

## Poly(hydroxyethyl methacrylate) 겔에서의 정유 방출특성

공 배 수 · 김 덕 준 †

성균관대학교 화학공학과

(1995년 10월 12일 접수)

### Releasing Characteristics of Essential Oil from Poly(hydroxyethyl methacrylate) Gel

Bae Soo Kong and Dukjoon Kim †

Department of Chemical Engineering, Sung Kyun Kwan University,

Suwon, Kyungki 440-746, Korea

(Received October 12, 1995)

**요약:** 고분자 매트릭스로부터 방출되는 정유의 방출거동을 살펴보았다. 고분자 매트릭스로는 poly(hydroxyethyl methacrylate) (P(HEMA)) 겔을 HEMA 단량체로부터 합성하여 사용하였고 방향제의 기초원료로 많이 이용되는 eugenol을 모델 정유로 사용하였다. Eugenol의 도입은 eugenol을 용매인 에탄올에 녹인 후 고분자 시편에 확산, 침투시킨 후 에탄올을 증발시켜 시편을 건조하거나, P(HEMA) 합성시 eugenol을 첨가함으로써 가능하였다. 에탄올을 확산, 침투시켜 eugenol이 포함된 고분자체를 팽윤시키고 농도구배에 의해 시간에 따라 방출되는 oil의 양을 가스크로마토그래피를 이용하여 측정, 방출 속도를 결정하였다. Oil과 용매의 확산, 방출기구 및 방출속도를 고분자 확산연구에서 많이 다루는, 시간에 따른 비질량확산 기본 지수식을 이용하여 해석하였다. Oil의 실험 방출거동과 수정 Fick 확산모델을 토대로 oil 투입방법 및 가교제 함량에 따른 oil의 매트릭스내의 농도분포를 예측하고 방출확산계수를 결정하였다.

**ABSTRACT:** The releasing behavior of essential oil from a polymer was investigated. Poly(hydroxyethyl methacrylate) (P(HEMA)) hydrogel with varying crosslinking density was synthesized. Eugenol was incorporated into the polymer either by swelling the P(HEMA) gel in the eugenol-dissolved ethanol solution or by adding eugenol during P(HEMA) gel synthesis. After the sample had been dried, absorption of ethanol led the eugenol to release from the swelling matrix to environmental ethanol. The releasing amount of eugenol and its releasing rate were determined using gas chromatography. The diffusion and releasing kinetics of ethanol and eugenol were obtained by analyzing the simple exponent type of time dependent fractional mass release equation. The diffusion coefficient of eugenol was estimated from the experimentally observed oil releasing behavior. The releasing mechanism was influenced by controllable experimental variables, such as matrix crosslinking density and oil loading method.

*Keywords:* essential oil, release, crosslinking, swelling, gas chromatography.

## 서 론

고분자 물질에서의 용매 및 용질의 확산 또는 방출 과정은 여러 분자-리토그래피에서의 포토레지스트 용해, 서방성 의약품, 고분자 분리막 등-에 응용되어 지고 있다. 용매 확산과정은 그 기구에 따라 Fick 확산, 이상수송(anomalous transport), Case II 확산으로 크게 구분된다. Fick 확산은 팽윤을 유도하는 질량 증가가 확산 시간의 제곱근에 비례하며 고분자 물질내부에서 확산되어 들어가는 용매의 농도가 완만한 구배를 나타내는 특징을 가지고 있다. Case II 확산은 Alfrey등에 의하여 처음으로 정의되었는데 질량 증가가 확산 시간에 비례하며 고분자 물질내부에서 확산되어 들어가는 용매의 농도가 매우 급격한 구배를 나타내어 용매가 확산되지 않은 고분자내부의 유리상과 용매의 확산으로 인하여 팽윤된 고무상 간의 농도 구배가 뚜렷한 차이를 나타내고 일정한 용매 침투속도를 갖는 특징이 있다. Fick 확산과 Case II 확산의 중간특성을 나타내는 확산기구는 이상수송으로 표현된다.

