

산학연 연구실 소개(2)

한국과학기술원 거대분자 합성 연구실

(Macromolecular Synthesis Laboratory)

주소: 대전광역시 유성구 대학로 291, 한국과학기술원 기초과학동(E6-6) 605호

전화: 042-350-2834

E-mail: kimsy@kaist.ac.kr, Homepage: <http://macro.kaist.ac.kr>

연구책임자 | 김상울 교수
한국과학기술원 화학과

1. 연구실 소개

현재 인류는 플라스틱시대라고 불리울 정도로 많은 양의 고분자 소재들을 생산하여 사용하고 있으며, 새로운 산업분야의 등장과 과학 기술의 급속한 발전은 뛰어난 성능의 새로운 고분자 소재들을 지속적으로 요구하고 있다. 새로운 고분자 소재의 개발은 화학구조 및 형태에 따른 물리적 성질의 이해를 바탕으로 분자 수준의 설계와 합성, 그리고 물리적 성질의 측정 및 분석을 수행하여야 하고, 더 나아가 실제 응용에 이르는 데 필요한 요구 조건들을 충족시키는 일련의 과정을 필요로 한다. 한국과학기술원(KAIST) 화학과 고분자합성연구실은 이러한 관점에 입각하여 1994년 설립된 이래, 새로운 중합 기술을 개발하여 기능성 거대분자 및 고분자 신소재(advanced macromolecules & polymeric materials)를 합성하고 응용하는 연구를 지속적으로 수행하여 왔다. 특히 최근에는 집적화된 전자기기에 활용할 수 있는 고내열성 고성능 엔지니어링 플라스틱, 자기 조립형 거대분자 및 고분자 소재와 중금속 제거용 하이퍼브랜치드 고분자 입자 등 다양한 분야에서 응용될 수 있는 새로운 구조와 형상의 소재들을 개발하고 있으며, 사슬-성장 축합 중합(chain-growth polycondensation), 음이온 중합(anionic polymerization), 조절된 라디칼 중합(controlled radical polymerization) 등의 정밀 제어 중합 방법에 관한 연구를 수행하여, 기존의 방법으로는 합성하기 어려운 새로운 구조를 갖는 기능성 고분자들의 합성을 시도하고 있다.

2. 주요 연구 분야

2.1 높은 열안정성을 갖는 고성능 엔지니어링 플라스틱

최근 고도화된 정보 기술과 폭발적인 이동통신의 발달은 정보의 대중화와 더불어 다양한 정보에 대한 욕구를 증폭시키고 있으며, 정보의 접근성을 위해 휴대성을 높은 전자기기들의 사용이 증대되고 있다. 특히 휘어지는 특성을 갖는 유연성 전자 소재인 유기물을 활용한 스마트폰, TV 등이 각광받고 있다. 유연성 OLED 디스플레이에 사용되는 소재의 조건은 매우 까다로운데, 색이 없고 투명한 상태를 유지하며, 10 ppm/°C 이하의 열팽창계수를 가지고, 반도체 공정을 위한 450 °C 이상의 고내열성과 함께 유연한 기계적 물성을 충족시켜야 한다. 기존의 전자 기기에 사용된 평판 디스플레이용 유리 기판의 경우 높은 내열성, 투명성, 차단성을 갖지만, 깨지기 쉽고, 유연성이 없으며, 무겁기 때문에 접거나 말 수 있는 형태의 디스플레이를 구현하는 데 한계가 있어 유연성을 갖는 고분자 플라스틱을 활용하여 디스플레이의 유리 소재를 대체하고 있다. 하지만 폴리이미드와 같이 기존 유리를 대체하기 위해 개발된 고분자 소재들의 경우 투명성이 떨어지고 진한 색을 갖기 때문에 투명 디스플레이의 구현에는 적용할 수 없는 한계점을 갖고 있다.

