

전도성 고분자/리그닌 복합소재를 함유한 하이드로젤의 제조 및 센서 응용

박선영* · 박소연** · 김혜준** · 임영순* · 배준원***,†

*동덕여자대학교 대학원 보건향장학과, **동덕여자대학교 응용화학과
(2020년 7월 8일 접수, 2020년 7월 17일 수정, 2020년 7월 20일 채택)

Preparation of Hydrogels Containing Polypyrrole@lignin Hybrids and Application in Sensors

Sun Young Park*, Soyeon Park**, Hye Jun Kim**, Youngsoon Im*, and Joonwon Bae***,†

*Graduate School of Hygiene and Aesthetic, Dongduk Women's University, Seoul 02748, Republic of Korea

**Department of Applied Chemistry, Dongduk Women's University, Seoul 02748, Republic of Korea

(Received July 8, 2020; Revised July 17, 2020; Accepted July 20, 2020)

초 록

이 논문에서는, 주요한 목질 소재의 하나인 리그닌(lignin)의 표면에 전도성고분자를 코팅한 복합체를 제조하고 이를 하이드로젤(hydrogel)에 도입하여 센서(sensor) 소재로의 활용 가능성을 검증하는 연구를 다루고자 한다. 리그닌 표면에 전도성 고분자인 폴리피롤(polypyrrole)을 중합한 후 성공적인 도입 여부는 적외선(FT-IR) 분광기를 통하여 확인하였고 그 형태는 주사전자현미경을 통하여 분석하였다. 얻어진 폴리피롤@리그닌(PPy@lignin) 복합 소재는 하이드로젤과 혼합하여 전도성을 띠는 하이드로젤을 형성하였다. 이어서, 전기적 측정을 통하여 전도성 여부를 검증하였다. 이 하이드로젤이 센서 소재로 활용될 수 있는지 확인하기 위하여, 여러 가지 용매류 및 용액류를 하이드로젤에 도입하여 센서 신호를 얻었고, 그 유효성 여부를 다양한 보완실험과 교차검증을 통하여 확인하였다. 향후 다양한 후속 연구가 필요하겠지만, 현 연구에서는 폴리피롤@리그닌 복합체를 포함한 하이드로젤이 센서 소재로 활용될 가능성이 충분함을 알 수 있었다.

Abstract

In this article, the preparation of hydrogels containing conducting polymer@lignin hybrids and their application to sensing materials were demonstrated using diverse techniques. A conducting polymer, polypyrrole (PPy) was polymerized on the surface of lignin and successful formation was analyzed with Fourier-transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. Subsequently, PPy@lignin hybrids were mixed with a hydrogel matrix to obtain a conductive hydrogel. The feasibility of using the hydrogel as a sensing material was shown by obtaining reasonable sensing signals using various electrical measurements when adding solvents and solutions to the sensor system. The significance of sensor signals was confirmed with complementary experiments. This study shows that the hydrogel containing the PPy@lignin could be used for sensor applications.

Keywords: Lignin, Polypyrrole, Hydrogel, Chemical sensor

1. 서 론

자연계에 존재하는 물질 중에서 장점이 많으나 활용되지 못하고 사라지는 물질들이 많이 존재한다. 그 중에서 대표적인 리그닌은 셀룰로오스(cellulose)와 더불어 목질의 주요한 성분 중의 하나이다. 종이 생산에 사용되는 셀룰로오스와는 달리 리그닌은 상대적으로 활용도

가 떨어지는 것이 사실이다. 리그닌은 화학적으로 복합 유기 고분자로, 세포벽이나 나무의 외피에서 많이 발견되는 물질이다[1]. 최근, 유해 소재를 대체할 수 있는 저독성 식물 소재로 많은 관심을 끌고 있다. 기계적 물성이 우수하고 화학적인 안정성이 뛰어나므로 복합소재, 기계재료, 피복 등으로 활용될 가치가 있다고 판단된다. 그러나 아직도 정확한 화학 구조를 파악하는 것이 매우 어렵고 단량체를 분리하는 것은 여전히 매우 도전적인 일이므로 활용도가 제한되고 있다[2]. 따라서 본 연구에서 그 활용도를 넓히는 영역을 모색하고자 한다.

