

고분자전해질과 pH/온도감응성 고분자 사이의 복합체 형성에 관한 연구

俞美卿 · 成堉吉*

동국대학교 이과대학 화학과
(1997. 12. 26 접수)

Formation of Complex Between Polyelectrolytes and pH/Temperature Sensitive Copolymers

Mi Kyong Yoo and Yong Kiel Sung*

Department of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea
(Received December 26, 1997)

요 약. 고분자전해질 복합체 형성이 poly(N-isopropyl acrylamide)(PNIPAAm) 공중합체의 저임계 용해온도(lower critical solution temperature, LCST)에 미치는 영향을 조사하기 위하여 N-isopropyl acrylamide (NIPAAm)와 acrylic acid(AAc)를 선택하여 온도 감응성과 pH 감응성을 동시에 지니는 pH/온도감응성 고분자를 합성하였다. 합성된 고분자들을 FT-IR과 적정실험을 통해 확인하였다. 고분자전해질로서 poly(allylamine) (PAA)과 poly(L-lysine)(PLL)을 사용하여 pH 2로부터 12에 이르는 넓은 범위의 pH 영역에서 고분자전해질 복합체 형성이 pH/온도감응성 고분자의 LCST에 미치는 영향을 조사하였다. 수용액상에서 poly(NIPAAm-co-AAc)중 PNIPAAm의 LCST는 cloud-point 측정 방법으로 결정하였다. 또한 역적정 실험을 통해 공중합체 중의 AAc 함량을 결정하고 AAc의 이온화 정도가 LCST에 미치는 영향을 조사하였다. 수용액상에서 poly(NIPAAm-co-AAc) 중 PNIPAAm의 LCST는 pH, 고분자전해질의 존재 유무, AAc의 함량, 그리고 고분자 사슬에 존재하는 전하밀도 등에 큰 영향을 받았다. 고분자전해질 복합체는 PAA의 pK_a와 PAA 또는 PLL의 pK_a 사이인 중성영역에서 형성됐으며 PNIPAAm의 LCST에 미치는 PLL의 영향은 PAA에 비해 크게 나타났다.

ABSTRACT. Random copolymers of N-isopropyl acrylamide (NIPAAm) and acrylic acid (AAc) which exhibit temperature- and pH-responsive behavior were synthesized by free-radical polymerization. The copolymers were characterized by means of FT-IR spectrometry and titration. The influence of polyelectrolyte on the lower critical solution temperature (LCST) of pH/temperature-sensitive polymers was investigated in the pH range of 2-12. The LCSTs of PNIPAAm/water in poly(NIPAAm-co-AAc) were determined by cloud-point measurements. A polyelectrolyte complex was prepared by mixing poly(NIPAAm-co-AAc) with poly(allylamine) (PAA) or poly(L-lysine) (PLL) solutions as anionic and cationic polyelectrolytes, respectively. Back titration was performed to determine the content of AAc and to study the effect of comonomer ionization on the LCST. The LCSTs of PNIPAAm/water in the copolymers were strongly affected by pH, presence of polyelectrolyte, AAc content, and charge density on the polymer. The polyelectrolyte complexes were formed at neutral condition. The influence of more hydrophobic PLL as polyelectrolyte on the cloud-point of PNIPAAm/water in the copolymer was stronger than that of poly(allylamine) (PAA).

서 론

자극감응성 고분자재료란 온도,¹⁻³ pH,⁴ 이온의 농도,⁵ 전기장,⁶ 화학물질⁷과 같은 외부 자극에 대하여 아주 적은 범위의 특정영역에서 구조적인 변화나 물

리적인 변화를 일으키는 고기능성 고분자를 의미한다. 이들 중 주로 온도의 변화에 따라 가역적 팽윤과 수축의 특성을 나타내는 온도감응성 수화겔과 고분자내에 산성이나 염기성 작용기를 가지고 있어 pH

의 변화에 따라 작용기가 이온화되어 pH-유도 입체 전이를 일으키는 pH감응성 수화겔은 주변환경으로 혹은 주변환경으로부터의 물질전달 및 회수,⁸ 약물 전달 시스템,^{9,10} 분리기술¹¹ 및 효소¹²나 미생물¹³ 등의 고정화에 이용되어지고 있다. 최근에는 여러 종류의 외부 자극에 반응하는 물질, 특히 온도감응성과 pH감응성을 동시에 가지면서 상호 영향력이 있는 pH/온도감응성 고분자에 대한 연구도 진행되고 있다.^{14,15} 이는 pH 와 온도가 인체내에 가장 유효한 환경이기 때문이다. pH/온도 감응성 고분자는 고분자내에 pH 감응성 성분과 온도 감응성 성분을 둘다 포함하는 친수성 고분자이다. 온도감응성 성분은 고분자화 되었을 때 주로 저임계 용해온도(lower critical solution temperature; LCST)를 나타내는 단량체로 이루어지며 pH감응성 성분은 적정 pH 이상 또는 이하에서 이온화가 일어나 상전이에 영향을 주는 단량체로 이루어진다. 이런 종류의 수화겔은 온도와 pH에 따른 팽윤도와 LCST의 변화에 상호 연관적인 의존성을 나타낸다.¹⁶

