

자극에 반응하여 모양이 변하는 스마트 고분자 입자

Responsive, Shape-Changing Block Copolymer Particles

김진우¹ · 이준혁² · 김범준¹ | Jinwoo Kim¹ · Junhyuk Lee² · Bumjoon J. Kim¹

¹Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST,
291, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, Korea

²Korea Institute of Industrial Technology, 397 Seokcheon-ro, Bucheon-si, Gyeonggi-do 14449, Korea
E-mail: bumjoonkim@kaist.ac.kr

1. 서론

비구형 모양의 입자는 유동학적 및 광학적으로 독특한 특성을 가지기 때문에 디스플레이용 광결정 물질이나 광화학 센서, 스마트코팅 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 최근 외부 자극에 감응하여 모양이 변화하는 스마트 입자(shape-transforming particle)는 입자의 기하 구조 변화에 따라 유동학적 및 광학적 특성을 선택적으로 조절할 수 있다는 장점 때문에 화학, 의학, 바이오, 전자공학 그리고 재료공학 전반적인 분야에서 많은 관심을 끌고 있다.¹⁻⁴ 예를 들어, 외부 환경 변화를 통해 입자의 구조를 변화시킴으로써 선택적인 약물 전달이 가능한 스마트 입자에 대한 연구가 이루어져왔으며, 암세포 및 생체 신호를 인식하고 즉각적으로 스스로 모양을 바꾸어 시각화하는 연구가 진행되었다.^{5,6} 하지만, 기존의 스마트 입자는 복잡한 식각공정이나 가압공정과 같은 제한적인 제작방법 뿐만 아니라 모양의 변화가 비가역적이라는 문제점이 여전히 존재했다. 이러한 한계로 인해 학계와 산업계에서 실제 모양이 변화하는 스마트 입자의 응용폭이 좁은 상태이다.

최근 블록 공중합체(block copolymer)의 자기조립(self-assembly)을 이용한 입자의 제조를 통해 모양이 변화하는 스마트 입자를 제조하려는 시도가 이루어지고 있다.⁷ 수중유(oil-in-water) 에멀전을 형성한 후 내부 유기용매를 증발시키는 에멀전화 및 유기용매증발(emulsion-encapsulation and evaporation) 과정을 통해 간단하게 제조된 블록 공중합체 입자는 자기조립에 의해 규칙적인 내부구조를 갖게 된다.⁸⁻¹² 특히 둘 이상의 계면활성제를 이용하면 블록 공중합체 에멀전의 계면장력을 조절하여 볼록렌즈와 타원형 형태의 비구형 입자들을 만들 수 있다.¹³ 뿐만 아니라, 블록 공중합체의 자기조립을 통해 외부자극에 따른 입자의 모양을 가역적으로 변화시킬 수 있음이 보고됨에 따라 블록 공중합체 기반 스마트 입자에 대한 관심이 높아지고 있다. 본 특집에서는 온도, pH, 빛의 외부 자극에 반응하여 스스로 입자의 모양과 내부 구조가 변하는 블록 공중합체 입자에 대한 연구와 더불어 앞으로의 응용 가능성에 대해서도 소개하고자 한다.

Author



김진우

2019 KAIST 생명화학공학과 (학사)
2019-현재 KAIST 생명화학공학과 (석사과정)



이준혁

2013 UNIST 정밀화학공학과 (학사)
2019 KAIST 생명화학공학과 (박사)
2019-2020 LG화학 책임연구원
2020-현재 한국생산기술연구원 선임연구원



김범준

2006 UC Santa Barbara 화학공학과 (박사)
2008 UC Berkeley (Post-Doc.)
2019 GA Tech 방문교수
2008-현재 KAIST 생명화학공학과 교수

2. 본론

앞서 언급한 에멀전화 및 유기용매증발 과정은 구조가 제어된 블록 공중합체 마이크로 입자를 제조하기에 적합한 방법 중 하나이며, 이를 이용하여 모양이 변화하는 블록 공중합체 입자를 제조할 수 있다. 외부 자극에 반응하여 모양이 변화하는 블록 공중합체 입자를 제조하기 위해서는 수중유 에멀전 시스템에 자극 반응성 성질을 가진 고분자 혹은 그룹을 도입하는 것이 필수적이다. 특히 자극에 반응하여 분자의 친수성 변화 및 용해도 변화가 크게 일어나게 되면 고분자 각 블록과 주변 사이의 젖음(wetting) 현상 및 계면장력을 조절할 수 있고, 입자의 모양 및 내부구조를 크게 변화시킬 수 있다.

