

식물성 오일 기반 Poly(β -amino ester) 합성

장나리 · 김범수[†]

충북대학교 화학공학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 내수동로 52
(2011년 12월 22일 접수, 2012년 9월 11일 채택)

Synthesis of Vegetable Oil-Based Poly(β -amino ester)

Na-Ri Jang and Beom Soo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungbuk National University,
52 Naesudong-ro, Heungduk-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea
(Received 22 December 2011; accepted 11 September 2012)

요 약

최근 저가의 풍부한 재생 가능 천연자원인 식물성 오일에 대한 관심이 증가되고 있다. 식물성 오일은 친환경적인 생분해성 고분자 물질들의 원료로서 사용될 수 있다. 본 연구에서는 acrylated epoxidized soybean oil (AESO)과 2-aminoethanol의 중합 반응에 의해 poly(β -amino ester)를 합성하였다. AESO와 2-aminoethanol의 몰비를 변화시켜 다양한 비율의 고분자 필름을 제조하였다. FT-IR을 이용하여 poly(β -amino ester) 내의 C-N 결합의 생성을 확인하였으며, 98% 이상의 겔함량으로부터 가교 고분자 네트워크가 합성되었음을 확인하였다. 고분자 필름의 인장강도와 신장률은 각각 0.3~1.3 MPa, 32~55%였다. 고분자 필름은 lipase 효소가 첨가된 pH 7.2 완충용액에서 35일 경과 후 2~7%의 질량 감소를 보였다.

Abstract – Recently, there is a growing interest in vegetable oils, cheap and abundant renewable natural resources. Vegetable oils can be used as raw materials for ecofriendly biodegradable polymer materials. In this study, poly(β -amino esters) were synthesized by polymerization reaction of acrylated epoxidized soybean oil (AESO) and 2-aminoethanol. Various polymer films were prepared by changing the molar ratio of AESO to 2-aminoethanol. The formation of C-N bonds in poly(β -amino ester) was confirmed using FT-IR. Gel contents higher than 98% confirmed the synthesis of crosslinked polymer networks. Tensile strengths and elongation at breaks of polymer films ranged from 0.3 to 1.3 MPa and 32 to 55%, respectively. Polymer films degraded 2 to 7% of the initial weight in 35 days in phosphate buffer solution (pH 7.2) containing lipase enzyme.

Key words: Poly(β -amino ester), Vegetable Oil, Acrylated Epoxidized Soybean Oil, 2-aminoethanol

1. 서 론

현재 폭넓게 사용되고 있는 석유 기반의 비분해성 고분자 재료는 많은 환경문제를 초래하고 있으며, 최근 석유 고갈 염려에 기인한 원유 가격 상승으로 인해 재생 가능한 천연자원으로부터 고분자 재료를 생산하고자 하는 시도가 새롭게 각광받고 있다[1-3]. 재생 가능한 천연자원은 셀룰로오스, 전분, 단백질, 천연오일 등을 포함한다. 이 중 식물성 오일은 값싸고 풍부하며 대량생산 가능한 대표적인 천연자원으로 식품 및 사료용, 비누, 윤활유, 코팅 및 페인트 등에 사용되고 있다[4]. 식물성 오일의 주 구성성분인 불포화 지방산은 주쇄에 탄소 이중결합을 포함하고 있으며 이들이 갖는 소수성 성질로 인해 여러 용도의 생분해성 고분자 합성을 위한 좋은 소재로 이용될 수 있으나

중합반응이 일어나기에는 반응성이 너무 낮아 가교(cross-linked) 고분자 네트워크 형성이 어려운 문제가 있다. Soybean oil로부터 합성된 acrylated epoxidized soybean oil (AESO)은 지방산 사슬에 가교결합이 가능한 acrylate 기를 포함하고 있어 빠른 속도로 중합되어 가교 고분자 네트워크를 합성할 수 있는 가능성이 매우 높다. AESO는 soybean oil에 formic acid와 H₂O₂를 반응시켜 epoxy기가 함유된 epoxidized soybean oil (ESO)을 생성시킨 후, ESO를 acrylic acid와 반응시켜 얻을 수 있으며, 이를 원료로 이용한 레진, 복합체, 폼(foam) 등이 보고되었다[5-8].

