

고분자 단결정 시트를 통해 제작된 고밀도 고분자 브러쉬

미국 드렉셀 대학(Drexel University)의 연구진은 자기 조립 기반 그래프팅 방법(self-assembly-assisted-grafting-to approach)을 통해 고밀도 고분자 브러쉬를 손쉽게 제조하는데 성공하였다. 지난 수십년간 고분자 브러쉬는 코팅, 생물의학, 센싱, 촉매 분야 등에 대단한 응용성을 보여왔기에, 물질의 표면과 다른 부착물 또는 오염물들과의 상호작용을 제어 할 수 있는 고분자 브러쉬의 밀도 제어 합성 기술은 파급효과가 매우 크다고 할 수 있겠다. 일반적으로 기판 위에 고분자 브러쉬를 합성하는 방법에는 두가지 접근법이 있는데, 하나는 "grafting-from"으로 두껍고 밀집된 고분자 브러쉬가 생성되지만 복잡한 화학 공정을 거쳐야 한다는 단점이 존재하였다. 반면 다른 하나는 "grafting-to" 기법으로 고분자의 화학적 구조와 분산도의 제어가 용이한 장점이 있지만 높은 그래프팅 밀도를 가지는 브러쉬 제조가 상당히 어렵다는 단점이 있었다. 이에 관련 연구진은 말단기가 기능화된 고분자의 결정화 과정을 이용하여 2차원의 고분자 단결정으로 제조하고, 제조된 2차원의 단결정 시트를 기판 위에 공유 결합을 통해 접착시킨 후, 결합되지 않은 고분자를 제거함으로써, 잘 정렬된 고밀도 고분자 브러쉬 제조 방법을 개발하였다. 그림 1과 같이 고분자의 결정화 온도에 따른 사슬의 접힘 구조(chain-folding structure)의 정밀 제어가 가능하여 그래프팅 밀

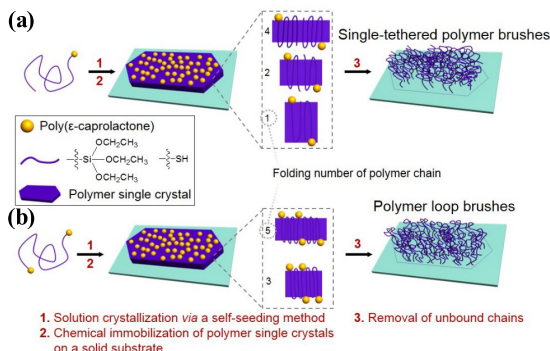


그림 1. 자기 조립 기반 그래프팅 방법(self-assembly-assisted-grafting-to approach)을 이용한 고분자 브러쉬의 합성. (a) 한쪽 말단기가 기능화된 Poly(ϵ -caprolactone) (PCL)을 이용한 single-tethered 고분자 브러쉬 합성, (b) 양 말단기가 기능화된 PCL을 이용한 고분자 고리 브러쉬(polymer loop brush)의 합성.

도를 제어할 수 있었던 것이다. 앞서 언급한 듯이, 고분자 브러쉬에 의해 감소/증가되는 상대적인 마찰력은 고분자의 길이, 강도 및 밀도에 의해 결정되는데 Christopher Li 교수가 새롭게 제안한 제조법을 이용하면 앞서 언급한 고분자의 특성을 정밀하게 제어할 수 있다. 특히, 양 말단기가 기능화된 고분자의 경우 사슬의 접힘 구조로 인한 고리를 형성할 수 있기에 한쪽 말단기가 기능화된 고분자보다 더 견고한 브러쉬를 형성하였다.

본 연구결과는 "Towards Controlled Polymer Brushes via A Self-Assembly-Assisted-Grafting-to Approach"라는 제목으로 *Nature Communications*에 게재되었다.

