

표면 기능화된 실리카에 담지된 Al 유기금속화합물을 이용한 L-lactide 벌크중합 특성 연구

유지연 · 고영수[†]

공주대학교 화학공학부

(2012년 3월 8일 접수, 2012년 5월 31일 수정, 2012년 6월 11일 채택)

Bulk Polymerization of L-lactide Using Aluminium Organometallic Compound Supported on Functionalized Silica

Ji Yun Yoo and Young Soo Ko[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Budaedong 275, Cheonan, Chungnam 314-701, Korea

(Received March 8, 2012; Revised May 31, 2012; Accepted June 11, 2012)

초록: 본 연구에서는 높은 분자량의 polylactide(PLA)를 중합하기 위하여 aluminum isopropyl oxide($\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$)를 아민기로 표면 기능화된 실리카에 담지하고 이를 촉매로 이용하여 생성된 PLA의 중합특성을 확인하였다. 담지촉매는 먼저 실리카 표면을 아민기를 갖는 실란화합물로 기능화한 후 $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ 을 *in-situ* 합성하였다. 기능기에 담지된 $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ 는 MAO(methyl aluminoxane) 존재하에 중합활성을 보였다. 115 °C에서는 표면 기능화된 아민기양이 증가할수록 전환율과 분자량이 증가하였고, 130 °C에서는 표면 기능화된 아민기양이 증가할수록 전환율은 감소하였으나 분자량은 크게 증가하여 표면 기능화된 아민기양이 3.0 mmol/g일 경우 44000 g/mol로 가장 높은 분자량을 얻었다. GPC curve를 통해 115 °C 중합온도에서는 분자량 분포곡선이 bimodal 형태에서 저분자량 부분이 크게 증가하여 shoulder 형태로 변화하였으며 130 °C에서는 GPC 단일피크를 보였다. 균일계 $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ 촉매보다 아민기로 표면 기능화된 실리카에 담지된 $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ 촉매가 더 높은 활성과 고분자량의 PLA를 합성할 수 있었다.

Abstract: In this study aluminum isopropyl oxide ($\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$) was supported on the amine-functionalized surface of silica to synthesize high molecular weight (MW) polylactide (PLA), and it was tested for PLA polymerization behaviors. A silica was functionalized with silane compound having amine groups, then *in-situ* treated with $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$. $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ attached to amine group on silica showed activity only in the presence of MAO (methyl aluminoxane). At the polymerization temperature of 115 °C, the conversion and the MW of PLA were increased as the amount of silane was increased. At the polymerization temperature of 130 °C, the conversion was decreased while the MW was increased drastically and reached to MW 44000 g/mol when the amine concentration was 3.0 mmol/g. A bimodal type GPC curve was shown at the polymerization temperature of 115 °C. As the amount of amine group increased, the peaks of GPC curve were merged. At the polymerization of 130 °C, a unimodal GPC curve was shown. $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ supported on amine-functionalized silica was able to produce higher MW PLA with enhanced activity compared to homogeneous $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$.

Keywords: PLA, surface functionalization, silane, amine, aluminium complex.

서론

현재 석유자원 고갈 및 수요의 증가로 인한 원유가의 급등 때문에 세계 경제의 발전이 크게 위협받고 있다. 또한 석유 자원을 원료로 이용하는 화학제품은 지구온난화 가스 및 폐기물을 대량생산하여 심각한 환경오염문제를 초래하고 있다. 이로 인해 석유자원을 대체할 수 있으며 옥수수, 사탕수수 등

재생 가능한 원료로부터 제조되는 생분해성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2}

생분해성 고분자는 자연환경이나 미생물에 의해 스스로 분해되어 최종적으로 이산화탄소, 물 및 생체물질 등을 생성하는 고분자를 말한다. 현재까지 개발된 생분해성 고분자들은 PLA(polylactide), PCL(polycaprolactone), AP(aliphatic polyester), PGA(polyglycolide), PBS(polybutylene succinate) 등이 있다. 그 중 PLA는 가장 유망한 생분해성 고분자로 옥수수가 원료로 제조되어 대량생산이 가능하며 기능성분야 뿐만 아니라 섬유, 범용 플라스틱으로도 다양하게 사용이 가능하다.³⁻⁵

