

나노입자/블록 공중합체 복합재의 자기조립 제어를 위한 나노입자의 표면 설계

Tailoring of Nanoparticle Surfaces for Controlled Co-Assembly of
Nanoparticle and Block Copolymer

장세규¹ · 구강희² · 김범준² | Se Gyu Jang¹ · Kang Hee Ku² · Bumjoon Kim²

¹Applied Quantum Composites Research Center, Korea Institute of Science and Technology(KIST),
92 Chudong-ro, Bongdong-eup, Wanju-gun, Jeonbuk 55324, Korea

²Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science
and Technology(KAIST), 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, Korea
E-mail: segyu.jang@kist.re.kr

1. 서론

복합재는 다양한 물리, 화학적 특이 기능성을 구현하고자 금속, 고분자, 세라믹 등의 연속상에 이종의 필러 물질을 혼합한 재료를 의미한다. 이러한 복합재는 자연계 혹은 우리 실생활에서 쉽게 찾아볼 수 있으며 다양한 엔지니어링 분야에서 활용되고 있다. 최근 필러 물질의 크기가 수십~수백 나노미터 수준인 나노복합재에 대한 관심이 높아지고 있다. 이는 나노입자의 독특한 물리 화학적 성질(크기 및 형상에 따른 광학적, 전기적, 촉매적 성질 등)을 이종 물질에 도입하여 두 물질의 단점을 상호보완하거나 새로운 물성을 갖는 신소재를 개발하기 위함이다. 특히 고분자 물질의 다양한 기능성 및 물리 화학적 안정성은 나노입자의 높은 비표면적 및 반응성으로 인한 열/빛/산화 등에 대한 취약성을 극복할 수 있는 대안으로 제시되고 있으며 고분자의 유동성 및 우수한 성형성은 파우더 형태인 나노입자의 성형 및 제품화를 가능하게 할 것으로 기대된다.

이종(異種) 소재의 복합화를 위해서 가장 먼저 고려할 사항은 연속상 내의 필러 물질의 분산 문제이다. 이종 소재는 일반적으로 서로 다른 표면특성을 가지고 있기 때문에 계면을 최소화하기 위해 상분리를 일으킨다. 특히 나노입자의 경우 높은 표면에너지로 인해 적절한 분산 기술이 적용되지 않으면 연속상 내에서 입자들이 서로 뭉쳐 나노입자 특유의 물성을 잃을 수 있다. 따라서 나노입자의 표면을 연속상과 비슷한 표면 특성을 갖는 물질

Author



장세규

2003 한양대학교 화학공학과 (학사)
2008 KAIST 생명화학공학과 (박사)
2008-2012 University of California, Santa Barbara, 재료공학 (Post-Doc.)
2012-2015 한국전력공사 전력연구원 선임연구원
2015-현재 KIST 복합소재기술연구소 선임연구원



김범준

2000 서울대학교 화학공학과 (학사)
2006 University of California, Santa Barbara, 화학공학과 (박사)
2008 University of California, Berkeley 화학과 (Post-Doc.)
2008-현재 KAIST 생명화학공학과 부교수



구강희

2012 KAIST 생명화학공학과 (학사)
2014 KAIST 생명화학공학과 (석사)
2014-현재 KAIST 생명화학공학과 연구원

로 개질하여 혼합에 의해 발생하는 에너지적 손실을 최소화함으로써 연속상 내에서 나노입자의 균일한 분산 및 분산 안정성을 확보하는 것은 복합재 제조 및 설계에 있어 기본적으로 해결해야 할 문제라 할 수 있다.

나노입자의 균일한 분산은 복합재의 등방(等方)적 물성에 영향을 미친다. 하지만 복합재의 응용분야에 따라 이방(異方)성을 갖는 나노입자 및 연속상을 이용할 경우 균일 분산 계와는 다른 우수한 물성의 확보가 가능하다. 예를 들어 1D(막대 혹은 선) 혹은 2D(판상) 형태의 나노입자를 고분자 내부에 특정 방향으로 배향할 경우 무질서하게 분산된 경우에 비해 특정 방향으로 월등히 높은 기계적 강도, 높은 열전도도 및 기계 베리어 특성 등을 구현할 수 있다. 나노입자의 선택적인 배향을 구현하기 위해 전기장 및 자기장 혹은 나노입자의 액정 형성 등을 이용한 배향법이 보고된바 있다. 하지만 대부분의 나노입자는 외부장에 대해 반응하지 않고 액정 형성은 특정 조건의 특정 필러에서만 적용되기 때문에 기술적 보편성을 확보하고 있지 못하다.

블록 공중합체(block copolymer, BC)는 서로 다른 두 가지 이상의 고분자의 말단이 공유결합에 의해 연결되어 있는 고분자이다. BC는 두 고분자 사슬의 계면 이질성으로 인해 유동성 환경에서 마이크로미터 수준으로 상 분리 되고 이에 따라 나노~마이크로미터 수준의 구형, 실린더, 판상 형태 혹은 이상(異相) 연결구조와 같은 규칙적인 미세 구조를 자발적으로 형성(자기조립, self-assembly)한다. BC를 복합재의 연속상으로 활용하고 나노입자를 선별적 상(相)에 분산할 경우 복잡한 장비 없이 자기조립에 의해 배향된 나노입자 복합재를 제조하는 것이 가능하다. 따라서 BC를 이용한 나노입자의 분산 기술은 고분자 내부에 나노필러를 배향하고 나아가 이방성의 특이 물성을 창출해 낼 수 있는 유용한 플랫폼 기술로 부각되고 있다.

