

이산화탄소를 이용한 생분해성 고분자의 합성

이윤배^{1*} · 신상철¹ · 신재식¹

Synthesis of Biodegradable Polymers with Carbon Dioxide

Yoon Bae Lee^{1*}, Sang Chul Shin¹ and Jae Shik Shin¹

요 약 Poly(ethylene carbonate)(PEC)와 유사한 카보네이트 삼원공중합체의 생분해성이 시험관(*in vitro*)에서 연구 되었다. PEC는 온실가스 가운데 하나인 이산화 탄소와 ethylene oxide(EO)를 zinc glutarate 촉매로 이용하여 합성되었고, 삼원공중합체는 EO, cyclohexene oxide(CHO)와 이산화 탄소로 만들었다. PEC와 EO를 포함하는 삼원공중합체는 생분해성을 보였으나 poly(propylene carbonate)(PPC)와 poly(cyclohexene carbonate)(PCHC)는 거의 분해되지 않았다. 생분해성은 무게 감소, FT-IR, SEM 등으로 확인하였다.

Abstract Biodegradation of poly(ethylene carbonate) (PEC) and their terpolymers has been investigated *in vitro*. PEC has been synthesized with ethylene oxide (EO) and carbon dioxide, which is one of the greenhouse gases using Zinc glutarate has been used as catalyst. Carbonate terpolymers have been prepared by the use of EO, cyclohexene oxide(CHO), and carbon dioxide. High biodegradability of PEC and terpolymers with EO. has been observed. Very low biodegradation of poly(propylene carbonate) (PPC) and poly(cyclohexene carbonate) (PCHC) has been shown. The weight loss, FT-IR and SEM have been employed to characterize biodegradability.

Key Words : biodegradation, poly(ethylene carbonate), poly(cyclohexene carbonate)

1. 서 론

지구 온난화를 야기시키고 있는 이산화탄소를 제거하기 위하여 이를 활용하여 고분자를 만드는 연구가 계속되고 있다[1-3]. 이중 반응성이 좋은 여러 가지의 에폭사이드(epoxide)와 이산화탄소를 이용하여 공중합체인 poly(alkylene carbonate)(PAC)를 합성할 수 있다[4-7] (Scheme 1). Aromatic carbonate는 가공의 용이성과 열적성질이 우수하여 엔지니어링 플라스틱으로 많이 사용되고 있는 것에 비하여 PAC는 방향족 carbonate보다 낮은 온도에서 분해가 일어나는 취약한 열적 성질을 가지고 있다. PAC의 경우 무촉매 열분해시에는 분해가 일어난다. 합성에 참여한 epoxide의 탄소 수에 따라 각기 다른 열분해 생성물을 얻을 수 있다. 그리고 PAC는 여러 가지 촉매조건에서 거의 완전한 분해가 이루어진다고 보고되었다. 이의 경우에도 PAC 합성에 사용된 epoxide의 탄소 수에 따라서 분해속도 및 분해량의 차

이가 있다.

PAC 제조에 있어서 촉매는 diethylzinc와 같은 유기 아연 화합물과 물과 같이 활성 수소를 가진 화합물을 같은 양으로 넣은 system이 주로 사용된 이래 여러 가지 촉매 system이 보고되었다. 활성수소를 가진 화합물로는 물 이외에 1급 아민류, 페놀류, 방향족 카르복시산 등이 촉매로 사용되었으나. 이후 이노우에 박사 등은 카르복시산의 아연 화합물도 가능성이 있다고 제안하였다. 최근 이의 실용화를 위한 연구결과, 여러 가지 카르복시산의 아연염과 α , ω -biscarboxylic acid 아연염이 촉매 활성을 가지고 있음이 알려졌다. 본 연구에서는 α , ω -biscarboxylic acid의 하나인 glutaric acid와 zinc oxide를 사용하여 촉매를 제조하였다.

