

불균일계 축중합을 이용한 고분자 입자의 제조 기술

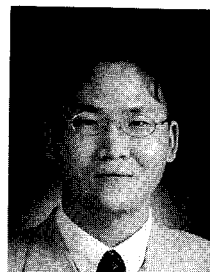
서 용 준 · 김 중 현

1. 서 론

1950년대에 불균일계 축중합(heterogeneous polycondensation)이 처음 소개되었다.^{1,2} 불균일계 축중합이란 액상의 분산매에 퍼져있는 액상 혹은 고상의 분산질 내에서 고분자의 성장이 이루어지는 중합을 의미한다. 불균일계 축중합의 대표적인 장점 중의 하나는 대체적으로 상온에 가까운 온도에서 높은 반응 속도를 나타낸다는 것이다. 이로 인해 열적으로 불안정한 단량체의 사용이 가능해지며, 고분자 내의 이중결합이나 다른 작용기의 반응을 방지할 수 있으며, 고분자의 열분해를 피할 수 있다는 장점을 갖게 된다. 그러나 불균일계 축중합은 다음과 같은 단점도 갖고 있다. 우선 중합을 진행시키기 위해서 그리고 충분한 정제를 위해서는 많은 양의 유기용매의 사용이 필요하다는 점과 이들 유기용매의 독성, 강력한 교반을 위한 높은 에너지 소비량, 무기염류들과 같은 저분자량 반응물의 완벽한 제거의 어려움, 장치의 부식 등이 그것이다. 이러한 단점들에도 불구하고, 공정의 단순화와 고효율성과 같은 불균일계 축중합의 장점으로 인해 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리우레아 등과 같은 여러 종류의 고분자에 대한 응용이 확대되고 있는 실정이다.

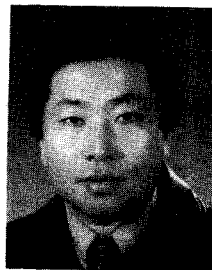
축중합 고분자의 콜로이드 분산 안정성은 부가중합체의 분산 안정화 메커니즘의 하나인 입체 안정화 메커니즘에 의해서 유지된다. 그러나 같은 종류의 블록 공중합체나 그래프트 공중합체를 사용한다고 하더라도, 고분자 입자 표면에 안정제가 흡착되는

것에 영향을 미치는 인자는 부가 중합의 경우에 비해서 매우 복잡하다. 축합 중합체의 분산은 다음과 같은 세 가지 방식으로 이루어진다. 첫 번째는 반응 초기에 분산매에 균일하게 용해되어 있는 단량체들의 반응에 의해 입자가 형성됨으로써 이루어지며, 둘째는 반응 시작 전에 반응물을 분산매에 미리 유화시키는 방법이고, 세 번째는 반응 시작 전에 고체의 반응물을 분쇄해서 분산매 내에서 분산되도록 하



서용준

1993 연세대학교 화학공학과(학사)
1995 연세대학교 화학공학과(석사)
1998~ 연세대학교 화학공학과 박사과정
현재



김중현

1978 연세대학교 화학공학과(학사)
1982 연세대학교 화학공학과(석사)
1986 미국 Lehigh Univ. 화공과
(Ph. D)
1986~ Emulsion Polymers Insti-
1987 tute 선임연구원
1987~ Morton thiokol Inc.
1989 선임연구원
1989~ Morton International
1991 책임연구원
1991~ 연세대학교 화학공학과 교수
현재

Preparation of Polymer Particles by Heterogeneous Polycondensation

연세대학교 공과대학 화공생명공학부 기능성 초미립자 공정 연구실(Yong-Joon Suh and Jung-Hyun Kim, Nanosphere Process & Technology Laboratory, Department of Chemical Engineering Yonsei University 134 Shinchon-dong, Seodaemun-ku Seoul, 120-749, Korea)

는 것이다. 각각의 경우에 있어서 분산매(물 또는 유기용매)가 중합 반응에 영향을 미치지 않는 것이 중요하다. 여러 문헌에서 적절한 끓는점을 갖는 유기용매가 반응 속도를 향상시키고, 축합 반응 부산물의 공비 제거를 가능케 한다고 보고되어져 있다.

불균일계 축중합은 용융 축중합에 비해 빠른 반응 속도와 낮은 반응온도, 그리고, 짧은 반응시간의 장점을 갖고 있으며, 최종 생성물은 60~70%의 고분자를 함유하고 있는 저점도의 유체로서 필름제조에 적합한 물성을 갖게 된다.

하지만, 많은 양의 유기용매를 사용해야 하는 경우, 유기용매로 인한 막대한 환경오염이 초래됨은 물론 다른 공정에 비해서 경제성 역시 낮기 때문에 근래에 들어서는 유기용매를 이용한 연구가 많이 진행되고 있지 못한 상태에서 최근에, 초임계 유체를 분산매로 이용한 분산 축중합에 관한 연구가 진행되고 있다. 초임계 유체는 임계온도와 임계압력 이상의 상태하의 유체로 정의되며, 액체와 같은 밀도변화와 기체와 같은 점도변화를 나타내는 물질이다.³⁻⁷ 특히 초임계 CO₂를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 그 이유는 다른 물질에 비해서 비교적 낮은 임계점을 갖고 있으며,⁸ 상온 상압에서 기체로 존재하기 때문에 다른 물질과의 분리에 특별한 공정이 필요 없고, 또 한번 공정에 도입되면, 리사이클에 의해 재사용이 가능하기 때문에 더 이상의 공급이 필요없기 때문이다.

그러므로 본고에서는 분산매로서 물, 유기용매, 그리고 초임계 CO₂를 사용하는 각각의 경우에 대한 연구경향을 살펴보고자 한다.

2. 현탁 축중합 (Suspension Polycondensation)

현탁 축중합에서 단량체는 작은 액적의 형태로 반응 매질에 혼합되지 않고 분산되어 있다. 액적이 형성된 후 축중합 반응이 진행되며 그에 따라 단량체 액적은 고분자 입자로 전환되게 된다. 현탁 축중합의 주요 공정변수는 비닐 단량체의 현탁중합에서와 같으며, 특히 평균 입자크기는 교반속도, 안정제의 종류 및 농도, 반응 매질에 대한 단량체의 부피비, 그리고 혼합의 종류와 속도에 의해 조절된다. 또한 입자의 단분산도는 반응기의 형태와 반응 매질에서의 혼합력의 분포에 의해 크게 좌우된다.

현탁 축중합은 10 μm 이하의 입자를 생성하는 비닐 단량체의 현탁중합과 달리 일반적으로 100 nm에서 2 mm 이상의 입자형태의 레진을 제조하는데 적용된다.

2.1 물에서의 현탁 축중합

1980년대에 Brode는 phenolic thermosphere라고 불리는 phenol-formaldehyde 레진을 제조하는 공정을 개발했다.^{9,10} 이 공정은 두 단계로 이루어져 있는데, 첫 번째 단계는 수용액 상태의 phenol과 formaldehyde를 Ba(OH)₂ (pH 8)를 촉매로 하여 반응시켜서 resole이라고 일컬어지는 비수용성 올리고머를 합성하는 것이다(그림 1).

두 번째 단계는 H₂SO₄를 첨가해서 혼합물의 pH를 6으로 조절하여 가교반응이 일어나도록 하며 충분한 양의 물을 첨가하여 resole 액적이 형성되도록 한다. 또한 두 가지 polysaccharide 안정제(arabic gum, guar gum)의 혼합물을 첨가하여 액적 및 고분자 입자를 안정화시킨다. 그림 2에 이 공정에서 제조한 resole 액적과 입자형태의 phenol 레진을 광학현미경으로 관찰한 이미지를 보였다.

