

Poly(L-lysine)과 Poly(vinyl sulfate)간에 形成되는 高分子電解質複合體의 構造와 性質

曹 鍾 守

全南大學校 工科大学 高分子工學科

(1984년 8월 30일 접수, 1984년 10월 24일 심사완료)

要約 : Poly(L-lysine) (PLL)과 황산화도가 25, 30, 41, 95%인 poly(vinyl sulfate)(PVS)와
高分子電解質複合體의 固體構造와 物性を 檢討하였다. PLL과 PVS에서 물에 녹지 않는 高分子電
解質複合體가 合成되었는데 PLL/PVS-25인 경우의 PLL의 固體構造는 주로 random coil을
PLL/PVS-30, PLL/PVS-41, PLL/PVS-95인 경우에는 α -helix, β -structure, random coil
의 構造를 나타내었다. PLL/PVS 複合體의 溶解도와 정색 反應은 황산화도에 의존하고 있었고
물에 의한 팽윤성은 없었다. PLL/PVS-95 複合體와 PLL/PVS-46 複合體의 形成시 입체특이
적인 相互作用으로 兩高分子 사이에 靜電的 相互作用을 띤 微細組織이 整然하게 나타나는 것이
morphology에서 관찰되었다.

1. 序 論

저자等^{1,2,3}은 이미 근육조직이 蛋白質과 多糖
類와의 相互作用에 의하여 그 機能이 구현되고
있는 점에 착안하여 蛋白質엔 polypeptide를 多
糖에는 황산화한 vinyl polymer를 택하여 양자
간의 相互作用 기구를 水溶液에서 高分子構造
變化를 CD spectrum으로 檢討하였는데 본 연구
에서는 poly(L-lysine)과 poly(vinyl sulfate)가
진한 농도하의 相互作用에서 얻어진 高分子電解
質複合體(poly-electrolyte complex)의 固體構造
와 物性を 檢討하였다.

2. 實驗方法

2-1. 시 료

Poly(L-lysine) (PLL) : 단량체인 L-lysine의
측쇄의 amino group을 carbobenzoxy chloride
(cbz-cl)로서 보호하여 cbz-L-lysine을 合成한 다
음 이것을 원료로 하여 phosgene法⁴으로 cbz-

L-lysine N-carboxy anhydride (cbz-L-lysine-
NCA)를 만들었다. 이것을 25°C에서 dioxane을
용매로 사용하여 triethylamine을 개시제로 重合
하여 poly(cbz-L-lysine)을 얻는다. poly(cbz-
L-lysine)을 chloroform 용액에 녹여 25%의
HBr-酢酸溶液으로 脫 cbz화하여 poly(L-lysine)
을 얻었는데 이때의 평균분자량은 약 350,000이
었다.

Poly(vinyl sulfate)(PVS)의 合成法은 다음과
같다. 황산화도가 25%와 30%는 Kagawa의 方
法⁵에 의하여 poly(vinyl alcohol)을 진한黃酸으
로 황산화 하였고 41%는 Takahashi 方法⁶에 의
하여 chlorosulfonic acid로 황산화 하였다. 95%
는 市販品인 potassium poly(vinyl sulfate)를
그래서 使用하였고 合成된 poly(vinyl sulfate)
의 characterization은 Table 1에 나타내었다. 이
때 황산화도는 원소분석으로 계산하였다.

2-2. PLL/PVS 複合體의 合成

미리 조정된 pH 7의 PLL의 水溶液(濃度 0.01
unit mole/l)에 pH 7의 PVS 水溶液(濃度 0.01

unit mole/l)을 교환하면서 적하시키면 複合體가 形成되어 침전물이 얻어진다. 30分間 정치시킨 다음 얻어진 침전물을 원심분리기로 分離하고 48時間 동안 진공건조하여 使用하였다.

2-3. IR Spectrum의 測定

2-2에서 處理된 시료를 Shimadzu IR 43型으로 펠렛方法에 의하여 測定하였다.