2.1 산성도 자극 반응성 블록 공중합체 입자

Poly(2-vinylpyridine)(P2VP) 고분자는 산성도의 변화에 따라 swelling 되거나 deswelling되는 특징을 가지고 있다. Hawker 연구팀은 라멜라 도메인을 형성하는 polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine)(PS-*b*-P2VP) 고분자를 수중유 에멀전 시스템을 통해 블록 공중합체 입자를 만들었으며, 산성도 변화에 따라 입자의 종횡비(aspect ratio) 및 도메인 크기가 달라지는 현상을 보고했다.¹⁴ 이들을 수중유 에멀전 시스템에서 CTAB(cetyltrimethylammonium bromide)과 CTAB-OH 계면활성제를 이용하여 계면에너지를 조절함으로써 라멜라 도메인을 갖는 타원형 모양의 PS-*b*-P2VP 블록 공중합체를 제조했다. 또한 이들은 입자에 1,4-dibromobutane을 첨가하여 P2VP 블록을 crosslink하였다. 이 타원형 입자는 pH가 낮은 환경에 놓였을 때, P2VP 도메인이 swelling되어 아코디언 형태로 변화하였으며, pH가 다시 높아졌을 때 다시 원래 타원형으로 돌아오는 거동을 보였다(그림 1a). 또한 형성된 아코디언 입자의 장축 길이는 타원형 입자에 비해 약 2.5 배 증가하였다. 이는 산성도에 따라 swelling/deswelling 할 수 있는 P2VP 고분자의 특성에 의한 것으로 분석되며, P2VP를 crosslink하였기 때문에 입자의 형태가 유지되는 것으로 해석된다. 이 연구결과는 산성도 변화에 반응하여 모양이 가역적으로 변하는 블록 공중합체 입자를 성공적으로 구현하였음을 나타낸다.

2.2 온도 자극 반응성 블록 공중합체 입자

온도 자극 반응성 블록 공중합체 입자를 제조하기 위해서는 온도 자극에 반응하여 물리적, 화학적 성질이 크게 바뀔 수 있는 그룹을 도입하는 것이 필요하다. 본 그룹은 온도 자극 반응성 PNIPAM(poly(*N*-isopropylacrylamide)) 고분자를 polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP)) 고분자를 포함한 수중유 에멀전 시스템에 도입함으로써, 온도에 따라 입자의 모양이 달라지는 블록 공중합체 콜로이드 입

자를 구현하였다.¹⁵ PNIPAM의 하한 임계 용액 온도(LCST) 이상에서는 라멜라 도메인을 갖는 타원형의 입자가 형성되고, 그 이하에서는 실린더 도메인을 갖는 볼록렌즈 모양의 입자가 형성되었음이 보고되었다(그림 1b). PNIPAM은 CTAB과 함께 블록 공중합체 에멀전의 계면장력을 조절하여 비구형 입자를 형성한 것으로 해석된다. 또한 블록 공중합체의 분율을 조절하여 온도에 따라 형성되는 블록 공중합체 입자의 모양을 결정하였다고 풀이된다. 마지막으로, 클로로포름 증기 어닐링(vapor annealing)을 통해 온도 조건이 변함에 따라 블록 공중합체 입자의 모양이 서로 상호변환 가능하다는 것이 확인되었다.

