

선형과 스타형 Poly(glycolide-co- ϵ -caprolactone)의 형태학적 미세 구조변화가 분해성에 미치는 영향

조도광, 박준욱, 임승순, *김수현, *김영하

한양대학교 섬유고분자공학과, *한국과학기술연구원 생체재료연구센터

Effect of Morphological variations on the Biodegradability of linear and star shaped PGCL

D. K Cho, J. W. Park, S. S. Im, *S. H. Kim, *Y. H. Kim

Department of Textile and Polymer Engineering, Hanyang University

*Biomaterial Research Center, Korea Institute of Science and Technology

1. 서론

지방족 폴리에스터는 보통 의료용 고분자 및 환경분해성 고분자로 알려져 왔으며, 이에 따라 지방족 폴리에스터와 그의 공중합물, 그리고 다른 상용고분자와의 블렌드들의 분해 메카니즘에 관한 연구 보고가 이루어져 왔다. 일반적으로 결정성 고분자의 분해성은 일차적인 화학구조외에도 결정의 size나 perfectness, 결정화도 또는 배향도와 같은 미세 구조에 의해서도 크게 영향을 받는다. 특히 가수분해시 고분자의 비정역내에 물분자의 침투로 인한 ester 주쇄의 절단으로 분해가 시작된다는 사실이 잘 알려져 있다. 분해성은 비정역의 함량의 증가와 낮은 perfectness에 의해 용점이 감소할수록 개선된다고 보고되었으며, 고분자의 비정역은 섬유나 필름에서 연신을 통해 보다 치밀하게 배향되어 분해성에 변화를 줄 수 있다. 따라서 본 연구에서는 흡수성 봉합사 소재로 개발된 PGCL의 선형과 스타형 분자구조를 가지는 공중합물을 가지고 필름 형태의 시료를 준비한 후, 연신을 통하여 형태학적 변수를 변화시켜 분해성과의 관계를 평가하였다.

2. 실험

2.1 시편 제작

한국과학기술연구원(KIST)으로부터 선형과 스타형의 PGCL 공중합체를 제공받았으며 시료를 Hot-press로 240℃에서 molding한 후 급냉시켜 길이 1.5cm, 폭 1cm, 두께 0.2mm의 필름을 제조하였다. 그리고 별도로 제작된 연신기를 이용하여 연신온도 5℃와 20℃에서 연신비(DR)를 각각 1, 4, 8로 하여 연신하였다.

2.2 가수 분해 실험

제조된 필름들은 37°C, pH 7.4의 완충용액에서 shaking incubator에서 30일 동안 가수분해를 행하면서 4일 간격으로 중량변화를 관찰하였다.

$$\text{Degradability}(\%) = \frac{m_0 - m_d}{m_d} \times 100 \quad (m_0 = \text{분해전무게}, m_d = \text{분해후무게})$$

2.3 DSC 분석

분해에 따른 열적 특성 변화는 Perkin-Elmer DSC 7로 질소분위기 하에서 10°C/min으로 -30°C ~ 240°C까지 측정하였다.

2.4 배향도 및 구조분석

X-ray diffractometer (Rad-C, Ni-filterd CuK α Rigaku Denki)의 Laue-camera 촬영 및 fiber specimen(azimuthal scan, $\phi = -90^\circ \sim 90^\circ$, 10 deg/min)을 이용하여 결정성의 변화 및 결정의 배향도를 평가하였다. 그리고 SEM을 이용하여 시료의 표면의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

가수분해 시간에 따른 분해성 실험 결과를 Fig. 1과 2에 나타내었다. 모든 시료는 약 20일 경과 후 필름 형태를 유지하지 못하여 무게 측정이 불가능하였다. 미연신 시료의 경우 초기 분해속도는 선형 시료가 빨랐으나, 10일 이후로는 반전되어 스타형 시료가 더 빠른 분해 속도를 보였다. 연신된 시료의 경우 선형 및 스타형 시료 모두 연신비의 증가에 따라 분해성이 저하되며, 분해 시작 시점이 지연되었다.

