

2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy기를 함유하는 친수성 Poly(organophosphazene)의 합성 및 성질

김 영 백[†] · 조 창 호^{*} · 홍 성 업^{**}

배재대학교 화학과, ^{*}배재대학교 물리학과, ^{**}서경대학교 화학과

(1995년 10월 31일 접수)

Synthesis and Characterization of Hydrophilic Poly(organophosphazenes) Containing 2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy Group

Young Baek Kim[†], Chang-ho Cho^{*}, and Sung Yup Hong^{**}

Dept. of Chemistry, Pai Chai University, Daejeon, Korea

^{*}Dept. of Physics, Pai Chai University, Daejeon, Korea

^{**}Dept. of Chemistry, Seokyeong University, Seoul, Korea

(Received October 31, 1995)

요약: 2-(2-methoxyethoxy)ethoxy기 (1)와 4-(4-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phenyl)phenoxy기 (2) 혹은 4-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phenoxy기 (3)를 여러 가지 비율로 함유한 poly(organophosphazene)을 합성하고 성질을 규명하였다. (1)만을 함유한 고분자 (poly[bis(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phosphazene]), 약 2 : 8의 비율로 (2)와 (1)을 함유한 고분자, 약 3 : 7의 비율로 (3)과 (1)을 함유한 고분자는 수용성이 있었다. 이들 수용성 고분자의 수용액을 사용하여 상전이 현상을 관찰한 결과 이들은 하한 임계 용액 온도를 가지는 행동을 하였다. 고분자의 친수성이 낮아지거나 동일한 고분자를 극성이 물보다 약한 용매에 녹일 경우 상전이 행동이 상한 임계 용액 온도를 가지는 행동으로 변화함을 알 수 있었다. 그 밖의 조성을 가진 고분자는 친수성은 있었으나 수용성은 없었으며 물에 의하여 팽윤되어 탄력성이 상당히 좋은 수화겔을 형성하였다. 물에 의하여 팽윤된 수화겔은 낮은 온도에서는 투명하지만 온도를 올림에 따라 혼탁해지는 성질을 가지고 있었다.

ABSTRACT: Poly(organophosphazenes) containing various levels of 2-(2-methoxy-ethoxy)ethoxy (1) and either 4-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phenoxy (2) or 4-(4-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phenyl)phenoxy (3) group were synthesized and characterized. Polymers having only (1), MEEP, (2) and (1) in the ratio of 2 : 8 and (3) and (1) in the ratio of 3 : 7 were water soluble. Aqueous solutions of these polymers showed lower critical solution temperature behavior. As the water compatibility of the polymers decreased or as the polymers were dissolved in less polar solvents, transition behavior changed to upper critical solution temperature type. Polymers of other compositions were insoluble in water but swelled to form elastic hydrogels. Water insoluble polymers swollen with water were transparent at low temperature and turned opaque as the temperature increased.

Keywords: polyphosphazene, temperature sensor, moisture sensor, water soluble polymer.

서 론

친수성 고분자는 의료용품과 고체 전해질을 비롯하여 여러 가지 분야에 응용 가능성이 있는 고분자이다. 본 실험실에서는 적당한, 원하는 온도에서 전이가 일어나는 친수성 고분자의 제조에 흥미를 가지고 여러 가지 연구를 수행하고 있다. 이러한 고분자는 의약 전달제, 온도 감지기 등으로 유용할 것이다.

본 연구에서 모델로 연구한 고분자계는 poly(organopsphazene)이다. Poly(organopsphazene)은 원하는 성질을 가진 고분자를 합성하기에 매우 유리한 장점을 가진 물질이다. 이들 고분자는 $-P=N-$ 으로 구성된 주사슬을 가지고 있으며 각 인 원자에 두 개의 유기 치환기를 가지고 있다. 주사슬을 구성하고 있는 $-P=N-$ 의 이중 결합은 p원자궤도함수가 형성하고 있는 탄소-탄소 이중결합과는 달리 인의 d 원자궤도함수가 관여하는 결합을 가지고 있는데 이 결합은 방향성이 없는 결합이므로 폴리포스파젠의 주사슬은 자유롭게 회전할 수 있어서 매우 유연하다. 유연한 주사슬을 가진 고분자들은 치환된 결가지 화합물의 성질에 따라 물리화학적 성질이 전적으로 결정된다. 따라서 원하는 성질을 고분자에 부여할 수 있는 치환체를 쉽게 주사슬에 결합시킬 수 있다면 그 고분자는 원하는 성질을 가진 고분자를 합성하기 위한 이상적인 계가 된다. Poly(organopsphazene)을 합성하는 방법은 몇 가지가 알려져 있으나 본 연구에서 사용한 방법인 polydichlorophosphazene과 친핵성 유기 화합물을 반응시키는 방법은 polydichlorophosphazene의 P-Cl이 매우 반응성이 높아서 여러 가지 원하는 고분자를 매우 쉽게 합성할 수 있다.^{1~4}

