

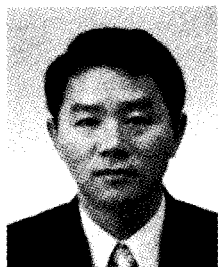
고분자 '나노입자'/'미크로입자'

김 정 안 · 류 현 수 · 곽 순 중 · 김 광 응

1. 서 론

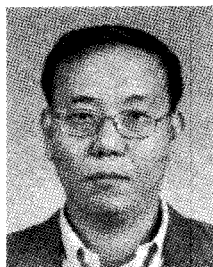
입자 크기를 기준으로 나노입자(nano-particle)와 미크로입자(micro-particle)라는 용어를 많이 접하게 되는데, 10~1000 nm(1 μ m) 크기의 범주에 속하는 입자를 '나노입자'라 하며, 1~1000 μ m의 크기의 입자를 통상 '미크로입자'로 나눌 수 있다. 화학적 측면에서 중간 크기(mesoscale; 10 nm~10 μ m)의 접할 수 있는 입자들로는 덴드리머(dendrimer), quantum dots, 금 및 실리카 콜로이드, 라텍스 등이 있으며, 생물학적 측면에서는 단백질, 바이러스,

및 조직(cells) 등이 이들 범주에 속하는 입자들로 잘 알려져 있다.¹ 또한, 구성 성분에 따라 입자를 구별할 수 있는데, 실리카(silica), 지올라이트(zeolite), 금속(metal)과 같은 성질의 무기 입자(inorganic particle)와 이온 교환 수지(ion-exchange resin)와 같은 고분자인 유기 입자(organic particle)로 대별할 수 있다. 용도에 따라 성분 및 크기가 결정될 수 있는데, 여기서, 우리는 유기/무기 하이브리드 및 고분자 입자의 용도와 제조 방법들에 대하여 알아보려고 한다. 특히, 고분자 입자는 다양한 용도로 이용되고 있으며,²⁻⁴ 최근에는 고분자 결정 배



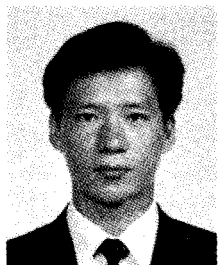
김정안

1980 서울대학교 화학공학과(학사)
1987 미국 애크론대 고분자과(석사)
1990 미국 애크론대 고분자과(박사)
1980 한국과학기술연구원(연구원)
1989 미국 애크론대 Post-doc
1997 서울대 초빙교수
1994~ 한국과학기술연구원 고분자하
현재 이브리드센터 책임연구원



곽순중

1985 서울대학교 화학공학과(학사)
1987 서울대학교 화학공학과(석사)
1994 미국 애크론대 화학공학과
(박사)
1994 미국 Rensseler PolyTech
Post-doc
1995~ 한국과학기술연구원 고분자하
현재 이브리드센터 선임연구원



류현수

1991 서울대학교 공업화학(학사)
1993 서울대학교 공업화학(석사)
1994~ 서울대학교 응용화학부 박사과정
현재



김광응

1966 서울대학교 화학공학과(학사)
1970 미국 Polytechnic Brooklyn
(석사)
1972 미국 Polytechnic Brooklyn
(박사)
1990 과학기술처 화공연구조정관
1995 한국과학기술연구원 고분자하
구부장
1997~ 한국과학기술연구원 고분자하
현재 이브리드센터 책임연구원

Polymeric Nanospheres/Microspheres

한국과학기술연구원(Jungahn Kim, Hyeon Soo Ryu, Soonjong Kwak, and Kwang Ung Kim, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131 Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

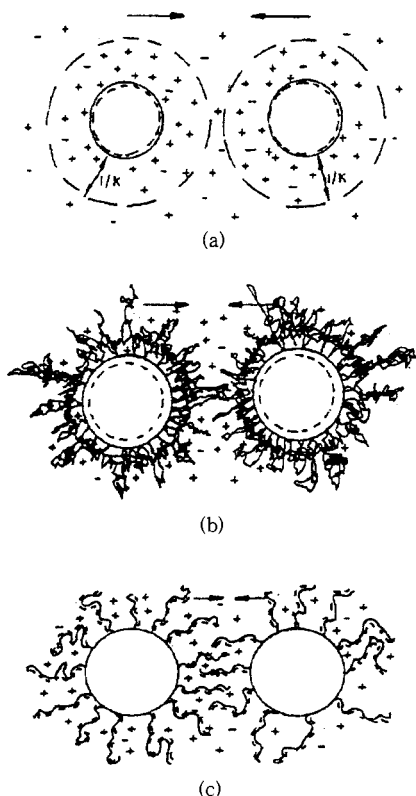


그림 1. 고분자 입자 안정화의 도식적 모형: (a), 정전기적 안정; (b), 입체 안정화; (c), 전기 입체 안정화.³

열을 통한 표시소자 및 센서로의 응용이 크게 각광 받고 있다.⁵⁻⁷ 이러한 관점에서, 고분자 입자의 제조, 응용, 및 이들의 중요성에 대하여 알아보고자 한다.

