

용액상 고분자의 조절된 자기조립 및 동역학 연구

Controlled Self-Assembly of Polymers in Solution and Kinetic Studies

황규성¹ · 한세원¹ · 양상희¹ · 김현석² | Gysung Hwang¹ · Sewon Han¹ · Sanghee Yang¹ · Hyunseok Kim²

¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, Inharo 100, Michuhol-gu, Incheon 22212, Korea

²Department of Chemistry, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea
E-mail: shyang@inha.ac.kr, hyunseok@cnu.ac.kr

1. 서론

단분자 화합물의 화학 구조는 그 화합물의 안정성, 물리적·화학적 성질을 결정하는 핵심 요소이며, 화합물의 원자 한개의 종류, 결합 입체 방향이 바뀌는 것만으로도 성질이 크게 달라지기 때문에 구조의 정밀한 조절이 매우 중요하다. 반면, 여러 단량체(monomer)가 결합된 고분자는 단일 유기분자와 달리 고분자 사슬 내 단량체(monomer)의 개수를 정확히 특정하기 어려워 분자량 분산도(polydispersity index, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$)를 가지며, 분자량에 따라서도 물성이 달라진다. 따라서 고분자의 분자량과 구조를 세밀하게 조절하고 분자량의 분산도를 가능한 낮게 조절하기 위해 리빙 중합(living polymerization) 기술이 개발되었으며, 해당 중합 과정에서는 고분자 합성 속도가 조절되어 여러 고분자 사슬이 균일한 길이로 중합된다.

고분자 나노 구조체는 여러 고분자 사슬 간의 자기조립(self-assembly)으로 형성되기 때문에 고분자의 분자량 분산도에 자기조립 속도 분산도가 더해져 크기 분산도가 더욱 커진다. 이로 인해 전체 구조체의 크기와 형태, 물리적 특성에도 불균일성이 부여된다. 특히 용액상에서 용매와의 상호작용으로 고분자 사슬 간의 결합 방식이나 공간적 배열이 복잡해지면 구조 분산도가 더욱 증가되고 다양한 크기와 형태의 구조체들이 생성된다. 따라서 용액 내 고분자의 나노 구조체에서 균일한 크기와 형태를 얻기 위해서는 고분자 중합과 마찬가지로, 동역학(dynamics) 연구를 통한 고분자 자기조립 속도의 정밀한 제어가 필요하다.

본 특집에서는 단분자 화학반응의 반응 속도 법칙을 바탕으로 단분자 자기조립, 고분자 중합과의 차이를 면밀히 살펴보고, 이를 바탕으로 최신 고분자의 조절된 자기조립 과정의 속도식 연구 결과들을 소개하고자 한다.

Author



황규성

2024

2024-현재

연세대학교 미래캠퍼스
화학및의화학부 (학사)
인하대학교 화학과
(석박통합과정)



양상희

2014

2020

2023

2023-현재

서울대학교 화학부 (학사)
서울대학교 화학부 (박사)
미네소타대학교 (Post-Doc.)
인하대학교 화학과 조교수



한세원

2024

2024-현재

인하대학교 화학과 (학사)
인하대학교 화학과 (석사과정)



김현석

2010

2012

2017

2022

2024-현재

부산대학교 화학과 (학사)
연세대학교 화학과 (석사)
서울대학교 화학부 (박사)
The Scripps Research
Institute (Post-Doc.)
충남대학교 화학과 조교수

