

실리카 나노기공내 담지된 알루미늄계 유기금속화합물을 이용한 L-lactide 중합

임진형 · 고영수*[†]

공주대학교 신소재공학부, *공주대학교 화학공학부
(2013년 3월 19일 접수, 2013년 5월 8일 수정, 2013년 6월 12일 채택)

Polymerization of L-lactide Using Organometallic Aluminium Compound Supported inside Nanopores of Silica

Jin-Heong Yim and Young Soo Ko*[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Budaedong 275, Chungnam 330-717, Korea
*Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Budaedong 275, Chungnam 330-717, Korea
(Received March 19, 2013; Revised May 8, 2013; Accepted June 12, 2013)

초록: 본 연구에서는 polylactide(PLA) 중합 촉매로 알루미늄계 유기금속화합물인 triethylaluminium(TEAL)을 이용하여 실리카에 담지하고 이를 이용하여 L-lactide 벌크중합을 진행하였다. TEAL을 실리카에 담지하기 위해 촉매 투입량, 담지시간, 담지온도를 변화시켜 촉매를 합성하고 이를 이용하여 생성된 PLA의 중합특성을 확인하였다. 담지된 촉매 투입량이 증가할수록 전환율이 높고 촉매 투입량이 8 mmol/g-silica일 경우에 가장 높은 분자량을 보였다. 담지시간을 변화시켜 합성된 담지촉매를 이용하여 중합한 결과 담지시간이 증가할수록 전환율 및 분자량이 증가하였다. 담지온도를 변화시켜 촉매를 합성하기 위해 용매로 hexane과 toluene을 사용하였다. 담지온도를 변화시켜 합성된 촉매로 L-lactide 중합한 결과, hexane을 용매로 사용하고 담지온도가 50 °C일 경우에 전환율 및 분자량이 높았다.

Abstract: In this study, the bulk polymerizations of L-lactide were carried out with triethylaluminium (TEAL), which was supported inside of the nanopore of silica. The feed amount of TEAL in the feed, the immobilization time and temperature were changed to observe the effect of immobilization condition on the polymerization performance with the silica-supported TEAL. As the feed amount of TEAL increased, the conversion of polymerization increased. The highest molecular weight (MW) was achieved at 8 mmol/g-silica of TEAL. Hexane and toluene as solvents were employed to investigate the effect of temperature on the immobilization. Hexane showed better efficiency of immobilization TEAL and the immobilization temperature at 50 °C showed the highest conversion and MW.

Keywords: polylactide, triethylaluminium, supported catalyst, silica, L-lactide.

서 론

일상생활에 사용되는 많은 범용고분자들은 사용 후 분해되기까지 많은 시간이 필요하다. 고분자의 분해시간을 단축하기 위해 많은 에너지가 필요하게 되는데, 이 때 여러 종류의 오염 물질이 배출되어 환경오염 문제를 야기한다.¹ 따라서 친환경 유기 재료들의 중요성이 크게 대두되는 현재, 빠른 시간에 자연적으로 분해될 수 있는 생분해성 고분자에 대한 관심이 학술적, 상업적으로 커지고 있다.² 생분해성 고분자로 대표적인 polylactide(PLA)는 기존의 범용 고분자를 대체할 수 있는 열가소성 폴리에스테르로 현재까지 가장 많이 연구개발

진행 중인 재생 가능한 고분자 소재이다.^{3,4}

PLA는 석유가 아닌 식물유래자원인 바이오매스를 원료로 합성된 고분자로 토양이나 물에 폐기되었을 때 미생물의 활동을 통하여 이산화탄소와 물로 안전하게 분해된다.⁵ 따라서 환경 친화적인 촉매를 개발 연구하고 이를 이용한 PLA 연구가 진행되고 있다.⁶⁻⁸ PLA를 합성하기 위해 사용되는 촉매는 Sn 계열 촉매가 가장 널리 상업화되었으며 이 밖에도 Al, Zn, Mg 등의 금속을 이용한 alkoxide 화합물에 대한 촉매의 합성과 상업화 연구가 활발히 진행되고 있다.⁹⁻¹² Sn계 촉매는 다른 유기금속화합물과 비교하여 활성이 제일 높으나 환경 측면에서 문제가 있고, 이를 해결하기 위하여 다양한 Al, Zn, Mg계 촉매들이 연구되고 있으나 일반적으로 Sn계 촉매보다 활성이 낮은 단점이 있다. 이러한 촉매들을 이용하여 PLA를 합성할 때 고리형태의 lactide를 이용한 개환중합 방법이 주

