

Poly(N-isopropylacrylamide)를 기초로 한 온도/pH 민감성 상호침투 고분자의 팽윤 및 기계적 특성

현 도 기·임 영 호·안 정 호·김 덕 준*·이 두 성†

성균관대학교 고분자공학과, *성균관대학교 화학공학과

(1995년 10월 27일 접수)

Swelling and Mechanical Properties of Thermo- and pH-sensitive Interpenetrating Polymer Networks Based on Poly(N-isopropylacrylamide)

Do Ki Pyun, Young Ho Lim, Jeong Ho An, Dukjoon Kim*, and Doo Sung Lee†

Dept. of Polymer Science and Engineering,

*Dept. of Chemical Engineering,

Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-745, Korea

(Received October 27, 1995)

요약: Poly(N-isopropylacrylamide) (P(NiPAAm)) / polyurethane (PU) 와 poly(N-isopropylacrylamide)/poly(acrylic acid) (PAAc) interpenetrating polymer networks (IPNs)의 온도 변화에 따른 수팽윤거동을 관찰하였다. P(NiPAAm)/PU IPN의 경우 소수성 PU의 함량이 증가할수록 수팽윤비는 감소하였으나 젤의 붕괴온도에는 별다른 영향을 주지 않았다. 이러한 결과는 DSC에 의하여 확인되었으며 이는 팽윤된 IPN계에서 각 망상구조가 독립적인 거동을 보인다는 것을 의미한다. 온도 조율에 의한 팽윤-수축 kinetics는 젤의 조성과 적용된 온도에 따라 결정되었다. P(NiPAAm)/PU의 기계적 성질을 용력-변형 거동에 따른 탄성률로부터 과학한 결과 일정한 수팽윤정도에 대하여 PU의 조성이 증가함에 따라 탄성률이 증가하였다. P(NiPAAm)/P(AAc) IPNs의 팽윤거동에 있어서는 저농도의 AAc를 함유한 IPN은 온도가 상승함에 따라 수팽윤비가 저하되는 음의 열민감성을 나타내었으며 pH는 이러한 열민감도에 커다란 영향을 주었다. 온도감응정도에 대한 pH의 영향은 P(AAc)에 존재하는 전하에 기인하는 것으로 pH가 3에서는 IPN이 수축되었으나 pH가 7에서는 일정한 팽윤상태를 지속하였다. 용해도상수가 비슷한 몇 가지 다른 용매를 사용하여 종합된 P(NiPAAm)/P(AAc) IPNs의 팽윤거동은 서로 비슷하게 나타났다. 팽윤전이온도에 대한 pH의 영향은 무시할 수 있었다.

ABSTRACT: Interpenetrating polymer networks (IPNs) composed of polyurethane (PU) and poly(N-isopropylacrylamide) (P(NiPAAm)) were synthesized. The swelling behavior in water was examined as a function of temperature. The equilibrium swelling ratio decreased with increasing hydrophobic PU content, but the gel collapse point was not significantly affected by the incorporated PU content. Differential scanning calorimetry thermograms of the swollen IPNs exhibited the same swelling transition temperature as that of P(NiPAAm), although the degree of swelling was affected by IPN composition. These observations indicate that each network in the swollen IPNs exists independently. The aqueous swelling-deswelling kinetics of IPNs by temperature modulation could be controlled by gel composition and temperatures applied. For the preparation of thermosensitive hydrogels with an adjustable thermo sensitivity, poly(N-isopropylacrylamide)/poly(acrylic acid) (P(AAc)) IPNs were synthesized with various NiPAAm to AAc ratios. For the IPN having a low AAc to

NiPAAm ratio, a negative thermosensitivity (a decreasing swelling ratio with increasing temperature) was found, with pH affecting the degree of thermosensitivity. The effect of pH on the thermosensitivity was due to the charge in the P(AAc) network. At high temperatures, IPN collapsed at pH 3, but remained swollen at pH 7. P(NiPAAm)/P(AAc) SIPNs synthesized using different solvents having similar solubility parameters illustrated similar swelling behavior one another. No pH effect on the transition temperature was observed.

Keywords: IPN, hydrogel, swelling, thermosensitivity, pH sensitivity.

서 론

자극에 민감한 고분자들은 약물전달매체, 센서 등과 같은 자기제어시스템 (self-regulating systems) 또는 자동귀환기달시스템 (auto feedback delivery systems)을 이용하기 위한 용도로서 관심이 집중되고 있다. 그 중 수팽윤고분자 (hydrogels)를 이용한 약물 전달 시스템^{1~3} 약물을 함유한 수팽윤고분자에 온도, 전기장, 글루코스 농도 그리고 pH의 변화와 같은 특별한 자극에 대한 반응으로 약물을 방출하는 기본시스템으로서 그 중요성이 널리 알려져 있다.

31-33 °C정도에서 하한임계용액온도 (low critical solution temperature)를 나타내므로써 현저한 상전이거동을 보이는 poly(N-isopropylacrylamide) (P(NiPAAm))은 온도에 민감한 수팽윤고분자로서 많은 연구의 대상이 되고 있으나 팽윤된 P(NiPAAm)은 젤 상태에서 쉽게 붕괴되어져 실질적인 적용에 제한이 있다.⁴

IPN은 사슬의 물리적인 가교와 매트릭스 IPN 시스템의 전영역을 통한 특별한 상호작용에 의해 고분자 블렌드의 혼화도를 향상시키는 잠재능력을 가지고 있는 바 단순한 고분자 혼합물보다 더 높은 정도의 분자 혼합을 나타낼 수 있다. 물에 용해할 수 있는 두개의 분자가 한전한 IPN을 형성하기 위해 결합하게 되면 두개의 화학적으로 독립적인 망상구조는 맞얽히게 되고 물에 팽윤된 상태에서 거시적인 상분리를 할 수 있게 된다. 또한 공중합체에서 팽윤정도와 팽윤전이온도는 P(NiPAAm) 사슬에서 친수성/소수성 균형을 조절함으로서 변경되어거나 IPN 시스템에서 팽윤전이온도는 P(NiPAAm) 망상구조가 독립적으로 존재하기 때문에 다른 조성물의 양에 관계없이 P(NiPAAm)의 그것과 유사한 온도로 유지될 수

있으므로 특별한 팽윤 물성을 주기 위해 이용될 수 있다. 약물방출시스템에 이용될 수 있는 고분자의 고효율, 고기능화를 위하여 수팽윤고분자와 기계적 성질 보강을 위한 다른 고분자와의 상호침투하는 고분자구조 형태를 이룬 경우에 대한 연구가 최근에 진행되어져 Bae 등은⁵ 비닐계 고분자-폴리우레탄 (PU) 등의 IPN을 제조하여 약물방출성능을 조사하여 본 바 있다.

