



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C08K 3/34 (2006.01)

C08G 18/83 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년07월19일

(11) 등록번호 10-0740908

(24) 등록일자 2007년07월12일

(21) 출원번호 10-2006-0108067

(22) 출원일자 2006년11월03일

심사청구일자 2006년11월03일

(65) 공개번호

(43) 공개일자

(73) 특허권자

전북대학교산학협력단

전라북도 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14 본부별관 3층

(72) 발명자

김학용

전북 전주시 덕진구 덕진동2가 167-141

김 철 기

전북 부안군 계화면 창북리 469-8

김 병 석

전북 전주시 완산구 풍남동3가 11-3번지

길 명 섭

전라북도 전주시 완산구 효자3동 효자동1가 660-1 한강아파트103-1601

(74) 대리인

조활래

(56) 선행기술조사문헌

US20060134177 A1

Polymer, 2001

US7067606 B2

심사관 : 최차희

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 하이브리드 나노입자를 함유하는 양친매성 하이브리드폴리머 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 하이브리드 나노입자를 함유하는 양친매성 하이브리드 폴리머 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명은 수 산기를 갖는 친수성 폴리머 용액에 이소시아네이트기를 갖는 유기-무기 하이브리드 나노입자를 포함하는 용액을 적하한 후 상기 친수성 폴리머의 수산기와 상기 하이브리드 나노입자의 이소시아네이트기를 우레탄 반응시켜 반응혼합액을 제조 한 다음, 상기 반응 혼합액을 과량의 증류수내에 공급하여 친수성 폴리머 내에 상기 하이브리드 나노입자가 우레탄 반응으 로 도입된 양친매성 하이브리드 폴리머를 침전시킨 다음, 침전된 상기 양친매성 하이브리드 폴리머를 세척 및 건조하는 것 을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 양친매성 하이브리드 폴리머는 열적, 기계적 물성이 향상되고, 뛰어난 수용성과 형태안정성을 동시에 구비하여 상처 보호 및 치유용 드레싱(Wound dressing), 생체조직배양용 담체(Scaffold) 등과 같은 의료용 소재로 특히 유용하다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

수산기를 갖는 친수성 폴리머 용액에 이소시아네이트기를 갖는 유기-무기 하이브리드 나노입자를 포함하는 용액을 적하한 후 상기 친수성 폴리머의 수산기와 상기 하이브리드 나노입자의 이소시아네이트기를 우레탄 반응시켜 반응혼합액을 제조한 다음, 상기 반응 혼합액을 과량의 증류수내에 공급하여 친수성 폴리머 내에 상기 하이브리드 나노입자가 우레탄 반응으로 도입된 양친매성 하이브리드 폴리머를 침전시킨 다음, 침전된 상기 양친매성 하이브리드 폴리머를 세척 및 건조하는 것을 특징으로 하는 하이브리드 나노입자를 함유하는 양친매성 하이브리드 폴리머의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 유기-무기 하이브리드 나노입자는 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) 나노입자인 것을 특징으로 하는 하이브리드 나노입자를 함유하는 양친매성 하이브리드 폴리머의 제조방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 수산기를 갖는 친수성 폴리머는 폴리비닐알코올, 셀룰로오스, 셀룰로오스 유도체, 키토산, 폴리펩티드 및 폴리라이신(Polylysine)으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 하이브리드 나노입자를 함유하는 양친매성 하이브리드 폴리머의 제조방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 양친매성 하이브리드 폴리머 내에 하이브리드 나노입자의 도입 함량이 0.1~99.9중량%인 것을 특징으로 하는 하이브리드 나노입자를 함유하는 양친매성 하이브리드 폴리머의 제조방법.

청구항 5.

제1항의 방법으로 제조되어 고분자의 결사슬 내에 하이브리드 나노입자가 우레탄 결합에 의해 도입되어 있는 것을 특징으로 하는 하이브리드 나노입자를 함유하는 양친매성 하이브리드 폴리머.

청구항 6.

