

# 고분자 브러쉬와 스마트 표면

조요한 · 박지웅

## 1. 서론

고분자 브러쉬(polymer brushes)란 사슬의 한쪽 끝이 표면이나 계면에 고정되어 있는 고분자 사슬의 집합체이다. 고정된 사슬의 밀도가 충분히 크면 과밀한 고분자 사슬간에 반발 작용에 의해 외부에서 전기장이나 힘을 가하지 않은 상태에서도 자유로운 고분자 사슬보다 계면에서 멀리 고분자의 주축 방향으로 늘어난(stretched) 형태를 가진다. 이 때문에 고분자 브러쉬로 이루어진 고분자 박막의 두께는 브러쉬를 구성하는 고분자 사슬의 길이 즉 분자량에 의해 결정되고 이는 수 나노미터에서 수 십 나노미터에 이른다. 고분자 브러쉬 박막을 구성하는 고분자 사슬의 입체적 형태(conformation), 즉 그 방향이나 길이 등을 비교적 쉽게 예측할 수 있기 때문에 고분자 브러쉬 박막을 코팅함으로써 표면 특성을 정성 또는 정량적으로 제어할 수 있고, 반데르발스 작용보다 강한 화학적인 결합을 통하여 계면에 고정되어 있어 박리 등의 문제가 없을 뿐만 아니라 다양한 화학적 구조를 도입할 수 있으므로 일반적인 고분자 코팅으로는 기대할 수 없는 새로운 특성을 가진 고분자 박막을 개발할 수 있다.<sup>1-5</sup>

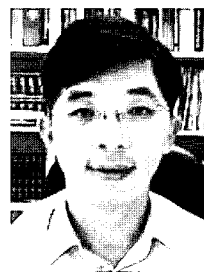
고분자 브러쉬는 표면 또는 계면을 함유하는 여러가지 형태의 고분자 시스템에서 사슬의 공간적 형태를 설명하기 위한 모델로서 제시되곤 한다. **그림 1**에는 고분자 브러쉬를 함유하는 여러가지 고분자 시스템을 예시하고 있다. 고분자 마이셀이나 마이크로이멀션, 베시클 계면에서의 블록공중합체, 고체표면에 흡착된 고분자, 이중 액체 간 계면에서의 블록 또는 그래프트 고분

자들은 그 사슬들이 각각의 계면에 수직인 방향으로 신장되어 있는 구조를 가진다. Flory-Huggins segmental interaction parameter ( $\chi$ )가 0.5 이상인 좋은 용매(good solvent)안에서 용매 분자와의 접촉을 극대화하면서 고분자 사슬 간 접촉을 최소화하려고 신장되며, 용매가 없는 조건에서의 고분자 사슬은 계면 근



조요한

2000~ 한국기술교육대학교 응용화학공학과  
2004 (학사)  
2004~ 광주과학기술원 신소재공학과  
현재 (석사과정)



박지웅

1984~ 서울대학교 공업화학과 (학사)  
1989  
1989~ KAIST 화학과(석사)  
1991  
1991~ 한국화학연구소 고분자연구부 연구원  
1995  
1995~ Polytechnic University  
2000 (Brooklyn), 고분자재료화학(박사)  
2000~ MIT 재료공학과(Post doc.)  
2003  
2003~ MIT Institute for Soldier  
2004 Nanotechnologies, (Post doc.)  
2004~ 광주과학기술원 신소재공학과  
현재 조교수

### Polymer Brushes and Smart Surfaces

광주과학기술원 신소재공학과 (Yo-Han Cho and Ji-Woong Park, Department of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), 1 Oryong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-712, Korea) e-mail: jiwoong@gist.ac.kr

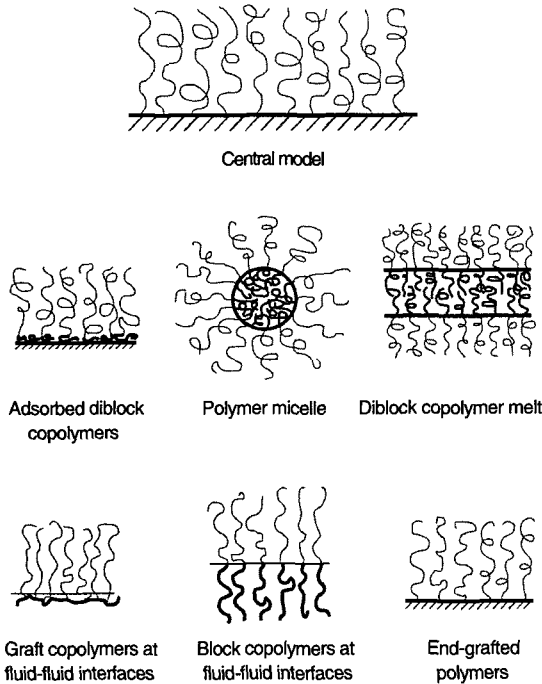


그림 1. 다양한 고분자 시스템에서의 고분자 브러시의 형태.<sup>1</sup>

처에서 과밀화에 의한 반발력으로 인하여 길이 방향으로 신장되려는 경향을 가진다.<sup>6-9</sup>

고분자가 고체의 표면, 섞이지 않는 두 액체 간의 계면, 액체와 기체 사이의 계면에 흡착되어 있으면 고분자 브러시가 된다. 고분자 사슬이 계면에 흡착되는 과정은 가역적이거나 비가역적으로 일어날 수 있다. 고체 표면에 흡착된 고분자는 공유결합에 의해 부착되어 있는 화학적 흡착(chemisorption)과 물리적으로 결합하고 있는 물리적 흡착(physisorption)으로 구분할 수 있다. 고체 표면에서 physisorption에 의해 브러시가 되는 시스템은 주로 표면에 대한 친화력이 상이한 두 고분자 블록으로 구성된 블록 공중합체이다.

본래 고분자 브러시는 1950년대에 콜로이드 입자에 고분자를 그래프팅함으로써 입자들의 응집(flocculation)을 막는데 효과적이라고 보고된 것이 효시가 되었다.<sup>10-12</sup> 두 개의 콜로이드 입자가 근접하면 입자들의 표면에 부착된 고분자 브러시가 겹치게(overlapping) 되는데 이로 인해 겹친 부분에서 삼투압이 증가하므로 용매가 입자 사이로 유입되고 그 결과 입자간의 응집을 막아 콜로이드 입자가 안정적으로 분산되게 된다. 이러한 발견 이후로 고분자 브러시는 새로운 접착 물질(adhesive materials),<sup>13,14</sup> 단백질에 대한 항흡착 바이오표면(protein-resistant biosurfaces),<sup>15</sup> 크로

마토그래피,<sup>16</sup> 윤활제,<sup>17</sup> 고분자 유화제 및 상용화제<sup>18</sup> 등으로 응용되어 왔다.

본 리뷰는 고체 표면에 형성되는 고분자 브러시에 대하여 주로 논의할 것인데, 고분자 브러시를 구성하는 사슬의 입체형태에 대한 이론적인 면을 간략히 설명하고, 고분자 브러시의 합성 방법, 고분자 브러시의 패터닝, 이어서 최근 연구가 활발하게 진행되고 있는 스마트 표면 고분자 브러시에 대해 논의하고, 마지막으로 응용 분야에 대해 몇 가지 예와 전망 등을 살피는 순서로 구성되어 있다. 최근에 여러 편의 리뷰논문이 발표되어 있으므로<sup>1-5</sup> 보다 자세하고 광범위한 내용을 원할 경우 참고로 하면 좋을 것으로 사료된다.

