

광산란과 점성도법에 의한 폴리감마글루탐산 나트륨 염의 열분해 분석

박일현[†] · 엄효상 · 권호리

금오공과대학교 고분자공학과

(2009년 5월 19일 접수, 2009년 6월 24일 수정, 2009년 6월 29일 채택)

Analysis on Thermal Degradation of Poly(γ -glutamic acid) Sodium Salt by means of Light Scattering and Viscometry

Il Hyun Park[†], Hyo Sang Eom, and Hyo Lee Kwon

Department of Polymer Science and Engineering,

Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

(Received May 19, 2009; Revised June 24, 2009; Accepted June 29, 2009)

초록: 폴리감마글루탐산의 나트륨 염(sodium salt of poly(γ -glutamic acid))의 고체상과 용액상에서의 열분해 실험을 57~120 °C 부근에서 실시하였고, 점성도법과 광산란법을 이용하여 분자량 감소 결과를 시간의 함수로 분석하였다. 고체상에서의 분해 결과는 사슬 절단 속도가 시간에 무관하게 일정하며, 사슬 내에서의 절단 위치 또한 무작위하다는 것을 보여주었다. 특히, 용액상에서의 시간에 따른 분해과정은 특성분해시간 t^* 로 스케일링된 환산시간 t/t^* 를 이용하여 분자량 또는 고유점성도를 도시할 경우 서로 다른 온도에서의 분해 과정은 하나의 표준곡선 위에 놓임을 알 수 있었다. 특히, 용액상에서의 분해곡선은 지수함수와 선형식의 합으로 표시할 수 있었으며 지수함수는 분해 초기에 뚜렷이 나타났다. 또한, 고체상 분해와 용액상 분해 모두 활성화 에너지는 107~115 kJ/mol로써 측정되었으며 문헌치와 좋은 일치를 보여준다.

Abstract: The thermal degradation experiment of sodium salt of poly(γ -glutamic acid) (PGGNa) has been carried out in both its solid phase and solution phase at the range of 57~120 °C and their molecular weight decreasing effect was analyzed as a function of time by means of viscometry and light scattering. Based on the solid phase degradation results, it was supposed that the bond scission rate in a polymer chain kept constant and that the bond scission was occurred on a randomly located position in a polymer chain. For the degradation in solution phase, it was also found that all data at various temperatures were dropped on a single master curve when the reduced time t/t^* was used in the plot of the reciprocal intrinsic viscosity (or molecular weight). This degradation curve in solution phase could be expressed as the sum of a single exponential and a linear equation and especially, the single exponential character appeared only at the beginning stage. The activation energy was measured as 107~115 kJ/mol in this study and agreed with the literature values.

Keywords: thermal degradation, poly(γ -glutamic acid), characteristic degradation time, master curve, activation energy.

서 론

발효된 청국장에 존재하는 고분자 물질인 폴리감마글루탐산(poly(γ -glutamic acid), PGGA)은 식용가능한 생고분자로 산업계 및 학계에 잘 알려져 있고, 최근에는 약물전달 체계 등으로의 응용성을 높이기 위하여 많은 유도체들의 개발이 보고되고 있으며¹⁻⁵ 몇 가지 예로써 일본의 M. Akashi 그룹은 PGGA와 타우린(taurine)과의 반응을 이용하여 설포닐기를 도입시켜 항응집성을 높인 뒤 약물전달 및 조직공학으로의 적용을 모색하였고,⁶ 한국의 M.-H. Sung 그룹은 분자

량 수백만 g/mol에 해당하는 초고분자의 PGGA를 제조하여 초고분자량 시료만이 가지는 다양한 특성을 이용한 의료용 재료로의 가능성을 넓혀가고 있으며,⁷ I. H. Park 등은 초임계 탄산가스 하에서 PGGA로 라이소자임을 둘러싼 핵-껍질형(core-shell type)의 나노입자를 손쉽게 제조할 수 있음을 보고하였다.⁵ 또한, 대만의 H.-W. Sung 등은 PGGA 고분자와 다른 고분자와의 반응을 통해 제조된 나노입자를 통한 약물전달 체계로의 가능성을 (i) PGGA와 폴리락타이드(poly(lactide))와의 블록 공중합체에서⁸ 또는 (ii) PGGA와 키토산 등을 이용한 가교 과정을 통하여 약물전달용 겔입자를 만들어⁹ 입으로 먹을 수 있는 인슐린 약제 제조 가능성도 조사하였다. 이러한 응용에는 PGGA가 효소 및 열에 매우 약하여 쉽게 분해되고 분해된 물질 또한 인체

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ilhyun@kumoh.ac.kr

에 해가 매우 적다는 것에 바탕을 두고 있다.

이러한 PGGA의 분해 중 효소에 의한 분해는 비교적 실험 결과가 많으나,¹⁰⁻¹² 열에도 매우 약한 PGGA의 열분해 실험 결과 보고는 특이하게도 현재 거의 없는 형편이다. 본 연구에서는 상기 고분자가 고체상 그 자체로 또는 수용액 상에서 분해온도가 높아지면서 사슬 절단 및 분해가 어느 정도 일어나는지를 점성도법과 광산란법을 통하여 조사해 보고자 한다. 일반적으로 폴리에틸렌,¹³ 폴리비닐클로라이드,¹⁴ 폴리메틸메타크릴레이트와¹⁵ 같은 합성고분자의 열분해는 많은 실험 결과가 보고되었으나 이들이 분해시작 온도는 본 실험의 PGGA 분해온도와 비교 시 100 °C 이상 높아 이들의 데이터로부터 PGGA의 분해 정도를 추론하는 것도 실질적으로 불가능하다.

특히 고분자량의 PGGA 시료는 물에 대한 용해도가 매우 낮고, 스스로의 응집성이 강하므로 순수한 PGGA 고분자 대신 물에 대한 용해성이 매우 높은 PGGA의 나트륨 염(sodium salt of poly(γ -glutamic acid); PGGNa)을 수용액상에서 또는 공기 중에서(즉 고체상에서) 비교적 낮은 100 °C 안팎의 분해온도에서의 일어나는 분해과정을 점성도법과 광산란법으로 측정하여 보았다.

그 이유는 비교적 열에 약한 PGGA 또는 PGGNa 염의 분해과정에서 나타나는 분자량 또는 고유점성도의 감소가 분해시간에 따라 어떠한 함수 형태로 얻어지는지를 분석하여 봄으로써 분해반응 메카니즘 및 반응차수 등에 대한 정보를 얻을 수 있으므로 이에 대한 연구는 학술적으로도 매우 흥미있는 주제이기 때문이다. 현재까지 보고된 폴리감마글루탐산의 논문들은 주로 해당 고분자의 개질 및 응용에 관한 논문은 비교적 많이 존재하나¹⁶⁻¹⁸ 폴리감마글루탐산 또는 그 유도체의 분해에 관한 문헌의 자료는 매우 제한적이어서 2007년의 Munoz-Guerra가 발표한 정도가 있을 뿐이다.¹⁹ 그러나, 그들의 폴리글루탐산 및 유도체의 분해에 대한 TGA(thermal gravimetric analysis) 연구는 주로 270 °C 부근에서 폴리글루탐산이 단량체 수준까지의 분해로써 그 결과 휘발성 분해 생성물인 감마-락탐(γ -lactam)이 기체로 방출되면서 무게감소가 발생하여 잔여물이 거의 남지 않는 수준까지 일어나는 반응이며¹⁹ 초기의 낮은 온도에서의 분자량 감소에 대한 것은 언급하지 않았다.