P(NiPAAm) 망상구조의 기계적 강도를 향상시키고 팽윤전이온도와 열민감도를 조절하기 위하여 다른 친수성 또는 소수성 조성물을 P(NiPAAm)에 공중합 또는 semi-IPN화 시키는 연구가 진행되었던 바^{6~11} 본 연구에서는 온도에 따라 현저한 팽윤전이거동을 보이는 P(NiPAAm)의 기계적 단점을 보강하기 위하여 simultaneous interpenetrating networks (SIN)을 통하여 기계적인 성질이 우수한 소수성 PU가 소량 첨가된 P(NiPAAm)/PU IPNs를 제조, PU와 수분함량에 따른 기계적 성질의 변화를 살펴보았다. 또한 온도감응성 고분자인 P(NiPAAm)과 pH에 민감한 poly(acrylic acid) (P(AAc)) IPN 고분자를 대상으로 가교도와 조성비의 변화에 따라 합성된 IPN의 자극(온도)에 대응하는 능력의 변화, 즉 자극의 변화에 따른 팽윤물성을 관찰하여 IPN 계의 약물전달자로서의 이용 가능성을 고찰해 보았다. 한편 P(NiPAAm)/P(AAc) IPNs를 sequential interpenetrating polymer networks (SIPNs)로서 제조하는데 있어서 P(AAc)의 중합을 용액중합방법으로 택하여 순수한 acrylic acid(AAc)와 AAc를 P(NiPAAm)과 균사한 용해도상수를 가진 3용매 아세톤, 에탄올, 1,4-dioxane에 녹인 여러 용액을 사용하므로써 얻어진 여러 P(NiPAAm)/P(AAc) IPN의 팽윤차이가 pH의 변화에 따라 어떻게 달라지는지

알아보았다.

본 연구의 결과는 온도에 민감한 수팽윤고분자의 전이거동을 이용하여 약물의 방출 조절, 막분리, 효소의 활동도 조절, 면역 검정과 단백질 분리, 세포 부양과 회복, 그리고 인공장기 등에 적용될 수 있을 것이라 기대된다.

실험

시약. NiPAAm은 n-헥산에서 두번 재결정하였고 시료내의 수분을 제거하기 위하여 1,4-부타디엔(1,4-BD), trimethylolpropane (TMP)의 혼합물과 poly(tetramethylene oxide) (PTMO 1000)는 60 °C 진공에서 약 6시간 동안 감압탈수시킨 후에 사용하였다. AAc는 시료내의 수분과 중합억지제를 제거하기 위해 CuCl₂를 넣어 5시간 가량 방치한 뒤 감압증류하였다. 다른 시약들은 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 실험에 사용된 중요 시약은 Table 1에 정리하였다.

IPN 합성. 가교도를 달리하는 P(NiPAAm)를 합성하였으며 NiPAAm과 기계적 성질 보강을 위한 다른 고분자와의 상호침투하는 고분자 망상구조(IPN)를 두 가지 방법에 의해 합성하였다. 첫번째 방법에서는 가교도를 달리한 P(NiPAAm)과 PU의 상호침투하는 고분자 망상구조를 SIN방법에 의해 합성하였다. 두번째 방법에서는, 초기의 젤로서 P(NiPAAm)의 삼차원적 망상 구조 내에 가교된 P(AAc) 사슬들이 형성되는 SIP V 방법에 의해 합성하였다.

P(NiPAAm)/PU IPNs 막의 제조. Table 2에 여

Table 1. Materials

Designation	Description	Source
NiPAAm	N-isopropyl acrylamide	Eastman Kodak Co.
EGDMA	Ethylene glycol dimethacrylate	Fluka AG.
BPO	Benzoyl peroxide	Polysciencce
PTMO 1,000	Poly(tetramethylene ether)glycol M.W.=1,000	Dupont de Nemours & Co.
HDI	1,6-Hexamethylene diisocyanate	Fluka AG.
1,4-BD	1,4-Butenediol	Tokyo Kasei
TMP	Trimethylol propane	Celanese Chem. Co.
T-12	Dibutyltin dilaurate	M & T Chem. Co.
DMSO	Dimethyl sulfoxide	Tatayama Chem.
AAc	Acrylic acid	Junsei Chem. Co.

Table 2. Feed Compositions of P(NiPAAm)/PU IPNs

Component	Sample Code			
	IPN(100/0)	IPN(95/5)	IPN(90/10)	IPN(75/25)
NiPAAm(g)	5.00	4.75	4.50	3.75
EGDMA(g)*	0.088	0.083	0.079	0.063
BPO(g)	0.015	0.015	0.015	0.015
PTMO(g)	0.00	0.25	0.50	1.25
HDI(g)	0.00	0.084	0.168	0.421
1,4-BD + TMP(g)	0.00	0.022	0.045	0.112
DBTL(g)	0.00	3.34×10^{-6}	7.76×10^{-6}	1.67×10^{-5}
DMSO(m1)	5.00	5.00	5.00	5.00

* 1 mol% of monomer.

러가지 조성의 P(NiPAAm)/PU IPNs을 나타내었다. 여기서 가교제인 ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA)의 양은 NiPAAm 단량체의 1 mol%로 하였다. 또한 가교제의 양이 NiPAAm 단량체의 0.5 mol%, 1.5 mol% 그리고 2 mol%로 한 여려가지 조성의 P(NiPAAm)/PU IPNs도 합성하였다. Dimethyl sulfoxide (DMSO) 속의 반응 혼합물은 균일한 용액을 얻기 위해 50 °C 정도에서 교반시켰고 20분간 순수한 질소 가스를 주입하여 반응물 속의 산소를 제거하였으며 실리콘 격자(1 mm 두께)에 의해 분리된 유리판 사이에 주입하였다. Table 2의 시료 코드에서 상호침투하는 고분자 망상구조에 대한 IPN stands는 조성물에서 PTMO에 대한 NiPAAm의 무게비를 나타낸다. IPNs의 두 망상구조에 대한 중합과 가교반응은 3일 동안 80 °C에서 동시에 실행되었다 (SIN). 여기서, P(NiPAAm) 망상구조는 라디칼 중합에 의해 형성되었고 PU 망상구조는 dibutyltin dilaurate (DBTL)를 촉매로 한 단계중합에 의해 형성되었다. 고분자 막은 몰드에서 분리한 다음 cork borer (10 mm 지름)를 사용하여 disk 형태로 잘랐다. 그리고 DMSO와 미반응된 화합물을 물/에탄올 혼합물 (50/50, v/v%)에 1주일 동안 침지시켜 추출하였다. Disk는 1일 동안 상온에서 전조하였고 3일 동안 50 °C에서 진공 전조하였다.