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ysko@kongju.ac.kr

PLA의 단량체인 lactic acid는 L-, D-형의 광학이성질체를 가지며, 이러한 광학적 순도에 따라 다양한 물성을 갖는 PLA를 얻을 수 있다. 순수한 단일 이성질체는 결정성 및 용점이 높으나 미량의 다른 이성질체가 섞이면 무정형이며 강도 및 용점이 낮아진다.^{6,7} PLA 합성방법은 전분을 발효시켜 얻은 lactic acid를 단량체로 이용한 축합중합과, lactic acid의 고리형 단량체인 lactide를 이용한 개환중합이 있다. 높은 분자량의 PLA를 얻기 위해서 개환중합이 주로 이용되며 lactide를 높은 온도와 낮은 압력 및 촉매 존재 하에 개환되어 얻는다. 개환중합은 음이온 중합, 양이온 중합, 조화-삽입 메카니즘으로 나눌 수 있으며, 현재 상용화된 촉매는 Sn-octoate로 조화-삽입 메카니즘을 따른다.^{8,9} 그 외에 PLA 중합에 이용되는 촉매는 유기금속화합물로 Sn, Al, Ti, Zn, Mg 등을 이용한 연구가 진행되고 있다.¹⁰⁻¹⁴

다양한 중합반응의 촉매로 쓰이는 유기금속화합물은 단독으로 사용하거나 담지체를 사용하여 표면에 고정된 담지 촉매 형태로 사용되어 촉매 활성을 나타낸다. 담지촉매 형태로 사용할 경우 주로 사용되는 담지체는 실리카(SiO_2)이며, 실리카 표면의 히드록시기와 유기화합물의 공유 결합을 통해 실리카 표면을 개질시키기 위한 연구들이 많이 진행되고 있다. 이와 같이 다양한 유기화합물들을 표면에 도입함으로써 다양한 금속 및 리간드와의 결합이 가능하게 되었다.^{15,16}

본 연구에서는 PLA 중합촉매로 $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ 을 선택하여 PLA의 기계적 물성을 향상시키기 위하여 분자량을 증가시키기 위한 전략으로 실리카에 담지하여 중합하였다. 아민기를 갖는 실란화합물로 실리카를 표면기능화 하였다. 아민기를 갖는 실리카에 $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ 를 흡착하여 아민기와 Al간 상호작용으로 새로운 활성점 구조의 $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ 촉매를 *in-situ* 합성하였다. 합성된 담지촉매를 이용하여 PLA 개환중합을 실시, 중합특성을 확인하였다. 합성된 PLA는 GPC, DSC, FTIR 등을 이용하여 특성을 분석하였다.

실 험

시약. 실리카(XPO-2412)는 Grace davision에서 구입하였고 기본물성은 Table 1에 나타내었다. 촉매인 $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ (aluminum isopropyl oxide)와 실란화합물인 *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine(2NS)는 Aldrich에서 구매하여 정제 없이 그대로 사용하였다. MAO(methyl aluminoxane)는 Albermale에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 단량체인 (3S)-cis-3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione(L-lactide)은 Aldrich에서 정제

과정 없이 사용하였으며, 용매로 사용된 toluene(J.T.Baker)은 질소 하에서 sodium/benzophenone을 넣고 8시간 이상 환류시킨 후 증류하여 사용하였다. 중합체를 녹일 때 사용된 dichloromethane(MC, J.T. Baker)는 정제 없이 사용하였다. 질소 가스는 REDOX 산소 제거관(Fisher)과 5A/13X 분자체관(Aldrich)을 통과시켜 수분과 산소 성분을 제거한 후 사용하였다.

표면기능화. Glove box와 shlenk line을 이용하여 실리카와 toluene(100 mL), 2NS를 250 mL shlenk flask에 담은 후 105 °C에서 3시간 동안 교반하였다. 교반 완료 후 ethanol을 이용하여 상온에서 진공여과기로 여과한 후에 100 °C vacuum oven에서 12시간 건조하였다.

담지. Glove box에서 250 mL schlenk flask에 2NS로 표면 기능화된 실리카와 촉매 $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ (0.35 mmol)를 넣고 schlenk line을 이용하여 toluene(100 ml)을 넣은 후 70 °C에서 24시간 교반하였다. 교반 완료 후 toluene으로 5회 이상 세척하고 40 °C에서 1시간 동안 진공 건조 후 glove box 안에서 보관하였다.