따라서, Munoz-Guerra 논문에서 간과한 사항은 TGA 온도 120~160 °C 부근에서 발생한 대략 4~5 wt% 정도의 무게감소이다. 그들은 이 무게감소 현상이 고분자 시료 자체에 불순물로써 존재하고 있는 휘발성 성분(예로써 수분)이 증발되면서 일어나는 현상이지 고분자 자체의 분해로는 해석하지 않았다. 본 연구의 관점은 낮은 온도에서도 PGGA가 쉽게 분해가 일어나는 특성상 단순히 존재하는 휘발성분의 증발보다는 고분자 사슬이 주로 끊기면서 분자량이 작아지는 분해반응이 일어나는 것으로 보고 본 연구의 초점을 고체상에서는 분해온도 120 °C 이하에서, 그리고 수용액상에서는 분해온도 75 °C 이하에서 일어나는 고분자 사슬 끊김 현상을 중점적으로 조사하였다.

즉, 분해과정에서 얻어지는 분해 생성물의 화학적 구조 및 메카니즘 연구보다는 분해 과정에서 고분자 사슬의 분자량 또는 고유점성도 감소가 분해시간에 어떠한 함수로 나타나는지를 주로 관찰하였고, 실제 실험에서는 분자량이 큰 PGGA(BioLeaders사 제품)가 상온에서 물에 잘 녹지 않고(고온에서 녹이면 분해되므로) 녹은 뒤에도 강한 응집성이 나타날 수 있으므로, 대체 고분자로 카르복실산을 나트륨염으로 치환된 염인 PGGNa으로 실험하여 물에 대한 용해도도 향상시

키고 응집성도 상당히 차단시켜 실험적 오차를 대폭 줄일 수 있었다.

이론적 배경

고분자의 주사슬을 이루고 있는 화학 결합들이 끊어지면서 발생하는 사슬의 분자량 감소에 대한 문제는 1930년대로 거슬러 올라가 Khun²⁰ 등에 의하여 수학적 모델이 처음으로 제시되었고, 같은 시기에 Ekenstam은²¹ 얻어진 분자량의 역수가 시간에 따라 선형으로 변한다는 중요한 결론을 얻어냈다.

그의 분해 모델의 유도과정을 간단히 살펴보면, 주어진 시간 t 에서 하나의 사슬 안에 분해되지 않고 살아 존재하는 결합의 수를 b_t 라 정의하고, 이 물리량의 시간에 대한 미분 값은 식 (1)에서 보여 주듯이 시간의 일반적 함수인 $f(t)$ 로 주어질 수 있다. 단, 여기서 언급해야 할 중요사항은 오른쪽 항의 함수가 실제로 시간 t 만을 포함한 단순한 식이 아니라 t 를 포함한 보다 많은 변수들(예: 승온 속도, 농도, 고체의 경우에는 입자 크기 및 분포도, 입자의 모양 등)로 구성되어 있으나, 문제를 보다 간단히 하기 위하여 이 변수들이 모두 일정하게 유지된다는 가정 하에서 제외시켰고 단지 온도만의 함수로 나타낸 것이다. 특히, 등온의 화학 용액상에서의 고분자 사슬 분해는 이러한 조건을 비교적 잘 만족시킨다고 가정할 수 있겠다.²²

$$\frac{db_t}{dt} = f(t) \quad (1)$$

여기서, 가장 간단한 경우로 $f(t)$ 가 상수인 $-k_1$ 로 표시되면 시간의 0차 반응이다. 만일 고분자 사슬을 bead-spring 모델로 기술할 경우, 본래의 하나의 사슬 안에 들어있던 초기의 화학 결합수를 n_0 라 하고, 사슬이 분해되면서 시간 t 에 존재하는 모든 분자량의 부분사슬들(subchains)의 개수를 N_t 라 하면 이 때까지 절단되지 않고 존재하고 있는 결합수 b_t 는 엄밀히 $n_0 - (N_t - 1)$ 로 주어지나 실제로 $N_t \gg 1$ 이므로 $(N_t - 1)$ 은 N_t 로 근사할 수 있으며, 더 나아가서 시간 t 에서의 평균중합도(degree of polymerization, DP) DP_t 는 다음과 같은 함수로 표시할 수 있다.

$$b_t \cong n_0 - N_t = n_0(1 - N_t/n_0) = n_0(1 - 1/DP_t) \quad (2)$$

식 (1)의 왼쪽 항의 db_t 만을 적분하면 아래와 같이 중합도 DP의 함수로 변환되며, 여기서, DP_0 는 사슬의 초기 즉 분해 전의 중합도를 의미한다.

$$\int_{t=0}^t db_t = b_t - b_0 = n_0(1/DP_0 - 1/DP_t) \quad (3)$$

한편, 식 (1)에서 오른쪽 항은 $f(t)dt$ 가 되며 이의 적분은 시스템에 의존되는 함수로 가장 간단한 것은 앞에서도 언급한 바와 같이 시간당 화학결합이 끊어지는 속도가 시간에 무관하게 일정할 경우 즉 시간의 0차인 경우에는 $-k_1$ 로 치환이 가능하여 최종적으로 다음과 같이 t 초 후의 중합도 DP(또는 분자량)의 역수와 시간과의 관계식은 선형의 식으로 잘 알려졌다.^{21,22}

$$\frac{1}{DP(t)} - \frac{1}{DP_0} = k_1' t \quad (4a)$$

Table 1. List of Final Mathematical Relations for Various Functions of Time

Function $f(t)$	Final relation	Remark
$-k_1$	$\frac{1}{DP(t)} - \frac{1}{DP_0} = k_1' t$	$k_1' = k_1/n_0$
$k_s \cdot \exp(-k_2 t)$	$\frac{1}{DP(t)} - \frac{1}{DP_0} = a[1 - \exp(-k_2' t)]$	$k_2' = k_s/(n_0 k_2)$

$$M_{w,0}/M_w(t) = 1 + k_1'(M_{w,0}/M_0)t = 1 + k_1' DP_0 t \quad (4b)$$

여기서, k_1' 는 k_1/n_0 이며 $M_{w,0}$ 와 M_0 는 분해전의 분자량과 단량체의 분자량을 각각 뜻하며 Emsley의 보고에 의하면,²² 이러한 선형의 관계가 얻어지기 위하여서는 (i) 초기 고분자 사슬이 단분산이어야 하며, (ii) 결합 절단 속도가 항상 일정하여야 하며, (iii) 사슬 절단이 발생하는 위치가 규칙성이 없이 사슬 내에서 무작위적으로(randomly) 일어나야 한다는 것이다. 함수 $f(t)$ 가 상수인 경우 뿐만 아니라 지수 함수로 감소하는 경우를 각각 계산하여 Table 1에 기재하였다.

