

홍합을 모방한 합성 탄성체의 강인화 전략

홍합은 바닷물 속의 미끄러운 바위 표면에도 강력한 접착력을 발휘하면서도 신축성이 있는 촉사를 지니고 있다. 특히 홍합 촉사에 존재하는 단백질은 도파민(dopamine)이라 불리는 작용기가 있으며, 이는 이온결합 등을 이용한 방법으로 다양한 표면에 접착 및 코팅이 가능한 특성이 있다. 수용성 조건에서도 접착이 가능한 화학적 특성에 근거하여, 수많은 재료과학자들이 이를 모방한 코팅 및 젤 관련 소재들을 개발해오고 있다. 특히 카테콜(catechol)이라 불리는 작용기와 양이온의 가역적인 이온결합 특성을 하이드로젤 네트워크에 도입하면 자가치유 특성 등을 부여할 수도 있다. 하지만, 대부분 이를 도입한 고분자 네트워크는 물(액체)을 함유하여, 사슬들이 이미 팽창된 상태이기 때문에, 힘이 가해졌을 때 연신될 수 있는 가능성뿐 아니라 에너지를 발산하여 전체적인 인성을 증가시킬 수 있는 가능성에서 손해를 보게 된다.

UCSB의 Valentine 교수의 연구진은 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol)과 카테콜로 구성된 고분자 네트워크를 구상하였고, 카테콜의 산화를 방지하기 위해 triethylsilyl로 구성된 보호기를 도입하였다. 산을 이용하여 보호기를 제거하

자마자, 철 이온을 도입하여 고분자 젤의 가교도를 증가시켰다. 이후 이를 건조하여 전후 물성의 변화를 비교하였다. 연구결과에 의하면 이 고분자 젤은 기존의 PEG보다 100~1,000 배 더 강하며, 많은 양의 에너지를 흡수하여 소멸시킬 수 있는 능력을 지니고 있다. 또한 건조된 상태의 젤은 가역적인 철-카테콜 배위결합체에 의해 증가된 가교도와 이들에 의해 형성된 나노도메인(nanodomain)의 상보적 효과에 의해 전반적 물성이 증가되는 것이 확인되었다. Valentine 교수팀은 PEG 외의 다른 고분자도 이러한 시스템에 도입이 가능하며, 인공 힘줄이나 관절과 같은 생체재료를 만드는데 적용 가능할 것으로 예측하고 있다.

본 연구 결과는 "Toughening elastomers using mussel-inspired iron-catechol complexes"라는 제목으로 *Science*에 게재되었다.

<E. Filippidi et al., *Science*, **358**, 502, DOI: 10.1126/science.aao0350 (2017)>

젖은 표면에 접착이 가능한 고인성 물질

생체 조직과 같이 동적이고 젖은 표면에 적합한 접착 물질의 개발은 여러 가지 측면에서 구현하기 어려운 난제로 남아있다.

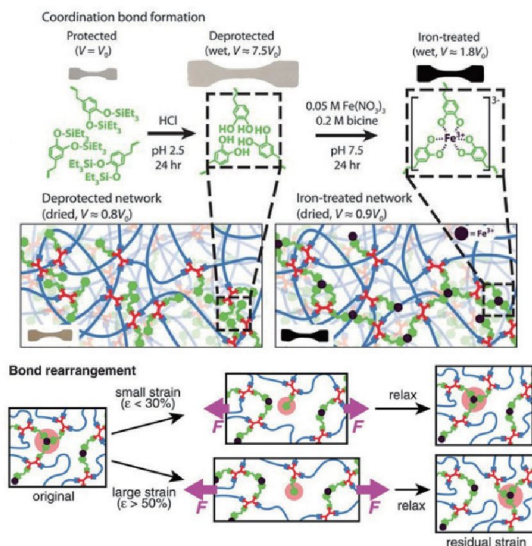


그림 1. 카테콜과 철이온에 의해 가교된 고분자 네트워크의 구조와 가해진 힘에 대한 결합 재배열 개념도.

