Poly(caprolactone) diol/Poly(ethylene glycol)을 기초로 한
폴리우레탄 마이크로겔의 합성 및 특성

임경수†・김공수・이우재・이영근
충북대학교 화학공학부
(2000년 10월 4일 접수)

Preparation and Physical Properties of the Polyurethane Microgels Based on
Poly(caprolactone) diol/Poly(ethylene glycol)

Jeong Soo Lim†, Kong Soo Kim, Moo Jae Lee, and Young Geun Lee
Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea
†e-mail : x-beam@hanmail.net
(Received October 4, 2000)

요 약: 풀리카프로락탄디올 (PCD) 및 풀리에틸렌글리콜 (PEG), 디이소야아이네트 및 1,2,6-Hexaan
트리올을 용액중합 방법으로 반응시켜 폴리우레탄 (PU) 마이크로겔을 합성하였다. PCD/PEG의
물비가 다른 마이크로겔의 임계 전도성도의 성질과 생성에 영향을 주는 중요한 인자임을 알았다.
디이소야아이네트, PCD/PEG의 물비 및 PEG의 분자량을 달리하여 제조한 PU 마이크로겔의 물
리적 및 열적 성질을 실험하였다. PU 마이크로겔은 300 nm 이하의 다분산성 구형의 작은 입자로
분포되어 있으며, 저점도 특성을 나타내었다.

ABSTRACT: Polyurethane (PU) microgels were synthesized from poly(caprolactone) diol
(PCD) and/or poly(ethylene glycol) (PEG), diisocyanate and 1,2,6-hexane triol by solution
polymerization method. A critical gelation concentration of the PU microgels with, mole ratios
of PCD/PEG were the important factors influencing the formation and property microgel or
macrogels. The physical and thermal properties of the PU microgels prepared with depending
upon the structure of diisocyanate, mole ratio of PCD/PEG, and molecular weight of PEG
were investigated. It was found that PU microgels were distributed by polydisperse, spherical
small particles below 300 nm and showed the properties of low viscosity.

Keywords: biodegradable polyurethane, polyurethane microgel, crosslinked microparticle, so-
tion polymerization.

서 론

고분자 마이크로겔은 분자내 가교된 고분자 미립자
로서 입자크기가 작고 다공성이며, 비포함적이 빵
만 아니라 저점도 특성을 가지고 있다. 고분자 마이
크로겔은 기능성이 다양하기 때문에 이에 관한 용용
연구가 많이 진행되고 있다.1-4 고분자 마이크로겔의
제조방법으로 최근에 많이 이용되는 방법으로서 반응
성이 작은 라디칼 입자 내에서 국소적으로 반응을 진
행시키는 에틸렌 중합방법이나, 회막용액을 사용하여
중합방법으로써 극히 하벽한 용액에서 분자내 가교반
응에 의해 마이크로겔을 제조하는 방법이 있다.5
Shashoua 등은 스타렌, 아크릴로니트릴 또는 메틸메
타이크릴레이트 공중합체를 에틸렌 중합으로 합성하
였고,6 Funke 등은 다비날게 단량체를 에틸렌 중합
으로 공중합하여 불균일 방상구조내에 가교된 마이크
로겔을 제조하였다.7-8 Antonietti 등은 마이크로겔을
제조하기 위하여 스타렌과 m-디이소프로로닐벤젠을
마이크로 에멀젼화시킨 후, 라디칼 공정합하여 적은 입자의 마이크로겔을 제조하였다.10 전통적인 염화 이론에 의하면 2개 이상의 반응성 율을 가지는 단일체의 중합으로 생성되는 마이크로겔은 용액에서 용해되지 않으나, 에멀젼 중합에 의한 국소적 반응이나 하중용액에서의 분자내 반응으로 생성되는 초미립각의 마이크로겔은 용해된 것처럼 용액 중에 분산되는 특성을 갖고 있다. 그러나 에멀젼 중합은 입자 크기가 비교적 크고 유용하며 동일 오일이 물 가미하므로 용용분이 제한된다. 또한 하중용액에서의 중합반응은 고농도의 마이크로겔을 얻을 수 없는 단점을 가지고 있다. 이러한 방법 외에도 계면 중합법, 초음파를 이용한 병합법, 방사선에 의한 가교합법 등이 보고된 바 있다.11,13 이러한 방법으로는 마이크로겔을 고수율로 저감하게 얻을 수 없는 문제점이 지적되고 있다.

