

3차원 구조설계를 통한 나노입자 및 섬유상 형광센서

Nanoparticulate and Nanofibrous Fluorescent Sensors via 3-Dimesional Structure Design

※ 한국고분자학회 홈페이지에서는 본 총설을 color page로 열람할 수 있습니다.

김대근 · 장근석 · 김종호 · 이택승 | Daigeun Kim · Geunseok Jang · Jongho Kim · Taek Seung Lee

Organic and Optoelectronic Materials Laboratory
Department of Advanced Organic Materials and Textile System Engineering,
Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea
E-mail: tslee@cnu.ac.kr

1. 서론

나노기술(NT)은 정보기술(IT), 생명기술(BT), 환경기술(ET) 등과 더불어 그 중요성이 점차 부각되고 있다. 나노기술은 10억 분의 1 m인 나노미터(nm) 크기의 수준에서 물질을 다루는 기술을 말하며, 현대의 핵심기술로 떠오르고 있다. 나노기술은 자연과학이나 공학의 어느 한 분야에 국한 지을 수 있는 연구주제가 아니며, 물리, 화학, 수학, 화학공학, 재료공학, 기계공학, 전자공학 등 모든 분야의 연구자들이 각자의 방법을 이용하여 연구하는 복합적인 기술이다. 따라서 최근 나노기술과 바이오 기술(NBT), 혹은 정보기술(NIT), 환경기술(NET)의 학제간 연구를 통한 융합 학문이 각광을 받으며 새로운 아이디어들이 앞다투어 보고되고 있다. 나노 물질은 결정 영역이 무한대라고 할 수 있는 벌크물질과는 물리적, 화학적, 전기적, 열역학적 성질이 매우 다른 새로운 물질임이 밝혀지고 있으며, 물질이 나노의 영역으로 들어갈 때 나타나는 변화를 극적으로 보여주는 예들 중 하나가 공액화 고분자 나노입자이다. 공액화 고분자는 구조적으로 p-오비탈이 중첩되며 포화 결합과 불포화 결합이 교대로 존재하고 있어 도핑을 통한 전기전도성을 갖게 되며, 구조 제어에 의하여 형광성질을 띠므로 FET, OLED, 배터리, 유기 태양전지 등의 응용에 이용된다. 또한 스마트 재료의 결정체라 할 수 있는 센서와 액츄에이터의 연구도 계속 진행되고 있다. 하지만 이러한 공액화 고분자는 일반적으로 용액으로 사용되거나, 박막 형성을 통한 벌크물질로써 활용되었다. 이 공액화 고분자를 용매에 녹인 후, 비용매인 물 등에 침전을 시키면 조건에 따라 자발적으로 입자가 형성된다. 이 때, 초음파 하에서 침전을 형성시키면 나노 크기의 입자를 얻을 수 있으며, 공액화 고분자의 초기 농도에 따라 입자의 크기 조절이 가능하다.

Author



김대근

2009 충남대학교 유기소재 · 섬유시스템공학과 (학사)
2012 충남대학교 나노기술학과 (석사)
2010-2011 Univ. of Michigan 방문연구원
2012-현재 충남대학교 유기소재 · 섬유시스템공학과 (박사과정)
2015-현재 한국광기술원 연구원



장근석

2010 충남대학교 유기소재 · 섬유시스템공학과 (학사)
2012 충남대학교 유기소재 · 섬유시스템공학과 (석사)
2012-현재 충남대학교 유기소재 · 섬유시스템공학과 (박사과정)
2013-2014 Univ. of Michigan 방문연구원



김종호

2011 충남대학교 유기소재 · 섬유시스템공학과 (학사)
2013 충남대학교 분석과학기술대학원 (석사)
2013-현재 충남대학교 유기소재 · 섬유시스템공학과 (박사과정)
2015-현재 Univ. of Michigan 방문연구원



이택승

1988 서울대학교 섬유공학과 (학사)
1990 서울대학교 섬유공학과 (석사)
1994 서울대학교 섬유고분자공학과 (박사)
1994-1995 한국과학기술연구원 (Post-Doc.)
1995-1997 Univ. of Massachusetts Lowell (Post-Doc.)
1997-현재 충남대학교 유기소재 · 섬유시스템공학과 교수

이 용매에 계면활성제를 넣으면 입자 성장이 억제되어 나노 영역에서 크기를 조절할 수 있고, 표면이 안정화되어 최종적으로 원하는 크기의 나노입자를 얻는다(그림 1). 공액화 고분자는 빛을 흡수하고 흡수한 빛에 대하여 더 장파장의 빛을 발하는 물질로서, 입자를 형성하는 공액화 고분자의 구조에 따라 밴드갭이 달라져 발광하는 빛 또한 달라진다. 즉, 나노 입자를 구성하는 공액화 고분자의 push-pull 구조를 조절하여 발광하는 빛의 파장을 원하는 대로 얻게 되는 것이다.

