

# 수화겔의 상전이에 관한 연구 :

## (II)폴리(N-이소프로필아크릴아미드)겔의 용해도

박상보, 화원조

부경대학교 공과대학 응용화학공학부

(2003년 1월 10일 접수, 2003년 2월 3일 최종본 접수)

### A study on phase transition of Hydrogel: (II)Solubility of N-Isopropylacrylamide Gel

*Sang-bo Park, Won-jo Hwa*

Dept. of applied chemical engineering, Pukyong National University

(Received 10 January 2003, in final form 3 February 2003)

### Abstract

To understand the thermoresponsive volume phase transition of an N-isopropyl acrylamide(NIPA) gel on water, the solubility parameter of neutral NIPA gel was determined by swelling the gel with various solvents. Water was found not to be a good solvent for NIPA gel. Equilibrium swelling curves of NIPA gel were respectively obtained by immersing in pure water, ethanol, n-propanol and some mixed solvents. On adding a small amount of alcohols to water, volume phase transition of NIPA gel in water was changed. Phase transition temperature of this gel was decreased with the increase of the carbon number of alcohol.

### 1. 서 론

물에서 팽윤되는 수화겔은 고분자들이 가교화되어 이루어진 망상체로서 물에 잠겨 있다.<sup>1)</sup> 수화겔을 이루는 고분자는 친수부와 소수부로 구성되어 있다.<sup>2)</sup> 이러한 수화겔은 천연고분자나 합성고분자 물질중에 다양하게 존재한다. 일부 수화겔은 온도, PH, 용매조

성, 전기장등 주위의 작은 변화에 급격한 부피변화를 보인다.<sup>3,7)</sup> 즉 일차상전이 현상을 나타낸다. 일차상전이로 인해 겔의 내부에 포함된 많은 양의 물이 배출되므로 부피 수축을 일으키게 된다. 이 변화는 일반적으로 가역적이다.<sup>1)</sup> 온도에 민감한 고분자겔의 경우 온도가 올라감에 따라 상전이를 일으키는 고분자겔을 하한임계온도(LCST)를 갖는 겔이라고 한다.<sup>1-4),8-10)</sup> 즉 하한임계온도 이하에서는 팽윤하고 그 온도 이상에서는 수축하는 성질을 가지고 있다. 이런 고분자겔은 친수부와 소수부의 임계평형을 갖는다. 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)(NIPA)겔은 전형적인 온도 민감성 겔이다. NIPA 고분자 주 사슬에 붙어 있는 곁 사슬인 이소프로필기는 소수부로서 물속에서 아미드의 친수부로 말미암아 소수성 수화상태로 존재한다. 즉 주위의 물분자와 불편하지만 수소결합을 형성하고 있다.<sup>10,12)</sup> 온도를 올리면 이소프로필기와 주위의 물이 활발하게 운동하게 되고 32-34°C 정도의 온도에서 갑자기 물이 떨어져 나가고 이소프로필기끼리 소수성 인력이 작용하게 된다. 이때 겔의 부피가 불연속적으로 변하게 된다.<sup>10-12)</sup> 이런 종류의 고분자겔은 NIPA 외에 아크릴아미드유도체에서도 비슷한 현상을 보인다. 셀룰로오스 천연고분자겔은 어느 특정 온도에서 상전이를 일으킨다.<sup>4-5)</sup> 상전이 거동을 보이는 수화겔은 조절 가능한 약 전달체<sup>13)</sup>, 용매분리<sup>14)</sup>, 효소고정<sup>15)</sup>, 콘택트렌즈<sup>16)</sup>, 내부 망막렌즈<sup>17)</sup>, 봉합코팅<sup>18)</sup>, 인공후두<sup>19)</sup>, 효소전달체<sup>20)</sup>, 분리막<sup>21)</sup>, 공기정화<sup>22)</sup>, 토양수분유지제<sup>23)</sup>, 크로마토그래피, 살충제 고정<sup>24)</sup> 등에 사용된다.

