

인공근육으로 응용 가능한 고신축성 자가치유 탄성중합체

미국 Stanford University의 Zhenan Bao 교수 연구팀은 심한 손상에도 자가치유가 가능한 고신축성 탄성중합체를 개발하였다. 기존의 금속-리간드 결합에 기반한 자가치유 재료는 결합의 세기에 따라 자가치유를 위한 외부 자극을 필요로 하거나 재료의 기계적 강도가 부족하다는 단점을 보였다. 연구팀은 이를 보완하고자, 다양한 세기의 금속-리간드 결합을 동시에 가질 수 있는 리간드가 포함된 고분자를 디자인하였다. Poly(dimethylsiloxane) (PDMS)와 2,6-pyridinedicarboxamide(pdca)를 리간드로 갖는

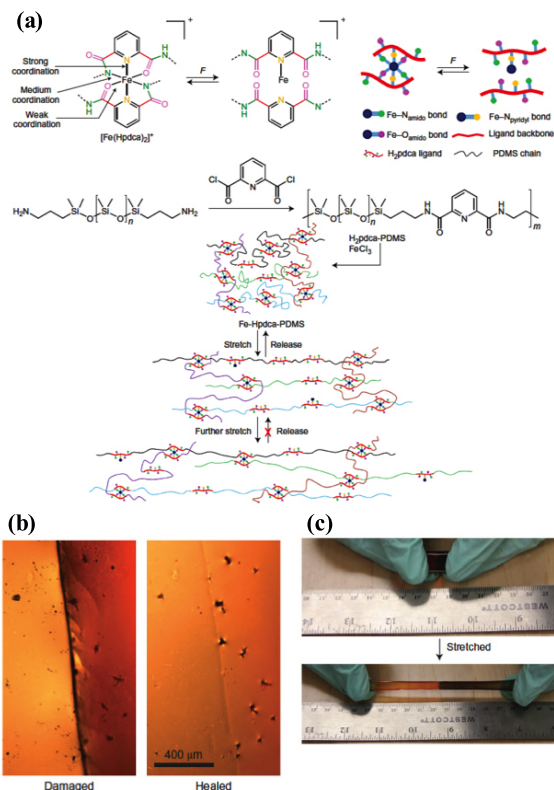


그림 1. (a) Fe(III)-pdca 금속-리간드 결합 구조 및 모식도(위)와 Fe-Hpdca-PDMS 합성 고분자 구조 및 스트레칭 시 고분자 사슬간 이동에 대한 기작을 나타낸 모식도(아래). (b) 절단된 고분자 필름(왼쪽)과 자가치유 후 고분자 필름의 접합면(오른쪽) 및 (c) 자가치유 후 고분자 필름의 신축성을 보여주는 사진.

고분자 사슬을 블록 공중합체 형태로 합성하고, Fe(III)-pdca의 가교를 이용하여 상온에서 외부 자극없이 자가치유가 가능한 고신축성의 Fe-Hpdca-PDMS를 합성하였다(그림 1a). 재료의 특성에 큰 영향을 미치는 Fe(III)-pdca 배위결합 복합체(coordination complex)는 Fe(III)-pyridyl의 강한 결합과, 상대적으로 약한 Fe(III)-carboxamide 결합을 형성한다. Fe-Hpdca-PDMS 고분자 필름의 스트레칭 시, Fe(III) 이온이 강한 결합을 통해 pyridyl과의 결합을 유지하면서 고분자 사슬 사이에 형성된 약한 Fe(III)-carboxamide 결합이 쉽게 끊어졌다가 재결합하면서 고분자 사슬간의 이동이 일어나게 되며, 이를 통해 원래 길이의 45배까지 늘어났다가 수축할 수 있는 굉장히 높은 신축성을 보이는 소재를 개발하였다. 또한 Fe-Hpdca-PDMS는 많은 Fe(III)-pdca 결합과 함께 -90 °C 이하의 낮은 유리전이온도로 인한 고분자 사슬의 높은 이동도에 기인하여, -20 °C의 낮은 온도에서도 뛰어난 자가치유 특성을 보였다. 자가치유 후에도 Fe-Hpdca-PDMS 고분자 필름은 재료 본래의 높은 신축성 및 절연 강도를 회복하였으며(그림 1b, c), 생체근육과 유사하게 빠른 수축이완이 가능하며 내구성이 뛰어난 자가치유 재료에 기반하여 인공 근육에 응용할 수 있다는 것을 보여주었다.

