

지방족 Copolyester 및 Copolyesteramide의 합성과 분해성 (3)

김 우 식[†] · 장 재 규 · 현 석 회 · 이 석 기 · 김 종 목* · 임 학 상**

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *금호화학연구소, **세명대학교 환경공학과
(1996년 12월 9일 접수)

Synthesis and Degradability of Aliphatic Copolyester and Copolyesteramide (3)

Woo-Sik Kim[†], Jae-Kyu Jang, Seok-Hee Hyun, Suk-Kee Lee, Jong-Mok Kim*, and Hak-Sang Lim**

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

**Kumho Chemical Laboratories, Taejon 305-600, Korea*

***Department of Environmental Engineering, Semyung University, Jecheon, Chungbuk 390-230, Korea*

(Received December 9, 1996)

요 약: 분자량이 크고 생분해성을 가지는 copolyesteramide를 합성하기 위해 ϵ -caprolactone (CLN)과 ϵ -caprolactam (CLM)을 Na 존재하에서 공중합하여 얻은 copolyesteramide를 사슬연장제 succinyl chloride, adipoyl chloride, sebacoyl chloride 및 4,4'-diphenylmethanediisocyanate에 의해 각각 사슬연장반응을 행하였다. 그 다음 copolyesteramide와 사슬연장된 copolyesteramide의 성질을 조사하였다. Copolyesteramide 중의 CLN 조성은 공급조성 중의 CLN 조성보다 높았으며, copolyesteramide의 분자량과 수율은 CLN 공급조성이 증가할수록 증가하였다. 이들 결과 CLN의 반응성이 CLM의 반응성보다 크다는 것을 뜻한다. 사슬연장된 copolyesteramide의 분자량은 사슬연장되지 않은 copolyesteramide의 분자량보다 훨씬 컸다. Copolyesteramide의 분해성보다 지방족 사슬연장제로 사슬연장된 copolyesteramide의 분해성이 컸고, 메틸렌기의 개수가 적은 지방족 사슬연장제로 사슬연장된 copolyesteramide의 분해성이 컸다. Isocyanate로 사슬연장된 copolyesteramide의 분해성은 사슬연장되지 않은 copolyesteramide의 분해성과 비슷하였다.

ABSTRACT: ϵ -Caprolactone (CLN) was copolymerized with ϵ -caprolactam (CLM) using sodium as a catalyst and the copolyesteramide was separately extended with succinyl chloride, adipoyl chloride, sebacoyl chloride and 4,4'-diphenylmethanediisocyanate as chain extenders in order to synthesize biodegradable copolyesteramide with high molecular weight. The properties of the copolyesteramide and the extended copolyesteramide were then investigated. The composition of CLN in the copolyesteramide was higher than that of CLN in the monomer feed. The molecular weight and the yield of the copolyesteramide increased with increasing the composition of CLN in the monomer feed. These results suggest that the reactivity of CLN is larger than that of CLM. The molecular weights of the extended copolyesteramides were much higher than those of the unextended copolyesteramides. The biodegradability of the copolyesteramides extended by the chlorides increased with decreasing the number of methylene group in the extenders. The biodegradability of the copolyesteramide extended by the isocyanate was similar to that of the unextended copolyesteramide.

Keywords: caprolactone, caprolactam, copolyesteramide, chain extenders, biodegradability, extended copolyesteramide.

서 론

플라스틱 재료는 가볍고, 질기며 쉽게 분해되지 않는 것이 그 특성이다. 이러한 성질 때문에 산업용 소재로부터 일회용 재료에 이르기까지 다양하게 사용되고 있지만 최근 환경문제 중의 하나인 폐플라스틱의 처리가 해결해야 할 과제로 다가오고 있다. 이로 인해 1980년대부터 생분해성 플라스틱의 개발에 대한 관심이 증대되고 있다. 플라스틱 재료가 사용 중에는 안정하게 그 기능 및 구조를 유지하지만 일단 폐기된 후에는 미생물에 의해서 물과 이산화탄소 등으로 쉽게 분해되어 환경에 유해한 잔류물질을 남기지 않는다면, 폐플라스틱에 대한 환경문제를 효과적으로 극복할 수 있을 것이다.

에스테르결합을 가지는 지방족 폴리에스테르는 다른 고분자에 비해 쉽게 가수분해되고 효소에 의해서도 쉽게 생분해되는 특성을 지닌다.¹⁻⁸ 한편 아마이드결합을 가지는 지방족 폴리아미드는 생분해성은 좋지 못하다. 그 예로서 지방족 폴리아미드인 나일론 6는 섬유, 필름 등으로 사용되는 고분자이지만 생분해성을 가지지 않는다. 그래서 최근 공업적으로 중요한 나일론 6에 생분해성을 부여하기 위한 관점에서 생분해성이 우수한 에스테르결합을 나일론 6에 도입하고자 하는 몇몇 연구가 이루어지고 있다.⁹⁻¹³

