

GIST, 고분자 나노구조 진화 과정 실시간 관찰·규명 세계 최초 성공

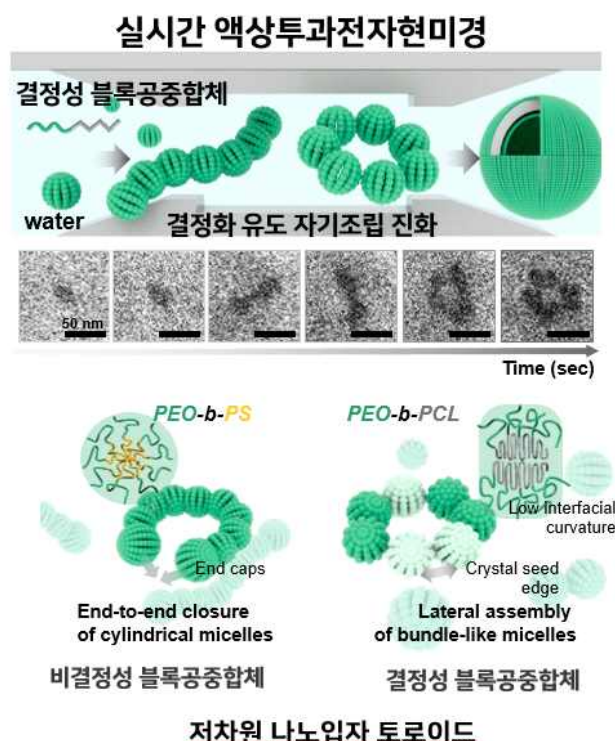
‘스케일링 이론’ 핵심 가설 실험 입증 차세대 나노소재 설계 새 지평 열어

- 신소재공학과 이은지 교수팀, 실시간 전자현미경과 초저온 분석으로 고분자 결정화 유도 자기조립의 핵심 원리 실험적으로 규명... ‘보이지 않던’ 나노구조 진화 과정 실시간 포착
- “유기전자·바이오센서용 고성능 나노소재 설계 기반 마련” 국제학술지 《Matter》 게재



▲ (왼쪽부터) GIST 신소재공학과 윤준연 박사과정생·황준호 박사과정생·이은지 교수

국내 연구진이 실시간 액상 투과전자현미경(LP-TEM)*을 활용해 블록 공중합체 (block copolymer)*가 용액 속에서 스스로 조립되고 나노구조로 진화하는 전 과정을 실시간으로 관찰하고, 그 원리를 규명하는 데 성공했다.



▲ 양친매성 블록공중합체의 결정화 유도 자기조립과정 실시간 관찰: 액상 투과전자현미경 연구

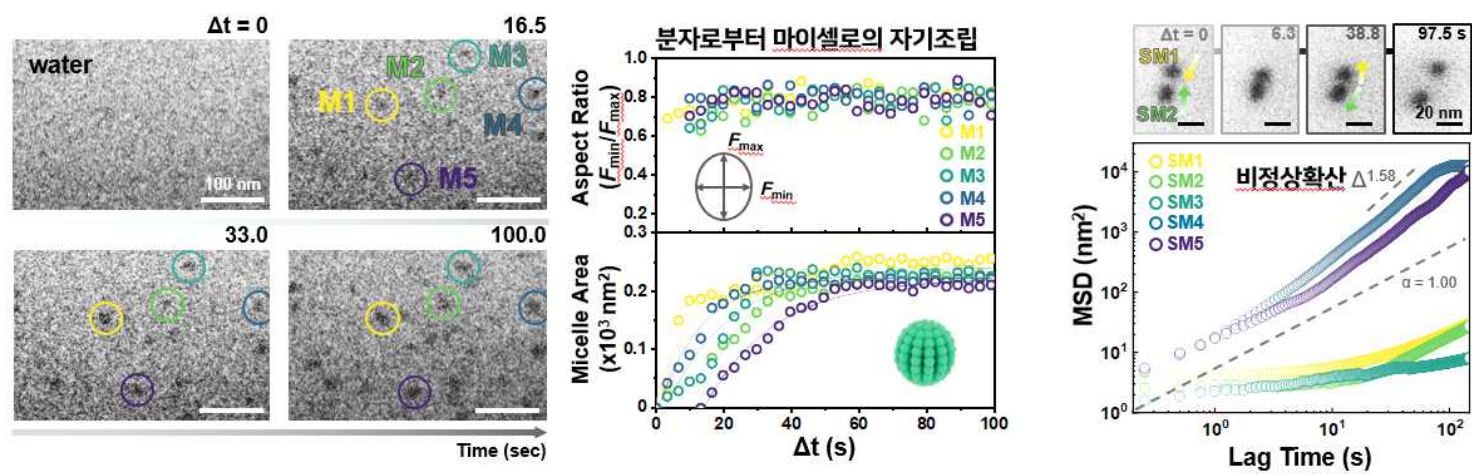
이번 연구는 지금까지 이론적으로만 존재했던 ‘스케일링 이론(Scaling theory)*’의 핵심 가설을 세계 최초로 실험적으로 입증한 사례로, 정교한 나노소재 설계를 위한 과학적 토대를 마련한 것으로 평가된다.

