

신개념 폴리다이아세틸렌 공액고분자 센서

이수미 · 윤재원 · 안동준 · 김종만

(※ Full color display pdf 파일은 한국고분자학회 홈페이지(<http://www.polymer.or.kr>)에서 다운로드 받으실 수 있습니다.)

1. 서론

특정 공액고분자(conjugated polymer)는 내부/외부 자극에 의해 산화-환원 전위차(redox potential), 흡수(absorption) 또는 방출(emission) 스펙트럼의 변화를 가져온다. 전기적인 자극에 의해 빛을 내는 공액고분자인 폴리페닐렌비닐렌(polyphenylenevinylene, PPV) 유도체는 디스플레이(display) 소재로 각광받고 있다. 분자인식에 의해 공액고분자의 기본적인 특성변화가 유발될 경우 바이오센서 소재로 응용 가능하다. 최근 공액고분자를 이용한 센서연구에 세계적으로 많은 관심을 가지고 있는 주된 이유는 공액고분자 센서가 분자량이 적은 저분자 센서에 비해 신호 증폭(signal amplification) 현상을 가져올 수 있다는 것이다.¹ 이는 국소적인 자극만으로도 π -전자들이 delocalized 되어 있는 공액시스템의 특성변화를 가져올 수 있는 구조를 지니기 때문이다.

센서 소재로 연구되고 있는 다양한 공액고분자 중에서 폴리다이아

세틸렌(polydiacetylene, PDA)은 고분자의 제조방법, 분자구조 및 산출 신호의 면에서 특이성을 가진다.²⁻⁶ 화학적 또는 전기화학적 방법을 사용하는 다른 공액고분자의 합성과 달리 PDA는 자기조립된 다이아세틸렌(diacetylene, DA) 단량체의 광중합에 의해 만들어진다. DA 단량체들이 조직적으로 배열되고, 분자 간의 거리가 충분히 가까울 경우 254 nm의 자외선 노광에 의해 1,4-첨가 중합이 일어나 고분자 주쇄에 이중 결합과 삼중 결합이 교대로 존재하는 PDA가 만들어진다. 이 때 중합과정에서 화학적 개시제나 촉매가 요구되지 않기 때문에 불순물에 오염되지 않아 합성 후 추가적인 정제의 과정을 필요로 하지 않는다.

PDA가 센서 소재로 많이 연구되고 있는 주된 이유중의 하나는 외부자극에 의해 PDA의 색이 청색에서 적색으로 변하기 때문이다. 그림 2에 보이는 바와 같이 PDA를 수용액 상에서 합성하면 PDA 나노입자가 분산된 용액의 색은 청색을 띄며 약 640 nm에서 최대흡수과정을 지닌다. 청색의 PDA 용액은 환경의 변화를 인식하여 약 550 nm



이수미
2005 한양대학교 화학과(학사)
2006~ 한양대학교 화학공학과(석박사통합과정)
현재



안동준
1986 서울대학교 화학공학과(학사)
1988 서울대학교 화학공학과(석사)
1993 Purdue대 화학공학과(박사)
1994~ Lawrence Berkeley National Laboratory
1995 (Post-Doc.)
2001~ Chiron Corporation 객원연구원
2002
1995~ 고려대학교 화공생명공학과 교수
현재



윤재원
2006 한양대학교 화학공학과(학사)
2006~ 한양대학교 화학공학과(석사과정)
현재



김종만
1987 한양대학교 공업화학(학사)
1991 University of Maryland 화학과(석사)
1994 University of Maryland 화학과(박사)
1994~ UC-Berkeley 화학과(Post-Doc.)
1996
1996~ KIST 선임연구원
2000
1998 독일 뒤셀도르프 대학 객원연구원
2000~ 한양대학교 응용화학생명공학부 부교수
현재

