

블록 공중합체 마이셀을 이용한 기능성 다층초박막에 대한 연구

Multifunctional Multilayer Thin Films Prepared from Block Copolymer Micelles

홍진기¹ · 조진한² · 차국현³ | Jinkee Hong¹ · Jinhan Cho² · Kookheon Char³

¹College of Life Science, Kyung Hee University
1732 Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 446-701, Korea

²Department of Chemical & Biomogical Engineering, Korea University
Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-713, Korea

³School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University
599 Gwanakro, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea
E-mail: jkhong@khu.ac.kr

1. 서론

기능성 고분자 박막에 관한 연구는 최근 각광받고 있는 광학 및 바이오 소자 등에서 요구하는 다양한 기능을 충족시키기 위해 나노단위의 박막 내부 구조 제어와 박막 제조시 기능성 물질의 직접적인 도입을 통하여 폭 넓은 연구가 이루어지고 있다. 특히 나노 물질의 기능을 최적화하기 위하여 기능성물질 자체를 박막 구성물질로 사용하며 다기능성 박막을 만드는 연구는 다양한 고분자에서 시작하여 나노입자,¹ 단백질,² 성장인자,³ 효소,⁴ DNA,⁵ 나노튜브,⁶ 그래핀⁷ 등에 이르기까지 분야와 종류에 제한 없이 매우 다양하게 이루어지고 있다. 특히 "Layer-by-Layer(LbL) assembly method" 라고 불리는 층과층 적층법을 이용하여 다층 박막을 제조하는 연구는 나노단위에서 박막의 두께, 표면 거칠기, 기공률 등을 자유롭게 조절할 수 있어 많은 주목을 받고 있는데, 특히 에너지 및 바이오 등의 응용 분야에서 기능성 초박막의 중요성이 높아지고 있어 많은 국내외의 대학교와 연구소 및 기업에서 활발한 연구가 진행되고 있으며 해마다 많은 관련된 논문들이 보고되고 있다. 이러한 다기능성 초박막을 바탕으로 많은 응용 연구가 이루어지고 있는데 대표적으로 미국 MIT 대학의 Prof. M. F. Rubner,⁸⁻¹⁰ Prof. P. T. Hammond,¹¹⁻¹² 미국 미시간대학교의 Prof. N. A. Kotov,¹³⁻¹⁴ 그리고 호주 멜번대학교의 Prof. F. Caruso¹⁵⁻¹⁶ 등을 꼽을 수 있다. 이러한 다층초박막이 많은 세계적인 연구진들에게 주목을 받는 커다란 이유는 무엇보다 다양한 기능성 나노구조체를 정전기적 인력(electrostatic interaction), 수소결합(hydrogen bonding), 또는 공유결합(covalent bonding) 등을 바탕으로 한 매우 손쉬운 방법으로 제조 가능하며 제조 과정에서 원하는 성질을 가진 물질들을 각각의

Author



홍진기

2004 중앙대학교 화학공학과(학사)
2010 서울대학교 화학생물공학부(박사)
2010-2012 Massachusetts Institute of Technology Post-Doc.
2012-현재 경희대학교 식물&환경신소재공학과 조교수



차국현

1981 서울대학교 화학공학과(학사)
1983 KAIST 화학공학과(석사)
1989 Stanford University 화학공학과(박사)
1989-1990 미국 IBM 연구원
1990-1991 LG화학 기술연구원 선임연구원
1991-현재 서울대학교 화학생물공학부 교수



조진한

1995 포항공과대학교 화학공학과(학사)
1997 포항공과대학교 화학공학과(석사)
2001 서울대학교 화학생물공학부(박사)
2001-2002 Max Planck Institute of Colloids and Interfaces Post-Doc.
2002-2003 The University of Melbourne Post-Doc.
2003-2005 LG화학 기술연구원 차장
2006-2010 국민대학교 신소재공학부 조교수
2010-현재 고려대학교 화학생물공학과 부교수

층에 그 구조와 배열을 조절하며 박막을 쌓을 수 있는 장점 때문이다. 따라서 도입하고자 하는 기능성 나노물질의 특성을 정확하게 파악하고 이들의 구조와 특성을 제어하며 각각의 층에 삽입하게 된다면 다양한 종류의 응용에 폭 넓게 적용될 수 있는 나노 두께의 기능성 박막을 제조할 수 있다. 본 특집에서는 다양한 나노재료 가운데서도 최근 광학 박막, 의료용 박막 등으로 쓰임새가 높은 블록 공중합체 마이셀을 바탕으로 한 기능성 다층 초박막에 대하여 소개함으로써 독자들의 이해를 높이고자 한다.¹⁷⁻¹⁹

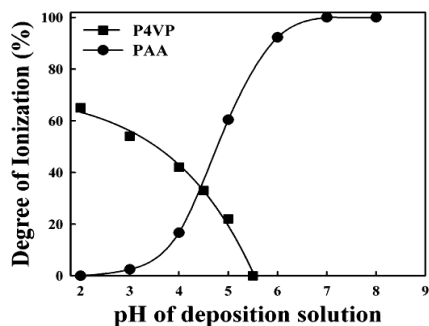


그림 1. Poly(4-vinyl pyridine)(P4VP)와 Poly(acrylic acid)(PAA)의 pH에 따른 이온화 정도의 변화.

2. 본론

정전기적 인력을 바탕으로 한 LbL 적층법은 박막 구성 물질들의 전하 밀도에 따라 제조 과정에서 내, 외부 구조를 효율적으로 조절할 수 있는데 주로 pH의 변화에 따른 카르복실기와 아미노기의 전하밀도 조절에 따른 조절이 대표적이다. 예를 들어, poly(4-vinyl pyridine)(P4VP)와 poly(acrylic acid)(PAA)의 경우 그림 1에서 볼 수 있는 바와 같이 pH의 변화에 따라 이온화 정도를 조절할 수 있는데 양전하를 갖는 P4VP는 대략 pH 3.5에서, 그리고 PAA의 경우 pH 4.7에서 약 50% 정도의 전하밀도를 갖는다. 이는 각 고분자 물질 수용액의 pH가 변함에 따라서 protonation과 deprotonation이 진행되며 P4VP의 아미노기가 NH_3^+ , PAA의 카르복실기는 COO^- 로 각각 양전하와 음전하를 갖게 되기 때문이다. 이러한 전하밀도의 분포는 polystyrene-*block*-poly(4-vinyl pyridine)(PS-*b*-P4VP)와 polystyrene-*block*-poly(acrylic acid)(PS-*b*-PAA) 블록 공중합체 마이셀에서도 동일하게 나타난다. PS-*b*-P4VP와 PS-*b*-PAA 모두 마이셀을 형성할 때에 블록 공중합체에서

