

수용액중에 Poly(*N*-isopropyl acrylamide-co-acrylic acid)의 담점에 미치는 Poly(ethylene oxide)의 영향에 관한 연구

이진희 · 유미경 · 조중수* · 성용길†

동국대학교 이과대학 화학과, *서울대학교 생물자원공학부

(1999년 2월 10일 접수)

Effect of Poly(ethylene oxide) on the Cloud Point of Poly(*N*-isopropyl acrylamide-co-acrylic acid) in Aqueous Solution

Jin Hee Lee, Mi Kyong Yoo, Chong Su Cho*, and Yong Kiel Sung†

Department of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

*Division of Biological Resources and Materials Engineering, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea

†e-mail : yksung@cakra.dongguk.ac.kr

(Received February 10, 1999)

요약: 온도/pH 감응성 공중합체인 poly(*N*-isopropyl acrylamide-co-acrylic acid)[poly(NIPAAm-co-AAc)]를 단량체 *N*-isopropyl acrylamide (NIPAAm)과 acrylic acid (AAc), 개시제 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN)를 사용하여 dioxane 용매 속에서 라디칼 중합에 의해 합성하였다. 이때 공중합체 내 AAc의 성분이 10, 20, 30, 40, 50 mol%가 되도록 합성하였고, 수용액상에서 poly(NIPAAm-co-AAc)의 담점(cloud point, CP)에 미치는 분자내 또는 분자간 수소결합의 영향을 poly(ethylene oxide) (PEO)를 선택하여 pH 2.0~7.4의 범위에서 조사하였다. PEO의 분자량은 4×10^2 , 6×10^3 , 1×10^4 , 1×10^5 , 1×10^6 인 것을 선택하여 사용하였고 담점은 자외선 분광광도측정법을 이용하여 측정하였다. 수용액상에서 poly(NIPAAm-co-AAc)의 담점은 pH, 공중합체 중의 AAc 함량, PEO의 분자량 등에 큰 영향을 받았다. 또한, pH 2.0, 3.0, 5.0, 7.4에서는 PEO의 첨가가 poly(NIPAAm-co-AAc) 수용액의 담점에 큰 영향을 미치지 않았으나 pH 4.0에서는 PEO (M.W.: 1×10^6)가 첨가된 poly(NIPAAm-co-AAc) 수용액의 담점은 PAAc와 PEO 사이의 분자간 수소결합에 의해 PEO가 첨가되지 않은 경우보다 높은 온도에서 나타났다.

ABSTRACT: Temperature/pH sensitive copolymers were synthesized by free radical polymerization of *N*-isopropyl acrylamide (NIPAAm) and acrylic acid (AAc) in dioxane using 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator. The poly(*N*-isopropyl acrylamide-co-acrylic acid)s [poly(NIPAAm-co-AAc)s] were prepared by varying molar percentage of AAc in the copolymers. The influence of inter- and intra-hydrogen bonding on the cloud points (CPs) of aqueous poly(NIPAAm-co-AAc) solution was investigated in the pH range of 2.0~7.4, making use of poly(ethylene oxide) (PEO). The molecular weights of used PEO were 4×10^2 , 6×10^3 , 1×10^4 , 1×10^5 , 1×10^6 , respectively, and the CPs were determined by UV/visible spectrophotometry. The CPs of the aqueous poly(NIPAAm-co-AAc) solutions were affected by pH, AAc content, and molecular weight of PEO. At pH 4.0, the CP of the copolymer containing PEO (M.W.: 1×10^6) was higher than those of the copolymer itself due to intermolecular hydrogen bonding between PAAc and PEO.

Keywords: temperature/pH sensitive polymer, inter- and intramolecular hydrogen bondings, cloud point, lower critical solution temperature (LCST).

서 론

저온에서는 높은 용해성과 팽윤성을 보이다가 특정 온도 이상이 되면 낮은 용해성과 팽윤성을 나타내는 즉, 저임계용해온도 (lower critical solution temperature, LCST)를¹ 나타내는 온도감응성 고분자들에 관한 연구가 최근에 활발히 진행되어 약물 전달 시스템,^{2,3} 분리기술⁴ 및 효소나⁵ 미생물⁶ 등의 고정화에 이용되고 있다. 여러 종류의 외부 자극에 반응하는 물질, 특히 온도 감응성과 pH 감응성을 동시에 가지면서 상호 영향력이 있는 온도/pH 감응성 고분자에 대한 연구도 보고되고 있다.^{7,8} 온도/pH 감응성 고분자는 고분자 내에 온도 감응성 성분과 pH 감응성 성분을 둘다 포함하는 친수성 고분자이다. 이런 종류의 고분자 하이드로겔은 온도와 pH에 따른 팽윤도와 LCST의 변화에 상호 연관적인 의존성을 나타낸다.⁹

LCST 거동을 나타내는 전형적인 고분자 poly(*N*-isopropyl acrylamide) (PNIPAAm)는 32~34 °C에서 뚜렷한 상전이 현상을⁵ 나타내기 때문에 PNIPAAm 하이드로겔은 학술적인 측면에서 뿐만 아니라 응용적인 면에서도 연구 대상으로서 광범위하게 이용되고 있다.^{10,11} PNIPAAm의 LCST는 여러 종류의 첨가제들에 의해 임의로 조절되어 필요에 따라 더욱 다양하게 사용할 수 있다. 이러한 목적을 위해 친수성기와 소수성기를 가진 공중합체를¹² 만들거나, 고분자 용액에 공용매,¹³ 염,¹⁴ 또는 계면활성제를^{15,16} 첨가시키는 방법들이 있다.