## 2. 이론적 배경

자유로운 고분자 사슬(free polymer chain)의 크기를 설명하기 위한 가장 단순하고도 쉬운 모델은 ideal random walk 모델이다. 이 모델에 의하면 끝이 고정되지 않은 유연한 고분자 사슬의 평균 말단간 거리(mean end-to-end distance)  $r$ 와 중합도  $N$ 의 관계는  $r \sim N^{1/2}$ 로 말단간 거리는 중합도의 제곱근에 비례한다. 실제 고분자 사슬의 평균 말단간 거리는 배제부피 효과(excluded volume effect)로 인하여  $r \sim N^{3/5}$ 의 관계를 가지며 ideal random coil 보다는 팽창된 형태를 가진다. 좋은 용매 환경에서의 고분자 사슬에도  $r \sim N^{3/5}$  관계가 동일하게 적용된다. 세타 조건(theta condition)에서는 배제부피 효과와 고분자/용매의 인력 작용이 상쇄되어  $r \sim N^{1/2}$ 의 관계가 성립된다.

고분자 브러시의 경우, 고분자 코일의 한쪽 끝이 계면에 고정되었을 경우 브러시의 평균 높이  $h$ 와 분자량과의 관계로 이해하는 것이 적절하다.<sup>6-9, 19</sup> 이 경우,  $h$ 와  $N$ 의 관계는 고분자 사슬의 신장에 의한 configurational entropy의 감소와 배제부피 효과에 의한 자유에너지 증가분과 고분자와 용매의 인력 작용에 의한 자유에너지 감소분의 합인 총 자유에너지의 극소점을 찾음으로서 얻을 수 있다.

한 단량체의 길이가  $b$ 이고 분자량이  $N$ 이며 단위면적당 그래프트 밀도가  $\sigma/b^2$ 인 고분자 브러시에 대하여 사슬의 신장에 의한 단위 사슬당 탄성자유에너지  $F_{el}$ 은 다음과 같다.

$$F_{el} = k_B T \frac{h^2}{Na^2}$$

배제부피 효과에 의한 반발에너지  $F_{rep}$ 와 고분자/용매 인력작용  $U_{int}$ 을 합하면,

$$F_{rep} + U_{int} = k_B T b (1 - 2\chi) \frac{\sigma N^2}{2ha^2}$$

가 얻어진다. 위 세 종류의 에너지의 총합을 극소화하는  $h$ 로부터 다음의 결과가 도출된다.

$$h \sim [\sigma b (1 - 2\chi)]^{1/3} N$$

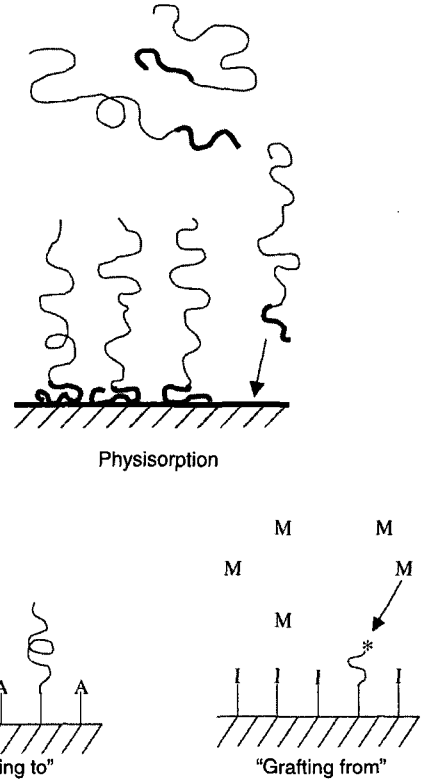
이 결과는 한쪽이 고정된 고분자 사슬의 크기, 즉 브러쉬의 두께가 분자량  $N$ 에 비례하는 함수이며, 브러쉬를 구성하는 고분자의 말단간 평균 거리가  $N^{3/5}$ 에 비례하는 좋은 용매 환경에서의 고정되지 않은 고분자 사슬보다도 훨씬 팽창된 형태임을 보인다.

용매가 존재하지 않는 경우에도 위와 비슷한 방법으로 브러쉬의 두께와 분자량의 관계를 도출할 수 있는데 그 결과는  $h$ 가  $N^{2/3}$ 에 비례하는 관계이다. 용매가 존재하지 않는 경우의 자유 고분자 사슬의 경우인  $r \sim N^{1/2}$ 에 비교하여 상대적으로 고분자 사슬이 팽창된 형태적 특성을 볼 수 있다.

결론적으로 고분자 브러쉬는 동일 조건의 자유스런 고분자에 비하여 심하게 팽창되며 그 차이는 분자량이 클수록 커짐을 알 수 있다. 그러나 간단한 random walk 모델로부터 도출된 위의 결과들은 아직까지도 브러쉬의 특성으로서 중요한 몇 가지 정보는 제공하지 못하고 있는데, 예를 들어 고정되지 않은 다른 말단이 브러쉬의 표면에서 어느 정도에 위치하는지, 고분자 사슬간 상호침투(interpenetration)된 정도가 어느 정도인지 등에 대하여는 예측하지 못하고 있다.

### 3. 고분자 브러쉬의 합성

고분자 브러쉬를 만드는 방법에는 크게 물리적 흡착법(physisorption)과 공유 결합법(covalent attachment)이 있다. Physisorption 방법으로 만들어진 고분자 브러쉬는, **그림 2**에서 보인 바와 같이, 블록 공중합체의 특정한 블록이 고체 표면에 대해 선택적으로 흡착하면서 흡착되지 않은 블록이 브러쉬를 만드는 것이다. covalent attachment 법은 다시 grafting-to 방법과 grafting-from 방법으로 나뉜다(**그림 2**). Grafting-to 방법은 반응성이 있는 말단을 가진 고분자가 고체 표면과 결합함으로써 브러쉬가 형성되는 것이고



**그림 2.** 고분자 브러쉬의 형성 과정.

grafting-from 방법은 먼저 고체 표면에 중합개시체의 자기조립 박막(self-assembled monolayer, SAM)을 형성하고 그로부터 고분자를 성장시키는 표면개시 중합법(surface initiated polymerization, SIP)으로서 높은 그래프트 밀도를 가지는 특징이 있다.

#### 3.1 Physisorption에 의한 고분자 브러쉬의 형성

Physisorption은 가역적인 과정으로서 고분자 유체나 말단에 흡착 가능한 기능기를 가진 고분자가 표면에 반데르발스(Van der Waals) 결합이나 수소결합(hydrogen bonding)을 통하여 흡착하고 자기조립하는 과정으로 이루어진다.<sup>20</sup> 블록 또는 그래프트 공중합체로부터 얻어지는 고분자 브러쉬의 상세한 구조는 표면, 용매, 고분자 블록 사이의 선택적인 상호작용, 공중합체의 화학적 구조와 아키텍처 등에 의존한다.<sup>1</sup>

Parsonage 등은<sup>21</sup> 다양한 분자량을 가지는 polystyrene-*b*-polyvinylpyridine (PS-*b*-PVP) 공중합체로부터 고분자 브러쉬를 형성하는 연구를 하였는데, PS에 선택성이 있는 톨루엔을 용매로 사용하였기 때문에 PS가 브러쉬가 되고 PVP 블록이 앵커의 역할을 한다. 이 연구에서 특히 PS 분자량이 PVP 보

다 큰 비대칭 공중합체의 경우에는 표면에 브러쉬의 밀도가 현저히 감소함을 보여 physisorption시에 비흡착 블록의 역할이 중요함을 보였다. Fytas 등은<sup>22</sup> poly-styrene-*b*-polyethyleneoxide(PS-*b*-PEO)가 두 블록에 좋은 용매인 톨루엔 내에서 유리 표면에 흡착할 때 PEO가 앵커 역할을 하고 PS가 브러쉬를 형성함을 실험적으로 보였다. Field 등은<sup>23</sup> PS-*b*-PEO 브러쉬의 평면에 수직인 방향으로 가지는 구조를 toluene-*d*<sub>8</sub> 중에서 중성자 반사를 분석으로 도출하였는데 고분자의 밀도를 표면에 수직인 방향을 따라 parabolic, 또는 error function으로 나타낼 수 있음을 보였다. Motschmann 등은<sup>24</sup> PS-*b*-PEO를 유리 표면에 흡착하여 고분자 브러쉬를 형성하는 메커니즘에 대하여 연구하여 블록공중합체의 흡착 메커니즘이 두 단계 과정을 제안하였다. 초기 흡착은 표면에 단층막을 형성하는 과정으로서 흡착의 속도는 고분자가 용액에서 표면으로 확산되는 속도에 의존하고 이때 고분자 사슬간 상호작용은 미약하다. 이후의 흡착은 용액 중의 사슬이 이미 표면에 형성된 단층막을 통과하면서 밀도가 높은 브러쉬가 되는 과정이다.

