

공유결합을 이용한 자가치유 고분자

Self-Healing Polymers Based on Covalent Bond Formation

최원재¹ · 차상호² · 이종찬¹ | Won Jae Choi¹ · Sang-Ho Cha² · Jong-Chan Lee¹

¹The Department of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, 1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 157-742, Korea

²Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeougtong-gu, Suwon-Si 443-760, Korea
E-mail: jongchan@snu.ac.kr

1. 서론

고분자 재료는 현대 재료 산업에서 빼놓을 수 없는 중요한 소재로, 전기전자, 자동차, 의료, 정보 기술 등의 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다. 최근에는 기존의 고분자 재료의 특성 이외에도 외부 자극에 의해 특정한 반응을 나타내는 자극 응답성 고분자에 대한 수요가 증가하였는데, 이러한 자극 응답성 고분자 중에서도 재료의 손상을 스스로 복구하는 '자가치유' 고분자에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 고분자 재료는 물리적, 화학적 외부 자극에 손상되어 기존의 특성을 상실할 수 있고, 이러한 손상은 경우에 따라 성능의 지속성 혹은 제품의 내구성에 큰 영향을 미치게 된다. 기존에는 재료의 손상을 용접 혹은 부품 교체 등의 전통적 방법에 의존하여 대처하였으나, 이런 전통적 방법은 수리한 부분의 특성이 수리를 하지 않은 부분과 비교하여 달라지거나 외관상의 변화를 불러올 수 있을 뿐 아니라 재료의 미세한 손상을 초기에 알아내기가 어려워 재료의 성능이 떨어지기 전에 손상을 복구하는 것이 불가능하다. 자가치유 고분자는 스스로 복원 성능을 가짐으로써 미세한 손상에 대처하기 용이하며, 재료에 따라서는 복구된 부분의 성능 또한 원래의 물질과 차이가 없어, 향상된 내구성을 가질 뿐만 아니라 다양한 응용 분야에 활용이 가능하다.

이러한 자가치유 특성을 얻기 위해서는 첫째로 끊어진 고분자 재료 내 결합 혹은 인력을 복구할 수 있는 요소, 즉 분자간의 공유결합이나 초분자적 인력을 유도할 수 있어야 하고, 둘째로 이러한 요소가 작용할 수 있도록 손상 부위가 접합되거나 충분한 유동성을 지니고 있어야 한다. 국내외 유수의 저널에서 다양한 방법으로 이러한 특성을 유도한 논문이 발표된 바 있고, 그 방법은 크게 세 가지로 나누어 볼 수 있다.

첫째는 재료 내에 손상부를 복원할 수 있는 물질을 첨가하는 방법이다. 주로 재료 내에서 중합이 가능한 단량체를 캡슐 내에 삽입하고, 고분자 재료 내에 캡슐을 분산시켜 놓는 방식으로 연구가 진행되었다. 이러한 방식은

Author



최원재

2011 서울대학교 화학생물공학부 (학사)
2011-현재 서울대학교 화학생물공학부 (박사과정)



차상호

2002 서울대학교 화학공학과 (학사)
2004 서울대학교 화학생물공학부 (석사)
2009 서울대학교 화학생물공학부 (박사)
2009-2012 Univ. of Michigan, Department of Chemical Engineering (Post-Doc.)
2012-현재 경기대학교 화학공학과 조교수



이종찬

1989 서울대학교 공업화학과 (학사)
1991 서울대학교 공업화학과 (석사)
1991-1992 KIST 연구원
1996 Case Western Reserve University (박사)
1996-1998 Case Western Reserve University (Research Associate)
1998-1999 Liquid Crystal Institute (Post-Doc.)
1999-현재 서울대학교 화학생물공학부 교수

2001년 *Nature*지에 미국 일리노이 대학의 White 교수 그룹이 최초로 발표한 것으로, epoxy 수지 내에 Grubb's catalyst를 분산시키고, 단량체인 dicyclopentadiene을 urea-formaldehyde 마이크로 캡슐 내에 넣어 수지를 형성하였다.¹ 이 방법의 경우 우선 촉매가 물질 내에 분산되어야 하므로 가격이 비싸고 안정성의 문제가 생길 수 있으며, 같은 부위에 반복적인 손상이 회복되기 힘들다는 단점을 보이고 있다. 하지만 상대적으로 경제성이 좋은 주석 계열 촉매를 도입하거나² 혈관과 유사한 마이크로 채널을 형성하는 등의³ 다양한 방법으로 이러한 단점을 극복하려는 시도가 진행되고 있다.

둘째로는 초분자적 인력을 이용한 경우이다. Ionomer, π - π 스택킹 등의 다양한 비공유결합을 이용한 초분자 구조에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 최근에는 특히 수소결합을 이용한 연구결과가 높은 관심을 받고 있다. 2008년 *Nature*지에 발표된 Leibler 그룹의 논문이 대표적인데, 이 논문에서는 diacid 및 triacid 단량체와 urea 작용기가 있는 올리고머의 수소결합을 이용하여 자가 복원성을 얻어내었다.⁴ 또한 분자 내에 수소결합이 가능한 부분이 복수로 존재하는 다중수소결합 고분자를 통해 향상된 물성을 나타내는 자가치유 고분자도 연구되고 있다.⁵

셋째로는 가역적인 공유 결합을 이용하는 자가 복원성 고분자가 있다. 열에 의해 가역적으로 반응하는 Diels-Alder 반응이나 빛에 의해 가역적으로 가교결합하는 작용기를 도입, 라디칼을 형성하며 결합을 재형성하는 등 다양한 방향으로 연구가 활발하게 진행되고 있다. 본 특집에서는 이러한 가역적인 공유 결합을 이용해 자가 복원성을 나타내는 자가치유 고분자에 소개하고자 한다.