폴리포스파젠에 치환을 둔 수용성 고분자는 여러 가지가 알려져 있다. 그 중 가장 흥미로운 고분자로는 poly[bis(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phosphazene] (MEEP)과 poly[bis(4-carboxylato)phosphazene] (PCAP)를 들 수 있다. MEEP은 자외선이나 감마선을 사용하여 가교시킬 수 있으며 가교된 MEEP은 수화겔을 형성한다.^{5~9} PCAP는 중성이나 산성 용매에는 녹지 않지만 염기성 용매에는 녹아 들어가며 Ca^{++} 와 같은 이가 양이온이 존재하면 가역적인 가교가 일어난다.¹⁰

생체 분해성 poly(organophosphazene)도 아미노

산 유도체를 주사슬에 결합시켜 합성된 바 있다.^{11~14}

본 연구에서는 2-(2-methoxyethoxy)ethoxy기와 이의 유도체가 결합된 poly(organophosphazene)을 합성하고 이들의 친수성과 온도에 따른 전이행동을 관찰하였다. 본 연구에서 합성한 결가지 화합물과 반응경로가 Scheme 1에 그려져 있다.

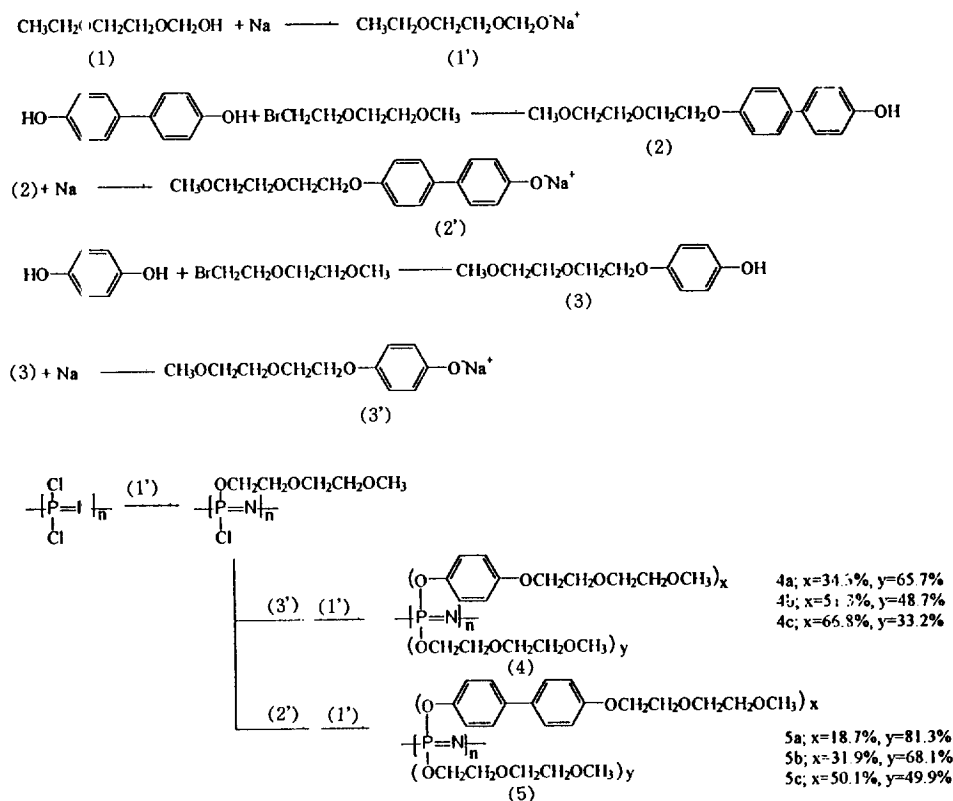
실 험

시 약. Hexachlorocyclotriphosphazene (Aldrich)은 n-헥산에서 재결정하고 이어서 승화법을 사용하여 정제하였다. Tetrahydrofuran은 나트륨-벤조페논 케틸을 사용하여 건조시킨 후 증류하여 정제하였다. 2-(2-methoxyethoxy)ethanol (Junsai Chemical Co.)은 건조한 질소하에서 상압 증류하여 정제하였다. 200 °C에서 증류되는 부분을 취하여 molecular sieve (4 Å)를 첨가하여 보관하였다. 그 밖의 화합물은 구입한 상태로 사용하였다.