본 연구결과는 "A highly stretchable autonomous self-healing elastomer"라는 제목으로 *Nature Chemistry*에 게재되었다.

<C. -H. Li et al., *Nat. Chem.*, **8**, 618 (2016)>

지혈재료가 코팅된 무출혈 주사바늘 개발

KAIST 화학과 이해신 교수 연구팀이 접착성 키토산 카테콜 고분자로 이뤄진 지혈 기능성 필름을 이용하여 출혈을 억제하는 주사바늘을 개발하였다. 지혈 기능성 필름은 홍합 족사의 접착 단백질의 구조로 알려진 카테콜아민 성분으로 이뤄져 있다. 카테콜아민 성분은 강한 접착력을 가지고 있기 때문에 주사바늘의 표면에 단단히 코팅되어 있을 수 있어, 기존의 지혈 재료들이 갖는 약한 기계적 물성을 보완할 수 있었다. 주사바늘에 코팅된 지혈기능성 필름은 혈액에 닿으면 바로 하이드로젤 형태로 전이하여 상처부위를 물리적으로 막아 자발적으로 지혈하게 된다. 무출혈 주사바늘은 정상적인 지혈이 어렵거나 불가능한 당

노병, 혈우병, 암환자와 아스피린 장기 복용 환자 등에게 크게 효과적이다. 연구팀은 혈액이 응고되지 않는 혈우병 동물 모델에 대해 일반 주사바늘과 지혈제가 코팅된 주사바늘로 정맥주사를 한 뒤에 지혈 효과를 비교하였다(그림 2). 일반 주사바늘로 정맥주사를 시술한 혈우병 동물 모델에서는 출혈이 멈추지 않아 시험동물이 살아남지 못했다. 이에 반해, 지혈소재가 코팅된 주사바늘로 정맥주사를 시술한 경우에는 시술 부위가 바로 지혈되어 출혈이 일어나지 않았고 생명에도 지장이 없었다. 근육 주사의 경우에서도 일반 주사바늘은 출혈을 유발한 반면, 지혈제가 코팅된 주사바늘은 출혈을 전혀 일으키지 않았다. 연구팀은 “개발된 기술은 모든 혈관 및 근육 주사에 효과를 보이고, 혈우병 모델에서도 효과적인 기능을 보이기 때문에 혈액응고장애가 있는 환자들에게 유용할 것”이라며 “카테터 및 생검바늘 등 다양한 침습 의료기기와 결합해 새로운 기술의 발전이 가능할 것으로 기대된다”고 말했다.

본 연구 결과는 “Complete prevention of blood loss with self-sealing haemostatic needles”이라는 제목으로 *Nature Materials*지에 게재되었다.

