

4-Arm 스타형과 선형 블록 공중합체의 구리 프탈로시아닌 분산 연구

김병재 · 정종화 · 정지혜 · 김봉수* · 정기석** · 백현종†

부산대학교 고분자공학과, *경남정보대학교 첨단전력산업학부 신소재응용화학과, **솔베이코리아
(2014년 3월 11일 접수, 2014년 4월 22일 수정, 2014년 4월 24일 채택)

4-Arm Star Shaped and Linear Block Copolymers for Copper Phthalocyanine Dispersion

Byoungjae Kim, Jonghwa Jeong, Ji-hye Jung, Bong-Soo Kim*, Ki-suck Jung**, and Hyun-jong Paik†

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

*Department of Advanced Materials and Applied Chemistry, Kyungnam University of
Information and Technology, Busan 617-701, Korea

**Solvay Korea, Ulsan 689-892, Korea

(Received March 11, 2014; Revised April 22, 2014; Accepted April 24, 2014)

초록: 본 연구에서는 잘 규정된 4-arm 스타형 및 선형 고분자를 합성하여 구조에 따른 구리 프탈로시아닌(CuPc)의 분산 안정성을 비교하였다. 분산제는 (2-dimethylamino)ethyl methacrylate(DMAEMA)와 poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate(PEGMA)를 사용하여 activators generated by electron transfer(AGET) 원자이동라디칼중합법(ATRP)으로 합성하였다. 합성된 고분자는 젤투과 크로마토그래피(GPC)와 핵자기 공명 분광법(NMR)을 사용하여 합성한 고분자들의 분자량 및 단량체의 조성을 결정하였다. 4-Arm 스타형 고분자 및 선형 고분자 분산제에서 stabilizing group인 PEGMA의 중합도를 조절하여 copper phthalocyanine(CuPc)의 분산 안정성에 미치는 영향을 연구하였다. PEGMA의 DP가 130인 4-arm 스타형 고분자를 사용한 경우 25 °C에서 7일 동안 CuPc의 분산상이 안정적으로 유지되었다.

Abstract: Well-defined star shaped and linear block copolymers were synthesized to study the dispersion stability of copper phthalocyanine (CuPc). We synthesized dispersants using (2-dimethylamino) ethyl methacrylate (DMAEMA) and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMA) by activators generated by electron transfer (AGET) atom transfer radical polymerization (ATRP). pDMAEMA-*b*-pPEGMA copolymers were characterized by GPC and NMR. Furthermore, we studied the effect of the dispersion stability of copper phthalocyanine by controlling the degree of polymerization of PEGMA as a stabilizing group. The 4-arm star shaped polymeric dispersant showed better dispersion stability of CuPc at 25 °C for 7 days.

Keywords: CuPc, dispersant, star polymer, AGET ATRP.

서 론

구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine, CuPc)은 청색을 가지는 유기 화합물로서 열적, 화학적 안정성과 λ_{\max} ~678 nm에서 강한 흡광을 나타내는 특징을 가지는 재료로서 전통적으로 안료로서 폭넓게 사용되고 있다.¹ CuPc의 뛰어난 내열성, 내광성, 내화학적, 광도전성 등의 특성으로 반도체, LCD 컬러필터, 태양전지, 광역학 치료법, 화학촉매 등 핵심 재료로 관심을 받고 있다.^{2,4} CuPc의 우수한 특성에도 불구하고

CuPc의 소수성 구조와 강한 파이-접합(π -conjugation)으로 인해 응집체를 쉽게 형성해 응용분야에서 문제점을 발생시킨다.