P(NiPAAm)/P(AAc) IPNs 막의 제조. 1차 막으로서 가교된 P(NiPAAm)을 제조하여 disk 형태로 자른 다음 물/에탄올 혼합물 (50/50, v/v%)에서 1주일, 증류수에 1주일 침지시켜 미반응된 화합물을 추출한 후, 1일 동안 상온에서, 3일 동안 50 °C에서

진공 건조하였다. 2차 성분을 위하여 AAc에 EGDMA (1 mol/mole NiPAAm), benzoyl peroxide (BPO) (1.4×10^{-3} mole/mole NiPAAm)를 혼합 교반시켜 BPJ를 완전히 용해시켰다. 이 혼합액은 1차막과 함께 바이알에 넣어 1차막에 흡수시켰다. 이때 막에 흡수된 용액의 조성과 혼합용액의 조성이 같다고 가정하였다. IPN막에 대한 2차 구조의 함량은 흡수시킨 시간으로 조절했다. 이렇게 처리한 1차막을 다시 바이알에 넣어 2차 성분이 막내에 끌고 르 페지도록 24시간 동안 상온에서 방치한 뒤 60 °C에서 24시간, 80 °C에서 24시간 반응시켰다. 제조된 막은 증류수에 1주일 동안 침지시켜 AAc의 미반응된 화합물을 추출시킨 후 1일 동안 상온에서, 3일 동안 70 °C에서 진공 건조하였다. 2차막의 함량은 아래와 같은 식에 의해 구하였다.

$$\text{2차막의 함량} (\%) = \frac{\text{IPN막의 무게} - \text{1차막의 무게}}{\text{IPN막의 무게}} \times 100(\%) \quad (1)$$

한편 IPN제조시 P(NiPAAm) ($\delta=21.9$)에 용해상수가 유사한 아세톤 ($\delta=20.3$), 에탄올 ($\delta=26.0$), 1,4-dioxane ($\delta=20.5$)을 용매로 한 AAc를 용액증합하여 각각을 P(NiPAAm)의 삼차원적 망상구조 내에 가교된 P(AAc) 사슬들을 형성하는 SIPN을 합성하여 온도 변화와 pH 변화에 따른 팽윤거동을 살펴보았다.

팽윤 측정. 팽윤 실험이전에 건조된 고분자 무게를 측정하기 위해 P(NiPAAm)/PU IPNs의 각 조성 샘플들을 1일 동안 상온에서, 3일 동안 50 °C의 진공하에서 건조시켰다. 건조된 샘플들을 증류수가 들어있는 바이알에 넣은 후 일정온도의 수조속에 유지하였다. 고분자 샘플들은 고정된 온도에서 주어진 시간 간격으로 증류수에서 꺼내어 여과지로 샘플 표면의 잉여 수분을 제거한 후 무게 변화가 거의 없을 때 까지 무게를 측정하였다. 일정한 온도에서 평형상태에 도달한 샘플들은 다른 온도에서 같은 방법으로 무게를 측정, 온도 변화가 평형팽윤비에 미치는 영향을 알아보았다. 무게팽윤비 (weight swelling ratio)는 W_s/W_p 로 정의하였으며, 여기서 W_s 는 팽윤된 고분자의 전체 무게이고 W_p 는 건조 상태에서의 고분자 무게를 나타낸다. 팽윤된 P(NiPAAm)/PU IPNs의

팽윤-수축속도 실험은 온도를 25 °C와 30 °C, 25 °C와 35 °C 사이에서 단계적으로 변화시키면서 실행되었다.

가교된 P(AAc)와 P(NiPAAm)/P(AAc) IPNs의 팽윤실험은 두 종류의 완충용액에서 실행되었는데 실험조건 및 과정은 P(NiPAAm)/PU IPNs에서와 같았다. pH 3의 완충용액은 3.75×10^{-3} mol NaOH, 5.71×10^{-3} mol citric acid, 1.45×10^{-1} mol NaCl을 혼합하여 제조하였고 pH 7의 완충용액은 0.1 mol KH₂PO₄, 0.1 mol NaOH을 혼합하여 제조하였다.

팽윤전이온도 측정. 28 °C의 증류수에서 평형팽윤 상태에 이른 P(NiPAAm)/PU IPNs의 팽윤전이온도는 시차 열분석기 (DuPont 910 DSC)를 사용하여 15 °C로부터 50 °C까지 5 °C/min의 승온속도로 관찰하였다. 샘플 무게는 5 mg이었으며 sweep gas로서 질소가스를 주입하였다.

기계적 성질 측정. 진공건조 되어진 모든 조성의 P(NiPAAm)/PU IPN은 인장강도 측정장치 (Instron Model IB840099, Shimadzu)를 이용하여 변형 용력 거동을 관찰, 기계적 성질을 측정하였다. 20 °C, 23 °C, 26 °C, 28 °C, 그리고 30 °C의 여러 온도에서 평형에까지 팽윤되어 결화된 P(NiPAAm)/PU IPN시편을 10 mm × 60 mm × 1 mm의 크기로 잘라 실험하였다. 실험에 사용된 하중은 5 kg이었다.

결과 및 고찰

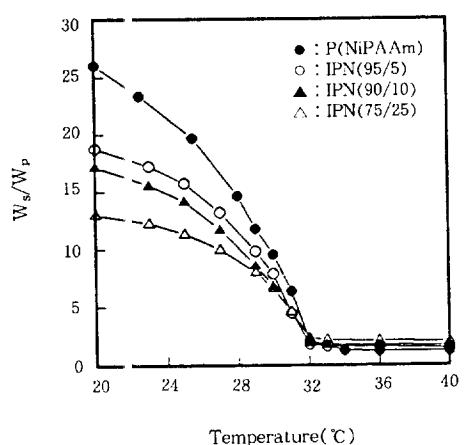
P(NiPAAm)/PU IPNs의 팽윤거동. 본 연구에서는 P(NiPAAm)/PU IPNs을 IPNs으로 나타낸다. Table 2에서 나타낸 바와 같이 IPN(100/0), IPN(95/5), IPN(90/10) 그리고 IPN(75/25)는 IPNs 시스템의 조성비에서 P(NiPAAm)이 100 wt %, 95 wt %, 90 wt %, 그리고 75 wt %라는 것을 의미 한다. 팽윤정도와 열민감도는 IPNs의 조성비와 가교도에 의하여 조절하였고 28 °C에서 평형팽윤된 각 조성의 IPNs에 대한 팽윤전이온도는 DSC를 이용하여 측정하였다. 팽윤-수축속도 실험은 온도를 30 °C와 25 °C, 35 °C와 25 °C 사이에서 단계적으로 변화시킴으로서 실행하였다. 위의 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

온도 변화에 따른 수용액상의 팽윤. NiPAAm의

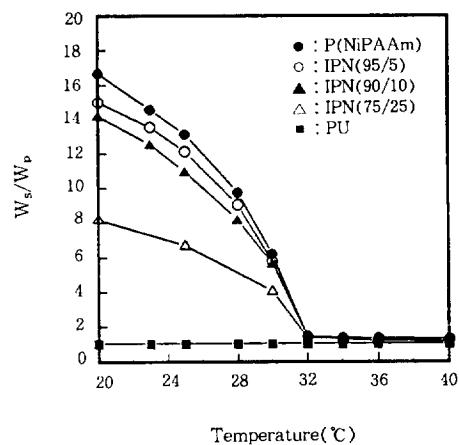
가교도에 따른 팽윤거동을 살펴본 결과 일정한 온도에서 가교제의 양이 증가함에 따라 network이 조밀해지고 자유부피가 감소되어 가교된 P(NiPAAm)의 팽윤되는 속도 및 평형팽윤비가 낮아졌다. 또한 평형팽윤비의 급격한 변화를 나타내는 팽윤전이온도는 가교제의 양이 증가함에 따라 낮은 온도로 이동하였다. 이들 결과는 NiPAAm의 가교제가 하나의 소수성 공단량체로 작용하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 1은 가교도를 달리한 P(NiPAAm)과 PU의 IPNs에 대한 수지액상에서의 온도 변화에 따른 팽윤