앞서 언급한 바와 같이 공액화 고분자 나노입자의 광학적 성질은 입자의 화학구조제어를 통해서 조절이 가능하며, 또한 입자의 구성조절을 통하여도 가능하다. 공액화 고분자 나노입자의 자기회합구조는 다양한 방법을 통해 제어되며, 입자 분산용액 상에서 다른 물질을 첨가하거나, colloidal crystal을 제조하는 것과 같이 분산 매체에서 제조 조건을 조절하거나, 블록 공중합체 등의 상전이 현상을 이용하여 회합구조의 조절이 가능하다. 공액화 고분자 화합물 외 첨가물이 나노입자 제조시 포함될 경우, 공액화 고분자 입자가 본래 가지고 있는 특성뿐 아니라 다양한 기능을 추가적으로 나타낼 수 있다. 본 특집에서는 반도체 고분자 나노입자를 이용한 3차원 구조체의 감지, 바이오이미징 기술에 관하여 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 공액화 고분자

형광 공액화 고분자는 탄소-탄소 간의 단일 결합과 이중 결합이 순차적으로 반복되는 구조(공액화 구조)로 인해 중첩된 p-오비탈을 가지므로 반도체적인 전기전도성을 보이며, 비공액 재료에 비해 낮은 밴드갭을 갖고 있어 가시광선 영역대의 흡수 및 발광 특성을 갖는다(그림 2). 특히 공액화 고분자의 흡수 및 발광 특성은 표적 물질 등과의 상호작용으로 인해 변화될 수 있으므로 비색(colorimetric) 및 형광분석(fluorometric)을 기반으로 한 가시적 관찰이 가능

하다. 이 고분자재료가 센서소자의 지지체, 박막화의 구조재 등의 수동적인 의미에서 센서재료에서 탈피하여 능동적인 의미에서 신호전달재료로 많은 관심을 받게 된 이유는 피측정물과 상호작용에 대한 응답으로 신호를 발현하는 능력 때문이다. 더구나 이러한 신호발생능력은 형광 고분자에서 더욱 증폭된다. 전자소자에서와 유사하게, 감도의 증가(증폭현상)는 공액화 고분자가 얼마나 효율적인 전달 매체가 될 수 있는지에 달려있다. 공액화 고분자는 들뜬 상태에 존재하는 유사입자인 엑시톤(exciton)이 고분자 내에서 움직임이 매우 좋아 개개의 고분자 쇠간 또는 고상 고분자 내에서 확산이 가능하다. 수용체가 고분자 주쇄에 직접 연결되어 있어 피측정물이 강력한 전자 작용을 하게 되면 전체 고분자 구조에서 전자의동이 일어나며, 전자의 들뜬 상태가 빠르고 정량적으로 형광 감쇄(fluorescence quenching)를 일으킨다(턴-오프 센서). 물론 형광이 증가하는 경우도 있으며, 이를 턴-온 센서(turn-on sensor)라 한다. 이러한 공액화 고분자를 DNA 검출, 단백질 검출, 효소 활성 조사, 생리 활성 물질 검출 등 수용성 매질에서 검출 및 바이오 물질과 친화력을 높이기 위하여 형광 공액화 고분자에 양이온 혹은 음이온 그룹을 갖는 알킬렌 결사슬을 도입하여 수용성을 부여하는 연구가 진행되어 왔다. 이러한 공액화 고분자 전해질을 표적 물질 검출을 위한 광학 플랫폼으로 사용할 경우 여러 광학적 활성 단위로부터 형성된 다수의 엑시톤이 주사슬을 통해 이동·집적되는 분자선 효과(molecular wire effect)를 기대할 수 있다.¹⁻⁴ 1995년 MIT의 Swager가 제안한 분자선 효과를 통해 공액화 고분자 전해질 기반의 센서는 단분자와 비교하여 증대된 형광 신호를 기대할 수 있어 높은 민감도를 기대할 수 있게 되었다. 최근 고분자 내 작용기, 친수성/소수성 특성 및 전하 밀도 등을 조절하여 공액화 고분자 전해질의 형광 특성을 개선하고자 하는 연구들이 진행되고 있으며, 공액화 고분자 전해질 기반 검출 시스템의 선택도 및 민감도 등 검출 특성을 더욱 향상시키고자 하는 연구들이 활발히 진행되고 있다.

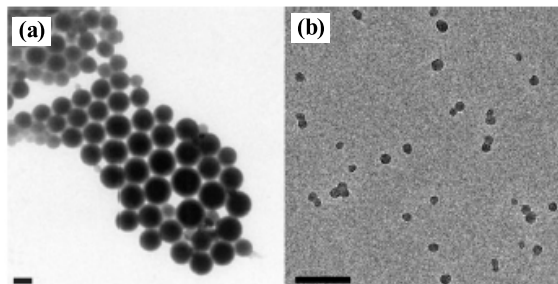


그림 1. 나노 크기의 공액화 고분자 입자의 TEM 이미지. (a) 미니유화법을 이용하여 제조된 poly(p-phenylene) 나노입자.⁵ (b) 재침전법을 이용하여 제조된 PFBT 나노입자.⁶

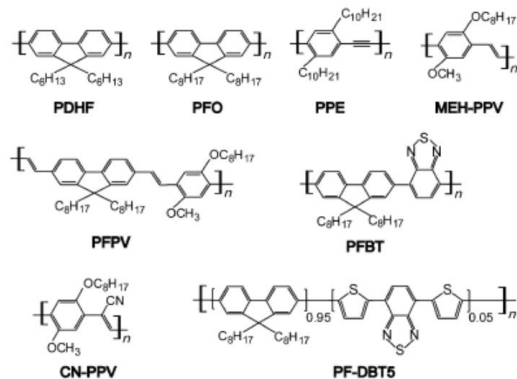


그림 2. 형광 공액화 고분자의 화학 구조.

