

특정 액체의 인식이 가능한 가역적인 젖음성 패턴

치유 가능한 가역적인 옴니포빅(omniphobic)한 고체의 계면을 위한 패턴링은 표면장력에 기반한 액체 스크리닝, 섞이지 않는 액체 혼합물의 분리 및 계면 중합을 위한 액체 성형에 적용할 수 있는 유망한 기술이다. 기존의 초발수성-초친수성 패턴은 모든 종류의 액체에 대해 동일하게 반응할 수 있으나, 비가역적이며 특정 용매를 선택적으로 분리할 수 없게 한다. 이와 같은 한계점은 다공성 매트릭스에 결정질 공중합체를 주입하여 화학적인 표면 패턴링을 통해 해결할 수 있다.

열가소성 랜덤 공중합체인 폴리옥타데실 아크릴레이트-말레산 무수물 공중합체(polyoctadecyl acrylate-co-maleic anhydride, PODAMA)를 다공성 매트릭스에 반응성 고분자 주입 코팅(reactive polymer-infused coating, RPIC)으로 처리하면 미끄러운 계면을 유도할 수 있다. 코팅된 표면에서 높은 표면장력 액체(물, $\gamma_{LV} = 72 \text{ mN m}^{-1}$)와 낮은 표면장력

액체(에탄올, $\gamma_{LV} = 22.3 \text{ mN m}^{-1}$)의 정적 접촉각은 각각 $\sim 112 \pm 0.8^\circ$ 및 $\sim 33 \pm 0.6^\circ$ 이었으며 기판의 기울기가 20° 이내에서 모두 쉽게 미끄러졌다. 옴니포빅 패턴링된 표면은 글루카민(glucamine)으로 개질하여 구현하는데 성공하였으며, 액체의 표면장력을 기반으로 선택적으로 인식이 가능하였다. 패턴화된 표면은 액체의 표면장력에 따라서 다른 모습을 보여 패턴화된 영역에 노출된 에탄올은 계면에 “A” 모양 패턴이 생성되었다. 고분자의 상전이 온도에서 용융시킨 후 재결정하는 원리를 통해 낮은 표면장력 액체에 대해 손상된 방습 특성을 가역적으로 복원할 수 있었다. 이를 통해 젖음성 패턴이 지우고 동일한 계면에서 다른 젖음성 패턴을 다시 쓰거나 재구성할 수 있는 기반을 제공하였다. 이러한 결과는 마이크로유체 장치, 세포 배양, 생체의학 등에서 잠재적으로 응용될 수 있는 기술이라 기대한다.

본 연구결과는 “Rewritable” and “liquid-specific” recognizable wettability pattern”의 제목으로 2024년 *Nature Communications*에 게재되었다.

◀M. Dhar et al., *Nat. Commun.*, **15**, 5838 (2024),
DOI: 10.1038/s41467-024-49807-8▶

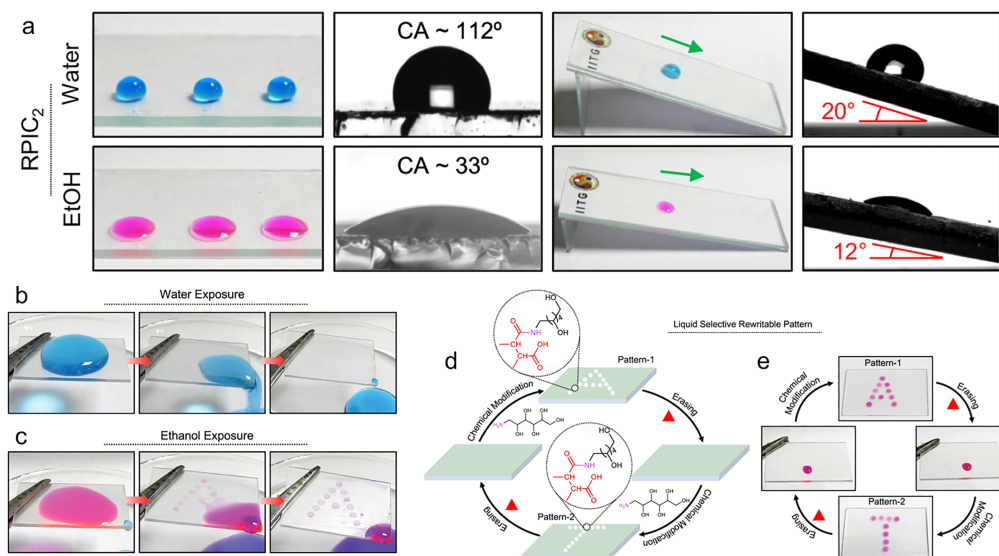


그림 1. (a) RPIC 후 표면에서 물과 에탄올 액적의 뭍침 및 미끄러지는 디지털 및 접촉각 이미지. (b) 물이 표면의 패턴링을 인식하지 못하는 이미지. (c) 에탄올이 표면의 패턴링을 인식하는 이미지. 표면개질과 열처리를 통해 패턴을 지우고 재작성하는 (d) 개략도 및 (e) 이미지.

