

산화그래핀이 포함된 폴리(*N*-이소프로필아크릴아미드) 하이드로젤의 기계적, 열적 특성 연구

김도완 · 왕상훈* · 이현상*[†] · 윤진환[†]

동아대학교 화학과, *동아대학교 화학공학과

(2015년 3월 7일 접수, 2015년 4월 15일 수정, 2015년 4월 17일 채택)

Investigation of Mechanical and Thermal Properties of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Hydrogels Containing Graphene Oxide

Dowan Kim, Sanghoon Wang*, Heon Sang Lee*[†], and Jinhwan Yoon[†]

Department of Chemistry, Dong-A University,

*Department of Chemical Engineering, Dong-A University,

37 Nakdong-Daero, 550 beon-gil, Saha-gu, Busan 604-714, Korea

(Received March 7, 2015; Revised April 15, 2015; Accepted April 17, 2015)

초록: 본 연구에서는 산화그래핀(graphene oxide, GO)을 포함하는 폴리(*N*-이소프로필아크릴아미드)(poly(*N*-isopropylacrylamide), PNIPAm) 하이드로젤의 기계적 물성을 측정하고, 이를 GO의 분산상태와 다공성 구조의 변화를 통해 설명하였다. 유동계를 이용하여 GO의 함량에 따른 저장탄성률을 측정한 결과, 3 중량%의 GO를 포함할 때 가장 높은 값을 보였다. 주사전자현미경을 통해 3 중량%의 GO를 포함한 시료가 가장 작은 공극을 가지며 다공성 구조가 조밀하게 배열된 것을 확인하였다. 온도에 따른 저장탄성률을 팽윤비와 비교한 결과, PNIPAm/GO 시료가 상변화를 거치며 저장탄성률이 급격하게 증가하는 것을 확인하였고 이를 내부구조의 변화와 연관지어 설명하였다. 본 연구를 통해 GO가 포함된 하이드로젤의 기계적 강도 향상을 확인하였고, 이를 GO의 분산상태에 따른 다공성 내부구조의 변화와 밀접한 관련이 있음을 결론지었다.

Abstract: In this study, we have prepared poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAm) hydrogel containing graphene oxide (GO) by a simple mixing of a solution containing the monomers and aqueous GO through radical polymerization. Mechanical property of the PNIPAm/GO was investigated by measuring storage modulus using a rheometer. PNIPAm containing 3 wt% of GO showed the highest storage modulus among the samples of various GO contents. In this GO content, the exfoliated GO sheets were well dispersed in the hydrogel matrix, enhancing the mechanical property of the hydrogel. We found that the dense porous structure consisted of small channels was formed in the PNIPAm containing 3 wt% of GO. The storage moduli of the PNIPAm/GO hydrogels were rapidly increased near the lower critical solution temperature of the PNIPAm during heating. We concluded that the mechanical property of PNIPAm/GO was closely related to the porous structure of the hydrogels that was affected by the dispersion state of GO in the matrix.

Keywords: poly(*N*-isopropylacrylamide), graphene oxide, storage modulus, porous structure.

서론

자극감응성 하이드로젤은 빛,^{1,4} 온도,⁵⁻¹¹ pH,^{12,13} 그리고 전자기장과^{14,15} 같은 외부 자극에 감응하여 화학적 물리적 성질이 가역적이고 반복적으로 변화하는 특성을 가지고 있다. 특히, 외부 자극에 감응하여 팽윤 특성이 조절되어 부피가 변

화하는 특징으로 인해 다양한 분야로의 활용이 보고되었다. 대표적인 자극감응성 하이드로젤로 폴리(*N*-이소프로필아크릴아미드)(poly(*N*-isopropylacrylamide), PNIPAm)를 들 수가 있다. 이 물질은 온도의 상승에 따라 고분자 사슬의 친수성/소수성 균형의 변화로 인해 최저임계용액온도(lower critical solution temperature, LCST) 부근에서 급격히 부피가 줄어들게 된다.⁶ 이런 온도감응 특성을 이용해 스마트 윈도우,^{4,5} 약물전달체,^{8,9} 세포배양체^{10,11} 등 활용 연구가 보고되었다.

하이드로젤은 다량의 물을 흡수하여 팽윤하기 때문에, 낮은 기계적 강도로 인해 그 활용이 제한되고 있다. 가교밀도

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: heonlee@dau.ac.kr; jyoony@dau.ac.kr
©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

를 높여 기계적 강도를 증가시킬 수 있지만, 고분자 사슬의 유연성이 떨어져서 팽윤비가 낮게 된다. 하이드로젤의 다공성 구조를 유지하며 기계적 강도를 향상시키기 위해, 소량의 나노필러(nanofiller)를 첨가하는 방법이 보고되었다.¹⁶⁻²⁵ 나노필러로는 실리카 입자,¹⁶ 점토^{17,18} 등의 무기물이나 그래핀,¹⁹⁻²³ 나노튜브^{24,25} 등의 탄소기반의 물질들이 주로 사용되고 있다. 무기물은 하이드로젤의 기계적 강도를 효율적으로 개선시키지만, 제작된 하이드로젤의 투명성이 저하되어 응용을 제한하게 된다. 반면, 그래핀은 탄소로 이루어진 벌집 모양의 육각형 구조가 평면으로 그물처럼 배열되어 있어, 두께가 아주 얇으면서 기계적 강도가 뛰어난 특징이 있다. 또한 무기물과는 달리, 하이드로젤의 투명성을 저하시키지 않으며 기계적 강도를 높일 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 그래핀의 소수성으로 인해 하이드로젤 내부에 고르게 분산시키기 어렵기 때문에 표면을 개질하여 기능기를 도입하거나,^{19,20} 계면활성제를 이용하여 단량체 용액 내에 분산시키는 방법이^{21,22} 이용되었다. 혹은 유기용매에 분산시킨 후 Frontal 중합을 하는 방식도 사용되었다.²³

최근, 본 연구그룹에서는 산화그래핀(graphene oxide, GO) 분산액과 하이드로젤 단량체 용액을 혼합하여 가교중합하는 방식을 통해 간단히 산화그래핀을 포함하는 하이드로젤 복합체를 제조하고, 그 특성을 분석하였다.³ GO의 광열전환효과와 PNIPAm의 온도감응 특성을 결합하여 가시광선 감응성을 부여할 수 있었고, 이를 스마트 윈도우에 응용한 결과를 보고하였다.⁴ PNIPAm/GO 복합체의 다양한 응용을 위해서는 이들의 기계적, 열적 특성에 대한 연구가 필수적으로 요구되고 있다.