제5항에 있어서, 양친매성 하이브리드 폴리머의 형태는 나노입자, 나노섬유 및 박막으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 하이브리드 나노입자를 함유하는 양친매성 하이브리드 폴리머.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 하이브리드 나노입자를 함유하는 양친매성 하이브리드 폴리머 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 수용성 폴리머 내에 유기-무기 하이브리드 나노입자를 우레탄 반응에 의해 도입하여 상기 수용성 폴리머의 열적, 기계적 물성을 향상시킨 양친매성 하이브리드 폴리머 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

친수성 폴리머의 일종인 폴리비닐알코올은 우수한 내용제성, 내유성, 내알칼리성, 산소저항성, 높은 인장 및 압축강도, 인장탄성률 및 내마모성을 지니는 반면 높은 수용성으로 인하여, 특히 상처보호치유드레싱(wound dressing)이나 생체조직 배양을 위한 담체(Scaffold) 등과 같은 의료용 소재로는 사용상에 많은 제약을 받아왔다. 본 발명에서는 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서 수용성의 폴리머에 소수성 특성을 가지는 나노 입자를 도입하여 소수성의 하이브리드 나노 입자 함량에 따라 수용성을 달리하는 양친매성 유-무기 하이브리드 폴리머를 제조하고자 한다.

일반적으로 양친매성 고분자는 친수성 구역과 소수성 구역으로 이루어진 고분자를 칭하며 주로 양친매성 합성 공중합체가 있으며, 생체막을 구성하는 지질의 주된 성분인 인지질, 콜레스테롤 등도 양친매성 분자들이다. 현재까지 소수성의 하이브리드 나노입자를 이용한 양친매성 신규 고분자 물질의 개발은 미미한 실정이다.

친수성 폴리머 내에 소수성의 유기-무기 하이브리드 나노입자를 도입하는 종래기술로서는 친수성 폴리머 용액과 상기 하이브리드 나노입자 용액을 단순히 혼합해 주는 방법이 사용되어 왔으나, 이 경우에는 균일한 혼합이 어려운 문제점이 있었다.

또 다른 종래기술로는 중합이 가능한 유기-무기 하이브리드 나노입자를 친수성 폴리머 중합과정 중에 투입하여 이들의 선상 중합체 또는 블록 공중합체를 합성하는 방법이 사용되어 왔으나, 이 경우에는 고분자량의 고분자 제조가 어렵고 상기 하이브리드 나노입자의 균일한 분산이 어려운 문제점이 있었다. 구체적으로 미국 특허 제7,067,606호에서는 폴리에틸렌 글리콜 (polyethyleneglycol; 이하 "PEG"라 한다) 양쪽 말단에 소수성의 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산 (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane : 이하 "POSS"라 한다) 나노입자를 2당량 화학적 공유 결합으로 도입하여 양친매성의 하이브리드 폴리에틸렌글리콜을 제조하는 방법을 제안하고 있다. 하이브리드 나노입자량은 사용된 PEG 분자량 ($M_w = 1000 \sim 10000 \text{ g/mol}$)에 따라 약 20중량% 내지 70중량%로 조절하였다. 그러나 상기 방법은 고분자량의 고분자 제조가 어렵고 POSS 나노입자의 균일 분산이 어려운 문제점이 있었다.

본 발명은 앞서 언급하였듯이 높은 수용성으로 인하여 메디칼 소재로의 사용상에 많은 제약을 받아온 친수성 폴리머에 소수성의 하이브리드 나노입자를 도입함으로써 우수한 열적 및 기계적 특성뿐만 아니라 수용성이 용이하게 조절될 수 있는 양친매성 하이브리드 폴리머를 제공하는데 그 목적이 있다.

본 발명의 양친매성 하이브리드 폴리머는 친수성 폴리머 내에 도입된 소수성의 하이브리드 나노입자 함량에 따라서 수용액상에서의 용해성의 조절이 가능하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 친수성 폴리머 내에 유기-무기 하이브리드 나노입자를 우레탄 반응에 의해 도입시켜 열적, 기계적 성질이 향상된 양친매성 하이브리드 폴리머를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조되어 열적 기계적 성질이 우수하며, 양호한 수용성과 수용액 상에서의 형태안정성을 동시에 구비하여 각종 생활용품, 의료용 소재, 산업용 소재, 필터, 의류 등에 유용한 양친매성 하이브리드 폴리머를 제공하고자 한다.

