

체적상전이 고분자 겔에 관한 연구

김정곤 · 박찬영 · 민성기

부경대학교 고분자공학과, 부산 608-739

(1996년 2월 17일 받음, 1996년 5월 18일 최종수정본 받음)

The Study on Volumetric Transition Polymer Gel

Jeong-Kon, Kim · Chan-Young, Park · Seong-Kee, Min

Dept. of Polymer Engineering, PUKYONG National University, Pusan 608-739

(Received 1 February 1996, in final form 18 May 1996)

Abstract

N-substituted acrylamide hydrogel is reported to have the feature of being transparent and sensitive enough to response to a temperature stimulus below the temperature of phase transition. Especially at the near of 35°C it becomes shrunk and opaque very quickly. It has also the characteristic of reversing swelling and shrinking. The experiment showed that it is possible to produce a functional gel of super water absorption with the process of free radical polymerizing PVA(polyvinylalcohol) and PAA_m(polyacrylamide), and cross-linking. The ratio of shrinking and swelling caused by copolymerization rises from 10% to 80% at the each temperature of 20°C, 30°C, 40°C, respectively. Phase transition temperature of this gel by copolymerization is 50°C while that of ordinary N-substituted acrylamides is between 32~35°C. This temperature reaches the rearing limit of animals and plants so that volumetric transition polymer gel can be utilized in varying fields such as agriculture/gardening which are water-using fields, on-off switch sensing temperature and volumetric variation, processing of liquid wastes and civil engineering works, architecture and electronics. We have no doubt that this material will be the high-functional resin in the hi-tech age of the near future.

I. 서 론

물의 흡수로 인한 체적팽창은 전분을 위시하여 단백질계의 천연고분자와 PVA, PEO 등 합성고분자가 많으며 이들 가운데 acylamide계 화합물은 지력증강제와 colloid 응집제로 이용되고 있다. 이들의 가교물은 고흡수성polymer로서 수백배의 높은 흡수성으로 인해 상전이gel이 되므로 그 이용도는 넓은 분야에 걸쳐 사용 가능성을 나타내게 되었다.^[1, 2, 3] Acryl계는 monomer취급에 주의를 요하게 되지만 흡수성이 크고 gel의 강도가 커서 여러 형태로 성형가능하며, 강도와 취급면에서도 우수하여 comonomer의 도입과 가수분해로 인한 ion화 gel 또는 중화시켜 non-ion의 gel등 기능성gel으로서 각광받는 소재로 대두되고 있다.^[4, 5, 6] 특히 1985년 이후 열에 의한 수축-팽창 현상을 나타내는 N-치환acrylamide (N-isopropyl acrylamide)계 hydrogel은 열감응성을 나타내므로 자극반응성재료라고 할 수 있어 intelligent material에 속한다고 볼 수 있다.^[3, 4] 고흡수성polymer가 제품화하여 종이 기저귀로서 시장판매에 성공한 이래, 위생napkin, 농·원예용 보수제, 토목, 식품 및 의료분야 등에 그 응용면과 사용이 날로 증가가고 있는 실정이다.^[1, 6, 7] 1990년에 와서는 고흡수성polymer의 maker와 user의 왕성한 연구개발이 진행되고 있으며 특히, mechanochemical materials, electronics materials, 의료기재, 토목·건축재료, 충격흡수제, 공기조습제 등에 새로운 기능재료로서 활용도가 클것을 감안하여 현재 특허출현이 많은 경향에 있다.^[8, 9, 10, 11] 본 연구에서는 첫째, 상변이 가능한 기능polymer로서 치환변화에 따른 가역적 분자집합으로 체적상변이가 생겨 화학energy가 역학energy로 변하게 되고 on-off switch 효능과 chemical valve 및 반응제어막 등은 이중polymer간 수소결합 형성에 의해 생긴 협동형상의 작동원리라고 할 수 있다. 이것은 polymer 자체가 친수성이어야 하고 polymer chain은 수중에 확산, 용해되지 않고 가교불용화하며 삼차원망목구조가 되어야만 한다고 알려져 있기 때문에 가교화를 시도했다.^[10, 11]

