

이방성 미세 입자 제조의 최신 기술

Recent Progress on Anisotropic Colloidal Particles

이기라 · 김승현 · 조인성 | Gi-Ra Yi · Seung-Hyun Kim · In-Seong Jo

School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University,
2066 Seobu-ro, Jangnan-gu, Suwon, Gyeonggi 440-746, Korea
E-mail: yigira@skku.edu

1. 서론

미세입자의 합성에 관한 연구는 잉크, 페인트, 접착제, 화장품 등의 전통적인 정밀 화학 공업 영역에서 사용되면서 오랫동안 고분자 분야의 주요한 관심 영역이었다. 최근에는 입자의 모양이나 크기에 대한 조절이 더욱 정교해짐에 따라, 차세대 핵심 연구 영역인 나노 패턴 제작, 약물전달체 기술에 관한 연구로 확대되어 더욱더 활발한 연구 영역으로 발전하였다. 특히, 1990년대 이후 최근까지 균일한 입자를 대량으로 합성할 수 있다는 점을 주목하여 이를 이용한 광자결정의 제조에 관한 연구가 매우 활발했다.¹ 최근 기고문에서 이와 관련한 비구형 입자의 합성과 관련된 연구동향을 소개한 바 있다.² 본 특집에서는 이방성 콜로이드 입자의 최근 기술 동향을 소개하고 향후 전망에 대하여 논하고자 한다.

이방성 콜로이드 입자의 합성 방법은 크게 '이차원 패턴을 이용한 방법', '미세유체 소자를 이용한 방법' 그리고 '용액 중에서 합성하는 방법'으로 나눌 수 있다. 첫 번째 방법은 구체적으로 이차원 패턴 위에 용액을 채우고 중합하거나 용매를 증발시켜 입자를 합성하는 경우와 임프린팅(imprinting) 또는 마이크로 몰딩(micro-molding) 기법을 통한 성형법 등이 포함된다. 형상이나 조성이 상대적으로 자유롭게 제어될 수 있지만, 생산비용이나 생산량의 한계로 인하여 기초 연구 또는 부가가치가 매우 높은 의료용 약물 입자 등의 제한된 분야에만 사용될 수 있다. 두 번째 미세유체 소자를 이용한 방법은 패턴을 이용한 방법에 비해 생산량이 높지만 여전히 느리고, 생산량 측면에서 약점이 있으므로, 약물 또는 화장품용 소재 등의 제한적 응용 분야에 사용할 목적으로 연구되고 있다. 마지막 용액합성법은 대량 생산 측면에서 유리하며 산업적으로 더욱 관심있는 방법이라 할 수 있다. 다만, 조성이나 형상 제어가 어렵기 때문에 최근 이를 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다.

본 특집에서는 '용액 합성'에서 입자의 형상 또는 조성제어에 관한 것으로 내용을 한정하고자 한다. 그러나, 고분자 입자 뿐만 아니라 유기 하이브리드, 무기 이방성 입자의 용액 합성에 대한 내용도 소개하고자 한다. '이차원 패턴을 이용한 방법 또는 미세유체 소자를 이용하는 방법'은 최근 총설에 자세히 소개되어 있으니 이를 참조하면 될 것이다.³

Author



이기라

1997 연세대학교 화학공학과 (학사)
1999 한국과학기술원 화학공학과 (석사)
2003 한국과학기술원 화학공학과 (박사)
2012-현재 성균관대학교 교수



조인성

2014 성균관대학교 고분자시스템공학과 (학사)
2014-현재 성균관대학교 화학공학과 (석사과정)



김승현

2011 충북대학교 공업화학 (학사)
2013 성균관대학교 고분자공학과 (석사)
2013-현재 성균관대학교 화학공학부 (박사과정)

2. 본론

2.1 고분자 이방성 입자의 제조

마이크로미터 크기 수준의 고분자 입자는 불균일계 중합법으로 합성할 수 있다. 불균일계 방법은 크게 현탁(suspension) 중합, 분산(dispersion) 중합, 침전(precipitation) 중합, 유화(emulsion) 중합으로 나눌 수 있다. 각각의 합성법에 대한 자세한 소개는 다른 총설에서 이미 다루어 본 글에서는 생략하기로 한다.^{4,5}

