

## ***N*-Isopropylacrylamide와 *N*-Isopropylmethacrylamide로 구성된 공중합체의 합성 및 물성에 관한 연구**

성용길<sup>†</sup> · 정재희\* · 최인자

동국대학교 이과대학 화학과, \*동화약품공업(주) 중앙연구소  
(1997년 11월 7일 접수)

### **Synthesis and Physical Properties of Poly(*N*-isopropylacrylamide- *co*-*N*-isopropylmethacrylamide)**

Yong Kiel Sung<sup>†</sup>, Jae Hee Jung\*, and In Ja Choi

Chemistry, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

\*Central Research Lab., Dongwha Pharm. Ind. Co. Ltd., Anyang 430-010, Korea

<sup>†</sup>e-mail : yksung@cakra.dongguk.ac.kr

(Received November 7, 1997)

요약: 수용액중에서 온도에 민감한 반응을 나타내는 poly(*N*-isopropylacrylamide)[poly(NIPAAm)]와 poly(*N*-isopropylmethacrylamide)[poly(NIPMAAm)]로 이루어진 공중합체의 상전이 현상과 그 수화결의 팽윤거동에 대하여 연구하였다. Poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-*N*-isopropylmethacrylamide)[poly(NIPAAm-*co*-NIPMAAm)]는 dioxane 용매하에서 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)을 개시제로 하여 합성하였으며, 가교공중합체는 dimethylsulfoxide (DMSO) 용매하에서 가교제 ethyleneglycol dimethacrylate (EGDMA)와 *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBAAm)를 이용하여 합성하였다. 공중합체내의 NIPMAAm의 양이 0 wt.%에서 100 wt.%로 증가함에 따라 공중합체내의 저임계용해온도(LCST)가 29.5 °C에서 48 °C의 온도까지 증가하였다. 가교제의 종류에 따른 가교공중합체의 팽윤도는 친수성 가교제 MBAAm의 함량이 증가할수록 높은 팽윤도를 나타내었다. 또한 이들이 나타내는 상전이 온도는 가교공중합체내의 NIPMAAm의 양이 0 wt.%에서 100 wt.%으로 증가함에 따라 32 °C에서 42 °C로 증가함을 확인하였다.

ABSTRACT: The phase transition and swelling behavior of copolymeric hydrogels composed of poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-*N*-isopropylmethacrylamide)[poly(NIPAAm-*co*-NIPMAAm)] in aqueous solution have been investigated. The homopolymers and their copolymers differing in the mole ratio of NIPMAAm to NIPAAm were obtained by free radical polymerization in dioxane using 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator at 60 °C for 5hrs. The crosslinked copolymers were synthesized from NIPAAm and NIPMAA with crosslinkers such as ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) and *N,N'*-methylene-bisacrylamide (MBAAm) in dimethylsulfoxide (DMSO). The lower critical solution temperatures (LCSTs) of the copolymers were increased with increasing NIPMAAm content in the poly(NIPAAm-*co*-NIPMAAm). The swelling ratio of the copolymeric hydrogels crosslinked with MBAAm was higher than that of the hydrogels crosslinked with EGDMA. The LCSTs of the crosslinked copolymeric hydrogels were also increased with increasing NIPMAAm content in the poly(NIPAAm-*co*-NIPMAAm).

**Keywords:** lower critical solution temperature (LCST), cloud point, swelling ratio, poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-*N*-isopropylmethacrylamide), phase transition.

## 서 론

의료용 자극감응성 고분자의 개발은 최근에 생체재료와 의약품 지지전달체 (drug delivery system, DDS)의 응용에 지대한 관심과 기대속에서 그 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1-3</sup> 의료용 자극감응성 고분자란 외부의 신호자극에 민감하게 감응하여, 기질자체의 물리적 변화, 즉 팽윤하거나 수축하는 반응을 통해 내재해 있던 약물이 방출되는 고분자를 말한다.<sup>4-6</sup> 그 외부 자극원으로서 화학적으로는 pH, 이온 및 화학종 등이 있고,<sup>7-13</sup> 물리적으로는 전기장, 자기장, 전류, 온도 및 광등이 있다.<sup>14-18</sup> 이러한 고분자는 기질 자체에 내재하는 약물이 자극원에 민감하게 반응하여 방출될 수 있다는 점에서 약물방출조절 시스템에 많이 이용되고 있다.<sup>19-22</sup> 특히 온도를 자극원으로 하는 열민감성 고분자는 체온의 변화에 초점을 두고 있어 약물방출 전달시스템에 있어 중요한 물질로 이용되고 있다. 열민감성 고분자는 특정온도 이하에서는 높은 용해도를 보이다가 특정온도 이상에서 낮은 용해도를 나타내어 상분리가 일어나는 저임계용해온도 (lower critical solution temperature ; LCST)의 양상과 특정온도 아래에서 낮은 용해도와 수축을 보이다가 온도가 올라갈수록 높은 용해도와 팽윤성을 보이는 고임계용해온도 (upper critical solution temperature ; UCST)의 양상을 나타낸다.<sup>2,7,23,24</sup> LCST 거동을 보이는 주된 원인은 낮은 온도에서는 고분자-용매간의 소수성/친수성 상호작용이 우세하여 큰 용해성과 팽윤성을 나타내지만 온도가 증가함에 따라 고분자-고분자간의 소수성/소수성 상호작용이 증가하여 상분리가 일어난다고 보고되고 있다.<sup>6-28</sup> UCST 거동은 고분자 사슬에 존재하는 카르복실기나 아미드기가 강한 수소결합을 이루고 있어 상분리를 보이다가 온도가 증가함에 따라 수소결합이 약해지면서 고분자간의 결합이 약해지고 고분자-수용액과의 상호작용이 증가하여 높은 용해도를 나타내게 되는 것이라고 보고 있다.<sup>29-31</sup>

