

나노 자철광의 표면전하에 따른 Poly(acrylic acid) 수화젤의 물성

서동필 · 강휘원* · 정창남†

순천대학교 고분자공학과, 에이스인더스트리(주)
(2006년 5월 29일 접수, 2006년 9월 20일 채택)

Properties of Poly(acrylic acid) Hydrogel by the Surface Charge of Magnetite Nanoparticles

Dong Pil Seo, HwiWon Kang*, and ChangNam Jeong†

*ACE Industries CO., LTD., #40, Neukhyun, Chowol, Gwangju, Gyeonggi 464-861, Korea
Department of Polymer Science and Engineering, Suncheon National University,
315 Maegok, Sunchoen, Jeonnam 540-742, Korea
(Received May 29, 2006; accepted September 20, 2006)

초록 : FeCl₃와 Na₂SO₃, NH₄OH에 의해 제조된 나노 자철광은 강자성체로, 화학 흡착에 의해 형성된 표면의 수산기에 의해 표면전하가 변하는 특성이 있다. 본 연구는 이런 나노 자철광을 함유한 poly(acrylic acid) (PAAc) 수화젤의 물성에 대하여 연구하였다. 나노 자철광의 특성은 XRD, AFM, FTIR로 측정하였다. 나노 자철광 표면의 제타전위는 pH 변화에 의해 큰 영향을 받았으며, pH 4 이하에서는 높은 (+) 전위를 나타내었으며, 등전점은 pH 7에서 확인되었다. pH 4 이하에서 나노 자철광 콜로이드를 PAAc 수화젤에 함유시키면, 강력한 수소결합이 형성되어 젤의 인장강도는 증가하고, 신율 및 팽윤비는 감소하여 기계적인 물성이 증가하였다. 나노 자철광의 함량에 비례하여 나노 자철광을 함유한 PAAc 수화젤의 자기이력은 증가하였다.

Abstract : The superparamagnetic nanoparticles were prepared by coprecipitation of FeCl₃ and Na₂SO₃ with NH₄OH and the surface charge on hydroxyl group by chemisorption was changed depending on pH. We studied correlation between surface charge of magnetite and pH. Using this correlation the properties of poly(acrylic acid) (PAAc) hydrogel embedded with magnetite was studied. The magnetite was characterized by XRD, AFM, and FTIR. The zeta-potential of magnetite was influenced by pH: great positive charge was shown high under the pH 4 and isoelectric point was found at pH 7. The hydrogen bond formed by combining of PAAc hydrogel and magnetic colloid under pH 4 caused tensile strength to increase, while swelling and elongation at break to decrease. The result confirmed that the magnetic moment was increased proportionally to the content of magnetite.

Keywords : hydrogel, magnetic nanoparticle, surface charge, magnetic moment.

서 론

외부 자극에 의하여 부피변화 및 구동특성을 나타내는 활성고분자는 다양하다. 이들은 온도,^{1,2} pH,³⁻⁵ 전기장^{6,7} 및 자기장⁷⁻⁹ 등의 외부 자극에 대하여 공기¹⁰ 중에서 특성을 나타내기도 하고 용매에서 나타내기도 한다. 그 중에서 특정용매 즉 물에서 외부자극에 의하여 변화를 나타내는 고분자는 수화젤을 들 수 있다. 수화젤은¹¹ 다량의 친수성기를 포함하고, 3차원적 가교결합을 형성하고 있어, 물에는 팽윤되나 녹지 않는 특성을 지니고 있다. 수화젤은 친수성기의 종류와 함량에 따라 외부자극의 종류와 감응 특성이 달라진다. 온도 자극에 부피변화를 나타내는 대표적인 물질로는 *N*-isopropylacrylamide가¹² 있으며, 전기장 및 pH 자극에 특성을 나타