둘째, 보수성이 있어야 하는데, 이는 polymer가 수분을 흡수하여 흡수gel로 되어 표면에 수막을 형성시키기도 한다.^[8] Polymer gel 그 자체는 -OH, -NH₂, -COOH 등과 물이 결합한 결합수(bound water)가 되어 내한성을 갖게 되고 자유수와 평형을 유지한다. 천연의 agar-agar와 gelatine등의 polymer gel은 polymer network 구조에 다량의 수분을 포함하여 물의 유동성을 억제하나 결합수만을 남게 할 정도로 탈수전환 시키면 원래의 texture를 잃게 되고 원상태로 되돌아 가지 않는 것이 보통이나^[5, 6] polymer의 전해질인 gel의 전기전도성은 polymer농도와 수분함량에 따라 변화하므로^[11, 12] 전해질 gel에 대한 성상을 검토했다.

셋째, 온도에 의한 열팽창을 들 수 있는데, 수분함량과 온도에 따른 팽창에서 저온에서

는 근소한 차가 있으나 수분함량이 많은 (77%이상) 조건 0°C와 -10°C 정도에서는 불연속적인 팽창이 있다는 것이 알려져 있다.^[5, 11] 이는 결합수분과 부착수분과의 수분결합에 의한 전환이라 할 수 있으며, -20°C 이하에서는 전환하지 않는 물이 존재한다고 알려져 있다.^[6, 11] 이는 결합수분과 부착수분과의 수분결합에 의한 전환이라 할 수 있으며, -20°C 이하에서는 전환하지 않는 물이 존재한다고 알려져 있다.^[5, 6, 7, 11] N-치환 아크릴계의 열감응성을 고려하여 용해성과 온도에 민감한 수지의 terpolymer로 공중합하여 고흡수 체적팽창성을 가지고 높은 체적 상전이온도를 가지는 gel에 관하여 연구하였다.

II. 실험

<시 약>

모노머인 N-isopropylacrylamide(NIPAA_m)는 Kohjin사의 1급시약을 톨루엔/n-헥산포액에서 재결정하였고, Acrylic acid는 톨루엔 Janssen chinicu사의 1급시약을 감압정제한 다음 사용했으며, 개시제인 potassium persulfate(PPS) 및 ammonium persulfate(APS)는 Junsei사의 1급시약을 사용하였다. 그리고 가교제인 methylene-bis-acrylamide(MBAA_m)은 Kohjin사의 96%를 사용하였고, 중간 촉진제인 tetraethylmethylene diamine(TEMED)는 Aldrich사의 1급시약을 사용하였다. Polyvinylalchol(PVA) Junsei사의 중합도 1500을 사용했고, 계면활성제인 Sodium dodecylbenzenesulfonate(SDBS)는 Aldrich사 시약 순도 99%를 사용하였다.

• PNIPAA_m 제조

먼저 NIPAA_m의 free radical 중합은 장치로 두 장의 glass판을 1mm간격으로 sealing하고, micropipet로서 NIPAA_m를 5.0g, MBAA_m 0.25g(50ml의 증류수에 녹인 것), APS 30mg을 녹인 용액을 가하고, accelerator(TEMED)30ml를 가하여 충분히 혼합시켜 pre-gel 용액을 만들고 이를 유리판 사이에 주입중화하고 난 시켰다. gel이 생성되기 전까지 냉수중에 보관했다가 N₂환경속에서 30°C로 항온시키면서 SDBS농도를 변화시키면서 gel을 생성시켰다. 반응시간은 5hrs으로 하였고, 미반응 물을 제거하기 위해 증류수로 세척하고 다시 건조시켰다.

농도를 1.5mM, 3.0mM, 5.0mM로 하여 냉장고에 저온 보관시켜, 각 농도에 대한 gel물성을 30~50°C간에 대한 phase transition temp.를 조사하였다.