표 1. PTBT 고분자점, IgG-Alexa 488 그리고 양자점 Qdot 565의 광물리학적 특성⁷

Probe (size)	PFBT dot (ca. 10 nm)	Alexa 488 (ca. 1 nm)	Qdot 565 (ca. 15nm)
흡수/발광	460 nm/540 nm	496 nm/519 nm	UV/565 nm
Extinction Coefficient at $\lambda=488$ nm	$1.0 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$5.3 \times 10^4 \text{ m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$2.9 \times 10^5 \text{ m}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Quantum Yield	0.3	0.9	0.3-0.5
Fluorescence Lifetime	0.6 ns	4.2 ns	ca. 20 ns

하지만 이러한 전해질 기반의 공액화 고분자는 수용성이고 안정성에서 다른 수용성 형광물질과 비교하여 떨어지며, 형광 효율 또한 낮은 편이다. 이는 수용성을 부여하는 측쇄보다 소수성인 고분자의 주쇄가 전체 고분자의 용해도에 더 큰 영향을 미치는 결과이다.

2.2 공액화 고분자 나노입자

공액화 고분자를 수용액 상에서 사용하기 위하여(바이오 센서/이미지용) 많은 시도들이 이루어졌다. 공액화 고분자 전해질의 경우가 그 중 하나이고 많은 연구가 진행되었음에도 불구하고 현재 연구방향은 이 전해질 사용에서 나노입자의 응용으로 변화하는 추세이다. 그 이유는 공액화 고분자 전해질이 갖는 단점에 기인한다: 1) 공액화 고분자 전해질은 많은 이온성 측쇄를 지니고 있기 때문에 정전기적 상호작용에 의하여 바이오펜질과 비특이성 결합(unspecific interaction)이 일어나고(센서로서 선택성의 문제), 2) 이 측쇄를 이온성기로 치환하면 형광 효율이 감소하며(동일한 소수성 공액화 고분자에 비하여 낮은 형광 효율), 3) 이러한 공액화 고분자 전해질의 경우 전해질기의 도입을 위한 새로운 합성 과정이 요구된다. 반면, 공액화 고분자 나노입자의 경우, 이온성 측쇄를 갖고 있지 않기 때문에 상대적으로 정전기적 상호작용이 매우 작으며, 수용액 상에서 매우 높은 형광 효율을 갖고, 소수성 공액화 고분자를 그대로 이용하기 때문에 합성의 복잡함도 적은 편이다.

공액화 고분자 화합물로 제조한 고분자 나노입자는 감지시약, 바이오센서, 광전자 소자 물질과 같은 분야의 다기능적 나노물질로 사용된다. 공액화 고분자를 설계 합성하거나, 고분자 나노입자 표면처리를 통하여 이러한 고분자 나노입자는 요구분야에 맞게 사용할 수 있다. 고분자 나노입자는 제조가 쉽고, 특성 조작이 간단하고, 독성도 양자점에 비교하여 현저히 떨어지므로, 바이오센서로 사용하기 적합하다. 뿐만 아니라 고분자 나노입자는 높은 형광 양자효율을 가지며, 크기조절이 용이하여 많은 응용분야에 사용된다.⁸

이러한 공액화 고분자 나노입자를 제조하는 방법은 크게 두가지로 나눌 수 있다. 1) 직접 중합법은 나노입자를 만들 때 저분자의 단량체를 이용하여 입자상태에서 직접 중

합을 하는 방법이며,^{9,10} 2) 후중합법은 고분자를 중합 제조한 후 입자를 제조하는 방법이다.¹¹⁻¹⁴ 직접 중합법은 물에서 전이금속을 촉매로 하는 산화 중합을 이용하는 방법이 최근에 연구되었으며, 분산용매의 선택이 매우 중요하다.

반대로 후중합법은 일반적인 모든 공액화 고분자를 사용할 수 있으며 장비나 고분자 중합법에 따른 제약이 없다. 이 방법은 이미 만들어진 고분자를 용매에 녹여서 물에 침전을 시키는 방법(재침전법)과 직접중합법과 유사하게 계면활성제를 이용하여 크기나 모양을 제어하는 방법(미니에멀전법)이 있다.

2.3 공액화 고분자 나노입자의 물리적/광학적 특징 및 성능

미니에멀전 방법으로 제조한 공액화 고분자 나노입자는 40-500 nm의 크기를 가지며, 이는 고분자와 계면활성제의 농도에 영향을 받는다.¹⁵ 또한 재침전법을 통해 제조된 공액화 고분자 나노입자는 일반적으로 5-30 nm의 작은 직경에서부터 40-500 nm의 큰 크기로 제조할 수 있다.¹⁶⁻²⁵ 고분자쇄 간 회합과 고분자쇄 안의 붕괴가 경쟁적으로 일어나면서 나노입자가 형성되기 때문에, 전구체 용액의 농도에 따라 그 크기가 결정된다. 또한 물 분자와 고분자의 계면장 큰 표면장력이 크기범위를 결정하는 주요 인자가 되며, 열역학적 안정성 때문에 비드(bead)나 점(dot) 형태를 얻는다. 또한 공액화 고분자 나노입자는 전형적인 비결정성을 띄고 있으나, 사용 고분자의 종류에 따라 부분적으로 결정성을 띄기도 한다.