현탁 중합법과 침전 중합법에 의해 합성된 입자는 일반적으로 불균일하므로 입자의 크기나 형상을 조절하는 최근 연구에서는 많이 사용되지 않고 있다. 다만, 현탁 중합의 경우에는 에멀전의 크기를 제어할 수 있는 방법들이 소개되어 이를 이용한 연구들이 주로 학교에서 진행되어 왔으며, 일부는 몇몇 고부가가치 상품의 경우에 적용되기도 하였다. 미세유체소자를 사용한 것이 대표적인 예로써, 이것은 미세 채널의 크기를 정밀하게 제어함으로써 두 가지 다른 유체를 주입하고 만나게 하여 에멀전을 형성시키기 때문에, 형성되는 에멀전의 크기를 원하는 대로 조절할 수 있고, 에멀전에 두 가지 다른 물질을 선택적으로 주입하는 것이 가능하므로 다양한 형태의 미세입자가 제조될 수 있다. 그러나 앞서 설명한 바와 같이 미세유체소자에서의 에멀전 제조의 대량생산이 상대적으로 어렵고, 병렬 공정을 통한 대량생산을 하더라도 다시 크기분포 등을 조절하는데 어려움이 있기 때문에 극미량을 사용하는 응용에만 생각해 볼 수 있다.

분산 중합과 유화 중합은 이러한 정밀한 제어 장치가 없어 도 균일한 크기의 입자를 합성할 수 있고, 대량으로 합성할 수 있으며, 다른 방법과 다르게 다양한 고분자 물질에 적용할 수 있다는 것이 가장 큰 이점이다. 특히, 두 가지 이상의 서로 다른 물질을 순차적으로 또는 동시에 중합하는 경우 다양한 형상의 입자를 얻을 수 있게 된다. 이러한 입자들은 그림 1에서 보는 바와 같이 열역학적으로 안정한 구조인 눈사람 모양,

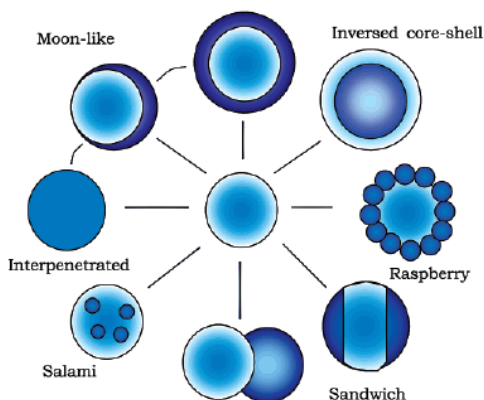


그림 1. 몬테카를로 시뮬레이션을 통해 예측한 복합입자의 구조의 모식도.⁶

코어-셸 구조의 입자 등을 얻을 수 있으며, 반응 속도 조절을 통하여 딸기 모양 등의 다양한 형태의 입자를 얻을 수 있다.⁶ 한편, 복합구조에서 한쪽 상을 제거하면 새로운 구조를 얻을 수 있다. 예를 들어 야누스(Janus)입자의 한쪽 상을 제거하면 반구형 입자를 얻을 수 있고, 햄버거 형태의 입자의 바깥쪽 반구를 제거하면 디스크 형태의 입자를 얻을 수 있다.

한편, 최근 이러한 과정을 보다 쉽고 빠르게 할 수 있는 방법으로 온도 조절을 통한 팽윤과 상분리 과정을 적용한 방법이 있다. 그림 2에 보인 바와 같이 폴리스티렌 입자 용액(알코올과 물의 혼합물)에 오일(데칸, decane)을 넣은 후에 온도를 올리면 오일의 용해도가 증가하여 용매에 오일이 섞이고 다시 소수성 고분자 입자로 오일이 스며들면서 입자가 팽윤된다.⁷

