

서로 다른 형상으로 구분되는 기억용 소재

독일과 미국의 연구자들은 열을 가할 때 두 번의 형상 변화가 생기는 새로운 고분자를 제조하였다. 미국의 MIT와 독일의 GKSS 연구센터에서 제조된 이 물질은 의료용 응용분야 및 복잡한 조립품 공정에 적용할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 고분자 네트워크의 형상은 우선적으로 화학적 가교에 의해 결정된다. 이러한 네트워크는 고분자 사슬단위의 특성뿐 아니라 각각의 전이온도(T_{trans})를 가지고 있는 도메인에 형태에 의존한다. 따라서 삼차구조 고분자(triple-shape polymers)를 개발한다는 것은 적어도 두 개의 서로 다른 도메인 내에 존재하는 서로 다른 두 개의 사슬 단위를 가진 네트워크 구조를 찾는 것을 의미한다. 이러한 물질의 형상은 두 개의 전이온도 $T_{trans, A}$ 와 $T_{trans, B}$ 구간을 넘게되면 다시 고정된다. 연구팀은 위의 접근방법의 일반성을 보여주는 예로서 서로 다른 형상구조를 가지는 두 개의 네트워크 시스템에 대하여 조사하였다. 각각의 물질은 탄성체가 될 때까지(T_{high}) 열을 가했다. 이때 고분자의 구조가 변하여 새로운 형상이 된다. 그 후 T_{mid} 까지 냉각하고, 외부의 스트레스를 제거하면 고분자는 특정한 형상 B를 가지게 된다. 고분자에 좀더 변형을 가하고 스트레스하에서 T_{high} 까지 냉각하면 고분자는 매우 안정한 제3의 상태인 형상 A를 나타내게 된다. 위의 형상 B와 처음 상태의 형상 C는 열을 가하면 다시 원상태로 돌아오게 된다. 앞으로의 연구는 좀더 특정한 응용에 중점을 맞추고 있다. 예를 들면 너무 높은 전이온도를 가지고 있어서 의료용으로 사용되지 못하고 있는 형상기억 고분자 등의 대체에 사용될 수 있다.

(*Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, November, 2006)

자기적 특성을 가진 3D 고분자

미국의 화학자들은 반강자성(antiferromagnetic) 특성의 삼차원 구조를 가지는 고분자 화합물을 합성하였다. Eastern Washington University 대학의 Jamie L. Manson를 비롯한 연구자들은 당량의 copper(II) tetrafluoroborate hydrate와 ammonium bifluoride 및 pyrazine(py₂)를 도입하여 새로운 배위 고분자 $[Cu(HF_2)(py_2)_2]BF_4$ 를 제조하였다. 이 고분자의 자기적인 특성은 Argonne National Laboratory의 물리팀, 영국 University of Oxford 및 Rutherford-Appleton Laboratory, 그리고 독일의 Forschungszentrum Dresden-Rossendorf에서 측정되었다. 일반적인 X-선 회절실험에서 $[Cu(HF_2)(py_2)_2]BF_4$ 의 구조는 295 K 유사 입방정계(pseudo-cubic crystal structure)임이 밝혀졌다. 초전도성 양자간섭소자(Superconducting quantum interference device(SQUID))를 이용한 자력 측정 실험에서 antiferromagnetic coupling 이 나타났지만, 2K 이상의 온도에서 넓은 영역의 자기장 질서화(long-range magnetic ordering)에 관한 증거는 확보하지 못했다. 그러나 비열(specific heat) 데이터의 면밀한 검토결과 이례적으로 1.55 K에서 강한 삼차원적 자기 상호작용이 존재함을 확인하였다. 이러한 자기적 성질의 전이는 뮤온 분광기(muon spec-

trometry)로도 역시 확인할 수 있었다. 독일 Forschungszentrum Dresden-Rossendorf의 Jochen Wosnitza는 확보한 자기 구조의 정확한 종류는 알지 못하지만 어떤 새로운 것이 있으며 이것은 구리의 스핀에 기인한다는 것을 알고 있으며 스핀의 방향에 대한 연구가 진행되어야 한다고 언급하였으며 또한 이러한 소재의 거동에 대한 이해가 증진되면 높은 온도에서의 유기물질의 자기적 특성에 관한 새로운 장을 열수 있을 것으로 기대하고 있다.