응집으로 인한 문제를 방지하기 위해서 응용분야에서는 CuPc를 용매에 분산제를 이용하여 분산시켜 사용한다. 분산에 사용되는 분산제는 안료에 흡착되어 안료와 안료가 다시 재응집되는 것을 막는 역할을 한다. 분산된 입자를 안정화시키는 방법에는 입체장애 효과를 이용하는 방법, 정전기적 반발에 의한 방법 그리고 그 두 가지를 복합적으로 이용하는 방법으로 나뉜다.^{5,7} 예전에는 저분자량의 계면활성제가 분산제로 주로 사용되었지만 장기간 보관하였을 때 분산제와 안료 사이의 약한 결합력으로 인한 분산 안정성이 떨어지는 단점이 있다. 이러한 저분자 분산제의 단점을 보완하여, 여러

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hpaik@pnu.edu

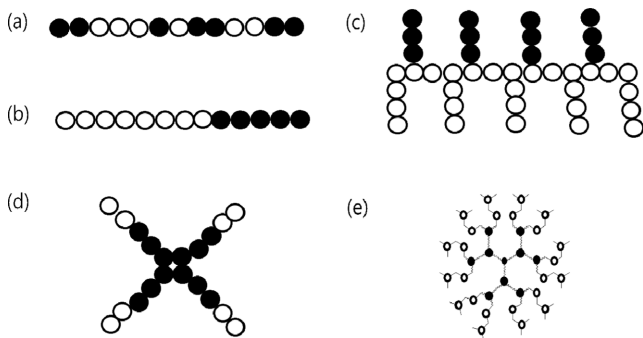
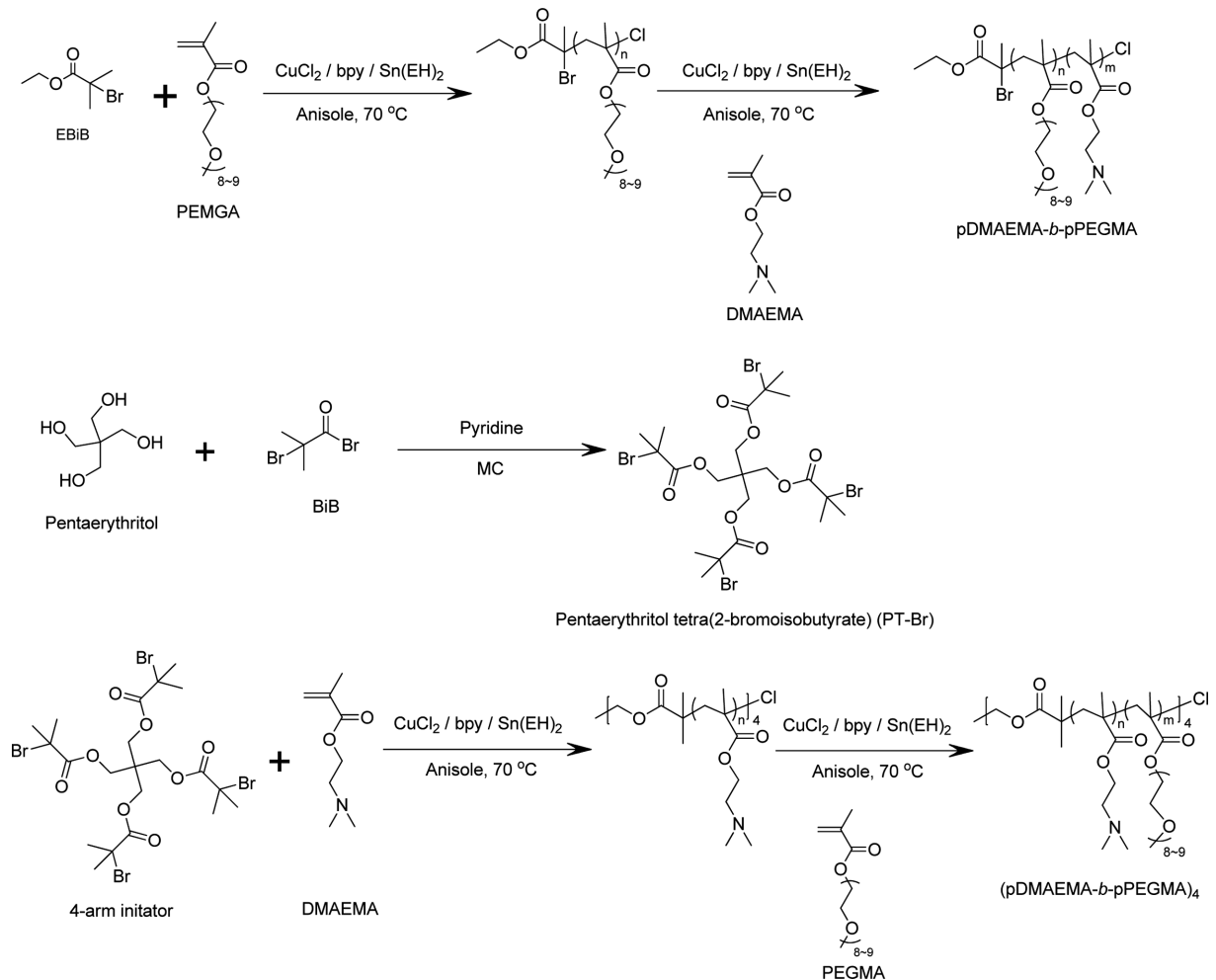


