

PNIPAAM-PMMA Random Copolymer의 합성 및 단량체 반응성비 측정

이창배 · 조창기[†]

한양대학교 공과대학 섬유공학과, 한양대학교 신소재공정공학원
(1999년 9월 20일 접수)

Synthesis and Monomer Reactivity Ratio of PNIPAAM-PMMA Random Copolymer

Chang B. Lee and Chang G. Cho[†]

Department of Textile Engineering, Graduate School of Advanced Materials
and Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

[†]e-mail : cgcho@email.hanyang.ac.kr

(Received September 20, 1999)

요 약: 자유 라디칼 개시제인 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)을 사용하여 1,4-dioxane 용매 하에서 *N*-isopropylacrylamide (NIPAAM)와 methyl methacrylate (MMA)를 공중합하였다. 온도에 따른 NIPAAM과 MMA의 반응성비를 알아보기 위해 각각 50, 60, 70 °C에서 중합하여 전환율이 10 wt% 이하가 되도록 반응을 정지시켰다. 단량체 반응성비는 Finemann-Ross법으로 구하였으며, 그 값은 50 °C에서는 $r_1=0.259$, $r_2=2.782$, 60 °C에서는 $r_1=0.271$, $r_2=2.819$, 그리고 70 °C에서는 $r_1=0.286$, $r_2=2.915$ 로 나타나, 반응온도가 높아질수록 r_1 , r_2 값이 증가함을 알 수 있었다. 또한 반응온도와 반응성비와의 관계로부터 활성화에너지의 차를 구할 수 있었으며, 그 결과 반응성비는 온도 의존성이 있는 것으로 나타났다.

ABSTRACT: Radical copolymerization of *N*-isopropylacrylamide (NIPAAM) with methyl methacrylate (MMA) was carried out in 1,4-dioxane using 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN). To investigate the reactivity ratios of NIPAAM and MMA at different reaction temperatures, the copolymerization was allowed to proceed to low conversion (less than 10 wt%), and the reaction temperatures were 50, 60, and 70 °C. The monomer reactivity ratios of NIPAAM and MMA were estimated by the graphical methods according to the Finemann-Ross equation. The r_1 and r_2 values for NIPAAM-MMA were 0.259 and 2.782 at 50 °C, 0.271 and 2.819 at 60 °C, and 0.286 and 2.915 at 70 °C, respectively. As the reaction temperature increased, the r_1 and r_2 values increased. The activation energy difference was estimated by comparing the reactivity ratios at different reaction temperatures.

Keywords: reactivity ratio, radical copolymerization, *N*-isopropylacrylamide, methyl methacrylate, activation energy.

서 론

한 종류의 반복단위로 구성된 단일중합체에 비해 두 종류 이상의 반복단위를 갖는 공중합체는 반복단

위의 상대적 조성에 따라 다양한 물성을 나타낸다. 단일중합체로 얻을 수 있는 물성의 범위는 한정되어 있는데 비해, 공중합체는 그 구조 또는 조성에 따라 다양한 물성을 나타내므로 공업적으로 중요한 의미를

맞는다. 그러므로 적절한 조성의 공중합체를 합성하기 위해서는 공급된 단량체의 조성과 이로부터 얻어지는 공중합체 중 각 반복단위의 함량사이의 관계를 알아야 한다. 연쇄반응에 의한 공중합의 경우 몇 가지 가정을 하면 비교적 간단한 공중합체 중 각 반복단위의 조성을 공급 단량체의 조성으로부터 예측할 수 있는 공중합 반응식을 얻을 수 있으며, 이를 변형하여 반응성비를 구할 수 있다. 또한 얻어진 반응성비로부터 전환율에 따른 공중합물의 순간 조성 및 누적평균조성을 예측할 수 있으며 이를 이용하면 더욱 더 편리하게 얻고자 하는 공중합물의 조성을 조절할 수 있다. 또한 Arrhenius식으로부터 반응온도에 따른 단량체 반응성비, 성장활성화에너지차와의 관계를 파악할 수 있다.

