

amino acid로 부터 유도된 지방족 Poly(ester amide)의 합성 및 분해에 따른 형태학적 고찰

한상일, 임승순

한양대학교 응용화학공학부 섬유고분자공학과

Study on Morphology with Hydrolysis Degradation and Synthesis of Poly(ester amide) derived from Aminoacid

Sang-II Han and Seung Soon Im

Department of Textile Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

1. 서 론

현재 지방족 폴리에스터는 생분해성 소재분야에서 가장 중요한 부류를 형성하며 연구개발되고 있다. 특히 glycolic acid, L-lactic acid, ϵ -caprolactone에 근거하는 지방족 폴리에스터는 생분해성 봉합사로서 응용되고 있으나 여전히 열적, 기계적 가공 특성과 같은 적정특성들이 부족하다.¹ 한편 폴리아마이드는 유사한 구조를 갖는 폴리에스터와 비교할 때에 상대적으로 높은 유리전이온도와 높은 용점을 가지고 있는 반면 높은 흡습성으로 인한 물성저하가 야기될 수 있다.

따라서 최근 poly(ester amide)의 개발을 통하여 폴리에스터와 폴리아마이드의 단점을 보완함과 동시에 두 고분자들의 우수한 특성인 용융 가공성, 내용매성 그리고 분해제어가 용이한 고분자를 얻고자 하는 노력이 계속되고 있다. 이러한 노력들중의 일부라 할수 있는 α -aminoacid 분절을 포함하는 poly(ester amide)에 관한 많은 연구가 발표되고 있다. 그 예로서 1,2-ethane diol, adipic acid와 glycine, leucine, phenylalanine과 같은 amino acid에 근거한 poly(ester amide) 시리즈들이 Saotome등에 의해 합성되었으며 Ho와 Huang은 1,6 hexanediol, sebacic acid, α -amino acid(glycine, alanine, phenylalanine)으로 부터 유도된 poly(ester-amide)의 물리화학적 특성과 합성에 대하여 기술하였다.³ 문헌에 의하면 poly(ester amide)는 아마이드 그룹의 형성과 더불어 수소결합으로 인한 기계적 물성의 향상을 가져올수 있으나 이러한 물성의 향상은 고분자 주쇄안에서 아마이드 분절의 분포에 의해서 크게 영향을 받는다고 보고하고 있다. 특히 랜덤 poly(ester amide)는 비록 에스터 분절과 아마이드 분절이 isomorphism을 갖는다 할지라도 homopolymer와 비교할때에 낮은 결정도와 낮은 결정화 속도로 인한 물성저하를 초래한다. 이러한 현상을 Van Bennekom 등은 PBT와 1,4-diaminobutane을 이용한 poly(ester amide)의 연구에서 기술하고 있다. 그들은 이러한 현상을 수소결합의 형성에 의해 용융상태에서 diamide 분절들의

self-assemble현상으로 설명하고 있다.

이번 연구에서는 계면 중합을 통하여 glycine, aminobutyric acid, aminocaproic acid로 부터 메틸렌/아마이드 비율을 다양화한 alternating poly(ester amide)를 합성하였으며 가수분해 및 효소분해를 통하여 모폴로지의 변화를 관찰하였다.

2. 실험

2-1 합성

등근 플라스크안에 glycine(0.15mol), 1,6 hexandiol(0.075mol), p-toluenesulfonic acid monohydrate(0.15mol)및 용매 toluene(250ml)를 부가한후 Dean-Stark장치를 이용하여 10시간동안 reflux하였다. 재결정화시켜 얻어진 단량체(0.01mol)는 sebacyl chloride(0.01mol)와 protone acceptor인 Na_2CO_3 (0.02mol)수용액을 유기용매상의 sebacyl chloride용액을 부가하여 계면중합으로 부터 고분자를 얻었다.

2-2 분석

300MHz $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 조성을 확인 하였다. 용매는 trifluoroacetic acid(TFA-d)를 사용하였다. 내재점도(inherent viscosity)는 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 항온조에서 Cannon-Ubbelohde 점도계를 사용하여 0.3, 0.5g/dl의 농도에서 측정하였다. 사용된 용매는 m-cresol을 사용하였다.

시료의 열분석은 액화질소가스를 냉매로 하는 intracooler가 부착된 시차주사 열량계(DSC(TA 2100))를 사용하여 수행하였다. 각시료는 $4 \pm 0.5\text{mg}$ 을 취하여 알루미늄팬에 밀폐하였으며 0°C 에서 200°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 second scan하여 관찰하였다.

각각의 합성된 공중합체의 결정화 거동을 비교하기 위해 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Denki, Model DMAX 2000)을 이용하였다. 2θ 값은 $10-35^\circ$ 로 하였으며 scan속도는 분당 5° 로 하였다

TEM(JEOL 2000FX)은 결정화 모폴로지를 관찰하기 위하여 조사하였다. 시료는 카본 코팅된 mica위에서 결정화시켰으며 Pt을 사용하여 shadowing한후 관찰하였다.

