

산학연 연구실 소개(1)

서울대학교 재료공학부 기능성고분자복합재료연구실 (Advanced Functional Polymer Composite Materials Laboratory)

주소: 서울특별시 관악구 관악로1 서울대학교 공과대학 재료공학부 (우: 08826)

전화: 02-880-9085, E-mail: ysseo@snu.ac.kr



연구책임자 | 서용석 교수
서울대학교 재료공학부

1. 연구실 소개

본 연구실은 2004년에 설립되어 지난 15년간 새로운 고성능 고분자 재료 및 고분자 기반 복합 재료 개발에 관한 기초 및 응용연구를 지속적으로 진행해 왔다. 당 연구실의 주된 연구 주제는 나노물질의 표면 및 계면 특성을 조절하여 기존의 고분자복합소재의 구조적 특성(열적성질, 기계적 성질, 유연특성, 광학특성 및 전기적 특성)을 연구하고 이들의 물성 한계치를 뛰어넘는 향상된 기능을 갖는 고분자 나노 복합구조체를 개발하는데 있다. 여기에는 새로운 유기재료 및 고분자의 합성부터 새로운 가공공정 개발과 신규 복합재료응용까지를 포함함으로써 고분자기반 재료과학의 다양한 지식 창출 및 응용에 기여하고자 하는 것이다. 최근에는 에너지 수확물질 분야에 관한 연구를 집중적으로 행하고 있으며 새로운 전기/자기유변체, 고효율 유기태양전지, 복합열전특성소재, 나노복합 압전특성소재 개발등의 기능성 하이브리드 소재 개발에 관한 다양한 연구를 진행하고 있다.

2. 주요연구분야

2.1 기계적 물성이 뛰어난 고성능 고분자 및 복합체 구조재료연구

2.1.1 유연물성이 뛰어난 폴리아마이드 제조

나일론6로 대변되는 폴리아마이드는 가장 많이 쓰이는 엔지니어링 플라스틱이나 다른 축합중합고분자들(폴리에스터, 폴리카보네이트)과 마찬가지로 그 구조적 특성 및 저분자량 때문에 낮은 용융 점도를 가진다. 본 연구실에서는 반응성 첨가물을 이용하여 나일론수지의 분자량을 증가시키면 킴과 동시에 흐름특성 및 기계적 물성을 향상시키는 연구를 하였다. 예로써 나일론수지의 말단반응그룹인 아민기를 이용하여 다이에폭사이드와 반응시키면 분자량이 2배로 증가할 수 있다(Kor. Pat. 2018. 10-1837542). 그 뿐만 아니라 에폭시그룹이 2차아민과도 반응할 수 있다는 사실을 이용하여 분자구조를 가지는 나일론을 만들 수 있고 이 나일론 수지는 경화되지 않고서도 용융점도 및 탄성계수가 3차수(1000배) 이상 증가하는 결과를 얻었으며 기계적 특성도 뛰어남을 확인하여 고성능 나일론수지를 간단한 화학반응으로 제조하는 신물질 신공정을 개발하였다(ACS Omega, 3, 16549 (2018); Reaction Chem. & Eng., 투고중 (2018)).

2.1.2 액정고분자제조 및 아마이드수지와 고강도 동시복합체 제조

액정고분자는 구성 성분인 메조겐의 배향으로 인하여 용해상태에서도 결정상을 보이는 고분자로서 열로 용해시키는 열방성액정고분자와 용매로 용해시키는 액방성고분자로 나눌 수 있다. 본 연구실에서는 반응가공성을 이용하여 아민의 비등점이 높을 경우 압출기내에서 새로운 열방성 액정고분자를 쉽게 합성하는 연구를 하였다. 다이에폭사이드와 모노아민을 반응시키면 두 개의 에

폭시기가 처음에는 1차 아민과 반응한 후 생성된 2차아민과 재반응하여 고분자를 형성하게 되어 액정고분자를 단일 공정으로 쉽게 제조할 수 있다(Kor. Pat. 10-2017-0080488; *RSC Advances* **7**, 29772 (2017); *Polymer*, 투고중 (2018)).