가교 고분자인 하이드로젤은 탄성체의 거동을 보이는데, 가해 준 외부 힘에 의해 생기는 변형에 저항하는 척도인 탄성계수(modulus)를 통해 기계적 강도를 판단할 수 있다. 탄성계수는 하이드로젤 다공성 구조에 영향을 받기 때문에, 이의 측정을 통해 GO의 첨가에 따른 하이드로젤 내부구조의 변화를 예측할 수 있다. 또한 온도감응 특성을 이용한 복합체의 응용을 위해서는 이들의 열적 특성과 온도에 따른 기계적 특성의 변화에 대해서도 연구할 필요가 있다.

본 연구에서는 PNIPAm/GO 복합체를 제조하고, GO 함량에 따른 내부구조와 기계적 강도의 변화를 확인하고자 하였다. 이를 위해 유동계(rheometer)를 이용하여 저장탄성률을 측정하여 주사전자현미경으로 관찰한 하이드로젤 내부구조와 비교하여 상관관계에 대해 고찰하였다. 또한, 승온장치를 통해 PNIPAm/GO의 온도에 따른 기계적 물성의 변화에 대해 관찰하여 복합체의 열적특성과의 연관성을 확인하였다.

실 험

시약 및 재료. TCI(Nihonbasi-honcho, Chuo-ku, Japan)사의 *N*-이소프로필아크릴아미드(*N*-isopropylacrylamide, NIPAm)

와 Asbury Carbons(Asbury, NJ, USA)사의 편상 흑연(flake graphite)(입자크기: 19 μm , 층간간격: 0.34 nm)을 사용하였다. 과망간산칼륨(KMnO₄)은 Kokusan Chemical(Yokohama, Japan)사에서, 염산(HCl)은 Junsei(Nihonbashi-honcho, Chuo-ku, Japan)에서 구입하여 사용하였다. PolyScience Inc. (Warrington, PA, USA)사의 지름 3 μm 폴리스티렌(polystyrene) 형광입자를 사용하였고, 그 외 물질은 Sigma-Aldrich(St Louis, MO, USA)사에서 구매하여 추가적인 정제 없이 사용하였다.

산화 그래핀의 합성. 산화그래핀은 편상 흑연으로부터 modified Hummers 법으로 제조하였다.²⁶ 황산 20 mL에 과산화이중황산칼륨 1.0 g과 오산화인 1.0 g을 녹인 용액에 건조된 편상 흑연 2.0 g을 첨가하여 80 °C에서 4시간 30분 동안 반응시킨 후 상온으로 냉각시켰다. pH 7이 될 때까지 증류수로 세척하고 상온에서 12시간 건조하여 산화된 흑연을 얻었다. 20 °C에서 황산 75 mL에 산화된 흑연 2.0 g과 과망간산칼륨 10 g을 천천히 첨가하였다. 반응 용액에 증류수 160 mL를 첨가하여 2시간 동안 반응시켰다. 이후 증류수 500 mL과 30% 과산화수소 8.3 mL을 가한 후 침전시킨 뒤 상층액을 제거하고 10% 염산 800 mL을 첨가하였다. 3000 rpm에서 30분 동안 원심분리한 후 GO 농도가 6.72 mg/mL가 되도록 증류수를 추가하였다. 초음파 분산기(WUC-A22H, 40 KHz, 300W, Daihan Scientific)로 30분간 분산시켜 GO 분산액을 얻었다.

PNIPAm/GO 하이드로젤의 제조. 단량체인 NIPAm 184.95 mg(653.8 mM)과 가교제인 *N,N'*-메틸렌비스아크릴아미드 2.54 mg(6.6 mM)을 GO 분산액과 혼합한 후 최종 부피가 2.5 mL가 되도록 증류수를 첨가하였다. GO는 NIPAm의 중량%로 계산되어 혼합되었다. GO가 n 중량% 포함된 PNIPAm/GO 하이드로젤을 PNIPAm/GO(n)으로 표기하였다. 질소 분위기 하에서 개시제인 10 중량%의 과산화황산암모늄(ammonium persulfate) 수용액 16 μL 와 촉진제인 *N,N,N',N'*-테트라메틸에틸렌디아민(*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine) 5 μL 를 첨가한 후, 일정 두께의 스페이서(spacer)로 분리되어 있는 두 장의 슬라이드글라스(slide glass) 사이로 모세관현상을 통해 삽입되었다. 질소 분위기 하에서 한 시간 동안 중합한 후, 슬라이드글라스와 스페이서를 분리하여 PNIPAm/GO를 얻었다. 팽윤비의 측정을 위한 하이드로젤 시료는 140 μm 의 두께로 제작하였고, 1 mm² 당 10개 이상의 폴리스티렌 형광입자를 포함시켜 중합하였다. 팽윤 전후에 형광입자의 위치변화를 관찰하여 선형팽윤비를 측정하였고,²⁷ 이를 세제곱하여 부피의 변화를 계산하였다.

