

초청논문

Interpenetrating Polymer Network(IPN)의 모폴로지 형성과 그 응용

김성철

한국과학기술원 생명화학공학과

Morphology Formation and Application of Interpenetrating Polymer Network (IPN) Materials

Sung Chul Kim

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST 373-1 Guseongdong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-701, Korea

초록 : 상호 침투하는 고분자 가교구조(IPN)는 가교 고분자의 블렌드라고 볼 수 있다. IPN의 큰 특징 중의 하나는 IPN 합성 중 모폴로지의 조절이 가능하다는 점으로 반응속도와 상 분리 속도의 상대적인 크기에 따라 모폴로지의 조절이 가능하고 따라서 나노미터 크기의 분산상도 얻을 수 있고 상호연속 상(co-continuous phase)도 얻을 수 있다. 또 하나의 중요한 특징은 IPN 구조에 존재하는 가교구조 사이의 물리적 얽힘때문에 한번 형성된 모폴로지는 주위 환경에 관계 없이 변하지 않는다는 점이다. 친수성 폴리우레탄과 소수성 폴리스티렌의 결합을 IPN 형태로 하면 표면에 친수성과 소수성 도메인이 공존하게 되고 이러한 표면이 우수한 혈액 적합성을 보인다. IPN 합성시 반응온도, 반응압력, 가교밀도 등을 변화시켜 소수성 폴리스티렌 도메인의 크기를 변화시키고 이에 따른 혈액 적합성의 변화를 연구하였다.

Abstract: Interpenetrating polymer network (PN) is a mixture of network polymers. The characteristics of IPN material is the control of morphology during the IPN synthesis. By controlling the relative kinetics of chemical reaction (as well as gellation) and phase separation, the morphology of IPN can be controlled to obtain materials with nano-scale domain and also the co-continuous phase. Other important advantage is the fact that the morphology is permanent due to the presence of the physical interlocking between the networks. The combination of hydrophilic polyurethane and hydrophobic polystyrene in IPN form provides enhanced blood compatibility due to the co-existence of the hydrophilic and hydrophobic domains in nano-scale on the surface. The reaction temperature, reaction pressure and the degree of crosslinking were varied during the IPN synthesis and the morphology and blood compatibility of the resulting IPN materials were studied.

Keywords: IPN, phase separation, morphology formation, blood compatibility.

목차

1. 서론 1
2. IPN형성 중 상 분리 현상 2
3. 친수-소수성 IPN의 모폴로지와 혈액 적합성 4
4. 결론 7

1. 서론

상호 침투하는 고분자 가교구조, IPN(interpenetrating polymer networks)은^{1,2} 두 가지 이상의 가교 고분자의 물리적 혼합체를 말하는 것으로 고분자 블렌드가 선형 고분자의 물리적 혼합체임을 생각하면 IPN은 가교 고분자의 블렌드라 볼 수 있다. IPN과 고분자 블렌드의 중간 물질은 선형 고분자와 가교 고분자의 혼합체인데 이

는 semi-IPN으로 부르며 넓은 의미의 IPN으로 분류된다(Figure 1).

IPN의 특징은 두 가교 고분자의 network이 물리적으로 얽혀 있기 때문에 생성되는데 이 물리적 얽힘(physical entanglement)때문에 두 가교 고분자는 서로 분리되지 않고 다음의 특성을 나타낸다.

1) 가교 고분자의 혼합체로서 가교 고분자의 특성과 고분자 블렌드의 특성을 겸비하여, 가교 고분자의 내약품성, 내용제성, 내열성을 나타내고 고분자 블렌드의 특징인 물성의 상승효과 혹은 양친성(amphiphilicity)을 보인다.

2) IPN의 모폴로지는 합성과정 중 합성조건(합성온도, 압력, 촉매농도, 용매, 가교밀도) 등의 변경으로 조절이 가능하며 고분자 블렌드, 블록 공중합체와는 달리 한번 형성된 모폴로지는 가교 구조 사이의 물리적 얽힘때문에 영원히 유지된다.

1960년대 Wasserman에³ 의해 두 개 이상의 유기 환상 화합물이 물리적으로 얽혀 있는 catenane(Figure 1)이 합성된 이후 IPN은 가교 고분자의 각 가교 부분이 환상을 이루는 것에 착안하여 polymeric catenane의 개념으로 1960년 말부터 발표되었다. IPN 혹은 semi-IPN 구조와 유사한 재료는 일찍 발표되어 있으나 IPN의 용어를 처음 사용한 것은 1960년 Millar가⁴ 발표한 폴리스티렌/디비닐벤젠의 homo-

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: kimsc@kaist.ac.kr

IPN으로 양이온 교환수지의 이온 교환 능력을 올리기 위해 가교 PS를 다시 스티렌 모노머/디비닐 벤젠에 팽윤시켜 단계적(sequential)으로 중합한 예이다. 그 이후 본격적인 Sequential IPN,⁵ Latex IPN,⁶ Simultaneous IPN 등이⁷ 1960년 말 발표되었고 열가소성 IPN,⁸ 고압에서 중합한 IPN,⁹ 친수-소수성 IPN,¹⁰ IPN RIM 재료,¹¹ IPN 분리막,¹² IPN NLO소재,¹³ 혈액 적합성 IPN재료,¹⁴ 모폴로지 스펙트럼을 가진 IPN 등이¹⁵ 잇달아 발표되었다(Table 1).

