

## 생분해성 지방족 폴리에스테르에 관한 연구(I): Copolyesterethylene의 합성 및 물성

강 혜 정<sup>†</sup> · 박 태 옥 · 김 용 주\* · 이 영 란

국립기술품질원 고분자재료과, \*국립기술품질원 신뢰성기술과  
(1996년 3월 3일 접수)

## Biodegradable Aliphatic Polyester(I): Synthesis and Physical Properties of Copolyesterethylene

Hye Jung Kang<sup>†</sup>, Tae Wook Park, Yong Joo Kim\*, and Young Ran Lee

Polymer Materials Division, \*Reliability Technology Division,  
National Institute of Technology and Quality, KwachonCity 427-010, Korea  
(Received March 3, 1996)

요약: 생분해성 aliphatic copolyester인 copolyesterethylene (CPEE)을 octadecane dicarboxylic acid와 polycaprolactone diol과의 축중합 반응 및 sebacoyl dichloride에 의한 chain extension 반응을 통해 합성하고 공중합체의 구조를 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR을 사용하여 확인하였다. GPC에 의한 분자량 측정 결과  $M_n$ 값이 40000~60000을 나타내었고 chain extension 반응에 의하여 약 20000 가량의 분자량 증가를 보였다. 분자량 분포값은 2.25~2.61로 넓게 나타났다. 공중합체의 용해도 측정결과 toluene, chloroform, THF, dioxane에는 잘 녹았으나 methanol, ethanol, DMF 등에는 녹지 않았으며 밀도는 0.60 g/cm<sup>3</sup>인 것으로 나타났다. DSC에 의한 녹는 점, 만능시험기에 의한 인장강도와 신장율 및 Izod 충격강도는 축중합 및 chain extension에 의한 공중합체의 경우 비슷하게 나타났다.

ABSTRACT: Biodegradable aliphatic copolyester, copolyesterethylene (CPEE), was synthesized by polycondensation of octadecane dicarboxylic acid with caprolactone diol and the sequential chain extension reaction with sebacoyl dichloride. The structure of the copolymer was identified by using FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, and <sup>13</sup>C-NMR. The  $M_n$  of the copolymer by GPC was varied out in the range of about 40000~60000 and the  $M_n$  of the copolymer formed by sequential chain extension reaction was increased about 20000. The copolymers possessed wide distribution with  $M_w/M_n$  values of 2.25~2.61. The copolymer was very soluble in toluene, chloroform, THF, and dioxane, but insoluble in methanol, ethanol, and DMF. The density of CPEE was 0.60 g/cm<sup>3</sup>. The copolymers obtained by polycondensation and formed by sequential chain extension reaction exhibited similar values of melting point, tensile strength, elongation, and Izod impact strength.

Keywords: biodegradable polymer, CPEE, chain extension reaction.

## 서 론

합성 고분자 물질은 가볍고 물성이 우수하며 가공성이 뛰어나 여러 산업 분야에서 대량 소비되고 있다. 이러한 합성 고분자 물질은 내수성과 생물학적 안정성을 갖는 것이 장점이었지만 환경보전의 중요성이 절실히 요구되는 최근에는 이러한 장점으로 인해 고분자 폐기물이 분해되지 않고 환경 공해를 일으키기 때문에 커다란 문제점으로 대두되고 있다. 합성 고분자 물질에 의한 환경 공해 문제를 해결하기 위해서는 생분해성 고분자의 개발이 절실히 요구되고 있으며 우리나라를 비롯한 전세계적으로 이의 개발 및 평가에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1</sup>

합성 고분자의 생분해성은 주쇄의 화학구조, 분자량, 결정성, 녹는점 등에 의해 영향을 받으며 고분자 주쇄에 에스테르, 펩티드, 에테르, 우레탄 등 가수분해가 가능한 결합을 포함할때 생분해성을 보유하게 되는데<sup>2</sup> 이러한 생분해성 합성 고분자로는 aliphatic polyester,<sup>3</sup> poly(vinyl alcohol),<sup>4</sup> polyethyleneglycol<sup>5</sup> 등이 알려져 있으며 이들 고분자는 토양이나 물속에 존재하는 자연계의 미생물에 의해 분해 및 자화되거나 또는 효소에 의해 분해되는 것으로 알려져 있다.<sup>6</sup> 그 중 에스테르결합을 갖는 aliphatic polyester는 생분해성이 우수한 것으로 알려져 있으며,<sup>3</sup> 대표적으로 polylactide (PL), polyglycolide (PG) 및 polycaprolactone (PCL) 등이 실용화되어 수술용 봉합사나 drug delivery system 등의 의료용 재료로 이용되고 있다.<sup>7</sup> 또한 PL이나 PCL 등이 갖는 높은 결정성 및 낮은 친수성 등의 결점을 보완하기 위하여 glycolide, lactide 및  $\epsilon$ -caprolactone 등과 polyoxyalkylenes의 블록 공중합 및 이의 물성, 생분해성에 관한 연구가 이루어지고 있다.<sup>8,9</sup>

