

소형입자 유화중합(Miniemulsion Polymerization)의 최근 연구동향

강 종 석 · 조 원 제

1. 서 론

비용대에 분산된 고분자 나노입자들의 형성과 응용은 학술적인 면에서나 공업적인 면에서 큰 관심을 끌고 있다. 일반적으로 대형입자 유화(Macroemulsion) 혹은 극소형 입자(microemulsion) 유화중합은 고분자 입자 제조에 사용되고 있다.¹⁻⁶ 대형입자 유화중합과 극소형입자 유화중합기술은 중합과정에서 속도제어에 근거를 두고 있다. 입자들은 중심으로부터 표면으로 형성되고, 입자구조는 반응속도인자들에 의해서 지배를 받는다. 반응속도의 특성 때문에 균일조성을 잘 얻을 수 없다는 것과 조건들의 선택에 제한을 받아야 하는 심각한 결점이 있다.

이러한 단점은 소형입자 유화중합에 의해서 극복할 수 있다. 적고 균일하며 안정한 단량체 방울들 혹은 고분자 전구체들로 된 나노입자 형성이 필요하다. 나노입자 형성에 필수적인 성분들을 다루는 나노 반응기의 개념은 나노입자의 설계에 대한 위치적 열역학적인 제어에 대한 장점을 가지고 있다. 이것은 방울들이 고분자 반응의 핵형성(nucleation)에 대한 일차 장소가 되어야 한다는 것을 뜻한다. 이와 같은 나노 반응기 내에서 중합은 높은 수평 형식으로 일어나야 한다.

소형입자 유화중합에 대한 첫째 단계에서, 기름, 물, 계면활성제, 소수 제를 포함하는 계를 전단에 의해서 크기가 50~500nm 사이의 안정화된 기름방울들로 분산시킨다. 둘째 단계에서, 이들 방울들이 그들의 고유성을 유지한 상태로 중합된다. 이러한 소형입자 유화중합은 일반 유화중합

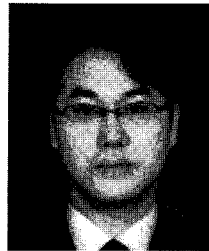
에 광범위하게 응용될 수 있는 가능성이 있으며, 여러 가지 다른 분극 성을 가진 단량체들의 공중합 및 소수성 물질의 도입 혹은 형성된 유화액들의 안정성에 대한 장점을 제공한다.

본 논문에서는 소형입자 유화물의 제조, 안정성에 대한 원리, 중합 속도론, 고분자 나노입자 형성에 대한 현황과 연구동향 및 응용에 대하여 소개하고, 이 분야에 대한 이해를 높이고자 한다.

2. 본 론

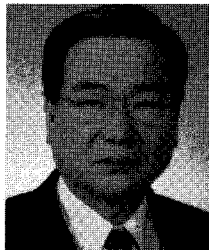
2.1 대형입자, 소형입자, 극소형입자 유화중합의 차이점

소형입자 유화중합은 입자크기 범위에 의해서



강종석

2002~ 한양대학교 공업화학과 박사 졸업
 2002~ 한국과학기술정보연구원
 선임연구원
 2003~ "대한민국특허대전" 기술평가심사
 및 선정위원(한국발명진흥회)
 2003~ "국기BT심층분석" 워킹그룹
 참여(KISTEP)



조원제

~2004 부산대학교 고분자공학과
 교수
 2004~ 한국과학기술정보연구원
 현재 전문연구위원/Reseat사업

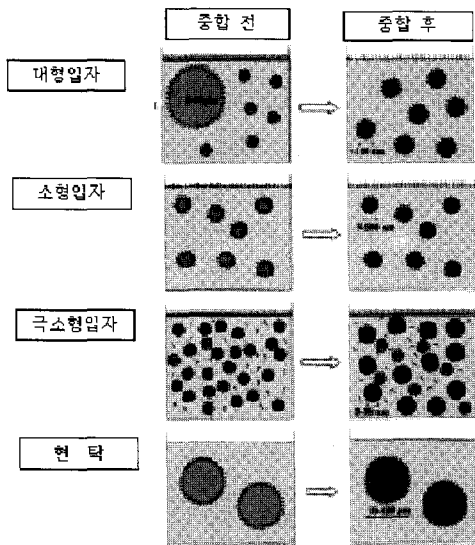


그림 1. 다상 계 중합과정의 비교

정의되는 것이 아니고, 조작양식에 의해서 결정된다. 몇 가지 다른 공정들을 그림 1에 나타내었다.

대형입자 유화중합(Macroemulsion Polymerization)은 CMC 계면활성제 농도 이하(온도에 의존)에서 단량체 농도는 속도론 적으로 안정한 대형입자 유화물이 형성된다. 계면활성제에 의해서 안정된 큰 단량체 방울들(1~10 μ m)과 빈 혹은 단량체로 팽윤된 계면 마이셀(Micelle)들이 초기상태에는 공존한다. 중합은 큰 단량체 방울들과 수상에서 계면활성제 마이셀에서 시작된다. 수용성 개시제는 약간의 수용성 단량체와 올리고 라디칼을 형성한다. 중합하는 동안 단량체가 고분자 라디칼 성장을 유지하기 위해서 수상에서 마이셀로 확산한다. 보통 100nm 이상의 직경을 가진 입자들이 형성된다. 계면영역의 증가에 의해 물에 유탁액의 계면장력은 중합과 함께 증가한다.

대형입자 유화중합과 소형입자 유화중합의 차이는 명확하다. 대형입자 유화중합에서 유탁액 입자는 일차 유화방울에 상응하지 않는다. 크기는 온도나 개시제량과 같은 속도론 적인 매개변수들이 우세한 역할을 하는 과정에 의해서 결정된다.

소형입자 유화중합(Miniemulsion polymeriza-

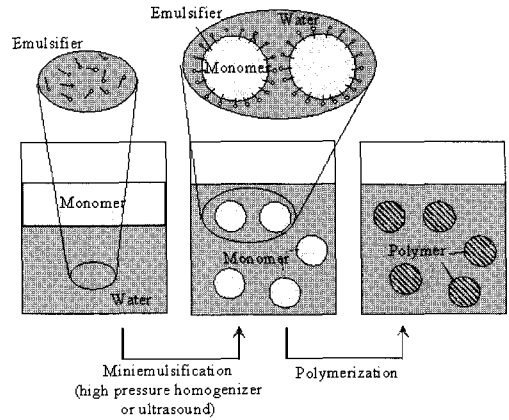


그림 2. 소형입자 유화중합의 원리

tion)은 분산공정과 방울 안정성에 의해서 필수적으로 주어진 유탁액 원 방울들의 복사에 의해서 중합되기 때문에 매개변수와 같은 인자들의 영향을 받지 않는다. 유화의 안정성과 생긴 입자들의 크기에 의해서 소형입자 유화는 대형입자 유화물과 극소형입자 유화물 사이에 있다. 소형입자 유화중합에서 작은 나노반응기의 원리를 그림 2에 나타내었다.¹

극소형입자 유화중합(Microemulsion polymerization)은 극소형입자 유화중합에 대한 분류는 주어진 유기 및 수용액상에서 열역학적으로 안정한 극소형 유화물이 자발적으로 형성된 임계 유화제 농도 이상에서 존재한다. 그것과 대조적으로 소형입자들(유화물 아주 안정되고 일정 상태의 방울들)은 높은 전단력에 의해서 만들어진다. 극소형입자 유화물은 기름/물 계면에서 계면장력이 거의 0에 가까워서 열역학적으로 안정하다. 반면에 소형입자 유화물은 계면장력이 0보다 훨씬 크다.