본 연구에서는 LCST를 갖는 폴리(N-이소프로필아크릴아미드)겔을 합성하고, 이 고분자의 곁사슬을 구성하는 N-이소프로필아크릴아미드와 수소결합을 형성하고 있는 물분자와의 상호작용을 조사하기 위해 물에 알코올을 소량 첨가하여 그 상전이온도를 측정했으며, 알코올의 탄소수를 달리하여 상전이온도 변화를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시 약

겔제조에 사용한 시약은 다음과 같다.

N-isopropylacrylamide (NIPA)는 Aldrich사 제품으로서 N-노르말렉산 혼합용액을 사용하여 침전법으로 정제하여 사용하였으며, N, N'-methylenebisacrylamide (BIS)는 모두 Aldrich사 제품을 그대로 사용하였다. 물은 탈 이온화하여 사용하였으며, 그 외의 용제들은 그대로 사용하였다.

### 2-2 실험 방법

부피 상전이 실험에 사용된 수화겔인 폴리(N-이소프로필아크릴아미드) NIPA 겔은

다음과 같은 방법으로 제조하였다. 700mM (7.920g)의 NIPA와 가교제인 BIS 8.62mM (0.133g)을 탈 이온화된 물에 녹여 100mL가 되게 하고, 용존 산소를 제거하기 위하여 거품이 발생하는 속도로 질소를 투입하고 온도는 4℃로 유지하였다. Redox 개시제인 APS 40mg과 중합 촉진제인 TEMED 0.24mL를 100mL 용액에 섞은 후, 이 혼합물을 즉시 유리관에 넣고 25℃에서 24시간 동안 중합시켰다. 유리관에서 주사기를 사용하여 물로 뽑아낸 겔의 미 반응 물질을 제거하기 위하여 탈 이온화된 과량의 물 속에서 3일 동안 담가 두었다. 실험에서 사용한 수화겔은 원통형의 겔로서 길이가 12mm가 되게 잘랐다. 잘린 겔 조각을 직경 100mm인 원통형의 유리 셀에 넣고, 움직이지 않게 겔 끝을 핀으로 고정시켰다. 겔의 온도를 일정하게 유지하기 위해 항온조로부터 공급되는 물이 순환되도록 유리 셀 부분은 평평한 창유리로 덮고 물이 새지 않도록 고정하였다. 유리 셀에 연결된 정밀 항온조는 온도를  $\pm 0.05^\circ\text{C}$  범위 내에서 조절하였다. 유리 셀에 표준 온도계를 부착하여 겔의 온도를 측정하였고, 셀의 창유리 부분을 통하여 현미경을 부착하여 겔의 직경을 측정할 수 있도록 제작하였다. 또한 현미경에는 마이크로메타를 부착하였고, 셀 자체를 미세하게 움직일 수 있도록 하여 겔의 직경을 측정하였다. 원통형 겔 직경의 온도 의존성은 정밀 항온조의 온도를 조절함으로써 측정하였다. 겔이 평형에 도달하는 온도는 몇 시간이 요구되므로, 겔의 온도 측정은 온도를 맞춘 후 적어도 10시간 지난 후에 측정하였다. 겔의 팽윤비 (Q)는 평형상태의 겔직경(d) 과 기준직경( $d_0$ ) 으로부터 아래에 주어진 식에 의해 계산하였다.<sup>1), 2)</sup>

$$Q = V/V_0 = (d/d_0)^3$$

여기서,  $V_0$  는 기준 시료겔의 부피이며, 25℃에서 겔이 합성될 때의 유리관의 내부 직경을  $d_0$ 로 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 팽윤비에 의한 NIPA겔의 용해도상수

고분자의 용해도 상수는 고분자와 용매와의 상호작용정도를 나타내는 고분자의 열역학적 성질이다. 여러 용매 가운데 가교고분자를 가장 잘 팽윤 시키는 용매의 용해도 상수를 그 고분자의 용해도 상수로 사용한다.

