

Dynamic Bond를 이용한 자극감응형 고분자 재료의 최신 연구동향

Recent Developments in Stimuli-Responsive Polymers Based on Dynamic Bonds

박치영 · 정은선 · 조아라 · 김경택 | Chiyoung Park · Eun Sun Jeong · Arah Cho · Kyoung Taek Kim

Department of Chemistry, School of Nano-Bioscience and Chemical Engineering,
Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST),
50 UNIST Road, Ulsan 689-798, Korea
E-mail: ktkim@unist.ac.kr

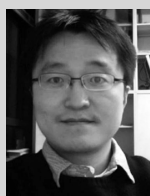
1. 서론

자연계의 감각기관은 생명체의 유지에 필요한 화학적, 물리적 신호의 전달을 위해 특정 자극에 반응하는 거대분자나 자기조립체들의 정교한 기능들에 의존한다. 이처럼 정확하고 효율적인 고기능성의 분자 재료를 만드는 것은 고분자 화학자들에게도 크나큰 목표 중의 하나일 것이다. 일반적으로 자극감응형 고분자는 외부 환경의 변화에 따라 그 구조가 가역적 혹은 비가역적으로 변하면서 물리/화학적 물성 변화를 보인다. 고전적인 접근법에서는 단량체의 중합(polymerization)에 의해 합성된 고분자 그 자체들을 고분자 블렌드(blend), 젤 (gel), 필름 및 각종 나노구조 등의 형태로 가공하여 자극감응성을 연구하였다. 하지만 고분자 중합은 정확한 분자량 조절 및 관능기 도입에 있어서 여전히 근본적으로 한계를 지니고 있으며, 대부분의 자극감응형 고분자들의 반응성은 자극에 따른 고분자 주쇄(main chain)의 열역학적 거동에 기인한다.

최근에는 고전적인 고분자 중합의 방법론에서 좀 더 나아가, 정교한 기능성 거대 분자들의 디자인을 위해, 최신 유기반응들과 다양한 기능성 분자들이 보다 활발하게 도입되고 있다.¹ 특히 자극에 따라 결합 형태가 바뀌는 동역학적 결합(dynamic bond)을 이용한 분자인지(molecular recognition) 및 화학의 도입은 고분자 화학에 있어서도 새로운 방향을 제시할 것으로 기대된다.

동역학적 결합에 바탕을 둔 초분자 화학(supramolecular chemistry) 분야는 Lehn, Sanders, Otto, Stoddart 등을 중심으로 여러 연구자들에 의해 폭넓게 연구되어져 오고 있으며, dynamic covalent chemistry 나

Author



박치영

2003 인하대학교
화공고분자생물공학부 (학사)
2005 인하대학교 고분자공학과 (석사)
2008 인하대학교 고분자공학과 (박사)
2008-2011 JST 연구원
2011-2013 동경대학교 연구원
2013-현재 울산과학기술대학교 연구원



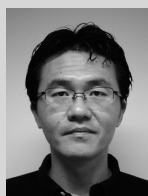
조아라

2012 충남대학교 고분자공학과 (학사)
2012-현재 울산과학기술대학교 화학과 (석박통합과정)



정은선

2012 경북대학교 응용화학과 (학사)
2012-현재 울산과학기술대학교 화학과 (석박통합과정)



김경택

2001 인하대학교 고분자공학과 (학사/석사)
2006 토론토대학교 (박사)
2008 삼성전자 반도체연구소 (책임연구원)
2010 나이메겐 대학교 (박사후 연구원)
2010-현재 울산과학기술대학교 화학과 조교수

dynamic combinatorial chemistry 등의 이름으로 그 연구의 폭이 넓혀지고 있다.^{2,4} 동역학적 결합을 이용한 자극감응형 고분자의 개발은 아직 체계적으로 정립되지 않았지만, 일부 연구자들이 이러한 접근법에 기반하여 보고한 새로운 형태의 고분자들은, 기존에 보고되지 않은 독특한 기능과 물성 등을 지니고 있음이 밝혀지고 있다.

본 특집에서는 동역학적 결합을 도입한 고분자 재료들의 합성 및 자극감응형 거동과 응용 등에 대해 소개하고자 한다.

2. 본론

동역학적 결합(dynamic bond)은 일반적으로 평형상태(equilibrium condition)에서 가역적으로 결합/비결합 거동을 보이는 결합들을 일컫는다. 일반적으로 널리 알려진 동역학적 결합은 그림 1과 같이 분류될 수 있으며, 동역학적 공유 결합은 특정 자극이나 촉매 없이는 가역성(reversibility)을 지니기 어렵다.⁵ 초분자 결합이나 dynamic intramolecular process의 경우는 일반적으로 열역학적으로 안정한 방향으로 평형상태를 이루지만, 특정 자극이나 에너지가 가해지면 비결합을 이루거나 결합의 태가 변하게 된다.

본론에서는 이러한 동역학적 결합이 도입된 고분자와 그 재료들을 자극감응성에 따라 분류하고, 일부 동역학적 결합을 위주로 이들이 지니는 독특한 물리/화학적 특성과 물성 등에 대해 논하고자 한다.

2.1 열감응형(Thermoresponsive) 고분자 재료

Diene과 dienophile 사이의 Diels-Alder(DA) cycloaddition과 이의 retro-DA 반응은 대표적인 열감응형 동역학적 공유 결합으로, Chujo 등에 의해 오랜 기간 열감응형 고분자 네트

워크를 만드는데 적용되어 왔다.⁶ DA 합성물은 일정 온도 이상으로 올라가면, retro-DA 반응을 통해 초기 반응물의 형태로 돌아가게 된다. 이러한 열가역적 특성을 고분자에 도입할 경우 열을 자극으로 이용하여 손상된 부분을 원래대로 복구할 수 있는 자가치료형(self-healing) 고분자 재료를 구현할 수 있다. 일반적으로 고분자들은 외부의 강한 자극에 금(crack)이 생기거나 흠집(scratch) 등이 쉽게 남을 수 있는데, 다양한 종류의 자가치료형 고분자들은 이런 문제들을 해결할 수 있는 대안으로 여겨지고 있다.

