

음이온 중합법 기반 P3HT-*b*-P4VP 블록공중합체 정밀 합성 및 이의 용매에 따른 물리적 특성 변화 연구

황성연* · 박제영*,† · 오동엽*,†

한국화학연구원, *과학기술연합대학원대학교
(2018년 3월 20일 접수, 2018년 4월 12일 심사, 2018년 4월 17일 채택)

Synthesis of P3HT-*b*-P4VP via Anionic Polymerization and its Physical Properties in Various Solvents

Sung Yeon Hwang*, Jeyoung Park*,†, and Dongyeop X. Oh*,†

Research Center for Bio-based Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Ulsan 44429,
Republic of Korea

*Advanced Materials and Chemical Engineering, University of Science and Technology (UST), Daejeon 34113, Republic of Korea
(Received March 20, 2018; Revised April 12, 2018; Accepted April 17, 2018)

초 록

기존의 문헌에서는 poly(3-hexylthiophene)(P3HT) 기반의 블록공중합체를 합성하기 위해서 최소 4-5단계 이상의 복잡한 공정을 거쳐야 했고, 일반적으로 분자량, 분자량 분포 및 블록의 비를 조절하기 위해서 단량체 전환율 및 반응 시간을 계속해서 모니터링 해야 한다. 또한, 여러 가지 이유에서 합성 스케일이 수 mg에서 수 g으로 제한되었다. 본 연구에서는 음이온 중합법을 이용해서 P3HT-*b*-poly(4-vinylpyridine) (P4VP)를 오직 2단계로 중합할 수 있었으며, 중합 스케일은 수십 g 정도가 가능하였다. 반응 도중 단량체 전환율 및 농도를 계속 모니터링 해야 하는 번거로움 없이 초기 단량체 당량비만으로 블록 비율과 분자량 분포를 정밀 조절할 수 있었다. 만들어진 P3HT-*b*-P4VP를 친수성 및 소수성 용매에 녹여 분자 거동을 살펴보았다. 용액의 특성이 용액 속 미셀 구조와 필름 코팅 후 모포로지에 영향을 미친다는 것을 확인했다. P3HT-*b*-P4VP의 물리적 특성은 적외선-자외선 분광분석법, 원자힘현미경 및 자외선 광전자 분광분석법을 이용하여 평가하였다.

Abstract

In general, the synthesis of poly(3-hexylthiophene)(P3HT)-based block copolymers requires at least a 4-5 step process. To control the molecular weight, molecular weight distribution, and block ratio, the reaction conversion and time should be monitored. In addition, the reaction scale usually limited to several mg to g was difficult to increase due to the limitations of living radical polymerizations. In this study, we synthesized P3HT-*b*-poly(4-vinylpyridine) (P3HT-*b*-P4VP) with a final product quantity of > 19 g via a 2-step synthetic method with an anionic polymerization. In this method, the molecular weight and molecular weight distribution of P3HT-*b*-P4VP can be well controlled without monitoring the reaction conversion. We also studied physical properties of P3HT-*b*-P4VP depending on different solvent systems, which were investigated by UV-vis spectroscopy, atomic force microscopy, and ultraviolet photoelectron spectroscopy.

Keywords: block copolymers, anionic polymerization, polythiophenes, conductive polymers

1. 서 론

웨어블(wearable) 및 롤러블(rollable) 전자기기나 건물 곡면 부착형 태양전지에 대한 필요성이 증가함에 따라, 가볍고 유연한 유기트

랜지스터나 유기 태양전지 등의 소자를 전도성 고분자를 기반으로 만들려는 연구가 꾸준히 증가했다[1-5]. 전도성 고분자에는 초창기 개발된 기본형태인 polyaniline, polypyrrole, polythiophene 등이 있고, 최근에는 보다 우수한 물리적 특성을 지니는 복잡한 구조의 다양한 전도성 고분자가 보고되었다[1-5].

분자 사슬의 배열(arrangement)/배향(orientation)과 나노구조를 제어함으로써 전도성 고분자가 가지고 있는 전기적 특성을 극대화할 수 있다[1-4]. 대표적인 예로, 전도성 고분자에 다른 고분자를 이어 블록공중합체를 만들고 자가조립(self-assembly) 현상을 이용해 특정한 나노구조 및 분자 배열을 갖게 하여 전기적 특성을 극대화 시킨다. 이러

† Corresponding Author: Research Center for Bio-based Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Ulsan 44429, Republic of Korea
Tel: +82-52-241-6316, +82-52-241-6315
e-mail: jypark@kRICT.re.kr, dongyeop@kRICT.re.kr

Table 1. Polymerization Information and Results

Code	P3HT block molecular weight (g/mol) ^a	P4VP block molecular weight (g/mol) ^b	4VP consumption (%) ^b	M_n (g/mol) ^c	PDI ^c	Final product weight
Homo P3HT	4,500	-	-	6,200	1.12	-
P1	4,500	1,200	>99	6,900	1.19	19 g
P2	4,500	3,800	>99	8,200	1.15	28 g
P3	4,500	7,200	>99	10,900	1.19	42 g

^aMALDI TOF analysis. ^bNMR analysis. ^cGPC analysis.