본 연구실에서는 정밀한 분자구조 설계 및 단량체 합성을 통하여 유리하고 낮은 열팽창 계수를 갖는 고성능의 무정형 폴리(이미드-아미드) 소재를 개발하였다(그림 1). 단량체 수준에서 비대칭적으로 도입된 트리플루오르메틸(CF_3) 작용기는 고분자 사슬들 간의 수소결합의 방향을 수직으로 교차하게 만들어 거리와 상호작용하는 힘이 조절되며 온도 변화에 따른 고분자 소재의 팽창 및 수축을 최소화 시켜준다. 이러한 접근 방법은 열팽창 계수를 낮추기 위해 고분자의 가교도를 높인 시도들이 유연성 면에서 한계점을 보였던 기존의 접근법과 다르게, 고분자의 화학적 구조 변화를 통해 유연한 기계적 물성을 충족시키면서도 유리 및 금속과 비슷한 열팽창계수를 ($\sim 5 - 15 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$) 갖는 유기 고분자소재의 개발을 가능하게 해주는 방법이다(그림 2). 또한 기존 폴리이미드가 사슬과 사슬 사이에 전하-전달 복합체(charge-transfer complex)를 형성하여 강한 노란빛을 띠는 한계점을, 분극성이 낮은 불소 작용기를 도입하여 전하이동을 억제하고, 수소결합을 통한 망상형 네트워크의 형성을 통해 전하-전달 복합체 형성을 억제하였다. 본연구실에서 합성한 새로운 무정형 폴리(이미드-아미드)는 높은 내열성을 지녀 기존의 반도체 공정에 적용 가능할 뿐만 아니라 유

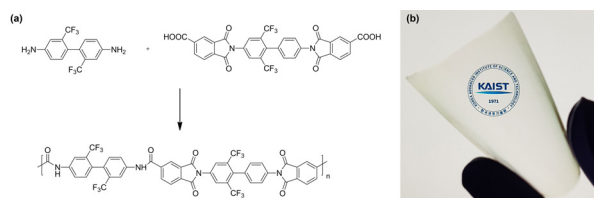


그림 1. (a) 본 연구실에서 설계한 폴리(아미드-이미드)의 구조 및 합성 방법, (b) 폴리(아미드-이미드)로 만든 무색 투명성 필름.

기용매에 녹여 스핀코팅이나 솔루션캐스팅 등으로 투과율 88% 이상의 투명하고 얇은 필름을 만들 수 있다. 투명 디스플레이 기판소재로 폴리(이미드-아미드) 투명 필름을 사용하여 인듐-갈륨-산화아연 기반의 박막 트랜지스터(TFT)를 제조하고, 투명한 지지체 위에 TFT를 올린 전자소자를 접어가며 트랜지스터의 성능을 확인한 결과, 1 mm의 직경으로 접을 때까지 잘 작동하는 연구결과를 얻었다(그림 3). 위의 연구 결과는 *Sci. Adv.* (4, eaau 1956 (2018)) 지에 발표되었다.¹

2.2 빛을 이용한 나선형 자기조립 거대분자

자연계에는 분자구조의 방향성에 따라 다른 광학적 성질을 나타내는 물질들이 존재한다. 그 중 가장 대표적인 것이 오른나선과 왼나선 방향의 차이를 갖는 거울상 물질들이며, 이러한 특성을 ‘키랄성(chirality)’으로 정의한다. 작게는 단백질 구성하는 단분자인 아미노산부터 거시적으로는 은하의 회전 방향까지 우리 주변의 많은 부분들에서 키랄성을 확인할 수 있지만, 비키랄성 분자들이 키랄성 구조체를 형성하는 근본 원인에 대해서는 확실하게 규명되지 않았다. 이를

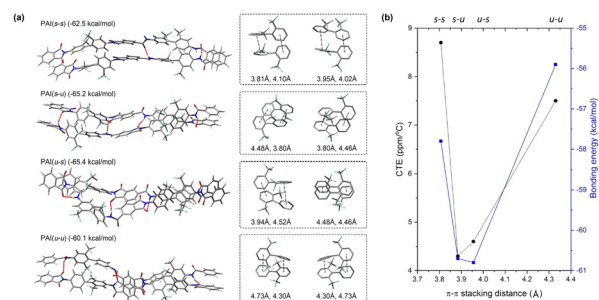


그림 2. (a) DFT 계산을 통해 최적화된 폴리(아미드-이미드)의 구조 및 결합 에너지 분석, (b) 계산된 결합에너지와 열팽창계수간의 상관 관계.

