

# 고내부상 에멀젼 템플릿을 통한 다공성 고분자의 상호 연결성 조절

Controlling Interconnectivity of Porous Polymers through High Internal Phase Emulsion Templates

오동근 · 정아라 · 김규한 | DongGeun Oh · ARa Jung · KyuHan Kim

Department of Chemical and Biomolecular Engineering,  
Seoul National University of Science and Technology (SeoulTech),  
232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea  
E-mail: kyuhankim@seoutech.ac.kr

## 1. 서론

고내부상 에멀젼(HIPE)은 보통 수 마이크로미터부터 수백 마이크로미터 크기의 내부상 방울을 포함하고 있고, 전체 내부상 부피 분율이 전체 HIPE 부피의 74% 이상을 차지하는 것이 특징이다.<sup>1-5</sup> 이러한 HIPE의 연속상에 단량체, 개시제 등을 넣고 중합하여 형성한 다공성 구조의 고분자 재료를 고분자 고내부상 에멀젼(polyHIPE)이라 일컫는다.<sup>6</sup> polyHIPE를 통해 만든 다공성 고분자는 넓은 표면적과 높은 다공성에도 불구하고 기계적 강도를 유지할 수 있기 때문에 조직공학, 여과, 촉매 등 다양한 분야에서 활용될 수 있어 관련 연구가 현재 활발하게 진행되고 있다.<sup>6-9</sup>

에멀젼 템플릿으로 다공성 고분자를 중합하는 방법은 크게 열중합과 광중합으로 나뉜다. 열중합의 경우 고온에서 열 개시제가 라디칼을 형성하여 균일하게 중합이 일어난다는 특징이 있으며, 열 개시제가 분해되며 고분자 체인이 성장하는 데 더 많은 시간이 필요하기 때문에 반응시간이 상대적으로 길다.<sup>10,11</sup> 반면 광중합의 경우 UV와 같은 특정 파장대에 라디칼이 형성되는 광 개시제를 통해 중합이 일어나며, 낮은 온도에서 정밀한 공간적 제어가 가능하다는 특징이 있다. 또한 수 초 내에 고분자 네트워크가 형성되기 때문에 반응속도가 상대적으로 짧다.<sup>10,12</sup> 이러한 광중합의 특징들로 인해 외부 형태를 유지하기 용이하여 최근에는 광중합이 보다 선호되는 실정이다.

polyHIPE에서 그 기능성을 결정하는 가장 중요한 요소는 바로 상호 연결성이라고 할 수 있다. 상호 연결성은 내부 공극(void) 또는 기공(pore) 공간이 서로 연결되어 있는 정도를 의미하며 투과성 및 수송 능력을 결정 짓는 요소이다.<sup>6,13-15</sup> 기공의 상호 연결성을 조절하는 것은 각각의 응용 분야에 맞게 polyHIPE를 맞춤화하는 데 매우 중요하다.<sup>16</sup> 예를 들어, 스캐폴드(scaffold) 지지체의 경우 상호 연결된 구조가 필요하고,<sup>17</sup> 선택적 여과에는 상호 연결이 적은 구조가 선호될 수 있다.<sup>18</sup>

## Author



오동근

2022 서울과학기술대학교  
화공생명공학과 (학사)  
2023-현재 서울과학기술대학교  
화공생명공학과 (硕사)



정아라

2024 삼육대학교 화학생명과학과 (학사)  
2024-현재 서울과학기술대학교  
화공생명공학과 (硕사)



김규한

2007 한국과학기술원 생명화학공학 (학사)  
2007-2013 University of California, Santa Barbara, Chemical Engineering (박사)  
2013-2018 한국과학기술원 연구조교수  
2018-2022 서울과학기술대학교 화공생명공학과 조교수  
2022-현재 서울과학기술대학교 화공생명공학과 부교수