IPN의 종류는 상 분리 유무에 따라 균일상(homogeneous), 상 분리(heterogeneous) IPN으로 나뉘는데 균일상 IPN은 균일한 단일 상을 가지고 가교 고분자 사이의 물리적 얽힘이 전 범위에 걸쳐 존재하나 상 분리 IPN은 두 가지 성분 가교 고분자가 상용성이 없어 상 분리가 일어나고 가교 고분자 사이의 물리적 얽힘이 두 고분자 계면에 존재한다. 또 가교 고분자 조성 성분의 단일성에 따라 단일 성분 IPN(homo-IPN), 다성분 IPN(hetero-IPN)으로 나눌 수 있는데 단일 성분 IPN은 한 성분의 가교 고분자 망목 사이에 서로 물리적 얽힘이 존재하도록 합성한 것으로 결국 균일상 IPN이 되나 다성분 IPN은 두 가지 이상의 주로 상이한 물성(친수-소수성, 극성-비극성, 경질-연질 등)을 가진 가교 고분자의 혼합체로 물성의 상승효과나 새로운 물성이 발현된다. 또 중합 방식에 따라 동시중합 IPN(SIN; simultaneous IPN)과 단계중합 IPN(SIPN; sequential IPN)으로 나눌 수 있다. SIN은 두 가지 이상의 가교 고분자를 각각 독립된 반응 매

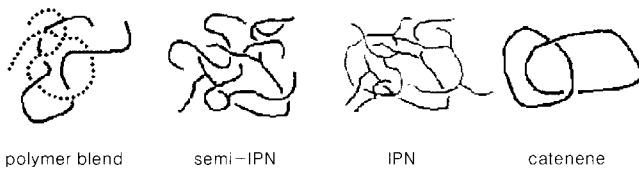


Figure 1. Schematic diagram of polymer blend, semi-IPN, IPN, catenane.

Table 1. Historical Background of IPN

Event	First investigators	Year
Vulcanization of rubber	Goodyear	1844
IPN type structure	Aylsworth	1914
Polymer structure elucidated	Staudinger	1920
Graft copolymers	Ostromislensky	1927
Interpenetrating polymer networks	Staudinger and Hutchinson	1951
Block copolymers	Dunn and Melville	1952
HIPS and ABS	Amos, McCurdy, and McIntire	1954
Block copolymer surfactants	Lunsted	1954
Homo-IPNs	Millar	1960
Thermoplastic elastomers	Holden and Milkovich	1966
AB crosslinked copolymers	Bamford, Dyson, and Eastmond	1967
Sequential IPNs	Sperling and Friedman	1969
Latex IPNs	Frisch, Klempner, and Frisch	1969
Simultaneous interpenetrating networks	Sperling and Arnts	1971
IPN nomenclature	Sperling	1974
Thermoplastic IPNs	Davison and Gergen	1977
High Pressure IPNs	D. S. Lee and S. C. Kim	1984
Hydrophilic-Hydrophobic IPNs	J. H. Lee and S. C. Kim	1986
IPN RIM	J. H. Kim and S. C. Kim	1987
IPN Membranes	Y. K. Lee and S. C. Kim	1988
IPN NLO Materials	K. I. Kim and S. C. Kim	1992
Blood Compatible IPNs	Y. C. Shin and S. C. Kim	1994
IPN with morphology spectrum	Y. S. Kim and S. C. Kim	1999

카니즘을 써서 동시에 중합하는 방식으로 성분 고분자의 모노머의 혼합액을 중합하기 때문에 반응 초기의 상용성이 매우 높고 RIM, SMC/BMC, Pultrusion 공정 등 양산 공정에 쉽게 도입할 수 있다. SIPN은 우선 하나의 고분자 가교구조를 1차로 합성하고 두 번째 고분자 성분의 모노머와 가교제를 1차 합성된 가교구조 내로 팽윤시킨 뒤 2차로 침투된 모노머를 1차 가교구조 존재 하에 중합, 가교시키는 방법으로 2단계의 중합 공정을 거치기 때문에 경계성이 떨어지나 실제 양산 공정에서는 현탁 중합, 유화 중합 공정을 쓸 수 있다. 이 외에도 두 가지 이상의 고분자 라텍스를 혼합하여 건조 시에 서로 다른 메카니즘으로 가교시킨 라텍스 IPN(Latex IPN)이나 화학적 가교대신 수소 결합, 이온 결합 등의 물리적 가교 결합이 있고 따라서 열가소성이 있어 압출, 사출 성형이 가능한 열가소성 IPN(Thermoplastic IPN), 두 가지 다른 성분의 가교 고분자가 IPN 형성 시 농도 구배를 갖도록 한 농도구배 IPN(Gradient IPN) 등이 있다.

2. IPN 형성 중 상 분리 현상

단계 중합 방법에서는 1차 가교된 고분자 망목 내에서 두 번째 성분의 모노머가 중합되어 차차 분자량이 증가할수록 첫 번째 가교된 고분자와의 상용성이 떨어지게 되고 이때 상 분리가 개시된다. Figure 2(a)의 A점(1차 가교된 P₁에 2차 성분 M₂가 팽윤되어 50/50으로 혼합된 조성 점)에서 출발하여 M₂가 중합되면서 P₂가 생성되고 조성은 화살표 방향으로 변화하여 heterogeneous 영역으

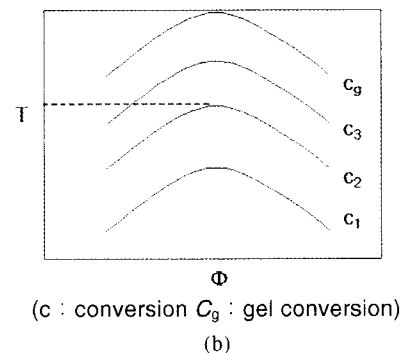
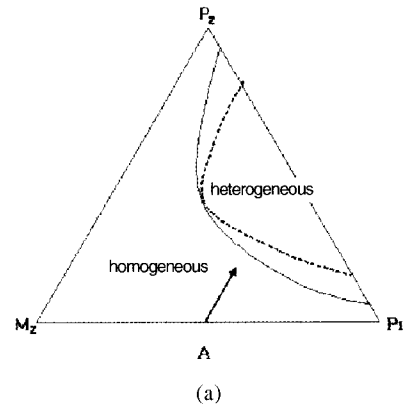


Figure 2. Change of phase diagram in (a) sequential polymerization and (b) simultaneous polymerization.

