

연쇄성장 축합중합에 의한 조절된 구조의 축합고분자 합성

허재원 · 이진희 · 김상율

1. 서론

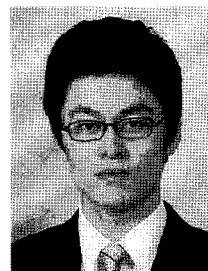
축합중합(condensation polymerization)을 통해 합성된 고분자는 화학적 구조의 특성으로 인해 부가중합체에 비해 상대적으로 높은 유리전이온도 및 용점 뿐만 아니라 고내열성, 고강성, 낮은 열팽창계수를 갖거나 전기 전도성을 나타내기 때문에 고성능을 요구하는 다양한 분야에 폭넓게 응용되고 있다.¹ 대표적인 축합중합에 의해 얻어지는 고성능고분자(high performance polymer)로는 Udel™(poly(ether sulfone)), PEEK™(poly(ether ether ketone))(이상 Amoco), Ultem™(poly(ether imide)), PPO™(poly(phenylene oxide))(이상 GE), Kevlar™(aromatic polyamide)(DuPont) 등이 있다.² 이러한 축합중합체는 단계성장 메커니즘을 통해 중합이 진행되며, 중합 과정 동안 다양한 크기의 사슬들이 서로 반응하기 때문에 얻어지는 고분자 사슬의 형상과 분자량 분포의 조절이 어려운 것으로 알려져 왔으나, 최근 연쇄성장 축합중합(CGCP; chain-growth condensation polymerization)을 통해서 제어된 구조를 갖는 축합중합체와 더불어 축합중합체 사슬을 포함하는 블록 공중합체의 합성 및 응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.³ 축합중합체의 구조, 분자량, 분자량 분포 및 블록조성을 정밀하게 제어하고 기능성기를 효과적으로 도입할 수 있는 정밀축합중합기술의 개발은 새로운 고성능고분자 소재 개발에 매우 중요하며 본 글에서는 조절된 구조를 갖는 축합고분자의 합성 방법인 연쇄성장 축합중합에 관한 최근 연구를 살펴보고자 한다.

2. 본론

2.1 Poly(phenylene oxide)s

축합중합체의 분자량 및 분자량 분포를 정밀하게 조절하기 위해서는 기존 단계성장 메커니즘이 아닌 연쇄성장으로 중합이 진행되어야 하는데, 서로 반응할 수 있는 단량체의 반응성이 치환기의 영향으로 단량체보다 성장하는 고분자 사슬 말단에서 더 크면 가능하다(그림 1). 조절된 aromatic polyether의 합성($M_n \sim 3.5$ k, PDI < 1.1)은 일본 Kanagawa 대학의 Yokozawa 그룹이 2001년에 처음 발표하였다(그림 2).⁴ 단량체 potassium 5-cyano-4-fluoro-2-propylphenolate을 이용하여 atom transfer radical polymerization(ATRP)와 CGCP가 가능한 양쪽성(orthogonal) 개시제로부터 선형과 성형(star-shaped) 공중합체의 합성도 보고하였다(그림 3).⁵

본 연구실에서는 potassium 4-fluoro-3-(trifluoromethyl)phenolate(1)을 이용하여 조절된 trifluoromethylated poly(phenylene oxide)s를 성공적으로 합성하였다(그림 4와 5).⁶ 이 때 중합 반응은 친핵성고리치환(S_NAr ; nucleophilic aromatic substitution) 반응을 기반으로 한다. S_NAr 반응은 강한 전자친화도(electron affinity)를 가지는 이탈기(leaving group)와 이를 활성화시키는 electron withdrawing



이진희
2003~ 2009 부산대학교 화학과(학사)
2009~ 현재 KAIST 화학과(석박사 통합과정)



허재원
2003~ 2007 KAIST 화학과(학사)
2007~ 현재 KAIST 화학과(석박사 통합과정)



김상율
1979 서울대학교 공업화학과(학사)
1982 KAIST 화학과(석사)
1989 Rensselaer Polytechnic Institute(박사)
1990 Postdoctoral fellow IBM Almaden Research Center
1991~ 1994 LG화학기술원 선임연구원
2000~ 2001 동경공업대학 초빙교수
1994~ 현재 KAIST 화학과 교수

