

음이온성 계면활성제가 Poly(N-isopropylacrylamide) 수화겔의 상전이 현상에 미치는 영향

김 기 훈[†] · 신 영 조

부산대학교 고분자공학과

(1994년 5월 2일 접수)

The Effect of Anionic Surfactant Solution on the Phase Transition Behavior of Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogel.

KeeHoon Kim[†] and Young-Jo Shin

Dept. of Polymer Science & Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received May 2, 1994)

요 약 : 음이온성 계면활성제가 poly(N-isopropylacrylamide)(pNIPAAm) 수화겔의 상전이 현상에 미치는 영향을 조사하기 위하여 N-isopropylacrylamide를 자유라디칼 중합에 의하여 제조하였다. 제조된 수화겔의 팽윤/수축비, 상전이 온도, 온도에 따른 투광도의 변화 및 상전이 열량 등을 각각 다른 농도의 sodiumdodecylbenzenesulfonate(SDBS) 수용액 속에서 조사하였다. 계면활성제의 농도가 커질수록 즉, 수화겔과 회합할 수 있는 계면활성제의 자유이온의 양이 많아질수록 수화겔의 팽윤/수축비와 상전이 온도는 증가하였다. PNIPAAm 수화겔의 상전이 온도는 순수한 수용액에서 33°C-35°C이지만 10mM의 SDBS에서는 약 47°C 까지 증가하였다. 상전이에 필요한 열량은 순수용액에서의 1.56(cal/g)으로 부터 10mM SDBS속에서의 0.18(cal/g)까지 감소하였다.

Abstract : Poly(N-isopropylacrylamide)(pNIPAAm) hydrogels were prepared by radical polymerization and the effects of anionic surfactant solution on the phase transition behaviors of pNIPAAm hydrogel were studied. Swelling/shrinking ratio, phase transition temperature, change of transmittance and the phase transition energy of hydrogel were studied in a different concentration of sodium dodecylbenzenesulfonate(SDBS) solutions as a function of temperature. Swelling/shrinking ratio and the transition temperature were increased as the surfactant concentration increased. Phase transition temperature of pNIPAAm hydrogel in a pure water is 33°C-35°C but, it increased up to 47°C in a 10mM of SDBS solution. On the other hand, phase transition energy was decreased from 1.56(cal/g) in pure water to 0.18(cal/g) in 10 mM of SDBS solution.

Keywords : poly(N-isopropylacrylamide), hydrogel, anionic surfactant.

서 론

수화겔은 가교제에 의해 가교된 고분자가 3차원 망상구조를 하고 있어서 물을 흡수는 하지만 물에 녹지 않는 특성을 갖고 있다. 이러한 3차원 망상구

조를 갖는 상전이 현상을 나타내는 수화겔은 외부의 자극 즉, 온도¹, pH², 용매³, 전기장⁴, 이온력⁵ 등의 변화에 따라 반응을 나타내는 자극특성을 갖는다. 이러한 현상은 3차원 망상의 고분자 구조와 용매로 이루어지는 계의 상전이 현상에 의해 설명

되어진다. 수화젤의 외부 자극에 대한 반응은 아주 적은 온도의 범위 내에서 일어나는 민감성을 갖고 있기 때문에 이러한 자극특성에 대한 많은 연구가 행해지고 있다.