Poly(β -amino ester)로 알려진 생분해성 고분자에 대해 최근 관심이 주목되고 있다. Poly(β -amino ester)는 acrylate ester와 1차 아민 또는 2차 아민과의 결합에 의해 합성된다[9]. Poly(β -amino ester)는 비의약 분야뿐만 아니라 의약분야에서도 유용하며, 유전자 전달 벡터로서 탐구, 발전되어 온 양이온성 고분자이다[10].

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

본 연구에서는 식물성 오일 기반 poly(β -amino ester) 합성을 최초로 시도하였다. 식물성 오일 원료로 AESO를 사용하였으며, 가교제로 아민인 2-aminoethanol을 사용하였다. AESO와 아민의 몰비를 변화시켜 다양한 비율의 고분자 필름을 제조하였다. FT-IR을 이용하여 poly(β -amino ester)의 합성을 확인하였으며, 겔함량을 측정하여 가교 정도를 확인하였다. 만능 재료 시험기를 사용하여 제조된 고분자 필름의 두 가지 기계적 성질(인장강도와 신장률)을 측정하였고, lipase가 첨가된 pH 7.2 완충용액에서 시간에 따른 질량감소를 통해 분해도를 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 재료

AESO, 2-aminoethanol, lipase (from *Candida rugosa*)는 Sigma-Aldrich Chemicals사에서 구입하였다. 고분자 필름의 in vitro 분해도 실험에 필요한 인산 완충 식염수 용액(phosphate buffered saline, PBS solution) 제조를 위하여 sodium phosphate monobasic 및 sodium phosphate dibasic도 Sigma-Aldrich Chemicals사에서 구입하였다.

2-2. Poly(β -amino ester) 합성 및 고분자 필름의 제조

AESO와 가교제인 2-aminoethanol을 이용하여 열중합을 통해 poly(β -amino ester)를 합성하였다. AESO와 가교제의 몰비를 변화시켜 다양한 고분자 필름을 제조하였다. AESO 0.01 mol을 용매인 dichloromethane 5 g에 녹인 후, 2-aminoethanol을 각각 0.005, 0.01, 0.015 mol 넣고 혼합하여 2:1, 1:1, 2:3의 몰비가 되도록 하였다. 그 후, 유리판 위에서 약 100 μ m 두께가 되도록 만든 후, 50 $^{\circ}$ C 오븐에서 24시간 동안 반응시켰다. Fig. 1은 AESO와 2-aminoethanol로부터 poly(β -amino ester)의 합성 scheme을 나타낸다.

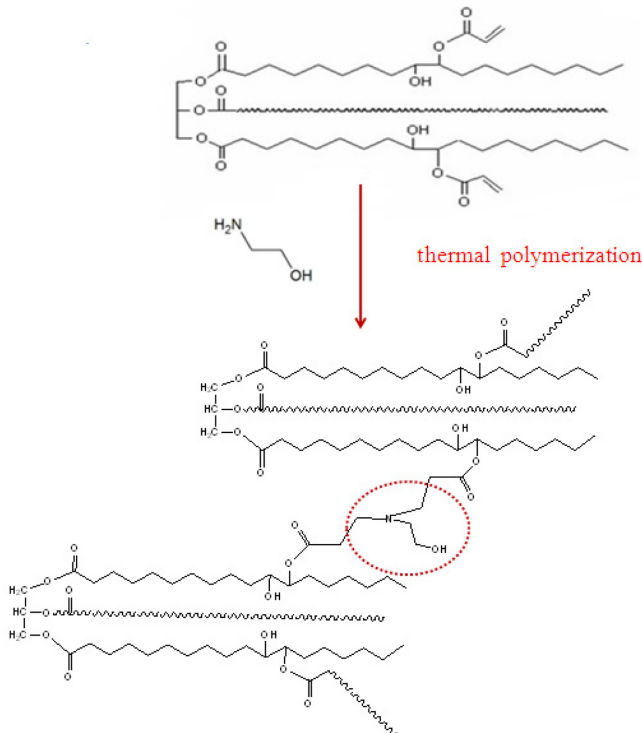


Fig. 1. Reaction scheme for the synthesis of poly(β -amino ester) from AESO and 2-aminoethanol.

