

고투명, 고전도성 비공액 라디칼 고분자

높은 전도성을 갖는 고분자 제조를 위해서는 일반적으로 공액 고분자에 화학적 도핑처리를 한다. 하지만, 공액 고분자는 빛을 흡수하여 색을 띠며, 일반적으로 여러 합성 단계를 거쳐야 하므로 대량생산에 어려움이 있다. Purdue 대학의 Boudouris 교수의 연구진은 비공액 유기 라디칼 고분자인 poly(4-glycidyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl)(PTEO) 합성을 통해 대량생산이 가능하면서도 기존에 상용화된 공액 고분자가 화학도핑처리 되었을 때와 비슷한 수준의 전기 전도성($\sim 20 \text{ S/m}$)을 나타낼 수 있는 소재를 개발하였다. 연구진은 라디칼 고분자의 유연성을 부여하기 위해 ether-oxygen를 함유한 주사슬(backbone) 및 연결자(linker)를 사용하였고, 이를 통해 얻어진 PTEO는 상온 근방에서 유리전이 온도를 가짐을 확인하였다. 또한 라디칼 특성 부여를 위해 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl(TEMPO)를 관능기로 사용하였다. 특히 열처리를 통해 고분자 내 라디칼들이 연속적으로 연결된 percolating domain을 만들어줌으로써 600 nm 크기의 채널에서 전자를 효율적으로 이동시킬 수 있음을 확인하였다. 이러한 유기 라디칼 고분자는 높은 전기 전도성 뿐만 아니라 고투명성, 고안정성 및 대량생산이 가능하므로 향후 배터리 및 메모리 소자 등에 활용될 것으로 기대된다.

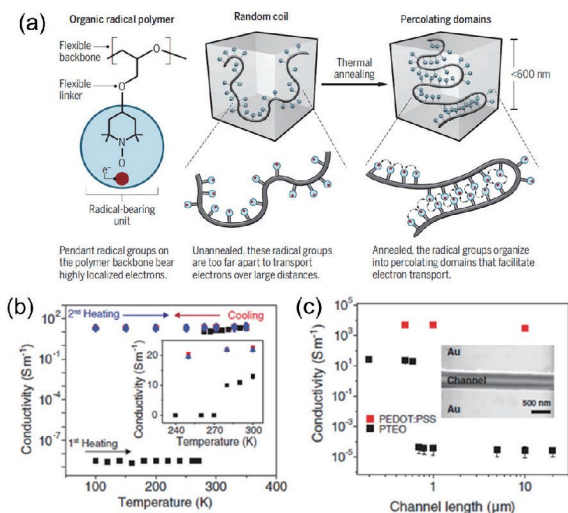


그림 1. (a) 비공액 유기 라디칼 고분자의 화학구조 및 열처리에 의한 고분자 내부의 라디칼 percolating domain 형성, (b) 열처리에 따른 전기 전도도 변화, (c) 채널 길이변화에 따른 PTEO와 PEDOT:PSS의 전기 전도도 변화.

본 연구 결과는 "A nonconjugated radical polymer glass with high electrical conductivity"라는 제목으로 *Science*에 게재되었다.

<Y. Joo et al., *Science*, **359**, 1391, DOI: 10.1126/science.aao7287 (2018)>

Frontal 중합을 통한 고분자와 복합소재의 빠르고 효율적인 제조법

산업적으로 중요한 고성능 열경화성 고분자 및 섬유강화 복합소재의 제조를 위해서는 일반적으로 외부 압력과 진공 및 고온하에서(약 180°C) 수 시간에 걸쳐 모노머를 경화하는 작업이 필요하다. 이러한 경화방법은 autoclave를 통해 이루어지며, 경화하고자 하는 구성 요소에 따라 autoclave의 크기 또한 커져야 한다. 따라서 기존의 경화방법은 많은 양의 에너지를 필요로 하며, 공정속도가 느린 단점이 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해, UIUC의 White 교수 연구진은 frontal ring-opening metathesis polymerization(FROMP)을 이용하여 기존의 공정방법보다 10^{10} 배의 낮은 에너지로도 수분 내의 빠른 시간 안에 열경화성 고분자를 제조할 수 있는 방법을 개발하였다. FROMP 중합법은 자가 성장하는 발열 반응 파동에 의해 액상의 모노머를 경화시키는 방법으로, 경화반응을 개시할 수 있는 초기 에너지만 공급 해주면 더 이상의 외부 에너지원 없이도 물질 내 중합열에 의한 내부 에너지에 의해 연속적인 화학반응이 일어난다.

