

pH/온도 민감성 *N*-Isopropylacrylamide계 공중합체의 LCST거동에 대한 산성 공단량체의 구조적 영향

조항규 · 김병수 · 노시태[†]

한양대학교 공학대학 화학공학과

(2000년 10월 21일 접수)

The Structural Effects of Acidic Comonomers in pH/Thermal Sensitive Copolymer Based on *N*-Isopropylacrylamide on Their LCST Behavior

Hang-Kyu Cho, Byung-Soo Kim, and Si-Tae Noh[†]

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

[†]e-mail: stnoh@chollian.net

(Received October 21, 2000)

요약: pH와 온도에 민감한 *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm)계 공중합체인 poly(NIPAAm-co-AAc), poly(NIPAAm-co-AAm-GAc), 및 poly(NIPAAm-co-AMPS)를 산성 공단량체의 조성비를 달리하여 자유라디칼 중합법에 의해 제조하였다. 합성된 공중합체들의 하한임계용액온도 거동 (LCST)에 대한 pH와 공단량체의 구조 및 함량변화 효과를 열광학분석기 (TOA)를 이용하여 측정된 흐림점으로부터 결정하였다. Poly(NIPAAm-co-AAc) 수용액의 상전이온도 (T_p)는 공중합체내 AAc의 카르복실기가 이온화될수록, 보다 높은 값을 나타내었는데, 이와 같은 현상은 이온화된 상태에서 공중합체내 이온기들간의 정전기적 반발력이 보다 친수성을 나타나게 한 원인이 되었다. 반면에, 2-acrylamido glycolic acid (AAmGAc)가 공중합체에 도입된 경우, pH 3보다 낮은 pH에서는 T_p 의 변화가 거의 없었지만, pH 3에서 5까지는 T_p 가 매우 급격히 증가하였다가 pH 6이상에서는 공중합체의 T_p 가 ionic screen effect에 의해 pH 3에서 pH 5일 때보다 오히려 더 낮아졌다. 또한 이 같은 ionic screen effect는 강산성 공단량체로 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS)가 도입된 공중합체의 경우에서도 관찰되었다.

ABSTRACT: pH/Thermal sensitive copolymers with the various acidic comonomer compositions composed of *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) with acrylic acid (AAc), 2-acrylamido glycolic acid (AAmGAc), and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) were synthesized by free radical polymerization. In this study, to characterize the effect of different acidic comonomer composition and pH on the lower critical solution temperature (LCST) behaviors of their copolymers, phase transition experiments were performed with a thermo-optical analyzer (TOA). The phase transition temperature (T_p) of aqueous poly(NIPAAm-co-AAc) solution was lowered with increasing the ionization of the acid group in AAc, that is, the ionized state induced the electrostatic repulsion of ionized groups. In contrast, when AAmGAc was introduced into PNIPAAm, T_p was little changed at pH 1-3, whereas climbed up significantly from pH 1 to pH 3. In the range of pH 6-10, T_p was lower than that of pH 3-5. This result was considered to be 'Ionic Screen Effect' and this effect had been also observed in the case of poly(NIPAAm-co-AMPS).

Keywords: pH/thermal sensitive polymer, lower critical solution temperature (LCST), poly(*N*-isopropylacrylamide), hydrophobic interaction, hydrogen bonding.

서 론

자극감응성 고분자란 외부의 신호 자극에 민감하게 감응하여 기질 자체의 변화를 일으키는 고분자를 말한다.¹⁻³ 외부 자극원으로 전기장, 자기장, 전류, 온도, 및 광 등과 같은 물리적 자극과 pH, 이온, 및 화학종과 같은 화학적 자극이 있으며, 이에 대한 응답으로써 고분자 수용액상에서 상전이, 겔에서의 부피변화 및 광학적질의 변화 등이 있다.⁴⁻¹⁰ 즉, 이러한 자극민감성 고분자는 단분자 혹은 축적된 형태로 약물전달 시스템, 분리기술 및 효소나 미생물 등의 고정화에 응용되고 있으며, 여러 종류의 자극에 동시에 감응하는 고분자에 대한 연구도 진행되고 있다.

온도를 자극원으로 하는 열민감성 고분자는 특정 온도 이하에서는 높은 용해도와 팽윤성을 나타내다가 특정 온도 이상에서 낮은 용해도와 상분리를 나타내는 LCST의 양상과 특정 온도 이하에서는 낮은 용해도와 수축성을 보이다가 특정 온도 이상에서는 높은 용해도와 팽윤성을 나타내는 상한임계용해온도 (UCST, upper critical solution temperature)의 양상을 나타내는 고분자로 나뉜다.^{4,11,12} LCST의 대표적인 고분자로 PNIPAAm은 32 °C 부근에서 급격한 상전이를¹⁷ 일으킬 뿐만 아니라, -OH, -COOH, -CONH₂, -CONH, -SO₃H와 같은 수용성기를 가진 산성 공단량체를 자유라디칼 중합법을 통해 공중합체내에 도입할 경우 pH,¹⁷ 공단량체의 조성,¹⁸ 염농도,¹⁹ 열,²⁰ 및 이온화²¹⁻²³ 등에 민감한 선형 공중합체와 가교체의 도입으로 고분자 겔을 제조할 수 있어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Huglin 등은^{24,25} acrylic acid (AAc)와 methacrylic acid (MAAc)를 산성 공단량체로 도입한 PNIPAAm계 수화겔에 대한 pH와 가교제 함량에 따른 팽윤거동을 보고한 바가 있다. 겔 내부에 산성 공단량체의 농도가 증가할수록 겔의 팽윤비가 증가한다는 사실과 MAAc의 경우 주쇄에 있는 메틸기가 소수성 작용을 한다는 사실을 보고하였다. 또한 이와 같이 pH에 따라 팽윤비가 변하는 현상은 AAc와 MAAc의 카르복실산과 AMPS의 술폰산기의 pH에 따른 이온화가 그 원인으로 작용한다고 언급하였다. Mario는²⁶⁻²⁹ 산성 공단량체를 도입한 NIPAAm 공중합체와 poly(*N*-acryloyl-L-leucine) (PNAL)에

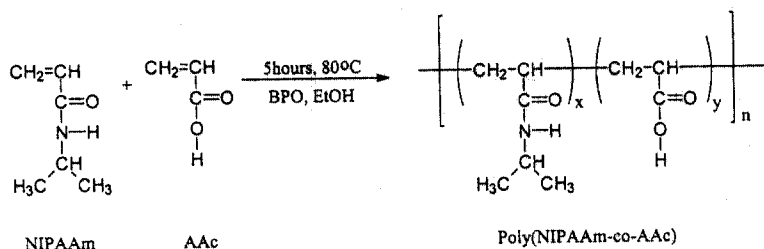
서 소수성 상호작용의 한 원인으로 아마이드기의 양성화 반응과 이소프로필기의 상호작용, 그리고 PNAL의 경우 아마이드기와 이소프로필기 사이에 존재하는 알킬기가 소수성 작용을 한다고 보고한 바가 있으며, 또한 이와 같은 상호작용으로 인해 야기될 수 있는 엔탈피 및 엔트로피 변화를 고분자내의 구조적 변화에 기인한다고 설명하였다. Bae 등도^{1,18,30,31} PNIPAAm과 acrylamide (AAm)계 수화겔을 제조하여 각각 친수성기와 소수성기를 가진 공단량체를 도입한 후 LCST를 측정된 결과 고분자의 구조가 LCST를 결정하는데 중요한 역할을 한다는 사실을 보고하였다.

