

## 고분자화된 구형 단분자층 구조의 합성

조 의 환 · 신 재 섭\*

한국과학기술원 화학과 · \*충북대학교 자연과학대학 화학과  
(1988년 8월 6일 접수)

## Synthesis of Polymerized Spherical Monomolecular Layer Structure

Iwhan Cho and Jae-Sup Shin\*

*Dept. of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology,  
P. O. Box 150 Chongyangni, Seoul 130-650, Korea*

*\*Dept. of Chemistry, College of Natural Sciences, Chungbuk National University,  
Cheongju, Chungbuk 360-763, Korea*

(Received August 6, 1988)

요 약 : 고분자화 반응을 할 수 있는 surfactant들을 이용하여 polymer-encased vesicle을 합성하였다. 이러한 vesicle들의 투과도를 측정해 본 결과 divinylbenzene을 crosslinker로 사용하였을 경우가 retention이 제일 높았다. 또한 이러한 crosslinked polymer-encased vesicle을 합성한 다음 surfactant 부분을 제거하여 ghost vesicle을 합성하였다. Triethylene glycol dimethacrylate를 crosslinker로 사용하였을 경우에 둥근 형태의 구조물이 형성됨을 전자현미경 사진으로 확인하였다. 이러한 ghost vesicle 내부에 어떠한 substrate들을 entrapment 하는 것이 불가능 함이 밝혀졌다.

**Abstract :** Polymer-encased vesicles were synthesized from monomeric surfactants. Permeabilities of these vesicles were measured. And when divinylbenzene was used as a crosslinker, the vesicle get the highest retention. The crosslinked polymer-encased vesicles were synthesized and surfactants were separated, and then ghost vesicles were synthesized. When triethylene glycol dimethacrylate was used as a crosslinker, the ghost vesicle had spherical shape which was confirmed by electron micrograph. The result of the entrapment experiments showed that it is impossible to entrap of some substrate in ghost vesicles.

### 서 론

고분자화된 vesicle에 관한 연구는 1980년에 처음으로 소개되어진 이후 많은 연구가 이루어져 왔다.<sup>1-16</sup> 지금까지의 많은 연구들이 vesicle의

hydrophobic 층 내부에서 고분자화 반응을 일으키게 하거나 또는 head group쪽에서 고분자화 반응을 일으키게 하는 방법을 사용해 왔었다. 그런데 1984년에 처음으로 surfactant의 counterion 끼리를 고분자화 반응시키는 방법이 소개되었다.<sup>17</sup>

이 방법의 장점은 surfactant의 alkyl 부분에 전혀 영향을 주지않고 고분자화 시킬 수 있다는 것이다. 이러한 vesicle을 polymer-encased vesicle이라 명하였다. 또한 crosslinking을 할 수 있는 monomeric surfactant를 이용해서 이러한 polymer-encased vesicle을 합성한 후 surfactant 부분을 제거하면 단분자층의 고분자 막 두개로 만들어진 구형 모양의 구조물이 형성되어진다. 이것을 ghost vesicle이라 명하였다.<sup>18</sup> 이와같이 해서 형성된 ghost vesicle은 그 구조의 특이성 때문에, 즉 단분자층으로 이루어진 구형 구조물로 내부에 물로 채워진 구형의 공간을 갖는 구조를 하고 있기 때문에 많은 분야에 응용될 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서 surfactant로 didodecyldimethylammonium 4-styrenesulfonate, dihexadecyldimethylammonium 4-vinylbenzoate를 사용하고, crosslinker로는 divinylbenzene, ethylene glycol dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate 등을 사용하여 polymer-encased vesicle, ghost vesicle들을 합성하여 보았다.

## 실 험

본 실험에 사용된 hexadecyl bromide, dimethylamine, 4-vinylbenzoic acid, divinylbenzene (DB), ethylene glycol dimethacrylate (EGD), triethylene glycol dimethacrylate (TGD)는 Aldrich 제품을 사용하였으며, didodecyldimethylammonium bromide (DMAB)는 Kodak 제품을 사용하였다. [<sup>14</sup>C] sucrose는 ICN Laboratories 제품을 사용하였으며, sodium 4-styrenesulfonate는 Tokyo Kasei 제품을 사용하였으며, anion-exchange resin은 Sigma 제품을 사용하였다.

