

폴리아스팔트산 및 그 하이드로겔의 제조와 물성

박해대 · 김지홍* · 김수현[†] · 김영하

한국과학기술연구원 생체재료연구센터, *성균관대학교 화학공학과

(1999년 1월 5일 접수)

Preparation and Properties of Poly(aspartic acid)-based Hydrogel

Hae Dae Park, Ji-Heung Kim*, Soo Hyun Kim[†], and Young Ha Kim

Biomaterials Research Center, Korea Institute of Sci. & Tech., P.O.Box 131 Cheongryang, Seoul 136-791, Korea

Department of Chemical Engineering, SungKyunKwan University, 300 Chunchun-dong,

Jangan-gu, Suwon 440-746, Korea

[†]e-mail : soohkim@kistmail.kist.re.kr

(Received January 5, 1999)

요약: 폴리아스팔트산의 전구체인 polysuccinimide는 인산을 촉매로 아스팔트산을 축중합하여 제조하였으며 *L*-아스팔트산 : 인산의 비율이 1.00 : 0.75일 때 가장 높은 용액 점도를 갖는 polysuccinimide를 얻을 수 있었다. Sulfolane과 mesitylene을 용매로 하여 용액중합법으로 polysuccinimide를 합성한 결과 얻어진 반응물의 색상은 매우 깨끗하였으나 중합체의 점도는 bulk 중합 결과에 비해 낮았다. Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)를 사용한 polysuccinimide의 후중합 결과 polysuccinimide의 점도가 0.46에서 0.60 dL/g으로 증가하였다. Polysuccinimide를 물에 분산시켜 가교와 함께 가수분해시키는 방법과 DMF상에서 가교시킨 후 가교된 중합체를 가수분해시키는 방법에 의한 하이드로겔의 제조 결과, 전자의 방법이 약 3배의 높은 흡수능을 나타내었고, 가교제로서 ethylenediamine보다 hexamethylenediamine을 사용했을 경우 더 높은 흡수능을 나타내었다. Hexamethylenediamine을 3 mol% 사용한 경우 104 g/g-polymer의 최대 흡수율을 보였다.

ABSTRACT: High molecular weight polysuccinimide (PSI), as a precursor of poly(aspartic acid), was prepared by thermal polycondensation of *L*-aspartic acid. The molecular weight was high when phosphoric acid was used as a catalyst, and the ratio to monomer was 0.75 : 1 (phosphoric acid : *L*-aspartic acid). Attempted solution polymerization in various sulfolane/mesitylene mixtures gave only low molecular weight polymers. By the post polymerization of PSI using DCC as a condensing reagent, the molecular weight of PSI could be increased to some extent. Hydrogels was prepared by crosslinking reaction of PSI with diamine, followed by hydrolysis with NaOH either in water or in DMF solution. As high as 104 g water/g-polymer absorption could be obtained from the hydrogel prepared with 3 mol% of hexamethylenediamine.

Keywords: degradable, polysuccinimide, poly(aspartic acid), water soluble, hydrogel.

서론

물에 용해되는 고분자로는 천연 고분자인 polynucleotides, polypeptides, polysaccharides 등과 광

범위한 공업적 용도를 갖는 다양한 종류의 합성고분자가 있다. 주요 합성 수용성 고분자로는 비이온성인 polyacrylamide, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐알콜, poly(*N*-vinyl pyrrolidone) 등과 음이온성인 폴리아

크릴산, 폴리메타아크릴산염, poly(styrenesulfonic acid) salt, 양이온성인 폴리아민, 폴리비닐피리딘, polyimine, 그리고 양쪽 이온성 (amphoteric) 수용성 고분자로 구별할 수 있으며 이들 고분자는 각각 다양한 용도로 산업 분야에 폭넓게 응용되고 있다. 그러나 이들 기존의 수용성 고분자는 폐기 후 자연계 (하천이나 해수)에서 분해되지 않아 환경을 파괴하는 요인이 되고 있다. 따라서 최근 수용성이면서 분해 특성을 갖는 고분자 재료에 대한 관심이 높아지고 있으며 더욱이 국제적으로 환경 무역 규제가 강화됨에 따라 이들 소재의 개발 필요성이 높아지고 있다.

수용성 분해성 고분자의 개발은 천연물을 개질한 고분자와 합성 고분자의 개발로 구분할 수 있다. 천연물을 이용한 수용성 분해성 고분자의 개발은 출발 원료가 천연물이라는 면에서 분해 특성 및 분해물의 안정성이 높은 장점이 있으나 제조 공정이 복잡하고 대량 생산이 어렵다는 단점이 있다. 한편 합성 분해성 고분자로는 폴리에틸렌옥사이드나 폴리비닐알콜 등이 제한적으로 응용되는 것을 제외하고는 현재 세계적으로 값이 싸고 사용 후 완전히 분해되는 수용성 분해성 고분자는 상용화되지 못하고 있는 실정이다.

