

## 생분해성을 가지는 고분자합금의 제조 : 2

최 용 석 · 임 학 상 · 이 석 기 · 여 기 학\* · 김 우 식

경북대학교 고분자공학과, \*(주)코오롱 기술연구소

(1993년 7월 29일 접수)

## Preparation of Biodegradable Polymer Alloys : 2

Yeung-Suk Choi, Hak-Sang Lim, Suk-Kee Lee, Ki-Hak Yeo\*, and Woo-Sik Kim

Dept. of Polymer Sci., Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

\*R & D Center, Kolon Industries, Inc., Kumi, Kyungpook 730-030, Korea

(Received July 29, 1993)

**요 약 :** 소수성을 가지는 전분유도체로서 trimethylsilylstarch(TMSS)의 합성 및 이와 생분해성 고분자와의 블렌드의 상용성과 분해성을 연구하였다. TMSS는 전분과 chlorotrimethylsilane을 피리딘 존재하에 반응시켜 합성하였다. TMSS의 silyl화도는 2.2였고 고유점도는 0.32였다. 또 TMSS는 비극성 용매에 좋은 용해성을 나타내었고, 390°C에서 초기열분해온도를 나타내었다. 뿐만 아니라 TMSS는 poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)[P(HB-co-HV)]와 상용성을 나타내는 것이 유리 전이온도와 전자현미경사진으로 관측되었다. 또 TMSS/P(HB-co-HV)블렌드는 물속에서 분해성을 가진다는 것도 관측되었다.

**Abstract :** The synthesis of trimethylsilylstarch(TMSS) as a hydrophobic starch derivative and the miscibility and degradability of TMSS/poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) [P(HB-co-HV)] blend were investigated. TMSS was prepared by reacting starch and chlorotrimethylsilane in the presence of pyridine. The degree of silylation and the inherent viscosity were observed to be 2.2 and 0.32, respectively. TMSS showed good solubilities in various nonpolar solvents and the initial decomposition temperature at 390°C. TMSS/P(HB-co-HV) blend was known to be partially miscible by differential scanning calorimetry and scanning electron micrographs. Also the blend was known to be degradable in buffer solutions of pH 6 and 8.

### 서 론

전분은 생분해성이 우수하고 값싸게 대량 생산되는 천연 고분자이다. 그러나 전분은 지금까지 호체로 사용되는 것 이외에 공업적으로 별로 이용되지 않았다. 이것은 전분이 성형재로 사용될 수 있을 정도

의 강도를 가지지 못하기 때문일 것이다. 최근에 이르러 전분의 이러한 단점을 보완하면서 생분해성의 특징을 이용하고자 하는 연구가 많이 이루어지고 있다. 즉 강도를 가지는 고분자와 전분과의 복합물로 만들어서 생분해성고분자로 이용하고자 하는 연구가 많이 이루어지고 있다.<sup>1-7</sup> 이들 연구에서 전분과 고

분자와의 복합물로 만드는 것은 전분이 다른 고분자와 거의 상용성이 없기 때문이다. 또 전분의 물성을 개질하기 위해 전분을 graft화 하는 기초적인 연구도 많이 진행되고 있다.<sup>8-13</sup> 뿐만 아니라 저자들은 전분을 아세틸화하고 아세틸화전분과 폴리(비닐피롤리돈-co-비닐아세테이트)와의 블랜드의 상용성과 분해성을 조사한 결과, 이 블랜드는 상용성과 분해성이 있다는 것을 알게 되었다.<sup>14</sup> 그렇지만 전분유도체와 다른 고분자와의 블랜드의 상용성과 분해성에 관해서는 거의 검토되어 있지 않았다.

본 연구에서는 소수성이 큰 전분유도체와 다른 고분자와의 블랜드의 상용성과 분해성을 검토하기 위해 전분과 chlorotrimethylsilane을 반응시켜 trimethylsilylstarch(TMSS)를 합성하고 합성한 silylstarch와 생분해성 고분자와의 블랜드의 상용성과 분해성을 조사하였다.