4-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)phenol (3)의 합성. 22 g (0.2 mol)의 hydroquinone과 37 g (0.2 mol)의 2-(2-bromoethoxy)ethoxymethane을 1,4-dioxane과 물의 1 : 1 혼합물 200 mL에 녹이고 6시간 환류한다. 얻어진 생성물 혼합물을 HCl 수용액으로 중화시킨 후 메틸렌 클로라이드로 유기물을 용해하여 분리한다. 얻어지는 검붉은 혼합물로부터 Krugel 증류 장치를 사용하여 검붉은 색의 점성인 (3)을 분리해 낸다 (수율 63%, ¹H NMR : 3.4 ppm, 3 H's, s; 3.65 ppm, 2 H's, m; 3.68 ppm, 2 H's, m; 3.76 ppm, 2 H's, m; 3.94 ppm, 2 H's, m; 6.67 ppm, 4 H's, m).

4-[4-(2-methoxyethoxy)ethoxy]phenyl]phenol (2)의 합성. 38 g의 biphenol (0.2 mol)과 37 g의 2-bromoethoxyethoxymethane (0.2 mol)을 300 mL의 에탄올 혹은 1,4-dioxane/물 (1 : 1, v/v)에 녹이고 하룻밤 환류한다. 얻어지는 혼합물을 약염기로 조절하여 녹지 않는 물질을 제거한다. 침전을 다시 강염기에 분산시키고 녹지 않는 부분을 제거한다. 강염기 용액을 중화시켜 얻어지는 침전을 여과하여 분리해 낸다. 에탄올에서 재결정하여 하얀 고체의 (2)를 분리해 낸다 (Yield 65%, ¹H NMR : 3.4 ppm, 3 H's, s; 3.65 ppm, 2 H's, m; 3.73 ppm, 2 H's, m; 3.87 ppm, 2 H's, m; 4.13 ppm, 2 H's, m; 6.90 ppm,

2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy기를 함유하는 친수성 Poly(organophosphazene)의 합성 및 성질



Scheme 1. Pathway for polymer synthesis.

2 H's, m; 6.90 ppm, 4 H, m; 7.40 ppm, 4 H's, m).

고분자 합성. Polydichlorophosphazene은 hexachlorocyclotriphosphazene으로부터 다른 문헌에 기술된 방법대로 합성하였다.^{15,16} (1'), (2') 및 (3')은 (1), (2) 및 (3)을 sodium과 반응시켜 제조하였다. (1)과 sodium의 반응은 매우 느린 편으로 반응이 완결되는 데에 대략 48시간 정도가 소요된다. (2') 및 (3')의 경우에는 약 18시간이면 제조가 완료되었다. Polydichlorophosphazene을 THF에 완전히 용해하고 유연성있는 주사 바늘과 진공을 이용하여 (1'), (2') 및 (3')을 polydichlorophosphazene용액에 천천히 가한다. 이때 겔화를 방지하기 위하여 혼합물을 매우 격렬하게 교반하여야 한다.

모든 경우에 (1')을 먼저 가한 뒤 (2') 혹은 (3')을 가한다. (1')을 가한 뒤 약 10시간 교반하고 혼합물에 (2') 혹은 (3')을 가한 뒤 상온에서 하룻밤 교반한다. 얻어진 혼합물에 소량의 (1')을 추가로 가한

뒤 약 4시간 교반한다. 모든 반응은 건조한 질소하에서 수행하였으며 반응온도는 상온이었다.

반응이 끝난 뒤 THF를 감압하에서 날려보내되 완전히 날아가도록 하지 않고 원래 부피의 약 5분의 1 정도로 농축한다. 수용성 고분자의 경우에는 농축된 용액에 증류수를 가하여 용해시킨 후 물로 투석(투석관의 분자량 제거 한도 : 3,500 미만)하여 NaCl 및 낮은 분자량 물질을 제거한다. 투석은 진한 AgNO₃ 수용액을 가하여 침전이 관찰되지 않을 때까지 계속한다. 투석이 완료되면 고분자를 회수한다.

수용성이 없는 고분자의 경우에는 농축된 THF 용액을 물로 투하하여 침전을 형성시켜 고분자를 분리한다. 모든 경우 최종적으로 진한 THF용액을 만들고 n-헥산에 투하하여 고분자를 침전시킨다.

점도측정. Ubbelohde 점도계를 사용하여 고분자 용액의 점성을 측정하였다. 사용한 점도계는 ASTM #0이었으며 3차 증류수와 99% 에탄올의 경우 통

과 시간이 각각 15 및 120초였다.

유전 상수 측정. 본 실험의 유전상수를 측정하기 위한 실험장비는 Impedance/Gain-phase Analyzer (HP 4194)를 사용하였다. 시료용기는 10×10×100 mm 크기로 전문 제작하여 사용하였고, 극 사이의 길이는 0.1, 0.5, 1 mm로 제작하여 양극을 시료용기 속에 넣어서 유전 상수를 측정하였다. 시료의 온도분포를 균일하게 하기 위하여 시료용기는 다시 실리콘 기름 용기 속에 넣어서 온도를 제어하였다. 온도 조절장치는 제작하여 실리콘 기름 용기에 부착하였으며, 온도 측정범위는 0.05 °C 까지 측정 가능하도록 설계하였다. 높은 온도에서 일어날 수 있는 수분 증발에 의한 농도변화를 최소화하기 위하여 전극이 달려 있는 윗뚜껑을 테이프를 사용하여 셀에 밀착시켰다. 동일한 시료를 사용하여 측정을 2회 반복할 경우에 측정된 값이 온도는 거의 변화하지 않았다.