Wudl 등은 maleimide와 furan으로 구성된 가지상(branched) 분자들을 이용하여 75 °C로 가열하여 중합을 한 후, 상온에서 투명한 고체를 만들었다(그림 2a).⁷ 그들은 solid-state ¹³C NMR을 이용하여 retro-DA 반응이 120 °C 부근에서 일어남을 확인하였다. 또한 이 고분자의 monolith를 이용하여 열에 의한 고분자 재료의 물리적 특성이 복원되는지를 확인하였다. 그 결과 금이 난 부분을 120 °C로 가열 후 냉각하면, 약 57% 정도의 물성이 복원됨을 증명하였다.

지난 10여 년간 다양한 짝의 diene과 dienophile로 구성된 DA반응은 여러 고분자 시스템에 도입되어 개발되어 왔으며, 열에 의한 복원 능력 또한 많은 향상을 이루었다. 최근 Lehn 등은 bis(tricyanoethylenecarboxylate)와 fulvene이

Dynamic Covalent Reactions

Diels-Alder reaction
Aldol reaction
Metathesis reaction
Carbene coupling
Transesterification
Imine formation
Tautomerism
Michael reaction
Disulfide formation
Alkoxyamine exchange
Oxime exchange
Boronic acid condensation

Dynamic Non-Covalent Reactions

Metal-ligand exchange
Electrostatic interaction
Hydrogen bond exchange
Donor-acceptor interaction

Dynamic Intramolecular Processes

Cis-trans isomerization
Ring inversion
Bond rotation

그림 1. 동역학적 결합의 분류.

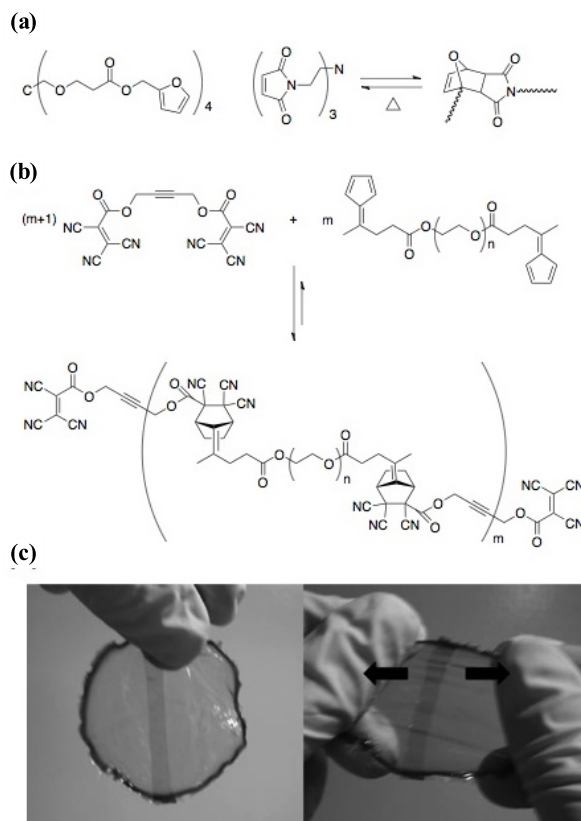


그림 2. (a) 열가역적인 DA 반응을 지닌 고분자 네트워크, (b) 상온에서 가역적인 결합을 하는 고분자 네트워크, (c) 상온에서 자가치료된 고분자 필름.^{7,8}

PEG의 양 말단에 달린 고분자의 혼합물을 이용하여 상온에서 dynamic exchange가 일어나도록 하였다(그림 2b). 그리고 만들어진 고분자 필름을 잘라서 다시 붙일 경우, 상온에서 10 초 내에 복원됨을 확인하였다(그림 2c).⁸

Alkoxyamine은 온도가 올라감에 따라 해리(dissociation)되고 다시 온도가 낮아지면 결합이 된다. Takahara 등은 고분자의 주쇄(main chain)나 곁사슬(side chain)에 alkoxyamine 관능기를 도입하여, 용액상에서 이들 고분자가 열적으로 가역적인 sol-gel 현상을 띄는 것을 보고하였다. 흥미로운 점은 alkoxyamine moiety에 의해 가교된 젤 네트워크는 열에 의해 decrosslinking이 가능할 뿐 아니라, 새로운 monomer를 넣고 insertion 중합을 유도할 수 있어, 젤 네트워크의 mesh 크기를 키울 수 있기 때문에 추가적으로 재료의 물성을 조절할 수 있다.⁹ 그리고, 그들은 poly(methyl methacrylate) 블록과 methyl methacrylate와 alkoxyamine-methacrylic ester가 랜덤으로 이루어진 블록의 블록 공중합체를 합성하고 열감응성을 확인하였다. 이 블록 공중합체는 온도를 가함에 따라 alkoxyamine들의 radical crossover 반응의 결과로 가교가 일어나고 star 형태의 나노젤을 형성하였다. 그리고 과량의 alkoxyamine 형태의 단분자를 넣어주고 열을 가하게 되면, radical crossover 반응에 의해 나노젤은 다시 선형의 블록 공중합체 형태로 돌아가는 평형상태를 이룸을 증명하였다.¹⁰

최근 Leibler는 고전적인 transesterification을 이용하여, 열을 가하면 유리전이온도 이상에서의 유리처럼 모양을 변형할 수 있는 특이한 고분자 재료를 보고하였다(그림 3).¹¹ 일반적으로 열경화성 수지(thermoset)는 뛰어난 기계적 물성, 열적/화학적 안정성이 있지만, 열가소성 수지(thermoplastic)에 비해 가공이 용이하지 않고, 한번 모양이 굳어지면 모양을 바꾸거나 수선을 할 수가 없다. 본 특집에서 논해지는 여러 가지 형태의 dynamic bond를 이용한 고분자 네트워크들은 이런 점을 극복할 수 있는 대안이 될 가능성이 있지만, 대부분의 경우 네트워크의 depolymerization이 일어나거나 가역성