<T. Zhou et al., *Nat. Commun.*, DOI: 10.1038/ncomms11119 (2016)>

11.21%의 고효율, 고안정성을 가지는 고분자 태양전지

스웨덴 린셰핑 대학(Linköping University)과 중국과학원(Chinese Academy of Sciences(CAS)) 연구진은 고분자 태양전지 대표적인 전자 받개 물질인 플러렌을 대체하여 단분자를 사용한 광활성층을 박막으로 제조함으로써 11.21%의 고효율과 고안정성을 갖는 고분자 태양전지의 제작에 성공하였다. 플러

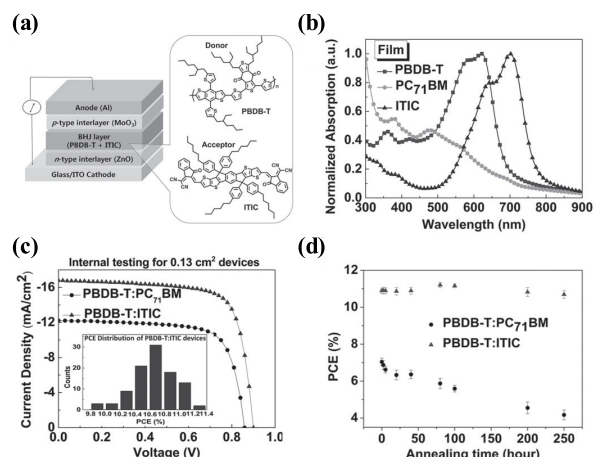


그림 2. (a) 개발된 고분자 태양전지의 모식도와 광활성층에 적용된 분자 구조, (b) 전자 주개와 받개 분자의 흡광 스펙트럼, (c) PBDB-T:ITIC와 PBDB-PC₇₁BM 기반 블렌딩 필름의 전류 밀도-전압 곡선, (d) 100 °C에서 장시간 열처리 후에 유기 태양전지 소자의 광전환 효율 변화.

렌을 전자 방개로 사용하는 고분자 태양전지의 경우 효율이 높은 장점이 있으나, 광안정성이 좋지 않고 고온에서 큰 결정을 생성시키는 단점이 있다. 그에 반해, 유기 단분자를 전자 방개로 사용한 고분자 태양전지의 경우 분자 에너지 레벨을 쉽게 조절할 수 있고, 광흡수 특성이 좋은 장점이 있지만, 소자 효율이 플러렌 고분자 태양전지에는 미치지 못하였다. 이에 따라 연구진들은 엑시톤 분리 과정 중에 에너지 손실을 최소화하기 위하여 전자 방개와 주개의 밴드갭을 충분히 넓힐 수 있는 고분자 PBDB-T와 단분자 ITIC의 새로운 조합을 고안하였다. 전자 주개로 사용한 PBDB-T 고분자의 흡수 영역은 PC₇₁BM의 가시광 흡수영역과 중첩되지만, 전자 방개인 ITIC의 흡수영역과는 상호보완적으로 광활성층의 광흡 파장 영역을 확보할 수 있기에 PBDB-T:ITIC의 혼합 박막필름을 제조하였다. 제작된 고분자 태양전지는 100 °C에서 250시간 열처리 후에도 10.8%의 안정한 광전환 효율을 나타내었으며, 최적화된 제조 환경에서 평균 소자 효율 10.68%의 높은 소자 재현성을 확보하였다. 이러한 결과는 기존에 플러렌 기반의 고분자 태양전지의 문제점이었던 안정성 문제를 해결함과 동시에 고가의 플러렌 없이도 간단한 롤투롤(roll-to-roll) 공정을 통해 고효율의 고분자 태양전지를 제작함으로써 고분자 태양전지의 상용화에 좀 더 가까워 졌다는 점에서 크게 시사하는 바가 있다.

본 연구결과는 "Fullerene-Free Polymer Solar Cells with over 11% Efficiency and Excellent Thermal Stability"라는 제목으로 *Advanced Materials*에 게재되었다.