Bailry 등은<sup>10</sup> 폴리에틸렌의 주쇄에 에스테르 그룹을 갖게 하기 위하여 에틸렌과 ketene acetal이 있는 2-methylene-1,3-dioxepane을 공중합 함으로서 주쇄에 폴리에틸렌의 구조단위를 갖는 생분해성 고분자를 합성하고 이 물질의 물성에 대하여 조사 보고하였다. 또한 Yamamoto 등은<sup>11</sup> diol과 diacid의 축중합을 통하여 에틸렌 사슬과 에스테르 사슬로 구성되는 aliphatic polyester 블록공중합체를 합성하여 이의 분해성을 연구 보고 하였으나 이들 합성 고분자

는 반응 시간이 길고 분자량이 낮은 단점을 가지고 있다.

본 연구에서는 높은 분자량을 갖는 새로운 aliphatic polyester를 합성하기 위하여 aliphatic polyester diol인 polycaprolactone diol과 양말단에 carboxylic acid를 갖는 octadecane dicarboxylic acid와의 축중합과 chain extension 반응을 통하여 높은 분자량을 갖으며 분자 구조내에 에틸렌 그룹과 에스테르 그룹을 동시에 갖는 aliphatic polyester 블록 공중합체인 생분해성 copolyesterethylene (CPEE)을 합성하여 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR을 사용하여 확인하고 밀도, 용해도, GPC에 의한 분자량, 열분석에 의한 녹는점 및 기계적 물성 등을 측정 고찰하였다.

## 실 험

**시 약.** 합성에 사용한 polycaprolactone diol (CLD) 및 octadecane dicarboxylic acid (ODDCA)는 DAICEL(주) 시약을 진공오븐에서 60 °C로 건조시켜 사용하였으며, 촉매로 사용한 dibutyltin oxide와 titanium (IV) butoxide는 nacalai tesque사 제품을 정제 없이 그대로 사용하였다. 용매인 chloroform (Aldrich Chemical Co., GR)과 비용매인 methanol (Aldrich Chemical Co., GR)은 일반적인 정제 방법으로<sup>12</sup> 정제하여 사용하였다. 사슬연장제로 사용된 sebacyl dichloride는 nacalai tesque사 제품을 정제없이 그대로 사용하였다. Pyridine은 KOH를 넣어 하루 저녁 방치하여 건조시킨 후 증류하여 사용하였으며, dichloromethane은 CaCl<sub>2</sub>로 건조한 후 증류하여 Linde type 4 Å의 molecular seive로 재건조하여 사용하였다.

**CPEE의 합성.** 교반기를 장치한 500 mL 4구 플라스크에 polycaprolactone diol (M.W=10000)을 넣어 용융시킨 후 octadecane dicarboxylic acid를 동량의 물비가 되도록 가하고 tin oxide계 촉매  $6 \times 10^{-4}$  mol% 존재하에서 반응을 진행시켰다. 이때 반응기 내를 질소가스로 충전시키면서 150 °C에서 약 30분간 교반시킴으로서 에스테르화 단계의 반응을 행하였다. 에스테르화 단계의 반응에서 얻어진 생성물에 polycaprolactone diol : catalyst = 1 :  $6 \times 10^{-4}$  mol%

의 비가 되도록 중합촉매를 가하여 축중합 반응을 행하였다. 중합반응은 1~2 mmHg의 고진공을 유지하면서 200 °C에서 120 rpm의 속도로 교반하면서 5시간 동안 진행하였으며 이때 진공펌프를 진공도와 온도 지시계가 부착되어 있는 vacuum/vapor trap에 연결하여 반응기 내의 진공도를 감지하고 생성되는 부산물을 회수하였다. 또한 digital tachometer가 부착된 교반기에 torque monitor와 기록계를 연결하여 반응이 진행됨에 따른 torque의 변화를 측정, 기록함으로써 반응기 내부 생성물의 점도 변화 및 반응의 진행도를 예측하였다. 축중합 반응에서의 촉매의 영향을 알아보기 위해 tin oxide 균일 촉매 및 tin/titanium 혼합 촉매를 선택하여 합성에 사용함으로써 중합반응시간에 미치는 촉매의 영향을 조사하였다.

