

고분자 기반 자가치유 복합소재

Polymer Based Self-Healing Composites

안석훈 · 정용채 · 문병준 · 박민 | Seokhoon Ahn · Yong Chae Jung · Byung Joon Moon · Min Park

¹Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology,
Wanju-gun, Jeonbuk 565-905, Korea
E-mail: ahn75@kist.re.kr

1. 서론

자가치유(self-healing)가 가능한 소재 개발은 인류가 사용하는 모든 소재 분야에 커다란 파급효과를 줄 수 있는 분야이다. 기존에는 손상이 생기면 접착제나 용접 같은 수리방법을 이용하여 기능을 복원시켰으나 가까운 미래에는 간단한 외부 자극으로 자가치유가 일어나거나 더 나아가서는 스스로 복원이 일어나는 소재를 사용한 상품들이 나올 것이다. 이 자가치유분야는 2006년 이후부터 관련 논문수가 급증하는 등 세계적으로 이미 그 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히, 유럽과 미국을 중심으로 분자수준의 자가치유 시스템을 개발하는 연구실 규모의 연구에서부터 자가치유 콘크리트 개발 등 거대산업 분야에까지 상당한 규모의 연구비와 시설 투자가 되고 있다. 그에 반해, 국내에서는 이 분야에 대한 관심 부족과 소규모의 연구비 투자 등으로 선진국과 기술력 격차가 벌어지고 있는 상황이다. 그러나 복합소재를 이용한 자가치유 소재 개발분야는 아직 그 격차가 크지 않고, 복합소재의 특성상 발전 가능성이 많기 때문에 단시간에 기술력을 따라가 우리나라에서도 이 분야를 선도할 가능성이 크다.

이에 본 특집에서는 고분자 기반 자가치유 복합소재의 최근 연구 개발 동향에 대해 소개하고자 한다. 특히, 나노카본 연구가 활발한 국내 상황을 비추어 보았을 때 나노카본을 이용한 자가치유 복합소재 분야에 대해 더 중점적으로 다루고자 한다.

2. 본론

복합소재는 두 종류 이상의 재료를 조합하여 단일 재료로는 얻기 힘든 특성을 가진 새로운 재료이다. 다양한 조합으로 원하는 특성을 크게 향상시킬 수 있기 때문에 연구가 활발히 이루어지고 있는 분야이기도 하다. 본론에서는 자가치유 기능을 가지는 복합소재의 연구 동향과 가능한 응용성 등에 대해 논하고자 한다. 특히, 그래핀,

Author



안석훈

1998 한양대학교 (학사)
2000 한양대학교 (석사)
2000-2005 동화약품중앙연구소(선임연구원)
2011 University of Michigan (박사)
2011-2012 Columbia University (Post-Doc.)
2013-현재 한국과학기술연구원
복합소재기술연구소 선임연구원



문병준

2011 성균관대학교 (학사)
2013 포항공과대학교 (석사)
2013-현재 한국과학기술연구원
복합소재기술연구소 연구원



정용채

2000 경일대학교 (학사)
2003 건국대학교 (석사)
2007 건국대학교 (박사)
2007-2012 Shinshu University (Post-Doc.)
2012 Shinshu University (부교수)
2012-현재 한국과학기술연구원
복합소재기술연구소 선임연구원



박민

1985 서울대학교 (학사)
1987 서울대학교 (석사)
1994 서울대학교 (박사)
1996-1997 University of Michigan (Post-Doc.)
1987-현재 한국과학기술연구원 책임연구원

탄소나노튜브, 그래핀옥사이드 같은 나노카본물질을 이용한 자가치유 복합소재에서 나노카본물질의 자가치유 과정에서의 역할 등에 대해 논의함으로써 이를 이용한 다른 자가치유 복합소재의 개발을 기대해본다.