본 연구에서는 pH와 온도 동시 민감성 고분자를 제조하기 위하여, 기존의 많은 보고가 있는 AAc와 거의 다루어지지 않은 AAmGAc 및 AMPS를 산성 공단량체로 PNIPAAm계 공중합체를 제조하고, pH 및 각각의 구조적 차이가 있는 산성 공단량체의 함량이 상전이 거동과 온도에 영향에 대하여 현미경과 hot stage로 구성된 TOA를 이용하여 수용액의 빛 투과도 변화를 정밀하게 비교 분석하였다.

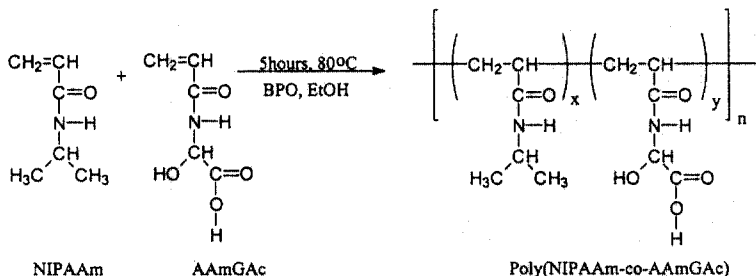
실 험

시 약. NIPAAm (Aldrich Chemical Co.)은 벤젠 (Samchun Pure Chemical Co.)과 *n*-헥산 (Duksan Chemical Co.) (70 : 30) (v/v)용액에서 재결정을 2회 반복하여 냉동 건조시킨 다음 사용하였다. AAc (Junsei Chemical Co.)는 시료 내에 함유되어 있는 수분을 제거하기 위해 60 °C에서 감압 증류하여 사용하였고, AAmGAc (Aldrich Chemical Co.)와 AMPS (Sigma Chemical Co.)는 추가로 정제하지 않고 사용하였다. 중합용매로 사용한 에탄올 (Samchun Pure Chemical Co.)은 NaOH와 함께 분별 증류하여 수분을 제거한 다음 사용하였고, 중합용 개시제로는 benzoyl peroxide (BPO, Fluka Chemical Co.)와 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN, DuPont Chemical Co.)는 메탄올에 재결정하여 사용하였다. pH가 다른 완충용액은 구입한 그대로를 pH 측정을 한 후 오차범위 내에서 사용하였다.

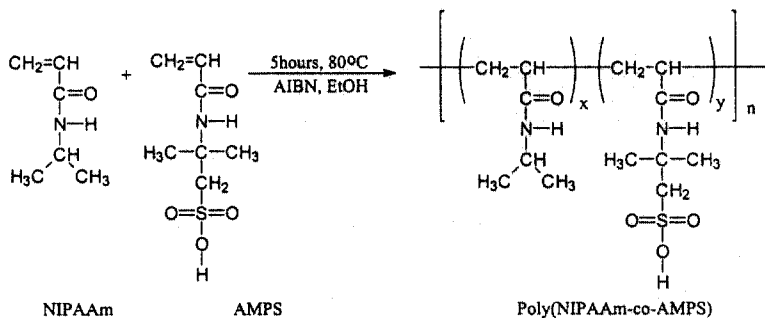
공중합체의 합성 및 분자량 분석. Poly(NIPAAm-co-AAc)를 제조하기 위해 교반기와 온도계, 그리고, 용축기가 장착된 500 mL 반응조에 에탄올 160 mL



(a) Poly(NIPAAm-co-AAc)



(b) Poly(NIPAAm-co-AAmGAc)



(c) Poly(NIPAAm-co-AMPS)

Scheme 1. Synthesis and structure of NIPAAm based copolymers.

를 넣은 후, NIPAAm, AAc 및 개시제를 Table 1에서와 같이 일정량 투입하여 Scheme 1(a)과 같이 공중합하였다. 용존 산소를 질소로 치환하기 위해 상온에서 30분간 질소를 투입하면서 서서히 교반한 뒤, 질소 분위기 하에서 5시간 동안 80 °C에서 교반하였다. 반응 생성물은 rotary evaporator로 용매를 어느 정도 분리시킨 후, 점도 상승이 관찰되면 diethyl ether에 2회에 걸친 재침전법으로 미반응 단량체와 불순물을 제거하여 회수하였다. 그리고 회수된 백색의 침전물을 다시 여과하여 50 °C의 진공오븐에서 3일 동안 건조 보관후 사용하였다.

AAmGAc와 AMPS를 각각 산성 공단량체로 도입하여 Scheme 1의 (b)와 (c)와 같이 제조하였다. 단량체의 조성은 Table 1과 같이 하였다. 합성 및 정제과정도 poly(NIPAAm-co-AAc)의 정제과정과 동일하게 하였다.

PolyNIPAAm과 NIPAAm과 산성 공단량체들로 이루어진 공중합체들의 분자량과 분산도는 gel permeation chromatography (GPC)를 이용하여 수평균 분자량 (M_n)과 분자량 분포 (M_w/M_n)를 측정하여 Table 1에 정리하였다.

상전이 온도 (T_p)와 삼거동 측정. 합성한

Table 2. The Feed Composition of Poly(NIPAAm-co-AAc), Poly(NIPAAm-co-AAmGAc), and Poly(NIPAAm-co-AMPS)

code ^b	NIPAAm (mol)	acid comonomer			BPO ^c or AIBN ^d (g)	molecular weight	
		AAc (mol)	AAmGAc (mol)	AMPS (mol)		M_n (g/mol)	M_w/M_n
PNIPAAm	0.177				0.4	26500	1.54
AAc-4	0.172	0.007			0.4	22300	1.88
AAc-8	0.168	0.015			0.4	15000	1.43
AAc-16	0.157	0.031			0.4	- ^a	-
AAc-25	0.146	0.049			0.4	-	-
AAmGAc-4	0.168		0.007		0.4	23400	2.01
AAmGAc-8	0.159		0.014		0.4	22300	1.88
AAmGAc-16	0.142		0.028		0.4	24000	1.53
AAmGAc-25	0.124		0.041		0.4	-	-
AMPS-1	0.174			0.002	0.4	32000	1.55
AMPS-2	0.171			0.004	0.4	26000	2.01
AMPS-4	0.165			0.007	0.4	43000	1.92
AMPS-8	0.153			0.013	0.4	-	-

^a Total weight of monomers : 20g. EtOH : 130mL. ^b Mole% of AAc, AAmGAc, and AMPS against total monomer mole. ^c BPO and ^d AIBN as an initiator : 2.0 wt% of total monomer weight. ^d Not detectable.