* **실시간 액상 투과전자현미경(in-situ LP-TEM):** 액체 상태의 시료를 관찰할 수 있는 특수 전자현미경으로, 고분자가 용액 안에서 변형되거나 조립되는 과정을 실시간으로 고해상도로 볼 수 있음.

* **블록 공중합체(Block Copolymer):** 서로 다른 종류의 고분자 블록들이 화학적으로 연결된 고분자. 각 블록의 특성에 따라 다양한 나노구조를 형성할 수 있음.

* **스케일링 이론(Scaling Theory):** 결정성 블록 공중합체가 용매와의 접촉을 피하기 위해 스스로 접히고, 에너지가 가장 안정한 형태로 조립된다는 이론. 특히 낮은 곡률(구부러짐이 적은 형태)을 선호한다는 점이 핵심.

광주과학기술원(GIST, 총장 임기철)은 신소재공학과 이은지 교수 연구팀이 결정성을 가진 블록 공중합체가 용액 속에서 스스로 조립되고 나노입자로 진화하는 전 과정을 실시간으로 관찰하고 정량적으로 분석했다고 밝혔다.



▲ 분자 자기조립을 통한 마이셀 형성 및 동적 거동 : (왼쪽) 실시간 액상 투과전자현미경으로 관찰한 마이셀 형성 이미지, (가운데) 시간에 따른 마이셀 면적 변화 그래프. (오른쪽) 마이셀 비정상 확산 운동을 나타내는 그래프.

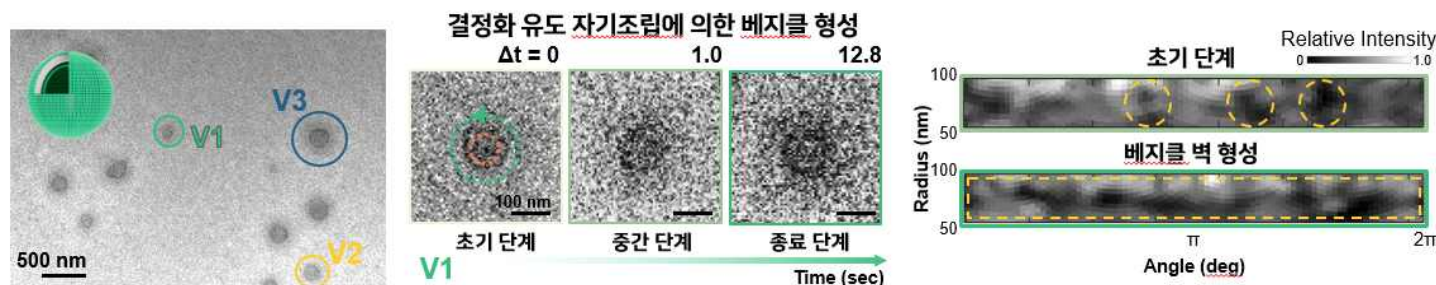
특히 고분자 나노구조가 구형 마이셀(spherical micelle)*→ 실린더(cylindrical micelle)*→ 도넛형 토로이드(toroid)*→ 이중막 구조의 베지클(vesicle)*로 진화하는 명확한 경로를 실시간으로 포착했다.

* **구형(Micelle, 마이셀):** 블록 공중합체가 물속에서 스스로 만든 작은 구조체. 친수성 부분은 바깥을 감싸고, 소수성 부분은 안으로 모여 중심을 이룸.

* **토로이드(Toroid):** 도넛 모양의 나노 구조. 내부와 외부 곡률이 동시에 있어, 물질 수송이나 응력 분산에서 독특한 물리화학적 특성을 가짐.

* **베지클(Vesicle):** 비어 있는 공처럼 생긴 구조로, 이중 막으로 감싸져 있어 내부와 외부에 서로 다른 물질을 담을 수 있음. 약물 전달, 나노 반응기 등 다양한 분야에 활용됨.