LCST 거동을 하는 대표적인 고분자인 poly(N-isopropyl acrylamide)(PNIPAAm)은 32°C-34°C에서 상전이 현상을 나타낸다.¹² PNIPAAm 수화겔은 기초적인 연구재료로서 뿐만 아니라 응용적인 연구의 소재로서 광범위하게 이용되어진다. 따라서 PNIPAAm의 상전이 온도를 조절하는 것은 이러한 응용의 범위를 더욱 넓힐 수 있는 흥미로운 일이다. 이러한 목적을 위해 친수성기와 소수성기를 가진 공중합체^{2,17}를 만들거나, 고분자 용액에 cosolvent,¹⁸ salt,¹⁹ 또는 surfactant^{20,21}를 첨가시키는 방법들이 보편적으로 이용되고 있다. 한편, 우리가 관심을 가지고 있는 pH/온도감응성 고분자는 고분자 사슬 안에 주위의 pH 환경에 민감한 이온화기를 포함하고 있는 고분자전해질이다. 따라서 반대 전하를 갖는 고분자전해질과의 정전기적 상호작용에 의한 복합체 형성²²은 pH/온도감응성 고분자의 LCST를 조절하는 데 응용될 수 있다. Poly(acrylic acid)(PAAc)는 음이온성 고분자전해질의 역할을 할 수 있는 이온화기를 포함한 pH 감응성 고분자이다.

본 연구에서는 온도감응성 NIPAAm과 pH감응성 AAc를 라디칼 중합시켜 pH/온도 감응성 공중합체 poly(NIPAAm-co-AAc)를 합성하고, poly(allylamine)(PAA), poly-L-lysine(PLL) 등의 양이온성 고분자전

해질을 선택하여 복합체를 만든 후, pH, AAc의 함량, 그리고 공중합체 중 동일단량체의 이온화 정도에 따른 LCST의 변화를 측정하여 고찰하였다.

실 험

시약 및 기기. 1,4-Dioxane(Duksan Chem. Co.)과 n-hexane(Duksan Chem. Co.)은 수분을 제거하기 위해서 Na/benzophenone ketyl로부터 환류시킨 후 분별증류하여 사용하였다. N-isopropylacrylamide(NIPAAm, Polysciences Inc.)와 2,2-azobisisobutyronitrile(AIBN, Tokyo Kasei Kogyo Co.)은 각각 toluene/n-hexane(1:9, v:v%)과 methanol/ chloroform(1:5, v:v%)을 이용하여 재결정한 후 사용하였다. Acrylic acid(AAc, Junsei Chem Co.)는 40°C/26 mmHg에서 진공증류하여 사용하였다. Poly(allylamine)(PAA, Aldrich Chem Co.), poly-L-lysine(PLL, Sigma Chem Co.), sodium hydroxide(Katayama Chem. Co.), hydrochloric acid(Katayama Chem. Co.) 등은 구입한대로 사용하였다.

FT-IR spectrum은 KBr상 펠렛을 만든 후 적외선 분광광도계(Bomem MB 100 spectrophotometer)를 이용하여 측정하였다. 온도 변화에 따른 흡광도는 온도조절기(HP89090A Peltier Temperature Control Accessory)가 부착된 자외선/가시광선 분광광도계(Hewlett-Packard 8452 A Diode Array spectrophotometer)를 이용하여 측정하였다. 각 시료의 pH는 pH meter(Orion 420A)를 이용하여 조절하였다.

PNIPAAm 공중합체의 합성. 각각 0, 10, 20, 30, 40, 50 mol%의 AAc를 포함하는 poly(NIPAAm-co-AAc)를 1,4-dioxane 용매(25 wt.-%)에서 개시제로서 AIBN(단량체의 0.3 mol%)을 사용하여 합성하였으며, 반응 시의 feed composition을 Table 1에 수록하였다. 용존 산소를 제거하기 위해 질소 가스로 20분 동안 bubbling시킨 후, 질소 기류 하에서 70°C±2°C에서 5시간 반응시켰다. 생성물을 methanol에 녹여 diethyl ether로 재결정하여 여과한 후, 미반응 단량체와 동중합체를 제거하기 위해 아세톤으로 세척하였다. 이를 여과하여 50°C의 진공오븐에서 무게의 변화가 없을 때까지 진공건조하였다.

