

저온 감열 특성을 가지는 Comb-Type Grafted Polymer Hydrogels의 합성 및 특성평가

정택규 · 김승수 · 신병철*
한국화학연구원 화학소재부
(2002. 9. 17 접수)

Synthesis and Characterization of Comb-Type Grafted Polymer Hydrogels with Low Temperature Sensitivity

Taek Kyu Jung, Sung Soo Kim, and Byung Cheol Shin*
Advanced Materials Division, KRICT, 100 Jang Dong, Yusong, Taejeon 305-606, Korea
(Received September 17, 2002)

요 약. 생물학적 의약품, 식품 등과 같이 지은 유통 체계(cold chain)를 관리하는데 있어서 제품 용기에 부착하여 보관 온도 이상에 노출될 경우 비가역적인 변화를 일으켜 고온 노출여부를 검지 할 수 있는 라벨의 소재로서 poly(*N*-isopropylacrylamide-co-*t*-butylacrylamide) [p(NIPAAm-co-t-BAM)] 수화겔의 적용 가능성을 평가하였다. p(NIPAAm-co-t-BAM) 수화겔은 cold chain 온도인 8°C 이하에서 온도 민감성을 갖도록 t-BAM양을 조절하여 레독스 중합반응을 통하여 저온(4°C)합성하였고, 또한 oligo(NIPAAm-co-t-BAM) 공중합체를 그래프트하여 빗살 구조를 가지는 가교 수화겔을 제조함으로써 수화겔의 수축-팽윤 속도를 향상시키고자 하였다. 합성된 수화겔의 lower critical solution temperatures(LCSTs)는 흐름 점 측정법과 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 측정하였으며, NIPAAm 단량체와 빗살 형태의 t-BAM 공중합체의 조성비와 가교제의 양에 따라 수화겔의 수축과 팽윤 거동을 관찰하였다. 소수성기를 포함하는 t-BAM의 조성비에 따라 8°C 이하 저온에서 수화겔의 LCST조절이 가능하며, 빗살 형태로 그래프트된 공중합체의 조성비에 따라 수축-팽윤율 및 속도의 조절이 가능한 것으로 확인되었다.

주제어: *N*-isopropylacrylamide, 수화겔, LCST, 저온 유통 체계, 팽윤

ABSTRACT. The comb-type grafted polymer hydrogels, which composed of *N*-isopropylacrylamide monomer and oligo(*N*-isopropylacrylamide-co-*tert*-butylacrylamide) [oligo(NIPAAm-co-t-BAM)], were synthesized by redox polymerization in 5-10% methanol aqueous solution using ammonium peroxodisulfate (APS) at 4°C for 24h. The lower critical solution temperatures (LCSTs) of the comb-type grafted hydrogels were decreased with increase of t-BAM content in the grafted copolymer. We observed the effect of crosslinker and concentration of oligo(NIPAAm-co-t-BAM) on the shrinking/swelling ratio of hydrogels. Changes of shrinking/swelling ratio were decreased with increase of concentration of crosslinker. The increase of grafted oligo(NIPAAm-co-t-BAM) in the hydrogel shows an fast changes of shrinking/swelling rate. The comb-type grafted hydrogels are expected to be valuable for the sensing materials of time-temperature labels(TTLs).

Key words: *N*-isopropylacrylamide, Hydrogel, LCST, Cold Chain, Swelling

서 론

pH, 전기장, 온도, 빛 등과 같은 화학적, 물리적 외부 자극 요소에 대해 상이나 물성의 변화를 나타내는 재료들을 외부인자를 인식하는 “지능성 재료(intelligent material)”라고 부른다.^{1,2} 이러한 지능성 재료들은 단분자 또는 축적된 형태로 화학적 반응기, 스위치, 약물 전달 시스템에 적용하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 지능성 재료 중 특히 온도에 대해 민감하게 반응하는 고분자를 “온도 민감성 고분자(temperature sensitive polymer)”라 일컫는다. 이러한 온도에 민감한 반응을 보이는 온도민감성 고분자는 외부 자극 약물 전달 체계에서 가장 많이 응용되고 있으며,³ 온도 민감성 고분자의 팽윤 거동은 Tanaka가 온도 변화에 따른 팽윤 이온을 제시한 이래 지난 5-10년 동안 광범위하게 연구되고 있다.⁴

이러한 온도 민감성 고분자로 이루어진 겔(gel)과 수용액은 음성 온도 감응 체계(negative temperature-sensitive system) 즉, 하한 임계 용액 온도(lower critical solution temperature, LCST)와 양성 온도 감응 체계(positive temperature-sensitive system)인 상한 임계 용액 온도(upper critical solution temperature, UCST) 두 가지 양상을 보인다.^{6,7} 이와 같이 온도변화에 반응하여 팽윤과 수축을 반복하는 온도 민감성 고분자에는 poly(ethylene oxide) (PEO)와 같이 에테르 그룹이 포함된 고분자와 hydroxypropyl acrylate와 같이 알코올 그룹이 포함된 고분자가 있다. 또한, poly(*N*-substituted acrylamide)계열과 같이 *N* 위치에 치환된 아마이드 그룹을 가지고 수용액 상에서 열에 의해 LCST성질을 나타내는 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁸

위와 같이, 온도 민감성을 가지며 LCST거동을 나타내는 여러 고분자 중에 poly(*N*-isopropyl acrylamide) (PNIPAAm)는 poly(*N*-substituted acrylamide)계열 중 하나로 -34 °C 부근에서 LCST를 가지는 물질로 알려져 있는 고분자이다. PNIPAAm으로 만들어진 수화 겔의 LCST는 고분자 내의 친수성 및 소수성기의 상호작용에 영향을 받기 때문에, 친수성 또는 소수성기를 포함하는 단량체를 도입함으로써 LCST의 조절이 가능하다. 수화겔을 제조할 때 친수성기를 포함하는 단량체를 도입하였을 경우 LCST가 높아지며, 소수성기를 포함하는 단량체를 도입하였을 경우 LCST가 낮아지는 것으로 보고 되었다.⁹ 또한, 수화 겔을 제조할 때 첨가되는

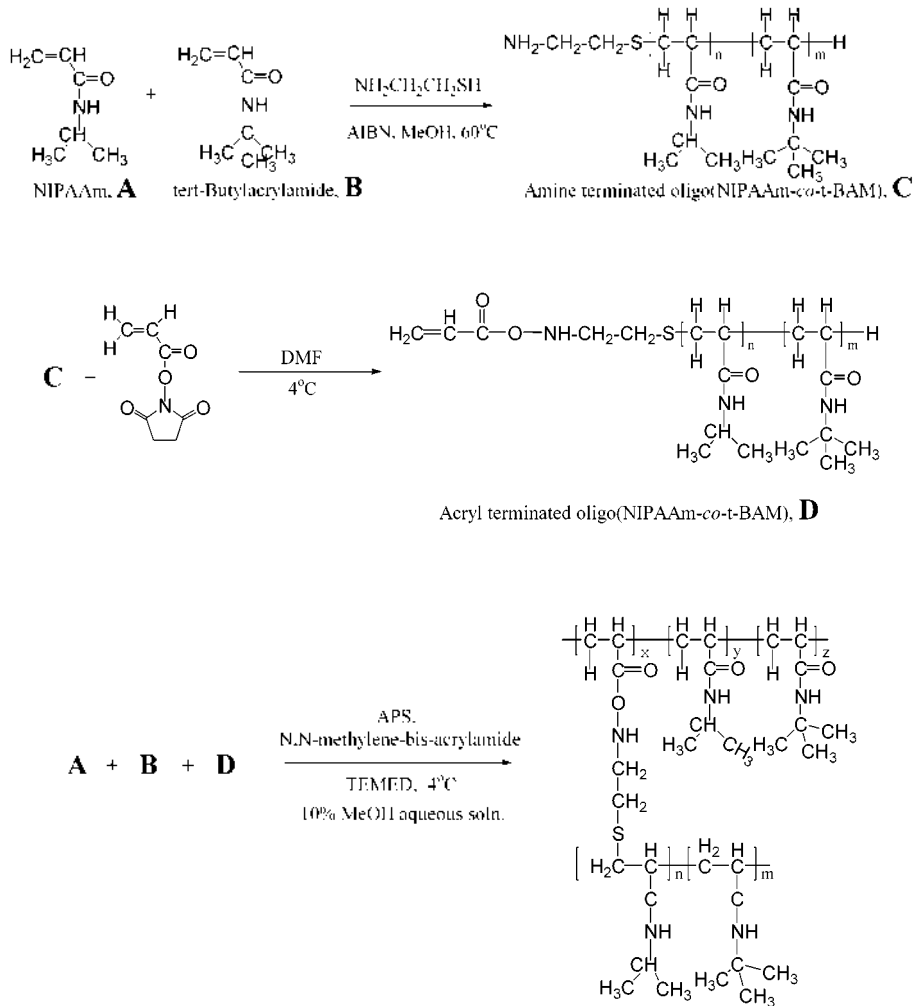
용매나 염의 종류와 양에 따라서 LCST가 변화하는 것으로 보고 되었다.^{10,11}

본 연구에서는 생물학적 의약품, 식품 등과 같이 지온 유통 체계(cold chain)를 관리하는데 있어서 제품 용기에 부착하여 보관 온도 이상에 노출될 경우 비가역적인 변화를 일으키고 온 노출어부를 검지할 수 있는 라벨의 소재로서 p(NIPAAm-co-t-BAM) 수화 겔의 적용 가능성을 평가하였다. p(NIPAAm-co-t-BAM) 수화 겔은 cold chain 온도인 8°C 이하에서 온도 민감성을 갖도록 t-BAM양을 조절하여 합성하였고, 또한 oligo(NIPAAm-co-t-BAM) 공중합체를 그래프트하여 빗살 구조를 가지는 가교 수화 겔을 제조함으로써 수화 겔의 수축-팽윤 속도를 향상시키고자 하였다. 합성된 수화 겔의 LCST는 흐린 점 측정법과 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 측정하였으며, NIPAAm 단량체와 빗살 형태의 t-BAM 공중합체의 조성비와 가교제의 양에 따라 수화 겔의 수축과 팽윤율을 측정하였다.