### 3.2 Grafting-to 법에 의한 공유결합 브러쉬의 합성

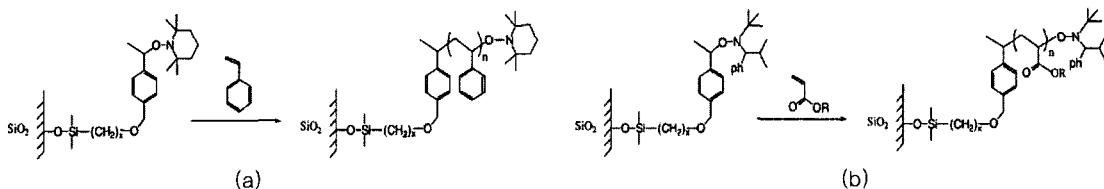
Grafting-to 방법은 반응성을 가지고 있는 고분자 사슬의 말단 또는 측면 치환체가 고체 표면의 기능기와 반응하여 공유결합을 가지면서 브러쉬가 형성되게 하는 방법이다. 보통 리빙 중합에 의해 합성한 고분자의 리빙 말단기와 고체표면에 형성된 기능기와의 커플링을 통해 형성한다. Mansky 등은<sup>25</sup> 리빙라디칼 중합을 이용하여 스티렌과 methyl methacrylate의 하이드록실 말단기를 가진 랜덤 공중합체를 합성하였다. 이를 실리콘 웨이퍼 상에 존재하는 실란올기와 약 140 °C에서 반응시켜 브러쉬를 합성하였다. Yang 등은 실리콘 표면위에 바이닐기를 가진 SAM을 형성하고 poly(methylhydrosiloxane)을 Pt 촉매 존재하에서 커플링시켰다.<sup>26</sup> 블록 공중합체의 한 블록이 표면과 반응성이 있는 측면 그룹(side group)을 가지고 있으면 한 블록이 선택적으로 표면과 공유결합하고 다른 블록은 브

러쉬가 된다.

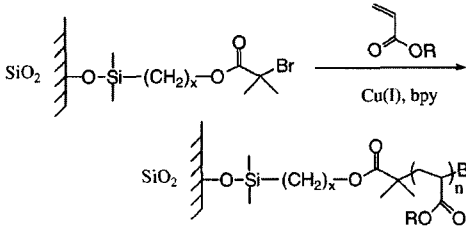
### 3.3 SIP에 의한 공유결합 브러쉬의 합성

SIP는 먼저 표면에 개시체의 단층막을 형성하고 이로부터 고분자를 성장시키는 방법이다. 최근에 리빙 또는 제어중합법이 고도로 발전함으로써 SIP에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 SIP는 각종 나노입자 또는 나노 기공 등의 개질, 안정화, 또는 혼합 촉진을 위하여 많이 연구되고 있는 분야이다. SIP 방법은 grafting-to 방법에서처럼 먼저 그래프팅된 고분자 사슬들의 과밀화로 인하여 추가로 고분자 사슬이 표면에 유입되는 것을 막는 효과가 발생하지 않으므로 디자인이 잘된 나노구조 등을 브러쉬에 도입할 수 있도록 하여 준다. 이렇게 생성된 나노구조 고분자 브러쉬는 여러 분야에 그 응용 가능성을 보이고 있다. SIP를 위하여 여러가지 합성법이 개발되어 왔으며 라디칼 중합법<sup>27-33</sup> 위시하여 양이온, 음이온, 메타세시스, 그리고 플라즈마나 글로우 방전에 의한 중합 등을<sup>34-40</sup> 들 수 있을 것이다. 표면의 화학적 특성이나 합성하고자 하는 브러쉬의 종류에 따라 적절한 개시제를 선택해야 한다.

리빙 라디칼 중합에 의한 브러쉬 합성법은 현재까지 알려진 방법 중 가장 효과적인 것인데 이는 다양한 종류의 단량체를 이용할 수 있을 뿐만 아니라 좁은 분자량 분포를 가지고 아키텍처가 제어된 브러쉬를 형성하기가 상대적으로 쉽기 때문이다. 리빙 라디칼 중합은 nitroxide-mediated polymerization(NMP)와<sup>41,42</sup> atom-transfer radical polymerization(ATRP)로<sup>43,44</sup> 나눌 수 있는데, NMP의 경우, 스티렌계 단량체에 대하여는 TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy)와 같은 알콕시미안 리빙그룹, 아크릴계 단량체의 경우에는 3-azahexane 그룹이, 성장하는 고분자사슬 말단의 활성라디칼을 가역적으로 capping하는 것을 이용한다. **그림 3**은 실리카 표면에 고정된 TEMPO 및 azahexane 개시체로부터 고분자 브러쉬가 성장하는 과정을 보이고 있다. ATRP에 의한 브러쉬 합성은 **그림 4**에 보인 바와 같고 전위금속 촉매에 의해 할로



**그림 3.** (a) 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy(TEMPO) initiator for styrenic monomers; (b) 3-azahexane-based initiator for acrylic monomers, for surface-initiated controlled radical polymerization from SiOx.



**그림 4.** General scheme of ATRP using SAMs of a bromoisobutyrate initiator attached to the SiOx and surface-confined polymerization of methacrylate monomer using a Cu(I) catalyst.

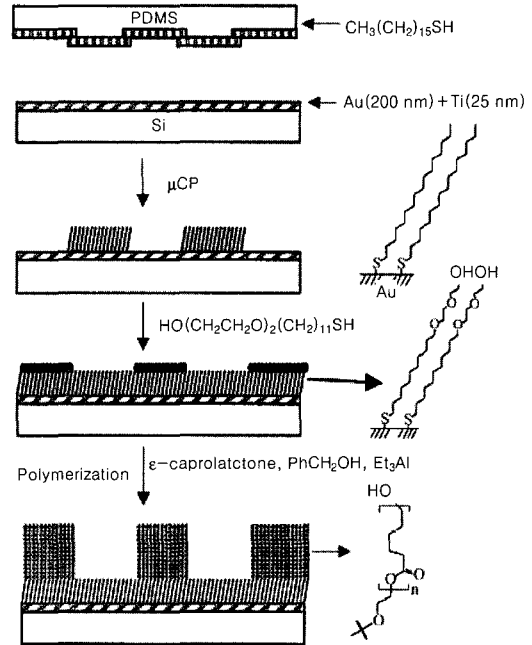
겐 원자가 개시체로부터 단량체로 그리고 성장하는 고분자 사슬로 전달되면서 고분자가 성장한다.

#### 4. 고분자 브러시의 마이크로패터닝

패턴된 고분자 브러시는 전통적인 포토리소그래피나 마이크로컨택트프린팅(micro-contact printing,  $\mu$ CP) 기법에 의하여 쉽게 합성될 수 있다. 포토리소그래피법은 마스크를 표면에 올려놓고 UV를 조사하는 과정을 포함하는데<sup>45</sup> UV의 역할에 따라 칫재, 선택적으로 개시체를 활성화시켜 고분자를 성장하는 방법, 둘째, 이미 형성된 고분자 브러시를 선택적으로 제거하는 방법, 셋째, 이미 형성된 고분자 브러시의 화학적 특성을 변화시키는 방법이 있다. Hawker 등은<sup>46</sup> TEMPO로 개시된 라디칼 중합으로 poly(*t*-butyl acrylate) (PtBA) 브러시를 만들고 그 위에 photoacid generator를 함유한 PS 필름을 스핀코팅한 후 패턴된 마스크를 놓고 UV를 조사함으로써 PtBA를 선택적으로 poly(acrylic acid) (PAA)로 변화시킬 수 있었고, 그 결과 친수-소수성 영역이 교대로 반복되는 표면 패턴을 제조한 바 있다.