Resole 액적과 최종 phenolic microsphere의 평균 입자크기는 안정제의 농도, pH, 그리고 교반속도

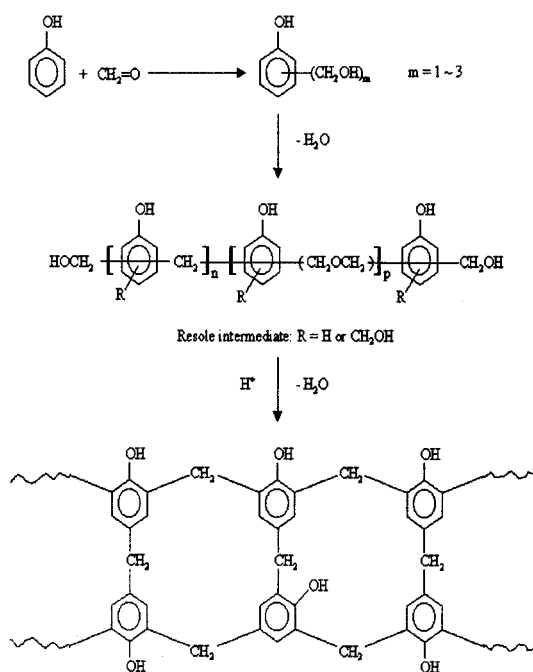


그림 1. "Resole" and "resin" formation in polycondensation of phenol with formaldehyde.

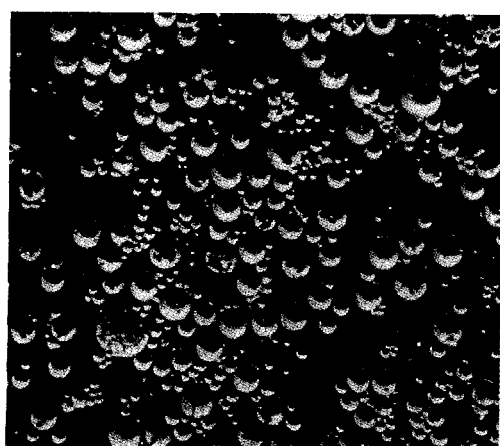
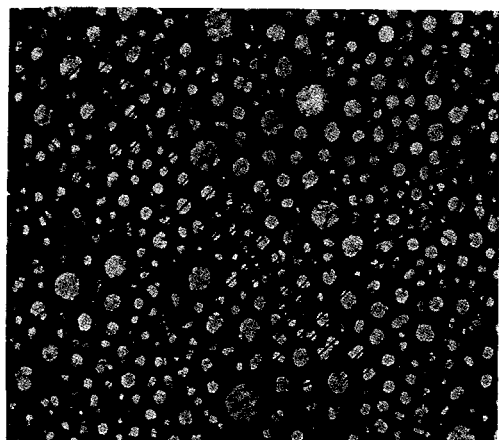


그림 2. Photomicrographs of phenolic resol droplets (top) and resin beads (bottom) produced by O/W suspension polycondensation, using gum arabic and guar gum stabilizer. Actual particle sizes are recorded in Table 1.⁹

에 의하여 조절된다. 표 1에 phenolic thermosphere의 입자크기에 대한 안정제의 농도와 pH의 영향을 정리해 놓았다.^{9,10}

pH는 resol 액적 표면의 phenolate group의 분율을 결정하는 것과 polysaccharide 안정제의 용해도에 영향을 미치는 두가지 역할을 통해 입자크기를 조절하는 효과를 나타낸다.

지난 20년간 Bayer AG에서는 현탁 축중합을 이용해서 폴리우레탄을 제조하는 것에 관한 연구를 진행해 왔다.^{11,12} 또한 세계의 여러 연구그룹에서도 수분산 폴리우레탄에 관한 연구를 진행하고 있다. 폴리우레탄 합성에는 여러 가지 화학반응이 포함되는데,¹³⁻¹⁵ 이로 인해 사용되는 단량체와 프리폴리머의

표 1. Effects of Gum Arabic Stabilizer and pH on Particle Size of Phenolic Thermospheres Obtained by Suspension Polycondensation⁹

Stabilizer Effect		pH Effect	
Gum Arabic (%)	Particle Size (μm)	pH	Particle Size (μm)
0.5	58 ± 20	2.8	75 ± 35
1.0	27 ± 5	3.2	38 ± 20
2.0	13 ± 4	4.1	20 ± 7
		6.7	10 ± 4

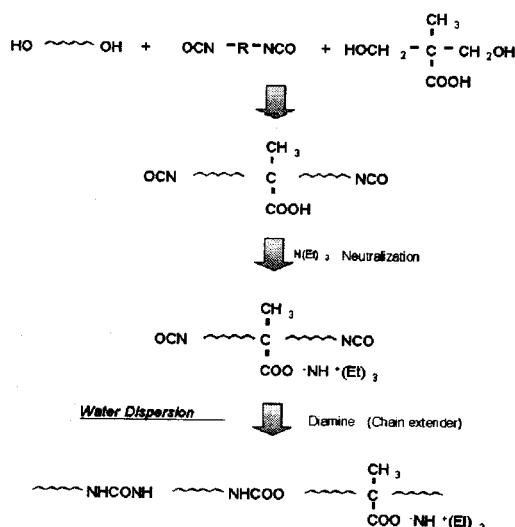


그림 3. Reaction mechanism of the formation of aqueous polyurethane dispersion.

특성에 따른 여러 가지의 공정 변화가 가능하게 된다. 그림 3에 폴리우레탄 현탁 축중합 공정의 실례로서 본 연구실에서 연구중인 공정의 개략도를 보였다. 이 공정에서는 프리폴리머 이오노머를 사용함으로써 중화 유화법을 이용하여 수상에 분산을 시키게 됨으로 분산안정제의 사용이 필요하지 않다.

일반적으로, 폴리우레탄을 수분산 시킬 때 사용되는 이온그룹들은 크게 carboxylate와 sulfonate로 나뉘어진다. 수분산 입자는 입자들간의 이온구성, 즉 입자들간의 정전기적 이중층을 가지고 있기 때문에 안정화되어지고, 입자들간의 척력(repulsion)이 작용하게 되어 안정성을 유지하게 되는 것이다. 수분산 입자의 형성은 중화 유화법에 의하여 이루어지기 때문에, 입자크기는 교반속도보다는 프리폴리머의 이온농도에 의해 좌우된다. 수분산 입자가 형성되면,쇄연장제를 첨가해서 원하는 중합도까지 반응을 시킨

다. 실제 적용을 위해서는 입자 크기가 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 정도로 제조되도록 공정 변수를 조절한다. 이온그룹이나 극성부분을 갖고 있지 않은 소수성 폴리우레탄의 경우 이를 입자로 만들기 위해서는 적절한 안정제를 첨가해 주어야 하는데, 안정제의 선택은 프리폴리머의 구조 및 활성 말단기에 의해 결정되어진다. 대표적인 O/W 안정제로는 polyvinylpyrrolidone(PVP)가 일반적으로 사용된다. 프리폴리머의 점도가 매우 높은 경우에는 입자형성을 용이하게 하기 위해서 희석제를 첨가할 수도 있다.¹⁶

