

탄 신

속이 빈 구형의 고분자 합성

배아현 · 김동원 · 권수한 · 신재섭 †

충북대학교 화학과

(2001년 6월 29일 접수)

Synthesis of Inner Vacant Polymer Spheres

Ah Hyun Bae, Dong Won Kim, Soo Han Kwon, and Jae Sup Shin †

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

†e-mail : jsshin@trut.chungbuk.ac.kr

(Received June 29, 2001)

요약: Vesicle을 단량체가 중합 반응을 할 수 있는 장소로 사용하기 위하여, vesicle 내의 소수성 부분에 단량체와 가교제를 집어넣었다. 즉 dimethyldioctadecylammonium bromide를 증류수 속에서 초음파 분산을 하여 vesicle을 만든 후, 여기에 styrene과 divinylbenzene을 첨가한 다음 AIBN으로 중합시켰다. 형성된 고분자는 남겨두고 vesicle을 형성하였던 계면활성제들을 모두 에탄올로 추출해서 제거하여 순수 고분자로 이루어진 구형의 구조물을 얻었다. 그리고 methyl methacrylate와 ethylene glycol dimethacrylate를 이용해서도 고분자로 이루어진 구형의 구조물을 합성하였다.

ABSTRACT: In order to use vesicle as a space of polymerization, monomer and cross-linking agent were put into hydrophobic part of vesicle. The vesicle solution of dimethyldioctadecylammonium bromide was formed by ultrasonication. Styrene and divinylbenzene were put into this solution and polymerization was conducted by adding AIBN. The polymer with sphere-shaped structure was obtained by removing all of the surfactant by extraction of ethanol. And using methyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate, this sphere-shaped polymer structure was also formed.

Keywords: vesicle, polymer sphere.

서 론

Vesicle은 원형 또는 타원형의 폐쇄된 이분자막으로 구성되어 있으며, 그 내부에 물이 들어있는 구형의 공간을 가지고 있다. 이러한 vesicle에 관한 연구는 처음에는 복잡한 구조를 가지고 있는 생체막에 대한 모델 시스템으로서 연구가 시작되었다.¹ 생체막은 vesicle과 같은 이분자막 구조를 하고 있는데, 이러한 vesicle들이 아주 간단한 모델 시스템이 될 수 있기 때문에 생물체에서 추출한 지질 분자들을 이용해서

vesicle을 형성시켜 연구에 주로 사용하였다.² 이렇게 vesicle에 관한 연구는 처음에는 단순히 생체막의 모델 시스템으로 출발하였으나, vesicle이 가지고 있는 독특한 구조, 즉 내부에 막으로 격리된 물로 채워진 공간을 갖는 구조 때문에 약물전달 시스템 (drug delivery system),¹ 광화학적 태양에너지 변환 시스템 (photochemical solar energy conversion system),^{3,4} 반응성 조절 시스템 (reactivity control system)⁵⁻⁷ 투과 조절 시스템 (controlled release system)⁸⁻¹⁰ 등 광범위한 분야에 응용되기 시작했다.

그러나 vesicle은 생체막에 비해 장기적인 안정성이 떨어지므로 막의 안정성을 높이기 위한 방법으로 고분자화된 vesicle에 대한 연구가 시작되었다. 첫 번째 고분자화된 vesicle은 1980년에 소개되었는데¹¹ vesicle을 형성할 수 있는 계면활성제에 중합 반응을 할 수 있는 관능기를 붙여 계면활성제를 합성하였다. 이렇게 합성한 계면활성제를 물에서 초음파로 분산하여 vesicle을 형성시킨 다음 개시제를 사용하여 중합 반응을 하게 되면 고분자화된 vesicle이 제조된다. 이렇게 해서 얻어진 고분자화된 vesicle은 중합 반응을 하지 않은 일반적인 vesicle에 비하여 상당히 안정하며 심지어는 유기용매에서도 어느 정도 안정함이 밝혀졌다. 그 뒤로 많은 고분자화된 vesicle들이 소개되었다.¹²⁻²⁰

Regen과 Shin은²¹ 계면활성제내의 반대이온 부분에 중합 반응을 할 수 있는 methacrylate group을 도입해서 계면활성제를 합성한 다음 초음파 분산을 통하여 vesicle을 만들고 중합 반응을 해서 고분자화된 vesicle을 형성시켰다. 이렇게 해서 형성된 고분자화된 vesicle은 고분자의 단분자 층으로 이루어진 얇은 막에 의해서 이 vesicle이 안정화되어 있다는 것이 특징이다. 즉 vesicle 내의 분자들간의 유동성은 그대로 유지한 상태를 가진 고분자화된 vesicle인 것이다. 그래서 polymer-encased vesicle이라고 명하였다.