Tokiwa 등은 나일론 6과 polycaprolactone과의 고분자간 아마이드-에스테르 교환반응에 의해서 polyamide block이 짧은 copolyesteramide를 합성하고 그들의 효소분해성을 조사하였다.⁹ Goodman 등은 ϵ -caprolactam (CLM)과 ϵ -caprolactone (CLN)을 caprolactam sodium 염으로 음이온 공중합을 행하고 그 성질을 조사하였지만¹⁰⁻¹² 생분해성에 대해서는 검토하지 않았다. Yamamoto 등은 CLM과 CLN으로부터 제조한 CLM-CLN 공중합체의 생분해성을 검토하였다.¹³ 그러나 이들 연구자들로부터 제조된 copolyesteramide는 생분해성을 가지지만 분자량은 크지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 CLM과 CLN을 개환공중합하여 지방족 copolyesteramide를 제조한 후 이 copolyesteramide를 succinyl chloride (SUC), adipoyl chloride (ADC), sebacyl chloride (SEC) 및 4,4'-diphenylmethanediisocyanate(MDI)로 사슬연장반응시켰고, 아울러 extended copolyestera-

mide의 분자량, 열적 성질, 효소분해성 등도 조사하였다.

실 험

시 약. 단량체인 CLN 및 CLM은 미국 Aldrich사의 시약급을 calcium hydride 존재하에서 24시간 환류한 후 감압증류하여 사용하였다.¹⁴ 중합체 침전에 사용한 비용매인 *n*-헥산은 시약급을 증류하여 사용하였다.¹⁴ 사슬연장반응에 이용한 용매인 클로로포름은 시약급을 염화칼슘 존재하에 증류하여 사용하였고, *N,N'*-dimethylformamide (DMF)는 시약급을 황산마그네슘 존재하에 감압증류하여 사용하였다.¹⁴ 사슬연장제인 SUC, ADC 및 SEC는 Aldrich사의 시약급을 정제없이 그대로 사용하였고 또한 사슬연장제인 MDI는 한화바스프우레탄사제로서 정제없이 그대로 사용하였다. 중합촉매인 나트륨 (JIN Chemical)과 사슬연장반응의 촉매인 트리에틸아민 (Janssen) 및 di-*n*-butyltin(IV)dilaurate (WAKO)는 시약급을 정제없이 사용하였다.

Copolyesteramide의 합성. CLM과 CLN의 몰비를 70/30, 50/50, 40/60, 30/70으로 달리한 혼합물 6.8 g (6×10^{-2} mole)에 촉매로서 단량체 몰당 1×10^{-3} 몰비에 해당하는 나트륨을 넣은 뒤 이 혼합물을 질소기류하에서 150 °C에서 4시간, 200 °C에서 1시간 동안 가열하였다. 중합된 혼합물을 클로로포름에 녹인 다음 이 용액을 과량의 *n*-헥산에 떨어뜨려 침전시킨 다음 이 침전물을 분리하여 건조하였다.

사슬연장된 Copolyesteramide의 제조. 공급조성 [CLN]/[CLM]=60/40의 copolyesteramide를 사슬연장반응에 사용하였다. 먼저 사슬연장반응에 대한 온도의 영향을 알아보기 위해 사슬연장제의 몰비 및 반응시간은 일정하게 하고 온도를 변화시키면서 다음과 같이 사슬연장반응을 시켰다. 사슬연장제로 SEC 0.5 mL (2.3×10^{-3} 몰)과 copolyesteramide 1 g (1.1×10^{-4} 몰)을 트리에틸아민 (0.2 mL) 촉매하에서 클로로포름 (10 mL)을 용매로 하여 5 °C~60 °C의 범위에서 4시간 반응시킨 후 *n*-헥산에 침전시켰다. 사슬연장제로 MDI를 사용한 경우에 이 연장제 0.3 g (1.2×10^{-3} 몰)과 copolyesteramide 1 g (1.1

$\times 10^{-4}$ 몰)을 di-*n*-butyltin(IV)dilaurate (1 mL) 촉매하에서 DMF (10 mL)를 용매로 하여 5 °C ~ 80 °C에서 4시간 반응시킨 후 *n*-헥산에 침전시켰다.

또한, 가장 높은 고유점도를 나타내는 온도에서 사슬연장제 4종류의 물비를 변화시키면서 각각 사슬연장반응을 행하였다. 사슬연장제로 SUC, ADC 및 SEC를 사용한 경우는 copolyesteramide 5 g (5.5×10^{-4} 몰)을 트리에틸아민 (0.2 mL) 촉매하에서 40 °C의 온도와 클로로포름 (10 mL)을 용매로 하여 침전이 일어나기 전까지 사슬연장제를 첨가하면서 반응시킨 후 *n*-헥산에 침전시켰다. 사슬연장제로 MDI를 사용한 경우는 copolyesteramide 5 g (5.5×10^{-4} 몰)을 di-*n*-butyltin(IV)dilaurate (1 mL) 촉매하에서 20 °C의 온도와 DMF (10 mL)을 용매로 하여 침전이 일어나기 전까지 사슬연장제를 첨가하면서 반응시킨 후 *n*-헥산에 침전시켰다.

