

## 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 올리고머의 합성과 생분해 거동

이찬우<sup>†</sup> · 정진도<sup>\*</sup>

호서대학교 첨단산업공학과, \*호서대학교 환경공학과

(2008년 9월 18일 접수, 2009년 2월 2일 수정, 2009년 2월 3일 채택)

### Synthesis and Biodegradation Behavior of Poly(ethylene terephthalate) Oligomers

Chan Woo Lee<sup>†</sup> and Jin Do Chung<sup>\*</sup>

Department of Innovative Industrial Technology, Hoseo University, Asan-City 336-795, Korea

\*Department of Environmental Engineering, Hoseo University, Asan-City 336-795, Korea

(Received September 18, 2008; Revised February 2, 2009; Accepted February 3, 2009)

**초록:** Poly(ethylene terephthalate) (PET)의 올리고머인 oligo(ethylene terephthalate) (OET), oligo(ethylene succinate-co-terephthalate) (OEST) 및 oligo(butylene succinate-co-terephthalate) (OBST)를 각각 합성한 후, *Pseudomonas cepacia* 유래의 lipase PS를 사용하여, 올리고머의 분해실험을 실시, 분해시간에 의한 잔존중량 및 분해생성물의 분석에 의한 생분해기구를 해명함을 목적으로 하였다. OEST와 OBST의 합성에서는 배합 물비에 대한 조성비의 조절이 가능한 올리고머를 얻을 수 있었으며, 조성비의 상이함에 의해 열적성질이 현저한 차이가 있음을 확인하였다. 분해실험에서는 OEST, OBST 모두 lipase PS에 의해 분해가 발생되나, terephthalic acid의 조성이 높아질수록 분해능력이 저하됨을 확인하였고, lipase PS는 지방족에 가까운 조성을 가진 polyester를 쉽게 분해시킴을 확인하였다.

**Abstract:** Oligo(ethylene terephthalate) (OET), oligo(ethylene succinate-co-terephthalate) (OEST) and oligo(butylene succinate-co-terephthalate) (OBST), which are part of the poly(ethylene terephthalate) (PET) oligomer, were synthesized. Degradation test of oligomers carried out by the presence of lipase PS. There were two objectives in the experiment: first, to measure the weight remaining of the PET oligomer as increasing degradation time, and second to examine the degradation mechanism by analyzing the resulting degraded product. In the synthesis of OEST and OBST, by controlling the feed ratio of both OEST and OBST, we were able to obtain oligomer of different composition ratios. The various composition ratios resulted in oligomer of vastly different thermal properties. We observed that both OEST and OBST were degraded using lipase PS, but as the composition of terephthalic acid was increased, the lipase PS became less effective. We confirmed that the lipase PS easily decomposed polyester of the aliphatic compound.

**Keywords:** oligomer, degradation test, lipase PS, composition ratio, aliphatic compound.

## 서 론

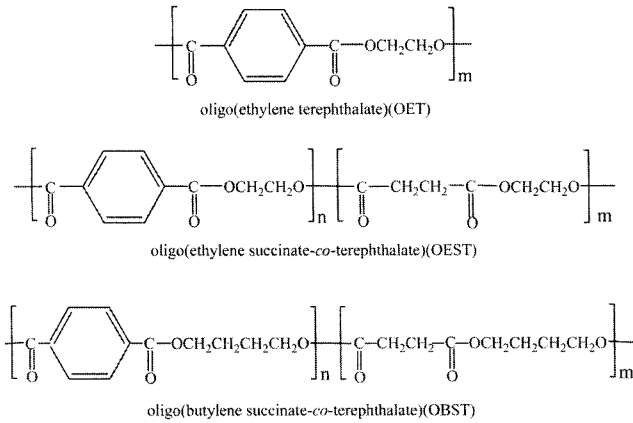
방향족 폴리에스테르의 대표적인 poly(ethylene terephthalate) (PET)는 열안정성이 우수하고 저가로 인하여 합성섬유 및 필름 등 각종의 분야에서 범용 고분자재료로서 광범위하게 사용되어지고 있다. 그러나, 이들 폴리에스테르는 환경분해성을 겸비하지 않은 난분해성 물질로 일부는 리사이클로 재생되어 사용되나 그 양은 20% 정도 수준이며, 대부분이 매립 또는 소각에 의해 처분되므로 환경파괴의 주범은 물론 최근 전 세계의 급부상 과제로 대두되는 지구온난화에도 크나 큰 영향을 미치고 있는 것이 현실이며, 또한 21세기에는 현

재까지 원료로 사용되어 온 화석연료의 고갈도 큰 문제가 되고 있다.

