

말단 아민기를 갖는 폴리(*N*-이소프로필아크릴아미드) 및 알긴산 나트륨-*g*-폴리(*N*-이소프로필아크릴아미드)의 합성과 열응답 특성

이은주 · 김영호[†]

숭실대학교 유기신소재 · 파이버공학과

(2013년 3월 29일 접수, 2013년 4월 26일 수정, 2013년 4월 28일 채택)

Synthesis and Thermo-responsive Properties of Amino Group Terminated Poly(*N*-isopropylacrylamide) and Sodium Alginate-*g*-Poly(*N*-isopropylacrylamide)

Eun Ju Lee and Young Ho Kim[†]

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received March 29, 2013; Revised April 26, 2013; Accepted April 28, 2013)

초록: 열응답성 고분자인 폴리(*N*-이소프로필아크릴아미드) (PNIPAAm) 말단에 아민기를 갖는 PNIPAAm-NH₂ 및 이들 알긴산 나트륨에 그래프팅시킨 공중합체를 합성하고 이들의 여러 가지 특성들을 분석하였다. PNIPAAm-NH₂를 합성하기 위하여 *N*-이소프로필아크릴아미드를 라디칼 중합할 때 2-aminoethanethiol hydrochloride (AESH)를 연쇄이동제로 사용하였다. AESH 농도를 높이면 PNIPAAm-NH₂의 분자량이 작아지며 PNIPAAm-NH₂ 수용액의 하한임계용액온도(LCST)가 낮아졌다. *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide 및 *N*-hydroxysuccinimide를 사용하여 PNIPAAm-NH₂를 graft-onto 방법으로 알긴산 나트륨에 그래프팅시킨 alginate-*g*-PNIPAAm 공중합체 역시 온도에 따라 팽윤-수축 거동을 하였으며, PNIPAAm-NH₂보다 약간 높은 온도에서 LCST를 나타내었고, 그래프트된 PNIPAAm의 양이 많아질수록 팽윤비가 커졌다.

Abstract: Amino group-terminated poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm-NH₂) was synthesized via a radical polymerization of *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) using 2-aminoethanethiol hydrochloride (AESH) as a chain transfer agent. The molecular weight of the PNIPAAm-NH₂ was controlled by changing the concentration of AESH. The LCST of the aqueous solution of PNIPAAm-NH₂ increased slightly with increasing the AESH concentration. Alginate-*g*-PNIPAAm copolymer was synthesized by grafting PNIPAAm-NH₂ onto sodium alginate using *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide and *N*-hydroxysuccinimide. The formation of the grafted copolymers was confirmed by FTIR spectroscopy, solubility in water, and SEM-EDS. Alginate-*g*-PNIPAAm also exhibited swelling-deswelling behavior. However, it showed a LCST at a slightly increased temperature compared to PNIPAAm. The swelling ratio of the alginate-*g*-PNIPAAm hydrogel increased with the increase of the grafted PNIPAAm content.

Keywords: poly(*N*-isopropylacrylamide), sodium alginate, graft, thermo-responsive property, swelling.

서 론

전기장, 자기장, 온도, 전류, 용매 변화, 빛과 같은 물리적 자극이나 pH, 이온 및 특정 분자 등과 같은 화학적 자극에 민감하게 반응하는 자극응답성 또는 ‘스마트’ 고분자는¹⁻⁹ 약물 전달 시스템,^{3,4} 밸브,⁵ 센서,^{6,7} 스위치^{8,9} 등의 분야에 이용될 수 있기 때문에 많은 연구가 진행되고 있으며, 두 가지 이상의 자극에 동시 감응하는 고분자에 대한 연구도 진행되고 있다.¹⁰⁻¹³ 그 중에서 온도를 자극원으로 하는 열응답성 고분자

는 특정 온도 이하에서는 낮은 용해도 또는 수축성을 보이다가 특정 온도 이상에서 높은 용해도를 나타내는 상한임계 용해온도(upper critical solution temperature, UCST) 거동을 보이는 고분자와, 특정 온도 이하에서는 높은 용해도 또는 팽윤성을 나타내다가 특정 온도 이상에서는 아주 낮은 용해도를 나타내는 하한임계 용해온도(lower critical solution temperature, LCST) 거동을 보이는 고분자로 나뉜다.¹⁴⁻¹⁷ 이러한 열감응성 고분자 중 대표적인 것이 폴리(*N*-이소프로필아크릴아미드) (PNIPAAm)로, PNIPAAm은 사람 체온과 비슷한 32~34 °C에서 LCST를 나타내며 이에 대해서는 많은 연구 결과가 보고되어 있다.^{3,16-17} 가교되지 않은 PNIPAAm의 경우 LCST 이하에서 물에 용해되기 때문에 PNIPAAm을 가

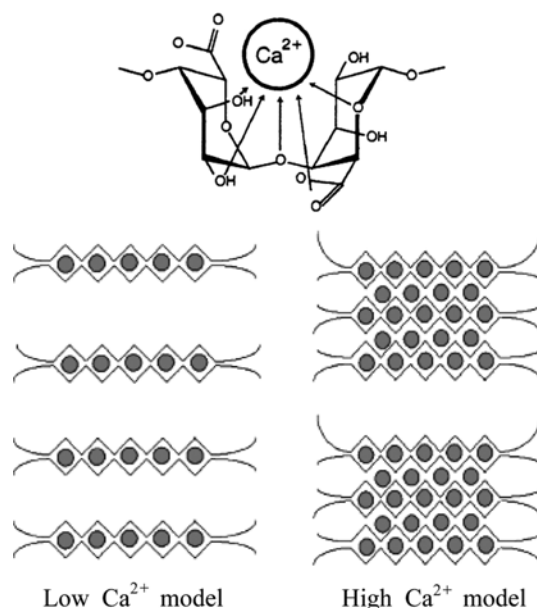
[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ssykim@ssu.ac.kr

교시켜 수화젤(hydrogel)의 형태로 많이 이용된다. PNIPAAm은 다른 고분자와 공중합체를 형성시키거나 복합체를 형성시키는 경우 LCST와 용해 또는 팽윤 특성을 변화시킬 수 있기 때문에 공중합체 또는 복합체에 관한 연구도 많이 진행되고 있다.^{4-5,18-20}