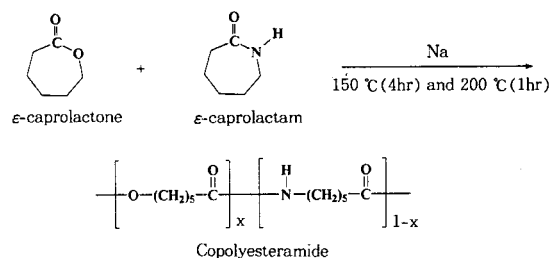
분석. 사슬연장되지 않은 copolyesteramide의 핵자기공명스펙트럼은 CDCl_3 를 용매로 사용하여 Varian unity plus (300 MHz)로 측정하였고, 사슬연장된 copolyesteramide의 핵자기공명스펙트럼은 CDCl_3 /trifluoroacetic acid (1/3, v/v)를 용매로 사용하여 동일한 NMR로 측정하였다. 고유점도 및 대수점도는 *m*-크레졸 및 trifluoroacetic acid를 용매로 하여 25 °C에서 Ubbelohde 점도계로 측정하였다. 유리전이온도 (T_g)와 용융온도 (T_m)는 질소분위기에서 분당 20 °C로 승온시키면서 DuPont thermal analyzer DSC-2000을 사용하여 측정하였다. 최대분해온도 (T_{dmax}) 및 초기분해온도 (T_{di})는 질소분위기에서 분당 30 °C로 승온시키면서 DuPont thermal analyzer TGA-2100을 사용하여 측정하였다. 사슬연장되지 않은 copolyesteramide의 수평균 분자량 (M_n)과 중량평균 분자량 (M_w)은 *o*-클로로페놀/클로로포름 (1/4, v/v)을 용매로 하고 100 °C에서 Waters 150 CV model의 GPC로 측정하였고, 사슬연장된 copolyesteramide의 분자량은 *o*-클로로페놀을 용매로 하여 100 °C에서 Waters 150 CV model의 GPC로 측정하였다.

TOC (Total Organic Carbon)의 측정. 10 mL의 시험관에 KH_2PO_4 와 NaHPO_4 로 제조한 pH 7의 인산 완충용액 2 mL와 0.28 mm² (두께: 0.2 ± 0.03 mm) 크기의 copolyesteramide 또는 사슬연장된 copoly-

esteramide 필름을 넣고 이 시험관을 37 °C에서 8시간 동안 정치한 후 완충용액을 제거하였다. 이 시험관에 다시 인산 완충용액 2 mL와 효소 lipase 30 μL (1500 units)를 가하고 37 °C에서 96시간 정치하여 효소에 의한 가수분해반응을 행하였다. 필름을 제거한 용액을 membrane microfilter (공경 0.2 μm)로 여과하고 용액 중에 용존하는 분해된 유기 탄소량을 Shimadzu 5000 TOC 분석기로 측정하였다. 또, sample을 넣지 않고 완충용액에 효소만을 넣은 공시험도 하였다.

결과 및 고찰

Copolyesteramide의 제조 및 특성. 나트륨을 촉매로 사용하여 다음과 같은 반응에 의해 합성한 copolyesteramide의 생성을 확인하기 위해 공급조성이 $[\text{CLN}]/[\text{CLM}] = 60/40$ 인 CLN-CLM 공중합체의 수소핵자기공명 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다.



스펙트럼의 화학적 이동 및 적분비를 고려하면 copolyesteramide의 4.1 ppm의 피이크는 CLN의 산소에 인접한 메틸렌기 (a)의 수소에 기인하는 것이고, 3.2 ppm의 피이크는 CLM의 질소에 인접한 메틸렌기 (f)의 수소, 2.3 ppm의 피이크는 CLN의 카르보닐기에 인접한 메틸렌기의 수소 (e), 2.2 ppm의 피이크는 CLM의 카르보닐기에 인접한 메틸렌기의 수소 (j)에 기인하는 것으로 생각된다.¹⁵ 한편 1.3 ~ 1.5 ppm의 피이크는 CLM의 메틸렌기의 수소 (g, h 및 i)라 생각되고 1.5 ~ 1.7 ppm의 피이크는 CLM의 나머지 메틸렌기 수소 (b, c 및 d)라 생각된다.¹⁵ 또 6.2 ppm 부근의 broad한 피이크는 N-H의 수소에 해당하는 것으로 생각되고 7.4 ppm 부근의 피이크는

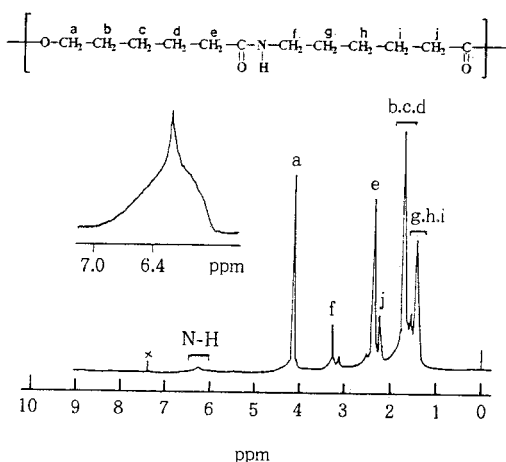


Figure 1. ^1H NMR spectrum of CLN-CLM copolymer in CDCl_3 .