전도성 고분자는 여러 가지 상용 고분자가 지니고 있는 장점 이외에 전기전도성을 지니고 있어 응용분야가 매우 넓어질 가능성이 높아 많은 관심을 끌고 있다. 폴리피롤(polypyrrole), 폴리아닐린(polyaniline),

† Corresponding Author: Dongduk Women's University,
Graduate School of Hygiene and Aesthetic, Seoul 02748, Republic of Korea
Tel: +82-02-940-4506 e-mail: redsox7@dongduk.ac.kr; joonwonbae@gmail.com

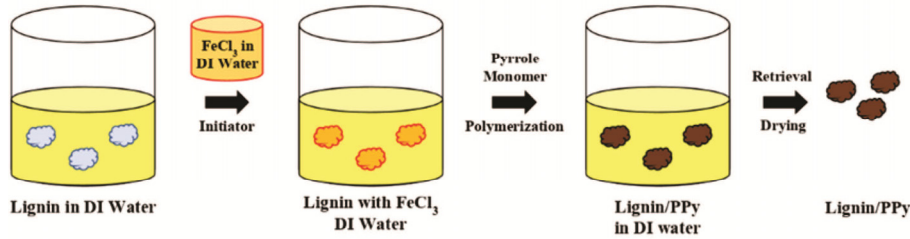


Figure 1. A schematic diagram showing the preparation procedure of PPy@lignin hybrids.

폴리사이오펜(polythiophene) 등 대표적인 전도성 고분자들은 개별적으로 경쟁력을 갖고 있으므로 특정한 분야에서는 매우 유망한 소재로 각광받고 있다[3]. 다만, 이 전도성 고분자들은 상용 고분자들에 비해서 상대적으로 범용 용매에 대한 용해성이 떨어지고, 제조 과정도 상대적으로 복잡하므로 아직도 다소간의 맹점들이 존재하고 있다[4]. 이러한 한계점들을 극복하기 위하여 다양한 이종 물질들과 혼합하거나 결합하여 복합 소재 형태로 개발되어 왔다[5]. 이러한 맥락에서, 전도성 고분자와 리그닌 복합재가 개발되어 물성 향상이 이루어진다면 가치가 있을 것으로 판단되며, 이 소재는 상당한 부가가치를 발생시킬 수 있는 후보군이 될 것이다[6].

새롭게 얻어진 신소재를 바탕으로 활용을 추구할 때에는 해당 소재에 대하여 물성과 기능의 손실 없이 적절하게 수용할 수 있는 매체(housing) 물질의 선택이 또한 중요하다. 최근, 각종 소재와 디바이스(device)의 인체적합성이 큰 이슈로 대두됨에 따라서, 저독성 수용 매체의 선택과 개발도 매우 중요한 요인이 되었다. 본 연구에서는, 생체적합성이 높은 하이드로젤을 수용 매체로 선택하여 위에서 얻어진 전도성 고분자/리그닌 복합 소재를 활용할 매체로 도입하였다. 하이드로젤은 수분을 수용할 수 있는 물질들로 구성이 되는데, 그 중에서 당분자를 기반으로 하는 전분류 및 일부 고분자 등이 대표적이다. 제조가 용이하고, 독성이 낮으며, 자연계에 풍부하게 존재하는 재료들이 많아 넓은 분야에서 관심을 끌고 있는 소재이다[7].