Table 1. Characterization of Sulfated Poly(vinyl alcohol)s

Sample	Degree of Polymerization of Poly(vinyl alcohol)	Degree of Sulfation per Unit Mole	$[\eta]^a$ of PVS in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PVS-25	2,000	0.25	125
PVS-30	2,000	0.30	130
PVS-41	2,000	0.41	—
PVS-95	above 1,500	0.95	88

a: Intrinsic viscosity was measured with 0.5 mole/l of NaCl at 25°C.

2-4. 走査電子顯微鏡의 觀察

2-2에서 얻어진 시료를 TSM-35C型 走査電子顯微鏡으로 高分子電解質複合體의 morphology를 관찰하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 高分子電解質複合體의 赤外吸收 Spectrum 및 구조

Fig. 1에 生成 PEC의 IR spectra를 나타내고 있다. —는 PLL/PVS-95, ---는 PLL/PVS-41, —·—는 PLL/PVS-30, ----는 PLL/PVS-25로서 PVA의 황산화도에 따라 나타내었다. Fig.1에서 보는 바와 같이 다른 부분은 차이가 없고 amide 1과 amide 2 band에서 황산화도에 따라서 차이가 있음을 알 수가 있었다. 황산화도가 25%인 것은 주로 random coil⁷을 나타내는 amide 1 band의 1650cm^{-1} 부근과 amide 2 band의 1550cm^{-1} 부근에서 흡수대를 나타내었

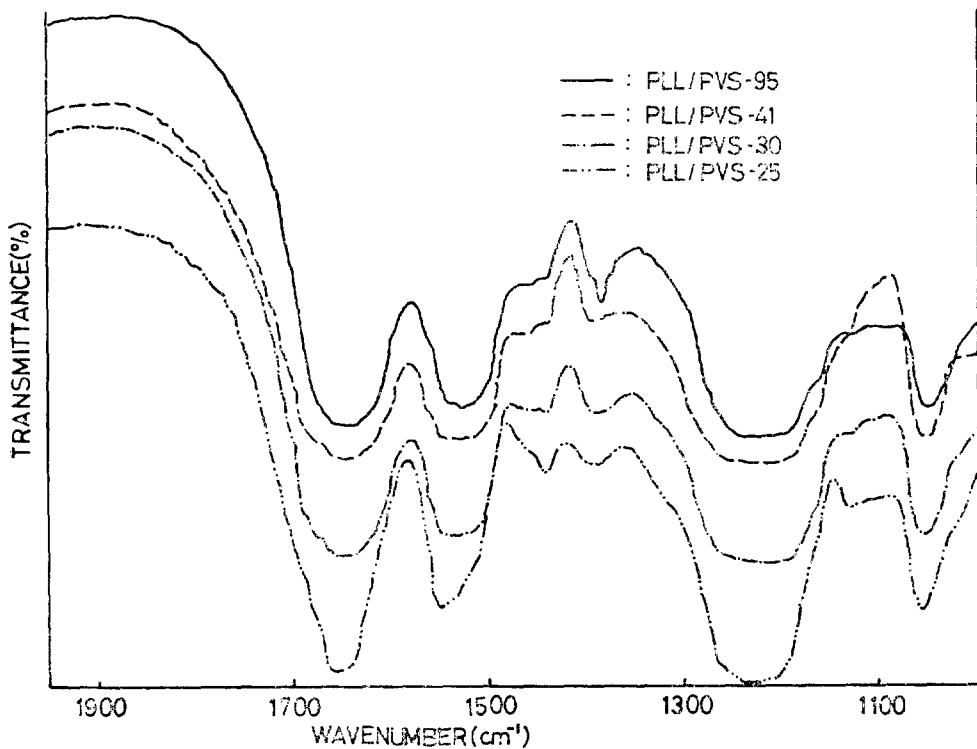


Fig. 1. IR spectra of the PLL/PVS complexes.

