

PEO-PPO-PEO 블록 공중합체를 이용한 PDMS의 친수성 표면 개질 방법

이병진 · 진시형 · 정성근 · 강경구 · 이창수[†]

충남대학교 화학공학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99
(2017년 4월 15일 접수, 2017년 5월 17일 수정본 접수, 2017년 8월 4일 채택)

Surface Modification of PDMS for Hydrophilic and Antifouling Surface Using PEO-PPO-PEO Block Copolymer

Byungjin Lee, Si Hyung Jin, Seong-Geun Jeong, Kyoung-Ku Kang and Chang-Soo Lee[†]

Department of Chemical Engineering, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea
(Received 15 April 2017; Received in revised form 17 May 2017; accepted 4 August 2017)

요 약

본 연구에서는 Poly (dimethylsiloxane) (PDMS)의 높은 소수성과 생체분자들의 비특이적 흡착 문제를 해결하기 위해 PEO-PPO-PEO 블록 공중합체의 포매(embedding) 방식을 이용하여 손쉬운 표면 개질 및 이의 최적화 조건을 조사하였다. 친수성 표면 개질의 특성은 PDMS 내에 포매된 블록 공중합체의 농도, 수침(water-soaking), 및 소수성 표면으로 회복 시간 등의 영향을 평가하였다. 개질된 PDMS 표면은 알부민 단백질(2 mg/ml)까지 단백질의 비특이적 결합 방지 특성을 보였으며, 또한 O/W (Oil-in-Water) 에멀전을 쉽게 형성할 수 있었다.

Abstract – In this study, we optimized a method of PEO-PPO-PEO block copolymer embedding, for solving non-specific protein and biomolecular adsorption and high hydrophobic surface property, which is widely known as problems of poly (dimethylsiloxane) (PDMS) that has frequently been used in basic biological and its applied research. We assessed its surface modification by controlling the concentration of embedded block copolymer, water-soaking time, and recovery time as variables by contact angle measurements. In order to evaluate its antifouling ability, adsorption of FITC-BSA molecules was quantified. Furthermore, we generated oil-in-water (O/W) emulsion as a proof-of-concept experiment to confirm that the optimized surface modification works properly.

Key words: Surface modification, Antifouling, Microfluidics, Triblock copolymer, PDMS, Oil-in-water emulsion

1. 서 론

폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane: PDMS)는 마이크로, 나노과학기술 및 생물학 연구 분야에서 가장 광범위하게 사용되는 넓은 응용 범위를 갖는 고분자 물질 중 하나이다. 이는 PDMS가 갖는 고유한 특성들인 독특한 기계적 성질, 높은 광학 투명도, 낮은 표면에너지, 생물학적 친화성과 비독성 등에 기인한다[1,2] 이러한 특성을 이용하여 미세유체 장치[3-6], 바이오칩[7-9], 마이크로 밸브[10,11], 마이크로 스탬프[12-14], 마이크로 유체 분리기[15-17] 등을 제작하여, 생물학 분야 연구에 활용하고자하는 시도가 많이 이루어져왔다. 하지만, PDMS가 지니는 고유의 특성인 높은 소수

성으로 인하여, 유기화합물 및 단백질과 같은 물질이 표면에 잘 흡착하는 성질을 갖게되어, 생물학 연구분야에 적용하기에 큰 제약을 가지고 있다[18,19].

폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol: PEG)은 생체 적합성 및 방오(antifouling) 특성을 가지며 동시에 친수성을 지니는 물질로서 생물학 분야에서 많은 주목을 받고 있다. 그래서 PEG와 같은 특성을 미세유체 시스템에 도입하기 위하여 PEG 흡착[20,21], 실란화된 PEG을 이용한 화학적 표면처리[22,23], iCVD (initiative chemical vapor deposition) 방식들의[24,25] 활용이 많이 보고되고 있다. 그러나 물리적, 화학적 흡착 방법은 주로 분자량이 낮은 PEG를 사용하는 것이 일반적이어서 방오 특성 향상에 필요한 충분한 사슬 길이의 PEG를 도입하기에는 한계점이 존재한다. 또한, 이를 해결하기 위해서는 급격한 비용 증가가 수반된다. 더욱이, 반응성이 있는 화학물질을 사용하므로 처리가 끝난 후에는 추가적인 세척 과정이 필요하다는 단점도 항상 수반된다. 따라서, 이러한 한계점을 해결하고자 PDMS 고분자를 제조할 때 PEO-PPO-PEO 공중합체를 합

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: rhadam@cnu.ac.kr

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.

게 혼합하고, 공중합체의 물에 대한 용해도 구배를 이용하여 PDMS 표면 및 계면에 PEG가 도입될 수 있도록 하는 처리법이 보고되었다[26-28]. 이러한 방식으로 변화시킨 PDMS는 단백질의 흡착을 방지할 수 있으며, 증착장치와 같은 고가의 장비 없이도 높은 분자량의 PEG 사슬을 쉽게 도입할 수 있는 장점을 지니고 있다. 그러나, PEG의 도입량이나 도입 방법의 최적화가 부족할 뿐만 아니라, 연구자가 원하는 상태의 표면으로 변화시키기 위한 정보가 부족한 상태이다.

따라서, 본 연구에서는 PEO-PPO-PEO 블록공중합체를 사용하는 표면 개질 방식에서 중요한 인자들을 선정하고, 이를 최적화하기 위한 연구를 진행하였다. 표면 개질의 중요한 인자로서 블록공중합체의 종류, 농도, 수침시간(water soaking time), 회복(recovery) 시간 등을 대상으로 하여 개질된 표면특성을 조사하였다. 표면특성의 변화는 두 가지 대변특성을 측정하여 검증하였다. 먼저, 친수특성의 향상은 접촉각을 측정하여 확인하였다. 다음으로, 방오특성의 향상은 단백질 분자의 흡착정도를 확인하여 검증하였다. 또한, PDMS의 표면특성 변화를 실험적으로 직접 증명하기 위하여, oil-in-water (O/W) 에멀션을 제조하여 확인하였다.