연구진은 1차적으로 dicyclopentadiene(DCPD) 모노머 또는 DCPD-섬유 혼합물을 용액이나 겔 상태에서 pre-shaping 하였

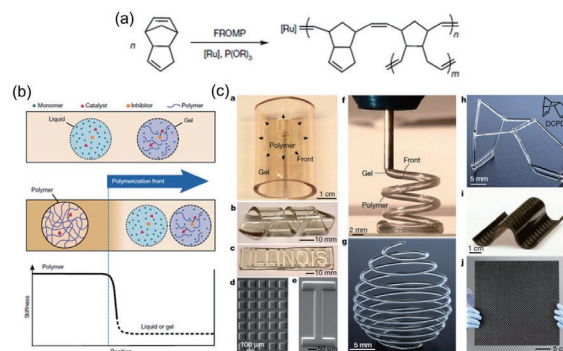


그림 2. (a) FROMP에 의한 DCPD 모노머의 중합, (b) FROMP 중합법의 개략도, (c) DCPD 모노머의 FROMP 중합을 이용해 제조된 다양한 형태의 고분자 구조 및 섬유강화 복합소재의 예시.

다. 그 후 열원을 공급하여 FROMP를 개시하면, 중합열에 의한 내부에너지를 통해 열경화성 고분자가 만들어진다. 기존의 DCPD 모노머의 FROMP법은 빠른 가교반응으로 인해 30분이 라는 시간 안에 가공을 완료해야 했지만, 연구진은 alkyl phosphite를 억제제로 첨가하여 가공할 수 있는 시간을 30시간으로 증가시켰다. 이와 같이 충분히 늘어난 가공시간과 FROMP법을 활용하여 연구진은 다양한 형태의 열경화성 3차원 구조체를 3D 프린팅하였다. 또한 만들어진 열경화성 고분자는 기존의 방법에 의해 만들어진 DCPD 또는 에폭시 기반의 열경화성 고분자와 유사한 기계적 물성을 보였다. 따라서, FROMP에 의한 열경화성 고분자 제조법이 산업에 적용되면 기존의 방법보다 빠르고 경제적인 방법으로 다양한 형태의 열경화성 고분자 및 복합소재를 만들어낼 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구 결과는 “Rapid energy-efficient manufacturing of polymers and composites via frontal polymerization”라는 제목으로 *Nature*에 게재되었다.

<I. Robertson *et al.*, *Nature*, **557**, 223, DOI:10.1038/s41586-018-0054-x (2018)>

진동하는 카이랄-네마틱 지문구조를 이용한 먼지 제거법

인공 자기 세정 소재는 코팅산업에 광범위하게 응용될 수 있어 최근 많은 관심을 받고 있다. 기존의 자기 세정 소재들은 연꽃 잎의 나노 돌기 구조나 상어 피부의 리블렛 구조 등을 모사한 생체 모방 기술을 많이 차용해왔다. 하지만 위와 같은 생체 모방 구조를 통한 자기 세정 구현기술은 비와 같이 물방울의 도움이 필수적으로 요구되므로, 건조하거나 먼지가 많은 환경에서는 적용되기 어렵다. 네덜란드 아인트호벤 대학의 Broer 교수 연구