방향성 polyamides(aramides)의 합성은 단량체와 생성되는 고분자의 낮은 용해도로 인해 불균일계 반응으로 진행되는 데에 있어서 어려움을 갖고 있다.¹⁷ 러시아와 독일, 이탈리아의 연구자들에 의해서 diamine과 diacid chlorides의 O/W 현탁 축중합에 관한 연구가 진행되고 있다.^{18,19} 여기서는 diacyl chloride(예 : terephthaloyl chloride)의 유기 용액과 aromatic diamine(예 : 1,4-diaminobenzene)을 안정제를 첨가하지 않은 수상에서 강력하게 교반시킨다. 축중합 반응을 진행시키기 위해서는 산 수용체가 필요한데, 유기용매에 용해시킨 3차 아민이나 무기 수산화물의 수용액이 사용된다. 무기 수산화물의 수용액을 사용할 경우 계면에 있는 방향성 염화암모늄의 작용으로 유기 입자로부터 수상으로 HCl의 이동이 일어난다. 방향성 polyamides의 낮은 용해도로 인해 이 공정에 대한 단량체 희석제의 선택에 어려움이 있다. Reinisch 그룹의 연구결과에 따르면, cyclic ether(예 : tetrahydrofuran)과 cyclic ketone(예 : cyclohexanone)이 polyamides의 O/W 현탁 축중합에서의 단량체 희석제로서 가장 적합한 것으로 보고되었다.¹⁸ THF는 물과 혼합이 되지만, 단량체를 THF에 고농도로 녹인 용액은 물에 섞여서 두 상의 현탁액이 된다. THF가 주성분인 상에는 단량체와 약간의 물이 존재하고, 나머지 상은 물과 THF만으로 구성된다. 각 상에서 THF와 물의 분율은 최초 혼합물의 THF/H₂O 혼합비와 단량체의 구조 및 농도에 의해 결정된다.

2.2 유기용매에서의 현탁 축중합

유기용매에서의 현탁 축중합은 물에서의 경우와 비슷한 방법으로 진행된다. 다만 계의 구성이 O/O 혹은 W/O로 이루어지기 때문에, 각 계에 적합한 안정제를 선택해주어야 한다.

Barrett 그룹은 O/O 계에서의 비수용성 고분자 분산 제조 공정에 관해서 여러 논문을 발표했다. 특

수하게 설계된 그래프트 공중합 안정제(poly(methyl methacrylate)-g-poly-12-hydroxystearate) 존재 하에서 di-(hydroxyethyl terephthalate)을 가열하면서 교반시켜 주어 poly(ethylene terephthalate)를 합성하였다. 교반을 유지하면서 현탁액을 가열함으로써 반응이 개시되며, ethylene glycol은 공비 증류에 의하여 제거된다. 최종 polyester는 비교적 넓은 분포도를 갖는 구형의 입자로 얻어진다(그림 4).²⁰

O/O 현탁 축중합으로 폴리우레탄을 제조하는 것은 위에 언급한 polyester의 경우와 같은 방법을 이용한다. 일본에서 출원된 특허에서는²¹ 다성분의 안정제 하에서 polyester polyol과 hexanediisocyanate의 혼합액을 파라인 오일에서 교반하였다. 촉매로 소량의 dibutyltin dilaurate를 첨가하였고, 반응은 60 °C에서 시작되었다고 보고되었다.

Ebdon 그룹은 W/O 현탁 축중합으로 입자 형태의 urea-formaldehyde 레진을 합성하였다.²² Formaldehyde와 urea의 수용액을 pH 7.5로 조절한 후 Span 85(3.5%)를 함유한 파라인과 혼합을 하였다. 교반을 유지하면서 82 °C에서 2 h를 방치한 후에 산화를 하고 다시 같은 온도에서 16 h 동안 방치하였다. 형성된 입자를 용액으로부터 분리하고 105 °C에서 ammonium chloride로 경화시켰다. 입자 형태의 melamine-formaldehyde 레진도 같은 방법으로 합성하였다. 그림 5에 UF와 MF 입자를 광학현미경으로 관찰한 이미지를 보였다.

Tüdös 그룹은 W/O 현탁 축중합으로 입자 형태의 polycyclodextrin 레진을 합성하였다.²³ NaOH를 포함한 cyclodextrin 수용액을 poly(vinyl acetate)가 안정제로 첨가된 toluene과 혼합을 하였다.

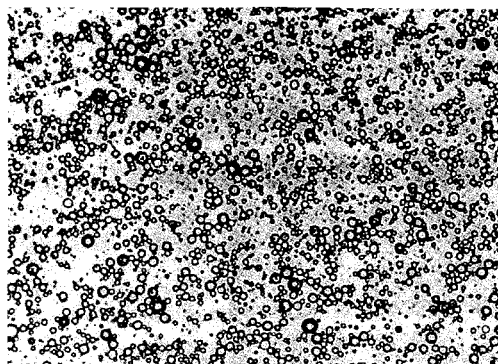


그림 4. Reaction mechanism of the formation of aqueous polyurethane dispersion.

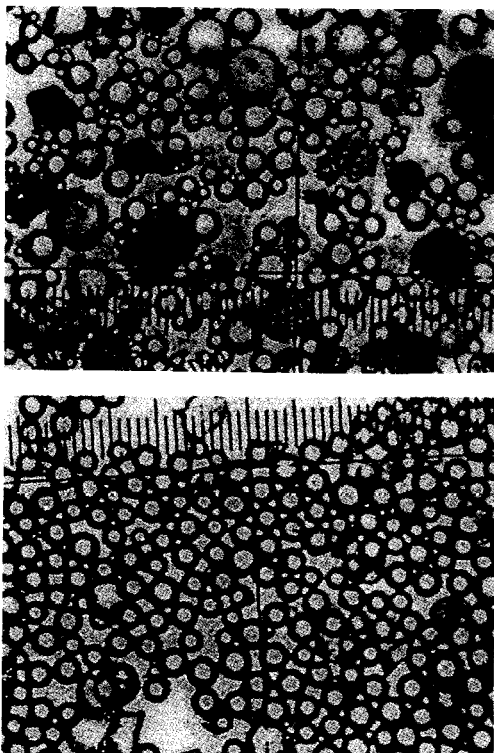


그림 5. Optical micrographs of urea-formaldehyde (UF, top) and urea-melamine (UM, bottom) resins produced by W/O suspension polycondensation. Magnification ratio is 40, and millimeter scales are given on the micrographs.²²

Ethyleneglycol-bis-epoxypropyl ether를 첨가하고 반응을 진행시키기 위해 80 °C에서 3.5 h 동안 교반을 하였다. 그림 6에 poly(vinyl acetate)의 농도에 따른 입자크기 분포의 변화를 보였다.

Seko 그룹은 입자형태의 poly(ethyleneimine-epichlorohydrin)을 W/O 현탁 축중합으로 합성하는 방법에 대한 특허를 출원했다.²⁴ Sorbitan trioleate가 안정제로 첨가된 heptane에 polyethyleneimine 수용액을 혼합시키고, epichlorohydrin을 반응물에 첨가한 후 40 °C에서 1 h 그리고 90 °C에서 4~6 h 정도 교반을 유지하여 입자형태의 레진을 합성하였다.