## 실 험

**시 약.** 전분은 옥수수전분(Junsei Chem. Co., 화학용)을 사용하였고, 피리딘은 수산화칼륨으로 전처리한 후 나트륨 wire를 넣고 환원한 후 단순증류하여 사용하였다. 디메틸아세트아미드(DMAC, Janssen Chemicals)는 산화마취으로 전처리한 후 감압증류(50°C/10 mmHg)하여 사용하였다. 아세트산나트륨(약리화학공업), 염화리튬(Showa Chemicals), chlorotrimethylsilane(Aldrich)는 시약용을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 아세트산부수불(덕산)은 소량의 quinoline을 넣고 감압증류(69°C/30 mmHg)하여 사용하였다. N-메틸피롤리돈(NMP)는 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 클로로포름(덕산)과 벤젠(덕산)은 단순증류하여 사용하였다. Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)[P(HB-co-HV)]는 ICI사제로서 녹는점 157°C, 중량평균분자량 358,000, HV가 5 mol% 함유된 것을 사용하였다. 또 polyhydroxybutyrate(PHB)는 ICI사제로서 녹는점 173°C, 중량평균분자량 404,000인 것을 사용하였다.

**TMSS의 합성.** TMSS는 Pawlowski의 trimethylsilylcellulose의 합성법<sup>15</sup>을 참조하여 다음과 같이 합성하였다. 전분 10 g을 메탄올로 세척하고 이어서 DMAC로 다시 세척하였다. 세척한 전분을 DMAC 400 ml에 LiCl 35 g(0.826 mol)을 녹인 용액에 넣고 투명한 용액이 될때까지 교반하였다. 이 전분용액 100 ml (전분 약 2 g, 0.012 mol)를 취하여 냉각기, 교반기, 적하깔대기가 설치된 500 ml 플라스크에 넣고 외부온도 140°C에서 2시간 동안 내용물을 질소 분위기에서 가열하면서 교반하였다. 그 다음에 외부온도를 80°C로 낮추고 20 ml의 피리딘을 넣은후 클로로트리메틸실란 13 g(0.087 mol)을 적하깔대기를 통해 30분 동안 적하하였다. 온도를 80°C로 유지하면서 3시간 동안 교반하였다. 반응된 혼합물을 0.5 g의 아세트산나트륨을 녹인 1 l의 메탄올에 떨어뜨려 생성물을 침전시켰다. 여기서 아세트산나트륨을 사용한 것은 생성된 피리딘 염산염을 제거하기 위한 것이다. 이 침전물을 클로로포름에 녹인 뒤 용액을 다시 메탄올에 떨어뜨려 생성물을 재침전시켰다. 이 침전물을 걸러서 실온에서 감압건조 하였다.

**TMSS의 분석.** TMSS의 NMR스펙트럼은 용매로 CDCl<sub>3</sub>를 사용하여 Varian EM 360 Model spectrometer로 측정하였다. TMSS의 IR스펙트럼은 MIDAC FT-IR spectrophotometer로 측정하였다. TMSS의 원소분석은 Perkin-Elmer Model 240 원소분석기로 측정하였다. TMSS의 TGA thermogram은 General V4.1C Dupont 2100의 열분석기로 측정하였다. TMSS의 고유점도는 시료 0.1 g을 클로로포름 10 ml에 녹여 30°C에서 Ubbelohde점도계로 측정하였다.

**TMSS와 다른 고분자와의 블랜드 제조.** TMSS와 P(HB-co-HV)의 무게비를 달리 하면서 두 물질을 합친 1 g을 클로로포름 20 ml에 넣고 48시간 교반하였다. TMSS/P(HB-co-HV)의 무게비는 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 및 0/100으로 하였다. 녹인 각각의 용액을 알루미늄 접시에 casting하여 실온에서 감압 건조 하였다. 또 TMSS/PHB계의 블랜드도 TMSS/P(HB-co-HV)계의 블랜드를 제조하는 것과

동일한 방법으로 제조하였다. TMSS/PHB의 무게비는 60/40, 20/80 및 0/100으로 하였다.

**블랜드의 유리전이온도( $T_g$ ) 및 전자현미경사진 측정.** 블랜드의 상용성을 조사하기 위하여 만든 블랜드의 유리전이온도( $T_g$ )는 질소분위기하에서 20°C/min의 승온속도로 -20°C에서 150°C까지 DSC V4.0B Dupont 2000을 사용하여 측정하였다. 또 블랜드의 필름단면의 전자현미경 사진은 JEOL사 JSMT-330A의 SEM으로 찍었다.