실 험

시약. NIPAAm은 Tokyo Kasei Kogyo(Japan)에서 판매하는 시약을 사용하였으며 hexane benzene(60:40)으로 재결정 정제한 후 사용하였다. 공동 단량체로 사용된 t-BAM은 Aldrich(Milwaukee, Wisconsin)에서 구입하였고 NIPAAm과 같은 조건에서 재결정법을 통하여 정제한 후 사용하였다. 중합반응 개시제로 사용된 ammonium peroxodisulfate (APS)는 Kanto Chemical(Japan)에서 구입하였으며, 가속제로 사용된 tetramethylethylenediamine (TEMED), 2-aminoethanethiol(AET)와 α,α -azobisisobutyronitrile(AIBN)은 Aldrich(Milwaukee, Wisconsin)에서 구입하여 그대로 사용하였고, 가교제로서 *N,N*-methylene-bis-acrylamide는 Sigma(ST. Louis, Missouri)에서 구입하여 그대로 사용하였다. 이 밖에, methylalcohol, *N,N*-Dimethylformamide(DMF)등의 용매는 일반 시약 등급의 제품을 사용하였다.

기기. 합성 단계별 생성물의 구조는 FT-IR(Bomen 102 FT-IR spectroscopy), ¹H-NMR(300MHz, Bruker DRX-300 FT-NMR spectrometer)을 이용하여 분석하였고, oligo(NIPAAm-co-t-BAM)의 분자량은 Gel Permeation Chromatography(GPC, KF 804 column, intelligent refractive index detector(RI930), intelligent HPLC pump(PU980), Jasco)를 이용하여 분석하였다.



Scheme 1. Step 1: synthesis of amine terminated oligo(NIPAAm-co-t-BAM). Step 2: synthesis of acryl terminated oligo(NIPAAm-co-t-BAM). Step 3: synthesis of comb-type graft poly(NIPAAm-co-t-BAM) hydrogel.

Amine terminated oligo(NIPAAm-co-t-BAM)의 합성.

30 mmol의 NIPAAm 단량체와 9 mmol의 t-BAM 단량체를 메탄올 12 ml에 녹인 후 0.8 mmol AET를 첨가하고, 개시제로 0.5 mmol AIBN을 사용하여 중합반응을 진행하여 말단기에 아민 그룹이 치환된 oligo(NIPAAm-co-t-BAM)을 제조하였다. 반응온도는 60 °C에서 진행하였으며 반응용액의 점도가 일정수준 증가하는 3시간 후 반응을 중지하여 분자량 수천 정도의 올리고머를 제조하였다. 반응 종료 후, 반응용액을 ethylether에 넣어 합성된 올리고머를 3회 침전 정제하였다. 이 반응의 반응식은 Scheme 1의 step 1에 나타내었다.

Acryl terminated oligo(NIPAAm-co-t-BAM)의 합성.

말단기에 아민 그룹이 치환되어 있는 올리고머 2 g을 8 ml DMF에 녹인 후, 1.2 mmol의 N-acryloxysuccinimide를 첨가하고 4 °C에서 48시간 동안 교반하면서 반응시켜 말단기에 아크릴 그룹이 치환된 올리고머를 제조하였다. 반응 종료 후 반응 용액을 ethylether에 침전시켜 정제하였다. 반응 진행은 FT-IR, ¹H-NMR을 통하여 확인하였고 생성된 oligomer의 분자량은 GPC를 통하여 확인하였다. 이 반응의 반응식은 다음 Scheme 1의 step 2에 나타내었다.

수화 겔의 합성. 수화 겔의 합성은 Fig. 1의 (a)와

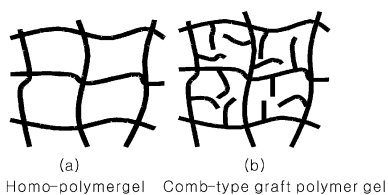


Fig. 1. Structure for conventional homo-polymer gel (a) and comb-type grafted hydrogel (b).

