

## 폴리아민 나노 복합체를 이용한 고분자-실리카 복합체 입자 합성

김동영<sup>1</sup>, 서준희<sup>1</sup>, 이병진<sup>1</sup>, 강경구<sup>2,\*</sup>, 이창수<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>충남대학교 공과대학 응용화학공학과

34134 대전광역시 유성구 대학로 99

<sup>2</sup>동의대학교 공과대학 화학공학과

47340 부산광역시 부산진구 엄광로 176

(2021년 2월 25일 접수; 2021년 3월 25일 수정본 접수; 2021년 3월 29일 채택)

## Synthesis of Polymer-Silica Hybrid Particle by Using Polyamine Nano Complex

Dong-Yeong Kim<sup>1</sup>, Jun-Hee Seo<sup>1</sup>, Byungjin Lee<sup>1</sup>, Kyoung-Ku Kang<sup>2,\*</sup>, and Chang-Soo Lee<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University

99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Dong-Eui University

176 Eomgwangno, Busanjin-gu, Busan 47340, Republic of Korea

(Received for review February 25, 2021; Revision received March 25, 2021; Accepted March 29, 2021)

### 요 약

본 연구는 무기 실리카 껍질(shell)과 유기 고분자 코어(core)로 구성된 매우 균일한 유-무기 복합체 입자 제조의 방법에 관한 것이다. 먼저, 미세유체 기술을 이용하여 균일한 크기를 지니는 유기 고분자 코어 입자를 제조하였다. 코어 입자의 제조 과정에서 코어 입자의 제조 과정에서 광 경화성 유기 물질이 포함된 분산상과 연속상의 유속을 독립적으로 제어함으로써 균일한 액적을 형성하였다. 액적이 형성되고 동시에, 미세유체 채널의 말단에서 자외선 조사에 의해 액적이 광중합 되어 코어 입자로 형성된다. 더불어, 폴리아릴아민 하이드로클로라이드(polyallylamine hydrochloride, PAH)와 인산 이온(phosphate ion)으로 구성된 나노 복합체는 최적화된 pH 조건에서 수소결합과 정전기적 인력 같은 강력한 상호작용을 통해 코어 입자에 코팅된다. 폴리아민 나노 복합체에 존재하는 PAH 주쇄의 아민 그룹들은 규산(silicic acid)의 축합(condensation) 반응을 촉매하여, 코어 입자 표면의 실리카 나노입자 성장을 시킬 수 있었다. 따라서, 본 방법을 통해 유기 코어에 무기 실리카 나노입자로 코팅된 유-무기 복합체 입자를 제조할 수 있었다. 최종적으로, 본 연구에서 제시한 방법은 보다 온화하며 환경친화적인 조건 하에서 단 시간 내에 유-무기 복합체 입자를 합성할 수 있으며, 다양한 모양과 크기를 갖는 코어 입자에 적용되어 넓게 활용될 수 있다.

주제어 : 유-무기 복합체 입자, 미세유체, 실리카 나노입자

**Abstract :** This study demonstrates a new method for the synthesis of organic-inorganic hybrid particles composed of an inorganic silica shell and organic core particles. The organic core particles are prepared with a uniform size using droplet-based microfluidic technology. In the process of preparing the organic core particles, uniform droplets are generated by independently controlling the flow rates of the dispersed phase containing photocurable resins and the continuous phase. After the generation of droplets in a microfluidic device, the droplets are photo-polymerized as particles by ultraviolet irradiation at the ends of microfluidic channels. The core particle is coated with a nano complex composed of polyallylamine hydrochloride (PAH) and phosphate ion (Pi) through strong non-covalent interactions such as hydrogen bonding and electrostatic interaction under optimized pH conditions. The polyamine nano complex rapidly induces the condensation reaction of silicic acid through the arranged amine groups of the main chain of PAH. Therefore, this method enabled the preparation of organic-inorganic hybrid particles coated with inorganic silica nanoparticles on the organic core. Finally, we demonstrated the synthesis of organic-inorganic hybrid particles in a short time under ambient and environmentally friendly conditions, and this is applicable to the production of organic-inorganic hybrid particles having various sizes and shapes.

**Keywords :** Organic-inorganic hybrid particle, Silica nanoparticle, Microfluidics

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: rhadum@cnu.ac.kr, kyukukang@deu.ac.kr; Tel: +82-42-821-5896; Fax: +82-42-822-8995

doi: 10.7464/ksct.2021.27.2.115 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서론

유-무기 복합 소재(organic-inorganic hybrid materials)는 일반적으로 분자 수준에서 유기물과 무기물의 화학결합을 포함하여 수소결합 및 정전기적 인력 등의 다양한 상호작용들에 의하여 생성된다. 또한, 유기 소재와 무기 소재 모두의 특성을 동시에 가질 수 있기 때문에 기능 소재로서 관심과 가치가 날로 높아지고 있다[1-4]. 특히, 무기물에 기인하는 물리적 강성과 열 안정성 향상 그리고 유기물에 기인하는 유연성 및 가공성과 같은 상호보완적인 특성 향상에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

다양한 형태와 구조를 갖는 유-무기 복합 소재 중에서 나노입자가 표면에 도입된 소재는 비약적으로 향상된 부피에 대한 표면적 비율을 갖는다. 특히, 유-무기 복합 소재에 사용되는 무기 입자 가운데 실리카는 우수한 생체 적합성과 낮은 독성을 가지며, 동시에 다른 무기물질과 비교하여 다양한 입자상의 제어가 가능한 합성 방법들이 존재하기 때문에 상대적으로 적용이 용이하다[5-8]. 이러한 실리카 나노입자의 장점들은 콜로이드, 캡슐 소재, 촉매 지지체 및 약물 전달 물질 매개체 등과 같은 다양한 분야에서의 활용이 증가하고 있다[9-15]. 최근까지 실리카 나노입자가 이종의 유기 입자 표면에 코팅된 유-무기 복합 재료의 다양한 합성 방법이 보고되어왔다[16-18]. 하지만 기존의 합성법들은 몇 가지 공통된 특징을 갖는다. 대부분의 실리카 나노입자 코팅은 이는 기존의 실리카 나노입자 합성과 동일한 과정을 포함하기 때문에 산성 혹은 염기성 분위기에서 진행되며, 생물 독성을 갖는 유기용매나 유기 화학물질을 사용한다. 또한 이질적인 두 물질인 코어 입자와 코팅된 실리카 나노입자의 부착력이 부족하여 낮은 기계적 강도를 가질 가능성이 높다. 이는 코팅층의 크랙이나 박리로 발전할 가능성이 높기 때문에, 코어의 노출과 이에 의한 코어 물질의 손상은 물론이며, 다양한 분야에 응용하는 데 있어 커다란 잠재적 제약으로 작용할 가능성이 높다. 여기에, 입자의 추적 관찰 및 사용 후 회수가 용이한 마이크로미터 크기의 입자의 경우에는 나노미터 크기의 코어-셸(core-shell) 나노입자 제조와 비교하여 코팅층의 균일성 확보가 어렵다.

