

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0068544

(43) 공개일자 2025년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 3/12 (2006.01) C08F 2/48 (2006.01)

C08F 257/02 (2006.01) C08L 25/06 (2006.01)

C08L 33/26 (2006.01) C08L 35/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 3/12 (2021.05)

C08F 2/48 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-0159173

(22) 출원일자 2024년11월11일

심사청구일자 2024년11월11일

(30) 우선권주장

1020230154706 2023년11월09일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

김혜정

서울특별시 성동구 금호로 100, 203동 906호 (금호동1가, 벽산아파트)

한유진

서울특별시 동대문구 왕산로19라길 47, 201호 (제기동)

(74) 대리인

김중선, 이형석

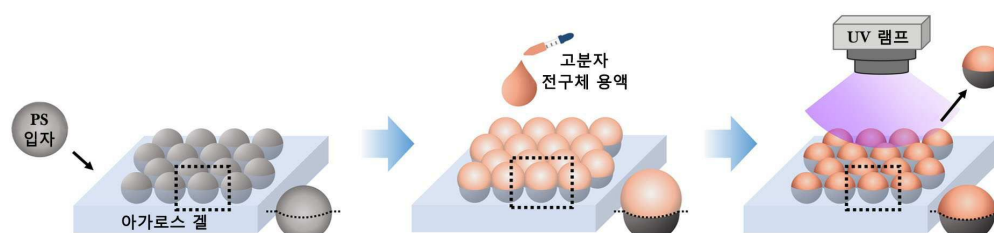
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 양친매성 야누스 입자 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 계면활성제, 아가로스 분말 및 물을 혼합하여 아가로스 수용액을 제조하는 단계; 상기 제조된 아가로스 수용액에 폴리스티렌 입자를 부유시키는 단계; 및 상기 부유하는 폴리스티렌 입자의 공기 중 노출된 부분에 소수성 고분자층 또는 친수성 고분자층을 형성하는 단계;를 포함하는, 양친매성 야누스 입자의 제조 방법 및 이를 통해 제조되는 야누스 입자에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C08F 257/02 (2013.01)

C08L 25/06 (2013.01)

C08L 33/26 (2013.01)

C08L 35/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711186690
과제번호	2021R1F1A1062297
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(이공)기본연구
연구과제명	자극 반응성 멀티 스케일 추진체 개발 및 유기물질 정화 응용 기술 연구
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2022.06.01 ~ 2023.10.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711188392
과제번호	2022M3C1A3081178
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(원천)미래유망융합기술파이오니어사업
연구과제명	홍분성세포 모사 인체하이브리드용 친환경 에너지소자
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2022.06.01 ~ 2023.10.30

명세서

청구범위

청구항 1

계면활성제, 아가로스 분말 및 물을 혼합하여 아가로스 수용액을 제조하는 단계;

상기 제조된 아가로스 수용액에 폴리스티렌 입자를 부유시키는 단계; 및

상기 부유하는 폴리스티렌 입자의 공기 중 노출된 부분에 소수성 고분자층 또는 친수성 고분자층을 형성하는 단계;를 포함하는, 양친매성 야누스 입자의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 계면활성제는 Polyoxypropylenepolyoxyethylene Block Copolymer을 포함하는, 양친매성 야누스 입자의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 고분자층을 형성하는 단계는

상기 아가로스 수용액 상에 부유하는 폴리스티렌 입자의 공기 중 노출된 부분에 소수성 고분자 용액 또는 친수성 고분자 용액을 도포하는 단계;

상기 소수성 고분자 용액 또는 친수성 고분자 용액이 도포된 폴리스티렌 입자에 자외선을 조사하는 단계; 및

상기 자외선이 조사된 폴리스티렌 입자를 세척하는 단계;를 포함하는, 양친매성 야누스 입자의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 소수성 고분자 용액은 소수성 고분자 전구체, 용매 및 광개시제를 포함하고,

상기 친수성 고분자 용액은 친수성 고분자 전구체, 용매 및 광개시제를 포함하고,

상기 소수성 고분자 전구체는 폴리프로필렌 글라이콜 다이아크릴레이트를 포함하고,

상기 친수성 고분자 전구체는 폴리-N-이소프로필아크릴아미드를 포함하는, 양친매성 야누스 입자의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 용매는 디클로로메탄을 포함하는, 양친매성 야누스 입자의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 계면활성제는 상기 아가로스 수용액 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 0.2 중량부로 포함되는, 양친매성 야누스 입자의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 아가로스 수용액에 첨가된 상기 폴리스티렌 입자의 노출면적비는 0.1 내지 0.5인, 양친매성 야누스 입자의

제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 따라 제조되고,

구형의 폴리스티렌 입자; 및

상기 폴리스티렌 입자의 표면 중 일부에 소수성 고분자 또는 친수성 고분자를 이용하여 형성된 도메인;을 포함하는, 양친매성 야누스 입자.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 야누스 입자에 대한 상기 도메인의 비등방성도가 0.1 내지 0.5인, 양친매성 야누스 입자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양친매성 야누스 입자 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 제조 공정시 폴리스티렌 입자의 공기 중 노출면적비의 제어를 통해 다양한 비등방성도를 갖는 양친매성 야누스 입자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 양친매성 야누스 입자는 표면에 두 가지 이상의 물리적이고 화학적 특성을 가진 콜로이드 입자를 일컫는다. 야누스 입자의 습윤 특성은 유체 계면 및 입자 간 상호 작용에서 매우 중요하며, 양친매성으로 인해 오일 및 에멀전과 같은 다상 유체 혼합물(multiphasic fluid mixtures)을 안정화시키는 유화제로 유용하다. 야누스 입자의 높은 계면 부착 에너지는 두 개의 혼합되지 않는 유체 사이의 계면에서 자발적으로 부착되어 계면 장력을 낮추고 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0003] 한편, 야누스 입자는 이방성 구조 및 특성에 의해 서로 다른 유체 사이의 계면에 위치하여 피커링 에멀전(Pickering emulsion)을 형성하기 유리하다. 피커링 에멀전은 고체 입자가 오일-수용액의 두 상 사이의 계면에 흡착됨으로써 안정화된 에멀전을 일컫는데, 야누스 입자로 형성된 피커링 에멀전의 경우 계면활성제에 의해 안정화된 에멀전과 비교하여 고체 입자가 비가역적으로 계면에 흡착하여 보다 안정적인 에멀전의 형성이 가능함에 따라, 특정 유체를 수집하고 제어하는데 용이하다.