지난번 연구에서는 온도 감응성을 지닌 *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm)과 pH 감응성을 나타내는 acrylic acid (AAc)를 라디칼 중합시켜 온도/pH 감응성 공중합체 poly(NIPAAm-*co*-AAc)를 합성하고, 첨가제로서 poly(allylamine)(PAA) 및 poly(*L*-lysine)(PLL) 등의 양이온성 고분자전해질을 선택한 후, 고분자-고분자간의 정전기적 인력에 의한 복합체 형성이 PNIPAAm의 담점 (cloud point, CP)에 미치는 영향을 연구한 바 있다.¹⁷⁻¹⁹

본 연구에서는 첨가제로 poly(ethylene oxide) (PEO)를 선택하여 고분자-고분자간의 수소결합이 poly(NIPAAm-*co*-AAc) 수용액 내의 PNIPAAm의 CP에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하고 관찰하였다.

실 험

시약 및 기기. 1,4-Dioxane과 *N*-hexane (Duk-san Chem. Co.)은 수분을 제거하기 위해서 Na/benzophenoneetyl로부터 환류시킨 후 분별증류하여 사용하였다. *N*-isopropylacryl amide (NIPAAm, Polyscience)와 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN, Tokyo Kasei Kogyo Co.)은 각각 toluene/*N*-hexane (1:9, v:v%)과 methanol/chloroform (1:5, v:v%)을 이용하여 재결정한 후 사용하였다. Acrylic acid (AAc, Junsei Chemical Co.)는 감압증류 (37.0~39.0 °C/10 mmHg)하여 수분과 불순물을 제거한 후 사용하였다. Poly(ethylene oxide) (PEO, Aldrich Chemical Co.)는 특급시약을 분자량별 (4×10², 6×10³, 1×10⁴, 1×10⁵, 1×10⁶)로 구입하여 사용하였다. Sodium hydroxide와 hydrochloric acid 표준용액 (Katayama Chem. Co.)은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

FT-IR spectra는 KBr 상 펠렛을 만든 후 FT-IR 분광광도계 (Bomem MB 100 Spectrophotometer)를 이용하여 측정하였다. 온도 변화에 따른 흡광도는 온도조절기 (HP89090A Peltier Temperature Control Accessory)가 부착된 UV/VIS 분광광도계 (Hewlett-Packard 8452 A Aiod Array Spectrophotometer)를 이용하여 측정하였다. 각 시료의 pH는 pH meter (Orion 420A)를 이용하여 조절하였다.

합성된 중합체 및 공중합체의 열적 성질과 열무게 변화 측정은 열중량 분석기 (Perkin Elmer TGS-2 Thermal Gravimetric Analyzer)를 이용하였다.

Poly(NIPAAm-*co*-AAc)의 합성. 단량체 NIPAAm과 AAc로 구성된 동중합체 및 공중합체의 합성은 개시제로서 AIBN (단량체의 0.3 mol%)을 사용하여 1,4-dioxane 용매 (25 wt%)중에서 행하였다. 이 때 NIPAAm에 대한 공단량체인 AAc의 mol%가 각각 0, 10, 20, 30, 40, 50, 100 mol%가 되게 준비하였다. 이 때의 feed composition을 Table 1에 나타내었다. 용존산소를 제거하기 위하여 기체 질소로 20분간 bubbling 시킨 후 질소 분위기 하에서 80±2 °C에서 5시간 동안 반응시켰다. 미반응 단량체와 단일중합체를 제거하기 위하여 생성물을 metha-

Table 1. The Feed Compositions of NIPAAm and AAc in Poly(NIPAAm-co-AAc)

code(mol%)		NIPAAm	AAc ^a	AIBN ^b	dioxane ^c
PNIPAAm	g	7.0		0.031	21.00
	mol	6.19×10^{-2}		1.86×10^{-4}	
Poly(NIPAAm-co-AAc 10)	g	6.3	0.447	0.031	20.24
	mol	5.57×10^{-2}	6.19×10^{-3}	1.86×10^{-4}	
Poly(NIPAAm-co-AAc 20)	g	5.6	0.894	0.031	19.48
	mol	4.95×10^{-2}	1.24×10^{-2}	1.86×10^{-4}	
Poly(NIPAAm-co-AAc 30)	g	4.9	1.340	0.031	18.72
	mol	4.33×10^{-2}	1.86×10^{-2}	1.86×10^{-4}	
Poly(NIPAAm-co-AAc 40)	g	4.2	1.780	0.031	17.96
	mol	3.71×10^{-2}	2.48×10^{-2}	1.86×10^{-4}	
Poly(NIPAAm-co-AAc 50)	g	3.5	2.674	0.031	17.20
	mol	3.09×10^{-2}	3.10×10^{-2}	1.86×10^{-4}	
PAAc	g		4.461	0.031	13.40
	mol		6.19×10^{-2}	1.86×10^{-4}	

