

PLA/PCL 블렌드의 특성

윤철수 · 지동선

단국대학교 공과대학 섬유고분자공학부

1. 서 론

최근 환경보존과 의공학적 응용의 관점에서 생분해성 및 생체적합성 고분자 소재에 대한 연구가 매우 활발하다[1-2]. 대표적인 생분해성 및 생체적합성 고분자인 Poly(lactic acid)(PLA)는 이미 흡수성 봉합사 및 약물방출재료 등으로 소량 이용되어 왔으나[3-4] 곧 등장할 그린 라운드에 대비하여 범용성 소재로의 개발이 시급한 실정이다.

그러나 PLA는 높은 결정화도로 인해 물성이 brittle하여 유연성이 요구되는 소재로는 응용상의 문제가 있으며, 낮은 열안정성으로 인해 용융가공시 급격한 분자량의 감소를 유발하여 기계적 특성이 좋지 않고 가격이 비싼 단점이 있다. 이러한 PLA의 단점을 개선시키려는 연구[5-9]가 다양하게 시도되고 있으며 이중 특히 분자쇄구조가 비교적 유연하고 생분해성이 우수하며 가격이 저렴한 것으로 알려진 지방족 폴리에스테르계 고분자인 Poly(ϵ -caprolactone)(PCL)이 많이 이용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 PLA/PCL 블렌딩시 낮은 분자량의 PCL을 사용할 경우 두 고분자간에 상호 에스테르 교환 반응이 가장 유리하다는 1차 연구 결과에 따라 분자량 2,000의 PCL을 사용하여 PLA/PCL블렌드를 제조한 후 제조된 블렌드물의 결정구조 변화, 열적거동, 형태학적 구조 및 두 고분자간의 상용성 여부 등을 $^1\text{H-NMR}$, X-ray, SEM 과 DSC분석 등에 의해 고찰하였다.

2. 실 험

2.1 원 료 및 시 약

PLA는 무게평균분자량이 85,000인 Shimadzu 사의 제품을 사용하였고, PCL은 무게평균 분자량이 2,000인 Union Carbide 사의 Tone[®] P-0240(상품명)을 사용하였다. $^1\text{H-NMR}$ 분석 시의 용매는 중수소로 치환된 Aldrich Chemical 사의 Chloroform-*d*(CDCl_3) 1급시약을 사용하였다.

2.2 블렌드의 제조

원료는 진공오븐에서 24시간 이상 충분히 건조한 후 Brabender사의 internal mixer를 사용하여 블렌딩 온도는 220°C, 50rpm으로 하여 30분, 60분동안 혼련하였으며 PLA/PCL의 무게조성비는 10/90, 20/80, 30/70 및 50/50으로 하여 용융블렌딩 방법으로 블렌드를 제조하였다.

2.3 열 처리 및 DSC 분석

제조된 블렌드를 시차 주사 열량계 (DSC, TA Instrument 2010, U.S.A.)를 이용하여 질 소기류 하에서 220°C의 일정온도로 30~120분간 열처리 하였고, DSC에 의한 PLA/PCL 블렌드들의 열적 특성의 변화를 측정하였다. 이때 온도 보정은 인듐으로 하였으며, 시료무게는 약 5~10mg, 승온 및 냉각 속도는 10°C/min로 하였다.

2.4 ¹H-NMR 분석

제조된 PLA/PCL 블렌드들의 에스테르 교환반응을 확인하기 위하여 블렌드들을 정제한후 200MHz의 ¹H-NMR분석기(Varian Gemini 200, U.S.A)를 사용하였고, 분석시 용매는 클로로포름-*d*(CDCl₃)을 사용하였다.

2.5 X-선 회절 분석

결정 구조 변화를 알아보기 위하여 45kV, 200mA, Cu K α 의 X-선 회절분석기(Mac Science사, MX18, Japan)를 사용하여 측정하였다.

2.6 SEM 분석

PLA/PCL 블렌드 및 열처리된 블렌드들의 형태학적 구조를 관찰하기 위하여 SEM(JEOL 사, JSM-5800, Japan)을 사용하여 1,500 배율로 확대촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