2. 열에 의해 치유되는 고분자

공유결합을 이용한 자가치유 고분자는 손상 부위를 치유하기 위해 대부분의 경우 외부 자극을 필요로 한다. 그 중 열을 필요로 하는 경우 가장 대표적인 것이 Diels-Alder 반응

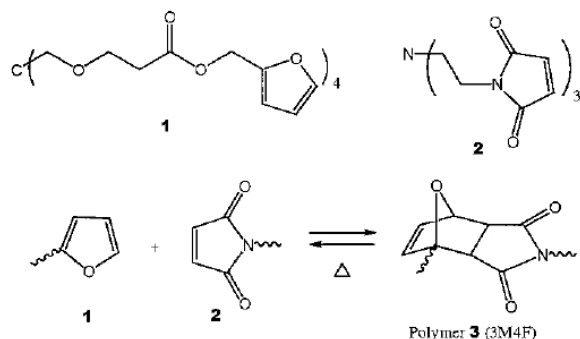


그림 1. Multi-furan 단량체(1), multi-maleimide 단량체(2)의 Diels-Alder 및 retro-Diels-Alder 반응(3).

을 이용한 것이다. Diels-Alder 반응은 diene(다이엔)과 dienophile(친 다이엔체)의 [2+4] cycloaddition 반응으로, 고온에서는 열을 흡수하여 retro Diels-Alder 반응을 통해 공유결합이 끊어지는 특성을 가지고 있다. 이러한 열에 의한 가역성을 고분자에 도입하여 자가치유 성능을 얻고자 하는 연구가 활발히 진행 중이다.

최초로 이를 자가치유 고분자 재료에 적용한 연구는 2002년 *Science*지에서 Fred Wudl 그룹에 의해 소개되었다.⁶ Wudl 그룹은 diene 작용기로 multi-furan을 dienophile로 multi-maleimide를 사용하여 이들의 반응을 통해 높은 정도로 가교된 고분자 네트워크를 형성하였고, 이것의 결합이 고온에서는 retro-Diels-Alder 반응에 의해 가역적으로 끊어지는 것을 확인하였다(그림 1). 이렇게 형성된 고분자 매트릭스는 온도에 따라 가교된 고분자 상태와 단량체 상태를 가역적으로 전환하며 자가 복원성을 나타내었고, 이를 compact tension test를¹ 통해 확인할 수 있었다. Diels-Alder 반응에 의해 가교된 고분자의 일부는 물리적인 외부 자극에 의해, 일부는 열을 가할 때 일어나는 retro-Diels-Alder 반응에 의해 공유결합이 끊어지게 되고, 고온에서 고분자 사슬의 유동성이 높아짐에 따라 손상으로 인해 생긴 빈 공간으로 이동하여 상처를 회복하게 된다. 이렇게 움직인 고분자는 상온에서 다시 Diels-Alder 반응을 통해 결합을 형성하며 원래의 물성을 회복한다. 150 °C에서 24 시간 이상 열처리 후 상온에서 냉각하는 과정을 거쳐 초기 하중의 최대 57%까지 회복되는 다소 낮은 자가치유 효과를 보였으나, 후속 연구에서 단량체의 구조를 바꿈으로써 자가치유 효과를 평균 80%까지 향상시켰다.⁷ 또한 회복된 부위에 재차 손상을 가한 경우에도 평균 78%의 자가치유 효과를 보여 반복적인 자가치유 효과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

지속적인 연구를 통해 근래에는 Diels-Alder 반응에 의해 중합된 고분자 네트워크 이외에도, furan과 maleimide 작용기를 고분자 측쇄에 개질해 고분자를 가교시키는 형태의 자가치유 고분자도 보고되었다. 2007년 Chen 그룹에 의

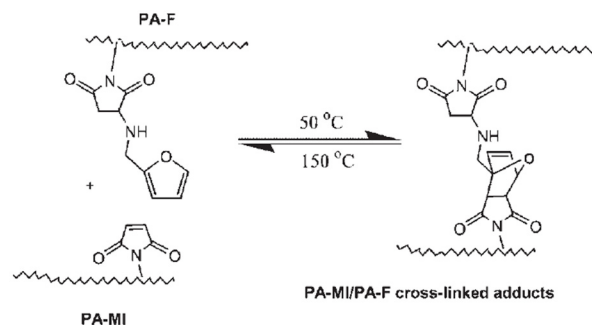


그림 2. Diels-Alder 작용기가 도입된 폴리아마이드 고분자와 고분자 사슬 간의 Diels-Alder 반응.

