

## Poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-acrylonitrile) 수화젤의 합성과 팽윤거동

Zhe Fan Piao · 함명조 · 김영호<sup>†</sup>

승실대학교 유기신소재·파이버공학과  
(2007년 5월 7일 접수, 2007년 6월 12일 채택)

### Syntheses and Swelling Behaviors of Poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-acrylonitrile) Hydrogels

Zhe Fan Piao, Myong Jo Ham, and Young Ho Kim<sup>†</sup>

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University,  
511 Sangdo-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-743, Korea  
(Received May 7, 2007; Accepted June 12, 2007)

**초록 :** 열 응답성을 갖는 poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) 수화젤의 팽윤 및 수축 특성을 변화시키기 위하여, 물을 용매로 하여 AN 함량이 10 mol% 이내인 P(NIPAAm-*co*-AN) 공중합체 및 이들의 수화젤을 합성하였고, AN 함량이 공중합체 수화젤의 임계젤전이온도(CGTT) 및 팽윤 거동에 미치는 영향을 분석하였다. 공중합체 수화젤들은 30~32 °C에서 CGTT를 나타내었으며, AN 함량이 증가함에 따라 CGTT는 저온 쪽으로 이동하였다. 이들 공중합체 수화젤을 CGTT 이하 온도의 물에서 팽윤시키면 AN 함량이 많아짐에 따라 팽윤속도가 느려지고 평형 팽윤비 값이 작아지지만, CGTT 이상에서 수축시키면 AN 함량이 많은 수화젤이 더 빠르고 더 많이 수축하였다.

**Abstract :** Poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-acrylonitrile) [P(NIPAAm-*co*-AN)] copolymers with AN content of up to 10 mol% and their hydrogels were synthesized using water as a reaction medium, and the effects of AN unit incorporation on the critical gel transition temperature(CGTT) and swelling behaviors of the hydrogels were investigated. The CGTT of the copolymer hydrogel was 30~32 °C, decreasing with increasing AN content. Below CGTT, swelling rate and equilibrium swelling ratio of the copolymer hydrogel decreased with increasing AN content. On the other hand, it exhibited faster deswelling and lower equilibrium deswelling ratio with increasing AN content above CGTT.

**Keywords :** poly(*N*-isopropylacrylamide), acrylonitrile, hydrogel, critical gel transition temperature (CGTT), swelling behavior.

## 서 론

온도, pH, 압력 및 빛과 같은 외부 자극의 변화에 따라 고분자의 특성이 변하는 자극 응답성 고분자가 있는데, 그 중에서 외부의 온도 변화에 의해 특성이 변하는 열 응답성 고분자에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.<sup>1</sup> 대표적인 열 응답성 고분자인 poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm)는 32~34 °C 이하에서는 물에 용해되고, 그 이상의 온도에서는 침전되는 하한임계용액온도(lower critical solution temperature, LCST)를 갖는다.<sup>2,3</sup> 이는 PNIPAAm의 아미드 그룹과 물 사이의 수소결합 변화에 의해 나타난다. 즉, LCST 이하에서는 아미드 그룹과 물 분자 사이의 수소결합이 아미드 그룹 간의 수소결합보다 강하게 형성되어 물에 용해되지만, LCST 이상에서는 반대로 아미드 그룹 사이의 수소결합들이 더 강하게 작용

하여 물에 용해되지 않게 된다.

한편, 수용성 고분자를 가교시켜 제조하는 수화젤은 적절한 방법에 의하여 3차원적 망상구조와 화학구조를 조절할 수 있는데, 열 응답성 고분자로부터 제조한 수화젤은 약물전달 시스템, 작동기 및 센서 등의 분야에 이용될 수 있다.<sup>4,5</sup> PNIPAAm을 가교시켜 얻어지는 PNIPAAm 수화젤은 PNIPAAm 고분자와 비슷하게 임계젤전이온도(critical gel transition temperature, CGTT) 이하에서는 팽윤되고, 그 이상의 온도에서는 물을 방출하며 수축한다.<sup>6</sup>

PNIPAAm 수화젤을 약물전달 시스템 등에 응용하기 위한 주요 특성은 팽윤비, CGTT, 응답속도 등이 있는데, 용도나 목적에 따라 이들 특성들을 약간씩 변화시킬 필요가 있다. PNIPAAm 수화젤의 특성을 변화시키는 방법은 여러 가지가 있다. 예를 들어, NIPAAm을 다양한 소수성 또는 친수성 그룹을 갖는 공단량체와 함께 가교시키거나, 공용매, 염 또는 계면활성제를 첨가하여 용매의 성질을 변화시키면 팽윤비와 CGTT를 조절할 수 있다.<sup>7-9</sup> 또한 NIPAAm 중합

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ssyhkim@ssu.ac.kr

시 온도와 같은 중합조건을 바꾸거나,<sup>10,11</sup> 적당한 단량체와 공중합시켜 다공성 구조를 가진 수화젤을 제조함으로써 응답속도를 증가시킬 수 있다.<sup>12,13</sup> 지금까지 많은 연구자들이 아크릴아미드, 메타크릴산 등 여러 가지 비닐계 공단량체를 뿐만 아니라,<sup>14-16</sup> 폴리락트산이나 폴리(에틸렌 글리콜) 등의 고분자를 사용하여 PNIPAAm 공중합체 수화젤을 제조하여 CGTT와 팽윤비 변화 및 이들의 응용 분야에 대해 연구하여 왔다.<sup>17,18</sup> 최근에는 두 가지 이상의 자극에 동시에 반응하는 수화젤에 대한 연구도 많이 진행되고 있다. 예를 들어, PNIPAAm 공중합체에 -OH, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -CONH-, 및 SO<sub>3</sub>H 등의 친수성 그룹을 가진 산성 공단량체를 도입하면 온도 뿐만 아니라 pH, 염 등 여러 자극에 동시에 반응하는 PNIPAAm 공중합체를 만들 수 있다.<sup>19-22</sup>

이같이 여러 가지 PNIPAAm 공중합체 수화젤에 대해서는 연구 결과가 많이 발표되어 있지만, 아크릴로니트릴(AN)을 공단량체로 사용한 P(NIPAAm-co-AN) 공중합체나 이들의 수화젤에 대한 연구 결과는 거의 없다. 다만, 최근 들어 Sahiner 등이<sup>23,24</sup> poly(acrylonitrile-co-N-isopropylacrylamide)의 core-shell 수화젤 나노입자를 합성하고 약물 운반체로서의 가능성을 조사하여 발표한 논문이 있는 정도이다.

