

지방족 폴리에스테르계 생분해성 고분자의 결정 구조

김은주 · 하창식 · T. Iwata

1. 생분해성 고분자

화학적 혹은 생물학적인 방법으로 합성된 생분해성 고분자(bio-degradable polymers)는 환경 문제와 인간의 생명 유지와 같은 인간 생활과 밀접한 관계가 있는 적용 분야로 인해 많은 관심을 받고 있다. **그림 1**에서 보는 바와 같이, 국내 플라스틱의 폐기량만 해도 2003년을 기준으로 연간 4,000톤을 넘는 것을 알 수 있다. 폐기량의 증가율을 고려할 때 현재의 폐기량은 그 규모가 더 클 것임은 쉽게 생각할 수 있다. 그 중에서 재활용되는 양은 전체의 1/3 수준이며 나머지 2/3는 소각되거나 매립된다. 플라스틱은 고기능성, 가벼운 특징, 내구성으로 인하여, 실생활에서 유용하게 다양한 분야에서 사용되고 있다. 그러나, 매립시 미생물에 대한 낮은 분해도와 소각시에 유해가스를 방출하는 점, 석유와 같은 화석연료를 원자재로 하

고 있다는 점에서 환경 오염과 자원 고갈이라는 두 가지 면에서 큰 문제점을 안고 있다. 이러한 문제를 해결할 수 있는 물질로 각광 받고 있는 것이 생분해성 고분자이다. 생분해성 고분자는 박테리아, 곰팡이, 녹조류 등과 같이 자연에 존재하는 미생물의 활동에 의해 분해가 가능한 고분자로 정의된다. **그림 2**는 생분해성 고분자의 분해 메커니즘을 간단히 나타낸 것이다. 정의된 바와 같이, 생분해성 고분자는 땅에 묻힌 후, 땅 속 미생물의 분해효소에 의해 유기산으로 분해되고, 미생물의 체내에서 물과 이산화탄소, 유기물로 완전히 분해되어 자연으로 돌아가는 고분자이다. 이렇게 분해되기 때문에 플라스틱의 매립 혹은 소각에 따른 환경오염을 막을 수 있는 강력한 해결책으로 주목 받고 있는 것이다. 또 한 가지, 생분해성 고분자가 주목을 받는 이유는 의료용 재료로 사용 가능하다는 점이다. 생체에 무해한 생분해성 고분자의 사슬에 약물을 붙여 인체에 투입한 후, 생분해성 고분자가 분해됨에 따라 약물이 서서히 지속적으로 공급 가능하도록 하는 서방성 약물의 제조, 혹은 봉합 수술시 사용되는 봉합사(suture)를 생분해성 재료로 하여, 상처가 아물고 나면 별도의 실밥 제거 없이 자연 분해되도록 하는 방법 등에 적용할 수 있다는 점으로 인해 많은 관심을 받고 있다. 특히, 자연 분해되는 봉합사에의 적용은 생체 외부 뿐 아니라, 혈관 봉합이나, 근육 봉합 등과 같은 생체 내부의 봉합에 이용될 수 있다는 점으로 인해 큰 매력을 갖고 있다. 이 외에도 의료용 재료로의 적용 가능성은 무한하다고 할 수 있다. 이렇듯 많은 적용 분야 때문에, 생분해성 고분자로 실질적



김은주
 2001 부산대학교 고분자공학과 졸업
 2005 부산대학교 고분자공학과(공학박사)
 2001~2003 RIKEN Asia Program Associate
 2005~ LG화학 기술연구원
 현재



하창식
 1978 부산대학교 화공과 졸업
 1980 한국과학기술원 화공과(공학석사)
 1987 한국과학기술원 화공과(공학박사)
 1997~1998 Stanford Univ. 화공과 방문교수
 1982~ 부산대학교 고분자공학과 교수
 현재



T. Iwata
 1989 교토대학교(일본) 산림공학과 졸업
 1991 교토대학교(일본) 산림공학과(농학석사)
 1994 교토대학교(일본) 산림공학과(농학박사)
 1995 일본학술진흥회 PD특별연구원
 1995 RIKEN 기초과학특별연구원
 1996 RIKEN 연구원
 2001 RIKEN 부주임연구원
 2006~ 동경대학교 농학생명과학연구과 조교수
 현재

Crystalline Structures of Biodegradable Aliphatic Polyesters

LG화학 기술연구원 (Eunju Kim, LG Chem, Ltd. / Research Park, 104-1, Moonji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea) e-mail: flora11@dreamwiz.com
 부산대학교 고분자공학과 (Chang-Sik Ha, Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea)
 University of Tokyo (T. Iwata, Department of Biomaterial Sciences, Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, 113-8657, Japan)

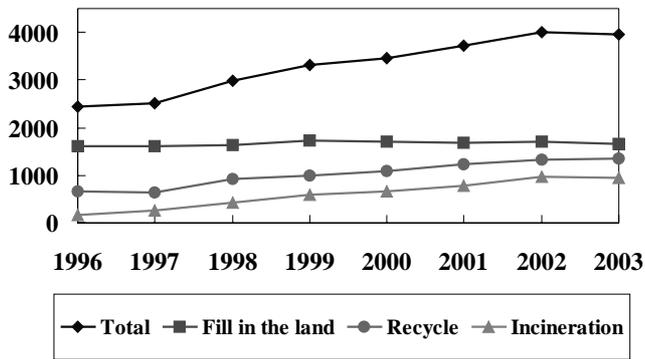


그림 1. 국내 플라스틱 폐기량(ton/년).²⁸

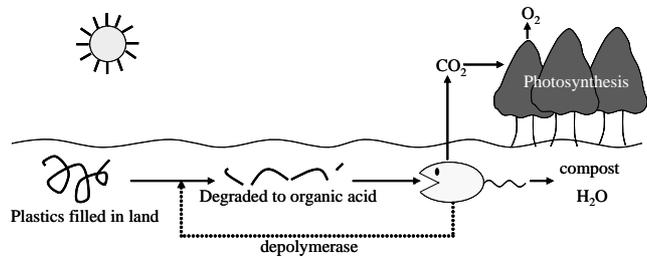


그림 2. 생분해성 고분자의 분해 메커니즘 모식도.²⁸

으로 응용가능한 다양한 고분자를 디자인하고 합성하기 위한 기초 연구로써, 생분해성 고분자의 구조, 모폴로지, 물성 간의 관계를 이해하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