광산란 측정. 광산란은 Spectrophysics사의 헬륨-네온 레이저를 사용하여 측정하였다. 온도는 자체적으로 제작한 온도 조절기를 사용하여 조절하였으며 빛의 경로에 수직인 방향에 작은 구멍을 만들고 산란되는 빛의 세기를 photomultiplier tube로 검출하여 온도의 변화에 따라 X-Y 기록기에 기록하였다. 사용한 셀은 10×10×100 mm 크기의 quartz 셀이었다. 온도의 변화에 따라 산란된 빛의 세기가 극대점에 도달하는 온도를 상지 온도라고 사용하였다.

¹H NMR 및 ³¹P NMR. 얻어진 고분자의 조성은 ¹H NMR을 사용하여 결정하였다. 사용한 NMR은 Bruker AM 300이었다. ¹H NMR으로부터 얻어진 조성을 확인하기 위하여 C, H, N에 대한 원소분석을 하여 둘의 결과를 비교하였다. C, H, N 원소분석은 Perkin-Elmer 240C Elemental Analyzer를 사용하여 수행하였다.

합성된 고분자의 ³¹P NMR은 Bruker AMX 500을 사용하여 측정하였으며 (1')으로만 치환된 P와 (1') 및 (2') 혹은 (3')이 동시에 치환된 P의 피크는 각각 -7.5과 -10 ppm에서 검출되었다.

기 타. 분자량은 GPC를 사용하여 결정하였으며 다분산성 계수가 높은 폴리스티렌을 표준 물질로 사용하였다. 고분자 (5)의 무게 평균 분자량은 20,000에서 40,000 사이였으며 고분자 (4)의 무게 평균 분자량은 10,000에서 20,000 사이였다. 이들은 다분산

성 계수는 4에서 7 사이였다.

DSC 측정은 Perkin-Elmer DSC model 7을 사용하여 수행하였다. 이때 가열 속도는 20 °C/min이었으며 측정된 온도의 범위는 -90 °C에서 100 °C까지였다.

고분자의 팽윤도는 무정형의 고분자를 물이 담겨있는 밀폐된 용기에 담그고 시간이 흐름에 따라 물을 흡수하여 늘어나는 무게를 측정하여 결정하였다. 팽윤도(%)=[(팽윤된 무게 - 원래의 무게)/(원래의 무게)]×100의 식으로 계산하였다.

결과 및 고찰

4-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)phenol (3)은 hydroquinone의 쉬운 산화성으로 인하여 붉은 색을 띠는 상태로 얻어진다. (3)은 정제가 까다롭고 수율이 낮으며 합성하여 오래 보관하기가 어려운 문제를 가지고 있어서 hydroquinone을 함유한 유도체를 사용한 고분자는 합성하여 수용성이 있는지 만을 확인하였다.

(1), (2)와 (3)을 벤조페논 케틸에서 새로 증류해낸 THF에 녹이고 나트륨과 40 °C 정도에서 반응시키면 약 18시간만에 각각의 나트륨 염 ((1'), (2') 및 (3'))으로 완전히 변화한다. 이때, (1)과 (3)의 경우에는 상당히 진한 갈색의 용액이 얻어지는데 이 색은 고분자가 얻어진 후에도 제거되지 않는다. 이러한 색의 변화를 방지하기 위하여 sodium hydride를 사용할 수 있다. 그러나 이 경우에도 반응이 완료될 때까지 반응 혼합물을 방지하면 짙은 색의 용액이 얻어진다. 이러한 색의 발생을 방지하기 위한 방법은 염의 제조에 sodium hydride를 사용하되 염이 완전히 생성되기 전에 각 알코올과 sodium hydride혼합물을 polydichlorophosphazene 용액에 첨가하는 방법이다. 이 두 가지 방법에 의하여 합성된 고분자는 색이 다를 뿐만 아니라 물에 대한 용해도가 다소 차이난다. 후자의 방법에 의하여 합성된 고분자는 수용성이 더 낮은 편이었다. 이들 고분자의 차이점은 현재 연구중에 있다. GPC를 사용하여 분자량을 측정한 결과 두 가지 방법에 의하여 합성된 고분자의 분자량은 알아볼만한 차이가 있지는 않았다. 본 논문에서는 나트륨과 (1), (2) 및 (3)을 완전히 반응시킨

후 polydichlorophosphazene과 반응시켜 합성한 고분자에 대해서만 논한다.

