

고분자 전해질의 구조와 자기조립

양성운

1. 고분자 전해질의 구조와 특성

1.1 고분자 전해질이란

고분자 전해질(polyelectrolyte)은 물에 용해가 되어 양전하 또는 음전하를 띠는 고분자들을 일컫는 말이다. 생태계에 존재하는 많은 고분자 물질 즉, DNA나 RNA, 단백질 등이 모두 이에 속하고, 합성고분자들도 설펜기로 치환된 폴리스티렌이나 폴리아크릴산 등의 음전하고분자(polyanions)들과 폴리알릴아민히드로산, 폴리아이신 등의 양전하고분자(polycations)들과 같이 다양한 종류가 있다. 또한 같은 음전하고분자 중에서도 폴리스티렌 설펜산과 같은 종류는 모든 pH조건에서 이온화된 상태를 유지하는 반면 폴리아크릴산 종류는 이온화의 정도가 pH의 영향을 받는다. 후자의 경우를 특히 약전해질고분자(weak polyelectrolytes)라고 분류한다. 몇 가지 고분자 전해질의 예를 **그림 1**에 소개하였다. DNA와 단백질 같은 바이오 고분자의 경우에도 이 전해질로서의 성질에 착안한 전기영동이라는 하전량에 따른 혼합물 분리법이 개발되는 등 고분자 전해질에 대한 이해는 바이오 고분자에 적용되는 많은 기술발전에 중요한 역할을 해왔다.

그런데, 단순한 저분자 전해질에 비하여 고분자 전해질은 용해되어 이온화가 될 때 전하가 용액 내에서 완전히 분산되지 못하고 고분자 사슬을 이루는 화학적인 결합에 의해 구속되는 차이가 있다. 고분자 전해질에서의 이러한 전하집중을 “Manning condensation” 또는 “Manning effect”라고 부르는데, 이로 인한 고분자 사슬내의 정전기적 반발에 의해 사슬의 형태를 결집된 코일(compact coil)에서 펼쳐진 코일(extended

open coil)형태로 변화시키는 동력이 된다.¹ 또한 이온화된 사슬 주변에는 짝 이온들이 존재하게 되는데, 이 이온들이 정전기적인 반발력을 차단하는 효과를 가져올 수 있다(screening effect). 따라서 고분자 전해질용액의 이온세기 또한 고분자 전해질의 형태변화에 중요한 역할을 하는 요소이다. 그리고 고분자 전해질의 주사슬은 주로 메틸렌 기의 반복된 구조로서 소수성을 띠고 있어서 단위체 구조들을 소수성 상호작용으로 끌어당기므로 정전기적 반발력의 영향과 경쟁하는 역할을 한다.²

이러한 사슬구조 내의 여러 가지 상호작용의 복잡성 때문에 고분자 전해질의 사슬 구조가 이온화에 따라 형태적 변화가 일어난다는 것은 일반적으로 받아들여지고 있으나 세부적으로 변화형태와 그 스케일에 대해서는 상당히 다른 견해들이 대립하고 있다. 초기의 고분자 연구가들에서부터 고분자 전해질의 사슬구조가 이온화의 영향을 크게 받으며 이온화가 극대화되었을 때는 마치 막대구조(rod-like conformation)와 같이 변한



양성운

- 1987 이화여자대학교(학사)
- 1991 이화여자대학교(석사)
- 1993 한국화학연구원 연구원
- 1994 한국과학기술연구원 연구원
- 1996 Polytechnic University, Brooklyn, 재료화학(박사)
- 2000 MIT 재료공학과(Post-doc.)
- 2002 MIT 재료공학과 Senior Postdoc
- 2003 Saoirse Corporation, USA, Director
- 2004 ~ 현재 충남대학교 신소재공학부 (고분자전공) 조교수

The Effect of Conformational Change of Polyelectrolytes on Their Self Assembly Structures

충남대학교 신소재공학부 고분자전공(Sung Yun Yang, Division of New Materials Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-764, Korea) e-mail:sungyun@cnu.ac.kr

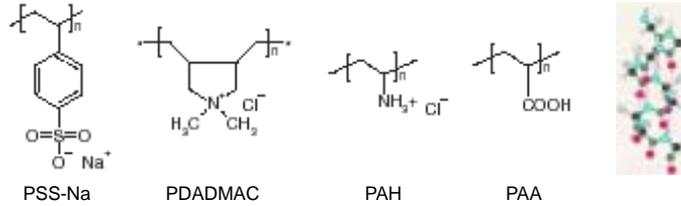


그림 1. 몇 가지 고분자 전해질의 화학적 구조들의 예.

다는 주장과, 실험측정치로는 사슬구조의 지속 길이 (persistence length)에서 큰 변화를 볼 수 없었다는 상당히 엇갈리는 주장이 오늘날까지도 거듭되고 있다.^{3,4} 이러한 문제는 실험을 수행하는 환경의 차이 즉, 사용하는 고분자 전해질의 성질의 차이, 실험 측정기기의 측정범위의 차이 등에서 유발되는 경우도 있으나 고분자 전해질의 특성적 복잡성에 기인한다고 할 수 있다. 고분자 전해질의 연구에서 시뮬레이션 등으로 추정하는 방법 등에서는 염을 완전히 배제하는 salt-free 상태로 주로 이루어지며, 실제 이온화의 실제적인 환경은 고분자 전해질의 농도나 염의 농도 등에 상당한 영향을 받는다. 또한 고분자로서 가지는 단순한 정전기적인 상호작용 이외의 작용들(소수성 상호작용, 수소결합, columbic force 등)의 영향이 단순 전해질의 경우나 비전해질 고분자들과 다르게 적용될 수 밖에 없으며, 작용기의 화학적 구조에 따라서도 고분자의 결사슬에서의 상호작용이 사슬구조 전반에 미치는 영향도 배제할 수 없다. 그림 2는 최근의 논문발표를 근거로 한 피브로넥틴(fibronectin)이라는 거대분자 단백질의 접힘 기작(folding mechanism)에 관한 도식도이다.⁵ 그림 1에서는 단백질의 입체구조가 염의 농도(그림에서는 NaCl 농도) 즉 이온 세기의 영향과, 수소결합에 영향을 주는 urea 농도 등의 환경변화에 따라 접힘(folding)-펼쳐짐(unfolding)-재접힘(refolding) 등을 반복하면서 상당히 다르게 변화하는 과정을 보여주고 있다. 예를 들면, 처음 자연상태의 단백질이 염이 있는 상태에서(그림 2의 1번 상태, native protein) 소수성 부분들이 부분적인 응집체를 이루는 있는 목걸이와 같은 구조이다가 상태 2로 반발력에 의해 펼쳐진 사슬형태(extended coil)로 된 다음엔 다시 처음과 유사한 조건을 주었을 때는 처음 상태와는 다른 응집한 globule 상태로 변화하는 구조를 나타낸다. 그리고 단백질을 용액 내에 염이 없는 상태로 전이 실험(그림 2의 4, 5, 6번 상태)을 거친 후에, 초기 상태와 같은 조건으로 염을 첨가한 경우(그림 2의 7번 상태)에는 자연상태와는 매우 다른 응집체가 없는 사슬형태(open coil)를 이룬

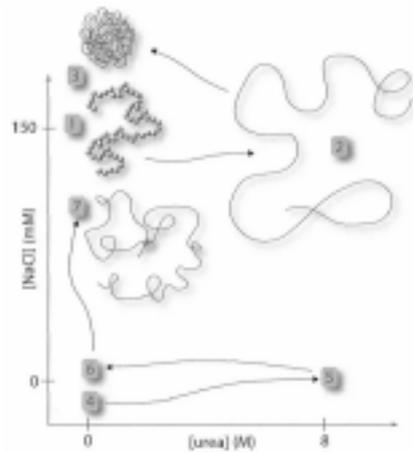


그림 2. 피브로넥틴(fibronectin)의 시료 처리과정에 따른 형태구조.⁵

표 1. Measured Radius of Gyration for the Four Samples in Salt-Containing Solution

		$R_g(\text{\AA})$
Sample 1	Native condition	153 ± 2
Sample 2	Unfolded in 8 M urea solution	300 ± 10
Sample 3	Refolded in salt-containing solution	88.5 ± 3.5
Sample 4	Refolded in salt free solution with added salt	220 ± 5

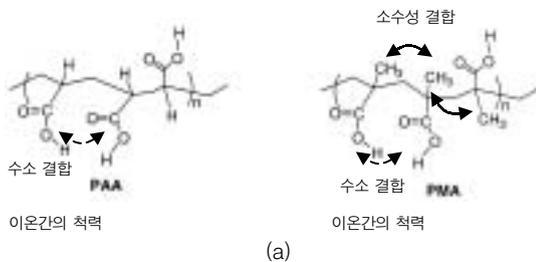
다고 이 실험결과를 제시하고 하고 있다.⁵ 또한 이러한 과정 중의 단백질 사슬의 평균크기와 관련된 관성반지름(R_g)의 변화도 상당히 크게 일어남을 보여준다(표 1).

단백질의 기능이 그의 입체구조에 크게 영향을 받음은 이미 잘 알려져 있으나 구체적인 접힘-펼쳐짐 현상의 기작은 각 단백질 종류마다 밝혀져야 할 부분이다. 단백질이 고분자 전해질의 일종임을 감안할 때, 일반 고분자 전해질을 이용한 화학적 구조와 조성에 따른 입체적 형태에 대한 연구는 복잡한 단백질의 기능을 이해하는데 도움이 될 수 있을 것이다.

