

Poly(2-ethyl-2-oxazoline)/poly(acrylic acid) 계의 수소결합 특성 및 이용

김진희 · 장우진 · 구윤모[†]

인하대학교 응용화학부
(2000년 9월 1일 접수, 2001년 6월 22일 채택)

The Properties and Applications of Hydrogen Bonding in Poly(2-ethyl-2-oxazoline)/Poly(acrylic acid) System

Jin-Hee Kim, Woo-Jin Chang and Yoon-Mo Koo[†]

School of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received 1 September 2000; accepted 22 June 2001)

요 약

본 연구에서는 pH 변화에 따른 poly(2-ethyl-2-oxazoline)[PEOx]과 poly(acrylic acid)[PAA]의 수소결합 특성을 고찰하였다. PEOx와 PAA는 산성 조건(pH 4.3 이하)하에서 PAA의 수소와 PEOx의 산소간에 수소결합으로 안정한 복합체를 형성하여 침전하였다. PEOx와 PAA 혼합용액을 수성이상계에 적용하기 위한 최적 반응비는 질량비 1 : 1.5이었고, 이 고분자 혼합용액은 수소결합을 제거한 상태에서 dextran 용액과 수성이상계를 형성하였다.

Abstract – The properties of hydrogen bonding between poly(2-ethyl-2-oxazoline)[PEOx] and poly(acrylic acid)[PAA] were investigated. PEOx and PAA formed stable complexes and precipitated due to hydrogen bonding between hydrogen of PAA and oxygen of PEOx in acidic conditions(below pH 4.3). Optimum reaction ratio of PEOx and PAA was determined as mass ratio 1 : 1.5 for applications in aqueous two phase system. The mixtures of the polymers formed aqueous two phase system with dextran solution after breaking hydrogen bonding. This properties can be used for the recovery of a target product.

Key words: Poly(2-ethyl-2-oxazoline), Poly(acrylic acid), Hydrogen Bond, Aqueous Two-Phase System

1. 서 론

Polyelectrolytes와 고분자간의 상호작용에 관한 연구는 여러 가지 다른 조건하에서 단백질의 거동을 이해하고 예측하는데 중요하다[1]. 따라서, 수소결합에 의한 polyacid와 proton-acceptor polymer 혼합물에서 생기는 interpolymer complexes의 구조와 물성에 관한 연구가 행해져 왔다[2-6]. 본 연구에서는 poly(2-ethyl-2-oxazoline)[PEOx]과 polyacid-[polyacrylic acid(PAA)] 간의 복합체형성에 대한 연구를 수행하였으며, pH 변화에 따른 수소결합 형성유무와 각각의 pH에서 수소결합 능력을 측정하였다. 또한, PEOx가 dextran과 상분리되는 특성을 이용하여 수소결합을 제거한 상태의 PEOx와 PAA 혼합용액을 수성이상계에 적용하는 시도를 수행하였다. PEOx와 PAA의 분자 구조를 Fig. 1에 도시하였다.

수성 이상계 추출은 유기용매를 사용하지 않고, 다량의 물이 포함된 수용액상에서 물질의 추출이 가능하여 특히 생물물질의 회수에 매우 유용한 기술로서 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. PEOx와 PAA의 혼합용액을 이용한 새로운 고분자 물질 시스템으로 pH 변화에 따른 이상계 형성에 대한 실험을 하였다. 수성 이상계는 구성 고분자물질의 제한성과 추출 후 고분자물질이 다량 포함된 용액으로부터 생산물을 회수하기 위한 추가 정제공정이 필요한 단점이 있다[7]. PEOx와 PAA의

혼합용액을 이용하여 수성 이상계를 구성하면 목적 물질의 분배 후 pH 변화에 의해 고분자의 상당량이 침전되어 추가 정제공정을 줄일 것으로 예상된다(Fig. 2). 따라서, PEOx와 PAA의 수소결합에 의한 최적 반응비를 결정할 필요가 있으므로, 여기서는 상대적으로 최대의 수소결합을 하여 두 고분자가 침전하는 반응비를 결정 한 후에 pH 변화에 따른 수소결합 형성 능력에 대한 연구를 하였다. 이러한 결과를 토대로 PEOx/PAA 계의 pH를 조절하여 수소결합을 제거한 후에 dextran과 이상계를 구성하였고, 실제로 기능성 올리고당의 일종인 cyclodextrin homologues (CDs) 중 β -CD의 분배 특성을 관찰하였다. CDs는 생산과 동시에 분배가 가능하다는 점에서 최근들어 수성 이상계에서의 생산이 시도되고 있는 물질이다[8].

