

에멀전 템플레이팅 기술에 의한 Macroporous Polymer Beads (O/W/O)의 제조 공정(1)

이 준 영
리버풀대학교(UK)

1. 기술 개요

본 기술은 현재 영국 리버풀 대학교에서 가장 활발하게 연구가 진행되고 있는 분야로 다공성 고분자 구조체의 제조 기술로 유용하게 이용될 수 있다. 연구가 진행 중인 에멀전 템플레이팅 기술은 다공성 유기체 고분자[1-6], 다공성 무기소재 [7-11], 다공성 유/무기 복합체[12] 등의 제조에 있어서 중요한 방법으로 알려지고 있다. 본 기술은 향후 2 회에 걸쳐서 정보를 제공할 예정이다. 일반적으로 그러한 기술은 우선 기공형성체로서 내부상인 에멀전을 (high internal phase emulsion, HIPE)제조하고 졸-겔 화학법, 라디칼 중합법과 같은 방법에 의하여 연속상의 구조를 고정화시키면서 기공 구조를 제어하게 된다. 내부상인 에멀전 액적의 제거가 바로 기공구조를 고정화시키는 역할을 수행하는 것이다.

수많은 연구 그룹들은 고도로 높은 기공성을 갖는 에멀전 템플레이트 된 유기 고분자 및 폴리 HIPE 의 합성에 대하여 연구를 진행하였다. 폴리 HIPE 소재들은 저밀도, 열린 기공 구조를 보여주며 separation media[13], ion-exchange resins[14], heterogeneous catalysis[15]의 지지체, polymer-supported reagents[16], 그리고 tissue engineering 스캐폴드[17] 등에 응용될 수 있다. 그러므로 대부분의 폴리 HIPE 들은 연속상으로서 가교제인 divinylbenzene과 스티렌의 혼합물을 사용하여 water-in-oil (W/O) HIPE 의 합성에 의하여 형성되어진다. 그러나 이러한 방법의 폴리 HIPE 는 반응기의 그 모양에 맞추어 모노리딕 형태로 제조되어지는 단점이 있으며 또한 이러한 방식은 반응기로부터 기공형성체인 내부 에멀전 상을 제거하기가 용이하지 않다.

대안으로 최근에는 초임계 유체상을 템플레이팅 소재로 이용하는 새로운 다공성 고분자 제조 방법이 연구되고 있다. 이러한 기술은 다음 정보로 제고하고자 한다. 이 기술의 장점은 어떠한 휘발성 유기 용제의 사용도 없으며 고 함량의 내부상인 CO₂-in-water (C/W) 에멀전으로부터 모노리딕 폴리 HIPE 의 합성을 가능하게 할 수 있다. 더욱이 그 분산상인, 기공형성체인 에멀전 액적은 초임계 이산화탄소가 압력 저하에 의해 기상으로 쉽게 전환될 수 있으므로 제거가 용이하다.

그럼에도 불구하고 유기상의 제거와 같은 문제들로 인하여 모노리딕 고분자의 내

부구조는 제한을 받게 되며, 특정한 분야에만 응용될 수 있다. 또한 고분자의 중합 동안에 발생하는 수축은(shrinkage) 적절한 기계적 안정성과 모노리딕 형태의 고분자 사용에 커다란 장애 요인으로 작용한다. 그러한 측면에서 폴리 HIPE 소재는 모노리딕 형태를 분쇄에 의해 입자 형태로 외부모양을 변화시킬 수 있으며 이는 크로마토그래피 패키징 소재로 응용되어질 수 있다. 그러나 이러한 방법은 외부 형태를 매우 불규칙한 모양과 크기로, 또한 소재의 많은 양을 낭비하게 된다. 이러한 문제를 해결하고자 아래에 균일한 크기의 비드 형태를 갖는 에멀전 템플레이트 고분자의 제조를 위한 새로운 방법을 소개하고자 한다.

본 폴리 HIPE 비드를 위한 제조 공정은 Ruckenstein 과 그 연구원들의 침전 중합법에 기초를 두고 있다. 본 제조 공정은 모노머 용액의 침전상이 섞이지 않는 침전 용액 내에 침전되면서 부분적으로 중합이 이루어지는 공정이다. 서스펜션 중합과 비교하여 침전 중합에 의하여 제조되어진 비드는 침전 동안에 침전상이 서로 서로가 분리되어진 채 중합이 이루어지므로 좀 더 좁은 크기 분포를 갖는 장점이 있다 (<10% standard deviation).

