

새로운 종류의 형상 기억 고분자

로체스터 대학(University of Rochester)의 Mitchell Anthamatten 그룹은 지금까지 보고된 고분자와는 다른 성질을 갖는 새로운 종류의 형상 기억 고분자를 개발했다. 즉, 대부분의 고분자 재료들은 가열될 때 약간 팽창하지만, 이번 연구진이 개발한 재료는 냉각될 때 스스로 팽창하는 성질을 갖고 있으므로, 외부의 물리적 힘을 가하지 않아도 가열될 때 원래의 형상으로 돌아가는 성질을 보인다.

이를 위해서 연구진은 반결정성 PCL(poly(ϵ -caprolactone)) 네트워크를 응용하여, 이를 통해 몇 백 %의 변형을 보이며 고분자 재료가 늘어나는 현상을 발견했다. 즉, 냉각될 때에 내부 응력에 의해 유도된 결정화가 재료를 팽창하게 하고, 이 재료가 가열될 때, 결정자(crystallite)가 용융되어 샘플이 평형 상태로 돌아가게 된다. 최적의 조건 하에서 15% 이상의 가역적인 변형을 반복적으로 수행할 수 있으며, 이는 열량 측정(calorimetry)과 X-선 산란에 의해서 확인되었다.

결과적으로 이 재료는 두 개의 형상 중에 하나로 전환될 수 있기 때문에 형상 기억 고분자라고 할 수 있으나 다른 형상 기억 고분자와는 달리, 이 재료는 각 사이클을 프로그램할 필요가 없다는 점이 장점이다. 즉, “본 재료는 냉각과 가열 시에 추가적인 외부 힘을 가하지 않아도 반복적으로 형상을 변환시킨다”고 저자가 밝혔다.

구체적으로 살펴보면, 기존의 고분자 재료들은 원하는 형상을 가지도록 작은 하중(또는 무게)을 가할 필요가 있지만, 이번에 개발된 새로운 고분자는 하중을 가할 필요가 없다는 장점이 있으며 이를 위해 고분자 재료 내부에 영구적인 응력을 인가했다. 이러한 힘은 분자 네트워크를 형성하는 가교 결합으로 느슨하게 연결된 고분자 사슬 구조에서 기인하며 하중을 추가적으로 가함에 따라 더 많은 가교 결합이 형성되고 이를 통해 원하는 방향으로 결정화가 일어나게 된다.

또한 이 연구팀은 이러한 내부 결정화와 관련된 힘이 한 방향을 따라서 재료를 늘리는데 충분히 장점이 있다고 주장했다. 예를 들어 고분자 재료를 약 50 °C 이하로 냉각시킬 때, 고분자 사슬의 세그먼트는 라멜라(lamellae)라고 불리는 잘 정렬된 마이크로 크기의 층 속에 집적된다. 이런 재구성은 고분자 사슬의 네트워크 내에서 발생하는데, 이를 통해 15% 이상까지 샘플의 길이 증가시키는 효과를 가져왔다. 이를 두고 저자인 Anthamatten 교수는 “우리가 고분자 사슬의 네트워크 속에 생

성시킨 응력이 하중을 대신하고, 따라서 하중 없이 냉각될 때 이 재료의 형상을 기억할 수 있게 된다”라고 밝혔다.

기존의 형상기억 고분자는 각 사이클 후에 재프로그램될 필요가 있지만, 이번 연구진에 의해서 개발된 재료는 그럴 필요가 없다. 냉각 및 가열의 다중 사이클 후에, 재료가 프로그램된 형상을 가지게 되며 어떤 편차 없이 초기 상태로 돌아갈 수 있게 된다. 이번 연구진은 이 재료가 작동 중에 가역적인 형상 변화가 필요한 생명 공학, 인공 근육, 로봇 등의 다양한 분야에 적용될 수 있을 것이라고 기대하고 있다.

본 연구 결과는 “Shape Actuation via Internal Stress-Induced Crystallization of Dual-Cure Networks”라는 제목으로 ACS Macro Letters 지에 게재되었다.

<Y. Meng *et al.*, ACS Macro Lett., DOI: 10.1021/mz500773v (2015)>

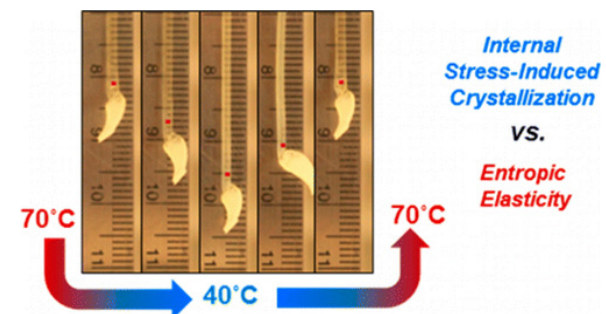


그림 1. 온도에 따라서 형상이 변하는 형상 기억 고분자.