2. 실험

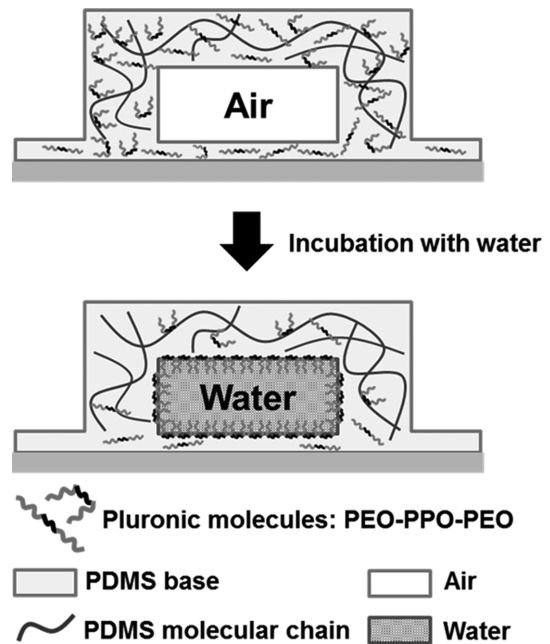
2-1. 재료 및 장비

본 연구에서 사용한 Poly (dimethylsiloxane) (PDMS, sylgard 184)는 Dow corning (MI, USA) 제품을 구입하여 사용하였고, PEO-PPO-PEO 공중합체는 계면활성제 계열의 Pluronic P105, F127을 Sigma-Aldrich (MI, USA)에서 구매하였다. 흡착 성능을 평가하기 위해 사용한 Fluorescein isothiocyanate labelled bovine serum albumin (FITC-BSA) 및 용매인 Phosphate Buffered Saline (pH 7.4)는 Sigma-Aldrich 제품을 이용하였다. 미세유체 장치의 유로 패터닝을 위해 사용한 감광제(photoresist)인 SU-8 3025와 현상액(SU-8 developer)은 MicroChem Corp. (MA, USA)에서 구매하였다. 액적형성을 위하여 사용한 Poly(vinyl alcohol) (PVA, 87~89% hydrolyzed) 및 sorbitan monooleate (span 80), n-hexadecane은 Sigma-Aldrich (MI, USA) 제품을 구매하여 사용하였다.

접촉각 측정을 위해 Optical tensiometer (KSV Instruments Ltd, Helsinki, Finland)를 사용하였으며, 액적 형성 및 단백질 흡착량을 평가하기 위해 형광 현미경(Nikon TE-2000, Japan)과 광학 CCD 카메라(Coolsnap, Roper Science, USA)를 사용하였다. 촬영한 이미지는 이미지 분석 프로그램인 Image-Pro Plus (Media cybernetics, CA, USA)와 Image J (NIH, MD, USA)를 이용하여 분석하였다.

2-2. PDMS 제작 및 표면개질

PDMS의 표면개질을 위해 사용한 PEO-PPO-PEO 공중합체는 PEG와 PPO의 구성 비율에 따라 친수성/친유성 비율을 나타내는 지표인 HLB (hydrophilic and lipophilic balance) 값이 달라진다. 본 연구에서는 HLB 값이 다른 Pluronic P105 (HLB = 15), Pluronic F127 (HLB = 22) 두 가지 공중합체를 이용하여 PDMS와 혼합하여 표면특성 변화를 관찰하였다. 기준실험으로, PDMS는 일반적인 혼합비인 oligomer와 경화제를 10:1의 비율로 혼합하여 제조하였다. 또한, 공중합체가 포매된 PDMS는 에탄올에 200 mg/ml로 공중합체를 용해시킨후, 이 용액을 상기의 PDMS 혼합물 1 g 당 0~20 μ L씩



Scheme 1. Principle of PDMS surface modification. Block copolymer molecules migrate toward water-filled channels by solubility gradient.

첨가하여 제조하였다. 이를 최종 농도로 표현하면 PDMS에 포함된 공중합체의 질량의 비로 표현되며 0.04, 0.2, 0.4, 2.0, 4.0 mg/g이 된다. 모든 혼합물은 상온에서 충분히 혼합한 후 기포를 제거하여 70 °C 오븐에서 1시간 동안 경화시켜 주었다. 경화 초기에 PDMS의 표면을 플라즈마 처리한 후 물에 침지시켜, PDMS 표면으로 공중합체를 발현시킨다[27]. 플라즈마는 150 mTorr에서 2분 동안 처리하였고, 물에 침지는 상온에서 진행하였다. 이러한 방법을 통하여, 공중합체의 PEG 분자가 상대적으로 용해도가 높은 물로 나아가는 특성이 나타난다(Scheme 1).

2-3. 접촉각 측정

PDMS 표면의 접촉각 측정을 위해 Optical tensiometer를 이용하여 PDMS-물-공기 계면에 형성되는 접촉각을 측정하였다. 모든 접촉각 데이터는 5회 측정된 데이터를 평균하여 표준편차와 함께 도시하였다.

2-4. 미세유체 장치 제조

Oil-in-water (O/W) 액적을 형성하기 위해 흐름 집중(flow focusing) 구조를 갖는 PDMS 채널을 사용하였다. 분산상은 친유성 용매인 hexadecane을 사용하였고 연속상으로는 친수성을 가지는 수용액이므로 채널을 친수성으로 바꾸어주었다. 이때 미세유체 장치 유로의 표면은 앞서 설명한 방식과 같이 중합된 PDMS 표면을 air plasma 처리하여 PDMS의 표면 간의 공유결합을 유도하여 접착을 해주었다. 그리고, 공중합체의 PEG 분자들이 표면으로 이동할 수 있도록 미세유체 장치의 유로에 DI water를 흘려주어 유로가 친수성을 가지도록 처리해주었다.

