

생분해성 고분자의 분해특성에 미치는 형태학적 인자

유 의 상 · 임 승 순

1. 서 론

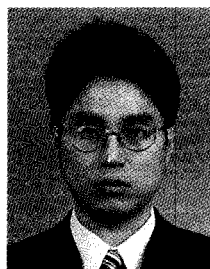
환경오염방지라는 시대적 요구에 따라 분해성 고분자의 중요성은 이미 충분히 인식되어 왔다. 산업용 및 가정용 고분자의 폐기에 따른 환경오염문제는 기존의 내구성이 큰 장점으로 인식되어 왔던 고분자 산업에 큰 걸림돌로 작용되었으며 학계 및 산업계는 이러한 문제를 해결하고자 환경분해성 고분자를 개발하여 현재 상업화하고 있으며 많은 나라에서는 이러한 환경분해성 고분자의 사용을 법적으로 의무화하고 있다.

고분자 폐기물은 2000년에 이르러서는 전체 쓰레기의 11%를 상회할 것으로 예측되며 이에 따라 유지(conservation), 재활용(recycling), 소각(incineration), 생분해성(biodegradation) 등 고분자 폐기물에 대한 전반적인 관리체계가 연구중에 있다. 생분해성 고분자는 이러한 여러 가지 해결방안중에 가장 환경친화적이기 때문에 특히 포장재로서의 환경분해성 고분자에 대한 연구는 광범위하게 이루어지고 있는 실정이다.¹⁻⁷

생분해성 고분자(biodegradable plastics)는 크게 세가지 형태로 구분될 수 있다. 첫째, microorganism 으로부터 생산되는 poly(hydroxy butyrate) 등과 둘째, 전분유도체와 전분충전 플라스틱, 그리고 마지막으로 polycaprolactone 등의 분해성 합성고분자인 지방족 폴리에스터가 있다. 이중 microorganism 으로부터 생산된 고분자가 분해성이 가장 뛰어나지만 생산성과 용도에 있어 제약이 있으며 천연고분자인 전분유도체는 그 자체로서의 상용화는 어려움이

있어 범용고분자와의 블렌드를 통하여 제품화하고 있으나 분해성이 떨어지는 단점이 있다. 합성고분자인 polycaprolactone, polylactide, aliphatic polyester 등은 물성이 비교적 우수하여 산업용 및 가정용의 환경분해성 고분자 또는 의료용 고분자로서 사용되고 있다.

분해성 고분자에 대한 연구는 초기에는 고분자의 종류나 주쇄의 종류에 따른 분해도의 차이 등에 대한 연구가 주류를 이루었으나 근래에는 여러 가지 고분자 자체의 조절인자나 환경적 또는 생체적인 외



유의상

1991 한양대학교 섬유공학과(학사)
1993 한양대학교 섬유공학과(석사)
1998 한양대학교 섬유공학과(박사)
1998~ 한양대학교 신소재공정공학원
현재 (Post-doctor)



임승순

1972 한양대학교 섬유공학과(학사)
1975 일본 동경공대 유기재료(석사)
1978 일본 동경공대 유기재료(박사)
1982 한국화학연구소 선임연구원
1987 한양대학교 섬유공학과 부교수
1987~ 한양대학교 섬유공학과 교수
현재

Effect of Structural Parameters on Biodegradable Properties of Environmental Biodegradable Polymers

한양대학교 섬유공학과(Eui Sang Yoo and Seung Soon Im, Dept. of Textile and Polymer Engineering, Graduate School of Advanced Materials and Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea)

적 조절인자를 통하여 분해도나 분해지연시간 또는 분해 메카니즘 등의 분해특성을 변화시키고자 하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 본고에서는 합성고분자인 지방족 폴리에스테르를 중심으로 분해특성에 영향을 미치는 형태학적 인자에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 분해특성에 영향을 미치는 인자

분해성 고분자는 사용용도에 따라 분해특성(분해 정도, 분해시간, 분해 메카니즘 등)을 조절할 필요가 있다. 사용하는 제품이 일정기간 동안 그 형태와 기계적 성질을 유지하다가 폐기후에 분해가 되기 위해서는 분해시간을 조절해야 하며 폐기후 고분자가 처한 분해환경의 조건에 맞추어 분해 메카니즘을 고려할 필요가 있다. 고분자의 분해특성을 결정하는 조절인자는 분자사슬의 화학적 구조, 주 사슬의 분해가 능한 결합의 유무 그리고 거시구조로서 분류되며 이에 대한 자세한 내용을 표 1에 나타내 보았다.¹⁹

지방족 폴리에스테르의 주쇄가 분해에 미치는 영향을 표 2에 나타내었다.⁸ 에스테르기 사이의 메칠렌 반복단위의 길이가 길수록 분해도가 감소함을 알 수 있다.

그림 1에는 폴리에스테르의 융점과 분해도와의 관계

를 나타낸 것으로서 융점이 낮을수록 분해가 잘 일어나는 결과를 나타낸다.⁹ 또한 그림 2에는 polycaprolactone과 방향족 폴리에스테르 공중합물의 분해도를 방향족 성분의 함량에 따라 나타낸 것으로 방향족 성분의 함량이 증가함에 따라 분해도는 감소하고 있다.⁹ 그림 1과 2의 결과는 고분자의 형태학적 미세구조는 고려하지 않은 일반적인 경향으로서 같은 분해성 고분자의 경우에도 형태학적 인자를 고려할 경우 분해 경향은 반드시 방향족이나 융점에 의존하는 것은 아니다.