서방성고분자 매트릭스를 이용한 약물 방출 조절 연구에 대해서는 약물 방출속도가 일정하게 유지되는데 (Case II) 목적을 두고 많은 연구가 진행되고 있어 주로 고분자 매트릭스구조 (블렌드, 공중합체, IPN 그리고 복합재료 등)의 변경에 의하여 그 효과를 기대하여 왔다.<sup>1-4</sup> 서방성고분자를 이용한 방출 조절에 관한 연구가 대부분 약제를 대상으로 시행되어 왔으나 이의 기본이론을 다른 응용분야에 활용할 수 있는 바, 본 연구에서는 방향제의 원료가 되는 정유의 방출속도를 측정할 수 있는 기본시스템을 설정하고 고분자 매트릭스의 구조 변화에 따라 방향제의 방출효과를 분석하였다. 즉 방향제의 기초 원료가 되는 정유가 포함된 고분자물질에 용매를 확산, 침투시켜 농도차에 의하여 방출되는 정유의 양을 가스크로마토그래피를 이용하여 측정, 분석하고 실험적으로 조절이 가능한 여러 인자-고분자의 가교도, oil의 투입방법 등-의 변화에 따른 방출 특성을 알아봄으로써 고분자 합성 및 향료의 투입, 방출에 관계되는 일련의 처리공정과 가스크로마토그래피를 이용한 방출기구의 분석으로부터 방출기구와 관계되는 여러인자의 영향을 해석하였다.

## 실 험

Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) 겔 합성. P(HEMA)는 친수성의 가교고분자로써 서방용고분자 매트릭스로 많이 사용되는 물질이다. 고분자합성에 사용될 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)를 1.5 mmHg의 압력, 60 °C의 온도조건에서 진공증류하여 금지제를 제거하였다. P(HEMA)겔은 단량체인 HEMA에 개시제인 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) (Aldrich) 0.1 중량%와 가교제인 ethylene glycole dimethacrylate (EGDMA) (Aldrich) 0.12, 0.23, 그리고 0.47 중량%를 각각 혼합하여 실린더형 반응병내에서 라디칼반응에 의하여 중합하였다. 중합반응은 70 °C에서 24시간 진행하였으며 단열재로 보온된 유리조내에 immersion circulator를 설치하여 온도를 균일하게 유지하였다. 중합반응이 완료된 후 얻어진 20 mm 지름의 실린더형 P(HEMA)겔은 절단기를 사용하여 2 mm의 균일한 두께의 시편으로 제조하였다. 제조된 시편은 미반응된 단량체를 제거하기 위하여 70 °C에서 진공오븐에 1주일동안 위치하였다.

P(HEMA)겔의 기본물성측정. 합성된 P(HEMA)겔의 기본물성을 측정하였다. 수팽윤고분자의 크기를 나타내는 가교사이의 고분자분자량,  $\bar{M}_c$  는 평형팽윤도와 밀접한 관계가 있으므로 평형팽윤 실험을 통하여 구할 수 있었다. 22±0.5 °C의 온도에서 가교정도가 다른 P(HEMA)겔을 물에 팽윤시키면서 주기적으로 중량의 변화를 측정하여 평형에 이르렀을 때의 평형팽윤중량을 구하였다. 가교도에 따른 유리전이온도,  $T_g$ 는 differential scanning calorimetry (Model 910 DSC, Du Pont, Wilmington, DE)를 이용하여 구하였으며 이때 측정온도 범위는 -60에서 250 °C, 승온속도는 10 °C/min이었다. DSC의 운전은 질소 분위기하에서 행하여졌다.

정유의 투입. 방출될 물질은 두가지 방법으로 고분자 매트릭스에 투입시켰다. 첫번째 방법은 합성된 고분자 시편에 용매에 용해된 정유를 흡수시킨 후 용매를 증발시킴으로써 투입시키는 것이다. 정유 (20 중량%)를 에탄올에 혼합하여 P(HEMA)겔에 확산투입시키며 평형에 도달할 때까지 시간의 변화에 따른

중량 변화를 측정하여 평형을 확인하였다. 정유/에탄올 용액이 투입된 시편을 상온에서 72시간동안 위치시킨 후 72시간에 걸쳐 온도를 60 °C까지 서서히 상승시켜 에탄올을 증발, 시편을 건조시켰다. 두번째 방법은 고분자를 호성할 때에 정유를 첨가하여 합성과 함께 정유를 분산, 투입시키는 방법이다. 10 중량%의 oil를 첫번째 방법에서와 같은 분율의 단량체와 개시제, 가교제에 혼합한 후 중합반응을 시키면 반응과 함께 oil를 포함하는 중합체를 형성할 수 있다. 두번째 방법은 투입되는 물질이 중합단량체와 반응할 가능성이 있으므로 자주 행하여지는 방법은 아니나 본 실험에서는 각 유의 구조상 HEMA 단량체와 반응성이 없으므로 혼합되어 P(HEMA)겔의 가교제 역할을 하게 된다. 두번째 방법으로 합성된 고분자는 건조처리없이 시편을 제조하였다. 본 실험에서는 정유의 일종인 eugenol을 투입물질로 사용하였으며 그 구조는 Fig. 1과 같다.

