e-ATRP 중합법을 이용한 표면 그래프트 중합

백경열 | 한국과학기술연구원 (E-mail: baek@kist.re.kr)

중국 과학원(Chinese Academy of Science)의 Feng Zhou 교수 및 공동연구진은 Au 전극 위에 ATRP 중합이 가능한 개시제를 도입하여 bipyridine로 복합화된 2가의 Cu 촉매 하에서 금속전극에 인가된 산화 및 환원전위 조절을 통하여 이온성 단량체를 그래프트 중합, 전극표면에서 성장한 중합체의 두께 조절 및 단량체 변환을 통하여 다층 블록 공중합체 브러쉬 제조방법을 보고하였다.

기능성 고분자의 정밀합성에 가장 많이 활용이 되고 있는 리빙라디칼중합법 중의 하나인, 원자이동라디칼중합(ATRP)은 중합 시스템의 간편함 때문에 널리 사용되고 있는데, 최근 미국의 카네기멜론대의 Matyjaszewski 교수 및 연구진은 기존의 산화되기 쉬운 Cu(I)의 촉매대신, 공기에 안정한 Cu(II) 촉매를 사용하여, 전기화학적 포텐셜을 조절함으로써 Cu(II) 촉매를 Cu(I) 촉매로 변환시키는 시스템(e-ATRP)을 개발, 중합 도중에 성장반응을 인위적으로 제어시킬 수 있는 시스템을 개발하였다.

중국의 Feng Zhou 교수와 공동연구진은 이러한 e-ATRP를 표면 그라프트 중합에 이용하여, 개시제인 할로겐화합물을 Au 금속전극에 도입한 뒤, Cu(II) 촉매시스템에서 3-sulfopropyl methacrylate (SMA)를 공기 중 실온에서 그래프트 중합을 하였다. Self-assembled monolayer (SAM)으로 Au 전극에 도입된 개시제는 기본적으로 부도체이므로 전극사이의 공간이 길어지면 터널링효과에 의한 전자의 이동이 어렵기 때문에 적절한 길이를 갖는 개시제의 선택 또는 길이가 짧은 다른 SAM과 혼합함으로써 전자의 이동을 원활하게 하는 것이 중합을 개시하는데 중요하며, 환원전위의 조절을 통해서 중합속도를 제어함으로써 고분자브러쉬의 두께가 조절 가능하다. 또한, 고분자가 그라프트화된 금속전극을 다시 다른 단량체가 들어있는 중합용액에 넣어 중합할 경우, 블록 공중합체가 그래프트화된 다층구조의 고분자 브러쉬를 손쉽게 얻을 수 있었다. 결론적으로, e-ATRP의 통한 그라프트 중합은 간단한 산화환원 전위 제어를 통하여 다양한 조성 및 두께를 자유자재로 조절할 수 있어 향후 고분자 코팅의 방법으로 유용하게 쓰일 것으로 기대되어진다. 본 논문은 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 5092 (2012)에 "Electrochemically Induced Surface-Initiated Atom-Transfer Radical Polymerization"의 제목으로 게재되었다(DOI: 10.1002/anie.201201533).

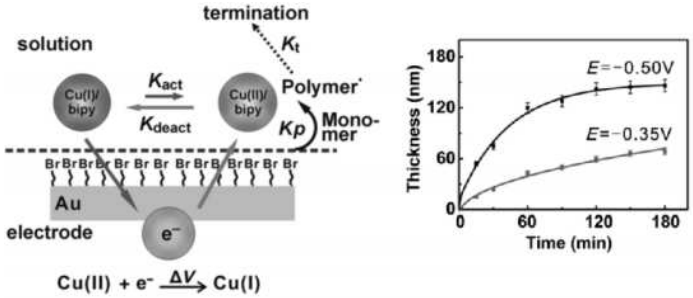

그림 1. 금속전극의 환원전위 제어를 통한 이용한 표면 그래프트 중합 (e-ATRP).