온도에 대한 자극특성을 나타내는 수화젤은 3가지 형태의 상전이 현상을 나타내고 있는데 온도에 의해 팽윤하는 열팽윤 수화젤⁶, 수축하는 열수축 수화젤⁷, 그리고 앞의 2가지 형태를 다 가지고 팽윤과 수축을 하는 convexo 형태⁸의 3가지로 나눌 수 있다. 즉 수화젤이 상전이 온도(lower critical solution temperature, LCST)를 기준으로 하여 상전이 온도 이하의 온도에서는 수화젤이 팽윤상태로 존재하여 부드럽고 투명한 특성을 나타내지만 온도가 점점 상승하거나 상전이 온도 이상의 온도에서는 급격하게 수축을 하여 팽윤된 상태의 수화젤보다 조금 딱딱하고 불투명한 상태의 수화젤이 된다. 수화젤의 상전이 특성 즉, 팽윤/수축비, 투광도의 전이 및 상전이 온도 변화, 상전이 열량 등은 수화젤과 이를 둘러싸고 있는 용매와의 소수성/친수성 균형에 의해 특징지어 진다.⁹ 그리고 이러한 자극 특성은 수화젤의 단량체의 조성,^{1,10} 및 가교제의 농도¹¹ 등을 다르게 하면 조절을 할 수가 있다. 수화젤의 상전이 현상은 특정온도의 좁은 온도범위에서 일어나고 있는 특성으로 인해 학문적, 산업적, 기술적인 면에서 많은 관심을 불러 일으키고 있다. 상전이 온도를 갖고 상전이 현상을 나타내는 고분자 수화젤은 약의 방출 조절,^{12, 13, 14, 15} 용질의 분리 목적,^{16, 17, 18} 효소^{19, 20, 21} 나 미생물²² 의 고정화 등에 응용되고 있다.

N-isopropylacrylamide(NIPAAm)로 구성된 수화젤은 온도의 변화에 따라 상전이를 일으키는 전형적인 온도자극성 수화젤로서 널리 알려져 있다. PNIPAAm 수화젤은 상전이 온도 이하의 온도에서는 팽윤되어 있다가 온도가 상승하게 되면 수화젤은 수축하기 시작하여 상전이 온도 이상에서는 급격하게 수축하는 상전이 현상을 나타내고 있다. 이러한 pNIPAAm 수화젤의 상전이 현상에 미치는 소수성 결합의 영향에 대한 연구에 친수성

기와 소수성기를 모두 갖고 있는 계면활성제가 사용되고있다.⁹ 본 연구에서는 음이온성 계면활성제인 sodium dodecylbenzenesulfonate를 사용하여 pNIPAAm 수화젤의 팽윤/수축비, 상전이 온도, 투광도 및 상전이 열량 등에 미치는 영향을 관찰하고 수화젤의 투광도 변화, 상전이 열량 변화, 계면활성제의 전기전도도 변화의 측정을 통하여 상전이 현상을 고찰하였다.

실 험

시약 및 기기. N-isopropylacrylamide(NIPAAm)는 Kohjin사의 1급시약을 벤젠과 헥산용액에서 재결정하여 냉동건조시킨 다음 사용하였다. 가교제로 사용된 N,N'-methylenebisacrylamide(MBAAm)은 Fluka사의 일급시약을 정제하지 않고 바로 사용하였다. 개시제로서는 ammonium persulfate(APS)를 사용하였으며 중합촉진제로서는 N,N,N',N'-tetraethylmethylenediamine(TEMED)을 사용하였다. Sodium dodecylbenzenesulfonate(SDBS)는 Wako사의 특급시약을 사용하였다. 수화젤의 팽윤/수축비는 5℃에서 60℃까지 시료의 온도 조절이 가능한 Makroskop M420 현미경을 사용하여 측정하였으며 수화젤의 투광도는 Hitachi사의 220A 분광광도계를 사용하여 1분당 1℃씩 승온하면서 측정하였다. 온도 상승에 따른 상전이 열량은 Daini Seikosha의 시차열분석장치(SSC/560)를 사용하여 측정하였다. 계면활성제의 자유이온은 Metrohm 644 conductometer를 사용하여 측정하였다.