^a mol% of AAc in the poly(NIPAAm-co-AAc). ^b AIBN as an initiator (0.3 mol% of monomers). ^c Dioxane as a solvent (25 wt% of monomers).

anol에 완전히 녹인 후 diethyl ether에 떨어뜨려 침전시켰다. 이를 여과하여 50 °C의 진공오븐에서 무게의 변화가 없을 때까지 진공 건조하였다.

적정. 합성된 poly(NIPAAm-co-AAc) 공중합체들의 AAc 함량과 pK_a 값을 결정하기 위하여 다음과 같은 방법으로 산-염기 적정을 행하였다. AAc의 함량이 다른 각 공중합체 100 mg을 0.1 M NaCl 25 mL에 녹였다. 이때 고분자들의 용해도를 증가시키기 위해 0.1 N NaOH 2~6 mL를 첨가하여 고분자들을 완전히 이온화시킨 후 역적정을 하였다. 준비한 시료에 0.1 N HCl을 소량씩 첨가하면서 일정한 시간이 흐른 후 안정된 값의 pH를 측정하였다. 적정시 온도는 항온조를 사용하여 20 °C를 유지하였다.

pH에 따른 Poly(NIPAAm-co-AAc) 수용액 및 Poly(NIPAAm-co-AAc)/PEO 혼합용액의 제조. Poly(NIPAAm-co-AAc)의 수용액은 3차 증류수를 이용하여 8.4×10^{-2} M이 되게 준비한 후, HCl과 NaOH 표준용액으로 각각의 pH가 2.0~7.4인 시료를 제조하였다. 이 때 각 시료들의 최종농도는 4.2×10^{-2} M이 되게 조절하였다.

PEO와의 혼합용액은 다음과 같은 방법으로 제조하였다. Poly(NIPAAm-co-AAc) 수용액과 PEO 수용액은 3차 증류수를 이용하여 각각의 농도가 1.67×10^{-1} M과 6.68×10^{-1} M이 되게 준비하였다. 두 수용액을 혼합하기 전, 각 수용액의 pH는 HCl과

NaOH 표준용액으로 조절하였다. 준비한 poly(NIPAAm-co-AAc) 수용액에 PEO 수용액을 교반시키면서 천천히 첨가하여 최종농도가 4.2×10^{-2} M인 시료를 제조하였다.

담점 (Cloud Point, CP)의 측정. UV/VIS 분광광도계를 이용해 온도 변화에 따른 450 nm에서의 흡광도를 측정하였다. pH 2.0과 pH 3.0인 시료는 매 10분마다 1 °C씩 온도를 증가시켜 주었으며 흡광도 측정 온도 범위는 10 °C부터 35 °C까지였다. pH 4.0인 시료는 같은 실험조건에서 흡광도 측정 온도 범위를 25 °C부터 65 °C까지로 하였다. pH 5.0과 pH 7.4인 시료의 경우는 매 10분마다 2 °C씩 온도를 증가시켜 주었으며 흡광도 측정 온도 범위는 30 °C부터 70 °C까지였다. CP는 온도 변화에 따른 흡광도 곡선의 변곡점에서의 온도로 결정하였고, 변곡점이 나타나지 않은 경우는 최종 흡광도의 10% 되는 지점의 온도로 결정하였다.²⁰

열적 성질의 측정. 열중량측정법으로 동중중합체 및 공중합체의 열적 성질과 열무게 변화정도를 측정하였다. 일정한 온도에서 동중중합체 및 공중합체를 시료용기 안에 넣은 후 질소기류 하에서 (45 cc/min) 50 °C부터 600 °C까지 10 °C/min로 온도를 증가시키면서 무게감소를 측정하였다.

