

## 타닌산-전이 금속-고분자로 구성된 젤의 단일 단계 합성과 점착제로의 이용

이재홍 · 이경문 · 최시영<sup>†</sup>

한국과학기술원 생명화학공학과  
34141 대전광역시 유성구 대학로 291  
(2020년 2월 6일 접수, 2020년 3월 5일 수정본 접수, 2020년 3월 6일 채택)

### One-step Fabrication of a Tannic Acid-Transition Metal-Polymer Gel as a Pressure-Sensitive Adhesive

Jaehong Lee, Kyoungmun Lee and Siyoung Q. Choi<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST),  
291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34141, Korea

(Received 6 February 2020; Received in revised form 5 March 2020; accepted 6 March 2020)

#### 요 약

이 연구에서는 작은 유기 분자 말단의 하이드록실기와 전이 금속 사이의 배위 결합을 통해 고분자와 유사하게 연결된 복합체를 제작하고, 점착 부여제를 추가하여 해당 물질의 점착제로의 사용 가능성을 확인하였다. 점착제 합성에 사용한 타닌산(tannic acid, TA)은 하이드록실기를 풍부하게 보유하고 있어 전이 금속과는 배위 결합이 가능하고 친수성 고분자와는 수소 결합이 가능하다. 위의 성질을 이용하여 타닌산과 전이 금속, 고분자 세 가지 성분을 한 번에 간단히 섞어 기판에 잘 퍼지며 점착 능력을 보유한 특별한 유변 물성을 가지는 물질을 제작하였다. 합성에 사용한 전이 금속의 종류( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ), 고분자의 종류, 처리 조건 등에 따른 유변 물성의 변화를 확인하는 과정을 통해 점착제로 사용하기에 가장 적합한 성분의 조합을 발견하였으며, 인체에 무해하며 높은 응집력과 점착력을 보유한 다목적 점착제로의 사용 가능성을 확인하였다.

**Abstract** – In this study, synthesis of a hydrogel consisted of a coordination bond network between small organic molecules and transition metals had been carried out. By adding a tackifying material to the gel, the potential of the gel to be used as an adhesive material had been also confirmed. Synthesis of the adhesive had been done with simple mixing of 3 components: tannic acid, transition metal, and polymer. The tannic acid molecule possesses multiple hydroxyl groups that can form coordination bonds with the transition metals and hydrogen bonds with the hydrophilic polymers. Due to the morphology of the metal-organic complex and polymer dispersed in water, the fabricated material exhibited high adhesiveness and cohesiveness. Optimizing the rheological property had been conducted for use in adhesive by the synthesis with varying the transition metal ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ), polymer, and treatment conditions. Rheological measurement results demonstrate the promising potential of the material as a bio-compatible and versatile pressure-sensitive adhesive with both high adhesiveness and cohesiveness.

**Key words:** Tannic acid, Transition metal, Polymer, Rheology, Pressure-sensitive adhesive

#### 1. 서 론

금속 이온은 주위의 전자가 풍부한 이온이나 분자인 리간드로부터 전자를 제공 받아 배위 결합을 통해 배위 화합물을 형성할 수 있다. 특히, 방향족 고리에 인접한 하이드록실기를 보유한 유기 분자

와 전이 금속 사이의 배위 결합을 통해 형성된 유기물-전이 금속 네트워크는 생체에 무해하고, 다양한 기판에 범용적으로 점착이 가능하며, 합성 재료나 조건의 변화가 자유로워 구조의 차이로 인한 기계적, 열적 특징 등의 물성 조정이 용이하다는 장점으로 인해 표면 개질, 캡슐화 등을 통한 생체 시스템에의 활용[1-4]과 점착 기작 및 세기 분석[5] 등 다양한 연구 분야에 이용되고 있다. 예를 들어, 타닌산(tannic acid, TA)은 하나의 분자에  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  등 다양한 금속 이온과 배위 결합이 가능한 25개의 하이드록실기를 보유하여, 유기물-전이 금속 네트워크 합성과 연관된 연구에 사용이 용이하다 [6,7]. Fig. 1(a)에 TA의 분자 구조 및 전이 금속과의 배위 결합이

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sqchoi@kaist.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.

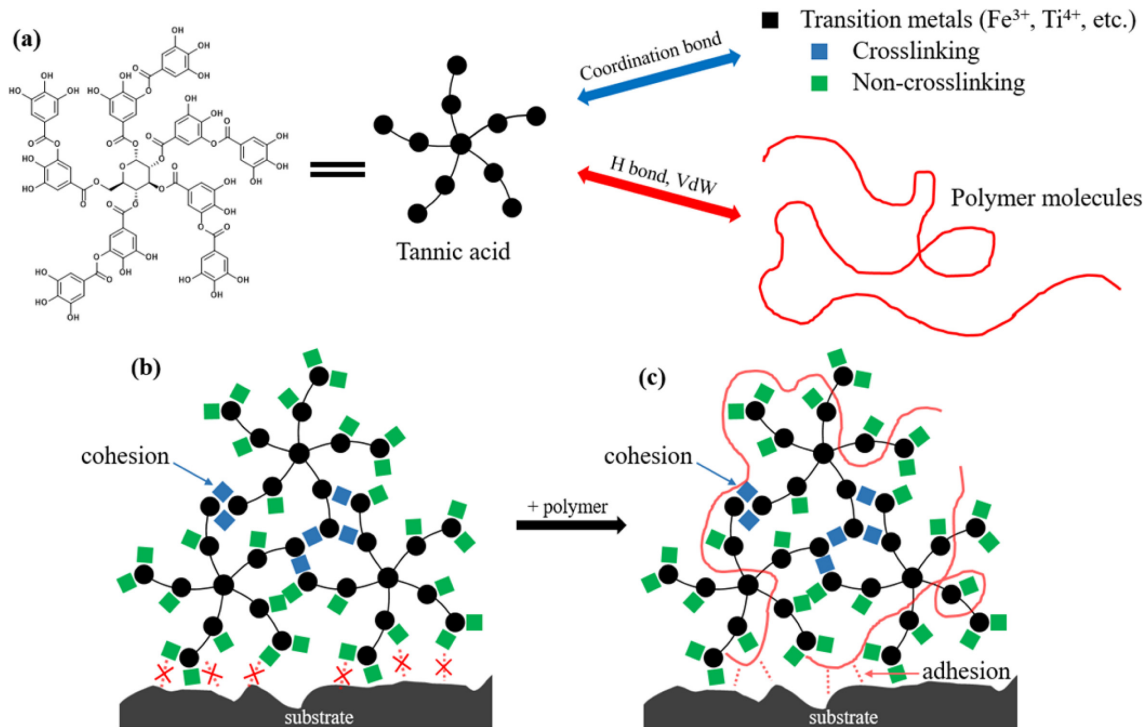


Fig. 1. (a) Schematic diagram of a tannic acid (TA) molecule and its possible interaction between transition metals or polymer molecules. VdW stands for Van der Waals interaction (red arrow). (b) TA-transition metal network. (c) TA-transition metal-polymer network.

가능함을 도식적으로 나타내었다.

하지만 유기물과 금속 이온의 배위 결합 네트워크를 이용한 기존 연구는 균일한 결합 형성을 위해 대부분 평면 또는 곡면 등 얇은 표면만을 대상으로 다루어 왔다는 한계가 존재한다. 따라서 본 연구에서는 많은 하이드록실기를 보유한 유기 분자인 탄닌산과 전이 금속을 그물 형태의 3차원 네트워크로 연결한 벌크 상태의 젤을 제작하고자 하였다. 위와 같이 제작한 3차원 젤은 Fig. 1(b)와 같이 여러 방향으로의 배위 결합을 통해 젤 내부의 높은 응집력을 가질 수 있다.

