

수용액에서의 Poly(D-glutamic acid) 와 Poly(acrylamide) 간의 상호작용에 관하여

조 종 수 · 강 성 우 · 이 남 석

전남대학교 공과대학 고분자공학과

(1985년 11월 7일 접수)

Interaction between Poly(D-glutamic acid) and Poly(acrylamide) in Aqueous Solution

Chong-Su Cho, Seong-Woo Kang, and Nam-Seak Lee

Dept. of Polymer Engineering, Chonnam National University, Kwangju Korea

(Received November 7, 1985)

Abstract: The formation of complex between PGA and PPA in aqueous solution through hydrogen bonding was studied by observing the reduced viscosity with different pH, concentration, mole ratio and temperature. The conformational change of PGA in PGA/PAAm complex system was observed by circular dichroism spectrometer (CD). Phase separation took place at high concentration due to the formation of complex between PGA and PAAm. The fraction of coacervate has been interferometrically analysed by refractometer. Also, the effect of urea on PGA/PAAm complex was examined by the change of transmittance. Based on the observation above, it was found that the PGA/PAAm complex was resulted from hydrogen bonding between PGA and PAAm and more stable complex was stoichiometrically formed under higher concentration at lower temperature and pH.

1. 서 론

각각의 서로 다른 고분자간의 상호 작용에 의하여 생성되는 고분자복합체는 원래 성분의 고분자와는 다른 물성을 가짐으로 이를 이용한 새로운 기능성 고분자를 찾기 위해 이전부터 관심 있게 연구되었는데, 이들 고분자, 고분자간 복

합체의 대표적인 것에는 정전기적 결합형인 고분자 이온 복합체(polyion complex)와 수소결합형 고분자 복합체 등이 있다.

정전기적 결합형인 polyion complex는 생체계에서 일어나는 반응의 유사성으로 인해 간단한 모델 화합물을 합성하여, 생체계의 반응 mechanism을 규명하려는 연구^{1~3}와, 새로운 특성인 이온교환성, 전도성, 투과성 및 의료 재료성

등 4~8을 갖는 고분자를 찾아내려는 연구가 계속되고 있다.

한편 수소결합형 고분자 복합체는 Smith 등⁹이 poly(acrylic acid) (PAA)/poly(ethylene oxide) (PEO) 계에서 최초로 복합체 형성을 확인한 후 PEO/poly(carboxylic acid)계를 통해, 복합체를 형성하려면 일정수 이상의 분자량이 필요하다는 연구¹⁰와 입체규칙성과 수소결합의 형성에 대한 상호관계를 poly(methacrylic acid) (PMAA)/PEO 계에서 연구되었다¹¹. 또한 Higashi 등¹²과 Klein 등¹³은 PAA/poly(acrylamide) (PAAm) 계에서 PAA의 carboxyl group과 PAAm의 amide group간에 수소결합이 형성되며 높은 농도에서는 상분리가 일어남을 보고한 바 있다. Cho 등¹⁴은 poly(glutamic acid) (PGA)/poly(vinyl alcohol) (PVA) 계에서 수소결합에 의한 PGA의 구조변화등을 검토한 바 있으나 수용액상에서의 PGA와 PAAm간의 수소결합에 관한 연구는 찾아볼 수 없었으므로 본 연구에서는 PGA와 PAAm간에 형성되는 수소결합의 거동을 수용액상에서 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시 료

2-1-1. poly(D-glutamic acid) (PGA)의 합성

PGA는 γ -methyl-D-glutamate를 Kawai 등¹⁵의 방법에 의해 NCA법으로 γ -methyl-D-glutamate N-carboxy anhydride를 만든 후 이것을 dioxane중에서 triethylamine을 개시제로 사용하여 중합하고 다시 염기로 탈 methyl화하여 합성하였다. 점도식 $[\eta]_{25}^{DCA} = 2.24 \times 10^{-4} M^{0.53}$ 으로 구한 PGA의 평균 분자량은 약 100,000이었다.