본 논문에서는 기능성 필러로써의 나노입자를 고분자 연속상에 안정적으로 분산하기 위한 나노입자의 표면 개질법을 다양한 예를 들어 소개하고자 한다. 특히 나노입자의 표면을 디자인 하고 정밀히 조절함으로써 자기조립에 의해 형성되는 BC 내부의 특정 상 혹은 계면에 위치 선별적으로 분산시켜 기능성 필러를 배향하는 연구동향에 관해 정리하고자 한다. 또한 BC의 내부에서 계면활성 효과를 갖는 나노입자 합성법과 이를 이용한 BC 자기조립의 제어 및 비구형 블록 공중합체 콜로이드를 제조하는 기술에 대해 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 나노입자/고분자 혼합의 열역학

일반적으로 나노입자는 특유의 화학적, 물리적 특성을 나타내는 코어(core) 부분과 코어 주위에서 분산 안정화 역할

을 하는 리간드(ligand)로 이루어진다. 리간드는 단분자, 이온, 고분자 등 다양한 물질이 활용되고 있으며 물리적 흡착, 리간드-금속 간의 상호작용, 고분자와 나노입자 표면의 공유 결합 등을 통해 코팅하게 된다. 나노입자의 리간드는 외부 연속상과 직접적으로 계면적 상호작용을 하므로 연속상 내의 분산에 큰 영향을 미친다. 본 논문에서는 고분자로 코팅된 나노입자를 위주로 논하고자 하며 이들 나노입자의 합성법은 문헌을 참고하기 바란다.¹⁻²

나노입자에 의한 고분자계의 자유에너지 변화는 식(1)과 같이 표현이 가능하다.

$$\Delta G = (\Delta H_{NP-P}) - T(\Delta S_{con} + \Delta S_{trans}) \quad (1)$$

상기 식에서 ΔH_{NP-P} 는 나노입자를 고분자에 혼합했을 때의 엔탈피(mixing enthalpy) 변화를 의미하며 ΔS_{con} 는 나노입자 혼합에 의한 고분자 사슬의 형태변화에 따른 엔트로피(conformational entropy) 변화를, ΔS_{trans} 는 나노입자의 분산에 의한 엔트로피(translational entropy) 변화를 나타낸다. 여기서 ΔH_{NP-P} 는 나노입자와 고분자의 단위 유닛(monomer)의 화학적 선호도(chemical affinity), 즉 Flory-Huggins 상호작용 계수(χ)에 의해 표현 가능하다. 나노입자 표면을 주변 고분자와 동일한 물질로 코팅할 경우($\chi \sim 0$) 혼합에 의한 에너지 손실을 최소화할 수 있어 원활한 나노입자의 분산이 가능하다.

고분자 내부에 나노입자가 분산될 경우 나노입자 주변의 고분자들은 열역학적으로 불안정한 형태로 변형이 되는데 특히 비구형 입자의 경우 그 영향이 더 커진다. $T\Delta S_{con}$ 는 이러한 고분자 사슬의 변형에 의한 에너지적 손실에 대한 개념이라 할 수 있다. 단일 고분자(homopolymer)에 나노입자를 분산할 경우는 고분자 사슬의 엔트로피 변화에 따른 영향이 적어 혼합 엔탈피 변화의 최소화 조건을 만족시켜주는 것만으로 원활한 분산이 가능하다.

2.2 BC 내의 나노입자의 분산

BC의 초기 미세 규칙 구조를 활용하여 나노입자를 배향하기 위해서는 BC의 선택적 상에 나노입자를 분산하여야 한다. BC 내부의 나노입자 위치는 (1) BC 사슬과 나노입자 표면간의 엔탈피 상호작용과 (2) 나노입자의 크기 변화에 따른 BC 사슬의 엔트로피 에너지 변화에 따른 효과에 따라 좌우된다.

2.2.1 혼합 엔탈피의 영향

나노입자 표면의 리간드와 BC 사슬 간의 상호작용을 조절하는 가장 대표적인 예는 나노입자와 BC의 표면적 동질성 혹은 이질성을 이용하는 방법으로, 나노입자를 A 고분자 혹은 그와 유사한 표면성질을 갖는 물질로 개질하면 나노입자

가 A-b-B 공중합체의 A 도메인에 분산된 혼합 구조체를 얻을 수 있다($\chi_{AP}=0$, $\chi_{BP}>0$). Bockstaller와 공동연구진은 금 나노입자를 polystyrene(PS)으로 개질한 후 판상의 라멜라 규칙구조를 형성하는 polystyrene-*b*-poly(ethylene propylene) (PS-*b*-PEP)의 PS 도메인에 분산하여 선별적 파장의 빛을 반사하는 Bragg-reflector 타입의 구조를 구현하였다.³ 나노입자의 상 선택적 분산을 위해 상기 예와 같이 BC 내의 리간드를 BC와 반드시 매칭해야 하는 것은 아니다. 예를 들어 BC의 A와 B상에 대한 나노입자의 표면 성질에 따른 혼합 엔탈피에 차이가 있을 경우 나노입자는 두 상 중 더 작은 엔탈피 손실을 일으키는 상에 분산된다. 한 예로, 극성의 poly(ethylene glycol) (PEG)로 코팅된 금 나노막대(nanorod)는 polystyrene-*b*-poly(methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA)의 극성을 갖는 PMMA 상에 선택적으로 분산됨이 보고되었다.⁴

뿐만 아니라 이차결합과 같은 엔탈피적 이득을 유도하는 기능기를 나노입자에 도입하여 상호작용을 조절하는 것 또한 가능하다. 예를 들어 cadmium sulfide(CdS) 양자점의 표면에 수산화기를 도입하여 polystyrene-*b*-poly(ethylene oxide) (PS-*b*-PEO)와 수소결합을 형성함으로써 PEO 도메인에 선택적으로 분산하는 연구결과가 보고된 바 있다.⁵

2.2.2 혼합 엔트로피의 영향

단일 고분자 연속상과는 다르게 BC는 내부에 고분자 사슬의 배열을 통해 나노미터 수준의 규칙적 구조를 형성하고 있다. BC 규칙 구조의 크기(예를 들어 판상 라멜라 구조의 단위 두께, L)는 각 블록의 화학적 이질성 및 분자량에 의해 결정되는데, 그 크기와 나노입자의 크기(D)의 상대값(D/L)은 나노입자의 분산에 큰 영향을 미친다. 즉, 고분자 사슬의 규칙적 배열에 의해 형성된 BC 도메인에 나노입자가 주입되면 열역학적으로 안정한 구조를 이루고 있던 고분자 사슬의 형태(conformation)가 물리적으로 변형되고 이에 의한 엔트로피 손실이 발생한다(그림 1a). 이러한 엔트로피적 에너지 손실은 크기의 상대값(D/L) 및 나노입자의 형태, 그리고 나노입자의 주입량에 크게 의존한다. Balazs는 BC의 특정상에 대한 나노입자의 혼합에 따른 엔탈피적 영향이 최소화될 경