[0004] 그러나 기존의 야누스 입자 제조 방식은 입자를 원하는 모양, 크기, 구성 요소들을 변환하고 결합시키는데 복잡하고 정밀한 설계와 고성능·고비용 장비를 요구함에 따라 쉽게 대량 생산이 불가능하다는 어려움이 존재했다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상술한 과제를 달성하기 위해 안출된 것으로, 고성능·고비용 장비를 이용하지 않고, 공기 중 노출면적비의 제어를 통해 다양한 비등방성도를 갖는 양친매성 야누스 입자의 대량 생산 제조 방법 및 이를 통해 제조된 양친매성 야누스 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로 계면활성제, 아가로스 분말 및 물을 혼합하여 아가로스 수용액을 제조하는 단계; 상기 제조된 아가로스 수용액에 폴리스티렌 입자를 부유시키는 단계; 상기 부유하는 폴리스티렌 입자의 공기 중 노출된 부분에 소수성 고분자층 또는 친수성 고분자층을 형성하는 단계;를 포함하는, 양친매성 야누스 입자의 제조 방법을 개시한다.

[0007] 여기서 상기 계면활성제는 Polyoxypropylenepolyoxyethylene Block Copolymer로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0008] 여기서 상기 고분자층을 형성하는 단계는 상기 아가로스 수용액 상에 부유하는 폴리스티렌 입자의 공기 중 노출

된 부분에 소수성 고분자 용액 또는 친수성 고분자 용액을 도포하는 단계; 상기 소수성 고분자 용액 또는 친수성 고분자 용액이 도포된 폴리스티렌 입자에 자외선을 조사하는 단계; 및 상기 자외선이 조사된 폴리스티렌 입자를 세척하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0009] 여기서 상기 소수성 고분자 용액은 소수성 고분자 전구체, 용매 및 광개시제를 포함하고, 상기 친수성 고분자 용액은 친수성 고분자 전구체, 용매 및 광개시제를 포함하고, 상기 소수성 고분자 전구체는 폴리프로필렌 글라이콜 다이아크릴레이트를 포함하고, 상기 친수성 고분자 전구체는 폴리-N-이소프로필아크릴아미드를 포함할 수 있다.

[0010] 여기서 상기 용매는 디클로로메탄을 포함할 수 있다.

[0011] 여기서 상기 계면활성제는 상기 아가로스 수용액 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 0.2 중량부로 포함될 수 있다.

[0012] 여기서 상기 아가로스 수용액에 첨가된 상기 폴리스티렌 입자의 노출면적비는 0.1 내지 0.5일 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로 상술한 방법에 따라 제조되고, 구형의 폴리스티렌 입자; 및 상기 폴리스티렌 입자의 표면 중 일부에 소수성 고분자 또는 친수성 고분자를 이용하여 형성된 도메인;을 포함하는, 양친매성 야누스 입자를 개시한다.

[0014] 여기서 상기 야누스 입자에 대한 상기 도메인의 비등방성도가 0.1 내지 0.5일 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 양친매성 야누스 입자의 제조 방법은 야누스 입자를 대량으로 생산할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 양친매성 야누스 입자의 제조 방법은 목적 및 용도에 따른 다양한 야누스 입자를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명의 양친매성 야누스 입자의 제조 과정을 도시한 순서도이다.

도 2는 본 발명의 양친매성 야누스 입자의 제조 과정을 도시한 모식도이다.

도 3은 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 양친매성 야누스 입자를 도시한 모식도이다.

도 4는 본 발명의 양친매성 야누스 입자의 유향 과정을 도시한 모식도이다.

도 5는 본 발명의 제조 과정 중의 폴리스티렌 입자의 팽윤 모습을 촬영한 현미경 사진이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 야누스 입자의 밀도 및 표면 장력을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조 과정 중의 야누스 입자를 촬영한 사진이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 야누스 입자의 노출면적비에 따른 비등방성도를 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 야누스 입자의 접촉각을 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 야누스 입자를 이용한 피커링 에멀전의 모습을 촬영한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0020] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 치 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절

대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, “~하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0021] 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 요지를 통하여 다양한 응용을 할 수 있으므로, 본 발명의 권리범위는 이하의 실시예로 한정되지 않는다. 본 발명의 권리범위는 특정청구범위에 기재된 사항을 기초로 하여 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자가 종래 기술을 이용하여 용이하게 치환 또는 변경하는 것이 자명한 부분에게까지 미친다.

[0022] 이하, 필요한 경우에 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0024] <양친매성 야누스 입자의 제조 방법>

[0025] 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로 양친매성 야누스 입자의 제조 방법을 개시한다.

[0026] 도 1은 본 발명의 양친매성 야누스 입자의 제조 과정을 도시한 순서도이다. 도 1을 참조하면, 상기 양친매성 야누스 입자의 제조 방법은 계면활성제, 아가로스 분말 및 물을 혼합하여 아가로스 수용액을 제조하는 단계; 상기 제조된 아가로스 수용액에 폴리스티렌 입자를 부유시키는 단계; 상기 부유하는 폴리스티렌 입자의 공기 중 노출된 부분에 소수성 고분자층 또는 친수성 고분자층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0027] 이하에서는 상기 제조 방법을 각 단계별로 세분화하여 보다 상세히 설명하도록 한다.

[0028] 우선 본 발명의 제조 방법은 상기 양친매성 야누스 입자의 제조 방법은 계면활성제, 아가로스 분말 및 물을 혼합하여 아가로스 수용액을 제조하는 단계를 포함한다.

