

# 순차적 음이온 및 개환중합반응을 통한 폴리스티렌-폴리에틸렌옥사이드-폴리락티드 블록공중합체의 합성

송 걸·조병기<sup>†</sup>

단국대학교 화학과, 나노센서 바이오텍연구소, 광에너지소재연구소  
(2009년 4월 15일 접수, 2009년 5월 7일 수정, 2009년 5월 11일 채택)

## Synthesis of Polystyrene-*b*-Poly(ethylene oxide)-*b*-Polylactide Copolymers via Sequential Anionic and Ring-Opening Polymerizations

Jie Song and Byoung-Ki Cho<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Institute of Nanosensor and Biotechnology, and  
Center for Photofunctional Energy Materials, Dankook University,  
Jukjean-dong, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea  
(Received April 15, 2009; Revised May 7, 2009; Accepted May 11, 2009)

**초록:** 본 연구에서는 순차적 음이온 및 개환중합반응을 통해 ABC 형태의 폴리스티렌-폴리에틸렌옥사이드-폴리락티드 블록공중합체를 성공적으로 합성하였다. 우선, 첫번째 블록인 폴리스티렌을 합성하기 위해서, 사이클로헥산 용매에서 스티렌/이차-부틸리튬을 각각 단량체/개시체로 사용하여 음이온중합(anionic polymerization)을 수행하였고, 이후 고분자 말단을 수산기로 전환시키기 위해, 에틸렌옥사이드를 첨가하였다. 다음 단계로, 포타슘 나프탈레나이드(potassium naphthalenide)를 이용하여 폴리스티렌 말단 수산기의 수소를 제거하여, 거대개시체인 PS-O<sup>-</sup>K<sup>+</sup>를 제조하였다. 준비된 거대 개시체에 정량된 에틸렌옥사이드를 첨가하여, 음이온중합을 수행하였다. 폴리락티드 블록을 도입시키는 개환중합의 경우, THF 용매에서 트리에틸알루미늄(triethylaluminum)/피리딘(pyridine) 시스템을 이용하여 PS-*b*-PEO-AlEt<sub>2</sub> 형태의 거대개시체를 형성한 후, 90 °C에서 중합을 수행하였다. 합성된 블록공중합체를 수소핵자기공명법 및 겔침투크로마토그래피 방법을 통해 조사한 결과, 잘 정의된 분자량 및 낮은 분자량 분포를 나타냄을 확인할 수 있었다.

**Abstract:** We have synthesized ABC linear triblock copolymers, i.e., polystyrene-*b*-poly(ethylene oxide)-*b*-polylactide, via sequential anionic and ring-opening polymerizations. In the first anionic polymerization step, styrene was polymerized in cyclohexane using *sec*-butyllithium as the initiator. Poly(styryl)lithium was hydroxylated by the addition of ethylene oxide, and the subsequent protonation with methanolic HCl. In the second anionic polymerization step, potassium naphthalenide was used to deprotonate the hydroxyl group of the PS to generate the macroinitiator of PS-O<sup>-</sup>K<sup>+</sup>. Polymerization of ethylene oxide was performed in THF and terminated with methanolic HCl. In the ring-opening polymerization step, the PS-*b*-PEO-O-AlEt<sub>2</sub> macroinitiator was prepared from an AlEt<sub>3</sub>/pyridine system in THF, and the polymerization of lactide was performed at 90 °C. The resulting block copolymers showed well-defined molecular weights and narrow molecular weight distributions as revealed by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy and gel permeation chromatography (GPC).

**Keywords:** triblock copolymer, anionic polymerization, ring-opening polymerization.

### 서 론

잘 정의된 체인 구조를 갖는 블록공중합체의 합성은 벌크 및 용액 상에서 고분자들의 물리적인 특성을 정교하게 조절하는데 있어서 매우 중요하다고 여겨지고 있다. 일례로, 특정 기능을 나타내는 고분자 나노 재료를 구현하기 위해서는 블록공중합체를 구성하는 각각의 블