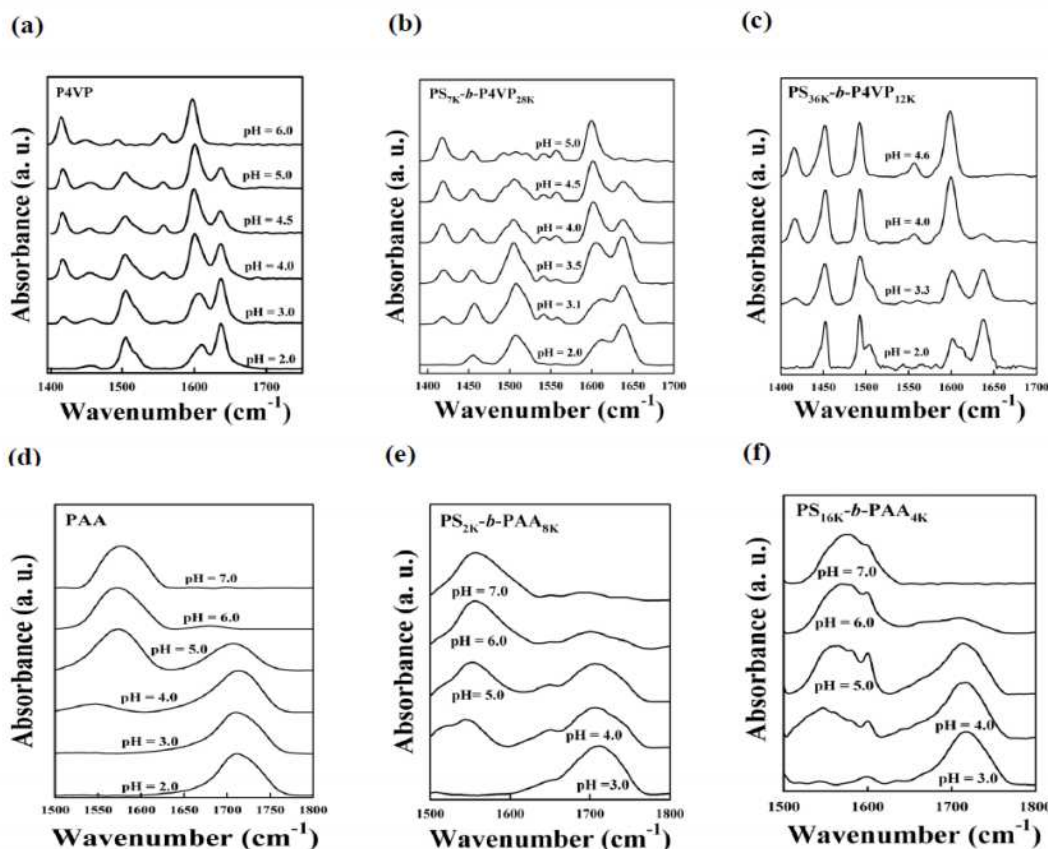


그림 2. 용액으로부터 자연 건조되어 제조된 (a) P4VP, (b) PS_{7K}-*b*-P4VP_{28K}, (c) PS_{36K}-*b*-P4VP_{12K}, (d) PAA, (e) PS_{2K}-*b*-PAA_{8K}, (f) PS_{16K}-*b*-PAA_{4K} 필름들의 다양한 pH에서의 FT-IR 스펙트럼.

소수성을 갖는 PS 부분은 마이셀의 내부로 들어가게 되고 친수성의 P4VP와 PAA사슬은 표면으로 배치되어 둥근 구 형태의 마이셀을 형성하게 되는데 이때의 pH에 따른 전하분포는 그림 1과 거의 흡사한 거동을 갖게 된다(그림 2).

P4VP와 서로 다른 2개의 분자량을 가진 PS-*b*-P4VP를 pH 2에서 5로 증가시키며, 그리고 PAA와 PS-*b*-PAA의 경우 10에서 2로 낮추며 Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR)를 측정하였다. P4VP와 PS-*b*-P4VP의 경우 약 1600 cm⁻¹에서 탈수소화된, 1640 cm⁻¹에서 수소화된 피리딘 고리의 스펙트럼을 확인할 수 있었고, 각 피크의 면적에 의해 이온화도를 계산하였다. 또한 PAA와 PS-*b*-PAA의 경우 1570 cm⁻¹에서 COO⁻를, 1709 cm⁻¹에서 COOH에 해당하는 피크를 확인할 수 있었으며 pH가 감소함에 따라 1570 cm⁻¹은 감소하고 1709 cm⁻¹에서의 피크는 증가하는 경향을 PAA와 PS-*b*-PAA 블록 공중합체에서 모두 확인할 수 있었다. 이를 바탕으로 본 특집에서 주로 사용된 양전하 마이셀인 PS-*b*-P4VP와 음전하 마이셀인 PS-*b*-PAA 모두 pH의 변화에 따라 매우 손쉽게 전하밀도를 제어할 수 있음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

또한 다양한 분자량의 블록 공중합체들을 이용하여 마이셀을 제조하여 보았다. 먼저 PS-*b*-P4VP의 경우 각각 PS_{7K}-*b*-P4VP_{28K}, PS_{36K}-*b*-P4VP_{12K}, PS_{2K}-*b*-P4VP_{8K}, 그리고 PS-*b*-PAA의 경우 PS_{16K}-*b*-PAA_{4K}, PS_{2K}-*b*-PAA_{8K}, PS_{16K}-*b*-PAA_{4K}의 블록 공중합체를 이용하여 마이셀을 제조하였다. 본 연구에 사용된 마이셀들은 분자량의 변화와 동시에

소수성 사슬과 친수성 사슬의 길이 비율을 다르게 하여 박막 제조시 다양성을 가질 수 있었다. 위와 같이 다양한 블록 공중합체 마이셀을 이용하여 충분한 이온화도를 가지고 있는 pH 조건에서 PS-*b*-P4VP(pH 4) 그리고 PS-*b*-PAA(pH 6) 마이셀을 제조하고 이들을 AFM으로 분석해 보았다(그림 3).