수화젤의 제조. 수화젤은 자유라디칼 중합에 의해 제조되었다. 7.70g의 NIPAAm과, 0.32g의 MBAAm을 물에 용해하여 50ml가 되게 하고 50mg의 APS를 첨가하여 완전히 용해된 것을 확인한 뒤 질소를 통과시켜 용존 산소를 제거한다. 그 뒤 반응촉진제인 TEMED 50mg를 첨가하여 반응을 개시시킨다. TEMED를 첨가하여 pre-gel 용액 속에서 균일하게 분산시킨 뒤 곧바로 2장의

유리판 사이와 micropipet에 pre-gel 용액을 주입시켜 수화젤을 형성할 때까지 약 1시간 동안 온도가 0℃-1℃인 빙속 중의 질소 분위기 하에 방치해 둔다. 수화젤이 형성된 것을 확인한 뒤 유리판 및 micropipet을 제거하고, 생성된 수화젤을 증류수로 세척하여 미반응 단량체 및 화학물을 제거한다. 유리판 사이에서 얻어진 수화젤은 적당한 크기로 잘라서 저온에 보관하여 온도에 따른 투광도 변화의 측정에 사용하였고, micropipet에 의해 생성된 수화젤은 온도에 따른 직경의 변화를 측정하여 팽윤과 수축비를 결정하는데 사용하였다. 계면활성제가 수화젤의 상전이에 미치는 영향을 조사하기 위한 목적으로 제조된 수화젤은 농도가 각각 다른 SDBS(0.6mM, 1.5mM, 3.0mM, 5.0mM, 10.0mM)의 용액 속에서 완전한 평형에 도달할 수 있도록 충분한 기간 동안 보관해 둔다.

수화젤의 상전이 측정. 수화젤의 상전이 현상을 팽윤/수축비, 투광도 및 상전이 열량의 변화에 의해 관찰하였다. 온도의 변화에 의해 수화젤은 상전이 현상을 일으킨다. 즉, 측정온도가 수화젤의 상전이 온도보다 낮은 경우, 수화젤은 팽윤을 하여 부피가 늘어나지만 온도를 올리면 부피는 점점 감소하다가 상전이 온도를 지나면 부피는 급격히 감소하게 된다. 상전이 온도를 지나는 온도 범위에서 수화젤의 팽윤/수축비와 투광도를 측정하였다. Micropipet에서 생성된 직경 1.45mm의 수화젤은 팽윤과 수축비를 측정하는데 사용되었으며, 이 팽윤/수축비는 5℃에서 60℃까지 시료의 온도조절이 가능한 Makroskop M420 현미경으로 측정하였다. 2장의 유리판 사이에서 제조된 수화젤은 cuvette 크기로 잘라서 온도에 따른 투광도를 측정하는데 사용하였다. 투광도는 Hitachi사의 220A 분광광도계를 사용하여 수화젤을 폭 1cm의 cuvette속에 넣은 다음 spacer로 고정시키고 분당 1℃씩 온도를 올리면서 505nm에서 측정하였다.

상전이 열량의 측정. PNIPAAm 수화젤의 상전이 열량은 시차주사열량분석계(DSC)에 의해 측정하였다. 제조된 수화젤을 잘게 잘라 정량한 다음

silver pan 속에 넣고 밀봉한다. Reference cell은 수화젤이 함유하고 있는 계면활성제의 농도와 같은 농도의 계면활성제를 사용하였다. 상전이열량의 측정은 시료를 5℃에서부터 80℃까지 1분에 1℃씩 올리면서 감도 500μV, 기록지 속도 15cm/hr의 조건하에서 측정하였다. 상전이 현상이 일어날 때의 열량은 DSC 곡선의 면적을 측정하여 산출하였다.

결과 및 고찰

Surfactant의 팽윤/수축비에 대한 영향. 각각 다른 농도의 계면활성제 수용액 속에서 온도의 변화에 의한 PNIPAAm 수화젤의 팽윤/수축비를 관찰하였다. Fig.1은 각각 다른 농도의 계면활성제가 온도의 변화에 따른 수화젤의 팽윤과 수축에 미치는 영향을 나타내고 있다. 저온에서는 수화젤이 팽윤하고 온도가 점점 상승하게 됨에 따라 수화젤은 수축하게 된다. 수화젤의 팽윤과 수축은 계면활성제의 자유이온과 수화젤과의 회합에 기인한다. 음이온성 계면활성제가 수화젤의 망상에 hydrophobic interaction에 의해 결합하게 되면 수화젤은 이온화되어 고분자 전해질 수화젤로 되며, 이때 생성