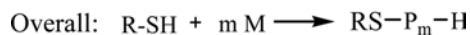
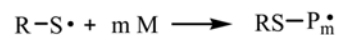
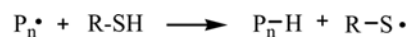
다량의 물을 품을 수 있는 3차원적 망상구조를 갖는 수화젤은 화학결합 또는 물리적 응집 등 여러 요인에 의해 형성되어 물 속에서 팽윤된 후 열역학적으로 안정하게 존재한다. 수화젤이 다량의 물을 흡수 저장할 수 있는 이유는 3차원 망상구조의 고분자에 포함되어 있는 히드록시기(OH), 카복시기(COOH), 아민기(NH₂), 설폰산기(SO₃H) 등의 친수성기 때문이다. 고분자 사슬 내에 친수성 부분과 소수성 부분을 동시에 가지고 있는 PNIPAAm과 같은 고분자는 LCST를 나타내기 때문에, 가교시킨 PNIPAAm을 LCST 이상의 온도로 올리면 수축된 상태로 변한다. 이는 낮은 온도에서는 고분자의 친수기와 물분자 사이의 수소 결합이 우세하지만, 온도가 높아짐에 따라 소수성 상호작용이 수소 결합을 능가하게 되면서 소수성 부분이 응집되는 현상이다. 일반적으로 가교되어 있는 열응답성 수화젤은 팽윤-수축 거동을 보이지만, 가교되지 않은 고분자는 졸-겔 상전이 거동을 나타낸다. 이들 수화젤은 다량의 물을 함유하고 있으며 생체 조직과의 친화성을 가지고 있어, 상처 치료용 드레싱, 콘택트 렌즈, 서방성 약물 전달체, 인공 피부, 수분 흡수제, 금속 이온이나 효소 흡착제 등으로 사용되고 있다.^{21,22}

한편, 알긴산(alginic acid)은 α -(1→4)-L-gulosyluronic acid (G)와 β -(1→4)-D-mannosyluronic acid(M)로 이루어진 직쇄의 공중합체로 된 다당류로, 해양생물 가운데 가장 많이 분포되어 있는 대형 조류인 갈조류의 세포막과 세포막간을 구성하는 물질이다.²³ 알긴산의 (G)와 (M)은 각각 M 블록과 G 블록 또는 MG 블록들이 배열되어 있는 구조로 이루어져 있다.²⁴ 그런데 알긴산은 물에 불용인 반면 알긴산 나트륨은 수용성이어서, 주로 알지네이트 형태로 이용되고 있다. 알긴산은 알긴산 나트륨으로의 전환이 쉬워 가공성이 우수하고, 생분해성, 생체적합성이 뛰어나며 독성이 낮고 값이 싸다는 장점이 있다. 또한 분자 구조에 측쇄가 포함되지 않아 쉽게 섬유로 성형할 수 있다. 이러한 특성 때문에 알긴산 나트륨은 식품, 의료, 염색 공업에서의 증점제, 안정제, 유화제, 석고 개질제, 섬유화 보조제, 마이크로 캡슐제, 나노컴포지트 등으로 쓰이고 있다.^{23,25}

또한 알긴산 용액은 다원자의 양이온, 특히 Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺에 의해 비교적 쉽게 수화젤이 되는 특성을 지니고 있다. 알긴산의 젤화는 2가 양이온 즉, G가 2가 양이온과 반응하여 V 모양의 구멍을 가지는 ‘에그박스(egg-box)’ 모델의 3차원적 입체구조를 형성함에 기인하는데, Scheme 1은 CaCl₂의 농도에 따른 ‘에그박스’ 모델을 개략적으로 나타낸 것이다.^{26,27} 알긴산의 G 함유량이 많을수록 좀 더 굳은 다공성 젤이 형



Scheme 1. The “egg-box” model of gelation of alginate with Ca²⁺ ion.²⁶



Scheme 2. Thiol as a chain transfer agent and products formed.

성되고 젤 상태를 오랫동안 유지하는 경향이 강하며, 2가 양이온으로 가교되어 있는 동안 과도한 팽윤과 수축이 발생하지 않고 본래의 형태를 유지한다.²⁸

본 연구는 이러한 천연고분자인 알긴산에 PNIPAAm을 결합시켜 열응답성 공중합체를 얻는 방법에 대해서 검토한 후, 얻어진 공중합체들의 특성을 분석한 것이다. 이때 알긴산은 알긴산 나트륨을 사용하여 알지네이트 형태로 사용하였다. PNIPAAm과 알지네이트와의 공중합체를 형성시키기 위하여 먼저 “말단에 1급 아민기를 갖는 PNIPAAm”(이하 PNIPAAm-NH₂)을 합성하였다. 이를 위하여 Scheme 2에서와 같이 티올기를 함유한 연쇄이동제를 사용하였다. 이 PNIPAAm-NH₂를 합성할 때 사용한 연쇄이동제의 농도에 따라 얻어진 PNIPAAm-NH₂의 LCST 거동 및 유리전이온도의 변화 등의 특성을 수용액의 투과도, DSC, FTIR, GPC 등을 통하여 분석하여 호모 PNIPAAm과의 차이점을 알아보았다. 또한 이 PNIPAAm-NH₂를 알지네이트에 그래프트시키는 방법을 연구하였다. 이를 위하여 N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride(EDC)와 N-hydroxysuccinimide(NHS)를 사용하여 PNIPAAm과 알지네이트 사이에 아마이드 결합을 형성시키는 graft-onto 방법을 통하여 공중합체를 합

성하였다. 이들 얻어진 공중합체 및 공중합체 수화젤의 LCST 거동 및 온도와 pH 변화에 따른 팽윤비 및 팽윤 특성 변화를 분석하였다.

실 험

시약. *N*-이소프로필아크릴아미드(NIPAAm)는 TCI사 제품을 40 °C의 *n*-헥산에 녹인 다음 0 °C에서 재결정시키고 여과한 후, 상온에서 24시간 이상 진공 건조하여 사용하였다. 2-aminoethanethiol hydrochloride(AESH), EDC는 Fluka사의 특급 시약을, NHS는 Sigma사 제품을, 알긴산 나트륨은 Yakuri Chemical Pure Co. 제품을 사용하였다. 아조비스이소부틸로 니트릴(AIBN)은 Aldrich사 제품을 메탄올에서 재결정하여 사용하였으며, 그 밖의 시약들은 1급 이상 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

말단에 아민기를 갖는 PNIPAAm(PNIPAAm-NH₂)의 합성. 디메틸포름아미드(DMF)를 용매로 사용하고, 연쇄이동제로 AESH를, 개시제로 AIBN을 사용하여 말단에 아민기를 갖는 PNIPAAm-NH₂를 합성하였다. DMF에 NIPAAm를 1 mol/L, AESH를 0~0.05 mol/L가 되도록 혼합하고, 여기에 개시제인 AIBN이 0.005 mol/L가 되도록 넣은 후, 질소 기류의 75 °C에서 24시간 동안 라디칼 중합하였다. 반응 생성물을 다량의 디에틸에테르에 부어 침전시킨 뒤 여과하는 과정을 세 번 반복한 후, 50 °C에서 진공 건조하였다.

