

리빙 음이온 중합의 최신 동향

강범구 · 민준근 · Priyank N. Shah · 이재석

1. 서론

리빙 음이온 중합은 반응시간에 따른 중합도 제어가 가능하며, 개시제와 모노머의 비율에 따라 분자량의 제어가 가능하다. 또한, 성장 센터가 정지반응이나 전달반응에 의하여 사라지지 않기 때문에 단량체가 모두 중합된 후에 사슬 말단의 활성이 살아있게 된다. 여기에 다른 단량체나 관능기를 포함하는 종결물질을 주입하여 블록 공중합체나 텔레켈릭 고분자의 합성이 가능하다. 또한, 리빙 음이온 중합법을 이용하여 단분산 고분자, 블록 공중합체, 그리고 구조가 제어된 다양한 스타, 분기, 브러시 형태 등의 고분자를 합성할 수 있으며, 이러한 장점을 이용하여 나노구조체의 설계 및 제어가 가능하다. 지금까지는 스티렌, 이소프렌, 부타디엔, 메타크릴레이트 계열의 단량체를 사용한 연구가 많이 진행되어 왔다. 최근 리빙 음이온 중합의 연구 동향은 기존의 상업화된 단량체가 아닌 고기능성 관능기를 포함하는 물질의 음이온 중합에 초점이 맞춰지고 있다.

본 특집에서는 고기능성 관능기를 포함하는 단량체의 리빙 음이온 중합법에 대해 설명한다. 특히, 광기능성을 갖는 트리페닐아민과 플로렌 유

도체, 친수성을 나타내는 피리딘 유도체의 리빙 음이온 중합법과 기존의 디버전트, 컨버전트 방식이 아닌 두 방법의 장점을 갖고 있는 새롭게 제어된 다세대 덴드리머의 합성법, 그리고 기존의 비닐계가 아닌 막대형태의 새로운 특성을 갖는 폴리이소시아레이트의 리빙 음이온 중합에 관하여 소개하고자 한다.

2. 트리페닐아민(Triphenylamine)을 포함한 비닐 단량체의 리빙 음이온 중합

트리페닐아민을 포함한 고분자는 정공을 주입시키거나 전달할 수 있는 특성이 우수하기 때문에 유기 발광 다이오드(organic light-emitting diodes, OLEDs)나 유기 태양전지(organic solar cells, OSCs)에 정공 주입 혹은 전달층으로 응용이 가능하다.¹⁻⁴ 트리페닐아민을 포함한 고분자를 합성하기 위해 각종 중합법이 이용되었으며,⁵⁻¹¹ 그 중에서 리빙 음이온 중합을 이용하면 분자량이 제어되고 좁은 분자량 분포를 갖는 고분



강범구
2005 상균관대학교 고분자공학과(학사)
2007 광주과학기술원 신소재공학과(석사)
2007~ 광주과학기술원 신소재공학과 박사과정
현재



Priyank N. Shah
2004 The M. S. University of Baroda, India (학사)
2006 The M. S. University of Baroda, India (석사)
2007~ 광주과학기술원 신소재공학과 박사과정
현재



민준근
2007 인하대학교 화학공학과(학사)
2008 광주과학기술원 신소재공학과(석사)
2008~ 광주과학기술원 신소재공학과 박사과정
현재



이재석
1979 전남대학교 화학공학과(학사)
1981 한국과학기술원 화학공학과(석사)
1989 Tokyo Institute of Technology 고분자화학(박사)
1989~1994 RIKEN, Japan, Special Researcher, Frontier Researcher
1999~ Virginia Polytechnic Institute, Visiting Professor
2000 Professor
1994~ 광주과학기술원 신소재공학부, 교수
현재

Recent Trends of Living Anionic Polymerization

광주과학기술원 신소재공학부 (Beom-goo Kang, Joonkeun Min, Priyank N. Shah, and Jae-suk Lee, School 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

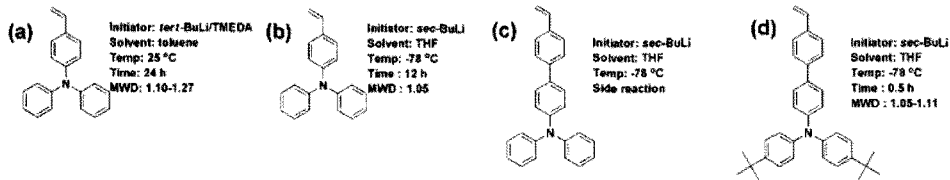


그림 1. 트리페닐아민을 포함한 비닐 단량체의 리빙 음이온 중합의 요약.¹²

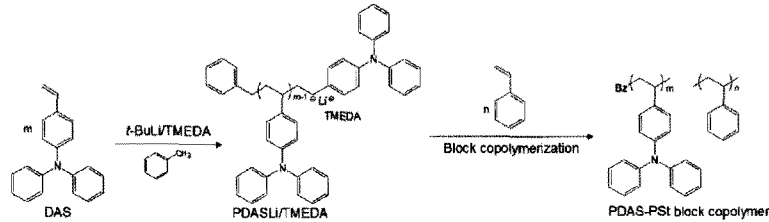


그림 2. PVTPA-*b*-PS의 합성.¹⁰

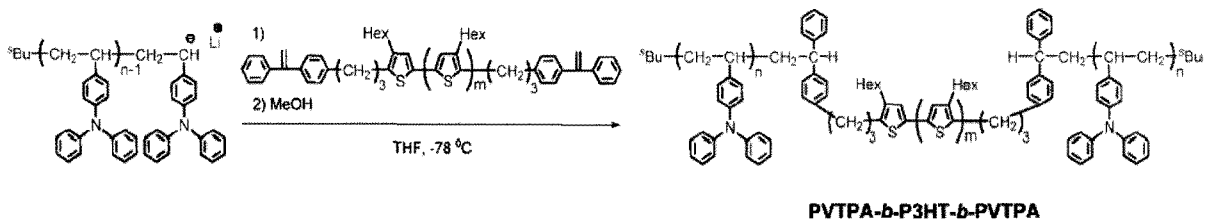


그림 3. PVTPA-*b*-P3HT-*b*-PVTPA의 합성.¹¹

자를 합성할 수 있었다. 특히, 지난 3년 동안 트리페닐아민을 포함하는 비닐 단량체의 리빙 음이온 중합에 관한 주목할 만한 보고가 있었다(그림 1).¹⁰⁻¹²

Natori 그룹에서는 아르곤 기체하 25 °C에서 *tert*-부틸리튬/*N,N,N',N'*-테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA)의 개시 시스템을 이용하여 톨루엔 안에서 4-비닐트리페닐아민(VTPA)의 음이온 중합을 시도하였다.¹⁰ 이 반응에서는 TMEDA가 있는 조건에서 톨루엔과 *tert*-부틸리튬의 반응에 의해 톨릴리튬(tolylolithium)이 생성되는데, 이것이 실질적인 개시제의 역할을 하였다. 중합 결과, 높은 분자량과 좁은 분자량 분포를 갖는 고분자를 합성할 수 있었으며, 100% 수율의 고분자를 얻기 위해서는 긴 반응 시간(24시간)이 소요되었다. 제어된 PVTPA가 합성되는 조건하에서 스티렌(S)과의 공중합을 이용하여 좁은 분자량 분포를 갖는 이중 공중합체인(diblock copolymer) PVTPA-*b*-PS를 합성하였다(그림 2).

Higashihara 그룹에서는 VTPA를 25 °C에서 *sec*-부틸리튬을 개시제로 사용하여 *tert*-부틸벤젠 안에서 24시간 동안 반응을 하거나, -78 °C에서 *sec*-부틸리튬 혹은 리튬 나프탈레나이드(lithium naphthalenide)를 개시제로 사용하여 THF 안에서 12시간 동안 반응을 수행하여 분자량이 제어되고 좁은 분자량 분포를 갖는 고분자를 합성하였다.¹¹ 또한, VTPA의 리빙성을 이용하여 정공 수송 특성을 갖는 새로운 코일-로드-코일(coil-rod-coil) 타입의 삼중 공중합체인 PVTPA-*b*-P3HT-*b*-PVTPA를 합성할 수 있었다(그림 3).

