

산학연 연구실 소개(1)

경북대학교 고분자공학과 고분자구조연구실 (Polymeric Nano Materials Laboratory)

주소: 대구 북구 대학로 80 경북대학교 고분자공학과 (우: 41566)

전화: 053-950-5630

E-mail: psy@knu.ac.kr, Homepage: <https://sites.google.com/site/pslabknu/home>

연구책임자 | 박수영 교수

경북대학교
고분자공학과

1. 연구실 소개

본 연구실은 2002년도에 경북대학교 고분자구조연구실로 시작해서 지난 17년간 SAXS/WAXS/SANS를 이용한 원자 및 나노 수준의 고분자 구조 분석, 고분자 나노복합재료, 액정 센서, 광결정을 이용한 바이오센서, microfluidics를 이용한 기능성 고분자의 제조 및 응용에 많은 연구 역량을 집중하였다. 특히 X-선 회절을 이용한 고분자 결정 구조 연구는 박수영 교수가 1993년부터 연구를 시작하여 지금까지 관련 연구를 수행한 분야이다. 고분자구조연구실은 2003년부터 clay, carbon nanotube(CNT), graphene oxide(GO), graphene, graphite 등의 입자를 고분자 매트릭스에 첨가하여 물성이 개선된 고분자 나노복합재료 개발하였다. 액정 센서 관련 연구는 TEM grid 및 액정 droplet을 이용하여 각종 센서에 응용하는 것으로, 2011년부터 한국연구재단 지원 기초연구실 사업으로 수행하였다. 최근에는 반응성 액정 메조겐을 카이럴 도펀트와 함께 혼합하여 광결정 구조를 만들어 반사색의 변화를 바이오센서에 응용하는 연구를 중점적으로 수행하고 있다. 또한 고분자구조연구실에는 microfluidics를 위한 모든 설비가 갖추어져 있어 이를 이용한 기능성 입자 연구에 많은 노력을 기울이고 있다.

2. 주요 연구 분야

2.1 SAXS/WAXS/SANS 를 이용한 원자 및 나노 수준의 구조 분석

결정성 고분자의 결정 구조를 이차원(2D) wide angle X-ray scattering(WAXS) 패턴 및 분자 모사(molecular modeling) 방법으로 수행하였다. 주로 섬유 2D 패턴으로 결정 격자를 결정하고, 결정 격자 내에 고분자 사슬의 원자 위치 및 패킹을 분자모사 방법으로 연구하였다. 이러한 섬유 패턴을 이용한 X-선 회절 연구는 가장 전통적인 고분자 결정 구조를 결정하는 방법으로, 고분자와 같이 긴 사슬이 있어 섬유형태로 변형이 가능한 시스템에 많이 사용된다. 이와 같은 방법으로 ring-containing fluoropolymer(Macromolecules 1997), poly($\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tetrafluoro-*p*-xylylene, Macromolecules 1999), poly(cyano-*p*-xylylene)(Polymer 2000), poly(di-*n*-alkylsilylenemethylene)(Polymer 2001, Macromolecules 2002), poly(oxyethylene) derivatives(Polymer 2002, Polymer 2003), poly(silylenemethylene) derivatives(Polymer 2002, Macromol. Rapid Commun. 2003), poly(*p*-phenylenebenzobisoxazole)(Polymer 2004), poly(1,5-naphthalenebenzobisthiazole)(Macromolecules 2005), Kevlar derivatives(Macromolecules 2005), poly(2,6-naphthalenebenzobisthiazole)(Polymer 2005), poly(2,6-naphthalenebenzobisoxazole)(JPS 2006), poly(1,5-naphthalenebenzobisoxazole)(JPS 2006), poly(ether-*b*-amide)(Polymer 2012, Macromol. Res. 2012)의 결정 구조를 연구하였다. 포함 방사광 가속기가 정상적으로 가동하기 시작한 2005년부터는 SAXS 빔라인 관련 일을 수행하여, 고분자