사용한 용매 클로로포름의 수소에 해당하는 것으로 생각된다. Copolyesteramide 중의 CLN 조성과 CLM 조성은 반복단위를 기준으로 하여 공중합체의 수소핵자기공명스펙트럼 (Fig. 1)의 3.2 ppm 부근의 피크 면적에 대한 4.1 ppm의 피크 면적비 즉 (1)식에 의해 구할 수 있다. 위 구조식에 나타낸 X는 copolyesteramide 중의 CLN 반복단위의 몰분율이고 1-X는 CLM 반복단위의 몰분율이다.

$$\frac{X}{1-X} = \frac{4.1 \text{ ppm의 피크 면적}}{\text{ppm의 피크 면적}} \quad (1)$$

Copolyesteramide 핵자기공명스펙트럼과 (1)식을 사용하여 구한 copolyesteramide의 CLN/CLM의 조성과 원소분석을 통하여 구한 CLN/CLM의 조성을 Table 1에 나타내었다. 공중합에 있어서 CLN과 CLM의 반응성을 비교하기 위해서 Table 1의 공중

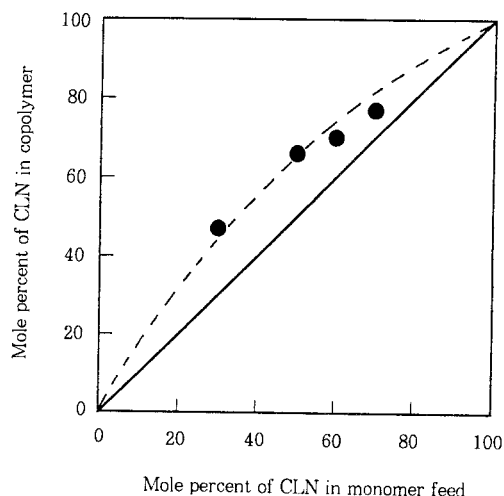


Figure 2. Copolymer composition curve of CLN-CLM system.

합체 중의 CLN 조성을 단량체 공급조성 중의 CLN 조성에 대해 나타낸 것이 Fig. 2이다. Fig. 2에서 점선이 실선(대각선)보다 위에 있으므로, 공급한 CLN의 조성보다 공중합체내의 CLN의 조성이 큰 데 이것은 CLM보다 CLN의 공중합성이 더 큰 것을 의미한다.

Copolyesteramide의 제조에서 공급단량체 조성비 변화가 수율, 고유점도, 수평균 분자량 및 중량평균 분자량에 미치는 영향을 검토하기 위해 구한 이들 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 수율은 CLN의 공급조성이 증가함에 따라 40 몰%에서 95 몰%로 증가하였다. 이 이유는 CLN이 CLM보다 공중합성이 크기 때문일 것이다. 또한, Table 1에서 보는 바와 같이 CLN의 공급조성이 증가함에 따라 고유점도, 수평균 분자량 및 중량평균 분자량이 증가하는 경향을 나타내었다. 이들 결

Table 1. Characterization of Copolyesteramide

feed CLN/CLM (mol%)	yield (%)	copolymer CLN/CLM (mol%)		$[\eta]^c$	M_n^d	M_w^d	T_g^e ($^{\circ}\text{C}$)	T_m^e ($^{\circ}\text{C}$)	T_{dmax}^f ($^{\circ}\text{C}$)
70/30	96	77/23 ^a	84/16 ^b	0.44	10700	35000	-52	53	413
60/40	67	70/30 ^a	76/24 ^b	0.47	9100	32000	-57	53	428
50/50	63	66/34 ^a	60/40 ^b	0.41	8400	27800	-42	41	424
30/70	40	47/53 ^a	53/47 ^b	0.17	3800	13300	-41	39	427

^a Measured with ^1H -NMR, ^b Measured with elemental analyzer, ^c Measured in *m*-cresol at 25 $^{\circ}\text{C}$, ^d Measured in *o*-chlorophenol/chloroform (1/4: v/v) by GPC, ^e Measured with DSC, ^f Measured with TGA.

과도 CLM보다 CLN의 큰 반응성에 기인하는 것으로 생각된다.