오일의 방출거동 측정. 방출실험은 flame ionization 검출기(FID)가 부착된 가스크로마토그래피(Model M680D 영인과학)를 사용하므로써 가능하였다. 상온에서 방향제가 포함된 시편을 에탄올 7 g이 함유된 밀폐병에 위치시키고 (이때의 확산 시간,  $t=0$ ) 에탄올 용액 3 microliter를 주기적으로 가스크로마토그래피에 주사함으로써 에탄올이 고분자 시편으로부터 확산, 방출되어 나오는 용액내의 eugenol의 양을 측정할 수 있었다. 가스크로마토그래피의 측정조건은 다음과 같았다. 오븐의 온도는 240 °C, 주사기와 검출기의 온도는 각각 275, 295 °C이었다. 헬륨가스의 유량은 25 mL/min 이었으며 10 m×0.53 mm 크기의 컬럼(HP-20M, Carbowax)을 사용하였다.

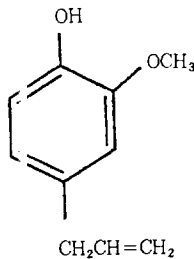


Fig. 1. Chemical structure of eugenol.

자동 적분기 (Model D520B, 영인과학)를 사용함으로써 비점에 따른 피이크면적을 자동적으로 계산할 수 있었다. 용매(에탄올)의 피이크와 eugenol 피이크는 분리되어 나타나므로 두 성분에 대응하는 피이크의 면적비로부터 eugenol의 농도를 방출시간에 따라 결정하였다. 방출개시 후 200분이 지난 후에는 평형에 도달할 때까지 평균 30분 간격으로 방출농도를 측정하여 평형방출시간 및 평형방출농도를 결정하였다. 한편, 같은 농도에서도 가스크로마토그래피의 감도차이로 인하여 각 성분에 상응하는 피이크면적이 때에 따라 변할 수 있으므로 고분자 매트릭스로부터 방출되는 eugenol의 절대량을 결정하기 위하여 보정농도곡선을 얻었다. 정확한 농도의 표준용액을 준비하여 가스크로마토그래피에 주사, 나타나는 에탄올과 eugenol 피이크의 면적과 면적비를 용액의 농도와 대응시킴으로써 보정 곡선을 얻을 수 있었다.

### 결과 및 고찰

P(HEMA)겔의 분자량 및 유리전이온도. 가교간 분자량,  $\bar{M}_c$ 와 평형팽윤도는 Lucht와 Peppas의 modified Gaussian distribution이론을<sup>5</sup> 기초로 한 식 (1)과 (2)에 의하여 관계지어지므로 상온에서 P(HEMA)겔시편의 물에 의한 평형중량팽윤도를 실험에 의하여 구하고 이를 밀도를 고려하여 보정함으로써 식 (3) 가교도에 따른 P(HEMA)겔의  $\bar{M}_c$ 를 각각 구할 수 있었다.

$$\frac{1}{\bar{M}_c} = \frac{2}{\bar{M}_n} \frac{\bar{v}[\ln(1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2][1 - v_2^{2/3}/N]^3}{V_1[v_2^{1/3} - 0.5v_2][1 + v_2^{1/3}/N^2]} \quad (1)$$

$$N = \frac{\bar{M}_c}{\bar{M}_r} \quad (2)$$

$$v_2 = Q^{-1} = \frac{w_2/\rho_2 + w_1/\rho_1}{w_2/\rho_2} \quad (3)$$

식 (1)-(3)에서  $\bar{M}_n$ 은 선형고분자의 수평균분자량,  $V_1$ 은 용매(물)의 몰부피( $V_1 = 18 \text{ cm}^3/\text{gmol}$ ),  $v_2$ 는 평형팽윤상태에서의 P(HEMA)의 부피분율, 그리고