Figure 1. Dispersant architecture: (a) random; (b) block; (c) comb-like; (d) star-shaped; (e) dendritic copolymer.

개의 anchoring group과 용매 선택성을 가지는 stabilizing group을 도입할 수 있는 고분자 분산제의 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자 분산제는 random, block, comb-like, star-shaped, dendritic copolymer 등 다양한 구조의 분산제의 합성 방법들이 보고되고 있다(Figure 1).^{5,7-9} 최근에는 조절 라디칼

중합(controlled radical polymerization, CRP)이 개발되면서 다양한 단량체들을 사용하고 분자량과 분자량 분포 조절도 가능하게 되었다. 그로 인해서 분산제의 구조 제어가 용이하게 되고, 분산 입자의 크기 조절과 다양한 용매에서 분산이 가능해 졌다.¹⁰ 특히 스타형이나 dendritic 고분자는 비슷한 분자량의 선형 고분자와 비교하였을 때 낮은 점도, 낮은 수력학적 부피를 가지고 있어서 사용 및 연구되고 있다.¹¹⁻¹³ 스타형 고분자나 dendritic 고분자는 코팅, drug delivery system, 자극 반응성 고분자 등 다양한 분야에서의 응용을 기대할 수 있다.¹⁴⁻¹⁸

본 연구진은 고분자 구조가 CuPc의 분산 안정성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 activators generated by electron transfer(AGET) 원자 이동 라디칼 중합법(atom transfer radical polymerization, ATRP)을 이용하여 4-arm 스타형 및 선형 고분자 분산제를 합성하였다.¹⁹⁻²¹ 분산제의 단량체는 이전에 보고한 연구를 기초로 하여 stabilizing 역할을 하는 poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate(PEGMA)와 anchoring 역



Scheme 1. Synthesis of pDMAEMA-*b*-pPEGMA, PT-Br, and (pDMAEMA-*b*-pPEGMA)₄.

할을 하는 (2-dimethylamino) ethyl methacrylate(DMAEMA)를 각각 사용하였다.²² Stabilizing 역할을 하는 PEGMA의 DP를 조절하여 PEGMA의 조성에 따른 CuPc의 분산 안정성을 연구하였다.