이와 같은 문제점의 해결책의 하나로써 각종의 석유대체재료, 환경저부담형 재료의 개발이 요구되어지고 있으며, 천연화합물에서 유일하게 열가소성을 나타내는 폴리머는 미생물에 의해 만들어지는 지방족 폴리에스테르의 poly(hydroxy alcanoate)이다. 현재 생분해성 고분자는 범용 고분자(polyethylene, polystyrene, vinyl chloride, polypropylene 등)와 비교하여 고가이며, 성형가공성도 결핍되어 이용범위가 광범위하지 않으며, 또한 대체 가능한 기술도 충분하지 않으나, 화학합성에 의해 합성조건 및 원료를 변화시킴에 의해 소량의 물성을 지닌 합성고분자를 얻을 수 있다. 각종의 합성고분자 중에서도 생분해성이 기대 가능한 것은 지방족 폴리에스테르이며 이 지방족 폴리에스테르는 물과의 접촉 또는 lipase 등의 효소에 의해 가수분해 된다.<sup>1-8</sup>

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: cwlee@office.hoseo.ac.kr

실 험



Scheme 1. Chemical structure of polyester oligomers.

지방족 폴리에스테르는 지방족 디카르보산과 지방족 디올이 축합되어 생성된 2성분형 (polyethylene succinate, polybutylene succinate 등) 과 1분자내에 카르복실기와 히드록실기를 가진 ω-히드록실카르보산이 축합되어 형성되는 1성분형 [(poly-ε-caprolactam), poly(lactic acid), poly(glycolic acid) 등이 있으며, 대부분 비교적 가수분해성이 우수하여 생분해성 고분자로서 적합하다. 1성분형과 2성분형 모두 가수분해성은 친수성 치환기 등의 특수한 관능성을 갖지 않는 한 반복단위의 탄소수가 많을수록 소수성이 높아지고, 가수분해성은 낮아진다.<sup>9</sup> 지방족 폴리에스테르는 열적성질, 성형가공성, 기계적 강도가 결핍되어 있는 반면, 방향족 폴리에스테르는 구조재료로서 요구되는 내열성, 성형가공성, 성형물의 기계적 특성 등이 대단히 우수하다.<sup>10</sup> 그러나, 이와 같은 높은 성질안정성과 낮은 가수분해성으로 인하여 방향족 폴리에스테르는 생분해성 폴리머로서는 사용이 불가능한 상태이다. 1997년 poly(ethylene terephthalate) (PET)의 분해능을 가진 미생물, *Arthrobacter sp.*(세균)와 *Tricosporon sp.*(효모)이 발견되어,<sup>11</sup> 현재의 광범위한 PET의 이용범위를 좁히지 않고 PET 폐기물을 감소시키는 일과 PET 유사화합물, 또는 다른 방향족 폴리에스테르를 생분해시킬 수 있는 가능성을 시사하였으며,<sup>12</sup> 이와 같은 PET 분해능력을 지닌 미생물의 발견에 의해 생물학적 리사이클(biological recycle)에 의한 새로운 PET 폐기물 처리방법의 개발이 가능할 것이다.

본 연구에서는 각종의 폴리에스테르 올리고머(Scheme 1) 즉, oligo(ethylene terephthalate) (OET), oligo(ethylene succinate-co-terephthalate) (OEST) 및 oligo(butylene succinate-co-terephthalate) (OBST)를 합성한 후, PET분해능력을 지닌 *Pseudomonas cepacia* 유래의 lipase PS를 사용하여 상기의 각종 PET 올리고머 필름의 분해실험을 실시하였다. Lipase는 동물, 식물, 세균, 박테리아 등 많은 생체에 분포되어 있으며, 식품 및 기름의 가공처리 등 공업적으로도 널리 사용되는 효소중의 하나이며 종류도 다양하고 분자량 및 구조도 다양하나, 공통된 특징으로는 α/β-hydrolase fold를 가져 활성부위에는 Ser, Asp, His의 3종류 촉매잔기가 존재한다. 또한, 다른 에스테라제와 달리 lipase는 물-기름 계면에서 활성이 증가하는 성질을 가지고 있다. 이것은 lipase가 활성부위 부근에 덮개상의 구조를 가져 이것이 개폐함에 의해 발생하는 현상이라 생각된다.<sup>13,14</sup>