—: PLL/PVS-95, ---: PLL/PVS-41, —·—: PLL/PVS-30 and: PLL/PVS-25

Poly(L-lysine)과 Poly(vinyl sulfate)간에 形成되는 高分子電解質複合體의 構造와 性質

Table 2. Solubility of PLL/PVS Complexes

Sample	Solvent	formic acid		DMF		DMSO		ternary solvent(1) ^a		ternary solvent(2) ^b	
		R	H	R	H	R	H	R	H	R	H
PLL/PVS-95		X	S	X	X	X	X	X	●(partially)	○	○
PLL/PVS-41		X	S	X	X	X	X	X	●(partially)	X	●(partially)
PLL/PVS-30		X	S	X	X	X	X	X	○	○	○
PLL/PVS-25		○	○	X	X	S	S	○	○	○	○

R:room temperature, H:heating, O:entirely soluble, ●:partially soluble, S:swelling, X:insoluble, DMF:N,N-dimethylformamide, DMSO:dimethyl sulfoxide

a:acetone/KBr/water(20 : 20 : 60 wt %)

b:HCl/dioxane/water(45 : 50 : 5 wt %)

다. 황산화도가 30%, 41%, 95%인 것은 α -helix(1650cm^{-1})⁷, β -structure(1630cm^{-1})⁸, random coil(1650cm^{-1})이 존재하고 있어 amide 1과 2 band에서 broad한 吸收대를 나타내고 있음을 알 수가 있었다. 이러한 結果들은 앞서 저자等¹이 보고한 바 있는 물은 水溶液에서의 兩者間の 複合體의 形成에 依하여 poly(L-lysine)의 구조를 CD spectrum에 검토하였던 바 pH에 의존하지 않고 황산화도에 의존하여 25%에서는 완전한 random coil을 나타내고 30% 이상에서는 α -helix와 random coil이 존재하고 특히 95%에서는 β -구조가 존재하고 있던 結果와 일치하고 있었다. 즉 PLL/PVS 複合體의 PLL의 溶液과 固體의 구조가 정량적으로는 비교할 수가 없으나 정성적으로는 황산화도에 따라서 같은 경향을 띄고 있음을 알았다.

3-2. 高分子電解質複合體의 性質

일반적으로 高分子電解質複合體는 녹기 어려워 이의 용매를 찾아내는 것은 工業的 입장에서 상당히 의의가 있으리라 생각된다. 따라서 PLL/PVS 複合體의 溶解度を PVS의 황산화도와 용매에 따라서 檢討한 것을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 용매가 포름산인 경우에는 실온에서 PVA의 황산화도가 25% 이외에는 녹지 않았고, DMF, DMSO 용매에는 어떤 複合體도 녹지 않았다. acetone/KBr/water의 3成分 용매제에서도 PLL/PVS-25 複合體만 녹았고 HCl-dioxane/water의 3成分 용매제에서는 가열에 依하여 거의가 녹았다. 이들의 結果에 依하면 PLL/PVS 複合體의 溶解度에 있어서 PLL

Table 3. Coloration with Toluidine Blue and Swelling with Water

Sample	Coloration of polyelectrolyte complex	Swelling
PLL/PVS-95	no coloration	no swelling
PLL/PVS-41	purple	no swelling
PLL/PVS-30	purple	no swelling
PLL/PVS-25	purple	no swelling
PLL	no coloration	—
PVS	purple	—

의 구조가 random coil을 取할때 α -helix나 β -structure를 갖는 경우보다 쉽게 용해됨을 알 수 있었는데 이것은 高分子複合體形成時에 이온 결합 이외에 소수결합이 관여하여 고분자복합체가 高次構造形成이 이루어져 이것이 溶解度에 영향을 주었으리라 생각된다. 3성분제에서 유기 용매는 소수결합을, 염은 이온결합을, 물은 親水性의 결합을 끊는 역할을 한다고 알려져 있다⁹.

