Polymer(Korea) Vol. 24, No. 5, pp 664-672 (2000)

Poly(ethylene naphthalate)/Poly(ε-caprolactone) 용융 블렌딩에 의하여 발현된 공중합체의 Randomness에 관한 연구

강호종† · 한규일 · 김환기*

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과, *단국대학교 화학공학과

(2000년 4월 21일 접수)

Study on the Randomness of Poly(ethylene naphthalate)/ Poly(ε-caprolactone) Copolymer by Melt Blending

Ho-Jong Kang†, Kyuil Han, and Whanki Kim*

*Center for Advanced Functional Polymers, Department of Polymer Sci. & Eng., Dankook University, *Department of Chemical Eng., Dankook University, Seoul 140-714, Korea*

†e-mail : hjkang@dankook.ac.kr

(Received April 21, 2000)

요 약: Poly(ethylene naphthalate)/poly(ε-caprolactone) (PEN/PCL)의 용융 블렌딩시 필연적으로 발현되는 상호에스테르 교환반응은 PEN/PCL 공중합체를 형성하게 된다. 블렌드의 조성비, 상호에스테르 교환반응 조건 그리고 사용된 촉매가 형성된 공중합체의 randomness와 평균 sequence length에 미치는 영향을 살펴보고 이들과 블렌드의 생분해 특성과의 관계를 확인하여 보았다. 용융 블렌딩에 의하여 얻어진 PEN/PCL 공중합체는 randomness가 0과 1사이인 것으로 보아 블럭 공중합체임을 알 수 있었으며, 열처리 시간과 온도의 증가 그리고 촉매의 첨가에 의하여 randomness가 1에 근접하고 PEN과 PCL의 평균 sequence length 모두 감소하는 것으로 보아 랜덤 공중합체로 변화됨을 확인할 수 있었다. 이러한 공중합체의 생성과 랜덤화는 PEN/PCL 블렌드의 생분해성 감소를 초래함을 알 수 있었다.

ABSTRACT: It is generally agreed that transesterification provides the copolymer in the melt blending of poly(ethylene naphthalate) (PEN) and poly(ε-caprolactone) (PCL). Effects of the conditions of transesterification reaction and catalyst on the degree of randomness and average sequence length of PEN/PCL blends were investigated and results were used to interpret the biodegradability of PEN/PCL blends. It was found that degree of randomness values of obtained copolymer lied between 0 and 1, and it indicated that this blend consisted with physical blends of PEN/PCL and PEN/PCL block copolymers. The degree of randomness reached almost 1 which is the theoretical value of random copolymers and the average sequence length became shorter by the further transesterification reaction. In additions, it was found that the increase of copolymers, especially random copolymers reduced the biodegradability in PEN/PCL blends.

Keywords: poly(ethylene naphthalate), poly(ε-caprolactone), copolymers, transesterification, randomness, sequence length.

서 론

Poly(ε-caprolactone) (PCL)은 가공성이 뛰어나고 합성 고분자로서는 매우 우수한 생분해성을[1,2] 갖고 있어 이러한 분해성을 이용한 생분해성 고분자 블렌드에 대한 연구가[3-7] 활발히 진행되어져 왔다. 특히 폴리에스테르와의 블렌딩시 발현하는 상호에스테르 교환반응은 두 물질의 공중합체를 형성하여 블렌드의 생분해성에[5,6] 지대한 영향을 미치고 아울러 블렌드의 열적 특성[7] 및 기계적 특성을 조절할 수 있는 주요한 인자로 작용한다.

상호에스테르 교환반응이 동반되는 용융 블렌딩에 있어서 발현되는 블렌드는 두 종류의 단일중합체가 물리적으로 결합된 모폴로지와 함께, 폴리에스테르 주쇄에 포함하고 있는 에스테르기 상호의 alcoholysis, acidolysis 혹은 직접적인 에스테르 교환에 의해 발현되는 상호에스테르 교환반응에[8-11] 의하여 발현된 화학적 결합인 공중합체의 의한 모폴로지를 동시에 갖는다. 따라서 이들 블렌드는 생분해시 두 가지의 분해 메카니즘을 갖게 된다. 즉, 물리적 형태학적 구조를 가진 경우 블렌드에 포함된 PCL의 분해에 의한 생붕괴성 분해 메카니즘과 화학적인 결합의 공중합체의 caprolactone의 분해에 의하여 진정한 의미의 생분해 메카니즘이 발현한다. 따라서 이들 공중합체의 형태를 이해하고 sequence length를 파악함이 생분해성을 이해하는데 매우 중요할 것으로 사료된다.

두 고분자간의 상호에스테르 교환반응에서 발현된 공중합체를 분석하는 방법으로는 핵자기공명법[12,13] 및 질량분석법[14] 등을 이용한 연구가 보고되어 있으며, 이중 핵자기공명법은 기존 두 고분자의 ^1H 피크와 상호에스테르 반응에 의하여 발현된 ^1H 피크를 이용하여 이들이 생성될 확률을 계산하여 손쉽게 공중합체의 형태를 해석할 수 있어 상호에스테르 교환반응의 반응속도 계산 및 공중합체의 sequence length의 계산에 널리 사용되고[15-17] 있다.

