J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.7, No.3, June 1996, 481-489

지방족 copolyester 및 copolyesteramide의 합성과 분해성(2)

김 우 식 · 현 석 희 · 전 일 련* · 강 혜 정** · 이 치 규** · 김 승 환**

경북대학교 고분자공학과 · *경북산업대학교 공업화학과 · **국립공업기술원 화학부

(1996년 1월 29일 접수, 1996년 4월 19일 채택)

Synthesis and Degradability of Aliphatic Copolyester and Aliphatic Copolyesteramide(2)

Woo-Sik Kim, Seok-Hee Hyun, Il-Ryon Jeon*, Hye-Jung Kang, Chi-Giu Lee**, and Sung-Hwan Kim****

Dept. of Polymer Science, Kyungpook Nat'l Univ., Taegu 702-701, Korea
*Dept. of Industrial Chemistry, Kyungpook Sanup Univ., Kyungsan 712-701, Korea
**Chemistry Department, Nat'l Industrial Technology Institute, Kwacheon 427-010, Korea

(Received Jaunury 7, 1995, Accepted April 19, 1996)

요 약 : 이 연구에서는 촉매로서 tetraphenyltin을 사용하여 D,L-lactide (2-LA)와 β-methyl-δ-valerolactone (MVL)의 공중합체를 합성하고 그 물성을 조사하였다. 공중합체중의 lactic acid반복단위(LA)의 조성은 단량체 공급에서의 LA조성보다 높았다. 공중합체중의 그 조성은 공중합시간의 증가와 더불어 감소하였다. 그 공중합체의 수율과 분자량은 공급조성중의 LA의 증가와 더불어 증가하였다. 이들 결과는 공중합에 있어서 2-LA의 반응성이 MVL의 반응성보다 크다는 것을 뜻한다. 공중합체의 수평균분자량은 54,000에서 63,000의 범위에 있었고 다분산성지수는 1.7에서 2.1의 범위에 해당하였다. 공중합체는 융점을 나타내지 않았고 유리전이온도만 나타내었다. Lipase에 의한 공중합체의 분해성의 경향은 L-lactide-MVL 공중합체의 분해성의 경향과 거의 같았다.

Abstract: D,L-lactide (2-LA) was copolymerized with β-methyl-δ-valerolactone (MVL) using tetraphenyltin as a catalyst and the properties of the copolymers were investigated. The composition of the repeating unit of lactic acid in the copolymers was higher than that in the monomer feeds. The composition of the lactic acid unit in the copolymers decreased with increasing copolymerization time. The yield and the molecular weight of the copolymer increased with increasing 2-LA in the feed composition. These results suggest that the reactivity of 2-LA is larger than that of MVL. The number average molecular weight was in the range of 54,000 to 63,000 and the polydispersity index was in the range of 1.7 to 2.1. The copolymers did not show melting point, but glass transition temperature. The degradable tendency of the copolymers with lipase was almost equal to that of L-lactide-MVL copolymer.

1. 서 론

Lactone류로 부터 만들어지는 지방족 폴리에스테르는 다른 생분해성고분자에 비해 쉽게 가수분해될 뿐만 아니라 효소에 의해서도 쉽게 생분해되는 특성을 지니고 있다[1-3]. 그러나 이들 폴리에스테르는 종류에 따라 생분해성이 다르고 물성도 다르다. 따라서 lactone류를 공중합하여 랜덤공중합체를 만들면

그 조성에 따라 생분해성과 물성을 조절할 수 있을 것이다. 이런 관점에서 최근에 lactone류의 공중합이 많은 연구자에 의해 진행되고 있다.

현재 lactone류로 부터 만들어지는 지방족폴리에스테르 중에서 biomedical 고분자로 이용되고 있는 poly(lactic acid) (polyLA)는 다른 biomedical고분자, 예를 들면 silicone고분자보다 유연성이 떨어진다[4]. PolyLA 의 이런 점을 개선하기 위해 Feng등은 촉매로 아연알루미늄유기화합물(Teyssie촉매)을 사용하여 D,L-lactide(2-LA)와 ε-caprolactone을 공중합하였다[4,5]. 또 Pennings등은 촉매로 stannous octoate를 사용하여 2-LA와 ε-caprolactone을 공중합하였다[6]. Hori등은 생분해성이 우수한 poly(3-hydroxybutyrate)의 물성을 개질하기 위해 3-hydroxybutyrate를 함유하는 분자량이 큰 지방족 copolyester를 합성하였다[7].

한편 많은 연구자들은 2-LA로 부터 분자량이 큰 polyLA를 얻기 위해 중합촉매로서 tetraphenyltin (TPT)과 같은 주석을 함유하는 화합물을 사용하였다[8-13]. 그들은 그 중합기구를 배위삽입기구라 하면서도 촉매가 불안정하여 개시종과 개시기구를 밝히는 것은 어렵다고 하였다[13, 14].