또한 온도 자극 반응성 PNIPAM 고분자와 산성도 자극 반응성 PDEAEAM(poly-(*N*-(2-(diethylamino)ethyl)acrylamide))을 랜덤공중합한 P48 고분자를 도입하여 온도, 산성도 변화에 따라 입자의 모양이 변화하는 PS-*b*-P4VP 블록 공중합체 입자가 보고되었다.¹⁶ 온도와 pH가 높아지면 실린더 내부 구조를 가진 볼록렌즈 모양 입자가 형성되고 반대로 낮아지면 라멜라 내부 구조를 갖는 타원형 블록 공중합체 입자가 형성되었다. 이때 P48은 블록 공중합체 에멀전 시스템에서 계면에너지와 블록 공중합체 분율을 조절하는 역할을 수행하였다고 해석된다. 이 실험결과는 두 가지 자극에 모두 반응하여 모양과 내부구조가 바뀔 수 있는 블록 공중합체를 성공적으로 구현하였음을 나타낸다.

2.3 빛 반응성 블록 공중합체 입자

빛은 다른 자극과는 달리 즉각적인 감응이 가능하고 국부적인 부분에만 조사할 수 있어 높은 시공간 분해능(resolution)을 가질 수 있다는 장점이 있다.¹⁷ 본 연구팀은 광반응성 계면

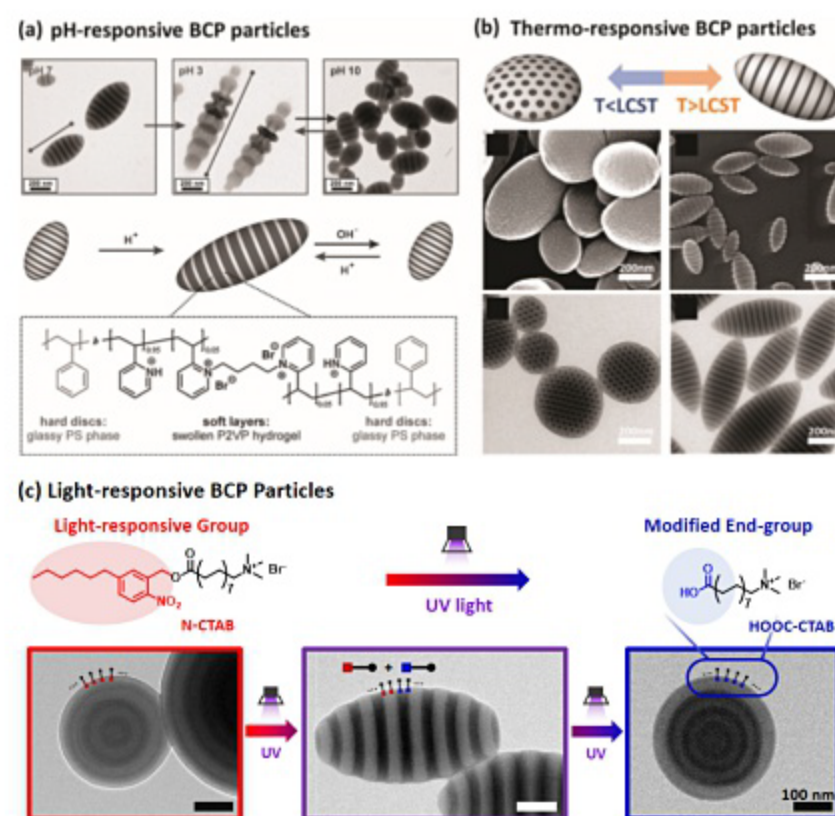


그림 1. (a) 산성도 반응성 블록 공중합체 입자. (b) 온도 반응성 블록 공중합체 입자. (c) 빛 반응성 블록 공중합체 입자.

활성제를 디자인하고, 블록 공중합체 에멀전 시스템에 도입하여 빛에 반응하여 모양이 변하는 블록 공중합체 입자를 구현하였다.¹⁸ 광반응성 작용기를 도입한 N-CTAB(nitrobenzyl ester-CTAB)과 C-CTAB(coumarin ester-CTAB)은 각각 254 nm, 420 nm의 빛을 받았을 때 분해될 수 있고, 그에 따라 분자의 양쪽성(amphiphilicity)이 달라지는 것을 실험적으로 확인하였다. 광반응성 계면활성제를 이용하여 블록 공중합체 입자를 만들면 빛을 조사함에 따라 PS가 최외각인 구형 입자, PS와 P2VP가 계면에 노출된 타원형 입자 그리고 P2VP가 최외각인 구형 입자 등 다양한 모양을 구현할 수 있다(그림 1c). 특히, 입자의 모양 변화는 빛의 조사 시간 및 파장에 따라 달라지며, 빛 조사 이전에는 두 계면활성제(N-CTAB, C-CTAB)가 PS와 계면적 친화성을 갖지만, 빛 조사 이후에는 극성을 띄는 카르복실산이 생성되면서 P2VP와 계면적 친화성을 갖기 때문에 입자의 모양 변화가 나타난다.¹⁹