내는 물질로는 관능기가 이온화될 수 있는 물질로 acrylic acid,¹³ alginate, chitosan, *N,N'*-diethylaminoethylmethacrylate 등이¹⁴ 있으며 이들은 pH 변화에 의해 이온성 관능기의 이온화에 의하여 정전기적 반발력에 의하여 부피의 팽창 및 수축을 유도하고 여기에 전기장을 도입하면 구동 변화를 나타낼 수 있다. 이온화된 관능기는 전류에 민감한 수화젤로 고전해질로 구성될 수 있다. 그리고 전기장에 의해 팽윤과 수축의 변화를 유도할 수 있다. 젤의 한쪽에서 팽윤이 일어나면 다른 쪽에서는 수축이 일어나 결과적으로 구동특성을 나타낼 수 있으며, 인공근육 및 화학 센서로의 응용을 목표로 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁵ 구동특성은 전기장 하에서의 전압, 전해질 용액의 이온강도, 가교제의 농도, 전극간의 거리 등 여러 가지들에 의해 구동 특성이 변하게 된다.¹⁶

외부 자극 중 자기장의 변화에 의한 특성으로는 수화젤의 느린 응답속도를 극복하기 위하여 자철광을 첨가한 복합 자극 수화젤을 들 수 있다.¹⁷⁻¹⁹ 자철광(ferromagnetite)은 산화철의 일종으로 나노

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jcn@sunchon.ac.kr

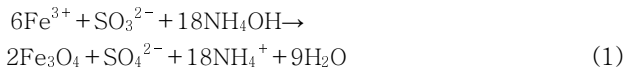
크기를 가지는 강자성체이고, 1960년대 미국 NASA의 과학자들에 의하여 발견된 이후, 다양한 형태로의 제조방법이²⁰ 보고되고 있고 이를 활용하여 센서나 구동체로의 응답속도를 증가시키기 위한 복합 자극 수화젤의 연구가 활발히 진행되고 있다. 자철광은 센서나 구동체뿐만 아니라 핵자기공명장치를 이용한 발열요법(hyperthermia),²¹ MRI 조영제,²² drug and gene delivery System,^{23,24} 등 다양한 분야에서 활발한 연구가 진행되고 있다.

본 연구는 제조된 나노 자철광의 pH 변화에 의한 표면전하의 특성에 대하여 연구하였다. 또한 나노 자철광의 함량에 따른 poly(acrylic acid) (PAAc) 수화젤의 물성변화와 나노 자철광의 역할을 규명함으로써 센서나 구동체의 활용가능성에 대하여 연구하였다.

실 험

재료 및 시약. 수화젤의 제조를 위해 acrylic acid(AAc, Junsei Chem. Co., Japan)는 40 °C에서 감압 증류하여 사용하였고, 개시제로는 ammoniumperoxodisulfate(APS, Kanto Chem. Co., Japan)를 정제하여 사용하였다. 가교제로는 methylene-bis-acrylamide(MBAAm, Acros Organics, USA)을 정제없이 사용하였다. 나노 자철광을 제조하기 위하여 ferric chloride(FeCl₃, Sigma Chemical Co., USA)와 sodium sulfide(Na₂SO₃, Sigma Chemical Co., USA)를 사용하였다. 기액제로는 ammonium hydroxide solution(NH₄OH(28%), Sigma Chemical Co., USA)를 사용하였다.

나노 자철광의 제조. 나노 자철광은 식 (1)과 같은 화학반응을 통해 제조되었다.²⁵



0.6 M FeCl₃ 50 mL을 3구 플라스크에 넣고 0.1 M Na₂SO₃ 50 mL을 희석시킨다. 그런 다음 질소 기류로 충분히 반응기를 충전한 다음 NH₄OH를 천천히 넣으면서 교반시켰다. 반응기의 온도는 70 °C로 유지시키면서 30분 동안 빠른 속도로 교반시켰다. 나노 자철광은 처음에 연한 노란색에서 흑갈색으로 변하면서 제조가 됨을 알 수 있었다. 제조된 나노 자철광은 자기장 하에서 증류수로 5회, 에탄올 : 증류수 = 1 : 1의 비율로 해서 5회 세척하면서 염들을 제거하고 동결건조하였다.