• PAA_m제조

Polyacrylate의 hydrogel을 얻는 경로는 일반적으로 Fig. 1과 같고 생성된 hydrogel은 소입자gel의 집합체로 얻어진다. 안정화 시켜둔 AA_m를 140℃에서 증류시켜 회수 사용하였고, 개시제로서는 potassium persulfate를 사용하였으며 NaHSO₄를 중합촉진제로 사용하였다. 음이온 계면활성제로서 sodium alkylaryl-polyethersulfonate와 polyoxyethylene sorbitanalkylester를 사용하여 50~75℃ 사이에서 모노머를 서서히 첨가하면서 1 hr간 유화 중합시켰고 40% NaOH로 검화시킨후 pH 6~7로 다음 MBAA_m로서 가교 시켰다. 이를 glass plate 상에서 film으로 하여 60℃에서 건조시킨후 powder상으로 얻었다.

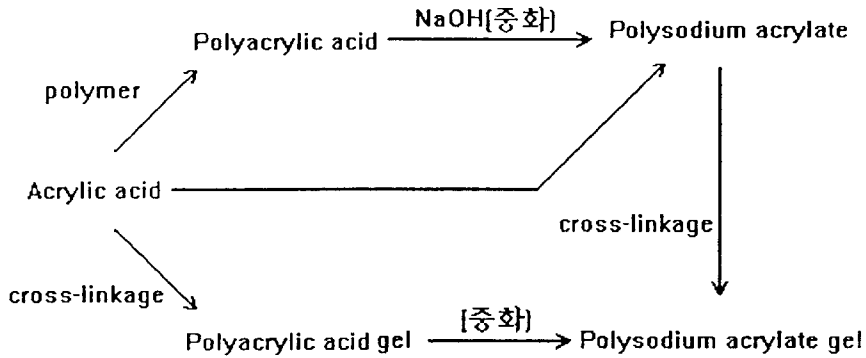


Fig. 1 The process of polyacrylate gel

• PNIPAA_m-PVA-PAA_m(PPPA_m)제조

먼저 PVA용액에 redox initiator인 potassium persulfate와 ferrous ion을 첨가하고 25℃서 반응됨으로, 여기에 PNIPAA_m-PAA_m(PPA_m) copolymer를 첨가하여 교반, grafting시키고 24hrs정치후 생성된 terpolymer를 glass plate상에서 film으로 하고 60℃에서 건조시켜 사용하였다.

• 수화겔의 팽윤특성 측정

위에서 제조한 고분자겔의 팽윤은 겔이 등방성이라는 가정하에서 고분자 겔의 팽윤비 V/V₀를 다음 방정식에 의하여 계산하였다.

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{d}{d_0}\right)^3$$

여기에서 V와 V₀는 팽윤후 및 팽윤 실험 초기의 부피를 나타내며, d와 d₀는 그것의 직경을 각각 나타낸다.

팽윤시료는 온도조절이 가능한 정밀 항온조에서 주위의 용액과 충분히 평형에 도달 시킨후 광학현미경을 통해서 그 팽윤 직경을 측정하였다. 시료의 팽윤부피는 윗식에 의해서 계산된다.

III. 결과 및 고찰

PNIPAA_m겔의 계면활성제(SDBS)농도에 대한 상전이온도를 Fig. 2와 같이 얻어졌다. 겔의 팽윤비는 온도가 증가할수록 감소하였고, 계면활성제의 농도가 증가할수록 겔의 팽윤비 또한 증가하였다. 이는 중성인 PNIPAA_m겔이 이온을 띄는 계면활성제와 소수적 상호작용으로 이온을 띄어 고분자전해질 겔이 되기 때문이다.^[11] 음이온 계면활성제의 양이 증가할수록 겔이 이온을 많이 띄게 되고 여기서 이 겔내의 삼투압이 증가하기 때문에 팽윤비가 증가했다고 본다. 또 겔내의 이온양이 증가할 수록 상전이온도가 증가했다고 본다.^[11] PPPA_m terpolymer겔의 계면활성제(SDBS)농도에 대한 상전이 온도관계는 Fig. 3와 같다.