[0029] 여기서 상기 계면활성제는 Polyoxypolypropylenepolyoxyethylene Block Copolymer 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0030] 여기서 상기 계면활성제는 상기 아가로스 수용액 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 0.2 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 후술하겠지만, 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 계면활성제의 농도에 따라, 상기 아가로스 수용액 상에서 상기 폴리스티렌 입자의 노출면적비가 제어될 수 있다. 상기 계면활성제가 상술한 중량부를 벗어나는 경우, 목적으로 하는 비등방성을 가지는 야누스 입자의 형성이 어려운 문제가 발생할 수 있다.

[0031] 다음으로 본 발명의 제조 방법은 상기 제조된 아가로스 수용액에 폴리스티렌 입자를 부유시키는 단계를 포함한다. 상술한대로, 상기 아가로스 수용액에 포함되는 계면활성제의 농도에 따라, 상기 폴리스티렌 입자의 노출면적비가 제어될 수 있다.

[0032] 다음으로 본 발명의 제조 방법은 상기 부유하는 폴리스티렌 입자의 공기 중 노출된 부분에 소수성 고분자층 또는 친수성 고분자층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0033] 여기서 상기 고분자층을 형성하는 단계는 상기 아가로스 수용액 상에 부유하는 폴리스티렌 입자의 공기 중 노출된 부분에 소수성 고분자 용액 또는 친수성 고분자 용액을 도포하는 단계; 상기 소수성 고분자 용액 또는 친수성 고분자 용액이 도포된 폴리스티렌 입자에 자외선을 조사하는 단계; 및 상기 자외선이 조사된 폴리스티렌 입자를 세척하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0034] 여기서 상기 소수성 고분자 용액은 소수성 고분자 전구체, 용매 및 광개시제를 포함할 수 있다.

[0035] 여기서, 상기 친수성 고분자 용액은 친수성 고분자 전구체, 용매 및 광개시제를 포함할 수 있다.

[0036] 여기서 상기 소수성 고분자 용액과 상기 친수성 고분자 용액에 포함되는 용매 및 광개시제는 공지된 물질을 사용할 수 있다. 또한, 상기 소수성 고분자 용액과 상기 친수성 고분자 용액에 포함되는 용매 및 광개시제는 서로 동일할 수도 있으며, 각 고분자의 특성에 맞도록 서로 상이한 물질을 사용할 수 있다.

[0037] 여기서 상기 용매는 디클로로메탄 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0038] 여기서 상기 광개시제는 Irgacure 2959, 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 추가적으로 가교제 등을 더 포함하여도 무방하다.

[0039] 여기서 상기 소수성 고분자 전구체는 폴리프로필렌 글라이콜 다이아크릴레이트 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 소수성 고분자는 폴리스티렌을 기준으로 상대적으로 소수성을 나타내는 것이면 된다.