**Table 1.** Characteristics of P(HEMA) Gels Swollen in Water at 22 °C

Nominal Crosslinking Ratio, $\lambda$ (wt EGDMA/wt HEMA)	Equilibrium Polymer Volume Fraction $v_2$	Polymer-Solvent Interaction Parameter $\chi_1$	Molecular Weight between Crosslink $\bar{M}_c$
0.00123	0.6508	0.908	720
0.00233	0.6611	0.918	600
0.00476	0.6687	0.925	530

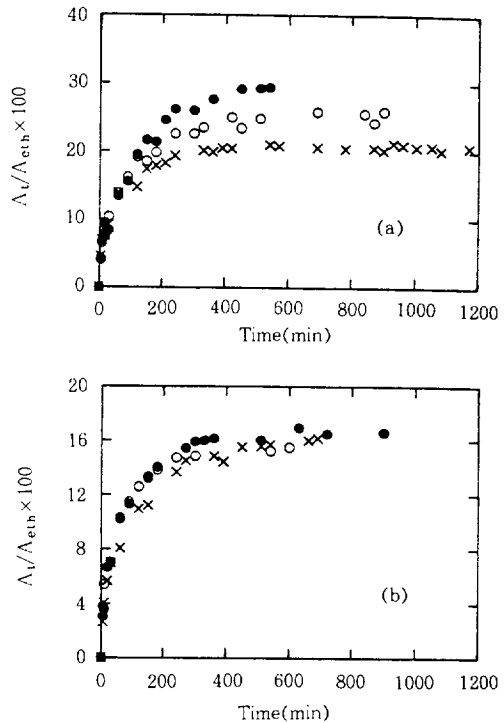
$\bar{M}_c$ 은 P(HEMA)의 반복유닛의 분자량 ( $\bar{M}_r = 130.14$ )을 나타낸다. P(HEMA)겔의 비용,  $\bar{v}(=0.813 \text{ cm}^3/\text{g})$ 은  $2 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도에서 비중병을 이용하여 구하였으나 다섯번의 실험결과 그 평균값을 사용하였다(실험 오차 0.5%). 한편 P(HEMA)-물간의 상호작용인자,  $\chi_1$ 는 식 (4)와 같이 팽윤 정도와 밀접한 관계가 있다.<sup>6</sup>

$$\chi_1 = 0.320 + 0.04v_2 \quad (4)$$

합성된 P(HEMA)겔의 가교도에 따른 가교사이의 분자량을 Table 에 나타내었다. 가교간 분자량은 530에서 720의 범위에 있었으며 가교제의 양이 증가할수록 분자량은 감소하였다. 한편  $T_g$ 는  $57 \sim 62 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 범위에서 가교제의 증가에 따라 증가하였으며 다른 연구자에 의하여 보고된 값과<sup>7</sup> 유사하게 나타났다.

정유의 방출 거동. Eugenol과 함께 합성된 P(HEMA)겔은 eugenol이 가교제의 역할을 함으로써 eugenol이 없이 합성된 고분자보다 유연하였다. 방출시 평형에 도달하는 데에는 eugenol의 투입방법 및 P(HEMA)겔의 가교정도에 따라 차이가 났으나 대략 6~9시간이 걸렸으며 1~3시간만에 50%의 eugenol이 방출하였다.

Fig. 2의 (a)과 (b)는 각 방법으로 투입된 eugenol의 방출 거동을 살펴본 것이다. 가교도가 증가함에 따라 eugenol의 방출 속도가 감소함을 알 수 있으며 이는 가교밀도가 높아짐에 따라 고분자 사슬의 운동성 및 자유부피의 감소에 따라 에탄올의 확산에 따른 eugenol의 방출에 제약을 받기 때문이다. 한편 Fig. 2 (a)에서 가교정도가 증가함에 따라 평형 방출량이 감소함을 보이고 있는데 이는 같은 조건에서의 방출속도에서와 같은 이유로 eugenol의 투입시 가교



**Fig. 2.** Eugenol releasing content per unit content of ethanol as a function of time for varying crosslinking ratio of P(HEMA) gel. Filled circles, open circles, and cross symbols indicate crosslinking ratio of 0.00123, 0.00233, and 0.00476 wt EGDMA/wt HEMA, respectively : (a) eugenol incorporated after polymer synthesis and (b) eugenol incorporated before synthesis.