최근에 poly(*N*-isopropylacrylamide)[poly(NIPAAm)]계통의 acrylamide유도체와 methacrylamide유도체를 중심으로 LCST 거동을 보이는 고분자에 대한 연구가 활발히 이루어 지고 있다.<sup>25</sup> LCST 거동을 보이는 열민감성 고분자는 친수성기를

가진 단량체를 도입하여 공중합체를 만들거나 고분자 용액에 공용매, 염 또는 계면활성제 등을 첨가함으로써 LCST에 변화를 주어 약물방출 조절시스템에 다양하게 응용할 수 있다.<sup>26,27,32-36</sup> Bae 등은 32 °C에서 뚜렷한 상전이를 나타내는 poly(NIPAAm)과 acrylamide(AAm) 수화겔의 팽윤성 및 indomethacine 방출거동에 관하여 보고한 바 있다.<sup>37-39</sup> 또한 poly(NIPAAm-co-AAm) 수화겔을 제조하여 친수성기를 가진 단량체를 도입하였을 경우의 LCST가 높은 온도로 이동되고 소수성기를 가진 단량체가 도입되었을 경우 LCST가 낮은 온도로 이동된다는 결과를 얻음으로써 고분자의 구조적 성질이 LCST의 조절을 가능하게 하였다.<sup>2,23,40</sup> Ito 등은 AAm 유도체와 methacrylamide(MAAm) 유도체의 수용액 상에서의 온도에 대한 상전이 온도를 연구하여 MAAm 유도체가 AAm 유도체보다 높은 온도에서 상분리를 나타낸다고 보고하였다.<sup>41-43</sup>

본 연구에서는 32 °C 부근에서 LCST를 나타내는 기존의 poly(NIPAAm)에 공동단량체를 도입하여 체온 부근에서 LCST를 나타내는 고분자 물질을 만들고자 시도하였다. 공동 단량체로는 MAMA 유도체중 46 °C에서 상전이를 보이는 *N*-isopropylmethacrylamide(NIPMAAm)를 선택하여 NIPAAm을 중심으로 NIPMAAm의 조성비를 달리하여 poly(NIPAAm-co-NIPMAAm) 공중합체를 합성하였으며, 이들이 나타내는 LCST를 자외선 분광광도계(UV-Vis)와 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 측정하였다. 또한 의약품 전달체계의 지지체에 응용하고자 가교공중합체를 합성하여 팽윤도 및 상전이 온도를 측정하였고, NIPAAm과 NIPMAAm으로 이루어진 공중합체중 NIPMAAm의 조성을 달리함에 따라 LCST를 조절할 수 있음을 확인하였다.

## 실 험

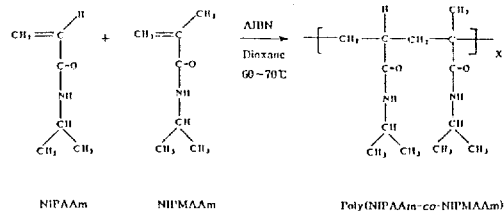
시약 및 기기. Methacryloyl chloride(MAC, Aldrich)는 감압증류하여 사용하였고, isopropylamine(IPA, Junsei Chemical Co.), triethylamine(TEA), benzene, *n*-hexane 및 diethyl-ether 등의 용매는 분별증류하여 사용하였다. *N*-Isopropylacrylamide(NIPAAm, Tokyo Kasei)는

toluene 과 *n*-hexane 을 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN, Tokyo Kasei Co.)은 methanol/chloroform (1/5(v/v)%)을 이용하여 정제하여 사용하였으며, ethyleneglycol dimethacrylate (EGDMA, Tokyo Kasei Co.) 및 *N,N'*-methylene bisacrylamide (MBAAm, Wako Co.) 등은 특급시약을 그대로 사용하였다. FT-IR (Bomem 100), <sup>1</sup>H-NMR (Varian Gemini 200 MHz) 및 <sup>13</sup>C-NMR (Varian Gemini 200 MHz)을 이용하여 합성된 단량체와 중합체의 합성 유무를 확인하였다. 수화겔의 팽윤성을 측정하기 위해 항온조 (Shaking water bath, SB-20)를 사용하였으며, thermal gravimetric analyzer (TGA, Perkin Elmer TGS-2)와 differential scanning calorimeter (DSC, Perkin Elmer DSC-4)를 이용하여 각 중합체들의 열무게변화 정도 및 열량변화를 측정하였다.<sup>44</sup> 그리고 온도조절기 (HP89090A temperature control accessory)가 부착된 UV-Vis (HP8452 diod temperature control apparatus)를 이용하여 온도변화에 따른 흡광도를 측정하였다.