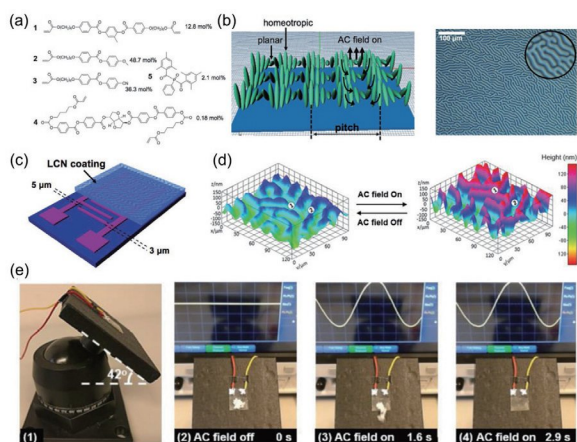


그림 3. (a) 콜레스테릭 액정 고분자 네트워크 중합을 위한 모노머의 화학 구조 및 조성, (b) 전극 기판 위에 코팅된 콜레스테릭 액정 고분자 네트워크 구조에 대한 모식도 및 이를 편광현미경으로 관찰하여 얻어진 지문구조, (c) ITO 교차전극 위에 코팅된 액정 고분자 네트워크의 모식도, (d) 교류 전압의 스위칭에 의한 콜레스테릭 지문구조의 topography 변화, (e) 교류 전압 인가에 의한 콜레스테릭 액정 코팅막 위의 먼지 제거 특성.

진은 연속적으로 진동하는 카이랄-네마틱 지문구조를 통해 물방울 없이 건조한 상태에서도 자기 세정이 가능한 액정 고분자 코팅 소재를 개발하였다. 이러한 자기 세정 코팅막은 콜레스테릭 액정 고분자 네트워크를 수직배향 처리된 ITO 기판의 교차전극 위에 스핀 코팅하여 나선형 지문구조(finger print)를 형성함으로써 얻을 수 있었다. 이 코팅막 위에 교류전압을 가하면 전기장에 의해 콜레스테릭 액정 고분자의 지문 구조가 변하고, 전체적인 topography 또한 더욱 울퉁불퉁한 구조로 바뀌며 진동한다. 연구진은 이러한 topography의 변화 및 진동 현상은 고주파 전압(900 kHz, 80.6 V)에 의한 액정 질서도의 변화 및 이에 따른 고분자 내부의 자유 부피(free volume) 증가와 관련이 있는 것으로 설명하였다. 또한 이러한 카이랄-네마틱 지문구조를 이용하여 42°로 기울인 기판 위에 놓여있는 건조한 모래 및 젖은 모래를 전압을 가해서 쉽고 빠르게 제거할 수 있음을 확인하였다. 이와 같은 자기 세정 코팅 소재는 태양광 모듈 표면에 쌓인 모래나 먼지를 제거하여 유지보수비용을 절감할 수 있는 코팅막뿐 아니라, 테블릿 PC의 터치패드를 위한 햅틱 소자로서도 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구 결과는 “Oscillating Chiral-Nematic Fingerprints Wipe Away Dust”라는 제목으로 *Advanced Materials*에 게재되었다.

<W. Feng *et al.*, *Adv. Mater.*, **30**, 1704970, DOI: 10.1002/adma.201704970 (2018)>

고온이 되면 원래 상태로 되돌아가는 고분자

100% 재활용이 가능한 고분자를 개발하고 있는 과학자들은 미 콜로라도 주립대 화학과의 연구진이다. 유진 첸(Eugene Chen) 교수가 이끌고 있는 연구진은 고온이 되면 원래 상태로 되돌아가는 고분자를 개발하고 있다. 첸 교수는 “재활용 가능한 고분자 개발의 핵심은 감마 부티로락톤(gamma-butyrolactone, GBL)이라는 모노머를 사용한다는 점”이라고 밝히며 “상용화에 성공한다면 현재 문제가 되고 있는 플라스틱의 환경 오염 문제를 상당 부분 줄일 수 있을 것”이라고 기대했다. 연구진은 실험에 착수하기 전에 고분자 상태에서는 재활용이 불가능하다는

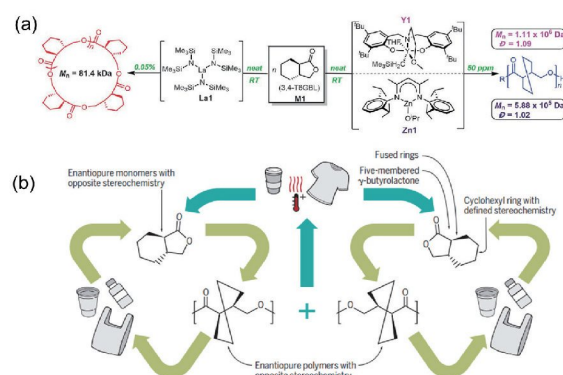


그림 4. (a) Cyclohexyl 고리가 접합된 GBL 모노머 구조 및 라디칼, 이트륨 및 이온 촉매를 이용한 고분자 합성 방법. (b) GBL 고분자의 거울상 이성질체간 stereocomplex를 통한 물성 강화 및 고온의 열에 의한 GBL 고분자의 반복적인 재활용.