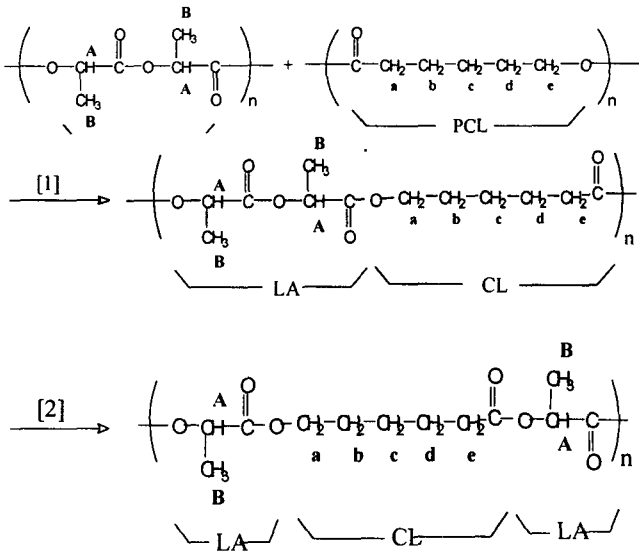
Figure 1은 분자량 2,000의 PCL을 사용하여 제조한 블렌드의 용융거동을 나타낸 결과이다. PLA의 용융온도는 172°C에서 156°C로 감소하였고 열처리 시간이 120분으로 증가할 경우 약 151°C로 감소함을 알 수 있었고, PCL에 기인한 용융 온도의 변화는 54°C에서 43°C정도로 약 10°C정도로 감소함을 알 수 있었다. 이러한 용점강하 현상은 낮은 분자량의 PCL(MW. 2,000)의 경우 높은 분자량의 PCL보다 분자쇄의 mobility가 우수할 뿐만 아니라 반응계내에 존재하는 알콜기의 농도가 증가하기 때문에 가알콜 분해반응(alcoholysis)에 의한 에스테르 교환반응이 활발히 진행된 것으로 생각된다.

Figure 2는 열처리 시간에 따른 결정구조변화를 나타낸 결과이다. 열처리 시간이 0분에서 30분, 60분으로 증가할 경우 PLA와 PCL에 기인한 결정 피크가 감소하며 비결정영역이 증가하는 경향을 보였다. 이는 열처리 시간이 증가할수록 결정성 단위의 블록길이가 감소하였기 때문이라 생각된다.

제조된 블렌드의 에스테르 교환반응을 확인하기 위한 분석결과는 Figure 3에 나타내었고, 두 고분자의 구조식은 아래의 Scheme 1에 나타내었다. Scheme 1에 나타낸 두 고분자의 구조식을 보면 PLA의 수소들(A,B)과 PCL의 수소들(a, b, c, d, e)이 서로 에스테르 교환반응을 하여 P(LA/CL) 공중합체가 형성되었다고 가정을 하였을 때에도 두 고분자의 수소(H)환경이 전혀 달라지지 않고 있다. 따라서 제조된 블렌드물의 ¹H-NMR 분석에서는 새로운 피크를 기대할 수가 없어서 두 고분자의 에스테르교환반응 여부를 확인하는 것이 어렵지만

PLA는 5.15ppm부근에서 -CH(A) 피크, 1.58ppm부근에서 -CH₃(B) 피크가 나타났고, PCL은 4.06ppm부근에서 -CH₂(e) 피크, 2.32ppm부근에서 -CH₂(a) 피크, 1.65ppm부근에서 -CH₂(b, d) 피크 및 1.41ppm부근에서 -CH₂(c) 피크가 나타났다. 또한 PLA와 PCL 피크중에서 1.5ppm부터 1.7ppm 사이의 피크는 서로 중첩되어 나타났을 뿐만아니라 특히 PCL의 피크중에 3.65ppm부근에서 -OH기에 영향을 받은 -CH₂(e-1) 피크가 나타났는데, 이 피크

는 열처리 시간이 길어지면서 사라지고 있음을 볼 수 있었다. 이는 무게평균 분자량 2,000정도의 올리고머 PCL 원료에서 다량의 -OH기로 인해 열처리 시간이 증가할수록 PCL의 -OH기가 점점 감소하여 더 이상 -OH기 영향을 받지않게 됨으로써 3.65ppm부근의 -CH₂(e-1) 피크는 사라지고 에스테르기 옆의 4.06ppm부근의 -CH₂(e) 피크만이 나타난 것이라 생각된다.



Scheme 1. Ester exchange reaction mechanism of P(LA/CL) copolymers.

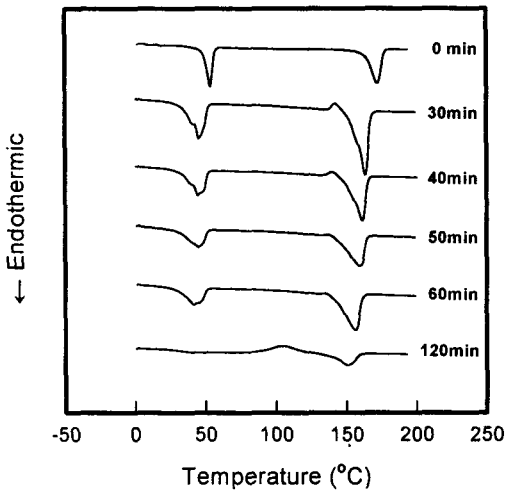


Figure 1. DSC thermograms of PLA/PCL blends using PCL Mw 2,000.

