

# 수화겔의 상전이에 관한 연구: (I)폴리(N-이소프로필아크릴아미드)겔의 부피상전이

박상보, 민성기

부경대학교 공과대학 응용화학공학부

(2003년 1월 10일 접수, 2003년 2월 3일 최종본 접수)

## A study on phase transition of Hydrogel: (I)Volume Phase Transition of N-Isopropylacrylamide gel

*Sang-bo Park, Seong-kee Min*

Dept. of applied chemical engineering, Pukyong National University

(Received 10 January 2003, in final form 3 February 2003)

### Abstract

Equilibrium swelling curves of N-isopropyl acrylamide(NIPA) gel and its ionized copolymer gels were obtained as a function of temperature. Discontinuous volume changes of the gels were observed. Phase transition temperature was increased with the ionized counter parts of the gels. Equilibrium swelling of ionized copolymer gel cylinder was found to depend strongly on their diameters. Crosslinking density of NIPA gel was adjusted by increasing N,N'-methylenebisacrylamide(BIS). Phase transition temperature was increased with the crosslinking density.

### 1. 서 론

고분자 겔의 부피는 겔의 망상구조를 구성하는 가교된 고분자 사슬의 인력과 척력사이의 균형의 결과로 알려져 있다.<sup>1), 2)</sup> 즉, 반데르발스 힘, 소수성의 상호작용, 수소결합 및 정전기적 상호작용 등이 그것이다. 이 모두가 고분자 겔의 부피 상전이에 기여한다고

알려져있다.<sup>1)~5)</sup> 이들 고분자간 상호 작용들을 조절하면 대단히 작고 특별한 차이의 외부인자에 감응하는 고분자 사슬 망상체를 설계할 수 있다.<sup>6)</sup>

외부 환경의 변화를 줄 수 있는 고분자 겔의 감응인자로서는 pH, 용매 조성, 온도, 전기장 색을 달리하는 광 및 냄새를 달리하는 특수화학 물질, 계면활성제와 여러 염 등이 있다. 이러한 고분자 겔은 화학 기계적 작동 장치, 센서, 스위치, 약물 전달계, 흡착제, 특수 온도에서의 분리 막, 온도에 따라 물의 방출을 조절하는 식물의 배양체, 인공 근육 등에 이용되고 있다.<sup>6)~8)</sup> 최근에는 이들 분자간 상호작용들을 잘 결합시키고, 적절히 조절함으로써<sup>9)~11)</sup> 단 한번의 부피 상전이 뿐만 아니라, 팽윤 정도가 다른 여러 안정한 상들간의 다단계 부피 상전이를 일으키고 있다.<sup>12)</sup> 이는 적어도 두개 이상의 서로 경쟁하는 분자간 상호작용이 존재하기 위해 공중합체에 대한 접근이 고려된 것이다. 폴리(N-이소프로필아크릴아마이드) (NIPA) 겔은 수화겔로서 온도 변화에 감응하여 부피 상전이를 일으키는 수화겔이다.<sup>8), 9)</sup> NIPA 겔은 상전이온도 32~34°C 범위 이상의 온도에서는 수축하고, 그 이하의 온도에서는 팽윤한다. 겔은 전이온도 이하에서는 매우 투명하고, 전이온도 이상에서는 흰색을 띄며 불투명하다. NIPA 겔은 대단히 좋은 온도 감응성을 가지고 있다. 즉, 수축, 팽창이 비교적 좁은 온도 범위에서 일어난다. 그래서 이 겔의 기술적 및 과학적인 관심이 크다.<sup>12)</sup>

본 연구에서는 NIPA 겔의 부피 상전이에 영향을 주는 화학적 및 물리적 정보를 얻기 위하여, NIPA 겔과 이온을 포함하는 sodium acrylate (SAC) 모노머와 공중합시켜 이온화된 NIPA 겔을 합성하였고, 이의 상전이 온도를 팽윤비로 측정하고자 하였다. 가교도 이온성 모노머량 조절, NIPA 겔과 이온화 NIPA 겔의 크기조절 등을 통해 고분자 망상체를 구성하는 고분자 사슬의 상호작용과 용매분자와 고분자 사슬간의 상호작용 등을 조절하고, 이에 따른 상전이 온도 변화를 고찰하였다.