적 정. 합성된 poly(NIPAAm-co-AAc) 공중합체들의 AAc 함량과 pK_a 값을 결정하기 위하여 다음과 같은 방법으로 산-염기 적정을 행하였다. AAc의 함

Table 1. Feed composition of poly(NIPAAm-co-AAc)

CODE ^a	NIPAAm	AAc	AIBN ^b (g)	Dioxane ^c (mL)
NIPAAm	8.39×10^{-3} mole (1.00 g)	0.00	4.30×10^{-3}	2.90
NIP/AAc-10	7.95×10^{-3} mole (0.90 g)	8.84×10^{-4} mole (0.06 mL)	4.40×10^{-3}	2.80
NIP/AAc-20	7.07×10^{-3} mole (0.80 g)	1.77×10^{-3} mole (0.12 mL)	4.50×10^{-3}	2.70
NIP/AAc-30	6.19×10^{-3} mole (0.70 g)	2.65×10^{-3} mole (0.18 mL)	4.50×10^{-3}	2.58
NIP/AAc-40	5.30×10^{-3} mole (0.60 g)	3.54×10^{-3} mole (0.24 mL)	4.40×10^{-3}	2.47
NIP/AAc-50	4.42×10^{-3} mole (0.50 g)	4.42×10^{-3} mole (0.30 mL)	4.30×10^{-3}	2.37

^a mole% of AAc against NIPAAm. ^b AIBN as an initiator (0.3 mole% of monomers). ^c Dioxane as a solvent (25 wt-% of monomers).

량이 다른 각 공중합체 100 mg을 0.1 M NaCl 25 mL에 녹인다. 이때 고분자들의 용해도를 증가시키기 위해 0.1 N NaOH 2~6 mL를 첨가하여 고분자들을 완전히 이온화시킨 후 역적정을 하였다. 준비한 시료에 0.1 N HCl을 소량씩 첨가하면서 일정한 시간이 흐른 후 안정된 값의 pH를 측정하였다. 적정시 온도는 항온조를 사용하여 20°C를 유지하였다.

한편, 온도 변화에 따른 poly(NIPAAm-co-AAc) 공중합체들의 pK_a 값과 LCST에서의 이온화 정도를 결정하기 위하여 각각 10, 20, 30 mol%의 AAc를 포함하는 poly(NIPAAm-co-AAc)공중합체 100 mg을 0.2 N NaCl 15 mL에 녹여 0.2 N HCl을 소량씩 첨가하면서 4~45°C의 온도 범위에서 위와 같은 방법으로 역적정을 행하였다. 이때, 각 온도는 항온조를 이용하여 적정 전 30분과 적정하는 동안 일정하게(±0.3°C) 유지시켰다.

고분자 복합체의 제조. 3차 증류수를 이용하여 각각 0, 10, 20, 30, 40, 50 mol%의 AAc를 포함하는 4.2×10^{-2} M poly(NIPAAm-co-AAc) 수용액과 1.1×10^{-1} M PAA 그리고 1.1×10^{-1} M PLL 수용액을 준비하였다. 두 수용액을 혼합하기 전, 각 수용액의 pH는 HCl과 NaOH 표준용액으로 조절하였다. 준비한 poly(NIPAAm-co-AAc)수용액에 PAA 또는 PLL 수용액을 교반시키면서 천천히 첨가하였다.

Cloud-Point 측정. UV/VIS spectrophotometer를 사용하여 온도를 변화시켜 가면서 450 nm에서의 흡광도를 측정하였다. 이때 온도는 10분 마다 2°C씩 증가시켜 주었으며 흡광도 측정 온도 범위는 15°C에서 70°C까지였다. Cloud-point는 온도 대 흡광도 곡선의 변곡점에서의 온도로 결정하였고 변곡점이

