

산학연 연구실 소개

광주과학기술원 기능성고분자합성연구실

(GIST Functional Polymer Synthesis Lab., GIST FPS)

-고분자합성 기초연구와 산학협력-

주소: 61005 광주광역시 북구 첨단과기로 123, 광주과학기술원 신소재공학부

전화: 062-715-2306, E-mail: jslee@gist.ac.kr, Homepage: <http://mse.gist.ac.kr/~fps/>

연구책임자 | 이재석 교수
광주과학기술원
신소재공학부

1. 연구실 개요

본 연구실은 광주과학기술원 신소재공학부 기능성고분자합성연구실(functional polymer synthesis lab.)로 기본적으로 고분자합성에 대한 연구를 중심으로 하고, 응용을 위해 기능성을 부여한 단량체의 고분자합성을 병행한다. 고분자합성 기초연구로 이소시아네이트(isocyanate)의 리빙 음이온중합을 장기간 연구하였다. 기능성고분자의 합성연구는 헤테로원자(heteroatom)를 함유한 단량체의 음이온 중합과 전자재료에의 응용, 전해질 고분자의 합성과 연료전지막 및 수처리막에의 응용, 전도성 고분자의 합성과 유기태양전지 및 유기트랜지스터에의 응용 등이 있다.

이소시아네이트의 리빙 음이온중합은 V. E. Shashoua가 1959년 음이온중합이 가능하다는 연구결과를 발표한 이래, 밝히지 못했던 폴리이소시아네이트(polyisocyanate)의 리빙성을 본 연구실에서 1999년 처음 발견하였으며, 20여 년 동안 40편의 이소시아네이트의 음이온중합에 대한 연구결과를 발표하였다. 헤테로원자 함유 단량체의 음이온중합은 탄소음이온의 큰 반응성 때문에 그동안 음이온 중합이 어려웠던 헤테로원자 함유 단량체들의 반응조건을 발견함으로써 분자량 제어뿐 아니라, 블록 공중합체도 합성할 수 있었다. 본 연구에서 얻어진 양친매성 블록공중합체와 단일고분자들은 각종 나노구조체를 형성시킬 수 있었으며, 최종적으로 양친매성 단량체를 자기유화중합 분야에 확장하였다.

기능성고분자의 합성은 기계적 물성과 함께 기능성을 부여하기 위해 부분불소계 폴리아릴렌에테르(poly(arylene ether))를 축합중합으로 합성하여 광도파로 소재에 응용하였고, 고분자에 술폰산기(sulfonic acid)를 도입하여 연료전지막 및 수처리막에 응용하였다. 또한 전도성 고분자 합성에 도전하였으며, 탄소-탄소 커플링 중합에 있어서 보다 간단하고 친환경적인 합성 방법을 연구하였다. 단량체에 금속을 수식하지 않고 커플링 중합이 가능한 직접 CH 아릴화 반응(direct CH-arylation) 결과를 발표했을 뿐 아니라, 최근에는 직접 CH-CH 아릴화 반응(direct CH-CH arylation)을 시도하여 좋은 결과를 얻고 있다.

산학연 공동연구 활동으로는 본 연구실에서 합성된 물질을 다양한 대학, 연구소, 회사에서 활용하였으며, 특히 소자를 연구하시는 연구자들과 공동연구를 하였다. 고분자합성을 전공으로 하고 있는 과학자로서 산학연구의 필요성을 절실하게 느끼고 있기 때문에, 부임 초기부터 G7의료기술개발개발사업(1996, 상처치료용 드레싱의 개발, 보건복지부)에 참여하였으며, 최근 지역혁신창의인력양성사업(2014, 보호용 및 심미성 콘택트렌즈개발, 교육부), 사회문제해결형 기술개발사업(2014, 초미세먼지 정화용 기능성 마스크 개발, 미래부)에 적극적으로 참여하고 있다. 본 연구실을 다녀간 외국 학생(인턴, 석/박사 학생, 박사후연구원, 방문교수 등)이 10개국에 이를 정도로 국제공동연구 활동을 활발하게 수행하였으며, 현재 4개국의 유학생들이 함께 연구에 매진하고 있다.