본 연구에서는 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)에 생분해성을 유발시키기 위해 PCL을 블렌딩하여 블렌드의 조성비, 상호에스테르 교환반응 조건 그리고 사용촉매가 발현된 공중합체의 형태적 변화 및 평균 sequence length에 미치는 영향을 살펴보고 이들을 PEN/PCL 블렌드의 생분해성과 연관하여 고찰하여 보았다.

실 험

재료 및 블렌딩. 본 연구에서 사용된 PCL은 분자량이 35000인 Union Carbide사의 PCL-700을 사용하였으며 PEN은 Teijin사로부터 공급받아 사용하였다. PEN과 PCL은 sigma blade를 갖는 Brabender사 internal mixer를 사용하여 조성비 [PEN/PCL]를 90/10, 80/20, 70/30으로 하여 270 ℃에서 5분 동안 블렌딩하여 상호에스테르 교환반응이 발현되지 않은 블렌드를 제조하였다. 이 중 80/20 조성비 블렌드는 상호에스테르 교환반응의 촉진을 위하여 Aldrich 사의 Zn acetate를 에스테르 교환반응 촉매로 0.3-3.0 wt% 첨가하였다. 제조된 블렌드는 DSC에서 330 ℃와 350 ℃의 조건으로 15-45분 동안 열처리하여 상호에스테르 교환반응의 정도가 다른 시료를 얻었다.

공중합체 분석. 공중합체의 randomness와 이들의 평균 sequence length를 계산하기 위하여 200 MHz의 Varian (model Gemini 2000) proton 핵자기공명분광기 (n.m.r.)를 사용하였다. 얻어진 블렌드 시료는 70/30 조성비의 deuterated chloroform/trifluoroacetic acid 혼합용매에 20 mg 용해시켜 사용하였다. Figure 1(a)에서 보는 바와 같이 순수 PEN의 경우 나프탈산 단위의 수소원자에 기인하는 8.1, 8.7 ppm에서의 피크와 에틸렌글리콜 단위의 수소원자에 기인하는 4.9 ppm 피크를 볼 수 있으며, 순수 PCL의 경우에는 4.2, 2.5, 1.7, 1.5 ppm에서 각 수소원자에 기인하는 피크를 확인할 수 있다. 상호에스테르 교환반응이 발현된 80/20 PEN/PCL 블렌드의 경우 Figure 1(b)에서 보는 바와 같이 기존의 EG 및 CL 단위에 기인하는 피크는 감소하며, 이들 피크 이외에도 4.5-4.8 ppm 사이에 공중합체의 EG 및 CL단위에서 기인하는 새로운 피크가 발현하는 것으로 보아 상호에스테르 교환반응에 의하여 이들의 공중합체가 생성됨을 알 수 있다. 얻어진 피크중 PCL에 기인된 4.2 ppm, PEN에 기인된 4.9 ppm 그리고 이들의 공중합체에 기인된 4.5-4.8 피크의 면적을 계산한 후 이들의 비로써 상호에스테르 교환반응 정도[7]

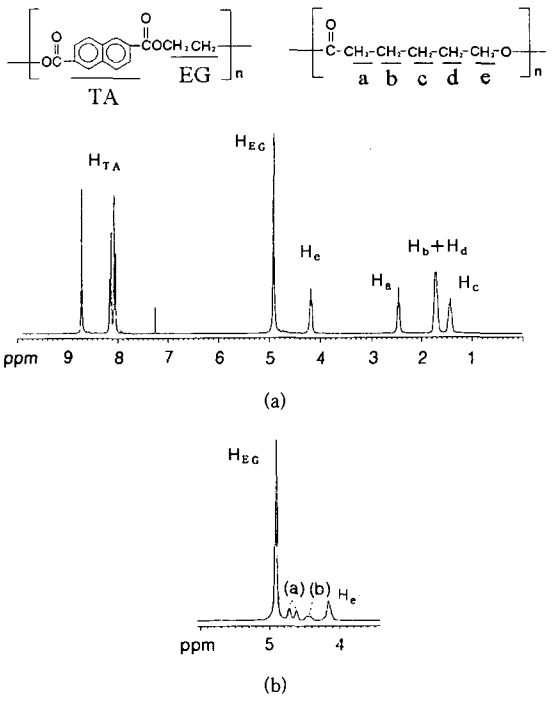


Figure 1. Proton NMR spectra of PEN/PCL blend (80/20) (a) without transesterification and (b) with transesterification.

그리고 randomness와 평균 sequence length를[12] 계산하였다.