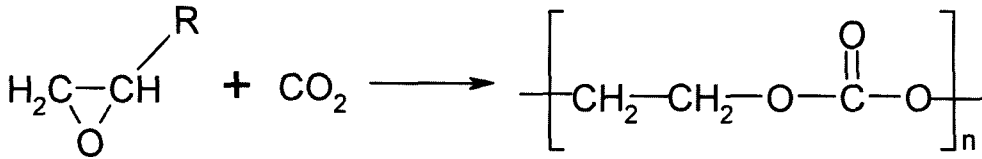
Poly(alkylene carbonate)의 분해성 연구도 이루어져 열분해시와 생분해시에 탄소잔유물을 남기지 않는 장점이 보고되었다. 1980년 일본의 이노우에 등이 연구한 바에 의하면 실험용 쥐의 생체 내에서 PEC의 분해실험을 하여 만족할만한 연구 결과를 얻었다[8-11].

그러나 위와 같은 연구중 생체 외의 조건에서 연구한 결과가 보고된 적이 없다. 본 연구는 여러 PAC중에 생분해성을 지닌 PEC와 생분해성을 지니지 않은 PCHC

이 논문은 순천향대학교 학술연구조성비(20020017)에 의한 연구비의 지원에 의하여 연구되었음

¹순천향대학교 화학공학과

*교신저자: 이윤배(ybchem@sch.ac.kr)



Scheme 1. Synthesis of Poly(alkylene carbonate)

및 EO와 CHO를 공중합시킨 PAC를 이용하여 생체 외에서의 생분해 가능성과 유효조건을 찾고 생분해 반응조건을 연구하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 기구

본 연구에서 사용된 glutaric acid와 cyclohexene oxide(CHO), diethyl zinc 1.0M solution in hexanes는 미국 Aldrich Chemical Co., zinc oxides는 Shino Pure Chemical, 그리고 ethylene oxide(EO)와 고순도 이산화탄소는 대한 특수가tm에서, Toluene, methylene chloride 등의 용매는 덕산화학에서 구입하여 사용하였다.

CHO는 CaH₂에서 환류 시켜 질소 분위기 하에서 정제하여 사용하였고, 용매류는 molecular sieve(4A)에 통과시켜 수분이 제거된 것을 사용하였다. 모든 실험과정에서 사용한 시약 및 초자류, 실험 도구는 잘 건조된 것을 사용하였다. 그리고 중합반응에 사용한 고압반응기는 Parr사의 Medium Pressure Reactor를 이용하였다. 생분해실험에 사용되는 효소 α-amylase는 일본 Junsei에서 구입하여 사용하였고 용매로는 덕산약품공업주식회사의 pH 7.0 완충용액을 사용하였다. 분석기구로는 Bio-Rad사의 FT-IR을 사용하여 측정하였으며 NMR은 Varian Unity-Inova 300MHz를 이용하여 측정하였다.

2.1.1 고분자의 합성

CHO는 250 mL 일구 둥근 바닥 플라스크에 150 mL를 넣고 시약에 존재할지 모르는 수분의 제거를 위해 CaH₂를 1~2 g 넣은 후 heating mantle을 이용하여 약 1 시간정도 환류시킨 후 합성에 사용하였다. 500 mL의 반응기에 이렇게 얻어진 epoxide 30 g, 촉매인 zinc glutarate 10 g, 100 mL methylene chloride를 질소 분위기 하에서 반응기에 넣고 반응기를 밀봉시킨다. 수분 제거가 어려운 고체 epoxide의 경우 반응기 밀봉 전에 diethyl zinc를 1~3 mL 정도 넣어 반응기내에 존재하는 수분을 완전히 제거시켰다. 이 경우 diethyl zinc가 H₂O를 만나면서 생성되는 ZnO는 촉매로서 작용할 수 있는 효과가 있다. 밀봉된 반응기내에 이산화탄소를 400 psi 충전시키고 약 10분 정도 교반 시키며 이산화탄소가 용

액 속으로 들어가게 한다. 이를 다시 세 번 정도 반복하여 용액 속에 이산화탄소가 충분히 녹아 들어가게 한다. 마지막에는 약 500 psi 정도로 충전한 후 80°C로 가열하여 약 12시간 반응시킨다. 이때 반응기내의 압력은 800~1000psi 정도를 유지하게 된다. 반응이 완결되면 약 50~70psi 정도가 감소되는 것을 관찰할 수 있다.