Fukuzaki등[15]은 ε-caprolactone보다는 메틸렌기가 하나 적은 δ-valerolactone과 2-LA를 물존재하에서 공중합하여 그 중합기구를 조사하였다. 그 결과, 이 계의 물에 의한 중합기구는 δ-valerolactone과 2-LA가 개환되어 hydroxy acid가 되고 이 산이 축중합하여 copolymer가 된다고 보고하였다. 그러나 생성된 공중합체의 분자량은 크지 않았다. 본 연구자들은 TPT를 촉매로 사용하여 이 계를 공중합하여 분자량이 큰 공중합체를 얻었다[16]. Yamamoto등은 δ-valerolactone의 위치에 메틸기를 가지는 β-methyl-δ-valerolactone과 L-lactide를 TPT촉매 존재 하에 공중합하여 분해성을 조사하였다[17, 18]. 그 결과, 기계적성질 및 생분해성이 우수하다고 보고하였다[17]. 그러나 이 보고에서는 상세한 공중합의 조건, 공중합성등이 검토되지 않았다.

본 연구에서는 polyLA에 유연한 반복단위를 도입하기 위한 일련의 연구로서 2-LA와 β−methyl-δ-valerolactone (MVL)를 공중합하고 이 계의 공중합성을 조사하였으며 아울러 분자량이 큰 공중합체와 높은 공중합수율을 얻기위한 공중합조건도 조사하였다. 뿐만 아니라 공중합체의 열적성질과 효소분해성도 조사하였다.

2. 실 험

2. 1. 시 약

2-LA (Aldrich) 및 TPT (Aldrich)는 시약급을 정제하지 않고 사용하였다. MVL (Kuraray)는 수소화칼슘존재 하에서 환류한 후 감압증류하여 사용하였다. 합성한 copolyester의 용매로 사용한 클로로포름과 벤젠은 시약급을 정제하지 않고 그대로 사용하였고, 비용매로 사용한 메탄올도 시약급을 정제하지 않고 사용하였다. 그 외 사용한 모든 화합물 역시 시약급으로서 정제하지 않았다.

2. 2. 공중합

두 단량체 2-LA와 MVL의 몰비, 중합온도 및 중합시간을 달리하여 다음과 같이 공중합하였다. 두 단량체를 합친 2.32×10^{-2}몰과 촉매 TPT 1.16×10^{-4}몰(0.05g)을 40ml의 중합관에 넣고 탈기한 후 감압하에서 중합관을 용봉하였다. 중합관을 소정의 온도와 소정의 시간으로 가열하여 두 단량체를 공중합하였다. 중합된 혼합물에 클로로포름 10ml를 가하여 내용물을 완전히 녹였으며 이 용액을 메탄올 500ml에 떨어뜨려 중합체를 침전시켰다. 이 침전물을 건조한 후 다시 벤젠 10ml에 녹여 동결건조하였다.

2. 3. 측 정

공중합체의 핵자기공명스펙트럼은 $CDCl_3$를 용매로 사용하여 Bruker ARX-300 spectrometer로 측정하였다. 점도는 클로로포름을 용매로 하여 25℃의 온도와 0.2g/dL의 농도에서 우벨로오드점도계로 측정하였다. 유리전이온도(Tg)는 질소 분위기에서 second run에서 분당 20℃로 상승시키면서 Dupont thermal analyzer DSC-2000을 사용하여 측정하였다. 열분해온도는 질소 분위기에서 분당 30℃로 상승시키면서 Dupont thermal analyzer TGA-2100을 사용하여 측정하였다. 분자량은 o-클로로페놀-클로로포름 (v/v : 1/4) 혼합용매를 사용하여 100℃에서 Waters 150CV model의 GPC로 측정하였다.

2. 4. TOC(total organic carbon)의 측정

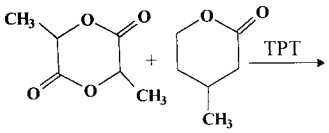
10ml의 시험관에 pH 7의 인산 완충용액 2ml와 0.283mm^2 copolyester필름을 넣고 37℃에서 8시간

동안 정치한 후 완충용액을 제거하였다. 이 시험관에 다시 인산 완충용액 2ml와 효소 lipase 30㎕를 가하고 37℃에서 96시간 필름을 정치하였다. 필름을 제거한 용액에 6N 염산 0.02ml를 가한 후 용액중에 용존하는 분해된 유기물의 탄소량을 Shimadzu 500 TOC분석기로 측정하였다. TOC측정에 사용된 공중합체 필름은 공중합체의 클로로포름 용액을 casting하여 만들었다.

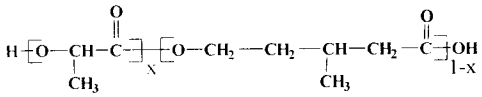
3. 결과 및 고찰

3. 1. 공중합체의 확인 및 조성 계산식

TPT를 촉매로 사용하여 2-LA와 MVL을 공중합한 반응식은 다음과 같다.



2-LA MVL



2-LA-MVL Copolymer.

2-LA-MVL copolyester 구조식에서 X는 lactic acid 반복단위 (LA)의 조성 즉 몰 분율을 의미한다.