생분해성 고분자는 기본적으로 세가지 그룹, 셀룰로오스 등으로 대표되는 천연고분자, 폴리히드록시부틸레이트(poly([R]-3-hydroxybutyrate) 등으로 대표되는 생합성 고분자, 폴리락틱산, 폴리카프로락톤 등으로 대표되는 화학합성 고분자로 분류된다. 그림 3과



USA: USCC/BPI, Compostable



Japan: BPS/BPS, GreenPla



Germany: DIN CERTCO/IBAW Compostable

그림 3. 일본, 미국, 독일에서 제작한 생분해성 플라스틱의 로고.²⁸

표 1. 분류에 따른 생분해성 고분자의 대표적인 종류와 상표명 및 제조사²⁸

Category	Main Components	Trade Name	Producer
Modification of Natural Polymers	Modified Starch	Cornpol	Japan CornStarch
	Cellulose acetate	CelGreen PA	Daicel Chemicals
	Starch/Chemosynthetic Polymers	Lunare ZT	Planet Polymer (Nippon Shokubai)
		Cellulose acetate	Teijin
	Chitosan/Cellulose/Starch	Mater-Bi	Chemitech
		Placorn	Nihon Shokuhin Kako
		Bioflex	Biotec GmdH
		Dolon CC	Aicello Kagaku
		Fasal	IFA Tulln
		Cellulose esters	Bioceta
Biosynthetic Polymers	Poly (3-hydroxybutyrate)	Biogreen	Mitsubishi Gas Chemicals
	Poly (3-hydroxybutyrate/3-hydroxyvalerate)	Biopol	Metabolix
Chemosynthetic Polymers	Poly (lactic acid)	NatureWorks	Cargill Dow
	Poly (ϵ -caprolactone)	LACEA	Mitsui Chemicals
		CelGreen PH	Daicel Chemicals
	Poly (butylene succinate)	TONE	Dow Chemicals
		Bionolle #1000	Showa Highpolymer
	Poly (butylene succinate/adipate)	SkyGreen100	SK Chemicals
		Bionolle #3000	Showa Highpolymer
		Enpol #4000	Ire Chemicals
		SkyGreen200	SK Chemicals
	Poly (butylene succinate/carbonate)	Iupec	Mitsubishi Gas Chemicals
	Poly (ethylene succinate)	Lunare SE	Nippon Shokubai
	Poly (butylene succinate/terephthalate)	Biomax	Dupont
	Poly (butylene adipate/terephthalate)	EcoFlex	BASF
	Poly (butylene terephthalate)	EastarBio	Eastman Chemicals
		SkyGreen400	SK Chemicals
	Poly (vinyl alcohol)	Poval	Kuraray
Dolon VA	Gosenol	Nippon Synthetic Chemical	
	Dolon VA	Aicello Chemical	

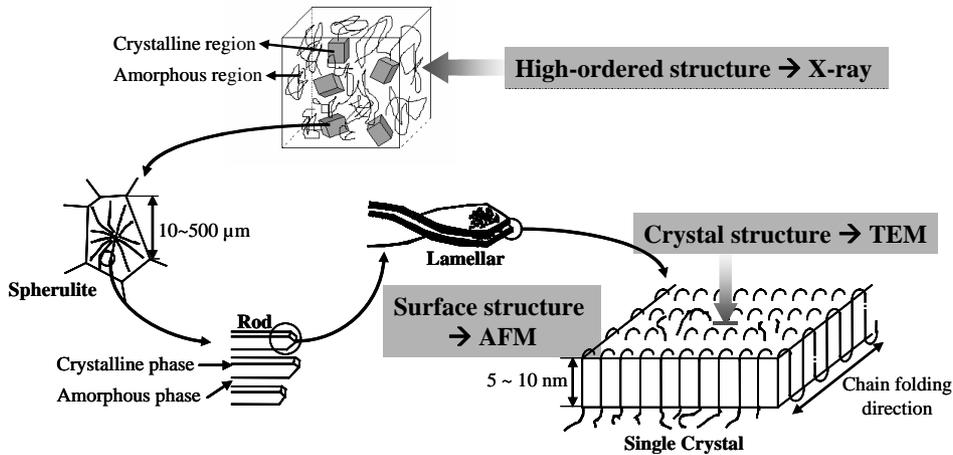


그림 4. 고분자 단결정의 의미와 고분자 결정 혹은 분자 구조를 분석하는 방법의 모식도.²⁸

같이, 위 3가지 분류에 따라 현재 가장 많이 연구되고 있는 생분해성 플라스틱을 분류하고, 대표적인 상표명과 제조사를 정리해보았다. 표 1에서 보는 바와 같이, 많은 기업에서 생분해성 고분자를 연구 및 생산하고 있을 뿐만 아니라, 그림에 나타나지 않은 다수의 연구기관 및 기업에서 생분해성 고분자에 관한 연구를 진행하고 있다.

또한, 일본, 유럽, 미국을 비롯한 다수의 선진국들을 비롯하여 많은 국가에서 관심을 가지면서 생분해성 플라스틱에 관한 홍보도 동시에 이루어지고 있다. 그 일례로 생분해성 플라스틱의 로고가 있는데, 대표적인 로고를 그림 3에 나타내었다.