생체모방 표면 패턴화 모세관 트랜지스터

일부 식물의 잎이나 나비 날개 등의 단방향 액체 수송은 물 수집, 물리/화학 반응 및 오일-물 분리를 위한 다양한 미세유체 장치에 영감을 주었다. 그러나 대부분의 2차원 습윤성 패턴 및 비대칭 구조는 수평 표면에서만 액체의 단방향 흐름을 유도할 수 있어 경사면이나 수직 표면에서 액체를 수송하는 것은 어려웠다. 또한, 대부분의 자연 및 인공 구조물은 라플라스 압력 차이 또는 모세관력을 향상시키지 못해 단방향 모세관 높이가 30 mm 미만으로 제한된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 본 연구에서는 생체 모방을 통해 102.3 mm 높이의 수직 수송을 가능하게 하는 재진입 구조를 개발했다.

디지털 광원 처리(digital light processing, DLP) 3D 프린팅을 이용해 우레탄 디메타크릴레이트(urethane dimethacrylate), 메타크릴레이트 단량체(methacrylate monomer)를 수지로 비대칭 재진입 구조를 구현하였다. 최적화된 재진입 구조의 오버행(overhang)은 다층 프린팅으로 제작되었으며, 이는 직접적인 접촉 없이 전면 구조의 전방 마이크로 채널과

부분적으로 겹쳐져 전면 구조의 핀닝 효과(pinning effect)를 극복하고 동시에 모세관 힘을 보장했다. 에탄올은 재진입 구조의 유효성을 검증하기 위해서 선택되었고 구조에 주입한 결과, 미세 채널을 따라 전방으로 이동하며 후방 방향으로 고정되는 현상이 관찰되었다. 이후 에탄올이 계속 주입되면서 경사 아래의 측면 미세 채널을 채운 후, 구조가 기울어진 방향으로 확산되었다. 전방 구조의 하단에 도달하자, 전방 미세 채널과 경사 아래의 측면 미세 채널을 차례로 채우며 계속하여 전방으로 확산되었다. 특히 연구진은 Jurin 법칙과 COMSOL 시뮬레이션을 통해 이 구조의 액체 상승 높이를 분석했다. 물과 에탄올의 단방향 모세관 상승 높이는 각각 102.3 mm와 44.6 mm로, 이론적 한계에 매우 근접한 결과를 얻었다. 이는 기존의 생체 모방 구조보다 훨씬 효율적이라는 점에서 큰 의의를 가지며, 높은 모세관 힘을 통한 액체 이동을 성공적으로 구현했다. 연구팀은 해당 기술을 새로운 개념인 모세관 트랜지스터로 제안하였다. 전자 트랜지스터가 전기 신호를 증폭하거나 스위치 역할을 하는 것처럼, 모세관 트랜지스터는 액체의 흐름을 조절하거나 증폭, 감쇠시키는 역할을 한다. 이러한 모세관 트랜지스터는 미세유체 칩,