AN은 결사슬에 강한 극성기를 갖는 니트릴기가 있기 때문에 이로부터 중합된 PAN은 분자간 인력이 크다. 그러나 같은 분자사슬의 인접 거리에 있는 니트릴기가 서로 반발하기 때문에 각 분자사슬은 불규칙한 나선형의 다소 경직된 구조를 나타낸다. 따라서 PAN은 다소 불규칙적인 결정을 형성하지만 용점이 높아 용융되기 전에 분해된다. 이같이 독특한 특성을 갖는 PAN을 PNIPAAm과 공중합시켜 수화젤을 제조하면, PNIPAAm의 특성을 변화시킬 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 이러한 점들을 고려하여 NIPAAm 중합시 소량의 AN을 첨가하여 P(NIPAAm-co-AN) 공중합체 수화젤을 합성하였고, AN 함량이 공중합체 수화젤의 팽윤 또는 수축 거동이나 CGTT 및 그 밖의 다른 특성에 어떤 영향을 미치는지 알아보았다. 이때 수화젤이 기본적으로 열에 응답할 수 있도록 하기 위해, AN의 함량은 전체 고분자의 10 mol% 이내로 조절하였다.

## 실 험

**시약.** 트리에틸아민(TEA)(TCI사), *N,N'*-메틸렌비스아크릴아미드(MBA)(Aldrich사) 및 암모늄 퍼설페이트(APS)(Aldrich사)는 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. AN(Junsei Chemicals사)은 진공 증류법으로 정제하여 사용하였고, NIPAAm(TCI사)은 40 °C의 *n*-hexane에 녹인 다음 0 °C에서 재결정한 후 여과하고, 상온에서 24시간 이상 진공 건조하여 사용하였다. 그 밖의 시약들은 1급 이상의 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

**P(NIPAAm-co-AN) 공중합체 수화젤의 합성.** NIPAAm 또는 AN과의 혼합 단량체가 전체 용액의 10 wt%가 되게 하면서 AN의 양을 전체 단량체의 0~10 mol%가 되게 하고, 가교제로 MBA를 전체 단량체의 1 mol%가 되게 하여 함께 반응용 튜브에 넣고 증류수에 녹였다. 질소 기류 하에서 TEA(1 mol%)와 APS(1 mol%)

수용액을 넣고 18 °C에서 24시간 반응시켰다. 생성물을 증류수에서 4일 이상 수세하고, 무게 변화가 없을 때까지 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 들어있는 데시케이터 안에서 일주일 이상 건조시켰다.

**P(NIPAAm-co-AN) 공중합체의 합성.** 비교를 위하여 *N,N'*-디메틸포름아미드(DMF)를 용매로 하고 NIPAAm과 AN(전체 단량체의 0~10 mol%)을 전체 용액의 10 wt%로 고정하여 가교되지 않은 P(NIPAAm-co-AN) 공중합체를 다음과 같이 합성하였다. 혼합 단량체를 DMF에 녹여 반응용 튜브에 넣고, 질소 기류 하에서 TEA(1 mol%)와 APS(1 mol%) 수용액을 넣은 후 18 °C에서 24시간 동안 반응시켰다. 생성물을 에탄올에 녹이고 diethyl ether에 침전시키는 과정을 3회 반복하여 미반응 단량체 및 불순물을 제거한 다음, 상온에서 48시간 이상 진공 건조시켜 공중합체를 얻었다.

**팽윤비 측정.** 일정한 온도로 유지되는 증류수에 수화젤을 넣고 48시간 동안 침지시켜 팽윤 평형에 도달시켰다. 이를 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 들어있는 밀폐 용기에서 진공 건조시키고, 건조 전후의 무게로부터 팽윤비를 구하였다.

**FT-IR 분석.** Biored사의 FT-IR(FTS-3000 Spectrometer)을 사용하여 ATR 법으로 측정하였다. 이때 스캔 수는 1000, 해상도는 4 cm<sup>-1</sup>로 하였다.

**DSC 분석.** 충분히 건조시킨 단일중합체 PNIPAAm 및 공중합체 분말을 Perkin Elmer DSC 7을 사용하여 질소 기류 하에서 10 °C/min의 승온 및 강온 속도로 측정하였다. 한편, 수화젤의 경우 10 °C에서 48시간 동안 증류수에 침지시켜 팽윤 평형에 도달시킨 후, 팽윤된 상태의 시료를 10~50 °C 범위에서 승온 및 냉각시키면서 열량 변화를 측정하였다.

**SEM 측정.** 시료를 25 °C와 40 °C의 증류수 속에서 각각 48시간 이상 처리한 후 액체 질소에 담그고, 동결건조기(FDU-830, Eyela사)를 이용하여 -80 °C, 0.03 Torr에서 24시간 이상 동결 건조하였다. 건조된 시료는 백금 코팅한 다음 SEM(JSM-6360A, Jeol사)으로 관찰하였다.