## 2. 실 험

### 2-1. 시 약

N-isopropylacrylamide (NIPA)는 Aldrich사 제품으로서 N-노르말렉산 혼합용액을 사용하여 침전법으로 정제하여 사용하였으며, N, N'-methylenebisacrylamide (BIS), N,N,N',N'-tetramethylenediamine (TEMED), ammonium persulfate (APS)는 모두 Aldrich사 제품을 그대로 사용하였다. 물은 탈 이온화하여 사용하였으며, 그 외의 용제들은 특급시약을 그대로 사용하였다. 각 시료의 화학 구조와 분자량은 요약 1에 나타내었다.

## 2-2. 겔 제조

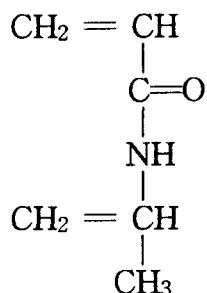
본 실험에서 사용한 고분자 겔은 비 이온성인 NIPA 겔과 이온성인 NIPA-co-SAC 공중합 겔이다. NIPA 겔은 다음과 같은 방법으로 제조 하였다. 700mM (7.920g)의 NIPA와 가교제인 BIS 8.62mM (0.133g)을 탈 이온화된 물에 녹여 100mL가 되게 하고, 용존 산소를 제거하기 위하여 거품이 발생하는 속도로 질소를 투입하고 온도는 4℃로 유지하였다. Redox 개시제인 APS 40mg과 중합 촉진제인 TEMED 0.24mL를 100mL 용액에 섞은 후, 이 혼합물을 즉시 유리관에 넣고 25℃에서 24시간 동안 중합시켰다. 유리관에서 주사기를 사용하여 물로 뽑아낸 겔의 미 반응 물질을 제거하기 위하여 탈 이온화된 과량의 물 속에서 3일 동안 담구어 두었다. 이온성 공중합 겔의 제조는 다음과 같은 방법을 사용하였다. NIPA와 SAC 모노머 총량을 700mM로 하고, 여기에 가교제인 BIS를 8.62mM, 중합 촉진제인 TEMED 0.24mL와 개시제인 APS 40mL를 넣고 비이온성 NIPA 겔의 제조방법과 동일한 방법으로 고분자 겔을 제조하였다.

## 2-3. 겔 부피 측정

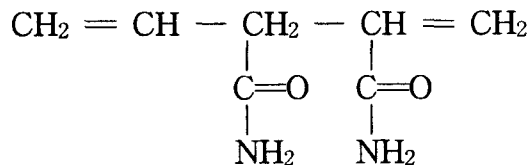
유리관에서 빼낸 원통형의 겔을 길이가 12mm가 되게 잘랐다. 잘린 겔 조각을 직경 100mm인 원통형의 유리 셀에 넣고, 움직이지 않게 겔 끝을 핀으로 고정시켰다. 겔의 온도를 일정하게 유지하기 위해 항온조로 부터 공급되는 물이 순환되도록 유리 셀 부분은 평평한 창유리로 덮고 물이 새지 않도록 고정하였다. 유리 셀에 연결된 정밀 항온조는 온도를  $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$  범위 내에서 조절하였다. 유리 셀에 표준 온도계를 부착하여 겔의 온도를 측정하였고, 셀의 창유리 부분을 통하여 현미경을 부착하여 겔의 직경을 측정할 수 있도록 제작하였다. 또한 현미경에는 마이크로메타를 부착하였고, 셀 자체를 미세하게 움직일 수 있도록 하여 겔의 직경을 측정하였다. 원통형 겔 직경의 온도 의존성은 정밀 항온조의 온도를 조절함으로써 측정하였다. 겔이 평형에 도달하는 온도는 몇 시간이 요구되므로, 겔의 온도 측정은 온도를 맞춘 후 적어도 10시간 지난 후에 측정하였다. 겔의 팽윤비 (Q)는 평형상태의 겔직경(d) 과 기준직경( $d_0$ ) 으로 부터 아래에 주어진 식에 의해 계산하였다.<sup>1), 2)</sup>

