

## N-isopropylacrylamide에 기초한 공중합체의 합성과 팽윤 거동에 관한 연구

윤구식 · 배민애\*

화학·생명과학부 · \*울산공업고등학교

### <요 약>

열에 민감한 poly(N-isopropylacrylamide)[poly(NIPAAm)], poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylamide)[poly(NIPAAm-co-AAm)], poly(N-isopropylacrylamide-co-N,N-dimethylacrylamide)[poly(NIPAAm-co-DMAm)] 그리고 poly(N-isopropylacrylamide-co-N,N-diethylacrylamide) [poly(NIPAAm-co-DEAm)]을 가교제인 ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA)와 개시제인 N,N-azobisisobutyronitrile(AIBN)을 사용하여 라디칼 중합으로 합성하였다.

공중합체의 팽윤 거동을 고분자의 친수성 및 공단량체의 조성에 따라 조사하였다. 공단량체가 더욱 친수성인 AAm과 공중합되어 있는 poly(NIPAAm-co-AAm)은 poly(NIPAAm)보다 팽윤비와 LCST가 높았으며, 단량체의 함량이 증가함에 따라 팽윤비와 LCST는 더욱 높아졌다. 반면에 단량체가 가장 소수성인 DEAm과의 공중합체 poly(NIPAAm-co-DEAm)은 팽윤비와 LCST가 가장 낮았으며, 공중합체에서 단량체 DEAm의 함량이 증가함에 따라 팽윤비와 LCST는 더욱 낮아졌다.

공중합체의 팽윤비는 공단량체의 친수성 순서와 같은 poly(NIPAAm-co-AAm) > poly(NIPAAm-co-DMAm) > poly(NIPAAm-co-DEAm)의 순이었으며, LCST 또한 같은 순서로 관찰되었다.

## Study on the synthesis and swelling behavior of copolymers based on N-isopropylacrylamide

Koo-Sik Yoon · Min-Ae Bae\*

School of Chemistry and Biological Science  
University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

\*Dept. of Science, Ulsan Technical High School, Ulsan 680-013, Korea

### <Abstract>

Thermosensitive hydrogels of poly(N-isopropylacrylamide)[poly(NIPAAm)], poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylamide)[poly(NIPAAm-co-AAm)], poly(N-isopropylacrylamide-co-N,N-dimethylacrylamide)[poly(NIPAAm-co-DMAm)] and poly(N-isopropylacrylamide-co-N,N-diethylacrylamide)[poly(NIPAAm-co-DEAm)] were prepared by free radical copolymerization with ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA) as crosslinking agent.

The swelling behavior of hydrogels was investigated as a function of hydrophilicity and composition of copolymer. The swelling ratio and LCST of poly(NIPAAm-co-AAm) were much higher than that of poly(NIPAAm), and as the AAm content increased the swelling ratio and LCST were increased. On the other hand, in the poly(NIPAAm-co-DMAm) which was prepared from NIPAAm and hydrophobic comonomer, DEAm, the swelling ratio and LCST of copolymer were decreased with increasing of DEAm content.

The swelling ratio of these copolymers were poly(NIPAAm-co-AAm) > poly(NIPAAm-co-DMAm) > poly(NIPAAm-co-DEAm) in decreasing order. Also, the LCST was observed in same order.

## I. 서론

오래 전부터 중대한 질병이나 만성병의 치료는 대부분 환자에게 정제, 캡슐, 환약, 좌약 등을 포함한 다양한 약제투약방식을 사용하여 약물을 전달함으로써 수행되었다. 오늘날까지도 이들 재래식 약물전달시스템은 약물처방의 근간을 이루고 있다. 이러한 형태의 약물 전달시스템은 약물의 신속한 방출을 제공해 주는 것으로 알려져 있는데 치료에 효과적인 범위 내에 약물 농도를 지속시키기 위해서는 하루에도 몇 차례 이와 같은 형태의 약물 전달시스템을 취할 필요가 종종 있다.

바람직한 치료형태는 목표조직에서 일정한 약물농도를 가지게 하며 약물을 특정 조직에 국소화 시키는 것이다. 이것이 약물전달과 조절방출의 목적이며 이렇게 함으로써 약물이 특정조직에 오랫동안 또는 원하는 시간만큼 지속적으로 유지될 수가 있다.

최근 의료용 고분자 물질의 합성 및 응용에 관하여 많은 관심과 연구가 진행되고 있다. 특히 생체 적합성이 좋은 것으로 알려진 수화겔은 많은 물을 함유할 수 있기 때문에 연성 및 점탄성과 같은 물리적 성질이 좋아 생체 적합성 고분자 물질로 대두되고 있다. 또한, 고분자의 조성, 형태, 가교도 등을 변화시킴으로써 약물 투과도를 조절할 수 있기 때문에 약물의 조절방출시스템에서 약물 담체로써 수화겔은 그 중요성이 증가하고 있으며 현재 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>1-3</sup>

고분자 약물전달시스템이 1964년 Folkman과 Long<sup>4</sup>에 의해 처음으로 도입된 이후 약물 전달시스템에 관한 연구가 꽤 많이 수행되고 있다. 최근 약물조절방출 시스템 개발을 목적으로 고분자 자체가 주변의 물리화학적 또는 생리적 상태에 따라 물성이 변조하여 조절방출을 가능케 하는 기능성 고분자에 대한 연구가 활발하다.<sup>5</sup> 기능성 고분자를 활용할 경우

고분자의 약물 방출성을 pH<sup>6-9</sup>, 온도<sup>10-12</sup>, 이온강도<sup>13-14</sup> 및 생리적 물리적 변화<sup>15-16</sup> 등에 따라 능동적으로 조절할 수 있다.

