

리빙 음이온 중합에 의한 고분자 나노구조 제어

안준환, 양정은, 조윤희, 이재석
광주과학기술원 신소재공학과

Controlled Nano Architecture By Living Anionic Polymerization

J. H. Ahn, J. E. Yang, Y. H. Cho, J. S. Lee
Dept. of Materials Science and Engineering,
Kwangju Institute of Science and Technology

서론

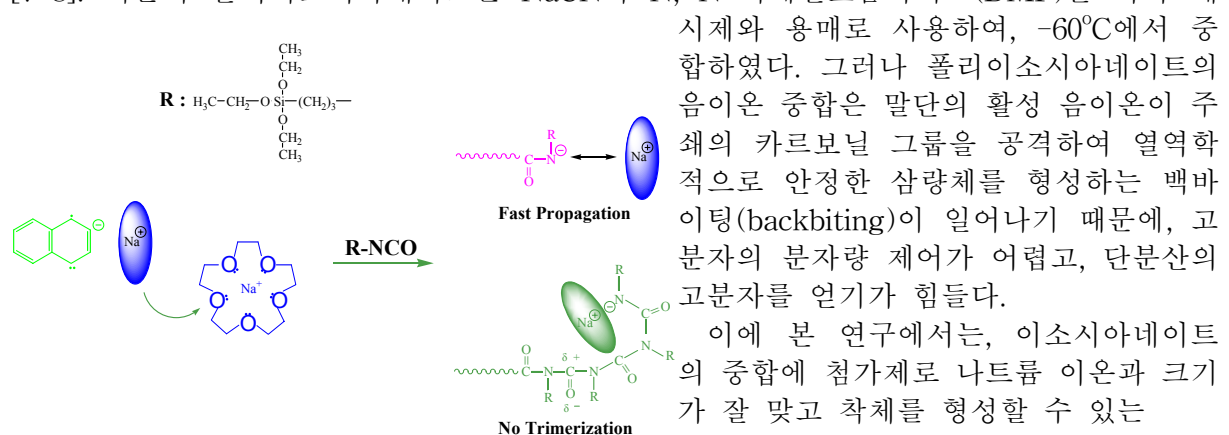
리빙 중합은 탄소 이중 결합에서 일어나는 연쇄중합에서 개시반응과 성장반응만 있기 때문에 고분자의 분자량을 조절할 수 있으며, 단량체가 모두 중합된 후에도 활성말단이 살아있어 블록공중합체의 합성에도 유용하다[1]. 리빙 중합법에는 음이온[2], 양이온[3], 리빙 배위 중합법[4] 등이 연구되어 왔으며, 최근 리빙 라디칼 중합[5-6]에 관한 연구가 활발하게 수행되고 있다. 이와 같이 리빙 중합에 대한 관심이 큰 이유는 단분산 고분자의 합성이 가능하고 원하는 분자량의 고분자 합성과 동시에 리빙 중합에 의해서 얻어진 블록공중합체를 사용하여 고분자의 나노구조를 제어할 수 있기 때문이다. 본 연구에서는 리빙 음이온 중합을 이용하여 이소시아네이트와 광기능기를 갖는 단량체의 단독 및 블록공중합체를 합성하였다. 또한 리빙 음이온 중합으로 합성한 블록공중합체의 나노구조 제어에 대한 연구 결과를 발표하고자 한다.

블록공중합체를 이용한 나노구조 제어 연구 중에서, 직경이 10-100 nm인 고분자 나노입자의 제조 및 크기를 제어하였으며, 이와 같이 제조된 고분자 나노입자와 졸-겔반응에 의해서 합성된 실리카나 티타늄산화물과의 혼합에 의해서 유기-무기 나노 복합체를 제조하였다. 또한 나노 복합체를 높은 온도에서 고분자를 분해하여 메조 다공물질을 제조하였으며, 고분자의 분자량에 따라서 메조 다공물질의 나노구조를 제어하였다.

