

## Polyurethane Resin을 이용한 유화중합으로 고기능성 의료용 PSA 제조를 위한 합성 메커니즘에 대한 연구

김지현, 신진섭, 정인우, 김중현  
연세대학교 공과대학 화학공학과 기능성 초미립자 공정 연구실

### The study of mechanism to prepare highly applicable medical PSA by Emulsion polymerization using Polyurethane Resin

Ji-Heon Kim, Jin-Sup Shin, In-Woo Cheong, Jung-Hyun Kim  
Nanosphere Process and Technology Laboratory, Department of Chemical Engineering, Yonsei  
University, Seoul 120-749, Korea

#### 서론

Pressure sensitive adhesive (PSA)는 낮은 탭기를 지닌 pressure sensitive tape으로부터 높은 탭기를 지닌 implant 접착제에 이르기 까지, 의료용 목적에 있어 다양한 용도로 사용되어 왔다. 특히 의료용 패치(patch)접착제의 경우 높은 생체안정성을 지녀야 하며, 일반적인 접착제가 사용되는 조건과는 달리 인체와 접촉해야 하므로, 내수성 등에 대한 우수한 물성을 나타내야 한다[1]. 또한 피부로부터 통증 없이 탈착되어야 한다는 조건 또한 필요하다.

일반적으로 의료용 접착제는 천연고무를 효과적으로 대체할 수 있는 acryl 계열의 단량체[2]를 이용하여 합성을 한다. 기존의 상용된 패치용 접착제의 대부분은 용제형[3]으로 환경문제를 일으키는 VOC를 함유한 제품으로 향후 환경규제에 의해 밀려나게 될 뿐만 아니라, 잔류 용매로 인한 피부 접촉시 발생하는 거부감 등을 가지고 있다. 따라서 용제를 사용하지 않는 합성방법의 필요성이 대두되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 반회분식 단량체투입 공정을 도입하여, 기존의 유화중합이 가진 단점을 극복하여, 높은 고형분 함량을 가지고 환경 친화적인 공법을 통해 용제형 접착제보다 우수한 물성을 가진 접착제를 개발하고자 하였다[4-5]. 또한 유화중합을 통해 제조된 필름에서 내수성 및 접착력을 저하시키는 것으로 알려진 일반적 유화제대신, 레진혼성 에멀전(resin-fortified emulsion)법을 도입하여 접착물성을 향상시키고, 저온가교시스템[6]을 도입하여 내수성 향상을 도모하였다.

#### 본론

##### 1. PU ionomer (PUI)[7]를 이용한 접착제의 제조

###### (1) 재료 및 시약

PUI로서 반응성 그룹이 없는 PUI [ $M_n = 6,000$ ,  $M_w = 12,000$ , acid No. 34.3mg NaOH/g PU] 와 반응성 그룹인 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)를 말단기로 가진 polyurethane [ $M_n = 4,900$ ,  $M_w = 5,900$ , acid No. 23.1mg NaOH/g PU]을 사용하였다. 또한 부가 첨가된 유화제로 polystep B-1을 사용하였고, 단량체는 2-ethylhexyl acrylate와 butyl acrylate, acrylic acid, 2-hydroxyethyl acrylate를 Junsei사의 일급시약을 사용하였다. 상용경화를 위한 단량체로는 2-((2-methyl-1-oxoallyl)oxy)ethyl acetoacetate (AAEMA)를 Lonza사의 일급시약을 사용하였다. 또한 chain transfer agent로 t-dodecyl mercaptan을, 가교제로는 1,6-hexaned-

amine을 사용하였고, 수용성 개시제로서 Junsei 사의 일급시약 ammonium persulfate (APS)와 sodium bisulfite를 정제 없이 사용하였다. 또한 PUI를 용해하기 위해 암모니아수를 사용하였다. water는 Millipore사의 Milli-Q Academic을 사용하였다.

### (2) 실험방법

온도조절기, 환류응축기, 질소주입관, 교반기가 부착된 500ml 반응기를 사용하였다. 초순수와 NH<sub>4</sub>OH(25%) 와 PUI를 첨가한 후 60°C에서 교반하여 PUI를 용해시키고 소량의 유화제와 단량체를 별도의 비이커에 첨가한 후 12시간동안 pre-emulsion을 제조하였다. 일부 pre-emulsion을 반응기에 넣고 온도가 80°C에 도달하면 수용성 개시제인 APS를 초순수에 녹여 반응기에 첨가하여 중합을 시작하였다. 변수로 PUI의 함량, 종류, chain transfer의 양을 변화시키며 실험하였다.

### (3) 분석방법

분자량과 그 분포는 Gel permeation chromatography (Waters Co. U.S.A.)를 이용하여, 입도와 그 분포는 BI-DCP disc-centrifuge (Brookhaven Instruments Corporation), 그리고 점도 및 점착력은 각각 Programmable DV-II+ Viscometer (Brookfield Engineering Laboratories, INC)와 Universal Test Machine (UTM, LR10K, Lloyd Instruments Ltd., UK)을 이용하여 측정하였다.