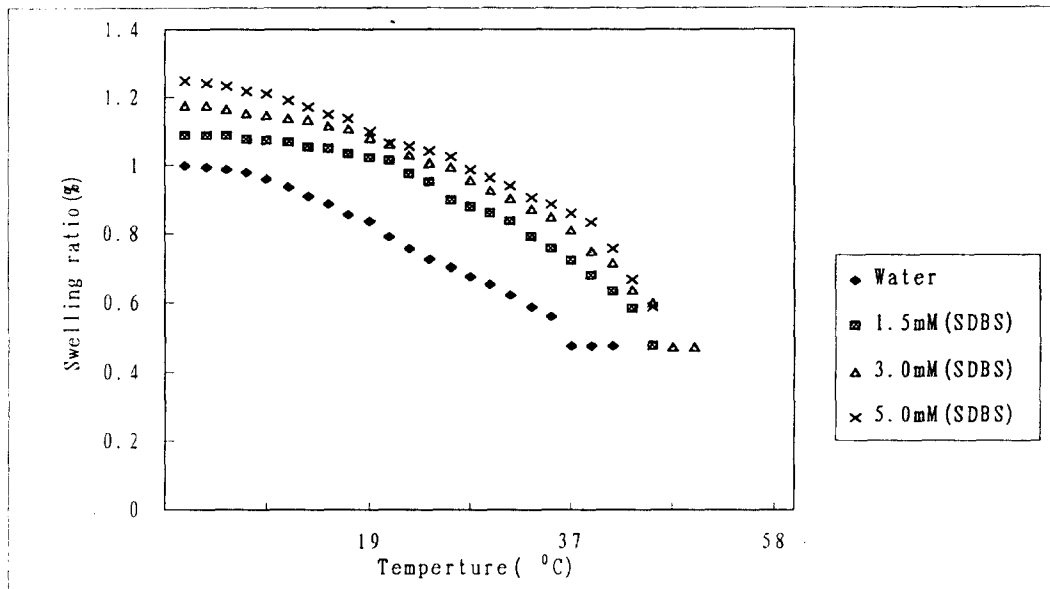


Fig. 2 The variation of swelling ratio of PPPAm terpolymer gel temperature with SDBS concentration.