- [0040] 여기서 상기 친수성 고분자 전구체는 폴리-N-이소프로필아크릴아미드 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 친수성 고분자는 폴리스티렌을 기준으로 상대적으로 친수성을 나타내는 것이면 된다.
- [0041] 여기서 상기 아가로스 수용액에 첨가된 상기 폴리스티렌 입자의 노출면적비는 0.1 내지 0.5일 수 있다. 상기 노출면적비는 상기 폴리스티렌 입자가 아가로스 수용액에 매립된 부분과 공기 중 노출된 부분의 비율을 일컬으며, 구체적으로는 L_{ex}/L_f 로 정의될 수 있다. 여기서 L_{ex} 는 공기 중에 노출된 폴리스티렌 입자의 외반구의 수직 길이를 의미하고, L_f 는 폴리스티렌 입자의 직경을 의미한다. 상기 폴리스티렌 입자의 노출면적비는 상술한대로, 상기 아가로스 수용액에 첨가되는 계면활성제의 농도에 따라 제어 가능하다. 상기 노출면적비가 0.1 미만일 경우, 고분자 코팅층이 형성되는 면적이 적어짐에 따라, 상기 야누스 입자의 비등방성도가 감소하여 목적으로 하는 피커링 에멀전이 잘 형성되지 못하는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 상기 노출면적비가 0.5를 초과하는 경우에도, 상기 야누스 입자의 비등방성도가 너무 커져, 목적으로 하는 피커링 에멀전이 잘 형성되지 못하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0042] 상기 자외선을 조사하는 단계에서 상기 조사 세기는 상기 고분자를 광중합시키는 정도이면 되며, 어느 특정한 수치로 한정되는 것은 아니다. 예컨대, $\lambda=365\text{ nm}$, 18 W/cm^2 의 조건에서 1분 동안 노출시킬 수 있다.
- [0043] 상기 자외선이 조사된 폴리스티렌 입자를 세척하는 단계는 상기 제조된 야누스 입자에 잔류하는 고분자 단량체 및 기타 불순물을 제거하는 과정일 수 있다. 예컨대 아이소프로판올 (Isopropanol) 용액, 탈이온수 등을 이용하여 반복하여 세척하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 도 2는 본 발명의 양친매성 야누스 입자의 제조 과정을 도시한 모식도이다. 도 2를 참조하면, 본 발명의 양친매성 야누스 입자의 제조 과정의 상세는 다음과 같다. 폴리스티렌 입자의 표면을 선택적으로 코팅하기에 앞서, 입자의 표면을 부분적으로 보호하기 위해 아가로스 수용액에 분산시킨 후 고정할 수 있다. 구체적으로, 1 mL 탈이온수에 10 mg의 아가로스 분말을 현탁하여 1 wt%의 아가로스 수용액을 제조하고 아가로스 분말이 완전히 녹을 때까지 수용액을 90 °C로 가열할 수 있다. 액체 상태의 아가로스 수용액 표면에 폴리스티렌 입자를 단층으로 균일하게 도포한 후 아가로스 수용액을 상온에서 굳혀 입자 표면의 상반만 아가로스 겔 외부에 노출되도록 고정할 수 있다. 다음으로, 양친매성 야누스 마이크로 입자를 제조하기 위해 PPGDA 고분자 용액을 이용하여 팽윤 및 광중합을 실시할 수 있다. 구체적으로, PPGDA (50 %v/v)를 디클로로메탄 용액 (50 %v/v)에 녹인 후 광 개시제인 Irgacure 2959 (0.35 %w/v)를 가교제 용액에 첨가하여 PPGDA 고분자 용액을 제조할 수 있다. 제조된 용액 1 mL를 아가로스 겔에 부분적으로 매립된 폴리스티렌 입자의 노출된 부분에 도포하였다. 고분자 용액은 폴리스티렌 입자에 매우 얇게 도포되어 흡수되었고 폴리스티렌 입자의 부피 변화를 발생시킬 수 있다. PPGDA 고분자를 합성하기 위해 고분자 용액을 UV 광경화 시스템 (Altis UV curing system, H86F-365; $\lambda=365\text{ nm}$, 18 W/cm^2)에 1분간 노출시켜 용액의 광중합을 유도하여 폴리스티렌 입자의 한쪽 면을 코팅할 수 있다. 중합 이후, 야누스 입자를 회수하기 위해 아가로스 겔을 90°C 이상으로 가열하고 원심 분리할 수 있다. 상층액을 제거하고 잔류 단량체와 남은 물질을 제거하기 위해 제작된 야누스 입자를 아이소프로판올 (Isopropanol) 용액과 탈이온수로 반복하여 세척할 수 있다. 또한 폴리스티렌 입자 표면에 화학적 반응에 의해 결합된 고분자를 제외한 고분자 잔류물을 제거하기 위해 초음파 세척을 10분간 추가로 수행할 수 있다.
- [0046] <양친매성 야누스 입자>
- [0047] 또한, 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로 상술한 방법에 따라 제조되고, 구형의 폴리스티렌 입자; 및 상기 폴리스티렌 입자의 표면 중 일부에 소수성 고분자 또는 친수성 고분자를 이용하여 형성된 도메인;을 포함하는, 양친매성 야누스 입자를 개시한다.
- [0048] 도 3은 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 양친매성 야누스 입자를 도시한 모식도이다. 상술한 대로, 본 발명의 양친매성 야누스 입자는 다양한 고분자, 즉 소수성 고분자 또는 친수성 고분자를 코팅하여 도메인을 형성할 수 있고, 상기 형성된 도메인을 통하여 마이크로 입자의 젖음성을 제어할 수 있다. 도 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시예로서 상기 폴리스티렌 입자의 표면 중 일부에 PPGDA 층을 형성할 수 있다. 상기 PPGDA 층의 경우, 폴리스티렌 표면 대비 상대적으로 소수성을 나타낼 수 있다. 이에 반해, 상기 폴리스티렌 입자의 표면 중 일부에 PNIPAm 층을 형성하게 되면, 상기 PNIPAm 층은 폴리스티렌 표면 대비 친수성을 나타낼 수 있다.
- [0049] 여기서 상기 야누스 입자에 대한 상기 도메인의 비등방성도가 0.1 내지 0.5일 수 있다. 상기 비등방성도는 L_{pol}/L_f^* 로 정의되는데, 여기서 L_{pol} 는 고분자가 중합된 반구의 수직 길이이고, L_f^* 는 고분자가 코팅된 야누스 전

체 입자의 직경을 의미한다. 피커링 에멀전에 있어서, 상기 야누스 입자 전체에 대한 비등방성도에 따라 계면배향시의 접촉각이 달라질 수 있다. 이와 관련한 보다 구체적인 내용은 하기의 {실시에 및 평가} 단락에서 보다 상세히 서술하도록 한다.

[0050] 도 4는 본 발명의 양친매성 야누스 입자의 유화 과정을 도시한 모식도이다. 도 4에 도시된 바와 같이, 본 발명의 양친매성 야누스 입자는 오일-물 계면에 안정적으로 위치하여, 안정적인 피커링 에멀전(Pickering emulsion)을 형성하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 4의 경우, oil-in-water(O/W) 형태의 피커링 에멀전만을 도시하였으나, 상기 폴리스티렌 입자의 표면에 형성된 고분자층의 종류에 따라, 본 발명의 야누스 입자는 water-in-oil(W/O) 형태의 피커링 에멀전을 나타낼 수 있다.

[0052] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 발명에서의 기재사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로 실례보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.

[0054] {실시에 및 평가}

[0055] <실시예>

[0056] 1) 입자 고정

[0057] PS 입자의 표면을 선택적으로 코팅하기에 앞서, 입자의 표면을 부분적으로 보호하기 위해 아가로스 수용액에 분산시킨 후 고정하였다.

[0058] 구체적으로, 1 mL 탈이온수에 10 mg의 아가로스 분말을 현탁하여 1 wt%의 아가로스 수용액을 제조하고 아가로스 분말이 완전히 녹을 때까지 수용액을 90 °C로 가열하였다. 액체 상태의 아가로스 수용액 표면에 폴리스티렌 입자를 단층으로 균일하게 도포한 후 아가로스 수용액을 상온에서 굳혀 입자 표면의 상반만 아가로스 겔 외부에 노출되도록 고정하였다.

[0060] 2) 입자의 팽윤 및 고분자 용액의 광중합

[0061] 양친매성 야누스 마이크로 입자를 제조하기 위해, 소수성 고분자 용액으로서 PPGDA 고분자 용액을 이용하여 팽윤 및 광중합을 실시하였다. 구체적으로, PPGDA (50 %v/v)를 디클로로메탄 용액 (50 %v/v)에 녹인 후 광 개시제인 Irgacure 2959 (0.35 %w/v)를 가교제 용액에 첨가하여 PPGDA 용액을 제조하였다.