최근에 발표된 논문에 의하면 중합도 DP 의 역수와 시간 t 와의 선형의 관계식은 DP 대신에 고유점성도 $[\eta]$ 로 대체하여도 선형의 관계식은 그대로 유지한다는 사실이 수학적으로 유도되었다.²³ 이 경우 고유점성도 $[\eta](t)$ 의 역수와 시간과의 관계식은 아래와 같이 주어진다.²³

$$\frac{1}{[\eta](t)} - \frac{1}{[\eta]_0} = k_1'' t \quad (5)$$

여기서, $[\eta]_0$ 는 초기의 즉 분해 전 고분자의 고유점성도를 의미하며, k_1'' 는 새로운 비례상수를 뜻한다.

실 험

혼합 용매. 폴리감마글루탐산 나트륨 염(PGGNa)을 녹이기 위하여 용매로써 순수한 증류수를 사용하지 않고 응집을 막고 용해도를 증진시키기 위하여 pH=7.0의 KH_2PO_4 의 phosphate 완충용액에 NaCl 염을 추가로 더 첨가하여 PGGNa의 폴리이온 특성을 제거하였다. 따라서, 최종적으로 사용된 용매는 2 M NaCl의 농도를 갖는 phosphate 완충 수용액(pH=7.0)이며, 이 혼합 용매의 밀도는 상온 25 °C에서 1.074 g/mL, 점성도는 1.21 cP로 얻어졌다.

폴리감마글루탐산 나트륨 염의 분석. 본 분해 실험에서 주로 사용된 시료 PGGNa에서 카르복실산의 수소 이온이 Na 이온으로 치환된 비율을 EDS(energy dispersion spectroscopy, JEOL사 모델명 JSM 6500F)로 조사한 결과 O 원자 무게 대비 존재하는 Na의 양으로부터 계산한 결과 치환율은 대략 82~87% 수준에서 얻어졌다.

또한, 상기 시료들의 무게평균분자량은 레이저 광산란(Brookhaven 사, 모델명: BI-9000AT)으로 측정하였고, 이때 광산란에서 사용된 고분자 농도는 주로 0.03 wt%에서 0.2 wt% 영역대에 걸쳐 만들어졌으며, 산란각도 θ 는 보통 24°-120° 사이에서 측정하였다. 이때, 산란광의 세기는 다음과 같은 식을 이용하여 분석하였다.²⁴

$$\frac{HC}{R_{vv}} = \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2 C \right) (1 + R_G^2 q^2 / 3) \quad (6)$$

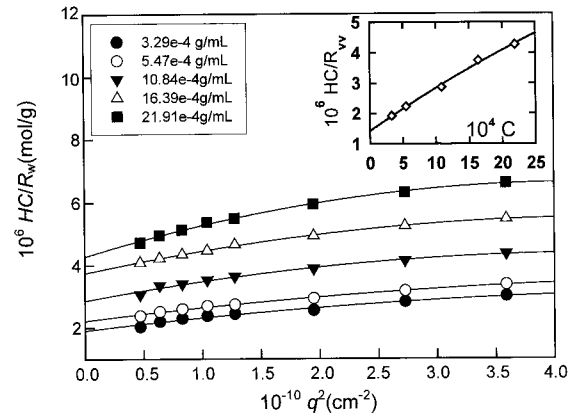


Figure 1. Plots of HC/R_{vv} against the scattering vector q^2 at various polymer concentration C (g/mL) in the static light scattering of sample F-67.

Table 2. Characteristic Molecular Properties of Sodium Salt of Poly(γ -glutamic acid) Samples

Sample code	M_w (g/mol)	$[\eta]$ (mL/g)	R_H (nm)	k_{RC}
F-67	674000	332	31.5	0.15
F-58	580000	278	27.3	0.14
F-35	347000	215	19.8	0.14
F-18	180000	120	14.3	0.14
F-14	142000	96	13.6	0.14
F-10	98000	73	10.1	0.15

All properties in this table were measured at 25 °C in the mixture solvent of KH_2PO_4 phosphate buffer solution (pH=7.0) and 2 M NaCl.

여기서, 광학상수 H 는 $H = 4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / N_A \lambda_0^4$ 로써 주어지며, N_A 는 아보가드로 수를 뜻하고, dn/dc 는 실험 측정치 0.160 mL/g (25 °C, $\lambda_0 = 514$ nm)을 사용하였다. R_w 는 Rayleigh 비로써 수직편광 입사광에 대한 수직 편광 산란광의 세기를 의미하며, A_2 는 제2차 비리알 계수, R_G 는 회전반경, 산란벡터 q 의 크기는 $q = 4\pi n \sin(\theta/2) / \lambda_0$ 로 주어진다. Figure 1에서 보여 주는 바와 같이 시료 F-67의 산란광의 세기가 단순한 선형으로 나타나지 않고 낮은 q 값에서 더 급한 기울기를 보여주는 곡선의 형태를 갖고 있는 것으로 보아 PGGNa 고분자 사슬간에 응집력이 아직도 존재함을 간접적으로 보여주고 있다. 또한, Figure 1의 삽입 그림은 각 농도에서 얻은 y축 절편 값을 다시 농도에 대하여 도시한 것으로써 이 그래프의 y축 절편 값은 시료의 무게평균 분자량 M_w 역수에 해당되는 것이다. 이와 같은 방법으로 측정된 다른 PGGNa 시료들의 무게평균 분자량(M_w)의 값을 Table 2에 기재하였다.