3. 분산 및 침전 축중합 (Dispersion or Precipitation Polycondensation)

침전 축중합의 반응매질로는 분산 축중합에서의와

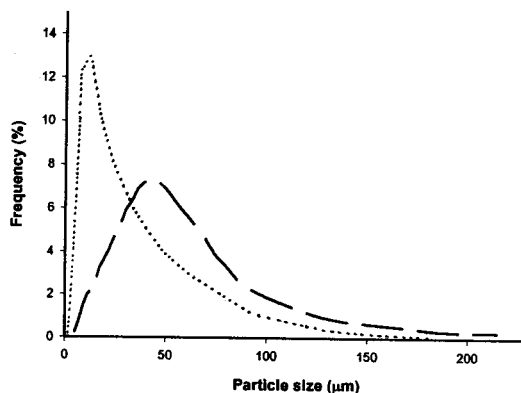


그림 6. Particle size distribution of β -cyclodextrin resins produced by W/O suspension polycondensation in toluene, in the presence of 8% (.....) or 4% (-----) poly(vinyl acetate) stabilizer.

마찬가지로 단량체에 대한 용매를 사용한다. 그러나 중합의 결과물은 용매로부터 분리되어 침전된다. 축중합 반응은 균일한 용액에서 시작되나 반응이 진행됨에 따라 형성된 올리고머나 축중합물 분자가 응집되어 단단한 고분자 응집체(핵)를 형성한다. 중합이 계속되면서 초기 단계에서 형성된 핵들이 다시 응집되어 새로운 핵을 형성하고, 이 핵들이 다시 응집되는 과정이 계속 반복된다. 이러한 과정을 통해서 제조된 침전물은 불규칙적인 형태와 넓은 분포를 나타낸다.

침전 축중합법은 비교적 낮은 분자량의 고분자의 합성에 적합하다. 따라서 저분자량의 고분자가 물성에 나쁜 영향을 미치지 않을 경우에만 침전 축중합이 유용하다. Kevlar의 개발에 있어서 이와 관련된 예를 볼 수 있다.²⁵ 그림 7에 hexamethylphosphoramide(HMPA) 혹은 N-methylpyrrolidone-calcium chloride(NMP/CaCl₂)를 반응매질로 하여 poly(phenylene terephthalamine)을 합성했을 때의 GPC 곡선을 보였다. NMP/CaCl₂에서 합성된 축중합물의 저분자량 부분에 의해 분자량이 충분히 증가하지 못한 채 핵형성과 고분자의 침전이 일어나게 되었다.

분산 축중합에서 초기의 반응물은 비닐계 단량체의 분산중합에서의와 마찬가지로 단량체가 용매에 완전히 용해되어 있는 균일한 용액상태이다. 반응이 시작되면, 용매로 팽윤된 고분자 핵이 생성되며, 용액 속의 단량체와 올리고머가 핵으로 이동하여 핵이 성장하게 된다. 생성된 입자는 첨가된 안정제의 입체 안정화 효과에 의하여 안정성을 유지하며, 0.1~

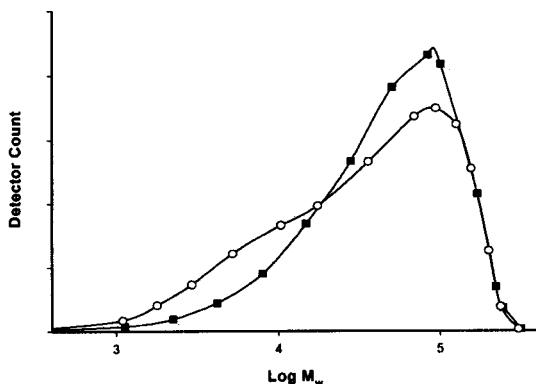


그림 7. Molecular weight distribution (GPC) of poly(p-phenylene terephthalamide) produced in hexamethyl phosphoramide (HMPA, ■), or N-methylpyrrolidone/calcium chloride (NMP/CaCl₂, ○).²⁵

10 μ m 정도의 단분산의 입자가 생성된다. 이러한 입자 형성 메커니즘은 비닐계 단량체의 분산중합과 매우 비슷하며, 최종 입자 크기 조절도 같은 방법을 이용할 수 있다.²⁰

3.1 물에서의 분산 축중합

Salzer와 Osmani는 open-pore 구조의 urea-formaldehyde 입자의 제조에 관한 연구를 하였다.²⁶ 폴리에테르 안정제(Pluronic F-68)를 사용하여 산 분위기에서 urea-formaldehyde의 축중합을 진행하였다. 프리폴리머 수용액에 H₃PO₄를 첨가하면, 축중합 및 가교반응이 가속화되며, 그리하여 그림 8에 보인 것과 같은 microsphere 집합체의 형성이 가속화된다.

그림 9에 위의 축중합 공정의 전환율을 보였다. 반응 초기에는 상당히 성장해서 용해도가 낮아진 올리고머나 고분자 사슬이 모여서 고분자 집합체를 형성한다. 이러한 집합체의 농도가 증가함에 따라 이들은 응집이 되고, 보다 큰 안정화된 집합체(핵)를 형성하게 된다. 수용액으로부터 프리폴리머가 위와 같이 형성된 핵으로 이동하여 축중합이 계속 진행된다. 최종 입자의 크기는 주로 고분자의 물에 대한 용해도와 입체 안정제의 특성 및 농도에 의존한다고 예측되어지나, 이에 대한 체계적인 연구는 아직 진행되어 있지 않다.

3.2 유기용매에서의 침전 및 분산 축중합

Morgan 그룹은 침전 중합법을 이용하여 poly-(terephthaloyl-2,5-dimethylpiperazine)를 합성하는 것에 관한 연구를 하였다.²⁷ 2,5-dimethylpiperazine과 triethylamine을 benzene에 용해시킨 용액

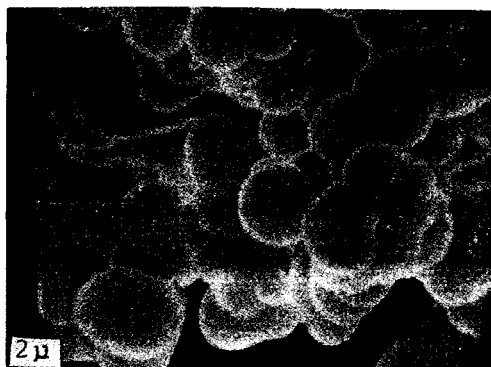
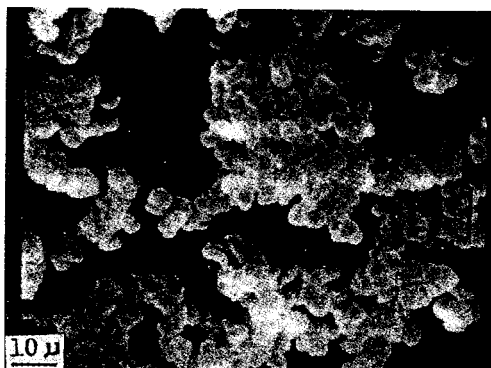


그림 8. Electron micrographs of various nylon and polyurethane microcapsules produced by interfacial polycondensation for controlled release of herbicides.²⁹

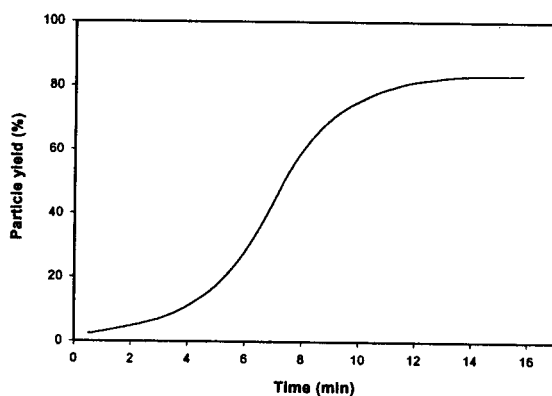


그림 9. Time course of particle formation in the synthesis of urea-formaldehyde resin by dispersion polycondensation.²⁶

을 상온에서 교반시키면서 terephthaloyl chloride의 benzene 용액을 천천히 첨가하였다. 생성된 침전물은 필터를 통과시켜 분리하였다.