Conceptually New Polydiacetylene Conjugated Polymer Sensors

한양대학교 응용화학생명공학부 (Sumi Lee, Jaewon Yoon, and Jong-Man Kim, Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Haengdang-dong 17, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea) e-mail: jmk@hanyang.ac.kr
고려대학교 화학생명공학과 (Dong June Ahn, Department of Chemical and Biological Engineering Korea University, Anam-dong 5-1, Sungbuk-gu, Seoul 136-701, Korea)

에서 최대 흡수파장을 지니는 적색으로 바뀌게 된다. 수용액 상에서의 쉬운 합성특성과 청색에서 적색으로의 색전이 현상은 PDA가 지닌 센서 소재로서의 큰 장점이라 할 수 있다. PDA는 용액 뿐 아니라

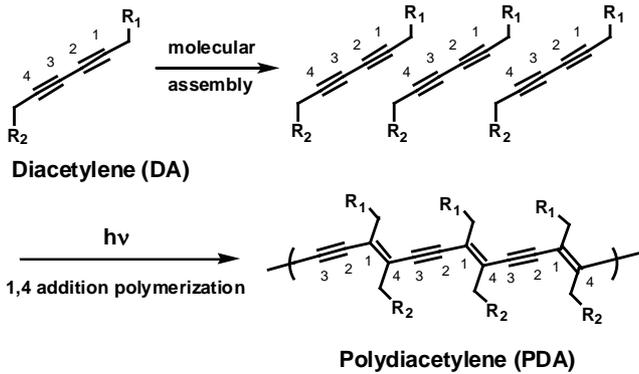


그림 1. 자외선 노광에 의한 폴리다이아세틸렌 (PDA) 합성.

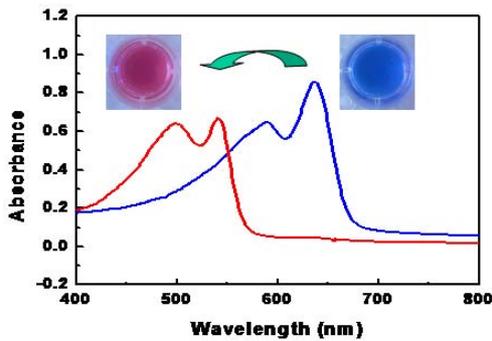


그림 2. PDA 용액의 자극에 의한 흡수스펙트럼 및 색 변화.

Langmuir-Blodgett 또는 Langmuir-Schafer 필름 형태로 고체 기질 위에 제조가 용이하다. 따라서 지금까지 개발된 PDA 센서의 대부분은 용액 또는 고체기질 위의 박막형태로 사용되어 왔다. 기존의 용액 및 필름형태를 탈피한 새로운 개념의 PDA 센서가 보고되어 PDA 센서 소재의 다양화 및 적용분야 확대 측면에서 큰 기대를 가지게 하고 있다. 본 고에서 마이크로어레이 제조장비를 이용한 PDA 센서칩의 제조, 스트립(strip) 형태의 PDA 센서 및 전기방사를 이용한 PDA 미세섬유 센서와 같이 최근에 개발된 PDA 센서에 관하여 살펴보고자 한다.

2. 본론

2.1 폴리다이아세틸렌(PDA) 센서

PDA 센서 연구와 관련하여 가장 많은 기여를 사람으로는 Wegner, Ringsdorf, Charych 이 세 연구자를 들 수 있다. Wegner는 PDA를 발견하였으며, Ringsdorf에 의해 수용액상의 PDA 입자제조의 기초가 확립되었으며 Charych는 처음으로 PDA가 생물학적인 측정 대상 분자를 인식할 수 있는 센서매트리스가 될 수 있음을 증명하였기 때문이다. Charych 그룹은 말단에 인플루엔자 바이러스(influenza virus)를 인식할 수 있는 기능을 지니는 PDA Langmuir-Blodgett 필름을 만들고, 바이러스에 노출이 되었을 때, 필름의 색이 청색에서 적색으로 전이됨을 관찰하였다.⁶