생분해성 고분자 혹은 플라스틱은 각각 분류에 따라 장단점을 갖고 있다. 천연고분자는 자연 상에 존재하는 고분자로서, 화석연료를 원재료로 하지 않기 때문에 화석연료의 고갈에 따른 문제가 발생하지 않는다는 장점이 있는 반면, 변형(modification)에 의해 기계적 물성의 조절이 가능하기는 하나, 변형이 심하면 분해가 되지 않아 물성 향상에 한계가 있다는 단점이 있다. 생합성 고분자는 미생물의 생체 내에서의 생합성에 의해 생산되는 고분자로 천연고분자와 마찬가지로 화석연료를 원재료로 하지 않는다는 장점과 분자량 증가에 의한 물성 향상이 가능하다는 장점이 있다. 하지만, 생합성법을 이용하기 때문에 생산 단가가 높아, 상용화에 어려움이 있는 것이 현실이다. 반면, 화학합성 고분자는 기존의 고분자 합성 공장의 생산라인을 이용하여 제조할 수 있어 생합성 고분자에 비해 생산 단가가 낮고, 분자량 혹은 구조 제어가 쉬워 원하는 물성을 갖는 고분자를 제조하는 것이 가능하고, 또한 분해성 그룹의 종류 혹은 양을 조절함으로써 분해도를 조절할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 화석연료를 원재료로 하기 때문에 자원고갈 문제 및 환경 오염 문제에서 자유롭지 못하다는 점, 아직까지는 범용 플라스틱에 비해 생산 단가가 높다는 점이 문제점으로 지적되고 있다. 각각 세 분류의 고분자가 모두 장단점을 지니고 있는 바, 각각의 고분자들의 단점을 극복하기 위한 연구가 끊임없이 진행되고 있다.

2. 생분해성 고분자 결정 구조의 연구 방법

많은 생분해성 고분자 중 화학합성 고분자인 지방족 폴리에스테르계 생분해성 고분자는 특히 환경 산업으로부터 많은 관심을 받고

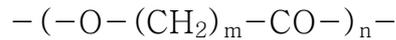


그림 5. 생분해성 지방족 폴리에스테르 고분자 중 폴리락톤의 구조.

있다. 이러한 결정성 폴리에스테르계 고분자의 기계적 물성은 고분자의 결정화도 뿐만이 아니라, 압력, 온도 등에 의해서 변할 수 있는 결정 구조에 의해 크게 영향을 받는다. 또한, 생분해성 고분자의 생분해도는 주로 고분자 사슬의 화학 구조에 의해 영향을 받기는 하지만, 물리적인 모폴로지와 분해 환경에도 크게 의존한다. 더구나, 생분해는 입체 구조, tacticity, 공중합체의 조성, 결정화도 등과 같은 다른 요소들에 의해서도 영향을 받는다. 지금까지 결정화도는 생분해를 방해한다고 알려져 있다. 생분해는 먼저 무정형 영역에서부터 분해가 일어나기 시작하며, 분해는 결정 영역보다 훨씬 빠른 속도로 일어난다.¹ 따라서, 생분해성 고분자의 분해 속도를 결정하는 것은 결정 영역이라 할 수 있다. 이러한 이유로, 지방족 폴리에스테르계 고분자의 결정에 관한 연구가 많은 관심 속에 끊임없이 진행되고 있다. 생분해성 고분자의 결정에 관한 연구는 크게 필름을 이용하는 방법과 단결정(single crystal)을 이용하는 방법, 두 가지로 이루어진다(그림 5). 필름을 이용하는 방법은 일반적으로 결정화도를 높인 연신 필름을 이용하여, 그 필름으로부터 X선 회절 패턴을 얻고, 그 회절 패턴으로부터 3차원 구조에 관한 정보를 분석 tool을 이용하여 얻어 낸다. 단결정을 이용하는 방법을 설명하기 전에 먼저 단결정이 어떤 것인가를 설명하고자 한다. 고분자는 무정형 영역과 결정 영역으로 이루어져 있고, 그 중 결정 영역은 그림 4에서 보는 바와 같이, 구정(spherulite)으로 구성되어 있다. 구정은 다시 Rod crystal이라고 불리는 판 모양의 결정으로 이루어져 있고, 그 Rod crystal을 구성하는 것을 라멜라라고 부른다. 이 라멜라 한 장만을 떼어낸 것이 단결정이라 불리는 것인데, 단결정은 순수 결정이므로 필름에 비해 chain packing과 결정 표면이 균일하고, chain-fold structure가 매우 잘 드러나 있어서 고분자 결정 모델로서 유용하게 사용된다. 단결정은 일반적으로 희박 용액을 이용하여 제조된다. 이렇게 제조된 단결정을 투과전자현미경(transmission electron microscopy; TEM)을 이용하여 분석함으로써, 고분자의 결정 혹은 분자 구조에 관한 정보를 얻는다. 동시에 다량의 단결정을 압착하여 제조한 매트(mat)로부터 X선 회절(X-ray diffraction) 패턴을 얻

음으로써, 3차원 구조에 관한 정보를 얻을 수 있다. 그리고, 원자간력 현미경 (atomic force microscopy; AFM) 을 이용하여 단결정의 모폴로지에 관한 정보를 얻는 것 또한 가능하다.

3. 지방족 폴리에스테르계 생분해성 고분자의 결정 구조

지방족 폴리에스테르 중 폴리락톤(poly lactone)의 결정 구조는 에너지 계산법을 이용한 연신 필름의 X선 회절과 용액 성장 라멜라 결정의 전자 회절을 이용하여 매우 많은 그룹에 의해 연구되어 왔다. 그러나, 지방족 폴리에스테르 중 긴 사슬 폴리락톤(long-chain poly lactone)의 합성은 효소 중합법을 사용하기 이전에는 어려웠다. 최근에 리파아제 촉매를 이용한 다양한 단량체의 조합을 통한 지방족 폴리에스테르의 합성이 널리 연구되고 있다.²⁻⁵ 또한, 광학 활성 폴리에스테르는 라세미산의 에폭시드를 포함하는 활성 디에스테르와 디올 단량체의 리파아제 촉매를 이용한 축합중합법에 의해 이성질체가 선택적으로 중합되었다. 또한, 리파아제는 락톤(lactones), 락티드(lactide), 6환 사이클릭 카보네이트(six-membered cyclic carbonate)의 개환중합과 공중합체 제조에 이용되었다. 지금까지 작은 크기(4환)와 중간 크기(6, 7환) 뿐만 아니라 12, 13, 16, 17과 같은 매크로라이드는⁶⁻¹⁰ 리파아제 촉매를 이용한 중합의 과제가 되어왔다. 일반적으로 매크로라이드는 고리내에서의 낮은 strain으로 인해 음이온 공정에서 ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 보다 훨씬 낮은 반응성과 중합도를 나타낸다.⁵ 그러나, 효소 촉매를 이용한 중합에서의 반응성은 ϵ -카프로락톤보다 뛰어나다. 이것은 매크로라이드가 리파아제 촉매를 이용한 개환에서 우위 전이 상태를 가지기 때문에 가능하다.¹¹ 이와 같이 긴 사슬 폴리락톤의 합성이 가능해짐에 따라, 긴 사슬 폴리락톤의 물성과 생분해 메커니즘을 이해하기 위하여 긴 사슬 폴리락톤의 결정 구조 역시 연구되기 시작하였다. 본 총설에서는 지방족 폴리에스테르계 생분해성 고분자, 특히 폴리락톤을 중심으로 한 이들 고분자의 결정 구조를 소개하고자 한다. **그림 5**에 본 총설에서 언급하고 있는 지방족 폴리에스테르계 생분해성 고분자들의 대표 구조를 나타내었다.