축중합을 통해 얻은 공중합체에 dichloride인 adipoyl chloride와 sebacoyl chloride를 사슬연장제로 하여 chain extension된 공중합체를 합성하였다. 축중합을 통해 얻어진 공중합체를 dichloromethane/pyridine 1.2 mol%의 양으로 dichloride/dichloromethane 2% 용액을 서서히 가한 후 40 °C에서 5시간 동안 환류시켰다. 얻어진 생성물에서 반응중 생긴 pyridine 염을 완전히 제거하기 위하여 H<sub>2</sub>O로 수차례 씻어내고 methanol로 다시 한번 정제함으로써 chain extension된 공중합체를 얻었으며 이를 진공 건조하였다.

**CPEE 합성 확인.** 합성한 CPEE의 화학 구조를 확인하기 위한 FT-IR 스펙트럼은 Nicolet 710 spectrometer를 사용하여 CPEE를 chloroform에 녹인 후 NaCl cell 위에서 용액도포법에 의하여 측정하였다. <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR spectra는 Bruker AMX 200 spectrometer를 사용하여 각각 200 MHz, 50 MHz의 관측 주파수에서 CDCl<sub>3</sub>를 용매 및 내부 표준 물질로 사용하여 측정하였다. <sup>1</sup>H-NMR 및 <sup>13</sup>C-NMR을 위한 고분자의 농도는 각각 50 mg/mL, 100 mg/mL로 하여 측정하였다.

**CPEE의 특성측정.** 합성한 CPEE의 밀도는 KS M3016 방법에 의한 플라스틱 밀도 시험 방법에 의하여 측정하였으며 용해도 측정은 시료 0.1 g을 10 mL의 각 용매에 녹인 후 녹는 정도를 육안으로 관찰하여 측정하였다. 분자량은 Waters Model 150C GPC를 사용하여 0.3 wt%의 THF 시료용액을 만든

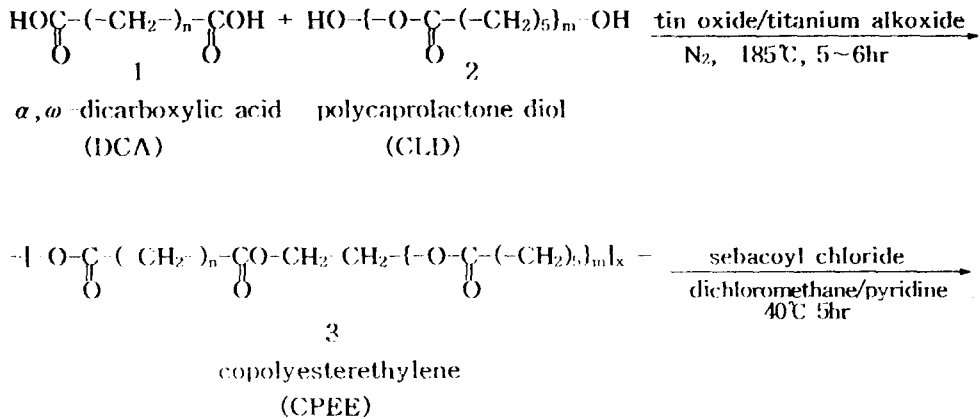
후 THF를 이동상으로 하여 흐름속도는 1.0 mL/min, 온도 45 °C의 분석 조건과 Ultrastyrigel 500 Å의 컬럼을 사용하여 얻었으며, 고분자의 분자량은 PS 검정곡선에 따라 계산되었다. 열적 성질은 PC 92 컴퓨터 프로그램에 의해 조절되는 Setaram France DSC 92를 사용하여 초순도의 indium (99.99%,  $T_m = 156.60$  °C)을 사용하여 보정하고 시료 약 10 mg을 알루미늄 팬에 넣고 질소 기류하에서 10 deg/min의 가열속도로 -100 °C에서 200 °C까지 온도를 상승시키면서 얻었다. 인장강도 및 신장율은 Toyo Seiki M-100A를 사용하여 한국공업규격 (KS M 108)에 맞게 시편을 제작하여 20 mm/min cross head speed로 인장강도와 신장율을 각각 5회 측정하고 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값에 대한 산술 평균값을 취하여 측정하였다. Izod 충격강도는 cylindrical dumbbell 형태의 시편을 제작하여 Custom Scientific Instruments, Inc.의 CS 183 TI 094 모델을 사용하여 5회 측정하여 평균값을 취하였다.

## 결과 및 고찰

**CPEE의 합성.** Esterdiol과 diacid를 1:1의 몰비로 축중합에 의한 공중합체의 합성과 chain extension에 대한 반응은 scheme 1과 같다.

Scheme 1에서와 같이 polycaprolactone과 octadecane dicarboxylic acid와의 에스테르화 반응 및 축중합 반응에 의해 얻어진 copolyesterethylene(3)은 백색도가 높은 공중합체였으며, 이때 수율은 85~90%이었고, adipoyl chloride와 sebacoyl chloride를 사슬연장제로 한 chain extension 반응을 통해 얻은 chain extended copolyesterethylene (CPEE)의 수율은 78~80% 였다.