인플루엔자 검출 센서가 발견된 이래로, 색 변화를 이용한 다양한 종류의 PDA 센서가 연구되어 왔다. 그림 3은 현재까지 보고된 주요 PDA 센서의 응용을 보여주고 있다. 탄수화물의 기능을 가지는 PDA 필름과 입자는 인플루엔자 바이러스 외에도 콜레라 균, E.Coli

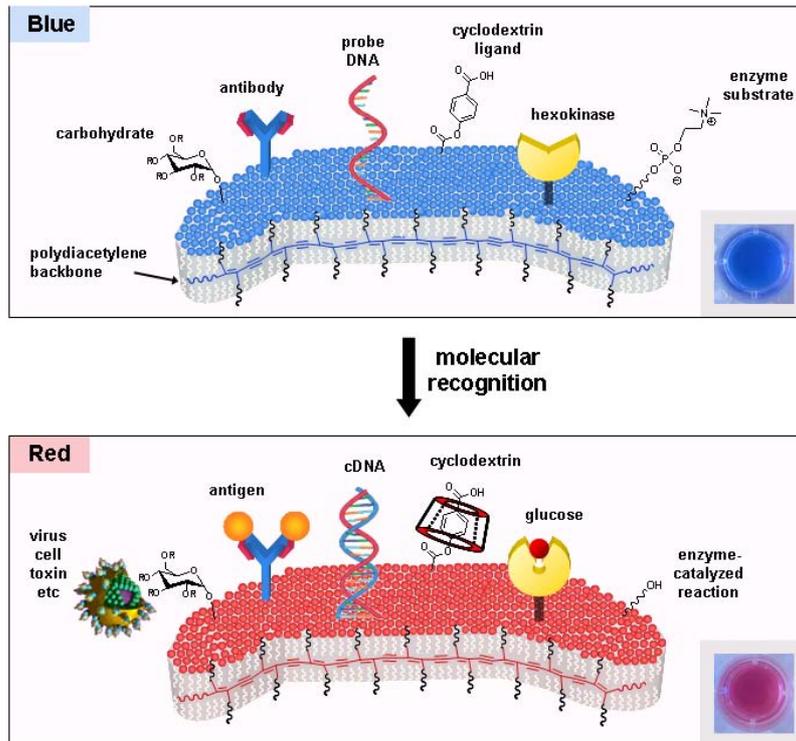


그림 3. 표면 리간드와 측정대상물/수용체 사이의 상호작용에 의한 PDA 센서의 모식도.

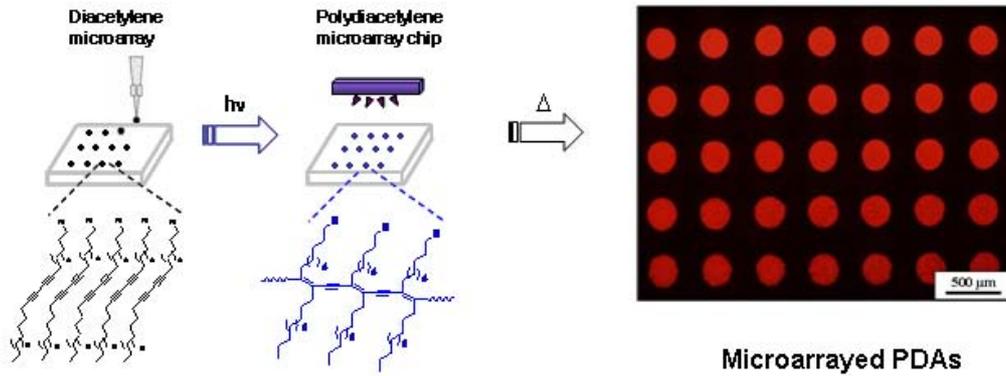


그림 4. 마이크로어레이 제조 장비를 사용하여 만든 PDA의 형광패턴.