실 험

시약. CuPc(monosulfonated CuPc 함량 15%)는 Iridos에서 제공하였다. PEGMA(M_n : 475 g/mol, Aldrich)와 DMAEMA(Aldrich)를 aluminum oxide(Merck) 컬럼을 통과시킨 뒤 질소 가스로 30분 이상 degassing하여 중합 금지제를 제거한 후 사용하였다. Copper(II) chloride(CuCl_2), 2,2-bipyridine(bpy, Aldrich), pentaerythritol(Aldrich), 2-bromoisobutryl bromide (BiB, Aldrich), pyridine(Aldrich), potassium carbonate (K_2CO_3 , Aldrich), ethyl 2-bromoisobutyrate(EBiB, Aldrich), tin(II) 2-ethylhexanoate(Aldrich), tetrahydrofuran(THF, 대정화학), hexane(대정화학), methylene chloride(MC, 대정화학), hydrochloric acid(HCl, 대정화학) 및 ethyl acetate(EA, 대정화학)는 구입하여 정제 없이 사용하였다.

기기. 합성한 고분자의 수평균 분자량(M_n)과 분자량 분포(M_w/M_n)는 Agilent 1260 pump와 굴절률 검출기가 장착된 젤 투과크로마토그래피(GPC, Agilent 1260)를 통해서 확인하였다. PSS GRAM(10^3 , 10^2 Å, 8.0 mm×300.0 mm) 컬럼에 DMF를 전개 용매로 사용하였으며, PMMA 표준 시료를 사용하였다. 합성된 고분자의 화학 조성은 핵자기 공명($^1\text{H NMR}$, Varian Unity Inova-500) 분석을 통해서 결정하였다. 투과전자 현미경(TEM, Hitach H-100)과 입도 분석기(DLS, Brookhaven Instruments 90 Plus nanoparticle size analyzer)를 사용하여 CuPc 입자의 크기를 측정하였다. 분산 안정성 분석기(Formulation Turbiscan Lab expert)를 사용하여 분산 안정성을 평가하였다.

선형 고분자 분산제의 합성. CuCl_2 (0.35 mol, 0.047 g)와 bpy(0.7 mol, 0.1093 g)를 flask에 주입하고 질소로 치환한 뒤, 질소로 degassing한 anisole(20 mL)과 PEGMA(0.35 mol, 10 mL)를 주입한 뒤 tin(II) 2-ethylhexanoate를 넣어서 환원하였다. EBiB(0.35 mol, 0.05 mL)를 넣고, 70 °C에서 5시간 동안 중합하였다. 중합한 용액에 THF를 부어서 중합을 정지시킨 뒤 aluminum oxide 컬럼을 통과시켜 촉매를 제거하였다. 얻어진 용액을 진공 농축기를 이용하여 용매를 제거하였다. 고분자를 hexane에 침전시킨 후, 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 pPEGMA macroinitiator(MI)를 얻었다. 건조된 pPEGMA MI를 이용하여 위와 같은 방법으로 DMAEMA 단량체를 주입하여 70 °C에서 중합하였다.

Pentaerythritol tetra(2-bromoisobutyrate) (PT-Br) 개시제의 합성. Pyridine(0.110 mol, 8.71 g)과 pentaerythritol(0.037 mmol, 5 g)를 MC(50 mL)에 섞은 용액을 담은 플라스

크를 ice bath에 넣는다. BiB(0.165 mol, 37.88 g)를 플라스크에 30분 동안 천천히 주입한 뒤 17시간 동안 반응시킨다. 반응 뒤 분별 깔때기로 옮겨 담은 뒤 1N HCl 70 mL를 넣고 추출 한 뒤, 유기층에 물 50 mL을 넣고 한번 더 세척한다. 얻어진 용액을 K_2CO_3 로 건조, 여과한 뒤 농축하였다. 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하였다.²³

스타형 고분자 분산제의 중합. 모든 중합과정은 Schlenk flask를 이용하여 질소 분위기 하에서 이루어졌다. CuCl_2 (3.0 mol, 0.40 g)와 bpy(6.01 mol, 0.94 g)를 flask에 주입하고 질소로 치환한 뒤 anisole과 DMAEMA(120.2 mol, 20.3 mL)를 주입한 뒤 tin(II) 2-ethylhexanoate를 넣어서 환원시킨 다음 4-arm initiator(1.5 mol, 1.1 g)를 넣고, 70 °C에서 4시간 동안 중합하였다. 중합한 용액에 THF를 부어서 중합을 정지시킨 뒤 aluminum oxide 컬럼을 통과시켜 촉매를 제거한 후 농축하였다. 고분자를 hexane에 침전시킨 후, 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 pDMAEMA MI를 얻었다. 건조된 pDMAEMA MI를 이용하여 위와 같은 방법으로 PEGMA 단량체 양을 다르게 주입하여 중합하였다.