Duelle과 Thomas는 ethyl acetate를 반응매질로

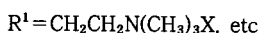
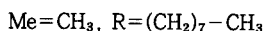
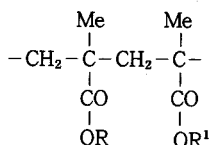
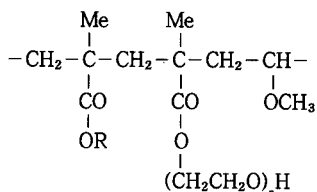


그림 10. Chemical structures of typical amphiphilic, ionic, and reactive stabilizers used for the synthesis of polyester dispersion in organic solvents. Ionic and reactive stabilizers are designed for ionic or covalent grafting to the particles.

하고 적절한 안정제를 첨가하여 분산 축중합법으로 여러 가지의 diol과 diacid chloride를 사용하여 방향성 polyester를 합성하였다.²⁸ 그림 10에는 이 공정에서 사용된 여러 가지 종류의 안정제를 보였다.

같은 방법으로 diisocyanate와 diol을 유기용매에서 반응시켜 폴리우레탄 분산을 제조하는 것에 대한 연구도 진행되었다.²⁹ 이 공정에서는 glycidyl 그룹을 갖고 있는 반응성 안정제를 사용하여 입자에 공유결합을 시킴으로써 입자가 안정화 되도록 했다.

4. 계면 축중합(Interfacial Polycondensation)

계면 축중합은 축중합 계에서만 개발된 중합 방법으로서 섞이지 않는 두 상의 계면에서 두가지 서로 다른 단량체가 중합을 하는 것이다. 그러나 실제로는 이상계(2-phase system)에서 두 단량체의 분배 계수에 따라 중합이 시작되는 위치가 계면 위이거나 혹은 어느 한쪽 면으로 결정이 된다. 다시 말하면, 두 단량체의 농도의 곱(CA×CB)이 최대가 되는 지점에서 반응이 시작된다.

1950년대 Morgan group에 의해서 계면 축중합의 기본 형태와 계면에서의 중합에 영향을 미치는 인자들에 대한 연구가 최초로 보고되었다.^{30,31} 이들은 또한

polyamide,³²⁻³⁴ polyphthalamides,³⁵ polyurethane,³⁶ polysulfonamide,³⁷ poly(phenyl ester)의³⁸ 계면 축중합에 대한 연구를 진행했으며, 이들이 발표한 논문은 지금까지도 계면 축중합의 주된 참고자료로 이용되고 있다.³⁹⁻⁴¹

계면 축중합을 이용해서 고분자 입자를 제조하기 위해서는 적절한 안정제를 사용하여 현탁액을 만드는 것이 필요하다. 액적을 형성하고 액적의 크기를 조절하는 방법은 현탁 축중합의 경우와 같다고 할 수 있다. 이러한 관점에서 본다면, 이 공정을 “현탁 계면 축중합”이라고 할 수도 있을 것이다. 중합반응이 계면 혹은 그것의 한쪽 면에서 일어나기 때문에 계면 축중합에서의 액적은 최종 고분자 입자를 위한 일종의 주형이나 틀이라고 할 수 있다. 입자가 형성되는 방법이나 입자의 모폴로지는 액적 내의 축중합 중간체의 용해도에 의해 결정된다. 최종 고분자 입자가 나타내는 모폴로지의 두가지 대표적인 예는 그림 11에 보인 것처럼 입자형태와 캡슐형태로 나뉘어진다.

최초에 생성된 올리고머가 액적 내의 용매에 쉽게 용해되는 경우 올리고머가 형성된 위치에 관계없이 고분자로의 성장은 액적 내에서 일어난다. 이러한 조건 하에서는 분산상에 용해되어 있는 또 다른 단량체를 액적 내로 흡수함으로써 중합반응은 주로 액적 내에서 일어나게 되어, 결국 완전하게 고분자로 이루어진 입자가 생성되는 것이다. 반대로 올리고머가 용매에 쉽게 용해되지 않는 경우 올리고머는 계면에서 성장하고 그곳에서 서로 응집을 하게 된다. 이런 조건 하에서 올리고머나 고분자 사슬은 액적 주위에 단일 층의 막을 형성하게 된다.³¹ 중합이 진행됨에 따라 액적 주위에 마이크로 단위의 shell이 형성되며, 캡슐형태의 모폴로지를 나타낸다.

상대적으로 짧은 올리고머의 액적 내의 용매에 대한 용해도에 따라 여러 가지 중간체가 나타난다. 이들이 나타내는 모폴로지는 여러 정도의 다공성 구조인데, 그 정도는 액적/고분자 입자 내에서의 고분자의 석출 정도에 의해 결정된다.

4.1 물에서의 계면 축중합

입자 형성 계면 축중합에 관한 연구는 그리 많이 진행되어 있지 않다. Eareckson 그룹은 O/W 계면 축중합을 통해 polyester를 합성하였다.³⁸ Diacyl chloride의 chloroform 용액과 bisphenol 단량체의 알칼리 수용액에 sodium lauryl sulfate를 소량 첨가한 후 교반하여 주면 거의 즉시 반응이 완결된다.

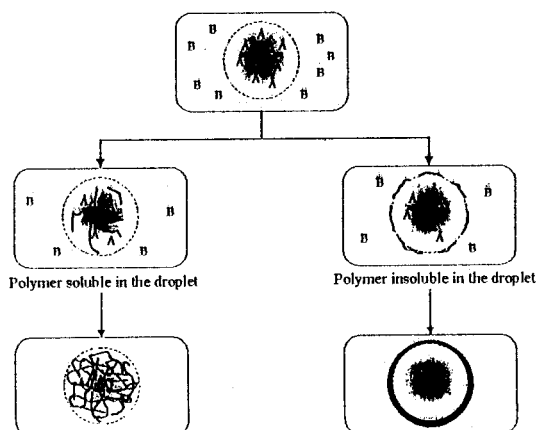


그림 11. Formation of "fully solid" and "capsular" particles by interfacial polycondensation of two complementary monomers A and B.

이렇게 제조된 중합물은 Chloroform에 팽윤된 입자 형태인데, acetone에서 침전시키고 필터를 통해서 분리시켰다. Chloroform의 수상에 대한 부피비는 1 : 2이고 최종 생성물의 chloroform 함유량은 5~10 mL/g 정도이다. 이러한 조건은 난용성 polyester의 합성에 적합하다. 그러나 일반적으로 고농도의 diacyl chloride 단량체를 사용하면 최종 고분자 입자의 용매 함유량을 감소시킬 수 있다고 알려져 있다.

Sikdar 그룹은 O/W 계면 축중합법을 이용하여 polycarbonate 레진을 합성하는 것에 관한 연구를 하였다.^{42,43} Bisphenol A의 알칼리 수용액에 chloroform을 첨가한 후 수용액 상에 chloroform 액적이 형성되도록 교반을 한다. 반응기에 phosgene을 서서히 가하면, 축중합 반응이 일어나서 chloroform으로 팽윤된 polycarbonate 입자가 형성된다. 이 공정에 의하면 수용액의 최적의 pH는 13이며, chloroform과 물의 부피비는 1 : 10, 그리고 17%의 phosgene을 과량으로 사용하여 축합 반응이 완전히 진행되도록 했다.