본 연구에서 제작한 높은 응집력을 갖는 젤을 점착제(pressure-sensitive adhesive)로 사용하고 싶어졌다. 점착제는 약간의 압력만으로 별도의 화학 반응을 거치지 않고 두 표면을 부착할 수 있게 하는 물질이다. 점착을 위해 추가적인 화학 반응 또는 높은 압력이 필요하지 않으며 탈착 이후 기판 표면에 잔여물이 남지 않는 등의 장점으로 인해 테이프나 점착 메모지 등의 간단한 상품에서부터 전자 및 의료 기기, 차량, 비행기 등의 분야에 이르기까지 가장 널리 사용되고 있는 점착제의 종류 중 하나이다. 점착제로 사용되기 위한 일반적인 유변 물성은 (1) 낮은 압력으로도 거친 표면에서 좋은 점착력을 보이기 위한 낮은( $< 3 \times 10^5$  Pa) storage modulus  $G'$ 을 갖고[8], (2) 외부로부터의 shear strain을 변형을 통해 소산하려는 loss modulus  $G''$ 과 변형되지 않고 저장하려는  $G'$ 의 비  $\tan \delta = G''/G'$ 가 제거 가능한 점착제는 약 0.1 ~ 0.3, 영구적인 점착을 위한 점착제는 1에 가까워야 하며, (3) 높은 strain 영역에서 원하지 않는 탈착이 일어나지 않기 위해 strain hardening 거동을 보여야 한다[9]. 위의 정보를 바탕으로 젤을 구성하는 성분의 종류, 양, 온도 등에 따른 유변 물성과 구조의 변화를 확인하고 점착제로 사용하기 위한 물성 최적화를 통해 탄닌산-전이 금속 네트워크의 장점인 생체 시스템에 무해하고, 다양한 형태로 가공이 가능하며, 목적에 맞게 원

하는 물성을 부여하기 용이하다는 장점[10]을 모두 갖는 점착제 개발을 목표로 하였다.

TA와 전이 금속 두 가지 성분으로 제작한 TA-Fe<sup>3+</sup>, TA-Ti<sup>4+</sup>는 공통적으로 낮은 strain 영역(TA-Fe<sup>3+</sup>: 0.01% ~ 약 0.05%, TA-Ti<sup>4+</sup>: 0.01% ~ 약 10%)에서 일정한 moduli 값을 나타내었으며, 이는 젤 내부의 응집력으로 인해 작은 변형에 대해서는 구조와 형태를 유지할 수 있음을 의미한다. 하지만 두 젤 모두 젤과 기판 사이의 상호작용으로 인한 인력이 거의 없어 점착력을 갖지 못했다. 따라서 점착제로의 이용을 위해, 점착성이 없는 물질에 추가적인 상호작용이 가능한 물질을 추가하여 기판과의 효율적인 접촉에 따른 점착력 향상을 달성한 선행 연구의 전략을 이용하였다[11]. 고분자 사슬은 TA와의 수소 결합과 기판과의 반데르발스(Van der Waals) 상호작용이 모두 가능하기 때문에, 본 연구에서는 젤 형성 과정에서 TA-전이 금속 네트워크에 고분자 물질을 고르게 분산하여 점착력을 부여하고자 하였다(Fig. 1(c)). 다양한 고분자 중 특히 생체에 적합하여 단백질과 세포의 선택적 고정[12], 선택적 감지 구조[13], 막 표면 개질[14] 등에 널리 사용되는 고분자인 polyethylene oxide (PEO)를 첨가제로 사용하여 제작한 TA-Ti<sup>4+</sup>-PEO젤은, 점착제로 사용되기 적합한 유변 물성을 보유하고 탈착 과정에서 높은 점착력과 양쪽 점착 면 사이의 섬유 다발 구조(fibril)를 형성하는 등 기존 TA-Ti<sup>4+</sup>젤과 다른 새로운 특성을 보였다. 해당 방법으로 제작한 점착제는 기존의 점착 물질과 비교해 여러 단계의 합성 또는 반응 과정이 필요하지 않으며, 점착 과정에 추가적인 화학 반응이 관여하지 않으며, 젤 형태이기 때문에 목적에 맞게 다양한 형태로 가공이 용이하다. 또한 물 기반의 제작을 통해 생체 내 이용에 적합하고 다양한 구조 및 재료의 기판에 부착될 수 있다는 장점 또한 유지할 수 있다는 점에서 독창성을 가진다.

## 2. 실험

### 2-1. 타닌산(TA)-전이 금속-고분자 젤 제작

점착제 제작에 사용한 물질은 타닌산, 전이 금속, 고분자 등 3가지이다. 타닌산 분자 하나는 25개의 하이드록실기를 보유하여 여러 개의 금속 이온과의 강한 배위 결합을 통해 고분자와 유사한 젤 네트워크를 형성할 수 있다[1,3,7]. 타닌산과 배위 결합을 형성할 수 있는 전이 금속으로는  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ 를 사용하였고, 젤의 접착 능력 향상을 위해 추가한 고분자는 polyacrylic acid, polyethyleneimine, polyethylene oxide이다. 젤 제작을 위해 사용한 타닌산,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Ti-BALDH, polyacrylic acid (Mw 100,000 g/mol), polyethyleneimine (Mw 25,000 g/mol), polyethylene oxide (Mw 200,000 g/mol) 등은 별도의 여과 과정 없이 사용하였다(Sigma Aldrich, USA). 타닌산(tannic acid, TA) 5 wt% 수용액을 제조하기 위해 약 1시간 자력 교반기를 이용해 증류수에 TA를 고르게 분산하였으며, 젤의 pH 조절을 통한 배위 결합 수 조절을 위해 NaOH 1M 수용액과 buffer를 제조하였다. 또한, 고분자를 추가한 젤의 합성을 위해 고분자 수용액을 제조하였으며, 별도의 표기가 없는 경우 고분자 수용액의 농도는 50 wt%이다. 젤 합성 과정은 다음과 같다. 5 wt% TA 수용액 400  $\mu\text{L}$ 와 1 M NaOH 수용액 50  $\mu\text{L}$ 를 혼합하였으며, TA 수용액의 pH 조절을 수행한 경우 각각 증류수 대신 pH 8과 9의 buffer에 TA를 5 wt% 만큼 용해시켰다. 고분자를 추가한 경우, 제조해 둔 고분자 수용액 1 mL를 상기한 TA 수용액에 추가 하였다. 이후, 표기한 각 실험 조건에서의 TA와 전이 금속의 mole 비율 조건에 맞게 전이 금속을 개량하여 추가 하였다. 별도의 표기가 없는 경우 TA와 전이 금속의 mole 비율은 1:5이다. 위의 혼합물을 상온에서 자력 교반기로 약 1시간 교반하여 자발적으로 배위 결합을 형성하는 TA-전이 금속 또는 TA-전이 금속-고분자 젤을 합성하였다.

