

고분자 관련 연구실 소개

한양대학교 유기나노소재 연구실

(Organic Nanomaterials Laboratory)

주소: (우: 04763) 서울 성동구 왕십리로 222 한양대학교 화학공학과

전화: 02-2220-0522 (사무실), 02-2296-8393 (연구실)

E-mail: jmk@hanyang.ac.kr, Homepage: www.onmat.org



연구책임자 | 김종만 교수
한양대학교 화학공학과

1. 연구실 소개

센서(sensor)는 외부 환경의 변화를 인식하여 인지 가능한 신호를 생성하는 것으로, 이전에는 주로 장치(device)에 국한되어 왔으나 현재는 그 의미가 장치뿐 아니라 센서 기능의 소재(material)까지 포함하여 포괄적으로 사용되고 있다. 액추에이터(actuator)는 센서의 한 종류이며 입력신호를 동작(movement)으로 전환시키는 역할을 한다. 본 연구실은 폴리다이아세틸렌(polydiacetylene, PDA), 폴리아닐린(polyaniline, PANI), benzenetricarboxamide(BTC)와 같은 자기조립(self-assembly) 특성이 우수한 분자들을 단위분자로 사용하여, lamellar plate, wire, tube 및 vesicle 형태의 초분자구조체를 제조한 후 센서 및 액추에이터로 응용하고 있다(그림 1).

2. 주요 연구분야

2.1 폴리다이아세틸렌(Polydiacetylene, PDA)을 이용한 센서

공액고분자센서는 고분자 주쇄에 π -전자들이 delocalized 되어 있기 때문에 국소적인(localized) 자극만으로도 고분자 주쇄의 π -전자들이 영향을 받아 고분자 전체의 흡수 및 방출 스펙트럼의 변화를 가져올 수 있는 특징을 지닌다. 따라서 신호증폭이 가능하고 이는 센서의 감도향상으로 나타날 수 있다. 여러 가지 공액고분자 중에서 본 연구실은 PDA를 주요 센서 소재로 사용하고 있다. 그림 2에 보이는 바와 같이 PDA는 고분자 주쇄에 이중결합과 삼중결합이 교대로 존재하는 구조로 되어 있으며, PDA는 다이아세틸렌 단량체의 자기조립 및 중합에 의해 만들어지기 때문에 초분자 구

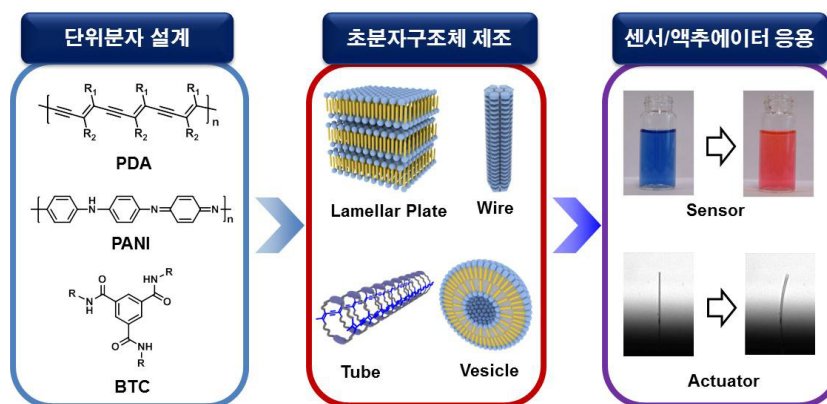


그림 1. 유기나노소재연구실의 단위분자를 이용한 초분자구조체 제조 및 센서/액추에이터 응용에 대한 개요도.

조체를 나타낸다. PDA는 650 nm 부근에서 최대흡수파장을 나타내며 주로 청색을 띄게 되나, 자극에 의해 최대흡수파장이 550 nm 근처로 이동하게 되고 적색을 띄게 된다.

이러한 색전이 현상은 PDA 초분자 내의 배열이 호트리지면서 고분자 체인이 in-plane 모드에서 twisted 모드로 바뀌기 때문이다.

유기나노소재연구실은 PDA의 색전이 현상을 이용한 센서응용에 대해서 연구를 집중하고 있다(그림 3). 기존의 용액 및 필름형태의 PDA 센서의 한계를 극복하고자 3차원 나노구조체에 PDA 입자를 고정시켜 신호증폭을 극대화시킬 수 있는 3차원 PDA 센서에 대한 연구를 집중하고 있다(그림 3A). 또한 최근에는 거대고리 다이아세틸렌(macrocyclic diacetylene)을 자기조립 시킨 후 중합하여 그림 3B에 보이는 것과 같은 PDA 나노튜브를 만드는 연구에 노력을 집중하고 있다. 이렇게 만들어진 PDA 나노튜브는 단량체의 고리 크기를 조절함으로써 나노튜브의 직경조절이 가능하고 튜브에 분자인식 기능기의 도입이 유리하여 매우 매력적인 센서 구조가 될 것으로 보인다. 그 밖에도 열에 의해 가역적으로 변하는 PDA

를 제조하여 위조방지용으로 사용하거나(그림 3C), 크레용 처럼 손으로 직접 종이와 같은 고체표면에 쓸 수 있는 hand writable PDA 센서에 대한 연구도 수행하고 있다(그림 3D).