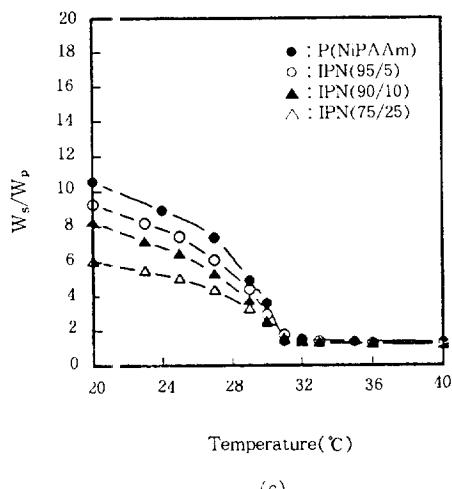
정도를 살펴본 것이다. NiPAAm의 가교도와 PU의 양이 감소할수록 온도 변화에 따른 팽윤정도와 열민감도가 더욱 증가함을 알 수 있었다. P(NiPAAm)/PU의 조성이 같은 경우 가교제의 양이 2 mol%에서부터 0.5 mol%로 감소함에 따라, 또한 가교제의 양이 같은 경우 PU의 조성이 감소함에 따라, 온도 변화에 따른 열민감도가 더욱 크게 나타났다. 모든 IPN 시스템에서 1차성 팽윤전이온도는 P(NiPAAm)의 그것과 유사한 반면, 32 °C 아래에서의 음의 열민감도는 PU 양이 증가함에 따라 감소하



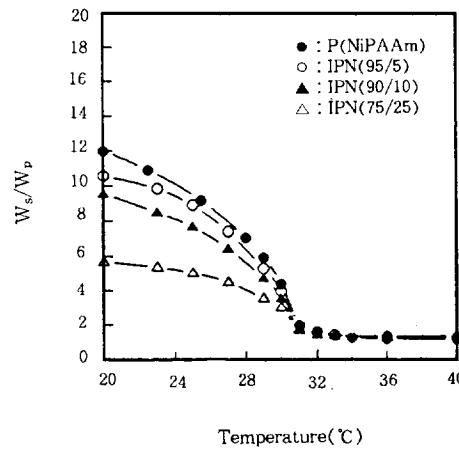
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1. Weight : welling ratio of P(NiPAAm)/PU IPNs in distilled water as a function of temperature for crosslinking ratios of (a) 0.005, (b) 0.010, (c) 0.015, and (d) 0.020 mol EGDMA/mol NiPAAm.

며 그 감소정도는 PU의 함량비를 고려한 것보다 훨씬 크게 나타난다는 것은 흥미로운 사실이다. 이러한 거동은 뒤에 설명한 P(NiPAAm)/PU IPNs의 팽윤전이온도에서의 DSC 흡열 피크의 위치에 의해 확인되었다. 즉, P(NiPAAm)/PU IPN과 같은 친수/소수성 IPN 구조에 있어서는 각각의 전이온도가 조성에 따라 별로 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있으나 본 결과에서는 PU의 양이 증가함에 따라 팽윤전이온도가 미세하나마 낮은 온도 쪽으로 이동하였다. 이것은 IPN 젤에서 P(NiPAAm) 망상구조로부터 독립적인 상으로 존하는 PU 망상구조의 비팽윤성이 P(NiPAAm) 망상구조의 팽윤성을 제약함으로서 팽윤과 열민감도를 저소시키며 IPN의 LCST를 감소시키는데에도 약간의 영향을 미치는데 그 원인이 있다고 추론된다. 결론적으로, IPN 시스템에서 전반적인 친수성/소수성 균형은 PU 망상구조에 의해 많은 영향을 받는다는 것을 말해준다. Fig. 2는 25 °C에서 IPN(100/0), IPN(95/5), IPN(90/10) 그리고 IPN(75/25)의 가교제 양에 따른 팽윤정도를 살펴본 것이다. 가교제의 양이 증가함에 따라 평형팽윤정도가 급격히 감소했고 PU의 양이 증가함에 따라서도 일정한 가교제 양에서의 평형팽윤정도가 감소함을 알 수 있었다.

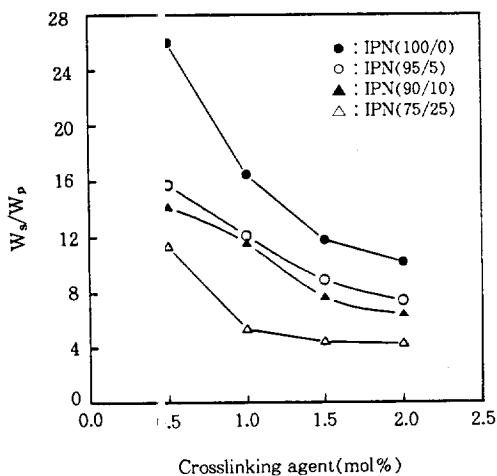


Fig. 2. Effect of concentration of crosslinking agent of P(NiPAAm)/PU IPNs on the equilibrium swelling ratio in distilled water at 25 °C.

팽윤된 IPNs의 팽윤전이온도. Fig. 3은 28 °C에서 평형팽윤된 IPNs의 DSC thermograms를 나타낸다. DSC thermograms에서 보여진 바와 같이 팽윤된 모든 IPNs의 전이는 가교된 P(NiPAAm)과 유사한 온도(32 °C)에서 발생했으며 thermograms은 가열에 따라 흡열 피크를 보였다. 그리고 IPNs에서 PU의 양이 증가함에 따라 팽윤전이온도가 낮은 온도 쪽으로 이동하였다. 이를 팽윤전이현상은 온도가 증가함에 따라 젤의 입체형태(conformation)가 변화되어 수축상태로 되기 위해 즉, 고분자-물의 상호작용력을 깨기 위해 에너지를 필요로 한다는 것을 말한다.

팽윤-수축 거동. Fig. 4는 25 °C와 30 °C, 25 °C와 35 °C 사이에서 단계적인 온도변화에 따른 P(NiPAAm), IPN(95/5), IPN(90/10) 그리고 IPN(75/25)의 팽윤-수축 거동을 나타낸다. 이를 수팽윤 고분자는 온도변화에 따라 가역적인 팽윤-수축 변화를 보였고 수축과정에서는 일반적으로 초기에 빠른 수축이 있는 후 수축속도가 멀어져 평형에 이르는데는 오랜 시간이 걸림을 알 수 있었다. 건조된 초기의 P(NiPAAm), IPN(95/5), IPN(90/10), IPN(75/25) 시편을 30 °C와 35 °C 각각에서 12시간 동안 팽윤시킨 후, 25 °C로 온도를 낮추었을 때 평형상태에 도달하기 위해서는 24시간이 걸렸다. 그러나 30 °C와 35 °C로 온도를 올렸을 때의 수축속도는 각각의

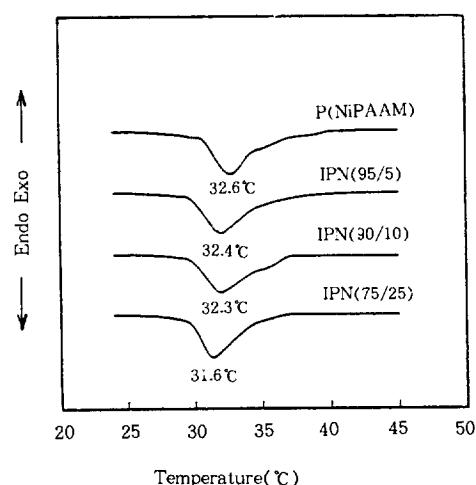


Fig. 3. DSC thermograms for swollen P(NiPAAm)/PU IPNs in distilled water at 28 °C.

