

리빙 음이온중합

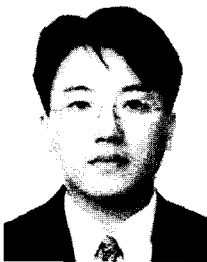
안 준 환 · 이 재 석

1. 서 론

리빙중합은 단량체가 모두 중합된 후, 말단의 활성종이 살아 있기 때문에 다시 같은 단량체나 다른 단량체를 반응기에 넣으면 계속해서 중합이 가능하며, 반응시간에 따라 중합도를 제어할 수 있다.^{1,2} 또한 분자량을 제어할 수 있을 뿐만 아니라, 단분산의 고분자 그리고 나노구조가 제어된 각종 스타, 분기, 브러시 등의 고분자를 얻을 수 있다. 리빙중합의 장점을 이용한다면, 나노테크놀로지의 한 분야로서, 성분이 다른 고분자 간의 나노구조를 설계대로 제어하고 합성할 수 있다. 이러한 리빙중합법으로는 최근에 많은 연구가 진행되고 있는 라디칼을³⁻⁵ 비롯하여 음이온,⁶ 양이온,⁷ 개환중합법⁸ 등이 있다. 그 중에서도 리빙 음이온중합법은 고분자의 분자량을 가장 쉽게 조절할 수 있고 블록 공중합체의 합성이 가능할 뿐만 아니라 블록의 길이

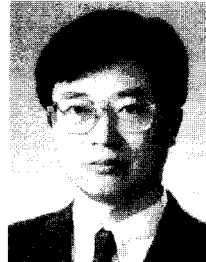
를 조절함으로써 고분자 미세 구조까지 제어할 수 있다.

리빙중합의 특징은 시간에 따라 중합도가 증가하고, 고분자로의 전환율의 증가에 따라 고분자의 분자량도 비례하여 증가한다 (**그림 1(a)**). **그림 1(b)**에서 보여주는 바와 같이 성장종은 어느 정도 계속 활성을 유지하여 단량체 A를 100% 중합한 후, 단량체 B를 첨가하면 중합이 계속해서 이루어진다. 즉 같은 종류의 단량체를 넣었을 때는 post 중합이, 다른 단량체를 넣었을 때는 블록 공중합이 가능하다. 또한 전환율에 관계없이 분자량 분포 (MWD)가 단분산에 가깝다 (**그림 1(c)**). 또한 리빙 말단에 관능기를 부여함으로써 텔레케릭 고분자의 합성도 가능하다. **그림 2**는 SEC로부터 얻은 곡선으로 post 중합이나 블록 공중합을 할 경우 단독(A) 고분자가 남아 있지 않고, 분자량이 A에서 B로 증가함을 나타낸다.



안준환

1989~ 경상대학교 고분자공학과(학사)
1994
1997~ 경상대학교 고분자공학과(석사)
1999
1999~ 광주과학기술원 신소재공학과
현재 박사과정



이재석

1979 전남대학교 화학공학과(학사)
1981 한국과학기술원 화학공학과(석사)
1989 Tokyo Institute of Technology
고분자화학(박사)
1989~ RIKEN, Japan, Special Re-
1992 searcher
1992~ Univ. of Oklahoma, Research
1993 Associate
1993~ RIKEN, Japan, Frontier Re-
1994 searcher
1999~ Virginia Polytechnic Institute,
2000 Visiting Professor
1994~ 광주과학기술원 신소재공학과
현재 교수

Living Anionic Polymerization

광주과학기술원 신소재공학과 (Jun-Hwan Ahn and Jae-Suk Lee, Dept. of Materials Science and Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology (K-JIST), 1 Oryong-dong, Buk-gu, Kwangju 500-712, Korea)

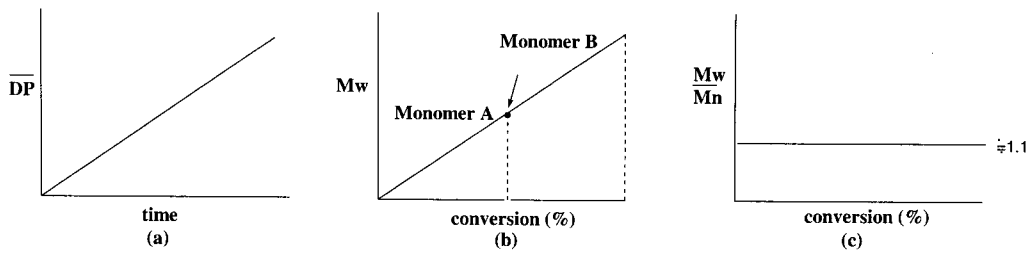


그림 1. 리빙중합의 특징 그래프.

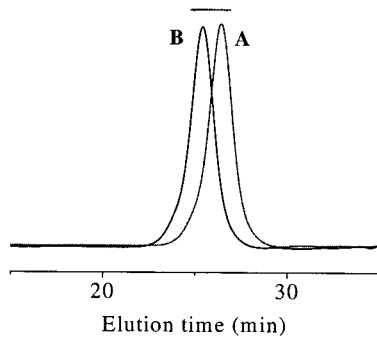


그림 2. 리빙중합의 SEC 곡선.

본 고에서는 일반적인 비닐 단량체의 리빙 음이온중합, 관능기를 갖는 단량체의 리빙 음이온중합, 음이온중합에 의한 스타 고분자 합성, 그리고 본 연구실에서 연구하고 있는 광기능성을 갖는 카르바졸과 피리딘을 갖는 스티렌과 메타크릴레이트의 리빙 음이온중합, 최초로 리빙성이 발견된 폴리이소시아네이트의 리빙 음이온중합, 마지막으로 리빙중합에 의해 합성된 블록 공중합체의 나노소재 제조에의 응용에 대해서 소개하고자 한다.

2. 비닐 단량체의 리빙 음이온중합

2.1 리빙 음이온중합

연쇄중합은 개시제에 따라서 이온중합과 라디칼중합으로 크게 나눌 수 있다. 라디칼중합에서는 말단 라디칼끼리의 이분자 반응에 의해 정지반응이 일어나 리빙중합이 어려운데 반해, 이온중합 시 말단 활성종은 상호 반발하여 반응이 일어나지 않는다. 라디칼중합은 비닐기의 공명 안정화의 정도에 따라서 반응성이 결정되는 반면, 이온중합은 비닐기에 결합되어 있는 화학 구조의 극성에 의해서 반응성이 결정된다. 그림 3에서와 같이 치환체가 전

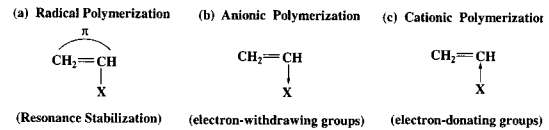


그림 3. 이온중합 단량체의 치환체에 의한 영향.

표 1. 범용 비닐 단량체의 Q-e 값

단량체	Q	e	양이온 중합	음이온 중합
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	0.02	-1.80	⊙	X
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0.98	-1.27	⊙	O
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1.00	-0.80	O	O
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	0.42	0.62	X	O
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}=\text{N} \end{array}$	0.60	1.20	X	⊙

자를 안정화시킬 수 있는 단량체의 경우 음이온중합이 쉽게 일어날 수 있다. 대표적인 단량체의 예를 표 1에 나타내었다.

표 1에서 보여준 Q-e 값으로부터 라디칼중합, 음이온중합, 양이온중합의 가능성을 예측할 수 있으며, 특히 극성의 정도를 표시하는 e 값에 의해서 음이온중합 또는 양이온중합의 가능성을 예측할 수가 있다.

2.2 리빙 음이온중합

리빙 이온중합에서 이미 설명했지만, 음이온중

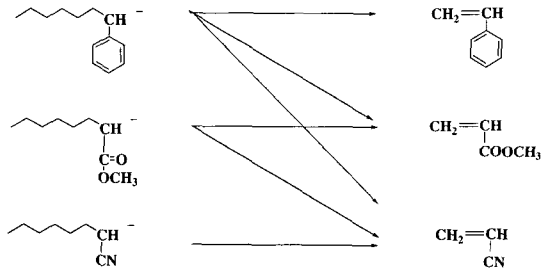


그림 4. 단량체의 치환체에 따른 카바니온의 반응성.

합은 단량체의 극성에 대한 물성이 중요하다. 특히 극성에 따라서 반응성이 다르기 때문에 블록 공중합체의 합성에 있어서 단량체의 중합 순서의 결정은 중요하다. 비닐기에 전기 흡인성 치환기를 갖는 단량체가 음이온중합의 대상이 된다. 약한 활성 탄소 음이온의 베타 탄소 값이 자기와 같거나 큰 양의 극성을 갖는 단량체(아크릴레이트)를 공격할 수 있으나, 강한 양의 극성(e 값)을 갖고 있던 단량체의 활성탄소 음이온이 자기보다 적은 극성(e 값)을 갖는 단량체(스티렌)를 공격하여 중합을 시킬 수 없다. 이것은 그림 4의 화학식으로 설명할 수 있다.

대표적인 음이온 단량체로는 스티렌, α -메틸스티렌, 부타디엔, 이소프렌, 메타크릴레이트를 들 수 있는데, 이들 중 메타크릴레이트를 제외하고 극성 e 값이 음이므로 강한 활성 탄소 음이온을 사용하여야 중합이 가능하고, 먼저 α -메틸스티렌을 개시하고 이소프렌, 스티렌 순으로 개시해야만 중합이 가능하다.

3. 관능기를 갖는 단량체의 음이온중합

관능기를 갖는 단량체의 음이온중합은 일본의 Nakahama 그룹과 Hirao 그룹에 의해서 적극적으로 연구되었는데, 관능기를 보호하는 방법으로 관능기 (amino, hydroxy, mercapto, carboxy groups)를 갖는 스티렌 유도체의 리빙 음이온중합을 성공시켰다.⁹ 이러한 관능기를 가지는 단량체의 경우에는 활성 말단이 단량체에 포함된 활성 수소를 공격하기 때문에 설계대로의 중합체를 얻기가 어렵다. 그림 5에서 보는 바와 같이 관능기 (OH; *t*-butyldimethylsilyl기, COOH; *t*-butyl, oxazoline 유도체, NH₂; (trimethylsilyl)₂, etc.)를 먼저 보호기와 반응하여 관능기를 보호한 후 중합체를 얻고, 다시

탈리반응에 의해서 관능기를 정량적으로 생성하였다.