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

로 이용되며 이는 음이온 중합, 양이온 중합, 조화-삽입 메카니즘으로 진행된다.^{13,14}

본 그룹에서는 최근 알콕시 리간드 AI 화합물 대신 알킬리간드를 갖는 AI 화합물의 L-lactide 중합 연구 결과를 발표하였다.^{6,15,20} 그 결과 Al(O-*i*-Pr)₃ 보다 tributylaluminium(TEAL) 촉매의 경우 활성과 생성된 분자량이 증가되는 것을 확인하였다. 이를 통해 알콕시 리간드를 갖는 AI 화합물보다 알킬기를 갖는 AI 화합물은 분자량을 증가시키는 효과가 있음을 보고하였다.

유기금속화합물 촉매는 균일계상에서 사용하거나 담지체를 이용한 담지촉매 형태로 합성되어 중합반응에서 활용될 수 있다. 담지촉매를 합성하여 사용할 경우 담지체는 주로 무기물의 실리카가 이용되며 이는 규칙적인 메조기공과 넓은 표면적을 보유하고 있기 때문에 많은 양의 금속 착체를 고정화할 수 있고 규칙적인 활성점을 갖게 하는 장점이 있다.¹⁵⁻¹⁸ L-lactide 중합의 경우 Al(O-*i*-Pr)₃ 담지촉매 합성 및 L-lactide 중합 결과, 담지하지 않은 촉매와 비교하여 더 많은 숫자의 고분자사슬을 생성할 수 있다고 보고되었다.¹⁹ 더불어 균일계 촉매를 사용하여 중합한 PLA에서 촉매를 제거하는 것보다 담지촉매를 이용하여 중합한 경우 촉매잔사를 고분자로부터 제거하기 쉬운 장점도 있다.

따라서 본 연구에서는 기계적 물성에 중요한 영향을 미치는 높은 분자량의 PLA를 합성하기 위하여 알킬기를 갖는 AI계 유기금속화합물을 실리카에 담지하여 PLA 중합용 담지촉매를 합성하였고 이를 이용하여 L-lactide 개환중합을 실시하였다. 고분자량의 PLA를 합성할 수 있는 TEAL을 실리카에 담지하였고 L-lactide 중합에서 분자량을 높일 수 있는지 확인하였다. 이 때 최적의 담지 조건을 확인하기 위하여 담지 시간, 온도, TEAL 투입량 등을 변화시키며 촉매를 합성하였고 이에 따른 L-lactide 중합 결과를 비교하였다. 중합하여 얻은 PLA를 GPC, FTIR, DSC 등을 이용하여 중합 특성을 분석하였다.

실 험

시약. 단량체인 (3S)-*cis*-3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione (L-Lactide)은 Aldrich에서 구입하여 정제 과정 없이 사용하였고 glove box 내 -25 °C로 유지된 cooling box에서 보관하였다. 촉매로 사용된 triethylaluminum(TEAL)은 원액을 hexane에 1 M(g-TEAL/L-hexane)로 만들어 사용하였으며, 용매를 toluene으로 사용할 경우 원액으로 사용하였다. 실리카는 Grace davision에서 구입한 XPO-2412를 사용하였다. 용매로 사용된 toluene(J.T.Baker)과 hexane(J.T.Baker)은 질소 하에서 sodium/benzophenone을 넣고 8시간 이상 환류시킨 후 증류하여 사용하였다. 중합체를 녹일 때 사용된 dichloromethane(MC, J.T. Baker)은 정제없이 사용하였다. 질소 가스는 REDOX 산소

제거관(Fisher)과 5A/13X 분자체관(Aldrich)을 통과시켜 수분과 산소 성분을 제거한 후 사용하였다.