우($\chi \sim 0$) 나노입자의 분산 위치는 D/L 에 의해 결정됨을 이론적으로 계산하였다.⁶ 연구 결과에 따르면 D/L 가 작은 경우($D/L \sim 0.2$) 고분자 사슬구조에 대한 변형 정도가 작아 특정상에 골고루 분산되는 반면, D/L 가 다소 큰 경우($D/L \sim 0.3$)는 도메인 내에서 엔트로피 변화를 최소화할 수 있는 도메인의 중앙 부분에 분산됨을 예측하였으며 Bockstaller에 의해 실험적으로 입증되었다(그림 1b).⁷

상기 언급한 바와 같이 나노입자의 주입은 BC의 규칙적 사슬 구조에 변형을 일으킨다. 따라서 D/L 의 값이 충분히 작아 특정상에 골고루 분산되는 경우에도 그 주입량이 많아지면 엔트로피 손실에 의해 일정량 이상의 나노입자는 도메인 내에 받아들여 질 수 없다. 이 경우 나노입자는 상분리되거나 에너지적으로 불안정한 BC 내부 구조의 결함 부분에 모이게 된다.⁸ 상기 엔트로피 손실에 의한 나노입자의 상분리 현상은 복합재 제작에 있어서 나노입자의 함량을 제한하는 요소로 작용한다. 따라서 높은 나노입자 함량의 복합재를 제조하기 위해서는 엔트로피 손실에 상응하는 엔탈피적 이득을 제공하는 시스템의 적용이 필요하다. Lin과 공동연구진은 수소결합을 이용하여 고함량의 나노입자를 BC에 주입하는 연구결과를 발표하였다. 보고에 따르면 PS-*b*-PEO의 PEO 블록과 수소결합을 형성하기 위해 금 입자에는 수산화기를, 실리콘 나노입자에는 아민기를 기능화하여 최고 36 vol%의 나노입자를 주입하는데 성공하였다.⁹

2.3 계면활성 나노입자 제조를 위한 리간드 설계

BC는 서로 다른 고분자간의 상 분리, 즉 상간의 미세적 계면 형성에 의해 규칙적인 구조로 자기조립 한다. 이는 BC의 이중 계면에 나노입자를 분산하여 계면에 변형을 줄 경우 BC의 자기조립 구조를 제어할 수 있는 여지가 있음을 의미한다. 본 절에서는 상기 소개한 열역학적 상호작용에 대한 이해를 바탕으로, BC의 이중 상간의 계면에 분산 가능한 계면활성 나노입자의 리간드를 설계하는 기술에 대해 소개하고자 한다.

2.3.1 혼합 및 랜덤공중합체 리간드

A-b-B 공중합체의 이중 계면에 나노입자가 흡착되는 에너지(E_a)는 식 (2)와 같이 표현 가능하다.

$$E_a = \pi R^2 \gamma_{AB} (1 - |\cos \theta|)^2 \quad (2)$$

여기서 R 은 나노입자의 반지름, γ_{AB} 는 A와 B 상간의 계면 에너지, θ 는 나노입자의 계면 접촉각이다. γ_{AP} 와 γ_{BP} 를 각각 나노입자와 A 및 B상의 계면에너지라 하면 $|\cos \theta|$ 는 $|\gamma_{AP} - \gamma_{BP}| / \gamma_{AB}$ 로 표현 가능하다. γ_{AP} 와 γ_{BP} 값이 유사할수록, 즉 나노입자가 A와 B상의 중간적 계면 성질(neutralized surface

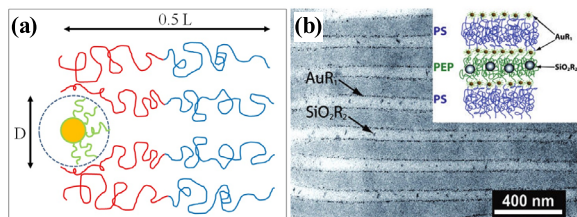


그림 1. (a) 나노입자와 블록 공중합체가 자기조립할 때의 고분자 사슬의 모식도, (b) 나노입자의 크기에 따른 블록 공중합체 내부의 선택적 분산 위치를 보여주는 투과전자현미경(TEM) 이미지.⁷ Reproduced with permission of J. Am. Chem. Soc. Copyright (2003) American Chemical Society.

property)을 가질수록 나노입자가 계면에 흡착하는 에너지는 증가하고, 이 값이 열적 운동 에너지보다 충분히 높을 경우 나노입자는 계면에서 안정하게 흡착된다.

따라서 나노입자를 계면에 흡착 및 분산시키기 위해서는 BC의 각 상에 대한 중간적 계면성질을 갖는 리간드를 이용하여 나노입자를 합성하여야 한다. KAIST 김범준 교수는 PS와 P2VP의 단일 고분자 리간드를 적절한 비율로 섞어 나노입자를 합성할 경우 나노입자의 PS 및 P2VP의 상의 중간적 계면성질로 인해 polystyrene-*b*-poly(2-vinyl pyridine) (PS-*b*-P2VP)의 계면에 흡착됨을 보고하였다.¹⁰

특히 고분자의 계면 성질은 고분자의 단위 유닛인 모노머(monomer)에 의해 결정되기 때문에 styrene과 2-vinyl pyridine 단위 유닛이 무질서하게 혼합된 형태의 랜덤 공중합체(random copolymer) 리간드를 이용하여 나노입자를 합성하였을 경우에도 나노입자가 PS-*b*-P2VP 계면에 흡착되었다.¹¹

2.3.2 리간드 표면 밀도 및 분자량의 조절

나노입자의 표면 성질은 리간드의 종류에 따라 결정된다. 하지만 나노입자의 코어 표면에서의 리간드 밀도가 낮을 경우, 나노입자의 코어 부분이 연속상에 노출되고 연속상의 고분자 사슬과 직접적으로 계면적 상호작용을 할 수 있다. 따라서 나노입자를 덮고 있는 리간드의 표면 밀도 또한 나노입자의 위치 선택적 분산에 큰 영향을 미친다.