계면 축중합에 의하여 마이크로캡슐을 제조하는 것에 대한 연구는 1960년대에 Chang 그룹에 의하여 시작된 이래로 다양한 기능성 및 활용분야로 인해 많은 연구가 진행되어 오고 있는 분야 중의 하나이다.^{44,45} 생의학적 응용,⁴⁶ 약물의 제어 방출,⁴⁷ 농화학에서의 응용,^{48,49} 화장품, 방향제, 기능성 도료 등 그 응용분야는 아직도 개발되고 있는 상태이다.

Yadav 그룹은 계면 축중합법으로 polyurea 캡슐

을 합성할 때 분산상에 존재하는 친수성 단량체의 농도를 측정함으로써 합성에 대한 모델을 보였다.⁵⁰ Alexandridou 그룹은 O/W 계면에서 캡슐이 형성될 때 캡슐의 입자 크기 분포와 모폴로지에 영향을 주는 인자에 관해 연구하였으며, 또한 캡슐 표면에 전해질을 흡착시킬 때 영향을 미치는 인자에 대해서도 연구를 진행하였다.⁵¹ Weatherley 그룹은 계면 축중합을 이용하여 나일론 610 캡슐을 제조하는데 있어서 캡슐 표면에 전하를 갖게 한 후 고전압의 전기장을 걸어줄 때 입자 크기의 변화를 관찰하였다.⁵² Janssen 그룹은 유기용액 상의 terephthaloyldichloride와 수용액상의 diethylenetriamine과 ethylenediamine의 농도를 변화시켜 가며 중합을 진행한 후 생성된 캡슐 입자 크기의 변화와 캡슐 벽의 투과도를 관찰하였다.⁵³ Koester 그룹은 O/W 계면 축중합을 이용하여 methyl parathion herbicide를 함유하는 나일론과 폴리우레탄 캡슐을 제조하였다.⁴⁹ 그림 12에 이들 캡슐의 여러 형태의 모폴로지를 보였다.

캡슐을 제조하는 방법에는 계면 축중합법을 제외하고도 여러 가지 방법이 개발되어 있지만, 본 고에서는 생략하도록 하겠다.

4.2 유기용매에서의 계면 축중합

W/O 계면 축중합은 O/W의 경우와 마찬가지로 캡슐의 제조에 특히 많이 응용되고 있으며, 그에 따라 많은 연구가 진행되고 있는 분야이다.

W/O 계면 축중합의 공정의 개략적인 설명을 나일론 캡슐을 제조하는 공정을 예로 들어 설명하면 다음과 같다.

활성물질을 포함한 diamine(eg., hexamethylenediamine) 수용액의 pH를 조절한 후 적절한 안정제(예, Span 85)가 첨가되어 있는 유기용매(일반적으로 cyclohexanechloroform 4 : 1)에 첨가하여 교반한다. 분산은 얼음을 첨가한 항온조에서 교반을 함으로써 유지된다. Diacid chloride의 유기용액을 분산액에 첨가하고, 일정 중합도에 도달할 때(보통 수분비내)까지 교반을 유지한다. 이렇게 해서 수용액 캡슐 형태의 polyamide(eg., 나일론 610) 입자가 형성된다. 최종 캡슐은 필요한 분리공정을 통해서 얻어진다. 이와 같은 방법으로 여러 종류의 diamine(혹은 diol)과 diacid chloride(혹은 diisocyanate)를 이용해서 캡슐을 제조할 수 있다. 액적이나 분산매질의 조성을 변화시킴으로써 최종 캡슐의 투과성이나 방출성을 조절할 수 있다.

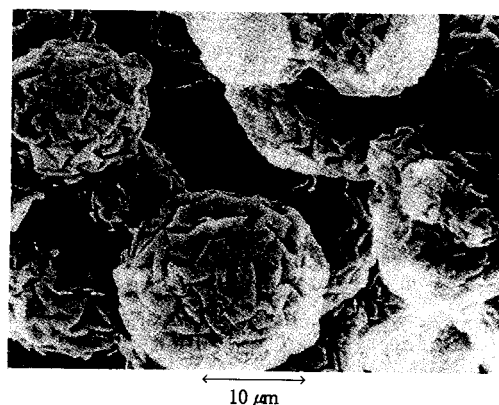
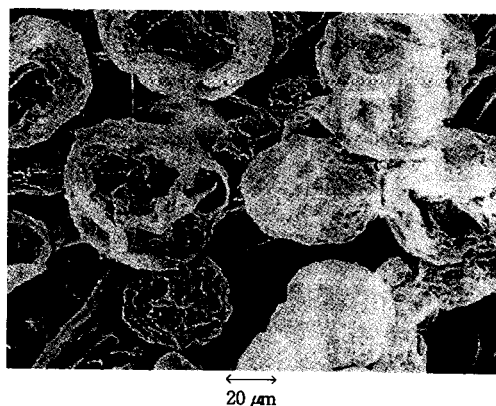
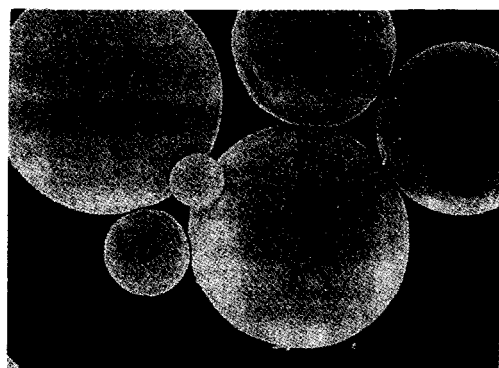


그림 12. Electron micrographs of various nylon and polyurethane microcapsules produced by interfacial polycondensation for controlled release of herbicides.⁴⁹

5. 초임계 CO₂에서의 불균일계 축중합

초임계 유체 기술(supercritical fluid technology)은 최근 20여년간 미국, 일본, 및 독일 등 선진 외국의 화학산업 분야에서 새로운 관심을 모으고 있는 신기술의 하나라 할 수 있다. 초임계 유체란 유

체의 고유임계점 이상의 압력과 온도에서 기체상과 유사한 확산계수, 점도 등의 전달 물성을 갖고 액체상과 비슷한 밀도를 갖는 양면성 상태하의 유체를 말한다.

초임계 CO₂의 가장 큰 장점은 화학적, 환경적 안전성이라고 할 수 있다. 이와 더불어 이산화탄소의 경우 그 공급원이 거의 무한정이라고 할 수 있을 정도로 풍부하게 존재하는 자연상태의 CO₂와 ethanol, ammonia, hydrogen, ethylene oxide를 생산하는 공장이나 발전소의 배출흐름에서 회수된 재활용 CO₂ 등이 모두 공급원이 될 수 있다.⁵⁴⁻⁵⁶ 또한 접근하기 쉬운 임계점($T_c=31.1^\circ\text{C}$, $P_c=73.8\text{ bar}$)을 갖고 있으며,⁸ 불연성이고, 무독성이며, 재활용이 쉽다는 장점을 가지고 있다. 또한 반응 잔류물의 제거를 위해 분리나 추출 공정을 추가함이 없이 CO₂의 용해력을 이용하여 연속적으로 제거하게 됨으로써 공정의 단순화를 꾀할 수 있고, 분리나 추출 공정에서 소비되는 막대한 에너지를 절감할 수 있게 되는 장점을 가지고 있다. 특히 축합고분자 합성의 경우 축합탈리체가 초임계 유체에 용해될 수 있다면 일반적인 축합반응이 겔효과에 의해 복잡한 공정을 거쳐 고분자화를 이루는 것과는 달리 쉽고 경제적으로 고분자량의 축합고분자 제조가 가능케 됨을 의미한다.

