

〈연구논문(학술)〉

## 베르베린 천연색소화합물과 음이온고분자전해질을 이용한 layer-by-layer self-assembly 색소다층박막 제조

손영아<sup>1</sup> · 박영민 · 이승구 · K. Ravikumar

충남대학교 공과대학 신소재공학부 섬유공학전공

### Layer-by-layer self-assembly colorant multi-layer preparation using natural colorant Berberine and anionic polyelectrolyte

Young-A Son<sup>1</sup>, Young-Min Park, Seung-Goo Lee and K. Ravikumar

Department of Textile Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764 S.Korea

(Received December 22, 2005/Accepted February 15, 2006)

**Abstract**—A multi-layer of the dye, natural colorant Berberine, was successfully developed by the self-assembly deposition from water-soluble cationic dye(Berberine chloride) and anionic polyelectrolyte PSS(Polysodium 4-styrenesulfonate) in aqueous solution via electrostatic attraction. The corresponding results on multi-layer were characterized by UV-Vis absorbance measurements. The growth of multi-layer formed by the sequential interaction was also determined. The findings measured by UV-Vis spectrophotometer showed that the bilayer deposition characteristic was linear and highly reproducible from layer to layer.

**Keywords** : berberine, self-assembly, layer-by-layer, multi-layer

## 1. 서 론

연속자기조립 다층박막, 즉 layer-by-layer(LbL) self-assembly multi-layer 제조기술은 박막층의 직접화가 간단하고 분자 층의 매우 미세한 필름 형태의 박막구조를 형성시킬 수 있으며 또한 사용되는 조성 선택 및 박막의 두께 조절 용이성으로 인해 현재 매우 주목받고 있는 연구 분야이다<sup>1-5)</sup>. 반대 전하를 가진 고분자 전해질을 이용하여 선택적으로 일어나는 정전기적 결합력에 의하여 초미세 박막을 만든 이래 다양한 유기/무기 화합물 이용한 필름 층의 집적화 및 이의 적용기술이 지속적인 관심을 끌고 있다<sup>1)</sup>.

유기 염료 및 색소 화합물도 이러한 특성 및 기술을 이용하여 초미세 색소박막 제조와 관련된 집적화 기술에 적용할 수 있으며, 이와 관련

한 흥미로운 연구 결과를 도출 할 수 있을 것으로 생각된다. 몇몇의 연구자들이 수용성 색소 화합물을 이용하여 상대 전하를 가진 고분자 전해질의 연속된 층에 정전기적 인력으로 결합하여, 빠른 속도로 자기조립 색소박막이 형성되는 것을 연구하였다<sup>6-11)</sup>. 또한 이러한 색소-고분자 전해질의 연속적인 분자 층의 집적화 특성은 사용되어진 염료의 크기, charge의 수 및 분자구조의 공간적 배향들에 의해서도 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 매우 복잡한 요소들을 고려해야 하는 어려움도 있지만, 이러한 자기조립박막 집적화 기술을 이용하여 현재 관심을 끌고 있는 나노스케일의 초극세 색소박막제조 및 적층된 색소 필름 층의 형성 및 성장 안정성에 관한 흥미 있는 부분을 살펴볼 수 있는 좋은 연구 기회로 판단된다.

양이온 및 음이온 고분자 전해질을 이용한 상호 교호적인 분자 층으로 적층된 다층박막제조

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel.: +82-42-821-6620; Fax: +82-42-823-3736; e-mail: yason@cnu.ac.kr

및 이와 관련한 많은 부분이 소개되었고<sup>1-5)</sup>, 이를 접목한 염료-고분자 전해질을 이용한 자기조립 다층박막 제조가 본 실험에 있어서의 관심 부분이다. 현재에는 대부분 수용성의 시아닌 염료 및 형광 염료 등이 실험에 사용되고, 이의 자기조립 집적화 및 염료의 흡수에 관한 일련의 실험이 진행되어지고 있다.