근래 폴리펩티드의 일종인 폴리아스팔트산계 고분자가¹⁻⁴ 수용성 분해성 고분자 소재로서 주목을 받고 있는데 이는 이 소재가 분해특성 및 물성이 우수하고 최근 경제적인 제조공정이 개발되었기 때문이다. 아스팔트산은 백합과 식물인 아스파라기스 (*Asparagus officinalis*)의 액즙에서 분리된 물질로 어린 사탕수수, 사탕무, 당밀, 특히 짙은 콩류에서 많이 얻어지는 것으로 알려져 있다. 공업적으로는 fumaric acid에 암모니아를 첨가하여 *L*-아스팔트산을 생성하는 효소인 aspartate ammonia-lyase를 이용하여 합성한다. 아스팔트산은 *L*-형과 *D*-형 중 일반적으로 *L*-형으로 존재하며 융점이 270~271 °C 인 물질이다. 이의 중합체인 폴리아스팔트산은 오랫동안 매우 흥미로운 화학 특성을 나타내는 것으로 알려져 왔다. 단백질과 같은 폴리아미노산에서 발견되는 아마이드 결합을 갖는 이 소재는 적용 분야가 다양하고 완전히 생분해성 고분자의 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.³ 폴리아스팔트산은 아스팔트산을 축중합하여 제조하거나 fumaric acid, maleic acid 또는 malic acid의 암모늄염을 축중합하여

polysuccinimide (PSI)를 합성하고 이어서 가수분해를 거쳐 제조할 수 있다.⁵⁻⁷ 그러나 후자의 경우는 부반응이 많고 분자량 조절이 어려운 단점이 있다. 한편 아미노산의 일종인 아스팔트산은 잘 알려진 *N*-carboxyanhydride (NCA)법을 통해 높은 분자량의 고분자를 합성할 수 있으나 여러 복잡한 반응 단계를 거쳐야 하기 때문에 대량생산 공정으로는 적합하지 않다. 최근 아스팔트산의 축중합에 의한 고분자량의 제조 공정이 개발되었으며 이로 인해 이 소재의 개발이 더욱 주목을 받게 되었다.⁸

본 연구에서는 superabsorbent, 분산제, 세제의 빌더, 탈색제, 수처리제, 위생제, 인공피부, 서방성 약제 (DDS) 등으로 그 활용 가능성이 높은 수용성이면서 분해성이 있는 폴리 아스팔트산계 고분자의 합성과 그로부터 유도된 하이드로겔의 특성에 대해 조사하였다. 이를 위해 인산계 촉매를 사용한 축중합과 후중합을 통해 폴리아스팔트산의 전구체인 고분자량의 polysuccinimide를 제조하고 polysuccinimide의 가교 반응 및 가수분해를 통해 하이드로겔을 제조하였으며 여기에 가교제의 종류와 가교제의 비율이 하이드로겔의 흡수능에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

시 약. *L*-아스팔트산, 인산, phosphorous pentoxide, polyphosphoric acid, ethylenediamine (ED), 1,3-dicyclohexyl carbodiimide (DCC), hexamethylenediamine (HMD), tetramethylene sulfone (sulfolane), mesitylene은 Aldrich사의 특급시약을 정제 없이 사용하였다.

기기 측정. 중합체의 점도는 Schott-Gerate사의 자동 점도 측정 장치를 사용하여 Ubbelohde 점도계로 측정하였다. 용액의 농도는 0.5 g/dL로 만들어 25 °C로 조절된 항온조에서 측정하였다. 중합체의 핵자기 공명 분광 분석은 중수소화 DMSO를 용매로 하여 FT-NMR (600 MHz Varian UNITYplus-600)로 측정하여 얻었다. Infrared spectra는 Mattson 1000 FT-IR spectrometer를 사용하여 측정하였다. 중합체의 열적 성질은 Perkin Elmer사의 differential scanning calorimetry DSC7과 Perkin Elmer thermogravimetric analyzer TGA7을 이용해 측정

하였다. 중합체의 흡수능은 Tea-bag method를 이용하여 측정하였다. 건조된 중합체 0.1 g을 티백에 넣고 증류수에 일정 시간 동안 잠기게 한 후 1분간 물을 빼고 그 무게를 측정하였다. 중합체를 넣지 않은 Tea-bag을 기준으로 하여 중합체 무게에 대한 흡수한 물의 무게 비율로써 흡수능을 측정하였다. 흡수능은 다음 수식으로 구하였다.