2-5. Oil-in-Water (O/W) 에멀션 제조

O/W 에멀션 제조를 위해서 연속상으로 PVA 10 wt% 수용액을

사용하였고, 분산상으로는 5 wt% Span 80이 녹아있는 n-hexadecane을 사용하였다. 이때, 연속상은 1200 $\mu\text{L/hr}$, 분산상은 250 $\mu\text{L/hr}$ 의 유속으로 진행하였다.

2-6. 단백질 흡착 방지 성능 평가

개질된 PDMS는 표면특성 변화를 평가하기 위하여, 2 mg/ml의 fluorescein isothiocyanate – BSA (FITC-BSA, ~66 kD)를 미세유로에 1시간 동안 흘려준 후에 흡착된 단백질의 양을 형광 신호 분석을 통해 측정하였다. 이때 유로 옆면의 표면 거칠기로 인해 발생하는 노이즈를 최소화하기 위해 FITC-BSA 용액의 양옆으로 PBS 용액을 흘려주어 FITC-BSA 용액이 미세유로의 중앙부를 따라 흐르도록 하였다. 측정한 이미지는 ImageJ 및 ImagePro 소프트웨어를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토의

본 연구에서는 친수성과 방오성(antifouling)을 동시에 부여할 수 있는 PDMS 개질 방법으로 알려진 PEO-PPO-PEO 공중합체를 포매한 PDMS의 개질 방법의 최적화를 진행하였다. PEG 첨가원으로는 Pluronic P105와 F127의 두 가지 다른 친수성/소수성 비(각각 HLB = 15, 22)를 갖는 PEO-PPO-PEO 공중합체를 사용하였으며, 포매한 공중합체의 농도에 따라 표면 접촉각을 관찰하였다(Fig. 1). 사용된 농도는 두 가지 공중합체 모두 0, 0.04, 0.2, 0.4, 2.0, 4.0 mg/g

를 사용하였다. 경화 초기 상태의 PDMS의 접촉각을 측정한 것을 검은색 막대그래프로 나타내었고, 회색 막대그래프는 48시간 동안 물에 침지 후 뒤 상온에서 48시간 동안 건조 및 방치된 후에 측정된 접촉각을 나타내었다. 두 가지 공중합체 모두에서 공중합체의 농도가 증가함에 따라서 접촉각은 특정 농도까지 감소하다가 일정한 농도 이상에서는 접촉각 감소가 멈추는 경향을 보였다. Pluronic P105의 경우 0.2 mg/g에서 84°까지 접촉각이 감소하였고(Fig. 1A), F127의 경우에는 0.4 mg/g에서 74°까지 접촉각이 감소하였다(Fig. 1B). 해당 농도 이상에서 더 이상 접촉각 감소가 증가하지 않는 이유는 PDMS의 표면으로 모여들 수 있는 공중합체의 분자의 개수가 정해져 있어 특정 농도 이상에서는 개질의 효과가 포화되는 것으로 알려져 있다[26,27]. 두 종류의 계면활성제가 각기 다른 포화 농도를 보이는 것은 분자량 차이에 의해 기인했다고 볼 수 있는데, P105의 경우 분자량이 6,500 g/mol, F127의 경우 12,600 g/mol로서 같은 질량만큼 들어있다고 하더라도 분자량이 P105가 F127에 비해 절반 밖에 되지 않으므로 분자의 개수가 두 배가량 더 많이 포함되어 있음으로 해석할 수 있다. 포화농도의 공중합체를 가지는 두 표면 접촉각은 각각 84°와 74°로 측정되었는데, 이것은 표면에 드러나있는 에틸렌글라이콜 단위체의 개수에 의해 영향을 받는다. 이는 화학양론적으로 생각해보았을때, 같은 개수의 분자가 도입되어 있더라도 F127이 두 배가량 높은 분자량을 가지므로 에틸렌글리콜 단위체의 개수도 두 배가량 많으므로 표면 접촉각에 차이가 나는 것으로 생각할 수 있다. 최적 농도를 선정하기 위해 한 가지 더 고려하였던 사항으로는 PDMS의 불투명도이다. PDMS에 함유된 공중합체의 농도가 증가할수록 미셀(micelle) 및 클러스터(cluster) 등에 의한 산란으로 인해 투명도가 급격하게 감소하는 경향을 보인다. 이러한 현상은 PDMS 내부에서 일어나는 일을 실시간으로 관찰하기에 어려워지거나 불가능해지므로 이를 최소화하기 위해 포화되는 지점에서의 농도를 선택하였다. 아래의 모든 실험에서 두 계면활성제는 포화 농도로서 P105 0.2 mg/g, F127은 0.4 mg/g을 사용하였다.

더 나아가, PDMS 내에 포함되어 있는 공중합체가 표면으로 이동하는 정도에 따라 표면 접촉각이 달라지는 정도를 관찰하기 위하여, 공중합체가 포함된 PDMS를 물에 침수시킨 시간에 따라 접촉각을 측정하였다(Fig. 2). 초기 PDMS를 경화시킨 직후에 측정된 접촉각의 경우, 공중합체를 첨가하지 않은 PDMS ('bare PDMS') 및, P105 0.2 mg/g을 첨가한 PDMS ('P105 PDMS'), F127 0.4 mg/g을 첨가한 PDMS ('F127 PDMS')에서 전형적인 PDMS의 소수성을 띠는 110° 이상의 접촉각을 보였다. 또한, 플라즈마 처리를 한 직후 역시 모든 샘플의 표면이 매우 높은 친수성을 띠는 표면으로 변화하여 10° 이하의 접촉각을 가지는 것으로 나타났다. PDMS가 물에 침수되어 있는 시간이 증가함에 따라, 접촉각이 점차 증가하여 'Bare PDMS'와 'P105 PDMS'의 경우 72°까지 증가하며, 'F127 PDMS'의 경우 63°까지 증가하는 양상을 보였다. 한 가지 주목할 만한 점으로서, 침수 시간에 따른 'P105 PDMS'의 접촉각 증가율이 'F127 PDMS'보다 높았는데, 이는 절반가량으로 작은 분자 크기로 인해 상대적으로 높은 확산 계수(diffusion coefficient)를 가지며 PDMS 구조 사이를 보다 쉽게 통과할 수 있음으로 인한 것임을 유추할 수 있다. 또한 24시간 이후에서 'P105 PDMS'와 'Bare PDMS'의 접촉각이 거의 동일해지는 것으로 확인이 되는데, 이러한 현상은 표면으로 이동(migration)해온 P105 공중합체 분자가 F127과 비교하여 절반의 크기를 가지는 작은 분자 크기로 인해 용매상으로 확