2. 고분자 입자의 안정화

먼저, 제조된 고분자 입자의 안정성은 반응 후 적 용성에 있어 매우 중요한 요소로서 알아두어야 할 사항이다. 고분자 입자는 그림 1에서와 같은 반응 기구에 의해 안정화되는 것으로 잘 알려져 있다. 정전기적 안정화 (a)는 Debye length($1/k$)라는 전기적 double layer에 의하여 특성 지워지는 쿨롱 반발력(Coulombic repulsion)에 의하여 안정화가 설명되며,⁷ 입체 장애 (b) 및 전기입체 장애 안정화(c)에 대한 경우는 아직 정확한 이론이 없으나 입체 안정화의 경우는 그림 2와 같은 반응기구(mechanism)에 의해 안정화가 이루어지는 것으로 제안되어지고 있다.³ 다음 그림 2로부터, 입체 장애에 의한

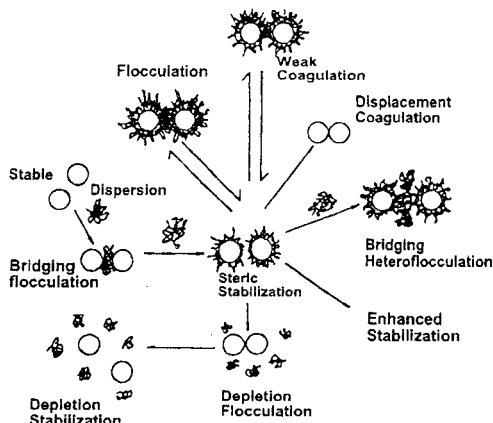


그림 2. 입체 장애에 의한 고분자 입자 안정화의 도식적 모형.³

고분자 입자 안정화의 방법은 매우 복잡하며, 콜로이드의 농도 및 입체 장애 물질의 분자량 등에 의해 안정화 효과가 크게 좌우된다.⁹ 한편, 그림 1(c)에서와 같이, 전기 입체 장애적 안정화(electrosteric stabilization)는 아주 복잡한 양상을 띤다. 근본적으로 입자의 안정화는 DLVO 이론에 따라,^{10,11} 입자간의 반발력(repulsive force; V_r)과 응집력(attractive force; V_a)의 산술적 합($V_r + V_a$)으로 표시되는데, 반발력은 입자간의 거리에 지수적 감소(exponential decay)를 보이며, 응집력은 거리에 power law를 따라 감소한다고 알려져 있다. 이러한 점을 고려할 때, 전기 입체 장애적 안정화에는 많은 요소들이 작용할 수 있음을 짐작할 수 있다.¹² 또한, 제조 방법에 따라 고분자 입자 안정화는 크게 달라질 수 있기 때문에 고분자 입자의 제조 방법 역시 매우 중요하다.

3. 고분자 입자 제조법

고분자 입자(polymer particle)는 주로 불균일계(heterogeneous) 중합으로 알려진 침전 중합(precipitation polymerization) 계통의 유화 중합(emulsion polymerization), 분산 중합(dispersion polymerization), 및 현탁 중합(suspension polymerization)에 의해 주로 제조되고 있다.¹²⁻¹⁵ 특히, 입자 경(particle size)과 제조할 수 있는 반응 메커니즘 측면에서 입자 제조법의 선택은 매우 중요하다. ‘나노 입자’ 합성은 유화 중합법이 이용되는데, 주로 물이나 알코올이 용매로 사용되며, 유화제가 필수적으로

표 1. 유화, 분산, 및 현탁 중합 조건 및 결과의 비교

	Emulsion	Dispersion	Suspension
Monomer	Droplets Micelles/particles Little in medium	Particles Mostly soluble in medium	Droplets Little in medium
Initiator	Mostly in medium	Particles and medium	Particle/ droplet
Stabilizer	May be present	Necessary	Necessary
Surfactant	Present	None	None
Initial Homogeneity	Multiple phase	Single Phase	Dual Phase
Continuous phase	Water and ROH	Water and ROH or organic solvent	Water and ROH
Mechanism for polymerization	Free radical	Free radical or ionic	Free radical
Typical particle size	0.01~0.5 μm (nano-size)	0.1~50 μm (nano-sized~ micro-sized)	> 100 μm (micro-sized)