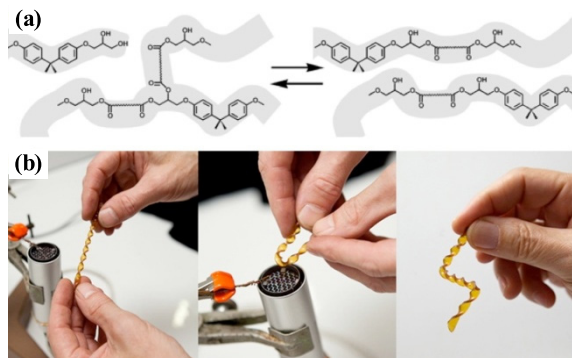


그림 3. (a) Transesterification에 의한 exchange process, (b) 열에 의해 변형된 고분자 리본.¹¹

이 떨어지는 등 결과적으로 여러 가지 제한이 있다. Leibler 등은 상온에서는 단단하고, 온도를 올리면 흐름성이 생기지만, 용매에 의해 용해되지 않는 고분자 네트워크를 고려하였다. 이를 위해 bisphenol A diglycidyl ether와 지방산 혼합물(Pripol 1040, Uniqema)을 반응시켜 고분자 네트워크를 만들었다. 그리고 transesterification을 위한 촉매로 zinc acetate를 첨가하였다. 제조된 재료는 일반적인 에폭시 레진과 비슷한 물성을 보였지만, 온도를 올리게 되면 transesterification이 일어나서 네트워크는 흐름성을 가지게 된다. 촉매양이 많아질수록 반응이 빨라지며, 전반적으로 T_g 는 감소하는 경향을 보였다. 그리고 일반적으로 유기물이나 고분자 액체들의 경우, 냉각 시에 점도가 급격히 증가하는데, 이 네트워크는 실리카(SiO_2)와 유사한 거동을 보였다. 따라서 그림 3b와 같이 열을 가하면 유리처럼 모양을 변형시킬 수 있는 플라스틱 재료를 구현하였다.

Leibler와 Guan은 이 개념을 적용하여, 가교된 polybutadiene과 2세대 Grubbs 촉매가 혼합된 재료가 용해되지 않는 물성은 유지하면서, 형태를 변형할 수 있는 가공성이 있음을 보였다. Grubbs 촉매는 낮은 온도에서도 olefin metathesis를 효과적으로 유도하기 때문에, 이 네트워크는 상온에서도 이러한 가공성을 지닐 수 있다.¹²

공유결합의 경우 특정 동역학적 공유결합을 제외하고는 가역성을 띄기 어려운 반면, 대부분의 초분자 재료의 경우 본질적으로 평형상태 조건에서 열감응성을 지니고 있다. 대표

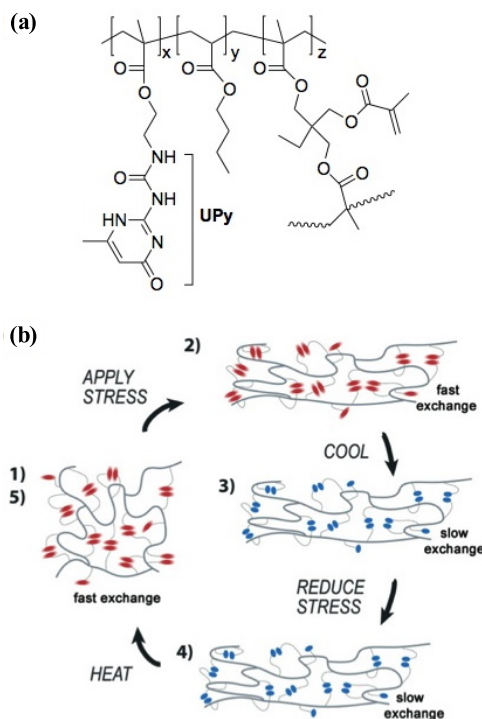


그림 4. (a) UPy를 지닌 가교된 형상기억고분자, (b) 열가역적인 수소결합에 의한 형상기억 메커니즘.¹⁵

적인 예로 2-ureido-4-[1H]-pyrimidinone(UPy) 같은 경우 4 중 수소결합(quadruple hydrogen bond)을 통해 dimer 를 형성하며, 매우 큰 결합상수($K_a > 10^7 \text{ M}^{-1}$ in CDCl_3)를 지니고 있어, 여러 가지 초분자 고분자(supramolecular polymer)를 만드는데 널리 이용되어 왔다.^{13,14} 이러한 다중 수소결합은 높은 온도에서 해리(dissociation)가 일어나기 때문에 고체상의 재료에 도입될 경우, 기계적 특성을 열적으로 조절 가능한 재료를 구현할 수 있다는 장점이 있다. 한가지 예로, UPy 관능기가 아크릴 계열의 결사슬(side chain)에 도입된 고분자 네트워크의 경우, 온도와 stress 에 따라 형상을 기억하는 재료가 될 수 있음이 증명되었다.¹⁵ 일반적으로 형상기억 고분자는 외부 자극이 주어졌을 때, 일시적인 다른 구조로 변형이 되었다가, 다시 자극이 사라지면 원래의 상태로 돌아가는 능력을 지니고 있다. 여기에는 여러가지 메커니즘과 구현방법이 있지만, 일반적으로 가교역할을 하는 부분과 고분자의 T_g 와 T_m 에 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 그림 4와 같이 온도에 민감하게 결합과 해리를 반복하는 UPy를 일정 부분 도입할 경우, 열가역적으로 여러 가지의 형태를 유지할 수 있다. Anthamatten 등은 그림 4와 같은 고분자 네트워크를 제조하고, 형상기억 능력을 확인하였다. 우선 UPy들의 결합이 빠르게 exchange가 일어나는 66 °C에서 인장 하중(tensile load)을 가하게 되면, 재료 전체의 물성은 공유결합으로 가교된 네트워크에 의해 지지되고, UPy에 의한 네트워크의 힘은 약해지게 된다. 이를 5 °C로 냉각시키게 되면, UPy는 다시 association이 강해지는 상태가 되고, 일시적으로 재료의 형상이 고정되게 된다. 그리고 인장 하중을 제거하더라도, 저온 상태에서는 UPy의 수소결합에 의한 네트워크 때문에 재료의 형상은 그대로 유지될 수 있다. 그리고, 이 상태에서 다시 온도를 66 °C로 올리게 되면, 재료는 초기 상태의 모양으로 돌아가는 기억능력을 지니고 있음을 밝혔다. 이러한 연구를 통해, 동적 공유결합과 초분자 결합을 적절히 조절한 고분자 네트워크는 기존에 구현된 재료와는 다른 방법으로 다양한 기능을 보일 것으로 기대할 수 있다.

