

## 직접 용액 축중합에 의한 직쇄형 및 스타형 폴리락트산의 합성과 물성

김 완 중 · 이 선 영 · 김 지 흥<sup>†</sup> · 김 수 현\* · 김 영 하\*

성균관대학교 화학공학과, \*한국과학기술연구원 생체재료연구센터  
(1999년 7월 19일 접수, 1999년 10월 23일 채택)

### Synthesis and Properties of Linear and Star-shaped Poly(L-lactic acid)s by Direct Solution Polycondensation

Wan Jung Kim, Sun Young Lee, Ji-Heung Kim<sup>†</sup>, Soo Hyun Kim\*, and Young Ha Kim\*

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Kyonggi 440-746, Korea

\*Biomaterial Research Center, Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received July 19, 1999; accepted October 23, 1999)

**요약:** *p*-Xylene을 용매로 사용하고, 몇 가지 다른 종류의 촉매를 사용하여 직접 축중합에 의해 직쇄형 폴리락트산 합성 실험을 하였다. 그 중 우수한 활성을 보인 촉매는 주석(Tin)계 촉매이었다. 촉매의 양과 용매의 양을 변화시켜 중합반응을 한 결과, 촉매 0.2 g (0.5 wt % 모노머), 용매 100 mL 수준에서 보다 높은 분자량의 중합체를 얻을 수 있었으며, 이때 대수점성도  $\eta_{inh}$ 는 0.72 dL/g(중량평균분자량(GPC) = 70500)이었다. 직접중합 반응 시스템에서 분자량을 더욱 향상시키기 위해 branching 모노머로서 다가알콜인 dipentaerythritol(dipet) 또는 pentaerythritol(pet)을 소량 도입하여 스타형 폴리락트산을 합성하였으며, 직쇄형에 비해 분자량 분포가 좁고, 향상된 분자량(최고  $\eta_{inh} = 1.14$ ,  $\overline{M}_w = 143,200$ )을 얻을 수 있었다. Dipet의 함량이 0.05~0.2 wt %일 때 보다 높은 분자량의 폴리락트산을 얻을 수 있었으며, 얻어진 중합체의 열적성질은 직쇄형에 비해 큰 차이가 없었다. 얻어진 고분자량의 중합체로부터 투명하고 강인한 필름을 성형할 수 있었다.

**Abstract:** Poly(lactic acid) is expected to be one of the most promising biodegradable polymers. However, the high molecular weight polymer could be obtained by ring-opening polymerization process conventionally, which raises the production cost and decreases the final yield. In this study, linear and star-shaped poly(L-lactic acid)s were prepared by direct solution polycondensation method and their physical and thermal properties were examined. Tin compounds were found to be effective catalyst for the preparation of high molecular weight polymers. When 0.2 g (0.5 wt % of monomer) of  $\text{SnCl}_2$  and 100 mL of *p*-xylene were used, the polymer yield and molecular weight were relatively high. As a means to obtain higher molecular weight polymer easily in the direct polycondensation system, dipentaerythritol(dipet) or pentaerythritol(pet) was introduced as a multifunctional branching monomer to provide a star-shaped poly(lactic acid). Moderately high molecular weight polymers with the inherent viscosity values up to 1.14 dL/g(weight-average molecular weight of about 140000 by GPC) were obtained and could be cast into strong and transparent films.

**Keywords:** poly(lactic acid), direct solution polycondensation, star-shape

## 1. 서 론

고분자의 응용분야가 다양화되면서 고분자의 용도는 내구성뿐만 아니라 분해특성을 활용하는 분야로까지 그 범위가 확대되고 있다. 근래 환경문제가 중요시되면서 폐플라스틱의 처리문제가 큰 문제로 인식되게 되었고, 따라서 플라스틱의 재활용과 분해성 고분자의 개발은 자원의 재활용 측면이나 환경보호 측면에서 매우 중요한 분야로 부각되고 있다.

미생물이나 수분에 의해 분해되는 생분해성 고분자는 일반적으로 그 주쇄에 가수분해가 가능한 그룹(hydrolysable group)이나 미생물의 효소에 의해 작용을 받을 수 있는 구조를 함유하고 있어서 이를 통하여 분해가 일어난다. 합성 분해성 고분자로는 대표적으로 지방족 폴리에스터와 폴리펩티드계 고분자를 들 수 있으며, 구체적인 예로서 폴리락트산(PLA)과 폴리글리콜산(PGA) 및 그 공중합

체, diol/diacid계 지방족 폴리에스터(polybutylene succinate/adipate 등), 미생물합성 고분자인 polyhydroxyalkanoate(PHA), 그 밖에 poly(carprolactone), 지방족 폴리카보네이트, 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리비닐알콜(PVA), 등이 있다.