**시약 및 재료.** 합성에 사용한 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP)와 *t*-클로로포름(CDCl<sub>3</sub>) [0.03% tetramethylsilane (TMS) 함유]은 (주)Aldrich(Japan)로부터, *t*-trifluoro acetic acid (CF<sub>3</sub>COOD)은 (주)Wako Chem.(Japan)으로부터 구입하여 사용하였고, 표준시료인 poly(methyl methacrylate) (PMMA)는 (주)Asahidenka (Japan)로부터 제공받아 사용하였으며 polystyrene은 (주)Tosoh (Japan)로부터 구입하여 사용하였다. 효소인 lipase PS(LPSAX02512 및 LPSA0752814)는 (주)Amano Chem.(Japan)으로부터, 기질인 *p*-nitrophenyl propionate는 (주)Wako Chem.(Japan)으로부터 구입하여 사용하였다.

**측정.** OET와 OEST의 GPC측정은 (주)Shimadzu(Japan)의 고속액체 크로마토그래피(송액unit LC-10AD, RID-10A)를 사용하여, 1 mM sodium trifluoro acetic acid함유 HFIP를 용리액으로 사용한 Shodex HFIP-803을 사용하여 컬럼온도를 35 °C로 설정한 후, 표준물질은 PMMA로 하고 농도는 OET=20 mg/mL, OEST=5 mg/mL로 설정 후, 유속 0.6 mL/min의 조건하에서 측정하였다. 그러나, OBST의 GPC측정은 컬럼을 TOSOH TSKgel G4000H8과 G2500H8[(주)Tosoh (Japan)]을 직렬로 연결하여 사용하였으며 용리액은 클로로포름을 사용, 유속 0.7 mL/min, 컬럼온도 35 °C로 설정한 후, 농도는 10 mg/mL의 조건으로 측정하였다.

OET와 OEST의 <sup>1</sup>H-NMR 측정은 Varian사 XL-500(500 MHz) 핵자기공명장치에서 CF<sub>3</sub>COOD와 CDCl<sub>3</sub>를 1:4의 비율(v/v)로 혼합시킨 용매를 사용하여<sup>15</sup> 25 °C에서 실시하였으며(농도는 OET=14 mg/mL, OEST=10 mg/mL), OBST의 <sup>1</sup>H-NMR 측정은 CDCl<sub>3</sub> 단독용매하에서 농도를 OBST=14 mg/mL로 설정 후 실시하였다. 또한, 모든 측정의 내부기준으로는 tetramethylsilane(TMS)을 사용하였다.

DSC 측정은 (주)Mac Science(Japan) DSC-3100을 사용하여 질소기류중에서 시료 1.0 mg, 승온온도 10 °C/min로 실온에서 300 °C까지 승온시킨 후, 액체질소를 사용하여 시료를 급랭시켜 재차 -50 °C부터 300 °C까지 승온시켰다.

**중량변화 측정.** 분해실험전의 중량을 100%로 하여 잔존중량(%) =  $W/W_0 \times 100$ 에 의해 계산하며,  $W$ 는 소정시간후의 OEST 또는 OBST의 중량,  $W_0$ 는 분해실험전의 OEST 또는 OBST의 중량이다.

**TLC측정.** 분해실험 후의 위의 상정액(supernatent liquid)에 관하여 박층 크로마토그래피(TLC; Thin Layer Chromatography)측정을 benzene : ethyl acetate : acetic acid=27 : 63 : 10의 조건하에서 254 nm의 적외광을 측정하였으며, OBST 또는 OEST가 분해됨에 의해 terephthalic acid, succinic acid, butanediol 또는 ethylene glycol이 맑은액으로 용출될 것으로 생각된다. Succinic acid, butanediol 또는 ethylene glycol은 벤젠환을 포함하지 않기 때문에 254 nm의 적외광에 의한 검출은 불가능하며, 분해실험 후, 상정액을 인산염 완충용액에 용해시킨 sodium terephthalic acid와 같이 전개시켜 R<sub>f</sub> 값에 의해 비교한다.