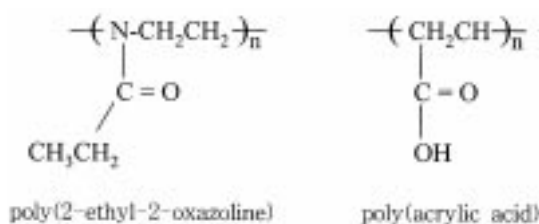


Fig. 1. Structural formula of poly(2-ethyl-2-oxazoline) and poly(acrylic acid).

[†]E-mail: kshwang@hyowon.pusan.ac.kr

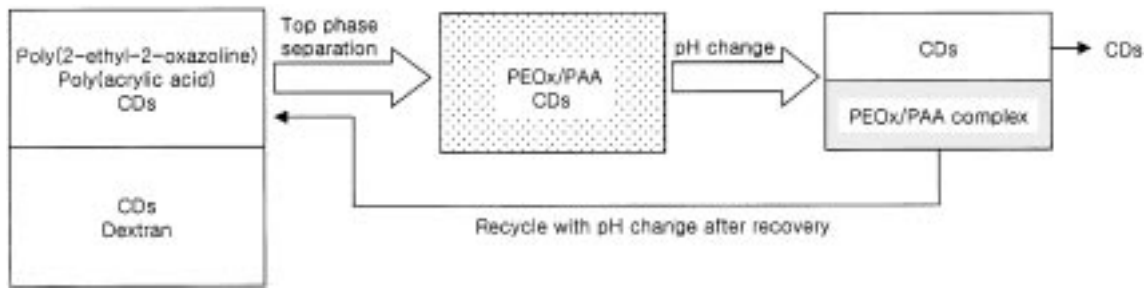


Fig. 2. Schematic diagram of partition and recycling of polymers using dextran and poly(2-ethyl-2-oxazoline)/poly(acrylic acid) aqueous two phase system.

본 연구의 목적은 우선 PEOx와 PAA의 수용액상의 혼합물에서 수소결합 형성에 의한 침전을 확인하고, pH 변화에 의한 영향을 알아보는 것이다. 또한, 이러한 특성을 이용한 수성이상계로의 적용가능성을 살펴해보는데 있다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

본 연구에서는 평균 분자량 200,000인 poly(2-ethyl-2-oxazoline)(Aldrich Co.)과 25 wt%, 30 °C에서 점도 8,000-12,000 cp인 poly(acrylic acid)(Wako Pure Chemical Industries)를 사용하였다. Poly(2-ethyl-2-oxazoline)은 비이온성이며 수용성이고, 열가소성인 특성을 갖고, 380 °C(TGA, air)까지 열안정성을 보인다.

수성이상계에서의 상형성에 이용한 고분자는 분자량 40,000인 dextran(Sigma Co.)과 분자량 20,000인 polyethylene glycol(Yakuri Pure Chemicals Co.)이었다. 계의 pH 조절을 위해 0.5 M HCl, 0.5 M KOH를 사용하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. PEOx/PAA 계

본 연구에서는 pH 변화에 따른 poly(2-ethyl-2-oxazoline)과 poly(acrylic acid)의 수소결합 특성을 살펴 보기 위해 수성이상계로의 적용을 고려하여 수소결합에 의한 침전을 위한 두 고분자의 최적 반응비를 결정하였다. 반응비는 8% PEOx용액과 8% PAA용액을 이용하여 PEOx 1 ml(농도는 2%로 고정)에 대한 PAA의 부피를 변화시키면서 침전된 고분자물질의 무게와 침전되지 않은 고분자물질의 무게를 각각 측정하여 결정하였다. 반응 용액을 8,000 rpm으로 20분간 원심분리하여 침전물과 상등액을 따로 회수한 후 60 °C, 진공 건조기에서 12시간 이상 건조시켜 질량을 측정하였다.

첫번째 pH 적정방법은 10% poly(2-ethyl-2-oxazoline)용액 20 ml와 10% poly(acrylic acid)용액 30 ml를 반응시키고, pH를 변화시켜 침전량 변화를 관찰하였다. pH 변화를 위해 0.5 M KOH와 0.5 M HCl을 사용하였다. 두 고분자 혼합용액을 교반하면서 20분 이상 반응시켜 침전이 충분히 형성되도록 하였다. 이후 0.5 M KOH와 0.5 M HCl을 각각 첨가하면서 침전정도를 분석하였다. 침전물의 질량은 원심분리를 이용하여 침전물을 회수한 후 진공 건조시켜 측정하였다.

