

광중합 및 재처리가 용이한 동적 Bottlebrush 엘라스토머

열경화성 수지는 높은 열적 안정성과 기계적 강도, 내화학적성과 전기절연성 등의 특징으로 여러 산업에서 많이 사용되고 있다. 하지만 열가소성 수지와 비교하여 분해가 어렵기 때문에 재활용 문제들을 발생시켜 환경에 직·간접적인 영향을 미치고 있으며, 재작업이 요구되는 공정에서도 문제를 일으킬 수 있다. 이러한 열경화성 수지에 동적 공유 결합 구조를 적용시킴으로써 단점을 보완할 수 있다. 동적 공유 결합은 자가 치유가 가능한 고무 및 플라스틱, 재활용이 가능한 열경화성 수지 등 여러 분야에서 연구되고 있으며, 터치 센서, 임플란트, 3D 프린팅 등의 분야에 적용되고 있다.

본 연구에서는 동적 공유 결합을 갖는 bottlebrush 구조의 엘라스토머를 빛으로 제어하여 합성했다. 선형 고분자인 poly(dimethylsiloxane) (PDMS)를 backbone으로 사용하였고 사슬 말단에 α -lipoic acid(LA)를 합성하여 자외선(UV) 빛에 의해 중합하였다(그림 1A). LA의 오각형 고리에 있는 이황화 결합은 열이나 UV 광선 하에서 쉽게 절단되어 thiyl 라디칼을 생성한다. 이를 이용하여 사슬 말단이 LA로 기능화된 PDMS의 grafting으로 bottlebrush 고분자 구조를 형성

해 액체상태에서 엘라스토머로 변하며 합성되는 것을 확인할 수 있다. 이 고분자는 UV 광 강도에 의해 중합 속도가 제어된다(그림 1B). UV 광 강도가 50 mW cm^{-2} 에서 400 mW cm^{-2} 로 증가함에 따라 중합 속도가 점진적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 400 mW cm^{-2} 의 광도에서 측정한 저장(G') 및 손실(G'') 계수에 따르면 G' 와 G'' 의 명확한 분리와 G' 그래프의 평평한 부분의 존재로 고분자가 실온에서 효과적으로 경화 되었음을 알 수 있다(그림 1C). 이 고분자는 동적 공유 결합에 의해 자가 치유 및 재처리가 가능함을 입증했다(그림 1D). 아래의 개략도에 따라 이황화 결합이 UV에 의해 동적 공유 결합의 교환이 일어나고 사진처럼 두 개의 엘라스토머가 자가 치유됨을 확인할 수 있다. 이 bottlebrush 고분자의 합성 뿐만 아니라 자가 치유 과정도 UV 광 강도에 영향을 받는다. 스트레스 완화 실험에 따르면 UV 광 강도가 증가할수록 동적 공유 결합의 재배치가 더 효과적으로 일어나 자가 치유 현상이 빠르게 진행됨을 알 수 있다(그림 1E). UV 광을 가해 고분자를 중합하는 것과 반대로 180°C 로 가열하면 고분자 네트워크의 분해가 진행된다(그림 1F). LA 반복 단위를 기반으로 하는 고분자 사슬의 상대적으로 낮은 천장 온도로 인해 액화가 진행된다. 크기 배제 크로마토그래피(SEC)를 측정하여 열적 해중합 후 샘플