NIPA 겔의 용해도 상수를 결정하기 위하여 겔을 다음과 같은 방법으로 제조하였다. NIPA mM과 가교제인 BIS 8.0mM를 탈 이온화된 물에 녹여 100mM가 되게 하고, 개시제인 APS 40mg과 중합촉진제인 TEMED를 0.24mL 넣은 용액을 1.54mm 유리관에 넣고, 25℃에서 24시간동안 중합시켰다. 유리관에서 꺼낸 겔을 12mm 씩 잘라서 사용하

였다. 겔 시료를 과량의 용매에 3일 동안 담가 둔 후, 팽윤비를 25℃에서 측정하였다.

이때 사용된 용매들은 용해도 상수와 함께 표 1에 나열하였다. NIPA 겔의 팽윤비와 여러 용매의 용해도 상수의 관계는 Fig.1에 보여주고 있다. 또 참고로 물에서의 팽윤비도 Fig.1에 점10으로 나타내었다.

Fig.1에서 NIPA 겔은  $\delta=11.4$  인 1-butanol에서 가장 큰 팽윤비를 보여주고 있다. 따라서 물은 NIPA 겔의 적당한 양용매가 아님을 알 수 있다.

이는 NIPA 고분자 주사슬에 붙어있는 곁사슬의 N-이소프로필아미드가 친수부인 아미드기와 소수부인 이소프로필기로 말미암아 주위의 물분자와는 불편한 수소결합을 형성하는 반면, 1-butanol과는 양호한 수소결합을 형성하기 때문이라 사료된다. 하한 임계온도를 갖는 NIPA 겔은 상온에서 물속에서 팽윤되어 있으나 임계온도 이상에서 이소프로필기와 물과의 활발한 운동으로 말미암아 물이 떨어져 나가게 된다.

Table 1. Solvents and solubility parameters used in this experiments

Solvent	Solubility parameter at 25℃, (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
1 Tetrahydrofuran	9.1
2 Acetone	9.9
3 Aniline	10.3
4 Acetaldehyde	10.6
5 1-butanol	11.4
6 1-propanol	11.9
7 Dimethylformaline	12.1
8 Ethanol	12.7
9 Methanol	14.5

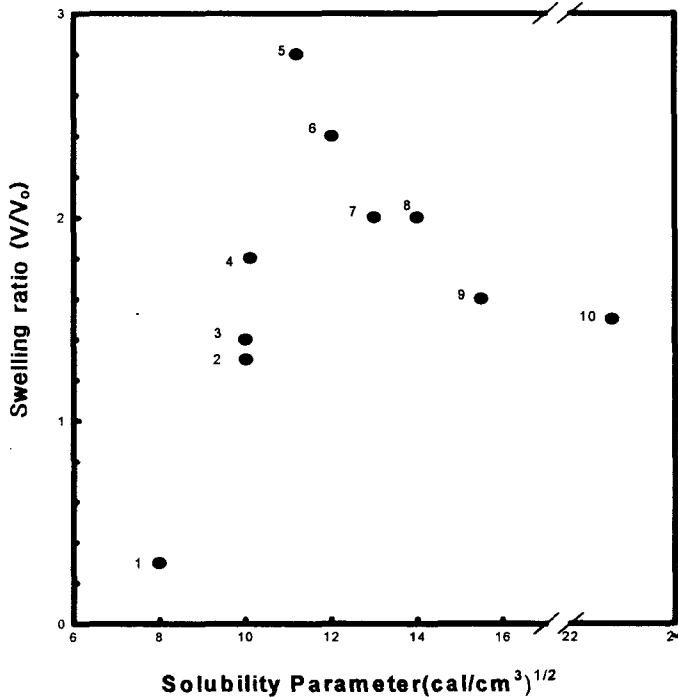


Fig. 1. Effect of solvents on swelling ratio of NIPA gel as a function of solubility parameter. Numbers denote solubility parameter of solvent in Table 1.