P2VP의 경우 단위 유닛인 pyridine 그룹이 금 나노입자 표면과 콤플렉스(complex)를 형성하고, 이는 엔탈피적 이득으로 작용한다. 따라서 금 나노입자를 PS 리간드로 합성할 때 리간드의 표면 밀도를 제어하면 PS-*b*-P2VP의 P2VP 블록과의 콤플렉스 형성 정도를 조절하는 것이 가능하다. PS의 표면 밀도가 특정 수준(critical areal density, Σ_c) 이상일 경우 나노입자는 BC의 PS 도메인에 분산된다. 하지만 리간드의 표면 밀도가 낮을 경우 코어 표면과 PS-*b*-P2VP의 P2VP

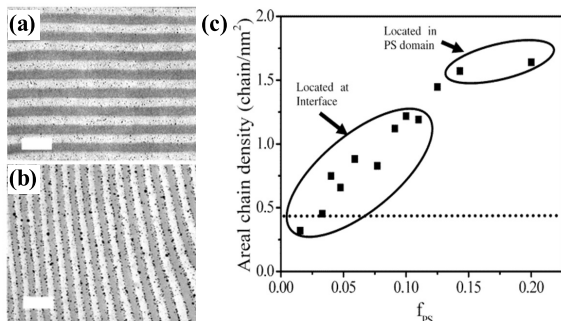


그림 2. (a-b) PS 리간드의 표면 밀도에 따른 나노입자의 분산 위치를 보여주는 전자투과현미경(TEM) 이미지: (a) 리간드 밀도가 높을 경우(PS 도메인 분산), (b) 리간드의 표면 밀도가 낮을 경우(계면에 분산), 스케일바 100 nm. (c) 리간드의 표면 밀도에 따른 나노입자의 분산 위치를 보여주는 그래프.¹² Reproduced with permission of *Macromolecules*. Copyright (2006) American Chemical Society.

사슬과의 호의적 상호작용이 증가하고 나노입자가 두 상간의 중간적 계면 성질을 갖게 되어 계면에 흡착된다(그림 2).¹²

고분자 리간드의 표면 밀도가 낮더라도 리간드의 분자량이 증가하게 되면, 더 적은 수의 고분자 사슬로 나노입자 표면을 완전히 코팅할 수 있기 때문에 Σ_c 는 감소하게 된다. PS로 코팅된 금 나노입자와 PS-*b*-P2VP 시스템의 경우 Σ_c 는 리간드 분자량의 0.6승에 비례하여 감소하는 것으로 보고되었다.¹³

2.3.3 블록 공중합체 리간드

귀금속 나노입자를 고분자로 코팅하기 위해서는 리간드 말단에 귀금속과 결합을 형성하는 thiol(-SH) 기능기를 도입하여야 한다. A-*b*-B-SH 형태의 BC로 합성된 나노입자의 경우, 코어와 근접한 내부 막에는 B 고분자로 이루어진 막이 형성되며, 외부에는 A 고분자의 브러쉬(brush)가 형성된다(그림 3). 이러한 코어셸(core-shell) 구조의 내/외부막은 BC 사슬과 서로 다른 상호작용을 하고 이를 적절히 이용하면 계면 상호작용의 제어가 가능하다. 또한 내부막에 기능기를 부여하여 리간드를 설계할 경우 나노입자에 추가적인 기능성을 부여할 수 있다.

상기 언급한 thiol 기능기와 귀금속의 결합은 공유결합보다 낮은 결합 에너지(~1eV)를 가지고 있어 열적으로 불안정하다. 따라서 고온에서 상기 결합의 분해 및 리간드의 해리로 인해 안정성을 잃고 재결정을 통해 큰 입자로 자라게 된다. 대부분의 고분자가 압출기(extruder)와 같은 고온 성형법에 의해 가공된다는 점을 감안할 때 고분자/나노입자 복합체의 성형을 위해서는 나노입자의 열적 안정성의 확보가 매우 중요하며, 이를 위한 특수한 나노입자 리간드의 설계가 필요하다.

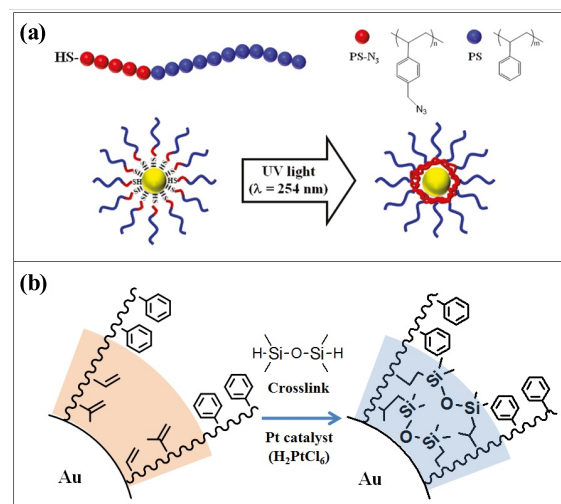


그림 3. 블록 공중합체 리간드를 이용하여 합성한 나노입자의 모식도 및 내부막의 가교결합 반응 모식도. (a) Polystyrene-*b*-poly(vinyl benzyl azide)-SH 리간드 및 자외선을 이용한 가교¹⁴, (b) Polystyrene-*b*-poly(1,2 & 3,4 isoprene)-SH 리간드 및 hydrosilylation을 이용한 가교¹⁵ Reproduced with permission of *Macromolecules*. Copyright (2010) American Chemical Society.