측정 및 분석. X-선 회절패턴과 푸리에변환 적외선분광 스펙트럼은 시료를 진공에서 건조하여 각각 X-선 회절 분석기(Ultima IV, Rigaku)와 적외선분광분석기(Nicolet 380, Thermo Scientific)를 사용하여 측정되었다. 전계방사형 주사전자현미경(JSM-6700F, JEOL)은 5.0 kV로 전압을 설정하여

동결건조된 시료를 관찰하였다. 하이드로젤 저장탄성률은 1 mm 두께로 제조된 시료를 이용하여 응력조절방식의 유동계(AR-G2, TA Instruments)를 통해 측정되었다. 직경 20 mm 인 회전평판을 이용하였고, 측정 시 회전평판과 고정평판 사이의 간격은 하이드로젤의 두께에 따라 조절되었다. 진동 주파수의 범위는 100에서 0.01 rad/s 까지 측정하였고, 팽윤액이 증발하는 것을 방지하기 위하여 용매 덫(solvent trap)을 설치하였다. 온도에 따른 기계적 특성은 측정 온도에서 20분간 기다린 뒤 평형 상태에 도달했을 때 측정하였다.

결과 및 토론

본 연구에서는 하이드로젤 단량체 용액에 GO 분산액을 혼합한 후 가교중합함으로써, 간단하게 GO가 고르게 분산되어 있는 하이드로젤을 얻었다. GO는 그래핀의 표면에 친수성 작용기인 카복실기(carboxyl group), 에폭시기(epoxy group) 또는 알코올기(alcohol group)가 결합되어 있어 물에 잘 분산된다. GO 분산액을 하이드로젤 단량체 용액과 혼합한 후에도 GO는 분산상태를 잘 유지한다. 따라서 혼합 용액을 그대로 가교중합하게 되면, 하이드로젤 내부에 GO가 잘 분산되어 있는 복합체를 얻게 된다. 기존 연구에서는 GO를 하이드로젤과 결합시키기 위하여 표면을 개질하여 가교중합하였으나, 본 연구에서는 GO 분산액과 PNIPAm 단량체 용액의 단순혼합만으로도 GO가 잘 분산되어 있는 PNIPAm 복합체(PNIPAm/GO)를 얻게 된다. 이 방식으로 0.15부터 5 중량%까지 다양한 함량의 GO가 포함되어 있는 PNIPAm을 제조하여 형태를 관찰한 사진을 Figure 1에 나타내었다. 순수한 PNIPAm은 무

색의 투명한 형태를 보이나, GO가 분산되어 있는 하이드로젤은 함량이 증가할수록 GO 분산액의 고유색인 갈색이 짙어지는 것이 관찰되었다. 하지만, 5 중량%가 포함된 PNIPAm/GO(5)에서도 빛의 산란없이 투명한 상태가 관찰되는 것을 통해, 본 연구에서 사용한 GO 함량에서는 하이드로젤이 투명한 상태를 유지하였다. 기존의 점토나 실리카 입자의 경우 하이드로젤을 불투명하게 만들어 그 응용에 제한이 있을 수 있다는 점에서 나노필러로서 GO의 의의가 있다.

하이드로젤 내부에 GO가 분산됨에 따라 생기는 기계적 물성의 변화를 관찰하기 위해, 제조된 PNIPAm/GO의 저장탄성률(storage modulus, G')을 측정하였다. 25 °C에서 유동계(rheometer)의 주파수가 0.1 rad/s일 때 측정된 값을 GO 함량에 따른 함수로 Figure 2에 도시하였다. 회전평판과 고정평판의 간격을 모든 하이드로젤에 동일하게 1.0 N의 힘이 가해지도록 설정한 후 측정을 진행하였다. 이 조건에서 순수한 PNIPAm의 저장탄성률은 2479 Pa인 것에 비해, 0.15 중량%가 분산된 시료의 경우 오히려 저장탄성률이 2329 Pa로 약간 감소하였다. 반면, PNIPAm/GO(1)에서는 2679 Pa로 PNIPAm보다 증가하게 된다. GO 포함에 따른 저장탄성률의 증가는 PNIPAm/GO(3)까지 관찰된다. PNIPAm/GO(3)는 측정된 시료 중에 가장 높은 3349 Pa의 저장탄성률을 보였다. 하지만, PNIPAm/GO(5)는 GO의 농도가 더 증가했음에도 3032 Pa로 저장탄성률이 감소하였다. 정리해보면, GO의 함량이 아주 낮은 시료는 PNIPAm보다 저장탄성률이 감소하지만, 이후 3 중량%까지는 저장탄성률이 GO 함량에 비례하는 결과를 보인다. 하지만, 5 중량%에서는 다시 감소하는 경향을 확인하였다.

기계적 강도의 변화를 설명하기 위해 우선 하이드로젤 내부에 포함되어 있는 GO의 분산 상태를 확인하였다. 건조된 복합체 시료에 대해 X-선 회절패턴을 측정해 Figure 3에 나타내었다. 시료의 정확한 분석을 위해 순수한 PNIPAm과 GO

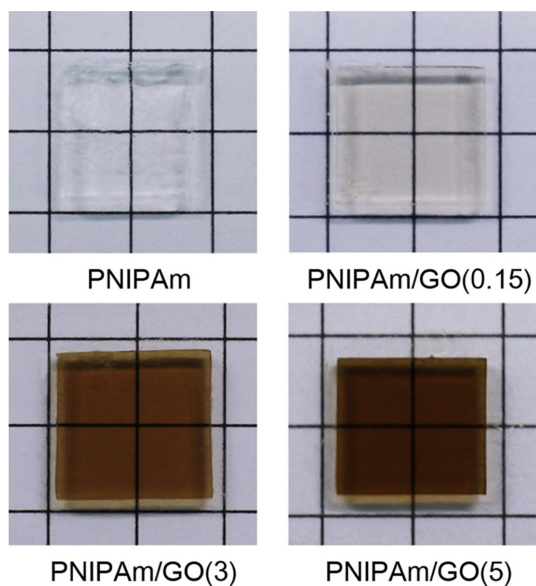


Figure 1. Photographs of the prepared PNIPAm and PNIPAm/GO hydrogels of various GO contents.