알지네이트-*g*-PNIPAAm 공중합체의 합성. 증류수 50 mL에 알긴산 나트륨 1 g을 위에서 합성한 PNIPAAm-NH₂ 1 g 또는 5 g과 함께 용해시킨 후 EDC와 NHS를 넣고 상온에서 24시간 교반시키면서 반응시켰다. 반응 생성물을 테트라히드로퓨란(THF)과 *n*-헥산의 혼합용매에서 침전시킨 후, 투석용 튜브(cut-off 분자량 3500 g/mol, CelluSep, MFPI사)에 넣고, 증류수에서 3일 이상 투석시킨 후 진공 건조하였다. 건조 후 얻어진 공중합체를 2%(w/v)로 증류수에 녹인 후, 유리판에 캐스팅하고 상온에서 건조시켜 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 0.5% CaCl₂ 용액에 20분 동안 침지시킨 후, 증류수에 수세하고 상온에서 진공 건조하여 물리적으로 가교된 수화젤을 얻었다.

팽윤비 측정. 건조된 수화젤의 무게를 측정한 후, 더 이상의 무게 변화가 없을 때까지 증류수에 침지시켰다. 표면에 묻

은 여분의 증류수를 종이 여과지로 제거한 후, 팽윤된 수화젤의 무게를 측정하여 다음 식에 의해 팽윤비를 구하였다.

$$\text{팽윤비(SR)} = \frac{w_s - w_d}{w_d}$$

여기서, w_s 는 팽윤된 상태의 수화젤 무게이며, w_d 는 건조된 수화젤의 무게이다.

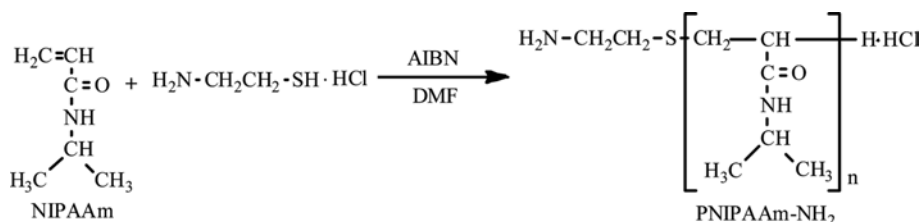
고분자 수용액의 투과도 측정. PNIPAAm-NH₂ 및 알지네이트-*g*-PNIPAAm 공중합 복합체를 1 g/L 농도로 증류수에 용해시킨 후, 분광광도계(Miltonroy사)로 온도를 변화시키면서 파장 680 nm에서 투과도를 측정하였다.

각종 분석. 시료들을 분말로 만든 후 KBr 펠렛으로 만들고, Jasco사의 FTIR spectrophotometer(FT/IR-6300)를 사용하여 스캔수 1000, 분해능 4 cm⁻¹로 하여 투과법으로 IR 스펙트럼을 얻었다. Perkin Elmer DSC 7을 사용하여 10 °C/min 승온 속도로 질소 기류 하에서 DSC 곡선을 얻었으며, 건조된 분말상의 고체 시료를 압축시켜 원관 모양의 형태를 만든 후 백금 코팅하고 Jeol사의 scanning electron microscope energy dispersive spectroscopy(JSM-6360A)를 사용하여 SEM-EDS 분석을 하였다. 또한 Waters사의 gel permeation chromatography(Waters Controller 600)를 사용하여 시료들의 분자량과 분자량 분포를 측정하였다. 이때 감지기로는 410 differential refractometer를 사용하였고, 전개액은 THF를 사용하였으며, 검량선은 Waters사의 polystyrene standard를 사용하여 얻었다.

결과 및 토론

PNIPAAm-NH₂의 합성과 특성. 단량체인 NIPAAm을 라디칼 중합시켜 PNIPAAm을 합성할 때 티올기를 갖는 AESH를 연쇄이동제로 사용하여 말단에 1급 아민기를 갖는 PNIPAAm-NH₂를 합성할 수 있었으며, Scheme 3은 본 연구에서 PNIPAAm-NH₂를 합성하는 반응식을 나타낸 것이다.

먼저 PNIPAAm-NH₂가 제대로 합성되었는지를 FTIR 스펙트럼으로 확인하였다. Figure 1은 단량체인 NIPAAm, 이를 라디칼 중합하여 얻은 호모 PNIPAAm 및 말단에 아민기를 갖는 PNIPAAm-NH₂의 FTIR 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 단량체인 NIPAAm의 스펙트럼 Figure 1(a)에서 아미드의



Scheme 3. Synthesis of PNIPAAm-NH₂.

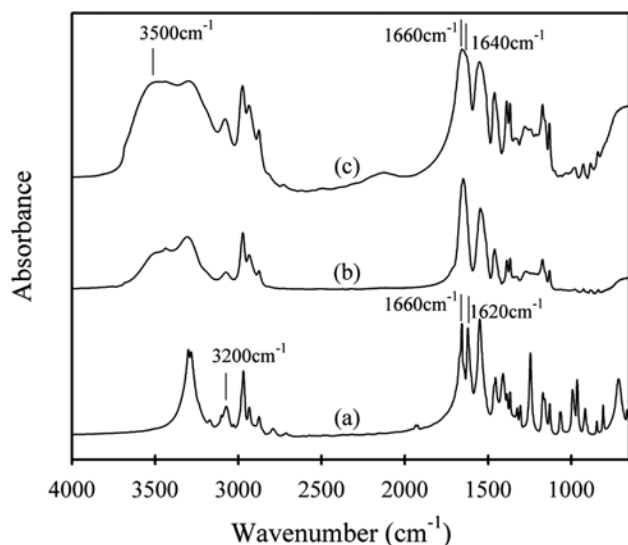


Figure 1. FTIR spectra of (a) NIPAAm; (b) PNIPAAm; (c) PNIPAAm-NH₂.