### (4) PU ionomer의 물리-화학적 성질

PUI의 평균 분자량과 polydispersity (PDI)를 표. 1에 나타내었다. 750g/mol의 분자량을 갖는 poly(propylene glycol, PPG)이 PUI-750과 PUI-750R의 제조에 사용되었으므로 비교적 짧은 polyoxypropylene block으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

표. 1 polyurethane resins의 분석

Properties	PU Ionomers	
	PUI-750	PUI-750R
$\bar{M}_n$ (g/mole) <sup>a)</sup>	5,600	5,700
$\bar{M}_w$ (g/mole) <sup>a)</sup>	11,500	7,000
PDI <sup>b)</sup>	2.1	1.2
Acid Number (mg KOH/g PU)	47.4	48.7
CMC(mmole)	0.36	0.28
$N_{agg}$ <sup>c)</sup>	7.2	-

a)  $\bar{M}_n$  : 수평균 분자량,  $\bar{M}_w$  : 중량평균 분자량

b) PDI : polydispersity index ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ )

c) aggregate number (resin 농도 : 10.9 g/dm<sup>3</sup>)

## 2. Non-reactive/reactive PUI[7]를 이용한 점착제의 제조

### (1) 제조된 점착제의 특성

친수성 부분과 소수성 부분을 같이 갖고 있는 고분자는 수용액상에서 aggregate를 형성할 수 있다. 이렇게 형성된 random copolymer인 PUI의 aggregate는 일반적인 유화중합에서 중합장소와 입자 안정화 역할을 수행할 수 있다. 이러한 PUI의 특성을 이용하여 semi-batch중합법을 이용하여 고형분이 높은 에멀전을 제조하였다.

non-reactive/reactive PUI와 polystep B-1을 이용하여 제조한 생체적합형 에멀전 점착제는 모두 3개월 이상의 안정성을 보유하였다. 이러한 결과는 PUI를 이용하여 높은 고형분을 갖는 에멀전의 제조 가능성을 보여주고 있다.

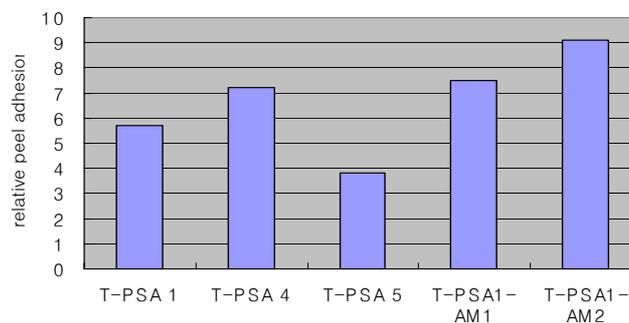


AAEMA 단량체는 위의 그림에서도 볼 수 있듯이 diamine과 반응을 할 수 있다. 하지만 AAEMA는 수상에서 hydrolysis가 발생할 수 있기에 공정조건에 많은 주의가 요구되어진다. 하지만 상온 경화가 가능하며 또한 제조 공정의 선택에 따라서 one pack시스템으로 설계할 수 있는 장점이 있는 단량체이다[8].

이러한 특징을 가지고 있는 AAEMA 단량체를 이용해서 PSA를 제조할 때 1단계 단량체 주입법과 2단계 단량체 주입법을 이용할 수 있다. 2단계 단량체 주입법은 표면개질 방법의 하나로 base 단량체를 선 주입 후 2단계에서 AAEMA 단량체와 Base 단량체를 같이 주입하여 1단계 주입법에 비해서 표면에 AAEMA 반응기가 상대적 비율이 높힐 수 있다. 이러한 표면개질을 이용해서 가교반응이 더욱 많이 일어나도록 할 수 있어 물성을 더욱 향상시킬 수 있다.

## 결론

그림에서 보는 바와 같이 1단계 주입법을 이용한 T-PSA1-AM1에 비해서 2단계 주입법을 이용한 T-PSA1-AM2가 더욱 우수한 물성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한 두 샘플 모두다 가교반응 시스템을 도입하지 않은 T-PSA1에 비해서 우수한 물성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이러한 사실을 통해서 앞서 언급한 바와 같이 가교반응 시스템을 도입한 경우에 도입하지 않는 PSA에 비해서 내수성이 향상됨을 알 수 있었고 또한 표면개질을 통해서 반응성기를 표면에 많이 도입한 샘플이 더욱 우수한 물성을 가짐을 확인하였다. 추후 상대적인 내수성이 우수한 T-PSA 4를 기본 모델로 하여 내수성이 더욱 우수한 PSA를 제조할 예정이다.



## 참고문헌

1. I. Webster, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **19**, 29-34 (1999).
2. Michiharu Yamamoto, Fumiko Nakano, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **22**, 37-40 (2002).
3. I. Webster *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **17**, 69-73 (1997).
4. Hyun-Chul Kim, Jong-Choo Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem*, **12**, 793-799 (2001)
5. J. Yoon, M.J.Shim, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **5**, 851-856 (1994)
6. Richard J. Esser, James E. Devona, *Progress in Organic Coating*, **36**, 45-52 (1999).
7. Cheong, I.W.: Ph.D. Dissertation, Yonsei Univ., Seoul, Korea(2000)
8. J.Y.Charmeau, *Int. J. Adhesion and adhesives* **17** 169-176 (1997).