**효소에 의한 분해실험.**<sup>10</sup> Lipase PS에 의한 OBST의 분해실험은 OBST 20 mg을 2일간 UV조사 후, 고압멸균기로 멸균시킨 후, 7.5 mL의 효소용액 또는 인산염 완충용액을 첨가하여 50 °C에서 실시

하였으며, 효소용액은 일주일 주기로 교환하였다. 소정시간 후, 원심분리(1000 rpm, 10 min)에 의해 OBST 및 OEST와 배양액을 분리하였다. OBST 또는 OEST는 증류수 5 mL를 첨가하여 초음파 조사 10분, 원심분리(1500 rpm, 10 min)의 조건으로 상정액 제거를 3회 실시하고, 메탄올 3 mL를 첨가하여 위와 같은 원심분리 조건에 의해 상정액 제거를 2회 실시한 후, 아스피레이터로 감압건조하였다.

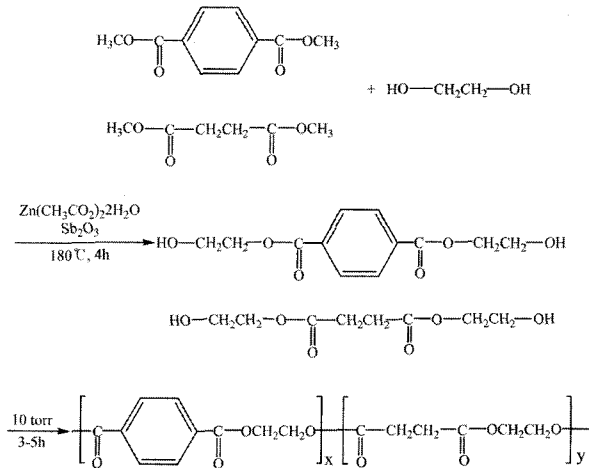
**결과 및 토론**

생분해는 비결정부분부터 발생하는 것이 일반적이므로, PET는 분자구조가 강직하고 결정화도가 높기 때문에 생분해가 발생하기 어려운 것으로 생각된다. PET 유사화합물로서는 diol에 ethylene glycol을, diacid에 terephthalic acid와 succinic acid의 몰비를 변화시킨 3종류의 공중합체 OEST를 합성하였으며, 분자사슬의 methylene 사슬을 증가시켜 유연성을 높이기 위하여 diol로서 butanediol을 사용한 OBST도 합성하여 비교하였다.

**OEST의 합성.** Terephthalic dimethyl acid(T)와 succinic dimethyl acid(S)의 배합 몰비를 변화시켜 ethylene glycol(E) (terephthalic dimethyl acid와 succinic dimethyl acid의 총 몰수의 2배)과 촉매로서는 3산화안티몬(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 68 mg(0.3 wt%)과 초산아연2수화물[Zn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O] 68 mg(0.3 wt%)을 상압의 질소기류하, 180 °C에서 약 4시간 반응시킨 후, 서서히 감압시켜 180 °C에서 기포가 발생하지 않을 때까지(약 3-5시간) 반응시킨 후(Scheme 2), 얻어진 생성물을 소량의 HFIP 용액에 용해시켜 에탄올로 재침전을 실시하여 미반응물질을 제거한 후, 생성된 백색의 침전물을 철저히 감압건조하였다. 그 결과 S와 T의 배합 몰비가 9:1, 5:5, 1:9인 OEST의 수량과 수율 및 <sup>1</sup>H-NMR 측정의 결과를 Table 1과 Figure 1에 나타내었다. S:T의 배합 몰비가 9:1, 5:5의 경우에는 <sup>1</sup>H-NMR 측정에 의한 조성비도 거의 일치하며 수율도 80%

정도를 나타내었고, 1:9의 경우는 조성비에 있어 T가 반응에 크게 관여함을 확인하였고 수율도 90%를 초과함을 확인하였다. <sup>1</sup>H-NMR 측정의 결과, OEST의 S, E, T(방향족)의 수소원자에 유래하는 피크는 각각 2.6-2.7 ppm, 4.2-4.8 ppm, 8.2 ppm에서 관측되었으며, 적분비에 의한 S:T의 합성된 비율은 9:1, 5:5, 1:13이었다.