재침전법을 통해 제조된 공액화 고분자 나노입자는 고분자 용액의 흡수 스펙트럼과 비교해서 단파장 이동(blue-shift)이 나타난다. 이것은 고분자 주쇄의 접힘, 뒤틀림, 그리고 꼬임 등에 의하여 공액 길이가 짧아진 결과이다. 이 흡수 스펙트럼은 고분자를 이루는 구조에 의존하며 일반적인 형광 현미경이나 레이저 광원의 여기 파장에 해당하는 350-600 nm 범위에서 흡수 밴드를 갖는다(그림 3). 다양한 종류의 소수성 고분자로부터 제조한 나노입자는 가시광선 영역에서 발광파장을 나타낸다(그림 3c). 대부분의 공액화 고분자 나노입자는 유기용매에 녹인 상태에 비해 약간의 장파장 이동(red-shift)의 형광을 보이며, 이는 고분자 사슬 간의 상호작용이 커짐에 따른 결과이며, 이는 박막을 형성했을 경우와 유사한 현상이다. 공액화 고분자 나노입자의

형광 효율은 고분자 구조에 따라 다를 수 있으며, 1-60%의 효율을 보인다.

PFBT(poly(fluorene-co-benzothiadiazole)) 고분자 나노입자의 광물리학적 특성을 일반적으로 이용되는 양자점 프로브인 Qdot 565와 형광 IgG-Alexa 488과 비교하면 표 1과 같다.⁷ 488 nm에서 여기된 PFBT 고분자 나노입자는 다른 두 종류의 형광 프로브보다 약 30배 더 밝다. 이 공액화 고분자 나노입자의 흡수 단면적(absorption cross section)이 다른 두 프로브보다 훨씬 넓으며, 이 때문에 발광 효율이 상대적으로 더 낮음에도 불구하고 같은 레이저 파워로 여기시켰을 때 더 강한 밝기의 발광을 낼 수 있다. 또한 이 공액화 고분자 나노입자(15 nm)는 염료를 포함하는 폴리스타이렌 비드(20 nm)보다 더 밝은 형광을 갖는다. 이를 바탕으로 유사한 직경의 형광 나노입자 가운데 가장 밝은 발광을 갖는 것은 공액화 고분자 나노입자라는 사실을 알 수 있다.

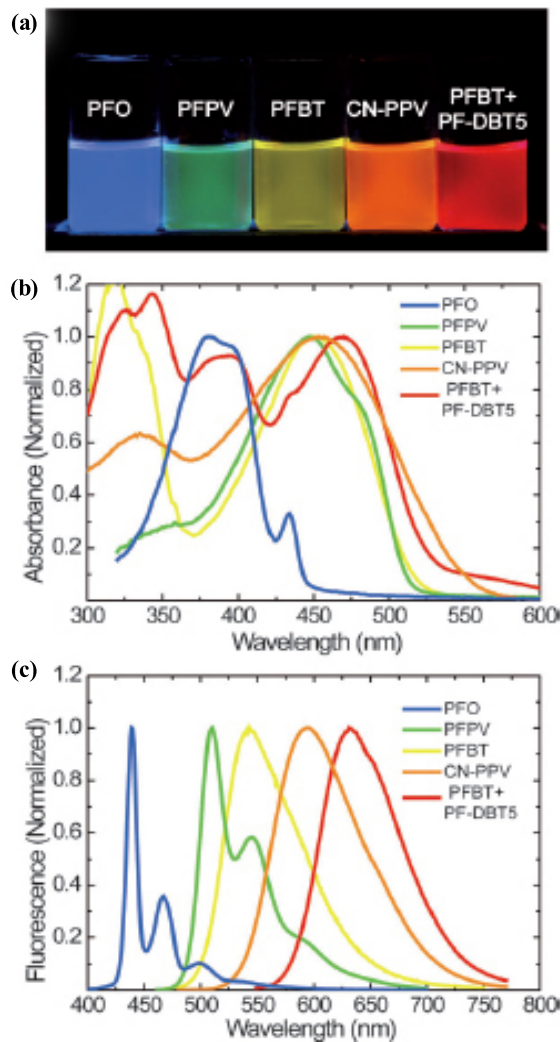


그림 3. 공액화 고분자 나노 입자의 흡수 및 발광 스펙트럼.^{22,26,27}

2.4 공액화 고분자 나노입자를 이용한 바이오센서/이미지

형광 나노입자를 이용한 바이오 응용을 위해서는 생체 적합성(biocompatibility)이 매우 중요한 고려 대상이다. 공액화 고분자 나노입자의 생체 내 독성에 대한 연구는 많이 진행되었다.

Christensen은 약 18 nm 크기의 공액화 고분자 나노입자의 독성에 대한 연구를 진행했다.²⁸ 그림 4를 보듯이, PFBT 나노입자를 NIH/3T3 세포에 12, 24, 48시간동안 배양한 후, 세포 생존능에 대한 연구를 진행하였다. 공액화 고분자 나노입자의 농도와 배양 시간이 증가함에도 불구하고 세포 생존능이 유지가 되었다. 이 결과, 공액화 고분자 나노입자는 세포 독성에 큰 영향을 끼치지 않는다는 것을 알았다.