관능기를 함유한 고분자는 기능을 갖는 소재로서 추가적인 반응에 이용되거나, 상용성을 높이는 용도 등의 재료로 유용하게 사용 가능하리라 사료된다. Nakahama 등은 스티렌, 부타디엔, 메타크릴레이트에 여러 가지 관능기를 도입하여 음이온중합하였으며, 리빙 음이온중합이 가능했던 단량체를 그림 6에 나타내었다.¹⁰

그리고 활성 실릴기 (Si-O-C, Si-N-C, Si-H, etc.)를 가진 스티렌, 부타디엔, 메타크릴레이트 등은 음이온중합에 의해서 리빙 고분자를 얻을 수 있으며, 대표적인 단량체는 그림 7과 같다.¹¹ 일본의 Hirao 그룹에서는 글루코스를 함유하는 단량체의 관능기 (-OH)를 보호하여 좁은 분자량 분포와 설계대로의 분자량을 갖는 고분자를 합성하였다 (그림 8(b)).^{9(b)}

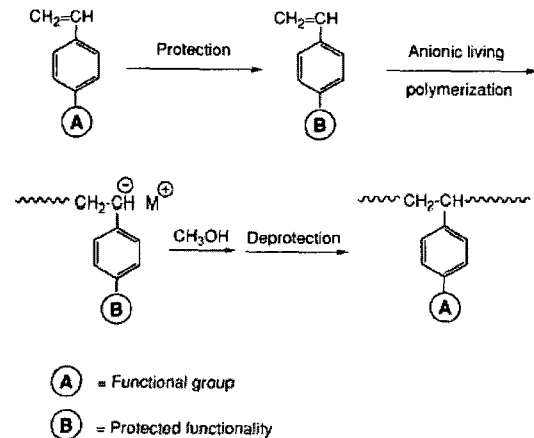


그림 5. 기능성 단량체의 보호 (protection)와 음이온중합 기구.¹⁰

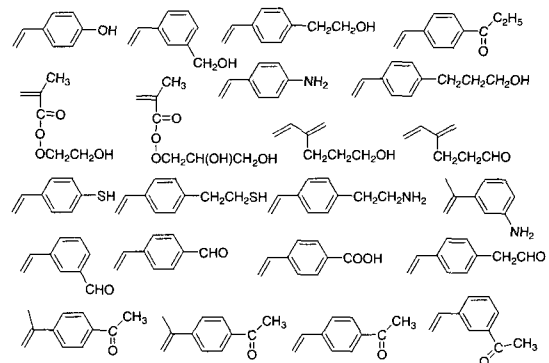


그림 6. 리빙 음이온중합이 가능한 관능기를 가진 비닐 단량체들.¹⁰

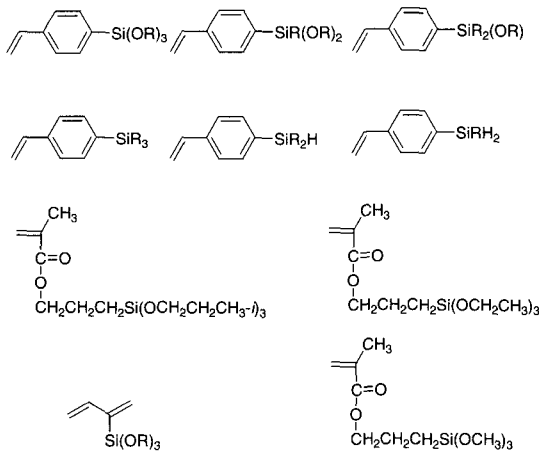


그림 7. 활성 실릴기를 가진 비닐 단량체들.¹¹

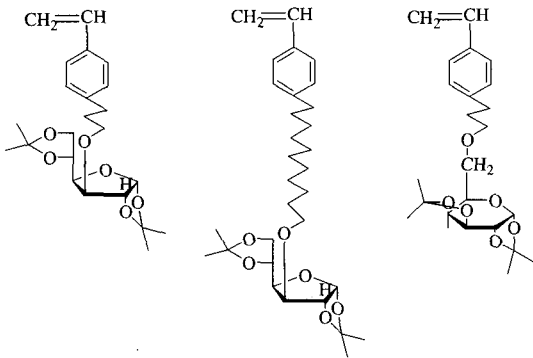


그림 8. 당을 함유한 비닐 단량체들.^{9(b)}

4. Miktoarm 스타(μ -star) 고분자의 합성

최근 사슬의 분자량이 다르거나 (molecular weight asymmetry), 화학조성이 다른 (chemical asymmetry) 스타 고분자의 합성에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 용어로서 miktoarm (그리스어원으로 $\mu\kappa\tau\omicron\varsigma$, '혼합'의 뜻) 스타 고분자는 화학적으로 조성이 다른 스타 고분자를 뜻한다. 헤테로암(hetero arms, 그리스어원으로 $\epsilon\tau\epsilon\rho\varsigma$, '다른'의 뜻) 스타 고분자는 이러한 범주의 고분자를 수용하는데는 부족하다. 분자량이 다른 가치를 가진 스타 고분자는 miktoarm 단일고분자로 고려되어질 수 있으며, 화학적 조성이 유사한 가치를 가지지만 다른 말단기를 가진 고분자 또한 이러한 범주에 포함될 수가 있다. 다시 말하면, 위상학적으로 (topology) 비대칭일 경우 μ -스타 고분자라고 한다. 그 예를 그림 9에 나타내었다.¹²

합성법으로 자체적으로 중합이 가능한 디비닐벤젠 (divinylbenzene, DVB)이나, 중합이 되지 않는 디페닐에틸렌 유도체 (double diphenylethylene, DDPE)를 이용한 방법, 적절한 연결제(linking agent)를 이용한 다관능성 치환반응 방법이 있다.

4.1 디비닐벤젠(DVB)을 이용한 스타 고분자의 합성

DVB를 이용한 miktoarm 스타의 합성은 Eschwey와 Burchard에 의해서 처음으로 알려졌으며,¹³ Rempp와 공동연구자에 의해서 개발되어 졌다. 합성 방법은 그림 10과 같이 행해졌다.¹⁴ DVB를 이용한 방법은 A_nB_n 의 구조를 갖는 고분자가 얻어지며 이 방법에 의해서는 구조의 제어는 어려울 뿐 아니라, B 가지의 분석이나, 분리의 어려움이 있다. 그리고, 잔존하는 DVB의 이중결합으로 인해 루프(분자내 반응)나 네트워크(분자간 반응)가 형성된다.

4.2 이중 디페닐에틸렌(DDPE)을 이용한 스타 고분자의 합성

Höcker와 Latterman은 1976년에 리빙사슬에 자체적으로는 중합되지 않는 1,4-bis(1-phenyl-

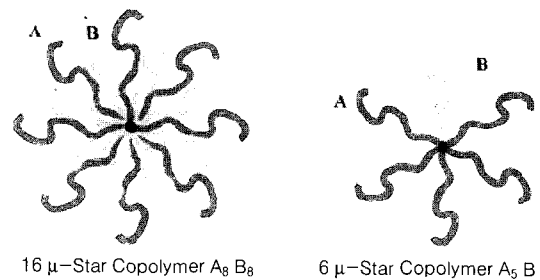


그림 9. Miktoarm 스타 고분자.¹²

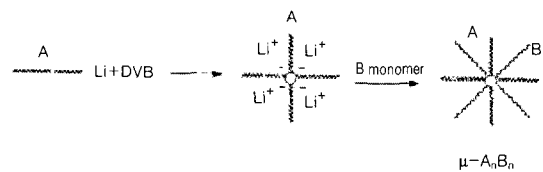


그림 10. 디비닐벤젠(DVB)과 리빙 고분자를 이용한 스타 고분자의 합성.¹⁴

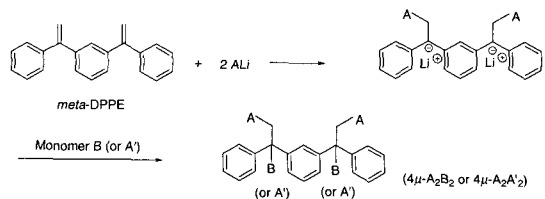


그림 11. meta-DPPE 양방향 리튬 개시제의 합성.¹⁷

vinyl)benzene을 이용하여 4- μ -스타 고분자를 처음으로 합성하였다.¹⁵ 이어 1978년에는 Szwarc과 그 공동연구자에 의해서 PSLi 리빙 고분자를 벤젠에서 여러 가지 디비닐 화합물을 이용하여 부가되는 연구를 하였다.¹⁶ 그리고, 1983년에 Leitz와 Höcker는 벤젠 하에서 *meta*-DPPE의 양방향 리튬 개시제를 효율적으로 합성하였다.¹⁷

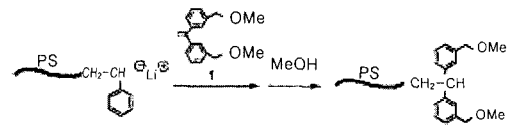
Quirk과 공동연구자는 “리빙 연결방법 (Living Linking Method)”에 의해서 3- μ , 4- μ 스타 고분자를 합성하였다.^{18,19} *para*-DPPE를 이용하여 μ -A₂B와 μ -ABC 스타 고분자를 만들고, *meta*-DPPE를 이용하여 A₂B₂ μ -스타 고분자를 만들었다. 또한 이 방법을 확장하여 트리플 DPE인 1,3,5-tris(1-phenylethyl)benzene을 이용하여 6- μ 스타 고분자를 만들고자 하였다. 하지만 이 방법의 문제점은 처음 개시되는 부분과 나머지 두 사이트의 개시 속도상수가 달라 바이모달의 분자량 분포가 얻어졌다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 극성의 화합물을 첨가하여 중합을 시도하였다. 이러한 Quirk의 방법은 ω -관능기의 μ -스타 고분자를 합성하는데 유용하다.

최근에 Hirao 그룹에서는 음이온중합에 의해 보다 정밀한 다분기 고분자를 합성하였다.²⁰ 먼저 리빙 고분자와 1,1-[bis(3-methoxymethylphenyl)]ethylene을 반응시켜 말단에 기능화된 고분자를 먼저 합성한다. 다음 반응을 위하여 BCl₃를 사용하여 클로로메틸그룹으로 전환시킨 후, 다른 리빙 고분자와 반응하면 3- μ -스타 고분자를 합성할 수 있다(그림 12). 더 나아가 헤테로 4분기 ABC₂ 스타 고분자를 합성하는 방법을 그림 13에 나타내었다. Hirao 그룹에 의한 합성법의 장점은 제어된 분자량을 갖는 고분자를 한 개의 고분자 사슬에 원하는 수만큼, 원하는 위치에 고분자 사슬을 도입할 수 있고, 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.