담지. 모든 반응은 glove box 및 schlenk 기술을 이용하여 질소 분위기하에서 진행하였다. Glove box에서 250 mL schlenk flask에 실리카 1 g을 넣고 schlenk line을 이용하여 질소 하에서 촉매와 용매를 넣은 후 일정시간과 일정온도에서 교반하였다. 1 M로 만든 촉매를 사용할 할 경우 hexane으로, 원액을 촉매로 사용할 경우 toluene을 용매로 사용하였다. 교반 완료 후 toluene으로 5회 이상 세척하고 40 °C에서 1시간 동안 진공 건조 후 glove box 안에서 보관하였다. 촉매 투입량은 2, 4, 8, 16 mmol으로, 담지시간은 1, 3, 5, 10시간, 담지온도는 30, 50, 70 °C로 변화시켰다.

PLA 중합. 모든 반응은 glove box 및 schlenk 기술을 이용하여 질소 분위기 하에서 진행하였다. Glove box에서 L-lactide 2 g을 20 mL vial에 넣고 schlenk line을 이용하여 질소 분위기하에서 담지촉매 50 mg을 넣고 130 °C의 oil bath에서 30분 동안 교반한 후 중합을 정지하였다. 교반 완료 후 MC를 이용하여 중합체를 녹인 후 과량의 methanol에 침전하였다. 이 과정에서 잔존하는 담지촉매를 제거하기 위하여 MC에 녹인 고분자용액에 가라 앉은 고체입자들을 분리하였다. 생성된 중합체를 진공여과기로 여과한 후 상온 건조하였다. 이렇게 얻어진 고분자의 무게를 yield(g)로 측정하고 중합에 투입한 L-lactide 2 g에 대한 비로 전환율(conversion, %)을 계산하였다.

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 Scientific, Nicolet 6700)를 이용하였다. 담지된 촉매의 지르코늄과 알루미늄 금속 함량은 inductively coupled plasma spectroscopy(Perkin Elmer, Optima 200DV)에 의해 측정되었다. 촉매 60 mg을 질산 10 mL에 녹인 후 증류수로 10배 희석하여 샘플을 준비하였다.

결과 및 토론

본 연구에서는 PLA 중합 촉매로 TEAL을 선택하여 실리카에 담지시킨 후 이를 이용하여 PLA를 중합하였다. Table

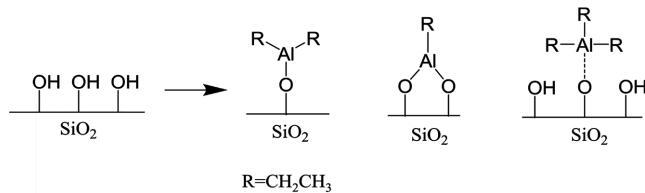
Table 1. Polymerization of *L*-lactide by TEAL

Catalyst	Yield (g)	Conv. (%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI	T_m (°C)
SiO ₂ /TEAL ^a	0.06	12.0	48000	63000	1.3	169.8
TEAL ^b	0.31	26.0	9900	13700	1.4	148.7

^aPolymerization condition: *L*-lactide=2 g, catalyst=50 mg, temp.=130 °C, time=30 min, catalyst synthesis condition: silica=1 g, catalyst=8 mmol, solvent=hexane, temp.=50 °C, time=3 h, ICP analysis result=2.16 mmol-Al/g-cat. ^bPolymerization condition: *L*-lactide=2 g, catalyst=0.07 mmol, temp.=130 °C, time=30 min.