결론을 내리고, 그 전 단계인 모노머 상태에서 해결방안을 찾기
로 의견을 모았다. 연구진이 선택한 모노머는 GBL이다. GBL은
기존의 고분자 제품들을 대체할 수 있는 12종류의 바이오매스
(biomass) 합성물에서 얻은 무색의 액체이자, 향정신성 의약품
의 원료로 사용되는 시약이다. 연구진이 본격적인 개발을 시작
하기 전만 하더라도 GBL은 고분자로서의 중합이 힘들뿐 아니라
기계적 물성 또한 좋지 않은 것으로 알려져 있었다. 따라서 고분
자 재활용을 연구하는 많은 과학자들은 GBL에 대해 많은 관심
을 갖지 않고 있었다.

이에 대해 첸 교수는 “GBL에 대한 기존의 연구결과에 문제
가 있다는 점을 발견했다”라고 전하며 “GBL의 α , β 위치에
cyclohexyl 고리를 접합시키면 γ 위치는 치환시키지 않도록 모
노머를 재설계하고, 몇 가지 촉매(란타넘(La), 이트륨(Y), 아연
(Zn))를 이용하여 상온에서 무용매로 GBL 기반의 고분자를 합
성할 수 있었다”라고 밝혔다. 첸 교수의 설명에 따르면 연구진
이 재활용 고분자를 개발하기 시작한 것은 이번이 처음이 아니
다. 이미 3년 전인 2015년에 다른 소재를 사용하여 재활용 고분
자에 도전한 적이 있었다. 하지만 당시 개발했던 고분자 소재는
열에 약하고 강도도 높지 않아서 상용화에 실패했다. 반면에 현
재 개발 중인 고분자 소재는 상온에서 촉매로 수분 만에도 쉽게 분
해할 수 있으며 비교적 열에 안정하기 때문에 상용화 가능성이
높을 것으로 연구진은 예측하고 있다.

이 같은 결과에 대해 업계는 콜로라도 주립대 연구진이 놀라운
성공을 거뒀다고 찬사를 보내면서도 상용화 가능성에 대해서는
판단을 유보하고 있다. 찬사를 보내는 쪽은 GBL을 기반으로 하는
고분자가 바이오 플라스틱인 poly(4-hydroxybutyrate) (P4HB)와
비슷한 성질을 가지고 있다는 점을 강조한다. P4HB는 박테리
아로부터 얻은 플라스틱으로서 보통 플라스틱보다 비싸고 제조
과정도 복잡한데, 연구진은 비교적 간단한 공정을 통해 이와 비
슷한 성질의 고분자를 만든 사실에 대해 긍정적 평가를 하고 있는
것이다. 반면에 부정적 시각으로 바라보는 쪽은 GBL이 중독성
과 독성이 있는 화합물이어서 안전성에 문제가 발생할 수도 있
다는 입장을 피력하고 있다. 재활용 공정에서 유해 물질이 유출
될 수 있기 때문에 널리 사용되기는 어려울 것으로 보는 것이다.

본 연구 결과는 “A synthetic polymer system with repeatable
chemical recyclability”라는 제목으로 *Science*에 게재되었다.