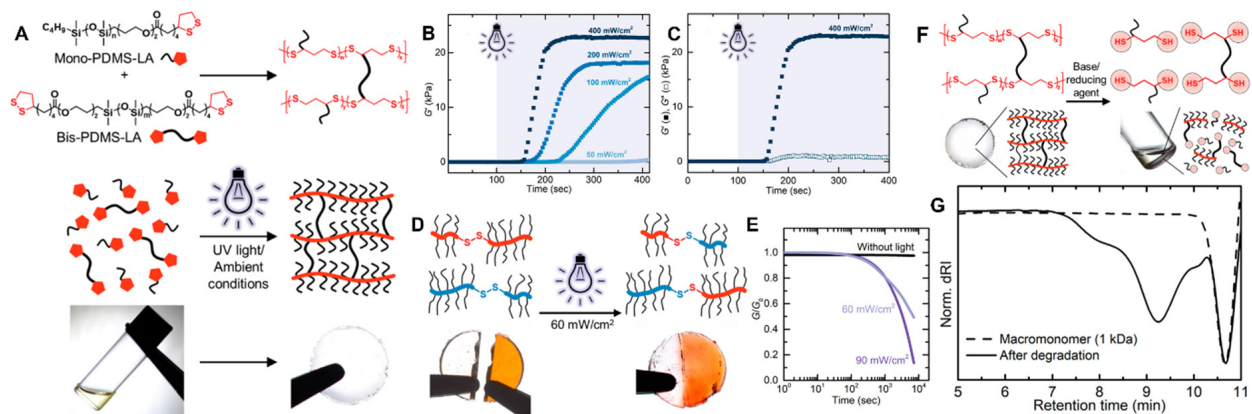


그림 1. (A) PDMS-LA bottlebrush 엘라스토머의 합성 과정, (B) mono-functional 단량체와 bi-functional 단량체의 몰 비율이 100:5인 조건에서 UV 광 강도에 따른 bottlebrush 고분자 네트워크 형성에 관한 역학, (C) 400 mW cm^{-2} 의 광 강도에서 저장(G') 및 손실(G'') 계수의 변화, (D) PDMS-LA bottlebrush 엘라스토머의 동적 공유 결합 교환 메커니즘, (E) UV 광 강도에 따른 스트레스 완화 시험, (F) PDMS-LA bottlebrush 엘라스토머의 thiol로의 분해 메커니즘, (G) 분해 후의 크기 배제 크로마토그램.

플의 30~40%가 원래의 거대 단량체로 다시 변환되는 것을 확인하였다(그림 1G). 또한 이 해중합 된 샘플은 UV 광에 의해 다시 경화되어 엘라스토머를 형성할 수 있다. 제작된 bottlebrush 고분자 엘라스토머는 촉매 없이 빛에 반응하는 동적 공유 결합을 갖는 재료들의 연구에 발판이 되고 재가공성, 자가 치유 능력을 갖는 초연성 재료 분야의 새로운 가능성을 제공한다.

본 연구결과는 “Light-Mediated Synthesis and Reprocessing of Dynamic Bottlebrush Elastomers under Ambient Conditions”의 제목으로 2021년 *Journal of the American Chemical Society*에 게재되었다.

<Choi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 9866 (2021), DOI: 10.1021/jacs.1c03686>

기계적 강도가 높은 고효율 유기 인광 발포체

형광과 달리 인광은 빛에 의해 전자가 전이될 때 스핀의

변화가 발생하고 빛을 제거하여도 발광을 유지한다. 인광의 삼중항 발광과 낮은 독성으로 인해 최근에는 생체 이미징, 광스위칭, 정보보안 등에 사용되며, 인광 기반의 나노 시스템들은 더 긴 수명, 큰 Stokes shift, 높은 신뢰성을 가지기도 한다. 초장기 유기 인광(ultralong organic phosphorescence)은 여기 과정을 제거한 후 몇 시간까지 인광 방출이 지속될 수 있다. UOP 관련 분야의 연구는 호스트-게스트 시스템, 금속-유기 프레임워크(MOF)와 같이 인광 성능을 향상시키기 위한 연구만 진행되고 있으며 UOP 재료의 기계적 특성은 고려되지 않고 있다.

본 연구에서는 하이드로겔의 동결 과정에서 결정의 성장 방향을 제어하여 기계적 강도가 높은 등방성 젤라틴 폼을 합성하였다(그림 2A). 젤라틴 하이드로겔이 담긴 유리병을 액체 질소에 끝부분만 담가 온도 구배에 의해 얼음 결정이 방향성을 갖고 성장하도록 유도하였다. 따라서 기공 채널이 한 방향으로 배향된 젤라틴 폼을 형성했다(그림 2B). 직경이 약 10 μm 이고 벽의 두께가 약 0.1 μm 인 기공이 규칙적으로 배열되어 있는 것을 확인했다. 이렇게 만든 젤라틴 폼