1은 PLA 중합촉매로 TEAL을 균일계 상태로 이용하였을 경우와 실리카에 담지된 촉매로 이용하였을 경우의 중합특성을 비교하기 위한 *L*-lactide 중합결과이다. TEAL을 담지촉매로 사용할 경우 균일계 상태로 사용할 경우보다 낮은 전환율을 보였다. 그러나 분자량은 65000 g/mol로 TEAL을 균일계 상태로 사용하여 생성된 PLA보다 약 5배 이상 높은 분자량을 보였다. 이를 통해 TEAL은 균일계 촉매보다 담지촉매로 사용할 경우 높은 분자량의 PLA가 생성되는 것을 확인하였다. Figure 1은 실리카에 담지된 TEAL의 가능한 담지구조이다. TEAL은 실리카 표면의 OH기 1개 또는 2개와 결합한 구조 및 Al과 O의 공유결합이 아닌 약한 interaction으로 흡착된 구조가 가능하다. PLA 중합 메커니즘은 알콕시 화합물을 촉매로 이용하여 알콕시의 산소로부터 반응이 개시되어 PLA를 생성하는 것으로 알려져 있다. 그러나 Figure 1에서 담지구조의 Al 화합물의 경우 TEAL은 알킬기 화합물로 촉매 내 반응개시를 위한 산소가 존재하지 않기 때문에 알콕시 화합물과는 다른 개시단계로 진행된다. 이 경우는 중합시스템 내 잔존하는 물이나 실리카 표면에 존재하는 OH기 또는 물이 그 역할을 할 것으로 판단된다.²⁰

담지된 TEAL의 PLA중합에서 낮은 conversion에서도 큰 분자량을 보이는 것은 담지 촉매의 특성상 균일계 TEAL과 비교하여 termination 반응이 어렵기 때문으로 판단되며 이는 담지촉매를 이용한 다른 단량체들의 고분자 중합에서도 유사한 특징을 보인다. 담지 표면의 입체적 장애로 인해 성장하는 고분자사슬의 움직임이 제한받게 되어 termination 반응속도가 propagation 반응속도보다 매우 낮아지기 때문인 것으로 예상된다.¹⁹ 녹는점의 경우 TEAL로 중합한 경우 148.7 °C

**Figure 1.** Hydroxy group of silica and Al of organometallic aluminium compound reaction.

이였으며 이는 실리카에 담지된 TEAL로 합성된 PLA의 169.8 °C보다 매우 낮은 것을 알 수 있다. Ko 등의 연구 결과에 의하면 TEAL로 PLA를 중합하였을 때 촉매양이 증가함에 따라 분자량이 증가하였고 동시에 녹는점도 증가한 결과로 보아 담지되지 않은 TEAL의 경우 녹는점이 낮은 이유는 생성된 PLA의 분자량이 작기 때문인 것으로 판단된다.²⁰

담지촉매를 이용하여 생성된 PLA의 중합특성을 확인하기 위해 촉매 투입량, 담지시간, 담지온도를 변화시켜 진행하였다. 담지촉매를 합성하기 위한 담지조건 및 실리카에 담지된 촉매의 Al 함량을 Table 2에 나타내었다. 실리카에 담지된 촉매의 Al 함량은 1.40~2.21 mmol-Al/g-cat으로 ICP 분석을 통해 확인하였다.

담지시간 및 담지온도를 고정시키고 촉매 투입량을 2, 4, 8, 16 mmol로 변화시켜 합성한 결과 Al 함량은 촉매 투입량이 증가함에 따라 2.21에서 2.07 mmol-Al/g-cat로 약간 감소하였으나 큰 차이를 보이지 않았다. 촉매 투입량을 8 mmol로 고정하고 담지시간을 1, 3, 5시간으로 변화시켜 합성한 결과 담지시간이 증가함에 따라 Al 함량이 약간 증가하였으나 촉매 투입량에 따른 변화와 유사하게 큰 차이를 갖지 않았다. 촉매 투입량은 8 mmol, 담지시간은 5시간으로 고정하고 담지온도를 30, 50 °C로 변화하여 합성된 담지촉매는 Al 함량이 각각 1.87, 2.16 mmol-Al/g-cat이었다. 담지온도를 높이기 위해 촉매합성 용매로 hexane 대신 toluene을 사용하여 30, 50, 70 °C에서 촉매를 합성하였다. 촉매합성 결과 Al 함량은 각각 1.40, 1.67, 1.57 mmol-Al/g-cat이었고 hexane을 용매로 이용하여 합성된 촉매보다 낮은 Al 함량을 보였다. 이러한 용매 종류와 담지온도가 담지량에 영향을 미치는 이유 중 하나