Synthesis of Well-Defined Condensation Polymers by Chain-Growth Condensation Polymerization

KAIST 화학과(Jaewon Heo, Jinhee Lee, and Sang Youl Kim, Department of Chemistry, KAIST, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea) e-mail: kimsy@kaist.ac.kr

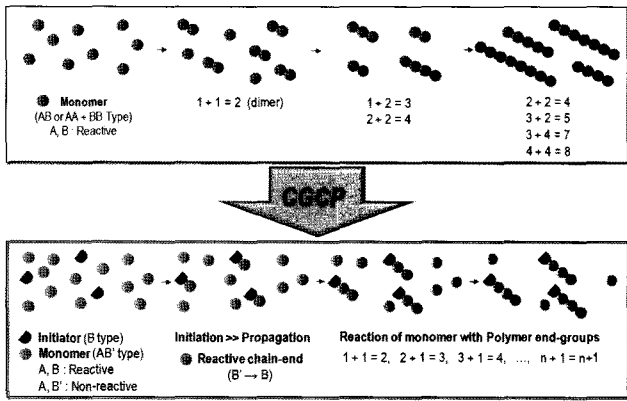


그림 1. 연쇄성장 축합중합(CGCP)에 의한 조절된 고분자 합성.

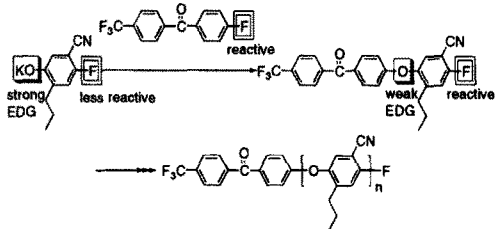


그림 2. Potassium 5-cyano-4-fluoro-2-propylphenolate의 CGCP.

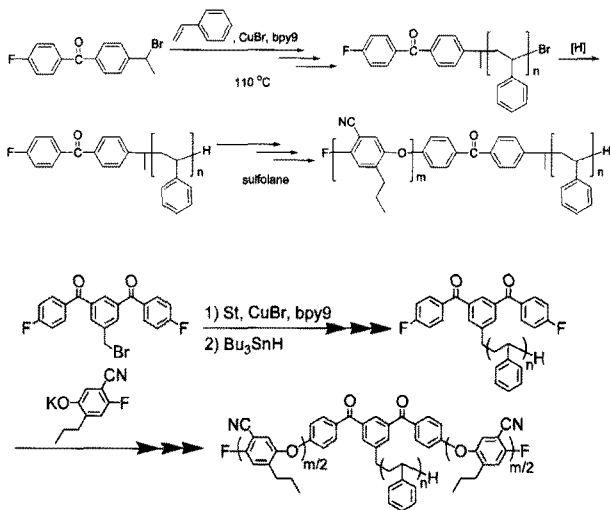


그림 3. ATRP와 CGCP가 가능한 양쪽성(orthogonal) 개시제로부터 선형과 성형(star-shaped) 공중합체의 합성.

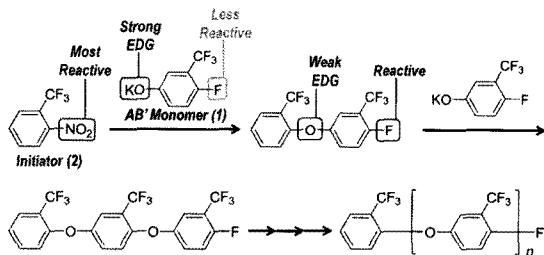


그림 4. 연쇄중합 축합중합을 통한 조절된 PPO 합성.

group(EWG)이 *ortho*나 *para* 위치에 존재해야 한다. AB 형태 단량체 1에서 이탈기 불소는 *ortho* 위치의 EWG인 trifluoromethyl기에 의해서 치환 반응이 활성화되지만 한편으로 *para* 위치에 있는 강한