정도에 따른 한계평형농도가 달라지기 때문이다. 즉, 가교정도가 낮은 것이 에탄올의 한계침투 평형농도가 높기 때문이다. Fig. 2 (b)에서 평형방출량이 거의 일정한 이유는 eugenol의 투입방법의 차이로 Fig. 2 (a)에서와 달리 중합시 일정한 양의 eugenol을 투입

한 결과이다.

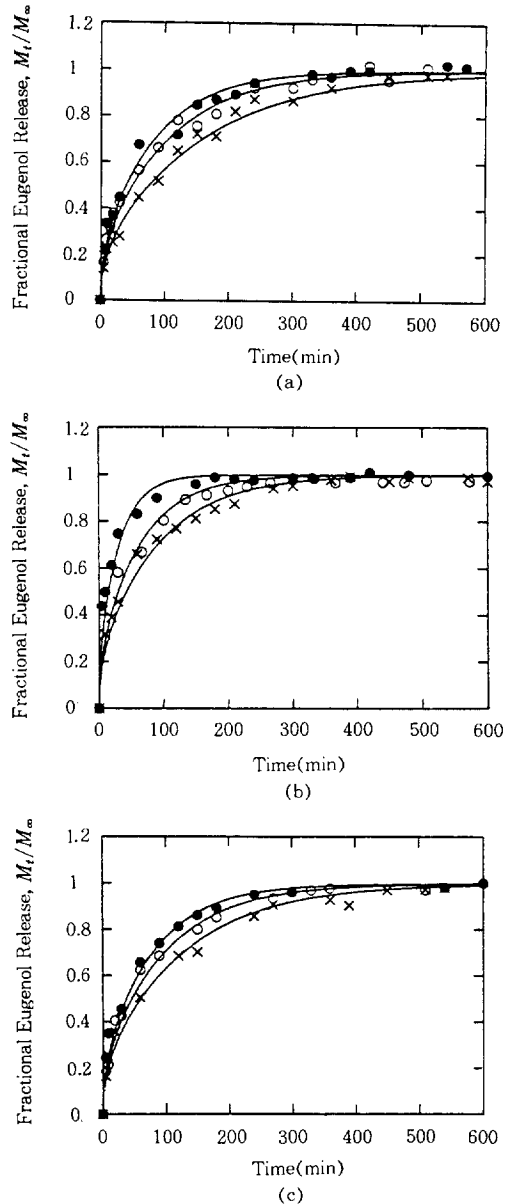
Eugenol의 방출특성은 방출분율과 시간과의 관계를 나타내는 간단한 식 (5)를 이용하여 알아낼 수 있으며 이로부터 방향제의 방출 속도를 결정, 방출 기구를 이해할 수 있다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (5)$$

여기서  $M_t$ 는 시간  $t$ 에서의 방향제 방출량,  $M_\infty$ 는 최종 방출된 방향제의 전체량,  $k$ 는 고분자 매트릭스와 용질, 용매의 특성에 따른 방출계수, 그리고 지수  $n$ 은 방출 속도 및 기구를 결정하는 지수로서  $n$ 의 값이 0.5에 가까우면 Fick 확산,  $n$ 이 0.5~1 범위의 값이면 이상확산(anomalous diffusion)이며  $n$ 의 값이 1일 경우에 0차 방출 속도(방출 속도가 일정)를 나타내는(case II 확산을 의미한다).<sup>8</sup>

