Polyurethane Nano/Microcapsule의 제조와 성질

박수민, 김혜인, 전숙경

부산대학교 응용화학공학부 섬유공학과

1. 서론

마이크로캡슐은 특수 기능성의 심물질이 평균직경 수㎛의 미소한 고분자막으로 둘러싸여 있는 담체를 말한다. 이러한 마이크로캡슐의 주요한 기능은 크게 두가지로 나뉘는데, 심물질을 외부환경으로부터 보호하는 것과 심물질을 외부환경으로 방출하는 속도를 조절하는 것이다. 벽막은 기능성물질의 투과에 있어 장애로 작용하기 때문에, 외부로부터의 산소, 유기화합물, 증기 등의 유입속도가 매우 작게 되고, 또한 외부환경으로부터 심물질 용출용으로 투입된 용매쪽으로 용출되는 기능성 심물질 분자의 외부로의 확산속도가 용매중의 자유확산속도에 비해 훨씬 느리게 된다.

본 연구에서 벽막형성성 고분자 재료로 사용한 폴리우레탄은 제조시의 분자조성에 의해 매우 광범위한 특성을 나타낼 수 있는 흥미로운 고분자이다. 폴리우레탄내의 하드 및 소프트 세그멘트는 그들간의 열역학적 비상용성 때문에 폴리우레탄의 상분리가 일어난다는 것은 잘 알려진 사실이며, 이것으로부터 우수한 탄성적 성질이 나타난다. 즉, 하드세그멘트는 디이소시아네이트와 디아민의 반응생성물로서, 외부응력에 의한 사슬간의 미끄러짐을 방지하고 폴리우레탄의 고온거동과 물리적 강도를 좌우하는 한편, 폴리에테르 폴리올의 소프트세그멘트는 저온의 유리전이온도를 가짐으로 인해 저온환경에서도 우수한 탄성적 성질을 나타내게 된다.

본 연구에서는 폴리우레탄내의 하드 및 소프트 세그멘트의 구성성분 및 분자량을 다양하게 변화시킴으로써, 폴리머 매트릭스 내에서의 확산성을 제어하여 포함된 기능성 물질의 방출특성의 조절가능성을 모색하였다. 또한 앞서 언급한 바와 같이 기능성 물질의 투과성 제어에 유용한 폴리우레탄 마이크로캡슐을 제조하기 위하여, 소프트세그멘트로서 고분자량의 폴리올(Mw>1000)의 사용 이외에도 저분자량의 폴리올(Mw<100)을 사용하여 하드세그멘트의 함량을 매우 높임으로써 제조된 마이크로캡슐의 형태 및 방출특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

디이소시아네이트 성분으로서, 2,4-tolylene diisocyanate(TDI)(Junsei Chem., Japan), Isophorone diisocyanate(IPDI)(Fluka), 고분자량의 폴리올로서 poly(ethylene glycol)(Mn, 400,

600, 1000, 2000), 쇄연장제로서는 ethylene diamine(EDA)을 사용하였다. 그 외에 Dibutyltin dilaurate(DBTDL), poly(vinyl alcohol)(Mw, 1500), 분산염료인 1,4-diamino anthraquinone(Fluka Chem.), 미그린유(migrin oil, Seil Perfume Co., Korea) 및 methyl alcohol 등은 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2 마이크로캡슐의 제조

디이소시아네이트 성분과 심물질로서 방향성 미그린유 및 서방거동을 조사하기 위한 분산염료, 1,4-diamino anthraquinone을 적정비율로 혼합하여 유기용액을 제조하였다. 유화안정제로서 poly(vinyl alcohol)을 사용한 수용액을 제조한 후 상온에서 강하게 교반시켜 O/W 유화액을 제조하였다. 95℃에 도달한 후 EDA를 소량 첨가하고 이어서 60분간 더욱 교반하여 계면중합에 의한 폴리우레탄 마이크로캡슐을 형성시켰다.

2.3 분석 및 측정

2.3.1 적외선 분광분석

컴퓨터 연결된 Nicolet Impact 400D FT-IR 분광계를 사용하여 분석하였다. 제조된 마이크로캡슐 파우터를 KBr법에 의해 측정하였다.

2.3.2 표면형태분석

주사전자현미경 JSM-5400(JEOL Co. Ltd., Japan)을 이용하여 마이크로캡슐의 표면 및 형태를 관찰하였다.

2.3.3 입도 분석

미이크로스피어의 평균입경 및 입도분포는 Image analyser Galai CIS-100(Galai Production Ltd., Israel)를 사용하여 측정하였다. 수 그램의 건조된 마이크로스피어 입자를 초음파장치로 3분간 물속에 분산한 후 그 현탁액을 취하여 측정하였다.