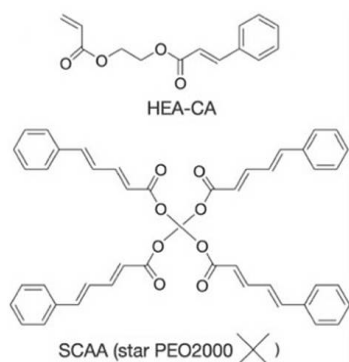


그림 5. 광감응형 형상기억 고분자 네트워크에 사용된 모노머와 브랜치 형태의 고분자.¹⁹

2.2 광감응형(Photoresponsive) 고분자 재료

빛에 의한 동역학적 공유결합의 전형적인 예로는 anthracene, coumarin, cinamic acid derivative 등이 특정 파장의 빛에 의해 dimerization과 역반응이 조절되는 것을 들 수 있다.¹⁶⁻¹⁸

Cinamic acid의 유사체들은 260 nm 이상의 파장을 가진 빛을 조사하면 [2+2] cycloaddition이 일어나고, 260 nm 이하의 빛을 조사하면 가역적으로 원상태로 돌아가게 된다. Langer 등은 아크릴 계열의 monomer와 4-armstar poly(ethylene glycol)의 말단에 cinamic acid를 도입하여 만든 고분자 네트워크를 이용하여 광감응형 형상 기억 고분자(photoresponsive shape memory polymer)를 제조할 수 있음을 보였다(그림 5).¹⁹

고전적인 예들과 달리, Bowman 등은 allyl sulfide 관능기가 sulphur radical이 존재할 때 가역적인 공유결합을 한다는 사실을 바탕으로, 고분자 네트워크의 가소성(plasticity)이 빛에 의해 조절될 수 있음을 보였다(그림 6).²⁰ 이 연구에서 사용된 2-methyl-7-methylene-1,5-dithiacyclooctane (MDTO)은 ring-opening이 일어나는 addition-fragmentation chain transfer agent로서, pentaerythritol tetra(3-mercaptopropionate) (PETMP)와 triethyleneglycol divinylether (TEGDVE)의 thiol-ene polymerization 과정에 광개시제와 함께 사용되었다. 결과적으로 형성된 고분자 네트워크는 allyl sulfide moiety가 도입되어 가교점으로 작용하는 동시에, 광감응형 작용기로서의 역할을 한다. 따라서 광개시에 의해 형성된 radical의 교환 반응을 통해 네트워크의 reorganization을 유도할 수 있다. 일반적인 고무(rubber)들과 마찬가지로, 이 고분자 네트워크는 응력(stress)을 가하게 되면 변형률(strain)이 생기고, 응력이 제거되면 원래대로 돌아가는 성질을 가지고 있다. 하지만, 응력을 가해주는 동시에 빛을 조사하게 되면, 이러한 성질이 사라져, 빛과 응력을 제거하더라도 변형된 상태를 유지하게 된다.

이와 유사하게 Matyjaszewski와 Takaraha 등은 RAFT 중합에서 널리 사용되는 trithiocarbonate(TTC) moiety에 UV를 조사해 줄 경우 reshuffling 반응이 일어남을 확인하

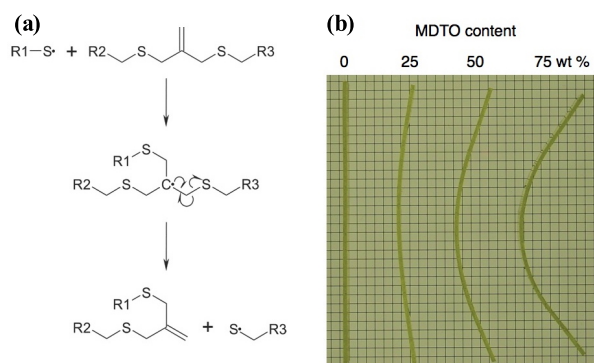


그림 6. (a) 고분자 주쇄 내에서 일어나는 chain transfer의 반응 메커니즘, (b) 광 조사시, MDTO 농도에 따른 변형률의 차이.²⁰

였고, 이를 지닌 고분자 네트워크는 빛에 의한 복원 능력을 지니고 있음을 보였다(그림 7a).²¹ 하지만 이 시스템은 반응 중간체인 carbon radical들 때문에 용매와 inert gas가 필요하다는 단점이 있었다. 이러한 점을 해결하기 위해 그들은 thiuram disulfide(TDS) moiety가 도입된 고분자 네트워크를 디자인하였다. 흥미롭게도 이는 가시광선에 의해 reshuffling 반응이 일어나며, 용매와 inert gas가 필요 없는 상온 조건에서도 그 고분자 네트워크가 자가치료(self-healing) 능력을 지니고 있음이 증명되었다(그림 7b).²²

최근 MIT의 Johnson 그룹은 TTC moiety를 광개시제로 이용하여, 태양광을 조사하여도 controlled radical polymerization

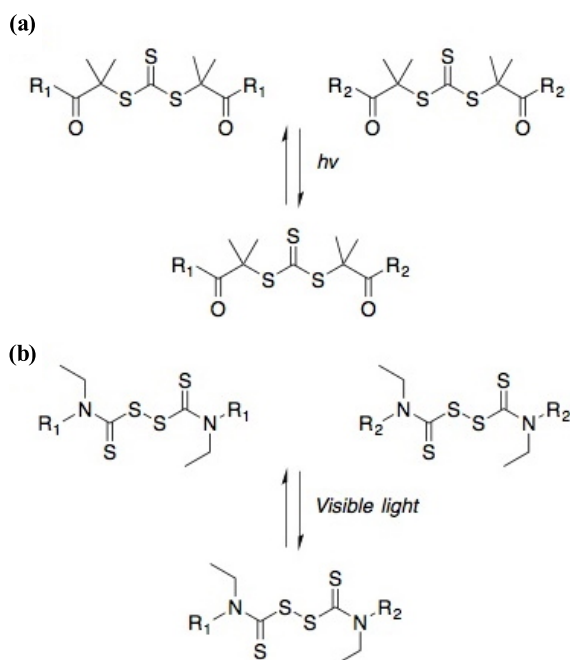


그림 7. 빛에 의한 (a) TTC와 (b) TDC 의 reshuffling 반응.^{21,22}

이 일어나는 것을 확인하였다.²³ 이를 이용하여 norbornene이 양 끝에 달린 telechelic polymer를 만들고, tris-tetrazine과 DA 반응을 통해 gel 네트워크의 mesh 크기가 잘 조절된 구조를 구현하였다. 흥미로운 점은 추가적으로 monomer를 넣고, 태양광 조사를 할 경우, mesh의 크기를 조절 가능하게 키울 수 있기 때문에, 이러한 아이디어는 분자 단위의 기공을 나노 수준에서 정밀한 제어가 가능할 뿐 아니라, 추가적으로 물리/화학적 특성의 조절이 가능한 새로운 형태의 자극감응형 고분자 재료를 구현하는데 이용될 것으로 보여진다.