로 들어 가면서 상 분리가 시작된다. 그러나 상 분리는 시간이 소요되는 동력학적인 현상으로 만일 반응속도가 매우 빨라 두번째 모노머가 3차원 망상구조를 형성하는 점에 도달하면 1차 고분자가교구조와 서로 물리적으로 얽히게 되어 상 분리가 더 진행하지 못하고 그 때까지의 모폴로지로 굳게 된다. 이때 반응온도, 반응압력은 주로 점도에 영향을 주어 상 분리 속도를 변화시키고 촉매농도나 가교제 농도는 3차원 망상구조에 도달하는 시간(gel point)을 단축시켜 모폴로지에 영향을 준다.

동시 중합 방법에서는 두 가지 다른 성분의 모노머나 저분자량 올리고머를 혼합하여 반응을 시작하기 때문에 가교 고분자내에 모노머를 침투시킨 단계 중합 방법보다는 훨씬 상용성이 좋아 심지어 극성-비극성, 친수-소수성 같이 서로 물성이 반대되는 모노머들도 서로 섞여 균일한 상을 이루어 반응이 시작된다. 반응이 진행되면 두 성분 고분자의 분자량이 증가하여 상용성이 떨어지게 되고 상 분리 정도가 반응온도나 압력, 촉매나 가교제 농도에 영향을 받는 점은 단계 중합 방법과 같다. Figure 2(b)에서 반응온도 T 에서 반응할 때 반응 전환율 c_1 에서는 균일상 영역에 있으나 전환율 c_2 에 도달하면 상 분리 임계 온도가 반응온도와 같아서 반응이 계속되면 상분리가 진행되고 3차원 망상구조를 이루는 c_g 에 이를 때까지 상 분리가 계속된다.

동시 중합 IPN(SIN)의 합성 과정 중 합성 조건의 영향을 도시하면 Figure 3과 같다. 여기서 y 축은 두 성분의 혼합 정도를 나타내는데 완전히 균일한 상을 이룰 경우 100%, 두 성분이 완전한 상분리를 보여 0%를 나타내는 지수이다. 이 두 극한점 사이의 혼합 정도는 두 상의 상 분리는 있으나 한 상은 고분자 A가 많으나 고분자

B가 좀 섞여 있고(A-rich phase), 또 다른 하나의 상은 고분자 B가 많으나 고분자 A도 좀 섞여 있는(B-rich phase) 상태를 표시한다. 이를 정량적으로 표시하면 다음과 같다.

$$\text{degree of mixing} = 100 \frac{1 - x_{AA}}{1 - x_{Aavg}}$$

여기서 x_{AA} 는 A-rich phase의 A의 중량분율, x_{Aavg} 는 전체 평균 A의 중량분율을 표시한다.

먼저 합성온도의 영향을 보면(Figure 3 (a)) 반응 전환율이 증가할수록 반응물의 분자량이 증가하여 각 성분의 상용성이 떨어지고 상 분리 시작점에 달하게 된다. 상 분리 시작점은 보통의 IPN계가 대부분 UCST(upper critical solution temperature) 현상을 보이므로 반응온도가 높은 경우 늦게 시작되나 반응물의 점도는 높은 온도에서 오히려 낮아 상 분리 속도는 빨라진다. 젤화점에 다다르면 3차원 망상구조를 이루며 서로 물리적인 얽힘이 일어나 상 분리는 멈춘다.

합성압력의 영향을 보면(Figure 3 (b)) 대부분의 IPN계에서 압력이 높을수록 상용성이 좋아져 상 분리 개시점이 늦어지고 높은 압력에서 반응물의 점도가 높아져 상 분리 속도도 늦어져 결국 상분리가 초기에 억제된 모폴로지를 얻는다.

촉매 농도의 영향은(Figure 3 (c)) 반응속도만 빨라지기 때문에 전환율의 증가가 빨리 일어나고 전환율 증가에 소요되는 시간이 짧아 상 분리가 덜 일어난 상태에서 젤화점에 도달하여 모폴로지가 굳는다.

가교제 농도를 바꾸면(Figure 3 (d)) 3차원 망상구조가 낮은 전환

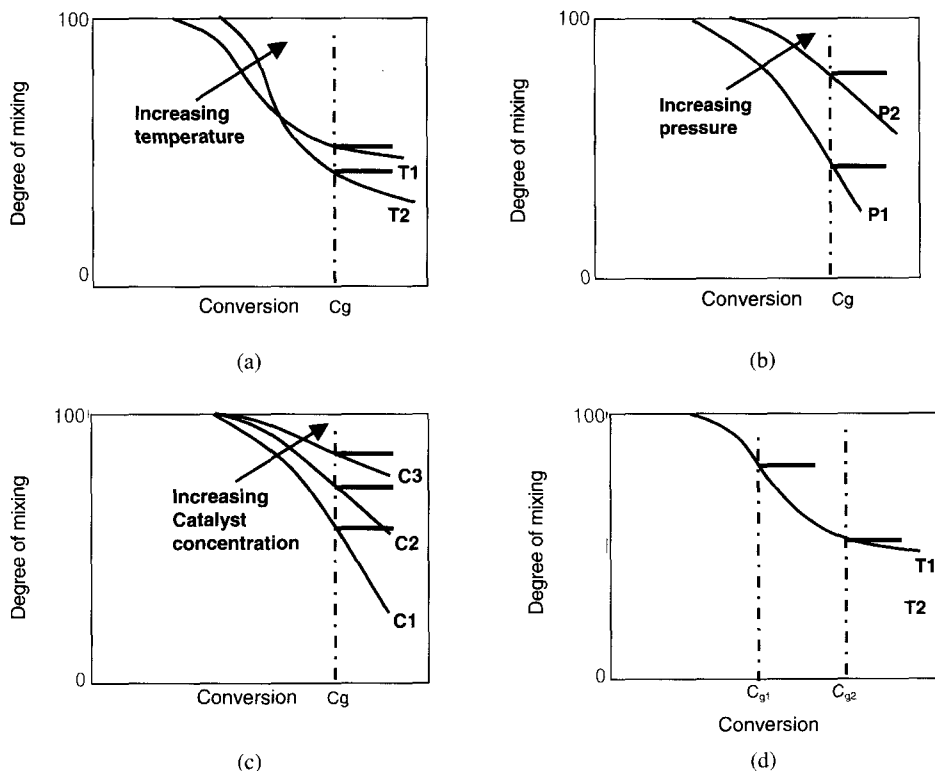


Figure 3. Factors affecting IPN synthesis: (a) synthesis temperature, (b) synthesis pressure, (c) catalyst concentration, and (d) crosslink agent concentration.