**블랜드의 분해성 측정.** 블랜드의 분해성을 알아보기 위해 TMSS/P(HB-co-HV)(60/40)의 블랜드 필름을 pH 6과 pH 8의 완충용액 각각에 30일간 실온에서 담구어 둔 뒤 이 필름을 건조하여 전자현미경으로 찍었다. 완충용액에 담구지 않았던 동일한 필름의 단면사진도 동일한 전자현미경으로 찍었다.

**결과 및 고찰**

**TMSS의 합성.** TMSS(3)는 trimethylcellulose의 합성법<sup>15</sup>을 참조하여 전분(1)과 chlorotrimethylsilane(2)을 피리딘 존재하에서 반응시켜 합성하였다. 이 합성에 있어서 정제된 생성물중에 피리딘 염산염이 존재하게 되면 이 염산염은 생성물을 건조할 때 역반응을 일으키게 됨으로 피리딘 염산염을 철저히 제거하는 것이 중요하였다.

전분의 IR스펙트럼(A)과 TMSS의 IR스펙트럼(B)을 Fig. 1에 나타내었다. 스펙트럼(A)에서 보는 바와 같이 전분은 전분을 구성하는  $\alpha$ -D-glucose단위의 수산기에 기인하는 폭 넓은 흡수band를 3500  $cm^{-1}$ 에서 나타내었다. 그러나 TMSS는 스펙트럼(B)에

서 보는 바와 같이 3500  $cm^{-1}$ 의 흡수band는 흔적만 나타내었다. 또 TMSS는 1254  $cm^{-1}$ 에서 Si-O 변각 진동에 기인하는 강한 흡수band와 748.6  $cm^{-1}$ 에서 Si-CH<sub>3</sub>에 기인하는 강한 흡수band를 나타내었다.<sup>16</sup> 따라서 클로로트리메틸실란과 전분이 반응하여 TMSS가 생성된 것을 확인하였다.

전분에 결합된 silyl화도를 구하기 위해 TMSS의 NMR스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. Tetramethylsilane 피이크의 화학적 이동을 생각하면 0.12 ppm의 예리한 피이크는 전분에 결합된 trimethylsilyl기의 수소에 기인하고, 3.8 ppm부근의 broad한 피이크와 5.1 ppm부근의 약한 broad한 피이크는  $\alpha$ -D-glucose단위의 수소에 해당한다.<sup>14, 17</sup> 7.25 ppm의 피이크는 용매 CDCl<sub>3</sub>중에 포함된 소량의 CHCl<sub>3</sub>의 피이크에 해당한다. 3.2~5.6 ppm피이크의 면적과 0.12 ppm 피이크의 면적으로 부터 다음식으로 TMSS의 silyl화도 (X)를 구할 수 있다. 여기서 9는 trimethylsilyl기중의 수소수를 나타내고 7은 glu-

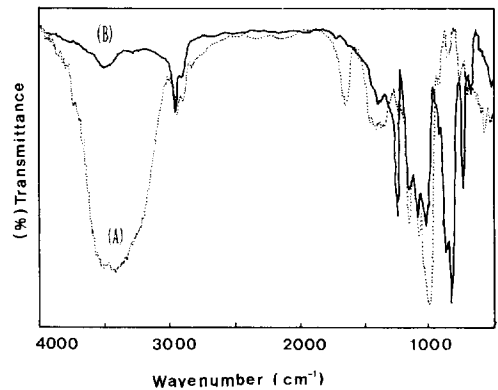
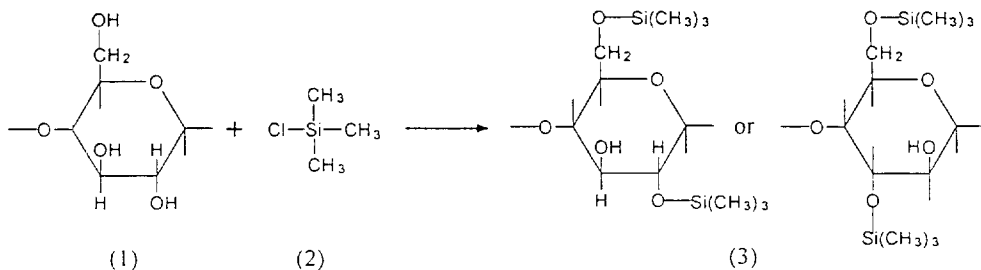


Fig. 1. IR-spectra of starch (A) and TMSS (B).