$\mu$ CP 법에 의한 패턴닝은<sup>47</sup> 개시체를 먼저  $\mu$ CP하고 거기서 SIP를 진행시키는 방법으로 그 예를 **그림 5**에 제시하였다.

이 외에도 반응성이 있는 블록 고분자를  $\mu$ CP법으로 패턴닝할 수 있다. Park 등은<sup>48</sup> poly(styrene-*b*-3-(triethoxysilyl)propylisocyanate) (PS-*b*-PIC)를  $\mu$ CP를 이용하여 마이크로패터닝 하였는데, **그림 6**에 보인 바와 같이 PIC 블록이 나선형 로드(helical rod)이므로 사슬의 신장과 관련된 엔트로피의 손실이 없어서 표면에 평행한 방향으로 쉽게 흡착하고, 주축의 측면에 존재하는 많은 수의 알콕시실란기가 웨이퍼 표면의 실란올기와 반응하여 공유결합을 하므로 안정한 브



**그림 5.** 마이크로컨택트 프린팅된 SAM으로부터의 고분자 브러시 합성.

러쉬를 얻었다. 이때, PS 브러시는 실리카 표면과 친화도가 낮아 집합하여 나노 사이즈의 마운드를 형성하는데 나노 마운드 사이의 거리는 표면에 앵커로 작용하는 PIC 로드 길이의 두배 정도로 나타났다. 이 PS-PIC 블록 고분자는 마이크로 컨택트 프린팅이 가능하므로 나노 패턴과 마이크로 패턴을 동시에 형성할 수 있는 특징이 있다.

#### 5. 스마트 고분자 브러쉬

한쪽 끝이 표면에 고정되어 있는 고분자 사슬은 주위의 환경, 즉 온도,<sup>49</sup> 용매의 특성,<sup>50-52</sup> pH 등의<sup>53</sup> 작은 변화에도 사슬의 공간적 형태나 사슬들의 집합 상태가 바뀌는 응답 특성(responsive behavior)을 보인다.<sup>3</sup> 지금까지 주로 알려져 있는 응답특성 고분자 브러쉬(responsive polymer brush), 즉 스마트 고분자 브러쉬의 디자인들은 **그림 7**에 보인 바와 같이 그래프트되어 있는 광변색성 세그먼트의 가역적인 광이성질화 반응을 이용한 것, 이중의 고분자 또는 블록 고분자가 그래프트되어 있어서 상분리를 일으킬 수 있는 것, 수용성인 그래프트된 고분자의 가역적인 팽윤/수축 현상을 이용한 것 등이 있다.

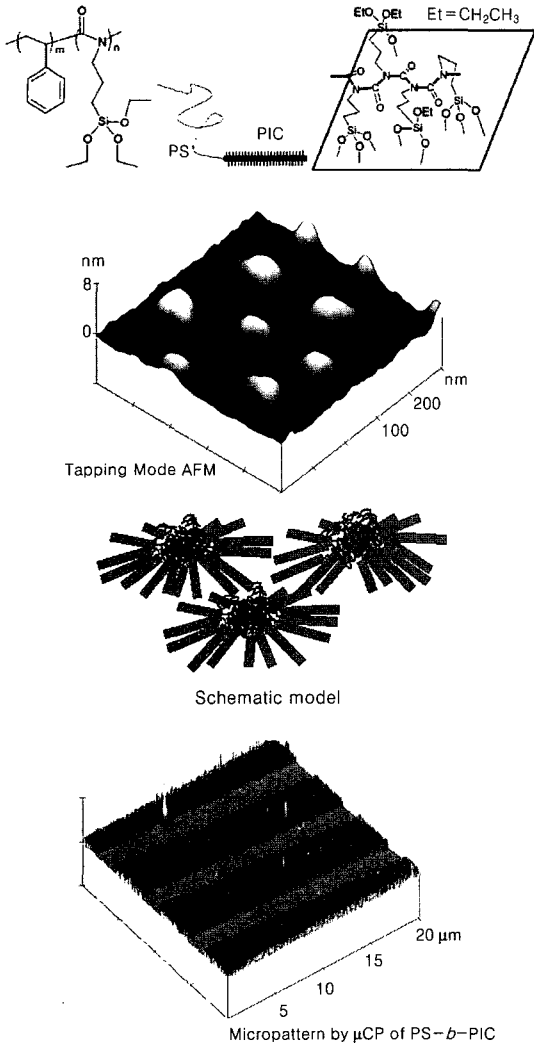


그림 6. 반응성있는 로드-코일 고분자를 이용하여 동시에 나노 패턴과 마이크로 패턴을 형성한 예.<sup>48</sup>

### 5.1 광응답 특성 고분자 브러쉬

광응답성 고분자 브러쉬 재료는 UV를 흡수하여 이성질화가 가능한 발색단을 가진 고분자를 표면에 고정하는 것으로 아조벤젠 그룹이 대표적인 예이다. 트랜스-아조벤젠 분자는<sup>54</sup> 약 360 nm 정도의 UV를 흡수하여 시스 형태로 바뀐다. 시스-아조벤젠은 약 450 nm의 빛을 흡수하여 트랜스로 이성질화된다. 그림 8에는 아조벤젠분자의 이성질화와 그에 따른 UV 흡수 스펙트럼의 변화를 보인 것이다. 아조벤젠 그룹을 포함하는 매우 다양한 종류의 고분자가 합성된 바 있으나<sup>55-57</sup> 이것을 자기조립 단층막으로 실현한 것은 상당히 최근의 일이다. 이러한 고분자 브러쉬는 표면의 습

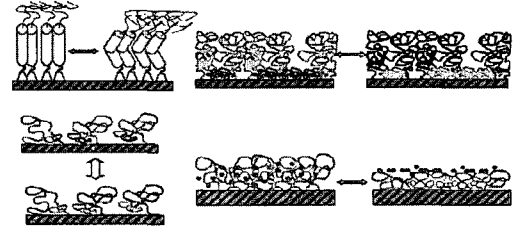


그림 7. 스위칭이 가능한 고분자 브러쉬의 예. 광변색성 그룹의 광스위칭(왼쪽위), 혼합된 이종고분자 브러쉬의 상분리 현상(오른쪽위), 이중 블록공중합체 브러쉬의 상분리(왼쪽아래), 용매(물)에 의한 고분자 브러쉬의 팽윤/수축(오른쪽아래).

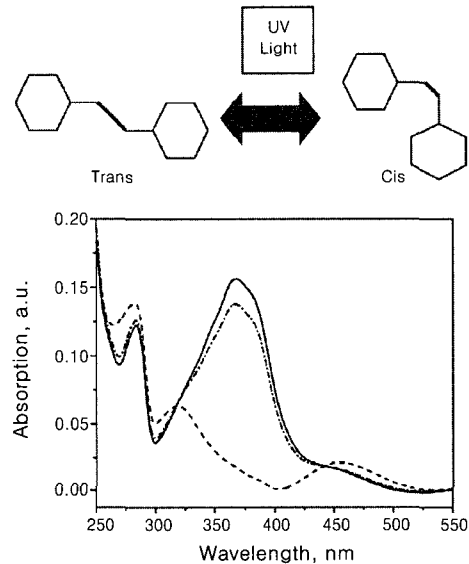


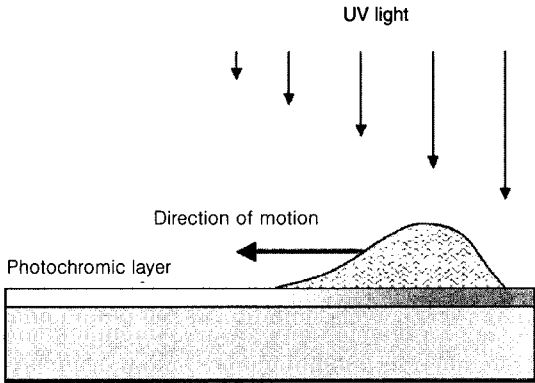
그림 8. 아조벤젠 용액의 UV 스펙트럼. 트랜스(실선), UV 노광 직후의 시스(대시), UV 노광 후 5분이 경과되어 다시 트랜스로 이성질화된 것(점-대시).

