

Polyorganophosphazene하이드로겔의 합성

김영백, 박덕수*

배재대학교 신소재 공학부 고분자 재료전공, *배재 대학교 화학과

Synthesis and Characterization of Polyorganophosphazene Hydrogels

YoungBaek Kim and Deoksoo Park^{*}

Polymer Engineering Department, PaiChai University

**Department of Chemistry, PaiChai University*

여러 가지의 친수성기와 소수성기를 함유하는 폴리포스파진을 합성하고 이들 고분자의 가교 반응을 수행하였다. 사용한 치환기는 (2-메톡시에톡시)에톡시기와 2,2,2-트라이플로로에톡시, 페닐옥시, 알라닌 등이었다. 합성된 고분자의 가교는 감마선 조사, 자외선 조사 및 가교제와 감광제를 사용한 자외선 조사 등의 방법을 사용하여 가교시켰다. 세가지 방법 중에서 가교제와 감광제를 사용한 자외선 조사가 가장 좋은 결과를 주었다. 얻어진 고분자를 물에 담귀 하이드로겔을 얻어내었으며 이들의 성질을 간략히 조사한 결과 모든 경우 최저 임계온도를 나타내는 행동을 하였다.

Polyorganophosphazenes bearing various hydrophilic and hydrophobic side groups were synthesized. These polymers were crosslinked by three methods. The side groups were (2-methoxyethoxy)ethoxy, 2,2,2-trifluoroethoxy, phenyloxy, ethyl ester of alanin. Polymers synthesized in this study were crosslinked by gamma ray irradiation, UV irradiation, and UV irradiation in the presence of crosslinker and photosensitizer. Polymers crosslinked by UV irradiation in the presence of crosslinker and photosensitizer yielded hydrogels of highest elasticity. All hydrogels had lower critical separation temperature behavior.

Key words : Polyphosphazene, Hydrogels

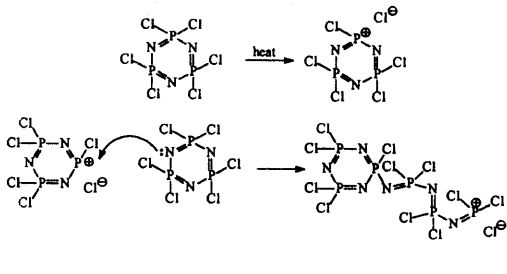
I. 서 론

폴리포스파진은 폴리사일옥세인과 함께 대표적인 무기 고분자 (inorganic polymer)이다. 폴리포스파진의 주사슬은 $-P=N-$ 으로 이중결합을 함유하고 있으나, 이 이중결합은 탄소-탄소 혹은 탄소-산소 사이의 이중결합과는 달리 인의 d 궤도가

관여한 π -결합을 함유하고 있다. d 궤도는 거의 구를 형성하고 있어 질소의 p 궤도와 어떠한 방향으로도 π -결합을 형성할 수 있다. 따라서 $P=N$ 은 자유롭게 회전할 수 있으며, 폴리포스파진의 주사슬은 유연한 성질을 가지게 된다. 다른 유연한 주사슬을 가진 고분자와 마찬가지로 폴리포스파진의 성질은 결과지에 결합된 치환기의 특성에 따라 결정된다.

폴리포스파진에 여러 가지 원하는 치환기를 결합시키기 위하여 몇 가지의 합성 방법이 개발되었으나 hexachlorocyclotriphosphazene을 진공하에서 벌크 용융중합시켜 가용성인 선형의 polydichlorophosphazene을 합성하고 이 고분자에 여러 가지 치환기를 결합시키는 방법이 가장 유용한 것으로 알려져 있다.^{1,2,3,4} Hexachlorocyclotriphosphazene의 중합 메카니즘은 Scheme I에 그려진 바와 같이 제안되었으나 명백히 입증되지는 않았다.⁵

Scheme I. Hexachlorocyclotriphosphazene의 중합 메카니즘.