이전 연구들에서, 우리는 전도성 고분자 나노재료를 아가로스(agarose) 하이드로젤에 도입하여 센서로 활용을 시도하였다[8]. 나아가, 센서 소재를 재활용할 수 있는 매체로서의 기능을 실험적으로 보여주시기도 하였다[9]. 본 연구에서는, 기존 연구에서 얻어진 지식과 직관을 바탕으로 위에서 언급한 3가지 소재의 장점을 결합하여 활용하기 위하여 전도성고분자/리그닌 복합 소재를 함유하는 하이드로젤을 제조하여 센서에 활용하는 연구를 시도하였다. 리그닌의 존재 하에서 전도성 고분자를 간단한 전기화학중합법으로 리그닌의 표면에 중합하였다. 얻어진 복합 소재를 하이드로젤에 도입하여 전기전도성을 지니는 하이드로젤을 얻었다. 이 과정을 통한 소재의 성공적인 제조를 검증하였다. 이후 간단한 전극형 센서를 제작하여, 여기에 다양한 용매 및 용액을 도입하여 센서로서의 기능을 파악하였다. 결과적으로, 얻어진 소재가 센서 매체로 효과적으로 활용될 수 있음을 확인할 수 있었고, 이를 통해서 리그닌 소재의 활용영역이 확대될 수 있음을 지지하였다. 향후 많은 연구가 더 필요하겠지만, 본 연구는 묻혀 있는 양질의 소재를 활용할 수 있는 가능성을 제시하고 확대하는 데 중요한 정보를 제공할 것으로 기대된다.

2. 실험

2.1. 재료

리그닌은 동경화성공업(Tokyo Chemical Incorporation, Tokyo, Japan)에서 구매하여 그대로 사용하였다. 단량체인 피롤(pyrrole), 도핑제(dopant, FeCl_3), 하이드로젤 전구체인 아가로스(agarose)는 알드리치(Aldrich, WI, USA)사에서 구매하여 그대로 사용하였다. 전기측정을 위한 금 전극은 간단한 광리소그래피법으로 제조하였다. 용매류는 삼전화학(서울, 대한민국)에서 구매하여 사용하였다. 전기측정을 용이하게 실시하기 위해 필요에 따라 유리관(직경 8 mm)을 사용하였다.

2.2. 폴리피롤@리그닌 복합 소재 제조

리그닌(0.25 g)을 증류수(50 mL)에 분산시킨다. 개시제이자 도핑제인 FeCl_3 (1 g)를 증류수(5 mL)에 녹인 용액을 위의 용액에 도입하고 피롤 단량체(0.75 g)를 투여한다. 고분자화 반응은 1 h가량 진행되고, 얻어진 고분자 복합 소재는 에탄올과 증류수로 3번 이상 세척하였다. 얻어진 물질을 여과지로 거른 후에 오븐에서 2 h 건조하였다. 이 과정은 Figure 1에 요약되어 있다.

2.3. 전도성 하이드로젤 제조

적당량의 아가로스를 물에 녹이고 온도를 섭씨 90도까지 올려 모두 녹인다. 이후에 온도를 내려가면서 약 섭씨 60도가 되었을 때, 아가로스과 동일한 양의 폴리피롤@리그닌 복합 소재를 냉각되고 있는 아가로스 용액에 투입하여 혼합한다. 이때, 혼합이 잘 되고 엉김이 발생하지 않도록 주의한다. 온도를 상온으로 더욱 낮추면 하이드로젤이 얻어진다. 아가로스과 폴리피롤@리그닌 복합 소재의 비율은 조절이 가능하다.

2.4. 전극형 센서 제작

유리 기판 위에 간단한 광리소그래피법을 이용하여 얻어진 금 전극 위에 얻어진 건조한 하이드로젤을 놓는다. 이후 측정을 위해, 측정 분자가 녹아 있는 용액 또는 용매를 하이드로젤 위에 도입하였다. 용액에 대한 전기 측정을 가능하게 하기 위하여, 필요에 따라 용액용 유리관을 이용하였다.

2.5. 분석 및 측정

적외선 분광 스펙트럼은 Perkin Elmer Spectrum One 분광기를 이용하여 얻었다. 자외선 분광 스펙트럼은 Shimadzu UV 1200 분광기를 통해 얻어졌다. 전기적 측정은 Keithley 2612B 소스미터와 probe station (MS Tech, Model 4000)을 활용하여 실시하였다. 이때, 전기적 전류 신호의 변화를 초기 전류 값과 비교하여 제시하였다. 전자현미경 사진은 JEOL 6700 주사전자현미경으로 가속 전압 10 kV에서 촬영하였다.