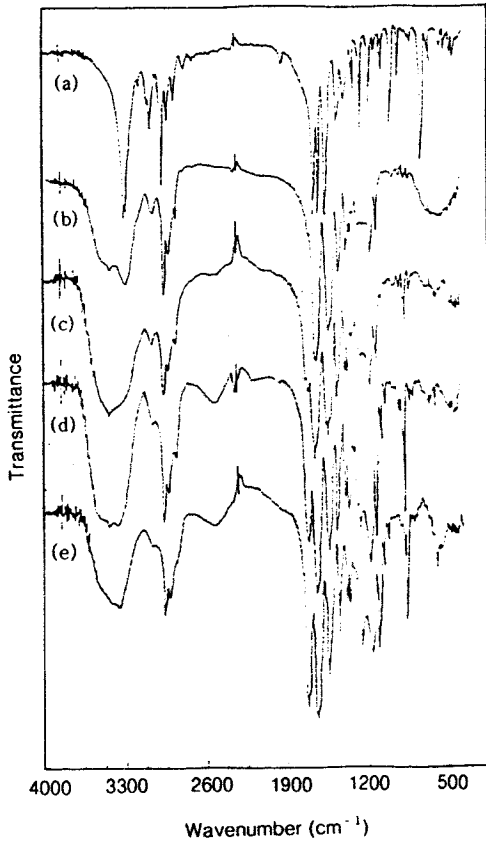


Figure 1. FT-IR spectra of poly(NIPAAm-co-AAc X) (X is mol% of AAc in copolymers). (a) NIPAAm, (b) PNIPAAm, (c) poly(NIPAAm-co-AAc 10), (d) poly(NIPAAm-co-AAc 30), and (e) poly(NIPAAm-co-AAc 50).

결과 및 고찰

Poly(NIPAAm-co-AAc)의 확인. 단량체인 NIPAAm과 합성된 공중합체를 FT-IR 분광기를 이용하여 확인해본 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 공중합체가 만들어짐에 따라 단량체인 NIPAAm 내의 -C=C-에 의해 1607 cm⁻¹에서 나타났던 피크가 사라지고 1651 cm⁻¹에서 나타났던 -C=O기의 stretching 진동에 의한 피크와 3300 cm⁻¹ 부근에서 나타났던 -NH기의 stretching에 의한 피크가 완만해졌다. 또한 PNIPAAm의 -CO-NH 기에 의한 stretching 진동은 1651 cm⁻¹에서 나타난 반면 poly(NIPAAm-co-AAc) 공중합체들 중 PNIPAAm의 -CO-NH stre-

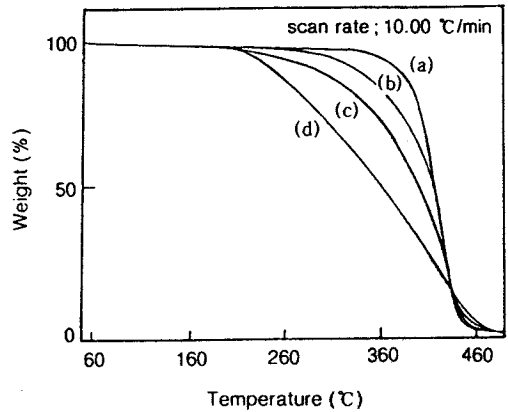


Figure 2. TG curves of poly(NIPAAm-co-AAc X) (X is mol% of AAc in copolymers). (a) PNIPAAm, (b) poly(NIPAAm-co-AAc 30), (c) poly(NIPAAm-co-AAc 50), and (d) PAAc.

tching은 형태는 변하지 않고 AAc의 함량이 10 mol%에서 50 mol%로 증가함에 따라 1651 cm⁻¹에서 1639 cm⁻¹의 낮은 진동수까지 이동되었다. 이는 공중합체내에 있는 PAAc의 카르복실기와 PNIPAAm의 아미드기 사이에 수소결합이 형성되었음을 의미한다. 한편, 공중합체가 만들어짐에 따라 동중합체인 PNIPAAm에서는 볼 수 없던 PAAc의 -COO- 기의 stretching 진동이 1725 cm⁻¹ 부근에서 나타났으며 공중합체 중 AAc의 함량이 증가할수록 세기가 증가하여 AAc의 함량이 50 mol%인 poly(NIPAAm-co-AAc)의 경우는 1725 cm⁻¹와 1639 cm⁻¹의 피크가 거의 1:1을 이루었다. 이로써 공중합체가 합성되었음을 알 수 있었고 공중합체의 PNIPAAm과 PAAc 사이에 분자내 수소결합이 존재함을 확인할 수 있었다.

열중량측정법으로 동중합체 및 공중합체의 열적 성질과 열무게 변화 정도를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. PAAc의 경우 215 °C부터 460 °C까지 서서히 분해가 일어나기 시작하였다. 반면, PNIPAAm의 경우 411 °C에서 급격히 분해가 일어났다. 따라서 PNIPAAm의 경우가 더욱 열적 안정성이 있는 것으로 나타났다. 공중합체의 경우 AAc의 mol%가 작아질수록 열적 안정성을 나타냈다.

역적정 실험을 통해서 얻은 공중합체 중 AAc의 함량과 pK_a값들을 Table 2에 수록하였다. 반응시료

Table 2. pK_a Values and AAc Composition in the Poly(NIPAAm-co-AAc) Copolymer

comonomer AAc feed molar composition (mol%)	AAc composition (mol%)	pK_a^a (at 20 °C)
0	0	-
10	13.8	5.14
20	21.8	4.96
30	32.9	4.86
40	35.8	4.79
50	45.8	4.77

^a The pK_a values were obtained by the titration method.

제조시 NIPAAm에 대해 공단량체인 AAc의 조성이 10~50 mol%가 되게 준비하여 합성한 결과, AAc함량이 각각 13.8~45.8 mol%인 공중합체들을 얻었으며 공중합체내의 AAc함량이 증가함에 따라 pK_a 값은 5.14에서 4.77로 감소하여 산도가 증가하고 있음을 알 수 있었다.