최근에 Graham과 Mao 등은 고수율의 마이크로겔을 제조할 수 있는 방법으로 용액중합 방법을 제안하였다.14,15 고수율의 마이크로겔을 얻는데 필요한 주요 인자로 다섯 가지를 제시하였다. 즉 마이크로겔 표면에서 자체-입체적 안정화 과정, 고분자 사슬간의 열역학적 상호작용의 혼, 마이크로겔 입자의 평면성과 입체 충진능도 및 고분자 형성과정에 참여한 반응기의 반응성 등이 주요한 요소라고 보고하였다.

본 연구에서는 poly(caprolactone) diol과 수용성 poly(ethylene glycol)을 polyol로 하고, HDI, 1,2,6-hexanetriol, 4,4’-dicyclohexylmethane diisocyanate, hexamethylene diisocyanate 및 diphenylmethane-4,4’-diisocyanate와 함께 용액중합 방법으로 생성혜된 풀리우레탄 마이크로겔을 합성하였다.16 합성된 생성혜된 풀리우레탄 마이크로겔의 입체 마이크로겔화 농도, 고유점도, 충진밀도, 분자량, 입자크기 및 열적 특성에 대한 diisocyanate의 종류, PCD/PEG의 용비율, PEG의 분자량에 따른 영향 등을 관찰하였다.

실 협
시약: 본 연구에서 사용한 poly(caprolactone) diol (PCD)은 Aldrich Co., 특급제시로 분자량이 2125인 것을 사용하였고, poly(ethylene glycol) (PEG)은 분자량이 각각 2000, 4000, 6000, 8000인 Shinyo Pure Chem. 특급시약을 사용하였다. PCD와 PEG는 사용 전에 휴전중받기에서 8시간 동안 93±2 ℃에서 진공건조하여 사용하였다. Diisocyanate (DI)로서 4,4’-dicyclohexylmethane diisocyanate (HMDI), hexamethylene diisocyanate (HDI) 및 diphenylmethane-4,4’-diisocyanate (MDI) 등은 Aldrich Co., 1급시약을 건염중류하여 사용하였다. 가교체로 1,2,6-hexanetriol (HT)은 Aldrich Co., 1급시약을 건염건조하여 사용하였으며, 용매로는 FeCl₃ 무수물로 사용하였다. Petroleum ether, methyl ethyl ketone (MEK), methanol 및 triethylamine 등은 일반적인 정제방법으로 정제하여 사용하였다.
플리우레탄 마이크로겔의 합성: 반응물들은 hydroxy기와 diisocyanate기를 화합양은으로 반응시키기 위하여 polyol/HT/DI의 물용비율을 1/1/2,5로 혼합하고, DI의 종류, PCD/PEG의 물비 그리고 PEG의 분자량을 달리하여 용액중합 방법으로 풀리우레탄 마이크로겔을 합성하였다.

Table 1. Preparation of the PU Microgels Based on Poly(caprolactone) Diol with Different Diisocyanate

<table>
<thead>
<tr>
<th>diisocyanate</th>
<th>mole ratio</th>
<th>monomer conc</th>
<th>product yield type (%)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>(PCD/HT/DI)</td>
<td></td>
<td>(wt%)</td>
<td></td>
</tr>
<tr>
<td>HDI</td>
<td>1/1/2.5</td>
<td>12.60</td>
<td>m 89.8</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>25.24</td>
<td>m 90.7</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>31.52</td>
<td>M -</td>
</tr>
<tr>
<td>HMDI</td>
<td>1/1/2.5</td>
<td>27.44</td>
<td>m 88.1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>34.32</td>
<td>m 91.6</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>41.12</td>
<td>M -</td>
</tr>
<tr>
<td>MDI</td>
<td>1/1/2.5</td>
<td>27.16</td>
<td>m 95.1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>40.72</td>
<td>m 93.1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>54.28</td>
<td>M -</td>
</tr>
</tbody>
</table>