또한 세포의 엔도사이토시스(endocytosis)를 이용해 공액화 고분자 나노입자를 세포 표지 물질로 사용 가능하다. 체외 실험 중 하나인 세포 이미징을 위해 연구 초기에는 이 엔도사이토시스를 이용했다. 현재는 이외에도 나노입자의 표면 개질을 통하여 세포친화 리간드를 도입하고 이를 이용한 선택적 세포 이미징 또한 연구되었다. Chiu는 세포 이미징을 할 때, 형광 표지를 위하여 많이 이용되는 streptavidin과 IgG를 공액화 고분자 나노입자와 바이오 결합(bioconjugation)하였다.⁷ 고분자점-IgG 프로브를 이용하여 MCF-7 세포에 배양할 때 일차 anti-EpCAM 항체

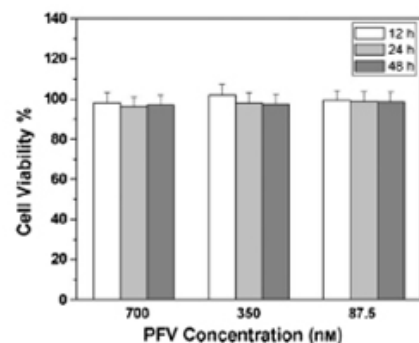


그림 4. 공액화 고분자 나노입자의 세포 독성 실험.²⁸

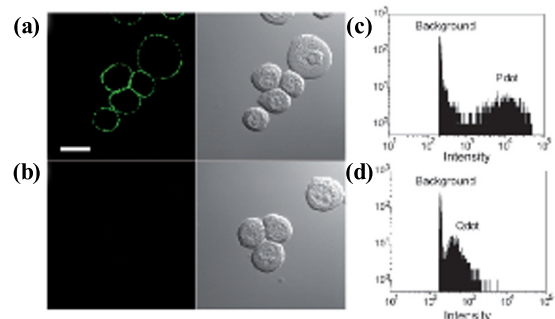


그림 5. 공액화 고분자 나노입자의 바이오 결합을 통한 특정 세포 (MCF-7)의 표면 EpCAM를 이용한 이미징.⁷

를 주입하면, 세포 표면에 발현되는 EpCAM과 항원-항체 반응에 의해 세포막에 형광 이미징이 되지만(그림 5a), 일차 항체를 주입하지 않을 경우에는 형광 이미징을 확인하지 못하였다(그림 5b). 또한 양자점과 Alexa를 이용하였을 경우에는 동일한 방법으로 진행하여도 공액화 고분자 나노입자를 이용한 경우에 비해 형광 강도(밝기)가 매우 낮게 측정되었다. 한편, Liu의 연구에 따르면 공액화 고분자 나노입자 표면을 streptavidin과 바이오 결합한 후, streptavidin과 상호작용이 있는 biotin을 이용하여(biotinylated anti- α -tubulin) 세포 내 미세소관(microtubule)을 이미징하였다(그림 6).²⁶

체의 실험(*in vitro*)뿐 아니라, 체내 실험(*in vivo*) 또한 많은 연구가 진행되었다. Kim은 직접 중합법을 이용하여 공액화 고분자 나노입자를 제조 하였으며 이를 이용하여 체내 이미징을 수행하였다.²⁹ 체내 자연발광이 잡음으로 작용할 수 있기 때문에 이를 해결하기 위해서 이 나노입자는 근적외선(NIR) 형광 프로브로 설계 되었으며, 현재 사용되는 유기염료에 비해 상당히 형광강도가 높음을 확인하였다

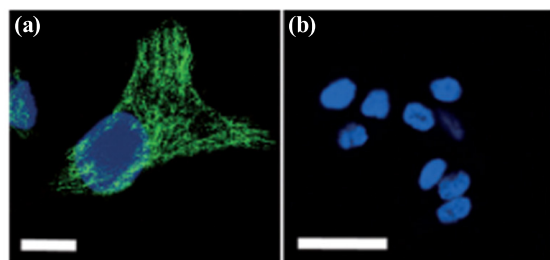


그림 6. 공액화 고분자 나노입자의 바이오 결합을 통한 선택적인 HeLa 세포 이미징. (a) biotinylated anti- α -tubulin과 streptavidin과 결합된 나노입자를 같이 배양한 경우, (b) streptavidin과 결합된 나노입자만 배양한 경우.²⁶

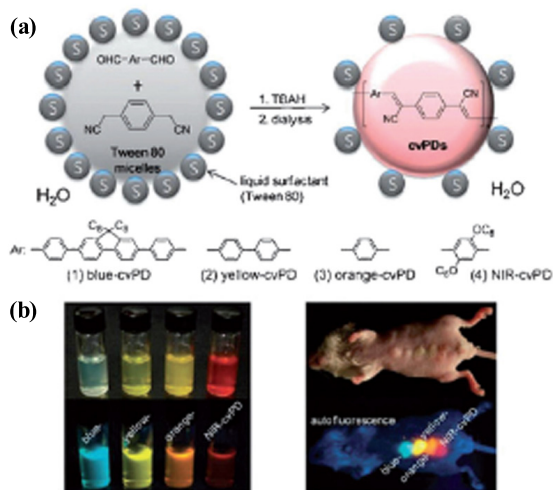


그림 7. 공액화 고분자 나노입자를 이용한 *in vivo* 이미징. (a) Direct polymerization을 이용한 공액화 고분자 나노입자 제조 방법. (b) 다양한 파장의 형광 나노입자 및 이를 이용하여 쥐의 림프절 이미징.²⁹

(그림 7). 이러한 연구를 토대로 공액화 고분자 나노입자가 기존의 표지물질들과 비교하여 매우 밝은 형광과 무독성의 장점을 갖고 있다는 것을 알았다. 이 공액화 고분자 나노입자를 이용하여 살아있는 쥐의 림프절을 이미징하였으며, 고분자의 구성에 따라 다양한 파장의 발광을 낼 수 있으며, 근적외선의 발광을 갖는 NIR-cvPD의 경우 21%의 형광 효율을 갖는다. 다른 유기 염료에 비해 높지 않은 형광 효율임에도 불구하고, 자연발광으로 인한 노이즈의 영향이 거의 없기 때문에 매우 밝은 형광 강도를 가졌다.