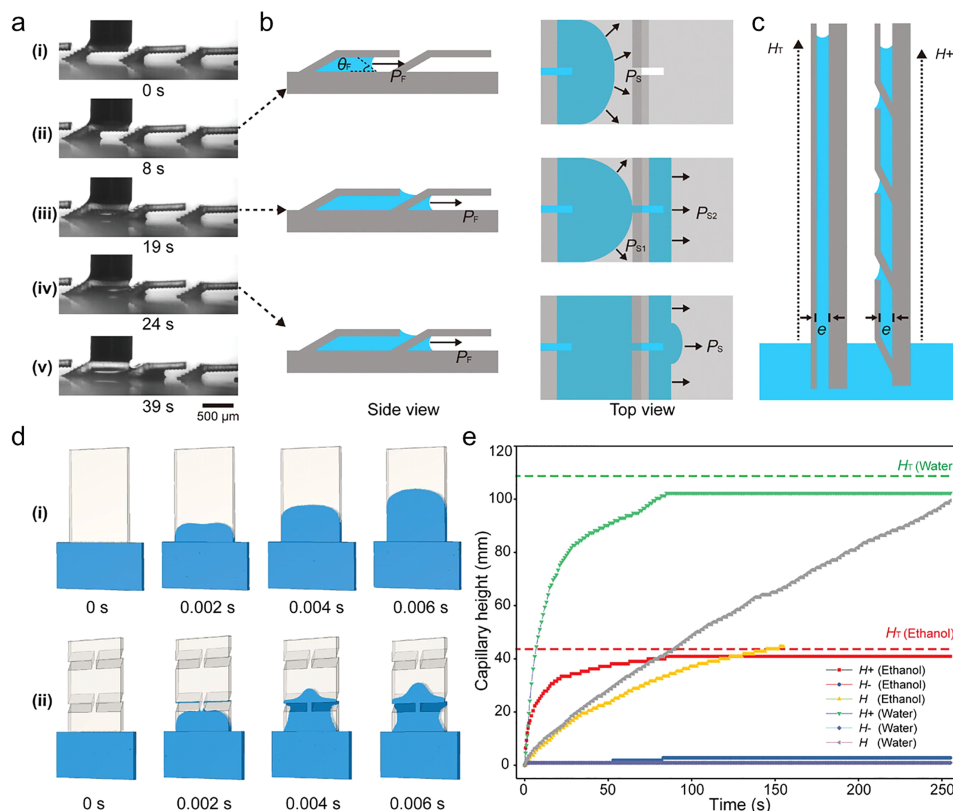


그림 2. (a) 에탄올 주입 동안 재진입 구조에서 에탄올의 이동 이미지. (b) 주입을 통한 액체 수송 시 측면 및 상단 모식도. (c) e의 공간을 가진 두 벽 사이 및 재진입 구조에서의 모세관 상승. (d) COMSOL Multiphysics를 사용하여 e가 130 μm인 두 벽과 재진입 구조 사이의 모세관 상승 시뮬레이션. (e) 3D 인쇄 표면의 시간에 따른 에탄올과 물의 모세관 높이($\theta = 30^\circ$; $a = 1,054 \mu\text{m}$; $b = 930 \mu\text{m}$; $e = 130 \mu\text{m}$; $h = 240 \mu\text{m}$; $d = 62 \mu\text{m}$).

바이오 칩, 고급 생화학 미세반응 시스템과 같은 다양한 응용에서 혁신을 일으킬 것으로 기대된다.

본 연구결과는 “Bioinspired capillary transistors”의 제목으로 2024년 *Advanced Materials*에 게재되었다.

©X. Liu *et al.*, *Adv. Mater.*, **36**, 2310797 (2024), DOI: 10.1002/adma.202310797

공액 블록 공중합체의 표면 개시형 자기 조립을 통한 수직 성장 미셀 브러시

π -공액 고분자는 반도체 재료로서 광범위한 분야에 응용되는 재료로, 일반적으로 기판에 코팅되고 어닐링 (annealing)을 통해 벌크 이종접합으로 자체 조립된다. 그러나 벌크 이종접합의 짧은 엑시톤(exciton) 확산 길이는 전기전도성을 상당히 제한한다. 이를 해결하기 위해 π -공액 고분자에 나노 구조를 증착하는 대안이 사용된다. 나노 구조는 전자 이동도를 상당히 높일 수 있으나, 나노 구조 기판이 무작위 방향으로 배열되어 있기 때문에 수직 방향을

따라 섬유 내부와 섬유 간 전하 이동이 제한되는 한계가 존재한다.

본 연구에서는 P3EHT-*b*-P2VP(poly(3-(2-ethylhexyl) thiophene)-*b*-poly(2-vinylpyridine) block copolymer)와 PFS-*b*-P2VP(polyferrocenyldimethylsilane)-*b*-poly(2-vinylpyridine) block copolymer)의 표면 개시형 CDSA (crystallization-driven self-assembly)를 통해 원하는 기판에 공액 미셀 브러시(micellar brush)를 정밀한 수직성장을 보여주었다. 리빙 CDSA 시스템에서 서로 다른 코어 형성 블록이 결정 격자와 동역학 과정에서 특정한 기준이 충족되지 않는 한 시드는 독립적으로 성장한다. 이를 기반으로 다른 코어 형성 블록(core-forming block)을 갖는 두 가지 유형의 블록 공중합체의 표면 리빙 중합이 두 종류의 미셀 브러시의 독립적인 형성이 될 것이라고 가정하였다. 이 가정을 검증하기 위해, P3EHT-*b*-P2VP 시드 미셀(seed micelle)과 PFS-*b*-P2VP 시드 미셀을 패터닝하였다. 이중 미셀 브러시는 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran, THF)에 용해된 P3EHT-*b*-P2VP 및 PFS-*b*-P2VP 단일체의 혼합물을 첨가하여