초기 분해성 고분자의 연구는 주쇄내의 에스테르나 에테르 결합의 유무, 지방족과 방향족 사슬에 따른 분해도의 차이 등에 초점을 맞추었다. 그러나 이러한 인자들은 고분자의 분해도 자체를 조절하는 기능이 있는 것으로서 궁극적으로 완전한 환경분해 및 생체내 분해를 추구하는 입장에서는 분해특성을 조절하는 기능이 있다고 보기는 어렵다. 즉 분해특성을 조절한다고 하는 것은 원하는 분해도를 발현할 수 있는 고분자의 분해 시간이나 분해 지연시간 또는 분해의 기질 특이성 등을 조절하는 것을 뜻하는 것으로서 그 대상은 지방족 폴리에스테르를 주로 하고 있다. 이러한 관점에서 지방족 폴리에스테르의 분해특성을 조절할 수 있는 인자로서는 세그먼트 mobility, 표면적, 형태학적 인자, 분자량, hydrophilic/hydrophobic interactions 등이 있으며 특히 형태학적 인자를 변

표 1. 분해특성에 영향을 미치는 고분자 구조인자

Total structure(분해성의 비교)	Main chain(분해가능한 결합)	Superstructure(분해성의 비교)
• aliphatic > alicyclic > aromatic • linear chain > branch > crosslink • saturated bond > unsaturated bond • low MW > high MW • high PDI > low PDI	• aliphatic ester linkage • peptide linkage • ether linkage • amide linkage	• amorphous > crystalline • low molecular orientation > high orientation • low T_m > high T_m

표 2. 지방족 폴리에스테르의 주쇄가 분해에 미치는 영향

Polymer	Formular	Initial molecular weight $\times 10^{-3}$	Fungal growth rating(after 4 weeks)
Polycaprolactone(PC)	$-[(CH_2)_3COO]_x-$	29.3	4
Polyhexamethylene azelate(C ₅ -C ₉)	$-[(CH_2CH_2)_3OOC(CH_2)_2COO]_x-$	32.1	4
Polyethylene azelate(C ₂ -C ₉)	$-[(CH_2CH_2OOC(CH_2)_2COO]_x-$	11.1	3
Polydecamethylene succinate(C ₁₀ -C ₄)	$-[(CH_2CH_2)_3OOC(CH_2)_2COO]_x-$	21.7	3
Polyhexamethylene sebacate(C ₅ -C ₉)	$-[(CH_2CH_2)_3OOC(CH_2)_2COO]_x-$	19.7	2
Polyethylene succinate(C ₂ -C ₄)	$-[(CH_2CH_2OOC(CH_2)_2COO]_x-$	20.1	1
Polydecamethylene sebacate(C ₁₀ -C ₁₀)	$-[(CH_2CH_2)_3OOC(CH_2)_2COO]_x-$	14.8	1
Polydecamethylene azelate(C ₉ -C ₉)	$-[(CH_2CH_2)_3OOC(CH_2)_2COO_xCOO]_x-$	20.4	1
Polyethylene(PE)	$[(CH_2CH_2)_x]$	29.2	0

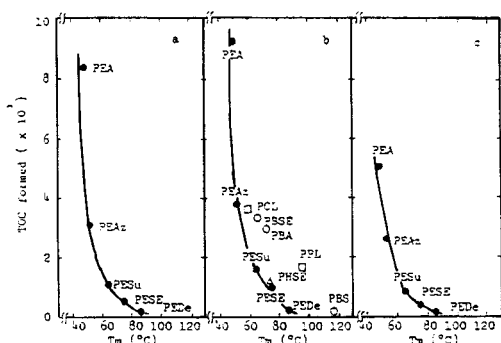


그림 1. Relationship between T_m and degradability of polyesters by R. Delemar (a) and R. Arrhizus (b) lipases, and PEA-degrading Enzyme from *Penicillium* sp. Strain 14-3 (c). PESu : poly (ethylene suberate) ; PEAz : poly (ethylene azelate) ; PESE : poly (ethylene sebacate) ; PDe : poly (ethylene decamethylate) ; PBS : poly (tetramethylene succinate) ; PBA : poly (tetramethylene adipate) ; PBSE : poly (tetramethylene sebacate) ; PHSE : poly (hexamethylene sebacate) .

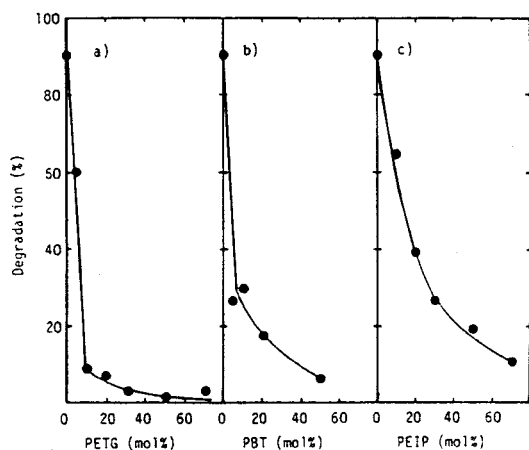


그림 2. Effect of molar ratio of PCL and aromatic polyester on the biodegradability of CPE by *Rhizopus delemar* lipase ; (a), (b), and (c) indicate PCL-PETG, PCL-PBT, and PCL-PEIP systems, respectively. The reaction conditions for each CPE synthesis were (a) 270 °C for 2 hr, (b) 270 °C for 2 hr, and (c) 170 °C for 2 hr.

화시켜 분해를 조절하고자 하는 연구에서는 주로 공중합물의 조성비를 변화시켜 형태학적 구조에 따른 분해특성을 연구하고 있다.¹⁰⁻¹⁴ 구체적인 형태학적 인자로서는 결정화도, 결정 영역과 비결정 영역의 분자배향, 결정의 perfectness 등이 있으며 이러한 인자들과 분해특성과의 관계에 대하여서는 명확한

해석은 없으나 현재 많은 연구가 진행중에 있다.¹⁰⁻¹⁹

Chu와 Louis는²⁰ poly(glycolic acid) (PGA)의 가수분해중에 결정화도, 인장강도, glycolic acid 농도 등이 감소함을 관찰하였으며, Huffman과 Casey는²¹ PGA의 카르복실산 말단기 농도가 분해속도에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 이들은 산 말단기를 캡핑함으로써 분해를 지연시키고자 하였으나 기대하였던 만큼 큰 효과를 보지는 못하였다.

Poly(lactic acid) (PLA)는 PGA에 비하여 반복단위당 메틸렌기가 하나 더 있기 때문에 더 hydrophobic하며 입체장애(steric hindrance)가 더 커서 가수분해에 대하여 더 안정하다. 이러한 결정성 고분자의 경우 결정영역은 분자사슬의 응집상태가 좋아 분해물질의 확산이 어려우므로 비결정 영역이 먼저 분해가 된 후에야 분해물질의 공격을 받게 된다. 비결정영역은 미결정들을 서로 연결해주는 역할을 하고 있으므로 가수분해가 진행될 경우 무게 감소가 일어나기 전에 기계적 성질의 취하가 관찰된다.^{22,23} 결정성 copolyester 봉합사의 경우 무게 감소가 1.7%일 때 인장강도는 66.1% 감소가 나타났다.²³

한편, poly(ϵ -caprolactone) (PCL)의 경우 가수분해에 의하여 비결정 영역의 분해가 충분히 일어난 후에도 구정의 morphology가 크게 변화하지 않았으며,²⁴⁻²⁹ lactide와 glycolide를 이용한 공중합체의 분해에서는 조성비를 변화시켜 morphology를 조절하였는데 이 경우 PCL에서와 마찬가지로 비결정 영역이 먼저 분해가 되는 것이 관찰되었다.