사용되어야 하며, 이들의 농도는 입자의 조절에 매우 민감하며, 입자 형성 메카니즘 상 반드시 일정 농도 이상이 필요한데, 이 농도를 우리는 한계 미셀 농도(Critical Micelle Concentration ; CMC)라 한다(크기 : 5~10 nm). 특히, 이 농도 이하에서의 고분자 중합은 입자 생성이 불가능한 것으로 알려져 있다. 그러나, 최근 유화제의 농도를 Tyndall scattering 방법으로 관찰한 결과, 중합 속도 및 입자 생성에 크게 영향을 미치지 않은 것으로 보고되고 있어 CMC 존재 이론에 강한 의구심을 갖게 되었다.^{16,17} 이러한 사실을 고려하여 고분자 입자 제조법을 비교하면 표 1과 같다. 이들 고분자 입자 중합법(particulate polymerization)중 나노입자(nanosphere)는 유화 중합 혹은 분산 중합에 의해 제조가 가능하며, 마이크로입자(microsphere)는 분산 중합이나 현탁 중합에 의해 제조될 수 있다. 이들 고분자 입자의 용도 측면에서, 입자 크기의 조절 및 합성법의 선택은 매우 중요하다. 상세한 중합 방법들은 이미 언급한 바와 같이, 여러 문헌에 잘 설명되어 있다.¹⁴⁻¹⁷ 다음은 용도에 따른 ‘나노’ 혹은 ‘마이크로’ 입자의 제조법을 함께 알아보기로 한다.

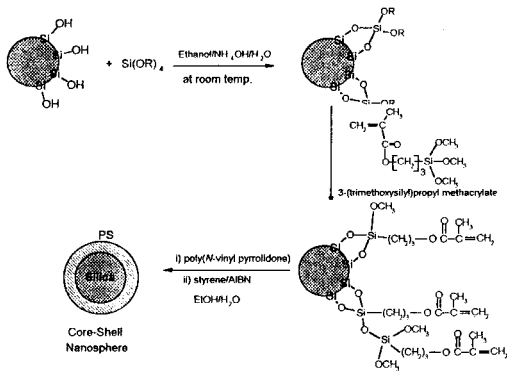
4. 유기/무기 하이브리드 입자 제조 및 용도

유기/무기 입자들의 용도는 이미 언급한 바와 같

이 매우 다양하다. 예를 들면, 열적 안정성 및 고투명성 등의 장점을 가진 무기 입자인 실리카 표면에 고분자를 코팅하는 encapsulation시키는 기술이 크게 각광받고 있다.^{18,19} 이러한 무기-유기 하이브리드 나노입자들의 실질적 용도를 살펴보면, 코팅된 안료(encapsulated pigments)는 화장품, 잉크, 및 페인트들의 충전재 혹은 binder들과의 상용성을 증가시키는데 사용되고 있으며, 농업 및 의약 업계에서 살충제나 약물의 독성 및 냄새 방지에 이용되며, 저장 및 수송을 용이하게 하며, 제품의 안정을 증가시키기 위하여 코팅 기술(encapsulation technology)을 이용하고 있다.²⁰ 또한, 무기 입자의 고분자를 이용한 코팅으로 주로 접착제(adhesives), 섬유(textiles), 광학(optics), 및 전자(electronics) 부품 영역에서의 큰 역할이 기대된다.²¹ 예를 들면, PPMA를 이용한 TiO_2 의 캡슐화(encapsulation)는 페인트 산업에 이용될 수 있을 것으로 기대된다.²² 한편, 충전재로 활석(talc), 운모(mica), 중정석(barytes), 중국 진흙(china clay) 및 많은 금속 분말 들도 유화제 없는 유화 중합법(surfactant-free emulsion polymerization)에 의해 단분산(monodisperse)의 무기 입자 core를 갖는 고분자 나노입자의 제조가 가능하다고 알려져 있다.²³⁻²⁵ 최근에는, 미세 분말 형태의 실리카를 분산 중합법으로 polyaniline 혹은 polypyrrole를 코팅시킴으로서 전도성 고분자를 제조할 수 있다고 보고되고 있다.²⁶⁻²⁹

앞서 설명한 바와 같이, 실리카-고분자 하이브리드 나노입자 제조에 관한 연구가 크게 각광받고 있는데, 이는 실리카의 매우 낮은 밀도(low densities), 넓은 표면적(high surface area), 낮은 열전도성(low thermal conductivity), 및 저유전성(low dielectric permittivity)과 같은 독특한 특성 때문이다.³⁰ 실리카를 이용한 나노입자 제조법 중, Scheme 1에서와 같이, sol-gel 공정을 이용하여 제조된 aerosol을 다시 methacryloyl chloride로 기능화시킨 후, 이들과 다른 단량체와의 공중합을 통하여 무기/유기 core-shell 타입의 나노입자의 제조가 가능한 것으로 알려져 있다.^{31,32}

