

스피로피란 기반 응력 감응형 고분자 소재

Spiropyran Based Mechano-Responsive Polymer Materials

김재우 · 김동우 · 장한결 | Jaewoo Kim · Dongwoo Kim · Han Gyeol Jang

Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology (KIST),
92, Chudong-ro, Bongdong-eup, Wanju-gun, Jeollabuk-do 55324, Korea
E-mail: jaewoo96@kist.re.kr

1. 서론

자극 감응형 스마트 소재란 외부의 자극(external stimuli)에 반응하여 특정한 응답특성을 나타내는 물질로써, 빛, 열, 응력, pH 등 외부 자극의 종류에 따라 광 감응형, 온도 감응형, 응력 감응형, 그리고 pH 감응형 소재 등으로 분류된다. 이 중 응력 감응형 고분자 소재(mechano-responsive polymer materials)는 스트레스/스트레인 센싱 뿐만 아니라 소재의 손상을 자가보고(self-reporting)한다는 측면에서 잠재적으로 큰 응용 가능성을 보여주고 있다. 특히, 건축물, 항공기 등의 구조용 소재로 적용될 때 외부 장비 없이 손상을 모니터링할 수 있는 자가보고 기능은 구조물의 손상 및 파괴를 실시간으로 파악할 수 있어 대참사를 미연에 방지하는 데 큰 역할을 할 것으로 기대된다.

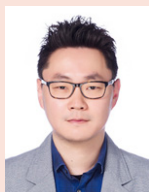
지난 수십 년 동안의 연구를 통해 수많은 응력 감응형 소재들이 소개되어 왔고 실제 응용을 위해 계속 탐구되고 있다. 본 리뷰에서는 최근 가장 활발히 연구되고 있는 스피로피란(spiropyran, SP)에 대해 집중적으로 다룰 것이다. SP는 힘을 받으면 분자 내 C-O결합의 선택적인 절단을 통해 무색의 SP form에서 보라색의 형광 특성을 갖는 MC form으로 활성화되고, 고분자 네트워크에 화학적으로 공유 결합시킴으로써 응력 감응형 고분자가 제조된다.¹ 본 리뷰는 다음과 같이 4개의 섹션으로 나누어 SP 기반 응력 감응 고분자 소재에 설명할 것이다: (1) 스피로피란의 기계-화학적 활성화, (2) 스피로피란의 고분자로의 적용, (3) 스피로피란 활성화를 위한 내/외적 요인들, (4) 측정 및 분석방법.

2. 본론

2.1 스피로피란의 기계-화학적 활성화

SP는 indole과 chromene이 90도로 결합을 이루는 구조로, 빛, 열, pH, 금속이온 등 다양한 자극에 대해

Author



김재우

1996-2004 서울대학교 공업화학(학사 및 석사)
2013 Purdue Univ. Chemical Eng. (박사)
2013-2015 Cornell Univ. Mechanical Eng. (박사후 과정)
2015-현재 한국과학기술연구원 복합소재기술연구소 선임연구원



장한결

2016 전북대학교 섬유시스템공학과 (학사)
2018 전북대학교 유기소재파이버공학과 (석사)
2019-현재 한국과학기술원 화학생명공학 (박사과정)



김동우

2006-2014 부경대학교 이미지시스템 공학과 (학사 및 석사)
2018 부경대학교 융합디스플레이 공학과 (박사)
2018-현재 한국과학기술연구원 복합소재기술연구소 (박사후 과정)

특정한 색을 발현하는 것으로 수십 년 전부터 연구되어 왔다.¹ 2009년 *Nature* 지에 SP가 도입된 고체 상태 고분자에서 힘에 대한 감응이 최초로 보고된 이후, SP는 다양한 고분자 혹은 복합 소재 구조에 화학적으로 결합되어 응력 감응형 소재로 활발하게 연구되고 있다.² 그림 1에서 보이듯이 SP는 기계적 힘이 가해질 때 분자 내 C-O 결합의 가역적인 개환 반응을 통해 SP form에서 MC form으로의 화학적 구조의 변화를 나타내고, 이때 색 및 형광 특성에서 큰 변화가 동반된다. 대표적으로, SP form은 무색이며 형광 특성이 거의 나타나지 않지만, MC form은 짙은 보라색을 띠며 550-700 nm 파장 영역에서 강한 형광 스펙트럼을 관찰할 수 있다. 이를 이용한 응력 감응 측정 및 분석에 대한 자세한 내용은 2.4절에 소개하였다.

