

지능형 고분자 재료의 응답 특성

김태훈 · 김영신 · 김형준 · 김태현 · 최문수 · 이택승

1. 서론

구조재료의 측면이 강조되던 과거와 달리, 최근에는 특수 기능을 갖는 지능형 고분자들에 대한 연구가 활발하게 진행 중이다. 이러한 지능형 고분자는 고전적 개념에서 단지 보강재와 내열재 등 단순 소재로서의 용도를 뛰어 넘어, 외부 자극에 대하여 다원화된 반

응을 나타내는 스마트 재료가 포함된다. 이러한 지능형 고분자의 대표적인 예는 최근 많이 각광 받고 있는 공액화 고분자 재료에서 찾아 볼 수 있다. 전기 자극에 응답하여 형광 특성을 나타내는 원리를 이용한 유기 디스플레이, 빛 에너지에 대한 응답으로 전기를 발생시키는 원리를 이용한 태양 전지 등 공액화 고분자의 사용 영역이 점차로 확장되고 있다.¹ 물론, 이러

김태훈

2004 충남대학교 섬유공학과(학사)
2004~2005 충남대학교 섬유공학과 석사과정
현재

김영신

2002 충남대학교 섬유공학과(학사)
2004 Univ. of Michigan(방문연구원)
2005 충남대학교 섬유공학과(석사)
2005~현재 애경화학 연구소 연구원

김형준

2005 충남대학교 섬유공학과(학사)
2005~현재 충남대학교 섬유공학과 석사과정

김태현

2003 충남대학교 섬유공학과(학사)
2005 충남대학교 섬유공학과(석사)
2005~현재 충남대학교 섬유공학과 박사과정

최문수

2005 충남대학교 섬유공학과(학사)
2005~현재 충남대학교 섬유공학과 석사과정

이택승

1988 서울대학교 섬유공학과(학사)
1990 서울대학교 섬유공학과(석사)
1994 서울대학교 섬유고분자공학과(박사)
1994~1995 한국과학기술연구원(Post Doc.)
1995~1997 Univ. of Massachusetts Lowell (Post Doc.)
1997~현재 충남대학교 섬유공학과 부교수

김태훈



김영신



김형준



김태현



최문수



이택승



Field-responsive smart polymers

충남대학교 섬유공학과(Tae Hoon Kim, Young-shin Kim, Hyung-jun Kim, Tae Hyeon Kim, Moon Soo Choi, and Taek Seung Lee, Organic and Optoelectronic Materials Laboratory, Textile Engineering Department, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea) e-mail: tslee@cnu.ac.kr

한 기능을 갖는 고분자가 공액화 고분자에 국한된 것은 아니며, 예를 들어 고분자 젤에 열, 전기, 광 등의 외부 자극을 주어 부피를 변화시키는 등의 연구도 진행 중에 있다.²

따라서 최근에 공액화 고분자가 유기 디스플레이,³ 유기 태양전지,⁴ 유기 트랜지스터,⁵ 바이오센서⁶ 등의 목적으로 연구 개발된다는 사실은 그리 놀랄만한 것이 아니다. 이러한 분야에서 공액화 고분자들이 연구되고 있는 이유는 그들이 갖는 광학적, 전기적 그리고 전기화학적 성질들에 기인한다. 즉, 대부분의 공액화 고분자들은 자외선이나 가시광선 영역의 광을 흡수하거나 방출하며, 산화나 환원 같은 도핑에 의하여 전기적 전도성을 갖는다. 다시 말해, 공액화 고분자들은 광이나 혹은 화학물질, 때로는 전기 등의 외부 자극에 대하여 발광하거나, 전류가 흐르게 하는 등의 다양한 응답을 보이는 것이다. 지능형 고분자 재료가 온도의 증가나 감소, 전기화학, 이온 혹은 분자 물질, 전기, 광, 용매, 압력 등의 외부 자극에 대하여 보이는 응답에는 용액이나 고체 상태에서 색의 변화, 팽창이나 수축과 같은 부피 변화, 분해, 형광의 증가나 감소, 전류의 흐름 변화 등 매우 다양하다. 이러한 지능형 고분자 재료에 대한 연구는 과거에 합성되고 분석되었던 고분자 재료들을 재해석하며 간단한 치환기 등의 변화를 도입하여 새로운 기능을 갖는 고분자를 합성하거나, 혹은 사용 용도에 따라 최적화된 고분자를 만들어내는데 그 목적이 있다.

본 원고에서는 이러한 지능형 고분자들이 외부 자극에 대하여 어떠한 반응을 보이며 그 메커니즘을 규명하려는 노력과 더불어 이러한 지능형 고분자들이 어떻게 응용되는지에 대하여 살펴보도록 하며, 변색 특성, 형광 특성, 수축 또는 팽창 등의 부피 변화 특성, 굽힘 특성에 대한 연구들에 대하여 기술하고자 한다.

2. 변색 특성(Chromogenic Behaviors)

인간이 가장 중요시하게 생각하는 감각 중 한 가지는 시각이다. 이러한 관점에서 색의 변화는 인간이 가장 손쉽게 감지할 수 있는 중요한 특징이다. 즉, 외부 자극에 대하여 고분자 재료가 색의 변화를 나타낸다면, 역으로 고분자 재료의 색 변화로 외부 자극을 추리해 낼 수 있는 근거가 된 것이다. 색을 갖는다는 의미는 가시광선 영역의 일정한 파장대를 흡수하고, 그 이외의 부분을 흡수하지 못한다는 것을 의

미한다. 즉 고분자 재료가 색을 나타내기 위해서는 가시광선 영역에서의 흡수가 이루어져야 한다. 이런 면에서 자외선-가시광 영역에서 광을 흡수하는 공액화 고분자는 중요한 변색 특성을 갖는 재료라 할 수 있다.