1.2 힘의 균형·이온결합이나 소수성 상호작용이나 앞서 고분자 전해질의 형태변화가 여러 상호작용의

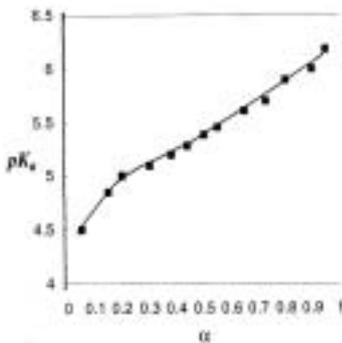
지배를 받는다고 했는데, 특히 소수성 상호작용과 이온간의 척력의 경쟁반응의 결과로써 사슬구조가 복잡한 형태변화를 일으킬 수 있다. 이러한 현상은 고분자 전해질의 형태변화에 대한 초기의 연구방법으로써 많이 사용되어온 산화환원 적정법에 의한 결과들에서 발견되었는데, 아주 비슷한 구조를 가진 고분자 전해질 사이에서도 소수성 작용의 영향으로 상이한 적정곡선을 보여주어 다른 종류의 상 전이가 일어나는 것이라고

보고하였다. 그 대표적인 예가 Katchalsky, Leyte와 Mandel 등의 연구자들에 의한 폴리아크릴산(PAA)과 폴리메타크릴산(PMA)의 비교라 할 수 있다.^{6,7} PMA와 PAA의 이온화 정도에 따른 가시적 이온화 상수(pK_a)의 의존도를 나타낸 **그림 3**을 보면 두 고분자 전해질의 차이를 알 수 있다. 이 그래프는 Hender-son-Hasselbalch 식을 고분자 전해질에 맞춰 변형한 식 (1)⁶에 의해 얻은 것이다.



$$pK\alpha = pH - n \log \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \quad (\alpha \text{ degree of ionization}) \quad (1)$$

두 고분자의 차이는 **그림 3(a)**에서 보이듯이 PMA가 가지고 있는 PAA의 수소대신 치환된 메틸기로서, 이 메틸기들간의 소수성 상호작용이 적정곡선에서 PAA처럼 연속적인 이온화가 일어나지 않고 일정 pH 영역에서는 pK_a 값이 변화하지 않고 정체되어있는 이온화 평형상태를 가지게 하는 특이성을 보인다(**그림 3(c)**). 이러한 전이상태는 소수성으로 응집된 사슬형태와 확장된 사슬구조와의 빠른 상호전환을 통한 평형상태라는 견해가 대체로 설득력 있게 받아들여지고 있다.⁸ 즉 **그림 3(c)**에서 pH 값이 5.4 근방에서 소수성기들이 상호작용으로 뭉치려고 하는 힘이 이온간의 반발력을 상쇄시키는 역할을 한다는 것이다. 이러한 힘의 균형이 수용액 안에서 고분자사슬이 극미세구조의 소수성 pocket을 이루게 하고 특히 수용액 내에 소수성 분자가 존재할 때 그 분자 주변을 둘러싸는 cage를 만든다는 연구결과들이 발표되었다.⁹



이러한 연구들에는 친수성 시스템 안에서의 소수성 형광체의 소광(quenching)이 고분자 전해질의 소수성 cage 효과에 의해 줄어드는 현상을 연구한 결과들과^{9,10} 고분자 전해질 수용액에서 소수성 광학이성질체의 라세미 반응이 소수성 cage에 의해 감속되는 현상을 연구한 결과들이 있다.¹¹ 또한 소수성 바구니(cage)를 이루는 현상을 이용하여 host-guest complexation에 의한 on/off 시스템이나¹² pH 자극에 반응하는 지능형 시스템을 구현한 연구결과들도 있었다.¹³

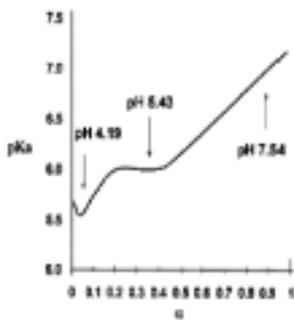


그림 3. (a) 폴리아크릴산(PAA)과 폴리메타크릴산(PMA)의 화학적 구조와 (b) 폴리아크릴산(PAA)와 (c) 폴리메타크릴산(PMA)의 이온화와 pK_a 값을 나타낸 적정곡선(첨가된 염은 없는 상태).⁸

On/off 시스템 구현의 예는¹² 고분자 전해질로 형성된 소수성 cage와 단분자 소수성 화합물 사이의 복합체 형성의 경쟁반응을 이용한 것인데, 경쟁물질로서 사이클로덱스트린(cyclodextrin, CyD)이 사용되었다. 사이클로덱스트린(CyD)은 소수성인 내부 공동과 친수성인 외부부의 도넛(donut) 구조를 가진 화합물로서 그 특성상 물에 녹기 힘든 화합물을 만나 그 화합물의 크기

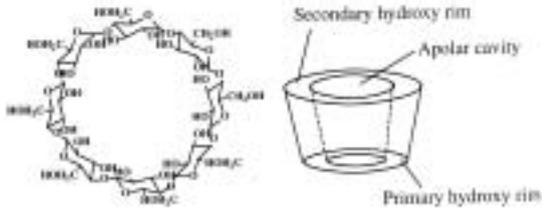


그림 4. 사이클로덱스트린(CyD)의 구조, 위에서 내려다 본 평면적 구조와 비극성 내부공간(apolar cavity)과 극성 원형틀(polar rim)을 나타낸 입체구조.

가 맞으면 자신의 소수성 공동(cavity)으로 감싸는 특성이 있다. 따라서 CyD는 소수성 약물이 물에서 침전되지 않게 하는 용제로 사용이 되어왔다(그림 4). CyD는 또한 키랄(chiral) 화합물과 결합체를 이루면 그 키랄 화합물의 광학적 신호가 증폭되는 유도 원형 이색성(induced circular dichroism)을 나타내도록 하는 특성이 있다.

아래의 결과는 이러한 CyD의 성질을 이용한 고분자 전해질의 pH 변화에 따른 형태변화를 연구한 실험의 결과이다. 이 실험에서는 앞서 소개되었던 PMA를 이용하여 소수성 키랄 화합물을 고분자의 결사슬에 소량 붙이고 고분자 전해질의 pH에 따른 사슬구조의 변화가 수용액상에서의 소수성 화합물들 간의 결합에 미치는 영향을 관찰하였다(그림 5). 고분자 전해질에 붙어있는 소수성 키랄 화합물(그림 5(A)의 BN이라는 방향족 고리화합물)은 pH가 낮은 조건에서는 고분자 전해질이 형성한 소수성 바구니 안에서 보호받게 되기 때문에 수용액 중에 있는 CyD과는 상호작용이 없다가 pH가 높아지면서 열린 고분자 사슬로부터 물에 노출되게 되어 안정화를 위해 소수성인 CyD의 공동 안으로 들어가게 된다. 이때 형성되는 CyD-BN 키랄 물질 결합체는 원형 이색성(circular dichroism, CD)을 측정하는 실험을 통해 확인될 수 있다. 그림 5(B)에 나타난 것처럼 낮은 pH에서는 CD 신호 값이 없던 상태(a)에서 높은 pH로 되면서 BN과 CyD가 결합체를 형성할 때 유도 원형 이색성을 나타내어 그림 5(B)의 스펙트럼(b)의 높은 신호 값을 보인다. 이러한 결합체는 가역적이어서 pH를 다시 낮추면 BN 분자는 CyD로부터 빠져 나와 PMA가 형성하는 소수성 바구니 안으로 감싸지게 된다.

CyD의 구조 상 키랄 화합물의 이성질체에 대한 결합도의 차이를 가지는데 이것이 BN 분자의 라세믹 혼합물로부터 한 이성질체를 분리해내는 역할을 수행하도록 한다. 즉, BN 화합물이 CyD 안에 갇혀있지 않

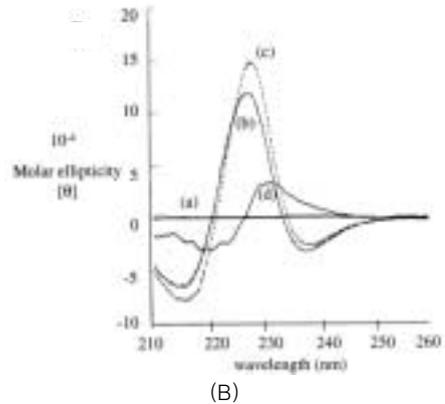
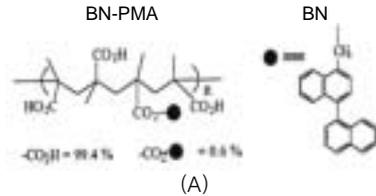


그림 5. (A) 소수성 키랄 화합물(BN)을 결사슬에 붙인 폴리메타크릴산 구조, BN-PMA와 (B) 사이클로덱스트린(CyD)과 BN-PMA의 결합에 의한 원형 이색성 실험결과 스펙트럼(a-d). (a)는 수용액 pH 3, (b)는 수용액 pH 10에서 t=0 시간일 때, (c)는 수용액 pH 10에서 t=120시간일 때, (d)는 수용액 pH를 (c)상태에서 5.4로 낮추었을 때.¹²

을 때면(R),(S)-이성질체의 50:50 혼합물 상태인데 BN-CyD의 결합체를 통해(S)-이성질체를 과량 가지게 하는 키랄 분리 효과를 나타낸 것이다. 이 분리과정이 그림 5(b)에서 (c)로의 증가분으로 나타나고 일정 시간 후에 수용액의 pH를 낮추어 PMA 고분자 사슬이 소수성 BN 분자를 감싸게 함으로써 BN 분자와 CyD와의 결합체를 깨어뜨렸을 때도 CD의 신호 값이 분리된(S)-이성질체 구조에 해당하게 나타나는 결과를 보여준다(그림 5(d)). 이러한 소수성 분자들 간의 결합체 형성을 단순한 pH 변화로써 가역적으로 이루어지게 하는 것이 바로 고분자 전해질의 구조 변화성 때문인 것이다.