존재하지 않을 경우는 최종 흡광도의 10% 되는 지점의 온도로 결정하였다.²³

결과 및 고찰

Poly(NIPAAm-co-AAc)의 확인. 합성된 공중합체를 FT-IR 분광계를 이용하여 확인해본 결과, 단량체인 NIPAAm 내의 -C=C-에 의해 1607 cm^{-1} 에서 나타나던 피크가 사라지고 1651 cm^{-1} 에서 나타나던 -CO-NH 기의 stretching 진동에 의한 피크가 넓어졌다. 또한 PNIPAAm의 -NH기에 의한 stretching 진동은 3416 cm^{-1} 에서 나타난 반면 poly(NIPAAm-co-AAc) 공중합체들 중 PNIPAAm의 -NH stretching은 형태는 변하지 않고 AAc의 함량에 따라 3362 cm^{-1} 의 낮은 진동수까지 이동되었다. 이는 공중합체 내에 있는 PAAc의 -COOH기와 PNIPAAm의 -NH기 사이에 강한 수소결합이 생성되었음을 의미한다. 공중합체 중 PAAc의 -COOH기의 stretching 진동은 1725 cm^{-1} 부근에서 나타났으며 공중합체 중 AAc의 함량이 증가할수록 세기가 증가하였고 1725 cm^{-1} 와 1716 cm^{-1} 사이로 이동하였다.

역적정 실험을 통해서 얻은 공중합체 중 AAc의 함량과 pK_a 값들을 Table 2에 수록하였다.

pH에 따른 LCST의 변화. pH의 변화에 따른 4.2×10^{-2} M poly(NIPAAm-co-AAc) 수용액들의 cloud-point를 Table 3에 정리하였다. 예상했던 대로 모든 공중합체들의 cloud-point는 pH가 증가함에 따라 고온으로 이동하는 강한 pH 의존성을 나타내었다. 각 공중합체들의 pK_a 값들과 관련있는 pH 4~5에서 poly(NIPAAm-co-AAc) 내의 PNIPAAm의 cloud-point

Table 2. Monomer ratios in linear poly(NIPAAm-co-AAc) compared to monomer feed ratios and pK_a values

Comonomer AAc feed molar composition (mol%)	AAc molar composition in copolymer (mol%)	pK _a (at 20 °C)
0	0	0
10	13.8	5.14
20	21.8	4.96
30	32.9	4.86
40	35.8	4.79
50	45.8	4.77

Table 3. Cloud point of 4.2 × 10⁻² M poly(NIPAAm-co-AAc) solutions against pH as a function of content of AAc

AAc content (mol%)	pH					
	2	3	4	5	6	12
10	31.5 °C	32.0 °C	34.5 °C	44.5 °C	*	*
20	29.5 °C	30.5 °C	35.5 °C	*	*	*
30	26.5 °C	27.5 °C	39.0 °C	*	*	*
40	23.0 °C	24.5 °C	51.5 °C	*	*	*
50	20.5 °C	21.5 °C	*	*	*	*

* The CP was not observed below 70 °C.

는 동중중합체인 PNIPAAm의 cloud-point, 31-33 °C에 비해 더 높은 온도에서 나타났고, 그 값 이하의 pH에서는 더 낮은 온도에서 나타났다. 한편, pK_a값 이상의 pH에서는 상전이 현상이 사라짐에 따라 cloud-point가 관찰되지 않았다. pK_a값 부근의 pH에서는 공중합체 내의 공동단량체인 AAc의 이온화가 부분적으로 진행되어 공중합체의 친수성을 증가시키기 때문에 동중중합체인 PNIPAAm보다 더 높은 온도에서 상전이가 일어나며, 그 이하의 pH 조건에서는 고분자의 이온화정도가 극히 적어 PNIPAAm의 아미드기와 PAAc의 카르복실기간의 분자내 혹은 분자간 수소결합 때문에 더 낮은 온도에서 상전이가 일어나는 것으로 사료된다. 그러나 pK_a값 이상의 pH에서는 AAc의 카르복실기의 이온화가 더욱 진행되어 이온기들간의 정전기적인 반발력 때문에 상전이 현상이 사라지는 것으로 사료된다.

AAc의 이온화 정도가 poly(NIPAAm-co-AAc) 공중합체들의 상전이 현상에 미치는 영향을 조사하기 위하여 이 고분자들에 존재하는 전하량을 측정실험을 통해 각각의 LCST에서 결정하였다.

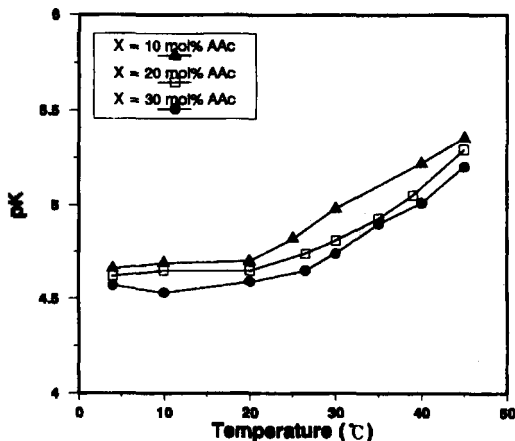


Fig. 1. pK_a of poly(NIPAAm-co-AAc-X), with X=10, 20, 30 mol% AAc, as a function of temperature in 0.2 N NaCl.