EO의 경우에는 상온에서 기체상태로 존재하므로 냉각기를 이용하여 포집한다. 이때 냉각기의 온도는 -20°C 정도로 유지하여 포집하였다. 이를 먼저 촉매인 zinc glutarate 10 g과 methylene chloride 100 mL 들어있는 밀봉된 반응기에 EO의 주입을 정량화하기 위하여 반응기내부를 10°C 이하로 냉각시킨 후 냉각 포집시킨 냉각기에 약간의 열을 가하여 기체상태로 주입하였다. 이후의 과정은 CHO의 중합반응과 과정이 동일하다. 또한 EO와 CHO의 삼원 공중합체의 합성시에는 CHO의 중합과정에 EO를 추가하여 합성하였다.

반응이 완결되면 반응기를 상온까지 냉각시키고 hood 안에서 반응기의 압력조절밸브를 열어 이산화탄소와 그 외의 가스를 배출시킨다. 생성물을 methylene chloride에 녹여 회수한 후 일차적으로 glass filter를 이용하여 촉매를 제거한다. 남아있는 촉매는 분별 깔대기로 옮긴 후 0.1 M HCl 수용액으로 제거하여 준다. 촉매를 제거한 후 methylene chloride을 다른 분별깔대기로 옮긴 후 포화 NaHCO₃으로 세척시킨 후 MgSO₄를 넣어 남아있는 수분을 제거한다.

이를 glass filter를 이용하여 여과한 후 1-neck 둥근 바닥 플라스크에 담는다. 감압 증류기를 이용하여 methylene chloride를 제거한 후 과량의 메탄올에 이를 함침시켜 공중합체를 회수한다. 이를 40°C의 methanol을 진공 오븐에서 제거하여 잘 말린 후 이를 분석하였다.

2.2 생분해 실험

생분해실험은 PEC와 PCHC, 그리고 EO와 CHO를 여러 비율로 공중합한 PAC를 이용하여 실험하였다. 생분해를 위한 배지는 α-amylase를 pH 7.0 완충용액에 3% v/v로 녹인 후 약 300 mg의 시편을 만들어 UV lamp가 설치된 인큐베이터에서 1.4주간 분해실험을 하였다. 실험이 끝난 후 이들 시편을 잘 말린 후 각

sample에 대하여 무게감소측정, SEM, FT-IR등을 이용하여 분석하였다.

량의 변화와 FT-IR, NMR 상의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Poly(alkylene carbonate)의 생분해 결과

PAC의 생분해실험은 각각 제조된 PEC와 PCHC 그리고 EO와 CHO를 여러 비율로 합성한 Poly(EC-co-CHC)를 가지고 각각 분해도를 측정하였다(Scheme 2, 3).

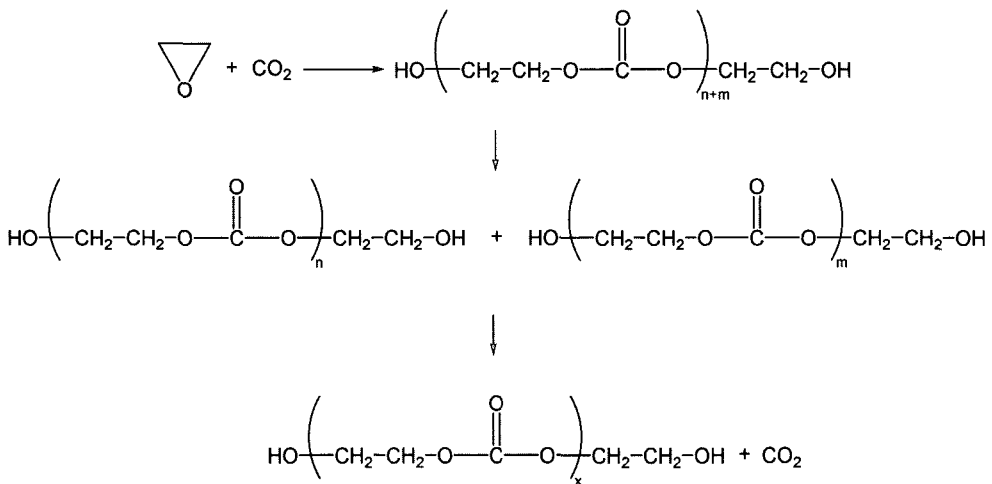
분해조건은 여러 온도에서 실험을 진행하였으나 30°C에서 가장 분해가 잘 일어나고 또한 다른 미생물의 영향을 줄이기 위해 설치한 UV하에서 분해가 잘 일어남을 확인하였다. 따라서 이 두 조건을 모두 만족하는 인큐베이터에 UV Lamp를 장착하고 실험을 하였다. 분해실험은 무게감소, 디지털 카메라 및 SEM 측정, 분자