Poly(NIPAAm)은 열민감성 고분자로 널리 알려져 있는데 열민감성 고분자의 경우에 alkyl side group에 기초한 열민감성 수화겔의 기본적인 팽윤 특성을 이해하는 것은 매우 중요하다.

Poly(NIPAAm)에 대해서는 Okano 등<sup>17</sup>이 N-isopropylacrylamide와 acrylamide의 공중합체에 대한 팽윤성을 온도변화에 따라 조사하였으며, Wang 등<sup>18</sup>은 음이온 단량체를 NIPAAm과 공중합시켜 공중합체의 팽윤 거동과 부피 전이 온도를 조사하였고, Yan Liu 등<sup>19</sup>은 산성 공단량체를 NIPAAm과 공중합시켜 이들의 팽윤 특성을 조사하였다. 또한 Tenhu 등<sup>20</sup>은 NIPAAm을 소수성으로 개질시켜 이들의 팽윤 특성을 조사하였으며, Grasshoff 등<sup>21</sup>에 의해 NIPAAm의 단일 중합체 및 acrylamide와의 공중합체의 팽윤 특성에 대한 연구가 보고되었다.

지금까지 Poly(NIPAAm)의 팽윤에 대한 대부분의 연구는 NIPAAm에 친수성 또는 소수성 공단량체를 공중합시켜 단지 이들의 팽윤 거동에 관한 특성을 조사하는 것이었다.

우리는 본 실험에서 팽윤 조절을 위하여 친수성이 서로 다른 공단량체 AAm, DMAm, DEAm을 사용하여 poly(NIPAAm), poly(NIPAAm-co-AAm), poly(NIPAAm-co-DMAm) 그리고 poly(NIPAAm-co-DEAm) 등 4 종류의 고분자 수화겔을 합성하여 수소 결합, 친수성-소수성 정도 및 고분자간의 상호 작용 등에 기인하는 겔의 팽윤 특성에 관하여 살펴보았으며, 어떤 온도에서 겔의 팽윤 변화를 일으키는 추진력에 대해 조사하였다.

## II. 실험

### II-1. 시약 및 기기

실험에 사용한 N-isopropylacrylamide(NIPAAm, Aldrich Chemical Company, Inc. USA)는 1급 시약을 n-헥산에서 재결정하여 냉동 건조 시킨 다음 사용하였으며, 개시제로 사용된 N,N-azobisisobutyronitrile(AIBN, Junsei Chemical Company, Inc.)은 메탄올에서 재결정하여 사용하였다. n-헥산은 서울 화성 공업사의 EP급을 금속 나트륨을 넣어 환류시켜 정제하여 사용하였으며, 다른 시약들은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

가고 중합체를 합성하기 위하여 항온기를 사용하였고, 합성된 중합체를 확인하기 위하여 Unicam사의 Mattson 5000 적외선 분광 광도계(FT-IR)를 사용하였다.

### II-2. 중합체의 합성

#### II-2-가. Poly(N-isopropylacrylamide)의 합성

100ml 둥근 바닥 플라스크에 NIPAAm 10.0g ( $8.84 \times 10^{-2}$ mol), EGDMA 0.17ml, AIBN 0.14g을 넣고 dimethylformamide(DMF) 10.0ml로 잘 녹인 후 30분 동안 건조 질소로 공기를 치환하여 플라스크 속의 산소를 제거하였다.

중합체를 합성하기 위하여 한 면은 유리로 다른 한 면은 테프론을 사용하여 틀(mold)을 만들었으며 1.5mm의 고무줄로 간격을 둔 틀 속으로 주사기로 혼합 용액을 주입한 다음  $65 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 반응시켰다. 미반응 물질을 제거하기 위하여 합성된 중합체를 아세톤으로 씻고 증류수에 행군 다음 증류수에서 1주일 동안 팽윤시켰으며  $60^\circ\text{C}$  진공 하에서 3일 동안 완전히 건조시켰다.