극소형입자 유화물 제조에 요구되는 많은 유화액량은 입자들을 완전히 유화시킬 수 있다. 그러므로 극소형입자 유화물의 표면장력은 최소값에도달한다. 부가적으로, 공 계면활성제가 계면장력을 더욱 최소화하도록 흔히 사용된다. 극소형입자 유화중합동안, 중합은 열역학적으로 안정한 상태로부터 시작한다. 개시가 모든 극소형 방울

들내에서 동시에 이루어 질 수 없기 때문에 고분자 사슬들은 약간의 방울들에서만 형성된다.

2.2 소형입자 유화물의 제조

2.2.1 소형입자 유화물의 안정성⁷

연속상내 낮은 용해도의 경우 방울들 간의 물질 교환이 없는 것과 함께 그들의 나노방울들의 극히 높은 안정성은 역 소형입자 유화 계 (inverse mini-emulsion system)내 Prussiam Blue 형성과 같은 고전적인 색깔 반응에 의해서 도식적으로 설명될 수 있다. FeCl₃ 용액을 포함하고 있는 방울들로 된 소형입자 유화물 그리고 [FeCN₆]⁴⁻용액을 포함하고 있는 소형입자 유화물은 합한 후에 무색으로 되고 Prussiam blue가 형성된다. 이것은 FeCl₃ 방울들과 [FeCN₆]⁴⁻방울들이 공존하고 융합이나 절단이 일어나지 않음을 나타낸다. 비교를 위해서 두 개의 극소형 입자 유화물로 실험을 수행하면 즉시 반응이 일어난다. 왜냐하면 영(0)에 가까운 낮은 계면장력이 그 계 내 높은 동적 과정들로 되기 때문이다.

극소형 입자 유화물에서는 그들의 고유성을 유지하는 것이 가능하지만 극소형 입자 유화액내 방울들은 그들의 고유성을 유지하지 못하기 때문이다. 이것은 극소형 입자 유화물에서는 이 과정을 수행하는데 초음파와 같은 더 높은 에너지를 필요로 하기 때문이다. 이 경우에 융합과 절단과 정들이 유도되고 초음파시간이 증가함에 따라 소형입자유탁액은 푸른색으로 바뀐다는 것을 알 수 있다. 전체 방울 크기는 변하지 않는다.

2.2.2 초음파에 의한 균일화¹

균일화는 초음파 및 고압 균일 혼합기에 의해서 얻어질 수 있다. 일회용 반응공정에서 적은 양의 소형입자 유화액화에 관하여, 초음파가 적절한 기기이다. 대량의 경우는 시료의 높은 균일혼합을 위해서 고압 균일혼합기가 적합하다. 초음파에 의한 균일화 공정에서 방울크기는 평형크기에 도달할 때까지 계속 감소한다. 혼합의 초기에는 방울의 다분산성은 여전히 크지만, 일정한 융합과 절단 공정들에 의해서 다분산성은 감소한다. 그런 다음 소형입자 유화는 정상상태에 도달한다(그림 3).

2.2.3 속도론⁸

소형입자 유화중합을 더욱더 발전시킬 목적으로 수용해성 개시 제들을 사용하여 소형입자 유화중합의 속도론적 거동이 개시제와 계면활성제량과 같은 매개변수를 선택적으로 변화시킨 계에 대하여 칼로리미터에 의해서 조사되었다.

중합속도 과정은 세 개의 뚜렷한 구간으로 분류될 수 있다(그림 4). 대형입자 유화중합에 대한 Harkins 정의로부터 유도된 것처럼, 구간 [I]과 [III]만이 소형입자 유화과정에서 발견되었다. 부가적으로 구간 [IV]는 젤 정점을 말한다. 구간 [I]과 [III]은 입자 당 라디칼의 평균수(n)로 정의된다. 구간 [I]동안, 거의 0.5의 평탄한 값이 구간 [III]의 접점에 도달할 때 까지 증가한다. n의 가파른 증가는 구간 [IV]의 시작을 나타낸다. 구간 [III]은 현탁중합과 유사함을 나타낸다.

방울핵 형성구간(구간 [I])은 단지 10분(15% 전환)후에 모든 방울이 핵형성이 되고 n=0.5에 도달 될 수 있을 만큼 예외적으로 짧다. n의 느린

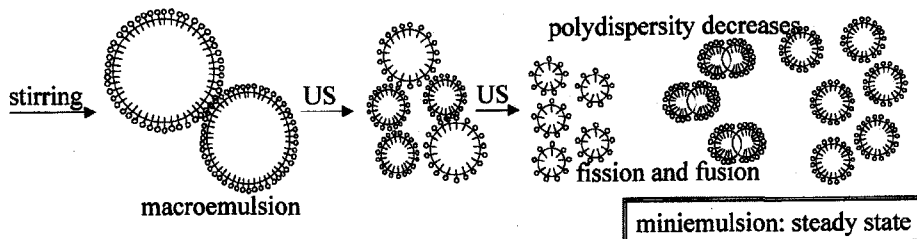


그림 3. 초음파에 의한 소형 입자 유화중합의 형성과정, US: ultrasound

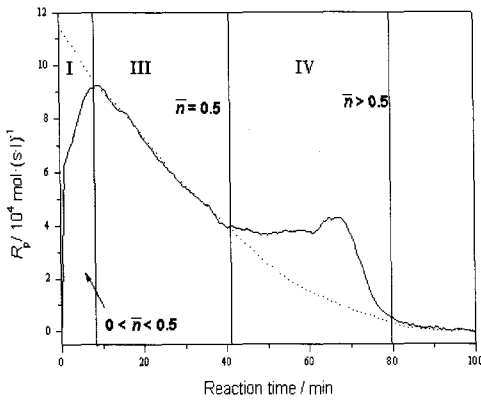


그림 4. 스티렌의 소형입자 유화중합의 전형적인 칼로리미터 곡선

증가는 방울계면을 통한 느린 라디칼 유도 때문이다. 그러므로 각 소형입자 유화물 방울 내에서의 중합의 시작은 동시에 일어나지 않는다. 그러므로 각 방울에서 전환의 진전은 TEM에 의해서 나타낸 것과 같이 다르다.

소형입자 유화물 방울은 서로 상호작용 하지 않은 분리된 나노 반응기처럼 이해될 수 있다. 구간 [III] 동안 $n=0.5$ 값은 개시제 양에 무관함을 알 수 있다. 그리고 개시제 농도의 증가는 이 구간에서 중합과정에 대하여 가속이 되지 않는다.

입자크기와 무관하게 구간 [III] 동안 n 의 제한 값은 0.5로 남아있다. 그러므로 단지 활성위치들의 수는 총 중합시간을 제어한다. 즉 입자가 작으면 작을수록 총 중합시간은 더 짧아진다.

2.2.4 계면활성제 변화^{8,9}

입자형성에 관해서, 많은 다양한 계면활성제들이 사용될 수 있다. 계면활성제의 양을 변화시켜서 입자크기가 광범위에 걸쳐 변화될 수 있다. 그림 5에서 알 수 있는 것처럼, 계면활성제의 형태에 따라 여러 가지 다른 크기의 입자들이 얻어질 수 있다. 소디움도데실설페이트(SDS) 또는 GMa-Cl로서 제조된 입자들은 서로서로 대단히 유사하다. 예를 들면 계면활성제 효율이 아주 유사하다.

비이온성 계면활성제들에 대한 효율은 이온성 계면활성제에 비교해서 더 낮다. 전체 크기 농도 곡선은 더 큰 크기 쪽으로 이동된다. 레시틴과 갈

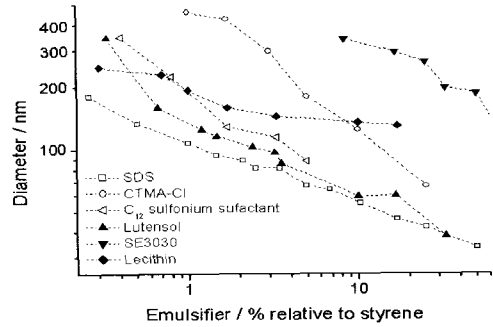


그림 5. 소형입자 유화물 형성에 대한 계면활성제

은 생체계면활성제 또한 안정한 소형입자 유화물의 제조에 사용될 수 있다.