(*Chem. Commun.*, August, 2006)

생분해성 열가소성 플라스틱

대부분의 생분해성 플라스틱은 poly(lactic) acid와 같이 지방족 폴리에스테르로 미세유기체의 작용에 의해 분해되는 환경친화적인 고분자 재료이다. 이러한 폴리에스테르는 열적 및 기계적 특성이 제한되어 있음에도 불구하고 일부 응용분야에 엔지니어링 플라스틱으로 사용되고 있다. 최근 일본의 오사카대학 연구원들은 식물에서 추출한 화학물질을 이용하여 우수한 기계적 강도를 갖는 생분해성 폴리에스테르를 합성하였다. 이를 위하여 Tatsuo Kaneko 등은 phenolic phytomonomers인 *p*-coumaric acid (4-hydroxycinnamic acid; 4HCA)와 caffeic acid인 (3,4-dihydroxycinnamic acid; DHCA)를 사용하여 생분해성 고분자를 합성하였다. 이러한 물질들은 리그닌(lignin)의 전구체로서 자연계에 존재하고 미생물에 의해 분해될 수 있으며, 아미노산으로부터 효소합성공정으로 합성가능하기 때문에 대량생산에 적합하다. Kaneko 연구팀은 리그닌의 전구체와 비슷한 구조를 갖는 hyperbranched 액정인 폴리아릴레이트를 합성하기 위하여 4HCA와 DHCA를 공중합하였으며, 이들의 기계적 강도와 영률은 공중합체의 조성비에 따라 각각 25-63 MPa와 7.6-16 GPa의 값을 나타내었다. Poly(4HCA-co-DHCA)의 강도는 비생분해성 poly(bisphenol A carbonate)와 더불어 일반적인 생분해성 고분자와의 비교가 용이하며, 영률의 측정 결과 또한 매우 큰 값을 나타냄을 알 수 있었다. Poly(4HCA-co-DHCA)의 용융온도는 220 °C 이상을 나타내었고, 유리전이온도는 115-169 °C의 범위 내에서 측정되었다. 자외선광에 노출시킬 경우 poly(4HCA-co-DHCA)의 기계적 특성이 훨씬 향상되었으며, 광조사에 따른 기계적 강도와 영률을 각각 최대 104 MPa와 19 GPa의 증가폭을 나타내었다. 가수분해 속도 또한 액정상 전이온도가 변하지 않음에도 불구하고 광조사로 인해 훨씬 가속화되었다. Kaneko 연구팀은 그들의 연구결과가 자동차, 항공기, 전자산업 등에 파급효과를 갖는 친환경적인 엔지니어링 플라스틱의 발전을 이끌 수 있기를 기대하고 있다.

(*Nat. Mater.*, November, 2006))

어둠속에서 볼수 있는 OLED

지난 20년간 유기발광다이오드(organic light-emitting diodes(OLEDs))를 개발하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다. 현재, 이 분야에서는 연구의 관심이 주로 가시광선 영역의 빛을 발하

는 소재의 연구에 집중되어 있다. 그러나 최근에는 700~2500 nm 영역의 근적외선(near-infrared(NIR))에 해당하는 빛을 낼 수 있는 OLED 소재에 관한 흥미있는 연구가 진행되고 있다. University of Southern California(USC), Princeton University, University of Michigan 및 Universal Display Corporation의 연구자들은 최근 인광 백금-금속포피린 착화합물에 기반을 둔 고효율의 NIR OLED의 제조에 성공하였다. 이 개발은 어둠속에서 사용가능한 디스플레이 장치 또는 센서로 이용에 관한 새 장을 열었다고 평가받고 있다. 연구자들은 Pt(II)-tetraphenyltetraazaporphyrin[Pt(tpbp)]를 인광 도판트(phosphorescent dopant)로서 사용하는 연구에 집중하였다. 그 결과 [Pt(tpbp)]가 적용된 소자는 높은 전류에서 안정하였고, 아직 연구의 여지가 남아있지만, 관측자가 나이트비전 고글을 사용한다면 디스플레이 소자로서 사용가능하다는 것을 밝혀내었다. 반감수명은 측정하지 못했지만 전류를 40 mA/cm² 그리고 밝기 0.7 mW/cm² 조건에서 NIR-OLED 소자를 이용하여 1,000시간 이상을 구동하였을때에도 90% 이상의 효율을 보였다. 다음 단계는 발생하는 에너지를 얼마나 더 NIR 영역으로 투입할 수 있는가에 관한 연구가 진행될 예정이다.

(*Angew. Chem., Int. Ed.*, February, 2007)