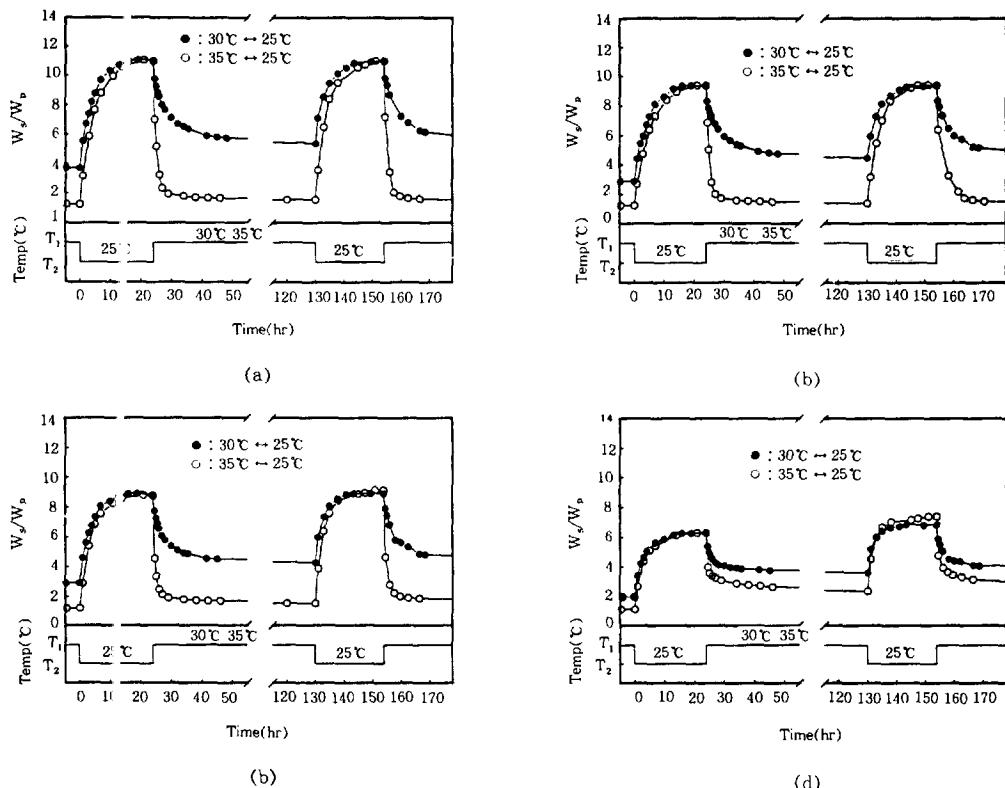


Fig. 4. Swelling - deswelling kinetics of crosslinked P(NiPAAm)/PU IPNs by temperature modulation for compositions of P(NiPAAm)/PU IPNs of (a) 100/0, (b) 95/5, (c) 90/10, and (d) 75/25 wt/wt.

온도에 대해서 큰 차이를 보였다. 즉, 30 °C에서보다 35 °C에서 더욱 더 빠른 초기의 수축속도를 보였는데 이와같은 현상들은 P(NiPAAm), IPN(95/5), IPN(90/10), IPN(75/25) 등의 모든 시편에 대해 비슷하게 나타나 팽윤-수축의 가역적 거동에 PU의 농도변화가 미치는 영향은 없다고 할 수 있다. 물이 젤 밖으로 빠져나가도록 하는 젤 표면에서의 수축효과가 30 °C에서보다 35 °C에서 더욱 강하게 나타남을 알 수 있었다.

기계적 성질. 20, 23, 26, 28, 30 °C의 온도에서 평형팽윤된 시편을 각각의 무게분율에 따라 3개씩을 가지고 평균을 낸 변형 응력 거동을 알아보았다. Fig. 5는 P(NiPAAm)부분의 가교제를 2 mol%로 한 P(NiPAAm)/PU의 각 조성에 따라 20, 23, 26 °C에서 평형팽윤된 시편의 변형 응력 거동을 나타낸 그림이다. 우선 결에 민감하고, LCST의 현상을 보이는 P(NiPAAm)의 부분과, 소수성이고 기계적 성질

을 보강하기 위해 IPN화한 PU부분의 조성에 따라 즉, 같은 온도에서 PU함량이 증가할수록 변형-응력의 기울기, 즉 탄성률은 증가함을 보였으며, 다른 온도에서도 비슷한 경향을 나타내었다. 또한 팽윤전이 온도 32 °C이하에서 온도가 낮아질수록 IPNs 매트릭스안에 포함하고 있는 수분의 함량이 증가함에 따라 탄성률은 감소한다는 사실을 알 수 있었다. 그것을 한 눈으로 알아 볼 수 있게 도시한 것이 Fig. 6이다. Fig. 6에 나와 있는 수분흡수에 따른 탄성률의 경향을 보아 알 수 있듯이 P(NiPAAm)의 매트릭스 내에 PU를 IPNs시킴으로서 그 함량이 증가할수록 물의 흡수량은 감소하지만 탄성률의 증가로 인해 IPNs의 기계적 성질이 보강됨을 알 수 있었다.

P(NiPAAm)/P(AAc) IPNs의 팽윤 거동. 본 연구에서는 P(NiPAAm)/P(AAc) IPNs을 IPNAs로 나타낸다. AAc단량체속에서 온도 변화에 따라 가교된 P(NiPAAm)의 무게 팽윤비를 알아보았다.