동적 광산란(dynamic light scattering)의 시간상관기를 이용하면 용액 상에서의 고분자 사슬의 확산계수(diffusion coefficient, D)를 용이하게 측정할 수 있으며,²⁵ 사슬의 크기를 알려주는 동력학적 유효반경(hydrodynamic radius, R_H)은 다음과 같은 Stokes-Einstein 식을 이용하여 확산계수로부터 계산하였다.²⁵

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D} \quad (\text{Stokes-Einstein eqn.}) \quad (7)$$

폴리감마글루탐산 나트륨의 고유점성도. Mark-Houwink식의 성립을 위하여 다양한 분자량의 PGGNa의 고유점성도(intrinsic viscosity, $[\eta]$)는 25 °C 혼합용매에서 측정하였으며, 이때 고유점성도의 값은 다음과 같은 환원점성도(reduced viscosity, η_{red})의 Huggins식과 대수점성도(inherent viscosity, η_{inh})의 Kraemer식을 이용하여 구하였고 이 결과도 Table 2에 기재하였다. 참고로 아래 식에서 η_0 는 용매의 점성도를 의미한다.²⁶

$$(\eta/\eta_0 - 1)/C \equiv \eta_{red} = [\eta] + k_H[\eta]^2 C + \dots \quad (\text{Huggins eqn.}) \quad (8)$$

$$\ln(\eta/\eta_0)/C \equiv \eta_{inh} = [\eta] - k_K[\eta]^2 C + \dots \quad (\text{Kraemer eqn.}) \quad (9)$$

결과 및 토론

고유점성도와 사슬 반경의 분자량 의존성. 분해 과정마다 생성된 사슬의 분자량을 모두 광산란으로 측정하기에는 너무 많은 시간이 소요되므로 보다 손쉽게 측정 가능한 고유점성도를 이용하였으며, 따라서, 이를 분자량으로 변환시켜 주는 Mark-Houwink식의 정립이 필요하였다. 이를 위하여 측정된 고유점성도는 Figure 2에서 전형적으로 보여 주듯이 분자량이 가장 큰 시료인 F-67의 경우는 332 mL/g으로, 시료 F-18은 120 mL/g으로 얻어졌고, 대수점성도의 Kraemer 계수 k_K 는 모든 시료에서 $k_K=0.14-0.15$ 정도로 얻어져 전형적인 좋은 용매 하에서의 중성 고분자의 거동을 보여주고 있다. 여기서, F-67 및 F-18는 고분자 시료 코드로서 이에 사용된 숫자들은 해당 고분자 시료의 분자량을 10^4 g/mol 단위로 표기한 것임을 밝혀둔다. 최종적으로 Figure 3에서는 PGGNa 모든 시료들의 고유점성도 $[\eta]$ 와 동력학적 반경 R_H 를 무게평균분자량 M_w 에 대하여 도시한 것이다. 이 그래프로부터 각각의 분자량 의존식은 다음과 같다.

$$[\eta] = 0.0121 M_w^{0.76} \quad (\text{unit: mL/g}) \quad (10)$$

$$R_H = 0.0130 M_w^{0.58} \quad (\text{unit: nm}) \quad (11)$$

고체상에서의 분해 곡선. PGGNa 파우더 상의 시료인 F-67의 일정량(대략 0.3 g 정도)을 바이알 병에 담은 뒤 마개를 닫고 일정온도의 오븐 속에서 일정 시간 분해시킨 뒤 소량(~0.05 g)의 시료를 채취

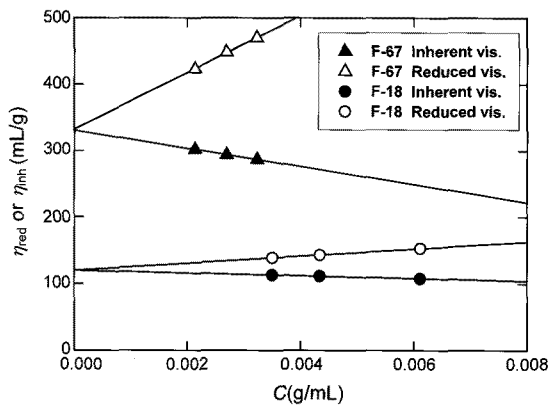


Figure 2. Plots of the inherent viscosity and the reduced viscosity vs polymer concentration C (g/mL) for two polymer samples of F-67 and F-18.

하였고, 이를 pH=7.0 완충 혼합용액에 녹인 뒤 25 °C에서 고유점성도를 측정하였다. 주어진 온도에서 고분자의 사슬이 시간에 따라 어떻게 분해되는가를 고유점성도의 변화로 측정하여 무차원의 물리량인 $[\eta]_0/[\eta](t)$ 로 도시한 것이 Figure 4이다. 상기 그림에 나타난 고유점성도는 여러 농도에서 측정하여 $C \rightarrow 0$ 로 외삽시킨 것이 아니라, 분해 시간에 따라 하나의 묽은 용액 농도($\sim 2.5 \times 10^{-3}$ g/mL)의 흐름시간(flow time)으로 부터 계산하였다. 즉, 얻어진 용액의 점성도로부터 대수점성도를 계산한 뒤, 앞에서도 언급한 듯이 잘 정립된 Kraemer 계수 $k_K \approx 0.15$ 로부터 고유점성도를 근사적으로 예측할 수 있었다.

Figure 4에서 보여주는 것과 같이 예측대로 분해온도가 높아질수록 고분자 사슬은 더 빠른 속도로 분해되며 이때 분해시간과의 상대적 고유점성도 역수와의 관계식은 M. Xanthos 등이 이론적으로 증명하였듯이 좋은 선형의 식으로 나타났다.²³ 이 그림에서 보듯이 고체상에서의 고분자의 열분해는 이론적 고찰에서 언급한 함수 $f(t)$ 가 상수 $-k_{th}$ 즉 시간의 0차적인 선형에 해당된다는 것이 특징이며, 이러한 분해 모습은 이론적으로 시간당 절단되는 결합의 수가 현존하는 결합의 수에 무관하게 항상 일정하다는 것을 의미한다. 특히, 공기 중에서는 온도 75 °C 이하에서는 실질적으로 열분해가 거의 일어나지

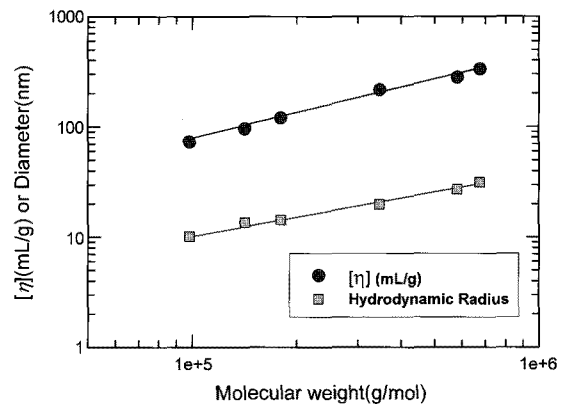


Figure 3. The log-log plots of the intrinsic viscosity and the effective hydrodynamic radius vs the molecular weight of PGGNa.

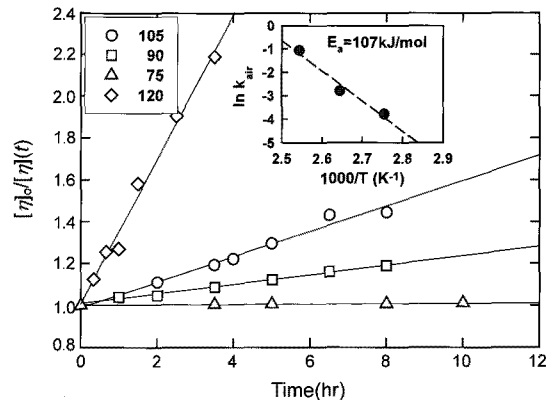


Figure 4. Change of the normalized reciprocal intrinsic viscosity as a function of time at various temperatures. Here the thermal degradation of sample F-67 was carried out in its solid phase. The inserted graph is a typical Arrhenius plot showing the activation energy of $\Delta E_a = 107$ kJ/mol.

