

폴리아크릴로니트릴의 가수분해와 아미드화에 의한 열감응성 폴리(*N*-이소프로필아크릴아미드)의 합성과 특성분석

이희동 · 김영호[†]

송실대학교 유기신소재 · 파이버공학과

(2013년 7월 23일 접수, 2013년 8월 14일 수정, 2013년 9월 8일 채택)

Synthesis and Characterization of Thermo-responsive Poly(*N*-isopropylacrylamide) via Hydrolysis and Amidation of Poly(acrylonitrile)

Hee Dong Lee and Young Ho Kim[†]

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received July 23, 2013; Revised August 14, 2013; Accepted September 8, 2013)

초록: 폴리아크릴로니트릴(PAN) 섬유로 된 제품에 열감응 특성을 부여하기 위하여, PAN을 가수분해하여 카복실기를 생성시키고 이를 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride(EDC)와 *N*-히드록시석신이미드(NHS)를 촉매로 하여 이소프로필아민(IPA)과 반응시켜 열감응성 고분자인 폴리(*N*-이소프로필아크릴아미드)(PNIPAAm)로 전환시키는 방법에 대해 연구하였다. PAN을 알칼리 가수분해시킨 후 산 가수분해를 추가하여 카복실기 함량을 늘릴 수 있었다. 폴리아크릴산(PAA)과 IPA와의 아미드화 반응은 촉매인 EDC와 NHS의 양에 의존하며, PAA 단위가 약 53% 이상 PNIPAAm으로 전환되어야 하한임계용액온도(LCST) 거동을 나타냈다.

Abstract: A two-step method for obtaining poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) from poly(acrylonitrile) (PAN) was investigated in order to find a feasibility of imparting thermo-responsive property onto textile fiber materials. PAN was converted to poly(acrylic acid) (PAA) by hydrolysis at a first-step, and then PAA was converted to PNIPAAm at a second step via an amidation reaction of PAA with isopropylamine (IPA) in DMF medium using 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride (EDC) and *N*-hydroxysuccinimide (NHS) as catalysts. High content of carboxylic groups at the first step was obtained by the successive alkaline and acid hydrolysis of PAN. The degree of conversion of PAA to PNIPAAm at the second step was dependent on the amount of catalysts EDC and NHS. PNIPAAm converted from PAA through amidation reaction showed a lower critical solution temperature (LCST) behavior when the conversion was higher than about 53%.

Keywords: poly(acrylonitrile), poly(*N*-isopropylacrylamide), hydrolysis, amidation, isopropylamine.

서 론

빛, 온도, 전기장, 자기장, 용매 변화, 전류 등과 같은 물리적 자극이나 pH, 이온, 특정 분자 등과 같은 화학적 자극에 민감하게 반응하는 자극응답성 고분자는¹⁻⁵ 약물전달시스템,^{3,4} 센서,^{5,6} 밸브,⁷ 스위치⁸ 등의 분야에서 널리 응용되고 있으며, 여러 종류의 자극에 동시에 감응하는 고분자에 대한 연구도 진행되고 있다.⁹⁻¹¹

외부 자극 가운데 온도에 반응하는 대표적인 열응답성 고분자인 폴리(*N*-이소프로필아크릴아미드) (PNIPAAm)는 친수

성기인 아미드기와 소수성기인 이소프로필기의 상호작용에 의해 하한임계용액온도(lower critical solution temperature, LCST) 거동을 나타낸다. 즉, LCST 이하 온도에서는 PNIPAAm의 구조내 아미드기와 물과의 수소결합으로 인해 수용액에서 용해성이 증가하여 맑고 투명한 용액 상태를 유지하지만, LCST 이상에서는 아미드기와 물에 의해 형성된 수소결합이 열에 의해서 파괴되어 이소프로필기 사이의 소수성 결합이 증대되어 현탁용해도가 감소하여 수용액이 불투명하게 된다.¹² 특히 이러한 상거동은 좁은 온도 범위에서 유발될 수 있기 때문에 반응이 매우 빠르고 가역적으로 일어난다.¹³ PNIPAAm의 LCST는 32 °C 부근으로^{3,14} 이는 사람의 체온과 비슷하기 때문에 체온에 의한 상전이를 나타내는 분야에 응용되고 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ssyhkim@ssu.ac.kr

이러한 PNIPAAm은 단량체인 *N*-이소프로필아크릴아미드 (NIPAAm)를 라디칼 중합시켜 쉽게 얻을 수 있다.^{15,16} 그러나 NIPAAm은 가격이 비싸고 발암 및 신경독성 물질로 알려져 있어¹⁷ 이의 사용에 많은 제약이 따른다. 또한 PNIPAAm 고분자의 열응답 특성을 응용한 스마트 섬유 및 의류제품을 만들고자 하는 경우, 중합된 PNIPAAm을 용액 방사하여 섬유로 만들고 이를 다시 제품화하는 복잡한 과정을 거쳐야 한다. PNIPAAm을 섬유로 제조하는 것이 불가능한 것은 아니지만, 이를 섬유화하기 위해서는 방사조건, 연신조건 등 복잡한 공정 조건을 확립하여야 할 뿐만 아니라 무엇보다도 결정을 형성하지 못하는 PNIPAAm을 섬유화하기가 매우 힘들다. 따라서 PNIPAAm을 단량체로부터 중합하여 섬유화하는 것이 아니라, 섬유화되어 있는 물질을 사용하여 이를 PNIPAAm으로 전환시키는 방법을 개발하면 많은 분야에 응용이 가능할 것으로 생각된다. 특히 값이 싸고 섬유 등에 널리 이용되는 범용 고분자로부터 PNIPAAm을 얻을 수 있으면 쉬운 방법으로 섬유 등의 제품에 PNIPAAm의 열응답 특성을 응용할 수 있을 것이다.

한편, 결사슬에 니트릴기(-CN)를 갖는 폴리아크릴로니트릴 (PAN)은 섬유로 제조하면 가볍고 촉감이 좋으며, 나일론이나 폴리에스터 섬유에 준하는 높은 초기탄성률을 나타내 의류용 및 공업용으로 널리 사용되고 있다.¹⁸ 이는 PAN 고분자의 주사슬이 탄소-탄소로 이루어져 있어 화학적으로 안정하고 기계적 물성이 우수하기 때문이다.¹⁹ 이러한 PAN은 친핵성 치환반응을 통해 결사슬인 니트릴기의 다양한 화학적 변형이 가능하다. 특히 알칼리나 산 용액을 사용한 단순한 가수분해만으로도 니트릴기를 카복실기(-COOH)로 바꿔줄 수 있다.²⁰ 일반적으로 PAN을 산 용액에서 가수분해하면 반응시간이 길고 반응이 잘 일어나지 않기 때문에 공업적으로는 알칼리 수용액으로 가수분해하는 방법이 사용된다. 알칼리 수용액에서 니트릴기는 카복실기와 아크릴아미드기(-CONH₂)로 가수분해된다. 이때 가수분해되는 정도는 알칼리 수용액의 종류와 농도, 처리온도 및 시간에 따라서 조절할 수 있다. PAN의 이러한 성질을 이용하여 PAN을 가수분해시킨 후 생성된 카복실기를 다른 물질과 반응시켜 기능화하는 연구도 많이 보고되고 있다.²¹

카복실기와 아민은 촉매를 이용한 반응을 통해 아미드 결합을 생성할 수 있는데 이때 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride(EDC)와 *N*-히드록시석신이미드 (NHS)를 사용하면 반응 수율을 높일 수 있다.²² 예를 들어 Dai는²³ EDC와 NHS를 이용하여 폴리아크릴산(PAA) 필름에 아민기를 도입시켜 단백질을 고정화하는 연구결과를 보고한 바 있다.