* Products have two types. m: Formation of microgels. M: Formation of macrogels.
Poly(caprolactone) diol/Poly(ethylene glycol)을 기초로 한 불리우레탄 마이크로겔의 합성 및 특성

Table 2. Preparation of the Microgels Based on Poly(caprolactone) Diol and Poly(ethylene glycol)

<table>
<thead>
<tr>
<th>mole ratio (PCD/PEG)</th>
<th>mole ratio (polyol/HT/DI)</th>
<th>CMC* yield (w/w%) (%)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>100/0</td>
<td>34.32</td>
<td>91.6</td>
</tr>
<tr>
<td>70/30</td>
<td>37.92</td>
<td>87.7</td>
</tr>
<tr>
<td>50/50 HMDI</td>
<td>1/1/2.5</td>
<td>48.40</td>
</tr>
<tr>
<td>30/70</td>
<td>58.96</td>
<td>89.6</td>
</tr>
<tr>
<td>0/100</td>
<td>61.04</td>
<td>91.2</td>
</tr>
</tbody>
</table>

* CMC is initial of critical microgelation concentration.

Table 3. Preparation of the PU Microgels Based on Poly(caprolactone) Diol and Poly(ethylene glycol) with Different Molecular Weight of PEG*

<table>
<thead>
<tr>
<th>Mw. of PEG (wt%)</th>
<th>PCD/PEG</th>
<th>CMC* Yield (w/w%) (%)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>2000</td>
<td>51.5/48.5</td>
<td>48.40</td>
</tr>
<tr>
<td>4000</td>
<td>34.7/65.3</td>
<td>31.44</td>
</tr>
<tr>
<td>6000</td>
<td>26.1/73.9</td>
<td>53.76</td>
</tr>
<tr>
<td>8000</td>
<td>20.9/79.1</td>
<td>34.68</td>
</tr>
</tbody>
</table>

* Preparation condition of microgels (mol ratio); Polyol/HT/HMDI : 1/1/2.5, PED/PEG : 50/50. * CMC is initial of critical microgelation concentration.

그리고나서 80℃에서 전기오븐으로 12시간 동안 가열 반응시킨 후 반응물합은 차가운 과량의 petroleum ether에 서서히 가하여 침전시켜 남각장치에서 하룻밤 동안 방치하였다. 침전물을 다시 메탄올에 분산시키고 어김새로 부어온 3~4일간 진공건조하였 다. 이러한 불리우레탄 마이크로겔의 합성공정을 Scheme 1에 나타내었다.

불리우레탄 마이크로겔의 특성실험. 합성한 고분자 마이크로겔의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR 분광 평도계 (Jasco, M-550)를 사용하여 조사하였다. 마이크로겔을 클로로포름에 용해시켜 0.06~1 w/v%의 농도로 변화시키면서 Ubbelohde 점도계를 사용하 여 25℃에서 마이크로겔의 고유점도를 측정하였다. 시차열분석 장치 (DSC, DuPont 9900)을 사용하여 시료 10±0.5 mg을 알루미늄 펜에 넣어 절소분위기가 하에서 -130~150℃온도범위에서 10℃/min의 속도로 유리전도온도와 용융점을 측정하였다. 마이크로겔을 0.1 w/v%의 농도가 되게 아세트에 넣고 유화제를 몽피드린 다음, OsO₄로 염색시키고 이를 메탄올로 다시 화석하였다. 그리고 초음파 장치를 이용하여 분산시키고 하룻밤 동안 진공건조한 후 이를 금으로 코팅하여 주사전자현미경 (JEOL, JSM-5410, 일본)으로 마이크로겔 입자를 관찰하였다. 또한 시료를 탄소로 코팅된 grid 위에 놓고 투과전자현미경 (Zeiss, EM109, 독일)을 사용하여 마이크로겔의 입자 형태와 크기를 관찰하였다. 마이크로겔을 테프론판 위에 0.1 g를 취하여 60~80℃ 범위로 조절된 오븐에서 가열하여 녹힌 후, pH 7.4의 인산염 완 총용액 20 mL에 마이크로겔을 상온으로 녹가하여 마이크로겔 펄름 (5×5×0.8 mm)을 제작하였다. 37℃로 조절된 항온조에 펄름을 정화하려 정량하여 넣고, 48시간 동안 평온시킨 후, 용액에서 마이크로겔 펄름을 겨내어 표면의 수분을 제거하고 무게변화를 정량하여 평온도를 측정하였다.

