Journal of the Korean Chemical Society
2001, *Vol. 45, No. 3*
Printed in the Republic of Korea

Polydimethylsiloxane을 함유한 poly(N-isopropylacrylamide)의 합성 및 성질

金勇成 · 裵旻燮 · 尹龜植*
울산대학교 자연과학대학 화학생명과학부
(2001. 2. 1 접수)

Synthesis and Characterization of Poly(N-isopropylacrylamide) Containing Polydimethylsiloxane

Young-Sung Kim, Min-Ae Bae, and Koo-Sik Yoon*
School of Chemistry and Biological Sciences, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea
(Received February 1, 2001)

요 약. 양 말단에 methacryl기를 함유한 polydimethylsiloxane(PDMS)을 가교제로 하여 poly(N-isopropylacrylamide)(PNIPAAm)을 합성하여 PDMS를 함유한 PNIPAAm을 얻었다. IR, DSC를 이용하여 그것들의 성질을 조사하였으며 DSC 조사 결과 PNIPAAm과 PDMS는 각각 분리된 상으로 존재하는 것이 확인되었으며, PNIPAAm의 T_g는 PDMS의 함량이 증가하면 약간씩 감소하였다. 또한 온도에 따른 팽윤도를 조사한 결과 PDMS의 함량이 증가하면 팽윤도는 감소하였으나 lower critical solution temperature(LCST)는 큰 변화가 없었다. 수팽윤된 중합체의 DSC 측정결과도 LCST는 PDMS의 함량에 영향을 받지 않는 것을 확인하였다.

ABSTRACT. Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) containing polydimethylsiloxane (PDMS) was synthesized using PDMS as crosslinking agent, and characterized by IR and DSC. It seems that the copolymer has separated phases, PNIPAAm and PDMS. The T_g of PNIPAAm was decreased in accordance with the increase of PDMS-contents. The swelling behavior of polymer in water was examined with the function of temperature and PDMS-contents as well. The equilibrium swelling ratio of polymer in water was decreased with increasing PDMS-contents, but lower critical solution temperature (LCST) was not significantly affected by the incorporated PDMS-contents.

서 론

자극에 민감한 수팽윤 고분자들은 외부 신호에 대하여 구조 변화와 물리적 변화를 나타내는 물질이며, 수팽윤 고분자를 이용한 약물 전달 시스템은 약물을 함유한 수팽윤 고분자에 온도의 변화,[1,2] 전기장,[3,4] 빛,[5] 글루코오스 농도, pH의 변화[6-8]와 이온 또는 화학종[9] 같은 특별한 자극에 대한 반응으로 약물을 방출하는 기본 시스템으로서 그 중요성이 널리 알려져 있다. Poly(N-isopropylacrylamide)(PNIPAAm) 수팽윤 고분자는 30-33 °C에서 LCST를 나타내는 잘 알려진 음의 온도 감응 고분자로서 그 이하의 온도에서는 팽윤이 일어나며 그 이상에서는 수축이 일어난다.[10] 온도감응성 고분자는 온도가 변함에 따라 큰 부피의 증가가 따르며 그로 인하여 기계적인 강도가 감소한다. 온도에 대한 감응성에는 영향을 주지 않고 기계적 성질을 개선하는 연구가 진행되어 왔다. Mukae 등은 IPN 중합체를 합성하여 그것의 온도에 대한 감응성을 조사하였고,[11,12] Minghong 등은 N-isopropylacrylamide(NIPAAm)을 polypropylene에 그라프트시켜 그것의 약물전달 특성을 보고하였으며,[13]

Spafford 등은 소수성 단량체를 NIPAAm과 공중합하여 그것의 성질을 보고하였다.[14] 또한 Kitano 등은 polystyrene과 NIPAAm으로 A-B-A 형태의 block 공중합체를 합성하여 온도의 민감성을 조사하였다.[15] 한편 Lowe 등은 플루오르를 함유한 단량체와 NIPAAm을 공중합하여 그것의 흡수량 및 기계적 성질에 대하여 고찰하였으며,[16] Li 등은 실리콘고무에 NIPAAm을 그라프트 시켜 성질을 보고하였다.[17]

본 연구에서는 기계적 성질을 개선하고자 생체 적합성과 생리학적 불활성을 가지고 있는 매우 소수성인 polydimethylsiloxane(PDMS)를 가교제로 이용하여 PNIPAAm을 중합시켜 PDMS를 함유한 PNIPAAm을 얻어 그것의 열적 성질을 조사하고, 수팽윤된 중합체의 열적 성질 및 온도 감응성을 조사하였다.