2. 주요 연구분야

2.1 이소시아네이트의 리빙 음이온중합

1956년, M. Szwarc이 비닐단량체 음이온중합의 메커니즘과 “리빙성”이라는 개념을 처음으로 보

고한 이래, 현재까지 음이온중합은 고분자 소재의 분자량, 분자구조, 조성 등을 정밀하게 제어할 수 있는 가장 강력한 고분자합성 수단으로 여겨지고 있다. 최근, 비닐고분자뿐만 아니라 새로운 분자식을 갖는 고분자들도 음이온중합에 의해서 합성되었다. 특히, 1959년에 처음으로 합성된 폴리이소시아네이트는 막대형이면서도 열역학적으로 동적인 나선형 사슬구조를 가지고 있어서, 학계에서는 키랄성 광학스위치, 액정, 광결정, 인공 펩티드 소재로서 큰 관심을 받아왔다(그림 1a).

그러나 이소시아네이트의 음이온중합의 가장 큰 어려움은 리빙성을 찾는 일이었다. 고전적인 음이온중합 방법으로는 성장사슬 말단의 아미네이트 음이온이 불안정하여 분자내의 해중합과 종결반응을 막을 수 없었다. 따라서 단일고분자의 분자량과 분자량분포를 제어하지 못했고, 블록공중합체의 합성 역시 불가능하였다. 이에 본 연구실에서는 -98 °C의 극저온과 테트라히드로퓨란 용매 조건하에 각종 첨가제를 도입한 새로운 개시시스템(1세대: 크라운 에테르계의 리간드, 2세대: 소듐 테트라페닐보레이트 공통이온, 3세대: 응집 개시제)을 활용하여 세계 최초로 활성종의 리빙성을 발견하였다(그림 1b). 1999년부터 리빙 음이온중합에 의해 제어된 키랄성 고분자와 블록공중합체들은 지금까지 모호했던 나선형 분자의 광학활성 원리와 막대-코일형 블록공중합체의 자기조립거동을 명확히 제시하는 모델로서 활용되었다.

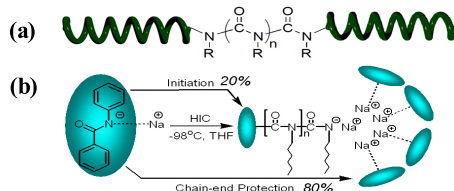


그림 1. (a) 폴리이소시아네이트의 구조, (b) 응집개시제를 이용한 이소시아네이트의 음이온중합(3세대 중합)(Ref. Lee *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 4132 (2005)).

2.2 헤테로원자 함유 단량체의 리빙 음이온중합 및 응용

본 연구실에서는 헤테로원자가 함유된 고분자는 탄화수소만으로 구성된 고분자에 비해 훨씬 다채로운 기능성을 나타낼 수 있으므로, 연구목적 및 응용에 부합하는 분자구조를 설계하여 다양한 고분자를 합성하였다. 헤테로원자 함유 단량체는 분자 내의 전하배치가 특정 원자에 편중되어 있는 만큼, 음이온중합에서는 탄소음이온이 부반응을 일으켜 분자량 제어가 어렵다고 알려져 있다. 탄소음이온 또는 헤테로원자와 배위할 수 있는 리간드(ligand)를 도입하거나 반응성이 낮은 탄소음

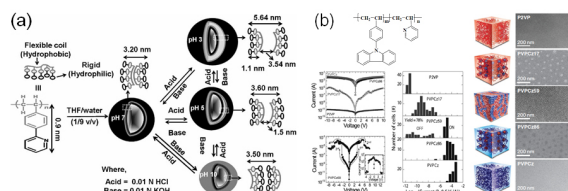


그림 2. 음이온중합으로 합성된 헤테로원자 함유 고분자의 응용연구: (a) poly(2-(4-vinylphenyl)pyridine)의 자기조립 연구, (b) 카바졸 및 피리딘을 함유한 블록공중합체의 비휘발성 메모리 소자 연구(Ref.: Lee *et al.*, *Small*, 6, 63 (2010); Lee *et al.*, *Adv. Mater.*, 24, 385 (2012)).

이온 개시제를 사용하는 등, 헤테로원자를 탄소음이온으로부터 보호하기 위한 중합조건을 설계하였다. 그 결과, 분자량과 분자량분포가 정밀하게 제어된 헤테로원자 함유 고분자의 합성에 성공하여, 다양한 응용연구를 수행할 수 있었다.