를 인식할 수 있는 효과적인 바이오센서임이 증명되었다.⁷ 항원-항체 반응을 기초로 하는 PDA 센서 체계가 개발되었으며, 단일가닥 DNA를 PDA 표면에 고정시켜 표적 DNA와 결합하여 색전이를 나타내는 센서가 보고되었다.⁸ 또한 사이클로덱스트린에 의해 색전이 유발되는 PDA 센서 시스템도 개발되었다.⁹ 이외에도 효소를 고정화시킨 글루코즈 센서¹⁰ 및 효소반응에 의해 색전이를 나타내는 PDA 센서¹¹도 보고되었다.

2.2 PDA 칩(Chip)-센서

비교적 최근까지 보고된 PDA 센서는 육안으로도 쉽게 구별이 되는 선명한 청색-적색의 색변화 때문에 대부분 색전이 현상에 바탕을 두고 있다. PDA 센서 시스템에서 그 동안 관심을 받지 않아온 현상은 PDA가 청색상에서는 형광이 나타나지 않고, 적색상에서는 형광이 나타난다는 사실이다. 센서기능에 있어서 형광이 감소하거나 줄어드는 것 보다는 형광 신호가 생겨나는 것이 센서 구성에 있어서 더 편리하고 실용적이다. 따라서 스트레스에 의한 PDA의 비형광에서 형광으로의 변화는 매우 유용하다. 최근 PDA의 형광특성을 이용한 센서칩이 보고되었다.¹² 대부분의 공액고분자와 분자량이 작은 저분자들은 고체상태로 응집되면 분자 사이의 에너지 또는 전자 이동에 의해 형광이 급격히 줄어들거나 완전히 소멸되는 현상을 나타낸다. 이러한 형광 감소현상이 고정화된 PDA에는 매우 약하게 나타나는 현상을 이용하여 고정화된 PDA 마이크로어레이 센서를 제조하였다. 그림 4에 나타난 바와 같이 자기조립된 DA 단량체 입자를 마이크로어레이 제조장비를 사용하여 DA 어레이를 고체기질 위에 만든 후 자외선을 노광하면 PDA 마이크로어레이가 만들어진다. 고정화된 PDA 마이크로어레이에 열을 가하면 적색의 형광패턴이 얻어진다. 열이 아닌 분자 인식에 의해 PDA의 비형광에서 형광으로의 변화가 고체기질상에서 유도되면 PDA는 무표지(Label-free) 센서 체계의 이상적인 물질이라고 할 수 있다. 고체기질상에서 현재 항원-항체 반응 및 사이클로덱스트린(cyclodextrin)에 의한 PDA 형광센서가 보고되었다.^{12,13}

2.3 PDA 스트립(Strip)-센서

초분자체, 나노입자, 마이크로/나노 패턴을 함유하는 고분자 필름은 함유된 물질과 사용된 매트릭스 고분자의 특성에 따라 화상재료(imaging material), 센서 제조 등 다양한 응용가능성을 지닌다. 지금까지 연구된 매트릭스 고분자 중 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol), PVA)은 가장 흔한 호스트(host) 분자 중 하나이다. PVA는 수용액상의 게스트(guest) 분자와 상호작용을 허용하는 친수성, 하이드로겔 필름, 친환경성, 및 게스트 분자에 대한 불활성 때문에 매트릭스

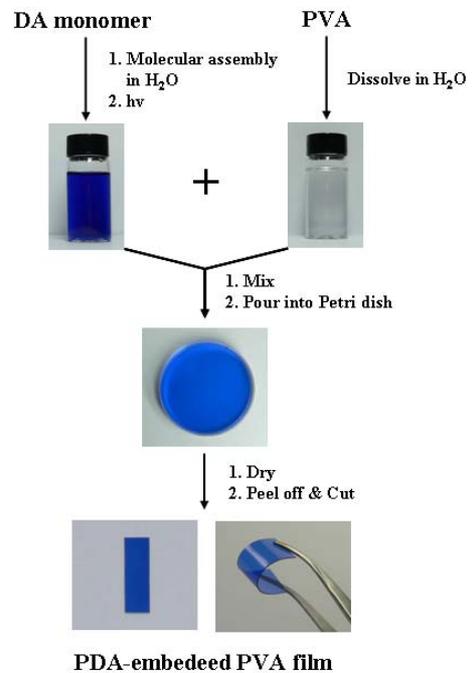


그림 5. PDA를 함유하는 PVA 필름의 제조 방법.