실리카 나노입자의 합성법이 갖는 이런 문제점을 극복하기 위하여, 보다 환경친화적인 물질을 가지고 온화한 공정 조건에서 수행되는 생체모방(biomimetic) 실리카 입자의 합성들이 보고되고 있다[19-22]. 이 같은 바이오미메틱 접근법(biomimetic approach)은 일반적으로 해양 생물체 내에서 폴리아민(polyamine) 잔기들이 포함된 단백질 또는 고분자를 사용하여 실리카 구조체의 형성과정을 모방하는 방법이다. 아민 그룹이 다량으로 반복된 형태를 갖는 고분자(polymer)는 실리카를 형성하는 촉매 작용을 통하여, 온화한 조건 하에서 규산(silicic acid) ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ )을 빠르게 실리카 입자로 전환한다[23-25]. 또한 안정적인 실리카 코팅을 위해서, 유기 코어의 표면에 무기 나노입자의 친화성을 증대할 수 있는 접근법들이 제안되어 왔다. 예를 들어, 정전기적 인력을 높이기 위해 가수분해를 진행하거나 양 친매성(amphiphilic) 분자를 코어 표면에 처리하여 반 데르 발스 힘(van der waals force), 수소 결합(hydrogen bonding) 및 쌍극자-쌍극자

상호작용(dipole-dipole interaction)을 통해 화학적 친화성을 증가시키는 방법들이 있다.

본 연구에서는 실리카 나노입자를 코어 입자 표면에 균일하게 코팅하여 유-무기 복합체 입자를 보다 환경친화적인 조건에서 제조하였다. 코어 입자와 실리카 코팅층 간의 상호작용을 극대화하기 위해 실리온 함유 고분자 입자를 코어 입자로 사용하였다. 액적 기반 미세유체 장치에서 광중합을 통해 제작된 코어 입자는 높은 단 분산성을 가지며, 유속 조절을 통해 크기가 자유롭게 조절할 수 있었다. 그리고 보다 온화하며 환경친화적인 조건에서 코어 입자의 표면에 실리카 나노입자를 생성시키기 위해, 다량의 아민 그룹을 포함하는 고분자인 폴리아민 나노 복합체를 활용하여 실리카 나노입자를 합성하는 바이오미메틱 접근법(biomimetic approach)을 이용하였다. 코어 입자와 폴리아민 나노 복합체 간의 결합은 정전기적 인력과 수소결합 같은 상호작용을 유도하여 코어 입자 표면에 안정적으로 도입하였다. 최적화된 조건에서 코어 입자 표면에 균질하게 코팅된 폴리아민 나노 복합체는 실리카 나노입자를 형성하는 생체모방(biomimetic) 촉매로 사용되었다. 최종적으로, 규산(silicic acid)의 첨가를 통해 온화한 조건에서 빠르게 유-무기 복합체 입자를 합성하였다. 바이오미메틱 접근법(biomimetic approach)을 통하여 코어 입자 표면에 형성된 실리카 나노입자는 적외선 분광 분석과 전자 현미경 분석을 통해 확인하였으며, 코어 입자의 표면 노출 없이 광범위하고 치밀한 형태로 생성되었다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 재료

미세유체 장치를 제작하기 위하여 SU-8 3050 감광제와 현상제 용액은 Microchem (MA, USA)에서 구매하여 사용하였으며, 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS)은 Dow Corning Sylgard 184를 구입하여 사용했다. 액적을 형성하기 위하여 사용된 poly (vinyl alcohol) (PVA, 87-89%, 13,000-23,000 Da), 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate (TPM, 98%) 그리고 2-hydroxy-2-methylpropiophenone (Darocur 1173)과 세척용으로 사용한 에탄올(ethanol, absolute grade), silicic acid를 제조하기 위해 사용된 tetramethyl orthosilicate (TMOS, >99.0%), 폴리아민 나노 복합체의 제조에는 polyallylamine hydrochloride (PAH, ~17,500 Da, ~188 amines/chain), potassium phosphate dibasic (reagent grade, ≥ 98.0%) 그리고 sodium hydroxide (NaOH, ≥ 98.0%), hydrochloric acid (HCl, 37%)는 Sigma-Aldrich chemicals (MO, USA)에서 구매했다. 액적의 분산상 증하인인 1,10-Decanediol dimethacrylate (DDMA)는 Polyscience (Warrington, PA, USA)에서 구매했다. 코어 입자 표면에 도입된 기능기의 가수분해를 위해 사용된 암모니아 수용액( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25% solution in water)은 Acros Organics (Morris Plains, NJ, USA)에서 구매했다.

### 2.2. PDMS 기반 미세유체 장치의 제작

미세유체 장치는 통상의 소프트리소그래피(softlithography)

기술을 사용하여 제작한다. 마스터 몰드는 실리콘 웨이퍼와 SU-8으로 포토리소그래피(photolithography) 공정을 이용하여 SU-8이 80 μm 높이가 되도록 제작되었다. PDMS 전구체와 가교제를 10:1의 비율로 혼합한 혼합물을 제작된 마스터 몰드 위에 부은 후에 65 °C에서 12 h 동안 가교 시킴으로써 미세유체 장치 상판을 제작하였다. 이후 미세유체 장치 상판에 직경 1.5 mm 크기의 유체 주입 구멍을 뚫고, PDMS를 유리에 얇게 코팅하여 제작된 하판과 산소 플라즈마 처리를 통해 붙여 최종 미세유체 장치를 제작하였다.

### 2.3. 실리콘 함유 고분자 코어 입자의 합성

분산상은 광중합이 가능한 단량체인 TPM과 DDMA를 7:3의 부피 비율로 혼합하고 광개시제로서 Darocur 1173를 5 vol%가 되도록 제조한 혼합물을 사용하였다. 연속상은 2 wt%의 PVA가 혼합된 수용액을 사용하였으며, 분산상과 연속상은 각각 tygon 튜브를 통해 미세유체 장치에 주입하였다. 단분산성의 액적을 형성시키기 위해 미세유체 장치 내의 유속은 시린지 펌프(Harvard Apparatus, PHD 2000 series)를 통해 정밀하게 조절되었다. 미세유체 장치 내의 교차 채널에서 연속상에 의해 형성된 액적은 출구 부분에서 330 ~ 380 nm 파장대의 자외선(100 W HBO mercury lamp)을 사용하여 광중합 되어 코어 입자로 형성되었다. 형성된 코어 입자의 계면에 물리 흡착되어 있을 가능성이 있는 PVA와 잔여 미반응 단량체를 제거해 주기 위해 에탄올을 사용해 3번씩 세척하였다. 최종 세척된 입자들은 8.65 mL의 에탄올 용액에 분산시켜준 뒤 1.35 mL의 NH<sub>4</sub>OH 수용액을 첨가하여 가수분해 과정을 1 h 동안 진행하였다. 가수분해 과정을 거친 코어 입자는 수거하여 다시 에탄올을 사용해 3번씩 세척해준 뒤 3차 증류수에 분산시켜 저장하였다.