두 단량체의 공급비에 따른 copolyesteramide의 T_g 와 T_m 의 변화를 살펴보기 위하여 시차주사열량계로 측정한 copolyesteramide의 이들 값을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 것처럼 copolyesteramide의 T_g 는 CLN의 조성이 증가함에 따라 전체적으로 감소하는 경향을 보였고, $-52^\circ\text{C} \sim -41^\circ\text{C}$ 의 범위에 있었다. CLN 조성의 증가에 따라 T_g 가 감소하는 것은 아미드기를 가지는 CLM보다 에스테르기를 가지는 CLN이 유연하기 때문에 생기는 결과일 것으로 생각된다. T_m 은 $40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 의 범위에 있었으며, CLN의 조성이 증가할수록 넓은 용융피크를 보였다. 이는 CLN 조성이 증가함에 따라 CLM 단독중합체에서 나타나는 수소결합이 줄어들고, 결정성이 파괴되어 넓은 용융피크를 나타낸 것이라 할 수 있다. 또, CLM의 조성이 증가하더라도 융점이 그렇게 높아지지 않는 것은 분자량에 관계되는 것으로 생각된다.

Copolyesteramide의 CLN과 CLM 조성에 따른 열분해거동을 살펴보기 위해 열중량분석계로 측정한 copolyesteramide의 최대분해온도를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타낸 것처럼 CLM 조성이 증가함에 따라 열분해온도가 약간 증가하였으나 공중합체의 조성에 대해 열분해온도는 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

사슬연장된 Copolyesteramide의 제조 및 특성. 위에서 검토한 바와 같이 물성, 점도, 수율 등을 고려하여 공급조성이 $[\text{CLN}]/[\text{CLM}]=60/40$ 인 copolyesteramide를 사슬연장반응에 사용하였고, 사슬연장제로서는 SUC, ADC, SEC 및 MDI를 사용하였다. 사슬연장제로 전자 3종류를 사용한 경우 반응성이 큰 acyl chloride group과 CLN-CLM copolymer의 말단에 존재하는 아미노기 및 히드록시기와 반응하게 되고, 사슬연장제로 MDI를 사용한 경우 isocyanate group과 CLN-CLM copolymer의 말단에 존재하는 아미노기, 히드록시기 및 카르복실산기와 반응하여 사슬연장된 copolyesteramide를 생성하게 될 것이다.

산염화물로 사슬연장한 copolyesteramide는 에스테르, 아미드 및 알킬렌기가 추가되나 이들은 사슬연

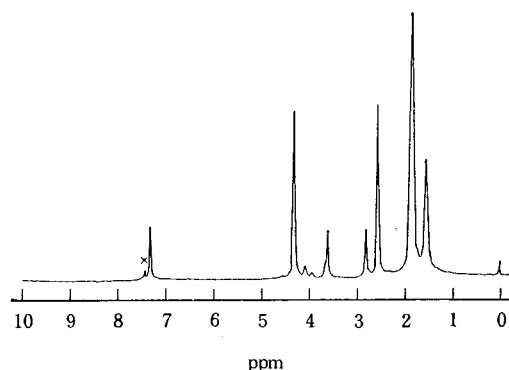


Figure 3. ^1H NMR spectrum of CLN-CLM copolymer extended with MDI.

장하지 않은 copolyesteramide에도 들어있기 때문에 분광학적으로 확인하기는 어렵다. 그러나 MDI로 사슬연장한 copolyesteramide는 벤젠환을 가지기 때문에 NMR 스펙트럼에 의해 쉽게 확인될 수 있을 것이다. 그래서 MDI로 사슬연장한 copolyesteramide의 NMR 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 스펙트럼을 사슬연장하지 않은 copolyesteramide의 Fig. 1의 스펙트럼과 비교하면 Fig. 3은 사용한 용매가 다르고 사슬연장반응을 시켰기 때문에 화학적이동이 조금씩 다른 피크를 나타내고 N-H의 피크는 나타내지 않았다. 7.3 ppm 부근의 작은 피크는 사용한 혼합용매 중의 클로로포름에 기인한 것이다. 그 외에 Fig. 3의 스펙트럼은 Fig. 1의 스펙트럼이 나타내지 않은 7.3 ppm 부근에도 피크를 나타내었다. 벤젠환의 수소피크가 7.3 ppm 부근에서 나타나기 때문에 copolyesteramide도 MDI에 의해 사슬연장되었다면 MDI에 포함된 벤젠환의 피크가 이 부근에서 나타나야 할 것이다. 따라서 이 부근에 피크가 나타난 것은 copolyesteramide가 MDI에 의해서 사슬연장된 것을 시사한다.

사슬연장반응에 대한 온도의 영향을 알아보기 위하여 사슬연장제의 물비를 일정하게 하고, 온도를 변화시키면서 SEC 및 MDI로 사슬연장시킨 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4와 Fig. 5에서 보는 바와 같이 SEC 및 MDI로 사슬연장된 copolyesteramide는 온도에 따른 점도변화가 크게 민감하지는 않으나 40°C 와 20°C 에서 각각 비교적 큰 대수 점도를 나타내었다.