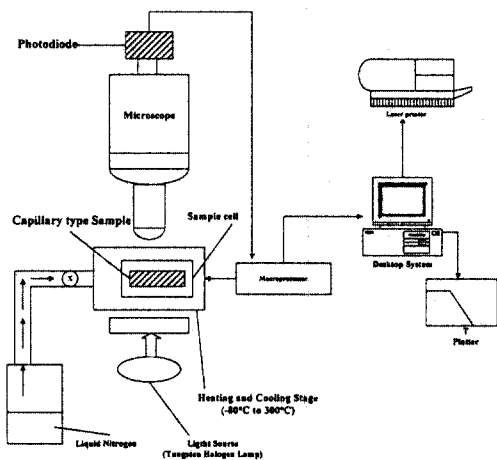


Figure 1. Schematic diagram of thermo-optical analyzer (TOA).

PNIPAAm계 공중합체들의 수용액상에서의 pH에 따른 상전이 온도를 Figure 1과 같이 hot stage (FP82HT, Mettler)와 편광현미경 (B×50, Olympus)으로 구성된 TOA로 측정하였다. 이 때, 측정된 시료들은 각각의 pH에 따른 완충용액을 사용하여 제조한 1 wt% 고분자 수용액을 24시간 동안 약 10 °C에서 보관한 뒤, 모세관에 일정량을 투입, 입구를 봉입하여 상전이 거동을 관찰하였다. 측정온도 범위는

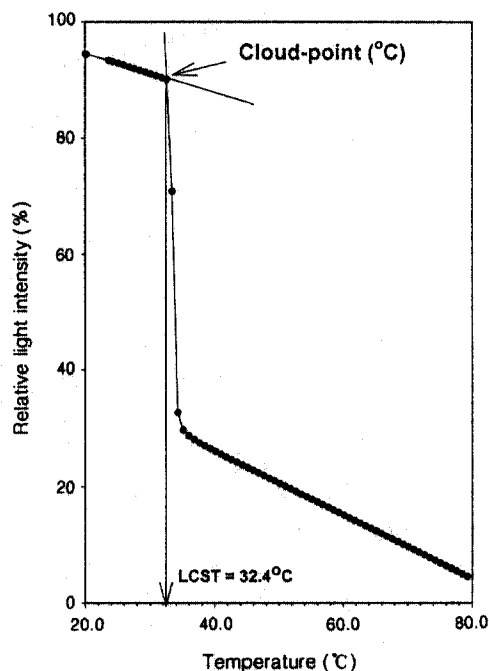


Figure 2. Cloud-point of PNIPAAm in an aqueous pH 7 solution.

15 °C에서 120 °C까지 1 °C/min의 속도로 승온하면서 빛의 투과율의 변화를 정밀하게 관찰하였다.

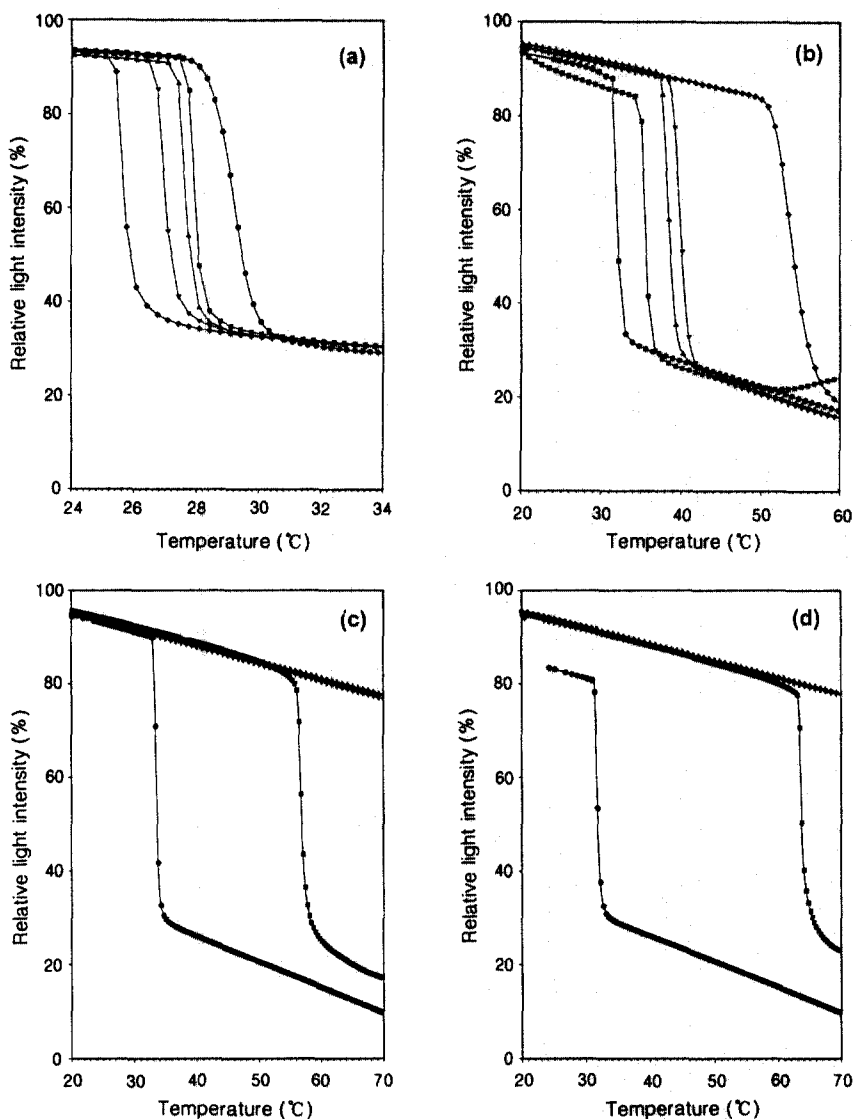


Figure 3. Effect of temperature on transmittance of aqueous copolymer solutions with pH (a) pH 3, (b) pH 5, (c) pH 7, and (d) pH 10 : (—●—) PNIPAAm, (—■—) AAc 4 mol%, (—▲—) AAc 8 mol%, (—▼—) AAc 16 mol%, and (—◆—) AAc 25 mol%.

결과 및 고찰

Poly(NIPAAm-co-AAc) 수용액의 LCST 거동에 대한 pH와 AAc 함량의 영향. 일반적으로 산성 공단량체가 도입되지 않은 PNIPAAm의 수용액의 경우, LCST 상전이 온도를 30~33 °C로 보고하고 있으며,

상전이 온도부근에서 매우 급격하면서 불연속적으로 상전이 현상이 나타나게 된다.¹⁷ 이러한 상전이 현상은 PNIPAAm을 구성하는 관능기들의 친수성과 소수성 상호작용에 매우 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

Figure 2는 pH 7에서 PNIPAAm이 수용액상에

서의 빛의 투과도 변화를 TOA로 관찰한 것으로, T_p 의 결정은 급격하게 투과율의 변화가 시작되는 지점의 온도를 취하였다. 또한 앞으로 언급하는 모든 상전이 그래프의 T_p 는 투과율의 감소가 시작되는 지점을 취하였다. 또한 완만하게 상전이 거동이 일어나는 경우, 전이 지점에 외삽을 하여 취하였다.