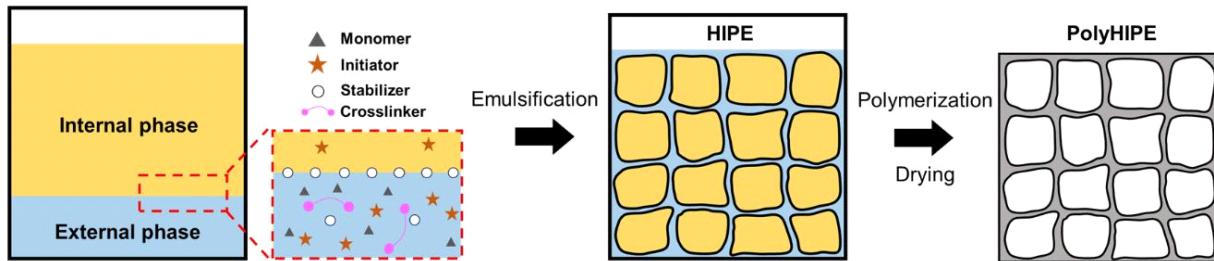


그림 1. 고내부상 에멀젼(HIPE)의 형성과 중합된 고내부상 에멀젼(polyHIPE)를 설명하는 모식도.

본 특집에서는, polyHIPE의 상호 연결성을 조절하는 여러 메커니즘을 소개하는 것을 목표로 한다. 특히, 유화제 농도 및 부분적인 응집(arrested coalescence)과 같은 물리적인 현상을 조절하여 상호 연결성을 높이는 연구 내용을 소개하고, 여기서의 HIPE 템플릿이 가지고 있는 장점을 설명할 것이다. 또한, 광중합에서 광 개시제의 용해도 차이와 빛세기를 변화시켜 상호 연결성을 조절하는 방법을 기술하고자 한다. 이렇듯 다양한 방식의 기공 간 연결성 조절 메커니즘을 소개함으로써 향후 polyHIPE의 새로운 연구 방향과 넓은 활용가능성을 기대한다.

## 2. 본론

### 2.1 고내부상 에멀젼 템플릿을 통한 다공성 고분자 제조

고내부상 에멀젼(high internal phase emulsion, HIPE) 템플릿은 다공성 고분자를 제조하는 데 주로 활용되며, 이 과정은 매우 높은 내부상 부피 비율(74% 이상)을 가진 에멀젼을 기반으로 한다.<sup>1-5</sup> HIPE는 내부상과 외부상으로 구성되고, 외부상에는 모노머, 가교제, 개시제와 안정제가 포함되어 최종적인 polyHIPE의 특성을 결정짓는 역할을 한다(그림 1). 특히 HIPE의 얇은 연속상이 기공 구조의 세밀한 조절을 가능하게 하고, HIPE의 점탄성 특성은 polyHIPE가 기계적 스트레스나 화학적 변화에 잘 대응하게 한다.<sup>2</sup> 외부상에 존재하는 단량체가 중합되어 견고한 다공성 네트워크를 형성하며, 이후 내부상을 제거하면 다양한 기공 구조를 가진 polyHIPE가 생성된다. polyHIPE의 높은 다공성과 표면적이 넓다는 이점 때문에 필터, 촉매 지지체, 조직 공학적 스캐폴드 등 다양한 응용 분야에서 적용할 수 있다.<sup>3,7-9</sup>

### 2.2 유화제의 농도변화를 통한 내부 연결성 조절

먼저, 미세유체 기술(microfluidic)을 사용하여 균일한 크기의 기공과 상호 연결을 가진 polyHIPE 제작에 대해 기술하고자 한다. 이전 Barbettia 그룹은 본 기술을 활용하여 고도로 조직화된 덱스트란-메타크릴레이트(dextran methacrylate) 매트릭스를 성공적으로 제작했다.<sup>19</sup> 다양한 모노머 및 폴리머와 호환되는 이 방법은 균일한 미세 환경(microenvironment)을

갖춘 스캐폴드를 생산하는 데 이상적인 플랫폼을 제공한다. 균일한 기공 크기와 규칙적인 형태로 내부 연결성을 조절함으로써 세포 배양에서의 성능을 최적화하여 조직 공학 및 관련 분야에 새로운 전망을 열어줄 수 있는 잠재력을 가지고 있다.