3. Poly(tetramethylene succinate) (PTMS) 단결정 및 구정의 가수분해

결정성 고분자의 분해과정은 비결정 영역으로부터 시작되나 비결정 영역의 분해가 어느 정도 이루어진 후에는 결정 영역의 분해가 진행되는 것으로 보고되었다. 따라서 결정의 분해는 고분자의 분해과정의 최종단계라고 할 수 있으며, 이에 대한 연구는 고분자의 분해 메커니즘을 규명하는데 기초적인 자료로 이용될 수 있다.

PTMS 단결정의 형태를 관찰하기 위하여 본 연구실에서 중합한 시료를 사용하였다. PTMS를 0.05 wt% 농도의 *o*-dichlorobenzene에 녹여 100 °C에서 2분간 용융시킨 후, 결정화 온도 65 °C로 급냉하여 단결정을 제조하였다.³⁰ 결정이 형성되기까지는 약 2

일이 소요되었다. 등은결정화에 의해 제조된 bulk PTMS의 결정화도가 약 50% 정도인데 반하여 65 °C에서 성장된 단결정의 결정화도는 약 80% 정도였다. 일반적인 고분자 단결정의 결정화도는 약 85% 정도이다. 제조된 단결정은 투과형 전자현미경 (TEM)으로 관찰하기 위하여 탄소 grid 위에 deposit시킨 후 백금을 이용하여 shadowing하였다. 또한 X-선 회절실험을 위하여 0.5% 농도의 용액을 이용하여 위와 같은 방법으로 단결정을 제조하고 침전시켜 단결정 mat를 제조하였다.³⁰ 제조된 단결정은 완전히 건조시켜 가루형태로 만든 후 50 °C의 pH 11 완충용액에서 가수분해시켰다. 단결정이 부수어지지 않도록 분해실험중에 shaking은 하지 않았으며 실험이 끝난 후 단결정을 탄소가 코팅된 TEM용 구리 grid 위에 얹어 TEM으로 관찰하였다. 또한 가수분해된 단결정을 mat형태로 제조하여 X-선 회절실험에 이용하였다.

한편 PTMS를 슬라이드 글라스 사이에서 150 °C로 용융시킨 후 95 °C와 85 °C의 결정화 온도에서 등은 성장시켜 구경을 관찰하였다.³¹ 양쪽 슬라이드 글라스를 제거한 뒤 단결정에서와 같은 방법으로 가수분해시킨 후 형태를 관찰하였다.

그림 3은 65 °C에서 *o*-dichlorobenzene 회박용액으로부터 성장한 PTMS 단결정의 투과형 전자현미경 사진이다. Terrace형태의 단결정으로서 60 °C 정도에서 성장할 경우 나뭇잎 형태의 단결정이 관찰된다. **그림 4**는 **그림 1**의 단결정을 pH 11의 완충용액에서 30분간 가수분해시킨 단결정의 TEM 사진으로서 단결정 라멜라의 측면이 톱니 모양으로 잘려 나간 것을 볼 수 있다. **그림 5**는 90분 경과한 후의 단결정 모양인데 측면의 모양이 매우 분균일해지고 작은 단결정 조각들이 잘려 나간 모습을 볼 수 있다. 또한 라멜라의 표면에 균열이 가 있는 모습이 관찰된다. 최종적으로 **그림 6**에서 볼 수 있듯이 3시간 경과후에는 라멜라의 전체적인 윤곽은 사라지고 작은 조각들로 잘려나감을 알 수 있다. 결과적으로 가수분해에 의하여 PTMS 단결정은 측면으로부터 붕괴되기 시작하며 표면의 균열과 함께 작은 조각들로 분해됨을 확인하였다.^{31,32}

그림 7은 분해시간과 단결정 라멜라의 두께와의 관계를 나타낸 것이다. 라멜라 두께는 소각 X-선 산란법을 이용하여 측정하였다. 분해시간이 증가함에 따라 라멜라의 두께는 약 5 Å 가량 감소하였는데 이는 가수분해가 라멜라의 표면에서만 일어났음을

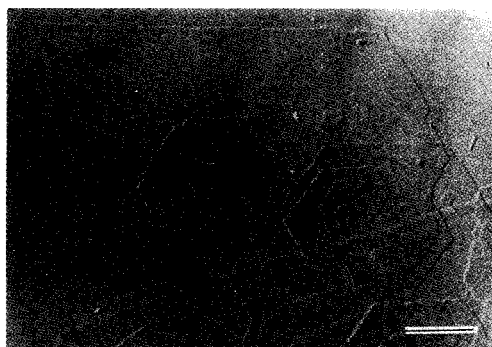


그림 3. Electron micrograph (1 μm scale bar) of PTMS lamella crystallized at 65 °C.



그림 4. Electron micrograph (0.38 μm scale bar) of PTMS lamella after dipping in buffer solution with pH 11 for 30 min.

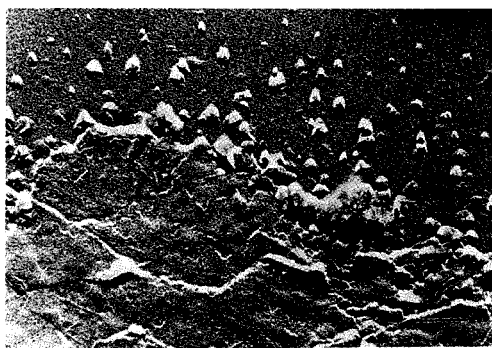


그림 5. Electron micrograph (0.3 μm scale bar) of PTMS lamella after dipping in buffer solution with pH 11 for 90 min.