2.2.5 빗살형태(Comb-like) 고분자들에 의해 안정화된 소형 입자 유화물¹⁰

약 4,100의 분자량을 갖는 빗과 같은 고분자들이 폴리스티렌의 소형입자 유화물 형성용으로 사용될 수 있다. 그들은 안정제로 그리고 동시에 소수성 물질로 작용한다. 고분자들은 옥타데실 아크릴레이트와 아크릴릭 혹은 메타아크릴 산기들로 구성되어 있다. 공 단량체들의 다른 분극성을 고려하면 빗과 같은 고분자의 대표적인 구조화는 기름 물 계면에서 예견된다. 농도와 고분자의 카르복실 산의 성질에 의존해서 107~190nm의 크기범위에서 안정한 스티렌 소형입자 유화물을 형성할 수 있다는 것이 알려져 있다. 2.5%에서 10% 고분자 함량의 증가는 메타아크릴산 고분자들의 경우에서 입자크기를 상당히 감소시키는데 기여한다.

2.2.6 안정제로서 키토산

유화안정제로서 키토산의 가능성은 기름방울들, 중공캡슐, 기능성 생체 고분자 표면을 가지고 있는 100~300nm 직경 범위 내 유화물 입자들을 생성하기 위해서 소형입자 유화액 기술과 병용해서 사용된다. 분자량에 관계없이 키토산 단독 사용이 아주 효율적이라는 것이 밝혀졌다. 그것은 이론적으로 그의 딱딱한 다당 구조 때문이다. Jeffamine 혹은 그루아딘(Gluadin, 펩타이드)과 같이 유사 혹은 수상 양쪽에 높은 유연성을 가진

생체적합성 공 안제들의 첨가는 이들 결점들을 제거하고, 생체고분자 혼성체들로 만들어진 대단히 작은 나노캡슐들이 얻어질 수 있다.

2.2.7 반결정성(semicrystalline)고분자들에 의한 허물어진 유탕액¹³

100nm<d<180nm사이의 크기 변화에서 폴리아크리로나이트릴(PAN) 나노입자들의 안정한 분산은 소형입자 유화액내 중합에 의해서 만들어졌고, 동적 광산란, 투과전자현미경 그리고 광각 X-선 산란 등에 의해서 특성이 결정되었다. 단량체속에서 고분자의 비용해성 때문에, 이러한 입자들은 고전적인 유화중합으로는 중합될 수 없다. 순수한 폴리아크릴로나이트릴 입자들은 약 10nm 정도 큰 고분자 나노결정으로 구성되어 있다. 예를 들면, 형성된 고분자는 형성 후 바로 침전되고 결정화된다. 결과적으로 최종유탕액들은 구형이 되지 못하고 허물어진 유탕액으로 불리는 명확하고 좁게 분포된 둥근 돌과 비슷한 표면 형을 나타낸다.

2.2.8 비수용성 매질에서 소형입자 유화¹⁴

수용성 소형입자 유화의 원리를 비수용성 매질에 적용할 수 있다. 물 혹은 소수성단량체 대신에 폼아마이드 혹은 글라이코올과 같은 극성매질을 사용해서 직접 소형입자 유화물을 제조할 수 있다. 소형입자 유화물의 안정성은 Ostwald ripening으로부터 소수성 시약에 의해서 방울들의 응집을 막을 수 있다. 역계(inverse system)의 경우 친수성단량체들은 비극성매질에서 소형입자 유화물로 된다. 삼투압 적으로 안정화된 반응물들을 제공하기위해 소수물질이 단량체에 첨가되어야 한다. 이것은 아크릴산, 아크릴아마이드, 하이드록시 에틸-메타아크릴레이트와 같은 단량체들을 포함하고 있는 균일하게 구조화된 입자들을 제조하도록 한다.

2.3 유화 중합

소형입자 유화공정에 대한 과정은 입자형성에 대한 모든 종류의 단량체들에 대한 이용이 원리적으로는 가능하다. 잘 알려진 있는 입자핵형성

혹은 반응 상에서 고분자반응의 시작의 경우 각 소형입자 유화물 반응이 작은 나노 반응기에서 실제로 처리 될 수 있다. 이전에는 접근할 수 없었던 나노입자 혼합체들의 합성과 마찬가지로 유화중합에서 보다 더 광범위하게 나노입자로 되는 아주 다양한 중합반응을 가능하게 한다.

2.3.1 라디칼 중합¹²

• 규칙적인 소형입자 유화액내에서 단일 고분자 소수성 단량체들의 라디칼 중합에 관한 단량체 모형처럼, 스티렌은 많은 논문에서 기술되어 있다. 또한 아크릴레이트와 메타아크릴레이트 중합 또한 잘 알려져 있다. 소형입자 유화중합과정은 또한 쉽게 일반 유화중합에서 필요한 어떠한 운반물질 없이 초소수성 단량체인 라우릴 메타아크릴레이트 그림 6의 중합이 허용된다는 것이 알려져 있다. 소수성뿐만 아니라 불소화된 단량체 역시 양성자화 된 분산체들을 적게 투여해서 100~250nm크기의 유화물 합성에 응용되었다.

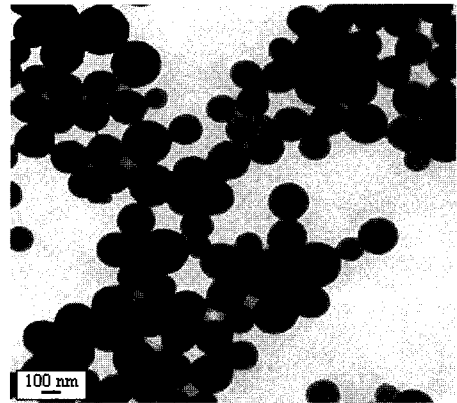


그림 6. 폴리(라우릴 메타아크릴레이트)로 구성된 입자들의 현미경 사진

2.3.2 소형입자 유화액내에서 공중합

• 불소화/소수성 단량체들¹⁵

혼합된 단량체종들의 소형입자유화는 불균일상의 경우에 표준 소수성과 친수성 단량체들로 수행되는 효율적인 공중합반응이 허용되고 있다. 코어-셸(core-shell)유탕액 혹은 정적인 공중합체

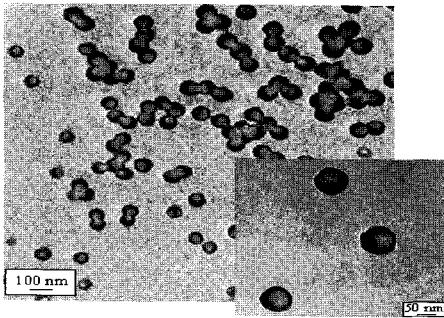


그림 7. 불소화된 그리고 소수성 단량체들에 의해서 제조된 혼성입자

가 되는 것으로 알려져 있다(그림 7). 불소화된 고분자와는 대조적으로 이들 공중합체들은 유기용매들 속에서도 용해되지만, 여전히 불소화된 중의 유익한 계면성질들을 나타낸다.

