

초분자 네트워크형 자가치유 고분자

Supramolecular Network Self-Healing Polymer

정재우 | Jae Woo Chung

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University,
369, Sangdo-ro, Dongjak-gu, Seoul 156-743, Korea
E-mail: jwchung@ssu.ac.kr

1. 서론

자가치유(self-healing) 고분자는 “외부 환경에 의해 손상을 입은 고분자가 스스로 결합을 감지하여 자신의 구조를 복구하는 물론 원래의 기능을 회복할 수 있는 지능형 재료”로 최초 자연계 생체 시스템이 스스로 복구되고 치유되는 것을 모방한 대표적 생체 모사 시스템 중 하나이다(그림 1).¹ 재료의 손상은 재료 자체의 물성과 기능의 손실을 야기하고 전체 제품의 내구성과 성능 지속성에 막대한 영향을 미치므로 손상을 억제함은 물론 재료가 지닌 구조와 기능에 대해 근원적 복구가 가능한 자가치유 재료가 만들어진다면 기존 소재 개발 및 응용에 패러다임을 획기적으로 바꿀 수 있어 이에 대한 관심이 급증하고 있다. 초창기 자가치유 재료는 주로 열가소성 고분자의 사슬 간 열적 확산(thermal interdiffusion) 혹은 용매 매개 확산(solvent-mediated interdiffusion)을 통해 손상 부위가 복구되는 방식으로 치유가 이루어져 왔으나 고분자 사슬의 운동성 부족 혹은 용매 이용에 대한 제약으로 인해 지속적 관심이 이루어지지 못하여 왔다.²⁻⁶ 그러다 2000년대 초반, 미국 일리노이 주립대학 S. R. White 그룹에 의해 단량체를 함유한 마이크로 캡슐을 이용, 열경화성 재료의 손상을 치유하는 자가치유 시스템이 선보인 바 있고,⁷ 이러한 방식은 마치 인체가 외상을 입어 피가 나게 되면 상처 부위에 피가 응고되고 새로운 살이 돌아나오는 것과 같은 생체 손상 복구 시스템을 차용하고 있어 많은 연구진들에게 자가치유 재료에 대한 새로운 영감을 불러 일으켰다. 그럼에도 불구하고, 사용되는 촉매 가격이 비싸고 치유 부위에서의 계면 간 이질성으로 물성 회복률이 75% 정도 밖에 이르지 못하며, 무엇보다도 한 번 치유된 부분은 재치유가 불가능하다는 근원적 한계로 인해 이를 해결하기 위한 많은 노력들이 지금도 계속 되어지고 있다.⁸ 이를 극복하기 위한 방법으로, Diels-Alder 반응 혹은 cinnamoyl 작용기를 이용하여 열 혹은 광에 의해 가역적으로 공유결합이 가능하여 반복적 자가치유가 가능한 고분자가^{9,10} 선보이기도 하였지만 추가적 외부 자극이 필요하다는 점에서 스스로 치유되는 자가치유의 본질적 개념과는 어느 정도 거리가 있는 것이 사실이다. 이에 가역적으로 수차례 재료의 손상 없이도 분자 단위에서 치유가 가능한 비공유 가교결합형 자가치유 고분자, 즉 초분자 네트워크형 자가치유 고분자에 대한 관심이 최근 급증하고 있다.

초분자란 분자 내 분자 간 비공유결합을 기반으로 둘 혹은 그 이상의 분자들이 분자인식과 자기조립을 통해 모이고 조직화된 거대 분자를 말한다. 수소결합, π - π 상호작용, van der Waals 힘, 정전기적 인력, 금속 배위결합이 이에 해당 되며, 비공유 결합을 근간으로 올리고며 및 고분자에 초분자 형태의 네트워크 구조를 형성시키게 되면 외부 충격에 의한 초기 파단 시 분자인식 및 재배치를 통해 분자 간 상호작용력이 재형성되어 치유가 가능

Author



정재우

2000 송실대학교 섬유공학과 (학사)
2003 서울대학교 재료공학부 (석사)
2008 서울대학교 재료공학부 (박사)
2009-2012 Princeton University, Chemical and Biological Engineering (박사후 연구원)
2012-2013 한국과학기술연구원(KIST) 전북분원, 탄소융합소재연구센터 선임연구원
2013-현재 송실대학교 유기신소재·파이버공학과 조교수

하게 되고, 손상된 부분을 서로 맞닿게만 하여도 손상된 부분이 수차례 복원이 가능하여 기존 자가치유 고분자의 한계를 극복할 수 있는 신개념 자가치유 시스템으로 큰 주목을 받고 있다.

2. 본론

초분자 네트워크형 자가치유 고분자에서의 일반적 치유 메커니즘이 그림 2에 잘 나타나있다.¹¹ 우선 가역적으로 결합과 분리를 반복할 수 있는 초분자 결합에 의해 네트워크 상태의 초분자가 형성되어지고, 외부 충격이 가해지면 재료에 파단이 발생하게 되어 새로 생긴 파단면에 분리된 초분자 결합체들이 일정 기간 다수 존재하게 된다. 그 뒤 두 파단면간 결합을 유도하게 되면 초분자 결합이 재형성되어 파단면이 봉합되고 손상 부위가 치유되게 된다. 이러한 특징으로 인해 초분자형 자가치유 고분자는 수차례의 반복적 치유가 가능하며 이를 위해 현재까지 2-ureido-4[1H]-pyrimidinone dimer,¹² thymine/2,6-diaminotriazine,¹³ wedge/barbituric acid system,¹⁴ 2,7-diamido-1,8-naphthyridine/guanosine,¹⁵ naphthalene-diimide/pyrene,¹⁶ acrylic acid-based ionomer,¹⁷ 2,6-bis-(1'-methylbenzimidazolyl)pyridine(Mebip)/metal complexation¹⁸ 등 매우 다양한 초분자 결합체가 사용되고 있다. 이들은 크게 수소결합, π - π 상호작용, 정전기력, 금속 배위결합을 할 수 있는 비공유결합 분자로 구분되어 질 수 있으며 이를 이용하여 현재까지 수많은 자가치유 고분자가 지속적으로 개발되어지고 있다.