### 2.4. 폴리아민 나노 복합체 제작

폴리아민 나노 복합체는 PAH와 인산 이온(phosphate ion)의 혼합을 통해서 제작된다. 4 mg mL<sup>-1</sup>의 PAH 수용액을 10 mL vial에 3 mL 먼저 주입하고 교반을 진행하면서 21.2 mM의 인산 이온을 3 mL를 천천히 주입하였다. 인산 이온을 주입한 동시에 혼합용액의 색이 불투명하게 변화하는 현상을 확인한 후 30분 동안 교반을 통해 안정화 과정을 거쳤다. 안정화 과정이 종료된 후 고농도의 HCl, NaOH를 이용하여 부피 변화를 최소화하면서 pH 8로 맞추어 준 후, 다시 안정화를 위해 약 30분 동안 추가로 교반하여 제작하였다.

### 2.5. 유기-무기 복합체 입자 합성

가수분해된 코어 입자가 담겨있는 0.5 mL 용액에 폴리아민 나노 복합체 3.5 mL를 투입하여 200 rpm에서 1 h 동안 교반하였다. 동시에, 1 mM의 HCl 수용액에 TMOS의 농도가 1 M이 되도록 준비하고 약 1 h 동안 교반 하여 silicic acid를 제조하였다. 상호작용을 통해 결합된 코어 입자와 폴리아민 나노 복합체가 담겨있는 수용액에 규산(silicic acid)이 100 mM이 되도록 첨가하고 30분 동안 교반 하여 유기-무기 복합체 입자를 합

성하였다. 교반이 끝난 후 가라앉은 마이크로 입자를 제외한 상층액을 제거하고 에탄올을 추가하는 세척 과정을 4회 반복 진행하였다.

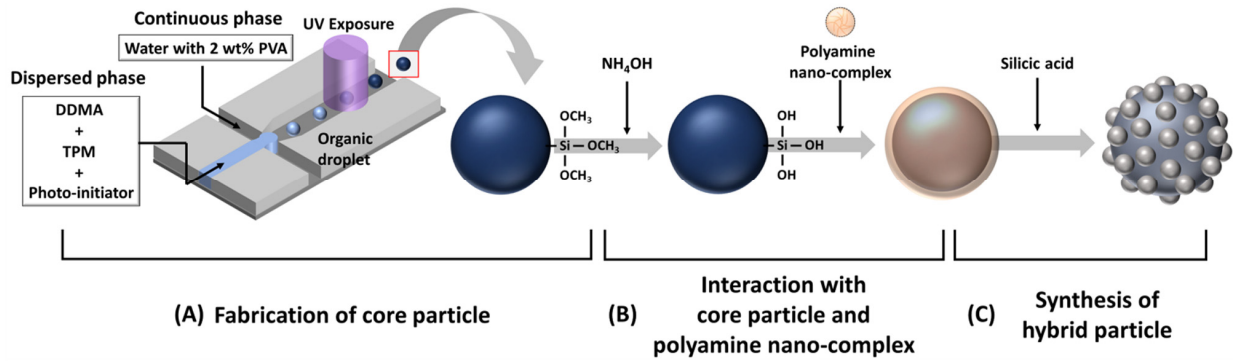
### 2.6. 특성분석

광학 및 형광 이미지는 형광 현미경(Nikon eclipse TE2000-u, Nikon, Japan)과 CCD 카메라(Coolsnap, Roper Science, USA)로 촬영하였다. 촬영된 이미지는 Image-pro plus (Media cybernetics, CA, USA)를 이용하여 분석하였다. 입자의 표면을 확인하기 위해서 입자 표면 이미지는 전자 현미경 cold-type field emission scanning electron microscopy (S-4800, Hitachi, Japan)로 촬영되었다. 폴리아민 나노 복합체의 크기를 확인하기 위해서 dynamic light scattering analysis (ELS-Z series, Otsuka Electronics, Japan)로 분석하였으며, 표면 전하는 zeta potential measurements (Litesizer 500, Anton Paar, Austria)로 분석되었다. 각 과정에서 형성된 입자의 화학적 특성을 파악하기 위해서 감쇠전반사(attenuated total reflectance, ATR)이 장착된 FT-IR spectrometer (VERTEX 80v, Bruker, USA)로 분석하였다.

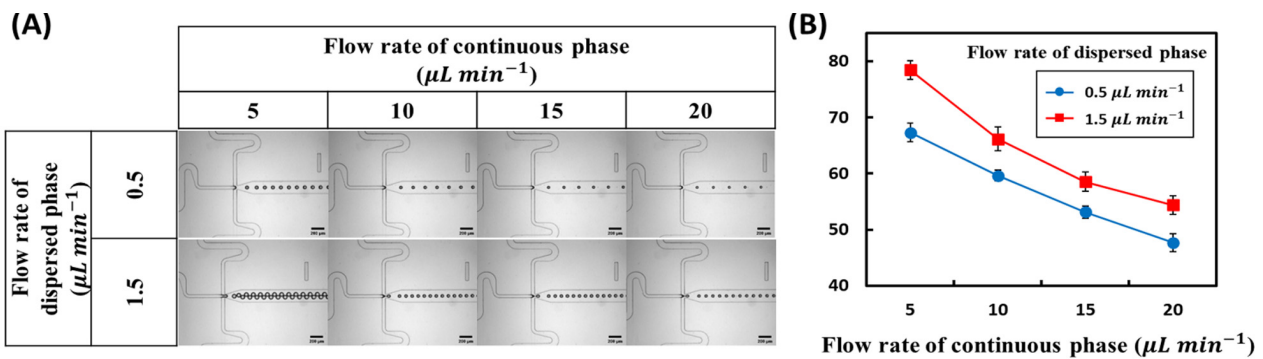
## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 유기-무기 복합체 입자를 합성하기 위한 과정은 1) 코어 입자의 제조, 2) 코어 입자 표면 상에 폴리아민 나노 복합체 코팅 그리고 3) 실리카 나노입자의 합성으로 총 3가지 단계로 나뉜다(Figure 1). 코어 입자는 액적 기반 미세유체 장치 내에서 TPM, DDMA 그리고 광개시제로 이루어진 단 분산성 액적으로 형성된 후 광중합을 통해 간단하게 제작되었다. 제조된 코어 입자의 표면은 TPM에 존재하는 silicon ethoxy group이 기능화되어 있다(Figure 1(A))[18]. 코어 입자와 폴리아민 나노 복합체 간의 친화력을 향상시키기 위하여 입자 표면의 silicon ethoxy group은 가수분해를 통하여 silanol group (Si-OH)으로 개질하였다[18]. 폴리아민 나노 복합체는 silanol group으로 개질된 표면을 갖고 있는 가수분해된 코어 입자와 정전기적 인력과 수소 결합을 통해 상호작용하며 결합된다(Figure 1(B))[26,27]. 마지막으로, 실리카의 전구체인 silicic acid를 첨가함으로써 코어 입자 표면 상에 코팅된 폴리아민 나노 복합체에 의하여 입자의 표면에서 실리카 나노입자가 성장하고, 유기-무기 복합체 입자가 최종적으로 형성된다(Figure 1(C)).