본 연구실에서는 Suzuki 커플링 반응을 이용하여 4,4'-vinylphenyl-triphenylamine(VTPA)을 합성하고 -78 °C에서 *sec*-부틸리튬을 개시제로 사용하여 THF 안에서 중합반응을 시도하였으나, 바이모달(bimodal)의 SEC 곡선을 얻었다(그림 4(a)).¹² 따라서 그림 5(a)에 나타난 것과 같은 부반응이 중합반응 중에 일어난다고 판단되어, 부반응이 일어나는 위치를 *tert*-부틸기로 보호한 트리페닐아민이 포함된 스티

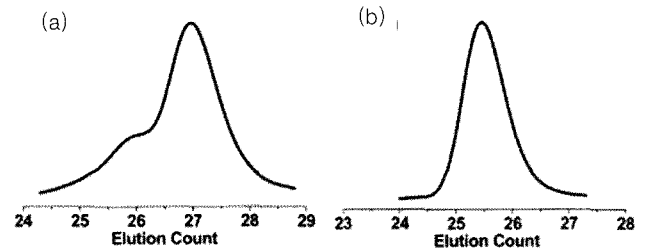


그림 4. (a) PVTPA 및 (b) PVPBTBPBA의 SEC 곡선.¹²

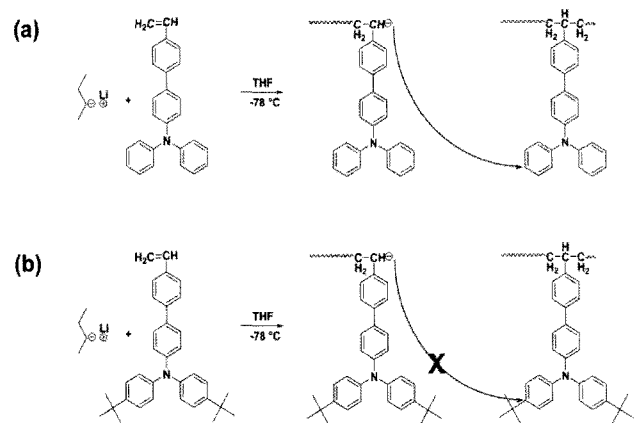


그림 5. (a) VTPA 및 (b) VPBTBPBA의 음이온 중합 메커니즘.¹²

렌 단량체(VPBTBPBA)를 합성하였다. -78 °C에서 *sec*-부틸리튬 혹은 포타슘 나프탈레나이드(potassium naphthalenide)를 개시제로 사용하여 THF 안에서 30분 동안 VPBTBPBA의 음이온 중합을 시도한 결과, 유니모달(unimodal)의 SEC 곡선을 얻을 수 있었다(그림 4(b)). PVTPA와 PVPBTBPBA의 SEC 분석을 통하여 카르바니온(car-

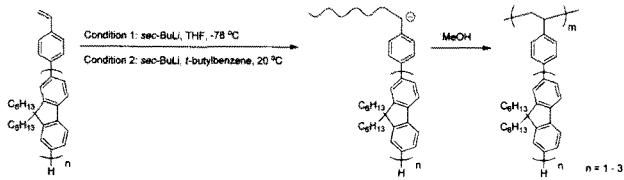


그림 6. 플루오렌을 포함한 비닐 단량체의 음이온 중합.¹⁶

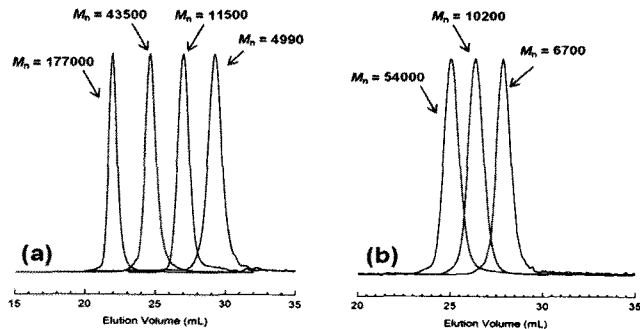


그림 7. (a) P(St-F₁) 및 (b) P(St-F₂)의 SEC 그래프.¹⁶

banion)의 공격을 받는 부분이 예측되었던 곳임을 증명할 수 있었다. 이러한 보호기를 도입함으로써 예상 가능한 분자량 및 좁은 분자량 분포를 갖는 제어된 PVPBTBPBA를 합성할 수 있었으며(그림 5(b)), 스티렌과 2-비닐 피리딘과의 공중합을 통하여 리빙 PVPBTBPBA의 친핵성(nucleophilicity)을 비교하였다.

3. 플루오렌(fluorene)을 포함한 비닐 단량체의 리빙 음이온 중합

라디칼 중합을 이용하여 여러 종류의 π -공역계 구조를 포함하는 비닐 단량체의 고분자를 합성하였으며, 제어된 라디칼 중합법에 의해 상대적으로 좁은 분자량 분포를 갖는 단일 고분자와 공중합체를 합성할 수 있었다. 그러나 좁은 분자량 분포의 고분자나 완벽하게 제어된 분자량을 갖는 고분자는 라디칼 중합으로는 합성하기 힘들다.¹³⁻¹⁵

Hirao 그룹에서는 mono-, di-, tri(9,9-dihexylfluorene)가 포함된 스티렌 유도체, St-F₁, St-F₂, 및 St-F₃를 각각 합성한 후, 여러 조건에서 음이온 중합을 시도하였다.¹⁶ 우선, St-F₁을 20 °C에서 *sec*-부틸리튬을 개시제로 사용하여 *tert*-부틸벤젠 용매에서 24시간 동안 반응을 하거나, St-F₁, St-F₂, 및 St-F₃를 -78 °C에서 *sec*-부틸리튬을 개시제로 사용하여 THF 안에서 3~24시간 동안 반응을 수행하였다(그림 6). 이 경우 모두에서 제어된 분자량 및 좁은 분자량 분포를 갖는 고분자를 합성할 수 있었다(그림 7). 또한, St-F₁의 리빙성을 조사하기 위해 스티렌과의 공중합을 수행한 결과, St-F₁과 스티렌의 음이온 중합 행동이 거의 같고, 이것은 St-F₁에서 스티렌과 플루오렌이 입체적인 벌키성(steric bulkiness)에 의해 같은 평면에 위치하고 있지 않기 때문에 서로 비공역되어 있다는 것을 의미한다.

4. 피리딘(Pyridine)을 포함한 비닐 단량체의 리빙 음이온 중합

피리딘을 포함하는 비닐 고분자는 피리딘에 포함되어 있는 질소 원자로

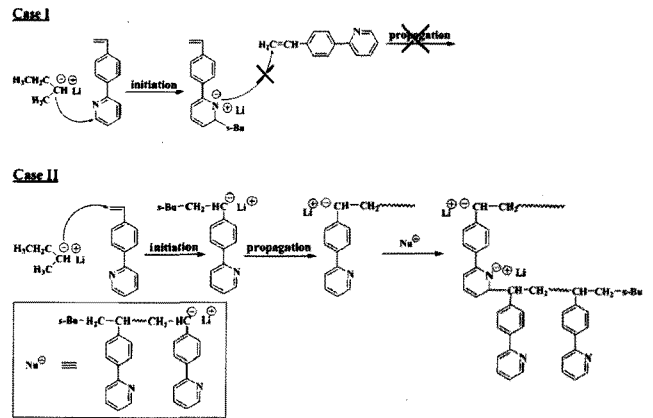


그림 8. VPPy의 음이온 중합의 부반응.²¹

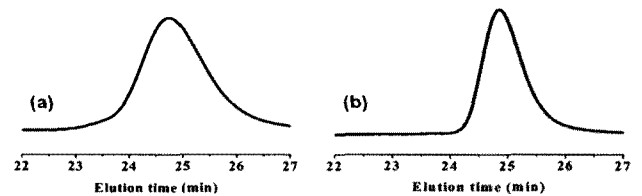


그림 9. PVPPy의 SEC 곡선; (a) LiCl과 배위결합된 *sec*-부틸리튬으로 개시된 VPPy(VPPy:LiCl=1:1.4)의 중합, (b) DPM-K로 개시된 VPPy의 중합.²¹

인한 수용성(hydrophilicity) 특성 때문에 많은 관심을 받고 있다. 이미 2-vinylpyridine(2VP)과 4-vinylpyridine(4VP)의 음이온 중합에 관한 많은 결과들이 보고되어 있는 상태이다.¹⁷⁻²⁰

본 연구실에서는 스티렌의 파라(para) 위치에 피리딘을 포함하는 단량체인 2-(4-vinylphenyl)pyridine(VPPy)을 Suzuki 커플링 반응을 이용하여 합성하고, VPPy의 중합을 *sec*-부틸리튬을 사용하여 -78, -45, 0, 그리고 25 °C에서 시도하였지만, 가교화 같은 부반응이 발생하였다(그림 8).²¹ 따라서, 이러한 부반응을 제거하고 카바니온의 반응성을 줄여 안정화시키기 위해 첨가제인 리튬클로라이드(LiCl)을 개시제에 배위결합시켜 -45 °C에서 음이온 중합을 수행하였다. 처음 6시간 동안은 부반응 없이 중합이 잘 이루어졌지만, 시간이 지날수록 피리딘의 니트로 음이온이 생성되어 부반응이 발생하였다. 카바니온의 안정화를 위해 개시제인 *sec*-부틸리튬을 LiCl과 배위결합을 시키고, 니트로 음이온이 생성되는 것을 방지하기 위해 단량체인 VPPy과 LiCl을 배위결합시켜 -45 °C에서 72시간 동안 중합반응을 수행하였다. 그 결과, -45 °C에서 부반응 없이 100%의 수율을 가지는 고분자를 중합하였다. 하지만, 성장속도가 LiCl에 의해 지연되어 72시간이라는 긴 시간이 소요되었고 고분자의 분자량 분포 또한 다소 넓었다(그림 9(a)).