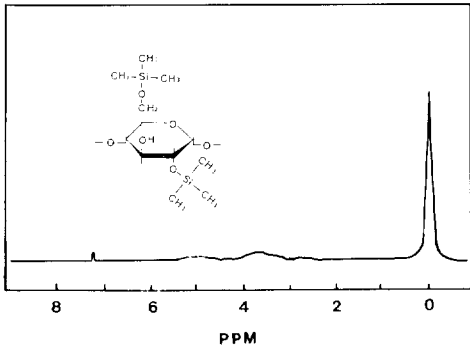


Fig. 2. 1H-NMR spectrum of TMSS in CDCl<sub>3</sub> without TMS.

cosine환중의 5개의 수소수와 5번 위치의 메틸렌기의 2개의 수소수를 나타낸다.

$$X = \frac{\text{trimethylsilyl기의 메틸기수소에 기인한 피이크면적}}{\alpha\text{-D-glucose단위의 수소에 기인한 피이크면적}} \times \frac{7}{9}$$

위의 식으로 구한 TMSS의 silyl화도는 2.2였다. 원소분석하여 측정된 TMSS의 탄소는 46.01%였고 수소는 8.75%였으며 이 값으로 구한 TMSS의 silyl화도는 2.0였다.

TMSS의 용해도 및 열분해 온도. TMSS는 소수성이 아주 큰 헥산, 시클로 헥산, 벤젠등에 쉽게 용해하였다. 또 극성이 크지 않은 NMP, 테트라히드로퓨란, 클로로포름, 디클로로에탄등에도 녹았다. 그러나 극성이 큰 디메틸포름아미드, 디메틸술폰사이드에는 녹지 않았다. 전분은 극성이 큰 용매 이외에는 녹지 않으나 trimethylsilyl기가 결합된 TMSS가 비극성 용매와 극성이 크지 않은 염소가 포함된 용매에 용해되는 것은 그 만큼 소수성이 크다는 것을 의미한다. 또 이 사실은 TMSS가 다른 고분자와 상용성을 가질 수 있다는 것을 뜻할 것이다. 클로로포름을 용매로 사용하여 30°C에서 측정된 TMSS의 고유점도는 0.32였다.

가공에 있어서 중요한 열분해온도를 살펴보기 위해 전분의 thermogram(A)과 TMSS의 thermogram(B)을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 보는 바와 같이 전분은 331°C에서 초기분해온도를 나타내었고 100°C부근에서 약 6% 정도의 무게감소를 나타내었

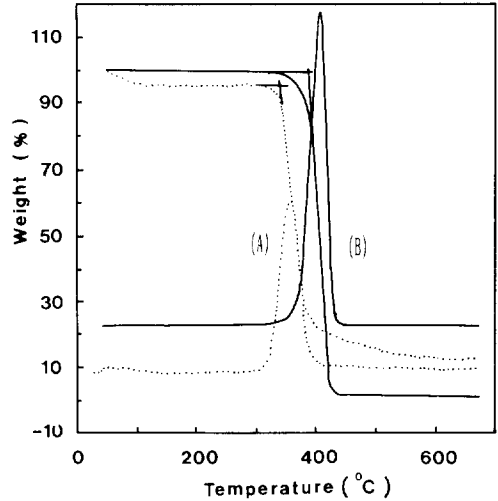


Fig. 3. TGA thermograms of starch (A) and TMSS (B).

다. 100°C에서의 무게감소는 수분에 기인하는 것으로 생각된다. 반면에 TMSS는 100°C에서는 아무런 변화가 없고 390°C 부근에서 초기분해온도를 나타내었다. TMSS의 초기분해온도가 전분의 초기분해온도보다 훨씬 높은 것은 흥미로운 결과이다. 이것은 아마도 히드록시기의 수소가 trimethylsilyl기로 치환도 2.2정도로 치환된것에 관계될 것이다.