<M. Shin et al., *Nat. Mater.*, **16**, 147 (2016)>

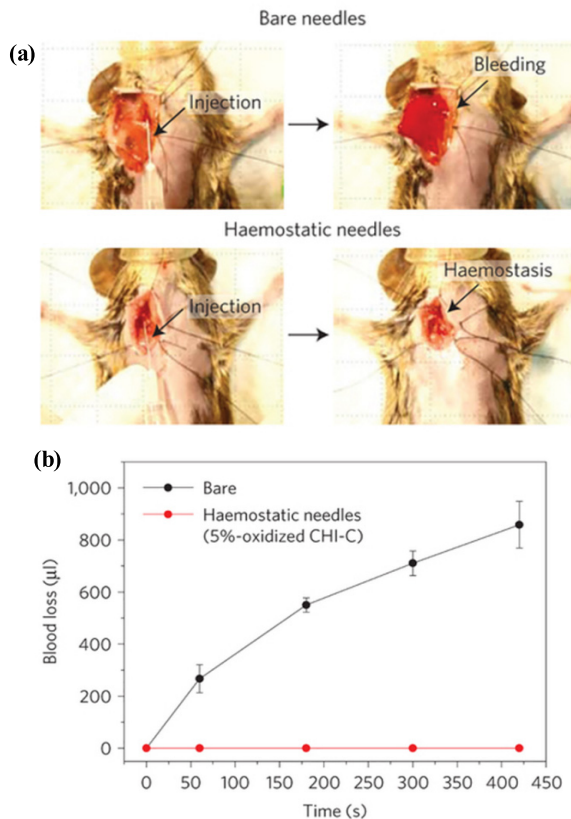


그림 2. (a) 혈우병 동물모델에 대해 일반 주사바늘과 지혈제가 코팅된 주사바늘의 정맥주사 후 지혈 효과를 나타낸 사진과 (b) 주사 후 시간에 따른 출혈량을 나타낸 그래프.

광이성질화 반응을 이용한 Azobenzene 고분자의 친환경적 공정 기술 개발

막스 플랑크 고분자 연구소의 Wu 연구팀이 azobenzene 고분자의 입체이성질체 구조를 광학적으로 변화시킴으로써 유리전이온도의 변화와 이에 따른 고체-액체 상변화가 가능함을 실험적으로 입증하고, 이를 이용한 친환경적이고 가역적인 고분자 공정법을 개발하였다. Azobenzene 고분자는 *cis*와 *trans* 입체이성질체로 이뤄져 있으며 자외선 및 가시광선 조사에 따라 입체배치가 바뀌게 된다. 연구팀은 시차주사 열량측정법과 동적기계분석을 통해 자외선 및 가시광선 조사 전후에 따른 입체이성질체의 열 특성을 측정하였으며, 이를 통해 *cis*와 *trans* 입체이성질체가 서로 다른 유리전이 온도를 갖는다는 것을 확인하였다(그림 3). 광이성질화 반응을 통해 azobenzene 고분자의 유리전이온도가 변하고 이에 따라 고체-액체 상변화가 일어난다는 것을 실험적으로 입증한 것은 본 연구가 처음이다. 연구팀은 광이성질화 반응을 통한 고체-액체 상변화를 이용해 유리전이온도가 높은 경질 고분자를 광학적으로 수리 및 형상 변화를 시킬 수 있는 친환경적인 공정법을 제시하였다. *Trans* 구조의 azobenzene에 365 nm의 자외선을 조사시키면 낮은 유리전이온도를 가지는 *cis* 구조로 전환되어 상온에서 형상 변화가 가능해지고, 이후 540 nm의 가시광선을 조사시키면 다시 *trans* 구조로 바뀌면서 경화되어 변화된 형상이 유지된다. 따라서 가소화