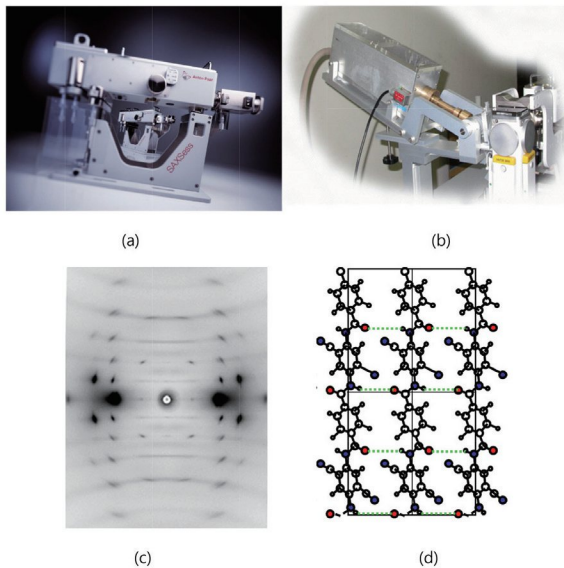


그림 1. 고분자구조연구실에서 보유하고 있는 (a) SAXS, (b) WAXS (Statton Camera) 장비, (c) Statton Camera 로 얻은 CN으로 치환된 Kevlar (CN-Kevlar), (d) 분자 모사 방법으로 결정한 CN-Kevlar의 결정구조 (Macromolecules 2005).

집합체의 nm 크기의 구조를 연구하였다. 결정 라멜라(nylon6 (Macromolecules 2005), poly(ϵ -caprolactone) (Macromolecules 2012), poly(ether-*b*-amide) (Polymer 2012, Macromol. Res. 2012)) 구조 뿐만 아니라, 블록 공중합체(liquid crystal diblock copolymer(Macromolecules 2009, Macromolecules 2012), 블록 공중합체 용액 및 gel(poly(styrene-*b*-vinyl4pyridine) (Langmuir 2006, Macromolecules 2007, Polymer 2008, Langmuir 2008, Langmuir 2009), poly(styrene-*b*-isoprene) (Langmuir 2007) 등의 거대 구조 분석 분야에 관련 논문을 발표하였다. 용액상 마이셀의 구조를 분석하기 위해 Indirect Fourier Transformation 방법을 사용하여 마이셀의 미세 구조를 분석하는 연구를 집중적으로 수행하였다. 이러한 연구는 초창기 방사광 가속기의 저변을 넓히는데 많은 기여를 하였다.

2.2 고분자 나노복합재료

각종 나노크기의 첨가제를 첨가하여 고분자의 물성을 증가시키려는 연구를 고분자 구조연구실에서 수행하였다. Clay/polymer 나노복합재료의 구조를 분석하여 nylon6/clay 나노복합재료(Macromolecules 2005)에서 clay가 어떻게 물성에 영향을 미치는지 연구하였고, 유기 용매에 용해되는 CN-Kevlar/clay(JAPS 2006) 나노복합체에 대해서도 관련 연구를 발표하였다. CNT를 첨가하여 polyetherketone(Polymer 2006), polycaprolactone(polymer 2006, JAPS 2007), nylon 6 (JAPS 2007, Nanoscale research letter 2009), gelatin(Sens. Actuators B, 2007), cellulose(JAPS 2010) 등의 고분자 물성을 증가시키는 연구를 수행하였다. Graphene(or GO)/

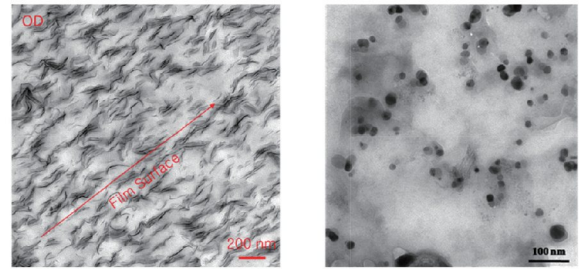


그림 2. (a) Clay/Nylon 6(Macromolecules 2005), (b) ZnO/graphene의 TEM image(Carbon 2012).

polymer 나노복합체 관련연구를 2011부터 수행하여, polypyrrole (Macromol. Res. 2017), polypropylene(Macromol. Res. 2016), nylon 6(Polymer 2015), poly(4-vinyl pyridine) (Polym. Int. 2015), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) (J. Mater. Chem. C 2015), polybenzimidazobenzophenanthroline (Macromol. Res. 2013, Macromol. Res. 2015), polyaniline (Polymer 2014), poly(acrylic acid)(Langmuir 2014, Phys. Chem. Chem. Phys. 2013), poly(N-vinyl caprolactam) (Colloids Surf. B: Biointerfaces 2014), polyimide(ACS Appl. Mater. Interfaces 2012), cellulose(Carbohydr. Polym. 2011)와 CNT/고분자 나노복합재료를 제조하여 연구하였다. 고분자 매트릭스에 첨가된 입자가 분산이 잘 되기 위해서 atom transfer radical polymerization(Polym. Int. 2015, Langmuir 2014, Colloids Surf. B: Biointerfaces 2014, Phys. Chem. Chem. Phys. 2013) 방법으로 GO의 표면을 개질하여 나노복합재료에 응용하였고, 용매 처리를 통해 용매분산 그래핀의 제조 (Polymer 2014, J. Mater. Chem. C 2015) 방법에 대해서도 연구하였다. 특히 친환경 용매인 4-methylmorpholine N-oxide (NMMO)를 사용하여 제조한 GO/cellulose(Carbohydr. Polym. 2011) 나노복합재료는 GO를 조금만 첨가해도 아주 우수한 기계적 성질을 나타냈었다. 또한 ZnO/graphene(Carbon 2012)의 새로운 제조방법에 대해서 연구하여 광촉매 및 항박테리아 성질을 연구하였다.

