

기능성 나노 항아리의 비밀은 ‘입구 크기’

글_임상혁 LG화학 기술연구원 CRD연구소 연구원 imromy@hanmail.net

중공(中空)형 콜로이드 나노 입자는 입자의 속이 비어 있는 형태이므로 입자의 내부에 기능성 물질을 함유할 수 있다. 따라서 중공형 콜로이드 나노 입자의 제조에 관한 많은 연구가 진행되어 온 것은 이러한 이유 때문이다. 이들 입자는 약물 방출 시스템, 화장품, 잉크, 생화학적 활성을 가지는 물질의 담지체 및 오염 물질의 제거제로 이용되어 왔다.

입구 크기 조절이 가능한 나노항아리 등장

지금까지 중공형 콜로이드 나노 입자는 주로 먼저 구형의 나노 입자를 만든 후, 입자의 표면을 유기물이나 무기물로 얇은 껍질을 만들고 그 안의 구형의 나노 입자를 선택적으로 태우거나 화학적인 에칭을 하여 만들었다(그림1 참조). 이 방법을 통해 고분자, 세라믹, 메탈 등의 다양한 중공형 입자들이 성공적으로 만들어져 왔다. 특히 고분자 중공형 입자의 경우는 이 방법 외에도 에멀션 중합, 상분리, 반응기를 가진 미셀을 이용하여 제조되어 왔다.

하지만 이 같은 방법들을 통해 만들어진 중공형 입자들은 완전히 닫힌 껍질을 가지고 있으므로, 입자의 내부 공간에 기능성 물질을 담기 위해서는 외부의 기능성 물

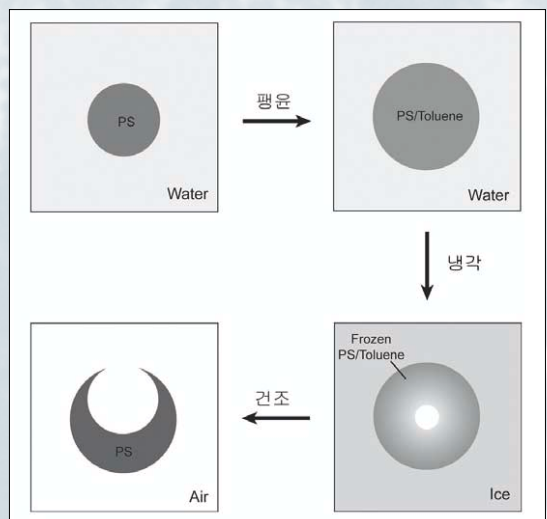
질을 이 껍질을 통해서 내부로 확산시켜야 한다. 그러나 이 과정은 진행 속도가 매우 느리며 부피가 큰 외부의 기능성 물질을 내부 공간에 담을 수 없다는 단점이 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해 최근 중공형 입자의 껍질에 작은 기공을 가지는 콜로이드솜이 등장하게 되었다. 본 연구에서는 이러한 단점들을 극복할 수 있는 중공형 콜로이드 입자의 껍질에 크기 조절이 가능한 입구를 가지는 나노 항아리에 대해서 소개하고자 한다.

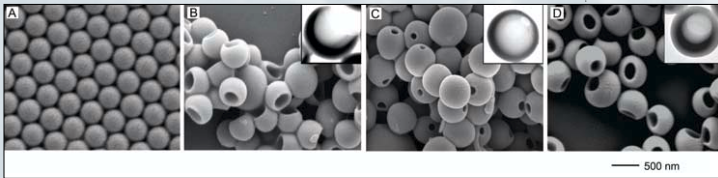
〈그림2〉는 나노 항아리의 제조 원리를 간략하게 나타낸 것이다. 우선 균일한 크기의 나노 항아리 제조를 위해서 제조가 용이한 균일한 크기의 폴리스타이렌 콜로이드 나노 입자를 선택했다. 폴리스타이렌 구형의 나노 입자는 소수성을 나타내며 입자의 표면은 설펜기(SO₃)나 카복실기(COOH)로 치환이 되어 있어서 친수성을 나타내고 물에 분산되어 있다. 즉, 폴리스타이렌 자체는 기름과 같은



〈그림 1〉



〈그림 2〉



〈그림 3〉

성질을 나타내어 물에 분산이 잘 되지 않지만, 표면의 설피나 카복실기에 의해 물에 균일하게 잘 분산되어 있는 상태다. 나노 항아리의 제조는 크게 3단계인 팽윤, 냉각, 건조 단계로 나눌 수 있다.