나노 자철광이 함유된 수화젤의 제조 나노 자철광이 함유된 PAAc 수화젤은 AAc와 나노 자철광으로 제조되었다. 수화젤은 라디칼중합에 의해 제조되었고, 개시제로는 APS를 사용하였으며, 가교제는 MBAAm을 사용하였다. 나노 자철광의 함량은 전체 단량체의 0, 1, 3, 5 wt%의 함량으로 첨가하였고, 증류수에 재분산된 나노 자철광 콜로이드의 pH 4 이하와 pH 4~7로 하여 첨가하였다. 제조의 모든 과정은 질소 분위기에서 실험하였다.

나노 자철광의 특성 분석. 결정성의 분석을 위하여 X-ray diffractometer(XRD, Rigaku D/MAX 1200, 40 kV, 20mA, 2θ = 0~50°)를 이용하였으며, joint committee on power diffraction standards(JCPDS) Card NO. 19-625와 비교하였다. 입자 크기

는 atomic force microscopy(AFM, PARK's Science, Auto-probe CP)로 측정하였다. 나노 자철광의 수산기는 FTIR로 측정하였다. 동결건조와 150 °C에서 진공건조시켜 KBr법을 적용하였으며, resolution은 4로 고정하였다.

나노 자철광 콜로이드의 제타전위 측정. 자철광 콜로이드 나노입자의 pH에 따른 표면전위는 제타전위에 의해 가능하였으며, 제타전위 측정기(ELS-8000)를 이용하였다. pH 조절은 0.2 M HCl과 0.2 M KOH를 사용하여 조절하였다.

나노 자철광 함유 PAAc 수화젤의 물성측정. 수화젤의 물성측정은 texture analyzer를 이용하였다. 시편물립부의 이동속도는 0.4 mm/s로 측정하였다. 시편의 크기는 60×25×3 mm, 각각 5회씩 실시하여 평균을 내었다. 다음 식 (2)와 (3)에 의하여 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{Tensile strength}(\text{kg}/\text{cm}^2) = \\ \frac{\text{maximum load}(\text{kg})}{[\text{thickness of specimen}(\text{cm}) \times \text{width of specimen}(\text{cm})]} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{Elongation at break}(\%) = \\ \frac{[\text{critical fragment length}(L_c) - \text{original gauge length}(L_0)]}{L_0} \times 100 \end{aligned} \quad (3)$$

팽윤비 측정. 팽윤비 측정은 식 (4)에 의해 계산하였다. 제조된 수화젤을 증류수와 표준 완충용액에 48시간 이상 충분히 침지시키고, 젤 표면의 수분을 닦아낸 후 무게를 측정하였다. 이때의 무게가 팽윤된 수화젤의 무게이다. 건조된 수화젤의 무게를 W_d로, 팽윤된 수화젤의 무게를 W_s로 나타내었다.

$$\text{Swelling ratio} = (W_s - W_d) / W_d \quad (4)$$

자기이력 측정. 나노 자철광의 자기이력 곡선은 superconducting quantum interference device(SQUID, MPMS5, Quantum Design Co., USA)를 이용하였으며, 건조된 상태에서 6×6×1 mm의 크기로 자기장 범위는 -2000 mT에서 2000 mT, 온도는 300 K에서 측정하였다.

결과 및 토론

나노 자철광의 구조. Figure 1은 제조된 나노 자철광의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. Joint committee on power diffraction standard(JCPDS) 19-625와 비교했을 때 제조된 나노 자철광과 같은 회절패턴을 가짐을 알 수 있었다.

제조된 나노 자철광의 입자 크기는 Figure 2에서 보는 바와 같이 50~70 nm 정도의 크기를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

pH 변화에 의한 나노 자철광의 표면전하. 나노 자철광은 inverse spinel 구조로 B(AB)O₄, [Fe³⁺]_{tetra}[Fe²⁺Fe³⁺]_{octa}O₄ 형태를 나타내지만 입자 형성 후 전기음성도의 차이에 의한 철의 부분적인 양전하(δ⁺)와 산소의 부분적인 음전하(δ⁻)에 의해 물 한 분자당 나노 자철광의 표면에 수산기 2 분자가 형성됨을 알 수 있다.^{26,27}

Figure 3은 나노 자철광의 대기 중이나 물 속에서 나노 자철광 표면의 수산기 그룹이 형성되는 메커니즘을 모식화한 것이다. 나노 자철광의 표면의 수산기는 FTIR에 의하여 분석하였다.