PGA와 더불어 가장 간단한 지방족 폴리에스터이며 대표적인 생분해성 고분자로 PLA가 있다. 락트산은  $\alpha$ -히드록시산의 구조를 가지며, 기존의 합성 고분자들의 모노머가 석유나 석탄을 원료로 하는데 반해서 동·식물의 발효와 석탄, 석유 또는 천연가스 등의 탄소원으로부터 동시에 간편하게 제조된다. 락트산은  $\alpha$ -탄소가 비대칭(asymmetric)으로 R과 S형의 광학 이성질체를 갖는다. 만약 폴리머가 주로 D- 또는 L-락트산으로 구성되어 있으면 그것은 광학적 활성(optical activity)을 나타내며, 각각의 이성질체 폴리머는 폴리 D-락트산(PDLA) 또는 폴리 L-락트산(PLLA)으로 부른다. 폴리락트산이 racemic 락트산으로 되어 있으면 그것은 광학적으로 비활성이며 폴리 DL-락트산(PDLLA)으로 부른다. 자연계에 존재하는 락트산은 L(or S)형이므로, PLLA는 보다 생체적합성(biocompatibility)을 갖고 동식물 및 인체에 무해하며, 생체내에서 용이하

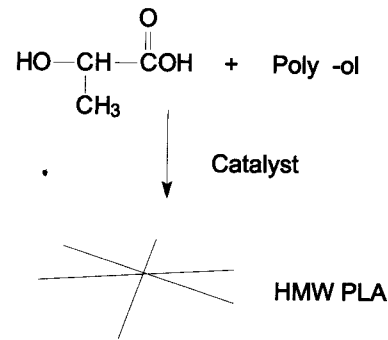
<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: kimjh@yurim.skku.ac.kr)

계 가수분해되므로 수술용 봉합사나 생분해성 뼈접합제, 방출조절성 약물전달체 등의 생분해성 의용재료 외에 제초제, 토양살균제 등의 토양처리용 농약조성물로 근래 그 응용이 확대되고 있다[1,2]. 특히 락트산 모노머는 천연 자원으로부터 발효에 의해 비교적 저렴한 비용으로 생산될 수 있으므로, 충분한 기계적 물성을 나타내는 고분자량의 PLA를 얻을 수 있는 경제적인 합성 공정이 개발되면 현재의 의용 재료로서의 용도뿐 아니라 범용의 포장재, 식품 용기, 코팅재료와 같은 산업적 용도로 응용될 수 있으며, 또한 열분해에 의해 쉽게 모노머로 회수할 수 있는 재생성을 가지므로 장래 대규모 사용시 자원 회수면에서도 큰 장점을 갖게 될 것이다[3-5].

PLA 및 그 공중합체의 실용화 연구는 세계각국에서 활발히 전개되고 있다. 미국의 Ecochem社와 Cargill社, 그리고 일본의 Shimadzu社에서는 PLA를 락트산의 고리 이량체인 락티드(lactide)로부터 제조하여 범용성 재료로 개발하고 있다. 특히 Cargill사는 연산(年産) 4천톤의 PLA 플랜트를 1994년에 완성하고 최근 각종 등급의 생분해성 PLA를 시장에 내놓고 있으며 수만톤의 락트산 발효생산 플랜트를 최근 완성하였다. 일본에서는 Shimadzu사가 1994년 연산(年産) 1백톤 규모의 pilot 플랜트를 완성하고 Kanebo 및 Mitsubishi와 공동으로 용도개발을 추진하고 있다. 또한 Mitsui Toatsu社는 고비점의 용매 존재하에서 직접축중합에 의한 고분자량의 PLA 합성 공정을 개발하여 1996년 연산(年産) 4백톤 규모의 pilot 플랜트 조업을 개시하였다[3,6].