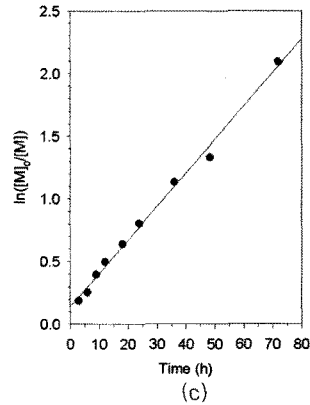
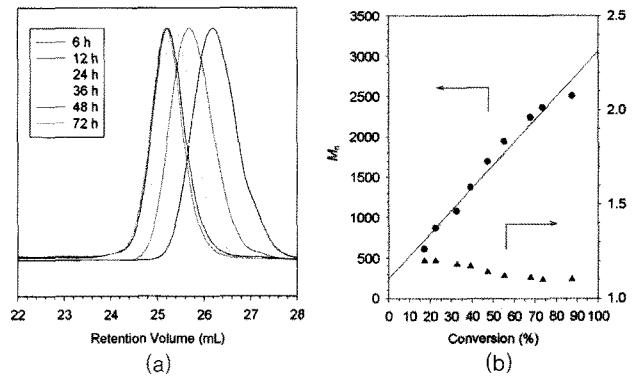


그림 5. 1의 CGCP를 통해 얻어진 고분자의 (a) GPC 결과와 중합 반응의 (b),(c) kinetic plot.

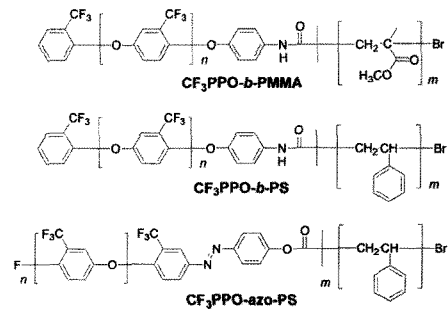


그림 6. CGCP와 ATRP를 통해 합성된 조절된 구조의 막대-코일형 블록 공중합체.

electron donating group(EDG)인 phenolate에 의해서 비활성화가 되기 때문에 140 °C 이하에서는 중합 반응이 진행되지 않는다. 단량체의 이탈기보다 더 강한 반응성을 가지는 개시제 2에 의해서 반응이 일어나면 강한 EDG인 phenolate에서 상대적으로 약한 EDG인 ether로 전환되기 때문에 고분자 사슬 말단 불소의 반응성이 단량체보다 더 커지게 된다. 따라서 단량체끼리 반응하지 않은 채 단량체가 고분자 사슬 말단과 선택적으로 반응하여 조절된 분자량과 분자량 분포를 가지는 축합중합체를 얻을 수 있다. CGCP로 합성된 PPO는 높은 다분산도(PDI; polydispersity index)일 때보다 결정성이 크고 differential scanning calorimetry(DSC) 분석에서 높은 용점을 보였다.⁷ 뿐만 아니라 CGCP와 ATRP의 조합을 통해서 이전에는 합성하기 어려웠던 제어된 구조를 갖는 막대-코일(rod-coil) 블록 공중합체를 합성하였다(그림 6).

2.2 Poly(arylene ether sulfone)s

4-Fluoro-4'-hydroxydiphenyl sulfone potassium salt (3)을 단

량체로 이용하는 poly(arylene ether sulfone)s ($M_n \sim 0.7$ k, PDI < 1.5)의 합성이 Yokozawa 그룹에 의해 보고 되었다(그림 7).⁸ CGCP를 기반으로 조절된 선형 블록으로 구성된 코어-셸(core-shell) 구조를 구축할 수 있고, 선형 블록이 핵심(core)으로 연결된 코어-셸 구조는 외부 환경과 독립적인 내부 공간 때문에 응용성이 크다.

본 연구실에서는 동일 단량체를 이용하여 가지 수가 다른 선형 poly(arylene ether sulfone)과⁹ 순차적으로 CGCP와 ATRP를 이용하여 조절된 구조를 갖는 코어-셸(core-shell) 구조의 선형 블록공중합체를 합성하였고 이들의 특성을 발표하였다(그림 8).¹⁰ 1-4개의 반응기를 갖고 benzamide를 포함하는 다중합 개시제(4-7)로부터 조절된 분자량과 분포도를 갖는 선형 poly(arylene ether sulfone) (8-11)를 합성하였고, 얻어진 축합 고분자의 물리적 특성을 조사한 결과 가지 수가 많을수록 용액 내 점도(viscosity)가 감소하였고 벤자미드의 수소 결합에 의한 겔화(gelation) 현상이 약화되었다(그림 9). 선형 막대-코일

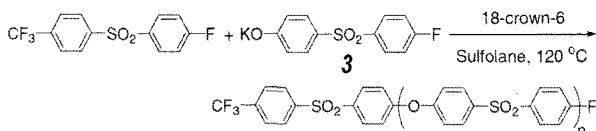


그림 7. 4-Fluoro-4'-hydroxydiphenyl sulfone potassium salt의 CGCP.