윤에서 형성되기 때문에 젤화점이 단축되고 이에 따라 상 분리도 초기에 억제된 모폴로지를 보인다.

3. 친수-소수성 IPN의 모폴로지와 혈액 적합성

친수성 고분자와 소수성 고분자를 잘 분산된 상태로 혼합할 수 있는 방법은 친수성 블록과 소수성 블록을 가진 블록 공중합체나 IPN 형태로 결합할 수 밖에 없다. 고분자 표면에 친수성 도메인이나 소수성 도메인이 작은 크기로 분산되어 있으면 혈액속 친수성인 알부민, 소수성인 피브리노겐 등의 단백질의 흡착이 조직화되고 이에 따라 혈소판의 점착이 낮아져 혈액 적합성(blood compatibility)이 향상된다. 블록 공중합체를 이용한 친수-소수성 도메인을 가진 소재가 연구되어 친수-소수성 도메인이 50/50으로 분산된 경우가 완전한 친수성이거나 완전한 소수성 표면보다 혈소판 표면 점착이 낮은 것으로 발표되었으나 블록 공중합체의 표면은 주위 환경에 따라, 즉 물이 표면에 있을 경우엔 물과의 계면 에너지를 낮추고자 친수성 도메인이 표면을 덮는 것으로 알려져 표면에 친수-소수성 도메인을 유지하기 힘들다. IPN의 경우에는 두 고분자 가교 구조사이의 물리적 얽힘때문에 표면을 친수성 도메인이 덮지 못하고 그대로 친수-소수성을 유지할 수 있다.

친수성인 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG)과 HDI(hexamethylene diisocyanate)를 반응시켜 합성한 친수성 가교 폴리우레탄(PU)과 스티렌/디비닐 벤젠을 중합한 소수성 가교 폴리스티렌(PS)의 IPN을 합성하여 합성 공정 중 반응온도, 반응압력, 가교밀도를 변화시켜 표면의 모폴로지를 변화시키고 이에 따른 표면 모폴로지의 변화와 혈액 적합성이 연구되었다. Figure 4는 친수성 PU/소수성 PS IPN을 반응온도를¹⁶ 변화시켜 튜브 상으로 합성한 사진인데 반응온도가 50 °C에서 -20 °C로 내려 갈수록 상분리가 초기에 억제되어 50 °C에서 합성한 튜브는 불투명한데 비하여 0~20 °C에서 합성한 튜브나 쉬트는 상 분리 도메인의 크기가 작아지며 청색을 띤다.

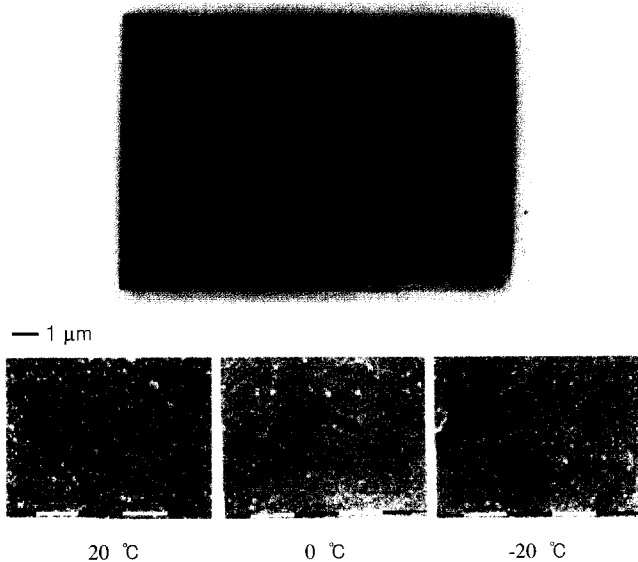


Figure 4. IPN tube for artificial blood vessel and SEM photographs of fracture surfaces of hydrophilic PU/hydrophobic PS IPN synthesized at various temperature.¹²

Figure 4에서 보는 바와 같이 파괴 단면의 SEM 사진도 흰 부분으로 보이는 소수성 PS 도메인의 크기가 -20 °C에서 합성된 IPN은 0.05 - 0.1 마이크로 정도 작아진다. 이에 따라 혈소판 점착 정도도 Figure 5에서 보는 바와 같이 소수성 도메인의 크기가 작아질수록 낮아져 혈액 적합성이 향상된다.

합성온도가 50, 20, 0 °C인 IPN의 표면에는 혈소판의 부착 개수도 많고 혈소판의 변형이 일어나 pseudopod 등의 형성이 보이거나 -20 °C에서 합성된 IPN의 표면은 부착된 혈소판의 개수도 적고 혈소판의 변형도 보이지 않는다.

합성압력에 따른 모폴로지 변화와 그에 따른 혈액 적합성의

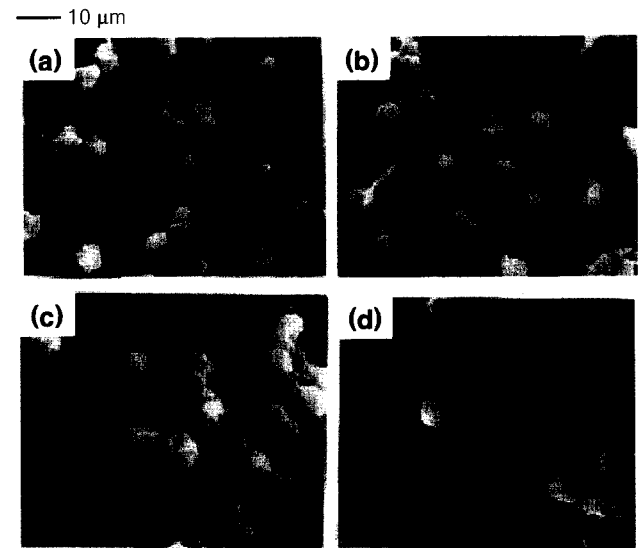


Figure 5. SEM photographs of the adhered platelets after 10 hours incubation in PRP(platelet rich plasma) on hydrophilic PU/hydrophobic PS IPN synthesized at various temperature. (a) 50 °C, (b) 20 °C, (c) 0 °C, and (d) -20 °C.