가짜석유는 전 세계적으로 매우 활발하게 만들어 지고 있으며, 많은 환경, 사회 및 경제적인 문제를 낳고 있다. 우리나라는 자동차 연료의 약 20%가 가짜이며 연간 세금 탈루액이 1조원이 넘고 있는 실정이다. 일본도 약 10% 정도가 가짜 석유제품이며, 미국, 영국, 인도 등에도 적게는 5% 이상 가짜 석유제품을 만들고 있다. 기존의 가짜석유 판별 센서는 고가의 분석장비 또는 유독한 화학물질을 사용하거나 휴대가 불편하였다. 본 연구팀은 세계 최초로 명함 크기의 가짜휘발유 센서칩을 개발하여 상용화에 성공하였다. PDA가 내포된 전 기방사 섬유를 톨루엔에 노출 시켰을 때 청색에서 적색으로 색전이가 일어남을 관찰하였다. 국내에서 판매되고 있는 가짜휘발유는 대부분 톨루엔이 15% 이상 들어가 있는 것에 착안하여 가짜휘발유 판별키트를 개발하였다. 그림 3E와 같이 정품휘발유에는 센서의 색이 청색을 유지하나 가짜휘발유에 노출되면 적색으로 바뀌게 된다.

지난 100년 이상 신원을 확인하는 가장 확실한 방법 중의 하나로 지문분석(fingerprint analysis)이 사용되어 왔다. 지문 분석은 개인의 고유 패턴을 지니는 지문의 융선(ridge) 모양의 분석에 집중 되어 왔다. 그러나 기존의 융선을 이용한 지문 인식 시스템은 지문의 많은 부분이 존재할 때만 분석할 수 있는 단점을 지니는데, 특히 종이, 지폐와 같은 다공성 고체표면에 찍혀있는 잠재 지문 분석에 한계를 지닌다. 예를 들면, 종이와 같은 다공성 표면에 손가락이 닿으면 지문이 찍히는데 대부분의 경우 땀이 다공성 표면에 빠르게 흡수되고 퍼지지 않아, 융선 모양의 패턴이 아닌 점패턴(dot pattern)이 생성된다. 문제는 이러한 점패턴으로 얻어진 이미지는 기존

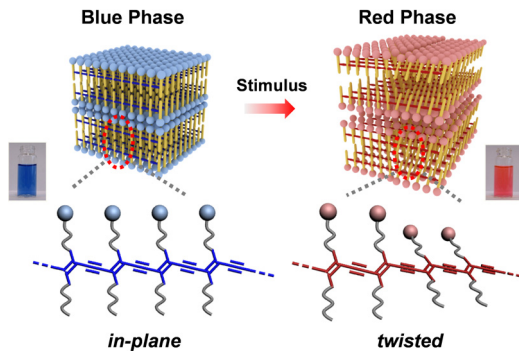


그림 2. 폴리다이아세틸렌 초분자의 자극에 의한 색전이 현상.

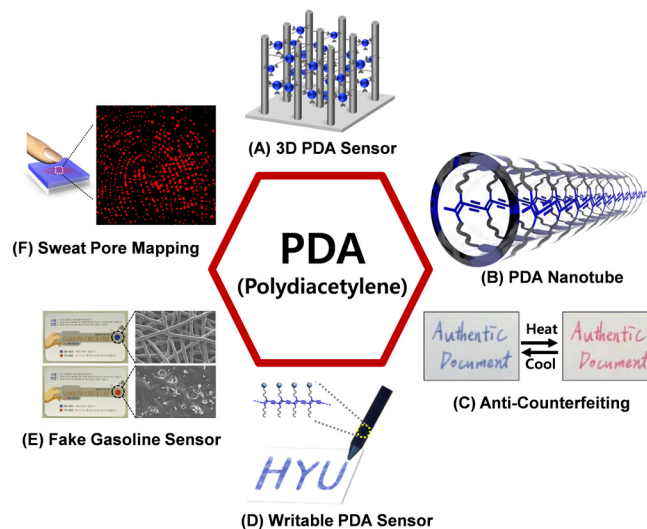


그림 3. 유기나노소재연구실에서 연구하고 있는 폴리다이아세틸렌 센서.