실 험

시약 및 기기. Octamethylcyclotetrasiloxane(OMTS)과 1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (BATS)은 Fluka사의 GC급을 정제없이사용하였다. 또한촉매로 사용한 tetramethylammoniumhydroxide(메탄올에 23% 함유, TMAH)는 Fluka사의 제품을 정제 없이 사용하였다. Pyridine은 서울화성공업(주)의 EP급을 lithium aluminium hydride($LiAlH_4$)를 넣고 환류시켜 건조한 후 사용하였으며 NIPAAm은 Aldrich사의 EP급을 hexane에서 재결정하여 사용하였다. 개시제인 N,N-azobisisobutyronitrile(AIBN)은 Junsei Chemical사의 GR급을 재결정하여 사용하였으며, toluene은 Junsei Chemical사의 EP급을 정제 없이 사용하였다. Methacryloyl chloride는 methacrylate acid와 thionyl chloride로부터 합성하여 사용하였다. Hexane은 Katyama약품 공업(주)의 EP급을 나트륨으로 건조한 후 정제하여 사용하였다. 사용한 기기로 적외선 분광광도계(FT-IR)는 Unicam사의 Mattson 5000을, Differential Scanning Calorimetry (DSC)는 Thermal Analysis사의 2910을 사용하였다.

α,ω-bis(3-aminopropyl)polydimethylsiloxane(APDMS)의 합성. 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 OMTS와 분자량 조절제인 BATS를 *Table* 1에 나타낸 양과 같이 각각 넣고 여기에 촉매인 TMAH 0.30 mL를 각각 넣어 감압한 후에 질소를 채우는 방법으로 여러 번 공기를 치환한 다음 자석 젓게로 저어 주면서 80 °C에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 촉매를 분해하기 위하여 120 °C에서 4시간 더 가열하고 120 °C로 가열된 상태에서 진공 펌프로 감압하여 분해된 촉매와 미반응의 휘발성 불질을 제거하였다. 반응물을 실온으로 식힌 뒤 증류수로 중성이 될 때까지 여러 번 세척한 후 용액을 무수 탄산칼륨으로 건조하고 감압 하에 용매를 제거하였다. 합성한 α,ω-bis(3-aminopropyl)polydimethylsiloxane의 분자량은 말단의 amine기를 적정하는 방법으로 구하였다. 합성한 중합체의 분자량을 *Table* 1에 나타내었다.

Table 1. The feed of monomer and average molecular weight of PDMS synthesized

APDMS	Feed (g)		$\overline{M}_n$ (g/mol)	
	OMTS	BATS	Calcd	Found
S-1	7.9720	2.9821	1730	1770
S-2	18.9837	3.9562	1440	1470
S-3	16.0175	4.4732	1180	1200

α, ω -Bis(3-methacrylamidopropyl)polydimethylsiloxane (MPDMS)의 합성. 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 앞에서 합성한 세가지 다른 분자량의 APDMS를 hexane 30 mL에 각각 녹인 후 여기에 pyridine을 APDMS 몰수의 두배를 가한 다음, septa rubber로 입구를 막고 공기를 질소로 치환하였다. 플라스크를 얼음 중탕에서 자석 젓게로 저으면서 APDMS 몰수의 두배의 methacryloyl chloride를 한 방울씩 떨어뜨렸다. 다 넣은 후 계속하여 4시간 더 반응 시켰으며 pyridinium salt를 여과하여 제거하고 용액을 무수 탄산칼륨으로 건조한 후 감압 하에 용매와 미반응물의 methacryloyl chloride와 pyridine을 제거하였다.

