

술폰화된 폴리에틸렌옥사이드가 그래프트된 폴리우레탄/ 폴리스티렌 IPN에 관한 연구 (I) : 합성 및 특성 조사

윤여상 · 김성철[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1999년 5월 27일 접수)

A Study on Sulfonated Poly(ethylene oxide)-Grafted Polyurethane/ Polystyrene IPN (I) : Synthesis and Characterization

Yeo Sang Yoon and Sung Chul Kim[†]

Center for Advanced Functional Polymers, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
373-1 Kusung-Dong, Yusung-Gu, Taejeon 305-701, Korea

[†]e-mail : kimsc@sorak.kaist.ac.kr

(Received May 27, 1999)

요약: PU 가교구조에 3급 아민 N-MDEA (N-methyl diethanolamine)를 사슬 연장제로 사용한 폴리우레탄 (PU)/폴리스티렌 (PS) IPN과 N-MDEA를 포함한 PEO 결사슬을 그래프팅시킨 PU/PS IPN을 합성한 다음, 폴리우레탄 가교구조에 있는 3급 아민 N-MDEA를 γ -propane sultone과 반응시켜 4급화 하여 술폰이온을 zwitterionomer 형태로 도입하여, 술폰화 PU/PS IPN과 술폰화 PEO-grafted PU/PS IPN을 합성하였다. 그리고 이들 재료의 물리적, 열적, 기계적 특성을 알아 보았다. 모든 PU/PS IPN은 친수성 PU 연속상에 소수성 PS가 분산된 미세상분리 구조를 가지고 있으며, 사슬 연장제로 사용된 N-MDEA 양의 증가, 그래프트된 PEO 결사슬의 증가에 따라 상분리 역제로 인해 각 상의 혼화성이 증가하여 소수성 분산상의 크기가 감소하였다. 그리고 ammonium sulfonation 반응에 의해 술폰 이온기가 도입되면 재료의 친수성이 상당히 증가하고 물과의 계면 에너지도 감소하였다. PU/PS IPN의 기계적 물성 또한 PU나 PS에 비하여 크게 향상되었다.

ABSTRACT: A series of interpenetrating polymer networks (IPNs) composed of hydrophilic polyurethane (PU) and hydrophobic polystyrene (PS) were prepared by a sequential polymerization. One series was prepared with varying the composition of N-MDEA (N-methyldiethanolamine) in PU network, the other with varying the amount of PEO side chains. The series of PU/PS IPN, PEO-grafted PU/PS IPN were ionized by quaternizing the tertiary amine of N-MDEA with γ -propane sultone. Their physical, thermal and mechanical properties were examined by a number of different techniques. The PU/PS IPNs all exhibited microphase separated structures with dispersed PS domains in the continuous PU matrix. The PS domain size decreased with increasing the amount of N-MDEA in PU and increasing the amount of PEO side chains in PU. PU/PS IPNs exhibited two transition temperatures, each corresponding to the component polymers due to the phase separated structure. Sulfonated PU/PS IPNs with ionic sulfonate group were more hydrophilic than the corresponding nonionized materials. PU/PS IPNs showed excellent mechanical properties compared to PU and PS homopolymers.

Keywords: interpenetrating polymer networks, phase separated structure, ammonium sulfonation, sulfonated PEO.

서 론

고분자 재료는 인공장기 및 의료용 관련재료로 많이 이용되고 있으며 최근에는 보다 다양하고 개선된 기능을 부여하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 의료용 고분자 재료는 뛰어난 생체적합성과 혈액적합성을 가지고 있어야 한다. 혈액적합성 고분자 재료를 만들기 위해 여러 가지 분자 설계가 도입되어 혈액 적합성 고분자 재료의 합성 연구가 진행되어 왔다. 대표적인 혈액적합성 고분자 재료에는 친수성-소수성 미세상분리 구조를 갖는 고분자 재료,¹⁻⁴ 술폰기를 갖는 이온성 고분자 재료,⁵⁻¹⁰ 친수성의 유동성이 큰 폴리에틸렌옥사이드(PEO)가 grafting된 고분자 재료,¹¹⁻¹³ 고분자 표면에 헤파린(항응고제) 등과 같은 생리활성제를 도입한 재료^{14,15} 등 많은 연구가 진행되어 왔다.

IPN은 두가지 이상의 가교 고분자가 화학적인 결합 없이 서로 물리적으로 얹혀있는 가교 고분자 블렌드로서,¹⁶ 조성고분자간 그물구조의 얹힘으로 인하여 보통의 블렌드에 비하여 상분리가 억제되고 상호침투의 증가로 기계적 강도를 높일 수 있다. 또한 IPN은 두 조성고분자의 상용성, 가교밀도, 합성온도, 합성압력 등의 상분리 조절인자의 변화에 따라 상분리 정도를 조절하여 물품로지를 조절할 수 있다.¹⁷⁻²⁰ 친수성의 폴리우레탄(PU)과 소수성의 폴리스티렌(PS)을 조성고분자로 하는 PU/PS IPN은 친수-소수성 미세상분리 구조에 의해 혈소판의 활성화를 막아주어 혈액적합성을 갖는 것으로 보고되었다.²¹⁻²³ 그러나 현재 고분자재료의 혈액적합성을 향상시키기 위한 많은 연구가 되고 있지만 생체재료의 표면성질과 그로 인한 혈전형성과의 상관관계가 완전히 밝혀지지 않았기 때문에 그 결과는 아직 미흡한 실정이다. 따라서 강한 항응혈성 물질과 인공 재료의 결합이나 또는 여러 혈액적합성을 향상시키는 요소의 조합은 고분자 재료의 혈액적합성을 향상시킬 수 있는 방법이 될 수 있다. 친수-소수성 미세상분리 구조로 인해 혈액적합성을 갖는 PU/PS IPN에 혈소판과의 전기적인 반발력과 혈액응고 인자의 활성화를 억제시키는 등 항응혈 효과를 갖는 술폰기의 도입과 유동성의 PEO 결사슬 도입으로 steric 반발에 의한 혈소판의 점착을 막아주는 각 요소들의 상승 작용에 의해 크게 향상된 혈액적

합성을 갖는 개질된 PU/PS IPN을 얻을 수 있었다.