## 결과 및 토론

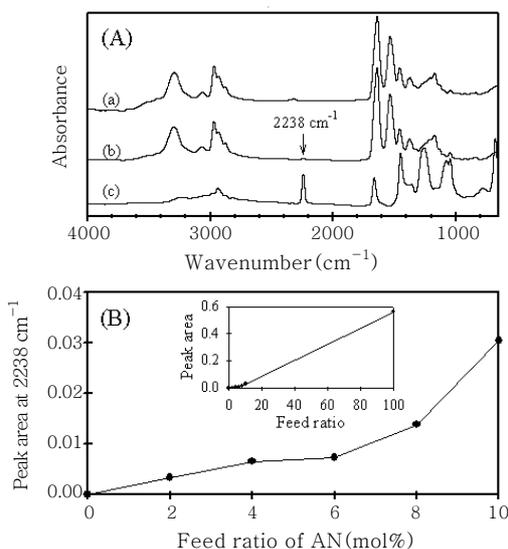
**P(NIPAAm-co-AN) 공중합체의 합성 및 LCST 변화.** 가교된 공중합 PNIPAAm을 제조하는 경우 동일한 가교제와 단량체 농도를 사용하더라도 사용하는 용매에 따라 얻어지는 수화젤의 3차원적 형태 등이 달라진다.<sup>7,8,25</sup> 단일중합체 PNIPAAm을 합성할 때는 물을 많이 사용하지만, 수화젤을 제조하는 경우에는 벤젠이나 DMF와 같은 유기용매가 더 많이 사용되는데 이는 공중합시 사용하는 공단량체가 물에 잘 용해되지 않기 때문이다.

본 연구에서 공단량체로 사용한 AN도 대부분의 유기용매에는 잘 용해되지만, 물에는 잘 용해되지 않는다. 그러나 AN은 물에 전혀 용해되지 않는 것이 아니라, 20 °C에서 약 7.35% 정도의 용해도를 나타낸다.<sup>26</sup> 이런 사실을 이용하여 본 연구에서는 MBA를 가교제로 하면서 증류수를 용매로 하여 P(NIPAAm-co-AN) 수화젤을 제조하였는데, 중합시 전체 단량체 농도를 용액의 10 wt%로 고정하였고, AN 단량체는 전체 단량체의 10 mol% 이내로 하였기 때문에 AN 단량체가 물에 충분히 용해되는 범위 내에서 실험이 진행되었다고 할 수 있다. 한편, 비교를 위하여 수화젤이 아닌 공중합체도 제조하

었는데, 이 경우에는 미반응 물질의 제거 및 생성물의 분리 용이성을 고려하여 DMF를 용매로 사용하였다.

수화젤의 특성 분석을 진행하기 전에 먼저 가교시키지 않은 공중합체가 제대로 합성되었는지를 확인하기 위하여 P(NIPAAm-*co*-AN) 공중합체를 FTIR-ATR 법으로 분석하였다. Figure 1(A)는 AN 함량이 0~10 mol%인 P(NIPAAm-*co*-AN) 공중합체와 비교를 위한 단일중합체 PAN 및 단일중합체 PNIPAAm의 FTIR-ATR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이때 스펙트럼들 간의 비교를 위하여 650~4,000  $\text{cm}^{-1}$  사이의 스펙트럼을 표준화시켜 전체 면적에 대한 상대크기로 나타내었다. Figure 1(A)를 보면 PNIPAAm과 PAN은 문헌에 나타난 피크들이 나타나고 있으며, 공중합체의 경우 전체적으로 PNIPAAm 스펙트럼과 비슷하지만 2238  $\text{cm}^{-1}$ 에서 AN의 C-N 신축진동에 의한 피크 등이 추가로 나타났다. 모든 공중합체의 스펙트럼들을 Figure 1에 나타내지는 않았지만, 2238  $\text{cm}^{-1}$  피크의 크기는 AN 함량이 증가할수록 점차 증가하였다. 공중합체 중합후 미반응 물질을 충분히 제거하였기 때문에 이 피크는 미반응 AN 단량체가 아닌 PAN 성분에 의한 것으로 판단할 수 있고, 따라서 공중합체가 제대로 합성되었음을 알 수 있다. 합성된 공중합체의 경우 이 영역에서의 흡광도 값이 매우 작기 때문에, Lambert-Beer의 법칙에 따라 피크 면적으로부터 시료에 존재하는 AN 단위의 함량을 예측할 수 있다. Figure 1(B)는 2238  $\text{cm}^{-1}$  피크의 면적을 중합시 투입한 전체 단량체에 대한 AN 비율에 대해서 나타낸 것이다. AN 함량이 증가함에 따라 피크 면적이 대체로 직선적으로 점차 증가하고 있어, 공중합체 내에 AN 단위 함량이 증가함을 알 수 있다.

가교시키지 않은 PNIPAAm은 LCST 이하에서 물과 강한 수소결합을 형성하기 때문에 물에 잘 녹아 투명하지만, 그 이상의 온도에서는 PNIPAAm의 아미드 그룹간의 수소결합이 더 강하게 작용하여 물에 녹지 않고 응집되어 수용액이 불투명하게 된다. P(NIPAAm-*co*-AN) 공중합체 내의 AN 함량이 공중합체 수용액의 탁도에 미

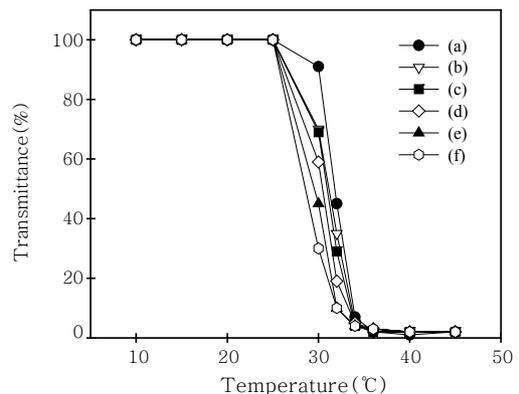


**Figure 1.** (A) Normalized FTIR-ATR spectra of (a) PNIPAAm, (b) P(NIPAAm-*co*-AN) with 10 mol% of AN, and (c) PAN. (B) Effect of AN content on the peak area at 2238  $\text{cm}^{-1}$  for P(NIPAAm-*co*-AN).