록들의 길이 및 체인 내의 위치가 정확하게 제어되어야 하고, 이를 통해 블록공중합체들은 자기조립 과정을 수행하여 특정한 나노 구조 또는 나노 패턴을 형성하게 된다.<sup>1</sup> 잘 정의된 블록공중합체를 제조하는데 있어서 현재까지 많은 과학자들이 음이온 중합법을 가장 많이 사용하고 있는데, 이 같은 음이온 중합은 개시속도상수가 매우 크고, 인위적인 종결반응을 수행하지 않는 한 체인 말단이 살아있다는 장점을 갖는다.<sup>2</sup> 그럼에도 불구하고, 음이온 중합은 특정 블록의 체인 내 위치 및 형태 조절과 같은 측면에서 여전히 극복하기 힘든 점이 있기 때문

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: chobk@dankook.ac.kr

에, 대개의 경우 AB 형태의 블록공중합체 제조에 국한되어 사용되었다.

폴리에틸렌옥사이드는 높은 극성, 이온전달 능력, 그리고 생체친화성(biocompatibility) 등과 같은 특성으로 인하여, 양친매성 고분자의 친수성 코일로 가장 많이 사용되어 왔다.<sup>3-5</sup> 최근에는, 이들 폴리에틸렌옥사이드 블록이 보다 복잡한 형태의 고분자 화합물인 덴드리머 및 3개 이상의 블록을 함유하는 블록공중합체의 친수성 블록으로 응용이 시도되고 있다. 하지만, 음이온 중합을 통해 합성되는 ABC 형태의 블록공중합체의 경우, 탄소 음이온에 비해 산소 음이온의 상대적으로 낮은 친핵성(nucleophilicity)으로 인하여, 대부분의 경우 블록공중합체의 말단에 위치할 수 밖에 없다. 몇몇 그룹의 경우, 이 같은 음이온 중합의 한계를 극복하기 위해, 상호교환반응 중합법(metathesis polymerization) 및 원자이동라디칼 중합법(atom transfer radical polymerization, ATRP)을 음이온 중합과 함께 이용하여, 폴리에틸렌옥사이드 블록의 위치를 블록공중합체의 중간에 제어할 수 있었다.<sup>6,7</sup> 그러나, 이들 중합법을 이용할 경우, 말단 블록을 이루는 단량체의 구조가 대부분 이중결합을 갖는 형태로 제한되는 한계가 있다. 따라서, 폴리에스테르 형태의 블록을 도입시키기 위해서는 다른 중합법도 도입되어야 하는데, 일반적인 축합반응의 경우, 분자량 조절이 용이하지 않기 때문에 잘 정의된 블록 공중합체를 제조하는데 문제점이 있다.

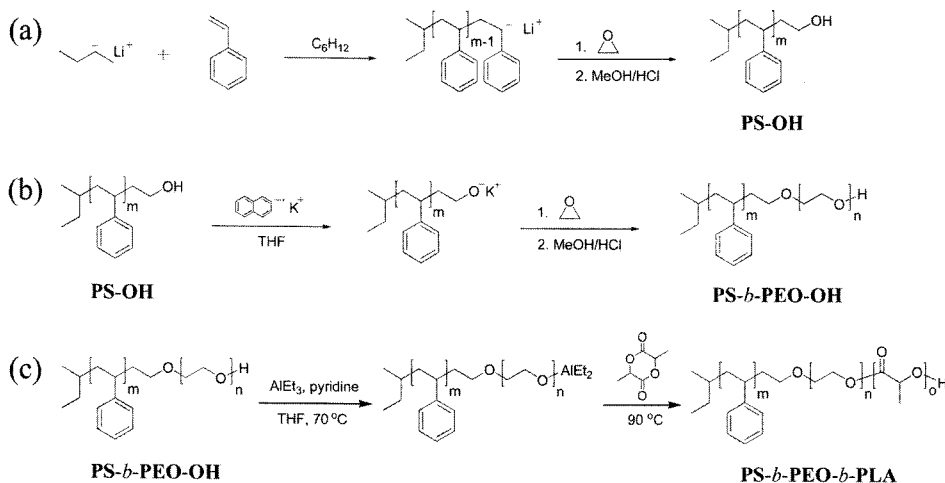
한편,  $AlEt_3$ 를 촉매로 하는 개환중합(ring opening polymerization)을 이용할 경우, 비교적 좁은 분자량 분포를 갖는 폴리에스테르를 얻을 수 있다. Dubois와 Hawker 공동연구팀은 벤질 에테르 덴드론 거대개시제에 본 개환중합법을 이용하여 선형의 폴리카프로락톤(polycaprolactone)을 도입시킨 AB 형태의 블록공중합체를 합성하였다.<sup>8</sup> 보다 최근에는 미네소타 대학의 Hillmyer 교수 팀은 위의 개환중합 및 분자량 조절이 가능한 라디칼 중합법(controlled radical polymerization)을 이용하여, 분자량이 잘 정의된 ABC 형태의 폴리락티드-폴리(*N,N*-디메틸아크릴아미드)-폴리스티렌(PLA-*b*-PDMA-*b*-PS) 블록공중합체를 성공적으로 합성하였다.<sup>9</sup>