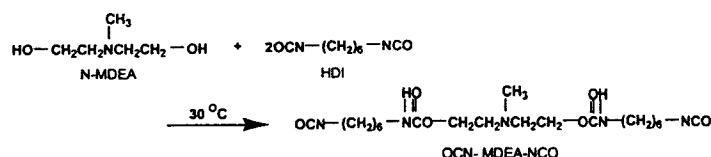
본 연구에서는 친수성-소수성 미세상분리 구조를 갖는 PU/PS IPN의 PU 부분을 개질하여 혈액적합성 고분자 재료로의 응용 가능성을 살펴보았다. PU network에 3급 아민 N-MDEA를 사슬 연장제로 도입한 PU/PS IPN과 N-MDEA를 포함하는 PEO 결사슬을 그래프팅시킨 PU/PS IPN을 합성한 다음, PU의 3급 아민 N-MDEA를 γ -propane sultone과 반응시켜 4급화시켜 술폰 이온을 zwitterionomer 형태로 도입하여, PU 가교구조에 술폰기를 갖는 술폰화 PU/PS IPN과 PEO 결사슬의 PU network쪽에 술폰기가 있는 술폰화 PEO-grafted PU/PS IPN을 합성하였다. 그리고 이들의 물리적, 열적, 기계적 특성을 알아 보았다.

실 험

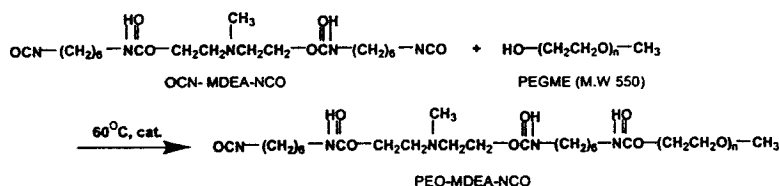
재 료. Poly(ethylene glycol) (PEG, MW=600, Junsei), poly(ethylene glycol)methylether (PEGME, MW=550, Aldrich), 가교제인 trimethylolpropane (TMP, Acros), 사슬 연장제인 N-methyldiethanolamine (N-MDEA, Acros), 1,4-butanediol (BD, Junsei) 등은 모두 합성 전 60 °C, 12시간 동안 진공 하에서 수분을 제거한 후 사용하였다. 스티렌 단량체(SM)는 일반적인 방법으로²⁴ 정제하여 사용하였고 hexamethylene diisocyanate (HDI), divinylbenzene (DVB), benzoin, γ -propane sultone, dibutyltin dilaurate (T-12, Tokyo Kasei)는 더 이상의 정제 없이 사용하였다.

합 성. 이소시아네이트(NCO) 말단기를 갖는 PU 프리폴리머는 HDI가 들어있는 플라스크에 분액누드를 이용하여 0.05 wt% dibutyltin-dilaurate (T-12) 촉매가 첨가된 PEG (M.W.600)를 한 방울씩 떨어뜨리며 60 °C, 질소 분위기 하에서 합성하였다.^{21,23} 반응의 종결은 di-n-butylamine (DBA) 적정법에²⁵ 의하여 확인하였다. PEO 결사슬을 사슬 연장제의 형태로 PU 가교구조에 그래프팅시키기 위해 PEO 결사슬(PEO-MDEA-TMP)을 합성하였다. 반응식은 Fig. 1에 나타내었다. 우선 HDI가 들어있는 플라스크에 N-MDEA를 한 방울씩 떨어뜨리면서 반응시켜 이소시아네이트(NCO) 말단기를 갖는 아민(OCN-

(a)



(b)



(c)

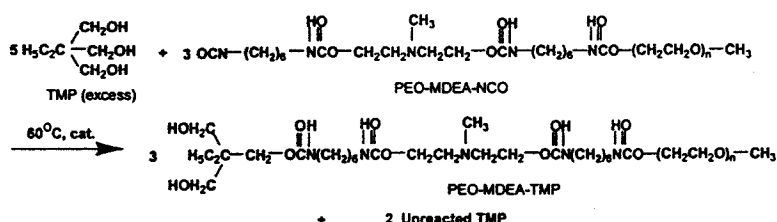


Figure 1. The synthetic schemes of PEO side chain(PEO-MDEA-TMP). (a) OCN-MDEA-NCO, (b) PEO-MDEA-NCO, and (c) PEO-MDEA-TMP.

MDEA-NCO)을 합성하였다. 반응 온도는 수조에서 냉각하며 30 °C, 질소 분위기 하에서 합성하였다. 또, OCN-MDEA-NCO에 PEGME (M.W.550)를 한 방울씩 떨어뜨리면서 반응시켜 PEGME-MDEA-NCO를 합성하고, 다시 과량의 TMP에 PEGME-MDEA-NCO를 한 방울씩 떨어뜨리면서 반응시켜 PEO-MDEA-TMP를 합성하였다. 반응하고 남은 TMP는 PU 가교구조의 가교제로 작용한다. 반응은 ¹H-NMR (Bruker AM300), di-n-butylamine 적정법을 이용해 확인했으며, GPC (Waters, 1 mL/min THF)를 통해 합성한 PEO 결사슬의 polydispersity를 알아보았다.