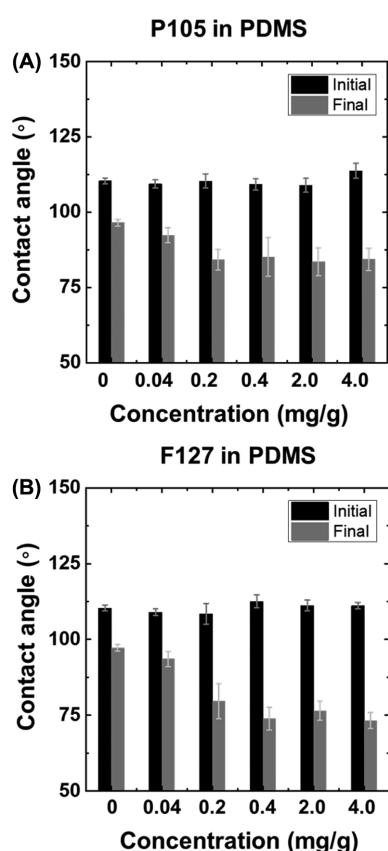


Fig. 1. Contact angle measurements of (A) P105, (B) F127 triblock copolymer embedded PDMS for optimizing the surface modification with concentration of 0, 0.04, 0.2, 0.4, 2.0, 4.0 mg/g PDMS.

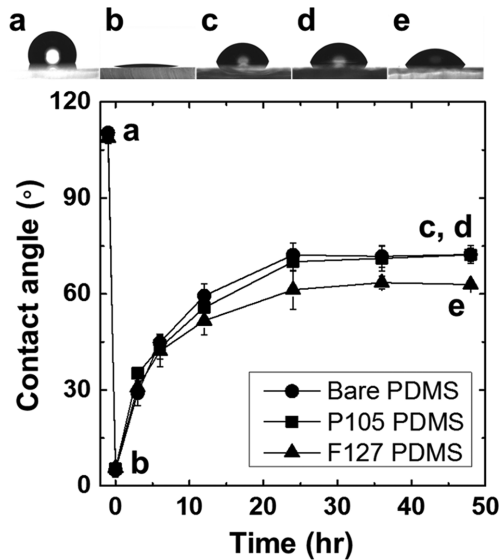


Fig. 2. The effect of immersion time on contact angle of surface modified PDMS. The 'Bare PDMS' is marked with closed circle, 'P105 PDMS' with closed square, and 'F127 PDMS' with closed triangle. The letters a, b, c, d, e in the images of contact angle visually show the data point in the graph.

산되어 빠져나가 발생하는 것으로 설명할 수 있다.

일반적으로, 고분자는 금속이나 세라믹 재료에 비해 단위 분자의 길이가 길고 내부 공간이 치밀하지 않은 특성을 지닌다. 이러한 특성으로 인해 고분자는 열역학적 안정화를 위해 고분자 사슬이 재배향(reorientation)을 이루는 경우가 많다[29,30]. 이로 인해 고분자의 표면이 개질되는 경우 표면이 열역학적으로 불안정해지므로 표면 개질의 효과가 장시간 지속되지 못하는 경우가 많다. 본 연구에서는 공중합체를 이용하여 표면개질이 적용된 고분자가 공기 중에서 표면이 어떻게 달라지는지 확인하기 위하여 공기 중에 노출시킨 시간에 따라 접촉각을 측정하였다(Fig. 3). 이때 사용한 PDMS는 앞선 결과를 바탕으로 24시간 침수한 뒤 실험을 진행하였다. 공기 중에 노출된 상태에서 가장 빠르게 본래 가지고 있던 표면을 되찾는 것은 'bare PDMS'였으며, 168시간 동안 공기 중에 노출된 후에 측정된 접촉각은 104°로 나타났다. 이는 침수 시에는 열역학적으로 안정했지만, 공기 중에 다시 노출되었을 때 표면의 열역학적 불안정성을 해소하기 위해 PDMS 분자 사슬의 재배향(Reorientation)이 빠르게

일어났기 때문에 생각할 수 있다[29-32]. P105와 F127로 개질된 PDMS의 경우도 마찬가지로 접촉각이 증가하였지만 168시간이 지났음에도 여전히 친수성을 가지는 표면이라고 할 수 있는 80° 미만의 접촉각을 나타냈다. 또한 시간이 지남에 따라 점차 접촉각의 표준편차가 감소하는 것을 보아 공기 중에 노출시킨 직후보다 표면이 매우 안정화되었음을 간접적으로 알 수 있다.