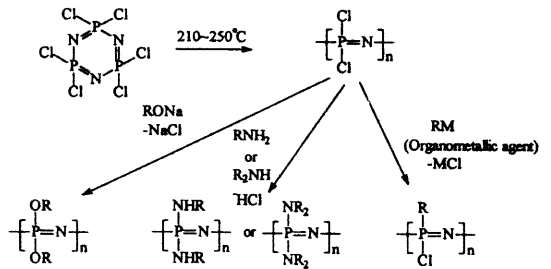


Polydichlorophosphazene의 염소기는 다른 친핵체에 의하여 매우 쉽게 치환되어 여러 가지 종류의 치환기를 가지는 고분자의 합성이 매우 용이하다. Polydichlorophosphazene에 존재하는 두개의 chloride를 유기 친핵체로 치환시키는 대표적인 반응이 Scheme II에 그려져 있다.^{1,2,6}

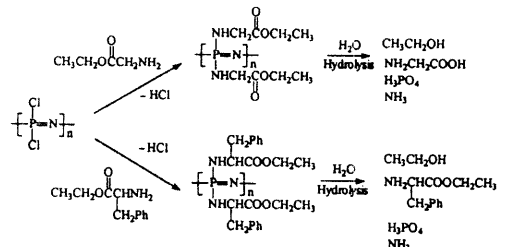
염소가 쉽게 치환되므로 폴리포스파진을 골격으로 하는 고분자의 종류는 거의 무한대에 이르고 할 수 있다. 현재까지 합성된 고분자들은 치환기에 따라 유리전이온도가 -100°C에서 100°C에 이르기도 하며, 여러 가지 불소치환 알콕시기를 함유한 폴리포스파진은 내후성, 내유성이 매우 뛰어난 고무로 사용되기도 한다.

폴리포스파진의 흥미로운 응용 분야는 의약품이다. 폴리포스파진의 경우, 생체 분해성 고분자, 생체 적합성 고분자 등으로 응용 가능성이 있다. 아미노 산의 에스터를 함유하는 폴리포스파진은 쉽게 가수분해되는 것으로 알려져 있으며, 친수성이 강한 치환기를 함유하는 고분자는 수용성을 가지는 것으로 알려져 있다.^{7,8} Scheme III에 아미노 산의 에스터를 함유하는 폴리포스파진의 가수 분해 반응이 그려져 있다.

Scheme II. Polydichlorophosphazene과 친핵체 사이의 반응



Scheme III. 아미노산 에스터를 함유한 Polyorganophosphazene의 가수분해



수용성 polyphosphazene 중 일부는 감마선 혹은 자외선 조사를 통하여 가교시킬수 있으며, 가교시킨 고분자로부터 하이드로젤을 제조하여 소프트 렌즈, 인공 피부, 약물전달 조절제, 투석용 막, 인공심장 판막 등으로 이용할 가능성이 있다. 이들 고분자 중에서 poly[bis(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phosphazene](MEEP)과 poly[bis(4-carboxylato)phosphazene](PCAP)이 가장 대표적인 고분자이다.^{9,10,11,12,13}

본 연구에서는 polyphosphazene 주사슬에 친수성기와 여러 가지 소수성기를 함유한 몇 가지 고분자를 합성하여 이들의 가교 반응과 전이 행동을 조사하였다.

II. 실험

1. 시약의 정제

Hexachlorocyclotriphosphazene(Aldrich)은 승화법으로 정제한 후 사용하였으며, Tetrahydrofuran(Burdick & Jackson)은 CaH₂로 1차 건조시킨 뒤 나트륨 벤조페논케틸을 사용하여 질은 보라

색이 나타난 후 증류하여 사용하였다.

2-(2-Methoxyethoxy)ethanol(Junsei Chemical Co.)은 건조한 질소하에서 상압증류 하여 200℃에서 증류되는 부분을 취하여 molecular sieve(4Å) 존재하에 보관하였다. 2,2,2-Trifluoroethanol(Aldrich)과 Triethyl amine은 각각의 화합물에 CaH₂를 가하여 건조된 질소하에서 1일 동안 환류시켜 정제한 후 사용하였다.

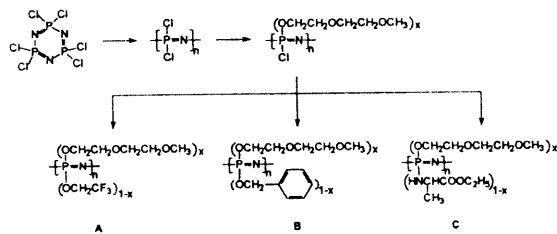
Allyl alcohol(Aldrich)은 CaSO₄를 가하여 상압 증류한 후 사용하였으며, 95℃에서 증류되는 부분을 취하여 molecular sieve(4Å)를 첨가하여 보관하였다. 이 밖의 다른 시약들은 구입한 상태로 사용하였다.