Infrared spectrophotometer는 Perkin-Elmer X 98을 사용하였으며 nuclear magnetic resonance spectrometer는 Varian EM 360L을 사용하였다. 전자현미경 사진은 Zeiss EM 109를 이용하여 얻었으며, liquid scintillation counter는 Packard

TRI-CARB 4000을 사용하였으며, sonicator는 Braun Sonic probe-type sonicator를 사용하였다.

### Dihexadecyldimethylammonium 4-vinylbenzoate (HMAV)의 합성

HMAV의 합성은 앞의 논문에서 소개된 방법을 이용하였다.<sup>19</sup> mp:63-67°C, yield:95%

### Didodecyldimethylammonium 4-styrenesulfonate (DMAS)의 합성

직경 15mm의 유리 column에 anion-exchange resin (AG1-X2) chloride form을 30ml 채운 후 2N NaOH 200ml를 통과시켜 hydroxide form으로 변환시켰다. 그 다음 100ml의 증류수를 통과시켜 남아있는 NaOH를 제거하였다. 그리고 200ml의 ethanol을 통과시킨 다음 100ml의 ethanol에 4-styrenesulfonic acid 7.14g( $3.88 \times 10^{-2}$ mol)을 녹인 용액을 통과시켰다. 그 다음 200ml의 ethanol을 통과시켜 잔류하는 4-styrenesulfonic acid를 제거하였다. 그 다음 2.04g(4.41 mmol)의 DMAB 용액을 통과시켰다. 여기서 통과해 나온 용액을 모아 완전히 진공 건조하였다.

mp:53-58°C, yield:3.08g(93.2%),

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.94(t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.31(s, 40H, CH<sub>2</sub>), 3.30-3.75(m, 10H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 5.44(d, 1H, vinyl), 5.97(d, 1H, vinyl), 6.96(q, 1H, vinyl), 7.74(q, 4H, benzene ring)

### Polymerized Vesicle의 합성

250ml에 비이커에 150mg의 monomeric surfactant를 아주 소량의 클로로포름에 녹이고 또한 AIBN (3.5mol%)을 클로로포름의 용액 형태로 취해서 위의 비이커에 더해 함께 용액으로 만든 다음, 진공하에서 용매를 날려 얇은 막이 비이커의 바닥에 형성되게 하였다(25°C, 4hr, 1mmHg).

그 다음 crosslinking이 필요한 때는 crosslinker를 첨가하였다. crosslinker로는 DB, EGD, TGD를 사용하여 일정한 mole%로 여기에 첨가하였다. 그 다음 100ml의 증류수를 이 비이커에 넣고 sonicator를 이용해서 vesicle을 형성시켰다(10min, 50°C). 이 vesicle 용액을 100ml round-bottom

flask에 옮겨 stopper를 사용하여 공기를 차단한 후 두개의 주사 바늘을 이용해 질소 기체를 purge 했다. 이렇게 해서 형성된 vesicle 용액을 80°C에서 6시간 동안 놓아두어 고분자화 반응을 시켰다.

#### 형성된 고분자의 분리

위에서 형성된 고분자화된 vesicle 용액을 진공하에서 완전히 말린 다음 50ml의 ethanol에 녹였다. 여기에 1ml의 conc. HCl을 첨가해, 형성된 고분자 부분과 surfactant 부분을 분리시켰다. 그런후 다시 진공하에서 용매를 완전히 제거하였다. 그런후 다시 50ml의 ethanol을 가하고 진공하에서 용매를 제거하는 과정을 두번 더 반복하여 잔류하는 염산을 완전히 제거하였다. 그런 다음 완전히 말렸다(25°C, 24hr, 0.1mmHg). 그 다음 소량의 ethanol(1ml)에 녹이고 나서 n-hexane을 한 방울씩 계속 떨어뜨려 형성된 고분자를 침전시켰다. 여기서 얻어진 고분자를 분리하여 완전히 진공 건조하였다.