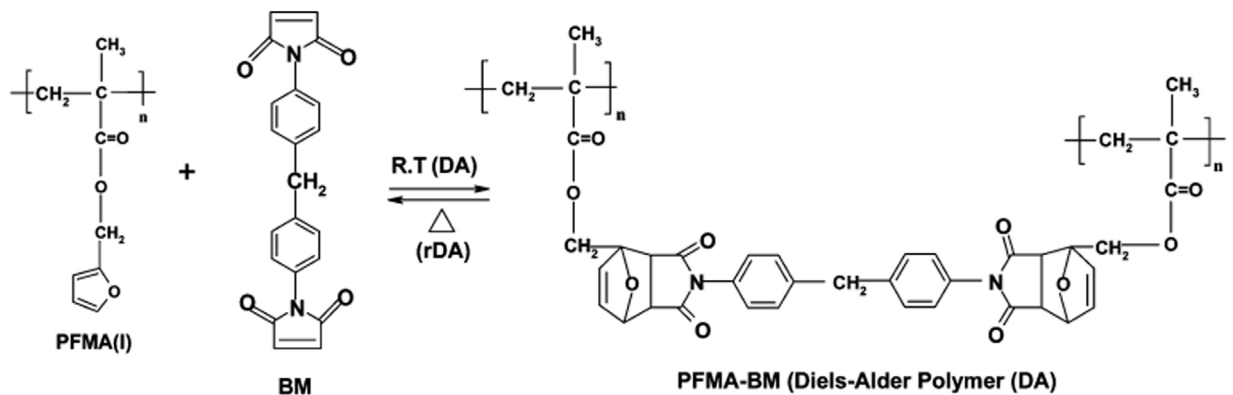


그림 3. Furan 작용기가 도입된 아크릴계 고분자와 maleimide 가교제의 Diels-Alder/retro-Diels-Alder 반응.

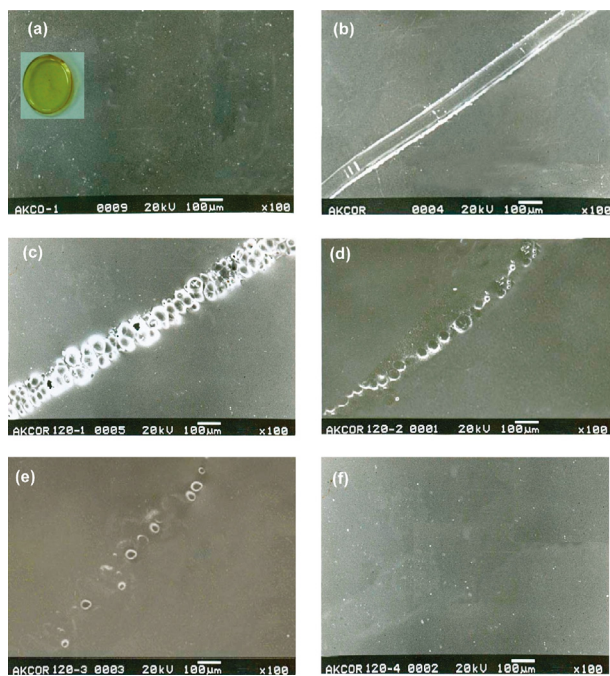


그림 4. 아크릴계 Diels-Alder 고분자/단분자 네트워크의 자가치유 특성 실험. (a) 초기 상태, (b) 면도칼에 의해 손상된 상태, (c) 120 °C 1시간, (d) 2시간, (e) 3시간, (f) 4시간 가열한 상태.

해 발표된 논문에서는 Diels-Alder 작용기를 폴리아마이드 (polyamide)계 고분자에 도입함으로써 높은 기계적 강도와 물성을 갖는 자가치유 고분자를 합성하였다(그림 2).⁸ 합성된 고분자는 가교된 상태에서 기존의 고분자보다 높은 인장 강도를 나타내었고, 가교된 고분자로 만들어진 필름은 칼로 그은 손상으로부터 120 °C 3시간, 50 °C 5시간의 자가치유 과정을 거쳐 회복되는 것을 관찰하였다.

또한 인도의 Singha 그룹에서는 2009년 *ACS Appl. Mat. Interfaces*지에 아크릴계 고분자에 Diels-Alder 반응기를 도입하여 자가복원성을 얻어내었다는 것을 보고하였다. Furan 작용기가 도입된 methacrylate 고분자를 ATRP(atom-transfer radical polymerization)를 통해 중합하고, maleimide 작용

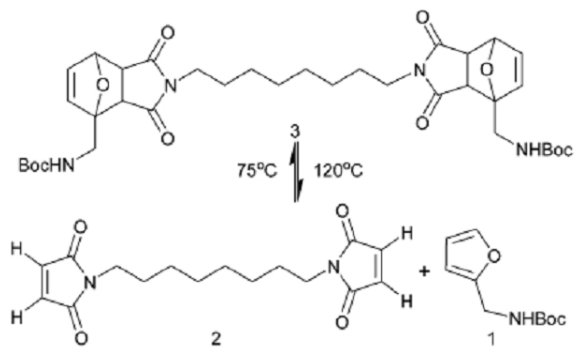


그림 5. 단분자 가교제의 Diels-Alder/retro-Diels-Alder 반응.

