

용액중합에 의한 PEG 함유 Polyurethane Microgel의 합성

박철순 · 신영재¹ · 이천일² · 표형배² · 신재섭[†]

충북대학교 화학과, ¹한국과학기술원 전자전산학과, ²한불화장품
(2006년 11월 9일 접수, 2007년 5월 9일 채택)

Synthesis of Polyurethane Microgel Containing PEG by Solution Polymerization

Chul Soon Park, Young Jae Shin¹, Chun Il Lee², Hyeong Bae Pyo², and Jae Sup Shin[†]

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

¹Department of Electrical Engineering and Computer Science, KAIST, Daejeon, 305-701, Korea

²Hanbul Cosmetics, Umsung, Chungbuk 369-834, Korea

(Received November 9, 2006; Accepted May 9, 2007)

요약: 본 연구에서는 poly(ethylene glycol) (PEG), isophoron diisocyanate (IPDI), 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane (THMP) 등을 사용하여 polyurethane microgel을 합성하였다. Microgel이 형성될 수 있는 조건들을 측정하였으며, 전자현미경 (SEM), 입자크기 측정기 등을 이용하여 형성된 microgel의 형태 및 물성들을 알아보았다. 사용한 PEG의 양이 THMP에 비해 비교적 많을 때에만 microgel이 형성되었으며, 따라서 PEG가 microgel의 형성에 매우 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있었다. Microgel의 형성 과정 중에 측정된 microgel 용액의 점도는 microgel의 형성과 더불어 감소하였다. 사용한 PEG의 분자량은 2,000, 6,000, 10,000이었는데 분자량이 6,000인 것을 사용하였을 때, microgel이 가장 잘 얻어졌다. 형성된 microgel의 크기를 입자크기 측정기로 측정하였더니 130~230 nm 정도였다.

Abstract: Poly(ethylene glycol) (PEG), isophoron diisocyanate (IPDI), and 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane (THMP) were used to synthesize polyurethane microgel. The formulation to form a microgel was determined, and the shape and the properties of the microgel were characterized with SEM and particle size analyzer. The microgel was only formed when PEG was used more than THMP exceedingly. Therefore, it is believed that PEG plays an important role in the synthesis of the microgel. During the formation of the microgel, the viscosity of the microgel solution was decreased. Molecular weights of the PEGs which were used in this research were 2,000, 6,000, and 10,000. The microgel synthesized with PEG 6000 showed the best property in comparison with others. The size of the microgel measured by particle size analyzer were about 130~230 nm.

Keywords: microgel, polyurethane, PEG

1. 서 론

Microgel은 분자 내 가교 결합만으로 이루어진 고분자 형태라고 정의할 수 있다. 이들은 삼차원 망상 구조를 갖고 있지만 적당한 용매에 녹는 성질을 나타낸다. 고분자를 이용해서 microgel을 형성시키는 연구는 1930년대에 최초로 소개된 이후 많은 연구들이 이어져 왔다[1].

지금까지 microgel을 얻는 방법은 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있는데 그 중 가장 많이 이용된 방법이

바로 emulsion 중합을 이용하는 것이다. 이 방법은 아주 한정된 장소인 latex 입자 내에서 중합을 시키는 방법이다. 예를 들어 styrene, acrylonitrile, methyl acrylate 등과 같은 각각의 monomer에 divinylbenzene과 같은 가교제를 소량 첨가해서 emulsion 중합을 이용해서 microgel을 만들 수 있다[2-7]. 두 번째 방법으로는 아주 희석된 상태의 용액을 이용해서 용액 중합 방법으로 microgel을 형성하는 것이다. 매우 희석된 상태에서는 분자 간의 가교 결합이 형성되는 것은 상당히 제한을 받게 되어서 분자 내 가교 결합이 훨씬 더 잘 일어나게 되므로 microgel이 형성되게 된다. 예를 들어 divinylbenzene을 톨루엔과 같은 용매 내에서 매우 희

[†]Corresponding author: e-mail: jsshin@chungbuk.ac.kr

석된 상태로 용액 중합을 하면 용매에 녹아 있는 형태로 고분자가 형성된다. 이것을 메탄올에 부어 넣어 침전을 형성시키면 아주 고운 형태의 가루가 형성된다. 이것을 다시 용매에 녹일 경우 아주 낮은 점도를 갖는 용액을 형성한다[1,8].