2. 본론

2.1 단분자 중합 및 자기조립 동역학 연구

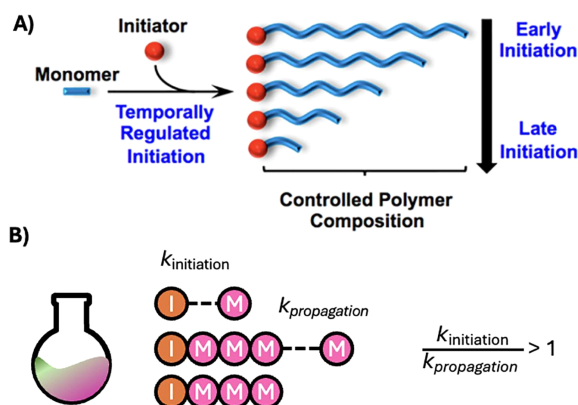
2.1.1 단분자 화학 반응 속도 법칙

단분자 반응물로부터 생성물이 형성되는 화학반응의 속도는 1864년 P. Waage와 C. Guldberg에 의해 반응 속도 법칙 (rate law)으로 공식화되었으며 반응의 차수에 따라 0차, 1차, 2차 반응 등으로 분류된다.¹ 반응의 차수는 반응물의 농도가 반응 속도에 미치는 영향을 나타내며, 반응 속도는 시간에 따른 반응물의 농도를 측정하여 결정된다. 일반적인 1차 화학 반응의 속도 법칙은 아래와 같이 표현되고(식 (1)), 반응물 농도의 감소는 단분자의 화학적 성질에 기반한 분석법들로 측정 가능하며 일반적으로 핵자기공명분광법(NMR spectroscopy), 형광분광법(fluorescence spectroscopy) 등이 활용된다.

$$\text{반응 속도} = -\frac{\Delta[\text{반응물}]}{\Delta t} = k[\text{반응물}] \quad (1)$$

2.1.2 고분자 사슬 중합 반응 속도 법칙

화학 반응 속도 법칙이 연구된 지 한 세기 후인 1956년, 여러 고분자 중합 메커니즘 중 개시제로부터 단량체 중합이 시작되며 사슬이 한 방향으로 성장하는 사슬 중합(chain-growth polymerization)의 반응 속도와 분자량 조절에 관한 연구가 M. Szwarc로부터 보고되었다.² 단일 유기분자와 유사하게 분자량 분산도가 1에 가깝게 조절된 길이의 고분자 사슬을 얻어지는 중합은 리빙 중합(living polymerization)으로 명명되었으며, 해당 중합 반응에서는 단량체의 소모가 사슬의 길이 성장과 비례하고 단량체의 농도에 1차 반응을



- 사슬 중합은 단량체와 개시제에 대해 1차 반응
- 중합 속도 = $k[\text{개시제}][\text{단량체}]$
- 조절된 분자량과 좁은 분자량 분산도 ($D < 1.2$)

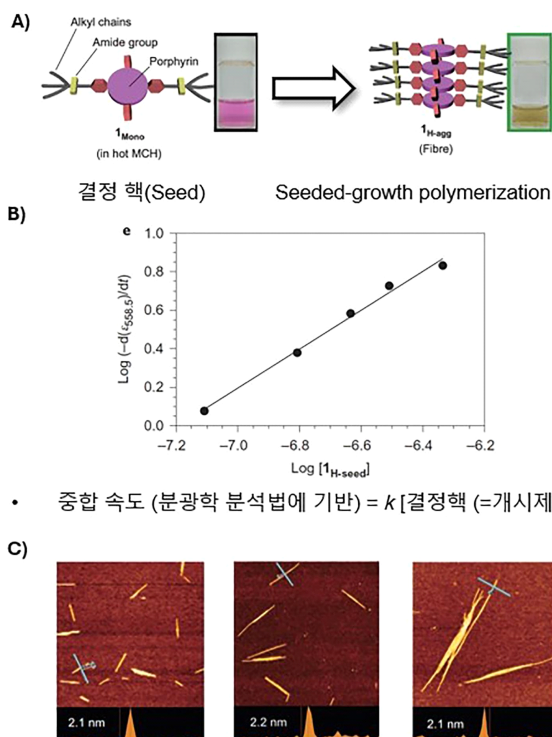
그림 1. (A) 고분자 사슬 중합 메커니즘 및 (B) 리빙 중합 조건과 중합 속도식.^{2,3}

따른다.³ 따라서 모든 개시제가 동시에 활성화 되고 사슬이 길어지는 propagation 과정이 속도 결정단계가 될 경우 고분자 중합 속도는 아래와 같이 표현되며, 앞선 식 (1)과 같은 형태를 가진다(식 (2)). 이는 고분자 중합 반응이 단분자 화학반응과 동일하고, 일반적인 화학 반응 속도 법칙을 따르는 것을 의미한다.

$$\text{고분자 중합 속도} = -\frac{\Delta[\text{단량체}]}{\Delta t} = k[\text{단량체}][\text{개시제}] \quad (2)$$