기가 있는 단분자를 가교제로 사용하여 고분자/단분자 가교 네트워크를 형성하였으며, 또한 이를 methyl methacrylate와 비율을 바꾸어가며 공중합함으로써 자가복원성과 물성을 조절하였다(그림 3). 합성된 고분자/단분자 네트워크는 필름으로 제조되었고(그림 4a), 면도칼로 손상을 준 뒤(그림 4b) 120 °C로 가열하게 되면 점차 손상이 회복되며(그림 4c-e) 4시간 뒤 그 손상이 완전히 사라진 것을 확인하였다(그림 4f).⁹ 이렇게 Diels-Alder 반응이 가능한 부분을 단분자 가교제로 사용한 경우 좀 더 손쉽게 물성과 자가복원성을 조절하는 것이 가능하였다. 후속 연구를 통해 블록 공중합체를 이용하였을 경우, 보다 향상된 자가치유 특성을 나타낸다는 것을 밝혀내었다.¹⁰

이러한 Diels-Alder 반응이 가능한 고분자와 단분자 가교제의 조합은 에폭시(epoxy) 고분자에 도입되어 성공적으로 자가치유 특성을 나타내었다.¹¹ 다양한 응용분야에서 널리 쓰이는 bisphenol A diglycidyl ether 단량체를 Diels-Alder 반응이 가능한 가교제(그림 5)를 통해 가교시킨 고분자 시스템에서는 140 °C에서 30분간 가열하였을 경우 폭 40 μm 크기의 균열 상처가 회복되는 것 확인되었다(그림 6). 이는 Diels-Alder 반응을 이용한 고분자에서는 가장 빠른 자가치유 결과 중 하나이다.

열에 의해 치유되는 자가치유 고분자 중, Diels-Alder 반응을 이용하지 않은 대표적인 것으로는 perfluorocyclobutane(PFCB) 고분자의 가역적인 [2+2] cycloaddition 반응을 이용한 것이 있다.¹² Cycloaddition 반응에 의해 중합된 PFCB 고분자는 초음파와 같은 물리적 자극에 의해 trifluorovinyl ether 작용기를 형성하며 분해되어 중합도가 감소하였고, 150 °C 이상의 열을 가하자 재중합되어 자가치유 특성을 나타내었다(그림 7). 이러한 치유 과정은 Diels-Alder/retro-Diels-Alder 반응과 유사하지만 가교 결합의 중간체로 분자간의 라디칼 첨가반응이 일어난다는 점에서 차이가 있다.

3. 빛에 의해 치유되는 고분자

열에 의해 치유되는 고분자는 Diels-Alder 반응으로 대표되는 [2+4] cycloaddition 반응을 통해 가역적인 가교결합을 형성하였다. 반면 빛을 이용한 자가치유 고분자의 경우는 빛에 의하여 가역적으로 가교반응한다고 알려진 cinnamate, anthracene, coumarine 등을 도입하여 [2+2], [4+4] cycloaddition 반응을 통해 자가복원성을 얻어낸다. 이 중 대표적인 것이 cinnamate 작용기를 이용한 것으로, 280 nm 이상의 장파장의 자외선을 조사하게 되면 앞서 언급한 PFCB 고분자와 유사하게 [2+2] cycloaddition 반응을 통해 가교결합을 형성하게 된다. 이를 통해 단분자를 고분자 네트워크로 중합한 논

문이 2004년 연세대학교 정찬문 교수 그룹에 의해 *Chem. Mater.*에 발표되었다(그림 8).¹³ Multifunctional cinnamate 단량체(TCE)는 280 nm 이상의 빛을 조사함으로써 고분자 네트워크를 형성하였으며, 이러한 고분자 네트워크가 물리적 충격에 의해 끊어지고 다시 장파장의 자외선에 의해 재형성되는 것을 적외선 스펙트럼을 통해 확인하였다(그림 9). 이렇게 형성된 고분자 네트워크의 자가 복원성은 다른 methacrylate 계 고분자에 합성된 cinnamate 고분자 네트워크를 도입하고, 물리적 손상 이후 장파장의 자외선을 조사하여 이에 따른 flexural modulus의 회복 정도를 측정함으로써 확인하였는데, cinnamate 작용기의 영향이 커짐에 따라 더 높은 자가치유 특성을 나타내는 것이 확인되었다. 특히, 자외선만 조사한 경우보다 자외선과 열을 동시에 가한 경우 더 높은 자가치유 특성을 나타내었는데, 이는 자가치유 특성을 나타내기 위해서 물질의 유동성이 필수적이라는 간접적인 근거인 동시에 가교결합을 통한 물성 및 자가복원성의 제어/조절을 통해 더 나은 물성을 지니는 고분자 재료로의 발전 가능성 또한 시사하고 있다.