2.1 열변색성(Thermochromism)^{8,9}

그림 1(a)에서 물에 매우 희박한 농도로 용해된 sodium poly(2-(4-methyl-3-thienyloxy)ethane-sulfonate) 용액은 온도가 25 °C에서 95 °C로 증가함에 따라서 붉은보라색으로부터 노란색으로 시각적인 변화가 일어나며 이것은 자외선-가시광 영역에서의 최대 흡수 파장이 545 nm에서 425 nm로 흡수 스펙트럼의 변화를 갖는 것으로 확인된다. 이것은 이 고분자가 온도라는 외부 자극에 대하여 자외선-가시광 흡수 스펙트럼상의 응답을 보이는 것으로 이것처럼 온도에 의존하여 색이 변화하는 것을 열변색성이라고 한다.

위의 예에서 고분자 용액의 색이 변화하는 것은 공액화도와 관련지을 수 있다. 다른 말로 낮은 온도에서는 고분자의 공액화도가 높은 상태이기 때문에 에

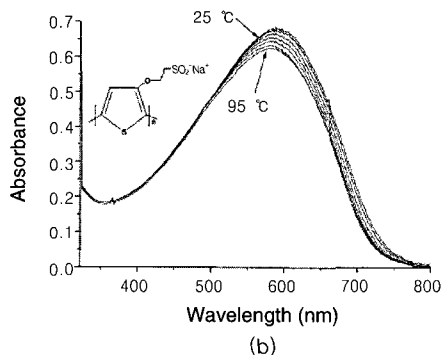
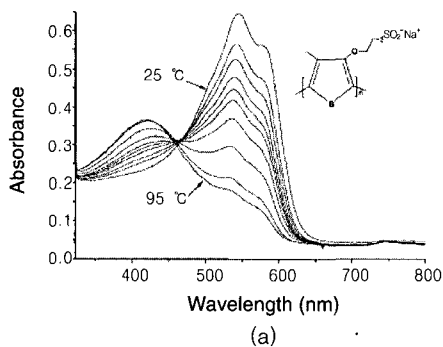


그림 1. Sodium poly(2-(4-methyl-3-thienyloxy)ethane-sulfonate) (a)와 (b)sodium poly(2-(3-thienyloxy)ethane-sulfonate) 희박 수용액들의 온도 증가에 따른 자외선-가시광 흡수 스펙트럼의 변화.

너지가 낮은 장파장의 빛을 흡수하고, 열이 가해짐에 의하여 공액화도가 낮은 상태로 변화하여 단파장의 빛을 흡수하는 것이다. 여기서 용액상의 고분자 농도를 희박하게 해준 것은 분자간의 회합이나 침전과 같은 물리적 특성들을 배제하여 분자간의 상호작용과 농도에 대한 변수를 제거해주기 위함이다. 즉 이 실험에서 고분자는 단분자 상태에서 색의 변화를 나타낸다고 볼 수 있다. 특히 **그림 1(a)**에서의 분명한 isosbestic point의 존재는 분자 내에 두 개의 발색단을 갖는 conformation 구조가 존재함을 나타낸다. 물론 이러한 현상에 있어 두 개의 발색단이 한 공액화 고분자 내부에 존재하는지 혹은 서로 다른 고분자에 존재하는 지에 대해서는 정확하기 결정하기 힘들다. 이러한 흥미로운 광학적 효과는 **그림 2**에서처럼 고분자 주쇄의 conformation 구조에 있어서 공액화도가 높은 planar 형태와 공액화도가 상대적으로 낮은 twiston 형태나 non-planar 형태의 혼재로 나타나는 것으로 생각되며, 이러한 추론은 자외선-가시광 스펙트럼에 있어서의 blue shift 현상에 기초를 두고 있다. **그림 2(a)**에서의 twiston 형태는 외부 자극에 의하여 고분자 주쇄의 반복단위 한 개가 conformation 변화를 나타내었을 때 그 변화에 의하여 이웃한 반복단위들이 영향을 받아 고분자 주쇄의 꼬임을 나타내는 것이고 (c)의 non-planar 형태는 이러한 conformation 변화가 단지 고분자 주쇄의 반복단위 한 개에만 영향력을 행사하여 비규칙적으로 conformation 변화를 나타내는 것이다. 하지만 isosbestic point의 존재는 twiston 형태가 non-planar 형태보다 더 가능성이 있음을 나타낸다.

또한, **그림 1**의 (a)와 (b)를 비교해 보면 두 공액

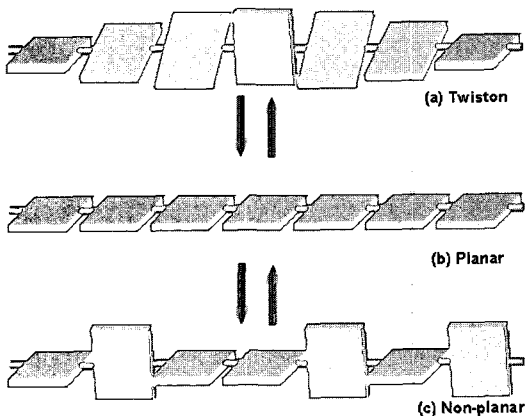
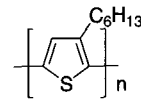


그림 2. 기능성 공액화 고분자들의 planar-to-non-planar conformation 변화 모식도.

화 고분자는 주쇄의 구조가 매우 유사한 것을 알 수 있다. 하지만 도입된 치환기의 차이에 의하여 온도 의존성에 대한 차이가 확연하게 나타남을 볼 수 있다. 이러한 차이는 고분자의 설계와 합성에 있어서 가장 큰 장점이며 또한 적당한 고분자를 선택하는데 있어서 가장 어려운 점이라 할 수 있다. 즉 같은 고분자 주쇄에 다양한 치환기를 도입하여 다양한 특성의 고분자를 설계할 수 있지만, 최적의 고분자를 선택하는데 있어서의 연구는 끝을 알 수 없는 것이기 때문이다.