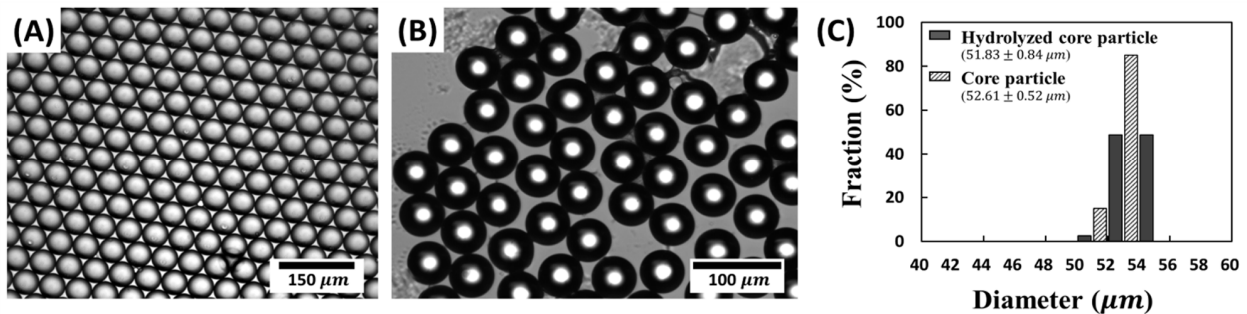
코어 입자는 액적 기반의 미세유체 장치를 사용하여 제조하였다[28-32]. Figure 2는 다양한 조작 조건 하에서 미세유체 장치 내에서의 액적 생성과 그 크기를 나타낸다. PDMS 표면을 친수성으로 개질함으로써 미세유체 채널 내에서 형성된 액적이 연속상에 의해 완벽하게 둘러 쌓이게 설계하였다. 이로 인해 미세유체 장치 내에서 생성되는 액적은 모든 유속 조건에서 안정적인 dripping 현상이 관찰된다. 또한, 액적의 크기는 광학 현미경을 통하여 확인한 바와 같이 분산상과 연속상의 유속에 따라 자유롭게 조절이 가능하였다(Figure 2(A)). 액적의 크기는 연속상의 유속이 감소할수록, 분산상의 유속이 증가할수록 크기가 커진다. 또한, 모든 흐름 조건에서 4% 이내의 변동계수



**Figure 1.** The schematic illustration of fabrication for inorganic-organic hybrid particle. (A) Fabrication of core particle in droplet-based microfluidic system, (B) Interaction with core particle and polyamine nano complex by using electrostatic interaction and hydrogen bonding, (C) Synthesis of inorganic-organic hybrid particle in ambient condition.



**Figure 2.** Generation of droplets and control of the size in droplet-based microfluidic system. (A) Bright-field images and (B) quantification of the droplet size with varying flow rate of the dispersed and the continuous phase.

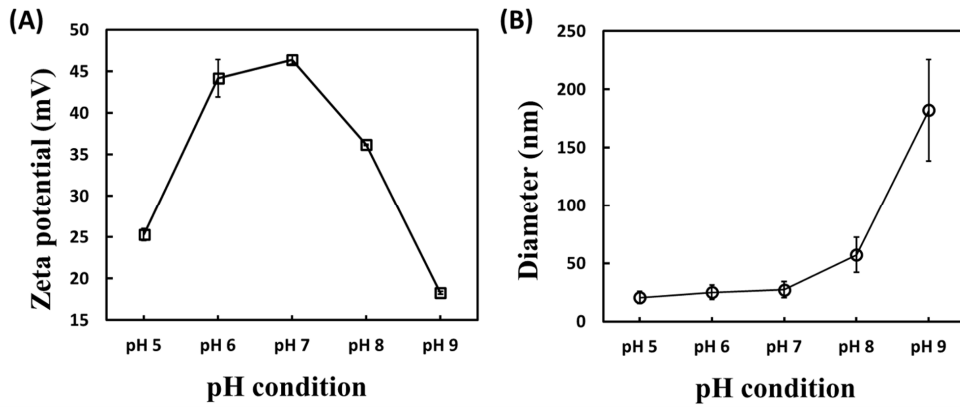


**Figure 3.** Optical images and quantitative analysis of core particle (A) Harvested photo-polymerized particles, (B) Hydrolyzed core particles. (C) Quantification of the size of core particles and hydrolyzed core particles.

(Coefficient of Variation, CV) 값을 가지며, 이는 모든 유속 조건에서 액적의 단분산성이 유지됨을 나타낸다(Figure 2(B)).

Figure 3은 제조된 코어 입자와 가수분해 과정을 거친 입자의 형상과 크기를 나타낸다. 액적 기반의 미세유체 채널 내에서 광중합 반응을 이용하여 제조한 코어 입자는 수거한 후 광학 현미경을 통해서 확인할 수 있듯이 52.61  $\mu\text{m}$  정도의 크기로 매우 균일한 크기를 갖는다. 가수분해된 코어 입자의 형상과 크기는 3차 증류수에 분산된 상태에서 광학 현미경을 통해 관찰하였다. 수용액 내에서 발생하는 팽윤 현상은 관찰되지 않았으며, 가수분해된 코어 입자의 평균 직경은 51.83  $\mu\text{m}$  정도로 기존 코어 입자와 크기가 매우 유사하였다.

유-무기 복합체 입자의 제조과정에서 표면의 실리카 나노입자의 성장은 코어 입자의 표면 상에 도입된 폴리아민 나노 복합체와 깊게 연관된다. Silanol group을 갖는 가수분해된 코어 입자와 나노 복합체는 수소결합과 정전기적 인력을 통하여 서로 강한 상호작용이 가능하다. 일반적으로 가수분해에 의하여 생성된 silanol group의 hydroxyl group (-OH)은 수소결합을 형성할 수 있다는 것은 잘 알려져 있다[33]. 그리고 약산성(Lewis acid)의 특성을 띠며, 매질이 중성 또는 염기성일 경우에 hydroxyl group의 탈 양성자화(deprotonation)로 인하여 약한 음전하를 띄고 있는 상태가 된다[34]. 이는 hydroxyl group이 수소결합 이외에 정전기적 인력을 가질 수도 있다는 것을 의미한다. 또

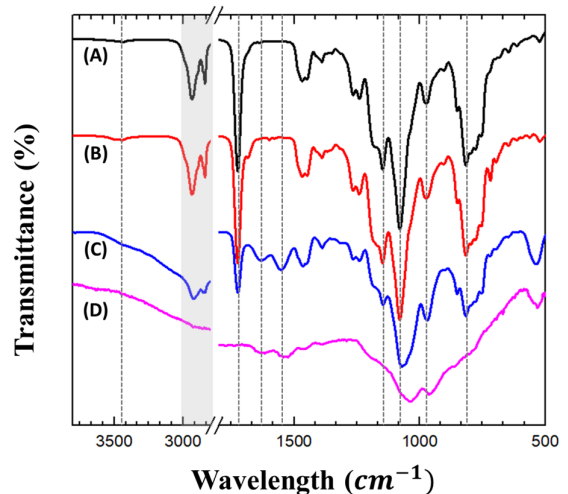


**Figure 4.** Quantified analysis of PAH-phosphate ion nano-complex according to pH condition. (A) Zeta potential of polyamine nano-complex. (B) Size analysis of polyamine nano-complex by DLS measurement.