지금까지 폴리(β -프로피오락톤) (poly(β -propiolactone) (PPL, $m=2$)),¹²⁻¹⁴ 폴리(4-히드록시부틸레이트) (poly(4-hydroxybutyrate) (P(4HB), $m=3$)),¹⁵ 폴리(δ -발레로락톤) (poly(δ -valerolactone) (PVL, $m=4$)),¹⁶ 폴리(ϵ -카프로락톤) (poly(ϵ -caprolactone) (PCL, $m=5$))과¹⁷⁻²² 같은 짧은 혹은 중간 길이의 폴리락톤 뿐만 아니라, 긴 사슬 폴리락톤의 합성이 가능해짐에 따라, 폴리(11-운데카락톤) (poly(11-undecalactone) (PUDL, $m=10$)),²³ 폴리(12-도데카락톤) (poly(12-dodecalactone) (PDDL, $m=11$)),²⁴ 폴리(15-펜타데카락톤) (poly(15-pentadecalactone) (PPDL, $m=14$)),²⁵ 폴리(16-헥사데카락톤) (poly(16-hexadecalactone) (PHDL, $m=15$))의²⁶ 결정 구조가 보고된 바 있다. 위에서 언급한 폴리락톤들은 각각 아래와 같은 결정 구조를 가진다.

3.1 결정 구조의 종류

먼저, 각 지방족 폴리에스테르들의 결정 구조의 차이와 특징을 이해하려면 **그림 6**에 나타난 바와 같이, X-선 회절에 의해 결정되는 몇 가지 대표적인 결정격자 구조에 대한 이해가 필요하다. 여기서 a, b, c 는 3차원 직각 좌표계로 나타낸 각 결정축의 단위 길이를 의

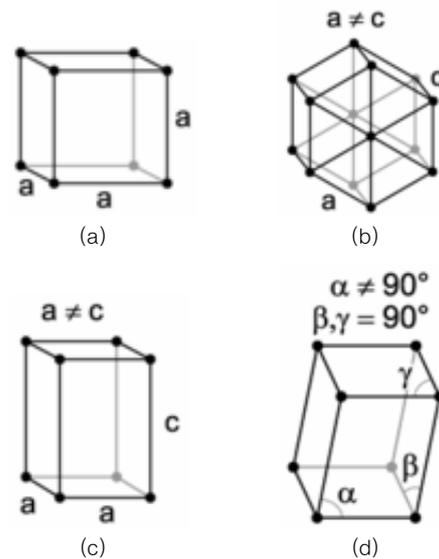


그림 6. 대표적인 결정 구조 : (A) cubic, (B) hexagonal, (C) orthorhombic, and (D) monoclinic.

미하며, 이 축들 사이의 각 (α, β, γ)과 a, b, c 의 크기에 따라 여러 가지 다양한 결정 구조를 나타내게 된다. 대표적인 결정 구조로는 **그림 6**의 a와 같이 cubic 구조는 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, hexagonal 구조(b)는 $a=b, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$, tetragonal 구조(c)는 $a=b, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, orthorhombic 구조는 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, monoclinic 구조(d)는 $\gamma=\beta=90^\circ, \alpha \neq 90^\circ$ 혹은 $\alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ 로 정의된다.

3.2 지방족 폴리에스테르들의 결정 구조

폴리(β -프로피오락톤) (poly(β -propiolactone) (PPL, $m=2$))은 3가지의 다른 사슬 구조와 결정 구조를 갖고 있다. α -와 β -형은 각각 다른 조건으로 제조된 연신 필름과 같은 배향 필름에서 얻어지고 β -형은 용액 성장 라멜라 결정으로부터 얻어진다. α -형의 사슬은 0.702 nm의 반복 단위 내에서 2-fold helix의 구조를 가지며, 이것은 곧, 한 개의 단량체 길이가 $0.702/2=0.351$ nm 임을 의미한다. 이 값은 all-trans 평면 구조를 가정하였을 때보다 26% 짧은 것을 의미한다.¹² all-trans 사슬 구조를 나타내는 β -형의 orthorhombic 단위 격자는 $a=0.773$ nm, $b=0.448$ nm, c (chain axis) = 0.477 nm의 치수를 가진다고 보고되었다.¹³ γ -구조는 용액 성장 chain-folded lathlike lamellar 결정에서 발견되었다. C면에 대해 all-trans 혹은 1-fold helix 구조를 갖는 사슬 두 개가, $a=0.700$ nm, $b=0.490$ nm, c (chain axis) = 0.493 nm의 orthorhombic 단위 격자를 구성하고 있다.¹⁴ a 축에 대한 결정각은 모서리와 중심의 사슬에 대해서 약 $\pm 51.5^\circ$ 를 나타낸다.

폴리(4-히드록시부틸레이트) (poly(4-hydroxybutyrate) (P(4HB), $m=3$))의 결정 구조는 $P2_12_12_1$ 의 공간군(space group)과 $a=0.775$ nm, $b=0.477$ nm, c (chain axis) = 1.199 nm의 치수를 갖는 orthorhombic 구조이다.¹⁵ 단위 격자는 서로 반대방향을 향한 채 평행한 두 개의 사슬로 구성되어 있다. 조금 틀어진 all-trans 구조와 같은 나선 구조를 가진다. a 축에 대한 결정각은 모서리와 중심의 사슬에 대해서 약 $\pm 61^\circ$ 를 나타내고, 라멜라 단결정은 스크류 회전 모양을 가지는 마름모꼴이다.