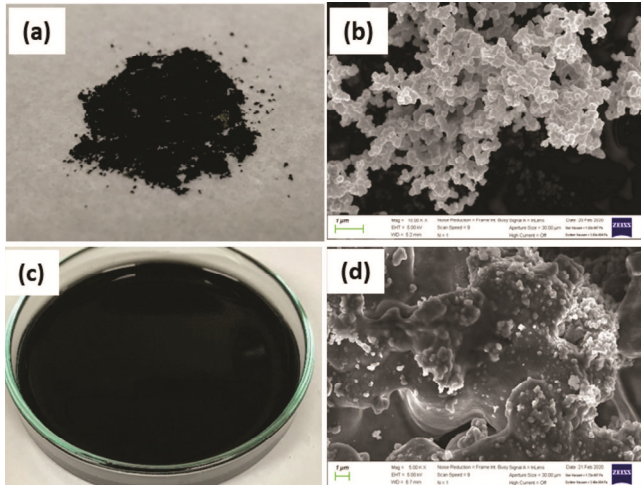


Figure 2. Digital (a, c) and SEM (b, d) images of PPy@lignin and a hydrogel containing the PPy@lignin hybrids.

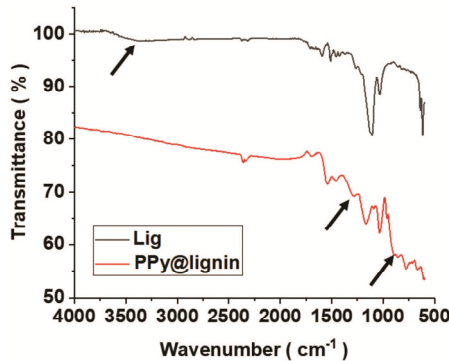


Figure 3. FT-IR spectra of lignin and PPy@lignin hybrid.

3. 결과 및 고찰

본 연구는 리그닌의 표면에 전도성 고분자인 폴리피롤을 코팅하는 것로부터 시작된다. 따라서 먼저 리그닌의 표면 특성을 파악하는 것이 바람직하나 이에 대한 정보는 기존 문헌에서 파악할 수 있으므로 [1,2,6] 폴리피롤 중합에 의한 코팅 가능성을 확인하는 단계부터 진행하였다. Figure 2는 폴리피롤@리그닌과 폴리피롤@리그닌을 포함하는 하이드로젤의 외형 및 전자현미경 사진을 보여주고 있다. 폴리피롤@리그닌의 외형을 살펴보면 리그닌의 파우더 형태와 폴리피롤의 검은색을 동시에 관찰할 수 있다. 특히, 형태가 폴리피롤 중합체와 상당히 유사함을 판단할 수 있다(Figure 2a). 이를 주사전자현미경으로 관찰하였을 때, 특별히 규칙적인 구조를 갖지 않는 무정형의 입자들이 존재함을 알 수 있다(Figure 2b). 이를 아가로즈 전구체에 도입하여 얻어진 하이드로젤의 외형을 보면 균일한 형태의 단일체(monolith)가 얻어짐을 알 수 있었고(Figure 2c), 이를 다시 주사전자현미경으로 관찰하면 폴리피롤@리그닌 복합체가 보여주는 특징이 지역적으로 나타나는 동시에, 나아가 아가로즈 매트릭스의 텍스처(texture)가 드러나고 있다. 이를 통해, 폴리피롤@리그닌 복합체 및 하이드로젤의 생성을 확인할 수 있었다. 다만, 폴리피롤의 성공적인 중합을 확인하기 위하여 적외선 분광기 분석을 실시하였다(Figure 3). 먼저, 리그닌의 적외선 스펙트럼을 보면 3300 파수(wavenumber) 인근에 넓은 피크(peak)

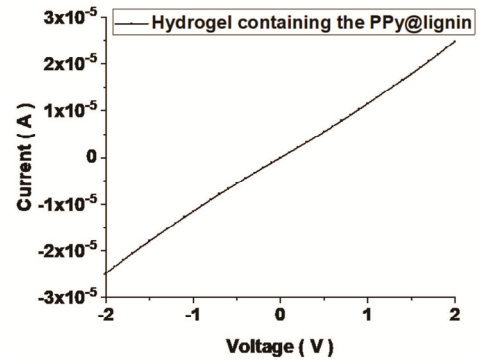


Figure 4. *I-V* relation obtained for the hydrogel containing the PPy@lignin hybrids on Au electrode.