LCST 이하 온도에서는 PNIPAAm의 구조내 아마이드기와 물과의 수소결합으로 인해서 수용액상에서 용해력이 증대되어 매우 맑고 투명한 용액을 형성하게 되고, 이러한 수용액은 가시광선 영역에서의 빛의 투과율이 매우 높게 나타나게 된다. 반면, LCST 이상에서는 아마이드기와 물로 형성되었던 수소결합이 열에 의해서 파괴되며, 이소프로필기간의 수소성결합이 증대된다.^{26,27,29} 따라서 이러한 두 가지 상반된 상호작용이 상승작용을 일으켜 PNIPAAm과 물의 상분리 현상으로 수용액이 불투명하게 되며, 이러한 상거동들은 좁은 온도범위에서 유발될 수 있으며, 또한 매우 빠르고, 가역적으로 일어나는 것이 특징이다.^{1,17}

PNIPAAm 구조에 산성 공단량체가 도입된 경우,²⁴ PNIPAAm의 친수성/소수성 상호작용뿐만 아니라 산성 공단량체의 상호작용이 더해져서 매우 복잡한 양상을 나타나게 되며, 상전이 온도의 변화와 다른 외부적 환경 즉, pH 변화 전해질 유무에 대한 응답도 유발이 가능할 것으로 예상할 수 있다.

AAC 함량이 4, 8, 16, 25 mol%가 되도록 합성한 poly(NIPAAm-co-AAC)들을 각각 pH 3, 5, 7, 10 완충용액 하에서 온도변화에 따른 빛 투과도 변화를 TOA로 측정한 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3(a)는 pH 3에서 측정한 결과로 poly(NIPAAm-co-AAC)내에 AAC 함량이 증가함에 따라서 T_p 는 점점 낮게 나타났다. 반면, pH가 5인 수용액상에서는 pH 3에서의 거동과는 반대로 AAC 함량이 증가됨에 따라서 T_p 가 점점 상승하였으며, 이후 pH가 7, 10으로 높아지고, AAC 함량이 증가함에 따라 poly(NIPAAm-co-AAC)의 T_p 는 급격히 상승하였다. pH 7, 10에서의 경우 AAC 8 mol% 이상을 함유한 경우는 상전이가 일어나지 않고 전체 측정온도범위에서 매우 맑은 수용액 상태를 나타내었다.

Figure 4는 Figure 3에서 측정한 pH 영역 외에도 측정한 TOA 그래프에서 T_p 를 얻어 pH와

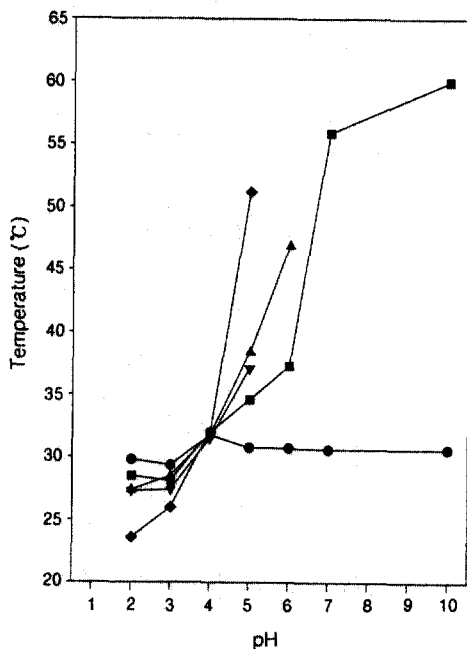


Figure 4. Cloud-points of aqueous poly(NIPAAm-co-AAC) solutions with pH : (—●—) PNIPAAm, (—■—) AAC 4 mol%, (—▲—) AAC 8 mol%, (—▼—) AAC 16 mol%, and (—◆—) AAC 25 mol%.

AAC 함량에 따른 T_p 변화를 정리한 그래프이다. pH 4를 전후로 하여 poly(NIPAAm-co-AAC)의 T_p 거동은 매우 상이하게 나타남을 알 수 있었다. 즉, pH 4이하에서는 AAC의 도입이 공중합체의 T_p 를 점점 낮추게 하는 영향을 주는 반면, pH 4 이상에서는 AAC의 도입이 공중합체의 T_p 를 상승시켰다. Poly(NIPAAm-co-AAC)의 이러한 결과는 이전에 설명하였던 PNIPAAm의 친수성/소수성 작용과 더불어 도입된 AAC의 산성기의 이온화, inter- 그리고 intra-molecular 상호작용의 영향이 매우 크게 작용하는 것으로 사료되며, 이러한 영향 등에 대하여 Figure 5에서 상거동 현상을 정리하였다.

pH 1~3영역에서는 Figure 5(a)와 같이 두 가지 형태의 상호작용 현상이 나타날 수 있다. AAC의 pKa는 대략 4.8에서 5.0으로 보고있으며,^{22,23} 이러한 수치는 AAC가 pH 1~3영역에서는 이온화되지 않은 형태로 존재한다는 것을 의미한다. 따라서 이온화되지 않은 형태로 존재하는 AAC 단위는 NIPAAm

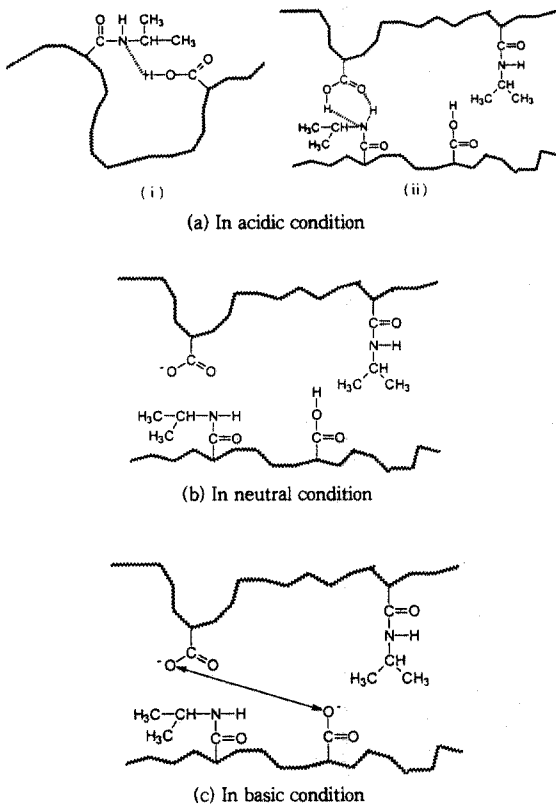


Figure 5. Schematic illustration of inter- or intramolecular hydrogen bonding of poly(NIPAAm-co-AAc).