본 연구에서는 ABC 형태의 폴리스티렌-폴리에틸렌옥사이드-폴리락티드 블록공중합체를 음이온 및 개환중합법을 함께 사용하여 합성하였다. 폴리스티렌-폴리에틸렌옥사이드는 음이온 중합법을 통해 합성하였으며, 이를 다음 개환중합의 거대 개시제로 사용하였다. 개환

중합을 통해 도입된 폴리락티드 블록의 분자량은 락티드 단량체의 초기 농도를 조절하여 제어할 수 있었다. 합성된 최종 블록공중합체의 분자 구조 및 분자량 분포는 수소 핵자기공명법 및 겔침투크로마토그래피를 이용하여 확인할 수 있었다.

## 실험

반응에 사용한 시약들 중에서 스티렌( $\geq 99\%$ ), 에틸렌옥사이드( $99.5\%$ ), 3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione (lactide), *n*-부틸리튬(2.5 M solution in hexane), *sec*-부틸리튬(1.4 M solution in cyclohexane), methanolic HCl(1.25 M in methanol), naphthalene( $\geq 99\%$ ), potassium(99.5%), triethylaluminum(1.0 M solution in hexane)은 Aldrich에서 구입하였다. 음이온 및 개환중합반응에 사용되는 cyclohexane과 tetrahydrofuran(THF)은 1,1-diphenyl ethylene과 *n*-부틸리튬을 첨가하여 건조하였다. 스티렌은  $CaH_2$ 하에서 건조한 후 정제하여 사용하였다. 에틸렌옥사이드는 *n*-부틸리튬을 이용하여 건조하고, 수 차례의 기체제거과정을 거쳐 정제하여 사용하였다. 락티드(lactide)는 ethyl acetate로 재결정하고, 상온에서 50시간 동안 진공 건조한 후 사용하였다. Potassium naphthalenide는 naphthalene(1.28 g, 10 mmol)이 녹아있는 100 mL의 THF에 칼륨 금속(0.645 g, 16.5 mmol) 덩어리를 천천히 넣어 준 후, 상온에서 12시간 이상 교반한 후, 남아있는 고체를 여과하여 0.1 M 용액을 제조하여 사용하였다. 중합반응에 사용되는 용매, 시약은 글러브박스 안에서 보관하였다. 나머지 사용한 모든 시약과 용매는 상업적으로 쉽게 구할 수 있는 것들을 사용하였으며 특별한 정제 과정 없이 그대로 사용하였다. 분석용 TLC판은 Merck 회사의 silica gel 60F<sub>254</sub> (유리), 분리용 컬럼 크로마토그래피는 Merck 회사의 silica gel 60(70-230 mesh)을 사용하였다. NMR 스펙트럼은 Varian 500 MHz Spectrometer로 측정하였고, TMS를 기준으로 하여 화학적 이동은  $\delta$ (ppm)로 나타내었다. 겔침투크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC) 실험은 Stragel HR 2,3 및 4 컬럼이 장착된 Waters R401를 사용하였고, THF 용매 하에서 1.0 mL/min. 속도로 흘러주면서 측정하였다.



**Scheme 1.** Polymerization of (a) styrene(PS-OH); (b) ethylene oxide(PS-*b*-PEO-OH); (c) lactide(PS-*b*-PEO-*b*-PLA).

합성과정은 Scheme 1에 나타내었다.