C=O와 비닐기의 신축 밴드가²⁹ 각각 1660과 1620 cm⁻¹에서 나타나지만, 중합 후에는 1620 cm⁻¹의 비닐기 밴드가²⁹ 스펙트럼에서 사라진 것을 확인할 수 있다. 그리고 900~1000 cm⁻¹ 사이의 평면 위아래 굽힘 피크와 단량체의 이중결합에 의한 피크들이 Figure 1(b)에서는 관찰되지 않는 것으로 보아 NIPAAm 단량체가 제대로 반응하여 중합체가 되었음을 알 수 있다. Figure 1(b)에서 3200~3500 cm⁻¹에서 브로드하게 나타나는 OH 피크는 고분자 자체에 의한 것이 아니라 시료에 포함된 수분 때문에 나타나는 피크이다. PNIPAAm-NH₂의 스펙트럼 Figure 1(c)를 보면 PNIPAAm 호모중합체의 스펙트럼과 거의 차이가 없지만, 3500 cm⁻¹에서 1급 아민기에 의한 피크가 추가되고, PNIPAAm의 1660 cm⁻¹ 피크에서 1640 cm⁻¹의 아민기 피크가 겹쳐져 브로드하게 나타나고 있어 아민기가 도입되었음을 알 수 있다.

Scheme 3에서 보는 바와 같이 PNIPAAm-NH₂를 합성하는데 사용한 연쇄이동제(AESH)는 티올기를 함유하고 있기 때문에, 중합반응이 끝난 후 얻어진 고분자는 황 원자를 함유하게 된다. 따라서 중합후 정제된 고분자에서 황 원자를 확인하면 아민기가 제대로 도입되었는지를 알 수 있다. 이를 확인하기 위하여 SEM-EDS를 사용하여 원소 분석을 하였다. Figure 2는 호모 PNIPAAm 및 PNIPAAm-NH₂의 EDS 스펙트럼들이다. SEM-EDS 분석시 황 원자에 의한 피크는 2.2 keV에서 나타나는데,³⁰ 호모 PNIPAAm 스펙트럼인 Figure 2(a)에서는 나타나지 않던 shoulder 형태의 피크가 Figure 2(b)의 경우에는 2.2~2.3 keV에서 나타나는 것을 확인할 수 있다. 약 2.1 keV 부근에서 나타나는 피크는 시료의 백금 코팅에 의한 백금 원자의 피크이다. PNIPAAm-NH₂ 고분자 사슬의 한 쪽 말단에 황 원자 하나가 존재하기 때문에 황 원자의 함량이

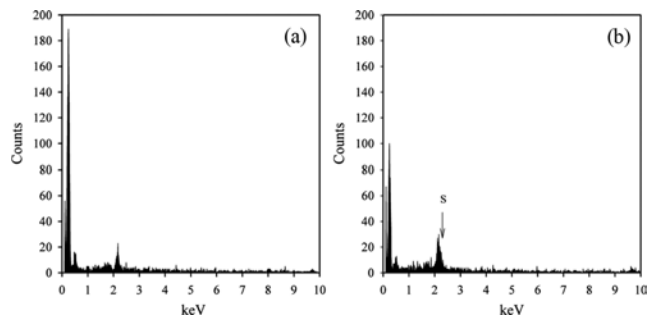


Figure 2. EDS spectra of (a) PNIPAAm; (b) PNIPAAm-NH₂.

매우 작아, Figure 2(b)에서 피크 크기가 크지는 않지만 그 존재는 확인할 수 있다.

연쇄이동제인 AESH를 사용하여 NIPAAm을 라디칼 중합하면 고분자 사슬 말단에 기능기를 도입할 수 있으며, 동시에 이들 연쇄이동제의 농도를 조절함으로써 얻어지는 최종 고분자의 분자량을 조절할 수 있게 된다. 즉, AESH는 아민기를 갖고 있기 때문에 PNIPAAm 사슬 한 쪽 끝에만 아민기가 존재하는 semitelechelic한 PNIPAAm-NH₂가 합성되는데, 중합시 NIPAAm과 AESH의 몰비를 달리하여 분자량이 서로 다른 PNIPAAm-NH₂를 얻을 수 있다.

본 연구에서 중합시 사용한 단량체(NIPAAm), 개시제(AIBN), 연쇄이동제(AESH)의 반응비를 Table 1과 같이하여 라디칼 중합하고, AESH의 반응 몰비 변화에 따라 얻어진 고분자의 분자량 변화를 알아보기 위하여 GPC 분석을 하여 그 결과를 Table 1에 반응 조건과 함께 나타내었다. Table 1을 보면 연쇄이동제인 AESH의 몰비를 증가시키에 따라 얻어진 고분자의 분자량이 점차 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 연쇄이동제에 의해 생성된 라디칼이 높은 반응성으로 인해 새로운 단량체와 반응하게 되어, 중합을 재개하면서 고분자의 분자 수를 늘려 생성된 고분자의 분자량을 저하시키기 때문이다. AIBN을 NIPAAm의 0.5 mol%로 일정하게 하고 AESH를 사용하지 않은 경우에는 22000 g/mol 정도의 분자량을 갖는 고분자가 얻어졌으나, NIPAAm에 대한 AESH의 양을 1:0.025, 1:0.03, 1:0.05(몰비)로 증가시키에 따라 분자량은 19000, 17000, 15000 g/mol로 점차 줄어들었다. 본 연구에서

Table 1. Reactant Ratios for the Synthesis of PNIPAAm-NH₂ and Its Molecular Weight

Sample code	Mol ratio (NIPAAm:AIBN:AESH)	$\overline{M}_w^*$ (g/mol)
PNIPAAm	1:0.005:0	2.2×10^4
PNIPAAm-NH ₂ (2)	1:0.005:0.05	1.5×10^4
PNIPAAm-NH ₂ (3)	1:0.005:0.03	1.7×10^4
PNIPAAm-NH ₂ (4)	1:0.005:0.025	1.9×10^4

*Determined by GPC.

큰 분자량을 갖는 고분자들을 얻지는 못하였지만, PNIPAAm-NH₂를 알지네이트와 반응시켜 복합체 제조에 사용하고자 하였으므로 더 이상 분자량을 높이기 위한 실험은 진행하지 않았다. 이들 여러 가지 분자량을 갖는 시료 중에서 가장 작은 분자량을 갖는 PNIPAAm-NH₂(2)를 이후의 실험에 사용하였다.