생분해도 고찰. 얻어진 블렌드 시료는 독일 Boehringer Mannheim GmbH 사의 Rhizopus arrhizus lipases를 사용하여 가수분해시켜 이때 발생되는 water-soluble total organic carbon (TOC) 농도를 Shimadzu TOC-5000 analyzer를 사용하여 측정하였다. 이를 위하여 우선 얻어진 PEN/PCL 블렌드 500 mg을 $C_2HF_3O_2/CHCl_3$(1/2) 혼합용매에 녹여 casting film을 만든 후 이중 300 mg의 필름, 18.4 μL의 Rhizopus arrhizus lipases, 1 μL의 일본 제일공업제약의 계면활성제 Plysurf A210G 그리고 10 μL의 buffer solution을 사용하여 reaction mixture를 제조하였다. 제조된 reaction mixture는 37 ℃ rotary shaker에서 100 rpm으로 16시간 동안 incubation하여 hydrolysis시킨 후 이를 여과하여 250 μL의 여과된 mixture를 TOC analyzer에 주입해 TOC를 측정하였다.

결과 및 고찰

PEN/PCL 공중합체의 Randomness. PEN과 PCL을 용융 블렌딩하여 얻어진 블렌드에 존재 가능한 화학적 구조는 순수 PEN의 나프탈레이트 (NA)와 에틸렌글리콜 (EG)의 결합, 순수 PCL의 카프로락톤 (CL)과 카프로락톤 (CL)의 결합, 그리고 PEN/PCL공중합체의 EG과 CL 결합 혹은 NA와 CL의 결합이 존재할 수 있다.[18] Figure 1(a)에 ^{1}H n.m.r.의 결과에서 이러한 결합에 의한 ^{1}H 피크들은 4.2 ppm의 순수 PCL의 H_e에 해당되는 피크와 4.9 ppm의 순수 PEN의 EG에 해당되는 H_{EG} 피크를 들 수 있다. 상호에스테르 교환반응에 의하여 발현된 PEN/PCL의 공중합체의 경우, Figure 1(b)에서 보는 바와 같이 상호에스테르 교환반응에 따른 EG의 proton 환경 변화에 기인되어 4.8-4.6 ppm에서 발현되는 피크 (H_A)와 CL의 proton 환경 변화에서 발현되는 4.5 ppm의 피크 (H_B)가 나타난다. Yamadera의[12] 통계 분석 이론에 의하여 블렌드에 존재하는 NA와 CL 단위의 molar fraction (P_{NA} and P_{CL})은 위의 4개 n.m.r intensity에 의하여 각각 다음과 같이 구해질 수 있다.

$$P_{NA} = H_A + H_{EG} \quad (1)$$

$$P_{CL} = H_B + H_{CL} \quad (2)$$

만약 CL 단위에 NA가 올 확률 (P_{NACL})과 CL 단위가 NA 옆에 존재할 확률 (P_{CLNA})을 구하면 아래와 같다.

$$P_{NACL} = [(H_A + H_B)/2]/P_{NA} \quad (3)$$

$$P_{CLNA} = [(H_A + H_B)/2]/P_{CL} \quad (4)$$

따라서 이들로부터 공중합체의 degree of randomness (B)를 구하면 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$B = P_{NACL} + P_{CLNA} \quad (5)$$

B=1인 경우 상호에스테르 교환반응에 의하여 생

성된 NA와 CL 단위이 랜덤하게 배치된 랜덤 공중합체를 의미하며, 만약 B가 1보다 작을 경우 블럭 공중합체 혹은 PEN과 PCL의 물리적인 블렌드이고 B가 0이면 PEN과 PCL의 단일중합체의 혼합체로 구성되어 있음을 의미한다. 그리고 B가 2인 경우에는 교대 공중합체를 의미하게 된다. 또한 위의 식 (3)과 (4)로부터 공중합체 내의 NA 단위의 평균 sequence length ($\overline{Ln}_{NA}$)와 CL 단위의 평균 sequence length ($\overline{Ln}_{CL}$)를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\overline{Ln}_{NA} = 1/P_{NACL} \quad (6)$$

$$\overline{Ln}_{CL} = 1/P_{CLNA} \quad (7)$$

Figure 2(a)에 PEN/PCL 블렌드에 함유된 PCL의 조성비에 따른 공중합체의 randomness 정도와 상호에스테르 교환반응의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 degree of randomness 값은 0.87에서 0.42의 값을 나타낸다. 즉, 이들 블렌드는 PEN과 PCL의 물리적 블렌드와 PEN/PCL의 블럭 공중합체를 함께 갖고 있음을 의미한다. 그림에서 보는 바와 같이 상호에스테르 교환반응의 시간을 증가시키면 상호에스테르 교환반응 정도와 degree of randomness 값이 모두 증가함을 알 수 있다. 즉, 긴 시간 동안 상호에스테르 교환반응이 일어나는 경우 공중합체의 형성이 쉬울 뿐 아니라 형성된 공중합체를 더욱 더 잘 랜덤화시킴을 의미한다. PCL의 함량에 따른 영향을 살펴보면 PCL 함량의 증가에 따라 상호에스테르 교환반응은 증가하나 randomness는 오히려 감소하는 경향을 보인다. 같은 상호에스테르 교환반응 조건에서 PCL 함량 증가는 공중합체의 생성에 도움을 주어 상호에스테르 교환반응 정도는 증가하나 생성된 공중합체의 랜덤화에는 크게 영향을 미치지 못한다. 또한 PCL의 함량이 증가되면 공중합체의 증가와 함께 상호에스테르 교환반응이 발현되지 않은 PCL 양도 많아져 PEN과 PCL의 물리적 블렌드의 함량이 증가되어 randomness 값의 감소를 초래하게 된다. 이에 대한 반증으로서 Figure 2(b)에서 보는 바와 같이 PCL의 함량 증가에 따른 공중합체의 증가에 의하여 PEN segment의 평균 sequence는 감소하는 반면, PCL의 경우에는 이러한