$$Q = V/V_0 = (d/d_0)^3 \quad (1)$$

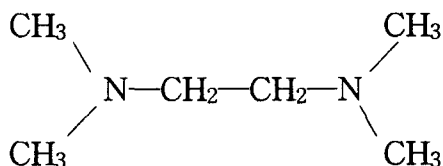
여기서,  $V_0$  는 기준 시료겔의 부피이며, 25℃에서 겔이 합성될 때의 유리 관의 내부 직경을  $d_0$ 로 사용하였다.



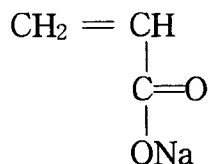
NIPA(N-isopropylacrylamide)  
( M.W:113.16 )



BIS(N,N'-methylenebisacrylamide)  
( M.W:154.17 )



TEMED  
(N,N,N',N'-tetraethylmethylene-  
diamine)  
( M.W:158.29 )



SAC(sodium acrylate)  
( MW:94.05 )

Scheme 1. Chemical structure and molecular weight of reagents used.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. NIPA 겔의 팽윤비에 미치는 음 이온성 모노머인 SAC의 영향

NIPA 겔을 구성하는 고분자 사슬의 친수기/소수기의 비가 부피 상전이에 미치는 효

과를 보기 위해 NIPA에 SAC를 다음과 같은 양으로 공중합하여 NIPA 겔에 이온을 도입하였다. SAC양을 700.0mM, 680.20mM, 그리고 660.40mM로 하여 겔을 다음과 같이 제조하였다. PINA와 SAC를 물에 넣고 100mL로 한 다음 가교제인 BIS를 8.62mM, 개시제인 APS를 40mg, 그리고 중합 촉진제인 TEMED 0.24mL를 100mL용액에 섞은 후, 이 혼합물을 직경이 1.54mm인 유리관에 넣고, 50°C의 항온조에서 2시간동안 중합시켰다. 온도에 따른 이온 겔들의 팽윤비를 Fig.1에 나타내었다. 이 그림에서 이온 모노머인 SAC양이 증가할수록 상전이온도가 증가함을 보여준다. 이것은 SAC에 존재하는 친수성으로 인해 겔 내의 친수성/소수성비가 증가한 영향으로 생각된다.

또, 상전이 온도에서 겔의 부피 불연속 정도가 이온 모노머의 양이 증가할수록 증가함을 알 수 있었다. 이것은 이온성 모노머의 나트륨염이 물 속에서 해리하여 생긴 이온들의 척력으로 인해 겔 내의 고분자사슬들이 펼쳐지고, 그 공간 속으로 물이 들어간 것으로 생각된다. 3-2. NIPA 겔의 팽윤비에 미치는 가교제 효과

가교제인 APS는 친수성/소수성비가 크므로 NIPA 겔의 친수성/소수성비를 Fig.2에서 보는바와 같이 가교제 로서도 조절 가능함을 알 수 있다. 그래서, NIPA를 700mM로 고정시키고, 가교제인 BIS를 8.62, 17.24 그리고 34.48mM로 조절하고, 각각에 개시제인 APS 40mg, 중합 촉진제인 TEMED 0.24mL를 넣은 용액을 직경이 1.45mm인 유리관에 넣고 25°C에서 하루동안 중합시켜 겔을 만들었다. 유리관에서 빼낸 겔의 크기를 12mm로 잘라서 팽윤 실험에 사용하였다. 온도 변화에 대한 NIPA 겔의 팽윤비를 가교도를 달리하여 Fig.2에 나타내었다. 이 그림에서 가교제 함량이 증가함에 따라 부피 상전이 온도가 승함을 알 수 있다. 이것은 가교제인 BIS에 친수성기가 존재하여 가교제의 양이 증가할수록 NIPA 겔의 친수성/소수성비가 높아진 영향으로 생각된다. 또, 이 그림에서 상전이 온도에서 겔의 부피 불연속 정도가 가교제 양이 증가할수록 감소함을 알 수 있다. 이것은 가교제 양이 증가함에 따라 친수성/소수성의 비가 증가하여 상전이 온도에서 부피 불연속 정도가 커져야 하지만 가교 구조가 더욱 치밀하게 되어 겔 내부의 물의 양이 적어진 것으로 사료된다.