Rowan과 Weder 등은 금속 리간드가 양 끝에 있는 telechelic 블록 공중합체와 전이 금속 들의 결합에 의해 형성된 초분자 형태의 고분자가 광학적으로 상처가 난 부위를 치료할 수 있음을 보였다(그림 8).²⁴ 그들은 무정형의 poly(ethylene-co-butylene)의 양 말단에 2,6-bis(1'-methylbenzimidazolyl)pyridine(Mebip) 리간드들을 달아서, 소수성의 고분자 부분과 금속과 리간드 결합 부위들이 서로 상분리가 유도되도록 하였다. Zn(NTf₂)₂ [(NTf₂)₂ = Bistriflimide] 혹은 La(NTf₂)₂와 블록 공중합체를 혼합하여 필름을 만들 경우, 금속 이온과 리간드들이 결합함에 따라, 점도와 기계적 물성이 증가하였다. 여기서 Zn²⁺ 이온은 Mebip와 2:1의 비율로 결합하는데 비해, 결합력이 상대적으로 약한 La²⁺ 이온은 3:1의 비율로 결합한다. 금속 이온들과의 결합에 의해 형성된 고분자들은 UV를 쉽게 흡수하고, 이때 빛 에너지는 열로 전환이 되어, Mebip와 금속이온 사이의 결합력은 약해지면서, 분자량과 점도는 감소하게 된다. 이들 결합은 dynamic하기 때문에 빛에 의해 열이 발생한 부위는 금속과 리간드들이 새로운 자리바꿈의 결합이 형성될 수 있다. 연구진은 흡집을 낸 고분자 필름에 UV를 30초 정도 조사하면 효과적으로 복원이 되는 것을 확인하였다. 이 때 필름 표면의 온도는 약 220 °C까지 상승하지만, 약 190 °C까지 상승하여도

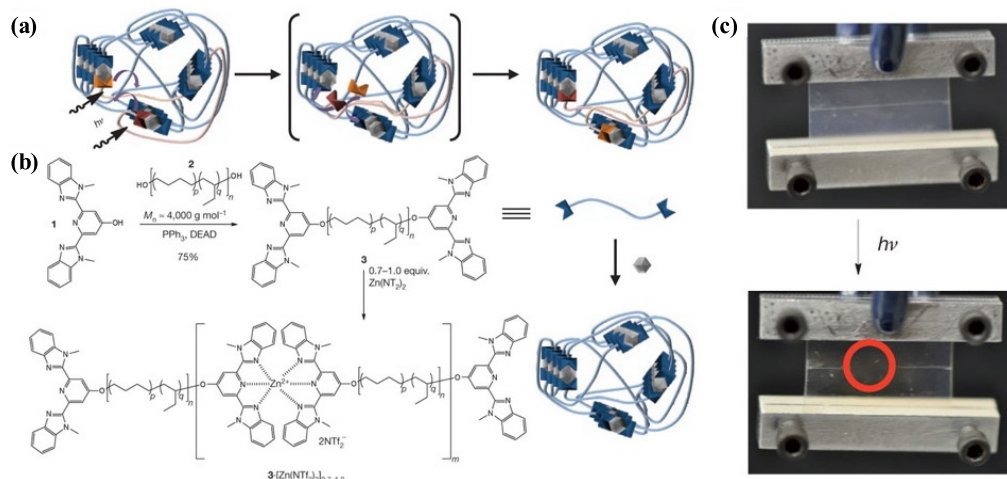


그림 8. (a) 상분리가 된 고분자 네트워크의 광학적 치료에 대한 개념도, (b) 고분자 합성과 공중합체의 구조, (c) 국부적인 광조사에 의한 고분자 필름의 흡집 치료.²⁴

치료효과가 있는 것으로 밝혀졌다. La^{2+} 에 의해 결합된 고분자의 경우 상대적으로 낮은 온도에서도 효과적이었다.

광감응형 고분자에 도입되는 대표적인 분자인 azobenzene은 Ikeda 등에 의해 오랜 기간 폭넓게 광감응형 재료로서 연구되어 왔다.²⁵⁻²⁷ Azobenzene은 일반적으로 안정한 *trans* 형태로 존재하지만, UV에 의해 *cis* 형태로 *isomerization*을 일으킨다. 불안정한 *cis* 형태는 시간이 지나면 열역학적으로 안정한 *trans* 형태로 돌아가게 되며, 이러한 과정은 가시광선이나 열을 가해주면 더 빠르게 일어난다. Azobenzene 분자의 독특한 mobility와 입체적 구조 변화로 인해, 빛 에너지는 기계적 힘으로 변환될 수 있다. Ikeda 등은 azobenzene 이 포함된 액정필름을 제조하여, 빛에 의해 작동되는 모터를 구현하였다.²⁸ 이 일은 분자 단위에서 일어나는 작은 크기의 기계적 일들이 액정상에서 시너지 효과를 일으켜 거시적 힘이 될 수 있음을 증명하였다. 이외에도 azobenzene은 블록 공중합체의 소수성 블록으로 도입되어, 광감응형 약물전달체로서의 가능성을 보여주고 있다.^{29,30}

2.3 기계적 힘에 반응하는(Mechanoresponsive) 고분자 재료

Staudinger는 기계적인 힘에 의해 고분자 사슬이 파쇄되어 분자량이 감소할 수 있다고 보고하였다.^{31,32} 이후 실제 여러 연구자들에 의해, 고분자들에 일정 이상의 응력이 가해지

게 되면 고체상이나 용액상에서 고분자 사슬의 불규칙적인 분해가 일어날 수 있다는 사실이 증명되었다.³³ 한가지 예로 poly(methylmethacrylate)(PMMA) 같은 경우 일정 이상의 응력이 가해질 경우, PMMA의 주쇄가 분해되는 과정에서 primary와 secondary radical 들이 형성되고, 이들은 열적 반응 경로가 없이 오로지 기계적인 에너지에 의해 생성된다.^{34,35} 이러한 현상 연구에서 더 나아가, 최근에는 적절한 분자들을 도입하여 제어 가능한 조건에서 선택적으로 기계적 자극에 반응하는 새로운 고분자들에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Sottos 등은 spiropyran을 poly(methylacrylate) 주쇄의 중심에 도입한 뒤, 인장하중(tensile load)을 가하였다(그림 9a).³⁶ 흥미롭게도 변형률(strain)이 커짐에 따라 재료의 색깔이 진한 붉은 색을 띄었다. 이는 spiropyran의 C-O 결합이 끊어지면서 붉은 색을 띄는 merocyanine으로 변하기 때문이다. 하지만 spiropyran의 C-O 결합 부분이 고분자 주쇄에 있지 않는 고분자 재료의 비교 실험에서는 인장하중에 따른 색 변화를 발견할 수 없었다. 따라서 이러한 구조 및 색 변화는 마치 고분자 사슬을 이용하여 줄다리기를 하는 것처럼, 기계적 힘이 spiropyran 분자에 가해짐에 따라 일어난다고 할 수 있다. 반대로 고분자 재료를 압축(compression)하는 실험에서도 유사한 현상이 관찰되었다. 그리고 merocyanine의 광가역적 특성으로 인해 6 시간 동안 광 조사시, 고분자는 원상태의 색을 가역적으로 띠는 것을 확인할 수 있었다.