Poly(NIPAAm-co-AAc)의 CP에 미치는 PEO의 영향. Fig. 3은 pH 4.0에서 $4.2 \times 10^{-2} M$ poly(NIPAAm-co-AAc) 수용액들의 온도에 따른 흡광도의 변화를 도시한 그래프이다. 공중합체내의 AAc 함량이 10, 20, 30 mol%일 경우에는 매우 뚜렷한 상전이 현상을 관찰할 수 있었고, 40 mol%부터는 완만해지기 시작하여 50 mol%의 AAc를 포함하고 있는 공중합체는 매우 넓은 온도 범위에서 상전이가 서서히 일어나고 있음을 보여주었다. 또한 공중합체내의 AAc 함량이 증가할수록 poly(NIPAAm-co-AAc)의 CP는 고온으로 이동하는 경향을 보였다. 이는 PAAc의 pK_a 값 부근의 pH에서는 부분적으로 AAc의 이온화가 진행되며, 동일한 pH 조건에서는 공중합체내의 AAc의 함량이 증가할수록 고분자 사슬에 존재하는 $-COO^-$ 기의 양이 증가하여 공중합체의 친수성이 커지기 때문에 더 높은 온도에서 상전이가 일어나는 것으로 고찰된다.

Fig. 4는 pH 4.0에서 poly(NIPAAm-co-AAc)와 PEO의 혼합용액의 온도에 대한 흡광도의 변화를 도시한 그래프이다. Poly(NIPAAm-co-AAc) 단독 수용액과 마찬가지로 공중합체내의 AAc 함량이 증가할수록 CP는 높은 쪽으로 이동하였으며, poly(NIPAAm-co-AAc) 단독 수용액에 비해 AAc의

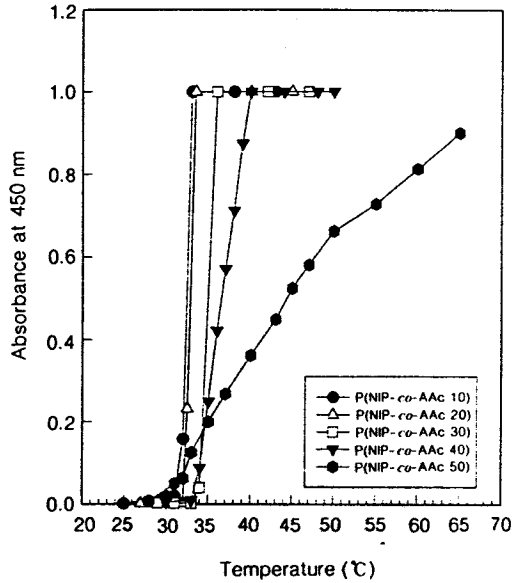


Figure 3. Absorbance at 450 nm of aqueous poly(NIPAAm-co-AAc X) solution against temperature at pH 4.0 (X is mol% of AAc in copolymers).

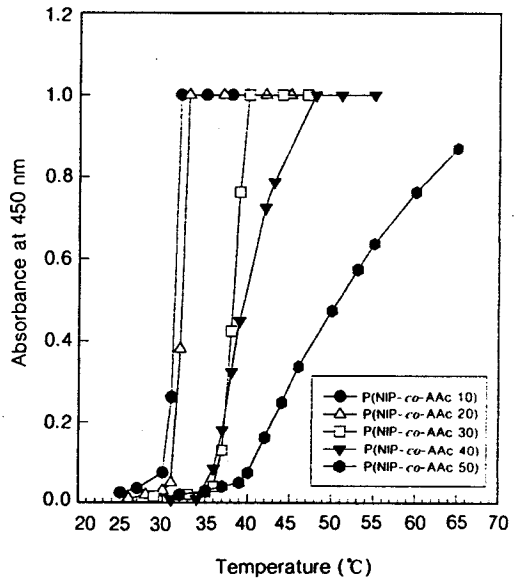


Figure 4. Absorbance at 450 nm of aqueous poly(NIPAAm-co-AAc X) solution in the presence of PEO against temperature at pH 4.0 (X is mol% of AAc in copolymers, M.W. of PEO: 1×10^6).

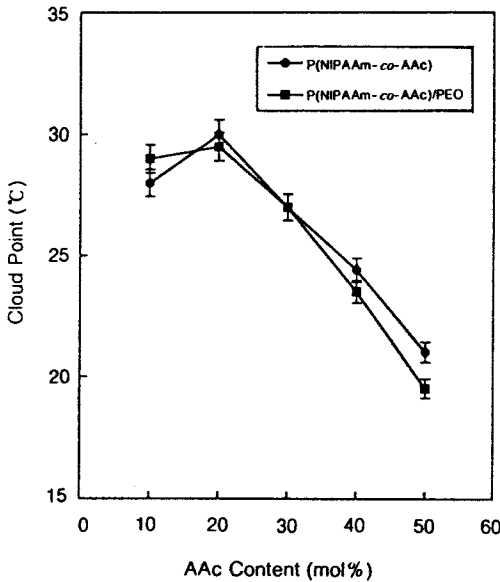


Figure 5. The cloud points of poly(NIPAAm-co-AAc) and poly(NIPAAm-co-AAc)/PEO against content of AAC at pH 3.0 (M.W. of PEO: 1×10^6).