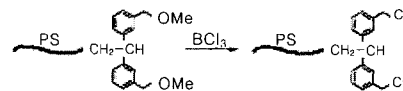
4.3 클로로실란(Chlorosilane)을 이용한 스타 고분자의 합성

규칙적인 스타 고분자는 리빙 고분자를 과량 사용하여 클로로실란 유도체와 반응하여 합성한다. 완전한 반응을 위하여 과량의 리빙 고분자가 사용되어야 하며, μ -스타 고분자를 만들기 위해서는 각각의 염소(chlorine)는 단계적으로 치환되어야

(1) Prepolymer Preparation



(2) Quantitative Transformation in Chloromethyl Group



(3) Synthesis of 3-Armed Star Polystyrene

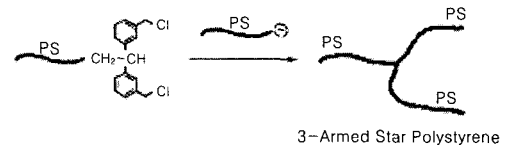


그림 12. 3-분기 스타 고분자의 합성.²⁰

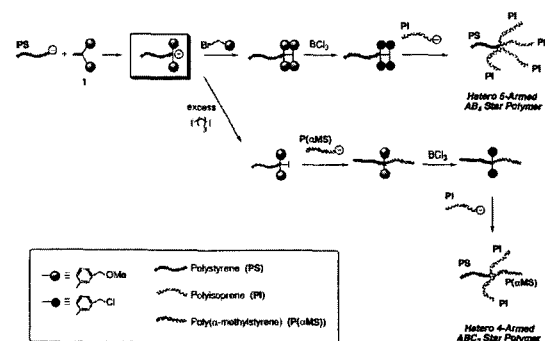


그림 13. 4-분기 스타 고분자의 합성.²⁰

한다. 완벽한 구조를 제어하기 위해서는 리빙 고분자의 사슬말단과 Si-Cl의 다른 반응성을 고려해야만 한다. 이러한 반응은 말단 탄소의 입체장애의 역순으로 나타나며 (i.e., BDLi > IsLi > StLi > DPeli), 분자량, 계의 환경 (polarity), 온도 등의 영향을 받는다.

트리클로로메틸실란 (CH₃SiCl₃)과 테트라클로로실란 (SiCl₄)이 3- μ , 4- μ -스타 고분자를 합성하는데 가장 좋은 연결제이다. Pennisi와 Fetter는 먼저 과량의 실란 화합물의 염소기를 리빙 고분자로 치환한 후, 과량의 클로로실란은 진공하에서 제거하고 다른 리빙 고분자와 반응하여 3- μ 스타 고분자를 합성하였다.²¹⁻²³

Tsiang에 의해 연구된 (PS-*b*-PS) (PB)₃의 4- μ

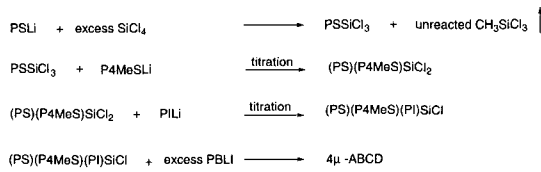


그림 14. 4- μ -스타 고분자의 합성.²⁵

-스타 고분자는 먼저, 리빙 폴리부타디엔과 SiCl₄를 3:1로 반응한 후에 (PS-*b*-PS)Li를 부가하여 합성하였다.²⁴ 3- μ -ABC의 터폴리머는 먼저 리빙 고분자와 과량의 CH₃SiCl₃을 이용하여 하나를 먼저 치환하고 적정에 의해서 두 번째 사슬을 도입하고 마지막으로 나머지 다른 리빙 고분자를 도입하여 합성하였다. 4- μ -스타 고분자는 3- μ -스타 고분자와 마찬가지로 첫 번째 사슬을 도입한 후 두 번째, 세 번째는 적정에 의하여 도입하고, 마지막으로 다른 리빙 고분자를 도입하여 합성하였다. PS, poly(4-methyl styrene), PI와 PB의 다른 가지들 가진 miktoarm 고분자의 합성을 그림 14에 나타내었다.²⁵ 이 외에도, 2-bis(trichlorosilyl)ethane,²⁶ hexadecachlorosilane, tetrahexcontachlorosilane 등의²⁷ 연결체를 이용하여 다가지 (multi-br-anch) 스타 고분자를 합성하였다.

5. 광기능성 그룹을 함유하는 단량체의 음이온중합

5.1 카르바졸을 함유하는 메타크릴레이트의 음이온중합

광기능성 그룹으로 카르바졸을 함유하는 메타크릴레이트 유도체 (그림 15)로서 2-(*N*-carbazolyl)ethyl methacrylate (CzMA)를 합성하여 개시제 칼륨-나프탈렌 (K-Naph)을 이용하고 테트라하이드로퓨란 (THF) 하에서 중합하였다. 이때 단량체 내에 존재하는 불순물을 제거하고, 중합 시 발생할 수 있는 부반응을 방지하기 위하여 단량체 내에 diethylzinc (Et₂Zn)를 첨가하였다. -78 °C에서 3 시간 동안 중합한 결과 중합 수율이 100%, 분자량 분포도 1.1 이하의 좁은 분자량 분포를 갖는 고분자를 얻었다.²⁸

카르바졸을 포함한 단량체의 중합시간은 일반적인 메타크릴레이트보다 많은 시간이 필요하였다. ¹H-, ¹³C-NMR를 이용하여 본 중합계를 확인한

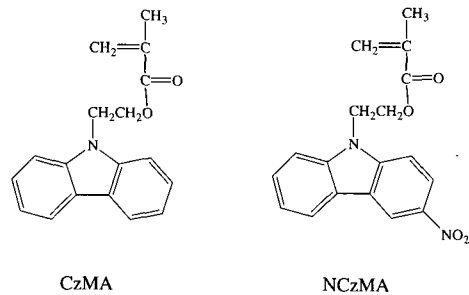


그림 15. 카르바졸을 함유하는 메타크릴레이트 유도체.²⁸

결과 Et₂Zn가 카보닐 그룹과 착체를 형성하는 것으로 확인되어, 이로 인해서 성장 고분자 말단의 반응성이 떨어지게 되어 반응시간이 장시간 요하게 된다는 것을 알았다. Et₂Zn의 카르보닐기에의 착체 형성으로 일반적인 메타크릴레이트의 음이온중합에서 일어나는 부반응을 억제시켜 주는 것으로 나타났다. 본 연구는 부반응이 잘 일어나는 메타크릴레이트이면서 불순물을 완전히 제거하기 어려운 고상 단량체를 첨가해 Li₂Zn을 사용하여 완벽하게 리빙성을 찾았다는데 그 의의가 있다.

일반적으로 전자 받개 그룹을 함유하는 단량체는 음이온중합에 있어서 부반응을 일으키는 것으로 알려져 있어서, 현재까지 니트로 그룹을 함유하는 단량체의 음이온중합은 보고된 바가 없다. 따라서, CzMA의 중합 결과를 토대로 기능성 그룹으로 니트로 그룹을 함유한 카르바졸의 메타크릴레이트 (그림 15, 2-(3-nitrocarbazolyl)ethyl methacrylate (NCzMA))를 합성하여 음이온중합을 시도하고, CzMA와 동일하게 Et₂Zn를 단량체 내에 첨가하여 그 영향을 검토하였다.^{28(b)}

NCzMA의 고분자의 합성은 -78 °C에서 CzMA와 동일하게 행하였다. 중합 결과, Et₂Zn가 첨가되지 않거나 단량체의 양보다 적은 양의 Et₂Zn가 첨가되는 경우는 넓은 분자량 분포를 갖거나 고분자를 얻을 수 없었다. 또한 개시제로서 K-Naph 혹은 (1,1,4,4-tetraphenylbutanediyl) dipotassium를 사용하여 중합을 행하였을 때에도 역시 좁은 분자량 분포를 갖는 고분자를 얻을 수 없었다. 단지 개시제의 세기를 약화시킨 메타크릴레이트 음이온을 사용하고 Et₂Zn를 단량체 농도 이상으로 사용한 경우에만 1.3 정도의 좁은 분자량 분포를 갖고 분자량이 제어된 고분자를 얻을 수 있었다.^{28,29} NCzMA의 카르보닐기와 니트로 그룹에 Et₂Zn의 착체 형성으로 부반응을 억제하여, 니트로 그룹을 함유한

단량체를 비교적 리빙적으로 음이온중합이 가능하였다. 또한 CzMA와 스티렌 혹은 메타크릴레이트(MMA)와의 블록 공중합체뿐만 아니라 NCzMA와 스티렌, NCzMA와 MMA, CzMA와 NCzMA의 분자량이 제어된 블록 공중합체를 합성하였다.

5.2 카르바졸을 함유하는 스티렌 유도체의 음이온중합

스티렌의 리빙 음이온중합은 대량 생산을 행할 수 있을 만큼 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 스티렌이 기능성 그룹을 갖는 경우, 중합 도중에 부반응이 발생하기 때문에 이를 해결하기 위한 연구가 아직까지 진행되고 있다. 그 대표적인 예로서 스티렌 유도체의 *para* 위치에 전자를 공여하는 그룹이 있는 경우에 부반응에 의해서 분자량의 제어와 분자량 분포를 좁게 하기가 어렵다고 보고되었다.³⁰ 본 연구에서는 카르바졸을 측쇄로 갖는 스티렌 유도체의 음이온중합을 위해 4-(9-carbazolylmethyl styrene) (CMS)과 9-(4-vinylphenyl-4-yl)carbazole (VPCz)를 합성하였다 (그림 16). CMS는 THF에서 K-Naph 개시제에 첨가하여 고분자를 얻었다.³¹

-45 °C에서 얻은 CMS 고분자의 분자량은 계산치와 실측치 간의 차이가 많고, 분자량 분포도 2.0 정도로 넓은 것을 확인할 수 있었다. 또한 반응 시간이 10분에서 60분으로 연장하여도 수율이 50%에서 60%로 크게 변화가 없다는 것을 알 수 있었다. 이는 온도가 높은 상태에서 활성이 살아 있는 고분자 사슬의 말단이 CMS 단량체 내에 존재하는 메틸렌 그룹을 공격하여 반응이 정지되기 때문인 것으로 사료되며, 스티렌과 기능성 그룹 사이에 메틸렌 그룹이 있는 경우, 중합도중 고분자 활성 말단이 메틸렌 그룹을 공격하여 제어된 고분자의 합성이 어렵다는 보고로부터 확인할 수 있다.³² 최근 메틸렌 그룹을 포함하지 않는 VPCz의 음이온중합으로부터 리빙적인 결과를 얻고 있으므로 장차 메틸렌의 영향을 정확하게 확인할 수 있을 것이다.