[0062] 별도로, 친수성 고분자 용액으로서 PPGDA 대신 N-이소프로필아크릴아미드 단량체를 1 mL의 디클로로메탄 용액에 녹인 후 N, N'-메틸렌비스아크릴아마이드 (N, N'-methylenebis acrylamide, Sigma Aldrich, USA) 가교제 6 mg 및 2-하이드록시-4'-(2-하이드록시에톡시)-2-메틸프로피오페논 (2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone, Sigma Aldrich, USA) 광 개시제 6 mg를 가교제 용액에 첨가하여 PNIPAm 용액을 제조하였다.

[0063] 제조된 용액 1 mL를 아가로스 겔에 부분적으로 매립된 폴리스티렌 입자의 노출된 부분에 도포하였다. 즉, 소수성 도메인을 가지는 야누스 입자의 제조를 위해서 PPGDA 용액 1 mL를 상기 폴리스티렌 입자의 노출된 부분에 도포하였고, 친수성 도메인을 가지는 야누스 입자의 제조를 위해서 PNIPAm 용액 1 mL를 상기 폴리스티렌 입자의 노출된 부분에 도포하였다. 상기 고분자 용액은 폴리스티렌 입자에 매우 얇게 도포되어 흡수되었고 폴리스티렌 입자의 부피 변화를 발생시켰다. 상기 각 고분자를 합성하기 위해 고분자 용액을 UV 광경화 시스템 (Altis UV curing system, H86F-365; $\lambda=365$ nm, 18 W/cm²)에 1분간 노출시켜 용액의 광중합을 유도하여 폴리스티렌 입자의 한쪽 면을 코팅하였다.

[0065] 3) 야누스 입자 회수

- [0066] 중합 이후, 야누스 입자를 회수하기 위해 아가로스 겔을 90℃ 이상으로 가열하고 원심 분리하였다. 상층액을 제거하고 잔류 단량체와 남은 물질을 제거하기 위해 제작된 야누스 입자를 아이소프로판올 (Isopropanol) 용액과 탈이온수로 반복하여 세척하였다. 이는 원심분리를 이용하여 수행하였다. 또한 PS 입자 표면에 화학적 반응에 의해 결합된 고분자를 제외한 고분자 잔류물을 제거하기 위해 초음파 세척을 10분간 추가로 수행하였다.
- [0068] <평가>
- [0069] 도 5는 본 발명의 제조 과정 중의 폴리스티렌 입자의 팽윤 모습을 촬영한 현미경 사진이다. 보다 구체적으로 도 5a는 1) 입자 고정 단계에서 팽윤 전 폴리스티렌 입자의 모습을 촬영한 것이고, 도 5b는 2) 입자의 팽윤 및 폴리머 고분자 용액의 광중합 단계에서 팽윤 후 폴리스티렌 입자의 모습을 촬영한 것이다.
- [0070] 도 5를 참조하면, 상기 1) 입자 고정 단계에서 아가로스 겔에 고정된 폴리스티렌 입자를 확인할 수 있고, 2) 입자의 팽윤 및 폴리머 고분자 용액의 광중합 단계에서 고분자 용액이 도포됨에 따라, 상기 폴리스티렌 입자가 상기 고분자 용액 중 용매를 흡수함에 따라 팽윤한 모습을 확인할 수 있다. 상기 팽윤 정도는 팽윤 전 부피를 기준으로 1~3 배 증가될 수 있다.
- [0071] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조 방법에 있어서, 계면활성제 농도에 따른 아가로스 수용액의 밀도 및 표면 장력을 나타낸 그래프이다. 보다 구체적으로 도 6a는 계면활성제 농도에 따른 아가로스 수용액의 밀도를 나타내는 그래프이고, 도 6b는 계면활성제 농도에 따른 아가로스 수용액의 표면 장력을 나타내는 그래프이다.
- [0072] 도 6을 참조하면, 상기 아가로스 수용액의 밀도는 계면활성제의 농도와 무관하게 약 $1.2 \pm 0.1 \text{ g/mL}$ 로 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이에 반해 아가로스 수용액의 표면 장력은 계면활성제의 농도가 증가함에 따라, 감소하는 것을 확인할 수 있다. 보다 구체적으로, 아가로스 수용액에 계면활성제 0.2 중량%를 첨가했을 때, 아가로스 수용액의 표면 장력 γ 은 계면활성제가 첨가되지 않은 $63.2 \pm 1.6 \text{ mN/m}$ 에서 $50.4 \pm 1.3 \text{ mN/m}$ 로 20.3% 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는, 본 발명의 야누스 입자 제조 과정에 있어서, 계면활성제를 높은 농도로 첨가함에 따라, 상기 아가로스 수용액이 상기 폴리스티렌 입자를 위로 들어올리는 힘이 감소하여, 결과적으로 용액에 잠기는 폴리스티렌 입자의 부피가 증가할 수 있음을 시사한다.
- [0073] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조 과정 중의 야누스 입자를 촬영한 사진이다. 보다 구체적으로 도 7a는 아가로스 수용액에 계면활성제가 0wt%로 첨가됐을 때의 폴리스티렌 입자의 부유 정도를 촬영한 것이고, 도 7 b는 아가로스 수용액에 계면활성제가 0.1 wt%로 첨가됐을 때의 폴리스티렌 입자의 부유 정도를 촬영한 것이고, 도 7c는 아가로스 수용액에 계면활성제가 0.2 wt%로 첨가됐을 때의 폴리스티렌 입자의 부유 정도를 촬영한 것이다.
- [0074] 도 7을 참조하면, 입자 고정 과정에서 계면활성제의 양이 증가할수록 상기 아가로스 수용액의 표면장력이 낮아져, 계면에서의 입자 위치가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 즉, 상기 폴리스티렌 입자의 더 적은 표면을 외부에 노출시킴으로써 상기 폴리스티렌 입자의 표면에 소수성 고분자층 또는 친수성 고분자층이 코팅되는 영역을 제어할 수 있음을 시사한다.
- [0075] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 야누스 입자의 노출면적비에 따른 비등방성도를 나타내는 그래프이다. 보다 구체적으로 도 8a는 계면활성제 농도에 따른 폴리스티렌 입자의 노출면적비를 나타내는 그래프이고, 도 8b는 폴리스티렌 입자 노출면적비에 따른 비등방성도를 나타내는 그래프이다. 상기 비등방성도는 L_{pol}/L_f 로 정의되는데, 여기서 L_{pol} 는 고분자가 중합된 반구의 수직 길이를 의미하고, L_f 는 고분자가 코팅된 야누스 전체 입자의 직경을 의미한다.
- [0076] 도 8을 참조하면, 아가로스 수용액에 첨가되는 계면활성제의 농도를 조절할 경우, 폴리스티렌 입자의 노출면적비를 0.1 내지 0.5 범위 내에서 제어 가능함을 확인할 수 있다. 또한, 다양한 노출면적비 L_{ex}/L_f 를 갖는 고정된 입자에 고분자 용액의 광중합 반응으로 제작된 야누스 입자를 회수한 결과, 노출면적비가 작을수록 더 적은 영역이 선택적으로 코팅되었음을 확인할 수 있다.
- [0077] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 야누스 입자의 접촉각을 나타낸 그래프이다. 보다 구체적으로 도 9는 폴리스티렌 입자, PPGDA와 PNIPAm 고분자가 코팅된 표면의 물 액적 접촉각을 측정한 그래프이다.
- [0078] 도 9를 참조하면, 베어(bare)한 폴리스티렌 입자의 표면은 약 84° 의 접촉각을 나타내고, PPGDA가 코팅된 표면은 약 100° 의 접촉각을 나타내고, PNIPAm이 코팅된 표면은 약 40° 전후의 접촉각을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