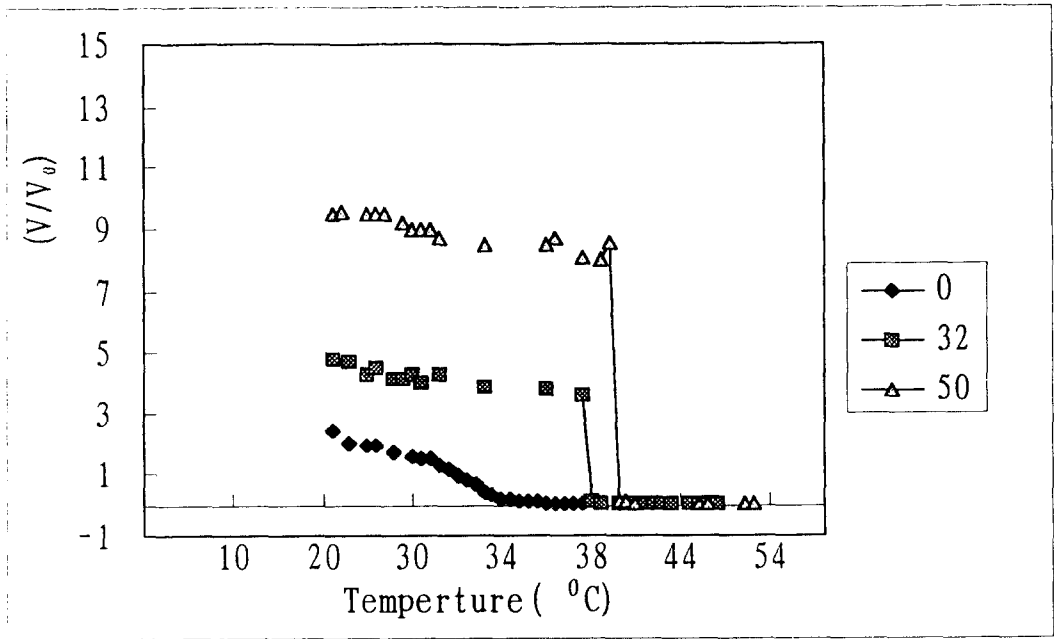


Fig. 3 The variation of gel volume vs. temperature in water

계면활성제 농도가 증가할수록 팽윤비가 증가하고 상전이 온도 또한 증가하였다. 상전이 온도는 50°C 정도였으며, 이는 N-치환acrylamide의 상전이 온도가 32~35°C에 비해 높은 온도로 이동 되었다. 팽윤비는 20°C, 30°C, 40°C에서 10~80%로 증가하였다. PPPA_m terpolymer겔의 팽윤 특성은 액체수중에 10~50개의 물분자가 동시에 협동적으로 거동을 일으키게 하는 cluster로 작용하여 polymer chain 속과 보수된 물은 빠져 나오기 곤란하게 되어 swelling능이 크다고 본다.^[11] Terpolymer의 구조는 Fig. 4와 같을 것이라 생각되나 PVA에서 unit의 수화수를 8개로 보면 77%의 함유율에 상당하고 gel중의 물에 대한 함유율은 기질간분자의 일차수화수로 구분(compartmentization)되어 있을 것이라 본다.^[13] 또한 비ion성 친수성 관능기인 -OH기에 의해서 흡수 및 보수력을 조절하는 외에 sodium acrylate 부분이 팽윤시 연신되어 의사결정 영역이 생기고 분자간 가교점이 생겨 삼차원 망목구조의 흡수 gel이 된다. PVA분자는 상호연결되어 가교점을 형성하는데 분자간수소 결합 영역이 발달되어 가교점이 형성되고 ethylene bond 에서 -O-, -S-, -N< 등의 ion성 이종원소 때문에 분자회전의 자유성이 커서 넓은 공간 형성이 되고 많은 물 속 cluster를 구속시켜 흡수할 것이고 유리된 물은 계외로 배출된다고 본다.^[13] 온도 감응성에 대해 우수하다고 알려진 N-치환acrylamide계를 공중합·가교 시켰으므로 보수능과 온도에 대한 팽장이 커서 온도에 민감한 보수력을 유지 시켰다. Terpolymer를 형성시켰으나 일부는

IPN(interpenetrating polymer network)로 혼합되어 있을것이라 생각되나^[11, 12, 13] 이를 분류, 제거하기 곤란하여 물성에 대한 오차로 감안될 것이다. 그러나 blend가 아닌 copolymer, network 구조를 얻기 위해서 충분히 반응 시켜 시료로 하였다.