일반적으로 자가치유 고분자의 치유 효율(healing efficiency)은 식 1과 같이 원래 상태로 되돌아가기 위한 기계적 강도의 회복률로 표현되어질 수 있다.

$$\text{Healing efficiency} = \frac{\text{Mechanical value}}{\text{Mechanical value}_{\text{pristine}}} * 100 \quad (1)$$

초분자 네트워크형 자가치유 고분자에서 치유 효율을 결정

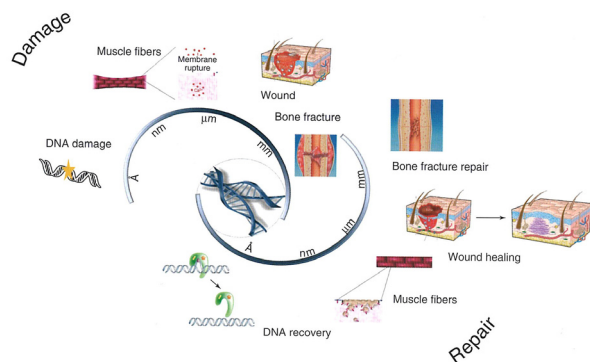


그림 1. 각 단위 스케일에서의 생물학적 손상-복구 시스템 예시.¹

짓는 두 가지 중요 요소로 분리된 초분자 결합이 재결합하기까지의 동적 시간과 초분자 결합의 강도가 매우 중요하다고 알려져 있으며, 보다 우수한 초분자형 자가치유 고분자를 디자인하기 위해서는 초분자 간 재결합을 용이케 할 수 있는 분자 사슬의 동역학적 움직임이 확보되어야 하고 초분자 결합에 대한 적절한 평형상수가 반드시 고려되어야 한다.^{19,20} 그러나 재료의 분자운동성과 기계적 강도는 상충적 관계가 있어 너무 강한 기계적 강도는 오히려 치유에 걸리는 시간, 즉 치유 동역학을 감소시키므로 이들 간의 상호보완적 원충점을 찾아야 하며 이들이 고려된 최적의 분자구조를 디자인해야 보다 우수한 자가치유 성능을 지닌 고분자를 구현해 낼 수 있다.¹¹

2.1 수소결합을 이용한 자가치유 초분자

가장 대표적 수소결합형 자가치유 고분자는 L. Leibler *et. al*이 2008년 *Nature*에 발표한 지방산(fatty acid) 수소 결합 가교체이다.¹⁹ 이들 지방산 수소 결합 가교체는 재생 가능한 천연 소재로부터 diethylene triamine과의 축합반응 및 우레아(urea)와의 반응을 통해 손쉽게 만들 수 있다. 이를 통해 세 가지 형태의 수소결합 분자체, 즉 amidoethyl imidazolidone, di(amido ethyl)urea, diamido tetraethyl triurea가 형성될 수 있으며(그림 3) 이들 간의 수소결합 네트워크 형성으로 결정성을 지니지 않은 고무상(rubbery)의 초분자가 제조되어진다. 아울러 100 g 단위로 쉽게 합성될 수 있을 뿐만 아니라, 용융 가공이 가능하여 산업적으로도 접근성이 매우 용이하다는 장점을 지니고 있다. 이들의 물성은 공유결합으로 가교된 일반적 고무와 다를 바 없지만 공유결합과 달리 수소결합의 동적 가역 결합 특성으로 인해 파단면을 재접촉 시키기만 하여도 파단면 스스로의 봉합이 가능하고 본래의 기계적 특성을 회복하는 뛰어난 자가치유 성능을 지니고 있다. 무엇보다 파단과 치유가 수차례 반복되어질 수 있어 기존에 마이크로 캡슐형 자가치유 고분자가 보여준 한계를 극복할 수 있

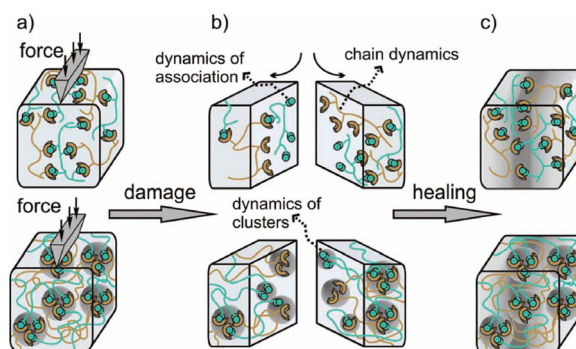


그림 2. 초분자 네트워크형 자가치유 고분자의 치유 메커니즘. (a) 재료 내 상대적으로 약한 초분자 결합(위)이나 클러스터(아래)가 외력에 의해 부분적으로 손상, (b) 일정기간 동안 초분자 결합체들이 결합을 하지 않은 상태로 파단면에 존재, (c) 초분자 결합이나 클러스터들이 다시 배열하여 결합하게 되어 손상 부위 치유.¹¹

다는 점에서 획기적인 자가치유 고분자라 할 수 있다. 다만 재접촉까지의 시간이 길어질수록 치유도는 감소함을 보였는데 이는 파단면에 존재하던 자유 수소결합들이 재배열하여 파단면 내 자신들끼리 수소 결합을 형성하게 되므로 파단면을 접촉시켜도 더 이상 수소 결합이 형성되지 못하기 때문인 것으로 알려져 있다.