### 3-2. NIPA겔의 상전이온도에 미치는 물과 알코올의 효과

고분자 겔의 외부 구조는 원형으로 그대로 두고, 고분자 겔 속에 존재하는 용매들 간의 친수성/소수성비가 겔의 상전이 온도에 미치는 효과를 확인하기 위하여 메탄올, 에탄올 및 N-프로판올의 알코올 등과 물에 대한 겔의 팽윤비를 각각 온도의 함수로서 측정하였다. 이때 사용한 고분자 겔은 앞의 실험과 동일한 방법으로 제조하였다. NIPA를 700mM, 가교제인 BIS를 0.86mM, 개시제인 APS를 40mM 그리고 중합 촉진제인 TEMED를 0.24mL 첨가한 수용액 100mL를 만들어 이전과 동일한 방법으로 시편을 제조하였다. 실험에 사용한 고분자 겔의 크기는 12mm 이었고, 겔 합성에 사용한 유리관의 내경이 1.45mm 이었다. Fig.1은 NIPA 겔을 물, 에탄올 및 N-프로판올에 각각 담구었을 때의 온도에 따른 NIPA 겔의 팽윤비를 나타낸다. 메탄올과 n-프로판올에서 NIPA 겔은 팽윤됨을 알 수 있으나 ( $V/V_0 > 1$ ), 팽윤비가 온도에 거의 무관함을 알 수 있다. 물에서 NIPA 겔은 33°C보다 낮은 온도에서는 팽윤 상태를 나타내며 33°C 보다 높은 온도에서는 팽윤 되지 않은 상태임을 알 수 있다. 이것은 에탄올과 N-프로판올의 소수부/친수부의 비가 증가함에 따라 N-이소프로필아미드기와 상호작용이 증가하여 물과 양호

한 수소결합이 형성되어, 그 결과 온도가 올라가도 N-이소프로필기에서 물이 떨어지지 않는 것으로 사료된다. NIPA 겔은 물보다 1-부탄올이 더 양용매이므로 물보다 N-프로판올이 더 양용매임을 알 수 있다.

Fig.3은 메탄올을 물에 부피비로 0.0, 0.2, 0.25, 0.35, 0.4, 0.8, 1.0%로 섞은 알코올 수용액에 NIPA 겔을 각각 담구었을 때 온도에 따른 겔의 평형 팽윤비를 나타낸다. 메탄올의 농도가 0.0에서 0.25%로 증가함에 따라 부피 상전이온도가 더 낮아지며, 메탄올 농도가 0.35부터 1.0%까지 증가함에 따라 팽윤비가 온도에 거의 무관해 지고 상전이가 나타나지 않음을 알 수 있다. 이것은 메탄올 농도가 0.0에서 0.25%로 증가함에 따라 이소프로필 주위의 물이 더 쉽게 떨어져 나간 것으로 생각되며, 반면에 메탄올 농도가 0.35에서 1.0%로 증가함에 따라 N-이소프로필아미드와 메탄올의 상호작용이 증가하여 물 및 메탄올 모두가 비교적 센 수소결합을 형성함으로 인해, 그 결과 온도가 올라가도 물이 N-이소프로필아미드에서 떨어져 나가지 않은 것으로 사료된다.