이 방법의 주목할 만한 장점은 기공 크기를 일정하게 유지하면서 상호 연결된 창(pore throat)의 크기를 독립적으로 조정할 수 있다는 것이다. 그림 2에서 잘 나타나듯, 본 연구에서는 계면활성제의 농도, 즉 O/W 계면 장력이 polyHIPE의 최종 형태(open-cellular 또는 closed)를 결정하는데 결정적이라는 것을 처음으로 확인했다. 이 연구는 다양한 Pluronic F68(계면활성제) 농도(1%, 7%, 25% w/v)를 활용하여 생성된 polyHIPE의 내부구조를 자세히 보고하였는데, 가령, 그림 2a-c의 SEM 사진에서 잘 나타나듯, 간단히 유화제 농도 조절을 통해 polyHIPE의 균일한 구조 특성과 함께 상호 연결 크기를 정밀하게 조정할 수 있음을 보여준다. 또한 Surface Evolver 소프트웨어를 활용하여 계면활성제 농도에 따른 표면 장력 차이가 상호 연결성에 커다란 영향을 준다는 것을 재확인하였다(그림 2d-f). 이러한 발견은 미세유체 플랫폼을 통해 HIPE 내부상 방울의 표면 장력을 조절하면, polyHIPE 상호 연결의 미세 조절이 가능하다는 데에서 의미가 있다.

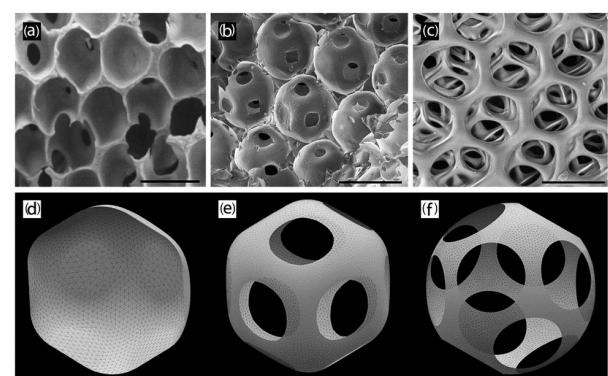


그림 2. 내부상의 부피 비율이 0.8로 일정하지만 계면활성제의 농도가 다른 상태에서 제조된 DEX-MA polyHIPE의 SEM 현미경 사진 비교: (a) 1% w/v, (b) 7% w/v and (c) 25% w/v, 모든 스케일바는 100  $\mu\text{m}$ 이다. 개별 기공(hcp 결정 격자 가정)의 시각화: (d) 상호 연결 없음, (e) 상호 연결 있음, (f) 상호 연결 있음.<sup>19</sup>

### 2.3 부분적인 응집(arrested coalescence)을 통해 형성된 상호연결성 조절

다음으로 일반 계면활성제가 아닌 폴리머 안정제 또는 입자로 안정화된 HIPE에서 부분적인 응집을 통한 상호 연결을 높이는 방법을 소개하고자 한다. 이전 Claeysens 연구팀에서는 계면활성제 없이 마이크로미터 이하의 폴리머 입자를 사용하여 에멀젼의 부분적 응집이 상호 연결된 피커링 polyHIPE을 형성 가능하다는 것을 발표했다.<sup>20</sup> 피커링 polyHIPE란 계면 활성제가 아닌 입자를 통해 안정화된 HIPE를 템플릿으로 종합한 다공성 고분자를 의미한다. 피커링 에멀젼에서 상호 연결된 다공성 구조는 에멀젼 방울의 부분적인 응집을 통해 얻을 수 있는데, 결과적으로 에멀젼에 입자가 부족할 경우 방울의 접촉 빈도가 증가하고 부분적 응집으로 이어져 상호 연결된 다공성 구조가 형성된다는 개념을 사용했다. 특히 부분적 응집 과정 중 입자는 방울 사이의 복목 영역(necking region)으로 주로 이동하게 되어, 입자들의 전체적인 응집 대신에 부분적인 응집을 보다 용이하게 형성 가능케 한다(그림 3a).