이때 온도가 높으면 팽윤된 입자내부에서 오일과 고분자가 균일하게 혼합되어 단일상이 되지만, 온도를 낮추게 되면 오일과 고분자가 상분리가 일어난다. 온도를 이미 낮추었기 때문에 오일이 용매를 통해 다시 나가는 현상은 거의 없어진다. 이 결과 눈사람 모양의 입자가 얻어지고, 오일은 액체가기 때문에 증발 또는 용해를 통해 선택적으로 제거할 수 있다. 이러한 과정을 통해 비구형 입자를 쉽게 확보할 수 있다. 특히, 팽윤과정에서 표면이 증가함에 따라 액체의 합체를 방지하기 위해 추가적인 안정화제가 필요하게 되는데, 이 안정화제가 최종적으로 입자의 표면에 붙게 되어 입자의 표면을 선택적으로 특성화 할 수 있게 되므로 이를 활용한 다양한 조립 연구를 수행할 수 있다. 그림 3은 덩플 부분만 소수성으로 만듦으로써 선택적인 조립이 가능함을 보인 예이다.⁷

2.2 유기 하이브리드 이방성 입자의 합성

앞서 소개한 상분리 방법과 달리, 고분자 입자 위에 유기 실란 전구체를 서서히 성장시킴으로써 다양한 비구형 입자를 제조할 수 있다. 그림 4에 나타난 바와 같이 입자의 표면

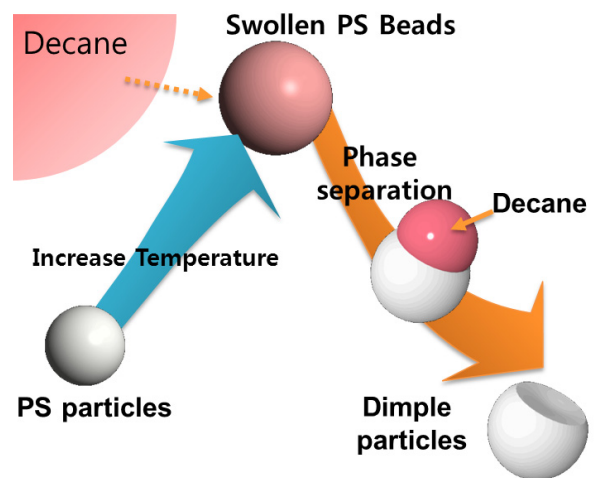


그림 2. 온도 조절을 통한 고분자 입자의 팽윤과 상분리 과정의 모식도.⁷

이 음전하인 경우에 한쪽이 메타크릴릭 그룹이 있는 솔젤전구체의 실라놀 그룹의 가수분해와 축합반응을 통한 올리고머가 침전되는 과정에서 입자의 표면에 완전히 코팅되지 못하고 부분적으로 접촉하면서 성장하게 되고 합쳐지면서 다양한 비구형의 입자가 얻어지게 된다.⁸ 특히, 올리고머 상태가 완전히 가교된 구조가 아닌 액체상태로 있어 변형이나 제거가 가능한 구조이므로 추가적인 공정을 통해 입자의 형상 제어가 가능하다. 예를 들어 폴리스티렌 입자에 두 개의 액적이 성장된 경우 소량의 톨루엔을 투입하여 선택적으로 폴리스티렌 입자가 팽윤되고 변형될 수 있다. 최종적으로는 디스크 형태의 입자가 얻어진다.

유사한 방법으로 렌즈 형태의 입자, 골프 공 모양의 입자, 바둑알 모양의 입자 등을 합성 할 수 있다. 특히, 얻어진 입자의 형상과 크기가 매우 균일하여 이들의 조립에 대한 다양한 연구가 가능하다.