합성된 고분자의 ^{31}P NMR 스펙트럼 측정 결과 MEEP의 경우에는 -7.5 ppm에서 단일 피크가 얻어졌으며 고분자 (4) 및 (5)의 ^{31}P NMR의 경우에는 -7.5 ppm의 피크 이외에도 -10 ppm 근처의 비교적 넓은 피크가 관찰된다. -10 ppm 근처의 피크는 alkoxy기와 aryloxy기를 동시에 함유하는 인에 해당되며 이들 관찰된 값은 다른 보고에서의 값과 잘 일치한다.¹⁷

본 연구에서 얻어진 모든 고분자의 DSC 측정 결과 1차전이는 전혀 관찰되지 않아 액정이나 결정을 가진 고분자는 없었다. MEEP의 경우 유리전이온도가 -65 °C에서 관찰되었다. 고분자 (4)와 (5)의 경우에는 명확한 유리전이온도를 검출하기에 어려움이 있었다. 폴리포스파젠의 경우 유리전이온도 전후에서 열용량의 차이가 크지 않아 DSC를 사용하여 유리전이온도를 측정하는 데에 어려움이 있는 경우가 종종 발생하는 것으로 알려져 있다. -20 °C의 냉장고에 보관된 고분자 (4)와 (5)는 모두 부드러운 상태를 유지하였으므로 이들 고분자의 유리전이온도는 이보다 낮은 온도라는 것을 알 수 있었다.

인에 결합되어 있는 aryloxy치환체는 alkoxide에 의하여 치환됨이 보고된 바 있다.¹⁷ 이러한 치환반응은 반응 온도, 높을수록 쉽게 일어나며 $(\text{Bu})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ 와 같은 염기가 존재할 경우 자유이온 형성에 따른 반응성의 증가로 인하여 상온에서도 치환이 일어난다. 따라서 본 연구에서는 치환된 (2') 혹은 (3')을 (1')이 치환하는 것을 방지하기 위하여 고분자를 항상 상온에서 합성하였으며 (1')을 먼저 첨가한 후 (2') 혹은 (3')을 첨가하였다. 충분한 시간이 지난 후에 남아 있을 수도 있는 P-Cl을 완전히 제거하기 위하여 반응을 종결시키기 약 4시간 전에 소량의 (1')을 더 가하고 계속 교반하였다. 이러한 방법으로 얻어진 고분자의 조성은 목적하였던 고분자 조성과 2% 이내에서 일치하였으므로 위에서 언급한 치환반응은 일어나지 않는 것으로 결론지을 수 있었다. 이들 고분자는 실험 전 기간(8개월)을 통하여 분해되거나 가교됨이 없이 안정하였다. 이는 P-Cl기가 거의 남아 있지 않음을 말해 준다. ^1H NMR을 사용하여 결정된 고분자

Table 1. Elemental Analysis Results of Synthesized Polymers

Polymer	Element	C	H	N
MEEP	Calculated	42.40	7.83	4.94
	Found	41.07	7.74	4.95
4a	Calculated	48.94	7.20	4.04
	Found	49.42	6.77	3.77
4b	Calculated	51.37	6.97	3.71
	Found	51.25	6.95	3.72
4c	Calculated	53.28	6.78	3.44
	Found	52.21	6.85	3.50
5a	Calculated	50.37	7.27	4.03
	Found	49.47	7.32	4.04
5b	Calculated	54.32	6.99	3.58
	Found	53.96	6.99	3.58
5c	Calculated	58.53	6.70	3.10
	Found	57.33	6.63	3.13

의 조성과 원소분석 결과 얻어진 C, H, N의 조성이 Table 1에 나열되어 있다. Table 1을 보면 ^1H NMR을 사용하여 결정된 고분자의 조성이 실제와 상당히 근사한 값을 가지고 있음을 알 수 있다.

고분자 (4) 및 (5)는 치환기의 상대적인 양에 따라 다른 수용성을 가진다. 고분자 (4a)는 수용성이 있다. 고분자 (4b)는 상온에서는 매우 낮은 수용성을 가지고 있었으나 냉각된 물 (4 °C)에서는 알아볼 정도의 수용성이 있었다. 고분자 (4c)의 경우에는 상온에서 물에 의하여 팽윤되어 하얀 색의 불투명한 수화겔을 형성한다. 고분자 (5)의 경우에는 (5a)만이 수용성을 가지고 있으며 (5b), (5c)는 물에 녹지 않고 팽윤되어 상온에서 하얀 색의 불투명한 수화겔을 형성한다.

(4a) 및 (5a) 수용액을 서서히 가열하면 투명한 용액이 혼탁해지는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 전이는 온도에 매우 민감하게 일어난다. 이러한 현상들은 이들 고분자의 수용액이 하얀 임계 용액 온도 행동을 할 것임을 말해 준다.

