

불소화된 폴리우레탄의 기계적 물성과 혈소판 점착특성에 관한 연구

김형중

공주대학교 공과대학 신소재공학부
(2000년 10월 4일 접수)

A Study for Mechanical and Platelet Adhesion Properties of Fluorinated Polyurethanes

Hyung-Joong Kim

Division of Advanced Material Engineering, College of Engineering,
Kongju National University, Chungnam, Kongju 314-701, Korea

†e-mail : hyungjk@knu.kongju.ac.kr

(Received October 4, 2000)

요약: Perfluorinated polyether diol (Fomblin ZDOL[®])과 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI)로부터 합성된 불소화된 폴리우레탄 탄성체의 기계적 성질과 혈소판 점착 특성을 연구하였다. Fomblin 함량과 혼합 사용된 polyether polyol의 종류에 따른 기계적 성질의 검도를 인장실험 및 dynamic mechanical analysis를 통해 행하였다. 또한 혈소판 점착실험을 통해 불소화된 폴리우레탄 탄성체의 혈액적합성을 평가하였다. 기계적 물성은 혼합된 polyether polyol의 종류와 함량에 영향을 받았고, 혈소판 점착은 모든 불소화된 폴리우레탄에서 불소화 함량의 증가에 따라 감소하였다.

ABSTRACT: The mechanical and the platelet adhesion properties of the fluorinated polyurethane elastomers synthesized with a perfluorinated polyether diol (Fomblin ZDOL[®]) and 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI) were investigated. The change of mechanical properties with the Fomblin content and the type of the polyether diol was investigated by applying a designed technique using in vitro platelet adhesion test. As a result, the tensile properties were affected by the content and the type of mixed polyether diols. Also the platelet adhesion of polyurethane elastomers decreased with increasing the extent of fluorination in the polymer.

Keywords: perfluorinated polyether, mechanical property, blood compatibility, platelet adhesion.

서 론

폴리우레탄 탄성체가 의료용 고분자로 널리 사용되고 있음은 잘 알려진 사실이다. 이는 폴리우레탄 탄성체가 가지는 기질적인 생체적합성에도 기인하지만, 폴리우레탄의 독특한 탄성과 화학적 안정성으로부터 오는 다양한 응용성 때문이다. 즉 미세 상분리를 하는 soft segment와 hard segment를 가짐으로써 가교화된 여타 탄성체와 달리 열가소성의 탄성체로 최

대 변형률이 1000%까지 도달할 수 있고, 특히 반복되는 기계적 응력에 강한 저항성을 나타내는 특성을 가진다. 이러한 폴리우레탄 탄성체에 강한 소수성을 가진 불소기를 도입하여 불소기 고유의 화학적 안정성을 갖고자 하는 시도가¹⁻⁷ 있었으나 불소화에 따라 원래 폴리우레탄이 가지는 우수한 탄성과 강한 기계적 응력 저항성을 잃게 되어 바람직하지 못하였다. 이는 이들 시도가 사슬연장제로 불소화된 diol을 사용하거나³⁻⁶ 곁가지에 불소화된 사슬을 가지는 polyol

을 결합시키는 방법이었기 때문이다. 한편 불소화된 폴리우레탄의 혈액적합성에 대한 연구로는 불소화된 지방족의 diisocyanate와 비교적 작은 분자량의 불소화된 diol을 사용하여 혈액적합성의 폴리우레탄 탄성체를 합성한 시도와^{8,9} 사슬연장제의 측쇄에 불소화된 알킬기를 가지는 폴리우레탄의 항 혈액응고성에 대한 연구가¹⁰ 있었으나 실제 실용화에 대한 경제성에서 문제가 있는 방법들이다. 이들 연구에서 밝혀진 바에 의하면 불소화된 폴리우레탄의 표면에는 대부분의 불소가 존재함으로써 소수성이 높아지고 이러한 점이 표면에너지의 감소를 가져와 혈액적합성에 양호한 결과를 가져온다고 설명하고 있다. 또한 폴리우레탄의 microphase separation 구조가 혈액적합성에 기여한다는 기존의 연구결과들에^{11,12} 따르면 같은 모폴로지를 가지고 있는 불소화된 폴리우레탄도 혈액적합성이 우수한 재료로 예상된다.