## II-2-나. 공중합체의 합성

NIPAAm을 주단량체로 하여 AAm을 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30%의 비율로 각각 첨가하여 poly(NIPAAm-co-AAm)을 합성하였다. 본 실험에서는 전체 단량체의 양을 10.0g으로 고정하였으며, 공급 조성비를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Feed compositions of poly(NIPAAm-co-AAm) hydrogel

Sample code	Feed				
	NIPAAm(g)	AAm (g)	AIBN (g)	EGDMA (ml)	DMF (ml)
AAm-0	10.0	0.0	0.14	0.17	10.0
AAm-5	9.5	0.5	0.14	0.16	10.0
AAm-10	9.0	1.0	0.13	0.17	10.0
AAm-15	8.5	1.5	0.14	0.16	10.0
AAm-20	8.0	2.0	0.13	0.17	10.0
AAm-25	7.5	2.5	0.13	0.17	10.0
AAm-30	7.0	3.0	0.14	0.16	10.0

\* EGDMA was 2 mol% of the total monomer.

AAm-X means poly(N-isopropylacrylaide-co-acrylamide) containing X wt% of acrylamide.

Table 1에서와 같이 각각 다른 단량체 조성의 NIPAAm과 AAm을 DMF에 용해시키고 AIBN을 첨가하여 DMF에 완전히 용해시킨 후 일정량의 EGDMA를 첨가하고 질소를 통과시켜 용존 산소를 제거하였으며, poly(NIPAAm)과 같은 방법으로 poly(NIPAAm-co-AAm)을 합성하였다.

또한, NIPAAm을 주단량체로 하여 DMAm과 DEAm도 AAm과 같은 비율로 중합하였다.

## II-3. 팽윤도 측정

팽윤 실험을 하기 전에 건조 중합체 무게를 측정하기 위하여 각 시료들을  $60^\circ\text{C}$  진공 하에서 하루 동안 충분히 건조시켰다. 공중합체 수화겔을 증류수에 담근 후 향량이 될 때의 무게를 이용하여 평형 팽윤비를 구하였다. 용매가 최대 흡수될 때까지 충분히 방치한 다음 시료를 꺼내어 표면의 수분을 깨끗한 흡수지로 제거한 후 신속히 무게를 측정하였다. 예정된 온도 간격으로 팽윤도를 측정하였으며, 일정 온도에서 평형 상태에 도달한 시료들

은 다른 온도에서 같은 방법으로 무게를 측정하여 온도 변화가 팽윤비에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 이때 시료를 각각 5개씩 사용하여 측정하였으며, 팽윤비(swelling ratio)는 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{팽윤비}(\%) = \frac{\text{팽윤 중합체의 무게} (W_s) - \text{건조 중합체의 무게} (W_d)}{\text{건조 중합체의 무게} (W_d)} \times 100$$

### III. 결과 및 고찰

#### III-1. 공중합체의 확인

NIPAAm과 친수성이 서로 다른 공단량체 AAm, DMAm 그리고 DEAm에 가교제 EGDMA를 사용하여 poly(NIPAAm), poly(NIPAAm-co-AAm), poly(NIPAAm-co-DMAm), poly(NIPAAm-co-DEAm)을 제조하고, 이들 공중합체의 합성을 적외선 스펙트럼으로 확인하였다.

단량체 N-isopropylacrylamide에 나타난  $1,670\text{cm}^{-1}$ 의  $\nu_{C=O}$  피이크,  $1,620\text{cm}^{-1}$ 의  $\nu_{C=C}$  피이크 그리고  $1,560\text{cm}^{-1}$ 의  $\nu_{C-NH}$  피이크 중에서  $1,620\text{cm}^{-1}$ 의  $\nu_{C=C}$  피이크가 공중합체에서는 사라지는 것으로 보아 가교공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

#### III-2. 공중합체의 팽윤 거동

##### III-2-가. Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylamide)의 팽윤 거동

Poly(NIPAAm)은  $31^\circ\text{C}$ 와  $35^\circ\text{C}$  사이에서 LCST를 나타내는데 낮은 온도에서는 팽윤이 일어나고 높은 온도에서는 수축하는 온도에 민감한 물질로 이는 물분자와 NIPAAm의 N-H 또는 C=O 사이의 수소결합의 파괴에 기인한다. LCST보다 낮은 온도에서는 친수성 N-H, C=O와 물 사이에 강한 수소 결합이 형성되어 겔은 팽윤되지만 LCST보다 높은 온도에서는 수소 결합이 약화되고 소수성 상호 작용이 강화되어 겔 밖으로 물이 방출되게 된다.

한편 공중합체의 팽윤비, 투광도 및 상전이 온도는 고분자의 친수성, 가교제의 성질과 함량 및 공단량체의 조성 등에 따라 달라진다. 공단량체의 조성이 각각 다른 poly(NIPAAm-co-AAm) 수화겔의 팽윤/수축비의 온도 의존성이 Figure 1에 나타나 있다.

저온에서는 공중합 수화겔이 팽윤된 상태로 평형을 유지하고 있다가 온도를 상승시키면 공중합 수화겔이 수축하여 팽윤비는 감소하게 된다. 온도가 상승하면 수화겔의 주변에 있던 물분자들이 탈수되면서 수화겔의 소수성 결합이 강화되어 겔은 수축하게 된다. 친수성 단량체인 AAm이 공중합되어 있을 경우 이 친수성 공단량체가 공중합 수화겔의 소수성 결합을 약화시키기 때문에 온도의 상승에 따른 물분자의 탈수화가 지연된다. 친수성 공단량체인 AAm의 함량이 증가할수록 일정한 온도에서 수화겔의 수축은 지연되며 팽윤비는 커지게 된다.