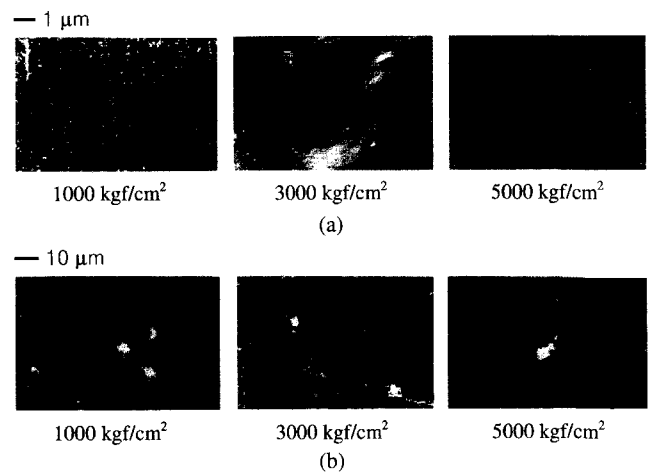


Figure 6. SEM photographs of (a) fracture surfaces of hydrophilic PU/hydrophobic PS IPNs synthesized at various pressure from 1000 to 5000 kgf/cm² and (b) the platelets adhered after 10 hours incubation in PRP on hydrophilic PU/hydrophobic PS IPNs synthesized at various pressure from 1000 to 5000 kgf/cm².

변화(Figure 6)를¹⁷ 보면 합성압력을 5000 kg/cm³으로 합성한 IPN은 그 소수성 PS 도메인의 크기가 0.05 마이크론 이하로 작아지고 이에 따라 그 혈액 적합성도 월등히 향상되었다. IPN 합성 중 가교밀도의 영향은¹⁸ Figure 3(d)의 가교제 농도가 변화된 경우와 같이 가교밀도가 커질수록 3차원 망상구조를 이루는 젤화점이 낮은 전환율에서 일어나고 따라서 상 분리 시간을 단축하여 상 분리 초기에 모폴로지를 균일 수 있기 때문에 친수-소수성 성분의 분산을 더욱 미세하게 할 수 있다. 친수성 PU 성분에서는 폴리에올로 사용한 PEG의 분자량을 낮추어 가교점 사이의 분자량(M_c)을 800까지 떨어뜨릴 수 있으며 소수성 PS 성분의 경우에는 가교제인 DVB의 함량을 증가시켜 같은 가교점 사이의 분자량을 300으로 조절할 수 있다.

Figure 7은 가교밀도를 변화시킨 친수성 PU/소수성 PS IPN의 모폴로지와 혈액 적합성을 나타낸 것으로 가교점 사이의 분자량이 800인 IPN의 경우 더 미세한 도메인을 보인다. 또 소수성 PS의 분산상의 크기가 미세할수록 혈소판의 변형도 방지되고 혈소판 부착도 크게 작아짐을 알 수 있다.

친수성 PU 부분에 PEO 결가지를 부착하여 표면에 PEO 사슬이 나오도록 하여 분자 섬모(molecular cilia) 효과를 표면에 추가한 경우를 보면¹⁹ PEO의 분자량을 350에서 2,000으로 변화시켜 PEO 결가지가 붙은 사슬 연장제 DHMPEO(dihydroxyl methoxy terminated PEO)를 합성하고 이를 PU/PS IPN 합성 시에 PU의 사슬 연장제로 첨가한다.

PEO가 결가지로 있는 사슬 연장제 DHMPEO를 사용하면 반응물의 점도가 올라가 IPN 합성시 상 분리 속도가 느려지고 PEO 결가지의 분자량이 2,000이 되면 아주 미세한 상 분리 모폴로지를

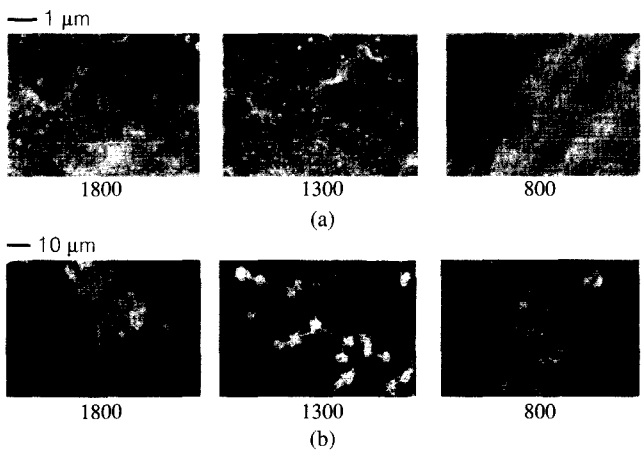
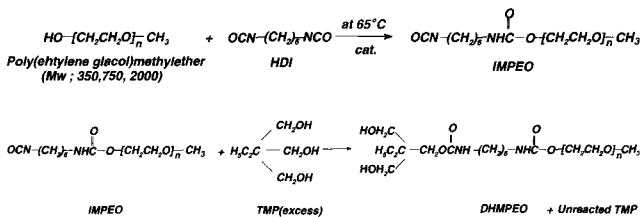


Figure 7. SEM photographs of (a) fracture surfaces of hydrophilic PU/hydrophobic PS IPNs with changing crosslinking density and (b) the platelets adhered after 10 hours incubation in PRP on hydrophilic PU/hydrophobic PS IPNs with changing crosslinking density.