의미한다. **그림 8**에는 분해된 단결정의 DSC에 의한 열적 거동을 나타내었다. PTMS의 DSC 거동은 전형적인 이중용융곡선을 나타내고 있다. 이에 대한 해석은 여러 가지 이론이 있으나 본 연구실에서는

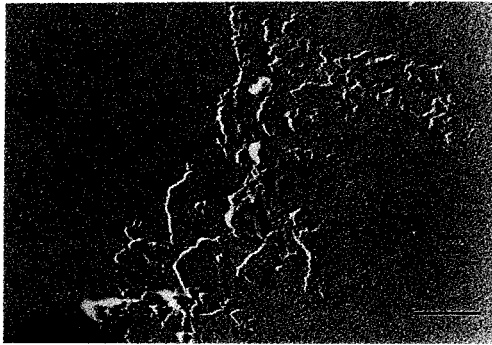


그림 6. Electron micrograph ($1\ \mu\text{m}$ scale bar) of PTMS lamella after dipping in buffer solution with pH 11 for 180 min.

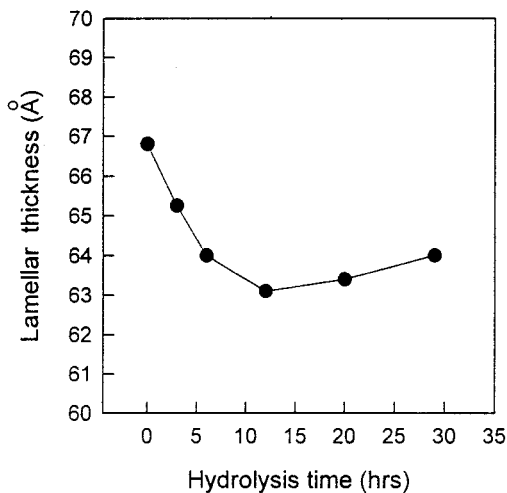


그림 7. The relationship between lamellar thickness and hydrolysis time in the buffer solution. The lamellar thickness was evaluated by Bragg equation from the maximum of small angle X-ray scattering curve.

DSC 및 방사광을 이용한 실시간 분해능 X-선 소각 산란을 이용하여 연구한 결과 PTMS의 DSC 승온 중에 나타나는 이중용융곡선에 대하여 용융-재결정화 과정에 의한 것으로 결론 내린 바 있다.³³ 이 결과에 의하여 그림 8에 나타나는 109°C 근처의 저온 용융피크는 실제 등온결정화한 PTMS 단결정에 의한 것이며 114°C 근처의 고온 용융피크는 용융-재결정화한 PTMS의 용융에 의한 것임을 알 수 있다. 그림 8에서 분해시간이 증가함에 따라 피크의 위치가 이동됨을 알 수 있는데 이를 그림 9에 나타내었다. 저온 용융피크의 온도는 분해가 진행됨에 따라 약간 감소하고 있다. 이는 분해에 의해 단결정

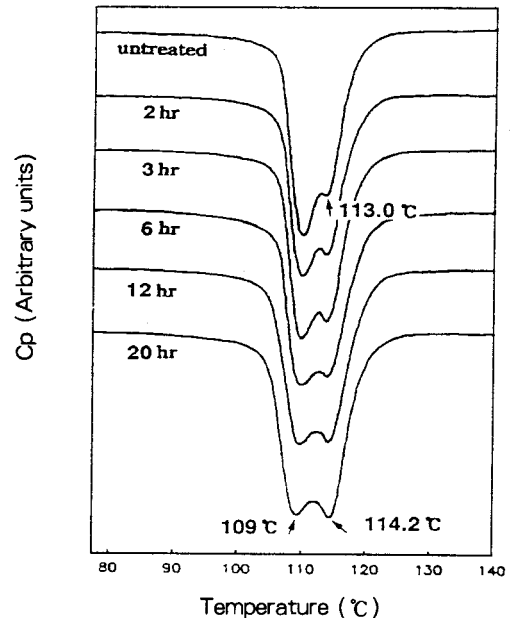


그림 8. DSC thermograms of PTMS single crystal lamellae with various hydrolysis time.

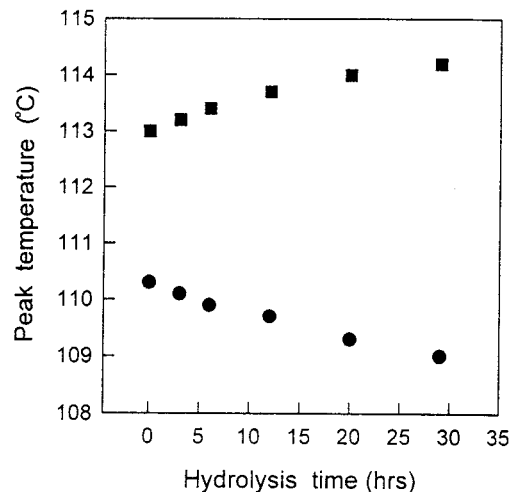


그림 9. Relationship between peak temperature of (■) high melt endotherm and (●) low melt endotherm versus hydrolysis time.

라멜라의 크기가 작아지고 perfectness가 떨어지기 때문으로 생각되며 동시에 고온 용융피크의 온도가 증가하는 것은 상대적으로 작고 perfectness가 낮은 결정의 경우 용융-재결정화할 수 있는 가능성이 높아지기 때문으로 생각된다.

그림 10은 80°C 에서 성장한 PTMS 구정의 형태를 편광현미경을 이용하여 관찰한 모습이다. 어두운

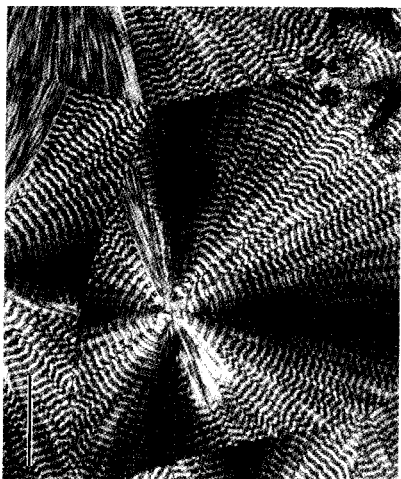


그림 10. Optical micrograph (9 μm scale bar) of PTMS spherulites grown at 80 $^{\circ}\text{C}$.