### 3-3. NIPA 겔의 팽윤비에 미치는 겔 크기 효과

이온화된 NIPA 겔의 표면에 있는 이온들이 부피 상전이에 주는 영향을 알아보기 위해 직경이 다른 원통형의 NIPA 겔을 다음과 같이 제조하였다.

NIPA 700mM (7.79g/100mL) 와 가교제인 BIS를 8.62mM (0.133g/100mL)를 물에 녹여 100mL로된 용액에 개시제인 APS 40mg과 중합 촉진제인 TEMED 0.24mL을 넣은 용액을 직경이 1.45, 3.0 및 4.5mm인 유리관에 넣고 25°C에서 하루동안 중합시켜 겔을 만들었다. 유리관에 있는 겔을 주사위를 사용하여 탈 이온화한 물을 밀어 넣어 빼내었다. 유리관에서 빼낸 겔들의 크기를 12mm로 자른 후, 3일 동안 과량의 물 속에 담구어

두었다. 온도에 따른 중성 NIPA 겔의 팽윤비를 NIPA 겔의 원통형 시료 직경 크기를 달리하여 Fig.3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 중성인 NIPA 겔에 있어서는 팽윤비가 겔의 직경에 무관함을 알 수 있다. NIPA에 이온을 도입하여 겔 직경에 미치는 영향을 알아보기 위하여 다음과 같이 겔을 제조하였다. NIPA 580mM에 초산기를 가진 SAC를 20mM 넣어 전체 모노머양을 700mM로 하고 나머지는 중성인 NIPA 겔과 똑같은 방법으로 제조하였다. 즉, 가교제인 BIS를 0.86mM, 개시제인 APS를 40mg 그리고 중합 촉진제인 TEMED를 0.24mL 첨가한 용액을 내부직경이 1.54, 3. 및 4.5mm인 유리관에 넣고 50℃의 항온조에서 2시간동안 중합 시켰다. 겔들을 12mm의 크기로 자른후 3일 동안 과량의 물 속에 담구어 두었다.

온도에 따른 이온 NIPA 겔들의 팽윤비를 원통형 시료의 직경을 달리했을 때의 거동을 Fig.4에 나타내었다. 주어진 이 그림에서, 상전이 온도가 원통형 겔 시료의 직경과 더불어 증가함을 알 수 있다. 3가지 종류 시편 모두 동일한 구조와 조성을 가졌음에도 불구하고, 이렇게 차이가 나는 것은 표면 영역에 있는 이온들의 영향으로 사료된다. 즉, 표면에 있는 초산 이온의 친수성/소수성비는 겔 직경이 증가할수록 증가한다고 사료된다. 또한, Fig.4에서 상전이 온도에서 부피 불연속 정도는 겔 직경이 크게됨에 따라 증가하다가 다시 감소함을 알 수 있었다.