2-LA-MVL 공중합체의 생성을 확인하기 위해 공급조성 ([LA]/[MVL] = 75/25)의 2-LA-MVL공중합체 (A) 및 단일중합체 (B)의 수소핵자기공명스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 스펙트럼의 화학적 이동 및 적분 비를 고려하면 2-LA-MVL공중합체의 1.1ppm부근의 피이크는 MVL단위의 위치의 탄소에 결합된 CH_3 (g)의 수소에 기인하고 1.6ppm 부근의 피이크는 LA단위의 CH_3 (a)의 수소에 기인하는 것으로 생각된다. 1.7ppm 부근의 피이크는 MVL 단위의 CH_2 (d)의 수소[18], 그리고 2.2ppm의 피이크는 MVL의 CH_2 (f)의 수소, 그리고 2.4ppm의 피이크는 CH (e)의 수소에 기인하는 것으로 판단된다[18]. 4.2ppm부근의 피이크는 MVL단위의 산소에 인접한 CH_2 (c)기의 수소[18], 그리고 5.3ppm부근의 피이크는 LA단위의 CH (b)의 수소에 해당하는 것으로

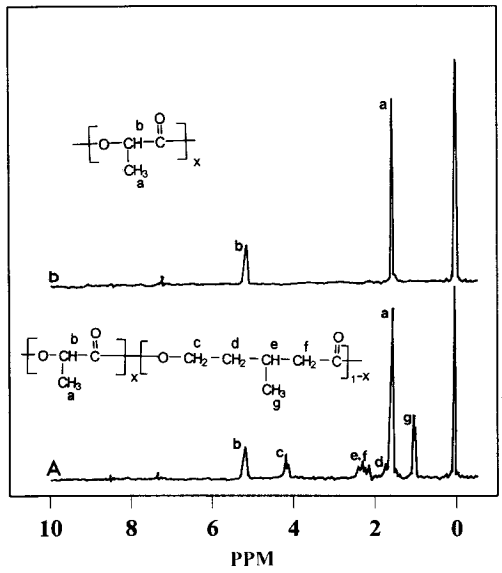


Fig. 1. H-NMR spectra of 2-LA/MVL copolymer (A) and 2-LA homopolymer(B) in $CDCl_3$.

판단된다.

2-LA-MVL공중합체중의 LA조성은 반복단위를 기준으로 하여 공중합체의 수소핵자기공명스펙트럼 (Fig. 1)의 5.3ppm부근의 피이크면적에 대한 4.2ppm부근의 피이크면적으로 부터 (1)식에 의해 구할 수 있다. 위의 구조식에서 표시된 것처럼 X는 2-LA-MVL공중합체중의 LA반복단위의 몰분율이고 1-X는 MVL반복단위의 몰분율이다.

$$\frac{1-X}{X}=\frac{4.2ppm\text{의 피이크 면적}/2}{5.3ppm\text{의 피이크 면적}} \quad (1)$$

3. 2. 공중합

2-LA-MVL의 공중합의 온도조건을 조사하기 위해 온도를 변화시키면서 공급조성 [LA]/[MVL]= 75/25에서 단량체전체몰에 대해 0.5몰%의 TPT존재하 100시간동안 공중합을 행하고 그 수율을 조사하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 것처럼 이 공중합계는 수율이 100℃에서 78% 정도였고 130℃에서는 약간 증가하여 83%정도였고 140℃에서는 82%정도였다. 그래서 이 공중합계는 수율이 이 온도범위에서는 온도에 민감하지 않았다. 이들 시료의 수소핵자기공명스펙트럼의 4.2ppm과 5.3ppm의 피이크면적을 (1)식에 대입하여 계산한 공중합체중의 LA조성을 중합온도에 대해 플로트한 것

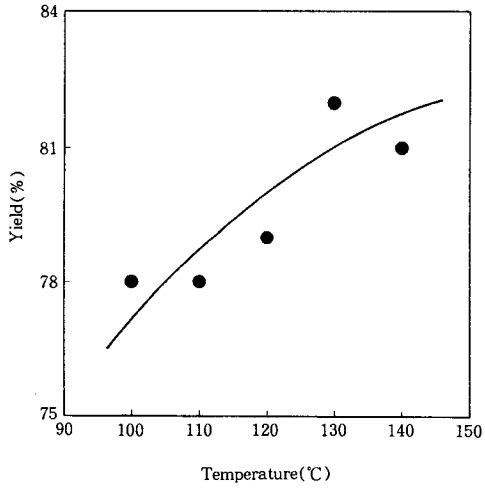


Fig. 2. Copolymerization yield of 2-LA/MVL system at various temperatures : [LA]/[MVL]=75/25; catalyst, TPT ; time, 100hr.

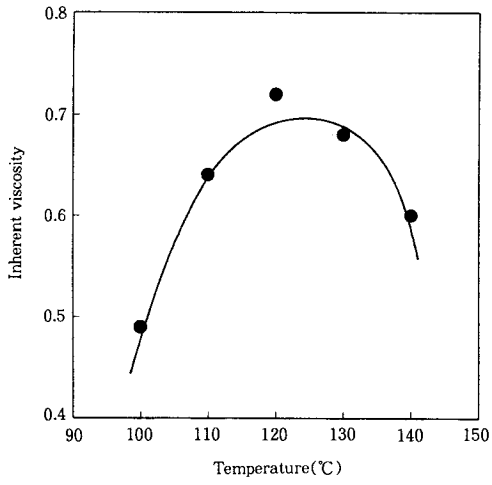


Fig. 4. Inherent viscosity of 2-LA/MVL copolymer prepared at various temperatures : [LA]/[MVL]=75/25; catalyst, TPT; time, 100hr.