PNIPAAm 및 PDMS를 함유한 PNIPAAm의 중합. PNIPAAm은 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 0.0884 mol (10.0 g)의 NIPAAm과 가교제인 ethylene glycol dimethacrylate 0.333 mL, 개시제인 AIBN을 0.290 g 넣고 DMF 10.6 mL(10.0 g)에 녹인 후 질소로 공기를 치환하여 잘 혼합한 후 1.5 mm의 고무줄로 간격을 둔 10 $10\ cm^2$ 유리판 사이에 주사기로 주입하여 24시간 동안 65 °C에서 중합하였다. 합성 후 중합체 속의 DMF를 제거하기 위하여 물 속에 담그어 두고 여러번 증류수를 갈아주었다. 한편 MPDMS를 가교제로 한 NIPAAm의 중합은 다음과 같이 수행하였다. 100 mL둥근 바닥 플라스크에MPDMS와 NIPAAm, AIBN, toluene을 *Table* 2에 나타낸 양과 같이 각각 넣은 후 진공, 질소를 주입

Table 2. The feed of MPDMS, NIPAAm and AIBN

Polymer	Feed (g)			
	MPDMS	NIPAAm	AIBN	Toluene
A-1	0.4068(S-1)	3.6039	0.0409	4.05
A-2	0.8015(S-1)	3.2044	0.0408	4.07
A-3	1.2066(S-1)	2.8034	0.0424	4.01
A-4	1.6033(S-1)	2.4050	0.0413	4.00
A-5	2.0053(S-1)	2.0061	0.0406	4.02
B-1	0.4097(S-2)	3.6001	0.0419	4.02
B-2	0.8062(S-2)	3.2038	0.0400	4.06
B-3	1.2030(S-2)	2.8055	0.0416	4.03
B-4	1.6016(S-2)	2.4006	0.0409	4.01
B-5	2.0060(S-2)	2.0079	0.0415	4.01
C-1	0.4031(S-3)	3.6032	0.0413	4.02
C-2	0.8043(S-3)	3.2046	0.0413	4.08
C-3	1.2038(S-3)	2.8023	0.0407	4.03
C-4	2.0048(S-3)	2.0044	0.0401	4.04

*A, B and C stand for polymer containing S-1, S-2 and S-3, respectively.

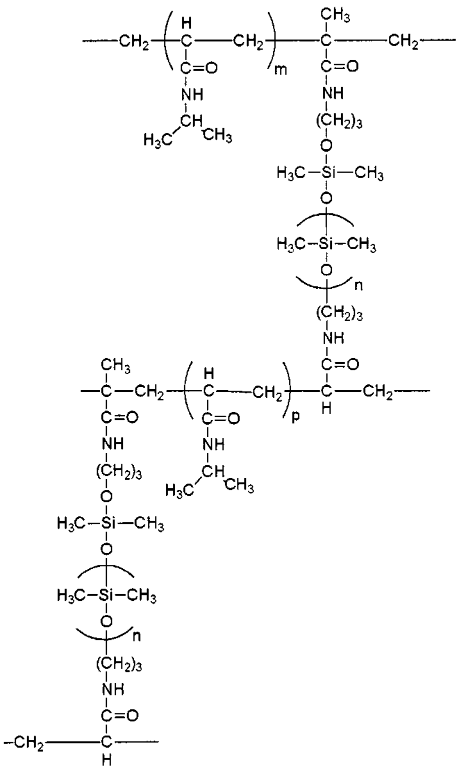
하는 방법으로 산소를 제거한 다음 자석 젓게로 저어서 잘 섞었다. 이것을 직경 1.5 mm의 고무줄로 틈을 만든 유리판 사이에 주입하여 60 °C에서 24시간 동안 중합하였다. 합성한 중합체들을 메탄올에 48시간 동안 담그어 중합체 속에 포함되어 있는 톨루엔과 미반응물을 제거하였다. 다시 증류수에 여러 번 담그어 중합체 속의 메탄올을 완전히 제거한 후 팽윤된 상태에서 5×5 mm^2 크기로 자른 뒤 증류수에 보관하였다. 합성한 중합체의 구조를 *Scheme* 1에 나타내었다.