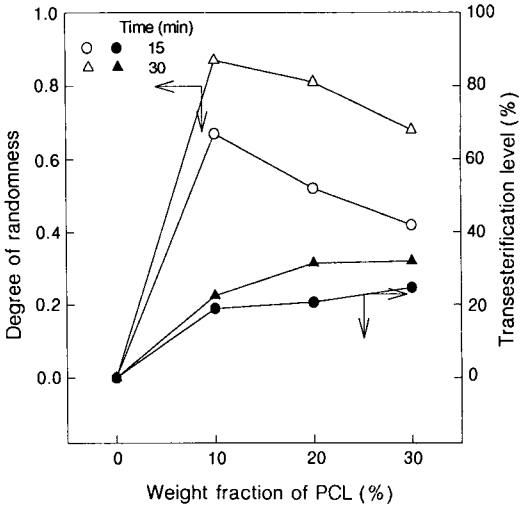
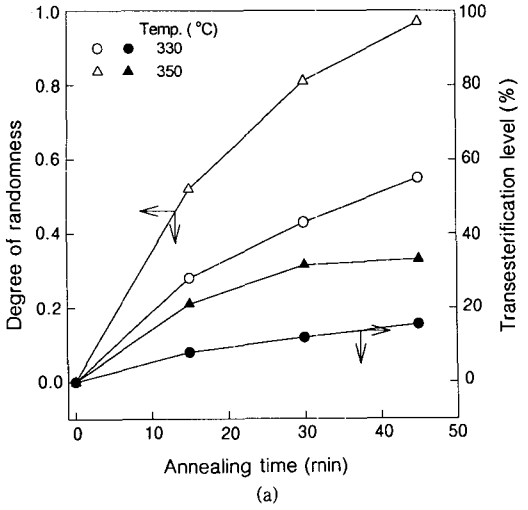


Figure 2. Effect of PCL content on (a) the degree of randomness (open symbol) and the transesterification level (closed symbol), and (b) the average sequence length for PEN (open symbol) and PCL (closed symbol) in PEN/PCL blends annealed at 350 ℃.

PEN/PCL 공중합체의 증가에도 불구하고 상호에스테르 교환반응이 일어나지 않은 PCL segment의 증가에 의하여 PCL segment의 평균 sequence length가 증가함을 보인다.

Figure 3은 상호에스테르 교환반응 조건이 PEN/PCL 블렌드 공중합체의 degree of randomness, 상



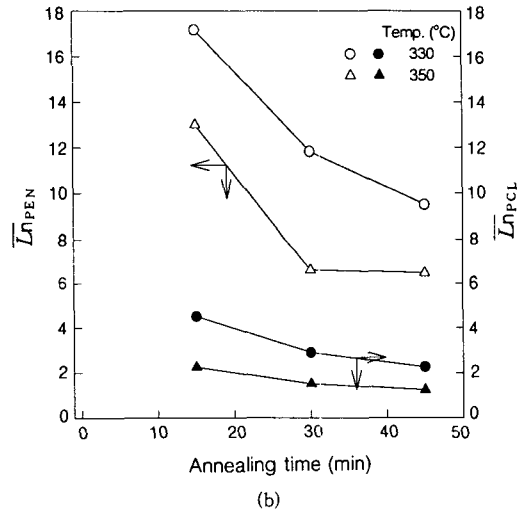


Figure 3. Effect of conditions of transesterification reaction on (a) the degree of randomness (open symbol) and the transesterification level (closed symbol), and (b) the average sequence length for PEN (open symbol) and PCL (closed symbol) in PEN/PCL blends.

호에스테르 교환반응의 변화 및 평균 sequence length에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Figure 3 (a)에서 알 수 있듯이 같은 조성비 80/20에서 상호에스테르 교환반응의 시간과 반응온도를 증가시키면 상호에스테르 교환반응이 보다 활발히 진행되고 그 결과 공중합체의 랜덤화가 가속화됨을 알 수 있다. 즉 randomness 값에 영향을 미치는 물리적인 블렌

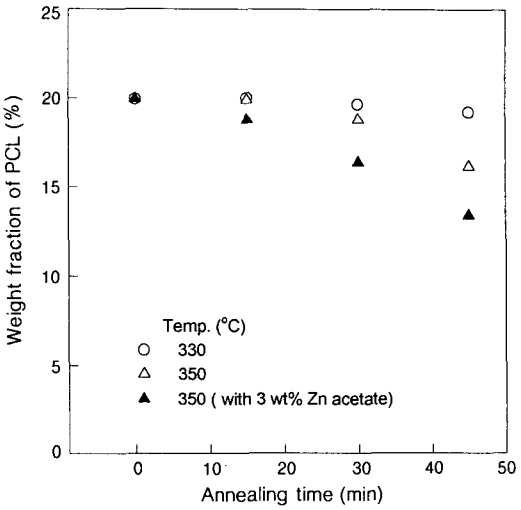


Figure 4. Thermal degradation of PEN/PCL (80/20) blends.