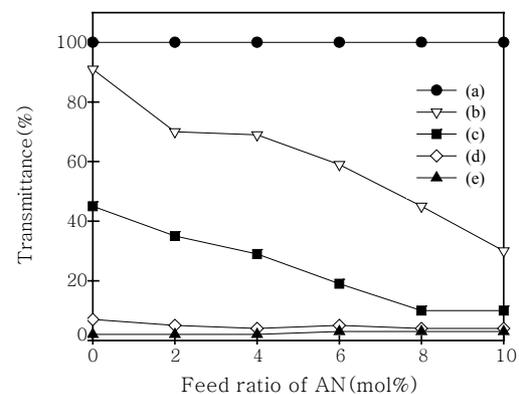
치는 영향을 알아보기 위하여, 공중합체 시료들을 1 mg/mL 농도로 물에 용해시킨 뒤 여러 온도에서 680 nm 파장의 빛으로 용액의 투과도를 측정하여 Figure 2에 나타내었다. 25  $^{\circ}\text{C}$ 까지는 온도가 증가하더라도 AN 함량에 관계없이 각 용액의 투과도가 모두 거의 100%로 투명한 상태였다. 단일중합체 PNIPAAm 수용액의 경우 온도가 증가하면 약 32  $^{\circ}\text{C}$ 에서 투과도가 급격히 감소하여 이 부근이 LCST 임을 알 수 있다. 공중합체의 경우 AN 함량이 증가함에 따라 투과도가 급감하는 온도가 약간씩 낮아져, AN 함량이 10 mol%인 경우에는 LCST가 30  $^{\circ}\text{C}$  보다 낮은 온도에서 나타났다.

Figure 3은 각 온도에서의 투과도 변화를 AN 함량에 대해서 나타낸 것이다. 25  $^{\circ}\text{C}$ 에서는 모든 공중합체의 용액이 거의 투과도 100%를 나타내었지만, 온도를 30  $^{\circ}\text{C}$ 와 32  $^{\circ}\text{C}$ 로 높이면 AN 함량에 따라 투과도가 크게 달라지며, 34  $^{\circ}\text{C}$  이상에서는 모든 공중합체의 투과도가 5% 이하였다. 즉, 32~30  $^{\circ}\text{C}$  구간에서 AN 함량이 증가할수록 투과도가 크게 감소하고 있어 이 온도 구간이 전이영역이며, AN 함량이 많을수록 낮은 온도에서 LCST가 나타남을 다시 확인할 수 있다.

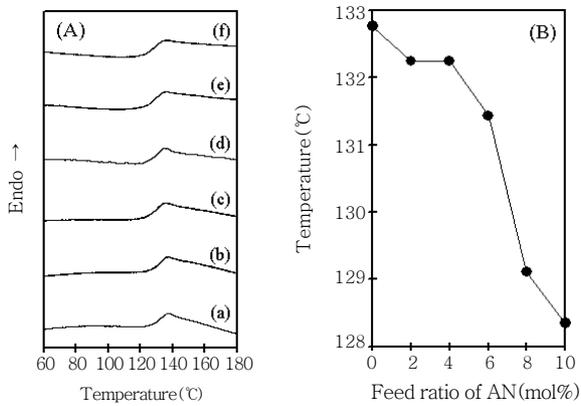
PNIPAAm은 겔사슬에 큰 치환기를 가지고 있는 비결정성 고분자이기 때문에 DSC에 의한 열분석에서 용융이나 결정화에 의한 피크는 나타나지 않지만 유리전이에 의한 피크는 나타난다. 문헌에 의하



**Figure 2.** Sharp decrease in transmittance of the aqueous solution of P(NIPAAm-*co*-AN) with increasing temperature. Feed ratio of AN (mol%); (a) 0 (PNIPAAm), (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8, and (f) 10.



**Figure 3.** Effect of feed ratio of AN on the transmittance of the aqueous solution of P(NIPAAm-*co*-AN) at various temperatures; (a) 25, (b) 30, (c) 32, (d) 34, and (e) 36  $^{\circ}\text{C}$ .



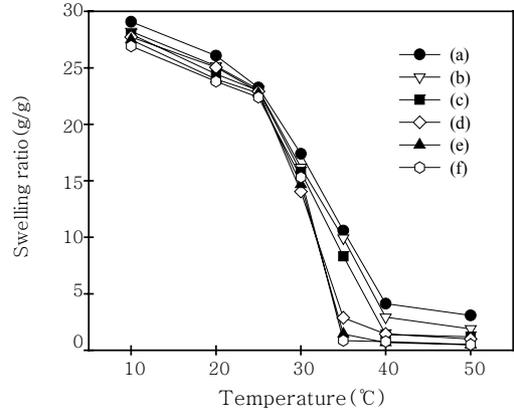
**Figure 4.** (A) DSC heating thermograms of P(NIPAAm-co-AN)s with various feed ratios of AN (mol %); (a) 0 (PNIPAAm), (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8, and (f) 10. (B) Change in  $T_g$  of P(NIPAAm-co-AN) copolymer with feed ratio of AN.

면 PNIPAAm의 유리전이온도( $T_g$ )는 137 °C,<sup>27</sup> PAN의  $T_g$ 는 80 ~ 104 °C이다.<sup>28</sup> Figure 4(A)는 P(NIPAAm-co-AN) 공중합체들의 DSC 승온곡선들을 나타낸 것으로, 129~133 °C에서 유리전이에 의한 베이스라인 이동이 나타났다. 이들 곡선에서 구한 P(NIPAAm-co-AN) 공중합체의  $T_g$ 를 AN 함량에 대해서 나타낸 것이 Figure 4(B)이다. 본 연구에서 합성한 단일중합체 PNIPAAm의  $T_g$ 는 132.8 °C였으며, AN 함량이 증가할수록  $T_g$ 가 점차 감소하여 AN이 10 mol% 포함된 경우에는 128.4 °C로, 단일중합체 PNIPAAm에 비해 약 4 °C 정도 낮아졌다. 이는 PNIPAAm 보다  $T_g$ 가 낮은 AN이 공중합되었기 때문이다.