함량이 40, 50 mol%인 경우에 상전이 현상이 좀더 완만하게 나타났다.

분자량이 1.0×10^6 인 PEO를 선택하여 poly(NIPAAm-co-AAc)의 CP에 미치는 PEO의 영향을 조사한 결과를 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig. 5는 pH 3.0에서 poly(NIPAAm-co-AAc) 수용액과 poly(NIPAAm-co-AAc)/PEO 혼합용액의 CP를 비교한 그림이다. 두 경우 모두 공중합체내에서 공단량체인 AAC의 함량이 증가할수록 CP는 감소하는 경향을 보였으며, poly(NIPAAm-co-AAc) 수용액과 poly(NIPAAm-co-AAc)/PEO 혼합용액의 CP를 비교한 결과, 공중합체내의 AAC의 함량에 관계없이 CP에는 별 차이가 없음을 알 수 있다. PAAc의 pK_a 값인 4.8²¹ 이하의 pH에서는 대부분의 카르복실기가 해리되지 않은 상태로 존재하여 PNIPAAm의 아미드기와 PAAc의 카르복실기간에 분자내 수소결합이 형성되고²² 이는 PNIPAAm의 아미드기에 물분자들이 접근하는 것을 방해하여 공중합체의 소수성을 증가시키는 원인이 된다.²⁰ 따라서 공중합체내의 PAAc의 함량이 증가할수록 분자내 수소결합은 강해지고 이 때문에 상전이가 더 낮은 온도에서 일어나는 것으로 고찰된다. 또한, 이와같은 pH 영역에서는 공

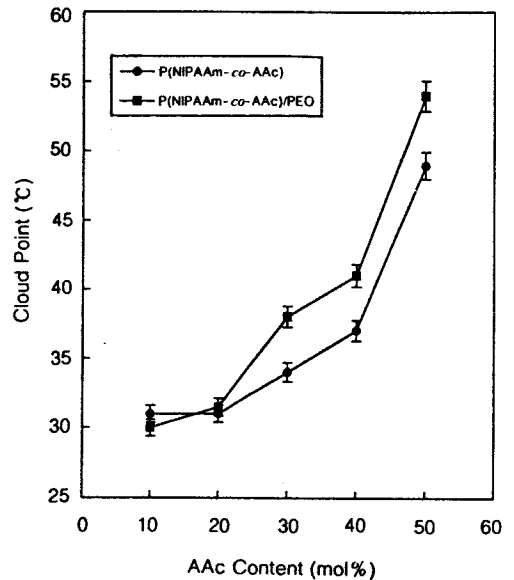


Figure 6. The cloud points of poly(NIPAAm-co-AAc) and poly(NIPAAm-co-AAc)/PEO against content of AAC at pH 4.0 (M.W. of PEO: 1×10^6).

중합체내의 PNIPAAm의 아미드기와 PAAc의 이온화되지 않은 카르복실기 사이의 분자내 수소결합이 PEO와 공중합체내의 PAAc사이의 분자간 수소결합보다 강하여 수용액내에 친수성인 PEO가 존재하여도 PNIPAAm의 CP에는 거의 영향을 미치지 못하는 것으로 고찰된다. Fig. 6은 pH 4.0에서 poly(NIPAAm-co-AAc) 수용액의 CP와 poly(NIPAAm-co-AAc)/PEO 혼합용액의 CP를 비교한 그림이다. 공중합체내 AAC의 함량이 20 mol% 이하에서는 거의 차이가 없다가 30 mol% 이상에서는 PEO와의 혼합용액의 CP가 poly(NIPAAm-co-AAc) 단독수용액의 경우보다 높은 온도에서 나타나고 있다. 이는 PAAc의 pK_a 부근인 pH 4.0에서는 공중합체내의 AAC가 부분적으로 해리하여 이온화된 $-COO^-$ 기들간의 정전기적 반발력 때문에 고분자 사슬의 유연성이 감소하여 분자내 수소결합은 약해지는 반면, 친수성인 PEO의 에테르 산소와 poly(NIPAAm-co-AAc) 중 PAAc의 카르복실기간에 분자간 수소결합이 형성되어 공중합체 전체의 물에 대한 용해성을 증가시키기 때문인 것으로 고찰된다.

pH 2.0~7.4 범위에서 측정된 poly(NIPAAm-co-AAc) 수용액들과 poly(NIPAAm-co-AAc)/PEO

Table 3. The Cloud Points of Aqueous Poly-(NIPAAm-co-AAc) Solutions against pH as a Function of AAc Content

AAc content (mol%)	pH				
	2.0	3.0	4.0	5.0	7.4
10	27 °C	28 °C	31 °C	40 °C	*
20	26 °C	30 °C	31 °C	*	*
30	22 °C	27 °C	34 °C	*	*
40	19 °C	24 °C	37 °C	*	*
50	17 °C	21 °C	49 °C	*	*

* The cloud points were not observed below 70 °C.