저렴한 가수분해성(Hydrolysable) 고분자 개발

미국 UIUC대학(University of Illinois at Urbana-Champaign)의 연구자들이 핵심 결합물질인 폴리우레아(polyurea)의 특성을 반대로 전환시키는 방법을 알아냄으로써 약물전달, 조직공학 등의 많은 분야에 응용이 가능한 새로운 종류의 고분자를 개발하는데 성공했다.

일리노이대 재료공학부 교수인 Jianjun Cheng 교수는 “액상에서 일시적인 안정성을 갖는 고분자를 가수분해성 고분자

(hydrolysable solution)라고 부르며 이들은 약물 전달 시스템의 디자인, 조직 재생이나 외과 수술을 위한 많은 생의학적 분야에 많이 이용되고 있다. 폴리우레아는 코팅, 페인팅, 접착제 등으로 일상생활에서 널리 이용되고 있으며 고비활성 우레아(highly inert urea) 결합은 저렴한 고분자를 뛰어난 안정성을 지니게 해주어 몇몇 장기적인 응용 분야에 사용이 가능하게 만들어준다"고 말했다.

이를 위해 이 연구자들은 몇가지 혁신적인 화학 기술을 이용해 고분자재료 물질을 포함하고 있는 우레아 결합 혹은 폴리저해우레아(poly(hindered urea)s, PHUs), 즉 일정 기간에 걸쳐 분해가 가능하도록 디자인된 저렴한 고분자를 만들어 이를 생의학이나 농업 분야에 적용될 수 있도록 만들어냈다. 이에 대해 Cheng 교수는 "일반적인 폴리우레아들이 가수분해에 대해 매우 안정적이던 반해, PHU는 수 일에 걸쳐 완전하게 분해될 수 있으며 저해(hindrance)라는 말이 결합 비안정화로 인해 생겨난 말이기 때문에 PHU의 가수분해 동역학은 특별한 응용 목적에 따라 조절될 수 있다. 따라서, 이들은 기본적으로 환경친화적이며 지속가능한 재료"라고 덧붙였다.

이와 관련해 이번 논문의 1저자인 Ying은 "폴리우레아는 일반적으로 무수물(anhydride), 아세탈(acetal), 케탈(ketal), 이민(imine)과 같은 가수분해성 결합과 에스터(ester)를 포함하고 있는데, 이번 연구에서, 우리는 큰 부피의 아민과 아이소시아네이트(isocyanate) 등과의 혼합을 통해 쉽게 만들어질 수 있는 물 분해 고분자재료 물질을 만들어낼 수 있었다"고 말했다.

Cheng 교수는 "가수분해성 고분자들은 농업이나 식품 산업 등에 조절된 방출시스템의 디자인을 위해 이용되어 왔으며 분해가 가능한 환경친화성 플라스틱이다. 이들의 응용을 위해서는 짧은 시간의 기능화 과정을 필요로 하며 이들은 이용된 뒤에 완전하게 분해될 수 있다"고 말했다. 또한, 이 연구자들은 본 연구를 통해 개발된 새로운 PHU는 저렴한 화학적 전구체이며 최종 사용자로 하여금 복잡한 장치가 필요없이 특별한 목적으로 고분자를 생산하는 과정을 조절할 수 있다고 밝혔다.

본 연구 결과는 "Hydrolyzable Polyureas Bearing Hindered Urea Bonds"라는 제목으로 *Journal of American Chemical Society* 지에 게재되었다.