### 2-2. 유변 물성 측정

합성한 TA-전이 금속 또는 TA-전이 금속-고분자의 유변 물성은 rheometer (MCR 302, Anton Paar, Graz, Austria)를 통해 oscillatory 조건에서 측정하였다. 측정에는 25 mm 지름의 parallel plate를 이용하였으며, 샘플의 두께는 1 mm이다. Amplitude sweep은 각속도  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ 의 조건에서 shear strain  $\varepsilon = 0.01 \sim 100\%$ 로 변화시키며 진행하였고, frequency sweep은 shear strain  $\varepsilon = 0.1\%$  조건에서 각속도  $\omega = 100 \sim 0.1 \text{ rad/s}$ 로 변화시키며 진행하였다. Temperature sweep은  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ 와  $\varepsilon = 0.1\%$  조건에서 온도를  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 상승 또는 하강 시키며 진행하였다. 공통적으로 각 결과 그래프에서 내부가 채워진 기호는 shear storage modulus  $G'$ , 내부가 비어 있는 기호는 shear loss modulus  $G''$ (또는 loss tangent  $\tan \delta$ )를 의미한다.

## 3. 결과 및 고찰

TA와 전이 금속의 배위 결합은 수용액 상태에서 교반을 통해 자발적으로 일어날 수 있다. 해당 방법으로 제작한 배위 결합 네트워크는 TA와 전이 금속의 mole 비율, TA의 농도, pH 조건 등 다양한 조건에 따라 구조와 물성이 다르다. 전이 금속의 mole 비율이 높을수록 TA 한 분자당 전이 금속과 결합할 수 있는 수가 늘어나 TA가 전이 금속을 매개로 인접한 TA와의 가교 빈도가 높아 더 높은 응집

력을 가질 수 있다. 같은 mole 비율 조건에서는 TA의 농도가 높을수록 수용액 상에서 TA-전이 금속이 차지하는 비율이 높아진다. 또한, pH가 높을수록 하이드록실기에서 양성자가 더 쉽게 해리되어, 음이온을 띄는 말단과 전이 금속과의 배위 결합이 더 많이 일어날 수 있다. 따라서, 위의 조건 변화에 따라 합성한 각 물질의 유변 물성을 통해 점착제로 사용하기 적합한 조건을 탐색하였다.

가장 먼저, TA와  $\text{Fe}^{3+}$ 의 배위 결합을 형성하였다. Fig. 2(a)와 (b)는 각각 strain과 frequency에 따른 moduli 변화를 나타낸다. TA와  $\text{Fe}^{3+}$ 의 mole 비율은 1:5로 고정하였으며, TA의 농도를 0.5 g/mL와 1.4 g/mL, 수용액의 pH를 8과 9로 바꾸어 총 4가지 조건으로 합성한 샘플의 유변 물성 변화를 확인하였다. 공통적으로 높은 strain 영역(약 60% 이상)의 일부를 제외하면, 모든 strain 및 frequency 구간에서 storage modulus  $G'$ 가 loss modulus  $G''$  보다 높은 점탄성 고체의 특징을 보였다. 또한, amplitude sweep에서의 낮은 strain 영역(0.01% ~ 약 0.05%)에서 strain 증가에 따른 moduli 값의 변화가 없는 구간인 plateau regime이 눈에 띄게 나타나지 않았으며, 이는 배위 결합만을 통해 제작한 샘플에 낮은 strain을 가하여도 구조적인 변형을 통해 충격을 완화하기 때문이다. 동일한 pH 조건에서 TA의 농도에 따른 유변 물성을 비교하면, 낮은 strain과 frequency 영역에서는 TA의 농도에 따른 차이가 적고 유사한 경향을 보였으나, 높은 strain과 frequency 영역에서는 그 차이가 두드러졌다. Fig. 2(a)에서 TA의 농도가 높을수록 높은 strain 영역에서의 moduli 감소가 적은 것은 높은 TA 농도로 인해 상대적으로 TA- $\text{Fe}^{3+}$ 가 물에 균일하게 분산되어 있지 못하거나 하나의 TA 분자 당 형성된 배위 결합의 수가 적어, strain을 가하는 과정에서 분산과 배위 결합이 추가로 일어나는 등으로 인한 샘플 내부 구조 변화 때문으로 생각된다. 동일한 TA 농도 조건에서 pH가 증가함에 따라 전체적인 moduli는 감소하는 경향이 보였으며, 이는 pH가 증가된 염기성 조건에서 단위 분자당 더 많은 배위 결합으로 인해 형성된 견고한 네트워크로 인해 높은 storage modulus를 가질 것으로 예상한 것과는 반대의 결과이다. pH 8 ~ 9의 좁은 범위에서의 배위 결합 정도의 차이는 적으며 오히려 buffer에서 해리된 양이온의 영향 등에 의해 storage modulus가 낮아진 것으로 추측되지만, 이에 대한 정확한 원인 규명을 위해서는 추가적인 연구가 필요하다. 만약 TA 수용액의 pH가 크게 높아진다면(약 10 이상) TA에 존재하는 하이드록실기에서 양성자가 이온화 되며 전이 금속과의 배위 결합이 효과적으로 일어나 잘 crosslink된 네트워크를 형성할 것으로 예상된다. 이 경우, 기존의 pH 조건에서 제작한 젤에 비해 높은 storage modulus  $G'$ 를 보이며, 이에 따라 매우 낮은  $G''/G'$ 를 갖기 때문에 접착력이 낮아 기관과의 접촉면 형성이 중요한 점착제로의 이용에는 적합하지 않을 것이다. 한편 pH가 크게 낮아지는 경우(약 4 이하) 반대로 젤 내부의 crosslink를 완전히 형성하지 못하여 낮은 응집력을 갖기 때문에 점착제로 이용이 불가능하다. 본 실험에서 제작한 TA- $\text{Fe}^{3+}$  젤 모두 공통적으로, loss modulus  $G''$ 가 storage modulus  $G'$ 에 비해 10 배 가량 낮고 측정 frequency 전 구간에서  $G'$ 과  $G''$ 의 대소 관계가 역전되는 crossover가 일어나지 않았다. 따라서, 샘플과 기관 표면에 존재하는 작은 요철 사이의 접촉면 형성이 어렵기 때문에 샘플이 표면에 잘 발릴 수 없었다. 하지만 TA와  $\text{Fe}^{3+}$ 간의 배위 결합 형성으로부터 기인한 높은 응집력으로 인해  $10^5 \sim 10^6 \text{ Pa}$  정도의 높은 storage modulus를 보유하고, strain에 의해 부서지기 쉬운 특징을 보였다.