#### Ghost Vesicle의 합성

250ml의 비이커에 150mg의 monomeric surfactant를 아주 소량의 클로로포름에 녹이고 또한 AIBN (3.5mole %)을 클로로포름에 용액 형태로 취해 위의 비이커에 더해 함께 용액으로 만든 다음, 진공 하에서 용매를 날려 얇은 막이 비이커의 바닥에 형성되게 하였다(25°C, 4hr, 1mmHg). 여기에 crosslinker를 첨가한 후, 100ml의 증류수를 비이커에 넣고 sonicator를 이용하여 vesicle을 형성시켰다(10min, 50°C). 이 vesicle 용액을 100ml round-bottom flask에 옮겨 stopper를 사용하여 공기를 차단한 후, 두개의 주사 바늘을 사용해서 질소 기체를 purge했다. 이렇게 해서 형성된 vesicle 용액을 80°C에서 6시간 동안 놓아두어 고분자화 반응을 시켰다. 위에서 형성된 고분자화된 vesicle 용액을 진공하에서 완전히 말린 다음 50ml의 ethanol에 녹였다. 이때 완전히 녹지는 않으며 dispersion 형태로 되었다. 여기에 1ml의 진한 염산을 첨가해 고분자 부분과 surfactant 부분을 분리시키고 진공하에서 용매를 완전히 제거하였다. 이어 50ml

의 ethanol을 가하고 진공하에서 용매를 제거하는 과정을 두번 더 반복하여 잔류하는 염산을 완전히 제거하였으며, 완전히 건조하였다(25°C, 24hr, 0.1mmHg). 그 다음 3ml의 ethanol을 첨가한 후, n-hexane을 한 방울씩 계속 떨어뜨려 형성된 고분자가 침전이 되게 했다. 여기서 얻어진 고분자를 분리하여 완전히 건조하였다. 이 고분자 물질을 모두 sodium salt로 바꾸어 줄수 있는 농도의 NaOH용액 20ml에 넣고 vortex mixing을 이용해 suspension을 만들었다. 이 용액을 가지고 전자현미경 사진을 찍었다.

#### 투과도 측정

위에서와 같이 vesicle을 형성시킬때, 즉 sonication을 하기전에 [ $^{14}\text{C}$ ] sucrose를 substrate로 첨가한다. 즉 5mg의 surfactant에 5 $\mu\text{Ci}$ 의 [ $^{14}\text{C}$ ]sucrose가 녹아있는 용액 1.0ml를 첨가한다. 그러면 sonication 후 vesicle이 형성되었을 때 [ $^{14}\text{C}$ ]sucrose가 vesicle의 내부와 외부에 존재하게 된다. 그리고 나서 고분자화 반응을 시킨다. 이렇게 해서 얻어진 고분자화 된 vesicle 용액을 가지고 sephadex G-50를 이용하여 gel filtration을 하면 vesicle 부분과 외부의 free [ $^{14}\text{C}$ ]sucrose를 분리할 수 있다. 이렇게 분리한 vesicle 부분 즉 [ $^{14}\text{C}$ ]sucrose를 내부에 함유하고 있는 vesicle 용액을 가지고 투과도 측정을 실시한다. vesicle 용액 1ml를 dialysis bag에 넣고 200ml 증류수에 대해 20°C에서 dialysis를 실시한다. 그리고 일정한 시간마다 100 $\mu\text{l}$  씩 sampling해서 liquid scintillation counter를 이용하여 남아있는 [ $^{14}\text{C}$ ]sucrose의 양을 측정한다.

## 결과 및 고찰

#### 고분자화된 Vesicle의 형성

HMAV를 가지고 sonication한 후 고분자화 반응시켜 얻은 고분자화된 vesicle은 이미 발표한 바와 같이<sup>19</sup> 지름이 300-800Å 정도인 구형의 형태를 취하고 있음을 전자현미경 사진을 통해서 확인할 수 있었다. DMAS로부터 얻은 고분자화

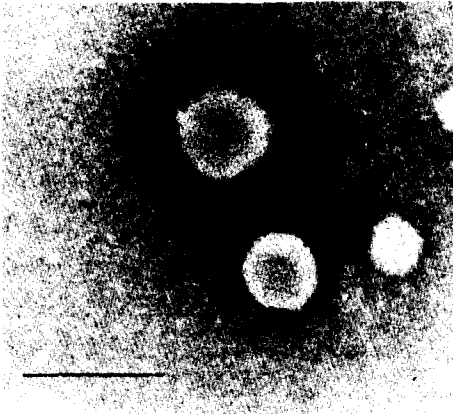


Fig. 1. Electron micrograph of the polymerized vesicle from DMAS (2% uranyl acetate stain, bar represents 1000Å).