또한 중합반응을 고분자 전해질이 형성한 바구니 효과에 따라 pH에 따른 중합반응의 개시를 조절하는 시스템 연구도 이루어졌다.¹³ 이 경우 고분자 전해질의 결사슬에 붙여진 개시제가 낮은 pH 조건에서는 소수성 바구니에 갇혀있어서 수용액에 내에 있는 다른 단량체의 중합반응을 개시하지 못하지만 수용액 pH를 바구니가 깨어지는 임계 pH 이상으로 올려주면 자유 라디칼이 형성되어 중합이 일어나는 결과를 나타내었다(그림 6).

이와 같은 결과들에서 보이듯이 고분자 전해질의 구

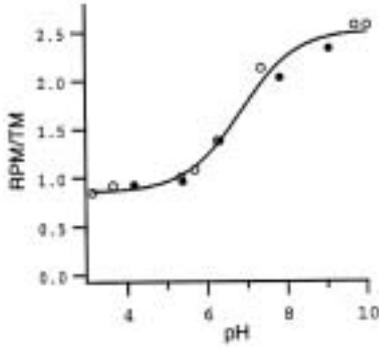


그림 6. PMA에 붙인 개시제에 의한 pH 조건에 따른 자유 라디칼의 형성(*pH 5.7 정도 이상이 되어야 라디칼이 증가함을 보여줌).¹³

조내의 여러 가지 인력과 척력의 조합 즉, 전해질의 특성인 이온결합 외에도 수소결합과 소수성 결합 등의 전체적인 상호작용들의 조합이 이루어내는 고분자 사슬의 입체적 형태변화는 다른 고분자들에서는 볼 수 없는 특성을 만들어내는 것을 알 수 있다.

2. 고분자 전해질의 자기조립

2.1 고분자 전해질간의 복합체(Polyelectrolyte Complex)

앞서 고분자 전해질의 구조를 이용한 작은 화합물의 결합체를 예를 들었는데, 고분자 전해질들 간에도 상호작용에 의해 복합체를 형성한다. 우선 정전기적인 인력에 의한 양전하고분자(polycation)-음전하고분자(poly-anion)의 복합체는 수용액 상에 두 상대 전하를 띤 고분자들이 함께 존재할 때 일반적으로 발생하는 현상으로 알려져 있다. 고분자 전해질이 다른 고분자 전해질과 복합체를 이루는 형태는 단순한 침전물에서부터 입자, 브러쉬, 최근의 나노 스케일의 초 박막까지 매우 다양하다. 각각의 고분자 전해질은 물에 용해되어 균일한 수용액을 만들지만 고분자 전해질 복합체를 이루고 나면 침전되거나 혼탁한 부유물을 이루는 현상은 고분자 전해질의 농도와 염의 농도 등의 간단한 조절로 그 정도를 조절할 수 있다는 점 등을 고려할 때, 용액 상에서 특정 고분자 전해질을 추출해내는 방법으로 쓰일 수도 있고 복합체가 이루는 반응성을 이용하여 pH-민감성, 온도 민감성 복합체 형성이 가능하다. 특히 이 복합체 연구는 바이오 고분자들을 강한 변성을 일으키지 않는 수용액 조건 하에서 그들의 상호작용을 연구하는 시스템으로서 많은 관심을 받아왔다. 예를 들면, 인산기에

의한 음전하를 띤 DNA의 경우는 음전하고분자로서 양전하고분자와 복합체를 형성하도록 하여 수용액 내에서 그 존재를 확인하고 분리해내는데 이 결합체 방법이 사용된 예가¹⁴ 있으며 생물학적으로 적합성이 뛰어난 것으로 알려진 고분자를 합성 고분자 전해질과 결합시켜 혈액이나 조직과의 생체적합성(biocompatibility)을 높인다든지¹⁵ 또는 단백질과의 복합체를 이루어서 결합체가 단백질을 주변환경으로부터 보호하여 변성이 쉽게 일어나지 않도록 한다든지¹⁶ 고분자 전해질 복합체를 이용한 생의학적인 연구분야에서 여러 가지 연구가 수행되어왔다. 특히 최근의 유기기체료를 다루는 나노 기술의 발달과 더불어 고분자 전해질 복합체의 합성가공 분야도 생체고분자의 분리 용도에서부터 기능성 약물전달시스템이나 바이오센서까지 많은 의공학 분야와 복합재료 기술 그리고 광전기적(optoelectric) 적용분야에 걸쳐 다양한 가능성을 제시하고 있다.

2.1.1 자기조립(Self-Assembly)인가, 초분자조립(Supramolecular Assembly)인가

보통 자기조립현상을 논할 때는 자기조립 단층막(self-assembled monolayer)처럼 하나의 분자구조가 정렬되는 현상을 말하는 것이 쉽다. 그러나 오늘날 분자구조의 배열에 의한 초미세구조를 이야기할 때에, 특히 나노 구조에 관하여 이야기할 때는 블록고분자의 자기조립이나 다층 박막조립 등에 있어서는 그것이 실제로는 초분자 간의 조립이나 자기조립이냐를 단정짓기가 불분명해진다. 따라서 이 글에서는 고분자 전해질의 복합체 형성기작은 세부적으로 구분하지 않고 총칭의 개념으로 자기조립의 일종으로 보고 기술하였으며 그 구조적 특징이나 기능에 따라 분류하였다.

2.2 고분자 전해질 복합체 코아세르베이트(Polyelectrolyte Complex Coacervates)

두 가지 다른 고분자용액을 섞으면 일반적으로 몇 가지 상호작용의 결과로 일정 농도이상에서 상 분리가 일어난다. 예를 들면 A와 B 두 고분자용액을 섞었을 때, A가 많이 들어있는 용액 층과 B가 많이 들어있는 용액 층으로 분리되고 이러한 상 분리를 단순 코아세르베이션(simple coacervation)이라고 부른다. 그런데, 이외의 경우로서 상 분리가 일어나지만 두 고분자가 모두 한 용액층에 집중되고(즉, 침전물 상태) 다른 층은 실질적으로 고분자가 없는 상태(supernatant라고 함)가 되면 이를 복합체 코아세르베이션(complex coacervation)이라고 한다. 이 두 번째의 경우가 서로 다른 전하를 띤 고분자 전해질 같이 인력적인 상호작용이 있는 고분자간에서 일어나는 현상이다(그림 7).



그림 7. 복합체 coacervate의 예. 위층은 거의 용매만 있는 묽은 용액이고 아래 층이 형광물질로 표지된 소 혈청 단백질과 고분자 전해질의 복합체 coacervate 이다.¹⁷

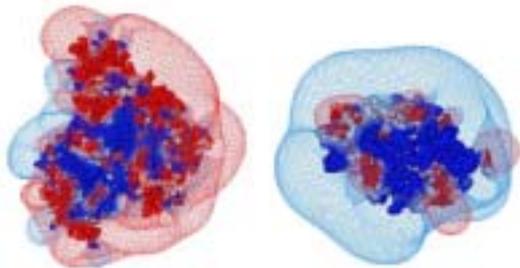


그림 8. 단백질 종류에 따른 pH 7에서의 정전기적 potential 을 나타낸 도식도(붉은색은 -0.1 kT/e , 푸른색은 $+0.1 \text{ kT/e}$) 첫 번째 그림은 소 혈청 단백질(bovine serum albumin, BSA)이고 두 번째 그림은 리소자임(lysozyme).¹⁸

단백질과 고분자 전해질의 복합체의 경우, 고분자 전해질의 형태학적 구조뿐만 아니라 각 단백질마다 특성이온세기와 pH에서 가지는 표면 전하의 영향이 복합체 형성에 매우 중요한 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. 최근에 몇몇 단백질의 특정 pH와 이온세기 상태에서의 구조와 표면전하에 대한 비교적 정확한 자료들이 제시되고 있는데 **그림 8**에 소개한 소의 혈청 단백질(BSA)과 리소자임의 경우를 보면 두 단백질 모두 부분별로 양, 음전하를 가지고 있지만 전체적인 표면전하를 비교하면 BSA의 경우는 음전하가 리소자임의 경우는 양전하가 주를 이루는 구조를 이룸을 알 수 있다.^{17,18} 따라서 이들이 어떠한 고분자 전해질과의 복합체 형성이 용이할 지를 미리 예측해 볼 수 있다.