**NIPMAAm의 합성.** 적하 깔때기와 질소가스가 채워진 풍선을 갖춘 500 mL 3구 플라스크에 benzene (2.54 mole, 225 mL)과 triethylamine (2.30 × 10<sup>-1</sup> mole, 32.1 mL)을 넣어 교반하면서 methacryloyl chloride (1.54 × 10<sup>-1</sup> mole, 15 mL)와 isopropylamine (3.07 × 10<sup>-1</sup> mole, 26.2 mL)을 서서히 적하시키면서 0~10 °C를 유지하며 반응시켰다. 미반응 물질을 제거한 후 얻어진 생성물은 acetone 과 *n*-hexane을 이용하여 정제하였으며, 얻어진 생성물은 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR로 합성유무를 확인하였다.

**공중합체 및 가교공중합체의 합성.** NIPAAm을 중심으로 NIPMAAm의 양을 5, 10, 20, 30, 50 및 100 wt.%로 하고 개시제인 AIBN은 단량체들의 0.3 mole%, 용매인 dioxane은 단량체들의 25 wt.%로 하여 질소하에서 60 ± 5 °C에서 5시간동안 반응시켜 공중합체를 합성하였다 (Scheme 1). Dioxane과 diethyl ether를 이용하여 미반응 단량체를 제거하였다.

위의 단량체 합성시와 같은 조건에서 가교제로 EGDMA와 MBAAm을 각각 단량체의 1.0 mole%를 사용하여 가교공중합체를 합성하였다. 반응 완료



**Scheme 1.** Synthesis of poly(*N*-isopropylacrylamide-*co-N*-isopropyl-methacrylamide) [poly(NIPAAm-*co*-NIPMAAm)].

후 얻어진 겔은 methanol과 물의 혼합용매 [(100, 75/25, 50/50, 0/100) (v/v)%]에 차례로 침지시켜 미반응 물질을 제거한뒤 물로 충분히 씻어낸 후 일정한 크기로 자른 후에 24시간동안 상온에서 건조시키고 72시간동안 50 °C에서 일정무게가 될 때까지 진공오븐 속에서 건조시켜 준비하였다.

**공중합체의 LCST 결정.** 공중합체의 1.0, 5.0 및 10.0 (wt/v)% 수용액을 각각 제조하여 UV-Vis 분광광도계를 이용하여 450 nm의 일정한 파장에서 25 °C에서 45 °C까지 온도를 2 °C씩 증가시키면서 흡광도의 변화를 측정하여 온도변화에 따른 LCST를 측정하였다.<sup>37,46</sup>

**가교공중합체의 온도에 따른 팽윤성 측정.**

**무게중량법에 의한 측정:** 가교된 poly(NIPAAm-*co*-NIPMAAm) 수화겔의 물에 대한 팽윤도를 측정하기 위하여 건조시킨 겔의 무게를 정확히 측정하고 20 mL의 증류수에서 팽윤시킨 후 온도를 12 °C에서 50 °C까지 2 °C씩 증가시키면서 일정온도에서 평형에 도달한 수화겔의 무게를 측정하였다. 측정시 가교공중합체 표면의 과량의 물을 여과지로 제거시켰으며, 이때의 팽윤율은 다음과 같은 방법으로 구하였다.<sup>47</sup>

$$\text{팽윤율 (Swelling ratio)} = \frac{(\text{수화된 겔의 무게, } W_s)}{(\text{건조된 겔의 무게, } W_p)}$$

**열무게 감소법에 의한 측정:** 일정온도에서 평형에 도달한 수화겔을 취하여 백금용기에 넣고 질소기류하에서 25~300 °C까지 20 °C/min로 온도를 증가시키면서 온도변화에 따른 수분함량을 무게감소법에 의하여 측정하였다.

**열적 성질의 측정.**

**시차주사열량계법:** 공중합체의 1.0, 5.0 및 10.0

(wt/v)% 수용액을 제조한 후  $7.0 \pm 0.5$  mg씩 취하여 알루미늄 용기에 넣고 헬륨기류 하에서 25 °C에서 60 °C까지 10 °C/min으로 온도를 상승시키면서 상전이시 수반되는 흡열피이크를 측정하였다.

**열무게 측정법:** 공중합체 및 가교공중합체들을 5~8 mg씩 취하여 백금용기에 넣고 질소기류 하에서 30~500 °C까지 20 °C/min로 온도를 증가시키면서 온도변화에 따른 무게감량을 측정하였다.

## 결과 및 고찰

**NIPMAAm의 확인.** 합성된 NIPMAAm은 흰색의 고상물질로 acetone과 *n*-hexane을 이용하여 순수한 생성물을 얻었다[ $m_p = 88$  °C,  $R_f = 0.52$  (methanol : chloroform = 1 : 9)]. FT-IR 스펙트럼에서 2차 amide에 의한 band가  $\nu_{N-H}$  3290  $cm^{-1}$ , 3310  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C-H}$  2900  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=O}$  1654  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{C=C}$  1607  $cm^{-1}$  및  $\nu_{C=N}$  1541  $cm^{-1}$ , 1459  $cm^{-1}$ 에서 나타나는 것으로 합성되었음을 확인할 수 있었다. <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서는 이중결합의 수소가 각각 5.2와 5.6 ppm으로 분리되어 나타났으며, 이소프로필기의 수소는 4.09 ppm에서 메틸기의 수소는 각각 1.19, 1.12와 1.15 ppm에서 나타남으로서 합성되었음을 확인할 수 있었다. <sup>13</sup>C-NMR 스펙트럼에서는 카르보닐 탄소가 168.08 ppm에서, 이중결합을 이루는 탄소는 119.08과 140.89 ppm에서 각각 나타났고 메틸탄소는 각각 19.11, 23.12 및 14.84 ppm에서 나타남으로 NIPMAAm이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