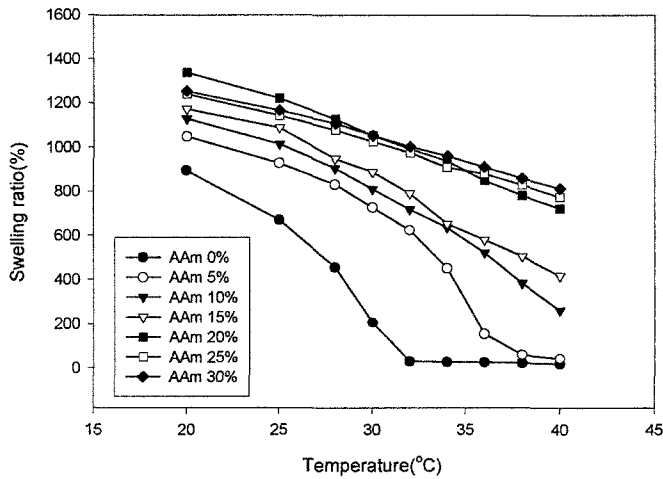


Figure 1. Temperature dependent equilibrium swelling ratio of poly(NIPAAm-co-AAm) series.

NIPAAm 겔에서 고분자 구조의 친수성 기(-NHCO-)는 상전이 온도보다 낮은 온도에서 주위의 물과 분자내 수소 결합을 형성하는데 여기서 NIPAAm 겔 내부로 침투한 물은 낮은 온도 조건 하에서 속박된 상태로 있게 된다. 온도가 높아지면 물분자는 엔탈피가 증가하고, NIPAAm 겔에서 이소프로필기의 소수성이 강화되어 겔 내부 물분자를 속박된 상태에서 자유로운 상태로 변화시키며 겔 바깥으로 물분자를 방출하게 된다. 이러한 현상은 상전이 온도에서 겔의 팽윤비를 빠르게 감소시키는 원인이 된다.

Figure 1에 나타난 결과는 또한 AAm의 함량이 더 많을수록, 겔의 친수성 능력이 더 클수록, 물과 겔의 친화력이 더 강할수록 겔의 팽윤비가 더 높아지는 것을 보여주고 있다. 이는 AAm이 친수성이 강한 단량체로서 NIPAAm과 공중합되어 있을 경우 수소 결합을 할 수 있는 능력이 증대되기 때문이다. 이와 같은 결과는 친수성 공단량체와 공중합되어 있는 공중합체에서 공단량체의 함량이 높아질수록 팽윤비가 높아진다는 Hoffman<sup>22</sup>의 연구 결과와도 잘 일치한다.

온도에 대한 팽윤비 곡선은 중합체 겔에서 AAm의 함량이 증가함에 따라 완만해지는데 이는 AAm과의 공중합으로 겔 내에서 열에 민감한 NIPAAm의 양이 상대적으로 감소하여 온도에 대한 민감도가 떨어지기 때문이다. 이러한 결과는 온도가 증가하여도 겔이 쉽게 수축되지 않는다는 것을 의미한다.

친수성 공단량체인 AAm의 함량이 높아질수록 수화겔의 상전이 온도는 높아지지만 AAm의 함량이 15% 이상일 경우에는 Figure 1에서 보는 바와 같이 뚜렷한 상전이 현상을 관찰할 수가 없었다. AAm과의 공중합체는 다른 공중합체들보다 공단량체 비율에 따른 상전이 온도의 변화가 크게 나타났는데 이는 AAm의 친수성이 다른 공단량체들의 친수성보다 강해 AAm의 함량이 증가할수록 겔 내 수소 결합이 강화되어 물의 탈수가 지연되기 때문이라고 생각된다.

### III-2-나. Poly(N-isopropylacrylamide-co-dimethylacrylamide)의 팽윤 거동

Figure 2에 poly(NIPAAm-co-DMAm)의 팽윤 거동이 온도의 함수로 나타나 있다.

AAm과의 공중합체인 poly(NIPAAm-co-AAm)과는 달리 DMAm과 공중합된 poly(NIPAAm-co-DMAm)은 LCST보다 낮은 온도에서 poly(NIPAAm)보다 오히려 팽윤비가 더 낮았다. 이는 DMAm의 친수성이 NIPAAm의 친수성보다 약해 LCST 이하의 낮은 온도에서 poly(NIPAAm-co-DMAm)의 수소 결합 능력이 약화되었기 때문이다. 즉, AAm의 아미드기의 수소가 메틸기로 치환됨에 따라 물과의 수소 결합을 할 수 있는 비율이 감소하여 겔 내의 함유율이 감소하였다. 반면에 LCST보다 높은 온도에서는 DMAm의 함량이 증가함에 따라 겔의 팽윤비는 높아졌다. 이것은 DMAm의 함량이 증가함에 따라 공중합체 내의 NIPAAm의 양이 줄어 isopropyl group이 감소하였으며 이로 인해 소수성 결합력이 감소되어 함유율이 증가되었다.