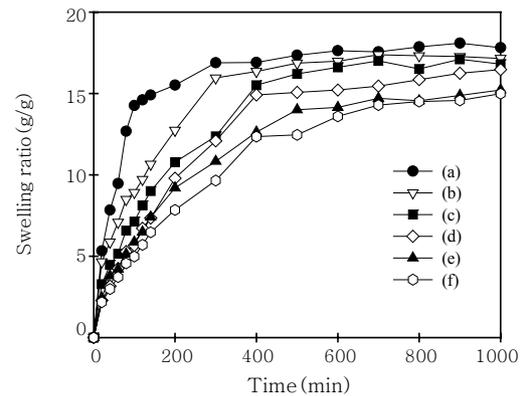
**공중합체 수화젤의 물에 의한 팽윤 및 수축 특성.** 위 결과에서 NIPAAm과 AN을 공중합시킬 수 있으며, AN 함량에 따라 이들 공중합체의 LCST가 변한다는 사실을 토대로, 물을 용매로 하고 가교제로 MBA(단량체 농도의 1 mol%)를 사용하여 P(NIPAAm-co-AN) 수화젤을 합성하였다. 이들 단일중합체 및 공중합체 수화젤들을 물에 넣으면 모두 낮은 온도에서는 팽윤되고 높은 온도에서는 수축되는 젤전이 거동을 나타내었다.

Figure 5는 가교시킨 P(NIPAAm-co-AN) 수화젤을 충분한 시간(48시간) 동안 여러가지 온도의 물에 넣어서 팽윤 평형에 도달시킨 후, 팽윤비를 측정하여 이를 온도에 대해서 나타낸 것이다. AN 함량에 따라 다소 차이가 있지만 10 °C의 물에서는 공중합체 수화젤의 팽윤비가 27~29로 매우 높은 값들을 나타내었지만, 물의 온도가 증가함에 따라 팽윤비가 점차 감소하면서 30 °C 부근에서 급격히 감소하여 이 부근이 CGTT 임을 알 수 있으며, 40 °C 이상에서는 팽윤비가 5 이하로 수축 상태에 도달하였다. 즉, AN이 공중합된 수화젤에서도 특정 온도에서 팽윤비가 크게 저하하는 젤 전이가 나타나고 있음을 알 수 있다. 수화젤의 경우 가교시키지 않은 시료들의 투과도를 나타낸 Figure 2에서 처럼 명확히 CGTT가 나타나지는 않았지만, 이들과 비슷한 온도인 30~35 °C에서 CGTT가 나타났다. AN 함량에 따른 정확한 CGTT 변화는 DSC 분석 결과에서 설명할 예정이다.

이들 팽윤비 변화를 AN 함량에 따라 비교해 보면, 단일중합체 PNIPAAm 수화젤이 팽윤시와 수축시 모두 가장 높은 팽윤비를 나



**Figure 5.** Temperature dependence of the swelling ratio of P(NIPAAm-co-AN) hydrogels. Feed ratio of AN (mol %); (a) 0 (PNIPAAm), (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8, and (f) 10.

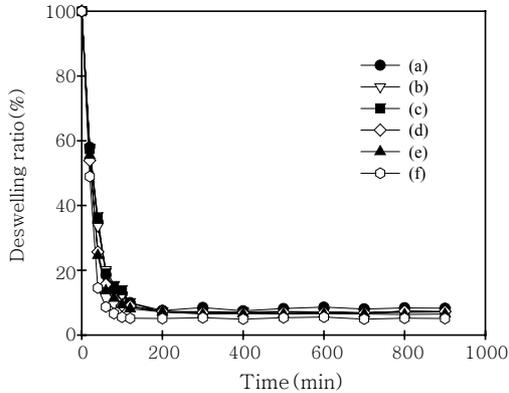


**Figure 6.** Swelling ratio as a function of time for P(NIPAAm-co-AN) hydrogels at 25 °C. Feed ratio of AN (mol %); (a) 0 (PNIPAAm), (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8, and (f) 10.

타내었으며, AN 함량이 증가함에 따라 공중합체 수화젤의 팽윤비는 팽윤시와 수축시 모두 점차 감소하였다. 즉, AN 함량이 많아지면 팽윤상태에서의 팽윤비가 단일중합체 PNIPAAm 수화젤보다 작지만, 수축시에는 팽윤비가 더 작아 크게 수축됨을 알 수 있다.

PAN은 결사슬에 극성기를 갖고 있지만 분자간 인력이 강하여 물에 용해되지 못하는 소수성 고분자이다. 수화젤에서 PNIPAAm의 함량이 작아지고 PAN 함량이 많아지면 공중합체의 소수성이 단일중합체 PNIPAAm 보다 커지기 때문에, CGTT 이하의 온도에서 물과 수소결합을 형성할 수 있는 성분이 감소하여 전체적으로 팽윤비가 작아진다. CGTT 이상에서도 같은 이유로 소수성이 커지기 때문에 더 많이 수축하게 된다. 이같이 AN 함량에 따라 팽윤과 수축 속도 및 팽윤비를 조절할 수 있는 사실들을 이용하면, 이 공중합체 수화젤을 용도에 따라 다양한 방출 조건이 필요한 약물전달제 등에 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

한편, 일정한 온도에서 P(NIPAAm-co-AN) 공중합체 수화젤의 시간에 따른 팽윤 경향과 팽윤 속도의 변화를 알아보기 위하여, CGTT 보다 낮은 온도인 25 °C에서 완전 건조시킨 수화젤의 시간에 따른 팽윤비를 측정하여 Figure 6에 나타내었다. 전체적으로 각 수화젤들은 시간이 지남에 따라 점차 팽윤비가 증가하여 평형에 도



**Figure 7.** Deswelling ratio of P(NIPAAm-*co*-AN) hydrogels at 50 °C as a function of time. Feed ratio of AN (mol%); (a) 0 (PNIPAAm), (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8, and (f) 10.