2.4 자극-반응성 블록 공중합체 입자의 활용

자극에 반응하여 블록 공중합체 콜로이드 입자의 모양 및 내부구조가 변화하면 물리화학적 특성 변화를 갖기 때문에, 생물학 및 의료 분야 등 여러 분야에 폭넓게 활용이 가능하다.

활용 연구의 일환으로서, 본 그룹은 온도, 산성도 변화에 반응하여 모양이 변하는 블록 공중합체 입자 시스템에 색깔이 나는 염료 물질을 도입하여 컬러 센서를 구현하였다.¹⁶ PS가 달린 로다민 B(PS-terminated rhodamine B)와 P4VP가 달린 쿠마린(P4VP terminated coumarin)을 도입하여 온도와 산성도의 변화에 따라 볼록렌즈 혹은 타원형 모양으로 모양이 변하고 색깔이 달라지는 블록 공중합체 입자를 보고하였다. 예를 들어, 저온 및 낮은 pH 조건에서 입자는 보라색을 띄게 되고, 고온 및 높은 pH 조건에서는 파란색을 띄게 된다(그림 2a). 입자의 색깔이 달라지는 효과는 블록 공중합

체 입자 속 염료의 기하학적 위치 변화가 일어났기 때문이라고 해석된다. 본 연구결과는 온도, 산성도를 색깔로서 여러 차례 감응하였다는 점에서 큰 장점을 갖는다.

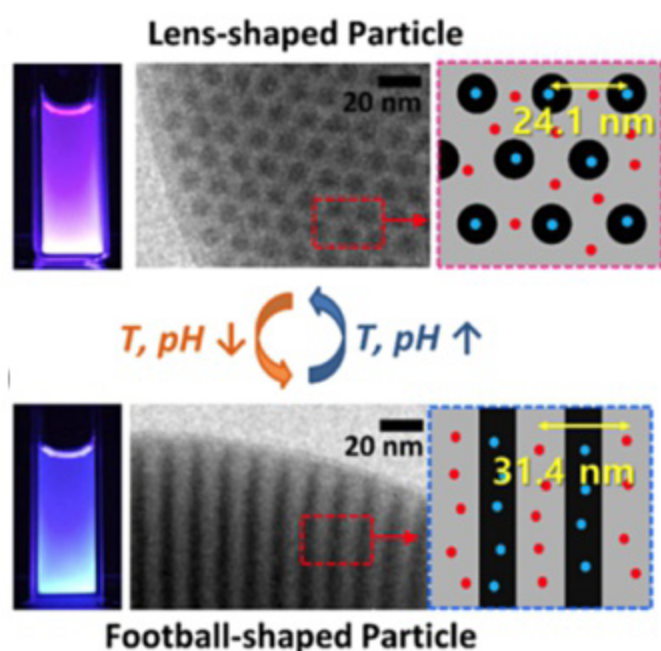
파장이 조절된 빛에 반응하여 모양이 변하는 블록 공중합체 입자는 휴대 가능한 하이드로젤(hydrogel) 디스플레이 제작에 활용되었다.¹⁸ 본 그룹은 C-CTAB 계면활성제를 블록 공중합체 에멀전 시스템에 도입하여, 420 nm 빛의 조사 여부에 따라 모양 및 형광 특징이 달라지는 블록 공중합체 입자를 구현하였다. 이 블록 공중합체 입자를 하이드로젤 안에 넣고 파장이 조절된 빛을 조사하여 국소적인 부분에 대한 색 조절이 가능한 디스플레이를 보고하였다(그림 2b). 특히 이 디스플레이는 하이드로젤로 이루어졌기 때문에 가볍고, 휘어질 수 있으며, 휴대가 가능하다는 특징을 가질 수 있기에 추후 스마트 디스플레이 및 센서 분야에 활용될 것이라 기대된다.