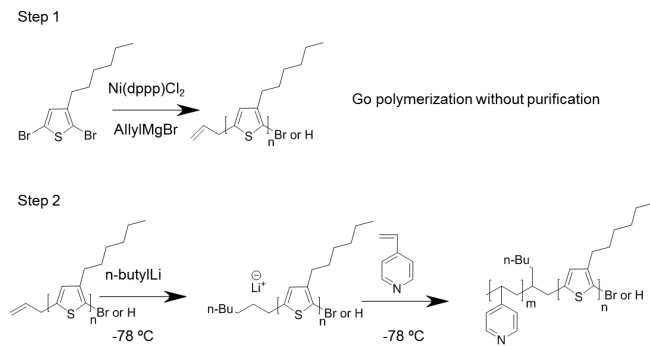


Figure 1. A new two-step synthesis of P3HT-*b*-P4VP with reduced procedures.

한 연구 방법론이 전도성 고분자 연구에서 하나의 큰 축이다.

수많은 전도성 고분자 중에서, poly(3-alkylthiophene)(P3AT)은 비교적 합성이 쉽고, 유기용매에 대한 용해도가 높고, 기능성 그룹이나 다른 고분자 사슬을 도입하기에 용이하여 분자 및 나노구조에 따른 전도성 고분자의 물리적 특성을 연구하는 데 좋은 플랫폼이다[6-9]. 다만, P3AT는 분자 사슬이 경직된 막대형(rod) 고분자이면서 동시에 분자간의 강력한 π - π 결합력을 가지기 때문에 자가 조립 시 분자거동이 활발하지 못해 원하는 구조를 갖는 것이 어렵다. 따라서, 블록 공중합체의 파트너 고분자로서 유연한 사슬을 갖는 코일(coil)형 고분자가 선호된다[10-12].

대표적인 P3AT 기반의 로드-코일 블록 공중합체에는 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)-*b*-polystyrene(PS), P3HT-*b*-poly(acrylic acid)(PAA), P3HT-*b*-poly(methyl methacrylate)(PMMA) 및 P3HT-*b*-poly(4-vinylpyridine)(P4VP) 등이 있다[10-12]. 특히 P4VP 블록은 비공유 전자쌍을 갖는 아민계 극성 고분자로서 탄소물질인 플러렌 유도체나 양자점(quantum dot) 등과 바인딩을 잘할 수 있다[13-17].

정밀한 구조 제어를 위해서 다분산성지수(혹은 분자량 분포)(polydispersity, PDI)가 낮은 P3AT 고분자 블록공중합체를 만들어야 한다. 일반적으로 리빙 라디칼 중합법인 원자이동 라디칼 중합(atomic transfer radical polymerization, ATRP)이나 가역적 첨가 분절 사슬 중합법(reversible addition fragmentation chain transfer polymerization, RAFT)이 이용된다. 그러나 다음과 같은 한계를 가지고 있다.

첫째, ATRP 및 RAFT 중합을 위해서는 P3AT가 특정 기능 말단기를 가져야 하기 때문에 최소 3단계 반응 및 정제 과정이 추가된다[13-14]. P3AT는 산소 및 빛에 의해 쉽게 손상된다. 공업적인 측면에서 공정 시간 및 절차가 복잡해지면 P3AT가 변질될 확률이 높아지는 것이고, 이는 제품의 질과 최종 수득률을 떨어뜨릴 수 있다.

둘째, 최근에 제한적으로 극복방안이 보고되고 있지만, 일반적으로

두 중합법은 반응 전환율(conversion, %)이 높아질수록 다분산성 지수가 증가하는 경향을 보인다[18]. 반응 전환율을 일부러 낮게 중합할 경우 단량체(monomer)를 재활용해야 하는 속제를 남기며, 전환율을 높게 가져갈 경우 최종 블록공중합체의 나노구조 제어가 어려워진다.

셋째, 낮은 다분산성 지수를 유지하면서 P3AT 블록/카운터 블록의 비율 및 분자량 분포를 조절하기 위해서 수많은 반응 과정 모니터링 및 시행착오를 거쳐야 한다. 그 이유는 앞서 문단에서 다루었듯이 전환율이 100%인 상태에서 반응 종결시킬 수 없고, 반응 속도도 전환율이 올라갈수록 느려지는 경향을 보인다. 초기 단량체 투입량, 시간에 따른 단량체 농도, 반응 종결 시점이라는 여러 가지 변수를 동시에 고려해야 한다.