발명의 구성

본 발명에 따른 하이브리드 나노입자를 함유하는 양친매성 하이브리드 폴리머의 제조방법은, 수산기를 갖는 친수성 폴리머 용액에 이소시아네이트기를 갖는 유기-무기 하이브리드 나노입자를 포함하는 용액을 적하한 후 상기 친수성 폴리머의 수산기와 상기 하이브리드 나노입자의 이소시아네이트기를 우레탄 반응시켜 반응혼합액을 제조한 다음, 상기 반응 혼합액을 과량의 증류수내에 공급하여 친수성 폴리머 내에 상기 하이브리드 나노입자가 우레탄 반응으로 도입된 양친매성 하이브리드 폴리머를 침전시킨 다음, 침전된 상기 양친매성 하이브리드 폴리머를 세척 및 건조하는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명에 따른 하이브리드 나노입자를 함유하는 양친매성 하이브리드 폴리머는, 고분자의 결사슬 내에 하이브리드 나노입자가 우레탄 결합에 의해 도입되어 있는 것을 특징으로 한다.

이하, 첨부한 도면 등을 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

먼저, 본 발명에 따른 하이브리드 나노입자를 함유하는 양친매성 하이브리드 폴리머(이하 "양친매성 하이브리드 폴리머"로 약칭한다)는 아래와 같은 공정들을 거쳐 제조된다.

먼저, 수산기를 갖는 친수성 폴리머 용액에 이소시아네이트기를 갖는 유기-무기 하이브리드 나노입자를 포함하는 용액을 적하한 후 상기 친수성 폴리머의 수산기와 상기 하이브리드 나노입자의 이소시아네이트기를 우레탄 반응시켜 반응혼합액을 제조한다.

이때, 유기-무기 하이브리드 나노입자는 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) 나노입자 등이다.

상기 POSS 나노입자는 케이지(Cage) 구조를 갖고, 구조식은 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 이다.

상기 구조식에서 n 은 8, 10, 12 또는 16의 정수이고, R은 수소, 알킬, 알킬렌, 아릴, 아릴렌 또는 이들의 유도체이다.

또한, 수산기를 갖는 친수성 폴리머는 폴리비닐알코올, 셀룰로오스, 셀룰로오스 유도체, 키토산, 폴리펩티드 및 폴리라이신(Polylysine)으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 1종이며, 보다 바람직하기로는 폴리비닐알코올이다.

상기 폴리비닐알코올 평균분자량은 65,000g/몰 수준이고 가수분해율은 85.5~88.5% 수준인 것이 바람직하다.

다음으로는, 상기 반응 혼합액을 과량의 증류수내에 공급하여 친수성 폴리머내에 상기 하이브리드 나노입자가 우레탄 반응으로 도입된 양친매성 하이브리드 폴리머를 침전시킨다.

계속해서, 침전된 상기 양친매성 하이브리드 폴리머를 세척 및 건조하여 본 발명에 따른 양친매성 하이브리드 폴리머를 제조한다.

상기 양친매성 하이브리드 폴리머 내에 하이브리드 나노입자의 도입함량은 0.1~99.9중량%로 조절한다. 소수성의 하이브리드 나노입자의 도입함량과 양친매성 하이브리드 폴리머의 수용성은 서로 비례한다.

상기와 같은 방법으로 제조된 양친매성 하이브리드 폴리머는 고분자의 결사슬 내에 하이브리드 나노입자가 우레탄 결합에 의해 도입되어 있는 것을 특징으로 한다.

상기 양친매성 하이브리드 폴리머의 형태는 나노입자, 나노섬유 또는 박막 등으로 가공될 수 있다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 살펴본다.