폴리(δ -발레로락톤) (poly(δ -valerolactone) (PVL, $m=4$))의 회절 패턴은 $a=0.747$ nm, $b=0.502$ nm, c (chain axis)=0.742 nm의 orthorhombic 단위 격자와 단위 격자 내에 존재하는 서로 반대방향을 향한 채 평행한 두 개의 사슬로 정의된다.¹⁶ c 축의 값인 0.742 nm는 c 축이 all-trans 혹은 1-fold helical 구조를 가짐을 의미하는 값이다. a 축에 대한 결정의 각은 모서리와 중심의 사슬에 대해서 약 $\pm 58^\circ$ 를 나타내고, 라멜라 단결정은 여러 겹 뭉쳐져서 층층이 쌓인 것 같은 모양을 나타낸다.

폴리(δ -카프로락톤) (poly(δ -caprolactone) (PCL, $m=5$))은 두 가지의 X선 회절 패턴이 보고되었는데,^{17,18} 둘 다 $P2_12_12_1$ 의 공간 군과 본질적으로 동일한 단위격자를 가지지만, 상당히 다르게 유도된 사슬 구조와 packing을 가진다. Bittiger 등은 PCL의 단위격자가 $a=0.750$ nm, $b=0.497$ nm, c (chain axis)=1.730 nm의 orthorhombic 구조를 가진다고 보고했다.¹⁷ 이 단위격자는 단지 사슬 방향에서 two fold screw axis에 합치되는 두 개의 단량체 잔기를 포함하는 분자의 연신된 평면 사슬 구조에만 들어맞는다. 반면에, Chatani 등은 PCL의 대부분의 사슬 구조가 평면 지그재그 형이라고 보고했지만, 분명히 충분히 연신된 형태로부터 유도되었다. 즉, CH_2 반복구간은 평면이지만, 에스테르기의 원자들의 면은 섬유축을 기준으로 조금 틀어져있다.¹⁸ 그들은 $a=0.747$ nm, $b=0.498$ nm,

c (chain axis)=1.705 nm의 결정 데이터를 보고하였다. 이 차이는 Hu 등에 의해서 보고되었다.¹⁹ non-planar 구조가 분명함은 3-D 전자회절 데이터와²⁰ X-선 데이터의²¹ 직접적인 구조 분석으로 확인하였다. 또한, Iwata 등은 단결정 구조를 보고하였다.²²

폴리(11-언데카락톤) (poly(11-undecalactone) (PUDL, $m=10$))의 회절 패턴은 $a=0.743$ nm, $b=0.499$ nm, c (chain axis)=1.519 nm의 orthorhombic 단위 격자와 단위 격자 내에 존재하는 서로 반대방향을 향한 채 평행한 두 개의 사슬로 정의된다.²³ c 축의 값인 1.519 nm는 c 축이 all-trans 구조를 가짐을 의미하는 값이다. a 축에 대한 결정각은 모서리와 중심의 사슬에 대해서 약 $\pm 59^\circ$ 를 나타내고, 라멜라 단결정은 **그림 7, 8**에서 보는 바와 같이 층층이 쌓인 마름모꼴과 나선형의 회전을 갖지 않는 육각형과 회전을 갖는 육각형의 세가지 모양을 나타낸다. 이에 대해서는 3.3절에서 다시 상세히 고찰하고자 한다.

폴리(12-도데카락톤) (poly(12-dodecalactone) (PDDL, $m=11$))의 결정 구조는 $a=0.746$ nm, $b=0.500$ nm, c (chain axis)=3.281 nm의 치수를 갖는 orthorhombic 구조이다.²⁴ 단위 격자는 서로 반대방향을 향한 채 평행한 두 개의 사슬로 구성되어 있고, 평면에 가까운 2_1 helix 구조를 가진다. a 축에 대한 결정각은 모서리와 중심의 사슬에 대해서 약 $\pm 43^\circ$ 를 나타내고, 라멜라 단결정은 마름모꼴로 스크류 회전 모양을 가지는 것과 회전 없이 마름모꼴이 적층된 구조를 가지는 것(**그림 9**)이 관찰되었다.

Gazzano 등은 X선으로 파우더와 200% 연신 필름의 분석을 진행함으로써, 폴리(15-펜타데카락톤) (poly(15-pentadecalactone) (PPDL, $m=14$))의 결정이 $a=0.749$ nm, $b=0.503$ nm, c (chain axis)=2.000 nm, and $\alpha=90.06^\circ$ 의 pseudo-orthorhombic, monoclinic 단위격자를 가진다고 보고했다.²⁵ 2.000 nm는 c 축이 all-trans 구조를 가짐을 의미하는 값이다. Gazzano 등은 PPDL이 $\alpha=90.06^\circ$ 의 pseudo-orthorhombic, monoclinic 단위격자를 가진다고 하였으나, $\alpha=90.06^\circ$ 은 거의 직각에 가까운 값으로 PPDL이 orthorhombic 구조를 가진다고 볼 수 있는 값이라 생각된다. 그들은 단결정에 관한 데이터는 보고하지 않았다.

폴리(16-헥사데카락톤) (poly(16-hexadecalactone) (PHDL, $m=15$))의 결정 구조는 $a=0.746$ nm, $b=0.504$ nm, c (chain axis)=4.116 nm의 치수를 갖는 orthorhombic 구조이다.²⁶ 단위 격자는 서로 반대방향을 향한 채 평행한 두 개의 사슬로 구성되어 있고, 평면에 가까운 2_1 helix 구조를 가진다. a 축에 대한 결정각은 모서리와 중심의 사슬에 대해서 약 $\pm 40^\circ$ 를 나타내고, 라멜라 단결정은 불규칙한 면을 가진 마름모꼴로 관찰되었다(**그림 10**).