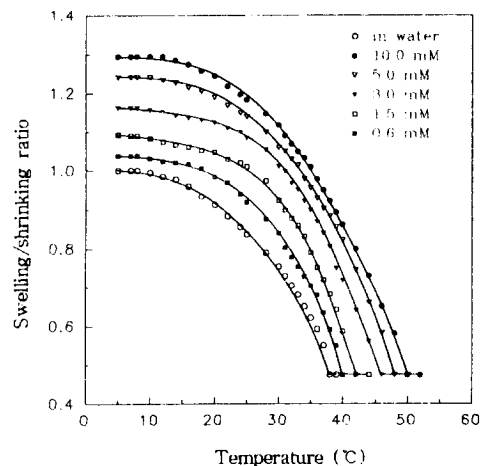


Fig. 1. Effect of SDBS concentrations on the swelling/shrinking ratio of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel as a function of temperature.

음이온성 계면활성제가 poly(N-isopropylacrylamide) 수화겔의 상전이 현상에 미치는 영향

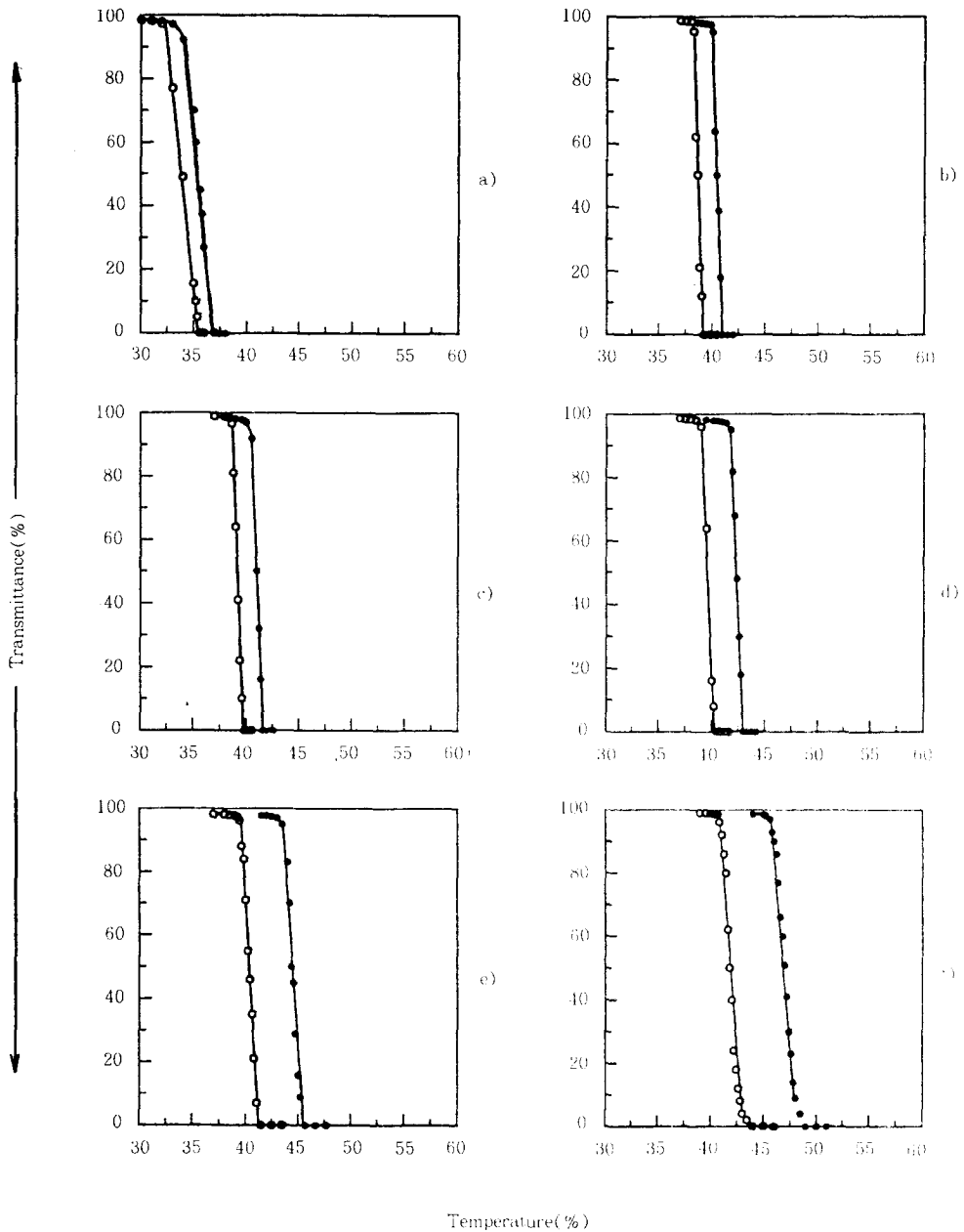


Fig. 2. Effect of SDBS solutions on the transmittance of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel as a function of temperature. a) in water, b) 0.6mM, c) 1.5mM, d) 3.0mM, e) 5.0mM, f) 10.0mM of SDBS solution. (●; heating process, ○; cooling process).

된 전하는 수화겔 내부의 삼투압 변화를 일으키게 한다.⁹ 음이온성 계면활성제의 농도가 커질수록, 계면활성제 수용액의 온도가 높아질수록 자유이온

의 수가 많아진다. 그리고 이 자유이온들의 수화겔과의 회합에 의한 수화겔의 내압 증가로 인하여 상전이 온도는 상승하고 팽윤/수축비는 커지게 된다.