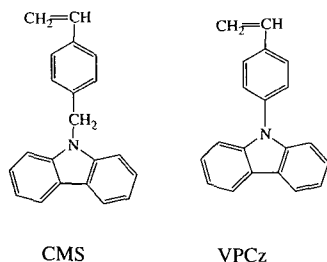


그림 16. 카르바졸을 포함한 스티렌 유도체.

온도가 낮은 -78 °C에서는 CMS의 부반응이 어느 정도 억제되어 분자량 분포가 1.4 정도로 낮아짐을 확인할 수 있었다. 또한 계산된 분자량과 관측된 분자량이 잘 일치함을 볼 수 있다. 하지만 중합도중에 결정화 현상이 발생하여 고분자의 수율을 정량적으로 얻지는 못하였다.³¹ CMS 단독중합 후, 제 2의 단량체로서 스티렌, MMA 혹은 CzMA를 첨가하였을 때 블록 공중합체가 합성되는 것을 알 수 있었다. 이는 CMS 말단이 활성을 유지하고 있어 제 2의 단량체가 첨가되면 중합이 계속해서 일어날 수 있음을 의미한다.

5.3 피리딘을 함유하는 스티렌 유도체의 음이온중합

피리딘 치환체를 파라 위치에 가진 스티렌 유도체, 2-(4-비닐페닐) 피리딘(VPPy)을 스즈키 커플링 반응을 이용하여 합성하였다 (그림 17).³³ 개시제인 *s*-BuLi를 이용하여 -78, -45, 0, 25 °C에서 VPPy를 음이온중합을 하였다. 이 경우, 가지화나 가교화 같은 부반응에 의해서 음이온중합이 조절되지 않았다. 그 결과, 분자량 분포는 넓었고, 분자량은 조절되지 않았으며, 수율 또한 낮았다.

이러한 부반응을 제거하고 카바니온의 반응성을 줄여 안정화시키기 위해 첨가제인 LiCl을 사용하여 -45 °C에서 음이온중합을 하였다. LiCl과 배위를 형성한 *s*-BuLi를 사용하여 음이온중합을 한 경우, 6시간 동안은 부반응 없이 중합이 이루어졌지만, 시간이 지날수록 부반응이 일어났다. 부반응을 일으키는 피리딘의 니트로 음이온이 생성되는 것을 방지하기 위해서 VPPy와 LiCl을 배위결합시켜 음이온중합을 -45 °C에서 하였지만 개시가 되자마자 침전물이 생기면서 부반응이 일어나기 시작하였다. 즉, VPPy와 LiCl이 배위결합을 하여도 카바니온의 반응성이 강해서 다시 피리딘의 두 번째 탄소를 공격하여 부반응을 시작하였다. 이러한 모든 반응성, 부반응 등을 고려하여 위의 두 가지 중합 방법을 조합하여, 카바니온 안정화를 위해 개시제인 *s*-BuLi와 LiCl로 배위를 먼저 형성시켰고, 또한 니트로 음이온이 생성되는 것을 방지하기 위해서

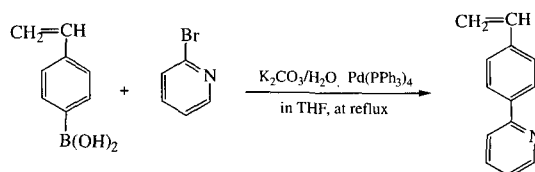


그림 17. 스즈키 커플링 반응에 의한 VPPy의 합성.

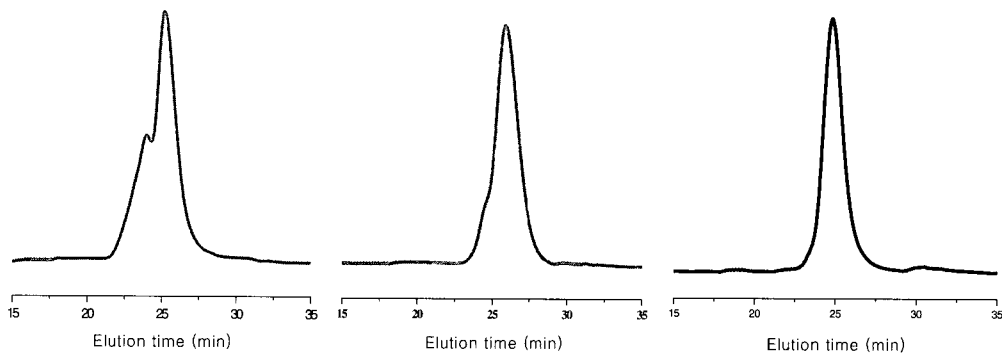


그림 18. 음이온중합 시 LiCl과 VPPy의 비에 따른 SEC 곡선 : (a) VPPy : LiCl = 1 : 0.26, (b) VPPy : LiCl = 1 : 0.9, and (c) VPPy : LiCl = 1 : 1.4.

VPPy와 LiCl을 배위결합시킨 후 $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 3일 동안 중합하였다. 그 결과, 개시와 성장 과정 중에 침전 현상과 어떤 부반응 현상도 관찰되지 않았다. 결과적으로 수율은 100%로 증가하였고, 분자량 분포는 1.15였으며, 분자량 또한 제어되었다. 그림 18에서 보는 바와 같이 단량체와 LiCl의 비를 증가시킴에 따라 단분산의 고분자를 얻을 수 있었고, 이는 GPC를 이용하여 확인하였다.

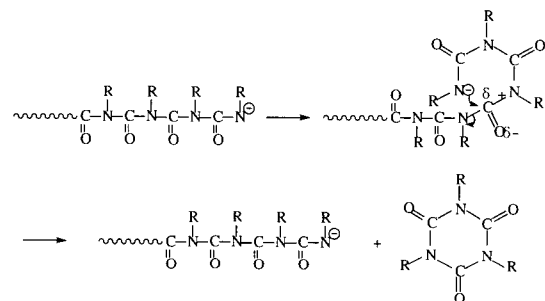


그림 19. 이소시아네이트의 음이온중합 시의 삼량화 메카니즘.

6. 이소시아네이트의 리빙 음이온중합

6.1 폴리이소시아네이트

폴리이소시아네이트(polyisocyanates)는 주쇄의 아마이드 결합에 의하여 부분 이중결합이 형성되어 매우 견고하고, 입체장애로 인하여 용액 상태와 결정 상태에서 8/3의 나선형 구조를 가지고 있지만, 전체적으로 볼 때 왼쪽 방향의 나선과 오른쪽 방향의 나선이 균일하게 배치되어 있어 헥산이나 단백질과 같은 폴리펩타이드(polypeptide)계의 나선형 생체고분자와는 달리 라세믹 카이랄 특성을 가지고 있다.^{34,35}

폴리이소시아네이트는 NaCN과 *N,N*-디메틸포름아미드(DMF)를 각각 개시제와 용매로 사용하여, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 중합하는 것이 일반적이었다.³⁴ 그러나, 비슷한 극성 단량체인 MMA의 중합과 마찬가지로, 폴리이소시아네이트의 음이온중합은 말단의 활성 음이온이 주쇄의 카보닐 그룹을 공격하여 열역학적으로 안정한 삼량체를 형성하는 백비iting(backbiting)이 일어나기 때문에(그림 19), 고분자의 분자량 제어가 어렵고, 단분산의 고분자를 얻기

힘들 뿐 아니라, 이소시아네이트 단량체의 높은 반응성으로 인하여, 고진공, 극저온과 같은 극한 반응 조건을 필요로 한다.

Fukuwatari 등은 개시제로 lanthanoid isopropoxide를 사용하여 *n*-헥실이소시아네이트(*n*-hexyl isocyanate, HIC)를 음이온중합하였다.³⁶ 그들은 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 90%의 높은 고분자 수율을 얻었으며 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 삼량화 반응이 우세하여 고분자가 거의 얻어지지 않는 기존의 결과에도 불구하고, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서도 73%의 고분자 수율을 얻을 수 있었다. 그러나, 이 경우, 개선된 고분자의 수율에도 불구하고, 분자량의 제어가 이루어지지 않았으며, 단분산의 고분자를 얻기가 어려워 리빙중합 조건을 발견할 수 없었다. Endo 등은 이소시아네이트의 음이온중합에 samarium iodide를 첨가제로 사용하여, 삼량화를 방지하고자 하였다.^{37,38} 이러한 첨가제는 음이온중합 시 활성 말단에 배위되어 말단 음이온을 안정화시킴과 동시에 입체적인 장애를 부여하여 삼량화를 방지하는 효과를 나타내었다.

그러나, 첨가제의 불균일한 작용으로 인하여, 2.4에서 3.5의 다분산도를 가지는 고분자가 얻어져 분자량 제어에는 실패하였다.

6.2 이소시아네이트의 음이온중합

그림 20에 나타나 있는 이소시아네이트들 중에서 HIC와 3-(triethoxysilyl)-propyl isocyanate (TESPI)는 $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서, 개시제 나트륨-나프탈렌 (Na-Naph)을 사용하여 THF 하에서 정량적으로 중합되었다 (**그림 21(a)**).^{39,40} HIC와 TESPI의 경

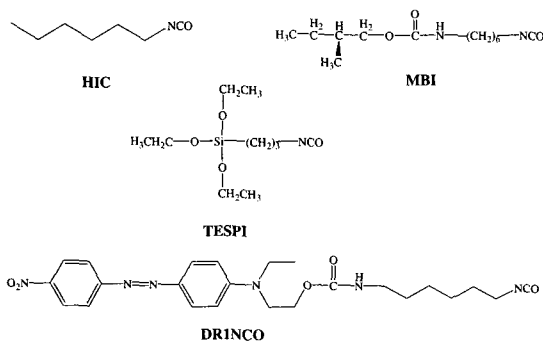


그림 20. 음이온중합에 사용되는 이소시아네이트.