이러한 관점에서 본 연구는 천연색소에서 중요하게 고려되고 있으며, 특히 양이온으로 대전되고 있어 세균에 대한 항균특성도 함께 가지고 있는 Berberine 화합물을 음이온성 고분자 전해질과 함께 이용하여 자기조립박막 집적화를 형성시킴으로써 이의 특성 및 집적화의 성장을 조사해 보고자 한다. 또한 이렇게 형성된 나노스케일의 색소 박막은 항균기능과 같은 Berberine 색소가 고유하게 가지고 있는 특성으로도 적용할 수 있을 것으로 사료되어 나노색소박막 층의 형성 유무 및 이와 관련된 특성을 살펴보다 다음의 연구에 기본적 자료로 사용하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

천연색소를 이용한 다층박막 제조를 위한 본 실험에는 카티온 염료인 Berberine chloride(Aldrich)와 PSS(Polysodium 4-styrenesulfonate)(Aldrich)를 사용하였고, 그 이외에 사용된 시약을 이용하여 박막형성을 위한 기질 재료로 glass slides (76×26mm)를 이용하여 색소 층을 성장시키고, 색소 층의 다층박막의 성장을 관찰하였다.

본 실험에 사용된 카티온 염료인 Berberine과 PSS(Polysodium 4-styrenesulfonate)의 구조를 Fig. 1.에 나타내었다.

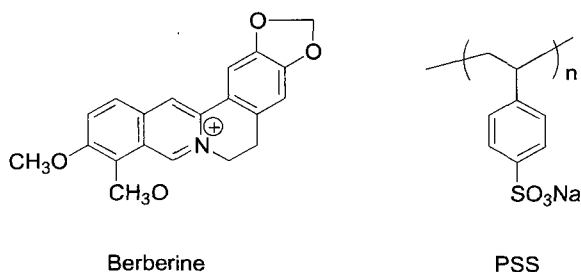


Fig. 1. Chemical structures of Berberine and PSS.

### 2.2 Multi-layer 제조

초극세색소박막의 제조를 위한 기질 재료로서

glass slide를 준비하고, 정전기적 인력에 의한 자기조립박막 적층이 가능한 표면을 만들기 위해, 처음으로 glass slide를 2% KOH 수용액에 담근 후, 30분 동안 sonication하여 기질을 사전에 (-)charge로 표면 처리하였다. 이후 (-)charge로 형성된 glass slide를 준비된 Berberine 색소 용액 ( $4.03 \times 10^{-4}M$ )에 10분간 담그어 Berberine 색소 이온의 1차 정전기적 결합을 형성시켰다.

이후 초순수에서 3회 반복하여 수세한 후, Berberine 색소의 (+)charge화 된 glass slide 표면을 질소가스를 이용하여 표면을 균일하게 건조하였다. 이러한 과정으로 통하여 1차 색소 층이 형성된 glass slide를 준비된 PSS 수용액 ( $1.89 \times 10^{-3}M$ )에 담그어 음이온 고분자전해질과 Berberine 색소양이온의 정전기적 자기조립 결합을 유도시키고 1차로 완성된 Berberine/PSS bilayer를 형성하였다. 이 정전기적 인력에 의한 자기조립색소박막 성장을 원하는 수준의 Berberine/PSS 층이 형성될 때까지 반복하여 실험을 진행하였다. Fig. 2에 두 가지 성분을 이용하여 자기조립박막층으로 집적화되는 과정을 모식화하여 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 (-)charge화된 기질 표면에 A의 Berberine 양이온 색소가 결합하고 뒤 이어 B의 음이온 고분자전해질이 정전기적으로 결합을 형성하면서 원하는 층만큼의 색소박막을 제조하였다.