한편, 자극 감응 특성을 나타내는 고분자물 질에는 *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm)계 고분자를 주 성분으로 한 가교된 수화겔이 이용되며 상전이온도 (주로 lower critical solution temperature, LCST)를 기준으로 하여 이하의 온도에서는 팽윤된 수화겔 상태로 존재하고 상전이온도이상의 온도에서는 급격하게 수축하는 성질을 가지고 있다.^{1,2} 이러한 고분자 물질의 상전이온도의 범위와 팽윤/수축비의 정도는 고분자물질과 이를 둘러싸고 있는 용매와의 수소성/친수성 전형에 의하여 결정되며 수화겔의 경우에는 단량체의 조성, 및 가교제의 농도 등을 다르게 하면 조절할 수 있다고 알려져 있다. 이러한 온도감응형 고분자는 주로 현재 약물의 방출조절, 용질의 분리목적, 효소나 미생물의 고정화 등에 응용되고 있다. 이러한 이유 때문에 현재 NIPAAm과 여러 단량체와의 공중합이 시도되고 있으며 몇몇 단량체와의 반응성비가³⁻⁶ 보고되고 있는데, NIPAAm의 반응성비는 acrylamide과 비교된 것이 대부분으로 $r_1=1\sim1.08$, $r_2=0.95\sim1.00$ 로 보고되고 있으며, $r_1=0.5$, $r_2=1.0$ 이라는 값도⁷ 보고되고 있다. 그 외에 NIPAAm/4-pentenoic acid ($r_1=10.58$, $r_2=0.035$)⁴ 그리고 NIPAAm/acryloxysuccinimide ($r_1=0.277$, $r_2=1.934$)에⁵ 대하여서도 반응성비가 보고되고 있다.

본 연구에서는 아직까지 보고되지 않은 NIPAAm과 methacrylate계의 공중합을 통하여 단량체 반응성비를 조사함으로써, 어느 정도 공중합물의 조성비가 조절된 공중합체를 얻고자 하였다. 얻어진 단량체

반응성비로부터 전환율에 따른 공중합물의 순간조성 및 누적평균조성을 예측하였으며, 반응온도에 따른 성장활성화에너지 차와의 관계로부터 온도가 반응성에 미치는 영향을 고려할 수 있었다. 본 연구는 NIPAAm 단량체를 포함하는 자극감응형 양친매성 (amphiphilic) 그라프트 공중합체를 합성하고 얻어진 공중합물의 유용한 특성을 알아보기 위한 일련의 연구 중 하나로, 자극 감응형 수화겔의 개념을 계면활성 micelle에 도입하기 위한 기초 연구이다.⁸⁻¹¹

실 험

시약 및 재료. NIPAAm (Aldrich Chemical)은 *m*-hexane용액으로 재결정을 하여 중합금지제를 제거한 후 사용하였다. 또한 중합시 사용된 1,4-dioxane은 활성 alumina가 충전된 column을 통과시켜 불순물인 peroxide와 수분을 제거한 후 사용하였다. MMA도 역시 활성 alumina가 충전된 column을 통과시켜 중합금지제를 없애고 질소로 bubbling후 냉각고에 보관하면서 사용하였다. 이외에도 AIBN (Junsei Chemical)은 메탄올에서 재결정하여 냉각고에 보관하고 사용하였다. 침전시 사용한 비용매인 diethyl ether (Janssen Chemicals)는 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

공중합물의 합성. 공중합비를 알아 보기 위한 NIPAAm과 MMA의 공중합은 1,4-dioxane을 용매로 사용하고 개시제로 AIBN을 사용해 각각 50, 60, 70 °C에서 실험을 하였다 (온도오차: ± 1 °C). 일정 당량의 NIPAAm과 MMA, 그리고 용매와 개시제를 중합관에 넣고 freeze-thaw방법 (4회)으로 내부의 산소를 없앴다. 중합하기 전에 중합관을 sealing한 다음 water bath에서 중합을 하였다. 사용된 단량체의 초기농도는 2.08 mol/l를 유지했으며, 낮은 전환율 (10%이하)을 얻기 위해서 당량에 따라 각각 다른 시간으로 중합을 하였다. 얻어진 반응물은 diethyl ether에서 침전을 잡아 고분자를 분리하였으며, 미반응 단량체를 제거하기 위해 재침전을 하였고, 60 °C 진공오븐에서 24시간동안 건조하였다.