**Polystyrene(PS-OH)의 합성.** 500 mL 플라스크에 사이클로헥산(260 mL)을 정제한 후 글러브박스 안에서 스티렌(21.7 g, 208.7 mmol)을 주사기로 넣고, 2차 부틸리튬(0.75 mL, 1.05 mmol)을 주사기로 한번에 신속하게 넣어준 후, 상온에서 10시간 동안 교반하였다. 정제한 에틸렌옥사이드(0.2 mL, 4.2 mmol)를 넣고 상온에서 12시간 동안 격렬하게 교반한 후, 과량의 methanolic HCl을 넣어 반응을 종결하였다. 회전 증발기로 용매를 제거하고 다이클로로메탄(DCM, 300 mL)에 녹인 뒤, 증류수(300 mL×3)로 세척하였다. 이후, 분액 깔때기로 유기층을 분리하고, 무수 MgSO<sub>4</sub>로 건조 후 여과지로 여과하여 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 100 °C에서 24시간 동안 진공 건조하여 유리상의 고체(20.8 g, 99%)를 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.30–0.53(–CH(phenyl)CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>), 1.90–1.31(CH<sub>2</sub> of the PS backbone), 2.61–1.90(CH of the PS backbone), 3.30(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–), 7.38–6.36(aromatic); TLC(eluent: hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>=2:3) R<sub>f</sub>0.46.

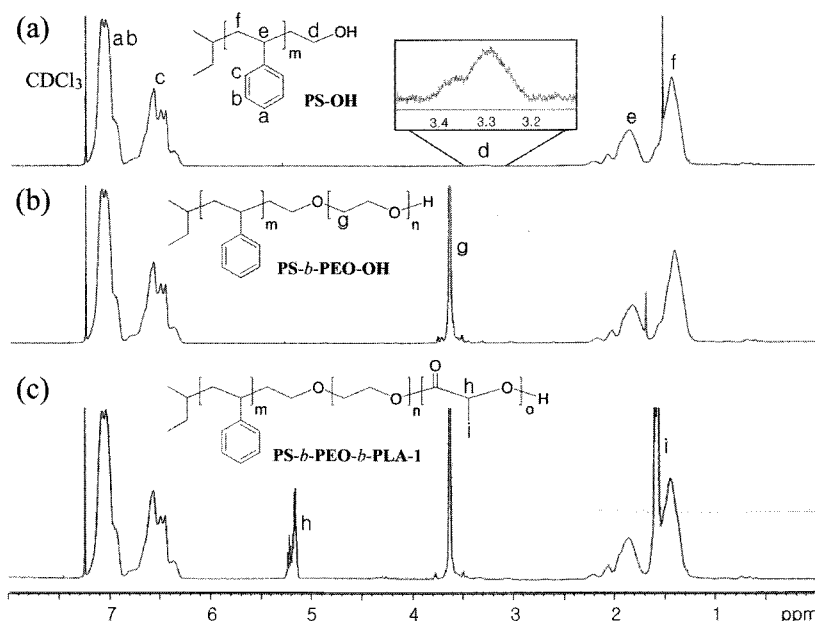
**Polystyrene-*b*-Poly(ethylene oxide)(PS-*b*-PEO-OH)의 합성.** 500 mL Schlenk 플라스크에 THF(160 mL)를 정제한 후, 글러브박스 안에서 PS-OH(*M<sub>n</sub>*=20,800 g/mol, 16.28 g, 0.783 mmol)를 넣어 녹였다. 이후, potassium naphthalenide 0.1 M 용액(7.83 mL)을 주사기로 천천히 넣어준 후, 상온에서 2.5시간 동안 교반하였다. 정제한 에틸렌옥사이드(4.42 mL, 88.5 mmol)를 넣고, 55 °C에서 40시간 동안 격렬하게 교반한 후, 과량의 methanolic HCl을 첨가하여 반응을 종결하였다. 실리카겔컬럼(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/methanol=8:1)으로 PS-*b*-PEO-OH를 분리하였다. 120 °C에서 24시간 동안 진공 건조하여, 흰색의 고체(20 g, 99%)를 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.30–0.53(–CH(phenyl)CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>), 1.90–1.31(CH<sub>2</sub> of the PS backbone), 2.61–1.90(CH of the PS backbone), 3.82–3.45(–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O–), 7.38–6.36

(aromatic); TLC(eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/methanol=8:1) R<sub>f</sub>0.49.