윤성, 투과성, 반응성 및 상분리 현상 등을 제어할 수 있을 것으로 제안되고 있다. Ichimura 등은<sup>58</sup> 아조 벤젠 표면층에 세기의 구배(intensity gradient)가 있는 UV를 조사하여 그 위에서 액체 방울을 이동하는 실험을 하였다(그림 9). 수평 방향의 구동력은 액체 방울 양쪽의 서로 다른 접촉각에 의한 불균형 표면장력에 기인한다. 이러한 예로부터 표면 특성의 광스위칭으로 미소유체시스템(microfluidic system)에서의 화학적 프로세싱을 실현할 수도 있음을 예측할 수 있다.

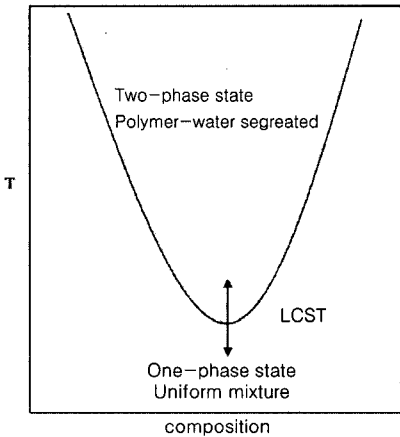
### 5.2 열응답 특성 고분자 브러쉬

열에 의해 스위칭이 가능한 고분자 브러쉬는 물과 혼합되었을 때 하한임계용액온도(lower critical solution temperature, LCST)를 보이는 시스템이 대표적이다.<sup>59</sup> LCST 아래에서는 고분자와 물이 완전히 섞이

므로 고분자가 물을 흡수하여 팽윤되어 있다가 LCST 위에서는 상분리가 일어 나면서 고분자는 수축되고 물은 고분자 필름 밖으로 방출된다. 이러한 현상을 보이는 시스템의 상 다이어그램은 **그림 10**에 나타낸 바와 같



**그림 9.** 아조벤젠 표면층에 세기의 구배가 있는 UV를 조사하여 생성된 표면에서 움직이고 있는 액체 방울의 비대칭적인 형태.



**그림 10.** LCST를 보이는 고분자 수용액의 상평형도.

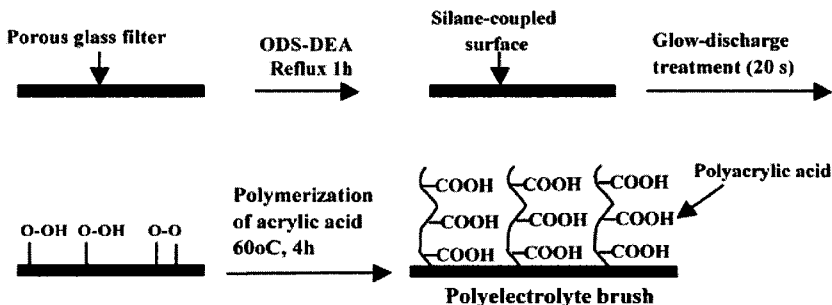
고, 가장 많이 연구된 시스템은 LCST가 약 32 °C인 poly(*n*-isopropylacrylamide) (PNIPAM)이다. 고분자가 물에 팽윤된 상태는 그렇지 않은 때보다 친수성을 가진다고 할 수 있으며 LCST를 전후로 일어나는 친수/소수성 스위칭은 세포의 흡착/탈착을 조절하여 세포의 회수 등에 이용될 수 있다.<sup>60</sup> PNIPAM에 흡착되어 있는 배양 세포 또는 해양 미생물은 잠시 동안의 온도 충격으로도 대부분 제거됨이 보고되었다.<sup>61</sup>

### 5.3 pH 응답 특성 고분자 브러쉬

사슬이 전하를 띠고 있는 polyelectrolyte의 물리적 특성은 전하를 띠지 않는 고분자와 근본적으로 다르다.<sup>62-64</sup> Polyelectrolyte의 입체적 형태는 정전기적 상호작용에 의해 지배되는데 이는 pH, 온도, 이온 농도 용매, 전기장 등에 의해 조절될 수 있다. 특히 PAA와 같이 카복실산으로 구성되는 polyelectrolyte는 pH에 따라 고분자 사슬의 입체적 형태가 스위칭되는 특성을 보인다.<sup>65</sup> **그림 11**은 유리 필터에 PAA 브러쉬를 글로우 방전법에 의해 합성한 예이며 **그림 12**에는 PAA 브러쉬가 그래프트되어 있는 유리 필터에서 pH에 의한 용매(물)와 용질의 투과 특성이 스위칭되는 현상을 개략적으로 설명한 것이다. **그림 12(a)**와 같이 브러쉬의 길이가 공극보다 짧은 경우, 높은 pH에서는 카복실산이 해리되면서 고분자 브러쉬는 팽창되어 공극을 채우므로 낮은 pH에서 브러쉬가 수축되어 공극이 커진 때보다 물의 투과가 쉽다. 반대로 공극을 고분자로 완전히 채운 경우 높은 pH에 의해 polyelectrolyte가 더 팽창되면 고분자 사슬 간의 공극이 커져 용질의 투과가 더 쉬운 것으로 나타났다.

### 5.4 블록 공중합체 브러쉬

블록 공중합체의 일부가 표면에 고정되어 있는 경우 고분자의 상분리 거동(phase separation behavior)은 일반적인 블록 고분자와 상당히 다르며, 둘 또는 세 블록 간의 상호 작용 뿐만 아니라 고분자 블록과 용매



**그림 11.** 다공성 유리 필터에 고분자전해질인 PAA의 브러쉬를 형성하는 과정.<sup>65</sup>

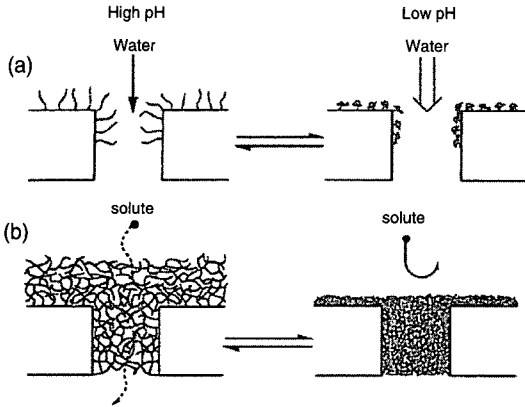


그림 12. PAA 브러시가 그래프트되어 있는 유리 필터에서 pH에 의한 용매(물)와 용질의 투과 특성.<sup>65</sup>

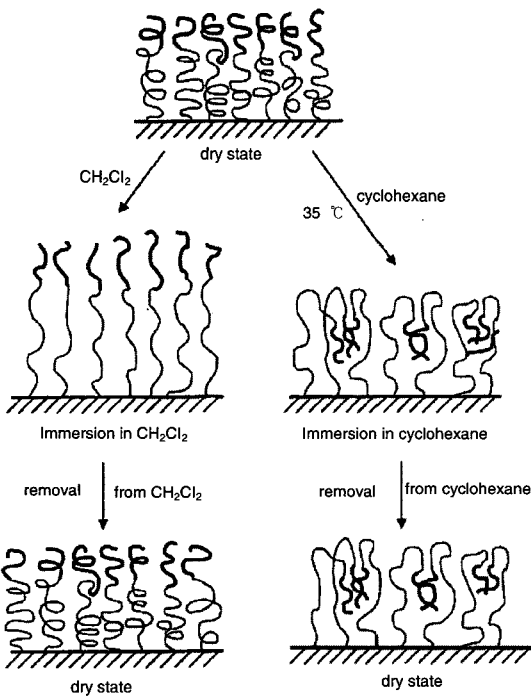


그림 13. 용매에 대한 PS-*b*-PMMA 브러시의 응답 거동.<sup>30</sup>

고분자 블록과 표면의 친화도 등이 경쟁적으로 작용하여 이루어진다.<sup>66,67</sup> 블록 구조로부터 오는 다양한 미세 상 모폴로지는 외부의 자극이나 화학적 환경에 매우 민감하게 반응하여 변화하므로 스마트 표면 재료로서 응용을 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>1,3</sup>