PNIPAAm 호모중합체는 LCST 이하에서는 아미드 그룹과 물이 수소 결합을 형성하여 물에 용해되어 투명하지만, LCST 이상에서는 물과의 수소 결합이 파괴되면서 용해되지 않기 때문에 불투명해진다. 본 연구에서 얻은 시료들의 LCST를 알아보기 위하여 PNIPAAm 호모중합체 및 PNIPAAm-NH₂를 0.1%(w/v)의 농도로 증류수에 녹인 후 여러 가지 온도에서 각각 1시간씩 방치하고, 680 nm 파장의 빛으로 용액의 투과도를 측정하여 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PNIPAAm 호모중합체 수용액의 경우 32 °C까지는 99%의 투과도를 보이다가, 34 °C에서 투과도가 11% 정도까지 급격히 떨어지고, 36 °C 이상에서는 투과도가 4%로 빛이 거의 투과하지 못하였다. 이러한 결과로 부터 본 연구에서 합성한 PNIPAAm 호모중합체의 담점(cloud point)은 32~34 °C이고 이 범위에 LCST가 있으며, LCST를 투과도가 50%가 되는 온도로 판단할 때 호모 PNIPAAm의 LCST는 약 33.5 °C 이었다. PNIPAAm-NH₂의 경우에는 전체적으로 모두 호모 PNIPAAm보다 담점이 높아졌다. 이들 PNIPAAm-NH₂들은 33 °C에서부터 투과도가 감소하기 시작하여 34~36 °C 범위에서 투과도가 급격히 감소하였다. 36 °C 이상에서 투과도가 거의 0에 가까웠던 PNIPAAm 호모중합체와는 달리, 분자량에 따라 다르지만 PNIPAAm-NH₂는 36 °C에서도 10% 이상의 투과도를 나타내었다. 또한 중합시 사용한 연쇄이동제인 AESH

농도가 증가하면 LCST가 높아졌다. 즉, 연쇄이동제의 농도가 커서 분자량이 감소함에 따라 담점이 약간씩 높아지는 경향을 나타내었다. 이는 얻어진 고분자의 분자량이 작아지고 상대적으로 말단에 친수성기인 아민기가 도입되어 상대적으로 높은 온도까지 수소 결합이 유지되기 때문이다. 이같이 AESH 사용량을 변화시킴에 의해 PNIPAAm의 LCST를 변화시킬 수 있었으며, PNIPAAm-NH₂는 PNIPAAm 호모중합체보다 사랄 체온과 더 가까운 LCST를 나타내었다.

PNIPAAm 고분자는 결정을 형성하지 못하여 용융되지 않지만, 열분석에 의해 유리전이온도(T_g)를 측정할 수는 있다. Figure 4는 PNIPAAm 호모중합체 및 PNIPAAm-NH₂를 DSC에서 10 °C/min의 속도로 승온시키면서 측정한 결과이다. PNIPAAm 호모중합체의 경우 135 °C 부근에서 전형적인 유리전이 거동을 나타내지만, 그 이후에서는 변화 없이 결정화 피크나 용융 피크가 나타나지 않았다. 이는 PNIPAAm이 측쇄에 부피가 큰 치환기를 갖고 있어 결정을 형성하지 못하는 비결정성 고분자이기 때문이다. PNIPAAm-NH₂의 경우, AESH 농도가 증가할수록 T_g 가 낮아져, AESH를 5 mol% 사용한 경우에는 120 °C까지 감소하였다. 이는 AESH의 농도 증가에 따른 분자량 감소 때문으로 판단되지만, 분자량 감소에 의한 T_g 저하의 정도가 너무 크기 때문에 분자량 저하와 함께 말단기의 영향이 더해진 것으로 보인다.

알지네이트-*g*-PNIPAAm 공중합체의 합성과 특성. 알긴산 나트륨은 카복시기를 갖는 천연고분자이기 때문에 아민기를 갖는 PNIPAAm-NH₂를 반응시켜 그래프트 공중합체를 얻을 수 있다. 사슬연장제의 농도를 달리하여 얻는 여러 가지 분자량의 PNIPAAm-NH₂ 중에서 분자량이 가장 작은 PNIPAAm-NH₂(2)를 사용하여 알지네이트에 graft-onto 방법으로 복합화

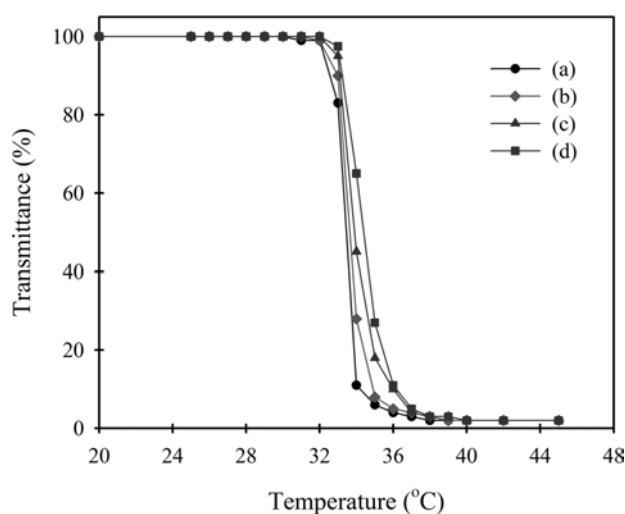


Figure 3. Changes in the transmittance of the aqueous solutions (0.1 w/v%) of (a) PNIPAAm and (b-d) PNIPAAm-NH₂ according to temperature. AESH content (mol %): (b) 0.025; (c) 0.03; (d) 0.05.

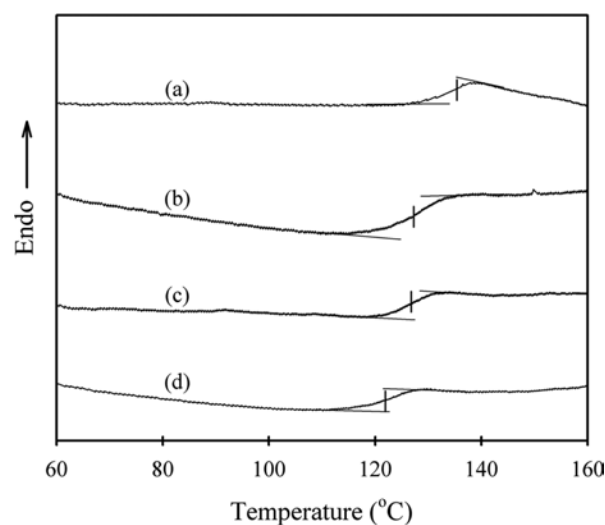
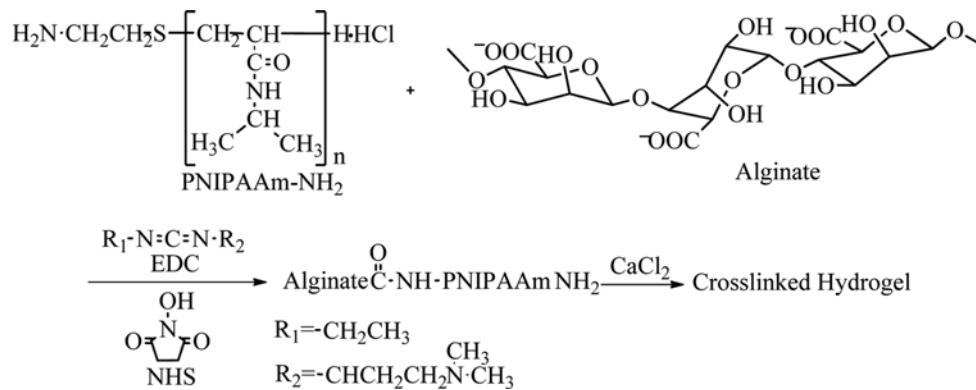