계면활성제의 농도 상승과 계면활성제 수용액의 온도 상승에 따라 증가되는 계면활성제의 자유이온의 양은 계면활성제 수용액의 전도도를 측정하여 알 수 있었다.(Fig.5) Fig.5에서는 수화젤과 계면활성제의 자유이온과의 회합 여부를 알아보기 위하여 계면활성제 수용액이 수화젤을 포함하고 있을 때와 포함하고 있지 않을 때의 온도 변화에 따른 전도도를 나타내고 있다. 계면활성제 수용액의 전도도는 수화젤에 회합되지 않은 자유 계면활성제의 양에 비례한다. 계면활성제 수용액이 수화젤을 포함하고 있지 않을 때의 전도도는 수화젤을 포함하고 있을 때의 전도도보다 약간 높게 나타난다. 수화젤이 존재하고 있을 때 나타나는 전도도의 감소현상은 수화젤이 계면활성제의 자유이온과 회합하여 계면활성제의 자유이온 양이 감소하기 때문이라고 할 수 있다. 특히 계면활성제의 농도가 10mM인 경우, 전도도의 급격한 감소 현상은 계면활성제의 농도가 10mM일 때의 수화젤의 상전이 온도 부근에서 급격하게 일어나는 것을 관찰 할 수가 있다. 따라서 수화젤과 자유이온과의 회합은 계면활성제의 농도가 10mM일 때의 수화젤의 상전이 온도 부근에서

급격하게 일어난다고 할 수 있으며, 이러한 결과로 수화젤이 상전이 온도 부근에서 급격하게 수축하는 현상을 설명 할 수 있다. 즉, 상전이 온도 부근에서 수화젤이 신속하게 계면활성제의 자유이온과 회합하여 hydrophobic interaction이 강하게 되며, 이 hydrophobic interaction이 수화젤의 급격한 수축을 유도하는 것이다. 계면활성제의 농도가 10mM이 아닌 경우에 있어서도 이와 비슷한 현상을 관찰 할 수가 있었으나 좀 더 세밀한 측정이 요구되어 진다.