2-1-2. poly(acrylamide) (PAAm)의 합성
benzene을 사용하여 acrylamide(日本 Junsei社)를 재결정하였으며, 결정된 acrylamide는 KHSO₄를 개시제로 하여 용액중합¹⁶하여 사용하

였다. 점도식 $[\eta]_{30}^{Na_2SO_4} = 3.73 \times 10^{-4} M^{0.66}$ 으로 구한 PAAm의 평균분자량은 약 530,000이었다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 점도 측정

각각의 조건에 따라 만든 PGA/PAAm 복합체 수용액을 Ostwald형 점도계(Fenske 75-E 316)를 사용하여 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 범위까지 측정 가능한 점도측정용 전자 항온조(Thomas Scientific Co.의 TV-7SModel)에서 점도를 측정하였다.

2-2-2. circular dichroism 측정

PGA/PAAm 복합체 수용액의 CD Spectra는 JASCO 500-A recording spectropolarimeter를 사용하였으며 이때 사용한 석영cell은 0.1mm이었다.

2-2-3. 투과도 측정

PGA/PAAm 복합체 수용액의 투과도 측정은 Varian社의 Super Scan 3의 UV spectrophotometer를 사용하여 400nm의 파장에서 측정하였다.

2-2-4. coacervate의 측정

상분리계에서의 농도측정은 refractometer(Fisher # 13-964Model)를 사용하여 굴절률을 측정하여 Veis 등¹⁷이 사용한 식에 의하여 coacervate의 양을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. pH변화에 따른 복합체의 환원점도

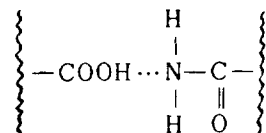
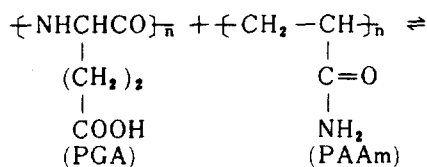
Fig. 1은 PGA, PAAm 그리고 PGA와 PAAm의 등mole 혼합용액의 환원점도를 pH에 대하여 나타낸 것으로 PAAm의 환원점도는 pH에 의존하지 않으나, PGA의 환원점도는 pH에 의존함을 나타내었다. 이것은 PAAm는 비전해질 고분자로서 pH에 의존하지 않으나 PGA는 고분자 전해질로서, pH 4.5 이하에서는 미해리 상태로서 작은 점도값을 나타내나, PGA가 해리됨에 따라서 해리기간의 정전기적 반발¹⁸에 의하여 점도값이 증가함을 알았다.

PGA/PAAm 복합체 수용액의 점도는 PGA의 pK인 pH 5.7을 기준으로 pH 5.7 이하에서는

복합체 수용액의 점도가 PGA, PAAm 각각의 점도값의 가성치보다 작은 값을 나타내고 있고 pH 5.7 이상에서는 가성치와 비슷한 값을 나타내고 있었다. 이것은 PGA의 carboxyl group과 PAAm의 amide group 사이의 수소결합을 하고 있기 때문이라고 생각되며 또 미해리한 PGA의 carboxyl group이 해리한 carboxyl group보다 더욱 안정한 수소결합을 형성하기 때문에 점도값이 더욱 작게 나타났으리라 생각된다.

3-2. 복합체의 농도에 대한 환원점도

Fig. 2는 pH 4.3에서 PGA/PAAm 복합체 수용액의 농도에 대한 점도변화를 나타낸 것으로 농도가 증가함에 따라 점도값은 감소하다가 복합체의 농도가 2×10^{-2} M 이상에서부터는 거의 변화가 없었다. 이러한 현상은 다음의 모델을 보면 알 수 있듯이,



PGA·PAAm Complex

와 같은 복합체가 평형관계에 있어 농도가 묽은 상태에서는 복합체가 해리하여 단독의 고분자 물질의 점도값에 유사한데 비해 2×10^{-2} M 이상의 농도에서는 형성된 복합체가 안정되어 작은 점도값을 나타낸다고 생각되며 농도가 1.1M 이상에서는 상분리가 일어나 점도측정을 할 수 없었다.