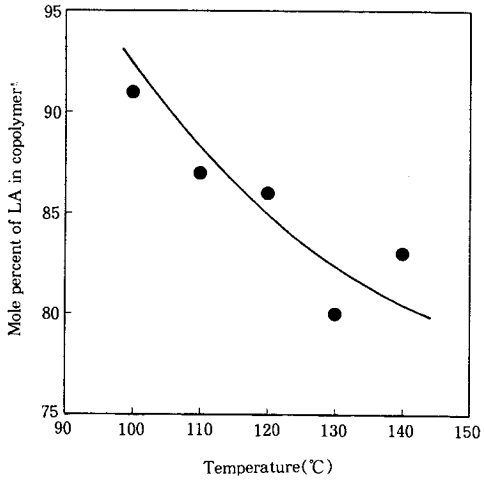


Fig. 3. LA mole percent of 2-LA/MVL copolymer prepared at various temperatures : [LA]/[MVL]=75/25; catalyst, TPT; time, 100hr.

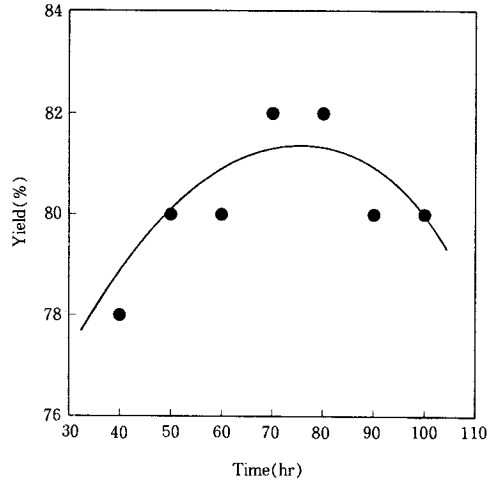


Fig. 5. Copolymerization yield of 2-LA/MVL system on time : [LA]/[MVL]= 75/25 ; catalyst, TPT; temperature, 120℃.

이 Fig. 3이다. Fig. 3에서 중합온도가 100℃에서 130℃로 갈수록 공중합체중의 LA조성이 91몰%에서 80몰%로 감소하였다. 바꾸어 말하면 100℃에서 130℃로 갈수록 MVL조성이 증가하는 것을 말한다. 이것은 공중합의 활성화에너지가 MVL보다 2-LA가 작은 것을 뜻하고 결국 이 공중합에서 2-LA가 MVL보다 반응성이 큰 것을 뜻한다. 본 공중합계의 MVL에 대한 2-LA의 반응성은 전보[16]의 2-LA-valerolactone계의 valerolactone에 대한 2-LA의 반응성과 비슷하였다. 또한 같은 시료의 inherent viscosity를 중합온도에 대해 플로트한 것이 Fig. 4이다.

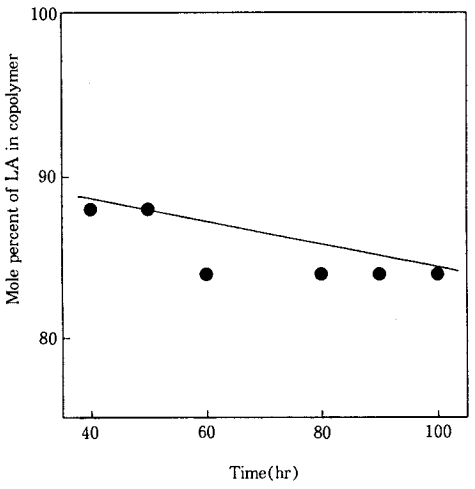


Fig. 6. LA mole percent of 2-LA/MVL copolymer on time : [LA]/[MVL]=75/25; catalyst, TPT; temperature, 120℃.

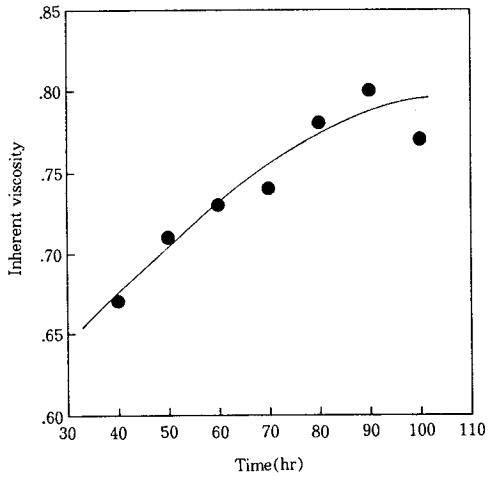


Fig. 7. Inherent viscosity of 2-LA/MVL copolymer on time : [LA]/[MVL]=75/25; catalyst, TPT; temperature, 120℃.

중합온도 100℃에서는 공중합체의 inherent viscosity가 0.48정도이나 120℃에서는 0.73정도로 증가하고 그 이상의 온도에서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 이 결과로 판단하면 2-LA-MVL공중합체는 120℃ 부근에서 분자량이 최대치를 나타내는 것을 알 수 있다.