본 연구에서는 이전의 연구에서 soft segment에 perfluorinated polyether 성분이 10~50% 정도 차지하고 있는 불소화된 폴리우레탄 탄성체의 표면특성, 특히 폴리우레탄의 표면에 대부분의 불소가 존재함에 따른 소수성의 증가가 결합된 perfluorinated polyether의 불소화 특성에 기인하고, 불소화되지 않은 폴리우레탄과 유사한 탄성과 기계적 성질을 유지할 것으로 예상하고 있어 이들 탄성체의 기계적 성질과 혈액적합성이 향상된 탄성체로의 활용 가능성에 대하여 살펴보고자 하였다.

실 험

시약 및 재료. Polyether diol로 Aldrich Chemical Co.의 평균분자량 2000인 polytetramethylene glycol (PTMG)과 polypropylene glycol (PPG)를 degassing한 후 사용하였으며, 아래 Figure 1과 같은 구조를 가지는 perfluoro polyether인 Fomblin ZDOL[®]은 Aushment사의 분자량이 약 2000 정도의 것을 정제없이 사용하였다. Diisocyanate는 Aldrich Chemical Co.의 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI)를 감압증류 후 사용하였다. 용매로 사용된 N,N-dimethyl acetamide (DMAc)는 탈수 후 감압증류하여 사용하였다.

중합반응. 이전의 연구에서와 동일한 방법으로 2

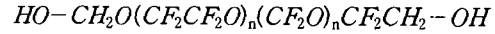


Figure 1. Chemical structure of Fomblin ZDOL[®].

단계 중합법에 의해 불소화된 폴리우레탄을 합성하였다.¹³ 합성 폴리우레탄은 전체 soft segment중 Fomblin의 함량이 각각 0, 10, 30, 50%를 차지하고 나머지는 PTMG 혹은 PPG 성분이 되도록 조정하여 전체 polyol(PTMG 혹은 PPG+Fomblin)과 MDI의 반응 조성비는 각각 mol비로 1:2가 되도록 하였다. 이후 사슬 연장제로 ethylene diamine을 이용하여 중합을 완결하였고 반응물은 종류수와 methanol에 침전시킨 후 건조하여 정제하였다. 따라서 최종적으로 얻어진 폴리우레탄의 soft segment는 모두 평균분자량이 2000인 정해진 비율의 Fomblin성분과 나머지를 PTMG 혹은 PPG로 구성된다.

기계적 물성 측정. 중합 후 정제된 폴리우레탄을 DMAc에 10~20 wt%로 용해한 후 유리판 위에서 casting하였다. 건조 oven에서 70 °C로 1시간 정도 건조시킨 뒤 60 °C의 진공 oven에서 24시간 잔류 용매를 제거한 다음 상온에서 24시간이상 방치한 후 인장강도를 측정하였다. 측정시편의 size는 길이 50 mm, 너비 10 mm, 두께 0.2~0.3 mm였고 사용된 기기는 ELE RS23였다. 같은 고분자 필름을 rheometric dynamic spectroscopy (RDS)에서 -150~60 °C까지 1 °C/min의 속도로 dynamic mechanical analysis를 행하였다.

