

말단 기능화된 Poly(*N*-isopropylacrylamide)를 사용한 열민감성 그라프트 공중합체의 합성과 분석

이은주, 김영호

송실대학교 유기신소재·파이버 공학과

Synthesis and Characterization of Thermo-sensitive Copolymers Using End-functionalized Poly(*N*-isopropylacrylamide)s

Eun ju Lee and Young Ho Kim

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

1. 서론

Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm)는 32°C 정도에서 lower critical solution temperature (LCST)를 나타내는 열 감응성 고분자이다. 이러한 PNIPAAm을 다른 고분자와 복합체를 형성하는 경우 LCST와 용해 또는 팽윤 특성을 변화시킬 수 있기 때문에 이에 관한 많은 연구가 진행되고 있다[1-2]. 키토산은 키토신의 아세트아미드기를 아민기로 전환시킨 고분자 화합물로 생분해성, 항균성 등의 장점을 갖기 때문에 의약, 의료공업, 섬유 등 여러 분야에서 응용이 진행되고 있지만, 물에 용해되지 않고 약산성 하에서 용해되기 때문에 사용에 여러 제약이 따른다. 그런데 키토산의 아민기를 glycidyltrimethylammonium chloride (GTMAC)와 반응시키면 4급 암모늄기를 갖는 수용성 키토산 유도체를 합성할 수 있다. 한편, sodium alginate는 미역, 다시마 등 갈조류에서 추출되는 천연고분자로, 생분해성과 무독성 등의 장점으로 생체조직공학, 약물전달시스템 등의 연구에 응용되고 있다. 본 연구는 말단 기능화시킨 PNIPAAm을 합성하고, 이들을 키토산과 키토산 유도체, 알긴산에 graft-onto 방법으로 반응시켜 공중합체를 형성시키는 방법에 대해서 연구하였다. 또한 얻어진 공중합체들의 특성을 분석하고 온도 뿐만 아니라 pH에도 감응하는 다중 감응성 고분자로서의 이용 가능성을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시약

NIPAAm은 TCI 사 제품을 *n*-hexane으로부터 재결정한 후 진공 건조하여, mercaptoacetic acid (MAA), 2-aminoethanethiol hydrochloride (AESH), *N*-hydroxysuccinimide (NHS)는 Sigma 사 제품을, sodium alginate는 Yakuri Chemical Co. 제품을, *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide (EDC)와 GTMAC는 Fluka 사의 특급시약을, 키토산은 금호화성(주)에서 제조된 것을 사용하였고, azobisisobutyronitrile (AIBN)은 Aldrich 사 제품을 methanol에서 재결정하여 사용하였다. 그밖의 시약들은 1급 이상 제품을 정제하지 않고 사용하였다.

2.2. PNIPAAm의 말단 기능화

말단에 COOH기를 갖는 PNIPAAm-COOH를 합성하기 위해 에탄올을 용매로, 사슬이동제로 MAA를, 개시제로 AIBN을 사용하여 질소 기류 50 °C에서 24시간 동안 중합하였다. PNIPAAm-NH₂는 DMF를 용매로, 사슬이동제로 AESH를 사용하여, 질소 기류의 75 °C에서 24시간 라디칼 중합하여 합성하였다. 이들은 중합 후 diethyl ether에 침전 및 여과시킨 후 진공 건조하였다.

2.3. *N*-(2-hydroxy)propyl-3-trimethylammonium chitosan chloride (HTCC)의 합성

키토산을 물에 넣고 교반시킨 다음, GTMAC를 넣고 80 °C에서 24시간 동안 기계식 교반기로 교반하면서 반응시켰다. 이 반응물을 다량의 아세톤에서 침전, 수회 세척한 후 진공 건조하였다.