또 다른 수소결합형 자가치유 고분자로 열에 가역적 성질을 갖는 ureidopyrimidinone(UPy)^{21,22} 4중 수소결합 분자체를 도입한 *Suprapolix BV*사의 *Supra B*가 있다. UPy 분자는 열에 따라 수소결합이 깨어지기도 하고 다시 형성되어지기도 하는데 이들이 도입된 고분자의 경우 상온에서는 수소결합에 의해 강한 탄성을 지닌 물질로 존재하게 되지만 높은 온도에서는 낮은 점도의 용융체로 변하게 되어 다양한 가공성을 지니게 된다. 특히 그림 4에서 보듯이 필름에 손상이 발생할 경우 140 °C 까지 온도를 올려주게 되면 자발적 치유가 일어나게 되고 이러한 치유 과정 역시 수차례 반복될 수 있다는 장점을 지니고 있다.

W. H. Binder *et. al*은 클릭 반응(click reaction)을 이용하여 수소결합을 할 수 있는 barbituric acid를 poly(isobutylene) (PIB) 말단에 결합시켰다.²³ 이렇게 형성된 고분자는 말단에 존재하는 barbituric acid 작용기가 수소결합으로 집합체를 형성하게 되고 가역적 가교점으로 작용하게 되어 고무상의 특성을 지니게 된다(그림 5). 뿐만 아니라, PIB 말단에 응집된 barbituric acid 초분자 결합체의 동적 가역 결합 특성으로 파단 후에도 재결합을 유도하면 상온에서 치유가 가능함이 그림 5에서 확인할 수 있다.

전통적 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer)에 초분자 개념을 결합시킨 흥미로운 자가치유 고분자가 Z. Guan *et. al*에 의해 2012년 보고되었다.²⁴ Z. Guan *et. al*은 polystyrene (PS) 주쇄에 polyacrylate-amide(PAA)가 그래프팅 되어 있는 수소결합형 브러쉬 공중합체를 합성하였는데, 제조된 공

중합체는 주쇄와 측쇄의 비상용성에 기인한 상분리 구조를 갖게 된다. 이들은 단단한 PS 도메인으로부터 기인된 우수한 기계적 강도와 PAA 매트릭스에 의한 고무 물성을 동시에 갖게 되며, 충분한 사슬 운동성을 지닌 연질 PAA 매트릭스 내 amide 수소결합으로 인해 가역적 자가치유 성능을 갖게 된다(그림 6). 비록 이들은 자가치유 성능에 약간의 부족함을 보여 주었지만(92%) 상업용 원료를 사용하여 쉽게 제조가 가능하다는 점, 기계적 강도가 우수하여 다양한 응용이 가능하다는 점, 상분리와 초분자 결합의 조합이라는 참신성으로 인해 새로운 초분자 자가치유 재료로 많은 주목을 받고 있다. 최근 Z. Guan *et. al*은 위의 재료에 강력한 4중 수소결합 분자체를 더한 자가치유 재료를 선보이기도 하였다.²⁵

2.2 π - π 상호작용을 이용한 자가치유 초분자

π - π 상호작용은 π 시스템에 의해 유도된 비공유결합의 한 종류로 정전기적 인력과 유사하게 전자가 풍부한 π 시스템과 전자 밀도가 상대적으로 부족한 분자간의 상호작용을 일컫는다. W. Hayes 그룹은 π - π 상호작용을 이용하여 매우 흥미로운 자가치유 재료를 개발하였는데 이들은 π 전자 결핍 naphthalene-diimide를 포함하고 있는 polyimide와 π 전자가 풍부한 pyrene으로 말단 기능화된 polyamide간의 혼합물을 용액(혹은 용융)상태로 섞을 경우 naphthalene-diimide와 pyrene간 상보적 π - π 쌓임(π - π stacking)이 일어나게 되어 polyimide 주쇄가 접히게 되고 그와 동시에 pyrene이 polyimide 사슬 사이에 끼어들어가 가교점을 형성하게 돼 초분자 네트워크가 형성되어진다(그림 7).^{26,27} 단일 π - π 상호작용의 힘은 매우 약하지만 충분한 양의 π - π 쌓임이 형성