PU/PS IPN의 합성은 PU 가교구조의 사슬 연장제인 BD와 N-MDEA의 양을 조절하여 N-MDEA의 양을 증가시킨 IPN과 BD와 PEO-MDEA-TMP의 양을 조절하여 PEO 결사슬의 양을 증가시킨

IPN-g를 합성하였다. 합성과정은 PU 프리폴리머, 사슬 연장제, TMP, SM, DVB과 벤조인을 Table 1과 같은 조성으로 혼합하여 수분을 제거하고 유리판에 casting한 후, 60 °C에서 5시간 반응시켜 PU 가교구조를 먼저 형성시킨 후에, UV 중합기($\lambda_{\text{max}}=350 \text{ nm}$)에서 48시간 동안 -25 °C에서 반응시켜 PS 가교구조를 형성시켰다. 그 후 20 °C에서 5시간 동안 UV를 조사시키며 PS 가교구조 후경화, 100 °C에서 3시간 동안 PU 가교구조 후경화시켜 PU/PS IPN을 합성하였다.

합성한 PU/PS IPN 필름을 γ -propane sultone 0.01 N DMF 용액 300 mL에 넣어 60 °C에서 12시간 동안 교반하면서 반응시켜, PU 가교구조의 3급 아민 N-MDEA를 γ -propane sultone과 반응시켜 Fig. 2과 같이 4급화시키는 ammonium sulfonation 반응을 통해 술포기를 zwitterionomer 형태로 도입

Table 1. The Component Ratio of UP/PS IPN

	prepolymer (mole)	chain extender		TMP	PU/PS wt%	N-MDEA wt% in PU	sample name
		MDEA	B.D				
PU	6	-	3	2	50/50	0	IPN0
	6	1.5	1.5	2	50/50	2.9	IPN3
	6	3	-	2	50/50	5.7	IPN6
	prepolymer	chain extender		TMP	PU/PS wt%	PEOSide chain wt% in PU	sample name
		PEOSide chain	B.D				
PU-g	6	-	3	2	50/50	0	IPN0
	6	1.5	1.5	2	55/45	20.0	IPN-g20
	6	3	-	2	60/40	33.3	IPN-g33
PS	styrene monomer			D.V.B	benzoin		
	38.7			1	1 wt% of S.M		

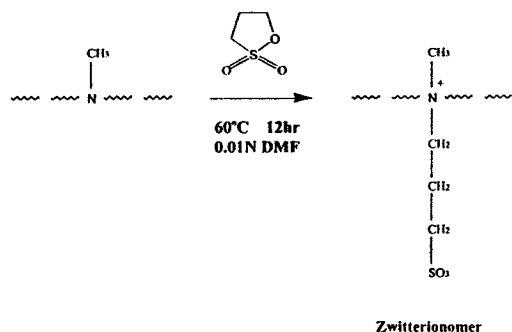


Figure 2. Ammonium sulfonation reaction.

하여, 술폰화 PU/PS IPN과 술폰화 PEO-grafted PU/PS IPN을 합성하였다. 반응 후, 팽윤된 미 반응 물을 제거하기 위하여 DMF와 메탄올 50/50, 20/80, 100% 용액에 각각 차례로 추출한 후, 상온에서 3일간 진공 건조하였다. Ammonium sulfonation 반응 정도는 미반응 3급 아민 N-MDEA를 0.1 N HCl과 반응시킨 후, 0.1 N di-n-butylamine으로 반응하고 남은 HCl을 적정하여 4급화 정도를 확인하였다. 또한 ATR-FTIR (Bruker)로 KRS-5 crystal에 재료를 장착하여 45° 입사각으로 표면의 술폰기를 확인하였다. 재료의 표시는 Table 1과 같고 술폰화된 PU/PS IPN은 IPN 6-SO₃⁻, IPN-g33-SO₃⁻와 같이 끝에 SO₃⁻를 붙여 표시했다.

물폴로지 관찰. 재료의 파단면 물폴로지를 Phillips 535M scanning electron microscopy (SEM)으로 관찰하였다. 시료는 액체 질소에서 약 10분간 급냉

후 파단하여 금으로 코팅한 후 표면을 촬영하였다.

동적 기계적 특성. 재료의 동적 기계적 특성은 Rheometric Scientific의 dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA IV)를 사용하여 -90 °C에서 180 °C까지 3 °C/min 속도로 승온시키며 인장/압축 모드에서 측정하였다. 크기 1×10×25 mm의 시편을 사용했다.

재료의 친수성 정도. 재료의 친수성 정도를 알아보기 위하여 25 °C의 증류수에서 48시간 동안 완전히 팽윤시킨 상태에서 물에 대한 팽윤비를 다음과 같은 방법으로 구하였다.

$$\text{팽윤비} = (W_s - W_d)/W_d$$

(W_s: 팽윤된 시편 중량, W_d: 건조 시편 중량)

또한 수화시킨 다음 물과 재료의 계면에서 공기와 n-octane의 접촉각을 각각 Rame-Hart contact angle goniometer로 측정하여, harmonic mean eqn.을 이용해 계면 에너지를 구하였다.^{26,27}

기계적 물성. 재료의 기계적 물성은 Instron 인장 시험기 모델 4202로 상온에서 10 mm/min 인장속도로 측정하여 인장탄성률, 인장강도, 신율을 측정하였다. 시편은 ASTM D 638 (Type V)에 의거하여 덤벨 형태로 제조하였다.