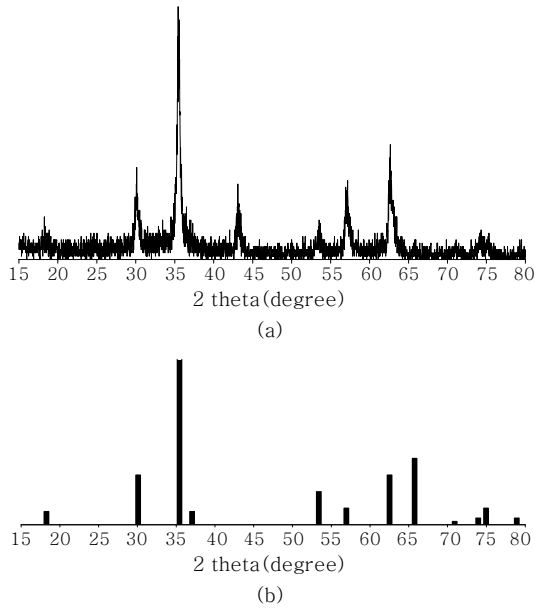


Figure 1. XRD pattern. (a) Prepared magnetite and (b) JCPDS card NO. 19-625.

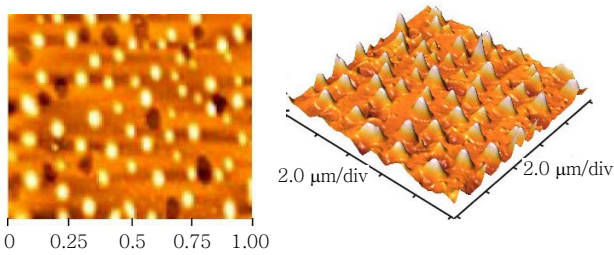


Figure 2. AFM image of magnetic nanoparticles.

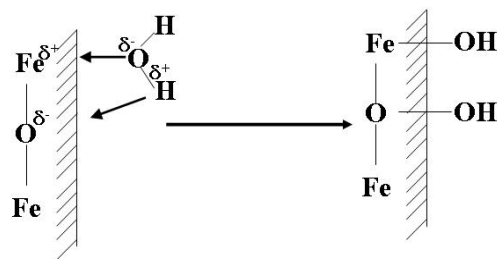


Figure 3. Water chemisorptions on magnetite surface.

Figure 4에서 상온 동결건조와 150 °C에서 진공건조시킨 나노 자철광의 FTIR 분석에서 3400 cm⁻¹ 부근에 신축진동에 의한 강한 피크(OH)가 존재함을 확인할 수 있었다.

또한 630과 580 cm⁻¹ 부근에서 Fe-O의 강한 신축진동에 의한 피크를 확인하였다.

나노 자철광의 표면에 화학흡착에 의한 수산기는 pH 변화에 의한 나노 자철광의 제타전위의 변화를 일으켰다. pH의 변화에 의해 프로톤(H⁺) 결합 또는 해리가 진행되면서 나노 자철광의 표면전하가 변하는 것을 알 수 있었다.

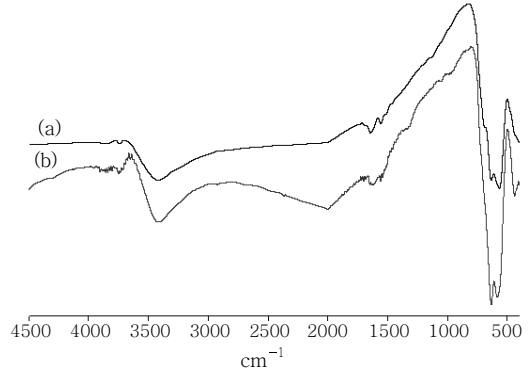


Figure 4. FTIR spectra of magnetite: (a) vacuum dried at room temp and (b) vacuum dried at 150 °C.