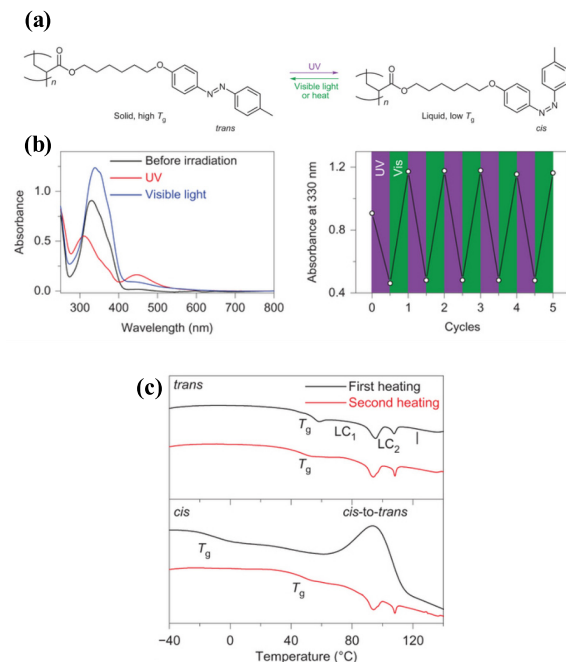


그림 3. (a) 유리전이온도의 변화를 일으키는 azobenzene 고분자의 가역적 광이성질화 반응, (b) azobenzene 고분자 박막에 자외선과 가시광선을 차례로 조사했을 때의 흡광 스펙트럼 변화 및 330 nm에서의 흡광도 변화를 나타낸 그래프, (c) 시차주사 열량측정법으로 측정된 *cis* 및 *trans* 입체이성질체의 유리전이온도를 나타낸 그래프.

용매처리에 따른 수질 오염이나 열처리에 따른 유독 가스 생성과 같은 기존 공정에서 제시됐던 환경 오염 문제를 감소시킬 수 있다는 장점을 가진다.

본 연구 결과는 “Photoswitching of glass transition temperatures of azobenzene-containing polymers induces reversible solid-to-liquid transitions”이라는 제목으로 *Nature Chemistry*지에 게재되었다.

<H. Zhou et al., *Nature Chemistry*,
DOI: 10.1038/nchem.2625 (2016)>

베타아밀로이드 단백질 응집의 자유에너지 분포 계산

단백질 응집과 아밀로이드 형성은 다양한 신경변성질환의 핵심 원인이며, 특히 알츠하이머병은 베타아밀로이드 단백질(Amyloid-beta, A β)이 응집하여 뇌에 축적되어 발병하는 것으로 알려져 있다. A β 단백질의 응집 초기 단계에서 형성된 올리고머는 그 구조에 따라 항체에 다른 형태로 결합하는 것이 보고되고 있어, A β 올리고머의 정확한 3차 구조 및 안정성이 단백질이 응집함에 따라 어떻게 변화하는지 아는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다. Rice 대학의 Wolynes 교수 연구팀은 단백질 접힘 이론에서 확립된 에너지 분포(energy landscape) 분석 개념을 적용하여 8량체까지의 올리고머 조립 및 올리고머 형태 사이의 상호 전환에 대한 자유에너지 분포를 계산하였다(그림 4). 이를 토대로 연구진은 A β 단백질이 어떤 과정으로 올리고머가 형성되고 섬유화되는지 정량적으로 분석하였다. A β 단백질 단위체는 짧은 나선 부위에 불안정한 구조를 가지는데 다른 단위체의 머리핀 구조와 상호작용하여 실린더 모양의 복합체를 만들게 된다. 이렇게 형성된 응집 초기 단계의 올리고머는 구조적으

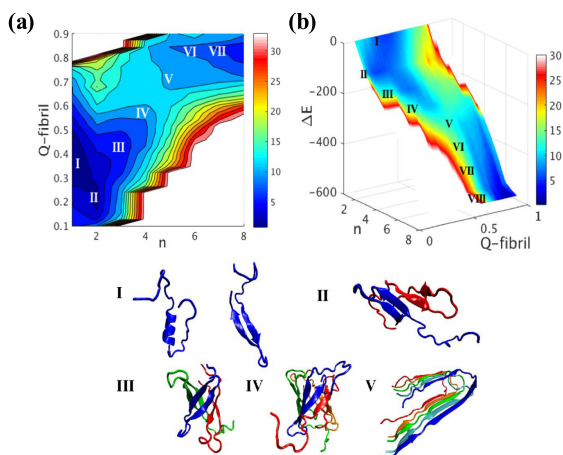


그림 4. A β 단백질의 올리고머화 과정에 대하여 올리고머 크기(n)와 응집된 구조와 일치하는 비율(Q-fibril)에 대한 함수로 나타낸 (a) 자유에너지 곡면과 (b) 단백질 응집에 대한 결합에너지(단위: kcal/mol).