SP가 고분자 내에서 외부의 응력으로 유도된 기계-화학적 활성을 나타내기 위해서는 SP 분자 자체로의 힘 전달은 필수적이며, 따라서 SP는 고분자와 화학 결합을 통해 연결되어 있어야 한다. 따라서 적절한 화학적 기능화 없이 단순한 고분자 혹은 복합소재로의 혼입은 SP 분자의 기계-화학적 활성을 발현하지 못한다. 또한, 효율적인 응력 감응을 위해서 SP의 결합 위치에 따른 다양한 연구들이 이루어졌고, C-O 결합으로 응력 전달이 극대화되기 위해서는 indole과 chromene 파트 각각에서 고분자와의 화학 결합이 이루어져야 한다고 알려져 있다.²

응력에 대한 감응이 최초로 보고된 이후, SP는 다음과 같은 다양한 장점들로 현재까지 심도 있는 연구가 지속되고 있다. 우선, SP form과 MC form은 가역적 반응성을 보여준다. 응력에 의해 C-O 결합의 절단으로 활성화된 MC form은 가시광선을 조사해 줌으로써 끊어진 C-O 결합이 재결합하여 SP form으로 돌아오게 된다. 이런 SP의 가역성은 고분자 내에서 일회성이 아닌 반영구적인 응력 감응 능력을 나타내게 된다. 다음으로, SP form과 MC form은 명확한 색 차이로 육안으로도 정확한 확인이 가능하다. 색을 띠지 않는 SP form에 반해, MC form은 짙은 보라색을 띠고, 따라서 간단하게 고분자의 응력 감응을 확인할 수 있다. 그리고, SP는 민감도가 매우 높은 분자 센서로 고분자 소재에 소량의 첨가만으로도 뛰어난 색 혹은 형광 특성을 발현한다. 이런 점에서, SP는

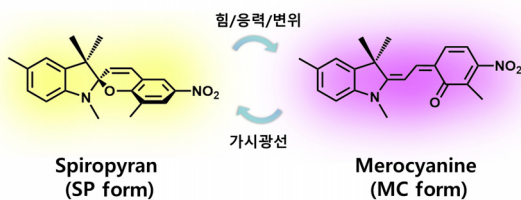


그림 1. 스피로피란(SP)의 화학적 구조 및 기계적 힘에 의한 (좌) SP form에서 (우) MC form으로의 활성화. MC form은 가시광선에 의해 다시 가역적으로 SP form으로 변환함.

원 고분자의 물성 변화 없이 응력 감응 능력을 제어할 수 있고, 이는 실제 적용에 큰 장점으로 작용할 것이다. 마지막으로, SP의 경우 MC form에서 색 변화와 함께 강한 형광 특성을 나타낸다. 이를 통해 외부의 힘이 내부로 전달되는 정도를 쉽게 정량화 가능하고, 이는 고분자 물리에 대한 근본적인 이해를 돕는 데 큰 역할을 할 것으로 기대된다.

2.2 스피로피란의 고분자로의 적용

SP 기반 응력 감응형 고분자 소재는 고분자 구조를 위한 단량체, 가교제 그리고 개시제와 함께 적절히 기능화된 SP 분자를 고분자 반응에 참여시켜 줌으로써 제조 가능하다. 즉, 고분자와 SP의 공유 결합을 형성해 주는 것이 응력 전달을 위해 핵심적인 요소이다. 현재까지 다양한 결합을 형성하기 위해 SP의 기능화가 발표되었고, SP에 도입된 대표적인 작용기로는 α -bromoisobutyryl,² methylacryloyl ester,² hydroxyl,³ alkene⁴ 그룹 등이 있다. 이렇게 기능화된 SP는 폴리아크릴레이트,² 폴리우레탄,³ 폴리실리콘,⁴ 폴리스타이렌,⁵ 폴리아미드,⁶ 폴리올레핀⁷ 등 광범위한 고분자 시스템에 혼입되어 왔고, 이처럼 폭넓은 고분자 스펙트럼을 활용할 수 있는 SP 기반 응력 감응형 고분자는 산업 전반에서 활용될 수 있는 큰 잠재력을 가진다. 본 섹션에서는 폴리아크릴레이트, 폴리우레탄, 그리고 실리콘 고분자 등을 이용한 SP 기반 응력 감응형 고분자의 연구들에 대해 간략하게 설명하고자 한다.