### 2.3 색소박막의 흡광도 측정

양이온 및 음이온성 화합물의 교호 선택적인 집적화로 적층된 베르베린 색소 박막 층을 각각의 bilayer 형성 시 UV-spectrophotometer로 측정하여 집적화에 따른 필름 층의 성장을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

이번 실험에 사용된 베르베린 색소는 천연염료로서 특유의 약리작용, 즉 항균 특성을 부여하기 때문에 이를 이용한 일련의 실험들이 진행되어 왔다. 베르베린 색소는 황벽추출색소로서 분자구조 내에 양이온으로 전하를 가지고 있는 특징이 있다. 황벽은 운향과에 속하는 황벽나무의 코르크층을 벗긴 후 그 내피를 건조한 것으로서, 알칼로이드 성분인 베르베린을 주성분으로 하고 있다. 사용된 베르베린 색소의 화학구조를 Fig. 1에 나타내었다.

베르베린은 옅은 노란색을 나타내는 색소이며, Fig. 1에서 보는 바와 같이 양이온으로 하전되어 있는 카티온 색소로 구분할 수 있다. 이 화학구조 내에서 양전하를 나타내는 질소 원자를 포함하고 있기 때문에 일반적으로 널리 사용되는 4급 암모늄계 항균제와 관련하여 매우 유사한 특징 및 작용을 나타낸다고 알려져 있다. 본 연구에서는 베르베린 색소를 이용하여 보편적인 염색에의 이용 및 항균제로의 역할 이외에 베르베린 다층색소박막을 제조하는 실험을 진행하였다.

Fig. 2에 베르베린 색소 및 PSS의 흡광도 측정 곡선을 나타내었다. 베르베린 색소는 Fig. 2에서 보여 지는 것처럼 340nm 부근의 자외선 흡수 및 430nm 영역의 옅은 노란색을 나타내는 가시광선 흡수를 나타내고 있다.

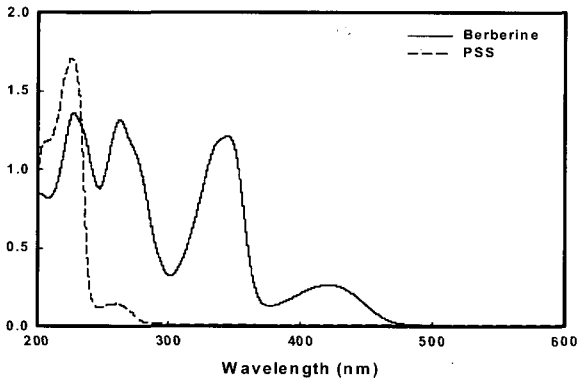


Fig. 2. UV-Vis absorption spectra of Berberine and PSS in aqueous solution.

따라서 이 흡수 피크를 관찰함으로써 베르베린 색소가 PSS 고분자 전해질의 정전기적 결합으로 인하여 색소 막의 적층된 집적화가 진행되고, 이런 박막의 성장을 각각의 bilayer에 해당되는 흡수 곡선을 측정함으로써 자기조립형 색소 막의 형성 및 성장을 확인할 수 있을 것이다. 또한 PSS 화합물은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 거의 가시광선의 전파장 영역에 있어서 흡수 피크를 보이지 않아 정전기적 인력으로서 교호적인 자기조립형 박막의 형성에만 도움을 줄 뿐, 베르베린의 흡수 곡선에 영향을 미치지 않기 때문에 집적화에 따른 박막 성장을 확인 하는데 있어서도 매우 유용하게 작용할 것으로 판단된다.

앞서서 설명한 바와 같이 정전기적 인력에 따른 자기조립형 베르베린 다층색소박막 층을 제조하기 위하여 양이온 전하 화합물로서 베르베

린 색소를 사용하고, 이와 결합하는 음이온 전하 화합물로서 PSS를 사용하여 준비된 glass slide 표면에 적층시켰다. 이러한 적층 과정의 성장을 Fig. 3에 모식화하여 나타내었다. 음전하를 띠도록 처리한 기질위에 A단계로 표시된 양전하의 베르베린 색소를 우선 결합시키고, 그 후 B단계로 나타내어진 음이온성 PSS 고분자 전해질이 정전기적 인력으로 다시 이온 결합하고, 이와 같은 반응이 계속 반복되어 원하는 수준의 층만큼 bilayer를 형성시키는 과정이다. 이와 같은 과정에 의하여 형성된 각각의 bilayer에 대한 흡광도를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다.