Figure 4. DSC heating thermograms of (a) PNIPAAm and (b-d) PNIPAAm-NH₂. AESH content (mol %): (b) 0.025; (c) 0.03; (d) 0.05.



Scheme 4. Synthesis of alginate-g-PNIPAAm and its crosslinked hydrogel.

시켰다. Scheme 4는 PNIPAAm-NH₂와 알지네이트와의 반응을 나타낸 것이다. PNIPAAm-NH₂와 알지네이트와의 반응은 EDC와 NHS를 통해 아마이드 결합을 형성하면서 graft-onto 방법으로 반응시켰는데, 이때 알긴산 나트륨에 대한 PNIPAAm-NH₂(2)의 비를 변화시켜 alginate-g-Pxy 시료를 얻었다. 여기서 x와 y는 알지네이트와 PNIPAAm-NH₂(2)의 반응 무게비를 나타낸다.

Figure 5는 PNIPAAm-NH₂(2), 알긴산 나트륨, alginate-g-P11 공중합체의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. Alginate-g-P11의 경우 알지네이트의 -COO⁻의 대칭 및 비대칭 스트레칭에 의해 나타나던 1620과 1415 cm⁻¹ 부근의 피크가²⁹ 사라지고, PNIPAAm의 아마이드기에 의한 피크(1645 cm⁻¹의 아마이드 I 및 1550 cm⁻¹의 아마이드 II)²⁹가 나타났으며, PNIPAAm-NH₂(2)에 있던 1급 아민기 피크(3500 및 1640 cm⁻¹)²⁹ 크기가 감소한 것으로부터 알지네이트와 PNIPAAm-NH₂ 사이에 반응이

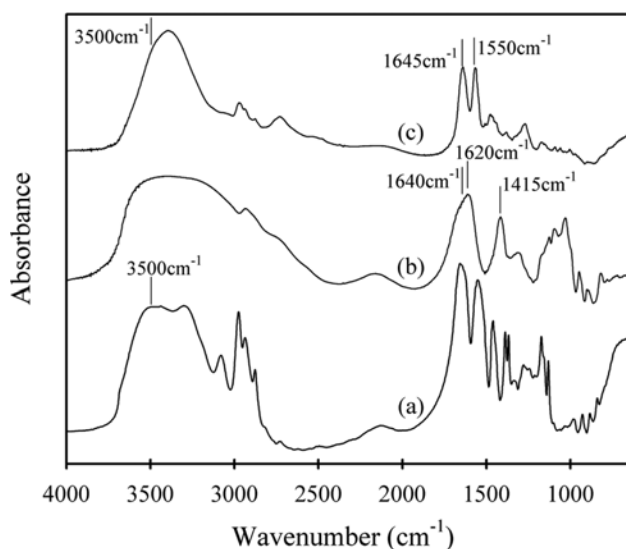


Figure 5. FTIR spectra of (a) PNIPAAm-NH₂(2); (b) sodium alginate; (c) alginate-g-P11.

일어나 1급 아민기가 없어진 것을 확인할 수 있다.

알지네이트와 PNIPAAm-NH₂(2)와의 반응을 좀 더 확인하기 위하여 원소분석을 하였다. 즉, 알지네이트는 C, H, O 원소로만 이루어진 고분자로 N 원자를 포함하지 않지만, PNIPAAm과 반응하면 N 원자를 포함하는 공중합체를 형성하게 된다. 이를 확인하기 위하여 SEM-EDS 분석을 하였으며, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 이를 보면 알지네이트(a, c)에서는 N 원자에 의한 피크가 관찰되지 않았지만, 공중합체(b)에서는 N 원자에 의한 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 본 연구에서는 알지네이트를 PNIPAAm-NH₂(2)와 반응시킨 후 cut-off 분자량 3500 g/mol인 투석용 튜브를 사용하여 3일 이상 투석시켰기 때문에 생성물에 PNIPAAm-NH₂(2)가 잔존할 가능성은 거의 없다. 따라서 이같은 N 원자

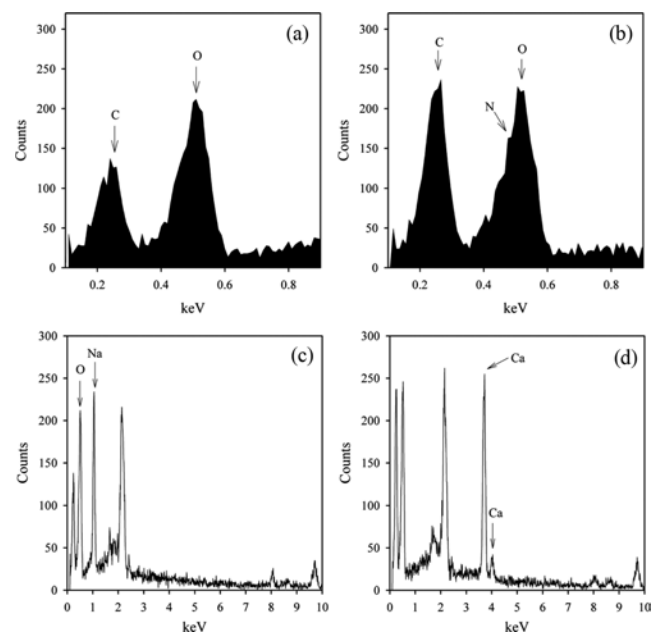


Figure 6. EDS spectra of (a, c) sodium alginate; (b) alginate-g-P11; (d) alginate-Ca (cross-linked alginate with CaCl₂).