액정고분자를 다른 고분자와 압출기 내에서 혼합한 후 압출하면서 연신하면 액정고분자 상이 가는 섬유상으로 변하게 되어 섬유 강화 복합체와 같은 고강도 복합소재를 제조할 수 있다. 이를 강화섬유상이 연신공정 중에서 발생한다하여 동시복합체(in situ composite)라고 부른다. 이에 관한 연구는 90년대에 왕성하게 진행되어 다양한 동시복합체들이 제조되었다(*Macromolecules* **30**, 2978 (1997); *Polymer*, **36**, 515 (1995)). 용융상태에서 분산되어있는 액정고분자상을 변형시키기 위해서는 전단응력과 표면장력의 비로 나타내는 무차원변수인 모세관수(capillary number)가 1 이상이 되어야 (즉 전단응력이 액정고분자의 표면장력보다 커야) 변형이 일어나기 때문에 계면에서 전단응력(shear stress)이 용이하게 전달되든 아니면 모세수지의 점도가 높거나 아니면 계면장력이 낮아야 가능하지만(*Polymer*, **40**, 4483 (1999); *Polymer*, **35**, 515 (1995)), 상용화제를 이용하면 계면장력을 낮추어서 모세수지의 점도가 액정고분자보다 낮은 나일론의 경우에도 동시복합체를 제조할 수 있음을 보였고 이렇게 제조된 동시복합체는 모세수지보다 월등히 높은 고강도를 보였다(*Polymer Eng. Sci.*, **38**, 596 (1998); *Polymer*, **40**, 4441 (1999)).

2.1.3 복합체 계면에서의 파괴역학(Fracture Mechanics)

고분자 접합이나 코팅에서 계면접착 강화를 이루는 유용한 방법은, 하나는 계면에서 양쪽 상과 혼화성을 가지는 공중합체를 이용하는 것이고 또 다른 방법은 표면기능화를 시켜 관능기 그룹간의 화학적반응/물리적 상호작용을 이용하는 것이다. 첫번째 예로는 무수말레인산 그룹과 아민간의 반응을 이용하여 접합 공중합체나 블록 공중합체를 계면에서 생성하게 하는 공정을 들 수 있고(*Macromolecules*, **34**, 2546 (2001); *Macromolecules*, **35**, 1267 (2002); *Langmuir*, **22**, 3062 (2006)) 두 번째 예로는 고분자구조체의 표면을 이온빔이나 플라즈마로 처리하여 관능기를 생성시키고 관능기간의 반응을 유도하는 것이다(*Macromolecules*, **40**, 5953 (2007); *Langmuir*, **21**, 3432 (2005)). 또 본 연구실에서는 계면에서 파괴가 어떤 경로로 일어나는가를 연구하여 반응접합이나 반응공중합체 형성의 경우 파괴기구가 접합강도 및 응집강도의 상대적 크기에 따라 약한 강도값을 따라서 일어난다는 것을 증명하였고, 최적의 반응온도와 시간이 존재한다는 것을 밝혀내었다(*Langmuir*, **34**, 11027 (2018); *ACS AML*, **3**, 2422 (2011); *Macromolecules*, **35**, 1267 (2002); *Langmuir*, **22**, 3062 (2006); *Langmuir*, **8**, 6185 (2002); *Langmuir*, **19**,

2696 (2003); *Polymer*, **40**, 4441 (1999); *Polymer*, **45**, 8573 (2004)).

2.2 2차원공간과 3차원 공간에서 콜로이드 입자의 응집

2.2.1 2차원 공간에서의 고분자의 응집

2차원공간인 수면위에 비수용성 고분자를 분산한 후 표면 압축하면 분자들이 정렬되어 2차원필름(랭뮈어-블로젯 필름)을 제조할 수 있어서 자기조립형 기능성 필름이나 박막을 제조할 수 있다. 우리는 블록 공중합체의 경우 2차원 공간에서 분자량에 따라서 응집 형상이 달라지는 것을 보고하였고 이들 단층막의 점탄성이 어떻게 변하는가에 대한 연구를 하였다(*Macromolecules*, **34**, 8735 (2001); *Macromolecules*, **34**, 4842 (2001); *Langmuir*, **24**, 2381 (2008); *Langmuir*, **19**, 3313 (2003); *J. Phys. Chem. C*, **111**, 5474 (2007)).