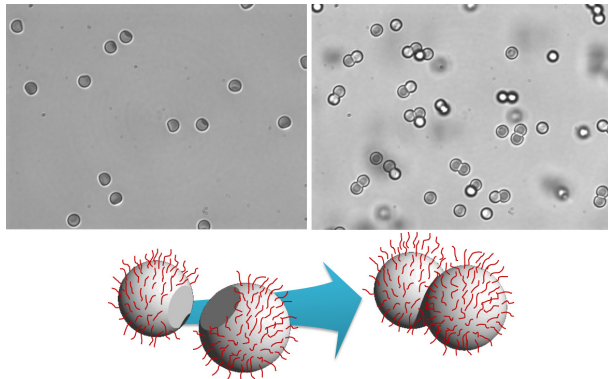


그림 3. 덤벨입자(좌)의 표면의 선택적 개질을 통한 아령모양 입자의 조립(우) 과정의 모식도와 광학현미경 사진.⁷

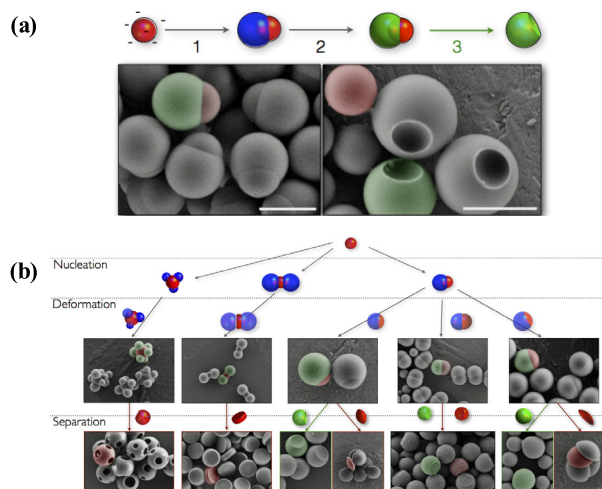


그림 4. (a) 음전하를 갖는 고분자 입자의 표면에 메타크릴릭을 갖는 유무기 하이브리드 실란 전구체의 비대칭적 성장을 통한 비대칭 입자의 합성과 덤벨 입자의 제조와 (b) 성장 중에 톨루엔의 투입과 고분자의 선택적 팽윤을 통한 다양한 고분자 입자 및 실리카-고분자 하이브리드 입자의 모식도 및 전자현미경 사진.⁸

한편, 구형의 입자뿐만 아니라 정육면체 모양의 입자, 또는 타원체 입자 위에도 하이브리드 전구체를 성장시킴으로써 다양한 이방성 입자를 제조 할 수 있다. 특히 자성을 갖는 육면체 입자의 표면 위에 성장시킨 입자는 자기장에 의해 다양한 형태의 구조로 조립될 수 있으며,⁹ 선택적인 화학반응을 통해 화학반응에 의한 추진 운동 현상을 구현할 수 있다.¹⁰

2.3 막대형 무기 입자의 용액 합성

고분자 입자의 경우 막대형 입자를 용액상에서 합성할 예가 없다. 다만 구형의 입자를 연신하여 쌀알 모양의 입자를 제조한 예가 있는데, 대량생산에는 적합하지 않다고 할 수 있다. 따라서, 본 글에서는 무기물이지만 비정질의 실리카로 이루어진 막대 모양의 콜로이드 입자를 소개하고자 한다.

아래 그림 5에 보인 바와 같이 계면활성제가 녹아 있는 오일상에 물방울을 만들고 전구체를 투입하면 전구체가 가수반응을 통해 친수성이 되면서 물방울에 녹아 들어가고 축합반응을 통해 침전되면서 한쪽으로 모이게 되면 점차 성장하는 과정을 통해 막대가 형성된다.¹¹ 이때 오일 상에 녹아 있던 계면활성제가 실리카를 감싸면서 계면에너지가 가장 낮은 조건으로 막대의 두께가 결정되어 성장하게 된다.

시간이 지남에 따라 점차 성장하는 것을 전자현미경으로 관찰하였으며, 최종적으로 얻어진 실리카 막대의 크기는 상당히 균일함을 알 수 있다. 특히, 이러한 막대 구조는 내부에 염료를 반응을 통해 붙임으로써 형광신호를 통해 공초점 현미경 등을 통해 구조를 확인함으로써 새로운 연구 분야를 개척하였다는 의미를 가지며, 최근 막대의 한쪽 끝의 표면을 소수성 물질로 개질하거나 반을 자성물질로 코팅하는 등 다양한 실험 결과가 보고 되고 있다.¹²

한편, 메조기공의 실리카 입자의 경우에도 구형의 입자뿐만 아니라, 합성 조건을 조절하여 막대형태로 균일하게 잘 성장할 수 있음이 알려져 있으며,¹³ 특히 최근에는 결정성 메조기공의