그림 9의 표면에 음전하를 주로 띠는 리소자임에 음전하고분자인 폴리스티렌 설푼산(나트륨 염)을 흡착시켜 고분자 전해질 복합체를 이루는 경우의 실험의 예이다.¹⁹ 제시되어있는 구조를 보면 고분자 전해질과 단백질의 전하간의 균형이 차이가 남에 따라 형태변화가 일

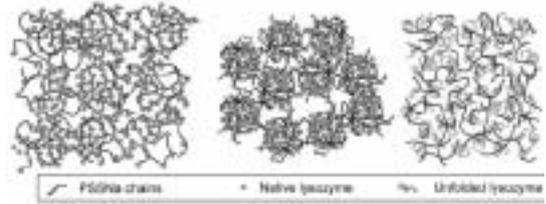


그림 9. 폴리스티렌 설푼산 나트륨염(PSS Na)의 음전하가 단백질복합체에 미치는 영향을 소형각 중성자 산란(Small Angle Neutron scattering)실험으로 측정된 결과를 나타낸 모형[(a) 고분자 전해질보다 리소자임이 고농도이고 분자량이 큰 PSS Na가 있을 때, (b) 리소자임이 고농도이고 분자량이 작은 PSS Na가 있을 때, (c) PSS Na가 리소자임보다 고농도일 때].¹⁹

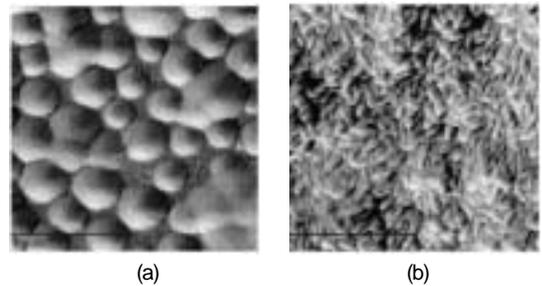
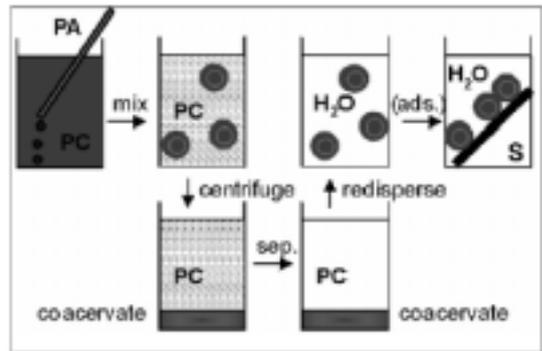


그림 10. 고분자 전해질 복합체 나노입자를 침전시킨후 평면 기질에 흡착하도록 하여 분리한 방법.²⁰

어나고 따라서 복합체 형성도 다르게 일어나는 것을 알 수 있다.

고분자 전해질 복합체 형성법을 이용한 나노 구조물 합성 또한 가능하여 두 전해질의 조성비율을 잘 조절하면 침전물을 형성할 때 미세구조의 크기나 형태 조절이 가능하여 구형의 나노입자 이외에도 특이한 모양의 나노 물질을 합성할 수 있다. 이와 관련하여 Müller 등이 최근 발표한 연구방법을 **그림 10**에 간단히 소개한다.²⁰ 고분자 전해질 복합체 나노입자를 만들어 분리하는데 음전하고분자와 양전하고분자의 농도비를 조절

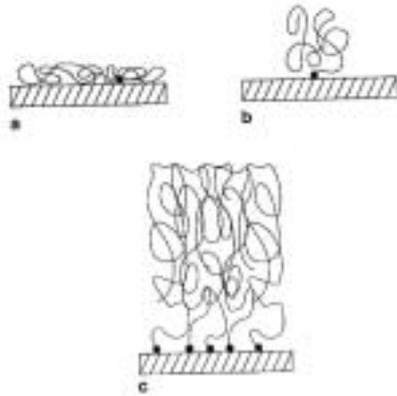


그림 11. 사슬 한쪽 끝이 표면에 고정된 고분자의 형태구조의 도식도. (a) 팬케이크(pancake) 모양, (b) 버섯(mushroom) 모양, (c) 브러쉬(brush) 모양.

하여 구형에서부터 바늘모양까지의 나노구조를 합성하였다(그림 10(a)와 (b)). 그림 10에서 보여지는 것처럼 양전하고분자 묶은 용액에 적정량의 음전하고분자 용액을 서서히 한 방울씩 첨가하면서 섞어주어 복합체를 형성하고 원심분리로 침전물을 얻은 후 용매층(super-natant phase)을 제거하고 침전물을 다시 용매에 재분산시킨 후 기질을 이용하여 복합체들이 흡착되게 하여 추출하는 방법을 사용하였다.

2.3 고분자 전해질 브러쉬(Polyelectrolyte Brushes)

고분자 전해질 브러쉬는 고분자 전해질의 선형사슬 한쪽 끝이 평면이나 굴곡면에 부착되어있으며 고정된 고분자 전해질 사슬간의 측면거리가 그들의 윤곽선(contour length) 보다 매우 작은 경우들을 말한다. 즉 고정된 고분자 전해질의 밀도가 어느 정도 이상이 되어야 브러쉬와 같은 형태를 잘 이룬다는 것인데, 밀도가 너무 작을 때는 표면과 상호작용이 강한 경우는 표면에 넓게 퍼져 흡착되어 버리거나 표면 가까이 납작하게 누운 형태를 주로 나타내기 때문이다. 이를 보다 이해하기 쉽도록 그림 11에 그 예들을 나타내었다. 표면에 한쪽만 고정된 고분자 즉, 그래프트된 고분자 중에서 고분자 사슬의 윤곽선에 따라 그림 11(b)와 (c)처럼 버섯모양의 형태와 브러쉬모양의 형태로 구분하는 경우가 있는데 이는 표면에 부착된 고분자 전해질의 밀도의 영향과 고분자의 사슬구조의 형태(수축된 형태인지 펼쳐진 사슬구조인지)의 영향에 의한 것이다.

브러쉬형성의 방법은 합성되어있는 고분자사슬을 표면에 접합시키는 방법("grafting-to")과 표면에서부터 고분자사슬을 합성하는 방법("grafting-from")으로 크게 두 가지로 나눈다(그림 12).^{21,22} 표면에 접합시킬 때

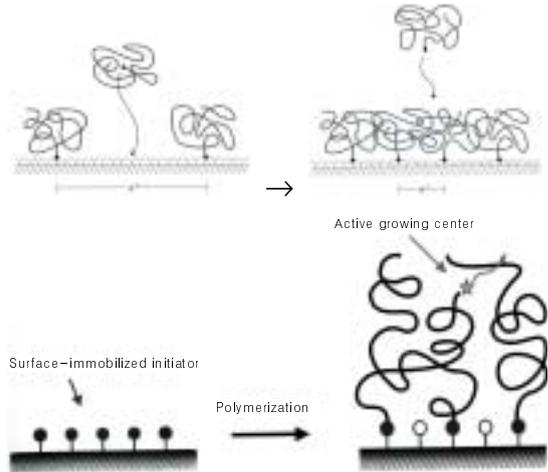


그림 12. 고분자 전해질 브러쉬의 형성방법. 위는 grafting-to 방법이고 아래는 graft-from 방법을 나타냄.

에는 특수 화학적인 기능을 이용하여 표면에 화학적 공유결합을 시키는 경우와 물리적인 결합을 유도하는 경우가 있고 표면으로부터 중합을 시키는 경우는 중합개시제를 표면에 부착시키고 화학반응을 유도하는 경우가 있다. 고분자사슬이 표면에 접합되는 "graft-to" 법은 초기 반응은 고분자의 표면으로의 확산에 따라 일어나지만 층(layer) 형성의 말기에는 고분자의 흡착량이나 층의 두께는 반응속도론적, 열역학적 저항에 의해 제한된다. 고분자사슬을 표면으로부터 중합시키는 "grafting-from" 법의 경우는 개시제가 고분자사슬 보다는 공간적인 장애가 적기 때문에 앞서 소개한 방법 보다는 일반적으로 브러쉬의 밀도를 크게 제작할 수 있는 것으로 연구결과들에 나타나있다. 그러나 이 경우에도 개시제의 밀도로 브러쉬의 밀도가 결정되는 것은 아니다. 왜냐하면 개시제의 효율이 백 퍼센트가 아니고 각종 중합반응의 속도 등에 반응이 영향을 받으며 반응이 진행되어 고분자사슬이 길어지면서 사슬 간의 공간장애가 일어나기 때문에 각 개시제 부착자리가 다 고분자브러쉬 접합자리로 전환되지 않기 때문이다.

고분자 전해질 브러쉬의 경우는 친화력이 있는 용매에 들어갔을 때 층의 두께 변화가 일반 고분자로 이루어진 브러쉬와는 많은 차이를 나타낸다. Rütke 등이 중성고분자 브러쉬와 고분자 전해질 브러쉬를 비교 연구한 결과에 따르면 그림 13에서 보이는 것처럼 고분자 사슬의 팽창된 길이가 일반 중성고분자의 두~세배에 다르다.²³ 약전해질고분자 브러쉬의 경우는 pH에 따른 정전기적 상호작용의 차이로 형태변화를 일으키기 때

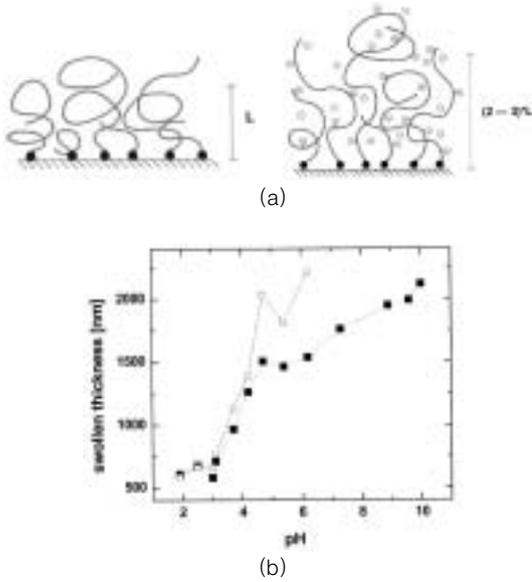


그림 13. (a) 구조가 유사한 중성고분자 브러쉬와 고분자 전해질 브러쉬를 용매 안에서의 팽창된 두께로 비교한 그림 (* 2~3 배를 나타냄). (b) 약전해질고분자를 이용한 브러쉬의 pH변화에 따른 용액 내에서의 브러쉬 층의 두께 변화(원모양의 점들은 FT-IR에 의한 측정값들이고 네모모양의 점들은 ellipsometer로 측정 한 값들).^{23,24}

문에 팽창 길이도 pH의 변화나 이온 세기에도 민감한 영향을 받는다(그림 13(b)).²⁴

고분자 전해질 브러쉬가 부착되어있는 기질모양에 따라 평면에 부착된 형태(planar brush)와 구형 입자에 부착된 형태(spherical brush)로도 구분한다. 보다 넓은 표면적이 제공되며 액상에 분산시킬 수 있는 이점 때문에 요즘에는 평면 부착 브러쉬보다 구형 브러쉬가 일반 약물 또는 효소나 단백질 등의 생체 약물 전달체로써 많이 이용되는 추세이다. 특히 고분자 전해질 브러쉬는 pH 변화에 따라 그 부피를 변화시키면서 결합된 물질을 자극에 따라 방출할 수 있다(그림 14(b)).²⁵

고분자 전해질 브러쉬도 다른 고분자 전해질과의 상호작용으로 보다 큰 복합체를 이루는 것이 가능하다. 복합체를 형성하면서 고분자 전해질 층이 증가하게 되는데 이러한 종류들은 뒤에 나올 고분자 전해질 다층막 단원에서 함께 다루도록 하겠다.