같이 일반 가교 구조를 가지는 망상 구조체와 Fig. 1의 (b)와 같이 comb type의 구조를 가지는 수화겔을 합성하였다. 우선 망상 구조체의 합성은 1.3 mmol NIPAAm과 1.2 mmol t-BAM 단량체를 10% methanol/water(v/v) 5 ml에 첨가하여 단량체 수용액을 제조하였다. 이 용액에 가교제로서 0.04 mmol *N,N*-methylene-bis-acrylamide를 첨가하고 개시제로서 0.13 mmol APS를 혼합하였다. 중합반응 전에 단량체수용액에 질소가스를 도입하여 20분간 처리하였다. 단량체 수용액을 4 °C 저온을 유지한 상태에서 중합 가속제인 TEMED 0.02 mmol을 서서히 교반첨가한 후 24시간 이상 반응을 진행하였다. 또한, Fig. 1의 (b)와 같은 comb type의 구조를 가지는 수화겔의 합성은 oligo(NIPAAm-co-t-BAM)을 NIPAAm/t-BAM(3:1) 단량체에 대하여 질량비로 5, 2, 1, 0.5배의 비율로 각각 혼합한 0.3 g의 혼합물을 10% methanol/water(v/v) 5 ml에 첨가하여 녹인 후, 가교제로서 0.04 mmol *N,N*-methylene-bis-acrylamide와 개시제 0.13 mmol APS를 첨가하고 질소 가스를 도입하여 20분간 처리하였다. 단량체 수용액을 4 °C 저온을 유지한 상태에서 가속제인 TEMED를 0.02 mmol 첨가하여 12시간 이상 중합반응을 진행하였다. 이 반응의 반응식은 Scheme 1의 step 3에 나타나있다.

수화 겔의 LCST측정. 먼저 흐림 점 측정 방법을 통한 수화 겔의 LCSTs 측정방법은, 합성된 수화 겔을 0 °C 항온조에 담근 후, 40 °C까지 1 °C/min.으로 승온시키면서 상전이가 일어나 유백색으로 흐려지는 온도를 흐림 점(cloud points)으로 측정하였다. 또한, Differential Scanning Calorimetry(DSC, TA Instrument DSC2010 model)을 사용하여 수화 겔의 LCSTs를 측정하였으며, 분석온도는 -10 °C ~ -40 °C 까지 2 °C/min의 속도로 승온시켰고 10 mg 정도의 시료를 분석에 사용하였다.

시간에 따른 수축 및 팽윤율 측정. 가교된 poly(NIPAAm-co-t-BAM)수화 겔의 팽윤율 측정은 다음과 같다. 겔이 담겨있는 각각의 용기를 상온(25 °C)에 노출시켜 일정

시간 동안 방치한 후 수화 겔로부터 방출된 물의 무게를 측정하였다. 최초 수화 겔과 방출된 물의 무게 차이로 수화 겔의 무게(W_s)를 측정하였다. 측정 후, 겔은 70 °C의 건조기에서 3일 이상 진공 건조하여 함유된 수분을 완전 제거한 후 건조상태의 고분자 무게(W_d)를 측정하였다. 이때 팽윤율은 다음과 같은 방법으로 구하였다.

$$\text{팽윤율 (swelling ratio)} = \frac{W_s}{W_d}$$

결과 및 고찰

Oligo(NIPAAm-co-t-BAM)의 합성. 말단기에 아크릴기가 도입된 oligo(NIPAAm-co-t-BAM)공중합체를 합성한 후, 반응물의 확인은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 FT-IR spectrum(a)과 ¹H-NMR(b)을 통하여 분석하였다. FT-IR 분석 결과, 반응 후 말단기에 도입된 1차 아민(NH)의 특성 피크가 3380 cm⁻¹와 3280 cm⁻¹에서 각각 나타났고 아크릴기의 결합으로 존재하는 N-O 피크가 1400 cm⁻¹에서 나타나며, 탄소-탄소 이중결합에서 나타나는 sp² C-H 피크가 3100 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 것으로 반응의 진행을 확인할 수 있었다. 또한 ¹H-NMR spectrum의 측정 결과 NIPAAm 단량체의 탄소-탄소 이

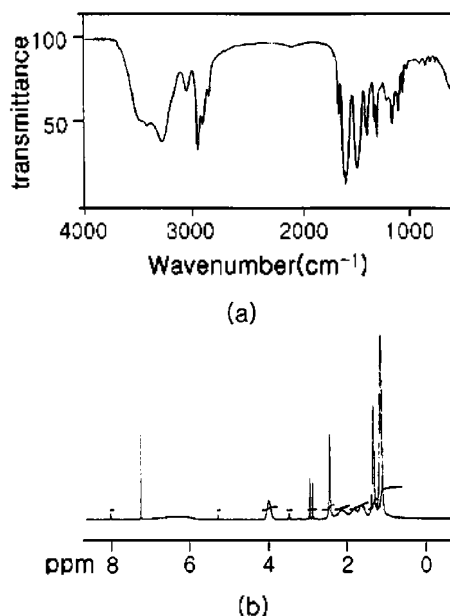


Fig. 2. (a) FT-IR spectrum of amine terminated oligo(NIPAAm-co-t-BAM). (b) ¹H-NMR spectrum of amine terminated oligo(NIPAAm-co-t-BAM).