2.3 액정 센서

액정 분자는 전기장이나 자기장 혹은 외부물질의 흡착 등에 의해서 배향 특성이 매우 민감하게 변화하는 성질이 있다. 이러한 액정의 성질을 센서로 응용할 경우 고선택성 초감도 센서에 적용이 가능하다. 현재까지 적용하고 있는 센서 기술은 검출하고자 하는 물질 인식을 위해서 다량의 샘플이 요구되며, 매우 복잡한 과정(분석물 투입, 신호 발생, 신호 증폭, 복잡한 분석 결과 해석 단계)을 거쳐야만 하는 번거로움이 있고, 실생활에 적용하기에 매우 고가의 비용이 든다. 액정은 고감도, 저비용, 간편성과 같은 우수한 성질에도 불구하고 센서로 적용한 경우가 없기 때문에 이 분야에 대한 연구

는 과학적으로 매우 흥미로울 뿐만 아니라 기술적으로 매우 중요하다. 본 고분자구조연구실에서는 액정의 성질을 이용하여 보다 간편하면서 감도가 우수한 새로운 개념의 센서를 개발하였다. 액정은 외부 자극에 매우 민감하게 배향을 바꾸게 된다. 특히 액정의 계면에서 일어나는 반응(혹은 물리적 결합)은 액정 내부로 전달되어 계면에서 일어나는 현상을 알 수가 있다. 이 때 전달되는 방법이 액정의 배향변화이기 때문에 광학적 방법이나 소자의 신호를 통해 계면의 변화를 알 수가 있다. 고분자구조연구실을 통해서 달성하고자 하는 연구 내용은 이러한 액정의 외부 자극에 대해 민감하게 배향하는 성질을 이용하여 복잡한 설비를 사용하지 않을 뿐만 아니라 검출을 위한 화학적 반응(labeling 등)을 하지 않고도 인류에게 위협이 될 수 있는 극 미량의 특정 단백질, DNA 등의 검출을 할 수 있는 시스템을 제조하여 바이오/환경 센서로 응용하고자 하는 것이다. 블록 공중합체의 제조를 통해 액정 계면의 성질을 제어할 수 있는 RB-b-TB (RB: Receptor Block, TB: Transducer Block) 블록 공중합체를 개발하고, 액정 블록 공중합체의 도입으로 액정과 접촉하는 계면의 성질에 따라 액정의 배향이 변할 수 있으며 계면과 접촉하는 상이 만약 물이라면 물의 상태(pH 혹은 이온 농도) 및 물에 포함되어 있는 화학물질, 바이오 물질, 병원체 등이 이러한 액정 모너머의 배향변화를 지배할 수 있다. 도입하려는 RB 중 고분자 전해질(polyelectrolyte(PE))은 음이온 및 양이온 종류에 따라 pH의 변화에 의해서 사슬이 수축 및 팽창을 할 수 있다. 이러한 RB의 수축 및 팽창은 TB의 conformation에 영향을 미치게 되어 anchoring된 액정 모너머의 배향을 조절하게 된다. 전하를 띤 전해질고분자는 단백질, DNA와 complex를 만들 수 있고, 이 complex의 형성은 TB와 anchoring된 액정 모너머의 배향에 영향을 미치게 된다. 고분자구조연구실에서는 RB에 선택적으로 특정한 단백질/DNA/Glucose를 검출할 수 있는 항체(혹은 aptamer)/DNA/ 효소 등을 도입하여 선택성이 있는 바이오센서를 개발하였다. 액정 센서는 TEM grid를 사용한 방법과 microfluidics을 이용하여 제조한 균일한 액정 droplet을 사용한 방법이 있다. 아래의 그림은 TEM grid를 사용하여 제조한 액정 센서의 모식도이다. 단백질의 흡착에 의해 TEM 내의 액정 배향 변화를 관찰할 수 있었다. 이 때 단백질의 농도를 수 mM까지 검출할 수 있었으며 단백질에도 응용하여 소변 내 극 미량의 단백질을 검출할 수가 있었다. 단백질(Soft Matter 2012, RSC Advances 2015), glucose(Anal. Chem. 2014, Biosens. Bioelectron. 2015, J. Colloid Interface Sci. 2015), urea(Anal. methods 2014), cholesterol(Anal. Chim. Acta 2015, Sens. Actuators B Chemi. 2015, Green Chem. 2016), DNA(Sci. Rep. 2016) 등을 검출할 수 있는 바이오센서를 TEM grid 방법으로 제조하여 발표하였다.