CuPc의 분산 평가. THF 20 mL에 합성된 분산제를 각각 0.08 g씩 넣고 녹인다. CuPc 0.25 g을 넣고 bath-type sonicator에서 3시간 동안 분산시켰다. 분산된 용액을 분산 안정성 분석기를 이용하여 25 °C에서 7일 동안 평가하였고, TEM을 사용하여 입자 크기를 측정하였다.

결과 및 토론

선형 고분자 분산제의 합성. ATRP로 DP가 31, 65, 125인 3종의 pPEGMA MI를 합성하였다. 이 개시제들을 사용하여 촉매와 tin(II) 2-ethylhexanoate의 존재 하에, DMAEMA 단량체를 넣어 블록 공중합체를 중합하였다. 이 블록 공중합체의 조성을 GPC와 $^1\text{H NMR}$ 을 이용하여 확인하였다(Table 1. L-1~L-3).

스타형 고분자 분산제의 합성. Pentaerythritol과 BiB의 반응을 통해 PT-Br를 합성하였다. 합성된 개시제와 DMAEMA 단량체를 사용하여 DP가 76인 4-arm pDMAEMA MI(S-MI)를 합성하였다. 이를 개시제로 사용하여 PEGMA 단량체의 농도를 조절하여 PEGMA의 DP가 36, 63, 130인 pDMAEMA-b-pPEGMA 4-arm 스타형 공중합체를 합성하였다(Table 1 S-1~S-3).

S-MI와 최종 중합체인 4-arm 스타형 블록 공중합체의 GPC 곡선을 Figure 2에 나타내었다. 블록 공중합체의 단분산성의 분자량 분포가 고분자량 쪽으로 이동하는 것을 확인하였으며, 이는 두번째로 주입한 단량체가 S-MI와 반응하여 블록 공중합체가 합성되는 것을 나타낸다. 최종적으로 M_n 이 각각 28400, 43700, 59600인 고분자 분산제를 합성하였다.

Figure 3에서는 합성한 블록 공중합체 중의 하나인 S-1의

Table 1. Analytical Results of Synthesized Dispersants

No.	Polymer	Degree of polymerization ^a		M_n^b	M_w/M_n^b
		pDMAEMA	pPEGMA		
L-1	pPEGMA- <i>b</i> -pDMAEMA	85	31	28600	1.24
L-2	pPEGMA- <i>b</i> -pDMAEMA	82	65	43300	1.34
L-3	pPEGMA- <i>b</i> -pDMAEMA	87	125	58900	1.36
S-1	(pDMAEMA- <i>b</i> -pPEGMA) ₄	76	36	28400	1.21
S-2	(pDMAEMA- <i>b</i> -pPEGMA) ₄	76	63	43700	1.24
S-3	(pDMAEMA- <i>b</i> -pPEGMA) ₄	76	130	59600	1.39

^aDMAEMA and PEGMA content determined by ¹H NMR. ^bMeasured by GPC, calibrated by PMMA standards.