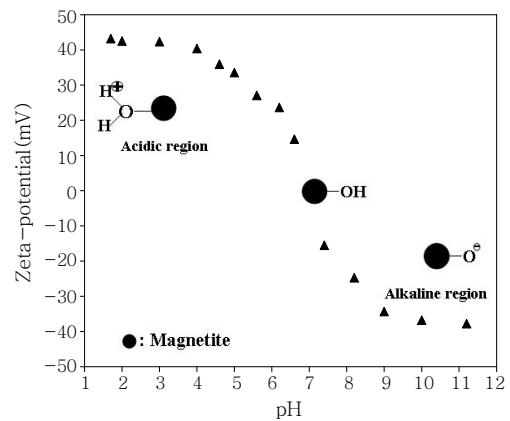


Figure 5. pH dependent of magnetite surface charge.

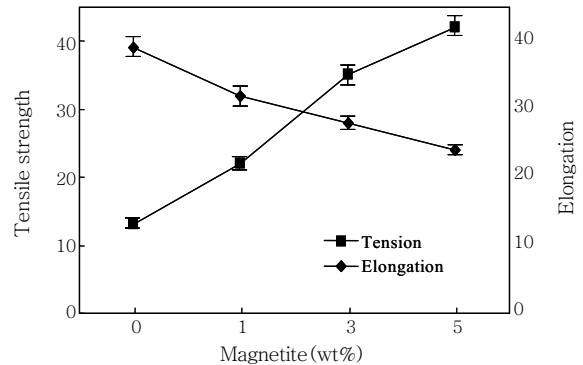


Figure 6. Tensile strength and elongation at the break of the PAAc hydrogel with magnetite.

Figure 5에서 보면 pH 4 이하에서는 프로톤이 수산기에 공유 결합을 형성하여 양전하를 나타내지만, pH 4 이상에서는 점점 해리가 되어 등전점은 pH 7 부근에서 나타남을 알 수 있다. pH 7 이상에서는 수소가 해리되어 나노 자철광의 표면은 산소원자에 의해 (-) 전하를 나타냄을 알 수 있었다. 그 변화는 pH 9까지 급속하게 변화됨을 알 수 있었다.

나노 자철광을 함유한 수화젤의 물성. Figure 6은 나노 자철광의 함량에 따른 인장강도와 신율을 측정된 것이다. 나노 자철광의

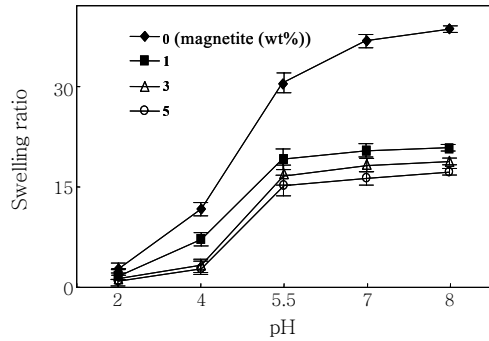


Figure 7. Swelling behaviors of the PAAc hydrogel with magnetite depending on the content of magnetite and pH.

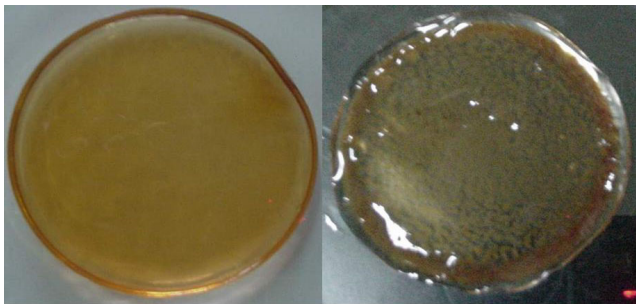


Figure 8. Dispersion of the magnetite depending on pH in the PAAc hydrogel. (a) Less than pH 4 and (b) Higher than pH 5.

함량이 증가할수록 인장강도는 증가하고 신율은 감소함을 알 수 있었다. 이는 나노 자철광 콜로이드의 pH 4 이하로 하였을 때 표면 전하는 강한 (+) 전위를 나타내므로 표면의 (+) 전하와 PAAc 수화젤의 카복실기가 서로 이온결합을 형성하여, 결과적으로 나노 자철광이 가교 역할을 한다는 것을 의미한다.