두 번째로 PEOx/PAA간의 수소결합 형성 여부를 확인하기 위해 1% PAA용액에 PEOx를 첨가함으로써 pH를 측정하였다. 혼합 후 PAA농도를 2 g/l로 고정하고, PEOx의 농도를 차례로 증가시키면서 수소의 농도의 변화를 도식화하였다.

2-2-2. Poly(2-ethyl-2-oxazoline)과 다른 친수성 고분자물질과의 상형성 상온에서 5% poly(2-ethyl-2-oxazoline)용액과 5% dextran(분자량 40,000)용액 및 5% polyethylene glycol(PEG, 분자량 20,000)용액과의

상형성 여부를 알아보았다. Dextran과의 상형성 실험은 항온조(25 °C)에서 수행되었으며, PEG와의 상형성 실험은 25 °C, 45-50 °C의 두 경우에서 행하였다.

2-2-3. PEOx/PAA의 혼합용액과 dextran용액과의 수성이상계 형성 및 β-CD 분배

KOH(0.5 M) 처리에 의하여 pH를 증가시켜 침전을 없앤 PEOx/PAA 혼합용액과 dextran을 이용하여 수성이상계를 형성하고, β-CD의 분배특성을 관찰하였다. β-CD의 농도는 phenolphthalein법[9]을 이용하여 측정하였다. 먼저, 수성이상계에서 PEOx와 PAA의 농도가 각각 3%, 4.5%(반응비 1:1.5)가 되도록 반응시킨 용액에 0.5 M KOH를 처리하여 침전을 없앤 다음 다른 고분자와의 이상계 형성 여부를 확인하였다. 이상계 형성은 원심분리를 이용한 상분리로 행하였다. 두 가지 농도(수성이상계에서 6%, 8%)의 dextran을 사용하였으며, β-CD는 5 g/l가 되도록 첨가하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Poly(2-ethyl-2-oxazoline)과 Poly(acrylic acid)의 반응비 결정

두 고분자의 수소결합 형성에 의한 침전 특성을 이용하여 수성이상계에 적용하기 위해 최적의 침전 형성 반응비를 결정하는 일은 필수적이다. 수성이상계는 추출 후 고분자물질이 다량 포함된 용액으로부터 생산물을 회수하기 위한 추가 공정이 필요한데, PEOx/PAA계에서 poly(acrylic acid)를 poly(2-ethyl-2-oxazoline)에 비하여 과량 또는 소량 사용하게 되면 두 고분자물질의 침전 형성 후 수성이상계에서 잔류하는 고분자가 product와 혼합되어 존재한다. 따라서, 침전 형성에 참여하는 각 고분자가 최대한 수소결합을 통하여 침전될 수 있도록 반응비를 결정하여 목적물질의 회수에 잔류하는 고분자의 영향을 줄이는 것이 중요하다. 8% poly(2-ethyl-2-oxazoline)용액과 8% poly(acrylic acid)용액의 질량비를 달리하여 반응시키고 원심분리한 후 고분자의 전체 질량에 대한 침전물과 상등액의 고분자 질량과의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 결과적으로, 상등액에 존재하는 고분자의 양이 최소이면서, 상대적으로 침전하는 양이 최대인 반응비를 결정하였고, Fig. 3에서와 같이 PEOx와 PAA는 질량비를 1:1.5로 반응시켜 침전시키는 것이 잔류하는 고분자를 줄이기 위해 최적인 것으로 나타났다.