2. 고분자 합성

Polydichlorophosphazene은 승화법으로 정제한 hexachlorocyclotriphosphazene을 다른 문헌에 기술된 방법대로 합성하였으며, 2,2,2-트라이플로로에톡사이드, 페닐메톡사이드는 각각의 알코홀을 Na와 반응시켜 제조하였다. (2-메톡시에톡시)에톡사이드는 해당 알코홀을 NaH와 반응시켜 제조하였다. 알라닌 에틸 에스터는 염산의 염으로 판매되므로 THF에서 트라이에틸 아민과 반응시킨 후 사용하였다.

모든 경우에 (2-메톡시에톡시)에톡사이드를 먼저 첨가하였고 두 번째 결가지 화합물을 첨가한 후 48시간 동안 더 교반한 후 반응을 종료 하였다. 합성된 고분자는 진한 THF 용액을 물에 투하여 침전을 얻음으로써 정제하였다. 본 연구에서 합성된 고분자가 Scheme IV에 그려져 있다.

Scheme IV. 본 연구에서 합성된 고분자의 구조



3. 가교

합성된 고분자의 가교는 이미 알려져 있는 감사선, 자외선 조사 및 가열하여 가교 시켰다.

1) 감마선 조사 : 합성한 고분자에 소량의 THF

를 가하여 용해시킨 후 유리판 위에 소량씩 떨어 뜨려 약 0.05 mm 두께의 필름을 만들어 주문 제작한 ampoule에 넣고 진공상태를 만든 후 감마선을 3M-Rad 조사하였다.

2) 가열에 의한 가교 : 고분자를 THF에 용해시킨 후 필름을 만들어 85℃에서 각각 2, 4, 8시간 방치하거나 고분자 무게의 1%에 해당하는 benzoyl peroxide를 가하여 고분자 필름을 만든 후 85℃에서 각각 2, 4, 8시간 방치하였다.

3) 자외선 조사 : 앞에서와 동일한 방법으로 제조한 고분자 필름에 UV를 각각 4, 8, 16시간 조사하거나 고분자 무게의 1%에 해당하는 Benzoyl peroxide를 가하여 고분자 필름을 만들어 UV를 각각 4, 8, 16시간 조사하였다. 마지막 방법으로 고분자 무게의 1%에 해당하는 Benzophenone을 가하여 고분자 필름을 만든 후 UV를 각각 4, 8, 16시간 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

고분자 합성에 사용된 결가지 화합물들은 THF 용액에 녹인 후 나트륨과 40℃에서 18시간 반응시키면 각각의 나트륨 염으로 완전히 변화되는데, 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol은 THF용액에 녹인 후 나트륨과 장시간 반응시킬 경우 무색에서 진한 갈색으로 색의 변화가 일어난다. 색의 변화가 일어난 나트륨 염을 polydichlorophosphazene용액에 가하여 합성한 고분자는 진한 갈색을 가지며 색은 정제 과정에서 투석하여도 제거되지 않는다.

색의 변화는 합성 과정에서 나트륨을 사용한 경우에서 뿐만 아니라 sodium hydride를 사용한 경우에서도 장시간 반응시키면 진한 갈색으로 색의 변화가 일어난다. 따라서 색의 변화는 나트륨에 의하여 발생하는 것이 아니라 나트륨 염이 생성되는 과정에서 색이 변화되는 것으로 생각된다. 본 연구에서는 색 변화를 막기 위하여 2-(2-methoxyethoxy)ethanol을 sodium hydride와 반응시켜 이들 화합물들이 완전히 나트륨 염으로 변화하기 전에 polydichlorophosphazene용액에 가하였다. 이렇게 처리함으로써 색의 변화를 억제 할 수 있었다. 합성된 고분자들의 ³¹P-NMR 스펙트럼 측정 결과를 살펴보면 -7.5 ppm 부근에서 단일 피크가 나타난다.