LbL 적층법을 이용한 초박막 제조 과정에서 블록 공중합체 마이셀의 pH를 변화시켜주게 되면 정전기적 인력과 더불어 같은 전하끼리의 정전기적 척력이 동시에 발생하여 적층량과 구조를 함께 변화시켜주게 된다(그림 4). 그림 5(a)의 경우, PS_{2K}-*b*-PAA_{8K}의 pH를 4로 고정시킨 상태에서, PS_{7K}-*b*-P4VP_{28K}의 pH를 2.8에서 4까지 변화시켜주면서, 그리고 그림 5(b)의 경우 반대로 PS_{7K}-*b*-P4VP_{28K}의 pH를 4로 고정시키고 PS_{2K}-*b*-PAA_{8K}의 pH를 4에서 6으로 조절하며

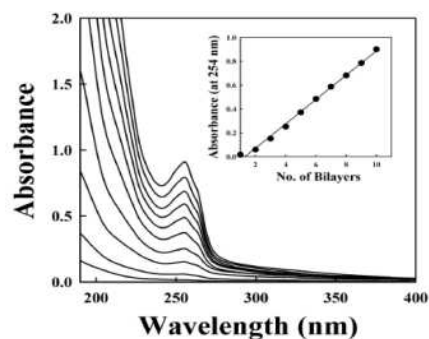


그림 4. pH 4에서의(PS_{7K}-*b*-P4VP_{28K}/PS_{2K}-*b*-PAA_{8K})_n (n = 1 ~ 10) 다층초박막의 적층수에 따른 UV-vis 스펙트럼(내부: 254 nm에서의 흡광도의 적층수의 증가에 따른 그래프).

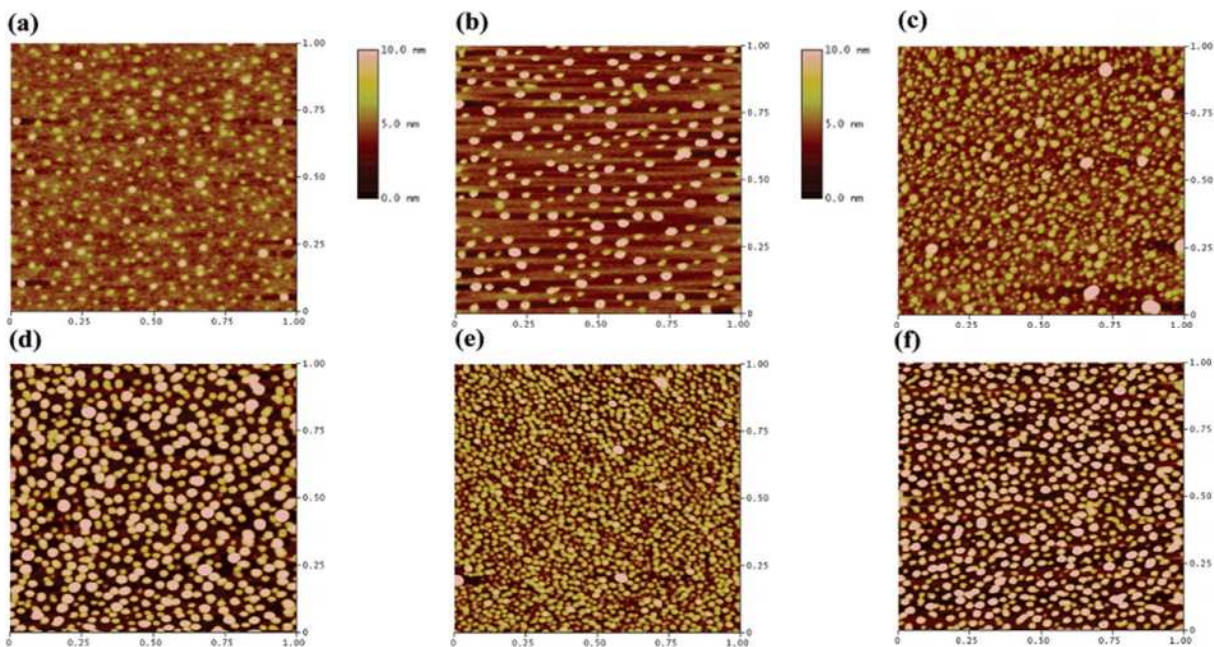


그림 3. (a) PS_{7K}-*b*-P4VP_{28K}, (b) PS_{36K}-*b*-P4VP_{12K}, (c) PS_{2K}-*b*-P4VP_{8K}, (d) PS_{16K}-*b*-PAA_{4K}, (e) PS_{2K}-*b*-PAA_{8K}, (f) PS_{16K}-*b*-PAA_{4K} 마이셀의 AFM 이미지.

박막을 제조하였을 때의 254 nm에서의 피리딘기의 흡광도를 나타낸 그래프이다. 두 개의 그래프에서 공통적으로 확인할 수 있는 바와 같이, 각 PS-*b*-P4VP와 PS-*b*-PAA의 전하밀도가 높아지면 모두 pH 4에서 다층초박막을 제조했을 때와 비교하여 상대적으로 적층 되는 양이 줄어드는 것을 확인하였다. 이는 전하밀도가 높을 때에 양전하와 음전하 사이의 정전기적 인력이 커지는 것 보다 같은 전하물 질끼리의 척력이 더욱 커짐으로서 다층초박막 제조에 커다란 영향을 미치는 것으로 해석 되었다.