Fig. 1은 10, 20, 30 mol%의 AAc를 포함하는 poly(NIPAAm-co-AAc) 공중합체들의 온도 변화에 따른 pK_a값을 나타낸 것이다. 이 값들을 아래의 Henderson-Hasselbalch식에 대입하면 온도가 변함에 따라 고분자에 존재하게 되는 전하의 양을 계산할 수 있다.¹⁶

$$pH = pK_a + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

여기서 α는 이온화도를 나타낸다. 이 식에 넣어 얻은 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 온도가 증가할수록

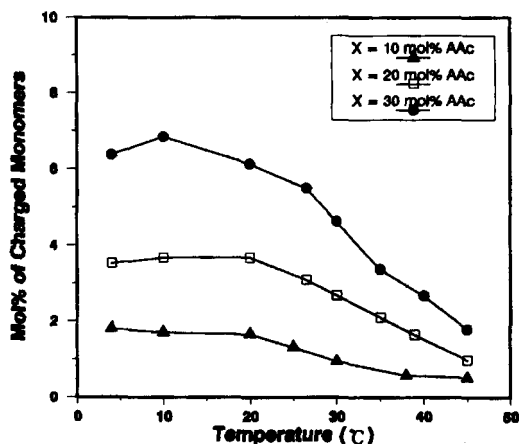


Fig. 2. Total amount of charged monomers in poly(NIPAAm-co-AAc-X), with X=10, 20, 30 mol% AAc, at pH=4 as a function of temperature.

Table 4. Percentage of charged comonomers in poly(NIPAAm-co-AAc) at LCST as a function of pH

pH	AAc content		
	10	20	30
2	0.010%	0.032%	0.065%
3	0.092%	0.298%	0.510%
4	0.768%	2.02%	2.72%
5	3.49%	-	-

고분자에 존재하는 전하의 양은 감소하는 경향을 보였는데 이는 온도가 높아짐에 따라 NIPAAm의 소수성이 커지게 되고 이로 인하여 고분자의 산도가 감소함을 의미한다.

한편, pH에 따른 이온화도의 변화를 알기 위해 Fig. 1로부터 Table 3에 나타난 각 LCST에서의 pK_a 값을 구한 다음, 위와 같은 방법으로 고분자내의 이온화된 AAc의 농도를 계산하여 이 결과를 Table 4에 수록하였다. pH 2에서는 전체 고분자 사슬 중에 차지하는 이온화된 AAc의 비는 약 0.06 mol% 미만이었으며 pH와 AAc의 함량이 증가할수록 고분자 사슬에 존재하는 전하량이 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 전체 고분자 사슬 중에 차지하는 이온화된 AAc의 비가 대략 2~3 mol% 이상에서는 상전이가 일어나지 않음을 알 수 있었다. 이 결과로부터 pH에 따른 LCST의 변화는 잘 설명되어질 수 있다.

고분자전해질 복합체가 LCST에 미치는 영향.

Fig. 3은 각각의 pH에서 poly(NIPAAm-co-AAc-30) 수용액의 cloud-point와 PLL과의 혼합용액의 cloud-point를 비교한 것이다. 전체적으로 poly(NIPAAm-co-AAc-30)과 PLL 혼합용액의 cloud-point는 poly(NIPAAm-co-AAc-30) 단독 수용액에 비해 낮았으며, pH 2.0과 4.0 사이에서는 큰 차이를 보이지 않다가 pH 4.0 이상에서는 큰 폭으로 낮아짐을 알 수 있었다. 특히 PAAc의 pK_a 값 이상의 pH에서도 상전이 현상이 일어남을 관찰할 수 있었다. 이는 다음과 같이 설명되어질 수 있다. PAAc의 pK_a 이상의(-COOH가 이온화된) pH로부터 PLL의 pK_a 이하의(-NH₂가 양성자화된) pH범위에서 두 고분자 사슬의 반대전하간의 Coulombic force에 의해 고분자 복합체가 형성된다. 이 결과, 이온화된 LCST 고분자의 친수성이 감소되며 LCST 고분자를 둘러싸고 있는 물분자의 친화도와 이동도가 줄어들어, 복합체가 형성되기 이전보다 더 낮은 온도에서 고분자-고분자 간의 소수성