결과 및 고찰

불리우레탄 마이크로겔의 합성. Polyol 및 HT의 OH기와 DI의 NCO기가 화학항료적으로 반응할 수 있도록 하기 위하여 polyol/HT/DI의 률비를 1/1/2.5으로
Table 4. Physical Properties of the PU Microgels Based on Poly(caprolactone) Diol at Critical Microgelation Concentration

<table>
<thead>
<tr>
<th>Disocyanate (dL/g)</th>
<th>Coil density (g/dL)</th>
<th>T_g (°C)</th>
<th>T_m (°C)</th>
<th>Crystallinity (%)</th>
<th>Particle size (nm)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>HDI</td>
<td>0.49</td>
<td>5.06</td>
<td>-51.10</td>
<td>47.32</td>
<td>28.9</td>
</tr>
<tr>
<td>HMDI</td>
<td>0.51</td>
<td>4.98</td>
<td>-40.25</td>
<td>56.07</td>
<td>31.4</td>
</tr>
<tr>
<td>MDI</td>
<td>0.50</td>
<td>5.02</td>
<td>-38.46</td>
<td>51.55</td>
<td>26.1</td>
</tr>
</tbody>
</table>

\* [g] was measured with Ubbelohde viscometer. \* Coil density was calculated from intrinsic viscosity using the Einstein equation: \[ \eta = 2.5/\rho_c \]. \* Crystallinity was calculated from heat of fusion of 139.5 J/g for 100% crystalline poly(caprolactone).

로 조절하고, MEK에서 0.1 wt% FeCl₃ 캡락 존재 하에 응력존중 방법으로 폴리우레탄 마이크로겔을 합성한 결과는 Table 1과 같다. 여기에서 보는 바와 같이, HDI, HMDI, MDI를 각각 사용한 경우 단량체 농도에 따라 미크로겔이 생성되었다. PCD/PEG의 용량을 변화시키며 HMDI를 사용하여 폴리우레탄 마이크로겔을 합성한 결과는 Table 2에서와 같이, PCD/PEG의 용량이 감소함수록 입계 마이크로겔 농도가 현저히 증가되었다.

PCD/PEG의 용량을 50/50으로 하고 PEG의 분자량을 변화시키며 마이크로겔을 합성한 결과는 Table 3에서와 같이 PEG의 분자량에 따라 입계 마이크로겔 농도가 다른 값을 나타내었다. 또한 폴리우레탄 마이크로겔의 품질을 시험한 결과는 Table 4 및 5에 나타내었다. 이소시아네트의 종류와 PCD/PEG의 용량에 따라 마이크로겔의 고유점도, coil density, 결정성이 다르고, T_g 및 T_m은 각각 -56.7 ~ -33.52 °C, 47.32 ~ 56.07 °C 입자기기는 99 ~ 265nm, 또한 마이크로겔의 폴손도는 3.5 ~ 181% 범위의 값을 나타내었다.

응력존중 방법에 의한 고분자 마이크로겔의 합성은 Figure 1에서 보는 바와 같이, 응력에 응해되어 있는 단량체가 중합이 진행됨에 따라 핵이 형성되고 형성된 핵 내부에서는 가교체에 의해 분자내 가교가 진행된다. 또한 단량체로 사용한 폴리올 사슬이 입자표면에서 자체 안정화체 역할을 부여하여 입자간의 접합을 계한하고 분자내 가교반응으로 응력내에서 독립된 구형의 입자형태를 유지하면서 초미립자의 고분자 마이크로겔을 형성한다.

HDI, HMDI 및 MDI 등을 사용하여 합성한 폴리우레탄 마이크로겔의 FT-IR 스펙트럼을 Figure 2 에 나타내었다. 이들 반응 생성물의 IR스펙트럼에서 보는 바와 같이, 2270 cm⁻¹ 영역에서의 단량체 DI의 밀단 NCO기의 의존성전동에 의한 흡수기가 나타나지 않았으며, 3400 ~ 3500 cm⁻¹에서 polyol의 OH기와 NCO기 반응으로 생성된 NH기의 신축진동에 의한 흡수기가 나타났고, 1720 cm⁻¹에서 강한 흡수기가 나타난 것으로 보아 우레탄 결합을 하고 있음을 확인할 수 있었다.