초임계 CO₂내에서의 불균일계 반응을 위해서는 surfactant의 개발이 필수적이라고 하겠다. 수상계에서 좋은 고분자 안정제는 양쪽성을 가진다고 알려져 있다. Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB)는 수상과 유기 용매에서 상반되는 부분의 상대적인 용해도를 실험적으로 나타내는 문헌에서 사용되어진다. 그러나, CO₂ 자체의 독특한 용매화 성질 때문에 CO₂계에서의 HLB의 사용은 적당하지 않다. CO₂ 안에서 사용되는 안정제의 양쪽성 성질을 설명할 수 있는 보다 적당한 용어는 Anchor-Soluble-Balance (ASB)이다. ASB는 안정제의 녹는 성분과 안 녹는 성분의 상대적인 비를 나타낸다. 안정제가 효과적으로 작용하기 위해서는 적절한 ASB를 가져야만 한다.²⁰ 양쪽성 고분자는 CO₂-philic과 CO₂-phobic 부분이 포함되어야 한다.^{57,58} CO₂-phobic 부분은 중합되는 단량체의 성질에 따라 친수성이나 소수성일 수 있다. CO₂ 상에서 사용되는 고분자 안정제의 설계에 있어서 단일 중합체 및 통계적, 블록, 그래프트 공중합체를 포함할 때 다양한 구조와 조성을 가진 안정제가 개발될 수 있다. 현재까지 알려진 CO₂-philic 고분자는 불소 고분자와 실리콘 고분자의 두

가지이다. CO₂ 계에의 사용을 위해 지금까지 개발되어진 고분자 안정제들은 이 두가지 고분자를 분자량만을 조절해서 입자 표면에 물리적 흡착을 시키는 방법과 고분자 말단에 단량체의 측쇄와 같은 작용기를 도입하여 입자에 화학적으로 결합시키는 방법, 그리고 음이온 중합법을 이용하여 CO₂-philic 고분자와 CO₂-phobic 고분자의 공중합체를 합성하여 안정제로 이용하는 방법이 있다.

현재까지 초임계 CO₂ 하에서의 vinyl계 단량체의 불균일계 중합에 관해서는 상당한 연구가 진행되고 있다. 그러나 초임계 CO₂ 하에서의 불균일계 축중합에 관한 연구는 이제 시작단계라고 할 수 있다.

본 연구실에서는 초임계 CO₂를 연속상으로 하여 polycarbonate(PC)와 poly(lactic acid)의 불균일계 축중합에 관한 연구를 진행하고 있다.^{59,60} Bisphenol A와 diphenyl carbonate의 alcohol 용액과 NaOH의 alcohol 용액, 그리고 안정제로서 본 연구실에서 합성한 PC(polycarbonate)-PDMS(polydimethylsiloxane)의 블록 공중합체를 반응기에 넣은 후에 초임계 CO₂를 가해주고 120 °C, 350 bar에서 중합을 시작한 후에 압력은 일정하게 유지하면서, 온도를 80 °C까지 점차로 낮추어 주면서 중합을 진행했다. 중합이 끝난 후에 CO₂를 배출시키면, 반응기 바닥에 파우더 형태의 PC가 침전된다. Poly(lactic acid)(PLA)의 불균일계 축중합도 비슷한 방법으로 이루어진다. 다만 기존의 lactic acid나 lactide를 단량체로 하는 것이 아니고 CO₂에 용해되는 부산물이 생성되도록 하기 위해 alkyl lactate를 단량체로 중합을 하여서 부산물로 alcohol이 생성되도록 하였다. PLA의 경우에는 안정제로는 PCL(polycaprolacton)-PDMS의 블록 공중합체를 사용하며, 기존에 사용되는 여러 가지 촉매를 사용하여 중합을 진행하였다. 중합이 끝난 후에는 마찬가지로 반응기 바닥에 파우더 형태의 PLA가 침전된다. **그림 13**에 초임계 CO₂하에서 제조된 PLA입자의 SEM 이미지를 보였다.

초임계 CO₂하에서의 불균일 축중합계의 경우 아직 연구의 초기단계여서, 그 반응 경로와 메카니즘에 관한 연구가 부족한 단계이기 때문에, 위의 두가지 계의 경우에 있어서도 정확히 어떤 경로에 따라 반응이 이루어지는가에 대해서 규명하기는 아직은 어렵다고 할 수 있다. 앞으로 초임계 CO₂하에서의 중합에 대한 많은 연구가 이루어질 것으로 기대한다.

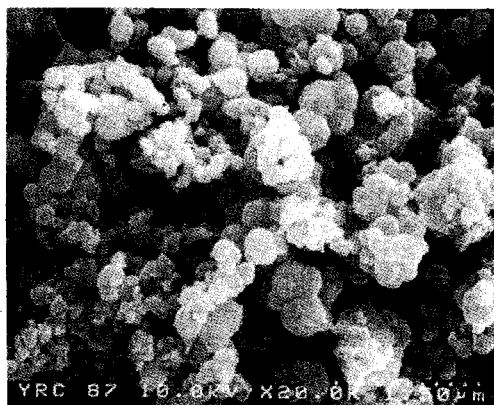


그림 13. Scanning electron micrographs of poly(lactic acid) microspheres produced in supercritical CO₂ using poly(dimethylsiloxane-b-caprolacton) as stabilizer.⁶⁰

6. 결 론

불균일 축중합 공정은 입자형태의 레진, 파우더, 그리고 수분산의 형태로 제품이 생성된다. 이러한 제품의 형태는 조작 및 공정상의 용이성과 환경공해를 줄일 수 있다는 점에 의해 산업적으로 각광을 받고 있다. 또한 입자형태나 마이크로캡슐형태가 갖는 다기능성에 의해 여러 새로운 분야에 응용되고 있다. 예를 들면 크로마토그래피, 생의학적 응용, 약물의 제어 방출, 화장품, 방향제, 기능성 도료, 물질 혼화성의 개선 등 그 응용 분야는 거의 무한하다고 할 정도로 확장되고 있으며, 그에 따라 연구자들의 관심도 증가하고 있다.

위에서 언급한 세 가지 반응매질 중 유기용매의 경우에는 최근의 각종 환경규제로 인해 현장에서의 적용은 물론 연구자들의 관심도 점차로 줄어들고 있는 추세이나, 물을 반응매질로 하는 경우는 위에서 언급한 여러 가지 장점으로 인해 활발한 연구가 진행되고 있으며, 실제 공장에서도 빠른 속도로 유기용매를 사용하는 공정을 대체해가고 있다. 또한 기존의 유기용매와 비슷한 성질을 갖고면서도 환경적으로 무해한 초임계 CO₂를 반응매질로 사용하는 연구도 많은 관심을 모으고 있으나, 중합 공정에 적용하는 연구는 이제 걸음마 단계라고 할 수 있다.

수상과 초임계 CO₂상에서의 불균일 축중합은 vinyl 단량체의 불균일 중합에 비하면 아직까지 중합 속도론, 입자형성 메카니즘, 세부공정 등에 대해 완전히 정립되어 있지 않다. 그러므로, 위의 계에 대

한 체계적인 연구가 절실히 요구된다고 하겠다.