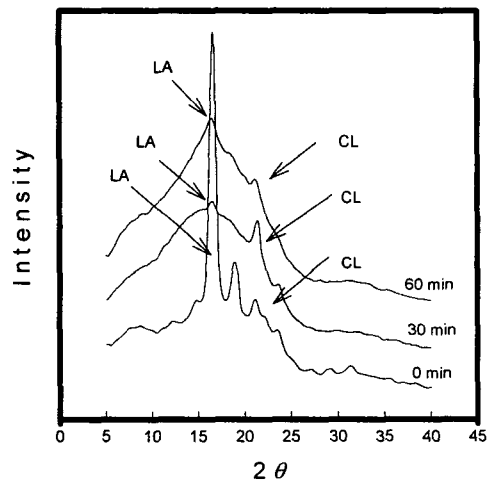


Figure 2. X-ray diffractogram of PLA/PCL blends with blending time.

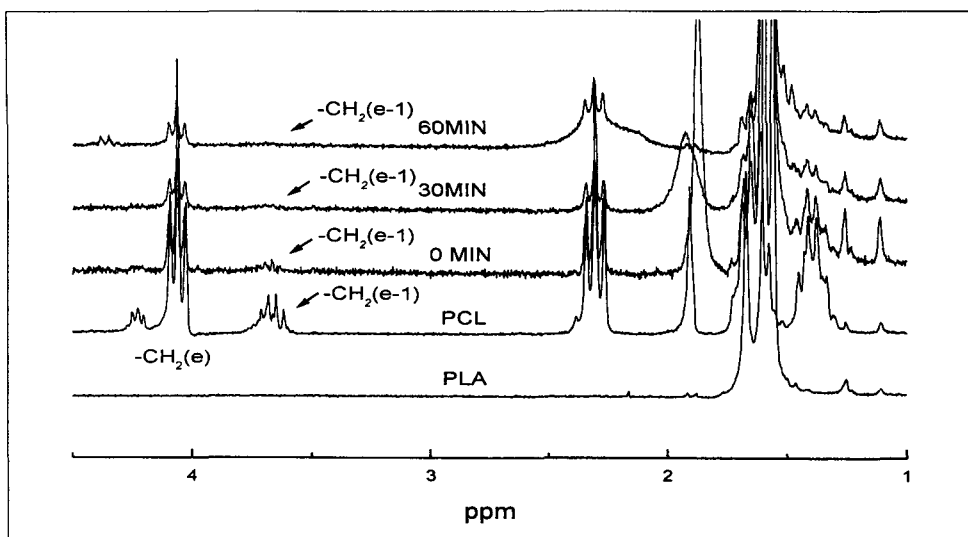


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ spectra of PLA/PCL blends.

4. 결 론

생분해성 및 생체적합성 고분자인 Poly(lactic acid)(PLA)와 Poly(ϵ -caprolactone)(PCL)을 용융블렌딩한 후 열적 특성을 검토한 결과 열처리 시간이 증가함에 따라 융점강하 현상 및 결정성 단위의 블록길이가 감소하여 비결정영역이 증가하는 경향을 알 수 있었고, $^1\text{H-NMR}$ 분석에서는 새로운 피크가 나타나지는 않았으나 열처리 시간이 증가함에 따라 PCL의 -OH기에 영향을 받은 3.65ppm $-\text{CH}_2(\text{e-1})$ 피크가 사라짐을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 무게평균 분자량 2,000정도의 저분자량 PCL을 사용한 블렌드에서는 두 고분자간에 상용성이 있는 것으로 생각된다.

참고 문헌

1. T. M. Aminabhavi and Balundge, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **29**(3), 235(1990).
2. P. A. Holmes, *Phys. Technol.*, **16**, 32(1985).
3. R. Gref, Y. Minamike, M. T. Peracchia, V. Trubetsky, V. Torchilin, and R. Langes, *Science*, **263**, 1600(1994).
4. H. R. Kricheldorf, M. Berl, and N. Scharnagl, *Macromolecules*, **21**, 286(1988).
5. I. Horacek and V. Kaliser, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **54**, 1751-1757, (1994).
6. E. J. Choi, J. K. Park, and H.-N. Chang, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **32**, 2481 (1994).
7. H. Tsuji and Y. Ikada, *Polym. Prepr. Japan*, **43**, 1194(1994).
8. H. R. Kricheldorf and I. Kreiser, *J. Macromol. Sci.; Chem. Ed.*, **A24**, 345(1987).
9. M. J. Lee, M. C. Lee, and P. G. Shin., *Polymer(Korea)*, **22**(1), 93-98(1998).