2.1.3 단분자 자기조립 속도 법칙

초분자 중합(supramolecular polymerization)으로 불리는 단분자의 자기조립 과정은 앞선 두 고분자 중합 반응이 공유 결합에 기반을 두는 것과 달리 단량체 간의 비공유 결합에 기반을 둔다. 약한 비공유 결합은 용액 내에서 결합 형성과 해리가 동시에 일어날 수 있어서 용액 내에서 동시 다발적인 자기조립을 초래한다. 결과적으로 속도 제어 전략이 부재한 경우에는 넓은 크기 분포도의 초분자 구조가 합성된다는 한계가 있다.³ 따라서 초분자 중합에서도 앞선 공유결합 기반의 고분자 중합과 같이 개시 및 성장 단계로 나누어 각 단계의 속도를 조절할 필요가 있으며, 초분자 중합에서는 각 단계를 앞선 특징의 결정 성장 과정과 동일하게 핵 생성(nucleation)과 구조 신장(elongation)과정으로 명명한다.



- 중합 속도 (분광학 분석법에 기반) = $k[\text{결정핵}(=\text{개시제})]^{1.01}$

그림 2. (A) 포피린 단분자 씨앗성장 자기조립 도식, (B) 결정핵 농도에 대해 1차식을 보이는 단분자 자기조립 실험 결과, (C) 포피린 단분자 농도에 따른 초분자 길이 조절 결과.⁴

중합 속도를 성공적으로 제어한 리빙 초분자 중합은 2014년 S.Ogi et al.에 의해 보고되었다.⁴ 본 연구에서는 비공유 결합에 의한 동시 다발적인 핵 생성을 막기 위해 더 높은 표면 에너지(surface energy)를 가지는 외부 핵(seed, 시드라 명명)을 첨가하였으며, 이후 용해된 단분자가 시드에 우선적으로 중합되도록 유도하는 시드-성장(seeded-growth) 전략을 활용하였다(그림 2A). 결과적으로 그림 1A의 고분자 중합의 속도가 개시제의 농도에 1차로 비례한 것과 같이, 초분자 중합 속도도 추가 결정제의 농도에 1차로 비례한다(그림 2B). 더 나아가 리빙 중합의 장점을 살려 단분자의 농도에 따라 최종 초분자 구조체의 길이 조절이 가능하였다(그림 2C). 본 연구 이후로 초분자 중합의 속도를 제어하는 전략이 여럿 보고되었으며,⁵ 이는 비공유 결합을 기반으로 한 자기조립 과정이 공유 결합 기반 고분자 중합과 유사하게 체계적이고 예측 가능한 방식으로 해석될 수 있다는 점에서 중요한 의미를 지닌다.

2.2 고분자 자기조립 동역학 연구

2.2.1 액상 고분자 자기조립 속도 연구의 한계

고분자의 자기조립은 용액(solution)과 벌크(bulk) 상태 모두에서 나노 구조 재료를 생성하는 매우 유용한 방법이다. 두 가지 이상의 단량체의 조절된 고분자 중합 기술을 통해(2.1.2 참고) 낮은 분자량 분산도의 블록공중합체 구조를 합성할 수 있으며, 고분자 사슬의 길이와(중합도, degree of polymerization, N)와 상호작용 파라미터(χ)를 통해 평형-벌크 상태 나노 구조를 예측할 수 있다.

용액 상태에서도 고분자 사슬의 구조와 길이, 그리고 용매와의 상호작용에 따라 0차원 마이셀(micelle), 1차원 실린더(cylinder), 2차원 플레이트(platelet)와 같은 나노 구조체를 생성할 수 있다. 하지만 용액상에서의 고분자의 자기조립은 약한 비공유 결합의 생성과 해리에 직접적으로 영향을 미치는 용매와의 상관관계를 고려해야 하므로 벌크 상태보다 나노 구조체의 모양과 크기를 균일하게 조절하는 것이 어렵다. 또한 고분자 나노 구조체의 조립 과정을 실시간으로 정밀하게 관찰할 수 있는 분석 기술이 부족하여 자기조립 동역학 연구가 제한적이었다. 따라서 고분자 자기조립 과정의 속도식을 연구하기 위해서는 먼저 제어된 속도로 균일한 크기와 분포의 고분자 나노 구조체를 합성하는 자기조립 전략이 우선적으로 개발되어야 한다.