않는 것은 다음에 논의되는 용액상(solution phase)에서의 분해와 비교할 때 특이한 것으로 여겨졌다.

이러한 고체상에서의 분해 반응의 기율기 k_{air} 의 온도의존성이 Arrhenius 타입의 식을 따른다는 가정 하에 이것을 도시한 것이 삽입그림으로 Figure 4에서 함께 보여 주었다. 이 삽입그림에서 얻어진 식은 아래와 같고, 직선의 기율기로부터 활성화 에너지를 계산한 결과 약 107 kJ/mol을 얻었으며, 이는 폴리감마글루탐산 및 그 유도체의 활성화 에너지가 대략 102~110 kJ/mol이라는 Munoz-Guerra의 보고와 좋은 일치치를 보여 주고 있다.¹⁹

$$k_{air} = 3.58 \times 10^{13} \exp(-107/RT) \quad (\text{unit: hr}^{-1}, \text{kJ}) \quad (12)$$

위의 식을 이용하여 온도 75 °C에서의 분해 기율기를 계산하여 보면 $k_{air} = 4.4 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$ 이 얻어지고 이로부터 계산된 10시간 뒤의 고유점성도의 감소 효과는 약 0.44%로 계산되며 실제 실험적으로 얻어진 감소량이 1% 수준인 것과 비교할 때 서로 일치하여 계산상으로도 75 °C 공기 중에서는 분해 반응이 거의 일어나지 않음을 다시 확인하였다.

공기 중(즉 고체상)에서의 분해 반응의 기율기 k_{air} (단위: hr^{-1})의 역수 $1/k_{air}$ 를 고체상에서의 특성분해시간(characteristic degradation time) t^* 로 정의한 뒤 이를 이용하여 분해시간 t 를 환산시간(reduced time)인 t/t^* 로 변환시킨 뒤 다시 도시하여 본 것이 Figure 5이다. 기율기로 스케일링을 하였기에 예측한 바와 같이 모두 하나의 직선 위에 올라올 수 있었다. 또한, 앞의 이론적 고찰에서도 언급한 바와 같이 분자량의 역수의 값도 시간에 따라 선형으로 변화하는지도 살펴보았다. 우선 고유점성도는 Mark-Houwink식인 식 (10)을 이용하여 무게평균 분자량 M_w 를 계산한 뒤, 분자량 역수의 상대적 변화인 $M_{w,0}/M_w(t)$ 를 환산온도 t/t^* 로 도시한 결과를 Figure 5의 삽입그림에서 보여주었다. 삽입그림에서 보는 바와 같이 75 °C를 제외한 3개의 서로 다른 분해온도에서 얻은 결과가 오차 내에서 선형의 식으로 얻어졌으므로 공기 중에서의 분해속도는 시간에 무관하게 일정하며, 또 위치는 사슬 내에서 무작위적으로 발생한다는 것을 분자

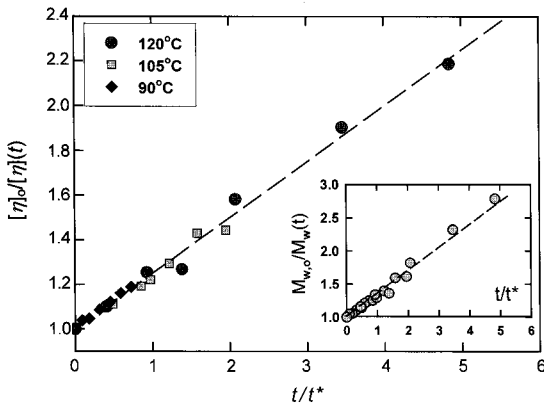


Figure 5. Plot of the normalized reciprocal intrinsic viscosity as a function of the reduced time t/t^* with the same data set shown in Figure 4. The inserted graph is another plot of the normalized reciprocal weight averaged molecular weight vs t/t^* . Both two plots show the linear relationship.

량 관점에서 다시 확인할 수 있었다.

가장 분해가 빠른 속도로 일어나는 120 °C에서 4시간 방치후의 고분자 사슬의 크기 분포도를 동적 광산란으로 측정하여 그 결과를 Figure 6에서 보여 주었다. 광산란 실험 조건은 산란각도는 90°이고 농도는 대략 $2.0 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ 이며 크기 분포도는 동적 광산란으로 얻은 시간상관함수를 CONTIN이라는 프로그램을 이용하여 얻었다. 물론 농도 및 산란 각도를 각각 0으로 외삽시키지 않았으므로 크기 분포도에 약간의 오차가 내재되어 있었지만 분해 전후 분포도의 상대적인 변화의 분석에는 큰 영향이 없을 것이다.

Figure 6으로부터 알 수 있듯이 크기 분포도는 분해 후에 확실히 넓어졌고, 새로운 분포도의 특징으로는 분포도 상 최대 반경이 분해 전후 모두 50 nm 부근으로 거의 비슷하게 나왔으나 분포도 상의 최소 반경은 분해 전의 약 20 nm에서 분해 후 약 5 nm로 4배 가량 작아졌음을 뚜렷이 보여 주고 있다. 이렇게 분자량 분포가 상당히 넓어졌음에도 불구하고 Figure 5에서 보여주듯이 분자량의 역수(또는 고유점성도의 역수)가 직선의 식으로 나타났다는 것은 앞의 이론이²² 분자량 분포도에 크게 의존하지 않고 주로 사슬 절단속도가 시간에 따라 일정하게 유지되느냐와 사슬 내에서 절단 위치가 규칙성없이 무작위적으로 발생하는 메카니즘이 더 중요한 요소로 생각된다.

용액 상에서의 분해. 실제 청국장을 끓일 경우와 같이 물의 끓는 점 부근에서의 고분자 사슬의 분해를 조사하기 위하여 우벨로드 점도계에 고분자 용액(농도 $\sim 2.5 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$)을 넣은 뒤 주어진 분해 온도에서 시간에 따라 용액의 점성도의 변화를 주기적으로 오랜 시간 측정하였고, 앞에서 언급한 방법에 의거대로 고유점성도의 근사치를 계산하였다. 여러 온도에서의 이러한 방법을 이용하여 얻은 시료 F-67의 고유점성도 역수의 상대적인 비, $[\eta]_0/[\eta](t)$ 값을 시간에 따라 도시한 것이 Figure 7(a)이다.