중합체의 팽윤도 측정. 각 중합체를 먼저 100 °C로 유지된 진공 오븐에서 하루 동안 충분히 건조시킨 후 무게를 측정하고, 증류수 속에 담그어 각각의 온도에서 더 이상 무게의 변화가 없을 때까지 방치한 뒤 무게를 측정하였다. 이때 시료를 각각 4개씩 측정하여 평균값을 사용하였다. 팽윤도(degree of swelling)를 계산하는 식은 다음과 같다.

$$\text{팽윤도}(\%) = \frac{\text{팽윤된 중합체의 무게} - \text{건조한 중합체의 무게}}{\text{건조한 중합체의 무게}} \times 100$$

결과 및 고찰

중합체의 합성. 합성한 중합체의 적외선 스펙트라 중 Polymer A계열의 것을 *Fig.* 1에 나타내었다. 1680~1630 cm^{-1}에서는 NIPAAm의 amide의 C=O 신축진동띠가, 1000~1100 cm^{-1}에는 PDMS의 Si-O-Si의 흡수 띠가 각각 나타나 있는 것을 볼 수 있다. 이것으로 공중합체의 합성을 확인할 수 있었다. 또한 PDMS의 함량이 증가할수록 NIPAAm의 C=O의 흡수 띠는 감소하고 Si-O-Si의 흡수 띠는 증가함을 알 수 있었다. *Fig.* 1의 A-4, A-5의 2300 cm^{-1}에 나타나는 흡수띠는 CO_2의 것으로 기계의 상태에 따라 나타나는 것이다. Polymer B와 C도 비슷한 결과를 나타내었다. 또한 합성한 중합체 중 PDMS의 함량이 많은 건조한 공중합체의 경우 탄성과 약간의 점착성을 나타내었는데 이러한 성질은 유리전이 온도(T_g) 값이 아주 낮은 PDMS가 함유되어 있기 때문이라고 생각된다. 또한 물에 팽윤된 중합체의 경우는 PNIPAAm이 잘 부스러지는 데 비해 PDMS의 함량이 증가할수록 기계적 강도가 증가하였다. 그러므로 PDMS를 PNIPAAm에 도입함으로써 PNIPAAm 수화겔의 단점인 기계적 강도를 높일 수 있다는 것을 알 수 있었다.



Scheme 1.

중체의 열적 성질. *Fig.* 2에 중합체들의 DSC 결과를

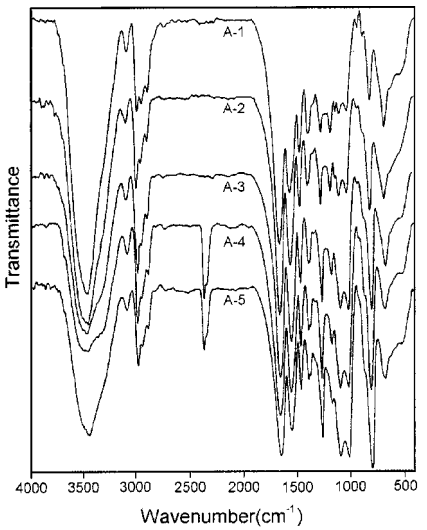


Fig. 1. IR spectra of Polymer A.

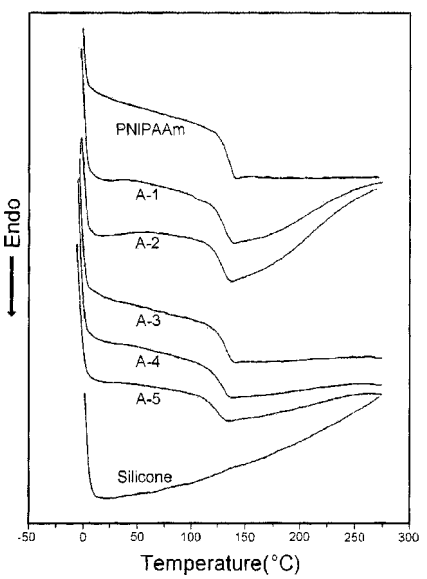


Fig. 2. DSC thermograms of PNIPAAm, Polymer A and silicone. (10 °C min under N_2).