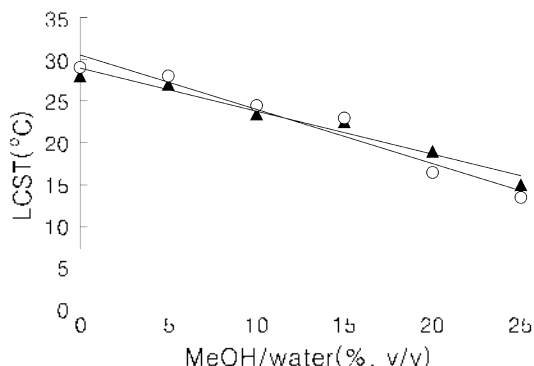


Fig. 3. The change of LCSTs of poly(NIPAAm-co-t-BAM) hydrogels in 10% MeOH aqueous solution with a variation of concentration of methanol(-○- DSC, -▲- cloud point).

중결합이 중합 반응을 통하여 단일 결합으로 바뀌어서 5.6 ppm, 6.0 ppm, 6.2 ppm 부근에서 피크가 사라지고, 말단기에 도입된 에틸 아민기($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 특성 피크가 2.1 ppm, 2.4 ppm, 2.9 ppm에서 나타남으로서 반응의 진행을 확인 할 수 있었다. 합성 반응을 통하여 생성된 oligo(NIPAAm-co-t-BAM)의 분자량은 GPC 측정 결과 수평균 분자량(Mn)으로 2,800-3,000정도 되는 것이 확인되었다.

수화 겔의 LCST 변화. Fig. 3은 일반적으로 온도 민감성을 갖는 합성 고분자(PNIPAAm)의 LCST가 용매인 메탄올 수용액에서 메탄올 농도에 따라 변화하는 것을 관찰한 결과이다. PNIPAAm 수화 겔을 포함하는 메탄올 수용액의 농도가 5, 10, 15, 20, 25(v/v)%로 증가할수록 수화 겔의 LCSTs가 각각 28, 24, 23, 18, 16°C에서 각각 나타남으로서 메탄올의 농도가 증가할수록 LCSTs가 낮은 온도에서 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만, 수용액 내의 메탄올의 농도가 20% 이상일 경우에는 겔의 흐릿 점이 약해지는 것으로 나타났다. LCSTs 저하를 보이는 주된 원인은 수용액 상에서 메탄올의 농도가 증가하면 고분자 주위의 구조화 된 물분자 사이의 수소결합이 약해지고, 이로 인한 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)이 강해져 LCST가 감소하는 것으로 알려져 있다.^{10,11} 또한, 메탄올의 농도가 일정수준 이상으로 증가하면 수화 겔의 메탄올에 대한 팽윤성이 증가하여 LCSTs는 오히려 증가하는 것으로 보고 되었다.¹² 이러한 결과는 수화 겔의 LCSTs보다 낮은 온도에서 수축을 유도할 때 용매의 함량 변화를 통하여 LCSTs를 낮추는 조작성을 가능하게 한다.

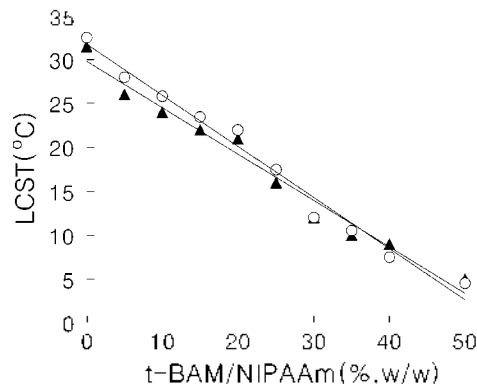


Fig. 4. The change of LCSTs of poly(NIPAAm-co-t-BAM) hydrogels in 10% MeOH aqueous solution with a variation of concentration of t-BAM(-○- DSC, -▲- cloud point).

Fig. 4는 NIPAAm보다 소수성 성질이 강한 t-BAM을 공동 단량체로 포함하고 있는 poly(NIPAAm-co-t-BAM)의 t-BAM 조성을 변화시키면서 수화 겔의 LCSTs를 측정 한 결과이다. 반응의 용매는 poly(NIPAAm-co-t-BAM)의 팽윤성을 증가시키기 위하여 10% 메탄올 수용액을 사용하였다. t-BAM 양이 5-50%(w/w)로 증가할수록 수화 겔의 LCSTs가 5°C까지 점차적으로 감소하는 것을 보이고 있다. 이와 같이, LCSTs 저하를 보이는 주된 원인은 겔 내부의 고분자간의 상호작용이 소수성 단량체의 증가로 인하여 소수성 상호작용이 용이하게 되어 낮은 온도에서 LCSTs를 나타내는 것으로 알려져 있다.⁹

Fig. 5는 PNIPAAm 수화 겔을 함유하는 염 수용액의 영향을 관찰하기 위하여 sodium sulfate를 수용액에 첨가하여 LCSTs 변화를 측정 한 결과이다. sodium sulfate의 양이 0.05, 0.15, 0.25g으로 증가할수록 수화 겔의 LCSTs가 각각 26, 23, 20°C에서 나타남으로서 염의 농