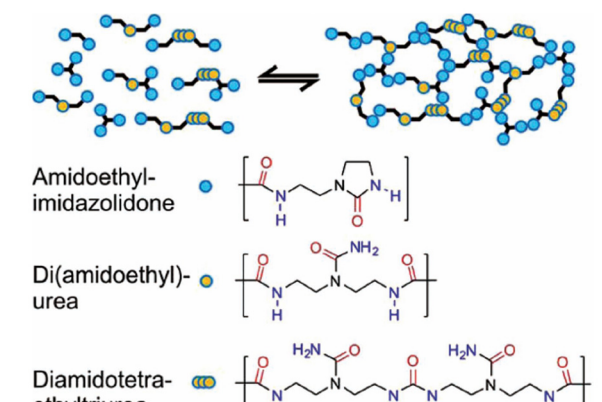


그림 3. 저분자형 지방산의 수소결합에 의해 형성된 초분자 네트워크.¹⁹

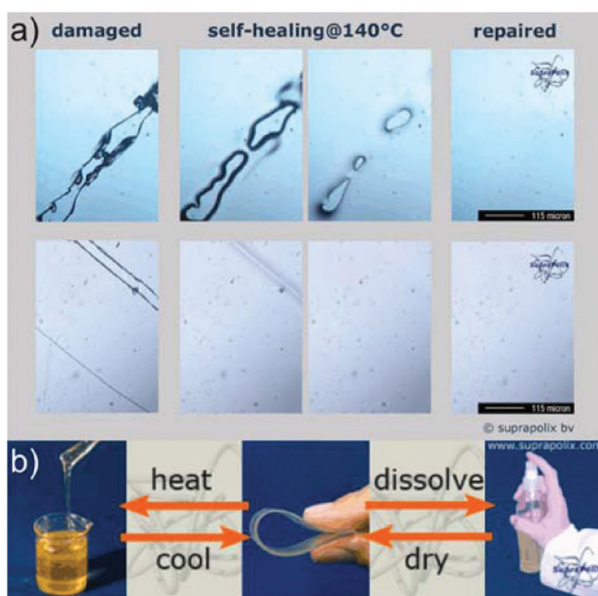


그림 4. (a) 온도에 의해 치유가 되는 *Supra B*, (b) *Supra B*의 온도 혹은 용매 첨가에 따른 물성 변이.²²

되어 있어 이들 초분자 네트워크는 상당한 강도를 지닐 수 있으며 손상된 부위가 발생하더라도 파손된 부위를 단순히 눌러놓고 80 °C로 가열해 주면 파손 부위의 치유가 가능하게 된다. 비록 열을 가해야 치유가 이루어진다는 단점이 있지만, 치유 시간이 매우 짧다는 점, 100%에 가까운 치유 효율을 보인다는 점, 반복적 치유가 가능하다는 점, 특히 naphthalene-diimide와 pyrene 간 π - π 상호작용 콤플렉스 형성과 분리에 따른 색 변화로 치유 정도를 감지할 수 있다는 점 등에서 매우 흥미로운 자가치유 시스템이라 할 수 있다. W. Hayes 그룹은 그들의 연구를 확장하여 π - π 상호작용과 수소결합을 동시에 작용할 수 있는 자가치유 시스템에 대해서도 보고하였다.²⁸

2.3 정전기적 인력을 이용한 초분자형 자가치유 고분자

초분자 네트워크를 이용한 자가치유 재료는 정전기적 인력에 의한 집합체(cluster) 형성에 의해서도 가능하다. 아이오노머(ionomer)란 고분자 사슬을 따라 15 mol% 이하의 이온성 작용기를 지닌 고분자를 말하는데,²⁹ 측쇄 카복실산(carboxylic acid)이 나트륨(Na)으로 일부 중화되어 있는 poly(ethylene-co-methacrylic acid) 아이오노머 경우, 카복실 음이온과 양이온간의 정전기적 인력으로 인해 물리적 가교 구조가 형성되어질 수 있고 가역적으로 열에 응답성을 지닌 자가치유 재료가 만들어 질 수 있다(그림 8).³⁰⁻³² T. C. Ward *et. al*은 poly(ethylene-co-methacrylic acid) 아이오노머 필름에 탄도를 통과시켜 수 mm 이상의 구멍을 낸 후 이들이 치유되는 과정을 관찰하였는데 그림 9에서 보듯 온도

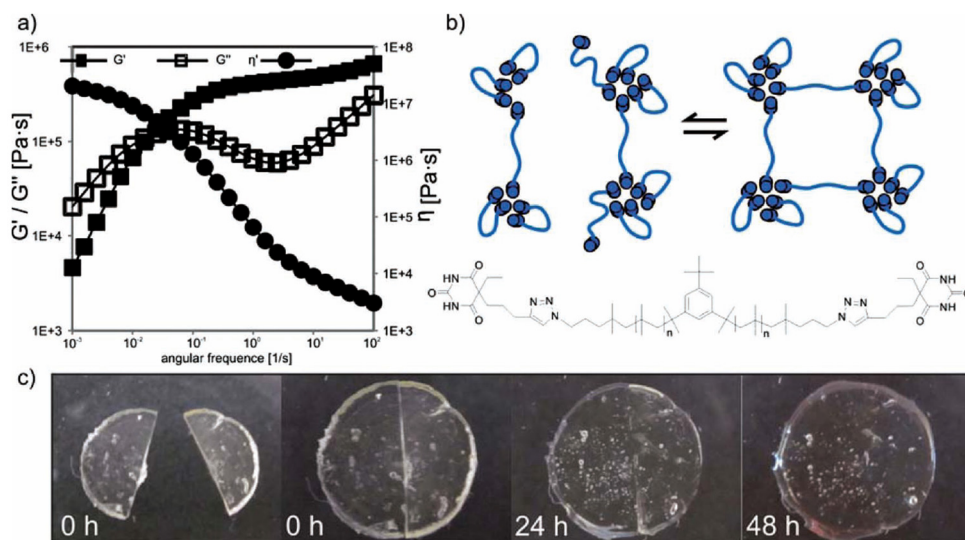


그림 5. Barbituric acid로 양말단이 기능화된 poly(isobutylene)(PIB)의 (a) 유변학적 거동, (b) 동적 가역 초분자 네트워크 구조, (c) 자가치유 성능.²³