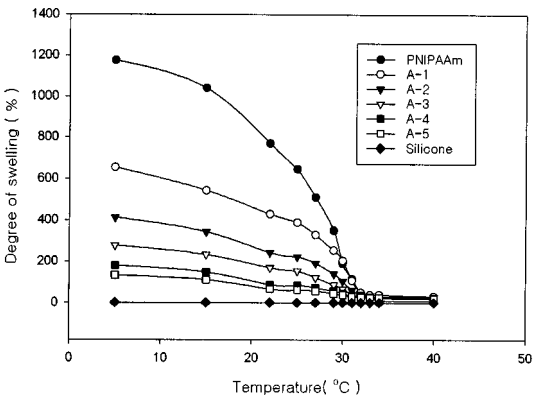


Fig. 3. The relationship between degree of swelling and temperature of Polymer A in pure water.

나타내었으며 *Table* 3에는 건조된 중합체들의 유리 전이 온도(T_g) 값들을 나타내었다. T_g값의 큰 변화가 없는 것으로 보아 PDMS와 PNIPAAm이 상분리 되어 있다고 보여지며, PDMS의 함량이 증가할수록 유리 전이 온도가 낮아지는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 PDMS를 가교제로 사용하였기 때문에 상분리가 일어났어도 가교지점 부근에서는 PDMS 사슬의 일부분이 침투한 것으로 볼 수 있으며, 특히 PDMS의 길이가 가장 짧은 중합체 C의 경우 그 감소가 더 큰데 그것은 PDMS의 사슬이 짧을수록 가교밀도가 증가하기 때문이라고 생각된다.

팽윤도 측정. *Fig.* 3-5에는 각각의 온도에 따른 중합체들의 물에 대한 팽윤도(degree of swelling)를 나타내었다. PDMS가 함유된 PNIPAAm-공중합체도 PNIPAAm의 전형적인 온도 민감성을 보여주고 있다. 그러나 PDMS의 함량이 많을수록 팽윤도는 점점 감소하였는데 이것은 물에 의한 팽윤이 PNIPAAm의 영역에서만 일어나기 때문에 PDMS의 함량이 증가할수록 그 영역이 감소하기 때문이라고 생각된다. LCST는 32 °C 부근으로 이 결과는 다른 문헌치와 일치하였다.[10] 또한 PDMS

Table 3. Glass transition temperature of the polymers (10 °C min under N_2)

Polymer	T_g (°C)	Polymer	T_g (°C)	Polymer	T_g (°C)
A-1	132.22	B-1	137.70	C-1	137.33
A-2	129.46	B-2	135.48	C-2	135.93
A-3	132.49	B-3	127.58	C-3	128.44
A-4	127.64	B-4	123.04	C-4	119.92
A-5	123.95	B-5	122.51	PNIPAAm	137.28

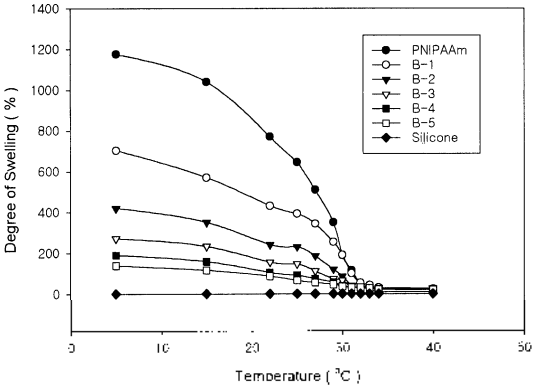


Fig. 4. The relationship between degree of swelling and temperature of Polymer B in pure water.

