

## PNIPAAM-PMMA Random Copolymer의 온도에 따른 단량체 반응성비 측정 및 활성화에너지와의 관계

이창배, 조창기

한양대학교 섬유공학과

### 1. 서론

한 종류의 반복단위로 구성된 단일중합체에 비해 두 종류 이상의 반복단위를 갖는 공중합체는 반복단위의 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 갖는다. 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 공중합반응식을 얻을 수 있으며, 이를 변형하여 반응성비를 구할 수 있다. 얻어진 반응성비로부터 전환율에 따른 공중합물의 순간 조성 및 누적평균조성을 예측할 수 있으며 이를 이용하면 더욱더 편리하게 얻고자 하는 공중합물의 조성을 조절할 수 있다. 또한 Arrhenius식으로부터 반응온도에 따른 단량체 반응성비, 성장활성화에너지차와의 관계를 파악할 수 있다.

한편, 자극감응 특성을 나타내는 고분자물질에는 *N*-isopropylacrylamide(NIPAAM)계 고분자를 주성분으로 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.<sup>1,2</sup> 이러한 고분자물질의 상전이온도의 범위와 팽윤/수축비의 정도는 고분자물질과 이를 둘러싸고 있는 용매와의 소수성/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.

본 연구에서는 아직까지 보고되지 않은 NIPAAM과 methacrylate계의 공중합을 통하여 단량체 반응성비<sup>3,4,5</sup>를 조사함으로써, 어느 정도 공중합물의 조성비가 조절된 공중합체를 얻고자 하였다. 얻어진 단량체반응성비로부터 전환율에 따른 공중합물

의 순간조성 및 누적평균조성을 예측하였으며, 반응온도에 따른 성장활성화에너지 차와의 관계로부터 온도가 반응성에 미치는 영향을 고려할 수 있었다. 차후의 연구로서 NIPAAM 단량체를 포함하는 자극감응형 양친매성(amphiphilic) 그래프트 공중합체를 합성하고 얻어진 공중합물의 유용한 특성을 연구하고자 한다. 이러한 분자구조는 자극 감응형 수화겔의 개념을 계면활성 micelle에 도입한 새로운 개념의 것으로 학문적으로나 공업적으로 아주 흥미있는 결과가 예상된다.<sup>6,7,8,9</sup>

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

NIPAAM(Aldrich chemical)은 n-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 냉장고에 보관하면서 사용하였다. 이외에도 AIBN(Junsei chemical)은 메탄올에서 재결정하여 냉장고에 보관하고 사용하였다.

### 2.2. 공중합물의 합성

공중합비를 알아보기 위한 NIPAAM과 MMA의 공중합은 1,4-dioxane을 용매로 사용하고 개시제로 AIBN을 사용해 각각 50°C, 60°C, 70°C에서 실험을 하였다. (온도오차:±1°C) 일정량의 NIPAAM과 MMA, 그리고 용매와 개시제를 중합관에 넣고 freeze-thaw방법(4회)으로 중합관 내부 반응물의 용존산소를 제거하였다. 중합하기 전에 중합관을 sealding한 다음 water bath에서 중합을 하였다.

사용된 단량체의 total initial monomer concentration은 2.078mol/l를 유지했으며, 저수율(10%이하)을 얻기 위해서 당량에 따라 각각 다른 시간으로 중합을 하였다.

얻어진 반응물은 diethyl ether에서 침전을 잡아 고분자를 분리했으며, 미반응 단량체를 제거하기 위해 재침전을 잡았으며, 60°C진공오븐에서 24시간동안 건조하였다.

### 2.3. 분석

공중합물의 전환율은 중량분석(gravimetric technique)으로 계산하였다.

또한 PNIPAAM-PMMA 공중합물의 조성을 확인하기 위하여 300 MHz의 <sup>1</sup>H-NMR(Varian Co.)을 사용해 공중합물들을 각각 2 wt%씩 CDCl<sub>3</sub>에 용해하여 측정하였다. NIPAAM의 특성 peak인 -NH-CH- 은 3.95ppm~4.08ppm에서 나타나고, 또한

MMA의  $-OCH_3$  peak는 3.50~3.80ppm에 나타나므로 이 두 peak의 적분비로써 공중합물내의 NIPAAM과 MMA의 조성을 계산하였다(Fig 1).