넷째, 두 리빙 라디칼 중합을 이용한 P3AT 기반의 로드-코일 블록 공중합체의 반응 스케일-업 연구가 많이 진행되지 않았다. 추측되는 이유로서 말단기가 변화된 P3AT의 수득률이 너무 낮아서 이거나, ATRP 중합 시 상대적으로 값비싼 금속 첨가제가 필요하기 때문이다[18].

다섯째, ATRP의 경우 몇 가지 단점이 더 제시된다[19]. 구리나 루테튬과 같은 반응의 핵심 중금속이 반응 종결 후에도 남아 있다. 이는 소재 및 소자의 특정 응용에 제약이 될 수 있다. 또한, 4VP와 같은 아민계 단량체에 대한 중합효율이 떨어진다.

일반적으로 P3HT-*b*-P4VP 중합 시 homo P3HT 사슬에 복잡한 말단기 치환 공정을 요구하는 RAFT 중합법으로 공중합화 하거나[9,10], 또 다른 방법으로 말단기가 개질된 homo P4VP를 클릭반응(click reaction)을 통해 붙인다[11]. 후자의 방법 역시 복잡한 말단기 치환 공정을 요구하고, homo P3HT와 homo P4VP가 함께 포함될 수 있다는 단점을 가지고 있다.

본 연구진은 P3AT 기반의 로드-코일 블록 공중합체를 ATRP 및 RAFT 중합법 대신에 음이온 중합법(anionic polymerization)을 이용하여 연구를 진행하였다. 일부 문헌에서 음이온 중합을 통해 P3HT-*b*-P4VP를 수득한 바가 있지만, 이들 연구에서 음이온 중합을 위해 P3HT 말단기를 도입하는 데만 3단계 이상의 복잡한 합성절차를 가지거나, 반응 스케일 역시 수십에서 수백 mg에 머물러 있다는 한계가 있다[12,13].

이 연구에서, 본 연구진은 음이온 중합법을 기반으로 P3HT-*b*-P4VP를 합성함에 있어 반응 절차를 최소화하고 한 번의 반응으로 19 g 이상 생산물을 수득했다(Figure 1, Table 1). 2,5-dibromo-3-hexylthiophene 단량체로부터 homo P3HT 만들고, 이를 음이온 중합을 통해 P4VP 블록을 붙여 P3HT-*b*-P4VP를 오직 2단계로 중합을 성공했다. 이 결과로 만들어진 블록공중합체는 다분산성 지수가 1.2 이하이다. 반응 과정 모니터링 과정이 필요하지 않고, 미반응 4VP가 1% 미만이다. 최종 산물인 P3HT-*b*-P4VP의 물리적 특성을 평가하였다. 본 블록공중합체를 얻기 위한 합성절차가 간소화되고, 생산량이 늘어나 소재의 원가를 절감할 수 있을 것으로 보인다.

2. 실험

2.1. 시약

4VP, n-butyl lithium hexan용액(1.3 M), tetrahydrofuran (THF), 메탄올 및 기타 시약 모두 Sigma Aldrich에서 구매하였다. 모든 시약은 별도의 정제 과정 없이 이용하였다.

2.2. 알릴(allyl) 말단기를 가지는 homo P3HT 중합

말단기가 알릴기로 치환된 P3HT는 그리나르 복합체 중합법을 통해 중합되었다[20-22]. 모든 시약 투입과 반응은 아르곤 분위기에서 진행되었다. 단량체로서 2,5-dibromo-3-hexylthiophene (48.9 g, 150 mmol)을 1 L THF에 있는 용액에 녹였다. 150 mmol의 tert-butylmagnesium chloride를 반응기에 주입하고, 반응기의 온도를 50 °C로 1 h 30 min 동안 유지하였다. 2.4 mmol의 Ni(dppp)Cl₂를 반응기에 넣고 10 min 정도 반응기를 충분히 교반시켰다. 마지막으로 30 mmol의 allyl magnesium bromide (AllylMgBr) 넣은 후 10 min 더 교반시켰다. 반응 용액을 7 L의 메탄올에 침전 후 맑은 상등액을 따라버리고 보라색의 침전물을 수집하였다. 처음 주입된 단량체 무게비로 계산된 수득률은 92%이었다.

2.3. 음이온 중합법을 이용한 P3HT-*b*-P4VP 중합

메탄올에 침전 잡힌 알릴 말단기를 갖는 homo P3HT (건조 무게 15 g)을 음이온 전용 반응기에 바로 옮겨 진공 하에서 3 h 건조시켰다. 반응 용기의 온도가 -78 °C를 유지하면서, 아르곤 분위기 하에 n-butyl lithium hexan용액(1.3 M) 3 mL를 주입했다. 반응용기에 1 L의 수분이 제거된 THF용매를 주입하여 고분자를 용해시켰다. 반응이 종결될 때까지 반응 용기의 온도는 -78 °C 유지되고, 4VP 단량체를 주입한다. 1 h 후 2 mL의 메탄올을 첨가하여 반응을 종결시키고 반응기 온도를 상온으로 올렸다. 반응 용액은 7 L 증류수에 침전시키고, 종이필터(Whatman)를 통해 여과하여 모았다. 상온에서 24 h 진공 건조한 후 샘플을 보관하였다. 처음 주입된 homo-polymer와 4VP 단량체 무게비로 계산된 수득률은 93% 이상이었다. 증류수에 침전되지 않고 용해되어 있는 양이 손실의 주된 원인이다.