Absorption (= hydration or swelling index)

$$= \frac{(\text{wet weight} - \text{dry weight})}{(\text{dry weight})}$$

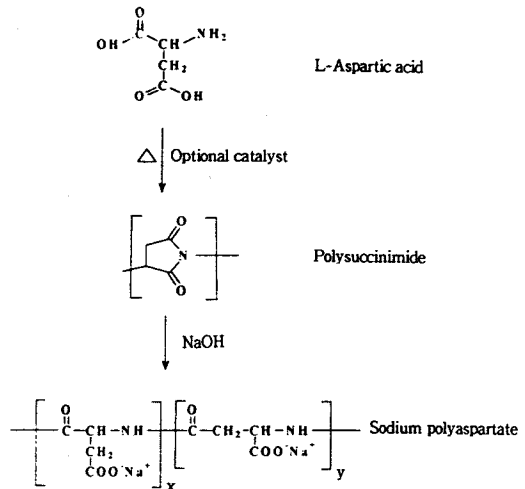
Bulk상에서의 Polysuccinimide (PSI) 합성. *L*-아스팔트산과 촉매인 인산을 기계적 교반기가 장치된 250 mL, 3구 둥근 플라스크에 넣고 200 °C로 예열된 oil bath에 잠기게 한 뒤, 플라스크 안의 반응상태를 관찰하면서 진공 펌프를 사용하여 750~7 mmHg까지 서서히 감압시키면서 반응을 진행시켰다. 이렇게 얻은 PSI는 약 200 mL의 DMF를 주입하여 용해시킨 후 물에 침전시키고, 침전물은 필터를 이용하여 거른 후 중성이 될 때까지 증류수로 여러 번 씻어서 중합체에 남아 있을 수 있는 용매와 촉매를 완전히 제거하였다. 이렇게 얻은 PSI는 110 °C의 진공오븐에서 24 시간 건조시켰다. 이상과 같은 방법으로 인산 외에 다른 촉매로써 polyphosphoric acid와 P₂O₅를 사용한 실험을 각각 수행하였다 (Scheme 1).

FT-IR (cm⁻¹) : 1712 (C=O)

¹H-NMR (δ, ppm) : 2.7, 3.3 (-CH₂-), 5.3 (≡C-H)

¹³C-NMR (δ, ppm) : 176, 177 (C=O), 36 (-CH₂-), 51 (≡C-H)

유기 용제내에서의 PSI의 합성. 콘덴서, Dean-Stark trap, 기계적 교반장치, 온도 측정장치, N₂ 가스 주입구를 지닌 250 mL의 4구 둥근 플라스크에 *L*-아스팔트산 (25 g, 0.188 mol), mesitylene (80 g), 인산 (9.4 mmol)을 넣고 mesitylene이 reflux될 수 있도록 200 °C의 oil bath에 잠기게 하고 질소가스 분위기에서 5시간 반응을 진행시켰다. 반응이 끝난 뒤 반응기내의 용매를 제거하고 반응물을 메탄올로 씻어낸 후 중성이 될 때까지 물로 여러 번 세척하였다. 얻어진 PSI 중합체는 110 °C의 진공 오븐에서

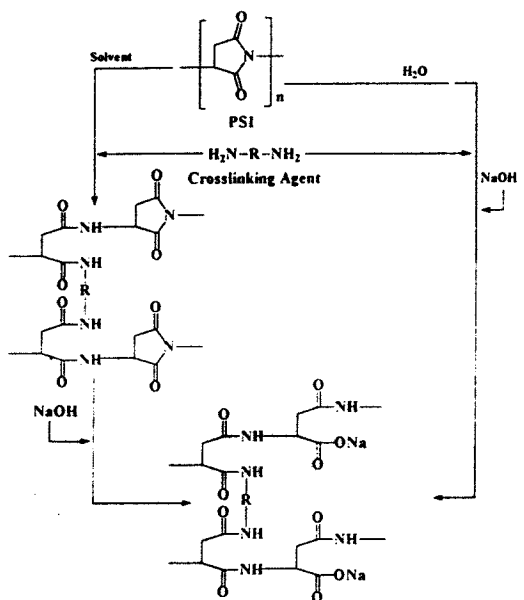


Scheme 1. Synthetic route to sodium polyaspartate by thermal polymerization of *L*-aspartic acid.

24시간 건조시켰다.

PSI의 후중합. PSI의 분자량을 높이기 위한 후중합으로 DCC를 사용하였다. PSI를 DMF에 녹인 용액에 DCC를 가하고 ice bath에서 20시간 동안 교반시켰다. PSI에 대해서 DCC의 양을 변화시키는 것과 반응 시간에 따른 PSI의 점도 변화를 관찰하였다.

하이드로겔의 제조. PSI를 이용한 하이드로겔은 물과 solvent상의 두가지 방법으로 제조하였다. 물상에서의 제조 방법은, PSI (3 g)를 물 (30 g)에 현탁시키고 여기에 가교제인 hexamethylenediamine (0.54 g, 15 mol% PSI)을 2 mL의 물에 녹여 가하고 기계적 교반기로써 강하게 교반시킨다. 여기에 pH 9~11이 유지되도록 pH미터로써 측정하며 2 N NaOH 수용액을 가한다. 반응은 상온에서 진행시켰고, 20시간 동안 교반을 계속하였다. 반응이 끝난 후 반응물을 isopropyl alcohol에 침전시키고 거른 후 80 °C의 진공 오븐에서 24시간 이상 건조시켰다. 용매 상에서의 방법은, PSI를 DMF에 녹인 용액에 가교제인 hexamethylenediamine을 가하여 반응시킨 후 에탄올에 침전시킨다. 침전물은 분리하여 에탄올로 여러 번 세척한 후 80 °C의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시킨다. 이렇게 하여 얻은 가교된 중합체는 분쇄하여 물에 현탁시키고 pH 9~11로 유지되도록 2 N NaOH 수용액을 가한다. 얻어진 하이드로겔은 에탄올에 침전시켜 거른 후 80 °C의 진공 오븐에서 24시



Scheme 2. Preparation of poly(aspartic acid) hydrogel.