수 있다. 상기 접촉각 결과를 바탕으로, PPGDA가 코팅된 표면은 상대적으로 소수성의 표면 특성이 발현되는 것으로 유추할 수 있으며, PNIPAm이 코팅된 표면은 친수성 표면 특성이 발현되는 것으로 유추할 수 있다.

[0079] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 야누스 입자를 이용한 피커링 에멀전의 모습을 촬영한 것이다. 상기 피커링 에멀전의 경우, PPGDA 또는 PNIPAm이 코팅된 야누스 입자를 이용하였으며, 상기 야누스 입자 0.1 g을 10 mL의 물에 첨가하고 상기 입자가 몇 초 동안 수화되도록 하였다. 그 후 50 μ L의 미네랄 오일 (Mineral oil, 65-75 cSt, Daejung, Korea)을 첨가한 후 혼합물을 180 rpm으로 10초 동안 혼합하였고, 이를 통해 야누스 입자는 안정화된 피커링 에멀전을 제조하였다. 도 10a 내지 c의 경우 PPGDA가 코팅된 야누스 입자를 이용하여 피커링 에멀전을 형성한 모습을 촬영한 것이고, 도 10d 내지 f의 경우 PNIPAm이 코팅된 야누스 입자를 이용하여 피커링 에멀전을 형성한 모습을 촬영한 것이다.

[0080] 도 10을 참조하면, 소수성의 PPGDA 고분자로 코팅된 면은 오일 계면과 접촉하고 상대적으로 친수성인 폴리스티렌 면은 물 계면과 접촉하여 수중유적형 피커링 에멀전 (O/W Pickering emulsion)을 안정적으로 형성함을 확인할 수 있다. 야누스 마이크로 입자 전체에 대한 비등방성도에 따라 계면배향시의 접촉각이 달라지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 10b는 비등방성도가 0.1인 PPGDA 코팅의 야누스 입자이고, 도 10c는 비등방성도가 0.5인 PPGDA 코팅의 야누스 입자를 나타내는 데, 도 10c에 도시된 피커링 에멀전에 비해 도 10b에 도시된 피커링 에멀전의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있어, 형성된 피커링 에멀전의 액적 크기는 야누스 입자의 비등방성도에 반비례하는 것을 유추할 수 있다. 에멀전 내 오일 대 물의 부피비를 유지하면서 야누스 입자의 비등방성도를 증가시킨 것은 더 작은 오일 액적을 갖는 피커링 에멀전을 생성하였으며, 결과적으로, 높은 표면 피복률(Coverage rate)에 의해 액적 응집에 대해 더 견고한 피커링 에멀전 시스템을 안정적으로 구현할 수 있는 가능성이 커지게 되는 것을 시사하는 결과이다.

[0081] 나아가, 친수성의 PNIPAm으로 코팅된 면은 물 계면과 접촉하고 상대적으로 소수성인 PS 면은 오일 계면과 접촉하여 수중유적형(O/W) 피커링 에멀전을 형성함을 확인할 수 있다. PPGDA를 사용하여 제조한 피커링 에멀전의 경우와 달리 PNIPAm을 사용하여 제조한 피커링 에멀전의 경우, 양친매성 입자 양단의 젖음성 차이에 의해 폴리스티렌 입자 부분이 반대로 오일 계면에 위치하는 것을 확인할 수 있다. PNIPAm을 포함한 피커링 에멀전은 추가로, PPGDA를 포함하는 피커링 에멀전의 경우보다 더 작은 오일 액적을 갖는 에멀전을 형성함을 확인할 수 있다. PNIPAm을 사용하여 제조한 야누스 입자의 경우, PPGDA를 사용하여 제조한 야누스 입자보다 양 끝단의 접촉각 차이가 크며 이는 입자가 안정적으로 계면에 흡착되어 유지될 수 있도록 한다. 야누스 입자의 젖음성 차이를 증가시킴으로써 에멀전 액적 응집에 대한 저항성이 증가하였으며, 결과적으로, 더 작은 오일 액적을 갖는 피커링 에멀전을 형성함을 확인할 수 있다.

[0083] 본 발명의 양친매성 야누스 입자의 제조 방법은 야누스 입자를 대량으로 생산할 수 있다.