3.2 무게변화

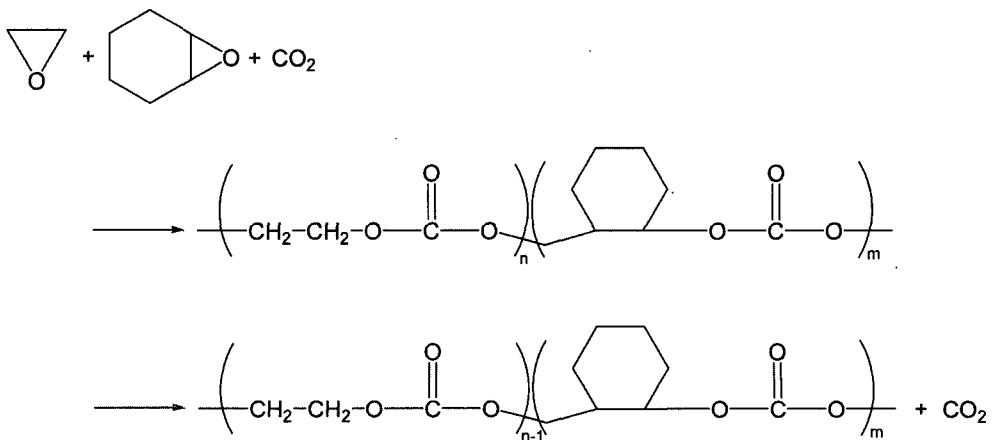
PAC의 생분해에 의한 무게변화는 각각의 sample들을 1주 간격으로 시편을 채집하여 40°C에서 3일 건조한 후 무게변화가 없을 때까지 측정하였다. 무게변화의 결과는 Table 1와 Fig. 1과 같다.

아래의 Table 2에서 보듯이 PEC는 상당히 높은 분해율을 보이고 있고 PCHC는 거의 분해가 일어나지 않으며 Poly(EC-co-CHC)는 약간의 분해성을 띄는 것으로 관찰되었다(Fig. 1).

각 시편들의 분해 과정을 육안으로 확인하기 위해 SEM을 이용하여 확인하였다. 아래의 Fig. 2에서 보는바와 같이 PEC는 화학적으로 α -amylase와 반응하여 분해되는 결과를 보인 반면 PCHC는 낮은 변화가 관찰되었다.



Scheme 2. Biodegradation Mechanism of PEC.



Scheme 3. Biodegradation Mechanism of Poly(EC-co-CHC)

Table 1. Weight Loss of PAC

Sample	Weight loss(%)			
	1week	2week	3week	4week
PEC	8.816	14.673	17.216	18.257
PAC(E2C8)*	6.521	8.671	10.392	11.294
PAC(E5C5)**	6.977	8.854	9.513	13.771
PCHC	2.142	2.675	2.887	3.092
PPC	0.714	0.746	1.081	1.188

* : (Poly(EC-co-CHC)) with 20% of and 80% of CHO
 ** : (Poly(EC-co-CHC)) with 50% of and 50% of CHO