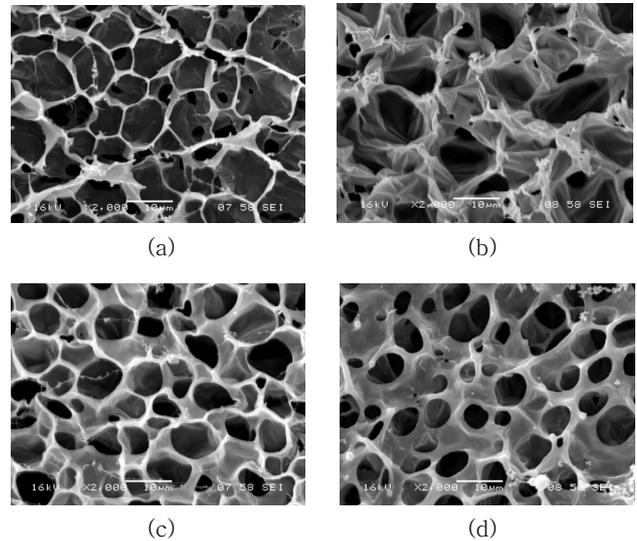
달하였다. 그러나 수화젤 내에 AN 함량이 증가함에 따라 팽윤 속도가 느려져 팽윤비가 평형에 도달하는 시간이 길어지고, 평형상태에서의 팽윤비도 감소하였다. 단일중합체 PNIPAAm 수화젤의 경우 약 500분 정도에서 팽윤비가 평형에 도달하였지만, AN을 6 mol% 이상 포함시킨 공중합체 수화젤들은 16시간 이후에도 평형상태에 도달하지 못하였다. 한편, 본 연구에서 전체적으로 단일중합체 및 공중합체 수화젤들이 팽윤에 도달하는 시간이 500분 이상으로 길게 나타난 것은, 수화젤 합성후 각 시료들을 일정한 두께의 디스크 형태로 절단한 후 이를 완전히 건조시켜 실험에 사용하였기 때문이다. 이들 시료들이 분말 형태였다면 팽윤 평형에 도달하는 시간이 훨씬 빨라질 것으로 예상된다.

팽윤 평형에 도달한 공중합체 수화젤들이 CGTT 이상의 온도에서 수축되는 거동을 알아보기 위하여 25 °C에서 충분히(48시간) 팽윤시킨 시료들을 50 °C의 물에 넣고 수축 현상을 관찰하였다. Figure 7은 각 시료들의 25 °C에서의 팽윤비를 100으로 하였을 때, 50 °C에서 시간에 따른 상대적 팽윤비 감소(수축비)를 AN 함량에 대해서 나타낸 것이다. 팽윤된 각 수화젤들은 3시간 정도 경과하면 거의 수축 평형에 도달하였다. 그런데 공중합체 수화젤에서 AN 함량이 증가하면 수축 속도가 단일중합체 PNIPAAm 수화젤보다 빨라졌으며, 평형에 도달한 후의 상대수축비도 더 많이 감소하여 더 크게 수축하였다.

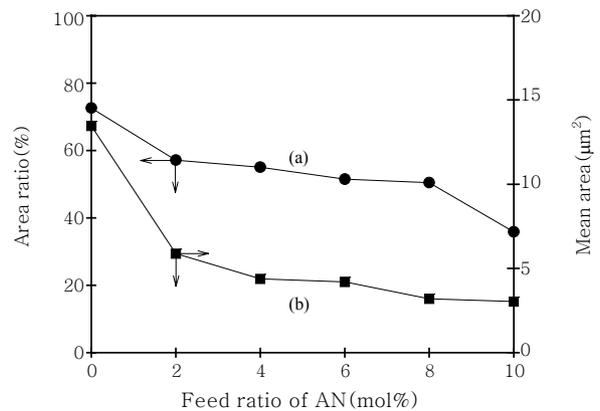
이상의 결과를 종합하면, AN 함량이 많아짐에 따라 CGTT 이하의 온도에서 팽윤시킬 때에는 단일중합체 PNIPAAm 수화젤보다 팽윤속도가 느리고 평형상태에서의 팽윤비 값이 작아지지만, CGTT 이상의 온도에서 수축시키면 단일중합체 PNIPAAm 수화젤보다 빠르게 수축하고 상대적으로 더 많이 수축하였다.

**공중합체 수화젤의 모폴로지 및 젤전이 온도.** Figure 8은 10 °C의 물에서 팽윤시킨 P(NIPAAm-*co*-AN) 수화젤들을 동결건조기로 건조한 후, SEM으로 수화젤의 표면을 관찰한 결과를 나타낸 것으로, 모든 수화젤은 다공성 셀 구조를 나타내었다. 이를 자세히 보면 CGTT 이하의 동일 온도에서 팽윤시켰지만 공중합체에 AN 함량이 증가함에 따라 기공 크기가 점차 감소하고 셀의 두께가 증가함을 알 수 있다.

이들 SEM 사진에서 기공 크기 변화를 좀 더 정량적으로 분석하

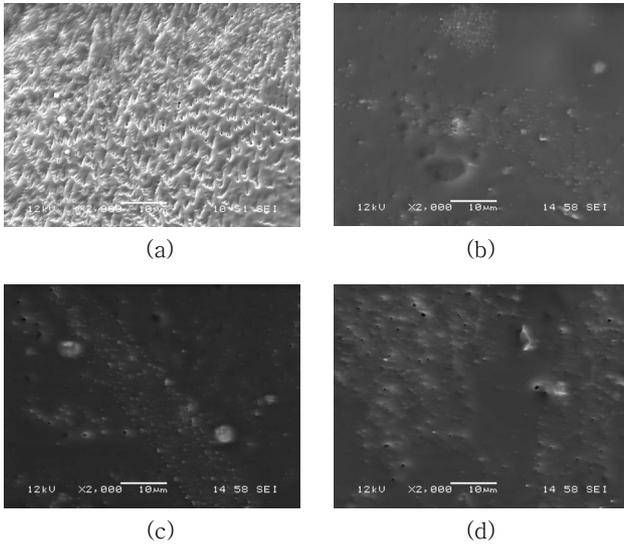


**Figure 8.** SEM images of freeze-dried P(NIPAAm-*co*-AN) hydrogels treated in water at 10 °C before drying. Feed ratio of AN (mol%); (a) 0 (PNIPAAm), (b) 4, (c) 8, and (d) 10.