특이한 점으로, 이렇게 형성된 고분자 네트워크는 물리적 충격 이외에도 280 nm 이하의 단파장의 자외선에 의해서도 결합이 끊어지는 특성을 보인다. 이는 유사한 가교결합을 일으키는 다른 자가치유 고분자 모형에서도 나타나는데, 이러한 특성을 anthracene 작용기를 도입하여 고분자에 적용한 논문이 2011년 *Macromol. Rapid Commun.*에 소개되었다.¹⁴

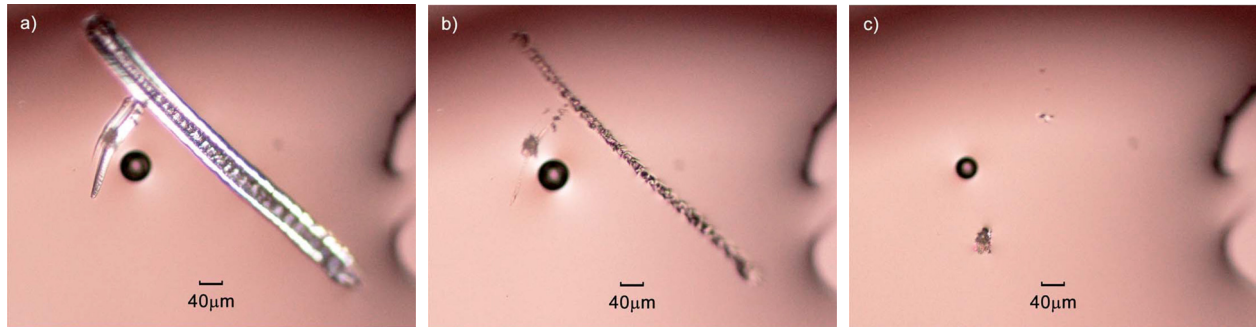


그림 6. Epoxy 고분자의 자가치유 특성 실험. (a) 손상 초기 상태, 140°C로 (b) 3분, (c) 30분 가열한 상태.

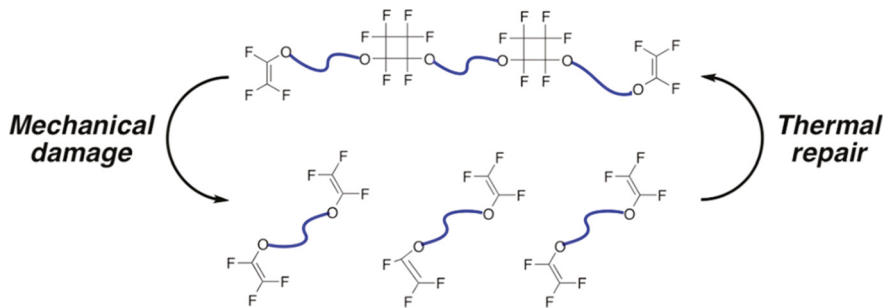


그림 7. PFCB 고분자의 자가치유 모식도.

Anthracene 작용기는 366 nm 자외선을 조사하면 [4+4] cycloaddition 반응에 의해 두 작용기가 이합체를 형성하며 가교결합하고, 254 nm 자외선을 통해 다시 원래 상태로 복구되는 반응을 하게 된다. 수지상 구조를 갖는 대형 단량체는 이 anthracene 작용기의 자외선을 통한 가교결합에 의해 중합되었으며, 물리적 손상이 가해지면 단파장의 자외선을 조사함으로써 대형 단량체 상태로 되돌린 후 장파장의 자외선을 통한 재중합 과정을 통해 손상을 회복할 수 있었다(그림 10).

2012년 *Polymer*지에 소개된 논문에서는 cinnamate 작용기와 유사한 [2+2] cycloaddition 반응을 하는 coumarine 작용기가 도입된 자가치유 polyurethane 고분자가 발표되었다. Coumarine 고분자는 앞서 언급한 anthracene 고분자와 유사하게 장파장(350 nm)의 자외선을 통해 가교결합 형성, 단파장(254 nm)의 자외선을 통해 공유결합이 끊어지는 특성을 나타내었으며, 이를 통해 자가치유 특성을 얻어내었다(그림 11)¹⁵. 손상 이후 단파장의 자외선을 쬐는 시간 조사하고, 장파장의 자외선을 조사함으로써 60% 가량의 자가치유 특성을 나타내었고, 장파장의 자외선 조사 시간이 늘어남에 따라 자가치유 특성이 강화되었다. 또한 반복적인 손상의 치유 과정에서, 유리전이 온도가 높은 고분자의 경우 손상 회복 과정을 거침에 따라 복원 성능이 급격히 감소하였으나 상대적으로 유리전이 온도가 낮은 고분자의 경우 복원 성능이 감소하는 정도가 눈에 띄게 낮았다. 고분자의 유동성이 부족한 경우의 가교결합은 손상부위를 메우며 일어나기보다는

인접 분자와 가교결합 하는 경향이 있고, 따라서 손상부위를 효과적으로 복구하지 못하게 된다.