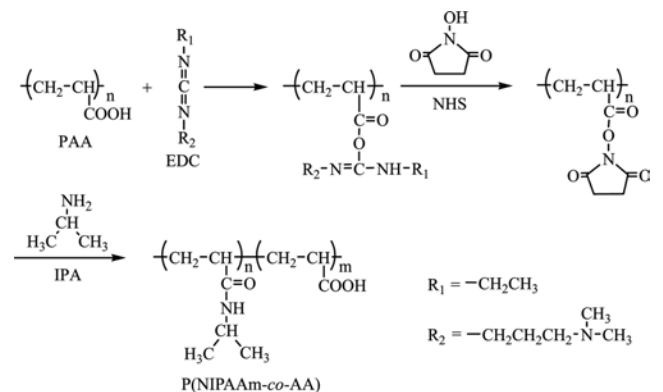
본 연구는 이러한 사실들을 응용하여, PAN 고분자를 출발 물질로 하여 알칼리 수용액에서 니트릴기를 가수분해시켜 카복실기를 형성시키고 이를 다시 아민 화합물과 반응시켜 열

감응성 고분자인 PNIPAAm으로 전환시키는 내용에 대해서 검토한 것이다. 이를 위하여 PAN의 결사슬을 카복실기로 전환시키는 첫 번째 단계와 이를 다시 PNIPAAm으로 전환시키는 두 번째 단계로 나누어 진행하였다.

본 연구에서는 이러한 2단계 과정의 반응이 제대로 일어나는지를 확인하기 위해, 두 번째 단계의 반응에 대해서 먼저 검토하였다. 만일 PAN 고분자 결사슬에 있는 니트릴기가 가수분해되어 모두 카복실기로 되면 PAN이 폴리아크릴산(PAA)으로 전환된다. 그러나 PAN을 가수분해시키면 카복실기 뿐만 아니라 아미드기 등도 생성되기 때문에 가수분해가 완료되더라도 100% PAA로의 전환은 불가능하다. 따라서 PAN과 동일한 비닐계 화합물이지만 결사슬이 카복실기로만 이루어진 PAA를 모델 화합물로 사용하여, PAA와 이소프로필아민 (IPA)과의 반응을 먼저 검토하여 위의 두 번째 단계 반응이 어떻게 일어나는지를 먼저 검토한 것이다. 이를 위하여 PAA를 중합하고, 이 PAA를 DMF 매개체에서 EDC와 NHS를 촉매로 하여 IPA와 아미드화 반응시켜 PAA 단위 일부가 PNIPAAm으로 전환된 P(NIPAAm-co-AA) 공중합체를 얻는 내용을 검토하였다(Scheme 1). 이 때 EDC와 NHS 및 IPA의 양을 변화시켜 얻은 화합물로부터 PNIPAAm으로의 전환율과 열감응 특성이 나타나기 위한 최적 반응조건을 알아보았다.

PAN으로부터 PNIPAAm을 얻기 위한 첫 번째 단계로 PAN 섬유를 알칼리 수용액으로 가수분해시켜 결사슬의 니트릴기를 카복실기로 전환시키는 반응을 진행하였다. 이때 부반응으로 생성되는 아미드기를 산으로 다시 가수분해시킴으로써 카복실기 함량을 증가시켰다. 이어서 PAA 모델 화합물을 사용하여 얻은 두 번째 단계에 대한 결과를 토대로 하여, 최적 반응조건에서 가수분해한 PAN을 IPA와 아미드화 반응시켜 PNIPAAm으로 전환시켰다. 이렇게 얻은 PNIPAAm 시료의 열감응성 등의 특성을 NIPAAm 단량체로부터 직접 중합하여 얻은 PNIPAAm과 비교 분석하였다.

본 연구에서 시료로 사용한 PAN 섬유는 가교되지 않은 상



Scheme 1. Reaction process for the synthesis of PNIPAAm through amidation of PAA with IPA by using EDC and NHS catalysts.

태이기 때문에 가수분해 정도가 커지면 용해되어 섬유 형상이 없어진다. 따라서 반응이 진행되더라도 시료 형상을 유지하는 가교된 상태의 PAN 시료에 대해서 알아보기 위해, 별도로 PAN 필름을 제조하고 이를 히드라진으로 가교시킨 필름을 시료로 사용하여 가교되지 않은 시료의 경우와 비교 분석하였다.

실 험

시료. PAN은 Toyobo사의 아크릴로니트릴 단위 함량이 90 mol%이고 공단량체인 메틸 아크릴레이트의 함량이 10 mol%인 섬유를 증류수와 메탄올로 수세한 후 진공건조하여 사용하였다. 즉, 본 연구에서 사용한 PAN은 입자나 플레이크 상태의 고분자가 아니라 섬유 상태의 시료를 사용하였다. 한편, 위의 PAN 섬유를 디메틸포름아미드(DMF)에 용해시킨 후 캐스팅하고 건조하여 PAN 필름을 제조하였다. 이 PAN 필름을 고압회전식 반응기에 넣고 6%(w/v) 히드라진 용액으로 110 °C에서 4시간 반응시키고 수세하여, 히드라진으로 가교된 PAN 필름을 제조하였다.

시약. NIPAAm은 TCI사 제품을 40 °C의 *n*-헥산에 녹인 다음 0 °C에서 재결정한 후 여과하고, 상온에서 24시간 이상 진공건조하여 사용하였으며, 벤조일퍼옥사이드(BPO)는 TCI사 제품을 아세톤에 용해한 후 증류수에 재침전하고 상온에서 진공건조하여 사용하였다. NHS와 EDC, 암모늄 퍼설페이트(APS)는 Aldrich사 제품을, IPA와 히드라진은 TCI사 제품을, DMF와 벤젠, 아크릴산은 삼전화학 제품을 사용하였다.

PAA의 중합. 용매로 벤젠을, 개시제로 BPO를 사용하여 PAA를 중합하였다. 벤젠에 아크릴산 단량체를 10 wt% 농도로 하여 용해시킨 후, 환류냉각기가 장치된 반응기에서 교반시키면서 BPO 0.5 wt%가 들어있는 벤젠 용액을 질소 기류의 70 °C에서 천천히 떨어뜨리며 8시간 동안 라디칼 중합하였다. 중합이 진행되면서 침전으로 떨어지는 고분자를 여과하여 얻고, 벤젠을 용매로 하여 24시간 동안 Soxhlet 추출하여 미반응 개시제와 단량체를 제거하였다. 분말 상태의 생성물을 60 °C에서 진공건조하고 P₂O₅가 들어있는 데시케이터에 보관하면서 사용하였다.

PNIPAAm의 중합. NIPAAm을 10 wt%로 증류수에 녹인 후 질소기류 하에서 0.5 wt%의 APS를 넣고 65 °C에서 6시간 동안 라디칼 중합하였다. 온도를 상온으로 낮춘 후 생성물을 다량의 증류수에 넣고, 다시 온도를 PNIPAAm의 LCST 이상인 50 °C로 높여 침전물을 얻는 방법으로 미반응 단량체와 개시제를 제거하고, 얻어진 침전물을 DMF에 녹여 디에틸에테르에서 재침전시킨 후 상온에서 진공건조하여 PNIPAAm 단독 중합체를 얻었다.

PAA로부터 PNIPAAm 합성. 위에서 중합한 PAA를 0.1 wt% 농도로 DMF에 용해시킨 후 EDC, NHS 및 IPA의 농도, 반

응시간을 달리하여 상온에서 PNIPAAm으로 전환시켰다. IPA는 끓는점이 33 °C이기 때문에 반응시 밀폐된 반응조에서 강한 교반을 해주었다. 촉매인 EDC/NHS의 양 및 반응물질인 IPA의 양을 변화시키면서 여러 가지 시료들을 얻었다. 이때 EDC와 NHS는 언제나 같은 몰 양인 1:1의 몰비로 사용하였다. 즉, 반응시 약제의 비율은 PAA:IPA:EDC:NHS = 1:x:y:y의 몰비로 반응을 진행하였다.