<J. Zhu et al., *Science*, **360**, 398,

DOI: 10.1126/science.aar5498 (2018)>

<http://www.sciencetimes.co.kr/?p=177064&cat=134&post_type=news>

물 속에서 전기로 움직이는 스마트 젤 로봇

미국 럿거스대학과 한국 고려대학교의 공동 연구진이 3D 프
린팅 기술을 이용해 물속에서 걸어 다니고 물건을 잡아 옮길 수
있는 전기감응형 하이드로겔(electroactive hydrogel) 로봇을
개발했다. 하이드로겔 같은 부드러운 물질은 딱딱한 고체 소재
보다 저렴하고 설계가 간단해 소프트 최근 로봇 소재로
주목 받고 있다. 특히, 이런 하이드로겔 소재를 이용하면 부드러
운 인체나 생물체의 조직과 유사한 물성을 얻을 수 있어, 생물을

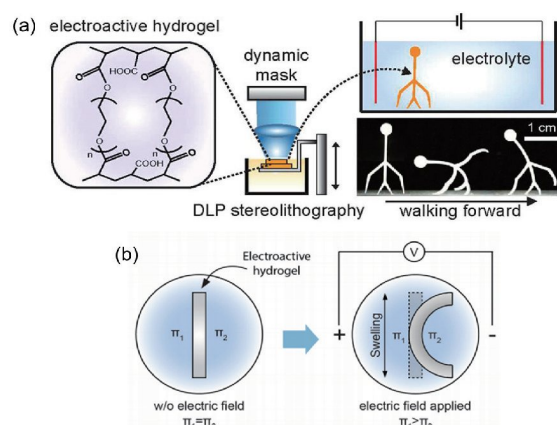


그림 5. (a) 전기감응형 하이드로겔의 화학구조, 사용된 3D 프린팅 공정
및 전기장으로 움직일 수 있는 사람 형태의 스마트 로봇, (b) 전기장에 의한
하이드로겔 내 삼투압 차이 발생 및 이에 따른 하이드로겔의 비등방성 팽윤
에 따른 구부러짐 현상.

모방한 소프트 로봇이나 인공 심장·근육 같은 바이오 의학장치
개발 등에 활용될 수 있을 것으로 기대를 모으고 있다.

연구진은 물에 녹을 수 있는 acrylic acid 모노머와 poly
(ethylene glycol) diacrylate 모노머를 UV 가교시킨 후 PBS
buffer 용액에 침지시켜 수분 함량 70% 이상의 하이드로겔을
제작했다. 특히, 이들 소재를 투영 기반 마이크로 광 조형(projection
microstereolithography) 3D 프린팅 기법을 사용하여 다양한
형태의 3차원 하이드로겔 구조체를 만들었다. 이렇게 만든 하이드
로겔을 PBS(0.05 M) 용액에 넣고 전압을 가하면, 양이온이 음
극 쪽으로 이동하면서 수용액 내 양이온 농도 구배가 발생된다.
그 결과, 하이드로겔 내에서 음극과 가까운 부분과 양극과 가까
운 부분 사이의 삼투압 차이가 발생하고, 이에 따라 양극과 가까운
하이드로겔이 더 많이 팽창하게 되는 비등방성 팽윤(anisotropic
swelling)에 의해 한쪽으로 구부러진다. 연구진은 이러한 원리
를 이용해 물건을 잡아 이동시키거나 사람처럼 걷게 하는 하이드
로겔을 개발했다. 연구진은 1인치 크기의 사람 형태 스마트
로봇을 제작하여 용액에 전류가 흐르지 않을 때는 꼼짝이 서 있
다가 전류가 흐르면 팔, 다리, 몸체가 구부러지면서 앞으로 이동
하고 전류가 차단되면 다시 바로 서는 동작을 반복하면서 걸을
수 있음을 입증하였다.

최원준 교수는 “이번에 만든 스마트 젤 로봇은 생체 내와 유
사한 환경인 용액 속에서 전기장을 이용해 정밀하게 움직일 수
있도록 한 것”이라며 “앞으로 인체에 적합한 소재를 사용해 마
이크로 로봇을 만들면 체내에서 활용할 수 있는 로봇 등에도 응
용이 가능할 것”이라고 말했다.

한편 이 연구는 “Soft Robotic Manipulation and Locomotion with
a 3D Printed Electroactive Hydrogel”라는 제목으로 *ACS Applied
Materials and Interfaces*(5월18일) 온라인판에 게재되었다.

<D. Han et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, ASAP

DOI: 10.1021/acsami.8b04250 (2018)>

<http://www.sciencetimes.co.kr/?p=177409&cat=36&post_type=news&paged=2>

<안석균, skahn@pusan.ac.kr>