이러한 빛에 의한 자가치유 고분자는 반응 응답속도가 좋고, 열에 의한 자가치유 고분자와 달리 높은 온도를 필요로 하지 않는다는 장점이 있다. 하지만 이는 때때로 물질 자체의 특성, 혹은 가교반응으로 인한 고분자 사슬의 유동성 부족으로 이어져 자가복원성의 감소 및 역제의 원인이 될 수 있다. 또한 가교결합을 끊기 위해서는 단파장의 자외선이 요구되는데, 이 경우 조사하는 자외선의 에너지가 커 표적 공유결합 이외의 결합이 라디칼로 끊어지거나, 표적 공유결합이 끊어지더라도 자외선에 의한 원치 않는 부반응이 생길 수 있다. 자외선을 조사하는 과정에서 발생하는 열 또한 열에 의한 국지적인 부반응 혹은 물성의 변화를 야기할 수 있다. 그럼에도 불구하고 빛에 의한 자가치유 고분자는 조사하는 빛의 영역을 조절하기가 용이하여 원하는 부위에 선택적으로 자가치

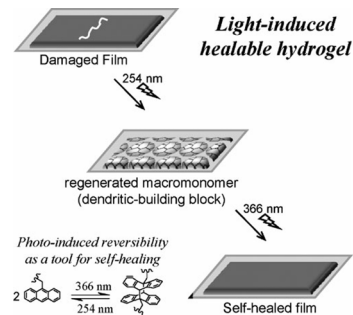


그림 10. Anthracene 작용기가 도입된 hydrogel의 자가치유 모형.

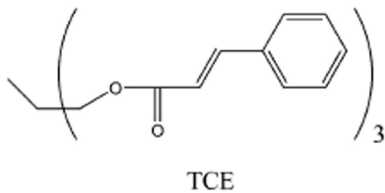


그림 8. Multi-cinnamate 단량체.

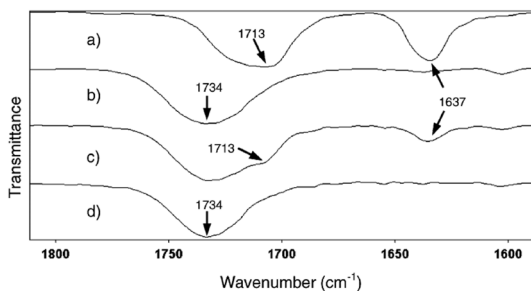


그림 9. Cinnamate 작용기가 도입된 고분자 네트워크의 적외선 스펙트럼. (a) TCE 단량체, (b) 120초 자외선 조사 후, (c) 물리적 충격(grinding)을 가한 이후, (d) 120초 자외선 재조사 이후. (a)에서 TCE 단량체의 1713 cm⁻¹의 카보닐 픽이 (b)에서 이동하며, 이중결합 픽 또한 사라진 것을 확인할 수 있다. 또한 (c)에서 이중결합 픽이 재생성된 후 (d)에서 다시 가교결합에 의해 픽이 사라진다.

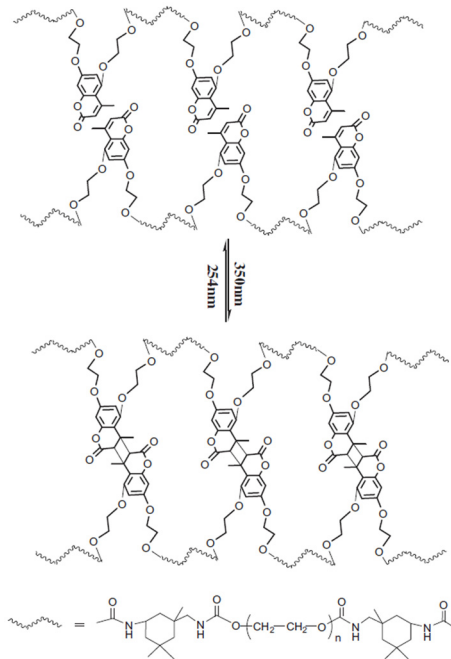


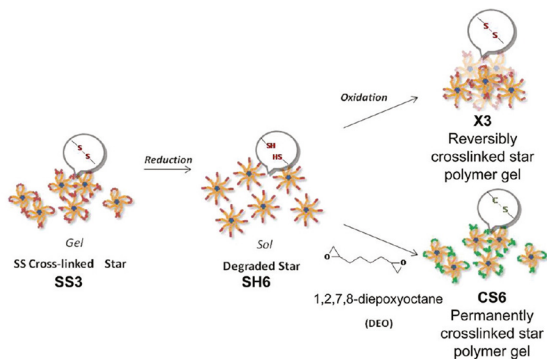
그림 11. Polyurethane 고분자 주쇄(아래)와 coumarine이 도입된 고분자의 자외선 파장에 따른 가교결합 형성/해제 모형.

유 특성을 발현시키는 것이 가능하기에 부반응과 라디칼의 안정성 문제를 해결할 수 있다면 차세대 자극 응답성 스마트 고분자로 충분한 가능성을 보이고 있다고 여겨진다.