간 동안 건조시켰다 (Scheme 2).

결과 및 고찰

PSI의 합성. *L*-아스팔트산을 감압하에서 가열하여 축합 반응시킬 경우 두 당량의 물이 빠져 나오면서 형성된 중합체를 PSI 혹은 anhydropolyaspartic acid라고 한다. 고분자량의 PSI를 얻기 위해 중합시 나오는 물을 효과적으로 제거하는 것은 매우 중요하다. 이를 위해 회전증발기, thin layer 등의 장치를 이용하기도 하나 본 연구에서는 감압 장치를 갖춘 플라스크를 사용하여 PSI를 합성하였다. *L*-아스팔트산의 축합에 의해 PSI를 합성할 경우 중합촉매를 사용하지 않을 수도 있으나 이 경우 매우 높은 반응 온도가 요구되고 얻어진 중합체도 분자량이 높지 못하다. 따라서 본 연구에서는 인계열의 화합물인 인산, polyphosphoric acid, 그리고 P_2O_5 를 촉매로 사용하였으며 Fig. 1에 이들 각각의 촉매에 따른 PSI의 합성 결과를 나타내었다.

인산을 중합촉매로 사용할 경우 다른 촉매에 비해 *L*-아스팔트산과의 균일한 혼합이 비교적 용이하였다. 반응이 진행됨에 따라 반응물의 색상이 계속적으

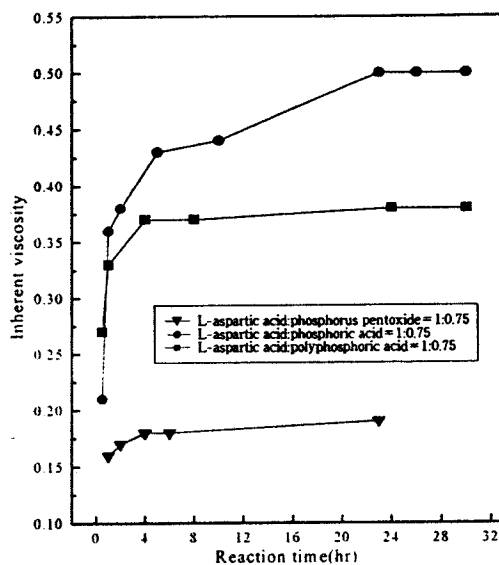


Figure 1. Plot of inherent viscosity with various catalysts.

로 변화하는데 초기에는 아주 옅은 노란색을 띠었고, 반응이 계속 진행됨에 따라 옅은 갈색에서 갈색으로 변화하였다. 이러한 반응물의 색상 변화를 보고 *L*-아스팔트산이 PSI로 전화하는 정도를 시각적으로 확인할 수 있었다. 인산을 촉매로 사용했을 경우 다른 촉매에 비해 높은 점도를 갖는 중합체를 얻을 수 있었고 중합체의 수율 또한 96%로 매우 높았다. Polyphosphoric acid를 촉매로 사용했을 경우 인산을 사용했을 경우보다 *L*-아스팔트산과의 균일한 혼합이 어려웠고 얻어진 중합체의 점도도 인산 일 때보다 낮았다. 반응 진행에 따른 반응물의 색깔 변화는 인산일 경우와 같이 옅은 노란색, 옅은 갈색, 갈색으로 변화하였으나 중합체의 수율은 80%로 낮았다. P_2O_5 를 촉매로 사용했을 경우에는 초기부터 반응물의 색상이 짙은 갈색으로 변화하였고 매우 낮은 중합수율(60%)을 나타내었으며 중합체의 점도도 이들 세 촉매 중 가장 낮았다. 사용한 촉매의 종류별 반응 시간에 따른 중합체 점도의 변화를 도식하여 보면 각 촉매를 사용했을 때 얻을 수 있는 분자량의 변화가 뚜렷이 구분되고 있음을 알 수 있다 (Fig. 1). 본 연구에서는 중합체의 절대분자량을 측정하지는 못하였으나 Tamatai의 문헌을 참고하여 보면 인산을 촉매로 사용하여 얻어진 고유점도 (η_{inh}) 0.5인 PSI는 분자