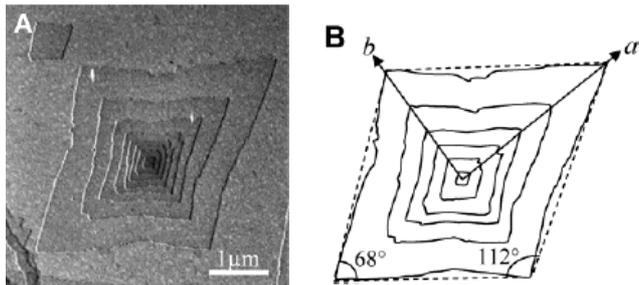


그림 7. 폴리(11-언데카락톤)의 TEM 사진 : (A) 마름모꼴 단결정 and (B) 마름모꼴 단결정의 모식도.²³

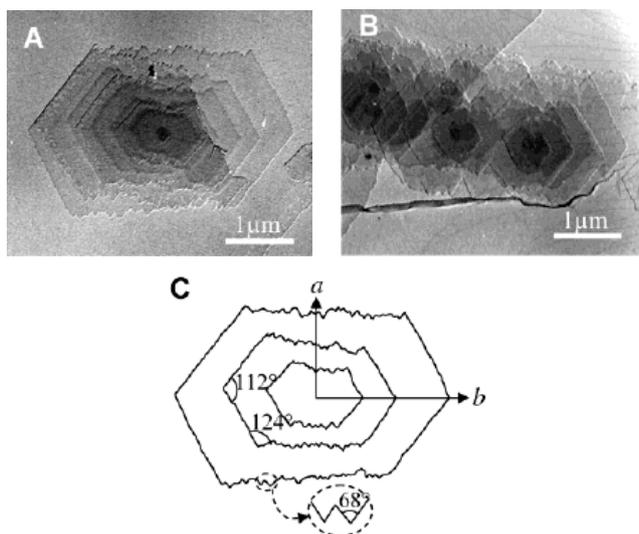


그림 8. 폴리(11-언데카락톤)의 단결정의 TEM 사진 : (A) 육각형 모양의 결정, (B) 나선형의 회전을 갖는 육각형 모양의 결정, and (C) 마름모꼴 단결정의 모식도.²³

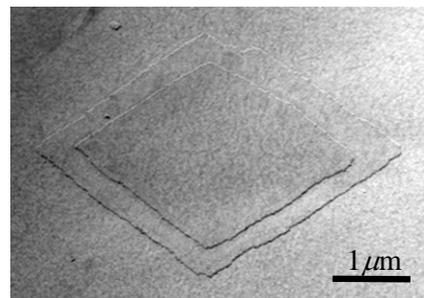


그림 9. 폴리(12-도데카락톤) 단결정의 TEM 사진.²⁴

표 2과 3에 요약된 내용을 보면 알 수 있는 바와 같이, 8가지의 폴리락톤은 모두 약 $a=0.75$ nm, $b=0.50$ nm 정도의 치수를 갖는 orthorhombic 구조를 가지며, c (chain axis)의 치수는 사슬의 길이, 즉 CH_2 반복구간의 길이에 따라 달라진다. 이것은 $-(\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-)_n-$ 의 구조를 고려하면, 단위 격자의 a , b 면을 결정하는 것은 CO 그룹이며, CH_2 에 의해 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다. 또한 가지 재미있는 사실은, CH_2 의 수가 짝수인 경우 단위 격자는 한 개의 단량체를 반복 단위로 하며, 분자 사슬은 all-trans의 평면 구조를 가지는 반면, CH_2 의 수가 홀수인 경우 단위 격자는 두 개의 단량체를 반복 단위로 하며, 분자 사슬은 2_1 helix 구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 사슬이 길어짐에 따라 CH_2 의 수가 홀수인 경우 분자 사슬의 2_1 helix 구조는 나선 모양이 퍼지게 되어 all-trans에 가까워지는 것을 관찰할 수 있었다.

3.3 지방족 폴리에스테르의 결정 및 결정 구조의 예

그림 7, 8에서 보여주는 바와 같이, 크게 두 가지 모양의 단결정

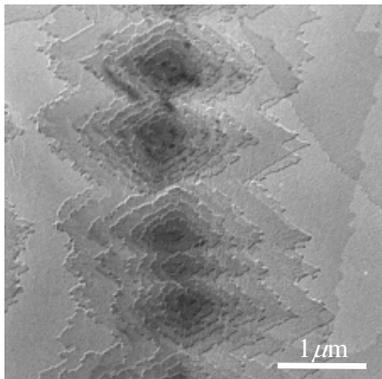


그림 10. 폴리(16-헥사데카락톤) 단결정의 TEM 사진.²⁶

이 제조되었다. 그림 7에 나타난 마름모꼴의 단결정이 여러 장 적층된 모양의 단결정은 마름모꼴 결정의 두 축 길이의 비가 4 : 3 정도이고, 결정학 상의 a 축과 b 축은 TEM을 이용하여 일반적인 전체 이미지와 선택적으로 일부분만 촬영한 이미지, 그리고 그 부분의 전자 회절 패턴을 얻는 삼중 노출법에 의해 결정되었다. 결정의 장축 방향 꼭지점의 각도의 절반에 해당하는 34°는 결정학적으로 단위격자에서 a 축과 {110} 면 사이의 각도와 일치한다. 이것은 이 결정의 성장면이 {110} 면임을 의미한다. 그림 7을 자세히 보면 결정의 성장면이 직선이 아님을 알 수 있는데, 이것은 결정의 꼭지점 부분과 중간 부분의 성장 속도가 일치하지 않음을 의미한다. 즉, 꼭지점 부분으로 갈수록 성장 속도가 더 빨라, 결정 모서리가 안쪽으로 휘어진 모양을 띠는 것을 의미한다. 이러한 현상은 과거 폴리옥시메틸렌 (polyoxymethylene)의²⁷ 나선형 결정에서도 보고된 바 있다.

그림 8은 나선 구조를 가지지 않거나(그림 8(A)), 혹은 갖는(그림 8(B)) 다층 적층 구조의 육각형 모양의 단결정을 보여 준다. 매끈한 선을 나타내는 성장면은 마름모꼴의 결정에서 나타난 {110} 면으로 정의되고, 매끈하지 않은 나머지 면은 {100} 면으로 정의되는데, 이 면은 불규칙한 결정 성장 속도에 의해 형성된 것으로 생각된다. 그러나, 이 거친 면의 모서리를 확대해보면, 울퉁불퉁한 면의 각이 68°로 마름모꼴 결정의 {110} 면과 일치한다. 이 결과는 성장면 {100} 면 역시 실제로는 {110} 면을 성장면으로 형성되어 있음을 의미한다.