**Polystyrene-*b*-Poly(ethylene oxide)-*b*-Polylactide(PS-*b*-PEO-*b*-PLA)의 합성.** 글러브박스 안에서 20 mL Schlenk 플라스크에 PS-*b*-PEO-OH(*M<sub>n</sub>*=25,800 g/mol, 0.355 g, 0.01376 mmol)를 넣고 THF(7.1 mL)로 녹인 후, 마이크로 주사기로 AlEt<sub>3</sub>(1.0 M, 22.76 μL, 0.02276 mmol)/피리딘(3.68 μL, 0.0455 mmol)을 넣은 후 70 °C에서 2.5시간 동안 교반하였다. 이후, 글러브박스 안에서 정제된 락티드(218.6 mg, 1.52 mmol)를 반응 혼합물에 넣고, 90 °C에서 23시간 동안 격렬하게 교반하였다. 중합의 종결은 과량의 methanolic HCl을 첨가하여 수행하였다. 실리카겔컬럼(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/methanol=8:1)으로 남아있는 락티드 단량체를 제거하고 HPLC(Japan Analytical Industry) 분리장비를 이용하여, 반응에 참여하지 않은 거대 개시제를 제거하여, 최종 블록공중합체(0.2 g)를 흰색의 고체형태로 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.30–0.53(–CH(phenyl)CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>), 1.65–1.50(–OOC–CH(CH<sub>3</sub>)–O–), 1.90–1.31(CH<sub>2</sub> of the PS backbone), 2.61–1.90(CH of the PS backbone), 3.82–3.45(–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O–), 5.27–5.12(–OOC–CH(CH<sub>3</sub>)–O–), 7.38–6.36(aromatic); TLC(eluent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/methanol=8:1) R<sub>f</sub> 0.49.

## 결과 및 토론

합성방법은 Scheme 1에 나타난 바와 같이, 크게 세 부분으로 나누어 볼 수 있다. 첫째로, 수산기 말단을 가지는 폴리스티렌(PS)의 합성(Scheme 1 (a)), 둘째로, 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 블록도입을 통한 폴리스티렌-폴리에틸렌옥사이드(PS-*b*-PEO) 블록공중합체의 합성(Scheme 1 (b)), 그리고 마지막으로, 세번째 블록인 폴리락티드 블록을 도입시켜 최종 ABC 형태의 블록공중합체를 합성(Scheme 1 (c))하는 단계이다. 중합방법 측면으로, 첫번째 및 두번째 합성과정은 음



**Figure 1.** <sup>1</sup>H-NMR spectra of (a) PS-OH; (b) PS-*b*-PEO-OH; (c) PS-*b*-PEO-*b*-PLA-1.

이온 중합법을 통해 수행하였고, 그리고 세번째 방법은 트리에틸알루미늄을 촉매로 이용한 개환중합법을 이용하였다.

선형 폴리스티렌(PS)은 cyclohexane용매 하에서 *sec*-butyllithium을 개시제로 사용하여 음이온중합을 통해 합성되었다. PS중합 후, 말단에 위치한 탄소 음이온(carbanion)을 수산기(hydroxyl group)로 변환하기 위해, 중합 후 과량의 에틸렌옥사이드(ethylene oxide)를 첨가하였다. 이 경우, 에틸렌옥사이드를 과량 첨가하였음에도 불구하고, 단지 하나의 에틸렌옥사이드만이 말단에 첨가되는데, 그 이유는 형성된 산소 음이온은 무극성인 cyclohexane 용매 하에서 리튬 양이온과 매우 견고하게 상호작용을 하여, 산소 음이온의 친핵성이 감소하기 때문이다. 반응의 종결은 과량의 methanolic HCl를 첨가하여 수행할 수 있었다. 합성되어진 PS의 수평균분자량(number average molecular weight,  $M_n$ )은 수소 핵자기공명법을 통해 결정하였다. Figure 1(a)에서 볼 수 있듯이, 3.3 ppm에서 나타나는 말단 수산기에 인접한 메틸렌 수소의 적분값과 6.36~7.38 ppm에서 나타나는 방향족 수소들의 적분값을 비교한 결과, 수평균분자량이 20800 g/mol로 결정되었다. 뿐만 아니라, 겔침투크로마토그래피(GPC)를 통해 살펴본 결과, 수평균분자량이 18700 g/mol로 핵자기공명법을 통해 얻은 분자량과 대략 10%내에서 잘 부합됨을 알 수 있었고, 분자량 분포지수( $M_w/M_n$ ) 값이 1.02로 합성된 고분자들의 체인길이가 잘 조절됨을 확인할 수 있었다(Table 1).

