

PH5) 입체화학을 이용한 생분해성 고분자인 폴리유산의 스테레오 콤플렉스 형성 조절 및 특성연구

이원기

부경대학교 응용화학공학부

1. 서 론

Poly lactide (PLA)는 polyalanine의 유사물로서 높은 분자량을 얻기 위하여 일반적으로 개환 중합에 의해 합성된다. L과 D의 광학이성질체를 가지며 중합에 의하여 L, D, meso 등의 형태로 중합할 수 있다. 순수 L 또는 D의 고분자는 결정성 (T_m : 170도 전후)을 나타내는 반면 meso의 경우 이성체의 비율에 따라 무정형 고분자가 될 수 있다. 체내에 존재하는 PLA는 L의 형태를 가지므로 *l*-PLA가 생체 분해성 고분자로 더 널리 이용되고 있다. 분해성 폴리에스테르의 분해거동은 여러 가지 요인들, 즉, 분자량, 모폴로지, 입체구조, 분해매체 등에 의해 영향을 받는다. 대부분의 분해성 폴리에스테르는 결정성을 가지고 있으며 모폴로지 (결정성과 사슬배향)는 분해거동의 아주 중요한 역할을 한다고 알려져 있다. (Slager, J. 등, 2003, Li, 2003, Lee 등 2005) PLA는 glycolide (GA)와는 달리 좋은 유기 용매성을 가지며 GA와의 공중합을 통하여 결정성 및 분해성을 조절하고 있다. 용도로는 방출조절용 의약, 수술용 봉대, 의료용 스폰지 등에 이용되고 있다. 본 연구에서는 공유결합을 포함하는 가교와 같이 화학적 반응 (재활용 및 분해성의 문제점)을 수반하지 않고 물리적 상호작용으로 인한 PLA 입체이성질체간의 스테레오콤플렉스 형성원리를 바탕으로 입체이성질체인 *l*-LA와 *d*-LA을 이용하여 입체화학적인 PLA공중합체를 제조하고 *l*-PLA와의 블렌드를 통하여 스테레오콤플렉스의 형성을 조절하고 저 하였다. 고분자내의 결정들은 무정의 사슬로 연결되어 있어 효소분해가 시작함에 따라 무정의 연결 고리가 빠르게 분해됨에 따라 기계적물성은 현격히 감소한다. 따라서 생분해성 고분자의 초기분해거동의 이해는 아주 중요한 측면을 가진다. 따라서 콤플렉스의 조절은 생분해성 재료의 물성(생분해성과 기계적 물성) 조절과 재료의 사용 용도를 보다 높일 수 있으리라 판단된다. 본 연구에서는 PLA의 입체화학을 이용하여 스테레오 콤플렉스를 조절하고 이에 따른 물성변화를 고찰하였다.

2. 재료 및 실험 방법

본 실험에서의 PLA의 입체 규칙성을 조절하기 위하여 *l*-LA와 *d*-LA을 적절한 비율로 혼합하여 다양한 stereochemical PLAs를 진공 중합기에서 합성하였다. D90은 90 mol%의 *d*-LA와 10 mol%의 *l*-LA로 된 공중합체를 의미한다. 얻어진 공중합체 및 호모폴리머의 분자량은 200,000 이상으로 고분자량을 사용하였다. 블렌드는 각 고분자를 클로로포름에 용해한 후 용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하고 실온에서 건조하여 필름을 제조하였다. 제조된 블렌드 계를 아래의 Table 1에 나타내었다. 여기서 defect는 블렌드 계에 사용된 성분에서

입체화학적인 불순물의 정도를 나타낸다. 물성분석은 DSC를 이용하여 용융점 변화를 관찰하였고 XRD로 결정형태를 분석하였다. 아울러 표면 분석은 XPS로 알칼리 분해거동 Langmuir 단분자막 장치를 이용하여 분해거동을 측정하였다.

Table 1. Blend systems used in this study

Mixture (1/1) (L100/D100) (L100/D98) (L100/D95) (L100/D90)				
Defect %	0	2	5	10

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 위의 블렌드 시스템의 DSC 및 XRD 측정결과를 나타내었다. 블렌드 내의 defect 양이 증가 할수록 stereocomplex에 해당하는 용융온도(높은 온도의 T_m: 180 - 230°C 사이)가 감소하고 용융열 또한 감소하는 경향을 나타낸다. 아울러 호모폴리머의 T_m에 상응하는 170°C 부근의 용융 피크는 증대하는 경향을 나타낸다. 즉, defect가 증가할 수록 complex의 형성이 어려워지고 불완전해 진다는 것을 의미한다. (L100/D80) 블렌드의 경우 complex를 거의 형성하지 않았다. 동일한 경향이 XRD에서도 관찰되었다. Complex의 형성은 *d*-LA와 *l*-LA가 동일 몰비에서 형성되므로 defect에 따른 complex의 불완전을 이해 할 수 있다. 아울러 complex를 형성하기 위하여서는 어느 정도의 연속적인 *d*-LA의 사슬길이가 필요한 것으로 판단된다.