이와 같이 LbL 적층법에 사용된 나노물질의 전하밀도는 적층 과정에서 정전기적 인력과 척력의 제어에 따라 적층되는 양과 더불어 초박막의 내, 외부 구조에도 큰 영향을 끼치게 된다. 그림 6은 (pH 4, PS_{7K}-*b*-P4VP_{28K}/pH 6, PS_{2K}-*b*-PAA_{8K})₃₀ 다층초박막의 전자주사현미경(scanning electron microscope, SEM) 이미지로 5 bilayer별로 다층초박막의 적층 과정을 확인하였다. 초기인 5 bilayer에서는 블록 공중합체 마이셀이 약 50 ~ 70 nm 정도의 소수의 마

이셀들이 뭉쳐진 복합체로 적층을 시작하는 것을 확인하였다. 이는 PS_{2K}-*b*-PAA_{8K}의 pH 6가 높은 이온화정도(약 82%)를 갖기 때문에 PS_{7K}-*b*-P4VP_{28K}와 PS_{2K}-*b*-PAA_{8K} 사이의 정전기적 인력에 비해 척력이 크게 작용하여 일정 거리를 두고 척력의 영향이 적은 곳에서만 블록 공중합체 마이셀 다층초박막이 제조되는 것을 확인한 결과이다. 30 bilayer에서는 104.1 nm의 두께에 약 42.8%의 기공률을 갖는 블록 공중합체 마이셀 다층초박막을 제조할 수 있었다. 이러한 블록 공중합체의 선택적 적층을 통해 기공률이 매우 높은 다층박막을 제조할 수 있었는데, 각 bilayer 수에 따른 두께와 굴절률 그리고 기공은 표 1에 정리하였다.

반면에 상대적으로 이온화 정도가 낮은 pH 4/4 조건에서는 8 bilayer일 때 약 108 nm 두께와 12.5%의 기공률을 갖는 것으로 보아 블록 공중합체 마이셀들이 초박막 적층 시에 밀집도가 높고 상대적으로 커다란 마이셀이 뭉쳐진 복합체를 형성하는 것으로 확인되었다. pH 값뿐만 아니라 블록 공중합체의 분자량, 그리고 소수성과 친수성의 비율

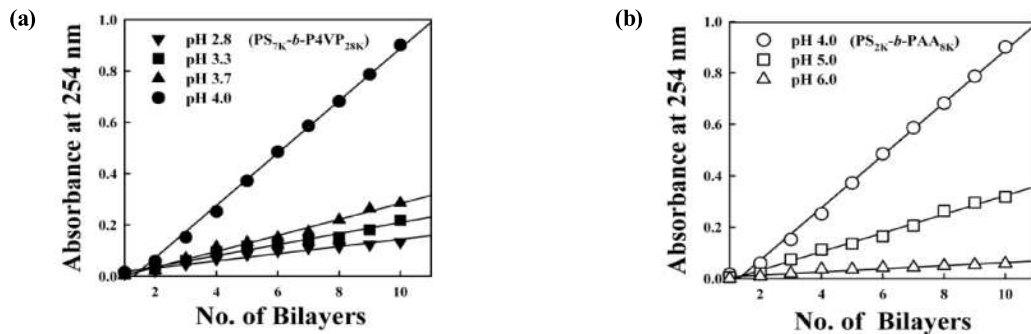


그림 5. 다양한 pH 조건에서의 (PS_{7K}-*b*-P4VP_{28K}/PS_{2K}-*b*-PAA_{8K})_n ($n = 1 \sim 10$) 다층초박막의 적층수에 따른 UV-vis 스펙트럼. (a) PS-*b*-PAA의 pH가 4로 고정된 상태에서의 다양한 pH의 PS-*b*-P4VP, (b) PS-*b*-P4VP의 pH가 4로 고정된 상태에서의 pH 4에서 6까지의 PS-*b*-PAA로 제조된 다층초박막.

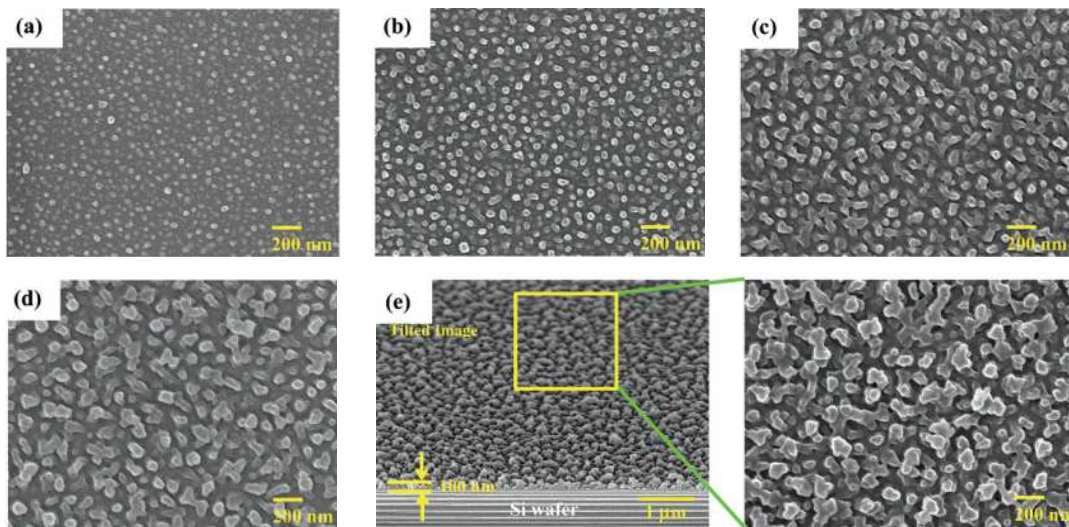


그림 6. pH 4/6(PS_{7K}-*b*-P4VP_{28K}/PS_{2K}-*b*-PAA_{8K})_n 다층초박막의 적층수에 따른 SEM 이미지. (a) n=5, (b) n=10, (c) n=15, (d) n=20, (e) n= 30.

표 1. pH 4/6 ($PS_{7K}-b-P4VP_{28K}/PS_{2K}-b-PAA_{8K}$)_n ($n = 5 \sim 30$) 다층초박막의 적층수에 따른 두께, 굴절률 그리고 기공률

Bilayer number (n)	Total film thickness (nm)	Refractive index (n_i)	Porosity (%)
5	24.9	1.14	65.7
10	40.8	1.19	55.2
15	50.9	1.22	49.8
20	68.5	1.24	46.1
25	87.4	1.24	45.4
30	104.1	1.25	42.8

등에 따라서 매우 다양한 두께와 기공률을 갖는 블록 공중합체 마이셀 다층초박막을 제조할 수 있었으며 이와 같은 나노 기공률을 바탕으로 빛의 투과도를 측정하여 가시광선 영역 대에서 방사 방지효과를 확인하였다.