Table 2. Change in Immobilization Condition of Supported TEAL Catalyst and Results on ICP Analysis^a

Catalyst	TEAL (mmol)	Time (h)	Temp. (°C)	Solvent	Al content in SiO ₂ (mmol-Al/g-cat.)
1a	2	3	50	Hexane	2.21
2a	4	3	50	Hexane	2.19
3a	8	3	50	Hexane	2.16
4a	16	3	50	Hexane	2.07
1b	8	1	50	Hexane	2.09
2b	8	3	50	Hexane	2.16
3b	8	5	50	Hexane	2.19
1c	8	5	30	Hexane	1.87
2c	8	5	50	Hexane	2.16
3c	8	5	30	Toluene	1.40
4c	8	5	50	Toluene	1.67
5c	8	5	70	Toluene	1.57

^aCatalyst synthesis condition: silica=1 g, solvent=hexane.

는 각 용매의 종류와 온도에 따른 점도의 차이일 것으로 판단된다. 상온에서의 hexane 및 toluene의 점도는 각각 0.297, 0.550 cP이기 때문에 낮은 점도의 hexane이 상대적으로 실리카 기공 내 용이하게 확산되었기 때문이다.

담지조건을 변화시켜 실리카에 담지된 TEAL을 촉매로 이용한 L-lactide 중합결과를 Table 3에 나타내었다. 중합온도는 130 °C, 중합시간은 30분으로 고정하여 중합을 진행하였다. 촉매 투입량에 따른 L-lactide 중합결과 실리카에 담지된 촉매 투입량이 증가할수록 전환율이 증가하였고 분자량은 촉매 투입량이 8 mmol일 경우 48000 g/mol로 가장 높은 분자량을 얻었다. 촉매 투입량을 8 mmol으로 고정하고 담지시간을 변화시켜 합성된 담지촉매를 이용하여 중합한 결과 담지시간이 5시간일 경우 가장 높은 전환율 및 분자량을 보였다. 촉매 투입량과 담지시간에 따른 중합조건을 통해 가장 높은 분자량을 보인 8 mmol, 5시간(Table 2, entry 3b)으로 고정하고 담지온도를 30 °C로 낮추어 합성된 담지촉매를 이용하여 중합한 결과(Table 3, entry 8), 담지온도가 30 °C로 낮출 때 전환율 및 분자량이 감소하였다.

촉매합성에 toluene을 용매로 사용하고 담지온도를 변화시켜 합성된 담지촉매를 이용하여 중합한 결과, 30 °C일 경우 중합 활성을 보이지 않으며 담지온도가 50 °C 이상에서 활성을 보였다. 촉매합성에 사용된 용매를 변화시켜 중합한 결과 toluene보다 hexane을 이용할 경우 더 높은 전환율 및 분자량을 보임을 확인하였다. 이는 위의 담지량 분석에서 토의되었듯이 hexane의 담지효과가 더 높아 담지량도 toluene을 사용하였을 때보다 많기 때문으로 판단된다. 담지조건을 변화시켜 합성된 촉매의 AI 함량과 이를 이용하여 생성된 PLA의 분자량을 비교하였을 때 비슷한 경향을 보이지 않는 이유는

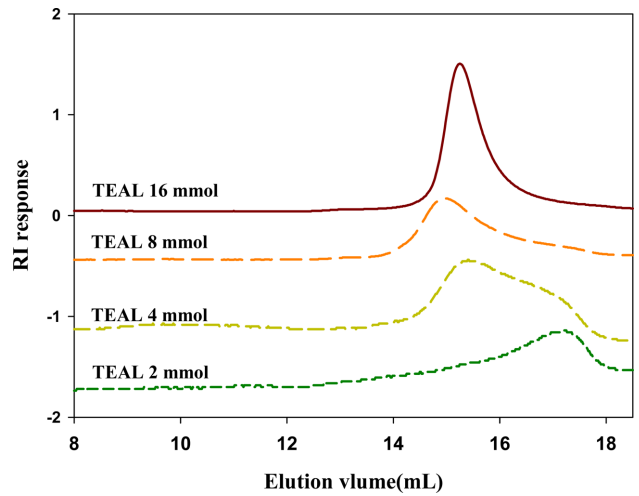


Figure 2. GPC curve of the PLA produced with supported TEAL catalyst (entry 1-4 in Table 3).