드 영역이 감소되며 아울러 공중합체 또한 랜덤 공중합체화가 되어감을 의미한다. 350 ℃에서 45분간 반응시킨 블렌드의 경우 degree of randomness의 값이 랜덤 공중합체의 이론적 값인 1에 가까워져 생성 공중합체가 랜덤 공중합체임을 알 수 있다. 이러한 랜덤화는 상호에스테르 교환반응에 주된 요인이 있지만, 고온과 장시간의 반응에 따른 PCL의 분해도 이에 영향을 미칠 수 있을 것으로 생각된다. Figure 4에서 얻어진 n.m.r. 피이크의 면적으로부터, 교환반응의 시간에 따른 80/20 조성비의 PEN/PCL 블렌드 내 PCL의 함량 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응시간이 증가될수록 블렌드 내 PCL의 함량이 감소하는 것으로 보아 열분해가 발현됨을 알 수 있었으며 열분해는 350 ℃와 촉매를 사용한 경우에 더 잘 발현됨을 확인할 수 있었다. 이러한 조건에서 반응된 PEN/PCL 블렌드의 경우, 1.5 ppm과 2.5 ppm 사이에서 적지만 새로운 피크가 발현함을 볼 수 있는데 이는 PCL의 분해에 따른 부 반응의 결과로 유추된다. Figure 3(b)에서 보는 바와 같이 상호에스테르 교환반응의 온도 및 시간이 증가하는 경우, PEN과 PCL의 평균 sequence length가 모두 감소하는 것으로 보아 공중합체의 상호에스테르 교환반응에 의하여 이들의 랜덤화가 심화됨을 다시 한번 확인할 수 있었다. PEN의 평균 sequence

length가 PCL에 비하여 큰 이유는 본 연구에서 사용한 PEN/PCL의 조성비가 PEN이 상대적으로 많은 양을 차지하는 블렌드를 사용했음에 기인된다.

Figure 5에 상호에스테르 교환반응의 촉매로 사용된 Zn acetate가 생성된 공중합체의 randomness와 평균 sequence length에 미치는 영향을 살펴보았다. 그림에서 보는 바와 같이 촉매를 사용하지 않은 다른 블렌드와는 달리 열처리 전과 열처리 후의 시료 모두가 randomness 값이 1 근처로 접근되는 것으로 보아 공중합체가 랜덤 공중합체로 변화됨을 알 수 있었다. 이는 촉매에 의하여 공중합체의 랜덤화가 가속화됨을 의미한다. 또한 상호에스테르 교환반응의 정도가 40% 정도 이루어져 잔존하는 PEN과 PCL의 물리적 블렌드가 randomness에 미치는 영향이 촉매를 사용하지 않았을 때 보다 상대적으로 적음을 알 수 있다. 촉매를 사용하였을 경우, 중합체의 랜덤화와 상호에스테르 교환반응은 촉매를 사용하지 않은 블렌드에 비하여 매우 짧은 시간에 진행되고 더 이상 반응시간을 증가시켜도 상호에스테르 교환반응의 증가와 생성된 공중합체가 랜덤 공중합체에서 degree of randomness의 이론적인 값이 2인 교대 공중합체로 변화되지 않음을 알 수 있다. Figure 5(b)에 촉매사용에 의한 PEN/PCL 공중합체의 평균 sequence length 변화에 대하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응시간을 15분 이하로 하였을 경우 촉매를 사용하지 않은 블렌드에 비하여 공중합체의 PEN과 PCL 단위의 sequence length 모두가 짧아짐을 알 수 있다. 이는 사용 촉매가 블렌드의 상호에스테르 교환반응을 증가시키고 아울러 랜덤화를 가속시킴에 기인한다. 이러한 현상은 PEN 단위의 sequence length에서 더 확연히 알 수 있다. 즉 사용 촉매에 의하여 상호에스테르 교환반응이 더욱 활발해지며 이와 함께 생성된 공중합체의 랜덤화도 동시에 일어나 그 결과, PEN의 평균 sequence length가 감소되는 것을 의미한다. 하지만 PCL은 실험시 적은 조성비를 사용하였기 때문에 촉매에 의하여 이들의 sequence length가 크게 줄어들지 않는 것으로 보인다. 또 한 가지 특이할 만한 사항은 상호에스테르 교환반응 시간을 증가시키면 PEN의 sequence length가 증가함을 보인다. 이는 사용촉매가 반응초기에는 상호에스테르 교환반응 촉매로의 역할을 하나 반응시간이 증가함에 따라 부 반응에 의하여 나프탈레이트과 에틸렌글리콜간의 축합중합을 일으킴을 반증한다. 또한 이러한 반응은 Figure 4에서와 같이 350 ℃에서 장시간 PCL을 열처리하였을 때 발현되는 분해와도 관련이 있을 것으로 유추된다.