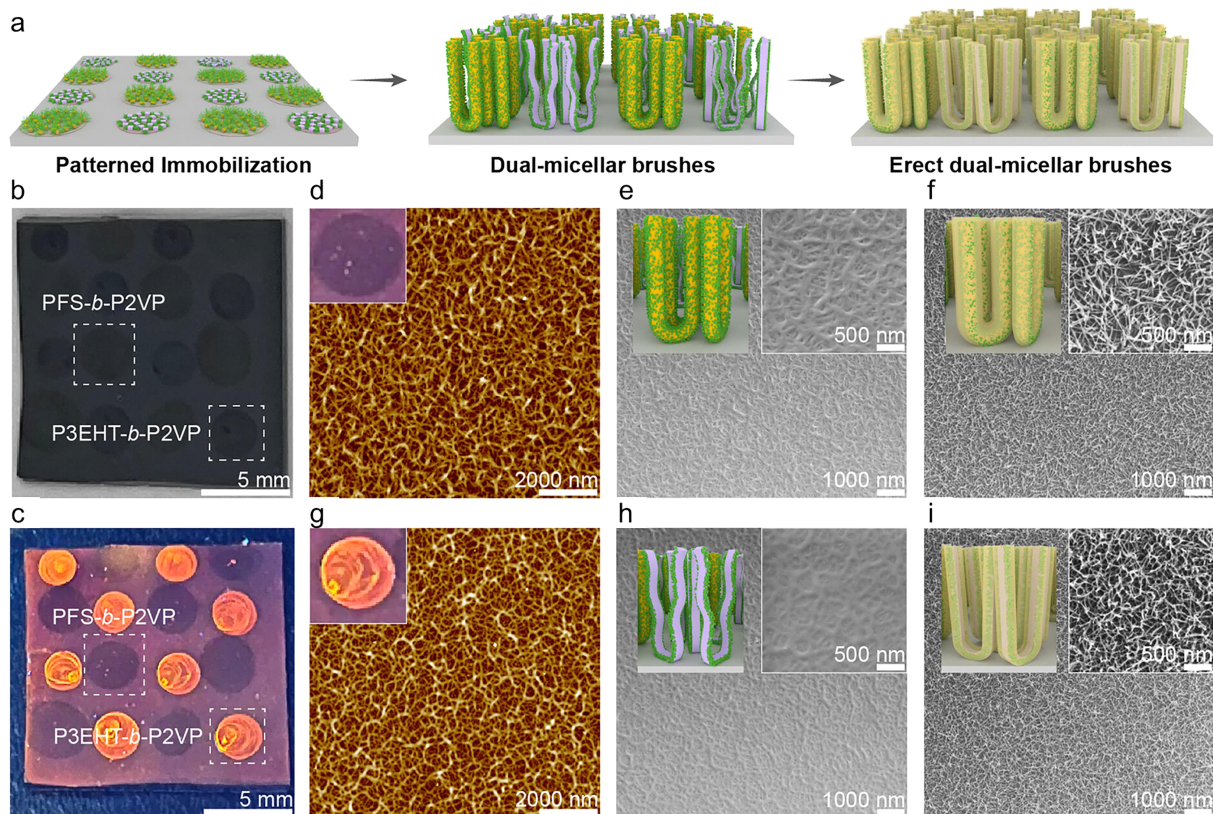


그림 3. (a) P3EHT-*b*-P2VP 및 PFS-*b*-P2VP 시드 미셀의 패턴화된 고정화와 그에 따른 이중 미셀 브러시의 독립적인 성장 및 Pt 나노입자가 장식된 수직 이중 미셀 브러시 형성을 포함하는 제조 공정의 개략도. PFS-*b*-P2VP 단일체와 P3EHT-*b*-P2VP 단일체를 첨가한 (b) 주광 (b) 및 (c) 365 nm 자외선 조사 이미지. 설계된 패턴 내의 PFS-*b*-P2VP 미셀 브러시의 (d) AFM, (e) SEM 이미지. (f) Na₂PtCl₆ 수용액을 첨가한 PFS-*b*-P2VP 미셀 브러시의 SEM 이미지. 설계된 패턴 내의 P3EHT-*b*-P2VP 미셀 브러시의 (g) AFM, (h) SEM 이미지. (i) Na₂PtCl₆ 수용액을 첨가한 P3EHT-*b*-P2VP 미셀 브러시의 SEM 이미지.