결과 및 고찰

합 성. PEO 겔사슬을 도입하기 위해 사슬 연장제로 사용된 PEO-MDEA-TMP의 합성을 di-n-butylamine 적정, ¹H-NMR을 이용해 살펴보았다. Fig. 3에서 보는 것과 같이 반응은 정량대로 이루어졌고, GPC 분석 결과 PEO 겔사슬인 PEO-MDEA-TMP는 PDI가 1.1로 거의 monodisperse했다.

Ammonium sulfonation 반응 정도를 실험에서 언급한 방법으로 적정한 결과 PU 가교구조의 N-MDEA는 모두 γ-propane sultone과 반응하여 zwitterionomer형태로 존재한다는 것을 확인하였고, Fig. 4의 ATR-FTIR spectra에서 보는 바와 같이 -SO₃ group의 S=O symmetric stretch에 의한 파

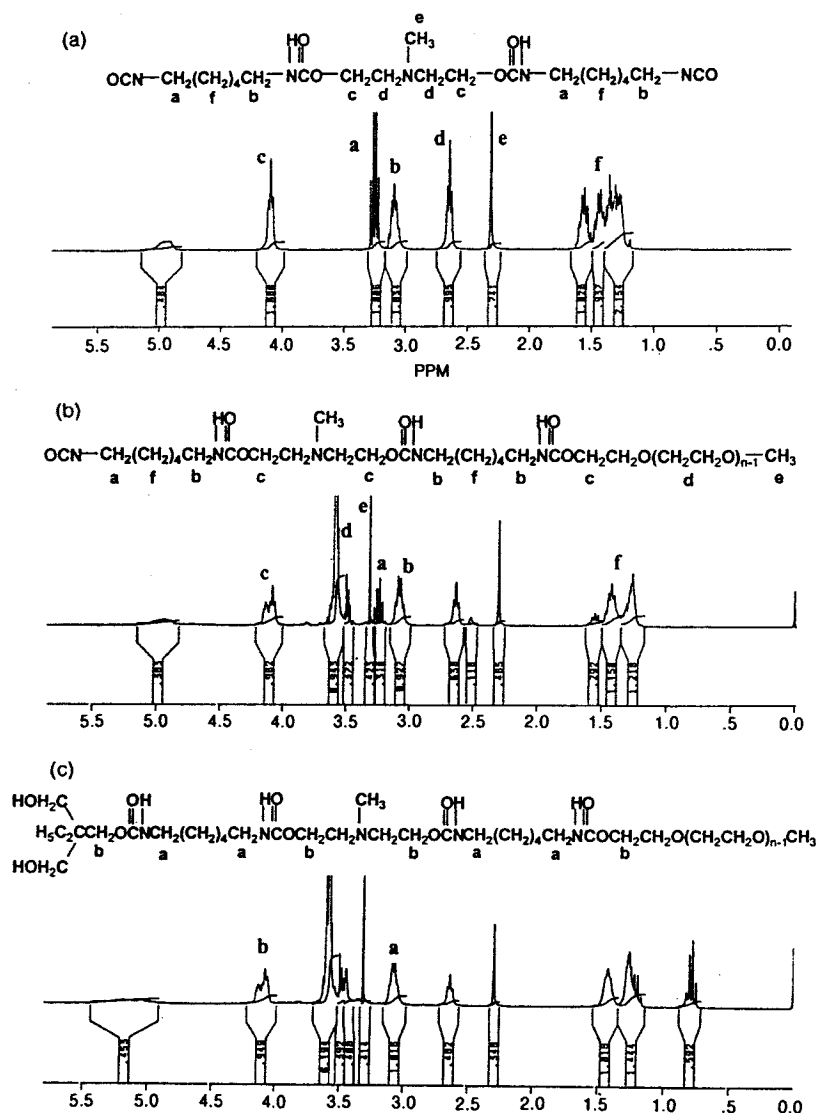
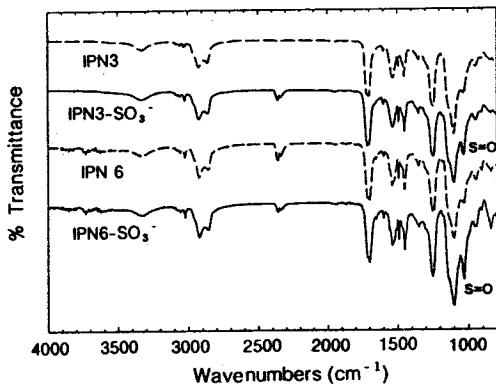


Figure 3. ^1H -NMR spectra of each step product in the synthesis of PEO side chain. (a) OCN-MDEA-NCO, (b) PEO-MDEA-NCO, and (c) PEO-MDEA-TMP.

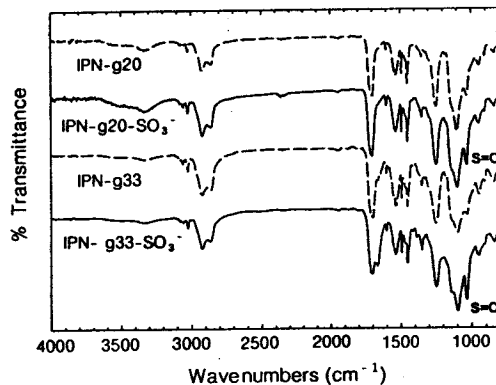
크가 1050 cm^{-1} 에서 나타났다.