2. 제조 공정

처음에 oil-in-water (O/W) HIPE 는 모노머 용액상을 교반하면서, light mineral oil (LMO, $\delta=0.838 \text{ g/cm}^3$)을 서서히 주입하면서 형성시켜 준다. 이때 모노머는 ammonium persulfate가 개시제로 사용될 경우 침전중합 아래 급격히 중합반응이 이루어지는 acrylamide (AM), N,N-methylenebisacryl-amide (MBAM, 20% w/w cross-linker based on AM) 을 사용하며, 또한 HIPE 의 오일 상과 수상의 비율은 8:2 v/v 이며 적절한 유화 시스템(sodium dodecyl sulfate, SDS +poly(vinyl alcohol), PVA) 의 도입하에 안정한 O/W HIPE 가 제조된다. 이 HIPE 는 시린지 펌프에 의하여 가열되어진 침전용액(mineral oil)이 담겨있는 유리 컬럼에 투입하게 된다. O/W HIPE 침전 액적은 보통 2 mm 정도의 크기로 형성되어진다. 그 침전 액적은 침전 용액 내에 서서히 가라앉으면서 부분적으로 중합반응이 진행되고 구형의 모폴로지를 유지하고 유리 컬럼 바닥에 응집되지 않으면서 개별적으로 쌓이게 된다. 침적 액적의 주입과 침전 후 그 가라앉은 비드는 가열된 유리 컬럼에 중합반응이 완료될 수 있도록 3시간 동안 추가적으로 유지시킨다. 반응이 종료 후 비드 샘플은 필터링과 n-hexane 과 아세톤 세척을 수행하고 50 °C, 진공상태에서 건조시켜 얻는다. 여러 조건에서 제조되어진 다공성 고분자 비드 샘플을 Table 1 에 보여주었으며 또한 제조된 고분자 비드 샘플의 물리적 성질들을 Table 2 에 나타내었다.

Table 1. Reaction Conditions for Preparation of Emulsion-Templated Beads

sample s	monomer	T (°C)	surfactant	internal oil phase	sedimentation medium(LMO: HMO v/v)	concentration of TMEDA in a sedimentation medium (left) + internal oil phase (right) (% v/v)	
1	AM	90	SDS	LMO	1:0	0	0
2	AM	60	SDS	LMO	2:8	2.4	0.088
3	AM	60	Triton	LMO	2:8	2.4	0.066
4	AM	60	Triton	CH/LMO (75:25)	1:0	15	0.066
5	AM	60	Triton	LMO	2:8	3.6	0.070
6	AM	60	Triton	CH/LMO (44:56)	1:0	15	0.066
7	AM	60	Triton	CH/LMO (37:63)	1:0	15	0.066
8	NIPAM	60	Triton	LMO	2:8	3.6	0.13
9	HEMA	90	Triton	LMO	0:1	12	0.13
10	AA	70	Triton	CH/LMO (37:63)	1:0	15	1.6

Table 2. Physical Characterization Data for Emulsion-Templated Beads

sample	intrusion volume (cm ³ /g)	bulk density (g/cm ³)	average pore size (μm)	specific surface area (m ² /g)	mean bead diameter (mm)	standard deviation in bead diameter (%)
1	0.93	0.479	2.18 (98.0), 0.10 (2.0)	6.0	1.52	5.3
2	2.82	0.166	2.47 (99.8), 0.06 (0.2)	17.1	2.17	6.3
3	3.29	0.159	8.67 (64.8), 4.83 (35.2)	3.5	2.11	7.6
4	5.09	0.130	8.79 (62.8), 4.80 (36.7), 0.24 (0.5)	9.8	2.16	2.6
5	7.29	0.091	11.72 (99.7), 0.28 (0.3)	10.8	2.25	3.7
6	5.07	0.132	8.36 (59.2), 5.61 (40.5), 0.26 (0.3)	7.5	1.99	4.1
7	5.84	0.122	12.62 (93.4), 5.19 (6.3), 0.46 (0.3)	5.0	1.85	6.3
8	8.09	0.092	10.21 (100)	19.8	1.91	7.8
9	1.23	0.329	4.89 (100)	2.2	1.53	4.9
10	0.88	0.502	8.76 (65.1), 5.37 (34.9)	0.7	1.64	10.3

3. 에멀전 템플레이팅 기술 및 다공성 고분자

침전 중합 기술과 관련하여 가장 중요한 점은 침전 용액 내 가라앉은 비드의 응집을 방지하기 위하여 부분적인 젤화가 급격하게(수초) 발생해야 한다는 것이다.