물리적 특성. DI의 종류에 따라 합성한 폴리우레탄 마이크로겔의 입계 마이크로겔의 농도에서 입계에 입계 포함시킨 특정 결과를 Table 4에 나타내었다. 플라우레탄 마이크로겔의 고유점도, \( \eta \)로부터 Einstein equation, \( \eta = 2.5/\rho_c \)을 이용하여 coil density 충진밀도를 구하였다. 마이크로겔은 4.92 ~ 5.06 g/dL의 농도범위에서 입계로 이동되었으며, Table 4에서 나타난 바와 같이, 입계로 이동이 이상에서 마이크로겔이 생성되었다. DSC 열분석 결과, 유리전이온도 \( T_g \)은 -38.5 ~ -51.1 °C 영역에서 나타났고, 응용점은 47.3 ~ 56.1 °C 영역에서 결정성 응용에 의한 흡열피크가 강

Figure 1. The mechanism for the formation of the PU microgels by solution polymerization.
Poly(caprolactone) diol/Poly(ethylene glycol)을 기초로 한 폴리우레탄 마이크로겔의 합성 및 특성

Figure 2. FT-IR spectra of the PU microgels based on poly(caprolactone) diol with different diisocyanate: (a) HDI, (b) HMDI, and (c) MDI.

하게 나타내었다. Poly(caprolactone)의 용용정에서 \(\Delta H\)의 값을 100%로 가정하고 결정성을 비교한 결과, 각 마이크로겔은 26.1~31.4% 범위의 결정성을 나타내었다. 결정성은 MDI의 마이크로겔이 HDI와 HMDI에 비해 상대적으로 낮은 값을 나타내었는데, 이는 HDI와 HMDI가 탈수신 소형과 고려한 구조를 가지므로 입자 내에서 방향적 고리를 갖는 MDI에 비해 구조적으로 조밀한 구조를 가질 수 있음을 나타내는 경향으로 판단된다.

합성된 폴리우레탄 마이크로겔은 Figure 3의 전자 현미경 사진에 나타난 것처럼 입자크기가 250 nm 이하의 다분산성 구형의 입자형태를 이루고 있으며, HDI와 HMDI로부터 생성된 마이크로겔이 MDI의 마이크로겔에 비해 작은 입자크기와 분포를 나타내었다. 이것은 HDI와 HMDI가 용에나 벤젠고리를 이루는 MDI에 비해 자유로운 가동을 할 수 있게 나타난 현상이라 생각된다.

PCD/PEG의 물질을 각각 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100로 조절하여 합성된 마이크로겔의 물리적 특성을 Table 5에 나타내었다. PEG의 함량이 증가함에 따라 폴리우레탄 마이크로겔의 고유점도는 0.51g/dL에서 0.30 g/dL로 감소하였으며, 총전밀도는 4.92~8.28 g/dL의 범위에서 증가하였다. 합성한 폴리우레탄 마이크로겔을 용용하여 제조한 필름을 pH 7.4로 조정된 인산염 완충액에 대한 평활성을 측정한 결과, PEG의 함량이 증가함에 따라 급격히 증가하였다. 이는 단단해 PEG가 천수성이므로 물을 잘 흡수하는 반면, PCD는 소수성이기 때문에 물에 대한 천수력과 흡수력이 감소하기 때문이다. PEG를 기초로 한 폴리우레탄 마이크로겔 필름의 평활성은 PCD로 합성한 마이크로겔 필름의 평활성에비해 약 52배나 더 큰 값을 나타내었다.