분 석.

전환율계산. 공중합물의 전환율은 중량분석으로 계산하였다.

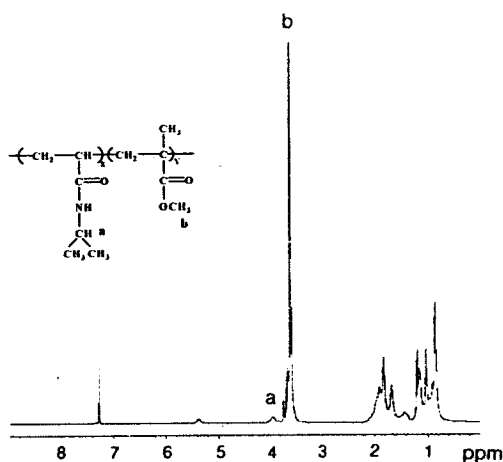
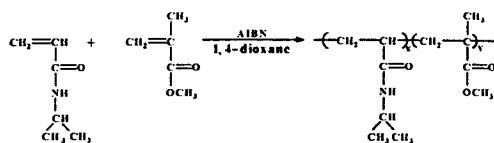


Figure 1. 300 MHz ^1H -NMR spectrum of PNIPAA-PMMA random copolymers in CDCl_3 .

^1H -NMR 측정. 생성된 공중합물 (PNIPAA-PMMA)의 조성을 확인하기 위하여 300 MHz의 ^1H -NMR (Varian Co.)을 사용해 공중합물들을 각각 2 wt%씩 CDCl_3 에 용해하여 측정하였다. Figure 1에서와 같이 NIPAA의 특성 peak인 $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 은 3.95~4.08 ppm에서 나타나고, 또한 MMA의 $-\text{OCH}_3$ peak는 3.50~3.80 ppm에 나타나므로 이 두 peak의 적분비로써 공중합물내의 NIPAA와 MMA의 조성을 계산하였다 (Figure 1). 또한 5.4 ppm 근처에서 공중합체 중 NIPAA의 $-\text{NH}-$ peak가 나타나며 이 peak는 공중합시 feed ratio 중 NIPAA의 mole fraction이 커질수록 broad해지는 것을 알 수 있었다.

결과 및 고찰

NIPAA와 MMA의 공중합 (Scheme 1)은 AIBN을 개시제로 사용하여 1,4-dioxane 용매하에서 행하였다. 온도에 따른 단량체 반응성비의 변화를 조사하기 위해 중합온도를 각각 50, 60, 70 $^\circ\text{C}$ 에서 반응을 행하였으며, NIPAA의 중합속도가 MMA보다 빠르기 때문에 같은 온도내에서도 반응물 중 투입하는 NIPAA의 mole fraction이 커질수록 Table 1에서와 같이 중합시간을 짧게 했다. 여기서 보는 것과 같이 중합수율이 9.8% 이하로 조절되었으



Scheme 1. Random copolymerization of PNIPAA-PMMA.

며, 대부분의 경우 7% 정도 이하 이었다.

단량체 반응성비의 측정. 두 종류의 단량체를 M_1 과 M_2 라 하고 공중합체 내에 존재하는 두성분의 몰분율을 m_1 과 m_2 라 할 경우, Finemann-Ross¹² 식에서 일반적으로 사용하는 $X=[M_1]/[M_2]$, $Y=m_1/m_2$ 를 단량체의 몰분율 f_1 과 공중합체내의 몰분율 F_1 을 사용하여 나타내면 다음과 같은 식이 된다.

$$\frac{f_1(1-2F_1)}{(1-f_1)F_1} = r_2 + \frac{f_1^2(F_1-1)}{(1-f_1)^2F_1} r_1 \quad (1)$$

식 (1)에서 $\frac{f_1(1-2F_1)}{(1-f_1)F_1}$ 와 $\frac{f_1^2(F_1-1)}{(1-f_1)^2F_1}$ 의 직선의 기울기와 절편으로부터 단량체 반응성비, r_1 과 r_2 을 구하였다.