한, 코어 입자와 폴리아민 나노 복합체의 정전기적 인력 형성은 나노 복합체의 표면 전하 분석을 통하여 유추가 가능하다. Figure 4는 pH가 5에서 9까지의 변화함에 따른 폴리아민 나노 복합체의 표면전하와 응집에 의한 입자크기의 변화를 나타낸다. 일반적으로 PAH의 주쇄에 포함된 아민 그룹은 pH에 따라서 양성자화(protonation)와 탈 양성자화(deprotonation) 경향을 가지며, 이러한 특성은 표면전하에 변화를 초래한다. 측정된 표면전하는 약산성에서 약알칼리성 구간 전체에 걸쳐서 양전하를 띠고 있다. 하지만, 중성인 pH 7 부근을 경계로 그 세기는 낮아진다(Figure 4(A)). 이러한 경향을 나타내는 이유는 pH 변화에 의한 PAH와 인산 이온의 이온화 정도의 차이에서 비롯된다. PAH의 pKa 값은 약 9 정도로 알려져 있다. 하지만 pH 7에서 이온화 정도는 대략 70% 수준이고, pH가 증가함에 따라 급격하게 감소한다[35]. 반면에 다양한 인산 이온의 화학종들 중에서 PAH와 상호작용이 가능한  $\text{HPO}_4^{2-}$ 의 분율이 pH 5에서 9범위 사이에서 지속해서 증가한다[36]. 따라서, 약산성의 조건에서는 증가하는  $\text{HPO}_4^{2-}$ 의 분율에 따라서 나노 복합체당 PAH의 양이 많아지면서 표면 전하가 증가하게 된다. 하지만 pH 7부터 다량의  $\text{HPO}_4^{2-}$ 가 존재함에도 불구하고 PAH의 이온화 정도가 급격하게 감소함에 따라 표면 전하가 감소하는 경향을 보인다. DLS 분석을 결과는 나노 복합체의 표면전하의 변화로 인한 수용액에 용해된 폴리아민 나노 복합체의 응집현상을 나타낸다(Figure 4(B)). pH 5 조건에서는 나노 복합체의 크기는 약 20 nm의 크기를 가지며 높은 단 분산성을 갖는다. 이는 나노 복합체가 수용액 상에서 별다른 응집이 없는 안정한 상태로 존재한다는 것을 나타낸다. 또한 수용액 상에 존재하는 나노 복합체의 양전하에 의하여 서로 반발력을 갖는다는 것을 보여준다. 반면에 pH 9인 약알칼리성 수용액에서는 나노 복합체의 크기는 급격하게 증가한다. 동시에 입자크기의 산포 역시 증가한다. 이는 매질이 약알칼리성으로 변화하면서 PAH의 아민 그룹이 탈 양성자화가 진행되고 인산 이온과 상호작용이 약해지면서 PAH 간의 응집 현상이 발생하는데 기인한다[37]. 이 두 결과는 나노 복합체의 응집 현상이 PAH의 표면 전하의 변화에 의하여 PAH와 인산 이온 사이의 상호작용에 영향을 미치며, 수용액 상의 응집과 탈 응집을 야기하는 것을 보여준다.

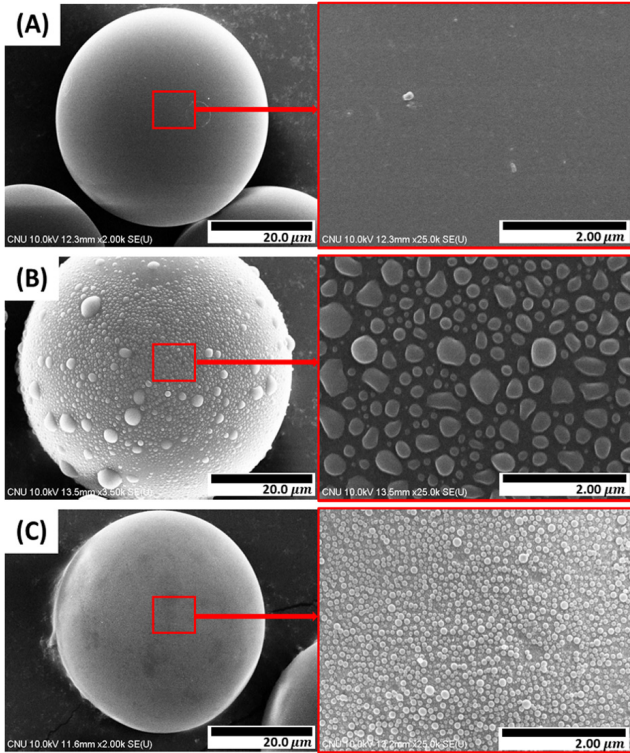
강한 정전기적 인력은 가수분해된 코어 입자와 폴리아민 나노 복합체 간의 안정적인 상호작용을 유도할 수 있다. 따라서, 가수분해된 코어 입자 표면의 silanol group과 나노 복합체 간의 표면 전하에 변화를 줄 수 있는 pH를 조절하여 안정적인 자가조립을 구현하기 위한 최적의 pH는 다음과 같이 결정하였다. 1) 유기 코어 입자가 음전하를 띄며 2) 폴리아민 나노 복합체는 양의 전하를 띄고 3) 코어 입자에 도입되는 폴리아민 나노 복합체의 균일성을 확보하는 조건을 탐색하였다. pH가 8보다 낮은 수용액은 코어 입자의 silanol group에서 탈 양성자화 경향이 미미하며, pH 9 이상의 수용액은 나노 복합체의 크기가 매우 불균일한 것을 확인하였다. 상기의 3가지의 조건을 모두 만족하는 용액의 pH 조건은 pH 8이며, 이후 실험 과정에서 모든 용액의 pH를 동일하게 맞추어 실험을 진행하였다.

Figure 5는 각 과정에서 얻어지는 입자들의 적외선 분광 분석 결과이다. 광중합을 통해 형성된 코어 입자는 TPM과 DDMA 같은 단량체 등의 acrylate group에 존재하며  $1620\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 C=C 결합 피크가 발견되지 않았다(Figure 5(A)). 반면에, 일반적으로,  $1715\text{ cm}^{-1}$ 에서 C=O 결합을 나타내는 피크가



**Figure 5.** FT-IR spectra of (A) Core particle, (B) Hydrolyzed core particle, (C) Core particle assembled with polyamine nano complex, and (D) inorganic-organic hybrid particle.





**Figure 6.** Analysis of the surface morphology of the particle. SEM image of (A) core particle, (B) core particle with polyamine nano complex, and (C) inorganic-organic hybrid particle, respectively. The enlarged images indicate the surface morphology and shape.