혈소판 점착실험. 혈소판 점착실험은 문헌에¹⁴ 제시된 방법에 따라 실시하였다. 적십자 혈액원에서 platelet poor plasma (PPP)와 platelet rich plasma (PRP)의 혈액을 구입한 후 4시간 이내에 실험에 사용하였다. 적정농도 (혈소판수: $37.5 \times 10^4 / \mu L$)로 조정된 PPP와 PRP 희석혈액으로 혈소판 점착실험을 행하였다. 그리고 현미경 (Nikon Inverted Microscope, DIAPHOT-MD)을 통해 hemacytometer (Reichert)로 재료와의 접촉전의 혈액 내 혈소판수를 세었다. 다음 폴리우레탄의 DMAc 0.5 wt% 용액으로 코팅하고 건조한 glass bead (100 mesh 이하)를 0.5 g씩 1회용 주사기에 정량한 후 phosphate-buffered saline (PBS) 용액 3 mL씩 넣어 1시간 동안 수화시켰다. 수화 후 PBS 용액을 제거한 다음 준비된 혈액을 20 mL씩 주입하고 37 °C의 rotating in-

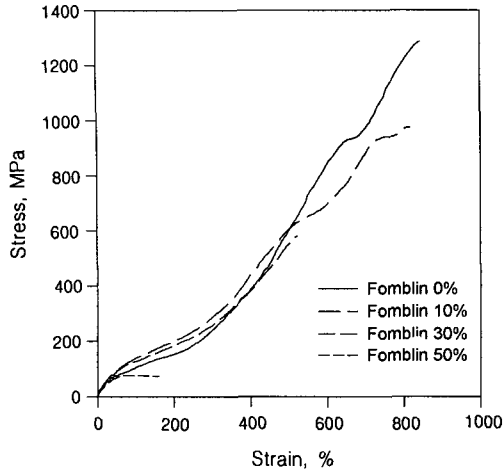


Figure 2. Stress-strain curves of PTMG-series polyurethanes.

cubator에서 shaking하면서 60분 동안 incubation 하였다. 이 후 hemacytometer와 현미경을 이용하여 혈액내의 혈소판수를 측정하였다. 이때 폴리우레탄이 코팅된 glass bead에 정착된 혈소판의 수 (c)는 코팅되지 않은 상태에서의 주사기내에 존재하는 혈소판의 수 (a)에서 시료와 접촉한 후 남아 있는 혈소판의 수 (b)를 뺀 수로 계산된다.

결과 및 고찰

기계적 특성. Figure 2와 Figure 3은 합성된 폴리우레탄의 응력-변형 곡선들이다. 그리고 각 폴리우레탄의 초기 탄성률과 파단점에서의 응력과 변형을 Table 1에 정리하였다. PTMG가 혼합된 PTMG series에서는 Fomblin 함량이 증가할수록 최대 응력과 변형의 값이 점점 작아지나, PPG가 함유된 PPG series에서는 Fomblin 함량이 50%인 것을 제외하고는 Fomblin 함량이 증가할수록 응력과 변형 값이 작아지는 경향을 보였다. Figure 2에서 PTMG-Fomblin 폴리우레탄들은 Fomblin이 30% 이하일 때 전형적인 탄성체의 기계적 거동을 보여주고 있으며 초기 탄성률 또한 증가하고 있으나 큰 차이는 보이지 않았다. 하지만 Fomblin이 50% 함유된 것은 상대적으로 낮은 강도와 변형 그리고, 초기 탄성률을 나타내는데 이전의 연구에서¹³ 분자량을 측정된 결과

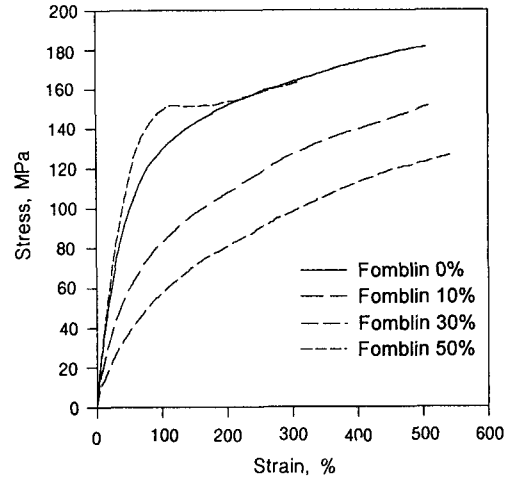


Figure 3. Stress-strain curves of PPG-series polyurethanes.