기공률 42.8%을 보였던 pH 4/6 ($PS_{7K}-b-P4VP_{28K}/PS_{2K}-b-PAA_{8K}$)₃₀ 블록 공중합체 마이셀 다층초박막은 가시광선 파장대인 540 nm에서 약 99.4%라는 높은 빛의 투과율을 가졌고 본 연구에서 사용한 다양한 분자량과 종류의 마이셀의 조합, 그리고 나노구조의 조절을 통해 91%에서 99%의 다양한 빛의 투과율을 갖는 기능성 다층초박막을 제조할 수 있었다(그림 7).

LbL 적층법의 가장 커다란 장점 중의 하나는 기판의 제

약이 없이 다층초박막을 제조할 수 있다는 점이다. 이를 이용하여 블록 공중합체 마이셀 다층박막이 코팅된 곡면 기판인 콜로이드 입자의 마이셀 다층 층별로 zeta-potential (전하를 띤 입자가 외부에서 가해진 전기장에 반응하여 일정한 속도를 가지고 이동할 때의 전기적 포텐셜)을 측정하여 양이온과 음이온의 마이셀 다층박막을 제조하며 콜로이드 입자의 zeta-potential 값을 측정하였다(그림 8).

최초 콜로이드의 경우 zeta-potential 값은 마이너스를 갖는데 이 때에 플러스 값을 갖는 $PS_{18.6K}-b-P4VP_{55.8K}$, $PS_{36K}-b-P4VP_{12K}$ 과 마이너스 값을 갖는 $PS_{4.3K}-b-PAA_{19.5K}$, $PS_{16K}-b-PAA_{4K}$ 를 번갈아가며 LbL 적층법을 이용하여 다층박막을 쌓을 경우 그림 8에서 보는 바와 같이 적층한 층의 물질의 전하에 따라 전하가 바뀌고 최종적으로 적층하였던 블록 공중합체 마이셀의 전하를 전체 콜로이드가 띠는 것으로 보아 성공적으로 블록 공중합체 마이셀 다층박막이 콜로이드 입자 위에서 제조되는 것을 확인하였다.

나아가 편평한 기판에서 pH 변화에 따른 다층초박막 구조를 제어할 수 있었던 것과 같이 콜로이드 입자 위에 블록 공중합체 마이셀 다층박막을 제조할 시에 pH에 따라서 박막의 흡착 거동을 관찰하였고, 또한 블록 공중합체 마

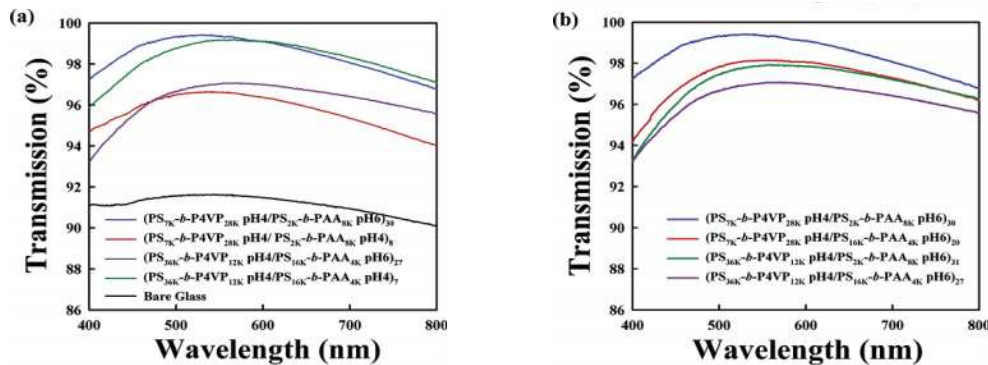


그림 7. 다양한 분자량의 블록 공중합체와 pH 조건에서 제조된 다층초박막들의 빛의 투과도 그래프. (a) 서로 다른 pH 조건에서 제조된 ($PS_{7K}-b-P4VP_{28K}/PS_{2K}-b-PAA_{8K}$)_n과 ($PS_{36K}-b-P4VP_{12K}/PS_{16K}-b-PAA_{4K}$)_n, (b) pH 4/6에서 제조된 다양한 분자량의 ($PS-b-P4VP/PS-b-PAA$)_n 다층초박막.

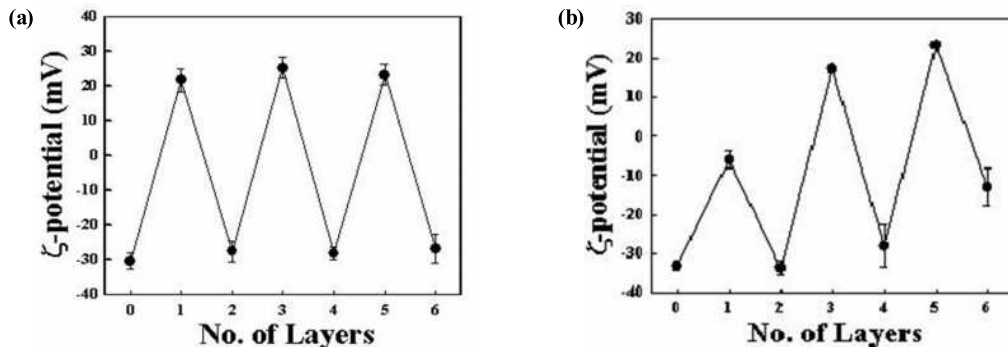


그림 8. 콜로이드 입자 위에 블록 공중합체. (a) ($PS_{18.6K}-b-P4VP_{55.8K}/PS_{4.3K}-b-PAA_{19.5K}$)_n, (b) ($PS_{36K}-b-P4VP_{12K}/PS_{16K}-b-PAA_{4K}$)_n 다층초박막을 3 bilayer 쌓은 후의 zeta-potential 측정 결과.

이셀의 코어가 상대적으로 더 긴 마이셀과 코로나가 상대적으로 더 긴 마이셀을 이용하여 LbL 적층법으로 다층박막을 각각 제조하여 비교분석하였다(그림 9).