4. 라디칼 반응 등에 의해 치유되는 고분자

2011년 *Macromolecules*지에 소개된 Matyjaszewski 그룹의 논문에서는 disulfide 결합의 thiol-disulfide 교환 반응을 통해 자가복원성을 얻어내었다고 보고하였다.¹⁶ 앞서 소개한 열, 빛에 의한 자가치유 고분자는 cycloaddition 반응에 의한 것으로, 가해지는 온도의 변화 혹은 조사하는 빛의 파장에 따라 가역적으로 가교를 형성 및 해제함으로써 자가복원성을 얻어내었다. 반면 disulfide 작용기는 인접한 disulfide 작용기와 함께 라디칼 중간체를 형성하며 결합의 해제와 교차 재형성을 일으킨다. 이러한 반응은 높은 온도나 높은 에너지의 자외선 대신 thiol-disulfide의 산화환원 반응에 의해 조절된다. 이 논문에서는 아크릴계 고분자를 graft한 성형중합체를 합성하여 대형 단량체로 사용하고, 이를 disulfide 연결부를 갖는 bis(2-methacryloyloxyethyl disulfide) (DSDMA)를 통해 연결함으로써 가교된 고분자 시스템을 제조하였다. 이 disulfide 연결부는 환원 조건에서 thiol을 형성하며 분해되고, 산화 조건에서 재차 disulfide 연결을 형성하며 필름을 형성할 수 있었다. 또한 disulfide 연결부 대신 C-S 결합을 하도록 에폭시 가교제를 도입한 경우와 비교하여 thiol-disulfide 산화환원 반응의 특이성을 확인하였다(그림 12). 합성된 고분자는 작은 손상의 경우 손상부위를 특별한 외부 자극 없이 매우 쉽게 확산할 수 있었고 자가 복원성을 나타내었다. 이 작용기는 낮은 유리전이 온도를 갖는 시스템에도 쉽게 적용될 수 있고, 따라서 상온 부근에서 자가치유 특성을 나타내는 것이 가능하다. 같은 그룹의 후속 논문에서는 유사한 작용기를 유리전이 온도가 낮은 polyurethane 고분자에 도입하였고, 상온에서 가시광선을 조사함으로써 thiol-disulfide의 라디칼 반응을 효과적으로 유도하였다.¹⁷

그림 12. Disulfide 연결부를 갖는 성형중합체의 산화환원 반응과 대조군으로 사용된 C-S 가교 고분자.



이와 유사한 황 원자의 라디칼에 의해 형성되는 자가치유 모형으로 trithiocarbonates(TTC)를 이용한 것이 있다. TTC의 C-S 결합은 자외선과 같은 외부 자극에 의해 라디칼을 형성하게 되고, 이는 disulfide의 경우에서처럼 교차 재결합하며 공유결합 네트워크의 재형성을 유도하게 된다. 같은 그룹에서 butyl acrylate 고분자와 TTC 가교제를 사용한 고분자 네트워크는 330 nm의 자외선 조사를 통해 반복적인 자가치유 특성을 보인다는 것을 확인하였다(그림 13).¹⁸

라디칼의 결합 재형성을 이용한 모형 중 또 다른 것으로 alkoxyamine의 C-ON 결합을 이용한 것이 있다. alkoxyamine의 양 말단을 methacrylate 작용기로 개질한 가교제를 합성하고, 이를 통해 스티렌 고분자를 가교 결합한 것인데, 이 alkoxyamine 부분은 열에 의해 라디칼을 형성하며 재결합하게 된다.¹⁹ 비록 유리전이 온도가 130 °C를 가해 자가치유 특성을 확인하였지만, 그럼에도 불구하고 유리전이 온도가 상온 이상에서도 물성 손실이나 뒤틀림이 없는 자가치유 고분자 시스템을 합성하였다고 보고하고 있다.

라디칼 반응에 의한 것은 아니지만, 이와 유사한 형태로 결합의 재형성이 이루어지는 자가치유 고분자도 보고된 바 있다. 2012년 *J. Chem. Soc.*에 발표한 Thomas J. McCarthy 그룹의 논문에서는 tetramethylammonium silanolate를 통한 ring opening polymerization으로 octamethylcyclotetrasiloxane (D₄)와 bis(heptamethylcyclotetrasiloxanyl)ethane(bis-D₄)를 중합하였다. 이 고분자는 활성화된 silanolate 말단기를 갖는데, 이것이 상온 부근에서 반복적인 결합의 재형성을 가능하게 한다.²⁰ 이 말단기의 활성화는 일반적인 대기 환경인 물, 산소, 이산화탄소 등에 의해 저해되지 않는 안정한 특성을 갖는다. 기존의 라디칼을 이용하는 경우 가장 큰 문제가 되는

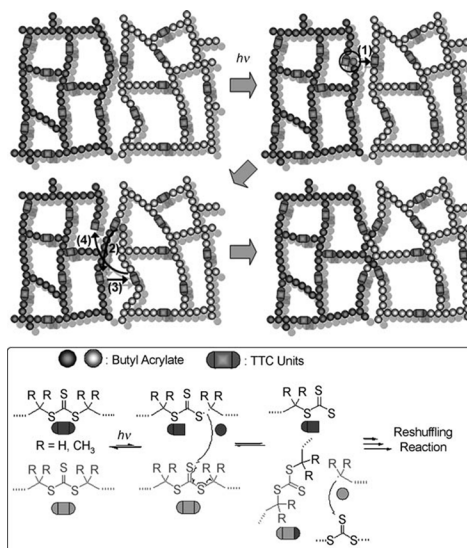


그림 13. TTC 가교제를 통해 가교된 고분자 네트워크(위)와 TTC 연결부의 라디칼 형성에 의한 결합 재형성 모형.