**OBST의 합성.** Terephthalic dimethyl acid(T)와 succinic dimethyl acid(S) 및 1,4-butanediol(B)를 촉매로서는 3산화안티

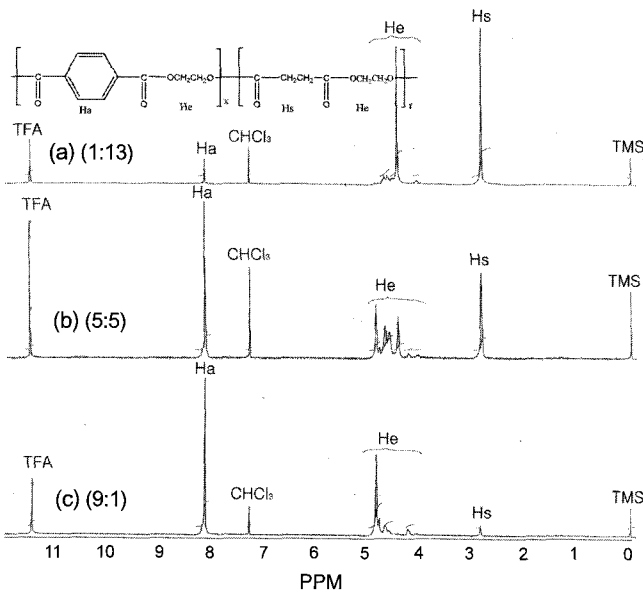


**Scheme 2.** Synthesis of oligo(ethylene succinate-co-terephthalate) (OEST).

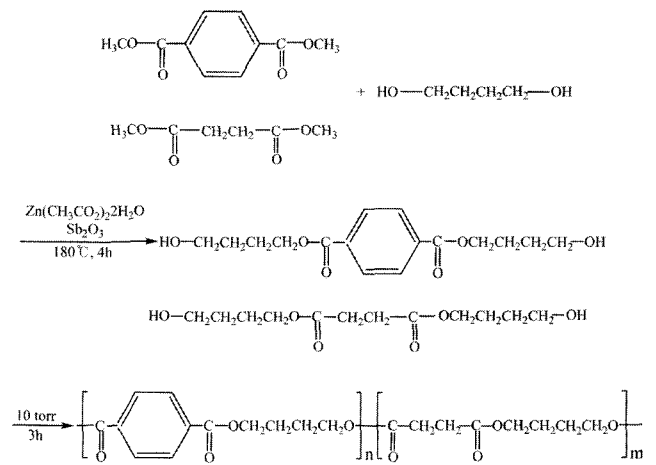
**Table 1. Typical Results of the Oligomerization of OEST and OBST Oligomer**

Sample	Feed ratio S : T : E(B)	Composition ratio		Yield(%)
		S : T <sup>a</sup>		
OEST	9 : 1	9 : 1	20	77
	5 : 5	5 : 5	4	70
	1 : 9	1 : 13	20	91
OBST	4 : 6 : 20	5 : 5		47

S : Succinic dimethyl acid; T : Terephthalic dimethyl acid, E : Ethylene glycol; B : 1,4-Butanediol. <sup>a</sup>Determined from <sup>1</sup>H-NMR spectra.



**Figure 1.** 500 MHz <sup>1</sup>H-NMR spectra of (a) 1:13; (b) 5:5; (c) 9:1.



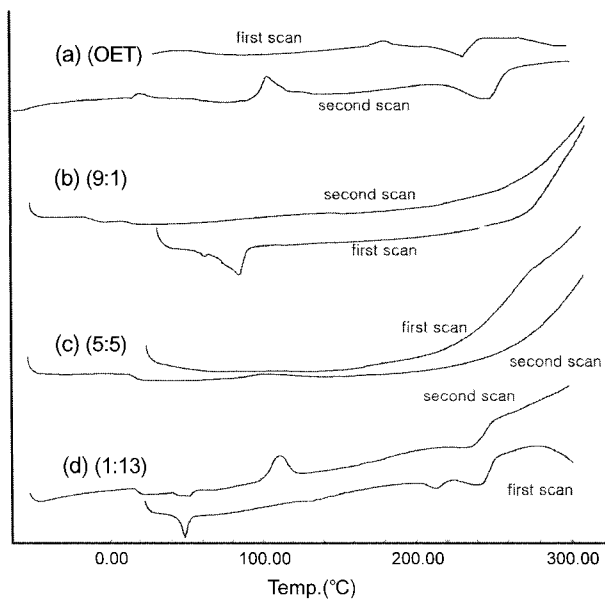
**Scheme 3.** Synthesis of oligo(butylene succinate-co-terephthalate) (OBST).