이 공중합계는 120℃에서 점도가 가장 컸으므로, 120℃에서 중합시간을 변화시키면서 [LA]/[MVL]=75/25, 0.5몰%의 TPT존재 하에 공중합을 행하고 그 수율을 중합시간에 대해 플로트한 것이 Fig. 5이다. Fig. 5에서 보는 것처럼 40시간후 중합수율은 78%정도이나 80시간에서는 82%정도로 약간 증가하였고 100시간에서는 80%정도로 약간 감소하였다. 이처럼 이 공중합계는 40시간 이하에서 대부분의 중합이 일어난 것으로 생각된다. 같은 시료 공중합체의 핵자기공명데이타와 (1)식으로 부터 구한 공중합체의 LA조성을 중합시간에 따라 플로트한 것이 Fig. 6이다. Fig. 6에서, 이 공중합체중의 LA의 조성은 중합시간에 따라 조금씩 감소하였다. 이것은 2-LA가 MVL보다 공중합성이 커서 중합시간이 증가함에 따라 미반응 MVL이 감소하므로 공중합체중 LA조성은 감소하고 MVL조성은 증가하는 것으로 생각된다. 또한 같은 시료의 inherent viscosity를 중합시간에 따라 플로트한 Fig. 7에서, inherent viscosity는 중합시간의 증가에 따라 조금씩 증가하였다. 이것은 축중합의 경향이라 할 수 있다. 왜냐하면 축합중합은 중합시간에 따라 분자량이 증가하기 때문이다. 그러나 TPT촉매 존재 하에서의 lactone의 중합기구를 배위삽입기구라고 하는 보고[13,14]가 있기 때문에 이 경향이 배위삽입기구에 관계되는 것인지, 혹은 축합중합기구에 관계되는 것인지 혹은 두 가지 기구에 관계되는 것인지는 현재의 연구로서는 알 수 없다. 한편 100시간에서는 inherent viscosity가 약간 감소하였는데 이것은 생성된 copolyester가 분해되는 것이 아닌가 생각된다.

공중합체의 조성, 수율, inherent viscosity 및 분자량에 미치는 공급조성의 영향을 살펴보기 위해 LA/MVL의 몰비를 변화시키면서 120℃에서 100시간 공중합을 행하고 공중합체중의 조성, 중합수율, inherent viscosity 및 분자량을 측정하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 먼저 단량체 공급조성에 따른 분자량의 변화를 살펴보면, 수평균분자량, 중량평균분자량 및 분자량 분포척도 (Mw/Mn)는 다 같이 LA공급조성이 감소함에 따라 전체적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 2-LA가 MVL보다 공중합반응성이 크거나 또는 공중합체가 메탄올에 용해될 가능성으로 설명될 수 있다. 즉, 공중합한 혼합물을 메탄올에 침전시켜 공중합체를 분리하였기 때문이다.

2-LA-MVL계와 2-LA-valerolactone계의 분자량

Table 1. Composition, Yield, Inherent Viscosity and Molecular Weight of 2-LA/MVL Copolymers[a]

Copolymers	Feed[b] LA/MVL (mole%)	Copolymer[b,c] LA/MVL (mole%)	Yield[d] (%)	Inherent[e] viscosity	Mn[f]	Mw[f]	Mw/Mn
1	89/11	92/8	93	0.81	63,000	132,000	2.1
2	82/18	86/14	89	0.78	54,000	107,000	2.0
3	75/25	82/18	82	0.79	57,000	106,000	1.9
4	67/33	72/28	79	0.75	56,000	107,000	1.9
5	57/43	67/33	74	0.67	55,000	96,000	1.8
6	46/54	58/42	68	0.65	54,000	92,000	1.7

[a] Catalyst, TPT; temperature, 120℃; time, 100hr.
[b] LA/MVL is the mole percent ratio of lactic acid to β-methyl-δ-valerolactone unit.
[c] Measured by NMR.
[d] Measured by gravimetry.
[e] Solvent, chloroform; concentration, 0.2g/dL; temperature, 25℃.
[f] Measured in o-chlorophenol/chloroform(1/4 : v/v) by GPC.

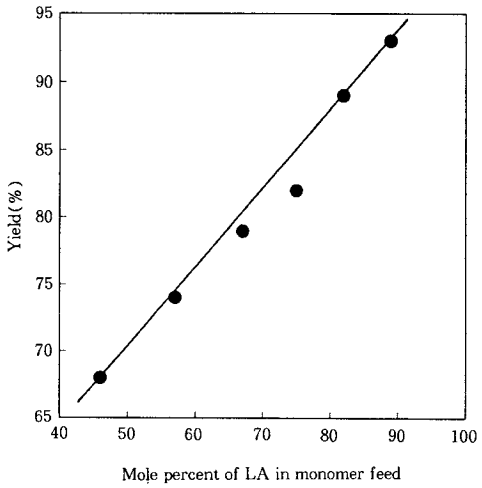


Fig. 8. Relation between yield and mole percent of LA in monomer feed in the copolymerization of 2-LA/MVL system : temperature, 120℃; catalyst, TPT; time, 100hr.