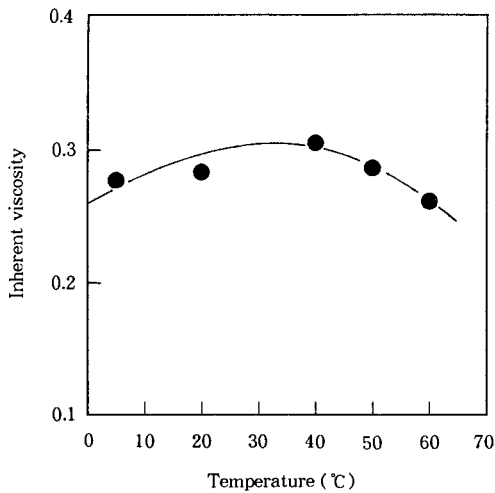


Figure 4. Relation between inherent viscosity and temperature for the extension using sebacoyl chloride.

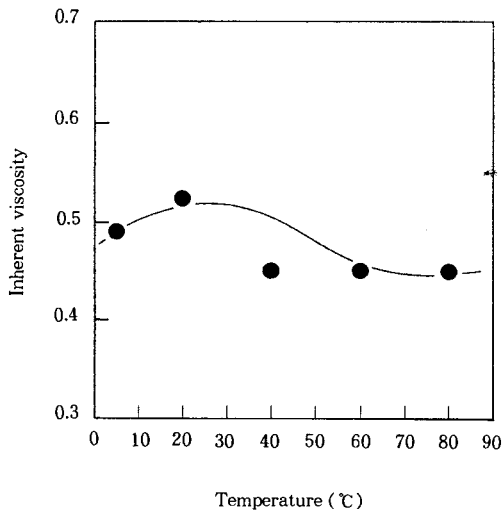


Figure 5. Relation between inherent viscosity and temperature for the extension using MDI.

Fig. 6은 SEC를 40 °C에서 물비를 변화시키면서 사슬연장한 copolyesteramide의 고유점도를 나타낸 것이다. SEC의 양이 증가할수록 고유점도가 증가하였고, 그 이상 SEC를 첨가하면 침전이 일어났다. 침전이 생긴 것은 분자량이 커져 그 용매에 용해도가 떨어졌기 때문인지 어떤 가교가 일어났기 때문인지는 현재로서 알 수 없다. 사슬연장제가 copolyesteramide에 비해 과잉으로 사용하였을 때 점도가 상승

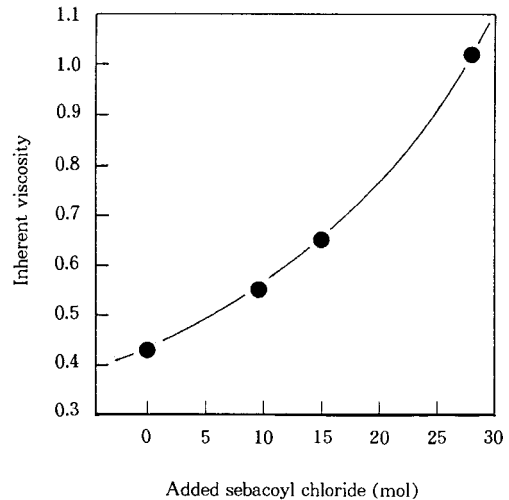


Figure 6. Relation between intrinsic viscosity and amount of sebacoylchloride for the extension: copolyesteramide, 1mol; temperature, 40 °C; solvent, chloroform.

한 것은 이 반응을 시킬 때 copolyesteramide를 용해시키기 위해 copolyesteramide에 비해 용매를 많이 사용하였는데 이 용매에 포함된 수분과 사슬연장제가 반응하였기 때문인 것으로 생각된다. MDI를 20 °C에서 물비를 변화시키면서 사슬연장반응시킨 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 첨가한 MDI의 양이 증가할수록 고유점도가 증가하였고, 가교가 일어나지 않을 때까지 MDI를 첨가한 결과 고유점도가 두 배 정도 증가하였다. 사슬연장제가 copolyesteramide에 비해 과잉으로 사용하였을 때 점도가 상승한 이유는 SEC의 경우와 동일한 것으로 생각된다.

사슬연장제를 사용하여 사슬연장반응시킨 copolyesteramide의 고유점도와 분자량을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 것처럼 copolyesteramide의 고유점도는 0.39에서 0.43 정도이나 사슬연장된 copolyesteramide의 고유점도는 0.73~1.02로 크게 증가하였다. 이에 따라 copolyesteramide의 수평균 분자량은 10300이나 사슬연장된 copolyesteramide의 수평균 분자량은 2~3배 증가하였다. Copolyesteramide의 polydispersity는 2.6이나 사슬연장된 copolyesteramide의 polydispersity는 1.8~2.4였다. 사슬연장반응에 의해 polydispersity가 감소하는 것은 분자량이

Table 2. Characterization of Extended Copolyesteramide

polymer	$[\eta]$	M_n^c	M_w^c	M_w/M_n	$T_g^d(^{\circ}\text{C})$	$T_m^d(^{\circ}\text{C})$	$T_{di}^e(^{\circ}\text{C})$
copolyesteramide	0.43 ^a 0.39 ^b	10300	26500	2.6	-45	48	404
SUC extended	0.75 ^b	—	—	—	-53	50	181
ADC extended	0.79 ^a	19500	34600	1.8	-50	55	198
SEC extended	1.02 ^a	29700	41600	1.4	-35	50	235
MDI extended	0.73 ^b	15000	36000	2.4	-35	45	355

^a Measured in *m*-cresol, ^b Measured in TFA, ^c Measured in *o*-chlorophenol with GPC, ^d Measured with DSC, ^e Measured with TGA, ^f Measured with TGA.