다음은 生成된 고분자 전해질이 poly(vinyl alcohol)의 황산화도에 따라 高分子電解質複合體의 分子鎖의 形態가 어떻게 다른가를 알기 위하여 염기성 염료인 Toluidine Blue 水溶液에 複合體를 침지시켜 정색반응을 檢討한 것을 Table 3에 나타내었다. 이것은 血液에 對한 反應을 檢討하는 데에 중요한 물성이리라 생각된다. Table 3에서 나타내는 바와 같이 황산화도가 95%인 것만 정색반응을 일으키지 않고 나머지 複合體는 정색반응을 일으켜 자색을 나타내었다. 이것은 황산화도의 差異에 따라서 複合體의 分子鎖의 形態가 크게 다를름을 나타내고 있는 것으로,

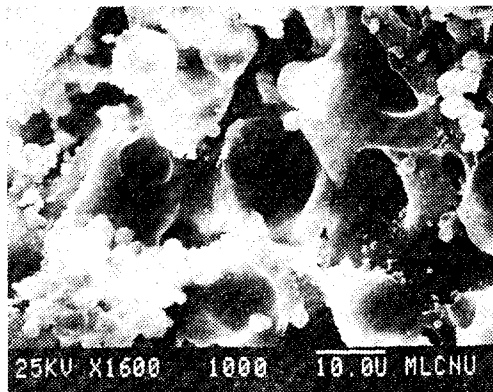
poly(vinyl sulfate)의 황산기간의 거리가 짧으면 poly(L-lysine)과 完全히 化學當量論的으로 反應하여 未反應의 황산기가 없어 정색 反應을 일으키지 않는 것으로 생각된다. 모든 poly(vinyl sulfate)는 황산기와 Toluidine Blue와 反應하여 정색反應을 일으키고 있었다.

高分子電解質複合體의 물에 依한 팽윤성의 結果는 황산화도에 關係없이 어느 複合體나 팽윤성이 없었다. 이것은 굴곡성이 큰 PVS와 PLL가 강고한 이온결합을 하고 있기 때문이라고 믿어진다.

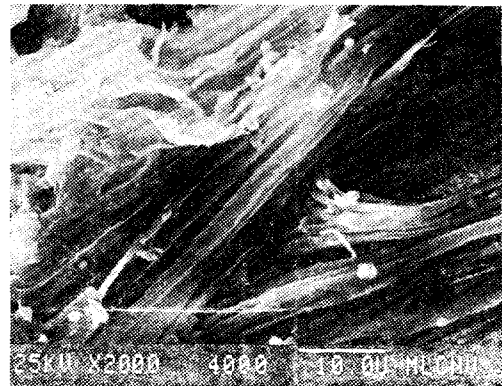
3-3. 高分子電解質複合體의 Morphology의 觀察

Fig.2(a)는 PLL/PVS 複合體에서 황산화도가 25%인 경우의 전자현미경사진으로서 무정형의

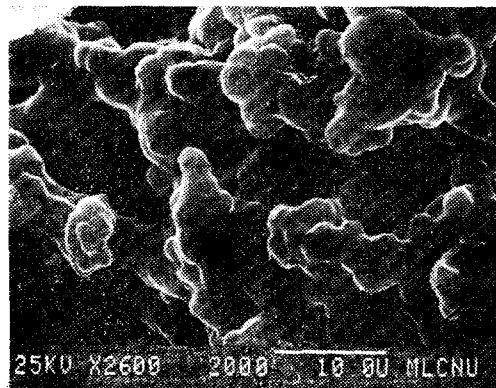
morphology를 나타내고 있다. 이것은 앞서 논의한 固體構造에서 밝힌 바와 같이 PLL/PVS-25 複合體의 PLL의 구조가 random coil을 取하고 있어 morphology에서도 치밀한 무정형의 모양으로 같은 경향을 나타내고 있다. 2(b)는 황산화도가 30%인 것으로 25%와 같은 경향을 띄고 있으나 극히 일부는 規則性을 띄고 있다. 2(c)는 황산화도가 41%, 2(D)는 황산화도가 95%인 것으로 25%, 30%와 완전히 다른, 가는 섬유가 整然하게 配列되어 있는 것이 觀察되었다. 95%인 경우는 41%에 비해 纖維가 더 많이 모여 밧줄狀의 組織을 形成하고 있었다. 이처럼 다른 전해질고분자를 混合하는 것에 의하여 밧줄狀의 微細組織이 나타났는데 이 현상은 兩高分子 사이에 靜電的 相互作用을 띤 立體特異的인 相互作用