그러나, 본 발명은 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

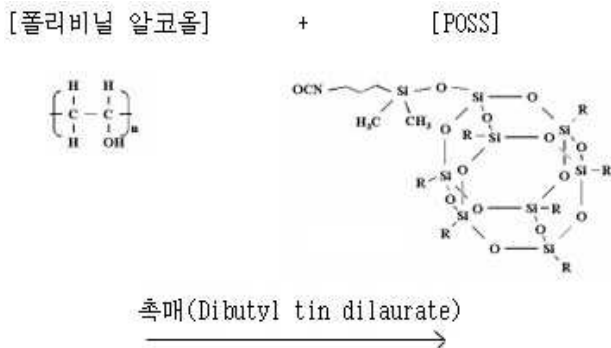
먼저 평균 분자량이 65,000g/몰이고 가수분해율이 86%인 폴리비닐알코올 1g 을 응축기, 온도계, 셉텀가 설치된 4구 라운드 플라스크에 1 g 을 넣고 정제된 디메틸설폭사이드 19 g을 투입하여 5 wt%의 폴리비닐알코올 용액을 제조한 후 질소가

스 분위기 하에서 균일한 용액을 얻어질 때까지 교반한다. 그리고 POSS 나노입자 0.327 g 과 촉매 (dibutyl tin dilaurate; DBTDL) 0.0130 g을 테트라하이드로퓨란 (THF) 용매 6.27 g에 용해 시켜 5 wt% 용액을 준비한다. 폴리비닐알코올 용액에 POSS 나노입자와 촉매의 혼합용액을 주사기로 이용하여 한 방울씩 적하한다. 이 때, 플라스크 내부 온도는 90℃로 유지하고, 질소분위기 하에서 12 시간 동안 반응을 시킨다. 반응 종료 후, 과량의 증류수에 반응혼합액을 침전시킨다. 얻어진 POSS 나노입자를 함유하는 양친매성 하이브리드 폴리비닐알코올 (Amphiphilic PVA-POSS hybrids) 을 n-헥산에 3번 세척을 한 다음, 하룻밤 동안 진공 건조하여 최종적으로 POSS 나노입자를 함유하는 양친매성 하이브리드 폴리비닐알코올을 제조하였다.

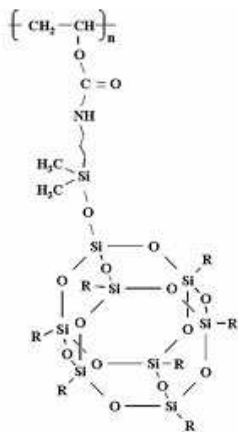
상기와 같이 제조되어 POSS 나노입자를 함유하는 양친매성 하이브리드 폴리비닐알코올과 실시예 1에서 사용한 폴리비닐알코올 및 실시예 1에서 사용한 POSS 나노입자 각각의 적외선 분광기(FT-IR)스펙트라 분석 그래프는 도 1이고, 시차주사열량계(DSC) 분석 그래프는 도 2이고, 열중량분석기(TGA) 분석 그래프는 도 3이다.

상기 도 1 내지 도 3에서 A는 상기 폴리비닐알코올의 그래프이고, B는 상기 POSS 나노입자의 그래프이고, C는 양친매성 하이브리드 폴리비닐알코올의 그래프이다.

상기 실시예 1에서 양친매성 하이브리드 폴리비닐알코올의 반응 메카니즘은 아래와 같다.



[POSS 나노입자를 함유하는 양친매성 폴리비닐알코올]



상기 반응 메카니즘에서 R은 사이클로헥실기 이다.

발명의 효과

본 발명은 수용성 폴리머 내에 유기-무기 하이브리드 나노입자가 균일하게 분산되게 도입되어 있고, 고분자량을 갖는 양친매성 하이브리드 폴리머를 용이하게 제조할 수 있다.