2-3 분해 및 표면 관찰

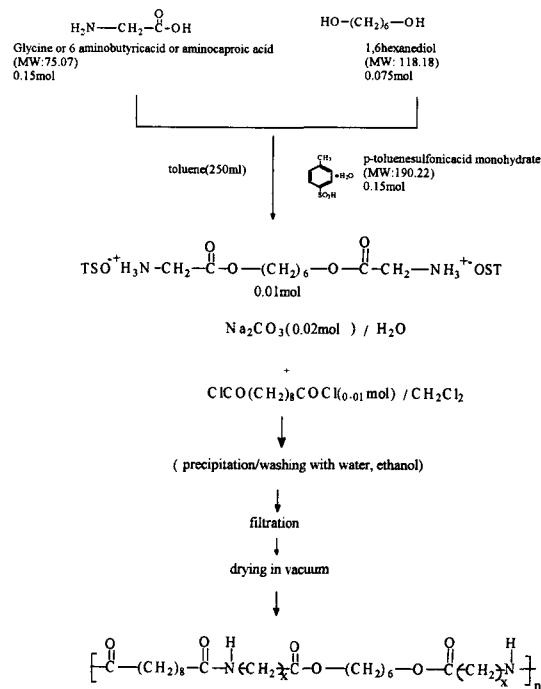
poly(ester amide)의 가수분해는 커버글라스위에서 용융결정화하여 제조된 박막을 이용하였다. 40°C 의 pH 11의 완충용액하에서 가수분해를 행하였으며 주기적으로 채취하여 편광 현미경을 통하여 표면을 관찰하였고 표면의 분해에 따른 toughness를 관찰하기 위하여 AFM(Park Scientific Instrument)을 이용하여 rms값을 측정하였다. 이와 함께 효소분해는 단백질 분해효소 papain($30,000 \text{ USP-Umg}^{-1}$)을 사용하였다. 효소의

amino acid로 부터 유도된 지방족 Poly(ester amide)의 합성 및 분해에 따른 형태학적 고찰

활성을 위하여 cystein을 부가하였으며 주기적으로 효소의 regeneration을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Scheme 1은 합성절차를 요약하여 나타내었다. glycine을 사용하여 합성한 poly(ester amide)의 경우 34%의 수율을 얻었으며 0.5g/dl의 농도에서 0.21의 inherent viscosity 값을 보였다.



Scheme 1. Synthesis of Poly(ester amide) derived from Glycine.

figure 1은 glycine으로 부터 유도된 poly(ester amide)의 ¹H-NMR분석을 보인다. figure 2는 TEM을 통하여 관찰한 데이터로서 150℃에서 용융한후 100℃에서 24시간 동안 등은 결정화하여 얻은 모폴로지이다. 또한 figure 3에서는 가수분해후에 구정의 분해과정을 편광현미경을 통하여 얻었다. figure 4는 구정관찰을 위하여 제조한 박막을 커버글라스를 제거한뒤 가수분해실험을 거친뒤 표면상태를 관찰하였다. toughness의 지표인 rms값은 분해가 진행됨에 따라 증가함을 보였다.

본 연구에서는 구조상 amino acid의 메틸렌기를 다양화함에 따라 미세구조의 변화를 관찰하였으며 분해모폴로지를 비교 분석하였다. 특히 구정의 분해는 radial 방향으로의 우선적 fragmentation되는 현상이 관찰되었다.

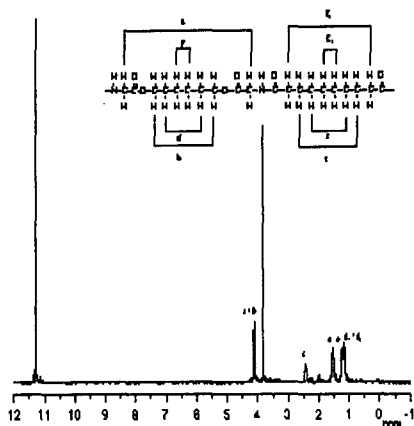


figure 1. ^1H -NMR spectra of Poly(ester amide) derived from Glycine

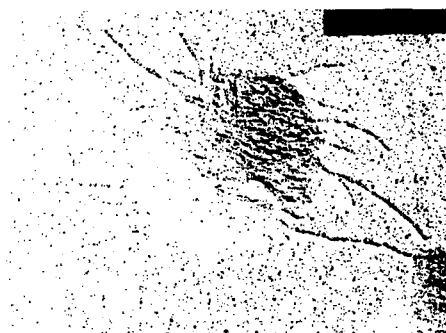


figure 2. TEM image of Poly(ester amide) derived from Glycine



figure 3. Polarizing Optical micrographs of Poly(ester amide) derived from Glycine after Hydrolysis

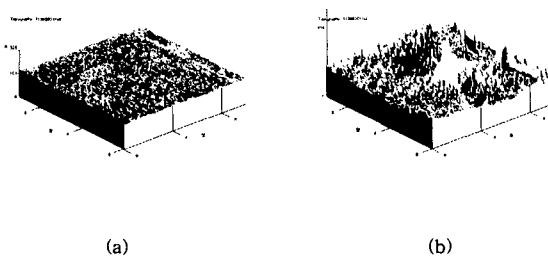


figure 4. AFM image of Poly(ester amide) derived from Glycine with Hydrolysis.
(a) Before Degradation (b) After 72hours Degradation

Reference

1. M. Vert, M. S. Li, G. Spenlehauer, and P. Guerin, *J. Mater. Sci. J. Mater. Med.*, **3**, 432 (1992)
2. N. PAREDES, A. RODRIGUEZ-GALAN, J. PUIGGALI, *J. Polym Sci.*, **1271-1281** (1998)
3. L. H. Ho and S. J. Huang, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **33** (2), 94 (1992)
4. Van Bennekom, A.C.M and Gaymans, R. J., *Polymer*, **38**, 657 (1997)