최근에는 한가지 이상의 고분자 전해질을 가지고 만든 브러쉬인 혼합 고분자 전해질 브러쉬(mixed polyelectrolyte brush)에 대한 연구가 많은 관심을 얻고 있다(그림 15).²⁶ 이러한 혼합 브러쉬의 경우는 환경에 따라 보다 다양하게 반응하여 분자 간과 분자 내의 상호작용 사이에서 switching이 가능하며 일반적

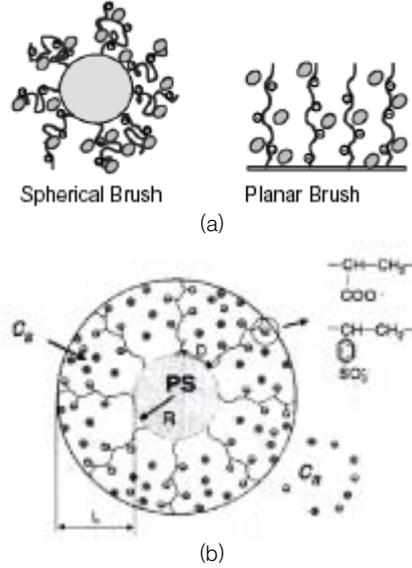


그림 14. 고분자 전해질 브러쉬의 부착기질에 따른 구분(a) 및 폴리스티렌 입자에 부착된 폴리악릴산 고분자 전해질 구형브러쉬의 예(b).²⁵

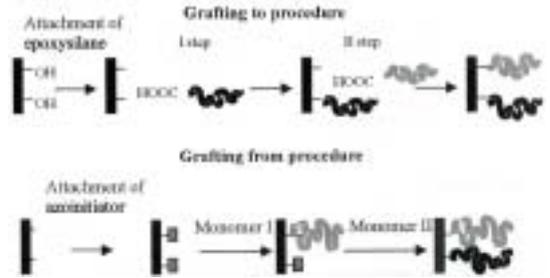


그림 15. 두 가지 고분자로 이루어진 브러쉬의 “grafting-to”와 “grafting-from”의 합성 과정.

인 고분자 블렌드처럼 상 분리도 일어나지 않는 등의 여러 가지 특징을 가질 수 있어 앞으로 많은 연구가 이루어질 것으로 기대되는 분야이다.

2.4 고분자 전해질 젤 (Polyelectrolyte Gels)

1949년 Katchalsky가²⁷ 고분자 전해질들로 이루어진 pH 변화에 따라 팽윤(swelling)과 수축(contracting)을 일으키는 가교 젤을 처음 선보인 이후로 고분자 전해질 젤은 주위환경에 반응하는 재료로서 각광 받아왔다. 주위의 자극은 pH 뿐만 아니라 온도, 이온 세기, 전기장 등 여러 가지가 이용될 수 있으며 이러한 자극에 젤들은 주로 부피변화나 용해도 변화를 일으키게 된다. 초기 Katchalsky의 젤처럼 자극에 대해 점진적인 변화를 가져오는 젤에서 시작된 연구가 1978년 Tanaka가

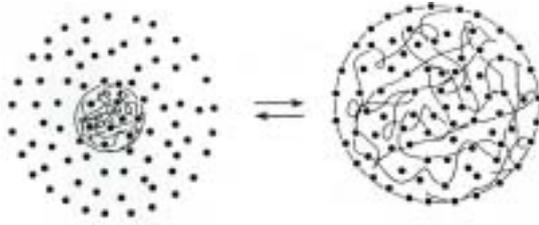


그림 16. 자극에 따라 반응하는 고분자 전해질 수용젤. 수축과 팽윤 상태가 고분자 전해질의 형태변화에 따라 일어난다.

이용한 이온화된 폴리(아크릴아미드) 젤(고분자 전해질이 가미됨)이 불연속적인 상 변화(상 전이)를 보임에 따라 다양한 젤이 연구되었고²⁸ 현재까지 많은 상용화 연구가 되고 있다. 자극에 대한 반응속도를 빠르게 하기 위하여, 또는 두 가지 이상의 자극에 반응하게 하기 위한 목적으로 두 가지 이상의 고분자 전해질들을 이용한 상호침투 고분자 네트워크(IPN, interpenetrating polymer networks)의 젤을 사용하기도 한다(그림 16). 이 IPN 구조에서도 고분자 전해질 간의 형태변화가 자극 반응성의 중요한 요소이므로 이들의 자기조립의 상호작용을 이해하고 조절하는 것이 중요하다. 참고로 80년대 이후부터 체온에 근접한 온도에서 상 전이를 일으키기 때문에 특히 관심을 가지고 연구되고 있는 폴리(이소프로필아크릴아미드) 젤은 그 자체는 고분자 전해질이 아니지만 고분자 전해질과 수소결합 등을 통한 자기조립이 가능하므로 이 재료에 고분자 전해질을 함께 사용한 IPN도 고분자 전해질을 이용한 예라고 할 수 있겠다. 전이온도는 다르지만 폴리(이소프로필아크릴아미드)처럼 PMA는 pH에 따른 사슬구조 변화뿐만 아니라 하한 임계용액 온도(LCST) 성질을 가져 온도에 대한 용해도변화를 일으킨다.

2.5 고분자 전해질 다층 필름 (Polyelectrolyte Multilayer Film)

고분자 전해질의 상호작용을 이용한 박막제조법은 최근 10년간 고분자 전해질 다층막(polyelectrolyte multilayer)라는 주제로 매우 활발히 연구되고 있다. 1990년대 초에 Decher에 의해 제시된 박막을 형성하고자 하는 기질을 고분자용액에 담그는 방법으로써 인력적 상호작용을 가지는 고분자 전해질을 이용하여 필름을 제조하는 침적 도장(dip coating) 방법이다(그림 17).²⁹ 상대 전하를 띠는 고분자 전해질 용액에 기질을 순차적으로 담그면서 고분자 전해질이 기질표면에 흡착되도록 하는 방법으로 원하는 만큼 이 순서를 반복함으로써 고분자 전해질 필름의 두께를 조절할 수 있는 방법이다. 고분자 전해질 간의 순차적인 도입 때문에 이 기술을

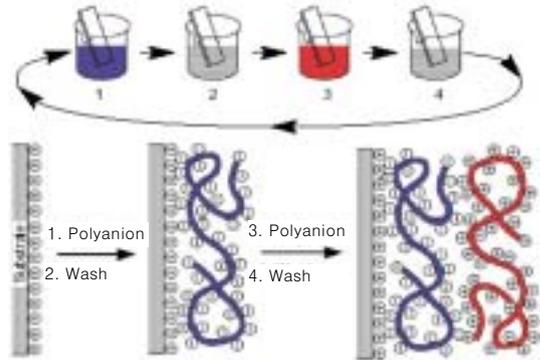


그림 17. 고분자 전해질 박막을 제조하는 layer-by-layer dip coating법.²⁹

“layer-by-layer”(줄여서 LbL)이라고 부른다. 앞서 소개한 고분자 전해질의 상대 전하 간의 인력을 이용한 고분자복합체 형성과 다른 점은 두 전해질을 한 시스템(용액)내에서 혼합하지 않고 기질이라는 지지 물질(supporting material)을 이용하여 상 분리가 일어나지 않는 투명한 필름을 제작할 수 있도록 한다는 점이다. 기질자체도 약간의 전하를 띠고 있어서 고분자 전해질의 흡착을 돕고, 고분자 전해질의 흡착이 연속적으로 일어날 때 흡착이 일어나는 표면의 전하가 항상 양전하나 음전하 중 한쪽 전하가 풍부한 상태로 존재하여 이후 상대전하를 띤 고분자 전해질을 계속적으로 흡착시킬 수 있다는 것이 이 방법의 기본 골자이다.³⁰ 이 방법의 경우 고분자 전해질의 용액내에서의 상태가 흡착과정에도 영향을 주어서 용액의 이온세기, 농도, pH 등의 조절 등으로 필름두께의 조절(나노미터 스케일)뿐만 아니라 사용하는 고분자 전해질 간의 조성비, 필름 표면의 전하밀도, 다공구조 등을 쉽게 조절하며 박막을 제조할 수 있으며 이에 따른 필름의 성질 즉, 습윤성이나 소수성 조절, 고분자 전해질에 있는 화학적 기능기를 이용한 특정 화합물의 도입 등 다양한 물리적 화학적 성질 조정이 매우 용이한 장점을 가지고 있다. 이러한 장점들로 인하여 짧은 시간 안에도 많은 연구가 진행되어 특히 최근에는 이 분야의 논문 발표가 전세계적으로 한 해에 100여편에 가까이 이르고 있는 추세이며 최근 국내에서도 몇 그룹에서 이 방법을 활용한 연구를 하고 있다.