**중합체 및 가교중합체의 확인.** FT-IR 및 <sup>1</sup>H-NMR에 의하여 확인한 결과 단량체에서 나타났던  $\nu_{C=C}$  1607  $cm^{-1}$  band가 감소하면서  $\nu_{C=O}$  1654  $cm^{-1}$  band가 넓게 나타났고, 단량체에서 나타났던 5.2 ppm, 5.6 ppm의 수소 피이크가 사라짐으로서 poly(NIPAAm-co-NIPMAAm) 및 가교공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

**공중합체의 LCST.** 각각의 공중합체에 대하여 수용액에서의 농도를 달리하여 온도변화에 따른 LCST를 측정된 결과 고분자 수용액의 농도가 1.0, 5.0 및 10.0 (wt/v)%으로 증가할수록 poly(NIPAAm)수용액의 LCST가 각각 32.3, 29.8 및 29.3 °C에서 나타났고, poly(NIPMAAm) 수용액인 경우는 47.0, 45.0 및

41.0 °C에서 각각 나타남으로서 고분자 수용액의 농도가 진해질수록 점차 낮은 온도에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 수용액내의 고분자의 농도를 일정하게 하고 공중합체내의 NIPMAAm의 양을 5, 10, 20, 30, 50 및 100%로 증가시키면서 살펴본 결과 1.0% 공중합체 수용액에서 poly(NIPAAm) 단독수용액이 32.3 °C에서 나타내는 반면에 점차로 32.7, 33.3, 34.3, 36.3, 40.3 및 47.0 °C의 높은 온도에서 LCST가 나타났다 (Figs. 1~3). Poly(NIPAAm-co-NIPMAAm) 공중합체내의 NIPMAAm의 함량이 증가할수록 32.3 °C에서 47.0 °C에 이르는 높은 온도에서 상전이가 나타나는 것은 NIPMAAm의  $\alpha$ -탄소 위치에 존재하는 메틸기로 인한 입체적 장애가 고분자-고분자 상호작용을 저해하고,<sup>43</sup> 성글어진 고분자 주위로 물분자가 수화되어 고분자-용매간의 상호작용이 유리하기 때문에 높은 온도에서 상전이를 나타내는 것이라고 여겨진다.<sup>47</sup> 따라서 수화된 물분자의 양이 많아짐으로 보다 높은 온도에서 물분자의 이탈과 고분자 주사슬간의 응축으로 인하여 상분리가 일어나는 것으로 고찰된다.

**DSC에 의한 상전이 온도의 결정.** 공중합체 수용액 일정량을 취하여 온도를 25 °C에서 60 °C까지 10 °C/min의 속도로 상승시키면서 상전이시 수반되는 흡열 피이크의 최대값( $T_{max}$ )을 측정된 결과 공중합체내의 NIPMAAm의 양이 10 wt.%에서 100 wt.%로 증가할수록 흡열피이크가 33 °C에서 34, 34.6, 35.8, 36.9, 40.7 및 48.7 °C의 높은 온도에서 나타났으며, 이것은 UV-Vis에 의해 관찰한 LCST값과도 일치 하였다 (Fig. 4). 또한 공중합체의 수용액의 농도가 1.0, 5.0 및 10.0 (wt/v)%로 증가할수록 더 낮은 온도에서 흡열피이크가 나타나며 상전이시 수반되는 흡열피이크의 면적이 증가하는 현상이 나타났다 (Figs. 4~6). 이와 같은 결과는 고분자의 농도가 진해질수록 고분자-고분자 상호작용이 증가하고<sup>48</sup> 수화되어 있던 물분자의 이탈과 고분자간의 응축이 용이하기 때문이라고 고찰된다.<sup>49-51</sup> 공중합체의 농도가 1.0 wt.%이고 (NIPAAm/NIPMAAm)의 조성비가 70/30 (wt.%)인 경우는 36 °C에서 상전이가 일어났다. DSC에 의한 상전이 온도와 자외선 분광광도계를 이용한 LCST 측정의 결과들로부터 poly(NIPAAm) 단독이 나타내는

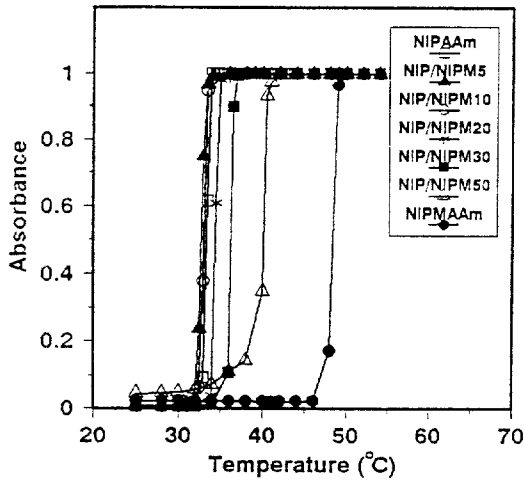


Figure 1. Absorbance at 450 nm of 1.0 wt.% poly (NIPAAm-*co*-NIPMAAm) aqueous solution against temperature according to the NIPMAAm content in the copolymer.