여러가지 농도의 고분자 (5a) 수용액을 준비하여 점도 변화를 측정한 결과가 Fig. 1과 2에 그려져 있다. Fig. 1에는 여러 온도에서 측정한 η_{red} 와 C(농도) 사이의 관계가 그려져 있으며 여러 농도에서 측정한 η_{red} 와 온도 사이의 관계가 Fig. 2에 그려져 있다.

Fig. 1을 보면 수용액에서 고분자 (5a)의 유체 역

학적 부피가 온도의 증가에 따라 감소함을 볼 수 있다. 이러한 경향은 Fig. 2에서 더 쉽게 볼 수 있다.

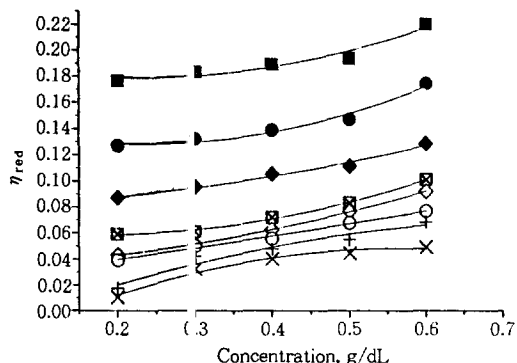


Fig. 1. Reduced viscosity against concentration of polymer (5a) solutions at various temperatures. (■) 23°C; (●) 24°C; (◆) 25°C; (⊠) 26°C; (◇) 26.5°C; (○) 27°C; (+) 27.5°C; (x) 28°C.

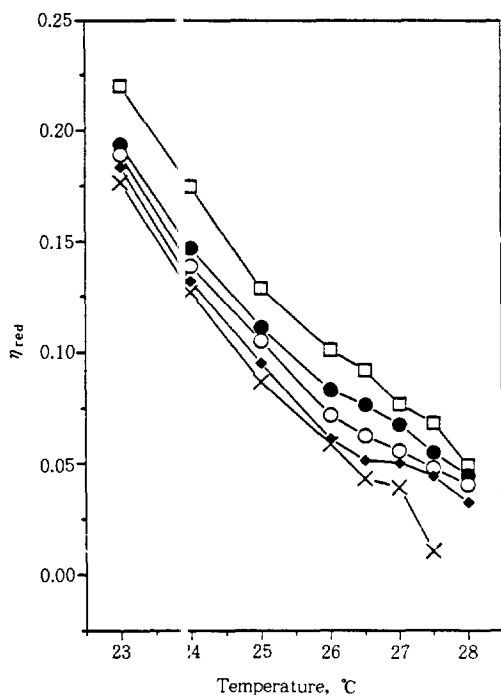


Fig. 2. Reduced viscosity against temperature of aqueous polymer (5a) solutions in various concentrations. (□) 0.6wt%; (●) 0.5wt%; (○) 0.4wt%; (◆) 0.3wt%; (x) 0.2wt%.

Fig. 2를 보면 26°C와 27°C 사이에서 곡선의 기울기가 불안정해진다. 기울기의 불안정성은 농도가 묽을수록 더 뚜렷이 나타난다. 곡선의 기울기가 변화하는 온도에서 고분자 수용액이 혼탁해짐을 눈으로 관찰할 수 있었다. 따라서 이 변화는 용액에서 일어나는 상전이와 관련이 있음을 알 수 있다. 고분자 (5a) 수용액의 점도 측정 결과는 이들 용액이 하한 온도 용액 온도 행동을 한다는 사실을 말해 준다.

여러가지 농도의 고분자 (5a) 수용액을 사용하여 유전 상수 측정을 하였다. 유전 상수가 연속적으로 변화하지 않고 갑작스러운 불안정성을 보이는 온도를 사용하여 얻은 상전이 곡선이 Fig. 3에 그려져 있다. 앞의 실험 방법에서 기술한 바와 같이 유전 상수는 여러 가지 진동수를 사용하여 수행하였는데 유전 상수가 불연속적으로 변화하는 온도는 측정 주파수와 관계없이 일정하였다. 이러한 사실로부터 이 현상이 분산에 의하여 야기되는 것이 아니고 상전이에 의한 현상임을 알 수 있었다.¹⁸

MEEP 수용액을 가열하면 고분자가 침전하는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 MEEP도 하한 임계 용액 온도 행동을 할 것임을 예측할 수 있었다. MEEP 수용액의 상전이 곡선을 얻기 위하여 광산란 및 유전 상수 측정을 모두 수행하였다. 광산란 측정의 경우에는 산란되는 빛의 양을 온도에 따라 측정하고 최대값에 도달하는 온도를 전이온도로 하였다. 두 가지 방법에 의하여 얻어진 상전이 곡선이 Fig. 4에 그려져 있다. Fig. 4를 보면 두 가지 방법에 의하여 얻어진 상전이온도가 잘 일치함을 알 수 있다.