2.4. P3HT-*b*-P4VP 특성 평가

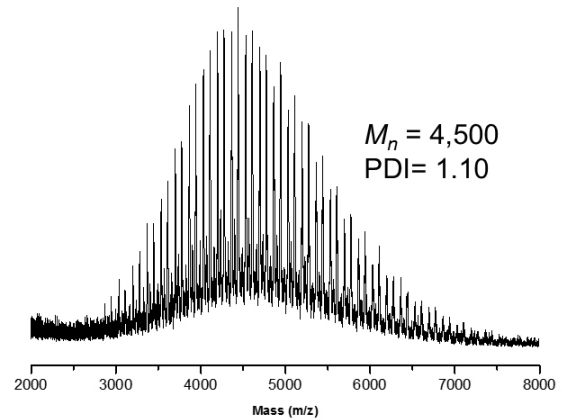
말디토프 질량분석기(matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectroscopy, MALDI TOF MS)를 이용하여 homo P3HT 절대분자량을 계산할 수 있다. 장비명은 Voyager-DE STR workstation을 이용했다.

P3HT-*b*-P4VP의 분자량은 수 평균 분자량(M_n), 중량 평균 분자량(M_w) 및 다분산성 지수는 겔투과크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC)를 이용해 측정하였다. 장비명은 JASCO PU-2080 plus SEC system이고, RI-2031과 UV-2057 광학 검출기가 달려있다. 이동상으로 THF가 쓰였으며, 40 °C에서 PS standard를 이용한다. 컬럼은 총 4개로 KF802, KF803, KF804 그리고 KF805을 장착했다.

양성자-핵자기공명기(¹H-nuclear magnetic resonance, NMR) 측정은 Varian Gemini NMR 300 hz를 이용하였다. 용매로서 중수소 클로로폼(chloroform)을 이용하였다.

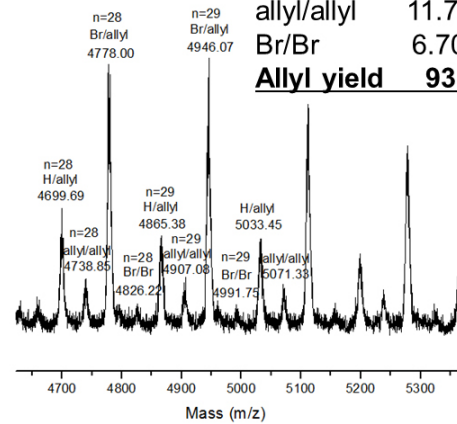
원자현미경(atomic force microscopy, AFM)은 Nanoscope 8 Multimode (Veeco)를 이용하여 측정하였고, 측정 방법은 tapping mode이었다.

UV광전자 분광학(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)은



(a)

Br/allyl	55.61%
H/allyl	25.93%
allyl/allyl	11.74%
Br/Br	6.708%
Allyl yield	93.29%



(b)

Figure 2. MALDI TOF MS data of allyl terminated homo P3HT : (a) molecular weight and (b) end functional group analysis.

PHI 5000 VersaProbe를 이용하여 측정하였다.

UV-Vis 흡수 분광 스펙트럼은 JASCO V-670을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Homo P3HT

McCullough 그룹의 방법을 차용하여 말단기가 알릴로 치환된 homo P3HT를 합성할 수 있었다(Figure 1). 말디토프 분광학을 통해 homo P3HT의 절대 분자량 및 PDI 값을 얻을 수 있었다[10,11] (Figure 2a). 수 평균 분자량은 약 4,500 m/z (혹은 g/mol)이었고, 다분산성 지수는 1.10 정도이었다. Homo P3HT는 말단기로서 알릴기, 수소기 및 브롬기를 가질 수 있다. 하나의 고분자 사슬은 두 개의 말단기를 가지기 때문에 고분자의 분자량은 반복단위(repeating unit) 분자량의 배수와 양말단기 분자량의 합이 된다. 말디토프 분자량 분포 패턴을 통해 homo P3HT의 93% 이상이 알릴기를 가지고 있을 것으로 예측되었다(Figure 2b).

양성자-핵자기공명기 결과를 통해 homo P3HT가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다(Figure 3). 본 연구는 블록공중합체 합성 시 homo P3HT의 산화를 최소화하기 위해서 공정 절차를 간소화했다.

