으로 높은 반응온도(80~100 °C)를 필요로 하는 단점을 가지고 있다. 이와 같은 반응 조건은 높은 온도에서 부반응을 야기하는 단량체에는 적합하지 않으며 산업적으로 적용이 어렵다. 그러므로 새로운 TERP 시스템이 연구되어야 하는 과제를 남기고 있다.

2.3 원자 이동 라디칼 중합(ATRP)

ATRP는 여러 가지 비닐 단량체 중합에 있어서 유용한 합성법 중 하나이다. ATRP에 대한 총설은 그동안 국내에서 여러 차례 이뤄졌다.¹ **그림 4**는 ATRP의 일반적인 메커니즘을 설명하고 있다. 활성종인 라디칼은 전이 금속에 의해 가역적으로 일어나는 산화환원 반응을 통해 생성된다.

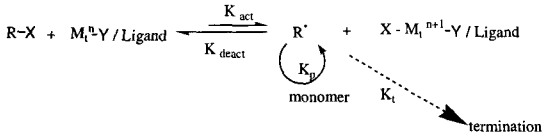


그림 4. 원자 이동 라디칼 중합의 평형.¹

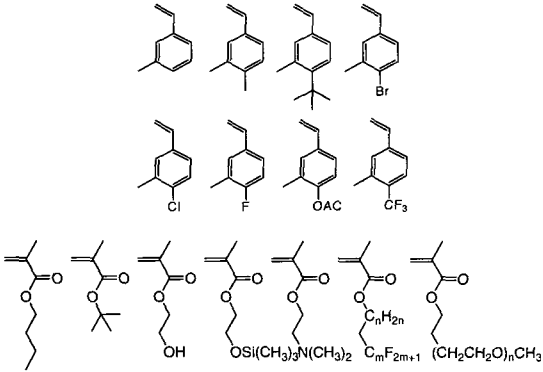


그림 5. ATRP에 사용되는 대표적인 단량체들.¹

그림 4와 같이 전이금속 착화물(complex) ($M_{t-n}Y/Ligand$, 여기에서 Y는 리간드 혹은 카운터 이온)의 가역적 산화 환원 반응이 성장종과 휴면종 사이에 할로젠 원자의 가역적 이동을 유도하여 중합을 제어한다. 이 과정은 활성 속도상수, k_{act} 와 비활성 속도상수, k_{deact} 에 의해 일어난다. 원자 이동 단계는 고분자 사슬을 균일하게 성장시키는 역할을 하는 중요한 반응이다. ATRP는 착화된 전이 금속 촉매를 사용하여 알킬 할라이드와 알켄을 1 : 1 부가물로 형성시키는 것을 목표로 하는 원자 이동 라디칼 첨가 반응을 기본으로 하고 있다. 또한, ATRP는 Kharasch 첨가 반응을 변형시킨 것으로, 라디칼 개시제의 존재 하에서 흔히 일어나는 반응이다.²⁰ ATRP는 또한 전이금속 화합물에 의해 개시된 산화 환원 반응과 전이금속 화합물에 의해 중합이 정지되는 과정을 반복하여 제어된다.²¹⁻²³ ATRP는 적합한 촉매(전이금속과 리간드)를 설계하고, 안정한 구조의 개시제를 개발하고, 전환율과 선형 관계를 보이면서 증가하는 분자량과 리빙성을 보이는 분자량 분포를 갖도록 하는 중합 조건을 제어하는 경향으로 발전해왔다.²⁴⁻²⁸ 라디칼 중합이 가능한 단량체들을 위해 사슬의 구조(스타, 빗, 가지), 조성(블록, 그래프트, 교배(alternating), 구배(gradient))과 관능기를 변화하는 새로운 조절 방법을 제안하였다.²⁹⁻³³ 효율이 낮은 개시제와 불균일한 촉매를 사용한 초기의 실험들은 높은 성공률을 보이지 못하였다.³⁴ ATRP는 단량체와 전이가 가능한 할로젠을 가진 개시제 및 촉매(전이금속 및 리간드로 구성됨)로 구성되어 있다. 때론 첨가제가 사용된다. 또한, 용매, 온

도와 같은 요소도 ATRP의 성공적인 합성을 위해 중요하다. 다양한 단량체들이 ATRP를 통해서 중합되었으며 대표적인 단량체로 스티렌, (메타)아크릴레이트, (메타)아크릴아마이드, 아크릴로나이트릴을 그림 5에서 보이고 있다.¹

ATRP 시스템에서, 개시제는 고분자 사슬 성장을 결정하는 역할을 한다. 개시가 빠르고 전이와 정지 반응이 무시된다면, 사슬의 성장들이 일정하게 되고 초기의 개시제 농도와 동일하게 된다. 이론적 분자량 혹은 중합도(DP)는 리빙 중합에 사용된 개시제의 초기 농도에 따라 증가한다.

알킬 할라이드(RX)는 일반적으로 개시제로 사용되며 중합 속도는 RX의 농도와 비례하는 1차 상수이다. 좁은 분자량 분포를 갖고 제어된 고분자를 얻기 위해서, 할라이드 그룹(X)이 빠르고 선택적으로 착화된 전이금속과 성장 사슬 사이를 이동해야 한다. 지금까지, 할라이드 그룹이 브로민 혹은 클로린일 때, 분자량이 가장 잘 제어되었다. 그러나 구리를 사용하여 아크릴레이트를 ATRP 중합할 경우, 아이오딘이 가장 잘 제어되었으며,³⁵ 루테늄(ruthenium) 및 레늄(rhenium)을 사용한 ATRP의 경우 스티렌 중합이 가장 잘 제어되었다.^{36,37} 플로린은 C-F 결합이 너무 강하여 결합 분열이 일어나지 않아 사용되지 않는다.

ATRP에서 촉매는 가장 중요한 원자 이동 평형의 위치를 결정하고 활성종과 휴면종 사이의 교환 다이내믹(dynamics)을 결정하기 때문에 가장 중요한 구성요소이다. 효과적인 전이 금속 촉매를 위해 몇 가지 필수 조건을 나열하였다. 첫째로, 금속 센터는 전자 한 개에 의해 분리된 두 개의 유용한 산화 상태를 최소한 가져야 한다. 둘째로, 금속 센터는 할로젠에 대해 우수한 친화력이 있어야 한다. 셋째로, 금속이 구모양의 배위 결합을 하여 산화 반응을 함으로서 선택적으로(pseudo)-할로젠을 얻기 위해 확장해야 한다. 넷째로, 리간드는 상대적으로 강하게 금속과 착화를 해야 한다. 마지막으로, ATRP 평형의 위치와 다이내믹은 특정한 조건에 알맞아야 한다. 구리 촉매는 가격과 용이함을 고려할 때, ATRP에 가장 적합하며, 구리를 촉매로 사용한 ATRP 중합을 통해 스티렌, (메타)아크릴레이트, 에스테르 및 아마이드, 및 아크릴로나이트릴이 성공적으로 합성되었다.^{1(a)}

ATRP에서 리간드의 가장 중요한 역할은 유기 매체에서 전이금속 염을 녹이는 것이고, 원자 이동에 대한 다이내믹 및 알맞은 반응성을 가진 금속 센터의 산화 환원 전위를 조절하는 것이다.³⁸ 질소 리간드는 구리

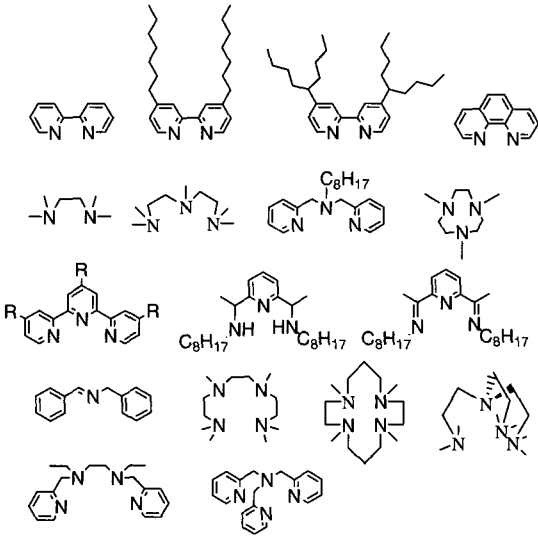


그림 6. ATRP에 사용되는 질소 리간드들.¹

및 철을 사용한 ATRP에서 사용되어 왔다.^{38,39} 구리를 사용한 ATRP에서 질소를 함유하고 있는 리간드는 반응을 잘하였다. 이와는 대조적으로, 황, 산소, 인을 기본으로 하는 리간드는 부적절한 전기적 영향 혹은 좋지 않은 바인딩 상수 때문에 효과적이지 못하다. 그림 6에서 구리를 기본으로 하는 ATRP에서 효과적으로 사용된 질소를 기본으로 하는 리간드의 종류를 나열하고 있다.¹ 앞에서 설명한 바와 같이, 결론적으로 ATRP는 새로운 물질을 합성하고 설계 하는데 아주 편리한 방법이며, 이 물질들은 수많은 응용 분야에서 요구하는 조건들을 만족시킬 수 있으며 적용이 가능하다.

3. 리빙 음이온 중합 (Living Anionic Polymerization)

음이온 중합이 1956년 Szwarc에 의해 처음으로 발견된 이후로 리빙 음이온 중합법은 고분자의 분자량을 가장 잘 조절할 수 있고 블록 공중합체의 합성이 가능할 뿐만 아니라 블록의 길이를 자유롭게 조절하여 고분자의 미세 구조까지 제어할 수 있는 매우 중요한 합성 방법으로 사용되어 왔다.⁴⁰ 일반적인 라디칼 중합에서는 말단 라디칼 끼리의 이분자 반응에 의해 정지반응이 일어나서 리빙 중합이 어렵는데 비해서 이온 중합에서는 말단 활성종이 상호 반발하여 반응이 일어나지 않는다. 또한, 라디칼 중합은 비닐기의 공명 안정화의 정도에 따라서 반응성이 결정되지만 이온 중합은 비닐기에 결합되어 있는 화학 구조의 극성에 의해서 반응

성이 결정된다.

3.1 스티렌 유도체의 리빙 음이온 중합

3.1.1 다양한 관능기를 갖는 스티렌 유도체의 음이온 중합

스티렌은 일반적인 음이온 조건에서 중합이 가능하지만 여러 가지 친전자체를 para 위치에 가지고 있는 스티렌 유도체는 특별한 반응 조건하에서 음이온 중합이 가능하다. 리빙 고분자 말단 활성종의 친핵성이 전자 당김 영향에 의해서 카바니온의 전자 밀도를 줄이므로 반응성이 낮아진다. 그래서 낮은 반응성을 가진 카바니온과 친전자체 그룹이 같이 존재한다. Dhami 그룹 및 Reynold 그룹은 para 위치에 치환체를 가진 스티렌 유도체의 음이온 중합에 대한 반응성을 측정하는 방법들을 연구하였다. 그 중에서 Hammett δ -value와 비닐 β -carbon의 ¹³C-NMR 화학적 이동(chemical shift)의 관계를 이용하여 그 유도체들의 음이온 중합 가능성을 이론적으로 예측할 수 있다. 그 결과,

그림 7에서와 같이 Hammett δ -value와 비닐 β -carbon의 ¹³C-NMR 화학적 이동이 *p*-NMe₂에서부터 *p*-NO₂까지 직선의 관계를 가지고 있음을 확인하였다. 또한, 이관계로부터 전자받게 치환체를 가진 스티렌 유도체의 비닐 β -carbon의 ¹³C-NMR 화학적 이동(114.8~117.6 ppm)이 스티렌의 값(113.8 ppm)보다 낮은 곳에 위치해 있는 것이 음이온 중합에 유리함을 설명하였다.⁴¹

또한, 관능기를 가진 고분자는 블록 공중합체, 그래프트 고분자, 망상 구조를 가진 고분자를 합성하는데 산업적으로 매우 중요하다. 그들은 일반적으로 라디칼 중합에 의해 합성되었으나, 분자량 조절이 어렵고, 다분산성을 나타낸다. 이와 같은 문제를 해결할 수 있는 리