2.2.2 리빙 결정화 구동 자기조립(CDSA)

균일한 크기와 분포의 고분자 나노 구조체 합성 전략은 2007년 I. Manners와 M. A. Winnik 연구진에 따라 리빙 결정화 구동 자기조립(living crystallization-driven self-assembly)라는 이름으로 개발되었다.^{6,7} 이는 리빙 초분자

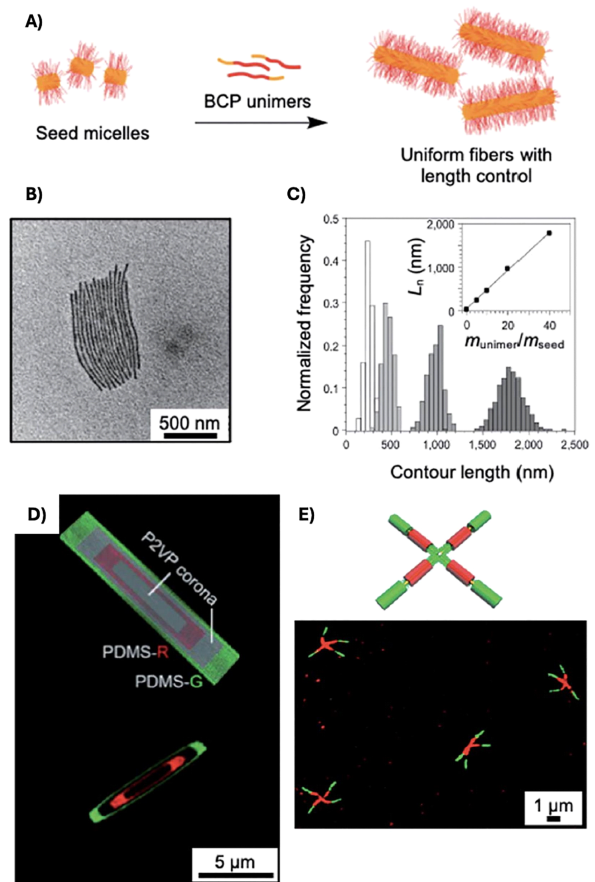


그림 3. (A) 리빙 결정화 구동 자기조립 시드-성장 전략 도식, (B) 첫 번째 리빙 CDSA 전략을 통한 낮은 길이 분산도의 1차원 실린더 구조와 (C) 고분자 농도에 따른 선형 길이 조절 결과, (D,E) 리빙 CDSA로 조절된 복합 나노 구조체 예시.⁶⁻⁹

중합과 마찬가지로 약한 비공유 결합에 의한 동시 다발적인 핵 생성-신장 과정을 막고 고분자 자기조립이 균일한 속도로 일어나도록 하기 위해서 이미 형성된 짧은 나노 구조체를 시드로 도입하는 시드-성장 전략이다(그림 3A). 본 전략에서는 결정성 블록과 비결정성 블록을 모두 포함하는 블록공중합체를 활용하여 합성된 고분자 나노 구조체의 액상 안정성을 높였다. 2007년 1차원 실린더 구조가 보고된 이후(그림 3B,C), 여러 종류의 용해된 고분자(unimer로 명명)가 차례대로 조립된 2차원 플레이트, 복잡한 별 구조 등의 제어된 크기와 모양의 고분자 나노 구조체들이 성공적으로 합성되었다(그림 3D,E).

2.2.3 블록공중합체 리빙 CDSA 동역학 연구

리빙 CDSA 전략 개발을 기반으로 2018년, 첫 번째 체계적인 고분자 자기조립 속도식 연구가 보고되었다.¹⁰ 리빙 CDSA 메커니즘은 기존에 보고된 단분자 화학반응, 리빙 고분자 중합, 그리고 리빙 초분자 중합 메커니즘과 유사하므로 고분자 자기조립 과정 또한 고분자의 농도와 시드 농도에