단위의 아마이드기와 수소결합을 유발할 수 있으며, 이러한 수소결합 형성은 각각 Figure 5(a)의 (i)과 (ii)에서와 같이 분자내, 분자간 결합이 가능하며, 공중합체의 소수성을 더욱 증가시키는 역할을 하는 것으로 생각되었다. 반면, Figure 4에서도 나타났듯이 pH 4에서는 거의 AAc의 농도에 의존하지 않고 공중합체의 T_p 가 32 °C 부근에서 형성되었다. 이는 Figure 5(b)에서와 같이 부분적으로는 AAc 단위가 이온화된 부분도 있고, pH 1~3 영역에서와 같이 수소결합이 형성된 부분도 혼재되어 있으므로, 두 현상이 서로의 경향을 상쇄시켜버리는 작용을 하여 AAc의 함량과 무관한 T_p 의 경향을 나타낸 것으로 생각되었다. 더욱 pH가 높은 염기분위기에서는 AAc 내부가 모두 이온화가 됨으로써 음이온 성격을 띠게 되어 고분자-고분자간의 소수성/소수성 상호작용을

저해하고 고분자-물간의 친수성/소수성 상호작용이 더욱 강해져 공중합체가 보다 더 강한 친수성을 나타내게 된다. 즉, Figure 5의 (c)에서와 같이 완전히 이온화된 음이온간의 반발력이 유발되어 NIPAAm의 상전이 현상을 약화시키며, AAc 함량이 일정량 이상일 경우, 상전이 현상 자체가 나타나지 않고 전 온도 범위에서 매우 맑은 수용액 상태를 유지하게 된다고 해석되었다.

Poly(NIPAAm-co-AAmGAc)수용액의 LCST 거동에 대한 pH와 AAmGAc 함량의 영향. Figure 6은 산성 공단량체로 AAmGAc를 4, 8, 16, 25 mol% 함량으로 도입된 poly(NIPAAm-co-AAmGAc)를 각각 pH 3, 5, 7, 10의 완충용액 하에서 TOA측정을 통하여 얻은 상전이 거동을 나타낸 것이다. 산성 공단량체로 도입된 AAmGAc의 경우, 구조내에 아마이드기, 하이드록실기 및 산기를 함유하고 있어서 공중합체의 상거동에 매우 복잡한 영향을 끼칠 것으로 예상할 수 있으나, 이러한 산성 공단량체의 도입에 관한 보고는 아직 없었다. 또한 AAmGAc의 pKa값은 비록 알려진 바가 없지만 glycolic acid기의 pKa가 약 3.8~4.0이므로^{22,23} AAmGAc가 AAc보다 강산임을 예상할 수 있었다.

전체적으로 앞에서 언급한 poly(NIPAAm-co-AAc)의 pH에 따른 상거동과는 매우 상이한 결과를 나타내었다. Figure 6(a)는 pH 3에서 공중합체내에 AAmGAc의 함량이 증가함에 따라서 공중합체의 T_p 는 일정하게 증가하였다. 이러한 결과는 poly(NIPAAm-co-AAc)의 결과와 상반되는 것으로, 같은 산성 공단량체라 할지라도 그것들의 이온화 상수,²¹⁻²³ 산성 단량체 함유량,¹⁷ 연쇄의 길이 및 자유도^{26,27} 등에 매우 크게 영향을 받는 것으로 생각되었다.

Figure 6(b)는 pH 5에서의 TOA로 측정된 빛의 투과도의 변화를 나타낸 것으로, AAmGAc의 함량이 증가함에 따라서 매우 편차가 크게 T_p 가 상승하며, 25 mol%의 AAmGAc가 도입되었을 경우, T_p 가 110 °C 부근까지 상승하였다. pH 7의 경우 Figure 6(c)와 같이 AAc가 도입된 경우와는 매우 차이가 나는 상전이 거동을 나타내었다. 즉, pH 5에서의 급격한 T_p 의 상승이 pH 7에서는 다시 T_p 가 낮아졌다. Figure 6(d)는 pH 10에서 측정된 TOA 결

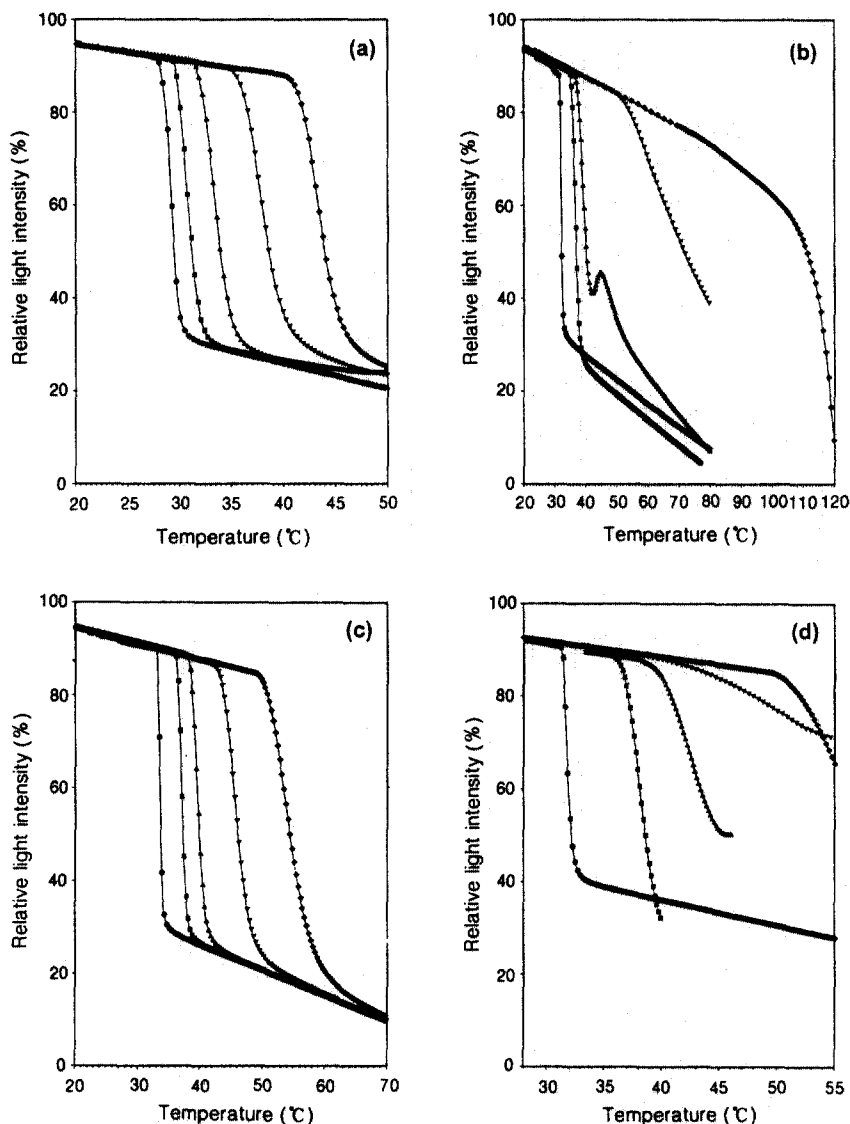


Figure 6. Effect of temperature on transmittance of aqueous copolymer solutions with pH (a) pH 3, (b) pH 5, (c) pH 7, and (d) pH 10 : (—●—) PNIPAAm, (—■—) AAmGAc 4 mol%, (—▲—) AAmGAc 8 mol%, (—▼—) AAmGAc 16 mol%, and (—◆—) AAmGAc 25 mol%.