파단면의 물폴로지. 합성한 IPN은 Fig. 5와 Fig. 6에서 보는 바와 같이 친수성의 PU-rich phase가 연속상을 이루고 PS-rich phase가 분산상을 이루는 미세상분리 구조를 나타냈다. Fig. 5에 사슬 연장제인 BD과 N-MDEA의 양을 조절하여 N-MDEA 양을 증가시킨 PU/PS IPN (IPN series)의 파단면 SEM 사진을 나타내었다. N-MDEA의 양이 증가할

수록 소수성 PS-rich 분산상의 크기가 N-MDEA가 없는 IPN0의 경우 평균 지름이 $95 \pm 30\text{ nm}$ 에서 N-MDEA가 PU조성 중 2.9 wt%인 IPN3의 경우 $73 \pm 26\text{ nm}$, N-MDEA가 5.7 wt%인 IPN6의 경우 $57 \pm 20\text{ nm}$ 로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 PU network의 N-MDEA양이 증가할수록 PU network의 PS에 대한 상용성이 향상되어 각 상의 혼화성이 증가되므로서 PS-rich 분산상의 크기가 감소하는 경



(a)

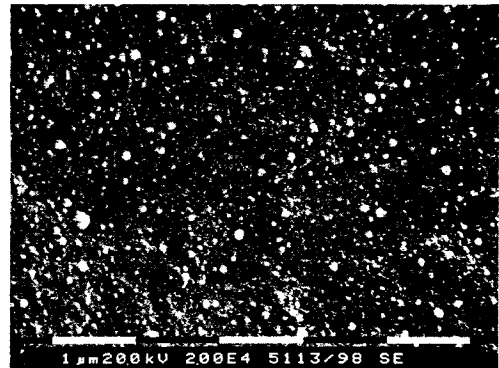


(b)

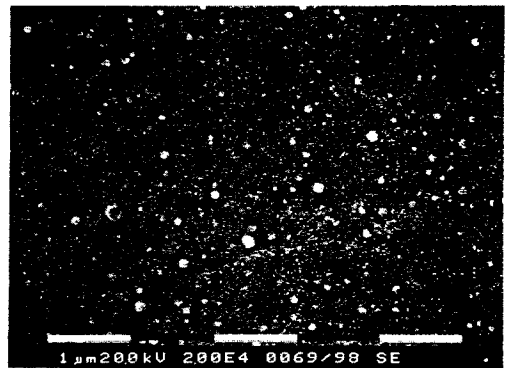
Figure 4. ATR-FTIR spectra of PU/PS IPNs. (a) sulfonated PU/PS IPN and (b) sulfonated PEO-grafted PU/PS IPN.

향을 나타내는 것이라 생각된다. 실제로 PU와 PS와의 상용성을 알아보기 위하여 PU 단일중합체의 스티렌 단량체에 대한 팽윤비를 측정해 보았다. 스티렌과 PS의 용해도 파라메타가 18.6, 18.5 MPa^{1/2}으로 거의 같기 때문에 스티렌에 대한 상용성이 증가하면 PS에 대한 상용성도 증가한다고 볼 수 있다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 N-MDEA의 양이 증가할수록 팽윤비가 증가하는 것을 알 수 있다. 즉 N-MDEA의 양이 증가할수록 PU와 PS의 상용성이 증가한다고 볼 수 있다. 그리고 술평화 반응에 의해서 물풀리지 변화는 없었다.

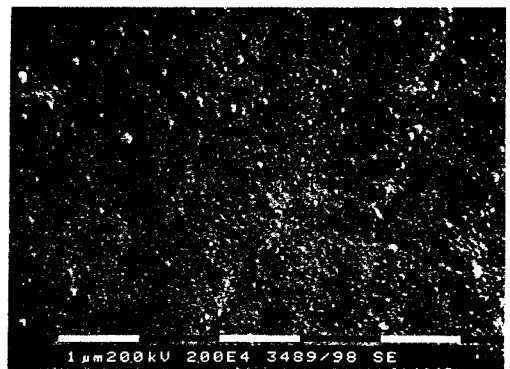
Fig. 7에 사슬 연장제인 BD과 PEO 결사슬의 양을 조절하여 grafting 양을 증가시킨 PU/PS IPN



(a)



(b)



(c)

Figure 5. Morphology of the fractured surfaces of the PU/PS IPNs with varying N-MDEA composition of PU. (a) IPN0, (b) IPN3, and (c) IPN6.

(IPN-g series)의 파단면 SEM 사진을 나타내었다. 결사슬의 양이 증가할수록 소수성 PS-rich 분산상의 크기는 PEO 결사슬이 없는 IPN0의 경우 평균지름

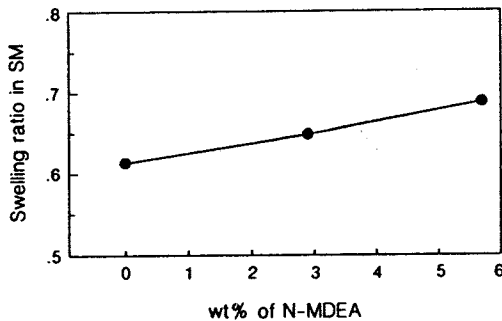
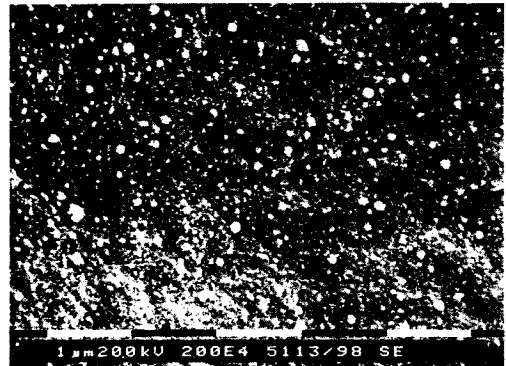


Figure 6. Swelling ratio of PU with varying N-MDEA composition in styrene monomer.