이 그림의 특징은 다음 두 가지로 요약할 수 있겠다. 첫째로 용액 상에서 분해반응은 공기 중에서의 분해보다 더 낮은 온도에서도 가능하다는 점이다. 용액 상에서는 분해온도가 57.5 °C에서조차 고분자 사슬의 절단은 실험적으로 측정할 만한 속도로 일어나고 있다. 두 번째 특징은 앞에서의 공기 중에서 분해와 달리 용액상에서의 분해는 초기부터 선형으로 나타나는 것이 아니라 어느 정도의 시간이 경과한 후에야 비로소 선형에 도달한다는 것이다. 즉, 분해 후반부의 데이터만을 이용하여 얻은 선형 관계식을 초기 시간 $t \rightarrow 0$ 까지 외삽시

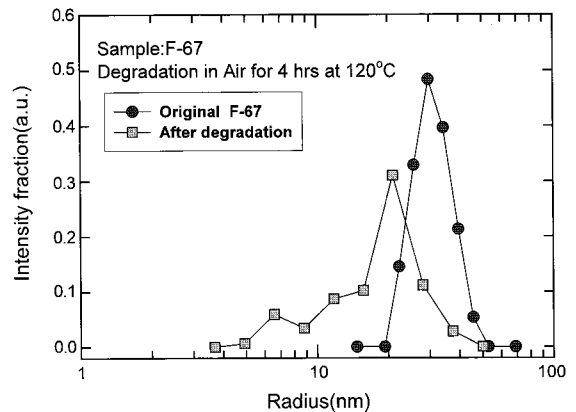


Figure 6. Change of the size distribution of F-67 sample after thermal treatment in solid state for 4 hours at 120 °C.

키면 실제 초기의 실험치와 선형식 사이의 뚜렷한 차이가 나타났고, 이러한 선형으로부터 이탈된 정도는 하나의 지수함수로 해석할 수 있었다. 이러한 해석에는 초기 분해 시에는 분해과정에 관여한 어떠한 양이 시간에 따라 급격히 지수함수로 감소하여 일정 시간이 지나면 전부 소멸되고, 분해 후반부에는 고체상에서와 같이 선형의 식으로 표현되는 분해만이 존재한다고 보는 것이다.

그러므로, 이론적 고찰에서 이미 언급하였듯이 고유점성도의 감소로 관찰된 용액 상에서의 사슬 분해가 시간에 관한 0차식과 시간에 관한 지수함수식의 두 종류 반응의 합으로 보면 아래와 같은 식으로 기술할 수가 있겠다.

$$M_{w,0} / M_w(t) \sim [\eta]_0 / [\eta](t) = 1 + k_1 t + a[1 - \exp(-k_2 t)] \quad (13)$$

여기서, a 는 반응 초기 지수함수 형태로 일어나는 분해의 기여분이며, k_1 과 k_2 는 각각 선형 및 지수 항의 분해속도상수이다. 위의 식으로 실험 결과를 해석할 경우에 수학적 fitting은 3개의 파라미터 즉 k_1 , k_2 , a 의 값을 구하는 문제로 전환되며, 이러한 분석 결과로써 시간 t 앞에 있는 계수들인 k_1 과 k_2 에서는 온도의존성이 뚜렷하게 얻어졌으나 식 (13)에서의 a 값만은 분해온도에 무관하게 즉 경향성이 없는 것

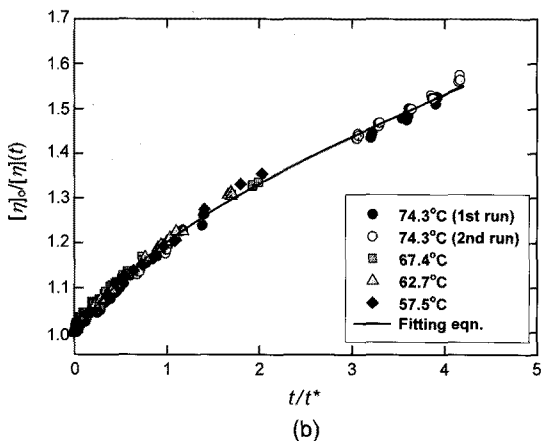
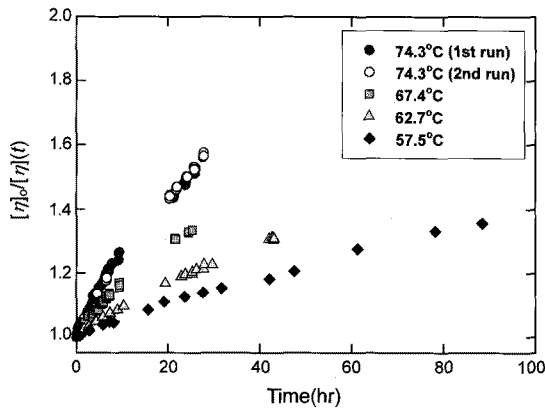


Figure 7. Change of the reciprocal intrinsic viscosity as a function of time at various solution temperatures in F-67 sample: (a) the original time t ; (b) the reduced time t/t^* . It was found that all degradation data fell down on a single master curve using the reduced time as x-axis and that the fitting equation was not a simple linear line.

으로 나타났다.

그러므로, 앞의 고체상 분해에서와 같이 용액상 분해에서도 각 분해온도에서 사슬 절단의 특성분해시간(characteristic degradation time) t^* 가 존재하며, 분해시간 t 를 t^* 로 스케일링시켜 얻어진 환산시간(reduced time)인 t/t^* 로 x축을 변환시킬 때 고분자의 분해에 대한 만능성(universality)을 얻을 수 있다고 가정하였다. 실제 분석에 있어서 t^* 는 지수함수의 분해 거동이 사라지고 선형의 분해 거동만이 두드러지게 나타나는 시간으로 정의하였으며, 실제로 t^* 를 정량적으로 얻기 위하여 $[\eta]_0/[\eta](t)$ 값이 지수함수의 기여분인 a 의 120%에 해당되는 값인 “ $1+1.2a$ ”에 도달하는 시간으로 설정하였다. 여기서, 120%는 다소 임의적이지만 이 값의 선정 근거는 (i) 용액상 분해실험에서 초반에 비교적 쉽게 도달할 수 있으며, (ii) 대략적으로 지수함수 변화가 사라지면서 선형 변화가 뚜렷해지는 시간에 해당하는 값이기 때문이다. 시료 F-67의 경우, 이렇게 각개 온도의 분해곡선으로부터 1차적으로 얻어진 t^* 값을 이용하여 새로운 변수인 환산시간(reduced time) t/t^* 를 얻었고 F-67 시료의 고유점성도 감소에 대한 모든 실험치인 $[\eta]_0/[\eta](t)$ 를 t/t^* 에 대하여 도시한 것이 바로 Figure 7(B)이다.