공중합체의 조성을 ^1H -NMR로 분석하여 그 결과를 Table 1에 나타내었고, 단량체 반응성비를 구하기 위하여 $\frac{f_1(1-2F_1)}{(1-f_1)F_1}$ 를 $\frac{f_1^2(F_1-1)}{(1-f_1)^2F_1}$ 에 대하여 플롯하여 Figure 2에 나타내었다.

그림의 플롯은 직선을 잘 만족하였으며, 이 직선의 기울기와 절편으로부터 반응성비 r_1 과 r_2 를 구할 수 있었으며, 그 값은 Table 2에 나타나있다. 여기서 볼 수 있듯이 r_1 은 1보다 작고, r_2 는 1보다 훨씬 큰 것으로 봐서 MMA 라디칼이 NIPAA 단량체와 반응하는 것보다 MMA 단량체와 반응하는 것이 더 쉽고, 또한, MMA 라디칼이 NIPAA 라디칼보다 안정하다는 것을 알 수 있고, 온도가 증가함에 따라 단일중합체로의 반응성이 커진다는 것을 알 수 있었다. 혼합단량체 중 NIPAA의 몰분율을 f_1 으로 하고 생성공중합체 중의 NIPAA의 몰분율을 F_1 으로 하여 순간적인 단량체 조성 그림을 Figure 3에 나타내었다. 이 그림으로부터 본 연구의 단량체 NIPAA와 MMA의 공중합은 r_1 은 1보다 작고, r_2 는 1보다 훨씬 큰 단량체 조성 그림의 일반적인 경향을 나타내고

Table 1. Reaction Conditions^a and Results of the Copolymerization of NIPAAm with MMA

Feed ratio of NIPAAm/MMA	Polymerization time (min.)			Yield in weight (%)			NIPAAm in copolymer, mole fraction		
	50 °C	60 °C	70 °C	50 °C	60 °C	70 °C	50 °C	60 °C	70 °C
85/15	16	9	5	3.7	4.0	6.2	0.618	0.624	0.628
80/20	18	13	6	4.7	5.2	7.4	0.552	0.553	0.556
70/30	20	13	7	2.7	4.3	6.1	0.427	0.438	0.441
63/37	24	17	9	1.7	3.2	6.0	0.357	0.359	0.361
55/45	25	17	10	2.6	4.0	3.9	0.301	0.295	0.304
40/60	60	30	15	4.2	6.8	4.5	0.184	0.185	0.173
25/75	90	45	21	3.2	5.9	7.7	0.098	0.096	0.093
10/90	125	70	35	4.7	9.4	9.8	0.036	0.036	0.035

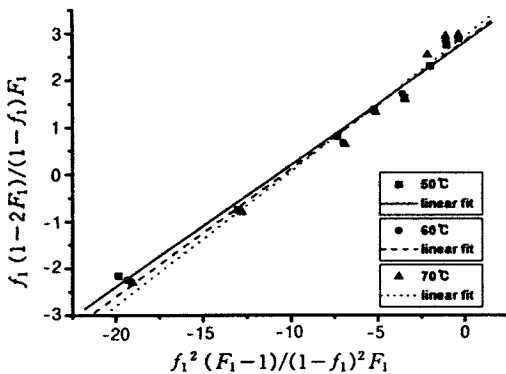
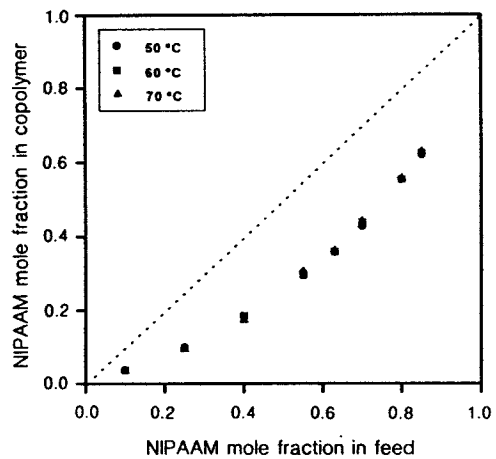
^a Initiator : 2 mg of AIBN was used for each reaction.