그림 3b-d의 SEM 결과에서는 사용되는 HIPE의 안정제의 종류에 따라 내부 기공 및 연결성이 크게 달라지는 것을 잘 나타낸다. 폴리머 계면활성제인 Hypermer B246를 사용한 경우 기공 크기는 8 μm, 폴리머 마이크로입자인 IBOA를 사용한 경우 기공 크기는 49 μm, 그리고 실리카 나노입자를 사용한 경우 기공 크기는 85 μm로 각각 확인되었다. 추가로 그림

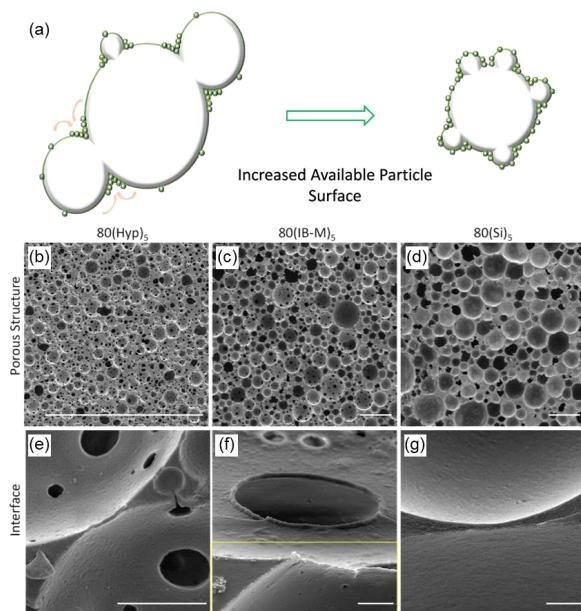


그림 3. (a) 상호 연결된 기공 형성에 기여하는 부분적인 응집(arrested coalescence) 시작화 모식도. (b-d) 각각 계면활성제, 폴리머 입자 그리고 실리카 나노입자를 사용한 polyHIPE의 다공성 구조에 초점을 맞춘 SEM 결과, 스케일 바는 250 μm이다. (e-g) 부분적인 응집을 알아보기 위한 계면활성제, 폴리머 입자 그리고 실리카 나노입자를 사용한 polyHIPE의 계면에 초점을 맞춘 SEM 결과, 스케일 바는 5 μm이다.<sup>20</sup>

3e-g의 SEM 결과를 통해 계면 부분의 관찰을 통해서 연결성의 특징들을 확인하였다. 그 중에서, 그림 3f에서 잘 나타나듯 IBOA입자로 안정화된 피커링 polyHIPE는 에멀젼 방울의 부분적인 응집을 통해서 상호 연결 창(pore throat)이 잘 형성되었음을 명확하게 확인할 수 있었고, 더욱이 연결 창의 크기가 계면활성제의 경우 보다 크게 나타낸다.

따라서 기공 및 기공 연결 창의 크기가 상대적으로 큰 피커링 polyHIPE는 조직 공학 스파클드와 같은 분야에 그 응용 가능성이 보다 큼 것으로 예상된다. 또한, 부분적 응집으로 인한 다양한 크기(수백 나노미터부터 수 마이크로미터까지)로 형성된 연결 창의 크기는 다공성 재료의 물질 전달에 흥미로운 결과를 가져올 수 있으며, 이를 통해 여과 장치, 단열재 또는 흡수성 폼 등의 환경 관련 분야까지 그 응용처가 이어질 수 있을 것으로 판단된다.

### 2.4 광 개시제의 용해도와 빛 세기를 통한 조절

마지막으로 광중합에서 개시제 용해도와 UV 빛 세기가 상호 연결성에 영향을 나타내는 최근 연구를 소개하고자 한다. 본 연구에서는 광중합을 통해 형성한 polyHIPE에서 상호 연결성을 효과적으로 제어하기 위해, 개시제의 물-기름 분배 거동(partition behavior)과 빛 세기를 주요 파라미터로 활용하였다.<sup>10</sup> Darocur 1173, Irgacure 2959, 그리고 LAP는 각각 물과 기름에 분배되는 정도가 매우 다른데, 이러한 세 가지 광 개시제를 대상으로 분배 계수와 계면 장력의 변화를 측정하여, 이들의 물리화학적 특성이 polyHIPE 상호 연결성에 미치는 영향을 분석하였다. 이를 통해 광중합에서 개시제가 주로 자리하는 위치에 따라, 닫힌 셀구조가 형성되는 계면 개시(interface initiation)와 오픈 셀 구조가 형성되는 벌크 개시(bulk initiation)가 각각 잘 나타난다는 것을 발견하였다.<sup>21</sup> 추가로 광중합에서 빛 세기가 증가하게 되면, 벌크 개시가 우세적으로 작용한다는 것을 밝혀 상호 연결성을 정밀하게 제어할 수 있는 새로운 방식을 제시했다.