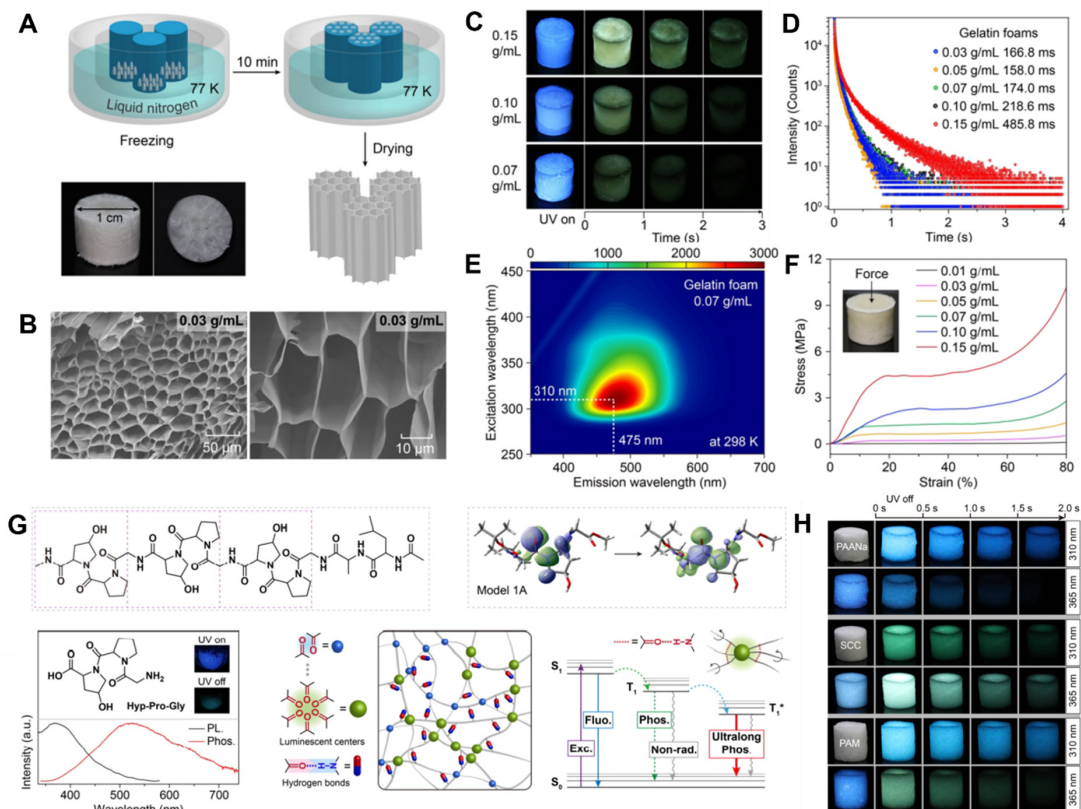


그림 2. (A) 얼음 결정의 성장 방향을 제어하는 등방성 젤라틴 폼의 제조 과정 및 사진, (B) 등방성 젤라틴 폼의 주사 전자 현미경 (SEM) 사진, (C) 다른 농도의 젤라틴 폼이 365 nm에서 나타내는 형광 및 인광 특성, (D) 농도에 따른 등방성 젤라틴 폼의 수명 붕괴 프로파일, (E) 0.07 g mL⁻¹ 농도의 등방성 젤라틴 폼의 여기-인광 매핑, (F) 등방성 젤라틴 폼의 압축 응력-변형률 곡선, (G) 젤라틴에 포함된 펩타이드 사슬의 부분 구조와 반복 단위의 광발광 및 인광 스펙트럼, 젤라틴의 분자 모델의 자연 전이 궤도 (NTO) 및 젤라틴의 카르보닐 클러스터와 수소 결합의 개략도, (H) 310 nm, 356 nm에서 여기시킨 PAANA, SCC, PAM 고분자로 만든 등방성 폼의 형광 및 인광 특성.