TMSS와 다른 고분자와의 상용성. 고분자/고분자 블렌드의 상용성을 조사하는 방법중에 하나는 블렌드의 유리전이온도(T<sub>g</sub>)를 관찰하는 방법이다.<sup>18</sup> 일반적으로 상용성이 좋은 고분자블렌드는 한개의 예리한 T<sub>g</sub>를 나타내고 부분적인 상용성을 나타내는 고분자블렌드는 상대편 T<sub>g</sub>쪽으로 이동된 2개의 T<sub>g</sub>를 나타낸다.

TMSS/P(HB-co-HV)계의 DSC thermogram을 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 TMSS/P(HB-co-HV)의 무게비가 0/100일때의 T<sub>g</sub> 즉, P(HB-co-HV)의 T<sub>g</sub>가 -15°C였으나, 그 비가 100/0일 때의 T<sub>g</sub> 즉, TMSS의 T<sub>g</sub>는 116°C였다. 그 비가 40/60일때는 P(HB-co-HV)의 T<sub>g</sub>가 -4°C 부근에서 나타나고 TMSS는 48°C 부근에서 나타났다. 그 비가 60/40일때는 P(HB-co-HV)의 T<sub>g</sub>가 -3°C 정도에서 나타나고 TMSS의 T<sub>g</sub>는 75°C 부근에서 나타났

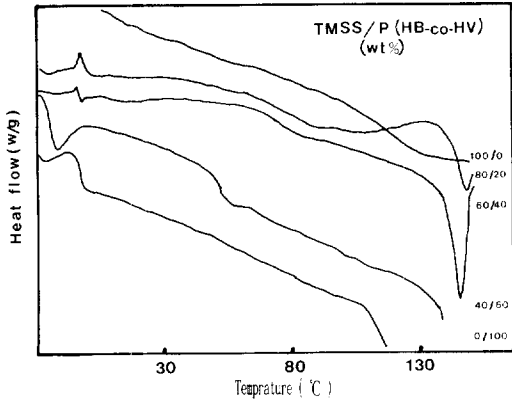


Fig. 4. DSC thermograms of TMSS/P(HB-co-HV) blends prepared by casting from chloroform solutions.

다. 그 비가 80/20일때는 P(HB-co-HV)의  $T_g$ 가  $-2^\circ\text{C}$  부근에서 나타나고 TMSS의  $T_g$ 는  $78^\circ\text{C}$  부근에서 나타났다. 이들 결과에서 보는 것처럼 블랜드중의

TMSS의 양이 증가함에 따라 P(HB-co-HV)의  $T_g$ 는  $-15^\circ\text{C}$ 에서  $-2^\circ\text{C}$ 로 높은 온도로 이동하였고, P(HB-co-HV)의 양이 증가함에 따라 TMSS의  $T_g$ 는  $116^\circ\text{C}$ 에서  $48^\circ\text{C}$ 로 이동하였다. 이 결과는 TMSS/P(HB-co-HV) 계가 부분적으로 상용성이 있다는 것을 의미한다.

$T_g$ 를 측정하기 위해서 만든 블랜드 필름과 동일하게 만든 TMSS/P(HB-co-HV)계 블랜드 필름중에서 무게비가 60/40(A), 40/60(B), 20/80(C)인 필름단면의 전자현미경사진을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 (A), (B) 및 (C)의 단면사진은 분리된 상도 있으나 균일한 부분도 상당히 많다. 이 결과는 TMSS/P(HB-co-HV)블랜드가 상용성이 있다는 것을 뜻한다. 이것은 이 계의  $T_g$ 결과와도 일치한다.