2.1 그래핀 기반 자가치유 복합소재

그래핀은 기계적 강도의 우수함과 동시에 커다란 파이전자 공액 시스템을 가짐으로써 상당수의 고분자와 상호 공존성이 좋기 때문에, 복합체의 기계적 강도를 높이기 위한 충전제로 사용되는 경우가 많다.^{1,2} 또한, 그래핀은 뛰어난 전기 및 열전도성,^{3,4} 화학안정성 그리고 마이크로파와 적외선 흡수능력을 가지고 있다.^{5,6} 이러한 특성들을 이용하여 Nankai 대학 Chen 교수팀에서는, 다층 그래핀과 폴리우레탄 고분자를 적절한 비율로 섞어 만든 고분자 복합체를 자가치유 시스템에 도입하였다.⁷ 다층 그래핀은 변형된 아크방전 방법을 이용하여 합성하였고, 고분자 복합체는 다양한 함량(0~8 wt%)의 다층 그래핀과 폴리우레탄을 *N,N*-Dimethylformamide(DMF) 용매를 이용하여 섞은 후, 용매를 모두 제거하여 균일한 복합체 필름을 제작하였다. 해당 공정을 통해 만들어진 고분자 복

합체의 자가치유 특성을 평가하기 위해 면도날을 이용하여 균열을 형성한 후, 적외선 조사, 전기적 및 전자기파 처리 공정을 진행하였다(그림 1). 균열 전과 자가치유 과정 후 필름의 SEM 이미지에서 보이듯이 3가지 자가치유 과정 모두에서 균열이 거의 사라지는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상들은 그래핀의 함량이 1~5 wt% 이상 되어야 급격히 일어난다는 것을 그림 2에서 보여주고 있다. 먼저, 적외선 조사의 경우 ~0.2 W/cm²의 출력밀도로 진행하였으며 1 wt% 이상의 그래핀을 첨가하였을 때 98% 이상의 자가치유 특성을 보임을 확인하였고, 최저 공정 시간의 경우 5 wt%의 그래핀을 첨가하였을 때 대략 200초의 시간이 소모되었음을 확인하였다. 해당 자가치유 방식은 다음과 같은 메커니즘을 예상할 수 있는데, 그래핀의 탁월한 적외선 흡수능력 및 열전도성 특성의 영향으로 다층 그래핀에서 흡수한 적외선으로 생성된 열에너지가 폴리우레탄에 효과적으로 전달되었을 것이다.⁵ 그러므로 다층 그래핀의 경우 나노스케일의 열 공급처 역할을 함과 동시에 자가치유 특성에 필요한 에너지를 형성하여 이를 폴리우레탄에 전달하는 매개체의 역할을 한다고 볼 수 있다. 따라서, 적외선에 노출된 고분자 복합체가 빠르고 균일하게 가열되고, 그 후 균열된 곳의 계면에 폴리우레탄의 체인들이 확산되어 채워짐으로써 자가치유가 일어나게 된다. 두 번째 자가치유 방식은 그래핀의 탁월한 전기전도성 성질을 이용한 시스템으로 양극과 음극을 통해 적절한 전압을 가하는 방식인 전기적 처리 공정이다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 4 wt% 이하에서는 균열이 회복되지 않았으며 다층 그래핀의 함량 및 전압 인가 시간이 늘어날수록 98% 이상의 균열 회복에 필요한 인가전압 값이 낮아짐을 알 수 있다. 해당 시스템에서 다층 그래핀은 전기적 에너지를 열로 전달하기 위한 전도성 네트워크로서 활용된 것인데,^{6,8} 균열이 생긴 부분에서 상대적으로 높은 저항에 의해 많은 열이 발생하게 되고, 발생된 열은 자가치유 현상을 유발하게 된다.⁹ 세 번째 자가치유 방식은 그래핀의 높은 전자기파 흡수능력을 이용한 방식이다. 해당 자가치유 시스템을 평가하기 위해서 800 W의 소비전

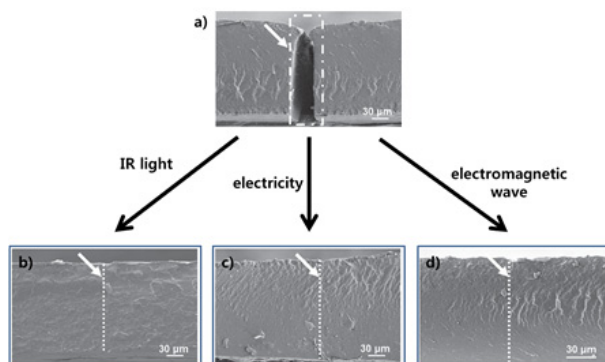


그림 1. 그래핀-polyurethane 복합소재가 3가지 각기 다른 방법에 의해 자가치유가 일어나는 SEM 이미지를 보여주고 있다. (a) crack을 낸 직후, (b) 적외선 조사 후, (c) 필름에 전압을 가한 후, (d) electromagnetic wave 조사 후를 각각 보여주고 있다.⁷