Table 1과 2는 연신비, 연신온도, 가수분해 시간에 따른 열적 특성변화를 DSC 결과로부터 나타내었다. 모든 시료에서 약 50°C 부근의 작은 endotherm 피크가 관찰되었으며, 공중합체 내에 소량 존재하는 PCL의 용융에 의한 것으로 판단되어진다. 미연신 시료의 경우 선형 시료가 스타형 시료에 비해 높은 T_g, T_m 및 용해열을 보였는데 이것은 분자 구조에 기인한 결과로 해석되었다. 연신 시료의 경우 선형 및 스타형 시료 모두 T_g, T_m 및 용해열 증가하였으며 이는 분자사슬의 배향, 연신에 의한 결정화도 증가로 인한 결과로 판단되었다. 스타형과 선형 시료를 비교해 보면 연신에 따른 T_g의 증가 폭이 스타형 시료가 더 컸으며, 연신온도에 따른 변화도 더 컸음을 볼 수 있다. 가수분해 시간이 경과함에 따라 T_m과 T_g는 감소하였으며 미연신 시료의 경우 연신된 시료보다 T_m과 T_g의 감소가 두드러졌는데, 이것은 미연신 시료의 높은 분해성에 기인한 결과로 해석할 수 있다.

Fig. 3과 4는 분해시간에 따른 PGCL 공중합물의 2 θ = 21.8° 에서 (110)면의 결정영역의 배향도의 변화를 나타내었다. 선형 시료의 경우 4배 연신한 시료의 배향도가 약

75% 였으며, 8배 시료의 경우 약 88%를 나타내었다. 연신 온도에 따른 초기 배향도의 차이는 나타나지 않았으며, 분해시간에 따라 결정영역의 배향도가 저하하는 경향을 보였다. 특히 4배 연신 한 시료가 배향도의 저하 폭이 8배 연신한 시료 폭 보다 컸다. 연신 온도에 따른 배향도 변화 차이는 크지 않았으나, 8배 연신한 시료의 경우 5°C에서 연신한 경우가 배향도 저하 폭이 약간 컸다. 이것은 낮은 온도에서 연신한 시료가 약간 빠른 분해속도를 보인 결과와 일치하였다. 스타형 시료의 경우 선형 시료에 비해 전체적으로 낮은 초기 배향도를 나타내었고, 연신 온도 및 연신비에 따라 큰 배향성 차이를 보였다. 초기 배향도가 낮은 시료일수록 분해가 진행됨에 따라 배향도 감소가 분해초기부터 일어나며, 배향도의 감소 폭도 컸음을 알 수 있었다. 스타형 시료의 경우 이러한 경향이 두드러졌다.

4. 결론

선형과 스타형 PGCL 공중합물을 연신에 따른 분해성을 평가한 결과 시료의 배향성과 분해성은 상호 밀접한 연관성을 가지며, 높은 배향성을 가진 시료는 가수분해에 강한 저항성을 보이며, 그 결과 분해속도의 저하, 배향도의 지속적 유지등의 결과를 가져왔다. 스타형의 시료의 경우는 그 분자구조 차이에 의해 동일 연신 조건에서 상대적으로 낮은 배향성 및 결정을 보이며, 따라서 선형 시료에 비해 빠른 분해거동을 보였다.

참고 문헌

- 1) R.J. Fredericks, A. J. Melveger, and L. J. Dolegiewtz. *J.Polym. Sci. Polym. Phys.* 22, 57-66(1984)
- 2) E. King, R. E. Cameron, *J. Polym. Sci.* 27, 990 (1997)
- 3) E. S. Yoo, S. S. Im, *Macromol. Symp*, 142, 13-21 (1999)
- 4) E. S. Yoo, S. S. Im, *J. Environ. Polym. Degrad.* 7, No. 1, 19-26(1999)
- 5) C. Lefevre, C. David, D. Villers, *Macromol. Chem. Phys* 200, 1374-1379(1999)

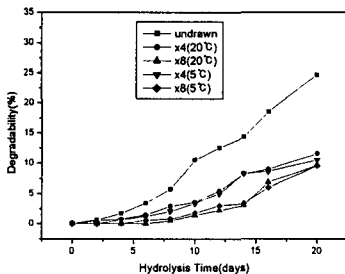


Fig. 1 Variation of degradability for linear shaped PG-PCL films with various draw ratio