자연계는 복잡한 구조를 스스로 만드는 ‘자기조립(self-assembly)’ 능력을 갖고 있으며, 이는 고성능 나노소재 개발에 핵심적인 역할을 한다.



▲ 마이셀의 자기조립을 통한 베지클 형성 과정 : (왼쪽, 가운데) 실시간 액상 투과전자현미경으로 관찰한 베지클 형성 이미지. (오른쪽) 마이셀의 자기조립에 의해 베지클 벽이 형성되는 과정을 보여주는 원형 각도 변환 맵.

그중 ‘고분자 결정화’는 고분자 사슬이 스스로 접히고 규칙적으로 배열되는 현상으로, 질서와 무질서가 공존하는 복합 구조를 형성하는 데 중요한 역할을 한다.

이와 관련된 기술인 ‘결정화 유도 자기조립’은 고분자의 결정화가 구조 형성을 이끄는 원리로, 분자 배열의 규칙성과 입자 구조의 안정성을 동시에 확보할 수 있어 광전자, 바이오 소재 등 다양한 분야에서 주목받고 있다.

하지만 결정화와 블록 간 분리가 동시에 일어나는 복잡성 때문에 지금까지는 구조 전이의 구체적 메커니즘을 실험적으로 규명하기 어려웠다.

* 결정화 유도 자기조립(Crystallization-Driven Self-Assembly): 용액 내에서 블록 공중합체가 결정화되면서 동시에 특정 구조체로 스스로 조립되는 현상

연구팀은 대표적인 생분해성 생체적합 고분자인 PEO-*b*-PCL*을 이용하여, 분자량과 블록 구성비에 따른 자기조립 과정을 LP-TEM으로 실시간 관찰했다.

그 결과, 결정성이 없는 고분자에서는 볼 수 없었던 구형 나노입자들이 측면 결합을 통해 실린더나 도넛형 토로이드 형태로 진화하는 현상을 명확히 포착했다.

이는 결정성 코어 블록이 시스템의 에너지를 낮추기 위해 낮은 곡률, 즉 더 평평한 계면을 선호하는 특성 때문이며, 이론으로만 존재하던 ‘스케일링 이론’의 핵심 가정을 실험으로 입증한 매우 중요한 발견이다.

연구팀은 이를 통해 안정적인 저차원(1D, 2D) 나노구조 형성에 결정화가 매우 유리하다는 점을 실험적으로 확인했다.

* PEO-*b*-PCL(폴리에틸렌옥사이드-블록-폴리카프로락톤(poly(ethylene oxide), PEO)-*b*-poly(ϵ -caprolactone), PCL): 물에 잘 녹는 PEO와 소수성·결정성인 PCL이 결합된 고분자로, 환경친화적이며 약물 전달 등 다양한 용도로 활용됨.

고분자 자기조립 기술은 균일한 나노구조를 다양하게 구현할 수 있어 차세대 나노소재 개발의 핵심 기술로 주목받고 있다.

그러나 지금까지는 비결정성 고분자를 중심으로 연구가 진행돼 왔고, **용액 상태에서 실시간 관찰이 어려워 구조 형성 원리를 밝히는 데 한계가 있었다.**

이번 연구의 또 다른 의미는, 단순히 나노구조의 형상을 시각화하는 데 그치지 않고 **시간대별 영상 데이터를 정량 분석해 입자의 이동 경로, 조립 속도 등 수치적 데이터를 확보했다는 점이다.**

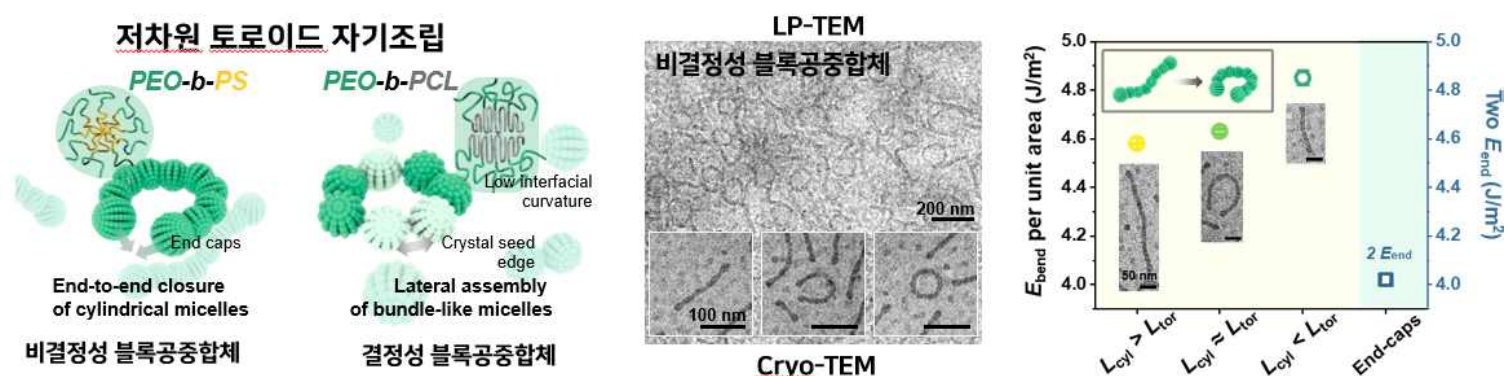
특히 구형 입자들이 결합하는 방식과 시간을 추적해, **입자 간 상호작용과 자기조립 메커니즘을 정량적으로 설명했다.**