폴리에스테르의 합성 방법은<sup>13</sup> 여러가지가 알려져 있는데 그 중 diacid와 diol로부터 직접 에스테르화하여 합성하는 방법이 있다. 폴리에스테르화 반응은 평형 반응으로 진행되므로 생성되는 물을 지속적으로 제거하여야 전환율을 높이고 고분자량의 중합체를 얻을 수 있는데 이때 중합온도의 조절은 diol의 탈수나 에스테르의 열분해와 같은 불필요한 부반응을 방지하기 위해서 중요하다.

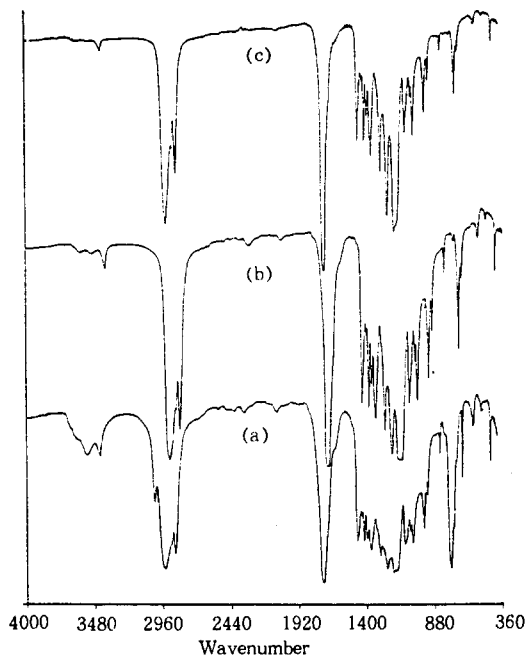


Scheme 1. Synthesis of copolyesterethylene.

에스테르 중합에 사용되는 촉매는 Lewis산 및 염기성 촉매인  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Ti}$  등을 사용할 수 있으며 용도에 따라 금속 화합물의 종류를 달리할 수 있는데 생분해성 고분자의 경우는 토양중에서 분해 후 안정성이 중요하기 때문에 잔류 독성이 남지 않는 게르마늄, 티탄, 마그네슘, 아연 등 안전성을 고려한 촉매를 사용하여야 한다. 본 연구에서는 정반응으로의 평형 반응을 유지하기 위하여  $\text{H}_2\text{O}$ 를 1-2 mmHg의 진공으로 하여 제거하였으며 부반응을 방지하기 위한 적정 온도를  $185^\circ\text{C}$ 로 하여 폴리에스테르화 반응을 행하였다. 촉매로는 탈수 촉합 반응에 유용한  $\text{Bu}_2\text{SnO}$ 과  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ 를 촉매로 사용하였는데 이는  $\text{Sn}=\text{O}$ 의 산소가 반응성이 좋기 때문에 HOROH 등과 만나면 두개의 수소와  $\text{Sn}=\text{O}$ 의 산소가 반응해서  $\text{H}_2\text{O}$ 와 cyclic tin 화합물을 생성하나  $\text{H}_2\text{O}$ 와 tin 화합물의 제거는 용이하며 염기성 촉매로서 부반응을 억제시키는데 더욱 유용하다. 축중합 단계 반응에 있어서는 축중합 반응 시간을 단축시키기 위해 tin oxide계 균일 촉매와 tin oxide/titanium alkoxide 혼합 촉매를 사용하여 촉매에 의한 반응시간에의 영향을 검토하였다. 이때 사용한 촉매의 양은 tin oxide계 균일 촉매의 경우 ester diol 1 mol에 대해  $6.0 \times 10^{-4}$  mol%이며, 혼합 촉매의 경우 tin oxide/titanium alkoxide의 몰비가

4/1로서 각각 ester diol 1 mol에 대해  $5 \times 10^{-4}/1.7 \times 10^{-4}$  mol%였다. 그 결과 tin oxide계 단일 촉매를 사용하여 합성한 경우 torque monitor에서 최대 점도를 나타낼 때까지 걸린 중합시간은 20시간인데 비하여 tin/titanium의 비를 4/1로 한 혼합 촉매를 사용한 중합반응의 경우 중합시간은 5시간으로 나타나 tin oxide 촉매를 단독으로 사용할 때보다 titanium alkoxide와의 혼합 촉매를 사용하는 것이 중합반응의 속도를 증가시켜 중합반응 시간을 현저히 단축시키는 것을 알 수 있었다.