DMAm의 함량이 증가할수록 수화겔은 온도에 대한 팽윤의 민감도가 떨어지고 LCST가 더 높은 온도로 이동함을 관찰할 수 있었다. 이는 DMAm과의 공중합으로 열에 민감한 NIPAAm의 성분이 상대적으로 감소하기 때문에 온도의 민감도가 떨어지며, 공단량체 DMAm이 온도 상승으로 인한 소수성 결합을 약화시켜 물분자의 탈수를 지연시키기 때문에 LCST가 더 높아졌다.

공단량체로 AAm을 사용한 poly(NIPAAm-co-AAm)보다 DMAm을 사용하여 합성한 공중합체 poly(NIPAAm-co-DMAm)에서 팽윤비와 LCST가 더 낮게 나타났는데 이것은 DMAm의 소수성이 AAm보다 상대적으로 크게 나타났고 또한 수소결합주개인 N-H의 H가 메틸기로 치환되었기 때문에 수소 결합 능력이 낮아졌기 때문이라고 생각된다.

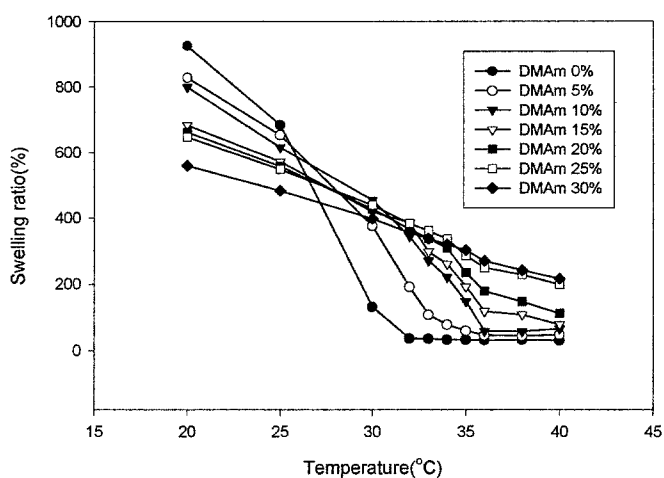


Figure 2. Temperature dependent equilibrium swelling ratio of poly(NIPAAm-co-DMAm) series.

### III-2-다. Poly(N-isopropylacrylamide-co-diethylacrylamide)의 팽윤 거동

겔을 팽윤시키는 1차적인 요소는 NIPAAm의 amide기와 물분자와의 광범위한 수소 결합 네트워크이다. LCST보다 낮은 온도에서 겔은 팽윤되고 물분자가 겔 속으로 침투하게 된다. 물

분자는 친수성 고분자 사슬에 흡착되거나 수소결합으로 서로서로 연결되어 친수성 고분자 매트릭스에 포획된다. 그러므로 고분자 매트릭스에 포획된 물분자는 어떤 조건의 변화로 겔 바깥으로 쉽게 위치를 이동시킬 수 있다.

물분자가 겔 속으로 침투하는 것은 삼투압 때문인데 외부 물의 삼투압이 겔의 삼투압보다 더 크면 겔은 팽윤되고 겔의 삼투압이 외부 물의 삼투압보다 더 커지면 겔은 수축하게 된다. 물분자는 겔 수축시 고분자 매트릭스 밖으로 압착되어 방출되는데 물분자의 열적 활동도에 의존적이다.

Figure 3에 poly(NIPAAm-co-DEAm)의 팽윤 거동이 온도의 함수로 나타나 있다. 공단량체 DEAm의 함량이 증가함에 따라 LCST보다 낮은 온도에서 겔의 팽윤비는 낮아지며, LCST 또한 낮은 온도로 이동하는 것을 관찰할 수 있었다. LCST보다 낮은 온도에서는 물분자가 겔 속으로 침투하게 되고 침투한 물분자가 친수성 고분자 사슬에 흡착되거나 수소결합으로 서로서로 연결되어 친수성 고분자 매트릭스에 포획되어 겔은 팽윤이 일어나게 된다. DEAm은 AAm에 비해 수소 결합 능력이 현저히 떨어지기 때문에 poly(NIPAAm-co-DEAm)의 팽윤비는 poly(NIPAAm-co-AAm)의 팽윤비보다 훨씬 낮게 나타난다. 즉, AAm의 아미드기의 수소가 에틸기로 치환됨에 따라 소수성이 증가하여 겔 내의 함수율이 감소하였다.

Poly(NIPAAm)에 비해 DEAm과의 공중합체인 poly(NIPAAm-co-DEAm)의 팽윤비가 더 낮으며 DEAm의 함량이 증가함에 따라 팽윤비가 감소하였고 LCST도 낮아졌는데 이것도 NIPAAm에 비해 상대적으로 낮은 DEAm의 수소 결합 능력 때문이다. DEAm은 수소결합을 할 수 있는 능력이 약하기 때문에 공중합체 내 DEAm의 함량이 증가할수록 물분자의 탈수가 더욱 용이해지고 결과적으로 LCST가 더 낮아지게 된다.