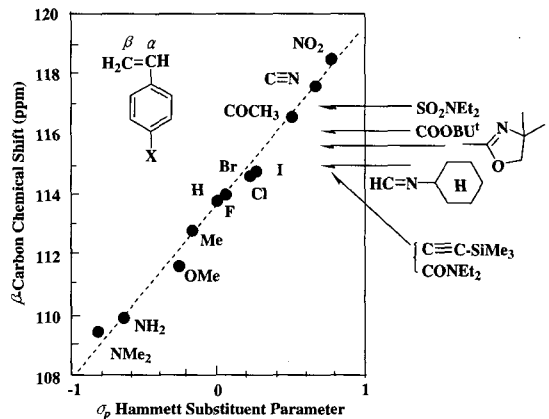


그림 7. Hammett δ -value와 비닐 β -carbon의 ¹³C-NMR chemical shift의 관계.⁴¹

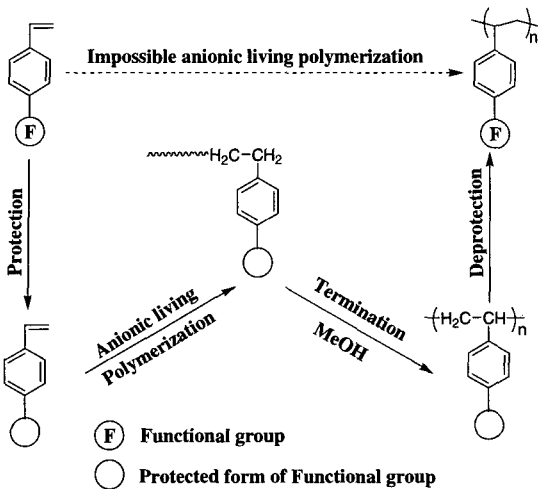


그림 8. 기능성 단량체의 보호(Protection)와 음이온 중합 기구.⁴²

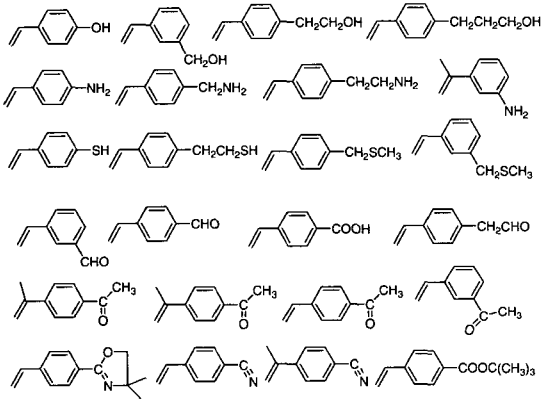


그림 9. 리빙 음이온 중합이 가능한 관능기를 가진 비닐 단량체들.⁴³

빙 음이온 중합이 일본의 Nakahama 그룹과 Hirao 그룹에 의해서 집중적으로 연구되었다. 관능기(amino, hydroxy, mercapto, carboxy groups)를 갖는 스티렌 유도체의 리빙 음이온 중합을 그림 8에서 설명한 것과 같이 관능기(OH; *t*-butyldimethylsilyl기, COOH; *t*-butyl, oxazoline 유도체, NH₂; (trimethylsilyl)₂, etc.)를 먼저 보호기와 반응하여 관능기를 보호한 후 중합체를 얻고, 다시 보호기의 탈리반응에 의해서 관능기를 정량적으로 생성하는 방법으로 성공시켰다.⁴² 이 그룹에 의해 연구되어진 관능기를 가진 스티렌 유도체들을 그림 9에 나타내었다.⁴³

3.1.2 활성 실릴기를 갖는 스티렌 유도체의 음이온 중합

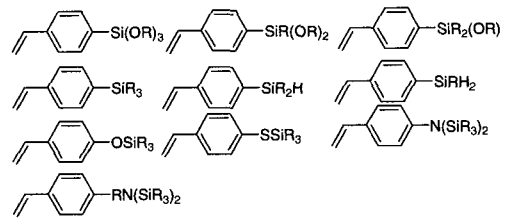


그림 10. 리빙 음이온 중합이 가능한 스티렌 유도체들.⁴³

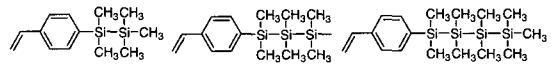


그림 11. 활성 실릴기를 가진 비닐 단량체들.⁴⁴

우수한 전기적, 광학적 특성을 가지고 있는 실리콘 결합을 함유한 단량체의 음이온 중합이 여러 그룹에 의해 연구되어 왔다. 하지만 실리콘 결합은 전자주개 또는 전자받개 관능기에 의해 쉽게 분해되며, 산소와 결합하여 Si-O-Si 결합을 할 만큼 큰 반응성을 가지고 있어 라디칼 및 음이온 중합을 하는데 큰 어려움이 있다. 그럼에도 불구하고, Saigo와 Watanabe는 *p*-(2-allyl-1,1,2,2-tetramethyl)disilyl- α -methylstyrene 을 노말부틸리튬(*n*-BuLi)를 개시제로 사용하고, THF를 용매로 사용하여 -78 °C에서 음이온 중합을 성공하였다. 또한, Nakahama와 Hirao 그룹에 의해 Si-O-C, Si-N-C, Si-S-C, Si-H와 같은 활성 실릴기를 가진 스티렌의 음이온 중합이 광범위하게 연구되었으며, 대표적인 단량체는 그림 10과 같다.⁴³ 최근 이 그룹은 그림 11에서 보여준 것처럼 새로운 실릴기를 가진 *p*-pentamethyldisilyl styrene, *p*-heptamethyltrisilyl styrene, *p*-nonamethyl tertrasilyl styrene의 음이온 중합도 하였다.⁴⁴

3.1.3 카바졸을 함유한 스티렌 유도체의 음이온 중합

최초의 유기 광전도성 고분자인 폴리(*n*-비닐카바졸)은 카바졸의 N 그룹과 비닐기가 직접적으로 연결됨으로써 생기는 매우 높은 전자밀도로 인하여 음이온 중합이 불가능하였다. *para* 위치에 전자를 공여하는 그룹을 가진 스티렌 유도체를 음이온 중합하는 동안, 부반응이 일어나는 경우가 많아 분자량 제어와 분자량 분포를 좁게 하기가 어렵다.⁴⁵ 그래서, 본 실험에서는 전기 발광, 광전도도, 2차 비선형 및 광굴절 재료 분야에 사용될 수 있는 카바졸을 스티렌에 도입시켜 음이온 중합이 가능한 단량체인, 4-(9-카바졸메틸 스티렌)(CMS)과 9-(4-비닐페닐)카바졸(VPCz)를 합성하였다(그림 12).⁴⁶

CMS 고분자를 -45 °C에서 단독 중합하였으나 활

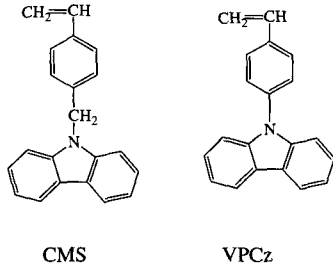


그림 12. 카르졸을 포함한 스티렌 유도체.⁴⁶

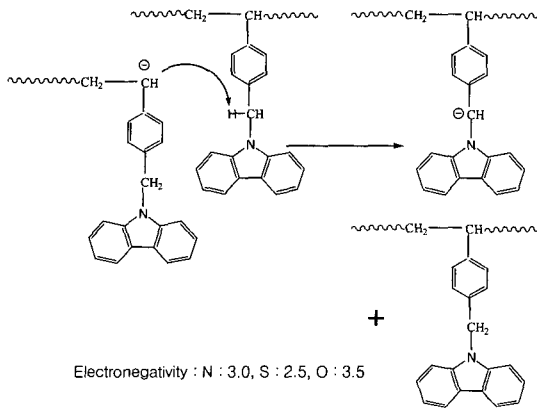


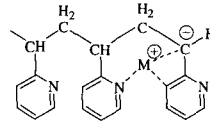
그림 13. CMS의 중합 동안 일어난 부반응에 대한 메커니즘.⁴⁶

성이 살아있는 고분자 사슬의 말단이 메틸렌 수소 제거 반응과 같은 부반응에 의해서 낮은 수율(49.2~67.2%)과 넓은 분자량 분포(2.04~2.11)가 얻어졌다(그림 13).⁴⁶

그림 13과 같은 부반응을 억제하기 위해 온도를 낮추어 -78 °C에서 CMS의 중합하였다. 그 결과, 부반응이 억제되어 분자량이 조절되었으며 분자량 분포가 좁아졌음을 확인할 수 있었다. 그러나, 중합 동안 결정화 현상이 발생하여 고분자의 수율을 정량적으로 얻지는 못하였다. 리빙성을 알아보기 위해서 CMS 단독 중합 후, 제 2의 단량체로서 스티렌, MMA 등과 함께 블록 공중합체를 합성한 결과로부터 말단의 활성종이 살아 있음과 리빙 중합이 이루어졌음을 밝혔다. 카바졸을 함유한 스티렌 단량체 중 또 하나의 단량체인 VPCz를 온도 및 개시제를 변화시키고, 디부틸 마그네슘과 같은 첨가제를 사용하여 음이온 중합하였다. 모든 중합이 100%이루어졌으며, 1.20에서 1.30에 걸친 분자량 분포를 얻을 수 있었다. 그러나 전자주개 그룹인 카바졸의 영향으로 인하여 새로운 성장사슬이 형성되어 다중 GPC 곡선을 나타내었다. 또한 단독중합을 바탕으로 스티렌과의 공중합도 -78 °C에



그림 14. 비닐 피리딘의 구조.⁴⁷



M = Metal : Na⁺, Li⁺, K⁺, Cs⁺, and so on.

그림 15. 카운터 금속과 2-비닐 피리딘 분자간의 배위 결합.⁴⁸

서 행하였으며, 100% 반응율과 단독중합에서와 마찬가지로 다중 곡선을 갖는 고분자를 얻었다.⁴⁶

3.2 비닐 피리딘의 리빙 음이온 중합

비닐 피리딘은 질소 원자를 피리딘 링에 가지고 있기 때문에 다양한 응용분야에 적용할 수 있는 단량체로 알려져 왔다. 즉, 비닐 피리딘 고분자의 질소 원자는 약 염기로서 산과 함께 반응을 하며, 4가화(quaternization)가 가능하고, 금속들과 착체를 형성할 수 있기 때문에 고분자전해질, 고분자착용제 및 전기적 응용 분야에 중요한 물질로 알려져 있다. 또한 이들의 리빙성을 확보하여 각종 블록 공중합체를 합성하고 있으며, 이를 주형으로 이용한 각종 연구가 수행되고 있다. 비닐 피리딘의 구조를 그림 14에 나타내었다.⁴⁷

3.2.1 비닐 피리딘의 음이온 중합

피리딘 링에 있는 질소 원자는 스티렌의 카바니온보다 더 안정하게 피리딘 카바니온이 잘 편제화(delocalization) 되도록 한다. 또한, 그림 15과 같이 피리딘 링의 질소 원자가 카운터 금속과 분자간의 배위 결합으로 육각형 구조를 형성하여 리빙 2-비닐 피리딘 고분자 용액의 전도도는 리빙 고분자 스티렌 용액의 전도도보다 매우 낮다. 그러나 이러한 분자간의 배위결합은 질소 원자의 위치를 고려해 보면 2-비닐 피리딘의 음이온 중합에 큰 영향을 주지 않는다.⁴⁸

n-부틸 리튬, *s*-부틸 리튬, 2-에틸피리딜리튬, 디벤질마그네슘, 쿼틸바륨과 같은 개시제를 사용한 2-비닐 피리딘의 음이온 중합이 연구되었다. 편제화된 리빙 비닐 피리딘 고분자의 카바니온은 제어된 분자 구조, 블록 공중합체 합성에 매우 유용한 것으로 알려져 왔다. 2-비닐 피리딘의 음이온 중합에 대한 많은 결과들이 보고 되었다.⁴⁹

3.2.2 비닐 피리딘의 음이온 중합에서의 부가 반응

2-비닐 피리딘 혹은 4-비닐 피리딘과 같은 단량체의 음이온 중합에서 반응성이 좋은 카바니온이 안정

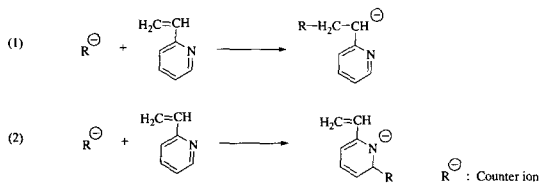


그림 16. (1) 개시 반응 (2) 짝 이온에 의한 2-비닐 피리딘의 부반응.⁵⁰

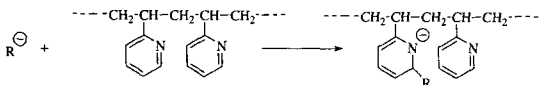


그림 17. 성장 반응 동안에서 일어나는 부가 반응.⁵¹

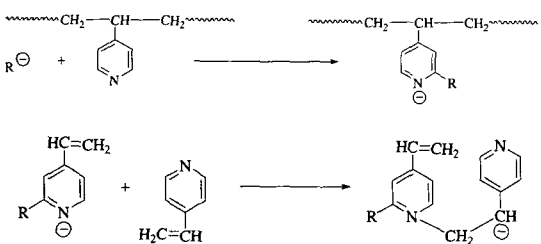


그림 18. 성장 반응 동안 일어나는 4-비닐피리딘의 부가 반응.^{50(b)}

성을 감소시켜 부가 반응을 일으킨다. 즉, 고분자 사슬 말단에 있는 활성종이 피리딘 고리의 질소 원자로부터 2번째 위치해 있는 탄소를 공격하여 새로운 활성종을 형성시켜 가지나 가교 반응을 일으킨다(그림 16, 17, 18). Tardi 및 Sigwalt 그룹은 이와 같은 부반응들을 연구하였다.^{50,51}

그림 16, 17, 18에서 설명한 바와 같이 부가 반응은 2-비닐 피리딘의 음이온 중합동안에 개시 반응, 성장 반응 모두에 영향을 준다. 그러므로 부반응이 없는 비닐 피리딘의 음이온 중합을 위해서 반응 조건, 개시제, 첨가제의 알맞은 선택이 제안되었다. 그 중, 디부틸 마그네슘, 염화 리튬, 디에틸 아연과 같은 첨가제를 사용하여 부가 반응을 방지하는 연구가 활발히 진행되었다.