Table 1. Tensile Properties of Prepared Polyurethanes

polyurethanes	Fomblin content (%)	initial modulus (MPa)	stress at break (MPa)	strain at break (%)
PTMG2000	0	31.7	1298	845.1
PTMG2000-F10	10	34.0	972.8	816.0
PTMG2000-F30	30	40.5	579.9	522.8
PTMG2000-F50	50	33.8	74.5	160.8
PPG2000	0	41.6	181.3	504.8
PPG2000-F10	10	23.6	151.5	510.0
PPG2000-F30	30	17.7	126.3	542.0
PPG2000-F50	50	46.0	163.2	311.6

비교적 낮은 분자량을 보였기 때문에 낮은 분자량에 따른 기계적 물성의 저하로 판단된다. 반면 Figure 3에서 보는 PPG series는 Fomblin 함량이 30%에 도달할 때까지 초기 탄성률과 강도가 감소함을 나타내나 최대 변형은 큰 변화를 보이고 있지 않다. 하지만 Fomblin의 함량이 50%일 때는 초기 탄성률이 커지고 yield가 나타나 전형적인 결정성 고분자와 같은 거동을 보인다. 이와 같은 점을 볼 때 PPG 폴리우레탄의 경우 soft segment의 50% 이상이 Fomblin으로 대체되면 폴리우레탄은 더 이상의 탄성체적 성질을 가지지 않는다고 할 수 있다. 그리고 전반적으로 PPG series의 불소화 폴리우레탄의 경우

Fomblin 첨가는 기계적 성질에 나쁜 영향을 준다고 볼 수 있다. 한편 같은 Fomblin 함량을 가진 PTMG와 PPG 폴리우레탄을 비교하면 PTMG series가 PPG series보다 약 7배 가량 큰 강도를 가지고 있고 평균적으로 최대 변형은 약 200% 정도 더 크게 나타나고 있어 PTMG에 Fomblin을 첨가하는 것이 기계적 물성면에서 더 바람직함을 알 수 있다. 위의 결과를 종합하면 soft segment로 PTMG와 Fomblin을 각각 0% 이상, 30% 미만 첨가하여 얻어진 불소화된 폴리우레탄은 기계적 물성 특히 인장강도와 탄성 거동에서 Fomblin이 첨가되지 않는 것에 비해 큰 차이가 나타나지 않아 Fomblin을 사용하여 불소화된 폴리우레탄 탄성체의 제조에는 첨가량을 30% 미만으로 조정하는 것이 바람직하다. 한편 Figure 4와 Figure 5는 각각 PTMG series와 PPG series의 RDS test 결과로 온도변화에 따른 $\tan \delta$ 의 변화를 나타낸 것이다. Figure 4의 PTMG series에서 Fomblin 함량의 증가에 따라 -110°C 부근의 β' -전이는 증가가 뚜렷함을 볼 수 있고, 반면 -60°C 부근의 β -전이는 크기가 감소함을 보인다. 이는 각각 Fomblin과 PTMG의 유리 전이로 판단된다. 특히 응력-변형 곡선에서 Fomblin 함량에 따른 초기 탄성률의 변화와 비교해 볼 때 β -전이의 크기 변화와 일치함을 알 수 있다. 다시 말해 soft segment를 구성하는 PTMG의 유리 전이의 크기감소는 폴리우레탄의 상 혼합에 따른 탄성 modulus와 경도의 증가와 연관이 있어 결국 30%까지의 Fomblin 함량 증가는 합성된 폴리우레탄의 경도의 증가를 가져온다는 사실을

뒷받침한다. 하지만 Figure 5의 PPG-series에서 -110°C 부근의 Fomblin의 유리 전이는 Fomblin의 함량 증가에 따라 커지나 -45°C 부근의 PPG의 유리 전이는 50%를 제외하고는 비슷한 크기를 나타내며 Fomblin 함량의 증가에 따라 전이의 위치 즉 T_g 가 상승함을 보이는데 이는 PPG가 PTMG에 비해 결정성이 없고 구조적으로 Fomblin과 더 유사한 연유로 soft segment에서 균일한 혼합 효과에 의한 β -전이의 위치가 상승하는 것으로 여겨진다. 이러한 것은 PTMG series의 경우 PTMG와 Fomblin이 각각 soft segment로서 블럭을 형성하여 거의 동일한 위치에서 PTMG의 β -전이, 즉 T_g 를 나타내는 것을 설명할 수 있다.

