

단분산성 고분자 복합입자

고분자 복합입자는 상업적으로 에멀전 중합(emulsion polymerization) 또는 현탁 중합(suspension polymerization)에 의하여 제조되고 코팅, 잉크, 접착제 산업에서 막형성 재료(film forming materials)로서 응용되고 있다. 이와 같은 일반적인 응용과 더불어 최근에는 의료 분야와 전기·전자 산업 분야에서 콜로이드 상태에서 고분자 복합입자의 새로운 응용에 있어서 급진적인 발전이 있다. 이는 주로 고분자 복합입자의 넓은 표면적과 표면특성의 조절이 용이하다는 특징과 관련이 있다.

특히, 마이크론 크기 영역에서의 단분산성 고분자 복합입자는 분산상에서의 분리/유지가 쉽기 때문에 크로마토그래피의 운반체 또는 생체분자의 고정화제로의 응용이 활발히 진행되고 있다. 또한, 높은 단분산도로 인하여 LCD(liquid crystal display) 기판의 간격을 유지시켜 주는 스페이서(spacer) 또는 제로그래피(xerography)의 토너 등의 정밀도가 요구되는 분야에서도 널리 사용되고 있다.

일반적인 에멀전 중합을 이용하여 제조된 고분자 입자는 약 $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 의 입자 크기를 보이고 현탁 중합에 의하여 제조된 입자는 약 $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ 의 입자 크기와 다분산성을 보이기 때문에, 이전 연구에서는 마이크론 크기의 단분산성 고분자 입자를 제조하기가 매우 어려웠다. 그러나, Corner 등은 분산 중합(dispersion polymerization)이 마이크론 크기의 단분산성 고분자 입자의 제조에 매우 유용하다는 것을 제안하였다. 이 후, 많은 연구자들이 이 기술의 유용성을 인지하게 되어 많은 연구가 진행되었다. 최근에는 Vanderhoff, Winnik, Paine과 그 연구진이 통계역학적으로 분산 중합을 정리하기도 하였다. 분산 중합을 이용하여 제조된 입자의 크기는 보통 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 이다. 그러나, 분산 중합은 마이크론 크기를 지니는 단분산성 고분자 입자를 제조할 수 있다는 큰 장점을 지니고 있지만, 적용 가능한 모노머의 종류가 한정되어 있어 다양한 분야로의 응용에 제한을 받는다. 따라서, 이와 같은 단점을 극복하기 위하여 단계별 팽윤과정을 거쳐 다양한 복합입자를 제조하고자 하는 연구가 활발히 진행되었다.

기능성이 부여된 마이크론 크기의 단분산성 고분자 복합입자는 1차 혹은 다차 팽윤과 라디칼 중합과정을 거쳐 제조된다(이 때, 핵(seed)은 에멀전 중합 또는 분산 중합을 이용하여 제조된다). 이와 같은 팽윤법에 의한 단분산성 고분자 복합입자의 제조시 고려해야만 하는 점은 단분산성이 유지되는 범위 내에서 팽윤단계와 팽윤시간을 최소화하여야 한다는 것이다. 널리 알려진 팽윤법은 다음의 3가지로 크게 분류할 수 있다. 먼저, EPI(emulsion polymers institute, Lehigh 대학, 미국)의 Vanderhoff 등은 무중력 상태에서 연속적인 팽윤/중합과정을 거쳐 약 $30 \mu\text{m}$ 대의 단분산성 고분자 입자를 제조하였다(SSP, successive seeding polymerization). 이 SSP법은 마이크론 크기의 단분산성 고분자 입자를 제조하였다는 점에서 큰 의의를 찾을 수 있으나, 상업성과 현실성의 면에서 그 적용의 한계를 보이고 있다. 이어서, SINTEF(노르웨이)의 Ugelstad 등은 불용성의 저분자 올리고머를 팽윤제로 사용하는 2단계 팽윤법을 사용하여 다양한 고분자 복합입자를 제조하였다(ASM, activated swelling method). 다음 그림 1과 2에 ASM에 의하여 얻어진 복합입자의 예를 나타내었다. 현재까지 이들의 연구는 많은 복합입자의 제조에 적용되고 있고 상품화되어 있다. 특히, Dyno사(노르웨이)와 기술을 제휴하여 내열성 입자, 다중공 입자, 표면 관능성 입자, 자성 입자 등의 다양한 복합입자를 제조하여 시판하고 있다. 마지막으로, 일본 고베 대학의 Okubo 교수 연구진은 연속상의 용해도를 조절하여 모노머를 팽윤시켜 중합시킴으로서 마이크로 크기의 단분산성 고분자 복합입자를 제조하였다. 이들의 연구는 먼저 팽윤제를

사용하지 않고 2단계 팽윤과정을 거쳐 모노머를 팽윤시켰다는 점에서 의미가 있다. 그러나, 팽윤과정에서 소요되는 시간과 최종중합물의 수율이 다소 떨어진다는 점에서 개선의 문제가 있다. 이외에서 다중공 막을 이용하거나 공용매를 이용하여 단분산성 마이크론 크기의 고분자 복합입자를 제조하는 기술들이 제안되었다.

〈한양대학교 공업화학과 서경도〉

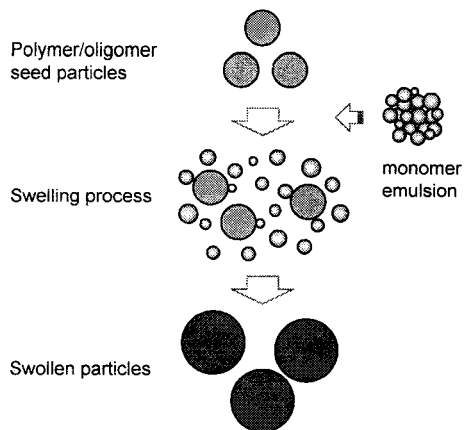


그림 1. Activated swelling method (ASM) 에 대한 모식도.

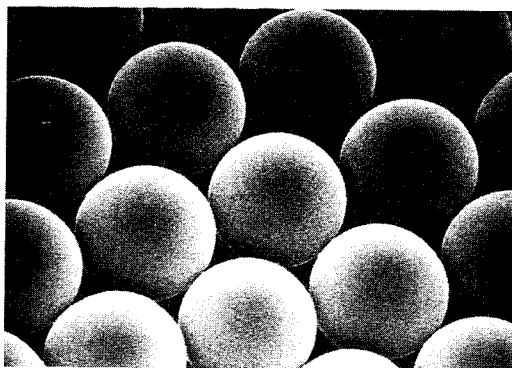


그림 2. Activated swelling method (ASM) 을 이용한 고분자 복합입자 (15 μm 크기의 poly (styrene-divinylbenzene) 복합입자).