2.5 3차원 구조설계를 통한 다양한 형태의 나노입자 및 섬유상 센서

3차원 구조설계를 통한 다양한 형광 프로브가 연구되고 있는데, 다양한 형태의 구조 중 섬유형태의 프로브는 다양한 장점을 갖는다. 용액상의 센서가 아니라, 쉬트(sheet) 타입의 고체상 센서이기 때문에 휴대 및 보관이 용이하며, 일반 필름에 비해 큰 접촉 면적을 갖고 있기 때문에 검출 효율도 높다. Tang은 전기방사를 할 때 양자점을 도핑하여 방사함으로써 형광 나노섬유를 제조하여(그림 8), NAD(nicotinamide adenine dinucleotide)를 검출하였다.³⁰ NAD 용액에 섬유를 침지하면, 내부의 양자점으로부터 발광이 NAD로 전이되면서 형광이 감소하는 결과를 확인하였다(그림 8c). 또한 Kim은 매트릭스 고분자와 폴리다이아세틸렌(PDA) 공액화 고분자를 함께 전기방사하여 청색을 띄는 섬유상 센서를 제조하였으며, 이를 이용하여 유사 휘발유에 녹는 성질을 이용한 것으로, 매트릭스 고분자가 유사 휘발유에 의해 녹게 되면 내부의 PDA와 접촉하게 되고 이 상호작용에 의해 PDA의 색이 변화한 것에 기인한다(그림 9).

한편, 3차원 구조설계를 통한 다양한 형태의 바이오센서의 제조를 위해 일반적인 공액화 고분자 나노입자가 갖는

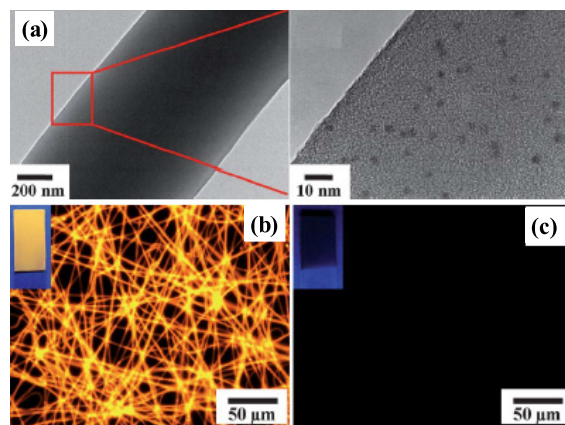


그림 8. 양자점이 도입된 나노 섬유를 이용한 NAD 검출.³⁰

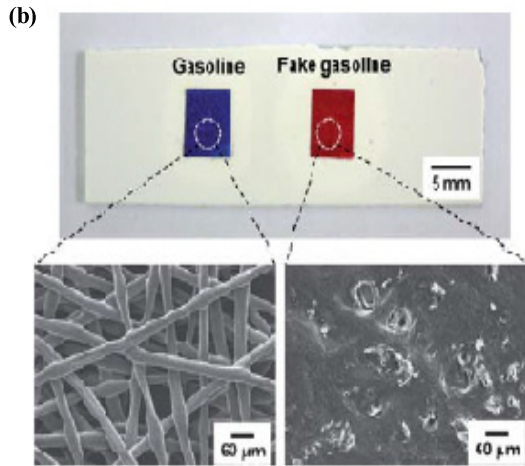
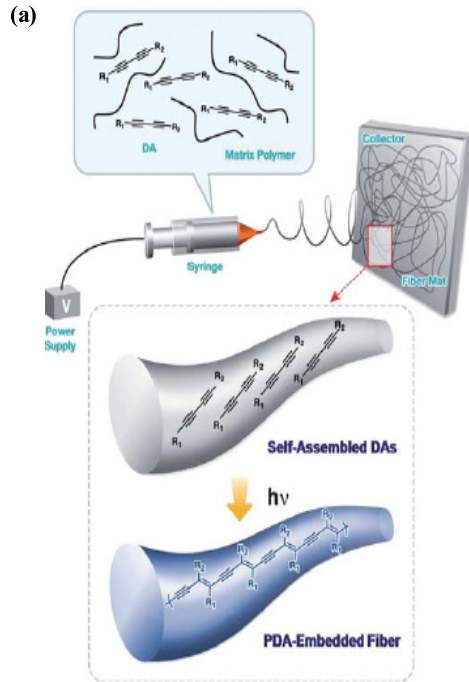


그림 9. 공액화 고분자 나노입자가 도입된 나노 섬유를 이용한 유사휘발유 검출.³¹

구 모양의 구조뿐 아니라, 공액화 고분자와 다른 구상물질과의 접목을 통한 3차원 구조 설계에 대한 연구가 진행되었다.