3-3. 조성비에 대한 환원점도

Fig. 3은 pH 4.3에서 조성비에 따라 생성되는 PGA/PAAm 복합체 수용액의 점도변화를 보여준다. PGA와 PAAm 각각의 경우에는 파선으로 표시된 PGA와 PAAm 각각의 점도값

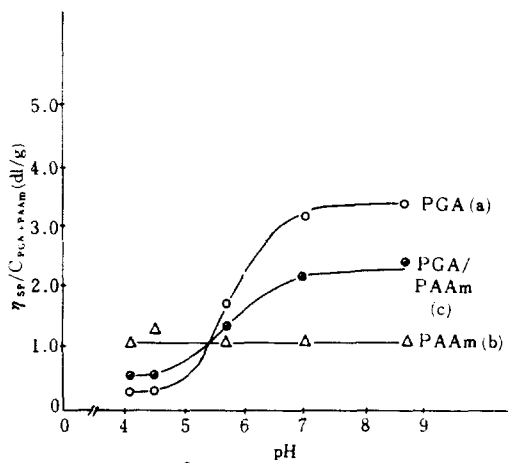


Fig. 1. pH dependence of the reduced viscosities for aqueous solution of poly(D-glutamic acid) (PGA) (a) poly(acrylamide) (PAAm) (b) and the mixture of PGA and PAAm (c) at 25°C : PGA/PAAm=1/1 : [GA]=[AAM]= 1.96×10^{-2} M

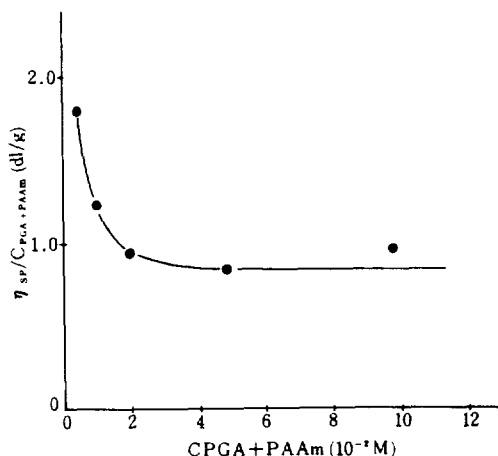


Fig. 2. Concentration dependence of the reduced viscosities of the mixture of PGA and PAAm at 25°C : PGA/PAAm=1/1 : pH

의 가성치에 비하여 점도값이 낮게 나타났는데 이것은 PGA의 carboxyl group과 PAAm의 amide group간의 수소결합에 의해 점도값이 떨어졌다고 생각된다. 또 복합체 수용액의 mole ratio가 50대 50에서 PGA, PAAm 각각의 점

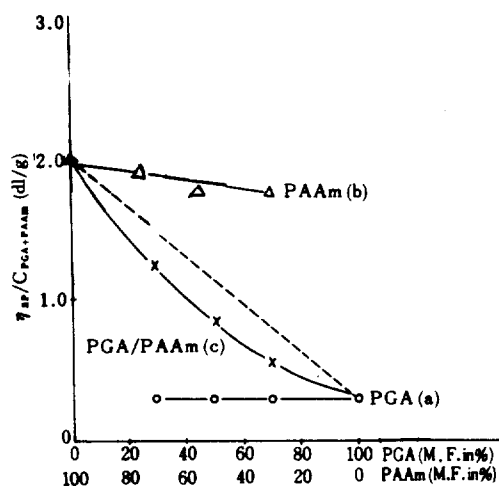


Fig. 3. Composition dependence of the reduced viscosities for aqueous solutions of PGA (a) PAAm (b) and the mixture of PGA and PAAm (c) at 25°C : pH=4.3 : total concentration $9.8 \times 10^{-3} \text{ M}$

도값의 가성치에 비하여 점도값이 가장 큰 차이로 떨어졌는데 이것은 Bailey 등¹⁹이나 Tsuchida 등¹⁰의 PMAA/PEO계나 Bimendina 등²⁰의 PMAA/PVP계에서 고분자간의 복합체 형성이 화학당량론적으로 일어나고 있다고 보고한 것과 같은 경향을 나타내었다.

3-4. 조성비에 따른 복합체의 농도에 대한 환원점도

Fig. 4는 pH4.3에서 조성비에 따라 생성된 PGA/PAAm 복합체 수용액의 농도에 대한 환원점도 변화를 나타낸 것으로 복합체의 농도가 증가할수록 점도가 떨어졌고 또한 다른 조성비에서 보다 조성비가 50대 50에서 형성된 복합체의 점도값이 PGA, PAAm 각각의 점도 가성치에 비해 가장 큰 차이로 점도값이 떨어졌다. 이러한 것은 고분자 농도가 증가할수록 더욱 많은 수소결합이 형성됨을 알 수 있었고, 또 PGA와 PAAm가 화학당량론적으로 결합하고 있음을 알 수 있었다.