유사한 접근 방법으로 Sijbesma 등은 bis(adamantyl)-1,2-dioxetane이 주쇄의 중심에 있는 고분자에 응력(stress)이나 초음파(ultrasonication)를 가해준다면 1,2-dioxetane의 분해가 일어나면서 가시광선을 방출함을 밝혔다(그림 9b). 이는 기계적 힘에 의해 화학발광(chemoluminescence)이 일어나는 특이한 경우라 할 수 있으며, 이들 고분자에 적절한 에너

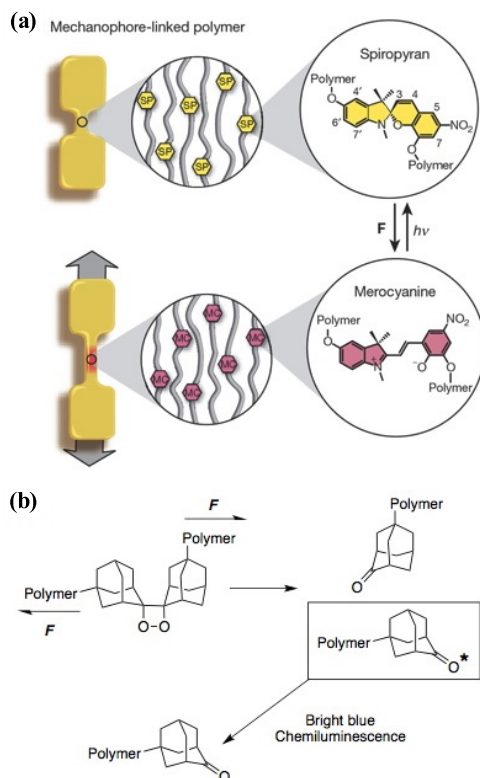


그림 9. (a) 기계적 힘에 의해 고분자 주쇄에 도입된 spiropyran 이 merocyanine으로 변하는 개략적 과정, (b) 기계적 힘에 의한 dioxetane의 decomposition과 화학발광에 대한 개략도.^{36,37}

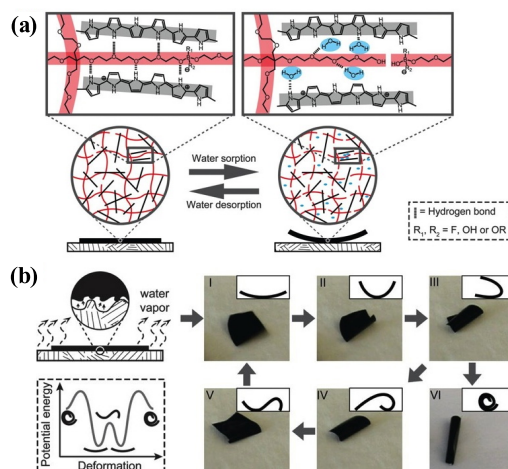


그림 10. (a) PPy와 polyol로 구성된 필름의 습도에 대한 반응성, (b) 습기에 대해 반응하여 움직이는 고분자 필름과, 탄성위치에너지에 대한 도표.⁴⁴

지 받개(acceptor)를 함께 도입할 경우, 에너지 전달(energy transfer) 현상도 일어남을 증명하였다.³⁷ 또한 Sijbesma 그룹은 *N*-heterocyclic carbene이 도입된 고분자의 Ag(I) complex나 ruthenium biscarbene complex는 ultrasonication에 의해 촉매 활성이 일어나, transesterification이나 olefin metathesis 반응들을 제어할 수 있음을 밝혔다.³⁸ 최근에는 이 연구들을 전후로, 고분자 주쇄에 mechanophore를 도입한 'polymer mechanochemistry'를 통해 기존에 볼 수 없었던 새로운 화학적 현상들이 다수 관찰되고 있다.³⁹⁻⁴³

2.4 화학적 반응성을 지니는(Chemoresponsive) 고분자 재료

최근 고분자 필름이 수분에 반응하여 탄성위치에너지를 지킴으로써 actuation을 일으키고, 이를 다시 전기에너지로 변환하는 연구결과가 MIT의 Langer 그룹에 의해 보고되었다.⁴⁴

고분자 네트워크는 polypyrrole (ppy)와 polyol (pentaerythritol ethoxylate와 borate에 의해 가교된 네트워크)로 구성되어 있는데, ppy는 그 자체의 구조적 특성뿐 아니라, polyol과의 수소결합을 통해 네트워크의 기계적 물성을 지지하는 역할을 한다. 반면, polyol은 건조한 조건에서는 가교된 상태로 ppy와 수소결합을 하지만, 물의 농도가 높아지게 되면, hydrolysis가 일어나게 된다. 이런 특성으로 인해 이 고분자 필름을 습한 표면에 놓게 되면, 필름의 아랫부분이 상대적으로 물을 더 흡수하여 팽창하면서 필름이 말아지기 시작한다. 점차적으로 필름과 바닥 사이의 접촉 면적이 감소하게 되고, 필름 전체의 무게중심이 불안정해지면서 돌아가며 넘어진다. 새로이 습한 표면과 접하게 되는 부분은 비대칭적인 팽창으로 인해 다시 넘어지게 되며, 필름은 이런 과정을 연속적으로 반복하게 된다. Langer 등은 이 필름의 위에 압전효과(piezoelectric)가 있는 고분자를 부착하여, 기계적 일을 전기 에너지로 효과적으로 변환할 수 있음을 보였다.