본론

1. 이소시아네이트의 리빙 음이온 중합

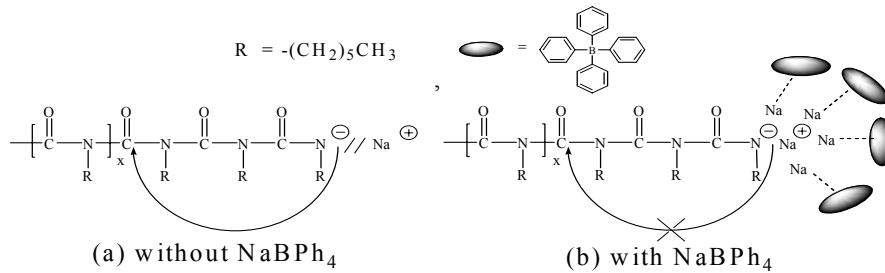
폴리이소시아네이트는 주쇄가 아미드 결합에 의하여 부분 이중결합이 형성되어 매우 견고하고, 입체장애로 인하여 용액상태와 결정상태에서 8/3의 나선형 구조를 가지고 있다 [7-8]. 기존의 폴리이소시아네이트는 NaCN과 N, N-디메틸포름아미드(DMF)를 각각 개시제와 용매로 사용하여, -60°C 에서 중합하였다.



Scheme 1. 크라운 에테르 첨가에 의한 폴리이소시아네이트의 삼량화 방지.

크라운 에테르 15C5를 도입하여 폴리이소시아네이트의 리빙성을 찾을 수 있었다[9]. 15C5의 입체적인 장애에 의해 삼량화가 방지되었으며, 이 결과로부터 배위자의 분자설계를 잘 하면 이상적인 리빙 중합이 가능함을 입증하였다(Scheme 1).

또한 핵실 이소시아네이트의 경우에는 공통이온 염인 테트라페닐보레이트(NaBPh_4)를 새로운 첨가제로 도입하였다(Scheme 2). NaBPh_4 를 첨가제로 사용함으로써, 상대 양이온인 나트륨의 농도가 증가하게 되어 극성 용매인 THF에서 일반적으로 자유이온쌍 (free ion pair)으로 존재하는 말단 음이온과 상대 양이온사이의 간격을 줄여 접촉이온쌍 (contact ion pair)을 형성함으로써 백바이팅을 억제하였으며, 또한 거대한 NaBPh_4 의 입체 장애효과에 의해 삼량화를 방지하였다[10-11].



Scheme 2. 폴리이소시아네이트의 삼량화 방지를 위한 첨가제의 도입.



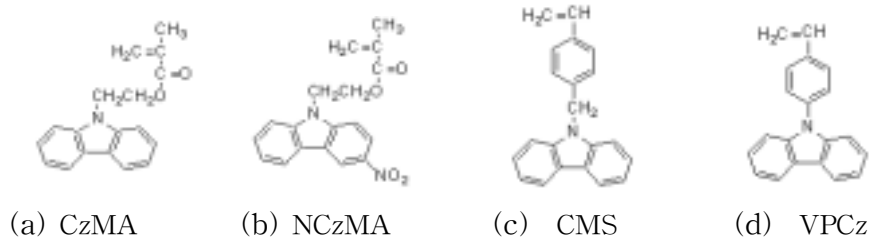
Scheme 3. 반응성이 제어된 이소시아네이트 개시제.

최근에는 이소시아네이트와 같은 반응성이 높은 단량체의 중합시, 개시 단계에서 보다 효율적으로 부반응을 억제하기 위하여, 반응성이 조절된 개시제를 설계하고 합성하였으며, 폴리이소시아네이트의 리빙 중합에 성공하였다(Scheme 3). 이러한 리빙 중합법을 바탕으로, 다양한 관능기(기능성기 및 광학활성분자)를 가지는 이소시아네이트의 합성이 이루어진다면, 카이랄 인식물질의 제조, 광 스위치의 제작, 액정의 개발 등, 많은 분야에 응용될 것으로 예상된다[12].