가 나타나는데, 이는 리그닌 표면에 존재하는 O-H 그룹의 스트레칭(stretching)에 의해 나타나는 것이다. 표면에 폴리피롤이 형성되면 이 피크가 약해지는 것을 분명히 볼 수 있다. 그리고 폴리피롤@리그닌의 스펙트럼에서는 폴리피롤의 특징 피크들이 1300과 800 파수 근처에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 한편, 리그닌 스펙트럼의 베이스라인(baseline)은 상당히 평평한 것에 반하여, 폴리피롤@리그닌의 스펙트럼에서는 낮은 파수에서 베이스라인이 상당히 휘는 것을 볼 수 있는데, 이는 전도성 물질의 적외선 스펙트럼에서 자주 나타나는 현상이다. 이러한 점들을 고려해볼 때, 전도성 고분자인 폴리피롤이 리그닌의 표면에서 형성된 것으로 판단할 수 있다.

이렇게 얻어진 폴리피롤@리그닌 복합 소재를 아가로즈에 도입하여 하이드로젤을 형성하였다. 이 방법의 유용성 및 생체 적합성은 이전 논문에서도 확인되었다[9,10]. 따라서 얻어진 하이드로젤을 그대로 활용하였다. 이 하이드로젤을 건조하여 센서에 도입하는데, 가장 중요한 사항이 바로 적절한 전기전도성을 확보하는 것이다. 따라서 간단한 전기측정을 통하여 전기전도성의 존재를 확인하고자 시도하였다. Figure 4에서 보여주는 것처럼 옴(ohm)의 법칙에 의해서 가해진 전압과 전류 사이에 선형 관계가 이루어짐을 알 수 있었다. 선형 관계가 나타난다는 점은 옴의 법칙이 실현되고 있다는 사실을 나타내며, 실제 센서 측정에서는 절대적인 의미가 있는 것은 아니지만, 전기측정에 적합한 소재라는 것을 나타내어 준다. 전류의 값도 μA 수준으로 센서 성능 측정이 가능한 범위로 나타났다. 선형 그래프의 기울기인 저항값을 통해 전기전도도를 근사적으로 파악할 수는 있으나, 접촉 저항이 상당히 존재하는 현재의 상황에서 전기전도도 값을 구하는 것은 무의미하다. 그러나 전기 측정을 통한 센서 활용 가능성을 파악하는 것에는 부족함이 없다.

이제 다양한 전기 측정을 통해 얻어진 소재의 센서 매체물질로서의 활용 가능성을 타진해 보고자 한다. 먼저, 통상적으로 분석물질을 용액 형태로 도입하기 때문에, 여러 가지 극성을 지니는 용매들을 도입하여 먼저 테스트를 해 보았다. 극성이 없는 클로로폼(chloroform), 매우 약한 극성을 지니는 아세톤(acetone), 중간 극성의 에탄올(ethanol) 및 높은 극성의 증류수(distilled water)를 전극 위에 놓인 하이드로젤에 수십 마이크로리터(microliter) 정도 도입하였을 때 나타나는 전기적 반응을 Figure 5에 제시하였다. 그림에 나타나는 대로, 증류수를 도입하였을 때, 물 분자의 강한 쌍극자(dipole)에 의한 전하 전달/이동이 발생하여 전기적인 신호가 강하게 발생하는 것을 볼 수 있었다. 그 외에는 특별한 반응이 나타나지 않은 것을 알 수 있다. 따라서 증류수를 제외한 용매는 사용에 무리가 없음을 판단할 수 있었고, 본 연구에서