Surfactant의 투광도에 대한 영향. PNIPAAm 수화젤의 상전이는 온도의 자극에 대해 아주 민감하고 온도 변화의 방향에 따라 가역적이며 또한 재현성이 있는 것으로 나타났다. Fig.2에서는 각각 다른 농도의 계면활성제 수용액 속에서 온도 변화에 따른 수화젤의 팽윤시의 투광도와 수축시의 투광도를 나타내고 있다. 계면활성제의 온도를 올리면서 측정 할 때와 온도를 내리면서 측정할 때 수화젤의 상전이 온도에는 약간의 차이(hysteresis)가 나타나고 있다. Fig.3에서 볼 수 있는 바와 같이 온도를 올릴 때의 수축 상전이 온도는 온도를

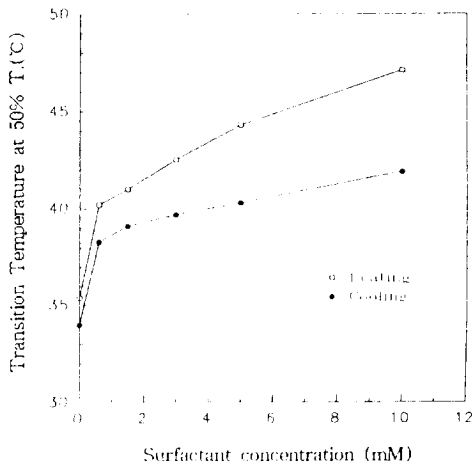


Fig. 3. Effect of SDBS concentrations on the transition temperature at 50% transmittance of pNIPAAm hydrogel.

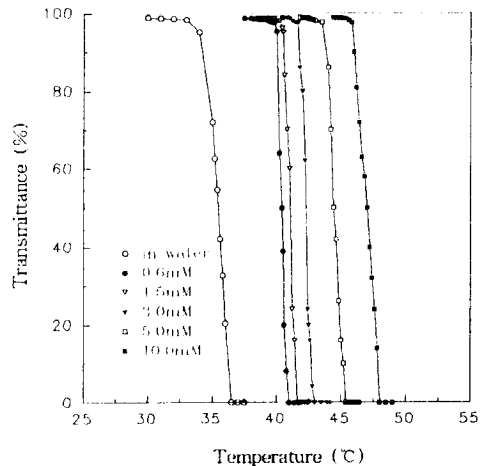


Fig. 4. Effect of SDBS solutions on the transmittance of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel as a function of temperature.

음이온성 계면활성제가 poly(N-isopropylacrylamide) 수화겔의 상전이 현상에 미치는 영향

낮출 때의 팽윤 상전이 온도보다 높으며 수화겔의 온도 상승과 온도 하강시 나타나는 hysteresis의 폭은 계면활성제의 농도가 높아질수록 커진다. 상전이 온도 이하에서는 수화겔은 팽윤하여 투명한 상태로 존재하기 때문에 투광도는 높으나, 상전이 온도 이상에서는 수화겔이 수축하여 불투명한 상태로 되며 따라서 투광도는 감소하게 된다. 그리고 Fig.4에서와 같이 계면활성제의 농도가 커질수록 수화겔의 투광도 감소현상이 일어나는 온도 영역은 점점 높아지고 있다. 이는 계면활성제의 농도가 커질수록 수화겔과 회합 할 수 있는 자유이온의 양이 많아지며(Fig.5), 수화겔과 회합했을 때 수화겔의 내압이 더 크게 증가하기 때문이라고 할 수 있다. 수화겔의 투광도가 50%일 때의 계면활성제 농도에 의한 상전이 온도는 Fig.7에 나타나 있다.