미반응의 chloride가 존재할 경우 합성된 고분

자는 가교 혹은 분해되므로 이를 방지하기 위하여 합성 과정에서 가장 마지막에 가해지는 결가지 화합물을 과량 첨가하였으며, 모든 결가지 기가 가해진 후 충분한 시간 동안 상온에서 교반 시킨 후 반응을 종료 하였다. 이러한 방법으로 합성된 고분자의 조성은 목적하였던 고분자 조성 과 약 5% 이내에서 일치하였으므로 위에서 언급한 치환반응은 일어나지 않는 것으로 결론 지을 수 있다. Amine기가 함유된 고분자를 제외한 고분자들은 실험 전기간(8개월)을 통하여 분해되거나 가교됨이 없이 안정 하였으므로 P-Cl기가 거의 남아 있지 않음을 말해 준다.

¹H-NMR을 사용하여 결정된 고분자의 조성 과 원소분석 결과 얻어진 C,H,N의 조성이 Table 1에 나열되어 있다.

Table 1. 합성한 고분자의 원소분석 결과

Polymer	Element	C	H	N
A-1	Calculated	40.90	7.77	4.89
	Found	36.13	6.00	5.18
A-2	Calculated	38.91	6.50	4.61
	Found	32.85	5.18	5.29
A-3	Calculated	34.14	5.85	5.03
	Found	31.74	4.88	5.33
B-1	Calculated	47.22	7.66	4.77
	Found	47.25	7.26	5.05
B-2	Calculated	53.48	8.00	4.32
	Found	50.56	6.91	5.11
B-3	Calculated	54.22	8.02	4.37
	Found	51.17	6.84	5.12

1. 합성한 고분자의 수용성

합성한 모든 고분자들은 주사슬에 결합된 소수성기와 이들의 조성 비율에 따라 다른 수용성을 나타내었다. 주사슬에 결합된 소수성기와 이들의 조성 비율 따른 고분자들의 수용성을 살펴보면 다음과 같다.

2,2,2-Trifluoroethanol기가 29.53%, 42.17% 함유된 고분자 들은 상온에서 수용성을 나타내었고, 2,2,2-trifluoroethanol기를 47.07% 함유한 고분자는 상온에서 물에 녹지 않고 팽윤 되어 하얀 색의 불투명한 하이드로젤을 형성 하였다.

Benzyl alcohol기를 각각 21.69%, 36.45% 함유한 고분자들은 상온에서 수용성을 나타내었으며, 39.2%의 benzyl alcohol기를 함유한 고분자는 상온에서 물에 녹지 않고 팽윤되어 하얀 색의 불투

명한 하이드로젤을 형성하였다.

또 상온에서 수용성이 낮은 고분자의 경우 온도를 낮추면 고분자들은 수용성을 증가함을 알 수 있었다.

2. 가교되지 않은 하이드로젤의 전이현상과 전이온도

본 연구에서는 하이드로젤의 전이에 관한 연구를 수행하기 위하여 합성한 모든 고분자에 소량의 물을 가하여 하이드로젤을 제조한 후 앞의 실험방법에서 기술한 바와 같이 두개의 유리관 사이에 놓고 epoxy수지로 밀봉하여 일정한 속도로 온도를 올리며 하이드로젤의 전이 온도와 전이 형태를 관찰 하였다. 하이드로젤의 전이 현상은 소수성기와 조성비율에 따라 특정한 온도 범위에서 혼탁화가 일어남을 알 수 있었다.

소수성기와 조성 비율에 따른 하이드로젤의 전이온도는 Table 2에 나타내었다. 눈으로 관찰한 하이드로젤의 전이현상은 소수성기의 조성 비율이 높을수록 첫번째 전이가 낮은 온도에서 일어남을 알 수 있다.

Table 2. 하이드로젤의 전이온도와 전이형태

고분자	혼탁화 시작	혼탁화 끝	x(%)
A-1	85°C	95°C	71.1
A-2	-	-	57.8
A-3	57°C	78°C	52.9
B-1	48°C	68°C	78.3
B-2	54°C	70°C	63.5
B-3	77°C	95°C	60.8

합성한 고분자들의 소수성기와 조성비율에 따른 전이온도 및 전이 형태는 다음과 같다.

2,2,2-Trifluoroethanol기가 주 사슬에 결합된 A 고분자들은 47°C~57°C사이에서 첫번째 전이가 일어나는데, 2,2,2-트라이플로로에톡시 치환기를 29.53% 함유한 고분자는 85°C에서 혼탁해지기 시작 하였으며, 동일한 치환기를 47.07% 함유한 고분자는 부피 수축과 혼탁화가 동시에 일어 났다.