이것은 기계적 안정성을 제시하는 고분자 상이 전체 부피 대비 20% v/v 로 매우 적은 함량만을 포함하는 본 제조시스템에서는 더욱 중요하다. 그러므로 겔화반응이 빠르게 일어나도록 하는 하나의 방법은 비교적 높은 온도에서 반응을 진행시키는 것이다. 예를 들어 침전 용액을 90 °C (sample 1) 로 가열했을 때 구형의 비드 크기 분포는 상대적으로 매우 작은 값을 보여준다(5.3%). 또한 mercury intrusion porosimetry를 이용하여 intrusion volume을 측정할 경우 sample 1 의 intrusion volume 은 다른 폴리 HIPE 시스템과 비교하여 0.93 cm³/g 로 낮은 값을 가지며 [1-6] 벌크 밀도는 (0.479 g/cm³)로 다소 높은 값을 보인다.

전자현미경(electron microscopy)에 의한 비드의 분석에서 이미 에멀전 템플레이팅이 이루어지는데, 겔화 이전에 에멀전 붕괴는 중요하다. 즉, 이것은 상대적으로 부분적인 기공 구조가 밀집되는 현상을 야기하기 때문이다. 그러므로 에멀전의 안정성은 본 시스템이 상온부터 수초만에 90 °C 로 가열되어진다는 점에서 이러한 내부상인 에멀전의 안정성을 유화제의 함량을 증가시킨다고 하더라도 고온에서 유지하는 것은 매우 어렵다는 것이다.

고분자 비드에서 기공도의 정도는 다소 낮은 온도에서 (60 °C) 산화-환원 개시제인 N,N,N,N-tetramethylethylenediamine (TME-DA) 를 사용하여 제조하는 경우에 증가될 수 있다. 즉, 적은 양의 TMEDA 가 침전 용액과 내부상인 오일상에 추가되어질 경우(sample 2) 비드 내에 저밀도 기공 구조가 얻어진다. 비록 TMEDA 가 수상에 녹을 수 있다고하여도 침전 상의 투입전에 급격한 겔화를 방지하기 위하여 직접적으로 수상에 추가해서는 안된다. 또한 SDS (sample 3) 대신에 비이온성 유화제인 Triton X-405 을 사용하였을 경우 다소 높은 intrusion volume 을 갖게 된다.

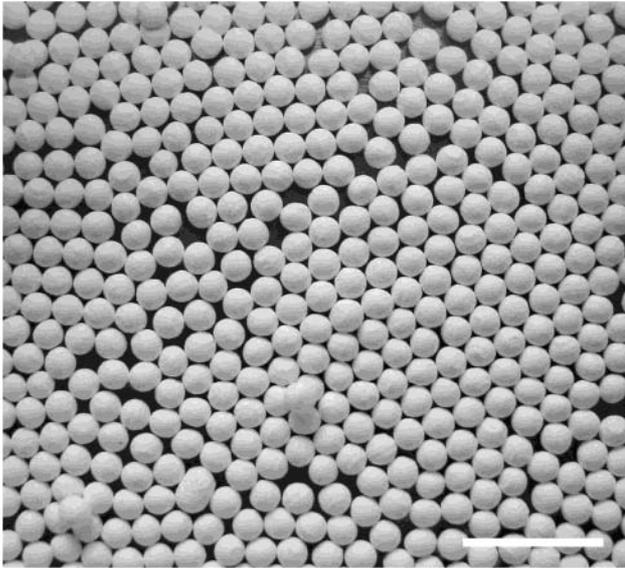


Figure 1. Optical image of emulsion-templated beads (sample 4, scale bar) 10 mm). Average bead diameter) 2.16 mm. Standard deviation in bead diameter) 2.6% (56 μm).

samples 2 와 3 의 intrusion volume 은 sample 1 보다 3배 이상 더 크게 나타난다. 대부분의 에멀전 구조는 비드 내부에서 유지되고 있음을 전자현미경 관찰에 의해서 확인할 수 있다.