- 양쪽성 공중합체들을 얻기 위한 친수성/소수성 단량체

극성이 다른 두 단량체들의 중합공정은 아크릴아마이드/메타아크릴레이트(AAm/MMA)와 아크릴아마이드/스티렌(AAm/St)와 같은 단량체 계들을 사용해서 직접 혹은 역 소형입자 유화물들로 실행되었다(그림 8). 연속상에서 용해하지 않은 단량체는 연속상물 혹은 적은 유화제로 된 안정하고 작은 방울들을 형성하도록 사이클론 핵산속에서 소형 입자로 유화된다. 반대 친수성을 가진 단량체는 두 상중에 하나 혹은 계면에서 용해한다. 개시 장소는 반응생성물과 얻어진 공중합체들의 질에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

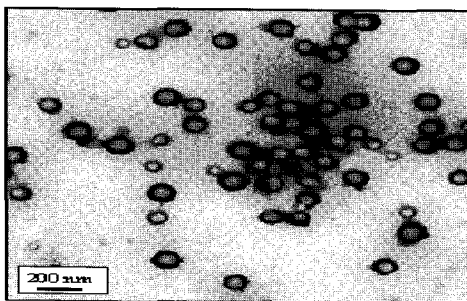


그림 8. 소형입자 유화액속에서 양쪽성 공중합체의 형성

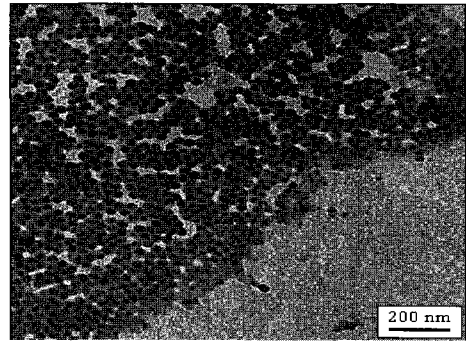


그림 9. 소형입자 유화물에서 중 부가에 의해서 얻어진 라텍스

2.3.3 중부가

- 다이아민과 디에폭사이드의 반응

소형입자 유화중합공정은 라디칼 중합들에 제한되지 않는다. 각 방울이 소형반응기로서 처리될 수 있기 때문에 일반유화중합 공정들에서 얻을 수 없는 것들이 소형입자 유화액속에서는 많은 새로운 합성물들이 얻어질 수 있다.

다이아민들과 디에폭사이드의 방울들의 중부가 반응들을 성공적으로 수행될 수 있다. 유화제의 형태나 양에 의존해서 60~400 nm사이의 입자크기들이 얻어질 수 있다(그림 9). 한 성분의 과잉이 표면반응성을 가진 입자들의 합성을 가능하게 한다. 디이소시아네이트(Diisocyanate)와 다이올(Diol)을 중합시켜 폴리우레탄을 얻는 것이 가능하다.

- 디이소시아네이트와 다이올 반응에 의한 폴리우레탄^{17,18}

폴리우레탄 유탁액들은 수용성 계면활성제 용액 속에서 디이소시아네이트와 다이올의 단량체 혼합물에 대해서 직접 소형입자 유화를 제조한 후, 가열에 의해서 제조될 수 있다(그림 10). 이것은 반응성이 큰 디이소시아네이트와 연속적인 수상 간에 부반응에 의한 중합의 억제가 예상되기 때문에 약간 특수하다.

고분자량의 고분자를 얻기 위해서 수많은 매개변수들이 부반응의 비율을 감소하는데 허용되었다. 그들 중에 유기주석 화합물의 사용은 폴리우

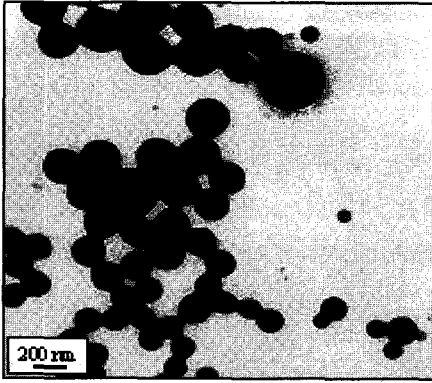


그림 10. 소형입자 유화액내에서 중 부가에 의해서 얻어진 폴리우레탄 유탁액

레탄 분자량을 거의 3배가 되도록 하였다. 또한 반응의 국소 화에 대한 지식은 이 목적을 위해서 사용되어왔다.

2.3.4 폴리축합반응¹⁹

소수성 폴리에스테르들은 많은 양의 물 존재 하에서 소형입자유화액속에서 합성되었다. 에스테르화의 수율과 폴리에스테르들의 분자량은 여러 가지 다른 반응조건들에 의해서 결정되었다. 분상상태는 평행에 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다. 즉 얻어진 것은 상당히 큰 방울들보다는 100nm 정도 였다. 그러나 더 큰 소수성 단량체들로부터, 얻어진 수율의 증가에 의해서 나타난 것처럼 중요한 매개변수는 입자내부의 물 농도이다. 또 다른 중요한 매개변수는 알코올 단량체들의 구조이다. 전자 공여기를 가지고 있는 알코올 화합물들은 에스테르 형성 쪽으로 평형을 치환하도록 허용된다.

2.3.5 효소중합²⁰

락톤 나노방울들로 구성된 소형입자 유탁액의 직접 효소중합은 생분해성 고분자 나노입자들의 합성에 대한 새롭고 편리한 방법을 나타낸다(그림 11).

화학적 조성과 분자량은 어떤 범위로 변화될 수 있다. 알켄 혹은 다이엔 기에 의해서 말단을 완전히 봉쇄한 올리고 에스테르들은 이 기술에 의해서 합성될 수 있다. 예상대로 이들 축조된 덩

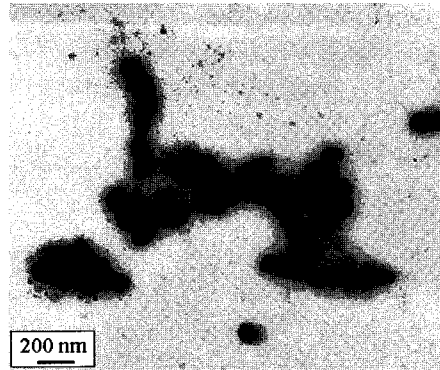


그림 11. 소형/입자 유화물 속에서 효소중합에 의해서 얻어진 폴리에스테르 입자

이들이 실록산과 수지들 둘 다 개질된 생분해성을 갖도록 허용 함으로써 폴리에스테르 응용을 확대한다.

2.3.6 산화중합²¹

폴리아닐린(PANI) 유화물 입자들은 역(inverse)과 직접(direct) 소형입자 유화중합 기술 들을 사용해서 합성되었다. 아닐리니움 클로라이드의 역 유화물이 단순 H₂O₂ 에 의해서 산화될 수 있다. 따라서 최적화된 조건들 하에서 생긴 높은 결정성 PANI 입자들은 높은 체적 비율을 가진 탄화수소 속에서 분산된다. 그러나 새 결정형태로 생긴 구조는 결정화에 의한 에메랄드 형과 같은 것으로 확인되었다. 또한 연속 상으로 부터 다양한 산화제들과 물속에서 아닐린 소형입자 유화물들의 산화는 높은 결정성 PANI로 된다. 그러나 그것은 낮은 콜로이드 안정성을 갖는다. 이 경우에 공 안정제(co-stabilizer)의 부가적 사용은 다른 식으로 달성되지 못했던 국부적인 구조 규칙성에 근거한 안정한 수용성 PANI 분산액으로 된다.