<W. Zhao et al., *Adv. Mater.*,

DOI: 10.1002/adma.201600281 (2016)>

초박막 유기 재료로 제작된 플렉서블 디스플레이

일본 도쿄대학(University of Tokyo) 연구팀은 유연성을 가지는 초미세 박막 보호층을 적용하여 대기 중에서도 안정한 유기발광다이오드(OLED) 디스플레이를 개발하는데 성공하였다.

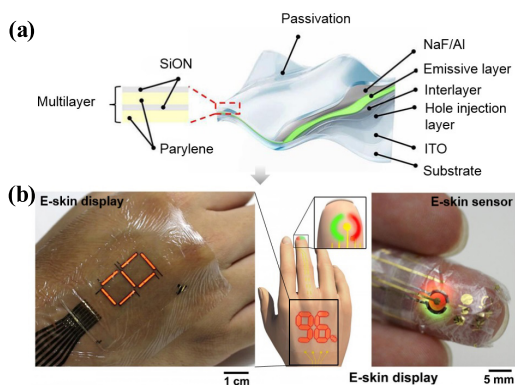


그림 3. (a) 유기물(parylene)과 무기물(SiON) 층의 교차된 보호층을 적용한 초박막 고분자 발광다이오드의 모식도, (b) 피부 센서와 디스플레이 등에 적용 가능한 다양한 인체 부착형 e-skin system.

최근, 의료 분야에 적용 가능하여 신체 능력을 강화시키고 기능을 회복시킬 수 있는 초경량 다기능 기기를 개발하기 위해 전세계 많은 연구진들이 노력하고 있는데, 특히 웨어러블 전자 소자는 인체 어느 곳이든 부착할 수 있다는 장점이 있기에 각광받고 있다. 이에 따라, 충격을 최소화할 수 있으면서, 높은 유연성을 가지는 초박막 재료의 개발이 요구되고 있다. 그러나, 개발된 대부분의 기기들은 밀리미터 수준의 두께를 가지는 유리 또는 제한된 유연성을 가지는 플라스틱 기판을 사용하고 있고, 마이크로미터 크기의 박막화 유연 유기전자소자는 대기 안정성이 충분치 않은 단점이 있었다. 이에 따라 Takao Someya 교수와 Tomoyuki Yokota 박사 연구팀은 매우 얇고 유연한 고성능 웨어러블 전자 디스플레이는 물론 다른 전기전자 소자에 적용 가능하도록 2 μm 이하 얇은 두께를 가진 고품질의 보호필름을 개발하였다. 무기물(silicon oxynitride) 층과 유기물(parylene) 층을 교차하여 제조된 보호필름은 대기 중에서 수분이나 산소 침투를 방지하여, 기존에 수 시간 정도였던 소자 수명을 수 일로 늘어나게 하였으며, 투명 ITO 전극을 얇은 기판에 손상 없이 부착함으로써 e-skin 디스플레이의 제작도 가능하게 하였다. 연구진들은 개발된 새로운 보호층과 ITO 전극을 사용함으로써, 피부에 부착될 수 있을 정도로 충분히 얇고, 신체 움직임에 알맞게 충분히 비틀어지고 구겨질 수 있는 고분자 발광다이오드(PLEDs)와 유기 광감지기(OPDs)를 제작하였다. 본 연구 결과는 혈중 산소 농도와 심장 박동수, 맥박 수등의 정보를 제공할 수 있는 디스플레이 기기에 적용할 수 있고, 열 발생과 전력 소비를 감소시켜 몸에 직접적으로 부착이 가능하다는 점에서 큰 의의가 있다.

본 연구결과는 "Ultraflexible Organic Photonic Skin"이라는 제목으로 *Science Advances*에 게재되었다.