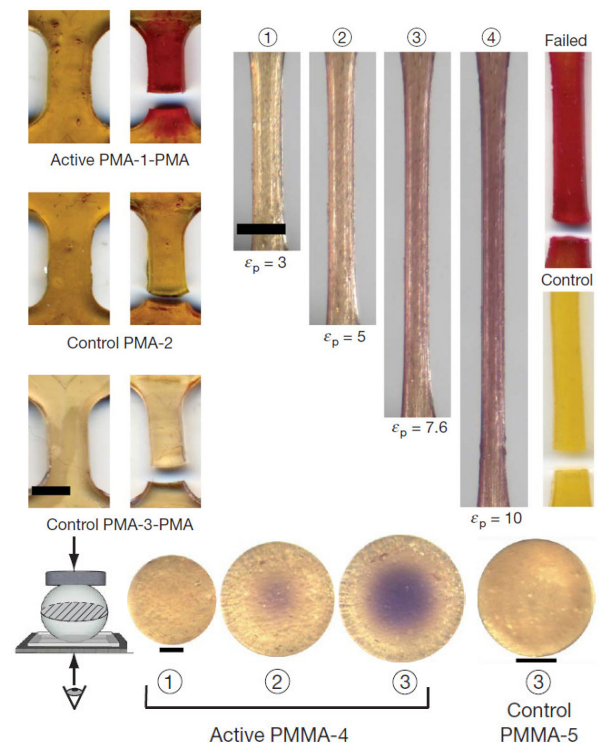


그림 2. (위) 응력 감응형 PMA와 control PMA dog-bone 시편의 인장과 (아래) 응력 감응형 PMMA bead 시편의 압축에 따른 기계적 활성 이미지.²

2.2.1 폴리아크릴레이트(Polyacrylates)

폴리아크릴레이트는 라디칼 중합을 통해 합성되는 대표적인 고분자로서 페인트, 안전 유리, 접착제, 일회용 용기 등 매우 광범위한 응용 영역을 가지며, 학문적으로도 가장 많이 연구된 고분자 중 하나이다. 또한 단량체의 화학적 구조, 비율 조절에 따라 다양한 물리적, 화학적 특성이 나타나고, 중합 방법에 따라 분자량 분포 조절 및 복잡한 고분자 아키텍처 제작 등 정밀한 고분자 합성이 가능하다는 장점을 가진다.

2009년 Moore와 그 동료들은 SP가 도입된 유리 상태의 고분자인 polymethylmethacrylate(PMMA)와 고무 상태의 고분자인 polymethacrylate(PMA)를 이용하여 최초의 SP 기반 고체 응력 감응형 고분자를 합성하였다.² SP 분자는 methylacryloyl ester와 α -bromoisobutyryl로 기능화되었고, 각각은 자유 라디칼 중합과 원자 이동 라디칼 중합(ATRP)을 통해 아크릴 시스템에 도입되었다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 합성된 고분자 시편은 인장과 압축에 의해 충분한 기계적 활성이 최초로 보고되었고, 이후 단일 중합체 시스템 뿐만 아니라 공중합체 시스템에도 SP 분자가 성공적으로 도입되어 수많은 종류의 응력 감응형 아크릴 고분자 재료들이 합성되고 연구되었다.

Du와 동료들은 ATRP를 이용하여 SP 기반 초음파 감응형 블록 공중합체를 합성하였다.⁸ THF/water의 공용매에서 자기 조립을 통해 마이셀을 형성한 블록 공중합체의 경우 단순 용매에 녹아있는 상태에 비해 약 500% 높은 초음파 감응 감도를 나타내었다. Corissa와 그의 동료들은 SP를 넣은 PMMA 시스템을 통해 용매에 의한 고분자 팽창과 그에 따른 응력 감응 특성을 연구하였다.⁹ 즉, 용매 극성에 의해 색 변화 가능성을 대조군 샘플을 통해 배제하고, 용매에 의한 고분자 팽창이 고분자 사슬에 미치는 힘에 대한 정보를 SP 분자를 통해 연구하였다. Zhu와 동료들은 유화 중합을 통해 SP 분자로 가교된 응력 감응형 라텍스를 제조하였고, 라텍스 입자 간 가교 결합을 담당하는 vinyltriethoxysilane의 상대적인 양에 따른 라텍스 필름의 기계적 응력 감응 감도 변화를 보고하였다.¹⁰