얻는다(Figure 8). 여기서 IPN600-0은 친수성 PU/소수성 PS IPN에서 친수성 PU에 PEO 결가지가 없는 경우이고 IPN600-2K의 경우는 PEO 결가지의 분자량이 2000인 경우이다. IPN600은 친수성 합성시 폴리에올로 사용한 PEG의 분자량이 600이라는 뜻으로 폴리에올로탄의 주사슬에 있는 PEG의 분자량을 말한다.

친수성 PU의 합성에서 폴리에올로 사용하는 PEG의 분자량을 감소시키면 주사슬의 가교점 사이의 길이가 짧아져 가교밀도를 올리는 효과가 있는데 주사슬의 가교밀도를 증가시키면 그 상분리 구조가 더욱 미세해진다(Figure 9).

특히 전환할 바와 같이 IPN 소재는 친수 성분과 소수 성분의 가교구조가 물리적으로 얽혀 있어 그 표면 모폴로지가 공기 중이나 물속에서 변하지 않는 점이 큰 장점이고 특히 혈액과 접촉하는 혈액 적합성 고분자 소재에서는 필수적인 물성이다. Figure 10은 Figure 9에서 파괴 단면 SEM사진을 보인 IPN 시편의 표면 AFM 사진으로 공기 중에서 찍은 사진과 물속에 침적한 상태로 찍은 사진이 큰 차이가 보이지 않고 SEM 사진과 유사하게 그 도메인 크기가 약 30~50 나노미터 정도이다.

분자 섬모 효과를 보기 위해 친수성 PU 표면에 분자량 350~2000의 PEO를 결가지로 붙인 PU/PS IPN의 혈액 적합성을 알아보기

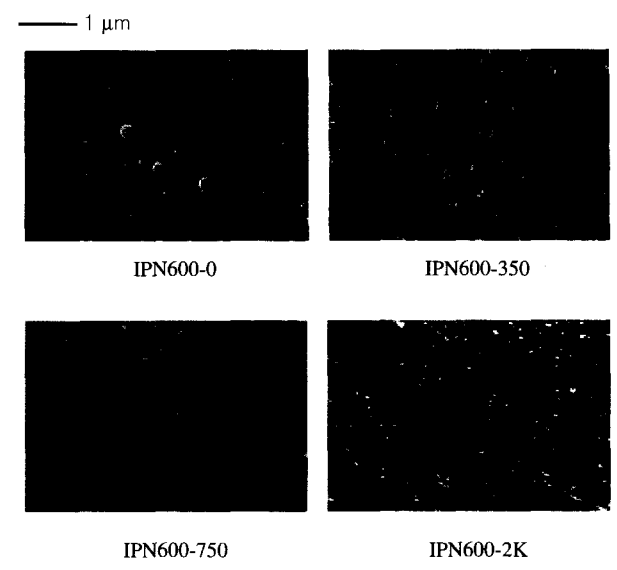


Figure 8. SEM photographs of fracture surface for PEO-grafted hydrophilic PU/hydrophobic PS IPNs with changing grafted PEO molecular weight.

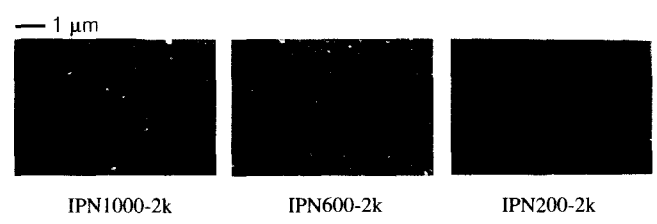


Figure 9. SEM photographs of fracture surfaces of PEO-grafted ($M_n = 2000$) hydrophilic PU/hydrophobic PS IPNs with changing crosslinking density.

위해 혈소판 부착실험을 행하였으며 표면에 부착된 혈소판의 SEM 사진은 Figure 11, 12와 같다. Figure 11은 IPN600을 기준으로 PEO

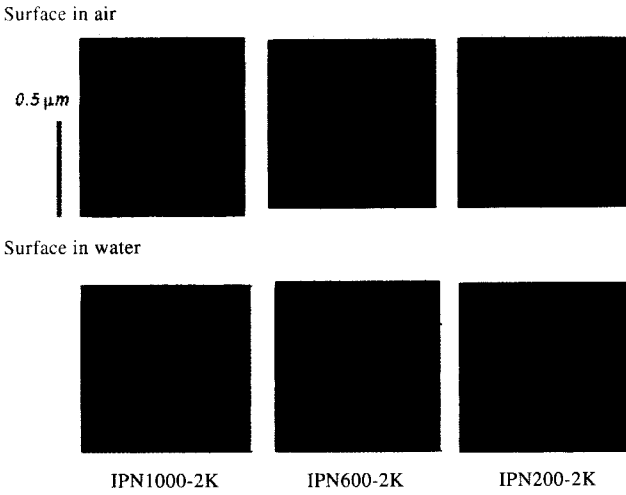


Figure 10. AFM images in air and water of surfaces of PEO-grafted ($M_n = 2000$) hydrophilic PU/hydrophobic PS IPNs with changing crosslinking density.

