

멀티 블록 공중합체를 이용한 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 결합력 향상

Cornell University의 Anne M. LaPointe 교수, Geoffrey W. Coates 교수, University of Minnesota의 Frank S. Bates 교수 등으로 이루어진 연구진은 폴리에틸렌(PE)/아이소택틱 폴리프로필렌(iPP)의 멀티 블록 공중합체를 합성하여 일반적으로 잘 섞이지 않는 상용 등급의 PE 및 iPP의 결합성을 높이는 데 성공하였다. 연구진은 pyridylamidohafnium/ $B(C_6F_5)_3$ 촉매를 이용하여 블록 크기가 조절 가능한 고분자량의 iPP/PE 멀티 블록 공중합체를 합성할 수 있었다.

PE와 iPP 필름을 결합하기 위해서는 일반적으로 상당한 양 (10% 이상)의 접착제를 필요로 한다. 연구진은 소량의 이중 도

는 사중 블록 공중합체만으로 상용등급의 PE와 iPP 필름을 접착하였다. 블록 공중합체는 두 물질의 계면을 활성화하며, 각각의 블록이 화학적으로 동일한 영역의 호모폴리머와 함께 결정화가 되고, 또는 entangled 루프를 형성함으로써 PE와 iPP 필름의 접착력을 향상시켰다.

또한 멜트 상태에서 상분리가 되는 PE와 iPP 벌크 혼합물에 합성된 블록 공중합체를 첨가함으로써 두 물질의 혼합성이 증가되어 현저히 작은 크기의 드랍렛을 나타내는 것을 확인하였다. PE와 iPP는 세계 플라스틱의 사용량의 거의 3분의 2를 차지하나, 혼합성이 나빠 일반적 등급의 PE와 iPP는 접착 및 혼합이 잘 되지 않아 재활용하는 데 큰 어려움이 있다. 블록 공중합체를 이용한 두 물질의 결합력 향상은 플라스틱 제품을 보다 고품질의 물질로 재활용할 수 있는 가능성을 높이리라 기대된다. 그뿐 아니라, PE 및 iPP에서 블록 공중합체를 이용한 계면 개질은 형태학적 제어 및 기계적 강도를 가지는 PE/iPP 혼합물을 얻게 해주리라 기대된다.

본 연구결과는 "Combining polyethylene and polypropylene: Enhanced performance with PE/iPP multiblock polymers"라는 제목으로 *Science*에 게재되었다.

<Eagan et al., *Science*, **355**, 814, DOI: 10.1126/science.aah5744 (2017)>

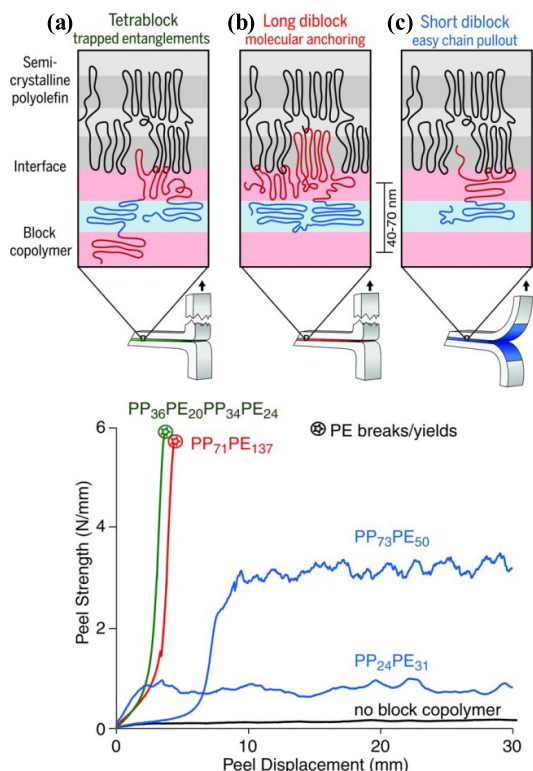


그림 1. (a) 사중 블록 공중합체, (b) 고분자량의 이중 블록 공중합체, (c) 저분자의 이중 블록 공중합체에 의한 시판되는 PE와 iPP 접합체의 박리강도 변화를 설명하는 모식도. 아래는 각각에 대한 박리강도 측정 실험 결과.