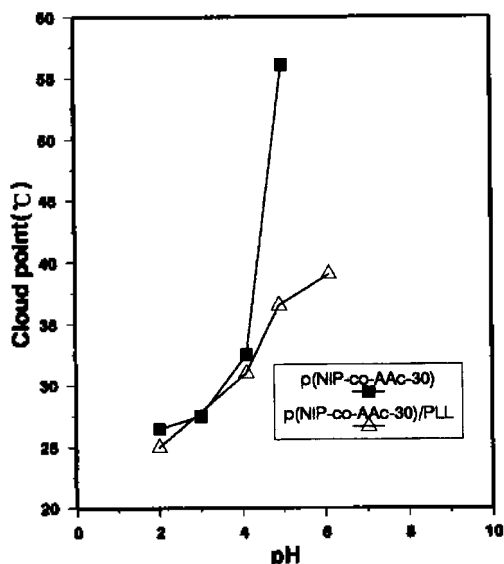


Fig. 3. Cloud point of 4.2×10^{-2} M of poly(NIPAAm-co-AAc-30) solution in presence of PLL in comparison with 4.2×10^{-2} M of poly(NIPAAm-co-AAc-30) solution itself against pH.

상호작용이 고분자-물 간의 수소결합보다 우세하게 된다. 따라서 상전이가 일어나는 온도인 LCST는 낮은 쪽으로 이동한다. 그러나 PAAc의 pK_a 값 이하인 산성의 pH에서는 이온화가 거의 진행되지 않게 되고 전하를 띠지 않는 카복실기 때문에 고분자 복합체는 형성되지 않으므로, poly(NIPAAm-co-AAc-30)의 LCST는 고분자전해질인 PLL에 의해 별다른 영향을 받지 않았다. PLL의 pK_a 이상인 염기성의 pH에서도 PLL의 아민기가 중성화되어 고분자 복합체는 형성되지 않기 때문에 같은 결과를 얻은 것으로 고찰된다.

공중합체내의 AAc 함량이 LCST에 미치는 영향.

공중합체의 AAc 함량이 LCST에 미치는 영향을 조사하기 위해서 복합체 형성이 가능한 pH 4~6의 조건에서 AAc 함량을 변화시켜가며 측정한 cloud-point를 Fig. 4와 5에 나타내었다. 대체적으로, PAA의 경우는 AAc의 함량이 커질수록 cloud-point가 증가하는 경향을 보였고, PLL의 경우는 감소하였다. Table 4에서 알 수 있듯이 같은 pH 조건에서는 AAc 함량이 증가할수록 고분자 사슬 위의 전하밀도가 커진다. pH 4.0에서는 부분적으로 이온화된 PAAc와 PAA사이에 어느 정도 고분자 복합체 형성이 가능하

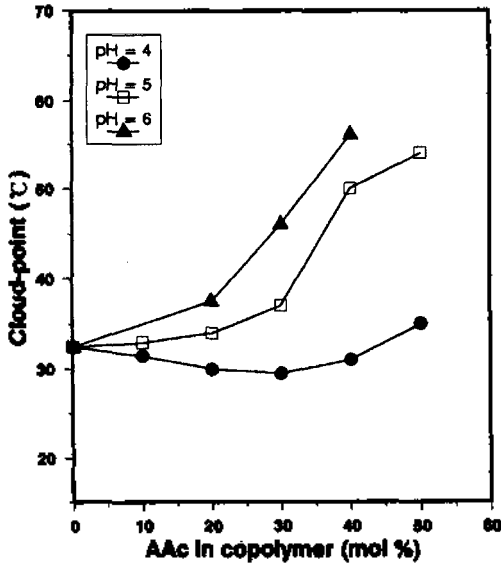


Fig. 4. Plot of Cloud point of 4.2×10^{-2} M of poly (NIPAAm-co-AAc) solutions with 1.1×10^{-1} M of PAA solution against content of AAc as a function of pH.

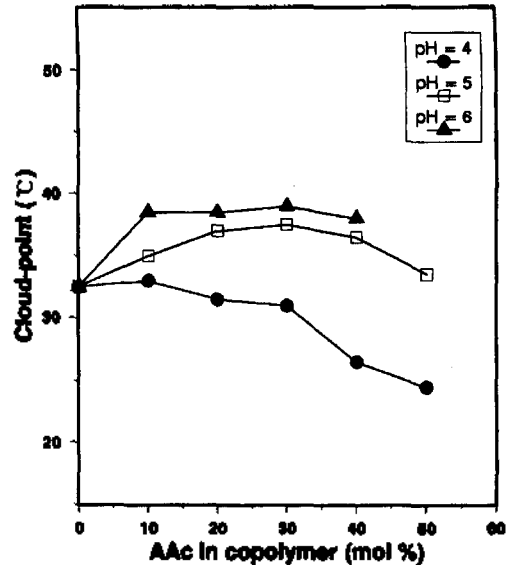


Fig. 5. Plot of Cloud point of 4.2×10^{-2} M of poly (NIPAAm-co-AAc) solutions with 1.1×10^{-1} M of PLL solution against content of AAc as a function of pH.