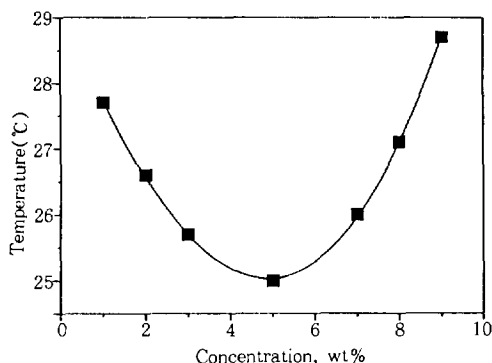


Fig. 3. Phase diagram of aqueous polymer (5a) solutions.

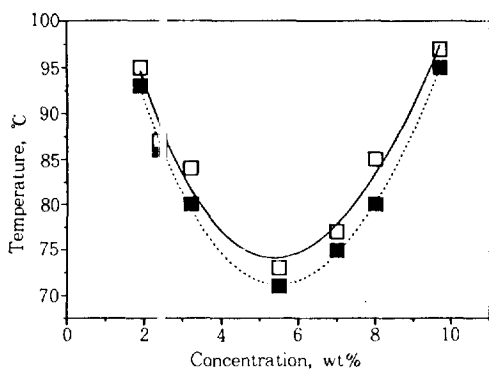


Fig. 4. Phase diagrams of aqueous MEEP solutions. ($\square$), by light scattering experiment; ($\blacksquare$), by dielectric constant measurements.

Fig. 3과 Fig. 4를 비교해 보면 고분자의 친수성이 감소함에 따라 (고분자 치환된 소수성 결합지의 양이 많아짐에 따라) 임계 온도가 낮아지고 농도의 변화에 따라 임계 온도가 변화하는 폭이 작아짐을 알 수 있다. 이는 하한 임계 용매 온도 행동이 용매와 고분자 사이에 강한 친화력이 있을 경우 일어난다는 사실과 일치하는 것으로 보인다. 고분자에 치환된 소수성 결합지의 양을 증가시키는 것은 동일한 고분자를 극성이 더 낮은 용매-고분자의 친화력이 더 낮은 용매-에 용해 시키는 것과 동일한 효과를 낼 것이다. 이를 확인 하기 위하여 고분자 (5a) 에탄올 용액의 점도를 측정하였다. 26 °C와 29 °C에서 측정한 여러 가지 농도의 고분자 (5a) 에탄올 용액의 상대 점도가 농도의 함수로 Fig. 5에 그려져 있다. Fig. 5를 보면 에탄올 용액에서 고분자 (5a)는 온도가 높을수록 더 큰 점도-더 큰 부피-를 가짐을 알 수 있으며 이로부터 이 용액이 상한 임계 용액 온도 행동을 할 것임을 알 수 있다. 고분자 (5a)를 이소프로판올에 녹이면 상온에서는 혼탁하지만 이를 35 °C 정도로 가열하면 투명해짐을 관찰하였다. 이러한 결과는 모두 고분자 (5a)가 극성이 낮은 용매에서는 상한 임계 온도 행동을 함을 보여준다.

MEEP의 경우에는 에탄올에서도 온도가 상승함에 따라 점도가 증가하는 하한 임계 온도 행동을 보였으나 용매를 THF로 사용할 경우 온도의 상승에 따라 점도가 상승하는 상한 임계 온도 행동을 하는 것으로 나타났다. 이들 용액에서의 온도에 따른 점도가

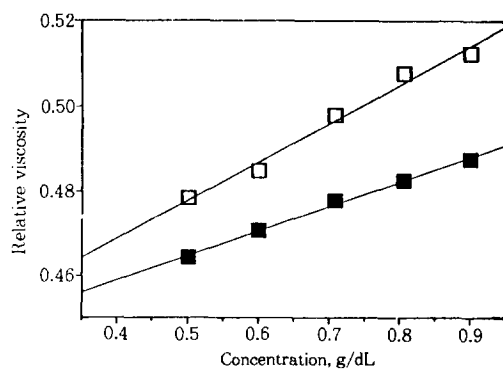


Fig. 5. Relative viscosities of polymer (5a) solutions in ethanol at 26 °C and 29 °C. ($\square$) 29 °C; ($\blacksquare$) 26 °C.

Table 2. Relative Viscosities of 0.6 wt% MEEP Solutions in Various Solvents

Solvent Temperature(°C)	H ₂ O	Ethanol	THF
30	0.202976	0.537753	0.207924
33	0.199306	0.516844	0.209056
35	0.188333	0.509493	0.209868

Table 2에 나열되어 있다.