이와 유사하게, 광학적 방법으로 silica/polyacrylate 하이브리드 나노입자를 제조할 수도 있을 것이다.³³ 덧붙여서, 표면에 카르복실기를 갖는 polypyrrole로 코팅된 실리카 microsphere도 제조가 가능하다고 잘 알려져 있다.³⁴ 또한, 촉매 작용(catalysis), 분리(separation), 코팅, microelectronics, 및 전기



Scheme 1

광학(electrooptics)에 이용될 수 있는 미세 기공의 제조를 위한 새로운 아이디어로 폴리스티렌 마이크로입자(microsphere; 200~1,000 nm)의 콜로이드 결정화(colloidal crystallization)를 이용하여 기공(pore size)이 150 nm~1 μ m 크기를 갖는 미세구조(microstructure)의 실리카 물질 제조가 가능한 것으로 알려진 바 있다.³⁵

최근 들어 크게 각광받고 있는 분야가 양쪽 친화성 블록 공중합체들을 이용한 무기/유기 나노입자(nanoparticle)들로서 이들의 제조법은 문헌에 잘 설명되어 있다.³⁶ 이미 설명한 바와 같이, 고분자는 금속 계통의 무기 물질(inorganic materials)과의 상용성이 떨어진다는 사실은 이미 잘 알려져 있다. 이러한 관점에서, 안정성을 가진 무기/유기 나노입자 제조를 위하여 양쪽 친화성(amphiphilic)의 블록 공중합체를 보통 사용하여야 한다. 용매에 대한 친화성의 블록과 무기 입자에 친화성을 갖는 블록을 함께 지닌 블록 공중합체의 제조가 관건이 될 것이다. 실제, 나노입자 제조에 사용되는 양쪽 친화성 블록 공중합체들은 표 2와 같다. 이러한 블록 공중합체의 합성은 '리빙' 중합법에 의하여 제조될 수 있는데,³⁷ 블록의 분자량에 따라 형태학 및 물성 등이 변하기 때문에 합성시 반드시 고려되어야 할 요소이다. 실제, ZnF_2 를 포함하는 quantum-sized 반도체 콜로이드를 polypyridine을 블록을 갖는 고분자를 이용하여 제조가 가능하다고 보고된 바 있다.³⁸ 한편, 이와 유사한 방법으로 무기/유기 하이브리드 콜로이드 제조 기술은 미래의 자기(magnetic), 전기-광학(electro-optics), 및 촉매 분야에 획기적 공헌이 예상된다.³⁹⁻⁴¹

표 2. 무기 나노입자 제조용 양쪽 친화성의 블록 공중합체

Soluble-block Structure	Remarks	Functional-block Structure
$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ styrene derivatives	$R = \text{---SO}_2\text{H}$ ---H , $i\text{-Bu}$, $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ or $\text{---CH}_2\text{---CH---}$
$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ pyridinium	$R = \text{---H}$, Me, Et, Bz $x = \text{Br}$, I	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ $\text{---CH}_2\text{---CH---}$
$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ acrylate	$R_1 = \text{---H}$, CH_3 $R_2 = \text{---H}$, CH_3 , $n\text{-Bu}$	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ COOH acrylate
$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ pyrrolidone		$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ PEO
$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ hydrogenated dienes	$R = \text{---H}$, CH_3	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ SO_2H
$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ vinyl ether	$R = \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---OH}$ $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---N---}$ 	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ Cp-modified norbornene
$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ Siloxane	$R = \text{---Et}$, Ph, CH_3	
$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ PEO		

5. 고분자 입자의 용도

이미 언급한 바와 같이, 고분자 입자의 용도는 매우 다양한데, 가장 많이 이용되는 곳은 크로마토그래피용 column packing 물질로 사용되며,⁴²⁻⁴⁵ 이온 교환 수지로 커다란 역할을 하고 있다.^{46,47} 최근 각광받고 있는 의약품 분야 및 그림 3에서와 같은 형태의 나노구조 제어를 통한 assembly 분야로 그 용도는 확대되고 있다.^{4,48-51} 이와 같이, 고분자 입자는 매우 중요한 소재가 될 것으로 판단된다.