3-5. 온도에 대한 환원점도

Fig. 5에서 나타난 바와 같이 pH4.3에서

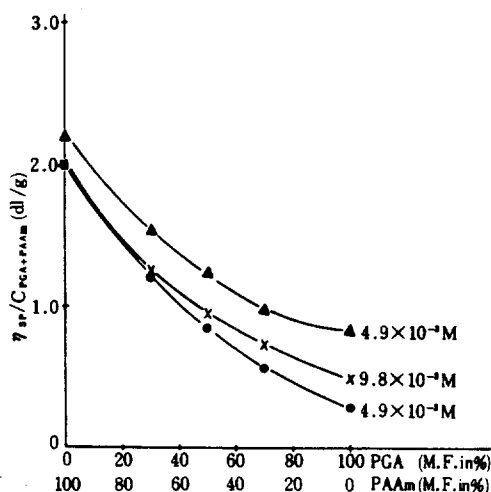


Fig. 4. Composition dependence of the reduced viscosities for the mixture of PGA and PAAm according to the total concentration of the polymers at 25°C and pH = 4.3.

PGA, PAAm 그리고 PGA/PAAm 복합체 수용액의 환원점도 변화에 대한 온도 의존성을 보면 PAAm단독의 점도값은 온도 의존성이 없었으나 PGA단독의 경우에는 25°C까지는 변화가 없다가 25°C 이상에서는 온도가 올라감에 따라 점도값이 떨어졌으며 PGA/PAAm 복합체의 경우에는 25°C를 중심으로 하여 25°C이하로 온도가 떨어짐에 따라 점도가 떨어졌고 25°C 이상에서도 온도가 상승함에 따라 점도값이 떨어짐을 알 수 있었다. 본래 분자간의 수소결합은 온도가 낮을수록 안정되고 어느 온도 이상에서는 수소결합이 파괴되는 성질¹³을 나타내고 있어 본 실험에서는 온도의 상승으로 수소결합이 파괴되어 점도값의 상승을 기대했었다. 그러나 본 실험에서의 PGA/PAAm 복합체 수용액에서는 25°C이하로 온도가 떨어짐에 따라 수소결합의 영향으로 점도가 떨어지고 있었으나 25°C 이상으로 온도가 올라감에 따라 점도가 떨어지고 있는 것은 수소결합의 파괴로 점도값이 상승하는 효과보다도 PGA의 단독에서 나타내는 바와 같이 PGA의 온도변화에 따른 구조변화의 영향을

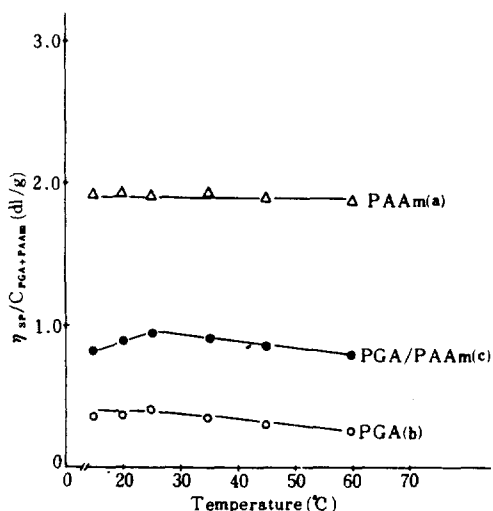


Fig. 5. Temperature dependence of the reduced viscosities for aqueous solutions of PAAm (a) PGA (b) and the mixture of PGA and PAAm (c) at pH=4.3 : [GA]=[AAM] = 4.9×10^{-2} M

더욱 받기 때문이라고 생각되어진다.

3-6. urea의 효과

수용액상에서 PGA와 PAAm간의 복합체가 형성될 때에 복합체의 농도에 따라 상이 균일한 상, 백탁한 상 그리고 상분리가 일어나는 상의 3가지 상으로 나누어지게 되는데 백탁한 상의 PGA/PAAm복합체에 일반적으로 수소결합과 피제^{19,21}로 알려진 urea의 영향을 조사하기 위해 urea의 농도에 대한 복합체 수용액을 pH별로 탁도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 나타내는 바와같이 urea가 없을 때는 어느 pH영역에서나 짙은 백탁상태였던 것이 urea의 첨가에 따라 탁도는 감소하였고 1 Mol을 첨가하였을 때 급격히 상승하였으나 6 Mol까지는 어느 정도 백탁한 상태를 유지했다. pH별로는 미해리 상태인 pH4.49에서 가장 영향이 컸고 완전 해리상태인 pH6.98에서 영향이 제일 작았다. 이런 현상들은 urea를 첨가함에 따라 복합체의 수소결합이 파괴됨으로 탁도가 감소되었다고 생각된다.