수용성이 없는 고분자 (5b)와 (5c)를 사용하여 팽윤에 관한 실험을 수행하였다. 그 결과 고분자 (5a)는 약 200%의 팽윤도를 나타내었고 고분자 (5c)는 약 600%의 팽윤도를 나타내었다. 조성을 고려하면 고분자 (5b)가 친수성이 더 높으므로 팽윤도가 더 클 것으로 예상된다. 그러나 n-헥산에서 침전시킨 후 진공하에서 건조시킨 무정형의 시료를 사용한 팽윤도 측정에는 오히려 고분자 (5c)가 더 큰 팽윤도를 나타내었다.

이 두 고분자의 팽윤 행동의 특이한 점은 상온에서 팽윤될 경우 모두 혼탁한 하얀 색을 띠는 점이다. 즉, 이들 고분자는 수분과 접촉할 경우 두 가지 이상의 상을 형성하며 팽윤도는 서로 다른 상들의 경계면에 생성되는 공간의 분율에 따라 결정되는 것으로 생각할 수 있다. 고분자 (5b)의 경우 친수성이 더 크므로 이러한 공간의 양이 고분자 (5c)에 비하여 더 작을 것이므로 고분자 (5c)의 더 높은 팽윤도를 설명할 수 있다. 팽윤된 고분자 (5b)와 (5c)는 모두 높은 탄성을 가지고 있었다. 팽윤된 고분자가 탄성이 높은 사실은 매우 특이한 경우라고 할 수 있다. 팽윤

된 고분자 (5c)를 4 °C로 유지된 냉장고에 10여 시간 방치하면 무게가 절반으로 감소한다. 이는 낮은 온도에서 고분자의 친수성이 커지면서 상전이가 일어나 자유 부피가 감소하여 흡수했던 물을 다시 방출하는 것으로 설명할 수 있다. 이러한 성질을 고려하면 이 고분자는 온도에 민감한 약물전달체제에 사용할 수 있는 가능성을 보여 준다. 합성 방법에 따른 고분자의 변화 및 합성된 고분자의 고체 상태에서의 상전이에 대한 더 상세한 연구는 현재 수행 중이다.

결 론

본 연구에서 합성한 고분자계는 물과의 친화력이 좋아서 모두 하한 임계 용액 농도 행동을 함을 알 수 있었다. 또한 고분자의 친수성을 적절히 조절함으로써 상전이온도 및 상전이온도의 범위를 조절할 수 있음을 알 수 있었다. 합성된 일부 고분자의 경우 수분을 함유한 수화겔을 형성한 후에도 매우 탄성이 뛰어난 특이한 성질을 보여 주었다.

감사의 글: 본 연구는 1994년도 한국 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. M. F. Refojo and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2425 (1965).
2. N. A. Peppas, H. J. Moynihan, and L. M. Lucht, *J. Biomed. Mat. Res.*, **19**, 397 (1985).
3. H. R. Allcock and R. L. Kugel, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4216 (1965).
4. H. R. Allcock, R. L. Kugel, and K. J. Valan, *Inorg.*

- Chem.*, **5**, 1709 (1966).
5. H. R. Allcock, S. R. Pucher, and K. B. Visscher, *Biomaterials*, **15**, 502 (1994).
6. L. A. Dominey, V. R. Koch, and T. J. Blakley, *Sagamore Army Mater. Res. Conf. Proc.*, **38th**, 263 (1991).
7. H. R. Allcock, C. J. Nelson, and W. D. Coggio, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **68**, 76 (1993).
8. J. A. Subramony and A. R. Kulkarni, *Mater. Sci. Eng.*, **B22**, 206 (1994).
9. H. R. Allcock, S. R. Pucher, R. J. Fitzpatrick, and K. Rashed, *Biomaterials*, **13**, 857 (1992).
10. S. Cohen, M. C. Bañõ, K. B. Visscher, M. Chow, H. R. Allcock, and R. Langer, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7832 (1990).
11. C. T. Laurencin, H. J. Koh, T. X. Neenan, H. R. Allcock, and R. Langer, *J. Biomed. Mater. Res.*, **21**, 1231 (1981).
12. H. R. Allcock and T. J. Fuller, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2250 (1981).
13. H. R. Allcock, T. J. Fuller, and K. Matsumura, *Inorg. Chem.*, **21**, 515 (1982).
14. H. R. Allcock, P. E. Austin, and T. X. Neenan, *Macromolecules*, **15**, 689 (1982).
15. H. R. Allcock, P. E. Austin, T. X. Neenan, J. T. Sisko, F. M. Blensky, and D. F. Shriver, *Macromolecules*, **19**, 1508, (1986).
16. J. L. Bennett, A. A. Dembek, H. R. Allcock, B. J. Heyen, and D. F. Shriver, *Chem. Materials*, **14**, 1 (1989).
17. H. R. Allcock and Y. B. Kim, *Macromolecules*, **27**, 3933 (1995).
18. K. Adachi, Y. Hirose, and Y. Isida, *J. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1491 (1975).