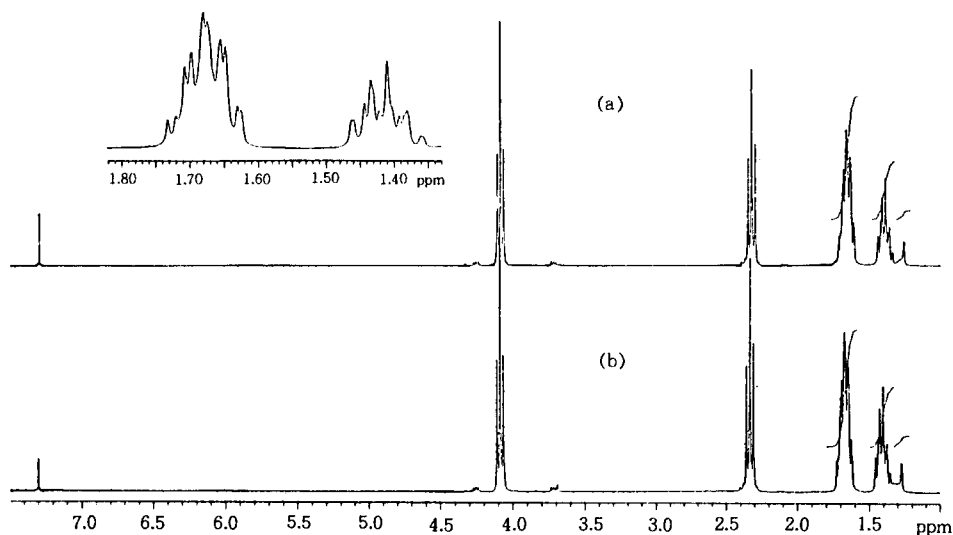
CPEE의 합성확인. Polycaprolactone diol과 축중합에 의하여 얻어진 공중합체 및 chain extension된 공중합체에 대해 NaCl window상에서 필름 상태의 시료로부터 얻은 FT-IR spectra를 Fig. 1(a), (b) 및 (c)에 각각 나타내었다. Fig. 1(a)에서 출발물질인 ester diol hydroxyl group의 -OH stretching에 의한 피크가  $3400 \text{ cm}^{-1}$  근처에서 broad하게 나타나는 반면 합성된 공중합체의 spectra인 Fig. 1(b) 및 (c)에서는  $3400 \text{ cm}^{-1}$  근처에서 -OH stretch band로 인한 피크가 약하게 나타남을 볼 수 있다. 이는 ester diol과 diacid 사이에 축중합이 일어났음을 보여주는 것으로서 ester diol의 -OH와 diacid의 -COOH와의 반응이 진행됨에 따른 -OH의 소모로 인하여 공중합체의 spectra에서는 -OH stretch



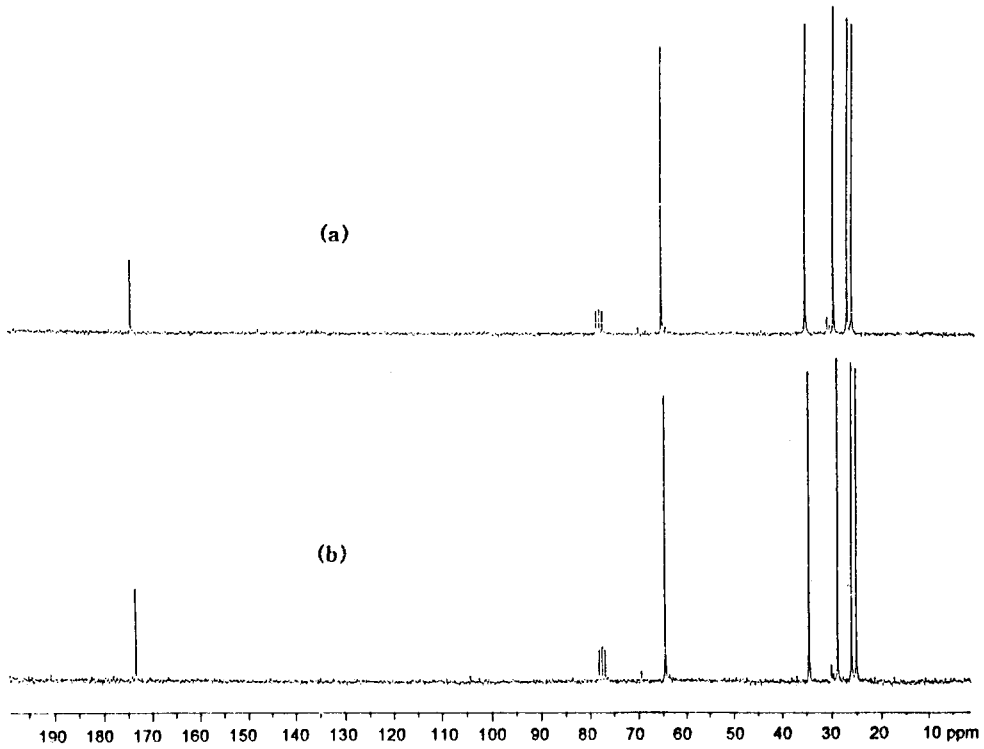
**Figure 1.** FT-IR spectrum of (a) esterdiol, (b) CPEE prepared by polycondensation, and (c) CPEE prepared by sequential chain extension.

band가 약하게 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 한편, chain extension 전과 후의 CPEE의 FT-IR spectra인 Fig. 1(b)와 (c)를 비교해 볼 때 spectrum의 차이를 볼 수 없는데 이는 chain extension 전, 후 공중합체에서의 기능기의 변화가 없기 때문인 것으로 볼 수 있다.