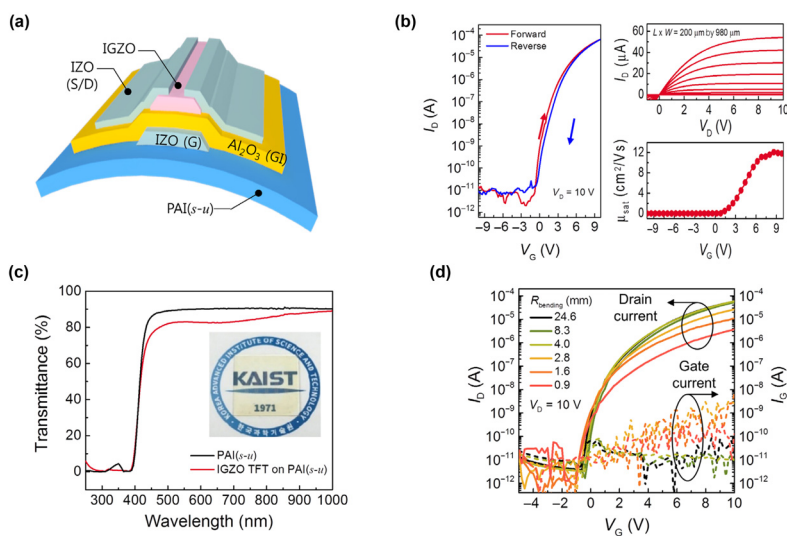


그림 3. (a) 투명 디스플레이 소재를 이용한 인듐-갈륨-산화아연 기반의 박막 트랜지스터의 모식도, (b) 제작한 박막트랜지스터의 전기적 성능, (c) 제작한 박막트랜지스터의 투과 스펙트럼 및 실제 모습, (d) 구부린 상태에서의 박막트랜지스터의 작동 성능.

설명하기 위한 여러 가설들 중, 원편광된 빛이 거울상 물질의 이성질화를 일으켜 특정한 이성질체의 양을 증가시키는 “photoresolution 현상”에 주목하는 연구 시도들이 있어 왔다.² 지금까지의 photoresolution 현상은 키랄성을 갖는 단분자의 변환이나 특수한 형태의 비키랄 분자가 키랄성 분자로 이성질화되면서 일어나는 것으로 알려져 있고, 이를 통한 자기 조립체의 키랄성 부여가 보고된 바 있다. 하지만 키랄성을 전혀 가지지 않는 분자가 구조의 변화가 없이 배열 방식만의 변화를 통해 키랄성 거대 구조체를 형성하는 연구는 거의 알려진 바가 없으며, 현재까지 알려진 자기 조립체에 키랄성을 도입한 결과는 키랄 활성을 가진 단분자가 포함되어 있는 경우 또는 키랄 물질의 도입 등의 방법이 이용되었다.

본 연구실에서는 트리페닐아민(triphenylamine) 유도체에 원편광된 빛을 조사하여, 키랄성이 전사(transcription)된 나선형 거대 자기조립체를 만드는데 성공하였다. 질소 원자가 빛에 감응하여 산화가 되는 트리페닐아민이 중심에 위치하고 광중합이 가능한 다이아세틸렌 작용기를 포함하는 3개의 가지가 주변에 위치하도록 설계된 트리페닐아민 유도체를 사용하였는데(그림 4), 합성된 트리페닐아민 유도체는

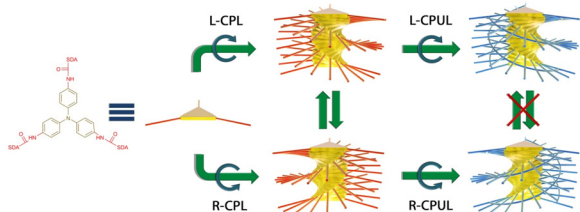


그림 4. 본 연구실에서 설계한 트리페닐아민 유도체의 구조 및 나선형태의 자기조립체를 형성하는 메커니즘.

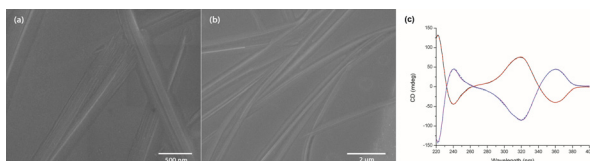


그림 5. (a, b) 나선형 자기조립체의 전자현미경 사진, (c) 자기조립체의 원편광 이색성 분광분석 결과.

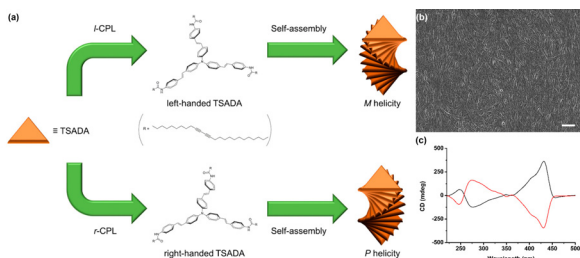


그림 6. (a) 스틸벤(stilbene) 구조가 추가된 트리페닐아민(triphenylamine) 유도체의 자기조립 메커니즘, (b) 유도된 자기조립체의 주사전자현미경 사진, (c) 유도된 자기조립체의 원편광 이색성 분광분석 결과.