PLA 중합. 모든 반응은 glove box 및 schlenk 기술을 이용하여 질소 분위기 하에서 진행하였다. Glove box에서 L-lactide와 균일계 촉매 또는 담지촉매 일정량을 20 mL vial에 넣어 주었다. Schlenk line을 이용하여 질소 분위기 하에서 MAO를 넣고 일정온도의 oil bath에서 중합체의 점성이 커질 때까지 교반한 후 중합을 정지하였다. 덩어리진 중합체는 MC를 이용하여 녹인 후 과량의 methanol에 침전하였다. 생성된 중합체를 진공여과기로 여과한 후 상온 건조시켰다. 중합시간은 최대 2시간, 중합온도는 115, 130 °C로 변화하였다.

측정 및 분석. 분자량은 Waters사의 Breeze 프로그램에서 RI Detector(waters 2414)를 사용한 GPC(gel permeation chromatography)를 이용해 분석하였다. 이동상은 tetrahydrofuran(THF, J.T. Baker, HPLC급), 흐름 속도는 1 mL/min이었으며 칼럼은 40 °C에서 Waters사의 styragel HR 4E THF 7.8×300 mm column과 styragel HR 5E THF 7.8×300 mm column을 사용하였다. 분석은 polystyrene standard를 이용하여 calibration curve를 작성한 후 사용하였다. 열분석은 DSC(differential scanning calorimetry, TA 2010)를 사용하여 200 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 1차 scan하여 열이력(thermal history)을 없애고 동일한 온도 범위에서 다시 10 °C/min의 승온 속도로 2차 scan하여 DSC curve를 얻어 피크를 측정하였다. PLA의 구조분석은 FTIR spectrometer(thermo scientificC, Nicolet 6700)를 이용하였다.

결과 및 토론

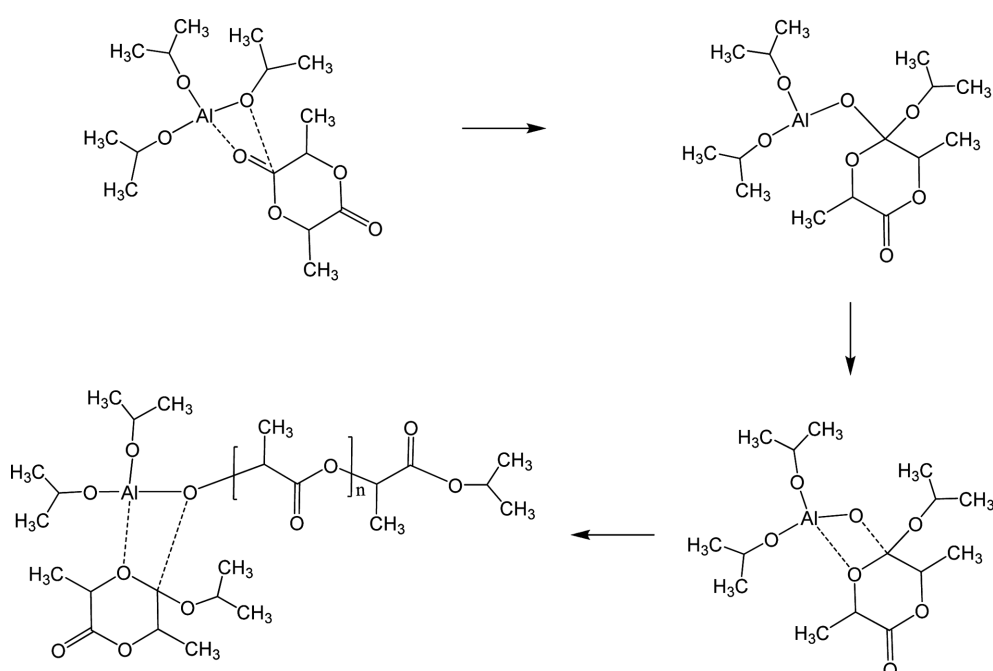
본 연구에서는 PLA 중합 촉매로 이미 많이 알려진 $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ 을 아민기 갖는 실란화합물로 표면 기능화된 실리카에

Table 1. Surface Properties of Silica

Supports	BET surface area (m^2/g)	Average pore diameter (nm)	Pore volume (cm^3/g)
Silica	550	12.5	1.7