보다 본 내용을 자세하게 설명하면, 먼저 각 광 개시제의 계면 과학적 특성을 각각 비교할 경우 Darocur 1173, Irgacure 2959와 LAP의 분배 계수(partition coefficient,  $P = \frac{[I]_{decane}}{[I]_{water}}$ )는 각각  $2 \times 10^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ 으로 측정된다(그림 4a). 이를 통해 Darocur 1173은 오일상을 상대적으로 선호하여 내부상(decane)에 꽤 많은 양이 존재하는 반면, Irgacure 2959는 더 낮은 분배 계수로 인해 연속상(water)에서의 분포가 훨씬 우세하다. 마지막으로 LAP의 경우, 오직 연속상에만 존재할 것으로 판단된다. 덧붙여 계면 장력(pendant drop tensiometry) 측정 결과, Darocur 1173은 상대적으로 좀 더 높은 계면 활성도를 나타내었으며, Irgacure 2959와 LAP가 뒤를 이었다(그림 4b). 이는 Darocur 1173이 polyHIPE의 계면 개시를 좀 더 효과적으로 유도할 가능성이 높음을 시사한다. 이러한

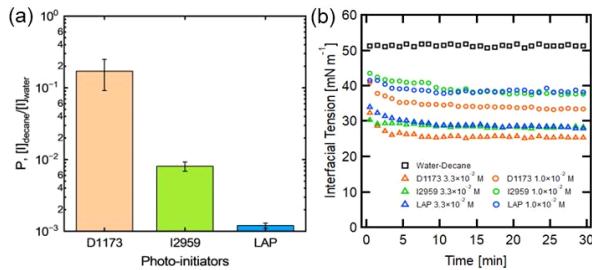


그림 4. (a) 수용액(물)과 유기액(데칸) 사이의 세 가지 광 개시제의 분배 계수 측정 결과. (b) 물에 포함된 세 가지 광 개시제의 각 농도에서 물-데칸 계면의 계면 장력 측정.

결과를 종합적으로 고려한다면, 개시제의 오일상에 대한 선호도가 높아질수록 광중합 시 모노머가 있는 연속상으로 이동해야 하기 때문에 계면 개시가 일어날 가능성이 커지게 되고, 반대 경우에는 벌크 개시가 우세한 상황이 나올 것이라고 예상할 수 있다.

그림 5에서는 120 W의 빛 세기로 UV 광중합한 polyHIPE의 기공 구조가 포함된 광 개시제의 종류에 따라 극명하게 달라짐을 잘 나타난다. 내부상에 개시제가 어느정도 포함될 수 있는 Darocur 1173과 Irgacure 2959 경우에는 계면 개시가 존재하여 닫힌 셀 구조가 나타나게 되고(그림 5d,e), 오직 연속상에서만 존재하는 LAP의 경우 오픈 셀 구조만 명확하게 나타났다(그림 5f). 또한, 분배 계수 양상에 따라 기공의 형태 역시 현저히 다르게 나타나는데(그림 5g-i), 내부상에 상대적으로 많이 분산되는 개시제의 경우 안정한 계면 필름 형성을 통해 평평한 다각형 모양이 주로 나타나는 반면, 연속상에만 존재하는 개시제는 둥근 형태의 기공만 나타내고 이는 벌크 개시가 주로 일어났음을 간접적으로 확인시켜준다.