첫번째 팽윤 단계는 물에 분산된 폴리스타이렌 나노 입자에 기름과 같은 성질을 나타내는 톨루엔 또는 스타이렌을 첨가한 후 콜로이드 용액을 교반하여 준다. 이 콜로이드 용액에 첨가된 톨루엔 또는 스타이렌은 물과는 친화성이 없으므로 선택적으로 폴리스타이렌 나노 입자 안으로 모두 이동하게 된다. 이렇게 톨루엔 또는 스타이렌을 흡수한 폴리스타이렌 입자는 팽윤되어 크기가 증가하게 되고 콜로이드 입자 표면의 설피나 카복실기는 음전하를 띠므로 팽윤된 입자들간의 정전기적 반발력을 주어 서로 뭉치는 것을 방지해 준다. 이 팽윤된 콜로이드 입자를 속이 비어있는 중공형 콜로이드 입자로 변화시키기 위해 콜로이드 용액을 액체질소를 이용하여 급랭시킨다. 우선 콜로이드 용액의 분산매인 물이 얼음으로 변화하게 되고, 폴리스타이렌과 같은 일반적인 고분자는 열전도성이 매우 나빠므로 급랭에 의해 팽윤된 콜로이드 입자의 표면부터 얼게 되며 콜로이드 입자내의 톨루엔 또는 스타이렌도 고체 상태로 변화하게 된다.

액체 상태의 톨루엔 또는 스타이렌이 고체 상태로 변화할 때 밀도가 커지므로 부피는 감소하게 된다. 따라서, 팽윤된 콜로이드 입자의 표면부터 고체 상태로 변하게 되고, 톨루엔 또는 스타이렌의 부피 수축에 의해 속이 빈 형태의 중공형 입자가 생성되게 된다.

마지막으로 생성된 중공형 콜로이드 입자는 건조 과정을 통해서 나노 항아리 형태로 변화되게 된다. 건조 과정은 반드시 0℃ 이하에서 수행하여야 하며, 그렇지 않을 경우 분산매인 얼음이 물로 변하여 항아리 형태의 나노 입자를 구형으로 다시 변화시키거나 왜곡된 형태의 입자

가 얻어진다.

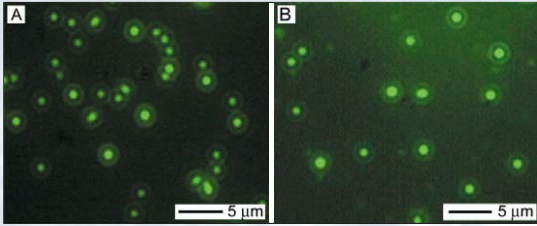
〈그림3〉은 여러 조건에서 만들어지는 샘플의 전형적인 주사 전자 현미경 사진이다. 그림 3A는 에멀전 중합에 의해 만들어진 직경 400nm 인 폴리스타이렌 입자의 사진이다. 균일한 크기의 나노 항아리를 제조하기 위해서, 균일한 폴리스타이렌 입자를 제조 이용하였으며 입자들이 벌집모양 구조로 자기 조립되어 있는 사진은 입자의 크기가 균일함을 간접적으로 시사해 준다.

〈그림3-B〉는 톨루엔을 이용하여 폴리스타이렌 입자를 팽윤시키고 감압하에서 서서히 온도를 올리면서 동결 건조함으로써 만들어진 나노 항아리의 주사 전자 현미경 사진이다. 이 사진은 제조된 나노 항아리의 직경이 초기의 폴리스타이렌 입자보다 증가하였음을 보여주고, 이는 폴리스타이렌 입자가 톨루엔에 의해 선택적으로 팽윤이 이루어졌음을 시사한다. 생성된 나노 항아리의 내부 구조와 형태를 자세히 살펴 보기 위하여 이 입자의 투과 전자 현미경 사진을 삽입하였다. 투과 전자 현미경 사진은 생성된 입자가 속인 빈 나노 항아리 형태임을 확인시켜 주었다. 나노 항아리에서 항아리의 입구 크기는 항아리 내부에 들어 갈 수 있는 기능성 물질의 크기를 제한할 수 있다. 즉, 항아리의 입구 크기보다 큰 물질은 항아리 내부로 들어 갈 수 없기 때문에 입구 크기를 제어하는 것은 매우 의미 있는 일이라 할 수 있다.

항아리입구 크기 결정하는 톨루엔과 스타이렌

〈그림3-C〉는 톨루엔 대신 스타이렌을 이용하여 폴리스타이렌 입자를 선택적으로 팽윤시킨 후 감압하에서 서서히 온도를 올리면서 동결 건조시켜 제조한 나노 항아리의 주사 전자 현미경 사진이다. 이 사진은 제조된 나노 항아리의 크기는 톨루엔을 이용하였을 경우와 비슷하지만 항아리 입구의 크기가 매우 작아졌음을 보여 준다.

삽입된 투과 전자 현미경 사진 역시 생성된 입자가 속이 빈 나노 항아리 구조임을 확인시켜 주며, 항아리 입구의 크기가 매우 줄어들었음을 확실히 보여 준다. 동일한 조건에서 톨루엔 또는 스타이렌 같이 유기 용매를 달리 하였을 경우 생성되는 나노 항아리의 입구 크기가 조절됨을 알 수 있으며 적절한 유기 용매를 선정함으로써, 원



〈그림 4〉

하는 크기의 입구를 가지는 나노 항아리를 제조할 수 있음을 암시해 준다.