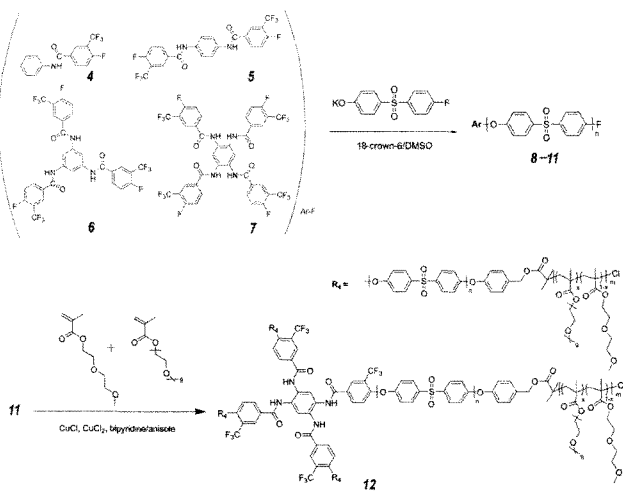


그림 8. 가지 수가 다른 선형(star-shaped) poly(arylene ether sulfone)과 조절된 구조를 갖는 코어-셸 구조의 선형 블록공중합체.

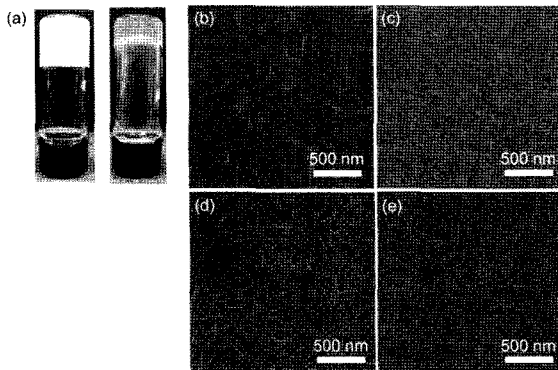


그림 9. THF 고분자 겔 (a) 사진(왼쪽 8과 오른쪽 9)와 SEM 이미지 (b) 8, (c) 9, (d) 10, (e) 11.

블록공중합체 12는 CGCP를 통해 합성된 선형 poly(arylene ether sulfone)이 핵심을 구성하고 말단이 변환 반응으로 ATRP가 가능한 개시제를 도입한 후 poly[2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate-co-oligo(ethylene glycol)]이 외부 블록으로 도입된 제어된 코어-셸 구조를 가진다. 합성된 축합 고분자의 수용액에 염료 Nile Red를 guest로서 첨가하였을 때 단분자 미셀(unimolecular micelle)로 거동한다는 것을 dynamic light scattering(DLS)와 fluorescence를 통해서 증명하였다. 또한 고분자가 일정 온도 이상에서 하한임계용액온도 현상으로 인해 염료를 담지한 채로 침전이 되는 현상을 이용하여 수용액상의 오염물질 제거에 응용될 수 있음을 보였다.

2.3 Aromatic Polyamide

Yokozawa 그룹에서 phenyl-4-(octylamino)benzoate (13)을 이용하여 조절된 구조를 가지는 polyamide 축합중합체의 합성을 발표하였다.¹¹ 개시제 14의 존재 하에서 단량체 13은 ester기의 전자밀도 변화에 따른 반응성의 차이로 중합 반응이 연쇄성장 메커니즘을 통해 진행된다. 합성된 aromatic polyamides에 연속적으로 새로운 단량체 phenyl 4-(octyloxylbenzylamino)benzoate (16)의 CGCP를 진행한 후, 산 처리를 통해 두 번째 블록의 amine을 환원하면 제어된 polyamides 블록 공중합체 17이 얻어진다(그림 10).¹² 이 블록 공중합체는 THF 용매에서 지름 150~250 nm, 길이 4~15 μ m에 달하는 bundle 모양의 polymeric aggregate를 형성하였다(그림 11). 또한 이탈기의 반응성에 영향을 주는 EDG가 *para* 위치뿐만 아니라 *meta* 위치에 있을 때도 CGCP를 통해 낮은 다분산도를 갖는 polyamide를 합성하였다.¹³ 이 경우 고분자의 backbone 구조에 따라 더 좋은 용해도를 가지는 축합 중합체가 얻어진다. EDG가 *meta* 위치에 있어도 성공적인 CGCP가 진