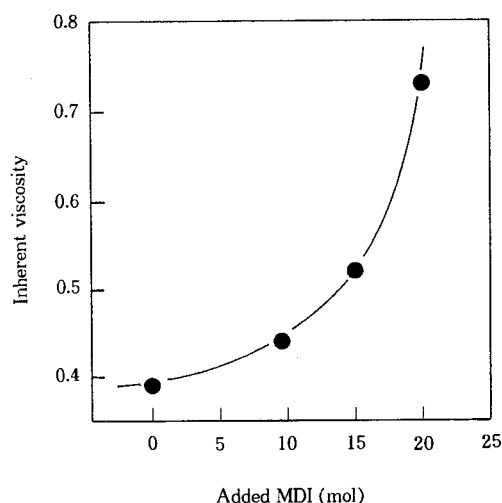


Figure 7. Relation intrinsic viscosity and amount of MDI for the extension: copolyesteramide, 1 mol; temperature, 20 °C; solvent, DMF.

작은 copolyesteramide가 분자량이 큰 copolyesteramide보다 사슬연장반응하기 용이한 것을 시사한다.

사슬연장된 copolyesteramide의 사슬연장제의 종류에 따른 T_g 와 T_m 의 변화를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 SUC 및 ADC로 사슬연장된 copolyesteramide는 사슬연장되지 않은 copolyesteramide에 비해 T_g 가 약간 낮아졌는데 이것은 SUC 및 ADC가 가지는 유연한 메틸렌기 때문이라고 할 수 있다. 반면 SEC로 사슬연장된 copolyesteramide의 경우에는 T_g 가 약간 상승했는데 이것은 SEC로 사슬연장된 copolyesteramide의 경우 ADC나 SUC로 사슬연장된 copolyesteramide에 비해 분자량이 크기 때문에 생긴 현상이라고 생각된다.

또, MDI로 사슬연장된 copolyesteramide는 강직한 벤젠환이 도입되어 T_g 가 약간 상승하였다고 생각된다. T_m 은 45 °C~55 °C의 범위에서 넓은 피크를 나타내었는데 이것은 사슬연장된 copolyesteramide가 공중합체이면서 또한 사슬연장제에 의해 사슬연장되었기 때문에 사슬연장되지 않은 copolyesteramide에 비해 더욱 결정성이 파괴되어 넓은 용융피크를 나타낸다고 생각된다. Table 2에서 보는 것처럼 사슬연장된 copolyesteramide의 초기분해온도 (T_{di})는 181 °C~355 °C로 copolyesteramide에 비해 낮았다. 이 이유의 하나의 가능성은 사슬연장된 골격에서 먼저 분해가 일어나고 이 분해된 말단이 열분해에 영향을 미치는 것을 생각할 수 있다.

효소분해성. pH 7의 인산 완충용액에 담구어 둔 공중합체의 필름이 효소 lipase (*Rhizopus arrhizus*)에 의해 분해되어 물에 용해된 유기물의 탄소량을 TOC 분석기로 측정하고 이 결과를 나타낸 것이 Fig. 8이다. Fig. 8에서 보는 것처럼 copolyesteramide와 사슬연장된 copolyesteramide는 생분해성을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히 흥미로운 것은 copolyesteramide보다 지방족 사슬연장제로 사슬연장된 copolyesteramide가 큰 TOC 값을 나타낸 것이고 메틸렌기의 개수가 적은 지방족 사슬연장제로 사슬연장된 copolyesteramide가 메틸렌기의 개수가 많은 지방족 사슬연장제로 사슬연장된 copolyesteramide보다 큰 값을 나타낸 것이다. 이러한 사실은 메틸렌기가 적은 사슬연장제로 사슬연장된 copolyesteramide가 메틸렌기가 많은 사슬연장제로 사슬연장된 copolyesteramide와 비교하여 큰 친수성에 기인하는 현상이라고 생각한다. 또, MDI로 사슬연장된 copolyesteramide는 사슬연장되지 않은 copolyesteramide와 비슷한 값을 나타내었다. 이것은 MDI로 사슬연장된 copoly-

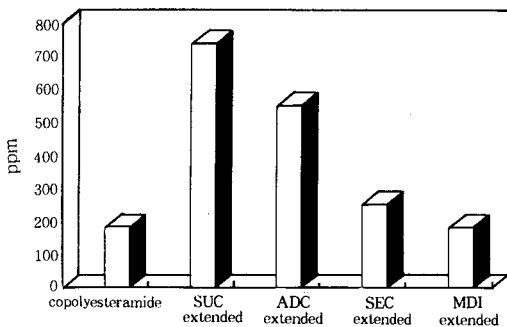


Figure 8. Change of TOC on enzymatic hydrolysis of copolyesteramide and extended copolyesteramides.

esteramide의 경우에는 우레탄결합이 생성되기 때문에, 지방족 폴리에스테르 사슬을 가수분해하는 것으로 알려진 *Rhizopus arrhizus* lipase에¹⁶ 의해서 우레탄결합은 분해되기 힘들다는 것을 시사한다.