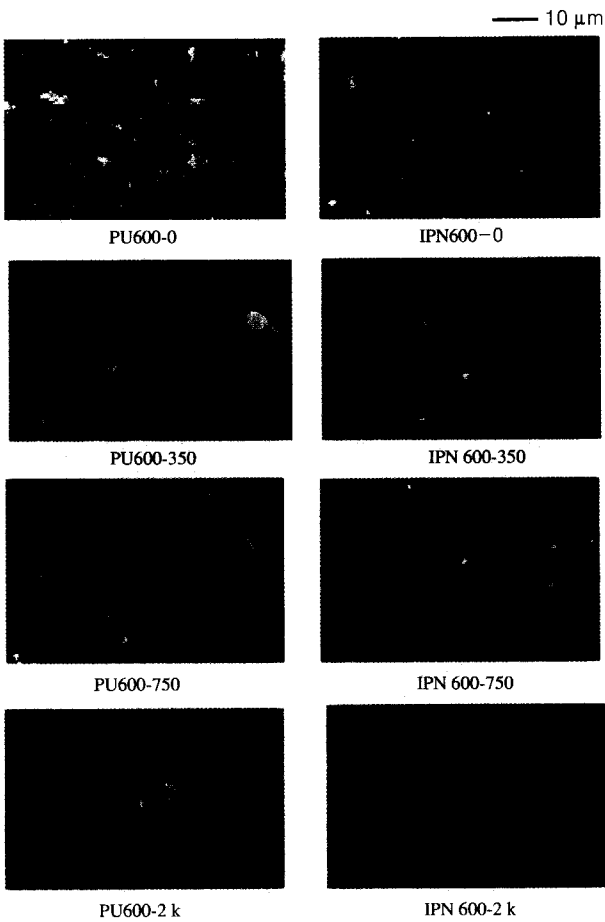


Figure 11. SEM photographs of the adhered platelets on PEO-grafted PU homopolymers and PEO-grafted hydrophilic PU/hydrophobic PS IPNs with changing grafted PEO molecular weight.

결가지의 분자량을 350~2000으로 변화시켰으며 표면에 친수-소수 성으로 대조되는 도메인이 공존하는 효과를 잘 보기 위하여 소수성 PS를 제외한 PU 단일중합체도 같이 시험하였다(PU600 series). 친수성 표면보다 친수-소수성이 공존하는 IPN 표면(IPN600 series)이 혈소판 부착이 적음을 보여 주고 또 분자 섬모 효과가 커지도록 PEO의 결가지 분자량을 2000으로 증가시킬수록 혈소판 부착이 적어짐을 알 수 있다. Figure 12는 PU 단일중합체와 친수-소수 IPN의 가교밀도 변화에 따른 혈소판 부착 실험 결과인데 Figure 9에서 소수성 도메인의 크기가 나노미터 수준으로 떨어졌을 때 가장 혈소판 부착이 적음을 알 수 있다.

위의 혈소판 부착실험 결과(PRP에 37 °C에서 10시간 침적)를 정량화하면¹⁸ Figure 13과 같다. 친수성 PU 단일중합체의 경우, 결가지가 없는 경우(PU600-0)에는 혈소판의 표면 부착 농도가 14,151 platelets/mm²이나 그래프트한 PEO의 분자량을 2000으로 하였을 경우(PU600-2K) 11530 platelets/mm²으로 감소하였으며 혈소판 부착 %로 표시하면 97%에서 76%로 감소하였다. 한편 표면에 친수-소수성 도메인이 공존하는 PU/PS IPN의 경우에는 친수성 PU 표면보다 미세 상 분리 표면에 의한 효과로 결가지가 없는 경우(IPN600-0)에도 혈소판 부착 농도가 11136 platelets/mm²로 줄었고 그래프트한 PEO의 분자량을 2000으로 하였을 경우(IPN600-2K)에는 6212 platelets/mm²으로 감소하였다. 혈소판 부착 %는 각각 73%과 41%이다. 친수성 폴리우레탄의 주사술에 사용된 PEG의 분자량을 600에서 200으로 감소시켜 가교밀도를 올린 경우에는 더욱 혈액

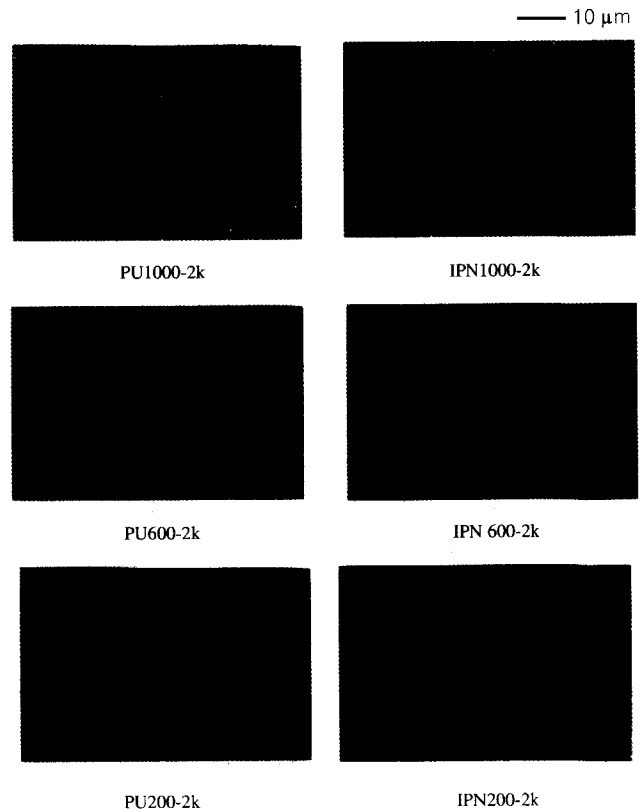


Figure 12. SEM photographs of the adhered platelets on PEO-grafted ($M_n = 2000$) PU homopolymers and PEO-grafted ($M_n = 2000$) hydrophilic PU/hydrophobic PS IPNs with changing crosslinking density.