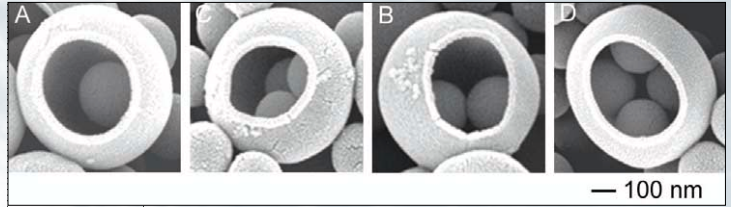
톨루엔과 스타이렌의 경우, 두 유기 용매는 폴리스타이렌에 대하여 비슷한 용해도를 가지고 있어서 생성되는 나노 항아리의 크기는 유사함을 알 수 있으나, 두 유기 용매의 어는점은 -93 과 -31°C 로 매우 차이가 나서 항아리 입구의 크기가 달라졌음을 알 수 있다. 톨루엔의 경우 어는점이 스타이렌이 비해 매우 낮으므로 감압하에서 서서히 온도를 올리면서 동결 건조시 먼저 어는점에 도달하여 액체로 상변화를 하게 되고 스타이렌보다 더 강하게 중공형 폴리스타이렌 입자로부터 빠져나가게 되므로 상대적으로 항아리의 입구가 더 크게 된다.

〈그림3-D〉는 스타이렌을 이용하여 폴리스타이렌 입자를 팽윤시킨 후 상압하에서 0°C 보다 조금 낮은 온도의 냉동실에서 건조시킨 입자의 주사 전자 현미경 사진이다. 형성된 나노 항아리의 내부 구조 및 형태는 투과 전자 현미경을 통하여 확인하였으며 삽입 사진에 나타났다. 감압하에서 동결 건조를 하여 얻은 나노 항아리와 크기는 유사하나 항아리 입구의 크기는 증가하였음을 보여 준다.

이는 스타이렌에 의해 폴리스타이렌 입자들이 똑같은 정도로 팽윤되었음을 시사해 주며 입구의 크기는 스타이렌의 어는점보다 높은 온도에서 건조된 입자가 스타이렌이 중공형 폴리스타이렌 입자로부터 더 강하게 빠져 나와 항아리 입구의 크기가 커진 것으로 보인다.

유리 전이온도 변화로 항아리 입구 봉합


〈그림4〉는 나노 항아리의 응용 가능한 부분을 나타낸 것이다. 그림 4A 와 B는 형광을 나타내는 기능성 물질인 쿠마린-6(coumarin-6)과 단백질(DNP-BSA)을 나노



〈그림 5〉

항아리에 담은 다음 항아리의 입구를 막은 형광 현미경 사진이다.

일반적인 무정형 고분자는 특정한 온도에서 고체상태에서 유동성을 가지는 상태로 바뀌는 유리 전이 온도를 가지고 있으며, 이 온도 이상에서는 외부 압력에 의해서 변형이 일어나게 된다. 이 현상을 이용해 나노 항아리에 기능성 물질을 담은 뒤, 항아리의 유리 전이 온도 이상으로 열을 가해 주어 항아리의 입구를 닫히게 했다. 또한, 나노 항아리에 가소제를 첨가해 주면 낮은 온도에서도 항아리의 입구가 닫히도록 할 수 있다. 이러한 나노 항아리는 약물, DNA, 단백질, 양자점, 자성 나노 입자 등 입자의 성상이나 형태에 관계없이 나노 항아리의 입구보다 작은 크기의 기능성 물질들을 모두 항아리 속에 담을 수 있다. 또 나노 항아리의 소재를 생체 적합성 또는 생분해성 물질로 대체함으로써 약물 전달이나, 약물 방출 또는 바이오센서 물질로 사용될 수 있다.

〈그림5〉는 나노 항아리의 또 다른 응용 가능 분야로 항아리를 주형으로 이용하여 콜로이드 입자를 항아리 안에 자기 조립시킨 것이다. 항아리 내부에 자기 조립될 수 있는 구조는 항아리 입구의 크기와 콜로이드 입자의 크기 및 항아리 내부의 크기에 관련되며 이를 조절함으로써 특정한 구조의 자기 조립된 콜로이드 결정체를 제조할 수 있다. 그 밖에도 나노 항아리의 표면을 금과 같은 금속으로 코팅함으로써 표면 플라즈몬을 이용한 화학적 또는 생물학적인 센서로 사용할 수 있다. 



글쓴이는 KAIST 화학공학과 졸업 후 같은 대학에서 석·박사 학위를 받았으며 워싱턴 대학 화학과에서 연구원으로 재직했다.