것은 라디칼이 손상부위를 메울 수 있는 분자간 결합을 형성하기까지, 즉 유효한 결합을 형성하기까지 최소한의 안정성을 부여받아야 한다는 것이다. 고분자 네트워크 내에서 충분한 lifetime을 갖고, 충분한 유동성을 부여받아 확산되는 것이 중요한데, 이 모형의 경우 그러한 선결조건을 충실히 만족하고 있다고 볼 수 있다.

5. 결론

본 특집에서는 다양한 공유결합을 이용한 자가치유 고분자의 연구 결과에 대해 살펴보았다. 공유결합을 이용하는 경우는, 열에 의해 가역반응하는 Diels-Alder 반응을 이용하거나, 빛에 의해 가역반응하는 cycloaddition 반응을 이용하거나, 라디칼 형성 등을 통한 결합의 재형성을 이용하는 등의 여러 가지 방법이 시도되어 왔고, 각각의 특성을 살려 다양한 성능을 갖는 고분자 재료가 계속해서 연구되고 있다. 뿐만 아니라 서론에서 언급한 캡슐형 자가치유 고분자나, 수소결합 자가치유 고분자 등도 활발하게 연구되고 있고, 최근에는 건설, 자동차, 전자기기의 코팅재료 등으로 실제 산업에 적용된 사례도 속속 발표되고 있다. 반복적으로 손상의 회복이 가능하며, 공유결합으로 가교되어 높은 물성을 나타내는 자가치유 고분자는 다른 일반적인 재료가 사용되기 힘든 응용 분야에 다양하게 사용될 수 있다. 특유의 성질로 인해 높은 내구성을 가져, 외장재료써의 응용 가능성뿐 아니라 활용하기에 따라서는 교체가 어려운 내부 부품 소재로도 적용될 수 있어 기존 고분자의 내구성과 안정성 문제를 획기적으로 개선할 수 있을 것이다. 특히 공유결합을 이용한 자가치유 고분자의 경우는 대체로 다른 자가치유 고분자 모형에 비해 가교결합에 의한 높은 물성을 가지기에, 유동성이 높은 고분자 재료의 치명적인 단점인 낮은 물성을 가역적으로 가교결합을 조절함으로써 극복하는 것이 가능하다. 따라서 현재로써는 트레이드오프 관계에 있는 높은 물성과 높은 자가치유 특성을 동시에 만족하는 고분자 재료의 디자인을 가능하게 한다. 아직 외부 자극의 조절이나 시스템 형성의 비용 및 난이도 등의 과제들이 남아있어 그동안 소개된 논문 결과에 비해 산업에 적용된 경우는 상대적으로 적지만, 다각도로 활발히 진행되고 있는 연구들을 통해 멀지 않은 미래에 우수한 특성을 나타내는 자가치유 고분자를 실생활에서도 만나볼 수 있을 것

으로 기대하고 있다.

참고문헌

1. S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, and S. Viswanathan, *Nature*, **409**, 794 (2001).
2. S. H. Cho, H. M. Andersson, S. R. White, N. R. Sottos, and P. V. Braun, *Adv. Mater.*, **18**, 997 (2006).
3. K. S. Toohey, N. R. Sottos, J. A. Lewis, J. S. Moore, and S. R. White, *Nat. Mater.*, **6**, 581 (2007).
4. P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic, and L. Leibler, *Nature*, **451**, 977 (2008).
5. J. Cui and A. del Campo, *Chem. Commun.*, **48**, 9302 (2012).
6. X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, and F. Wudl, *Science*, **295**, 1698 (2002).
7. X. Chen, F. Wudl, A. K. Mal, H. Shen, and S. R. Nutt, *Macromolecules*, **36**, 1802 (2003).
8. Y. L. Liu, C. Y. Hseih, and Y. W. Chen, *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 224 (2007).
9. A. A. Kavitha and N. K. Singha, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 1427 (2009).
10. A. A. Kavitha and N. K. Singha, *Macromolecules*, **43**, 3193 (2010).
11. N. Bai, K. Saito, and G. P. Simon, *Polym. Chem.*, **4**, 724 (2013).
12. H. M. Klukovich, Z. S. Kean, S. T. Iacono, and S. L. Craig, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 17882 (2011).
13. C. M. Chung, Y. S. Roh, S. Y. Cho, and J. G. Kim, *Chem. Mater.*, **16**, 3982 (2004).
14. P. Froimowicz, H. Frey, and K. Landfester, *Macromol. Rapid Commun.*, **32**, 468 (2011).
15. J. Ling, M. Rong, and M. Zhang, *Polymer*, **53**, 2691 (2012).
16. J. A. Yoon, J. Kamada, K. Koynov, J. Mohin, R. Nicolay, Y. Zhang, A. C. Balazs, T. Kowalewski, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **45**, 142 (2012).
17. Y. Amamoto, H. Otsuka, A. Takahara, and K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.*, **24**, 3975 (2012).
18. Y. Amamoto, J. Kamada, H. Otsuka, A. Atahara, and K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1660 (2011).
19. C. Yuan, M. Rong, M. Zhang, Z. Zhang, and Y. Yuan, *Chem. Mater.*, **23**, 5076 (2011).
20. P. Zheng and T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2024 (2012).