Microgel의 특징은 합성 중에 사용한 가교제의 양을 증가시키에 따라서 형성된 microgel 용액의 점도가 감소한다는 것과, microgel의 분자량과 microgel 용액의 점도와의 상관관계가 일반적인 고분자의 중합과정에서 나타나는 분자량과 점도와의 관계와 다르게 나타난다는 것이다.

본 연구에서는 microgel의 표면에 poly(ethylene glycol) (PEG)를 존재하게 하여 형성된 microgel이 더 이상 큰 입자로 자라는 것을 방해하게 하는 방법으로 microgel을 nano 입자의 수준에 머무르게 하는 시도를 하였다. 용액 중합 방법으로 microgel을 형성하려고 할 경우에 꼭 희석 용액에서 실시해야 하는 이유는 농도가 높아지면 이웃하는 입자와 반응이 쉽게 일어나 입자들이 커지기 때문이다. 그러나 본 연구에서는 PEG를 과량 사용하여 이들이 형성된 microgel의 표면에 많이 존재하게 하여 희석 용액이 아닌 경우에도 microgel을 형성할 수 있게 시도하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

Poly(ethylene glycol)는 평균 분자량(M_n)이 각각 1,900~2,200 (PEG 2000), 5,000~7,000 (PEG 6000), 8,500~11,500 (PEG 10000)인 Fluka 사의 시약을 사용하였다. 그리고 Isophorone diisocyanate (IPDI)와 2-butanone (MEK)은 Fluka 사의 시약을, 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane (THMP)는 Aldrich 사의 시약을, 무수 $FeCl_3$ 는 Riedel 사의 시약을 사용하였다. PEG와 THMP는 진공 하에서 50°C로 5 시간 동안 건조시킨 후에 사용하였으며, MEK는 molecular sieve (4A type)로 24 시간 동안 처리한 후에 증류하여 사용하였다.

Microgel의 크기 측정은 Malvern의 Mastersize 2000 particle size analyzer를 이용하였으며, scanning electron microscope (SEM)는 Hitachi S-2500C를 이용하였다. IR spectrophotometer는 Jasco의 FT-IR 680을 사용하였으며 점도는 Ostwald viscometer를 이용하여 측정하였다.

2.2. Microgel의 합성

다음은 microgel을 합성하는 한 예를 나타낸 것이다.

250 mL의 round bottom flask에 용매인 MEK를 100 mL 넣은 후, 촉매로 사용한 $FeCl_3$ 를 0.50 g (3.08 mmol) 첨가하였다. 그리고 PEG 6000 5.0 g (0.833 mmol)과

IPDI 0.55 mL (2.60 mmol)을 첨가하고 80°C에서 10 min 동안 반응시킨 후에 THMP 0.15 g (1.12 mmol)을 첨가하고 80°C로 reflux하면서 반응시켰다.

최적의 조건을 찾기 위해서 PEG, IPDI, THMP 등의 양을 변화시켜 가면서 합성을 시도해 보았으며, PEG의 분자량이 2,000, 6,000, 10,000인 것을 각각 사용하여 합성을 시도하였다.

2.3. Microgel의 분석

합성 과정에서 THMP를 첨가한 후에 200 min에 이를 때까지는 20~50 min 간격으로, 200 min 이후에는 100~200 min 간격으로 1 mL씩 용액을 취한 다음 이것에 9 mL의 MEK를 더해 microgel 용액을 만든 후, Ostwald viscometer를 이용하여 용액의 점도를 측정하여 보았다. 그리고 microgel이 형성된 후에 particle size analyzer (Mastersize 2000)를 이용하여 microgel의 평균 입자 크기와 입자들의 크기 분포를 살펴보았으며, SEM (Hitachi S-2500C)을 이용하여 이들의 실제적인 모양을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