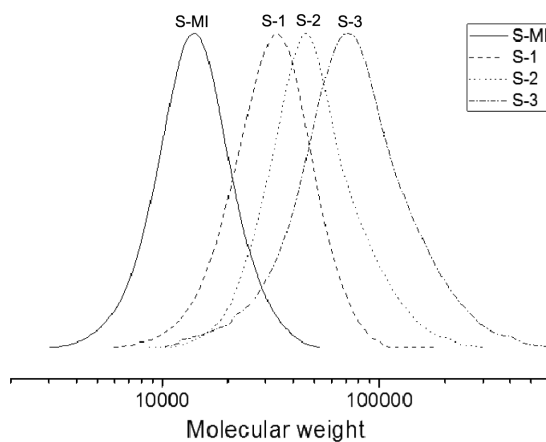


Figure 2. GPC chromatograms of p(DMAEMA)₄ and (pDMAEMA-*b*-pPEGMA)₄ 4-arm star diblock copolymer S-1, S-2 and S-3.

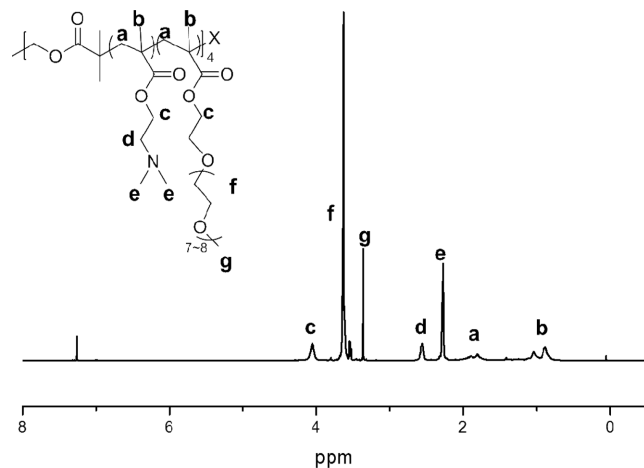


Figure 3. ¹H NMR spectra of (pDMAEMA-*b*-pPEGMA)₄ diblock copolymer.

¹H NMR 스펙트럼을 나타내었다. 공중합체의 단량체 조성비는 DMAEMA의 -CH₂- (d)와 PEGMA의 -CH₃- (g)의 적분비로 결정하였다(Table 1).

CuPc의 분산 평가. 분산 평가는 유기 용매인 THF에서 실

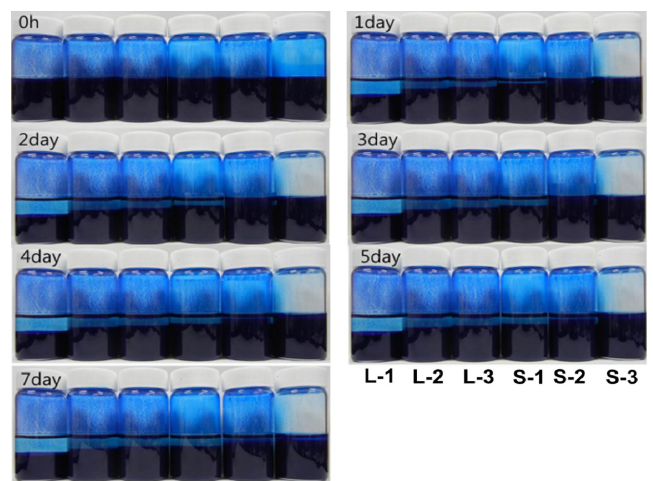


Figure 4. Dispersion test of CuPc with dispersant L-1, L-2, L-3, S-1, S-2, and S-3 in THF.

시되었다. Bath-type sonicator에서 3시간 동안 이루어졌다.

분산 후 안정성을 평가하기 위하여 7일간 분산의 변화를 살펴 보았다. 7일 동안 분산을 비교해 보았을 때 앞선 연구의 결과와 같이 stabilizing group의 길이가 길수록 더 좋은 분산 안정성을 나타냈다. 그리고 스타형 분산제의 경우 선형 분산제를 사용한 경우와 비교하였을 때 보다 더 안정성있게 분산 상을 유지하는 것을 확인하였다(Figure 4).