몬 68 mg(0.3 wt%)과 초산아연 2 수화물 68 mg(0.3 wt%)을 상압의 질소기류하, 180 °C에서 약 4시간 반응시킨 후, 서서히 감압시켜 180 °C에서 기포가 발생하지 않을 때까지 약 4시간 반응시킨 후 (Scheme 3), 얻어진 생성물을 소량의 클로로포름용액에 용해시켜 에탄올로 재침전을 실시하여 미반응물질을 제거한 후, 생성된 백색의 침전물을 철저히 감압건조하였다. 그 결과도 Table 1에 나타난 것과 같이 OEST 합성과는 다르게 미반응물질이 대량 검출되어 반복된 실험에 의해서도 수율이 저조함을 알 수 있었으며, <sup>1</sup>H-NMR 측정의 결과 S가 반응에 T보다 많이 관여함을 확인하였고 OEST의 B, S, T (방향족)의 수소원자에 유래하는 피크는 각각 1.5-2.0과 4.1-4.5 ppm, 2.6-2.7 ppm, 8.2 ppm에서 관측되었으며, 적분비에 의한 S:T의 합성된 비율은 5:5이었다. 이상의 합성된 oligomer를 다음단계의 분해실험에 사용하기 위하여 이 들의 분자량 및 열적성질을 GPC 및 DSC를 사용하여 관찰한 결과를 Table 2에 나타내었다. GPC의 결과 OEST는 S의 조성비가 증가함에 따라  $M_n$ 과  $M_w$ 가 증가하고,  $M_n$ 의 값은 1500-4500 정도로 분해실험에 사용하기에는 적합함을 확인하였으며, Figure 2의 DSC의 결과에 나타난 것과 같이 OET와 OEST (1:13)은 결정이었으며, OEST(9:1, 5:5) 및 OBST는 비결정임을

**Table 2. Characterizations of Polyester Oligomers at Different Feed Ratios**

Sample	Feed ratio S : T <sup>a</sup>	Polymeric product			$T_g^c$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
		$M_n \times 10^{3b}$	$M_w \times 10^3$	$M_w \times M_n$			
OET		0.7	1.2	1.64	66.3	104.4	246.0
OEST	9 : 1	4.51	6.3	1.39	16.5	-	-
OEST	5 : 5	2.88	4.2	1.44	17.8	99.9	-
OEST	1 : 13	1.5	2.2	1.47	18.5	112.1	231.0
OEST		3.9	5.0	1.31	-	-	-

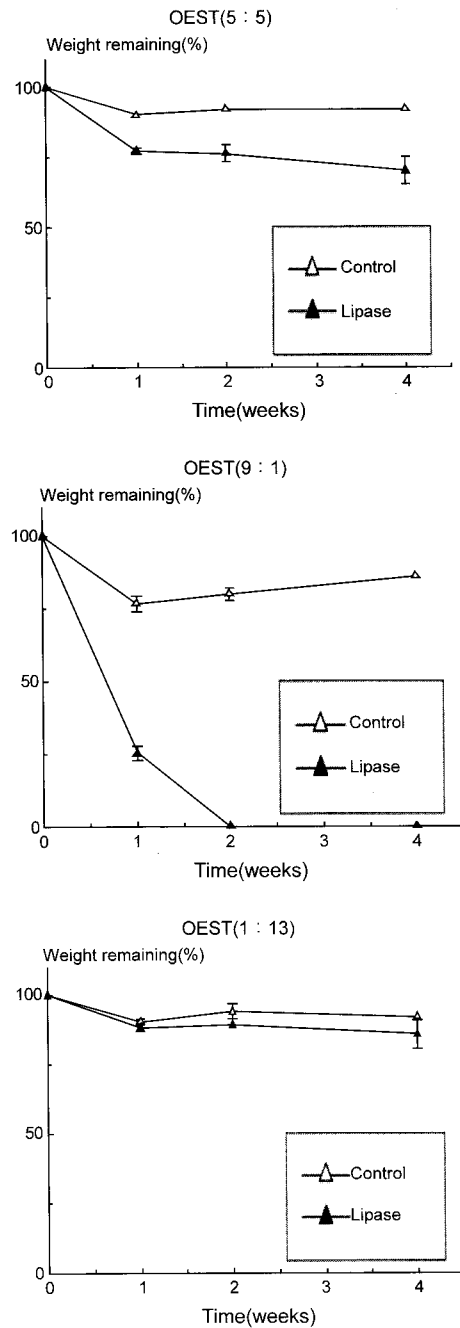
S : Succinic dimethyl acid; T : Terephthalic dimethyl acid.  
<sup>a</sup>Determined from <sup>1</sup>H-NMR spectra. <sup>b</sup>Determined by GPC with poly (methyl methacrylate) as the standard. <sup>c</sup>Determined from DSC peaks.



