

The Effect of Molecular Orientation on the Biodegradability in PCDA

강승구, 유의상, 임승순, 김동국*
 한양대학교 섬유공학과, *한양대학교 화학과

1. 서론

초기에는 분해성 고분자가 의료용으로 많이 연구되어 왔으나,¹ 근래에 완충제나 비닐백 등 플라스틱 생활용품에 분해성 고분자를 이용하려는 시도가 많이 이루어지면서 분해성 고분자의 물리적 성질, 가공성등이 중요한 과제로 떠올랐다. 이에 상용성 고분자와의 블렌드 및 공중합물에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며, 이러한 경우에도 적절한 사용목적에 부합되는 분해성을 부여하기 위하여 분해성에 영향을 미치는 고분자의 특성에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.² 지금까지 분해성 고분자에 관한 연구는 주로 고분자 주쇄의 화학구조 또는 결정의 용접이나 크기, 결정크기의 분포도, 결정의 perfectness등이 분해도에 미치는 영향에 대하여 이루어져 왔다.³ 그러나, 분해성 고분자의 분해과정은 비결정영역의 팽윤에 의한 분해요소의 침투 그리고 분자사슬의 절단등으로부터 시작된다고 알려져 있으며, 따라서 비결정 영역의 분자사슬의 응집상태등이 분해 초기에 큰 영향을 미칠 것은 분명하지만 이에 관한 연구는 많이 이루어지고 있지 않은 실정이다.

한편, 생분해성 물질의 큰 비율을 차지하는 지방족 polyester는 대개 내열성이나 기계적 성질이 좋지 못하다는 단점이 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 개선하기 위하여 분자내에 rigid한 cyclic ring을 포함하는 Poly(cyclohexane dimethylene adipate)을 중합하여, 배향도에 따른 분해성의 변화를 관찰하여 보았다. 특히 배향에 따른 비결정 영역의 분자사슬의 배향 및 응집상태등을 조사하여 분해성에 미치는 영향에 대하여 고찰하여 보았다.

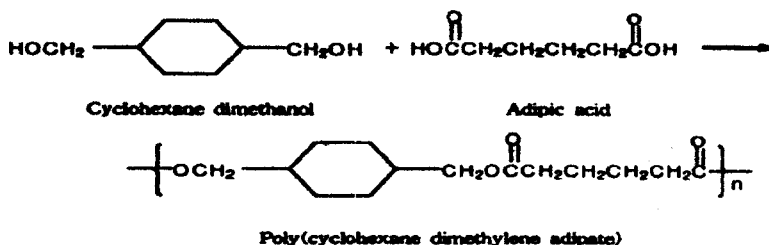
2. 실험

2.1 Poly(cyclohexane dimethylene adipate)의 합성

Adipic acid 1.0몰에 대하여 cyclohexane dimethanol을 1.2몰을 300ml 사구 반응조에 넣고 200℃까지 승온시키면서 3시간동안 반응시킨 후 에스테르화 반응을 종결하였다. 반응 중에 발생하는 물은 반응조에 부착된 증류장치를 통해서 반응

계 외로 분리하였다. 이단계 반응인 축중합 반응은 에스테르화 반응에서 제조한 올리고머를 반응조에서 온도를 100℃로 낮춘 후에 TIP를 촉매로 adipic acid에 대하여 0.5wt% 투여 후 15- 30분간 교반하여 주었다. 천천히 진공을 걸어주어 고진공 상태가 되도록 하고, 230℃까지 승온시켜 2시간 동안 반응시킨 후 반응을 종결하였다.

일단계 에스테르화 반응은 반응온도가 150-170℃에서 끓기 시작하였으며 3시간 후 200℃에서 반응을 종결하였다. 에스테르화 반응율은 생성된 유출수량을 이론 유출수량으로 나누어 계산하였다.