Surfactant의 상전이 열량에 대한 영향. Fig.6은 서로 다른 농도의 계면활성제의 수용액 속에 있는 수화겔의 온도에 의한 상전이 열량에 관하여 나타내고 있다. 온도가 상승하게 되면 소수성기인 N-isopropyl기 주변의 물분자의 배치가 감소하게 되어 수화겔과 계면활성제와의 소수성 결합을 더욱 용이하게 해 준다. 따라서 필요한 열량은 계면활

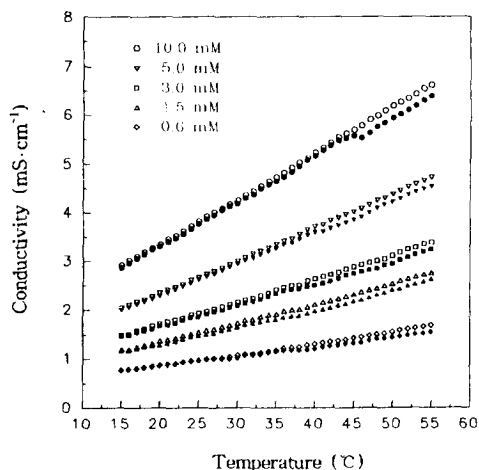


Fig. 5. Conductivities of SDBS solutions as a function of temperature. (hollow symbol ; without hydrogel, filled symbol ; with hydrogel).

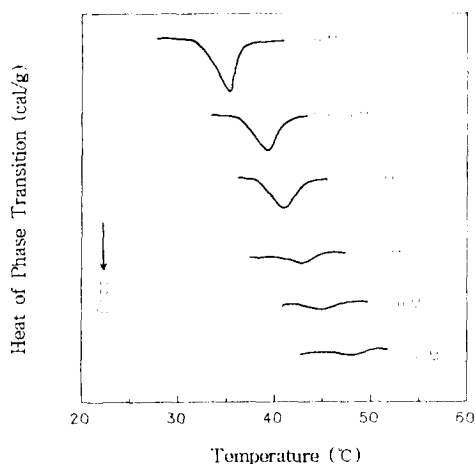


Fig. 6. Heat of phase transition of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel with a different SDBS concentration.

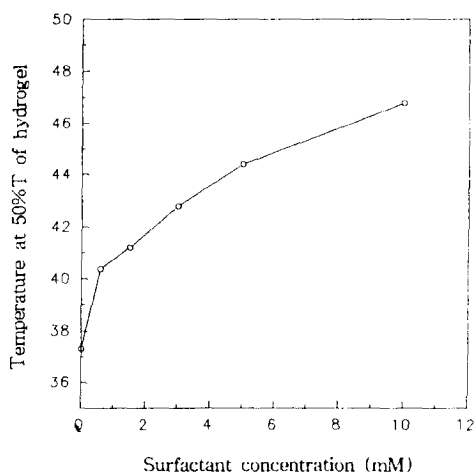


Fig. 7. Transition temperature at 50% of transmittance of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel as a function of surfactant concentration.

성제의 농도가 커질수록 감소하게 된다.(Fig.8) PNIPAAm 수화겔이 온도상승에 의해 수축하게 될 때의 상전이열량은 endothermic process를 나타낸다. DSC분석에 의한 상전이 온도의 측정은 수화겔의 투광도 측정에 의해서 얻어진 상전이 온도와 거의 일치하였다. 계면활성제의 농도가 증가

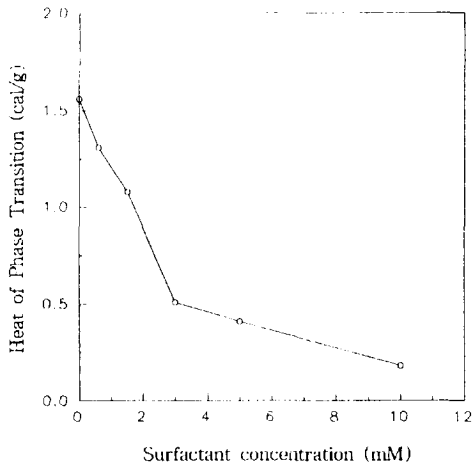


Fig. 8. Heat of phase transition of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel as a function of surfactant concentration.

할수록 수화젤의 상전이 온도는 증가하였으며, 상전이 열량은 감소하였다.