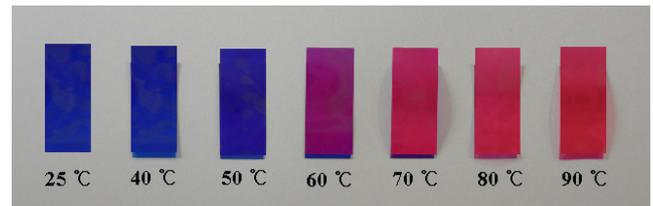


그림 6. 열에 의한 PDA 함유 PVA 필름의 색변화.

고분자로 각광받고 있다.

PDA는 수용액 상에서 쉽게 합성이 가능하기 때문에 친수성인 PVA 고분자를 이용하면 PDA를 함유하는 PVA 필름을 제조할 수 있다.¹⁴ 그림 5에 보이듯이 DA 단량체를 사용하여 PDA 입자가 분산된 용액을 만들고 매트릭스로 사용될 PVA 용액과 혼합한 후 페트리 접시에 붓고 건조시키면 PVA가 함유된 청색의 유연한 고분자 필름을 만들 수 있다.

PDA 입자를 함유하는 PVA 필름을 제조한 후, 스트레스로 인한 색변화를 관찰하기 위해 필름을 가열한 결과 그림 6에서 나타난 바와

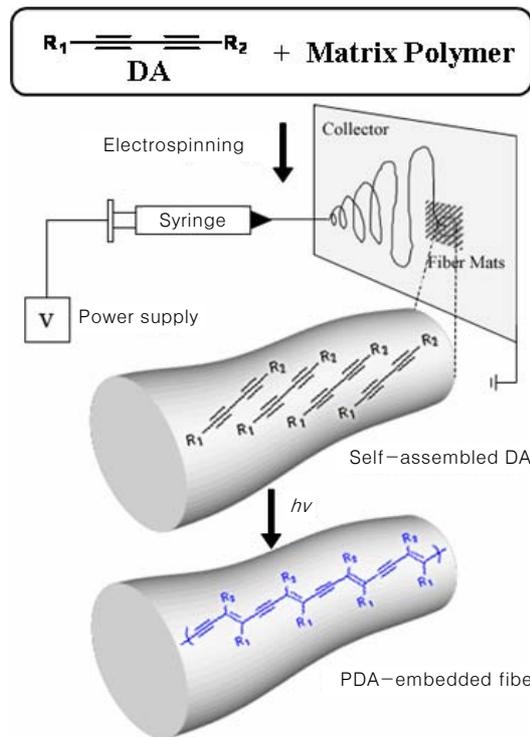


그림 7. 전기방사법을 이용한 PDA 초미세섬유의 제조.

같이 필름은 가해지는 열적 스트레스로 인해 청색에서 적색으로의 색 전이가 이루어진다. 25 °C에서 청색을 띠는 PVA 필름은 60 °C에서 자색, 그리고 70 °C에서는 적색으로의 색전이를 나타내고 있다. 일반적으로 PDA 입자를 포함한 용액과 비교하였을 때, PDA를 함유하는 PVA 필름은 완전한 적색으로 색전이를 위해서 좀 더 높은 온도를 필요로 한다. 이는 필름 내부에서 PDA 분자의 이동성이 제한을 받기 때문이라 예상된다.