로 불안정하여 부분적인 수소결합의 재배치가 일어나 안정화되며, 이렇게 형성된 코어를 중심으로 A β 단백질이 응집하게 된다는 것을 밝혔다. 이러한 계산결과는 A β 단백질의 응집 초기 단계의 복잡성을 가시화하는데 도움을 줄 뿐만 아니라, 응집 거동에 있어서 특정 아미노산에 대한 변이의 영향도 예측할 수 있게 한다. 연구진은 Dutch 및 Arctic 변이로 알려진 A β 단백질의 22번 잔기 글루탐산의 변이가 알츠하이머병의 조기 발병과 관련이 있고, 2번 알라닌 잔기의 변이 또한 A β 단백질의 응집을 촉진할 수 있다고 밝혔다.

본 연구결과는 “Exploring the aggregation free energy landscape of the amyloid- β protein (1-40)”라는 제목으로 *Proceedings of the National Academy of Sciences*에 게재되었다.

<W. Zheng et al., *PNAS*, **113**, 11835 (2016)>

금속 이온에 따라 색상이 변하는 다중결합 고분자 필름

일본 Kyoto University 연구팀은 주 사슬 구조의 변화 없이 특정 부분에 금속 이온이 결합하여 금속의 종류에 따라 다양한 색상의 발광 특성을 나타내는 고분자를 개발하였다. π -결합 접합구조로 이루어진 고분자는 금속 이온 결합 부위를 제외한 부분이 사이클로텍스트린 화합물로 보호되어 있으며, 서로 다른 용매 환경에서 발생하는 특성의 변화를 최소화하였다. 전체적으로 π -결합이 연결되어 있어 그 자체로 안정적인 고체상을 형성할 수 있고, 용액 상과 고체 상에 관계 없이 금속 이온에 대한 일정한 결합력을 가진다. 따라서 이 고분자를 얇은 필름 형태로 도포하여 간편하게 금속 이온의 종류를 확인할 수 있는 발광 센서로 사용될 가능성을 보여주었다. 연구팀은 일반 유기 용매를 사용하여 합성한 고분자는 고분자 주 사슬이 노출되어 일정한 발광 특성을 얻을 수 없었던 반면, 높은 친수성을 가진 용액 상에서 합성한 고분자는 주 사슬이 노출되지 않아 π -결합이 안정

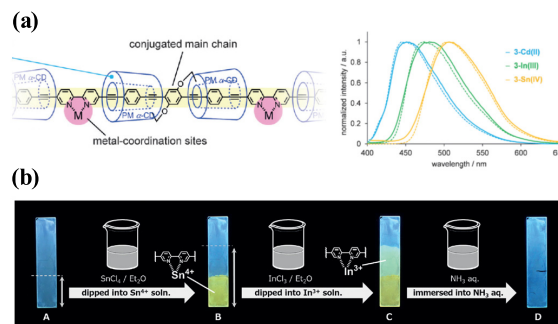


그림 5. (a) 고분자의 구조와 서로 다른 금속 이온 Cd, In, Sn 결합 시 나타나는 색상 변화 결과와 (b) 고분자 필름 도포 후 금속 이온 용액에서의 색 변화 및 재활용 특성을 관찰한 그림.

적으로 존재하므로 최대 약 68%에 이르는 높은 양자효율을 나타낸다는 사실을 확인하였다. 이 고분자를 필름 형태로 제작하여 여러 금속 이온 수용액에 담가 필름의 색 변화를 관찰함으로써 여러 금속 이온과의 결합력 및 재사용 가능성을 확인할 수 있었다. 연구팀은 이 기술을 '금속 이온을 구별할 수 있는 재사용이 가능한 고체형 센서 소재'로 제시하고 있으며, 금속 고분자 복합체의 개발 가능성을 높게 평가하고 있다.

본 연구 결과는 "Typical Metal-Ion-Responsive Color-Tunable Emitting Insulated π -Conjugated Polymer Film"이라는 제목으로 *Angew. Chem. Int. Ed.*에 게재되었다.