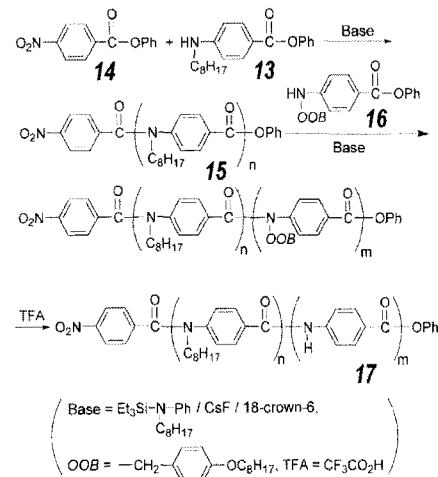


그림 10. 조절된 구조의 polyamide 고분자와 블록 공중합체.

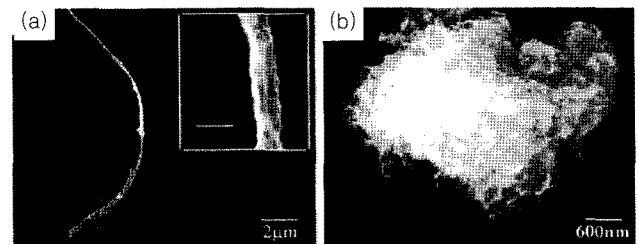


그림 11. (a) 블록 공중합체 17과 (b) poly(*p*-benzamide) 15의 THF 용매에서 생성된 polymeric aggregates의 SEM 이미지.

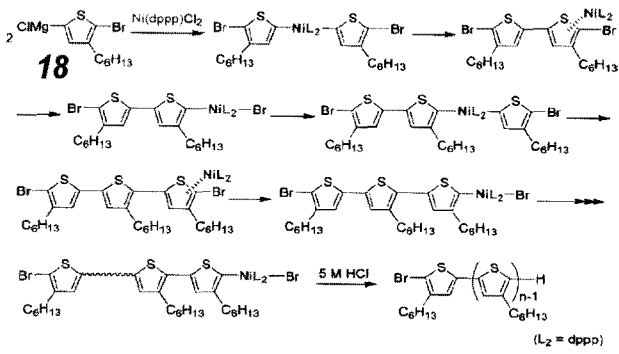


그림 12. 조절된 P3HT 합성을 위한 18의 catalyst-transfer mechanism.

행되는 점에 착안하여 AB₂ 형태 단량체 5-(methylamino)isophthalic acid ethyl ester를 이용하여 hyperbranched polyamide ($M_n \sim 40$ k, PDK1.14)의 합성도 보고하였다.¹⁴