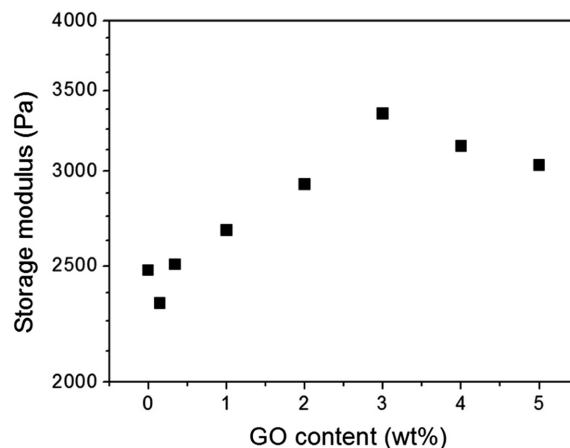


Figure 2. Storage modulus of PNIPAm and PNIPAm/GO hydrogels as a function of GO contents, which was measured by the rheometer with frequency of 0.1 rad/s.

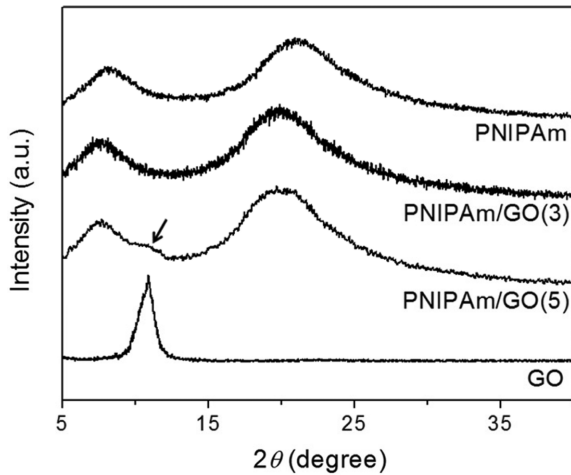


Figure 3. X-ray diffraction profiles of dried GO, PNIPAm, and PNIPAm/GO hydrogels containing 3 and 5 wt% GO.

의 회절패턴도 함께 관찰하여 비교하였다. PNIPAm의 경우 $2\theta = 8.8^\circ$ 와 23.8° 를 중심으로 가교된 고분자 사슬로부터 나타나는 약하고 폭넓은 회절패턴을 통해 무정형의 구조를 확인하였다. GO는 건조된 상태에서 단일 시트들이 적층된 구조를 보이는데, 10.9° 에서 관찰된 특성피크를 통해 $8.1 \text{ \AA}$ 의 층간간격을 가지는 층상구조를 가짐을 확인하였다. 하지만, GO가

하이드로젤 내부에 분산되었을 경우에는 GO의 특성 피크가 사라진 것을 관찰하였다. PNIPAm/GO(3)의 회절패턴을 보면 GO의 특성 피크가 없이, PNIPAm과 동일한 형태를 가졌다. 이는 하이드로젤 내부에서 GO가 층상구조를 가지지 않고, 한 층씩 박리된 상태로 고르게 분산되어 있음을 의미한다. 이보다 낮은 함량의 시료에서도 동일한 형태의 회절패턴이 관찰되었다. 반면, 높은 GO 함량을 가지는 PNIPAm/GO(5)에서는 PNIPAm의 회절패턴뿐만 아니라 화살표로 표시된 GO의 특성 피크가 다시 관찰되었다. 높은 함량에서는 GO가 단일 층으로 분산되어 존재하는 것이 아니라, 일부 층상구조를 이루어 하이드로젤 내부에 분포되어 있다고 해석할 수 있다.

GO를 포함하는 하이드로젤의 기계적 강도 변화는 주사전자현미경 관찰을 통해 얻은 내부구조와 연관지어 설명할 수 있다. 하이드로젤의 구조에 따라 외부에서 가해지는 힘에 의해 생기는 변형의 정도가 달라지기 때문에, 기계적 강도 설명에 있어 내부구조의 관찰은 필수적이다. 하이드로젤의 내부구조를 확인하기 위하여, 제조된 시료를 전계방사형 주사전자현미경으로 관찰하고 Figure 4에 나타내었다. 시료의 건조과정에서 발생할 수 있는 내부구조의 손상을 막기 위해 하이드로젤을 동결건조하여 구조를 관찰하였다.