PAA로부터 PNIPAAm으로의 전환율 측정. PAA와 IPA를 반응시켜 얻은 생성물을 페놀프탈레인 용액을 지시약으로 사용하면서 0.1 N 농도의 NaOH 표준용액으로 산 염기 중화적정하여 남아있는 카복실기의 양을 구함으로써 PAA 단위가 PNIPAAm 단위로 변화한 전환율을 구하였다. 이때 시료의 전환율은 다음 식으로 구하였다.

$$\text{전환율(Conversion, \%)} = (M_C/M_H) \times 100$$

여기서, M_C 와 M_H 는 각각 산-알칼리 적정으로부터 알아낸 반응물 내의 카복실기의 몰수와 반응 전 PAA에 있는 카복실기의 몰수이다.

PAN 섬유의 알칼리 가수분해. PAN 섬유를 알칼리 수용액에서 가수분해하여 카복실기가 생성된 PAN(h-PAN)을 제조하였다. 가수분해 온도를 80~100 °C, 가수분해 시간을 2~24 시간으로 변화시키며 카복실기를 최대 생성시키는 조건을 알아보았다. 반응 후 HCl로 중화하여 -COONa를 -COOH로 전환시켜 주었고, DMF에 재침전하여 부생성물인 NaCl을 제거한 후 건조하였다.

h-PAN 아미드기의 추가 가수분해. 위에서 제조된 h-PAN에 상당량 존재하는 아미드기를 카복실기로 전환시켜주기 위해서 약산성 용액으로 가수분해를 한 번 더 해주었다. 80 °C에서 0.1 N 농도의 HCl 수용액에 1시간 처리해줌으로써 대부분의 아미드기를 카복실기로 전환시킨 PAN(hh-PAN)을 제조하였다.

가수분해된 PAN의 아미드화를 통한 PNIPAAm 합성. 제조된 hh-PAN을 DMF에 용해시킨 후 EDC/NHS 및 IPA를 넣고 상온에서 24시간 동안 반응시켰다. 이때의 반응조건은 모델 화합물인 PAA로부터 PNIPAAm을 합성하였을 때 전환율이 가장 높게 나타난 최적 조건으로 하였으며, 촉매인 EDC와 NHS는 양이 변하더라도 상호 몰비는 1:1을 유지하였다.

PNIPAAm 용액의 투과도 측정. PNIPAAm을 1 g/L 농도로 증류수에 용해시킨 후 온도를 변화시키면서 분광광도계(Mecasys사)로 파장 680 nm에서 투과도를 측정하였다.

기기 분석. Jasco사의 FTIR spectrophotometer(FT/IR-6300)을 사용하여 스캔수 200, 분해능 2 cm⁻¹로 ATR법 및 투과법으로 FTIR 스펙트럼을 얻었다. Perkin-Elmer Diamond DSC를 사용하여 질소기류 하에서 10 °C/min의 속도로 승온시키면서 DSC 곡선을 얻었으며, DMSO-d₆를 용매로 하여 Bruker 400 MHz 핵자기공명기로부터 ¹H NMR 스펙트럼을 얻었다.

결과 및 토론

PAA 및 PNIPAAm의 중합. 고분자 결사슬에 있는 아크릴산과 IPA가 반응하여 아미드기로 될 때 IPA 양, 촉매 양, 반응시키는 시간 등의 조건에 따라 반응이 어떻게 달라지는지 알아보는데 모델 화합물로 사용하기 위해 PAA를 직접 중합하였으며, PAA 및 PAN을 전환시켜 얻어진 PNIPAAm 공중합체의 특성을 비교할 때 사용하기 위해 NIPAAm 단량체로부터 PNIPAAm 단독 중합체도 직접 중합하였다. 이들 중합된 PAA 및 PNIPAAm의 FTIR 스펙트럼들을 얻고 분석하여 중합체가 제대로 합성되었음을 확인하였다. 한편, 이들 PAA 및 PNIPAAm의 DSC 승온 곡선을 얻은 결과 PAA의 유리전이온도는 115 °C에서, PNIPAAm의 유리전이온도는 131 °C에서 나타났는데, 이는 문헌에²⁴ 나타나는 이들의 유리전이온도와 비슷하였다. PAA 및 PNIPAAm은 모두 결정을 생성하지 못하기 때문에 DSC 곡선에서 결정화 피크나 용융 피크가 나타나지는 않았다.

PAA로부터 PNIPAAm 합성. PAA에 있는 카복실기를 IPA와 반응시켜 아미드화시키면 카복실기가 아미드기로 되어 PNIPAAm이 된다. 그러나 모든 카복실기가 IPA와 반응하기는 어렵기 때문에 생성물은 P(AA-co-NIPAAm) 형태의 공중합체가 된다. 이러한 반응을 확인하기 위하여 라디칼 중합하여 얻은 PAA를 IPA와 반응시킬 때 촉매(EDC 및 NHS)의 양과 반응시간에 따른 전환율을 알아보았다. 이 때 전환율은 산-염기 중화적정 방법을 통하여 구하였다.

PAA와 IPA를 DMF 용매에서 반응시킬 때 아미드 커플링제인 EDC와 NHS는 카복실기를 활성화하여 아민과 반응시켜 아미드 결합을 잘 생성하게 하는 촉매 역할을 하며,²⁵ 이러한 촉매 작용은 바이오재료 분야에 많이 이용되고 있다.²⁶ EDC가 카복실기를 활성화시키고, 이어서 NHS가 이를 반응성이 좋은 NHS 에스테르로 바꿔주는데 이러한 NHS 에스테르는 아민기와 쉽게 반응한다. 이러한 메카니즘상 EDC와 NHS는 동일 몰량을 사용하여야 하며, 반응에 사용하는 카복실기에 대한 EDC 및 NHS의 반응 양(몰비)에 따라 아미드기로 전환되는 수율이 달라지기 때문에 높은 수율을 얻기 위해서는 적절한 비율을 사용하는 것이 중요하다.

서로 같은 몰수를 사용하는 EDC 및 NHS는 반응제인 IPA와 같은 몰수로 하고, PAA에 있는 카복실기 몰수에 대한 IPA의 몰 비를 여러 가지로 변화시키면서(PAA:IPA:EDC:NHS = 1:x:y:y), 상온에서의 반응시간을 변화시켜 얻은 생성물의 PNIPAAm으로의 전환율을 Figure 1에 나타내었다. 반응을 상온에서 진행시켰을 때, PAA의 아크릴산 단위가 PNIPAAm으로 전환되는 비율은 반응시간에 따라 점차 증가하다가 12시간 정도부터는 거의 일정한 값을 나타내었다. PAA에 대한 IPA의 몰비가 1:1에서 1:5로 증가하면 같은 반응시간에서 전환율이 약간 증가하였지만 큰 차이는 아니어서, 반응시 사용

하는 IPA의 양이 PNIPAAm으로의 전환율에 미치는 영향은 크지 않다는 것을 알 수 있었다. 한편, 전체적으로 볼 때 12시간 반응 이후의 전환율이 약 33% 정도로 상당히 낮게 나타났다. 이는 IPA가 카복실기와 반응하기 위해서는 먼저 EDC와 NHS가 반응하여야 하기 때문이다.