과로, T_p 는 pH 7에서 나타낸 온도영역을 유지하나, AAmGAc의 함량이 높아질수록 빛의 투과도의 변화가 완만하게 일어나는 것으로 보아 상전이가 매우 완만하게 넓은 온도범위에서 형성되고 있음을 알 수 있었다.

Poly(NIPAAm-*co*-AAmGAc)의 pH를 달리하

여 TOA로 측정된 T_p 를 정리하여 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에서 나타났듯이 poly(NIPAAm-*co*-AAmGAc)의 경우, poly(NIPAAm-*co*-AAc)와는 달리, 각 pH 완충용액 하에서는 도입되는 AAmGAc의 함량이 증가에 따라서 T_p 의 상승도 일정하였다. AAmGAc의 함량이 같을 때에는 pH의

영향은 크게 pH 영역을 3부분으로 나누어 T_p 의 형성이 다르게 나타났다. pH 1에서 pH 3까지는 거의 일정한 T_p 를 유지하였고, 이러한 영역은 glycolic acid가 이온화 되어있지 않은 영역이었다. 반면에 AAmGAc의 도입으로 인한 매우 특이한 현상으로, pH 3에서 pH 5로 pH를 증가시켰을 때, 급격히 T_p 가 상승하였으며, 이러한 상승경향은 AAmGAc의 도입량이 증가하면 할수록 더욱 큰 비율로 상승하였다. 이러한 T_p 의 상승은 glycolic acid의 이온화로 인해서 친수화되기 때문으로 상전이가 더 높은 온도에서 일어나기 때문으로 생각되었다. 그러나, pH 5 이상 pH 6, 7에서 다시 급격히 T_p 의 감소가 나타났는데, 이러한 현상은 현재까지 보고된 바가 없는 매우 특이한 현상이었다. pH 7부터 pH 10까지는 대체적으로 pH 7에서의 T_p 를 유지하나 Figure 6의 (d)에서와 같이 투과도 변화곡선은 낮은 pH에서 나타났듯이 매우 불연속적으로 나타난 것과는 달리 AAmGAc의 함량이 증가함에 따라서 매우 완만하

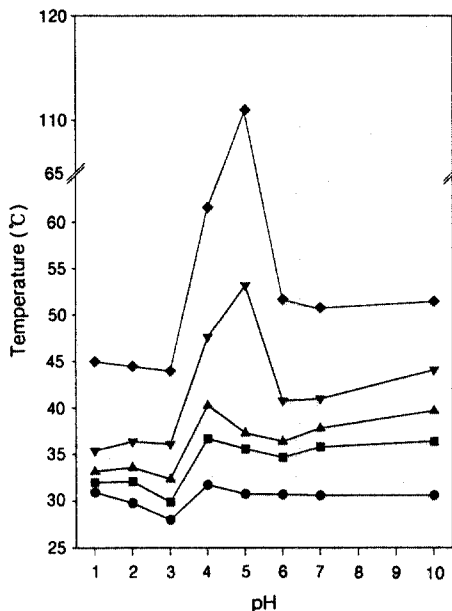
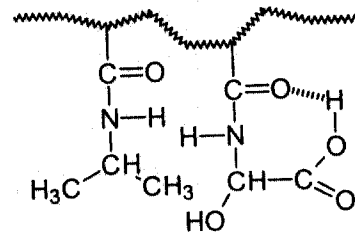


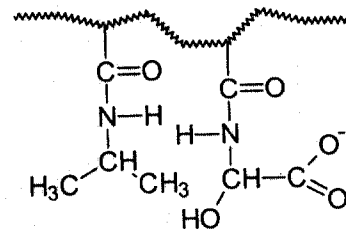
Figure 7. Cloud-points of aqueous poly(NIPAAm-co-AAmGAc) solutions with pH : (—●—) PNIPAAm, (—■—) AAmGAc 4 mol%, (—▲—) AAmGAc 8 mol%, (—▼—) AAmGAc 16 mol%, and (—◆—) AAmGAc 25 mol%.

게 나타났었다.

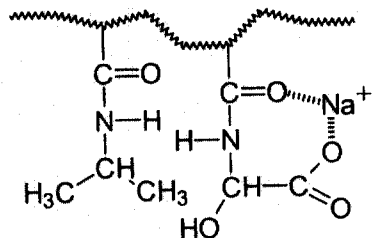
아직까지 Figure 7과 같은 상전이 거동에 대한 자세한 보고가 없고, 해석을 위한 추가적인 데이터를 제시하지 않았지만, 대체적으로 Figure 8과 같이 도식적인 그림으로 상전이 현상에 대한 설명을 할 수 있었다. 낮은 pH 영역에서는 AAc와 같이 AAmGAc의 acid가 이온화되지 않는 형태로 존재하지만, 분자간, 분자내의 수소결합보다는, amido-glycolic acid기가 환형을 이루면서 자체적으로 수소결합을 형성하고 있기 때문으로 생각되었다. Molecular modeling을 실시한 결과 이러한 예상이 가능한 형태가 매우 안정하게 존재하는 것으로 확인하였다.



(a) In acidic condition



(b) In neutral condition



(c) In basic condition

Figure 8. Schematic illustration of inter- or intramolecular hydrogen bonding of poly(NIPAAm-co-AAmGAc).