일반적으로 PDMS의 표면은 단백질이나 작은 유기분자들이 비특이적으로 쉽게 흡착되는 특성을 가지고 있다. 이러한 표면특성을 친수성으로 개질하는 동시에 방오성을 부여하기 위하여, PDMS에 공중합체를 첨가하였다. 공중합체 첨가로 인하여, PDMS의 표면이 친수와 된것은 접촉각 측정하여 확인하였다. 이러한 친수화된 표면이 단백질의 비특이적 흡착현상에는 얼마나 개선효과가 있는지를 관찰하기 위하여, FITC-BSA 용액을 이용하여 표면에 흡착되는 단백질(알부민)을 형광분석을 통하여 직접 관찰하였다(Fig. 4). 단백질의 흡착을 관찰하기 위하여 PDMS를 이용하여, 미세유체 시스템을 제작하여 사용하였다. 'Bare PDMS'와 'P105 PDMS' 및, 'F127 PDMS'를 이용하여 흐름 집중 유로(flow focusing channel)로 만들어진 미세유체 장치를 이용하였다. 가운데 채널은 2 mg/ml의 농도를 가지는 FITC-BSA 용액이 흐르고 양옆으로는 PBS buffer를 1 시간 동안 흘려준 뒤 PBS buffer만을 흘려 흡착되지 않은 FITC-BSA를 세척하였다. 형광 현미경을 통해 각 미세유체를 촬영하였으며, 유로와 수직 방향으로 선을 그어 형광 신호 분포를 도시하였다. 정량적 분석 결과 Bare PDMS의 경우 FITC-BSA 분자가 흡착되어 35 a.u. 가량의 높은 형광신호를 나타내는 것으로 확인되었다. 반면, P105 PDMS와 F127 PDMS의 경우에는 각각 18, 8 a.u.를 나타내어 Bare PDMS보다 약 50%, 77% 감소된 결과를 얻었다. 따라서 최적화된 표면 개질 조건에서 단백질 분자의 흡착을 효과적으로 막을 수 있다는 것을 확인하였다. 한편 공중합체를 포함한 PDMS와 비교할 경우에 P105가 F127에 비해 단백질 흡착이 두 배 가까이 높은 수치를 보이고 있다. 이는 PEG 분자의 사슬 길이와 연관이 있다. 일반적으로 같은 길이의 PEG 사슬이 표면과 수직인 방향으로 뻗어 있을 때 마치 용수철과 같이 작용하여 방오성이 나타난다고 알려져 있다. PEG가 방오성을 가질 때, PEG분자의 길이가 중요한 인자 중 하나로 작용한다. 또한, 방오성은 PEG 분자량이 2,000 Da부터 포화되는 것으로 알려져 있다. 실험에 사용한 공중합체의 PEG 블록의 분자량은 P105가 1,625 g/mol, F127이 4,300 g/mol로 P105의 경우 상대적으로 분자의 길이가 짧아 단백질 분자의 흡착을 충분히 막지는 못한 것으로 사료된다[33].

표면 개질된 PDMS의 표면 특성을 실제로 증명하고 간단한 적용분야를 나타내기 위해 미세유체 장치를 기반으로 O/W (Oil in Water) 에멀션을 제조하였다. 일반적으로 O/W 에멀션을 만들기 위해서는 미세액적 형성 장치가 연속상인 물과 친화도가 좋은 재료로 이루어져야 하며 가공성이 좋은 실리콘이나 고분자 재료들을 사용하기에 어려움이 있다. 따라서 손쉽게 미세 O/W 액적을 형성하기 위해 많은 연구자들이 복잡한 방식으로 PDMS를 개질하여 O/W 액적을 제조해왔다. 따라서 이 실험에서는 본 개질 방식을 적용하여 O/W 미세액적을 손쉽게 만들 수 있음을 보여주고자 하였다. 이를 위해 미세 채널 내 액적이 형성되는 T-형태 접합(T-junction)까지의 주입 채널은 50 μm , 접합이 지난 이후에는 200 μm 의 채널 폭과 80 μm 의 높이를 가지도록 만들어진 PDMS 미세유체장치를 제작하였다(Fig. 5A). O/W 미세액적을 만들기 위해 10% PVA 용액을 연

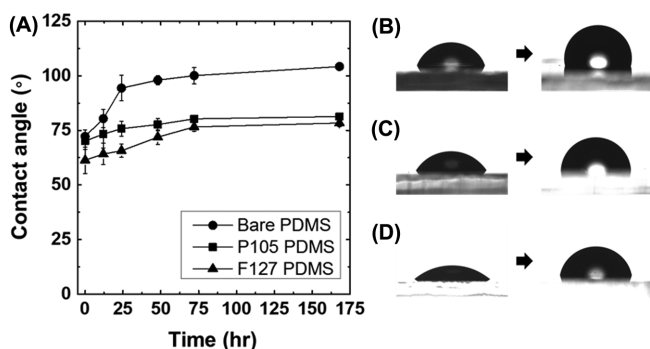


Fig. 3. Time-dependent recovery of modified surface of PDMS after 24 hr water immersion with (A) contact angle measurements. Change of contact angle of (B) bare PDMS, (C) P105 embedded PDMS, and (D) F127 embedded PDMS.