그림 9(a)와 그림 9(b)를 비교하면 블록 공중합체 마이셀의 종류에 따라 표면 거칠기가 조절되는 것을 확인할 수 있었다. P4VP와 PAA의 전하밀도 조건이 같은 pH 4와 6 조건에서 상대적으로 친수성이 소수성보다 긴 마이셀의 경우 상대적으로 긴 코로나 부분이 서로 엉킴 현상이 발생하여 상대적으로 거칠기가 낮은 블록 공중합체 마이셀 다층박막을 콜로이드 입자 위에 형성하는 반면 블록 공중합체에서 소수성 사슬이 상대적으로 긴 마이셀의 경우 상대적으로 긴 코어 부분 때문에 마이셀의 원형 구조를 다층박막 형성 후에도 잘 유지하여 상대적으로 표면 거칠기가 큰 블록 공중합체 마이셀/마이셀 다층박막을 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 더욱 재미있는 것은 그림 9(b)와 그림 9(c)를 비교하였을 때 같은 친수성 부분에 비해 상대적으로 소수성 부분이 긴 블록 공중합체 마이셀을 사용하여 다층박막을 제조하였음에도 불구하고 코로나 부분의 각각 P4VP와 PAA가 갖는 전하밀도를 pH를 조절하여 박막을 쌓을 경우 서로 다른 양이온과 음이온의 블록 공중합체 마이셀 간의 정전기적 인력과 수소결합 그리고 같은 기판 위에서 블록 공중합체 간의 정전기적 척력의 변화 때문에 각각 다른 표면 거칠기를 갖는 것을 확인하였다. 그림 9(c)의 경

우 그림 9(b)에 비해서 PS16k-*b*-PAA4k의 전하밀도를 낮춰 PS16k-*b*-PAA4k 블록 공중합체 마이셀 간의 척력을 줄여주고 PS36k-*b*-P4VP12k 과의 결합비율을 상대적으로 높여주었다. 그 결과 그림 9(c)과 같이 블록 공중합체 소수성 사슬의 비율이 큰 마이셀들이 콜로이드 입자 위에서 마이셀 자체의 원형을 유지하며 촘촘히 다층박막을 형성하여 표면의 거칠기가 매우 커지는 것을 확인할 수 있었다. 나아가 위와 같은 그림 9(b)와 그림 9(c) 표면에 표면 에너지를 낮추기 위한 fluorination을 한 후, 초소수성 박막으로의 응용을 평가해 보기 위하여 접촉각 실험을 진행하여 보았다(그림 10). 일반적으로 물의 표면접촉각은 표면이 무한히 편평하다고 가정한 고유의 접촉각에 표면의 거칠기 정도에 따른 추가적인 접촉각이 형성된다. 소수성 표면의 경우 표면에 형성되는 거칠기를 조정함에 따라 물의 접촉각이 넓은 범위에서 변한다는 보고가 있다. SEM 이미지로 확인한

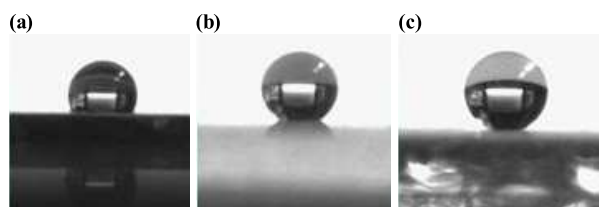


그림 10. 실리콘 기판 위의 물방울에 대한 접촉각 측정. (a) 콜로이드 입자, (b) pH 4/6 (PS36k-*b*-P4VP12k/PS16k-*b*-PAA4k)₃, (c) pH 4/4 (PS36k-*b*-P4VP12k/PS16k-*b*-PAA4k)₃ 다층초박막.

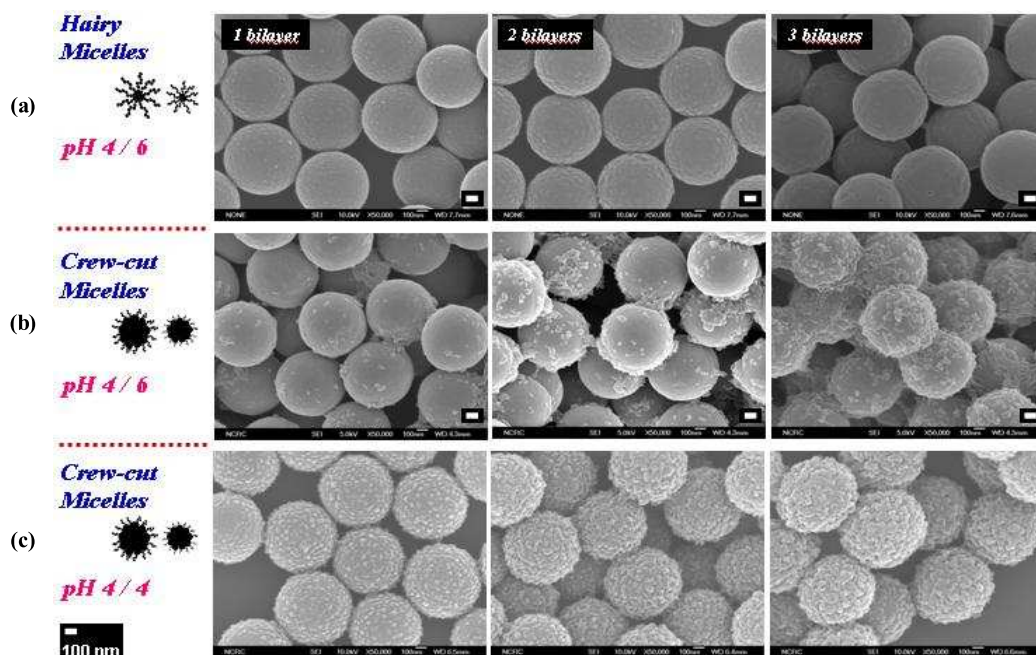


그림 9. 블록 공중합체 마이셀의 종류(소수성 블록과 친수성 블록의 비율)와 pH에 따른 콜로이드 입자 위의 블록 공중합체 마이셀/마이셀 다층박막의 표면 SEM 이미지. (a) 콜로이드 입자 위의 pH 4/6(PS7k-*b*-P4VP28k/PS2k-*b*-PAA8.5k), (b) pH 4/6(PS36k-*b*-P4VP12k/PS16k-*b*-PAA4k)₃, (c) pH 4/4(PS36k-*b*-P4VP12k/PS16k-*b*-PAA4k)₃ 다층초박막.