반응시간을 줄이기 위해, *sec*-부틸리튬 개시제보다 반응성이 약하여 부반응을 일으킬 가능성이 적은 다이페닐메틸-포타슘(DPM-K)을 개시제로 사용하여 중합을 시도하였다. 그 결과, 중합시간은 2.5시간으로 줄었으며 좁은 분자량 분포를 갖는 고분자가 합성되었다(그림 9(b)).

5. 리빙 음이온 중합을 이용한 덴드리머 형태의 스타 분지(Dendrimer-Like Star-Branched) 고분자의 합성

지난 20년간, 복잡한 구조를 갖는 분지 고분자(branched polymer)

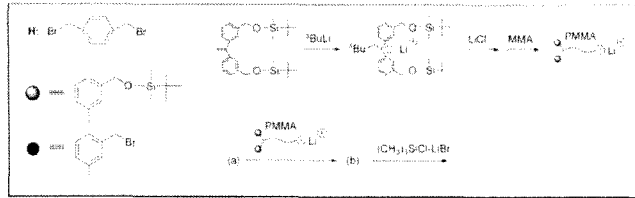
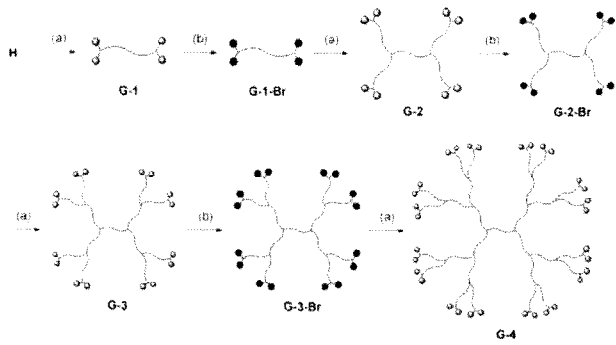


그림 10. 덴드리머 형태의 스타 분자 PMMA의 합성.²⁶

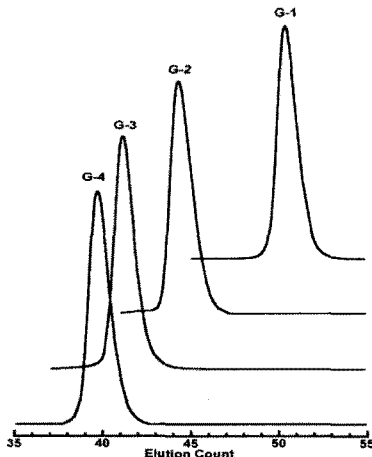


그림 11. G-1에서 G-4까지의 SEC 곡선.²⁶

의 합성이 리빙 음이온 중합에 대한 연구가 빠르게 진전함과 함께 굉장한 발전을 이루었다.²²⁻²⁴ 이러한 분자 고분자는 용액 및 고체상에서 그들만의 독특하고 재미있는 특성으로 인해 많은 관심을 받아왔다. 이러한 분자 고분자 중에, 최근에 덴드리머 형태의 스타 분자 고분자가 고회분자 고분자(hyperbranched polymer)의 새로운 유형으로 떠오르고 있다. 본 섹션에서는 이러한 흐름에 맞추어 리빙 음이온 중합을 이용하여 덴드리머 형태의 스타 분자 고분자 합성에 대한 연구를 소개하고자 한다.

5.1 덴드리머 형태의 스타 분자 고분자의 합성

덴드리머 형태의 스타 분자 고분자를 합성하는 개략적인 설계가 그림 10에 제시되어 있다.^{25,26} 첫번째 과정에서, 2개의 *tert*-butyldimethylsilyloxymethylphenyl(SMP) 그룹을 가진 α -기능성의 리빙(α -functionalized living) PMMA와 코어 화합물(core agent)인 α,α' -dibromoxylene를 반응시켜 2개의 PMMA 체인이 연결되도록 하고, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 와 LiBr의 비율을 1:1로 갖는 혼합물과 G-1을 반응시킴으로 4개의 SMP 그룹을 benzyl bromide(BnBr) 그룹으로 변환시켜 G-1-Br을 얻는다. G-1-Br로부터 위에서 설명한 과정을 반복하면 좁은 분자량 분포를 갖는 제어된 구조의 4세대 덴드리머 형태의 스타 분자 PMMA(G-4)를 합성할 수 있게 된다(그림 11).

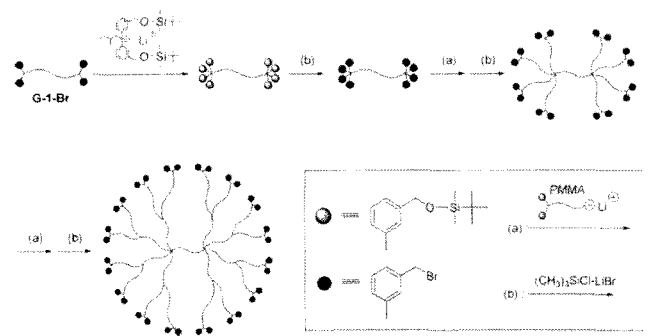


그림 12. SMP 함유 DPE 유도체를 이용한 덴드리머 형태의 스타 분자 PMMA의 합성.²⁶

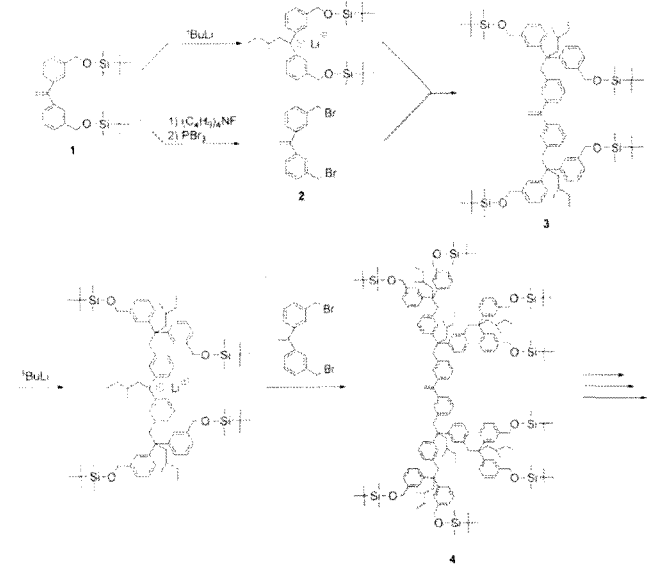


그림 13. 여러 개의 SMP 그룹을 갖는 DPE 유도체의 합성.²⁶

5.2 SMP 함유 DPE 유도체를 이용한 덴드리머 형태의 스타 분자 고분자의 합성

SMP 함유 DPE 유도체를 이용하면 BnBr 반응 사이트가 증가된 덴드리머 형태의 스타 분자 PMMA를 합성할 수 있다.^{25,26} 그림 12에서 나타난 바와 같이, G-1의 BnBr 반응 사이트의 수가, G-1-Br과 SMP 함유 DPE 유도체(SMP-functionalized 1,1-diphenylalkyl anion)의 반응 후, SMP 그룹의 BnBr 그룹으로의 변환에 의해 4개에서 8개로 증가되었다. 연속적으로 α -기능성의 리빙 PMMA와 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -LiBr과의 반응을 반복하면 26개의 PMMA 부분과 32개의 BnBr을 갖는 고분자를 얻을 수 있다.