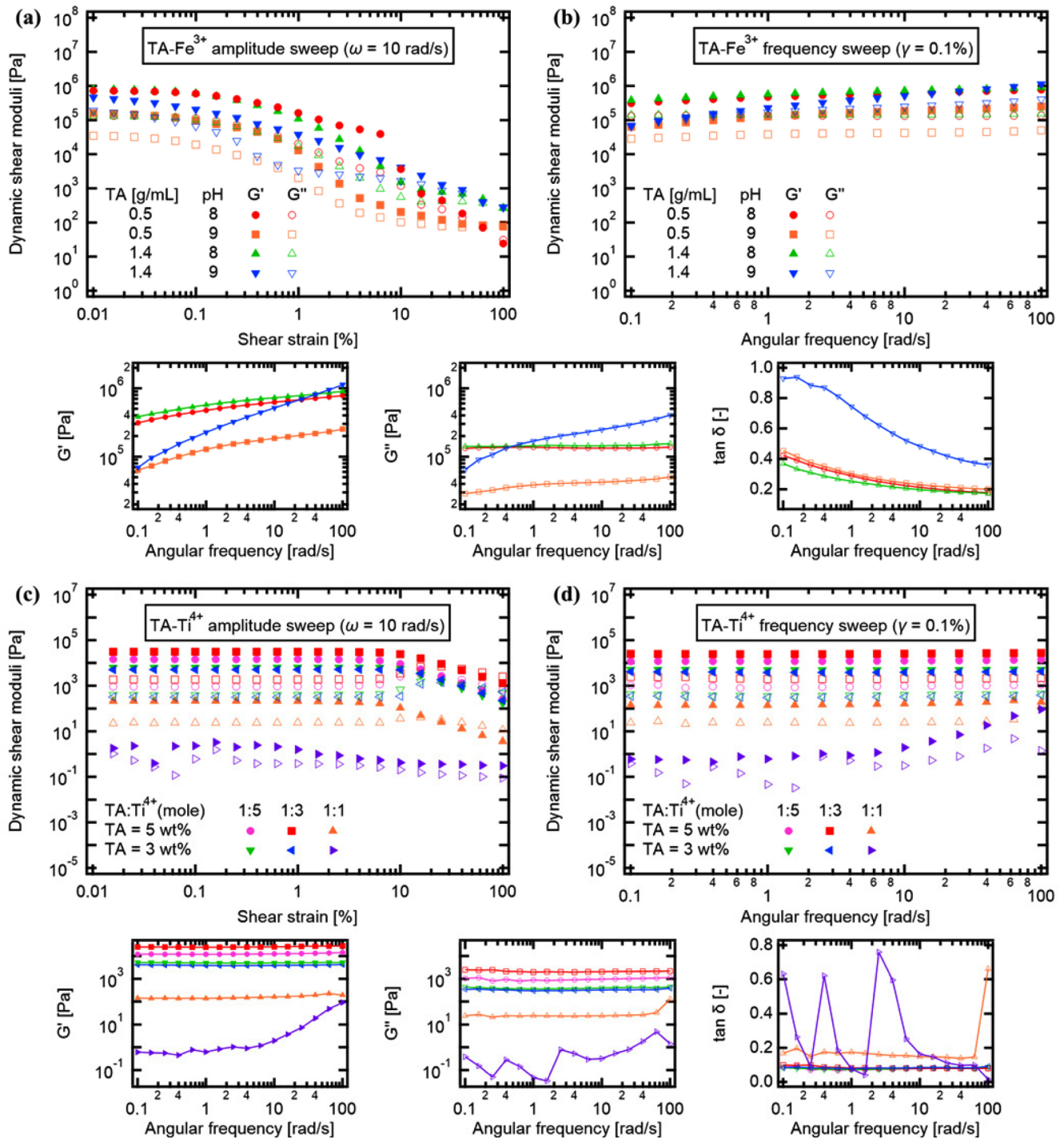


Fig. 2. Rheological properties of TA-Fe<sup>3+</sup> (a) amplitude sweep, (b) frequency sweep, and TA-Ti<sup>4+</sup> (c) amplitude sweep, (d) frequency sweep. For each sample, storage modulus G', loss modulus G'', and loss tangent  $\tan \delta = G''/G'$  values at different frequencies are shown in 3 subplots for clarity. Annotation symbols are consistent with the original graphs (b) and (d).

다음으로, Fe<sup>3+</sup> 대신 Ti<sup>4+</sup>를 이용하여 TA의 농도 및 Ti<sup>4+</sup>와의 mole 비율에 따른 TA-Ti<sup>4+</sup>를 제작하였다. TA:Ti<sup>4+</sup>의 mole 비율은 1:5, 1:3, 1:1, TA의 농도는 5 wt%와 3 wt%로 하여 서로 다른 6개의 조건에서의 유변 물성을 확인하였으며, pH 조절을 위한 NaOH 수용액은 추가하지 않았다. 전이 금속으로 Fe<sup>3+</sup>를 사용한 샘플과 비교하였을 때, 전체적인 moduli 값의 감소와 낮은 strain 영역에서 moduli 변화가 없는 plateau regime이 상대적으로 넓게 나타나는 것이 특징적이다(Fig. 2(c)-(d)).  $\omega = 10$  rad/s,  $\gamma = 0.1\%$  조건에서

TA-Fe<sup>3+</sup>는  $10^5 \sim 10^6$  Pa, TA-Ti<sup>4+</sup>는  $10^5$  Pa 이하였고, 이는 실험 조건으로 사용한 TA-전이 금속의 농도 조건이 TA-Ti<sup>4+</sup>에 비해 TA-Fe<sup>3+</sup>에서 더 높았기 때문으로 보인다. 또한 amplitude sweep 결과(Fig. 2(c)), 0.01%에서 약 10%의 상대적으로 넓은 strain 범위에서 일정한 moduli 값을 보인 것은 Ti<sup>4+</sup>가 Fe<sup>3+</sup>에 비해 TA와의 배위 결합을 통한 네트워크 형성에 더 효율적으로 관여할 수 있어, TA-Fe<sup>3+</sup>와 달리 중간 정도의 strain(0.1 ~ 10%)에 대해서도 가교 결합의 구조를 그대로 유지할 수 있음을 시사한다. TA와 Ti<sup>4+</sup>의 mole 비율에 따라서

는  $\text{TA}:\text{Ti}^{4+} = 1:1$ 의 조건에서 합성한 샘플의 경우 타 조건과 비교하여 확연히 낮은 moduli를 보여,  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$  네트워크를 형성하기에 가교를 위한 전이 금속의 양이 부족하였다. 즉, TA 사이의 충분한 가교를 달성하기 위해서는 하나의 TA 분자당 3개 이상의  $\text{Ti}^{4+}$ 가 필요하였으며,  $\text{TA}:\text{Ti}^{4+} = 1:3$ 과  $1:5$  조건은 moduli 크기와 경향성 모두에서 큰 차이가 없었다. 동일한  $\text{TA}:\text{Ti}^{4+}$  조건에서 비교하면,  $\text{Ti}^{4+}/\text{TA}$ 가 1인 경우에는 TA의 농도가 5 wt%인 것이 3 wt%인 것에 비해 moduli가 약  $10^2$  배 더 컸지만,  $\text{Ti}^{4+}/\text{TA}$ 가 3 또는 5인 조건에서는 TA의 농도에 따른 차이가 뚜렷하지 않았다. 또한,  $\text{Ti}^{4+}/\text{TA}$ 가 3 이상인 조건에서의 amplitude sweep에서 공통적으로 나타나는 (1) 낮은 strain 영역에서의 plateau, (2)  $G'$ 과  $G''$ 이 같아지는 crossover strain 지점 이전에서  $G'$ 의 상승, (3) crossover 이후  $G'$ 과  $G''$ 의 역전 등의 3가지 특징은 정상 상태에서 흐르지 않고 가교로 이루어진 일반적인 젤의 strain에 따른 유변 물성의 특징에 해당된다. 따라서  $\text{Ti}^{4+}/\text{TA}$ 가 3 이상인 조건의 경우 TA에  $\text{Ti}^{4+}$ 가 추가되어 형성된 배위 결합이 TA 사이를 가교할 수 있으며, 이를 통해 응집력이 높은 네트워크 구조를 갖는 안정한 젤을 제작할 수 있었다. 하지만  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$  또한  $\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ 과 마찬가지로, 배위 결합으로 인한 샘플 내부의 응집력은 존재하지만 낮은  $G''/G'$  값(즉, frequency 전 구간에서  $G''/G' < 1$ )을 가져 기관과의 효율적인 접촉과 상호작용이 어렵기 때문에 점착제로 사용되기 위해 필수적인 접착력은 없었다. 이는 frequency sweep에서  $G'$ 과  $G''$ 의 crossover가 0.1 rad/s 미만의 짧은 영역에서 일어나기 때문에(Fig. 2(b), (d)), TA-전이 금속으로 구성된 샘플은 약간의 압력을 가하는 것 만으로는 국부적인 형태 변화를 통한 점착 표면과의 실질적인 접촉이 잘 일어나지 않는 것으로 해석될 수 있다.