부가 반응을 방지하기 위해서, 본 연구실에서는 반응성이 알킬 리튬에 비해 상대적으로 작은 칼륨-디페닐메탄을 사용하여 2-비닐 피리딘 음이온 중합을 부가 반응없이 성공하였다. 그리고 염산/메탄올, 메탄올, 아세트산/메탄올, 그리고 2-CPC/피리딘, 2-BPB/피리딘 등을 이용하여 정지반응에 대한 연구를 수행한 결과 아세트산을 이용한 메탄올 정지반응에서 고수율,

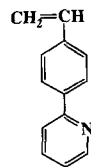


그림 19. 피리딘을 포함한 스티렌.⁵²

단분산을 비롯한 유기용매에 잘 녹는 고분자를 얻을 수 있었다.⁵³

3.2.3 2-(4-비닐페닐) 피리딘의 음이온 중합

본 연구실에서는 비닐 피리딘 구조와 스티렌의 구조를 함유한 단량체, 2-(4-비닐페닐) 피리딘(VPPy)을 Suzuki 커플링 반응을 이용하여 **그림 19**와 같이 합성하였다.⁵² VPPy는 비닐 피리딘과 같이 *s*-BuLi을 개시제로 사용하여 -78, -45, 0, 25 °C에서 음이온 중합을 하는 동안 가지화나 가교화 같은 부반응이 발생하여 분자량 분포는 넓었고, 분자량은 조절되지 않았으며, 수율이 낮았다. 이러한 부반응을 제거하고 카바니온의 반응성을 줄여 안정화시키기 위해 첨가제인 LiCl을 사용하고 VPPy의 두 번째 탄소를 공격하는 부반응을 없애기 위해 VPPy와 LiCl이 배위결합 또한 형성시켰다. 그 결과, -45 °C에서 부반응 없이 음이온 중합을 성공하였다. 그러나, 성장속도가 LiCl에 의해 지연되어 100%의 수율을 얻는데 72시간의 긴 시간이 소요되었다. 단량체와 LiCl의 비를 증가시킴에 따라 제어된 분자량 및 분자량 분포를 가진 고분자를 얻을 수 있었다.

3.3 메타크릴레이트 유도체의 리빙 음이온 중합

메틸메타크릴레이트(MMA) 또는 아크릴레이트는 음이온 중합에서 극성을 가진 단량체로 폭넓게 연구되었다. 1956년에 Rembaum과 Szwarc이 개시제로 나트륨 나프탈렌 혹은 폴리스티릴 나트륨을 사용하여 -78 °C에서 MMA 음이온 중합을 처음으로 시도한 이후로, 1958년에 Fox 그룹에서는 PMMA의 입체구조를 연구하였으며, Glusker 그룹은 -50에서 -78 °C 온도 범위에서 플루오렌닐(fluorenyl) 리튬을 개시제로 사용하여 MMA의 리빙성을 증명하였다.⁵⁴ 그러나, 음이온 개시제나 리빙 고분자의 활성종에 의해 일어나는 부가반응 때문에 메틸아크릴레이트 또는 아크릴레이트의 음이온 중합은 매우 복잡하다. 즉, 성장 말단이 중합체 사슬의 카보닐기를 공격하여 육환을 형성하거나, 개시제나 성장 말단이 단량체의 카보닐기를 공격하여 중합이 중단되는 등의 많은 부반응이 발생한다. 이러한 부반응을 최소화하거나 방지하기 위하여 지금

표 1. 메타크릴레이트 유도체의 리빙 음이온 중합⁵⁷

| | 개시제 | 단량체 | 첨가제 | 온도(°C) | 수율(%) | 분자량분포 | 참고문헌 |
|---------------|---------------------|----------|---|--------|-------|-------|-------------|
| P. Teyssié | DPHLi | MMA | LiCl | -78 | 100 | 1.2 | 57(a) |
| S. Nakahama | Ph ₂ CHK | alkyl MA | Et ₂ Zn | -78 | 100 | <1.1 | 57(b) |
| C. P. Novakov | α-LiEtIB | MMA | QAS | -60 | <95 | >1.2 | 57(c) |
| Hogen-Esch | Ph ₃ C | MMA | TPPO | 20~0 | >95 | ~1.2 | 57(d) |
| S. Nakahama | Ph ₂ CHK | tert-BA | Et ₂ Zn | -78 | 100 | 1.1 | 57(e) |
| S. Nakahama | Ph ₂ CHK | alkyl MA | Et ₂ Zn | -78 | 100 | <1.0 | 57(f) |
| M. Mayes | Ph ₃ C | MMA | TOPO | 25 | >85 | 1.1 | |
| H. E. Müller | α-LiEtIB | MMA | Aluminum alkyl | -78~25 | 100 | - | 57(g)~57(j) |
| H. E. Müller | α-LiEtIB | MMA | tetraalkyl ammonium halide-aluminum alkyl | | | | |
| S. Nakahama | Ph ₂ CHK | DEAM | Et ₃ B | -78~30 | 100 | <1.1 | 57(k) |

BA: butyl acrylate, DEAM: diethylacrylamide, QAS: quarternary ammonium, salts, TPPO: tetraphenylposponium, TOPO: tetraoctylposponium bromide.

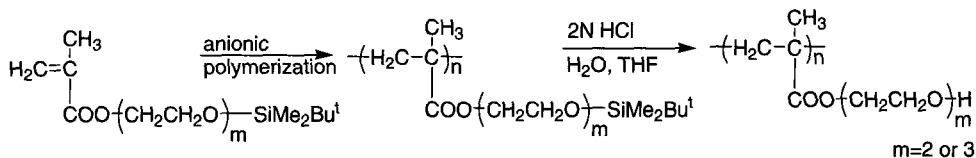


그림 20. 수용성 메타크릴레이트 유도체들의 구조 및 합성.⁵⁸

까지 가장 널리 사용되어져 왔던 것이 첨가제인 염화리튬(LiCl)이다.⁵⁴ 또한, 최근에는 금속 물질 등을 이용하여 부반응을 방지하는 방법,⁵⁵ 아민류 등을 이용하여 부반응을 방지하는 방법 등이⁵⁶ 행하여 졌다. 이를 해결하기 위해서 여러 가지 첨가제를 사용한 연구들이 보고 되어 왔다(표 1).⁵⁷

3.3.1 수용성 메타크릴레이트 유도체의 음이온 중합

기능성 단량체 보호 방법을 이용하여 Nakahama 및 Hirao 그룹에서는 히드록시 치환체를 가지고 있는 폴리(2-히드록시에틸메타크릴레이트) (poly(HEMA))를 부가반응 없이 음이온 중합하였다. 이 고분자는 에틸렌 글리콜 에스테르로서 친수성 고분자이므로 콘택트 렌즈, 히드로겔, 또는 혈액 투석 막과 같은 생물학적 응용분야에 유용한 고분자로 알려져 왔다. 그러나 poly(HEMA)는 친수성이나 물에 녹지 않으며 매우 수분을 잘 흡수한다. 그래서 친수성이면서 물에 잘 용해되는 메타크릴레이트 유도체를 합성하기 위해 각각의 단량체에 두개의 히드록시 치환체를 가진 단량체를 합성하였으며 이를 음이온 중합하였다. 이렇게 중합된 폴리(2,3-디히드록시프로필메타크릴레이트)는 글리세린 에스테르이며 구조가 잘 제어된 아크릴 유도체이다. 최근 이 그룹에서 새로운 수용성 메타크릴레이트 유도체 고분자인 폴리(올리고(에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트)를 합성하고 음이온 중합하였다. 히드록시 그룹들에 의

한 부가반응을 방지하기 위해서 트리 알킬실릴 그룹으로 히드록시 그룹들을 보호하여 2시간에서 24시간동안 -78 °C에서 1,1-디페닐-3-메틸헨틸리튬/염화리튬 및 디페닐메틸칼륨/디에틸아연의 개시 시스템을 사용하여 음이온 중합하였다. 그 결과, 제어된 분자량 및 좁은 분자량 분포를 가진 수용성 메타크릴레이트 유도체들을 얻을 수 있었다. 음이온 중합에 사용된 중간 단량체 및 고분자의 구조는 다음과 같다(그림 20).⁵⁸

3.3.2 카바졸 함유 메타크릴레이트의 리빙 음이온 중합

본 실험실에서는 광기능성 그룹으로 카바졸을 함유하는 메타크릴레이트 유도체를 음이온 중합하기 위해 2-(N-카바조닐) 에틸 메타크릴레이트(CzMA)와 2-(3-니트로카바조닐)에틸 메타크릴레이트(NCzMA)를 합성하였다(그림 21).^{59,60}

합성된 단량체를 각각 개시제로서(1,1,4,4-테트라페닐부타디일)디칼륨과 메타크릴로일 칼륨을 사용하고, 첨가제로서 디에틸아연(Et₂Zn)을 이용하여 음이온 중합을 하였다. CzMA의 경우, 25, -45, -78 °C에서 음이온 중합을 한 결과 -78 °C에서는 좁은 분자량 분포를 갖는 고분자를 합성할 수 있었으나, 25, -45 °C에서는 부반응에 의해서 분자량 분포가 넓어짐을 확인하였다. 이는 -78 °C에서는 디에틸아연이 카보닐 그룹과 착체를 형성하여 개시제나 성장말단의 활

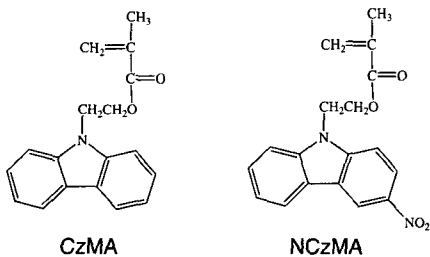


그림 21. 카바졸을 함유하는 메타크릴레이트 유도체.^{59,60}

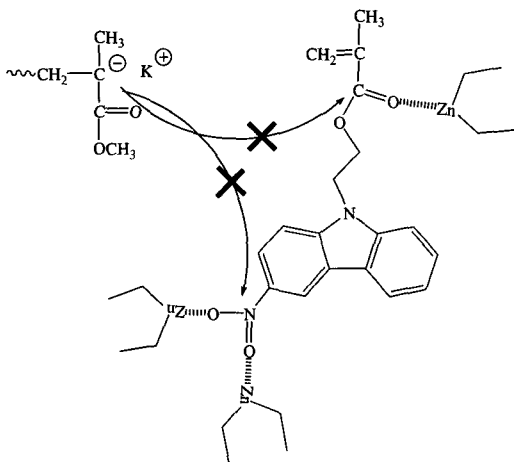


그림 22. 디에틸아연(Et_2Zn)의 부가 반응 제어 메커니즘.⁶⁰

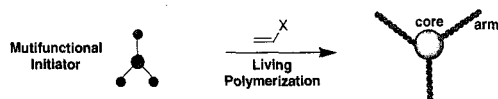
성중에 의한 카보닐 그룹의 공격을 막아줄 수 있으나 온도가 상승함에 따라 이에 대한 효과가 저하되는 것을 보였다.⁶³ 또한 NCzMA의 경우는 카보닐 그룹뿐만 아니라 니트로 그룹에 의한 부반응이 일어날 수 있는데 이 또한 디에틸아연을 사용하여 부반응을 억제할 수 있었다(그림 22).