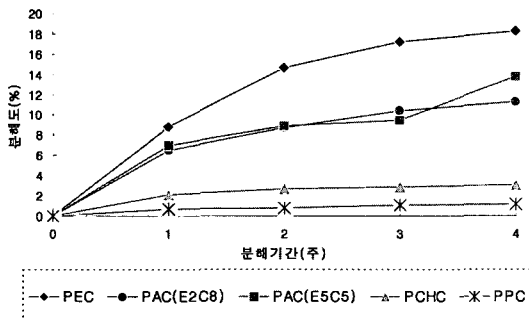


Fig. 1. Weight Loss of PAC

3.3 IR 분석

Scheme에서 보는 바와 같이 PAC는 분해시에 카보네이트기가 이산화탄소로 분해되는 과정에서 히드록시기가 증가할 것으로 생각된다. 따라서 2900 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 methylene을 기준으로 3500 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 히드록시기의 변화를 IR로 확인하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 PEC의 경우 피크의 변화가 현저하게 관찰되는 것으로 보아 확실하게 분해가 일어나는 것으로 생각된다. 그러나 PCHC는 거의 피크의 변화가 없는 것으로 보아 분해가 안 일어나는 것으로 생각된다.

PAC의 열분해에 의한 분해방법과 더불어 생분해에 관한 연구가 많은 관심을 받고 있다. 1983년 일본의 Takeo Kawaguchi등은 실험용 쥐의 생체내에서 생분해에 관한 연구를 실시하였다[8]. 그 결과 PEC의 경우 약 15일만에 100%에 가까운 분해를 보였으며 PPC의 경우에는 전혀 분해가 일어나지 않는 결과를 보였다. 본 연구에서는 EO와 CHO를 이용하여 합성한 PAC와 위의 두 에폭사이드를 여러 비율로 배합한 공중합체의 분해성에 관한 연구를 하였다. 본 연구에서 PEC는 상당한 분해성을 가짐을 확인할 수 있었다. 그러나 PEC의 경우 일정 수준까지 분해가 일어남을 알 수 있었다. 분해

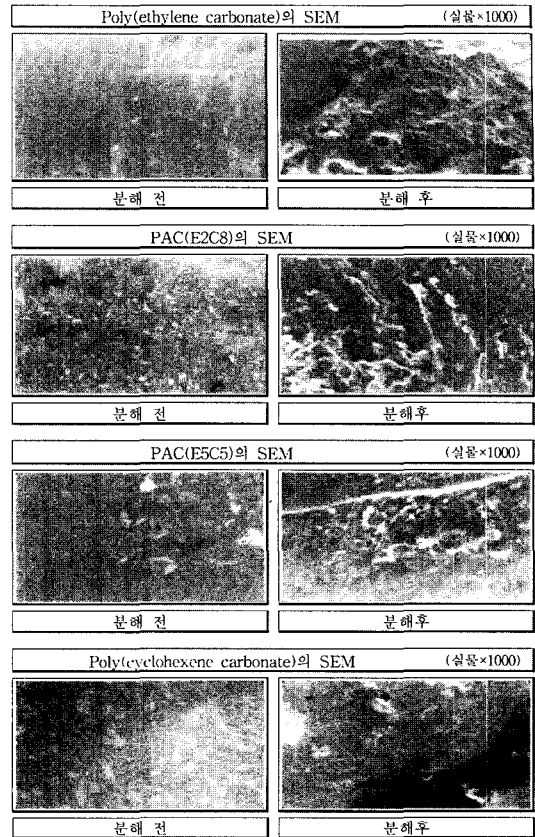


Fig. 2. SEM of degraded PAC

효소를 지닌 α-amylase 용액의 충전이 없었기 때문이라고 사료된다. α-amylase 용액을 3주마다 교환하고 공기중에 노출시키면 더 높은 분해율을 보일 것으로 생각된다. 이외는 다르게 CHO를 이용하여 합성한 PAC는 낮은 분해성을 보였다. EO와 CHO를 이용하여 제조한 공중합체들도 상당히 높은 분해율을 보였다. 그것은 EO기가 붙어있는 블록에서만 분해가 이루어지는 것으로 사료된다. 앞에서 언급한 분해식과 같은 분해가 이루어지고 있다고 생각된다. 결과에서 보듯이 공중합체에서 EO의 비율이 높아질수록 4주후에는 높은 변화의 차이를 보이고 있다. α-amylase용액의 교환이 이루어졌을 경우에는 EO의 함유가 분해 수준을 결정하는데 중요한 역할을 할 것이라고 생각되어진다. PEC는 IR 결과로 분해메카니즘을 예측할 수 있다. 3500 cm⁻¹ 근방의 O-H기가 2900 cm⁻¹ 근방의 methylene기를 기준으로 보았을 때 증가하는 것으로 측정되었다. 이의 결과로 보아 PEC의 카르보닐기가 분해되면서 CO₂가 생성되고 그 끝부분이 하이드록시기로 변하기 때문 증가하는 것으로 예상된다.