$\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ 와  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$ 의 현저한 차이는 분자 운동 정도에 의한 frequency sweep에서의 거동이다. 100 ~ 0.1 rad/s의 범위에서  $\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ 는  $G'$ 과  $G''$ 의 크기 감소가 일어났지만(약 0.1 ~ 1배, Fig. 2(b)),  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$ 는 거의 일정한  $G'$ 과  $G''$ 을 나타내었다(Fig. 2(d)). 해당 시간 영역에서  $\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ 의 moduli가 감소하는 것은 TA와  $\text{Fe}^{3+}$ 가 완전히 고정된 네트워크를 형성하지 못하고 분자 수준의 움직임이 존재하기 때문이다. 한편  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$ 는 고정된 네트워크 형성으로 분자 수준의 움직임이 제한적이기 때문에, 점착제로 널리 사용되는 물질 중 하나인 triblock copolymer와 유사하게 높은 응집력을 가져[15] 점착제 개발을 위한 후보로 더 적합하다고 판단하였다. 하지만  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$  또한 높은 응집력을 가짐에도 불구하고 여전히  $G''/G'$ 이 낮아 약간의 압력으로는 젤의 국부적인 형태가 잘 일어나지 않았고, 이로 인해 기관과의 실질적인 접촉을 통한 점착력 형성이 불가능하였다. 따라서,  $\text{TA}:\text{Ti}^{4+} = 1:5$ , TA 농도 5 wt% 조건에서 합성한 젤을 점착제로 사용하기 위해 젤 구성 성분 등에 추가적인 변화가 필요하였다.

배위 결합만을 이용해 합성한  $\text{TA}-\text{Fe}^{3+}$ 와  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$ 는 공통적으로  $G''/G'$  값이 낮기 때문에, 점착을 위해 필수적인 기관과의 효율적인 접촉이 불가능하여 상호작용이 어렵다는 한계점이 있다. 이와 같은 경우 점착제로 사용될 후보 물질에 점착 부여제를 추가하여 점착력을 향상시킬 수 있으며, 물질의 종류에 따라 크게 두 가지 전략을 이용할 수 있다. (1) 후보 물질이 고분자의 가교나 entanglement로 구성된 경우, 해당 고분자 물질에 잘 녹아 얹힌 고분자 네트워크를 희석하여  $G'$ 를  $10^5$  Pa 이하로 낮출 수 있는 작은 분자를 추가하여 점착 능력을 부여할 수 있다[9]. 또한, (2) 점착제로 사용될 후보 물질 및 기관 양쪽과 상호작용이 가능하여 응집력과 점착력을 모두 높일 수 있는 성분을 추가할 수 있다. 본 연구에서 구성한 네트워크는 고분

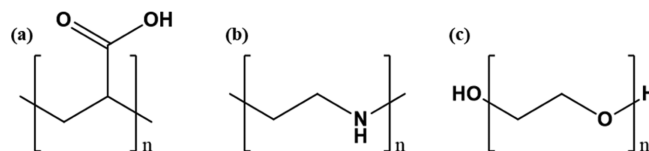


Fig. 3. Molecular structure of (a) polyacrylic acid, (b) polyethyleneimine, (c) polyethylene oxide.

자와 달리 작은 유기 분자인 TA와  $\text{Ti}^{4+}$ 의 연속적인 배위 결합으로 이루어졌기 때문에, 작은 분자를 추가하는 첫 번째 전략은 이용할 수 없을 것으로 판단하였다. 따라서 두 번째 전략을 이용하기 위해 TA 분자와는 수소 결합, 기관 표면과는 반데르발스(Van der Waals) 상호작용으로 안정화가 가능한 고분자 물질을 추가하여 응집력과 점착력을 모두 높이도록 하였다. 추가한 고분자는 polyacrylic acid, polyethyleneimine, polyethylene oxide 총 3가지로(Fig. 3), 모두 수용성 고분자이며 각각 carboxylic acid, amine, ether 그룹을 통해 TA와의 수소 결합이 가능하다.

위의 3가지 종류의 고분자를  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$  젤에 추가한 뒤 자력 교반기를 통해 약 1시간 교반하여 제작한  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$ -고분자 젤의 strain과 frequency에 따른 유변 물성을 측정하였다. 각 샘플은 TA 농도 5 wt%,  $\text{TA}:\text{Ti}^{4+}=1:5$ 이며, 추가한 고분자 수용액의 농도는 50 wt%이다. 고분자를 추가하지 않은 동일한 조건의 젤인  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$ (Fig. 2(c)-(d))와 비교하여 moduli 값이  $10^4 \sim 10^5$  Pa에서  $10^4$  Pa 미만으로 감소하였고, strain sweep에서의 moduli 값이 더 높은 strain 영역까지 일정하게 유지되는 경향을 보였다. 이는 고분자 수용액의 추가로  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$ 의 상대적인 농도가 감소하는 효과로 인해 moduli의 감소가 있지만, 고분자가 기 형성된  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$ 의 배위 결합 네트워크를 구조적으로 방해하지 않음을 의미한다. 또한  $G''/G'$  값이 고분자 추가 이전에 비해 증가하였으며, polyacrylic acid 또는 polyethyleneimine을 추가한 경우 frequency sweep(Fig. 4(b))에서  $G''$ 과  $G'$ 의 crossover frequency가 10 ~ 100 rad/s 영역에서 나타났다. 이 결과는  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$  젤의 장점인 배위 결합 네트워크 형성을 기반으로 한 높은 응집력에 더해, 고분자를 추가하여 기관과의 효율적인 상호작용을 바탕으로 점착력 또한 가질 수 있음을 의미한다. 하지만 polyacrylic acid 또는 polyethylene oxide를 추가한 경우 낮은 frequency 영역으로 갈수록 moduli가 급격하게 감소하여, 영구 또는 반영구의 점착을 위한 긴 시간 영역에서의 점착력은 크게 떨어졌다. 이는 높은 응집력의  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$  젤에 추가된 고분자가 TA와의 수소 결합 등으로 네트워크 형성에 추가로 기여하는 영향에 비해, 잘 분산되지 않은 고분자 영역으로 인한 이질성과 국부적으로 서로 다른 상의 영역 형성 등의 영향이 더 지배적이기 때문으로 해석된다. 특히  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$  젤에 고분자가 균일하게 분산되어 있지 않다면  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$  네트워크가 풍부한 부분과 고분자가 풍부한 부분의 유변 물성 차이로 인해 균일한 점착이 불가능하며, 두 부분의 계면에 상대적으로 풍부한 물 층으로 인해 미끄러짐 등 원하지 않는 거동이 일어날 수 있기 때문에, 점착제 제작을 위해 균일한 분산을 통해 고른 복합체를 제작하는 과정이 추가되어야 한다.