Figure 2. Finemann-Ross plots for copolymerization of NIPAAm (M_1) and MMA (M_2).

Table 2. Monomer Reactivity Ratios on the Copolymerization of NIPAAm (r_1) with MMA (r_2) Determined by Finemann-Ross Method

	50 °C	60 °C	70 °C
r_1	0.259	0.271	0.286
r_2	2.782	2.819	2.915

있음을 알 수 있었다.

전환율에 따른 공중합체의 순간조성과 누적평균조성 예측. 임의의 중합시간 t 시점에 $M_1 + M_2 = M$ 물의 단량체가 존재하고, 단량체 1의 물분율을 f_1 이라고 한다면 초기 단량체의 조성 f_{10} 및 양 M_0 를 이용하여 각 순간에 중합되는 공중합체의 조성 F_1 뿐만 아니라, 중합된 전체 공중합체의 누적평균조성 $\langle F_1 \rangle$ 도 물질수지를 이용하여 다음식과 같이 구할 수 있다.


Figure 3. Copolymer composition curve for copolymerization of NIPAAm (M_1) and MMA (M_2).

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (2)$$

$$\langle F_1 \rangle = \frac{f_{10} - f_1 (M/M_0)}{[1 - (M/M_0)]} \quad (3)$$

Figure 4와 5에 전환율에 따른 각 순간에 중합되는 공중합체의 조성, F_1 과 중합된 전체 공중합체의 누적평균조성, $\langle F_1 \rangle$ 을 나타내었다. 같은 전환율 지점에서 비교할 경우, 공급조성중 NIPAAm의 물분율이 증가할수록 F_1 과 $\langle F_1 \rangle$ 값이 더 큰 값을 가지면서 완만한 상향곡선을 나타내고 있으며, Figure 6에서는 Finemann-Ross법으로부터 구한 $r_1 = 0.271$, $r_2 = 2.819$ (temp. = 60 °C)에 $f_1 = 0.98$, $f_2 = 0.02$ 값

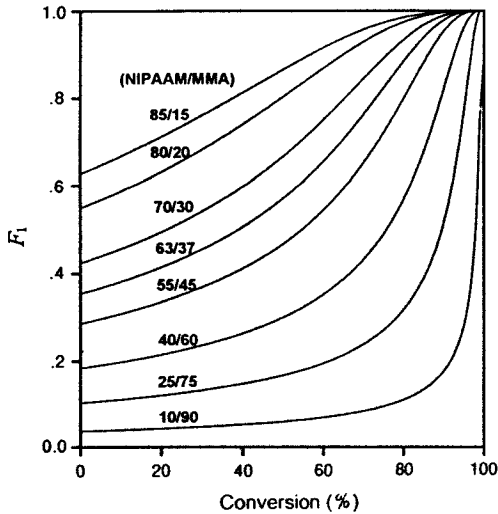


Figure 4. Instantaneous copolymer composition with conversion for NIPAAM(M_1)-MMA(M_2) with $r_1=0.271$, $r_2=2.819$ (estimated by Finemann-Ross method) at 60 °C.