<H. Ying et al., *J. Am. Chem. Soc.*,
DOI: 10.1021/ja5093437 (2014)>

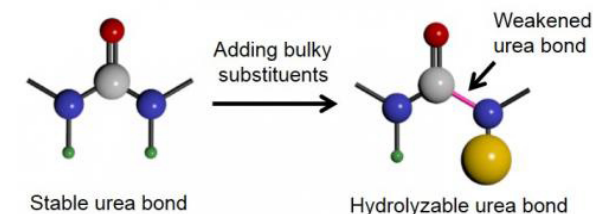


그림 2. 시간에 따라 분해가 가능한 PHU의 구조.

| 투명한 나노복합물

일반적으로 조개 껍데기와 같은 천연 재료들은 뛰어난 기계적 특성들을 가지며 이는 다중 빌딩 블록의 복잡한 배열 및 조합을 기반으로 해서 생성된다. 따라서 현재 재료 연구의 한 가지 중요한 주제는 천연 재료의 특성들을 가지는 생체 모방 재료들을 개발하는 것이다. 독일 DWI-Leibniz-Institute for Interactive Materials의 Andreas Walther 그룹은 뛰어난 기계적 특성과 유리나 같은 투명성 및 높은 가스- 및 화염-차단성을 가진 진주층에 영감을 얻어서 간단한 방법을 통해 투명한 인공 진주층을 제조하는데 성공했다.

진주층의 구조는 미세한 크기에서 바라볼 때, 마치 벽돌로 이루어진 벽과 유사한 특성을 띠며 이는 탄산칼슘 혈소판(벽돌)이 부드러운 생체 고분자층(모르타르)으로 고정되는 것으로 설명이 된다. 고체 혈소판은 하중 보강재로서 사용될 수 있지만, 에너지는 연성의 고분자 세그먼트 속에서 완화될 수 있다. 이러한 고분자 복합 재료는 매우 단단하고 강하기 때문에 천연 재료의 특성으로서 가장 크게 고려되는 가벼운 재료를 제조할 수 있게 한다. 하지만 기존에 보고된 진주층 모방체를 합성할 수 있는 방법들은 에너지 집약적이고 여러단계의 공정을 거치기 때문에 대규모로 제조할 수 없다는 단점이 있었다.

Walther 연구팀은 이러한 한계를 극복하기 위해 진주층-모방 재료에 합성 나노클레이를 사용하였으며 이를 통해 재료의 투명성을 비약적으로 향상시켰다. 연구진은 혼합이 오랜 기간에 걸쳐서 진주를 성장시킨다는 점에 착안하여 연구를 진행했지만 본 나노복합체의 경우에 이러한 성장을 빠른 자기 조립 프로세스로 대체했다. 이를 위해, 폴리비닐알코올의 층이 벽돌 속의 모르타르처럼 나노클레이로 코팅됐으며, 이런 코어/셸(core/shell) 입자들은 수분이 제거될 때, 박막 속에서 자기 조립하며 전체 공정이 25시간 이하로 끝나게 된다.

나노클레이의 크기가 생성된 나노-복합물의 특성에 어떠한 영향을 끼치는 지 분석하기 위해 본 연구진은 서로 다른 크기의 나노플라트렛(nanoplatelet)들을 비교했다. 이를 통해 논문의 제 1저자인 Das는 "우리가 3,500의 종횡비를 가진 큰 클레이를



그림 3. 전자 현미경으로 관찰한 진주층 모방 재료의 구조.

사용하여 만든 진주층-모방체는 지극히 단단하고 강하며 실제 기계적 특성들은 기존의 섬유 복합체와 매우 유사하다. 하지만 섬유 복합체는 제조하는데 훨씬 더 노동 집약적이므로 본 방법이 우수하다” 라고 말했다. 또한, 개발된 나노복합체의 유리 같은 투명성과 높은 가스 배리어는 추가적인 장점으로 산업적 측면에서 매우 유망할 것으로 기대된다.

이런 뛰어난 특성들을 바탕으로 개발된 고분자 나노복합체는 구조 재료, 가스 저장 분야와 식품 포장 등에 매우 유용하게 적용될 수 있을 것이며, 더 나아가 플렉서블 디스플레이 속에 산소 민감성 유기 전자장치의 캡슐화에도 적용될 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구 결과는 “Nacre-mimetics with synthetic nanoclays up to ultrahigh aspect ratios”라는 제목으로 *Nature Communications* 지에 게재되었다.

<P. Das et al., *Nat. Commun.*,
DOI: 10.1038/ncomms6967 (2015)>

가시광선 기반의 정보전달을 위한 고분자 개발

오늘날, 거의 모든 컴퓨터, 태블릿, 휴대폰 등은 와이파이 기능을 가지고 있으며 라디오주파수(radio frequencies)를 이용해 데이터를 전송받고 있다. 하지만, 이제 가시광선 정보전달기술(visible light communication)이라고 불리는 급성장하는 기술이 언젠가는 방을 비추는 동일한 불빛으로 데이터를 전달할 수 있을 것으로 보인다.