은 365 nm의 빛을 받으면 파란색 형광을 방출하고 빛을 제거한 이후에는 상온에서 황록색의 인광을 나타냈고 젤라틴 겔의 농도가 높아질수록 인광이 더 밝고 오래 유지되는 것을 알 수 있다(그림 2C). 젤라틴 폼의 수명 붕괴 프로파일에 서도 젤라틴 겔의 농도가 증가함에 따라 인광 수명이 길어지는 것을 알 수 있다(그림 2D). 이는 젤라틴 겔의 농도가 증가함에 따라 기공 벽이 두꺼워지고 공기 중의 산소나 수분에 의해 쉽게 사라지지 않기 때문이다. 농도가 0.07 g mL^{-1} 인 젤라틴 폼을 기준으로 측정한 여기-인광 매핑에서 최상의 여기 파장이 310 nm임을 알 수 있고, 이는 발색단의 중심이 다르다는 것을 의미한다(그림 2E). 압축테스트로 저밀도의 젤라틴 폼이 강한 기계적 특성을 갖는 것을 확인했다(그림 2F). 0.15 g mL^{-1} 농도의 등방성 젤라틴 폼은 4.44 MPa의 영률을 가졌으며, 이는 이전에 보고된 나노셀룰로오스 폼이나 실리카 에어로겔의 값과 비교하였을 때 명확히 높은 값이었다. 젤라틴 폼의 UOP 메커니즘은 젤라틴의 구조 분석을 통해 확인했다(그림 2G). 젤라틴은 3개의 펩타이드 사슬을 포함하며 해당 반복 단위인 Hyp-Pro-Gly를 310 nm에서 여기시켰을 때 파란색의 형광과 녹색의 인광을 나타냈고 젤라틴 폼의 UOP 메커니즘이 펩타이드 사슬에 기인하고 있음을 확인했다. 젤라틴의 가장 낮은 삼중항 상태의 분자모델에서는 자연 전이 궤도(natural transition orbital)가 주로 반복 단위 중간의 카르보닐기에 분포하며 인광 발색단이 카르보닐기에 분포되어 있음을 알 수 있었다. 카르보닐기는 다른 형태로 응집될 수 있으며 이에 따라 인광과 형광을 나타내는 다른 발색 중심을 형성했다. 또한 반복 단위 간의 수소결합에 의해 사슬의 움직임이 제한되고

발광 중심이 더 오래 유지되어 UOP를 가능하게 하였다. 다른 고분자들을 이용해 같은 방식으로 등방성 폼을 제작하여 접근 방식의 보편성을 확인하고 인광 성능을 측정하였다(그림 2H). 다른 고분자로는 sodium polyacrylate(PAANA), sodium carboxymethyl cellulose(SCC), poly(acrylamide)(PAM)를 사용하였고 세 샘플 모두 긴 수명의 인광을 나타내는 것을 확인했다. 제작된 UOP 성능을 나타내는 등방성 젤라틴 폼은 결정성 인광 물질로 가볍고 대규모 생산이 가능하여 보안, 디스플레이 등의 분야에 적용될 수 있을 것이라 예상한다.

본 연구결과는 “Ultralong Organic Phosphorescent Foams with High Mechanical Strength”의 제목으로 2021년 *Journal of the American Chemical Society*에 게재되었다.

<Cai et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 16256 (2021), DOI: 10.1021/jacs.1c07674>

영하의 온도에서 지속적으로 작동하는 하이드로겔 열전지

플렉서블 전자 제품의 빠른 성장은 현대 전자 산업의 혁명을 이끌고 웨어러블 제품의 현실화를 이끌었다. 이러한 웨어러블 제품은 표피 센서, 소프트 로봇 공학 및 휴대용 디스플레이와 같은 일상 생활을 개혁할 뿐만 아니라 극지 및 우주 탐사와 같은 극한 환경에서 새로운 응용 프로그램으로 활용이 가능할 전망이다. 그러나 기존 열전 재료는 제한된 작동 온도, 기계적 취약성, 열전 성능 저하 등의 문제가 있어 연속적으로 전자 부품을 충전할 부품으로 사용 불가하다