Multimodal Imaging을 활용한 액체 전해질과 반도체 고분자 경계면 조사

유기 반도체 재료의 고체-액체 경계면에서의 전기 화학 현상, 특히 이온현상은 에너지 및 바이오 등 신기술의 기본이 된다. 그러나 관련 메커니즘의 이론적 이해가 빈약하다. 대부분의 전기 화학장치 관련 재료는 비결정성, 무정형으로서, 결정성 물질의 특성분석에 사용되는 X선 산란, 기타 전자현미경 등의 기술 적용에 제한이 있다.

이에, University of Washington의 David Ginger 연구팀은 *in-situ* 전기 화학적 스트레인 현미경(ESM)을 이용하여, P3HT (poly(3-hexylthiophene))와 전해질 계면에서 전기 바이어스에 의해 야기되는 미세한 기계적 변형을 탐색하여, 국소적인 결정성 및 이온 수송을 직접 조사하였다. 또한 연구자들은 field effects, electrochemical effects 두 매커니즘이 P3HT 유기 트

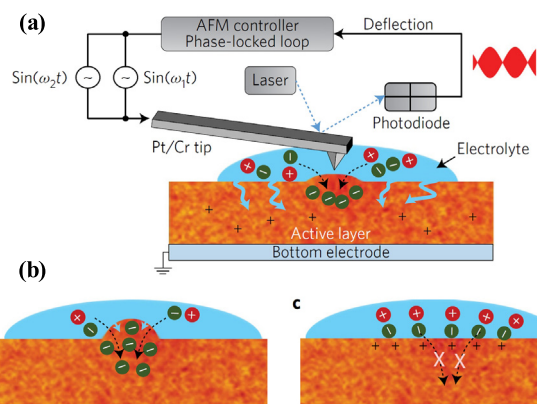


그림 2. *In-situ* 전기 화학적 스트레인 현미경(ESM) 모식도(a)와 AFM 실험에서 서로 다른 전기 화학적 트랜지스터 작동 모드의 개략도(b,c).

랜지스터에 공존할 수 있고, 이는 반도체 폴리머 표면 분자 구성과 관련이 있음을 보였다.

본 연구에서 입증된 기법은 유기 반도체 재료 계면현상에 대한 많은 질문에 대한 답을 구할 수 있게 하여 계면에서의 이론적 모델 구축 및 효과적 전기 화학적 데이터 구축이 가능하게 하리라 기대된다.

본 연구는 "Semiconducting polymers: Probing the solid-liquid interface"이라는 제목으로 *Nature Materials*에 소개되었으며, "Electrochemical strain microscopy probes morphology-induced variations in ion uptake and performance in organic electrochemical transistors"로 *Nature Materials*에 게재되었다.

<R. Giridharagopal et al., *Nat. Mater.*, **16**, 737, DOI:10.1038/nmat4918 (2017)>

순차적인 자기접기(Self-Folding) 방법을 이용한 2차원 고분자 시트의 3차원 구조체로의 형상 변형 프로그래밍

자연 속 많은 물질들은 열, 빛, 수분 등의 외부의 자극에 반응하여 형태를 변화시키며, 이러한 형태 변화는 재료의 기능에 주요 역할을 한다. 시간 및 공간상 순차적인 형태 변화를 인공적으로 제어하는 것은 매우 어렵기 때문에 과학자와 엔지니어에게 자연의 자극에 의한 순차적인 반응에 따른 형태변화를 모방하는 것은 가장 큰 과제이다.

North Carolina State University의 Jan Genzer 교수와 Michael D. Dickey 교수 연구팀은 외부 조명을 사용하여 2차원의 고분자 시트가 순차적으로 자기접기를 하도록 설계하여 원하는 3차원 구조체를 만들 수 있음을 보였다. 고분자 시트 표면에 인쇄된 잉크는 종류에 따라 특정 파장의 빛을 선택적으로 흡수하고, 흡수된 빛은 시트의 두께를 가로질러 표면 아래의 폴리머들을 점차적으로 가열시켜 접기(folding)를 유도한다. 인쇄된 색상 패턴에 따라 특정 파장의 빛만 흡수하므로, 특정 색 및 빛