성장했다. 두 종류의 미셀 브러시 패턴은 UV 방사 시 거시적으로 구별될 수 있다. 각 미셀 브러시는 상호 간섭 없이 동시에 성장되었으며, 따라서 시드 미셀의 단순한 패턴화를 통해 미셀 브러시 그룹을 제작할 수 있는 것으로 예측된다. 연구팀은 추가로 이중 미셀 브러시의 두 P2VP 코로나에 Pt 나노입자를 추가로 고정하여 명확한 경계가 있는 수직 정렬된 이중 미셀 브러시를 구현했다. Pt 나노입자는 수직 미셀 브러시를 전자 수용체 물질로 전환하였고 엑시톤 수송 길이를 줄이고 엑시톤 분리를 위한 넓은 계면 영역을 제공한다. 이로 인해 이중 미셀 브러시가 양자점 및 금속 클러스터와 같은 다양한 기능성 물질을 적용하기 위한 플랫폼으로 제공되어 촉매, 센서 및 에너지 변환을 위한 패턴화된 시스템으로 실현이 가능할 것으로 기대된다.

본 연구결과는 “Surface-Initiated Living Self-Assembly of Polythiophene-Based Conjugated Block Copolymer into Erect Micellar Brushes”의 제목으로 2024년 *Angewandte Chemie*에 게재되었다.

<Y. Zhang *et al.*, *Angew. Chem.*, **136**, e202315740 (2024), DOI: 10.1002/anie.202315740>

공액 치환 반응을 통한 고속 카르복시 교환으로 빠른 스트레스 이완이 가능한 비트리머 유사 엘라스토머

비트리머는 Leibler 등 연구진에 의해 제안된 새로운 유형의 교차결합 고분자로, 동적 공유 결합(dynamic covalent bonds, DCBs)으로 교차결합된 네트워크 구조를 가지며, 열 또는 빛에 의해 결합 교환 반응이 활성화된다. 이러한 결합 교환은 재활용, 자기 치유, 재가공 및 용접과 같은 다양한 기능을 가능하게 한다. 비트리머의 결합 교환은 새로운

결합이 형성된 후 기존 결합이 해리되는 결합 메커니즘을 포함하며, addition-elimination 및 metathesis 메커니즘이 이에 해당한다. 해당 특성 덕분에 비트리머는 일반적인 열가소성 플라스틱이나 열경화성 수지와는 다른 독특한 유변학적 특성을 나타낸다. 특히, 비트리머와 유사한 특성을 가지지만 해리성 결합 교환 메커니즘을 사용하는 비트리머 유사 소재도 있다. 이 소재는 해리 상태가 즉시 에너지가 우세한 결합 상태로 돌아가며, 그 과정에서 결합 교환이 이루어진다.

본 연구에서는 carboxy 교환반응을 기반으로 한 교차결합 소재의 새로운 분자설계를 제안하였다. 소분자를 사용한 모델 반응은 carboxy 교환이 실온에서 작동하는 동적 공유 결합으로 기능할 수 있음을 시사하였다. 또한, carboxy 교환이 비트리머 유사 엘라스토머 제작에 효과적임을 실험적으로 입증하였다. Acrylic acid(AA)와 1,6-hexylene bis α -(bromomethyl) acrylate의 공중합체 및 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO)이 도핑된 교차결합 고분자는 높은 친핵성을 제공하는 삼차 아민 촉매의 사용에 의해 빠른 교환 속도를 보여주었다. 또한, 이 시스템은 비공유성 암모늄 중간체를 거쳐 교환이 발생하는 해리성 결합 교환 메커니즘을 사용하여, 기존의 전이 에스테르화나 보로네이트 교환 메커니즘보다 빠르게 작동할 수 있다. 해당 비트리머 유사 엘라스토머의 응력 이완 속도는 80 °C에서 약 95초, 140 °C에서는 2.5초로 평가되었다. 이는 시스템 내 결합 교환이 Arrhenius 의존성을 따르기 때문에, 온도가 높아질수록 반응 속도가 지수적으로 증가하여 매우 짧은 시간 내에 응력 이완이 발생할 수 있음을 시사한다. 본 연구의 결과는 carboxy pedant를 가지는 다양한 고분자에 적용될 수 있어, 향후 교환 반응 속도가 향상된 비트리머 유사 엘라스토머를 제작하는데 도움을 줄 수 있을 것으로 예상된다.