그림 17을 보면 양전하를 띤 기질 위에 음전하 고분자가 흡착이 되고 다시 이와 상호작용이 있는 음전하 고분자가 적층이 되어 고분자막 층을 연속적으로 형성하는 것으로 설명이 되어있는데, 실제 고분자 전해질 다층 필름은 각 고분자 전해질이 단일 층들로 적층된 구조라

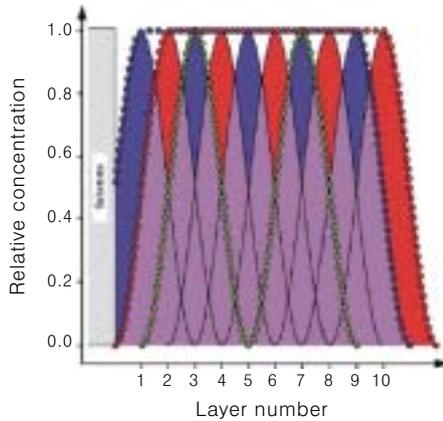


그림 18. 고분자 전해질 다층 필름에서의 중성자산란 실험을 통한 음전고분자와 양전고분자 층의 겹침(overlap)을 나타낸 모형도. 10 layers, 즉 두 고분자 전해질이 각각 5 layers씩 적층되었을 때 고분자 전해질들이 1:1으로 적층이 된 단순화된 모델이지만 각 고분자 전해질마다 층(layer)마다 두 전해질이 섞여있는 모습을 볼 수 있다.²⁹

기보다는 양전고분자와 음전고분자 사슬들이 서로 얽혀있는(entangled) 구조에 가깝다. 이는 중수소로 치환한 고분자 전해질을 이용한 중성자 산란실험에서 나타난 결과에서 적층이 된 고분자 전해질 필름 안의 근접한 음전하전해질 층과 양전하전해질 층 사이가 완전히 구분되지 않고 두 고분자 전해질들이 섞여있는 것으로 나타났다(그림 18).²⁹ 이는 침적 도장에 의한 필름 제작과정 중에 먼저 적층이 된 고분자 전해질이 다음 단계의 고분자 전해질 용액 속에 들어갔을 때 흡착되어 수축되었던 고분자사슬이 물에 의해 펼쳐지게 되어 상대 전하를 띤 고분자 전해질과 서로 상호작용을 가지게 되어 얽힌 구조를 이룬다는 가설을 뒷받침해준다. 두 고분자 전해질 층간의 겹침은 고분자 전해질의 성질(강 전해질인가 약전해질인가)이나 고분자 전해질 용액내의 이온 세기, 분자량 비율 등에 따라 구체적인 차이가 있으나 완전히 분리되어있는 층들로 형성된 다층 막보다는 어느 정도의 겹침 현상은 늘 존재하는 것으로 이해된다. 또한 고분자 전해질의 적층이 이루어지는 과정에서 짝 이온들이나 물 분자의 존재에 대한 연구도 많이 이루어졌으나 이온의 함량에 대해서는 미미하다는 결과들이 대부분이고(고분자 전해질에 의한 경쟁반응으로 주로 해석하는 경향) 침적 도장 과정에서 포함된 물 분자들은 일반적으로 필름 제작 후의 건조과정에서 대부분 유실되지만 경우에 따라 남아있는 물 분자들이 오랫동안 방치된 고분자 전해질 다층 필름 표면에서 일어나는 형태변화(일종의 annealing 현상)의 원인으로 해

석하기도 한다.

약전해질고분자를 이용한 다층 필름 형성은 강전해질고분자를 이용하는 경우보다 몇가지 특수한 장점을 가진다. 우선 pH에 따른 전하밀도 조절로 흡착되는 고분자형태를 조절할 수 있기 때문에 필름의 밀도나 두께 조절, 표면전하 조절이 용이하여 이에 따른 필름의 물리적인 성질(강도, 기공성, 습윤성 등)이나 화학적 성질(필름 형성 후에도 활성적으로 남아있는 기능기를 이용한 화학 반응 등을 통해)의 조절이 가능하다.³¹⁻³³

일반적인 고분자 전해질 다층 필름 제작과정은 고분자 전해질간의 정전기적 인력을 이용한 고분자 전해질 복합체를 형성하는 기작이지만 최근에는 이외에도 수소결합 등을 이용한 박막제작에 관한 연구가 Rubner, Granick, Wang의 그룹 등에서 이루어졌다.³⁴⁻³⁶ 약전해질고분자의 수소결합을 이용한 고분자 전해질 다층막의 경우는 pH의 변화에 따라 약전해질고분자가 이온화되면 수소결합력을 잃기 때문에 이온화가 일어나지 않는 pH조건에서 필름 증착을 해야 한다. 이러한 수소결합 고분자 전해질 다층막의 제한적 안정성은 까다롭고 실용성이 떨어져 보일 수 있지만 실지로는 필름의 가공 등을 통하여 원하는 안정성을 구가할 수 있고 부가적으로 선택적 패터닝이 가능한 장점도 있다. 이중 최근 Yang이 제시한 PAA과 폴리아크릴아미드(PAAm)의 수소결합 고분자 전해질 필름의 패터닝방법은 중성의 물에 노출된 부분의 필름이 수소결합이 깨어지면서 용해되는 현상을 이용한 방법으로 기존의 다른 패터닝방법들과는 달리 물을 용제로 사용한 우수한 친환경성을 가지고 있으며, 패턴의 두께를 나노 미터 수준으로 조절할 수 있는 박막을 이용하여 미세구조의 패턴을 구현함으로써 나노 스케일의 위상학적, 형태학적 표면처리가 가능하다.³⁷ 그림 19는 PAA/PAAm 고분자 전해질 다층 필름에 음각 패턴(subtractive patterning)을 한

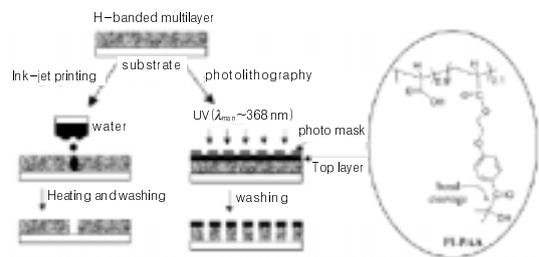


그림 19. 수소결합으로 이루어진 고분자 전해질(PAA/PAAm) 필름의 잉크젯프린터를 이용하거나 광 리소그래피를 이용한 음각 패터닝방법의 설명도(타원 안의 구조는 빛에 반응하는 고분자 전해질의 화학구조).³⁷

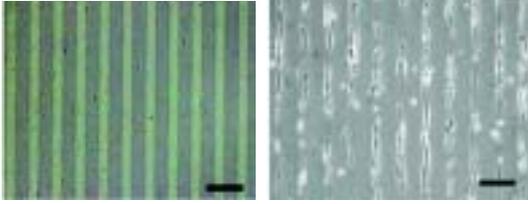


그림 20. 세포흡착을 방지하는 PAA/PAAm 필름에 마이크로 크기의 음각패턴을 하여 NR 6 섬유아세포의 흡착을 조절한 패턴 사진(그림의 스케일 바는 100 μm).³⁸

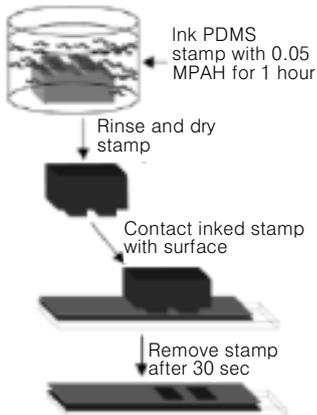


그림 21. 고분자 전해질을 이용한 마이크로 접촉패턴 방법.

예들로서 광 리소그래피(photo-lithography)의 de-developing agent나 세척액 역할이나 소프트 리소그래피(soft-lithography)나 잉크젯프린팅의 잉크 역할로 물을 사용한 방법을 설명하고 있다.³⁷

또한 이 PAA/PAAm 수소결합 고분자 전해질 필름은 세포나 단백질 등의 흡착을 방지하는 우수한 성질이 발견되기도 하였다.³⁸ 세포의 무분별한 흡착이 생체의료기기의 오작동을 유발하거나 환자의 과민반응을 일으키는 요인인 점을 볼 때, 이러한 고분자 전해질 다층 필름은 아주 유용한 코팅제로서의 가능성이 크다고 볼 수 있다. 또한 앞서 소개한 패턴화 방법을 이용하면 **그림 20**처럼 미세 패턴에 따른 세포의 흡착, 증식 성향을 연구할 수도 있다. PAA/PAAm 고분자 전해질 박막 내에는 피름의 자기조립 후에도 활성적으로 남아 있는 PAA의 카복실산 등의 기능기들이 있기 때문에 이를 이용한 가교반응뿐만 아니라, 다른 유기화합물 또는 생화학적 활성물질 등을 필름에 도입하는 선택적인 첨가반응이 가능하다.