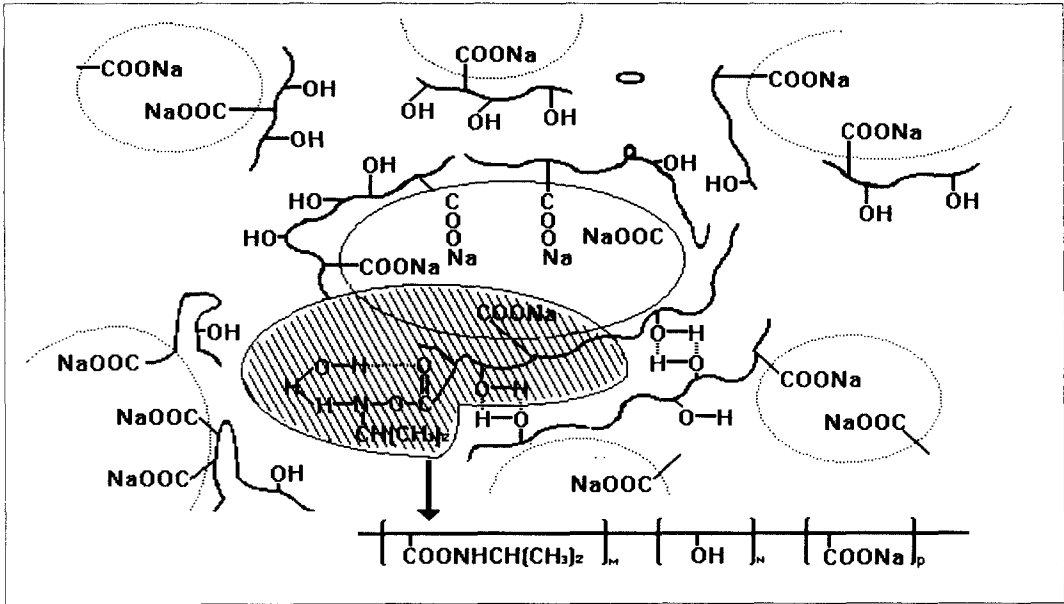


Fig. 4 Model diagram of PNIPAAm-PVA-PAAm terpolymer

IV. 결 론

중성인 PNIPAA_m겔에 소량의 이온성 계면활성제를 첨가시킴으로서 팽윤비가 증가하고 상전이 온도가 증가 하였다. 이것은 겔내에 계면활성제 이온이 고분자와 소수적 상호작용으로 결합하여 전해질 고분자 겔이 되기 때문이라고 해석하였다.

PNIPAA_m, PAA_m 및 PVA으로 이루어진 terpolymer겔은 계면활성제 농도를 증가할수록 팽윤비와 상전이 온도가 증가했으며, N-치환acrylamide의 상전이 온도가 32~35°C에 비해 PPPAA_m terpolymer의 상전이는 50°C정도로 증가했으며 팽윤비는 20~40°C에서 10~80%정도 증가하였다.

고흡수성 hydrogel은 종이 기저귀, 유수 분리포 등을 비롯하여 polymer maker 만이 아니고 전기, 자동차, 사무기, 의약, 화장품, 농·원예, 토목·건축 등 넓은 분야에 폭 넓게

개발 이용되고 있으며, 특히 물을 필요로 하는 모든 분야와 고분자의 상변화에 의한 on-off switch, 분리막, 광응답재료 등 intelligent material로 개척 되어가고 있어 흥미있는 연구 대상이다. 그러나 흡수성능이 커야 하고 gel의 강도도 커야하며 여러가지 형태로 성형가능해야 하고, comonomer 도입으로 기능성을 향상시킬수 있게 해야 하며, 가수분해 ion화 gel, 비이온성 gel 등 여러종류의 hydrogel이 연구되고 있으며, 비교적 열감응성이 우수한 N-치환-acrylamide와 PAA_m-PVA의 온도및 흡수능에 대한 연구보고이나, 지속적인 효과를 얻기 위한 조건에 대해서는 더 많은 시간과 계속적인 연구가 필요할 것이라고 믿는다.

참 고 문 헌

1. 丸山脩二 : DAS の 家庭衛生紙 への 應用, 大板 Marketing Center (1967)
2. D. Eisenberg, W. Kauzman "The Structure and Properties of Water" Oxford Univ. (1969)
3. 鈴木周一, 相澤益男, 高橋正昭, 高分子, 20, 674 (1971)
4. K.Nakanishi, K.Iraki, S.Okazaki, H.Touhara, J.Chem. Phys., 18, 47 (1984)
5. Y.Hirokawa, T.Tanaka, J. Chem.Phys. 81, 6379 (1984)
6. K.Ishihara, M.kobayashi, N.Ishimaru, I.Shinohara, Polym. J. 16, 625 (1984)
7. P.L.Privalou, Annu. Rev. Biophys. Chem., 18, 47 (1989)
8. Y.H.Bae, T.Okano, S.W.Kim, J.Polym.Sci., Polym. Phys. ED., 28, 923 (1990)
9. R. Kishi, M.Hasebe, M.Hara, Y.Osada, Polymers for Advanced Techn., 1, 19 (1990)
10. 水溶性 高分子, 化學工業社, (1987)
11. 高分子 物理・相轉移 タ" イナミクス 土井正男, 小貫明著(1992)
12. 特許(日本) : 濕度センサ 昭59-94055 (1984)
13. 高分子と水 : 共立出版社, 高分子學會編 (1995)