

Poly(*N*-isopropylacrylamide) 마이크로겔의 합성과 특성 분석

할명조, 배꽃하얀, 김영호
 송실대학교 유기신소재·파이버 공학과

Synthesis and Characterization of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgels

Myong Jo Ham, Ggot Hayan Bae, and Young Ho Kim

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

1. 서론

Poly(*N*-isopropyl acrylamide) (PNIPAAm)는 열감응성 고분자로 잘 알려져 있으며, 사람의 체온과 비슷한 온도에서 lower critical solution temperature (LCST)를 나타내기 때문에 약물전달 시스템에 많이 응용되고, 센서, 인공 근육 등의 분야에도 그 응용 가능성이 연구되고 있다. 최근에는 PNIPAAm 수화겔의 크기가 마이크로 이하인 마이크로겔을 합성하여 열뿐만 아니라 pH 또는 습도, 전기 등 두가지 이상의 자극에 응답하는 이중 자극 감응형 수화겔에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[1]. NIPAAm과 아크릴산을 공중합시켜 온도와 pH에 동시에 감응하는 고분자 수화겔을 제조할 수 있으며, 전기전도성이 우수한 polypyrrole과 PNIPAAm을 이용하여 열응답성과 전기전도성을 동시에 나타내는 지능형 고분자 마이크로겔 입자를 합성한 연구도 있다[2,3]. PNIPAAm 마이크로겔은 표면적이 매우 크다는 것과 팽윤 또는 수축 평형에 도달하는데 걸리는 시간이 1초 이하라는 장점이 있으며, 일반적인 고분자 수화겔과 마찬가지로 LCST 부근에서 팽윤-수축 거동을 한다[4].

한편, 고분자나 입자가 규칙적인 배열을 하고 그 주기적인 구조가 마이크로 이하의 길이를 가지면 빛의 회절에 의해 구조색(structural color)이 나타날 수 있는데, 많은 연구자들이 이러한 구조색을 이용하기 위하여 노력하여 왔다. 본 연구에서는 여러 가지 입자 크기를 갖는 PNIPAAm 마이크로겔을 합성하고, 이를 이용하여 구조색을 구현하고자 하였다. 이를 위하여 PNIPAAm 중합시 가교제의 농도를 조절하여 다양한 크기의 마이크로겔의 합성하였으며, 이들 합성된 마이크로겔의 특성에 대해 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시약

NIPAAm (95%, TCI)은 40°C의 *n*-hexane에 녹인 다음 0°C에서 재결정화한 후 여과하여 사용하였으며, *N,N'*-methylenebis(acrylamide) (MBA, Aldrich) 및 그 밖의 시약들은 1급 이상의 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2. PNIPAAm 마이크로겔의 합성

NIPAAm과 MBA를 증류수에 넣고 70 °C에서 5시간 동안 격렬히 교반하면서 반응시키고, 원심분리기로 침전시킨 후 증류수로 수세하여 생성물을 얻었다.

2.3. 분석

Perkin-Elmer DSC 7을 이용하여 승온 및 강온 속도 10°C/min으로 DSC 분석하였으며, 입자 크기 및 분포는 Zetasizer 3000SHA (Malvern Co.)를 사용하여 측정하였다. 또한 Jeol사의 JSM-6360A를 이

용하여 SEM 이미지를 얻었다.

3. 실험결과 및 고찰

구조색을 구현시킬 때 가장 중요한 것은 입자의 크기와 균일성이다. 입자의 크기가 작고 균일하지 않으면 빛의 산란이 규칙적이지 않기 때문에 색이 나타나지 않는다. 본 연구에서는 마이크로톤 이하의 크기를 가지면서 그 크기가 균일한 PNIPAAm 마이크로젤을 합성하기 위해 MBA 농도를 변화시켜 가교도를 달리한 여러 가지 입자 크기의 마이크로젤을 합성하였다.

본 연구에서 합성한 PNIPAAm 마이크로젤을 DSC를 이용하여 승온 및 강온하면서 측정하여 LCST 상전이가 일어나는 온도 및 이때의 열량 변화를 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 승온시 각 시료에서 LCST에 해당하는 흡열 피크가 30 °C에서 나타났는데, 이 흡열피크는 가교도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 강온시의 발열피크는 이력(hysteresis)에 의해 승온시의 흡열피크 온도보다 약 5 °C 정도 낮게 나타났다. 흡열량과 발열량은 가교도가 증가할수록 감소하였다.

Fig. 2는 물에 분산된 PNIPAAm 마이크로젤 입자의 직경이 분산 용액의 온도에 따라 어떻게 변하는가를 나타낸 것이다. 가교도가 1% 또는 2%인 경우 LCST 이하에서는 평균 직경이 1200 nm를, 가교도가 3%인 마이크로젤은 평균 700 nm 크기의 직경을 나타내었지만, LCST 이상에서는 약 400 nm로 감소하였고 전체적으로 가교도가 증가할수록 그 크기가 감소하는 경향을 나타내었다. 25 °C와 35 °C에서의 직경을 이용하여 부피비로 마이크로젤의 팽윤비를 계산한 결과, 가교도가 1%인 경우의 팽윤비가 약 20.9로 가장 컸으며, 가교도가 증가할수록 팽윤비가 감소하는 경향을 나타내었다.

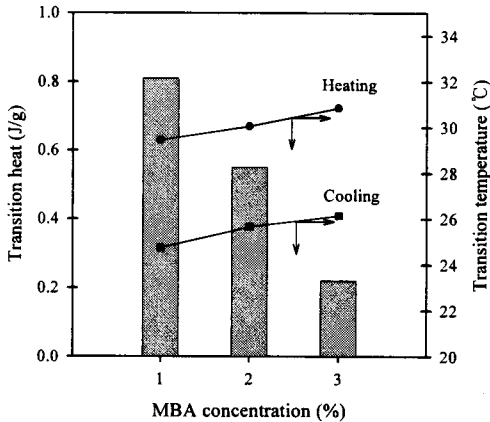


Fig. 1. Transition heat and transition temperature (LCST) of PNIPAAm microgels.

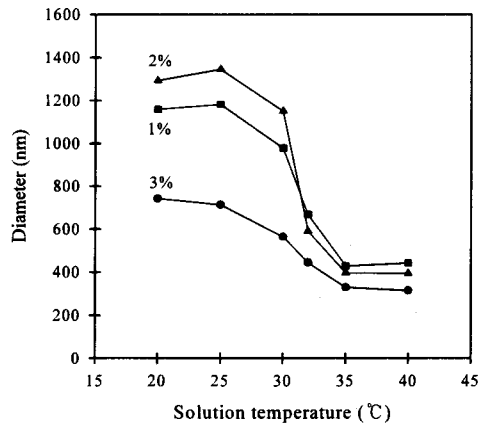


Fig. 2. Changes in particle size of PNIPAAm microgel with solution temperature.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부/한국과학재단 우수연구센터육성사업의 지원으로 수행되었음 (R11-2005-062).

4. 참고문헌

1. I. Berndt, J. S. Pedersen, and W. Richtering, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 9372.
2. J. D. Debord and L. A. Lyon, *Langmuir*, 2003, **19**, 7662.
3. C. L. Lin and W. Y. Chiu, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.*, **44**, 2006, 1648.
4. T. L. Lowe, M. Benhaddou, and H. Tenhu, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys.*, 1998, **36**, 2141.