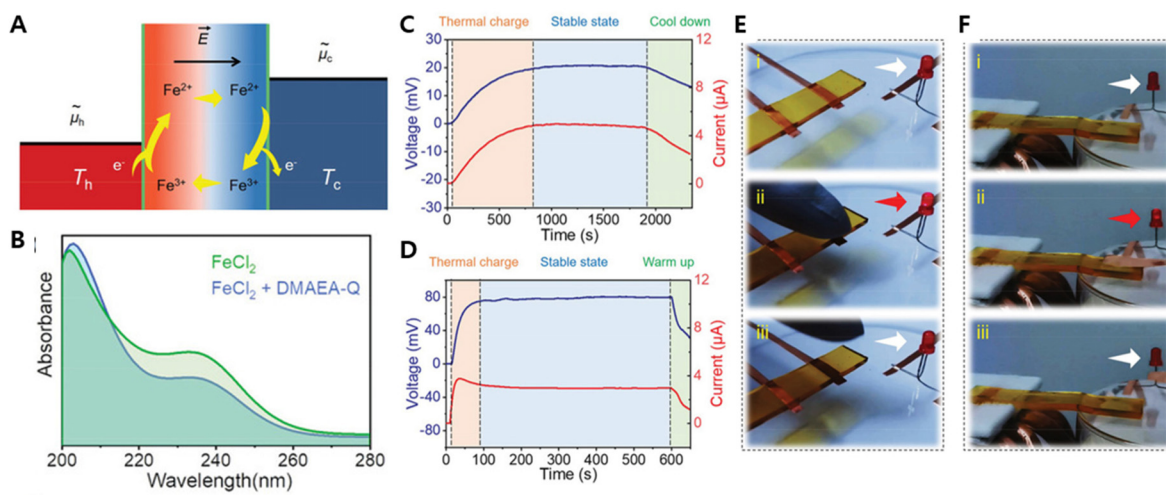


그림 3. (A) 가역적 산화환원 반응의 해당 전압 분포와 다이어그램, (B) EG와 물의 이원 용매 시스템에서 FeCl_2 및 DMAEA-Q와 FeCl_2 혼합물의 UV-vis 스펙트럼, (C) 실온에서 체온으로 인한 전압(파란색)과 전류(빨간색)의 변화, (D) 얼음 표면과 실온 사이의 온도 구배를 이용한 전압(파란색) 및 전류(빨간색)의 변화, (E) 실온에서 체온으로 인해 빨간색 LED를 밝히는 유기 하이드로겔 열전지, (F) 얼음 표면과 실온 사이의 온도 구배를 이용하여 빨간색 LED를 켜는 유기 하이드로겔 열전지.

는 단점이 존재한다. 이는 주로 저온에서 폴리머 사슬의 붕괴와 thermogalvanic 이온의 엔트로피 감소로 인해 발생한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 극적 환경의 저 효율 열로부터 직접 전기에너지를 발생시킬 수 있는 열전 재료가 지속적인 에너지 공급의 가능성을 제공한다.

본 연구에서는 소량의 DMAEA-Q와 함께 고분자 네트워크 아크릴아미드(AM)를 주 단량체로 공중합된 신축성이 있고 동결 내성이 있는 유기 하이드로겔 열전지를 제작하였으며, 많은 용매에서 상대적으로 높은 용해도를 가지기 위해 철(II/III)의 산화환원 쌍을 thermogalvanic 이온으로 선택하였다. 열전지에 추가된 $\text{Fe}^{3+}/2+$ 의 산화환원 쌍은 온도 구배에 따라 가역 산화 환원 반응($\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$)을 가질 수 있고(그림 3A), 고온 전극에서는 환원 반응이, 저온전극에서는 산화 반응이 열역학적으로 선호된다. 온도 구배 하에서 환원된 이온은 대류, 확산 등을 통해 저온 전극으로 이동하고, 산화된 이온은 고온 전극으로 다시 이동하여 준 연속방식으로 전압 생성이 가능하다. 이와 같이 생성된 산화환원 이온의 엔트로피 차이를 더욱 극대화하고, 열전력을 개선하기 위해 4차화된 염화메틸의 chaotropic 공단량체(DMAEA-Q)를 추가하였다. UV-vis 스펙트럼을 통해 DMAEA-Q를 추가 시 Fe^{3+} 의 흡광도 밴드가 225에서 232nm로 크게 이동하고, Fe^{2+} 의 밴드 위치는 거의 변하지 않는 것을 확인하였다(그림 3B). 이는 4차화된 양이온이 Fe^{3+} 와 강한 이온 결합을 가지고 있음을 시사한다. 이 결과로 DMAEA-Q를 추가하여 산화 환원 이온 커플의 엔트로피 차이를 높이고 thermogalvanic 효과를 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 또한 극한의 온도에서도 분산 용매가 동결되지 않고, 고분자 사슬의 엔트로피 탄성을 유지하여 산화 환원 이온의 엔트로피 차이를 생성하기 위해 에틸렌글리콜(EG)이 1:2 (물:에틸렌글리콜)의 몰비율로 도입되었다. 에틸렌글리콜(EG)은 물 분자 사이에 강한 수소 결합을 방해하고 어는점을 -40°C 까지 감소시켜 극도로 추운 환경에서 열전지의 기계적 적응성을 허용한다. 이렇게 생성된 열전지를 다양한 환경 속에서 발광 다이오드(LED)에 연결하여 실온 뿐만 아니라 극적인 환경에서도 열 에너지 수확이 가능함을 확인하였다. 온도 구배가 없을 때는 전압 신호가 발생하지 않았고, 10°C 의 온도 구배에 위치할 때 ($T_c = 20^\circ\text{C}$, $T_h = 30^\circ\text{C}$), 이에 의해 구동되는 연속 산화 환원 반응을 거쳐 내부의 전위가 생성됨을 보였다 (그림 3C,D). 출력 전압과 전류는 일정한 온도 구배에서 안정적인 상태에 도달하고 LED를 지속적으로 발광을 확인하였다. 또한 유기 하이드로겔이 -20°C 의 얼음 표면에 부착되고 다른 터미널이 20°C 로 유지될 때 열전지는 영하의 온도에서도 열 에너지를 수확할 수 있었다(그림 3E,F). 본 하이드로겔 열전지는 극지