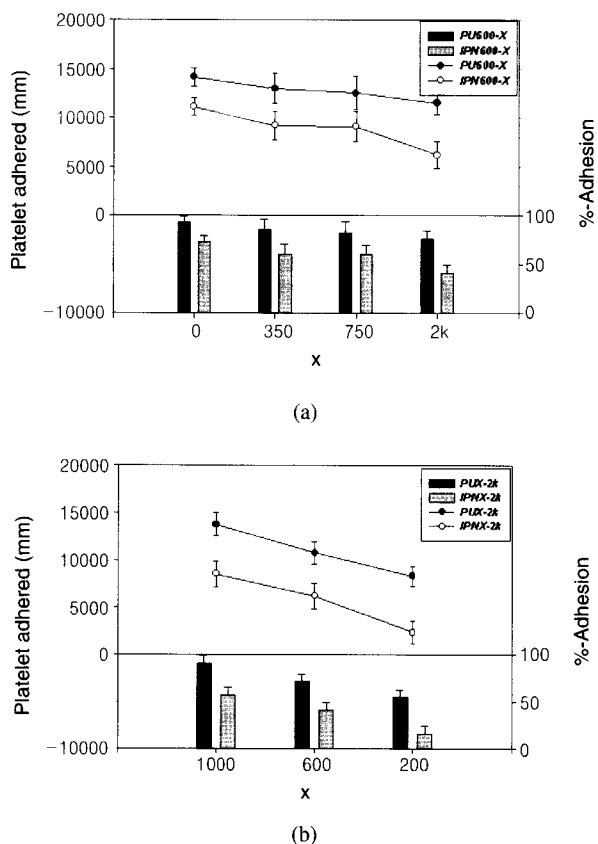


Figure 13. The number of the platelets adhered and the %-adhesion of the platelets adhered on PEO-grafted PU homopolymers and PEO-grafted hydrophilic PU/hydrophobic PS IPNs: (a) With changing the grafted PEO molecular weight and (b) with changing the crosslinking density.

적합성이 향상되어 혈소판 부착 농도는 2361 platelets/mm²로 혈소판 부착 %는 16%로 감소되었다.

4. 결론

IPN은 두 가지 이상의 가교 고분자의 블렌드로 고분자 블렌드의 특성인 물성의 상승효과와 양친성을 나타내고 가교 고분자의 특성인 내열성, 내약품성, 내용제성을 보인다. IPN의 특징 중 하나는 합성 조건을 변화시켜 모폴로지를 조절할 수 있는 점으로 반응속도와 상 분리 속도의 상대적 크기를 조절하여 그 상 분리 정도를 조절할 수 있다. IPN의 합성 중 반응이 진행할수록 상용성이 감소하여 상 분리가 일어나고(화학반응에 의해 야기된 상 분리; reaction-induced phase separation) 상 분리는 두 가교 고분자가 3차원 망

상구조를 이루어 서로 가교 구조간의 물리적 얽힘이 생기면 정지된다. 3차원 망상구조를 이루는 gelation에 의해 모폴로지를 균하는 현상으로 chemical-pinning으로 부른다. 특히 IPN은 이 가교 구조간의 물리적 얽힘이 존재하여 한번 형성된 모폴로지는 주위 환경에 관계없이 영원히 보존된다.

반응속도에 영향을 주는 요인은 반응 온도, 압력, 촉매 농도이고 상 분리 속도에 영향을 주는 요인은 반응물의 점도에 영향을 주는 반응온도, 압력이다. 젤화점에 도달하면 상 분리가 정지되므로 이에 영향을 주는 가교제의 농도도 주요 인자 중의 하나이다.

친수성 고분자와 소수성 고분자 성분이 미세하게 분산된 모폴로지는 IPN 형태로 얻을 수 있으며 이 표면 모폴로지는 물 속에서도 유지된다.

친수성 PU와 소수성 PS의 IPN을 합성하여 합성온도, 합성압력, 가교밀도를 변화시켜 그 모폴로지의 변화를 관찰하였으며 30~50 나노미터 크기의 미세 분산상을 얻었다. IPN의 모폴로지에 따른 혈소판 부착 정도와 혈소판의 변형 등 혈액 적합성을 분석한 결과 분산상의 크기가 미세할수록 혈액 적합성이 향상됨을 알 수 있었고 분자량 2000의 PEO를 친수성 PU에 그래프트한 경우에는 분자 점도 효과에 의해 혈소판 부착 농도가 현저히 줄어 혈소판 부착 농도는 2361 platelets/mm², 혈소판 부착 정도는 16%까지 낮출 수 있었다.

참고문헌

1. S. C. Kim, "Interpenetrating Polymer Networks Materials", *Polymer Engineering II*, Hee Joong Dang, p 453-493 (1997).
2. L. H. Sperling, *Interpenetrating Polymer networks and Related Materials*, Plenum Press, New York, 1981.
3. E. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4433 (1960).
4. J. R. Millar, *J. Chem. Soc.*, 1311 (1960).
5. L. H. Sperling and D. W. Friedman, *J. Polym. Sci. A-2*, **7**, 425 (1969).
6. H. L. Frisch, D. Klemperer, and K. C. Frisch, *Polym. Lett.*, **7**, 775 (1969).
7. L. H. Sperling and R. R. Arnts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2317 (1971).
8. S. Davison and W. P. Gergen, U.S.Pat. 4,015,103 (1977).
9. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **17**, 2193 (1984).
10. J. H. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **19**, 644 (1986).
11. J. H. Kim and S. C. Kim, *Polym. Eng. Sci. J.*, **27**, 1252 (1987).
12. Y. K. Lee and S. C. Kim, *Polym. Bull.*, **20**, 261 (1988).
13. K. I. Kim and S. C. Kim, *Polym. Bull.*, **29**, 293 (1992).
14. Y. C. Shin, D. K. Han, Y. H. Kim, and S. C. Kim, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **6**, 195 (1994).
15. Y. S. Kim and S. C. Kim, *Macromolecules*, **32**, 2334 (1999).
16. J. H. Kim and S. C. Kim, *J. Biomat. Sci.-Polym. Ed.*, **14**, 601 (2003).
17. M. J. Song, "Blood Compatibility of Hydrophilic PU and Hydrophobic PS IPNs", Master Thesis, unpublished, 1996.
18. J. H. Kim and S. C. Kim, *Biomaterials*, **23**, 9, 2015 (2002).
19. J. H. Kim and S. C. Kim, *J. Biomat. Sci.-Polym. Ed.*, **11**, 197 (2000).
20. J. H. Kim and S. C. Kim, *Macromolecules*, **36**, 2867 (2003).