또한 CzMA와 스티렌 혹은 메타아크릴레이트(MMA)와의 블록 공중합체⁵⁹ 뿐만 아니라 NCzMA와 스티렌, NCzMA와 MMA, CzMA와 NCzMA의 분자량이 제어된 블록 공중합체를 합성하였다.⁶⁰

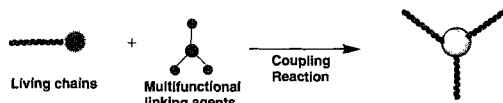
3.4. 스타 (Star) 고분자의 합성

스타고분자는 고체 및 액체 상태에서 흥미로운 기계적, 유동학적, 형태학적 특성을 가지고 있기 때문에 많은 연구가 보고되었다.⁶¹ 그래서 점도 변속기, 기체 및 액체 투과막, 유화 계면활성제, 고분자 블렌드, 열역학적 탄성체 및 약물 전달 시스템과 같은 다양한 응용 분야에 사용이 가능하다. 스타고분자는 코어에 여러 개의 분기가 연결된 가지 고분자로 정의되며, 높은 밀도를 가지고 있지만 점도가 낮은 특성을 보이고 있다. 리빙 음이온 중합은 극한적 실험적 한계를 가지고 있

1. Use of Multifunctional Initiators.



2. Use of Multifunctional Linking Agents.



3. Use of Difunctional monomers.

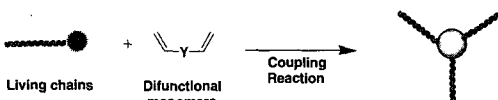


그림 23. 스타고분자의 일반적인 합성 방법.^{63(f)}

으면서도, 구조가 제어된 스타고분자를 합성하는데 가장 이상적인 방법으로 제어된 분자량과 좁은 분자량 분포를 가진 스타고분자를 얻을 수 있다.⁶² 스타고분자를 만드는 방법을 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 가지를 먼저 만들고 코어에 연결하는 방법과 코어로부터 성장시키는 방법이 있다. 가지를 먼저 성장시키고 연결하는 방법은 SnCl_4 과 같은 다기능성 커플링 작용제가 있는 말단과 리빙 사슬을 커플링시키는 것이고, 코어로부터 성장시키는 방법은 코어로서 다기능 개시제를 사용하여 다방향으로 성장시키는 방법이다. 이를 더 자세히 분류하면, 다방향성 개시제를 사용하는 방법과 다기능성 링크 작용제를 사용하는 방법, 그리고 다기능성 단량체를 사용하는 방법으로 분류할 수 있다(그림 23).⁶³

위와 같이 같은 리빙 사슬들을 이용하여 스타고분자를 만드는 연구가 많이 수행되었으나 최근 사슬의 분자량을 달리하거나, 화학조성을 달리하여 (chemical asymmetry) 스타고분자를 합성하는 연구 또한 많이 수행되고 있다. 분자량이 다른 가지를 포함하고 있는 스타고분자는 miktoarm 단일중합체라고 할 수 있으며, 화학적 조성이 유사한 가지를 가지지만 말단기가 다른 고분자 또한 이러한 범주에 포함될 수가 있다.⁶⁴

3.4.1 관능기를 함유한 디페닐에틸렌(DPE) 이용한 스타고분자의 합성

Quirk 그룹은 사슬 끝에 관능기를 가진 고분자를 합성하는데 관능기를 가진 DPE를 이용하여 합성하는 것에 대한 연구를 하였다. 1990년대 초반에, Fujimoto 그룹과⁶⁵ Quirk 그룹은⁶⁶ 관능기를 가진 DPE를 사용하여 규칙적 비대칭 스타고분자를 합성하였다. 또한, Quirk 그룹은 중합이 되지않는 DPE 거대분자와 함

계 리빙 음이온 고분자와 리빙 결합 반응을 하여 세 개의 가지를 형성시키는 방법과 또 다른 방법으로 최근에는 관능기를 사슬 끝에 가지고 있는 스타고분자가 트리플 DPE 일부와 RLi로 이루어진 1,3,5-트리스(1-페닐에틸렌) 벤젠로 합성된 새로운 개시제를 사용하여 스티렌을 음이온 중합하여 합성하였다.^{66(c)} 최근에, Hirao 그룹은 사슬 내에 혹은 끝에 두개 이상의 관능기를 도입한 기능성 DPE 유도체들을 사용하는 다양한 방법들을 연구하였다. 그 결과, 제어된 가지화 고분자, 스타 블록 고분자, 덴드라이머, 고차가지구조 고분자와

같은 다양한 스타 형태의 고분자들을 합성하는데 성공하였다.⁶⁷ 기능성 그룹 중에서, 벤질 클로라이드는 매우 반응성이 좋고 폭넓게 사용되고 있어서, Hirao 그룹은 사슬에 관능기를 부여하는 반응 중에서 벤질 클로라이드를 메톡시메틸페닐 그룹에 도입하여, 스타고분자를 합성하였다. 그리고, 1-(3-메톡시메틸페닐)-1-페닐에틸렌(1)과 1,1-비스(3-메톡시메틸페닐)에틸렌(2)와 같은 새로운 기능성 DPE 유도체를 스타고분자 합성에 사용하였다(그림 24). 다음은 스타고분자 합성에 사용된 다양한 기능성 DPE 유도체들을 그림 25

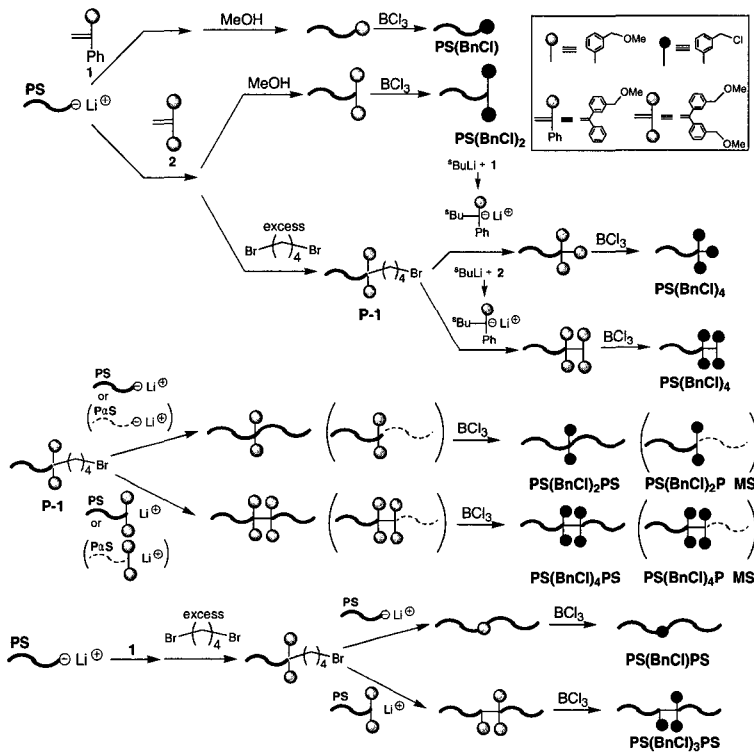


그림 24. 벤질 클로라이드를 가진 다기능성 고분자의 합성.⁶⁸

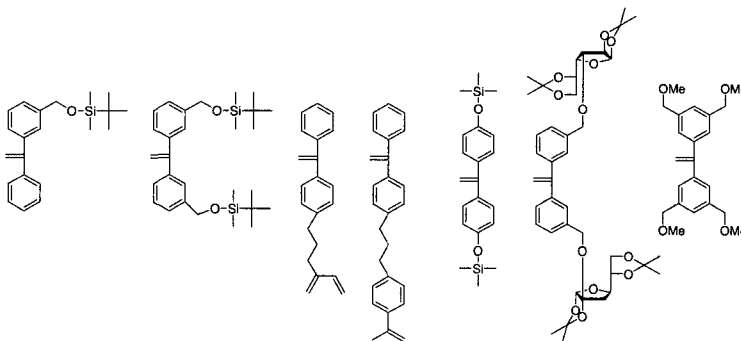


그림 25. 스타고분자 합성에 사용된 기능성 DPE 유도체들.⁶⁸

에서 소개하였다.⁶⁸

3.4.2 폴리머릭 커플링 작용제를 이용한 스타고분자의 합성

비대칭 스타고분자들의 합성은 규칙적인 것보다 합성하기에 더 어려움이 많다. 최근에 리빙 라디칼 중합을 이용하여 여러 연구그룹에서 시도를 해왔다.⁶⁹ 또한, 리빙 음이온 고분자를 사용한 두 방법 중 한 가지를 사용하여 가장 잘 제어된 비대칭 스타 가지화 고분자를 합성하는 연구가 진행되어 왔다. 즉, 그 중 한 방법으로 Si-Cl 결합에 대한 리빙 고분자의 다른 반응성을 이용하여 다기능성 클로로실란과 리빙 음이온 고분자의 연속적인 반응을 이용하여 합성하는 것이다.⁷⁰ 다른 한 방법은 기능성 DPE 유도체를 사용하여 합성하는 것이다.⁶⁵

Hirao 그룹은 폴리머릭 커플링 작용제를 이용하여 스타 가지화 고분자를 합성하였다.⁷¹ 즉, 벤질 브로마이드를 사슬 끝에 가지고 있는 폴리스티렌과 DPE를 사슬 끝에 관능기로 도입하고 있는 PSLi와 함께 반응시켜 많은 분기를 가지고 있는 규칙적인 스타고분자를 합성하였다. 반응은 매우 빠르게 진행되었으며, 10분 이내 -40 °C에서 THF하에서 수행되었으며, 100% 수율과 설계대로의 완벽한 구조가 얻어졌다(그림 26).⁷²

3.4.3 폴리머 음이온을 이용한 스타고분자의 합성

동일한 혹은 다른 고분자 사슬로 이루어진 고분자 음이온을 커플링 작용제로 사용하여 합성하는 방법이다. 그래서 고분자 반응을 하지 않는 기능성 DPE를 사슬 끝에 가지고 있는 고분자에 리빙 음이온 고분자를 첨가 반응시켜 고분자 음이온을 우선 합성한다. 다음으로, 세 종류의 다른 고분자인 A₂, AA', AB 형태의 고분자 음이온을 DPE-기능성 고분자와 리빙 음이온

고분자를 결합하고 분자량을 조절하여 합성하였다. 다음 반응 단계에서, 두개의 벤질 할라이드와 사슬 끝이 기능화 된 고분자와 고분자 음이온(예: A₂ 음이온)을 즉시 반응시켜서 **그림 27**과 같이 여러 가지 형태의 스타고분자를 합성하였다.⁷³