2.2.2 폴리우레탄(Polyurethane)

폴리우레탄은 부가 반응을 통해 얻어지는 대표 고분자로서 일반적으로 아이소시아네이트(isocyanate)와 다이올(diol) 사이의 화학 반응을 통하여 합성된다. 또한, 연질/경질 세그먼트의 화학적 구조 및 비율 조절을 통해 내화학성 및 기계적 물성과 같은 특성 조절이 용이하여 광범위한 분야에서 다양한 활용도를 가지는 엔지니어링 고분자로 각광받고 있다.

SP는 다이올(diol)로 기능화한 후 고분자 반응에 첨가시키면 쉽게 폴리우레탄 고분자 구조에 도입될 수 있고, 최종 합성된 응력 감응형 폴리우레탄은 다양한 환경 아래에서 SP

활성화를 연구하는 데 사용되었다. C. K. Lee와 그 동료들은 다이올(diol)로 기능화된 SP를 폴리우레탄 시스템에 도입하여 최초의 응력 감응형 폴리우레탄을 합성하였고, SP와 MC form 사이의 평형 상태에 대한 기계적 힘의 영향을 고찰하였다.³ Corissa와 그 동료들은 후속 연구를 통해 SP 분자를 폴리우레탄의 연질과 경질 세그먼트에 선택적으로 도입한 후 폴리우레탄 내 각각의 세그먼트에서 분배되는 응력을 SP의 활성 정도를 정량 지표로 삼아 분석하였다.¹¹ 또한, Y. Chen과 그 동료들은 ureidopyrimidinone(UPy)가 포함된 폴리우레탄 구조에 SP 분자를 성공적으로 도입하였고, UPy와 SP 사이의 초분자 상호작용이 SP 분자의 응력 감응 감도를 촉진시킨다고 보고하였다.¹² G. Hong은 2,6-bis(1,2,3-triazol-4-yl)pyridine 세 자리 리간드와 Zn^{2+} 가 도입된 손상 치유가 가능한 응력 감응형 폴리우레탄을 합성하였고, 기계적 힘에 의한 색 변할 뿐만 아니라 클로로폼 처리를 통한 거의 완벽한 자가 치유 능력을 보여주었다.¹³

2.2.3 실리콘(Polydimethylsiloxane)

고무 상태의 고분자는 유리 상태의 고분자에 비해 훨씬 유연한 기계적 특성을 보이고, 따라서 고무 상태 고분자에 일정 이상의 힘을 가하기 위해서는 큰 변형이 동반된다. 이런 점에서, 고무에 도입된 SP 분자가 기계적 활성을 나타내기 위해서는 상당히 큰 변형이 필요하다. 이에 반해, 유기 하이브리드 중합체인 실리콘 고분자는 Si-O 결합(C-O 또는 C-C 결합보다 넓은 회전 반경과 긴 결합 길이를 가짐)에서 기인하는 고분자 사슬의 높은 자유도와 함께 높은 가교 밀도를 가지고 있어서, 작은 변형에도 효율적으로 고분자 사슬로의 힘 전달이 가능하여 응력 감응 능력이 극대화된 시스템이다. 또한, 실리콘 고분자는 완전한 변형 회복이 가능하여 반복 변형 실험에 따른 SP의 응력 감응 연구에도 종종 사용된다.