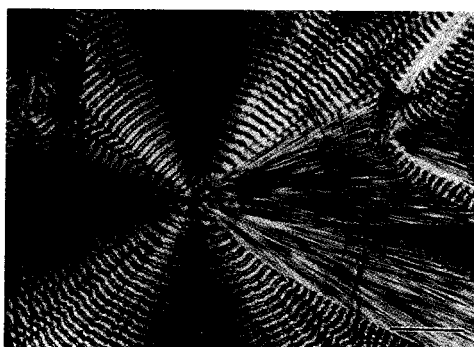


그림 11. Optical micrograph (7 μm scale bar) of PTMS spherulites grown at 80 $^{\circ}\text{C}$ after hydrolysis in buffer solution with pH 11 for 3 hrs.

부분과 밝은 부분이 교대로 나타나는 이중링 형태가 관찰되는데 이는 광축이 두 개인 고분자의 라멜라가 방사상 형태로 꼬이면서 자랄 경우 나타나는 형태이다. 링 간격은 고온에서 구멍이 성장할 경우 더 넓어진다. PCL 구멍이 가수분해되었을 경우 비결정 영역의 분해에 의한 무게 감소가 이루어진 후에도 구멍의 형태는 변하지 않는다는 보고가 있었는데, 본 실험에서도 가수분해에 의하여 구멍의 형태는 변화하지 않았다. 다만 그림 11에서 볼 수 있듯이 가수분해 후에는 균열이 일어난 것을 관찰할 수 있는데 이 균열은 구멍의 성장방향의 접선에 약 $15^{\circ} \sim 20^{\circ}$ 정도 기울어 생기는 것을 알 수 있다. 현재로서는 균열의 일정한 방향이 단위격자내의 분자의 배열과 관계가 있는 것으로 추측하고 있다.

4. PTMS의 분자사슬의 배향과 분해와의 관계

고분자의 배향은 결정 영역과 비결정 영역에서 동시에 일어나는 것으로서 연신된 시료의 복굴절 및 X-선 회절을 통한 결정의 배향도를 이용하여 비결정 영역의 배향도를 구하여 분해와의 관계를 알아보았다. 한편 PTMS의 고유 복굴절(intrinsic birefringence) 값은 발표된 바가 없기 때문에 본 연구에서는 연신된 시료의 sonic modulus를 측정하여 결정 영역과 비결정 영역의 고유 복굴절 값을 구하였다. 결정 영역의 고유 복굴절 Δ_c^0 은 0.0561 그리고 비결정 영역 고유 복굴절 Δ_{am}^0 은 0.0634이었다. PTMS는 monoclinic 결정계를 가지고 있어 001면의 반사가 쉽게 관찰되지 않는다. 따라서 반사강도가 큰 110, 020 면의 azimuthal scan 강도곡선으로부터 Wilchinsky식을 이용하여 결정의 c축에 대한 배향도(f_c)를 구하였고, 이 값과 시료의 고유 복굴절 값을 이용하여 PTMS 연신 필름의 비결정 영역의 배향도(f_{am})를 구하였다.³⁴

그림 12에는 연신비에 따른 PTMS 필름의 결정 영역의 배향도를 나타내었다. 연신비가 증가함에 따라 배향도도 증가하고 있음을 알 수 있다. 그림 13에는 연신된 필름의 복굴절 값에 대한 결정 영역과 비결정 영역의 기여도를 나타내어 보았다. 연신비 100%에서는 f_{am} 값이 음의 값을 나타내어 비결정 영역이 필름의 연신 방향에 대하여 수직하게 배열함을 알 수

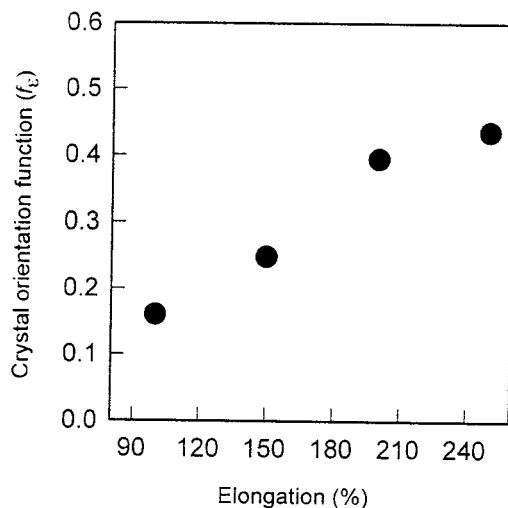


그림 12. Crystal orientation function, f_c , for oriented PTMS film calculated from (020) and (110) azimuthal intensity distribution.

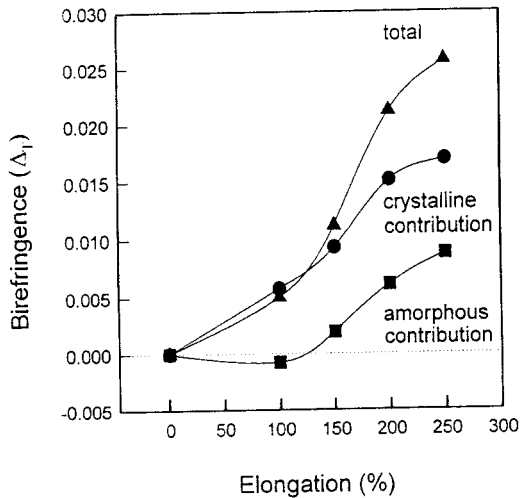


그림 13. Crystalline and amorphous contribution to the birefringence of oriented PTMS films.

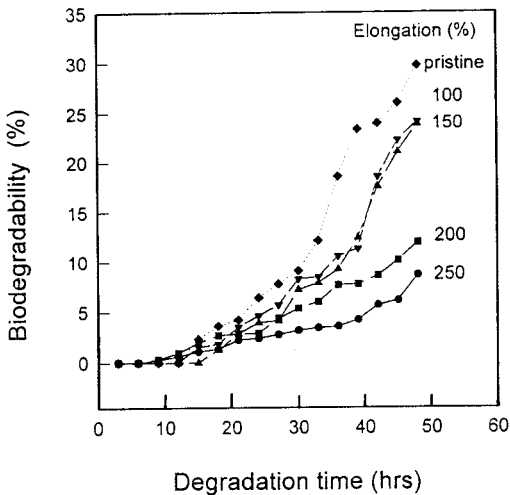
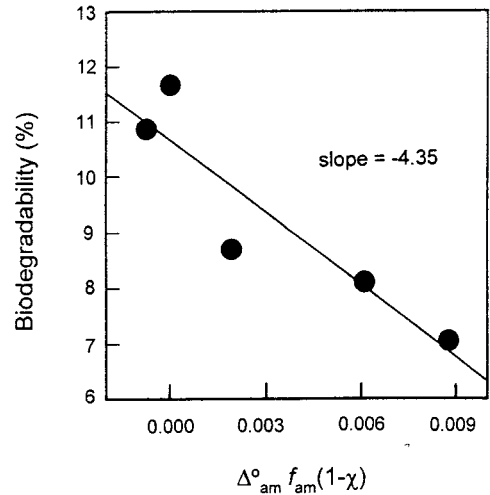