1725  $\text{cm}^{-1}$ 로 이동되어 발견되었다[38]. 이는 두 단량체가 광중합이 진행됨에 따라 탄소 이중결합이 단일결합으로 변화하면서 피크가 이동된 것으로, 안정적인 광중합이 이루어진 것을 의미한다(Figure 5(A)). 또한, 코어 입자의 스펙트럼은 TPM과 DDMA의 도입을 나타내는 특징적인 피크를 가진다. 코어 입자를 구성하는 TPM의 silane group에 존재하는 Si-O 결합은 1080, 1150 그리고 960  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크를 통해 확인 가능하며, 800  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크는 Si-C 결합을 나타낸다[39,40]. 또한, DDMA에 존재하는 지방족 탄화수소 사슬의 피크는 2840  $\text{cm}^{-1}$ 과 2935  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크를 통해서 확인 가능하다. 이를 통해 광중합을 이용해 제작된 코어 입자에 TPM과 DDMA가 안정적으로 도입된 것을 확인하였다. 더 나아가, 가수분해 과정 전후의 두 입자를 비교할 때, 3000  $\text{cm}^{-1}$  이상의 범위에서 차이가 발생한다(Figure 5(B)). 가수분해된 코어 입자의 경우에 가수분해 과정으로 인해 형성된 silanol group은 3400  $\text{cm}^{-1}$ 부터 3600  $\text{cm}^{-1}$ 에 걸쳐 형성된 피크가 증가하는 것을 통해 확인 가능하다[41]. 이후 가수분해된 코어 입자에 폴리아민 나노 복합체를 도입한 입자의 스펙트럼은 코어 입자를 나타내는 특성 피크와 나노 복합체의 PAH를 나타내는 특성 피크들도 동시에 관찰되었다(Figure 5(C)). 가수분해된 코어 입자에서 발견되지 않은 3350  $\text{cm}^{-1}$ 의 넓은 피크는 N-H stretch vibration을 나타내며, amino group의 bending vibration을 나타내는 1604  $\text{cm}^{-1}$ 와 N-H 결합을 나타내는 1541  $\text{cm}^{-1}$ 의 특성 피크를 통해 폴

리아민 나노 복합체가 안정적으로 코어 입자에 도입됨을 확인할 수 있다[42,43]. 또한, 실리카 나노입자가 코팅된 유-무기 복합체 입자는 기존 입자들과 차이를 나타낸다. 다른 범위의 피크들과 비교하여 960  $\text{cm}^{-1}$ 과 1040  $\text{cm}^{-1}$ 에서 크게 증가된 피크는 실리카 나노입자의 코팅으로 인한 Si-O-Si 결합을 의미한다(Figure 5(D)).

Figure 6는 코어 입자와 폴리아민 나노 복합체를 도입한 입자 그리고 최종 유-무기 복합체 입자의 전자현미경 이미지이다. 초기 코어 입자의 표면은 매우 매끄러운 형태를 띠고 있다. 반면에 폴리아민 나노 복합체가 도입된 경우에는 작은 기포 형상과 유사한 돌기들로 둘러싸인 표면 형상을 보인다. 이는 나노 복합체가 코어 입자의 표면에 얇은 층을 형성하였다는 것을 반증하는 결과라고 할 수 있다. 즉, 초기 폴리아민 나노 복합체는 수용액 상에서 완전히 팽윤된 상태로 존재한다. 이 나노 복합체는 코어 입자 표면의 silanol group과 수소결합과 정전기적 결합을 통해 상호작용을 한다. 이 과정은 고분자의 코팅 과정과 유사한 과정으로 여겨지며, 이를 통하여 코어 입자의 표면에 고분자 박막을 형성한다. 코어 입자의 기포와 유사한 돌기 형태의 표면 형상은 도입된 나노 복합체의 얇은 박막이 전자현미경 분석환경인 고진공 상태에서 들뜬 것에 기인한다. 하지만, 이 같은 고분자 박막의 들뜸은 나노 복합체 층이 매우 유연성이 높고 얇은 박막 상태이며, 동시에 높은 균일도와 치밀도를 갖는다는 것을 시사한다. 또한, 폴리아민 나노 복합체 박막 층은 고진공 상태임에도 불구하고 코어 입자 표면에서의 박리 현상이 관찰되지 않은 것은 안정적인 부착 특성을 갖는다는 것을 보여준다. 또한, 이 결과는 코어 입자 표면의 silanol group과 폴리아민 나노 복합체 간의 강한 상호작용이 유효하다는 것을 나타낸다.

유-무기 복합체 입자의 제조는 코어 입자 표면의 PAH의 아민 그룹에 의하여 유도되는 biomimetic silicification을 활용하였다. 이 과정에서 PAH가 함유한 아민 그룹은 siloxane bond의 형성이 가능한 촉매로 작용하여 용액 내에 존재하는 silicic acid의 축합반응을 빠르게 유도한다[44,45]. 실리카 나노입자의 형성 과정은 탈 양성자화 되어있는 아민 그룹이 silicic acid로부터 양성자를 받은 후 silanolate group의 형성을 유도하며, 이 과정의 전이 상태 물질을 안정시키는 역할을 한다. 이후 인접한 silicic acid와 친핵성 반응이 이루어지는 동안 양성자화된 아민 그룹이 물의 방출을 유도하면서 코어 입자의 표면에 인접한곳에서 연속된 축합반응이 이루어진다(Figure 7). 이 과정은 양성자의 이동(proton transfer)에 따라서 반응이 진행된다. 하지만, 일반적인 양성자 이동은 높은 활성화 에너지로 인하여 느리게 이루어진다. 이때, 주변에 존재하는 높은 농도의 인산 이온은 활성화 에너지를 낮추는 역할을 한다[46]. 이러한 이유로 폴리아민 나노 복합체가 코어 입자 표면에 도입된 경우에 매우 빠르게 실리카 나노입자가 형성된다.

#### 4. 결론

본 연구에서 바이오미메틱 접근법(biomimetic approach)을

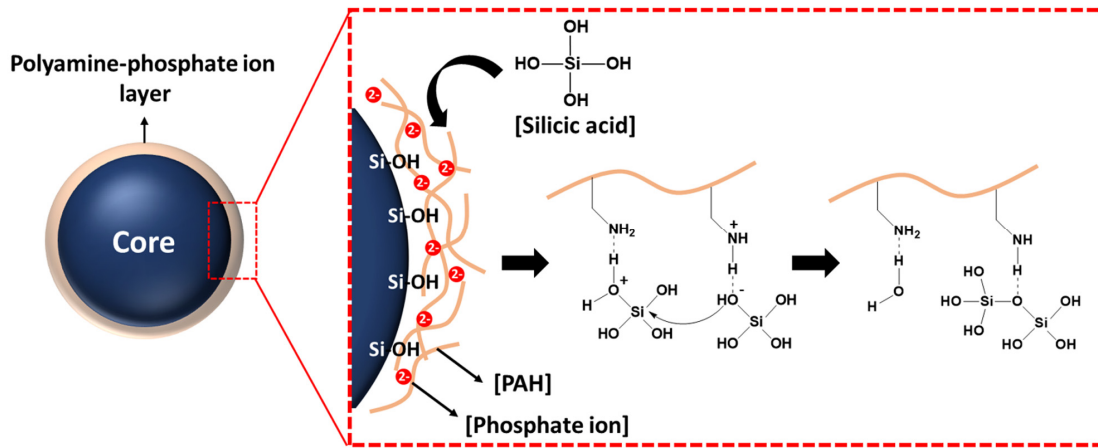


Figure 7. A schematic illustration of mechanism for silica condensation reaction by polyamine nano complex on the hydrolyzed core particle.