대한 1차 반응 속도식을 보일 것으로 예상할 수 있다.¹⁰ 이를 길이 성장에 관한 수식으로 전개하면, 리빙 CDSA 중합에서 유니머의 농도 감소는 조립된 1차원 실린더 구조의 길이 증가를 의미하므로 수식 전개를 통해 그림 4B의 수식을 얻을 수 있다. 본 수식은 수식 (2)와 동일하며, 단일 조건에서 시드 농도는 반응이 진행될 때 변하지 않기 때문에 반응 속도는 오로지 유니머 농도 감소에 1차로 감소한다. 하지만 시간에 따른 전자 현미경 이미지를 얻은 후, 1차원 실린더의 길이를 측정하여 시간에 따라 증가를 살펴보았을 때, 리빙 CDSA 과정에서 1차원 실린더의 길이는 유니머의 농도에 대해 1차 반응속도식보다 느리게 증가하였다. 여러 속도식에 대한 fitting 시도 결과, 해당 고분자 자기조립 속도 결과는 0차 또는 소수점 차수의 반응 속도식으로도 설명되지 않았고, 반응 속도 상수에 지수 항(b)을 도입한 stretched exponential function으로 성공적으로 설명 가능하였다(그림 4C). 이는 반응이 일어나는 과정에서 일반적으로 균일한 상수로 여겨지던 반응상수 k 값이 분포도를 가짐을 의미하며, b 항이 1인 stretched exponential function은 1차 반응 속도식과 같고 이상적인 고분자 자기조립 속도식으로 볼 수 있다. 즉 b 항이 1보다 작을수록 액상 고분자 자기조립 과정이 앞선 유기 단분자 자기조립에서 크게 벗어남을 의미한다.

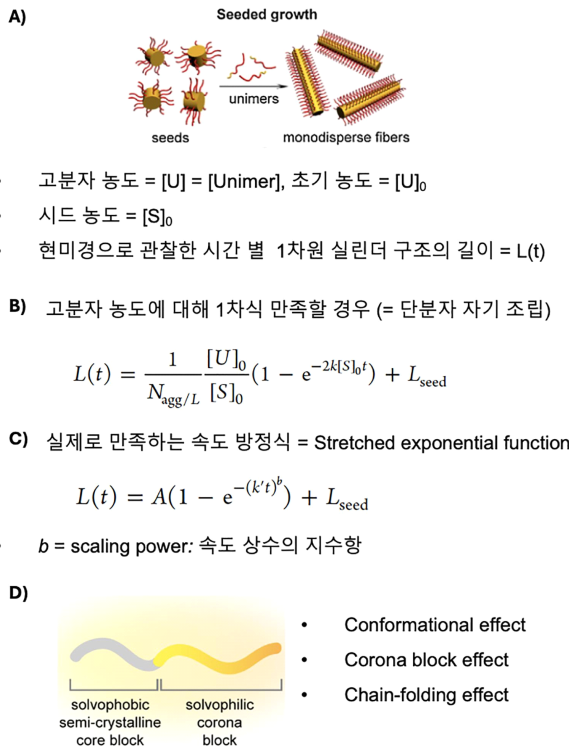


그림 4. 블록공중합체의 리빙 CDSA 과정의 속도식 연구, (A) 속도식에 사용된 개념 정리, (B) 1차 반응속도식을 만족할 경우에 대한 시간 별 실린더 길이 증가 수식, (C) 실제로 시간별로 측정된 실린더 길이 결과가 만족하는 속도 방정식 수식, (D) 고분자 농도 외에 블록공중합체 자기조립 속도에 미치는 추가적인 영향들.¹⁰

2.3 단일 고분자 자기조립 동역학 연구

단분자 자기조립과 블록공중합체 고분자 자기조립 메커니즘의 속도식 차이를 설명하고자 크게 3가지 가설이 제안되었다.

1) 자기조립에 참여하지 않는 코로나 블록의 chain conformation 영향에 의해, 2) 결정화 과정에서 일어나는 사슬 접힘(chain folding) 과정으로 인해, 마지막으로 3) 고분자 분자량 분산도에 의해, 고분자 사슬 간 자기조립 속도가 달라지고, 이는 속도 상수의 분산(b)을 야기한다.¹⁰

이러한 세가지 가설을 바탕으로 b 값을 1에 가깝게 높여 이상적인 고분자 자기조립 시스템을 개발하기 위한 연구가 수행되었다. 첫째로 동일한 블록공중합체 용액의 자기조립 시스템에서 온도를 42 °C에서 5 °C로 낮추었을 때 b 항의 값이 0.47에서 0.70으로 증가하였다. 이는 코로나 블록의 사슬 움직임에 대한 영향을 감소시킨 효과로 해석된다. 둘째로 코로나 블록에 비해 결정화 블록의 길이를 증가시킬 경우 상대적으로 b 항의 값이 0.53에서 0.60으로 증가하였고 마찬가지로 코로나 블록의 영향을 줄인 효과이다. 마지막으로 결정화 블록에 대한 good solvent를 2.3%에서 9.7%로 과량 첨가했을 경우 b 값이 0.31에서 0.55로 증가하였다.¹⁰ 하지만 해당 블록공중합체의 자기조립 시스템에서는 0.70 이상의 b 값을 얻을 수 없었으며, 단분자 자기조립과 동일한 속도식을 따르는 이상적인 고분자 자기조립 시스템을 정립할 수 없었다.^{10,11}