본 연구에서는 vesicle을 단량체가 중합 반응을 할 수 있는 장소로 사용하기 위하여, vesicle 내의 소수성 부분에 단량체를 집어넣었다. 그리고 이것을 중합하여 고분자를 형성시킨 다음 vesicle을 형성하였던 계면활성제들을 모두 추출해서 제거하여 순수 고분자로 이루어진 구형의 구조물을 형성시켰다. 이 과정을 Figure 1에 나타내었다.

실 험

시약 및 기기. Dimethyldioctadecylammonium bromide (DDOAB), styrene, methyl methacrylate (MMA), divinylbenzene (DVB), ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), azobis (isobutyronitrile) (AIBN)는 Aldrich사의 시약을 사용하였다. FT-IR spectrophotometer는 Bruker IFS-66을,

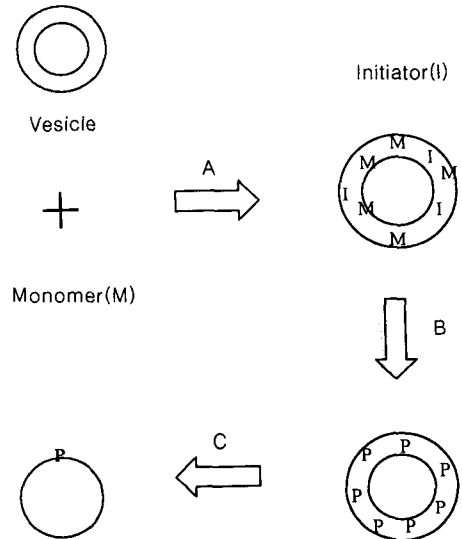


Figure 1. Synthesis of inner vacant polymer spheres. A) swelling bilayer, B) polymerization, C) extraction of surfactant, and P) polymer.

NMR spectrometer는 Bruker DPX 300을, Scanning Electron Microscope (SEM)는 Hitachi S-2500 C를, Transmission Electron Microscope (TEM)는 Jeol JEM-2010을, Confocal Imaging System (CIS)은 Bio-Rad MRC-1024를, Elemental Analyzer는 CE Instruments EA 1110을, sonicator는 Cole-Parmer 4710 250 W sonicator를 각각 사용하였다.

Styrene으로부터 속이 빈 구형 고분자의 합성. DDOAB 6.31 g (0.0100 mole)을 300 mL의 증류수에 넣고 60 °C 온도로 가열하여 분산시켰다. 이것을 60 °C로 유지시키면서 30분 동안 초음파를 이용하여 분산시켜 vesicle 용액을 얻었다. 이 vesicle 용액에 styrene 0.520 g (0.00499 mole)과 DVB 0.651 g (0.00500 mole)을 넣은 후, 60 °C를 유지하고 질소를 유입하면서 24시간 동안 vesicle을 팽윤시켰다. 이 팽윤된 vesicle 용액에 AIBN 0.164 g (0.00100 mole)을 첨가하고, 80 °C에서 질소를 유입하면서 10시간 동안 반응시켜 고분자를 함유한 vesicle 들을 합성하였다. 이 용액에 ethanol 300 mL를 첨가하여 10분 동안 실온에 방치하였더니 백색 침전이 형성되었다. 순수한 고분자만을 얻기 위하여 이 용액을 원

심 분리한 다음, 상층액을 제거하여 고분자를 분리하고, 다시 ethanol을 넣고 교반한 후, 원심 분리하는 과정을 다섯 차례 반복하였다. 분리 후, 감압 상태에서 건조시켜 백색의 순수한 고분자 분말을 얻었다.

MMA로부터 속이 빈 구형 고분자의 합성. Styrene을 사용한 경우와 같은 방법으로 하였으며, MMA 0.500 g (0.00500 mole)과 EGDMA 0.991 g (0.00500 mole)을 사용하였다.

결과 및 고찰

DDOAB를 60 °C 증류수에서 30분 동안 초음파 분산을 하면 우유 빛의 용액이 맑아지는 것을 관찰할 수 있다. 이 용액은 small unilamella vesicles (SUV)로 이루어져 있다.¹ 여기에 styrene과 가교제인 DVB를 첨가하면 이것들이 vesicle의 소수성 부분으로 들어가게 된다. 이 용액에 개시제인 AIBN을 넣으면 이것 역시 vesicle의 소수성 부분으로 들어간다. 그리고 나서 80 °C에서 질소를 유입하면서 10시간 동안 중합 반응시켜 고분자가 함유된 vesicle 용액을 합성하였다. 중합 반응이 잘 일어났는지 확인하기 위하여, 중합 반응 후 고분자가 함유된 vesicle 용액을 freeze dry한 다음에 CDCl₃에 녹여 ¹H NMR을 찍어본 결과, 6 ppm 근처에 있는 vinyl proton이 거의 사라진 것이 확인되었다. 또한 FT-IR spectrum에서 1645 cm⁻¹에서 vinyl기에 의한 absorption이 중합 반응 후 사라진 것이 확인되었다.