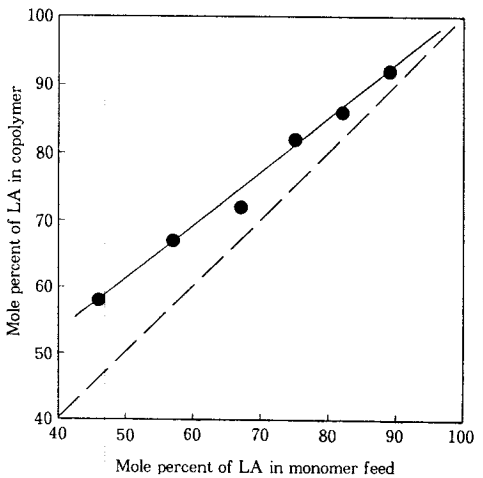


Fig. 9. Relation between mole percent of LA in copolymer and mole percent of LA in monomer feed in the copolymerization of 2-LA/MVL system : temperature, 120℃ ; catalyst, TPT; time, 100hr.

을 비교하면 2-LA의 공급조성이 클 때는 두 계의 분자량이 비슷하지만 2-LA의 공급조성이 낮을 때는 본 연구의 전자계의 분자량이 이전에 연구된 후자계의 분자량보다 훨씬 컸다[16]. 뿐만 아니라 전자계의 분자량은 2-LA공급조성의 변화에도 불구하고 차이가 적었지만 후자계의 분자량은 2-LA공급조성의 변화에 따라 차이가 컸다. 따라서 분자량의 입장에서 보면 전자계가 후자계보다 유리하다.

2-LA-MVL계의 공중합에 있어서 단량체 공급조성과 공중합 수율과의 관계를 살펴보기 위해 Table 1에 나와 있는 공중합수율을 단량체 공급조성에 대해 플로트한 것이 Fig. 8이다. Fig. 8에서 보는 것처럼 2-LA단량체 공급조성이 증가함에 따라 공중합수율이 크게 증가하였다. 이것은 2-LA가 MVL보다 공중합반응성이 크기 때문일 것이다. 이 결과는 이 계의

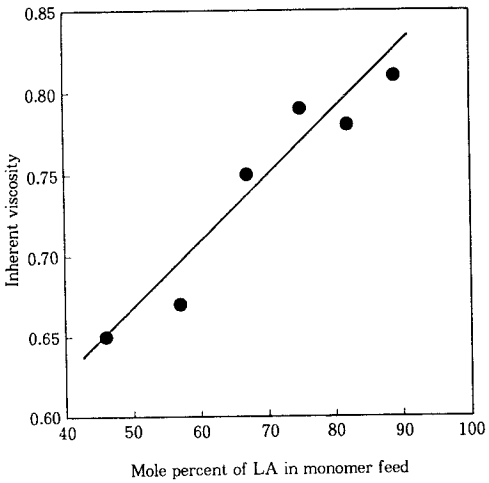


Fig. 10. Inherent viscosity of 2-LA/MVL copolymer at various mole percent of LA in monomer feed : temperature, 120℃; catalyst, TPT; time, 100hr.

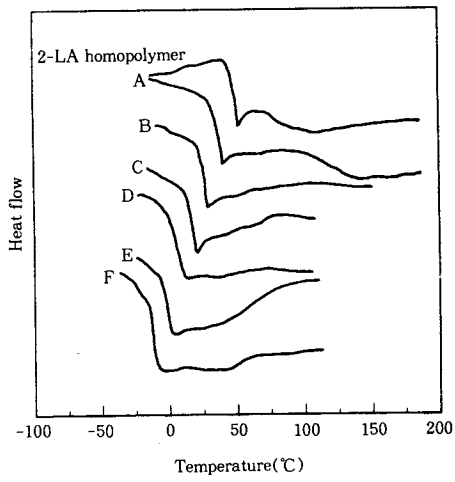


Fig. 11. DSC thermograms of copolymers : A, [LA]/[MVL]=92/8; B, [LA]/[MVL]=6/14; C, [LA]/[MVL]=82/18; D, [LA]/[MVL]=72/28; E, [LA]/[MVL]=67/33; F, [LA]/[MVL]=58/42.

중합수율을 높이는데 기여할 것이다.

2-LA-MVL계의 공중합에 있어서 2-LA와 MVL의 반응성을 비교하기 위해 Table 1에 나와 있는 공중합체중의 LA조성을 단량체 공급조성중의 LA조성에 대해 실선으로 플로트한 것이 Fig. 9이다. Fig. 9에서 점선은 대각선에 해당한다. 실선이 대각선보다 위에 있으므로, 바꾸어 말하면 공급한 LA조성보다 공중합체중의 LA조성이 크다는 것은 2-LA가 MVL보다 공중합성이 큰 것을 의미한다. 한가지 더 설명을 추가하면, LA 공급조성이 증가함에 따라 실선과 대각선 사이의 간격이 좁아지는 것은 Fig. 8에서 보았듯이 LA 공급조성이 증가함에 따라 수율이 높아지고 반응성이 낮은 MVL이 공중합 후기에 많이 참여할 수 있기 때문이다.