고려대 방준하 교수 연구실에서는 polystyrene-*b*-poly(vinyl benzyl azide)-SH(PS-*b*-PVBA-SH) 리간드를 그림 3a와 같이 설계함으로써 열적으로 안정하면서 PS와 PMMA의 단일 고분자 혼합상에서 계면활성제처럼 거동하는 나노입자를 합성하였다.¹⁴ 이 나노입자는 안쪽에는 azide 그룹을 포함한 고분자 막이 형성되고 외부는 PS로 덮혀 있는 코어셸 구조를 갖는다. 이러한 코어셸 입자에 자외선을 조사하면 안쪽막이 azide에 의해 가교결합을 형성하는데 이 가교막은 고온에서 thiol과 금간의 결합이 분해된 상황에서도 리간드가 해리되는 것을 막아준다. 따라서 가교된 내부막을 갖는 나노입자는 고온(~ 200°C)에서도 안정적인 분산을 구현하는 것이 가능했다. 특히, 이 나노입자를 PS와 PMMA의 단일 고분자의 혼합 상에 주입한 후 열에 의한 어닐링(annealing)을 할 경우 두 상의 계면에 흡착되어 계면활성제처럼 거동하였다. 이는 상기 나노입자의 외부가 PS로 덮혀 있지만 내부 가교막에 잔존하는 극성의 질소 성분이 PS에 비해 상대적으로 극성인 PMMA와 호의적 상호작용을 하기 때문이다.

BC 리간드는 각 블록에 다른 형태의 고분자를 적용할 경우 다양한 기능성 조합을 만들 수 있다. 그 예로 금 나노입자를 Polystyrene-*b*-Poly(1,2 & 3,4 isoprene)-SH(PS-*b*-PI-SH) BC로 합성할 경우 코어에 접한 내부막에 이중결합을 갖는 코어셸 구조를 설계할 수 있다(그림 3b).¹⁵ 잘 알려진 바와 같

이 이중결합은 다양한 화학적 반응을 도입할 수 있는 기능기로 나노입자 리간드의 설계에 있어 다양성을 부여한다. 일례로 이러한 이중결합을 백금 촉매를 활용한 hydrosilylation 반응을 통해 가교하면 내부 그물망이 형성된 열적으로 안정한 나노입자를 합성할 수 있다. 보고에 따르면 이 나노입자 또한 계면활성제처럼 작용하여 PS-*b*-P2VP의 계면에 흡착됨이 확인되었다.

2.3.4 이차결합 형성 리간드

나노입자의 리간드에 외부 연속상과 이차결합을 형성할 수 있는 기능을 도입하고 그 결합의 정도를 조절하면 BC 내부의 나노입자의 분산을 보다 정밀히 제어할 수 있다.^{5,9,12,13,15} 이차결합 중 수소결합은 상대적으로 강한 결합으로 매우 적은 수준의 수소결합 만으로도 나노입자의 분산에 큰 영향을 미친다. 예를 들어 styrene 고분자 리간드에 소수의 수산화기를 랜덤하게 도입하였을 경우(styrene monomer : hydroxyl ~ 22 : 3) 합성된 나노입자의 표면 물성은 styrene과 유사할 것으로 기대된다. 하지만 대부분의 모노머가 styrene인 리간드로 덮혀 있음에도 불구하고 나노입자는 수산화기와 수소결합을 형성하는 PS-*b*-P2VP의 P2VP 도메인에 분산되었다. 또한 강한 결합력으로 인해 고함량(> 42 vol%)의 나노입자의 주입이 가능했으며, 이로 인해 판상의 BC 규칙 구조가 PS 실린더 구조로 상전이 되는 현상을 보였다.¹⁶

상기 예에서 확인한 바와 같이 수소결합은 나노입자의 분산 조절을 위한 유용한 리간드 설계 요소이다. 이러한 수소결합을 2.3.3절에서 소개한 BC 리간드에 적용할 경우 나노입자의 분산을 보다 정밀히 제어하는 것이 가능하다. 상기 언급했던 PS-*b*-PI-SH 리간드는 이중결합을 함유하고 있으며 hydroboration 반응을 통해 수산화기를 도입할 수 있다(그림 4a). 따라서 합성된 나노입자는 코어 주변 내부막에 P2VP와 수소결합을 형성하는 수산화기가 존재하고 외부에는 PS brush로 구성된다. 수산화기가 존재하는 PI 블록의 사슬 길이가 길고 PS 브러쉬의 사슬 길이가 매우 짧을 경우 P2VP가 수소결합을 형성할 확률은 높아진다(그림 4b 좌측). 따라서 나노입자는 P2VP 도메인에 주로 분산된다. 반대의 경우, 수소결합의 형성이 어려워 PS 도메인에 분산된다(그림 4b 우측). 따라서 PS와 PI의 상대적 분자량 조절을 통해 나노입자를 PS-*b*-P2VP 내부의 PS와 P2VP 및 계면에 선택적으로 분산되도록 정밀히 제어하는 것이 가능하다.¹⁷

2.4 계면활성 나노입자를 활용한 BC의 자기조립 구조 제어

2.4.1 벌크 및 박막형 BC의 구조제어

이종 상간의 계면에 흡착되는 나노입자는 계면형성 에너지를 낮추어 더 많은 계면이 형성되도록 돕는다.¹⁸ 2.3.2절에서 언급했던 리간드의 표면 밀도 조절을 통해 PS-*b*-P2VP BC

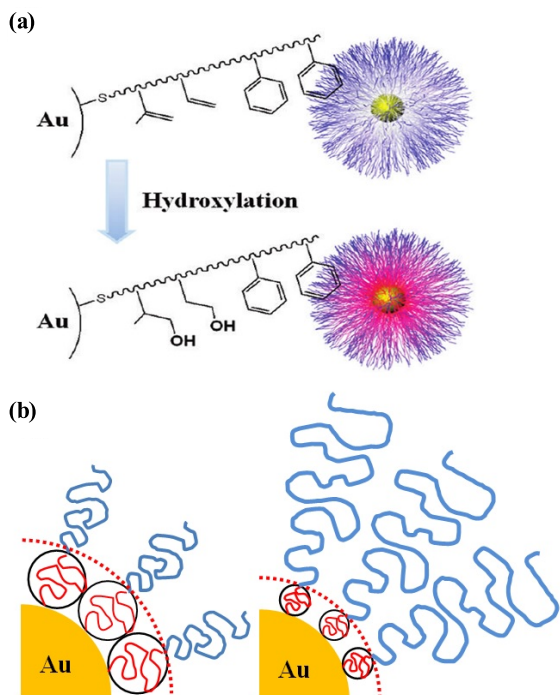


그림 4. (a) 수산화기를 갖는 블록 공중합체 리간드를 이용하여 합성한 나노입자의 모식도, (b) 각 블록의 분자량에 변화에 따른 리간드 브러쉬의 모식도, 붉은색 사슬은 수산화기를 함유한 PI이며 푸른색은 외부 PS 브러쉬를 나타낸다.¹⁷ Reproduced with permission of J. Am. Chem. Soc. Copyright (2011) American Chemical Society.