2-3. 측정 및 분석

반응 전, 후의 화학 구조의 변화를 살펴보기 위하여 FT-IR (Thermo, Nicolet IR 200)을 이용하였다. FT-IR 스펙트럼은 500~4000 cm^{-1} 의 wave number 영역에서 얻었다.

가교 고분자 필름에 대한 겔함량(gel content)을 측정하였다. 겔함량은 가교 고분자 필름을 클로로포름에 넣기 전의 초기 질량(W1)과 클로로포름에 하루 동안 용해 후의 질량(W2)을 측정하여 W2/W1로 구하였다.

식물성 오일로부터 제조된 고분자의 인장특성(인장강도, 신장률)을 만능재료시험기(LR-30K, Lloyd Instrument)를 사용하여 ASTM D638에 따라 측정하였다. 만능재료시험기의 crosshead speed는 20 mm/min, 게이지의 길이는 15 mm였으며, 평균적이고 정확한 인장특성 데이터를 얻기 위하여 8개의 시편(45 mm \times 5 mm)을 준비하여 측정 한 후 최고 및 최저값을 제외한 나머지 6개의 데이터를 평균하였다.

고분자 필름의 분해도 측정을 위해 고분자 필름(30 mm \times 30 mm)을 0.05 g lipase 효소가 첨가된 pH 7.2의 0.1 M 인산 완충 식염수 용액 100 ml에 넣고, 37 $^{\circ}$ C에서 200 rpm의 속도로 교반시켰다. 필름을 주기적으로 꺼내어 증류수로 세척하고 일정한 질량에 도달할 때까지 건조시킨 후 질량감소를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Poly(β -amino ester) 합성

Fig. 2는 반응 전의 AESO 및 반응 후 생성된 고분자의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. AESO는 acrylate기가 도입된 fatty acid와 glycerin으로 구성되며, triglyceride 당 평균 3개의 acrylate기가 도입되어 있음이 알려져 있다[11]. Fig. 2에서 1642 cm^{-1} 에서 나타나는 AESO 내의 이중결합 peak (C=C)이 줄어들고 1230 cm^{-1} 에서 나타나는 C-N peak의 존재를 통하여 AESO와 아민 사이에 결합이 이루어졌음을 확인하였다.

AESO와 가교제인 2-aminoethanol을 사용하여 고분자를 제조하고 겔함량을 측정하였다. 겔함량은 가교 정도를 의미하며, 가교가 되지 않은 성분은 클로로포름과 같은 유기용매에 용출된다. Fig. 3은 반응 혼합물 내의 AESO와 2-aminoethanol의 몰비에 따른 겔함량을 측정

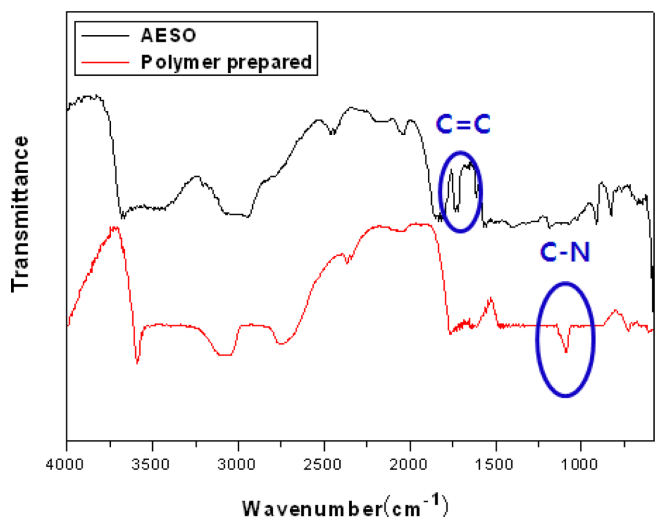


Fig. 2. FT-IR spectra of AESO and poly(β -amino ester) synthesized.