본 연구실에서는 피리딘(pyridine)을 함유한 폴리스티렌(polystyrene) 유도체인 poly(2-(4-vinylphenyl)pyridine), poly(3-(4-vinylphenyl)pyridine), poly(4-(4-vinylphenyl)pyridine), poly(2-(4'-vinylbiphenyl-4-yl)pyridine) 등을 처음으로 합성하였다. 사슬과 피리딘 사이에 소수성 페닐(phenyl)기가 연결되어 있는 단일고분자들은 그 자체로도 양친매성을 부여받는다. 이들은 용액 상에서 내부가 비어있는 마이셀(micelle) 및 베지클(vesicle) 등의 나노구조체를 형성하고, 자기조립 연구를 통해 pH 자극에 의해서 구조변화가 일어나는 것을 처음으로 밝혔다(그림 2a). 이상의 단일고분자 나노구조체들은 금 나노입자의 구조/크기를 제어하거나 약물을 수송하는 응용연구에 활용될 것이다.

질소원자에 두세 개의 페닐기가 결합된 카바졸(carbazole), 트리페닐아민(triphenylamine)이 우수한 전하수송 능력을 보이는 것에 착안하여, 이들을 함유한 비닐고분자를 음이온중합을 통해 합성하고, 블록공중합체 기반의 발광다이오드(light-emitting diode, OLED) 및 비휘발성 메모리(non-volatile memory) 소자에 대한 연구를 수행하였다. 주목할 만한 성과로, 비휘발성 메모리 소자에서 블록공중합체의 라멜라(lamellar) 구조가 저항 변화 스위칭 특성을 구현하는 것을 밝혀냄에 따라, 블록공중합체 소재의 나노구조제어가 소자의 구동 메커니즘에 직접적인 역학관계에 있음을 증명하였다(그림 2b).

2.3 폴리아릴렌에테르의 합성 및 응용

연료전지는 수소와 산소의 전기화학적 반응을 통해 전기를 생산하는 신재생에너지 변환장치이다. 연료전지의 구성 요소 중 수소 이온을 전달하는 고분자 전해질 막은 연료전지의 효율을 좌우하는 핵심 요소로서, 연료전지의 상용화를 위해서는 높은 수소 이온 전도도를 가져야 한다. 현재 범용으로 사용되고 있는 전해질 소재인 Dupont사의 Nafion은 가습 조건에서 높은 수소 이온 전도도를 나타내지만, 제조 공정이 복잡하고 열안정성과 기계적 강도가 낮은 단점을 가지고 있다.

본 연구실에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 이중 이상의 단량체의 축합공중합을 통하여 술폰화된 부분불소계 아릴렌에테르 고분자를 합성하고, 고분자 측쇄에 포함시킨 아세틸렌기를 상호반응시켜 가교된 고분자 전해질 막을 합성하였다. 합성된 고분자 전해질 막은 높은 내구성 및 내화학성을

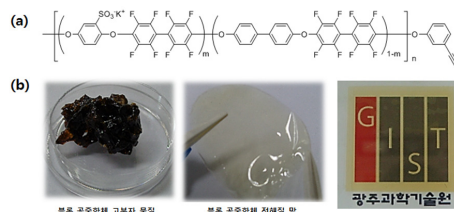


그림 3. (a) 가교구조가 도입된 고분자 전해질의 구조, (b) 고분자 전해질 막의 제조(Ref.: Lee *et al.*, *J. Membr. Sci.*, 352, 180 (2010)).

가졌으며, 높은 술폰화도를 통해 향상된 수소 이온 전도도를 나타내는 것을 확인하였다(그림 3).

최근에는 이미다졸(imidazole), 트리아졸(triazole) 등과 같이 질소 원자를 포함하는 헤테로고리 화합물을 고분자 전해질에 도입하여 저습조건에서도 수소 이온 전도 특성을 유지하려는 연구, 인산(phosphoric acid)이 도입된 고온용 고분자 전해질 합성연구, 값싼 백금 촉매를 사용하지 않아도 되는 알칼리 연료전지용 전해질을 합성 중이다. 그밖에도 리튬-황 배터리에 적용 가능하고 안정성과 이온 전도도가 향상된 고체 전해질 합성에 노력을 기울이고 있다. 이는 리튬-황 배터리에서 발생하는 폴리황(polysulfide)의 셔틀 현상을 해결하고 배터리 성능의 향상에 기여할 수 있을 것으로 보인다.

