

늘어나는 소재를 만드는데 한 걸음 더 접근한 것으로 평가되는데, 나노 기계 액추에이터(actuator)나 인공 근육 설계에 큰 가능성을 보이고 있다.

노벨 화학상 수상자이자 연구를 이끈 캘리포니아 공과대학(California Institute of Technology)의 Robert Grubbs는 인공근육이 실현되기에는 아직 많은 일이 남아있지만, 이번 연구는 이의 가능성을 보여주는 것이라고 설명했다. Grubbs는 2005년에 올레핀 상호교환(metathesis) 반응에 관한 연구로 노벨 화학상을 수상했다. 상호교환 반응은 탄소-탄소 이중결합의 절단 및 재결합을 일으키는 반응으로서 특히 이번 연구의 테이지 체인을 만드는데 필요한 커다란 고리를 만드는데 유용하다.

연구팀은 팔을 벌리고 있는 형태의 단량체로부터 시작했는데, 이 단량체는 집게처럼 생긴 열린 고리구조를 한쪽 끝에 가지도록 설계되어 있다. 단량체의 가운데에는 암모늄(ammonium) 그룹이 있어서 고리가 연결될 수 있도록 되어 있다. Grubbs의 루테늄(ruthenium) 촉매를 사용한 상호교환 반응을 이용해서 고리를 닫으면 다른 단량체 주위로 닫힌 고리구조를 형성해서 두 개의 단량체가 서로의 팔을 팔꿈치 부분에서 붙들고 있는 것과 같은 이합체(dimmer)를 만들게 되어, 시슬구조(catenanes)라고 부르는 서로 맞물린 구조가 형성된다. 중합반응에 의해 이합체를 고분자화시키면, 이 고분자는 암모늄 결합 그룹을 제거하거나 더하는 간단한 가역반응에 의해 고리가 올라가거나 내려가도록 할 수 있다. 즉, 고분자 구조의 길이가 길어지거나 짧아지도록 할 수 있다(그림 3).

Grubbs는 분자 스케일의 특별한 성질이 거시적 스케일에서 발견될 수 있도록 분자를 설계하고 있다며, 이번 연구에서 발표된 화학 자극에 의한 물리적 이동원리는 미래에 나노기계를 설계하는데도 유용하게 쓰일 수 있을 것으로 기대된다고 설명했다. 연구팀은 단지 몇 그램의 테이지 체인 고분자를 만들어냈지만, 실용적 연구를 위한 충분한 양을 만들어내는 것도 가능하다고 생각한다. Grubbs는 연구팀이 이번 연구의 원리를 이용해서 여러 가지 새로운 구조를 연구할 계획이라며, 이제 시작 단계일 뿐이라고 밝혔다.

노스웨스턴 대학교(Northwestern University)에서 맞물린 고리 구조에 관한 광범위한 연구를 진행하고 있는 Fraser Stoddart는 이 연구는 대단한 것이라며, 테이지 체인 이합체의 전환과 고분자 길이의 변환을 연결시킨 것은 매우 중요하고 흥미로운 연구라고 평가했다.

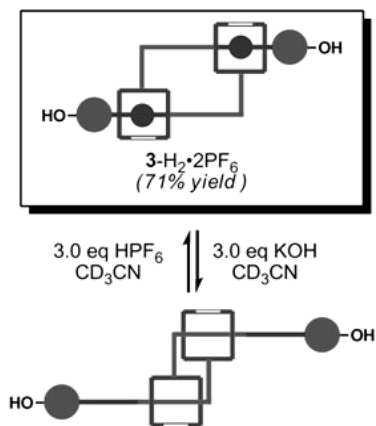


그림 3. 분자 테이지 체인에 의한 분자의 수축 및 이완 원리.

