

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

김진희 · 장우진 · 구윤모

인하대학교 생물공학과

전화 (032) 872-2679, FAX (032) 875-0827

**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 complex and precipitated due to hydrogen bonding between hydrogen of PAA and oxygen of PEOx in acidic condition(below pH 4.3). Optimum reaction ratio of PEOx and PAA was determined as mass ratio of 1:1.5 for applications in aqueous two phase system. The mixtures of the polymers formed aqueous two phase system with dextran solution after the breakage of hydrogen bondings. This properties can be used for the recovery of valuable products.

### 1. 서론

Polyelectrolytes와 고분자간의 상호작용에 관한 연구는 여러 가지 다른 조건하에서 단백질의 거동을 이해하고 예측하는데 중요하다<sup>1)</sup>. 따라서, 수소결합에 의한 polyacid와 proton-acceptor polymer 혼합물에서 생기는 interpolymer complexes의 구조와 물성에 관한 연구가 행해져 왔다<sup>2-3)</sup>. 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 수행하였고, 실제로  $\beta$ -CD의 분배특성을 관찰하였다. PEOx와 PAA의 혼합용액을 이용하여 수성이상계를 구성하면 목적 물질의 분배 후 pH 변화에 의해 고분자의 상당량이 침전되어 추가 정제공정을 줄일 것으로 예상된다(Fig. 1).

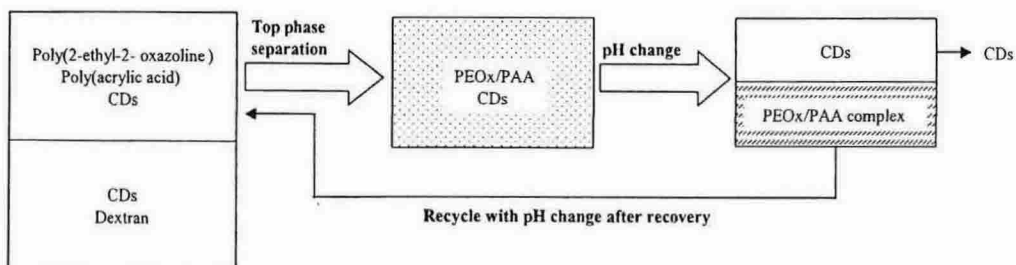


Fig. 1. Schematic diagram of partition and recycling of polymers using dextran

and poly(2-ethyl-2-oxazoline)/poly(acrylic acid) aqueous two phase system.

## 2. 재료 및 방법

평균 분자량 200,000인 poly(2-ethyl-2-oxazoline)(Aldrich Co.), 25 wt% poly(acrylic acid)(Wako Pure Chemical Industries), 분자량 40,000인 dextran(Sigma co.), 분자량 20,000인 polyethylene glycol(Yakuri Pure Chemicals Co.)의 고분자를 사용하였다.

### PEOx/PAA 계

8% PEOx용액과 8% PAA용액을 이용하여 PEOx 1 ml에 대한 PAA의 부피를 변화시키면서 침전된 고분자물질의 무게와 침전되지 않은 고분자물질의 무게를 각각 측정하여 두 고분자의 최적 반응비를 결정하였다.

첫번째 pH 적정방법은 10% PEOx용액 20 ml와 10% PAA용액 30 ml를 반응시키고, 0.5 M KOH와 0.5 M HCl을 이용하여 pH를 변화시켜 침전량 변화를 관찰하였다.

두 번째로 PEOx/PAA간의 수소결합 형성 여부를 확인하기 위해 1% PAA용액에 PEOx를 첨가함으로써 pH를 측정하였다.

### Poly(2-ethyl-2-oxazoline)과 다른 친수성 고분자물질과의 상 형성

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.

### PEOx/PAA의 혼합용액과 dextran용액과의 수성이상계 형성 및 $\beta$ -CD 분배

침전을 없앤 PEOx/PAA 혼합용액과 dextran을 이용하여 수성이상계를 형성하고,  $\beta$ -CD의 분배특성을 관찰하였다.  $\beta$ -CD의 농도는 phenolphthalein법<sup>4)</sup>을 이용하여 측정하였다. 6%와 8%의 dextran을 사용하였으며,  $\beta$ -CD는 5 g/l가 되도록 첨가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

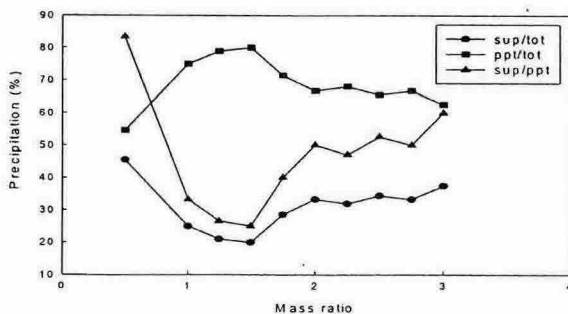


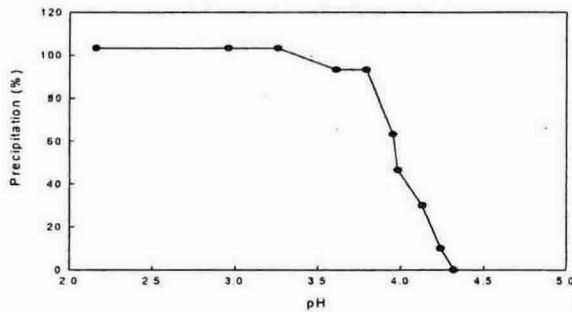
Fig. 2. Amount of polymers at various mass ratio of poly(2-ethyl-2-oxazoline)

and poly(acrylic acid), sup/tot : amount of unprecipitated polymer upon total polymer ; ppt/tot : amount of precipitated polymer upon total polymer ; sup/ppt : amount of unprecipitated polymer upon precipitated polymer.