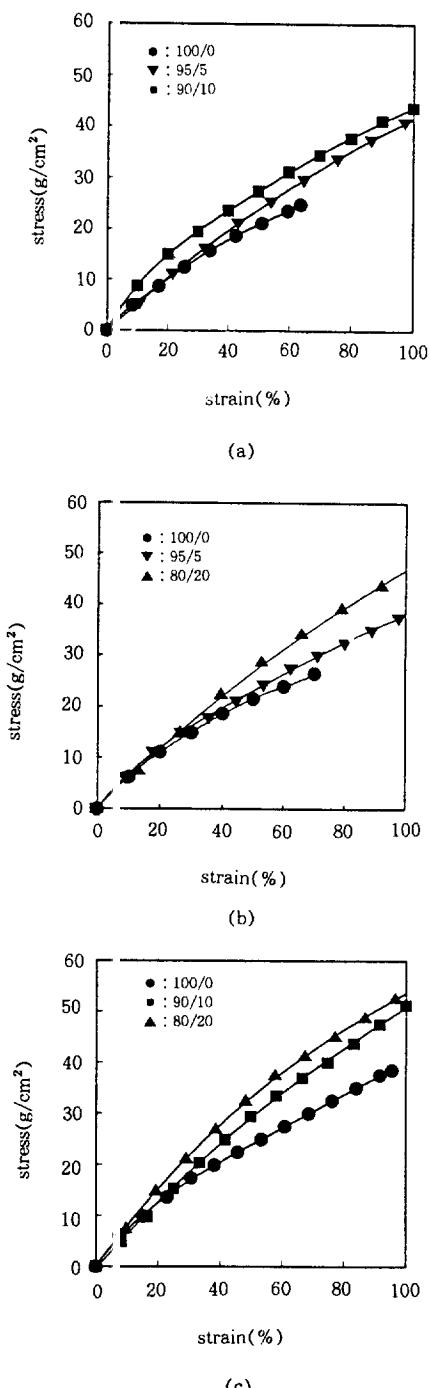


Fig. 5. Stress-strain behavior of P(NiPPAm)/PU IPNs on equilibrium swelling ratio at temperatures of (a) 20 °C, (b) 23 °C, and (c) 26 °C.

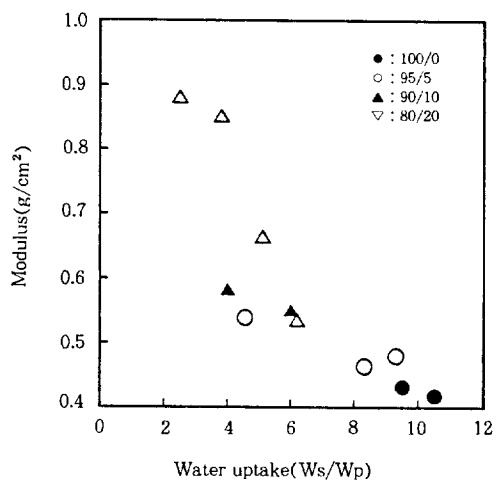


Fig. 6. Effect of water uptake on the moduli of P(NiPPAm)/PU IPNs.

물속에서 P(NiPAAm)은 온도가 증가함에 따라 isopropyl 그룹사이의 소수성 상호작용에 의해 32 °C 정도에서 팽윤전이거동을 보인다. 그러나 P(AAc)에 있어서는 같은 온도범위에서 어떠한 팽윤전이를 보이지 않았고 무게 팽윤비가 23 정도로 거의 일정했다. 이는 P(NiPAAm)과 P(AAc)의 수소결합이 강하여 온도 증가에 따른 P(NiPAAm)의 소수성 상호작용을 극복하기 때문이라 생각된다. Fig. 7은 두 가지의 완충용액에서 가교된 P(AAc)의 팽윤정도가 온도 상승에 따라 약간 증가함을 보여준다. 즉, P(AAc)는 작지만 양의 열민감도 (positive thermosensitivity)를 나타낸다. 이러한 양의 열민감도는 poly(acrylamide)와 poly(methacrylamide) 같이 물과 강한 수소결합을 할 수 있는 고분자에서 나타난다.⁵ 이것은 온도증가에 따라 결 그룹들 (side groups) 사이의 약화된 수소결합 상호작용에 의해 유발될 수 있다. 그리고 pH 3에서의 무게 팽윤비는 대략 5였으며 pH 7에서의 무게 팽윤비는 대략 27이었다. 이러한 사실로부터 pH 3에서는 젤 내의 -COOH가 이온화된 상태로 존재하지 않고 pH 7에서는 젤 내의 -COOH가 이온화된 상태로 존재한다고 설명할 수 있다.

Fig. 8은 pH 7에서 IPNA(80/20), IPNA(70/30), IPNA(50/50)의 온도변화에 따른 팽윤률성을 나타낸다. pH 7에서는 어떠한 붕괴 (collapse) 현상

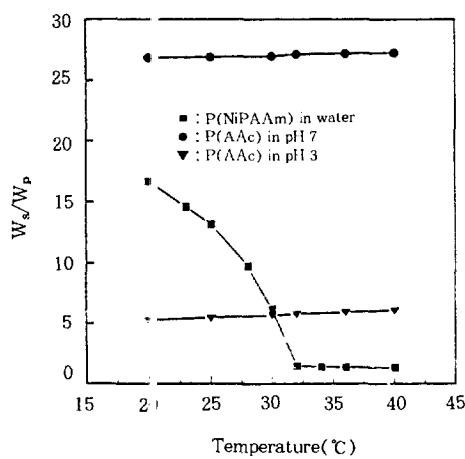


Fig. 7. Temperature dependent swelling ratios : P(NiPAAm) in distilled water; crosslinked P(AAc) in buffer solutions of pH 3 and 7.

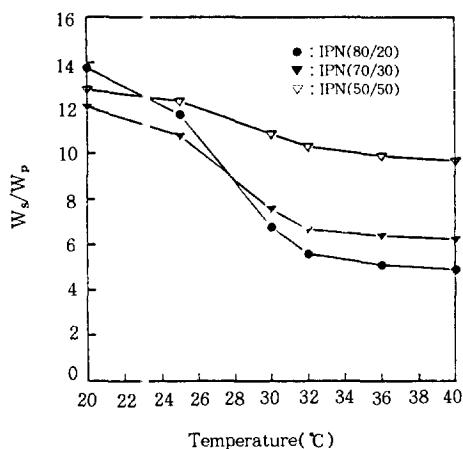
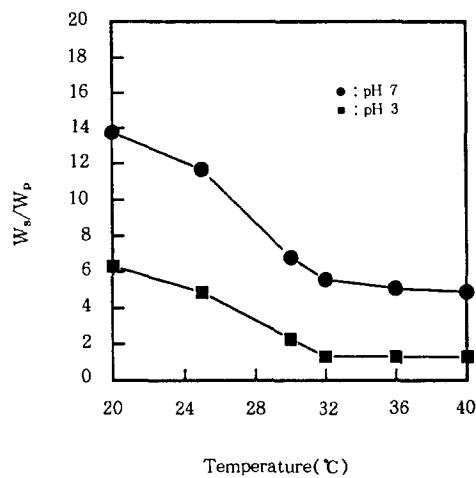
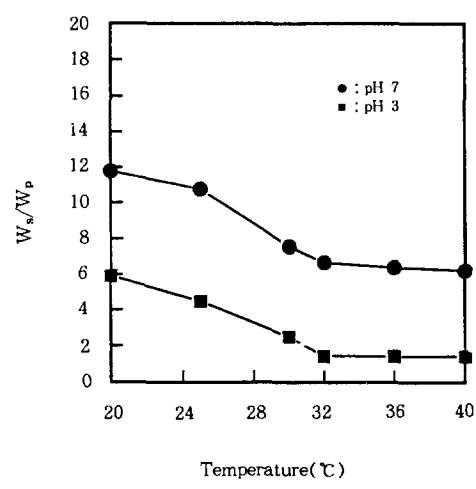


Fig. 8. Temperature dependent swelling ratios of P(NiPAAm)/P(AAc) IPNs in buffer solution of pH 7.