2.4 Polythiophenes과 Conjugated Polymers

Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)은 낮은 band gap, 높은 conductivity와 mobility 등과 같은 특성을 갖고 있어 최근 유기전자 소재로 각광받고 있는 물질 중 하나이며 이와 관련된 많은 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁵ 최근에 McCullough와¹⁶ Yokozawa¹⁷ 그룹에서는 Ni 촉매를 이용하여 regioregularity가 우수하고 조절된 분자량 및 분자량 분포를 갖는 P3HT 합성에 대해 보고하였다. 2-Bromo-3-hexyl-5-iodothiophene (18) 단량체와 Ni(dppp)Cl₂ (dppp = 1,3-bis-(diphenylphosphino)propane) 촉매를 이용하여 조절된 P3HT를 만드는 중합 메커니즘은 다음과 같다. 그림 12에서 Ni(dppp)Cl₂ complex는 두 개의 단량체와 반응하여 dimer를 만들고 형성된 0가 Ni complex는 C-Br 결합 사이로 삽입된다. 형성된 dimer와 Ni complex가 개시제로서 연속적으로 다른 단량체와 반응하고 Ni(0) complex가 다음 C-Br 결합으로 이동하여 계속해서 단량체가 자라나는 고분자 사슬 말단과 반응하게 되는 catalyst-transfer mechanism으로 연쇄성장 축합중합이 진행된다.¹⁸ Hexyl기가 아닌 다른 치환기를 가지는 thiophene을 이용한 CGCP 연구도 발표되었다. Butyl기와 aryl기를 가지는 경우에는 용해도 문제로 넓은 다분산도를 가졌고 alkoxy기의 경우 1.5~1.7, alkoxyethyl 기는 1.42, 그리고 ester기는 1.25~1.5의 다분산도를 갖는 고분자들이 합성되었지만, alkoxyethyl기의 경우는 Ni(dppp)Cl₂ 대신 Ni(dppe)Cl₂ 를 사용하면 분자량 분포가 1.15까지 조절되었다.¹⁹ 또한 thiophene에 달린 치환기의 위치도 중합 반응에 영향을 주는데 치환기가 중합이 진행되는 곳에 대해 ortho 위치에 있을 때 Ni complex가 더 안정하여 그렇지 않을 때보다 제어가 잘 된다.²⁰ Catalyst-transfer mechanism을 이용하여 polythiophene을 backbone으로 하는 다양한 블록 공중합체들이 합성되었다(그림 13). 특히 고분자 19의 박막은 annealing 후 hexyl기와 2-ethylhexyl기의 crystallinity 차이에 의한 microphase separation이 일어나 nanofibers 구조를 형성한다.²¹

Catalyst-transfer mechanism을 이용하여 polythiophene 뿐만 아니라 다른 conjugated polymers인 polyphenylenes,²² polypyrroles,²³ polyfluorenes²⁴ 및 이들의 조합으로 다양한 블록 공중합체들이 합성되었다(그림 14). 이 때 알맞은 촉매-리간드 조합과 구성 블록의 순서, 염기 및 당량 등이 조절된 중합에 중요하게 작용한다.

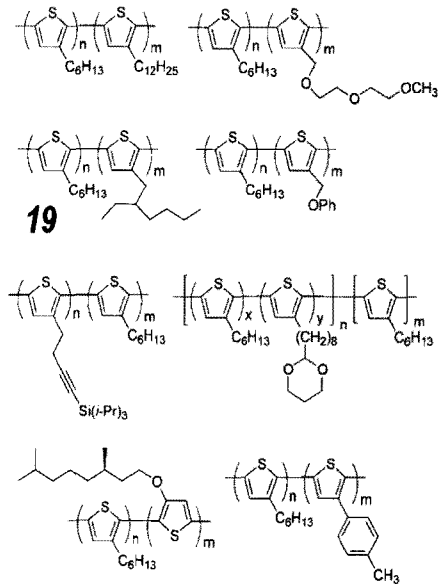


그림 13. 조절된 구조를 갖는 polythiophene 블록 공중합체.

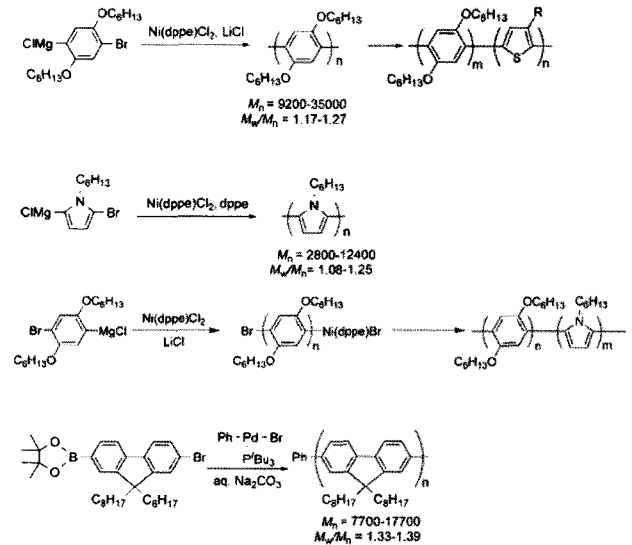


그림 14. 조절된 구조를 갖는 conjugated polymers 블록 공중합체.