2.3.4 서방실험

감압건조한 미그린유 및 염료함유 폴리우레탄 마이크로캡슐 0.1g을 100cc의 methanol에 첨가하여 계속 교반하면서, 시간에 따라 방출되는 염료의 농도를 분광광도계로 측정하여 투과도(%T)를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.3 고분자량 폴리올의 영향

3.3.1 입도분석 결과

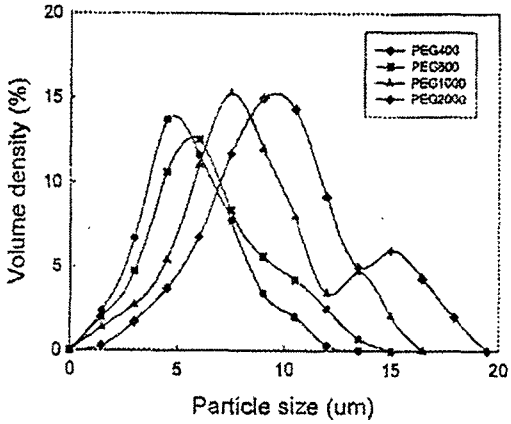
소프트세그멘트의 성분을 변화시킴에 있어서 반복 메틸렌쇄가 점차 증가할수록 친수성은 감소하게 되며 이로부터 생성된 마이크로캡슐의 서방가동에 영향을 줄 것으로 예상된다. 그림에서도 알 수 있듯이 소프트세그멘트의 친수성이 감소할수록 제조된 폴리우레탄 마이크로캡

슐의 평균입자크기는 약간씩 증가하였고, 입도분포는 거의 비슷한 형태를 하고 있다.

Fig. 1은 폴리올로서 PEG 분자량 400, 600, 1000, 및 2000으로 제조한 폴리우레탄 캡슐의 입도분포를 나타낸 것이다. 생성된 마이클캡슐의 평균입자크기는 각각 7.6, 8.2, 9.7 및 12.4이며 분자량의 증가에 따라 입자가 커짐을 알 수 있다.

3.3.2 표면 Morphology

다음은 서로 다른 친수성도를 가지는 동일분자량의 폴리올로부터 제조된 폴리우레탄 마이크로캡슐의 표면형태를 조사하였다. 폴리올 분자내의 친수성도가 감소할수록 생성입자의 표면은 입자간 점착이 일어나기 쉬운 형태를 취하고 있음을 알 수 있다. 이것은 동일분자량이라 할지라도 메틸렌쇄의 증가로 전체 소프트세그멘트의 함량은 다소 증가하여 점착가능성이 높아졌기 때문이며, 따라서 완벽한 구상을 취하지 않는 것으로 생각되어진다. 결국 이러한 친수성도 감소는 친유성 심물질의 투과속도의 장애요인으로 작용할 것이다.



3.3.3 서방거동

서로 다른 화학구조를 가지는 폴리우레탄 막은 내부의 심물질의 방출속도에 영향을 줄 것으로 예상된다. 특히 하드세그멘트와 소프트세그멘트의 비에 따라 크게 좌우될 것이다.

분자량의 증가에 따라 제조된 폴리우레탄 마이크로캡슐내의 초기방출 염료농도는 PEG2000>PEG1000>PEG600>PEG400으로 나타났다.

4. 결론

소프트세그멘트 성분으로서 폴리에테르계 폴리올, 지방족 및 방향족 디이소시아네이트, 및 쇄연장제로서 EDA을 사용하여, 수계의 계면축중합을 행하여 소수성 미그린유 및 분산염료를 함유하는 폴리우레탄 마이크로캡슐을 제조하였다.

소프트세그멘트 성분으로서 동일분자량의 서로 다른 화학구조의 폴리올로부터의 마이크로캡슐은 친수성도가 감소할수록 평균입경은 다소 증가했으며, 동일 화학구조의 서로 다른 분자량의 폴리올로부터의 그것도 분자량의 증가에 따라 입경을 증가하였다. 또한 분자량의 감소에 따라 생성된 입자의 표면형태는 보다 다공성으로 변화하였으며, 용매에 의한 심물질의 서방거

동에 있어서도 폴리올의 분자량이 증가할수록 방출속도는 느려졌다. 이것은 친수성도의 증가에 기인하는 것으로서, 소프트세그멘트 함량이 증가할수록 막투과의 장애요인으로 작용함을 확인할수 있었다.

참고문헌

1. H. Fuyama, G. Shinjo, K. Tsuji, Microencapsulated fenitrothion, J. Pesticide Sei. 9 (1984) 511
2. D.Y. Chao, The role of surfactants in synthesizing polyurea microcapsule, J. Appl. Polymer Sei. 47 (1993) 645.
3. J.W. Boretos, Past, present and future role of polyurethanes for surgical implants, Pure Appl. Chem. 52 (1980) 1851.
4. M. Szycher, V.L. Poirier, Synthetic polymers in artificial hearts : a progress report, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22 (1983) 588.
5. N. Yui, K. Kataoka, A. Yamada, Y. Sakurai, K. Sanui, N. Ogata, Drug release from monolithic devices of segmented polyether-poly(urethane)s having both hydrophobic and hydrophilic soft segments, Macromol. Chem. Rapid Commun. 7 (1988) 197.
6. K. Sharma, K. Knutson, S.W. Kim, Prednisolone release from copolyurethane monolithic devices, J. Control. Release 7 (1988) 197.