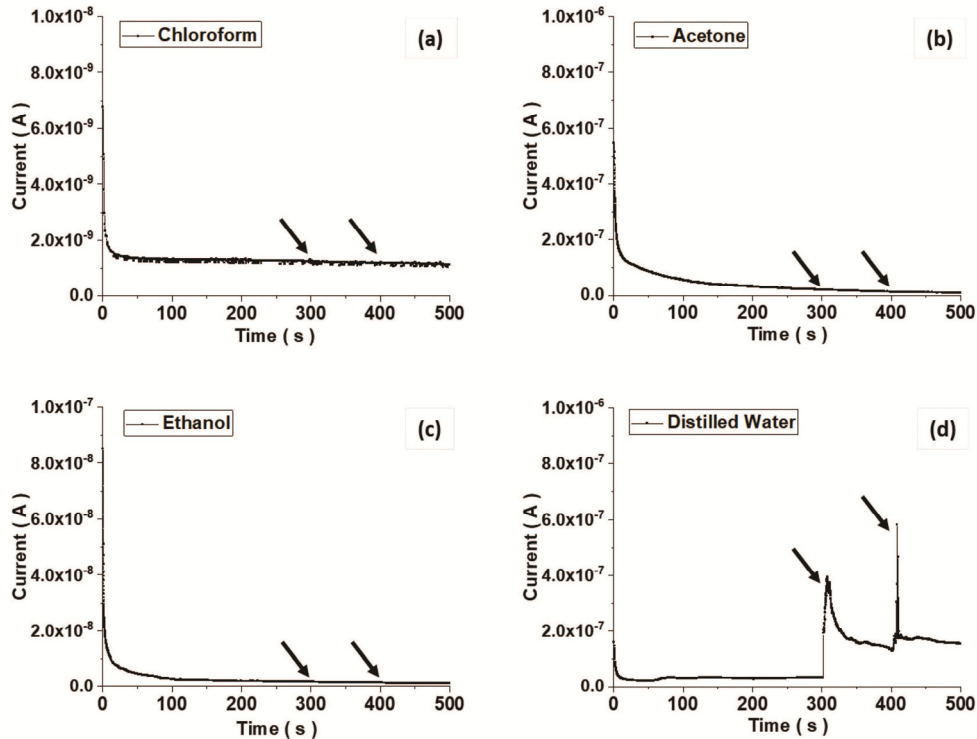


Figure 5. Electrical signals obtained after solvent addition on the hydrogel containing PPy@lignin hybrids.

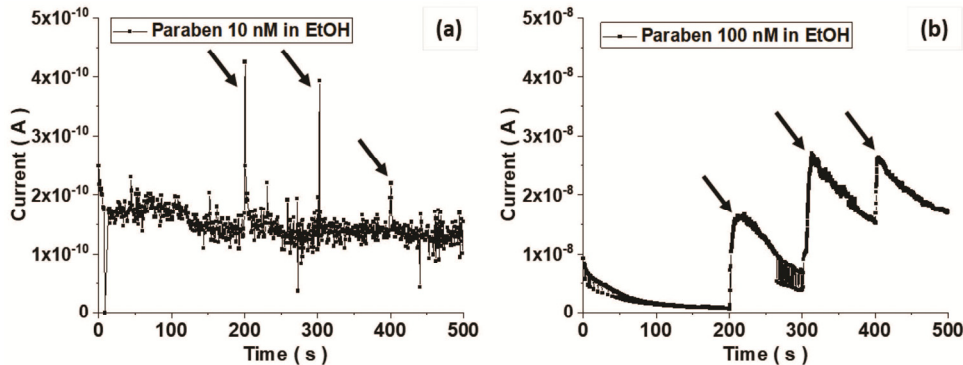


Figure 6. Sensing profiles obtained after analyte solution addition on the hydrogel containing PPy@lignin hybrids as a function of analyte concentration.

는 분석 물질을 잘 수용하는 에탄올을 주로 사용하였다.