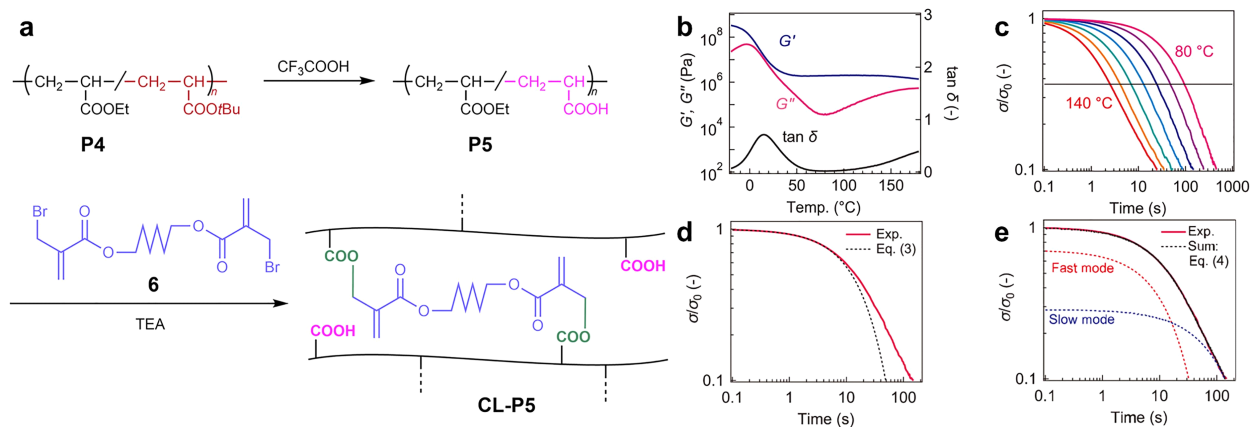


그림 4. (a) 연구에 사용된 물질들의 구조식, (b) 온도에 따른 DMA 결과, (c) 온도에 따른 응력-이완 곡선, (d) Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 함수를 활용한 단일 지수 적합 분석 결과, (e) 이중 지수 적합 분석 결과.

본 연구결과는 “Vitrimer-like elastomers with rapid stress-relaxation by high-speed carboxy exchange through conjugate substitution reaction”의 제목으로 2024년 *Nature Communications*에 게재되었다.

〈N. Nishiie *et al.*, *Nat. Commun.*, **15**, 8657 (2024), DOI: 10.1038/s41467-024-53043-5〉

열가소성 플라스틱, 엘라스토머 및 비트리머에 걸쳐 조정 가능한 특성을 가지는 황-풍부 고분자의 폐쇄형 재활용

황이 풍부한 고분자는 구조적 특성 덕분에 다양한 분야에서 매력적인 소재로 주목받고 있다. 주사술에 포함된 다량의 황 원자는 고분자에 높은 굴절률을 부여하며, 이로 인해 광학 소재로서의 활용 가능성을 가진다. 또한, 중금속 이온에 뛰어난 접착력을 가져 환경 정화 및 중금속 제거 기술에서도 중요한 역할을 할 수 있다. 전기화학적 특성 또한 우수하여, 황이 풍부한 고분자는 에너지 저장 장치 및 전자 소재 등 고부가가치 응용 분야에 적합한 소재로 평가받는다. 특히, 황 함유 고분자 중에서도 polytrithiocarbonate는 항압 및 항균 소재로 사용될 수 있어 더욱 주목받고 있다. 하지만, 기존의 polytrithiocarbonate는 열적 안정성이 높은 구조적 특징 때문에 재활용이 어려운 한계를 가진다.

본 연구에서는 dithiol과 dimethyl thiocarbonate(DMTC)의 축합중합을 통해 재활용 가능한 polytrithiocarbonate를 합성할 수 있는 방법을 제안한다. 제안되는 합성법은 다양한 aliphatic, heteroatomic dithiol 및 aromatic dithiol과 호환성이 뛰어나며, 이를 통해 열가소성 고분자, 엘라스토머, 비트리머 등 다양한 고분자 구조의 제작이 가능하다. 해당 연구의 핵심은 polytrithiocarbonate를 reverse transesterification 과정을 통해 단량체로 되돌릴 수 있다는 점이다. 이는 기존의

고분자 재활용 기술보다 더욱 효율적이며, 플라스틱 폐기물 문제를 해결할 수 있는 폐쇄형 순환 경제의 실현을 가능하게 한다. 해당 연구는 황 함유 고분자가 가진 뛰어난 특성과 재활용 가능성을 바탕으로, 지속 가능한 고분자 연구의 새로운 방향을 제시한다. 환경에 미치는 영향을 최소화하면서도 고성능 소재를 개발할 수 있는 잠재력을 가지고 있어, 고분자 산업 분야에서 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

본 연구결과는 “Closed-loop recycling of sulfur-rich polymers with tunable properties spanning thermoplastics, elastomers, and vitrimers”의 제목으로 2024년 *Nature Communications*에 게재되었다.