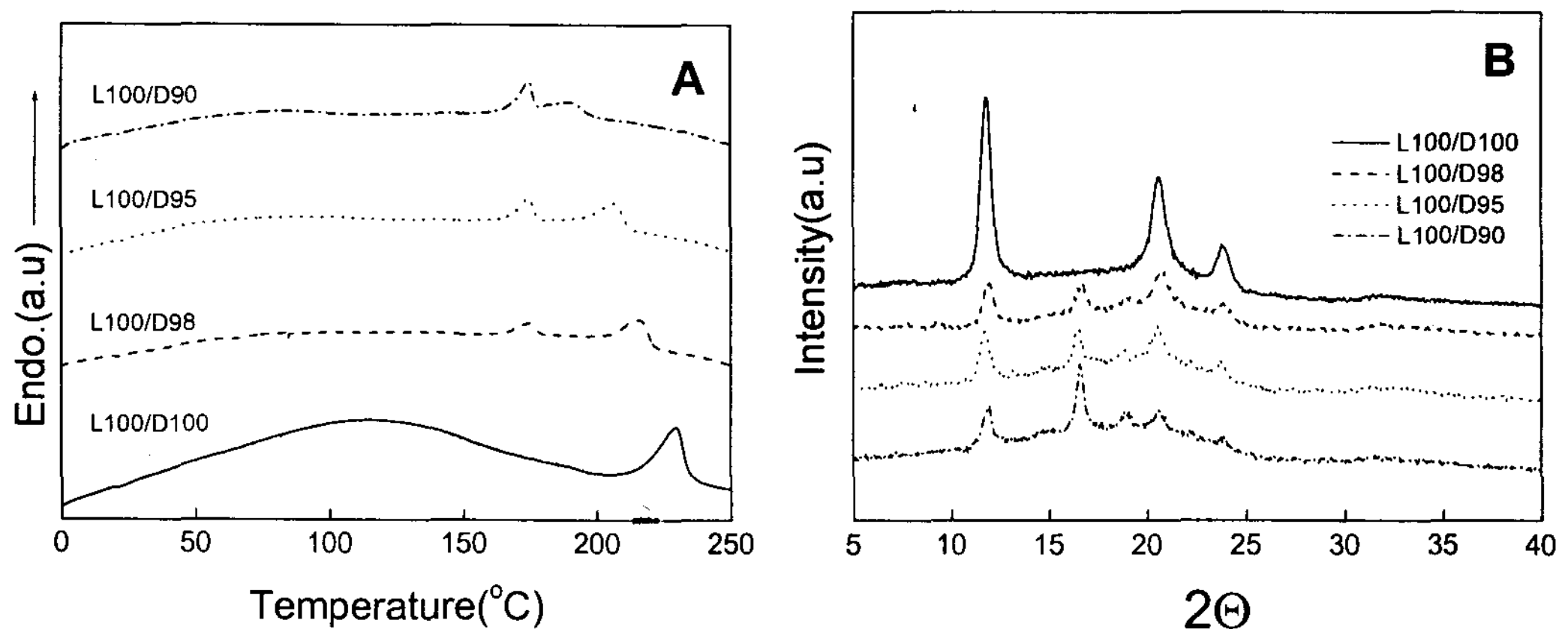


Fig. 1. DSC thermograms (A) and XRD patterns (B) of (*l*-PLA/stereochemical *d*-PLA) blend films.

4. 요약

l-PLA와 *d*-PLA사이의 complex형성은 화학 양론적으로 동일 몰비에서 강력한 상호 작용력에 기인한다. 이러한 특성을 이용하여 PLA블렌드 계에서 stereochemistry를 이용하여 블렌드 한 성분에 defect를 부여함으로써 complex정도를 조절함으로써 다성분 고분자계의

표면 조성의 조절(표면 물성의 조절)과 생분해성의 조절이 가능함을 보였다.

참 고 문 헌

- Slager, J. and A. J. Domb, 2003, Biopolymer stereocomplexes, *Adv. Drug Del. Rev.*, 55, pp. 549-583.
- Li, S., 2003, Bioresorbable hydrogels prepared through stereocomplexation between poly(l-lactide) and poly(d-lactide) blocks attached to poly(ethylene glycol), *macromol. Biosci.*, 3, pp657-661.
- Lee, W., T. Iwata, and J. A. Gardella, 2005, Hydrolytic Behavior of Enantiomeric Poly(lactide)-mixed Monolayer Films at the Air/water Interface: Stereocomplexation Effects, *Langmuir*, 21, pp. 11180-11184.