또한, 술폰화된 폴리아릴렌에테르 고분자의 가교 구조를 이용하여 역삼투막을 개발하였다. 해수담수화 기술에 중요한 역할을 하는 역삼투막은 높은 물 투과량과 염 제거율을 갖고, 동시에 강한 내구성 및 내화학성을 가져야 한다. 높은 술폰화도를 가지면서도 염제거율이 감소하지 않는 역삼투막을 개발하여 성능 향상 및 안정성을 확보하는데 성공하였다. 최근에는 역삼투(reverse osmosis)뿐 아니라 정삼투(forward osmosis) 및 압력지연삼투(pressure reverse osmosis)에도 관심을 갖고 연구를 진행 중이다.

2.4 전도성고분자의 합성 및 분자레벨 규칙배열 연구

Stille, Suzuki, Negishi 등이 고안한 Pd, Ni 촉매 기반의 탄소-탄소 커플링중합은 다양한 유기반도체 소자에 적용 가능한 전도성 공액 고분자의 합성의 길을 제시해주었다. 그러나 단량체로 유기주석 화합물 혹은 유기붕소 화합물 등을 합성해야 하는 복잡함과, 커플링중합 후 발생하는 주석, 붕소 부산물의 불완전한 제거가 소재의 제조와 소자의 특성에 부정적인 영향을 미치고 있다. 위와 같은 단점을 보완하기 위해서, 본 연구실에서는 직접 CH 아릴화 반응과 직접 CH-CH 아릴화 반응에 의거한 커플링중합을 고안하였다. 헤테로 원자(N, O, S)가 치환되어있는 아릴 단량체는 팔라듐 촉매 하에 빠른 CH 활성화를 일으켜, 주석 및 붕소 화합물을 반응물로 사용하지 않아도 효율적인 탄소-탄소 커플링이 가능하다. 이러한 높은 반응성

으로 인해 공중합의 결과, 고순도 공액 고분자를 높은 수율로 획득할 수 있었다(그림 4a).

최근에는 전도성 고분자의 합성만으로는 해결할 수 없었던 결정배양을 향상시키기 위해, 전도성 고분자의 사슬을 화학적 가교를 통해 분자레벨 수준으로 정렬시키는 연구를 수행하였다. 구체적으로 가교를 통한 사슬정렬 방법으로 절연성 고분자인 poly(2-vinylpyridine)의 전기전도성을 세계 최초로 관측했었다(그림 4b). 현재 전도성 고분자의 전하/물질의 이동 및 저장 능력을 저해하는 주요 요소인 비정질(amorphous structure)을 결정질(crystalline structure)로 변환시켜 에너지 저장, 전기전도성, 이온전도성을 향상시키기 위한 연구를 수행하고 있다.

3. 연구개발 및 산학협력연구 진행사항

한국에서 기초연구를 수행하는 것이 어렵다고 말을 한다. 고분자 연구분야에서도 응용을 고려하지 않으면, 고분자합성의 기초연구로 연구과제를 수행하기 어렵다. 그럼에도 불구하고 광주과학기술원 동료들의 도움과 기관고유사업을 통해서 음이온중합 기술을 활용한 고분자합성 연구를 할 수 있었던 것은 저에게 큰 행운이었다고 생각하고 항상 감사한다. 기초연구의 수행의 어려움에도 불구하고, 그동안 꾸준히 연구했던 음이온중합에 대한 연구 결과를 인정받아 최근 교육부 중견(도약)연구자지원사업(2015, 정밀중합기술의 융합에 의한 고성능성 고분자 광결정 원천소재 개발)을 수행할 수 있는 기회를 제공받았다. 그 연구내용은 음이온중합과 메타테시스 중합을 융합한 과제로, 최종적으로 수백만의 그래프트 블록공중합체 합성을 목표로 하며, 최종적으로 자기조립에 의해서 만들어진 상분리 구조가 능동적 광결정 특성을 갖는 것을 목표로 한다. “고분자합성을 발전시켜야 한다”는 한국고분자학회 관련 연구자들의 관심과 배려가 없었으면 이러한 연구를 계속할 수 없었다고 생각하며, 본 과제를 수행할 수 있도록 배려해 주신 한국연구재단과 학회 동료들께 감사드립니다.