Table 2. Polymerization Results of L-lactide Using Al(O-*i*-Pr)₃ as Catalyst^a

Al(O- <i>i</i> -Pr) ₃ (μmol)	MAO (Al mmol)	Time (min)	Conversion (%)	<i>M_n</i> (g/mol)	PDI	<i>T_m</i> (°C)
10	0	120	0	-	-	-
20	0	120	0	-	-	-
40	0	120	26.4	15400	1.08	164.7
80	0	14	24.2	9000	1.13	- ^b
15	0.3	10	7.5	- ^b	- ^b	- ^b
0	0.3	10	0	-	-	-

^aPolymerization condition: L-lactide=2 g, temperature=130 °C. ^bNot determined.**Figure 1.** Coordination insertion mechanism of L-lactide using Al(O-*i*-Pr)₃.

담지하였으며 이를 이용하여 생성된 PLA의 중합 특성을 관찰하였다. 이를 통해 아민기에 흡착된 Al(O-*i*-Pr)₃의 중합특성을 살펴보았다. Al(O-*i*-Pr)₃의 균일계 상태에서 중합특성과 아민기로 표면 기능화된 실리카에 담지된 촉매의 PLA의 중합특성을 비교하기 위해 Al(O-*i*-Pr)₃을 균일계 촉매로 사용하여 벌크중합한 결과를 Table 2에 나타내었다. 균일계 촉매로 Al(O-*i*-Pr)₃을 사용한 결과 촉매 투입량이 20 μmol 이하에선 활성을 보이지 않았으나 40 μmol 이상에서 중합 활성을 보였으며, 촉매 투입량이 40과 80 μmol의 경우 전환율에는 큰 변화가 없으나 분자량은 감소하는 것을 확인하였다. 생성된 PLA 분자량은 9000~15000 g/mol 수준이었다. 또한 균일계 촉매의 MAO 유무 차이로 인한 촉매활성을 비교하기 위해 중합시간을 10 min으로 고정하여 담지하지 않은 15 μmol의 Al(O-*i*-Pr)₃와 0.3 mmol-Al의 MAO를 같이 사용하여 중합한

결과 7.5%의 전환율을 보였고, 0.3 mmol-Al의 MAO만 사용하였을 경우에는 중합활성을 보이지 않았다. Al(O-*i*-Pr)₃을 이용한 L-lactide 중합 메카니즘을 Figure 1에 나타내었다.¹⁷ Al(O-*i*-Pr)₃ 촉매는 락타이드의 카르보닐기와 상호작용을 시작으로 개환중합반응이 진행되는 것으로 잘 알려져 있다. Table 3에 아민기로 표면 기능화된 실리카에 담지된 촉매의

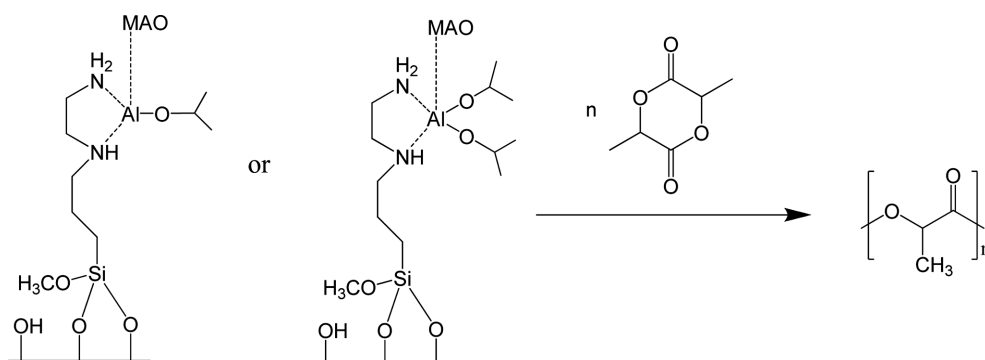
Table 3. Chemical Compositions of the Catalysts

Catalyst name	Al content (μmol/g-cat)
SiO ₂ /Al(O- <i>i</i> -Pr) ₃	319.3
SiO ₂ /2NS(1.5 mmol)/Al(O- <i>i</i> -Pr) ₃	288.5
SiO ₂ /2NS(3.0 mmol)/Al(O- <i>i</i> -Pr) ₃	279.0