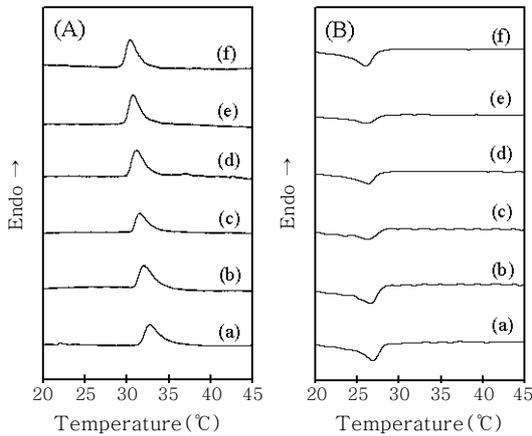


**Figure 9.** Pore size distribution in freeze-dried P(NIPAAm-*co*-AN) hydrogels with various feed ratios of AN; (a) area ratio of micropores and (b) mean area of the micropores.

기 위하여, 전체 표면적에서 기공의 면적들이 차지하는 비율과 기공 면적의 평균 크기를 이미지 분석기로 분석하여 Figure 9에 나타내었다. 실제 동결 건조시킨 수화젤에 분포하는 기공은 3차원적이지만 전체 부피에서 기공이 차지하는 비율은 2차원 사진에서 차지하는 비율과 관련이 있다. 즉, 2차원 사진에 나타나는 기공은 면적에 해당하므로, 이들이 3차원으로 균일하다고 가정할 경우 기공 부피는 기공 면적의 3/2승에 비례하게 될 것이다. Figure 9를 보면, 단일중합체 PNIPAAm 수화젤은 기공 면적이 72%를 차지하고 있는 반면, 공중합체 수화젤은 AN 함량이 증가함에 따라 기공이 차지하는 면적비는 점차 감소하여 AN 함량 10 mol%인 경우에는 기공 면적비가 40% 이내로 감소하였다. 비슷한 방법으로 구한 기공의 평균 크기도 AN 함량이 증가함에 따라 점차 감소하였다. 이러한 차이에 의해 AN 함량이 많은 수화젤의 경우 팽윤상태에서 물이 차지하는 비율, 즉 팽윤비가 점차 감소함을 알 수 있다.



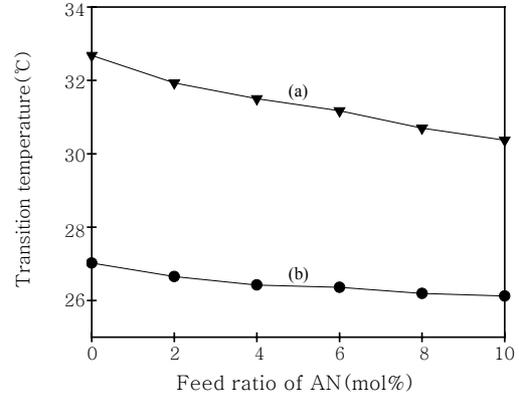
**Figure 10.** SEM images of freeze-dried P(NIPAAm-co-AN) hydrogels treated in water at 50 °C before drying. Feed ratio of AN (mol %); (a) 0 (PNIPAAm), (b) 4, (c) 8, and (d) 10.



**Figure 11.** (A) Heating and (B) cooling DSC thermograms of P(NIPAAm-co-AN) hydrogels. Feed ratio of AN (mol%); (a) 0 (PNIPAAm), (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8, and (f) 10.

Figure 10은 CGTT 이상의 온도인 50 °C의 물 속에서 공중합체 수화젤을 수축시킨 후 이를 동결 건조시켜 찍은 SEM 사진들이다. 각 시료들 모두 Figure 8에 비해 크게 수축된 상태를 나타내고 있다. 단일중합체 PNIPAAm 수화젤의 경우에는 수축된 상태에서도 작은 크기의 기공들이 균일하고 치밀하게 존재하고 있지만, AN 함량이 증가함에 따라 기공의 크기가 감소하고 그 숫자도 작아져 수축 상태에서 물이 많이 포함되어 있지 않음을 알 수 있다.

단일중합체 PNIPAAm 수화젤 및 P(NIPAAm-co-AN) 수화젤은 수용액의 온도가 특정한 온도, 즉, CGTT 부근까지 상승하면 수화젤의 친수성기인 아미드 그룹과 물 사이의 수소결합이 끊어지고 팽윤되었던 망상구조가 수축되면서 물을 방출하게 되는데, 이 과정에서는 필연적으로 열량 변화가 나타난다. 따라서 팽윤된 상태의 수화젤을 DSC로 분석하면 열량변화 곡선으로부터 CGTT를 판단



**Figure 12.** Effect of feed ratio of AN on the CGTT of P(NIPAAm-co-AN) hydrogels determined from the DSC curves of (a) heating and (b) cooling process.

할 수 있으며, 이런 방법을 사용하면 온도에 따른 팽윤비 변화를 나타낸 Figure 5에서 구한 것보다 훨씬 정확하게 CGTT를 구할 수 있다. 이를 위하여 P(NIPAAm-co-AN) 공중합체 수화젤을 10 °C에서 충분히 팽윤시켜 평형상태에 도달하게 한 후, 그 상태에서 액체 분석용 DSC 셀에 넣고 10~50 °C 범위에서 10 °C/min으로 승온시키면서 열량 변화를 측정하였다. 측정 온도가 50 °C에 도달한 후 30분간 유지시켜 시료를 수축시킨 후 다시 -10 °C/min의 속도로 냉각시키면서 열량 변화를 측정하였다.