바와 같이 표면 거칠기가 큰 콜로이드 입자 위의 블록 공중합체 pH 4/4 ($PS_{36k}-b-P4VP_{12k}/PS_{16k}-b-PAA_{4k}$)₃ 다층초박막의 물의 접촉각이 171°로 같은 블록 공중합체의 pH만 4/6인 조건(물의 접촉각 148°)에 비해서 높은 접촉각을 갖는 것을 확인할 수 있었고 초소수성 박막으로의 적용됨을 확인하였다(그림 10(b), (c)).

또한 블록 공중합체 마이셀 안에 자체발광이 가능한 나노입자인 양자점이나 형광 염료를 자유자재로 담지함으로써 내부에 추가적인 기능을 갖는(예를 들어: 색의 조절이 가능한) 초소수성 블록 공중합체 다층초박막을 제조하였다(그림 11).

추가적으로 콜로이드 입자 위에 제조된 블록 공중합체 마이셀 다층초박막에서 콜로이드 기판을 제거하여 속이 빈 구 (hollow-shell) 제조하였다. 기판을 제거하는 연구의 경우 특히 구조적 안정성이 매우 중요한데, 이는 사용하는 블록 공중합체에 따라 다른 경향을 가질 수 있다. 예를 들어, 소수성의 부분이 친수성 사슬에 비해 상대적으로 큰 블록 공중합체의 경우 마이셀 제조 후에 기능성 소수성 물질을 더욱 효과적으로 담지할 수 있는 장점이 있는 반면에 박막 제조시 전하를 가지고 있는 부분이 상대적으로 적어 충분한 고분자 사슬 엉킴이 적어 안정성이 떨어질 수 있다는 특징이 있다. 반대로 친수성 사슬이 소수성 부분에 비해 긴 마이셀의 경우 기능성 소수성 물질은 상대적으로 적은 양을 담지하는 반면에 박막 제조시 상대가 되는 이온과의 고분자 사슬 엉킴 현상이 강하므로 보다 단단한 박막을 제조할 수 있는 특징을 가지고 있다. 이러한 두 가지 형태의 마이셀을 적절히 이용하여 기능성 물질을 효과적으로 담지하면서 안정된 hollow-shell 구조를 제작하였다.

그림 12에서 보는 바와 같이 친수성 사슬이 소수성 부분에 비해 긴 마이셀을 사용했을 경우, 그 분자량에 구애받지 않고 상대적으로 긴 마이셀의 코로나 부분의 고분자 사슬 덕분에 안정적으로 hollow-shell 구조가 다양한 분자량의 조건에서 제조되는데 비해(그림 12(a)) 소수성의 부분이 상대적으로 긴 마이셀로만 이루어진 박막의 경우 안정된 껍질구조를 갖기에 부족한 고분자 사슬 간 정전기적 인력과 수소결합으로 내부 기판인 콜로이드 입자를 제거했

을 때 구조가 무너지는 현상을 관찰할 수 있었으며, 분자량을 변화시켜 상대적인 사슬 간 결합을 늘렸을 경우에도 결과는 마찬가지였다(그림 12(c₁), (c₂)). 하지만 소수성 부분이 크게 되면 마이셀 내부에 기능성 물질을 담지하기에 용이하므로 다층초박막에 두 가지 마이셀을 적절히 혼합하는 방법으로 안정한 구조를 가지면서 기능성 물질을 충분히 담지하고 있는 hollow-shell 구조를 제조하였다(그

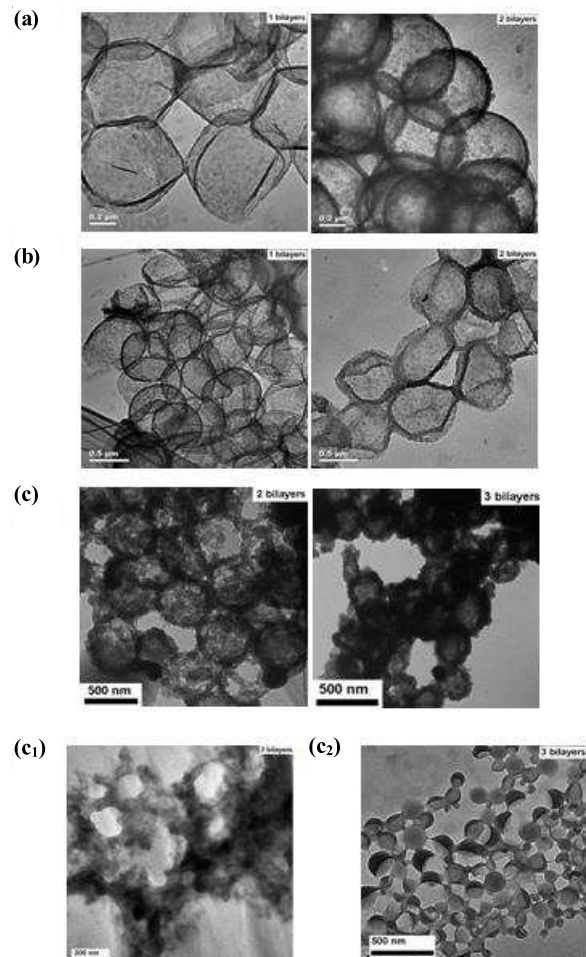


그림 12. 다양한 블록 공중합체 마이셀을 바탕으로 제조된 hollow-shell 구조의 투과전자현미경(TEM) 이미지. (a₁) pH 4/4 ($PS_{10.6k}-b-P4VP_{42.4k}/PS_{2k}-b-PAA_{8k}$)₂, (a₂) pH 4/4 ($PS_{18.6k}-b-P4VP_{55.8k}/PS_{4.3k}-b-PAA_{19.5k}$), (b) pH 4/4 ($PS_{124k}-b-P4VP_{42k}/PS_{1.4k}-b-PAA_{40.2k}$)₂, (c₁) pH 4/4 ($PS_{124k}-b-P4VP_{42k}/PS_{16k}-b-PAA_{4k}$)₃, (c₂) pH 4/4 ($PS_{49.5k}-b-P4VP_{16.5k}/PS_{16k}-b-PAA_{4k}$)₃.