Table 4. Polymerization Results of L-lactide Using Al(O-*i*-Pr)₃ Supported on Silica

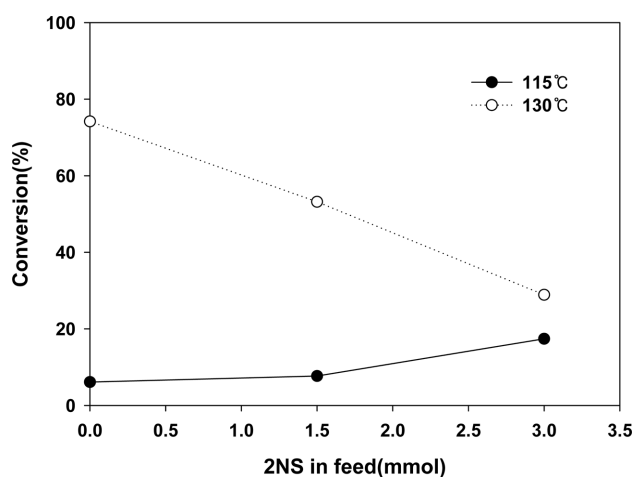
Catalyst	2NS (mmol)	MAO (mmol)	Temp. (°C)	Time (min)	Conv. (%)	M_n (g/mol)	PDI	T_m (°C)
SiO ₂ /2NS /Al(O- <i>i</i> -Pr) ₃ ^a	0	0	130	120	0	-	-	-
	1.5	0	130	120	0	-	-	-
	3.0	0	130	120	0	-	-	-
	0	0.3	115	120	6.1	23300	1.56	- ^b
		0.3	130	8	74.2	29800	1.35	147.8
	1.5	0.3	115	120	7.7	23800	1.58	- ^b
		0.3	130	12	53.2	30400	1.33	- ^c
	3.0	0.3	115	120	17.4	29500	1.31	151.7
		0.3	130	13	28.9	44000	1.31	144.4

^aPolymerization condition: L-lactide=2 g, catalyst=50 mg. ^bNot measured. ^cNot determined.

**Figure 2.** Ring opening polymerization of L-lactide using SiO₂/2NS/Al(O-*i*-Pr)₃.

Al 함량을 ICP 분석 결과를 통해 나타내었다. 실리카 표면 기능화를 위한 아민기양을 0, 1.5, 3.0 mmol로 변화시켜 Al(O-*i*-Pr)₃을 담지, 촉매를 합성하였다. 실리카에 담지된 촉매의 Al 함량은 279~319 $\mu\text{mol/g-cat}$ 로 표면 기능화된 아민기양의 증가에 따라 담지된 촉매의 Al 함량은 큰 변화가 없었다.

아민기를 갖는 실란화합물로 표면 기능화된 실리카에 담지된 Al(O-*i*-Pr)₃을 이용한 L-lactide 벌크중합 결과는 Table 4에 나타내었다. 중합온도는 115와 130 °C에서 진행하였으며, 중합시간은 2시간 이내였다. 중합 결과 아민기로 표면 기능화된 실리카에 담지된 Al(O-*i*-Pr)₃ 자체는 활성을 갖지 않았고 MAO를 사용할 경우에만 중합 활성을 보였다. Figure 2에 실리카에 담지된 Al(O-*i*-Pr)₃ 촉매의 예상구조와 이에 따른 L-lactide 중합 반응을 나타내었으며 실리카에 담지된 Al(O-*i*-Pr)₃ 촉매를 이용한 메카니즘은 Figure 1과 같이 락타이드의 카르보닐기와 상호작용을 시작으로 개환중합반응이 진행되는 것으로 판단된다. 중합 온도와 실리카 표면에 기능화된 아민기양의 변화에 따른 중합 결과를 Figure 3에 나타내었다. Al(O-*i*-Pr)₃ 촉매는 Al이 아민기의 비공유전자쌍과의 상호작용을 통해 아민기에 흡착되어 구조가 유지되며 이렇게 아민

**Figure 3.** Change in the conversion as a function of 2NS amount used in polymerization.

기에 흡착된 Al(O-*i*-Pr)₃ 촉매는 락타이드의 카르보닐기와 상호작용으로 개시되는 중합반응이 불가능한 것으로 판단된다. Al(O-*i*-Pr)₃와 MAO는 모두 루이스산 성질을 가지고 있으나

MAO가 $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 보다 더 강한 루이스산 성질로 인하여 O- $i\text{-Pr}$ 기가 탈착되고 Al의 vacant site와 락타이드의 상호작용이 가능하여 개환중합반응이 진행되는 것으로 예상된다.