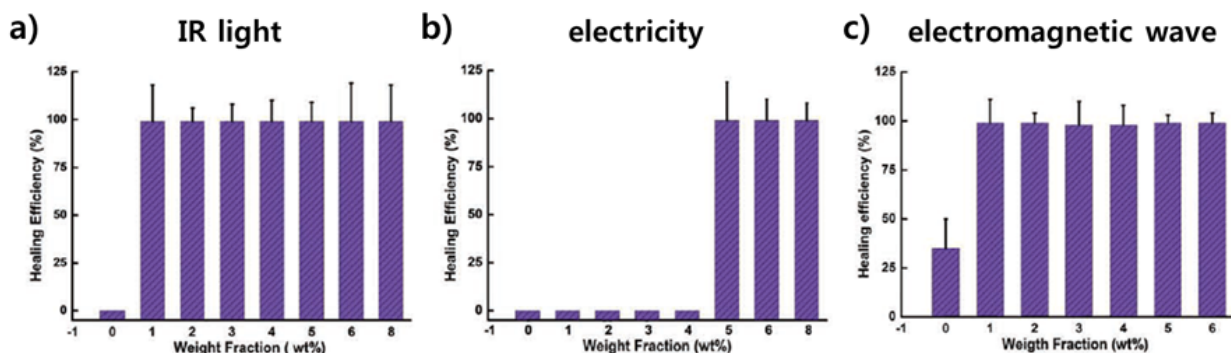


그림 2. 각 자가치유 메커니즘에서 그래핀의 함량에 따른 자가치유 효율을 보여주고 있다.⁷

력과 2.45 GHz의 발진주파수를 가지는 마이크로파 오븐에서 발생한 전자기파를 이용하였다. 전자기파 자가치유 공정은 폴리우레탄에 1 wt% 이상의 다층 그래핀을 첨가한 것 만으로도 98% 이상의 균열을 회복할 수 있음을 확인하였고, 첨가량을 증가할 경우 공정시간 또한 줄일 수 있음을 확인하였다. 이러한 자가치유 공정은 넓은 면적의 파이전자 공액 구조를 가지는 그래핀이 전자기파를 흡수할 경우에 생성되는 쌍극자의 일그러짐 현상에 의해 발생하는 열을 이용해 고분자 복합체가 자가치유되는 메커니즘을 가진다.¹⁰

2.2 그래핀 옥사이드(GO) 기반 자가치유 복합소재

그래핀 옥사이드(GO)는 그래파이트를 산화시켜서 그래핀의 층과 층사이의 강한 상호작용을 없애는 용액공정을 통해서 얻어지는 물질을 말한다. 그래핀이 산화됨으로써 에폭시(C-O-C), 하이드록시(-OH), 카르복실산(-COOH) 등의 기능이 끝단이나 표면 위에 생성되기 때문에 GO는 물에도 분산이 잘 될 정도로 hydrophilic한 성질을 가지게 된다. 이러한 성질을 이용하여 자가치유 복합소재를 개발하는 연구들이 진행되고 있다. GO와 poly(acryloyl-6-aminocaproic acid) (PAACA)를 이용하여 향상된 기계적 성질과 자가치유 성능을 가지는 hydrogel 복합소재를 Huai-Ping Cong과 Shu-Hong Yu 연구팀에서 개발하였다(그림 3).¹¹ Ca²⁺ 이온이 PAACA와 GO의 산소가 포함된 그룹들과 coordination을 형성하여 3차원 cross-linked 네트워크를 만들고, 또한 PAACA와 GO의 수소결합을 통해 pH에 감응하는 자가치유 복합소재를 개발하였다(그림 4). 이렇게 만들어진 복합소재는 stretchable한 성질을 가지고 있어서 drug delivery 분야에 적용이 가능하다고 보고하였다.

수소결합은 분자간의 비공유결합 상호작용 중에서도 그 결합력이 강하기 때문에 보통 분자의 self-assembly에서 그 구조를 결정하는 큰 요소로 작용한다. 이러한 성질은 앞서 소