주사전자현미경 사진을 보면 모든 시료에서 공극으로 구성된 전형적인 하이드로젤의 다공성 구조가 관찰되었다. GO의

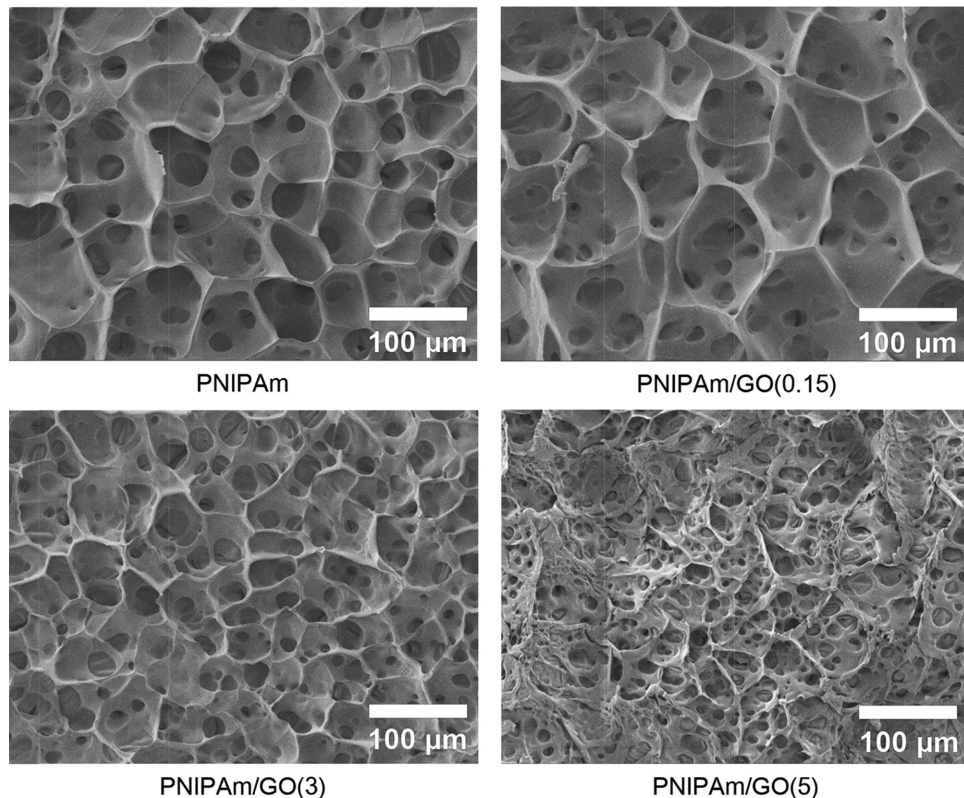


Figure 4. SEM images of internal structure of freeze-dried PNIPAm and PNIPAm/GO hydrogels of various GO contents.

함량에 따라 다공성 구조의 조밀함과 공극의 크기가 다르게 관찰되었다. GO의 함량이 낮은 PNIPAm/GO(0.15)는 순수한 PNIPAm과 비교하여 큰 차이를 보이고 있지 않지만, 공극이 약간 커지고 그 크기분포가 조금 넓어졌다. 즉, GO의 함량이 증가하면 내부구조에 변화가 일어남을 확인하였다. PNIPAm/GO(3)는 PNIPAm과 비교하여 공극의 크기가 확연히 줄어들면서 다공성 구조의 밀도가 증가하는 것을 확인하였다. 하지만, 5 중량%의 GO를 포함하는 하이드로젤 시료에서는 전체적으로 균일한 다공성 구조가 관찰되지 않았다. 작은 공극을 가지는 부분과 더불어 일부에서는 다공성 구조를 가지지 않고 고분자사슬이 뭉쳐있는 형태를 가지는 것을 Figure 4에서 볼 수 있다.

X-선 회절을 통해 분석한 GO의 함량에 따른 분산상태와 주사전자현미경을 통해 관찰한 다공성 구조의 변화를 통해 PNIPAm/GO가 보이는 기계적 물성을 설명할 수 있다. 고분자 사슬이 가교되어 있는 하이드로젤은 다공성 구조를 통해 많은 양의 물을 흡수한 상태이기 때문에 약한 기계적 강도를 가진다. 일반적으로 하이드로젤 사슬 내부에 포함된 GO는 고분자 사슬간의 간격을 좁아지게 하고 그 분포를 규칙적으로 만든다. 또 외부에 힘이 가해졌을때 고분자 사슬의 움직임을 방해하는 역할을 한다. 이런 나노필러의 역할로 인해 GO가 포함된 하이드로젤의 기계적 강도는 높아진다.

하지만, 소량의 GO가 포함된 시료의 경우 오히려 기계적 강도가 감소하는 경향을 보였다. PNIPAm/GO(0.15)의 경우 순수한 PNIPAm보다 조금 낮은 저장탄성률을 나타냈다. 주사전자현미경으로 관찰하였듯이, 이 시료의 경우 하이드로젤의 공극이 PNIPAm보다 크고 다공성 구조의 밀도가 낮아진 것이 기계적 강도 저하의 원인이다. 즉, 충분하지 못한 GO의 함량으로 인해, GO 사이에 존재하는 고분자 사슬 길이의 분포가 넓어지는 구조적 불균일성으로 인해 저장탄성률이 감소하게 된다.

하이드로젤 내부에 충분한 양의 GO가 잘 분산되어 있으면 이들은 고분자 사슬에 고정된 채 서로 수소결합하여 고분자 사슬간의 상호작용을 강하게 한다. 이로 인해 공극의 크기는 작아지고 다공성 구조의 밀도를 증가시켜 기계적 강도를 효과적으로 상승시키는 역할을 한다. 3 중량%의 GO가 포함된 시료의 경우, GO는 단일층 형태로 하이드로젤 내부에 분산되어 존재하며, 주사전자현미경을 통해 이 시료의 다공성 구조가 조밀해지고 공극의 크기가 감소하였다. GO의 첨가로 내부구조가 변화하여 기계적 강도가 증가했음을 의미한다.

하지만, GO의 함량이 더욱 증가하면 하이드로젤 내부에서 단일층으로만 존재하는 것이 아니라, 층상구조도 형성하는 것을 X-선 회절 실험을 통해 확인하였다. 층상구조를 이루는 GO는 박리상태일 때보다 나노필러로서의 효율이 감소하게 된다. 또한 단일층과 층상구조의 혼재는 하이드로젤의 다공성 구조를 불균일하게 만드는 작용을 하게 된다. 불균일한 구조

는 외부에서 가해지는 힘에 효과적으로 저항할 수 없으며, 이런 이유로 기계적 강도는 감소하게 된다.