3.4.4 새로운 양자 (Dual) 기능성 DPE 유도체를 이용한 스타고분자의 합성

Hirao 그룹에서는 새로운 양자 기능성 DPE 유도체

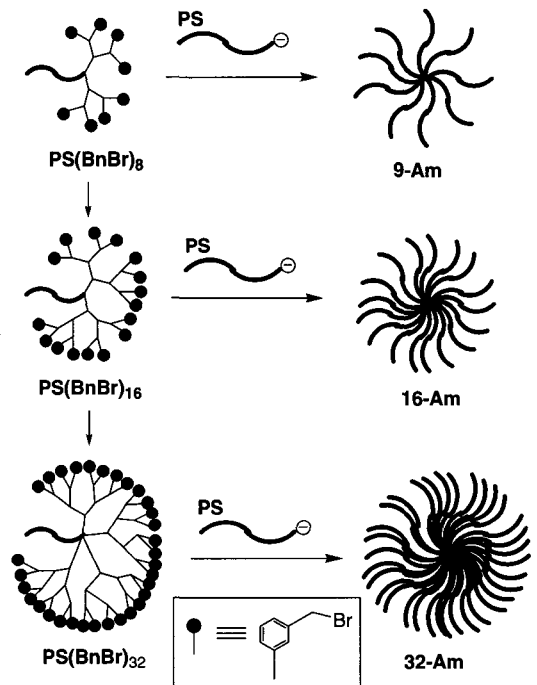


그림 26. 커플링 합성법을 이용한 9-, 17-, 33- 분기 스타고분자의 합성.⁷²

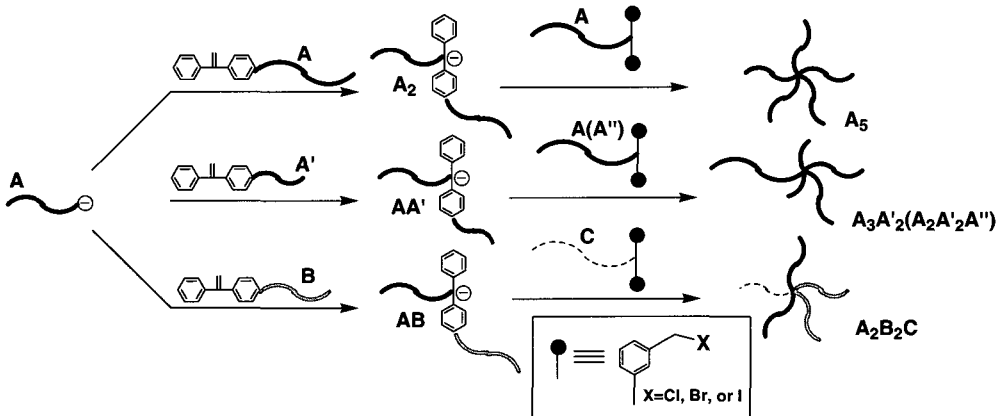


그림 27. 두개의 벤질 할라이드를 사슬 끝에 가진 고분자를 사용한 고분자 음이온들의 커플링 반응에 의한 스타고분자의 합성.⁷³

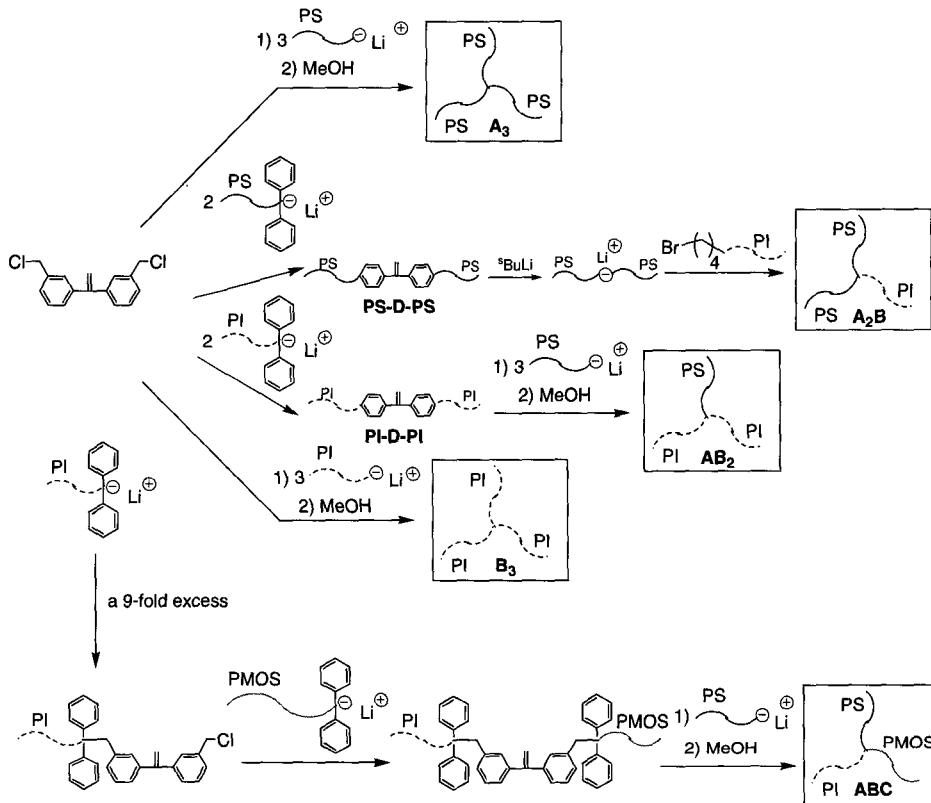


그림 28. 1,1-비스(3-클로로페닐)에틸렌을 사용한 3-분기 스타고분자들의 합성.⁷⁴

인 1,1-비스(3-클로로페닐)에틸렌을 사용하여 3-그리고 4-분기를 가진 스타고분자를 합성하였다. 즉, 새로운 DPE 유도체의 리빙 음이온 고분자에 대한 상반된 반응성을 이용하여 3-분기 스타고분자를 여러 조합으로 합성하였다(그림 28). 그리고, 3-분기 스타고분자에서 중간체로 음이온을 생성하여 합성된 3-분기 스타고분자를 이용하여 4-분기 스타고분자를 그림 29처럼 합성하였다.⁷⁴ Hirao 그룹에 의한 합성법의 장점은 제어된 분자량을 갖는 고분자를 한 개의 고분자 사슬에 원하는 수만큼, 원하는 위치에 고분자 사슬을 도입할 수 있고, 다기능성 개시제로부터 중합하는 기존의 방법으로는 고분자 길이의 조절이 어렵고 수율이 낮은 문제점이 있는데 반해, 본 기술은 제어된 고분자 길이와 제어된 형태의 고분자를 쉽게 얻을 수가 있다.

3.5 이소시아네이트(isocyanate) 고분자 합성

폴리이소시아네이트(polyisocyanates)는 광학 스위치, 액정, 복합재료, 카이랄 기능성 소재 등과 같은 다양한 분야에서 유용한 고분자로 알려져 있다.⁷⁵ 이러한 응용 분야를 위해서 제어된 분자량 및 분자량 분포를 가진 고분자가 요구되어져 왔다. 이소시아네이트 중

합에 대한 연구가 표 2와 같이 보고되어 왔다.^{75(h)} Shashoua 그룹이 처음으로 NaCN을 개시제로 사용하여 이소시아네이트를 음이온 중합하였다.⁷⁶ NaCN 뿐만 아니라, 금속 알킬 유도체 및 금속 나프탈라이드 역시 이소시아네이트의 음이온 중합 개시제로서 매우 효과적이라는 것이 알려졌다.^{77,78} 그러나, 이러한 개시제를 사용하여 합성된 이소시아네이트 고분자는 넓은 분자량 분포를 가지고 있었다. 게다가, 이론적 분자량과 측정된 분자량의 차이는 백바이팅에 의한 삼량화 형성과 부반응에 의해 발생한다. Okamoto 그룹은 개시제로 리튬 아마이드와 알콕사이드를 사용하여 아로마틱 이소시아네이트의 음이온 중합을 연구하였다.^{78(i)-78(j)} Fukuwatari 그룹은 란타노이드 이소프로폭사이드를 개시제로 사용하여 이소시아네이트의 음이온 중합을 하였다.⁷⁹ 개시제로 NaCN을 사용하는 것보다 란타노이드 이소프로폭사이드를 사용하는 음이온 중합조건에서 폴리이소시아네이트의 수율이 더 높게 얻어졌다. 그러나 이 경우에, 폴리이소시아네이트의 리빙성은 없었다.

3.5.1 이소시아네이트의 리빙 음이온 중합

이소시아네이트의 음이온 중합에서, 백바이팅(back-

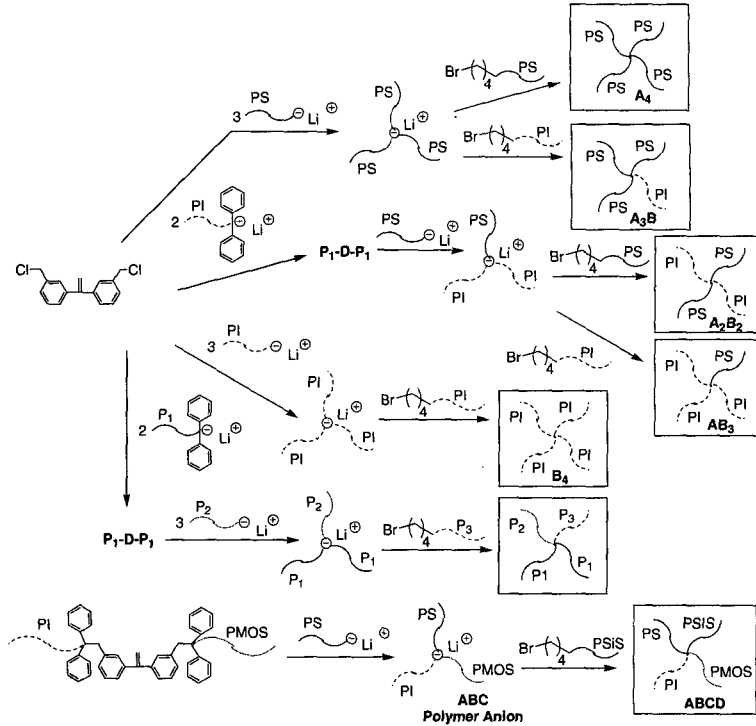


그림 29. 1,1-비스(3-클로로페닐)에틸렌을 사용한 4-분기 스타고분자들의 합성.⁷⁴

표 2. 폴리이소시아네이트의 대표적인 합성 방법⁷⁶

| 개시제 | 용매 | 온도(°C) | 시간(hr) | MWD | 수율(%) | 환경 | 리빙성 | 참고문헌 |
|------------------------------------|-----------------|----------|-----------|---------|--------|----------------|-----|---------------|
| NaCN | DMF | -55 | 2 | 3.7 | 55~70 | N ₂ | No | 77(a),(b) |
| NaCN | DMF/ Toluene | -40~-100 | 24 | 1.8 | 97 | N ₂ | No | 78(a) |
| BuLi/Sml ₂ | THF | -78 | 7 | 3.4 | 40 | N ₂ | No | 83(a) |
| Na-Naph | DMF | -58 | 2 | Broad | 60 | N ₂ | No | 77(a),(b) |
| Li-piperidine | THF | -98 | 5 | 1.1~1.4 | 68~100 | N ₂ | No | 78(i),100 |
| La(O ⁱ Pr) ₃ | Bulk | -30 | 24 | 1.7~3.9 | 90 | Argon | No | 79(a) |
| Y(O ⁱ Pr) ₃ | Bulk | R.T | 1 | 2.2 | 57 | N ₂ | No | 79(b) |
| TiCl ₃ R | Toluene | R.T | 24 | 1.2 | 85~95 | Argon | Yes | 81(c),(d),(e) |
| Na-Naph/15C5 | THF | -98 | 5 min | ~1.2 | 100 | High Vacuum | Yes | 84(a) |
| Na-Naph/NaBPh ₄ | THF | -98 | 20~40 min | ~1.1 | 100 | High Vacuum | Yes | 85(a) |
| Na-BA | THF | -98 | 50 min | ~1.1 | 100 | High Vacuum | Yes | 86 |

biting)에 의한 이량화 혹은 삼량화의 형성이 가장 큰 문제점이다(그림 30).⁸⁰ 특히, 열역학적으로 삼량화 구조가 안정하기 때문에 부반응으로 삼량화 형성이 지배적으로 일어난다. -40 °C 이상의 온도에서 쉽게 일어나며, 사슬 내에서 음이온이 세번째 카보닐 그룹을 공격하여 삼량화를 형성한다. 그래서, 낮은 반응 온도에서 이소시아네이트를 음이온 중합하는 것이 삼량화 반응을 방지하는 방법이다. 또 다른 방법으로 삼량화 반

응을 없애기 위해서, Novak 그룹은 촉매로서 유기타이타늄(IV) 화합물을 사용하여 알킬 이소시아네이트를 리빙 배위 중합한 결과를 보고하였다.⁸¹ 벌크 고분자 중합을 하였을 경우, 분자량이 단량체와 개시제의 비율에 의해 조절되었으며, 분자량 분포 또한 좁았으며, 정량적 수율도 얻었다. 사슬 끝과 촉매 사이에 안정한 결합은 그 고분자의 리빙성에 의해 발생하는 부반응을 차단하였다. 이 중합이 상온에서 이루어졌으나, 유기타이

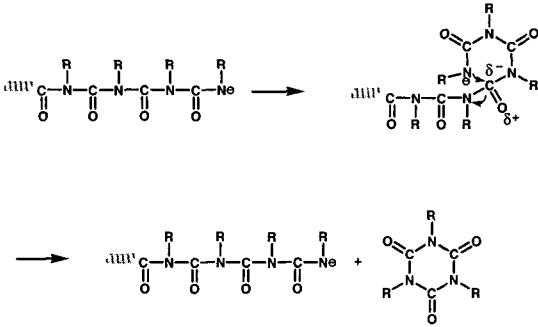


그림 30. 백바이팅에 의한 삼량화 메커니즘.⁸⁰

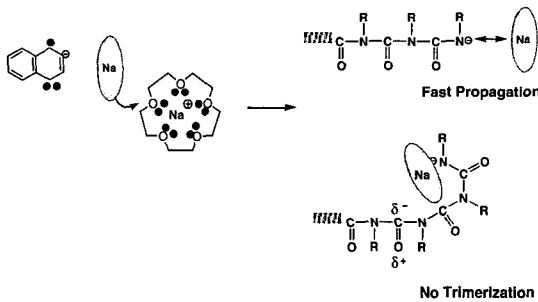


그림 31. 15C5에 의한 삼량화 반응의 제어.⁸⁴

타늄(IV) 화합물에 의한 핵실이소시아네이트의 배위 중합은 가역적으로 일어났다. 그러나 24시간 동안 중합하여도 수율이 74~95%로 리빙성 확보에 한계가 있었다.⁸²