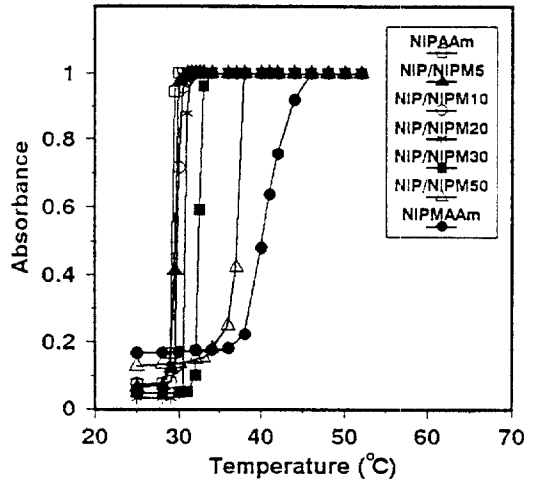


Figure 3. Absorbance at 450 nm of 10.0 wt.% poly (NIPAAm-*co*-NIPMAAm) aqueous solution against temperature according to the NIPMAAm content in the copolymer.

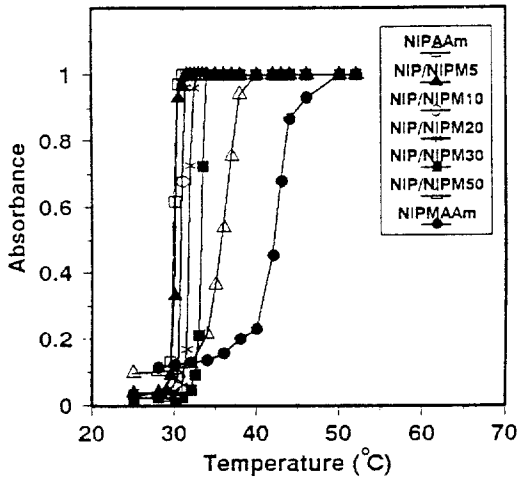


Figure 2. Absorbance at 450 nm of 5.0 wt.% poly (NIPAAm-*co*-NIPMAAm) aqueous solution against temperature according to the NIPMAAm content in the copolymer.

상전이 온도를 NIPMAAm의 공중 단량체를 도입하거나 고분자 수용액의 농도를 변화시켜서 조절할 수 있었다.

가교공중합체의 온도에 따른 팽윤성.

무게 증량법에 의한 팽윤성. 가교공중합체의 온도

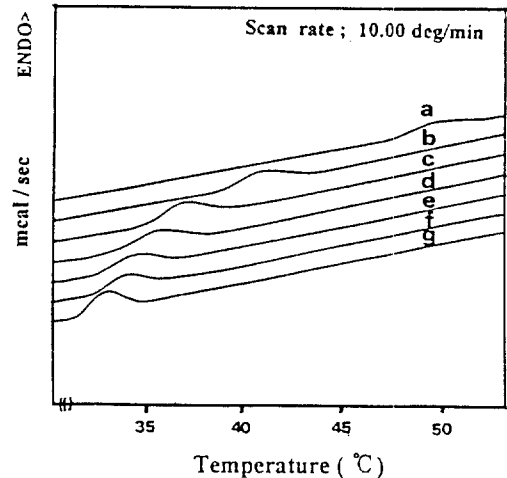
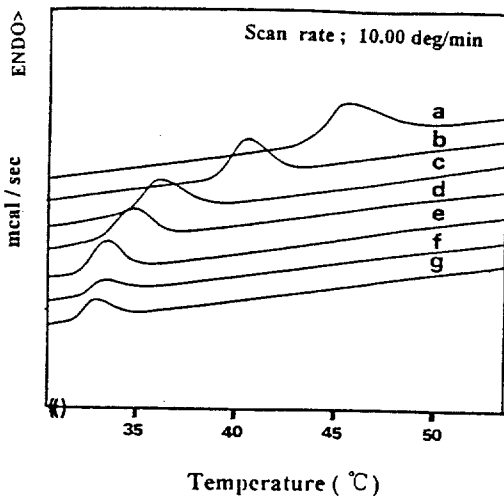
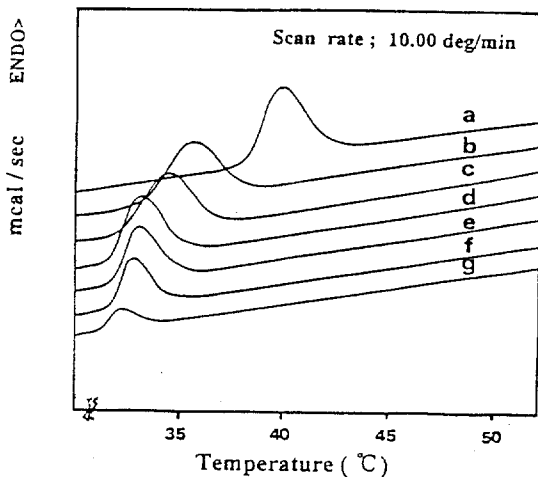


Figure 4. DSC thermograms for 1.0 wt.% poly (NIPAAm-*co*-NIP-MAAm) in aqueous solution according to NIPMAAm content in the copolymer, (a) poly(NIPMAAm), (b) poly(NIPAAm-*co*-NIPMAAm-50), (c) poly(NIPAAm-*co*-NIPMAAm-30), (d) poly(NIPAAm-*co*-NIPMAAm-20), (e) poly(NIPAAm-*co*-NIPMAAm-10), (f) poly(NIPAAm-*co*-NIP-MAAm-5), (g) poly(NIPAAm).