따라서 반응에 사용하는 IPA의 양은 PAA의 몰수보다 어느 정도 많이 사용하면 전환에 큰 영향을 미치지 않는다고 판단되어 PAA에 대한 IPA의 양을 3배(몰비)로 고정하고, 촉매인 EDC/NHS의 양과 반응시간을 변화시키면서(PAA:IPA:EDC:NHS = 1:3:y:y) PNIPAAm으로의 전환율을 구하여 Figure 2에 나타내었다. PAA 단위에 대한 촉매인 EDC/NHS

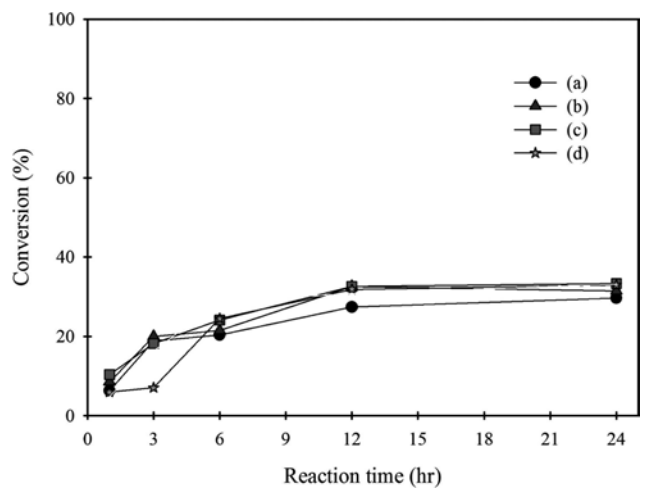


Figure 1. Effect of molar ratio of IPA to PAA unit and reaction time at room temperature on the conversion of PAA to PNIPAAm. Mol ratio of PAA:IPA:EDC:NHS = (a) 1:1:1:1; (b) 1:2:2:2; (c) 1:3:3:3; (d) 1:4:4:4.

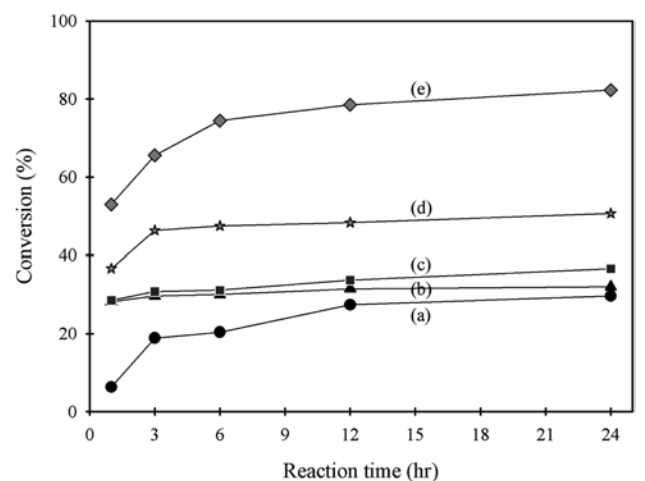


Figure 2. Effect of molar ratio of EDC or NHS to PAA unit and reaction time at room temperature on the conversion of PAA to PNIPAAm. Mol ratio of PAA:IPA:EDC:NHS = (a) 1:1:1:1; (b) 1:3:2:2; (c) 1:3:3:3; (d) 1:3:4:4; (e) 1:3:5:5.

의 양이 일정한 경우 반응시간이 길어지면 PNIPAAm으로의 전환율이 커지지만 6시간 이후에는 증가율이 그렇게 크지는 않았다. PAA에 대한 EDC/NHS의 비율이 커지면 동일 반응 시간에서의 전환율은 크게 증가하였다. 특히 EDC/NHS의 양을 PAA에 비해 5배 사용하면 반응 12시간 이후에 80% 이상의 높은 전환율을 나타내어 대부분의 카복실기가 NIPAAm으로 전환된 것을 알 수 있다. 이 같이 PAA와 IPA의 반응에서 IPA의 양보다는 촉매로 사용한 EDC/NHS의 양에 의해 아미드화가 많아지는 것은 Figure 1에서 설명한 바와 같이 중간체가 생성되어야 반응이 진행되는 메카니즘 때문이다.

한편, EDC/NHS의 양이 많아지면 전환율은 증가하지만 이들 촉매를 용해시키기 위한 용매인 DMF의 양도 상대적으로 많이 필요하다. EDC/NHS의 양이 일정하더라도 용매 양이 많아지면 용액 전체의 농도가 변하기 때문에 적절한 농도를 유지하여야 한다. 본 연구에서는 PAA에 대한 EDC/NHS의 몰비를 5배까지만 진행하였는데 이 경우까지는 용매에서의 용해도가 문제가 되지 않았다. 그러나 그 이상 양의 촉매를 사용하면 용매인 DMF의 양이 많이 필요하였기 때문에, 이후의 실험에서는 높은 전환율을 나타내면서 용해도 문제가 없는 PAA:EDC:NHS = 1:5:5의 비율을 사용하였다.

PAA에 IPA를 반응시킨 시료가 PNIPAAm으로 제대로 전환되는 경우 PNIPAAm 단독 중합체가 나타내는 열감응 특성이 나타나야 한다. 여러 가지 전환율이 다른 시료들의 열감응 특성을 알아보기 위해 PAA 단위에 대한 IPA와 촉매(EDC/NHS)의 비율 및 반응시간을 달리하여 반응시킨 용액에서 1 mL 씩을 취해서 증류수 4 mL와 섞어준 뒤 LCST 이상인 50 °C에서 물에 대한 용해도가 변하는지 조사하였다. 이 조사는 시료가 LCST 거동을 나타내는지만 확인하기 위한 것이었기 때문에 반응 생성물을 분리, 정제하지 않고 반응후의 용액에서 직접 일부를 취하여 바로 분석하였다. 그 결과 여러 가지 조건이 변하더라도 전환율이 51% 이하인 경우에는 LCST 거동이 나타나지 않았으며, 전환율이 53% 이상인 시료에서만 LCST가 관찰되었다. 이로부터 합성한 시료가 열감응 특성을 나타내기 위해서는 적어도 51% 보다는 많이 PNIPAAm으로 전환되어야 함을 알 수 있었다.

Figure 3은 PAA:EDC/NHS의 양을 1:5로 하고 반응시간을 달리하여 얻은 전환율 53% 이상 시료들을 1 g/L의 수용액으로 제조한 후, 여러 온도에서의 투과도(파장 680 nm) 변화를 나타낸 것으로, 비교를 위하여 PNIPAAm 단독 중합체의 결과도 함께 나타내었다. 이들 용액들은 모두 온도가 올라가면 육안에 의해서도 침전이 생성됨을 확인할 수 있었다. 그림에서 보는 바와 같이 PNIPAAm 단독 중합체 수용액의 경우 32 °C까지는 99%의 투과도를 보이다가, 34 °C에서 투과도가 11%까지 급격히 떨어지고, 36 °C 이상에서는 투과도가 4%로 빛이 거의 투과하지 못하였다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 중합한 PNIPAAm 단독 중합체의 cloud point는 32~

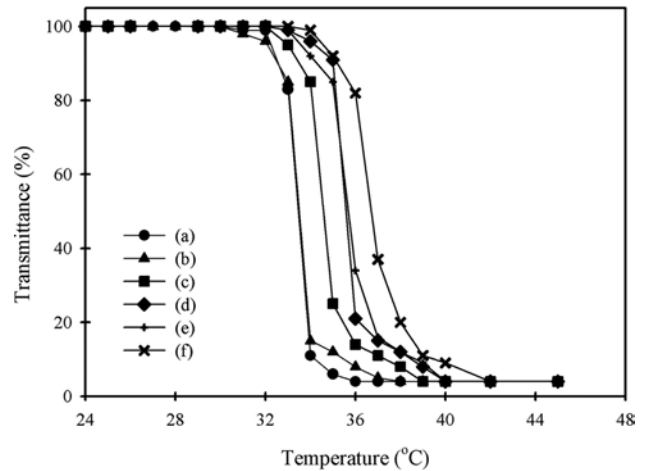


Figure 3. Changes in the transmittance of aqueous solution (1 g/L) of PNIPAAm converted from PAA via amidation according to temperature. Conversion to PNIPAAm: (a) 100%(homo PNIPAAm); (b) 82.2%; (c) 78.5%; (d) 74.4%; (e) 65.6%; (f) 53.0%.