Figure 7은 pH와 나노 자철광의 함량에 따른 수화젤의 팽윤 결과이다. 팽윤 측정 결과에서도 알 수 있듯이 나노 자철광의 함량이 증가함에 따라 팽윤 정도가 감소하는 것을 알 수 있고, 제타전위의 표면전하 값이 pH 4 이하에서는 큰 차이가 없는 것과 수화젤의 팽윤 정도가 pH 4 이하에서는 큰 차이가 없는 것이 일치함을 알 수 있다. 또 표면전하 값이 pH 4 이상에서는 급격히 감소하고 수화젤의 카복실 그룹이 이온화되어 자철광과의 정전기적 반발력에 의해 팽윤비는 큰 상승폭을 나타내었다.

이로써 pH 변화에 따라 나노 자철광의 표면전하가 달라짐을 알 수 있었다. Figure 8은 나노 자철광 용액의 pH 4를 기준으로 젤을 제조할 때 첨가한 것이다.

pH 4 이하에서는 서로 엉킴이 없고 우수한 분산력을 확인할 수 있었으며, 이는 나노 자철광의 표면의 (+) 전하에 의하여 입자들 사이에서 반발력에 의하여 우수한 분산력을 나타냄을 알 수 있었다. 그러나 pH 4 이상에서는 자철광 입자의 부분적인 표면전하가 변하면서 입자들의 이온결합에 의하여 분산력이 줄어들고 엉킴 정도가 늘어남을 알 수 있었다.

나노 자철광을 함유한 젤의 자기이력. 고분자 센서나 구동체로서의 가능성을 평가하기 위하여 superconducting quantum interference device(SQUID) 측정결과 Figure 9의 결과를 보면 자기

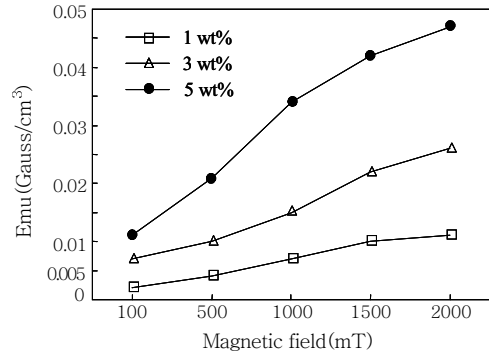


Figure 9. Magnetic moment of the PAAc hydrogel with magnetite depending on the content.

장에서 자기이력을 보이는 것을 알 수 있었다. 나노 자철광의 함량이 1, 3, 5 wt%로 증가할 때 자기이력도 나노 자철광의 함량에 비례하여 증가함을 확인할 수 있었다.

결론

본 연구에서는 나노 자철광을 제조하고, pH 변화에 따른 나노 자철광의 표면전하의 변화를 연구하였으며, 음이온성 수화젤인 PAAc 수화젤에 나노 자철광을 첨가했을 때의 인장강도, 신율 및 팽윤비를 평가하였다. 또한 나노 자철광이 함유된 수화젤의 자기이력을 측정하였다. pH 변화에 따른 나노 자철광의 표면전하는 화학흡착에 의해 형성된 수산기의 프로톤의 이동에 의해 변화되었고, pH 4를 기준으로 변화였다. pH 변화에 따른 나노 자철광의 등전점은 pH 7이었다. 나노 자철광이 함유된 수화젤의 물성은 자철광의 함량이 증가될수록 인장강도가 증가했으며, 신율과 팽윤비는 감소하였다. 이는 나노 자철광이 PAAc 수화젤의 카복실기와 이온결합을 형성하여 가교제 역할을 하는 것으로 사료된다. 팽윤 측정에서는 용매의 pH가 변하면서 나노 자철광의 표면전하 값이 변하게 되어 pH가 증가할수록 수소결합이 감소하여 팽윤비가 증가되는 것으로 사료된다. 또한 나노 자철광이 함유된 수화젤의 자기이력을 측정함으로써 센서나 구동체로의 활용가능성을 확인하였다.