이 고분자가 함유된 vesicle을 ethanol에 넣어 침전시킨 후, 원심 분리하여 계면활성제 부분을 제거하였다. 그리고 다시 에탄올을 첨가하고 원심 분리하는 과정을 계면활성제의 NMR 피크가 사라질 때까지 반복하였다. 이렇게 해서 얻은 백색의 침전물을 70 °C에서 7시간 동안 진공 건조하여 순수한 속이 빈 구형의 고분자를 얻을 수 있었다. 이를 FT-IR로 분석한 결과 styrene과 DVB로부터 따로 중합 반응하여 얻은 고분자의 FT-IR과 일치하였으며, 계면활성제로 사용된 DDOAB에 의한 IR 흡수는 나타나지 않았다. 또한 NMR의 분석에서도 DDOAB에 의한 어떠한 피크도 나타나지 않았다. 또한 이 시료를 원소 분석한 결과, 질소가 0.05% 이내에서 관찰되는데 이것은 원소분석기의 오차로 볼 수 있으므로 처음에 첨가

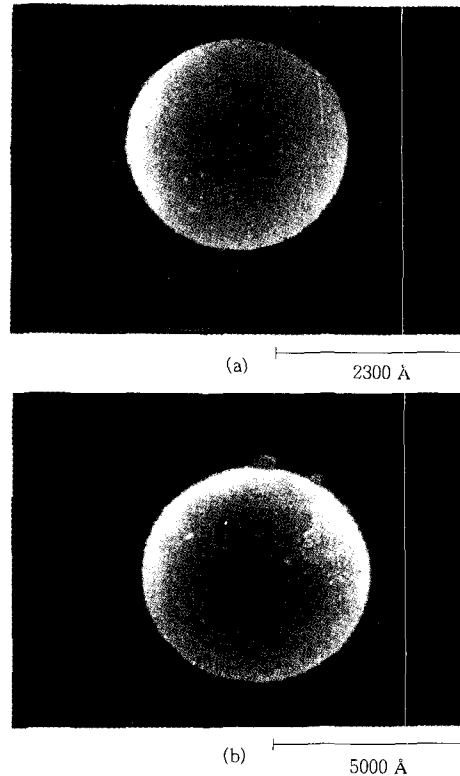


Figure 2. SEM micrographs of inner vacant polymer spheres. (a) styrene and DVB and (b) MMA and EGDMA.

한 DDOAB는 거의 모두 제거되었다고 할 수 있다. 속이 빈 구형 고분자의 크기를 측정하기 위하여, 얻어진 고분자 분말을 가지고 SEM을 찍어 보았다. 이 결과를 Figure 2에 나타내었다. Styrene으로부터 합성한 고분자 입자 지름의 평균값은 2300 Å이었으며 MMA로부터 합성한 고분자 입자 지름의 평균값은 5000 Å이었다. 또한 속이 빈 구형의 모양을 확인하기 위하여 TEM을 찍어 보았다. 순수한 고분자 분말을 tetrahydrofuran에 stirring하면서 녹인 후 2% uranyl acetate와 1:1 혼합하여 grid에 한 방울을 피펫으로 가하여 1시간 동안 건조시켰다. 이 결과를 Figure 3에 나타내었다. 입자의 크기는 SEM 사진의 결과와 비슷하였다. Styrene으로부터 합성한 고분자 입자의 지름은 평균 2200 Å이었고, MMA로부터 합성한 고분자 입자의 지름은 평균 4300 Å이었으며 속이 빈 구조를 관찰할 수 있었다.

속이 빈 구형의 고분자 합성

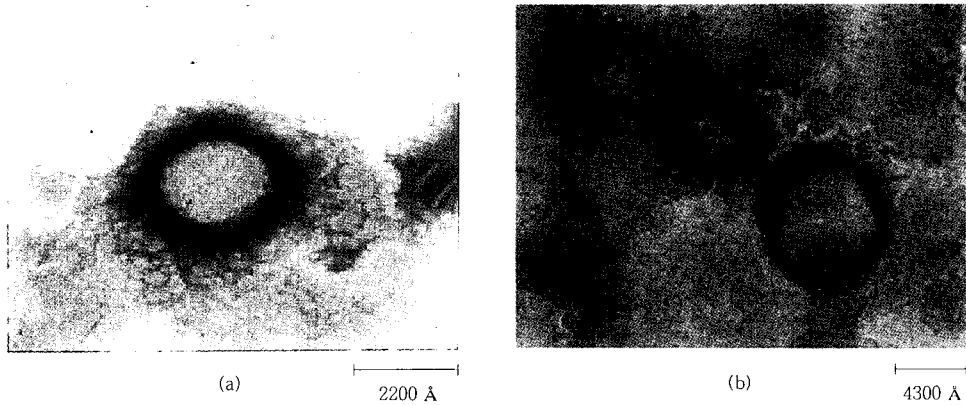


Figure 3. TEM micrographs of inner vacant polymer spheres. (a) styrene and DVB and (b) MMA and EGDMA.