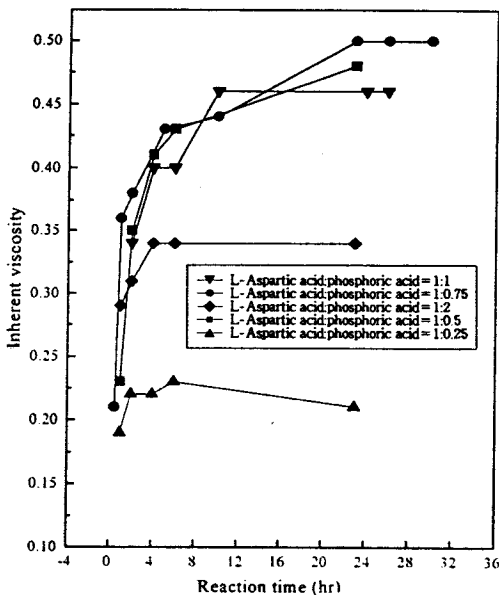


Figure 2. Plot of inherent viscosity with various amount of catalysts.

량이 약 16만 정도이며 polyphosphoric acid와 P_2O_5 를 사용했을 때는 각각 11만과 5만 정도의 분자량을 갖는 것으로 추산된다.⁹

Fig. 2는 세 가지 촉매 중 가장 높은 분자량을 얻을 수 있었던 인산을 촉매로 사용하여 단량체와의 비율을 다르게 했을 경우의 분자량 변화를 나타내었다. *L*-아스팔트산과 인산이 무게비율로 1.00 : 0.75일 때가 가장 높은 점도(η_{inh})를 나타내었으며 이보다 낮은 경우와 높은 경우에는 분자량이 낮았다. PSI의 합성에서 인산은 중합촉매의 역할과 용매의 역할을 동시에 수행하는데 단량체와의 적당한 비율은 고분자량 중합체를 얻는데 매우 중요하다 하겠다. 세 가지 촉매 모두 분자량 변화의 양상을 보면 반응 시작 후 4~5시간 정도면 어느 정도의 분자량에 도달하였고 그 이후에는 뚜렷한 분자량의 증가를 보이지 않고 거의 일정한 경향을 나타내었다.

합성된 중합체의 FT-IR 측정 결과 1712 cm^{-1} 근처에서 나타나는 imide의 carbonyl 흡수 밴드로부터 PSI의 구조를 확인할 수 있었으며, $^1\text{H-NMR}$ 측정 결과 methylene protons을 2.7과 3.3 ppm에서 확인할 수 있었고 5.3 ppm에서 methine proton을 확인하였다. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼으로부터 PSI 반복단위

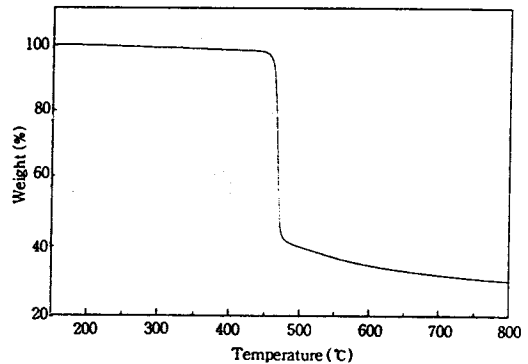


Figure 3. TGA thermogram of polysuccinimide.

의 두 개의 카르보닐 carbon이 176과 177 ppm에서 각각 관찰되었고, 36과 51 ppm에서 각각 methylene과 methine carbon을 확인함으로써 PSI가 합성되었음을 확인할 수 있었다. N_2 분위기에서 분석한 PSI의 TGA 열분석 결과 PSI는 열적으로 상당히 안정해서 460 °C 부근에서 분해가 시작되는 것을 관찰할 수 있었다 (Fig. 3).

용매 상에서의 PSI의 합성. PSI는 감압하에서 촉매이면서 용매인 인산의 존재 하에서 *L*-아스팔트산의 축중합에 의해서 중합된다. 그러나 이러한 합성 방법은 반응계의 점도가 매우 높아 반응기로부터 반응혼합물을 처리하기가 용이하지 않고 촉매인 인산을 제거하기 어려운 단점이 있다. 이를 보완하기 위해 본 실험에서는 반응물의 처리와 인산의 제거가 용이한 용매계로서 비점이 높은 용매인 sulfolane (bp. 285 °C)과 mesitylene (bp. 162~164 °C)을 사용하여 PSI를 제조하였다. Mesitylene과 sulfolane을 단독으로 사용하여 PSI를 합성한 경우 얻어진 중합체는 매우 낮은 점도를 나타내었다. 그러나 이들 용매를 혼합한 경우 상대적으로 높은 점도를 나타내었으며 Table 1에 mesitylene과 sulfolane의 비율에 따른 PSI의 합성결과를 나타내었다. 중합체는 mesitylene의 비율이 높을수록 노란색을 띠었고, sulfolane의 비율이 높아질수록 오렌지색을 띠었다. 그러나 유기 용제내에서의 PSI의 합성에서 얻어진 반응물의 색상은 매우 깨끗하였으나 중합체의 점도는 0.10-0.25 dL/g 정도로 bulk 중합 결과에 비해 낮았다. 이러한 결과는 단량체가 유기 용제내에서 분산된 상태로 반응이 진행되는 점과, bulk 중합과 달리 감압하의 반응이