된 vesicle도 역시 같은 크기로 지름이 300-700Å 정도인 구형의 형태를 취하고 있음을 전자현미경 사진으로 부터 확인할 수 있었다. Fig. 1은 DMAS로 얻은 고분자화된 vesicle의 전자현미경 사진이다.

형성된 고분자의 분리

HMAV를 가지고 얻은 고분자화된 vesicle로부터는 순수한 poly(4-vinylbenzoic acid)를 분리해내서 IR로 부터 확인할 수 있었으나<sup>19</sup> DMAS를 가지고 얻은 고분자화된 vesicle로부터는 고분자 물질을 깨끗하게 분리할 수 없었다. 즉 HMAV를 가지고 얻은 고분자화된 vesicle로부터 분리한 고분자를 원소 분석한 결과 질소 성분이 검출되지 않았으나, DMAS를 가지고 합성한 고분자화된 vesicle로부터 분리한 고분자를 원소분석한 결과 질소 성분이 검출되었다. 이것은 surfactant의 ammonium 부분이 salt 형태로 계속해서 남아 있음을 의미한다. 조심스러운 몇차례의 반복 실험에서도 질소 성분을 완전히 제거할 수 없었다.

고분자화된 Vesicle의 투과도 측정

DMAS를 가지고 합성한 고분자화된 vesicle의 투과도를 측정하기 위하여 substrate로 [<sup>14</sup>C]sucrose

Table 1. Estimated Permeability of Unpolymerized and Polymerized Vesicles to [<sup>14</sup>C] Sucrose Against Distilled Water at 20°C

Vesicle (DMAS)	Crosslinker (mole %)	Retention (%)		
		4 h	8 h	24 h
Unpolymerized	0	68	66	62
Polymerized	0	83	79	75
Polymerized	DB (30)	90	88	84
Polymerized	EGD (30)	85	81	78
Polymerized	TGD (30)	82	79	75

를 사용하여 투과도를 측정하여 보았다. crosslinking의 정도가 투과도에 어떠한 영향을 주는가를 알아보기 위하여 crosslinker로 DB, EGD, TGD를 사용하여 측정하였다. 그 결과가 Table 1에 나타나 있다.

Table 1의 결과로 부터 고분자화된 vesicle의 경우가 고분자화 되지 않은 vesicle의 경우보다 retention이 큼을 알 수 있었다. 또한 crosslinking을 하였을 때가 그렇지 않은 때 보다도 retention이 컸다. Crosslinker로는 같은 mole %를 사용하였을 때, 보다 더 hydrophobic한 DB의 경우가 가장 retention이 컸으며, 세가지 중에서 가장 hydrophobicity가 작은 TGD의 경우 가장 retention이 작았다. 즉 DB를 이용해 crosslinking을 한 경우가 TGD를 이용해서 한 경우 보다도 vesicle의 내부의 hydrophobic한 부분 가까이에서 crosslinking이 일어나기 때문에 DB를 이용한 경우가 보다 더 tight한 고분자화 된 vesicle이 형성된다고 생각된다.

Ghost Vesicle의 합성

Crosslinker들을 이용하여 crosslinking이 된 고분자화 된 vesicle을 형성시킨 다음 HCl을 이용하여 hydrolysis를 하고 surfactant 부분을 추출해 내면 고분자화 된 부분만이 남게 된다. 이것을 ghost vesicle이라 명하였는데 이 물질은 구형 모양의 단분자 층 두개로 이루어진 구조를 하고 있는 것으로 생각된다. 지난번 시도하였을 때<sup>19</sup> 얻어진 ghost vesicle은 매우 찌그러진 모양을 하



Fig. 2. Electron micrograph of ghost vesicle from HMAV and TGD (2% uranyl acetate stain, bar represents 1000Å).

고 있었다. 즉 vesicle의 둥근 모양을 유지하게 하는 힘인 hydrophobic한 두개의 alkyl chain을 가진 surfactant 부분이 없어서 둥근 모양이 쭈그러진 것으로 생각되어졌다. 본 실험에서는 surfactant로 HMAV를 이용하고 crosslinker로는 DB 이외에도 EGD, TGD 등을 사용하여 ghost vesicle을 합성하였다.