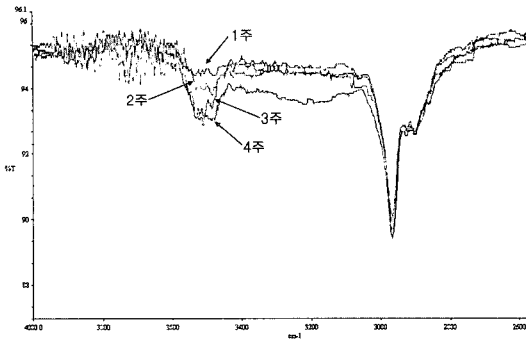


Fig. 3. FR-IR of PAC

4. 결 론

본 연구에서는 PAC의 생분해성을 관찰하기 위하여 효소를 이용하여 PAC를 분해하였다. 분해성을 많이 가진 PEC와 낮은 분해성을 가진 PCHC 및 EO와 CHO를 이용하여 중합한 고분자를 시편으로 하여 실험한 결과 30°C에서 가장 높은 분해도를 나타남을 확인하였고 또한 UV 조건하에서 좀더 나은 결과를 확인할 수 있었다. PAC의 효소분해는 시간이 지남에 따라 점진적으로 분해함을 알 수 있었다. PEC는 높은 분해도를 보임이 관찰되었으나 PCHC는 낮은 분해도를 보였다. 그리고 EO와 CHO의 공중합체도 일정수준의 분해도를 보였다.

참고문헌

[1] 가루베 이사오, “지구환경과 바이오테크놀로지”, 전과과

학사. 서울(1992).

- [2] 박진원, 이승무외, 화학공업과 기술, 11, 218, 1993.
- [3] M. Halmann, “Chemical Fixation of Carbon Dioxide”, CRC Press, Boca Raton 1993.
- [4] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, Polym. Lett, 7, 287 1969.
- [5] 이윤배, “1-Butene Oxide, Cyclohexene Oxide와 이산화탄소를 이용한 삼원 공중합체 합성” Polymer(Korea) Vol. 19, No. 1 pp. 35-39, 1995.
- [6] 이윤배, 최정현, “이산화탄소로부터 Poly(alkylene carbonate)의 합성”, 공업화학, 7권, pp. 813-822, 1996.
- [7] 이윤배, 김선길, 신상철, “여러가지 사슬을 가진 Poly(alkylene carbonate)의 합성”, J. Korean Ind. Eng. Chem, Vol 11, No. 2. pp. 195-198. 2000.
- [8] T. Kawaguchi, M. Nakano, K. Juni, S. Inoue, Y. Yoshida, Chem. Pharm. Bull., “Examination of Biodegradability of Poly(ethylene carbonate) and poly(propylene carbonate) in Peritoneal Cavity in Rats”, 31(4) pp. 1400-1403, 1983.
- [9] A-C. Albertsson, “Environmental Degradation of Polymers and Test Methods”, International Symposium on Biodegradable Polymers., pp. 45-46, 1990.
- [10] S. J. Huang, “Effects of Structure Variation and Morphology on the Biodegradation and Properties of Synthetic Polymers, International Symposium on Biodegradable Polymers., pp47-54, 1990.
- [11] M. Dadsetan, E. M. Christenson, F. Unger, M. Ausborn, T. Kissel, A. Hiltner, J. M. Anderson, “In vivo biocompatibility and biodegradation of poly(ethylene carbonate)”, J. Control. Release, 93, 259-270, 2003.