에탄올에 일정한 농도의 메틸파라벤(methyl paraben) 용액을 방울 형태로 하이드로젤에 도입하여 센서의 신호를 고찰하였다. Figure 6에서 보듯이 10 nM 용액과 100 nM 용액을 도입하였을 때, 신호의 형태 및 전류 변화량이 상당히 다르게 나타나는 것을 볼 수 있었다. 직관적으로 보았을 때, 10 nM 용액을 투입할 때 전류의 변화량이 약 1 nA 수준이라면 100 nM 용액을 분석한 경우 10 nA 수준이다. 즉, 대략적으로 농도에 비례하는 수준에서 변화량이 나타난 것으로 판단할 수 있다. 이러한 추론은 대부분 적절한 것으로 받아들여진다. 특히, 얻어진 피크의 면적을 개략적으로 계산하고 이를 농도에 대응시켜보면 실제적으로 비례관계를 얻을 수 있다. 이에 대한 내용은 최근 다른 논문에서 언급되었다. 다만, 베이스전류의 값은 같은 하이드로젤을 이용하더라도 약간 달라질 수 있는 가능성이 항상 존재하므로, Figure 6에서 보여주는 시간의 변화에 따른 신호, 정전류를 가해준 상태에서의 실험, 전기화학적 실험(cyclic voltammetry)을 병행하는 것이 바람직하

다. 이 부분은 많은 실험을 필요로 하므로, 향후 다른 논문에서 보고하기로 한다.

이 실험에서 주의해야 할 것으로 바로 위에서 언급한 것을 포함하여 다양한 오차 변수가 실험에서 발생할 수 있다는 점이다. 이 맹점을 보완하기 위해서 본 연구에서는 리그닌에 의한 분석 물질의 흡착 효과를 교차 검증하였다. 즉, 분석 물질의 일부가 리그닌에 의해서 포획되거나 흡착되어 사라진다면 Figure 6에서 보여주는 분석 물질의 농도 대 전류값 변화의 관계가 매우 모호해질 가능성이 있다. 따라서 리그닌에 의해서 포획/흡착되는 분석 물질의 양이 매우 적거나 무시할 수준이라면 위의 관계는 비교적 상관성이 높다고 볼 수 있다. 따라서 리그닌에 의한 메틸파라벤 흡착효과를 자외선 분광기로 고찰하여 Figure 7에 제시하였다. 리그닌은 자외선에 반응하지 않으며(붉은색) 메틸파라벤(검은색)과 리그닌과 메틸파라벤을 섞은 용액(파란색)의 자외선 스펙트럼에 차이가 거의 없으므로 흡착 효과는 무시할 수준이라는 것을 알 수 있었다.

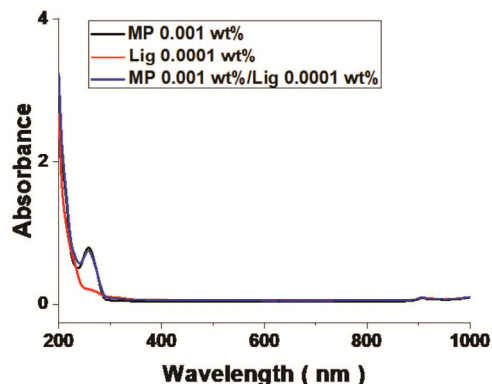


Figure 7. UV spectra of methyl paraben, lignin, and their mixture.

4. 결 론

본 연구에서는 대량으로 산출되나 활용도가 떨어지는 목질 리그닌의 새로운 활용도인 센서 응용 가능성을 실험적으로 타진해 보았고, 결과적으로 가능성이 충분하다는 결론에 도달하였다. 특히, 전도성을 부여하는 폴리피롤 코팅을 통해 매우 안정적이고 섬세한 센서 소재의 제조가 가능하다는 점을 알 수 있었다. 이를 하이드로젤에 도입하여 생체적합성이 개선된 소재를 확보할 수 있었으며, 전기전도성을 부여하는 것도 가능하다는 점을 검증하였다. 특히, 편리한 전기적 분석을 통해서도 분석 물질의 검출이 가능하였으며, 이를 조금 더 복합적인 분석법으로 연구하면 더욱 좋은 정보를 제공할 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구는 간과되고 있는 여러 가지 소재의 활용에 대하여 관심을 환기시키고 동시에 유용한 정보를 제공해 줄 것으로 기대된다.