유기 전자 디바이스에 이용되는 단분자 절연막

자기조립 단분자막은 저전압 유기 트랜지스터를 제조하는데 필요한 게이트 절연물질로서 매우 유망하다. 이미 실리콘 기판에 어떻게 단분자막을 형성할 것인지, 또는 ITO 코팅 기판에는 어떻게 적용할 것인가에 관한 연구는 진행되어 있다. 독일의 연구자들은 패턴된 금속 게이트 위에 고품위의 단분자 절연막을 형성시킴으로써 이에 관한 연구를 한단계 진보시켰다. 저전압 구동 트랜지스터를 제조하는 핵심은 아주 얇은 막으로 증착되었을 때 아주 작은 누설전류(leakage currents) 특성이 나오는 게이트 절연체를 탐색하는것이다. 두꺼운 절연막을 사용하면 트랜지스터 구동에 필요한 충분한 전하이동을 얻기위해 상대적으로 큰 전압이 필요하기 때문이다. 연구자들은 *n*-octadecylphosphonic acid를 사용하여 20 nm 두께의 알루미늄표면에 자기조립된 분자들이 고정할 수 있게 하였다. 그리고 이러한 단분자 절연막의 큰 캐퍼시턴스 [$0.7 \pm 0.05 \mu\text{F}/\text{cm}^2$]와 낮은 누설 전류밀도 [$(5 \pm 1) \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$]를 확인하였다. 단분자막에 기반을 둔 절연막은 *p*-channel(hexadecafluorocopperphthalocyanine, F₁₆CuPc) 및 *n*-channel(pentacene)과 함께 유기 박막 트랜지스터 소자로 제조되어 저전압 구동에 적합함을 보였다. 또한 연구팀들은 아주 높은 신뢰도 및 재현성을 확보하였다. 연구진들은 자기 조립성을 갖는 물질의 특성상 구조의 결함이 매우 낮은 수준이며 이러한 연구가 저전력소비 관련 응용에 크게 기여할 것으로 기대하고 있다.

(*Nature*, February, 2007)

여러 가지 새로운 구조가 가능한 고분자 쉬트

이스라엘 예루살렘대학의 과학자들은 가열시에 서로 다른 영역에서 점점을 형성할 수 있는 겔의 얇은 쉬트를 개발하였다. 이러한 쉬트들은 구부러지고, 비틀리거나 혹은 주름지는 기작에 의해 삼

차원적인 복합형상이 형성된다. 위 논문에서 연구자들은 굽힘(bending) 또는 신장(stretching) 에너지는 쉬트의 가능한 모양 내에서 최소화 하려는 경향을 이용하여 어떻게 원하는 구조를 만들 수 있는 가를 보였다. 이러한 개념은 구(球)위에 위도와 경도가 사각형으로 표지된 지구본의 투영된 지도에서 움직이는 것과 매우 유사하다. 사각형의 격자선들은 굽혀지고 휘어져서 북극과 남극방향을 향하게 된다. 이러한 종류의 형상화가 역시 자연계에서도 일어난다. 가느다란 꽃 또는 해양 무척추 동물들은 뒤엎힌 형상을 보이는데 그것은 얇은 쉬트의 자유로운 성장에 기인한다. 연구자들은 농도에 따라 33 °C 이상에서 가역적인 급격하게 부피가 줄어드는 가교된 *N*-isopropylacrylamide 겔을 이용하였다. 얇은 겔 쉬트와 튜브를 단량체 농도를 변화하며 만듦으로서 연구자들은 어떻게 물질질이 수축하는가를 보일수 있었다. 얇은 쉬트들은 늘어나기 보다는 수축되는 경향을 가지고 있기 때문에, 33 °C 이상에서 쉬트들이 뒤틀리고 변형되어 삼차원적인 구조를 형성한다. 연구자들은 쉬트의 두께, 모양 그리고 곡면을 디자인함으로써 돔 모양, 물결무늬의 안장모양, 나팔 수선화 모양 등의 다양한 형상을 제조하였다. 그들은 또한 이러한 형상조절방법은 빛, pH, 당도(glucose level) 또는 온도 이외의 다른 화학적 신호에 반응할 수 있는 유사한 물질에도 적용될 수 있을 것으로 기대하고 있다.

(*Science*, February, 2007)

나노튜브 응용 고분자

전기적인 신호를 형태 변화로 응답하는 고분자 복합체는 인공적인 근육 작동기로 사용되어질 수 있다. 과다한 전기장으로 인하여 변형, 파손되어지지 않는 물질을 만들기 위해 고려되어야 할 후보물질들은 높은 유전율과 큰 탄성에너지 밀도를 보유하는 것이 필요하다. 기본적으로 알려져 있는 많은 고분자들은 매우 낮은 유전율($\epsilon \sim 3$)을 나타내고 있으며, 이는 많은 연구자들에게 탄소나노튜브/고분자 복합체로 관심을 집중하게 만들었다. 중국 연구자들은 고분자 유전체를 연구하기 위하여 multiwalled nanotube(MWNT)/electroactive 고분자 복합체를 제조하였다. 베이징 대학의 Zhi-Min Dang 등은 trifluorophenyl(TFP)-MWNTs 복합체를 제조하기 위하여 3,4,5-trifluorobromobenzene(TFBB)를 함유하는 MWNTs를 처음으로 개질하였다. *N,N*-dimethylformamide(DMF) 용액 내에서 부유물 상태로 있는 TFP-MWNTs의 안정한 분산용액은 DMF 내 poly(vinylidene fluoride)(PVDF) 용액에 첨가된다. 이 용액을 초음파로 처리된 후 고온 하에서 용매가 제거하였으며, 고온/고압 하에서 디스크 형태로 제조되었다. 새로운 물질인 TFP-MWNT/PVDF 고분자 복합체는 TFP-MWNT 함량이 percolation threshold에 이르렀을 때, $\epsilon \sim 8000$ 을 나타내게 되며 고분자 매트릭스의 유연성을 유지하게 된다. Dang 등은 높은 유전율은 TFP-MWNTs와 PVDF 고분자 사이의 경계면에서 nomadic charge carriers의 방해 메커니즘에 의해 생성됨을 제안하였다.