합성되어진 PS-OH에 폴리에틸렌옥사이드 블록의 도입은 역시 음이온 중합법을 통해 수행할 수 있었다. 우선 PS-OH를 거대개시제로 전환하기 위해서, 미리 준비된 potassium naphthalenide용액을 첨가하였다. 이후, 액체질소를 이용하여 정량된 에틸렌옥사이드를 첨가, 음이온중합을 수행하였다. 본 음이온중합은 THF용매 하에서 진행되는데, THF의 극성으로 인하여, 산소 음이온과 potassium 양이온과의 상호작용을 줄일 수 있고, 이로 인하여 산소 음이온의 친핵성은 중합을 수행할 수 있을 정도로 커지게 된다. 이렇게 합성되어진 폴리스티렌-폴리에틸렌옥사이드 블록공중합체의 조성은 수소 핵자기공명법을 통해 결정하였다. 7.38~6.36 ppm에서 나타나는 PS의 방향족 수소들과 3.82~3.45 ppm에서 나타나는 PEO 주사슬에 위치한 메틸렌 수소의 적분값을 비교한 결과, PEO블록의 질량이 5000 g/mol임을 확인하였다(Figure 1(b)). 이를 통해 PS-*b*-PEO-OH 공중합체의 수평균분자량은 25800 g/mol로 결정되었다(Table 1). 본 블록공중합체의 GPC결과는 Table 1에 보여지듯이, 수평균분자량이 17100 g/mol로 오히려 PS-OH에 비해 작게 측정되었는데, 이는 친수성인 PEO블록이 GPC 컬럼과의 상호작용이 강해 elution volume이 커지는 효과에 기인하는 것으로 추정할 수 있다.<sup>10</sup> GPC의 분자량

분포지수는 PS-*b*-PEO-OH의 경우도 1.02로 1.00에 가까운 수치를 보였다(Figure 2).

최종 ABC 형태의 공중합체는 락티드를 단량체로 사용하여 개환중합법으로 합성하였다(Scheme 1(c)). 본 개환 중합반응에서의 용매는 비교적 극성 용매인 THF를 사용하였다. 왜냐하면, PS-*b*-PEO 블록공중합체의 경우, 톨루엔과 같은 비극성 용매 내에서는 친수성 PEO부분이 용매와의 접촉을 줄이기 위해, 응집되는 현상이 일어나므로, 소수성 분위기하에서는 폴리락티드 분자량 조절이 용이하지 않을 것으로 예상할 수 있기 때문이다.<sup>11</sup> PEO를 함유하는 블록을 거대개시제로 사용할 경우, PEO블록 내의 산소 원자가 aluminum에 킬레이트이전되어 단량체의 접근을 방해하기 때문에 일정하게 중합되는 것을 방해하는 것으로 알려져왔다. 최근 몇몇 그룹에서, 카프로락톤계열의 단량체 중합에 있어서, 이러한 문제점을 해결하기 위하여, aluminum에 대해 PEO보다 효과적인 리간드(ligand)역할을 하는 피리딘을 첨가하였다.<sup>12</sup> 본 연구에서 사용한 단량체인 락티드 역시 카프로락톤과 매우 유사한 반응성을 보일 것으로 쉽게 예상할 수 있기 때문에, 동일한 문제점을 해결하기 위하여 반응 시 피리딘을 첨가하였다. Triethylaluminum 촉매 대비 가장 적절한 피리딘 당량을 결정하기 위하여, 비

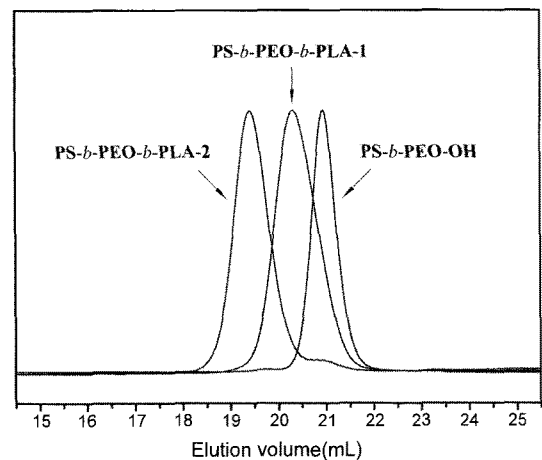


Figure 2. GPC chromatograms of PS-*b*-PEO-OH, PS-*b*-PEO-*b*-PLA-1, and PS-*b*-PEO-*b*-PLA-2.