정리하자면, 일정 함량의 GO는 잘 분산되어 나노필러의 역할을 하는 동시에 다공성 구조를 조밀하게 만들어 하이드로젤의 기계적 강도를 향상시킨다. 하지만, 함량이 지나치게 낮거나 높은 경우에는 고분자 사슬 구조의 규칙성을 저해하거나 다공성 구조의 균일성을 해치기 때문에 기계적 강도를 감소시킨다. 본 연구에서 사용된 하이드로젤의 제조 조건에서는 3 중량%가 포함된 경우에 가장 기계적 강도가 향상되는 결과를 얻었다.

기계적 물성과 내부구조뿐만 아니라 GO를 포함하는 하이드로젤의 팽윤특성과 온도감응 특성도 측정하였다. Figure 5에 25 °C에서 하이드로젤의 GO 함량에 따른 팽윤비를 나타내었다. 팽윤비(V/V_0)는 하이드로젤의 초기 부피에 대한 팽윤 후의 부피의 비로, 선형팽윤비의 세제곱과 같다. 선형팽윤비의 측정을 위하여 하이드로젤 제조 시에 폴리스티렌 형광입자를 1 mm² 당 10-20개의 비율로 포함시켰다. 형광현미경을 통해 팽윤 전후로 형광입자의 위치를 얻고 그들의 무게중심으로부터 각 거리의 변화량을 비교하여 선형팽윤비를 얻었다.²⁷ 순수한 PNIPAm의 팽윤비는 1.62이지만, 소량의 GO가 포함된 PNIPAm/GO(0.15)는 1.57로 소폭 감소하였다. 이는 앞에서 관찰한 기계적 강도의 변화와 같은 경향으로, GO의 첨가에 따라 고분자 사슬간의 불균일성이 강해지는 것이 원인이다.

하지만, GO의 함량이 더욱 증가하게 되면 팽윤비 역시 증가하기 시작하여 3 중량%가 분산된 시료에서 그 값이 1.96으로 측정되었다. GO는 표면의 작용기에 의해 친수성을 나타내기 때문에, 하이드로젤 내부로 더 많은 물이 유입되도록 할 수 있다. 3 중량%의 하이드로젤은 순수한 PNIPAm보다 더 높은 팽윤비를 보이며 높은 GO 함량에 의해 가장 잘 팽윤되는 것으로 관찰되었다. 하지만, 4 중량% 이상의 GO를 포함하는 시료에서는 GO의 함량이 증가할수록 팽윤비가 감소하였다. X-선 회절과 주사전자현미경을 통해 관찰하였듯이, 이런 경향은 GO의 함량이 너무 높으면 하이드로젤 내부에서 GO가 단일층의 형태가 아닌 층상구조를 이루며 분산되는 것에 기인하여 나타난다. 층상구조를 이루면 물과 상호작용을 하는 표면 기능기의 개수가 감소할 뿐만 아니라, 다공성 구조가 불균일 해지면서 팽윤 특성이 저하되기 때문이다.

다음으로 온도 변화에 따른 PNIPAm/GO의 팽윤비를 관찰하여 Figure 5(b)에 도시하였다. 팽윤액의 온도를 상승시킨 후 하이드로젤이 평형 팽윤상태에 도달하도록 약 10분간 기다린 뒤 측정을 진행하였다. PNIPAm의 경우 기존 문헌에서 잘 알려진 대로, LCST인 32 °C 부근이 되면 급격히 부피가 줄어드는 것을 확인하였다. LCST 이상의 온도에서는 가교되어 있는 고분자 사슬의 소수성이 강해지면서 서로 응집하면서 부피가 감소하게 된다. Figure 5(b)에서 보듯이 PNIPAm/GO의 경우 GO의 함량에 관계없이 모두 PNIPAm과 유사한 열

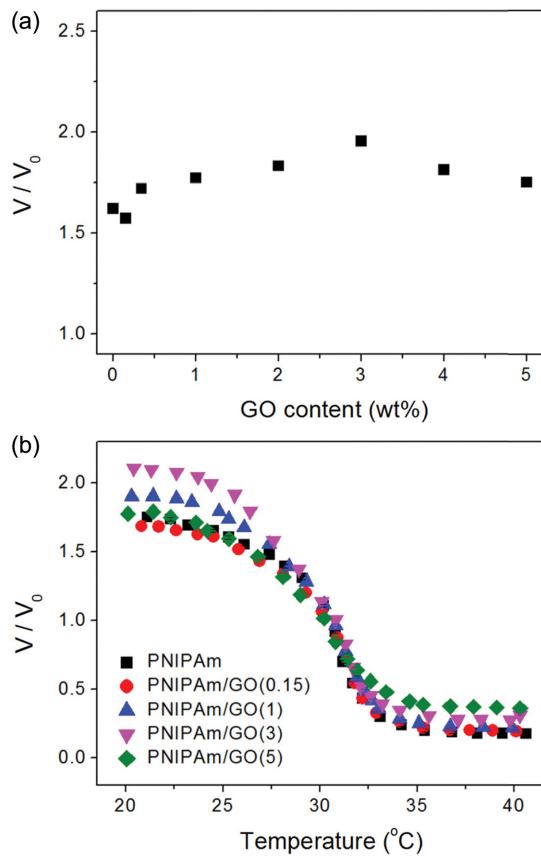


Figure 5. (a) Equilibrium swelling ratio of PNIPAm/GO hydrogels at 25 °C as a function of GO contents; (b) temperature-dependent swelling ratio during heating of PNIPAm and PNIPAm/GO hydrogels of various GO contents.

적 거동을 보였다. 즉, 하이드로젤 내부에 GO가 분산되었다고 PNIPAm이 가지는 온도감응 특성은 그대로 유지하는 것을 확인하였다. 다만, PNIPAm/GO(5)는 온도 상승에 따른 부피 변화의 폭이 다른 시료보다 조금 작았는데, 이는 앞에서 관찰한 다공성 구조의 변화에 기인하는 것으로 보인다.