2-LA-MVL계의 공중합에 있어서 LA공급조성에 따른 공중합체의 inherent viscosity의 변화를 Fig. 10에서 보면, 그 inherent viscosity가 LA 공급조성이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였는데, LA가 MVL보다 중합반응성이 크기 때문으로 생각된다.

3. 3. 열적 성질

2-LA-MVL공중합체중의 LA조성에 따른 LA-MVL공중합체의 융점의 유무와 T_g의 변화를 살펴보기 위해 DSC thermogram을 Fig. 11에 나타내었다.

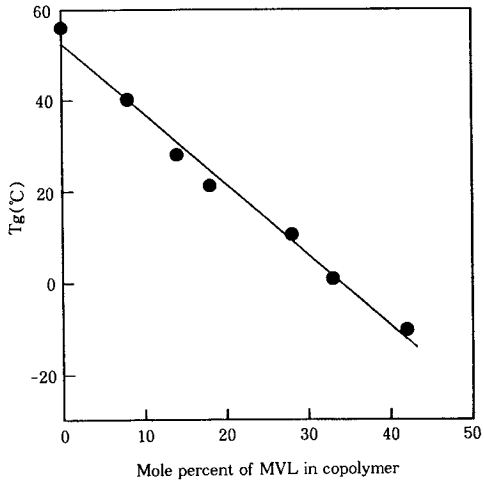


Fig. 12. Relation between glass transition temperature and mole percent of MVL in 2-LA/MVL copolymer.

2-LA 단일중합체는 160℃에서 별도로 중합해서 얻은 시료이다. 이 그림에서 보는 것처럼 2-LA 단일중합체와 공중합체들은 T_g만 나타나는 비결정성 고분자들이다. 이 결과는 예상했던 바와 같이 이들 고분자가 D-lactide와 L-lactide의 혼합물인 D,L-lactide로

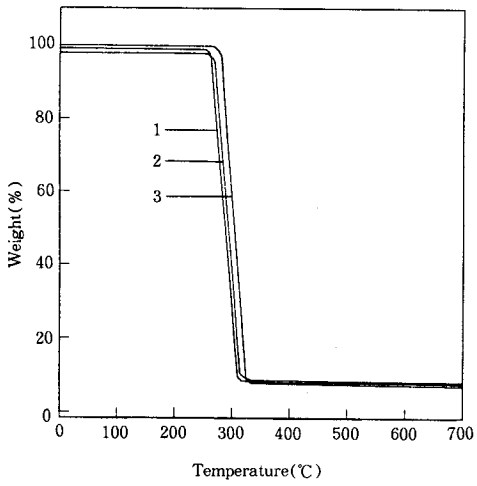


Fig. 13. TGA thermograms of 2-LA/MVL copolymers : 1, LA/MVL(92/8); 2, LA/MVL(86/14); 3, LA/MVL(67/33).

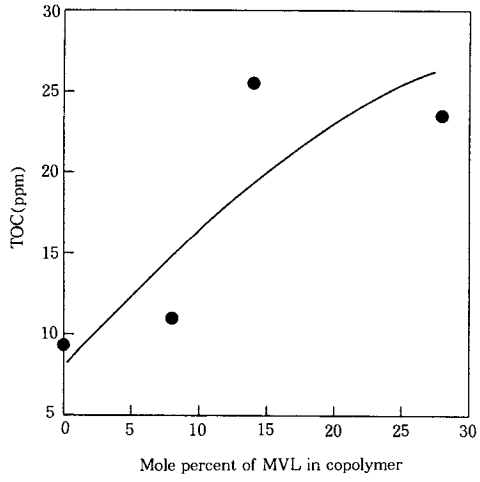


Fig. 14. Change of TOC on enzymatic hydrolysis of 2-LA/MVL copolymers : sample, 0.28mm2; phosphate, 2ml; enzyme, lipase (1500U); temperature, 37℃ ; pH, 7.0.

만들어졌기 때문이다. 반면에 L-lactide-MVL공중합체는 LA단위가 100-85몰% 함유될 때까지는 융점을 나타내었다[18]. Fig. 11에서 2-LA-MVL 공중합체들의 T_g는 MVL이 증가함에 따라 점점 감소하였다. 공중합체중의 MVL단위의 조성의 증가에 따른 T_g의 감소를 명확하게 살펴보기 위해 이들의 관계를 플로트한 것이 Fig. 12이다. 공중합체중의 MVL 8몰%에서는 T_g가 40℃정도였으나 MVL이 42몰%에서는 T_g가 -10℃정도였다. 이처럼 MVL의 조성의 증가에 따라 T_g가 감소하는 것은 MVL이 LA보다 메틸렌기를 많이 함유하여 보다 유연하기 때문일 것이다. 여기서 MVL조성에 따른 2-LA-MVL공중합체 및 L-lactide-MVL공중합체[18]의 T_g변화를 비교하면 거의 같은 경향을 나타내었다.

2-LA-MVL공중합체중의 MVL조성에 따른 이 공중합체의 열분해 온도의 변화를 살펴보기 위해 MVL 조성이 다른 3가지 종류의 2-LA-MVL공중합체의 열중량분석 thermogram을 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13에서 3종류 공중합체의 초기열분해온도는 대략 280℃정도였다. 최대분해온도는 320℃정도였다.