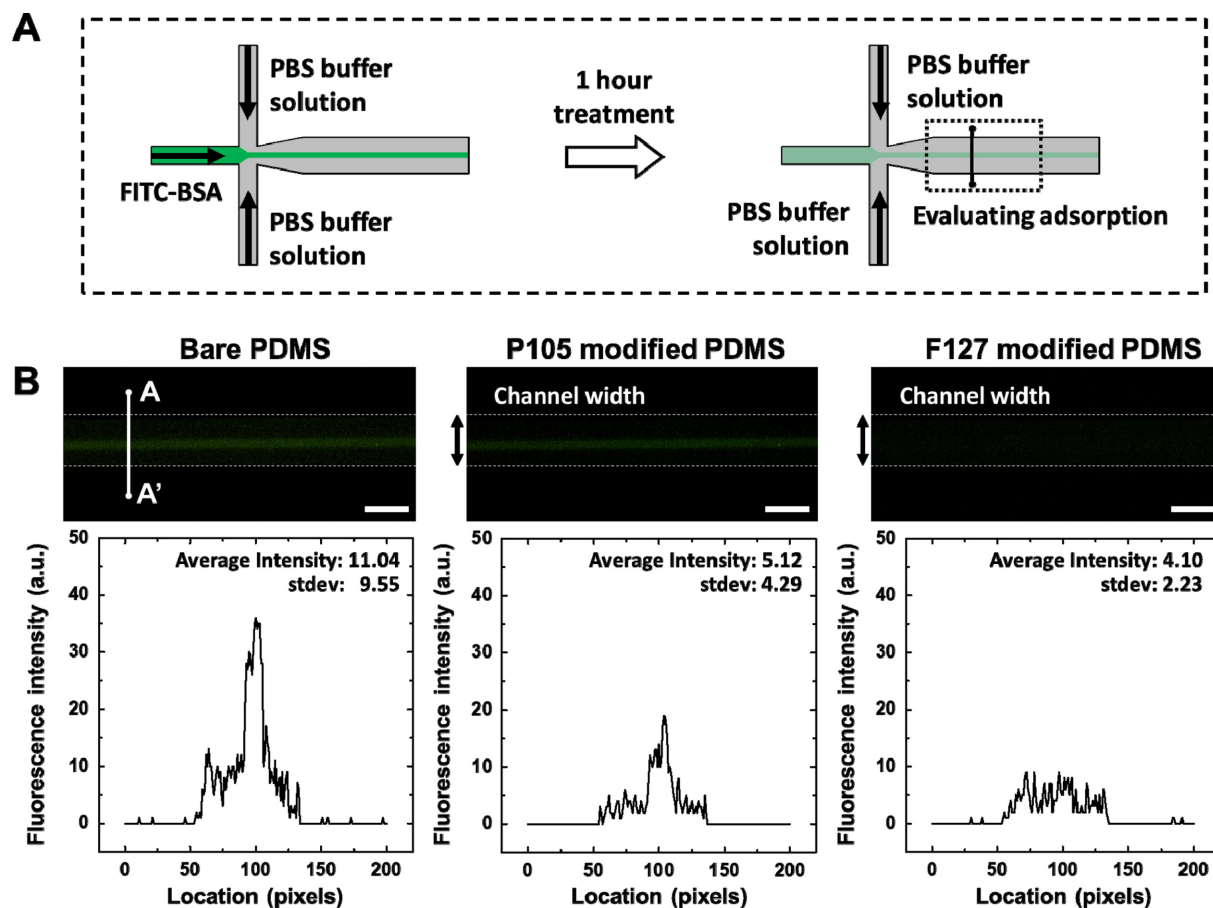


Fig. 4. Optical test of protein adsorption by FITC-BSA. Scheme (A) shows the experimental procedure for protein adsorption and washing with PBS buffer. (B) Fluorescent images and line profiles of gray values of surface modified PDMS channels with no treated, P105 embedded PDMS, and F127 embedded PDMS, respectively. Scale bars in (B) indicate 200 μm .

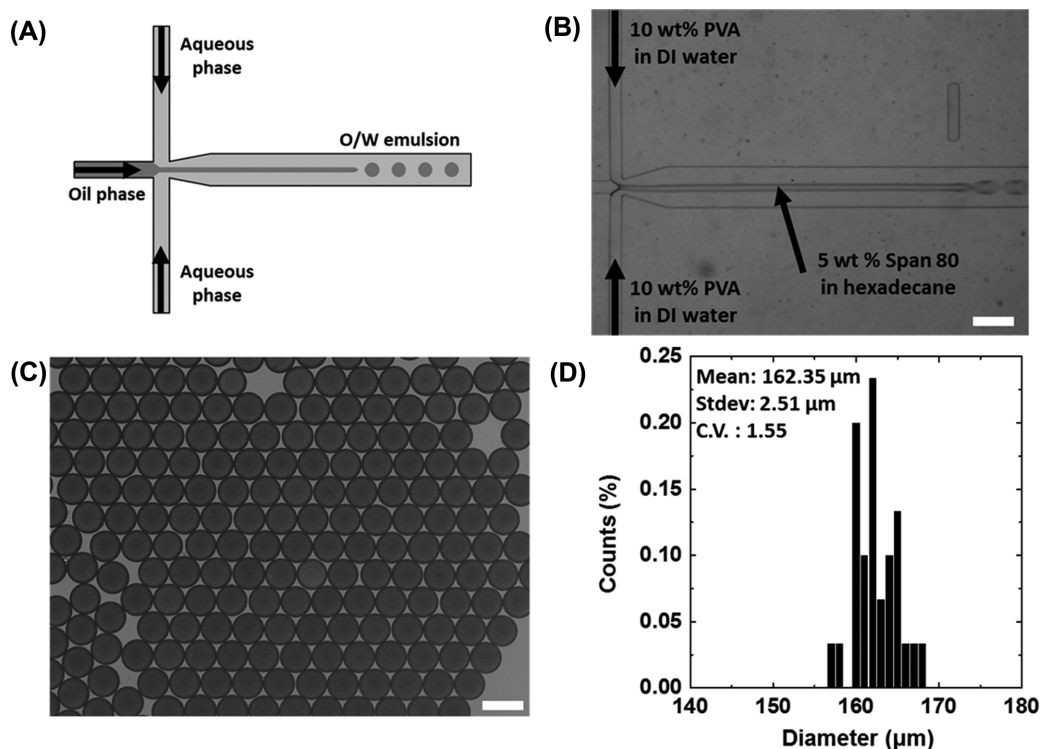


Fig. 5. Generation of O/W emulsion with F127 embedded PDMS channel. (A) Scheme of flow-focusing device. Bright-field image of (B) droplet generation and (C) generated droplets. (D) Quantification of the size of generated O/W emulsion. Scale bars in (B), (C) indicate 200 μm .