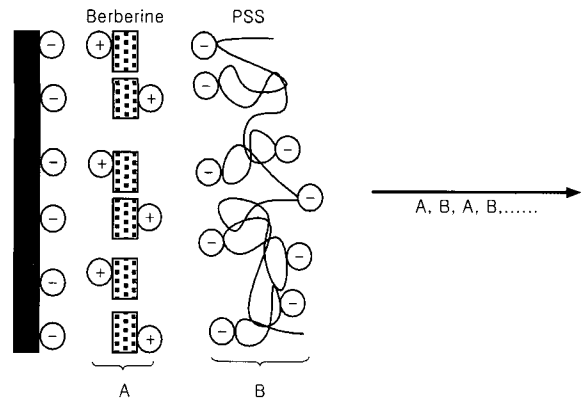


Fig. 3. Schematic view of the layer-by-layer self-assembled multilayer preparation using Berberine and PSS.

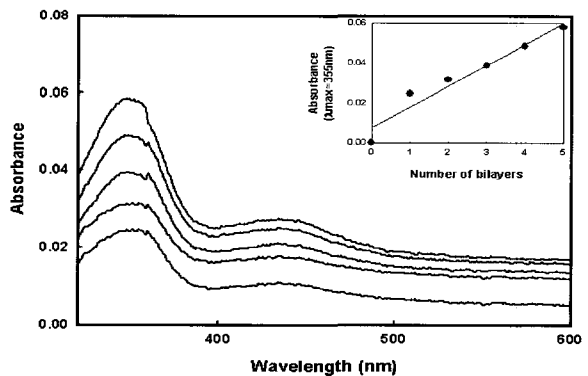


Fig. 4. UV-Vis absorption spectra of the growth for Berberine/PSS multilayers.

Fig. 4에서 정전기적 인력에 의한 자기조립형 베르베린색소 박막층의 성장을 보여주고 있다. 355nm 및 435nm 부근의 두 흡수 피크의 성장이 각각의 bilayer 층에 대해서 지속적으로 증가함을 명확하게 확인할 수 있으며 이러한 색소 박막층 성장의 패턴을 베르베린 색소 화합물의 최대

흡수가 일어나는 파장, 즉 355nm 에 있어서 각각의 흡광도 및 dipping 횟수에 대하여 함께 나타내었다. Fig. 4로부터 전체적으로 350nm 흡수 파장에서 부터 450nm에 걸쳐서 일어나는 베르베린 색소의 흡수 파장 및 색소박막층의 성장을 뚜렷하게 규명할 수 있었다. 그리고 베르베린 색소는 Fig. 2 및 Fig. 5에 나타낸 것처럼 물을 용매로 사용한 용액 상태의 흡광도 측정에서는 상대적으로 강하고 뚜렷한 흡수 피크를 나타낸다. 이와 같은 현상은 일반적으로 고체 상태에서는 색소 분자들이 서로 강하게 결합하고 있기 때문에 용액상태에서 보다 흡수에서 불리하게 작용하고 있기 때문으로 설명할 수 있다.

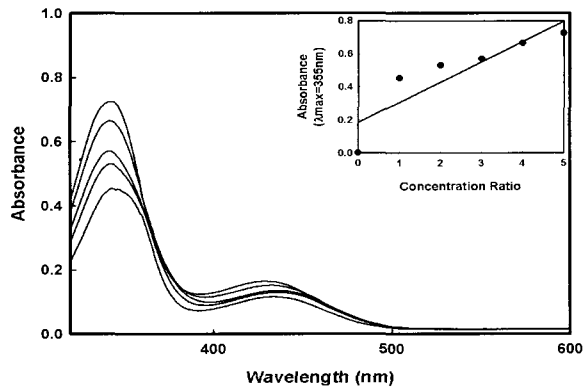


Fig. 5. UV-Vis absorption spectra of Berberine/PSS in aqueous solution.