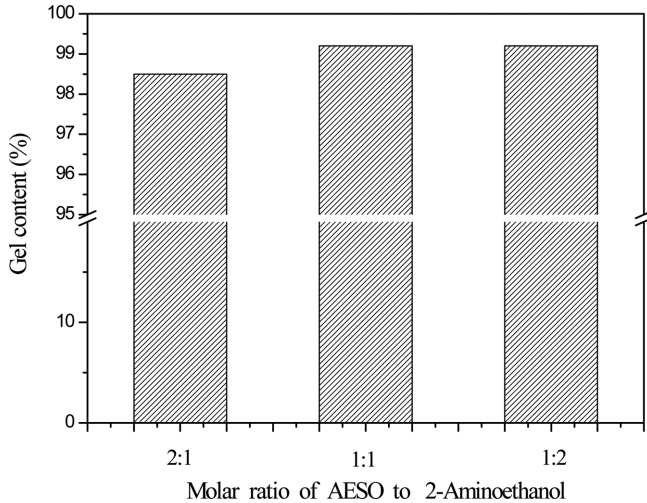


Fig. 3. Gel contents of poly(β-amino esters) with molar ratios of AESO to 2-aminoethanol in reaction mixture.

한 것으로, 각각의 비율이 약 98% 이상인 것을 확인할 수 있다. 이로써, 가교정도가 우수한 네트워크 구조의 고분자가 합성되었음을 알 수 있었다.

3-2. 고분자의 기계적 성질

AESO와 2-aminoethanol로부터 합성된 고분자의 두 가지 기계적 성질(인장강도, 신장률)을 측정하였다. Fig. 4는 반응 혼합물 내의 AESO와 2-aminoethanol의 몰비를 변화시켜 합성된 고분자 필름의 기계적 성질을 나타낸다. 인장강도는 0.3~1.3 MPa의 범위를 보였으며, 신장률은 32~55%로 나타났다. 반응 혼합물 내의 2-aminoethanol 비율이 증가할수록 인장강도가 증가하는 경향을 보였으며, AESO와

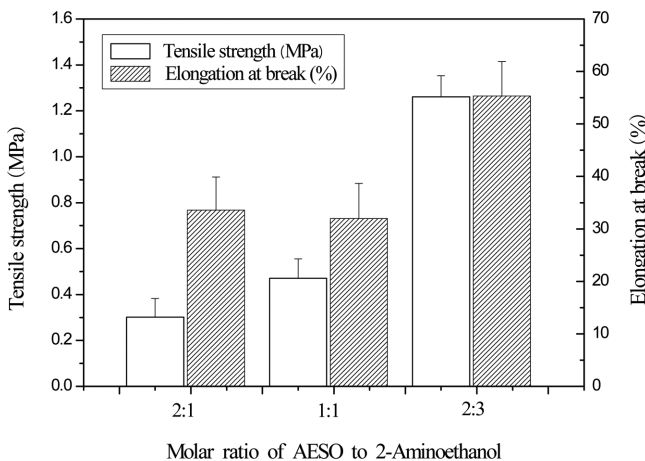


Fig. 4. Tensile strengths and elongation at breaks of poly(β-amino esters) with molar ratios of AESO to 2-aminoethanol in reaction mixture.

2-aminoethanol이 완전히 연결되기 위한 이론 몰비인 2:3일 때 가장 높은 인장강도 및 신장률을 보였다. 이는 이 비율에서 가교가 가장 효과적으로 일어났기 때문으로 생각된다.