7일이 지난 뒤 L-3와 S-3를 사용하여 분산한 용액의 TEM 분석을 실시하였고, 이를 Figure 6에 나타내었다. Figure 5에 따르면, L-3를 사용한 경우와 S-3를 사용하였을 때 입자의 분산상태가 다른 양상으로 나타나는 것을 알 수 있었다. 스타형과 선형 분산제의 분산 특성을 비교한 결과, 선형 분산제를 사용하였을 때 입자의 응집이 더 많이 관찰되었고, 이에 비해 스타형 분산제를 사용한 경우가 더 잘 분산되었다.

분산 안정성 분석기를 통한 분산 안정성 평가. L-3와 S-3를 사용하여 분산 뒤 분산 안정성 분석기를 통하여 가리앉는 속도를 측정하였다. 스타형 분산제를 사용한 경우 7일 동안 투과도의 변화가 거의 없는 것을 통하여 분산이 안정하게 유지 되는 것을 확인하였으나 선형 고분자의 경우 시간에 따라

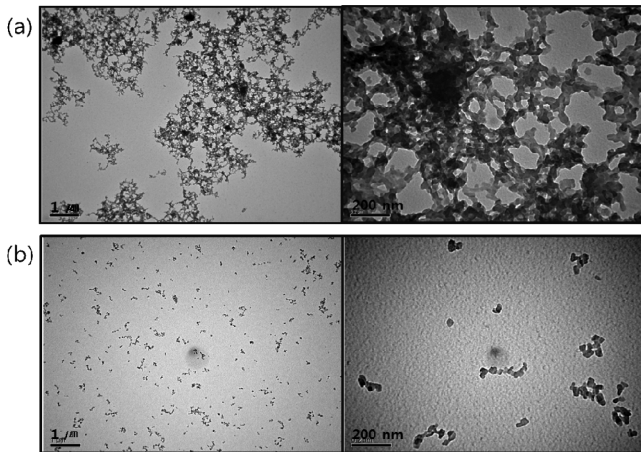


Figure 5. TEM images of pigments dispersed: (a) with L-3; (b) with S-3 after 7 days.

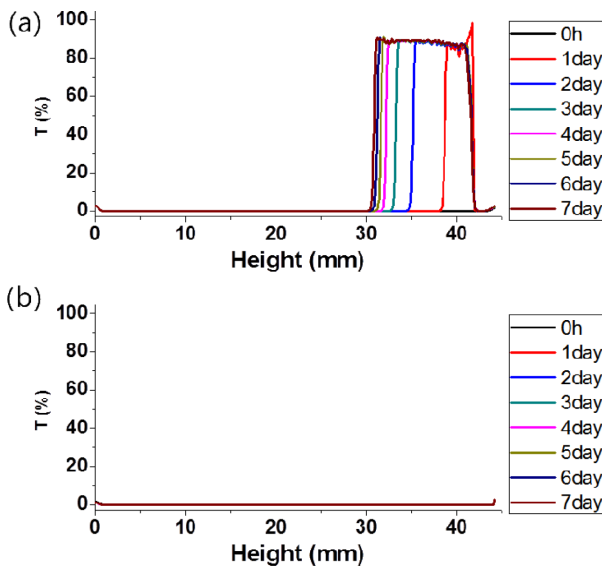


Figure 6. Turbiscan data of dispersion test in THF: (a) with L-3; (b) with S-3. These data are represented as a function of time for 7 days.

서 분산 용액 상층부의 투과도가 증가하는 것을 통해 분산 안정성이 떨어져 가라 앉는 것을 알 수 있었다(Figure 6).

이처럼 스타형 고분자가 안정성이 더 좋은 이유는 스타형 고분자가 선형 고분자에 비해 작은 수력학적 부피를 가지기 때문이다. 더 작은 부피로 인해 안료에 더 많은 분산제들이 흡착하게 되고, 그로 인해서 입체 장애로 인한 분산 안정화 효율이 높아지는 것으로 설명 된다.