3. 결론

고분자 소재의 물성은 반복단위의 화학구조와 더불어, 분자량, 분자량 분포 및 3차원적 구조에 의해 영향을 받기 때문에, 분자량, 분자량 분포와 조성을 정밀하게 제어하면 고분자 물질의 물성을 크게 향상 시키거나, 새로운 기능을 부여할 수 있다. 특히 구조와 조성이 잘 제어된 블록 공중합체의 경우, 자기 조립 현상에 의해서 나노 크기의 형상제어가 가능하므로 기존의 고분자와 다른 성질을 나타내는 고분자 재료로서 다양한 응용성을 지닐 수 있다. 연쇄성장 축합중합(CGCP)은 조절된 분자량과 분자량 분포를 가지는 축합고분자를 다양한 구조로 합성할 수 있는 방법으로써 고성능 고분자의 기능성 부여에 효과적이며 유기전자 소자에 응용 가능한 전도성 고분자 역시 낮은 다분산도를 갖도록 합성할 수 있어 앞으로 활용이 크게 늘어날 것으로 기대된다.

참고문헌

1. M. G. Dhara and S. Banerjee, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 1022 (2010).
2. (a) P. E. Cassidy, *Thermally Stable Polymers* Marcel Dekker, New York, 1980. (b) J. P. Critchley, G. J. Knight, and W. W. Wright, *Heat Resistant Polymers*, Plenum Press, New York, 1983. (c) P. M. Hergenrother, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2nd ed., H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1987, Vol. 7, p 639.
3. T. Yokozawa and A. Yokoyama, *Chem. Rev.*, **109**, 5595 (2009).
4. T. Yokozawa, Y. Suzuki, and S. Hiraoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9902 (2001).
5. (a) N. Ajioka, Y. Suzuki, A. Yokoyama, and T. Yokozawa, *Macromolecules*, **40**, 5294 (2007). (b) Y. Yamazaki, N. Ajioka, A. Yokoyama, and T. Yokozawa, *Macromolecules*, **42**, 606 (2009).
6. Y. J. Kim, M. Seo, and S. Y. Kim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **48**, 1049 (2010).
7. Y. Suzuki, S. Hiraoka, A. Yokoyama, and T. Yokozawa, *Macromolecules*, **36**, 4756 (2003).
8. T. Yokozawa, T. Taniguchi, Y. Suzuki, and A. Yokoyama, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, 3460 (2002).
9. J. Park, M. Seo, H. Choi, and S. Y. Kim, *Polym. Chem.*, **2**, 1174 (2011).
10. J. Park, M. Moon, M. Seo, H. Choi, and S. Y. Kim, *Macromolecules*, **43**, 8304 (2010).
11. T. Yokozawa, T. Asai, R. Sugi, S. Ishigooka, and S. Hiraoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8313 (2000).
12. T. Yokozawa, M. Ogawa, A. Sekino, R. Sugi, and A. Yokoyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8313 (2000).
13. R. Sugi, A. Yokoyama, T. Furuyama, M. Uchiyama, and T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10172 (2005).
14. Y. Ohta, S. Fujii, A. Yokoyama, T. Furuyama, M. Uchiyama, and T. Yokozawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 5942 (2009).
15. (a) Y. Chujo, *Conjugated Polymer Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010. (b) L. Morin, *Design and Synthesis of Conjugated Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
16. M. Jeffries-El, G. Sauve, and R. D. McCullough, *Macromolecules*, **38**, 10346 (2005).
17. A. Yokoyama, R. Miyakoshi, and T. Yokozawa, *Macromolecules*, **37**, 1169 (2004).
18. R. Miyakoshi, A. Yokoyama, and T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17542 (2005).
19. I. Adachi, R. Miyakoshi, A. Yokoyama, and T. Yokozawa, *Macromolecules*, **39**, 7793 (2006).
20. T. Beryozkina, V. Senkovskyy, E. Kaul, and A. Kiriy, *Macromolecules*, **41**, 7817 (2008).
21. Y. Zhang, K. Tajima, K. Hirota, and K. Hashimono, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7812 (2008).
22. R. Miyakoshi, K. Shimono, A. Yokoyama, and T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16012 (2006).
23. A. Yokoyama, A. Kato, R. Miyakoshi, and T. Yokozawa, *Macromolecules*, **41**, 7271 (2008).
24. A. Yokoyama, H. Suzuki, Y. Kubota, K. Ohuchi, H. Higa-shimura, and T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7236 (2007).