3-2. pH 변화에 따른 PEOx/PAA 계의 수소결합 특성

3-2-1. PEOx/PAA 계의 복합체 형성에 미치는 pH 효과 확인

실험결과를 토대로 PEOx용액과 PAA용액을 질량비 1:1.5로 반응시키고, pH를 변화시켜 침전량 변화를 관찰하였다. 우선 결정된 반응비로 섞은 두 고분자 용액을 복합체형성을 통해 침전시키고, 이후 0.5 M KOH를 조금씩 넣으면서 수소결합이 떨어지는 것을 확인하였다. 침전이 완전히 없어졌을 때의 pH는 4.3(critical pH, pH_C)으로, 이 pH_C 이하에서만 수소결합을 형성하였다. 또한, 0.5 M HCl로 재침전시켜 최대 침전을

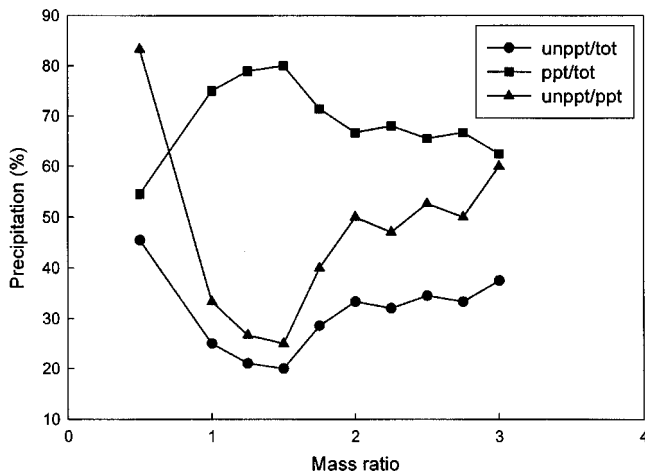


Fig. 3. Amount of polymers at various mass ratio of poly(2-ethyl-2-oxazoline) and poly(acrylic acid), unppt/tot: amount of unprecipitated polymer upon total polymer; ppt/tot: amount of precipitated polymer upon total polymer; unppt/ppt: amount of unprecipitated polymer upon precipitated polymer.

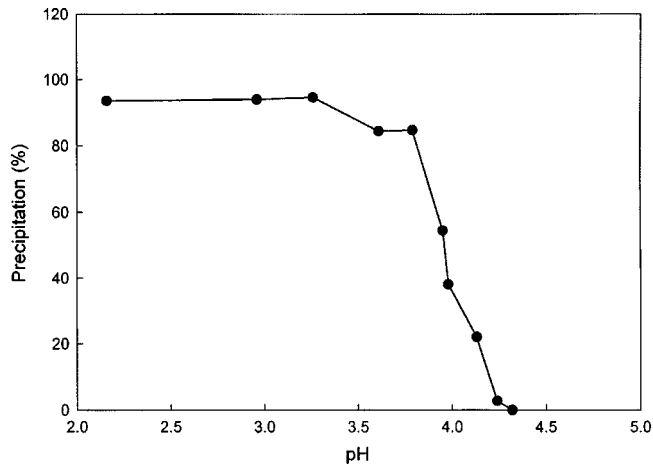


Fig. 4. Amount of poly(2-ethyl-2-oxazoline) and poly(acrylic acid) precipitates upon pH variation (addition of HCl to a mixture of poly(2-ethyl-2-oxazoline) and poly(acrylic acid) at initial pH 4.3).

보이는 pH를 결정하였다. 역시, 원심분리를 이용하여 침전물을 회수한 후 진공 건조시켜 무게를 측정하였다.

HCl 첨가로 pH가 감소함에 따라서 수소결합에 의한 침전량은 증가하였고, pH 3.3 이하에서는 더 이상 증가하지 않았다. 따라서 두 고분자의 복합체 형성은 pH 증가로(KOH의 첨가) 감소하고, pH 감소로(HCl의 첨가) 증가했다. Fig. 4에 pH 변화에 따른 전체 고분자에 대해 침전된 고분자의 무게를 비율로 도시하였다. 침전된 고분자의 무게는 첨가된 salt의 무게를 고려한 값이다.

3-2-2. PEO_x/PAA 계의 수소결합 형성 확인

복합체 형성에 대한 기작은 혼합 후 PAA 농도를 2 g/l로 고정하고, PEO_x를 넣지 않았을 때의 초기 pH 3.11에서 PEO_x를 첨가하면서 pH를 측정하여 분석하였다. 측정 범위에서의 pH는 pHc 4.3이하였으므로 수소결합을 형성하였다.