본 연구자 등은 최근 AESO와 가교제로 poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) 또는 poly(ε-caprolactone) diacrylate (PCLDA)를 사용하여 다양한 질량비로 가교 고분자 필름을 제조하고 물성을 보고하였다(Table 1)[11]. 저분자량의 PEGDA (분자량 258, 575, 875)로 제조된 고분자의 인장강도는 1~4 MPa로 낮은 반면 고분자량의 PEGDA (분자량 20,000)로 제조된 고분자의 인장강도는 5~11 MPa로 높게 나왔으며, PCLDA (분자량 2,000)로 제조된 고분자의 인장강도는 1 MPa로 낮은 값을 보였다. 신장률은 고분자량의 PEGDA로 제조된 고분자가 40~70%로 높은 수치를 보였다. 저분자량의 PEGDA로 제조된 고분자의 신장률은 10~20%로 나왔으며, PCLDA로 제조된 고분자의 신장률은 30~35%로 나타났다. 이들 결과와 본 연구에서 AESO와 2-aminoethanol로부터 합성된 poly(β-amino ester)의 물성을 비교하면 인장강도는 다소 낮은 값을 보였으며 신장률은 유사한 값을 나타냈다. 향후 다양한 종류의 식물성 오일 또는 아민을 사용하여 물성을 향상시키기 위한 노력이 요구된다.

Fig. 5는 lipase 효소가 첨가된 pH 7.2 완충용액에서 고분자 필름의 분해도 테스트 결과를 나타낸다. 고분자 필름은 35일 경과 후 2~7%의 질량감소를 보였으며, 반응 혼합물 내의 2-aminoethanol 비율이 증가할수록 분해도가 증가하는 경향을 보였다. 이 결과는 AESO와 저분자량의 PEGDA (분자량 258)로 제조된 고분자필름(14일 경과 후 1% 이하의 질량감소) 보다는 분해속도가 빠르나, AESO와 고분자량의 PEGDA (분자량 20,000)로 제조된 고분자 필름의 분해속도(45일 경과 후 35% 질량감소) 보다는 낮은 값을 나타냈다[11]. 고분자 네트워크의 분해속도는 가교밀도, 친수성/소수성 정도 등과 관계가

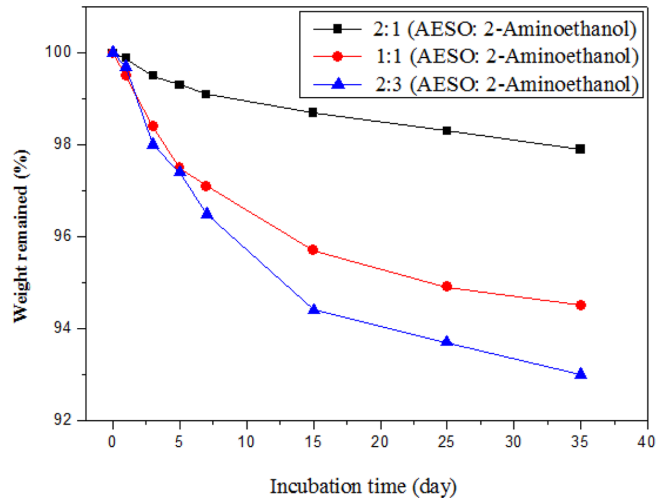


Fig. 5. Degradation curves of poly(β-amino esters) with molar ratios of AESO to 2-aminoethanol in reaction mixture.

Table 1. Comparison of mechanical properties of AESO-based polymer films with various crosslinking agents

Crosslinking agent	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Reference
2-aminoethanol	0.3-1.3	32-55	This work
poly(ethylene glycol) diacrylate (molecular weight 258)	1-4	10-20	11
poly(ethylene glycol) diacrylate (molecular weight 20,000)	5-11	40-70	11
poly(ε-caprolactone) diacrylate (molecular weight 2,000)	0.5-0.6	30-35	11

있다. 저분자량의 가교제로부터 제조된 고분자는 네트워크 내의 높은 가교밀도로 인해 lipase의 공격부위, 즉 가교 고분자 내의 에스테르 결합을 막아 낮은 분해속도를 나타낸다[11,12].