의 데이터베이스에 있는 용선패턴과 대조를 할 수가 없기 때문에 지금까지 점패턴이 얻어지는 경우 증거자료로 활용하지 못하여 왔다. 만일 손가락에 있는 땀구멍(sweat pore) 지도를 만들 수 있는 방법이 개발되면, 땀구멍도 용선처럼 개인마다 패턴이 다르고 선천적으로 패턴이 정해지기 때문에 잠재지문으로부터 얻어진 땀구멍 점패턴과 대조하여 신원을 쉽게 확인할 수 있을 것이다.

본 연구팀은 땀구멍에서 나오는 소량의 물과 반응하여 색/형광의 변화를 가져오는 센서소재를 개발하면 땀구멍만을 선택적으로 이미지화 시킬 수 있을 것에 착안하여, 수변색(hydrochromic) 센서소재에 대한 연구를 하였고 공액고분자인 PDA가 매우 적합한 특성을 지님을 확인 하였다. 엄지손가락을 수변색 PDA 필름에 눌렀을 때, 그림 3F 에서 볼 수

있는 점패턴을 얻을 수 있었다. PDA를 이용한 땀구멍 지도의 장점은 수분이 나오는 활성화된(active) 땀구멍과 땀이 나오지 않는 비활성(inactive) 땀구멍을 정확히 구분할 수 있는 것이다. 그 동안 다공성 고체에 남겨져 있는 잠재 지문으로부터 유용한 정보를 얻을 수 없었으나, 본 연구 이후로는 땀구멍 이미지 매칭으로 매우 유용하게 신원 파악에 이용할 수 있게 되었다. 또한 수변색 PDA를 이용하는 땀구멍 이미지 구현은 땀이 나오는 활성화된 땀구멍과 땀이 나오지 않는 비활성 땀구멍을 정확하게 구별할 수 있기 때문에 땀분비 관련 질환이나 땀구멍이 중요한 이슈가 되는 화장품 연구에도 적용할 수 있을 것으로 보인다.

2.2 광감응 초분자 나노와이어 액추에이터

외부자극에 의해 물리적 변화를 가져올 수 있는 액추에이터 소재는 인공근육, 로봇, 센서 등 다양한 분야에 응용될 수 있다. PDA 연구를 통하여 쌓은 초분자 시스템에 대한 노하우를 광감응 액추에이터 설계 및 응용에 접목하는 연구를 최근에 시작하였다. 예를 들면, 광감응기인 아조벤젠기가 치환된 BTC 유도체는 그림 4A와 같이 자외선/가시광선 노광에 의해 가역적 trans-cis 이성화 반응이 일어난다. 또한 BTC 유도체는 자기조립에 의해 1차원 나노 구조를 잘 만드는 것으로 알려져 있다. Meniscus-guide 방법을 사용하여 그림 4B (왼쪽)와 같이 아조벤젠기가 치환된 나노와이어를 제조한 후, 자외선 노광을 하면 자외선이 조사된 방향으로 bending이 일어남을 관찰하였다. 가시광선을 조사하면 다시 원위치로 돌아감을 알 수 있다. 이러한 액추에이터 현상에 대한 분자수준의 메카니즘 이해, 나노와이어 dimension 제어, 다양한 종류의 BTC 유도체 합성 및 액추에이터 특성평가에 관한 연구를 수행하고 있다.

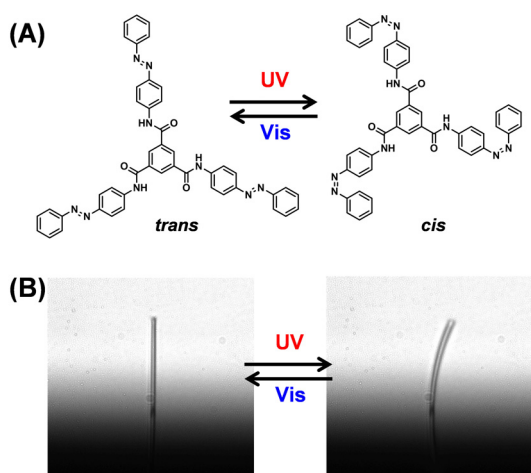


그림 4. (A) 광감응 azobenzene기를 지니는 BTC 유도체의 trans-cis 이성질화. (B) BTC 초분자 나노와이어의 자외선 및 가시광선에 의한 액추에이터 기능.

