

브러시 구조의 고분자 구조체

University of Liverpool

Research Fellow, 이준영

1. 개요

본 연구는 미국의 Louisiana State University 의 Robin L. MacCarley 그룹에 의해 진행되고 있다. 효과적인 온도 감응 센서로 이용하기 위해서는 수용성 전도성 고분자가 가장 적합하다. 이에 본 연구에서 소개하고 있는 브러시 구조의 고분자체는 수용성이면서 동시에 전도성 폴리디오펜(polythiophene) 주사슬에 온도 감응 폴리아크릴아미드가 그래프팅 형태로 되어있다. (그림 1)

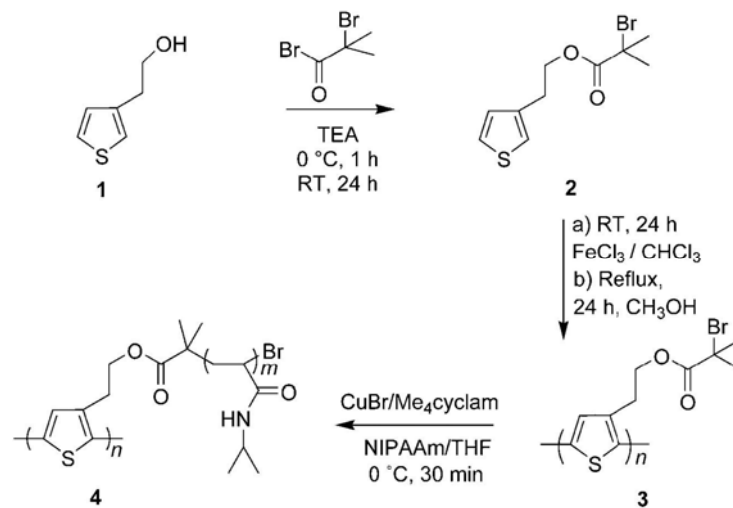


그림 1. Synthesis of poly(thiophene-g-NIPAAm), 4. TEA = triethylamine.

본 브러시 구조의 고분자체는 독특한 광학적, 전기적 성질들을 보여주고 있으며, 이의 특성들을 이용하여 향후 bioelectronics, biosensors, actuators,

fluorescent thermometers, 그리고 supramolecular materials 등에 폭넓게 응용되어질 수 있다. 본 연구와 관련된 구체적인 연구 논문은 Sreelatha S. Balamurugan, Grigor B. Bantchev, Yuming Yang, and Robin L. McCarley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4872 에 소개되어져 있다.

2. 제조 방법

구체적으로 본 소재는 폴리디오펜(polythiophene) 의 3 번째 위치에 poly(*N*-isopropylacrylamide) 체인을 성장시키기 위하여 atom transfer radical polymerization (ATRP) 중합법을 사용하였으며, 이때 전이금속 촉매를 이용하였다. 이를 통하여 브러시 구조의 poly(thiophene-*g*-NIPAAm)을 합성하였다. 즉, 각각의 폴리디오펜 그룹으로부터 폴리아크릴 아미드의 성장은 ATRP 중합법의 조건에 따라서 폴리아크릴 아미드가 촘촘하게 그래프팅될 수 있도록 폴리디오펜을 조절할 수 있다. 본 연구에 의한 브러시 구조의 고분자체는 물에 잘 용해될 수 있으며, 이는 환경친화적 소재라는 측면에서 수상에서의 센서, 분사 코팅 분야에 있어서 전도성 폴리디오펜의 단점을 해결할 수 있으며, 이의 응용에 있어서 중요한 역할을 수행할 수 있다.

또한 개별적인 poly(thiophene-*g*-NIPAAm) 분자들은 scanning force microscopy (SFM; 그림 2) 에 의해 쉽게 관찰될 수 있다. 본 이미지는 poly(thiophene-*g*-NIPAAm) 아세톤 용액 (1 mg/L)을 스핀코팅에 의해 형성된 샘플에 의해 얻어졌다.

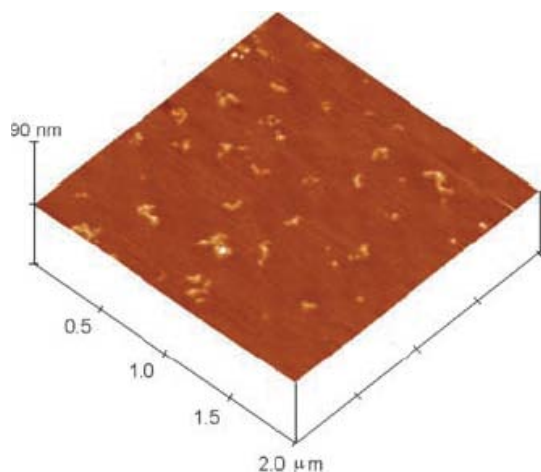


그림 2. SFM image of poly(thiophene-*g*-NIPAAm) on mica recorded in tapping mode.

코일형태의 Poly(thiophene-g-NIPAAm) 은 랜덤 구조의 넓은 분포를 가지고 있으며 이는 0.7 nm 에서 0.9 nm 의 높이를 가지며, 30 nm 에서 260 nm 의 길이를 가지고 있다. 또한 이러한 넓은 분포의 랜덤 구조는 GPC 또는MALDI-MS 에 의한 결과와 일치하고 있다.