의 계면에 흡착되는 나노입자 또한 BC의 계면 에너지를 낮추는 효과가 있음이 보고되었다.¹⁹ 계면활성 나노입자의 주입은 BC 고분자 사슬의 뻗음(stretch)을 완화하고 굽힘 계수(bending modulus)를 감소시킨다. 따라서 판상 구조의 PS-*b*-P2VP BC의 단위 두께가 감소하고(그림 5a-b), 특정 수준 이상의 나노입자가 주입될 때 서로 다른 두 상이 전체적으로 연결되어 있는 이상 연결구조(bicontinuous structure)로 상전이 된다(그림 5b-c). 이와 유사하게 2.3.3절에 언급한 바 있는 열적으로 안정한 나노입자¹⁵ 또한 열을 이용한 어닐링을 통해 PS-*b*-P2VP BC의 이상 연결구조로의 상전이를 유도함이 확인되었다.²⁰ 이는 BC와 나노입자의 복합체를 열가공하여 이상 연결구조를 갖는 성형품을 제조할 수 있다는 측면에서 의미가 크다.

이중 상간의 계면에서 중간적 표면 성질을 갖는 나노입자는 계면에 흡착되기 때문에 BC의 자기조립 시 중간적 표면 성질막(neutral layer)으로 활용이 가능하다. 일반적으로 박막형태의 BC는 기판 위에 제조된다. 이 때 표면 성질적으로 더 친화성이 있는 도메인이 젖음(wetting)현상에 의해 기판을 덮고 그에 따라 BC의 규칙적 나노구조의 방향성이 결정된다. 예를 들어 실린더를 형성하는 BC의 경우 기판의 면 방향으로 누워있는 형태의 나노구조로 자기조립된다. 이러한 실린더의 규칙 구조를 면 방향에 수직하도록 자기조립할 경우 규칙적 구조를 기판에 전사(transfer)하는 것이 가능하고 이는 미세 전자소자 등에 활용이 가능하다. BC 자기조립의 배향을 조절하기 위해 가장 많이 쓰이는 방법은 기판 위에 BC의 각 도메인에 대한 중간적 표면성질을 갖는 막을 형성해주는 것인데 계면활성 나노입자를 이용하여 이러한 neutral layer의 제조가 가능하다. 2.3.3절에서 언급한 바 있는 PS-*b*-PVBA-SH

로 합성한 열적으로 안정한 나노입자는 PS-*b*-PMMA 박막과 기판 사이에 분산되어 PS와 PMMA의 중간적 표면성질막으로 작용함으로써 판상형의 BC가 기판의 면방향에 수직 한 방향으로 배향되도록 유도하였다.²¹

2.4.2 3차원 제약공간에서의 BC의 구조제어

BC의 자기조립 특성을 이용한 마이셀(micelle) 및 베지클(vesicle) 등의 기능성 나노구조 제조에 관한 다양한 연구가 보고된 바 있다.²² 이와 유사하게 BC를 수 마이크로 크기의 3차원 공간에 가둠으로써 내부에 규칙적인 나노구조를 갖는 비구형 입자를 매우 간단한 방법으로 제조하는 것이 가능하다.^{23,24} BC 콜로이드를 제조하는 대표적 예로 에멀전(emulsion)법을 들 수 있다. 에멀전법은 BC를 포함한 유기용제를 계면활성제를 이용하여 물 연속상에 유화시킨 후 유기용제의 기화에 의해 BC 콜로이드를 제조하는 방법이다. BC의 자기조립 구조는 유기용제가 증발하는 도중에 형성되므로 에멀전을 둘러싼 계면활성제의 표면 성질에 크게 좌우된다. 예를 들어 라멜라 구조를 형성하는 PS-*b*-P2VP를 함유한 클로로포름(chloroform) 용제를 계면활성제인 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)을 이용하여 유화한 경우 CTAB의 탄화수소 사슬과 PS간의 계면적 친화성으로 인해 BC 콜로이드 최외각에 PS막이 형성된다. 이러한 상 선택적 젖음 현상과 3차원적 공간 제약에 의해 양파껍질과 같은 내부 구조를 갖는 구형의 BC 콜로이드가 제조된다(그림 6a). 흥미로운 점은 BC의 자기조립에 있어 계면활성제의 탄화수소 꼬리(tail) 부분이 상기 언급했던 BC 박막에서의 기판과 비슷한 역할을 한다는 것이다. 따라서 에멀전을 둘러싼 계면활성제의 표면 성질을 적절히 조절할 경우 BC 콜로이드의 내부 자기조립 구조의 제어

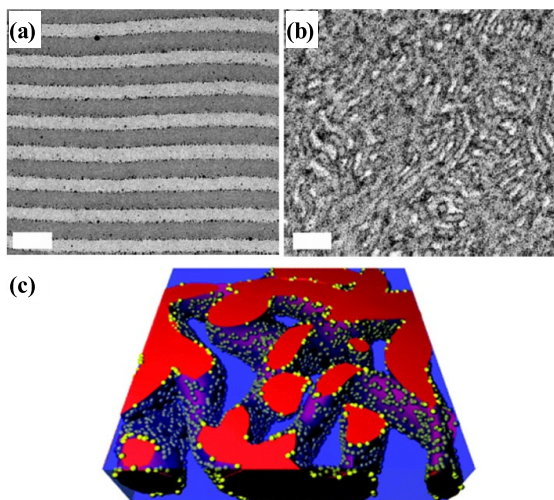


그림 5. (a-b) 계면활성 나노입자의 주입에 따른 판상 라멜라 구조로부터 이상 연결구조로의 상전이를 보여주는 전자투과현미경(TEM) 이미지(스케일 바는 100 nm), (c) 이상연결 구조의 모식도.¹⁹ Reproduced with permission of *Langmuir*, Copyright (2006) American Chemical Society.