TMSS/P(HB-co-HV)계의 블랜드 필름제조와 동

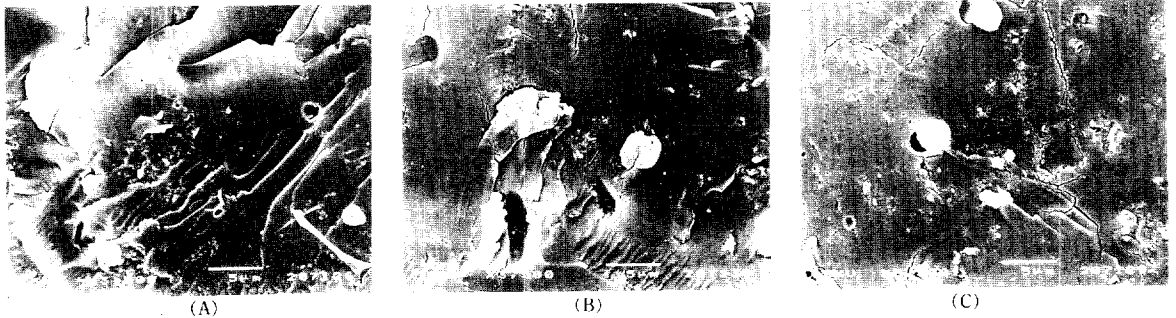


Fig. 5. Scanning electron micrographs of TMSS/P(HB-co-HV) (60/40) (A), TMSS/P(HB-co-HV) (40/60) (B), and TMSS/P(HB-co-HV) (20/80) (C).

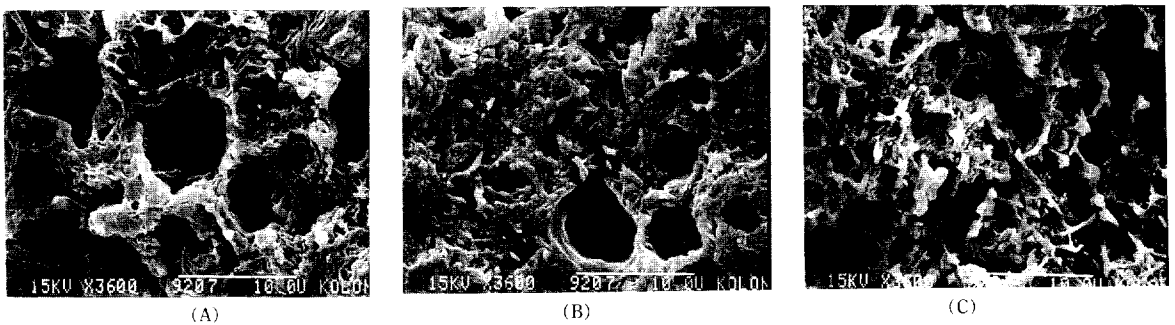


Fig. 6. Scanning electron micrographs of TMSS/PHB (60/40) (A), TMSS/PHB (20/80) (B), and TMSS/PHB (0/100) (C).

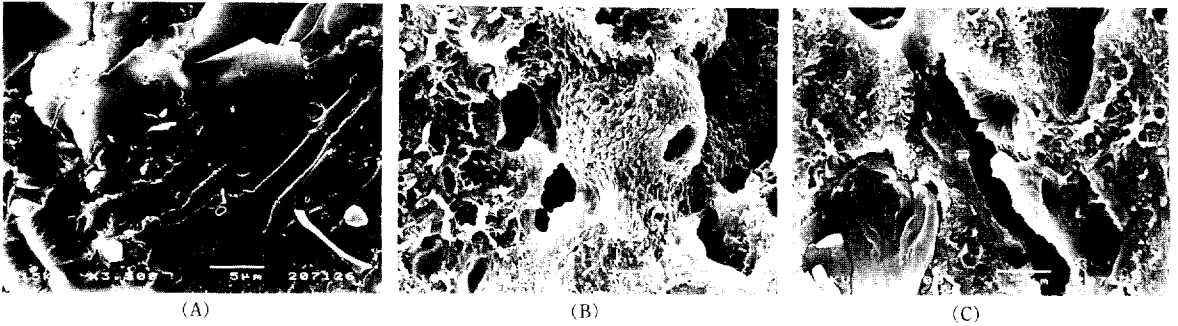


Fig. 7. Scanning electron micrographs of TMSS/P (HB-co-HV) (60/40) blend(before (A) and after (B) and (C) soak in buffer solutions of pH 6 and pH 8 for 30 days).