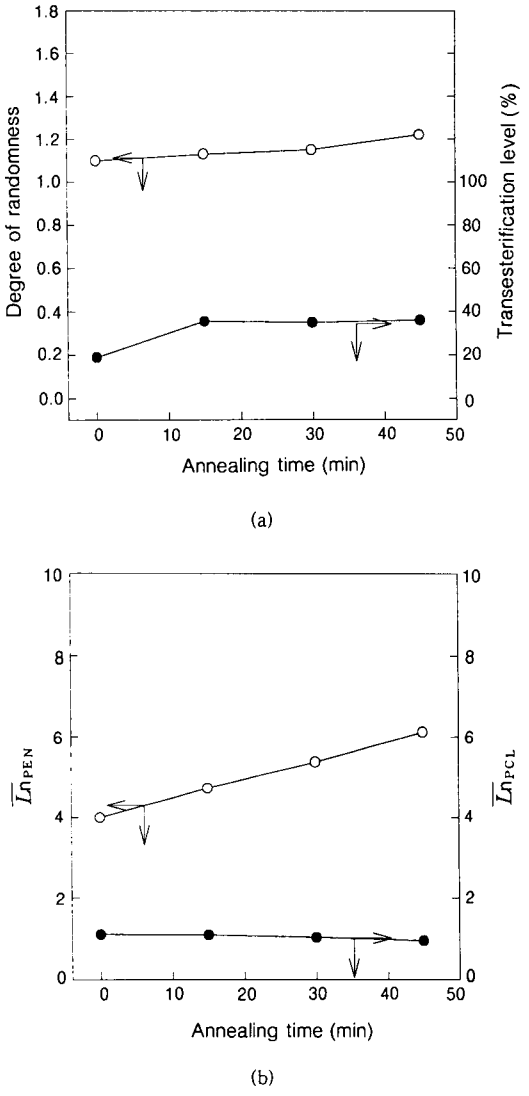
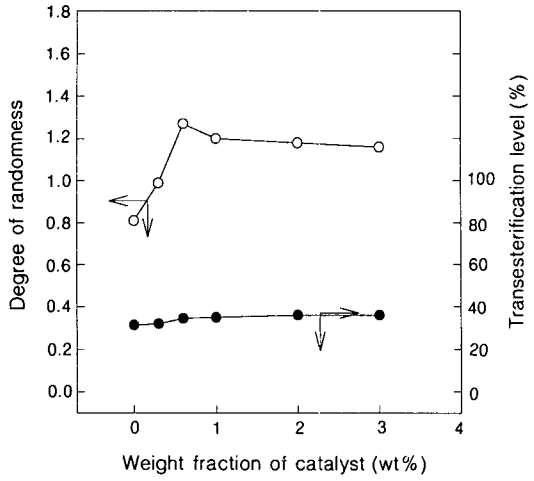
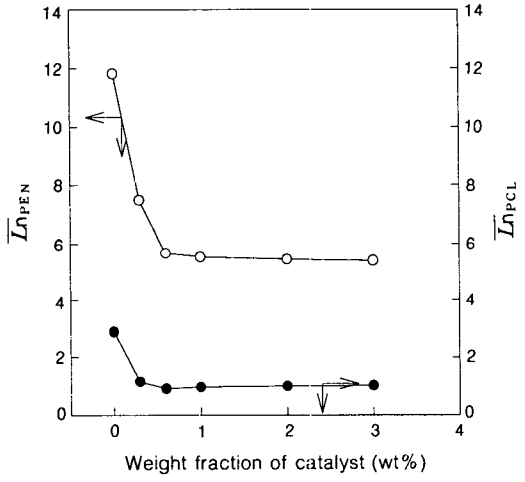


Figure 5. The effect of catalyst on (a) the degree of randomness (open symbol) and the level of transesterification (closed symbol), and (b) the average sequence length of PEN (open symbol) and PCL (closed symbol) in PEN/PCL (80/20) blends annealed at 350 ℃. The amount of catalyst is 3.0 wt%.



(a)



(b)

Figure 6. The effect of catalyst content on (a) the degree of randomness (open symbol) and the level of transesterification (closed symbol), and (b) the average sequence length of PEN (open symbol) and PCL (closed symbol) in PEN/PCL (80/20) blends annealed at 350 ℃ for 30 min.