(*J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13631-13633, 2009)

파이-파이 상호작용(π - π Interaction)을 이용한 자가 치료 고분자

영국과 미국 연구팀이 가열에 의해 스스로 손상을 치료할 수 있는 고분자 시스템을 개발했다. 연구팀은 이 시스템이 가역적이고(reversible) 약한 상호작용을 이용하고 있으며 계속 연구되면 항공 분야를 포함한 여러 산업에 이용될 수 있다고 밝히고 있다. 이전에 개발된 자가 치료(self-healing) 고분자들이 분자간의 화학반응을 이용한 분자간의 강한 상호작용을 이용하고 이를 위해 대부분 첨가제를 사용해야 했는데 비해, 이번에 연구팀이 개발한 시스템은 고분자에 포함된 방향족 그룹간의 약한 전자 상호작용(aromatic electronic interaction)을 이용하고 있으며, 높지 않은 온도로 가열해서 쉽게 손상을 치료할 수 있다고 밝혔다.

리딩 대학교(University of Reading) 연구원인 Wayne Hayes는 이번 프로젝트는 가역적 결합을 이용해 자가 치료 특성을 가지는 고분자를 설계하는 것이었다고 설명한다. 이들이 개발한 자가 치료 시스템은 두 가지 고분자를 이용하는데, 이 두 고분자는 크기가 더 큰 폴리이미드(polyimide)와 크기가 더 작은 폴리아마이드(polyamide)로 이루어져 있다. 크기가 큰 고분자는 서로 잡아당기는 상호작용에 의해 사슬이 접혀서(fold) 족집게처럼 생긴 전자 부족 수용체(electron-deficient receptor units)를 만든다. 크기가 작은 선형 폴리아마이드는 방향족 말단을 가지고 있으며, 크기가 큰 고분자가 접힌 곳에 말단의 방향족 그룹이 끼어들어가 파이-파이 쌓임(π - π stacking) 상호작용을 형성한다. 방향족 그룹이 서로 평평하게 쌓여서 비교적 약하게 결합된 시스템을 형성하는 것인데, 리딩 대학교 연구원인 Howard Colquhoun 파이-파이 쌓임 상호작용의 강도는 약하지만, 충분한 양의 파이-파이 쌓임을 형성함으로써 상당한 강도를 만들어 낼 수 있다고 설명한다.

실온에서 두 고분자의 혼합물은 형태를 만들 수 있는(self-supported) 유연한 소재가 된다. 하지만, 온도를 올리면, 두 고분자를 연결시켜 주는 상호작용이 약해지고, 만일 고분자에 손상된 부위가 있다면 이 부분으로 고분자가 흘러가게 된다. 연구팀은 실험을 통해 찢어진 필름의 파손 부위를 단순히 서로 눌러놓고 80도로 잠깐 가열해주는 것만으로 파손부위의 치료가 가능함을 확인했다. 연구팀은 작은 고분자가 큰 고분자의 가소제 또는 용매로 작용해서 고분자 혼합물이 액체처럼 흐를 수 있게 되는 것인가 추정하고 있으며, Colquhoun은 이들이 개발한 시스템이 금속과 같은 거동 즉, 일단 녹고 나면 매우 쉽게 흐르도록 하기 위해 노력하고 있다고 밝혔다. 그는 고분자 혼합물의 온도가 내려가면 다시 상호작용이 형성되고 소재의 외관과 강도도 원래의 값을 되찾게 되는데, 고분자의 색깔만 보아도 알 수 있다고 설명했다. 상온에서는 방향족 그룹의 쌓임에 의해 고분자가 적색을 띠고 있지만 60~65도로 가열되면 색깔을 잃고 점도가 떨어지며, 냉각되면 다시 적색을 되찾게 된다.

브리스톨 대학교(University of Bristol) 콜로이드 그룹의 Terence Cosgrove는 이러한 결과는 인상적인 연구라며 파이-파이 쌓임을 이런 형태로 적용하는 것이 매우 흥미롭다고 밝혔다. Colquhoun은 연구팀이 이 시스템의 기계적 강도를 높이기 위한 연구를 계속 진행할 것이라며 파이-파이 쌓임의 농도를 높이는 외에도 다른 상호작용을 도입하는 것도 고려하고 있다고 밝혔다. 그는 아직 탄소 섬유 복합 소재 등 일반적으로 사용되는 소재의 기계적 물성과의 차이가 크지만,

이번 연구가 출발점이 될 것으로 보고 있다고 덧붙였다.