Zhao, Brittain 등은<sup>30,34,68,69</sup> polystyrene-*block*-poly(methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA)을 합성하였는데, 먼저 실리카 표면에 형성된 양이온 중합 개시제로부터 스티렌을 중합하고 이어서 MMA를

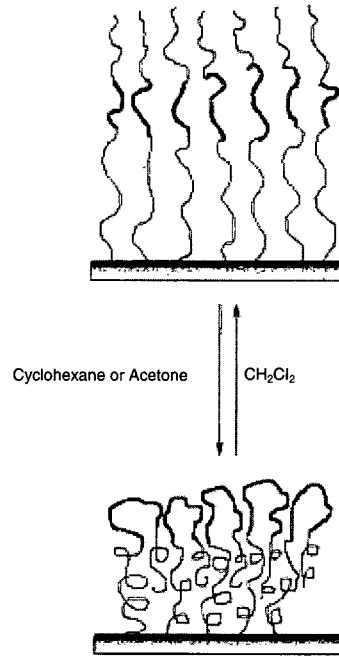


그림 14. 선택적 용매에 대한 PS-PMA-PS 삼중 블록 공중합체 브러시의 응답.<sup>70</sup> 굵은선은 PMA, 가는 선은 PS를 표시한다.

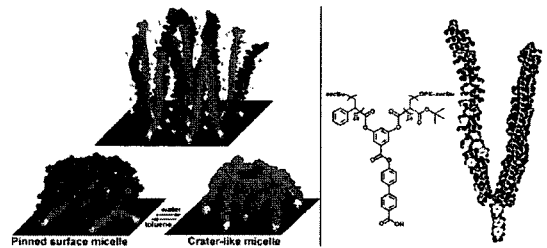
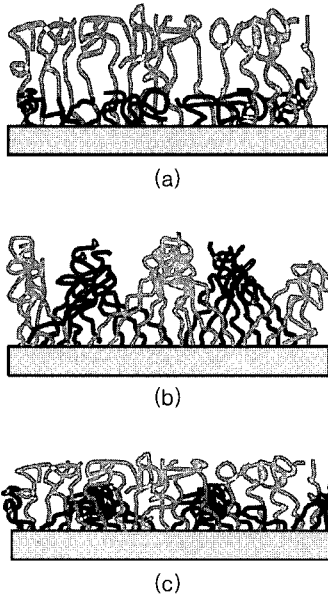


그림 15. PS와 polyacrylic acid로 이루어진 양친성 Y-형 블록 고분자 브러시의 표면 마이셀 형성.<sup>71</sup>

ATRP법으로 중합하여 브러쉬를 얻었다. 형성된 블록 공중합체 브러쉬 표면은 그림 13에 나타내 바와 같이 서로 다른 용매로 처리할 경우 가역적으로 변화되는 특성을 가짐을 보였다. 브러쉬는 처음에 물 접촉각이 75°로서 PMMA와 비슷하다가 PS에 선택적인 용매인 methylcyclohexane으로 처리한 후에는 PS의 물 접촉각인 98°을 보이고, 이것을 다시 두 블록 모두에 대해 좋은 용매인 methylene chloride로 처리하면 다시 PMMA 표면 특성을 보였다. 삼중 블록 공중합체의 브러쉬에 대한 연구도 발표되었는데,<sup>70</sup> 그림 14에는 poly(styrene-*b*-methyl acrylate-*b*-styrene) (PS-*b*-PMA-*b*-PS)의 경우에도 선택적 용매로 처리할 경





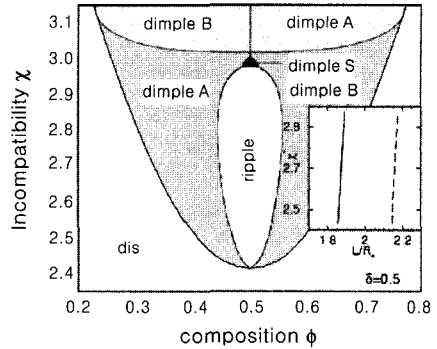
**그림 16.** 혼합 고분자 브러쉬에서 가능한 모폴로지: (a) layered disordered morphology in a solvent selective for gray chains, (b) ripple morphology in a non-selective solvent, and (c) dimple morphology in a solvent poor for the black chains.

우 중간 블록인 PMA 가 표면으로 노출되는 현상을 보인 것이다.

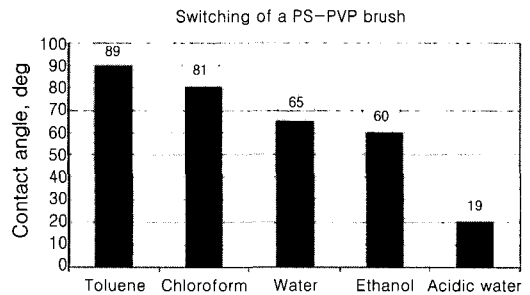
특별한 형태의 이중 블록 공중합체인 Y-형 공중합체의 브러쉬는<sup>71</sup> 그림 15와 같이 두 개의 고분자 블록이 연결되는 지점이 표면에 고정되어 있는 경우인데 친수-소수성 고분자로 이루어진 양친성 Y-형 블록 고분자는 선택적 용매에 의해 수 나노미터의 크기에서 크레이터 모양의 표면 마이셀이 형성된다고 보고되고 있다.

### 5.5 혼합 고분자 브러쉬 (Mixed Polymer Brush)

한 종류의 표면에 두 가지 이상의 고분자 브러쉬를 불규칙적으로 그래프트하여 형성되는 것이 혼합 고분자 브러쉬이다. 고분자 사슬이 표면에 고정되어 있기 때문에 거시적인 상분리가 일어나지 않고 미시적인 상 분리에 의해 고분자 사슬의 말단 간 거리에 근사한 크기의 미세구조가 형성된다.<sup>72-75</sup> 혼합 고분자 브러쉬와 블록 공중합체 브러쉬의 차이는 그래프팅 밀도가 클 경우에 분명하게 나타나는데, 블록 공중합체 브러쉬의 경우 서로 다른 상이 층상분리(layered segregation)를 가지려는 경향이 있고, 혼합 고분자 브러쉬는 서로 다른 상이 측면분리(lateral segregation) 되는 경향이 있다.<sup>72</sup> 브러쉬의 그래프팅 밀도가 높지 않으면 두 종류의 브러쉬 모두 측면, 층상 구조를 다 가질 수 있으므로 다양한 구조의 미세상을 나타낼