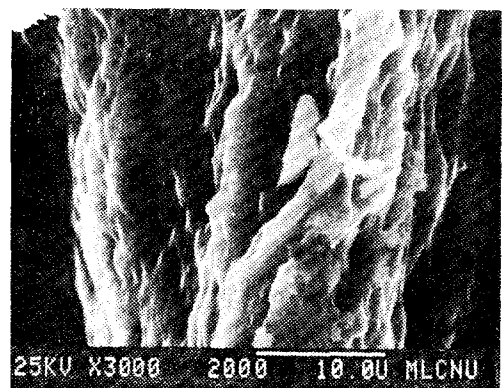
(a)



(c)



(b)



(d)

Fig. 2. Electron micrographs of PLL/PVS complexes.

(a) PLL/PVS-25(25: degree of sulfation in mol%), (b) PLL/PVS-30, (c) PLL/PVS-41 and (d) PLL/PVS-95, taken by a scanning electron microscope

Poly(L-lysine)과 Poly(vinyl sulfate)간에 形成되는 高分子電解質複合體의 構造와 性質

用的 존재를 나타낸 것이리라 생각된다. 더욱이 41%와 95%의 PLL 복합체 구조에서 β -structure가 IR spectrum에서 관측되었던 바 이것은 전자현미경의 결과와 경향이 일치됨을 알 수 있었다.

附記: 본 원고를 정리하는데 수고해준 강성우君에게 사의를 표한다.

参 考 文 献

1. C. S. Cho, T. Komoto, A. Nakagami, T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **180**, 1951(1979).
2. C. S. Cho, T. Komoto, T. Kawai, *Makromol. Chem.*, **181**, 193 (1980).
3. C. S. Cho, T. Komoto, T. Kawai, *Polymer*

Journal, **12**, 71 (1980).

4. R. B. Woodward, C. H. Schram, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1551 (1947).
5. I. Kagawa, Sen-i Gakkaishi **1**, 677 (1944).
6. A. Takahashi, M. Nagasawa, I. Kagawa, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **61**, 1614 (1958).
7. N. Greenfield, G. D. Fasman, *Biochemistry*, **8**, 4108 (1969)
8. K. Itoh, B. M. Foxman, G. D. Fasman, *Biopolymers*, **15**, 419 (1976).
9. E. Tsuchida, Y. Osada, K. Sanada, *J. Polym. Sci., Part A-1* **10**, 3397 (1972).

The Structure and Property of Polyelectrolyte Complex Formed between Poly(L-lysine) and Poly(vinyl sulfate)

Chong-Su Cho

Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-05, Korea

(Received August 30, 1984; Accepted October 24, 1984)

Abstract: Water-insoluble precipitates, polyelectrolyte complex(PEC) were obtained by mixing the solution of poly(L-lysine)(PLL) and poly(vinyl sulfate). The IR spectroscopic studies showed that the structure of PLL in the complex depended on the degree of sulfation. PLL took random coil conformation in the PLL/PVS-25 complex(25: degree of sulfation in mol-%) and random coil, α -helix and β -structure in the PLL/PVS-30, PLL/PVS-46 and PLL/PVS-95 complexes. The solubilities and the color reaction depended on the degree of sulfation. Highly ordered fibrous structures were observed in the electron micrographs of PLL/PVS-46 and PLL/PVS-95 complexes. It is possible that certain stereospecific interaction between two polymers is the cause for the formation of the fibrous structures.