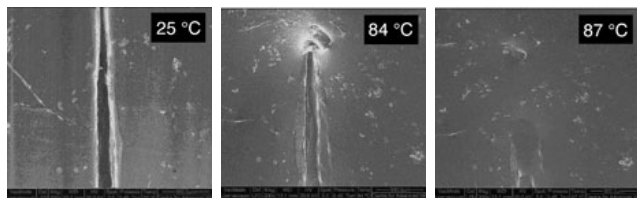


그림 4. 고분자를 가열함으로써 외관 손상을 치유하는 과정.

(*Chem. Commun.*, 2009, DOI:10.1039/b910648k)

새로운 Fe_3O_4 @Polyaniline@Au 나노복합체 합성

최근 코어/셸 구조의 복합재료는 특이한 물리 화학적 특성과 전기, 광학, 촉매, 바이오, 나노 등 다양한 분야에 응용이 가능하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 안정성과 적합성을 향상시키는 다양한 표면 처리가 가능한 코어/셸 구조는 복잡한 복합재료의 새로운 합성 수단이 되고 있다. 두 가지 이상의 기능을 동시에 보유하는 코어/셸 재료가 이 구조를 통해 얻어질 수 있다.

Fe_3O_4 는 자성, 촉매, 바이오 실험, 화학 센서, 전기광학 현상제 등의 여러 분야로 응용될 수 있어 많은 연구가 이루어지고 있다. 현재 크기와 모양에 따라 특성이 변하는 자성 코어/셸 복합재료의 합성에 대한 연구는 활발히 진행 중에 있다.

자성 코어/셸 복합재료의 합성 방법 중 가장 일반적인 것은 기능적 셸을 Fe_3O_4 에 코팅하는 것이다. 이러한 셸 물질 중에서 polyaniline (PAN)은 특이한 전기적 특성을 갖고 있다. 최근 Fe_3O_4 @PANI 나노복합체는 전기-자성 보호물, 전기 화학 디스플레이 장치, 마이크로파의 흡수 등의 응용으로 확대되고 있으며 Fe_3O_4 @PANI 나노복합체의 여러 가지 합성 방법들이 개발되고 있다.

Wan 그룹은 PANI를 포함하는 나노 자석을 보고하였다. Deng 그룹은 in situ 폴리머화를 통한 Fe_3O_4 @PANI 나노복합체를 보고하였다. 준비된 복합 입자들은 초자성 특성을 갖는다. 이것은 효소 고정, 암 진단, 바이오 센서, 약물 전달 등의 바이오 메디컬 응용에 이 상적인 후보이다. 그러나, 이러한 나노입자의 대부분은 크기가 일정 하지 않아, 각 입자마다 자성특성이 일정하지 않다. 일정하고 재현 가능한 응용을 하기 위해 잘 분산된 Fe_3O_4 @PANI 나노복합체가 필요하다.

추가적으로 다른 기능성 물질(금속, 반도체)을 갖는 자성 코어/셸 입자는 다성분 나노복합체가 된다. Fe_3O_4 @ SiO_2 @PABl-Tb, Fe_3O_4 @ SiO_2 @Au, Fe_3O_4 @ SiO_2 @CdTe, Fe_2O_3 @ SiO_2 (FITC) 같은 다양한 복잡한 구조는 보고됐다. Fe_3O_4 @inorganic@shell 형태의 3가지 성분으로 구성된 복합 입자에 대해 많이 보고가 되어 있다. 그러나, Fe_3O_4 @polymer@shell 3가지 성분 복합체에 대한 보고는 거의 없다. 이것은 합성이 어렵기 때문이다. 아주 최근에 Wang 그룹은 Fe_3O_4 @PAH@Au 다기능 나노입자를 보고하였다. Xu 그룹은 Fe_3O_4 @PPy@Au 나노복합체를 보고하였고 Yu 그룹은 Fe_3O_4 @Au/PANI 나노복합체를 보고하였다. 그러나, 이러한 다기능 자성 나노복합체는 단분 산이 되지 않았고, 코어/셸 형태가 잘 되지 않았다. 입자의 물리 화학 특성을 연구하기 위해서는 단분산 Fe_3O_4 @polymer@shell 복합 입자가 필요하다. 이러한 배경에 기초로 하여 Fe_3O_4 , PANI, Au의 장점을 합쳐서 단분산, 안정성, 광학 특성을 갖는다. 기능성 물질로 합성하

는 연구가 가능하다. 그러나, 코어/셸 구조가 잘 만들어진 Fe_3O_4 @PANI@Au 입자에 대한 연구는 보고된 적이 없다.