34 °C이며, 이 범위가 LCST라는 것을 알 수 있다. PAA로부터 전환시킨 시료들의 경우 모두 PNIPAAm 단독 중합체보다 높은 온도에서 LCST가 나타났으며, 전환율이 작을수록 높은 온도에서 LCST가 나타나 전환율 53%인 시료는 LCST가 36~38 °C에서 나타났다. 이는 전환율이 작을수록 PAA에 있는 친수성기인 카복실기가 많이 존재하기 때문에 친수성이 커지고, 이에 따라 물과의 수소결합이 더 높은 온도까지 유지되기 때문이다. 이러한 결과는 친수성기인 아크릴산이 PNIPAAm에 공중합체로 존재하면 LCST가 증가한다는 Lue의²⁷ 보고와 일치한다. 분자 사슬에 친수성이 많아지게 되면 물과 수소결합을 더 잘 형성할 수 있게 되어 물에 대한 용해성이 증가하고 이에 따라 높은 온도에서도 용해 상태를 유지하게 된다.

PAN 섬유의 알칼리 가수분해에 의한 가수분해 PAN(h-PAN) 제조. 본 연구에서는 범용 고분자인 PAN을 사용하여 PNIPAAm으로 전환하고자 하였다. 이를 위해서는 우선 PAN 결사슬의 니트릴기를 카복실기로 전환시킨 후 위에서 확인된 방법을 이용하여 아미드화시켜야 한다. 따라서 PAN의 니트릴기를 가수분해하여 카복실기로 전환시키는 내용을 우선 검토하였다. 이때 AN 함량이 90 mol%이고 메틸 아크릴레이트 함량이 10 mol%인 PAN 섬유를 시료로 사용하였는데, 이는 서론에서 설명한 바와 같이 섬유 상태의 PAN을 출발물질로 하여 최종적으로 PNIPAAm을 생성시키게 하기 위함이다.

본 연구에서 사용한 PAN 섬유는 가교되어 있지 않은 상태로, 가수분해가 진행되면 점차 수용성화되어 섬유 형상을 잃게 된다. 만일 PAN 섬유를 히드라진 등으로 가교시킨 후 가수분해시키거나 가수분해 정도가 크지 않은 경우에는 섬유 형상을 유지하겠지만, 본 연구는 우선 섬유 형상 유지보다는

PNIPAAm으로의 전환에 목적을 두었기 때문에 PAN 섬유를 사전에 가교시키지는 않았다. 참고로 가교시킨 PAN에 대한 결과를 얻기 위해, PAN 필름을 모델 화합물로 사용하여 히드라진으로 가교시키고 실험을 진행시킨 내용에 대해서는 뒤에서 설명할 예정이다.

일반적으로 PAN의 가수분해는 여러 가지 방법을 이용하여 연구되어 왔다. 가장 일반적인 방법은 PAN을 알칼리 조건에서 가수분해시키는 것으로, 이때 니트릴기는 아크릴아미드 형태를 거쳐 카복실기로 바뀌게 된다.²⁸ 그러나 PAN의 알칼리 조건하에서 가수분해에 의한 카복실기의 전환은 균일하게 같은 과정으로 일어나지 않고 알칼리의 강도와 농도 및 시료의 미세구조에 따라 전환 정도와 그 양이 달라진다. 또한 Litmanovich의²⁹ 연구에 의하면 PAN의 알칼리 가수분해 초기에는 PAN이 적갈색을 띠다가 니트릴기가 카복실기 형태로 거의 치환되었을 때 밝은 노란색을 띠며 다시 탈색되는 경향을 보이는데, 이는 가수분해 과정에서 발생하는 중간 과정인 니트릴기의 고리화(heterocyclization)에 의한 착색현상에 의한 것이라고 알려져 있다. PAN의 분자구조상 전환반응의 초기에는 이러한 부반응이 일어날 확률이 매우 높지만 반응이 진행됨에 따라 최종적으로는 카복실화된다.

Figure 4는 니트릴기의 전환 과정을 확인하기 위하여 알칼리 조건 하에서 100 °C에서 24시간 가수분해시킨 PAN을 FTIR로 측정하여 나타낸 스펙트럼이다. 미처리 PAN 섬유의 스펙트럼에서는 PAN을 나타내는 전형적인 니트릴기에 의한 신축진동 피크가 2243 cm⁻¹에서 나타나며, 섬유 내의 공중합 성분인 메틸 아크릴레이트에 의한 에스터기의 카보닐(-C=O) 신축진동 피크도 1670 cm⁻¹에서 나타났다. 그러나 이를 알칼리로 가수분해시키면 2243 cm⁻¹의 니트릴기의 신축진동 피크가 완전히 없어졌으며, 2300~3700 cm⁻¹에서 브로드한 카복실

산의 OH 피크가 나타났고, 1710 cm⁻¹에 수소 결합된 카복실기의 카보닐 피크가³⁰ 나타나고 있어 결사슬의 니트릴기가 카복실기로 전환되는 것을 알 수 있다. 그러나 1570 cm⁻¹의 아미드기 카보닐 피크가 크게 나타난 것으로 보아 가수분해에 의하여 카복실기로의 전환과 동시에 중간체인 아미드기도 많이 생성되었음을 알 수 있다.

PAN 섬유의 알칼리 가수분해 반응에 영향을 미치는 인자로는 반응온도, 반응시간, 알칼리 수용액의 농도 등을 들 수 있다. 본 연구에서는 반응온도를 80~100 °C, 반응시간을 2~24 시간으로 변화시켜가면서 가수분해 반응에 대하여 검토하였다. 먼저 처리온도에 따른 가수분해 거동을 확인하기 위해 10%(w/v) NaOH 수용액을 이용하여 80~100 °C로 온도를 변화시키면서 24시간 동안 가수분해한 PAN 시료들의 FTIR 스펙트럼을 Figure 5에 나타내었다. 100 °C에서 24시간 동안 가수분해시킨 PAN은 80 및 90 °C에서 처리한 것보다 1710 cm⁻¹의 카복실기 카보닐 피크가 조금씩 증가한 것을 관찰할 수 있다. 또한 3400 cm⁻¹의 OH 피크와 1570 cm⁻¹의 아미드 카보닐 피크가 증가하는 것을 볼 수 있다.

한편, 처리시간에 따른 가수분해 거동변화를 확인하기 위하여 100 °C에서 시간을 달리하여 가수분해시킨 h-PAN의 IR 스펙트럼들을 Figure 6에 나타내었다. 이를 보면 가수분해 시간이 길어질수록 2300~3700 cm⁻¹의 브로드한 카복실산의 히드록시 피크가 점차 커지고 있다. 한편, 100 °C에서 2시간 동안만 가수분해시키더라도 2243 cm⁻¹ 부근의 니트릴기 피크는 관찰되지 않으며, 1570 cm⁻¹의 아미드 카보닐 피크가 증가하는 것으로 보아 2시간 정도의 시간에서도 PAN의 니트릴기가 거의 가수분해되어 카복실기 및 아미드(-CONH₂)로 빠르게 전환된 것을 알 수 있다. 또한 가수분해 시간이 증가할수록 1710 cm⁻¹의 카복실기 피크가³⁰ 상대적으로 조금씩 증가하

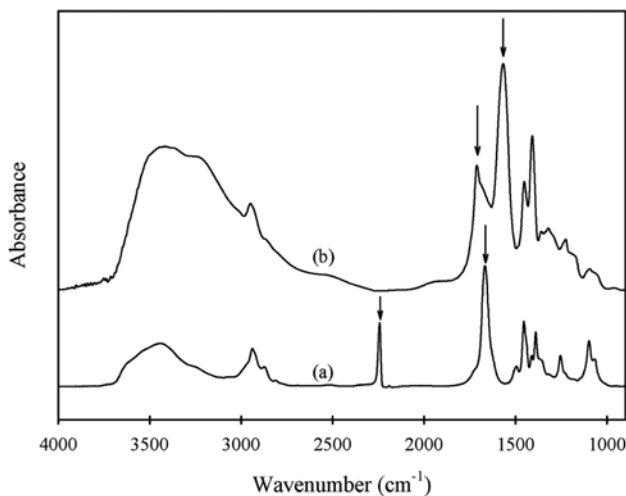


Figure 4. FTIR spectra of (a) PAN; (b) h-PAN hydrolyzed with 10%(w/v) NaOH solution at 100 °C for 24 h.