2.4 PDA 섬유(Fiber) 센서

전기방사(electrospinning)는 충분한 점도를 지닌 고분자용액이 정전기를 부여 받을 때 섬유가 형성되는 현상을 이용한 초미세섬유의 제조방법이다.¹⁵ 나노기술의 대두와 함께 나노섬유를 제조할 수 있는 방법으로 매우 큰 관심을 모으고 있다. 최근 이러한 전기방사의 원리를 이용하여 PDA 입자가 함유된 초미세섬유에 관한 제조 및 화학 센서 응용이 보고되었다.^{16,17}

전기방사를 이용한 PDA 함유 초미세섬유의 제조 방법 및 원리는 다음과 같다. 먼저 그림 7과 같이 전력과 연결된 주사기 안에 DA 단량체와 매트릭스로 사용될 고분자가 녹아 있는 용액에 고전압을 걸어주면 표면장력 및 정전기적 반발력에 의해 미세 섬유가 방출된다. 전기방사전 유기용매에 녹아있는 DA 단량체는 무질서하게 존재하게 된다. 전기방사에 의해 미세 섬유가 만들어질 때 용매가 증발하게 되는데 만일 DA 단량체들 간의 인력이 DA 단량체와 매트릭스로 사용된 고분자 사이의 인력보다 크게 되면 그림과 같이 미세 섬유 내부에 DA 단량체들의 자기조직이 형성된다. 만일 DA 분자들의 사이가 중합이 일어날 수 있는 정도로 충분히 가까워지면 자외선 노광에 의해 PDA가 미세 섬유 내부에서 만들어진다.

그림 8은 전기방사법을 이용하여 제조된 PDA 함유 초미세섬유의 전자현미경(그림 8(A)) 및 형광현미경(그림 8(B)) 사진을 보여준다.

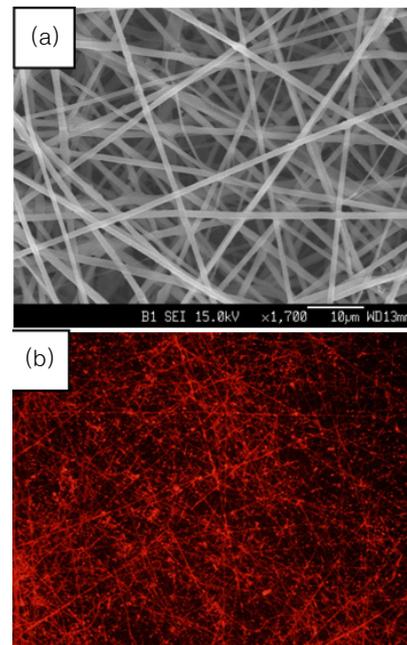


그림 8. PDA를 함유하고 있는 고분자 미세섬유의 SEM (a) 및 형광현미경 (b) 사진.

전자현미경 사진으로는 PDA가 함유되어 있는지 알 수 없으나 형광 현미경 사진을 보면 미세 섬유로부터 적색 형광이 발현됨을 볼 수 있다. 처음 만들어진 청색의 PDA 함유 미세 섬유는 형광을 띄지 않으나 가열을 하게 되면 PDA의 상전이가 일어나서 적색으로 변하면서 그림과 같은 형광을 나타내게 된다.

전기방사법을 이용하여 제조된 PDA 함유 미세 섬유를 유기용매에

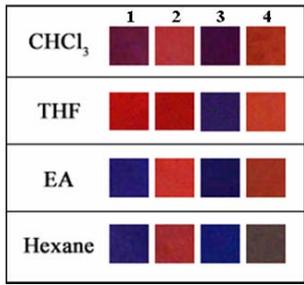


그림 9. 유기용매에 의한 PDA 센서의 색변화 패턴.

노출시킨 결과, 미세섬유 제조에 사용된 DA의 종류에 따라 유기용매와의 반응특성이 차이가 남을 보여주었다. 그림 9에 보이는 바와 같이 클로로포름, THF, 에틸 아세테이트(EA) 및 헥산에 따라 PDA 함유 섬유부직포의 칼라 패턴이 다른 것을 알 수 있다.¹⁶ 이는 생성된 칼라 패턴만으로 센서에 노출된 유기용매의 종류를 알 수 있기 때문에 매우 창조적인 시스템이라 할 수 있다. DA 단량체의 종류를 증가시킨 조합화학(combinatorial chemistry) 개념을 도입하면 더 많은 수의 유기용매를 구별할 수 있을 것이라 사료된다.