Table 4. The Cloud Points of Aqueous Poly-(NIPAAm-co-AAc) Solutions in the Presence of PEO against pH as a Function of AAc Content

AAc content (mol%)	pH				
	2.0	3.0	4.0	5.0	7.4
10	27 °C	29 °C	31 °C	39 °C	*
20	27 °C	30 °C	32 °C	*	*
30	21 °C	27 °C	38 °C	*	*
40	19 °C	23 °C	40 °C	*	*
50	16 °C	19 °C	52 °C	*	*

* The cloud points were not observed below 70 °C.

혼합용액들의 CP를 각각 Table 3과 Table 4에 정리하였다. pH 4인 경우만 제외하고 poly(NIPAAm-co-AAc) 수용액과 poly(NIPAAm-co-AAc)/PEO 혼합용액의 CP는 거의 비슷한 온도에서 나타났다. 이는 pH 3 이하에서는 AAc의 이온화가 거의 진행되지 않아¹⁹ 고분자 사슬이 유연하기 때문에 분자내 수소결합이 우세하고 pH 5 이상에서는 AAc의 이온화가 많이 진행되어 수소이온이 해리되기 때문에 분자내 또는 분자간 수소결합이 거의 이루어지지 않는 반면, pH 4 부근에서는 AAc의 이온화가 어느 정도 진행되어¹⁹ 고분자 사슬의 강성률이 증가되기 때문에 분자내 수소결합에 비해 분자간 수소결합이 우세하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 모든 공중합체들의 CP는 pH가 증가함에 따라 고온으로 이동하는 강한 pH 의존성을 나타내었으며, Table 2에 수록된 각 공중합체들의 pK_a 값과 관련있는 pH 4~5 이상에서는 이온화된 카르복실기들간의 정전기적인 반발력이 공중합체내의 소수성기인 이소프로필기들의 소수성-소수성 상호작용을 방해하여 고분자 사슬의 응집이 일어나지 않게 됨에 따라 상전이 현상이 사라져

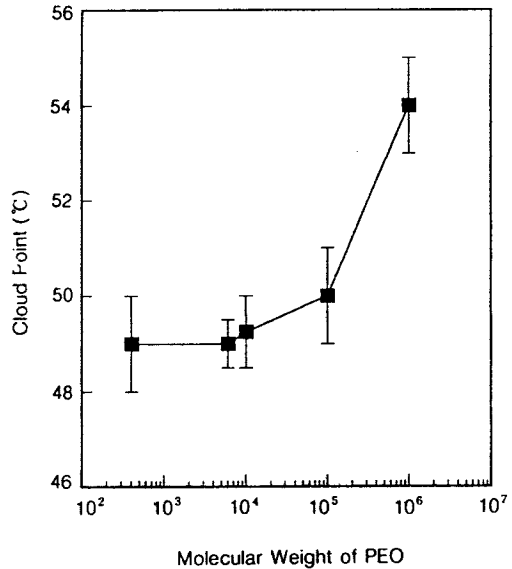


Figure 7. The cloud points of aqueous poly-(NIPAAm-co-AAc) solution in the presence of PEO against molecular weight of PEO at pH 4.0.

CP가 관찰되지 않았다.

Fig. 7은 pH 4.0에서 AAc의 함량이 50 mol%인 poly(NIPAAm-co-AAc)의 CP에 미치는 PEO의 분자량의 영향을 나타낸 것이다. 분자량이 6000 이하일 경우에는 공중합체의 CP에 별다른 영향을 주지 못했고, 10000 이상에서는 분자량 효과를 관찰할 수 있었다. Antipina 등은 fluorescence 기법을 이용하여 poly(acrylic acid) (PAAc)와 PEG 사이에 분자간 복합체 형성이 이루어지기 위해서는 적어도 PEG의 분자량이 6000 이상이어야 한다는 연구 결과를 보고한 바 있고,²³ Ikawa 등은 점도측정법으로부터 PEG의 분자량이 8800 이상일 경우에만 PAAc와 PEG 사이의 분자간 상호작용을 검출할 수 있음을 보고하였다.²⁴ UV/VIS spectrophotometer를 이용한 본 연구에서는 PEO의 분자량이 10000 이상일 경우에 poly(NIPAAm-co-AAc) 내의 PAAc와 PEO 사이의 분자간 수소결합의 형성을 확인할 수 있었고, 분자량이 증가할수록 poly(NIPAAm-co-AAc)의 CP가 높아지는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 수용액 중에서 PAAc와 같은 모노카르복실산과 에테르사이에는 수소결합이 형성되는 driving force가 매우 약하기 때문에 PAAc-PEO 복합체를

