

ARGET ATRP를 이용한 양친성 삼블록 공중합체의 합성 및 광가교된 안정한 마이셀의 제조

김진숙, 전현정, 김중현*, 육지호
인하대학교 섬유공학과, *연세대학교 화학공학과

Synthesis of Amphiphilic Triblock Copolymers by ARGET ATRP and Preparation of Their Photo-crosslinked Micelles

Jin Sook Kim, Hyun Jeong Jeon, Jung-Hyun Kim* and Ji Ho Youk

Dept. of Textile Engineering, Inha University, Incheon, Korea

* Dept. of Chemical Engineering Yonsei University, Seoul, Korea

1. 서 론

현재까지 안정한 마이셀에 대한 연구는 주로 이블록 공중합체의 셀 영역의 가교를 통한 방법으로 이루어 졌는데 이는 중간층의 가교가 가능한 삼블록 공중합체의 합성의 어려움 때문에 삼블록 공중합체 마이셀의 중간층 가교가 마이셀의 안정화에 있어서 더욱 유용한 방법이다. 본 연구에서는 먼저 친수성인 poly(ethylene oxide) (PEO)의 말단 개질을 통하여 고분자 개시제를 합성하고 activators regenerated by electron transfer (ARGET) atom transfer radical polymerization (ATRP)를 이용하여 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)와 methyl methacrylate (MMA)의 연속 중합을 행하였다. 이후 HEMA 단위에 광가교성 물질인 cinnamoyl기를 붙여서 광가교가 가능한 삼블록 공중합체를 합성하고 이를 이용하여 광가교 된 안정한 마이셀을 제조하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

Polyethylene glycolmonomethyl ether (PEGME, $M_n=5000$, Fluka), ethyl 2-bromoisobutyrate (Aldrich), copper(II) bromide (CuBr, Acros, 98%), N,N,N',N',N'' -pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA, Acros, 99+%), cinnamoyl chloride (Aldrich), tin(II) 2-ethylhexanoate (Sn(EH)₂, Aldrich) 는 별도의 정제 없이 사용하였다. HEMA (Acros)와 MMA (Aldrich)는 CaH₂상에서 건조 후 감압 증류하여 사용하였다.

2.2. 공중합체의 합성 및 분석

PEGME의 말단을 개질하여 고분자 개시제를 만든 후, CuBr₂과 PMDETA를 촉매로, Sn(EH)₂를 환원제로 사용하여 중합온도 80℃에서 HEMA를 중합 후 연속적으로 MMA를 첨가하여 90℃에서 one step으로 삼블록 공중합체를 중합하였다. 이후 HEMA 단위에 광가교성 물질인 cinnamoyl기를 붙여서 광가교가 가능한 삼블록 공중합체를 합성하였다. 공중합체의 조성은 ¹H-NMR (400MHz, Varian)로 결정하였으며, 분자량과 분자량 분포는 GPC (Young Lin SP930D, RI detector (RI 750F))로 결정하였다.

2.3. 안정한 마이셀의 제조 및 분석

광가교가 가능한 삼블록 공중합체 (PEO-PCEMA-PMMA)를 아세톤에 녹인 후, 이 용액을 증류수에 넣어서 다양한 농도의 삼블록 공중합체 수용액을 준비하였다. 60℃에서 아세톤을 증발시킨 후 마이셀이 형성될 때까지 하루 동안 상온에서 방치하였다. 마이셀 형성 임계농도 (CMC)는 Fluorescence

spectroscopy (RF-5031PC)로 그 크기와 안정화 정도는 dynamic light scattering (DLS)와 TEM (Philips200)으로 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

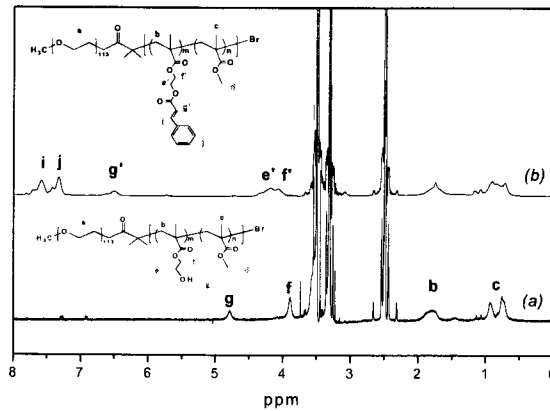


Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) PEO-PHEMA-PMMA and (b) PEO-PCEMA-PMMA.

그림 1의 (a)는 PEO-PHEMA-PMMA, (b)는 PEO-PCEMA-PMMA의 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과이다. Cinnamoyl기의 피크 (i, j)가 잘 나타난 것으로 합성이 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있다. 그림 2(a)는 광가교 시킨 PEO-PCEMA-PMMA 마이셀의 TEM 분석 결과이다. 광가교된 PEO-PCEMA-PMMA 마이셀을 THF에 녹여서 그 안정성을 평가하였는데 마이셀이 THF에 용해되지 않고 구조가 유지되는 것을 보아 매우 안정한 마이셀이 형성되었음을 알 수 있었다 (그림 2(b)).

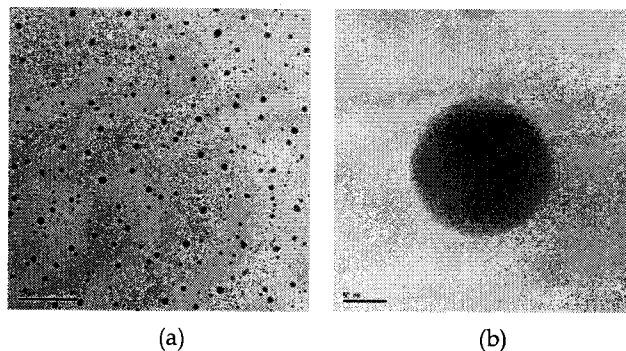


Figure 2. TEM images of (a) PEO-PCEMA-PMMA micelles and (b) a photo-crosslinked PEO-PCEMA-PMMA micelle after being dissolved in THF.

4. 참고문헌

1. Weaver et al., *Macromolecules*, 37, 2395-2403(2004)
2. Jiang et al., *Macromolecules*, 40, 790-792(2007)