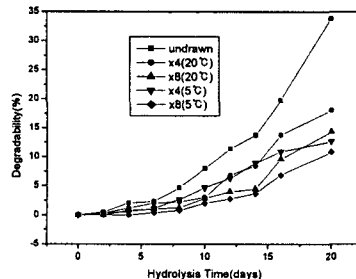


Fig. 2 Variation of degradability for star shaped PG-PCL films with various draw ratio

Table 1 Thermal properties for linear PGCL films during hydrolysis

	Time(days)							
	0	3	6	9	12	16	20	
Undrawn film	T_g	4.9	1.3	1.90	1.06	0.26	-1.4	-3.1
	T_m	180.4	177.3	174.2	168.9	167.1	161.0	159.4
	ΔH	65.3	68.1	71.3	75.9	77.5	79.8	82.1
X4(20°C)	T_g	5.1	5.0	3.1	2.3	2.0	-0.5	-0.6
	T_m	182.0	182.0	176.8	176.3	168.1	167.0	164.1
	ΔH	58.2	63.9	70.8	75.3	77.8	77.9	80.8
X8(20°C)	T_g	5.1	5.5	2.5	5.4	4.5	2.8	1.2
	T_m	181.0	178.2	175.2	173.7	168.2	167.1	165.0
	ΔH	67.4	67.0	68.4	70.2	73.3	78.23	78
X4(5°C)	T_g	5.2	5.2	4.4	4.1	2.96	2.1	1.4
	T_m	183	183	180	177.2	176.9	174	173.5
	ΔH	62.7	65.9	67.0	74.4	75.6	82.9	84.2
X8(5°C)	T_g	5.3	5.0	4.7	4.2	3	2.7	1.9
	T_m	182.0	182.1	181	175.4	170	170.1	166.0
	ΔH	69.0	69.7	72.8	77.6	78.3	78.9	78.9

Table 2 Thermal properties for star PGCL films during hydrolysis

	Time(days)							
	0	3	6	9	12	16	20	
Undrawn film	T_g	-0.3	-0.2	-2.0	-2.3	-2.6	-3.1	-4.1
	T_m	153.6	154.4	150.4	150.5	151.0	150.2	148.1
	ΔH	53.4	53.4	61.5	61.8	62.0	63.7	74.4
X4(20°C)	T_g	1.1	0.9	0.8	0.7	0.7	-0.7	-0.11
	T_m	154.0	154.7	150.8	150.5	148.1	147.6	147.9
	ΔH	53.2	55.8	60.7	69.4	61.2	64.8	76.5
X8(20°C)	T_g	1.3	1.1	0.9	0.9	0.7	-0.69	-1.3
	T_m	162.5	159.5	150.1	151.0	148.3	150.0	149.3
	ΔH	57.4	59.6	59.5	62.14	68.1	69.7	75.9
X4(5°C)	T_g	1.2	1.0	0.9	0.8	0.7	-0.5	-1.0
	T_m	157	157	155.2	153.6	152.4	151.8	150
	ΔH	56.5	57.4	59.7	62.8	66.1	70.6	75.0
X8(5°C)	T_g	2.0	1.8	1.1	1.1	0.7	0.5	0.1
	T_m	166	163.5	160.9	155.4	155	154.8	153
	ΔH	57	60.1	61.5	62	69.5	72	76.5

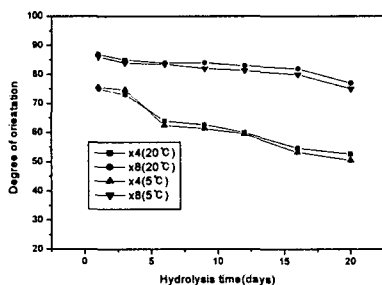


Fig. 3 Variation of crystalline orientation for linear shaped PG-PCL films depending on the hydrolysis time

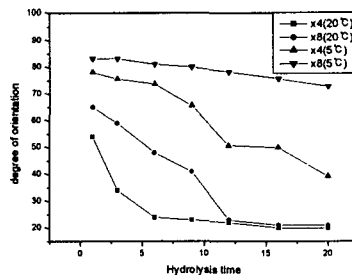


Fig. 4 Variation of crystalline orientation for star shaped PG-PCL films depending on the hydrolysis time