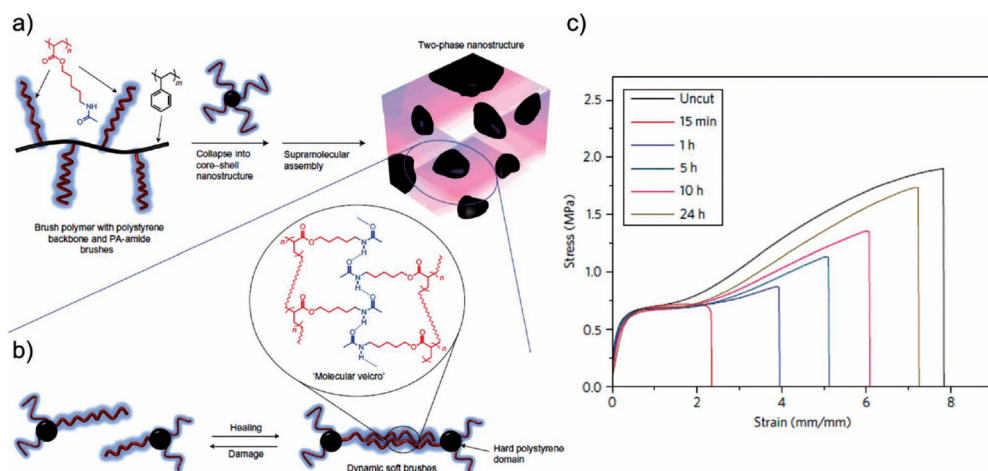


그림 6. (a) 수소결합형 polystyrene-*g*-polyacrylate amide(PS-*g*-PAA) 공중합체와 그들의 상분리 구조, (b) PAA 측쇄의 파단-결합 모식도, (c) 수소결합형 PS-*g*-PAA 공중합체의 강도-신도 그래프.²⁴

가 올라갈수록 외부 충격에 의해 구멍이 뚫린 곳이 점점 메워지는 것을 확인할 수 있다. 이는 부분적으로 용융이 된 고분자가 상호 확산하게 되고 구멍을 메움과 동시에 이온성 그룹의 집합체를 형성함으로써 물리적 가교가 형성되어지기 때문임이 밝혀진 바 있다. 이들 아이오노머의 자가치유 과정은 이온 그룹간의 집합체 형성 능력뿐만 아니라,³³ 이온 집합체의 정렬-비정렬 전환(order-disorder transition),³⁴ 탄성 및 점성 거동,³⁵ 이온 집합체의 가소화 효과³² 등에 의해 많은 영향을 받게 되는데 흥미로운 사실은 이온성 그룹이 없는 poly(ethylene-co-methacrylic acid) 의 경우에서도 고분자 사슬간의 상호 확산에 의해 자가치유가 일어날 수 있다는 점이다. 이는 이온 그룹 간의 상호 작용, 즉 정전기적 인력이 자가치유 과정에 필수 불가결한 요소는 아니라는 것을 의미한다. 그럼에도 불구하고 정전기적 인력은 자가치유 능력을 가속화시키고 가역적 가교를 형성시켜 기계적 안정성을 확보할 수 있게 해주는 중요한 역할을 하고 있다.

2.4 동적 배위결합을 이용한 자가치유 초분자

초분자 네트워크 구조를 통해 자가치유 성능을 가질 수 있는 고분자를 구현하기 위한 또 하나의 방법으로 금속 이온과의 동적 배위결합이 이용될 수 있다. 초분자 네트워크 구조를 위해 집합체 형성이 매우 중요한 수소결합이나 아이오노머와는 달리 충분한 안정성과 동역학적 움직임을 갖게 하기 위해 다가의 금속-리간드 상호작용력을 지닌 고분자가 보다 주의 깊게 선택되어야 한다. 이러한 금속-리간드 상호작용에 근거한 초분자 네트워크를 형성하기 위해, 특히 자가치유 성능을 확보하기 위한 시스템으로 Fe, Zn 등과 카테콜(catechol),

피리딘(pyridine) 리간드를 지닌 고분자와의 콤플렉스가 제시된 바 있다.

N. Holten-Andersen *et. al*은 Fe^{3+} 금속 이온과 콤플렉스를 형성할 수 있는 카테콜(catechol) 분자를 성형 poly(ethylene glycol)(PEG)에 도입하여 pH에 감응성을 지닌 동적 배위결합 초분자 네트워크형 수화젤을 제조하였다.³⁶ 이는 홍합의 족사 구조에서 차용된 생체모사 초분자로 pH에 따라 네트워크 정도를 조절할 수 있을 뿐만 아니라 가역적 자가치유 성능을 구현할 수 있게 하여 많은 관심을 끌어들였다(그림 10a).³⁷ 그림 10c에서 보듯 이들 catechol- Fe^{3+} 콤플렉스를 지닌 초분자 구조체는 신장에 의한 파괴 후에도 저절로 분자들이 재배치하여 자가치유가 이루어질 수 있고 원래의 탄성률을 회복함을 볼 수 있다. 반면, 콤플렉스 구조가 아닌 공유결합으로 연결된 경우에는 탄성률이 완벽히 복원되지 않음을 알 수 있다. 그림 10d와 10e 역시 catechol- Fe^{3+} 콤플렉스 구조를 지닌 경우에는 자가치유 성능을 갖지만 공유 결합으로 연결된 경우에는 자가치유가 일어나지 않음을 더욱 명확히 보여주고 있다.