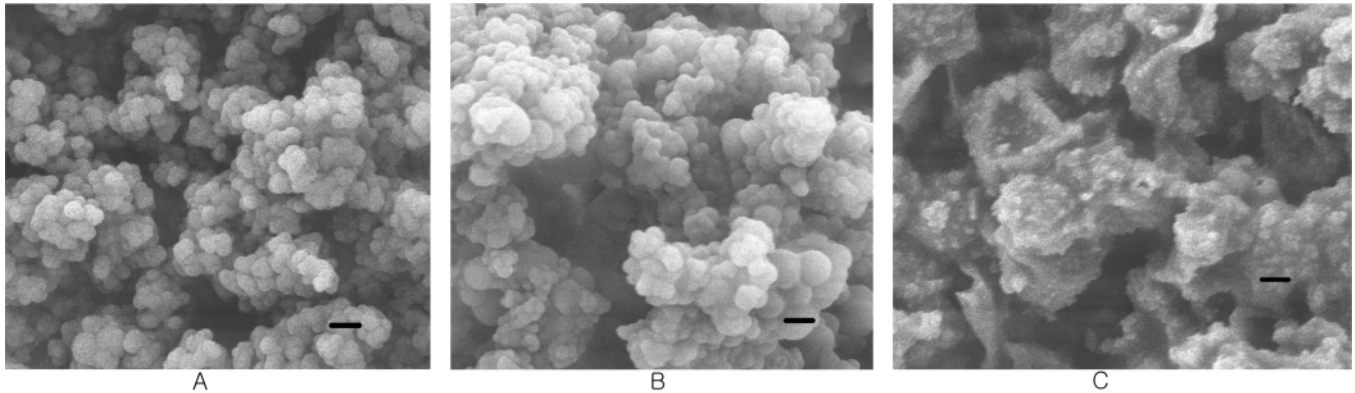
Microgel은 아주 작은 크기의 입자이므로 그 응용성은 매우 넓다. 따라서 이것을 보다 쉬운 방법으로 합성할 수 있다면 응용이 더욱 활발해질 수 있을 것이다. 본 연구에서는 PEG를 polyurethane 부분에 비해 많이 들어 있게 설계해서 polyurethane을 합성하였는데, 이러한 조건에서는 PEG가 형성된 고분자 사슬의 끝부분에도 많이 올 수 있게 된다. 따라서 이들이 입자를 형성할 경우에 PEG 부분이 입자의 표면에 존재할 확률이 높아진다. 이러한 조건에서 중합을 할 경우에, 형성된 입자 외부에 존재하는 PEG들이 입자간 반응을 방해해서 입자간 가교 결합이 잘 일어나지 못하게 할 수 있다. Microgel을 용액 중합으로 합성할 경우, 반응 용액의 농도가 매우 낮지 않으면 microgel을 얻기가 불가능하다고 알려져 있다. 그 이유는 조금 높은 정도의 농도에서도 입자간 가교 결합이 일어나 microgel의 형태가 무너지기 때문이다. 그러나 본 연구에서는 반응 용액의 농도를 아주 낮게 하지 않으면서도 microgel이 얻어질 수 있는 방법들을 찾아보았다.

3.1. PEG의 몰 비가 Microgel의 형성에 미치는 영향

본 연구에서는 polyurethane microgel을 합성하기 위해서 선택한 polyol은 PEG인데, 일단 분자량이 6,000인 PEG 6000을 사용하여 이것과 THMP, IPDI와의 몰 비가 microgel의 형성에 미치는 영향을 살펴보았다. 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Microgel synthesis using different molar ratios of PEG 6000, THMP, and IPDI at 6.0 g of monomer per 100 mL of MEK (unit: g)

Ex. No.	Molar ratio (weight ratio)	PEG 6000	THMP	IPDI	Results
P6-1	3 : 2 : 6 (91.8 : 1.37 : 6.80)	5.508	0.082	0.408	Microgel
P6-2	3 : 4 : 9 (87.6 : 2.61 : 9.74)	5.256	0.157	0.584	Microgel
P6-3	3 : 6 : 12 (83.8 : 3.75 : 12.4)	5.028	0.225	0.744	Microgel
P6-4	3 : 8 : 15 (80.3 : 4.79 : 14.9)	4.818	0.287	0.894	Macrogel
P6-5	3 : 10 : 18 (77.1 : 5.75 : 17.1)	4.626	0.345	1.026	Macrogel



A : P6-2 , B : P6-3 , C : P6-4

Figure 1. SEM image of the microgel (bar represents 250 nm).