(*Adv. Mater.*, February, 2007)

폴리머 배터리 분야의 최신 연구

브라운 대학의 연구자들은 배터리와 커패시터의 기능을 나타내

는 소자를 구현하기 위해 도핑된 폴리피롤(polypyrrole)을 사용해 왔다. 이러한 것들의 프로토타입이 선보여 전도성 고분자가 에너지 저장 장치에 사용될 가능성을 제시하였다.

배터리는 전통적으로 전기화학적 산화, 환원 반응을 통해 전자 장치에 에너지를 공급하게 된다. 그러나 느린 전하전달 반응에 때문에 고출력의 장치에 대한 사용이 제한 받아 왔다. 전자 이중층 캐패시터(electric double-layer capacitors, EDLC)는 일반적 배터리의 에너지 저장 성질에 반대되는 특성을 보인다. 패러데이 충방전 프로세스를 따르지 않는 성질에 기인하여 더 쉽고 빠른 충방전 특성을 나타내어 배터리에 비해 더 높아진 출력 밀도를 나타낼 수 있다. 그러나 저장 용량이 문제가 되는 제한점이 있다. Hyun-Kon Song과 Tayhas Palmore가 선보인 하이브리드 시스템은 두 전극이 각각 폴리피롤(dPy)과 두 산화환원-활성의 도판트(redox-active dopant)중 한가지, 즉 음극(anode)에는 indigo carmine (IC)이 양극(cathode)에는 2,2'-azino-bis(3-ethyl-benzothiazoline-6-sulfonate) (ABTS)으로 도핑되어 구성된다. “에너지 저장 원리는 산화환원-활성의 도판트(battery-like)의 패러데이 원리에 따르지만 전기화학적 반응은 전기활성 재료의 확산 없이 표면에 국한된다. 대신에, 전해질 속의 카운터이온이 전극(EDLC-like)의 전하를 중화시킨다.”고 저자는 설명하고 있다. pPy[IC]와 pPy[ABTS] 전극 각각은 전도성 고분자의 다공성 구조로 인해 넓은 표면적을 가진다. 이러한 점이 카운터이온의 산화

환원-활성 도판트로의 접근을 가능하게 한다. 또한 고분자 기질의 전도성 특성은 중심 전극층과 전기활성 도판트층 사이의 전자 전달을 촉진시키기도 한다. 프로토타입 배터리의 테스트에서는 출력밀도 10^2 Wkg^{-1} 와 10^4 Wkg^{-1} 사이의 값에서 적당히 안정적인 에너지 밀도($\sim 8 \text{ Wkg}^{-1}$)를 보였다. 이것은 리튬-이온 배터리의 빠른 속도의 방전에서 얻는 값보다 더 큰 것이다. 고출력 장치에서 일반적으로 사용되는 EDLC 디바이스에 대한 한계값 10^3 Wkg^{-1} 보다 훨씬 더 높은 출력밀도에서 에너지 밀도의 저하를 보였다. 출력밀도 200 Wkg^{-1} 에 대한 폴리머 기반의 하이브리드의 에너지 밀도는 현재 가장 진보한 EDLC의 두 배가 되는 값이다. 그러나 폴리머 배터리가 모든 면에서 이상적인 성능을 보이는 것은 아니다. 반복적인 충전과 방전은 심각한 용량의 저하를 가져온다. 연구자들은 양전위에서 pPy의 과산화가 주요한 원인이 된다고 보고 있다. 양극에서 pPy를 산화 조건에서 더 안정적인 전도성 고분자로 바꿔서 문제를 해결하고자 하는 것이 계획되고 있다. Palmore는 도핑된 전도성 고분자를 기반으로 한 배터리 개념이 큰 시장을 갖게 될 것으로 기대하고 있다. 그 이유는 고분자라는 점과 이로부터 어디든지 배터리를 구현하는 것이 가능한 것을 생각해 보면, 휴대전화나 전자장치를 둘러싸는 형태나 심지어는 직물처럼 짜넣는 형태도 가능할 것이기 때문이다.

(Adv. Mater., July, 2006)

<한국화학연구원 김용석, e-mail: yongskim@kriect.re.kr>