또한 Fig. 5에서는 수용액상태에서 PSS 화합물에 대한 베르베린 색소의 농도비를 지속적으로 증가하여 이의 흡수 곡선의 경향을 측정한 그래프를 나타내고 있다. 즉, 베르베린 색소의 농도가 증가함에 따라 흡수 곡선의 전체적인 흡광도가 증가하고 있는 것을 나타내고 있으며, 이러한 관점에서 비교해보면 Fig. 4에 나타난 색소박막층의 성장 결과와 일치된 경향을 나타내고 있어 유리기판위에 정전기적 인력에 의한 자기조립 형태로 집적화된 베르베린 색소박막층의 성장이 이루어졌음을 명확하게 확인할 수 있는 자료로 판단되고, 또한 이러한 교호적인 집적화의 과정이 잘 진행되었다고 이야기 할 수 있다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

### 참고문헌

1. E. Nicol, A. Moussa, J. L. Habib-jiwan, and A.M. Jones, Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte and the divalent salt of fluorescein, *J. of Photochemistry and Photobiology A; Chemistry*, **167**, 31-35(2004).
2. Sung-Hoon Kim, Chi-Hee Ahn, So-Yeon Park, Chang-Ju Shin, and Hee-Jung Suh, Electrostatic layer-by-layer self-assembly of anionic squarylium and cationic polyelectrolyte, *Dyes and Pigments*, **69**, 108-110(2006).
3. Hiroshi Fukumoto and Yoshiro Yonezawa, Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte and water soluble cyanine dye, *Thin Solid Films*, **327-329**, 748-751(1998).
4. Noritsugu Kometani, Hiroyoshi Nakajima, Kenji Asami, Yoshiro Yonezawa, Ivan G. Scheblykin, and Alexei G. Vitukhnoyky, Luminescence properties of the J-aggregate of cyanine dyes in multilayer assemblies, *J. of Luminescence*, **87-89**, 770-772(2000).
5. Yonghui Wang and Changwen Hu, Layer-by-layer self-assembly of dye-polyoxometalate multilayer composite films and their fluorescent properties, *Thin Solid Films*, **476**, 84-91(2005).
6. Futao Kaneko, Takashi Kato, Akira Baba, Kazunari Shino, Keizo Kato, Rigoberto and C. Advincula, Photo-induced fabrication of surface relief gratings in alternate self-assembled films containing azo dye and alignments of LC molecules, *Colloid and Surface; Phys. and E. A.*, **198-200**, 805-810(2002).
7. Sung-Hoon Kim, Chang-ju Shin, Sam-Rok Keum, and Kwangnak Koh, Layer-by-layer self-assembled multilayer of cationic spiroxazine and polystyrenesulfonate, *Dyes and Pigments*, in press.
8. Andrea Lodi and Glauco Ponterini, J-Aggregation of an anionic oxacabocyanine in electrostatically self-assembled multilayers, *Thin Solid Films*, **496**, 585-594(2006).
9. Stephan T. Dubas, Chularat Iamsamai and Pranut Potiyaraj, Optical alcohol sensor

- based on dye-Chitosan polyelectrolyte multi-layers, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **113**, 370-375(2006).
10. Xiaodong Chen, Jie Lang and Minghua Liu, Layer-by-layer assembly of DNA-dye complex films, *Thin Solid Films*, **409**, 227-232(2002).
  11. Stela Dragan, Simona Schwarz, Klaus-Jochen Eichhorn, and Klaus Lunkwitz, Electrostatic self-assembled nanoarchitectures between polycations of integral type and azo dyes, *Colloid and Surface; Phys. and E. A.*, **195**, 243-251(2001).