결론

수화젤의 상전이 현상은 고분자 사슬 그룹의 친수성/소수성의 균형에 의해 크게 영향을 받는다. PNIPAAm 수화젤은 친수성인 아미드기와 소수성인 탄화수소 사슬을 모두 갖고 있다. 온도가 낮을 경우에는 수화젤의 친수성기와 용매와의 수소결합이 강하게 이루어져 있으며, 온도가 상승하게 되면 이 수소결합이 약하게 되고, 수화젤 속의 이소프로필기, $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$, 들의 hydrophobic interaction이 더욱 강하게 되며, 이 hydrophobic interaction으로 인하여 수화젤은 수축하여 상전이 현상을 일으키게 된다. 음이온성 계면활성제의 농도가 커질수록 즉, 수화젤과 회합 할 수 있는 자유이온의 양이 많아질수록 수화젤의 상전이 온도는 점점 높아졌으며 팽윤/수축비도 커졌다. 순수에서의 pNIPAAm 수화젤의 상전이 온도는 33-35°C이지만 계면활성제의 농도가 증가하면 상전이 온도도 증가하게 되며 계면활성제의 농도가 10mM일 경우에는

수화젤의 상전이 온도가 47°C까지 상승하게 된다. 계면활성제의 전도도가 상전이 온도 부근에서 감소하는 현상으로 수화젤의 상전이 거동은 수화젤과 계면활성제와의 hydrophobic interaction에 의하여 많은 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 수화젤의 상전이 열량은 계면활성제의 농도가 높아질수록 감소하였다. 이는 계면활성제의 농도가 높아질수록 계면활성제의 자유이온의 양이 많아지고, 수화젤의 소수성 결합에 의하여 상전이 현상이 용이하게 일어날 수 있도록 하기 때문이다.

참고 문헌

1. Y. H. Bae, T. Okano, and S. W. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 923 (1990).
2. R. A. Siegel and B. A. Firestone, *Macromolecules*, **21**, 3254 (1988).
3. T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1636 (1980).
4. R. Kishi, M. Hasebe, M. Hara, and Y. Osada, *Polymers for Advanced Technologies*, **1**, 19 (1990).
5. I. Ohmine and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **11**, 5725 (1982).
6. T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 820 (1978).
7. Y. Hirokawa and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **81**, 6379 (1984).
8. S. Katayama, Y. Hirokawa, and T. Tanaka, *Macromolecules*, **17**, 2641 (1984).
9. E. Kokufuta, Y. Zhang, T. Tanaka, and A. Mamada, *Macromolecules*, **26**, 1053 (1993).
10. L. D. Taylor and L. D. Cerenkowski, *J. Polym. Sci.*, **13**, 2551 (1975).
11. M. Ilavsky and J. Hrouz, *Polymer Bulletin*, **8**, 387 (1982).
12. Y. H. Bae, T. Okano, R. Hsu, and S. W. Kim, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 481 (1987).
13. L. C. Dong and A. S. Hoffman, *J. Controlled Release*, **13**, 21 (1990).
14. H. Katono, K. Sanui, N. Ogata, T. Okano, and Y. Sakurai, *Polymer Journal*, **23**, 1179 (1991).
15. A. Afrassiabi, A. S. Hoffman, and L. A. Cadwell, *J. Membrane Science*, **33**, 191 (1987).
16. R. E. S. Freitas and E. L. Cussler, *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 97 (1987).

17. H. Feil, Y. H. Bae, J. Feijen, and S. W. Kim, *J. Membr. Sci.*, **64**, 283 (1991).
18. A. S. Hoffman, A. Afrassiaty, and L. C. Dong, *Journal of Controlled Release*, **4**, 213 (1986).
19. T. H. Maugh II, *Science*, **223**, 474 (1984).
20. T. G. Park and A. S. Hoffman, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **19**, 1 (1988).
21. M. Fujimura, T. Mori, and T. Tosa, *Biotechnology and Bioengineering*, **29**, 747 (1987).
22. M. Carenza, M. Yoshida, M. Kumakura, and T. Fujimura, *Eur. Polym. J.*, **29**, 1013 (1993).