Figure 1에 나타난 것과 같이 담지조건에 따라 실리카 표면에 흡착된 TEAL 촉매 형태가 다양하기 때문으로 판단된다. Figure 1과 같이 AI의 알킬기가 담지 후에 1, 2, 3개(3개의 경우는 AI와 실리카의 O가 공유결합을 하지 않고 이보다 약한 interaction으로 담지된 경우)가 남아 있게 되며 이러한 알킬리간드 수의 변화는 AI의 전자밀도와 입체효과에 영향을 줄 것으로 예상된다. 이로 인해 유사한 AI 담지량에도 다른 중합결과를 보이는 것으로 판단된다. 중합된 고분자의 분석결과 Table 3에서 볼 수 있듯이 T_m 은 166.2~169.9 °C로 PLA 문헌값과 비교하여 유사하였다.²¹

담지조건을 변화시켜 합성된 촉매를 이용하여 생성된 PLA의 중합 특성을 GPC(Figures 2, 4)와 DSC 곡선(Figures 3, 5)

Table 3. Polymerization Results on L-Lactide Using Triethylaluminum Supported on Silica^a

Entry	Complex	Yield (g)	Conv. (%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI	T_m (°C)
1	1a	0.06	3.0	11000	17000	1.6	- ^b
2	2a	0.09	4.5	21000	39000	1.9	- ^b
3	3a	0.14	7.0	48000	63000	1.3	166.3
4	4a	0.31	15.3	33000	45000	1.4	170.7
5	1b	0.20	8.0	39000	46000	1.2	168.1
6	2b	0.14	7.0	48000	63000	1.3	166.3
7	3b	0.33	16.6	97000	121000	1.2	169.9
8	1c	0.11	5.6	23000	44000	1.9	166.2
9	2c	0.33	16.6	97000	121000	1.2	169.9
10	3c	0.00	0.0	-	-	-	-
11	4c	0.22	11.1	61000	90000	1.5	166.3
12	5c	0.07	3.6	20000	32000	1.6	- ^b

^aPolymerization condition: L-Lactide=2 g, catalyst=50 mg, temp.=130 °C, time=30 min. ^bNot determined.

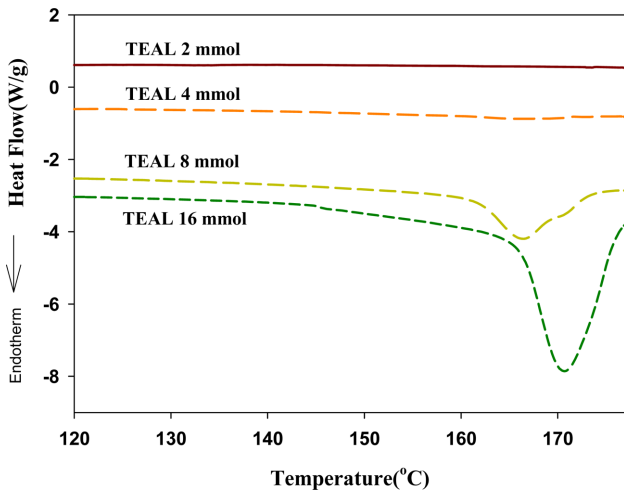


Figure 3. DSC curves of the PLA produced with supported TEAL catalyst (entry 1-4 in Table 3).