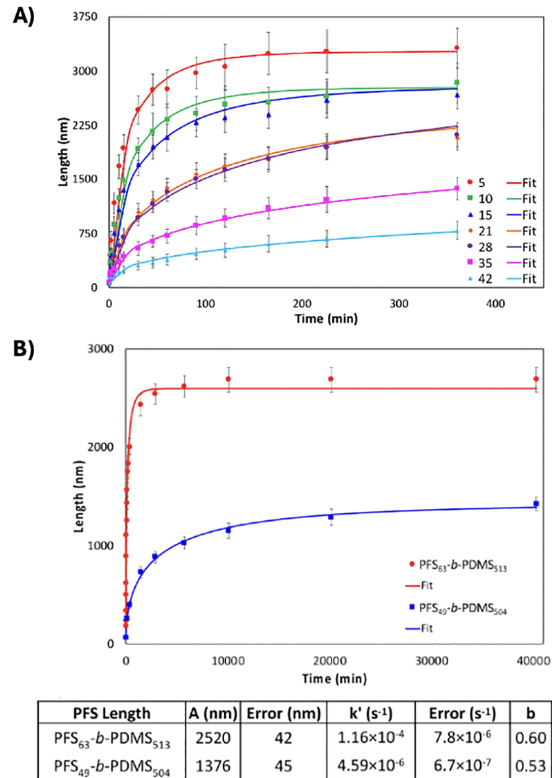


그림 5. 이상적인 고분자 자기조립 과정 시스템을 개발하기 위해 (A) 온도, (B) 용매 조절을 통한 반응 조건 최적화.¹⁰

2.3.1 단일 고분자 자기조립 속도 법칙

따라서 고분자 구조를 단순화하여 결정성 단일 고분자 (crystalline homopolymer)로 리빙 CDSA를 통한 제어된 나노 구조체 합성이 가능하다면, 해당 자기조립 과정의 속도는 마지막 가설인 분자량 분산도 영향만 존재하므로 $1/\text{M}_w$ 에 더욱 가까울 것으로 기대할 수 있다.¹²⁻¹⁴ 결과적으로 1) 코로나 블록 없이, 2) 사슬 접힘 없이 orthorhombic crystalline lattice를 형성하는 결정성 단일 고분자의 리빙 CDSA를 통한 크기가 조절된 2차원 플레이트 형성 과정의 구조 성장 속도는, 고분자 농도와 시드 농도에 대해 stretched exponential fitting이 아닌 1차 방정식을 만족함이 실험적으로 관찰되었다(그림 6A).¹³ 5가지의 용해된 고분자 농도에 대한 반응속도 상수값의 비교를 통해 1에 매우 근접한 0.964의 반응차수를 보임을 실험적으로 확인하였고(그림 6B), 시드의 농도에 대해 1.10차 (≈ 1 차), 시드의 크기에 대해 -0.07 차 (≈ 0 차)의 반응속도 식을 따르는 것이 관찰되었다(그림 6C). 시드의 크기가 반응 속도에 영향을 주지 않는다는 결과는, 앞선 특집 1에서 다룬 고분자 결정화 과정과 같이 액상 리빙 CDSA과정에서 이차 핵 생성 속도가 일차 핵 결정 면 방향으로 성장하는 lateral growth보다 느리게 진행되는 속도결정단계임을 증명한다.^{11,14,15}

3. 결론

분자량 분산도 외의 다른 영향을 제외한 단일 고분자의 리빙 자기조립 과정의 1차 속도식 만족 결과는 비공유 결합을

기반으로 한 자기조립 과정이 공유 결합 기반의 화학 반응들과 동일한 속도 법칙을 따름을 보여준다. 이러한 고분자 자기조립 동역학 연구 결과는 자연의 기본 법칙이 결합의 종류나 분자의 크기에 영향받지 않고 일관되게 적용됨을 시사한다. 즉 자연이 다양한 결합과 구조 속에서도 통일된 질서를 유지하고 있음을 보여준다는 점에서 흥미롭다.