G. R. Gossweiler와 그 동료들은 bis-alkene으로 기능화된 SP 분자를 가교제로 사용하여 응력 감응형 실리콘 고분자를 최초로 합성하였고, 높은 감응 감도와 함께 반복적인 응력 환

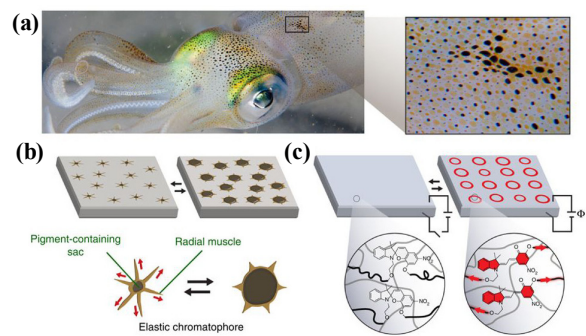


그림 3. (a, b) 두족류가 사용하는 착색 메커니즘 및 (c) 전압 인가에 따른 EMCR 표면의 형광 패턴 유도 모식도.¹⁴

경에서 완전한 가역성을 보여주었다.⁴ Bis-alkene으로 기능화된 SP 가교제는 상용화된 polydimethylsiloxane(PDMS) 제품의 경화 과정에 쉽게 참여할 수 있게 설계할 수 있어서 다양한 응용 연구에 쉽게 적용될 수 있다는 장점이 있다. 그림 3에서 보여지듯이, Q. Wang는 SP가 도입된 실리콘을 electro-mechano-chemically responsive rubber(EMCR)로 사용하여, 전기장 인가에 따른 고분자 표면 변형으로 다양한 형광 패턴을 나타낼 수 있는 장치를 구현하였고,¹⁴ C. L. Brown과 동료들은 SP 분자가 도입된 실리콘을 이용하여 잉크 없이 청색 레이저 혹은 필기 도구의 압력으로 글을 쓸 수 있는 친환경적인 제품을 구현하기도 했다.¹⁵

2.3 스피로피란 활성을 위한 내/외적 요인들

고분자 내 SP의 기계-화학적 활성은 고분자 소재 자체의 내적인 요인뿐만 아니라 환경적인 외적 요인에도 크게 영향을 받는다고 알려져 있다. 내적인 요인들로는 고분자 아키텍처, SP의 연결 구조, 그리고 고분자 체인의 이동도 등이 주로 연구되었고, 외적인 요인들로는 응력 텐서, 변형 속도, 그리고 온도 등 다양한 관점에서 연구 결과가 발표되었다.

2.3.1 내적인 요인들

SP의 효과적인 기계-화학적 활성을 위해 고분자 사슬의 충분한 이동도(mobility)는 필수적이다. 폴리우레탄 혹은 실리콘 같은 고무 상태의 고분자는 상온에서 충분한 사슬의 이동도를 갖기 때문에 일정 이상의 힘을 가하면 SP는 쉽게 활성화되지만, 상온에서 유리 상태의 고분자는 체인 이동도가 충분하지 않고 따라서 아무리 큰 힘을 가하여도 SP가 활성화되지 않는 현상들이 오랫동안 보고되었다. 즉, 유리 상태의 고분자에서는 고분자 체인의 이동도가 충분히 확보되는 소성 변형(plastic deformation)이 동반되어야 한다. 이러한 소성 변형을 유도하기 위해 가장 손쉬운 방법은 온도를 올리거나 첨가제를 섞어주는 것이다. 예를 들어, Tg가 127 °C 인 PMMA의 경우 90 °C 이상의 높은 온도에서 SP가 성공적으로 활성화되는 것이 관찰되었고, 다양한 가소제 및 고무 등 광범위한 첨가제에 대한 연구 역시 진행되었다.¹⁶

SP와 고분자 사이의 구조 역시 SP의 활성화에 지대한 영향력을 미친다. SP를 PMMA의 메인 체인과 가교 브리지에 각각 위치시키고 고분자를 인장하면서 활성화를 비교한 연구 결과, 메인 체인에 위치한 경우 10%이하의 신율에서 활성화가 시작되는 데 반해, 가교 브리지에 SP가 위치하는 경우 활성화를 위해서는 20% 이상의 높은 신율이 필요함이 실험적으로 증명되었다.¹⁶ 또한, 고분자와의 화학 결합을 위한 SP의 작용기 위치도 기계-화학적 활성화에 큰 영향을 미친다. Meng Li와 그의 동료들은 SP 작용기 위치를 3가지(SP1, SP2, SP3)로 다르게 합성하였고, SP 작용기의 위치가 CO 결

합과 가까운 경우 힘 전달로 인한 SP 활성화가 가장 잘 일어난 것을 육안으로 확인하였다.¹⁷ 이에 대한 이론적 연구는 Craig와 그 동료들에 의해 진행되었다.¹⁸ 원자간력현미경(AFM)을 통해 SP의 활성화를 위한 힘이 수십 밀리 세컨드 스케일에서 직접 관측되었고, 그 결과 작용기의 위치가 다른 SP1과 SP2에 대해 각각 260과 240 pN의 활성화 힘이 필요함이 밝혀졌다.