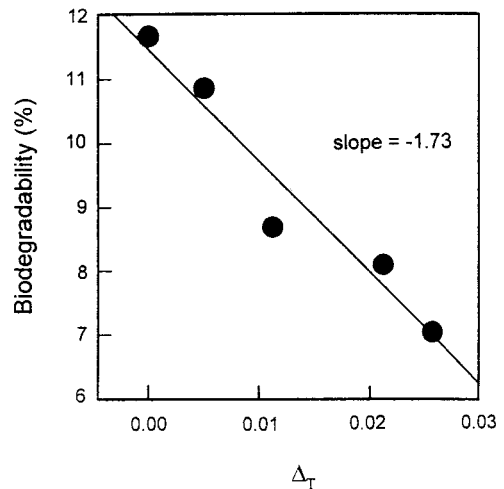
그림 14. Variation of biodegradability of PTMS films with different elongation as a function of degradation time. Degradation test was performed in activated sludge and biodegradabilities were calculated from the amount of CO_2 produced.

있다. 이때문에 초기 연신비 100%와 150%일 경우에는 전체 복굴절 값의 증가에도 불구하고 같은 정도의 분해도를 나타내었다(그림 14). 전반적으로는 연신비가 증가함에 따라 분해도는 감소하고 있다. 이는 비결정 영역의 배향이 증가하여 분자사슬의 packing 상태가 좋아짐으로서 분해가 어려워지기 때문이다.

그림 15에는 분해도에 영향을 미치는 분자배향의



(a)



(b)

그림 15. Effect of (a) amorphous orientation part and (b) of total birefringence on biodegradability of PTMS films.

영향을 정량적으로 알아보기 위하여 비결정 영역의 전체 복굴절율에 대한 기여도와 분해도의 관계를 그림 (a)에 그리고 전체 복굴절율과 분해도의 관계를 그림 (b)에 나타내었다. 그림 (a)의 기울기 값이 훨씬 더 큰 것으로 보아 비결정 영역의 배향상태가 분해에 미치는 효과가 더욱 큼을 알 수 있다.

한편, 같은 시료의 가수분해 결과, 분해도가 약 4~5%일 경우 필름의 형태가 유지되지 못함을 알 수 있었다. 즉 비결정 영역의 tie-molecules의 분해에 따른 결과로 생각되며, 이러한 결과는 그림 14에서 활성

오니에 의한 PTMS의 분해시, 분해도 약 5% 정도에서 분해속도가 증가하기 시작하는 결과와 일치하였다. 즉, PTMS의 분해는 초기 5% 정도에서는 비결정 영역의 분해가 지배적으로 일어나며, 이 이후에는 결정 표면의 분해에 의하여 분해속도가 증가하기 시작하는 것으로 생각된다.

5. 지방족/방향족 공중합물의 분해특성

앞서 밝힌 바와 같이 공중합물의 조성비를 변화시켜 미세구조를 제어할 수 있기 때문에 형태학적 미세구조와 분해와의 상관관계를 규명하는데 공중합물을 사용한다. 본 실험에서는 PTMS와 poly(tetramethylene terephthalate) (PTMT)의 랜덤 공중합체와 블록 공중합체를 조성비에 따라 제조하여 형태학적 인자가 분해도에 미치는 영향을 살펴보았다.

BHBT(bis(4-hydroxybutyl) terephthalate)를 dimethyl terephthalate와 1,4-butanediol을 zinc acetate 촉매하에서 에스테르화시켜 제조하였고 여기에 succinic acid와 1,4-butanediol을 첨가하여 랜덤 공중합물을 제조하였다. PTMS/PTMT 블록 공

중합물은 PTMS와 PTMT 단일중합체를 에스테르 교환반응에 의하여 제조하였다. 이때, 반응시간과 각 단일중합체를 함량을 조절하여 공중합물의 sequence 분포를 제어하였다.

제조된 PTMS/PTMT 공중합물의 전체 결정화도에 대한 PTMS의 기여도를 WAXD 결과에서 PTMS 결정에 의해 회절된 피크의 면적으로부터 구하였으며, PTMS 결정의 (110)면에 의한 회절피크의 반가폭의 역수로서, 결정의 크기와 perfectness를 평가하는 인자로 사용하였다.

표 3에는 랜덤 공중합체의 조성비에 따른 시료명과 핵자기 공명법(NMR) 결과로부터 계산한 block length와 degree of randomness를 나타내었다. 그림 16에는 랜덤 공중합물의 분해경향을 나타내었는데 순수한 PTMS의 분해도가 가장 높았으며 PTMT의 함량이 증가함에 따라 분해도는 감소하는 결과를 보여주고 있다. 20일 이전에 있어서는 비결정성 공중합물인 R4의 경우 가장 빠른 분해속도를 나타내는데 이는 공중합물의 초기의 분해속도는 결정화도에 의존함을 의미한다.

표 4에 각 조성비에 따른 공중합물의 반응 시간에 따라 결정화도(X_c), 전체 결정화도에 대한 PTMS

표 3. The Sequence Distribution Parameters and Inherent Viscosity in PTMS/PTMT Block Copolymers

Sample code	Feeding composition of PTMT(mol-%)	Terephthalate unit(mol-%)	Inherent viscosity (dL/g)	Block length		Degree of randomness
				L_{n_s}	L_{n_T}	
PTMS	0	-	0.76	-	-	-
R2	20	23.8	0.51	3.93	1.29	1.028
R4	40	41.0	0.55	2.51	1.60	1.023
R6	60	65.8	0.69	1.51	2.70	1.032
R8	80	83.9	0.70	1.22	5.19	1.014
PTMT	100	-	0.75	-	-	-

표 4. The Sequence Distribution Parameters, Crystallinity and Biodegradability in PTMS/PTMT Block Copolymers