고분자가  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$  네트워크에 균일하게 분산된  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$ -고분자 젤을 제작하기 위해  $\text{TA}-\text{Ti}^{4+}$ -고분자 젤의 온도를 높이는 전략을 시도하였다. 각 샘플은 TA 농도 5 wt%,  $\text{TA}:\text{Ti}^{4+} = 1:5$ 이며, 추가한 고분자 수용액의 농도는 37.5 wt%이다. 고분자는 높은 온도에서



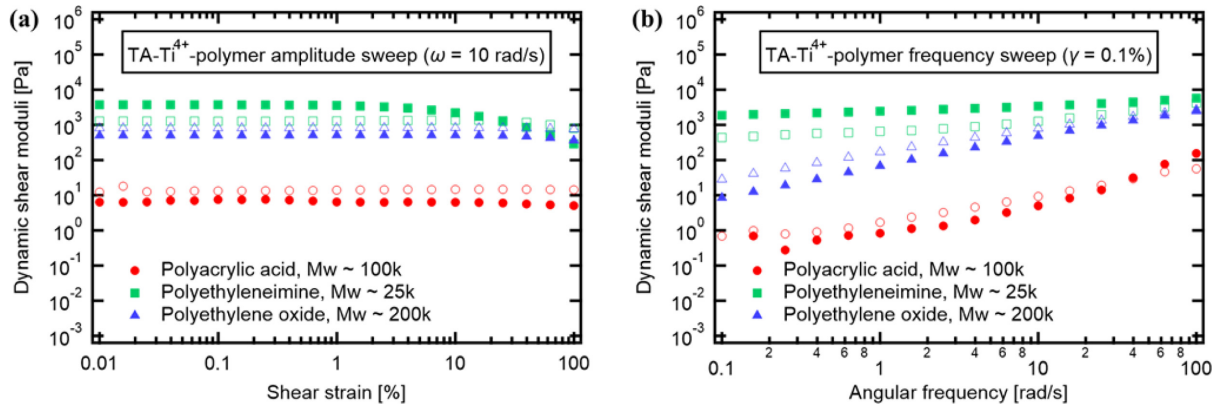


Fig. 4. Rheological properties of TA-Ti<sup>4+</sup>-polymer (a) amplitude sweep, (b) frequency sweep.

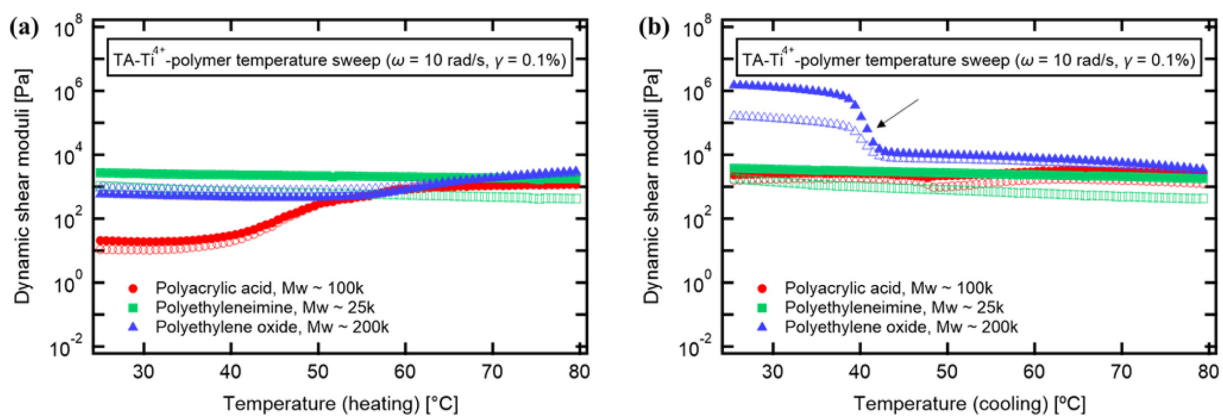


Fig. 5. Rheological properties of TA-Ti<sup>4+</sup>-polymer with different temperature while (a) heating and (b) cooling. The arrow indicates a drastic change of the moduli of TA-Ti<sup>4+</sup>-PEO gel during the cooling process (~ 40 °C).

유동성이 증가하기 때문에 상온에서는 교반을 통한 분산에 오랜 시간이 필요하고 제한적이지만, 고온에서는 고른 분산이 상대적으로 빠르게 일어날 수 있다. 해당 효과로 인한 TA-Ti<sup>4+</sup>-고분자의 온도에 따른 물성 변화를 확인하기 위해 rheometer에서 4 °C/min의 속도의 가열 및 냉각 과정을 거치며 온도에 따른 유변 물성을 측정 하였다 (Fig. 5). 가열 과정에서 분자량이 낮은 polyethyleneimine을 분산시킨 젤은 온도에 따른 moduli의 변화가 없어(Fig. 5(a)), 가열 및 냉각을 거치지 않은 상온에서도 고분자가 균일하게 분산되어 있는 상태로 존재하는 것으로 보인다. 하지만 분자량이 높은 polyacrylic acid와 polyethylene oxide를 추가한 경우에는 가열 과정에서의 고분자 배열의 변화 또는 TA-Ti<sup>4+</sup>젤이 풍부한 부분과 고분자가 풍부한 부분의 점착적인 혼합 등으로 인한 넓은 전이 온도 구간을 보였고(Fig. 5(a), polyacrylic acid: 약 40 ~ 50 °C, polyethylene oxide: 약 55 ~ 65 °C), 이는 온도 변화를 통해 상온에서는 완전히 용해되지 못하는 고분자를 TA-Ti<sup>4+</sup>젤에 균일하게 용해시킬 수 있음을 의미하는 것으로 추측된다. 특히 polyethylene oxide (PEO)를 사용하여 제작한 TA-Ti<sup>4+</sup>-PEO젤의 경우, 가열 이후의 냉각 과정 중 약 40 °C 부근에서 10<sup>2</sup> 배 정도의 급격한 moduli 증가가 나타남을 주목할 만하다(Fig. 5(b), 화살표). 이 moduli 증가의 원인에 대해서는 확실히 단언하기 어렵지만 PEO 수용액은 LCST (lower critical solution temperature) 거동을 보이기 때문에[16,17], PEO 수용액의 온도가 감소함에 따라 상이 하나로 섞이는 과정에서 PEO 분자는 물이 풍부한 영역에 비해 TA 근처에서 수소결합을 통해 안정화 되는 것을

선호하여 TA-PEO간의 수소결합 또는 TA 근처에 집중된 PEO의 entanglement에 의한 영향이 급증하기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 이 전이 구간은 entangle된 PEO 상과 TA-Ti<sup>4+</sup> 상으로 구성된 interpenetrating double network로 morphology가 급격히 변화하는 새로운 전이 온도인 것으로 추측된다.

TA-Ti<sup>4+</sup>-PEO가 가지는 온도에 따른 뚜렷한 물성 변화를 점착제 제작과 유변 물성 최적화에 이용하고자 하였다. TA의 농도는 5 wt%, PEO 수용액의 농도는 37.5 wt%로 고정하고, Ti<sup>4+</sup>의 유무 (TA:Ti<sup>4+</sup> = 1:5)와 가열 및 냉각으로 이루어진 열 처리 과정의 유무에 따른 유변 물성을 측정하였다. 열 처리 과정은 Fig. 5과 같이 25 °C에서 80 °C까지의 가열 과정과 이후 80 °C에서 25 °C까지의 냉각 과정으로 이루어 졌으며, 가열 및 냉각 속도는 4 °C/min이다. Ti<sup>4+</sup>를 포함한 젤의 경우는 선형 구간에서 G''/G' < 1을 만족하는 점탄성 고체적 성질을, Ti<sup>4+</sup>가 포함되지 않은 샘플은 G''/G' > 1을 만족하는 점탄성 액체적 성질을 가지는 것은 Ti<sup>4+</sup>가 형성하는 가교 결합이 젤 전체의 유변 물성을 결정하는 중요한 요인임을 의미한다. 열 처리 과정을 거친 TA-Ti<sup>4+</sup>-PEO 젤은 moduli 값이 약 10<sup>4</sup> ~ 10<sup>6</sup> Pa로 다른 3개의 샘플에 비해 같은 strain 및 frequency 구간에서의 moduli 값에 비해 10<sup>1</sup> ~ 10<sup>2</sup> 배 높았다. 이로부터 TA-Ti<sup>4+</sup>-PEO젤의 온도 history가 유변 물성에 주요한 영향을 미친다는 사실을 한번 더 확인할 수 있다. Amplitude sweep (Fig. 6(a))에서 열 처리를 거친 TA-Ti<sup>4+</sup>-PEO젤의 낮은 strain 영역에서 변형이 일어나지 않아 moduli가 일정하게 나타나는 구간이 strain 약 0.3% 이하로, 나머지 3개의