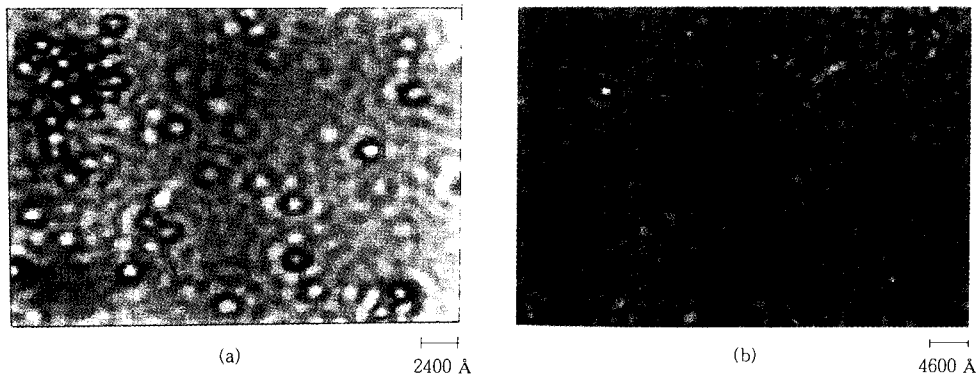


Figure 4. CIS micrographs of inner vacant polymer spheres. (a) styrene and DVB and (b) MMA and EGDMA.

CIS는 전자현미경보다는 배율이 낮지만 전체적으로 속이 빈 구형의 모습을 관찰하기에 유용하였다. CIS의 측정 결과를 Figure 4에 나타내었다. Styrene으로부터 합성한 고분자 입자의 지름은 평균 2400 Å 이었고, MMA로부터 합성한 고분자 입자의 지름은 평균 4600 Å 이었으며 고분자 입자들의 전체적인 모양을 관찰할 수 있었다.

결 론

Vesicle을 중합 반응을 하는 기본 구조로 사용하였다. Vesicle내의 소수성 부분에 단량체를 넣고 중합하여 고분자를 합성한 다음, vesicle을 형성하고 있던 계면활성제 부분을 완전히 제거하여 순수한 고분자를 얻었다. 완전한 구형 형태의 고분자가 형성됨을

SEM, TEM, CIS 등으로 확인하였다.

참 고 문 헌

1. J. H. Fendler, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 7 (1980).
2. J. H. Fendler, "Membrane Mimetic Chemistry", p. 160 John Wiley & Sons, New York, 1982.
3. M. S. Tunuli and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** 2507 (1981).
4. Y. M. Tricot and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** 7359 (1984).
5. R. A. Moss and J. S. Shin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1027 (1983).
6. R. A. Moss, S. Bhattacharya, P. Scrimin, and S. Swarup, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5740 (1987).
7. R. A. Moss and Y. Okumura, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**,

- 1750 (1992).
8. I. Cho and J. S. Shin, *Polymer(Korea)*, **15**, 170 (1991).
 9. J. S. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **2**, 64 (1991).
 10. D. H. Bae, K. S. Kim, and J. S. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 335 (1992).
 11. S. L. Regen, B. Czech, and A. Singh, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6638 (1980).
 12. I. Cho and K. C. Chung, *Macromolecules*, **17**, 2935 (1984).
 13. I. Cho and K. C. Chung, *Macromolecules*, **21**, 565 (1988).
 14. I. Cho and J. G. Park, *Chem. Lett.*, 977 (1987).
 15. I. Cho and Y. W. Kim, *Polymer Bulletin*, **24**, 545 (1990).
 16. I. Cho, S. H. Kim, and J. S. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 273 (1992).
 17. I. Cho, S. J. Jeong, and J. S. Shin, *Polymer (Korea)*, **18**, 23 (1994).
 18. J. S. Shin, *Polymer(Korea)*, **19**, 379 (1995).
 19. J. S. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 1142 (1996).
 20. J. S. Shin, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 763 (1998).
 21. S. L. Regen, J. S. Shin, and K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2446 (1984).