감 사

본 연구에 대한 재정 지원은 교육부 주관인 한국연구재단 이공계인 기초연구 지원사업을 통하여 이루어졌습니다(NRF-2019R1F1A1058571).

References

1. V. K. Thakur, M. K. Thakur, P. Raghavan, and M. R. Kessler, Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: A review, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2**, 1072-1092 (2014).
2. Q. Fu, Y. Chen, and M. Sorieul, Wood-based flexible electronics, *ACS Nano*, **24**, 3528-3538 (2020).
3. J. Bae, K. Shin, O. S. Kwon, Y. Hwang, J. An, A. Jang, H. J.

Kim, and C.-S. Lee, A succinct review of refined chemical sensor systems based on conducting polymer-cyclodextrin hybrids, *J. Ind. Eng. Chem.*, **79**, 19-28 (2019).

4. J. Bae, Identification of toxic chemicals using polypyrrole-cyclodextrin hybrids, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 186-189 (2019).
5. K. H. Kim, S. H. Lee, S. E. Seo, J. Bae, S. J. Park, and O. S. Kwon, Ultrasensitive stress biomarker detection using polypyrrole nanotube coupled to a field-effect transistor, *Micromachines*, **11**, 439 (2020).
6. Q. Wang, X. Pan, C. Lin, D. Lin, Y. Ni, L. Chen, L. Huang, S. Cao, and X. Ma, Biocompatible, self-wrinkled, antifreezing and stretchable hydrogel-based wearable sensor with PEDOT:sulfonated lignin as conductive materials, *Chem. Eng. J.*, **370**, 1039-1047 (2019).
7. N. X. D. Mai, J. Bae, I. T. Kim, S.-H. Park, G. W. Lee, J. H. Kim, D. Lee, H. B. Son, Y. C. Lee, and J. Hur, A recyclable, recoverable, and reformable hydrogel-based smart photocatalyst, *Environ. Sci. Nano*, **4**, 955 (2017).
8. J. Bae and J. Hur, Synthesis and characterization of thermo-reversible conductive hydrogel toward smart electrodes, *Sci. Adv. Mater.*, **8**, 176-179 (2016).
9. Y. Hwang, J. Y. Park, O. S. Kwon, S. Joo, C.-S. Lee, and J. Bae, Incorporation of hydrogel as a sensing medium for recycle of sensing material in chemical sensors, *Appl. Surf. Sci.*, **429**, 258-263 (2018).
10. S. Kim, W.-K. Oh, Y. S. Jeong, J.-Y. Hong, B.-R. Cho, J.-S. Han, and J. Jang, Cytotoxicity of, and innate immune response to, size-controlled polypyrrole nanoparticles in mammalian cells, *Biomaterials*, **32**, 2342-2350 (2010).

Authors

Sun Young Park; Ph.D. Student, Graduate School of Hygiene and Aesthetic, Dongduk Women's University, Seoul 02748, Republic of Korea; hoy0610@naver.com

Soyeon Park; Undergraduate Student, Department of Applied Chemistry, Dongduk Women's University, Seoul 02748, Republic of Korea; psyo3o1112@gmail.com

Hye Jun Kim; Undergraduate Student, Department of Applied Chemistry, Dongduk Women's University, Seoul 02748, Republic of Korea; hyejunkim0925@gmail.com

Youngeon Im; Ph.D. Student, Graduate School of Hygiene and Aesthetic, Dongduk Women's University, Seoul 02748, Republic of Korea; iys744@naver.com

Joonwon Bae; Ph.D., Associate Prof., Graduate School of Hygiene and Aesthetic, Dongduk Women's University, Seoul 02748, Republic of Korea; joonwonbae@gmail.com