이 95 ± 30 nm에서 PEO 결사슬이 PU조성 중 20 wt%인 IPN-g20의 경우 76 ± 24 nm, PEO 결사슬이 33.3 wt%인 IPN-g33의 경우 65 ± 15 nm로 감소하였다. 이는 PU 가교구조에 결사슬의 양이 증가할수록 PS의 중합 반응시 PS 고분자 사슬의 운동성이 떨어지게 된다. 따라서 상분리 속도가 감소하게 되어 각 상의 혼화성 증가로 인해 소수성 PS-rich 분산상의 크기도 감소하는 것이라 생각된다. 그리고 grafting될수록 PU의 양이 많아지기 때문에 PU양도 영향을 미칠 수 있을 것이라 생각된다. 이러한 재료의 특성은 다음의 DMTA 실험을 통해 확인할 수 있었다.

동적 기계적 특성. DMTA를 이용하여 저장 탄성률 (storage modulus; E'), 손실 탄성률 (loss modulus; E''), $\tan \delta$ 의 거동을 측정하여 유리전이 현상, 상분리의 진행 정도 등 특성을 알아 보았다.

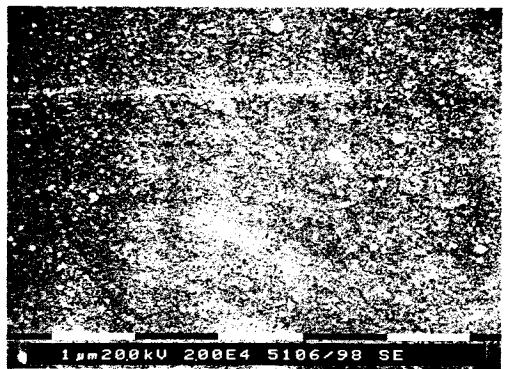
Fig. 8에 IPN series의 동적 기계적 특성을 나타냈다. PU 가교구조 내의 N-MDEA의 양이 증가할수록 PU와 PS의 상용성이 증가하여 상분리가 억제되고 PU와 PS의 혼화성이 증가하게 된다. 따라서 $\tan \delta$ 의 경우 낮은 온도의 PU-rich 상과 높은 온도의 PS-rich 상 두개의 피크가 안쪽으로 모여서 완만해지는 것을 알 수 있다. 분산상인 PS-rich 상은 PU와의 intermixing이 증가하게 되고 부피분율은 감소하게 된다. 따라서 PS-rich 상쪽의 피크가 점점 완만해지면서 작아지는 것을 알 수 있다. 연속상을 이루는 PU-rich 상쪽에서도 PS와 intermixing이 증가하게 되어 부피분율이 증가하게 된다. 따라서 PS-rich phase쪽 보다 경향성은 작지만 피크가 완만해



(a)



(b)



(c)

Figure 7. Morphology of the fractured surfaces of the PEO-grafted PU/PS IPNs with varying the amount of grafted PEO side chain in PU. (a) IPN0, (b) IPN-g20, and (c) IPN-g33.

지면서 커지는 경향을 보이고 있다. E'' 의 경우도 마찬가지 경향을 보이고 있다.

Fig. 9에 IPN-g series의 동적 기계적 특성을 나

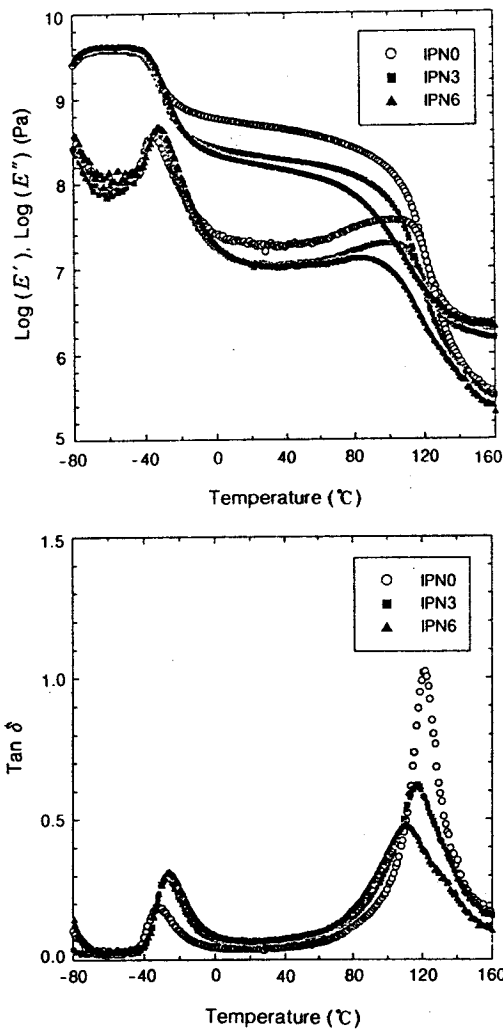


Figure 8. Dynamic mechanical behaviors of the PU/PS IPNs with varying N-MDEA composition of PU.

타냈다. PEO 결사슬의 양이 증가할수록 상분리가 억제되고 PU와 PS의 혼화성이 증가하게 된다. 따라서 앞에서 언급한 경향성들이 나타나게 된다. 또한 PEO 결사슬의 양이 증가할수록 PU의 PS에 대한 상대적인 양이 50, 55, 60%로 증가하기 때문에 PU-rich 상의 부피분율은 증가하고 PS-rich 상의 부피분율은 감소하게 된다. 따라서 $\tan\delta$ 의 경우 PU-rich 상의 피크는 점점 커지고 PS-rich 상의 피크는 감소하며 완만해지는 경향이 더 크게 나타나게 된다.