2. 광기능성을 갖는 카르바졸 유도체의 음이온 중합

리빙 음이온 중합으로 광기능성 그룹인 카르바졸 또는 니트로 카르바졸을 함유하는 메타아크릴레이트의 유도체, 2-(N-carbazolyl)ethyl methacrylate(CzMA) 또는 2-(3-nitrocarbazolyl)ethyl methacrylate(NCzMA)을 중합하였다(Scheme 4). 일반적으로 전자 받게 그룹을 함유하는 단량체는 음이온 중합에 있어 부반응이 일어나기 때문에 니트로 그룹을 함유하는 단량체의 리빙 음이온 중합은 현재 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 메타아크릴레이트에 니트로 그룹을 함유한 카르바졸의 합성을 음이온 중합으로 시도하고, Et_2Zn 를 첨가하여 리빙성을 확인하였다[13-15]. 또한 광기능성 그룹인 카르바졸을 측쇄로 갖는 스티렌 유도체의 고분자를 음이온 중합으로 얻을 수 있었다. 그러나, 광기능을 갖는 단량체가 고체상이어서 불순물을 완전히 제거하기 어렵다. 따라서 4-carbazolymethyl styrene (CMS)과 9-(4-Vinylphenyl-4-yl)Carbazole(VPCz) 등의 단량체에 각종 첨가제를 사용하고 온도와 시간을 조절하면서 최적의 중합 조건을 확립하였다. 이러한 광기능성 그룹을 함유하는 단량체의 음이온 중합은 분자량의 제어와 블록공중합체를 합성함으로써 새로운 고분자 나노구조 재료의 설계가 가능하여 이용 가치가 높아질 것으로 사료된다.



Scheme 4. 광기능성을 갖는 카르바졸을 함유한 단량체.

3. 블록공중합체의 나노구조 제어에의 응용

3. 1. 블록공중합체로부터 고분자 나노입자의 제어

크기가 제어된 고분자 나노입자는 다 방면에 응용가능성이 많다. 나노입자의 제조 방법으로 유화중합은 널리 알려져 있는데, 작은 크기의 제어에 있어서 한계를 가지고 있다. 이러한 난제를 해결하기 위한 방법으로 20-30 nm의 나노입자를 제어하는 방법으로 블록공중합체가 사용되어지고 있다. 블록공중합체는 리빙 음이온 중합 방법을 사용함으로써 고분자의 분자량과 블록길이의 제어된 고분자를 손쉽게 얻을 수 있다. 또한 분자량과 블록길이의 제어에 의해서 나노입자 크기의 제어가 가능하다. 본 연구 그룹에서는 블록공중합체 poly(styrene)-*b*-poly(2-vinylpyridine) (PS-*b*-P2VP)을 리빙 음이온 중합으로 제조하고, 블록공중합체를 사가화(quaternization) 하여 50 nm 정도의 나노입자를 제조할 수 있었다(Figure 1).

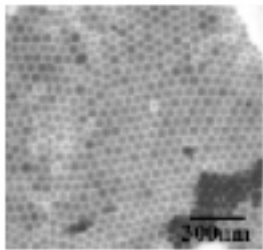


Figure 1. 블록공중합체로부터 제조된 나노입자.

3. 2. 블록공중합체와 무기 나노입자의 혼합에 의한 유기/무기 나노복합체 제조

블록공중합체는 고체상태에서 두 블록에 의한 상분리가 이루어지는데 두 블록의 비를 조절함으로써 상분리 구조를 Figure 2와 같이 판상형에서 원통형 그리고 구형까지 변화시킬 수 있다. 블록공중합체의 상분리 되어진 한 영역에 무기 나노입자가 선택적으로 삽입되어진다면(Figure 3a) 재료의 물성 뿐 아니라 전기화학적, 광학적, 전자기학적 성질을 향상시킬수 있을 것이다[16].