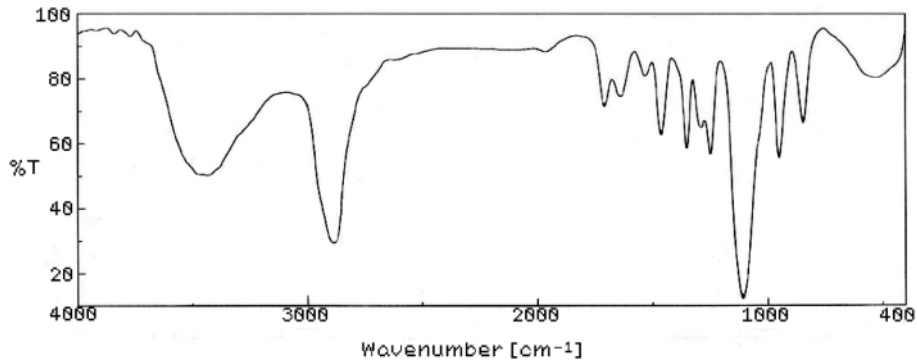


Figure 2. FT-IR spectrum of the microgel.

Table 1의 결과를 보면 P6-3인 경우에 즉 PEG 6000 : THMP : IPDI의 몰 비가 3:6:12인 경우에는 microgel이 얻어졌지만 P6-4인 경우인 몰 비가 3:8:15인 경우에는 microgel이 얻어지지 않았다. P6-1과 P6-2에서 microgel이 얻어진 결과와 P6-5에서 microgel이 얻어지지 않은 결과로 미루어 보면, microgel이 얻어지기 위해 PEG 6000의 함량이 매우 중요하다고 판단할 수 있다. 즉 몰 비로는 PEG 6000의 몰수가 적어도 THMP의 몰수에 반 이상은 되어야 microgel이 얻어지며 중량 비에서도 전체 monomer의 중량에 PEG 6000이 차지하는 양이 84% 이상은 되어야 microgel이 얻어졌다.

P6-2, P6-3, P6-4의 각각의 경우에 얻어진 gel을 SEM

으로 살펴본 결과를 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1을 살펴보면 P6-2의 경우에 지름이 100~130 nm인 구형 모양의 microgel들이 얻어진 것을 관찰할 수 있다. 그리고 p6-3의 경우에도 지름이 110~140 nm인 구형 모양의 microgel들이 얻어진 것을 관찰할 수 있다. 그러나 P6-4의 경우를 보면 둥근 모양들이 관찰은 되지만 이들이 뭉쳐 있음을 알 수 있다.

P6-2의 경우에 합성한 microgel을 완전 건조시킨 후에 IR 스펙트럼을 얻어 형성된 작용기들을 살펴보았다. 그 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2의 결과를 보면 1709 cm⁻¹에서 나타나는 흡수로 보아 urethane기가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

Table 2. Microgel synthesis using different molar ratios of PEG 10000, THMP, and IPDI at 6.0 g of monomer per 100 mL of MEK (unit: g)

Ex. No.	Molar ratio (weight ratio)	PEG 10000	THMP	IPDI	Results
P10-1	3 : 4 : 9 (92.2 : 1.65 : 6.15)	5.532	0.099	0.369	Microgel
P10-2	3 : 6 : 12 (89.6 : 2.40 : 7.97)	5.376	0.144	0.478	Microgel
P10-3	3 : 8 : 15 (87.2 : 3.12 : 9.69)	5.232	0.187	0.581	Macrogel
P10-4	3 : 10 : 18 (84.9 : 3.80 : 11.3)	5.094	0.228	0.678	Macrogel