2.3.7 중부가 혹은 중축합 그리고 라디칼중합의 병행^{22,23}

중부가 혹은 중축합과 라디칼 중합은 혼성 폴리우레탄/폴리스틸렌, 폴리우레탄/폴리아크릴레이트 혹은 폴리에스테르/폴리스틸렌 입자를 합성하기 위해서 일회성 중합법을 병행한다. 작은 입자 크기(90~130nm) 와 두 고분자들의 높은 분자

표 1. 소형입자 유화물들의 연구 사례

단량체	소수물질	계면활성제	균일화방법	개시제
St ²⁴ St/ EHMA ²⁵ St/MMA ²⁶ toluene ²⁷ chlorobenzene alkenes	CA C ₁₀₋₁₈ OH HD CA	SDS CTMA-Br SDS SDS	교반 초음파 초음파	KPS
소수물질				
St ^{28,29}	HD LPO	SDS	초음파	AIBN BPO LPO NaPS
St ³⁰	blue dye (blue 70)	SDS	극소형입자유화기	NaPS
St ³¹	DMA	NP-40	극소형입자유화기	NaPS AIBN
St ³²	SMA	NP-40/SDS	극소형입자유화기	NaPS
MMA ³³	DDM	SDS	초음파	KPS
MMA ³⁴	PMMA	SDS	초음파	KPS
MMA ³⁵	LPO	SDS	초음파	LPO
MMA ³⁶	PMMA	SDS	초음파	KPS
St ³⁷	DMA SMA	SDS NP-40 NE-40	극소형입자유화기	
인공유탁액				
epoxy resin ³⁸ rubber latexes (core) ³⁹	CA		균일화기	
팽윤방법				
St ^{40,41}	alkenes chlorobenzene	OPB		
초음파 중합				
St ⁴²		SDS		
단량체				
VAc ⁴³	HD PVAc PMMA	PVOH Vinol 205 (poly(vinyl alcohol)) SDS	초음파	NaPS
VC ⁴⁴	C ₁₆ /C ₁₈ alcohol	SDS		AIVN KPS
ethylene acrylonitrile ⁴⁵	HD	SDS SHDS	가압교반 초음파	COD-Ni(O) V59
VAc ⁴⁶	HD		초음파	NaPS
MMA ⁴⁷		SDS		
VAc/BuA, ⁴⁸ DOM or NMA	HD	SDS	초음파	KPS
St ⁴⁹	DMA SMA		극소형입자유화기	NaPS
AA MAA AA ⁵⁰	NACl	PB/ET-co- PEO	초음파	KPS, V59
MAA HEMA acrylamide				

단량체	소수물질	계면활성제	균일화방법	개시제
속도론				
St ⁵¹ St/MMA ⁵²	CA HD	SDS SDS	극소형입자유화기	AMBN KSP AIBN KPS
St ⁵³	CA/PS	SDS		KPS
St ⁵⁴	CA/PS	SDS	초음파/ 극소형입자유화기	KPS
St ⁵⁵	CA/PS	SDS	초음파/ 극소형입자유화기	KPS
St ⁵⁶ St ⁵⁷⁻⁶⁰	CA/PS CA/PS	SDS SDS	초음파/ 극소형입자유화기	KPS KPS
St ⁶⁰	CA/AMBN	SDS	극소형입자유화기	AMBN
리빙 자유라디칼 중합				
St ⁶¹	PS C ₆ F ₁₃ I	SDS	초음파	ACPA AIBN
St ⁶²	PS C ₆ F ₁₃ I	SDS	초음파	ACPA/ C ₆ F ₁₃ I
St ⁶³	HD	SDBS		KPS/ TEMPO
St ⁶⁴	HD	Dowfax 8390	초음파	TEMPO/ BPO
St ^{65,66}	HD,CA	SDS	초음파	KPS/Na ₂ S ₂ O ₅ ,SG1
St ⁶⁷ MMA	HD CA	SDS	초음파	AIBN or V-40/dithio- benzene
BMA ⁶⁸	HD	Brij 98	초음파	V50/dNbp/
MMA ⁶⁹	HD	SDS	초음파	CuBr AIBN/KPS
혼성유탁액				
alkyd resin ⁷⁰ MMA,BuA,AA sunflower oil ⁷¹ MMA	HD HD	SDS SDS	초음파 초음파+ 고압혼화기	KPS fatty acid hydroper- oxide/Fe ²⁺ / SFS/EDTA
St,MMA ⁷² or BuA/hexad- ecane St/TiO ₂ ^{73,74}	HD HD/PS	SDS, Lutensol AT50 SDS	초음파 초음파+ 극소형입자유화기	PEGA KPS AIBN KPS
St/CaCO ₃ ⁷⁵ St/carbon ⁷⁶	HD polyester	SDS SDS	초음파 초음파	KPS KPS AIBN
기타중합				
diamine/ diepoxide ⁷⁷	(HD)	SDS, Lutensol- AT50	초음파	-
disocyanates/ diols ⁷⁸	HD	SDS, Lutensol- AT50	초음파	-
가공				
St/2-EHA ⁷⁹ MAA MMA ⁸⁰ MMA ⁸¹ BuA ⁸²	HD HD HD HD	SDSA103 SDS SDS SDS	초음파 초음파 초음파 초음파 극소형입자유화기	KPS APS APS APS KPS
St/EHMA/ MAA ⁸³	HD	SDS/Alipal CO-436	초음파	KPS

량이 성공적으로 얻어질 수 있다.

2.3.8 소형입자 유화물 제조의 예

논문으로 보고 된 소형입자 유화물에 대한 예를 표 1에 나타내었다.

2.4 응용 분야

2.4.1 캡슐화²⁴

나노캡슐은 보다 많은 소수성 물질의 존재 하에 다양한 단량체들에 의해서 형성될 수 있다. 소수성체와 단량체는 중합하기 전에 일반적인 소형입자 유화물을 형성한다. 반면에 중합체는 소수성물질과는 비상용이고, 그 상은 소수성체를 둘러싸고 있는 중공 고분자구조로 된 형태를 가진 입자들을 형성하기 위해서 완전히 중합을 분리한다(그림 12). 여러 가지 다른 단량체들과 단량체 혼합물들, 계면활성제의 형태와 양, 그리고 중합체/기름 복합 입자의 형태학적인 특성에 대한 소수물질의 효과는 동적 광 산란, 주사 및 투과 전자현미경, 원자 힘 전자현미경에 의해서 연구되었다. 기름과 중합체에 대한 친수성차이도 나노 캡슐들의 형성에 대한 추진력인 것으로 밝혀졌다.

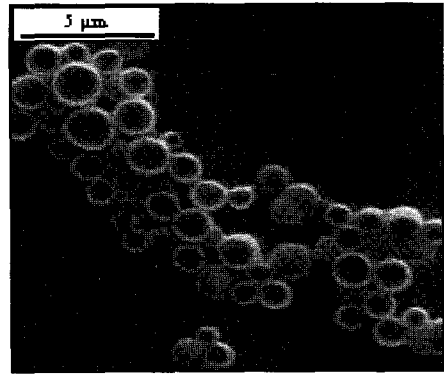


그림 12. SEM에 의해서 검출된 나노캡슐들의 형성

2.4.2 소형입자 유화중합공정에 의한 무기물질의 캡슐화

소형입자 유화공정에 의한 캡슐화의 원리는 그림 13에 나타내었다.

• 탄산칼슘의 캡슐화²⁵

CaCl₂ 와 같은 여러 가지 다른 수불용성 재료들의 캡슐화에 응용될 수 있다는 것이 알려져 있다. Ca(CO₃)₂는 단량체 상으로 분산될 수 있는 소수성 표면을 필요로 한다.