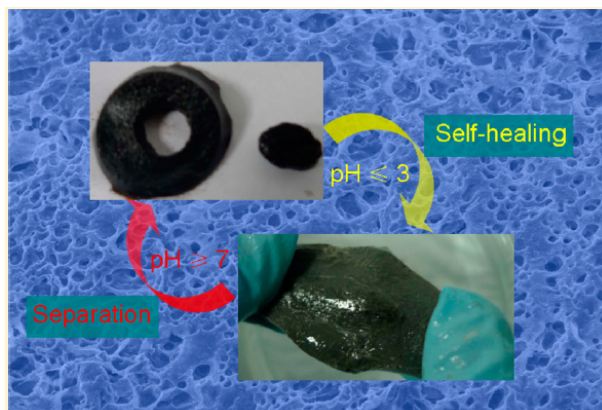


그림 3. pH에 감응하며 늘어나는 성질이 있는 PAACA/GO 하이드로겔을 이용한 자가치유 복합소재를 보여주고 있다. 이러한 물질은 약물전달 등에 응용될 수 있다.¹¹

개된 초분자 자가치유 고분자에서도 언급하였듯이 자가치유 소재 개발에 있어서 아주 중요한 메커니즘의 하나로 쓰이고 있다. 특히, 자가치유 성능은 일반적으로 강한 수소결합을 할 수 있는 기능기들이 무작위 적으로 여러 곳에 분포되어 있을 때 향상되는데, 이는 GO의 화학적 특성과도 일치한다. 이러한 특성을 응용하면 다양한 자가치유 복합소재를 개발할 수 있다.

2.3 자가치유 기능이 도입된 소재에서의 복합소재의 역할

복합소재는 전자소재의 한 부분으로써 쓰여질 수 있는데 자가치유의 기능이 도입되면 플렉서블한 소재에서 생길 수 있는 작은 손상들을 복구함으로써 수명을 늘리고 그 응용분야를 확대시킬 수 있다. 스탠포드 대학의 Zhenan Bao 연구팀에서는 반복적이고 상온에서 자가치유가 일어나는 복합소재를 이용하여 전자피부에 응용할 수 있다고 발표 하였다.¹² 이 연구팀에서는 수소결합이 가능한 그룹을 많이 가지고 있는 올리고머와 Ni 나노입자를 복합화 하여 높은 전도도를 보이면서도 자가치유가 일어나는 시스템을 이용하였다. 올리고머의 말단에 존재하는 유레아 그룹은 사슬 간 수소결합을 통한 네트워크를 형성시키고, 상온에서 자가치유 성능이 나타나게 한다. 또한, 올리고머의 수소결합이 가능한 기능기들은 Ni 나노입자의 hydrophilic한 표면 성질과의 상호작용으로 골고루 Ni 나노입자를 분산시키는 역할도 한다(그림 5). 이렇게 형성된 복합소재는 40 Scm⁻¹의 높은 전도도를 보이고 압력에 반응하기 때문에 인공적인 전자피부로 응용될 수 있다. 이 연구팀은 이 복합소재를 이용하여 전자피부로 응용이 가능하다는 것을 그림 6에서 보여주고 있다. 복합소재를 구부리게 함으로써 눈에서 빛이 나오게 할 수 있고, 손에 압력을 가함에 따라 가슴에 있는 전구의 빛의 세기가 세지는 것을 보여주고 있다. 이 논문에서 보여주었듯이 자가치유 기능이 추가된 복합소재의 응용성은 무궁무진하다고 할 수 있다.

정보화 시대에서 스마트 폰의 폭발적인 공급으로 인하여 우리는 언제, 어디서든지 원하는 정보를 쉽게 얻고 가공할 수 있다. 이에 따라 배터리 성능도 점차 향상되고 있으며, 최근 자가치유 시스템을 활용한 새로운 개념의 에너지소재 개발에 관한 연구결과가 발표되어 주목 받고 있다. 만일 사용하고

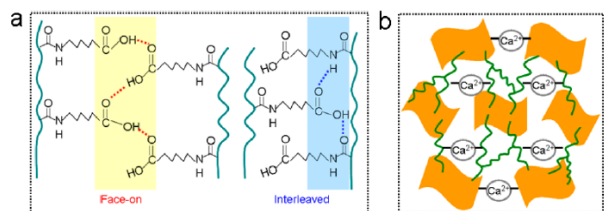


그림 4. (a) PAACA 사슬간의 수소결합을 보여주는 모식도이다. (b) GO/PAACA 하이드로겔의 어셈블리 메커니즘을 보여주는 모식도이다.¹¹