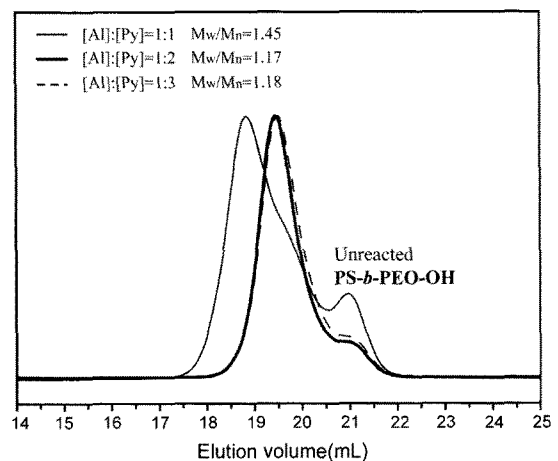


Figure 3. GPC chromatograms of triblock copolymers depending on [Aluminum] : [Pyridine] ratio.

Table 1. Characterization of PS-*b*-PLA Copolymers

polymer	GPC <sup>a</sup>		NMR
	$\overline{M}_n$ g/mol	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	$\overline{M}_n$ g/mol
PS-OH	18700	1.02	20800
PS- <i>b</i> -PEO-OH	17100	1.02	25800
PS- <i>b</i> -PEO- <i>b</i> -PLA-1	27300	1.06	31800
PS- <i>b</i> -PEO- <i>b</i> -PLA-2	46900	1.10	45800

<sup>a</sup>Calculated by polystyrene standard samples.

교실험을 수행하였다. 수행한 결과, triethylaluminum:피리딘=1:2 이상의 경우에는 분자량분포가 적절히 조절됨을 알 수 있었다(Figure 3). 한편, 당량비가 1:1일 경우, 넓은 분자량 분포지수( $M_w/M_n=1.45$ )를 보였는데, 이는 아마도 피리딘 분자 모두가 리간드로 작용하지 못하여, 상당량의 거대개시제는 중합에 참여하지 못한 것이 아닌가 사료된다. 이 같은 결과를 토대로, 중합조건을 개시제/트리에틸알루미늄=1:1.5, 트리에틸알루미늄(triethylaluminum)/피리딘(pyridine)=1:2로 고정하고, 우선적으로 70 °C에서 2.5시간 동안 반응하여 PS-*b*-PEO-O-AIEt<sub>2</sub> 거대개시제를 생성하였다. 이후, 락티드 단량체를 첨가하여, 90 °C에서 23시간 개환중합을 수행하였다. 실질적인 폴리락티드 분자량 제어는 개시제 대비 단량체의 당량을 100과 200으로 변화시켜 진행하였다.<sup>13</sup> 실제 중합반응을 수행한 결과, 아주 적은 양의 PS-*b*-PEO 거대개시제가 중합반응에 참여하지 않았으며, 이렇게 남아있는 거대개시제는 HPLC를 이용하여 제거할 수 있었다. 정제되어진 최종 ABC 형태의 블록공중합체를 GPC를 통해 조사한 결과, AB 블록공중합체에 비해 분자량이 확연히 증가한 것을 볼 수 있었으며(Figure 2), 분자량 분포지수( $M_w/M_n$ )가 1.10이하의 값을 나타내는 것으로 미루어 보아 잘 정의된 체인구조를 갖고 있음을 확인할 수 있었다(Table 1). 최종 블록공중합체의 분자량은 수소 핵자기 공명법을 통해 결정하였다. 3.45~3.82 ppm에서 나타나는 폴리에틸렌옥사이드 주사슬에 위치한 메틸렌 수소의 적분값과 5.12~5.27 ppm에서 나타나는 폴리락티드 주사슬에 위치한 CH- 수소의 적분값 비교를 통해 조사한 결과(Figure 1(c)), 블록공중합체의 수평균 분자량이 PS-*b*-PEO-*b*-PLA-1과 2에 대해 각각 31800, 45800 g/mol로 결정되었다(Table 1).