속상으로 사용하고 5 wt% Span 80이 포함된 n-hexadecane을 분산 상으로 사용하였으며 각각 1200 $\mu\text{L/hr}$, 250 $\mu\text{L/hr}$ 의 유속으로 흘러 주었다. 초기 액적이 형성되기 시작할 때 Oil 상이 접합 부분에서 점차 늘어져 jetting 되는 것이 관찰되었으나, 이러한 현상을 본래 oil 상이 water 상보다 계면장력이 낮음에도 O/W 형태로 만들어주기 위해 계면활성제를 통해 조절된 물성을 가지므로 jetting되는 형태로 길게 늘어지는 현상을 설명할 수 있다. 1시간가량 형성된 액적을 수거하여 촬영한 이미지들을 분석한 결과 대략 162.35 μm 의 직경을 갖고, 균일한 정도의 지표로 사용되는 Coefficient of Variation (C.V.) 값이 1.55임을 확인하여 매우 안정한 조건으로 액적을 형성할 수 있는 표면 개질 방식임을 증명하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 PDMS의 개질 방법 중 하나로서 알려져 있는 PEO-PPO-PEO 공중합체를 사용하여 PDMS를 개질하는 방법에서 작용하는 변수로서 공중합체의 종류, 농도, 침수 시간, 침수 후 회복 시간을 조절하여 PDMS의 개질에 미치는 영향을 살펴보았다. 실험 결과로서 Pluronic P105를 사용하는 경우 0.2 mg/g, F127의 경우 0.4 mg/g에서 그 효과가 포화됨을 관찰하였다. 또한 플라즈마 처리 후에 공중합체를 첨가하지 않은 PDMS와 대조적으로, 24시간 부근에서 공중합체가 표면으로 충분히 이동하여 접촉각이 더 이상 증가하지 않는 것을 확인하였다. 또한, 건조된 상태에서도 오직 플라즈마 처리만 한 PDMS가 매우 빠르게 본래의 표면성질을 회복하는데 반해 168시간이 지남에도 친수성 표면을 가지는 것으로 확인되었다. 또한 표면특성이 친수성으로 개질된 것을 확인하기 위해 공중합체가 첨가된 PDMS를 통하여 O/W 미세액적을 제조하였으며, 제조된 O/W 미세액적이 오랜 시간 매우 균일하게 유지되는 것을 확인하였다. 더 나아가 개질된 PDMS에 부여된 단백질 방오성을 확인하기 위해 FITC-BSA를 이용하여 흡착된 잔여 BSA 분자를 확인하였다. 공중합체를 첨가한 PDMS는 공중합체를 첨가하지 않은 PDMS에 비해 50%, 73%가량 낮은 흡착을 보였다. 본 연구에서 사용한 표면 개질 방식은 다른 표면 개질 방식과 비교하여 그 용법이 매우 간단하고 특별한 장치나 재료가 필요하지 않아 널리 사용될 것으로 사료된다. 또한 본 연구에서 얻은 결과를 활용하여, 여러 쓰임새에 맞게 적용될 수 있음을 기대한다.

감 사

이 논문은 충남대학교 학술연구비에 지원을 받아 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

References

- Hillborg, H. and Gedde, U. W., "Hydrophobicity Changes in Silicone Rubbers," *IEEE T. Dielect. El. In.*, **6**(5), 703-717(1999).
- McDonald, J. C. and Whitesides, G. M., "Poly(dimethylsiloxane) as a Material for Fabricating Microfluidic Devices," *Accounts Chem. Res.*, **35**(7), 491-499(2002).
- Sia, S. K. and Whitesides, G. M., "Microfluidic Devices Fabricated in Poly(dimethylsiloxane) for Biological Studies," *Electrophoresis*, **24**(21), 3563-3576(2003).
- Lee, D., Kim, Y. T., Lee, J. W., Kim, D. H. and Seo, T. S., "An Integrated Slidable Direct Polymerase Chain Reaction-capillary Electrophoresis Microdevice for Rapid Y Chromosome Short Tandem Repeat Analysis," *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(9), 2644-2649(2016).
- Singh, R., Lee, H. J., Singh, A. K. and Kim, D. P., "Recent Advances for Serial Processes of Hazardous Chemicals in Fully Integrated Microfluidic Systems," *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(8), 2253-2267(2016).
- Lee, Y. J., I., Na, J., Park, S., Kshetrimayum, K. S. and Han, C., "Analysis on Thermal Effects of Process Channel Geometry for Microchannel Fischer-Tropsch Reactor Using Computational Fluid Dynamics," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(6), 818-823(2015).
- Dahlin, A. P., Bergstrom, S. K., Andren, P. E., Markides, K. E. and Bergquist, J., "Poly(dimethylsiloxane)-based Microchip for Two-dimensional Solid-phase Extraction-capillary Electrophoresis with an Integrated Electrospray Emitter Tip," *Anal. Chem.*, **77**(16), 5356-5363(2005).
- Jeong, S. G., Kim, J., Jin, S. H., Park, K. S. and Lee, C. S., "Flow Control in Paper-based Microfluidic Device for Automatic Multi-step Assays: A Focused Minireview," *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(10), 2761-2770(2016).
- Sung, Y. J., Kwak, H. S., Choi, H. I., Kim, J. Y. H. and J., S. S., "Growth Analysis of Chlamydomonas reinhardtii in Photoautotrophic Culture with Microdroplet Photobioreactor System," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(1), 80-85(2017).
- Lee, S., Jeong, W. and Beebe, D. J., "Microfluidic Valve with Cored Glass Microneedle for Microinjection," *Lab Chip*, **3**(3), 164-167(2003).
- Unger, M. A., Chou, H. P., Thorsen, T., Scherer, A. and Quake, S. R., "Monolithic Microfabricated Valves and Pumps by Multilayer Soft Lithography," *Science*, **288**(5463), 113-116(2000).
- Faid, K., Voicu, R., Bani-Yaghoub, M., Tremblay, R., Mealing, G., Py, C. and Barjovanu, R., "Rapid Fabrication and Chemical Patterning of Polymer Microstructures and Their Applications as a Platform for Cell Cultures," *Biomed. Microdevices*, **7**(3), 179-184(2005).
- Russell, M. T., Pingree, L. S. C., Hersam, M. C. and Marks, T. J., "Microscale Features and Surface Chemical Functionality Patterned by Electron Beam Lithography: A Novel Route to Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) Stamp Fabrication," *Langmuir*, **22**(15), 6712-6718(2006).
- Kim, G. Y., Jeong, H.-H., Lee, C.-S. and Roh, C., "Simple Fabrication of Adipocyte Cell Chip Using Micropatterning," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(2), 223-228(2016).
- Baret, J. C., Miller, O. J., Taly, V., Ryckelynck, M., El-Harrak, A., Frenz, L., Rick, C., Samuels, M. L., Hutchison, J. B., Agresti, J. J., Link, D. R., Weitz, D. A. and Griffiths, A. D., "Fluorescence-Activated Droplet Sorting (FADS): Efficient Microfluidic Cell Sorting Based on Enzymatic Activity," *Lab Chip*, **9**(11), 1850-1858(2009).
- Cho, S. H., Chen, C. H., Tsai, F. S., Godin, J. M. and Lo, Y. H., "Human Mammalian Cell Sorting Using a Highly Integrated Microfabricated Fluorescence-activated Cell Sorter (mu FACS)," *Lab Chip*, **10**(12), 1567-1573(2010).
- Fu, A. Y., Spence, C., Scherer, A., Arnold, F. H. and Quake, S. R., "A Microfabricated Fluorescence-activated Cell Sorter," *Nat. Biotechnol.*, **17**(11), 1109-1111(1999).
- Karir, T., Hassan, P. A., Kulshreshtha, S. K., Samuel, G., Sivaprasad,