W. Weng *et. al*은 2,6-bis(1,2,3-triazol-4-yl)pyridine (BTA) 리간드를 에테르 계열의 폴리올 주쇄에 도입한 후 이들에 Zn^{2+} 금속 이온을 투입함으로써 금속-리간드 콤플렉스 집합체를 형성시킨 바 있다.³⁸ 이들 콤플렉스 집합체는 연질의 고분자와 상분리가 일어나 단단한 상의 도메인 구조를 이루게 되고 단단한 도메인 구조가 물리적 가교점으로 작용하여 가역적 초분자 네트워크를 형성하게 된다. 아울러 파단이 발생해도 용매 분위기 하에 두기만 하면 자가치유 일어날 수 있음을 확인하였다. W. Weng *et. al*은 이러한 연구를 확장하여 최근 기계적 응답성을 지닌 spiropyran을 이들 고분자에 도입함으

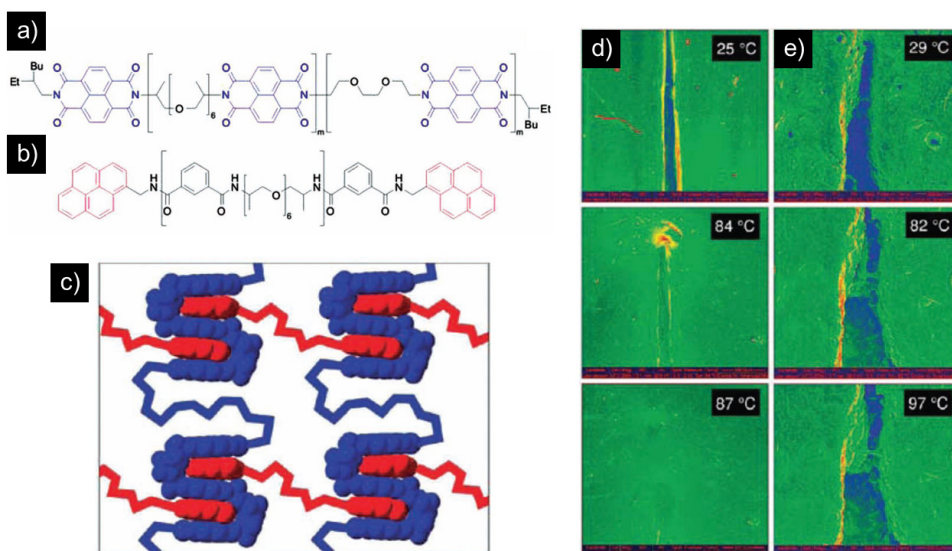


그림 7. (a) π 전자결합 naphthalene-diimide를 함유하고 있는 polyimide 공중합체, (b) π 전자가 풍부한 pyrene을 말단으로 지니고 있는 polyamide, (c) π - π stacking에 의한 초분자 네트워크 구조, (d) π - π stacking이 있는 경우의 자가치유 성능 테스트, (e) π - π stacking이 없는 경우의 자가치유 성능 테스트.²⁶

로 기계적 거동의 변이에 따라 색이 변하여 파단에 대한 감지가 가능한 자가치유 고분자를 제조하기도 하였다.³⁹

한편, U. S. Schubert *et. al*은 RAFT 중합을 이용하여 terpyridine이 도입된 poly(alkyl methacrylate) 공중합체를 제조하였고 이들과 동적 배위결합을 할 수 있는 iron(II)

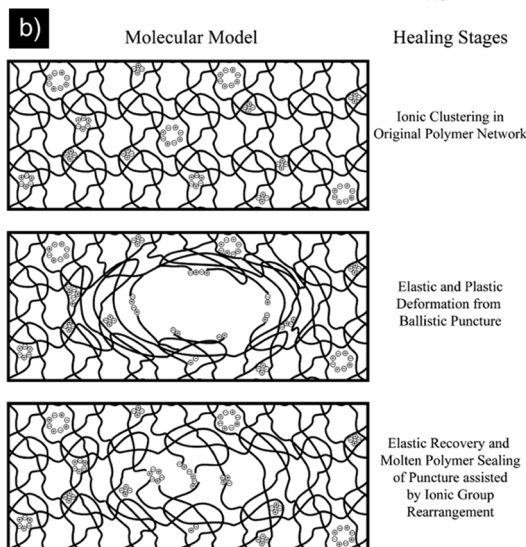
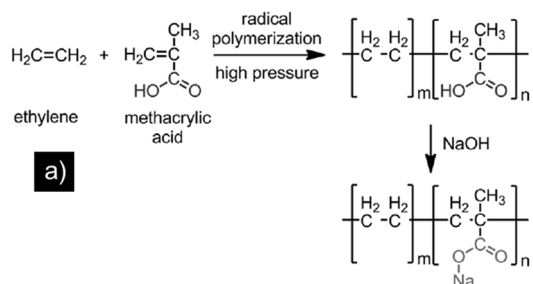


그림 8. (a) 카복실산(carboxylic acid)이 나트륨(Na)으로 일부 중화되어 있는 poly(ethylene-co-methacrylic acid), (b) 정전기적 인력에 의한 자가치유 메커니즘.³⁰

sulfate를 첨가함으로 자가치유 성능을 지닌 동적 배위결합 초분자 네트워크를 제조하였다.⁴⁰ 그 뒤, 측쇄 alkyl 사슬의 길이에 따른 자가치유 성능을 비교하였는데 butyl과 lauryl을 측쇄로 갖는 공중합체의 경우에는 비교적 낮은 온도(100 °C 이하)에서 자가치유 성능을 보였고, 고분자 측쇄 사슬 길이가 긴 lauryl의 경우가 더 낮은 온도에서 자가치유가 이루어 질 수 있음을 보여주었다. 그러나 alkyl 사슬의 길이가 가장 짧은 poly(methyl methacrylate)의 경우에는 자가치유 성능이 관찰되지 않았는데 이는 초분자 네트워크형 자가치유 고분자에서 초분자의 상호작용력뿐만 아니라 분자들의 유연도와 움직임 정도가 자가치유 성능에 직접적으로 영향을 미침을 보여주는 결과라 할 수 있다.