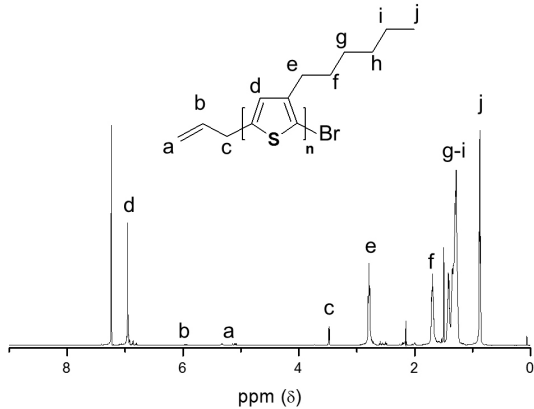


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of homo P3HT. The peak of ~ 7.2 ppm indicates CDCl_3 .

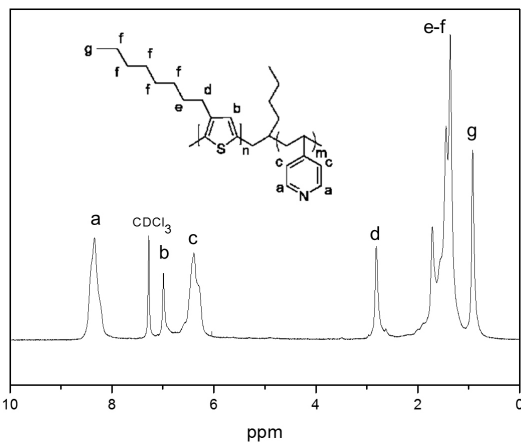


Figure 4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P3HT-*b*-P4VP block copolymers.

그 일환으로 중합된 homo P3HT를 침전 후 추출 및 크로마토그래피와 같은 정제 과정을 거치지 않았다.

3.2. P3HT-*b*-P4VP 합성

침전 후 homo P3HT를 정제 없이 음이온 중합 용기에 주입하고, 미량의 THF와 메탄올을 진공 상태에서 건조시켰다. 이때, *n*-butyl lithium의 양은 비닐기의 과량으로 넣어준다. *n*-butyl lithium은 반응성이 매우 높고, 비닐기와 반응하지 않을 시 스스로 그 기능을 잃는다(Figure 1). 따라서 P3HT의 알릴기와 반응하지 못한 *n*-butyl lithium은 자연스럽게 제거된다[23]. 음이온으로 활성화된 homo P3HT의 말단기에서 4VP 단량체가 중합되면 블록공중합체를 얻을 수 있다. 주입되는 4VP 양을 달리하면서 서로 다른 3종류의 P3HT-*b*-P4VP 블록공중합체를 얻었다(Table 1). 음이온 중합의 장점은 주입된 단량체가 모두 소비되더라도 음이온이 커플링(coupling) 반응을 일으키지 않고 활성화도가 떨어지지 않는다[24]. 블록공중합체를 만들기 위해 처음 단량체 주입 시 몰 당량비만 잘 맞으면, 단량체 중간 농도 및 반응 종결 시간을 모니터링 하지 않아도 양쪽 블록의 비(ratio)를 조절을 할 수 있다. 또한, 반응을 종결 시간을 고려하지 않아도 다분산성 지수가 크게 증가하지 않는다[25].

세 종류의 블록공중합체를 얻기 위해 반응 과정 모니터링 없이 1 h 후에 반응을 종결시켰다. 처음 주입하는 4VP 양을 달리하여 블록의

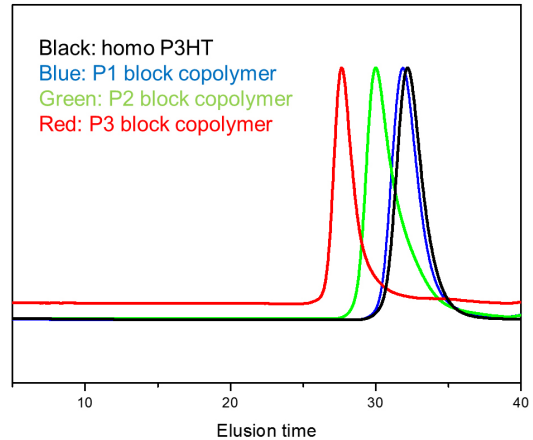


Figure 5. GPC chromatograms of P3HT-*b*-P4VP block copolymers.