Figure 11은 이렇게 얻은 공중합체 수화젤들의 DSC 곡선들을 나타낸 것이다. Save 등은<sup>29)</sup> NIPAAm과 아크릴아미드 공중합체 수화젤을 DSC로 분석하여 수축과 팽윤시 흡열 피크와 발열 피크가 가역적으로 나타남을 보고하였는데, 본 연구에서도 그와 같이 가역적인 결과를 얻을 수 있었다. Figure 11(A)는 승온시의 수축에 의한 흡열 피크를, Figure 11(B)는 강온시의 팽윤에 의한 발열 피크를 나타낸 것이며, 이들 피크 온도를 AN 함량에 대해서 나타낸 것이 Figure 12이다. 수화젤들은 승온시에는 30~33 °C에서, 강온시에는 26~27 °C에서 CGTT를 나타내었다. 승온시와 강온시의 CGTT가 약간 차이가 있는데 이는 승온 및 강온 속도 때문에 나타나는 이력 때문이며, 전체적으로 AN 함량이 증가함에 따라 두 경우 모두 CGTT가 감소하는 경향을 나타내었다.

## 결론

PNIPAAm 수화젤의 팽윤 및 수축 특성을 변화시키기 위하여, NIPAAm과 AN을 공단량체로 하여 P(NIPAAm-co-AN) 공중합체 및 이들의 수화젤을 합성하고 AN 함량이 공중합체 수화젤의 CGTT 및 팽윤 거동에 미치는 영향을 분석하였다.

P(NIPAAm-co-AN) 공중합체는 모두 LCST 온도를 나타내었으며, 공중합체 수화젤은 CGTT 온도를 나타내었다. AN 함량이 증가함에 따라 LCST 및 CGTT는 저온쪽으로 이동하였다.

P(NIPAAm-co-AN) 수화젤에서 AN 함량이 많아짐에 따라 CGTT 이하의 온도에서 팽윤시킬 때에는 단일중합체 PNIPAAm 수화젤보다 팽윤속도가 느리고 평형상태에서의 팽윤비 값이 작아지며, CGTT 이상의 온도에서 수축시키면 단일중합체 PNIPAAm

수화젤보다 빠르게 수축하고 상대적으로 더 많이 수축한다.

P(NIPAAm-*co*-AN) 수화젤은 AN 함량에 따라 팽윤과 수축 속도 및 팽윤비를 조절할 수 있기 때문에 용도에 따라 다양한 방출 조건이 필요한 약물전달계 등에 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

**감사의 글** : 본 연구는 과학기술부/한국과학재단 우수연구센터육성 사업의 지원(R11-2005-065) 및 숭실대학교 교내연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. L. V. Bromberg and E. S. Ron, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **31**, 197 (1998).
2. M. Heskins and J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci., Part A*, **2**, 1441 (1968).
3. H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 163 (1992).
4. T. Okano, Y. H. Bae, and S. W. Kim, *J. Control. Release*, **11**, 255 (1990).
5. J. H. Holtz and S. A. Asher, *Nature*, **389**, 829 (1997).
6. Y. Qiu and K. Park, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **53**, 321 (2001).
7. H. Inomata, S. Goto, K. Otake, and S. Saito, *Langmuir*, **8**, 687 (1992).
8. E. Kokufuta, Y. Q. Zhang, T. Tanaka, and A. Mamada, *Macromolecules*, **26**, 1053 (1993).
9. K. H. Kim and Y. J. Shin, *Polymer(Korea)*, **18**, 860 (1994).
10. Q. Yan and A. S. Hoffman, *Polymer*, **36**, 887 (1995).
11. X. Z. Zhang and R. X. Zhuo, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 2602 (1999).
12. Y. Kaneko, K. Sakai, A. Kikuchi, R. Yoshida, Y. Sakurai, and T. Okano, *Macromolecules*, **28**, 7717 (1995).
13. M. Ebara, T. Aoyagi, K. Sakai, and T. Okano, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **39**, 335 (2001).
14. T. R. Matzelle, G. Geuskens, and N. Kruse, *Macromolecules*, **36**, 2926 (2003).
15. E. Diez-Pena, I. Quijada-Garrido, and J. M. Barrales-Rienda, *Macromolecules*, **36**, 2475 (2003).
16. W. F. Lee and Y. C. Yeh, *Eur. Polym. J.*, **41**, 2488 (2005).
17. M. Hales, C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, and M. H. Stenzel, *Langmuir*, **20**, 10809 (2004).
18. M. D. C. Topp, P. J. Dijkstra, H. Talsma, and J. Feijen, *Macromolecules*, **30**, 8518 (1997).
19. F. J. Xu, E. T. Kang, and K. G. Neoh, *Biomaterials*, **27**, 2787 (2006).
20. C. M. Schilli, M. Zhang, E. Rizzardo, S. H. Thang, Y. K. Chong, K. Edwards, G. Karlsson, and A. H. E. Müller, *Macromolecules*, **37**, 7861 (2004).
21. D. K. Pyun, Y. H. Lim, J. H. An, D. Kim, and D. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**, 335 (1996).
22. H. K. Cho, B. S. Kim, and S. T. Noh, *Polymer(Korea)*, **25**, 186 (2001).
23. N. Sahiner, *Eur. Polym. J.*, **43**, 1709 (2007).
24. N. Sahiner, A. M. Alb, R. Graves, T. Mandal, G. L. McPherson, W. F. Reed, and V. T. John, *Polymer*, **48**, 704 (2007).
25. K. Mukae, M. Sakurai, S. Sawamura, K. Makino, S. W. Kim, I. Uead, and K. Shirahama, *J. Phys. Chem.*, **97**, 737 (1993).
26. M. J. O'Neil *et al.* (Ed.), *The Merck Index*, 13th Ed., Merck & Co., Inc., Whitehouse Station, N. J., p.25 (2001).
27. T. M. Don and H. R. Chen, *Carbohydr. Polym.*, **61**, 334 (2005).
28. J. Brandrup and E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd Ed., Wiley Interscience, N.Y., p.V/57 (1989).
29. N. S. Save, M. Jassal, and A. K. Agrawal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 672 (2005).