PCD/PEG의 조성비가 다른 폴리우레탄 마이크로겔의 임계 마이크로겔화 농도는 Figure 4에 나타난 바와 같이, PEG의 함량이 증가함에 따라 34.3%에
Table 5. Physical Properties of the PU Microgels Obtained with Different Mole Ratios of PCD/PEG at Critical Microgelation Concentration

<table>
<thead>
<tr>
<th>mole ratio (PCD/PEG) (dl/g)</th>
<th>coil density (g/dl)</th>
<th>( T_m ) (°C)</th>
<th>average particle size (nm)</th>
<th>equilibrium swelling (%)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>100/0</td>
<td>0.51</td>
<td>4.92</td>
<td>56.07</td>
<td>206</td>
</tr>
<tr>
<td>70/30</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>43.56</td>
<td>265</td>
</tr>
<tr>
<td>50/50</td>
<td>0.40</td>
<td>6.19</td>
<td>42.69</td>
<td>99</td>
</tr>
<tr>
<td>30/70</td>
<td>-</td>
<td>-</td>
<td>39.19</td>
<td>121</td>
</tr>
<tr>
<td>0/100</td>
<td>0.30</td>
<td>8.28</td>
<td>33.52</td>
<td>119</td>
</tr>
</tbody>
</table>

\[ [η] \] was measured by Ubbelohde viscometer. \(^*\) Coil density was calculated from intrinsic viscosity using the Einstein equation, \([η] = 2.5/\eta_0.\) \(^*\) Equilibrium swelling was measured in phosphate buffer solution (pH=7.4) at 37 °C after 48 hrs.

**Figure 4.** The critical microgelation concentration of the PU microgels with different mole ratios of PCD/PEG.

**Figure 5.** SEM of the PU microgels with different mol ratios of PCD/PEG: (a) 100/0, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70, and (e) 0/100.

세 61.0%로 증가하였으며, PCD/PEG의 조성비에서 PEG의 함량이 30~70%의 범위에서 급격히 증가하였다. 이는 마이크로겔을 형성하는데 있어서 천수성 PEG가 용액내에서 입자 자체 안정화의 기능을 발휘하는 능력이 소수성인 PCD보다 초기단계에서 우수하여 마이크로겔화를 저지하여 단량체의 고농도에서도 마이크로겔화가 가능하다는 것을 의미한다.

합성한 풀리우레탄 마이크로겔의 입자크기와 입자 형태를 관찰한 결과를 Table 5와 Figure 5에 나타내었다. 주사전자미경으로 관찰하면 평균 입자크기가 265 nm 이하의 범위에서 다분산성 구형 입자 형태를 이루고 있었으며, PCD/PEG의 물바가 50/50인 경우에 가장 작은 평균 입자크기를 나타내었다. 이는 고분자 마이크로겔 입자표면에서 자체안정성을 나타내는 고분자가 소수성과 천수성의 양쪽성을 가지므로 용액 중에서 입자의 반발력이 크기 때문에 작은 입자를 형성하는 것으로 판단된다. 그리고 조성비가 50/50인 경우 천수성인 PEG의 함량이 감소 또는 증가함에 따라 공중합체가 용액 중에서 상호작용이 감소하여 입자크기가 증가하였으나, 일반적으로는 소수성인 PCD에 비해 PEG에 의해 형성된 마이크로겔이 상대적으로 작은 입자크기를 나타내었다.

풀리우레탄 마이크로겔의 열적 특성을 DSC로 분석한 결과는 Figure 6에 나타난 바와 같이, PCD/PEG의 물바물이 각각 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100일 때, 유리전이온도가 각각 -40.3, -48.0, -56.1, -54.2, -47.9 °C에서 관찰되었으며, 융용점은 각각 56.1, 43.6, 42.7, 39.2, 33.5 °C에서 나타났다. 여기에서 보는 바와 같이, 풀리우레탄 마이크로겔에서 PEG의 함량이 증가함에 따라 융용점이 저하되는
Figure 6. DSC curves of the PU microgels with different ratios of PCD/PEG: (a) 100/0, (b) 70/30, (c) 50/50, (d) 30/70, and (e) 0/100.

Figure 7. DSC curves of the PU microgels with different molecular weight of PEG: (a) 2000, (b) 4000, (c) 6000, and (d) 8000.

PCD와 PEG의 공중합체에서 PEG의 분자량 6000인 것이 용액 중에 가장 높은 상용성을 가져 일자간의 결합을 저지하여 입자표면에서의 높은 자체 안정화력을 가지기 때문으로 생각된다.