실리카 표면에 기능화된 아민기양이 증가할수록 115 °C에서는 전환율 아민의 양이 0과 1.5 mmol 범위에서 거의 유사하였으나 3.0 mmol일때는 약간 증가하였다. 130 °C에서는 실리카 표면에 기능화된 아민기양이 증가할수록 전환율이 감소하였다. 따라서 아민기가 증가할수록 두 중합온도간 전환율 차이가 대폭 감소하였다. 이를 통해 $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 촉매가 115 °C 중합온도에서 기능화되지 않고 OH기만을 갖는 실리카의 표면에 흡착되어 있는 촉매구조에서는 활성화에너지가 큰 것으로 판단된다. 또한 표면 기능화된 아민기양이 증가함에 따라 두 중합온도에서 전환율 차이가 줄어드는 것은 활성화에너지가 대폭 감소되는 것을 의미한다. 이를 통해 $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 가 표면 기능기인 아민기와의 전기적 입체적 상호작용이 존재하는 것을 알 수 있다. 그리고 아민기와 상호작용이 있는 $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 이 아민기양이 많을 때 더 증가하는 것을 의미한다. 이렇게 얻어진 PLA의 분자량을 측정하였으며 이를 Table 4와 Figure 4에 나타내었다. 중합온도가 낮고 $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 이 실리카의 표면에 직접 흡착되어 있는 활성종의 경우 분자량이 상대적으로 낮았으며 중합온도와 표면 기능화된 아민기양이 증가할수록 분자량이 크게 증가하여 130 °C에서 표면 기능화된 아민기양이 3.0 mmol일 경우 44000 g/mol로 가장 높은 분자량을 얻었다. 아민기로 표면 기능화된 실리카에 담지된 $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 촉매는 균일계 $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 촉매와 아민기 기능기를 갖지 않는 실리카에 담지된 $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 촉매보다 중합반응에서 큰 분자량 증가를 보이고 있다. 이를 통해 아민기의 비공유 전자쌍과 $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 의 상호작용으로 Al의 전자밀도가 증가하고 이를 통해 propagation rate이 증가하고 따라서 분자량이 증가되는 것이다. 또한 아민기가 일종의 리간드 역할을 하여

입체적인 장애를 일정하게 줄 수 있으므로 락타이드 개환반응에서 종결반응으로의 진행을 감소시키는 것으로 판단된다. 얻어진 PLA의 GPC curve를 Figures 5와 6에서 비교할 수 있다. Figure 5에서 볼 수 있듯이 115 °C에서 생성된 PLA는 표면 기능화된 아민기양이 증가할수록 bimodal 형태에서 shoulder 형태로 분자량분포곡선이 변화하였고, 고분자량 부분보다 저분자량 부분이 상대적으로 증가하였다. 반면에, Figure 6에서 볼 수 있듯이 130 °C에서 생성된 PLA의 분자량은 단일피크로 기능화된 아민기양이 증가할수록 큰 분자량으로 shift하였다. Figure 2에 나타난 것과 같이 실리카에 담지된 $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 촉매는 MAO에 의해 O- $i\text{-Pr}$ 기가 탈착되고 남은 O- $i\text{-Pr}$ 기의 숫자에 따라 두 개의 활성종으로 중합이 진행되는 것으로 예측된다. 그로 인해 115 °C에서는 두 개의 활성종으로부터 성장하는 고분자의 propagation rate/termination rate의 차이가 존재하여 bimodal 형태의 분자량분포곡선을 보