## 결 론

본 연구에서는 순차적인 음이온 및 개환중합반응을 통하여, ABC 형태의 PS-*b*-PEO-*b*-PLA 블록공중합체를 합성하였다. 첫번째 블록인 폴리스티렌은 이차부틸리튬을 개시제로 사용한 일반적인 음이온중합법을 통해 합성하였으며, 중합 후 말단을 수산기로 전환하기 위해 에틸렌옥사이드와의 반응을 수행하였다. 얻어진 폴리스티렌의 수산기 말단은 potassium naphthalenide를 이용하여 산소 음이온으로 변환시켰으며, 이후 정량한 에틸렌옥사이드 단량체를 첨가하여 음이온 중합을 수행하였다. 이렇게 합성된 AB 형태의 폴리스티렌-폴리에틸렌옥사이드 블록공중합체를 거대개시제로 이용하여, 트리에틸알루미늄/피리딘 촉매계에서 락티드를 개환중합하였다. 본 개환중합에서 트리에틸알루미늄:피리딘 당량비는 1:2에서 중합 시 분자량 분포조절이 용이하다는 결과를 얻을 수 있었다. 합성되어진 ABC 형태의 블록공중합체를 수소 핵자기공명법 및 겔침투크로마토그래피법을

통해 확인한 결과, 잘 정의된 분자구조 및 좁은 분자량 분포를 나타내고 있음을 알 수 있었으며, 폴리락티드의 분자량은 개시제 대비 단량체의 초기농도를 변화시킴으로써 제어할 수 있었다. 본 연구결과는 음이온 중합 및 알루미늄 촉매를 조합하여 이제까지 합성된 바 없는 ABC형태의 블록공중합체를 합성한 것으로, 이 같은 중합법의 조합을 통해 다양한 소수성 및 친수성 블록들의 도입 및 위치제어가 가능할 것으로 예상된다. 또한, 본 블록공중합체는 양친매성을 띠고 있기 때문에, 실리카와 같은 친수성 입자들을 나노구조화시킬 수 있는 템플레이트(template)로 응용될 수 있고, 이를 통해 다양한 나노구조를 갖는 유기-무기 하이브리드 물질을 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

**감사의 글:** 본 연구는 경기도 지역협력연구센터 육성사업(67345) 및 지식경제부 소재원천기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. T. H. Epps, T. S. Bailey, R. Waletzko, and F. S. Bates, *Macromolecules*, **36**, 2873 (2003).
2. N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou, and S. Pispas, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 979 (2003).
3. B.-K. Cho, A. Jain, S. M. Gruner, and U. Wiesner, *Science*, **305**, 1598 (2004).
4. K. Kishimoto, M. Yoshio, T. Mukai, M. Yoshizawa, H. Ohno, and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3196 (2003).
5. R. Gref, Y. Minamitake, M. T. Paracchia, V. Trubeskoj, V. Torchiline, and R. Langer, *Science*, **263**, 1600 (1994).
6. S. E. Bullock and P. Kofinas, *Macromolecules*, **37**, 1783 (2004).
7. S. Mahajan, B.-K. Cho, J. Allgaier, L. J. Fetters, G. W. Coates, and U. Wiesner, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1889 (2004).
8. D. Mecerreyes, P. Dubois, R. Jérôme, J. L. Hedrick, and C. J. Hawker, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **37**, 1923 (1999).
9. J. Rzaev and M. A. Hillmyer, *Macromolecules*, **38**, 3 (2005).
10. J. Allgaier, A. Poppe, L. Willner, and D. Richter, *Macromolecules*, **30**, 1582 (1997).
11. J.-F. Gohy, *Adv. Polym. Sci.*, **190**, 65 (2005).
12. P. Vangeyte and R. Jérôme, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 1132 (2004).
13. Y. Wang and M. A. Hillmyer, *Macromolecules*, **33**, 7395 (2000).