리빙성을 확보하기 위해서 첨가제가 자주 사용됐는데, Endo 그룹은 사마리움 이오다이드를 첨가제로 사용하여 이소시아네이트를 중합하였다.⁸³ 78 °C, THF하에 알킬리튬을 개시제로 사용하여 중합하는 동안 사마리움 이오다이드를 첨가제로 사용한 경우 우수하게 부반응을 극복하였다. 그리고 분자량이 큰 고분자를 얻을 수 있었다. 그러나 분자량 분포(2.4에서 3.5)는 넓었으며, 수율은 0에서 70%로 낮았다. 이 결과로부터, 사마리움 이오다이드는 개시제인 알킬 리튬에 첨가제로서 효과적이지 못함을 알 수 있었다. 그러므로, 적절한 첨가제와 개시제를 선택하는 것이 이소시아네이트의 리빙 중합에 매우 중요하다. 본 연구실에서는 최근 15-크라운-5와⁸⁴ 나트륨 테트라핵실보레이트와⁸⁵ 같은 첨가제를 사용하고 나트륨 나프탈렌라이드로 개시 반응을 하여 이소시아네이트의 리빙 음이온 중합을 성공시켰다.⁸⁵ 나프탈렌라이드의 높은 반응성에 의해 일어나는 삼량화 반응 혹은 첨가제를 사용하여 부반응을 억제하였고, 제어된 고분자를 정량적으로 얻었다(그림

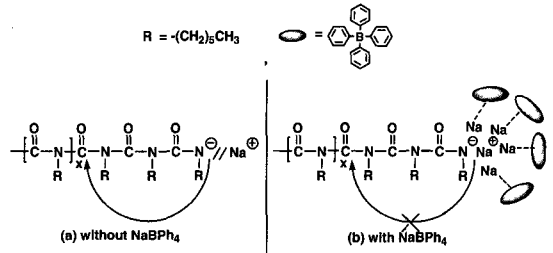


그림 32. NaBPh₄을 첨가한 핵실이소시아네이트 음이온 중합 메커니즘.⁸⁵

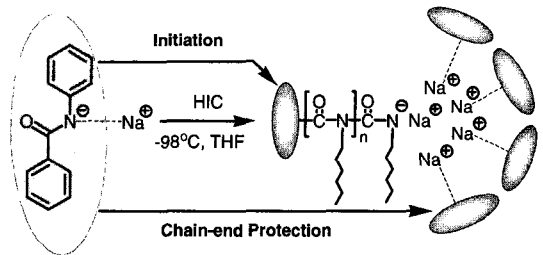


그림 33. 첨가제 Na-BA를 사용한 HIC 음이온 중합 메커니즘.⁸⁶

31과 32).

더욱 획기적이고 효과적인 개시제를 찾기 위해서, 본 실험실에서는 Na-Naph, 나트륨 디페닐메탄, 그리고 나트륨 벤즈아닐라이드(Na-BA)를 사용하여 *m*-핵실 이소시아네이트(HIC) 중합을 하였다. 그 결과, 5개의 Na-BA 하나는 개시 역할을 하고 나머지 네개는 사슬 끝에서 말단 음이온의 안정성을 보호하여 제어된 중합을 진행하여 폴리이소시아네이트의 리빙성을 확보하였다(그림 33).⁸⁶

폴리이소시아네이트의 리빙성을 [단량체]/[개시제] 그리고 분자량 사이의 선형 비례 관계로부터 확인하였다(그림 34). 또한, 고분자의 리빙성을 블록 공중합체의 합성으로 재확인하였다. 즉, HIC와 (3-트리에톡시실릴) 프로필이소시아네이트(TESPI)의 블록 공중합체를 NA-BA를 사용하여 합성하였으며, 이 블록 공중합체의 분자량 및 분자량 분포가 잘 제어되었다.

3.5.2 PHIC 사슬 끝에 말단기 도입(End-Capping)

말단기 도입 반응은 말단기 도입(end-capping) 혹은 말단기 차단(end-blocking)으로 언급된다.⁸⁷ 카보닐 단량체의 사슬 중합을 통해 얻어진 폴리이세탈은 일반적으로 천정 온도(ceiling temperature) 영향 때문에 상온이나 보통 온도에서 불안정하다. 즉, 천정 온도 때문에, 분해가 쉽게 일어난다. 그래서 이 고분자는 실용화하기가 힘들었다. 그러나 무수물과 반응시켜 반응

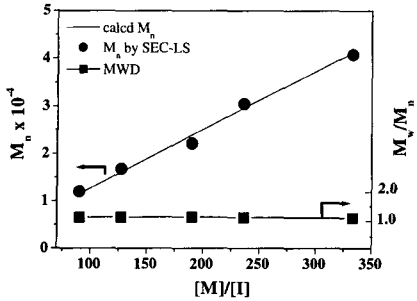


그림 34. 분자량과 분자량 분포 및 [단량체]/[개시제]의 관계.⁸⁶

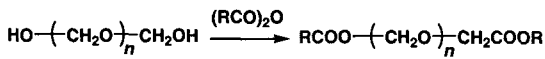


그림 35. 낮은 천정 온도를 가진 폴리아세탈의 말단기 도입.

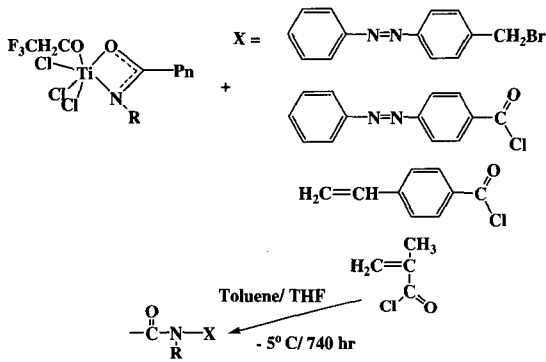


그림 36. 배위 중합된 폴리이소시아네이트의 말단기 도입.^{88(d)}

성이 큰 하이드록실 그룹을 가진 폴리아세탈의 낮은 천정 온도를 반응성이 낮은 에스테르 결합으로 전환하여 분해반응을 방지하였다(그림 35).

폴리이소시아네이트는 일반적으로 염기성 조건에서 고분자 사슬 끝의 NH-위치에 있는 수소에 의해 개시되는 백바이팅이 일어나서 불안정하다.^{88(a)} Novak 그룹은 아세트산무수물 유도체를 사용하여 폴리이소시아네이트에 말단기를 도입하였다.^{88(b)} Hatada 그룹은 아세틸 클로라이드와 아세트산무수물 유도체를 같이 사용하여 폴리이소시아네이트에 말단기를 도입하였다.^{88(c)} Masaru 그룹은 아조벤젠과 비닐기를 함유한 유도체를 사용하여 폴리이소시아네이트에 말단기를 도입하였다. 그리고, Masaru 그룹에서 보고한 말단기 도입을 그림 36에서 보여주고 있다.^{88(d)} Novak, Hatada, Masaru 그룹 모두가 티타늄 촉매를 사용한 배위 중합을 이용하여 폴리이소시아네이트에 말단기를 도입하였다. 그러나, 말단기 도입 수율을 100% 정량적으로 얻은 실험 결과는 없었다.

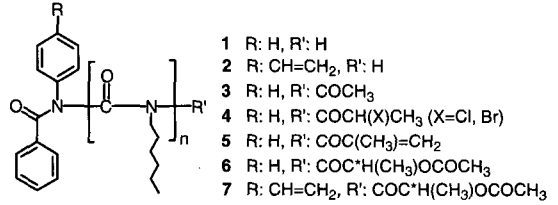


그림 37. 수율 100%로 합성된 PHIC의 구조.⁸⁶

로 얻은 실험 결과는 없었다.

최근 본 연구실에서는 개시제로서 Na-BA 및 나트륨 4-비닐벤즈아닐라이드(Na-4VBA)를 사용하여 리빙 PHIC에 말단기 도입 반응을 하여 100% 전환율을 얻었다(그림 37).⁸⁶ 개시제의 비닐 그룹은 개시제의 반응성이 매우 약하기 때문에 반응 조건에서 중합되지 않는다. 피리딘을 도입하고, 초산, CH₃CH(X)COCl(X=Cl, Br), CH₂=C(CH₃)COCl과 같은 알리파틱 에스테르 클로라이드와 종결 반응을 하여 3(반응성이 있는 말단 그룹), 4(ATRP 중합에 알맞은), 5(거대단량체)와 같이 기능성을 말단에 유도하였다. 고분자를 CH₃COOCH(CH₃)-COCl로 종결하면 폴리이소시아네이트 6과 같은 카이랄 고분자가 합성되었다. HIC 중합 개시제로 Na-4VBA를 사용하고 카이랄 종결 작용제를 도입하여 7의 카이랄 거대단량체를 합성하였다. HIC 중합에 나트륨 4-비닐벤즈아닐라이드(Na-4VBA)를 사용하여 그림 37의 거대단량체 2를 합성하였다. 고분자(1-7) 모두 100% 수율로 얻어졌으며, PHIC 말단에 관능기를 정량적으로 도입할 수 있다는 것을 확인하였다.

3.5.3 이소시아네이트와 비닐 단량체의 블록 공중합체 합성

로드-코일 블록 공중합체는 자기 조립 경향과 다양한 거대분자 구조의 형성 능력 때문에 많은 연구가 이루어져 왔다.^{89,90} 고유율의 불용화성에 의한 상분리 현상은 나노 크기의 모폴로지를 연구하도록 하는 매력이 있었다. Baker 그룹이 처음으로 이소시아네이트와 비닐 단량체의 로드-코일-로드 트리블록 공중합체의 합성 발표하였으나, 분자량이 조절되지 못했다.⁹¹

Miller 그룹은 개시제로서 *n*-부틸리튬을 사용하여 많은 이소시아네이트와 비닐 단량체의 블록 공중합체를 합성하는 결과들을 보고하였으나 블록 공중합체의 분자량을 조절하지 못 하였다.⁹² Mao 그룹은 *n*-부틸리튬을 사용하여 음이온 중합된 폴리스티렌-블록-폴리(핵심 이소시아네이트)의 코일-로드 블록 공중합체를 합성하였다.⁹³ 1991년에 Novak 그룹은 모노, 디, 트리

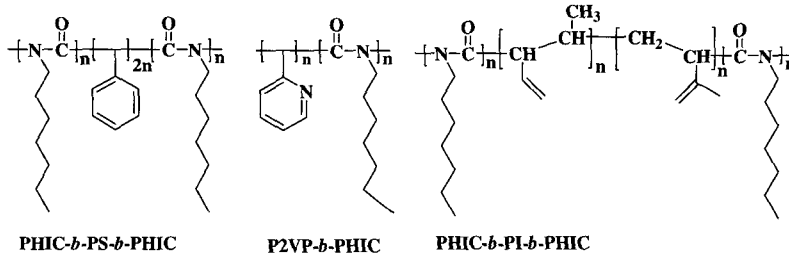


그림 38. 스티렌 혹은 이소프렌과과 합성된 로드-코일-로드 블록 공중합체 구조 및 2-비닐 피리딘과 합성된 블록 공중합체의 구조. ^{97,85(c),(d)}

가능성 티타늄 촉매를 이용하여 이소시아네이트의 리빙 중합을 하였다. 그래서, 제어된 단일 및 블록 공중합체를 얻었을 뿐 아니라, 3-분기 스타 PHIC를 합성하였다.⁹⁴ Pearce 그룹은 PHIC와 폴리(에틸렌 옥사이드) (PEO)의 로드-코일 블록 공중합체 합성에 대해 보고하였다. $TiCl_3$ 로 말단에 관능기를 부여 받은 PEO로 HIC를 개시하여 배위 중합을 통해서 로드-코일 공중합체를 얻었다.⁹⁵ 이 중합 방법은 블록 공중합체를 얻기 위한 많은 과정을 필요로 하였고, 비닐 단량체와의 블록 공중합체를 합성하기에 적합하지 않다.