재침전법을 통해 제조된 공액화 고분자 나노입자의 표면개질을 통해 기능단을 도입하고 이와 실리카 입자와 반응을 통한 3차원 구조설계를 진행하였다.³² 실리카 나노입자의 표면은 하이드록시기의 영향으로 음전하를 띠며, 공액화 고분자 나노입자는 표면을 폴리펩타이드를 사용하여 아민으로 치환함으로써 양전하를 갖는다. 이를 정전기적 상호작용으로 하이브리드화함으로써 일반적인 구상 형태가 아닌 나노입자를 얻는다(그림 10). 이런 새로운 방법을 이용하여 실리카 입자를 매개체로 하는 다양한 형광을 갖

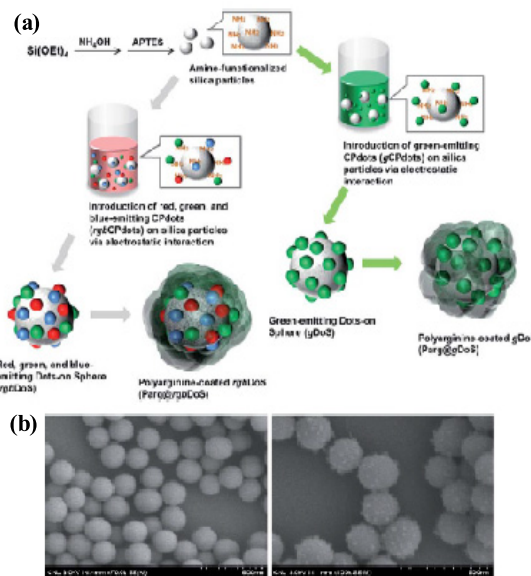


그림 10. 3차원 구조 설계를 통한 나노입자의 제조 방법. (a) 정전기적 상호작용을 이용한 공액화 고분자 나노입자와 실리카 나노입자의 하이브리드화 방법. (b) DoS(Dots on Sphere)의 TEM 이미지.³²

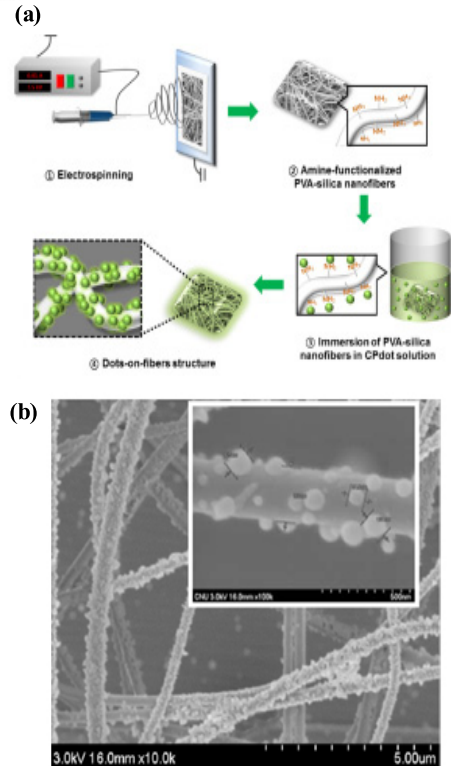


그림 11. (a) 전기방사된 나노섬유에 공액화 고분자 나노입자를 도입하는 방법. (b) 공액화 고분자 나노입자가 도입된 나노섬유의 SEM 이미지.³³

는 나노입자를 제조하였다. 또한 이 형광 나노입자의 표면에 기능단(폴리아르지닌)을 도입하여 세포 이미징을 진행하였으며, 공액화 고분자의 종류를 달리하여 다양한 파장

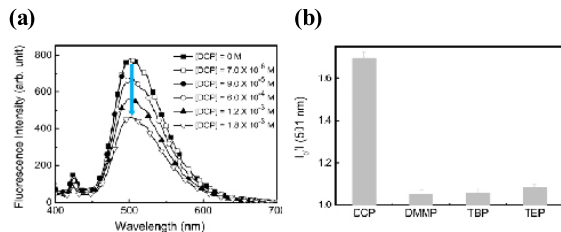


그림 12. 공액화 고분자 나노입자가 도입된 나노 섬유를 이용한 신경가스 검출.³³

의 형광 이미징을 하였다.

또한, 전기방사를 한 나노섬유의 표면에 공액화 고분자 나노입자를 도입하여 섬유상 센서로 제조하였다.³³ 나노 섬유의 표면 전하와 공액화 고분자 나노입자의 표면 전하의 정전기적 상호작용을 이용하여 특별한 형태의 섬유상 화학 센서를 제조하였으며(그림 11), 이를 사용하여 신경가스를 검출하였다(그림 12).

이러한 연구들을 토대로 공액화 고분자와 다양한 매개체를 이용하여 3차원 구조설계가 가능하며, 이를 이용하여 다양한 방법과 방향으로 바이오센서 및 이미징에 이용될 수 있음을 나타낸다.

3. 결론

현재까지 공액화 고분자에 대한 연구가 수없이 많이 진행되어 왔음에도 불구하고 나노입자로 연구가 진행 된지는 불과 수년에 불과하다. 공액화 고분자 나노입자의 형광 표지물질로서의 형광 효율 및 밝기, 광안정성 및 물에 대한 콜로이드 안정성, 그리고 무독성등의 장점을 갖고 있기 때문에 향후 잠재력이 큰 연구 분야이다. 본 특집에서는 이러한 공액화 고분자 나노입자의 제조 및 다양한 구조 설계를 통한 접근법에 대하여 살펴 보았다. 최근에는 이 공액화 고분자 나노입자의 크기 및 표면 형태, 혹은 입자 내부의 구조와 표면 개질을 통한 기능단의 도입 등의 연구가 진행되었다. 또한, 형광 밝기를 바탕으로 한 다기능성 형광 표지 물질로 발전되어 왔으며, 다양한 매개체를 바탕으로 3차원 구조 설계 및 다양한 형광의 구현, 그리고 에너지 전이를 이용한 다양한 연구가 진행되었다.