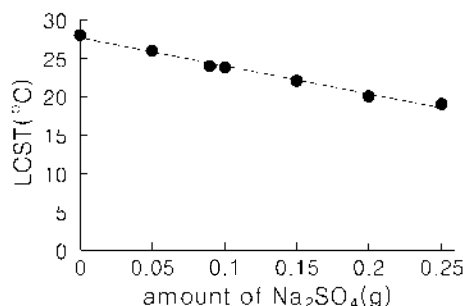


Fig. 5. The change of cloud points of poly(NIPAAm-co-t-BAM) hydrogels in 10% methanol aqueous solution with a variation of concentration of sodium sulfate.

도가 증가할수록 낮은 LCSTs가 나타나는 것을 알 수 있었다. 염 수용액에서 LCST 저하를 보이는 주된 원인은 구조화된 물분자의 수소결합을 염 분자가 지해하는 효과를 보임으로서 고분자 간의 소수성 상호작용이 유리해져 LCST가 낮아지는 것으로 알려져 있다.¹² 이와 같이, 메탄올과 염의 경우는 농도가 증가함에 따라서 LCSTs가 직선적으로 감소함을 보였으나, 10 °C 이하의 저온을 얻기가 어려웠으며 또한 고농도로 갈수록 수화 겔의 수축 및 팽윤 특성이 약해지는 것으로 관찰되었다. 반면에 poly(NIPAAm-co-t-BAM) 수화 겔에서 t-BAM 양을 증가시킨 경우에는 LCSTs를 5 °C까지 낮출 수 있었으며 물리적 특성 또한 우수하였다. 이와 같이, 용매와 염, 소수성을 가지는 공동 단량체가 수화 겔의 LCST에 미치는 영향을 고려하여, 합성된 oligo(NIPAAm-co-t-BAM)과 NIPAAm/t-BAM 단량체를 1 : 1의 질량비로 혼합한 후, 10% 메탄올 수용액에서 중합하여 지온의 LCSTs를 가지는 수화 겔을 합성할 수 있었고 이 같은 comb-type의 수화 겔에 대한 수축 팽윤 특성연구를 수행하였다.

수화 겔의 수축성 및 팽윤성. 온도에 민감성 수화 겔은 LCST 이상의 온도에서는 고분자 고분자 간의 소수성 상호작용이 증가하여 상 분리가 일어나고 겔의 수축이 진행되므로서 유리된 물이 방출하게 된다. 한편, LCST 이하의 온도에서는 고분자 물간의 수소결합이 강화되면서 친수화도가 증가하여 겔이 물을 흡수함으로써 팽윤이 일어나게 된다. 겔의 수축 및 팽윤 거동에 영향을 줄 수 있는 몇 가지 인자 즉, 소수성이 강한 공동 단량체의 영향, 레독스 라디칼 중합에 사용되는 가교제의 영향, 용매에 대한 고분자의 농도 등을 고려하여 겔의 수축 및 팽윤 거동을 관찰하였다.

Fig. 6은 oligo(NIPAAm-co-t-BAM)을 사용하여 comb-type의 수화 겔을 합성할 때 가교제 양에 따른 겔의 수축률의 변화를 관찰한 결과이다. 가교제의 양이 0.018, 0.022, 0.026, 0.030, 0.034 mmol로 증가할수록 수화 겔의 수축률의 변화는 작게 나타났다. 모든 조성에서 5시간 경과 후 겔의 수축비가 급격히 감소하였고, 0.034 mmol의 가교제를 사용한 경우에는 수축률의 변화가 20 정도에 그쳤지만 0.018 mmol을 사용한 경우에는 30이상 변화함으로써 가교제의 농도가 증가할수록 수축률의 변화가 작게 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 가교제의 농도가 증가할수록 겔의 가교도가 증가하고 방향구조를 갖은 겔의 수축에 대한 물리적

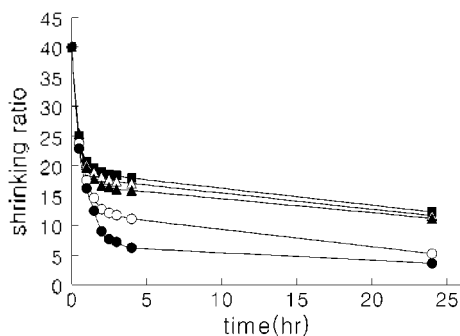


Fig. 6. Shrinking of hydrogels composed oligo(NIPAAm-co-t-BAM) in 10% methanol aqueous solution with a variation of amount of crosslinker(NIPAAm:t-BAM=3:1, LCST of gels: 17 °C, experimental temperature: 25 °C) (crosslinker contents: ■- 0.034 mmol, ▽- 0.030 mmol, ▾- 0.026 mmol, ○- 0.022 mmol, ●- 0.018 mmol).