및 우주 탐사와 같은 극적인 상황에서 지속적인 열 에너지를 수확하여 웨어러블 장치에 전력을 공급할 수 있는 상당한 잠재력을 가지는 것을 보여주었다.

본 연구결과는 “Stretchable and Freeze-Tolerant Organohydrogel Thermocells with Enhanced Thermoelectric Performance Continually Working at Subzero Temperatures”의 제목으로 2021년 *Advanced Materials*에 게재되었다.

<Gao et al., *Adv. Mater.*, **31**, 2104071 (2021),
DOI: 10.1002/adfm.202104071>

외부 자극 감응형 자기공명영상 조영제

2D 온도 이미징(thermography)은 건물 단열재의 열 누출 감지, 파이프라인 균열 감지, 전기 설비 검사 등 여러 기술분야에서 일상적으로 사용된다. 특히 의료 분야에서는 신경 근골격계 적응증, 유방암 감지 및 발열 검사에서도 2D 온도 이미징은 활용된다. 그러나 의료용 2D 온도 이미징은 표면 온도만 측정할 수 있으며, 적외선 파장대에서만 민감하게 반응하여 표면에 방출되는 적외선 이외의 파장대에서는 기록되지 않는다. 그러나 대부분의 의료 응용 분야에는 다양한 공간 및 온도 분해능을 갖춘 비침습적 고해상도 3D 열화상 촬영이 필요하다. 따라서 자기공명영상(MRI)과 같은 비침습적 3D 의료 영상 기법과 온도에 민감한 조영제(CA)의 결합이 요구된다. 이러한 스마트 조영제는 다양한 매개변수에 대한 대사 과정을 보고하기 위해 개발되어 왔으며, 생체 내에서 자기공명신호가 측정될 매개변수가 여러가지 독립적인 속성이 있는 조영제를 활용하게 된다면 기술적으로 매우 까다롭고, 양전자 방출 단층 촬영의 경우 전리방사선을 사용하기 때문에 일상적인 조기발견에 사용이 어렵다. 따라서 동적 조영제를 사용하여 시간에 따른 자기공명신호를 만들어 빠르게 이성질체가 전환이 되도록 하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 니켈 포르피린(Ni porphyrin)을 기반으로 아조이미다졸(azoimidazole)이 기능화 된 구조로 설계함으로써 농도에 독립적인 절대 온도 영상을 위한 자기공명영상 조영제를 제작하였으며 시스-트랜스와 같은 이성질체의 전환이 몇 분 이내로 가능하다. 이러한 전환은 365 nm의 빛을 이용하여 트랜스 구조에서 시스 구조로 활성화가 되면 자기공명영상 활성 시스 이성질체는 열 반응을 통하여 원래의 트랜스 형태로 돌아가게 된다(그림 4A). 개발된 MRI 조영제는 두가지 변수인 온도와 농도 변화에 의하여 측정되었다. 온도에 따라서 영하 4도에서 6.5도로 온도가 올라갈수록 신호는 더 빠르게 감소하며 조영제가 온도에 영향을 미치는 것을 확인하였다. 반면, 다양한 농도로 신호를 측정하