〈J.-Z. Zhao *et al.*, *Nat. Commun.*, **15**, 3002 (2024), DOI: 10.1038/s41467-024-47382-6〉

이산화탄소 촉진 재활용성을 가지는 공유 결합 가변 고분자 네트워크

공유 결합 가변 네트워크(CANs)는 고분자들이 동적 공유 결합을 통해 교차결합된 구조로, 구조적 특성을 기반으로 고분자는 응력 이완과 구조적 변화에 따라 뛰어난 내구성, 자기 치유 능력, 형상 기억 등의 다양한 특성을 발현할 수 있다. CANs의 성능을 향상시키기 위해 여러 가지 방법들이 연구되고 있으며, 크게 고분자 구조의 영구적인 변형과 외부 자극에 반응하여 일시적인 기능성을 부여하는 방식으로 나눌 수 있다. 영구적인 변형 방법은 고분자의 구조와 인접 그룹을 변화시켜 내구성과 재활용성을 조절할 수 있는 장점이 있다. 그러나 물성을 높이기 위해서는 재가공 시 더 높은 온도나 더 긴 처리시간이 필요할 수 있으며, 이는 추가적인 에너지 소비와 고분자 구조의 손상을 야기할 수 있다. 반면, pH, 빛, 자기장과 같은 외부 자극을 활용하는 방법은 고분자가 특정 조건에서만 반응하도록 만들어 해당 문제를 일부 해결할 수

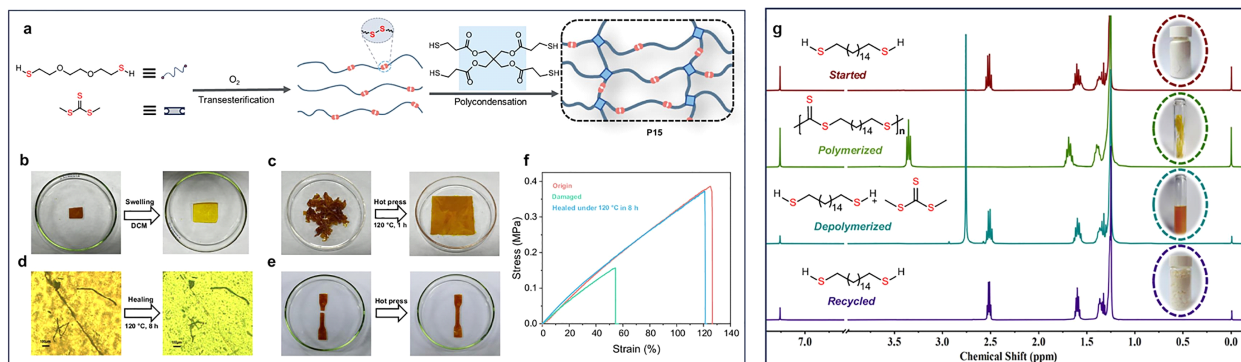


그림 5. (a) 비트리머 합성의 모식도, (b) 비트리머의 팽윤 실험, (c) 비트리머의 리모델링 과정, (d) 치유 전후의 비트리머의 광학 현미경 이미지, (e) 핫 프레스에 의한 비트리머의 치유 과정, (f) 손상 및 치유된 비트리머의 응력-변형률 곡선, (g) 재활용된 비트리머의 ¹H NMR 스펙트라.