더 나아가 예측 가능한 속도로 용액 상에서 고분자 나노 구조체를 형성할 수 있으므로 향후 drug delivery와 같은 구조체 동역학 시스템 개발에 효과적으로 활용될 수 있다. 추가적으로 동역학 연구를 위해 iterative convergent 합성법을 이용한 단 하나의 분자량을 가지는 ($D=1$) 고분자의 자기조립 시스템의 속도식을 연구한다면,¹⁶ 고분자 분자량 분산도가 속도식에 미치는 영향도 밝힐 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. P. Waage and C. M. Guldborg, *J. Chem. Educ.*, **63**, 12 (1986).
2. M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1168 (1956).
3. A. H. E. Mueller, D. Yan, G. Litvinenko, R. Zhuang, and H. Dong, *Macromolecules*, **28**, 7335 (1995).
4. S. Ogi, K. Sugiyasu, S. Manna, S. Samitsu, and M. Takeuchi, *Nat. Chem.*, **6**, 188 (2014).
5. M. Wehner and F. Würthner, *Nat. Rev. Chem.*, **4**, 5460 (2020).
6. X. Wang, G. Guerin, H. Wang, Y. Wang, I. Manners, and M. A. Winnik, *Science*, **317**, 644 (2007).
7. L. MacFarlane, C. Zhao, J. Cai, H. Qiu, and I. Manners, *Chem. Sci.*, **12**, 4661 (2021).
8. H. Qiu, Y. Gao, C. E. Boott, O. E. C. Gould, R. L. Harniman, M. J. Miles, S. E. D. Webb, M. A. Winnik, and I. Manners, *Science*, **352**, 697 (2016).
9. X. Li, Y. Gao, C. E. Boott, D. W. Hayward, R. Harniman, G. R. Whittell, R. M. Richardson, M. A. Winnik, and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 12902 (2016).
10. C. E. Boott, E. M. Leitao, D. W. Hayward, R. F. Laine, P. Mahou, G. Guerin, M. A. Winnik, R. M. Richardson, C. F. Kaminski, G. R. Whittell, and I. Manners, *ACS Nano*, **12**, 8920 (2018).
11. S. Lei, J. Tian, T. Fukui, M. A. Winnik, and I. Manners, *Macromolecules*, **55**, 359 (2022).
12. T. Fukui, J. D. Garcia-Hernandez, L. R. MacFarlane, S. Lei, G. R. Whittell, and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 15038 (2020).
13. S. Yang, S.-Y. Kang, and T.-L. Choi, *Nat. Commun.*, **12**, 1 (2021).
14. S. Park, S.-Y. Kang, S. Yang, and T.-L. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, **146**, 19369 (2024).
15. J. Lauritzen and J. D. Hoffman, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A*, **64**, 73 (1960).
16. Y. Kwon, H. Ma, and K. T. Kim, *Macromolecules*, **55**, 2768 (2022).

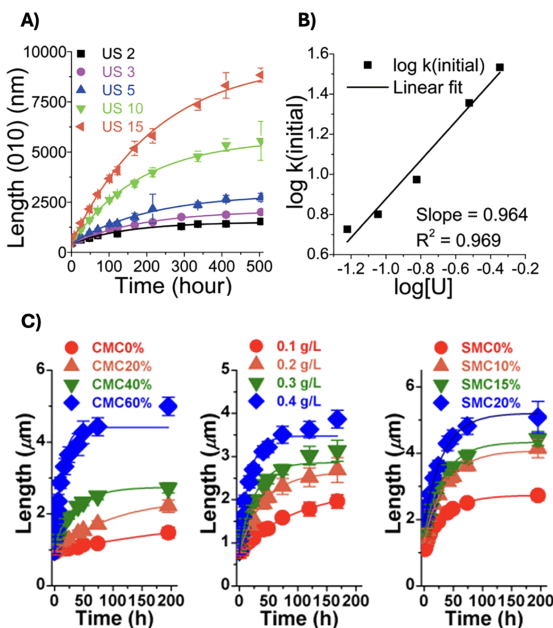


그림 6. 단일 고분자 자기조립 과정 시스템의 다양한 환경에서의 속도식 연구들 (A) 고분자 농도, (B) 반응속도 상수 fitting을 통한 고분자 농도에 대한 1차 방정식 증명, (C) 용매 효과, 시드 농도 효과, 시드 모양 효과.^{13,14}