Fig. 2에서와 같이 PEOx와 PAA는 질량비를 1:1.5로 반응시켜 침전시키는 것이 잔류하는 고분자를 줄이기 위해 최적인 것으로 나타났다.

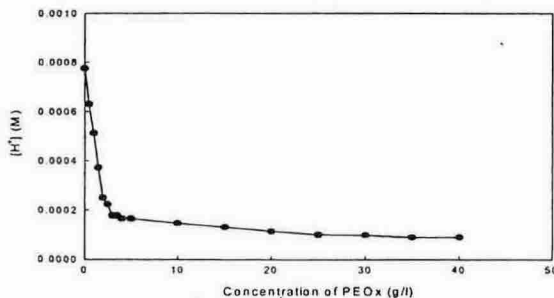
본 연구에서는 pH 변화에 따른 PEOx/PAA 계의 수소결합 특성을 살펴보았다.

먼저, PEOx/PAA 계의 복합체 형성에 미치는 pH 효과를 확인하기 위해 실험 결과를 토대로 PEOx용액과 PAA용액을 질량비 1:1.5로 반응시키고, pH를 변화시켜 침전량 변화를 관찰하였다. KOH의 첨가로 침전이 완전히 없어졌을 때의 pH는 4.3이었고, 이 pH 이하에서만 수소결합을 형성하였다. HCl 첨가로 pH가 감소함에 따라서 수소결합에 의한 침전량은 증가하였고, pH 3.3 이하에서는 더 이상 증가하지 않았다.(Fig. 3)



**Fig. 3. Amount of poly(2-ethyl-2-oxazoline) and poly(acrylic acid) precipitates upon pH variation.**

PEOx/PAA 계의 수소결합 형성을 확인하기 위해 PAA용액에 PEOx를 첨가하면서 pH를 측정하였다. Fig. 4에 PEOx 농도변화에 따른  $[H^+]$ 의 변화를 도식화하였다



**Fig. 4. Change of  $[H^+]$  upon addition of poly(2-ethyl-2-oxazoline) to poly(acrylic acid).**

PEOx의 첨가로 pH는 상승하였는데, 이는 수소결합의 형성으로 인해 해리된 수소이온이 더 적기 때문이다. 이 때, 염기(OH<sup>-</sup>)를 첨가하면 PAA의 carboxyl기에서 H<sup>+</sup>가 해리되면서 이온화되어 PEOx와 PAA의 수소결합이 끊어지게 된다.

본 연구에서는 Poly(2-ethyl-2-oxazoline)과 다른 친수성 고분자 물질과의 상 형성을 확인해 보았는데, 상온에서 5% PEOx와 5% dextran(분자량 40,000)으로 구성된 용액 내에서 두 고분자물질은 12 시간 이내에 상을 형성하였다. 이 경우 PEOx가 윗상에, dextran이 아랫상에 주로 분포하는 것으로 나타났다. 또한, PEOx는 5% polyethylene glycol(PEG, 분자량 20,000)과도 45°C 이상에서 24시간 이내에 상을 형성하였다. 이 경우에는 PEG가 윗상에, PEOx가 아랫상에 주로 분포하였다. PEG는 PEOx와 상을 형성하는 특성을 보였으나, PEOx의 침전에 사용되는 PAA와 반응하여 침전이 형성되는 특성이 있으므로 PEOx와의 사용에는 제약이 따를 것으로 판단된다.

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 수성이상계를 구성하여  $\beta$ -CD 분배를 비교하였다.

두 가지 농도(6%, 8%)의 dextran을 이용한 경우 모두  $\beta$ -CD의 분배계수(K)가 1 정도로 각 상으로의 분배 차이가 크지는 않은 것으로 나타났으나, 고분자물질 회수의 용이성을 감안할 때 적절한 pH와 salt의 영향, 효소활성 등에 대한 최적 조건이 만족되면 적용 가능성이 있는 것으로 판단되며, CDs이외의 물질에 대한 적용도 가능할 것으로 사료된다.

#### 4. 요약

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 4.3이하)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 dextran용액과 수성이상계를 형성하였다.

#### 5. 참고문헌

1. Nikolaeva, O., Budtova, T., Alexeev, V. and Frenkel, S., "Interpolymer complexation between polyacrylic acid and cellulose ether: formation and properties"(2000), *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **38**, 1323.
2. Staikos, G. and Tsitsilianis, C., "Viscometric investigation of the poly(acrylic acid) - polyacrylamide interpolymer association"(1991), *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 867.
3. Yoshida, K. and Dubin, P. L., "Complex formation between polyacrylic acid and cationic/nonionic mixed micelles: effect of pH on electrostatic interaction and hydrogen bonding"(1999), *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **147**, 161.
4. Kineko, T., Kakamura, H. and Hokoshi, J., "Spectrophotometric determination of cyclization activity of  $\beta$ -CD forming CGTase"(1987), *Jpn. Soc. Starch Sci.*, **34(1)**, 45.