**Figure 2.** Typical DSC curves of (a) OET; (b) 9:1; (c) 5:5; (d) 1:13.

확인함과 동시에 분해실험에 사용하기전의 각종의 PET유사 polyester oligomer(OEST, OBST)가 합성 가능함은 물론, 배합 몰비에 의한 조성비의 조절이 가능한 oligomer가 생성 가능하며 조성비의 차이에 의해 열적성질이 상이함을 확인하였다.

**효소에 의한 분해.** Lipase PS에 의한 분해실험에 관하여 중량변화측정을 상정액에 관하여는 TLC 측정을 실시하였으며, 그 중량변화측정의 결과를 Figure 3에 나타내었다. OEST는 효소용액 중의 50 °C에서 인큐베이트한 분해실험전의 중량을 100%로 하였다. OEST(9:1, 5:5)에 대하여는 효소와 접촉시킴에 의해 control과 비



**Figure 3.** Change of weight as a function of oligo(ethylene succinate-co-terephthalate) (OEST).

교하여 확실한 중량감소를 나타내었으며, 2주일 후에는 OEST(9:1)가 100% 분해되어 GPC 및 잔존중량을 측정할 수가 없었다. OEST(1:13)의 경우는 차이가 그다지 없는 것을 확인하였다. 효소와 접촉하지 않아도 중량이 감소하는 것은 비효소적 분해가 발생하는 것으로 생각된다. 또한, Figure 4에 TLC 측정 결과를 나타내었다. OEST의 TLC 측정은 OEST를 효소용액중 50 °C에서 인큐베이트한 후의 상정액을 benzene : ethyl acetate : acetic acid = 27 : 63 : 10의 조건 하에서 254 nm의 적외광을 측정하였고, OEST(9:1, 5:5)의 상정액에 관하여는 3개의 spot이 검출되어 효소와 접촉함에 의해 spot의 강도가 강하게 관찰되었으며, 1번 라인 위의 spot에 관하여는  $R_f$  값에 의해 terephthalic acid인 것이 확인되었다. OEST가 분해되면 terephthalic acid의 한쪽 또는 양쪽에 ethylene glycol이 부착된 생성물이 생성되는 것으로 생각되며 ethylene glycol이 부착됨에 의해 이들의 극성은 terephthalic acid 보다 낮아지는 것으로 추측된다. 이들 결과로부터 남은 2개의 spot도 terephthalic acid의 한쪽 또는 양

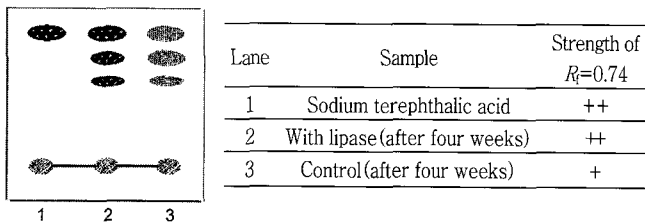


Figure 4. Typical results of thin layer chromatography (TLC) with OEST supernatant liquid (9:1, 5:5).

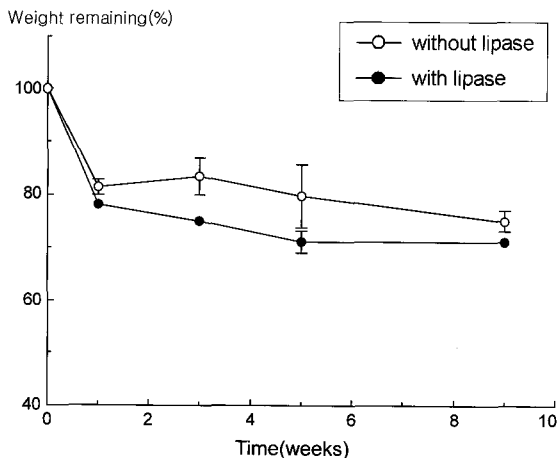


Figure 5. Change of weight as a function of oligo(butylene succinate-co-terephthalate) (OBST).

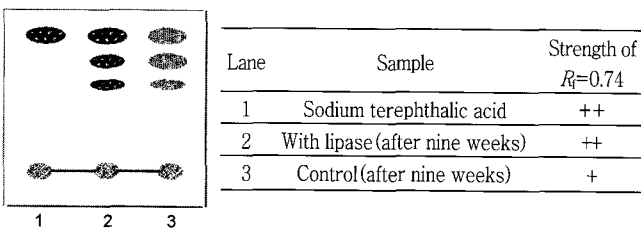


Figure 6. Typical results of thin layer chromatography (TLC) with OBST supernatant liquid.