고분자 내부 분자 수준에서의 힘 전달을 SP를 통해 규명하고자 하는 다양한 연구들도 함께 진행되었다. Moore와 그 동료들은 고분자 내부로 전달되는 힘의 탐색 도구로 SP를 사용하고, 폴리우레탄 고분자의 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트에 선택적으로 SP를 화학결합하였다.¹¹ 하드 세그먼트가 22 wt% 함유된 경우 고분자의 두 가지 상은 완전히 혼합되고 힘이 잘 분배되어서 SP 활성화 역시 균일하다고 확인되었지만, 하드 세그먼트가 40 wt% 이상인 경우 상분리 현상이 나타남에 따라 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트 각각에서 다른 활성화 정도가 관찰되었고 이는 각각의 상에 상이한 힘이 전달된다는 것을 시사하였다.

2.3.2 외적인 요인들

변형 속도는 SP뿐만 아니라 고분자 자체에도 지대한 영향력을 미치고, 따라서 다양한 관점에서 이해되어야 한다. 고분자 측면에서는 변형이 빠를수록 고분자가 단단해지고 따라서 동일한 신율을 늘리기 위해 필요한 힘이 증가한다. 즉, 분자 수준으로 전달되는 힘 역시 자연히 증가하고 이는 높은 SP 활성화로 나타날 것으로 쉽게 예상된다. 하지만 Kim과 그 동료들이 넓은 범위의 변형 속도(1.2×10^4 , 1.2×10^3 , 1.2×10^2 , 그리고 1.2×10^1 s⁻¹)에서의 실험한 결과에 따르면 PMMA 고분자에서 SP 활성화는 이와 정반대의 결과를 보여준다.¹⁹ 언뜻 의외의 결과로 보이지만 이 결과는 SP의 속도론적 특성의 중요성을 강조한다. 즉, 변형 속도가 빠를수록 SP는 활성화를 위한 충분한 시간을 가지지 못하고, 이런 측면에서 SP는 변형 속도에 따라 더 큰 힘을 받을 수도 있지만 충분한 활성 시간을 가지지 못해 결과적으로 낮은 활성 정도

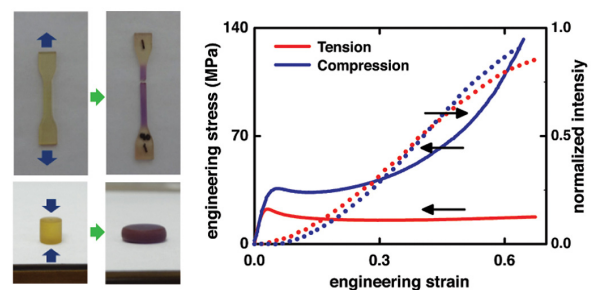


그림 4. 인장 혹은 압축에 따른 PMMA dog-bone 시편의 (a) 색 변화 및 (b) 스트레스-스트레인 곡선과 형광-스트레인 곡선; 변형 속도: 1.2×10^3 s⁻¹, 변형 온도: 90 °C.¹⁹

를 나타낸다.

힘에 의해 활성화되는 만큼 SP의 다양한 응력 모드에서의 반응성 및 거동은 오랫동안 중요한 연구 주제로 인식되어 왔다. 그림 4에서 보이듯이 SP의 활성화는 일반적으로 시편의 인장 혹은 압축 실험 중 형광 혹은 RGB의 세기 측정을 통해 분석되었는데, 인장/압축은 응력 모드에서 큰 부피 변화를 수반하는 팽창(dilatational)에 관련된 변형이다. 이에 반해 전단 실험은 부피 변화가 거의 없는 비틀림(deviatoric)에 관련된 변형을 유도하는 응력 모드로 Cassandra 및 그 동료들에 의해 부피 변화가 크게 수반되지 않아도 SP가 성공적인 활성화 됨을 확인하였다.²⁰ 또한 응력 완화 및 크리이프 실험 등을 통한 SP 활성화의 시간에 따른 변화가 광범위하게 연구되었다.²¹

온도 역시 고분자 자체뿐만 아니라 SP에도 동시에 영향을 미치는 중요 인자이다. Kim과 그 동료들은 PMMA 고분자에서 SP의 활성화 거동을 50도에서 110도까지 각 10도 간격으로 관찰하였고, 이를 통해 고분자에 가해진 힘과 분자 수준으로 전달된 힘을 비교하였다.¹⁹ 또한, 온도에 따라 SP-MC form 사이의 평형이 변하고 PMMA 시스템에서는 온도가 상승함에 따라 MC form이 조금씩 안정해 짐을 확인하였다. 이뿐 아니라 온도는 고분자 체인의 이동도를 증가시키는 수단으로 종종 사용되고, 이에 관한 다수의 SP 관련 문헌들이 발표되었다.