도 관찰되지 않으며 32 °C 이상의 온도에서 IPNA(80/20), IPNA(70/30), IPNA(50/50)의 무게 팽윤비는 각각 5, 6, 10 정도였다. 그리고 AAc 함량이 증가함에 따라 음의 열민감도는 감소했고 50/50 조성에서의 음의 열민감도가 거의 나타나지 않았다. 이는 50/50 조성에서 음의 열민감도를 나타내는 NiPAAm의 함량이 더욱 낮고 팽윤에 대한 강한 AAc 이온화의 효과에 기인한다.



(a)



(b)

Fig. 9. Temperature dependent swelling ratios of P(NiPAAm)/P(AAc) IPNs in buffer solutions of pH 7 and 3 for IPN compositions of (a) 80/20 and (b) 70/30.

Fig. 9의 (a)와 (b)는 두 가지 완충용액에서 IPNA(80/20), IPNA(70/30)의 온도변화에 따른 팽윤물성을 보여준다. IPNAs는 각 pH에서 음의 열민감도를 나타내었다. 참고로 poly(acrylamide (AAm))/P(AAc) IPN은 양의 열민감도를 나타낸 결과가 보고된 바 있다.¹² 이것은 IPN에서 AAm과 AAc 고분자 사슬들 사이의 사다리형 수소결합체 (ladder-like H-bond complexes)를 가정함으로서 설

명되었다. 즉, 수소결합은 온도가 증가함에 따라 약화되므로 임계온도 위에서 그 IPN은 수축상태에서 팽윤상태로 변환된다. 그리고 그것은 온도가 증가함에 따라 발생하는 수소결합의 연속적 분리를 가정함으로서 설명되다 (zipper effect). P(NiPAAm)/P(AAc) IPNs에 대한 그러한 팽윤거동의 부재는 P(NiPAAm)과 P(AAc) 사슬들 사이에서 중요한 수소결합의 형성을 방해하는 P(NiPAAm)의 isopropyl 결가지그룹에 기인한다고 생각된다. pH 3에서 IPNA(80/20)과 IPNA(70/30)의 팽윤곡선은 가교된 P(NiPAAm)의 팽윤곡선과 유사하였다. 32 °C 이하의 온도에서 팽윤정도는 온도가 증가함에 따라 감소하였으나 31 °C 이상의 온도에서 IPN은 일정한 최소의 팽윤비를 보였다. pH 7에서는 이러한 최소 팽윤비가 관찰되지 않았으며, 각 온도에서의 팽윤정도는 pH 3에서보다 pH 7에서 높았다. 이러한 결과는 P(AAc) 망상구조의 결그룹인 -COOH가 pH 3에서는 이온화되지 않은 상태로 존재하나 pH 7에서는 이온화된 상태로 존재하여 IPN의 탈수를 방해한다는 것을 의미한다. pH는 전이온도에 어떠한 영향도 미치지 않았다.

Fig. 10 및 Fig. 11에서는 용해도상수가 다른 아세톤 ($\delta=20.3$), 에탄올 ($\delta=26.0$), 1,4-dioxane ($\delta=20.5$)을 용매로 한 용액중합으로 만들어진 IPNs에 대하여 pH 3과 7의 완충용액에서 온도와 P(AAc)의 함량에 따른 평형팽윤비를 나타낸 그림이다. Fig. 10과 11에서 볼 수 있듯이 AAc 모노머에 세 가지 용해도 상수가 다른 용매를 사용하여 SIPNs를 만들었지만 pH 3과 7의 완충용액에서 각각의 IPNs들은 그들 사이의 현저한 팽윤거동차이를 관찰할 수 없었다.

또한 이들 그림으로부터 AAc의 함량증가에 따라 IPN 평형팽윤비의 온도의존성이 감소하는 것을 알 수 있었다. 그리고 P(NiPAAm)의 팽윤전이온도 이하의 온도 (19, 26 °C)에서는 중간조성일 때 최소의 팽윤비가 나타나는 현상을 보였다. 이는 P(AAc)가 이온화에 의해 유효되는 힘과 P(NiPAAm)이 물에 의해 유효되는 힘이 P(NiPAAm)과 P(AAc)의 수소결합에 의해 최소값을 보이기 때문이라 생각된다.

본 연구에서는 pH로 조절되는 열민감도와 pH에

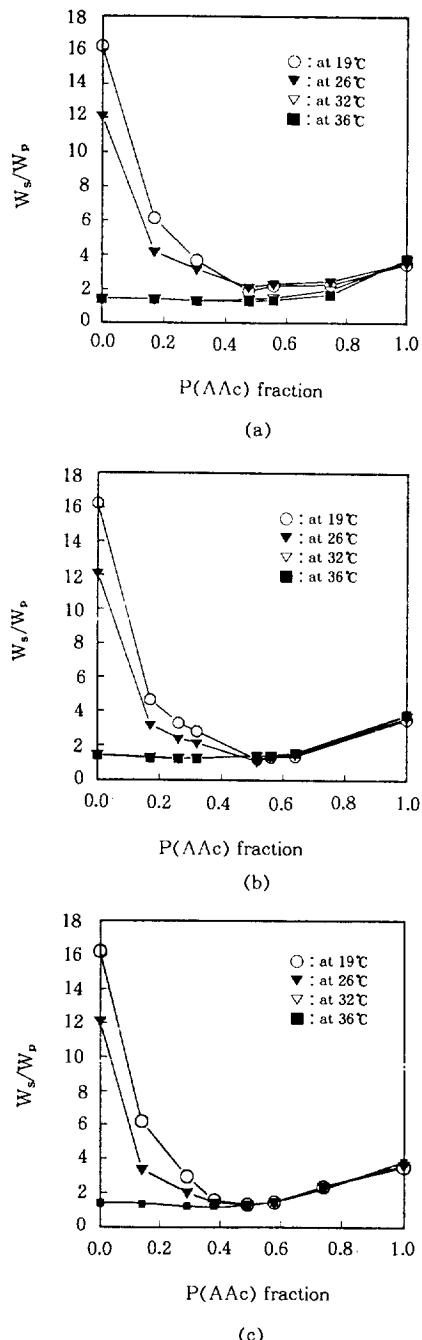


Fig. 10. Swelling ratio of P(NiPAAm)/P(AAc) IPNs in buffer solution of pH 3 as a function of P(AAc) weight fraction when P(AAc)s in IPN synthesis are incorporated using various solvents of (a) acetone, (b) ethanol, and (c) 1,4-dioxane.