Fig. 3는 에탄올 용액에 방출되는 eugenol의 방출 거동을 나타내는 것으로서 매트릭스의 가교도에 따른 방출 중량분율을 방출 시간에 따라 도시하고 있다. 식 (5)의 방출 관계식의 양변에 logarithm을 취하면  $\log(M_t/M_\infty)$  vs.  $\log(t)$ 의 상관관계식을 얻을 수 있고 이들을 선형화하여 그래프로 나타내면 y절편과 기울기로부터 방출 기구를 결정짓는  $k$ 와  $n$ 값을 얻을 수 있다. 이러한 방법을 Fig. 3의 실험 데이터에 적용함으로써 얻은  $n$ 값을 Table 2에 나타내었다. Fig. 3의 결과로부터 방출속도식을 분석해본 결과 모든 시스템이 Fick 확산에 가까운 확산 특성을 나타내어 가교도 및 조성방법에 따른 방출 기구에는 별 차이가 없음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 가교도가 일정한 경우 eugenol의 투입방법에 따른 방출특성의 변화를 나타내고 있다. 평형방출에 다다른 시간의 차이와 초기방출 과정 중 시간에 따른 방출량의 변화로부터 eugenol을 확산 투입 후 건조한 시편, 중합시 eugenol을 첨가한 시편, eugenol을 확산 투입 후 비건조된 시편의 순으로 방출 속도가 크다는 것을 알 수 있다. 특히 eugenol을 확산 투입한 후 건조한 시편에 있어서는 eugenol 방출시 방출율이 뚜렷하게 저하된 결과를 보여주고 있는데 이는 정유방출시 에탄올이 확산 침투하여 고분자 매트릭스의 분자구멍을 이완시키고 자유부피를 증가시키는데 시간이 걸리는데 기인한다.

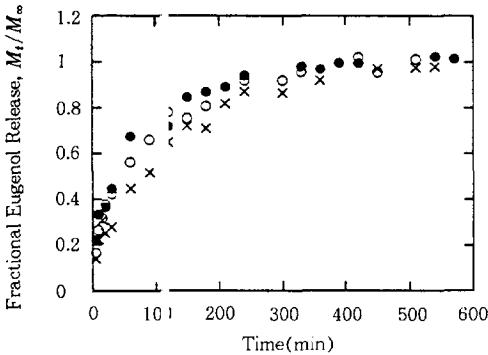


**Fig. 3.** Fractional mass release of eugenol as a function of time for varying crosslinking ratio of P (HEMA) gel. Filled circles, open circles, and cross symbols indicate crosslinking ratio of 0.00123, 0.00233, and 0.00476 wt EGDMA/wt HEMA, respectively : (a) samples dried after eugenol was incorporated into polymer, (b) samples not dried after eugenol was incorporated into polymer, and (c) samples synthesized with eugenol.

**Table 2.** Kinetics Analysis of Eugenol Release from P(HEMA) Gels

Nominal Crosslinking Ratio, X (wt EGDMA <sub>0</sub> /wt HEMA)	Diffusion Exponent, n		Fitting Confidence	
	System 1 <sup>a</sup>	System 2 <sup>b</sup>	System 1 <sup>a</sup>	System 2 <sup>b</sup>
0.0123	0.41	0.41	0.985	0.964
0.0233	0.45	0.48	0.986	0.982
0.0478	0.43	0.43	0.987	0.988

<sup>a</sup>: System 1 denotes the releasing system of P(HEMA) gel dried after eugenol incorporation.  
<sup>b</sup>: System 2 denotes the releasing system of P(HEMA) gel synthesized with eugenol.



**Fig. 4.** Fractional mass release as a function of time for varying eugenol incorporation methods. Filled circles, open circles, and cross symbols indicate samples not dried after eugenol was incorporated into polymer, samples synthesized with eugenol, and samples dried after eugenol was incorporated into polymer, respectively.

**방출 확산계수 결정.** 고분자에서의 용질 및 용매 확산을 설명하는 자유부피 이론에 의하면 용질의 이동성은 일차적으로 식(6)과 같이 용질/고분자계의 자유부피분율 (free volume fraction),  $f$ 에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다<sup>9</sup>( $B$ 는 실험상수).

$$D = D_0 \exp(-l/f) \tag{6}$$

주어진 용질 또는 용매/고분자계에서 자유부피분율은 온도와 농도의 함수이다. Fujita등은<sup>10</sup> 식(3)과 같이 자유부피분율이 희석제인 용매의 농도에 비례한다는 것을 보인 바 있으며 이를 토대로 간단한 수학적 처리를 하게 되면 식(6)은 식(7)과 같이 희석제의 농도  $\omega_1$ 에 간단한 지수함수로 표현할 수 있다.

$$D = D_0 \exp(-f(1-\omega_1)) \tag{7}$$

결국 확산계수를 일반적으로 식(7)과 같은 희석제 농도의 함수로서 표현할 수 있으나 본 연구에서는 Figs. 3과 4의 방출기구 및 속도 분석 결과 모두 Fick 확산에 가까운 거동을 따름을 알 수 있었으므로 여기서는 방출 확산계수를 상수로 가정( $\beta=0$ )하였다.