5.3 BnBr 함유 코어 화합물(Core Agent)을 이용한 덴드리머 형태의 스타 분자 고분자의 합성

코어 화합물(core agent)의 BnBr 반응 사이트의 증가는 구조적으로 다른 덴드리머 형태의 스타 분자 고분자의 합성을 가능하게 한다.^{27,28} 이러한 합성을 위해 4개의 BnBr 그룹을 갖는 새로운 코어 화합물이 그림 14에 보여진 바와 같이 합성되었다. 그림 15에서 제시된 바와 같이, 코어 화합물로서 4개의 BnBr 그룹을 갖는 화합물과 building block으로서 4개의 SMP 그룹을 갖는 α -기능성 PMMA를 이용하여 1세대, 2세대, 3세대 덴드리머 형태의 스타 분자 PMMA를 합성할 수 있었다. 각 경우에, 2개의 분명한 SEC 곡선이 관측되었다. 하나의 곡선은 링킹(linking) 반

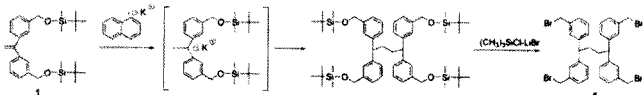


그림 14. 4개의 BnBr 그룹을 갖는 core 화합물의 합성.²⁷

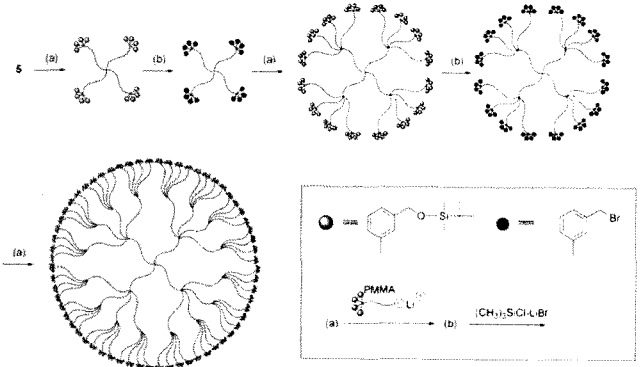


그림 15. 4개의 BnBr 그룹을 갖는 코어 화합물과 4개의 SMP 그룹을 갖는 α -기능성 PMMA를 이용한 3세대 덴드리머 형태의 스타 분자 PMMA의 합성.²⁸

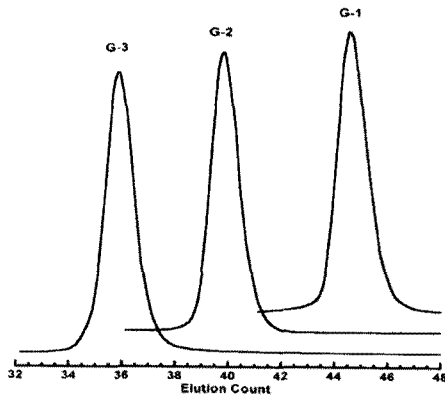


그림 16. G-1에서 G-3까지의 SEC 곡선.²⁸

응으로 생성된 고분자의 것이고, 또 다른 하나의 곡선은 과량으로 사용된 비활성의 리빙(deactivated living) PMMA의 것임을 SEC 분석을 통해 알 수 있었으며, 분별침전(fractional precipitation)을 이용하여 두 고분자의 분리가 가능하다. 분리된 모든 세대의 고분자들은 좁은 분자량 분포를 보이는 유니모달(unimodal) SEC 곡선을 보였다(그림 16).

6. 폴리이소시아네이트의 음이온 중합

6.1. 폴리이소시아네이트

폴리이소시아네이트(polyisocyanates)는 주사슬의 아미드 결합이 부분 이중결합 특성을 갖고 있기 때문에 용액상태와 결정상태에서 나선구조를 갖는다. 일반적으로 폴리이소시아네이트는 회전 방향에 따라 P(left-handed) 나선구조와 M(right-handed) 나선구조로 구분되며, 일반적으로 라세믹 구조를 갖는다. 특히 고분자 사슬의 길이가 길어짐에 따라 나선형 반전에 의해 한 고분자 사슬 내에서 P와 M 나선구조가 서로 평형을 이루고 있다. 따라서 일반적인 폴리이소시아네이트는 광학적으로 비활성을 가지고 있다. 하지만, 고분자 주쇄에 비대칭 탄소를 갖는 개시제, 종결제 또는 결사슬이 도입되면 한가지의 나선형 구조만을 가지게

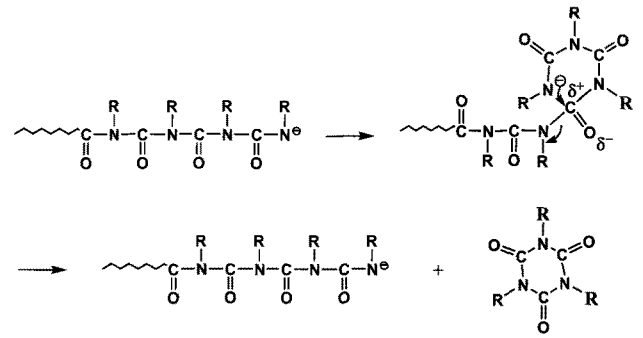


그림 17. 폴리이소시아네이트의 삼량화 현상.³³

되며 광학적으로 활성을 가지게 된다.

이렇게 나선구조가 제어된 폴리이소시아네이트는 단백질과 같은 폴리펩타이드계의 나선형 바이오 고분자와 유사한 구조를 갖고 있기 때문에 바이오 고분자 분야의 모델로써 다양한 연구에 활용될 가능성이 제기되고 있다.²⁹ 또한 폴리이소시아네이트의 구조적 특성을 이용하여 카이랄 인 식물질의 제조, 광 스위치의 제작, 액정의 개발 등 많은 분야에서 연구가 이루어지고 있다.³⁰⁻³²

6.2. 폴리이소시아네이트의 음이온 중합

일반적으로 폴리이소시아네이트의 합성은 주로 음이온 중합에 의해서 이루어져 왔다. 하지만 폴리이소시아네이트는 음이온 중합이 진행되는 도중에 말단의 활성 음이온이 주사슬의 카보닐 그룹을 공격하여 열역학적으로 안정한 삼량체를 형성하는 백바이팅(backbiting)의 삼량화 반응이 일어난다. 따라서 폴리이소시아네이트의 분자량 제어가 힘들고, 단분산의 고분자를 얻기 힘들다(그림 17).³³

따라서, 폴리이소시아네이트의 합성을 제어하는 방법은 연구자들에게 매우 어려운 과제로 되어 왔으며, 음이온 중합법으로 제어된 폴리이소시아네이트를 합성하기 위하여 많은 연구를 수행하여 왔다. 특히, 리빙 특성의 부재에 대한 주요 원인은 불안정한 아미데이트 음이온의 백바이팅에 의한 삼량화 반응이기 때문에, 이를 억제하고자 반응온도, 용매, 개시제, 첨가제 등의 조건을 변화시켜가며 다양한 시도를 하였다.

Inoue 그룹은 란타노이드 이소프로폭사이드(lanthanoid isopropoxide)를 개시제로 사용하여 헬릭스 폴리이소시아네이트를 음이온 중합하였다. 그들은 -78°C 의 중합온도에서 90%의 높은 고분자 수율을 얻었으며, -30°C 의 조건에서도 73%의 고분자 수율을 얻을 수 있었다.³⁴ Endo 그룹은 이소시아네이트의 음이온 중합에 사마리움 요오드(samarium iodide)를 첨가제로 사용하여 삼량화를 방지하고자 하였다. 이러한 첨가제는 음이온 중합시 활성 말단에 배위되어 말단 음이온을 안정화시킴과 동시에 입체적인 장애를 부여하여 삼량화를 방지하는 효과를 나타내었다. 그러나 첨가제의 불균일한 작용으로 인하여 다분산도를 가지는 고분자가 얻어져 분자량 제어는 실패하였다.³⁵ Okamoto 그룹은 -98°C 에서 지방족 이소시아네이트의 중합을 수행하였는데, 비록 고분자의 분자량 분포가 제어되지 않았음에도 불구하고 수율이 크게 개선되어 정량적인 고분자 수율을 얻을 수 있었다. 이러한 결과들은 이소시아네이트의 음이온 중합에 있어서 저온의 반응 조건이 요구되어짐을 나타낸다.³⁶

Gumerov 그룹에서는 페닐이소시아네이트를 포타슘 폴리에틸렌글리콜로 개시하였을 때, 우레탄 결합, 삼량화 현상, 이소시아네이트 고분자 중합 등에 대한 반응속도적인 측면과 고분자로의 중합시 아세탈 형태와 아미데이트 형태로의 중합에 관한 연구가 이루어졌다. 특히, 희토류 금속이온이 결합되었을 때, 페닐이소시아네이트의 중합은 아미데이트 형태보다