또 다른 액정 바이오센서는 microfluidics 방법으로 크기가 일정한 droplet을 제조하여 droplet 표면을 기능화함으로써 바이오센서로 사용하는 것이다. 아래의 그림 4는 microfluidics 방법으로 제조한 액정 droplet 센서 제조 모식도이다. 이러한 방법을 사용하여 avidin(Colloids Surf. B-Biointerfaces, 2015), 단백질(RSC Adv. 2015), 콜레스테롤(ACS AMI 2016), glucose(Sens. Actuators 2018, Anal. Chim. Acta 2018), calcium ion(J. Ind. Eng. Chem. 2019), cancer cell(Langmuir 2014, Biomater. Sci. 2016, J. Nanopart. Res. 2015, J. Mater. Chem. B 2015) 등을 검출할 수 있는 바이오센서에 응용하였다.

2.4 광결정을 이용한 바이오센서

액정 상태의 바이오센서는 유동성이 있는 액정 상태이기

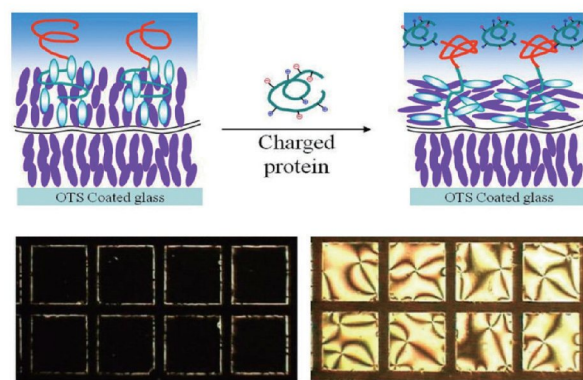


그림 3. (위) TEM grid를 사용한 액정센서의 모식도; 편광현미경으로 관찰한 액정의(아래, 왼쪽) homeotropic에서(아래, 오른쪽) planar로의 배향 변화 (Soft Matter, 2009, 2010).

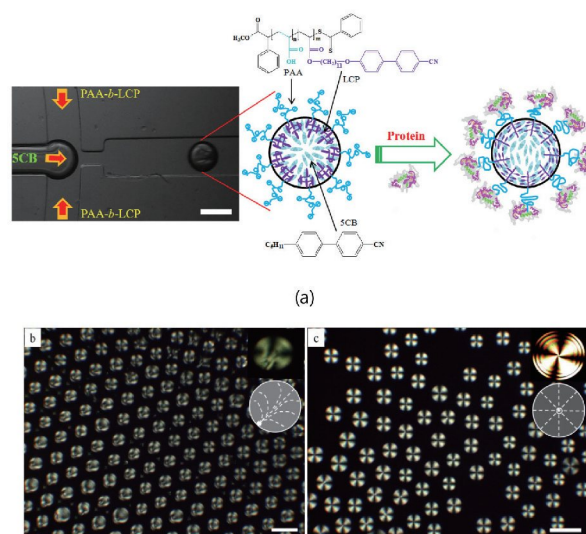


그림 4. (a) Microfluidics 방법으로 제조한 액정 droplet 센서의 모식도, 편광현미경으로 관찰한 액정 droplet의 (b) bipolar에서 (c) radial로의 배향 변화(Lab Chip, 2011, 2012).

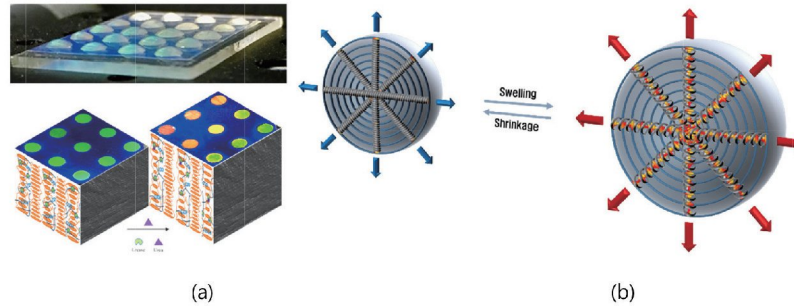


그림 5. 고분자구조연구실에서 개발한 완전고체형: (a) 광결정 바이오센서 어레이(Adv. Funct. Mater. 2018), (b) 소형 광결정 droplet 모식도 (Mater. Horiz. 2017).