통해 보다 온화한 조건에서 환경친화적인 방법으로 유-무기 복합체 입자를 합성하였다. 코어 입자는 액적 기반 미세유체 장치를 활용하여 미세채널 내에 생성된 고분자 전구체 액적을 광중합 하여 제조하였다. 제조된 입자는 높은 단 분산도를 가지며, 미세유체 장치 내의 유체의 유속을 조작하여 액적의 크기 조절 또한 용이하였다. 가수분해를 이용한 코어 입자의 표면 개질을 통해 수소 결합과 정전기적 인력과 같은 상호작용이 가능한 silanol group을 도입하였으며, 최적화된 조건에서 코어 입자 표면에 silicic acid의 빠른 축합 반응을 유도하는 폴리아민 나노 복합체를 도입하였다. 폴리아민 나노 복합체가 도입된 입자를 형성한 후 실리카 전구체인 silicic acid의 첨가만으로 실리카 나노입자를 표면에서 성장시켰으며, 최종적으로 안정적인 유-무기 복합체 입자를 합성할 수 있었다. 본 연구의 실리카 나노입자 껍질 형성 메커니즘은 가수분해된 코어 입자와 폴리아민 나노 복합체 간의 상호작용을 이용하기 때문에 유기 코어 입자의 크기와 모양의 제약 없이 다양한 유-무기 복합체 입자를 형성할 수 있다. 따라서 본 연구는 약물 전달 물질의 합성과 표면 기능화 같은 분야에 널리 사용될 것으로 기대된다.

감사

이 논문은 충남대학교 학술연구비에 지원을 받아 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

References

1. Wang, R., Zhang, Y., Lu, D., Ge, J., Liu, Z., and Zare, R. N., "Functional Protein-Organic/Inorganic Hybrid Nanomaterials," *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.*, **5**(4), 320-328 (2013).
2. Haleem, A., Syaal, S. B., Ajmal, M., Ambreen, J., Rauf, S., Ali, N., Muhammad, S., Shah, A., Zia, M. A., and Siddiq, M., "Silver and Palladium Nanoparticle Embedded Poly (n-isopropylacrylamide-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) Hybrid Microgel Catalyst with pH and

Temperature Dependent Catalytic Activity," *Korean J. Chem. Eng.*, **37**(4), 614-622 (2020).

3. Lee, S. H., and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Graphite/Silicon/Pitch Anode Composites for Lithium Ion Batteries Using Silica-Coated Graphite," *Korean Chem. Eng. Res.*, **58**(1), 142-149 (2020).
4. Kim, H. W., Lee, W.-Y., and Song, K. C., "Effect of Biodegradable Polymer Coating on the Corrosion Rates and Mechanical Properties of Biliary Magnesium Alloy Stents," *Korean Chem. Eng. Res.*, **58**(1), 36-43 (2020).
5. Basak, S., "The Age of Multistimuli-Responsive Nanogels: The Finest Evolved Nano Delivery System in Biomedical Sciences," *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, **25**, 655-669 (2020).
6. He, Q., and Shi, J., "Mesoporous Silica Nanoparticle Based Nano Drug Delivery Systems: Synthesis, Controlled Drug Release and Delivery, Pharmacokinetics and Biocompatibility," *J. Mater. Chem.*, **21**(16), 5845-5855 (2011).
7. Green, D. L., Lin, J. S., Lam, Y.-F., Hu, M. Z.-C., Schaefer, D. W., and Harris, M. T., "Size, Volume Fraction, and Nucleation of Stober Silica Nanoparticles," *J. Colloid Interface Sci.*, **266**(2), 346-358 (2003).
8. Stöber, W., Fink, A., and Bohn, E., "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range," *J. Colloid Interface Sci.*, **26**(1), 62-69 (1968).
9. Moghal, J., Reid, S., Hagerty, L., Gardener, M., and Wakefield, G., "Development of Single Layer Nanoparticle Anti-Reflection Coating for Polymer Substrates," *Thin Solid Films*, **534**, 541-545 (2013).
10. Ribeiro, T., Baleizão, C., and Farinha, J. P. S., "Functional Films from Silica/Polymer Nanoparticles," *Materials*, **7**(5), 3881-3900 (2014).
11. Mebert, A. M., Aimé, C., Alvarez, G. S., Shi, Y., Flor, S. A., Lucangioli, S. E., Desimone, M. F., and Coradin, T., "Silica Core-Shell Particles for the Dual Delivery of Gentamicin and Rifamycin Antibiotics," *J. Mater. Chem., B*, **4**(18), 3135-3144 (2016).