<T. Yokota et al., *Sci. Adv.*,

DOI: 10.1126/sciadv.1501856 (2016)>

나무 추출물로 제조된 재생 가능 열가소성 플라스틱

미국 에너지부 산하 오크리지 국립 연구소(US Department of Energy's Oak Ridge National Laboratory) 연구진은 아크릴로니트릴 부타디엔 스타이렌(ABS)에서 스타이렌 대신 식물 목질 세포벽의 중요한 구성요소이자, 단단한 고분자인 리그닌으로 대체하여 친환경 열가소성 플라스틱을 개발하는데 성공

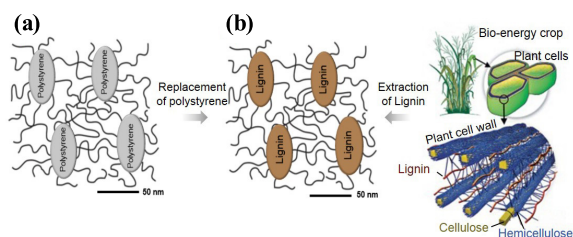


그림 4. (a) 스타이렌-부타디엔-스타이렌 블록 공중합체 모폴로지 모식도, (b) 식물에서 추출 가능한 리그닌을 이용한 다중상 고분자의 모식도.

하였다. 연구진들은 합성고무 매트릭스에서 나노 크기의 리그닌을 분해하는데 있어서 용매가 필요없는 생산 공정을 개발했고, 결과적으로 ABS보다 적어도 10배는 더 단단하지만, 녹기 쉽고, 가공이 용이한 연성 재료를 개발하였다. 아크릴로니트릴 부타디엔 리그닌(ABL)이라고 불리는, 새로운 열가소성 플라스틱은 재생 가능하고, 세번 이상 녹여도 성능적인 면에서 여전히 우수함을 나타내었다. ABL은 저공해 상품으로 볼릴 수 있는데, 이는 ABL 구성 요소의 50%가 재생 가능하고, 이 기술을 이용하면 석유화학제품의 수요를 감소시킬 수 있기 때문이다. 오크리지 국립 연구소의 카본 복합체 그룹의 리더인 Naskar 박사는 “리그닌은 천연 고분자이지만 잘 변형되지 않고 쉽게 부러지는 성질을 가지고 있기에 소재 응용을 위해 이점을 보완해야 한다.”고 말한다. 따라서 리그닌을 가단성 혹은 신축성을 가지는 연성 물질과 화학적으로 결합시키고자 하였고 강도 있는 리그닌의 장점을 이용할 수 있었다. 리그닌과 아크릴로니트릴 그리고 부타디엔을 포함하는 합성고무는 상호작용이 용이한 화학 그룹을 가지고 있기에 용매 없이 녹은 상(melted phase)에서 결합하였다. 최적화된 기계적 물성은 합성 고무 내 아크릴로니트릴의 양과 혼합 적정 온도의 조절을 통해 도출할 수 있었다. 연구진은 앞으로 바이오정제로부터 얻어진 다른 공급 원료의 공정 상태, 재료 구조, 성능 사이의 상관관계에 대해 연구할 것이라고 하였다.

본 연구결과는 “A New Class of Renewable Thermoplastics with Extraordinary Performance from Nanostructured Lignin-Elastomers”이라는 제목으로 *Advanced Functional Materials*에 게재되었다.

<C. D. Tran et al., *Adv. Funct. Mater.*,
DOI:10.1002/adfm.201504990 (2016)>

조직 공학에 응용 가능한 클레이 나노 튜브-고분자 복합 삼차원 지지체

생체 내 조직을 모방한 다양한 기능성을 가지는 고분자 지지체의 제조는 삼차원 조직 환경에서 세포의 기능성을 연구하는데 있어 훌륭한 모델이 될 수 있고, 조직이식 후 생물학적 기능

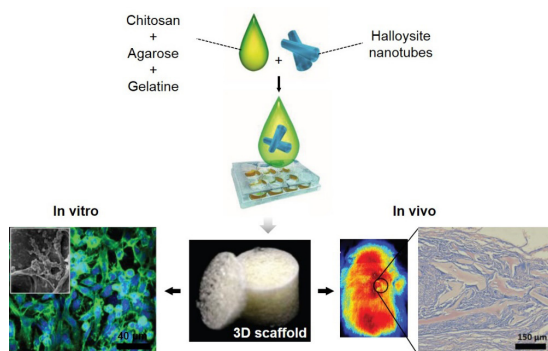


그림 5. 할로이사이트가 도핑된 고분자 지지체의 생체 외(in vitro) 및 생체 내(in vivo) 조직공학 응용.