생성된 폴리우레탄 마이크로겔의 물리적 특성을 조사한 결과를 Table 6에 나타내었다. 유리전이온도는 -54.6~57.4℃의 범위에서 PEG의 분자량이 증가함에 따라 감소하였고, 43.7~50.0℃ 범위에서 유용되었다. Figure 7에 나타낸 DSC 광선에서 얻은 ΔH의 값을 이용하여 결정성을 조사한 결과, PEG의 분자량이 증가함에 따라 결정성이 증대하였다. 이는 PCD와 PEG의 공중합체에서 PEG의 분자량이 증가함에 따라 고분자성질로 PCD와 비해 결정성이 큰 PEG의 함량이 상대적으로 증가하기 때문으로 설명할 수 있다.

폴리우레탄 마이크로겔의 점화를 pH 7.4로 조절한 인공이완충액에 넣고 생존성을 측정한 결과, PEG의 분자량이 증가함에 따라 친수성기인 PEG 함량의 증가로 인해 생존성이 증가하였다. 또한, PEG의 분자량 6000이 진조된 점화에서 입자간의 결합력이 우수하여 가장 큰 생존성을 나타내었다.

Table 6. Physical Properties of the PU Microgels Obtained with Different Molecular Weight of PEG at Critical Micogelation Concentration

<table>
<thead>
<tr>
<th>Mw of PEG</th>
<th>$T_g$ (℃)</th>
<th>$T_m$ (℃)</th>
<th>$H$ (J/g)</th>
<th>Crystallinity (%)</th>
<th>Equilibrium Swelling (%)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>2000</td>
<td>-54.55</td>
<td>42.69</td>
<td>27.57</td>
<td>19.8</td>
<td>42.4</td>
</tr>
<tr>
<td>4000</td>
<td>-55.36</td>
<td>47.81</td>
<td>33.82</td>
<td>24.2</td>
<td>48.0</td>
</tr>
<tr>
<td>6000</td>
<td>-56.12</td>
<td>50.02</td>
<td>43.39</td>
<td>31.1</td>
<td>51.3</td>
</tr>
<tr>
<td>8000</td>
<td>-57.38</td>
<td>46.87</td>
<td>94.59</td>
<td>67.8</td>
<td>51.3</td>
</tr>
</tbody>
</table>

*Crystallinity was calculated from heat of fusion of 139.5 J/g for 100% crystalline poly(caprolactone). *Equilibrium swelling of the film was measured in phosphate buffer solution (pH=7.4) at 37℃ after 48 hrs.

경향을 나타내있는데, 이는 폴리우레탄 사슬에서 유연한 세그먼트를 구성하는 단량체 PEG가 PCD에 비해 상대적으로 낮은 융용성을 가지기 때문이라고 해석된다.

PCD/PEG의 물비로 50/50으로 고정하고 PEG의 분자량 변화에 따른 마이크로겔의 형성에 대한 영향을 조사하였다. 분자량이 각각 다른 PEG를 사용하여 형성한 결과 일제 마이크로겔화 농도는 Table 3에서 보는 바와 같이, 31.4~53.8%를 나타내었고, 분자량이 6000인 PEG를 사용하였을 경우 일제 마이크로겔화 농도가 가장 큰 값을 나타내었다. 이는...
결 론

PCD와 PEG를 polyol로 하여 플러베탄 마이크로겔을 용액중합 방법으로 제조하였으며, 이의 물리적 및 전적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.
1. 임계 마이크로겔화 농도 (CMC)가 25.2~61.0% 범위에서 다분산성 구형입자로의 플리베탄 마이크로겔을 고수율로 얻을 수 있었다.
2. 마이크로겔의 유리전이온도는 -38.5~-51.1 ℃, 융용점은 47.3~56.1 ℃로서 저온 융용성으로 성형 가능성이 우수하였다.
3. 마이크로겔의 고유점도는 0.51 dL/g 이하의 저점도 특성을 나타냈고, PEG의 물비가 증가할수록 고유점도는 감소하였으며, 임계 마이크로겔화 농도와 융용성은 증가하였다.
4. 마이크로겔의 입자크기는 99~265 nm 범위이었고, PCD/PEG의 조성비가 50/50인 경우에 가장 작은 입자크기는 마이크로겔이 생성되었다.

참 고 문 헌