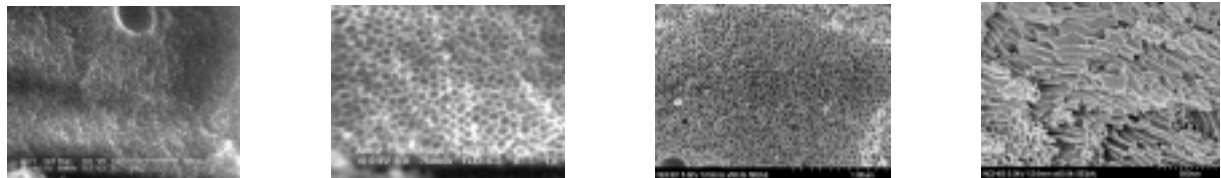
다양한 상분리 구조를 갖는 블록공중합체 PS-*b*-P2VP을 음이온 중합으로 합성하였다. 일반적으로 무기 나노입자가 블록공중합체의 한 블록에 저절로 삽입되어지도록 하기 위해 일반적으로 두 물질간의 이온간의 인력, 극성차이, 친수성 등을 이용한다. 무기 산화물 (TEOS, titanium(IV) isopropoxide) 전구체를 블록공중합체에 선택적으로 도입하기 위해서 졸겔법(sol-gel reaction)을 이용하여 제조된 친수성을 띤 실리카 및 타이타늄 졸은 사가화(quaternization)된 PS-*b*-P2VP의 P2VP도메인에 선택적으로 도입되었다(Figure 3b).



Figure 3. 블록공중합체와 무기입자의 혼합 모식도(a) 및 나노 복합체(b).

3. 3. 나노 복합체로부터 메조 다공물질의 제조

블록공중합체를 템플레이트로 하여 제조된 나노 복합체중 일부를 화학적 또는 열적으로 제거하면 복합체중 하나의 도메인만 남게된다. Figure 4처럼 500 °C 이상에서 고분자부분을 분해시키면 메조 다공물질을 합성할 수 있다. 또한 실리카 산화물은 불화수소를 이용하면 제거 되기 때문에 쉽게 고분자 다공물질을 제조할 수 있다. 더 나아가서 블록공중합체의 블록 도메인의 크기를 제어하면 각종 크기 및 나노구조를 갖는 메조 다공물질을 제조할 수 있다.



(a) 타이타늄 (b) 실리카
Figure 4. 나노 복합체로부터 제조된 타이타늄 및 실리카의 메조 다공물질.

결론

음이온 중합은 고진공, 극저온의 어려운 반응 조건하에서 이루어지나, 활성 말단의 리빙성으로 고분자의 분자량 제어와 단분산의 고분자를 얻을 수 있어 정밀한 고분자 구조 제어가 가능하며 블록공중합체를 합성할 수 있다. 이러한 중합방법으로부터 얻어진 블록공중합체는 나노구조를 분자레벨에서 제어할 수 있는 다양한 나노 재료의 합성에 응용가능하기 때문에 나노기술에서 중요한 재료의 하나이다.

참고문헌

1. M. Szwarc, Living Polymers and Mechanisms of Anionic Polymerization, Springer-Verlag, New York, 1983.
2. H. Ozaki, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules*, 1992, **25**, 1391.
3. N. Nomura, A. Taira, T. Tomioka, M. Okada, *Macromolecules*, 2000, **33**, 1497.
4. M. Hori, F. Nakatsubo, *Macromolecules*, 2000, **33**, 1148.
5. M. H. Stenzel-Rosenbaum, T. P. Davis, V. Chen, A. G. Fane, *Macromolecules*, 2001, **34**, 5433.
6. Y. Watanabe, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, 2001, **34**, 4370.
7. A. J. Bur, L. J. Fetters, *Chem. Rev.*, 1976, **76**, 727.
8. K. Lion, K. C. Khemani, F. Wudl, *Macromolecules*, 1991, **24**, 2217.
9. J. S. Lee, S. W. Ryu, *Macromolecules*, 1999, **32**, 2085.
10. Y. D. Shin, S. Y. Kim, J. H. Ahn, J. S. Lee, *Macromolecules*, 2001, **34**, 2408.
11. Y. D. Shin, J. H. Ahn, J. S. Lee, *Polymer*, 2001, **42**, 7979.
12. Y. D. Shin, J. H. Ahn, J. S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 1041.
13. Y. S. Cho, J. S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 638.
14. Y. S. Cho, C. S. Ihn, S. W. Kim, J. S. Lee, *Polymer*, 2001, **42**, 7611.
15. Y. S. Cho, J. S. Lee, G. J. Cho, *Polymer*, 2002, **43**, 1197.
16. S. H. Han, Y. S. Cho, J. Y. Kim, G. Cho, S. Lee and J. S. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2001, **371**, 127.