쪽에 ethylene glycol이 부착된 생성물인 것으로 확인한다. OEST(1:13) 상정액에 관하여는 spot가 검출되지 않았다. 이와 같은 결과로부터 lipase PS는 OEST를 분해시키나, terephthalic acid의 조성이 높아질수록 분해능이 저하됨을 확인하였다.

Lipase PS에 의한 OBST의 분해실험에 관하여도 중량변화 측정과 상정액에 관한 TLC 측정을 실시하였다. 중량변화의 측정결과를 Figure 5에 나타내었다. OEST의 결과와 마찬가지로 효소와 접촉함에 의해 OBST의 중량이 감소함을 확인하였으며, 효소와 접촉하지 않아도 중량이 감소하는 것은 비효소적 분해도 발생됨을 추측할 수 있었다. 또한 1주일째까지는 현저하게 중량이 감소한 반면, 3주일 이후에는 그다지 변화가 없는 것은 1주일 이후에는 효소용액의 활성이 상당부분 감소된 것으로 생각된다. OBST의 TLC 결과를 Figure 6에 나타내었으며, OEST와 동일한 측정조건 하에서 결과 또한 OEST와 거의 일치적으로 3개의 spot이 검출되어 효소와 접촉함에 의해 spot의 강도가 강하게 관찰되었으며, 1번 라인 위의 spot에 관하여는  $R_f$  값에 의해 terephthalic acid인 것이 확인되었다. 나머지 2개의 spot에 관하여는 terephthalic acid의 한쪽 또는 양쪽에 butanediol이 부착된 생성물이 생성되는 것으로 생각된다. 이와 같은 결과로 OBST도 lipase PS에 의해 분해됨을 확인하였다.

## 결론

각종의 폴리에스테르 올리고머 OET, OEST 및 OBST를 합성하여 조성의 변화에 의해 열적성질이 현저히 달라짐을 확인하였으며, 효소법으로서 *Pseudomonas cepacia* 유래의 lipase PS를 사용하여 올리고머의 분해실험을 실시하였다. OEST, OBST는 lipase PS에 의해 분해가 발생되나, terephthalic acid의 조성이 높아질수록 분해능이 저하됨을 확인하였고, 높은 중량변화에 대하여 분자량의 변화가 그다지 없는 것으로 보아 이들 올리고머는 표면으로부터 균일하게 분해가 발생됨을 시사하였으며, lipase PS는 지방족에 가까운 조성을 가진 polyester를 쉽게 분해시킴을 확인하였다.

## 참고 문헌

1. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *Nature*, **270**, 76 (1977).
2. C. W. Lee, *J. Korea Soc.*, **40**, 330 (2003).
3. C. W. Lee, *Polymer(Korea)*, **31**, 233 (2007).
4. P. A. Holmes, *Phys. Technol.*, **16**, 32 (1985).
5. Y. Doi, M. Kunioka, Y. Nakamura, and K. Soga, *Macromolecules*, **21**, 2722 (1988).
6. N. Koyama and Y. Doi, *Polymer*, **38**, 1589 (1997).
7. L. Finelli, M. Scandola, and P. Sadocco, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 695 (1998).
8. M. Maekawa, R. Pearce, R. H. Marchessault, and R. S. J. Manley, *Polymer*, **40**, 1501 (1999).
9. Y. Furuhashi, H. Yamane, Y. Kimura, and N. Yoshie, *Fiber Prepr. Jpn*, **60**, 51 (2005).
10. K. Shiraki, H. Tsuji, and Y. Ikada, *Polym. Prepr. Jpn*, **39**, 584 (1990).
11. K. Fukushima, K. Sogo, S. Miura, and Y. Kimura, *Macromol. Biosci.*, **4**, 1021 (2004).
12. N. Yui, P. T. Dijkstra, and J. Feijen, *Makromol. Chem.*, **191**, 481 (1990).
13. J. D. Schang, Y. Li, and M. Cygler, *Structure*, **5**, 187 (1997).
14. T. M. Ovitt and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1316 (2002).
15. A. M. Kenwright, S. K. Peace, R. W. Richards, A. Bunn, and W. A. MacDonald, *Polymer*, **40**, 2035 (1999).