AESO로부터 제조된 고분자 샘플을 땅에 묻었을 때 생분해가 일어남이 보고된 바 있다[8,13]. AESO와 methyl methacrylate (MMA) 80:20 혼합물로 제조된 플라스틱 폼을 땅에 묻었을 때 4달 후 초기 질량의 20~30%가 분해되었다. 스캔 전자현미경 사진 결과, 땅에 묻은 후의 폼 샘플 내의 구멍이 땅에 묻기 전보다 커졌으며, AESO/MMA 폼의 생분해는 땅에 묻은 후 압축 성능의 감소로도 확인되었다[13].

이상과 같이 AESO와 2-aminoethanol을 반응시켜 식물성 오일 기반 네트워크 구조의 poly(β -amino ester)를 합성하였으며, 반응 혼합물의 조성을 변화시켜 물성을 변화시킬 수 있었다. 제조된 샘플은 lipase 효소가 첨가된 완충용액에서 질량감소를 보임으로써 향후 의료용 또는 자연계에서 분해가능한 친환경 고분자로의 활용이 기대된다.

감 사

본 연구는 2011학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Shogren, R. L., Petrovic, Z., Liu, Z. and Erhan, S. Z., "Biodegradation Behavior of Some Vegetable Oil-Based Polymers," *J. Polym. Environ.*, **12**, 173-178(2004).
- Sung, I.-K., Song, J. Y. and Kim, B. S., "Preparation of Chitosan/Poly- γ -glutamic Acid Nanoparticles and Their Application to Removal of Heavy Metals," *Korean Chem. Eng. Res.(HWA-HAK KONGHAK)*, **49**, 475-479(2011).
- Kang, K. S., Lee, S. I., Lee, T. J., Narayan, R. and Shin, B. Y., "Effect of Biobased and Biodegradable Nucleating Agent on the Isothermal Crystallization of Poly(lactic acid)," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**, 599-608(2008).
- Hou, C. T., in: C. T. Hou(Ed.) Handbook of Industrial Biocatalysis, CRC Press, 7-1~7-25(2005).
- Bonnaillie, L. M. and Wool, R. P., "Thermosetting Foam with a High Bio-Based Content from Acrylated Epoxidized Soybean Oil and Carbon Dioxide," *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 1042-1052 (2007).
- Lu, J., Khot, S. and Wool, R. P., "New Sheet Molding Compound Resins from Soybean Oil. I. Synthesis and Characterization," *Polymer*, **46**, 71-80(2004).
- Lu, J. Hong, C. K. and Wool, R. P., "Bio-Based Nanocomposites from Functionalized Plant Oils and Layered Silicate," *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**, 1441-1450(2004).
- Rong, M. Z., Zhang, M. Q., Wu, S. P., Wang, H. J. and Czigany, T., "Ecomaterials-Foam Plastics Synthesized From Plant Oil-Based Resins," *Mat. Sci. Forum*, **539-543**, 2311-2316(2007).
- Lynn, D. M. and Langer, R., "Degradable Poly(β -amino esters): Synthesis, Characterization, and Self-Assembly with Plasmid DNA," *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10761-10768(2000).
- Green, J. J., Zugates, G. T., Langer, R. and Anderson, D. G., "Poly(beta-amino esters): Procedures for Synthesis and Gene Delivery," *Methods Mol. Biol.*, **480**, 53-63(2009).
- Kim, H.-M., Kim, H.-R. and Kim, B. S., "Soybean Oil-Based Photo-Crosslinked Polymer Networks," *J. Polym. Environ.*, **18**, 291-297(2010).
- Kim, H.-M., Kim, H.-R., Hou, C. T. and Kim, B. S., "Biodegradable Photo-Crosslinked Thin Polymer Networks Based on Vegetable Oil Hydroxy Fatty Acids," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **87**, 1451-1459 (2010).
- Wu, S., Rong, M., Zhang, M. and Hu, J., "Mechanical Performance and Biodegradability of The Foams Derived from Soybean Oil Resin," *Acta Polym. Sin.*, **10**, 993-998(2007).