본 연구실에서는 개시제로 나트륨 나프탈라이드를 사용하고 15-C-5나 나트륨 테트라페닐보레이트와 같은 첨가제를 사용하여 이소시아네이트의 리빙 음이온 중합을^{96,85(a)} 가능하였기 때문에 이소프렌, 스티렌, 혹은 이소시아네이트 유도체와 함께 로드-코일-로드 블록 공중합체를 합성하였으며 최근 2-비닐 피리딘과 제어된 로드-코일 블록 공중합체를 음이온 중합 방법으로 합성하는데 성공하였다(그림 38).^{97,85(c),(d)} 또한 Hadjichristidis 그룹은 본 연구실에서 개발한 합성 방법과 동일한 방법을 사용하여 스티렌, 혹은 이소프렌과 HIC를 중합하여 제어된 트리-, 펜타 블록 공중합체의 합성결과를 보고하였다.⁹⁸ 그리고 그 그룹에서는 새로운 모노 기능성 개시제를 사용하여 HIC와 스티렌 혹은 이소프렌과의 블록 공중합체를 합성하였다고 보고하였다.⁹⁹

3.5.4 로드-코일 블록 공중합체의 모폴로지

로드-코일 블록 공중합체는 로드 고분자가 가지고 있는 방향성(orientation)과 코일-코일 블록 공중합체가 마이크로 상 분리를 하는 특성을 가지고 있는 고분자들이다. Thomas 그룹은 음이온 중합을 하여 얻은 로드-코일 블록 공중합체인 폴리(핵실이소시아네이트-블록-스티렌)을 모델로 고체상의 모폴로지를 연구하였다. 이 그룹은 10 나노미터에서 1 마이크로 미터 크기의 도메인을 가진 로드-코일 모폴로지를 관찰하

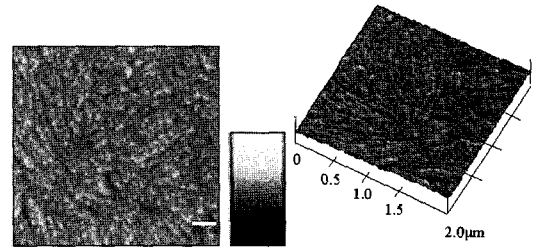


그림 39. 클로포에 녹인 폴리(2-비닐피리딘-블록-이소시아네이트) 블록 공중합체의 액정상 분리를 보이고 있는 AFM 이미지.⁹⁷

였다. 로드의 volume 프랙션을 증가시키는 동안 구조적 변화와 배열 변화들을 발견하였다.^{89(a)}

본 연구실에서는 HIC와 이소프렌의 블록 공중합체가 라멜라 구조를 보임을 보고하였다.^{85(c)} 그리고, 최근에는 A-B 형태의 2-비닐피리딘-PHIC 코일로드 블록 공중합체의 상분리 경향을 연구하였다.⁹⁷ 그림 39은 클로로포에 녹인 폴리(2-비닐피리딘-*b*-이소시아네이트) 블록 공중합체(MW=158,300 gm/mol, concentration=0.005 g/ml, $f_{PHIC}=0.81$)의 액정상 분리를 보이고 있는 AFM 이미지들이다.

4. 결론

본 총설에서 소개한 바와 같이, 리빙 중합은 제어된 분자량 및 분자량 분포를 가진 다양한 형태의 고분자를 합성할 수 있다. 예를 들어, 사슬의 구조에 따라 스타, 가지, 빗(comb)과 같은 고분자를 합성할 수 있으며, 조성에 따라 블록, 그래프트, 교배, 및 구배 고분자를 합성할 수 있다. 이와 같은 제어된 고분자를 합성하는 방법으로 리빙 라디칼 중합 및 리빙 음이온 중합을 소개하였다. 그런데, 리빙 라디칼 중합은 리빙 음이온 중합과 비교하여 더 온화한 조건에서도 중합이 가능하

지만, 중합 시간이 길며, 반응 후 대표적으로 구리와 같은 전이 금속이 잔류하는 단점이 있다. 이와는 달리, 음이온 중합은 극한 반응 조건을 필요로 하여 특별한 설비가 요구된다. 하지만, 반응시간이 리빙 라디칼 중합에 비하여 짧으며, 제어가 잘된 고분자를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 이러한 리빙 중합에 의해서 합성된 다양한 블록 공중합체는 나노 구조 제어 소재 및 나노 과학 분야의 발전에 기여해 왔으며, 더 나아가 대량 생산이 가능하면 리빙 중합에 대한 연구가 산업 분야에도 활발하게 적용될 것으로 전망된다.

감사의 글: 본 총설은 한국과학재단(목적기초연구 : R01-2004-000-10143-0)의 지원에 의해서 이루어졌기에 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

- (a) K. Matyjaszewski and J. Xia, *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001). (b) S. M. Jo, W. S. Lee, and K. Y. Park, *Polymer Science and Technology*, **11**, 246 (2000). (c) H. -j. Paik, S. C. Hong, H. -O. Yoo, and J. Kim, *Polymer Science and Technology*, **16**, 303 (2005).
- M. H. Stenzel-Rosenbaum, T. P. Davis, V. Chen, and A. G. Fane, *Macromolecules*, **34**, 5433 (2001).
- Y. Watanabe, T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **34**, 4370 (2001).
- H. Ozaki, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **25**, 1391 (1992).
- N. Nomura, A. Taira, T. Tomioka, and M. Okada, *Macromolecules*, **33**, 1497 (2000).
- M. Hori and F. Nakatsubo, *Macromolecules*, **33**, 1148 (2000).
- (a) M. Szwarc and M. V. Beylen, *Ionic Polymerization and Living Polymers*, Chapman & Hall, 1993. (b) M. Szwarc, *Living Polymers and Mechanisms of Anionic Polymerization*, Springer-Verlag, New-York, 1983. (c) M. Morton, *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, Academic Press, New-York, 1983. (d) O. W. Webster, *Science*, **251**, 887 (1989). (e) R. H. Grubbs and W. Tumas, *Science*, **243**, 907 (1989).
- G. Moad, Y. K. Chong, A. Postma, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Polymer*, **46**, 8458 (2005).
- D. A. Shipp, *J. Macromol. Sci.; Part C: Polym. Revs.*, **45**, 171 (2005).
- A. Goto, K. Sato, Y. Tsujii, T. Fukuda, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Macromolecules*, **34**, 402 (2001).
- B. Kirci, J.-F. Lutz, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **35**, 2448 (2002).
- A. J. Convertine, B. S. Sumerlin, D. B. Thomas, A. B. Lowe, and C. L. McCormick, *Macromolecules*, **36**, 4679 (2003).
- D. B. Thomas, B. S. Sumerlin, A. B. Lowe, and C. L. McCormick, *Macromolecules*, **36**, 1436 (2003).
- X.-S. Feng and C.-Y. Pan, *Macromolecules*, **35**, 4888 (2002).
- R. Venkatesh, B. B. P. Staal, B. Klumperman, and M. J. Monteiro, *Macromolecules*, **37**, 7906 (2004).
- (a) *Handbook of Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski and T. P. Davis, Eds., Wiley-Interscience, New York, 2002. (b) K. Matyjaszewski, *Controlled/LiVing Radical Polymerization. Progress in ATRP, NMP, and RAFT*, American Chemical Society, Washington, DC, 2000. (c) *Chem. Rev.*, **101**, issue 12 (2001).
- (a) C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth, *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001). (b) K. Matyjaszewski, and J. Xia, *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001). M. Kamigaito, T. Ando, and M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001). (c) M Destarac, D. Charmot, X. Franck, and S. Z. Zard *Macromol. Rapid. Commun.*, **21**, 1035 (2000). (d) J. Chiefari, Y. F. Chong, K. Ercole, F. Krstina, J. Jeffery, J. Le, T. P. T. Mayadunne, R. T. A. Meijs, G. C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Macromolecules*, **31**, 5559 (1998). (e) N. Ueda, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Polym. Prepr. Jpn.*, **45**, 1267 (1996). (f) S. Gaynor, J.-S. Wang, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **28**, 8051 (1995). (g) V. Percec, A. V. Popov, E. Ramirez-Castillo, M. Monteiro, B. Barboiu, O. Weichold, A. D. Asandei, and C. M. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4940 (2002). (h) A. Goto, Y. Kwak, T. Fukuda, S. Yamago, K. Lida, M. Nakajima, and U.-I. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8720 (2003).
- (a) S. Yamago, K. Iida, and J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2874 (2002). (b) S. Yamago, K. Iida, and J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13666

- (2002). (c) S. Yamago, (d) K. Iida, M. Nakajima, and J. Yoshida, *Macromolecules*, **36**, 3793 (2003).
19. (a) S. Yamago, H. Miyazoe, and J. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 2339 (1999). S. Yamago, H. Miyazoe, T. Nakayama, M. Miyoshi, and J. Yoshida, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 117 (2003). (b) S. Yamago, H. Miyazoe, R. Goto, M. Hashidume, T. Sawazaki, and J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3697 (2001).
 20. M. S. Kharasch and E. V. Jensen, *Science*, **102**, 128 (1945).
 21. C. H. Bamford, in *Comprehensive Polymer Science*, G. Allen, S. L. Aggarwal, and S. Russo, Eds., Pergamon, Oxford, **Vol. 3**, p123 (1989).
 22. W. I. Bengough and W. H. Fairservice, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 414 (1971).
 23. J. Qiu and K. Matyjaszewski, *Acta Polym.*, **48**, 169 (1997).
 24. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995).
 25. J. S. Wang and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995).
 26. K. Matyjaszewski and J. S. Wang, WO Pat. 9630421, U.S. Pat. 5, - 763,548.
 27. J.-S. Wang and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **28**, 7901 (1995).
 28. V. Percec and B. Barboiu, *Macromolecules*, **28**, 7970 (1995).
 29. K. Matyjaszewski, S. Coca, S. G. Gaynor, D. Greszta, T. E. Patten, J.-S. Wang, and J. Xia, WO Pat. 9718247, U.S. A. Pat. 5,807, 937.
 30. K. Matyjaszewski, S. Coca, S. G. Gaynor, Y. Nakagawa, and S. M. Jo, WO Pat. 9801480, U.S. A. Pat. 5,789,487.
 31. T. E. Patten and K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.*, **10**, 901 (1998).
 32. K. Matyjaszewski, *Chem. Eur. J.*, **5**, 3095 (1999).
 33. T. E. Patten and K. Matyjaszewski, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 895 (1999).
 34. T. Otsu, T. Tazaki, and M. Yoshioka, *Chem. Express*, **5**, 801 (1990).
 35. K. Davis, J. O'Malley, H.-J. Paik, and K. Matyjaszewski, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **38**, 687 (1997).
 36. Y. Kotani, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **32**, 2420 (1999).
 37. Y. Kotani, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **33**, 6746 (2000).
 38. J. Xia, X. Zhang, and K. Matyjaszewski, *ACS Symp. Ser.*, **760**, 207 (2000).
 39. K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, and N. E. McDermott, *Macromolecules*, **30**, 8161 (1997).
 40. (a) M. Szwarc, *Nature*, **178**, 1168 (1956). (b) A. Hirao and S. Nakahama, *Acta Polymer*, **49**, 133 (1998). (c) J.-H. Ahn and J.-S. Lee, *Polymer Science and Technology*, **13**, 606 (2002).
 41. (A) T. Ishizone, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **26**, 6964 (1993). (B) M. Shima, D. N. Bhattacharyya, J. Smid, and M. Szwarc, *J. Polym. Sci.*, **61**, 31 (1962). (C) C. Hansch, A. Leo, and R. W. Taft, *Chem. Rev.*, **91**, 165 (1991). (D) K. S. Dhani and J. B. Stothers, *Can. J. Chem.*, **43**, 1965 (1965).
 42. (a) T. Ishizone, K. Ohnuma, Y. Okazawa, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **31**, 2797 (1998). (b) S. Loykulnant and A. Hirao, *Macromolecules*, **33**, 4757 (2000). (C) S. Nakahama and A. Hirao, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 299 (1990).
 43. (a) A. Hirao and S. Nakahama, *Polymer*, **27**, 309 (1986). (b) T. Ishizone, S. Wakabayashi, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **24**, 5015 (1991). (c) T. Ishizone, H. Kurosawa, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 3173 (1994). (d) A. Hirao and S. Nakahama, *Macromolecules*, **20**, 2968 (1987). (e) T. Ishizone, N. Sueyasu, K. Sugiyama, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **26**, 6976 (1993). (f) A. Hirao, Y. Ishino, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **19**, 2307 (1986). (g) A. Hirao, Y. Ishino, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **21**, 561 (1988). (h) T. Ishizone, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **22**, 2895 (1989). (i) T. Ishizone, J. Tsuchiya, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **25**, 4840 (1992). (j) T. Ishizone, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **26**, 6964 (1993) (k) M. Shima, D. N. Bhattacharyya, J. Smid, and M. Szwarc, *J. Polym. Sci.*, **61**, 31 (1962)
 44. (a) T. Ishizone, S. Han, S. Okuyama, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **36**, 42 (2003). (b) S. Han, M. Hagiwara, and T. Ishizone, *Macromolecules*, **36**, 8312 (2003).
 45. (a) Ishizone, T. Utaka, Y. Ishino, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **30**, 6458 (1997). (b) J. W. Mays and N. Hadjichristidis, *Polym.*