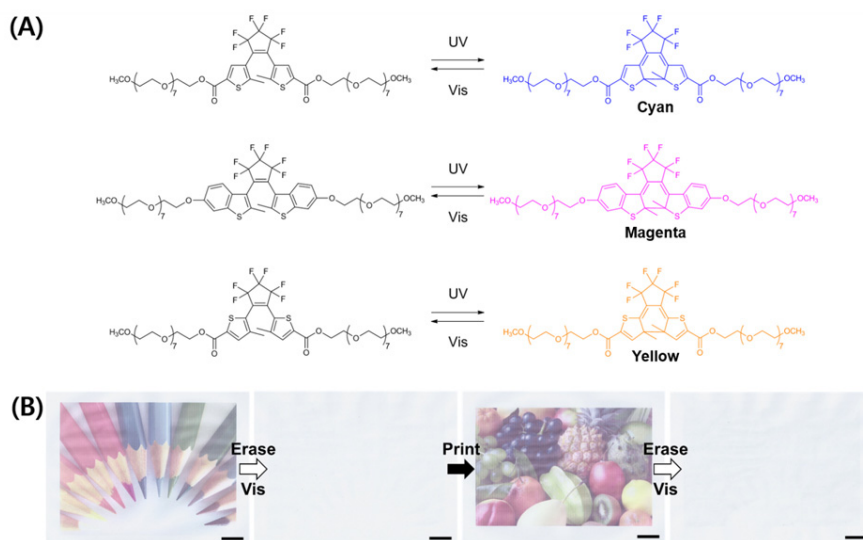


그림 5. (A) 광감응성 물질인 다이아릴에텐 유도체. (B) 다이아릴에텐 유도체를 이용한 재사용이 가능한 인쇄.



〈연구실 단체사진〉

2.3 종이의 재사용이 가능한 인쇄용 광감응성 잉크

전자기기 기술이 발전하면서 전자인쇄물이 우리 삶의 많은 부분을 차지하고 있음에도 불구하고 종이 생산량과 사용량은 점점 더 증가하고 있는 추세이다. 통계에 따르면 대부분 종이를 한번 사용하고 버리는 경우가 많은데, 이러한 종이 소비 습관은 각종 환경오염을 불러일으킬 뿐만 아니라 종이 수요의 증가로 인해 삼림의 황폐화 현상을 증가시키기도 한다. 본 연구실에서는 광감응성 물질 중 하나인 다이아릴에텐(DAE)을 이용하여 종이의 재사용이 가능한 인쇄용 잉크에 관하여 연구하였다.

공액 길이 조절을 통해 그림 5A에서 보이는 것처럼 시안, 마젠타, 노란색을 나타내는 다이아릴에텐을 합성하였으며 친수성기를 도입하여 일반 사무용 프린터 잉크처럼 수용성 잉크 제조가 가능하도록 하였다. 잉크는 자외선 노광을 통해 색깔이 나타나도록 한 뒤 사용하는데, 일반 잉크젯 프린터를 사용하여 이미지를 얻을 수 있다. 이렇게 얻은 인쇄물은 그림 5B처럼 가시광선(백색광)을 노광해 주는 것으로 간단하게 내용을 지울 수 있으며, 다시 인쇄용지로 사용하여 인쇄물을 얻을 수 있다. 이러한 광감응성 물질의 색변화 현상을 이용하여 기능성 소재 제작에 관한 연구를 수행하고 있다.

3. 연구실 대표 논문

1. D.-H. Park, W. Jeong, M. Seo, B. J. Park, and J.-M. Kim, "Inkjet-Printable Amphiphilic Polydiacetylene Precursor for Hydrochromic Imaging on Paper," *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 498 (2016).
2. W. Jeong, M. I. Khazi, D.-H. Park, Y.-S. Jung, and J.-M. Kim, "Full Color Light Responsive Diarylethene Inks for Reusable Paper", *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 5230 (2016).
3. J. Hong, D.-H. Park, S. Baek, S. Song, C. W. Lee, and J.-M. Kim, "Polydiacetylene-Embedded Microbeads for Colorimetric and Volumetric Sensing of Hydrocarbons", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 8339 (2015).
4. J. Lee, M. Pyo, S.-H. Lee, J. Kim, M. Ra, W.-Y. Kim, B. J. Park, C. W. Lee, and J.-M. Kim, "Hydrochromic Conjugated Polymers for Human Sweat Pore Mapping", *Nat. Commun.*, **5**, 3736 (2014).
5. S. Oh, E. -A. Kwak, S. Jeon, S. Ahn, J.-M. Kim, and J. Jaworski., "Responsive 3D Microstructures from Virus Building Blocks", *Adv. Mater.*, **26**, 5217 (2014).
6. J. Lee, H. T. Chang, H. An, S. Ahn, J. Shim, and J.-M. Kim, "A Protective Layer Approach to Solvatochromic Sensors", *Nat. Commun.*, **4**, 2461 (2013).