그림 11, 12는 단결정으로부터 얻어낸 전자회절 패턴(그림 11A)과 다량의 단결정을 압착하여 제조한 mats로부터 얻어낸 X선 회절 패턴(그림 11B), 어닐링한 필름으로부터 얻어낸 X선 회절 패턴(그림 12)을 나타낸다. 이 세 가지의 데이터로부터 단위격자의 치수를 결정할 수 있다. 이들 데이터로부터 PUDL 결정이 $a=0.743$ nm, $b=0.499$ nm, c (chain axis)=1.519 nm의 orthorhombic 단위 격자를 갖는 결정으로 결정화된다는 것을 밝혀낼 수 있다. 또

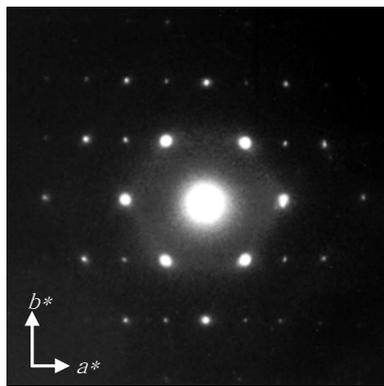
표 2. 짧은 혹은 중간 사슬 폴리락톤의 결정 구조²⁸

	Poly(β -propiolactone) ($m=2$, PPL) ^a	Poly(4-hydroxybutyrate) ($m=3$, P(4HB)) ^b	Poly(δ -valerolactone) ($m=4$, PVL) ^c	Poly(ϵ -caprolactone) ($m=5$, PCL) ^d
Crystal System	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
Unit Cell Parameters	$a=0.700$ nm $b=0.490$ nm $c=0.493$ nm	$a=0.775$ nm $b=0.477$ nm $c=1.199$ nm	$a=0.747$ nm $b=0.502$ nm $c=0.742$ nm	$a=0.748$ nm $b=0.498$ nm $c=1.726$ nm
Chain Conformation	all-trans	2_1 helix	all-trans	2_1 helix
Rotation Angle	$\pm 51.5^\circ$	$\pm 61^\circ$	$\pm 58^\circ$	\pm°
Growth Plane	{110}	{110}	{110}	{110}

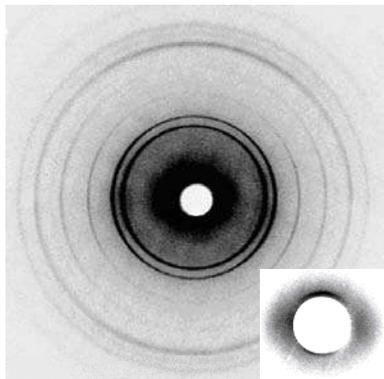
^aFuruhashi et al., *Macromolecules*, **33**, 9423 (2000). ^bSu et al., *Macromolecules*, **36**, 6401 (2003). ^cFuruhashi et al., *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **39**, 2622 (2001). ^dHu et al., *Macromolecules*, **23**, 4604 (1990).

표 3. 긴 사슬 폴리락톤의 결정 구조²⁸

	Poly(11-undecylactone) ($m=10$, PUDL)	Poly(12-dodecylactone) ($m=11$, PDDL)	Poly(15-pentadecylactone) ($m=14$, PPDL)	Poly(16-hexadecylactone) ($m=15$, PHDL)
Crystal System	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
Unit Cell Parameters	$a=0.743$ nm $b=0.499$ nm $c=1.519$ nm	$a=0.746$ nm $b=0.500$ nm $c=3.281$ nm	$a=0.749$ nm $b=0.503$ nm $c=2.000$ nm	$a=0.746$ nm $b=0.504$ nm $c=4.116$ nm
#of Molecular Chains per Unit Cell	2 chains	2 chains	2 chains	2 chains
Chain Conformation	all-trans	2_1 helix close to all-trans	all-trans	2_1 helix close to all-trans
Rotation Angle	$\pm 59^\circ$	$\pm 43^\circ$		$\pm 40^\circ$



(A)



(B)

그림 11. 폴리(11-언데카라톤) (A) 단결정의 전자회절 패턴 and (B) 다량의 단결정을 압착한 mats로부터 얻어진 X선 회절 패턴.²³

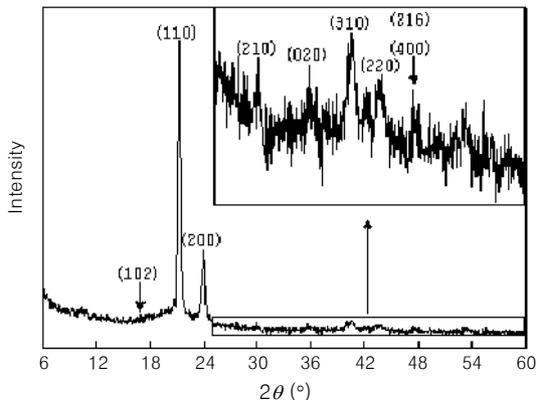


그림 12. 폴리(11-언데카라톤) 어닐링 필름의 X선 회절 패턴.²³

한, PUDL의 밀도가 1.045 g/cm^3 이고, 이 값이 하나의 단위 격자를 두 개의 고분자 사슬이 통과할 때를 가정하여 계산한 밀도치인 1.085 g/cm^3 과 거의 일치한다는 점에서 PUDL 결정은 하나의 단위 격자에 두 개의 고분자 사슬이 지나가고 있음을 유추할 수 있다. 이러한 정보들을 바탕으로 컴퓨터 시뮬레이션을 이용하여, **그림 13**에서 보여주는 바와 같은 PUDL의 분자 모델을 결정할 수 있다.