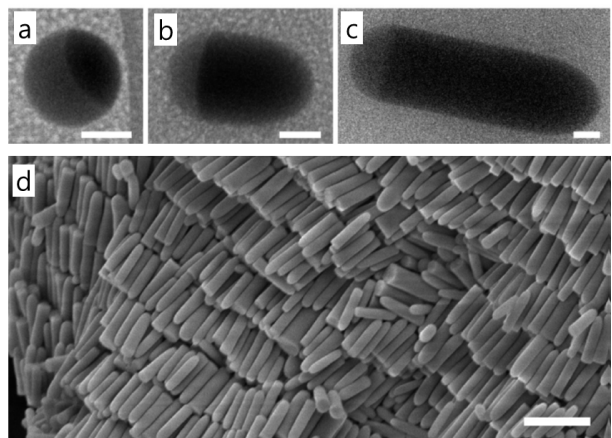


그림 5. (a-c) 물방울에서부터 성장하는 실리카 막대의 저온 투과전자현미경 사진과 (d) 성장 후 얻은 실리카 막대의 주사전자현미경 사진.¹¹

형상을 제어하거나¹⁴ 추가적인 에피 성장(epitaxial growth)을 통해 다양한 구조의 메조 기공 입자를 합성할 수 있음을 최근 Wiesner 그룹에서 보고한 바 있다.¹⁵ 향후 다양한 형태의 다공성 구조를 조절하여 만들 수 있을 것으로 기대된다.

3. 결론

지금까지 균일한 비구형의 입자의 용액 합성 방법 중에 최근 보고된 대표적인 연구 결과를 소개하였다. 콜로이드 입자의 응용 분야는 전통적인 산업에서 전자종이, 이차전지 전극, 디스플레이용 필름, 의료용 약물 전달체 등의 점차 다양한 분야에 적용되고 있으며, 플라스몬, 광결정, 메타물질 등의 새로운 원리 탐구를 위한 연구 분야에도 활발하게 사용되고 있다. 지금까지 소개한 용액 합성법은 이러한 응용 연구에 실제로 적용하기 위해 대량 생산이 가능한 방법들로써, 향후 활용 가치가 매우 높다고 할 수 있다. 특히, 고분자에서 무기물까지 다양한 재료에 적용할 수 있으므로 용도에 따라 그대로 사용하거나 변형하면 된다. 여전히 시작 단계인 비구형 입자의 합성 및 응용연구에 국내의 많은 연구자들이 관심을 가지고 학문적인 또는 기술적인 많은 기여를 할 수 있기를 기대한다.

참고문헌

1. J. H. Park, H. Y. Koo, and D. Y. Kim, *Polym. Sci. Technol.*, **15**, 274 (2004).
2. G.-R. Yi, S.-H. Kim, and D.-W. Jung, *Polym. Sci. Technol.*, **22**, 528 (2011).
3. S.-M. Kang, C.-H. Choi, J. Kim, and C.-S. Lee, *Clean Tech.*, **18**, 331 (2012).
4. J. Kim, H.-S. Ryu, and K.-U. Kim, *Polym. Sci. Technol.*, **10**, 443 (1999).
5. S. E. Sim, *Polym. Sci. Technol.*, **22**, 483 (2011).
6. Y. Duda and F. Vazquez, *Langmuir*, **21**, 1096 (2005).
7. S.-H. Kim, A. D. Hollingsworth, S. Sacanna, S.-J. Chang, G. Lee, D. J. Pine, and G.-R. Yi, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 16115 (2012).
8. S. Sacanna, M. Korpics, K. Rodriguez, L. Colon-Melendez, S.-H. Kim, D. J. Pine, and G.-R. Yi, *Nature Commun.*, **4**, 1688 (2013).
9. S. Sacanna, L. Rossi, and D. J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 6112 (2012).
10. J. Palacci, S. Sacanna, A. P. Steinberg, D. J. Pine, and P. M. Chaikin, *Science*, **339**, 936 (2013).
11. A. Kuijk, A. van Blaaderen, and A. Imhof, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2346 (2011).
12. J. Yan, K. Chaudhary, S.-C. Bae, J. A. Lewis, and S. Granick, *Nature Commun.*, **4**, 1516 (2013).
13. A. Sayari, B.-H. Han, and Y. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14348 (2004).
14. E. M. Björk, F. Söderlind, and M. Odén, *Langmuir*, **29**, 13551 (2013).
15. T. Suteewong, H. Sai, R. Hovden, D. Muller, M. S. Bradbury, S. M. Gruner, and U. Wiesner, *Science*, **340**, 337 (2013).