본 발명의 양친매성 하이브리드 폴리머는 우수한 열적 기계적 성질과 함께 수용액 상에서 양호한 형태안정성을 구비하여 의료용 소재, 각종 생활용품용 소재, 산업용 자재, 필터용 소재, 의류용 소재 등으로 유용하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1에서 제조한 양친매성 하이브리드 폴리비닐알코올(POSS 나노입자 함유)의 적외선 분광기(FT-IR) 스펙트럼 분석 그래프이다.

도 2는 실시예 1에서 제조한 양친매성 하이브리드 폴리비닐알코올(POSS 나노입자 함유)의 시차주사열량계(DSC) 분석 그래프이다.

도 3은 실시예 1에서 제조한 양친매성 하이브리드 폴리비닐알코올(POSS 나노입자 함유)의 열중량분석기(TGA) 분석 그래프이다.

* 도면 중 주요 부분에 대한 부호 설명

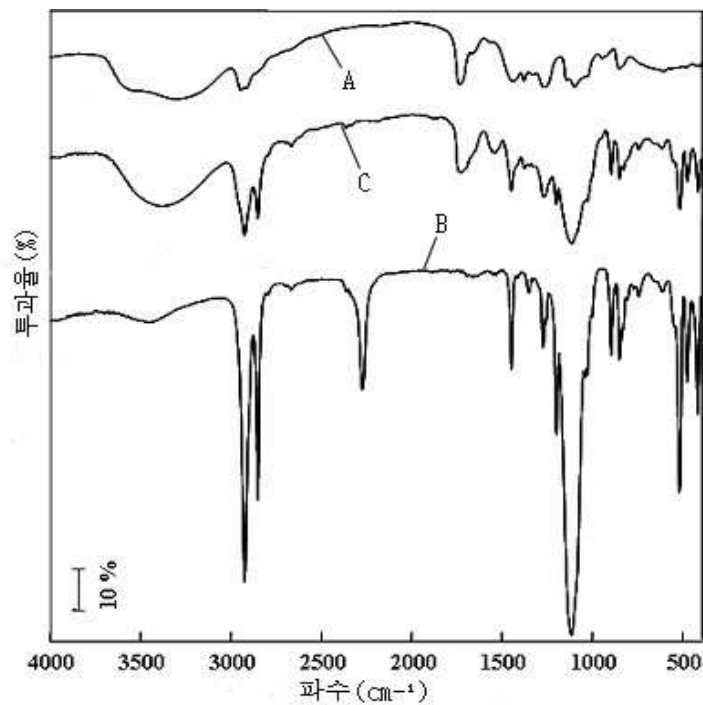
A : 실시예 1에서 사용한 폴리비닐알코올(PVA)의 분석 그래프

B : 실시예 1에서 사용한 폴리헤드랄 올리고머릭 실세스퀴옥산(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane : POSS)나노입자의 분석 그래프

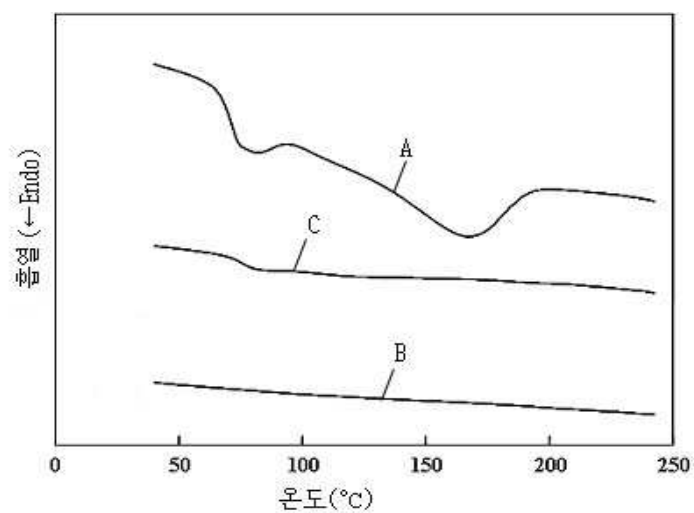
C : 실시예 1에서 제조한 양친매성 하이브리드 폴리비닐알코올(POSS 나노입자 함유)의 분석 그래프.

도면

도면1



도면2



도면3