2.4 측정 및 분석방법

SP의 응력 감응은 기계-화학적 변화와 동반되는 색 혹은 형광 특성 변화를 측정하여 이루어진다. 고분자 내 SP는 자극이 없는 상태에서는 무색을 나타내지만, 힘/변위/응력 등 자극에 의해 분자 구조가 SP form에서 MC form으로 활성화되면서 보라색을 띠고 형광 특성을 나타낸다. 이러한 SP의 활성화는 분자 수준으로 전달되는 힘에 영향을 받는다는 이론적 고찰과 함께 광학적 분석을 정량화 도구로 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이런 관점에서 SP가 포함된 소재의 경우, 색 변화를 이용한 RGB 측정방법, 형광 특성을 이용한 full field fluorescence(FFF) intensity 측정방법, 그리고 흡광도 측정방법이 분석을 위한 주된 방법으로 사용되고 있다.²²

2.4.1 RGB 분석방법

SP가 포함된 소재에 압축 또는 인장 등 외력에 의한 변형이 증가됨에 따라 시편은 점점 진한 보라색으로 변하게 된다. 이러한 색 변화를 광학 카메라로 촬영하여 이미지화하고, 삼원색인 red(R), green(G), blue(B)의 비율을 계산하여 SP에 전달되는 힘의 크기를 색의 세기 변화를 통해 분석할 수 있다. 시편의 RGB의 비율은 광학 이미지로 측정된 RGB의 평

균값을 Grassmann's law에 기초한 식으로 ($rRC = R/(R + G + B)$, $rGC = G/(R + G + B)$, $rBC = B/(R + G + B)$) 나타내며,²³ RGB 비율의 변화로부터 외력이 SP 분자 수준으로 전달되는 정도를 정량화할 수 있다. RGB 측정법은 단순한 측정 플랫폼을 통해 쉽게 측정 가능하지만 철저히 통제된 실험 환경이 필요하며, 낮은 감도로 인해 외력의 정밀한 정량화에는 한계가 있다.

2.4.2 형광(Fluorescence) 분석방법

기계적 힘에 의해 활성화된 MC form은 SP form과는 달리 532 nm 파장 대역에서 강한 흡광 특성을 나타내고, 550-700 nm 파장 영역에서 강한 형광을 특성을 보인다. 이를 이용하여, 시편을 변형하면서 532 nm 레이저를 조사하여 방출되는 총 광자의 양을 CCD 센서를 통해 측정하면, 외부 힘이 SP에 전달되는 정도를 정량화할 수 있다. 이때, 측정된 형광값은 SP에 작용하는 분자 수준의 힘에 따라 증가하고, RGB 분석방법에 비해 높은 감도를 가지고 있어 정확한 측정이 가능하다. 그림 5에서 보여주는 광-기계학 장비를 통해 기계적인 실험과 동시에 형광 특성을 *in-situ*로 분석된다. 이를 통해 분자 수준으로 전달되는 nN 정도의 힘을 실시간으로 측정할 수 있고, 정량화 및 고분자 아키텍처에 따른 힘 전달 메커니즘 연구에 주요 방법으로 활발하게 사용되고 있다.

2.4.3 흡광도 분석방법

SP 분자는 기계적 힘에 의해 SP form에서 MC form으로 구조가 변화하면서 532 nm 영역에서 최대 흡광 세기의 변화를 동반한다. 따라서, 이 영역의 흡광 세기의 변화를 측정함으로써 SP 분자의 기계-화학적 활성화 정도를 확인할 수 있고 정량화 방법으로도 이용되고 있다.