Table 1. Results of Solution Polymerization

solvent ratio (mesitylene : sulfolane)	time (hr)	η_{inh}	yield	color
2:8	1	0.10	93%	orange
	2	0.10		
	4	0.10		
	6	0.10		
	24	0.12		
3:7	1	0.1	95%	orange
	2	0.11		
	22	0.12		
	24	0.11		
5:5	1	0.18	95%	yellow
	2	0.20		
	4	0.19		
	6	0.21		
	22	0.23		
	24	0.21		
7:3	1	0.16	96%	yellow
	2	0.22		
	4	0.17		
	6	0.11		
	8	0.10		
	24	0.25		

불가능하므로 반응 부산물인 물의 효과적인 제거가 곤란했던 점 등에 기인하는 것으로 사료된다.

PSI 후중합. 보다 높은 분자량의 PSI를 얻기 위해 dicyclohexylcarbodiimide (DCC)를 사용하여 후중합을 실시하였다. PSI를 DMF에 녹이고 DCC를 가한 후 ice bath에서 반응한 결과 DCC 처리를 통한 후중합을 함으로써 좀 더 향상된 분자량의 PSI를 얻을 수 있었다. PSI 1g에 대해 DCC의 양을 10, 20, 40, 100 mg으로 변화시킨 경우 얻어진 PSI의 점도는 0.46에서 최대 0.60으로 증가하였다. Fig. 4에 DCC의 양을 달리 했을 때 반응 후 얻어진 PSI의 점도를 도시하였다. 그림에서 보듯이 DCC의 양을 증가시킬 경우 얻어진 중합체의 분자량은 증가하였다. 그러나 PSI 1g에 대해 DCC를 40 mg이상 사용했을 경우에는 더 이상의 뚜렷한 증가 경향을 보이지 않았다. 따라서 PSI의 후중합 시 PSI에 대해 일정량의 DCC로 처리하면 어느정도 향상된 분자량의 PSI를 얻을 수 있고 더 이상의 DCC는 효과가 없음을 알 수 있었다. PSI의 후중합 반응에서 DCC와의 반

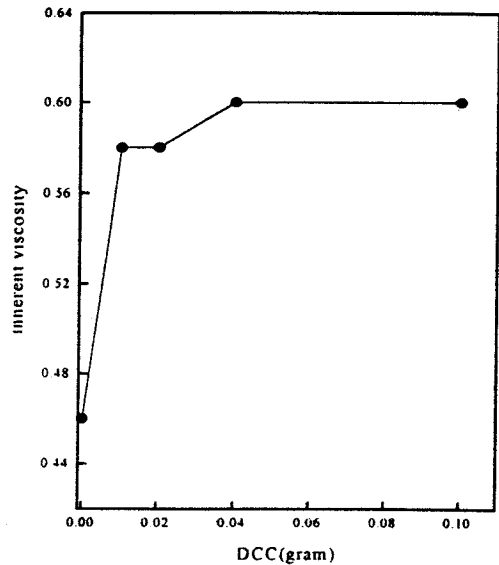


Figure 4. Plot of inherent viscosity of polysuccinimide as a function of DCC contents per 1 g polymer.

응에 요구되는 반응시간을 달리하여 PSI의 점도 변화를 관찰한 결과 중합체의 점도는 반응개시 2시간 만에 급격히 증가하는 양상을 나타낸 반면 이 이후는 서서히 점도가 증가하였고 20시간 이후에는 더 이상의 증가가 관찰되지 않았다.

하이드로겔의 제조 및 물성. 친수성 고분자에 화학적 혹은 물리적 가교를 도입하여 만들어지는 하이드로겔은 상당량의 수분을 흡수하고 평형부피 (equilibrium volume)까지 팽윤하면서 그 형태를 유지하는 고분자이다. 이러한 하이드로겔은 고분자의 친수화도, 가교제의 종류 및 가교농도에 따라서 그 물성이 달라지게 된다.¹⁰⁻¹³ 본 연구에서는 PSI로부터 하이드로겔을 제조함에 있어 제조공정에 따른 차이, 가교제의 종류, PSI에 대한 가교제의 농도가 하이드로겔의 물성에 미치는 영향을 비교하였다.