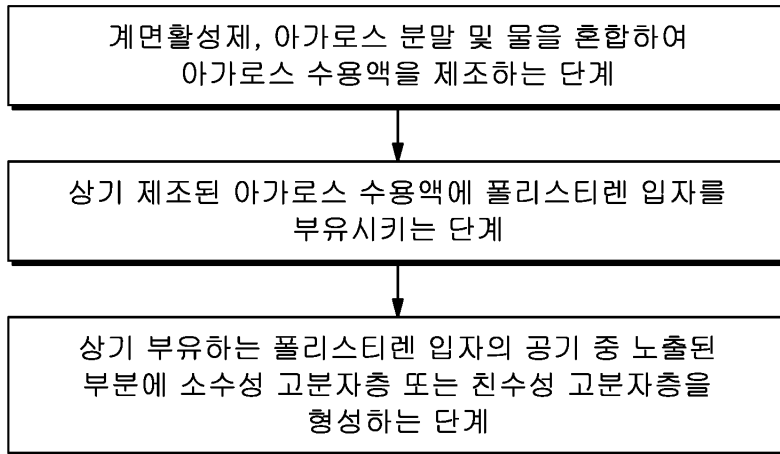
[0084] 또한, 본 발명의 양친매성 야누스 입자의 제조 방법은 목적 및 용도에 따른 다양한 야누스 입자를 제조할 수 있다.

[0085] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.

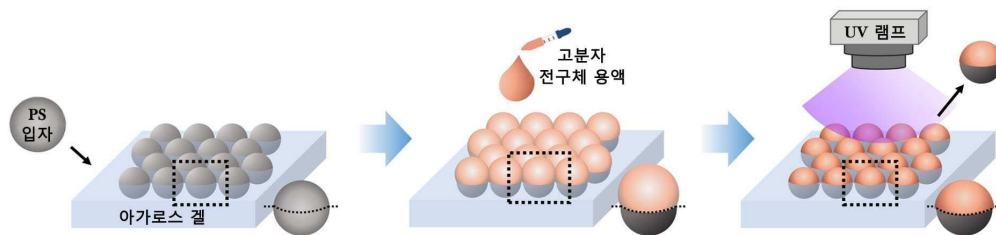
[0086] 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