Figure 6에 촉매의 함량이 공중합체의 randomness와 PEN의 평균 sequence length에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 0.6 wt% 정도의 함량에 의하여 randomness가 거의 1에 가까워지며 PEN과 PCL의 sequence length 역시 촉매의 함량을 증가시켜도 더 줄어들지 않음을 알 수 있다. 또한 촉매를 더 첨가하면 오히려 randomness가 감소함을 알 수 있다. 따라서 상호에스테르 교환반응에서 만들어진 공중합체가 랜덤 공중합체를 형성하려면 0.6 wt% 정도의 Zn acetate를 상호에스테르 교환반응의 촉매로 사용하면 촉매를 사용하지 않았을 경우와 비교하여 짧은 시간에 높은 상호에스테르 교환반응을 발현시켜 블렌드 내의 공중합체가 차지하는 비중을 최대화할 수 있으며, 생성된 공중합체 또한 완전 랜덤 공중합체로 만들 수 있을 것으로 생각된다.

공중합체의 Randomness가 블렌드의 생분해성에 미치는 영향. Figure 7은 PEN/PCL 공중합체의 randomness와 PEN의 평균 sequence length가 PEN/PCL 블렌드의 생분해성에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 상대적으로 randomness가 낮고 PEN과 PCL의 평균 sequence length가 긴 330 ℃에서 가공한 블렌드가 생분해능이 우수함을 보인다. 이는 두 가지 관점에서 해석할 수 있다. 블렌드의 randomness가 낮다는 것은 상대적으로 순수 PCL이 많이 존재하는 물리적 PEN/PCL 블렌드가 많이 존재함을 의미한다. 따라서 서론에서 언급한 바와 같이 2가지의 PEN/PCL 블렌드의 분해 메카니즘 중 PCL의 생붕괴 메카니즘이 우선한다는 것을 의미한다. 본 논문에서 구한 PEN의 sequence length는 물리적 블렌드의 PEN 길이와 공중합체로 형성된 PEN/PCL의 PEN 길이의 평균을 의미한다. 따라서 330 ℃에서 긴 PEN의 sequence length가 의미하는 것은 상대적으로 순수 PCL이 많이 존재한다는 것을 의미한다. 그 결과, 330 ℃에서의 생분해성이 우수해짐을 알 수 있다. Figure 7(a)에서 보는 바와 같이 반응시간을 증가시키면 randomness가 증가되고 따라서 생분해성이 증가함을 알 수 있다. 이는 반응시간의 증가에 따라 순수 PCL의 양은 감소되나 PEN/PCL 공중합체가 형성되고 이들의 랜덤화가 발현되어 PEN과 PCL의 평균 sequence length는 감소된다. 따라서 순수 생붕괴 메카니즘에 의한 분해는 감소하지만 PEN과 PCL 공중합체의 PCL segment가 생분해를 유발시켜 PEN을 분해시키고 그 결과 그림에서와 같이 반응시간이 증가할수록 생분해능이 우수해짐을 알 수 있다. 하지만 이러한 공중합체에 의한 생분해성의 증가는

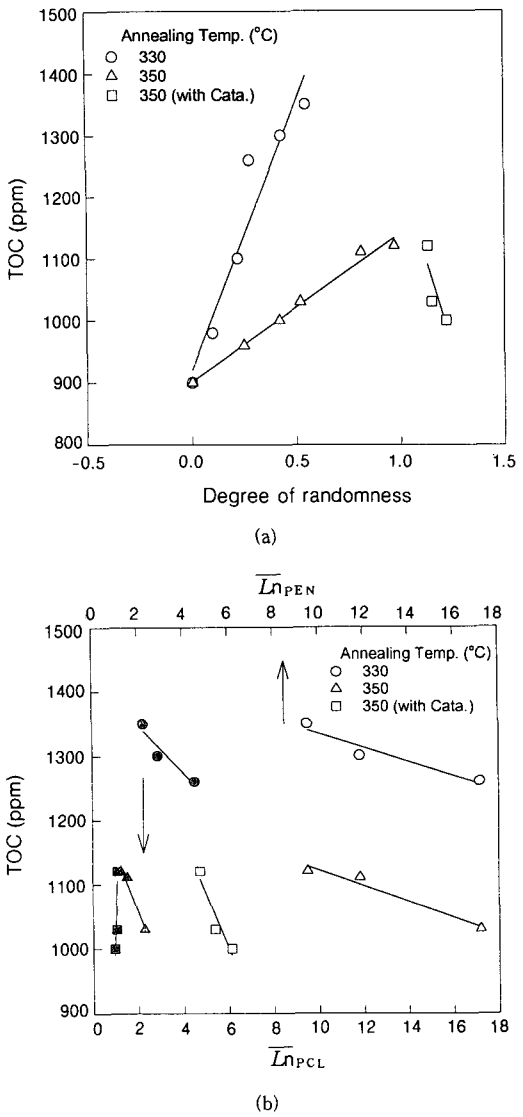


Figure 7. The relationship between the TOC concentration and (a) the degree of randomness and (b) sequence length for PEN (open symbol) and PCL (closed symbol) in PEN/PCL (80/20) blends.