분석 결과, 결정성 블록의 단단함(경직성)과 곡률 제어 능력이 나노구조 진화(구형 마이셀 → 실린더 → 도넛형 토로이드 → 이중막 구조의 베지클)에 핵심적인 역할을 하며, 이 과정은 무작위로 퍼지는 정상 확산*이 아닌, **장거리 상호작용을 통해서도 영향을 주고받으며 조립되는 비정상 확산*의 양상을 보이는 것으로 나타났다.**

* **정상 확산(Normal Diffusion):** 입자나 분자가 무작위 열운동에 의해 시간에 따라 균일하게 퍼지는 현상.

* **비정상 확산(Anomalous Diffusion):** 퍼지는 속도나 방식이 일정하지 않으며, 더 복잡한 패턴을 보임.

특히, 도넛형 토로이드 구조 형성 경로의 차이도 밝혀졌다. 일반적으로는 비결정성 고분자에서는 실린더 구조의 양 끝이 이어지며 도넛형 토로이드를 형성하는 반면, 이번 연구에서는 결정성 고분자가 **구형 마이셀에서 도넛형 토로이드로 직접 진화하는, 기존에 알려지지 않았던 비평형(non-equilibrium) 경로를 따르는 것을 실험적으로 확인했다.**

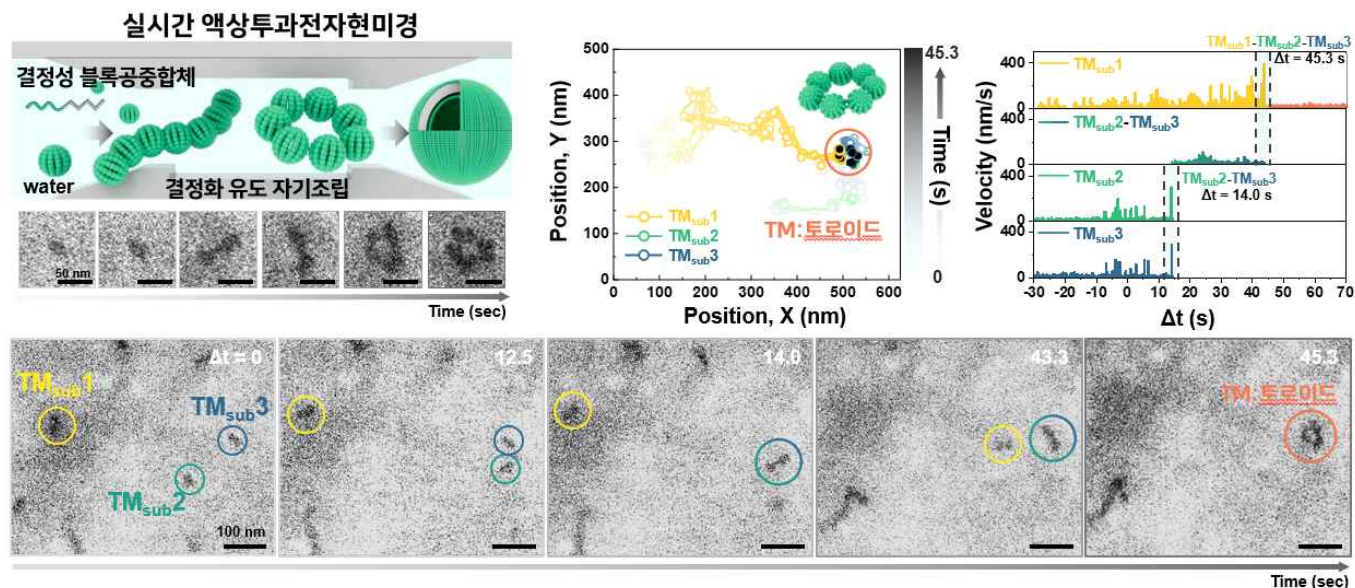


▲ **블록공중합체 코어 블록의 결정성이 토로이드 형성 자기조립 경로에 미치는 영향:** (왼쪽) 액상 투과전자현미경 이미지를 통해 증명한 비결정성 코어 블록 공중합체의 실린더 말단결합을 통한 토로이드 형성 경로와 결정성 코어 블록 공중합체의 마이셀 측면 결합을 통한 토로이드 형성과정의 모식도.

(가운데) Cryo-TEM과 LP-TEM의 연계분석을 통해 관찰한 비결정성 코어 블록 공중합체의 토로이드 자기조립 경로. (오른쪽) 실린더 말단 결합 시 발생하는 벤딩 에너지 계산 결과.

이 독특한 진화 경로는 실시간 LP-TEM과 함께, 시료의 구조를 냉동 상태로 보존하는 초저온 투과전자현미경(cryo-TEM)*을 병행해 명확히 규명했다.

* 초저온 투과전자현미경(Cryogenic Transmission Electron Microscopy, Cryo-TEM): 시료를 액체 질소 온도(약 -170°C 이하)로 급속 동결시켜 시료 본연의 구조를 최대한 보존한 상태에서 관찰하는 투과전자현미경 기술. 단백질, 바이러스, 세포 소기관과 같은 생체 분자나 나노 물질의 3차원 구조를 고해상도로 분석하는 데 매우 유용하게 활용.