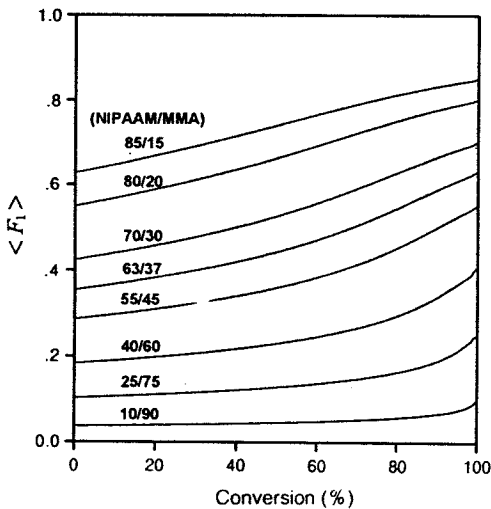


Figure 5. Cumulative copolymer composition with conversion for NIPAAM(M_1)-MMA(M_2) with $r_1=0.271$, $r_2=2.819$ (estimated by Finemann-Ross method) at 60 °C.

을 대입해 전환율에 따른 순간적인 공급조성, 공중합 조성 및 누적평균 공중합조성을 예측하여 나타내었다. 단량체반응성의 온도의존성. 온도에 따른 단량체

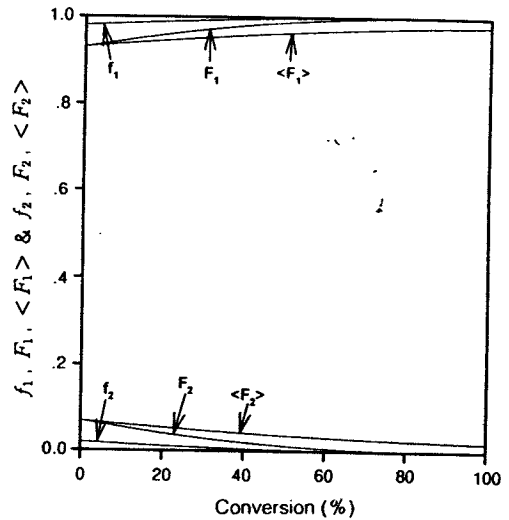


Figure 6. Expectations of feed and copolymer composition with conversion for NIPAAM(M_1)-MMA(M_2) with $f_1=0.98$, $f_2=0.02$ at 60 °C. $r_1=0.271$, $r_2=2.819$ (estimated by Finemann-Ross method).

반응성비는 성장활성화에너지의 차와 관계가 있으므로, 이를 알아보기 위해 먼저 반응속도상수들을 Arrhenius식으로 나타내면 다음과 같다.

$$k_i = A_i e^{-E_i/RT} \quad (4)$$

여기서 A_i , E_i , R , T 는 각각 frequency factor, 활성화에너지, 기체상수 (8.314 J/mol K), 온도이다. 따라서 식 (4)을 변형하여 반응성비와 관련된 식으로 나타내면

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{A_{11}}{A_{12}} \exp \left[\frac{(E_{12} - E_{11})}{RT} \right] \quad (5)$$

이 되며, 여기서 E_{11} 과 A_{11} 은 각각 M_1 라디칼에 M_1 단량체가 추가될 때의 성장활성화에너지와 frequency factor이고, E_{12} 과 A_{12} 은 각각 M_1 라디칼에 M_2 단량체가 추가될 때의 성장활성화에너지와 frequency factor이다.

또한 위 식은

$$\ln r_1 = \ln C + \frac{(E_{12} - E_{11})}{RT} \quad (6)$$

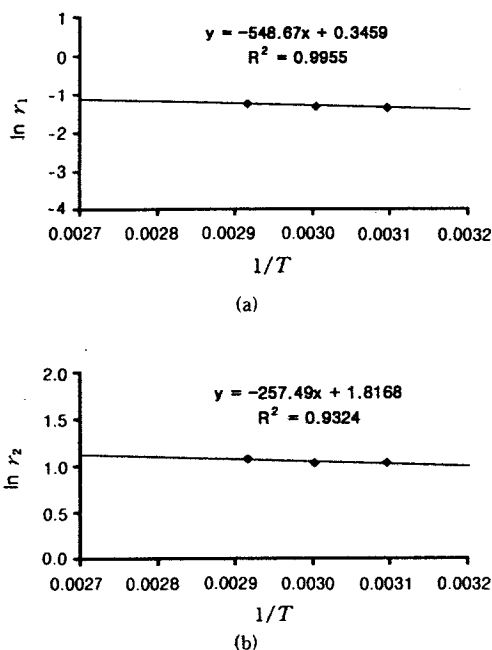


Figure 7. Activation energy difference from plots of the reaction temperature vs. the monomer reactivity ratios (estimated by Finemann-Ross method). (a) $E_{12} - E_{11} = 4.56$ kJ/mole and (b) $E_{22} - E_{21} = 2.14$ kJ/mole.