현재 가장 잘 알려진 고분자량의 PLA를 얻는 방법은 락트산의 이량체인 락티드의 개환중합 방법이다. 그러나 락티드의 고리 개환중합 방법은 고분자량의 잘 조절된 중합체를 얻기 용이한 장점이 있으나, 락티드를 얻기 위한 락트산 올리고머의 합성 및 열분해, 그리고 락티드의 개환중합 공정 등 공정이 복잡하며, 락티드의 정제가 고분자량의 중합체를 얻기위해 필수적인 만큼 제조비용이 비싼 단점이 있다. 또한 이러한 락티드 생성 및 정제 과정때문에 락트산으로부터의 전체적인 수율이 매우 낮아진다. 이로 인하여 락트산의 직접 축중합과 관련된 공정 개발에 관심을 갖고 연구가 진행되고 있으며, 일부 특허를 통해 락트산의 직접 축중합에 의한 고분자량의 PLA 제조방법이 보고된 바 있다[7]. 직접 축중합은 크게 용액중합과 용액중합으로 나눌 수 있는데 용융(벌크) 중합은 고온 반응으로 일정 분자량 이상에서는 반응기내의 점도가 크게 증가하여 반응의 부산물인 물의 제거가 힘들며, 또한 고온 반응에 의한 해중합으로 인해 고분자량의 중합체를 얻기가 매우 힘들다. 직접 축중합의 장점을 살리면서도 고분자량의 중합체를 얻기 위해서, 분자량이 증가하여도 반응기의 점도를 낮출 수 있는 용액중합 형태가 고려되었으며 최근 일본의 Mitsui Toatsu와 Nippon Steel사에서 이 방법을 통하여 비교적 고분자량( $M_w > 10^5$ )의 PLA중합에 성공하였다. 용액중합은 반응의 부산물인 물을 용매와 공비혼합물로서 더 낮은 온도에서 쉽게 제거할 수 있다는 점과 반응열의 제거가 용이함으로 해중합을 줄일 수 있다는 장점을 갖는다[7,8]. 일반적인 축중합 반응에서는 충분히 높은 고분자량의 중합체를 얻기 어려운데 이는 열역학적 평형 반응으로서의 중합 반응에서 특히 고진공, 고온을 요하는 직접 축중합 반응 조건에서 unzipping을 통한 해중합에 의해 안정한 고리형 이량체의 생성이 분자쇄 성장 반응과 경쟁을 하게 되는데 기인할 것이다. 이 평형 반응은 여러 반응 조건, 즉 반응 온도, 압력, 반응 시간, 및 촉매 등의 요인에 의존하게 되어 분자량을 높이기 위해서는 이들 반응 조건을 최적화할 필요가 있다.

직접 축중합을 통하여 고분자량의 PLA를 얻는 방법으로서 스타형 구조를 생각할 수 있다. 고분자량의 폴리머를 얻기 위해 중합체의 사슬구조를 스타형으로 변화시킴으로써 직쇄형에 비해 유사한 반응 조건 내지는 반응 속도하에서 고분자량의 중합체를 얻을 수



Scheme 1. Production of star-shaped PLA using polyol ( $f = 6$ ).

있다[9,10].

분자내에 세개 이상의 관능기를 가진 모노머가 중합에 도입될 경우 중합된 고분자는 분지형 고분자가 된다. 분자당  $f$  관능성 그룹을 포함하는 ( $f > 2$ ) 아주 소량의  $A_f$  모노머 존재하에 A-B형 모노머의 중합을 고려해 보면  $A_f$ 를 중심으로  $f$  사슬만큼 가지가 뻗은 구조를 나타내게 될 것이다. 이를 직쇄형과 비교하여 축중합 반응에서의 평균 분자량과 분자량 분포도에 관한 이론적인 수식이 오래전에 Flory에 의해 전개된 바 있다[11].

이론적으로 반응의 conversion과 관능기의 당량비를 각각 100%와 1로 가정할 때, 가지형의 수평균 분자량은 다관능기의 가지수의 1/2배(배), 즉  $f/2$ 배 만큼 증가하게 되며, 한편 에스테르화 반응에서 분자량 분포인  $\overline{X_w}/\overline{X_n}$ 은 직쇄형의 경우 이론적으로 그 값이 2가 되지만 가지형의 경우에는  $\overline{X_w}/\overline{X_n} = 1 + 1/f$ 가 됨으로, 분자량의 분포가 보다 좁은 중합체를 얻을 수 있게 된다. 따라서 다관능기 모노머를 도입함으로써 보다 분자량이 높고, 분자량 분포가 잘 조절된 폴리머를 기대할 수 있다. 반면 스타형의 PLA는 같은 분자량의 직쇄형에 비해 용융점도가 낮고, branching 모노머의 함량이 높아질수록  $T_g$  및  $T_m$ 이 감소하며 결정화도가 낮아지는 것으로 알려져 있다[12].