보론산(boronic acid)은 1,2- 또는 1,3-diol 과 복합적인 조건에서 가역적인 공유결합을 형성하여 boronic ester 형태가 되는데, 특히 당류들을 인지하고 반응하여 복합체를 형성할 수 있다.^{45,46} 이러한 특성에 근거하여, 최근 주요 당류인 포도당(glucose)의 농도에 반응하여 선택적으로 수용액에서의 용해도를 증가시키는 고분자들이 개발되고 있다.

본 연구그룹에서는 중성 수용액에서 포도당과 반응할 수

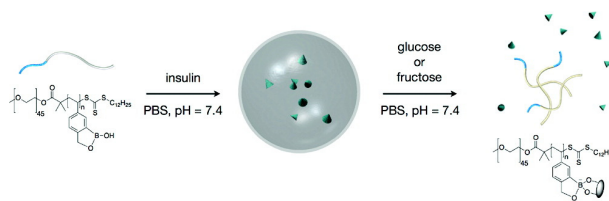


그림 11. PEG-*b*-PBOx의 자기조립과 당당류에 의한 분해에 따른 약물 방출 과정.⁴⁷

있는 보록솔(boroxole)과 수용성의 poly(ethylene glycol)로 구성된 블록 공중합체(PEG-*b*-PBOx)를 처음으로 보고하였다(그림 11).

이는 수용액상에서 효과적으로 고분자 주머니(polymer some)를 형성하며, 인슐린(insulin)을 담지할 수 있다.^{47,48} 이 고분자 주머니는 100 ~ 400 nm 사이로 크기 조절이 가능하며, 중성 pH의 수용액에서 안정하게 유지되었다. 보록솔은 중성 pH의 수용액에서는 용해되지 않지만, 당당류들과 복합체를 형성하면 용해되는 특성이 있다. 이에 근거하여, 수용액 내에 포도당과 같은 당당류가 일정 농도 이상 존재할 경우, 담지된 약물 등을 조절 방출할 수 있음을 증명하였다. 이는 당뇨병 치료에 중요한 인슐린 전달체 뿐만 아니라 센서 등의 개발에 유용하게 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

최근 Sumerlin과 Lam 등은 블록 공중합체에 phenylboronic acid moiety를 도입하고 각종 diol 분자를 가교제로 이용하여 nanogel 형태의 입자 구조를 이룰 수 있음을 보고하였다. 보론산-diol의 boronate ester 가교점 들은 결합상수(binding constant)가 더 큰 diol이 경쟁적으로 결합 하거나, 산성 조건을 지니는 수용액에서 해리가 되기 때문에 약물전달체로서 응용 가능성을 지니고 있음을 증명되었다.^{49,50}

다른 예로 Messersmith 등은 1,3-benzenediboronic acid ($pK_a = 8.7$)와 4-arm PEG catechol($pK_a = 9.3$)의 혼합물이 염기성 조건(pH 9)에서 서로 결합하여 젤을 형성하며, 자가 치료(self-healing)능력이 있음을 증명하였다. 또한 이 젤은 산성 조건(pH 3)에서는 해리되어 용액상이 되므로, 이러한 특성들은 자극감응형 생체재료로서의 다양한 응용 가능성을 제시한다.⁵¹

최근 Narain 등은 benzoboroxole이 포함된 P(NIPAAm₂₆-*st*-MAAmBO₄)와 poly(3-gluconamidopropyl methacrylamide)을 혼합된 젤을 보고하였다(그림 12). 이는 중성 pH일 때 온

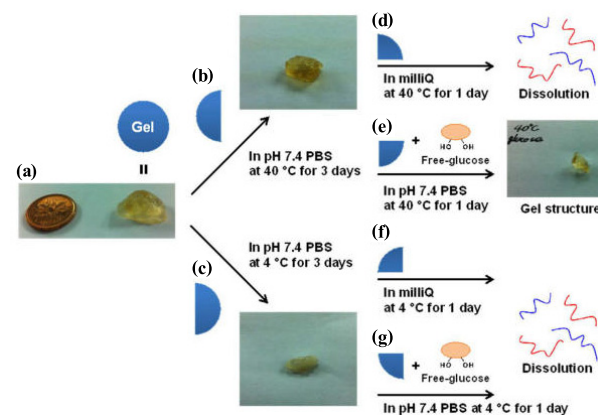


그림 12. P(NIPAAm₂₆-*st*-MAAmBO₄)와 PGAPMA₁₃₂로 구성된 젤의 안정성 테스트 (a) pH 12 at 4 °C, (b) pH 7.4 PBS at 40 °C, (c) pH 7.4 PBS at 4 °C, (d) Milli-Q at 40 °C, (e) 2.5 wt % 포도당이 포함된 pH 7.4 PBS at 40 °C, (f) Milli-Q at 4 °C, (g) 2.5 wt % 포도당이 포함된 pH 7.4 PBS at 4 °C.⁵²

도에 따라 단당류 존재와 관련하여 젤의 형태가 달라질 뿐만 아니라, 산성 조건에서는 온도에 상관 없이 젤이 용해되는 특성을 보였다.⁵²

또한 Zauscher 그룹에서는 phenylboronic acid(PBA)를 도입하여 포도당에 반응하는 poly(*N*-isopropylacrylamide)-*co*-poly(acrylic acid)-(3-aminophenyl-boronic acid)(PNIPAAm-*co*-PAA-PBA) 고분자 브러쉬(polymer brush)를 micromechanical cantilever에 부착하였다.⁵³ 그들은 포도당(glucose)의 농도가 높아짐에 따라, 당과 PBA 사이의 결합으로 인해 브러쉬가 확연하게 팽윤(swelling)하는 것을 AFM을 통해 확인하였다. 또한 pH 9에서 PBA가 이온화된 형태를 가지며, 이온 간의 반발력으로 인해 고분자 브러쉬의 팽윤이 일어나고 다시 pH 5로 낮추었을 때 다시 되돌아오는 가역적인 수축-팽윤반응을 통해 포도당의 농도 변화에 반응하는 센서로 작동할 수 있음을 보였다.

3. 결론

Dynamic bond를 이용한 자극 감응형 고분자에 대한 연구는 최근 늘어나는 추세이다. 하지만, 단분자 수준에서의 연구들에 비해 여전히 그 범위가 넓지 않고, 체계적인 접근 또한 제한적이다. 다양한 형태의 dynamic bond를 체계적으로 도입한 새로운 고분자의 합성은, 지금까지 보지 못했던 완전히 새로운 특성을 지니는 재료의 개발을 가능하게 할 것으로 기대한다.