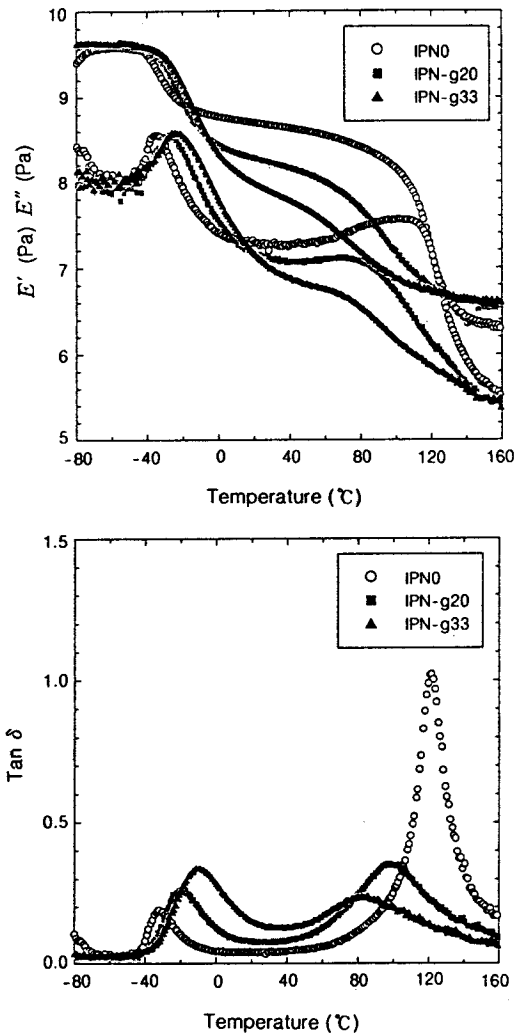


Figure 9. Dynamic mechanical behaviors of the PEO-grafted PU/PS IPNs with varying the amount of grafted PEO side chain of PU.

재료의 친수성 정도. Table 2에 PU/PS IPN의 물에서의 팽윤비와 수중 접촉각 측정을 통해 구한 물과의 계면 에너지를 나타내었다.

IPN series의 경우 N-MDEA 함량이 증가할수록 재료의 친수성이 증가하여 팽윤비는 증가하고 계면 에너지는 낮아졌다. IPN-g series에서도 유동성을 갖는 PEO 결사슬의 양이 증가할수록 친수성이 증가하였다. 수화된 상태에서 표면에 친수성 PEO 사슬이 계면 쪽으로 이동되어, 표면의 친수성이 증가하여

Table 2. Swelling Ratio of PU/PS IPN in Water and Interfacial Energy between Water and PU/PS IPN Surfaces

sample	swelling ratio	water-octane-surface (deg.)	water-air-surface (deg.)	γ_{sw} (dyne/cm)
IPN0	0.246	68.2±3.25	64.7±2.94	9.28
IPN3	0.350	63.7±5.25	60.3±3.74	7.45
IPN3-SO ₃ ⁻	0.412	61.9±2.55	58.5±4.09	6.75
IPN6	0.383	62.2±4.12	59.1±2.93	6.96
IPN6-SO ₃ ⁻	0.597	58.3±4.87	54.1±1.74	5.30
IPN0	0.246	68.2±3.25	64.7±2.94	9.28
IPN-g20	0.334	61.9±3.03	59.1±2.24	6.92
IPN-g20-SO ₃ ⁻	0.440	59.9±3.24	55.5±2.35	5.98
IPN-g33	0.356	60.6±2.89	57.8±1.02	6.45
IPN-g33-SO ₃ ⁻	0.588	55.5±1.78	51.7±3.25	4.48

Table 3. The Mechanical Properties of PS and PU

sample	tensile modulus (MPa)	tensile strength (MPa)	elongation at break (%)
PS	625.8±23.0	67.5±0.23	15.3± 8.8
PU0	2.14±0.09	2.30±0.23	142.0± 8.8
PU3	1.72±0.05	2.04±0.02	157.0± 2.4
PU6	1.54±0.02	1.78±0.07	162.5± 5.6
PU0	2.14±0.09	2.30±0.23	142.0± 8.8
PU-g20	1.36±0.05	1.67±0.04	135.0± 8.9
PU-g33	1.26±0.03	1.41±0.15	126.6±11.2

계면 에너지가 낮아지는 것으로 생각된다. Ammonium sulfonation반응에 의해 형성된 술폰화 PU/PS IPN과 술폰화 PEO-grafted PU/PS IPN의 팽윤비는 술폰화 반응 전보다 크게 증가하게 된다. Zwitterionomer 형태로 존재하는 술폰 이온 때문에 이온 강도가 크게 증가하여 팽윤비가 증가한 것이다. 그리고 표면의 친수성 또한 증가하여 계면 에너지도 감소한다.

기계적 물성. Table 3과 Table 4에 PS, PU, PU/PS IPN의 인장 탄성률, 인장 강도, 신율을 나타내었다. PS의 경우 인장 탄성률과 인장 강도는 매우 뛰어나지만 신율이 15% 정도로 매우 취약하고 PU는 기계적 물성이 뛰어나지 못하다. 그러나 PU/PS IPN은 매우 뛰어난 기계적 물성을 보이고 있다. 인장 탄성률과 인장 강도, 신율면에서 모두 상당한 물성 향상을 보이고 있다. N-MDEA의 양이 증가할수록 PU/PS IPN의 인장 탄성률과 인장 강도는 감소

Table 4. The Mechanical Properties of PU/PS IPNs

sample	tensile modulus (MPa)	tensile strength (MPa)	elongation at break (%)
IPN0	46.5±4.4	32.5±3.5	727.0±6.5
IPN3	32.3±3.0	24.2±0.6	910.0±25.6
IPN6	28.4±2.3	21.9±2.1	981.0±19.7
IPN0	46.5±4.4	32.5±3.5	727.0±6.5
IPN-g20	24.7±0.9	26.4±4.2	860.7±61.5
IPN-g33	20.1±1.7	21.1±0.1	810.0±28.2

하고 신율은 증가하는 결과를 나타냈다. PEO 결사슬 양이 증가할수록 연속상을 이루는 PU network의 $\bar{M}_c$ 가 증가하여 자유 부피가 증가하고, 또한 PU의 양이 증가하기 때문에 인장 탄성률과 인장 강도는 감소하고 신율은 증가하는 결과를 나타냈다.