겔의 팽윤에 대한 온도 민감도도 DEAm의 함량이 증가할수록 떨어졌는데 이것은 DEAm의 함량이 증가할수록 겔 내에 존재하는 열민감성 NIPAAm의 양이 감소하기 때문이다.

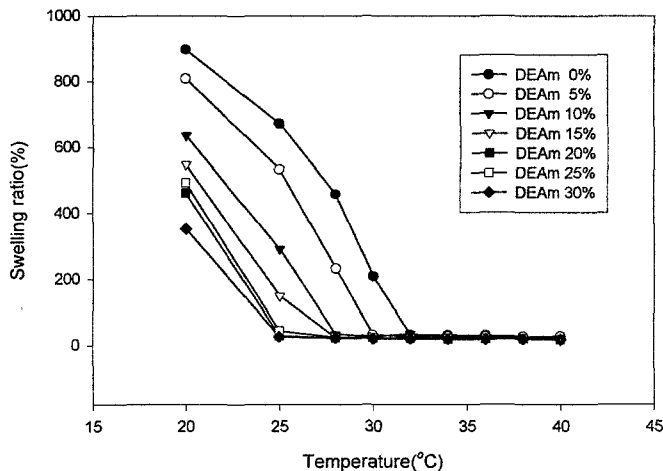


Figure 3. Temperature dependent equilibrium swelling ratio of poly(NIPAAm-co-DEAm) series.

공단량체의 종류 및 함량에 따른 공중합체의 팽윤 특성을 관찰하기 위하여 Figure 4~6에 공단량체의 종류 및 함량에 따른 공중합 수화겔의 팽윤비를 나타내었다. 친수성 단량체와 공중합되어 있는 경우 친수성이 가장 강한 AAm과 공중합되어 있는 poly(NIPAAm-co-



AAm)의 팽윤비가 가장 높게 나타났다. 이것은 AAm이 친수성이 강하여 NIPAAm과 공중합되어 있는 경우 공중합체내 수소 결합 능력이 증대되기 때문이다. 단량체의 친수성의 정도는 AAm > DMAm > DEAm의 순서인데 이들 단량체와 공중합되어 있는 공중합체의 팽윤비도 poly(NIPAAm-co-AAm) > poly(NIPAAm-co-DMAm) > poly(NIPAAm-co-DEAm)의 순으로 관찰되었다. DEAm과의 공중합체인 poly(NIPAAm-co-DEAm)이 가장 낮은 팽윤비를 나타내었는데 이것은 상대적으로 가장 강한 DEAm의 소수성 때문이다.

공중합체의 친수성이 강할수록 겔의 팽윤이 용이하며 높은 팽윤비를 가진다는 것을 확인할 수 있었다.

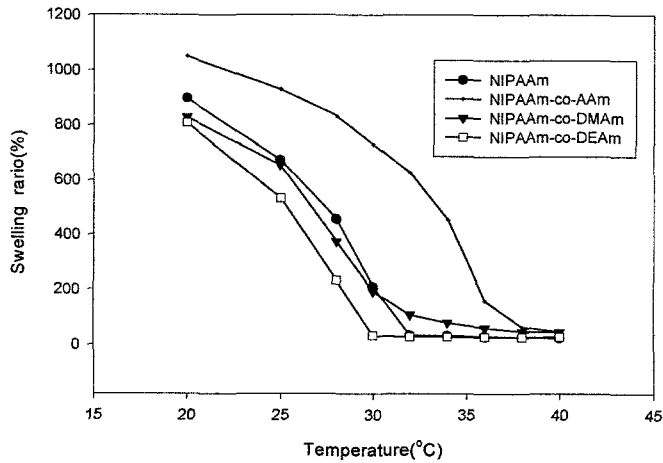


Figure 4. Swelling ratio of poly(NIPAAm) copolymer containing 5% of comonomer.

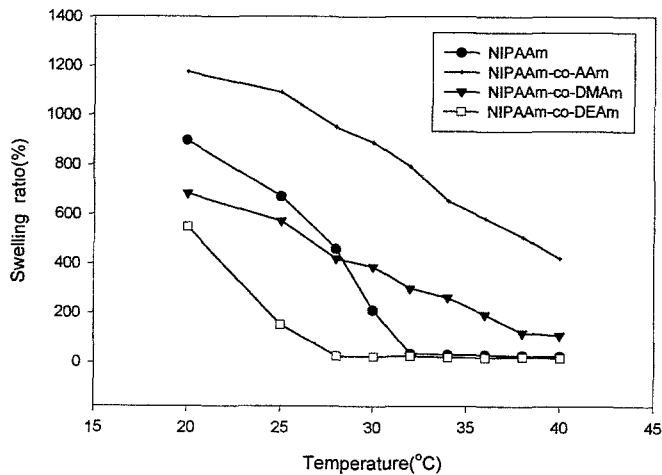


Figure 5. Swelling ratio of poly(NIPAAm) copolymer containing 15% of comonomer.