이러한 열변색 효과는 단지 용액상태에 국한된 것이 아니라 고체 상태에서도 나타난다. 하지만 고체 상



Poly (3-hexylthiophene)

P3HT100 (> 98 % head-to-tail diad content)

P3HT80 (79% head-to-tail diad content)

(a)

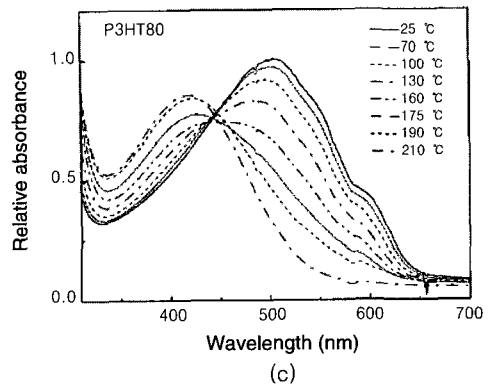
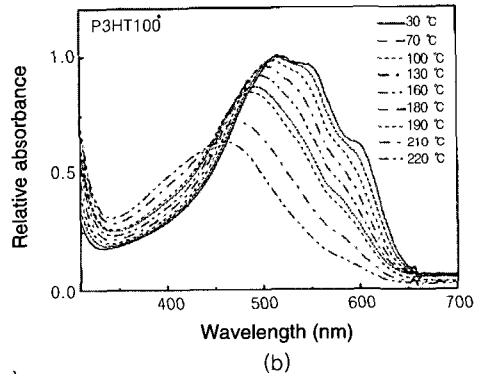


그림 3. (a) P3HT의 구조, (b) P3HT100과 (c) P3HT80 박막을 가열했을 때 자외선-가시광 흡수 스펙트럼의 변화.

태에 있어서 열변색성은 희박 용액 상태에서 보다 좀 더 복잡한 메커니즘을 요구 한다. **그림 3**에서 P3HT 100 필름의 자외선-가시광 스펙트럼 **(b)**는 P3HT80 필름 **(c)**의 경우보다 더 높은 온도에서 blue shift 현상이 일어나고 최대 흡수파장의 변화 폭도 보다 작게 나타난다. 또한 중요한 것은 isosbestic point가 **(c)**의 경우에 있어서만 분명하게 나타나고 **(b)**는 나타나지 않는다는 것이다. 이러한 특징은 P3HT100과 P3HT80의 결정에 관계되는 특성으로 분석된다. 결정상의 비율은 이곳에서 나타내지 않았지만 P3HT 100과 P3HT80을 시차주사열량측정(Differential Scanning Calorimetry, DSC)과 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석을 통하여 P3HT100은 결정상을 갖고 있으나 P3HT80의 경우 대부분 비결정상으로 이루어진 것을 알 수 있었다. 즉 결정상의 비율에 있어서 P3HT100이 P3HT80에 비하여 높기 때문에 고분자가 열에 의하여 conformation 구조의 변화를 나타낼 때 결정상과 비결정상이 서로 다른 거동을 보임에 의해서 isosbestic point가 나타나지 않거나 나타나는 특성을 보인다는 결론을 얻을 수 있다. 이러한 고체 상태에서의 열변색성은 열 기록 장치 등에 응용이 가능할 것으로 예상되고 있다.

2.2 이온변색성(Ionochromism)^{6,10-12}

앞에서 **그림 1**의 **(a)**와 **(b)**의 비교에 있어서 공액화 고분자 주쇄에 도입된 치환기의 차이는 외부 자극에 대한 주쇄의 conformation 변화의 차이를 나타낼 수 있다. 따라서 도입된 치환체를 외부 자극에 의하여 일부 변화시킬 수 있게 되면, 공액화 고분자의 색 변화 현상을 유도할 수 있다는 가정을 할 수 있게 되는 것이다. 즉 유기 금속 양이온과 배위결합을 잘 형성할 수 있는 ether, crown-ether 혹은 pyridyl 기가 치환기로 도입된 공액화 고분자는 유기 금속 양이온이 부가됨에 따라서 부분적인 치환기의 변화를 통하여 conformation 변화가 나타날 것이다. 실례로 **그림 4**에서 클로로포름-메탄올(9:1 v/v)의 용매에 희박하게 용해된 구조 **(a)**의 고분자 용액에 FeCl₂ 농도를 증가시키에 따라 자외선-가시광 스펙트럼 상에서 450 nm의 최대 흡수파장이 blue shift 하는 경향이 보이며, 특이하게 568 nm서 새로운 최대 흡수파장이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이러한 예에서 보듯이 공액화 고분자가 이온의 첨가에 의하여 색이 변화하는 것을 이온변색성이라고 한다. 이온변색 현상은 금속 이온 감지 등의 환경적인 측면에서 많은 연구가 진행되고 있다.

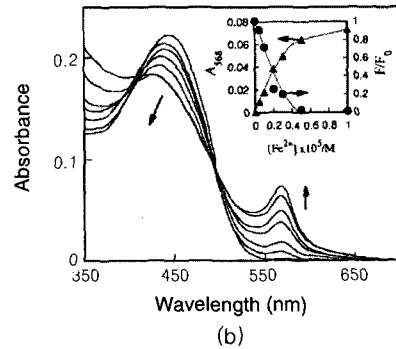
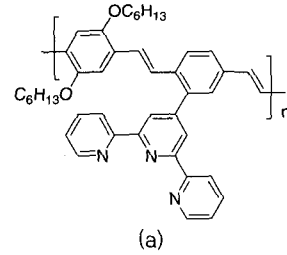


그림 4. (a) Terpyridine을 갖는 고분자 구조와 (b) 클로로포름-메탄올 용매에 용해된 고분자(terpyridyl의 농도 1.0×10^{-5} M)에서 Fe²⁺ 농도 증가에 따른 흡수 스펙트럼 : [Fe²⁺] = 0, 5.0×10^{-7} , 1.0×10^{-6} , 2.0×10^{-6} , 3.0×10^{-6} , 5.0×10^{-6} , 1.0×10^{-7} M. 그래프에서의 화살표는 스펙트럼의 변화를 나타낸다. 삽입된 그래프는 클로로포름-메탄올에서의 Fe²⁺ 농도에 따른 568 nm에서의 흡광도(왼쪽 세로축)와 524 nm에서의 상대적인 형광 강도(오른쪽 세로축) 사이의 관계를 나타낸다.