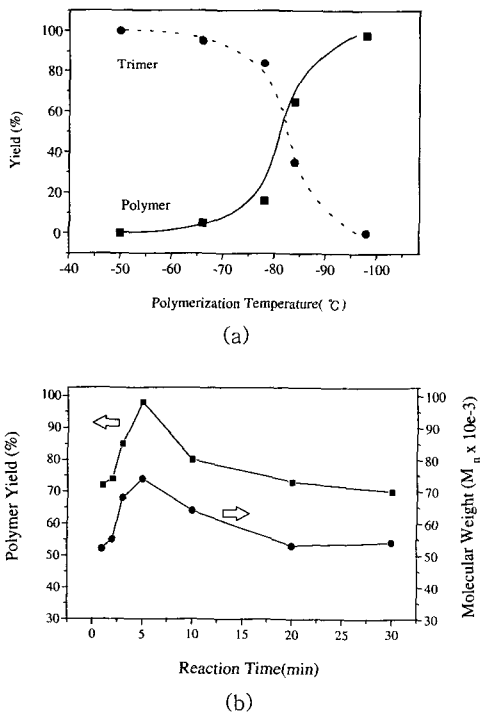


그림 21. (a) 반응 온도에 따른 폴리이소시아네이트와 삼량체의 수율, (b) $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 반응시간에 따른 폴리이소시아네이트의 수율과 분자량.³⁹

우에는 10분에서 100%에 가까운 정량적인 수율을 얻을 수 있었으며, 이는 적절한 개시제, 용매, 반응온도의 적절한 선택으로도 충분히 폴리이소시아네이트의 정량적인 합성이 가능함을 의미한다. 그러나, 반응시간이 10분을 경과함에 따라, 서서히 고분자의 수율이 감소하고 삼량화가 진행되어 지속적인 리빙 특성을 보존할 수 없었다(**그림 21(b)**). 이는 위의 두 중합 시스템에 있어서, 단량체가 존재하는 한 성장반응이 주로 일어나 정량적인 고분자의 수율을 얻을 수 있었지만, 대부분의 이소시아네이트가 중합에 참여하고 없으면, 말단의 활성 음이온인 아미데이트 음이온이 주쇄의 카보닐기를 공격하는 삼량화 반응이 주를 이루게 되어 나타나는 현상이다.

6.3 첨가제를 이용한 리빙중합의 발견

6.3.1 크라운 에테르(15C5)를 이용한 이소시아네이트의 리빙중합

이소시아네이트와 유사한 극성 단량체인 메타크릴레이트의 중합의 경우에는 이미 삼량화 방지에 대한 많은 연구가 이루어졌는데, 크라운 에테르나 Et_2Zn 등의 리간드를 첨가제로 도입하여 말단 음이온을 안정시키거나, 나트륨 테트라페닐보레이트 (NaBPh_4)와 같은 공통이온염을 도입하여 삼량화를 방지하고 리빙중합을 확보하였다.⁴⁰⁻⁴⁸ 따라서 이소시아네이트의 중합에 있어서도 삼량화의 방지에 대한 연구가 가능할 것으로 판단하였다.

이소시아네이트의 중합에 있어 앞서 기술한 기본 반응조건에, 첨가제로 나트륨 이온과 크기가 잘 맞고 착체를 형성할 수 있는 15C5를 도입하였다. **그림 20**에 나타난 다양한 종류의 이소시아네이트가 15C5의 존재 하에서 100%의 수율로 중합되었다.³⁹ 15C5에 의한 삼량화의 방지 메커니즘은 **그림 22**와 같이 입체적인 장애에 의한 것으로 해석되어지

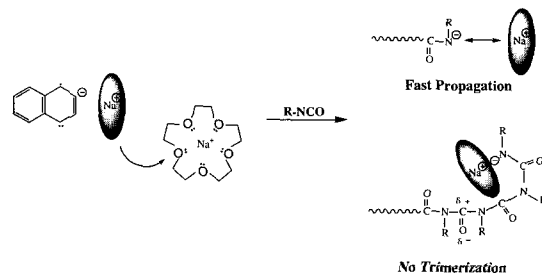


그림 22. 15C5를 사용한 폴리이소시아네이트의 합성에서 삼량화 방지 메커니즘.³⁹

며, 한편 이러한 리간드 시스템은 15C5가 상대 양이온과 착체를 형성함으로써 상대 양이온이 커지기 때문에 음이온과 상대 양이온과의 간격이 멀어져, 말단 아미데이트 음이온의 활성이 증가하는 효과도 동시에 나타난다. 이는 지금까지의 이소시아네이트는 리빙중합이 불가능하다는 개념을 불식시켰으며, 배위자의 분자설계에 따라 이상적인 리빙중합을 가능하게 하였다고 평가받고 있다.^{39(b)}

6.3.2 NaBPh₄를 이용한 이소시아네이트의 리빙중합

단량체의 입체장에 효과가 약한 선형의 알킬 이소시아네이트의 경우, 15C5를 사용하면 입체장에 효과보다는 아미데이트 음이온의 활성 증가로 삼량화의 속도가 더욱 가속되어 리빙중합이 이루어지지 않는다. 따라서, 알킬 이소시아네이트의 중합의 경우에는 보다 효과적인 첨가제의 도입이 요구된다. 새로운 첨가제로 공통이온염인 테트라페닐보레이트기 (NaBPh₄)를 도입하였다(그림 23). NaBPh₄를 첨가제로 사용함으로써 상대 양이온인 나트륨의 농도가 증가되어, 극성 용매인 THF에서 일반적으로 자유이온쌍 (free ion pair)으로 존재하는 말단 음이온과 상대 양이온 사이의 간격을 줄여 접촉이온쌍 (contact ion pair)으로 만들어줌으로써 백바이팅 억제 효과를 얻고, 거대한 NaBPh₄를 사용함으로써, 입체적인 장애 효과도 올리는 삼량화 방지 기구이다. NaBPh₄를 첨가제로 HIC의 중합에 사용한 결과, 20-40분의 시간대에서 100%에 가까운 정량적인 수율과 단분산의 고분자를 얻을 수 있었다.^{49(a)}

리빙 특성을 확인하기 위하여, HIC의 post중합을 실시하고 SEC로 분석한 결과, 저분자량에서 고분자량으로 전이가 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 공통이온염의 효과를 확인하기 위하여, -78 °C에서 중합을 시도하였는데, 보다 더 짧은 반응시간인 2-5분에서 정량적인 수율을 얻을 수 있었으며, 이러한 반응시간은 NaBPh₄의 농도를 증가시킴에 따

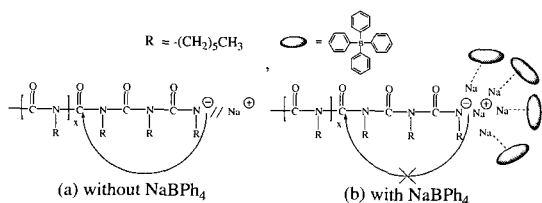


그림 23. NaBPh₄를 사용한 폴리이소시아네이트 합성에서의 삼량화 방지 메카니즘.^{49(a)}

라 연장되었다. 더 나아가 -78 °C에서 블록 공중합체를 합성할 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 이소시아네이트의 중합에 있어서 공통이온염을 이용함으로써 삼량화의 방지와 리빙중합이 성공적이었다고 할 수 있다.^{49(b)}

6.4 반응성이 제어된 개시제를 사용한 이소시아네이트의 리빙중합

최근 이소시아네이트와 같은 반응성이 높은 단량체의 중합 시, 개시 단계에서 보다 효율적으로 부반응을 억제하기 위하여, 반응성이 제어된 개시제를 설계하고 합성하였으며 (그림 24), 폴리이소시아네이트의 리빙중합에 성공하였다.⁵⁰ 이러한 한 방향 개시제를 이용하여 폴리이소시아네이트를 중합하면, 구조 제어뿐만 아니라 카이랄 구조의 도입 또한 쉬워 물성 연구에 보다 효과적으로 응용할 수 있을 것으로 사료된다. 본 연구실에서는 이러한 개시제를 사용하여 연구를 계속하고 있으며, 다음 기회에 자세하게 소개하기로 한다.

6.5 광학활성을 갖는 폴리이소시아네이트의 합성

6.5.1 광학활성을 갖는 폴리이소시아네이트 랜덤 공중합체의 합성

카이랄리티를 도입하여 광학적 활성을 갖는 폴리이소시아네이트의 합성에 있어서, 카이랄 이소시아네이트와 카이랄이 아닌 이소시아네이트의 공중합은 큰 의미를 갖는다. 왜냐하면, 카이랄 이소시아네이트와 어키랄이소시아네이트를 랜덤하게 공중합할 경우, "sergeant and soldiers" 법칙에⁵¹ 의해서 소수의 카이랄 이소시아네이트 (0.1% 이상)의 존재만으로도, 고분자 전체 주쇄의 나선형 방향을 거의 한 방향으로 제어하여, 광학적 활성을 가지는 폴리이소시아네이트의 합성이 가능하기 때문이다. 또한 카이랄 이소시아네이트와의 공중합에 사용되는 이소시아네이트가 특정 파장대에서 흡수대를 가지는 발색단을 가질 경우, 그 공중합체의 광학적 활성은 기존의 폴리이소시아네이트의 흡수대인 260 nm 부근뿐만 아니라, 그 발색단의 흡수대에서도 광학적 활성을 나타내게 되는데, 이를 코튼 효과

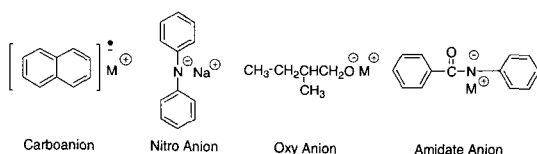


그림 24. 반응성이 제어된 폴리이소시아네이트 개시제.⁵⁰

(cotton effect)라고 부르며, 원편광이색성 스펙트럼 (circular dichroism spectra)을 통해 관찰할 수 있다.⁵¹

이러한 효과를 관찰하기 위하여, 카이랄 이소시아네이트인 (s)-(-)-2-methyl-1-butyloxy carbonyl amino hexyl isocyanate (MBI)와 아조발색단을 가지는 2-[4-(4-nitrophenylazo)-N-ethylphenyl-amino]ethoxy carbonyl amino hexyl isocyanate (DR1NCO, **그림 20**)와의 랜덤 공중합체를 합성하였다. 그 결과, DR1NCO의 흡수대인 470 nm 부근에서 CD 곡선을 관찰할 수 있었으며, 이는 성공적으로 MBI 블록의 광학적 활성이 주쇄의 나선형의 방향성을 변화시켜 광학적 활성을 유도하고, 유도된 광학적 활성이 DR1NCO 블록에 전이되었음을 알 수 있다.⁵² 이러한 고분자는 유도된 광학적 활성을 이용하여 광스위치에 응용하였다.⁵³ MBI와 DR1NCO의 블록 공중합체에서도 랜덤 공중합체의 경우와 마찬가지로 DR1NCO의 흡수대에서 높은 광회전도가 관찰되어 유도된 광학적 활성을 나타내었다. 따라서, 이러한 중합법을 바탕으로, 다양한 관능기를 가지는 이소시아네이트의 합성이 이루어진다면, 제어된 중합시스템을 바탕으로 흥미로운 카이랄 이소시아네이트를 함유한 블록 공중합체 및 랜덤 공중합체의 합성과 물성에 관한 연구가 이루어질 것으로 예상된다.