원편광된 빛(L-CPL or R-CPL)이 조사되면, 트리페닐아민의 질소원자는 산화되고 자기조립이 유도되어, 원편광 빛의 방향에 따른 나선형태의 키랄성 자기조립체가 형성되었으며, 이후 가지 부분의 광중합을 통해 구조체의 형태를 고정할 수 있었다. 이러한 일련의 과정들은 모두 빛을 통해 제어하는데 성공하였으며, 형성된 나선형 나노구조체의 모습을 X-선 회절분석법, 전자현미경 분석, 원편광 이색성 분광분석 등을 통하여 확인하였다(그림 5). 이는 지금까지의 연구와는 달리, 비키랄성의 분자가 외부 자극인 원편광을 통해 조절된 키랄성 자기조립체를 만들 수 있다는 것을 증명한 최초의 결과로서, 원편광의 방향을 조절하여 원하는 방향의 나선 구조를 만들 수 있는 매우 효과적인 방법이다.

최근 빛에 감응하는 스틸벤(stilbene) 구조가 추가된 트리페닐아민(triphenylamine) 유도체를 이용하여, 솔루션 캐스팅하는 과정 중에 원편광된 빛을 조사하여, 키랄 선택성 박막을 손쉽게 만드는 방법을 개발하였다(그림 6). 용액 상에서의 가역적으로 형성되던 키랄성 자기조립체의 영역을 박막 형태로 넓혔으며, 형성된 박막에서 뚜렷한 나선 자기조립체의 형태를 관찰하였다. 현재 연구실에서는 다양한 종류의 트리페닐아민 유도체를 합성하고, 자기조립을 통하여 자연계에서 생성되는 광학이성질체들의 기원에 대한 근본적인 연구와 함께, 기존 연구 결과들을 토대로 키랄 선택성 촉매의 지지체나 키랄 물질을 분리체로 응용하는 연구들을 진행하고 있다. 위의 연구 결과들은 *Nat. Commun.*(6, 6959 (2015))지와 *Molecules*(25, 402 (2020))지에 발표되었다.^{3,4}

2.3 중금속 제거를 위한 하이퍼브랜치드 고분자 입자

산업혁명 이후 전세계가 공업화시대에 들어서면서, 중금속에 의한 수질 오염은 체내에서 분해나 배출이 되지 않아 생태계의 먹이사슬을 통해 축적되며 미나마타병 등의 질병을 야기하는 중금속의 특성으로 인해 인류가 환경보전과 후세대들을 위해 해결해야만 하는 심각한 문제가 되었으며, 침전법, 이온교환법, 흡착법, 멤브레인 필터, 전기화학적 처리

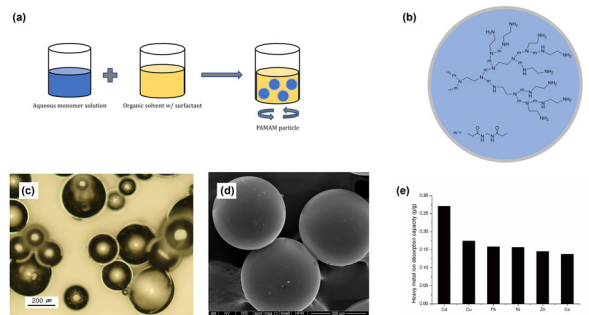


그림 7. 폴리이미도아민 하이퍼브랜치드 입자의 (a) 합성 과정, (b) 화학 구조, (c) 광학 현미경 사진, (d) 주사현미경 사진, (e) 중금속 이온 흡착 능력 실험 결과.



그림 8. 거대분자합성연구실 25주년 7회 홈커밍데이 기념 심포지엄.

방법 등 수용액 속에 존재하는 중금속 이온을 제거할 수 있는 다양한 방법들이 개발되었다. 이러한 방법 중 흡착법은 경제적이며 효율적으로 중금속 이온들을 제거할 수 있는 방법이며 다양한 종류의 흡착제가 개발되었다. 최근 폴리아미도아민을 기반으로 한 덴드리머(dendrimer)는 다량의 아민과 아마이드 작용기를 품고 있기에 구리나 카드뮴 이온 흡착에 있어 기존의 흡착제에 비해 매우 뛰어난 흡착성능을 갖고 있지만, 고분자량의 덴드리머를 합성하기 위해서는 복잡한 다단계 반응을 거쳐야하며, 나노 수준의 작은 입자만이 가능하기에, 수용액 중의 중금속이온을 흡착 처리한 후 추가적인 필터 과정을 거쳐야하는 단점을 갖는다.