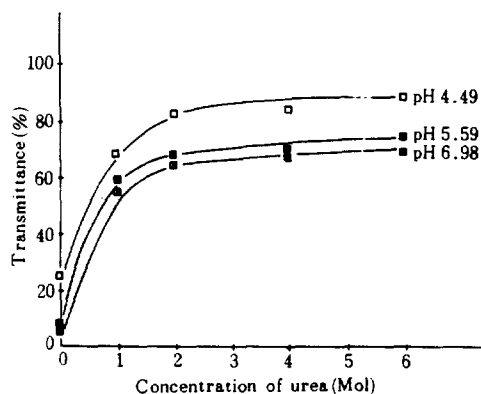


Fig. 6. Relation between transmittance and urea concentration on the formation of inter-polymer complex between PGA and PAAm at the different pH values at 25°C : PGA/PAAm=1/1 : [GA]=[AAM] = 1.1 M

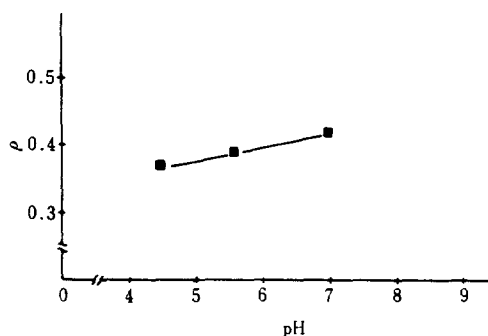


Fig. 7. The fraction of polymer isolated in the coacervate phase of the mixture of PGA and PAAm for the values at 25°C : [GA]=[AAM]=2.8 M.

3-7. coacervate상의 pH의존성

Fig. 7은 복합체의 농도가 2.8M인 상분리계에서 굴절계를 사용하여 Veis등¹⁷이 사용한 식인 $C_c V_c / C_T V_T = \rho$ 을 이용(여기서 C_c :coacervate상의 농도, V_c :coacervate상의 부피, C_T :전체의 농도, V_T :전체의 부피) coacervate의 양을 pH에 대하여 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 pH가 커짐에 따라 coacervate

의 양은 약간씩 증가하였는데 이것은 점도 측정에서 얻어진 실험과 비교해 볼 때 PGA가 해리되지 않는 상태인 pH가 낮은쪽에서 더욱 많은 복합체를 형성하는 것과 상반되는 결과로서 이것은 PGA가 해리상태에서 복합체를 형성하여 상분리가 일어나는 계에서는 미해리시의 PGA보다 swelling이 많이 일어나 상분리가 일어날 때 particle size가 더욱 커지기 때문이라 생각되어진다.

3-8. CD 측정

Fig. 8은 pH4.3에서 PGA와 PAAm간의 복합체 형성으로 인한 PGA의 구조변화를 CD로 나타낸 것이다. 그림에서 나타낸 바와 같이 PGA나 PGA/PAAm용액 모두가 222nm와 208nm에서 흡수대를 갖는 전형적인 α -helix²²의 pattern을 나타냈다. 이것은 본 실험에서 사용한 PGA와 PAAm의 농도가 묽기 때문에 복합체 형성으로 인한 PGA의 구조변화를 CD로 관찰할 수 없었기 때문이라고 생각되며 짙은 농도하에서 복합체 형성으로 인한 PGA의 구조변화 연구는 다음 기회에 발표할 예정이다.