**그림 17.** 두 종류 고분자 브러쉬의 조성에 따른 혼합 브러쉬의 상평형도.

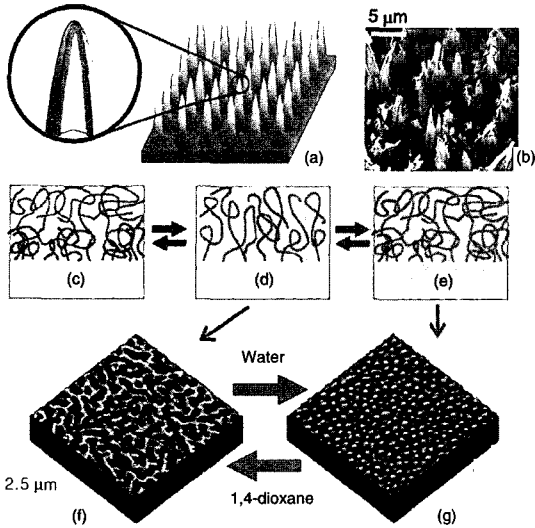


**그림 18.** 각종 용매에 노출된 PS/P2VP 혼합 브러쉬의 물 접촉각 변화.

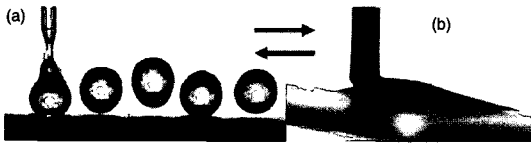
수 있다. 그림 16에는 두 종류의 고분자 사슬이 표면에 고르게 그래프트된 혼합브러쉬에서 관찰될 수 있는 모폴로지를 보였다.<sup>3</sup> 그림 17에는 이론적으로 도출된 혼합 브러쉬의 상평형도를 예시하였다.<sup>75</sup> 이와 같은 혼합 브러쉬의 미세구조는 용매의 종류, 온도, pH 등에 의해 스위칭이 가능하여<sup>76-79</sup> 스마트 응답 특성 표면 재료로서 응용이 활발히 연구되고 있다. 그림 18에는 PS와 poly(2-vinylpyridine) (P2VP) 혼합 브러쉬를 다섯 가지 용매에 담갔다 꺼낸 다음 측정된 물의 접촉각의 변화를 보인 것으로 용매에 따라 표면의 화학적 조성이 변화되는 과정을 잘 보여 주고 있다.<sup>76,77</sup>

## 6. 스마트 고분자 브러쉬의 응용

위에서 언급한 종류들을 포함하여 새로운 구조 및 기능을 가진 고분자 브러쉬가 계속적으로 합성되고 연구될 것으로 사료된다. 특히 혼합 고분자 브러쉬, 블록 공중합체 브러쉬, 고분자 전해질 브러쉬는 스마트 재료 소자, 센서, 이미징 기술, 바이오재료, 콜로이드, 분리, 크



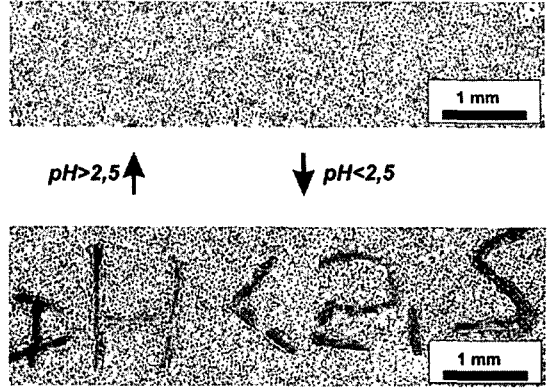
**그림 19.** 혼합 고분자 브러시가 코팅된 바늘형 표면 패턴에서의 Ultrahydrophobic/hydrophilic 스위칭시 고분자 모폴로지 변화.



**그림 20.** Ultrahydrophobic (a)과 hydrophilic (b) 상태에서 표면 위에서 물방울의 모양.

로마토그래피, MEMS, 미소유체소자 등 매우 다양한 분야에서 응용이 탐구되고 있다.<sup>35</sup> 특히 중요한 응용 분야로서 최근에 활발히 연구되고 있는 두 분야를 들자면, 그 하나는 적응/응답 특성을 가진 스마트 표면(adaptive/responsive smart surface)이고 다른 한 분야는 단백질이나 세포와의 작용을 조절할 바이오 기능성 표면에 대한 연구이다.

스마트 소재로서 고분자 브러시는 표면의 습윤성, 기계적 응답특성, 미세 구조, 전하, 접착력 및 화학적 기능 등을 잘 조절해야 하며 이러한 특성은 직접적으로 고분자의 화학적 구조, 모폴로지를 제어할 아키텍처, 외부적인 자극 등의 조작을 통해서 가능하다. 일례로서 Minko 등은<sup>80</sup> 마이크로패턴과 혼합 브러시를 융합하여 매우 대조적인 친수/소수성 사이에서 스위칭이 가능한 구조를 선보였다. **그림 19**는 바늘형의 패턴이 되어 있는 표면에 형성한 PS/P2VP 혼합 브러시가 모폴로지 변화를 통해 ultrahydrophobic/hydrophilic 특성 간에 스위칭이 되는 것을 설명한 것이고 **그림 20**은



**그림 21.** 혼합 브러시를 이용한 스마트 센서. 이미지는 pH가 2.5 이하인 경우에만 나타난다.

그 표면 위에서의 작은 물방울의 사진을 비교하여 대조적인 친수성/소수성을 보인 것이다. 표면의 이미지가 적절한 pH 값 이하인 경우에만 나타나는 혼합 고분자 브러시가 코팅된 표면은 일종의 스마트 센서이다(**그림 21**).

고분자 브러시는 나노, 마이크로패터닝의 용이하므로 바이오 기술 분야에서 매우 다양한 형태로 응용이 시도되고 있다. Molecular recognition, 바이오센서, 단백질 분리 및 크로마토그래피, tissue engineering, microfluidics 등을 들 수 있으며 보다 자세한 내용은 참고 문헌에<sup>5</sup> 돌리고자 한다.

## 7. 결론

나노 및 바이오 기술의 부상으로 인하여 표면 및 계면의 특성을 조절할 수 있는 소재들에 대한 관심이 고조되고 있고 이에 적합한 특성을 갖추고 있는 고분자 브러시는, 작은 유기분자들로부터 얻어지는 자기조립 박막과 함께 매우 중요한 표면 기능성 소재로서, 합성에서부터 물리적, 화학적 특성 연구, 스마트 재료, 바이오 재료로서의 응용 연구가 활발히 진행되고 있다. 본고에서는 이러한 경향에 맞추어 고분자 브러쉬에 대하여 개괄적으로 소개하였다. 스마트 표면을 구성할 물질로서 새로운 블록 공중합체 브러쉬, 혼합 브러쉬, 고분자 전해질 브러쉬 등이 계속적으로 합성될 것으로 기대되며, 다양한 나노 재료와의 혼성화를 통하여 새로운 특성을 발견하거나 새로운 기능의 소자가 개발될 수 있을 것으로 기대된다. 또한 고분자 브러쉬는 합성 재료와 바이오 재료와의 계면에서 세포, 단백질의 흡착을 제

어해 줄 중요한 물질로서 국내에서도 보다 활발한 연구가 있길 기대해 본다.