이 그림에서 주목해야 할 사항은 다음과 같다. 하나의 고분자 시료(즉 같은 분자량의 시료)에서 단지 분해온도만이 다를 경우, 얻어진 분해곡선을 환산시간 t/t^* 로 도시할 때 모든 실험치는 하나의 표준곡선(master curve)상 위에 놓이므로 위에서 언급된 가정이 맞았음을 확인할 수 있었다. 또한, 이때 a 값은 여러 번 되풀이 계산 후 최종적으로 F-67 시료의 각각의 분해온도에서 모두 $a=0.168$ 로서 동일한 값을 갖는 것으로 나타났다(식 (14) 참조).

$$\frac{[\eta]_0}{[\eta](t/t^*)} = 1 + 0.0917(t/t^*) + 0.168[1 - \exp(-1.06(t/t^*))] \quad (F-67) \quad (14)$$

다음은 분자량이 다른 시료 F-35에서 두 개의 서로 다른 온도 73.7 °C와 67.3 °C에서 분해과정을 고유점성도법으로 측정된 뒤 위와 같은 방법으로 얻은 결과는 Figure 8에서, 수학적으로 fitting한

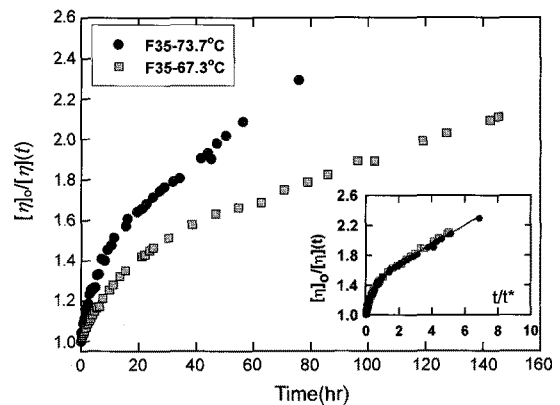


Figure 8. Change of the reciprocal intrinsic viscosity as a function of time at two different solution temperatures in F-35 sample. As shown in the inserted graph, all experimental data form a single master curve using the reduced time t/t^* as x-axis. The linear relation was clearly recovered at the range of $t/t^* > 2$.

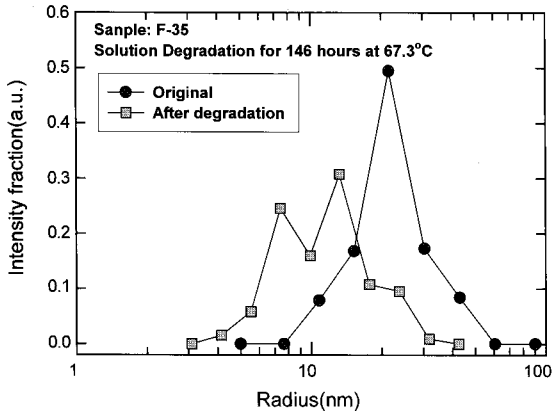


Figure 9. Change of the size distribution of F-35 sample after degradation experiment for 146 hours at 67.3 °C.

결과는 식 (15)에서 보여 주었다. 이 그림에서 F-35 시료도 특성분해시간인 t^* 를 이용하여 얻은 환산변수 t/t^* 를 사용하면(Figure 8의 삽입그림 참조) F-67처럼 모든 데이터가 하나의 표준 곡선 위에 올라올 수 있었다. F-35의 전체적인 모양은 F-67과 동일하나, F-35 시료의 특징은 지수함수의 기여분 a 값이 0.426으로써 F-67의 0.168과 비교하여 볼 때 2.5배 비교적 크게 늘어났다는 것이다. 이것은 추정컨대 시료 제조공정에 매우 민감하게 의존하는 계수로 추측되어지나 정확한 원인은 추가 실험이 필요한 부분이다. 시료 F-35에서도 t^* 의 값은 앞에서와 언급한바와 같이 이 시료의 여러 분해온도에서 $[\eta]_0/[\eta](t^*)=1+1.2a$ 가 되는 시간으로 정의하였으며 F-35의 경우 a 값으로 0.426이 사용되었다.

$$\frac{[\eta]_0}{[\eta](t/t^*)} = 1 + 0.130(t/t^*) + 0.426[1 - \exp(-2.01(t/t^*))] \quad (F-35) \quad (15)$$

특히, F-35 시료를 67.3 °C에서 146시간 분해시켜 고유점성도의 감소를 측정된 뒤 해당 용액을 0.45 μm로 필터하여 먼지를 제거시킨 뒤 다시 동적 광산란 실험을 실시하였으며, 이렇게 분해된 용액 시료로부터 얻어진 분자반경의 분포도와 본래의(즉 분해 전) 반경 분포도를 서로 비교한 것이 Figure 9이다. Figure 9에서 보듯이 (i) 전반적으로 분해가 일어남에 따라 분산도는 더 커졌으며, (ii) 고체상 분해 즉 공기 중에서의 분해와 다르게, 용액상 분해에서는 최대반경 값이 분해 전에는 60 nm에서 146시간 분해 후에는 30 nm 수준으로 대략 1/2 수준으로 감소하였다는 것이 특징이다.

용액상 분해의 활성화 에너지. 위와 같은 방법으로 얻어진 특성분해시간 t^* 의 역수인 $1/t^*$ 의 차원은 시간의 역수로 속도상수 차원이므로 이 $1/t^*$ 의 로그 값을 $1/T$ 에 도시한 것이 Figure 10이다. 시료 F-67의 경우 활성화 에너지를 계산한 결과 $\Delta E_a=109$ kJ/mol로 얻어져 공기 중에서의 분해 과정을 통하여 얻은 활성화 에너지인 107 kJ/mol과 같은 값으로 얻어졌다. 원칙적으로 활성화 에너지는 시료의 분자량과 무관하므로 시료 F-35인 경우에도 실험 데이터의 수가 부족하지만 실험적 오차 내에서 활성화 에너지 $\Delta E_a \approx 115$ kJ/mol 정도로 추정할 수가 있었다.

Munoz-Guerra 등에 의하면 270 °C 높은 온도 대에서의 PGGA

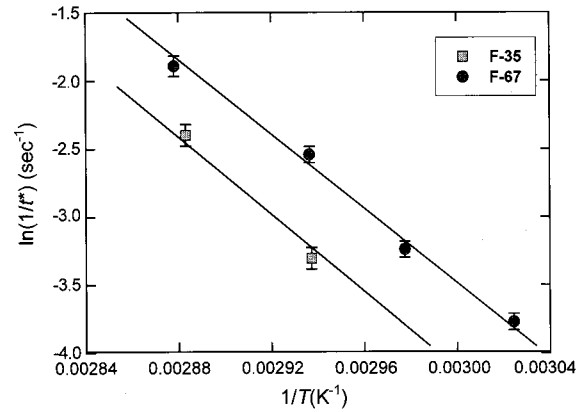


Figure 10. Two Arrhenius type plots of the reciprocal characteristic degradation time t^* for two samples of F-67 and F-35. Two samples showed the almost similar value of activation energy of 107~115 kJ/mol.