본 연구에서는 주요 합성 생분해성 고분자(synthetic biodegradable polymer)의 하나인 PLLA의 최근 논문과 특허를 통해 발표된 바 있는 직접 용액 축중합 방법을 통한 합성에서, 제반 중합조건을 검토하고, 얻은 최적의 중합 조건하에서 소량의 pentaerythritol(pet), dipentaerythritol(dipet) 등의 폴리올(polyol) 화합물을 다관능성 단량체로 첨가하여 향상된 분자량을 갖는 스타형의 PLLA를 합성하고, 그 결과를 직쇄형 PLLA와 비교하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

L-락트산은 Purac사의 90% 수용액 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 반응 촉매인 삼산화안티몬( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), 일산화주석( $\text{SnO}$ ), 그리고 다가알콜인 dipet, pet 및 용매인 *p*-xylene은 Aldrich사의 99% 고순도 시약을 사용하였다. 염화주석( $\text{SnCl}_2$ )은 Junsei Chemical사의 순도 98% 시약을 사용하였다. 점도측정을 위해 99% 순도의 chloroform을 사용하였다.

### 2.2. 분석기기 및 분석방법

중합체의 핵자기 공명 분석(Nuclear Magnetic Resonance)은  $\text{CDCl}_3$ 을 용매로 하여 Varian Unity Inova 500 MHz NMR Spectrometer로 측정하였다. 중합체의 열적성질을 측정하기 위하여 Perkin-Elmer TGA/DSC 7 기종을 사용하였으며, 질소분위기에서 승온 속도를  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 측정하였다. 사용된 시료의 양은

6~10 mg이다. 용융온도( $T_m$ ), 유리전이온도( $T_g$ ), 그리고 결정화 온도( $T_c$ )를 1st scan과 2nd scan으로부터 측정하였고, 해당되는 엔탈피( $\Delta H$  (J/g))값을 산출하였다. 합성된 중합체의 분자량 측정은 먼저 Ubbelohde 점도계(type 0B)를 이용하여 용액의 점도를 측정하여 Mark-Houwink식에 의하여 대략적인 중량평균 분자량으로 환산하였다. 용액의 농도는 0.1 g의 시료를 20 mL의 chloroform에 완전히 녹인 후 syringe filter를 이용하여 여과하고 30 °C로 조절된 항온조 내에서 대수점성도( $\eta_{inh}$ )를 측정하였다.

한편 Gel Permeation Chromatography(GPC)는 Waters사의 515 기종을 사용하였고, 시료의 농도는 0.7 w/v%이었으며, 용매는 HPLC grade chloroform을 사용하였다. Elution 속도는 1 mL/min이었으며, 검량곡선은 10종의 단분산 폴리스티렌 표준시료를 사용하여 얻었다.

Instron(model 4201)을 사용한 필름의 기계적 물성은 다음과 같이 측정하였다; 합성한 고분자 시료를 약 5 w/v% 농도의 chloroform 용액으로 만들어 지름이 약 15 cm의 petri dish에 일정 양 붓고, 실온에서 48시간 방치한 후 다시 50 °C 진공 오븐에서 60시간 이상 건조하여 두께가 약 50~70  $\mu\text{m}$  정도의 필름으로 제조한다. 이를 10×60 mm의 크기로 절단하여 시편을 만든다. 이때 시편 간격은 40 mm이었으며, 시편을 수직으로 평행하게 고정시킨 후 2 mm/min의 속도로 인장실험을 수회 반복하여 인장강도, 탄성률, 인장신율 등을 측정하였다.

### 2.3. 중합체의 합성

A. 직쇄형 PLLA 합성: 직쇄형 PLLA의 합성은 크게 탈수 과정과 폴리머화 과정의 2 단계를 거친다. 먼저 질소 분위기에서 300 mL 사구 플라스크에 40 g의 90% L-락트산을 *p*-xylene과 함께 넣은 후 140 °C 정도에서 Dean-stark 트랩을 이용하여 4시간 정도 탈수시킨다. 탈수 과정이 끝나면 300 °C에서 1시간 정도 구운 45 g 정도의 molecular sieve(3 A)를 용매 recycle이 가능하도록 제작된 트랩에 채운 후 반응기에 연결시키고, 일정량의 촉매를 투입한 후 반응온도(155 °C)에서 최종 40시간 중합하였다. 시간에 따른 중합의 진행을 관찰하기 위하여 10시간마다 샘플링을 하여 점도를 측정하였고, 최종 중합체는 chloroform에 녹여서 메탄올에 침전시킨 후 여과하여 진공오븐에서 30시간 이상 건조하였다.