의 존재는 PNIPAAm-NH₂(2)가 알지네이트에 그래프트 반응하였다는 것을 나타낸다. 한편, 알지네이트를 CaCl₂ 용액에 침지시키면 Ca²⁺ 이온에 의해 가교되어 물에 녹지 않는 물리적 수화젤이 형성된다.²⁴ 알지네이트가 수화젤을 형성하면 Na 원자가 Ca 원자로 치환된다. 이를 확인해 보기 위하여 알긴산 나트륨 및 CaCl₂ 용액에 침지시켜 가교시킨 알긴산 칼슘을 SEM-EDS로 측정하여 그 결과를 Figure 6(d)에 함께 나타내었다. 이를 보면 Ca²⁺ 이온 가교후 Na 원자 피크가 사라지고 Ca 원자에 의한 피크가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

알긴산 나트륨 및 본 연구에서 합성한 alginate-*g*-P11과 alginate-*g*-P15를 증류수에 용해시킨 후 이를 캐스팅하여 필름으로 만들고, 이들을 CaCl₂ 용액에 침지가교시켜 수화젤로 만들어 이들의 팽윤비를 측정하였다. Figure 7은 이들 필름들을 충분히 건조시킨 후 PNIPAAm의 LCST 이하의 온도인 25 °C에서 증류수에 침지시키고, 시간에 따라 팽윤비가 어떻게 변하는가를 측정한 결과이다. 먼저 Ca²⁺로 가교시킨 alginate-Ca는 물속에서 5분 정도의 시간에 빠르게 팽윤되어 0.6 정도의 팽윤비를 나타내었는데, 이는 일반 친수성 고분자가 물을 포함하고 있는 수준이다. 반면에, alginate-*g*-P11-Ca는 10분 이상 시간이 지나면 평형에 도달하여 1.5 정도의 팽윤비를 나타내었고, alginate-*g*-P15-Ca는 20분 이상의 시간이 지나 평형에 도달하면서 거의 4.0 정도의 높은 팽윤비를 나타내었다. 이 같이 Ca²⁺로 가교시킨 alginate-*g*-P11 및 alginate-*g*-P15가 높은 팽윤비를 나타내는 것은 PNIPAAm이 그래프트되었기 때문이며, 알지네이트와 PNIPAAm-NH₂(2)를 1:1로 사용한 alginate-*g*-P11-Ca보다 1:5로 사용한 alginate-*g*-P15-Ca의 경우 PNIPAAm이 훨씬 많이 결합되어 팽윤비가 높아짐

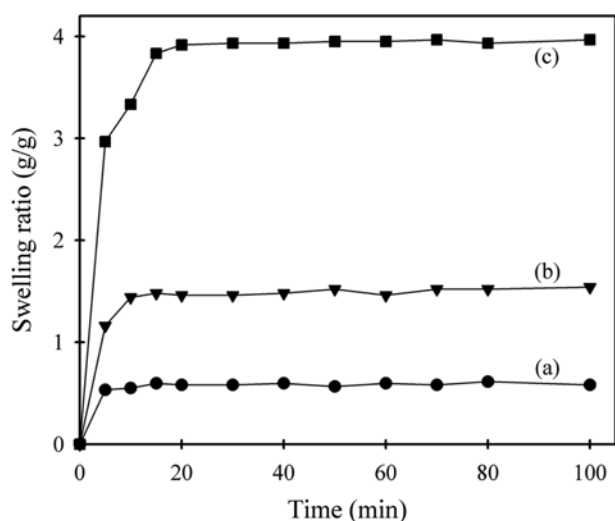


Figure 7. Changes in swelling ratios with time of (a) alginate-Ca (Ca²⁺ cross-linked alginate); (b) alginate-*g*-P11-Ca; (c) alginate-*g*-P15-Ca at 25 °C in water.

을 알 수 있다.

Figure 8은 이들 Ca²⁺로 가교시킨 alginate-*g*-P11-Ca 및 alginate-*g*-P15-Ca의 온도 변화에 의한 수축성을 알아보기 위하여, 25 °C에서 충분히 팽윤시켜 팽윤 평형에 도달시킨 수화젤들을 PNIPAAm의 LCST보다 높은 온도인 45 °C에 침지시켜 팽윤비 변화를 측정한 결과이다. Ca²⁺로 가교시킨 알지네이트는 25 °C에서 45 °C로 온도를 높이더라도 팽윤비 변화를 보이지 않았지만, alginate-*g*-P11-Ca 및 alginate-*g*-P15-Ca는 시간이 지남에 따라 팽윤비가 감소하였다. 특히 PNIPAAm-NH₂(2)가 많이 결합된 alginate-*g*-P15-Ca는 팽윤비가 4.0에서 3.0으로 크게 감소하여, 알지네이트가 나타내지 않던 팽윤 수축성이 그래프트된 PNIPAAm에 의해 도입되었음을 알 수 있

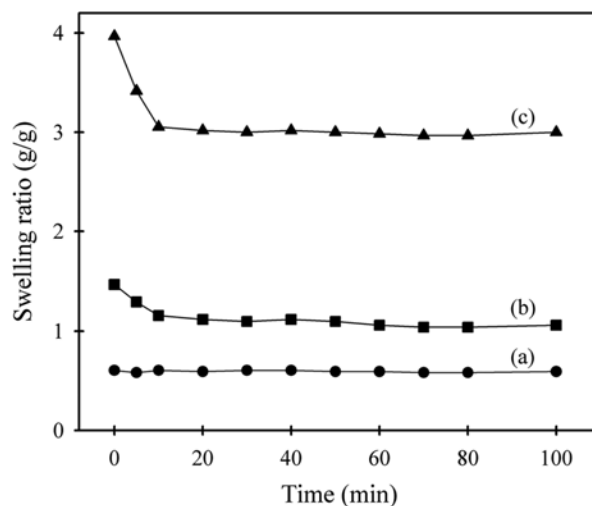


Figure 8. Changes in swelling ratios with time of (a) alginate-Ca; (b) alginate-*g*-P11-Ca; (c) alginate-*g*-P15-Ca at 45 °C in water.

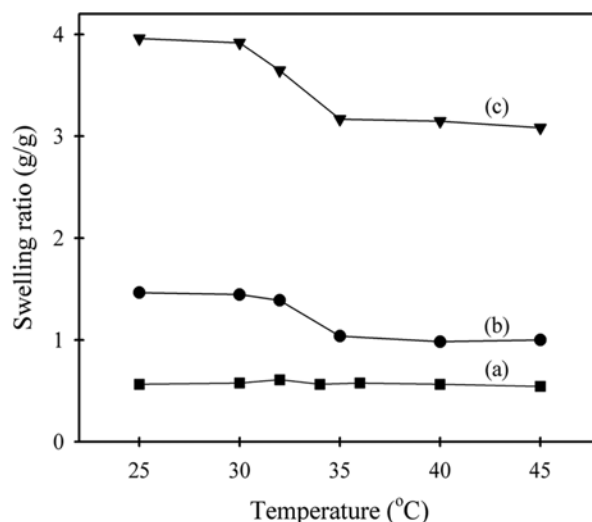


Figure 9. Temperature dependence of the swelling of (a) alginate-Ca; (b) alginate-*g*-P11-Ca; (c) alginate-*g*-P15-Ca.