Sample code	Feeding composition of PTMT(mol-%)	Reaction time(min)	Crystallinity (X_c)	1/A	L_{n_s}	L_{n_T}	B	Degradability after 40 days(%)
B2	20	0	31.7	2.8	16.70	3.24	0.37	8.41
		10	27.7	2.4	11.53	2.71	0.46	9.97
		40	26.0	2.0	7.44	1.85	0.67	15.52
B4	40	20	34.3	2.3	16.82	7.52	0.19	15.07
		40	29.8	1.7	6.92	3.96	0.40	18.95
		60	18.9	-	5.15	3.58	0.47	23.24
B6	60	20	29.3	2.6	14.10	21.71	0.12	12.68
		40	28.4	-	5.77	7.76	0.30	17.47
		60	28.0	-	3.57	4.97	0.48	19.17

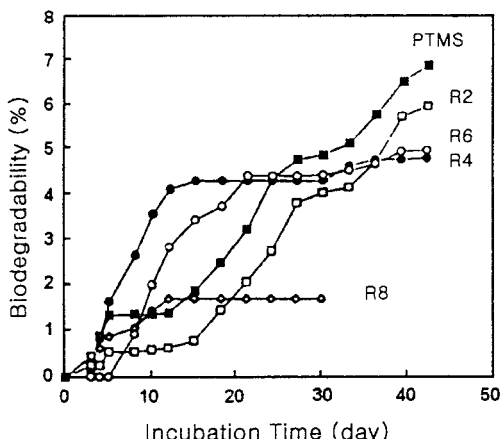


그림 16. Biodegradability of PTMS/PTMT random copolyester with various terephthalate contents : PTMS (■), R2 (□), R4 (●), R6 (○), R8 (◇), PTMT (○).

결정의 분율($X_c(PTMS)$)과 PTMS 결정의 perfectness($1/A$) 그리고 block length(L_{n_s} , L_{n_T})와 randomness(B)를 나타내었다. 결정화도 및 전체 결정화도에 대한 PTMS결정의 분율($X_c(PTMS)$)은 광각 X-선 산란 패턴으로부터 피크 분리를 한 후에 면적비로서 계산하였다. 에스테르 교환반응이 진행됨에 따라 L_{n_s} , L_{n_T} 그리고 X_c 는 감소하였다. 20 mol%의 PTMT를 함유하는 B2 시료의 경우 PTMT의 X-선 회절 피크가 20분 반응후에도 나타났으며 이때 L_{n_T} 는 2.48 정도였다. 40분 반응시간이 경과한 후에는 PTMT 결정의 회절피크는 사라졌으며 L_{n_T} 값은 1.85로 떨어졌다. 2성분계 공중합물에서 sequence length($\ln X$)가 2 이하일 경우는 X 성분이 랜덤하게 분포되어 있음을 의미한다.

40 mol%의 PTMT를 함유한 B4 시료는 L_{n_s} 가 B2 시료에 비하여 작았으며 60분 반응시킨 경우 L_{n_s} 는 3.58이었다. 40분 반응후의 B4의 경우 그림 17에서와 보는 바와 같이 PTMS 결정에 의한 광각 X-선 회절은 매우 약하게 나타났으며 perfectness도 매우 낮았다. 60분이 경과한 후에는 PTMS의 결정에 의한 회절은 사라졌으며 $2\theta=20^\circ$ 근처에서 준결정(paracrystal)에 의한 회절같은 halo가 나타났다(그림 17의 화살표). 이 경우 그림 18의 DSC 결과에서 볼 수 있듯이 하나의 용융곡선이 나타났다. 이때 L_{n_s} 는 5.15이었다. 결과적으로 공중합물에서 PTMT는 L_{n_T} 가 2.7 이상일 경우 그리고 PTMS는 L_{n_s} 가 6.92 이상일 경우 결정화함을 알 수 있다.

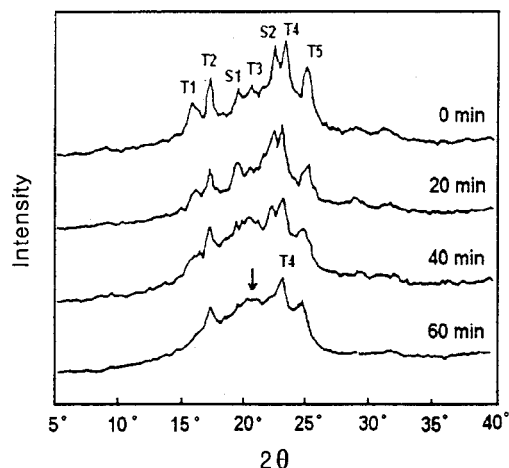


그림 17. Wide-angle X-ray diffractograms of PTMS/PTMT 60/40 block copolymers, at selected transesterification time. The indices of reflection are PTMS : S1 ; 020, S2 ; 110 and PTMT : T1 ; 011, T2 ; 010, T3 ; 101, T4 ; 100, T5 ; 111.

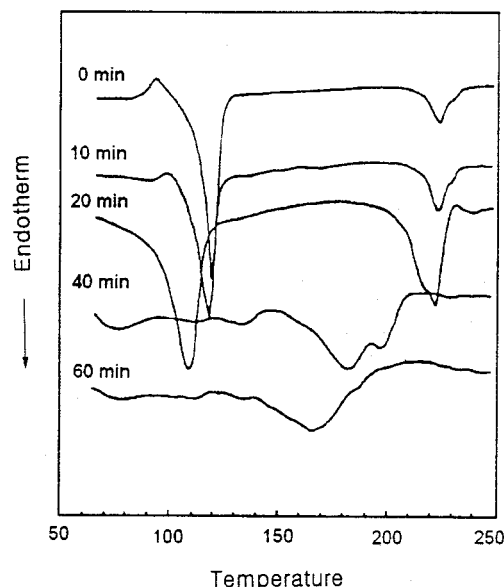


그림 18. DSC curves of PTMS/PTMT block copolymers (PTMS/PTMT=60/40).