4. 결론

위에서 살펴본 8가지의 폴리락톤은 모두 약 $a=0.75 \text{ nm}$, $b=$

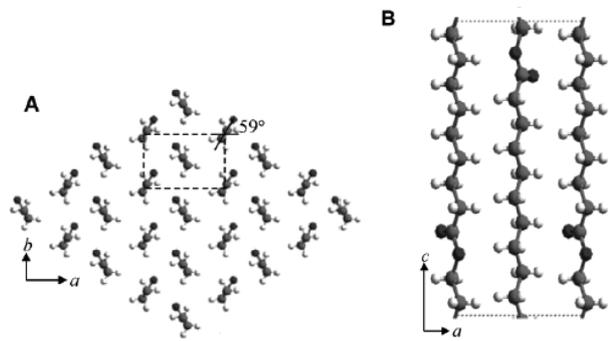


그림 13. 폴리(11-언데카라톤)의 분자 모델 (A) ab 면에서 본 구조 and (B) ac 면에서 본 구조.²³

0.50 nm 정도의 치수를 갖는 orthorhombic 구조를 가지며, c (chain axis)의 치수는 사슬의 길이, 즉 CH_2 반복구간의 길이에 따라 달라진다. 이것은 $-(\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-)_n-$ 의 구조를 고려하면, 단위 격자의 a , b 면을 결정하는 것은 CO 그룹이며, CH_2 에 의해 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다. 또 한 가지 재미있는 사실은, CH_2 의 수가 짝수인 경우 단위 격자는 한 개의 단량체를 반복 단위로 하며, 분자 사슬은 all-trans의 평면 구조를 가지는 반면, CH_2 의 수가 홀수인 경우 단위 격자는 두 개의 단량체를 반복 단위로 하며, 분자 사슬은 2_1 helix 구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 사슬이 길어짐에 따라 CH_2 의 수가 홀수인 경우 분자 사슬의 2_1 helix 구조는 나선 모양이 퍼지게 되어 all-trans에 가까워지는 것을 관찰할 수 있었다.

위에서 살펴본 지방족 폴리에스테르계 생분해성 고분자인 폴리락톤의 결정 구조는 향후, 이들의 생분해 메커니즘과 물성 연구에 큰 도움이 될 것으로 생각되며, 이러한 기초 연구를 바탕으로 이들의 실질적인 응용 분야 역시 개척될 것으로 기대된다.

감사의 글 : 본 연구(E.Kim and C. S. Ha) 수행에 도움을 주신 일본 RIKEN 연구소의 Iwata 교수와 Doi 교수, 및 2년간의 Joint Graduate School Program of RIKEN Institute, Japan의 fellowship의 지원에 감사드립니다. 본 연구(E. Kim and T. Iwata)는 일본 Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan의 grant for Ecomolecular Science Research to RIKEN Institute and Grant-in-Aid for Young Scientists (A) No. 15685009 (2003)의 지원으로 수행되었으며, 또한, 과학기술부를 통해 한국과학재단이 지원하는 국가지정연구실 사업(NRL; No. M10300000369-06J0000-36910)과 우수연구센터사업(SRC/ERC Program of MOST/KOSEF(grant # R11-2000-070-080020), 및 두뇌한국사업(Brain Korea 21 project)의 지원(C. S. Ha)을 받아 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Y. Kumagai, Y. Kanesawa, and Y. Doi, *Makromol. Chem.*, **193**, 53 (1992).
2. S. Kobayashi, S. Shoda, and H. Uyama, in *Catalysis in Precision*

- Polymerization*, ed. by S. Kobayashi, John Wiley & Sons, Chichester, Chapter 8 (1997).
3. S. Kobayashi, S. Shoda, and H. Uyama, *Adv. Polym. Sci.*, **121**, 1 (1995).
 4. H. Ritter, *Trends Polym. Sci.*, **1**, 171 (1993).
 5. S. Kobayashi and H. Uyama, *ACS Symp. Ser.*, **684**, 58 (1998).
 6. H. Uyama, K. Takeya, and S. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 56 (1995).
 7. H. Uyama, K. Takeya, N. Hoshi, and S. Kobayashi, *Macromolecules*, **28**, 7046 (1995).
 8. H. Uyama, H. Kikuchi, K. Takeya, and S. Kobayashi, *Acta Polymerica*, **47**, 357 (1996).
 9. K. S. Bisht, L. A. Henderson, R. A. Gross, D. L. Kaplan, and G. Swift, *Macromolecules*, **30**, 2705 (1997).
 10. S. Namekawa, H. Uyama, and S. Kobayashi, *Proc. Japan Acad.*, **74B**, 65 (1998).
 11. H. Uyama and S. Namekawa, *Polym. J.*, **29**, 299 (1997).
 12. T. Wasai, T. Saegusa, and J. Furukawa, *Chem. Soc. Jpn., Ind. Chem. Sect.*, **67**, 601 (1964).
 13. K. Suehiro, Y. Chatani, and H. Tadokoro, *Polym. J.*, **7**, 352 (1974).
 14. Y. Furuhashi, T. Iwata, P. Sikorski, E. Atkins, and Y. Doi, *Macromolecules*, **33**, 9432 (2000).
 15. R. J. Pazur, S. Raymond, P. J. Hocking, and R. H. Marchessault, *Polymer*, **39**, 3065 (1998).
 16. Y. Furuhashi, P. Sikorski, E. Atkins, T. Iwata, and Y. Doi, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **39**, 2622 (2001).
 17. H. Bittiger and R. H. Marchessault, *Acta Cryst.*, **B26**, 1923 (1970).
 18. Y. Chatani, Y. Okita, H. Tadokoro, and Y. Yamashita, *Polym. J.*, **1**, 555 (1970).
 19. H. Hu and D. L. Dorset, *Macromolecules*, **23**, 4604 (1990).
 20. D. L. Dorset, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **88**, 5499 (1991).
 21. D. L. Dorset, *Polymer*, **38**, 247 (1997).
 22. T. Iwata and Y. Doi, *Polym. Int.*, **51**, 852 (2002).
 23. E. Kim, H. Uyama, Y. Doi, C.-S. Ha, and T. Iwata, *Macromolecules*, **37**, 7258 (2004).
 24. E. Kim, H. Uyama, Y. Doi, C.-S. Ha, and T. Iwata, *Biomacromolecules*, **6**, 572 (2005).
 25. M. Gazzano, V. Malta, M. L. Focarete, and M. Scandola, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **41**, 1009 (2003).
 26. E. Kim, H. Uyama, Y. Doi, C.-S. Ha, and T. Iwata, *Macromol. Biosci.*, **5**, 734 (2005).
 27. D. H. Reneker and P. H. Geil, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1916 (1960).
 28. E. Kim, Ph.D. dissertation, Pusan National University, Busan, Korea, 2006.