있는 스마트 기기의 배터리에 갑작스런 문제가 발생하거나 교체할 수 없는 일체형 기기일 경우에 배터리의 문제발생은 심각한 문제가 아닐 수 없다. 이러한 문제는 단순하게는 사용상의 불편을 주기도 하지만 반복적인 고장으로 인하여 전체 장치의 고장을 유발할 수도 있다. 이러한 문제에 대한 해결책으로 최근 싱가포르의 Xiaodong Chen 연구팀에서는 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)를 이용하여 기계적, 전기적 자가치유가 가능한 supercapacitor를 개발하였다.¹³ 본 연구에서는 위에서 언급한 올리고머와 TiO₂ 나노입자를 자가치유층으로 사용하고 그 표면 위에 기능화된 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)를 뿌림으로써 기계적, 전기적으로 매우 안정하면서도 자가치유가 가능한 유연하게 휘어지는 supercapacitor를 개발하였다(그림 7). 외부의 자극에 의하여 손상을 받더라도 자가치유층이 원래의 구조로 다시 자가치유됨으로써 소재의 수명을 연장시킨 연구결과라 할 수 있다(그림 8). 특히 TiO₂의 함량에 따라서 supercapacitor의 기계적 물성은 향상 되었으며,

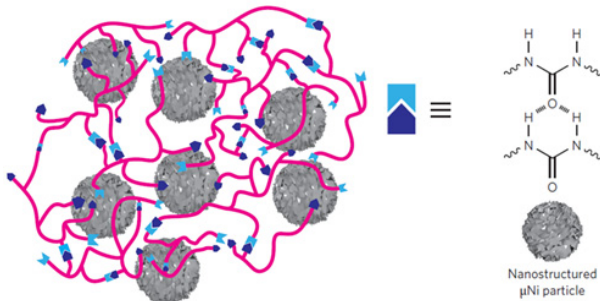


그림 5. 자가치유 복합소재 구조 모식도를 보여주고 있다. 올리고머 끝단에 수소결합을 할 수 있는 그룹이 위치하게 함으로써 자가치유 성능이 나오게 되고 hydrophilic한 Ni 나노입자의 표면성질과의 작용으로 나노입자의 분산도를 높게 한다.¹²

반복적으로 절단과 접합을 하여도 그 특성이 유지됨을 확인 하였다. 이 연구팀은 한 매체에 “이 자가치유 supercapacitor의 성공적인 제조는 미래의 에너지 저장 장치의 수명을 확장하고 안전특성을 강화할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.”라고 설명하고 있다.

3. 결론

지금까지 고분자기반 자가치유 기능을 가지는 복합소재와 소자에 대해 소개하였다. 자가치유가 응용될 수 있는 분야는 아주 폭 넓기 때문에 그 응용 분야에 맞추어 자가치유 시

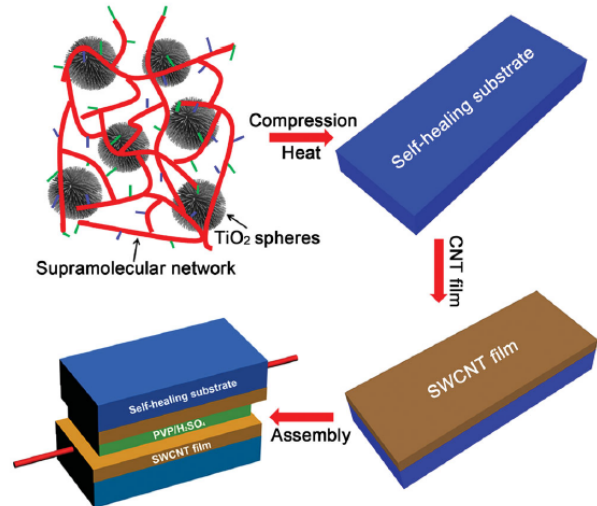


그림 7. 자가치유 supercapacitor의 구조를 보여주고 있다. 자가치유 소재로는 수소결합이 가능한 올리고머와 TiO₂ 입자가 분산되어 있는 복합소재를 사용하였다. CNT 필름은 자가치유표면 위에 코팅되어 있고, 샌드위치 구조로 최종 supercapacitor 구조를 만들었다.¹³