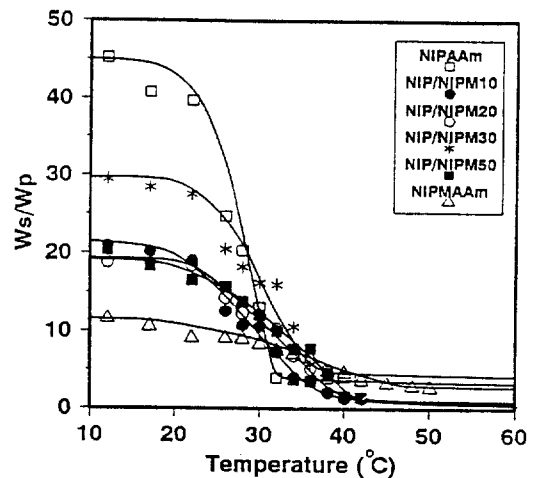
변화에 따른 영향을 고찰하기 위하여 수화질의 팽윤도를 측정하였다. 가교제로 EGDMA를 사용한 가교



**Figure 5.** DSC thermograms for 5.0 wt.% poly(NIPAAm-co-NIP-MAAm) in aqueous solution according to NIPMAAm content in the copolymer, (a) poly(NIPMAAm), (b) poly(NIPAAm-co-NIPMAAm-50), (c) poly(NIPAAm-co-NIPMAAm-30), (d) poly(NIPAAm-co-NIPMAAm-20), (e) poly(NIPAAm-co-NIPMAAm-10), (f) poly(NIPAAm-co-NIP-MAAm-5), (g) poly(NIPAAm).

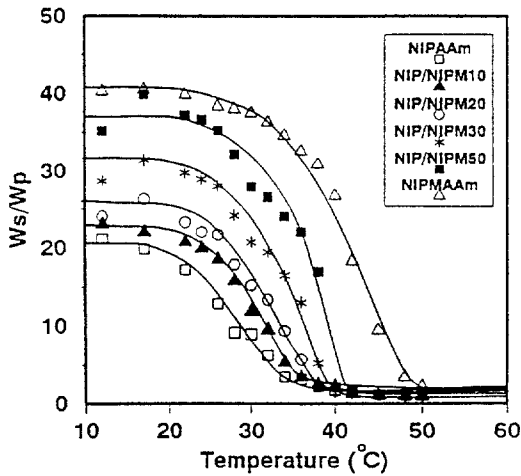


**Figure 6.** DSC thermograms for 10.0 wt.% poly(NIPAAm-co-NIP-MAAm) in aqueous solution according to NIPMAAm content in the copolymer, (a) poly(NIPMAAm), (b) poly(NIPAAm-co-NIPMAAm-50), (c) poly(NIPAAm-co-NIPMAAm-30), (d) poly(NIPAAm-co-NIPMAAm-20), (e) poly(NIPAAm-co-NIPMAAm-10), (f) poly(NIPAAm-co-NIP-MAAm-5), (g) poly(NIPAAm).

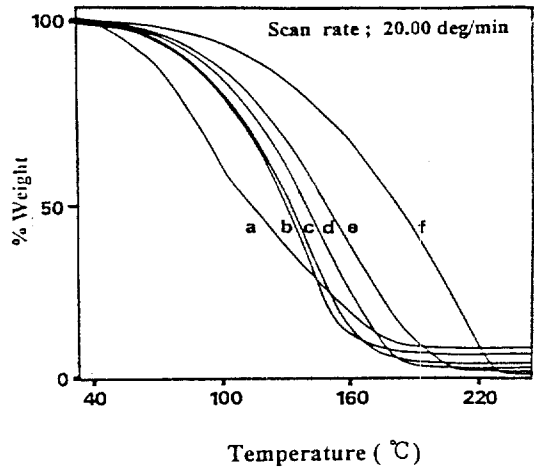


**Figure 7.** Temperature dependent equilibrium swelling ratio of poly(NIPAAm-co-NIPMAAm) gels with EGDMA as a crosslinker.

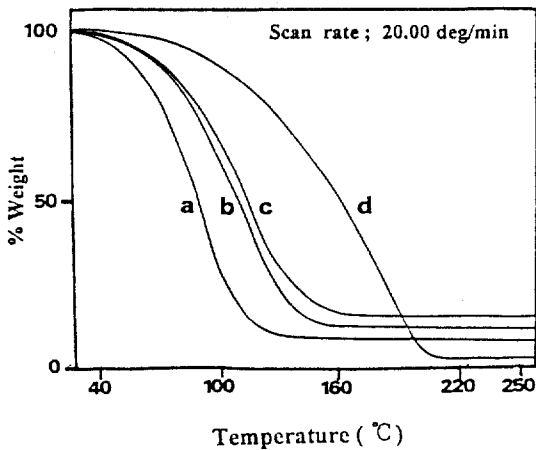
공중합체인 경우 온도가 12 °C에서 55 °C까지 증가함에 따라 poly(NIPAAm)은 12 °C에서 43의 높은 팽윤도와 더불어 30 °C에서 뚜렷한 상전이 현상이 나타났고, NIPMAAm의 양이 10, 20, 30, 50 및 100 wt.%로 증가함에 따라 12 °C에서 28, 21, 20, 19 및 11로 팽윤도가 감소하는 반면 상전이 온도는 점차 높은 온도로 이동함과 동시에 넓은 온도 영역에 걸쳐 상전이가 일어남을 관찰할 수 있었다 (Fig. 7). EGDMA보다 친수성 가교제인 MBAAm을 사용하여 합성한 가교공중합체인 경우 poly(NIPAAm)은 30 °C에서 뚜렷한 상전이 현상을 나타내고 12 °C에서 20의 낮은 팽윤도를 보였으나 NIPMAAm의 양이 10, 20, 30, 50 및 100 wt.%로 증가함에 따라 23, 26, 31, 39 및 41의 높은 팽윤도와 함께 상전이 온도도 30 °C에서 32, 34, 36.5, 38 및 44 °C로 점차 높은 온도에서 나타났다 (Fig. 8). 또한 Fig. 7에서 관찰된 넓은 온도 영역에 걸친 상전이 현상과는 달리 특정 온도 구간에서 상전이 현상이 나타났다. EGDMA와 MBAAm으로 각각 가교된 poly(NIPAAm)과 poly(NIPMAAm) 수화겔의 팽윤도는 12 °C에서 각각 43과 20 그리고 11과 41을 나타내는데 이는 NIPAAm이 NIPMAAm보다 친수성이므로 EGDMA보다 친수성인 MBAAm과 가교도가 좋기 때문에 EGDMA에 대한 팽윤도가