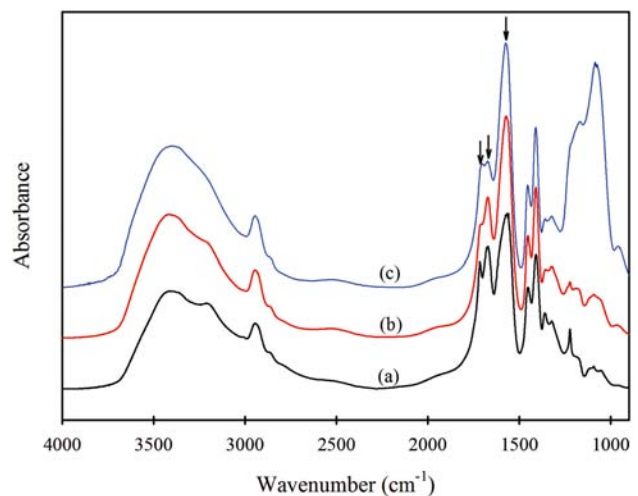


Figure 5. FTIR spectra of h-PAN hydrolyzed with 10%(w/v) NaOH solution for 24 h at (a) 80 °C; (b) 90 °C; (c) 100 °C.

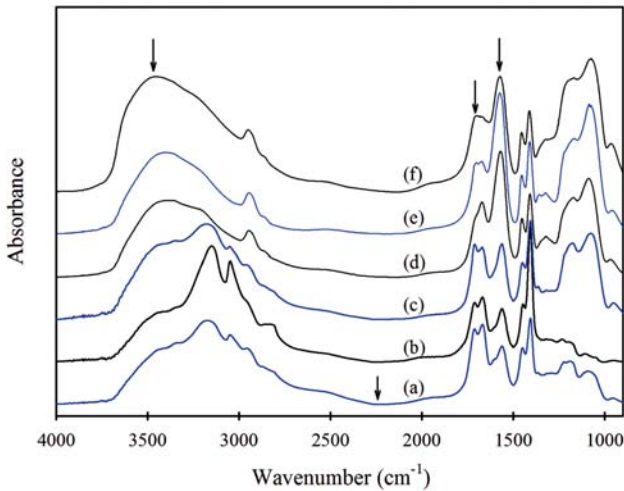


Figure 6. FTIR spectra of h-PAN hydrolyzed with 10%(w/v) NaOH solution at 100 °C for (a) 2; (b) 4; (c) 6; (d) 12; (e) 18; (f) 24 h.

는 것으로 보아 아미드기로부터 카복실기로의 전환도 지속적으로 이루어지는 것을 알 수 있다.

h-PAN의 추가 산 가수분해에 의한 hh-PAA 제조. 알칼리 가수분해 한 h-PAN을 PNIPAAm으로 전환시키기 위해서는 DMF에 용해시킨 후 IPA와 반응시켜야 하는데, h-PAN에 IPA와 반응할 수 있는 카복실기가 많이 존재해야 PNIPAAm으로 전환되는 정도를 높일 수 있을 것이다. 이상적으로 PAN이 가수분해 된다면 앞서서 모델 화합물로 선택하였던 PAA의 구조로 되어야 하지만, FTIR 스펙트럼에서 나타나듯이 가수분해를 하면 카복실기 뿐만 아니라 아크릴아미드기 역시 분자사슬에 존재한다. PNIPAAm으로 전환시킬 때 용매로 사용되는 DMF에 PNIPAAm은 용해되지만 폴리아크릴아미드는 용해되지 않는다. 알칼리 수용액에서 PAN 시료를 24시간 가수분해시키는 동안 중간에 일부 시료를 취하여 DMF에 용해시켜 봄으로써 아크릴아미드의 존재 유무를 예측할 수 있었다. 그러나 처리시간이 증가해도 가수분해된 시료는 DMF에 용해되지 않았다. 이는 분자사슬에 아크릴아미드 단위가 많이 존재하는 것을 의미하고, 반응 종료 후 침전을 통해 생성물을 얻는다 하여도 추후 IPA와 반응시키는 단계에서 반응용매로 사용되는 DMF에 용해되지 않는다는 것을 의미한다. 불균일계에서의 화학반응은 확률적으로 수율이 떨어지므로 가수분해 반응에 의해 존재하는 아크릴아미드기가 최대한 생성되지 않게 하거나, 원하는 형태인 카복실기로 전환시켜 줄 필요가 있다.

PAN의 알칼리 가수분해시 아크릴아미드가 생성되고, 이것이 카복실기로 전환되는 메커니즘을 보면³¹ 아크릴아미드기가 카복실기로 전환될 때 암모니아 가스가 발생된다. 따라서 암모니아 가스를 제거해주면 아크릴아미드기가 카복실기로 전환이 잘 되기 때문에 PAN의 가수분해는 가급적 상압에서

처리해 주어야 한다. 이는 수용액을 사용하여 100 °C 이상의 온도에서 가수분해를 시키려면 압력을 가해야 하고, 1기압 이상의 가압상태가 되면 암모니아 가스가 잘 발생하지 못하게 되어 상대적으로 아크릴아미드기가 많이 존재하게 되기 때문이다. 그러나 상압에서 PAN 시료를 24시간 동안 가수분해 시켜도 아크릴아미드기는 상당량 존재하기 때문에 다른 방법이 필요하다. 아미드는 카복실산과 아민이 만나서 물이 빠지며 생성되는 결합이다. 이 반응을 반대로 하여 아미드기를 가수분해시켜 결합을 끊는다면 카복실산과 아민으로 된다. 아미드를 약한 산성 수용액 조건에서 가수분해하면 짧은 시간에 카복실기로 전환된다.

따라서 본 연구에서는 위에서와 같이 PAN을 가수분해시켜 얻은 h-PAN 시료를 증류수에 용해시키고, 이를 0.1 N 농도의 HCl 수용액으로 80 °C에서 20분 동안 산 가수분해하였다. 이렇게 얻은 생성물을 DMF에 용해시킨 후 아세톤에 침전시키고 건조하여 최종생성물인 hh-PAN을 얻었다. 이렇게 얻은 hh-PAN의 FTIR 스펙트럼을 분석한 결과, 1710 cm⁻¹의 카복실기 피크가 크게 증가하였고 1570 cm⁻¹의 아미드 카보닐 피크는 상당량 감소한 것을 관찰할 수 있었다.³⁰ 따라서 아크릴아미드가 모두 카복실기로 전환되지는 않았지만 DMF에 침전되지 않고 용해되는 시료를 얻을 수 있었다. 이들 아크릴아미드를 산성조건에서 카복실기로 전환시킬 때 산의 농도와 반응시간 등을 변화시킴으로써 카복실기로 전환되는 양을 증가시킬 수 있을 것이지만, 본 연구에서는 PNIPAAm으로 전환시키는 2단계에서 필요한 수준까지만 실험을 진행하였다.

hh-PAN을 사용한 PNIPAAm 합성. 위에서 제조한 hh-PAN을 DMF 매개체에서 IPA와 반응시켜서 PNIPAAm을 합성하고자 하였다. h-PAN을 알칼리와 산 용액으로 두 번 가수분해시켜 카복실기를 보다 많이 생성시켰지만 DMF에 완전히 용해되지는 않았다. 이것은 위에서 설명하였듯이 아미드 카보닐 피크가 소량 존재하는 것으로 보아 아직 아미드기가 남아있기 때문이라고 생각할 수 있다. 두 번의 가수분해를 통해서 얻은 hh-PAN 시료를 DMF 매개체에서 IPA와 불균일계 반응을 진행하였다. hh-PAN이 IPA와 반응하여 PNIPAAm 구조를 가지면 DMF에 용해될 것이다. 그러나 역시 불균일계 반응이라 전환율이 낮을 것이라는 점과 분자사슬에 아크릴아미드가 아직 존재하기 때문에 PNIPAAm으로 전환시키기에 어려움이 있었다. 본 연구에서는 PAN으로부터 PNIPAAm을 얻는 내용에 대해서 주로 검토하였기 때문에 이러한 불균일계 반응이 문제가 되지만, 연구자들이 원래 의도한 PAN 함유로 된 제품에서 PNIPAAm을 형성시키는 경우에는 전체적으로 반응이 불균일계로 진행되기 때문에 전환율이 낮은 것은 문제가 되지 않을 것으로 판단된다.