앞서 설명한 바와 같이, 고분자 입자는 다양한 방법으로 제조가 가능한데, 최근에는 유화제를 사용하지 않는 미세 고분자 제조법이 각광받고 있다.⁵² 가장 자주 이용되고 있는 고분자 입자는 poly(styrene-*co*-divinylbenzene)으로서 반응 기구상 라디칼 및 이온 중합으로 합성이 가능하기 때문이다. 이렇게 제조된 폴리스티렌 입자는 앞서 설명한 바와 같이, column packing 물질로의 용도뿐만 아니라 담지 촉매용 지지체로서 널리 이용되며,⁵³ 콤비나토리얼 방법에 의한 약물 혹은 단백질들의 고체상 합성(solid-phase synthesis)에 지지체로 사용되고 있다.⁵⁴ 특히, 실리카와 같은 무기 입자와 비교하여

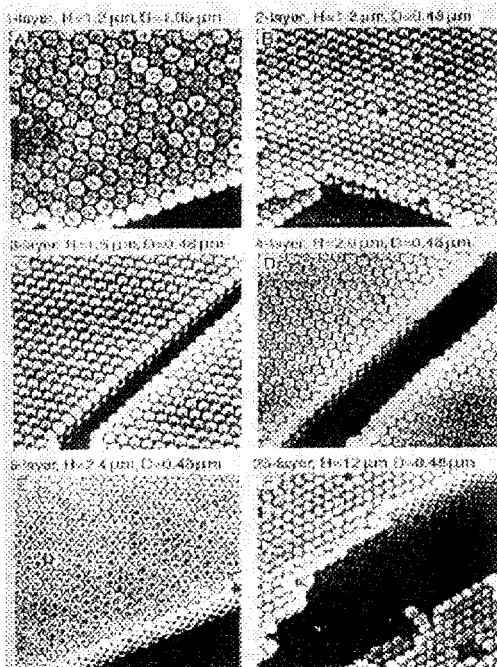


그림 3. Practical examples of crystalline assemblies formed by polystyrene particles for fabricating tunable optical filters.⁴⁹

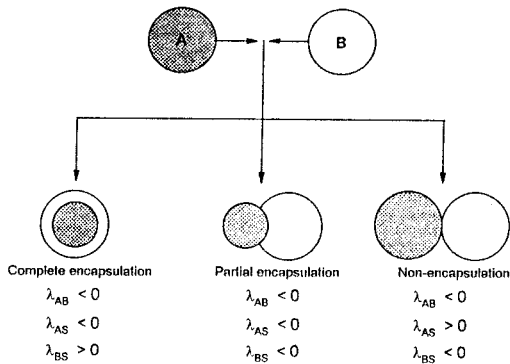
고분자 입자는 가수분해에 대한 안정성이 뛰어나기 때문이다. 이러한 관점에서, 다양한 종류의 고분자 입자가 약물전달체계(drug delivery system)의 약물 전달체로 많이 이용되고 있다.⁵⁵⁻⁵⁷ 실제, 약물전달체계용 입자 제조에 사용될 수 고분자들은 표 3과 같다.

고분자 입자 제조의 중요성과 더불어, 이들의 기능성화는 용도 측면에서 매우 중요하다. 예를 들면, 소수성(hydrophobic)의 폴리스티렌 입자는 용도가 제한적이지만, 술폰화 및 클로로메틸화를 통하여 얻어진 친수성(hydrophilic) 입자는 이온 교환 수지로 이용된다는 사실은 이미 잘 알려져 있다. 표 2에서와 같이, 기능성기를 갖는 단량체들의 공중합으로 반응성 고분자 입자(reactive polymer particle)의 제조가 가능하지만,⁵⁸ 제조 원료 및 반응기구상의 한계성 때문에 제조될 수 있는 종류 역시 한계성을 가진다. 한편, 앞서 Scheme 1에서의 무기 입자의 기능성화 경우와 유사한 방법으로 고분자 입자의 표면 기능성화로 다양한 형태의 고분자 입자 구조의 조절 및 용도를 변화시킬 수 있다. 기능성화를 통하여 제조된 반응성 고분자 입자에 단백질 등을 부착시켜

표 3. 약물전달체계에 사용될 수 있는 공중합체 또는 고분자 합성 방법 및 성분⁵⁷

Composition	Mechanism	Application
Methyl methacrylate, and 2-Hydroxyethyl methacrylate	emulsion or γ -irradiation polymerization	Attachment of antibodies, radioactive amino acids, and fluorescent molecules
Methyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, methacrylic acid, and ethyleneglycol dimethacrylate		
Methyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, methacrylic acid, acrylamide and ethyleneglycol dimethacrylate		
2-Hydroxyethyl methacrylate, methacrylic acid, and <i>N,N'</i> -bis-methyleneacrylamide		
2-Hydroxyethyl methacrylate, methacrylic acid, acrylamide, and <i>N,N'</i> -bismethyleneacrylamide	Emulsion	not biodegradable immunosorbent Vaccination
Styrene		
4-Vinylpyridine or 2-vinylpyridine <i>N,N'</i> -bismethyleneacrylamide	radical	Binding metals
4-Vinylpyridine or 2-vinylpyridine 2-hydroxyethyl methacrylate	γ -irradiation polymerization	Attachment of protein drugs, enzymes, antibodies
Acrolein	aldol condensation	Magnetic properties (Fe content) fluorescent
Glutaraldehyde	cationic polymerization	intravenous injection
Dialkyl methylidenemalononic acid ester	interfacial polymerization	nanocapsules
Alkyl cyanoacrylate	or anionic polymerization	