2. 결론

새로운 개념을 도입한 세 가지 종류의 PDA 센서에 관하여 간단히 살펴보았다. 마이크로어레이 제조장비를 이용한 PDA 칩 센서는 무표지 센서 기능이 가능하므로 기존의 형광 표식인자를 붙여서 사용하는 칩 센서를 보완 또는 대체할 수 있을 것으로 기대된다. 수용성 고분자인 PVA와 PDA 용액을 혼합한 후 건조시켜 만드는 유연한 스트립 형태의 PDA 센서 시스템은 제조가 간단하고 PDA 센서의 대량생산이 용이하기 때문에 매우 실용적이라 판단된다. 마지막으로 전기방사법을 이용한 PDA 미세 섬유센서는 전기방사법의 섬유제조 특징과 PDA의 광학적 특성을 결합한 신개념 센서 제조법으로 단일가닥 PDA 섬유센서에 이용가능하며 부직포로 만들 경우 멤브레인 형태의 센서 응용도 가능할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. S. W. Thomas III, G. D. Joly, and T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **107**, 1339 (2007).
2. (a) S. Okada, S. Peng, W. Spevak, and D. Charych, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 229 (1998). (b) R. Jelinek, *Drug. Develop. Res.*, **50**, 497 (2000). (c) R. W. Carpick, D. Y. Sasaki, M. S. Marcus, M. A. Erikson, and A. R. Burns, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, R679 (2004). (d) A. Mueller and D. F. O'Brien, *Chem. Rev.*, **102**, 727 (2002). (e) H. Ringsdorf, B. Schlarb, and J. Venzmer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **27**, 113 (1998). (f) W. Zhou and Y. Li, D. Zhu, *Chem. Asian J.*, **2**, 222 (2007). (g) A. Sarkar, S. Okada, H. Matsuzawa, H. Matsuda, and H. Nakanishi, *J. Mater. Chem.*, **10**, 819 (2000).
3. Y. Okawa and M. Aono, *Nature*, **409**, 683 (2001).
4. Y. Lu, Y. Yang, A. Sellinger, M. Lu, J. Huang, H. Fan, R. Haddad, G. Lopez, A. R. Burns, D. Y. Sasaki, J. Shelnut, and J. Brinker, *Nature*, **410**, 913 (2001).
5. G. Wegner, *Macromol. Chem.*, **154**, 35 (1972).
6. D. H. Charych, J. O. Nagy, W. Spevak, and M. D. Bednarski, *Science*, **261**, 585 (1993).
7. J. J. Pan and D. Charych, *Langmuir*, **13**, 1365 (1997).
8. C. Wang and Z. Ma, *Anal. Bioanal. Chem.*, **382**, 1708 (2005).
9. J.-M. Kim, J.-S. Lee, J.-S. Lee, S.-Y. Woo, and D. J. Ahn, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 2299 (2005).
10. Q. Cheng and R. C. Stevens, *Adv. Mater.*, **9**, 481 (1997).
11. S. Y. Okada, R. Jelinek, and D. Charych, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, No. 5 (1999).
12. J.-M. Kim, Y. B. Lee, D. H. Yang, J.-S. Lee, G. S. Lee, and D. J. Ahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17580 (2005).
13. K.-W. Kim, H. Choi, G. S. Lee, D. J. Ahn, M.-K. Oh, and J.-M. Kim, *Macromol. Res.*, **14**, 483 (2006).
14. J.-M. Kim, Y.-B. Lee, S. K. Chae, and D. J. Ahn, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 2103 (2006).
15. A. Greiner and J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5670 (2007).
16. J. Yoon, S. K. Chae, and J.-M. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3038 (2007).
17. S. K. Chae, H. Park, J. Yoon, C. H. Lee, D. J. Ahn, and J.-M. Kim, *Adv. Mater.*, **19**, 521 (2007).