그림 11. (a) 용액에 분산된 상태, (b) 유리기판 위에 코팅된, (c) 물방울과 함께 있는 콜로이드 입자 위의 양자점과 형광 염료를 담지한 블록 공중합체 마이셀 다층초박막.

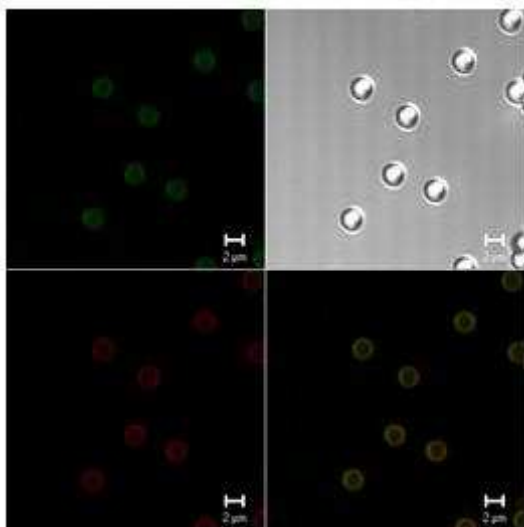


그림 13. 콜로이드 입자 위의 pH 4/4 rhodamine B가 담지된 PS_{18.6k}-b-P4VP_{55.8k}/coumarin 300이 담지된 PS_{4.3k}-b-PAA_{19.5k}의 3 bilayer 다층박막 공초점 레이저 주사 현미경 사진.

림 12(b)). 담지하고자 하는 기능성 물질을 효과적으로 담지하고 다층초박막 제조시 고분자 사슬 간 부족한 결합력을 또한 보완함으로써 기능성 hollow-shell 제작에 커다란 의미가 있다고 할 수 있다.

또한 블록 공중합체 내부에 각각 붉은 색의 염료와 녹색의 coumarin 30 염료를 담지하여 기능성 물질이 효과적으로 내부에 담지될 수 있음을 확인하였다(그림 13). 이는 하나의 hollow-shell 구조에 다양한 마이셀을 이용하여 여러 가지 기능성 물질을 담지할 수 있는 구조에 대한 가능성을 제시한 첫 연구로 향후 다양한 응용이 가능할 것이라 예상된다.

3. 결론

블록 공중합체 마이셀은 최근 그 쓰임과 넓이가 매우 넓어지고 있다. 기존의 기능성 나노재료로의 쓰임을 넘어 최근에는 바이오메디컬 응용분야의 나노 컨테이너 등으로의 연구도 급증하고 있으며 천연고분자 및 덴드리머를 이용한 마이셀의 제조 및 약물전달체로의 응용도 큰 이슈로 부상하고 있다. 나아가 블록 공중합체 마이셀은 하나의 나노 컨테이너로서의 역할 뿐만 아니라 구 형태의 고분자 나노입자로서의 기능을 동시에 가질 수 있어 다른 나노구조체에 비해 응용 분야가 매우 넓다고 할 수 있다. 뿐만 아니라 LbL 적층법을 이용해 응용 분야에 맞는 플랫폼을 개발한

다면 앞으로 더욱 많은 학계와 산업계에서 관심과 집중을 받을 것으로 기대한다.

참고문헌

1. Z. Poon, D. Chang, X. Y. Zhao, and P. T. Hammond, *ACS Nano*, **5**, 4284 (2011).
2. J. Hong, B. S. Kim, K. Char, and P. T. Hammond, *Biomacromolecules*, **12**, 2975 (2011).
3. N. J. Shah, M. L. Macdonald, Y. M. Beben, R. F. Padera, R. E. Samuel, and P. T. Hammond, *Biomaterials*, **32**, 6183 (2011).
4. F. Caruso, D. Trau, H. Mohwald, and R. Renneberg, *Langmuir*, **16**, 1485 (2000).
5. A. Singh, S. Snyder, L. Lee, A. P. R. Johnston, F. Caruso, and Y. G. Yingling, *Langmuir*, **26**, 17339 (2010).
6. B. S. Kim, S. W. Lee, H. Yoon, M. S. Strano, Y. Shao-Horn, and P. T. Hammond, *Chem. Mater.*, **22**, 4791 (2010).
7. J. Hong, K. Char, and B. S. Kim, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 3442 (2010).
8. S. S. Shiratori and M. F. Rubner, *Macromolecules*, **33**, 4213 (2000).
9. D. Lee, D. Omolade, R. E. Cohen, and M. F. Rubner, *Chem. Mater.*, **19**, 1427 (2007).
10. D. Lee, M. F. Rubner, and R. E. Cohen, *Nano Lett.*, **6**, 2305 (2006).
11. S. W. Lee, N. Yabuuchi, B. M. Gallant, S. Chen, B. S. Kim, P. T. Hammond, and Y. Shao-Horn, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 531 (2010).
12. J. Hong, N. J. Shah, A. C. Drake, P. C. DeMuth, J. B. Lee, J. Z. Chen, and P. T. Hammond, *ACS Nano*, **6**, 81 (2012).
13. A. A. Mamedov, N. A. Kotov, M. Prato, D. M. Guldi, J. P. Wicksted, and A. Hirsch, *Nat. Mater.*, **1**, 190 (2002).
14. C. M. Andres, M. L. Fox, and N. A. Kotov, *Chem. Mater.*, **24**, 9 (2012).
15. G. K. Such, E. Tjijto, A. Postma, A. P. R. Johnston, and F. Caruso, *Nano Lett.*, **7**, 1706 (2007).
16. F. Cavalieri, A. Postma, L. Lee, and F. Caruso, *ACS Nano*, **3**, 234 (2009).
17. J. Hong, J. Cho, and K. Char, *J. Colloid Interf. Sci.*, **364**, 112 (2011).
18. J. Hong, W. K. Bae, H. Lee, S. Oh, K. Char, F. Caruso, and J. Cho, *Adv. Mater.*, **19**, 4364 (2007).
19. J. H. Cho, J. K. Hong, K. Char, and F. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9935 (2006).