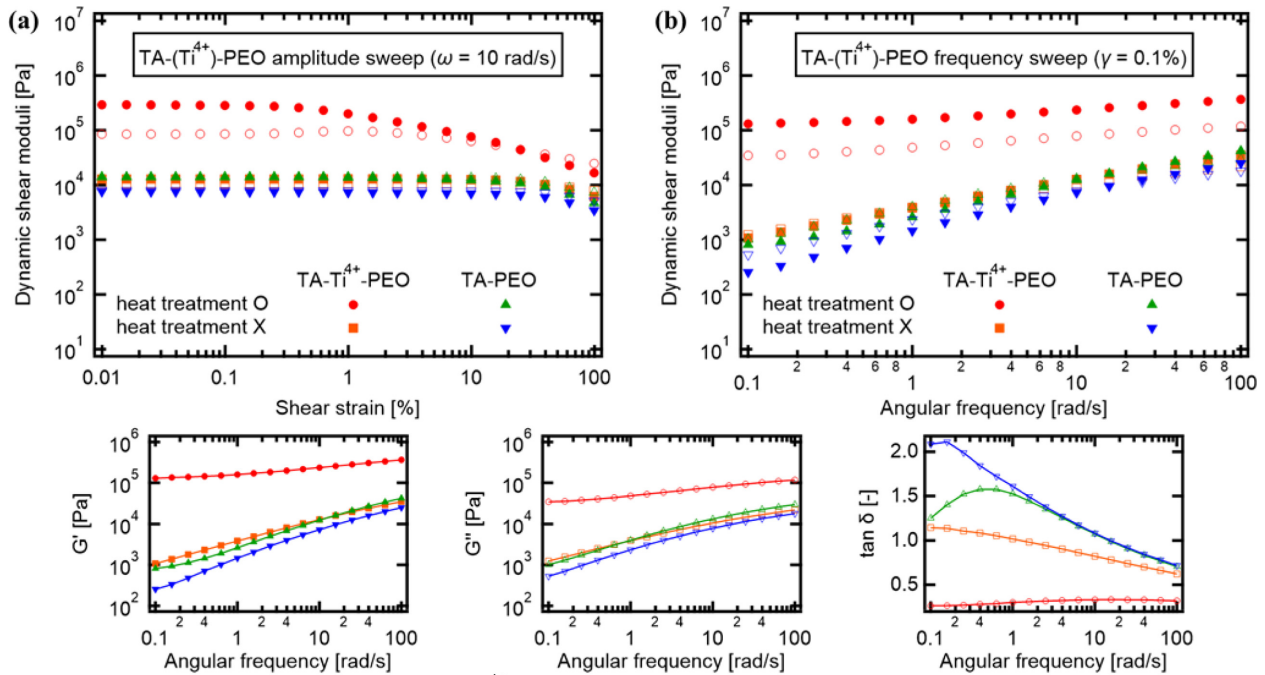


Fig. 6. Rheological properties of TA-Ti<sup>4+</sup>-PEO and TA-PEO with the presence and absence of the heat treatment. Storage modulus  $G'$ , loss modulus  $G''$ , and loss tangent  $\tan \delta = G''/G'$  values at different frequencies are shown in 3 subplots for clarity. Annotation symbols are consistent with the original graph (b).

샘플이 strain 약 10% 이하인 것에 비해 상대적으로 좁았다. 위와 같이 열적 처리를 거친 TA-Ti<sup>4+</sup>-PEO는 측정 frequency 전 영역에서  $G' < 3 \times 10^5$  Pa를 만족하며,  $\tan \delta = G''/G' = 0.26 \sim 0.33$ 의 상대적으로 균일한 값을 나타내어, 점착제로 사용되기 위한 유변 물성 특징을 만족하였다. 또한 고분자의 투입으로 증가한  $G''$ 으로 인해 접착 면과의 효율적인 접촉과 반데르발스 상호작용이 가능하여 접착 면과의 접착력을 가졌다. 가교 정도에 따른 trade-off 관계에 있는 응집력과 접착력이 균형을 이룬다는 것은 다양한 상호작용을 통해 형성된 네트워크가 점착 물질로 사용되기 알맞은 정도로 가교가 일어났음을 의미하기 때문에[18,19], 점착제로 사용되기 위한 주요한 유변 물성을 만족할 수 있다.

열 처리를 거친 TA-Ti<sup>4+</sup>-PEO젤의 점착제로의 이용 가능성을 확인하였다. Fig. 7(a)에서 점착제 면으로부터 연직 방향으로의 load bearing capacity를 측정된 결과, 약 30 kPa의 최대 stress와 약 30 J/m<sup>2</sup>의 adhesion energy를 나타내었다. 해당 결과를 바탕으로 한쪽 접착

면에 제작한 TA-Ti<sup>4+</sup>-PEO젤을 도포한 뒤 다른 쪽 접착면에 차례로 무게를 증가시키며 젤과 인접한 두 계면이 분리되지 않고 연직 방향의 압력을 버틸 수 있는 정도를 확인하였다. 이를 위해 젤 도포 이후 약 1초간 가볍게 압력을 가하였으며, 약  $2.6 \times 10^4$  Pa (13 N/25 mm diameter)의 연직 방향의 압력에도 계면의 분리가 일어나지 않는 높은 인장 강도를 재차 확인하였다. 또한, 최종 합성한 열 처리 이후의 TA-Ti<sup>4+</sup>-PEO젤의 dry 및 wet 조건에서의 접착력을 판단하였다. Dry 조건에서는 젤을 기판 사이에 두고 약 1초간 가볍게 압력을 가한 뒤의 탈착 과정을 통해, wet 조건에서는 하나의 슬라이드 글라스 위에 1 g 도포한 뒤 물에 삽입한 이후 다른 슬라이드 글라스를 젤 위에 놓고 약 1초간 가볍게 압력을 가한 뒤의 탈착 과정을 통해 접착력을 확인하였다. 그 결과, dry 조건에서는 높은 접착력을 나타내었고(Fig. 7(b)-(c)), wet 조건에서는 약간의 접착력을 보였다(Fig. 7(d)-(e)). 특히, 탈착 과정에서 젤과 두 접착 면 사이의 fibril은 연직 축 방향으로의 장력에 저항하여 형성되어 접착력 강화와 두 기판을