12. Nguyen, T. H., Mai, N. T., Reddy, V. R. M., Jung, J. H., and Truong, N. T. N., "Synthesis of Silica Aerogel Particles and Its Application to Thermal Insulation Paint," *Korean J. Chem. Eng.*, **37**(10), 1803-1809 (2020).
13. Dey, R., and Samanta, A., "Microwave-Synthesized High-performance Mesoporous SBA-15 Silica Materials for CO<sub>2</sub> Capture," *Korean J. Chem. Eng.*, **37**(11), 1951-1962 (2020).
14. Hong, S.-S., "Synthesis of Ti-SBA-15 Doped with Lanthanide Ions and Their Photocatalytic Activity," *Clean Technol.*, **26**(1), 7-12 (2020).
15. Park, J. H., Cho, G. H., Hwang, R. H., Baek, J. H., and Yi, K. B., "Effect of Steam-Treated Zeolite BEA Catalyst in NH<sub>3</sub>-SCR Reaction," *Clean Technol.*, **26**(2), 145-150 (2020).
16. Han, S.-J., Shin, K., Suh, K.-D., and Ryu, J.-H., "Monodisperse Micrometer-Ranged Poly(methyl methacrylate) Hybrid Particles Coated with a Uniform Silica Layer," *Macromol. Res.*, **16**(5), 399-403 (2008).
17. Chen, M., Zhou, S., Wu, L., Xie, S., and Chen, Y., "Preparation of Silica-Coated Polystyrene Hybrid Spherical Colloids," *Macromol. Chem. Phys.*, **206**(18), 1896-1902 (2005).
18. Kim, D.-Y., Jin, S. H., Jeong, S.-G., Lee, B., Kang, K.-K., and Lee, C.-S., "Microfluidic Preparation of Monodisperse Polymeric Microspheres Coated with Silica Nanoparticles," *Sci. Rep.*, **8**(1), 1-11 (2018).
19. Lutz, K., Gröger, C., Sumper, M., and Brunner, E., "Biomimetic Silica Formation: Analysis of the Phosphate-Induced Self-Assembly of Polyamines," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**(14), 2812-2815 (2005).
20. Brunner, E., Lutz, K., and Sumper, M., "Biomimetic Synthesis of Silica Nanospheres Depends on the Aggregation and Phase Separation of Polyamines in Aqueous Solution," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**(4), 854-857 (2004).
21. Neville, F., Broderick, M. J. F., Gibson, T., and Millner, P. A., "Fabrication and Activity of Silicate Nanoparticles and Nanosilicate-Entrapped Enzymes Using Polyethyleneimine As a Biomimetic Polymer," *Langmuir*, **27**(1), 279-285 (2011).
22. Bak, Y.-C., "Production of Vaterite Type Calcium Carbonate by Using Oyster Shell Waste with Lysine," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**(1), 118-126 (2021).
23. Neville, F., Murphy, M., and Wanless, E. J., "The Formation of Polyethyleneimine-Trimethoxymethylsilane Organic-Inorganic Hybrid Particles," *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **431**(20), 42-50 (2013).
24. Nguyen, Q. X., Belgard, T. G., Taylor, J. J., Murthy, V. S., Halas, N. J., and Wong, M. S., "Water-Phase Synthesis of Cationic Silica/Polyamine Nanoparticles," *Chem. Mater.*, **24**(8), 1426-1433 (2012).
25. Kang, K.-K., Oh, H.-S., Kim, D.-Y., Shim, G., and Lee, C.-S., "Synthesis of Silica Nanoparticles Using Biomimetic Mineralization with Polyallylamine Hydrochloride," *J. Colloid Interface Sci.*, **507**(1), 145-153 (2017).
26. Bagaria, H. G., and Wong, M. S., "Polyamine-Salt Aggregate Assembly of Capsules As Responsive Drug Delivery Vehicles," *J. Mater. Chem.*, **21**(26), 9454-9466 (2011).
27. Bagaria, H. G., Kadali, S. B., and Wong, M. S., "Shell Thickness Control of Nanoparticle/Polymer Assembled Microcapsules," *Chem. Mater.*, **23**(2), 301-308 (2011).
28. Nam, J.-O., Choi, C.-H., Kim, J., Kang, S.-M., and Lee, C.-S., "Fabrication of Polymeric Microcapsules in a Microchannel Using Formation of Double Emulsion," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(5), 597-601 (2013).
29. Choi, C.-H., Weitz, D. A., and Lee, C.-S., "One Step Formation of Controllable Complex Emulsions: From Functional Particles to Simultaneous Encapsulation of Hydrophilic and Hydrophobic Agents into Desired Position," *Adv. Mater.*, **25**(18), 2536-2541 (2013).
30. Jin, S. H., Kim, C., Lee, B., Shim, K.-R., Kim, D. Y., and Lee, C.-S., "Manufacturing of Monodisperse Pectin Hydrogel Microfibers Using Partial Gelation in Microfluidic Devices," *Clean Technol.*, **23**(3), 270-278 (2017).
31. Kang, K.-K., Lee, B., and Lee, C.-S., "Recent Progress in the Synthesis of Inorganic Particulate Materials Using Microfluidics," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **98**, 2-19 (2019).
32. Jin, S. H., Kim, T., Oh, D., Kang, K.-K., and Lee, C.-S., "Preparation of Monodisperse PEGDA Microparticles Using a Dispensing Needle Based Microfluidic Device," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(1), 58-64 (2019).
33. Chuang, I.-S., and Maciel, G. E., "A Detailed Model of Local Structure and Silanol Hydrogen Bonding of Silica Gel Surfaces," *J. Phys. Chem. B*, **101**(16), 3052-3064 (1997).
34. Brown, M. A., Arrigoni, M., Héroguel, F., Redondo, A. B., Giordano, L., Van Bokhoven, J. A., and Pacchioni, G., "pH Dependent Electronic and Geometric Structures at the Water-Silica Nanoparticle Interface," *J. Phys. Chem. C*, **118**(50), 29007-29016 (2014).
35. Cranford, S. W., Ortiz, C., and Buehler, M. J., "Mechanomodifiable Properties of a PAA/PAH Polyelectrolyte Complex: Rate Dependence and Ionization Effects on Tunable Adhesion Strength," *Soft Matter*, **6**(17), 4175-4188 (2010).
36. Pismenskaya, N., Laktionov, E., Nikonenko, V., El Attar, A., Auclair, B., and Pourcelly, G., "Dependence of Composition of Anion-Exchange Membranes and Their Electrical Conductivity on Concentration of Sodium Salts of Carbonic and Phosphoric Acids," *J. Membr. Sci.*, **181**(2), 185-197 (2001).
37. Murthy, V. S., Rana, R. K., and Wong, M. S., "Nanoparticle-Assembled Capsule Synthesis: Formation of Colloidal Polyamine-Salt Intermediates," *J. Phys. Chem. B*, **110**(51), 25619-25627 (2006).
38. Reis, A. V., Guilherme, M. R., S de Almeida, E. A. M., Kunita, M. H., Muniz, E. C., Rubira, A. F., and Tambourgi, E. B.,



- “Copolymer Hydrogel Microspheres Consisting of Modified Sulfate Chondroitin-co-Poly (N-isopropylacrylamide),” *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**(5), 2726-2733 (2011).
39. Sanaeepur, H., Kargari, A., and Nasernejad, B., “Aminosilane-Functionalization of a Nanoporous Y-type Zeolite for Application in a Cellulose Acetate Based Mixed Matrix Membrane for CO<sub>2</sub> Separation,” *RSC Adv.*, **4**(109), 63966-63976 (2014).
40. Lou, Y., Liu, G., Liu, S., Shen, J., and Jin, W., “A Facile Way to Prepare Ceramic-Supported Graphene Oxide Composite Membrane via Silane-Graft Modification,” *Appl. Surf. Sci.*, **307**, 631-637 (2014).
41. Chen, J., Li, Q., Xu, R., and Xiao, F., “Distinguishing the Silanol Groups in the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41,” *Angew. Chem., Int. Ed.*, **34**(23-24), 2694-2696 (1996).
42. Paltrinieri, L., Wang, M., Sachdeva, S., Besseling, N. A. M., Sudhölter, E. J. R., and De Smet, L. C. P. M., “Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Coated with a Guanidinium-Functionalized Polyelectrolyte Extend the pH Range for Phosphate Binding,” *J. Mater. Chem. A*, **5**(35), 18476-18485 (2017).
43. Mondal, A., and Mandal, B., “Synthesis and Characterization of Crosslinked Poly (vinylalcohol)/Poly (allylamine)/2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol/Polysulfone Composite Membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation,” *J. Membr. Sci.*, **446**, 383-394 (2013).
44. Lechner, C. C., and Becker, C. F. W., “Silaffins in Silica Biomineralization and Biomimetic Silica Precipitation,” *Mar. Drugs*, **13**(8), 5297-5333 (2015).
45. Lechner, C. C., and Becker, C. F. W., “Exploring the Effect of Native and Artificial Peptide Modifications on Silaffin Induced Silica Precipitation,” *Chem. Sci.*, **3**(12), 3500-3504 (2012).
46. Kuo, P.-L., Chen, W.-F., and Liang, W.-J., “Proton Transportation in an Organic-Inorganic Hybrid Polymer Electrolyte Based on a Polysiloxane/Poly(allylamine) Network,” *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **43**(15), 3359-3367 (2005).