온도감응 특성을 이용한 PNIPAm/GO의 다양한 응용을 위해서는, 이들의 온도감응에 따른 기계적 특성의 변화에 대해서 연구할 필요가 있다. 이를 위해 유동계를 이용하여 PNIPAm/GO의 온도에 따른 저장탄성률을 측정하고 Figure 6에 도시하였다. 정확한 측정을 위해 온도 상승 후 하이드로젤이 평형상태에 도달하도록 20분간 기다린 뒤 시료에 가해지는 힘이 1.0 N으로 되도록 회전평판과 고정평판 사이의 간격을 조절하고 측정하였다. 온도 상승에 따라 부피가 감소하는 시료의 특성때문에, 매 측정온도에서 간격을 조정하지 않으면 회전평판으로부터의 거리가 계속 변화하여 정확한 측정값이 얻어지지 않는다. 또한 팽윤액의 증발로 인한 수축을 막기 위하여 용매 덮을 설치하였다.

측정한 모든 시료에서 온도 상승에 따른 저장탄성률의 급

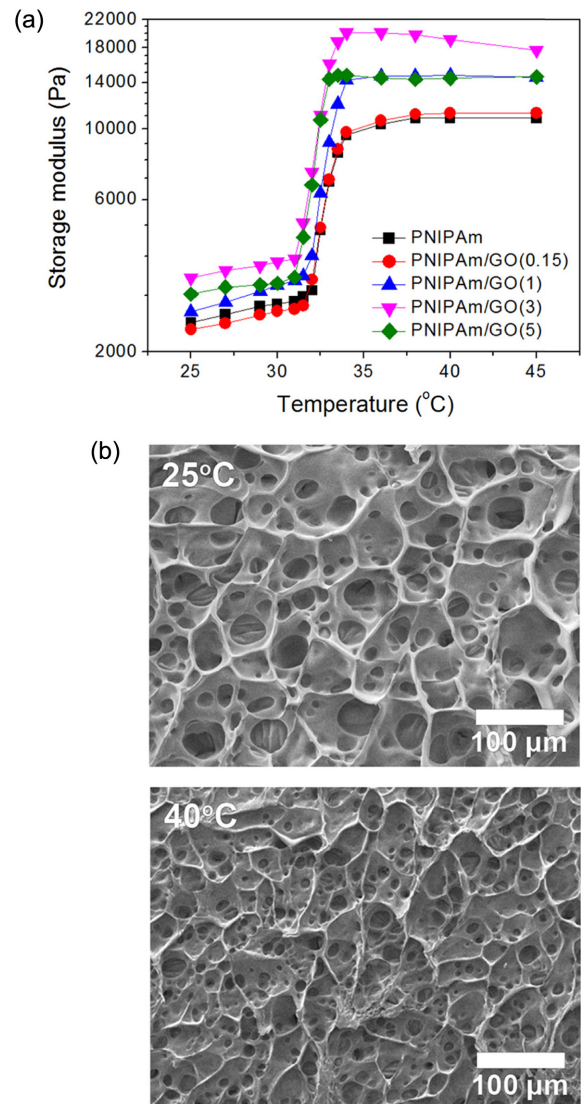


Figure 6. (a) Storage modulus of PNIPAm and PNIPAm/GO hydrogels as a function of temperature, which was measured by the rheometer with frequency of 0.1 rad/s; (b) SEM images of PNIPAm/GO(3) hydrogels which were quenched at 25 °C and 40 °C.

격한 증가가 관찰되었다. 순수한 PNIPAm의 경우 25 °C에서 2479 Pa의 저장탄성률을 보였지만, 40 °C에서는 약 4.4배 증가한 10847 Pa로 관찰되었다. 같은 온도구간에서 PNIPAm/GO(3)도 3349에서 19113 Pa로 약 5.6배 증가하였다. 다른 시료 역시 비슷한 정도의 저장탄성률 증가가 관찰되었다. 이는 하이드로젤의 온도가 증가하면 부피가 수축하며 다공성 구조가 조밀해지면서 기계적 강도가 커지는 것으로 해석된다. 저장탄성률은 LCST인 32 °C에서 급격히 증가하는 경향을 보였다. 이는 온도에 따른 팽윤비 측정을 통해 얻은 열적거동과 일치하는 결과이다. 즉, 승온장치가 장착된 유동계를 이용하여 하이드로젤의 LCST를 측정할 수 있음을 의미한다.

온도에 따른 기계적 강도의 증가를 내부구조의 변화와 연결하기 위해, 서로 다른 온도에서 준비한 시료를 주사전자현미경으로 관찰하여 Figure 6(b)에 나타내었다. 가교중합된 PNIPAm/GO(3) 시료를 2개 준비하여 각각 25와 40 °C에서 평형상태에 도달하게 방치 후 액체질소를 이용하여 급냉하였다. 그리고 동결건조하여 해당 온도에서 평형상태의 내부구조를 가지는 시료를 제작하였다.

앞에서 설명한 것처럼, 25 °C의 시료에서는 다공성 구조를 가지는 전형적인 하이드로젤의 형태를 확인하였다. LCST 이상인 40 °C에서는 고분자 사슬의 소수성 증가로 인한 탈수현상으로 부피가 크게 감소하게 된다. 주사전자현미경 사진을 통해 온도상승에 따라 공극의 크기가 감소하여, 다공성 구조의 밀도가 증가하는 것을 관찰하였다. 이런 내부구조의 관찰을 통해 온도에 따른 저장탄성률의 변화를 설명할 수 있다. 즉, 하이드로젤의 온도가 상승하면서 공극의 크기가 작아지고 다공성 구조가 조밀해지는 내부구조의 변화가 저장탄성률이 증가하는 원인으로 작용하였다.