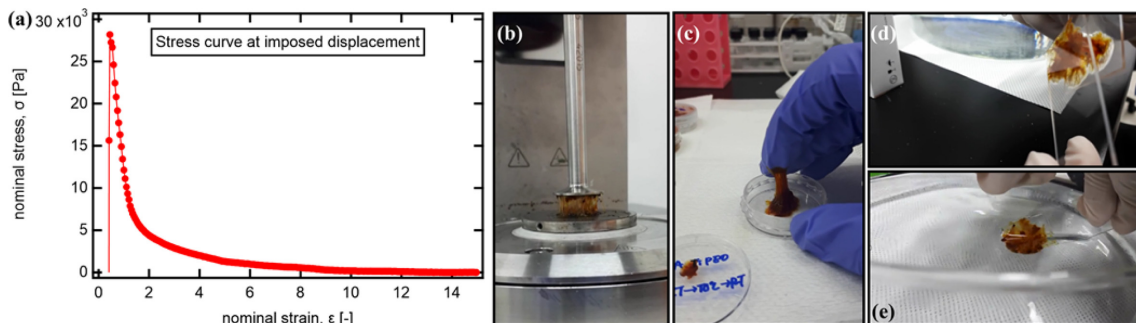


Fig. 7. Load bearing capacity and tack test of the heat treated TA-Ti<sup>4+</sup>-PEO. (a) stress-strain curve, nominal stress  $\sigma = \frac{F}{A_0}$ , nominal strain  $\epsilon = \frac{h-h_0}{h_0}$ , initial thickness  $h_0 = 1$  mm, plate moving velocity 1 mm/s, measured adhesion energy  $\sim 30$  J/m<sup>2</sup>. (b)-(c) fibril formation and tackiness of the heat treated TA-Ti<sup>4+</sup>-PEO in a dry condition, ((d)-(e)) poor degree of fibril formation and tackiness of the heat treated TA-Ti<sup>4+</sup>-PEO in a wet condition.

완전히 분리하는데 필요한 에너지를 높이는데 기여하기 때문에 [20,21], dry 조건에서 fibril을 형성하고 높은 인장 강도를 가지는 본 젤이 다용도의 점착제로 사용될 수 있을 것으로 예상된다.

#### 4. 결 론

3가지 성분을 이용해 제작한 물 기반의 젤은 탄닌산과 전이 금속 사이의 배위 결합과, 탄닌산과 고분자 사이의 수소 결합으로 인한 강한 네트워크 구조를 형성하여 높은 응집력과 점착력을 보유했다. 특히 열적 처리를 거친 TA-Ti<sup>4+</sup>-PEO젤은 약간의 압력으로 별도의 화학 반응을 거치지 않고 인접한 두 표면의 부착 및 탈착을 가능하게 하는 점착제로 사용하기 가장 적합함을 유연 물성 측정을 통해 확인하였다.

#### 감 사

본 연구는 한국연구재단 신진연구지원사업(NRF-2015R1C1A1A01054180)과 KAIST 자체연구사업 학부생 연구 참여 프로그램(N11170163)의 지원을 받아 수행되었습니다.

#### References

- Ping, Y., Guo, J., Ejima, H., Chen, X., Richardson, J. J., Sun, H. and Caruso, F., "pH-Responsive Capsules Engineered from Metal-Phenolic Networks for Anticancer Drug Delivery," *Small*, **11**(17), 2032-2036(2015).
- Rahim, M. A., Ejima, H., Cho, K. L., Kempe, K., Müllner, M., Best, J. P. and Caruso, F., "Coordination-Driven Multistep Assembly of Metal-Polyphenol Films and Capsules," *Chem. Mater.*, **26**(4), 1645-1653(2014).
- Guo, J., Ping, Y., Ejima, H., Alt, K., Meissner, M., Richardson, J. J., Yan, Y., Peter, K., von Elverfeldt, D., Hagemeyer, C. E. and Caruso, F., "Engineering Multifunctional Capsules through the Assembly of Metal-Phenolic Networks," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**(22), 5546-5551(2014).
- Park, J. H., Kim, K., Lee, J., Choi, J. Y., Hong, D., Yang, S. H., Caruso, F., Lee, Y. and Choi, I. S., "A Cytoprotective and Degradable Metal-Polyphenol Nanoshell for Single-Cell Encapsulation," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**(46), 12420-12425(2014).
- Oh, D. X., Shin, S., Yoo, H. Y., Lim, C. and Hwang, D. S., "Surface Forces Apparatus and its Applications for Nanomechanics of Underwater Adhesives," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**(8), 1306-1315(2014).
- Ross, T. K. and Francis, R. A., "The Treatment of Rusted Steel with Mimosa Tannin," *Corros. Sci.*, **18**, 351-361(1978).
- Ejima, H., Richardson, J. J., Liang, K., Best, J. P., van Koeveerden, M. P., Such, G. K., Cui, J. and Caruso, F., "One-Step Assembly of Coordination Complexes for Versatile Film and Particle Engineering," *Science*, **341**(6142), 154-157(2013).
- Chang, E. P., "Viscoelastic Properties of Pressure-Sensitive Adhesives," *J. Adhes.*, **60**(1-4), 233-248(1997).
- Creton, C., "Pressure-Sensitive Adhesives: An Introductory Course," *MRS Bull.*, **28**(6), 434-439(2003).
- Rahim, M. A., Björmalm, M., Suma, T., Faria, M., Ju, Y., Kempe, K., Müllner, M., Ejima, H., Stickland, A. D. and Caruso, F., "Metal-Phenolic Supramolecular Gelation," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 13803-13807(2016).
- Seo, J. W., Kim, H., Kim, K. H., Choi, S. Q. and Lee, H. J., "Calcium-Modified Silk as a Biocompatible and Strong Adhesive for Epidermal Electronics," *Adv. Funct. Mater.*, **28**(36), 1800802(2018).
- Song, H. M. and Lee, C. S., "Simple Fabrication of Functionalized Surface with Polyethylene Glycol Microstructure and Glycidyl Methacrylate Moiety for the Selective Immobilization of Proteins and Cells," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**(6), 1467-1472(2008).
- Park, J. H. and Ahn, D. J., "Fabrication of Sensory Structure Based on Poly(ethylene glycol)-Diacylate Hydrogel Embedding Polydiacetylene," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(7), 2092-2095(2017).
- Kim, Y. W., Kim, J. J. and Kim, Y. H., "Surface Characterization of Biocompatible polysulfone Membranes modified with Poly(ethylene glycol) Derivatives," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(6), 1158-1165(2003).
- Brown, K., Hooker, J. C. and Creton, C., "Micromechanisms of Tack of Soft Adhesives Based on Styrenic Block Copolymers," *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 163-179(2002).
- Roland, K. and Ebba, F., "Water Structure and Changes in Thermal Stability of the System Poly(ethylene oxide)-Water," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 2053-2077(1981).
- Elena, E. D., "Role of Competitive PEO-Water and Water-Water Hydrogen Bonding in Aqueous Solution PEO Behavior," *Macromolecules*, **35**(3), 987-1001(2002).
- Joo, M., Kwak, M. J., Moon, H., Lee, E., Choi, S. Q. and Im, S. G., "Thermally Fast-Curable, "Sticky" Nanoadhesive for Strong Adhesion on Arbitrary Substrates," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**(46), 40868-40877(2017).
- Moon, H., Jeong, K., Kwak, M. J., Choi, S. Q. and Im, S. G., "Solvent-Free Deposition of Ultrathin Copolymer Films with Tunable Viscoelasticity for Application to Pressure-Sensitive Adhesives," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**(38), 32668-32677(2018).
- Gay, C. and Leibler, L., "Theory of Tackiness," *Phys. Rev. Lett.*, **82**(5), 936-939(1999).
- Zosel, A., "The Effect of Fibrillation on the Tack of Pressure Sensitive Adhesives," *Int. J. Adhes. Adhes.*, **18**, 265-271(1998).