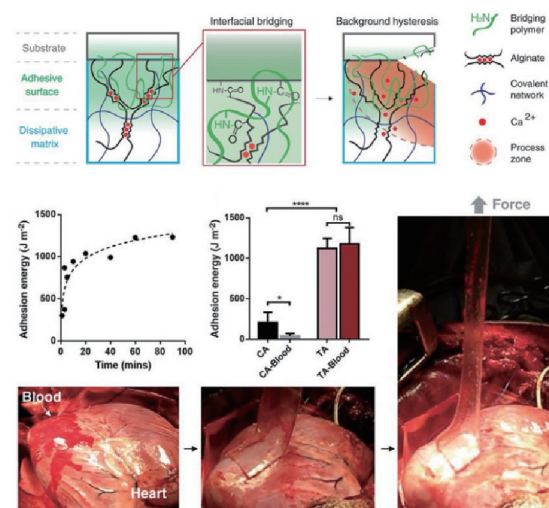


그림 2. 복합적인 고분자 접착제의 개략적 구조와 심장 표면에서의 접착 특성.

현재 의료용 접착제로 나온 제품은 대개 독성이 있고, 조직에 약하게 붙거나 젖은 환경에서는 사용이 되지 않고 있다. Mooney 교수를 포함한 하버드의 과학자들은 민달팽이의 점액질의 특성에 착안하여, 양으로 하전된 고분자를 도입하여 음으로 하전된 조직이나 세포 표면에 잘 들러붙는 접착제를 구상하였다. 이들은 접착 계면에서의 접착력을 향상시키기 위해, 고분자 사슬과 표면과의 추가적 공유결합을 유도하였다. 또한 생체 조직의 동적인 움직임에 의해 발생하는 에너지를 분산시킴으로써 접착력을 유지하기 위해 알긴산(alginate)과 칼슘이온으로 구성된 네트워크를 추가하였고, 구조 유지를 위해 아크릴아마이드로 구성된 공유결합의 고분자 네트워크도 첨가하였다. 외부 에너지를 효과적으로 소멸시키는 복합적인 고분자 네트워크의 설계는 접착력을 비약적으로 향상시키는데 기여하였다. Mooney 교수에 의하면, 접착은 수 분내에 이루어지며, 피가 흐르거나 심장 박동과 같은 동적인 자극의 존재 하에서도 뛰어난 접착력을 보인다고 한다. 이러한 접착제는 조직 접착제, 상체 드레싱, 조직 복원 등과 같은 다양한 응용 가능성을 지니는 것으로 보여진다.

본 연구 결과는 "Tough adhesives for diverse wet surfaces"라는 제목으로 Science에 게재되었다.

<J. Li et al., Science, 357, 378,

DOI: 10.1126/science.aah6362 (2017)>

단단하면서도 상온에서 쉽게 치유되는 고분자

지난 10여 년간 많은 형태의 자가치유 고분자가 보고되고 있다. 물리적으로는 고분자 사슬이 계면에서 유동을 함으로써 영김이 일어나는 현상을 기반으로 하며, 화학적으로는 분자간 가역적인 결합/해결합에 근거한 분자 단위의 동역학에 근거한다. 이러한 점에서 대부분의 자가치유 고분자는 탄성체에 화학적 가역결합을 도입함으로써 자가치유 특성을 부여하는 것이 일반

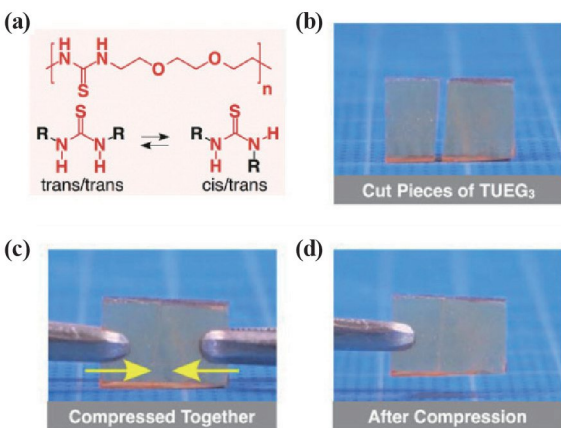


그림 3. TUEG₃ 고분자의 구조와 자가치유 특성.