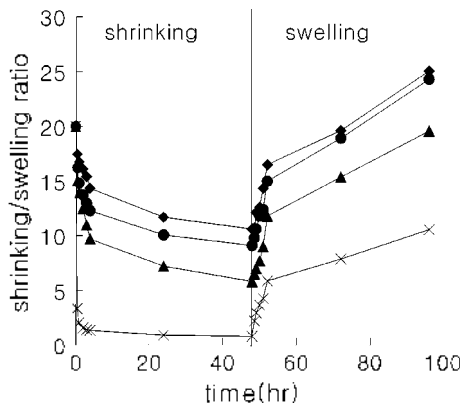


Fig. 7. Shrinking and swelling of hydrogels synthesized in 10% MeOH aqueous solution with a variation of concentration of polymer composed NIPAAm/t-BAM monomer (concentration of polymer: ◆- 6%, ●- 5%, ▲- 3%, ▽- 2%, ○- 1%) (LCST of gel: 17 °C, experimental temp.: 25 °C).

인 저항이 커져 수축률이 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 NIPAAm 단량체와 공동 단량체로 t-BAM 단량체를 사용하여 합성할 때 용매에 대한 단량체 수용액의 농도에 따른 수축 및 팽윤 거동에 대하여 관찰한 결과이다. 중합된 수화 겔은 초기 5시간까지 빠른 수축이 진행되었고 그 이후 48시간까지 서서히 감소하였으며, 고분자 농도가 감소할수록 수축률이 급격히 감소하는 것으로 나타났다. 고분자의 농도가 6, 5, 3% (w/v)인 경우에는 수화 겔의 수축률 감소가 비례적으로 일정하게 감소하였으나 2% (w/v)인 경우에는 급격하게 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 용매에 대한 고분

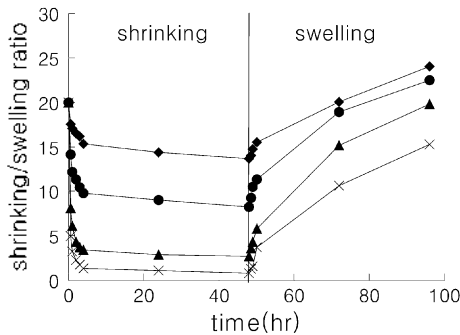


Fig. 8. Shrinking and swelling of hydrogels composed oligo(NIPAAm-co-t-BAM) and NIPAAm/t-BAM monomer synthesized in 10% methanol aqueous solution with a variation of amount of oligomer (amount of oligomer: ◆-0 g, ●-0.05 g, ▲-0.15 g, ×-0.20g)(LCST of gel: 17 °C, experimental temp.: 25 °C).

자의 농도가 감소할수록 동일한 가교제를 사용하더라도 겔의 구조가 수축 및 팽윤에 필요한 약한 저항을 가지며 또한 상대적으로 많은 양의 수용액을 포함하고 있으므로 수축률의 변화가 크게 나타나는 것으로 생각된다. 팽윤 거동 또한 유사한 결과로 나타났다.

Fig. 8은 comb-type으로 그래프트된 oligo(NIPAAm-co-t-BAM)과 NIPAAm/t-BAM 단량체를 사용하여 제조한 겔의 수축 및 팽윤 거동에 대하여 관찰한 결과이다. 고분자 망상구조의 끝에 자유로운 사슬이 그래프트된 구조로서 올리고머의 양이 증가할수록 수축 및 팽윤율의 변화가 급격히 나타났으며 속도 또한 빠르게 나타남으로서 올리고머의 양이 수축 및 팽윤 거동에 큰 영향을 주는 것을 확인 할 수 있었다. 상대적으로 경직된 구조를 가지는 poly(NIPAAm-co-t-BAM)겔과는 달리, 올리고머가 그래프트된 자유로운 사슬을 갖는 수화 겔은 온도가 증가함에 따라 고분자 주 사슬이 붕괴되기 전에 그래프트된 사슬이 먼저 붕괴되어 가교된 주 사슬의 움직임 향상시키는 소수성 핵을 만들기 때문에 수화 겔의 급격한 수축이 일어나는 것으로 보고 되었다.¹³ 동일한 고분자 농도일 때 Fig. 7 경우 50시간에 걸쳐 수화 겔의 수축이 진행된 반면 올리고머를 사용한 것은 5시간 정도에 겔의 수축이 대부분 완료됨을 볼 수 있는데, 이러한 결과는 저온 겔지 소재를 구성하는데 필요한 빠른 민감성을 나타낼 수 있다는 데 그것의 응용성이 높다고 생각되어진다.