2.2.2 3차원공간에서 콜로이드 입자의 응집

3차원 공간에서는 전장이나 자기장같은 외부장에 반응하여 응집현상을 보이는 입자들이 있다. 이런 입자들을 외부장에 반응하지않는 액체 내에 분산시킨 후 이 현탁액에 전기/또는 자기장을 걸어주면 입자들이 응집하여 순식간에(몇 밀리초내에) 섬유상같은 응집체를 이루게 되고 현탁액의 점도가 3~4 승 증가한다. 이 높은 점도는 항복응력을 나타내어 외부에서 들어오는 전단응력에 대하여 고체처럼 작용함으로써 외부진동을 흡수하는 역할을 하게된다. 외부장이 전기장일 경우 전기유변체(electrorheological fluid), 자기장일 경우 자기유변체(magnetorheological fluid)라고 하며 자동차의 브레이크, 클러치, 압전감응장치(햅틱디바이스), 또는 큰 구조물의 외부진동감쇠용 등으로 이용되고 있다. 본 연구실에서는 다양한 유/무기복합입자를 만들어 이들의 전기/자기유변특성과 안정성을 연구하고 있다(*Advanced Materials* **30**, 1704769 (2018); *Macromolecules*, **48**, 7311 (2015); Kor. Pat. 10-1768711). 동시에 전/자기유변체의 항복응력을 예측하기 위한 구성방정식과 이들의 응력관계를 나타내는 단일화곡선을 살펴봄으로써 입자들의 외부장에 대한 반응감도를 예측하는 이론연구도 병행하고 있다(*Langmuir*, **34**, 2807 (2018); *Langmuir*, **29**, 4059 (2013); *Langmuir*, **28**, 3077 (2012); *Soft Matter*, **8**, 4659 (2012); *RSC Advances*, **6**, 56495 (2016); *RSC Advances*, **4**, 201 (2014); *RSC Advances*, **3**, 62644 (2013); *ACS AML*, **3**, 3487 (2011); *ACS AML*, **2**, 54 (2012); *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **166**, 241 (2011)).

2.3 결정화 동력학(Crystallization Kinetics)

결정형 고분자의 경우 결정형태에 따라 고분자의 최종 물성이 달라지며 가공시 잔류응력이 남으면 최종제품의 형태가 변형 될 수 있기 때문에 고분자가공공정에서 고분자의 결정상형성 및 형태를 이해하는 것은 여러모로 중요하다. 고분

자의 결정화 동력학은 일반적으로 등온 결정화 모델인 Avrami 방정식을 이용하지만, 고분자 결정화 과정은 대부분 비등온공정이며 등온결정화 실험에서처럼 용융시료를 결정화 온도까지 냉각하면서 비정질 상태로 유지하기가 어려워 실제 공정에는 적용하기 어렵다. 본 연구실에서는 냉각열곡선의 변화에 따른 비등온 결정화 속도론을 제안하고 나노복합체에 적용하여 생성된 미세 결정 구조를 고찰하였다(*Macromolecules*, **43**, 10545 (2010); *Polymer*, **62**, 11 (2015); *Macromol. Res.*, **23**, 265 (2015)). 이 방법에 따르면 수치해석적인 방법에 의존하지 않고서도 간단하게 비등온공정의 모든 매개 변수 값을 결정할 수 있어서 결정형태에 대한 다양한 정보를 얻을 수 있다(*Polymer*, **48**, 3844 (2007); *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 940 (2001); *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 1293 (2000)).

2.4 차단소재 개발(Barrier Materials)

2.4.1 가스 분리막 및 수분 차단소재

상용화제를 함유하여 형태학적으로 최적화 된 복합 필름의 가스 분자 선택성은 서로 다른 속도로 확산하는 가스 분자쌍에 대하여 상한선으로 간주되던 값보다 높아질 수 있음을 제시하였고 제조된 분리막은 O₂/N₂ 쌍에 대하여 한계치를 뛰어넘는 선택도를 보임을 확인하였다(Kor. Pat. 10-0341293; *Angewandte Chemie*, **42**, 1145 (2003)). 이를 나일론(분산상)/폴리페닐렌옥사이드(매트릭스) 분리막의 경우에도 적용하여 가스 분리 공정의 효율을 높일 수 있는 새로운 방법과 분리막을 제시하였다(*Polymer*, **47**, 4501 (2004)). 수분차단소재로는 나일론수지(MXD6)에 클레이 입자를 분산시킨 후 이온빔/플라즈마 처리하여 알루미늄 포일과 접합하여 수분이 거의 투과되지 않는 복합 필름을 제조하여 태양전지나 유기발광장치의 포장필름으로 적용하였다(Kor. Pat. 10-1878572; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 11061 (2013); ACS AMI, 투고중 (2018)).