앞서 수소결합에 의한 고분자 전해질 필름을 패턴하는 방법을 소개하였는데, 정전기적 결합에 의한 고분자 전해질 필름들의 경우에 PDMS라는 탄성체를 이용한

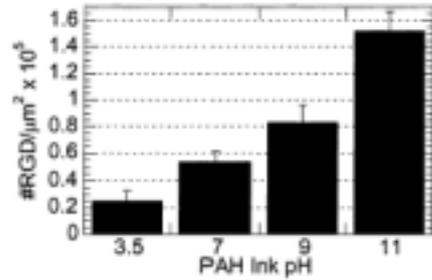


그림 22. PAA/PAAm 고분자 전해질 다층막의 PAA 최외각층 위에 PAH 잉크를 PDMS도장으로 전사할 때 PAH 액의 pH 조건에 따라 표면에 반응한 RGD 펩타이드의 밀도 결과.⁴⁰

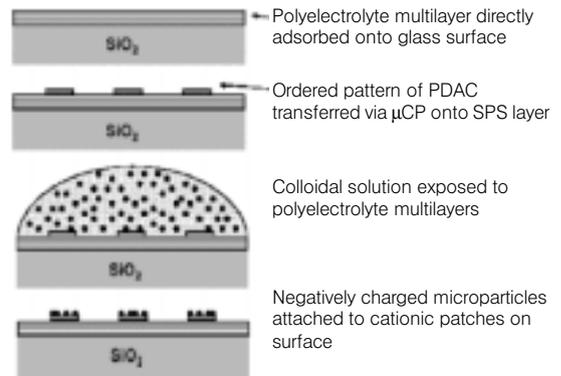


그림 23. 마이크로접촉 프린팅법을 이용한 고분자 전해질 다층막위에 자기성 입자를 배열한 예.

미세패턴 방법이 많이 사용된다. “소프트 리소그래피” 또는 “microcontact printing” 이라고 불리는 이 방법은 Harvard의 Whitesides 그룹에서 개발하여 주로 유기 알칸싸이올(alkane thiol)을 금이 코팅된 기관에 전사하여 자기조립 시키는 방법이었다. 바로 이 방법을 유기물 대신 고분자 전해질을 전사하여 패턴하는 방법으로 Hammond 등이 도입하여 현재 이용되고 있다. 이 방법은 고분자 전해질을 미세 패턴이 찍혀있는 PDMS 고무도장의 잉크로 사용하여 상대전하를 띠고 있는(또는 화학적 conjugation이 가능한) 고분자 전해질로 최외각층이 형성된 고분자 전해질 다층 필름 위에 전사시키는 방법이다(**그림 21**).³⁹ 이 방법으로 표면에 하나 이상의 고분자 전해질로 구성된 미세패턴을 만드는 것이 가능하고, 잉크로 사용한 고분자 전해질이 화학적 활성기를 가지고 있다면 이 패턴을 이용한 다른 화합물의 도입으로 또 다른 패턴을 만들 수 있는 활용성이 뛰어난 방법이다. 더욱 흥미로운 것은 약전해질고분자를 잉크로 사용하는 경우, 잉크용액의 pH 등을 조절하면 고분자 전해

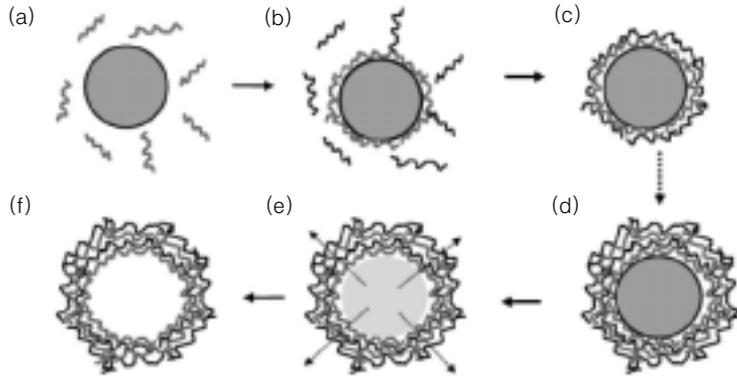


그림 24. 콜로이드 미세입자를 이용한 고분자 전해질 다층막 형성방법. (a)–(d) : LbL식의 고분자 전해질 적층과정, (e)–(f) : 콜로이드 입자를 용출하여 고분자막 내에 공동(孔洞)을 만드는 과정.⁴³

질의 이온화에 따른 구조변화로 인해 전사되는 고분자 미세구조 층의 두께는 물론 화학적 활성기의 밀도 조절도 가능하다는 점이다. **그림 22**의 경우는 약전해질고분자인 폴리알릴아민염산염(PAH)를 잉크로 사용하여 전사한 PAH의 pH 조절에 따른 아민 기능기의 밀도를 변화시키고 이어 반응시킨 RGD 펩타이드의 표면에서의 밀도변화를 측정한 결과로서 pH 조절에 따라 펩타이드의 반응량이 잘 조절됨을 보여준다.⁴⁰

근래에는 microcontact printing법으로 고분자 전해질뿐만 아니라 마이크로 또는 나노입자들을 고분자 전해질 다층 필름에 패터닝하는 기술들이 선보이고 있다(**그림 23**).⁴¹

고분자 전해질의 layer-by-layer(LbL) 적층 방법은 평면기판이 아닌 굴곡을 가진 구조물 위를 코팅하는데도 어려움이 없기 때문에 이 기술을 이용한 미세입자 표면에서의 고분자 전해질 다층막 코팅이 많이 시도되어 왔다. MÖhwald와 Caruso 등은 초기부터 콜로이드 입자를 이용한 고분자 전해질 박막을 연구해왔는데, **그림 24**에 소개된 것처럼 콜로이드 입자 표면의 전하를 이용하여 고분자 전해질 다층막을 형성하고 경우에 따라 기질로 사용했던 콜로이드 입자를 선택적으로 용출해내어 공동(hollow)을 가진 구형겉질의 고분자 전해질 필름을 합성하였다.^{42,43} 이러한 마이크로 또는 나노 캡슐은 약물 등을 공동에 포함한 전달체로써 이용될 수 있다.

MÖhwald 그룹은 최근에는 공동캡슐 내부에 온도민감성 고분자를 포함하여 전이온도 이상에서 응축에 의한 미세입자를 형성하는 현상을 보고하기도 하였다(**그림 25**).⁴⁴

앞에서 소개하였던 수소결합에 의한 PAA/PAAm 고분자 전해질 다층막의 경우도 미세입자의 코팅필름은

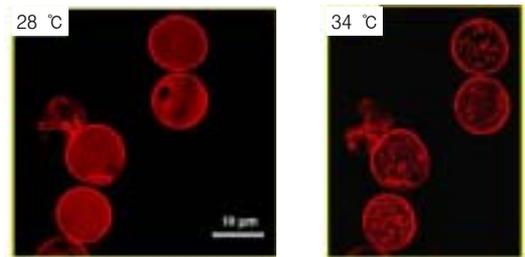


그림 25. 마이크로 단위의 미세입자 안에서 온도감응성 고분자가 응축하여 나노입자를 형성하는 과정을 보여주는 연구결과.⁴⁴

로 형성이 가능하다. 이 경우에는 정전기적인 인력을 이용하는 다른 고분자 전해질 코팅법에 비해 큰 장점을 가지는데, 이는 사용되는 두 고분자 중 한 고분자만 전해질이므로 작은 입자를 코팅할 때의 일반적인 문제점인 고분자 전해질 간의 인력으로 인한 입자들의 비가역적인 뭉침 현상(flocculation)이 최소화 된다는 점이다(**그림 26**). 또한 평면에 코팅된 필름에서 보여주었던 생체물질들의 비선택적 흡착을 방지하는 생물학적 비활성(bio-inert)을 가지고 있으므로 실제 약물 전달체 등으로 사용될 때의 과민반응을 줄일 수 있고, 화학적 활성기를 이용한 선택적 조절적 반응을 할 수 있는 생체활성물질을 도입함으로써 표적 약물 전달체로 발전시킬 수 있는 가능성을 가지고 있다.⁴⁵

이 LbL방법을 통한 무기물질과의 복합재료형성도 가능하다. 최근 탄소 나노튜브와 고분자 전해질을 이용한 필름제조와⁴⁶ 세라믹을 고분자 전해질과 함께 사용하여 만든 cantilever 제조 등의⁴⁷ 연구가 각각 Kotov와 Lvov 그룹 등에 의해 발표되었다(**그림 27(a),(b)**). 최근에는 미세입자를 도입하는 연구가 더욱 많은 관심

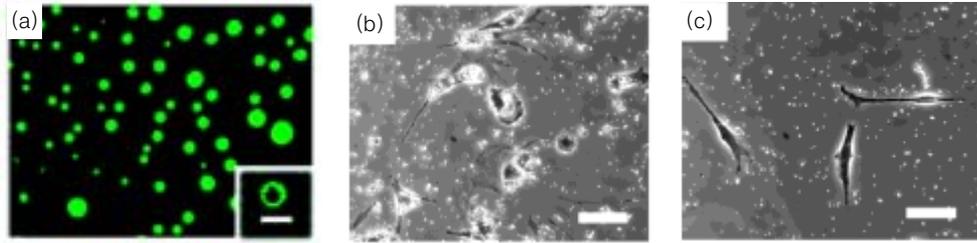


그림 26. 수소결합 고분자 전해질 다층막을 이용한 콜로이드 미세입자. (a) 형광물질로 가시화한 고분자 전해질 다층막 입힌 콜로이드 미세입자, (b)와 (c) 콜로이드 입자의 고분자 전해질 다층막을 입히기 전과 후의 섬유아세포의 반응.⁴⁵

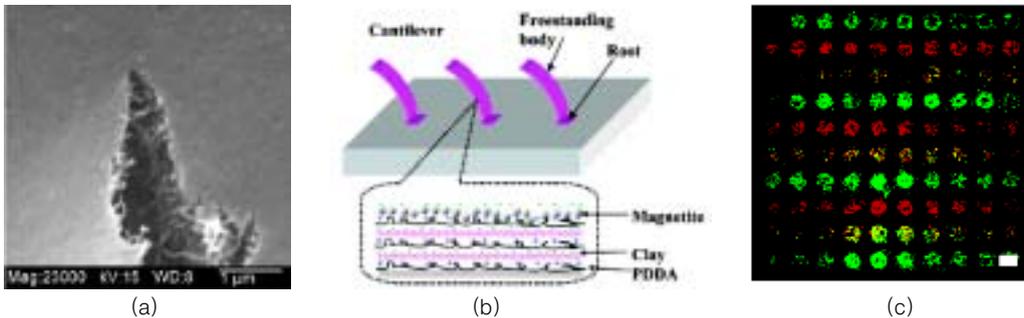


그림 27. LbL 방식으로 (a) 탄소 나노튜브와 고분자 전해질을 적층한 예(균열을 통해 단면구조를 보여줌)와 (b) 고분자 전해질과 세라믹의 복합재료를 적층한 예, (c) 고분자 전해질 박막패턴을 이용한 DNA 센서의 예.