이온변색성은 단지 유기 금속 양이온들에 대한 응답으로 규정되지는 않는다. **그림 5**는 cyanostyryl기가 도입된 공액화 고분자가 OH⁻ 이온의 농도에 의존한 자외선-가시광 스펙트럼의 변화를 나타내고 있다. 이러한 음이온에 대한 공액화 고분자의 이온 변색성은 기존의 금속 양이온들에 대한 인식에 있어서의 공액화 고분자의 사용을 음이온에 까지 확대 할 수 있고 이에 따라 공액화 고분자를 센서 재료로서의 응용 범위를 넓게 확대할 수 있다는 장점을 갖는다.

이처럼 음이온들에 대한 인식 능력을 갖고 있는 공액화 고분자들 중 특히 불소 음이온에 변색 특성을 나타내는 재료들은 치과에서의 치료와 환경 오염물질에 대한 감지 재료로 사용될 수 있는 장점을 갖고 있다. **그림 6(a)**의 하이드록시페닐벤젠류사출에 기초를 둔 고분자는 다른 음이온들에 의한 변색 특성과 비교하여 불소 음이온에 대한 높은 선택적 이온변색 특성을 보인다(**그림 6(b)**). DMF에 희박하게 용해된 고분자는 불소음이온을 첨가함에 의하여 418 nm에서 새로운

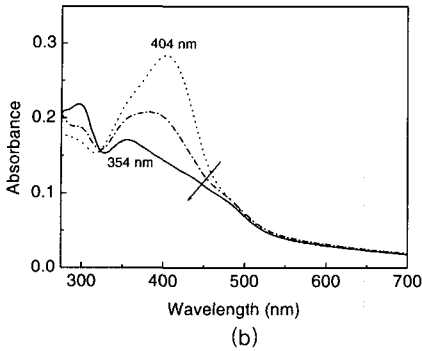
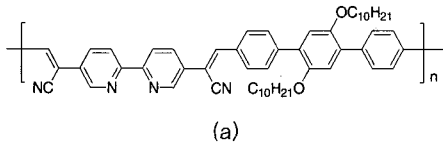


그림 5. (a) Cyanostyryl 기를 갖는 고분자 구조와 (b) DMF에 용해된 고분자 (6.5×10^{-3} mM)의 OH^- 이온 첨가에 따른 자외선-가시광 흡수 스펙트럼 변화(화살표 방향)로 OH^- 농도: 0 ; 1.7×10^{-1} ; 3.4×10^{-1} mM).

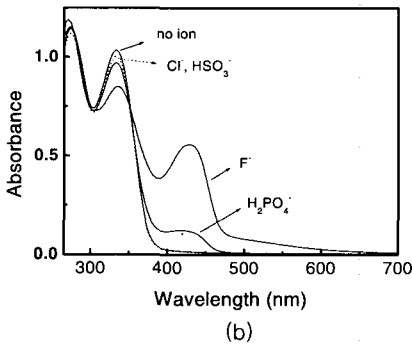
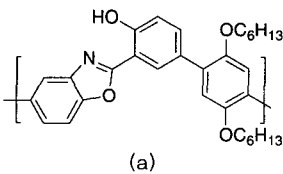


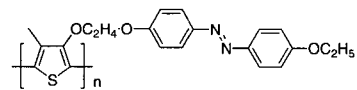
그림 6. (a) 하이드록시페닐벤젠옥사졸 고분자 구조와 (b) DMF에 용해된 고분자 용액(1.37×10^{-5} M)에 다양한 음이온이 첨가 되었을 때의 자외선-가시광 흡수 스펙트럼의 변화.

최대 흡수 파장이 나타나게 되어, 처음에 무색의 고분자 용액이 노란색으로 색이 변화하는 현상을 보인다. 이러한 선택적 인식 특성은 다른 음이온들에 비하여, 불소 음이온의 크기가 상대적으로 작기 때문에 용액상태에서 코일 형태로 존재하는 분자 쉘에 접근하기가 쉽기 때문이다. 역시 상대적으로 크기가 작은

염소 음이온에 대한 인식 특성이 작은 이유는 염소 음이온은 다른 음이온들에 비하여 수소결합 형성 능력이 부족하기 때문으로 해석 된다.

2.3 광변색성(Photochromism)¹⁴⁻¹⁶

공액화 고분자에 도입된 치환기가 광에 의해서 이성질화 되거나 분해된다면, 이것 또한 고분자 주쇄의 conformation 변화를 유발하게 될 것이다. 광에 의한 conformation 변화가 일어나 광학적 특성이 변화하는 것을 광변색성이라고 한다. 광변색에 대한 연구에서 가장 많이 사용되는 것이 아조벤젠이다. 아조벤젠은 트랜스-시스의 광이성질화 특성을 나타낸다. **그림 7**은 아조벤젠이 치환된 P3A를 클로로포름-메탄올(1:1 v/v)의 용매에 용해시킨 후 350 nm의 광을 조사시켰을 때의 조사 시간에 따른 광변색 현상을 자외선-가시광 스펙트럼을 통하여 살펴본 것이다. 열변색성에서 열에 의하여 공액화 고분자 주쇄가 유연해져 conformation 변화가 일어나는 것과, 이온변색성에서 유기 금속 양이온들과의 착체 형성에 의한 전자 밀도 등의 변화에 의한 conformation 변화가 일어나는 것에 반하여, 광이성질화 현상을 유발하는 치환체들이 상대적으로 주쇄와 먼 거리에 위치한 상태에서 이러한 현상이 발생하는 것은 고분자의 입체적 가리움 현상이 conformation 변화에 영향을 주는 것으로 생각할 수 있는 근거가 된다.