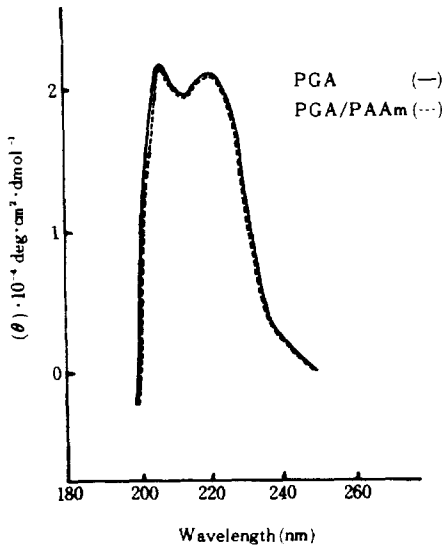


Fig. 8. CD spectra of PGA and the mixture of PGA and PAAm at 25°C and pH=4.3 : [GA]=[AAm]= 4.9×10^{-4} M.

4. 결 론

수용액상에서 PGA와 PAAm간의 상호작용에 의하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PGA의 pKa인 pH5.7을 중심으로 pH5.7 이하에서는 PGA와 PAAm각각의 점도값의 가성치보다 복합체의 점도값이 고분자간의 수소결합에 의해 작은 값을 나타냈다.
2. pH4.3에서 복합체의 농도가 증가함에 따라 점도값이 감소하다가 복합체의 농도가 2×10^{-2} M이상에서 부터는 거의 변화가 없었으며 1.1 M이상에서는 상분리가 일어났다.
3. PGA와 PAAm간의 복합체형성은 화학당량론적으로 일어나고 있음을 알았다.
4. 복합체 형성에 있어서 온도의 영향은 25°C 이하에서는 안정한 수소결합 형성으로 점도값이 떨어졌고 25°C 이상에서도 PGA의 구조변화의 영향으로 점도값이 떨어짐을 알았다.
5. 복합체수용액에 urea를 첨가함에 따라 수소결합이 파괴됨을 알았다.
6. 상분리계에서 coacervate의 양은 pH가 높을수록 증가하였다.
7. 복합체 형성으로 인한 PGA의 구조변화는 CD로는 관찰할 수 없었다.

참 고 문 헌

1. H. G. Bungenberg de Jong, *Kolloid-z.*, **79**, 223 (1937).
2. R. M. Fuoss and W. Sadex, *Science*, **110**, 552 (1949).
3. R. A. Gelman and J. Blackwall, *Biochim. Biophys. Acta*, **342**, 254 (1974).
4. A. S. Michaels *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 32 (1965).
5. A. S. Michaels, *Encyclopedia of Polym. Sci & Tech.* Vol. 10, 765, H. F. Mark, N. G. Gaylord and N. Bikalesed. Wiley Interscience, New York (1969).
6. M. S. Michaels, G. L. Falkenstein, and N. S. Schneider, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1456 (1965).

7. 土田英俊, 機能性高分子, 高分子實驗講座, 7, 1489, 共立出版, 東京 (1974).
8. 田中武英, 田中隆一, 筒井哲夫, 高分子, 26, 804 (1977).
9. K. L. Smith, A. E. Winslow, and D. E. Peterson, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1561 (1959).
10. T. Ikawa, K. Abe, K. Honda and E. Tsuchida, *J. Polym. Sci.* Vol. **3**, 1505 (1975).
11. 金海珍, 最上建二, 坂本宗山, 磯波宏明, *Kobunshi Ronbunshu*, **40**, 637 (1983).
12. F. Higashi, S. Ogata, Y. Goto, and H. Kakinoki, *Polym. Preprints, Japan*, **27**, 190 (1978).
13. O. V. Klenian and E. G. Fain, *Polym. Sci., U.S.S.R.*, **23**, 1439 (1981).
14. C. S. Cho, A. Nakagami, T. Komoto, and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **179**, 1345 (1978).
15. T. Komoto, Y. Kojima, and T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **179**, 1861 (1978).
16. American Cyanamide Co., *New Products Bulletin, Coll. Vol. III*.
17. A. Veis and C. Aranyi, *J. Phy. Chem.*, **64**, 1203 (1960).
18. R. Subuamian and P. Natarajan, *J. Polym. Sci.*, **22**, 437 (1984).
19. F. E. Bailey, Jr., R. D. Lundberg, and R. W. Callard, *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 845 (1964).
20. L. A. Bimendina, V. V. Roganov, and E. A. Bekturov, *J. Polym. Sci., Symposium No. 44*, 65 (1974).
21. J. Hermans, JR, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2418 (1966).
22. W. G. Miller and R. E. Nylund, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3542 (1965).