Eugenol을 확산 침투시킨 후 건조된 P(HEMA) 젤 시편 및 반응 중 eugenol을 첨가하여 제조된 시편의 eugenol 방출 과정에서는 에탄올의 확산에 따른 고분자 매트릭스의 팽윤현상이 고려되어야 하므로 아래와 같이 이동경계조건 (moving boundary condition)을 만족시키는 확산관계식을 이용해야 할 것이다.

$$\frac{\partial \bar{C}_3}{\partial \tau} = \exp[-\beta(1-C_1)] \frac{\partial^2 \bar{C}_3}{\partial \eta^2} \tag{8}$$

$$\bar{C}_3(\eta, 0) = 1 \tag{9}$$

$$\frac{d\bar{C}_3(\eta=1, \tau)}{d\tau} = 0 \tag{10}$$

$$\bar{C}_3(1, \tau) = 0 \tag{11}$$

식(8)~(10)의 무차원군,  $\tau, \eta, \bar{C}_1$  그리고  $\bar{C}_3$ 은 식(12)~(14)와 같이 평형에 도달하였을 때의  $i$  성분농도,  $C_{ieq}$ , 방출 확산계수,  $D$ , 팽윤전 두께  $2L_0$ 으로부터 시간에 따라 변하는 고분자 시편의 두께,  $2L$  등을 기준으로 설정하였으며,  $C_1$ 과  $C_3$ 는 용매와 용질의 농도,  $t$ 는 경과 시간,  $x$ 는 상경계로부터 확산방향으로의 수직거리를 나타낸다.

$$\tau = \frac{D_0 t}{L_0^2} \tag{12}$$

$$\eta = \frac{x}{L} \quad (13)$$

$$\bar{C}_i = \frac{C_i}{C_{ieq}} \quad (14)$$

본 실험에 사용된 시편은 실린더형으로서 두께가 지름에 비해 무시할 수 있을 정도로 작으므로 (aspect ratio=10) radial 방향으로의 확산 및 방출이 무시된 1차원 방출·확산식 (8)을 사용하였다. 식 (9)는 초기조건을 나타내는 것으로 초기에 고분자 내부에서의 모든 위치에서 oil의 농도는 평형농도와 같다는 것을 의미하고 있다. 식 (10)과 (11)의 경계조건은 고분자 표면에서의 eugenol의 부피분율  $\bar{C}_3$ 는 0이고 고분자 매트릭스의 중심에서 미소위치변화에 대한 농도변화가 없다는 것을 의미한다. 식 (8)~(11)의 편미분방정식과 Crank-Nicholson의 유한요소 미분법을<sup>11</sup> 이용하여 해결함으로써 에탄올의 확산침투에 의하여 방출되는 oil의 농도변화 및 방출 중 고분자 매트릭스내에서 시간과 위치에 따라 변하는 oil농도를 예측할 수 있었다. 한편 시간에 따라 시간에 따라 외부로 방출된 oil의 질량분율은 식 (15)으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \int_{-L}^L \frac{C_3}{C_{3\infty}} dx \quad (15)$$

본 연구에서는 식 (15)의 적분식을 풀기 위하여 15 point Gauss-Legendre integration 방법을<sup>12</sup> 사용하였다.

방출 확산계수,  $D$ 를 변화시키면서 수치해석을 이용하여 식 (8)~(11)을 풀고, 방출분율  $\frac{M_t}{M_\infty}$ 을 시간의 함수로 나타내어 Figs. 3과 4에서의 방출 실험데이터와 비교함으로써 그 거동을 일치시키는 확산계수를 결정하였다. 2·시스템의 방출거동을 수치화한 방출 확산계수 결과를 Table 3에 나타내었다. 방출 확산계수는  $4.0 \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 에서  $2.0 \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 범위내에 있었으며 가교도가 증가할수록 방출 확산계수는 감소하였다. 또한 일정한 가교고분자에 있어서 eugenol의 도입방법의 변화는 방출확산 속도에 영향을 주었다.