다. Alginate-g-P11-Ca 및 alginate-g-P15-Ca 두 가지 복합체는 모두 15분 정도의 시간 후에 수축 평형에 도달하였다.

Alginate-g-Pxy-Ca 공중합체의 LCST 거동을 알아보기 위하여, 시료들을 물에 넣은 후 여러 온도에서 1시간씩 충분히 팽윤시켜 팽윤 평형에 도달하게 하고, 무게를 측정하여 각 온도에서의 팽윤비를 구하여 그 결과를 Figure 9에 나타내었다. Ca^{2+} 로 가교시킨 알지네이트는 온도가 변하더라도 팽윤비의 변화를 관찰할 수 없었지만, alginate-g-P11-Ca 및 alginate-g-P15-Ca의 경우 30~35 °C 사이에서 팽윤비가 급격히 감소하는 LCST 거동을 나타내었다. 이렇게 팽윤 거동을 분석한 후 필름을 다시 상온에서 진공 건조하여 무게를 측정해본 결과, 필름의 무게는 변화가 없어 팽윤이 가역적이라는 것을 알 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구로(No. R11-2005-065) 이에 감사드립니다.

결 론

PNIPAAm 중합시 개시제로 AIBN을 사용하면서, 연쇄이동제로 AESH를 사용하여 말단에 아민기를 갖는 PNIPAAm- NH_2 를 라디칼 중합하고, 이들의 분자량 변화와 LCST 변화를 검토하였다. 또 이 PNIPAAm- NH_2 를 사용하여 천연고분자인 알지네이트에 graft-onto 방법으로 그래프트시키고, 얻어진 그래프트 공중합체의 특성들을 분석하여 다음과 같은 결론들을 얻었다.

PNIPAAm- NH_2 는 중합시 사용한 연쇄이동제인 AESH의 농도가 증가함에 따라 분자량이 감소하며, 호모 PNIPAAm보다 T_g 가 낮아지며, 분자량 저하와 친수성 아민기가 증가하여 호모 PNIPAAm보다 높은 LCST 온도를 나타낸다.

EDC와 NHS를 촉매로 하여 알긴산 나트륨에 PNIPAAm- NH_2 를 graft-onto 방법으로 그래프트 중합시킬 수 있다. Alginate-g-PNIPAAm은 특정 온도 이상에서 팽윤비가 감소하는 LCST 거동을 나타내며 모두 PNIPAAm보다 높은 LCST를 나타낸다. 또한 alginate-g- NH_2 를 Ca^{2+} 로 가교시켜 LCST 거동을 하는 수화젤로 전환시킬 수 있다.

참 고 문 헌

1. F. Liu and M. W. Urban, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 33 (2010).
2. J. H. Ann, Y. S. Jeon, D. J. Chung, and J. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **35**, 94 (2011).
3. Y. H. Lim, D. Kim, and D. S. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2647 (1990).
4. A. K. Bajpai, S. K. Shukla, S. Bhanu, and S. Kankane, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1088 (2009).
5. D. Kucking, A. Richter, and K. F. Arndt, *Macromol. Mat. Eng.*, **144**, 288 (2003).
6. L. Liang, X. D. Feng, P. F. C. Martin, and L. M. Peurrung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1735 (2000).
7. J. Hu and S. Liu, *Macromolecules*, **43**, 8315 (2010).
8. N. Kayaman, D. Kazan, A. Erarslan, O. Okay, and B. M. Baysal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 805 (1998).
9. M. Weinhart, T. Becherer, and R. Haag, *Chem. Commun.*, **47**, 1553 (2011).
10. D. Schmaljohann, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, **58**, 1655 (2006).
11. J. R. Moon and J. H. Kim, *Macromol. Res.*, **16**, 489 (2008).
12. Y. J. Oh, G. B. Lee, and S. Y. Park, *Polymer(Korea)*, **36**, 223 (2012).
13. Y. Liu, X. Y. Liu, H. J. Liu, F. Cheng, and Y. Chen, *Macromol. Res.*, **20**, 578 (2012).
14. H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 163 (1992).
15. K. Fujii, T. Ueki, K. Niitsuma, T. Matsunaga, M. Watanabe, and M. Shibayama, *Polymer*, **52**, 1589 (2011).
16. C. Boutris, E. G. Chatzi, and C. Kiparissides, *Polymer*, **38**, 2567 (1997).
17. M. V. Deshmukha, A. A. Vaidyab, M. G. Kulkarnib, P. R. Rajamohanana, and S. Ganapathy, *Polymer*, **41**, 7951 (2000).
18. O. H. Wen, S. Kuroda, and H. Kubota, *Eur. Polym. J.*, **37**, 807 (2001).
19. K. Tauer, D. Gau, S. Schulze, A. Volkel, and R. Dimova, *Colloid Polym. Sci.*, **287**, 299 (2009).
20. R. Yu and S. Zheng, *J. Biomater. Sci.*, **22**, 2305 (2011).
21. R. Zhang, *Polymer*, **46**, 2443 (2005).
22. M. A. Cooperstein and H. E. Canavan, *Langmuir*, **26**, 7695 (2010).
23. A. Pourjavadi, M. S. Amini-Fazl, and H. Hosseinzadeh, *Macromol. Res.*, **13**, 45 (2005).
24. S. M. Han, C. W. Nam, and S. W. Ko, *J. Korean Fiber Soc.*, **37**, 365 (2000).
25. S. Teng, J. Shi, B. Peng, and L. Chen, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 1532 (2006).
26. N. E. Simpson, C. L. Stabler, C. P. Simpson, A. Sambanis, and I. Constantinidis, *Biomaterials*, **25**, 2603 (2004).
27. S. K. Papageorgiou, E. P. Kouvelos, E. P. Favvas, A. A. Sapalidis, G. E. Romanos, and F. K. Katsaros, *Carbohydr. Res.*, **345**, 469 (2010).
28. S. J. Park and J. Y. Kang, *Polymer(Korea)*, **29**, 369 (2005).
29. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
30. B. G. Kutchko and A. G. Kim, *Fuel*, **85**, 2537 (2006).