한국에서는 기초연구의 계속 수행도 어려울 뿐 아니라, 산학협력도 어렵다고 한다. 아직 많은 경험이 없어서 일까? 아니면 자기의 이익만 추구하는 이기적인 사고에서 오는 걸까? 산업체에 도움이 되지 않는 연구에 산업체가 연구비를 제공해줄 이유가 없다. 반면 최종적으로 과학자에게 도움이 되지 않는 연구과제는 열심히 할 동기부여가 없다고 생각한다. 아직도 산학사이의 공동연구에 대한 생각의 간극은 멀다. 산학이 풀어야 할 과제는 아직 진행 중이다. 앞에서 언급했지만, 보건복지부 사업으로 대형 연구개발 사업에 응모하여 상처치료용 드레싱 연구개발 사업을 수행할 수 있었다. 비록 IMF로 회사의 사정은 매우 어려웠지만, 회사의 적극적인 참여와 노력으로 다행히 과제는 성공적으로 마칠 수 있었다. 과학자 본인에게는 남은 것이 없었지만, 의료 소재 및 소자로 실용화되었다고 생각하여 기쁘게 생각한다.

한동안 회사와 관련한 개발 연구를 중단했다가, 고분자 소프트웨어 렌즈 회사의 요청으로 자문한 적이 있다. 여기서 느낀 것은 제가 실제 현장에서 일어나는 공정에 대해서 너무 모른다

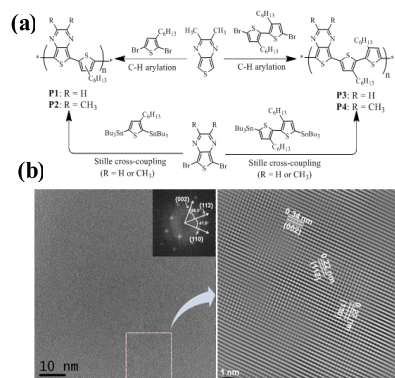


그림 4. (a) Stille 커플링 반응과 직접 CH 아릴화 반응의 비교, (b) 화학적 가교에 의해 분자레벨로 정렬된 poly(2-vinylpyridine)(Ref.: Lee *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, 5540 (2012); Lee *et al.*, *Adv. Mater.*, 24, 3253 (2012)).

는 것이다. 다만, 고분자합성이라는 기초연구 결과를 현장에 제공하는 정도가 나의 역할이라고 생각하였다. 이런 과정을 통해서 교육부의 지역혁신창의인력양성사업(보호용 및 심미성 콘택트렌즈 개발, 참여기업: (주)지오메디칼)을 수행하게 되었으며, 이러한 사업을 통해서 산학의 어려움을 서로 극복할 수 있지 않을까 생각한다. 최근 미래부의 사회문제해결형기술개발사업(초미세먼지용 마스크 개발, 참여기업: (주)아모텍, 에스엠)들과 계명대(변홍식 교수), 한국생산기술연구원(임정남 박사)의 도움으로 2년차에 리빙랩(실제 생산한 시작품을 사람이 착용하여 테스트를 하는 과정)까지 실시할 수 있었다. 이는 참여 연구원들의 노력은 물론, 참여기업과 연구기관의 협조 없이는 이루어질 수 없었다고 생각하며 이들에게 감사드린다.

그동안 쌓인 고분자합성의 노하우를 바탕으로 광주과학기술원 동료들과 함께 “유기 거대연속결정 소재”라는 연구과제를 수행하도록 삼성전자 미래기술육성센터로부터 연구비를 제공받고 있다. 아직 확실한 결과가 많이 도출되지 않았음에도 불구하고, 그동안의 연구결과를 인정하고 지지해준 본 학회의 동료들과 재단에도 감사드린다. 음이온중합 방법은 조건이 까다로워 실제 고분자소재의 합성에 적용이 어렵지만, 타 이어의 소재인 인공 고무에 오랫동안 활용되고 있다. 최근 한국의 과학자를 필두로 리빙중합에 의해서 합성되어지는 블록공중합체의 활용이 활발하게 연구되고 있는데, 본 연구실에서

도 산업체의 요청에 따라 새로운 블록공중합체의 합성을 시작할 예정이다.

본 연구실에서는 고분자합성이라는 기초연구를 수행하면서 연구개발비 수주의 어려움을 극복하고 기초연구를 계속 수행할 수 있어서 다행이었지만, 고분자합성을 전공한 많은 과학자들이 기초연구를 계속하지 못하고 응용 연구만 할 수 밖에 없는 대한민국의 연구 환경이 안타깝다. 그럼에도 불구하고, 기초연구와 함께 응용연구도 병행할 수 있는 연구 환경과 더불어 산업체를 도와 줄 수 있는 역량을 함께 키워나가는 그런 기회가 많이 주어지길 바란다.