또한 고분자 비드의 기공도는 침전 용액내에 TMEDA 함량을 증가시키는 것에 의해 증가되어질 수 있으며(samples 4-7), 내부 상인 LMO 을 좀 더 낮은 점도를 갖게하기 위해 cyclohexane 과 LMO 을 혼합하여(samples 4, 6 + 7) 사용할 경우 고분자 비드의 기공도는 증가되어진다. 기공도를 증가시키는 것 이외에도 이 조건은 균일하고 응집되지 않은 구형의 다공성 고분자 비드를 제조할 수 있다. 본 기술에 의한 다공성 고분자 비드를 Figure 1 에 보여주었다(sample 4). 그 비드는 균일한 크기로 평균 직경이 2.16 mm 이며 크기 분포는 단지 2.6% 이다. Figure 2 는 sample 4 로 부터 얻어진 개별적인 고분자 비드의 전자현미경 사진을 보여주었다. 그것은 비드의 내부 구조가 균일한 기공 구조를 가지고 있음을 보여주며, 또한 여기서 O/W HIPE 의 "skeletal replica" 구조를 보여주고 있다. 그 기공 구조는 고도로 상호 연결되어져 있으며 비드 표면에서는 열린기공 구조로 비드 내부와 연결되어져 있음을 확인할 수 있다(Figure 2c). 마크로 기공의 크기는 대략 2-15 μm 범위에 있으나, 이 소재의 경우 기공크기 분포는 종종 bimodal 하게 나타난다(Table 2). BET 측정에 의한 surface area는 모든 샘플의 경우에 상대적으로 낮은 값을 보인다(<20 m^2/g). 이는 에멀전 템플레이트드 고분자는 기공 및 벽면 구조에 마이크로 또는 메조 기공이 존재하지 않음을 간접적으로 설명할 수 있다. 즉, 이것은 샘플의 건조 동안에 수상에 의한 기공형성체의 역할이 아니라 단지 템플레이팅에 의해서만 기공을 형성시킨다는 것을 확신할 수 있다. 이러한 것은 C/W HIPE의 경우에서 마찬가지로

로 에멀전 템플레이트 AM/MBAM 공중합체의 제조시 유사한 결과가 얻어졌다.

또한 마크로 기공 구조의 폴리 HIPE 는 좀 더 낮은 가교도를 갖도록 제조될 수도 있으며(sample 6 과 sample 7, 10 1% w/w MBAM), 비록 비드 간에 다소 응집이 발생될지라도 가장 낮은 가교도를 갖는 경우에도 다공성 고분자 비드는 제조될 수 있다(sample 7). AM을 이용하는 다공성 고분자 비드 이외에도 비닐 모노머를 이용하여 구조적으로 잘 정의된 폴리 HIPE 비드를 합성할 수 있다.

예를 들어 N-isopropylacrylamide (NIPAM, sample 8) 을 포함하는 O/W HIPE 의 침전 중합은 매우 높은 기공도를 가질 수 있으며(intrusion volume : $8.09 \text{ cm}^3/\text{g}$, bulk density : 0.092 g/cm^3), 반응성이 낮은 모노머인 hydroxyethyl acrylate (HEMA, sample 9) 의 경우에도 본 기술에 의해서 제조되어질 수 있다. 그러나 고온에서 TMEDA 의 고함량이 도입되어지더라도 intrusion volume 은 다소 낮으며($< 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$), 벌크 밀도는 상대적으로 높다($> 0.3 \text{ g/cm}^3$). 또한 acrylic acid (AA, sample 10) 을 이용하여 다공성 비드를 제조할 경우에는 일반적인 기공도와 부분적으로 템플레이트 된 기공 구조를 얻을 수 있다.