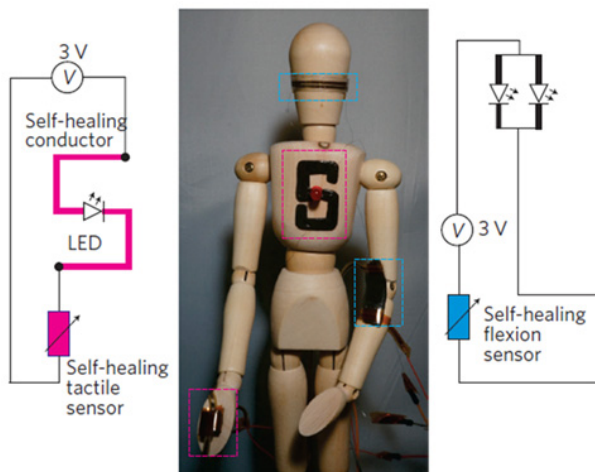


그림 6. 자가치유 복합소재를 전자센서 피부로 응용하였다. 안쪽 팔꿈치를 구부리면 눈에서 빛이 발생하고, 굽힘의 정도에 따라 빛의 세기를 조절할 수 있다. 촉각센서로 쓰이는 오른쪽 손은 압력을 가할 수록 가슴에 위치한 전구의 빛이 강해진다.¹²

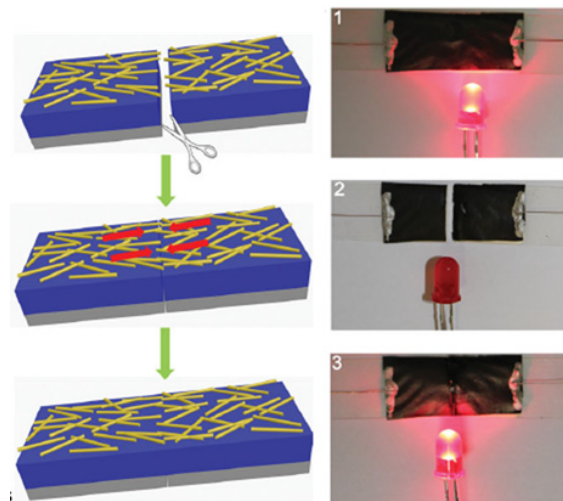


그림 8. 자가치유방법을 보여주는 모식도(왼쪽)와 실제 적용 되었을때의 모습이다(오른쪽). 자가치유층이 복원됨으로써 전체 소자의 성능이 다시 살아나는 것을 보여주고 있다.¹³

시스템을 디자인하고 적용해야 한다. 하지만, 아직도 연구·개발된 복합소재 자가치유 시스템은 많지 않은 실정이다. 이런 소재가 가까운 미래에는 산업 전반에 걸쳐 커다란 영향을 줄 것이 명백하기 때문에 국내에서도 이 분야에 대해 많은 관심을 가지고 연구가 진행되어야 한다. 다행스럽게도 자가치유 복합소재 분야에서의 기술격차는 크지 않기 때문에 더 늦기 전에 국가적인 차원에서 투자가 이루어져야 한다고 생각한다.

참고문헌

1. J. Liang, Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, T. Guo, and Y. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2297 (2009).
2. M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. H. Song, Z. Z. Yu, and N. Koratkar, *Acs Nano.*, **3**, 3884 (2009).
3. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.*, **8**, 902 (2008).
4. D. Sui, Y. Huang, L. Huang, J. Liang, Y. Ma, and Y. Chen, *Small*, **7**, 3186 (2011).
5. J. Liang, Y. Xu, Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, F. Li, T. Guo, and Y. Chen, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 9921 (2009).
6. X. Sun, Z. Liu, K. Welscher, J. T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric, and H. Dai, *Nano Res.*, **1**, 203 (2008).
7. L. Huang, N. Yi, Y. Wu, Y. Zhang, Q. Zhang, Y. Huang, Y. Ma, and Y. Chen, *Adv. Mater.*, **25**, 2224 (2013).
8. M. Yoonessi and J. R. Gaier, *Acs Nano.*, **4**, 7211 (2010).
9. K. A. Williams, A. J. Boydston, and C. W. Bielawski, *J. R. Soc. Inte.*, **4**, 359 (2007).
10. Y. Fan, H. Yang, M. Li, and G. Zou, *Mater. Chem. Phys.*, **115**, 696 (2009).
11. H.-P. Cong, P. Wang, and S.-H. Yu, *Chem. Mater.*, **25**, 3357 (2013).
12. B. C. Tee, C. Wang, R. Allen, and Z. Bao, *Nature Nano.*, **7**, 825 (2012).
13. H. Wang, B. Zhy, W. Jiang, Y. Yang, W. R. Leow, H. Wang, and X. Chen, *Adv. Mater.*, DOI: 10.1002/adma.201305682 (2014).