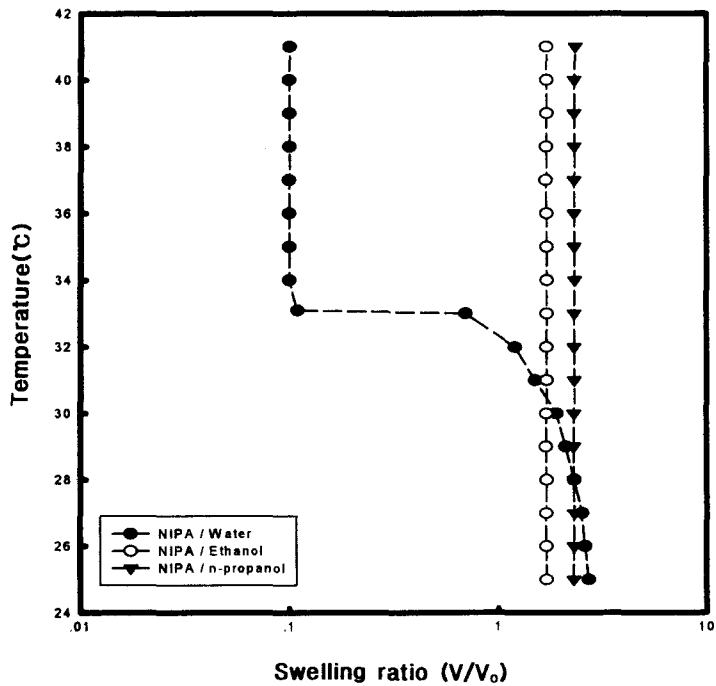


Fig 2. Swelling ratio of NIPA gels immersed in pure solvent.

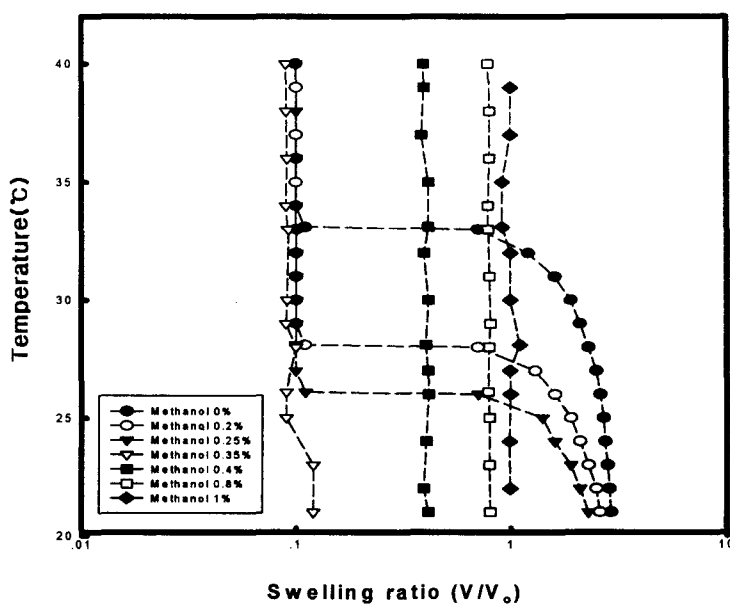


Fig. 3. Swelling ratio of NIPA gels immersed in water-methanol mixture as a function of temperature.

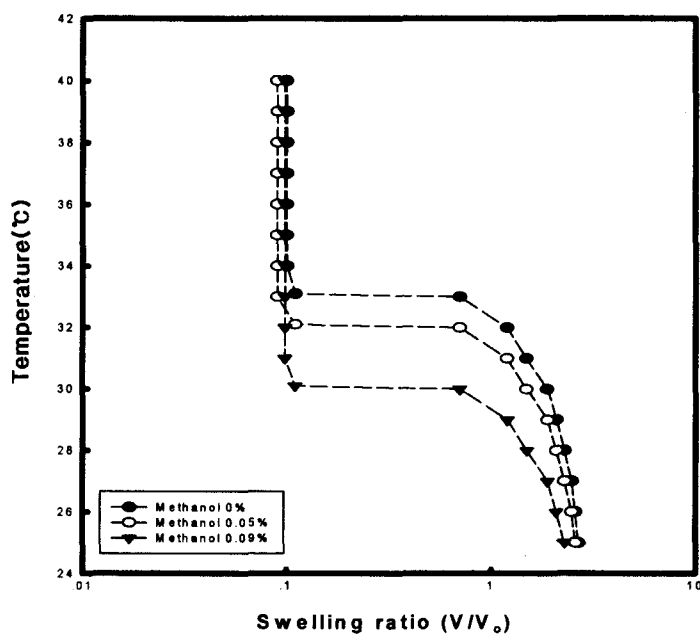


Fig. 4. Swelling ratio of NIPA gels in water-methanol mixture as a function of temperature.