Fig. 5는 하이드로겔을 제조할 때 제조공정에 따른 차이를 비교한 것으로 가교제인 hexamethylenediamine (HMD)을 PSI에 대해 30 mol% 사용하여 수용액내에서 가교와 가수분해를 유도한 경우 (A 방법)와 DMF에서 1차로 가교시키고 이후에 가수분해시켜서 제조한 (B 방법) 하이드로겔의 흡수능 측정 결과이다. 가교제의 양을 같은 비율로 사용했을 때 A 방법으로 제조한 하이드로겔의 흡수성의 결과가

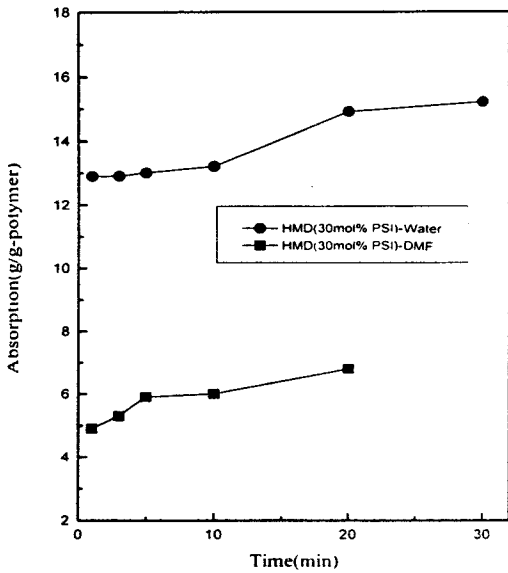


Figure 5. Water absorption of polyaspartic acid hydrogel crosslinked in DMF or water.

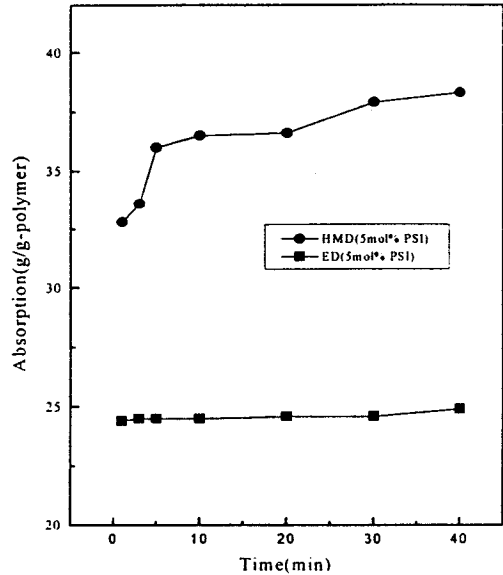


Figure 6. Water absorption of polyaspartic acid hydrogel crosslinked with HMD or ED in water.

B 방법에 의한 결과보다 더 나왔다. 이러한 흡수성의 차이가 나는 이유는 A 방법에서는 PSI가 물에서 잘 분산된 상태에서 반응을 진행시킬 수 있었던 반면에 B 방법의 경우에는 가교제로서 PSI를 가교시키고 난 이후에 가수분해를 시켰기 때문이다. 즉 PSI를 가교시킬 때 가교되는 부분이 균일하지 못하고 국부적으로 가교가 되었거나 혹은 가교시킨 고분자를 가수분해시킬 때 균일한 suspension이 어려웠던 점이 영향을 끼쳤던 것으로 생각된다.

Fig. 6은 HMD과 ethylenediamine (ED)을 가교제로 사용하여 수용액내에서 가교와 가수분해를 유도하여 하이드로겔을 제조했을 경우의 흡수능 측정 결과로서 ED보다는 HMD를 사용한 경우 높은 흡수능을 나타내었다. 두 가교제의 사슬 길이가 큰 차이가 나는 것은 아니지만 좀 더 사슬의 길이가 긴 HMD를 가교제로 사용했을 때가 흡수성이 더 나왔다. 이러한 차이는 중합체 사슬간의 가교를 시키는 가교제의 길이가 짧을 경우는 중합체 사슬과 사슬사이의 거리가 좁아지게 되고 결과적으로 중합체 사슬이 밀착하게 되어 물의 침투가 어렵게 되어 흡수성이 떨어지는 것으로 사료된다. 반면에 가교제의 길이가 긴 경우는 중합체 사슬사이의 간격이 느슨하게 되어 물의

침투가 용이하게 되어 물에 의한 팽윤이 더 잘 되게 된다. 이러한 구조상의 이유로 ED를 가교제로 사용했을 때보다는 좀 더 사슬길이가 긴 HMD를 가교제로 사용했을 때가 흡수성이 더 좋은 것으로 생각된다. 본 실험에서 사용한 두 가지의 가교제인 ED과 HMD의 가교길이 차이 외에 흡수성에 영향을 끼치는 요소인 가교 정도에 따른 흡수성 차이를 알아보기 위해 가교제로 HMD를 정하고 PSI에 대한 가교제의 비율을 변화시켰을 때의 흡수능 차이를 Fig. 7에 나타내었다. 사용한 PSI의 양에 대해 HMD이 3 mol% 들어갈 때 가장 높은 흡수능을 나타내었다. 반면에 가교제의 양이 너무 많거나 적을 경우에는 흡수능이 떨어졌다. 이것은 위에서 언급한 중합체 사슬간의 거리에 따라 흡수성이 영향을 받을 뿐 아니라 가교제의 비율이 높아져서 가교가 많이 될 경우 사슬 간격이 밀착하게 되어 흡수성이 떨어지는 것으로 판단된다.