**Figure 8.** Temperature dependent equilibrium swelling ratio of poly(NIPAAm-co-NIPMAAm) gels with MBAAm as a crosslinker.



**Figure 10.** TG curves of the swollen poly(NIPAAm-co-NIPMAAm) gels with MBAAm as a crosslinker, (a) poly(NIPAAm), (b) poly(NIPAAm-co-NIPMAAm-10), (c) poly(NIPAAm-co-NIPMAAm-20), (d) poly(NIPAAm-co-NIPMAAm-30), (e) poly(NIPAAm-co-NIPMAAm-50), (f) poly(NIPMAAm).



**Figure 9.** TG curves of the swollen poly(NIPMAAm) gels with EGDMA and MBAAm as crosslinkers, (a) EGDMA 1mole%, (b) EGDMA 5mole%, (c) MBAAm 5mole%, (d) MBAAm 1mole%.

높고 NIPMAAm인 경우는  $\alpha$ -탄소 위치에 존재하는 메틸기로 인하여 보다 소수성기를 띠므로 소수성인 EGDMA와의 가교도가 높아 MBAAm에 대한 팽윤도가 높은 것으로 고찰된다.

**열무게 감소법에 의한 팽윤성:** Poly(NIPMAAm) 수화겔의 가교제의 종류에 따른 팽윤도는 MBAAm을 사용한 가교공중합체의 수분함량이 25 °C에서

98.5%, EGDMA를 사용하여 합성한 가교공중합체의 수분함량은 90.6%로 MBAAm에 대한 팽윤도가 우수함을 확인할 수 있었다. 또한 가교제의 양에 따른 영향에 대해서도 고찰해 본 결과 가교제의 양이 증가할수록 25 °C에서 EGDMA의 경우는 90.6%에서 87.3%로 MBAAm인 경우는 98.5%에서 84.7%로 팽윤도가 낮아짐을 확인할 수 있었다. MBAAm을 가교제로 사용한 가교공중합체의 팽윤도를 무게감소법에 의해서 확인한 결과 NIPMAAm의 함량이 0, 10, 20, 30, 50 및 100%로 증가할수록 탈수되어지는 물의 양이 90.4, 92.1, 93.3, 95.3, 95.9 및 98.5%로 증가했고, 탈수되는 온도는 점차 고온에서 일어났다 (Figs. 9, 10).

## 결론

*N*-isopropylacrylamide (NIPAAm)와 *N*-isopropylmethacrylamide (NIPMAAm)의 조성비를 달리 하여 합성한 공중합체와 가교제 EGDMA 및 MBAAm에 의한 가교공중합체의 온도변화에 따른 LCST와 팽윤도를 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 공중합체 poly(NIPAAm-*co*-NIPMAAm)내에 NIPMAAm의 양이 증가될수록 LCST가 동중합체 poly(NIPAAm)보다 증가하였다. 또한 공중합체의 수용액 농도가 증가할수록 LCST는 낮은 온도로 이동하였다.