반응시간을 더 길게 하여도 더 이상 증가하지 않으며, 다만 순수 PCL의 생붕괴에서 분해성 감소로 인하여 생분해성이 더 이상 증가하지 못함을 보인다. 또한 그림에서 보는 바와 같이 PEN/PCL 블렌드에 촉매를 첨가하였을 경우 촉매를 넣지 않은 PEN/PCL 블렌드에 비하여 생분해능이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 촉매에 의하여 이들의 공중합체가 랜덤 공중합체를 형성하나 반응시간이 경과될수록 부반응에 의하여 PEN의 sequence length가 증가됨에 기인된다. 또한 Figure 4에서 언급한 바와 같이 고온 및 촉매 하에서의 PCL 열분해 역시 생분해성을 감소시키는 요인으로 작용됨을 알 수 있다. 결과적으로 Figure 7(b)에서 보는 바와 같이 PEN/PCL의 생분해성은 상호에스테르 교환반응의 정도가 적을수록 그리고 생성된 공중합체의 randomness가 증가되어 PEN과 PCL의 평균 sequence length가 짧아질수록 더 높아짐을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서는 PEN에 생분해성을 유발시키기 위해 PCL을 블렌딩하여 PEN/PCL 블렌드를 제조하고, 이때 상호에스테르 교환반응에 의하여 발현된 공중합체의 randomness, PEN 단위 및 PCL 단위의 평균 sequence length의 변화를 블렌드의 조성비, 상호에스테르 교환반응 조건 그리고 사용촉매 유무에 의하여 고찰하였으며, 또한 이러한 변화가 PEN/PCL 블렌드의 생분해성에 미치는 영향을 살펴보아 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PEN/PCL 블렌드에서 PCL의 함량 증가는 상호에스테르 교환반응을 증가시키나 이들 블렌드의 randomness 증가와 PCL 단위의 평균 sequence length 감소에는 기여하지 못함을 알 수 있었으며, 이는 공중합체의 증가와 아울러 PEN과 PCL의 물리적인 블렌드 양의 증가에 기인함을 알 수 있었다.

2. 상호에스테르 교환반응 온도 및 반응시간을 증가시키면 상호에스테르 교환반응의 증가에 의하여 PEN과 PCL의 물리적인 블렌드 양이 감소하고 이들의 공중합체 또한 랜덤화가 이루어져 randomness의 증가와 함께 PEN과 PCL 단위의 평균 sequence length가 감소함을 알 수 있었다.

3. PEN/PCL의 블렌딩시 촉매의 사용은 짧은 시간 내 발현된 공중합체를 랜덤 공중합체로 만들며 그 결과 PEN의 sequence length가 현저히 감소함을 알 수 있었다.

4. PEN/PCL 공중합체의 생성은 블렌드의 생분해성을 감소시키는 반면 생성된 공중합체의 랜덤화는

생분해능을 증가시킴을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1999년도 기능성 고분자 신소재 연구센터를 통한 한국과학재단의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. C. V. Benedict, W. J. Cook, P. Jarrett , J. A. Cameron, S. J. Juang, and J. P. Bell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 327 (1983).
2. R. D. Fields, F. Rodrigues, and R .K. Finn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3571 (1974).
3. M. Gada, R. A. Gross, and S. P. McCarthy, in "Biodegradable Plastics and Polymers", Y. Doi and K. Fukuda, Eds., p. 177, Elsevier Sci., Amsterdam, 1994.
4. Y. Tokiwa and A. Iwamoto, in "Biodegradable Plastics and Polymers", Y. Doi and K. Fukuda Eds., p. 190, Elsevier Sci., Amsterdam, 1994.
5. H. S. Jun, B. O. Kim, Y. C. Kim, H. N. Chang, and S. I. Woo, in "Biodegradable Plastics and Polymers", Y. Doi and K. Fukuda Eds., p. 498, Elsevier Sci., Amsterdam, 1994.
6. K. Han and H. Kang, *Polymer(Korea)*, **22**, 596 (1998).
7. K. Han and H. Kang, *Polymer(Korea)*, **20**, 224 (1996).
8. F. Pilati, E. Marianucci, and C. Berti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1267 (1985).
9. G. Montaudo, M. S. Montaudo, E. Scamporrino, and D. Vitalini, *Macromolecules*, **25**, 5099 (1992).
10. F. Pilati, *Comp. Polym. Sci.*, **5**, 275 (1989).
11. R. S. Porter and L. H. Wang, *Polymer*, **33**, 2019 (1992).
12. R. Yamadera and M. Murano, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **5**, 2259 (1967).
13. M. Murano and R. Yamadera, *Polymer J.*, **2**, 8 (1971).
14. H. G. Mamjit and R. D. Sedgwick, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A10**, 815 (1976).
15. J. Kim and W. Ha, *J. Korean Fiber Society*, **31**, 788 (1994).
16. D. Lim, S. Park, C. Chang, Y. Kim, and H. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **34**, 2850 (1996).
17. S. Kim, S. Kang, J. Park, and Y. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1065 (1998).
18. K. Im, H. Jo and K. Yoon, *J. Korean Fiber Society*, **32**, 95 (1995).