반도체 유기고분자(semiconducting organic polymer)를 연구하고 있는 스코틀랜드 성앤드류스대(University of St. Andrews)의 물리학자인 Graham A. Turnbull 그룹이 이러한 꿈을 한 단계 더 앞당겼다. 연구진은 개발한 고분자가 발광 다이오드 light-emitting diode, LED에 노출되었을 때, 정보를 인코딩하기 위해 빠르게 스위치 온오프되는 백색의 빛을 만들어낼 수 있다고 밝혔다.

고화질 영화의 스트리밍(streaming)과 온라인 게임과 같은 콘텐츠들이 많은 와이파이 네트워크의 용량을 차지하고 있지만 라디오 혹은 마이크로웨이브 스펙트럼 상에는 용량의 여유가 있는 편이다. 따라서, 백색의 빛을 만들기 위해 인광체(phosphors)로 청색 LED를 코팅함으로써, 기존의 연구자들은 발광과 정보전달을 동시에 결합시킨 대안적인 데이터 통로를 만들 수 있기를 희망하고 있었다. 이 방법은 이상적으로 빠르게 발생된 빛들을 플래쉬(flash)의 순서에 따라 많은 양의 데이터를 전달할 수 있도록 하는 것이며, 이러한 두가지 목적의 LED는 빛과 데이터 전송 시스템을 개별적으로 이용하는 것에 비해 비용도 적게 들고 에너지 낭비도 줄일 수 있을 것으로 학계는 기대해왔다.

일반적으로 초당 기가바이트의 정보를 전달하며 백색광의

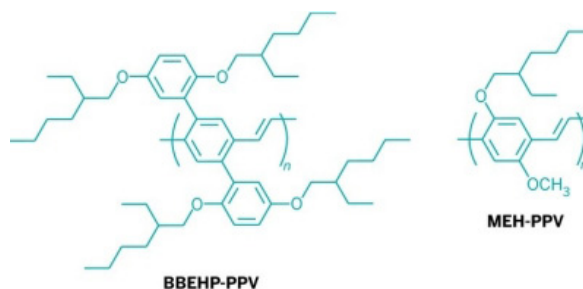


그림 4. 이번 연구에 이용된 BBEHP-PPV와 MEH-PPV의 구조.

역할을 할 수 있는 LED를 개발하는 것은 누가 봐도 어려운 일임에 틀림없다. 예를 들어, 청색광 LED를 코팅하는데 이용되는 무기 인광체는 어떤 색들을 강조하는 능력이 떨어지며 붉은 색의 물체를 진홍빛 갈색으로 보이게 한다. 또한 이러한 무기인광체의 경우 데이터를 인코딩하기에는 너무 느리다.

이러한 문제를 해결하고자 Turnbull 그룹은 인광체의 대안으로 작용할 수 있는 유기고분자를 만들어냈다. 유기반도체 고분자들은 보다 빨리 스위치 온오프되는 특징이 있으며 빛의 질을 향상시킴으로써 넓은 발광 스펙트럼을 지니고 있다. 또한, 이들은 구부리기 쉽고 LED에 코팅하기도 쉽다. 이를 위해, 연구진은 인듐 갈륨 나이트라이드 LED(indium gallium nitride LED)로부터 청색의 빛을 흡수할 수 있는 폴리(p-페닐렌비닐렌) 유도체(poly(p-phenylenevinylene) derivative, BBEHP-PPV)를 이용하여 초록빛을 만들어냈다. 또다른 PPV유도체인 MEH-PPV는 BBEHP-PPV로부터 약간의 에너지를 흡수해 오렌지-레드의 빛을 만들어냈다. 이를 함께 이용해 연구진은 이전의 결과보다 훨씬 뛰어난 백색광을 만들어낼 수 있었다. 또한 이 고분자는 1 나노초보다 짧은 광발광 시간(photoluminescent lifetime)을 지니고 있어 빠른 스위칭이 가능하므로 초당 350 메가바이트의 데이터를 전송하는데 유용하게 쓰였다.

본 연구 결과는 “Novel Fast Color-Converter for Visible Light Communication Using a Blend of Conjugated Polymers”라는 제목으로 *ACS Photonics* 지에 게재되었다.

<M.T. Sajjad et al., *ACS Macro Lett.*,
DOI: 10.1021/ph500451y (2015)>

본 기술뉴스는 KISTI 미리안의 과학기술모니터링(<http://mirian.kisti.re.kr>)의 기사를 참조하여 정리하였습니다.

<윤동기, e-mail: nandk@kaist.ac.kr>