본 연구실에서는 가교가 가능한 단량체들의 역상 현탁 중합을 통해, 한단계 반응으로 손쉽게 폴리아미도아민의 하이퍼브랜치드(hyperbranched) 마이크로젤을 합성하는 방법을 개발하였다. 하이퍼브랜치드 폴리머는 덴드리머와 유사하나 degree of branching이 약간 낮은 구조로, 합성된 하이퍼브랜치드 형태의 폴리아미도아민 입자는 폴리아미도아민 덴드리머의 장점은 유지한 채로 합성과정을 단순화할 수 있다는 장점을 가진다. 또한 단량체의 구조를 A_2+B_3 , A_2+B_4 의 형태로 조절할 수 있어 고분자의 구조와 그에 따른 특성을 조절하기 용이하다. 연구실에서는 B_4 형태인 에틸렌다이아민과 B_3 형태인 아미노에틸피페라진을 각각 이용해 하이퍼브랜치드 마이크로젤을 합성하였고, 이러한 아민의 구조적 변화에 따라 흡착 능력이 달라짐을 확인하였다. 특히 여러 중금속 이온 중 구리와 카드뮴에 대해 높은 흡착 성능을 보이는 것을 관찰하였다. 역상현탁중합을 적용해 합성된 폴리아미도아민 입자는 50~200 마이크로미터 수준의 구형 형태를 갖는다는 것을 주사전자현미경과 광학 현미경을 통하여 관찰하였으며, 마이크로미터 수준의 크기이기 때문에 용액 상태가 아닌 컬럼의 충전재로써 이용할 수 있고 중금속 이온 흡착 후 재생 및 재사용이 용이함을 확인하였다. 위의 연구

결과들은 *Sci. Rep.*(7, 10012 (2017))지와 *Molecules*(24, 3866, (2019))지에 보고되었다.^{5,6}

3. 연구실 현황

본 거대분자합성연구실은 지난 27년간 새로운 고분자의 합성 및 분석, 그리고 실질적인 응용에 관한 연구를 수행하여 왔으며, 고분자 합성 및 재료 분야의 국제학술지에 150여 편의 논문을 게재하였고, 40여 건의 특허를 등록 및 출원하였다. 현재 한국연구재단 과제와 산업자원통상부 연구 사업들에 참여하고 있으며, 삼성미래기술육성 사업, LG화학, 롯데케미칼 등 국내 화학기업들과의 산학협력 연구도 활발히 수행하고 있다. 본 연구실은 현재 연구 책임자인 김상율 교수 이하, 박사과정 14명, 석사과정 2명이 연구에 매진하고 있다. 지금까지 박사 인력 35명과 석사 인력 26명을 졸업생으로 배출하였으며, 이들 졸업생은 해외 대학과 연구 기관에서 유학, 연수 중이거나 국내의 유수의 기업들과 연구소들에 진출하여 왕성한 연구 활동을 이어가고 있다.

참고문헌

1. S. D. Kim, B. Lee, T. Byun, I. S. Chung, J. Park, I. Shin, N. Y. Ahn, M. Seo, Y. Lee, Y. Kim, W. Y. Kim, H. Kwon, H. Moon, S. Yoo, and S. Y. Kim, *Sci. Adv.*, **4**, eaau1945 (2018).
2. N. P. Huck, W. F. Jager, B. de lange, and B. L. Feringa, *Science*, **273**, 1686 (1996).
3. J. Kim, J. Lee, W. Y. Kim, H. Kim, S. Lee, H. C. Lee, Y. S. Lee, M. Seo, and S. Y. Kim, *Nat. Commun.*, **6**, 6959 (2015).
4. C. Park, J. Lee, T. Kim, J. Lim, J. Park, W. Y. Kim, and S. Y. Kim, *Molecules*, **25**, 402 (2020).
5. S. Lee, Y. Eom, J. Park, J. Lee, and S. Y. Kim, *Sci. Rep.*, **7**, 10012 (2017).
6. H. Choi, Y. Eom, S. Lee, and S. Y. Kim, *Molecules*, **24**, 3866 (2019).