고 이는 AAc 함량이 클수록 용이하여 cloud-point가 감소하고 있지만 AAC의 함량이 30 mol% 이상 이 되면 $-\text{COO}^-$ 기들 간의 정전기적 반발력 때문에 분자 사슬이 rigid해져 PAA의 $-\text{NH}_3^+$ 가 접근하기 힘들게 되고 그 결과 복합체 형성은 방해될 것으로 고찰된다.²⁴ 대신 복합체 형성에 참여하지 않은 $-\text{COO}^-$ 기와 $-\text{NH}_3^+$ 의 친수성 때문에 cloud-point는 증가하는 것으로 추측된다. PAA의 pK_a 값 이상인 pH 5.0, 6.0에서는 더 많은 양의 카르복실기들이 이온화되어 고분자 사슬내의 정전기적 반발은 더 세어지고, 이는 고분자 사슬의 rigidity를 더 크게 만들어 $-\text{NH}_3^+$ 와 이온결합 하기가 더 어려워질 것으로 예상된다. 하지만 복합체를 못 이룰 만큼 심각한 정도는 아니어서 PAA를 섞어주지 않았을 때는 나타나지 않던 cloud-point가 나타났으며, AAC 함량이 커질수록 복합체 형성에 참여하고 남은 하전된 작용기의 양이 많아지기 때문에 cloud-point는 점차 증가하고 있는 듯하다. 한편, PLL의 경우는 뚜렷한 경향을 나타내지는 않았으나 AAC의 함량이 30 mol%까지는 약간 증가하다가 다시 감소하는 경향이 있었다. PAA와 사슬 길이 차이에 의한 접근의 용이함 때문에 공중합체내의 하전된 $-\text{COO}^-$ 기는 대부분 복합체 형성에 참여하며, 이로 인해 고분자 사슬 위에는 여분의 하

전된 작용기가 거의 존재하지 않을 것으로 짐작된다. AAC 함량이 클수록 복합체는 더 많이 형성되고 앞에서 설명한 메커니즘에 의해 cloud-point는 감소하는 것으로 고찰된다.

LCST에 미치는 PAA과 PLL의 영향 비교. 두 종류의 양이온성 고분자전해질이 복합체 형성에 미치는 영향을 비교하기 위해, pH 5와 6의 조건에서 AAC 함량을 변화시켜가며 cloud-point를 측정한 결과를 Table 5에 나타내었다. AAC의 함량이 20 mol% 보다 작을 경우, PAA이나 PLL 혼합용액 모두 거의 비슷한 cloud-point를 나타냈고 20 mol% 보다 클 경우에는 PLL이 PAA에 비해 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이는 고분자내 결까지의 길이가 PAA의 C_1 에서 PLL의 C_4 로 증가함에 따라 고분자 복합체의 소수성이 커지게 되고 이것이 PNIPAAm 주위에서 hydration이 덜 일어나게 하기 때문인 것으로 추정된다. 또한 다른 측면에서 고찰해 보면, 상대적으로 AAC의 함량이 적을 경우에는 PNIPAAm 공중합체 사슬의 전하 밀도가 낮아 공중합체 사슬의 유연도가 좋은 반면, AAC의 함량이 클 경우에는 전하 밀도가 높아 앞에서 고찰한 바와 같이 견고한 성질을 갖는다. 고분자의 유연도가 좋을 때는 결까지 사슬의 길이가 다른 PAA과 PLL의 접근에 큰 차이가

Table 5. Comparison of cloud point of poly (NIPAAm-co-AAc)/PLL with that of poly (NIPAAm-co-AAc)/PAA at pH 5, 6

pH	solute	AAc content (mol%)				
		10	20	30	40	50
5	none	44.5 °C	*	*	*	*
	PAA	33.0 °C	34.5 °C	37.0 °C	50.0 °C	54.0 °C
	PLL	35.0 °C	37.0 °C	37.5 °C	36.5 °C	34.5 °C
6	none	*	*	*	*	*
	PAA	**	37.5 °C	46.0 °C	56.5 °C	*
	PLL	38.5 °C	38.5 °C	39.0 °C	38.0 °C	*

* The CP was not observed below 70 °C. **The CP was not measured due to the occurrence of precipitate.

없지만 견고할 경우는 결가지 사슬의 길이가 긴 PLL의 접근이 더 유리한 것으로 보인다.