▲ 실시간 액상 투과전자현미경을 이용한 양친매성 블록공중합체의 결정화 유도 자기조립 과정 규명 : (상단) 액상 투과전자현미경으로 관찰한 양친매성 결정성 블록공중합체의 단계적 자기조립 과정 모식도. 시간에 따라 구, 실린더, 토로이드, 베지클 형태로 진화하며, 토로이드 형성 과정의 이미지와 이를 구성하는 원소 마이셀 입자의 개별 추적 기반 운동 속도 분석 결과를 포함함. (아래) 원소 마이셀에서 토로이드로 진화하는 과정.

황준호 박사과정생(제1저자)은 "이번 연구는 고분자 자기조립이 일어나는 분자 수준의 원리와 동역학을 정밀하게 규명한 첫 사례"라며, "향후 유기전자, 바이오센서, 약물전달체 등 첨단 기술에 필요한 나노구조를 정교하게 설계할 수 있는 기반이 될 수 있을 것"이라고 밝혔다.

이은지 교수는 "이번 연구는 고분자 나노구조의 형성과 진화를 실시간으로 추적하고 정량 분석했다는 점에서 학술적으로 큰 의미가 있다"며, "특히 결정화 유도 자기조립이라는 복합 현상이 나노구조의 진화에 어떤 영향을 미치는지를 실험적으로 입증함으로써, 기능성 나노소재의 새로운 설계 방향을 제시할 수 있었다"고 설명했다.

이번 연구는 GIST 신소재공학과 이은지 교수(교신저자)가 지도하고 황준호 박사과정생(제1저자)·윤준연 박사과정생(공동저자)이 수행했으며, KAIST(한국과학기술원) 화학과 서명은 교수와 미국 캘리포니아대학교 어바인(UC Irvine) 화학과 조지프 P. 패터슨(Joseph P. Patterson) 교수가 공동저자로 참여했다.

과학기술정보통신부·한국연구재단 중견연구자지원사업 및 나노·소재기술개발사업과, 삼성미래기술육성사업의 지원을 받았다.

연구 결과는 Cell Press에서 발간되는 《매터(Matter)》에 2025년 5월 12일 온라인 게재됐다.

논문의 주요 정보

1. 논문명, 저자정보

- 저널명 : Matter (IF: 18.4), 2023년 기준
- 논문명 : Decoding the evolution and dynamics of semicrystalline block copolymer assembly via liquid-phase transmission electron microscopy
- 저자 정보 : 황준호 박사과정(제1저자, GIST 신소재공학과), 윤준연 박사과정(공동저자, GIST 신소재공학과), 서명은 교수(공동저자, KAIST 화학과), Joseph P. Patterson 교수(공동저자, UC Irvine 화학과), 이은지 교수(교신저자, GIST 신소재공학과)