6. 결 론



Scheme 2

진단시약(immunoassays)으로 사용한 결과들이 발표되고 있다.⁵⁹⁻⁶¹ 이와 관련하여, 고분자 입자의 기능성화에 많은 연구가 진행되고 있다.⁶²⁻⁶⁴ 이미, 실리콘의 표면에 특수 고분자 코팅을 통한 특수 무기/무기 입자의 제조 방법과 같이, 소수성의 고분자 입자 역시 같은 효능의 입자 제조가 가능하다.⁶⁵⁻⁶⁸ 앞에서 설명한 바와 같이, core-shell 타입의 고분자 제조법을 이용하면 이와 같은 고분자 입자를 제조할 수 있을 것이다.⁴⁸ 표 1에서 알 수 있듯이, 양쪽성 성질(amphiphatic)을 지닌 블록 혹은 그래프트 공중합체를 이용하여 분산 중합으로 이와 유사한 고분자 입자를 제조할 수 있을 것이다. 한편, 세 가지 물질을 혼합할 때 Harkin's 식으로부터 (1)과 같은 변형된 형태의 식을 생각할 수 있다.^{67,69}

$$\lambda_{AB} = \gamma_{BS} - \gamma_{AS} - \gamma_{AB} \quad (1)$$

여기서, γ_{AB} 는 A와 B간의 표면 장력(surface tension)이며, S는 용매를 나타내며, λ_{AB} 는 B 성분 상에 A의 퍼짐(spreading) 상수이다. 이러한 이론에 기초하여 선택된 세 물질을 혼합할 때, Scheme 2에서와 같이, 적당한 물질의 선택으로 코팅된 고분자 입자의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

보통 약물 전달체계에 있어서 약물을 포함하는 고분자 입자 제조는 상기와 같은 원리에 기초하여 이루어지고 있다. 또한, 유사한 원리로 단분산 폴리스티렌 입자에 항체(antibody)를 코팅하고 이를 이용하여 cell을 분리할 수 있다고 보고되고 있다.⁵⁰

지금까지 무기/유기 하이브리드 고분자 입자 및 순수 고분자 입자의 제조법 및 이들의 다양한 용도에 대하여 설명하였다. 이미 언급한 용도 이외에 최근에는 특수 물질을 분리하기 위하여 분자 날인 고분자 입자(molecularly imprinted polymer microspheres) 제조,^{70,71} 이온 응답성 성질을 지닌 고분자 입자(Zwitterionic polymer microspheres),⁷² 센서,⁷³ 및 고성능의 자기 기록 테이프에 사용되는 강자성 분산 콜로이드(ferromagnetic colloidal dispersions),⁷⁴⁻⁷⁶ 등이 알려져 있다. 한편, 지속성 약물 전달용 마이크로젤(microgel)의 합성 및 최근의 연구 동향 등에 대한 상세한 사항들은 여러 문헌에 잘 소개되어 있다.^{77,78} 덧붙여서, 블록 공중합체를 이용한 약물전달체계에 사용될 수 있는 고분자 나노입자 제조는 최근의 여러 문헌들에 잘 나타나 있다.^{79,80} 이와 같이, 고분자 '나노입자'/'마이크로입자' 들은 새로운 분야의 발전에 매우 중요한 재료임에 틀림없다고 판단된다. 본 총설이 이 분야 연구에 종사하는 사람들에게 많은 도움이 되었으면 하는 바램이다.

참 고 문 헌

1. A. Kumar, N. L. Abbott, E. Kim, H. Biebuyck, and G. M. Whitesides, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 219 (1995).
2. M. W. Thompson, in "Polymer Colloids", eds. by R. Buscall, T. Corner, and J. F. Stageman, p. 1, Elsevier, New York, 1985.
3. D. H. Napper, "Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersion", Academic, New York, 1983.
4. "Microspheres, in Medical and Biological Applications", and eds. by A. Rembaum and Z. A. Tokes, CRC, Boca Raton, FL, 1988.
5. A. Imhof and D. J. Pine, *Nature*, **389**, 948 (1997).
6. A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, and V. G. Ralchenko, *Science*, **282**, 897 (1998).
7. J. H. Holtz and S. A. Asher, *Nature*, **389**, 829 (1997).
8. J. T. G. Overbeek, in "Colloidal Dispersions", ed. by J. W. Goodwin, RSC, London, 1982.
9. M. D. Croucher and M. A. Winnik, in "Scientific Methods for the Study of Polymer Colloids and Their Applications", eds. by F. Candau and R. H. Ottewill, p. 35, Kluwer Academic, Boston, 1990.
10. B. V. Derjaguin and L. D. Landau, *Acta Physicochem. URSS*, **14**, 633 (1941).
11. E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek, *Trans. Far-*