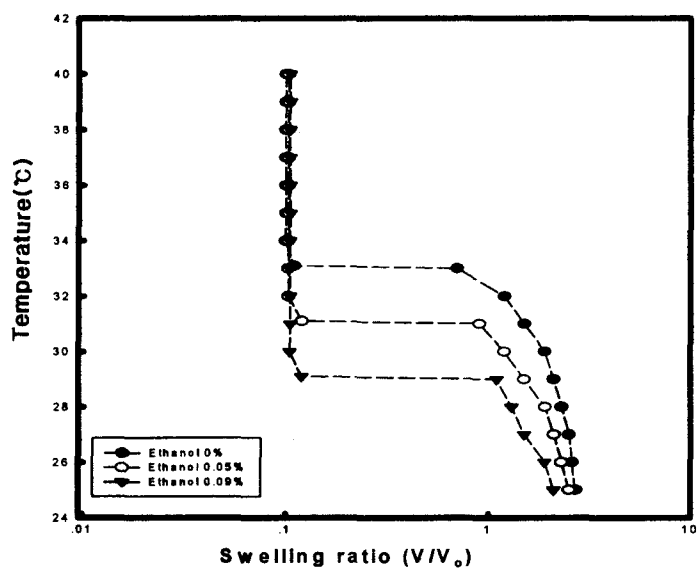


Fig. 5. Swelling ratio of NIPA gels in water-ethanol mixture as a function of temperature.

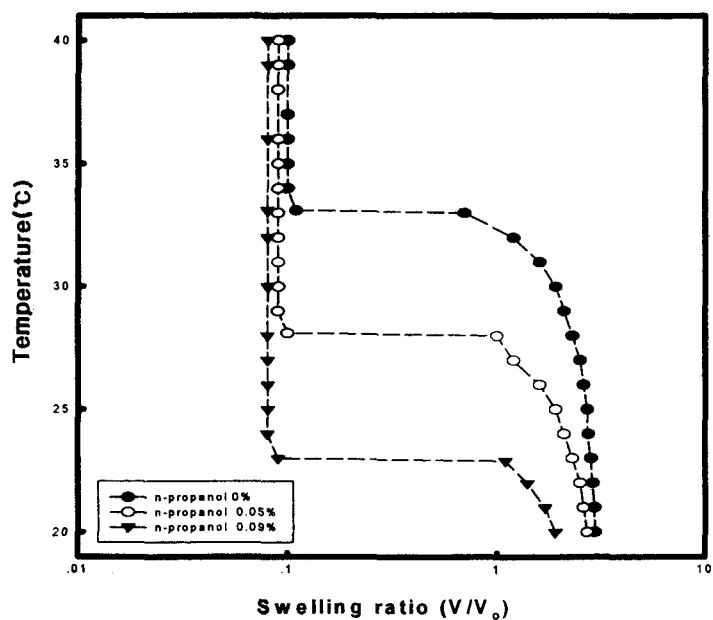


Fig. 6. Swelling ratio of NIPA gels in water-n-propanol as a function of temperature.



알코올수용액에서 NIPA겔과의 수소결합 형성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, NIPA겔이 상전이를 일으킬 수 있는 농도 범위의 알코올 수용액을 만들었다. 즉 메탄올 수용액, 에탄올 수용액, 및 N-프로판올 수용액을 각각 0.0, 0.05, 0.09%로 만들고 각각에 NIPA겔을 담그고 온도에 따른 평형 팽윤비를 Fig.4, Fig.5, Fig.6에 나타내었다. 세 그림에서 모두 공통으로 알코올 농도가 증가할수록 상전이 온도가 내려감을 보여준다. 그리고 0.9%수용액에서 메탄올, 에탄올, 및 N-프로판올 순서로 탄소수가 증가할수록 상전이 온도가 내려감을 알 수 있다. 이것은 알코올 농도와 알코올을 구성하는 탄소수가 증가할수록 소수성/친수성비가 증가하여, 그로 인하여 NIPA겔의 N-이소프로필아미드를 구성하는 프로필기와 물과의 수소결합 형성을 약하게 만들어, 결국 온도가 올라감에 따라 쉽게 물이 NIPA겔에서 떨어져 나가게 된 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