결 론

선형 분산제와 스타형 분산제의 stabilizing group의 사슬 길이에 따른 구리 프탈로시아닌 안료의 분산 안정성을 비교하기 위해서 DMAEMA와 PEGMA를 단량체로 이용한 블록

공중합체를 ATRP를 통해 다양한 분산제를 중합하였다. 시간에 따른 분산 상의 변화를 관찰하고, 분산 안정성 분석기, TEM을 측정하였다. 7일 동안 분산 안정성을 평가한 결과, stabilizing group인 PEGMA의 중합도가 높을수록 안정성이 좋은 것을 확인하였다. 그리고 비슷한 길이의 stabilizing group을 가진 경우, 스타형 고분자가 선형 고분자보다 작은 부피를 가지고 있기 때문에 더 많은 수의 분산제가 흡착으로 인해 더 좋은 안정성을 나타내는 것으로 해석된다.

감사의 글: 본 연구는 2010년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 일반연구자지원사업 지원을 받아 수행된 것(2010-0024269)이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Z. Ji, G. Cheng, G. Z. Chen, and S. Jin, *J. Porphy. Phthalocya.*, **9**, 32 (2005).
2. G. K. V. V. Thalluri, D. Spoltore, F. Piersimoni, J. N. Clifford, E. Palomares, and J. V. Manca, *Dalton Trans.*, **41**, 11419 (2012).
3. M. C. DeRosa and R. J. Crutchley, *Coordin. Chem. Rev.*, **233**, 351 (2002).
4. B. Bott and T. A. Jones, *Sensor. Actuat.*, **5**, 43 (1984).
5. S. Creutz, R. Jérôme, G. M. P. Kaptijn, A. W. Werf, and J. M. Akkerman, *J. Coat. Technol.*, **70**, 41 (1998).
6. J. D. Schofield, *Prog. Org. Coat.*, **45**, 249 (2002).
7. J. A. Simms, *Prog. Org. Coat.*, **35**, 205 (1999).
8. F. O. H. Pirrung, E. M. Loen, and A. Noordam, *Macromol. Symp.*, **187**, 683 (2002).
9. F. Najafi, Z. Ranjbar, B. S. Hadavand, and S. Montazeri, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, 877 (2012).
10. C. Auschra, E. Eckstein, A. Muhlebach, M.-O. Zink, and F. Rime, *Prog. Org. Coat.*, **45**, 83 (2002).
11. R. Ball and T. McLeish, *Macromolecules*, **22**, 1911 (1989).
12. T. E. Kivovsky, U.S. Patent 4,077,893 (1978).
13. S. Y. Lee and J. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 638 (2000).
14. B. I. Voit and A. Lederer, *Chem. Rev.*, **109**, 5924 (2009).
15. S. Kanaoka, N. Yagi, S. Nishida, H. Tsujimoto, T. Tokuyama, A. Yanagisawa, and S. Aoshima, *Polymer Preprints*, **50**, 411 (2009).
16. S. Petrova, R. Riva, C. Jérôme, P. Lecomte, and R. Mateva, *Eur. Polym. J.*, **45**, 3442 (2009).
17. B.-S. Kim, H. Gao, A. A. Argun, K. Matyjaszewski, and P. T. Hammond, *Macromolecules*, **42**, 368 (2008).
18. K. Matyjaszewski and N. V. Tsarevsky, *Nat. Chem.*, **1**, 276 (2009).
19. W. Jakubowski and K. Matyjaszewski, *Angewandte Chemie*, **118**, 4594 (2006).
20. H. Dong and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **43**, 4623 (2010).
21. W. Jakubowski and K. Matyjaszewski, *Polymer Preprints*, **46**, 142 (2005).
22. E. Kim, B. S. Kim, K. S. Jung, J. G. Kim, and H. J. Paik, *Polymer(Korea)*, **36**, 104 (2012).
23. M. H. Stenzel, T. P. Davis, and C. Barner-Kowollik, *Chem. Commun.*, **13**, 1546 (2004).