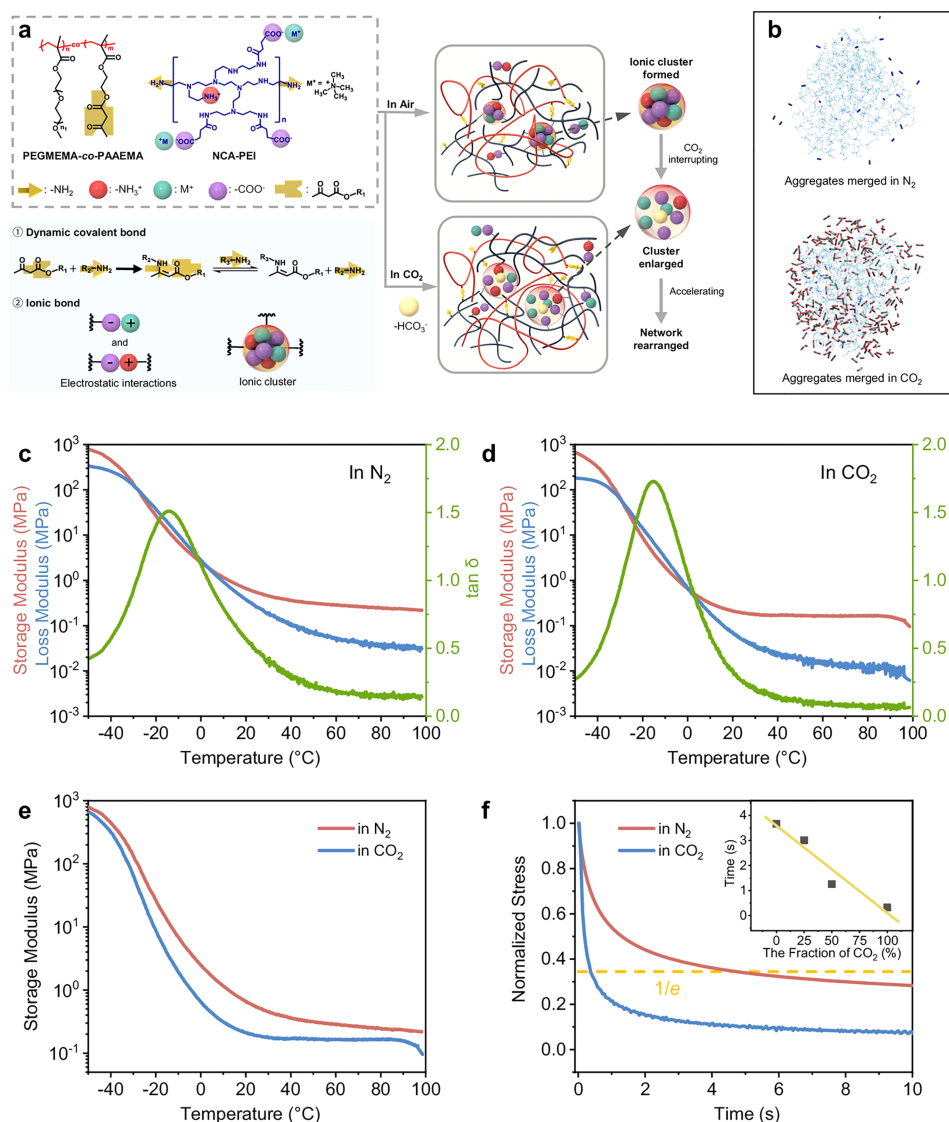


그림 6. (a) IC-CAN의 합성 개요도, (b) 1,000 ns 동안 1 nm 내에서 응집된 집합체와 주변 기체 분자의 MD 시뮬레이션, (c) N₂ 분위기에서의 IC-CAN의 DMA 결과, (d) CO₂ 분위기에서의 IC-CAN의 DMA 결과, (e) N₂와 CO₂ 분위기에서 측정된 IC-CAN의 저장 탄성 계수 비교, (f) 정규화된 IC-CAN의 DMA 응력 이완 곡선.

있다. 하지만 각각의 자극은 특정 한계를 가진다. 예를 들어, pH 자극은 주로 용액이나 하이드로겔 시스템에서만 사용 가능하며, 빛 자극은 특정 조건에서만 효과적으로 작동한다.

이러한 한계를 극복하기 위해, CO₂가 CANs 시스템에서 물리적 특성을 조절하는 새로운 외부 자극으로 주목받고 있다. CO₂는 풍부하고 저렴하며 무독성이라는 장점을 가지며, 물 또는 유기용매와 함께 탄산을 생성해 특정 화학 반응을 유도할 수 있다. CO₂ 자극은 용액 시스템 및 약물 전달, 자가 조립 등에서 이미 사용되고 있지만, CANs 시스템의 동적 특성 조절에 활용한 사례는 드물다. 해당 연구는 CO₂를 활용한 가변적인 교차결합 네트워크(IC-CAN)를 소개한다. branched poly(ethyleneimine)과 acetoacetoxyethyl 기반 공중합체를

교차결합하여 이중 교차결합 네트워크를 구축했다. 이 시스템은 CO₂ 환경에서 빠른 재활용성과 높은 유연성을 보여주며, 외부 CO₂ 자극으로 인해 동적 결합 교환이 활성화된다. 해당 기술은 가스 감응형 고분자 설계 및 스마트 소재 개발에 있어 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구결과는 “Covalent adaptable polymer networks with CO₂-facilitated recyclability”의 제목으로 2024년 *Nature Communications*에 게재되었다.

◁J. Chen *et al.*, *Nat. Commun.*, 15, 6605 (2024), DOI: 10.1038/s41467-024-50738-7▷

◁남창우, email: cun120@jbnu.ac.kr▷