결 론

CLN과 CLM을 나트륨 존재하에서 공중합하고 이계의 공중합성, 사슬연장된 공중합체의 제조조건, 분자량, 열적 성질 및 분해성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Copolyesteramide 중의 CLN 조성은 공급조성 중의 CLN 조성보다 높았다. 이 결과는 CLN이 CLM보다 반응성이 크다는 것을 의미한다.
2. Copolyesteramide의 수율과 분자량은 CLN 공급조성이 증가할수록 증가하였다.
3. 사슬연장되지 않은 copolyesteramide의 M_n 은 10300이었고, M_w 는 26500이었으나, 사슬연장된 copolyesteramide의 M_n 은 15000에서 29700으로 커졌고, M_w 는 34600에서 41600으로 커졌다. Polydispersity는 사슬연장함에 따라 2.6에서 1.8~2.4로 작아졌다.
4. 사슬연장되지 않은 copolyesteramide의 T_g 는 $-52^{\circ}\text{C} \sim -41^{\circ}\text{C}$ 의 범위에 있었고, T_m 은 $40^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 의 범위에 있었으며, 초기열분해온도는 대략 $180^{\circ}\text{C} \sim 380^{\circ}\text{C}$ 였고, 최대분해온도는 $413^{\circ}\text{C} \sim 428^{\circ}\text{C}$ 였다. 사슬연장된 copolyesteramide의 T_g 는 $-35^{\circ}\text{C} \sim -53^{\circ}\text{C}$ 의 범위에 있었고, T_m 은 $45^{\circ}\text{C} \sim 55^{\circ}\text{C}$ 의 범위에 있었으며, 초기분해온도는 $181^{\circ}\text{C} \sim 355^{\circ}\text{C}$ 였다.

5. Lipase에 의한 분해성은 copolyesteramide보다 지방족 사슬연장제로 사슬연장된 copolyesteramide가 훨씬 컸다. 특히 메틸렌기의 개수가 적은 지방족 사슬연장제로 사슬연장된 copolyesteramide가 메틸렌기의 개수가 많은 지방족 사슬연장제로 사슬연장된 copolyesteramide보다 큰 분해성을 나타내었다. 또, MDI로 사슬연장된 copolyesteramide는 사슬연장되지 않은 copolyesteramide와 비슷한 분해성을 나타내었다.

감사의 글: 이 연구는 1995년도 교육부 신소재 연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. D. F. Williams and E. Mort, *J. Bioengineering*, **1**, 231 (1979).
2. K. Makino, M. Anakawa, and T. Endo, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 1195 (1985).
3. Y. Tokiwa, T. Suzuki, and K. Takeda, *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 1323 (1986).
4. R. T. Darby and A. M. Kaplan, *Appl. Microbiol.*, **16**, 900 (1968).
5. J. E. Potts, R. A. Clendinning, W. B. Ackart, and W. D. Niegisch, *Am. Chem. Soc., Polymer Preprints*, **13**, 629, (1972).
6. R. D. Fields, F. Rodriguez, and R. K. Finn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3571 (1974).
7. M. J. Diamond, B. Freedman, and J. A. Garibaldi, *Int. Biodegrad. Bull.*, **11**, 127 (1975).
8. Y. Tokiwa, T. Ando, and T. Suzuki, *J. Ferment. Technol.*, **54**, 603 (1976).
9. Y. Tokiwa, T. Suzuki, and T. Ando, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1701 (1979).
10. I. Goodman and R. N. Vachon, *Eur. Polym. J.*, **20**, 529 (1984).
11. I. Goodman and R. N. Vachon, *Eur. Polym. J.*, **20**, 539 (1984).
12. I. Goodman, *Eur. Polym. J.*, **20**, 549 (1984).
13. N. Yamamoto, A. Nakayama, J. Iyoda, M. Ukita, and K. Hayashi, *Polymer Preprints(Japan)*, **40**, 2712 (1991).
14. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purification

- of Laboratory Chemicals", 3rd Ed., p. 115, 194, 157, 1988.
15. S. Komatsu and Y. Tokiwa, *Kobunshi Ronbunshu*, **50**, 785 (1993).
16. Y. Tokiwa, T. Suzuki, and K. Takeda, *Agric. Biol. Chem.*, **52**, 1937 (1986).