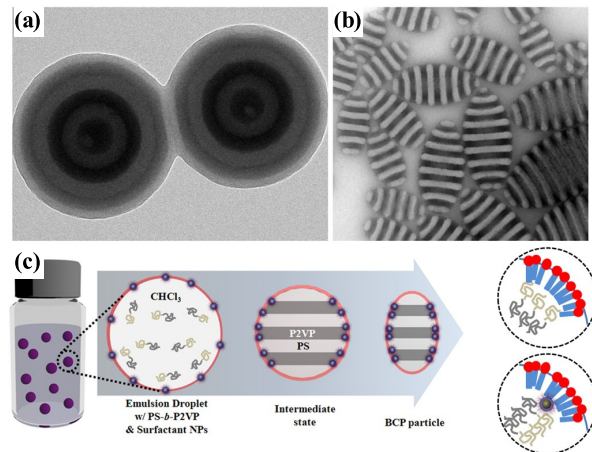


그림 6. (a-b) 에멀전을 이용하여 제조된 BC콜로이드의 전자투과현미경(TEM) 이미지: (a) 계면활성 나노입자를 넣지 않은 경우, (b) 계면활성 나노입자 첨가에 의해 제조된 비구형 입자. (c) chloroform 용제의 증발에 따른 BC의 자기조립 및 계면활성 나노입자의 영향을 보여주는 모식도.²⁵ Reproduced with permission of *J. Am. Chem. Soc.* Copyright (2013) American Chemical Society.

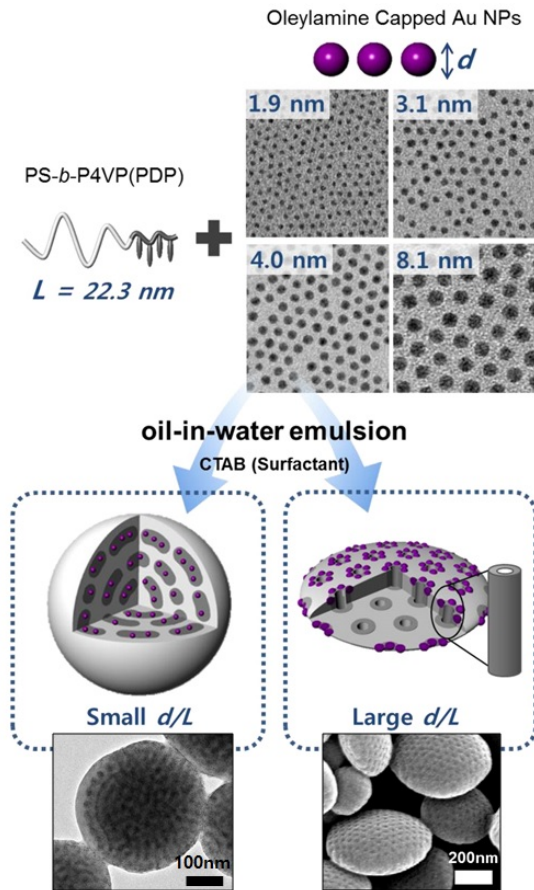


그림 7. 나노입자와 BC도메인 크기의 상대적 비(d/L)에 따른 BC콜로이드 자기조립구조의 차이를 보여주는 모식도 및 전자투과현미경(TEM) 이미지²⁶
Reproduced with permission of *J. Am. Chem. Soc.*, Copyright (2014) American Chemical Society.

가 가능하다.

이러한 가설은 계면활성 나노입자를 PS-*b*-P2VP/CTAB 에멀전 시스템에 적용하여 증명되었다.²⁵ 에멀전이 형성된 후 CTAB과 함께 에멀전 표면에 바인딩 된 계면활성 나노입자는 판상 라멜라 구조를 갖는 BC가 에멀전 내에서 자기조립할 때 중간적 표면성질막(neutral layer)으로 작용하고(그림 6c) 그 결과 BC 도메인이 에멀전의 표면 방향에 수직인 방향으로 배향된다. 따라서 계면활성 나노입자를 넣은 경우의 양파껍질 구조와는 전혀 다른 적층형 구조의 라멜라가 형성되었으며 최종적으로 판상 적층 구조를 갖는 비구형의 번데기 형태 콜로이드를 형성하였다(그림 6b).

2.2.2절에서 논한 바와 같이 나노입자와 BC 도메인 크기의 상대적 크기(D/L)는 나노입자의 분산 위치를 결정하는 중요한 요인이다. 에멀전법으로 제조된 BC 콜로이드의 자기조립에 미치는 D/L 의 영향을 조사하기 위해 카이스트 김범준 교수 연구실에서는 poly(4-vinyl pyridine) (P4VP) 블록에 3-pentadecyl phenol이 수소결합에 의해 바인딩 된 PS-*b*-P4VP (PDP) BC에 탄화수소로 코팅된 나노입자를 첨가하였다.²⁶ 이때 크기가 작은 나

노입자를 투입할 경우 나노입자는 계면적 친화성을 갖는 P4VP (PDP) 도메인 내부에 분산되었다. ($D/L \sim 0.10$) 하지만 D/L 이 클 경우, ($D/L \sim 0.36$) 엔트로피 손해에 의해 나노입자가 P4VP (PDP)에 분산되지 못하고 에멀전 표면으로 배척(exclusion)되었다(그림 7). 이 나노입자는 에멀전 표면의 CTAB, 물, PS/P4VP(PDP)의 다계면 상에서 수직으로 배열된 P4VP(PDP) 실린더의 형성을 유도하였으며 최종적으로 실린더 형태의 규칙적 기공을 갖는 볼록렌즈 형태의 BC 콜로이드가 얻어졌다. 이와 유사하게 PS 블록에 표면적 선호도를 갖는 hexylamine으로 개질된 그래핀 양자점(graphene quantum dot, GQD)과 P4VP(PDP)에 선호성을 갖는 oleylamine으로 코팅된 GQD를 혼합하여 BC 콜로이드를 제조할 경우에도 액적 표면에서의 중간적 표면성질막의 형성으로 인해 볼록렌즈 형태의 BC 콜로이드가 제조됨을 확인하였다.²⁷

상기 예들에서 보인 바와 같이 계면활성 나노입자의 세심한 설계 및 적용은 기존에 보고된 바 없는 새로운 내부 구조를 가지며 일반적인 방법으로 제조가 어려운 비구형 콜로이드를 손쉽게 제조할 수 있는 매우 효율적인 방법이라 할 수 있다.