- aday Soc.*, **B42**, 117 (1946).
12. M. S. Romero-Cano, A. Martin-Rodriguez, G. Chauveteau, and F. J. de las Nieves, *J. Colloid Interf. Sci.*, **198**, 273 (1998).
13. D. H. Napper and R. G. Gilbert, in "Comprehensive Polymer Science", eds. by G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, and P. Sigwalt, vol. 4, p. 171, Pergamon, New York, 1989.
14. D. J. Walbridge, in "Comprehensive Polymer Science", eds. by G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, and P. Sigwalt, vol. 4, p. 243, Pergamon, New York, 1989.
15. J. V. Dawkins, in "Comprehensive Polymer Science", eds. by G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, and P. Sigwalt, vol. 4, p. 231, Pergamon, New York, 1989.
16. R. M. Fitch, *Brit. Polym. J.*, **5**, 467 (1973).
17. R. M. Fitch and C. Tsai, *J. Polym. Sci.; Polym. Lett.*, **8**, 703 (1970).
18. F. C. Mayville, R. E. Partch, and E. Matijevic, *J. Colloid Interf. Sci.*, **120**, 135 (1987).
19. W. H. Hou, T. B. Lloyd, and F. M. Fowkes, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **64**, 353 (1991).
20. K. G. Das, "Controlled Release Technology", Wiley Interscience, New York, 1983.
21. Y. Haga, S. Inoue, T. Sato, and R. Yosomiya, *Angew. Makromol. Chem.*, **139**, 49 (1986).
22. C. H. M. Caris, R. P. M. Kuipers, A. M. van Herk, and A. L. German, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **35/36**, 535 (1990).
23. T. Yamaguchi, T. Ono, and H. Ito, *Angew. Makromol. Chem.*, **53**, 65 (1973).
24. M. Hasegawa, K. Arai, and S. Saito, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed.*, **25**, 3231 (1987).
25. Y. Haga, R. Watanabe, and R. Yosomiya, *Angew. Makromol. Chem.*, **153**, 71 (1987).
26. N. J. Terrill, T. Crowley, M. Gill, and S. P. Armes, *Langmuir*, **9**, 2093 (1993).
27. S. Maeda, M. Gill, S. P. Armes, and I. W. Fletcher, *Langmuir*, **11**, 1899 (1995).
28. R. Arshady, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 717 (1992).
29. J. Stejskal, P. Kratochvil, S. P. Armes, S. F. Lascelles, A. Riede, M. Helmstedt, J. Prokes, and I. Krivka, *Macromolecules*, **29**, 6814 (1996).
30. Y. Guo and A. R. Guadalupe, *Chem. Commun.*, 315 (1999).
31. E. Bourgeat-Lami and J. Lang, *J. Colloid Interf. Sci.*, **197**, 293 (1998).
32. N. Tsubokawa, T. Kimoto, and K. Koyama, *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 940 (1993).
33. Y. Wei, W. Wang, J.-M. Yeh, B. Wang, D. Yang, and J. K. Murray, Jr., *Adv. Mater.*, **6**, 372 (1994).
34. S. Maeda, R. Corradi, and S. P. Armes, *Macromolecules*, **28**, 2905 (1995).
35. O. D. Velez, T. A. Jede, R. F. Lobo, and A. M. Lenhoff, *Nature*, **389**, 447 (1997).
36. S. Forster and M. Antonietti, *Adv. Mater.*, **10**, 195 (1998).
37. H. L. Hsieh and R. P. Quirk, "Anionic Polymerization", in "Principles and Practical Applications", chap. IV, p. 261, Marcel Dekker, New York, 1996.
38. J. Yue, V. Sankaran, R. E. Cohen, and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4409 (1993).
39. C. Murray, C. Kagan, and M. Bawendi, *Science*, **270**, 1335 (1995).
40. L. Brus, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, **1**, 197 (1996).
41. J. P. Spatz, S. Mossmer, and M. Moller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1510 (1996).
42. V. Smigol, F. Svec, and J. M. J. Frechet, *J. Liquid Chromatography*, **17**, 259 (1994).
43. K. Hosoya and J. M. J. Frechet, *J. Liquid Chromatography*, **16**, 353 (1993).
44. V. Smigol, F. Svec, and J. M. J. Frechet, *J. Liquid Chromatography*, **17**, 891 (1994).
45. M. Petro, F. Svec, I. Gitsov, and J. M. J. Frechet, *Anal. Chem.*, **68**, 315 (1996).
46. I. M. Abrams, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1469 (1956).
47. R. Kunin, E. Meitzner, and N. Bortnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 305 (1962).
48. K. Ishizu, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 1383 (1998).
49. S. H. Park and Y. Xia, *Langmuir*, **15**, 266 (1999).
50. S. M. Gomez, G. Choy, N. Kabir, and E. F. Leonard, *Biotechnol. Prog.*, **15**, 238 (1999).
51. R. Langer, *Science*, **249**, 1527 (1990).
52. S. A. Chen and S.-T. Lee, *Macromolecules*, **25**, 1530 (1992).
53. S. B. Roscoe, J. M. J. Frechet, J. F. Walzer, and A. J. Dias, *Science*, **280**, 270 (1998).
54. R. J. Booth and Hodges, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 18 (1999).
55. D. Sendil, I. Gursel, D. L. Wise, and V. Hasirci, *J. Controlled Release*, **59**, 207 (1999).
56. R. D. Sinisterra, V. P. Shastri, R. Najjar, and R. Langer, *J. Pharm. Sci.*, **88**, 574 (1999).
57. J. Kreuter, in "Colloidal Drug Delivery Systems", ed. by J. Kreuter, chap. 5, p. 219, Marcel Dekker, New York, 1994.
58. D. Duracher, F. Sauzedde, A. Elaissari, A. Perrin, and C. Pichot, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 219 (1998).
59. J. M. Singer and C. Plotz, *Am. J. Med.*, **21**, 888 (1956).
60. J. M. Peula, R. Hidalgo-Alvarez, R. Santos, J. Forcada, and F. J. de las Nieves, *J. Mater. Sci.; Mater. Med.*, **6**, 779 (1995).
61. R. Santos and J. Forcada, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **274**, 8 (1995).
62. A. Bucsí, J. Forcada, S. Gibanel, V. Heroguez, M. Fontanille, and Y. Gnanou, *Macromolecules*, **31**, 2087 (1998).
63. K. Shiraishi, T. Ohnishi, and K. Sugiyama,

- Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2023 (1998).
64. H. J. Kim, H. Ryu, K. H. Kim, S. Kwak, S. S. Hwang, K. U. Kim, J. Kim, and S. S. Ihm, *Korea Polym. J.*, **7**, 64 (1999).
 65. K. Hosoya, E. Sawada, K. Kimata, T. Araki, N. Tanaka, and J. M. J. Frechet, *Macromolecules*, **27**, 3973 (1994).
 66. C. Barthet, S. P. Armes, S. F. Lascelles, S. Y. Luk, H. M. E. Stanley, *Langmuir*, **14**, 2032 (1998).
 67. K. J. Pekarek, J. S. Jacob, and E. Mathiowitz, *Adv. Mater.*, **6**, 684 (1994).
 68. M. R. Simmons, P. A. Chaloner, S. P. Armes, S. J. Greaves, and J. F. Watts, *Langmuir*, **14**, 611 (1998).
 69. W. D. Harkin, "The Physical Chemistry of Surface Films", Reinhold, New York, 1952.
 70. L. Ye, O. Ramstrom, and K. Mosbach, *Anal. Chem.*, **70**, 2789 (1998).
 71. L. Ye, P. A. G. Cormack, and K. Mosbach, *Anal. Commun.*, **36**, 35 (1999).
 72. J. M. Patil and T. Okada, *Anal. Commun.*, **36**, 9 (1999).
 73. E. Desimoni and I. Bassani, *Anal. Commun.*, **36**, 45 (1999).
 74. R. G. Horn and J. N. Israelachvili, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1400 (1981).
 75. A. Satoh, R. W. Chantrell, and G. N. Coverdale, *J. Colloid Interf. Sci.*, **209**, 44 (1999).
 76. Y. Wang, L. Feng, and C. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 2307 (1998).
 77. B. R. Saunders and B. Vincent, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **80**, 1 (1999).
 78. D. M. Ole Kiminta, G. Braithwaite, and P. F. Luckham, in "Polymeric Materials Encyclopedia", ed. by J. C. Salamone, vol. 2, p. 1298, CRC, Tokyo, 1996.
 79. F. Henselwood and G. Liu, *Macromolecules*, **31**, 4213 (1998).
 80. J. Sarobe, J. A. Molina-Bolivar, J. Forcada, F. Galisto, and R. Hidalgo-Alvarez, *Macromolecules*, **31**, 4282 (1998).