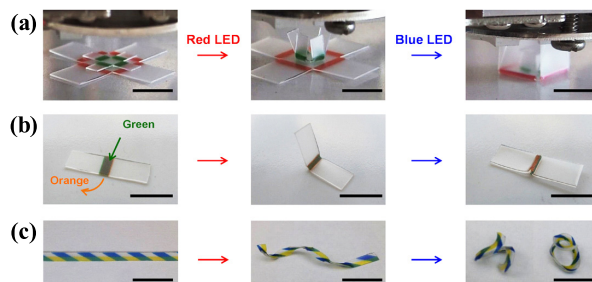


그림 3. (a) 주황색 접이부분이 있는 큰 상자 위의 녹색 접이부분이 있는 작은 상자를 놓은 경우, (b) 주황색 접이부분 반대편에 녹색 잉크를 인쇄한 경우, (c) 노란색과 청록색을 대각선의 줄무늬로 인쇄한 경우에 대한, red와 blue LED 조명으로 프로그래밍 된 자기접기를 통한 구조.

의 노출만으로 고분자 시트의 형태 변화를 예측, 제어가 가능하도록 하였다. 연구팀은 한가지의 PS(polystyrene) 시트만을 사용하였지만 특정 부분의 가열의 개념을 비 평면 혹은 두꺼운 고분자로 확장하여야 한다. 또한 이 방법은 한번의 folding 및 unfolding만 할 수 있지만 가역적인 형상기억 고분자를 개발하면 더 복잡하고 반복 가능한 프로그램을 이용할 수 있다.

이러한 자기접기 프로그래밍을 통한 형상 제어는 액추에이터, 센서, 이식형 장치, 스마트 패키징 등, 다양한 응용 분야를 가질 수 있으리라 기대된다.

본 연구결과는 "Sequential self-folding of polymer sheets"라는 제목으로 *Sci. Adv.*에 게재되었다.

<Liu et al., *Sci. Adv.*, **3**, e1602417, DOI:10.1126/sciadv.1602417 (2017)>

기판 위 수직 배향이 가능한 Bottlebrush 고분자 디자인

고분자 사슬은 본질적으로 기판 위에 수평하게 놓이는 것을 더 선호하기에, 고분자 박막에서 사슬을 기판에 수직하게 배향 시키고자 하는 노력이 있었다.

University of Tokyo의 Takuzo Aida 교수 연구진은 원통형 bottlebrush 고분자가 주사슬(backbone) 단면 반대 방향으로 쌍극자를 갖도록 결사슬을 설계하여 고분자 주사슬이 기판에 수직으로 정렬할 수 있게 하였다. 테프론 시트 사이에서 합성된 bottlebrush 고분자는 기판 표면 흡의 물리적 도움으로 수직배향 핵이 생성되고 필름 내부로 고온-가압시 그 배향이 점진적으로 전파되었다. 결사슬의 쌍극자 상호작용은 bottlebrush 단면을 타원형으로 변형시키며 인접한 양 측면으로 단단히 연결시킴으로써 2차원의 직사각 격자를 형성하도록 한다. 정육각형 배열이 아닌 직사각정렬은 고분자 사슬의 테프론 시트 위 수직배향을 가능하게 하였다.

연구진은 polymethacrylate(PMA), polyacrylate(PA) 및 polyphenylacetylene(PPA)중 하나의 고분자 주사슬과, biphenyl(B), tolan(T) 및 azobenzene(A)의 mesogen을 다양한 조합으로 연결한 결사슬로 구성된 13개의 bottlebrush 고분자를 연구

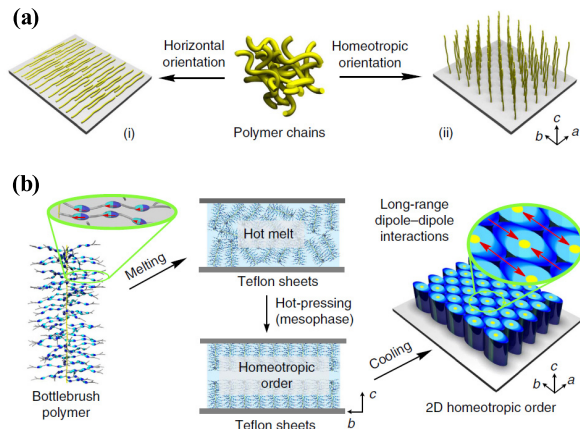


그림 4. (a) 고분자 박막에서 고분자 사슬의 기판에 대한 수평 수직 배향의 모식도, (b) 원통형 bottlebrush 고분자 및 이를 이용하여 테프론 시트 사이에서 수직배향하는 과정에 대한 도식도.