추가적으로 광중합의 반응 속도가 빛 세기에 따라 비례하여 증가한다는 점을 이용하면 빛 세기만을 변화시켜도 polyHIPE의 상호 연결성을 조절할 수 있다. 실제로 광중합 시 빛 세기를 위의 120 W에서 1,000 W로 대략 10배 키워 진행하였을 때, 상호 연결성이 대폭 증가하는 것이 잘 나타난다(그림 6a-c). 이는 10배 커진 빛 세기에 의해 10배가량 벌크 중합 속도 역시 빨라질 수 있고, 따라서 원래 막힌 구조를 형성하게 하는 계면 개시가 상대적으로 늦게 시작하게 되어, 결과적으로 열린 구조가

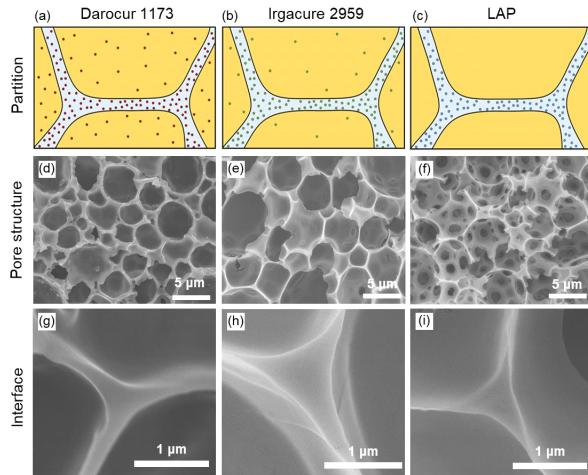


그림 5. (a-c) Darocur 1173, Irgacure 2959, LAP 광 개시제의 분배 계수에 따른 HIPE 모식도, (d-f) 광 개시제 종류에 따라 만든 polyHIPE의 기공 구조의 SEM 결과, (g-i) 애밀젼의 개면에 해당하는 부분의 포어 구조를 비교한 SEM 결과. 전체 중합 조성은 동일하고 경화기 빛세기는 120 W로 고정됨.

주로 나타나는 것으로 예측된다. 이 결과는 개시제의 위치와 더불어 빛 세기가 polyHIPE의 상호 연결성을 결정짓는 중요한 요소라는 것을 강력하게 시사한다.

### 3. 결론

본 연구에서는 유화제 농도 및 부분적 응집(arrested coalescence)과 같은 HIPE의 물리적 특성과 광 개시제의 물-기름 분배도 및 빛 세기 등의 중합 시 필요한 파라미터들을 각각 조절하여 성공적으로 polyHIPE의 상호 연결성을 조절하는 다양한 방법을 탐구했다. 먼저 HIPE를 안정화하는데 필요한 계면활성제의 농도를 조절하여 기공 간 연결성을 제어할 수 있음을 보고할 수 있었고, 입자로 안정화한 HIPE의 부분적 응집의 성공적 형성을 통해 피커링 polyHIPE에서 상호 연결된 다공성 구조를 역시 보고하였다. 또한, 광 개시제의 물-기름 분배 특성 차이에 따라 polyHIPE의 상호 연결성에 영향을 준다는 것 역시 보고하였는데, 이를 기반으로 광 중합의 빛 세기 조절 역시 상호 연결성에 결정적이라는 것을 확인할

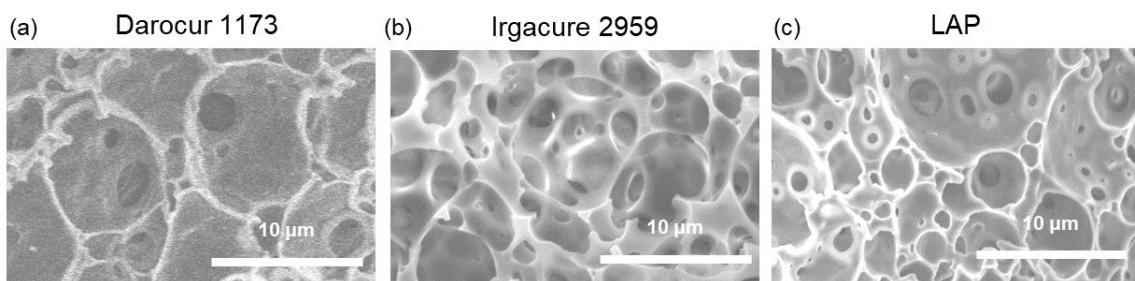


그림 6. 빛세기가 1,000 W일 때 (a) Darocur 1173, (b) Irgacure 2959, (c) LAP 광 개시제를 사용하여 만든 polyHIPE의 기공 구조.<sup>2</sup>