6.5.2 개시제에 따라 상이한 광학활성을 갖는 폴리이소시아네이트의 합성

이러한 리빙 음이온중합 조건을 바탕으로, 카이랄리티를 가지는 MBI (**그림 20**)의 중합이 NaBPh₄의 존재 하에 이루어졌으며, 40-50분의 반응조건에서 정량적인 수율과 단분산의 분포를 가지는 고분자를 성공적으로 합성하였다.⁵⁴ 일반적으로, 폴리이소시아네이트는 결과지에 카이랄리티가 도입되면, 한 방향 우선성의 나선형 구조를 가지게 되어 광학적으로 활성을 갖는다. 이러한 광학적 활성을 가지는 폴리이소시아네이트는 카이랄 물질을 분리하는 막으로 사용되거나, 광스위치 등에 응용될 수 있다.

MBI는 카이랄리티를 갖는 이소시아네이트이지만, PMBI는 큰 광학적 활성을 나타내지 않았다. 이는 양방향 개시제인 Na-Naph를 사용할 경우, 개시단계에서 라디칼-음이온을 형성하여 라디칼 음이온이 매우 빠르게 라디칼-라디칼 결합을 함으로써 양방향으로 성장이 일어나는 데에 이유가 있다.

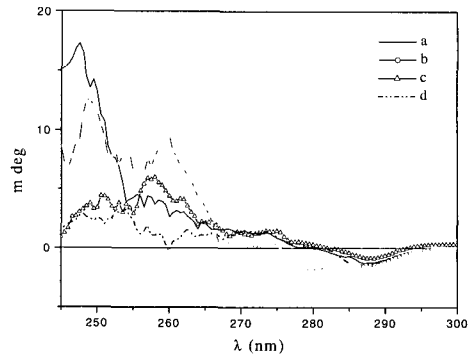


그림 25. CD ($c = 0.2 \text{ mg/mL}$, THF) spectra of the PMBIs with (a) Na-DPM, (b) both NaDPM and NaBPh₄, (c) Na-Naph, and (d) both Na-Naph and NaBPh₄.⁵⁴

양방향 개시제의 경우, 성장반응이 양방향으로 진행되며, 그 중심에는 탄소-탄소 결합이 존재하고 있어, 이 결합이 나선형 반전으로 작용하여 양방향으로 증폭된 광학적 활성을 서로 상쇄시키는 효과를 초래하여 결국 고분자는 작은 광학적 활성을 나타내게 된다. 이에 반하여, 한방향의 개시제인 나트륨-디페닐메탄(Na-DPM)을 사용한 경우에는, 공통이온염을 사용하여 고분자의 분자량이 제어되어 단분산일 때 오히려 더욱 큰 광학적 활성을 가지게 되어 상대적으로 큰 광회전도를 나타낸다. 따라서, 광학적 활성을 가지는 이소시아네이트의 중합에 있어서, 개시제의 방향성 선택이 매우 중요한 것을 알 수 있다. **그림 25**는 개시제와 첨가제에 따른 폴리이소시아네이트의 CD곡선을 보여준다.

7. 리빙 음이온중합에 의해 합성된 블록 공중합체의 응용

리빙 음이온중합에 의해 합성된 블록 공중합체는 다양하게 응용될 수 있는데, 특히 친수성-소수성 특성을 이용한 고분자 유화제나 블록 공중합체를 이용한 나노복합체 등이 그 대표적인 예이다. 본 블록 공중합체의 응용에서는 블록 공중합체의 상분리 현상을 이용한 나노구조의 제어, 블록 공중합체의 블록 사이에서 에너지 전달 현상, 고분자 나노입자의 제조, 블록 공중합체를 이용한 나노복합체, 다공성 막의 제조, 블록 공중합체의 표면구조를 이용한 나노패터닝에 관하여 언급하였다.

7.1 비닐 단량체와 이소시아네이트의 블록 공중합체 합성

폴리이소시아네이트는 견고한 특성을 가지고 있으므로, 유연한 고분자와의 블록 공중합체는 물성 연구에 있어 흥미있는 대상이라 할 수 있다. 이러한 연구를 시도하기 위하여 이소시아네이트와 다른 비닐 단량체 간의 블록 공중합체가 Godfrey 등에 의하여 처음으로 합성되었다.⁵⁵ 또한, Ober 등에 의하여 블록 공중합체의 합성 및 상분리 형태에 관한 연구가 이루어졌다.^{56,57} 이 두 경우 모두, 제 1의 단량체인 비닐계의 리빙 특성에도 불구하고, 제 2의 단량체인 이소시아네이트의 리빙성의 결여로 분자량의 제어가 이루어질 수 없었기 때문에, 제어된 조성의 블록 공중합체의 합성이 어려워 정확한 물성 연구가 이뤄지지 못했다.

그러나, 최근 본 연구 그룹에서는 공통이온염 NaBPh_4 를 첨가하여 폴리이소시아네이트 합성에서 리빙성을 확보했는데,^{40(a)} 이를 이용하면 나노구조가 제어된 이소프렌과의 블록 공중합체를 각종 조성으로 합성할 수 있다.^{40(b)} 이런 방법으로 합성된 블록 공중합체의 표면 구조 사진을 **그림 26**에 나타냈다. 이소프렌 블록의 조성이 42에서 67% 범위에서는 라멜라 형태로서, 각 블록의 조성 차이에 따라 각 도메인의 크기가 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 이소프렌 블록의 조성이 83%인 경우에는 관통(perforated) 라멜라 형태를 나타내었는데, 이러한 형태는 다른 형태의 전이단계를 나타내므로, 이소프렌 블록의 조성이 증가함에 따라 라멜라에서 다른 형태의 전이가 일어나고 있음을 알 수 있다. 따라서, 공통이온염을 이용하면 블록 공중합체 조성의 제어가 가능하게 되어, 그 동안 부진했던 폴

리이소시아네이트의 블록 공중합체에 대한 연구가 활발해질 것으로 기대되며, 현재 이에 대한 연구가 진행 중이다. 구체적으로 블록 공중합체의 두 도메인 중에서 폴리이소시아네이트 블록을 열이나 화학적으로 분해하면, 동공의 크기가 제어된 다공성 재료, 또는 분해성을 이용한 의료용 재료에의 이용이 가능할 것으로 예상된다.

7.2 카르바졸을 축색로 갖는 고분자와 루테늄을 함유하는 고분자의 블록 공중합체 합성 및 광학 특성

CzMA나 CMS (**그림 15**) 등의 물질은 광굴절이나 광발광 특성이 있는 것으로 알려져 있으므로 이들의 블록 공중합체를 이용하여 광학적인 특성을 조사하였다. CzMA와 CMS를 음이온중합에 의해 합성한 후, 제 2의 단량체로 2-비닐피리딘을 첨가하여 블록 공중합체를 합성하였다 (**그림 27**). 합성한 블록 공중합체는 2-비닐피리딘 블록과 $\text{Ru}(\text{terpyridine})(4,4'\text{-dimethyl-bipyridine})\text{Cl}$ 과의 반응을 통하여 고분자 사슬에 루테늄을 착화시켰다. 각 고분자에서 카르바졸을 함유하는 블록 즉 PCzMA와 PCMS는 각 사슬당 20개로 일정하게 유지하고 루테늄과 배위할 피리딘의 함량을 0, 2, 6, 10, 15, 20으로 제어하여 합성하였다.

이렇게 제조된 고분자의 광발광 특성을 조사한 결과 광발광 피크가 카르바졸에서 나오는 330, 360 nm 피크와 함께 460 nm에서 루테늄 착체의 피크가 관찰되었다 (**그림 28**). 또한 루테늄의 함량이 증가할수록 460 nm의 피크가 증가함과 동시에 360 nm에서 나오는 카르바졸의 excimer 피크가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 카르바졸이 에너지 주게(donor)로 루테늄 착체가 에너지 받게(acceptor)로 작용함으로써 나타나는 현상이다.^{29,31}

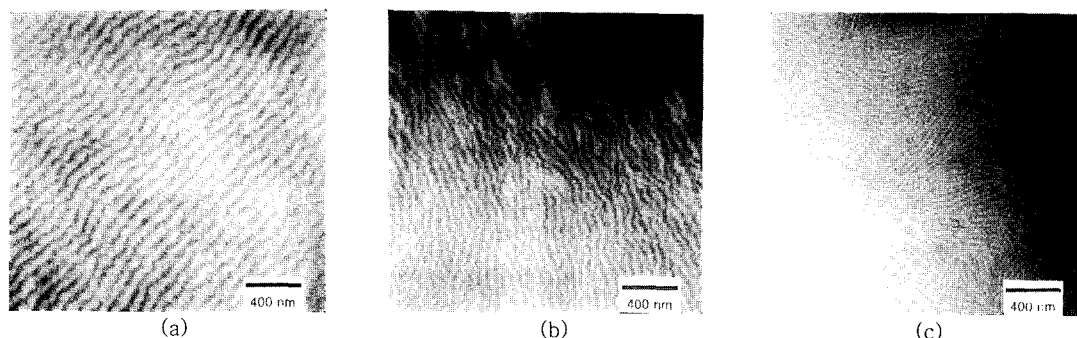


그림 26. TEM micrographs of poly(HIC-*b*-isoprene-*b*-HIC) in a bulk thin film cast from THF. The lighter regions are the PHIC domains and the darker regions are the OsO_4 stained PI domains : (a) 2B, isoprene/HIC, % (42/58) in molar composition calculated by ^1H NMR, (b) 3B, (67/33), and (c) 4B, (83/17).^{40(b)}