3. 결론

본 리뷰에서는 SP 분자를 이용한 응력 감응형 고분자 소재에 대한 개괄적인 설명 및 그 분석방법, 그리고 응용 분야

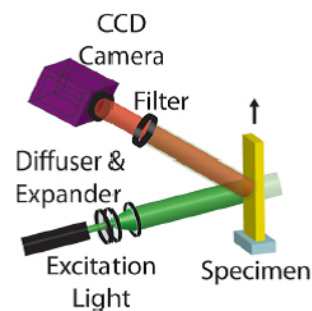


그림 5. 인장 실험 중 형광 세기의 실시간 측정을 위한 광-기계학 장비의 개요도.¹⁹

에 대해 살펴보았다. SP에 대한 연구는 기초적이고 동시에 핵심적인 물리적 현상을 이해하는 데 도움을 줄 것이고, 결과적으로 기계-화학적 분야에 대한 기초적이고 핵심적이며 포괄적인 지식의 토대를 마련하는 데 이바지 할 것이다. 또한 이러한 지식의 튼튼한 기반은 자가 복원 혹은 자가 강화 등 또 다른 영역으로의 발전 및 확대를 위한 징검다리 역할을 할 것이다. 이와 함께 SP 분자 자체 관점에서 소재의 응력 혹은 변형에 대한 센싱, 그리고 외부 장비의 도움 없이 자체적으로 손상 및 파손을 자가진단하는 능력은 실생활에 응용 가능한 다양한 소재의 역학 전달 연구 측면에서 큰 역할을 할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 리뷰는 산업통상자원부 산업소재핵심기술개발사업으로 지원된 연구결과입니다(10082586).

참고문헌

1. R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 148 (2014).
2. D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L.D. Cremer, D. Van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martínez, and S. R. White, *Nature*, **459**, 68 (2009).
3. C. K. Lee, D. A. Davis, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, and P. V. Braun, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 16107 (2010).
4. G. R. Gossweiler, G. B. Hewage, G. Soriano, Q. Wang, G. W. Welshofer, X. Zhao, and S. L. Craig, *ACS Macro Lett.*, **3**, 216 (2014).
5. M. E. Grady, B. A. Beiermann, J. S. Moore, and N. R. Sottos, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 5350 (2014).
6. H. Chen, F. Yang, Q. Chen, and J. Zheng, *Adv. Mater.*, **29**, 1606900 (2017).
7. M. Li, W. Liu, and S. Zhu, *Polymer*, **112**, 219 (2017).
8. L.-J. Wang, X.-J. Zhou, X.-H. Zhang, and B.-Y. Du, *Macromolecules*, **49**, 98 (2015).
9. C. K. Lee, C. E. Diesendruck, E. Lu, A.N. Pickett, P. A. May, J. S. Moore, and P. V. Braun, *Macromolecules*, **47**, 2690 (2014).
10. M. Li, W. Liu, Q. Zhang, and S. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 15156 (2017).
11. C. K. Lee, B. A. Beiermann, M. N. Silberstein, J. Wang, J. S. Moore, N. R. Sottos, and P. V. Braun, *Macromolecules*, **46**, 3746 (2013).
12. X. Fang, H. Zhang, Y. Chen, Y. Lin, Y. Xu, and W. Weng, *Macromolecules*, **46**, 6566 (2013).
13. G. Hong, H. Zhang, Y. Lin, Y. Chen, Y. Xu, W. Weng, and H. Xia, *Macromolecules*, **46**, 8649 (2013).
14. Q. Wang, G.R. Gossweiler, S.L. Craig, and X. Zhao, *Nat. Commun.*, **5**, 4899 (2014).
15. C.L. Brown, M.H. Barbee, J.H. Ko, H.D. Maynard, S.L. Craig, *J. Chem. Educ.*, **94**, 1752 (2017).
16. B. A. Beiermann, D. A. Davis, S. L. Kramer, J. S. Moore, N. R. Sottos, and S. R. White, *J. Mater. Chem.*, **21**, 8443 (2011).
17. M. Li, Q. Zhang, and S. Zhu, *Polymer*, **99**, 521 (2016).
18. G. O'Bryan, B.M. Wong, J.R. McElhanon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 1594 (2010).
19. J. W. Kim, Y. Jung, G. W. Coates, and M. N. Silberstein, *Macromolecules*, **48**, 1335 (2015).
20. C. M. Kingsbury, P. A. May, D. A. Davis, S. R. White, J. S. Moore, and N. R. Sottos, *J. Mater. Chem.*, **21**, 8381 (2011).
21. C. M. Degen, P. A. May, J. S. Moore, S. R. White, and N. R. Sottos, *Macromolecules*, **46**, 8917 (2013).
22. M. Li, Q. Zhang, Y.-N. Zhou, and S. Zhu, *Prog. Polym. Sci.*, **79**, 26 (2018).
23. J. Schanda, *Colorimetry: Understanding the CIE System*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.