3. 결론

지금까지 수소결합, π - π 상호작용, 정전기적 인력, 동적 배위결합을 이용한 초분자형 자가치유 고분자에 대해 소개하

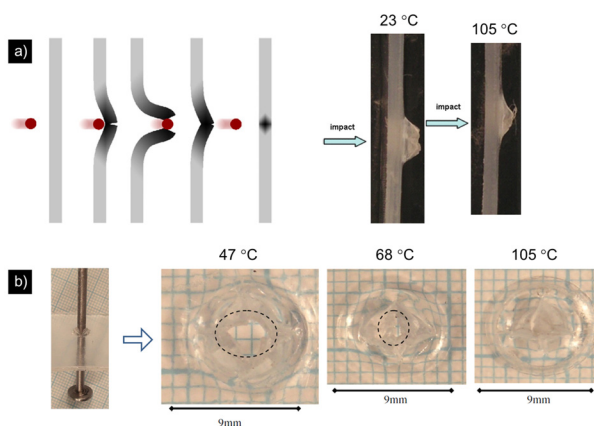


그림 9. (a) 높은 에너지의 충격이 주어졌을 때 정전기적 인력에 의한 자가치유 과정 모식도와 (b) 실제 치유 과정에 대한 이미지.³¹

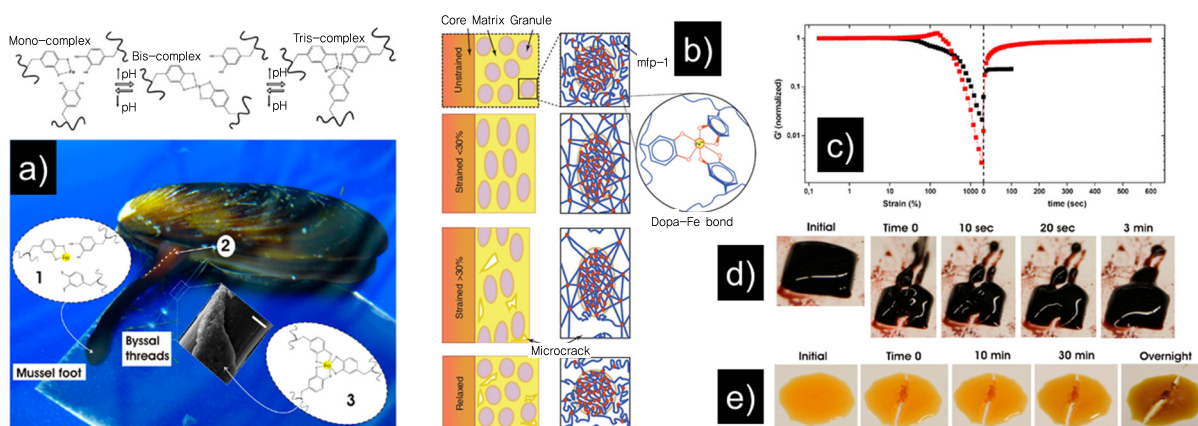


그림 10. (a) 홍합 족사의 카테콜-철 이온 콤플렉스(catechol- Fe^{3+} complex),³⁷ (b) 신장에 따른 카테콜-철 이온 콤플렉스의 분자 재배치,³⁷ (c) 카테콜-철 이온 콤플렉스를 지닌 수화젤(붉은색)과 전통적인 공유결합 가교에 의해 형성된 수화젤(검은색),³⁶ (d) 카테콜-철 이온 콤플렉스를 지닌 수화젤의 자가치유 성능 테스트,³⁶ (e) 전통적 공유결합 가교에 의해 형성된 수화젤 자가치유 테스트.³⁶