그림 19의 블록 공중합물의 분해 결과에서, 랜덤 공중합체에서와는 달리 방향족 성분이 20%인 경우보다 40%, 60% 함유한 시료가 더 빠르게 분해됨을 알 수 있다. 방향족 성분의 함량에 의존하지 않는 분해특성은 공중합물내의 PTMS 성분의 미세구조의 차이로서 설명될 수 있다. 즉 블록 공중합체

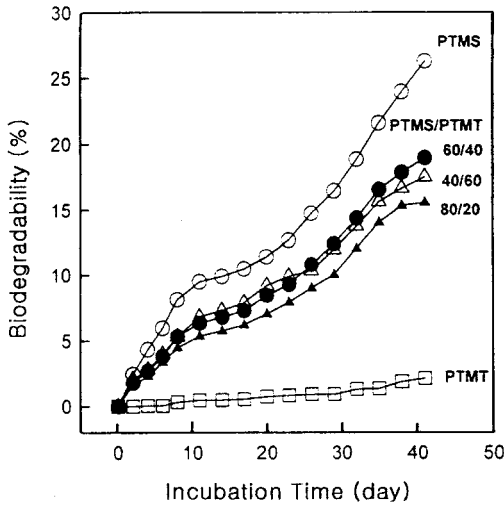


그림 19. Biodegradability of PTMS/PTMT block copolymers with different composition, as a function of incubation time. Transesterification reaction time is 40 min.

내의 분해성 고분자인 PTMS 미결정의 크기가 작고 perfectness가 낮은 시료의 경우 방향족 성분의 함량과는 무관하게 분해도에 더 크게 나타나고 있다. 이러한 결정 영역의 미세구조가 전체 분해도를 결정하는 이유는 공중합물의 방향족 성분이 지방족 성분의 결정형성을 방해할 뿐 아니라, 비결정 영역에서도 분자의 응집상태를 좋지 않게 하기 때문으로 생각되며, 또한 크기가 작고 perfectness가 낮은 미결정의 경우 분해 초기단계부터 비결정 영역과 함께 분해되는 것으로 생각된다.

6. 결 론

일반적으로 지방족 폴리에스터의 형태학적 인자는 가수분해 또는 생분해 과정에 크게 작용하고 있다. 분해과정은 비결정 영역으로부터 시작되며 분해속도는 비결정 영역의 구조, 즉 배향도를 통하여 정량적으로 조절될 수 있으며 또한 비결정 영역이 우선적으로 분해되기 시작하지만 궁극적으로는 결정 영역 또한 분해되게 된다. 이러한 결정 영역의 분해는 표면 및 결정의 측면으로부터 시작된다. 공중합물의 경우 미결정의 크기, 결정의 perfectness, 결정화도 등의 형태학적 인자가 분해도 및 분해속도에 정량적으로 영향을 미치고 있다.

1. S. J. Huang, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd edn, p. 220, John Wiley & Sons, New York, 1985.
2. S. J. Juang, in "Comprehensive Polymer Science", p. 567, Pergamon Press, London, 1989.
3. D. L. Kaplan, J. M. Mayer, and D. Ball, *et al.*, in "Biodegradable Polymers and Packaging", p. 1, Technomics Publishing, Lancaster-Basel, 1993.
4. G. Swift, *Acc. Chem. Res.*, **26**, 105 (1993).
5. R. Lens, in "Advances in Polymer Science", p. 1, Springer-Vierlanger, 1993.
6. A.-C. Albertsson and S. Karlsson, in "Comprehensive Polymer Science, First Supplement", p. 285, Pergamon Press, London, 1983.
7. J. -C. Huang, A. S. Shetty, and M. -S. Wang, *Adv. Polym. Technol.*, **10**, 23 (1990).
8. M. J. Diamond, B. Freedman, and M. Garibaldi, *J. A. Int. Biodegr. Bull.*, **11**(4), 127 (1975).
9. Y. Tokiwa, T. Ando, and T. Suzuki, *J. Ferment. Technol.*, **54**(8), 603 (1976).
10. C. G. Pitt, A. R. Jeffcoat, R. A. Zweidinger, and A. Schindler, *J. Biomed. Mater. Res.*, **13**, 497 (1979).
11. X. D. Feng, C. X. Song, and W. Y. Chen, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 593 (1983).
12. C. X. Song and X. D. Feng, *Macromol.*, **17**, 2764 (1984).
13. S. W. Shalaby and D. D. Jamiolkowski, *Polym. Prepr.*, **26**(2), 200 (1985).
14. H. R. Kricheldorf, T. Mang, and J. M. Jonte, *Macromol.*, **17**, 2173 (1984).
15. E. S. Yoo and S. S. Im, *Macromol. Symp.*, **118**, 739 (1997).
16. E. S. Yoo and S. S. Im, *Macromol. Symp.*, in press (1999).
17. P. Christel, F. Chabot, J. Leray, and P. Christel, *Makromol. Chem. Suppl.*, **5**, 30 (1982).
18. D. K. Biding and A. M. Reed, *Polymer*, **20**, 1459 (1979).
19. A. M. Reed and G. L. Wilkes, in "Polymers as Biomaterials", p. 67, Plenum Press, New York, 1984.
20. C. C. Chu and M. Louis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3133 (1985).
21. K. R. Huffman, and D. J. Casey, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1939 (1985).
22. C. C. Chu, *Polymer*, **26**, 591 (1985).
23. R. J. Fredericks, A. J. Melveger, and L. J. Dolegiewitz, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 57 (1984).
24. P. Jarrett, W. J. Cook, and J. P. Bell, *et al.*, *Polym. Prepr.*, **22**(2), 351 (1981).
25. W. J. Cook, J. A. Cameron, J. P. Bell, and S. J. Huang, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 159 (1981).

26. P. Jarrett, S. J. Huang, and J. P. Bell, *et al.*, *Org. Coat. Plast. Chem. Proc.*, **47**, 45 (1982).
27. P. Jarrett, C. Benedict, and J. P. Bell, *et al.*, *Polym. Prepr.*, **24**(1), (1983).
28. P. Jarrett, C. V. Benedict, and J. P. Bell, *et al.*, in "Polymers as Biomaterials", p. 181, Plenum Press, New York, 1984.
29. C. G. Pitt, F. I. Chaslow, and Y. M. Hibionada, *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3779 (1981).
30. K. J. Ihn, E. S. Yoo, and S. S. Im, *Macromolecules*, **28**, 2460 (1995).
31. E. S. Yoo and S. S. Im, *J. Environmental Polymer Degradation*, **6**(4), 30 (1998).
32. E. S. Yoo, S. S. Im, and K. J. Ihn, *Bulletin of the Korea Chemical Society*, **18**, 350 (1997).
33. E. S. Yoo and S. S. Im, *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*, in press (1999).
34. E. S. Yoo and S. S. Im, *J. Environmental Polymer Degradation*, in press (1999).