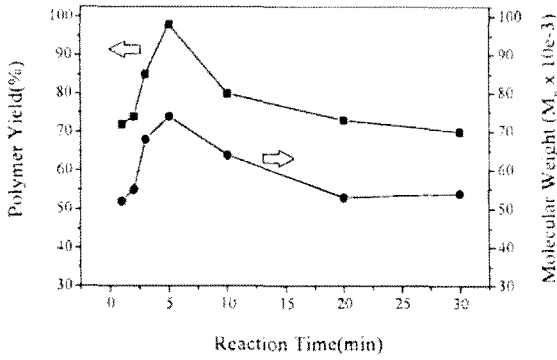


그림 18. 고분자 수율(■) 고분자 분자량(●), 나트륨 나프탈렌을 개시제로 사용한 핵실이소시아네이트의 중합.³⁸

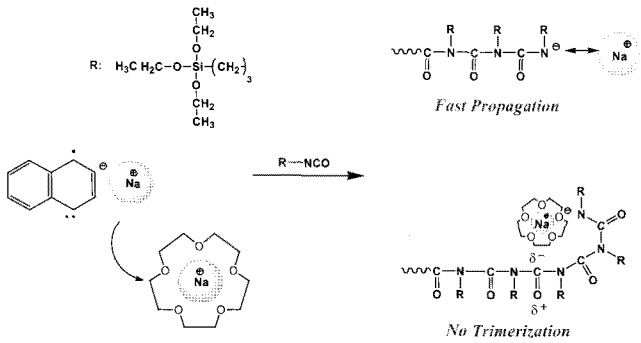


그림 19. 크라운 에테르의 도입으로 삼량화 반응 억제.³⁸

아세탈 형태가 지배적이라는 것을 발표하였다.³⁷

Lee 그룹은 이러한 용매와 개시제에 대한 문제점을 극복하기 위하여, 용매는 극저온에서도 사용할 수 있고 이소시아네이트의 용해도가 좋은 테트라하이드로퓨란(THF)을 선택하였다. 개시제는 THF에 용해도가 뛰어난 소듐 나프탈렌이드(Na-Naph)를 사용하여 폴리이소시아네이트를 극저온 -98 °C, 고진공에서 중합하였다. 높은 수율과 좁은 분자량 분포를 갖는 폴리이소시아네이트를 합성했지만, 완벽한 리빙성을 확보하지는 못했다. 하지만 모든 단량체의 중합이 완료된 후에 삼량화가 진행되는 사실을 발견하였다(그림 18).³⁸

6.3. 폴리이소시아네이트의 리빙 음이온 중합

Lee 그룹은 폴리이소시아네이트를 음이온 중합법으로 합성하면서 삼량화 반응을 제어하기 위하여 첨가제를 도입하였다. 크라운 에테르가 상대 양이온과 결합하여 복합체를 구성하고, 말단에서 입체장애를 유발시키는 효과가 있을 것으로 예측하여 15-Crown-5을 첨가제로 사용하였다. 정량적인 수율과 단분산의 분자량분포를 가지는 고분자를 얻을 수 있었으며, 분자량의 제어가 성공적으로 이루어졌다(그림 19).³⁸

하지만 이러한 리간드 시스템은 상대 양이온과 착체를 형성함과 동시에 음이온과 상대 양이온과의 간격을 멀어지게 함으로써 말단의 이미데이트 음이온의 반응성을 증가시키는 효과도 동시에 나타낸다. 따라서 입체 장애가 적은 알킬 이소시아네이트의 경우에는 입체적인 장애효과보다는 이미데이트 음이온의 활성 증가에 의한 삼량화의 속도가 더욱 가속되어 리빙특성이 이루어지지 않는다. 이러한 알킬 이소시아네이트의 중합의 경우에는 보다 효과적인 첨가제의 도입이 요구되었다. 이에 새로운 첨가제로서, 기존의 리간드의 개념이 아닌 공통이온 염인 소듐 테트라페닐보레이트(NaBPh₄)가 새로운 첨가제로 도입하였다.³⁹

NaBPh₄를 첨가제로 사용함으로써 삼량화 방지를 위한 두 가지 효과

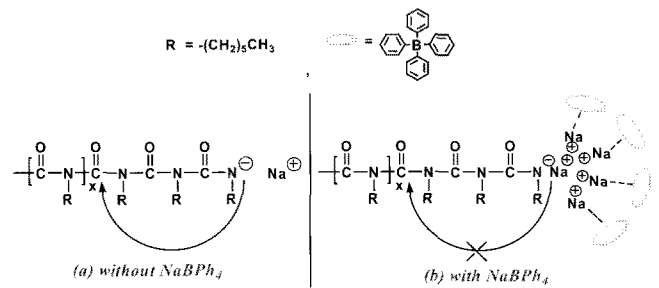


그림 20. 소듐 테트라페닐보레이트(Na-BPh₄)를 첨가제로 사용하여 삼량화 현상 억제.³⁹

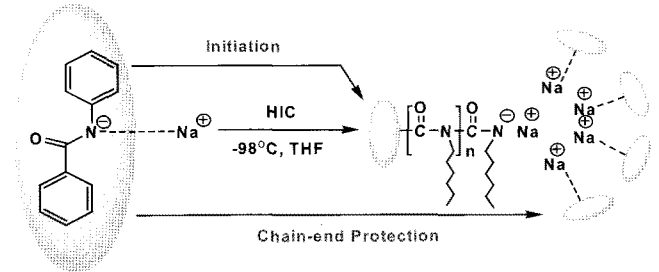


그림 21. 개시제 및 첨가제 기능을 하는 소듐 벤질아닐리드(Na-BA).⁴⁰

를 기대할 수 있다. 첫 번째로는 이러한 첨가제의 첨가로 인한 상대 양이온인 소듐 농도가 증가하게 되어 자유이온쌍으로 존재하는 말단 음이온과 상대 양이온 사이의 간격을 줄여 접촉이온쌍으로 만들어줌으로써, 백바이팅을 억제하는 효과이다. 두 번째 효과로는 거대한 테트라페닐보레이트기를 사용함으로써, 입체적인 장애효과에 의해 삼량화를 방지하는 효과이다. 핵실이소시아네이트의 중합에 NaBPh₄를 첨가제로 사용한 결과, 100%에 가까운 정량적인 수율과 단분산의 고분자를 얻을 수 있었다. 또한 이론 분자량이 실제 분자량과 매우 잘 일치함을 확인하였고, 이는 공통이온염에 의한 삼량화의 방지가 이소시아네이트의 중합에 있어서 보다 효과적인 결과라고 할 수 있다(그림 20).

더 나아가서, 폴리이소시아네이트의 말단과 동일한 이미데이트 음이온을 갖는 소듐 벤질아닐리드(Na-BA)를 개시제로 개발하여 핵실이소시아네이트의 중합에 도입하여 리빙성을 확보하였다. 흥미롭게도 실측 분자량은 계산 분자량보다 약 5배 높은 매우 독특한 결과를 얻었다.⁴⁰ 즉, 개시제의 20%가 단량체를 개시하였다는 결과이다. 정확한 개시제의 효율을 측정하기 위하여 아세틸 클로라이드와의 모델반응을 하였는데, 개시효율은 약 95% 이상의 효율이 나왔다. 개시제의 능력은 100%이지만, 개시효율이 20%이라는 것은 Na-BA는 개시제 역할 뿐만 아니라 첨가제 역할도 동시에 한다는 것을 제안하였다. 또한, Na-BA의 첨가제 역할을 확인하기 위해 Na-Naph를 개시제로 사용하고 Na-BA를 첨가제로 사용하여 중합을 하였다. 결과적으로 Na-BA가 첨가제 역할을 하여 삼량화 반응을 억제함으로써 리빙성이 나타났다. 즉, 5개의 개시제 중 하나는 개시제의 역할을 하고, 나머지 네 개는 음이온을 보호하기 위한 첨가제로서 역할을 하는 새로운 개시 시스템을 발견하였다(그림 21).