- N. and Meera, V., "Surface Modification of Polystyrene Using Polyaniline Nanostructures for Biomolecule Adhesion in Radio-immunoassays," *Anal. Chem.*, **78**(11), 3577-3582(2006).
19. Toepke, M. W. and Beebe, D. J., "PDMS Absorption of Small Molecules and Consequences in Microfluidic Applications," *Lab Chip*, **6**(12), 1484-1486(2006).
20. Kim, P., Lee, S. E., Jung, H. S., Lee, H. Y., Kawai, T. and Suh, K. Y., "Soft Lithographic Patterning of Supported Lipid Bilayers Onto a Surface and Inside Microfluidic Channels," *Lab Chip*, **6**(1), 54-59(2006).
21. Lee, S. and Voros, J., "An Aqueous-based Surface Modification of Poly(dimethylsiloxane) with Poly(ethylene glycol) to Prevent Biofouling," *Langmuir*, **21**(25), 11957-11962(2005).
22. Kovach, K. M., Capadona, J. R., Sen Gupta, A. and Potkay, J. A., "The Effects of PEG-based Surface Modification of PDMS Microchannels on Long-term Hemocompatibility," *J. Biomed. Mater. Res. A*, **102**(12), 4195-4205(2014).
23. Zhang, H. B. and Chiao, M., "Anti-fouling Coatings of Poly(dimethylsiloxane) Devices for Biological and Biomedical Applications," *J. Med. Biol. Eng.*, **35**(2), 143-155(2015).
24. Xu, J. J. and Gleason, K. K., "Conformal, Amine-Functionalized Thin Films by Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD) for Hydrolytically Stable Microfluidic Devices," *Chem. Mater.*, **22**(5), 1732-1738(2010).
25. Yang, R. and Gleason, K. K., "Ultrathin Antifouling Coatings with Stable Surface Zwitterionic Functionality by Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD)," *Langmuir*, **28**(33), 12266-12274(2012).
26. Huang, B., Wu, H. K., Kim, S., Kobilka, B. K. and Zare, R. N., "Phospholipid Biotinylation of Polydimethylsiloxane (PDMS) for Protein Immobilization," *Lab Chip*, **6**(3), 369-373(2006).
27. Wu, Z. G. and Hjort, K., "Surface Modification of PDMS by Gradient-induced Migration of Embedded Pluronic," *Lab Chip*, **9**(11), 1500-1503(2009).
28. Zhou, J. W., Khodakov, D. A., Ellis, A. V. and Voelcker, N. H., "Surface Modification for PDMS-based Microfluidic Devices," *Electrophoresis*, **33**(1), 89-104(2012).
29. Kim, J., Chaudhury, M. K. and Owen, M. J., "Hydrophobic Recovery of Polydimethylsiloxane Elastomer Exposed to Partial Electrical Discharge," *J. Colloid Interf. Sci.*, **226**(2), 231-236(2000).
30. Hillborg, H., Sandelin, M. and Gedde, U. W., "Hydrophobic Recovery of Polydimethylsiloxane After Exposure to Partial Discharges as a Function of Crosslink Density," *Polymer*, **42**(17), 7349-7362(2001).
31. Fritz, J. L. and Owen, M. J., "Hydrophobic Recovery of Plasma-treated Polydimethylsiloxane," *J. Adhesion*, **54**(1-2), 33-45(1995).
32. Kim, J., Chaudhury, M. K., Owen, M. J. and Orbeck, T., "The Mechanisms of Hydrophobic Recovery of Polydimethylsiloxane Elastomers Exposed to Partial Electrical Discharges," *J. Colloid Interf. Sci.*, **244**(1), 200-207(2001).
33. Dong, B. Y., Manolache, S., Wong, A. C. L. and Denes, F. S., "Antifouling Ability of Polyethylene Glycol of Different Molecular Weights Grafted Onto Polyester Surfaces by Cold Plasma," *Polym. Bull.*, **66**(4), 517-528(2011).