Poly[3-(2-(4-((4-ethoxyphenoxy)ethoxy)-4-methylthiophene)] (P3A)

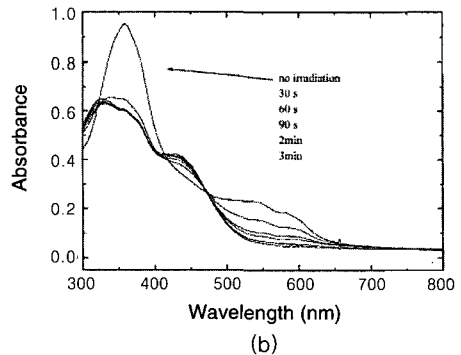


그림 7. (a) 고분자 P3A의 구조와 (b) 실온에서 클로로포름-메탄올(1:1)에 용해된 P3A 고분자 용액에 UV 광을 조사시켰을 때 시간에 따른 자외선-가시광 흡수 스펙트럼의 변화.

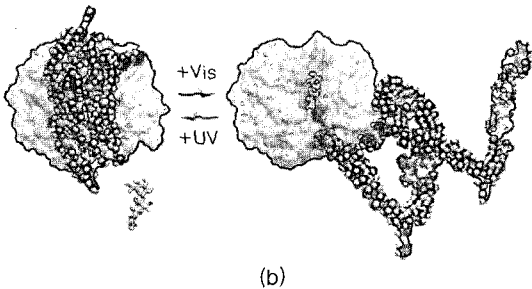
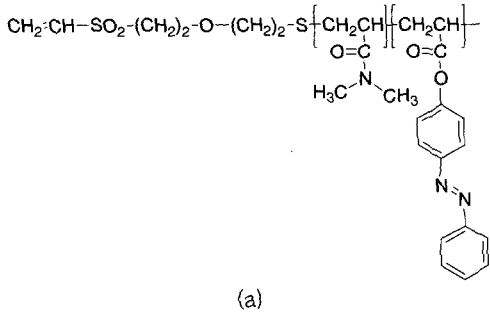


그림 8. (a) 아조벤젠을 갖는 광변색성 고분자 구조와 (b) 아조벤젠의 광이성질화에 따른 바이오펜의 가리움 현상과 이에 따른 바이오 활성 제어 효과.

이와 더불어 광변색성을 갖는 고분자를 바이오펜질과 복합화하면 물질의 바이오 활성을 제어할 수 있다. 아조벤젠을 갖는 고분자의 말단에 비닐기를 도입하고, 이를 바이오펜질과 결합한 후 조사하는 빛의 파장에 따라 아조벤젠의 conformation 변화에 의하여 바이오펜질을 가리거나 노출시켜 바이오 활성을 스위칭화 할 수 있다(그림 8).

2.4 용매 변색성(Solvatochromism)과¹⁷ 압력 변색성(Piezochromism)¹⁸

용매의 성질 변화, 주로 극성 변화는 공액화 고분자들의 conformation을 변화시킬 수 있다. 그리고 그러한 결과를 용매변색성이라 부른다. 예를 들어 실온에서 양용매(good solvent) 안에 있는 poly(3-alkoxy-4-methylthiophene)s은 425 nm의 최대 흡수 파장을 보이지만 빈용매(poor solvent)의 첨가에 의해서 545 nm로 최대 흡수 파장이 이동한다. 이러한 변화는 열변색성 실험들에서 관찰된 것들과 매우 유사하다. 하지만 이러한 변화는 열변색성에서의 단분자 상태에서의 변화를 갖는 것과 비교하여 빈용매의 증가에 의하여 고분자 쇠간 상호작용을 유발하여 나타나는 특징으로 해석 된다. 그 이유는 중성자 산란 측정에 있어서 빈용매의 증가에 따라서 고분자들의 회전 반경이 감소하는 현상이 나타나는 것으로 증명된다.

Polythiophene, polydiacetylene, 혹은 polysilane의 박막들은 압력에 의하여 압력변색성이라는 효과를 일으킬 수 있다. 예를 들어 고온에서 poly(3-alkylthiophene)s은 twiston 혹은 non-planar 형태를 하고 있으나 압력의 증가에 의하여 장파장 쪽으로 최대 흡수 파장이 이동하여 planar 형태로 변화하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 열에 의해서 야기된 고분자 주쇄의 conformation 변화는 압력을 가함에 의해서 보정될 수 있다는 것을 나타낸다.

3. 형광 조절(Fluorescence Control)¹⁹⁻²¹

앞에서 서술한 것처럼 공액화 고분자의 conformation 변화는 공액 길이의 변화를 유도하고, 그 결과 에너지 밴드를 변화시켜 자외선-가시광 영역에서의 흡수 성질을 변화시킨다. 또한 이러한 에너지 밴드의 변화는 공액화 고분자의 형광 성질을 변화시키는 요인이 되기도 한다. 즉 외부 자극에 의한 응답 특성으로 형광 성질을 이용할 수 있는 것이다. 최근 센서 재료의 연구에 있어서 가장 각광을 받고 있는 것은 형광 특성의 변화에 의한 신호를 얻는 것이다. 공액화 고분자의 형광 특성은 유기 발광다이오드(organic light-emitting diodes: OLEDs)분야의 유기 발광재료에서 많은 연구가 이루어질과 동시에 센서 연구에 있어서 높은 민감도(sensitivity)와 높은 선택성(selectivity)을 얻기 위해 많이 연구되고 있다. 특히 저분자 센서와 비교하여 공액화 고분자 센서는 가공성이 좋고 또한 신호 확장 능력을 갖고 있어 저분자 센서가 갖고 있는 검출 한계를 극복할 수 있다는 장점이 있다. 공액화 고분자를 형광 센서로서 사용할 수 있다는 가정은 외부 자극에 의하여 conformation 구조의 변화가 유발되었을 때 conformation 구조에 따라서 각기 다른 방출 스펙트럼을 갖는다거나 다른 양자 효율을 갖는다는 사실에 기초를 두고 있다. 그림 9는 공액화 고분자와 공액화 고분자의 반복단위와 유사한 모델 화합물을 이용하여 PQ²⁺에 대한 검출 능력을 비교한 것이다. (b)의 아래의 그래프에서 보이는 것처럼 공액화 고분자는 표적 물질에 의해서 양자 효율이 작아진다.