수 있었다. 이러한 polyHIPE에 대한 이전 연구들을 통해, polyHIPE 내부에 존재하는 수 마이크로미터부터 수백 마이크로미터 크기의 기공들을 상호 연결할 수 있는 기반 기술들이 발전될 수 있었고, 더 나아가 polyHIPE가 조직 공학 스캐폴드에서의 세포 이동과 성장, 여과 시스템에서의 선택적 투과, 촉매 지지체에서의 반응 효율 증가 등의 각 응용 분야의 요구에 맞게 각각 설계될 수 있어, 향후 관련 분야들에서의 발전에 크게 기여할 것으로 기대한다.

### 참고문헌

1. N. R. Cameron and D. C. Sherrington, *Adv. Polym. Sci.*, **126**, 163 (1996).
2. K. Kim, S. Kim, J. Ryu, J. Jeon, S. G. Jang, H. Kim, D. G. Gweon, W. B. Im, Y. Han, H. Kim, and S. Q. Choi, *Nat. Commun.*, **8**, 14305 (2017).
3. J. Luo, Z. Huang, L. Liu, H. Wang, G. Ruan, C. Zhao, and F. Du, *J. Sep. Sci.*, **44**, 169 (2021).
4. M. Tebboth, A. Menner, A. Kogelbauer, and A. Bismarck, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **4**, 114 (2014).
5. A. M. Bago Rodriguez and B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **57**, 101556 (2022).
6. M. S. Silverstein, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 199 (2014).
7. C. L. McGann, B. C. Streifel, J. G. Lundin, and J. H. Wynne, *Polymer*, **126**, 408 (2017).
8. A. S. Hayward, N. Sano, S. A. Przyborski, and N. R. Cameron, *Macromol. Rapid Commun.*, **34**, 1844 (2013).
9. S. Akbari, M. Kroon, V. S. Parihar, J. T. Koivisto, M. Hannula, M. Kellomäki, and J. Hyttinen, *Macromolecules*, **57**, 6295 (2024).
10. S. Kim, J. Q. Kim, S. Q. Choi, and K. Kim, *Polym. Chem.*, **13**, 492 (2022).
11. J. M. Morancho, A. Cadenato, X. Fernández-Franco, J. M. Salla, and X. Ramis, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **92**, 513 (2008).
12. S. D. Kimmins, P. Wyman, and N. R. Cameron, *React. Funct. Polym.*, **72**, 947 (2012).
13. I. Gurevitch and M. S. Silverstein, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **48**, 1516 (2010).
14. R. Mravljak, O. Bizjak, M. Podlogar, and A. Podgornik, *Polym. Test.*, **93**, 106590 (2021).
15. M. R. Moghbeli, A. Khajeh, and M. N. Alikhani, *Chem. Eng. J.*, **309**, 552 (2017).
16. C. Zhao, E. Danish, N. R. Cameron, and R. Kataky, *J. Mater. Chem.*, **17**, 2446 (2007).
17. M. J. Moore, E. Jabbari, E. L. Ritman, L. Lu, B. L. Currier, A. J. Windebank, and M. J. Yaszemski, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **71A**, 258 (2004).
18. I. M. Griffiths, A. Kumar, and P. S. Stewart, *J. Memb. Sci.*, **511**, 108 (2016).
19. M. Costantini, C. Colosi, J. Guzowski, A. Barbetta, J. Jaroszewicz, W. Świątkowski, M. Dentini, and P. Garstecki, *J. Mater. Chem. B*, **2**, 2290 (2014).
20. E. Durgut, C. Sherborne, B. Aldemir Dikici, G. C. Reilly, and F. Claeysens, *Langmuir*, **38**, 10953 (2022).
21. A. Quell, B. De Bergolis, W. Drenckhan, and C. Stubenrauch, *Macromolecules*, **49**, 5059 (2016).