이러한 고분자 재료를 실제 산업에서 응용되는 사례는 아직 많지 않다. 하지만 기술개발이 진행되면 우리 생활 또는 산업(의학분야)에서 양자점이나 유기 염료를 대체하여 개발될 잠재성있는 재료가 될 것이라고 예측할 수 있다. 이러한 공액화 고분자 나노입자 및 섬유상 바이오센서들은 의료분야뿐 아니라, 그 구조 설계를 통하여 센서 분야 등에

서 다양한 역할을 할 것으로 예상된다. 이렇듯 3차원 구조 설계를 통한 감지 및 이미징 기술은 지속적인 연구를 통해 발전 가능성이 무한한 분야임에 틀림없을 것이다.

참고문헌

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *Chem. Commun.*, 578 (1977).
2. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
3. A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **113**, 2660 (2001).
4. F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, and A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.*, **30**, 430 (1997).
5. K. Landfester, R. Montenegro, U. Scherf, R. Guntner, U. Asawapirom, S. Patil, D. Neher, and T. Kietzke, *Adv. Mater.*, **14**, 651 (2002).
6. C. Wu, Y. Jin, T. Schneider, D. R. Burnham, P. B. Smith, and D. T. Chiu, *Angew. Chem.*, **122**, 9626 (2010).
7. C. Wu, T. Schneider, M. Zeigler, J. Yu, P. Schiro, D. Burnham, J. D. McNeill, and D. T. Chiu, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15410 (2010).
8. J. Pecher and S. Mecking, *Chem. Rev.*, **110**, 6260 (2010).
9. J. Edwards, R. Fisher, and B. Vincent, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **4**, 393 (1983).
10. S. P. Armes, J. F. Miller, and B. Vincent, *J. Colloid Interface Sci.*, **118**, 410 (1987).
11. M. C. Baier, J. Huber, and S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 14267 (2009).
12. J. Pecher and S. Mecking, *Macromolecules*, **40**, 7733 (2007).
13. J. Pecher, J. Huber, M. Winterhalder, A. Zumbusch, and S. Mecking, *Biomacromolecules*, **11**, 2776 (2010).
14. S. P. Armes, J. F. Miller, and B. Vincent, *J. Colloid Interface Sci.*, **118**, 410 (1987).
15. T. Kietzke, D. Neher, K. Landfester, R. Montenegro, R. Guntner, and U. Scherf, *Nat. Mater.*, **2**, 408 (2003).
16. C. Szymanski, C. Wu, J. Hooper, M. A. Salazar, A. Perdomo, A. Dukes, and J. D. McNeill, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8543 (2005).
17. C. Wu, C. Szymanski, and J. McNeill, *Langmuir*, **22**, 2956 (2006).
18. C. Wu, H. Peng, Y. Jiang, and J. McNeill, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 14148 (2006).
19. C. Wu, C. Szymanski, Z. Cain, and J. McNeill, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12904 (2007).
20. C. Wu, Y. Zheng, C. Szymanski, and J. McNeill, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 1772 (2008).
21. C. Wu and J. McNeill, *Langmuir*, **24**, 5855 (2008).
22. C. Wu, B. Bull, C. Szymanski, K. Christensen, and J. McNeill, *ACS Nano*, **2**, 2415 (2008).
23. C. Wu, B. Bull, C. Szymanski, K. Christensen, and J. McNeill,

- Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **48**, 2741 (2009).
24. J. Yu, C. Wu, S. Sahu, L. Fernando, C. Szymanski, and J. McNeill, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 18410 (2009).
 25. J. Yu, C. Wu, Z. Tian, and J. McNeill, *Nano Lett.*, **12**, 1300 (2012).
 26. F. Ye, C. Wu, Y. Jin, M. Wang, Y. Chan, J. Yu, W. Sun, S. Hayden, and D. T. Chiu, *Chem. Commun.*, **48**, 1778 (2012).
 27. C. Wu, S. Hansen, Q. Hou, J. Yu, M. Zeigler, Y. Jin, D. Burnham, J. McNeill, J. Olson, and D. T. Chiu, *Angew. Chem.*, **123**, 3492 (2011).
 28. K. Li, J. Pan, S. S. Feng, A. W. Wu, K. Y. Pu, Y. T. Liu, and B. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 3535 (2009).
 29. S. Kim, C. K. Lim, J. Na, Y. D. Lee, K. Kim, K. Choi, J. F. Leary, and I. C. Kwon, *Chem. Commun.*, **46**, 1617 (2010).
 30. X. He, L. Tan, X. Wu, C. Yan, D. Chen, X. Meng, and F. Tang, *J. Mater. Chem.*, **22**, 18471 (2012).
 31. J. Lee, S. Balakrishnan, J. Cho, S. -H. Jeon, and J. -M. Kim, *J. Mater. Chem.*, **21**, 2648 (2011).
 32. J. Noh, D. Kim, G. Jang, J. Kim, M. B. Heo, N. -E. Lee, C. -Y. Kim, E. Lee, Y. -J. Kim, Y. T. Lime, and T. S. Lee, *RSC Adv.*, **4**, 41378 (2014).
 33. S. Jo, J. Kim, J. Noh, D. Kim, G. Jang, N. Lee, E. Lee, and T. S. Lee, *ACS Appl. Mater. Interface*, **6**, 22884 (2014).