### 참고문헌

1. B. Zhao and W. J. Brittain, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 677 (2000).
2. E. P. K. Currie, W. Norde, and S. M. A. Cohen, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **100**, 205 (2003).
3. I. Luzinov, S. Minko, and V. V. Tsukruk, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 635 (2004).
4. S. Edmondson, V. L. Osborne, and W. T. S. Huck, *Chem. Soc. Rev.*, **33**, 14 (2004).
5. S. Wageesha, A. Luisa, and C. K. Ober, *Biomacromolecules*, **6**, 2427 (2005).
6. S. J. Alexander, *J. Phys.(Paris)*, **38**, 977 (1977).
7. P. G. D. Gennes, *J. Phys.(Paris)*, **37**, 1443 (1976).
8. P. G. D. Gennes, *Macromolecules*, **13**, 1069 (1980).
9. R. Cantor, *Macromolecules*, **14**, 1186 (1981).
10. M. V. D. Waarden, *J. Colloid Sci.*, **5**, 317 (1950).
11. E. L. Mackor and J. H. V. D. Waals, *J. Colloid Sci.*, **7**, 535 (1952).
12. E. J. Clayfield and E. C. Lumb, *J. Colloid Interf. Sci.*, **22**, 269 (1966).
13. E. Raphael, P. G. D. Gennes, *J. Phys. Chem.*, **96**, 4002 (1992).
14. H. Ji and P. G. D. Gennes, *Macromolecules*, **26**, 520 (1993).
15. M. Amiji and K. J. Park, *Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **4**, 217 (1993).
16. J. H. V. Zanten, *Macromolecules*, **27**, 6796 (1994).
17. J. F. Joanny, *Langmuir*, **8**, 989 (1992).
18. S. T. Milner, *Science*, **251**, 905 (1991).
19. R. A. Jones, *Soft Condensed Matter*, Oxford University Press, New York, Chapter 5, 2002.
20. A. L. R. Bug, M. E. Cates, S. A. Safran, and T. A. Witten, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1824 (1987).
21. E. Parsonage, M. Tirrell, H. Watanabe, and R. Nuzzo, *Macromolecules*, **24**, 1987 (1987).
22. G. Fytas, S. H. Anastasiadis, R. Seghrouchni, D. Vlassopoulos, J. Li, B. J. Factor, W. Theobald, and C. Toprakcioglu, *Science*, **274**, 2041 (1996).
23. J. B. Field, C. Toprakcioglu, R. C. Ball, H. B. Stanley, L. Dai, W. Barford, J. Penfold, G. Smith, and W. Hamilton, *Macromolecules*, **25**, 434 (1992).
24. H. Motschmann, M. Stamm, and C. Toprakcioglu, *Macromolecules*, **24**, 3681 (1991).
25. P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell, and C. J. Hawker, *Science*, **275**, 1458 (1997).
26. X. Yang, J. Shi, S. Johnson, and B. Swanson, *Langmuir*, **14**, 1505 (1998).
27. B. D. Boer, H. K. Simon, M. P. L. Werts, E. W. Van Der Vegte, and G. Hadziioannou, *Macromolecules*, **33**, 349 (2000).
28. M. S. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, Y. Tsujii, and T. Fukuda, *Macromolecules*, **31**, 5934 (1998).
29. K. Matyjaszewski, P. J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B. Luokala, T. M. Si-clován, G. Lickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, and T. Pakula, *Macromolecules*, **32**, 8716 (1999).
30. B. Zhao and W. J. Brittain, *Macromolecules*, **33**, 8813 (2000).
31. T. Werne and T. E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7409 (1999).
32. T. Werne and T. E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7497 (2001).
33. M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, Y. Tsujii, and T. Fukuda, *Macromolecules*, **123**, 5934 (2001).
34. B. Zhao and W. J. Brittain, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3557 (1999).
35. R. Jordan, A. Ulman, J. F. Kang, M. H. Rafailovich, and J. Sokolov, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1016 (1999).
36. R. Jordan and A. Ulman, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 243 (1998).
37. N. Y. Kim, N. L. Jeon, I. S. Choi, Y. Takami, Y. Harada, K. R. Finnie, G. S. Girolami, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, and P. E. Labinis, *Macromolecules*, **33**, 2793 (2000).
38. Y. Ito, Y. Ochiai, Y. S. Park, and Y. Imanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1619 (1997).
39. Y. Ito, Y. S. Park, and Y. Imanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2739 (1997).
40. Y. Ito, S. W. Nishi, Y. S. Park, and Y. Imanishi, *Macromolecules*, **30**, 5856 (1997).
41. C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth, *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001).
42. D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, and C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3904 (1999).
43. K. Matyjaszewski and K. Xia, *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001).
44. J. S. Wang and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995).
45. J. Rütke, *Macromol. Symp.*, **126**, 215 (1997).
46. M. Husemann, M. Morrison, D. Benoit, J. Frommer, C. M. Mate, W. D. Hinsberg, J. L.

- Hedrick, and C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1844 (2000).
47. M. Huesmann, D. Mercerreyes, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. Shah, and N. L. Abbott, *Angew Chem. Int. Ed.*, **38**, 647 (1999).
  48. J. W. Park and L. T. Edwin, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 515 (2002).
  49. Y. G. Takei, T. Aoki, K. Sanui, N. Ogata, Y. Sakurai, and T. Okanao, *Macromolecules*, **27**, 6163 (1994).
  50. P. Auroy, L. Auvray, and L. Leger, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 719 (1991).
  51. U. Raviv, R. Tadmor, and J. Klein, *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 8125 (2001).
  52. G. S. Grest and M. Murat, *Macromolecules*, **26**, 3108 (1993).
  53. R. Israetils, F. A. M. Leermakers, and G. J. Fleer, and E. B. Zhulina, *Macromolecules*, **27**, 3249 (1994).
  54. C. H. Brown, New York, Wiley, 1971.
  55. M. Irie, *Adv. Polym. Sci.*, **94**, 27 (1990)
  56. A. Ulman, *An introduction to ultrathin organic films*, San Diego, Academic Press, 1991.
  57. V. V. Tsukruk and V. N. Bliznyuk, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 1089 (1997).
  58. K. Ichimura, S. K. Oh, and M. Nakagawa, *Science*, **288**, 1624 (2000).
  59. N. Nath and A. Chilkoti, *Adv. Mater.*, **14**, 1243 (2002).
  60. A. Kikuchi, M. Okuhara, F. Karikusa, Y. Sakurai, and T. Okano, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **9**, 1331 (1998).
  61. L. K. Ista, V. H. Perez-Luna, and G. P Lopez, *Appl. Environ. Microbiol.*, **65**, 1603 (1999).
  62. G. J. Fleer, M. A. C. Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove, and B. Vincent, *Polymers at interfaces*, Chapman&Hall, London, 1993.
  63. M. Biesalski, J. Ruehe, R. Kuegler, and W. Knoll, *Polyelectrolytes at solid surfaces, multilayers and brushes.*, S. K. Tripathy, J. Kumar, H. S. Nalwa, Eds., in *Handbook of polyelectrolytes and their applications*, Stevenson Ranch, American Scientific Publishers, p. 39, 2002.
  64. M. Biesalski and J. Ruhe, *Macromolecules*, **32**, 2309 (1999).
  65. Y. S. Park, Y. Ito, and Y. Imanishi, *Chem. Mater.*, **9**, 2755 (1997).
  66. E. B. Zhulina, C. Singh, and A. C. Balazs, *Macromolecules*, **29**, 6338 (1996).
  67. E. B. Zhulina, C. Singh, and A. C. Balazs, *Macromolecules*, **29**, 8254 (1996).
  68. B. Zhao, W. J. Brittain, W. Zhou, and S. Z. D. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2407 (2000).
  69. B. Zhao, W. J. Brittain, W. Zhou, and S. Z. D. Cheng, *Macromolecules*, **33**, 8821 (2000).
  70. B. G. Stephen, J. B. William, W. Xin, and Z. D. C. Stephen, *Macromolecules*, **35**, 4960 (2002).
  71. D. Julthongpiput, Y. H. Lin, J. Teng, E. R. Zubarev, and V. V. Tsukruk, *Langmuir*, **19**, 7832 (2003).
  72. J. F. Marko and T. A. Witten, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1541 (1991).
  73. C. Singh, G. T. Pickett, B. Zhulina, and A. C. Balazs, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10614 (1997).
  74. C. Singh, G. T. Pickett, and A. C. Balazs, *Macromolecules*, **29**, 7559 (1996).
  75. M. Muller, *Phys. Rev.*, **65**, 030802 (2002).
  76. S. Minko, D. Usov, E. Goresnik, and M. Stamm, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 206 (2001).
  77. S. Minko, S. Patil, V. Datsyuk, F. Simon, K. J. Eichhorn, M. Motornov, D. Usov, I. Tokarev, and M. Stamm, *Langmuir*, **18**, 289 (2002).
  78. A. Sidorenko, S. Minko, K. Schenk-Meuser, H. Duschner, and M. Stamm, *Langmuir*, **15**, 8349 (1999).
  79. S. Minko, M. Muller, D. Usov, A. Scholl, C. Froeck, and M. Stamm, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 035502 (2002).
  80. S. Minko, M. Muller, M. Motornov, M. Nitschke, K. Grundke, and M. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3896 (2003).