3. 결론

최근 기존 소재에 대한 경량화, 고강도화, 다기능화를 만족시킬 수 있는 신소재의 수요가 증가함에 따라 기존 소재의 복합화가 지속적으로 요구되고 있다. 나노입자와 고분자의 복합재에 대한 연구는 고분자의 우수한 성형성에 나노입자의 기능성을 시너지화하여 다양한 응용분야(대용량 메모리, 광전자 재료, 에너지, 바이오, 촉매 등)에 적용 가능한 신소재를 개발할 수 있는 무궁무진한 기회를 제공한다. 나노입자 필러를 고분자 내에서 안정적으로 분산하기 위해서는 고분자 연속상에 맞는 나노입자의 표면 개질이 반드시 고려되어야 한다. 또한 미세 수준에서 규칙적 구조로 자기조립하는 BC 연속상의 활용은 고가의 복잡한 장비의 도입 없이 나노입자 필러를 배향하여 특수 기능을 부여할 수 있는 유용한 플랫폼으로 앞으로 지속적인 연구가 이루어져야 할 것이다. 또한 보다 다양한 기능성 구현을 위해서 나노입자와 연속상 고분자의 열역학적 상호작용에 대한 보다 깊은 이론적 고찰 및 다양한 조합에 대한 라이브러리 구축이 필요하다.

참고문헌

1. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **7**, 801 (1994).
2. C. K. Yee, R. Jordan, A. Ulman, H. White, A. King, M. Rafailovich, and J. Sokolov, *Langmuir*, **15**, 3486 (1999).
3. M. Bockstaller, R. Kolb, and E. L. Thomas, *Adv. Mater.*, **13**, 1783

- (2001).
4. R. D. Deshmukh, Y. Liu, and R. J. Composto, *Nano Lett.*, **12**, 3662 (2007).
 5. U. S. Jeng, Y. S. Sun, H. Y. Lee, C. H. Hsu, K. S. Liang, S. W. Yeh, and K. H. Wei, *Macromolecules*, **37**, 4617 (2004).
 6. R. B. Thompson, V. V. Ginzburg, M. W. Matsen, and A. C. Balazs, *Science*, **292**, 2469 (2001).
 7. M. R. Bockstaller, Y. Lapetnikov, S. Margel, E. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5276 (2003).
 8. J. Listak and M. R. Bockstaller, *Macromolecules*, **39**, 5820 (2006).
 9. Y. Lin, V. K. Daga, E. R. Anderson, S. P. Gido, and J. J. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 6513 (2011).
 10. J. J. Chiu, B. J. Kim, E. J. Kramer, and D. J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5036 (2005).
 11. B. J. Kim, J. Bang, C. J. Hawker, J. J. Chiu, D. J. Pine, S. G. Jang, S.-M. Yang, and E. J. Kramer, *Langmuir*, **23**, 12693 (2007).
 12. B. J. Kim, J. Bang, C. J. Hawker, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **39**, 4108 (2006).
 13. B. J. Kim, G. H. Fredrickson, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **41**, 436 (2008).
 14. M. Yoo, S. Kim, J. Lim, E. J. Kramer, C. J. Hawker, B. J. Kim, and J. Bang, *Macromolecules*, **43**, 3570 (2010).
 15. S. G. Jang, A. Khan, M. D. Dimitriou, B. J. Kim, N. A. Lynd, E. J. Kramer, and C. J. Hawker, *Soft Matter*, **7**, 6255 (2011).
 16. S. G. Jang, A. Khan, and C. J. Hawker, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **45**, 1553 (2012).
 17. S. G. Jang, E. J. Kramer, and C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 16986 (2011).
 18. B. P. Binks and P. D. I. Fletcher, *Langmuir*, **17**, 4708 (2001).
 19. B. J. Kim, G. H. Fredrickson, C. J. Hawker, and E. J. Kramer, *Langmuir*, **23**, 7804 (2007).
 20. S. G. Jang, B. J. Kim, C. J. Hawker, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **44**, 9366 (2011).
 21. M. Yoo, S. Kim, S. G. Jang, S.-H. Choi, H. Yang, E. J. Kramer, W. B. Lee, B. J. Kim, and J. Bang, *Macromolecules*, **44**, 9356 (2011).
 22. Y. Liu and X. Wang, *Polym. Chem.*, **2**, 2741 (2011).
 23. H. Yabu, *Polym. J.*, **45**, 261 (2013).
 24. K. H. Ku, H. Yang, S. G. Jang, J. Bang, and B. J. Kim, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Chem.*, **54**, 228 (2016).
 25. S. G. Jang, D. J. Audus, D. Klinger, D. V. Krogstad, B. J. Kim, A. Cameron, S.-W. Kim, K. T. Delaney, S.-M. Hur, K. L. Killops, G. H. Fredrickson, E. J. Kramer, and C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 6649 (2013).
 26. K. H. Ku, J. M. Shin, M. P. Kim, C.-H. Lee, M.-K. Seo, G.-R. Yi, S. G. Jang, and B. J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 9982 (2014).
 27. H. Yang, K. H. Ku, J. M. Shin, J. Lee, C. H. Park, H.-H. Cho, S. G. Jang, and B. J. Kim, *Chem. Mater.*, **28**, 830 (2016).