하여, 그 결과 기판에 수직 배향하는 고분자 디자인 원리를 확립했다. Bottlebrush 고분자는 다양한 작용기를 수용할 수 있는 능력을 가지고 있기 때문에, 본 연구는 다양한 기능을 지닌 고분자 기반 2D 재료의 개발에 기여하리라 기대된다.

본 연구 결과는 “A design principle of polymers processable into 2D homeotropic order”라는 제목으로 *Nature Communications*에 게재되었다.

<Zhen Chen et al., *Nat. Communications*, **7**, 13640, DOI: 10.1038/ncomms13640 (2016)>

결정질 고분자 내 다중스케일 나노 입자 배열을 통한 초강력 고분자 제조

콜롬비아 대학교의 Sanat K. Kumar 교수 연구진은 굴 껍질의 진주 층에서 영감을 얻어 강도와 탄력성을 포함한 탁월한 기계적 특성을 가진 고분자재료를 만드는 기술을 개발했다.

상업용 고분자의 대부분은 실온 미만의 유리 전이 온도로 인한 낮은 기계적 강도를 가지며, 이 때문에 구조 응용 분야에 활용하기에는 한계가 있다. 비결정질 폴리머 매트릭스에서는 나노입자의 구성을 쉽게 제어할 수 있었지만, 현재까지 아무도 결정질 폴리머 매트릭스 내에서 나노입자의 회합을 조정할 수는

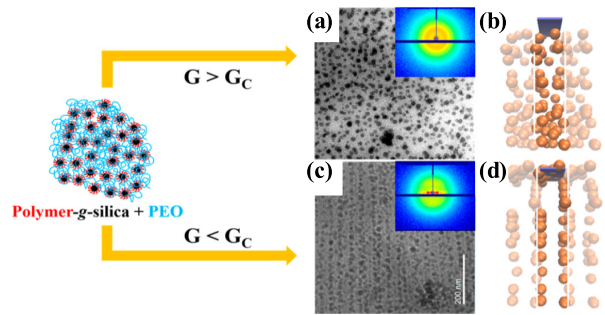


그림 5. (a) 액체 질소환경 하에서 빠른 결정화, (c) 7일 간의 등온유지 환경에서 느린 결정화에 따른 PEO내 PMMA-g-silica NPs의 TEM 이미지 및 SAXS 패턴 (b)와 (d)는 (a)와 (c)에 상응하는 분자동역학 수치모사 결과.

없었다.

연구진은 고분자 용액(산화 폴리에틸렌)에 나노입자(NPs)를 섞어주고, 결정화 속도를 변화시키면, 나노입자 자체 회합이 나노(lamellar 반결정질에 둘러싸인 NPs), 마이크로(interlamellar 영역에 정렬된 NPs), 매크로 미터(프랙탈 객체로서 NPs)의 세 가지 다중 구조체를 만들 수 있다는 것을 발견했다. 이러한 구조를 가지는 고분자 시스템은 무작위하게 배열된 경우보다 10배 이상의 강도를 가져왔다. 나노입자의 배열은 고분자 결정화 속도의 단일 파라미터로 쉽게 제어되며, 재료의 견고성은 유지하면서 강성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 재료는 순수한 반 결정화 고분자의 낮은 밀도를 유지함으로 구조적인 구성 무게는 낮게 유지할 수 있다. 이러한 특성은 자동차 비행기와 같이 무게가 중요한 분야에 응용될 수 있다는 것을 의미한다. 또한 일상적으로 사용되는 자동차, 보호 코팅재 및 식품/음료 포장재와 함께 상업용 플라스틱 재료의 기계적 특성뿐 아니라 잠재적으로 다른 물리 특성도 향상시킬 수 있는 방안이 될 것으로 기대된다.

본 연구 결과는 “Tunable Multiscale Nanoparticle Ordering by Polymer Crystallization”라는 제목으로 *ACS Central Science*에 게재되었다.

<Dan Zhao et al., *ACS Cent. Sci.*, **3**, 751, DOI:10.1021/acscentsci.7b00157 (2017)>

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

<허수미, e-mail: shur@chonnam.ac.kr>