결 론

본 연구에서는 GO가 고르게 분산되어 있는 PNIPAm 하이드로젤 복합체를 제조하고, GO 함량에 따른 내부구조와 기계적 강도의 변화에 대해 고찰하였다. 유동계를 이용한 저장탄성률의 측정을 통해 GO 함량에 따라 기계적 강도의 변화를 확인하고, 이를 하이드로젤의 다공성 구조와 연관지어 설명하였다. GO는 하이드로젤 내부에 분산될 경우 고분자 사슬간의 간격을 좁아지게 하고 그 분포를 규칙적으로 만들어 기계적 강도를 향상시키는 역할을 한다. 하지만, GO의 함량이 충분하지 않은 경우, GO 사이에 존재하는 고분자 사슬 길이의 분포가 넓어지게 되므로 다공성 밀도가 낮아지고, 불균일한 구조를 만들게 된다. 이런 이유로 순수한 PNIPAm에 비해 저장탄성률이 낮아지고 팽윤비가 감소하게 된다. 단일층의 GO가 잘 분산된 하이드로젤의 경우 나노필러로서의 역할을 효율적으로 수행하고, GO 간의 상호작용을 통해 다공성 구조를 조밀하게 만들어 하이드로젤의 기계적 강도를 향상시킨다.

GO의 친수성으로 인해 팽윤비도 함께 증가하는 것을 확인하였다. 하이드로젤 내부에 포함되는 GO의 함량이 더 높아지는 경우, GO는 단일층으로 박리되어 존재하지 않고 층상구조로 분산되어 있었다. 이 경우, 나노필러로서의 효율이 감소하며 다공성 구조가 잘 형성되지 않아 기계적 강도와 팽윤비가 함께 감소하게 된다.

온도에 따른 복합체의 팽윤특성과 기계적 물성을 관찰한 결과, GO의 함량과 관계없이 PNIPAm이 가지는 열적특성을 그대로 유지하는 것을 확인하였다. 하이드로젤의 부피상전이로 인해 저장탄성률이 급격하게 증가하는 것을 관찰하였고, 이를 다공성 구조의 변화를 통해 설명하였다. 또한 승온장치가

가 장착된 유동계를 이용하여 하이드로젤의 LCST 측정이 가능하다는 것을 알았다.

감사의 글: 본 연구는 동아대학교의 연구비 지원을 통해 진행되었습니다.

참 고 문 헌

1. J. Yoon, P. Bian, J. Kim, T. J. McCarthy, and R. C. Hayward, *Angew. Chem.-Int. Ed.*, **51**, 7146 (2012).
2. E. Lee, H. Lee, S. I. Yoo, and J. Yoon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 16949 (2014).
3. D. Kim, H. S. Lee, and J. Yoon, *RSC Adv.*, **4**, 25379 (2014).
4. D. Kim, E. Lee, H. S. Lee, and J. Yoon, *Sci. Rep.*, **5**, 7646 (2015).
5. H. Watanabe, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **54**, 203 (1998).
6. H. Schild, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 163 (1992).
7. C.-C. Lee and J. Lee, *Polym. Korea*, **38**, 626 (2014).
8. A. Gutowska, Y. H. Bae, J. Feijen, and S. W. Kim, *J. Control. Release*, **22**, 95 (1992).
9. J. Chung, M. Yokoyama, M. Yamato, T. Aoyagi, Y. Sakurai, and T. Okano, *J. Control. Release*, **62**, 115 (1999).
10. M. Yamato, Y. Akiyama, J. Kobayashi, J. Yang, A. Kikuchi, and T. Okano, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 1123 (2007).
11. D. Schmaljohann, J. Oswald, B. Jørgensen, M. Nitschke, D. Beyerlein, and C. Werner, *Biomacromolecules*, **4**, 1733 (2003).
12. J. Yang and K. Bumsang, *Polym. Korea*, **37**, 262 (2013).
13. V. R. Patel and M. M. Amiji, *Pharm. Res.*, **13**, 588 (1996).
14. N. S. Satarkar, W. Zhang, R. E. Eitel, and J. Z. Hilt, *Lab Chip*, **9**, 1773 (2009).
15. E. A. Moschou, S. F. Peteu, L. G. Bachas, M. J. Madou, and S. Daunert, *Chem. Mater.*, **16**, 2499 (2004).
16. P. Banet, P. Griesmar, S. Serfaty, F. Vidal, V. Jaouen, and J.-Y. Le Huerou, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 14914 (2009).
17. K. Haraguchi, T. Takehisa, and S. Fan, *Macromolecules*, **35**, 10162 (2002).
18. M. Zhu, Y. Liu, B. Sun, W. Zhang, X. Liu, H. Yu, Y. Zhang, D. Kuckling, and H. J. P. Adler, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 1023 (2006).
19. H. Fan, L. Wang, K. Zhao, N. Li, Z. Shi, Z. Ge, and Z. Jin, *Biomacromolecules*, **11**, 2345 (2010).
20. M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang, and S. Nutt, *J. Mater. Chem.*, **19**, 7098 (2009).
21. S.-Z. Zu and B.-H. Han, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 13651 (2009).
22. X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen, and P. Lu, *Macromolecules*, **43**, 2357 (2010).
23. V. Alzari, D. Nuvoli, S. Scognamiglio, M. Piccinini, E. Gioffredi, G. Malucelli, S. Marceddu, M. Sechi, V. Sanna, and A. Mariani, *J. Mater. Chem.*, **21**, 8727 (2011).
24. P. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, and D. Trauth, *Science*, **265**, 1212 (1994).
25. M. Moniruzzaman and K. I. Winey, *Macromolecules*, **39**, 5194 (2006).
26. W. S. Hummers, Jr. and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
27. J. Yoon, S. Cai, Z. Suo, and R. C. Hayward, *Soft Matter*, **6**, 6004 (2010).