<T. Hosomi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.201603160 (2016)>

고분자 패치를 이용한 나노입자의 표면 패터닝 연구

Rachelle M. Choueiri를 비롯한 연구진들은 나노입자에 부착된 고분자가 패치 형태로 표면 응집되는 현상을 이용하여 나노입자의 표면 패터닝을 구현했다. 이 고분자 패치의 형태는 고분자의 특성과 용매의 성질에 따라 열역학적으로 변화될 수 있다. 이 고분자 패치 형태 변화는 가역적이지만 빛을 이용한 가교 반응을 통해서 특정 패턴으로 나노입자 위에 고착화될 수 있다. 이는 지금까지 두 개의 패치 수준으로 단순했던 무기 나노입자 표면 패터닝의 한계를 뛰어넘은 것이다. 연구진은 thiol기로 끝나는 폴리스타이렌 고분자가 고정된 금 나노입자로 실험을 진행했다. 용매, 나노입자의 크기와 형태, 고분자의 길이와 부착 밀도 등을 변수로 고분자의 변화를 연구했다. 유기용매에서 물로 용매를 변경하게 되면 나노입자 표면의 고분자의 형태가 균일한 막에서 패치 형태로 변화함을 확인했다. 또한 나노입자 크기와 고분자 길이를 조절함으로써 나노입자 위에 있는 고분자 패치의 개수를 통제할 수 있음을 보였다. 금 나노입자 외에도 나노막대, 나노입방체, 나노프리즘 등 다양한 형태와 금이 아닌 은 나노입자에 대해서도 고분자 패치 형성을 확인했다. 그리고 이러한 다양한 고분자 패치 형태가 나노입자들 간의 자가 조립에

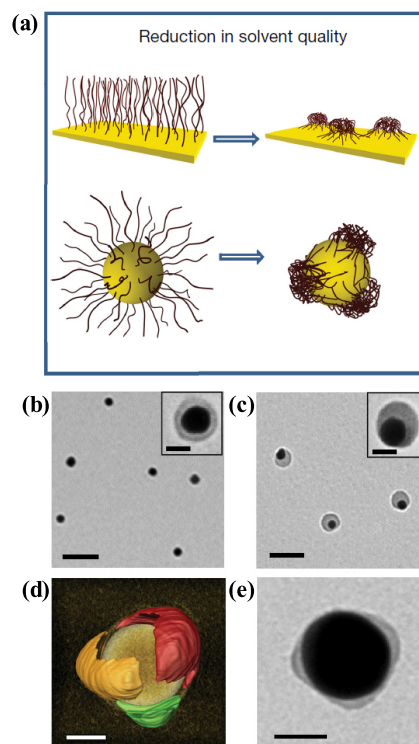


그림 6. (a) 용매에 따른 표면 부착 고분자 형태 변화 모식도, (b) DMF 용매와 (c) DMF/물 혼합 용액에서의 금-폴리스타이렌 나노입자의 TEM 이미지, (d) 3개의 고분자 패치가 형성된 나노입자의 전자 토폰로그래피 복원 이미지, (e) 광가교 결합 후 불안정한 용매에서도 패치 형태를 유지하고 있는 금-고분자 나노입자의 TEM 이미지.

도 영향을 미치는 것을 관찰하였다. 이 연구는 나노입자 표면을 패터닝하는 새로운 길을 제시한 것으로 평가된다. 이를 이용한다면 앞으로 더 다양한 나노입자 및 고분자 시스템 그리고 자기 조립 구조들의 새로운 기능과 응용들이 가능할 것으로 예상된다.

본 연구 결과는 "Surface patterning of nanoparticles with polymer patches"이라는 제목으로 *Nature*에 게재되었다.

<R. M. Choueiri et al., *Nature*, **538**, 79 (2016)>

<남윤성, e-mail: yoonsung@kaist.ac.kr>