Fig. 2는 축중합에 의하여 얻어진 공중합체(a) 및 chain extension된 공중합체(b)의  $^1\text{H-NMR}$  spectra를 비교하여 나타낸 것으로 이들 spectra에서도 chemical shift에서의 어떤 차이도 볼 수 없으며 두 spectra 모두 1.25, 1.4, 1.65, 2.3 ppm에서 methylene backbone의 proton 피이크, 3.6 ppm 부근에서는 terminal hydroxyl group의 proton에 의한 피이크가 broad하게 나타나며, 4.0 ppm에서는 hydroxyl group이 붙어있는 메틸렌 그룹의 proton에 의한 피이크가 각각 나타났다. Fig. 3(a) 및 (b)는 이들 공중합체의  $^{13}\text{C-NMR}$  spectra를 비교하여 나타낸 것으로서 24.5, 25.5, 28.3 및 29.6 ppm에서 diacid와 ester디올로부터 기인된 메틸렌 탄소의 피이크가 나타나고 있다. 34.8 ppm에서는 carboxy group에 붙어있는 탄소의 피이크가, 62.1, 64.1 ppm에서는 ter-



**Figure 2.**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of (a) CPEE prepared by polycondensation and (b) CPEE prepared by sequential chain extension.



**Figure 3.**  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (a) CPEE prepared by polycondensation and (b) CPEE prepared by sequential chain extension.

minal hydroxyl group에 붙어있는 탄소에 의한 피이크가 나타나며 carboxyl group의 탄소에 의한 피이크는 173.4 ppm에서 나타나고 있어 이들  $^1\text{H}$ -NMR 및  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra로부터 볼 때 diacid와 diol의 축중합에 의해 에스테르결합을 갖는 블록공중합체인 copolyesterethylene이 합성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 축중합으로 얻은 공중합체와 이를 chain extension시킨 공중합체와의  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra를 각각 비교하였으나 화학이동의 차이를 볼 수 없었는데 이는 사슬연장제로 사용한 dichloride로부터의 각 proton, carbon의 chemical shift가 축중합으로 얻은 공중합체로부터의 proton, carbon의 chemical shift와 중복되기 때문인 것으로 해석된다.

**분자량.** 생분해성 고분자에 있어서 분자량은 분해성의 정도를 가름하는 중요한 인자로서 저분자량의 경우는 생분해성을 갖지 않는 것으로 알려진 폴리에틸렌 일지라도 수평균 분자량이 1000 이하이면 분해가 가능한 것으로 알려져 있는 반면 고분자량의 경우

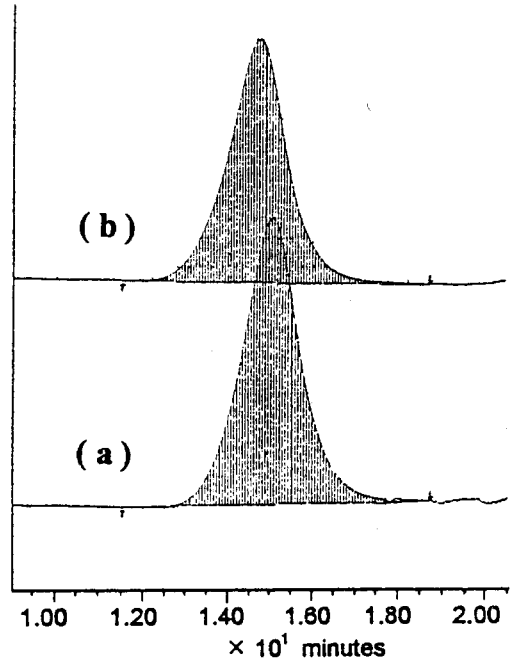
에는 우수한 생분해성을 갖는 것으로 알려진 polycaprolactone의 경우라도 수평균 분자량이 약 73000 정도이면 생활오물중에서 생분해가 되지 않는다는 보고가<sup>14</sup> 있다. 일반적으로 지방족 폴리에스테르의 경우에는 용점도 높고 분자량도 높은 고분자를 얻기가 어려워 이러한 지방족 폴리에스테르의 단점이 실용화를 어렵게 하고 있다. 따라서 본 연구에서는 분자량을 높이기 위해 축중합에 의해 얻어진 공중합체를 사슬연장제로 sebacoyl chloride를 사용하여 chain extension시킨 후 각각의 공중합체의 분자량을 GPC로 확인 비교해 보았다. Table 1에서 보는 바와 같이 축중합에 의해 얻어진 CPEE의 경우 수평균 분자량이  $M_n=40700$ , 중량평균분자량이  $M_w=91700$ 임에 비해 사슬연장제로서 adipoyl chloride를 사용한 경우  $M_n=50500$ ,  $M_w=130500$ 인 공중합체가 얻어져 chain extension 전보다 약 10000정도 분자량이 증가하였으며, sebacoyl chloride에 의해 chain extension시킨 후에는 수평균 분자량이 약