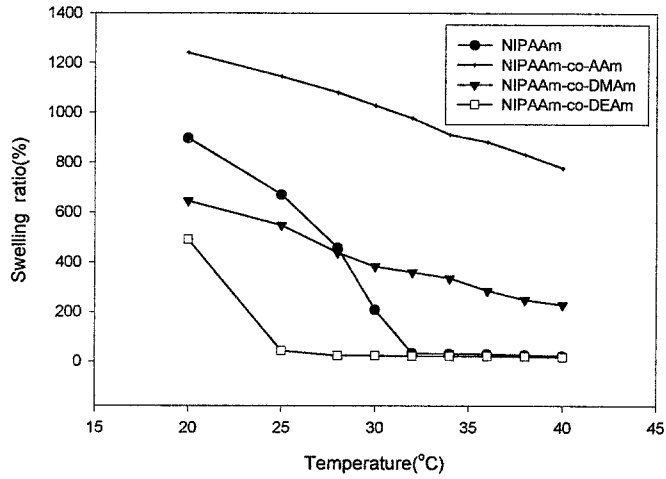


Figure 6. Swelling ratio of poly(NIPAAm) copolymer containing 25% of comonomer.

### III-3. 상전이 특성

팽윤비 변화로 측정된 공중합체들의 LCST를 Figure 7에 나타내었다.

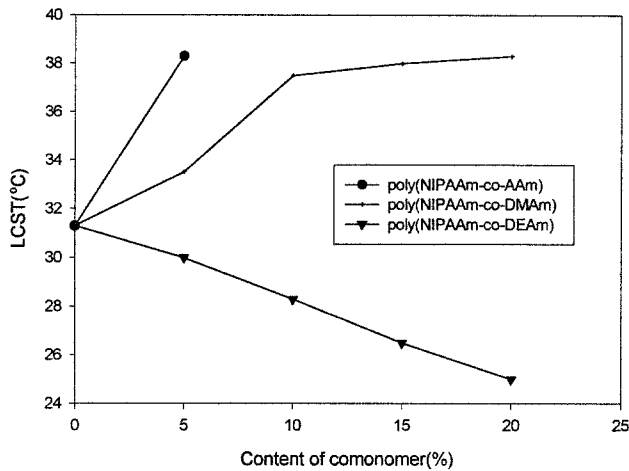


Figure 7. The change of LCST as a function of comonomer content.

Poly(NIPAAm)의 부피 수축과 상분리가 상전이라 일컬어지는 이유는 부피가 수축하고 겔이 불투명해질 때 흡열반응( $H > 0$ ) 즉, 에너지 소비를 동반하기 때문이다. Poly(NIPAAm) 또는 이의 공중합체에서 그들 각각의 상전이 온도를 기준으로 온도를 올리거나 내릴 때 수화겔이 수축하거나 팽윤되는 상전이 현상을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 현상은 겔 내부의 친수성과 소수성 등으로 설명될 수 있다. 일반적으로 온도 민감성 수화겔이 LCST보

다 낮은 온도에서는 친수성을 갖는 상태가 되어 팽윤되고, 그 보다 높은 온도에서는 수소 결합력이 약해져 소수성 역할이 증대되어 물이 고분자 사슬 밖으로 빠져나와 수축하게 된다.

NIPAAm에 acrylamide 공단량체를 첨가한 공중합체 수화겔의 경우 LCST가 바뀌어 지는 현상이 관찰되었다. 공단량체가 더욱 친수성을 띠는 경우, 수화겔의 상전이 온도는 poly(NIPAAm)의 상전이 온도보다 더욱 높아지는 것을 poly(NIPAAm-co-AAm)에서 관찰할 수 있었다. 이는 친수성 공단량체가 공중합체의 소수성 결합을 약화시켜 온도 상승에 따른 물분자의 탈수화를 지연시키기 때문이다.

일반적으로 공중합체를 구성하는 공단량체가 친수성일 경우에는 상전이 온도가 높아지지만, 공단량체가 소수성일 경우에는 상전이 온도가 낮아지는 것으로 알려져 있다.<sup>23</sup> 그러나 N,N-dimethylacrylamide나 N,N-diethylacrylamide와 공중합시킨 poly(NIPAAm-co-DMAm)과 poly(NIPAAm-co-DEAm)에서는 공단량체가 비록 친수성이었지만 오히려 poly(NIPAAm)에 서보다 LCST가 더 낮아졌다. 이것은 비록 이들 공단량체가 친수성이라 하지만 NIPAAm 보다 친수성이 약해 이들과 공중합된 수화겔은 NIPAAm의 조성이 상대적으로 적어 공중합체 전체의 친수성이 약해져서 오히려 LCST가 감소하는 것으로 생각된다. 즉 methyl, ethyl과 같은 alkyl group들과 isopropyl group 사이의 치환 효과 때문에 발생하는 현상이라고 사료된다. DMAm과의 공중합체 poly(NIPAAm-co-DMAm)은 아미드기의 수소 대신 메틸기가 치환됨에 따라 소수성이 증대되어 물의 함량이 감소하여 LCST의 저하를 가져왔고, DEAm과의 공중합체 poly(NIPAAm-co-DEAm)은 아미드기의 수소 대신 에틸기가 치환되어 수소 결합의 수가 감소하였으며 소수성이 더욱 더 증대되어 LCST가 가장 크게 감소하였다.