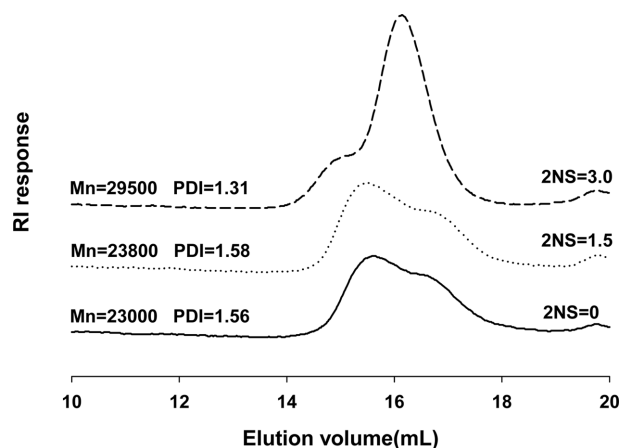


Figure 5. GPC curves of the PLA produced with $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ supported on silica at 115 °C.

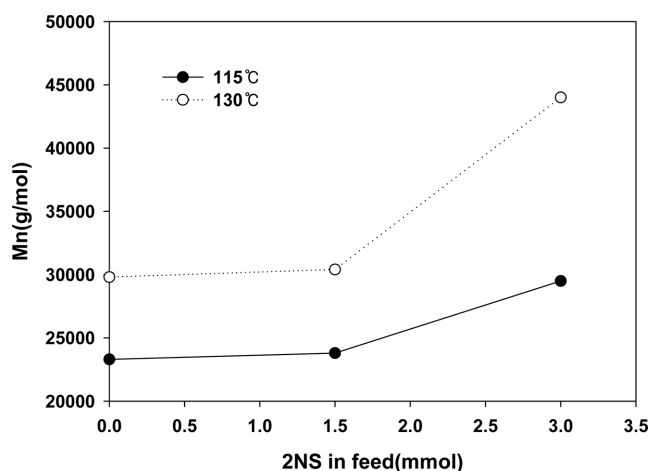


Figure 4. Change in the molecular weight as a function of 2NS amount in the polymerization.

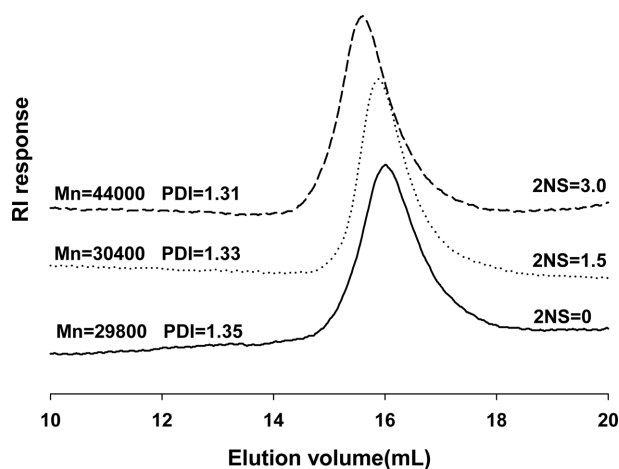


Figure 6. GPC curves of the PLA produced with $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ supported on silica at 130 °C.

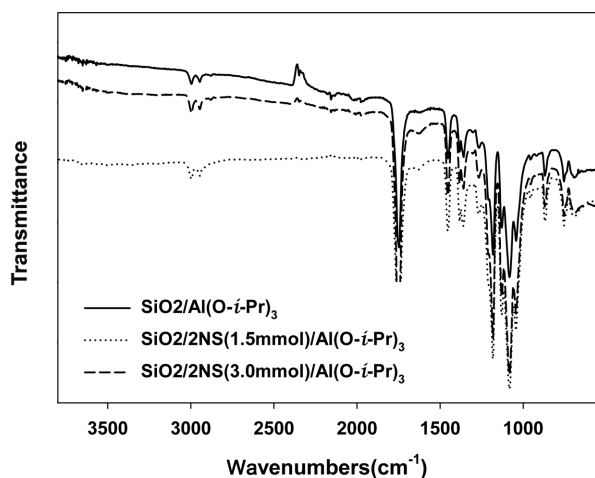


Figure 7. FTIR spectra of PLA produced in bulk polymerization at 130 °C.