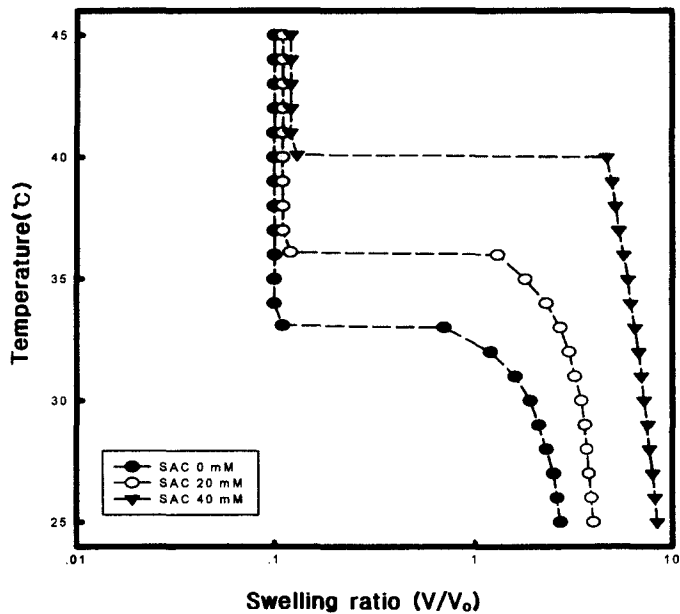


Fig. 1. Effect of ionic monomer(SAC) on swelling ratio of NIPA gel as a function of temperature.

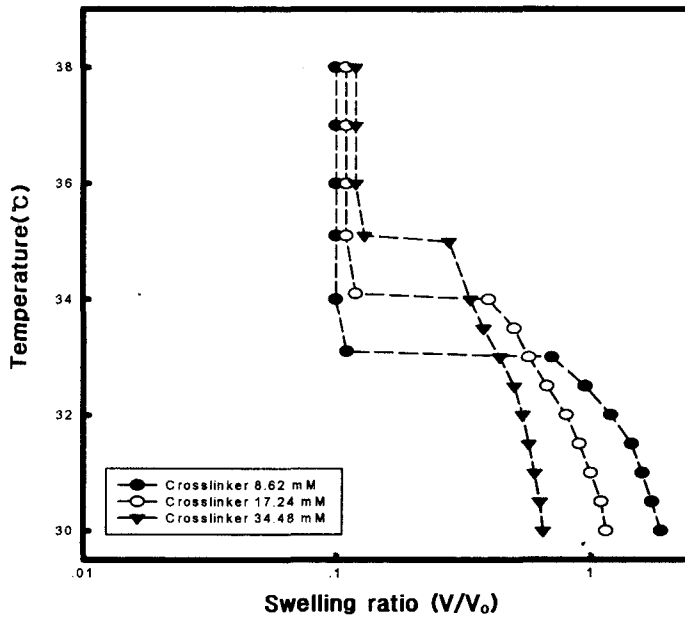


Fig. 2. Effect of crosslinker(BIS) on swelling ratio as a function of temperature.

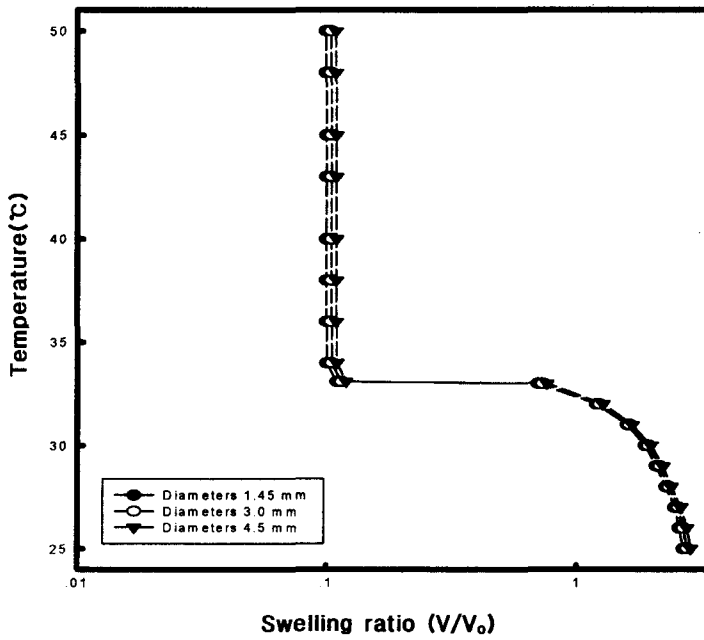


Fig. 3. Swelling ratio of neutral NIPA gels as a function of temperature.