• 카본 블랙의 캡슐화²⁶

중합체들로서 카본블랙의 효과적인 캡슐화는

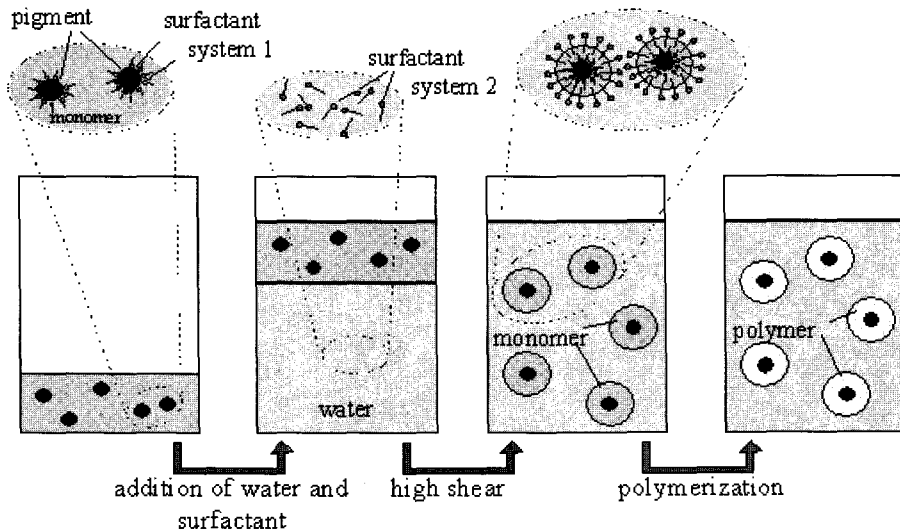


그림 13. 소형 입자 유화 중합에 의한 캡슐화

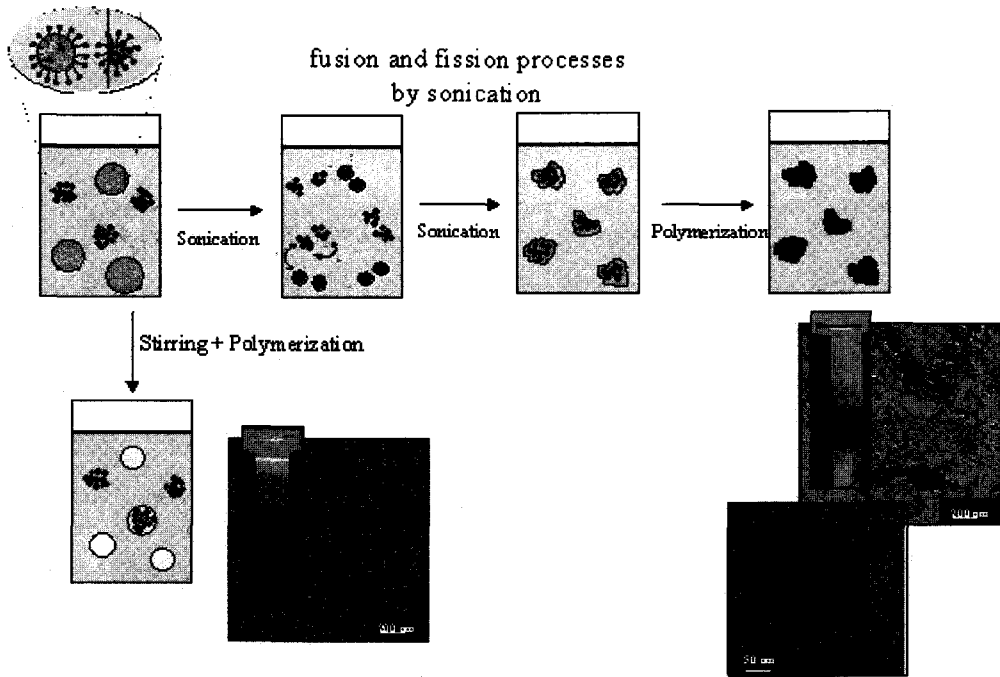


그림 14. PS 내 카본블랙 집합체들의 캡슐화

카본블랙 분산에 대한 공초음파(co-sonication)와 대표적인 소형입자 유화중합 처방에 의해서 얻어질 수 있다. 탄소를 포함하고 있는 고분자입자들은 입자 크기 측정, 투과전자 현미경, 초 원심 분리에 의한 밀도 분포 실험, 질소 흡착에 의해서 상세하게 분석된다. 최종 입자 크기는 50~70nm 범위 내였고 카본에 대한 고분자의 무게비도 20 : 80과 90 : 10 사이로 변화되었다(그림 14).

• 자석에 의한 캡슐화^{27,28}

자석/스티렌 계면에 대한 올레오일 사코사인(oleoyl sarcosine) 및 스티렌/ 물 계면에 소디움 도데실설페이트를 사용해서 자석입자들이 소형입자 유화 공정에 의한 폴리스티렌 입자들 내 효과적으로 캡슐화 될 수 있다는 것이 알려져 있다. 따라서 고분자로 도포된 철 유체가 제조된다. 폴리스티렌 입자들내에 많은 양의 자석을 캡슐화하는 두 개의 소형입자 유화공정들을 포함하는 새로운 세 단계 제조방법에 의해서 효과적으로 이루어질 수 있다. 첫 단계에서, 옥탄 속에서 올레익산

으로 도포된 자석입자들이 분산화 된다. 둘째 단계에서 자석응집체들이 수중에서 분산제로 SDS를 사용해서 소형입자 유화공정으로 생성된다. 셋째 단계에서, 올레익산/SDS 이중층에 의해서 덮혀진 자석응집체들과의 분산은 단량체 소형입자 유화액과 혼합된다. 부가적인 소형입자 유화공정인 2차 소형입자 유화공정이 완전한 캡슐화를 얻는데 사용 된다.

2.4.3 피복된 유화물^{29~31}

얇은 층이 벗겨진 점토판과 설포니움(sulfonium)-계면활성제 소형입자 유화물들의 복합체화는 피복된 유화물들을 생성시키기 위한 편리한 방법이다. 1.5nm의 벽 두께를 가진 결정성 나노캡슐들이 되는 것으로 알려져 있다. 겹질의 안정성은 그 자신과 반응하는 실리식산(silicic acid)과의 축합반응에 의해서 증가 될 수 있다. 잔존 표면에 있는 OH기들과 열적 중합체 혹은 액체로 채워진 이러한 유화액들은 필름형성에서 산산조각 나지 않는다. 고분자 주형이 완전히 제거 될

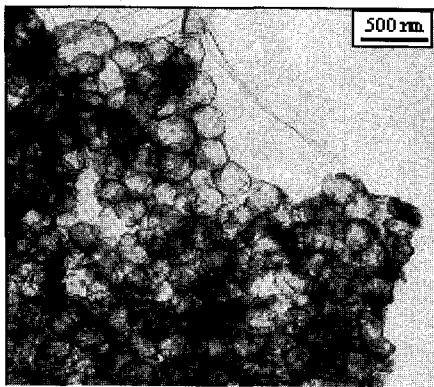


그림 15. 퍼복된 유탁액으로부터 실리카캡슐의 형성

수 있는 고에너지 전자들로서 장기간 빛을 쬐인 후 집착된 점도 껍질들은 그들의 형태를 유지 하고 있다(그림 15).

2.4.4 계면활성제들과 충전제 들로서 실리카 나노입자³²

고분자 분산액은 소수체와 실리카 나노입자들, 결합할 수 있는 공 단량체, 스티렌, 부틸 아크릴 레이트, 그리고 메틸 메타아크릴레이트를 포함해서 여러 가지 단량체들 존재 하에서 소형입자 유화물 공정에 의해서 제조 된다. 사용된 반응조건 들과 계면활성제들에 의존해서 실리카는 유탁액 방울을 둘러싸서 어떠한 저분자량 계면활성제 없이도 '고슴도치(hedgehog)' 구조물을 포함해서

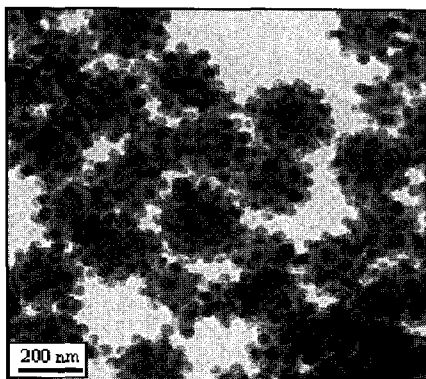


그림 16. 단량체 방울들에 대한 안정제로서 실 리카 입자들을 사용하는 유탁액들의 TEM사진

여러 가지 다른 혼성 형태들이 얻어진다(그림 16). 조성상태도의 다른 부분에서, 실리카 나노 입자들의 전체 송이 들이 고분자 입자들 속에 완전히 박힌 “나무딸기(raspberry)” 혼성체들과 함께 짝 지워 지지 않은 구조들이 만들어 질 수 있다. 생긴 구조물들은 수많은 응용 가능성이 있다. 예를 들면 물이 기제로 된 코팅 물은 내굽힘 성이 증가한다.