**Table 1. Molecular Weight of Copolyester-ethylene (CPEE)**

copolymer	molecular weight		
	$M_n (\times 10^4)$	$M_w (\times 10^4)$	$M_w/M_n$
CPEE (before chain extension)	4.07	9.17	2.25
CPEE (extended by adipoyl chloride)	5.05	13.05	2.58
CPEE (extended by sebacoyl chloride)	5.91	15.44	2.61

60000으로 chain extension 전보다 약 20000 정도의 분자량 증가를 가져왔다. Fig. 4는 축중합에 의해 얻어진 CPEE와 sebacoyl chloride를 사슬연장제로 사용하여 얻어진 CPEE의 GPC chromatogram을 각각 비교한 것으로서 chain extension된 CPEE(b)가 chain extension되지 않은 CPEE(a)보다 높은 분자량을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 사슬연장제로 사용한 dichloride가 결합제로 작용하여 축중합을 통해 얻어진 CPEE의 -OH 말단 그룹과 반응함으로써 공중합체의 사슬을 연결시켜 주어 결과적으로 분자량이 증가된 고분자량의 공중합체를 생성하였기 때문으로 해석할 수 있다. 그러나 분자량 분포값은 축중합에 의한 CPEE의 경우가 2.25, chain extension시킨 후의 CPEE 경우는 2.61로 에스테르화 반응에서 일반적으로 나타나는 현상에서와 같이 분자량 분포가 넓게 나타났다.

**물리적 성질.** CPEE의 몇가지 유기용매에 대한 용해도 측정 결과는 Table 2에 용해성 정도에 따라 나타내었다. 용해도 측정에 사용한 용매는 toluene, chloroform, THF, dioxane, MEK, methanol, ethanol 및 DMF로 Table 2에서 보는바와 같이 toluene, chloroform, THF, dioxane은 잘 용해되는데 비해 MEK에는 약간 용해되며 methanol, ethanol, DMF에는 용해되지 않음을 알 수 있었다. 실용화를 위하여 생분해성 고분자가 갖추어야 될 생분해성 이외의 몇 가지 특성을 평가하기 위해 밀도, DSC에 의한 녹는점, 만능 시험기에 의한 인장강도, 충격강도 및 파단신장률을 측정하였다. 축중합에 의해 얻어진



**Figure 4.** GPC chromatogram of (a) CPEE prepared by polycondensation and (b) CPEE prepared by sequential chain extension.

**Table 2. Solubility Properties of CPEE with Several Solvents**

solvent	solubility
toluene	s
chloroform	s
THF	s
dioxane	s
MEK	s.s
MeOH	i.s
EtOH	i.s
DMF	i.s

\*s : soluble, s.s : slightly soluble, i.s : insoluble.

CPEE 및 chain extension시켜 얻어진 CPEE에 대한 밀도, 녹는점, 인장강도, 충격강도 및 파단신장률을 Table 3에 나타내었다. 합성한 CPEE 고유의 밀도값을 측정한 결과 축중합에 의해 얻어진 공중합체의 경우 22 °C에서 0.57 g/cm<sup>3</sup>이었으며 chain extension에 의한 공중합체의 경우는 0.6 g/cm<sup>3</sup>이었다. 녹는점 및 열안정성 등의 열적인 성질은 포장재 재료로서의 실용화를 위해 필요한 성질로서 일반적인

**Table 3. Comparison of Thermal & Mechanical Properties for CPEE**

properties	condensation reaction CPEE	chain extended CPEE
density(g/cm <sup>3</sup> )	0.57	0.60
MI (g/10min)	6.8	-
tensile strength (Kg/cm <sup>2</sup> )	190	186
elongation at break (%)	610	600
melting point(°C)	58	55
Izod impact strength (inch-lbs)	1.016	0.986