Benzyl alcohol 치환기가 결합된 고분자들의 하이드로젤들은 50°C~95°C온도 범위 내에서 혼탁화가 관찰 되는데, benzyl alcohol 치환기가 21.7% 함유된 고분자는 48°C에서 혼탁해지며 동일한 치환기를 39.2% 함유한 고분자는 77°C 에서 서서히 혼탁해 지는 경향성을 보였다.

3. 가교시킨 고분자의 전이

본 연구에서는 가교되지 않은 하이드로젤의 전이 현상이 가교된 고분자에서도 나타나는지를 확인 하기 위하여 위에서 사용된 고분자를 실험방법에서 기술 한 바와 같이 필름을 만든 후 3M-Red의 감마선을 조사하여 가교 시키고 가교된 고분자에 소량의 물을 가하여 실온에서 95°C까지 온도를 올려가며 이들의 전이 온도와 전이 형태를 관찰하였다. 감마선을 조사하여 가교시킨 고분자의 전이온도와 전이 형태를 Table 3에 나타내었다. 감마선을 조사하여 가교시킨 고분자에서도 가교시키지 않은 하이드로젤과 동일한 온도에서 동일한 전이 현상이 관찰 되었다.

Table 3. 3M-rad의 감마선을 조사하여 가교시킨 고분자의 전이온와 전이형태

고분자	혼탁화 시작	혼탁화 끝
A-1	85°C	95°C
A-2	-	-
A-3	60°C	82°C
B-1	55°C	78°C
B-2	47°C	75°C
B-3	75°C	95°C

양호한 상태의 가교된 고분자를 제조하기 위하여 allyl alcohol이 주사슬에 결합된 함유된 고분자를 사용하여 앞의 실험 방법에서 기술 하였던 몇 가지 방법으로 가교를 시도 하였는데, 단지 고분자 전체 무게의 1%에 해당하는 benzophenone을 가하여 제조한 고분자 필름에 UV를 조사한 경우에서만 양호한 가교가 일어났다. 이 밖의 다른 방법으로 가교를 시도한 경우에는 전혀 가교가 일어나지 않았으며, 다만 고분자 전체 무게의 1%에 해당하는 benzoyl peroxide를 가하여 제조한 필름에 UV를 4, 8, 16시간동안 조사한 경우에서만 부분적으로 가교가 일어남을 확인할 수 있었다.

UV를 조사하여 가교시킨 고분자에서도 온도 변화에 따라 가교 되지 않은 하이드로젤에서 나타났던 전이가 일어남을 눈으로 확인할 수 있었다.

IV. 감사의 글

본 논문은 1996년도 배재대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행된 것임.

V. 참고 문헌

- Allcock, H.R. and Kugel, R.L. (1965) *J. Am. Chem. Soc.* 87: 4216.
- Peppas, N.A., Moynihan, H.J. and Lucht, L.M. (1985) *J. Biomed. Res.* 19: 397.
- Refojo, M.F. and Yasuda, H. (1965) *J. Appl. Polym. Sci.*, 9: 2425.
- Allcock, H.R., Kugel, R.L. and Valan., K.J. (1966) *Inorg. Chem.*, 5: 1709.
- Allcock, H.R. and Best, R.J. (1964) *Can. J. Chem.*, 42: 447.
- Allcock, H.R. and Mack., D.P. (1970) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 11: 685.
- Allcock, H.R. and Zlampe, F.W. *Contemporary Polymer Chemistry*, 2nd ed.
- Allcock, H.R., Fuller, T.J., Mack, D.P., Matsumura, K. and Smeltz, K.M. (1977) *Macromolecules*, 10: 824.
- Allcock, H.R., Pucher, S.R. and Visscher, K.B. (1994) *Biomaterials* 15: 502.
- Dominey, L.A., Koch, V.R. and Blakey, T.J. (1992) *Samore Army Mater. Res. Conf. Proc.*, 38th: 263.
- Allcock, H.R., Nelson, C.J. and Coggio, W.D. (1993) *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 68: 76.
- Subramony, J.A. and Kullkarni., A.R. (1994) *Mater. Sci. Eng.*, B22: 206.
- Allcock, H.R. and Pucher, S.R. and Fitzpatrick, R.J. and Rashed, K. (1992) *Biomaterials*, 13: 857.