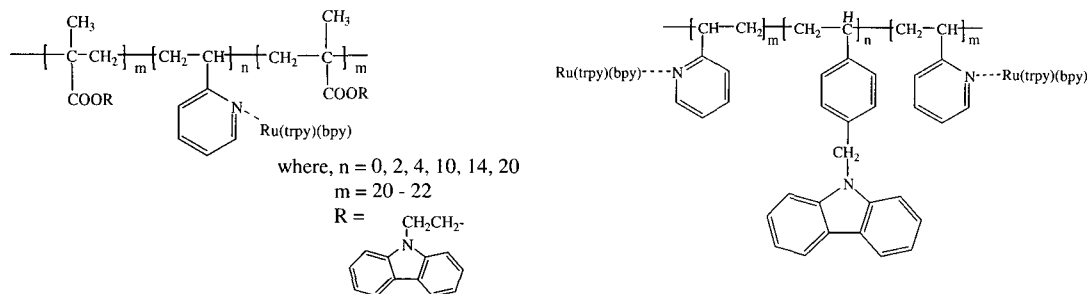


그림 27. 구조가 제어된 트리 블록 공중합체 및 루데늄 착체의 합성.³¹

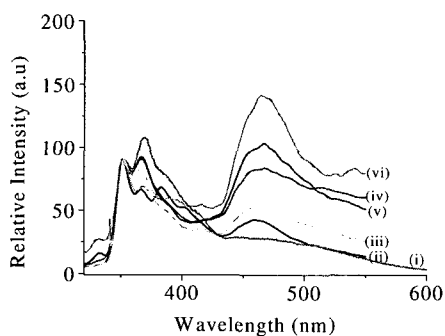
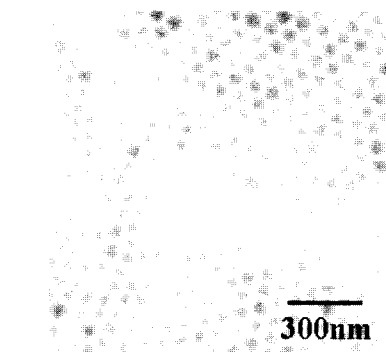


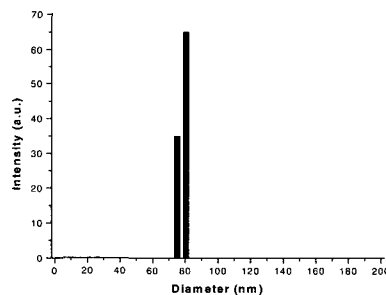
그림 28. Photoluminescence of Ru-coordinated poly (CzMA-*b*-2VP-*b*-CzMA).³¹

7.3 블록 공중합체로부터 나노입자의 제조

최근 50 nm 이상의 입자크기를 제어하기 위한 방법으로 마이크로 유화중합을 연구해 왔다. 그러나 마이크로 유화중합법은 많은 양의 첨가제/보조 첨가제를 첨가해야 하는 단점이 있다. 따라서 첨가제를 사용하지 않고 작은 크기의 입자를 제조하는 방법으로, 블록 공중합체의 자기조립에 의한 입자 형성법을 이용함으로써 해결할 수 있다. 이 방법은 양쪽 친화성 블록 공중합체의 한쪽에만 선택성을 갖은 용매를 사용함으로써 가능하다. 코어-셸 형태의 나노입자는 음이온중합으로 잘 제어된 블록 공중합체의 분자량에 따라서 10~100 nm 범위에서 작은 입자크기의 제어가 가능하고, 용매의 선택에 따라서 입자의 코어-셸을 제어할 수 있어서 DDS, 포토닉 크리스탈 등의 다양한 응용이 가능할 것으로 생각한다. 본 연구실에서 리빙 음이온중합법으로 합성한 poly(styrene)-*b*-poly(2-vinylpyridine) (PS-*b*-P2VP) 블록 공중합체를 사가화(quaternization) 시킴으로써 코어-셸 형태의 나노입자를 제조할 수 있었다. 그림 29는 TEM과 LS에 의해 나노입자를 분석한 결과이다.⁵⁸



(a)



(b)

그림 29. 고분자 나노입자의 분석 (fP2VP = 0.5, $M_n = 126k$) : (a) TEM 이미지, (b) dynamic light scattering (at 90°).⁵⁸

7.4 블록 공중합체와 무기 나노입자의 혼합에 의한 유기/무기 나노복합체 제조

블록 공중합체는 고체상태에서 두 블록에 의한 상분리가 이루어지는데 두 블록의 비를 조절함으로써 상분리 구조를 그림 30과 같이 판상형에서 원통형 그리고 구형까지 변화시킬 수 있다. 블록 공중합체의 상분리된 한 영역에 무기 나노입자가 선택적으로 삽입된다면 (그림 31(a)) 재료의 물성 뿐 아니라 전기화학적, 광학적, 전자기학적 성질을

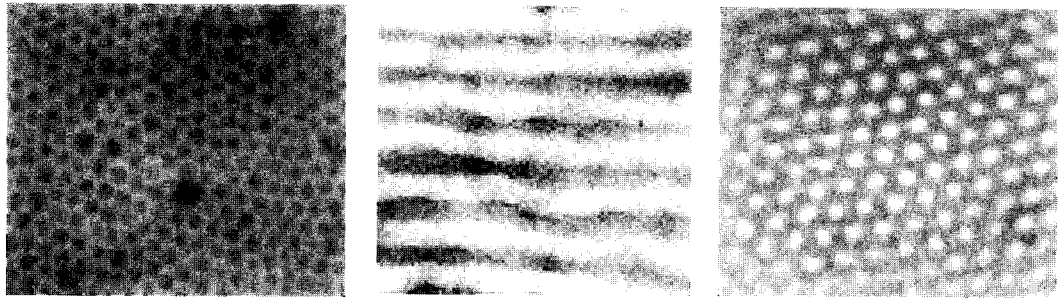


그림 30. 블록 공중합체의 상분리 구조.

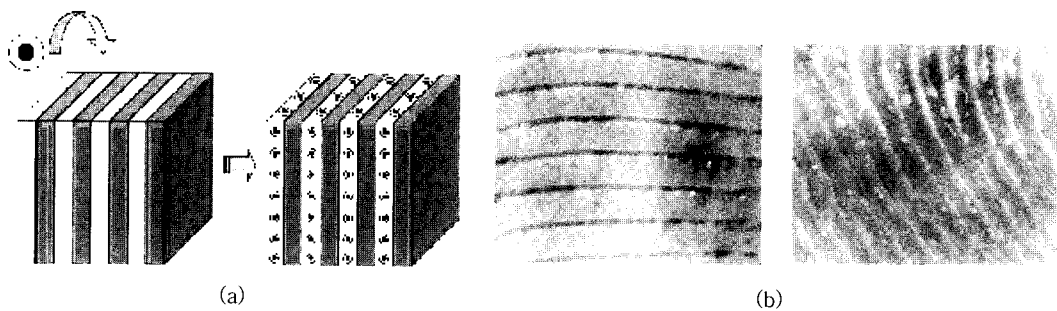


그림 31. 블록 공중합체와 무기입자의 혼합 모식도(a) 및 나노복합체(b).

향상시킬 수 있을 것이다.

다양한 상분리 나노구조 (그림 30)를 갖는 블록 공중합체 PS-*b*-P2VP를 음이온 중합으로 합성하고, 무기 나노입자와 블록 공중합체 두 물질 간의 이온간의 인력, 극성, 친수성 등을 이용하여 블록 공중합체의 한 블록에 무기 나노입자가 선택적으로 삽입되어지도록 하여 유기/무기 나노복합체를 제조하였다. 구체적인 예로 무기 산화물 (TEOS, titanium (IV) isopropoxide) 전구체를 졸겔법 (sol-gel reaction)에 의해서 제조하고 사가화된 블록 공중합체 PS-*b*-P2VP의 P2VP도메인에 그 무기 산화물을 선택적으로 도입할 수 있다 (그림 31(b)).

7.5 블록 공중합체를 이용한 메조 다공성 막의 제조

폴리스티렌과 폴리비닐피리딘 (P2VP)의 블록 공중합체를 음이온중합에 의해 합성하고, 이 블록 공중합체 용액에 TEOS와 같은 무기물의 나노입자를 혼합하면 나노복합체가 제조된다 (그림 31). 나노복합체 필름을 450 °C에서 소결하여 고분자를 제거하면 그림 32(a)와 같은 규칙적 다공성 필름을 제조할 수 있다. 블록 공중합체는 두 고분자 간의 서로 다른 구조로 인해 상분리가 일어나고, 여기에 실리카가 선택적으로 도입됨으로써 정교하게 제어된 나노구조를 갖는 다공성 필름의 제조가 가능하다.

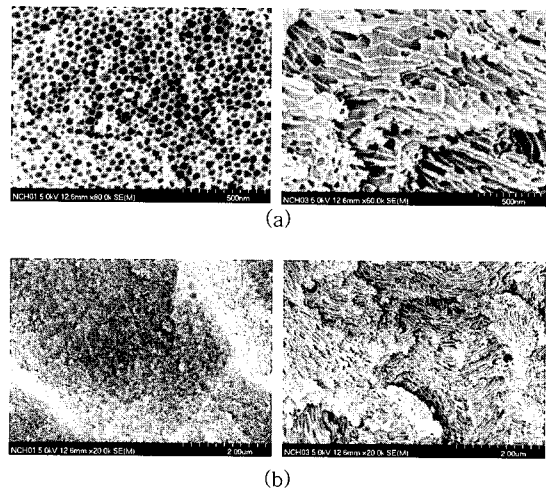


그림 32. (a) Mesoporous silica membrane prepared from nanocomposite between block copolymer and silica, (b) nanoporous polymeric membrane from block copolymer between PS derivative and polyisoprene.