#### IV. 결론

Poly(N-isopropylacrylamide)[poly(NIPAAm)]에 기초한 공중합체를 NIPAAm에 친수성 공단량체 acrylamide(AAm), N,N-dimethylacrylamide(DMAm), N,N-diethylacrylamide(DEAm)를 공중합시켜 라디칼 중합으로 합성하였다.

합성된 poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylamide)[poly(NIPAAm-co-AAm)], poly(N-isopropyl- acrylamide-co-N,N-dimethylacrylamide)[poly(NIPAAm-co-DMAm)] 그리고 poly(N-isopropyl- acrylamide-co-N,N-diethylacrylamide)[poly(NIPAAm-co-DEAm)]의 팽윤 특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Poly(NIPAAm)에 기초한 공중합체들은 모두 열에 민감하였는데 LCST이하의 낮은 온도에서는 공중합 수화겔이 팽윤 상태로 평형을 유지하였으며, 온도가 높아짐에 따라 겔은 수축하여 팽윤비는 감소하였다.
2. 친수성 단량체와 공중합 되어 있는 경우 가장 친수성인 AAm과 공중합되어 있는 poly(NIPAAm-co-AAm)의 팽윤비가 가장 높았고, 단량체의 함량이 증가함에 따라 팽윤비 및 상전이 온도는 높아졌다.
3. 단량체의 친수성 정도는 AAm > DMAm > DEAm 순인데 공중합체의 팽윤비도

poly(NIPAAm-co-AAm) > poly(NIPAAm-co-DMAm) > poly(NIPAAm-co-DEAm)  
의 순으로 관찰되었다.

4. 공중합체의 LCST는 poly(NIPAAm-co-AAm) > poly(NIPAAm-co-DMAm) > poly(NIPAAm-co-DEAm)의 순이었다.

## V. 참고문헌

1. N. Ohnishi, T. Yokoyama, T. Umeda, Y. Kiyahara, Kuroda T, Kita Y. and Kuroda K, Chem. Pharm. Bull., 34, 2999 (1986).
2. T. Nakajima, Y. Takashima, K. I. Iida, H. Mitsuta and M. Koishi, Chem. Pharm. Bull., 35(3), 1201 (1987).
3. T. Nakajima, Y. Takashima, K. I. Iida, H. Mitsuta and M. Koishi, Chem. Pharm. Bull., 35(10), 4249 (1987).
4. E. H. Schacht, Plenum Press, New York, 259 (1984).
5. S. W. Kim, Plenum publishing corporation, 143 (1985).
6. T. Tanaka, D. Fillmore, S.-T. Sun, I. Nishio, G. Swislow and A. Shah, Phys. Rev. Lett., 45, 1636 (1980).
7. G. W. Albin, T. A. Horbett, S. R. Miller and N. L. Ricker, J. Controlled Release, 6, 267 (1987).
8. F. Alhaique, M. Marchetti, F. M. Riccieri and E. Santucci, J. Pharmacol., 33, 413 (1981).
9. H. Feil, Y. H. Bae, J. Feijen and S. W. Kim, Macromolecules, 25, 5528-5530 (1992).
10. T. Tanaka, Sci. Am., 249(1), 124 (1981).
11. S. Beltran, J. P. Baker, H. H. Blanch and J. M. Prausnitz, Macromolecules, 24, 549 (1991).
12. Y. H. Bae, T. Okano and S. W. Kim, J. Polym. Sci.,(B) : Polym. Phys., 28, 923 (1990).
13. I. Ohmine and T. Tanaka, J. Chem. Phys., 77, 11 (1982).
14. A. K. Banga and Y. W. Chien, J. Controlled Release, 7, 1 (1988).
15. S. R. Eisenberg and A. J. Grodzinsky, J. Membr. Sci., 19, 173 (1984).
16. L. Sprincl, J. Vacik and J. Kopeck, J. Biomed. Mater. Res., 7, 123 (1973).
17. T. Okano and Y. Sakurai, J. Phys. Chem. 97, 737 (1993).
18. Changhua Wang and Neixiao Cao, Polym. Int., 41 (4) (1996).
19. Yan Liu and Jose L. Velada, Polymer, 38 (23) (1997).
20. Hekki Tenhu and Janne Virtanem, Langmuir, 15, 4259 (1999).
21. J. M. Grasshoff and C. K. Chiklis, J. Polym. Sci., Part A-2, 8, 1617 (1970).
22. A. S. Hoffman and T. G. Park, J. Appl. Polym. Sci., 46, 659-671 (1992).
23. F. Herman, Y. H. Bae and S. W. Kim, Macromolecules, 26, 2496 (1993).