Fig. 9는 comb-type의 poly(NIPAAm-co-t-BAM) 수화 겔의 수축 거동을 여러 가지 온도에서 노출된 시간에

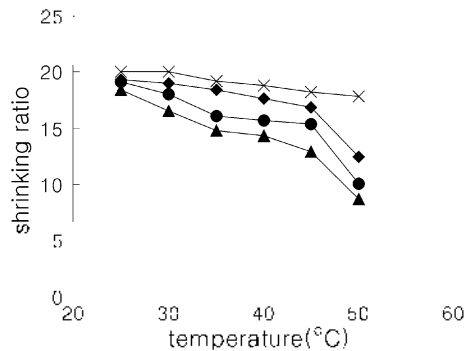


Fig. 9. Deswelling of comb-type grafted oligo(NIPAAm-co-t-BAM) and normal hydrogels in 10% methanol aqueous solution with a variation of temperature [exposed time: ×-60 min (normal hydrogel- LCST of gel: 32 °C), ◆-10 min, ●-30 min ▲-60 min (comb-type hydrogel-LCST of gel: 17 °C)].

따라 관찰한 결과로서 normal-type의 PNIPAAm 수화 겔과 비교하였다. Comb-type의 수화 겔을 LCST 이상의 온도 즉, 25, 30, 35, 40, 45, 50 °C에서 각각 10, 30, 60분 동안 노출시켰을 때, 25-45 °C의 범위에서는 수축률의 변화가 직선적인 비례관계를 보이지만 그 이상의 온도에서는 급격히 변화하는 것을 확인 할 수 있었다. 반면에, normal-type의 수화 겔은 25-45 °C에서 60분 동안 노출하였지만 수축률의 변화가 완만하였고, 수축 속도도 comb-type의 수화 겔에 비하여 늦어짐을 알 수 있었다. 이와 같이, 가교제의 농도와 고분자의 농도를 변화시키거나 가교 겔의 네트워크 구성을 변화시킴으로서 겔의 수축과 팽윤 거동을 조절 할 수 있음을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 저온에서 온도-시간 겔지 소재를 구성하는데 특정한 온도에서 각각 다른 시간 동안 노출되었을 때 서로 다른 수축 비율을 보임으로서 노출된 온도-시간을 결정하는 인자로 사용될 수 있게 된다.

결론

본 연구에서는 온도 민감성 고분자인 NIPAAm과 보다 소수성 그룹인 t-butyl 그룹을 포함하고 있는 t-BAM을 공동단량체로 사용하여 빗살형 구조를 가지는 oligo(NIPAAm-co-t-BAM)공동합체를 합성하였다. 중합 반응은 LCST이하의 저온 상태에서 레독스 라디칼 반응으로 진행하였고 소수성 그룹을 포함하는 공동합체, 가교제, 고분자의 농도, 용매의 영향 등을 고려하여 저온에서(8 °C 이하) 상전이 온도인 LCSTs를 조절할 수

있었다. 합성된 수화 겔의 수축 및 팽윤 거동은 빗살형 구조의 네트워크를 가지는 올리고머의 조성이 높아질수록 수축률의 차이가 급격한 변화를 보였으며 일반적인 수화 겔과 비교할 때 짧은 수축시간을 보였다. 이러한 결과로 지온에 대한 상 전이를 유도하고 이에 따른 수용액의 배출이 가능하게 되어 온도-시간 겜지 재료로의 적용 가능성을 확인하였다.

본 연구는 식품의약품안전청 용역연구사업으로 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

인용 문헌

1. Feil, H.; Bae, Y. H.; Feijen, Y.; Kim, S. W. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5528.
2. Park, T. G.; Hoffman, A. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *45*, 659.
3. Mamada, A.; Tanaka, T.; Kungwachku, D.; Irie, M. *Macromolecules* **1990**, *3*, 1517.
4. Katono, H.; Sanui, K.; Ogata, N.; Okano, T.; Sakurai, Y. *J. Polym.* **1991**, *23*, 1179.
5. Tanaka, T.; Nishio, I.; Sung, S. T.; Nishio, S. U. *science* **1982**, *218*, 467.
6. Bae, Y. H.; Okano, T.; Kim, S. W. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1990**, *28*, 923.
7. Akiyama, S.; Kawashima, K.; Fujishi, H. *Polymer* **1991**, *32*(9), 1637.
8. Aoki, T.; Kawashima, M.; Katono, H.; Sanui, K.; Ogata, N.; Okano, T.; Sakurai, Y. *Macromolecules* **1994**, *27*, 947.
9. Feil, H.; Bae, Y. H.; Feijen, J.; Kim, S. W. *Macromolecules* **1993**, *26*(10), 2496.
10. Schild, H. G.; Muthukumar, M.; Tirrell, D. A. *Macromolecules* **1991**, *24*(4), 948.
11. Yagi, Y.; Inomata, H.; Saito, S. *Macromolecules* **1992**, *25*(11), 2997.
12. Schild, H. D.; Tirrell, D. A. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*(10), 4352.
13. Yoshida, R.; Uchida, K.; Kameko, Y.; Sakai, K.; Kikuchi, A.; Sakurai, Y.; Okano, T. *Letters to nature* **1995**, *374*(16), 240.