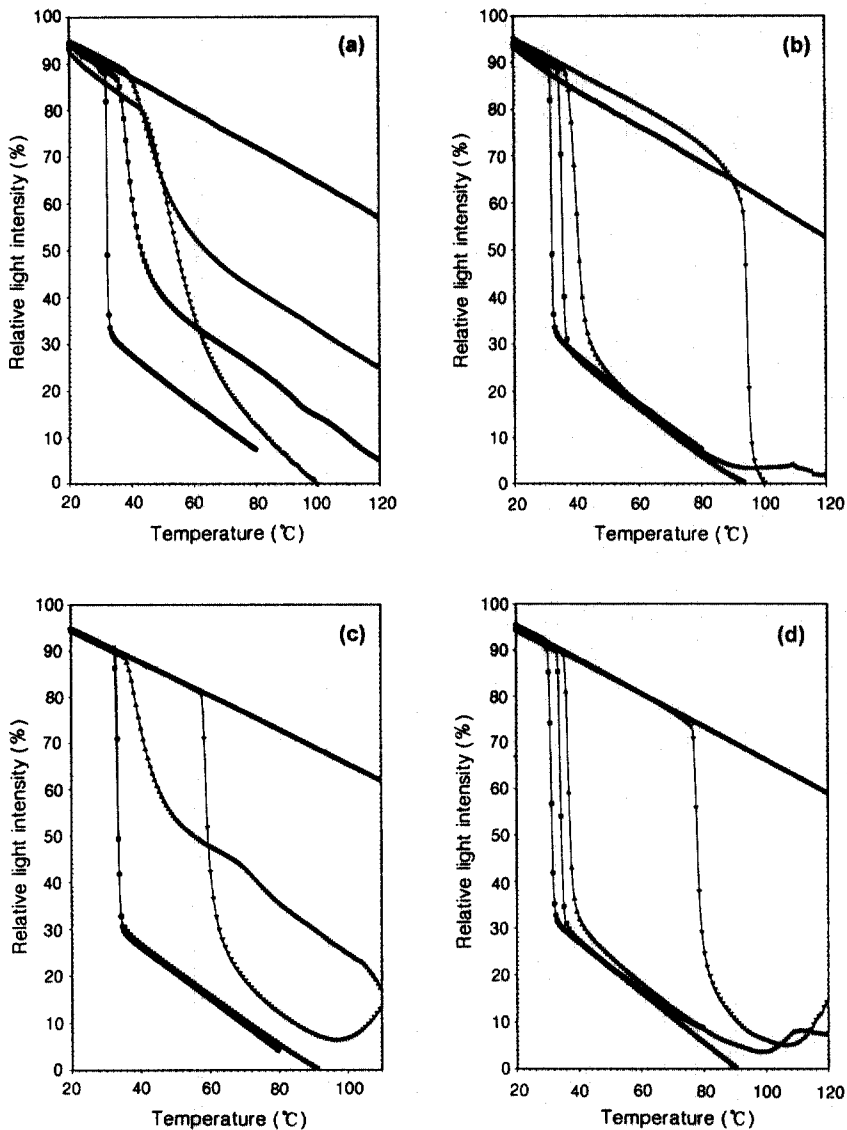


Figure 9. Effect of temperature on transmittance of aqueous copolymer solutions with pH (a) pH 2, (b) pH 5, (c) pH 7, and (d) pH 10 : (—●—) PNIPAAm, (—■—) AMPS 1 mol%, (—▲—) AMPS 2 mol%, (—▼—) AMPS 4 mol%, and (—◆—) AMPS 8 mol%.

즉, 환형을 이루었을 때 하이드록실기는 분자 바깥쪽으로 배향이 이루어지지만 다른 분자와 또는 분자내에서 수소결합의 형성은 그리 용이하지 않아 단순히 T_p 의 상승에만 영향을 준 것으로 생각되었다. 이온화가 이루어져 T_p 의 급격한 상승은 (b)와 같이 어느 정도 이온화로 인해서 환형 구조가 깨어지면서 매우

강한 이온 반발력을 나타낼 것으로 생각되었다. 따라서 AAc보다도 더 높은 온도에서의 상전이 온도를 나타낼 것으로 사료된다. 그러나, pH 6 이상에서의 T_p 의 급격한 감소에 대한 설명은 Figure 8의 (c)에서와 같은 형태로 설명할 수 있었다. 즉, pH 5까지의 부분적인 이온화로 급격하게 T_p 의 상승을 유도하

였지만, pH가 높은 경우 특정 완충용액 영역에서는 염들과의 킬레이션이^{19,24,25} 유발될 수 있었고, 따라서 (c)와 같이 유도되는 킬레이션으로 인하여 AAmGAc 자체 내에서 (a)와 같은 형태가 다시 존재하게 되어 상전이 온도가 부분적으로 이온화되었을 때보다 급격히 낮아지는 것으로 사료되었다. 그러나, 이러한 현상에 대해서는 추가로 보다 상세한 연구가 필요한 것으로 생각되었다.

Poly(NIPAAm-co-AMPS)의 LCST 상전이 거동에 대한 pH와 AMPS 함량의 영향. Poly(NIPAAm-co-AAc)와 poly(NIPAAm-co-AAmGAc)와는 달리 poly(NIPAAm-co-AMPS)는 AMPS 함량을 1, 2, 4, 8 mol% 까지 변화시켜가며 각각 pH 2, 5, 7, 10의 완충용액 하에서 TOA 측정된 결과를 Figure 8에 나타내었다. AMPS의 경우 정확한 pKa 값은 아직 보고된 바가 없고, 다만 arylsulfonic acid의 경우 pKa가 -6.5로³² 다른 산성 공단량체에 비하여 매우 강산이므로, 소량만 산성 공단량체로 첨가하여도 공단량체의 T_p 의 상승과 빛 투과도 거동에 매우 큰 영

향을 주었다.

전체적으로 AMPS가 8 mol% 이상 공중합체에 도입된 경우, 전 pH 영역에서 어떠한 상전이 현상도 관찰할 수 없었다. Figure 9의 (a)는 pH 2에서 측정된 TOA 결과로 AMPS의 함량이 1에서 4 mol%로 증가함에 따라서 T_p 의 상승이 약 40 °C까지 이루어졌으며, pH 4에서는 AMPS의 술폰산기의 이온화로 인해서 급격한 T_p 의 상승이 나타났다.

AMPS 함량이 1, 2 mol%인 경우에는 AMPS의 함량이 매우 소량이어서 공중합체의 상거동에는 큰 영향은 주지 못하였으나 반면, 4 mol%인 경우는 pH 4, 7, 10으로 상승할수록 그 거동이 AAmGAc를 산성 공단량체로 도입했었던 경우와 유사하게 나타났다.

Figure 10은 poly(NIPAAm-co-AMPS)의 pH

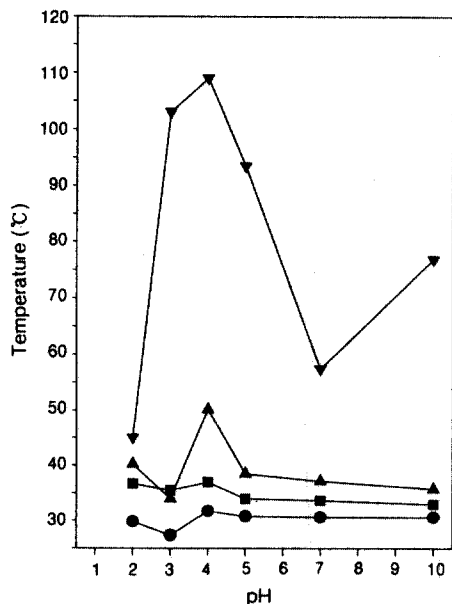


Figure 10. Cloud-points of aqueous poly(NIPAAm-co-AMPS) solutions with pH : (—●—) PNIPAAm, (—■—) AMPS 1 mol%, (—▲—) AMPS 2 mol%, and (—▼—) AMPS 4 mol%.