중국의 K. C. F. Leung 연구팀은 새로운 합성 방법으로 Fe_3O_4 @PANI@Au 나노복합체 합성을 *Langmuir*지에 8월 24일 발표하였다 (그림 5). 초자성 Fe_3O_4 @PANI는 간단한 초음파-표면 폴리머화 방법을 통해서 코어/셸 구조로 잘 합성이 되었다. Au 나노입자는 Fe_3O_4 @PANI 코어/셸 입자 표면에 정전기적 인력으로 고정되었다. Au 나노입자는 음전하를 띠고 있으며 직경은 4 nm 정도이다. Fe_3O_4 @PANI 코어/셸 표면은 양전하를 띠고 있어 Au 나노입자와 효과적으로 합쳐 질 수 있다. 단분산의 Fe_3O_4 @PANI@Au 나노복합체는 처음으로 보고되는 것이다. 중간 자성체 코어는 상온에서 초자성 특성을 갖는다. 이 특성을 이용하여 용액에서 나노복합체를 쉽게 분리할 수 있다. 또한, 이러한 나노복합체는 자성을 이용하여 복원 가능한 촉매로 사용될 수 있다. 합성된 나노복합체의 형태, 결정성, 조성은 TEM, XRD를 통해서 밝혔다.

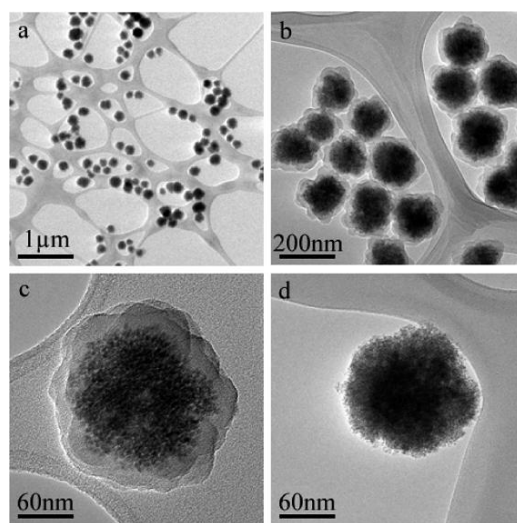


그림 5. TEM images of the as-prepared Fe_3O_4 @PANI (a-c) and Fe_3O_4 (d) microspheres.

(*Langmuir* ASAP, August, 2009)

블록 공중합체를 이용한 자성(Magnetic) 고분자

블록 공중합체의 결사슬에 코발트(Cobalt)를 도입한 자성(magnetic) 소재가 만들어졌다. 이 소재는 초대용량 정보 저장 매체 개발에 사용될 수 있을 것으로 기대된다. 메사추세츠 주립 대학교 애머스트 캠퍼스(University of Massachusetts, Amherst) 고분자 공학과의 Gregory N. Tew 교수는 이와 같은 연구 결과를 8월 17일 워싱턴 D.C. 에서 있었던 미국 화학회 모임에서 발표했다.

브리스톨 대학교(University of Bristol) 화학과 교수이자 거의 20년간 금속 함유 고분자를 연구해온 Ian Manners는 그가 아는 한 이 연구는 강자성(ferromagnetic) 고분자가 상온에서 만들어지고 상온에서 성질을 나타내는 첫 번째 결과라고 설명했다. 이 블록 공중합체는 두 개의 옥사노보르넨(oxanorbornene) 단량체로부터 만들어지는데, 한 가지는 알킬 결가지를 가지고 있고 다른 하나는 아세틸렌 결가지에 다이코발트 헥사카르보닐(dicobalt hexacarbonyl)이 결합되어 있는 형태이다. 연구팀은 개환 복분해(ring-opening metathesis)