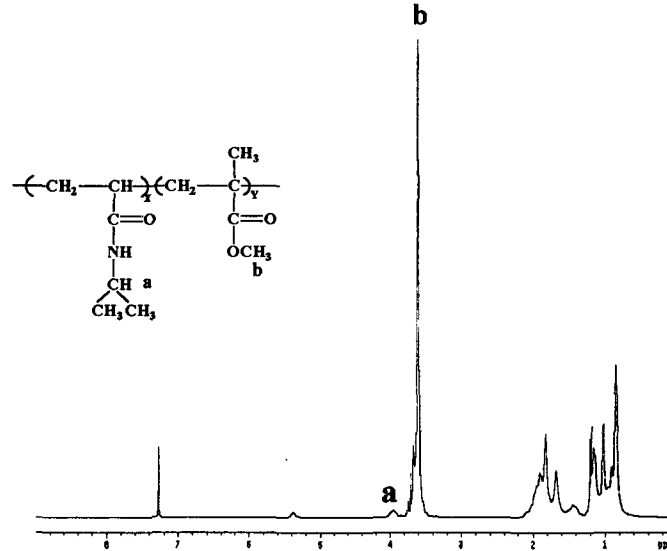


Fig 1. 300MHz  $^1\text{H}$ -NMR spectra of PNIPAAM-PMMA random copolymer in  $\text{CDCl}_3$ .

### 3. 결과 및 고찰

자유 라디칼 개시제인 AIBN을 사용하여 1,4-Dioxane 용매하에서 *N*-isopropylacrylamide(NIPAAM)와 methyl methacrylate(MMA)를 공중합하였다. 온도에 따른 NIPAAM과 MMA의 반응성비를 알아보기 위해 각각 50°C, 60°C, 70°C에서 중합하여 전환율이 10wt.%내에서 반응을 정지시켰다. 단량체 반응성비는 Finemann-Ross법과 Kelen-Tüdös법으로 구하였으며, 그 값은 Finemann-Ross법으로 계산한 경우, 50°C에서는  $r_1=0.259$ ,  $r_2=2.782$ , 60°C에서는  $r_1=0.271$ ,  $r_2=2.819$ , 70°C에서는  $r_1=0.286$ ,  $r_2=2.915$ 로 나타났다. 또한, Kelen-Tüdös법으로 계산한 경우에는, 50°C에서는  $r_1=0.291$ ,  $r_2=2.933$ , 60°C에서는  $r_1=0.303$ ,  $r_2=2.970$ , 70°C에서는  $r_1=0.325$ ,  $r_2=3.100$ 로 각각 나타났다. 결론적으로 반응온도가 높아질수록 단일중합체로의 반응성이 커짐을 알 수 있었다. 또한 반응온도와 반응성비와의 관계로부터 활성화에너지의 차를 구할 수 있었으며, 그 결과 반응성비는 온도의 의존성이 있는 것으로 나타났다.

Table 1. Conditions<sup>a</sup> 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

<sup>a</sup> Initiator: 2mg of AIBN was added to each sample mixture.

Table 2. Monomer reactivity ratio on the copolymerization of NIPAAM( $r_1$ ) and MMA( $r_2$ ).

	50°C	60°C	70°C
Finemann-Ross	$r_1=0.259$	$r_1=0.271$	$r_1=0.286$
	$r_2=2.782$	$r_2=2.819$	$r_2=2.915$
Kelen-Tüdös	$r_1=0.291$	$r_1=0.303$	$r_1=0.325$
	$r_2=2.933$	$r_2=2.970$	$r_2=3.100$

#### 4. 참고 문헌

1. M. Heskins, J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A2**, 1441 (1968).
2. S. Fujishige, K. Kubota, I. Ando, *J. phy. chem.*, **93**, 3311 (1989).
3. G. Chen, S. Allan, Hoffman, *Macromol.. Chem. phys.*, **196**, 1251 (1995).
4. H. J. Yang, C. A. Cole, Nobuo, *J. Polymer. Sci. part A. Polymer chemistry*, **28**, 219 (1990).
5. S. Pavneet, L. Charles, McCormick, *Polymer Engineering and Science*, **34**, 1419 (1994).
6. 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).
7. P. K. Gupta, *J. pharmpl. Sci.*, **79**, 949 (1990).
8. M. Malmsten and B. Lindman, *Macromolecules*, **25**, 5440 (1992).
9. K. Kataoka, G. S. Kwon, M. Yokoyama, T. Okano, and Y. Sakurai, *J. Controlled Release*, **24**, 119 (1993).