2.4. PNIPAAm과 키토산 및 HTCC와의 반응

PNIPAAm-COOH를 키토산 및 HTCC와 2% 아세트산 또는 증류수에 각각 용해시킨 후 EDC와 NHS를 넣고 24시간 반응시켰다. 반응 후 키토산과의 반응물은 THF와 hexane의 혼합용매에서 침전시킨 후 진공 건조하였으며, HTCC와의 반응물은 투석용 튜브를 사용하여 3일 이상 투석시킨 후 건조하였다.

2.5. PNIPAAm과 알긴산과의 반응

PNIPAAm-NH₂를 알긴산과 증류수에 용해시킨 후 EDC와 NHS를 넣고 상온에서 24시간 반응시켰다. 반응 후 THF와 hexane의 혼합용매에서 침전시킨 후 진공 건조하였다. 건조하여 얻어진 공중합체는 0.5% CaCl₂ 용액에 20분간 침지시켜, 물리적으로 가교된 수화젤을 얻었다.

3. 실험 결과 및 고찰

PNIPAAm 중합시 MAA를 함께 사용하여 말단에 카복실기를 갖는 PNIPAAm-COOH를, AESH를 함께 사용하여 말단에 아민기를 갖는 PNIPAAm-NH₂를 합성할 수 있었다. 이때 사슬이동제의 농도가 증가할수록 말단 기능화된 PNIPAAm의 분자량은 감소하였다. 말단 기능화된 PNIPAAm은 호모 PNIPAAm보다 조금 높은 온도에서 LCST 거동을 보여 사람 체온에 더 근접한 LCST 온도를 나타내었다. 한편, DSC 분석을 통하여 이들이 호모 PNIPAAm보다 낮은 유리전이온도를 나타내는 것을 확인하였다.

키토산 유도체 HTCC는 뛰어난 수용성을 보였으며, PNIPAAm과 공중합체를 형성할 경우 PNIPAAm보다 조금 높은 온도에서 LCST 거동을 보였다. 키토산과 PNIPAAm과의 공중합체 수화젤은 매우 빠른 팽윤-수축 거동을 보였으며, 온도를 올리면서 팽윤비 (SR)를 측정된 결과 32 °C 부근에서 SR이 갑자기 줄어드는 LCST 거동을 보였다. 또한 pH가 증가할수록 SR이 줄어드는 것을 확인함으로써, 온도 뿐만 아니라 pH에도 감응하는 다중 감응성 복합체임을 알 수 있었다. 알긴산과 PNIPAAm의 공중합체 또한 빠른 팽윤-수축 거동을 보였으며, 32 °C 부근에서 SR이 줄어드는 LCST 거동을 보였다. 알긴산은 Ca²⁺과 물리적으로 가교 결합하여 수화젤을 이루었으며, EDS 분석 결과 가교 전, 후 Ca²⁺ 피크가 나타남을 확인하였다.

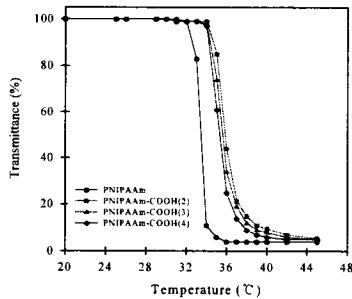


Fig. 1. Cloud points of PNIPAAm-COOH with various molecular weights.

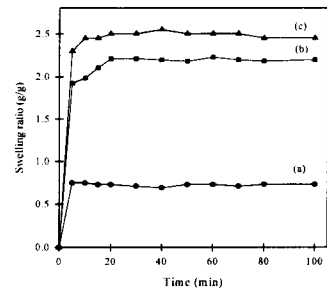


Fig. 2. Changes in swelling ratio of (a) chitosan and (b-c) chitosan-g-PNIPAAm with time.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부/한국과학재단 우수연구센터육성사업의 지원으로 수행되었음 (R11-2005-062).

4. 참고문헌

1. O. H. Wen, S. Kuroda and H. Kubota, *Eur. Polym. J.*, 2001, **37**, 807.
2. R. Zhang, *Polymer*, 2005, **46**, 2443.