2.4.5 수 분산에서 반전도성 고분자 나노구형체^{33~35}

사다리 형 폴리(p-페니렌)과 몇 개의 안정한 폴리플루오렌(polyfluorene)과 같은 공액 된 반전도 성(semiconducting) 중합입자들의 스피ن 코팅에 의 해 형성된 이들 입자들의 층들은 개개의 고분자 나노입자의 형태로 된 구조를 나타낸다. 중합체 들을 유리전이온도이상으로 달구면 입자들이 합 쳐지고, 연속상 구조의 더 큰 영역이 형성된다. LED들이 얻어 질 수 있다. 다중 성분상-분리된 형태(multicomponent phase-separated morphology) 를 갖는다면 고분자 층들은 상당히 개선된 성능 들을 나타낸다. 두 개의 새로운 방법들이 고분자 블렌드 층들 내에서 상 분리에 대한 크기를 제어 하는데 사용된다. 둘 다 소형입자 유화공정에 의 해서 만들어진 고분자 나노 구형체에 의지하고 있다.

첫째 방법에서, 불균일상 고체 층들이 두 고분 자 나노입자들을 포함하고 있는 수용성 분산에 의해서 제조된다. 둘째 방법에서, 두 고분자들은 이미 각각의 개별적인 나노입자 내 포함이 된다. 형성된 태양 전지의 효율이 알려져 있다.

2.4.6 역 소형입자 유화액속에서 무기 및 금속 나노입자³⁶

낮은 용점을 갖는 염들과 금속에 대한 소형입 자 유화는 150~400nm사이의 직경을 가진 높은 균일성 나노입자들의 직접적인 합성이 가능하게 된다. 적당한 입체적인 안정제들의 응용은 비극 성 유기 용매 내에서 콜로이드적인 안정한 분산 을 만든다. 분산된 상태에서 침전, 산화, 탄소화 와 같은 불균일상 반응들이 수행 될 수 있다. 그

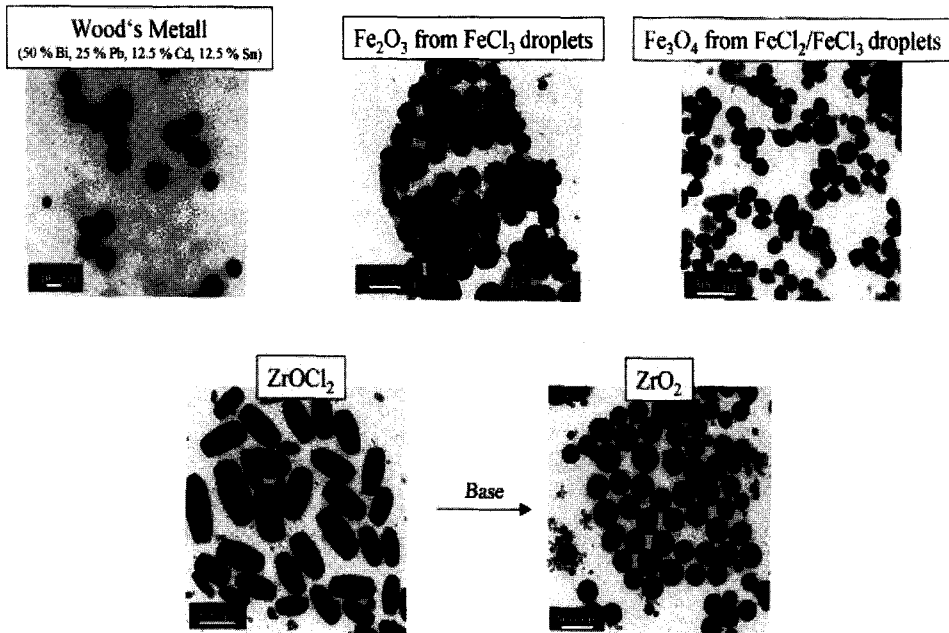


그림 17. 직후반응에 의한 역 소형입자 유화물들에 의해 얻어진 여러 가지 다른 무기 및 금속 나노입자

리고 그것은 단일 나노반응기들로서 콜로이드 고 유성의 보온 하에서 필수적으로 일어난다. 예로 서 안료(Fe_2O_3 -그림 17)), 자석 나노 입자들 (Fe_3O_4 -그림 18)), 연마 성 $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, 도자기 전구 체(ZrO_2 -그림 17)), 전기 퓨즈에 사용된 낮은 용 점 금속의 합성을 들 수 있다. 이러한 분산들은 광범위한 재료 즉 전자용 잉크 등에 응용 될 수 있다. 인쇄 용품에서 이들 분산 용액들의 사용은 인쇄된 구조들이 자기적 혹은 전자적으로 전도성 인 기능적 장점을 제공한다.

2.4.7 소형입자 유화물 방울들 속에서 결정화^{37,38}

• 알 칸

소형입자 유화물 방울들 속에서 결정화를 얻기 위해 과냉각된 재료는 원재료에 비교해서 결정화 온도가 상당히 증가 된다는 것이 알려져 있다. 예를 들면, 헥사데칸 결정화온도는 원 용액은 -12°C , 그의 방울들은 약 -4°C 까지 이동하고, NaCl 원 용액은 -22°C 로부터 방울들은 46°C 로 관측된다. 이것은 소형입자 유탁액 속에서 각 방울이 따

로따로 핵형성 되어지고, 핵형성 기구는 불균일 상 으로부터 균일상 핵형성으로 이동된다는 사실 에 의해서 설명된다. 알칸(C18에서 C24)에 대하여 원물질의 삼상정계에서부터 작은 방울들(100 nm)내 사방정계로의 구조 변화 와 방울들 내부에 국한효과에 기인 한다는 것이 확인되었다. 중간 회전상은 나노크기 방울들에 대하여 덜 적절하다. 홀 수개 탄소를 가진 알칸에 관해서, 결정화 점에 대한 강한 온도이동은 원 물질계에 비교된다. 그러나 구조 변화는 관측되지 않았다. 원 물질 및 소형입자 유화된 방울들 둘 다 사방정계를 형성한다.

• 폴리(에틸렌 옥사이드)³⁹

폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO)의 결정화는 좁게 분산된 속에 제한된다. 소형입자 유화공정에 의 해 얻어진 약 100nm의 크기를 가진 안정한 나노 방울들이 DSC측정에 의해서 분석되었다. 이들 PEO방울들 속에서 핵형성은 큰 과냉각만으로 일어난다는 것을 나타낸다. 결정화된 방울들 속에서 고분자 구조는 지형학적으로 제어된다는 것이

참 고 문 헌

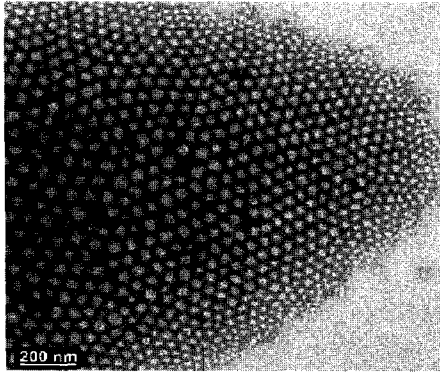


그림 18. PEO(Mw=12,000g/mol) 로부터 얻은 전자 현미경 그림

알려져 있다. PEO는 방울 속에서 느슨한 얇은 층 구조를 형성한다. 분산 액의 건조는 여러 가지 크기의 PEO판의 규칙화된 배열이 된다. 그리고 TEM(그림 18)와 AFM에 의해서 측정된 높이는 약 25nm이었다.