P2VP 고분자의 swelling 및 deswelling 특징을 이용하여 Jintao Zhu 연구팀은 산성도에 따라 다른 구조색(structural color)이 나타나는 블록 공중합체 입자를 보고하였고, 이를 컬러 디스플레이에 적용하였다.²⁰ PS_{133K}-b-P2VP_{132K}의 고분자량 블록 공중합체를 이용하여 100 nm 이상의 큰 도메인 크기를 갖는 블록 공중합체를 제조하였고, 구조색을 구현하였다. 또한 산성도에 따라 P2VP 블록의 도메인 크기를 조절하여 구조색을 빨간색부터 보라색까지 조절하는 데 성공하였다.

바이오 분야에 대한 연구로서, Xiqun Jiang 연구팀은 온도, 산성도 반응성 공중합체 입자를 이용하여 선택적인 항암 물질 전달을 구현한 바 있다.⁵ 뿐만 아니라 Rotello 그룹은 암 세포의 유무를 인식하고 이를 이미지화할 수 있는 고분자 입자 기반 센서를 보고하였다.²¹

또한, 물과 기름을 분리하는데 활용될 수 있는 Janus 형태의 고분자 입자가 보고되었다.²² 이 입자는 자성 도입을 통해

(a) Colorimetric pH & Temperature Dual Sensor



(b) Portable & Flexible Hydrogel Display

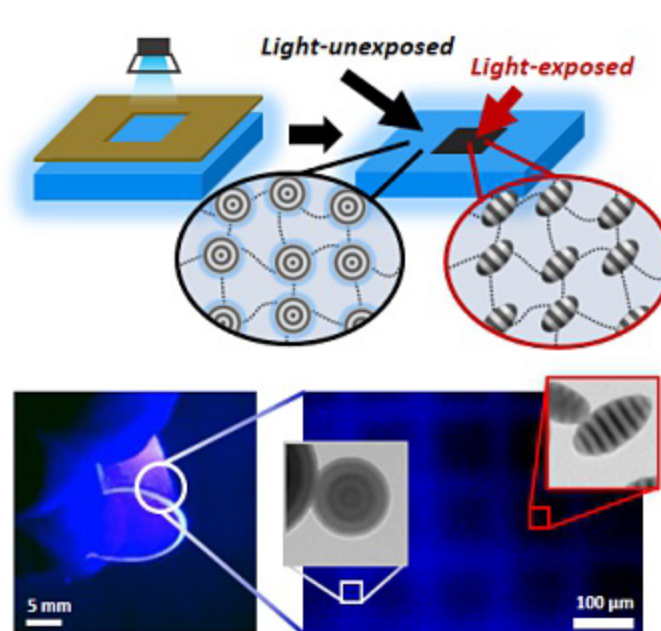


그림 2. (a) 블록 공중합체 입자 기반의 온도·산성도 감응 컬러 센서. (b) 빛 반응성 블록 공중합체 입자 기반 하이드로젤 디스플레이.

수 있어 여러 번 수득하여 다시 사용될 수 있는 특징을 갖는다. 블록 공중합체 입자는 이외에도 오염물질 포획, 스마트 센서 등 다양한 분야에 활용될 수 있으리라 기대된다.

3. 결론

본 특집에서는 블록 공중합체 자기조립 기반의 스마트 입자 제조 방법, 그리고 pH, 온도, 빛의 자극에 대한 반응성을 가진 구체적인 응용 사례에 대해 간략히 살펴보았다. 자극 반응성 고분자를 도입하는 접근 방법을 통해 외부 자극을 감지하고, 이에 따라 스스로 모양을 바꾸는 입자를 구현했다. 특히 개발된 스마트 입자는 온도, pH, 빛 등의 자극에 감응하여 가역적으로 모양과 광학 특성을 변화시켰을 뿐만 아니라, 각 자극 감응 범위를 손쉽게 조절할 수 있음을 보였다. 이 기술은 향후 스마트 코팅, 바이오 센서, 약물 전달 등 다양한 분야에 응용될 수 있을 것으로 기대되며, 나아가 다양한 자극 감응성 고분자를 도입시켜 광학적, 전기적, 화학적 반응성을 가지는 마이크로입자를 개발하기 위한 토대를 마련할 것이다.