Fig. 5에 PEO_x 농도변화에 따른 $[H^+]$ 의 변화를 도식화하였다. PEO_x의 첨가로 $[H^+]$ 가 감소(pH 증가)하며, 이는 수소결합이 PAA의 carboxyl groups의 해리되지 않은 형태(undissociated form)를 안정화시켜서 carboxyl group의 양성자가 고정되기 때문이다. 즉, 순수한 PAA용액([PEO_x]=0

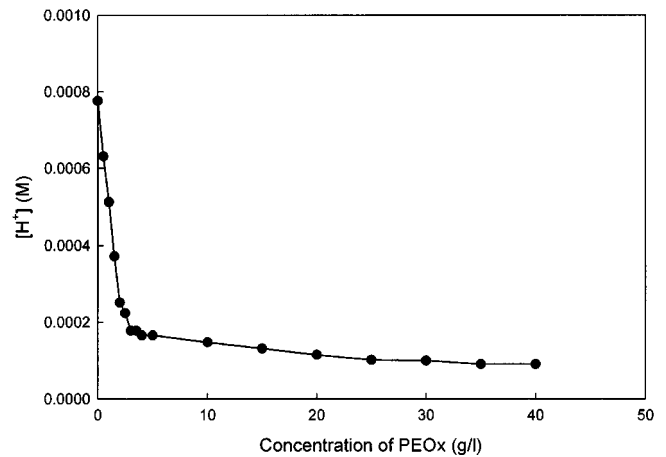


Fig. 5. Change of $[H^+]$ upon addition of poly(2-ethyl-2-oxazoline) to poly(acrylic acid) at initial concentration 2 g/l.

일 때)과 PEO_x를 첨가한 용액을 비교해 보면, 후자가 수소결합의 형성으로 인해 해리된 수소이온(free hydrogen ions)이 더 작기 때문에 결과적으로 pH가 상승하는 것이다. 여기서, PAA의 해리되지 않은 수소 원자와 PEO_x의 양성자 받개(proton acceptor)인 산소 원자 사이의 수소결합을 통해 고분자 복합체가 형성되는 것으로 여겨진다.

두 고분자 물질은 산성 조건에서 PEO_x의 전기적으로 음성인 산소와 PAA의 수소원자 사이에 수소결합을 형성한다. 이때, 염기(OH⁻)를 첨가함에 따라, PAA의 carboxyl기에서 H⁺가 해리되면서 이온화되어 PEO_x와 PAA의 수소결합이 끊어져 생성된 침전물이 점차 감소하게 된다. 이러한 상태의 용액에 산(H⁺)을 첨가하면, 수소결합이 다시 형성되어 carboxyl기를 안정화시킨다.

3-2-3. Poly(2-ethyl-2-oxazoline)과 다른 친수성 고분자 물질과의 상 형성

상온에서 5% PEO_x와 5% dextran(분자량 40,000)으로 구성된 용액 내에서 두 고분자물질은 12시간 이내에 상을 형성하였다. 이 경우 PEO_x가 윗상에, dextran이 아랫상에 주로 분포하는 것으로 나타났다. 또한, PEO_x는 5% polyethylene glycol(PEG, 분자량 20,000)과도 45 °C 이상에서 24시간 이내에 상을 형성하였다. 이 경우에는 PEG가 윗상에, PEO_x가 아랫상에 주로 분포하였다. PEG는 PEO_x와 상을 형성하는 특성을 보였으나, PEO_x의 침전에 사용되는 PAA와 반응하여 침전이 형성되는 특성이 있으므로 PEO_x와의 사용에는 제약이 따를 것으로 판단된다.

3-2-4. PEO_x/PAA 계를 이용한 수성이상계에서의 β-CD 분배

본 연구에서는 pH의 변화에 따라 poly(acrylic acid)와 수소결합하여 침전을 형성하는 특성이 있는 poly(2-ethyl-2-oxazoline)을 수성이상계에 도입하고자 하였다. 즉, CDs를 비롯한 목적물질이 PEO_x/PAA의 고분자상에 많이 분배되면, 두 상을 분리한 후 pH를 변화시켜 수소결합을 유도하여 고분자만 침전시키는 방법을 이용해 CDs를 회수하고자 하였다. KOH 첨가로 수소결합을 제거한 PEO_x/PAA 고분자 혼합용액과 dextran과는 상온에서 상이 분리되어 수성이상계를 쉽게 형성하였다. Poly(2-ethyl-2-oxazoline) 고분자 혼합용액은 6% 이상의 dextran과 상을 형성하였고, 10%의 PEG와는 상을 형성하지 않았다. 따라서 poly(2-ethyl-2-oxazoline)과 poly(acrylic acid)의 농도를 각각 3%와 4.5%(반응비 1 : 1.5)로 고정하고, 6%와 8%의 dextran용액과 β-CD 분배를 비교하였다. 그리고, 다음 식과 같이 결정된 분배계수 값으로 분배특성을 평가하였다.

$$K(\text{분배 계수}) = \frac{C_{\beta-CD, \text{윗상}}}{C_{\beta-CD, \text{아랫상}}}$$

이 식에서 윗상은 PEO_x/PAA가 우세한 상이고, 아랫상은 dextran이

우세한 상이다.