참 고 문 헌

1. P. W. Morgan, "Condensation Polymers: by Interfacial and Solution Methods", Interscience, New York, 1965.
2. P. W. Morgan, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A15**, 683 (1981).
3. K. P. Johnston and J. M. L. Penninger, "Supercritical Fluid Science and Technology", M. J. Comstock ed., ACS Symposium Series, vol. 406, ACS, Washington, 1989.
4. T. J. Bruno and J. F. Ely, "Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications", CRC Press, Boston, 1991.
5. E. Kiran and J. F. Brennecke, "Supercritical Fluid Engineering Science: Fundamentals and Applications", M. J. Comstock ed., ACS Symposium Series, vol. 514, ACS, Washington, 1993.
6. M. A. McHugh and V. J. Kruckonis, "Supercritical Fluids Extraction: Principles and Practice", Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1993.
7. P. E. Savage, S. Gopalan, T. I. Mizan, C. J. Martino, and E. E. Brock, *AIChE J.*, **41**, 1723 (1995).
8. E. L. Quinn and C. L. Jones, "Carbon Dioxide", Reinhold, New York, 1936.
9. T. R. Jones, S. W. Chow, and G. L. Brode, *Chemtech.*, 678 (1983).
10. G. L. Brode, *J. Macromol. Sci. Reviews*, **22**, 678 (1983).
11. D. Dieterich, *Chem. Unserer Zeit.*, **24**, 135 (1990).
12. D. Dieterich, *Angew. Makromol. Chem.*, **98**, 133 (1981).
13. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", K. Hauser-Verlag, Munich, 1985.
14. W. George, "The ICI Polyurethane Book", 2nd Ed., Wiley Chichester, U.K., 1990.
15. R. Arshady and M. H. George, *Polymer Commun.*, **31**, 448 (1990).
16. T. Santosso and M. Thomas, U.S. Patent 4,083,831 (1978); CA, 89:25109t.
17. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, eds., "Polyimide", Blackie & Son Ltd., Glasgow, Chapman & Hall, New York, 1990.
18. G. Reinisch, U. Golke, and H. H. Ulrich, *Makromol. Chem. Suppl.*, **3**, 177 (1979).
19. S. Foti, P. Maravigan, and G. Montando, *Chim. Ind. (Milan)*, **65**, 337 (1983).
20. K. E. J. Barrett, ed., "Dispersion Polymerization in Organic Media", Wiley, London, 1975.
21. K. Kanetani, Kokai Koho, JP 0,206,519 (1990); CA 113:79237r.
22. J. R. Ebdon, B. J. Hunt, and M. Al-Kinany, "High Value Polymers", A. H. Fawcett, ed., p. 109, RSC, London, 1991.
23. E. Fenvesi, B. Zsadan, J. Szejtli, and F. Tüdös, *Ann. Univ. Sci. Budapest, Rolando Eotvos Nom. Sec. Chim.*, **15**, 13 (1979).
24. M. Seko, T. Myaka, K. Takeda, and K. Imamura, Japan Kokai 7,673,087 (1976); CA 85:P79254x.
25. A. P. Fitzgerald and R. S. Irwin, "High Value Polymers", A. H. Fawcett, ed., p. 392, RSC, London, 1991.
26. I. O. Salyer and A. M. Osmani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 381 (1979).
27. P. W. Morgan, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **4**, 1075 (1963).
28. E. G. Duelle and H. R. Thomas, British Patents 1,095,931 and 1,095,932 (1967).
29. G. K. Hoeschele, German Patent 2,556,945 (1974); U.S. Patent 3,933,759; CA 84: P10727130. W. P. Morgan and S. L. Kwolek, *J. Polym. Sci.*, **40**, 299 (1959).
31. E. L. Wittbecker and W. P. Morgan, *J. Polym. Sci.*, **40**, 289 (1959).
32. G. Beaman, W. P. Morgan, C. R. Collier, E. L. Wittbecker, and E. E. Magat, *J. Polym. Sci.*, **40**, 329 (1959).
33. C. W. Stephens, *J. Polym. Sci.*, **40**, 359 (1959).
34. V. E. Shashoua and W. M. Eareckson, *J. Polym. Sci.*, **40**, 343 (1959).
35. M. Katz, *J. Polym. Sci.*, **40**, 337 (1959).
36. E. L. Wittbecker and M. Katz, *J. Polym. Sci.*, **40**, 367 (1959).
37. S. A. Sandet, W. A. Murphey, and S. B. Speck, *J. Polym. Sci.*, **40**, 389 (1959).
38. W. M. Eareckson, *J. Polym. Sci.*, **40**, 399 (1959).
39. W. P. Morgan, "Condensation Polymers: by Interfacial and Solution Methods", Interscience, New York, 1959.
40. W. P. Morgan, *Chemtech.*, **1979**, 316, (1979).
41. W. P. Morgan, *J. Macromol. Sci. Macromol. Chem.*, **A15**, 683 (1981).
42. S. K. Sikdar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 587 (1983).
43. S. K. Sikdar, U.S. Patent 4,558,118 (1985); CA 104: P89245v.
44. T. M. S. Chang, *Science*, **146**, 146 (1964).
45. T. M. S. Chang, "Artificial Cells", Springfield, 1972.
46. T. M. S. Chang, *Meth. Enzymol.*, **112**, 195 (1985).
47. J. W. McGinity and G. W. Cuff, *Meth. Enzymol.*, **112**, 84 (1985).
48. J. E. Vandegaer, U.S. Patent 3,577,515; British Patent 1,148,635 (1969); CA 71:13881D.
49. R. C. Koester, "Controlled Release Technologies", A. F. Kydonieus ed., vol. 2, p. 117, CRC Press, 1980.
50. S. K. Yadav, A. K. Suresh, and K. C. Khilar, *AIChE J.*, **36**, 431 (1990).
51. S. Alexandridou, C. Kiparissides, J. Fransaer, and J.

- P. Celis, *Surface & Coatings Tech.*, **71**, 267 (1995).
52. L. R. Weatherley, B. Etuk, and K. R. Murray, *Powder Tech. 2nd Symp. on Advances in Particulate Tech.*, **65**, 1-3 (1991).
 53. L. J. J. M. Janssen, A. Boersma, and K. Nijenhuis, *J. Membrane Sci.*, **79**, 11 (1993).
 54. K. M. Schosky, *J. Supercrit. Fluids*, **6**, 103 (1993).
 55. K. A. Shaffer and J. M. DeSimone, *Trends. Polym. Sci.*, **3**, 146 (1995).
 56. S. J. Barer and K. M. Stern, "Sources and Economics of Carbon Dioxide", W. M. Ayers ed., ACS, Washington, 1988.
 57. J. M. DeSimone, E. E. Maury, J. R. Combes, and Y. Z. Menceloglu, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **68**, 41 (1993).
 58. J. M. DeSimone, E. E. Maury, Y. Z. Menceloglu, J. B. McClain, T. R. Romack, and J. R. Combes, *Science*, **265**, 356 (1994).
 59. J. H. Kim, Y. J. Suh, J. Y. Bae, and J. H. Ahn, presented at a conference on "Supercritical Fluids in Materials Processing and Synthesis", at Davos, Switzerland, September (1999).
 60. J. H. Kim, K. N. Lee, J. Y. Lee, H. J. Lee, J. Y. Bae, and J. H. Ahn, presented at a conference on "Supercritical Fluids in Materials processing and Synthesis", at Davos, Switzerland, September (1999).