일한 조건으로 만든 TMSS/PHB계 블랜드 필름중에서 무게비가 60/40(A), 20/80(B) 및 0/100(C)인 필름단면의 전자현미경사진을 Fig. 6에 나타내었다. PHB단독의 사진 (C)에서는 불규칙적인 작은 구멍을 가지나 TMSS/PHB블랜드의 사진 (A)와 (B)에서는 큰 구멍을 가지는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 위의 TMSS/P(HB-co-HV)블랜드의 전자현미경사진과는 아주 다르다. 이것은 아마도 TMSS와 PHB사이에 상용성이 적어서 두 성분중에서 어느 한 성분이 빠져 나온것이 아닌가 생각된다. TMSS/PHB계의 블랜드 필름의 DSC thermogram은 일차 scanning할때  $T_g$ 가 나타나지 않았고 일차 scanning 후 냉각한 뒤 이차 scanning을 하더라도 결정화가 일어나  $T_g$ 를 측정하기가 곤란하였다.

**TMSS/P(HB-co-HV)블랜드의 분해성.** TMSS/P(HB-co-HV)블랜드계의 완충용액에서의 분해성을 살펴보기 위해 완충용액에 담구어 두지 않았던 TMSS/P(HB-co-HV) (60/40 wt%) 필름의 단면의 전자현미경사진 (A)과 동일한 필름을 pH 6과 pH 8의 완충용액에 30일간 담구어 두었던 단면의 전자현미경사진 (B)와 (C)를 함께 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 사진 (B)와 (C)는 사진 (A)와는 달리 고분자가 분해되어 빠져 나가서 표면이 울퉁불퉁한 것을 볼 수 있다. 따라서 이 결과는 이 블랜드가 pH 6과 pH 8의 완충용액중에서 분해한다는 것을 시사한다.

## 결 론

클로로트리메틸실란과 전분을 반응시켜 silyl화도 2.2정도의 TMSS를 합성하였다. 이 전분유도체의 고유점도는 0.32였고 초기분해온도는 390°C였으며, 비극성용매 내지 극성이 약한 용매에 좋은 용해성을 나타내었다. 이 전분유도체와 P(HB-co-HV)와의 블랜드는 상용성이 있었고 완충용액에서 분해성도 나타내었다.

이 연구는 1991년도 교육부 학술진흥재단 신소재 분야 연구비에 의해 연구되었으며 이에 심심한 사의를 표합니다.

## 참 고 문 헌

1. R. P. Westhoff, F. H. Otey, C. L. Mehlretter, and C. R. Russell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **13**, 123 (1974).
2. F. H. Otey, R. P. Westhoff, and C. R. Russell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **15**, 139 (1976).
3. G. J. L. Griffin, U. S. Patent 4,016,117 (1977).
4. G. J. L. Griffin, U. S. Patent 4,021,388 (1977).
5. F. H. Otey and R. P. Westhoff, U. S. Patent 4,133,784 (1979).
6. F. H. Otey and R. P. Westhoff, U. S. Patent 4,377,181 (1982).
7. S. M. Goheen and R. P. Wool, *J. App. Poly. Sci.*, **42**, 2691 (1991).

8. P. Ghosh and S. K. Paul, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A20**, 261 (1983).
9. I. Goni, M. D. Gurruchaga, M. Valero, and G. M. Guzman, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 257 (1983).
10. I. Goni, M. D. Gurruchaga, M. Valero, and G. M. Guzman, *ibid.*, **22**, 1327 (1984).
11. H. Pledger Jr., T. S. Young, G. S. Wu, G. B. Butler, and T. E. Hogen-Esch, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A 22**, 415 (1985).
12. M. B. Vazouez, I. Goni, M. Gurruchaga, M. Valero, and G. M. Guzman, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1309 (1987).
13. D. Castel, A. Ricard, and R. Audebert, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A25**, 247 (1988).
14. I. H. Ji, Y. S. Choi, S. K. Lee, K. E. Min, and W. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **16**, 320 (1992).
15. W. P. Pawlowski, S. S. Sankar, and R. D. Gilbert, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 3355 (1987).
16. R. M. Silverstein and G. C. Bassler, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John & Wiley, p. 77, 1967.
17. C. M. Buchanan, J. A. Hyatt, and W. Lowman, *Macromolecules*, **20**, 2750 (1987).
18. O. Olabishi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, p. 120, 1979.