혈소판 점착특성. Table 2와 Figure 6는 혈소판 점착실험의 결과이다. Table 2에서 보면 폴리우레탄이 코팅되지 않은 control은 63.3%의 혈소판이 점착되었고 Fomblin을 함유하지 않는 PTMG, PPG 폴리우레탄은 각각 37.7%, 27.9%의 점착률을 나타내고 있어 폴리우레탄 재료의 코팅에 혈소판 점착이 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 Fomblin을 함유한 모든 폴리우레탄에서 Fomblin 함량의 증가에 따라 혈소판의 점착이 감소함을 보이고 있다. 수치적으로 Fomblin이 없는 폴리우레탄보다 PTMG series는 최대 37% 이상, PPG series는 최대 28% 이상 혈소판의 점착이 줄어들었다. 특히 같은 Fomblin 함량에서 비교해 볼 때 PPG series는 PTMG series보다 혈소판의 점착이 적어 더 우수한 혈액적합성을 가질 것으로 예상된다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 Fomblin

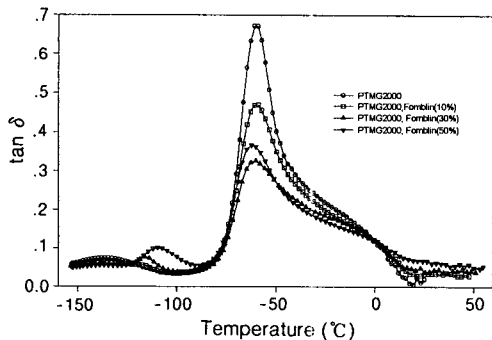


Figure 4. $\tan \delta$ vs. temperature curves of PTMG-series polyurethanes.

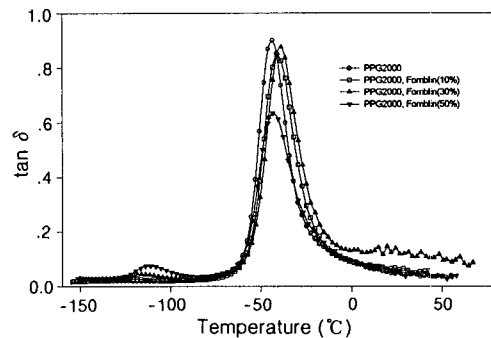


Figure 5. $\tan \delta$ vs. temperature curves of PPG-series polyurethanes.

Table 2. Platelet Adhesion % of Prepared Polyurethanes after Contacting Controlled Plasma Solution for 60 min

polyurethanes	fomblin content (%)	platelet adhesion %
control	-	63.3
PTMG2000	0	37.7
PTMG2000-F10	10	37.7
PTMG2000-F30	30	27.0
PTMG2000-F50	50	23.6
PPG2000	0	27.9
PPG2000-F10	10	25.9
PPG2000-F30	30	22.9
PPG2000-F50	50	19.9

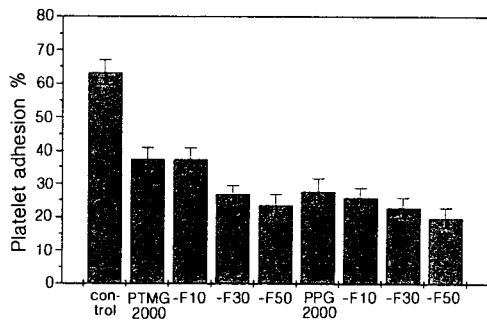


Figure 6. Platelet adhesion % of synthesized polyurethanes.