4. 기능성고분자합성연구실 현황

광주과학기술원 기능성고분자합성연구실은 2016년 현재까지 박사 18명, 석사 47명의 졸업생을 배출하였으며, 현재 방문 교수 1명, 연구원 4명, 박사과정 12명, 석/박사 통합과정 2명, 석사 7명 등이 연구에 참여하고 있다. 그 중 외국인 유학생(인도(4), 이집트(2), 베트남(1), 멕시코(1))들도 연구개발에 참여하고 있다. 그동안 총 180여편의 국제논문 출판, 국내외 각종 학술대회에 초청되어 발표하였고, 고분자합성 분야 특히 음이온중합 분야에서 세계적으로 인정받고 있다. 합성한 고분자를 산업적으로 활용하기 위하여 특허 출원에도 관심을 갖고 있으며, 총 80여건의 국내외 특허를 등록 및 출원하였다. 이재석 교수는 고분자합성 분야에서 활발하게 활동한 업적을 인정받아, 2013년 한국고분자학회 제1회 LG화학고분자학술상과 2014년 대한민국 과학기술포장을 수상하였고, 2015년에는 한국과학기술한림원의 정회원에 임명되었다.

5. 기능성고분자합성연구실 구성원 소개

이재석(Jae-Suk Lee) 연구책임자 e-mail : jslee@gist.ac.kr	Chivukula Narayana Murthy 방문교수 연구분야 : 고분자 나노복합소재 합성	Santosh Kumar 박사후 연구원 연구분야 : 고분자 나노복합소재 합성	최진우(Jinwoo Choi) 박사후 연구원 연구분야 : 유기 전자소재 개발
Gamal Mohamed Nassar 연구원 연구분야 : 전도성 고분자 합성	정병주(Byung-Joo Chung) 연구원 연구분야 : 고분자 전기방사에 의한 나노섬유 연구	정찬희(Chang-Hee Jung) 박사과정 연구분야 : 기능성 탄소소재 합성 및 응용	이홍준(Hong-Joon Lee) 박사과정 연구분야 : 고분자 나노 구조 제어
이수빈(Su-Bin Lee) 박사과정 연구분야 : 연료전지용 고분자 전해질 합성	유용균(Yong-Guen Yu) 박사과정 연구분야 : 기능성 광결정 블록공중합체 합성	채창근(Chang-Geun Chae) 박사과정 연구분야 : 기능성 광결정 블록공중합체 합성	민청민(Cheong-Min Min) 박사과정 연구분야 : 연료전지용 고분자 전해질 합성
안민균(Min-Kyoon Ahn) 박사과정 연구분야 : 연료전지용 고분자 전해질 합성	서호빈(Ho-Bin Seo) 박사과정 연구분야 : 기능성 광결정 블록공중합체 합성	김명진(Myung-Jin Kim) 박사과정 연구분야 : 기능성 광결정 블록공중합체 합성	하유미(Yu-Mi Ha) 박사과정 연구분야 : 스마트 고분자 소재 합성 및 응용
Cuc Kim Trinh 박사과정 연구분야 : 전도성 고분자 합성	김원빈(Won-Bin Kim) 박사과정 연구분야 : 전도성 고분자 합성	Mallela Yadagiri, L N Kishore 박사과정 연구분야 : 기능성 광결정 블록공중합체 합성	Zubair Ahmad 석박통합과정 연구분야 : 고분자 나노 구조 제어
장요셉(Joseph Jang) 석박통합과정 연구분야 : 연료전지용 고분자 전해질 합성	박인규(In-Gyu Bak) 석사과정 연구분야 : 기능성 광결정 블록공중합체 합성	이민정(Min-Jeong Lee) 석사과정 연구분야 : 기능성 광결정 블록공중합체 합성	이한늬(Hannui Lee) 석사과정 연구분야 : 고분자 나노 구조 제어
Ahmed Elabd 석사과정 연구분야 : 전도성 고분자 합성	김정흠(Jung Heub Kim) 석사과정 연구분야 : 기능성 광결정 블록공중합체 합성	김보람(Boram Kim) 석사과정 연구분야 : 연료전지용 고분자 전해질 합성	Frias Ramirez, Carolina 석사과정 연구분야 : 연료전지용 고분자 전해질 합성