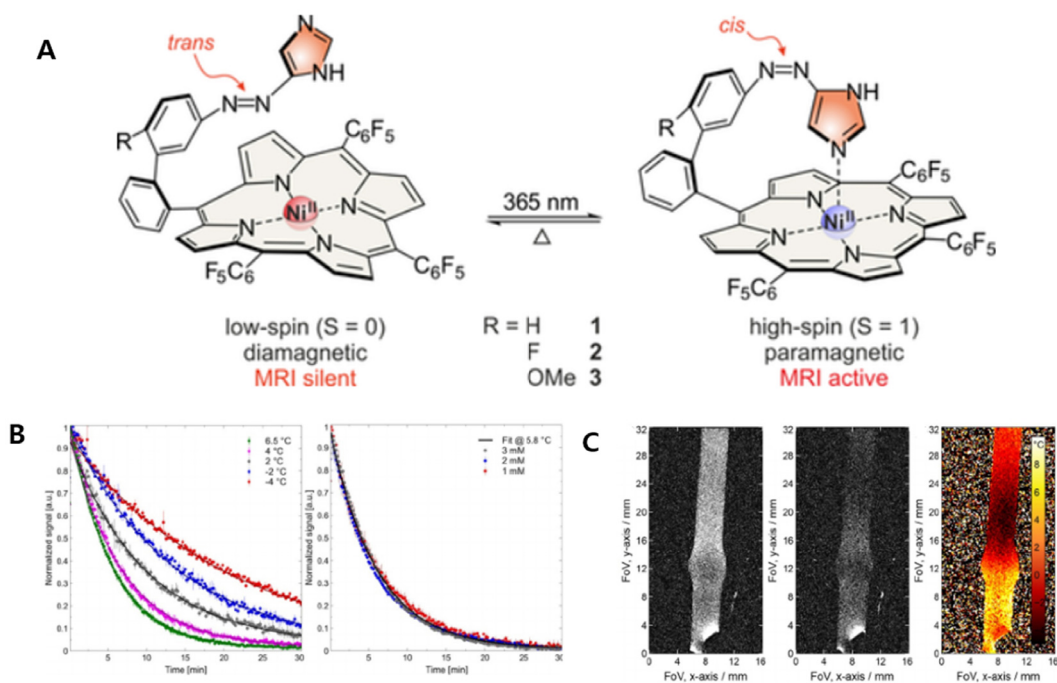


그림 4. (A) 아조이미다졸이 기능화 된 니켈 포르피린의 자극에 따른 이성질체의 전환 개략도, (B) 시간에 따른 온도 및 농도의 신호 변화 그래프, (C) 조영제를 포함하는 메탄올 겔의 온도 변화에 따른 이미징 변화 및 지수 함수에 의해 계산된 자기공명영상 이미지.

결과 모든 농도에 대해 독립적으로 같은 속도로 감소하는 것을 확인하였다(그림 4B). 개발된 자기공명영상 조영제를 이용하여 온도에 따른 신호의 이미지 변화를 관찰하기 위하여 메탄올 겔 내부에 조영제가 일정 농도로 포함되도록 제조한 후 시간이 지남에 따라 자기공명영상의 신호 변화를 관찰하였다. 겔 내부의 온도는 4도에서 8도로 고정하였으며, 온도의 변화에 따라 자기공명영상 신호가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 또한 속도 함수를 이용하여 계산된 온도에 따른 이미지 또한 관찰 가능하였다(그림 4C). 본 자기공명영상 조영제는 빛 또는 열과 같은 자극에 의하여 이성질체가 빠르게 전환이 가능하며, 온도에 민감하지만 농도에 독립적인 특성을 가진다. 개발된 조영제는 임상 환경에서 개

발되어 기존 방법에 도움이 될 것이며 다른 대사 매개변수에 잠재적으로 적용 가능할 것으로 기대된다.

본 연구결과는 “Towards Photoswitchable Contrast Agents for Absolute 3D Temperature MR Imaging”의 제목으로 2021년 *Angewandte Chemie International Edition*에 게재되었다.

Wellm et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 8220 (2021),
DOI: 10.1002/anie.202015851

<김형우, email: kimhw@jnu.ac.kr>