을 받고 있어 다(multi-)기능기를 가진 입자구조와 고분자 전해질의 자기조립연구나⁴⁸ 자성체 입자와의 다층막 형성 연구나⁴⁹ 이와 관련된 DNA나 단백질 등의 바이오 물질이 도입된 바이오센서로의 응용 연구들이 진행되고 있다(그림 27(c)).⁵⁰

근래에 고분자 전해질 다층 필름을 형성하는 기술적인 면에서 새로운 시도들이 이루어져 침적 도장의 LbL 방법이 아닌 스핀을 이용한 코팅법이나 스프레이 방식의 필름 적층법을 이용한 예 들도 소개되었다.^{51,52} 이들 방법은 기존의 용액 내에 침적시키는 방법에 비해 필름형성에 짧은 시간이 소모되고 표면의 거칠기가 낮은 균일한 필름을 형성할 수 있다고 한다. 다만 일반 침적 도장에서 고분자 전해질의 상호작용에 의해 이루어지는 자기조립 방법과는 달리 스핀 조립방법의 경우는 스핀코팅 동안의 점성력 증가나 세척용매의 원심력 등이 필름형성에 또 다른 영향을 주어 이러한 차이점 등은 기존의 방법과는 대조하고 유념해야 할 것 같다.

이제까지 고분자 전해질의 수용성 고분자로서 기본적인 성질 즉, 환경에 따른 형태변화에서부터 다양한 고분자복합체 조립현상과 기술들을 살펴보았다. 합성고분자로서는 너무도 복잡해 보이는 기능을 수행하는 자연계에 존재하는 고분자들과 물이라는 용매에 녹을 수 있다는 유사한 점을 가지는 것만으로도 많은 연구자들의 관심을 받았던 고분자 전해질이 이제는 여러 가지 신기술의 발달을 통해 나노재료, 복합재료로서 많은 응용 가치가 이야기되고 있다. 고분자 전해질 분야(특히 다층필름, 미세막이나 입자코팅 분야)는 이미 연구결과와 빠른 양적 증가가 일어나고 관련기술의 높은 실용화 가능성들이 논의되고 있지만, 연구자로서 창의적인 노력을 기울여나간다면 아직도 많은 연구의 기회가 주어질 수 있는 분야로 생각된다.

감사의 글: 여든을 훨씬 넘은 나이에 연구에 대한 열띤 토론을 멈추지 않았던, 나에게 polyelectrolyte를 소개한, Morawetz 교수를 기억하며 이 글을 준비하였습니다.

3. 고분자 전해질을 이용한 자기조립의 기술 응용 가능성

참고문헌

1. G. S. Manning, *J. Chem. Phys.*, **51**, 924 (1969); G.

1. S. Manning, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **23**, 117 (1972).
2. G. Barone and V. Crescenzi, *et al. J. Macromol. Chem.*, **1**, 761 (1966).
3. A. Katchalsky and H. Eigenberg, *J. Polym. Sci.*, **6**, 145 (1951).
4. A. Dobrynin, M. Rubinstein, and S. Obukhov, *Macromolecules*, **29**, 2974 (1996).
5. D. Lairez, E. Pauthe, and J. Pelta, *Biophys. J.*, **84**, 3904 (2003).
6. A. Katchalsky and P. Spitnik, *J. Polym. Sci.*, **2**, 432 (1947).
7. M. Mandel, *Eur. Polym. J.*, **6**, 807 (1970).
8. J. C. Leyte and M. Mandel, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1879 (1964).
9. B. Bednar, H. Morawetz, and J. Shafer, *Macromolecules*, **18**, 1940 (1985).
10. I. Soutar, *et al., Macromolecules*, **27**, 4304 (1997).
11. S. Y. Yang, G. Schultz, M. M. Green, and H. Morawetz, *Macromolecules*, **32**, 2577 (1999).
12. S. Y. Yang, G. Schultz, M. M. Green, S. K. A. Jha, and H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12404 (1997).
13. A. Maliaki, M. Weber, N. J. Turro, M. M. Green, S. Y. Yang, S. Pearsall, and M. -J. Lee, *Macromolecules*, **35**, 9151 (2002).
14. P. O. Wahlund, P. E. Gustavsson, V. A. Izumrudov, P. O. Larsson, and I. Y. Galaev, *J. Chromatog. B—Anal. Tech. Biomed. & Life Sci.*, **807**, 121 (2004).
15. E. Seyrek, P. L. Dubin, C. Tribet, and E. A. Gamble, *Biomacromolecules*, **4**, 273 (2003).
16. C. G. de Kruif, F. Weinbreck, and R. de Vries, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **38**, 689 (1998).
17. K. Kaibara, T. Okazaki, P. L. Bohidar, and P. L. Dubin, *Biomacromolecules*, **1**, 100 (2000).
18. C. L. Cooper, P. L. Dubin, A. B. Kayitmazer, and S. Turksen, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **10**, 52 (2005).
19. F. Cousin, J. Gummel, D. Ung, and F. Boue, *Langmuir*, **21**, 9675 (2005).
20. M. Müller, T. Reih, and W. Ouyang, *Langmuir*, **21**, 465 (2005).
21. Y. Tran and P. Auroy, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3644 (2001).
22. M. Biesalski and J. Rühle, *Langmuir*, **16**, 1943 (2000).
23. J. Habcjt, M. Schmidt, J. Rühle, and D. Johannsmann, *Langmuir*, **15**, 2460 (1999).
24. M. Biesalski, J. Rühle, and D. Johannsmann, *J. Chem. Phys.*, **111**, 7029 (2000).
25. X. Guo and M. Ballauff, *Phys. Rev. E*, **64**, 51406 (2001).
26. S. Minko, *et al., Langmuir*, **18**, 289 (2002).
27. A. Katchalsky, *Experientia*, **5**, 319 (1949).
28. T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 820 (1978).
29. G. Decher, *Science*, **277**, 1232 (1997).
30. M. Schönhoff, *J. Phys.; Condens. Matter*, **15**, R1781 (2003).
31. P. T. Hammond, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **4**, 430 (2000).
32. S. Shiratori and M. F. Rubner, *Macromolecules*, **33**, 4213 (2000).
33. S. T. Dubas and J. B. Schlenoff, *Langmuir*, **17**, 7725 (2001).
34. M. F. Rubner and W. B. Stockton, *Macromolecules*, **30**, 2717 (1997).
35. S. Granick and S. A. Sukhishvili, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9550 (2000).
36. L. Wang, Y. Fu, and Z. Wang, *Langmuir*, **15**, 1360 (1999).
37. S. Y. Yang and M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2100 (2002).
38. S. Y. Yang, J. D. Mendelsohn, and M. F. Rubner, *Biomacromolecules*, **4**, 987 (2003).
39. M. C. Berg, J. Choi, P. T. Hammond, and M. F. Rubner, *Langmuir*, **19**, 2231 (2003).
40. M. C. Berg, S. Y. Yang, P. T. Hammond, and M. F. Rubner, *Langmuir*, **20**, 1362 (2004).
41. B. F. Lyles, M. S. Terrot, P. T. Hammond, and A. P. Gast, *Langmuir*, **20**, 3028 (2004).
42. F. Caruso, R. A. Caruso, and H. Möhwald, *Science*, **282**, 1111 (2003).
43. Z. Dai, A. Voigt, S. Leporatti, and H. Möhwald, *Adv. Mater.*, **13**, 1339 (2001).
44. G. Sukhorukov, A. Fery, and H. Möhwald, *Progress in Polym. Sci.*, **30**, 885 (2005).
45. S. Y. Yang, D. Lee, R. E. Cohen, and M. F. Rubner, *Langmuir*, **20**, 5978 (2004).
46. M. Olek, J. Ostrander, S. Jurga, H. Möhwald, N. Kotov, K. Kempa, and M. Giersig, *Nano. Lett.*, **4**, 1889 (2004).
47. F. Fua, T. Cui, and Y. M. Lvov, *Nano Lett.*, **4**, 823 (2004).
48. O. Crespo-Biel, B. Dordi, D. N. Reinhoudt, and J. Huskens, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7594 (2005).
49. H. Inoue and J. Anzai, *Langmuir*, **21**, 8354 (2005).
50. F. Yamauchi, K. Kato, and H. Iwata, *Langmuir*, **21**, 8360 (2005).
51. J. Cho, K. Char, J.-D. Hong, and K. B. Lee, *Adv. Mater.*, **13**, 1076 (2001).
52. M. Michel, A. Izquierdo, G. Decher, J.-C. Voegel, P. Schaaf, and V. Ball, *Langmuir*, **21**, 7854 (2005).