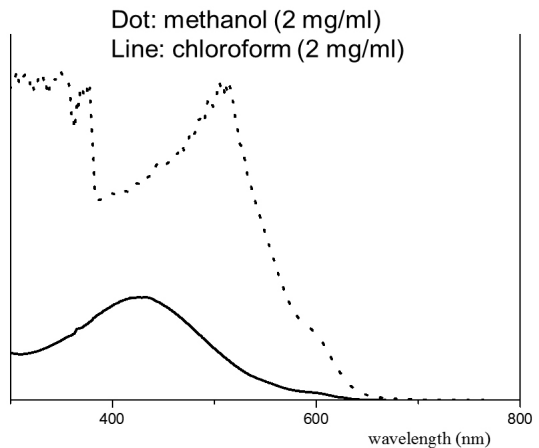


Figure 6. UV-Vis spectra of P3HT-*b*-P4VP (P2) in different solvents at the same concentration: methanol and chloroform.

비가 다른 블록공중합체를 얻었다(Table 1). 말디토프 데이터로부터 얻은 homo P3HT 절대 분자량과 양성자 핵자기공명 분석을 통해 P4VP 블록의 질량비를 계산할 수 있다(Table 1, Figure 4). 최종 산물인 블록공중합체를 양성자 핵자기공명 분석을 해본 결과 4VP 소비량은 99% 이상이었다. 겔투과크로마토그래피 분석 결과 블록공중합체의 P4VP 블록이 길어질수록 상대 분자량이 증가하였다(Figure 5).

세 블록공중합체의 최종산물의 양은 약 19 g이었으며, 처음 주입한 homo P3HT와 4VP 단량체 무게비로 수득률을 계산하였을 때 93% 이상이었다. 기존의 P3HT 기반의 블록공중합체의 합성 스케일은 일반적으로 수 mg에서 수 g 정도이었으나, 본 합성방법을 통해 수십 g의 P3HT 기반의 블록공중합체를 얻을 수 있었다.

3.3. P3HT-*b*-P4VP 특성 평가

세 종류의 블록공중합체 중에서 P3HT와 P4VP 블록의 무게비가 54 : 46인 P2를 이용해서 물리적 특성을 평가하였다(Table 1).

P3HT와 P4VP 블록은 각각 소수성과 친수성을 가진다. P2를 소수성 용매인 클로로폼과 친수성인 용매인 메탄올에 녹여 어떤 거동을 보이는지 살펴보았다. P2의 농도가 2 mg/mL인 클로로폼 및 메탄올 용액의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 얻었다(Figure 6). 메탄올 용액이 클로로폼 용매에 상대적으로 적색 이동(red shift)한 스펙트럼을 보였다.

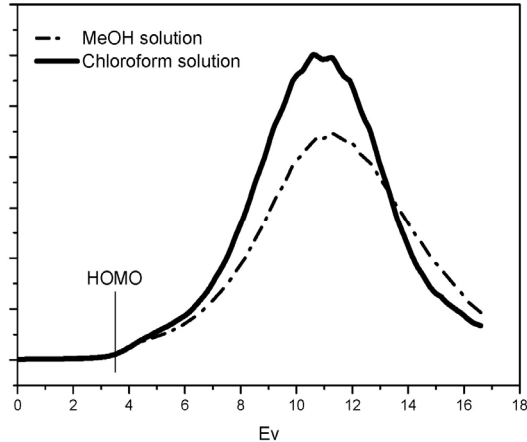


Figure 7. UPS spectra of P3HT-*b*-P4VP (P2) that was coated on silicon wafers by solution spin coating using different solvents: methanol and chloroform.

그 이유는 메탄올에서는 P4VP 블록만 용해되고 용해되지 못한 P3HT 블록끼리 자가 조립되었기 때문이다. 자가 조립된 P3HT 블록에서 분자간의 전자 이끌림에 의해 UV-vis 흡수 스펙트럼이 달라졌다[7,8].

이러한 용액 상에서 용매 종류에 따른 거동의 차이는 필름으로 건조 후에도 특이한 양상으로 나타났다. P2를 클로로폼 및 메탄올에 농도가 2 mg/mL이 되도록 녹인 후, 두 종류의 용액을 스핀코팅법(1,500 rpm)을 통해 실리콘 웨이퍼 위에 코팅하였다. 그리고, 두 종류의 P2가 코팅된 박막 필름의 UPS 스펙트럼을 얻었다. 같은 물질로 코팅되었지만 서로 다른 용매로부터 준비된 P2 박막은 서로 다른 스펙트럼 패턴을 보였다(Figure 7). 이는 P2가 친수성 및 소수성 용액 상에서 상이한 구조를 갖고, 이는 코팅 시 서로 다른 구조를 필름 모폴로지(morphology)를 갖게 만든다고 추정된다[7,8].