또한, 이미데이트 음이온과 유사한 반응성을 갖는 카본 음이온, 아민 음이온, 옥시 음이온 개시제들을 합성하여, 각각의 개시제의 반응성 및 첨가제 역할에 따른 중합 시간과 반응성의 관계를 연구하고 있다.⁴¹

6.4 리빙 음이온 중합을 이용한 로드-코일 블록 공중합체 합성

폴리이소시아네이트는 로드형태의 고분자로 코일형태의 유연한 고분자와의 로드-코일 블록 공중합체는 코일-코일 형태의 블록 공중합체와는

다른 특징으로 인하여 많은 관심을 받아왔다. Ober와 Thomas 그룹은 폴리이소시아네이트를 이용한 로드-코일 블록 공중합체의 합성 및 모폴로지에 관한 연구를 수행하였다. 그러나 폴리이소시아네이트의 리빙성 확보가 이루어지지 않았기 때문에 정확한 구조 연구를 수행할 수 없었다. 최근 Lee와 Park 그룹은 제어된 양친매성 로드-코일 블록 공중합체를 합성하고 그들의 다양한 모폴로지 연구를 수행하였다.^{20,42} Hadjichristidis 그룹은 다양한 폴리이소시아네이트 블록 공중합체를 합성하였을 뿐만 아니라, 기능성 개시제를 사용하여 다중 공중합체를 합성하였다. 또한 음이온 중합과 라디칼 중합을 동시에 활용하여 폴리비닐피롤리돈과 폴리이소시아네이트와의 블록 공중합체를 합성하였다(그림 22).⁴³

Lee 그룹은 리빙 음이온 중합법을 이용하여 로드-코일 공중합체뿐만 아니라 양방향 개시제, 커플링 물질 등의 도입으로 로드-코일-로드, 코일-로드-코일 등의 양친매성 삼중 블록 공중합체를 합성하였다(그림

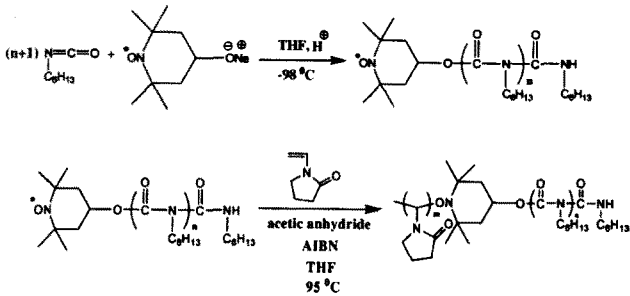


그림 22. 폴리핵살이소시아네이트-*b*-폴리비닐피롤리돈 블록 공중합체 합성.⁴³

23). P2VP-PHIC, PHIC-P2VP-PHIC, P2VP-PHIC-P2VP 등의 양친매성 삼중 블록 공중합체를 합성하여 솔루션 상태에서의 모폴로지, 벌크상에서의 모폴로지, 필름 상에서의 모폴로지를 연구하였다.⁴⁴

6.5 폴리이소시아네이트를 이용한 스타형 고분자 합성

Hadjichristidis 그룹은 음이온 중합법을 이용하여 스타형 폴리이소시아네이트의 합성에 성공하였다. Lee 그룹이 발표한 Na-BA와 유사한 구조인 3개의 이미테이트 음이온을 갖는 스타 핵 물질을 합성하였고, 개시제에 이소시아네이트를 주입하는 핵-처음(core-first) 방법으로 3개의 가지를 갖는 스타 고분자를 합성했다. 나아가서 다비닐벤젠에 부틸리튬 또는 강한 음이온 개시제를 사용하여 코어물질을 합성하였다. 여기에 이소시아네이트를 주입하여 여러 분지를 갖는 스타고분자를 합성하였다. 또한 성장하는 이소프렌과 다비닐벤젠과의 반응을 통하여 새로운 핵물질을 만들고 이를 이용하여 miktoarm 스타고분자를 합성하였다(그림 24).⁴⁵ Lee 그룹에서는 반응성이 있는 기능성 커플링 물질을 도입하여 폴리이소시아네이트를 커플링 방법으로 중합하였다. 중합 후 포스트 중합법을 이용하여 커플링 물질과 PEG 물질과의 반응을 통하여 miktoarm 스타고분자를 합성하였다.⁴⁶

7. 양친매성 고분자의 구조분석

리빙 음이온 중합에 의해 합성된 친수성-소수성 양친매성 고분자의 자기조립현상은 다양한 분야에 응용될 수 있다. 특히 블록 공중합체의 상분

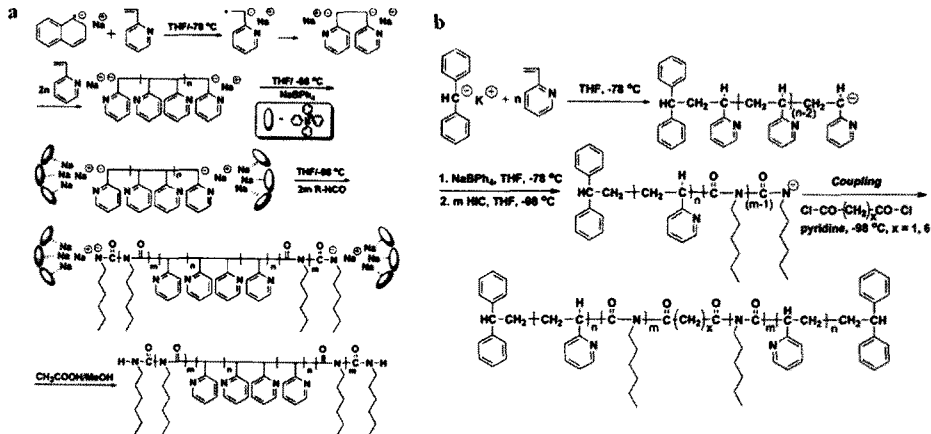


그림 23. (a) 로드-코일-로드 블록 공중합체 합성, (b) 코일-로드-코일 블록 공중합체 합성.⁴⁴

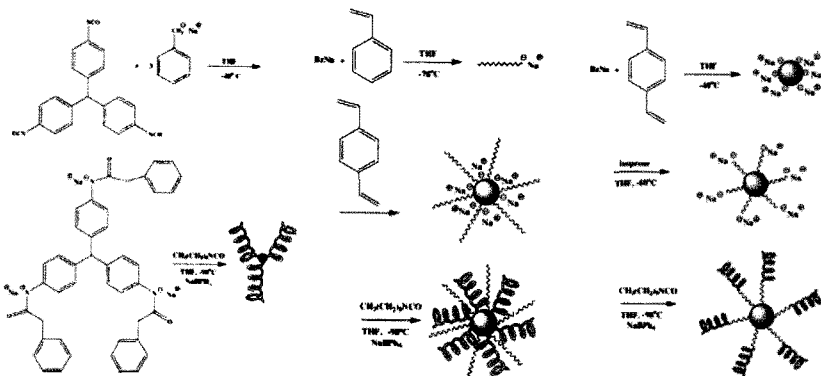


그림 24. 스타형 폴리이소시아네이트의 합성 방법.⁴⁵

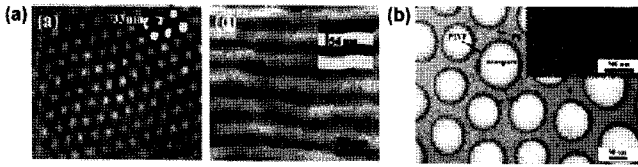


그림 25. (a) PS-P2VP의 자기조립을 이용한 나노복합체 합성,⁴⁶ (b) PS-P2VP를 나노반응기로 활용하여 나노입자의 합성 및 나노기공막 제조.⁴⁹

리 현상을 이용하여 나노구조의 제어, 나노입자의 제조, 나노복합체의 합성, 다공성 막의 제조, 블록 공중합체의 표면구조 제어 및 패터닝 등의 연구에 활용되고 있다. 양친매성 고분자의 자기조립현상을 본 특집에 모두 소개하기 어렵기 때문에 본 연구실에서 얻어진 결과를 위주로 소개하고자 한다.⁴⁷

7.1 양친매성 코일-코일 블록 공중합체의 자기조립현상

양친매성 코일-코일 블록 공중합체인 PS-P2VP의 자기조립현상을 이용하여 다양한 나노복합체의 합성이 가능하다. PS-P2VP는 그 블록의 비율에 따라 스피어, 실린더, 라멜라 등의 나노구조체를 형성한다. 또한 P2VP의 질소 원자의 4차화 반응(quarternization)을 활용하여 나노구조 제어 및 나노복합체의 합성이 가능하다. P2VP 도메인에 SiO₂, TiO₂ 등의 나노복합체 뿐만 아니라 나노구조를 제어하여 패터닝, 나노기공막의 제조가 가능하다.⁴⁸

또한 PS-P2VP의 분자량, 블록의 조성비, 첨가제의 도입 등으로 블록 공중합체의 나노구조체의 모양 및 크기를 제어하여 나노반응기로 활용하였다. 피리딘 도메인 영역에 금속 전구체를 이용하여 금속, 금속-무기물 나노입자의 합성이 가능하다(그림 25).⁴⁹

7.2 양친매성 로드-코일 블록 공중합체의 자기조립현상

코일-로드-코일 형태의 P2VP-PHIC-P2VP 양친매성 삼중 공중합체는 매우 독특한 자기조립현상을 나타내었다. 용매로 THF를 사용했을 경우는 라멜라 형태이고 클로로포름을 사용했을 때는 마이셀, 메탄올을 사용했을 경우는 속이 비어있는 할로우 마이셀, 베지클 등의 형태가 나타났으며, THF와 메탄올을 1:9의 비율로 섞은 용매를 사용했을 경우 속이 비어있는 독특한 자기조립 구조를 형성한다.⁵¹ 게다가 폴리이소시아네이트의 화학적으로 분해가 잘되는 특징 및 액정성질을 이용하여 다양한 나노구조를 형성하고 또 이용할 수 있다.