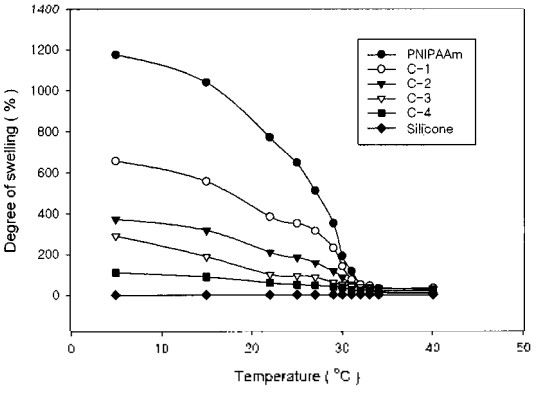


Fig. 5. The relationship between degree of swelling and temperature of Polymer C in pure water.

의 함량에 따른 LCST 값은 큰 변화가 없었는데 이것은 PNIPAAm과 PDMS가 다른 상으로 존재하여 팽윤은 PNIPAAm상에서만 일어나기 때문에 PDMS의 영향을 받지 않는 것으로 생각된다. *Fig.* 6에는 PDMS의 분자량에 따른 팽윤도를 비교하기 위하여 비슷한 PDMS 함량을 갖고 있는 중합체들의 팽윤도를 나타내었다. 그 결과 분자량에 따른 팽윤도는 큰 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있는데 이것은 PNIPAAm 영역만이 물에 팽윤한다는 것을 다시 확인하여 주었다. 그렇지만 PDMS의 길이가 짧은 Polymer C의 경우 다른 중합체보다 팽윤도가 낮은 것을 알 수 있는데 이것은 가교도가 높기 때문에 팽윤도가 감소한다고 생각된다. 팽윤도 방법으로 구한 LCST를 DSC로 확인하기 위하여 팽윤된 중합체를 DSC를 이용하여 열적 성질을 조사하였다. 그 결과를 *Fig.* 7과 *Table* 4에 나타내었다. 증류수에 팽

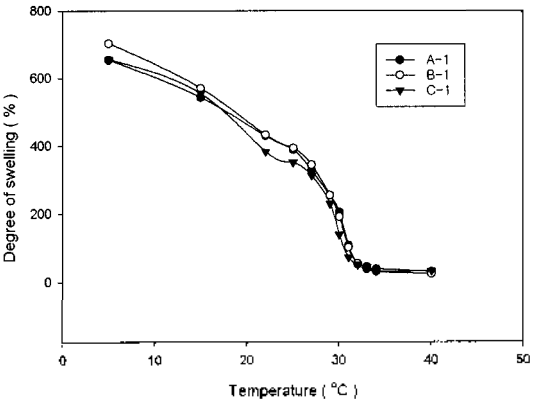


Fig. 6. The relationship between degree of swelling and temperature of A-1, B-1 and C-1 in pure water.

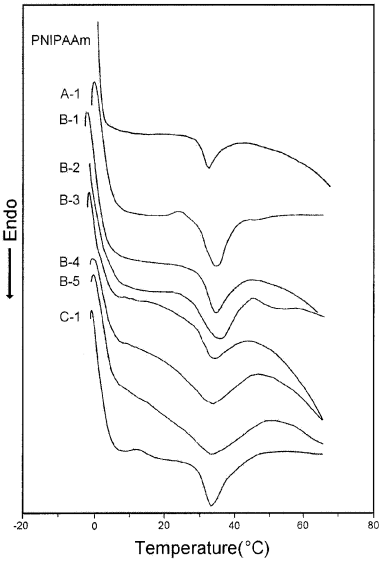


Fig. 7. DSC thermograms of swelled polymer in pure water. (10 °C/min under N_2).