또한 블록 공중합체 하나의 도메인을 제거하면 그림 32(b)와 같은 구조를 갖는 다공성 막을 제조할 수 있다. 그림 32(b)는 스티렌 유도체와 이소프렌으로 구성된 블록 공중합체의 필름을 제조하고, 오존을 이용하여 이소프렌 블록만을 제거함으로써

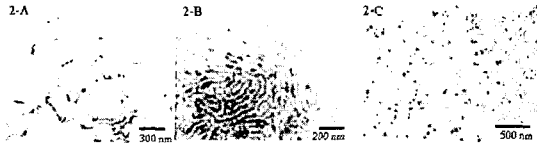


그림 33. TEM images of SiO₂ on the film of PS-*b*-4PV without staining after (A) 10, (B) 20, and (C) 300 min of immersion into aqueous solution for SiO₂ growth.⁵⁹

제어된 동공을 갖는 다공성 막을 제조하였다. 이러한 두 방법은 블록 공중합체의 상분리에 의한 규칙적인 배열을 통해서 얻어진 결과이다.^{11(b), 11(c)}

7.6 블록 공중합체의 도메인 선택에 의한 나노 패턴화

블록 공중합체는 자기 집합을 통해 다양한 주기적 나노 도메인들을 형성할 수 있다. 이러한 10~100 nm 크기의 자기조립 구조의 도메인 표면은 무기물질들의 핵화, 성장, 그리고 형태 등을 제어하는데 매우 효과적일 수 있으며, 실제로 나노 크기의 패턴닝에 사용되고 있다. 블록 공중합체를 나노 패턴닝의 주형으로 사용하기 위해서는 세라믹 전구체의 선택적인 핵화가 블록 공중합체의 한 도메인 위에서만 일어날 수 있도록 나노 도메인 간의 계면에너지 차가 있어야 한다. Cho 등에 의해 보고된 **그림 33**은 수용액상에서 PS-*b*-4PV 블록 공중합체 필름 표면위에 SiO₂ 전구체가 계면에너지 차가 낮은 4PV 나노 도메인 위에서 우선적으로 핵화되어 형성된 나노 패턴닝을 보여준다.⁵⁹

8. 결 론

이상으로 일반적인 비닐 단량체의 리빙 음이온 중합, 관능기를 갖는 단량체의 리빙 음이온 중합, 음이온 중합에 의한 스타 고분자 합성, 그리고 본 연구실에서 연구하고 있는 이소시아네이트, 피리딘을 갖는 스티렌 유도체, 광학활성을 갖는 스티렌과 메타크릴레이트의 리빙 음이온 중합 결과를 간략하게 소개하였다. 이와 같은 리빙성을 이용하면 각종 고분자의 블록 공중합체를 합성할 수 있고, 블록 공중합체를 이용하면 나노 크기의 레벨에서 구조나 물성이 제어된 다양한 나노소재의 제조가 가능하다.⁶⁰

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 (국제공동연구: F01-2001-000-20032-0, 목적기초연구: R01-

2001-000-00424-0) 과 교육부(BK21)의 지원에 의해서 이루어졌기에 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- (a) M. Szwarc and M. V. Beylen, "Ionic Polymerization and Living Polymers", Chapman & Hall, New York, 1993. (b) M. Szwarc, "Living Polymers and Mechanisms of Anionic Polymerization", Springer-Verlag, New York, 1983.
- M. Morton, "Anionic Polymerization: Principles and Practice", Academic Press, New York, 1983.
- K. Matyjaszewski, and J. Xia, *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001).
- 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) 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).
- S. Nakahama and A. Hirao, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 299 (1990). (b) A. Hirao and S. Nakahama, *Acta Polymer*, **49**, 133 (1998).
- (a) A. Hirao, T. Nagawa, T. Hatayama, K. Yamaguchi, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **20**, 242 (1987). (b) J.-S. Lee, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **21**, 274 (1988). (c) J.-S. Lee, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **22**, 2602 (1989). (d) K. Takenaka, T. Hattori, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **22**, 1563 (1989). (e) A. Hirao and T. Nagawa, T. Hatayama, K. Yamaguchi, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **18**, 2101 (1985). (f) A. Hirao and S. Nakahama, *Acta Polymer*, **49**, 133 (1998).
- N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **37**, 857 (1999).

13. H. Eschwey and W. Burchard, *Polymer*, **16**, 180 (1975).
14. (a) C. Tsitsilianis, P. Chaumont, and P. Rempp, *Makromol. Chem.*, **191**, 2319 (1990). (b) C. Tsitsilianis, S. Graff, and P. Rempp, *Eur. Polym. J.*, **27**, 243 (1990). (c) C. Tsitsilianis, P. Lutz, S. Graff, J.-P. Lamps, and P. Rempp, *Macromolecules*, **24**, 5897 (1991). (d) D. Rein, P. Rempp, and P. Lutz, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **67**, 237 (1993).
15. H. H?ker, G. J. Latterman, *J. Polym. Sci. Symp.*, **54**, 361 (1976).
16. A. Yanagishi, M. Szwarc, L. H. Tung, Y.-S. G. Lo, *Macromolecules*, **11**, 607 (1978).
17. E. Leitz, H. H?ker, *Makromol. Chem.*, **184**, 1893 (1983).
18. R. P. Quirk, T. Yoo, and B. Lee, *JMS Pure Appl. Chem.*, **A31**(8), 911 (1994).
19. T. Yoo, Ph. D. Thesis, Akron University (1994).
20. A. Hirao and M. Hayashi, *Macromolecules*, **32**, 6450 (1999).
21. Y. Tselikas, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, K. S. Liang, K. Mohanty, and D. J. Lohse, *J. Chem. Phys.*, **105**, 1 (1996).
22. H. Iatrou and N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, **25**, 4649 (1992).
23. R. W. Pennisi and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **21**, 1094 (1998).
24. R. C. C. Tsiang, *Macromolecules*, **27**, 4399 (1994).
25. H. Iatrou and N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, **26**, 2479 (1993).
26. G. Velis and N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, **32**, 534 (1999).
27. A. Avgeropoulos, Y. Poulos, N. Hadjichristidis, and J. Roovers, *Macromolecules*, **29**, 6076 (1996).
28. (a) Y.-S. Cho, J.-S. Lee, and G. Cho, *Polymer*, **43**, 1197 (2002). (b) Y.-S. Cho and J.-S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 638 (2001).
29. Y.-S. Cho, C.-S. Ihn, H.-K. Lee, and J.-S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1249 (2001).
30. Ishizone, T. Utaka, Y. Ishino, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **30**, 6458 (1997).
31. (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, *Macromol. Chem. Phys.*, in press (2002).
32. T. Ishizone, G. Uehara, A. Hirao, S. Nakahama, and K. Tsuda, *Macromolecules*, **31**, 3764 (1998).
33. C. L. Lee, N.-G. Kang, Y.-S. Cho, J.-S. Lee, and J. J. Kim, *Optical Materials*, in press (2002).
34. A. J. Bur and L. J. Fetters, *Chem. Rev.*, **76**, 727 (1976).
35. K. Lion, K. C. Khemani, and F. Wudl, *Macromolecules*, **24**, 2217 (1991).
36. N. Fukuwatari, H. Sugimoto, and S. Inoue, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 1 (1996).
37. J. Wang, R. Nomura, and T. Endo, *Chem. Lett.*, 909 (1996).
38. J. Wang, R. Nomura, and T. Endo, *Macromolecules*, **29**, 2707 (1996).
39. (a) J.-S. Lee, and S.-W. Ryu, *Macromolecules*, **32**, 2085 (1999). (b) 野村 亮二, 増田 後夫, *Kobunshi*, **48**, 23 (1998).
40. S. K. Varshney, J. P. Houtekeer, R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *Macromolecules*, **23**, 2618 (1990).
41. T. Ishizone, K. Yoshimura, E. Yanase, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **32**, 955 (1999).
42. D. Baskaran, S. Chakrapani, and S. Sivaram, *Macromolecules*, **28**, 7315 (1995).
43. C. P. Novakov and C. B. Tsvetanov, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 741 (1996).
44. T. Ishizone, G. Uehara, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1827 (1998).
45. S. K. Varshney, R. Jerome, P. Bayard, C. Jacobs, R. Fayt, and Ph. Teyssie, *Macromolecules*, **25**, 4457 (1992).
46. (a) V. B. J. Schmitt and G. V. Schultz, *Makromol. Chem.*, **121**, 184 (1969). (b) G. Lohr and G. V. Schultz, *Eur. Polym. J.*, **10**, 121 (1974).
47. Ch. B. Tsvetanov, A. H. E. Muller, and G. V. Schultz, *Macromolecules*, **18**, 863 (1985).
48. H. Jeuck and A. H. E. Muller, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 121 (1982).
49. (a) Y.-D. Shin, S.-Y. Kim, J.-H. Ahn, and J.-S. Lee, *Macromolecules*, **34**, 2408 (2001). (b) J.-H. Ahn, Y.-D. Shin, S.-Y. Kim, C.-H. Lee, and J.-S. Lee, *Macromolecules*, submitted (2002).
50. (a) J.-H. Ahn and J.-S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted (2002). (b) J.-H. Ahn and J.-S. Lee *Polym. Prepr.*, **43**(2), 1199 (2002).
51. M. M. Green and M. P. Reidy, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6452 (1989).
52. Y.-D. Shin, J.-H. Ahn, and J.-S. Lee, *Polymer*, **42**, 7979 (2001).
53. S.-H. Han, J. Wu, J.-W. Kang, Y.-D. Shin,

- J.-J. Kim, and J.-S. Lee, *J. Opt. Soc. Am. B*, **18**, 298 (2001).
54. Y.-D. Shin, J.-H. Ahn, and J.-S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1041 (2001).
55. R. A. Godfrey and G. W. Miller, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **7**, 2387 (1969).
56. J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, and S. S. Hwang, *Macromolecules*, **28**, 1688 (1995).
57. J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, and G.-P. Mao, *Science*, **273**, 343 (1996).
58. (a) Y.-H. Cho, J.-E. Yang, S.-H. Lee, and J.-S. Lee, *Polymer Abstracts*, **27**(2), Oct. 11-12 (2002). (b) Y.-H. Cho, J.-E. Yang, and S.-H. Lee, *KJIST-NAIST Joint Symposium*, Nara Japan, Nov. 6-9 (2002).
59. G. Cho, J. Jang, S. J. Jung, I.-S. Moon, J.-S. Lee, Y.-S. Cho, B. M. Fung, W.-L. Yuan, and E. A. O'rear, *Langmuir*, **18**, 3430 (2002).
60. (a) J.-S. Lee, S.-H. Han, and G. Cho, *Polym. Sci. & Tech.*, **10**, 426 (1999). (b) Y.-S. Cho, Y.-D. Shin, and J.-H. Ahn, *Macromol. Chem. Symp.*, **14**(5), 4 (2001).