DB를 30mole %를 이용해서 얻은 ghost vesicle은 전보에서 발표한 바와 같이 매우 쭈그러진 모양을 하고 있다.<sup>19</sup> EGD 30mole %를 이용해서 얻은 ghost vesicle도 역시 비슷한 결과를 나타냈다. 그러나 TGD 30mole %를 이용해서 얻은 ghost vesicle은 비교적 둥근 모양을 보여 주었다. 이것으로 부터 얻은 전자현미경 사진이 Fig. 2에 나타나 있다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 지름이 150-300Å 정도인 구형 구조물이 형성되었음을 알 수 있었다. 이 결과는 DB와 같이 hydrophobic한 성질이 아주 강한 crosslinker를 사용하였을 경우 ghost vesicle의 합성 후 본래의 모양에 비해 변형이 심하지만, DB보다 조금 덜 hydrophobic한 TGD를 crosslinker로 사용하였을 때는 비록 그 크기는 줄어들지만 모양은 크게 변하지 않음을 말해

준다.

#### Ghost Vesicle의 투과도 측정

위에서 얻어진 ghost vesicle들의 투과도를 측정하기 위하여 이 고분자 물질의 free acid 형태를 모두 sodium salt 형태로 바꾼 후 즉 이 물질을 5mg을 5ml의  $7 \times 10^{-3}M$  NaOH에 넣은 다음, 이 용액 1ml를 취해서 여기에  $5\mu Ci$ 의  $[^{14}C]$ sucrose를 첨가한다. 이 용액을 sephadex G-50를 이용하여 gel filtration을 하여 외부에 존재하는 free  $[^{14}C]$ sucrose와 ghost vesicle 부분을 분리한다. 이 ghost vesicle 부분을 scintillation counter를 이용해 측정된 결과  $[^{14}C]$ sucrose가 거의 함유되어 있지 않음이 밝혀졌다. 이 결과는 본 실험에서 합성된 ghost vesicle들이 여러곳에 구멍을 갖는 완전한 모양을 이루지 못하기 때문이거나, 또는 비록 완전한 형태를 갖추었다 할지라도 너무 얇은 막으로 이루어져 있어 일단  $[^{14}C]$ sucrose를 함유했다 할지라도 sephadex로 분리하는 사이에  $[^{14}C]$ sucrose가 모두 빠져 나왔음을 의미한다.

이 논문은 1987년도 문교부 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음을 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. S. L. Regen, B. Czech, and A. Singh, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6638(1980).
2. J. H. Fendler, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 3(1984).
3. P. Tundo, D. J. Kippenberger, P. L. Klahn, N. E. Peieto, T. C. Jao, and J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 456(1982).
4. R. Elbert, A. Laschewsky, and H. Ringsdorf, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4134(1985).
5. B. Hupfer, H. Ringsdorf, and H. Schupp, *Chem. Phys. Lipids*, **33**, 355(1983).
6. K. Dorn, R. T. Klingbiel, D. P. Specht, P.

- N. Tyminiski, H. Ringsdorf, and D. F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1627(1984).
7. S. L. Regen, A. Singh, G. Oehme, and M. Singh, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 791(1982).
8. N. K. P. Samuel, M. Singh, K. Yamaguchi, and S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 42(1985).
9. S. L. Regen, N. K. P. Samuel, and J. M. Khrona, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5804(1985).
10. A. Kusumi, M. Singh, D. A. Tirrell, G. Oehme, A. Singh, N. K. P. Samuel, J. S. Hyde, and S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2975 (1983).
11. T. Kunitake, N. Nakashima, K. Takarabe, M. Nagai, A. Tsuge, and H. Yanagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5945(1981).
12. T. Kunitake, M. Nagai, H. Yanagi, K. Takarebe, and N. Nakashima, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A21**, 1237(1984).
13. I. Cho and K. C. Chung, *Macromolecules*, **17**, 2935(1984).
14. I. Cho and J. G. Park, *Chem. Lett.*, 977(1987).
15. I. Cho and C. S. Kim, *Chem. Lett.*, 1543 (1985).
16. Y. K. Shin, H. S. Yoo, and J. S. Shin, *Polymer (Korea)*, **10**, 695(1986).
17. S. L. Regen, J. S. Shin, and K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2446(1984).
18. S. L. Regen, J. S. Shin, J. F. Hainfeld, and J. S. Wall, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5756 (1984).
19. J. S. Shin, *Polymer (Korea)*, **12**, 156(1988).