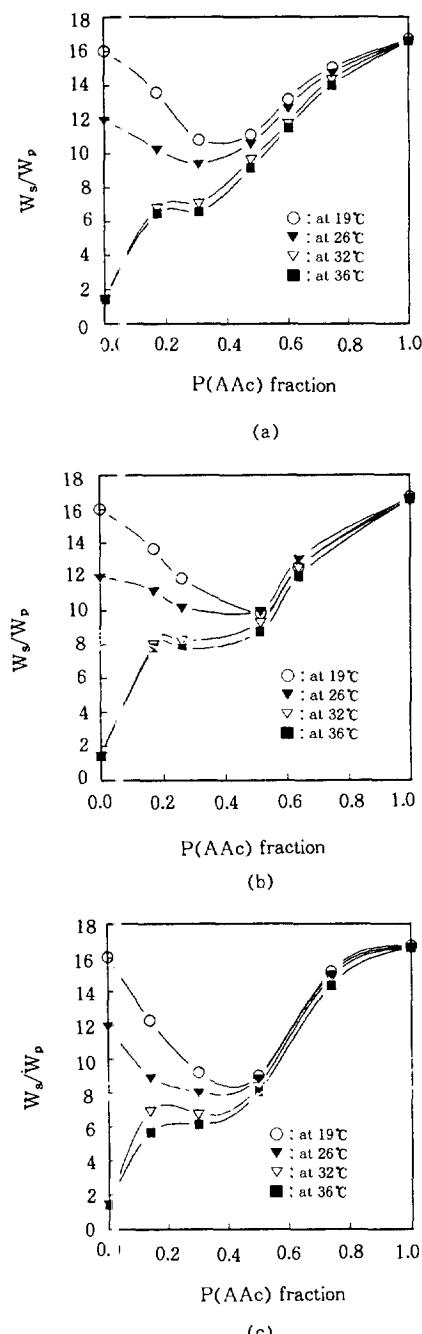


Fig. 11. Swelling ratio of P(NiPAAm)/P(AAc) IPNs in buffer solution of pH 7 as a function of P(AAc) weight fraction when P(AAc)s in IPN synthesis are incorporated using various solvents of (a) acetone, (b) ethanol, and (c) 1,4-dioxane.

독립적인 전이온도를 동시에 가지는 수팽윤고분자를 열에 민감한 P(NiPAAm)과 pH에 민감한 P(AAc)의 상호침투하는 망상구조에 의해 제조할 수 있었다. IPNs의 열민감도에 대한 pH의 영향은 AAc 이온화에 기인한다. IPNs은 균일망상체(homo-networks) 중 하나가 적절한 조건에서 팽윤되었으며 높은 온도와 낮은 pH에서 낮은 팽윤비를 보였다. 따라서 적절한 온도 민감도와 pH 민감도를 얻기 위해서는 IPN에서 AAc 함량이 NiPAAm 함량보다 낮아야 함을 알 수 있었다.

결 론

열에 민감한 수팽윤성 고분자를 화학적으로 수정하므로써 온도 및 pH 의존성에 대한 팽윤의 기본적인 이해를 제공하여 약물전달시스템에 응용가능성을 타진하여 보았다. 소수성의 조성인 PU에 의해 수정된 열에 민감한 수팽윤고분자와 AAc에 의해 수정된 열/pH에 민감한 수팽윤고분자의 팽윤물성의 결과분석으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

가교된 poly(N-isopropylacrylamide)(P(NiPAAm))은 특별한 온도(32 °C)에서 일차 팽윤전이(first-like swelling transition)를 보였다. 이 온도는 P(NiPAAm) 망상구조에 첨가된 가교제(EGDMA)의 양이 증가함에 따라 더 낮은 온도로 전이하였다. P(NiPAAm)/PU IPNs 형성에 독립적인 망상구조로서 소수성 조성인 PU의 첨가는 팽윤전이온도에 영향을 미치지 않은 반면 PU 망상구조의 비팽윤성은 P(NiPAAm) 망상구조의 팽윤성을 제약함으로서 팽윤과 열민감도를 감소시킨다. 따라서 온도 변화에 따른 IPN 시스템의 경우에 전반적인 친수성/소수성 균형은 PU에 의해 많은 영향을 받았다. P(NiPAAm)/PU IPNs의 팽윤전이는 P(NiPAAm)과 유사한 온도(32 °C)에서 발생했고 고분자-물의 상호작용력을 깨기 위해 에너지를 요하므로 흡열 피이크를 보였다. P(NiPAAm)/PU IPNs은 단계적인 온도 변화에 따라 가역적인 팽윤-수축변화를 보였고 수축과정에서는 초기의 빠른 수축 이후에 느린 수축이 따르는 수축속도의 변화를 보였다. P(NiPAAm)의 매트릭스내에 소수성이 있는 PU를 IPNs시켜 본 결과 그 함량의 증가에 따라 물의 흡수량은 감소하지

만 탄성률의 증가로 인해 IPNs의 기계적 성질이 보강됨을 알 수 있었다. pH=7에서 P(NiPAAm)/P(AAc) IPNs의 열민감도는 AAc의 함량이 증가함에 따라 감소하여 일정한 팽윤비를 보였으나, pH 3에서는 고온에서 최소의 팽윤비가 나타나는 경향을 보였다. 각 온도에서의 팽윤정도는 pH 3보다 pH 7에서 높았으며 ○는 IPNs에서 P(AAc)의 결 그룹인 -COOH의 이온화에 기인하였다. 용해도상수가 P(NiPAAm)과 비슷한 여러 용매(아세톤, 1,4-dioxane, 에탄올)를 사용하여 SIPN중합을 시키더라도 중합시 용매의 F(NiPAAm)에 대한 팽윤정도의 차이가 제조 후의 P(NiPAAm)/P(AAc) IPN의 팽윤거동에 미치는 영향이 거의 없으며 또한 순수한 P(AAc)를 사용하여 중합된 SIPN의 그것과 차이가 없게 나타남을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1993년도 한국과학재단의 특정기초연구비에 의해 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. A. S. Hoffmai , in "Polymer Gels", D. DeRossi Ed., p. 217 Plenum Press, New York, 1991.
2. T. Okano, Y. H. Bae, and S. W. Kim, in "Modulated Controlled Release Systems", J. Kost Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990.
3. H. Brondsted and J. Kopecek, in "Polyelectrolyte Gels", R. S. Harland and R. K. Prud'homme Eds., ACS, Washington D. C., 1992.
4. J. Katal, "Chemistry and Technology of Water Soluble Polymers", Ch. 4, C. A. Finch Ed., Plenum Press, New York, N. Y., 1983.
5. T. Okano, Y. H. Bae, H. Jacobs, and S. W. Kim, *J. Control. Rel.*, 255 (1990).
6. Y. H. Bae, T. Okano, and S. W. Kim, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 8, 481 (1987).
7. R. Yoshida, K. Sakai, T. Okano, and Y. Sakurai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 2339 (1992)
8. R. Yoshida, K. Sakai, T. Okano, Y. Sakurai, Y. H. Bae, and S. W. Kim, *J. Biomater. Sci., Polymer Edn.*, 3, 155 (1991).
9. R. Yoshida, K. Sakai, T. Okano, and Y. Sakurai, *J. Biomater. Sci., Polymer Edn.*, 3, 243 (1992).
10. R. Yoshida, K. Sakai, T. Okano, and Y. Sakurai, *Polymer J.*, 23, 1111 (1991).
11. A. Gutowska, Y. H. Bae, H. Jacobs, J. Feijen, and S. W. Kim, *Macromolecules*, 27, 4167 (1994).
12. H. Katono, K. Sanui, N. Ogata, T. Okano, and Y. Sakurai, *Polymer J.*, 23, 1179 (1991).