장애를 이해할 수 있는 중요한 단서를 제공할 수 있다. 러시아 카잔 연방 대학교(Kazan Federal University) 연구진은 이러한 지지체로서 생체 고분자인 키토산, 아가로오스(다당류), 단백질 젤라틴을 결합하고 할로이사이트를 도핑하여 향상된 기계적 강도, 높은 수분 흡수율과 열적 특성을 가지는 하이드로 겔을 개발하는데 성공하였다. 키토산은 천연 생분해성을 가지며 화학적으로 다양하게 사용할 수 있는 생체 고분자로, 항균성, 항진균성, 항 종양 및 면역 자극성 가진 소재에 응용되어 왔다. 순수 키토산 지지체의 낮은 기계적 강도, 생물학적 내성 등의 단점을 극복하기 위하여 다른 지지체 화합물과 혼합하여 사용한다. 아가로오스는 홍조류로부터 분리된 갈락토스 기반 골격의 다당류로 조직 공학용 골격 설계에 매우 유용한 기계적인 특성을 가진다. 또한, 콜라겐의 가수분해로 인해 생성된 젤라틴은 그 전구체에 비해 많은 장점을 갖는데, 콜라겐에 비해 낮은 면역성을 나타내고, 세포 부착, 이동 및 분화와 증식을 촉진할 수 있는 정보를 제공할 수 있다. 따라서 이러한 생체고분자로 이루어진 복합 지지체는 다양한 생물학적 응용가능성을 기대할 수 있으며, 특히 조직공학 분야에서는 불용성 성분들로 인해 지지체 표면에 불규칙적인 구멍을 나타내기에 세포에 대해 접착성을 촉진시킬 수 있으리라 기대할 수 있다. 따라서, 연구진들은 키토산-아가로오스-젤라틴 매트릭스에 복합지지체의 강도를 증가시킬 수 있는 나노충진제로 할로이사이트 나노 튜브를 혼합하여 3차원 지지체를 제조하였다. 개발된 지지체는 스폰지와 같은 형상 기억 능력을 보여주었으며, 세포 부착과 증식에 적합한 다공성 구조를 가져 인공 조직에 응용할 수 있는 잠재력을 보여주었다. 두 가지 유형의 암 세포(A549과 Hep3B)에 대해서는 생존도와 세포골격 형성에 변화없이 세포 부착 및 증식이 일어날 수 있음을 보여주었으며, 쥐를 이용한 생체적합성과 생분해성 평가실험을 통해 지지체의 주입이 새로운 혈관의 형성을 촉진한다는 것을 보여주었다. 주입한 후 6주 내에 우수한 생체 흡수율을 보여주었을 뿐만 아니라, 재생된 결합 조직에서 관찰된 혈관은 혈류의 완벽한 복원을 보여주었다. 본 연구 결과는 생체 내 및 생체 외 실험을 통해서 기계적 강도를 부여할 수 있는 할로이사이트가 주입된 지지체가 생체 호환성을 가질 수 있다는 것을 보여주었으며, 인공 조직으로서의 높은 응용 가능성을 보여주었다는 점에서 의의가 있다.

본 연구결과는 “Clay Nanotube-Biopolymer Composite Scaffolds for Tissue Engineering”이라는 제목으로 *Nanoscale*에 게재되었다.

<E. A. Naumenko et al., *Nanoscale*,
DOI: 10.1039/c6nr00641h (2016)>

본 기술 뉴스의 일부는 NDSL 해외과학기술동향(<http://www.ndsl.kr>)의 기사를 참조하여 정리하였습니다.

<이은지, e-mail: eunjilee@cnu.ac.kr>