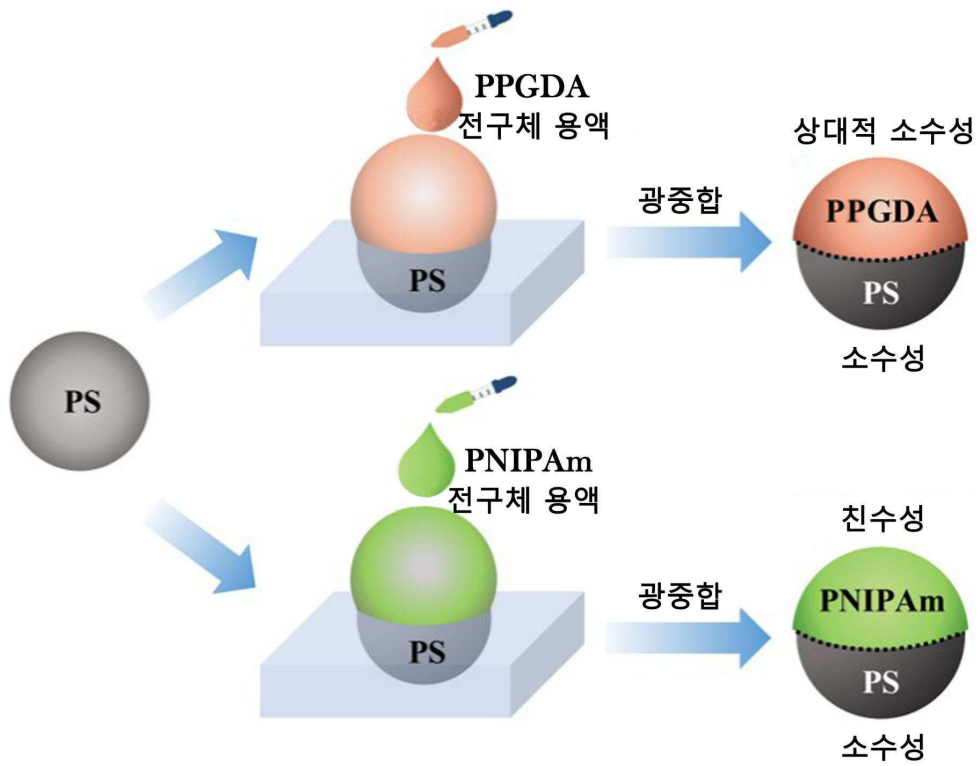
도면1



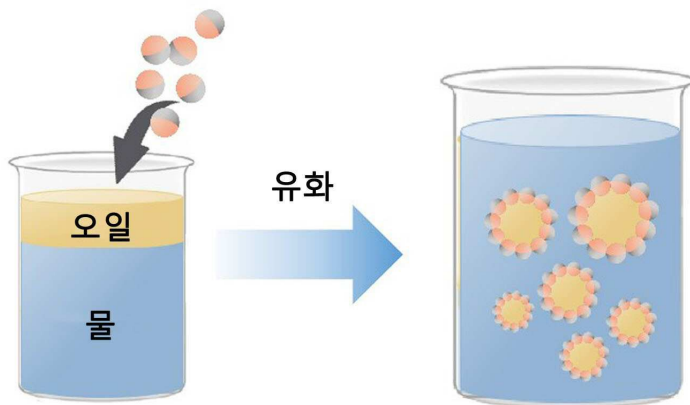
도면2



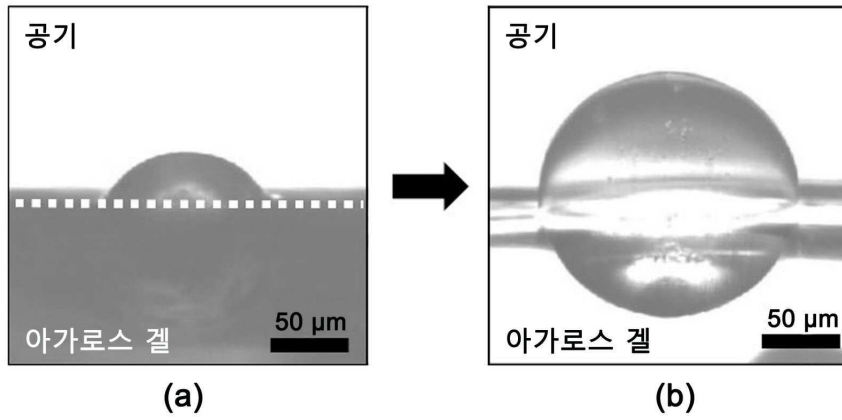
도면3



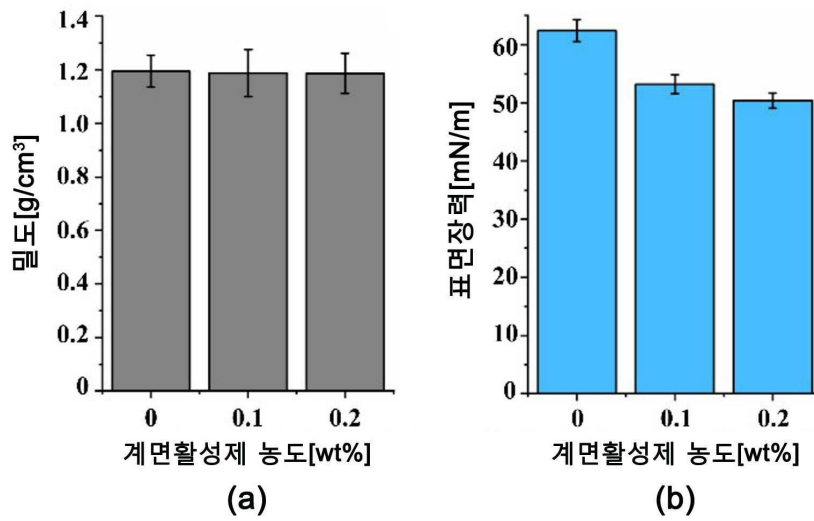
도면4



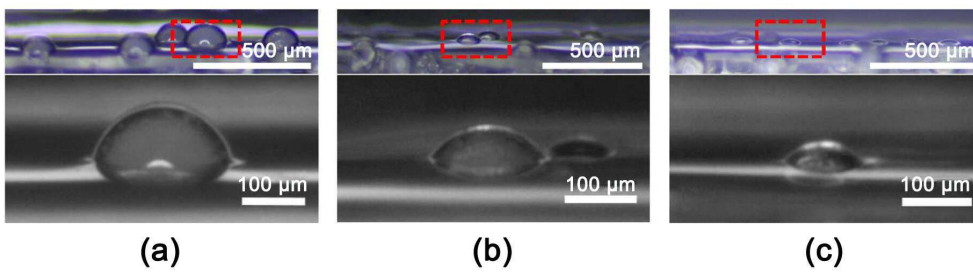
도면5



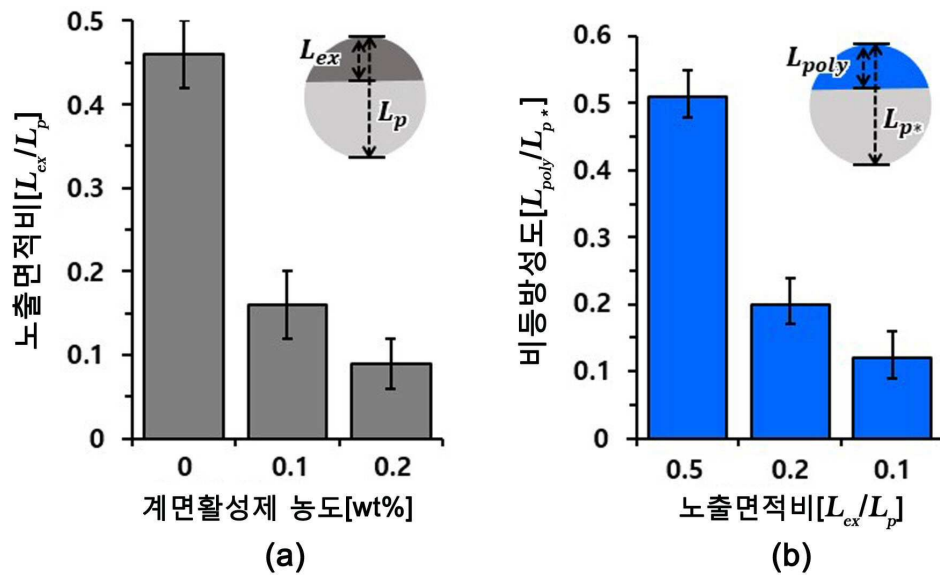
도면6



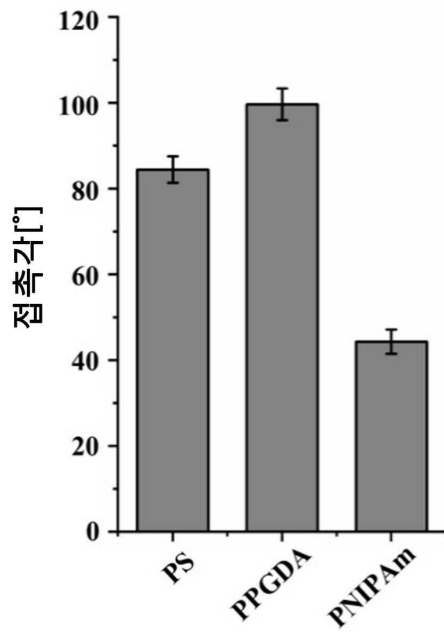
도면7



도면8



도면9



도면10