로 지방족 폴리에스테르의 녹는점이 50~60 °C로 낮기 때문에 녹는점이 높은 지방족 폴리에스테르의 합성에 대한 연구가<sup>15</sup> 진행중이다. 본 연구에서 합성한 공중합체들의 녹는점은 DSC에 의한 측정 결과 축중합에 의해 얻어진 CPEE가 58 °C, chain extension 시켜 얻어진 공중합체가 55 °C 등으로 다소 낮으며 chain extension에 의한 분자량 증가에도 불구하고 녹는점은 다소 낮은 값을 나타내고 있다. 이는 chain extended CPEE의 경우 분자량은 증가하지만 sebacoyl chloride의 결합에 따른 사슬길이의 증가로 인해 공중합체의 유연성이 증가하기 때문으로 해석될 수 있다. Table 3에서 보는바와 같이 축중합에 의해 얻어진 공중합체의 인장강도값과 파단신장률값이 각각 185 Kg/cm<sup>2</sup>과 630%로 포장용으로 많이 사용되는 범용수지인 LDPE나 HDPE와 비교하여 거의 동등한 물성을 보유하고 있음을 알 수 있었으며, 특히 chain extension 후의 인장강도값과 신장률값은 각각 190 Kg/cm<sup>2</sup>과 610%로 chain extension 전과 비교해 거의 변화되지 않음을 알 수 있다. Cylindrical dumbbell 형태의 시편을 제작하여 Izod 충격강도를 측정한 결과 축중합에 의한 공중합체의 경우 1.016 inch-lbs, chain extension에 의한 공중합체의 경우 0.986 inch-lbs로 비슷한 값을 나타내었다.

### 결 론

Aliphatic polyester 블록공중합체인 copolyester ethylene (CPEE)을 diacid와 esterdiol과의 에스테르화 반응 및 축중합 반응을 통해 합성하고 촉매에

의한 중합반응시간에의 영향과 chain extension반응에 의한 CPEE의 분자량 변화 및 합성 공중합체의 몇가지 특성을 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Tin oxide계 촉매를 단독으로 사용할 때보다 tin oxide/titanium alkoxide의 혼합 촉매를 4/1의 비율로 사용하여 합성한 경우 중합시간이 현저히 단축됨을 알 수 있었다.

2) CPEE의 chain extension에 의한 분자량 변화는 크게 나타났는데 chain extension된 CPEE의 경우 수평균 분자량이 약 60000으로 축중합 반응을 통해 얻은 CPEE의 수평균 분자량인 40000보다 약 20000 가량의 분자량 증가를 보였으며, 두 경우 분자량 분포도는 각각 2.25 및 2.61로 나타났다.

3) CPEE의 밀도 및 녹는점은 각각 0.57-0.60 g/cm<sup>3</sup>, 55-58 °C로 나타났으며 인장강도 및 신장률도 각각 186-190 Kg/cm<sup>2</sup>, 600-610%를 보여 chain extension반응이 이들 특성값에는 별로 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

**감사의 글:** 본 논문은 통산산업부의 공업기반기술 개발 사업자금으로 수행된 연구의 일부이며 실험하는데 조언을 해주신 일본 오오사카 공업기술원의 Noboru Yamamoto 박사님께 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. J. E. Potts, R. A. Clendinning, W. B. Ackart, and W. D. Nigisch, "Polymers and Ecological Problems", Plenum Press, NY, 1973.
2. W. Schnabel, "Polymer Degradation: Principles and Practical Applications", Hanser International, München, 1981.
3. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Ferment. Technol.*, **52**, 393 (1974).
4. T. Suzuki, Y. Ichihara, M. Yamada, and K. Tonomura, *Agric. Biol. Chem.*, **37**, 747 (1973).
5. J. R. Haines and M. Alexander, *Appl. Microbiol.*, **29**, 621 (1975).
6. R. T. Darby and A. M. Koplan, *Appl. Microbiol.*, **16**, 900 (1968).
7. Y. H. Lee, *Polymer Science and Technology*, **2**, 319 (1991).



8. H. R. Kricheldorf, J. M. Jonte, and M. Berl, *Makromol. Chem. Suppl.*, **12**, 25 (1985).
9. X. M. Deng, C. D. Xiong, L. M. Cheng, and X. P. Xu, *J. Polym. Sci. Polym. Letter*, **28**, 411 (1990).
10. W. Bailey and B. Gapud, *Polym. Prep.*, **25**, 58 (1984).
11. N. Yamamoto, M. Ukita, A. Nakayama, and J. Iyoda, Japan Patent 3-229723 (1991).
12. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, and Dawn R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd Ed., Pergamon Press, NY, 1980.
13. Herman F. Mark *et al.*, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 12, Wiley-Interscience, NY, 1988.
14. Y. Tokiwa, *Polymer Digest(Japan)*, **4**, 2 (1990).
15. 岩倉義男, 垣内弘著, 近代工業化學 17, 朝倉書店.