적인 접근법이었다. 자가치유는 외부 자극에 의하거나 상온에서 자발적 거동에 기인한다. 하지만, 탄성체가 아닌 유리와 같이 단단한 특성을 지니는 고분자에서는 자가치유 특성을 발견하기 어렵다. 일본 동경대학교의 Takuzo Aida 교수의 연구진은 접착물질을 개발하던 도중, 우연히 thiourea와 ethylene glycol 등으로 이루어진 특정 고분자가 유리처럼 무정형이고 딱딱하면서도 상온에서 빠른 시간 내에 자가치유될 수 있음을 발견하였다. TUEG3로 명명된 고분자는 유리전이 온도가 27도로 상온에 가깝기 때문에 물리적 측면에서 상온에서 작동 가능한 자가치유 특성을 만족한다. 일반적으로 urea 결합은 견고한 수소결합을 통해 trans/trans 형태를 유지함으로써, 고분자에 도입될 경우 준결정성을 부여하는 반면, 연구진이 사용한 thiourea는 기하학적으로 비선형의 지그재그 형태의 수소결합을 함으로써, 고분자에 도입될 때 무정형성을 유도한다. 따라서 thiourea의 이러한 수소결합 특성은 상온에서 유동성을 지니는 TUEG3 고분자 사슬의 미끄러지는 거동과 함께, 수소결합의 지속적인 결합/해결합을 유도하는 것으로 보여진다. 이 연구는 자가치유 고분자를 설계하는데 있어 새로운 전략을 제공하지만, 특별한 응용 분야를 가지기 위해서 투명도 개선이나 내구성 및 기타 물성에 대한 추가적인 검증 등이 필요해 보인다.

본 연구는 "Mechanically robust, readily repairable polymers via tailored noncovalent cross-linking"이라는 제목으로 Science에 게재되었다.

<Y. Yanagisawa et al., Science, 359, 72,

DOI: 10.1126/science.aam7588 (2018)>

물에 의해 활성화된 초분자 접착제

일반적인 풀은 폴리비닐알콜(PVA)이라 불리는 고분자가 물에 적정농도로 녹아 있으며, 물질의 표면에 바르고 물이 증발하면서 접착이 일어난다. 이외에도 대부분의 유기 접착제는 고분자 물질을 이용하고 있으며, 단분자는 거의 고려되지 않았다. 중국 후난대학의 Dong 교수, Northwestern polytechnical university의 Qi 교수, 독일 Freie 대학의 Schalley 교수로 이루어진 공동 연구진은 세 개의 benzo-21-crown-7 측쇄 작용기가

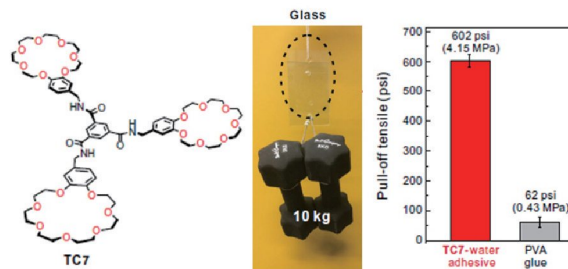


그림 4. 초분자 단량체의 화학적 구조와 접착 능력.