Table 3. Microgel synthesis using different molar ratios of PEG 2000, THMP, and IPDI at 6.0 g of monomer per 100 mL of MEK (unit: g)

Ex. No.	Molar ratio (weight ratio)	PEG 2000	THMP	IPDI	Results
P2-1	3 : 0.2 : 3.3 (88.8 : 0.40 : 10.9)	5.328	0.024	0.654	Microgel
P2-2	3 : 0.5 : 3.75 (86.9 : 0.97 : 12.1)	5.214	0.058	0.726	Macrogel
P2-3	3 : 1 : 4.5 (84.1 : 1.88 : 14.0)	5.046	0.113	0.840	Macrogel
P2-4	3 : 2 : 6 (78.9 : 3.53 : 17.5)	4.734	0.212	1.050	Macrogel
P2-5	3 : 4 : 9 (70.3 : 6.29 : 23.4)	4.218	0.377	1.404	Macrogel

Table 4. Microgel synthesis using different weight of total monomer in which molar ratio of PEG 6000, THMP, and IPDI is 3:4:9 in 100 mL of MEK (unit: g)

Ex. No.	PEG 6000	THMP	IPDI	Weight of total monomer	Results
P6-2	5.256	0.157	0.584	6.00	Microgel
P6-6	10.51	0.314	1.168	12.0	Microgel
P6-7	15.77	0.471	1.752	18.0	Microgel
P6-8	21.02	0.785	2.336	24.0	Macrogel

3.2. PEG의 분자량이 Microgel의 형성에 미치는 영향

Polyol을 분자량이 10,000인 PEG 10000으로 바꿔서 microgel을 합성해 보았다. 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2의 결과를 보면 PEG 10000 : THMP의 몰 비가 3:6인 P10-2의 경우에는 microgel이 얻어졌지만 몰 비가 3:8인 P10-3의 경우에는 microgel이 얻어지지 않았다. 앞의 실험인 PEG 6000의 경우와 비교해 보면 PEG 6000의 경우에는 중량비로 PEG가 83.8%일 때도 microgel이 얻어졌는데 이에 비해 PEG 10000의 경우에는 중량비로 PEG가 87.2%에서 microgel이 얻어지지 않았다. 이 결과는 PEG 6000이 PEG 10000보다 microgel의 합성에는 더 효과적이라는 것을 보여 준다.

Polyol을 분자량이 2,000인 PEG 2000을 사용해서 microgel을 합성해 보았다. 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3의 결과를 보면 PEG 2000 : THMP의 몰 비가 3:0.2인 경우인 P2-1에서는 microgel이 얻어졌지만 몰 비가 3:0.5인 경우인 P2-2에서는 microgel이 얻어지

지 않았다. 중량비로는 PEG 2000이 88.8%인 P2-1에서는 microgel이 얻어졌으며 86.9%인 P2-2에서는 microgel이 얻어지지 않았다. 이렇게 PEG 2000은 상대적으로 THMP를 아주 낮은 몰 비로 반응시켰을 때에만 겨우 microgel을 얻을 수 있었다. 이러한 사실을 앞의 두 실험의 결과와 비교해 보면 PEG 2000은 PEG 6000이나 PEG 10000에 비해 microgel의 합성에 적합하지 않다고 결론을 내릴 수 있다. PEG 2000은 PEG의 길이 즉 분자량이 microgel의 형성에 충분하지 못하다고 말할 수 있다. 3가지의 PEG 중에서 PEG 6000이 가장 좋은 결과를 보여 주었으며 PEG 2000이 가장 좋지 않은 결과를 나타내었다.