그림 6. 고분자구조연구실 졸업생 및 재학생.

때문에 보다 장기적으로 사용하기 위해서는 고체 상태의 센서가 필요하다. 고분자구조연구실은 진단을 위한 색 발현 방법으로 염료 사용이 아닌, 고분자 구조를 제어해 색을 발현하는 광결정 형태의 구조색을 이용했다. 구조색은 자연에서 많이 관찰되는 색으로, 입자 간 간격이나 배열 등 구조의 변화에 따라 다양하게 나타난다. 염료에 비해 안정적이고, 신체에 무해하다. 고분자구조연구실은 자연의 구조색 변화를 꼬임이 있는 액정(콜레스테릭 액정) 구조로 재현했다. 꼬임의 주기에 의해서 반사되는 색이 결정된다. 혈액, 땀, 눈물, 소변 등에 포함된 혈당, 콜레스테롤, 젖산 등이 적정 양보다 많거나 적을 경우 인체에 치명적인 질병을 유발한다. 바이오센서 내에서 이러한 바이오마커가 일정양보다 많을 경우 특정 효소에 반응해 꼬임의 주기를 변화하도록 설계, 반사되는 색 변화를 유도했다. 따라서 검출을 위한 검출도구와 배터리도 필요가 없다. 또한, 특정 물질을 검출하는 다양한 수용체(예를 들어, 혈당인 경우 혈당만 검출하는 효소, 콜레스테롤인 경우 콜레스테롤을 검출할 수 있는 효소)를 자유로이 도입할 수 있는 플랫폼 형태로, 다양한 바이오센서 개발에 응용이 가능하다. 고분자구조연구실은 혈액에 있는 요소를 검출하는 바이오센서에 적용했으며, 콜레스테롤, 혈당, 젖산 등의 검출도 가능하다. 한 시료로 여러 질병을 동시에 진단할 수 있는 다중 센서에도 쉽게 적용할 수 있다. 또한, 유연 기판

위에 어레이 형태로 제조도 가능해 피부에 부착할 수 있는 패치형, 문신형 등의 바이오센서에도 응용할 수 있다. 이러한 원리를 바탕으로 고체 광결정 urea 바이오센서(Adv. Funct. Mater. 2018)에 적용하였고, glucose(Small, submitted), Cations(Sens. Actuators B 2019) 등에 응용하였다.

2.5 Microfluidics를 이용한 기능성 광결정 입자의 제조 및 응용

Cholesteric liquid crystal을 droplet 및 shell로 제조하여 수십 μm 의 초소형 센서에 응용하는 연구를 수행하였다. 특히 광결정형태의 droplet 및 shell은 여러 광결정 패턴이 관찰되었고(Adv. Opt. Mater. 2017, 2018), 이를 응용하려는 여러 연구들이 심도있게 수행되었다. 또한 이러한 액정 shell 및 droplet을 반응성 액정 메조젠을 사용하여 고체화시켜(Sens. Actuators B 2018) 용액센서, 온도센서, 수분센서로 응용하였고(Mater. Horiz. 2017), 최근에는 보안패치, hydrogel droplet을 제조하기위한 템플레이트 등에 응용한 연구 결과를 발표하였다(ACS AMI 2019). 또한 hydrogel droplet을 제조하여 그루코즈 바이오센서(ACS AMI 2018)로 응용한 연구가 많은 주목을 받았다.

3. 연구실 현황 및 향후 연구주제들

현재 고분자구조연구실은 microfluidics를 이용한 각종 기능성 droplet을 제조하고 있다. 최근에는 poly(acrylic acid) droplet을 기능화하여 비 침투식 바이오센서 제조에 많은 노력을 기울이고 있다. 또한 광결정 droplet 및 shell을 interpenetrating polymeric network 구조를 이용하여 바이오센서로 응용하는 연구를 수행하고 있고, 피부에 부착되어 땀을 흡수함으로써 실시간으로 신체이상 여부를 관찰할 수 있는 바이오센서 칩 개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 또한 카본복합재료에 대한 연구도 계속 수행하여 최근에는 poly(phenylene sulfide)(PPS)/graphite 나노복합재료를 이용하여 연료전지 분리판에 응용하려는 연구를 수행하고 있다.