P2VP-PHIC 블록 공중합체는 THF/water 혼합용매에서 PHIC가 내부에 있는 베지클 또는 마이셀 등을 형성한 후 염기성으로 환경을 변화시키면 PHIC는 사라지게 된다. 이로 인하여 속이 비어있는 독특한 유일고분자 마이셀과 베지클이 형성된다(그림 26(a)).⁵⁰

폴리이소시아네이트는 액정특성을 가지고 있어서 분자 간의 정렬을 잘 이뤄내기도 한다. 특히 폴리이소시아네이트는 네마틱, 스멕틱한 액정특성을 나타내며 자기조립 현상에 영향을 준다. 이러한 액정특성을 조절함으로써 마이셀에서 베지클로의 상변화를 조절할 수 있다(그림 26(b)).⁵¹

Lee와 Park 그룹은 단일층 필름에서의 자기조립현상을 연구하였다. PHIC-P2VP-PHIC 블록 공중합체가 마이크 기관에서 헤어핀 형태의 구조, Z 형태의 구조로 정렬되는 것을 확인하였고 필름의 두께가 증가할수록 네마틱에서 스멕틱한 액정 특성을 확인하였다(그림 27).⁵²

Uchida 그룹은 PEO-PBIC 블록 공중합체로 유화적용 방법을 이용하여 나노기공 물질을 만들었다. 나노기공은 마이셀의 크기에 의해 좌우되며 이는 블록 공중합체의 분자량과 블록의 비율에 의해서 결정된다. 새로운 형태의 양친매성 블록 공중합체를 이용한 나노기공 물질의 제작이라는 점에서 의의가 있다.⁵³

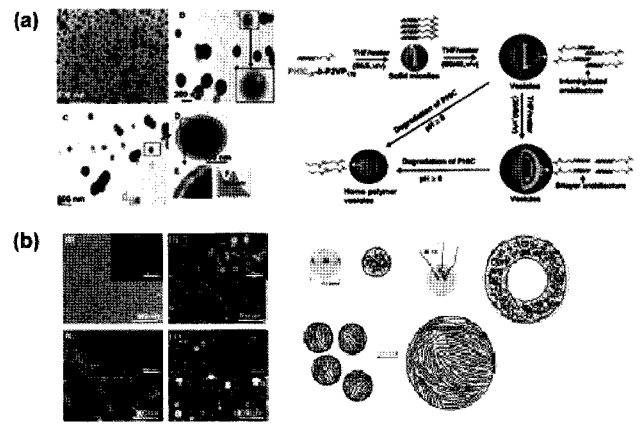


그림 26. (a) THF/water 혼합용매에서의 P2VP-PHIC의 마이셀과 베지클,⁵⁰ (b) 액정특성을 나타내는 마이셀 및 베지클.⁵¹

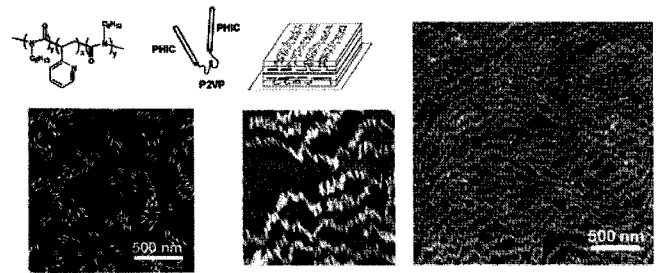


그림 27. PHIC-P2VP-PHIC 액정특성을 이용한 단일층 필름에서의 자기조립현상.⁵²

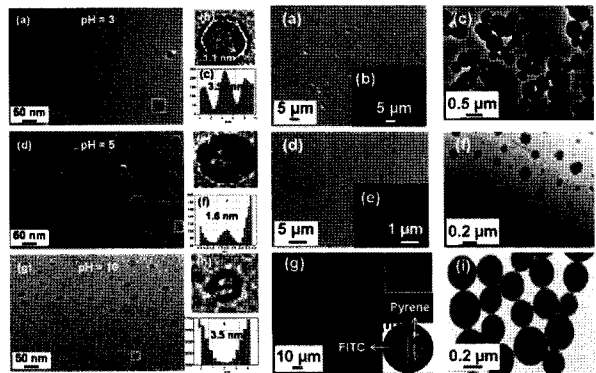
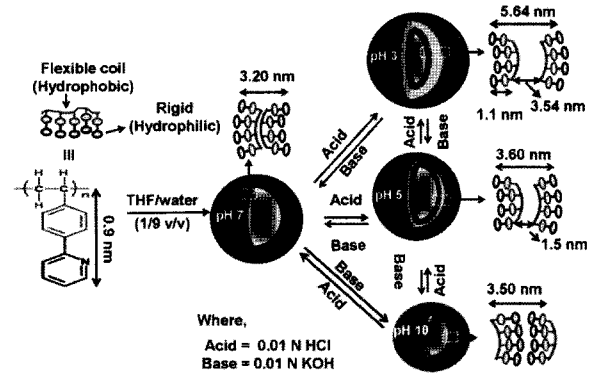


그림 28. 양친매성 단일고분자인 PVPPy의 마이셀 형성.⁵⁴

7.3 양친매성 단일고분자의 자기조립현상

Lee 그룹에서는 최초로 양친매성 단일고분자의 마이셀 형성에 관한 연구를 발표하였다. 스티렌 유도체인 비닐페닐피리딘을 단량체로 사용하여

폴리 2-(4-비닐페닐)피리딘(PVPPy)을 합성하였다. PVPPy의 측쇄인 페닐피리딘 화학구조는 친수성 특성을 갖는 반면, PVPPy의 유연한 주쇄는 소수성 특성을 갖고 있다. 주사슬의 유연함 때문에 용매의 극성 또는 pH에 따라서 자유롭게 베지클을 형성하며, 그 베지클의 크기 및 배열은 용매의 pH에 의해 주로 좌우 된다. 이렇게 형성된 베지클의 막은 자연적인 인지질 막과 거의 유사한 크기이다(그림 28).^{21, 54}

8. 결론

본 총설에서는 최근 연구되고 있는 리빙 음이온 중합에 대한 연구결과들을 소개하였으며, 리빙 음이온 중합을 이용하여 제어된 다양한 형태의 고분자를 소개하였다. 리빙 음이온 중합을 이용하면 선형 고분자 뿐만 아니라 스타, 분지, 덴드리머와 같은 고분자를 합성할 수 있으며, 블록의 조성을 달리하는 블록 공중합체를 합성할 수 있다. 또한 리빙 음이온 중합법을 이용하여 관능기를 포함한 고분자를 자유롭게 합성할 수 있다면, 유기태양전지, 유기메모리, 유기발광물질 등 전자재료 뿐만 아니라 약물전달 시스템, 바이오 이미징 등의 생체재료로서의 응용이 가능할 수 있다. 즉, NT, BT, IT 등의 연구에 새롭게 떠오르는 고기능성 물질로 제어된 고분자가 각광받고 있으며, 더 나아가 대량 생산이 가능하면 리빙 음이온 중합에 대한 연구가 산업분야에도 활발하게 적용될 것으로 전망된다.