3.3. Monomer의 전체 농도가 Microgel의 형성에 미치는 영향

가장 좋은 결과를 보여준 P6-2를 기본으로 하여 농도를 2~4배로 증가시켜 가면서 microgel을 합성하여 보았다. 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4의 결과를 보면 P6-2의 농도에 3배를 증가시

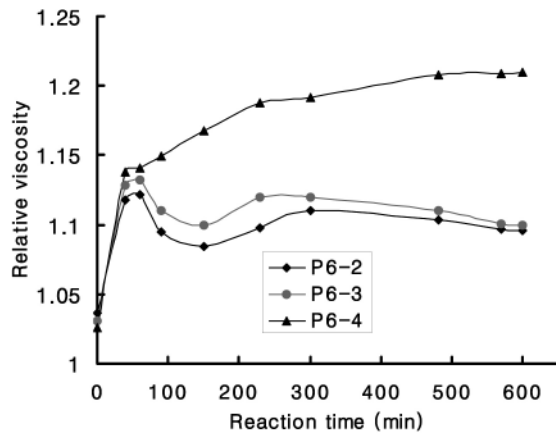


Figure 3. Relative viscosities of the microgel solution at 25°C in MEK during the reaction (P6-2, P6-3, and P6-4).

킨 P6-7의 경우에는 microgel이 얻어졌지만 4배로 증가시킨 P6-8의 경우에는 microgel이 형성되지 않았다. 이 결과로부터 우리가 이 경우에 microgel을 얻으면서 최대 높일 수 있는 농도는 첨가한 모든 monomer 농도의 합으로 18% 정도인 것으로 판단하였다.

3.4. 반응 시간에 따른 Microgel 용액의 점도 변화

Microgel을 합성하면서 반응 중에 일어나는 상태 변화를 알아보기 위하여 합성 과정에서 THMP를 첨가한 후에 200 min에 이를 때까지는 20~50 min 간격으로, 200 min 이후에는 100~200 min 간격으로 1 mL씩 용액을 취한 다음 이것에 9 mL의 MEK를 더해 microgel 용액을 만든 후, Ostwald viscometer를 이용하여 용액의 점도를 측정하여 보았다. P6-2, P6-3, P6-4의 3가지 경우에서의 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3의 결과를 보면 P6-2와 P6-3의 경우에 반응이 시작되고 바로 후부터 점도가 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이러한 점도의 증가는 PEG와 THMP가 가지고 있는 hydroxyl기와 IPDI의 isocyanate기의 반응에 의해 urethane 기가 형성되면서 중합 반응이 진행되어 분자량이 커지면서 나타나는 결과이다. 그러나 이러한 점도의 증가는 반응시작 후 40 min경부터 멈추게 되며 오히려 70 min 후부터는 점도가 감소하는 현상이 나타난다. 이것은 바로 microgel이 형성되면서 점도의 감소가 동반되기 때문인데 작은 입자들이 형성이 전체적인 점도를 감소시키기 때문이다. 반응 시작 후 100 min이 지나면서는 이러한 점도의 감소가 멈추게 되며, 그리고 150 min이 지나면 이제 다시 증가하는 현상을 나타낸다. 이것은 microgel 입자의 형성이 어느 정도 끝나면서 다시 서서히 반응이 진행되어 입자의 크기가 증가하기 때문으로 판단된다. 그러나 이러한 입자 크기의 증가는 300 min을 고비로 다시 조금 감

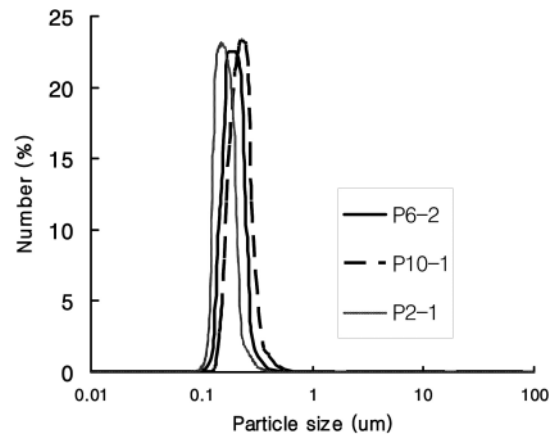


Figure 4. Particle size distribution of the microgel at 300 min after starting reaction in case of P6-2, P10-1, and P2-1.