- Bull.*, **22**, 471 (1989). (c) L. J. Fetters, E. M. Firer, and M. Dafaui, *Macromolecules*, **10**, 1200 (1977). (d) P. Chaumont, G. Beinert, J. Herz, and P. Rempp, *Makromol. Chem.*, **180**, 2061 (1979).
46. (a) Y.-S. Cho, C.-S. Ihn, S.-W. Kim, and J.-S. Lee, *Polymer*, **42**, 7611 (2001). (b) Y.-S. Cho, H.-K. Lee, and J.-S. Lee, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **203**, 2495 (2002).
47. Herman F. Mark, *Encyclopedia of polymer Science and Engineering*, 2nd Ed., J. I. Kroschwitz, Ed., Wiley-Interscience, New York, Vol. 17 (1985).
48. (a) T. E. Hogen-Esch and W. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3666 (1981). (b) M. Tardi and P. Sigwalt, *Eur. Polym. J.*, **8**, 151 (1972). (c) G. Kargier, M. Tardi, and P. Turq, *Eur. Polym. J.*, **10**, 809 (1974). (d) W. L. Jenkins, C. F. Tien, and T. E. Hogen-Esch, *Pure Appl. Chem.*, **51**, 139 (1979). (e) C. Mathis and T. E. Hogen-Esch, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 634 (1982). (f) C. C. Meverden and T. E. Hogen-Esch, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **4**, 563 (1983). (g) M. Tardi and P. Sigwalt, *Eur. Polym. J.*, **8**, 151 (1972). (h) M. Tardi and P. Sigwalt, *Eur. Polym. J.*, **9**, 1369 (1973).
49. M. Morton, *Anionic Polymerization*, Principles and Practice, Academic Press, 1983.
50. (a) M. Tardi and P. Sigwalt, *Eur. Polym. J.*, **8**, 151 (1972). (b) M. Tardi and P. Sigwalt, *Eur. Polym. J.*, **9**, 1369 (1973).
51. (a) I. G. Krasnoselskaya and B. L. Erussalimsky, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 191 (1985). (b) I. G. Krasnoselskaya and B. L. Erussalimsky, *Acta polymerica*, **37**, Nr2. 73 (1986).
52. C. L. Lee, N.-G. Kang, Y.-S. Cho, J.-S. Lee, and J. J. Kim, *Optical Materials*, **21**, 119 (2002).
53. Y.-D. Shin, S.-H. Han, S. Samal, and J.-S. Lee, *J. Polym. Sci. Part A*, **43**, 607 (2005).
54. H. L. Hsieh and R. P. Quirk, *Anionic polymerization*, Marcel Dekker, New York, 1996.
55. T. Ishizone, K. Yoshimura, E. Yanase, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **32**, 955 (1999).
56. D. Baskaran, S. Chakapani, and S. Sivaram, *Macromolecules*, **28**, 7315 (1995).
57. (a) D. Baskaran, S. Chakapani, and S. Sivaram, *Macromolecules*, **28**, 279 (1997). (b) W. Liu, Y. Yung, C. Chen, Y. Chen, and F. Xi, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 279 (1997). (c) C. P. Novakov and C. B. Tsvetanov, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 741 (1995). (d) D. Baskaran, S. Chakapani, S. Sivaram, T. E. Hogen-Esch, and A. H. E. Muller, *Macromolecules*, **32**, 2865 (1999).
58. (a) T. Ishizone, S. Han, S. Okuyama, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **36**, 42 (2003). (b) S. Han, M. Hagiwara, and T. Ishizone, *Macromolecules*, **36**, 8312 (2003).
59. (a) Y.-S. Cho, J.-S. Lee, and G. Cho, *Polymer*, **43**, 1197 (2002). (b) Y.-S. Cho, H.-K. Lee, and J.-S. Lee, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **203**, 2495 (2002).
60. Y.-S. Cho and J.-S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 638 (2001).
61. R. P. Dreyfuss, Quirk, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1987.
62. (a) R. P. Quirk, T. Yoo, Y. Lee, J. Kim, and B. Lee, *Adv. Polym. Sci.*, **153**, 67 (2000). (b) J. Roovers and S. Bywater, *Macromolecules*, **5**, 384 (1972). (c) J. Roovers and S. Bywater *Macromolecules*, **7**, 443 (1974). (d) G. S. Grest, L. J. Fetters, J. S. Huang, and D. Richter, *Adv. Chem. Phys.*, **94**, 67 (1996) (e) N. Hadjichristidis and J. Roovers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 2521 (1974).
63. (a) T. Sasaki and E. T. Kaiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 380 (1989). (b) V. R. Reichert and L. J. Mathias, *Macromolecules*, **27**, 380 (1994). (c) M. Oka, A. Nakahama, *Polym. Bull.*, **11**, 447 (1984). (d) L. J. Mathias, V. R. Reichert, and A. V. G. Muir, *Chem. Mater.*, **5**, 4 (1993). (e) V. R. Reichert and L. J. Mathias, *Macromolecules*, **27**, 380 (1994). (f) N. Hadjichristidis, *Chem. Rev.*, **101**, 3747 (2001).
64. N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci; Part A :Polym. Chem.*, **37**, 857 (1999).
65. T. Fujimoto, H. Zhang, T. Kazama, Y. Isono, H. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Polymer*, **33**, 2208 (1992).
66. (a) R. P. Quirk and T. Yoo, *Polym. Bull.*, **31**, 29 (1993). (b) R. P. Quirk, and T. Yoo, *J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem.*, **A31**, 911 (1994). (c) R. P. Quirk and Y. Tsai, *Macromolecules*, **31**, 8016 (1998).
67. (a) A. Hirao and M. Hayashi, *Acta Polym.*, **50**, 219 (1999). (b) A. Hirao, M. Hayashi, and N. Haraguchi, *Macromol. Rapid. Commun.*, **21**, 1171

- (2000). (c) A. Hirao, M. Hayashi, Y. Tokuda, N. Haraguchi, T. Higashihara, and S. W. Ryu, *Polym. J.*, **34**, 633 (2002).
68. A. Hirao, M. Hayashi, S. Loykulant, K. Sugiyama, S. W. Ryu, N. Haraguchi, A. Matsuo, and T. Higashihara, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 111 (2005).
69. R. Francis, B. Lepoittevin, D. Taton, and Y. Gnanou, *Macromolecules*, **35**, 9001 (2002)
70. H. Iatrou and N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, **25**, 4649 (1992).
71. S. W. Ryu and A. Hirao, *Macromolecules*, **33**, 4765 (2000).
72. A. Hirao and M. Hayashi, *Macromolecules*, **35**, 7224 (2002).
73. (a) A. Hirao, Y. Tokuda, K. Morifuji, and M. Hayashi, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1606 (2001). (b) A. Hirao, A. Matsuo, K. Morifuji, Y. Tokuda, and M. Hayashi, *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 680 (2001).
74. (a) A. Hirao and T. Higashihara, *Macromol Symp.*, **215**, 57 (2004). (b) T. Higashihara and A. Hirao, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **42**, 4535 (2004).
75. (a) M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, and S. Lifson, *Science*, **268**, 1860 (1995). (b) K. Maeda and Y. Okamoto, *Macromolecules*, **31**, 1046 (1998). (c) J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, and G.-P. Mao, *Science*, **273**, 343 (1996). (d) S. Mayer and R. Zentel, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1973 (2001). (e) C. W. G. A. J. Fishwick, A. J. Beevers, L. M. Carrick, C. D. Whitehouse, A. Aggeli, and N. Boden, *Nano Lett.*, **3**, 1475 (2003). (f) S. Alenmark, *Chirality*, **15**, 409 (2003). (g) J.-W. Park and E. L. Thomas, *Adv. Mater.*, **15**, 7 (2003). (h) S. H. Han, J.-W. Kang, Y.-D. Shin, J.-S. Lee, J.-J. Kim, and J. W. Wu, *J. Opt. Soc. Am. B*, **18**, 298 (2001). (h) 안준환, Ph.D Thesis, Dept. MSE, GIST, 2005.
76. (a) V. E. Shashoua, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3156 (1959). (b) V. E. Shashoua, W. Sweeny, and R. F. Tietz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 866 (1960). (c) A. J. Bur, and L. Fetters, *J. Chem. Rev.*, **76**, 727 (1976).
78. (a) M. Goodman and S. Chen., *Macromolecules*, **3**, 398 (1970). (b) M. Goodman and S. Chen., *Macromolecules*, **4**, 625 (1971). (c) M. M. Green, R. A. Gross, C. Crosby III, and F. C. Schilling, *Macromolecules*, **20**, 992 (1987). (d) S. Lifson, C. Andreola, N. C. Peterson, and M. M. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8850 (1989). (e) M. M. Green, C. A. Khatri, M. P. Reidy, and K. Levon, *Macromolecules*, **26**, 4723 (1993). (f) Y. Okamoto Y. Nagamura, K. Hatada, C. Khatri, and M. M. Green, *Macromolecules*, **25**, 5536 (1992). (g) Y. Okamoto, M. Matsuda, T. Nakano, and Yashima *Eur. Polym. J.*, **25**, 391 (1993). (h) Y. Okamoto, M. Matsuda, T. Nakano, and Yashima, *E. J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **32**, 309 (1994). (i) K. Maeda and Y. Okamoto, *Macromolecules*, **32**, 974 (1999).
79. (a) N. Fukuwatari, H. Sugimoto, and S. Inoue, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 1 (1996). (b) T. Ikeda, H. Sugimoto, and S. Inoue, *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, **A(34)**, 1907 (1997).
80. (a) V. E. Shashoua, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3156 (1959). (b) V. E. Shashoua, W. Sweeny, and R. F. Tietz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 866 (1960).
81. (a) T. E. Patten and B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5066 (1991). (b) S. M. Hoff and B. M. Novak, *Macromolecules*, **26**, 436 (1993). (c) S. M. Hoff and B. M. Novak, *Macromolecules*, **26**, 4067 (1993). (d) T. E. Patten and B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1906 (1996). (e) T. E. Patten and B. M. Novak, *Macromolecules*, **29**, 5882 (1996). (f) S. H. Goodson and B. M. Novak, *Macromolecules*, **34**, 3849 (2001).
82. T. E. Patten and B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1906 (1996).
83. (a) J. Wang, R. Nomura, and T. Endo, *Chem. Lett.*, 909 (1996). (b) J. Wang, R. Nomura, and T. Endo, *Macromolecules*, **29**, 2707 (1996).
84. (a) J.-S. Lee and S.-W. Ryu, *Macromolecules*, **32**, 2085 (1999). (b) Y.-D. Shin, J.-H. Ahn, and J.-S. Lee, *Polymer*, **424**, 7979 (2001).
85. (a) Y.-D. Shin, S.-Y. Kim, J.-H. Ahn, and J.-S. Lee, *Macromolecules*, **34**, 2408 (2001). (b) Y.-D. Shin, J.-H. Ahn, and J.-S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1041 (2001). (c) J.-H. Ahn, Y.-D. Shin, S.-Y. Kim, and J.-S. Lee, *Polymer*, **44**, 3847 (2003). (d) J.-H. Ahn and J.-S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 571 (2003).
86. J.-H. Ahn, Y.-D. Shin, G. Y. Nath, S, -Y. Park, M. S. Rahman, S. Samal, and J.-S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4132 (2005).
87. G. Odian. *Principles of Polymerization* 3rd Ed., John wiley & Sons, Inc., (1991).
88. (a) Y. Iwakura, K. Uno, and N. Kobayashi, *J. Polym. Sci., A-1*, **6**, 1087 (1968). (b) T. E. Patten

- and B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1906 (1996). (c) K. Ute, T. Asai, Y. Fukunishi, and K. Hatada, *Polym. J.*, **27**, 445 (1995). (d) S. Kazunori, A. Kouju, A. Jun, and D. Masaur, *Macromolecules*, **36**, 5878 (2003).
89. (a) J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, and G.-P. Mao, *Science*, **273**, 343 (1996). (b) J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, and S. S. Hwang, *Macromolecules*, **28**, 1688 (1995). (c) A. M. Urbas and E. L. Thomas, *Adv. Mater.*, **14**, 1850 (2002).
90. (a) M.-S. Lee, B.-K. Cho, and W.-C. Zin, *Chem. Rev.*, **101**, 3869 (2001). (b) S. Forster, M. Antonietti, *Adv. Mater.*, **10**, 195 (1998). (c) E. L. Thomas, J. T. Chen, and M. J. E. O'Rourke, *Macromol. Symp.*, **117**, 241 (1997). (d) K. Ishizu, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 1383 (1998). (e) S. Forster and T. Plantenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 688 (2002). (f) H.-A. Klok and S. Lecommandoux, *Adv. Mater.*, **13**, 1217 (2001).
91. W. P. Jr. Baker, U.S. Patent No. 3, 225, 119 (1965).
92. R. A. Godfrey and G. W. Miller, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **7**, 2387 (1969).
93. J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, and G.-P. Mao, *Science*, **273**, 343 (1996).
94. S. M. Hoff and B. M. Novak, *Macromolecules*, **26**, 4067 (1993).
95. J. Wu, E. M. Pearce, and T. K. Kwei, *Macromolecules*, **34**, 1828 (2001).
96. J.-S. Lee and S.-W. Ryu, *Macromolecules*, **32**, 2085 (1999).
97. Y.-D. Shin, S.-H. Han, S. Samal, and J. -S. Lee, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **43**, 607 (2005).
98. A. Vazaios, M. Pitsikalis, and N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3094 (2003).
99. G. Zorba, A. Vazaios, M. Pitsikalis, and N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **43**, 3533 (2005).
100. K. Maeda, M. Matsunaga, H. Yamada, and Y. Okamoto, *Polymer*, **29**, 333 (1997).