을 첨가해서 합성된 불소화된 폴리우레탄은 혈소판의 점착이 감소되었으므로 혈액적합성을 증진시키기 위한 표면의 개질없이 꽤 우수한 혈액적합성을 나타낼 것으로 예상된다. 앞으로 시간에 따른 혈소판 및 단백질의 점착성, 점착 혈소판의 변형 여부와 활성화도 평가에 대한 관찰·실험을 병행하는 상세 연구를 실시하면 우수한 혈액적합성을 가진 폴리우레탄의 개발에 유용한 자료를 제공할 것으로 여겨진다.

결 론

전체 soft segment의 50% 이하를 perfluoro polyether (Fomblin ZDOL[®])로 구성되도록 반응시켜 얻은 불소화된 폴리우레탄의 기계적 물성과 혈소

판 점착특성을 검토한 결과 다음 같은 결론을 얻었다.

1. Fomblin 함량의 증가는 PTMG series의 경우 초기 탄성률과 경도의 증가를 보이거나 30%까지는 전형적인 탄성체의 거동을 나타내 불소화된 폴리우레탄 탄성체로 바람직한 경향을 보였으나 PPG series의 경우 강도의 저하 등 Fomblin 함량증가가 전체적인 기계적 물성의 저하를 가져왔다.
2. 혈소판의 점착은 Fomblin 함량의 증가에 따라 감소하였으며 특히 PPG series들의 점착 감소 정도는 꽤 우수하여 주목할 만 하였다.
3. 같은 Fomblin 함량을 가진 PTMG series 폴리우레탄은 PPG series 보다 4~5배 높은 인장강도를 나타냈다.
4. 이상의 결과로부터 일부 soft segment를 Fomblin으로 하는 불소화된 폴리우레탄은 폴리우레탄 고유의 탄성체적 성질을 가지면서도 표면개질과 같은 처리가 필요 없는 근원적인 혈액적합성 재료로의 응용에 유용할 것으로 기대된다.

감사의 글: 이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

1. R. V. Honeychuck, T. Ho, K. J. Wynne, and R. A. Nissan, *Chem. Mater.*, **5**, 1299 (1993).
2. T. Ho and K. J. Wynne, *Macromolecules*, **25**, 3521 (1992).
3. A. Takahara, N.-J. Jo, K. Takamori, and T. Kajiyama, "Progress Biomedical Polymers", eds. by C. G. Gebelein and R. L. Dunn, Plenum Press, New York, 1990.
4. S.-C. Yoon and B. D. Ratner, *Macromolecules*, **21**, 2392 (1988).
5. S.-C. Yoon and B. D. Ratner, *Macromolecules*, **19**, 1068 (1986).
6. S.-C. Yoon, Y.-K. Sung, and B. D. Ratner, *Macromolecules*, **23**, 4351 (1990).
7. X. H. Yu, A. Z. Okkema, and S. L. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1777 (1990).
8. T. Takakura, M. Kato, and M. Yamabe, *Makromol.*

김형중

- Chem.*, **191**, 625 (1990).
9. T. Takakura, M. Kato, K. Kataoka, T. Okano, and Y. Skurai, *Transactions of the 3rd World Biomaterial Congress*, **11**, 423 (1988).
10. T. Kashiwagi, Y. Ito, and Y. Imarishi, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn*, **5**, 157 (1993).
11. Y. Imai, A. Watanabe, and E. Masuhara, *Jpn. J. Artif. Organs*, **2**, 95 (1973).
12. D. J. Lyman, *Trans. Am. Soc. Artif. Organs*, **18**, 19 (1972).
13. H. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **25**, 33 (2001).
14. H. J. Lee, K. D. Park, D. K. Han, Y. H. Kim, and I. Cho, *Polymer(Korea)*, **21**, 1045 (1997).