고분자 사슬의 분해반응은 락탐(lactam) 생성 때문인 것으로 밝혀졌으나¹⁹ 본 실험은 비교적 저온대인 100 °C 내외에서의 PGGA(또는 PGGA) 분해로써 이에 대한 화학반응의 메카니즘은 현재까지 전혀 알려져 있지 않으나, 적어도 활성화 에너지는 분해온도(즉 고온과 저온), 고분자의 상(phase) (즉 고체상 또는 액체상), 분해 양식(즉, 선형 또는 지수함수 꼴)에 무관하게 거의 동일한 값을 보여 준다는 것으로부터 모두 동일한 화학결합의 분해에 기인하는 것으로 해석할 수도 있겠다. 따라서, 저온에서 사슬 절단의 보다 정확한 화학 메카니즘과 분해 관계식의 2개의 반응속도 상수인 k_1 과 k_2 들의 분자량 의존성, 지수함수 꼴의 분해 등은 앞으로 추가로 연구해야 할 주제임을 밝혀둔다.

결론

폴리감마글루타민산(PGGA)은 열에 대하여 쉽게 분해되는 것으로 알려져 있어 비교적 높지 않은 온도에서도 고체상은 물론 용액상에서의 고분자 분해 과정을 연구하기에 적합한 시스템이다. 그러나, 고분자량의 PGGA 시료는 물에 대한 용해도가 매우 낮고 응집성이 강하여 순수한 PGGA 대신 약 85% 치환율을 갖는 PGGA의 나트륨염(PGGNa)을 가지고 57~120 °C 부근에서 고체상과 용액상 두 조건에서 분해 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 고체상에서의 초기 분해의 결과는 분자량 역수(또는 고유점성도의 역수)의 플롯에서 시간에 대하여 선형으로 나타났으므로, 이러한 선형의 식을 얻기 위한 필요조건이 시료의 단분산성보다는 오히려 분해 메카니즘에서 (i)일정한 사슬 절단 속도와 (ii)사슬 내에서 절단 위치의 무차위성이 더 중요한 것으로 나타났다.
- 2) 용액상에서의 분해는 고체상에서의 분해와 달리 전체의 시간영역 대에서 선형의 식으로 나타나지 않았으며, 오히려 점성도 역수의 플롯에서 초기 분해에서는 지수함수가 주도적이며, 충분한 시간이 경과한 뒤에야 선형의 식이 나타났다.
- 3) 용액상의 분해에서 지수함수의 기여분(즉, 식 (13)에서의 a 값)은 고분자 시료의 제조 이력에 민감한 것으로 나타났다.
- 4) 용액상의 분해에서 분해시간을 특성시간 t^* 로 스케일링한 새로운 환산시간 t/t^* 를 이용하여 분자량 또는 고유점성도를 도시할 경

우 모든 온도에서의 분해 과정은 하나의 표준곡선 위에 놓이게 됨을 알 수 있었다.

5) 낮은 온도 영역대(57~120 °C 부근)에서의 고체상 분해와 용액상 분해 모두 활성화 에너지 ΔE_a 는 107~115 kJ/mol로써 문헌치와 매우 좋은 일치를 보여준다.

감사의 글: 본 실험에 사용된 폴리감마글루탐산의 나트륨염 시료를 공급하여 준 바이오리더스(BioLeaders)사에 감사드리며, 또한 이 연구는 2007년도 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의한 것으로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. A. Gross, in *Biopolymers from renewable resources*, D. L. Kaplan, Editor, Springer, New York, 1998.
2. G. Pasut and F. M. Veronese, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 933 (2007).
3. C.-W. Hsieh, W.-C. Lu, W.-C. Hsieh, Y.-P. Huang, C.-H. Lai, and W.-C. Ko, *Food Sci. Technol.*, **42**, 144 (2009).
4. D. P. Santos, M. F. Bergamini, and M. V. B. Zanoni, *Sens. Actuat. B: Chemical*, **133**, 398 (2008).
5. D. I. Lee, L. Yun, M. H. Sung, and I. H. Park, *Polymer (Korea)*, **31**, 168 (2007).
6. M. Matsusaki, T. Serizawa, A. Kishida, T. Endo, and M. Akashi, *Bioconjugate Chem.*, **13**, 23 (2002).
7. C. Park, J.-C. Choi, Y.-H. Choi, H. Nakamura, K. Shimanouchi, T. Horiuchi, H. Misono, T. Sewaki, K. Soda, M. Ashiuchi, and M.-H. Sung, *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*, **35**, 128 (2005).
8. H.-F. Liang, S.-C. Chen, M.-C. Chen, P.-W. Lee, C.-T. Chen, and H.-W. Sung, *Bioconjugate Chem.*, **17**, 291 (2006).
9. Y.-H. Lin, K. Sonaje, K. M. Lin, J.-H. Juang, F.-L. Mi, H.-W. Yang, and H.-W. Sung, *J. Control. Release*, **132**, 141 (2008).
10. J. Yao, J. Jing, H. Xu, J. Liang, Q. Wu, X. Peng, and P. Ouyang, *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*, **56**, 158 (2009).
11. E. K. Kodona, C. Alexopoulos, E. Panou-Pomonis, and P. J. Pomonis, *J. Colloid Interface Sci.*, **319**, 72 (2008).
12. E. C. King, A. J. Blacker, and T. D. H. Bugg, *Biomacromolecules*, **1**, 75 (2000).
13. D. H. Lee, H. J. Choi, D. S. Kim, and B. H. Lee, *Polymer (Korea)*, **32**, 157 (2008).
14. H. M. Zhu, X. G. Jiang, J. H. Yan, Y. Chi, and K. F. Cen, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **82**, 1 (2008).
15. A. Laachachi, D. Ruch, F. Addiego, M. Ferriol, M. Cochez, and J.-M. Lopez Cuesta, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 670 (2009).
16. H. Kubota, Y. Nambu, and T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **33**, 85 (1995).
17. M. Borbely, Y. Nagasaki, J. Borbely, K. Fan, A. Bhogle, and M. Sevoian, *Polym. Bull.*, **32**, 127 (1994).
18. M. Morillo, A. Martinez de Ilarduya, and S. Munoz-Guerra, *Macromolecules*, **34**, 7868 (2001).
19. J. Melis, M. Morillo, A. Martinez de Ilarduya, and S. Munoz-Guerra, *Polymer*, **42**, 9319 (2001).
20. W. Khun, *Ber.*, **63**, 1503 (1930).
21. A. Ekenstam, *Ber.*, **63**, 553 (1930).
22. A. M. Emsley and R. J. Heywood, *Polym. Degrad. Stab.*, **49**, 145 (1995).
23. Q. Zhou and M. Xanthos, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 327 (2009).
24. M. G. Huglin, *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic Press, New York, 1972.
25. W. Brown, *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*, Clarendon, Oxford, 1993.
26. I. Teraoka, *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*, John Wiley & Sons, New York, 2002.