Eugenol 확산 침투 후 비건조한 시편에 대해서는 방출시 에탄올의 확산 침투에 의한 팽윤과정을 고려

**Table 3.** Diffusion Coefficients of Eugenol Releasing from P(HEMA) Gels at 22 °C

Nominal Crosslinking Ratio, X (wt EGDMA/wt HEMA)	Diffusion Coefficient, D(cm <sup>2</sup> /s)		
	System 1 <sup>a</sup>	System 2 <sup>b</sup>	System 3 <sup>c</sup>
0.00123	$7.0 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-5}$
0.00233	$5.0 \times 10^{-6}$	$6.5 \times 10^{-6}$	$8.5 \times 10^{-6}$
0.00476	$4.0 \times 10^{-6}$	$6.0 \times 10^{-6}$	$8.0 \times 10^{-6}$

<sup>a</sup>: The same as in Table 2.

<sup>b</sup>: The same as in Table 2.

<sup>c</sup>: System 3 denotes the releasing system of P(HEMA) gel not dried after eugenol incorporation.

할 필요가 없으므로 고정 경계 조건하에서 식 (8)~(11)을 분석적으로 계산하여 얻어진 방출분율 식 (16)을 이용함으로써 본 시스템의 방출특성을 잘 나타내는 확산계수를 구할 수 있었다.<sup>8</sup>

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[ -\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2} \right] \quad (16)$$

Fig. 3 (a), (b) 그리고 (c)의 곡선은 식 (15)와 (16)의 모사결과를 나타낸 것으로서 실험데이터의 거동을 잘 표현하고 있음을 알 수 있다.

## 결 론

P(HEMA)매트릭스에서의 정유의 일종인 eugenol의 방출거동을 가스크로마토그래피를 이용하여 조사하였다. Eugenol의 방출거동은 고분자 매트릭스의 가교도와 oil의 투입방법에 영향을 받았다. P(HEMA)젤의 가교도가 증가함에 따라 고분자 사슬의 운동성 및 자유부피의 감소하고 에탄올의 확산에 따른 eugenol의 방출 속도 및 평형 방출량이 감소하였다. 가교도가 일정한 경우 eugenol을 확산 투입 후 건조한 시편, 중합시 eugenol을 첨가한 시편, eugenol을 확산 투입 후 비건조된 시편의 순으로 방출속도가 증가하였으며 이는 oil방출시 에탄올이 확산 침투하여 고분자 매트릭스의 분자구조를 이완시키고 자유부피를 증가시키는데 시간이 걸리는데 기인한다.

방출속도론을 분석해본 결과 모든 시스템이 Fick 확산에 가까운 확산 특성을 나타내어 가교도 및 합성방법에 따른 방출기구에는 별 차이가 없음을 알 수 있었다. Fick 확산 거동을 모사할 수 있는 확산모델식을 수치해석을 이용하여 풀고 방출분율  $\frac{M_t}{M_\infty}$  을 시간의 함수로 나타내어 방출 실험데이터와 비교, 그 거동을 일치시키는 방출 확산계수를 결정하였다.

감사의 글: 본 연구는 성균관대학교의 1994년도 석천연구비지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. T. Alfrey, E. F. Gurnee, and W.G. Lloyd, *J. Polym. Sci.*, **C12**, 249 (1961).
2. Y. H. Bae, T. Okano, C. Ebert, S. Heiber, S. Dave, and S. W. Kim *J. Control. Release*, **16**, 189 (1991).
3. S. W. Kim, Y. H. Bae, and T. Okano, *Pharm. Res.*, **9**(3), 283 (1992).
4. Y. H. Kim and S. W. Kim, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **11**, 109 (1993).
5. L. M. Lucht and N. A. Peppas, *Chem. Eng. Commun.*, **30**, 291 (1984).
6. N. A. Peppas, "Hydrogels in Medicine and Pharmacy", vol. II, chap. 2, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1987.
7. M. S. M. Alger, "Polymer Science Dictionary", Polytechnic of North London, UK.
8. P. L. Ritger and N. A. Peppas, *Fuel*, **66**, 815 (1987).
9. M. H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959).
10. H. Fujita, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch*, **3**, 1 (1961).
11. B. Carnahan, H. A. Luther, and J. O. Wilkes, "Applied Numerical Methods", chap. 7, John Wiley and Sons, New York, NY, 1969.
12. W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, "Numerical Recipes in C", Cambridge University Press, New York, NY, 1988.