대부분의 연구에 있어서 외부 자극에 의한 공액화 고분자의 형광 특성들은 최대 발광파장의 이동과 함께 양자 효율의 감소로 나타난다. 하지만 최근의 연구되고 있는 공액화 고분자들에 있어서 외부 자극에 의한 양자효율의 증가에 대한 성질들이 보고되고 있

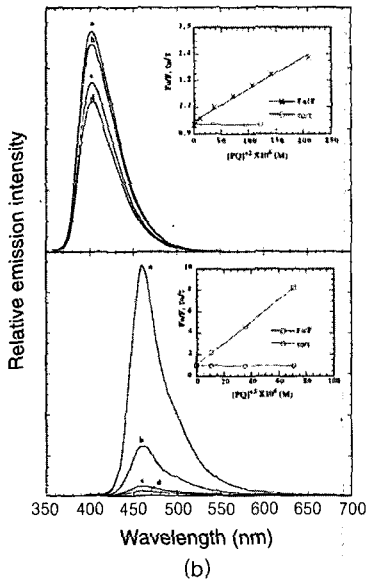
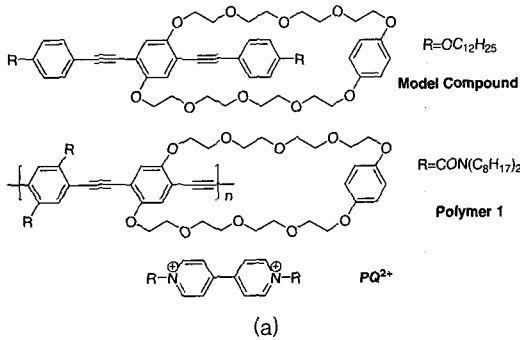


그림 9. (a) 모델 화합물, polymer 1, 그리고 PQ^{2+} 의 분자 구조와 (b) PQ^{2+} 의 농도 증가에 따른 모델화합물의 형광 스펙트럼((b)의 위)과 polymer 1의 형광 스펙트럼((b)의 아래). 삽입된 그래프는 Stern-Volmer 플롯을 나타낸다.

다. 일반적으로 이러한 성질은 공액화 고분자가 외부 자극에 의하여 분자간 혹은 분자내 회합이 일어나고 이러한 회합은 공액화 고분자 주쇄를 twiston이나 혹은 non-planar 구조에서 planar 구조로 유도 되어 형광이 증가되거나 최대 발광 파장이 장파장 쪽으로 이동하는 것으로 보고되고 있다. **그림 10**은 공액화 고분자들이 회합함에 의해서 나타나는 conformation 변화를 도식화 한 것이다. 물론 이러한 회합 현상은 형광의 증가만을 가져오는 것이 아니라 형광의 감소를 가져오기도 한다. 고분자 회합 현상에 대한 형광의 변화특성은 최근에서야 그 이론이 증명되고 있다.

그림 11은 공액화 고분자를 박막으로 제조한 후 수

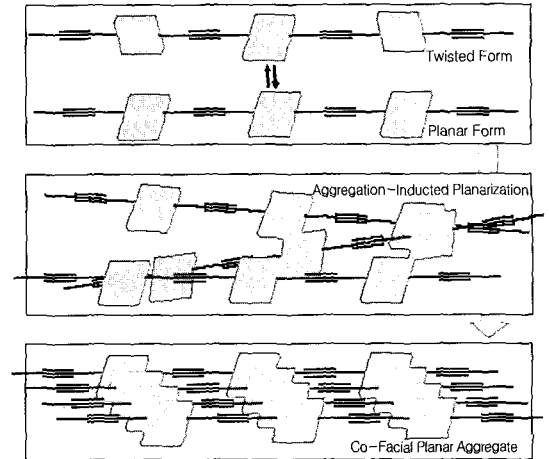


그림 10. Poly(phenyleneethynylene)s 분자들의 회합에 따른 고분자의 conformation 변화.

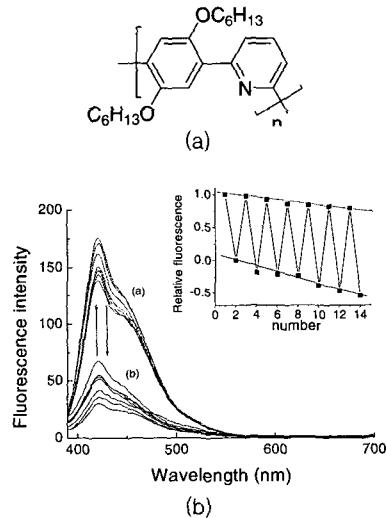


그림 11. (a) Poly(pyridyl phenylene) 고분자 구조와 (b) Fe^{3+}/H_2O 용액 (0.662 mM)이 고분자 박막에 존재하지 않을 때 (a)와 존재 할 때 (b)의 형광 스펙트럼의 변화.

수한 물에 넣었을 때와 Fe^{3+} 이온이 용해된 물에 넣었을 때의 형광 변화를 나타낸 것이다. 실험 결과 이 고분자 박막은 Fe^{3+} 이온 용액에 넣었을 때 형광이 감소하는 특징을 나타내지만 Fe^{3+} 이온이 제거되면 다시 공액화 고분자의 형광 특성을 나타내게 되며, 이러한 현상은 가역적으로 나타난다. 또한 15회 이상의 반복 실험에서도 재현될 수 있다는 장점을 갖는다. 이러한 가역적인 변화는 '온-오프 스위치 효과'로 불린다. 이러한 효과를 센서에 응용하게 되면 반영구적인 장치의 개발이 가능할 것으로 전망된다.

4. 상전이에 의한 부피 조절(Volume Control Upon Phase-Transition)^{22,23}

외부 자극에 대하여 부피 변화의 응답특성을 나타내는 것으로 최근 고분자 젤이 많이 연구되고 있다. 이러한 부피 변화를 유발 할 수 있는 외부 자극으로는 온도, pH, 기전력, 광 등이 있으나 여기에서는 온도에 의한 부피 변화를 일으키는 고분자 젤을 이용하여 광변조기를 구성한 예를 기술하도록 하겠다.