일 수 있으며, 130 °C에서는 두 활성종 사이의 propagation rate/termination rate의 차이가 줄어들어 단일피크 형태로 나온 것으로 보인다. 담지축매로 생성된 PLA의 분자구조 특징을 FTIR로 분석하여 Figure 7에 나타내었다. PLA의 C-O-C ester 결합을 1180, 1211 cm⁻¹의 영역에서 확인하였고, 1384, 1453 cm⁻¹에서 CH₃의 가지 피크를 확인하였다. Ester linkage 내 carbonyl 그룹은 1750 cm⁻¹ 피크로 PLA가 합성되었음을 확인하였다.¹⁸

결 론

Al(O-*i*-Pr)₃를 이용하여 고분자량의 PLA를 얻기 위해 아민기를 갖는 실란화합물로 표면기능화된 실리카에 담지하여 L-lactide 벌크중합을 진행하였다. 아민기에 흡착된 Al(O-*i*-Pr)₃는 MAO 존재 하에서 중합활성을 보였다. 115 °C에서는 표면 기능화된 아민기양이 증가할수록 전환율과 분자량이 증가하였고, 130 °C에서는 표면 기능화된 아민기양이 증가할수록 전환율이 약 20%씩 감소하였으나, 분자량은 증가하여 표면 기능화된 아민기양이 3.0 mmol일 경우가 분자량이 크게 증가하여 44000 g/mol로 가장 높은 분자량을 얻었다. GPC 분석 결과 115 °C에서는 분자량분포곡선이 bimodal 형태에서 저분자량 부분이 크게 증가하여 shoulder 형태로 변화하였으며 130 °C에서는 단일피크 형태를 보였다. 이로 인해 Al(O-*i*-Pr)₃을 균일축매로 이용하여 생성된 PLA보다 실리카에 담지

하여 중합한 경우 더 높은 분자량의 PLA를 합성할 수 있다는 것을 확인하였다. 또한 실리카 표면에 기능화된 아민기양이 증가할수록 고분자량의 PLA를 생성하는 것을 확인하였다.

감사의 글: 이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2010-001376). 이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 (재)한국이산화탄소포집 및 처리연구개발센터의 지원을 받아 수행된 것임(2011-0031981).

참 고 문 헌

1. T. Willke and K. D. Vorlop, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **66**, 131 (2004).
2. L. Shen, E. Worrell, and M. Patel, *Biofuel. Bioprod. Bior.*, **4**, 25 (2010).
3. A. K. Yadav, A. B. Chaudhari, and R. M. Kothari, *Crit. Rev. Biotechnol.*, **31**, 1 (2011).
4. Y. Tokiwa and B. P. Calabia, *J. Polym. Environ.*, **15**, 259(2007).
5. P. Sarazin, X. Roy, and B. D. Favis, *Biomaterials*, **25**, 5965 (2004).
6. K. Jamshidi, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Polymer*, **29**, 2229 (1988).
7. H. Li and M. A. Huneault, *Polymer*, **48**, 6855(2007).
8. R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, *Adv. Mater.*, **12**, 1841 (2000).
9. D. Garlotta, *J. Polym. Environ.*, **9**, 63 (2001).
10. A. Kowalski, J. Libiszowski, T. Biela, M. Cypriak, A. Duda, and S. Penczek, *Macromolecules*, **38**, 8170 (2005).
11. A. Kowalski, A. Duda, and S. Penczek, *Macromolecules*, **31**, 2114 (1998).
12. E. Kim, E. W. Shin, I. K. Yoo, and J. S. Chung, *Macromol. Res.*, **17**, 346 (2009).
13. C. K. Williams, L. E. Breyfogle, S. K. Choi, W. W. Nam, V. G. Young, Jr., M. A. Hillmyer, and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11350 (2003).
14. H. J. Chuang, S. F. Weng, C. C. Chang, C. C. Lin, and H. Y. Chen, *Dalton Trans.*, **40**, 9601 (2011).
15. A. Prebe, P. Alcouffe, P. Cassagnau, and J. F. Gerard, *Mater. Chem. Phys.*, **124**, 399 (2010).
16. S. Yan, J. Yin, Y. Yang, Z. Dai, J. Ma, and X. Chen, *Polymer*, **48**, 1688 (2007).
17. A. Khanna, Y. S. Sudha, S. Pillai, and S. S. Rath, *J. Mol. Model.*, **14**, 367 (2008).
18. T. Furukawa, H. Sato, R. Murakami, J. Zhang, Y. X. Duan, I. Noda, S. Ochiai, and Y. Ozaki, *Macromolecules*, **38**, 6445 (2005).