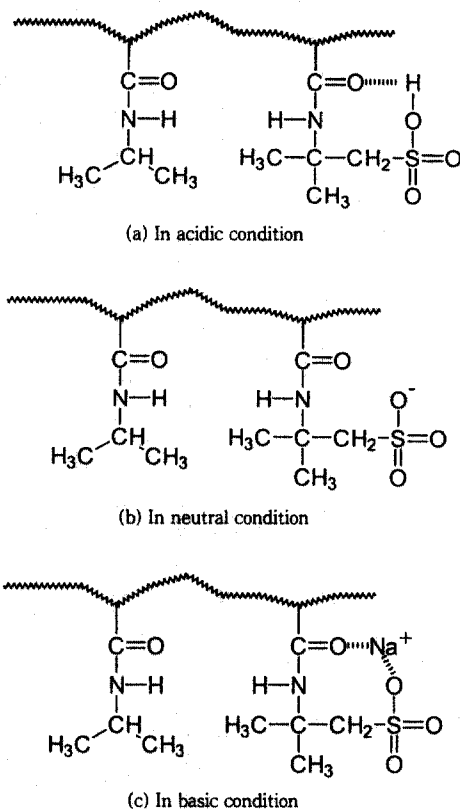


Figure 11. Schematic illustration of inter- or intramolecular hydrogen bonding of poly(NIPAAm-co-AMPS).

화에 따른 변화를 정리한 것으로, AMPS 함량이 1, 2 mol%인 경우는 T_p 의 변화의 폭이 매우 소폭인 반면 4 mol%에서는 매우 높게 T_p 가 나타났음을 볼 수 있었다. 특히 4 mol%로 AAmGAc가 도입된 poly(NIPAAm-co-AAmGAc)와 유사하였으며, Figure 11의 도식적인 그림으로 설명이 가능하였고, 대체적으로 AAmGAc와 유사한 경향과 해석이 가능하였다.

결 론

열민감성 단량체인 NIPAAm와 산성 공단량체들인 AAc, AAmGAc, 그리고, AMPS를 각각 조성비를 달리하여 자유라디칼 중합법으로 합성하였다. pH와 온도민감성 고분자인 poly(NIPAAm-co-AAc), poly(NIPAAm-co-AAmGAc), 그리고, poly(NIPAAm-co-AMPS)는 온도, pH, 및 조성비에 따라 상전이 온도를 측정하고 수용액상에서 PNIPAAm의 상전이 온도에 영향을 미치는 산성 공단량체와 NIPAAm의 상호작용에 의한 구조적 변화를 조사한 결과, 공중합체내에 산성 공단량체의 물비가 증가할수록 각 산성 공단량체의 pKa보다 pH가 낮을 때는 T_p 가 감소한 반면, pH가 높을 때는 T_p 가 증가하였다. 또한, AAmGAc와 AMPS가 도입된 공중합체의 경우, 염기성 분위기 하에서, AAc가 도입되었을 때는 관찰할 수 없었던 염에 의한 킬레이션이 산성 공단량체 자체 내에서 발생하여 고분자 수용액의 T_p 를 다시 낮추는 결과를 가져왔다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단의 특성기초 연구(과제번호: 96-0300-12-01-3) 연구비 및 일부 한양대학교 공학기술연구소 연구비지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. H. Bae, T. Okano, and S. W. Kim, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **28**, 923 (1990).
2. K. Dusek, "Responsive Gels; Volume Transitions I, II; Advances in Polymers Science", p. 109, Springer Verlag, Berlin, 1993.
3. R. Yoshida, K. Sakai, T. Okano, Y. Sakurai, Y. H. Bae, and S. W. Kim, *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.*, **3**, 155 (1991).
4. H. Feil, Y. H. Bae, Y. Feijen, and S. W. Kim, *Macromolecules*, **25**, 5528 (1992).
5. T. G. Park and D. Patterson, *J. Polym. Sci.*, **A2**(6), 1209 (1968).
6. G. Rollason, J. E. Davis, and M. Sefton, *Biomaterials*, **14**, 153 (1993).
7. J. Kopecek, J. Vacik, and D. Lim, *J. Polym. Sci.*, **A1**(9), 2801 (1971).
8. A. Alhaique, M. Marchetti, F. M. Ricciari, and E. Santucci, *J. Pharmacol.*, **3**, 413 (1981).
9. R. A. Siegel and B. A. Friestone, *Macromolecules*, **21**, 3253 (1988).
10. T. G. Park and A. S. Hoffman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 659 (1992).
11. A. Stroeks, R. Paquaij, and E. Nies, *Polymer*, **32**(14), 2653 (1991).
12. S. Akiyama, K. Kawashima, and H. Fujishi, *Polymer*, **32**(9), 1637 (1991).
13. D. De Rossi, K. Kajiwara, Y. Osada, and A. Yamauchi, "Polymer Gels", Plenum, New York, 1991.
14. H. Ringsdorf and J. Venzmer, *Macromolecules*, **24**, 1678 (1991).
15. P. W. Zhu and D. H. Napper, *J. Coll. Interface Sci.*, **177**, 343 (1996).
16. M. Heskins and J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A2**(8), 1441 (1966).
17. H. Feil, Y. H. Bae, J. Feijen, and S. W. Kim, *Macromolecules*, **25**, 5528 (1992).
18. H. Feil, Y. H. Bae, J. Feijen, and S. W. Kim, *Macromolecules*, **26**, 2496 (1993).
19. H. G. Schild and D. A. Tirrell, *Langmuir*, **6**, 1676 (1990).
20. T. Lu, E. Vesterinen, and H. Tenhu, *Polymer*, **39**, 641 (1998).
21. Y. Ito, M. Inaba, D. J. Chung, and Y. Imanishi, *Macromolecules*, **25**, 7313 (1992).
22. T. C. Bruice and W. C. Bradbury, *J. Am. Chem. Soc.*, **5**, 4852 (1965).
23. M. Nagasawa, M. Murase, and K. Kondo, *J. Phys. Chem.*, **69**, 4005 (1965).
24. J. L. Velada, Y. Liu, and M. B. Huglin, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1127 (1998).
25. M. B. Huglin, Y. Liu, and J. L. Velada, *Polymer*, **38**,

- 5785 (1997).
26. M. Casolaro, *Polymer*, **38**, 4215 (1997).
27. M. Casolaro, *Macromolecules*, **28**, 2351 (1995).
28. Y. Ito, M. Casolaro, K. Kono, and Y. Imanishi, *J. Control. Rel.*, **10**, 195 (1989).
29. R. Barbucci, M. Casolaro, A. Magnani, and C. Roncolini, *Macromolecules*, **24**, 1249 (1991).
30. A. S. Hoffman, A. Afrassiabi, and L. C. Dong, *J. Control. Rel.*, **4**, 213 (1986).
31. T. S. Park and A. S. Hoffman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 85 (1994).
32. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 3rd ed., chapt. 8, John Wiley and Sons Inc., New York, 1985.
33. H. Feil, Y. H. Bae, J. Feijen, and S. W. Kim, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **26**, 2496 (1993).
34. M. T. Garay, M. C. Llamas, and E. Iglesias, *Polymer*, **38**, 5091 (1997).