2. 가교공중합체 poly(NIPAAm-*co*-NIPMAAm)의 팽윤도는 NIPMAAm의 양이 증가할수록 소수성 가교제인 EGDMA보다 친수성 가교제인 MBAAm에 대한 팽윤도가 높게 나타났으며, NIPMAAm의 양이 증가함에 따라 팽윤도가 증가하고 LCST도 높은 온도에서 나타났다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 특정연구지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. L. D. Taylor and Derankowski, *J. Polym. Sci.*, **13**, 551 (1975).
2. Y. H. Bae, T. Okano, and S. W. Kim, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **28**, 923 (1990).
3. A. Guyowaska, Y. H. Bae, and S. W. Kim, *J. Control. Rel.*, **22**, 95 (1992).
4. Y. H. Bae, T. Okano, and S. W. Kim, *J. Control. Rel.*, **9**, 271 (1989).
5. Intelligent Material ed. by Intelligent Materials Forum, CMC, Tokyo, 1991.
6. R. Yoshida, K. Sakai, T. Okano, Y. Sakurai, Y. H. Bae, and S. W. Kim, *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.*, **3**, 155 (1991).
7. H. Feil, Y. H. Bae, Y. Feijen, and S. W. Kim, *Macromolecules*, **25**, 5528 (1992).
8. T. G. Park and D. Patterson, *J. Polym. Sci. A2*, **6**, 1209 (1968).
9. G. Rollason, J. E. Davies, and M. Sefton, *Biomaterials*, **14**, 153 (1993).
10. J. Kopecek, J. Vacik, and D. Lim, *J. Polym. Sci. A1*, **9**, 2801 (1971).
11. A. Alhaique, M. Marchetti, F. M. Riccieri, and E. Santucci, *J. Pharmacol.*, **3**, 413 (1981).
12. R. A. Siegel and B. A. Friestone, *Macromolecules*, **21**, 3253 (1988).
13. T. G. Park and A. S. Hoffman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 659 (1992).
14. S. H. Yuk, S. H. Cho, and H. B. Lee, *Pharmaceutical Research*, **9**, 955 (1992).
15. H. Katono, K. Sanui, N. Ogata, T. Okano, and Y. Sakurai, *J. Polymer*, **23**, 1179 (1991).
16. T. Okano, Y. H. Bae, H. Jacobs, and S. W. Kim, *J. Control. Rel.*, **1**, 255 (1990).
17. K. Ishihara, N. Hamoda, S. Kato, and .. Shinihara, *J. Polym. Sci.*, **22**, 121 (1984).
18. A. Mamada, T. Tanaka, D. Kungwatchaku, and M. Irie, *Macromolecules*, **3**, 1517 (1990).
19. R. S. Langer and N. A. Peppas, *Rev. Macromolecules Chem. Phys.*, **123**(1), 6 (1983).
20. H. Inomata, S. Gato, and S. Saito, *Macromolecules*, **23**, 4887 (1990).
21. H. J. Sanders, *C&EN*, 30 (1995).
22. H. Katono, K. Sanui, N. Ogata, T. Okano, and Y. Sakurai, *J. Polym.*, **23**, 1179 (1991).
23. A. Stroeks, R. Paquaij, and E. Nies, *Polymer*, **32**(14), 2653 (1991).
24. S. Akiyama, K. Kawashima, and H. Fujishi, *Polymer*, **32**(9), 1637 (1991).
25. T. Aoki, M. Kawashima, H. Katono, K. Sanui, N. Ogata, T. Okano, and Y. Sakurai, *Macromolecules*, **27**, 947 (1994).
26. K. Dusek and D. Patterson, *J. Polym. Edn.*, **3**(2), 155 (1991).
27. R. Yoshida, K. Sakai, T. Okano, Y. H. Bae, and S. W. Kim, *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.*, **3**(2), 155 (1991).
28. H. Ringsdorf, J. Venzmer, and F. M. Winnik, *Macromolecules*, **24**, 1678 (1991).
29. T. Aoki, H. Katano, T. Okano, and N. Ogata, *Macromolecules*, **27**, 947 (1994).
30. H. Sasase, T. Okano, N. Ogata, and R. Ohata, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **13**, 577 (1992).
31. H. Katono, Ph. D. Thesis, Sophia Univ., 1991.
32. E. Ruckenstein and L. Hong, *Macromolecules*, **26**, 1363 (1993).
33. K. Mukae, M. Sakurai, S. Sawamura, S. W. Kim, and I. Ueda, *J. Phys. Chem.*, **97**, 737 (1993).
34. K. Pandaya, T. Okano, T. Okata, and P. Bahadur, *J. M. S.-PURE Appl. Chem.*, **A30**, 1 (1993).
35. K. C. Tam, S. Ragaran, and R. H. Pelton, *Langmuir*, **10**, 418 (1994).
36. E. Kokufuta, Y. Q. Zhang, T. Tanaka, and A. Mamada,



- Macromolecules*, **26**, 1053 (1993).
37. H. Feil, Y. H. Bae, J. Feijen, and S. W. Kim, *Macromolecules*, **26**, 2496 (1993).
  38. A. S. Hoffman, A. Afrassiabi, and L. C. Dong, *J. Control. Rel.*, **4**, 213 (1986).
  39. T. S. Park and A. S. Hoffman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 85 (1994).
  40. R. Yoshida, Y. Kaneko, K. Sakai, T. Okano, Y. Sakurai, Y. H. Bae, and S. W. Kim, *J. Control. Rel.*, **32**, 97 (1994).
  41. S. Fujishige, K. Kubota, and I. Ando, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3311 (1989).
  42. S. Ito, *Kobunshi Ronbunshu*, **46**(7), 431 (1989).
  43. K. Kubota, K. Hamano, N. Kuwahara, S. Fujishige, and I. Ando, *J. Polymer*, **22**(12), 1051 (1990).
  44. H. Feil, Y. H. Bae, J. Feijen, and S. W. Kim, *Macromolecules*, **2**, 132 (1992).
  45. T. Okano, H. Inomata, and S. Saito, *Macromolecules*, **23**, 283 (1990).
  46. F. M. Winnik, A. R. Davison, and H. Kitano, *Macromolecules*, **28**, 1876 (1992).
  47. C. Domb, *Polymer*, **15**, 259 (1994).
  48. R. Yoshida, K. Uchida, T. Okano, and Y. Sakurai, *Nature*, **374**, 16 (1995).
  49. H. Ohta, I. Ando, S. Fujishige, and K. Kubota, *J. Molecular Structure*, **245**, 391 (1991).
  50. Y. Terada and Y. Maeda, *J. Phys. Chem.*, **97**, 3619 (1993).
  51. T. Tokuhiko, T. Amiya, A. Mamada, and T. Tanaka, *Macromolecules*, **24**, 2936 (1991).