참고문헌

1. P. J. Yunker, T. Still, M. A. Lohr, and A. G. Yodh, *Nature*, **476**, 308 (2011).
2. J. Vermant, *Nature*, **476**, 286 (2011).
3. J. D. Forster, J.-G. Park, M. Mittal, H. Noh, C. F. Schreck, C. S. O'Hern, H. Cao, E. M. Furst, and E. R. Dufresne, *ACS Nano*, **5**, 6695 (2011).
4. Y. Zhang, S. Tekobo, Y. Tu, Q. Zhou, X. Jin, S. A. Dergunov, E. Pinkhassik, and B. Yan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 4099 (2012).
5. L. Zhang, R. Guo, M. Yang, X. Jiang, and B. Liu, *Adv. Mater.*, **19**, 2988 (2007).
6. R. Lv, P. Yang, F. He, S. Gai, G. Yang, Y. Dai, Z. Hou, and J. Lin, *Biomaterials*, **63**, 115 (2015).
7. L. Li, K. Matsunaga, J. Zhu, T. Higuchi, H. Yabu, M. Shimomura, H. Jinnai, R. C. Hayward, and T. P. Russell, *Macromolecules*, **43**, 7807 (2010).
8. K. H. Ku, Y. J. Lee, Y. Kim, and B. J. Kim, *Macromolecules*, **52**, 1150 (2019).
9. K. H. Ku, J. M. Shin, H. Yun, G.-R. Yi, S. G. Jang, and B. J. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1802961 (2018).
10. 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).
11. T. Higuchi, A. Tajima, K. Motoyoshi, H. Yabu, and M. Shimomura, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 8044 (2008).
12. N. Yan, X. Liu, J. Zhu, Y. Zhu, and W. Jiang, *ACS Nano*, **13**, 6638 (2019).
13. 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).
14. D. Klinger, C. X. Wang, L. A. Connal, D. J. Audus, S. G. Jang, S. Kraemer, K. L. Killops, G. H. Fredrickson, E. J. Kramer, and C. J. Hawker, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 7018 (2014).
15. J. Lee, K. H. Ku, M. Kim, J. M. Shin, J. Han, C. H. Park, G. -R. Yi, S. G. Jang, and B. J. Kim, *Adv. Mater.*, **29**, 1700608 (2017).
16. J. Lee, K. H. Ku, C. H. Park, Y. J. Lee, H. Yun, and B. J. Kim, *ACS Nano*, **13**, 4230 (2019).
17. A. Lendlein, H. Jiang, O. Jünger, and R. Langer, *Nature*, **434**, 879 (2005).
18. J. Lee, K. H. Ku, J. Kim, Y. J. Lee, S. G. Jang, and B. J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 15348 (2019).
19. H. Zhao, E. S. Sterner, E. B. Coughlin, and P. Theato, *Macromolecules*, **45**, 1723 (2012).
20. Y. Yang, H. Kim, J. Xu, M. -S. Hwang, D. Tian, K. Wang, L. Zhang, Y. Liao, H.-G. Park, G. -R. Yi, X. Xie, and J. Zhu, *Adv. Mater.*, **30**, 1707344 (2018).
21. A. Bajaj, O. R. Miranda, I. -B. Kim, R. L. Phillips, D. J. Jerry, U. H. F. Bunz, and V. M. Rotello, *PNAS*, **106**, 10912 (2009).
22. K. H. Ku, Y. J. Lee, G. -R. Yi, S. G. Jang, B. V. K. J. Schmidt, K. Liao, D. Klinger, C. J. Hawker, and B. J. Kim, *Macromolecules*, **50**, 9276 (2017).