Table 4. LCST of the polymer by DSC (5 °C/min, under N_2)

Polymer	LCST (°C)	Polymer	LCST (°C)
PNIPAAm	31.94	B-4	30.51
B-1	32.48	B-5	31.82
B-2	31.73	A-1	32.22
B-3	32.64	C-1	31.93

윤된 중합체가 30 °C와 40 °C 사이에서 흡열 peak가 나타났는데 이것은 온도가 올라감에 따라 중합체 중의 NIPAAm 단위와 물분자가 형성한 수소결합이 파괴되어 열을 흡수하는 결과라고 볼 수 있다. DSC 결과에서

도 LCST가 팽윤도 측정에서와 같이 32 °C 부근에 나타나는 것을 확인할 수가 있었는데 PDMS의 함량 및 그것의 길이에 대해서는 거의 영향을 받지 않는 것을 보여 주었다. 이러한 결과는 물이 함유되어 있는 PNIPAAm영역에서만 팽윤이 일어난다는 것을 한번 더 확인하게 되었다.

결 론

말단에 아크릴레이트기를 함유한 polydimethylsiloxane(PDMS)을 합성한 후 이것을 가교제로 사용하여 N-isopropylacrylamide를 중합함으로써 PDMS를 함유한 poly(N-isopropylacrylamide)(PNIPAAm)를 얻었다. 이 공중합체를 DSC로 열적 특성을 조사한 결과 공중합체는 2개의 상으로 분리되어 있었으며 PDMS의 함량이 증가할수록 T_g값은 약간씩 감소하였다. 또한 물에 팽윤된 공중합체는 온도에 민감하여 온도가 올라가면 물의 흡수량은 감소하였으며, PDMS의 함량이 증가하면 물의 흡수량은 감소하였으나 PDMS 함량은 LCST 값에 영향을 주지 않았다. 또한 팽윤된 중합체를 DSC로 측정하여도 LCST의 변화가 없었다. 수화겔의 기계적 성질을 정성적으로 조사한 결과 PNIPAAm에 PDMS를 공중합시키면 기계적 성질이 좋아짐을 확인할 수 있었다.

인 용 문 헌

1. Okano, T.; Bae, Y. H.; Jacobs, H.; Kim, S. W. *J. Controlled Release* **1990**, *11*, 255.
2. Iwata, H.; Matsuda, T. *J. Membr. Sci.* **1988**, *38*, 185.
3. Okano, T.; Bae, Y. H.; Kim, S. W. *Pharm. Res.* **1991**, *8*, 624.
4. Kwon, I. C.; Bae, Y. H.; Okano, T.; Kim, S. W. *J. Controlled Release* **1991**, *17*, 149.
5. Nozawa, I.; Suzuki, Y.; Sato, S.; Sugibayashi, K.; Morimoto, Y. *J. Biomed. Master. Res.* **1991**, *25*, 243.
6. Okahata, Y.; Seki, T. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1880.
7. Okahata, Y.; Noguchi, H.; Seki, T. *Macromolecules* **1987**, *20*, 15.
8. Feil, H.; Bae, Y. H.; Feijen, T.; Kim, S. W. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5528.
9. Afrassiabi, A.; Dong, L. C. *J. Controlled Releae* **1986**, *4*, 213.
10. Schild, H. G. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163.
11. Mukae, K.; Bae, Y. H.; Okano, T.; Kim, S. W. *Polymer J.* **1990**, *22*, 206.
12. Mukae, K.; Bae, Y. H.; Okano, T.; Kim, S. W. *Polymer J.* **1990**, *22*, 250.
13. Minghong, W.; Bao, B.; Chen, J.; Xu, Y.; Zhou, S.; Ma, Z.-T. *Radiation Phys. and Chem.* **1999**, *56*, 341.
14. Spafford, M.; Polozova, A.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7099.
15. Kitano, H.; Fukui, N.; Ohhori, K.; Maehara, Y.; Kokado, N.; Yoshizumi A. K. *J. of Colloid and Interface Science* **1999**, *212*, 58.
16. Lowe, T. L.; Benhaddou, M.; Tenhu, H. *Macromol. Chem.* **1999**, *200*, 51.
17. Li, J.; Zhai, M.; Yi, M.; Gao, H.; Ha, H. *Radiation Phys. and Chem.* **1999**, *55*, 173.