두 가지 농도(6%, 8%)의 dextran을 이용한 경우 모두 β -CD의 분배계수(K)가 1 정도로 비슷하였다. 고분자 물질의 농도를 본 연구에서 사용한 농도보다 증가시키는 경우 각 용액의 점도가 너무 높아 용액 내에서 물질의 이동에 저해를 나타낼 수 있고, 분배 이후의 공정에 어려움을 초래할 것으로 예상된다. 또한 본 실험에 비하여 낮은 농도의 고분자물질을 이용하는 경우 상이 형성되지 않으므로, 상기의 농도 비율이 dextran과 PEOx/PAA 고분자 혼합용액을 이용한 수성이상계 형성의 최적 조건인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 실험에서는 pH 변화에 따른 poly(2-ethyl-2-oxazoline)과 poly(acrylic acid)의 수소결합 특성을 연구하였다. 이상의 실험으로부터 PEOx와 PAA의 수소결합 형성 특성에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) PEOx와 PAA는 pH 4.3 이하에서 PAA의 수소와 PEOx의 양성자 반개인 산소간에 수소결합을 하여 안정한 복합체를 형성한다.
- (2) PEOx와 PAA의 혼합용액을 수성이상계에 적용하기 위해 두 고분자의 침전을 위한 최적 반응비를 결정하였는데, 여기서 결정된 고분자의 최적 질량비는 PEOx : PAA=1 : 1.5였고, 수소결합이 완전히 없어지는 pH 4.3에서 수소결합을 제거하여 사용하였다.
- (3) PEOx와 PAA의 혼합용액은 수소결합을 제거한 상태에서 dextran과 수성이상계를 형성하였는데, 이러한 특성은 pH 변화를 이용한 목적 물질의 분리에 응용할 수 있다. 상기의 수성이상계에서 목적물질이 분배된 PEOx 혼합용액상을 회수하여 pH를 낮춤으로써 PEOx와 PAA의 결합을 통하여 침전시켜 회수하고, 다시 pH의 증가로 suspension시켜 dextran과의 상 형성에 재사용함으로써 상형성 고분자물질의 연속 사용과 목적 물질의 분리가 가능할 것으로 판단된다.

(4) PEOx/PAA와 dextran과의 수성이상계에서 β -CD의 경우 분배계수가 1 정도로 각 상으로의 분배 차이가 크지는 않은 것으로 나타났으나, 고분자 물질 회수의 용이성을 감안할 때 적절한 pH와 salt의 영향, 효소 활성 등에 대한 최적 조건이 만족되면 적용 가능성이 있는 것으로 판단되며, CDs 이외의 물질에 대한 적용도 가능할 것으로 사료된다. 앞으로 적정 pH에서 분배가능한 다른 물질의 적용가능성, 그리고 pH를 증가시켰을 때 고분자의 특성 등에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 1999년 한국과학재단의 특정기초연구과제 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Nikolaeva, O., Budtova, T., Alexeev, V. and Frenkel, S.: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **38**, 1323(2000).
2. Bokias, G., Staikos, G., Iliopoulos, I. and Audebert, R.: *Macromolecules*, **27**, 427(1994).
3. Doseva, V., Senkov, S. and Baranovsky, Y. V.: *Polymer*, **38**, 1339(1997).
4. Staikos, G. and Tsitsilianis, C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 867(1991).
5. Staikos, G. and Bokias, G.: *Macromol. Chem.*, **192**, 2649(1991).
6. Yoshida, K. and Dubin, P. L.: *Colloids and Surfaces A: Physico-chem. Eng. Aspects*, **147**, 161(1999).
7. Kamihira, M., Kaul, R. and Mattiasson, B.: *Biotech. & Bioeng.*, **40**, 1381(1992).
8. Chang, W.-J., Park, S.-S. and Koo, Y.-M.: *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, **2**, 97(1997).
9. Kineko, T., Kakamura, H. and Hokoshi, J.: *Jpn. Soc. Starch Sci.*, **34**, 45(1987).