NIPA겔의 주사슬에 붙어 있는 곁사슬인 N-이소프로필아크릴아미드와 물과의 수소결합 세기로서 이 겔의 부피상전이를 이해하기 위하여, NIPA겔의 용해도 상수를 구하였다. 이 실험에서 물은 NIPA겔의 양용매가 아님을 알 수 있었다. NIPA겔은 순수한 물에서는 상전이를 나타내지만, 순수한 에탄올이나 N-프로판올에서는 상전이를 보이지 않는다. 이것은 에탄올이나 N-프로판올이 NIPA겔과 물보다 더 센 수소결합을 형성하여 이 겔의 온도가 올라가도 물이 N-이소프로필아크릴아미드기에서 떨어지지 않는 것으로 사료되었다. 묽은 알코올 수용액에서 NIPA겔은 알코올 농도가 증가할수록, 또 알코올을 구성하는 탄소수가 증가할수록 상전이온도가 낮아짐을 알 수 있었다. 이것은 알코올 수용액의 소수성/친수성비가 증가하여 NIPA겔과의 수소결합의 세기가 작아진 결과로 사료되었다.

## 참 고 문 헌

- 1) T. Tanaka, Phys. Rev. Lett., 40, 820 (1978).
- 2) T. Tanaka, D.J. Fillmore, S.T. Sun, I.Nishio, G. Swislow and A. Shah, Phys. Rev.Lett.,45, 1636 (1980).
- 3) A. Hochberg and T. Tanaka, Phys. Rev. Lett., 43, 217 (1979).
- 4) R. Kishi, M. Haseba, M.Hara and Y.Osada, Polym. Adv. Tech., 1,19 (1990).
- 5) Y.Hirokawa and T.Tanaka, J.chem. Phys., 81, 6379 (1984).

- 6) H.Tanaka, H.Touhara, k.Nakanishi and N.Watanabe, J.chem.Phys.,80, 5170 (1984).
- 7) Y.Hirokawa and T.Tanaka, chem, Phys., 90, 5161 (1990).
- 8) R.A. Siegel, and B.A. Firestone, Macromol., 21, 3254 (1988).
- 9) T.Tanaka, I.Nishio, S.T.Sung, and S.U.Nishio, Science, 218, 467 (1982).
- 10) C.Erbil, S.Aras, N. Vyanik, J. Polym. Sci., 37, 1847 (1999).
- 11) S. Hirotsu, J.Polym.Sci of Japan.56, 233 (1987).
- 12) Y. Yagi, Macromol., 25, 2997 (1992).
- 13) R. Tomer, and A.T. Florence, J.Pharm., 99, R5 (1993).
- 14) O. Wichferle, and D.Lim, Nature(London)., 185, 117 (1960).
- 15) S.Katayama, and A.Ohata, Macromol., 18, 2782 (1985).
- 16) T.A.Kay and F.Rodriguez. J.Appl.Polym. Sci. 28, 633 (1983).
- 17) G.A.Chabarov, Leningrad 52, 2564 (1979).
- 18) J.H. Kou, Pharm. Res., 5, 592 (1988).
- 19) R.J.Daukeys, Alhesion, 5, 592 (1988).
- 20) J.Harvey, C.koz lowski, J.Mater.Sci., 22, 1585 (1987).
- 21) E.B. Trostyanskaya, Tech., 1, 53 (1970).
- 22) J.W.Herrick, 12th Natl.Symp., Soc. Aerosp. Mater. Process. Eng., Anaheim, Calif., October (1967).
- 23) T. Ikawa, K. Honda, J.Poly.Sci., Polym.Chem., 13, 1505 (1975).
- 24) T.X.Da, D.X. Wang, Composites Sci. Technol., 30, 119 (1987).