2.4.2 방사능 차폐재

금속입자의 전자들이 방사선과 상호작용으로 전자파인 방사선(X선과 γ 선)을 차폐할 수 있으므로 비연 금속(주석, 비스무트 주석(BiSn) 합금 및 텅스텐) 입자를 고분자매트릭스 내에 효율적으로 분산시켜 유연한 방사선 차폐 복합소재 필름을 제조하였다. 특히 원자번호가 납 보다 높으면서도 비방사능원자이며 인체에 무독성인 비스무트 합금을 이용하여 제조한 복합 재료 필름은 매우 우수한 방사선 차폐능을 보였다(*Ind. Eng. Chem.*, **54**, 5698 (2015); *MRS Advances*, **3**, 1789 (2018); Kor.Pat. 10-1631313). 또 다른공정으로 텅스텐 복합 필름을 BiSn 함유 시트와 적층하여 납을 함유하지 않는 고성능 γ 선 차폐재를 개발하였다. BiSn이 가지는 공정상의 장점은 용융 온도가 낮아서 고분자공정 압출기에서 고

분자와 혼합처리하여 한번에 유연한 차폐필름 및 시트를 제조할 수 있고 이는 방사선 보호막 및 보호복, 보호장구등에 사용될 수 있다(Kor.Pat.10-1591965; *MRS Advances*, 인쇄중 (2018)).

2.5 에너지 수확물질(Energy-Harvesting Materials)

화석연료 자원의 고갈과 현재의 에너지 소비가 환경에 미치는 영향등에 기인하여, 화석 연료의 대안으로, 다양한 에너지원에서 고효율로 에너지를 수확하는 기술이 오래전부터 연구되어 왔다. 압전 및 광전 또는 열전 나노 발전기는 효율성이 있고, 경량이며, 에너지 원에 쉽게 접근할 수 있어서 휴대용 장치에 이용되고 있으며 이와 관련하여 본 연구실에서도 보다 효율적이고 더 큰 규모의 에너지원을 개발하기 위해 다양한 연구를 수행하고 있다.

2.5.1 광전물질연구(Photoelectric Materials)

새로운 유기염료(JH-1)를 합성하여 높은 광전류 밀도와 좋은 안정성을 갖춘 효율적인 염료감응형 태양전지장치를 제작하였고 새로운 연구방향을 제시하였다. 이 염료는 그 당시까지 보고 된 염료전지 중에서 가장 높은 광전류 밀도를 보였으며 안정적이고 유용한 새로운 염료로 인정받았다(*Advanced Materials*, **26**, 5192 (2014); *RSC Advances*, **6**, 56747 (2016); Kor. Pat. 10-1641681). 제조한 염료와 다른 흡수파장대를 보이는 스쿠알렌계 염료(SQ2)를 유연필름 위에 도포하여 유연 이중감응 염료전지를 제조하였고, 이는 각각의 염료로 감응된 태양전지보다 효과적임을 알 수 있었다(*Org. Electron*, **52**, 103 (2018)). 염료감응전지에 쓰이는 다른 전해질로서 코발트계 산화 환원 전해질을 사용하여 새로운 유연 유기 염료감응전지를 제조하였고 유기염료의 높은 몰 흡광계수 및 높은 개방전압과 JH-1 유기 염료에 기인하는 높은 광전류 밀도를 얻었다. 장기 안정성은 아이오드 기반 전해질보다 우수한 것으로 나타났다(*MRS Advances*, 투고중 (2018)).

다른 연구로는 전해질을 쓰지 않는 유기태양전지(OPV)를 진공증착법을 이용하여 제조하였다. 새로운 전자주개- π 결합 링커-전자받개 형 유기분자(DTTh 및 DTTz)를 성공적으로 합성하였고, 복합 주쇄 내에 티아 졸을 넣어서 분자 내 전자 이동 특성 및 이중증착막의 분자간 충전을 촉진하고 높은 개방회로전압, 단락전류와 광전효율을 가능하게 하였다(*J. Phys. Chem. C*, **118**, 11559 (2014); Kor. Pat. 10- 1654304). 또 다른 연구로서 정공층으로서 C₇₀를 진공증착법으로 제조하여 얻어진 삼원 장치의 전력변환 효율은 이원 태양전지보다 23% 높았으며 이는 삼원층의 높은 정공 이동도에 기인한다(*J. Phys. Chem. C*, **118**, 11559 (2014)). 이 구조는 탠덤구조를 적용시 매우 효율적인 유기태양전지를 제조할 수 있음을 보였다(*ACS AMI*, **8**, 1214 (2016)). 탠덤셀의 효율은 여기

자 확산 방정식과 결합된 이송 행렬법에 근거한 이론 계산과 잘 일치하였다(*Adv. Energy Mat.*, **5**, 1500228 (2015)).