본 연구에서 가교제로 사용한 HMD과 ED 외에 lysine을 가교제로 사용하여 보았으나 높은 흡수능을 얻지는 못하였다. 반면 사슬길이가 긴 가교제인 polyethylene glycol diglycidyl ether는 높은 흡수능의 가능성을 보였으며 이 결과는 보완실험을 통해 추후 보고할 예정이다.

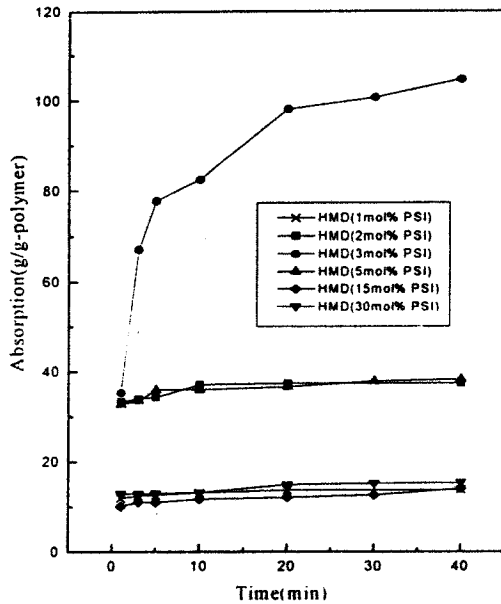


Figure 7. Water absorption of polyaspartic acid hydrogel as a function of crosslinking density.

결론

본 연구에서는 수용성이면서 분해성이 있는 폴리아스팔트산 및 이로부터 유도된 하이드로겔을 합성하고 이들의 특성에 대해 조사하였다. 폴리아스팔트산의 전구체인 polysuccinimide (PSI)는 인산을 촉매로 아스팔트산을 축중합하여 제조하였으며 *L*-아스팔트산 : 인산의 비율이 1.00 : 0.75일 때 가장 높은 용액 점도를 갖는 PSI를 얻을 수 있었다. Sulfolane과 *m*-silylene을 용매로 하여 용액중합법으로 PSI를 합성한 결과 얻어진 반응물의 색상은 매우 깨끗하였으나 중합체의 점도는 0.10-0.25 dL/g 정도로 bulk 중합 결과에 비해 낮았다. Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)를 사용한 PSI의 후중합 실험 결과 PSI의 점도가 0.46에서 최종적으로는 0.60 dL/g으로 증가하였다. PSI를 물에 분산시켜서 가교와 함께 가수분해시키는

방법과 DMF에서 가교시킨 후 가교된 중합체를 가수분해시키는 방법에 의한 하이드로겔 제조 실험 결과, 전자의 방법이 약 3배의 높은 흡수능을 나타내었고, 가교제로서 ethylenediamine보다 hexamethylenediamine을 사용했을 경우 더 높은 흡수능을 나타내었다. Hexamethylenediamine을 3 mol% 사용한 경우 104 g/g-polymer의 최대 흡수율을 보였다.

참고문헌

1. Y. H. Paik, G. Swift, and E. S. Simon, European Patent 0,578,451 A2 (1994).
2. G. Giammona, G. Pitarresi, V. Tomarchio, and G. Spadaro, *Colloid and Polymer Science*, **272**(12), 1 (1994).
3. S. K. Wolk, G. Swift, Y. H. Paik, K. M. Yocom, R. L. Smith, and E. S. Simon, *Macromolecules*, **27**, 7613 (1994).
4. M. Bennett Freeman, et. al., European Patent 0,593, 187 A1 (1994).
5. T. Nakato, M. Kuramochi, K. Matsubara, and M. Tomida, *Polymer Preprint*, **31**(1), 555 (1996).
6. W. Fox, K. Harada and D. L. Rohlfling, "Polyamino Acids, Polypeptides, and Proteins", M. Stahmann, Ed., WI, p. 47, University of Wisconsin Press, Madison, 1962.
7. A. P. Wheeler and L. P. Kosan, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **292**, 279 (1993).
8. P. Neri, G. Antoni, F. Benvenuti, F. Colola, and G. Gazzei, *Journal of Medicinal Chemistry*, **16**, 893 (1972).
9. H. Tamatai, A. Nagatoma, M. Ajoka, and A. Yamaguchi, *ANTEC*, 1511 (1995).
10. J. D. Andrade, ed., "Hydrogels for Medical and Related Application", ACS Symposium Series **31**, American Chemical Society, Washington, D. C., 1996.
11. J. Janacek, A. Stoy, and V. Stoy, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **53**, 299 (1975).
12. R. L. Whistler, *Tappi*, **60**, 64 (1977).
13. O. Wichterle and D. Lim, U.S. Patent 2,976,576 (1961).