2.2 배향된 sample 의 제조

합성된 PCDA를 무정형상태와 결정성상태의 film 으로 제조하며 여러 배율로 연신을 주었다. 연신 배율은 각각 2.0, 2.5, 3.0, 3.5배이고, 연신속도는 2cm/min 으로 행하였다.

2.3 가수분해 실험

연신한 sample들을 alkali에서 가수분해를 행하였다. 12시간 단위로 sample들을 채취해서 무게 변화를 점검하여 분해도를 비교하였다.

2.4 배향도 측정

X-ray diffractometer (Rigaku Denki社)를 사용하여 연신한 sample들의 결정영역의 배향도를 측정하였고, 편광현미경(Nikon HFX-IIA)을 사용해 복굴절을 측정을 통해 전체영역의 배향도를 구하였다. 얻어진 두가지 자료를 통해 비결정 영역의 배향도를 구해냈다.

3. 결과 및 고찰

가수분해의 결과는 다음과 같다.

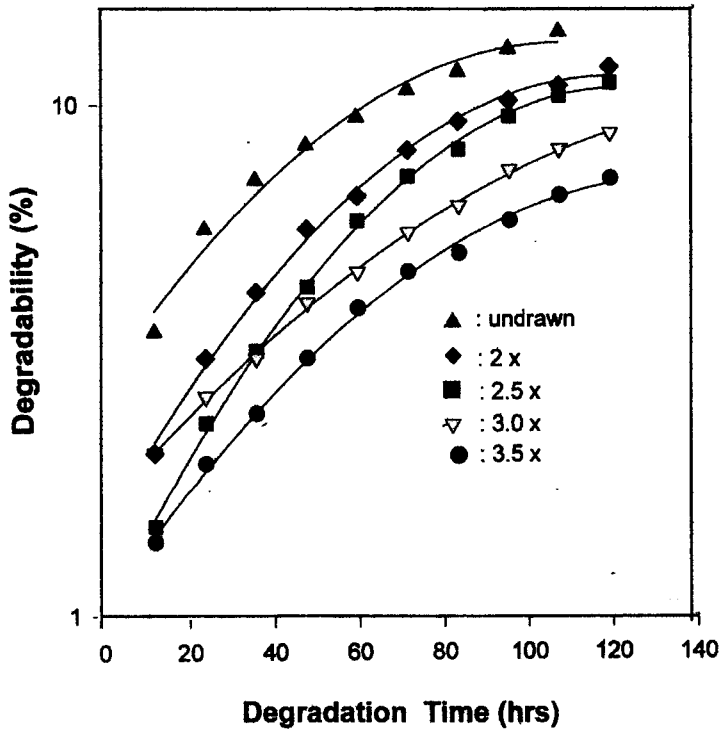


Fig. 1. The variation of degradability of PCDA with various draw ratio by hydrolysis

연신된 시료의 복굴절 및 X-선 회절을 통한 결정의 배향도를 이용하여 비결정 영역의 배향도를 구하여 분해와의 관계를 알아보았다. 한편 PCDA의 intrinsic 복굴절 값은 알려진바가 없어서 본 실험에선 연신된 시료의 sonic modulus를 측정하여 결정영역과 비결정 영역의 intrinsic 복굴절값을 구하였다. 한편 X-rd를 통해 001 면에 대한 azimuthal scan 강도곡선으로부터 결정의 c축에 대한 배향도를 구할수 있었고, 이 값과 시료의 intrinsic 복굴절값을 통해서 PCDA 연신 film 의 비결정 영역의 배향도(f_{am})를 구해내었다.

4. 결론

본 실험을 통해 복굴절값이 클수록 분해도가 안좋음을 볼 수 있었고, 또한 비결정역의 배향도가 높을수록 분해도가 좋지않음을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

1. A. C. Albertson and O. Lungquist, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A23**, 393 (1986)
2. R. J. Fredericks, A. J. Melverger and L. J. Dolegiewitz, *J. Polymer. Sci.*, **Vol.22**, 57 (1984)
3. Y. Tokiwa, T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 441(1981)