2.5.2 압전물질연구(Piezoelectric Materials)

우수한 압전 효과(인가 된 기계적 힘으로부터 생기는 전하의 내부 발생)를 나타내는 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)이며 여러 결정형 중에서 베타상이 가장 큰 압전성을 나타낸다. 본 연구실에서는 기계적 연신공정과 분극공정(poling)을 적용하여 높은 베타상을 가지는 PVDF를 개발하였다(*Phy. Chem. Chem. Phys.* **11**, 10506 (2009)). 또 탄소나노튜브와 혼합용액을 만들고 전기방사 공정의 연신성을 이용하여 거의 순수한 베타상을 가지는 PVDF 나노섬유를 제조하였다(*J. Phys. Chem. C*, **117**, 11791 (2013)). PVDF의 낮은 표면에너지로 인하여 금속 전극과 잘 접합이 되지않는 단점을 이온빔과 플라즈마를 이용하여 금속판과 접합시켜 압전소자를 개발하였으며(*ACS AMI*, **1**, 2902 (2009)) 전기방사공정으로 얻어진 고순도의 베타상을 가지는 탄소섬유/PVDF 압전필름을 세포배양지 표면으로 사용하여 높은 세포성장율을 얻는 배양체를 개발하였다(*Kor. Pat.* 10-1688023; *Polymer*, **97**, 465 (2016)). 현재는 무기재료(PZT)와 PVDF의 복합재료제조 및 압전특성 최적화에 대한 연구를 행하고 있다(*ACS Omega*, 투고중 (2019)).

2.5.3 열전물질연구(Thermoelectric Materials)

열전재료는 온도차이를 에너지 기전으로 이용하는 것(제벡효과)으로서 열전재료 양 단면사이의 온도차에 상응하는 유도 열전 전압의 크기를 나타내는 상수가 제벡 계수(S)이다. 열전재료의 유용성 계수(figure of merit, ZT)는 제벡상수의 제곱과 전기전도도 그리고 온도를 곱한 값을 열전도도로 나눈 값이다. 고성능 열전소자를 만들기 위해서는 높은 ZT값을 가지는 재료가 필요하며 고온에서 높은 ZT 값을 나타내는 다양한 무기 반도체가 문헌에 보고되어 있다. 그러나 이들은 원소의 희귀성, 낮은 기계적 유연성, 인체독성, 고비

용, 처리의 어려움 등과 같은 결점이 있어, 비록 열전 성능은 고온에서 무기재료보다 낮아도 재료의 풍부함, 좋은 기계적 유연성, 낮은 또는 비 독성, 저비용, 가공 용이성 등의 장점을 갖는 다양한 유기 전도성 고분자들이 지난 20 년 동안 꾸준히 연구되었다. 이들은 열전 발전기의 최대 효율을 향상시킬 수 있도록 저온에서 높은 ZT 값과 유기재료자체의 낮은 열전도율을 갖고 있다. 본 연구실에서는 다양한 열전재료중에서 저온에서 높은 열전효과를 나타내는 비스무트안티모니 텔루륨 합금을 나노섬유상으로 제조하고 동시에 폴리(3,4-에틸렌 디옥시 싸이오펜) (PEDOT) : 폴리스티렌 설포 네이트(PSS) 내에 분산 시킨 후 PEDOT:PSS를 부분 산화시켜 폴라론이나 이중폴라론을 생성시킴으로써 높은 전도율과 동시에 높은 제벡효과상수를 얻었다. 제조한 열전소자는 이 분야의 복합재료 중에서는 가장 높은 ZT 값인 0.48을 보여서 저온 열전재료로서의 실용성에 진일보한 재료를 만들 수 있었다(*ACS Nano*, 투고중 (2019)).

3. 연구실 현황과 향후 연구주제들

서울대학교 재료공학부 기능성 고분자복합재료연구실은 현재 6명의 대학원생들이 상기한 주제들 외에도 고성능 전자파 복합 차폐재, 고성능 열방출소재(*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 10851 (2009); *Macromolecules*, **43**, 10545 (2010)) 등을 연구하고 있으며 신규 고성능 고분자재료 개발로는 폴리카보네이트 계 고강도 투명 고분자, 3D 프린팅용 고강도 아크릴 수지, 고전도성 용해 공액고분자 제조를 수행하고 있다. 향후 연구주제로는 전술한 다양한 기전재료들에서 얻어지는 에너지들을 저장할 수 있는 고성능축전지(super-capacitor) 개발과 투명전극재료의 개발이 진행 중에 있다. 그간 연구성과로는 180편 이상의 논문이 다양한 국제학술지에 게재되었으며 개발된 소재와 공정들은 40건 이상의 특허로서 출원 및 등록되어 있고 국내외 학회에서 200여 회의 기조, 주제, 초청강연을 통하여 발표되었다.



〈2017.8. 서울대학교 재료공학부 기능성고분자복합재료연구실〉