부착된 1,3,5-benzenetricarboxamide(BTA) 분자가 수용액에서 수소결합과 pi-pi stacking 등에 의해 유발된 초분자 중합을 통해 나노파이버를 형성하면서 점성이 증가함을 관찰하였다. 특히 이들의 초분자 중합에는 물 분자가 일종의 단량체로 같이 작용함을 발견하였다. 이 접착제는 고온에서는 분해가 되며, 다시 온도가 낮아지면 가역적으로 접착력을 회복하였다. 놀랍게도 pull-off adhesion 테스트에서 일반적인 PVA 폼에 62 psi인 반면, 초분자 접착제는 602 psi로 월등한 접착력을 보였다. 이 연구는 단분자로 구성된 초분자 접착제의 새로운 가능성을 제시할 뿐 아니라, 다양한 지능형 접착제 개발을 가능하게 할 것으로 기대된다.

본 연구는 "Structural water as an essential comonomer in supramolecular polymerization"이라는 제목으로 *Science Advances*에 게재되었다.

<S. Dong et al., *Sci. Adv.*, **3**, eaao0900, DOI: 10.1126/sciadv.aao0900 (2017)>

수중에서 가역성을 지니는 접착제

포스트잇과 같은 약한 점착물질은 붙이고 떼는 과정을 손쉽게 반복할 수 있지만, 대부분의 접착제는 강하게 붙일 수 있는 반면, 특정 조건에서 원하는 대로 떼는 것이 쉽지 않다. 특히 수중에서 접착과 탈착이 용이한 점착물질은 보고된 바가 없었다. 홍콩의 Zuankai Wang 교수의 연구진은 카테콜(catechol)과 adamantane으로 구성된 접착성 고분자와 poly(*N*-isopropylacrylamide)(PNIPAM)와 싸이클로덱스트린(cyclodextrin)으로 구성된 고분자 두 가지 짝을 이용한 새로운 형태의 점착물질을 보고하였다. 여기서 싸이클로덱스트린은 adamantane과 host-guest 결합을 통해 두 가지 고분자가 계면에서 서로 결합

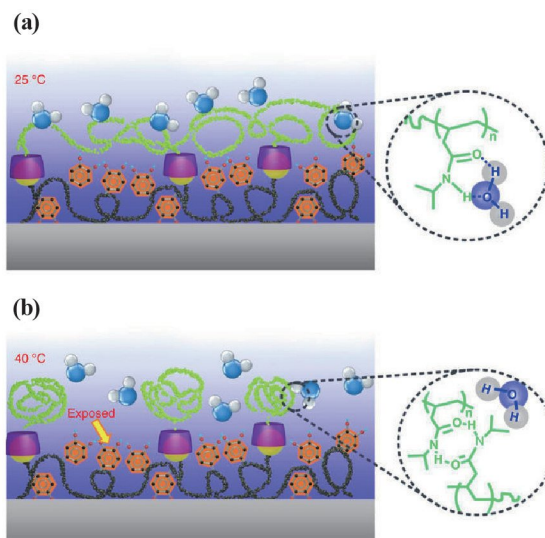


그림 5. 고분자 접착제의 온도에 따른 계면 특성 변화.

할 수 있도록 유도한다. 그리고 PNIPAM은 온도를 40도 정도로 상승시켰을 때 LCST 거동을 띄게 되므로, PNIPAM 고분자 사슬이 수중에서 뭉치게 되고, 접착제 고분자 내에 존재하는 카테콜 단량체들의 수중 노출을 증폭시킨다. 따라서, 물질간 접착력에 관여하는 카테콜 분자가 많이 노출된 40도에서의 접착력이 증가하는 현상을 볼 수 있었다. 25도와 40도 사이의 온도 변화에 따른 접착력의 변화는 수 차례 가역적인 것으로 확인되었다.

본 연구는 "Bio-inspired reversible underwater adhesive"라는 제목으로 *Nature Communications*에 게재되었다.

<Y. Zhao et al., *Nat. Comm.*, **8**, 2218, DOI: 10.1038/s41467-017-02387-2 (2017)>

<박치영, e-mail: cp@pknu.ac.kr>