였다. 이외에도 주개-받개 반응(host-guest)을 통한 분자 인식형(molecular recognition) 자가치유 고분자가 개발되는 등 다양한 자가치유 방법들이 지속적으로 연구 개발되고 있다.⁴¹ 이들 중 어떤 방법이 더 좋은 방법이라고 말하기에는 어려움이 따르나 필요에 따라 혹은 각각의 응용 분야에 따라 적합한 방식을 통해 자가치유 고분자를 구현하는 것이 필요하다. 다만, 현재까지 개발된 초분자형 자가치유 고분자 대부분의 경우가 고무 물성을 지니고 있어 높은 기계적 강도를 요구하는 곳에는 사용이 어렵다는 점, 자가치유 기능 외에도 파단과 복구를 감지 및 표시해 줄 기능이 필요하다는 점, 아울러 외부 자극 없이 상온에서 빠르고 완벽한 자가치유 성능이 구현되어야 한다는 점에서 많은 부분 보완이 이루어져야 한다. 이를 위해, 분자 운동성 및 초분자 상호작용의 역학적 관계에 대해 더욱 깊은 이해가 필요하며 기능성을 지닌 나노 하이브리드형 자가치유 고분자로의 전환이 필요하다. 현재까지 많은 연구자들이 보다 새로운, 더 우수한 성능을 지닌 자가치유 고분자를 집중적으로 연구하고 있어 머지않은 시일 내에 과학 기술 및 산업적 패러다임을 획기적으로 바꿀 수 있는 자가치유 고분자가 개발될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. V. Amendola and M. Meneghetti, *Self-Healing at the Nanoscale*, CRC press, New York, 2012.
2. R. P. Wool and K. M. O'Connor, *J. Appl. Phys.*, **52**, 5953 (1981).
3. Y. H. Kim and R. P. Wool, *Macromolecules*, **16**, 1115 (1983).
4. K. Jud and H. H. Kaush, *Polym. Bull.*, **1**, 1697 (1979).
5. K. Jud, H. H. Kaush, and J. G. Williams, *J. Mater. Sci.*, **16**, 204 (1981).
6. R. P. Wool, B.-L. Yuan, and O. J. McGarel, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1340 (1989).
7. S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, and S. Viswanathan, *Nature*, **409**, 794 (2001).
8. K. S. Toohey, N. R. Sottos, J. A. Lewis, J. S. Moore, and S. R. White, *Nature Mater.*, **6**, 581 (2007).
9. X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, and F. Wudl, *Science*, **295**, 1698 (2002).
10. C.-M. Chung, Y.-S. Roh, S.-Y. Cho, and J.-G. Kim, *Chem. Mater.*, **16**, 3982 (2004).
11. F. Herbst, D. Döhler, P. Michael, and W. H. Binder, *Macromol. Rapid. Commun.*, **34**, 203 (2013).
12. R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, and E. W. Meijer, *Science*, **278**, 1601 (1997).
13. F. Herbst, K. Schröter, I. Gunkel, S. Gröger, T. Thurn-Albrecht, J. Balbach, and W. H. Binder, *Macromolecules*, **43**, 10006 (2010).
14. W. H. Binder, L. Petraru, T. Roth, P. W. Groh, V. Pálfi, S. Keki, and B. Ivan, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1317 (2007).
15. T. Park and S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11582 (2006).
16. B. W. Greenland, S. Burattini, W. Hayes, and H. M. Colquhoun, *Tetrahedron*, **64**, 8346 (2008).
17. S. D. Bergman and F. Wudl, *J. Mater. Chem.*, **18**, 41 (2008).
18. J. R. Kumpfer, J. Jin, and S. J. Rowan, *J. Mater. Chem.*, **20**, 145 (2010).
19. P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, and L. Leibler, *Nature*, **451**, 977 (2008).
20. D. Montarnal, P. Cordier, C. Soulié-Ziakovic, F. Tournilhac, and L. Leibler, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **46**, 7925 (2008).
21. B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. A. J. van der Rijt, and E. W. Meijer, *Adv. Mater.*, **12**, 874 (2000).
22. Suprapolix BV, <http://www.suprapolix.com>.
23. F. Herbst, S. Seiffert, and W. H. Binder, *Polym. Chem.*, **3**, 3084 (2012).
24. Y. Chem. A. M. Kushner, G. A. Williams, and Z. Guan, *Nat. Chem.*, **4**, 467 (2012).
25. J. Hentschel, A. M. Kushner, J. Ziller, and Z. Guan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 10561 (2012).
26. S. Burattini, H. M. Colquhoun, J. D. Fox, D. Friedmann, B. W. Greenland, P. J. F. Harris, W. Hayes, M. E. Mackay, and S. J. Rowan, *Chem. Commun.*, 6717 (2009).
27. S. Burattini, H. M. Colquhoun, B. W. Greenland, and W. Hayes, *Faraday Discuss.*, **143**, 251 (2009).
28. S. Burattini, B. W. Greenland, D. H. Merino, W. Weng, J. Seppala, H. M. Colquhoun, W. Hayes, M. E. Mackay, I. W. Hamley, and S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 12051 (2010).
29. A. Eisenberg and M. Rinaudo, *Polym. Bull.*, **24**, 671 (1990).
30. S. J. Kalista and T. C. Ward, *J. R. Soc. Interface*, **4**, 405 (2007).
31. R. J. Varley and S. van der Zwaag, *Polym. Test.*, **27**, 11 (2008).
32. R. J. Varley, S. Shen, and S. van der Zwaag, *Polymer*, **51**, 679 (2010).
33. A. Eisenberg, B. Hird, and R. B. Moore, *Macromolecules*, **23**, 4098 (1990).
34. K. Tadano, E. Hirasawa, H. Yamamoto, and S. Yano, *Macromolecules*, **22**, 226 (1989).
35. R. J. Varley and S. van der Zwaag, *Polym. Int.*, **59**, 1031 (2010).
36. N. Holten-Andersen, M. J. Harrington, H. Birkedal, B. P. Lee, P. B. Messersmith, K. Y. C. Lee, and J. H. Waite, *PNAS*, **108**, 2651 (2011).
37. M. J. Harrington, A. Masic, N. Holten-Andersen, J. H. Waite, and P. Fratzl, *Science*, **328**, 216 (2010).
38. J. Yuan, X. Fang, L. Zhang, G. Hong, Y. Lin, Q. Zheng, Y. Xu, Y. Ruan, W. Weng, H. Xia, and G. Chen, *J. Mater. Chem.*, **22**, 11515 (2012).
39. G. Hong, H. Zhang, Y. Lin, Y. Chen, Y. Xu, W. Weng, and H. Xia, *Macromolecules*, **46**, 8649 (2013).
40. S. Bode, L. Zedler, F. H. Schacher, B. Dietzek, M. Schmitt, J. Popp, M. D. Hager, and U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, **25**, 1634 (2013).
41. A. Harada, R. Kobayashi, Y. Takashima, A. Hashidzume, and H. Yamaguchi, *Nature Chem.*, **3**, 34 (2011).