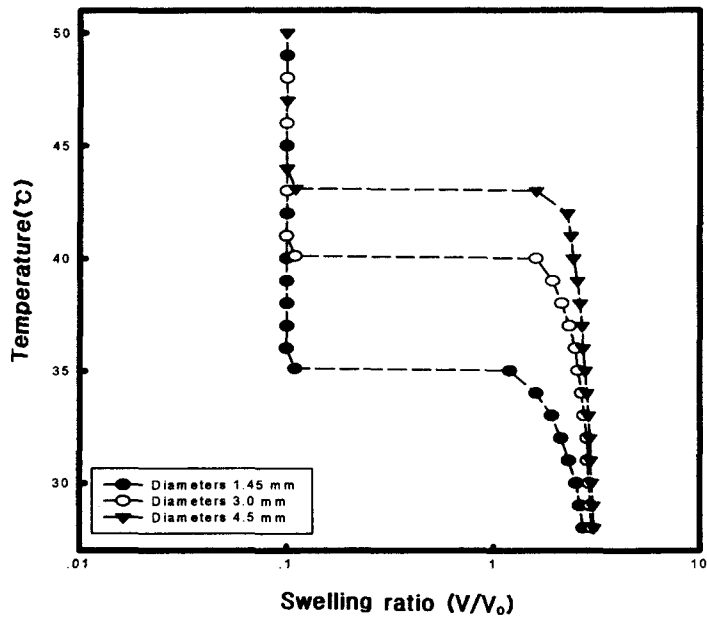


Fig. 4. Effect of NIPS-co-SAC ionic gels on swelling ratio.

## 5. 결 론

NIPA 겔과 부피 상전이 온도와의 관계를 조사하기 위하여 NIPA 겔 및 이온성 NIPA 겔을 합성하였고, 가교제의 양을 조절하여 팽윤비를 측정 하여 상전이 온도를 조사하여, 다음과 같은 결과들을 얻었다.

1. NIPA와 이온성 모노머인 SAC와의 공중합 겔에서 이온성 모노머의 친수성/소수성 비가 크면, 이온성 모노머의 양이 증가할수록 겔의 부피 상전이 온도가 증가하였다.
2. NIPA 겔에서 친수성/소수성 비가 큰 가교제인 BIS의 양이 증가할수록 겔의 부피 상전이 온도가 증가하였다.
3. 비 이온성인 NIPA 겔의 부피 상전이 온도는 원통형 겔의 직경에 무관하나, 이온성 모노머 SAC와 공중합한 NIPA 겔은 겔 직경이 증가할수록 부피 상전이 온도가 증가하였다. 이 결과는 겔 표면의 이온의 영향이라고 생각된다.



## 참 고 문 헌

- 1) T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, 40, 820 (1978).
- 2) T. Tanaka, D. J. Fillmore, S. T. Sun, I. Nishio, G. Swislow and A. Shah, *Phys. Rev. Lett.*, 45, 1636 (1980).
- 3) Y. Hirokawa and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 81, 6379 (1984).
- 4) H. Tanaka, H. Touhara, K. Nakanishi and N. Watanabe, *J. Chem. Phys.*, 80, 5170 (1984).
- 5) H. Nakanishi, K. Iraki, S. Okazaki and H. Tuhara, *J. Chem. Phys.*, 80, 1656 (1984).
- 6) R. Kishi, M. Haseba, M. Hara and Y. Osada, *Polym. Adv. Tech.*, 1, 19 (1990).
- 7) P. H. Flory, "Principle of Polymer Chemistry", Cornell University, Ithaca (1963).
- 8) T. Tanaka, S. Ishiwata and C. Ishimoto, *Phys. Rev. Lett.*, 38, 771 (1977).
- 9) A. Hochberg and T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, 43, 217 (1979).
- 10) M. Ilavsky, J. Hrouz, J. Stejskal and K. Boukchal, *Macromolecules*, 17, 2868 (1984).
- 11) M. Ilavsky and Hrouz, *Polym. Bull. Berlin*, 9, 159 (1983).
- 12) Y. Li and T. Tanaka, *Chem. Phys.*, 90, 5161 (1990).