안정화시키기 위해서는 분자량이 큰 고분자가 요구되어지고,²⁵ 분자량이 클수록 고분자 사슬의 길이가 증가하여 수소결합을 형성할 수 있는 복합체 형성점이 많아지기 때문에 친수성인 PEO와 더욱 안정된 복합체를 형성하기 때문인 것으로 고찰된다.^{22,26}

결 론

N-isopropyl acrylamide (NIPAAm)과 acrylic acid (AAc)로부터 온도/pH 감응성 고분자인 poly-(NIPAAm-*co*-AAc)를 합성하여 온도 및 pH 변화에 따른 CP를 측정하고 poly(NIPAAm-*co*-AAc) 수용액 중 PNIPAAm의 CP에 미치는 PEO의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. pH 2.0~7.4 사이에서 pH가 증가함에 따라 poly(NIPAAm-*co*-AAc)의 CP는 증가하였다.

2. pH 2.0~7.4 사이에서 측정된 결과 poly-(NIPAAm-*co*-AAc)의 CP는 pH 4.0미만에서 AAc의 mol%가 증가할수록 감소하였고, pH 4.0 이상에서 AAc의 mol%가 증가할수록 증가하였다.

3. Poly(NIPAAm-*co*-AAc) 수용액에 분자간 수소결합이 형성될 수 있는 첨가제 PEO를 넣었을 때 pH 4.0에서 CP는 증가되었고, 첨가된 PEO의 분자량이 10000 이상일 경우에만 poly(NIPAAm-*co*-AAc) 수용액 중 PNIPAAm의 CP에 미치는 분자량 효과가 나타남을 관찰할 수 있었다.

감사의 글: 이 연구는 1997년도 한국과학재단 특정기초연구비 (95-03-00-08-02-3)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. H. Bae, T. Okano, and S. W. Kim, *J. Polym. Sci.*, **28**, 923 (1990).
2. L. C. Dong and A. S. Hoffman, *J. Controlled Release*, **4**, 223 (1986).
3. Y. H. Bae, T. Okano, and S. W. Kim, *J. Controlled Release*, **9**, 271 (1989).
4. R. F. S. Frietas and E. L. Cussler, *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 97 (1987).
5. M. Heskins and J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A2(8)**, 1441 (1986).
6. A. S. Hoffman, A. Afrassabi, and L. C. Dong, *J. Controlled Release*, **4**, 213 (1986).
7. S. Beltran, J. P. Baker, H. H. Hooper, H. W. Blanch, and J. M. Prausnitz, *Macromolecules*, **24**, 549 (1991).
8. L. C. Dong and A. S. Hoffman, *J. Controlled Release*, **15**, 141 (1991).
9. H. Feil, Y. H. Bae, J. Feijen, and S. W. Kim, *Macromolecules*, **25**, 5528 (1992).
10. D. De Rossi, K. Kajiwara, Y. Osada, and A. Yamauchi, "Polymer Gels", Plenum, New York, 1991.
11. K. Dusek, "Responsive Gels: Volume Transitions I, II: Advances in Polymers Science", vol. 109, p. 110, Springer Verlag, Berlin, 1993.
12. L. D. Taylor and L. D. Cereukowski, *J. Polym. Sci.*, **13**, 2551 (1975).
13. F. M. Winnik, M. T. Ottaviani, and N. J. Turro, *Macromolecules*, **25**, 6007 (1991).
14. H. G. Schild and D. A. Tirrell, *J. Phys. Chem., Int. J. Pharm.*, **22**, 207 (1984).
15. H. G. Schild and D. A. Tirrell, *Langmuir*, **6**, 1676 (1990).
16. C. S. Cho, J. H. Jung, Y. K. Sung, and Y. M. Lee, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **15**, 727 (1994).
17. M. K. Yoo, C. S. Cho, Y. M. Lee, and Y. K. Sung, *Polymer*, **38**, 2759 (1997).
18. M. K. Yoo, C. S. Cho, Y. M. Lee, and Y. K. Sung, *Polymer*, **39**, 3703 (1998).
19. M. K. Yoo and Y. K. Sung, *J. Kor. Chem. Soc.*, **42**, 84 (1998).
20. G. Chen and A. S. Hoffman, *Nature*, **373**, 49 (1995).
21. A. B. Zevin and V. A. Kargin, *Vysokomol. Soedin.*, **A14**, 772 (1972).
22. G. Bokias, G. Stakikos, I. Iliopoulos, and R. Audebert, *Macromolecules*, **27**, 427 (1994).
23. A. D. Antipina, V. Yu. Varanovskii, I. M. Pavisov, and V. A. Kabanov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **14**, 941 (1972) (translated in *Polym. Sci. USSR(Engl. Transl)* **14**, 1047 (1972)).
24. T. Ikawa, K. Abe, K. Honda, and E. Tsuchia, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1505 (1975).
25. H. T. Oyama, W. T. Tang, and C. W. Frank, *Macromolecules*, **20**, 474 (1987).
26. H. Feil, Y. H. Bae, J. Feijen, and S. W. Kim, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 465 (1993).