이를 증명하기 위해 P2의 농도가 2 mg/mL인 클로로폼 및 메탄올 용액을 스핀코팅법(1,500 rpm)을 통해 코팅된 실리콘 웨이퍼의 표면을 원자힘 현미경을 이용해 관찰하였다(Figure 8). 그 결과 메탄올을 이용하여 코팅된 P2 박막은 클로로폼에 의해 코팅된 박막과 다르게 섬유형 구조를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 P3HT를 클로로폼과 같은 good solvent에 녹일 때에는 분자간의 인력이 완전히 해리 되어 자가 조립에 의한 구조를 갖기 어렵다. 하지만, 클로로폼과 poor solvent인 시클로헥산(cyclohexane)의 공용매(co-solvent) 시스템에서는 P3HT의 분자간의 인력이 증대되어 자가 조립에 의한 섬유형 구조를 갖는다고 알려져 있다[7,8]. P3HT-*b*-P4VP이 메탄올에 녹았을 때, 메탄올은 P4VP 블록만 용해시키지만 P3HT 블록은 용해시키지 못한다. 이때, P3HT를 자가 조립시킬 수 있는 분자간의 인력이 충분히 존재할 수 있게 되어 공용매상에서의 거동과 유사한 현상을 보인 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서 음이온 중합법을 이용해서 P3HT-*b*-P4VP를 수십 g 정도를 오직 2단계로 중합하였다. 반응 도중 별도의 모니터링 과정이나 종결 시간을 고려하지 않아도 원하는 분자량 및 블록 비를 달성하면서 1.2 미만의 좁은 분자량 분포를 보였다. 만들어진 P3HT-*b*-P4VP에서 P3HT는 소수성의 rod 타입 블록이고 P4VP는 친수성의 coil 타입 블록이다. 친수성 및 소수성 용매에 녹여 분자 거동을 살펴본 결과, 용매의 친수성에 따라 P3HT의 모폴로지와 분자간의 구조가 달라진

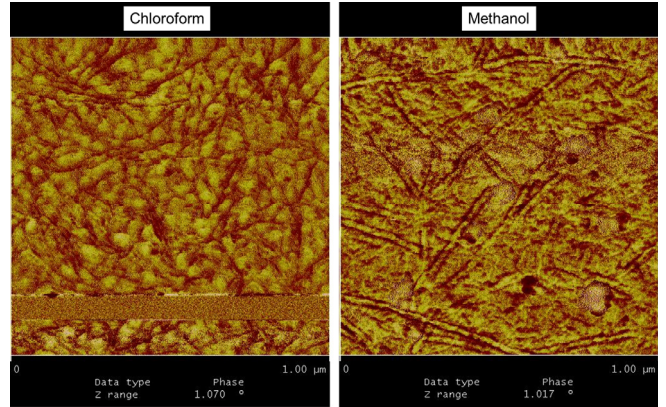


Figure 8. AFM images of P3HT-*b*-P4VP (P2) that was coated on silicon wafers by solution spin coating using different solvents: methanol and chloroform.

다. 이 연구 결과는 차세대 유기박막 전자 소재를 개발함에 있어서 분자 구조 설계 및 공정 변수 제어를 하는 데 영감을 줄 수 있다.

감 사

본 연구결과는 한국화학연구원 SI1809 기관고유사업(주요사업)의 결과물이다.

References

1. J. K. Kim, S. Y. Yang, Y. Lee, and Y. Kim, Functional nanomaterials based on block copolymer self-assembly, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 1325-1349 (2010).
2. H. C. Moon, A. Anthonysamy, J. K. Kim, and A. Hirao, Facile synthetic route for well-defined poly(3-hexylthiophene)-block-poly(methyl methacrylate) copolymer by anionic coupling reaction, *Macromolecules*, **44**, 1894-1899 (2011).
3. Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%, *Adv. Mater.*, **22**, E135-E138 (2010).
4. D. Qian, L. Ye, M. Zhang, Y. Liang, L. Li, Y. Huang, X. Guo, S. Zhang, Z. A. Tan, and J. Hou, Design, application, and morphology study of a new photovoltaic polymer with strong aggregation in solution state, *Macromolecules*, **45**, 9611-9617 (2012).
5. M. Jang, Y. C. Yu, H. Jeon, J. H. Youk, and H. Yang, Air-processable silane-coupled polymers to modify a dielectric for solution-processed organic semiconductors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 5274-5280 (2015).
6. R. D. McCullough, The chemistry of conducting polythiophenes, *Adv. Mater.*, **10**, 93-116 (1998).
7. D. Lee, D. H. Sin, S. W. Kim, H. Lee, H. R. Byun, J. Mun, W. Sung, B. Kang, D. G. Kim, H. Ko, S. W. Song, M. S. Jeong, J. Rho, and K. Cho, Singlet exciton delocalization in gold nanoparticle-tethered poly(3-hexylthiophene) nanofibers with enhanced intrachain ordering, *Macromolecules*, **50**, 8487-8496 (2017).
8. D. Lee, J. Lee, K.-H. Song, H. Rhee, and D.-J. Jang, Formation and decay of charge carriers in aggregate nanofibers consisting of