감사의 글 : 이 논문은 2003년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(KRF-2003-041-D00308). 관계자 여러분께 감사의 말씀을 드립니다.

참고 문헌

1. M. Doi, M. Matsumoto, and Y. Hirose, *Macromolecules*, **25**, 5504 (1992).
2. S. Y. Kim, S. M. Cho, Y. M. Lee, and S. J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1381(2000).
3. X. Z. Shu, K. J. Zhu, and W. Song, *Int. J. Pharm.*, **212**, 19 (2001).
4. A. Richter, A. Bund, M. Keller, and K.-F. Arndt, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **99**, 5799 (2004).

5. H. C. Chiu, Y. F. Lin, and Y. H. Hsu, *Biomaterials*, **23**, 1103 (2002).
6. M. Dio, M. Matsumoto, and Y. Hirose, *Macromolecules*, **25**, 5504 (1992).
7. T. Shiga, "Advances in Polymer Science", in *Deformation and Viscoelastic Behavior of Polymer Gels in Electric Fields*, Springer-Verlag GmbH, Vol. 134, 131 (1997).
8. M. Kohl, D. Brugger, M. Ohtsuka, and T. Takagi, *Sensor. Actuat. A-Phys.*, **114**, 445 (2004).
9. P. Farber and H. Kronmüller, *J. Magn. Magn. Mater.*, **214**, 159 (2000).
10. Y. Bar-Cohen, *Electroactive Polymer [EAP] Actuators as Artificial Muscles*, SPIE, Washington, 2001.
11. S. M. Aharoni, *Synthesis, Characterization, and Theory of Polymeric Network and Gels*, Plenum US, New York, 1992.
12. K. Makino, Y. Fujita, K. Takao, S. Kobayashi, and H. Ohshima, *Colloid Surface B*, **21**, 259 (2001).
13. S. J. Kim, H. I. Kim, S. J. Park, and S. I. Kim, *Sensor. Actuat. A-Phys.*, **115**, 146 (2004).
14. L. M. Schwarte and N. A. Peppas, *Polymer*, **39**, 6057 (1998).
15. Y. Yang and Jan B. F. N. Engberts, *Physicochemical and Engineering Aspects*, **169**, 85 (2000).
16. I. J. Kim, H. W. Kang, and C. N. Jeong, *Polymer(Korea)*, **27**, 195 (2003).
17. M. Zrínyi, L. Barsi, and A. Büki, *Polym. Gels Netw.*, **5**, 415 (1997).
18. M. Zrínyi, D. Szabó, and H. G. Kilian, *Polym. Gels Netw.*, **6**, 441 (1998).
19. D. Szabo, G. Szeghy, and M. Zrínyi, *Macromolecules*, **31**, 6541 (1998).
20. P. A. Dresco, V. S. Zaitsev, R. J. Gambino, and B. Chu, *Langmuir*, **15**, 1945 (1999).
21. R. Hiergeist, W. Andrä, N. Buske, R. Hergt, I. Hilger, U. Richter, and W. Kaiser, *J. Magn. Magn. Mater.*, **201**, 420 (1999).
22. F. Y. Cheng, C. H. Su, Y. S. Yang, C. C. Yeh, C. Y. Tsai, C. L. Wu, M. T. Wu, and D. B. Shieh, *Biomaterials*, **26**, 729 (2005).
23. J. M. Gallo and E. Eldin Hassan, *Pharmaceut. Res.*, **5**, 300 (1998).
24. B. F. Pan, F. Gao, and H. C. Gu, *J. Colloid Interf. Sci.*, **284**, 1 (2005).
25. S. Qu, H. Yang, D. Ren, S. Kan, G. Zou, D. Li, and M. Li, *J. Colloid Interf. Sci.*, **215**, 190 (1999).
26. F. J. Micale and K. Zettlemoyer, *J. Colloid Interf. Sci.*, **105**, 570 (1985).
27. J. P. Jolivet, *Metal Oxide Chemistry and Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, 2000.