이러한 불균일계 반응의 진행정도와 PAN의 가교가 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 일종의 모델 화합물로 PAN 필름을 제조한 후 이를 반응시키는 방법을 사용하였다. 가수

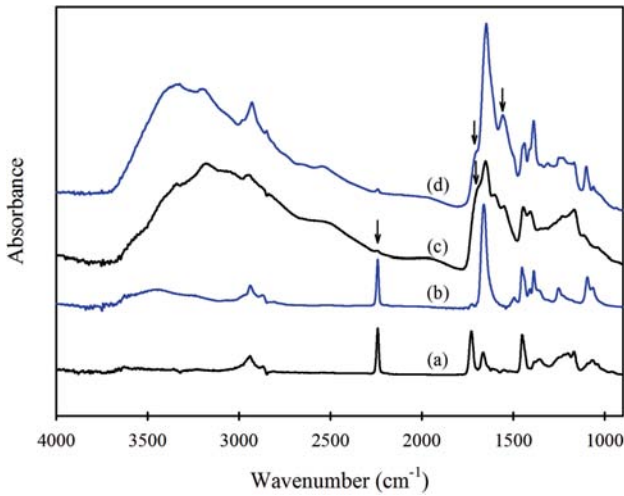


Figure 7. FTIR spectra of (a) PAN film; (b) PAN film cross-linked with hydrazine; (c) hydrolyzed PAN film; (d) amidated PAN film.

분해에 의해 PAN 필름이 물에 녹지 않게 하기 위해 먼저 PAN 필름을 실험에서 설명한 방법에 의해 히드라진으로 가교시키고, 가교된 PAN 필름을 앞에서와 같은 방법으로 가수분해하고 IPA와 아미드화하였다. Figure 7은 PAN 필름, 히드라진 가교 PAN 필름, 이를 NaOH 용액으로 가수분해시킨 시료 및 IPA와 반응시켜 아미드화시킨 PNIPAAm 공중합체 시료들의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 미처리된 PAN 필름(a)을 가수분해시킨 시료(c)에서는 2243 cm⁻¹에 있는 니트릴기의 신축진동 피크가 거의 없어지고 1710 cm⁻¹의 카복실기 카보닐 피크가 나타나는 것으로 보아 가수분해가 일어난 것을 알 수 있었다. 한편, 아미드화 시료(d)의 경우 카복실기가 아미드 결합으로 전환되면서 1560 cm⁻¹의 아미드 카보닐 피크가 증가하는 것을 볼 수 있으며 이로부터 PAN 필름에 PNIPAAm이 생성되었음을 알 수 있다.³⁰

불균일계 반응으로도 PNIPAAm으로 전환은 가능하였지만 전환율이 낮아서 열감응성을 나타내지 못하였다. 시료로 사용한 PAN의 10 mol%는 공단량체인 메틸 아크릴레이트인데 이들도 가수분해에 의해 카복실기로 전환되지만, 위에서 설명한 바와 같이 알칼리 가수분해로 생성되는 아크릴아미드가 IPA와 반응하지 못하고 생성된 카복실기도 100% IPA와 반응하지는 못하기 때문에 PNIPAAm으로의 전환율이 낮은 것으로 판단된다. 따라서 가급적 카복실기가 많이 생성되게 하여야 하는데 이를 위해서는 알칼리 가수분해에 의해 생성된 아미드기를 카복실기로 최대한 전환시켜주는 조건을 검토해 보아야 한다.

이를 위하여 hh-PAN 제조시 HCl 수용액의 농도는 0.1 N 로 고정하고 h-PAN의 두 번째 산 가수분해 시간을 1시간으로 늘려서 처리해 보았다. Figure 8(a)는 10%(w/v) NaOH 수용액으로 100 °C에서 24시간 가수분해시킨 PAN 시료의 FTIR

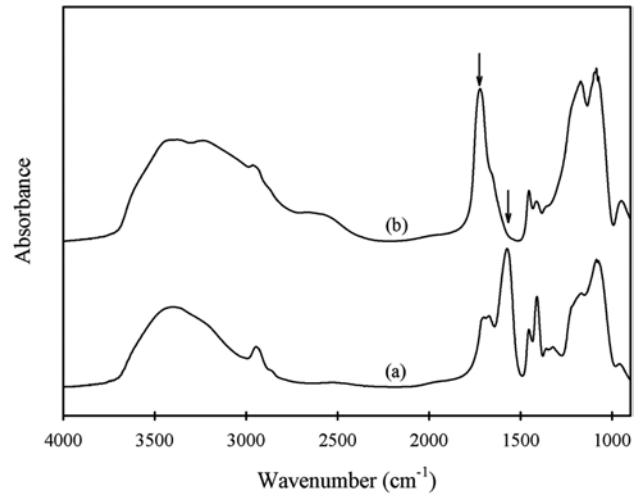


Figure 8. FTIR spectra of (a) h-PAN hydrolyzed with 10%(w/v) NaOH solution for 24 h at 100 °C; (b) hh-PAN hydrolyzed successively with 0.1 N HCl solution for 1 h at 80 °C.

스펙트럼이고, Figure 8(b)는 (a)를 0.1 N 농도의 HCl 수용액에 녹인 후 80 °C에서 1시간 동안 추가 산 가수분해시킨 PAN(hh-PAN)의 FTIR 스펙트럼이다. 1570 cm⁻¹에 있던 아미드 카보닐 피크가 산에 의한 가수분해로 완전히 사라지고, 1710 cm⁻¹의 카복실기 카보닐 피크가 크게 증가하여 대부분의 아미드기가 카복실기로 전환되었음을 알 수 있다.

HCl 수용액으로 두 번째 가수분해를 시킨 후 그 수용액을 DMF에 용해시키고, 물과 DMF가 같이 존재하는 상태에서 IPA와 반응시키는 아미드화 반응을 진행시켰다. 앞에서 진행한 PAA와 IPA의 반응 결과를 토대로, EDC와 NHS를 예상 카복실기의 5배의 몰비로 하고 3배 몰비의 IPA와 상온에서 24시간 반응시킨 후 열감응 특성을 나타내는지 알아보았다. 이를 위하여 반응계 내용물을 증류수와 혼합한 후 LCST 이상의 온도인 50 °C로 승온시켜 침전이 형성되는지 관찰하였다. 비교를 위하여 NIPAAm 단량체로부터 중합한 PNIPAAm과 PAN 섬유로부터 개질하여 합성한 PNIPAAm 수용액을 함께 사용하였다. 그 결과, 두 시료 모두 상온에서는 맑은 용액 상태를 유지하였지만 50 °C에서는 뿌옇게 침전된 상태를 나타내 LCST 거동을 함을 알 수 있었다. 즉, PAN 섬유를 가수분해시키고, 이를 IPA로 아미드화시킨 시료가 PNIPAAm으로 전환되었음을 알 수 있었다.