3. 4. 효소분해성

pH 7의 완충용액에 96시간 담구어둔 공중합체의 필름이 효소 lipase에 의해 분해되어 물에 용해된 유기물의 탄소량을 TOC분석기로 측정하고 이 결과를 공중합체 조성에 대해 플로트한 것이 Fig. 14이다. Fig. 14에서 공중합체의 TOC값은 단독중합체의 TOC값보다 컸고 뿐만 아니라 MVL 조성이 14몰% 내지 28몰%까지 증가함에 따라 TOC값이 증가하였다. 이 결과는 lipase를 사용하여 이 공중합체의 TOC를 측정한 Yamamoto등의 결과[17]와 같은 경향이었다. 물론 TOC값은 본 연구결과가 Yamamoto등의 결과보다 작았다. 이것은 본 연구의 시료가 필름인데 비하여 Yamamoto등의 시료는 미분가루로서 표면적이 컸기 때문인 것으로 생각된다. 어쨌든 공중합체중의 MVL의 조성에 따라 TOC가 변화한다는 것을 MVL의 조성을 변화시킴으로써 공중합체의 효소분해성을 조절할 수 있다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

2-LA-MVL를 TPT존재하에 공중합하고 이 계의 공중합성과 공중합체의 물성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 공중합체중의 LA조성은 공급조성중의 LA조성보다 높았다. 중합시간이 길어짐에 따라 공중합체중의 LA조성이 감소하고 반면에 MVL조성이 증가하였다. 공중합체의 수율은 공급조성중의 LA조성이 증가함에 따라 증가하였다. 이들 결과는 공중합에 있어

서 2-LA가 MVL보다 반응성이 크다는 것을 의미한다.

2. [LA]/[MVL]를 75/25로 하여 120℃에서 100시간동안 2-LA-MVL를 공중합 하였을 때 수율은 82%정도이고 inherent viscosity는 0.78정도였다.

3. 2-LA-MVL공중합체는 LA공급조성이 증가함에 따라 평균분자량이 증가하였다. LA공급조성 46~89몰%에서 수평균분자량은 54,000~63,000이었고 중량평균분자량은 92,000~132,000였다. 또 수평균분자량에 대한 중량평균분자량의 비는 1.7~2.1였다.

4. 2-LA-MVL공중합체는 융점은 나타나지 않고 T_g만 나타내었다. 이것은 2-LA-단일중합체와 같이 이들 공중합체가 비결정성임을 뜻한다. 공중합체의 T_g는 MVL의 조성이 증가함에 따라 낮아졌다. 이것은 MVL이 증가함에 따라 공중합체가 유연해지는 것을 의미한다.

5. 공중합체중의 MVL의 조성이 28% 정도까지 증가함에 따라 lipase에 의한 분해성이 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 공중합체가 단독 중합체보다 생분해성이 우수한 것을 뜻하고 뿐만 아니라 공중합체의 조성을 달리함으로써 생분해성을 조절할 수 있음을 시사한다.

감 사

이 연구는 1994년도 교육부 신소재 연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. D. F. Williams and E. Mort, *J. Bioengineering*, **1**, 231(1977).
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. X. D. Feng, C. X. Song, and W. Y. Chen, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 593(1983).
5. C. X. Song and X. D. Feng, *Macromolecules*, **17**, 2764(1984).
6. D. W. Gripma and A. J. Pennings, *Polym. Bull.*, **25**, 325(1991).
7. Y. Horri. Y. Takahashi, A. Yamaguchi, and T. Nishishita, *Macromolecules*, **26**, 4388(1993).
8. D. K. Gliding and A. M. Reed, *Polymer*, **20**, 1459(1979).
9. F. E. Konn, J. G. V. Ummen and J. Feijen, *Eur. Polym. J.*, **19**, 1081(1993).
10. R. Dunsing and H. R. Kricheldorf, *Polym. Bull.*, **14**, 491(1985).
11. J. W. Leensiag, S. Gogoiewski, and A. J. Pennings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2829(1984).
12. W. Dittrich and R. C. Schulty, Angrew. *Makromol. Chem.*, **241**, 109(1971).
13. H. R. Kricheldorf and R. Dunsing, *Makromol. Chem.*, **187**, 1611(1986).
14. J. M. Vion, R. Jerome, Ph. Teyssie, M. Aubin and R. E. Prudhomme, *Macromolecules*, **19**, 1828(1986).
15. H. Fukuzaki, M. Yoshida, M. Asano, Y. Aiba and I. Kaetsu, *Eur. Polym. J.*, **24**. 1029(1988).
16. W. S. Kim, S. G. Kim, S. J. Kim and B. C. Ji, *Polymer*(Korea), **19**, 11(1995).
17. A. Nakayama, N. Kawasaki, I. Arvanitoyannis, and N. Yamamoto, "Proceedings of the Third International Scientific Workshop on Biodegradable Plastics and Polymers", 5570, Osaka, Japan, 1993.
18. A. Nakayama, N. Kawasaki, I. Arvanitoyannis, J. Iyoda, and N. Yamamoto, *Polymer*, **36**, 1295(1995).