오징어의 피부조직을 모델로 하여 광변조기를 제조하였으며, **그림 12**는 광변조기의 메커니즘을 도식화한 것이다. 이러한 시스템을 이들은 젤-인-젤(gel-in-gel) 시스템이라 명명하였다. 즉 색을 갖고 있는 *N*-이소프로필아크릴아마이드(NIPAM)-젤 입자들을 역시 폴리(비닐 알콜)(PVA) 젤 내에 분산시키고, 온도에 따른 젤 입자의 팽창과 수축에 의하여 가역적인 광변조기를 제조하였다. **그림 13**은 광변조기를 제조

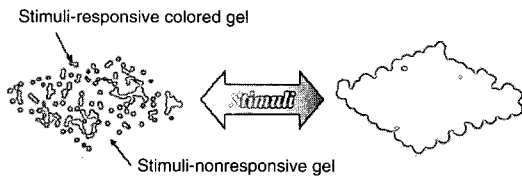


그림 12. 젤-인-젤 구조를 이용한 광변조기 작동 원리; 색을 갖는 젤 입자들은 수용성 자외선 경화 수지를 사용한 젤 기질 안에 분산되어 고착되어 있다.

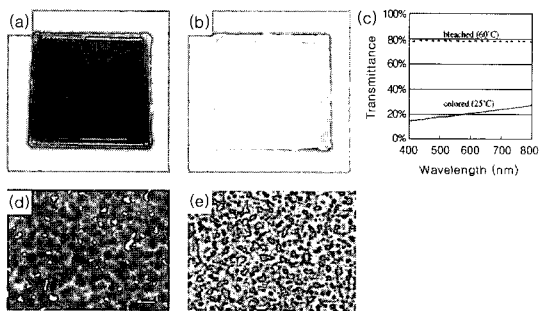


그림 13. 광변조기의 온도 의존 특성. 젤-인-젤 층 두께 : 110 μm . Poly(*N*-isopropylacrylamide) (NIPAM) 젤 고형물 함량 : 1.5 wt%. (a) 실온(20 $^{\circ}\text{C}$)에서 제작된 광 변조기의 사진(면적 : 5 cm \times 5 cm); (b) 60 $^{\circ}\text{C}$ 상태에서의 장치 사진; (c) 광 변조기의 투과 스펙트럼의 변화. 팽윤 상태와 수축 상태는 각각 20 $^{\circ}\text{C}$ 와 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정하였다; (d) 실온(20 $^{\circ}\text{C}$)에서 팽윤된 NIPAM-젤 입자들의 현미경사진; (e) 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수축된 NIPAM-젤 입자들의 현미경 사진(눈금: 50 μm).

하여 온도에 따른 광 조절기의 색(**(a)**)와 (**(b)**)과 광의 투과도 (**(c)**)를 나타내었으며, 온도에 따른 NIPAM-젤 입자 크기를 현미경 사진을 통하여 알아본 것이다. 이렇게 제작된 광변조기는 온도에 따라서 가역적이며 이러한 가역성은 꽤 오랜 반복 실험동안 계속해서 유지된다. 이러한 젤-인-젤 시스템이 갖는 또 하나의 장점은 제조 시에 유연성을 갖고 있는 재료를 사용하게 되면 유연성을 갖는 필름을 제조할 수 있다는 것이다. 이러한 광 조절기나 혹은 광 조절 메커니즘은 광 조절 필름, 정보 디스플레이, 센서 그리고 에너지 저장 광 조절 창의 유리 와 같은 다양한 광학적 장치들에 응용이 있을 것으로 기대된다.

5. 광기계적 현상(Photomechanical System)^{24,25}

일반적으로 아조벤젠과 같은 광변색 화합물들은 광화학 반응에 의하여 그들의 분자 구조가 변화한다. 이러한 물질들을 고분자 시스템에 적용시키면 앞의 광변색성에서 이야기 한 것과 같이 고분자 주쇄의 conformation을 변화시켜 변색 현상을 야기할 수 있고, 또한 물리적 화학적 성질들을 변화시킬 수 있다. 이러한 광변색 화합물들을 고무와 같은 네트워크 구조나 팽윤된 젤 등에 담는다면 이러한 재료들은 광 에너지를 기계적 에너지로 변환시킬 수 있을 것이다. 일례로 아조벤젠을 갖고 있는 액정 네트워크의 단층 필름은 선편광에 의하여 일정 방향으로 반복적으로 굽어진다. **그림 14**는 이러한 아조벤젠을 갖고 있는 액

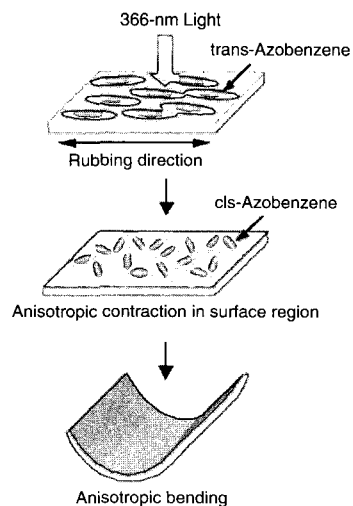


그림 14. 이방성 굽힘 거동이 가능한 메커니즘의 개요.

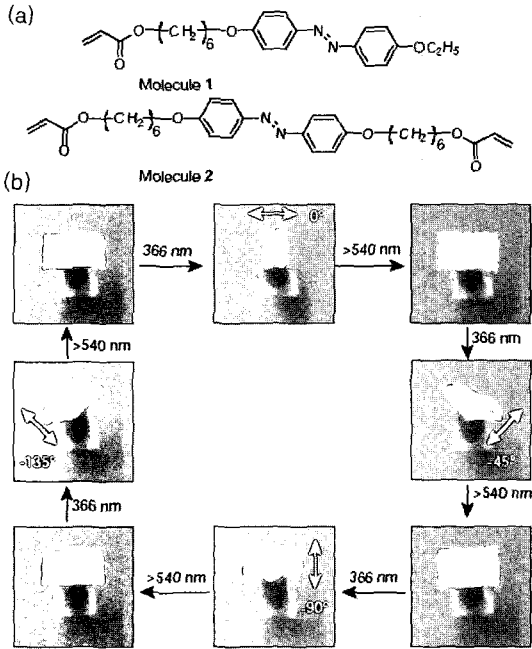


그림 15. 편광에 의한 필름 굽힘 방향 조절. (a) 필름 제조를 위한 액정 단분자(molecule 1)와 가교제(molecule 2)의 분자 구조. (b) 85 °C의 온도 상태에서 편광된 광의 파장에 따른 필름의 굽힘 거동.