Figure 9는 PAN으로부터 전환시킨 PNIPAAm을 DMSO-D₆에 용해시키고 핵자기공명기를 사용하여 얻은 ¹H NMR 스펙트럼이다. 구조식에서 알 수 있듯이 합성을 통해 얻은 PNIPAAm은 공중합체 형태로 존재할 것이다. 이소프로필기(h)에 있는 수소 존재의 유무로써 합성된 정도를 알아보고자 하였다. 합성된 PNIPAAm 공중합체의 조성을 알아보기 위해 H의 적분비를 통해 무게분율을 계산하였다. 12 ppm 부근의

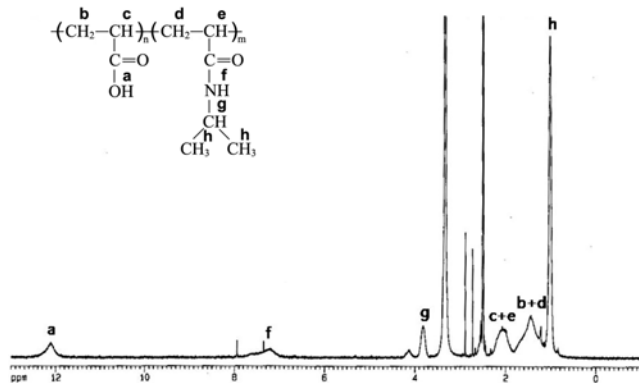


Figure 9. ^1H NMR spectrum of PNIPAAm converted from PAN.

카복실기(a)를 기준으로 모든 성분을 적분하였고, 카복실기의 OH(a)와 이소프로필기의 CH_3 (h)의 해당하는 적분값에 각각의 반복단위 분자량을 곱해주고 비교한다면 공중합체 내에서의 조성을 알 수 있다. 카복실기의 OH(a)를 1이라고 했을 때 이소프로필기의 CH_3 (h)에 해당하는 적분값은 8.557이며, 이것은 이소프로필기의 수소원자 6개에 해당하는 값이므로 카복실기의 수소원자 하나와 비교하기 위해 6으로 나누어 주었다. (a)와 (h)에 해당하는 적분값에 카복실기와 PNIPAAm의 분자량을 각각 곱하고 비교하면 (a):(h)는 1:2.23이고, 이로부터 약 69%의 PNIPAAm이 합성된 것을 알 수 있었다.

이상의 결과들로부터 PAN을 출발물질로 하여 열감응성을 나타내는 PNIPAAm으로의 합성이 가능하다는 것을 알 수 있다. 섬유 상태의 PAN을 시료로 하여 히드라진 등으로 가교시킨 후 알칼리 및 산 용액으로 순차적으로 가수분해하여 카복실기를 생성시키고 이를 IPA와 반응시킨다면 열감응성을 갖는 PNIPAAm 섬유를 제조할 수 있을 것으로 기대한다. 이 PNIPAAm 섬유는 분자 사슬이 가교되어 있기 때문에 특정 온도에서 가역적으로 수축과 팽창을 할 것이다. 이 같은 방법에 의해 열감응성을 나타내는 섬유가 제조된다면 섬유산업 발전에 이바지할 것이며 다양한 분야로 응용될 수 있을 것으로 생각된다.

결 론

PAN과 PAA로부터 열감응성 고분자인 PNIPAAm을 얻기 위한 방법을 검토하였다. 우선 PAA와 IPA의 아미드화 반응을 통해 카복실기가 PNIPAAm으로 전환되어 열감응성을 나타내게 하는 방법을 제시하였다.

PAA 고분자의 PNIPAAm으로의 전환율은 촉매인 EDC와 NHS의 양이 증가할수록, 반응시간이 증가할수록 크게 나타난다. 또한 이 생성물이 LCST 거동을 보이기 위해서는 카복실기가 최소 53% 이상 PNIPAAm으로 전환되어야 한다.

PAN의 니트릴기를 알칼리 수용액으로 가수분해시킬 때

NaOH 용액의 농도 및 반응시간이 증가할수록 카복실기가 많이 생성된다. 이들 PAN을 알칼리 수용액으로 가수분해시켜 얻은 h-PAN을 약산 조건에서 다시 가수분해시키면 알칼리 가수분해에 의해 일부 생성된 아크릴 아미드를 카복실기로 거의 모두 전환시킬 수 있다. 이렇게 PAN을 알칼리 가수분해 및 산 가수분해시켜 얻은 hh-PAN을 시료로 하고 EDC/NHS를 촉매로 하면서 IPA와 반응시켜 최종적으로 열감응성을 나타내는 PNIPAAm 공중합체를 합성할 수 있다.

감사의 글: 이 논문은 2011년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2005-0049405).

참 고 문 헌

1. F. Liu and M. W. Urban, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 33 (2010).
2. J. H. Ann, Y. S. Jeon, D. J. Chung, and J. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **35**, 94 (2011).
3. Y. H. Lim, D. Kim, and D. S. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2647 (1990).
4. A. K. Bajpai, S. K. Shukla, S. Bhanu, and S. Kankane, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1088 (2009).
5. J. Hu and S. Liu, *Macromolecules*, **43**, 8315 (2010).
6. L. Liang, X. D. Feng, P. F. C. Martin, and L. M. Peurrung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1735 (2000).
7. D. Kucking, A. Richter, and K. F. Arndt, *Macromol. Mat. Eng.*, **144**, 288 (2003).
8. M. Weinhart, T. Becherer, and R. Haag, *Chem. Commun.*, **47**, 1553 (2011).
9. J. R. Moon and J. H. Kim, *Macromol. Res.*, **16**, 489 (2008).
10. Y. J. Oh, G. B. Lee, and S. Y. Park, *Polymer(Korea)*, **36**, 223 (2012).
11. Y. Liu, X. Y. Liu, H. J. Liu, F. Cheng, and Y. Chen, *Macromol. Res.*, **20**, 578 (2012).
12. M. K. Kokufuta, S. Sato, and E. Kokufuta, *Colloid Polym. Sci.*, **16**, 290 (2012).
13. I. Nam, J. W. Bea, K. S. Jee, J. W. Lee, K. D. Park, and S. H. Yuk, *Macromol. Res.*, **2**, 10 (2002).
14. M. V. Deshmukha, A. A. Vaidyab, M. G. Kulkarnib, P. R. Rajamohanana, and S. Ganapathy, *Polymer*, **41**, 7951 (2000).
15. E. M. Lee, S. Y. Gwon, B. C. Ji, and S. H. Kim, *Fiber Polym.*, **1**, 12 (2011).
16. M. Fathi, A. A. Entezami, A. Ebrahimi, and K. D. Safa, *Macromol. Res.*, **1**, 21 (2013).
17. K. Hashimoto, J. Sakamoto, and H. Tanii, *Archives of Toxicology*, **47**, 179 (1981).
18. Z. Zhang, R. Sun, and H. Ma, *Fiber Polym.*, **9**, 551 (2008).
19. J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, A. Andersen, and M. R. Buchmeiser, *Chem. Mater.*, **23**, 5024 (2011).
20. H. T. Chiu, J. M. Lin, T. H. Cheng, S. Y. Chou, and C. C. Huang,

- J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 616 (2012).
21. R. Liu, Y. Li, and H. Tang, *J. Appl. Polymer Sci.*, **83**, 1608 (2002).
 22. C. Zhang, N. Luo, and D. E. Hirt, *Langmuir*, **22**, 6851 (2006).
 23. J. Dai, G. L. Baker, and M. L. Bruening, *Anal. Chem.*, **78**, 135 (2006).
 24. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, "A to Amorphous Polymers", in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, J. I. Kroschwitz, Editor, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Vol. **1**, p 211 (1985).
 25. V. Tropini, J. P. Lens, W. J. Mulder, and F. Silvestre, *Industrial Crops and Products*, **20**, 281 (2004).
 26. Y. G. Ko and P. X. Maa, *J. Colloid Interface Sci.*, **330**, 77 (2008).
 27. S. J. Lue, C. H. Chen, and C. M. Shih, *J. Macromol. Sci. B*, **50**, 563 (2011).
 28. G. Zhang, H. Meng, and S. Ji, *Desalination*, **242**, 313 (2009).
 29. I. V. Ermakov, A. I. Rebrov, A. D. Litmanovich, and N. A. Plate, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1415 (2000).
 30. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
 31. H. H. G. Jellinek and A. Gordon, *J. Phys. Chem.*, **53**, 996 (1948).