3. 제조된 poly(thiophene-g-NIPAAm) 의 특성

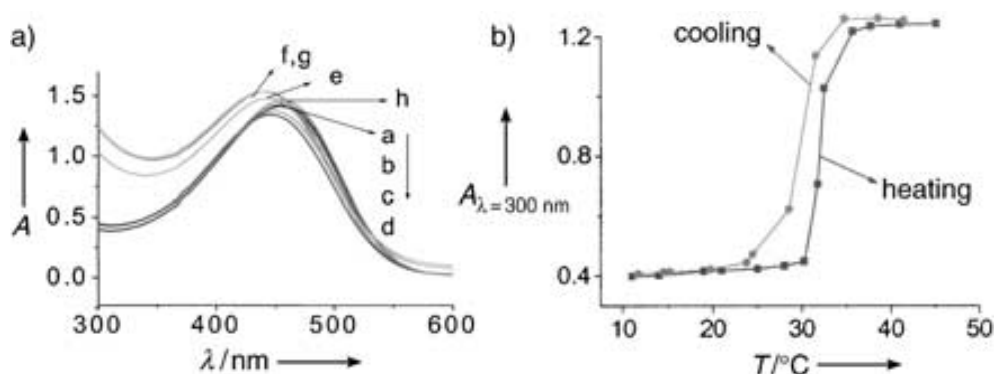


그림 3. a) Electronic absorption spectra of 0.8 g L^{-1} poly(thiophene-g-NIPAAm) in pure water at various temperatures: a) 11, b) 18, c) 28, d) 30, e) 32, f) 38, and g) 45 °C, all in the heating direction; h) at 11 °C after cooling from 45 to 11 °C. b) Absorbance intensity at 300 nm (heating and cooling).

특히 그림 3a 은 물에서 온도의 함수로서 poly(thiophene-g-NIPAAm) 의 전기적 흡수 거동을 보여주고 있다. 온도가 11 °C 에서 30 °C 로 증가될 때, 흡수밴드의 강도는 감소하며, 456 에서 446 nm 로 조금 이동하게 된다. 그러나 30 °C 이상에서는 용액은 뿌옇게 흐려지고 흡수밴드의 강도도 증가하며, 446 에서 440 nm 로 이동하며, 흡수밴드는 분포도가 넓어진다. 물에서 가열과 냉각에 따른 poly(thiophene-g-PNIPAAm) 의 흡수 강도 (300 nm 에서) 의존성 거동을 그림 3b 에 보여주었다. 30 °C 와 35 °C 사이에서 매우 급격한 변화가 있음을 알 수 있다.

즉, Poly(thiophene-g-NIPAAm) 은 그 소재가 임계 온도 (30–32 °C) 이상으로 가열될 때 물에 용해되지 않는 특성을 가지고 있으며 이로 인해 가역적인 소재의 색깔 변화를 보여준다.

소재의 색깔은 폴리디오펜의 주사슬의 결합 길이에 관련되어 있다. 즉, 임계온도 아래에서는 폴리아크릴 아미드 측쇄가 완전히 수화되고, 코일 형태로 펼쳐진다. 반면 임계온도 이상에서는 측쇄는 구형의 형태로 움츠러들며, 폴리디오펜의 주사슬의 결합 길이가 짧아지고 축소되어진다(그림 4).

본 연구는 효과적인 온도 감응 센서 분야에서 전기적으로 활성화가 가능한 폴리디오펜을 포함한 NIPAAm 의 ATRP 반응법을 잘 보여주고 있다.

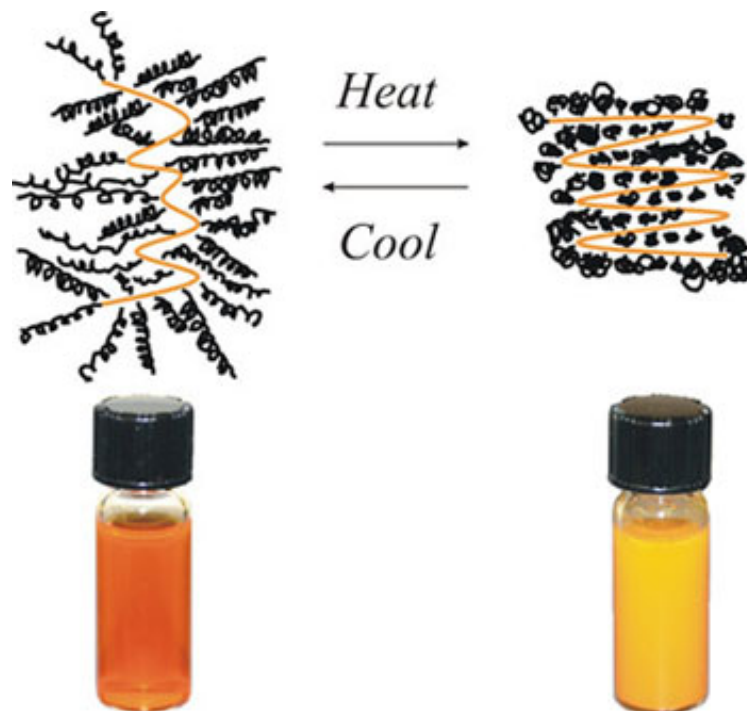


그림 4. Graft copolymer has a disordered backbone and is soluble in water below a critical temperature (left). Above this temperature (right), molecules assume a collapsed globular conformation and become insoluble.