결 론

PAA이나 PLL과 혼합된 poly(NIPAAm-co-AAc)중 PNIPAAm의 LCST는 주위의 pH가 높을수록 증가했으며 poly(NIPAAm-co-AAc) 단독 수용액과는 달리 PAAc의 pK_a 이상에서도 나타났다. 이 값들은 PAAc의 $-COO^-$ 와 PLL 또는 PAA의 $-NH_3^+$ 사이의 이온결합에 의한 고분자 복합체 형성 때문에 단독 용액에 비해 낮았다. PNIPAAm의 상전이 온도에 미치는 PLL의 영향은 PAA에 비해 큰 결과를 얻었는데 이는 두 고분자전해질간의 소수성의 차이로 설명할 수 있었다.

고분자 복합체는 PAAc의 pK_a 와 PAA 또는 PLL의 pK_a 값 사이의 pH인 중성 조건에서 잘 형성됨을 확인할 수 있었다. Cloud-point가 변화되는 정도는 AAc 함량과 복합체 형성에 참여하는 단량체의 단위 몰농도에 의한 전하 밀도와 밀접한 관계가 있었으며 고분자의 이온화가 2~3 mol%이상 진행되면 상전이 현상은 70 °C의 온도 범위에서는 관찰되지 않았다. 이상의 결과는 역적점 실험을 통해 얻은 고분자의 이온화 정도로 설명될 수 있다. 여기서 합성한 다섯 종류의 PNIPAAm 공중합체는 PLL과 복합체를 만들어 비교적 약물전달체계(drug delivery system, DDS)에 응용 가능한 pH 6.0과 38.5 °C~42.5 °C사이의 온도에서 상전이 현상을 나타냈다.

이 연구는 1996년도 한국과학재단 특정기초연구비(95-03-00-08-02-3)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Bae, Y. H.; Okano, T.; Kim, S. W. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1990**, *28*, 923.
- Dong, L. C.; Hoffman, A. S. *J. Controlled Release* **1986**, *4*, 223.
- Okano, T.; Bae, Y. H.; Jacobs, H.; Kim, S. W. *J. Controlled Release* **1990**, *11*, 225.
- Siegel, R. A.; Friestone, B. A. *Macromolecules* **1988**, *21*, 3254.
- Ricka, J.; Tanaka, T. *Macromolecules* **1984**, *17*, 2916.
- Kwon, I. C.; Bae, Y. H.; Okano, T.; Kim, S. W. *J. Controlled Release* **1991**, *17*, 149.
- Ishihara, K.; Kobayashi, M.; Ishimaru, N.; Shinohara, I. *Polym. J.* **1984**, *16*, 625.
- Huang, X.; Akehata, T.; Unno, H.; Hirasa, O. *Biotechnology and Bioengineering* **1989**, *34*, 102.
- Dong, L. C.; Hoffman, A. S. *J. Controlled Release* **1986**, *4*, 223.
- Bae, Y. H.; Okano, T.; Kim, S. W. *J. Controlled Release* **1989**, *9*, 271.
- Frietas, R. F. S.; Cussler, E. L. *Chem. Eng. Sci.* **1987**, *42*, 97.
- Heskins, M.; Guillet, J. E. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1986**, *A2(8)*, 1441.
- Hoffman, A. S.; Afrassiabi, A.; Dong, L. C. *J. Controlled Release* **1986**, *4*, 213.
- Beltran, S.; Baker, J. P.; Hooper, H. H.; Blanch, H. W.; Prausnitz, J. M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 549.
- Dong, L. C.; Hoffman, A. S. *J. Controlled Release* **1991**, *15*, 141.
- Feil, H.; Bae, Y. H.; Feijen, J.; Kim, S. W. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5528.
- Taylor, L. D.; Cereukowski, L. D. *J. Polym. Sci.* **1975**, *13*, 2551.
- Winnik, F. M.; Ottaviani, M. T.; Turro, N. J. *Ma-*

- macromolecules* **1991**, *25*, 6007.
19. Schild, H. G.; Tirrell, D. A. *J. Phys. Chem, Int. J. Pharm.* **1984**, *22*, 207.
20. Schild, H. G.; Tirrell, D., A. *Langmuir*. **1990**, *6*, 1676.
21. Cho, C. S.; Jung, J. H.; Sung, Y. K.; Lee, Y. M. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1994**, *15*, 727.
22. Bekturov, E. A.; Bimendina, L. A. *Adv. Polym. Sci.* **1981**, *41*, 99.
23. Chen G.; Hoffman, A. S. *Nature* **1995**, *373*(5), 49.
24. Bokias, G.; Stakikos, G.; Iliopoulos, I.; Audebert, R. *Macromolecules* **1994**, *27*, 427.