Table 5. Particle size of the microgel at 300 min and 600 min after starting reaction in case of P6-2, P10-1, and P2-1 (unit: nm)

Time (min)	P6-2	P10-1	P2-1
300	200	230	150
600	170	200	130

소하게 된다. 이것은 아마도 microgel 내부에서 가교 결합이 더 진행되어 입자의 밀도 높아지면서 나타나는 현상으로 보여진다. 이와 같이 일반적인 step 메커니즘의 중합과정에서 나타나는 점도의 점진적인 증가가 microgel의 합성과정 중에는 맞지 않음을 잘 보여주고 있다.

P6-4의 경우에는 점도가 40 min에서 멈추는 듯하다가 70 min에서 점도가 다시 증가하는 현상을 보인다. 이것은 앞에서 설명하였듯이 microgel이 형성되면 점도가 감소하는데 이 경우에는 microgel이 형성되지 않았으므로 점도가 감소하는 현상도 따라서 나타나지 않은 것으로 판단된다.

3.5. Microgel의 평균 입자 크기 측정

입자 크기 측정기를 이용해서 형성된 microgel의 크기를 반응시작 후 300 min이 지난 후에 측정하여 보았다. P6-2, P10-1, P2-1의 3가지 경우에서의 결과를 Figure 4에 나타내었다. 그리고 600 min이 지난 후에도 형성된 microgel의 크기를 측정하였는데 그 결과를 300 min이 지난 후에 얻은 결과와 함께 Table 5에 정리하였다.

Figure 4와 Table 5의 결과를 보면 P6-2, P10-1, P2-1 각각의 경우에 반응 후 300 min이 지났을 때 측정된 microgel의 크기는 각각 평균 200, 230, 150 nm이었다.

그리고 반응 시작 후 600 min이 지난 다음에 측정된 microgel의 크기는 각각 평균 170, 200, 130 nm이었다. 이 결과는 앞의 점도 측정에서 얻은 결과와 비교해 보면, P6-2의 경우에서 300 min 후의 상대점도가 1.110이었는데 600 min 후에는 상대점도가 1.096로 낮아졌었는데, 앞에서도 설명하였듯이 형성된 microgel의 입자의 밀도가 더 올라가면서 나타나는 현상으로 생각된다. 즉 내부 가교가 더 진행되어 입자의 크기가 작아지고 점도도 낮아지는 것으로 판단된다.

모든 결과를 종합하여 볼 때 microgel의 형성에 PEG가 매우 중요한 역할을 하고 있는 것으로 판단되며 이들이 microgel의 계면에서 일단 형성된 microgel들이 서로 뭉치지 않게 하고 있다고 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 PEG, IPDI, TMP 등을 이용하여 용액 중합으로 polyurethane microgel을 합성하였다. 사용한 PEG의 분자량은 2,000, 6,000, 그리고 10,000이었으며 이 중에서 PEG 6000의 경우가 가장 좋은 결과를 나타내었다. Microgel의 형성에 PEG가 매우 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있었으며, 합성한 microgel을 SEM으로 살펴보니 둥근 모양을 하고 있었고, 입자크기 측정기로 측정된 microgel의 크기는 사용한 PEG와 각각의 formulation에 따라서 평균 130~230 nm 정도

였다. Microgel의 형성 과정 중에 측정된 용액의 점도는 microgel의 형성과 더불어 감소하는 모습을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2006년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Staudinger and E. Husemann, *Ber.*, **68**, 1620 (1934).
2. V. E. Shashoua, *J. Polym. Sci.*, **33**, 101 (1958).
3. W. Funke and K. Walther, *Polymer J.*, **17**, 179 (1985).
4. W. Funke, *Br. Polymer J.*, **21**, 107 (1989).
5. B. Kleiner and W. Funke, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **10**, 345 (1989).
6. M. Antonietti and H. Silescu, *Macromolecules*, **19**, 798 (1986).
7. M. Antonietti, W. Bremser, and M. Schmidt, *Macromolecules*, **23**, 3796 (1990).
8. N. B. Graham and U. K. Patent, 290264B (1984).