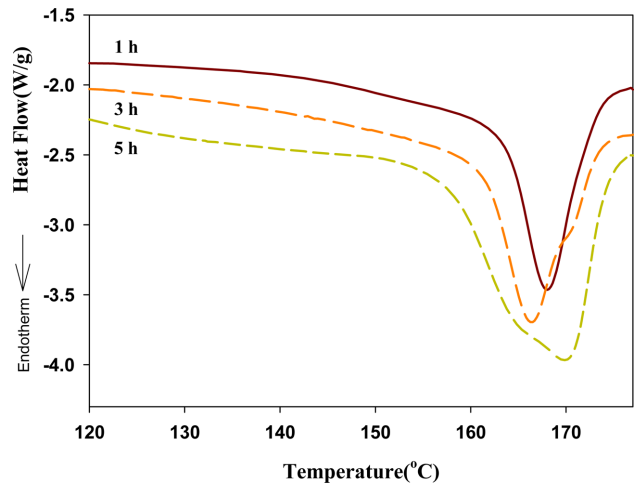


Figure 5. DSC curves of the PLA produced with supported TEAL catalyst (entry 5-7 in Table 3).

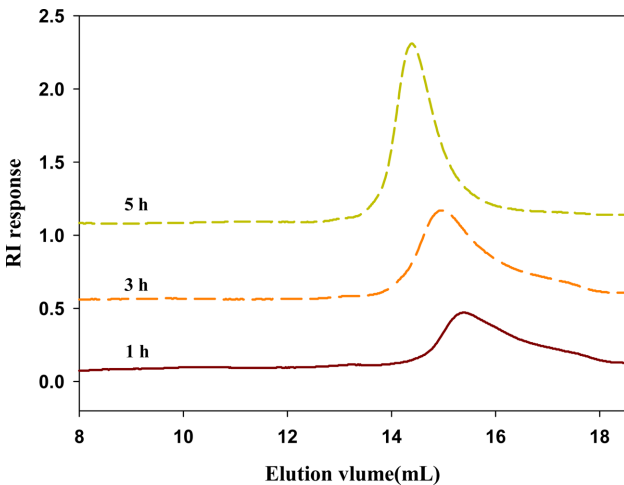


Figure 4. GPC curves of the PLA produced with supported TEAL catalyst (entry 5-7 in Table 3).

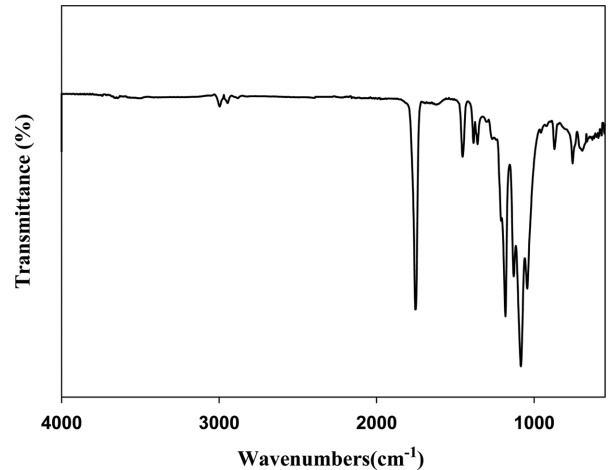


Figure 6. FTIR spectra of PLA produced with supported TEAL catalyst (entry 3 in Table 3).

을 통해 확인하였다. 담지촉매(Table 3, entry 3)로 합성된 PLA의 분자구조를 FTIR로 분석한 결과를 Figure 6에 나타내었다. PLA의 특징 구조인 C-O-C ester 결합이 1180, 1211 cm^{-1} 에서 나타났고, 메틸기가 1384, 1453 cm^{-1} 에서 피크를 보였다. Carbonyl기는 1750 cm^{-1} 에서 피크가 나타나 합성된 고분자가 PLA임을 확인하였다.²²

결 론

PLA 중합 촉매로 TEAL을 이용하여 L-lactide 중합을 진행하였다. TEAL을 균일촉매로 이용하였을 경우와 실리카에 담지된 담지촉매로 이용하였을 경우의 중합 특성을 비교한 결과 균일촉매로 이용하였을 경우에 전환율이 높고 분자량은