참고문헌

1. C. J. Hawker and K. L. Wooley, *Science*, **309**, 1200 (2005).
2. S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. Cousins, J. K. Sanders, and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 898 (2002).
3. J. -M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 151 (2007).
4. P. T. Corbett, J. Leclaire, L. Vial, K. R. West, J.-L. Wietor, J. K. M. Sanders, and S. Otto, *Chem. Rev.*, **106**, 3652 (2006).
5. J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **5**, 2455 (1999).
6. Y. Chujo, K. Sada, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **23**, 2636 (1990).
7. X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, and F. Wudl, *Science*, **295**, 1698 (2002).
8. P. Reutenauer, E. Buhler, P. J. Boul, S. J. Candau, and J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **15**, 1893 (2009).
9. Y. Amamoto, M. Kikuchi, H. Masunaga, S. Sasaki, H. Otsuka, and A. Takahara, *Macromolecules*, **42**, 8733 (2009).
10. Y. Amamoto, Y. Higaki, Y. Matsuda, H. Otsuka, and A. Takahara, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13298 (2007).
11. D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, and L. Leibler, *Science*, **334**, 965 (2011).
12. Y. -X. Lu, F. Tournilhac, L. Leibler, and Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8424 (2012).
13. R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, and E. W. Meijer, *Science*, **278**, 1601 (1997).
14. S. H. M. Söntjens, R. P. Sijbesma, M. H. P. van Genderen, and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7487 (2000).
15. J. Li, J. A. Viveros, M. H. Wrue, and M. Anthamatten, *Adv. Mater.*, **19**, 2851 (2007).
16. Y. Zheng et al. *Macromolecules*, **35**, 5228 (2002).
17. S. R. Trenor, A. R. Shultz, B. J. Love, and T. E. Long, *Chem. Rev.*, **104**, 3059 (2004).
18. Y. Chujo, K. Sada, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **23**, 2693 (1990).
19. A. Lendlein, H. Jiang, O. Jünger, and R. Langer, *Nature*, **434**, 879 (2005).
20. T. F. Scott, A. D. Schneider, W. D. Cook, and C. N. Bowman, *Science*, **308**, 1615 (2005).
21. Y. Amamoto, J. Kamada, H. Otsuka, A. Takahara, and K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1660 (2011).
22. Y. Amamoto, H. Otsuka, A. Takahara, and K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.*, **24**, 3975 (2012).
23. H. Zhou and J. A. Johnson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 2235 (2013).
24. M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, *Nature*, **472**, 334 (2011).
25. Y. Yu, M. Nakano, and T. Ikeda, *Nature*, **425**, 145 (2003).
26. T. Ikeda and O. Tsutumi, *Science*, **268**, 1873 (1995).
27. T. Ikeda, J.-I. Mamiya, and Y. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 506 (2007).
28. M. Yamada, M. Kond, J.-I. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett, and T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 4986 (2008).
29. E. Mabrouk, D. Cuvelier, F. Brochard-Wyart, P. Nssoy, and M.-H. Li, *Proc. Natl. Acad. U. S. A.*, **106**, 7294 (2009).
30. X. Tong, G. Wang, A. Soldera, and Y. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 20281 (2005).
31. H. Staudinger and E. O. Leupold, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **63**, 730 (1930).
32. H. Staudinger and W. Heuer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **67**, 1159 (1934).
33. M. K. Beyer and H. Clausen-Schaumann, *Chem. Rev.*, **105**, 2921 (2005).
34. J. Sohma, *Prog. Polym. Sci.*, **14**, 451 (1989).
35. M. Tabata, H. Yamakawa, K. Takahashi, and J. Sohma, *Polym. Degrad. Stab.*, **1**, 57 (1979).
36. D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremer, D. V. Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martinez, S. R. White, J. S. Moore, and N. R. Sottos, *Nature*, **459**, 68 (2009).
37. Y. Chem, A. J. H. Spiering, S. Karthikeyan, G. W. M. Peters, E. W. Meijer, and R. P. Sijbesma, *Nature Chem.*, **4**, 559 (2012).
38. A. Piermattei, S. Karthikeyan, and R. P. Sijbesma, *Nature Chem.*, **1**, 133 (2009).
39. C. R. Hickenboth, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, J. Baudry, and S. R. Wilson, *Nature*, **446**, 423 (2007).
40. J. M. Lenhardt, M. T. Ong, R. Choe, C. R. Evenhuis, T. J. Martinez, and S. L. Craig, *Science*, **329**, 1057 (2010).
41. J. N. Brantley, K. M. Wiggins, and C. W. Bielawski, *Science*, **333**, 1606 (2011).
42. C. E. Diesendruck, B. D. Steinberg, N. Sugai, M. N.

- Silberstein, N. R. Sottos, S. R. White, P. V. Braun, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 12446 (2012).
43. H. T. Baytekin, B. Baytekin, and B. A. Grzybowski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 3596 (2012).
44. M. Ma, L. Guo, D. G. Anderson, and R. S. Langer, *Science*, **339**, 186 (2013).
45. J. Yan, G. Springsteen, S. Deeter, and B. Wang, *Tetrahedron*, **60**, 11205 (2004).
46. G. Springsteen and B. Wang, *Tetrahedron*, **58**, 5291 (2002).
47. H. Kim, Y. J. Kang, S. Kang, and K. T. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 4030 (2012).
48. H. Kim, Y. J. Kang, E. S. Jeong, S. Kang, and K. T. Kim, *ACS Macro. Lett.*, **1**, 1194 (2012).
49. A. P. Bapat, D. Roy, J. G. Ray, D. A. Savin, and B. S. Sumerlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19832 (2011).
50. Y. Li, W. Xiao, K. Xiao, L. Berti, J. Luo, H. P. Tseng, G. Fung, and K. S. Lam, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 2864 (2012).
51. L. He, D. E. Fullenkamp, J. G. Rivera, and P. B. Messersmith, *Chem. Comm.*, **47**, 7497 (2011).
52. Y. Kotsuchibashi, R. V. C. Agustin, J.-Y. Lu, D. G. Hall, R. and Narain, *ACS Macro Lett.*, **2**, 260 (2013).
53. T. Chen, D. P. Chang, T. Liu, R. Desikan, R. Datar, T. Thundat, R. Berger, and S. Zauscher, *J. Mater. Chem.*, **20**, 3391 (2010).