결론

본 연구에서는 PU 가교구조의 사슬 연장체인 N-MDEA의 양을 증가시킨 PU/PS IPN과 PEO 결사슬의 양을 증가시킨 PU/PS IPN을 합성한 다음, PU의 3급 아민 N-MDEA를 γ -propane sultone과 반응시켜 4급화하여 술폰 이온을 zwitterionomer 형태로 도입하여 술폰화 PU/PS IPN과 술폰화 PEO-grafted PU/PS IPN을 합성하였다.

합성한 모든 PU/PS IPN은 SEM으로 관찰한 결과 친수성 PU 연속상에 평균지름 95-57 nm의 소수성 PS가 분산된 미세상분리 구조를 가지고 있으며, PU 가교구조의 사슬 연장체인 N-MDEA양 증가, PU 가교구조에 그래프트된 PEO 결사슬의 증가에 따라 상분리 역제로 인해 각 상의 혼화성이 증가하여 소수성 분산상의 크기가 감소하였다. DMTA 실험을 통해서 이를 확인할 수 있었다. 그리고 ammonium sulfonation반응에 의해 술폰 이온이 도입되면 재료의 친수성이 상당히 증가하고 물과의 계면 에너지도 감소하였다. PU/PS IPN의 인장 탄성률과 인장 강도, 신율 또한 PU나 PS에 비하여 크게 향상되어 뛰어난 기계적 특성을 나타냈다. 위 결과에서 보듯이 친수-소수성 미세상분리 구조, 술폰화된 PEO 결사슬의 상승작용에 의해 혈액적합성 고분자 재료로의 응용이 가능할 것이다.

참 고 문 헌

1. T. Okano, M. Uruno, M. Shimada, I. Shinohara, K. Kataoka, and Y. Sakurai, *J. Biomed. Mater. Res.*, **20**, 1035 (1986).
2. M. Shimada, M. Miyahara, H. Tahara, I. Shinohara, and T. Okano, *Polym. J.*, **15**, 649 (1983).
3. T. Okano, M. Shimada, T. Aoyagi, I. Shinogara, K. Kataoka, K. Abe, and Y. Sakurai, *J. Biomed. Mater. Res.*, **20**, 26 (1986).
4. T. Okano, T. Akaike, Y. Sakurai, K. Kataoka, and T. Tsuruta, *J. Biomed. Mater. Res.*, **15**, 393 (1981).
5. M. D. Lelah, J. A. Pierce, L. K. Lambrecht, and S. L. Cooper, *J. Colloid Interface Sci.*, **104**, 422 (1985).
6. T. G. Grasel and S. L. Cooper, *J. Biomed. Mater. Res.*, **23**, 311 (1989).
7. M. D. Lelah, T. G. Grasel, and S. L. Cooper, *J. Biomed. Mater. Res.*, **20**, 433 (1986).
8. D. K. Han, S. Y. Jeong, K. D. Ahn, Y. H. Kim, and B. G. Min, *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.*, **4**, 579 (1993).
9. J. Jozefonwicz and M. Jozefowicz, *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.*, **1**, 147 (1990).
10. D. K. Han, K. D. Park, S. Y. Jeong, Y. H. Kim, U. Y. Kim, and B. G. Min, *J. Biomed. Mater. Res.*, **27**, 1063 (1993).
11. Y. Mori and S. Nagaoka, *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs.*, **28**, 459 (1982).
12. D. Knoll and J. Hermans, *J. Biol. Chem.*, **258**, 5710 (1983).
13. S. W. Shalaby, A. S. Hoffman, B. D. Ratner, and T. A. Horbett, "Polymer as Biomaterials", p. 361, Plenum Press, New York, 1984.
14. K. D. Park, T. Okano, C. Nojiri, and S. W. Kim, *J. Biomed. Mater. Res.*, **22**, 977 (1988).
15. D. K. Han, S. Y. Jeong, and Y. H. Kim, *J. Biomed. Mater. Res.: Appl. Biomater.*, **23**(A2), 211 (1989).
16. L. H. Sperling, "Interpenetrating Polymer Networks: Related Materials", Plenum Press, New York, 1981.
17. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **17**, 2193 (1984).
18. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **17**, 2222 (1984).
19. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **18**, 2173 (1985).
20. J. H. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **19**, 644 (1986).
21. Y. C. Shin, D. K. Han, Y. H. Kim, and S. C. Kim, *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.*, **6**, 195 (1994).
22. Y. C. Shin, D. K. Han, Y. H. Kim, and S. C. Kim, *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.*, **6**, 281 (1994).
23. H. W. Rho, M. J. Song, D. K. Han, D. S. Lee, J. H. Ahn, and S. C. Kim, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, accepted.
24. D. D. Perrin and D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd ed., Pergamon Press, New York, 1980.
25. D. J. David, "Analytical Chemistry of the Polyurethanes", Wiley Interscience, New York, 1969.
26. W. C. Hamilton, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 2 (1972).
27. J. D. Andrade and D. E. Gregoris, *J. Colloid Interface Sci.*, **72**, 3 (1979).