$$\ln r_2 = \ln C' + \frac{(E_{21} - E_{22})}{RT} \quad (7)$$

로 표현할 수도 있다.

위의 식에서 $E_{11} - E_{12}$ 값은 $\ln r_1$ 과 $1/T$ 를 플롯하여 그 기울기로부터 구할 수 있다. Figure 7의 플롯으로부터 $E_{11} - E_{12}$ 값은 Finemann-Ross법의 경우 4.56 kJ/mole의 값이 얻어졌으며, $E_{22} - E_{21}$ 값은 2.14 kJ/mole로 나타났다. 활성화에너지의 차가 0이 아닌 상대적으로 작은 값을 나타낸 것은 어느정도 반응온도가 반응성에 영향을 끼치고 있음을 나타낸다고 볼 수 있다.

결론

온도에 따른 NIPAAM과 MMA의 반응성비를 알아내기 위해 각각 50, 60, 70 °C에서 라디칼개시제인 AIBN을 사용하여 1,4-dioxane용매하에서 NIPAAM과 MMA를 공중합하여 전환율이 10 wt %

이내가 되도록 반응을 조절하였다.

1. 단량체 반응성비는 Finemann-Ross법으로 구하였으며, 그 값은 온도에 따라 약간의 차이는 있지만 $r_1 \approx 0.28$, $r_2 \approx 2.80$ 으로 나타났으며, 중합온도가 높아질수록 r_1 , r_2 값이 모두 조금씩 커짐을 알 수 있었다.

2. 얻어진 단량체 반응성비로부터 공중합물의 전환율에 따른 순간 및 누적평균조성을 예측할 수 있었다.

3. 반응온도와 단량체 반응성비와의 관계로부터 활성화에너지의 차를 구할 수 있었으며, 그 결과, 반응성은 온도 의존성이 약하게 있는 것으로 나타났다.

감사의 글: 이 논문은 1999년 한양대학교 교내연구비에 의하여 연구 되었음.

참고 문헌

1. M. Heskins and J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A2**, 1441 (1968).
2. S. Fujishige, K. Kubota, and I. Ando, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3311 (1989).
3. P. S. Mumick and C. L. McCormick, *Polymer Engineering and Science*, **34**, 1419 (1994).
4. G. Chen and A. S. Hoffman, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 1251 (1995).
5. H. J. Yang, C. A. Cole, and N. Monji, *J. Polymer. Sci. Part A. Polymer Chemistry*, **28**, 219 (1990).
6. J. H. Priest, S. A. Murray, and R. J. Nelson, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **27**(1), 239 (1986).
7. C. K. Chiklis and J. M. Grasshoff, *J. Polymer. Sci.*, **8** (part A-2), 1617 (1970).
8. M. Wilhelm, C. L. Zhao, Y. Wang, R. Xu, M. A. Winnik, J. L. Mura, G. Riess, and M. D. Croucher, *Macromolecules*, **24**, 1033 (1991).
9. P. K. Gupta, *J. Pharm. Sci.*, **79**, 949 (1990).
10. M. Malmsten and B. Lindman, *Macromolecules*, **25**, 5440 (1992).
11. K. Kataoka, G. S. Kwon, M. Yokoyama, T. Okano, and Y. Sakurai, *J. Controlled Release*, **24**, 119 (1993).
12. N. Finemann and S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259 (1950).
13. T. Kelen and F. Tüdös, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A9**, 1 (1975).