- poly(3-hexylthiophene)-coated gold nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 2087-2096 (2016).
9. H.-J. Kim, Y. J. Lee, S. S. Hwang, D. H. Choi, H. Yang, and K.-Y. Baek, Synthesis of multiarmed poly(3-hexyl thiophene) star polymer with microgel core by GRIM and ATRP methods, *J. Polym. Sci. A*, **49**, 4221-4226 (2011).
 10. C. R. Craley, R. Zhang, T. Kowalewski, R. D. McCullough, and M. C. Stefan, Regioregular poly(3-hexylthiophene) in a novel conducting amphiphilic block copolymer, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 11-16 (2009).
 11. M. C. Iovu, R. Zhang, J. R. Cooper, D. M. Smilgies, A. E. Javier, E. E. Sheina, T. Kowalewski, and R. D. McCullough, Conducting block copolymers of regioregular poly(3-hexylthiophene) and poly(methacrylates): Electronic materials with variable conductivities and degrees of interfibrillar order, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 1816-1824 (2007).
 12. M. C. Iovu, C. R. Craley, M. Jeffries-El, A. B. Krankowski, R. Zhang, T. Kowalewski, and R. D. McCullough, Conducting regioregular polythiophene block copolymer nanofibrils synthesized by reversible addition fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) and nitroxide mediated polymerization (NMP), *Macromolecules*, **40**, 4733-4735 (2007).
 13. K. Palaniappan, N. Hundt, P. Sista, H. Nguyen, J. Hao, M. P. Bhatt, Y.-Y. Han, E. A. Schmiedel, E. E. Sheina, M. C. Biewer, and M. C. Stefan, Block copolymer containing poly(3-hexylthiophene) and poly(4-vinylpyridine): Synthesis and its interaction with CDSE quantum dots for hybrid organic applications, *J. Polym. Sci. A*, **49**, 1802-1808 (2011).
 14. M. R. Kern and S. G. Boyes, RAFT polymerization kinetics and polymer characterization of P3HT rod-coil block copolymers, *J. Polym. Sci. A*, **52**, 3575-3585 (2014).
 15. R. H. Lohwasser and M. Thelakkat, Synthesis of amphiphilic rod-coil P3HT-*b*-P4VP carrying a long conjugated block using NMRP and click chemistry, *Macromolecules*, **45**, 3070-3077 (2012).
 16. N. Sary, F. Richard, C. Brochon, N. Leclerc, P. L  v  que, J.-N. Audinot, S. Berson, T. Heiser, G. Hadziioannou, and R. Mezzenga, A new supramolecular route for using rod-coil block copolymers in photovoltaic applications, *Adv. Mater.*, **22**, 763-768 (2010).
 17. V. Ge'mignon, P. L  v  que, F. Richard, N. Leclerc, C. Brochon, C. H. Braun, S. Ludwigs, D. V. Anokhin, D. A. Ivanov, G. Hadziioannou, and T. Heiser, Microstructure and optoelectronic properties of P3HT-*b*-P4VP/PCBM blends: Impact of PCBM on the copolymer self-assembly, *Macromolecules*, **46**, 8824-8831 (2013).
 18. M. Kamigaito, T. Ando, and M. Sawamoto, Metal-catalyzed living radical polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 3689-3746 (2001).
 19. K. Matyjaszewski, Atom transfer radical polymerization (ATRP): Current status and future perspectives, *Macromolecules*, **45**, 4015-4039 (2012).
 20. C.-A. Dai, W.-C. Yen, Y.-H. Lee, C.-C. Ho, and W.-F. Su, Facile synthesis of well-defined block copolymers containing regioregular poly(3-hexyl thiophene) via anionic macroinitiation method and their self-assembly behavior, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11036-11038 (2007).
 21. M. Lee, H. Jeon, M. Jang, and H. Yang, A physicochemical approach toward extending conjugation and the ordering of solution-processable semiconducting polymers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 4819-4827 (2016).
 22. S. Lee, H. Jeon, M. Jang, K.-Y. Baek, and H. Yang, Tunable solubility parameter of poly(3-hexyl thiophene) with hydrophobic side-chains to achieve rubbery conjugated films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 1290-1297 (2015).
 23. Y. J. Lee, S. H. Kim, H. Yang, M. Jang, S. S. Hwang, H. S. Lee, and K.-Y. Baek, Vertical conducting nanodomains self-assembled from poly(3-hexyl thiophene)-based diblock copolymer thin films, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 4228-4234 (2011).
 24. J. Kim, S.-Y. Choi, K. M. Kim, D. H. Go, H. J. Jeon, J. Y. Lee, H. S. Park, C. H. Lee, and H. M. Park, An efficient method for synthesis of PEO-based macromonomer and macroinitiator, *Macromol. Res.*, **15**, 337-342 (2007).
 25. N.-G. Kang, M. Changez, and J.-S. Lee, Living anionic polymerization of the amphiphilic monomer 2-(4-vinylphenyl) pyridine, *Macromolecules*, **40**, 8553-8559 (2007).