담지촉매로 이용하였을 경우 높은 분자량을 보였다. 이후 담지조건을 변화시켜 합성된 촉매를 이용하여 생성된 PLA의 중합특성을 확인하였다. 촉매 투입량을 변화시켜 합성된 담지촉매를 이용하여 중합한 결과 촉매 합성과정에서 TEAL 투입량이 증가할수록 합성된 담지촉매의 중합에서 전환율은 증가하였고 분자량은 TEAL 투입량이 8 mmol일 경우에 가장 높았다. 담지시간을 변화시켜 합성된 담지촉매를 이용하여 중합한 결과 담지시간이 증가할수록 PLA중합의 전환율 및 생성된 PLA의 분자량이 증가하였다. 담지온도를 변화시켜 합성된 담지촉매를 이용하여 생성된 PLA는 담지온도가 높아질수록 중합에서 전환율 및 분자량이 증가하였다. 더 높은 온도에서 촉매를 담지시키기 위해 용매로 hexane 대신 toluene으로 사용하여 촉매를 합성한 후 이를 이용하여 L-lactide 중합한 결과, 50 °C에서 가장 높은 전환율 및 분자량을 보였고,

toluene보다 hexane을 이용하였을 경우에 전환율 및 분자량이 높음을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 산업소재 산업융합원천 기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다. 이 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2013R1A1A2010258).

참 고 문 헌

1. T. Willke and K. D. Vorlop, *Appl. Microbiol. Biot.*, **66**, 131 (2004).
2. Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu, and S. Aiba, *Int. J. Mol. Sci.*, **10**, 3722 (2009).
3. K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, and R. P. John, *Bioresource Technol.*, **101**, 8493 (2010).
4. A. J. R. Lasprilla, G. A. R. Martinez, B. H. Lunelli, A. L. Jardini, and R. M. Filho, *Biotechnol. Adv.*, **30**, 321 (2012).
5. M. Agarwal, K. W. Koelling, and J. J. Chalmers, *Biotechnol. Progr.*, **14**, 517 (1998).
6. J. Y. Yoo, D. H. Kim, and Y. S. Ko, *Polymer(Korea)*, **36**, 593 (2012).
7. Y. H. Noh and Y. S. Ko, *Polymer(Korea)*, **36**, 53 (2012).
8. F. A. Kim, E. W. Shin, I. K. Yoo, and J. S. Chung, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **298**, 36 (2009).
9. K. B. Aubrecht, M. A. Hillmyer, and W. B. Tolman, *Macromolecules*, **35**, 644 (2002).
10. A. J. Chmura, D. M. Cousins, M. G. Davidson, M. D. Jones, M. D. Lunn, and M. F. Mahon, *Dalton Trans.*, **11**, 1437 (2008).
11. M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, and K. Phomphrai, *Inorg. Chem.*, **44**, 8004 (2005).
12. M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, and K. Phomphrai, *Inorg. Chem.*, **43**, 6717 (2004).
13. R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, and S. N. Upadhyay, *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.*, **45**, 325 (2005).
14. D. Garlotta, *J. Polym. Environ.*, **9**, 63 (2001).
15. J. Y. Yoo and Y. S. Ko, *Polymer(Korea)*, **36**, 693 (2012).
16. E. Kim, E. W. Shin, I. K. Yoo, and J. S. Shung, *Macromol. Res.*, **17**, 346 (2009).
17. A. Prebe, P. Alcouffe, P. Cassagnau, and J. F. Gerard, *Mater. Chem. Phys.*, **124**, 399 (2010).
18. J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, and N. Friedeichs, *Chem. Rev.*, **105**, 4073 (2005).
19. C. Miola, T. Hamaide, and R. Spitz, *Polymer*, **38**, 5667 (1997).
20. J. Y. Yoo, Y. Kim, and Y. S. Ko, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1137 (2012).
21. H. Tsuji, *Macromol. Biosci.*, **5**, 569 (2005).
22. T. Furnkawa, H. Sato, R. Murakami, J. Zhang, Y. X. Duan, I. Noda, S. Ochiai, and Y. Ozaki, *Macromolecules*, **38**, 6445 (2005).