3. 결 론

본 논문에서는 작고 안정한 나노방울들의 형성에 대한 중요인자와 나노방울 속에서 중합속도를 상세하게 다루었다. 나노입자 형성에 관해서 친수성에서부터 소수성을 가진 여러 가지 단량체들을 사용한 많은 예들로부터 소형입자 유화중합의 가능성을 설명하였다. 다른 형태의 불균일상 중합에 의해서는 접근할 수 없는 고분자들 혹은 고분자구조들로 구성된 고분자 나노 입자들이 소형입자 유화중합기술로 얻어질 수 있음을 설명하였다. 또한 비 라디칼중합들과 레진에 의한 무기재료들 혹은 액체들의 캡슐화에 의한 혼성물질들의 형성으로부터 소형입자유화의 넓은 응용성이 있음을 설명하였다. 소형입자 유화중합기술은 화장품과 의약을 비롯한 NT, IT, BT분야에서 수많은 응용가능성이 있기 때문에 재료과학에서 기초연구와 산업에서 훌륭한 발전이 있을 것으로 생각된다.

1. K. Landfester, *Macromol. Rapid Comm.* 2001, 896-936.
2. K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, and M. Antonietti, *Macromolecules* 1999, 32, 5222.
3. K. Landfester, *Macromol. Symp.* 2000, 150, 171.
4. K. Landfester, N. Bechthold, S. Förster, M. Antonietti, *Macromol. Rapid Commun.* 1999, 20, 81-84.
5. M. Antonietti, K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 689-757.
6. K. Landfester, *Journal of Dispersion Science and Technology* 2002, 23, 167-173.
7. Bechthold, K. Landfester, *Macromolecules* 2000, 33, 4682-4689
8. N. Bechthold, F. Tiarks, M. Willert, K. Landfester, and M. Antonietti, *Miniemulsion Macromol. Symp.*, 2000, 151, 549.
9. K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, and M. Antonietti, *Macromolecules* 1999, 32, 2679.
10. G. Baskar, K. Landfester, and M. Antonietti, *Macromolecules* 2000, 33, 9228.
11. E. Marie, K. Landfester, M. Antonietti, *Biomacromolecules* 2002, 3, 475-481.
12. K. Landfester, R. Rothe, M. Antonietti, *Macromolecules* 2002, 35, 1658-1662
13. K. Landfester, M. Antonietti, *Macromol. Rapid Comm.* 2000, 21, 820.
14. K. Landfester, M. Willert, M. Antonietti, *Macromolecules* 2000, 33, 2370.
15. K. Landfester, R. Rothe, M. Antonietti, *Macromolecules* 2002, 35, 1658-1662
16. K. Landfester, F. Tiarks, H.P. Hentze, M. Antonietti, *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201, 1.
17. F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 2001, 39, 2520-2524.
18. M. Barrère, K. Landfester, *Macromolecules* 2003, 36, 5119-5125.
19. M. Barrère, K. Landfester, *Polymer* 2003, 44, 2833-2841
20. A. Taden, M. Antonietti, K. Landfester, *Rapid Comm.* 2003, 24, 512-516.
21. E. Marie, R. Rothe, M. Antonietti, K. Landfester, *Macromolecules* 2003, 36, 3967-3973
22. M. Barrère, K. Landfester, *Macromolecules* 2003, 36, 5119-5125

23. M. Barrère, K. Landfester, *Polymer* 2003, 44, 2833-2841
24. J. Uzelstad, M. S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, *Polym.Lett. Ed.* 1973, 11, 503-513
25. C. D. Lack, M. S. El-Aasser, J.W. Vandeshoff, F.M. Fowkes, *ACS Symp.Ser.* 1985, 272, 345-365
26. V.S. Rodriguez, J. Delgado, C.A. Silebi, M.S. El-Aasser, *Ind.Eng. Chem. Res.* 1989, 28, 65-74
27. W. M. Brouwer, M. S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, *Colloids Surf.* 1986, 21, 69-86
28. J. A. Alduncin, J. Forcada, J. M. AUSA, *Macromolecules* 1994, 27, 2556-2261
29. J. A. Alduncin, J. M. AUSA, *Polymer* 1994, 35, 3758-3765.
30. C. S. Chem, T. J. Chen, T. C. Liou, *Polymer* 1998, 39, 3767-, 3777.
31. C. S. Chem, T. C. Liou, *Polymer* 1999, 40, 3763-3772.
32. C. S. Chem, T. C. Liou, *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199, 2051-2061.
33. D. Mouran, J. Reimers, J. Schork, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1996, 34, 595-603
34. J. L. Reimers, F. J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 60, 251-262.
35. J. L. Reimers, F. J. Schork, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 1085-1087.
36. J. L. Reimers, F. J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 59, 1833-1841.
37. M. S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, A. Humayun, C. C. Ho, M.F. Abdel-Bary, *J. Coatings Technol.* 1984, 56, 37-42
38. M.P. Merkel, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1987, 25, 1219-1233.
39. J. Ugelstad, P. C. Mork, K. H. Kaggerud, T. Ellingsen, A. Berge, *Adv. colloid, Interface Sci.* 1980, 101-140

표 2. 축약어 정리

A103: poly(oxyethylene)phenol half ester of sulfon succinic acid	MAA: methacrylic acid
AA: acrylic acid	VAc: vinyl acetate
ACPA: 4,4-azobis(4-cyanopentanoic acid)	VC: vinyl chloride
AIBN: 2,2-azoisobutyronitrile	miniEP: miniemulsion polymerization
AIFVN: azoisovaleronitrile	MMA: methyl methacrylate
Alipal CO-436: ammonium salt of sulfated nonylphenoxy poly-(ethyleneoxy)ethanol	NE-40: polymerizable nonyl poly(exthoxyate) with 40EOs per molecules
AMBN: 2,2-azobis(2-methylbutyronitrile)	NMA: methylol acrylamide
AIFVN: ammonium persulfate	NP-40: nonyl poly(ethoxyate) with 40EOs per molecules
ATRP: atom-transfer radical polymerization	OPB: dotadecylpyridinium bromide
BPO: benzoyl peroxide	PB/Et-co-PEO: poly[butylene/ethylene-co-(ethylene oxide)]
Arij98: poly(ethylene oxide) oleyl ether,(C18H35)(EO)20	PEGA: azodi[poly(ethylene oxide)isobutylate]
BuA: butyl acrylate	PMMA: poly(methyl methacrylate)
CA: cetyl alcohol	PS: polystyrene
COD-Ni(O): bis(cis,cis-1,5-cyclooctadiene)nikel(0)	PVAc: poly(vinylacetate)
CTMABr: cetyltrimethylammonium bromide	PVC: poly(vinyl chloride)
DDM: dodecyl mercaptane	RAFT: reverse addition fragmentation
DMA: dodecyl methacrylate	SDBS: sodium dodecylbenzene sulfonate
dNbpy: 4,4-di(5-nonyl)-4,4-bipyridine	SDS: sodium dodecylsulfate
DOM: dioctyl maleate	SFRP: stable free-radical polymerization
Dowfax 8390: disulfonated alkylidiphenyloxide sodium salt	SFS: sodium formaldehyde sulfoxylate
DTBHQ: 2,5-di-t-butyl hydroquinone	SGI:
EDTA: ethylene diamine tetraacetate	N-t-butyl-N-(1-diethylphosphone-2,2-dimethylpropyl)-nitroxide
EHA: ethylhexa acrylate	SHDS: sodium hexadecylsulfate
EHMA: ethylhexyl methacrylate	SMA: stearyl methacrylate
HD: hexadecane	St: styrene
HEMA: hydroxyethyl methacrylate	TEM: transmission electron microscopy
KPS: potassium persulfate	TEMPO: 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl
LPO: lauryl peroxideLutensol	V-40: 1,1-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile)
AT50: hexadecyl-modified poly(ethylene oxide),(C ₁₆ H ₃₃)(EO) ₃₀	V50: 2,2-azobis (2-aminopropane)dihydrochloride
	V59: 2,2-azobis(2-methylbutyronitrile)