정을 이용하여 이러한 액정이 광에 의하여 트랜스 형태로부터 시스 형태로 변화하면서 필름이 굽어지는 현상을 도식화한 것이다. 이러한 현상은 광에 의한 선택적 부피 수축을 나타내고, 의학적으로 혹은 광학적 마이크로 크기의 집게(micro-tweezer)로 응용이 가능하거나, 마이크로 크기의 로봇을 제작하는데 있어서 마이크로 크기 혹은 나노 크기를 위한 고속 반응기계의 발달에 매우 유용할 것으로 생각된다. 실제로 **그림 15**는 고분자를 주 재료로 하여 제작된 액정 필름에 선형적으로 여러 방향의 편광을 조사 시켰을 때 각각 다른 방향으로 필름이 굽어지는 현상을 사진으로 나타낸 것이다. 즉 광에 의하여 액정 요소들이 미묘한 수축을 일으키면 액정 유도체들과 고분자 세그먼트들의 미세한 이동이 나타나게 되고 결과적으로 필름 표면에서는 마이크로 크기의 부피 수축이 일어나게 되어 전체적인 필름의 굽힘 현상이 발생하게 되는 것이다.

6. 결론

이상과 같이 열, 광, 전기화학, 용매, 압력과 같은

외부 자극들에 대하여 응답 특성을 갖는 지능형 고분자 재료에 대하여 살펴보았다. 이 외에도 약물 전달 시스템에서 사용하는 고분자, 생체물질에 의하여 응답하는 바이오센서 재료, 환경문제를 극복하기 위하여 제조된 생분해성 고분자 등 지능형 고분자 재료의 연구는 다양한 분야, 다양한 학문에서 아직 진행 중에 있다. 고분자 재료가 다른 재료들에 비하여 갖는 장점 중의 하나는 다양한 재료를 디자인 하거나 합성할 수 있다는 것이다. 즉, 각각의 분야에 있어서 최적화된 고분자 재료의 개발 및 연구는 아직도 진행 중인 것이다. 또한 한 가지의 외부 자극에 대하여만 응답 특성을 나타내기 보다는 다양한 외부 자극에 대하여 각기 다른 응답 특성을 보이는 재료가 개발된다면 그 재료는 더 높은 부가가치를 가질 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. G. Hadziioannou and P. F. van Hutten, *Semiconducting Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
2. R. Akashi, G. Tsutsui, and A. Komura, *Adv. Mater.*, **14**, 1808 (2002).
3. P. Chandrasekhar, *Conducting Polymers; Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1999.
4. J. Kanicki, *Handbook of Conducting Polymers*, ed. by T. A. Skotheim, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1985.
5. S. K. Kwon, Y. H. Kim, H. S. Kim, and J. H. Ahn *Polymer Science and Technology*, **14**, 569 (2003).
6. D. T. McQuade, A. E. Pullen, and T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **100**, 2537 (2000).
7. M. Leclerc, *Adv. Mater.*, **11**, 1491 (1999).
8. M. Chayer, K. Faïd, and M. Leclerc, *Chem. Mater.*, **9**, 2902 (1997).
9. C. Yang, F. P. Orfino, and S. Hlodcroft, *Macromolecules*, **29**, 6510 (1999).
10. G. W. Gokel, W. M. Leevy, and M. E. Weber, *Chem. Rev.*, **104**, 2723 (2004).
11. M. Komura, T. Horai, K. Hanabusa, and H. Shirai, *Adv. Mater.*, **10**, 459 (1998).
12. J. K. Lee, J. Na, T. H. Kim, Y. Kim, W. H. Park, and T. S. Lee, *Mater. Sci. Eng. C*, **24**, 261 (2004).
13. Y. Kim, J. K. Lee, W. H. Park, and T. S. Lee, *Thin Solid Films*, **477**, 100 (2005).
14. I. Lévesque and M. Leclerc, *Macromolecules*, **30**,

- 4347 (1997).
15. T. Shimboji, E. Larenas, T. Fowler, S. Kulkarni, A. S. Hoffman, and P. S. Stayton, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **99**, 16992 (2002).
 16. Z. Ding, R. B. Fong, C. J. Long, P. S. Stayton, and A. S. Hoffman, *Nature*, **411**, 59 (2001).
 17. M. Leclerc and K. Faïd, *Handbook of Conduction Polymers*, 2nd ed, (ed. by: T. Skotheim, J. R. Reynolds, and R. I. Elsenbaumer), Marcel Dekker, New York, 1997.
 18. K. Song, H. Kuzmany, G. M. Wallraff, R. D. Miller, and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **23**, 3870 (1990).
 19. T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 201 (1998).
 20. M. Levitus, K. Schmieder, H. Ricks, K. D. Shimizu, U. H. F. Bunz, and M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4259 (2001).
 21. J. Na, Y. Kim, W. H. Park, and T. S. Lee, *J. Polym. Sci. Pt. A : Polym. Chem.*, **42**, 2444 (2004).
 22. H. Tsutui, M. Mikami, and R. Akashi, *Adv. Mater.*, **16**, 1925 (2004).
 23. S. Forster and M. Konrad, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2671 (2003).
 24. Y. Yu, M. Nakano, A. Shishido, T. Shiono, and T. Ikeda, *Chem. Mater.*, **16**, 1637 (2004).
 25. Y. Yu, M. Nakano, and T. Ikeda, *Nature*, **425**, 145 (2003).