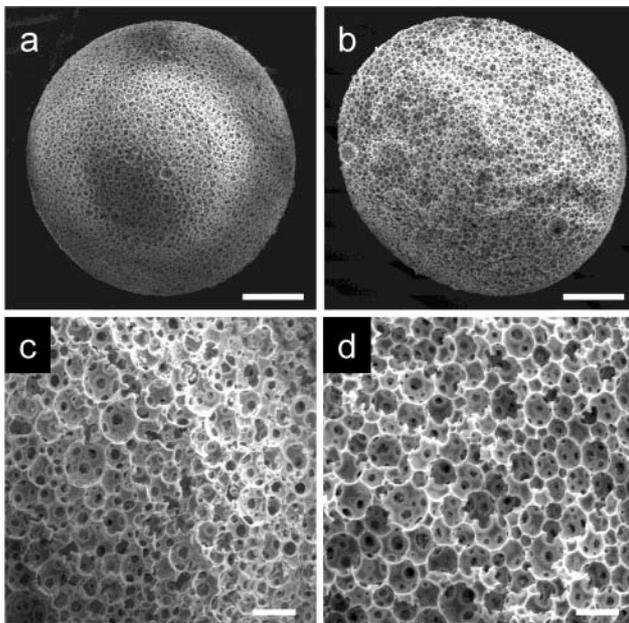


Figure 2. Electron micrographs of individual emulsionbeads (sample 4). (a) Whole bead (scale bar) $500 \mu\text{m}$. (b) Sectioned "half-bead" showing internal pore structure (scale bar) $500 \mu\text{m}$. (c) Magnified image of bead surface showing pore structure (scale bar) $100 \mu\text{m}$. (d) Magnified image of a fracture surface in a sectioned bead showing internal pore structure (scale bar) $100 \mu\text{m}$.

4. 결 론

본 기술에 의해 얻어진 다공성 고분자는 서스펜전 중합에 의해 제조된 다공성 구

조체와는 3가지 측면에서 다르다. 첫째로, intrusion volume 이 $8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 보다 더 높으며, 둘째로, 이 소재의 기공 크기는 마크로 기공 시스템에서 얻어지는 크기 범위보다 더 큰 영역에(2-15 μm) 있다. 셋째로, 다공성 고분자 비드는 크기분포가 2%에 달하는 낮은 값을 가지며 또한 균일한 크기를 가지고 있다.

다공성 친수성 고분자는 chromatography, catalysis, drug delivery, 그리고 tissue engineering 과 같은 응용 분야에 매우 유용하게 사용될 수 있다. 이러한 새로운 합성 방법은 구형의 균일한 크기 비드로 에멀전 템플레이트된 폴리아크릴아미드를 제조할 수 있다. 또한 거대분자, 거대바이오펜자, 고점도 용액 등을 작은 기공 내에 전달하고자 할 경우 그 기공 크기에 여러 제한을 받아오고 있다. 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방안으로 본 제조 공정에 의한 마크로 기공 크기(2-15 μm) 및 기공도가 높은 기능소재는 유용하게 사용되어질 수 있다.

5. 참고문헌

- (1) Hainey, P.; Huxham, I. M.; Rowatt, B.; Sherrington, D. C.; Tetley, L. *Macromolecules* 1991, 24, 117-121.
- (2) Cameron, N. R.; Sherrington, D. C. *Adv. Polym. Sci.* 1996, 126, 163-214.
- (3) Ruckenstein, E. *Adv. Polym. Sci.* 1997, 127, 1-58.
- (4) Barbetta, A.; Cameron, N. R.; Cooper, S. J. *Chem. Commun.* 2000, 221-222.
- (5) Tai, H.; Sergienko, A.; Silverstein, M. S. *Polym. Eng. Sci.* 2001, 41, 1540-1552.
- (6) Sergienko, A. Y.; Tai, H. W.; Narkis, M.; Silverstein, M. S. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 84, 2018-2027.
- (7) Imhof, A.; Pine, D. J. *Nature* 1997, 389, 948-951.
- (8) Imhof, A.; Pine, D. J. *Adv. Mater.* 1999, 11, 311-314.
- (9) Schmidt-Winkel, P.; Lukens, W. W.; Yang, P. D.; Margolese, D. I.; Lettow, J. S.; Ying, J. Y.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* 2000, 12, 6866-6966.
- (10) Manoharan, V. N.; Imhof, A.; Thorne, J. D.; Pine, D. J. *Adv. Mater.* 2001, 13, 447-450.
- (11) Yu, C. Z.; Tian, B. H.; Fan, J.; Stucky, G. D.; Zhao, D. Y. *Chem. Lett.* 2002, 62-63.
- (12) Tai, H.; Sergienko, A.; Silverstein, M. S. *Polymer* 2001, 42, 4473-4482.
- (13) Bhungara, Z. *Filtr. Sep.* 1995, 32, 245-251.

- (14) Wakeman, R. J.; Bhungara, Z. G.; Akay, G. *Chem. Eng. J.* 1998, 70, 133-141.
- (15) Ottens, M.; Leene, G.; Beenackers, A.; Cameron, N. R.; SherD. C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 259-266.
- (16) Chemin, A.; Mercier, A.; Deleuze, H.; Maillard, B.; Mondain-Monval, O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 2001, 366-370.
- (17) Busby, W.; Cameron, N. R.; Jahoda, C. A. B. *Biomacromolecules* 2001, 2, 154-164.