참고문헌

1. Y. Li, L. Xue, H. Xia, B. Xu, S. Wen, and W. Tian, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 3970 (2008).
2. G. S. Liou, H. Y. Lin, Y. L. Hsieh, and Y. L. Yang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 4921 (2007).
3. M. H. Park, J. O. Huh, Y. Do, and M. H. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 5816 (2008).
4. J. H. Park, C. Yun, M. H. Park, Y. Do, S. Yoo, and M. H. Lee, *Macromolecules*, **42**, 6840 (2009).
5. N. Tsutsumi, T. Murano, and W. Sakai, *Macromolecules*, **38**, 7521 (2005).
6. S. M. Lindner and M. Thelakkat, *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 2084 (2006).
7. L. Deng, P. T. Furuta, S. Garon, J. Li, D. Kavulak, M. E. Thompson, and J. M. Fréchet, *Chem. Mater.*, **18**, 386 (2006).
8. R. D. Hreha, A. Haldi, B. Domercq, S. Barlow, B. Kippelen, and S. R. Marder, *Tetrahedron*, **60**, 7169 (2004).
9. A. Kimyonok, B. Domercq, A. Haldi, J. Y. Cho, J. R. Carlise, X. Y. Wang, L. E. Hayden, S. C. Jones, S. Barlow, S. R. Marder, B. Kippelen, and M. Weck, *Chem. Mater.*, **19**, 5602 (2007).
10. I. Natori, S. Natori, H. Usui, and H. Sato, *Macromolecules*, **41**, 3852 (2008).
11. T. Higashihara and M. Ueda, *Macromolecules*, **42**, 8794 (2009).
12. B. G. Kang, N. G. Kang, and J. S. Lee, *Macromolecules*, **43**, 8400 (2010).
13. Y. Tian, C. Y. Chen, M. A. Haller, N. M. Tucker, J. W. Ka, J.

- Luo, S. Huang, and A. K. Y. Jen, *Macromolecules*, **40**, 97 (2007).
14. K. W. Lee and H. C. Lin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 4564 (2007).
15. K. M. Yeh and Y. Chen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 2259 (2007).
16. K. Sugiyama, A. Hirao, J. C. Hsu, Y. C. Tung, and W. C. Chen, *Macromolecules*, **42**, 4053 (2009).
17. M. Tardi and P. Sigwalt, *Eur. Polym. J.*, **8**, 137 (1972).
18. R. P. Quirk and S. Galvan-Corona, *Macromolecules*, **34**, 1192 (2001).
19. H. Watanabe, T. Amemiya, T. Shimura, and T. Kotaka, *Macromolecules*, **27**, 2336 (1994).
20. Y. D. Shin, S. H. Han, S. Samal, and J. S. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 607 (2005).
21. N. G. Kang, M. Changez, and J. S. Lee, *Macromolecules*, **40**, 8553 (2007).
22. R. P. Quirk, T. Yoo, and B. Lee, *Adv. Polym. Sci.*, **153**, 67 (2000).
23. N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, and H. Iatrou, *Chem. Rev.*, **101**, 3747 (2001).
24. A. Hirao, M. Hayashi, S. Loykulnant, K. Sugiyama, S. W. Ryu, N. Haraguchi, A. Matsuo, and T. Higashihara, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 111 (2005).
25. A. Hirao, A. Matsuo, and T. Watanabe, *Macromolecules*, **38**, 8701 (2005).
26. A. Hirao, K. Sugiyama, Y. Tsunoda, A. Matsuo, and T. Watanabe, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 6659 (2006).
27. A. Hirao, K. Sugiyama, A. Matsuo, Y. Tsunoda, and T. Watanabe, *Polym. Int.*, **57**, 554 (2008).
28. H. S. Yoo, T. Watanabe, and A. Hirao, *Macromolecules*, **42**, 4558 (2009).
29. A. J. Bur and L. J. Fetters, *Chem. Rev.*, **76**, 727 (1976).
30. (a) O. Vogl and G. D. Jaycox, *Polymer*, **28**, 2179 (1987); (b) G. Wulff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 21 (1987).
31. (a) G. Y. Nath, S. Samal, S. Y. Park, C. N. Murthy, and J. S. Lee, *Macromolecules*, **39**, 5965 (2006); (b) C. Chun, E. M. Seo, M. J. Kim, Y. D. Shin, J. S. Lee, and D. Y. Kim, *Optical Materials*, **29**, 970 (2007); (c) J. H. Ahn, Y. D. Shin, and J. S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1041 (2001).
32. Y. Okamoto and T. Nakano, *Chem. Rev.*, **94**, 349 (1994).
33. V. E. Shashoua, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3156 (1959).
34. N. Fukuwatari, H. Sugimoto, and S. Inoue, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 1 (1996).
35. J. Wang, R. Nomura, and T. Endo, *Macromolecules*, **29**, 2707 (1996).
36. K. Maeda and Y. Okamoto, *Macromolecules*, **32**, 974 (1999).
37. I. M. Davletbaeva, V. F. Shkodich, E. O. Ekimova, and A. M. Gumerov, *Polymer Science, Ser. A*, **49**, 896 (2007).
38. (a) J. S. Lee and S. W. Ryu, *Macromolecules*, **32**, 2085 (1999); (b) Y. D. Shin, J. H. Ahn, and J. S. Lee, *Polymer*, **42**, 7979 (2001).
39. (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, C. H. Lee, and J. S. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 933

- (2004).
40. (a) 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); (b) M. S. Rahman, H. S. Yoo, M. Changez, and J. S. Lee *Macromolecules*, **42**, 3927 (2009).
41. (a) J. Min, P. N. Shah, J. H. Ahn, and J. S. Lee *Macromolecules*, **44**, 3211 (2011); (b) unpublished data.
42. (a) J. H. Ahn, Y. D. Shin, S. Y. Kim, and J. S. Lee, *Polymer*, **44**, 3847 (2003); (b) J. H. Ahn and J. S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 571 (2003); (c) J. E. Yang, S. Samal, T. Higashihara, K. Sugiyama, N. Haraguchi, A. Matsuo, A. Hirao, and J. S. Lee, *Macromolecules*, **39**, 3038 (2006).
43. P. Bilalis, G. Zorba, M. Pitsikalis, and N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 5719 (2006).
44. (a) M. S. Rahman, S. Samal, and J. S. Lee, *Macromolecules*, **39**, 5009 (2006); (b) M. S. Rahman, S. Samal, and J. S. Lee, *Macromolecules*, **40**, 9279 (2007).
45. G. Zorba, M. Pitsikalis, and N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 2387 (2007).
46. M. S. Rahman, M. Changez, J. W. Yoo, C. H. Lee, S. Samal, and J. S. Lee, *Macromolecules*, **41**, 7029 (2008).
47. N. G. Kang, B. G. Kang, H. D. Koh, M. Changez, and J. S. Lee, *Reactive & Functional Polymers*, **69**, 470 (2006).
48. (a) W. J. Shin, J. Y. Kim, G. Cho, and J. S. Lee, *J. Mater. Chem.*, **19**, 7322 (2009); (b) W. J. Shin, F. Basarir, T. H. Yoon, and J. S. Lee, *Langmuir*, **25**, 3344 (2009); (c) J. P. Lee, E. U. Kim, H. D. Koh, N. G. Kang, G. Y. Jung, and J. S. Lee, *Nanotechnology*, **20**, 365301 (2009).
49. (a) H. D. Koh, N. G. Kang, and J. S. Lee, *Langmuir*, **23**, 12817 (2007); (b) H. D. Koh, M. Changez, and J. S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **31**, 1798 (2010); (c) H. D. Koh, J. P. Lee, and J. S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 976 (2009); (d) H. D. Koh, M. Changez, J. P. Lee, and J. S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 1583 (2009).
50. M. Changez, N. G. Kang, H. D. Koh, and J. S. Lee, *Langmuir*, **26**, 9981 (2010).
51. (a) H. D. Koh, M. Changez, M. S. Rahman, and J. S. Lee, *Langmuir*, **25**, 7188 (2009); (b) H. D. Koh, J. W. Park, M. S. Rahman, and J. S. Lee, *Chem. Commun.*, 4724 (2009).
52. (a) J. H. Kim, M. S. Rahman, J. S. Lee, and J. W. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7756 (2007); (b) J. H. Kim, M. S. Rahman, J. S. Lee, and J. W. Park, *Macromolecules*, **41**, 3181 (2008); (c) M. M. Han, M. S. Rahman, J. S. Lee, D. Khim, D. Y. Kim, and J. W. Park, *Chem. Mater.* (on-line published).
53. K. Ishizu, M. Makino, N. Hatoyama, and S. Uchida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 3753 (2008).
54. M. Changez, N. G. Kang, C. H. Lee, and J. S. Lee, *Small*, **6**, 63 (2009).