B. 스타형 PLLA 합성: 직쇄형에서와 마찬가지로 2 단계의 과정을 거치는데, 질소분위기에서 300 mL 사구 플라스크에 40 g의 90% L-락트산과 *p*-xylene, 염화주석( $\text{SnCl}_2$ ) 등 촉매 및 다가알콜(dipet 혹은 pet)을 일정량 넣은 후 140 °C의 온도에서 4시간 정도 Dean-stark trap을 이용하여 탈수반응을 시킨다. 이때 직쇄형에서와는 달리 촉매를 탈수과정중에 첨가하는 이유는 반응 초기에 다가알콜에 의한 스타형의 구조를 잘 형성시키기 위함이다. 폴리머화 과정과 침전 및 건조과정은 직쇄형에서와 같다. 한편 산화주석( $\text{SnO}$ )을 촉매로 사용한 경우에서는 145 °C의 반응온도에서 탈수과정을 진행하였으며, 중합온도는 160 °C로 유지하여 중합반응하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 직쇄형 PLLA의 합성

락트산의 중합에 이용되는 촉매로는 아연이나 주석계통의 금속산화물 혹은 염화물 촉매가 주로 이용되며, 때로는 황산 등의 강산이 이용된다. 이중 몇 가지 대표적인 촉매를 선택하여 실험하였고, 얻은 중합체의 대수 점성도를 비교하여 용액중합에 효과적인 촉매를 선택하였다. 이들 중합의 결과를 Table 1에 나타내었다.

이때 사용한 락트산 모노머의 양은 40 g이었으며 중합에 이용된 용매인 *p*-xylene의 양은 100 mL이었다. 각각의 촉매의 양은 0.2 g

Table 1. Results of Polymerization with Various Catalysts\*

Catalyst (0.2 g)	Yield (%)	$\eta_{inh}$	$\overline{M}_w^{**}$
$\text{Sb}_2\text{O}_3$ (antimony (III) oxide)	60	0.29	7800
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (sulfuric acid)	79	0.46	14500
$\text{SnO}$ (stannous oxide)	85	0.50	16100
$\text{SnCl}_2$ (stannous chloride)	93	0.72	26400

\* Reaction time: 40 h

\*\* Mark-Houwink Eq. for linear PLLA<sup>13</sup>:  $[\eta] = 3.48 \times 10^{-4} M_w^{0.75}$

Table 2. Results of Polymerization using Various Amount of  $\text{SnCl}_2$  Catalyst\*

Catalyst	Yield	$\eta_{inh}$	$\overline{M}_w$ (GPC)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
0.1 g	88%	0.54	55800	1.87
0.2 g	93%	0.72	70500	1.65
0.3 g	83%	0.57	50300	1.84
0.5 g	79%	0.57	53900	1.81

\* Solvent: *p*-xylene 100 mL

으로 모노머의 0.5 wt %에 해당한다. 이 때 40 g 모노머 스케일에서 최대 분자량을 얻을 수 있는 각각의 촉매에 대한 함량의 차이 즉 최대 효율을 기대할 수 있는 촉매의 비율이 촉매에 따라 다를 수 있기 때문에 Table 1의 결과가 촉매의 성능을 비교하기 위한 절대적인 판단의 근거가 될 수는 없지만, 주석(tin)계열의 촉매가 락트산의 직접 축중합 반응에서 높은 활성을 나타내는 것으로 보고되어 있으므로 기대된 결과와 거의 일치하였다. 한편 중합시간은 40시간으로, 그 이상의 중합시간에서는 중합조건에 따라 약간의 차이는 있으나 분자량 증가폭이 상당히 둔화되며, 반응혼합물의 변색 정도가 심해지는 것으로 보아 열 산화 및 해중합의 영향이 크게 나타날 것으로 여겨진다. 따라서 모든 실험은 중합시간을 최고 40시간으로 고정하여 실험하였다. 결과에서 보면 같은 주석계열의 촉매 중에서도 염화주석이 산화주석에 비해 보다 높은 활성을 나타내었으며 93% 정도의 높은 수율을 나타내었다. 삼산화안티몬의 경우는 기대보다는 낮은 분자량의 폴리머가 얻어졌으며, 이로 인해 침전과정에서 저분자량의 올리고머들이 메탄올에 용해되어 제거됨에 따라 수율도 낮았다. 그밖에 염화아연( $\text{ZnCl}_2$ ) 및 티타늄 프로폭사이드( $\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4)$ )를 촉매로 사용해 보았으나, 얻은 중합체의 대수점성도가 상대적으로 낮았다.

다음으로 촉매 효능 실험에서 상대적으로 우수한 활성을 보인 염화주석( $\text{SnCl}_2$ ) 촉매를 그 양을 변화시켜 가면서 중합 실험하여 고분자량의 중합체를 얻기 위한 반응조건을 살펴보았다. 용매인 *p*-xylene을 100 mL 사용하고 촉매의 양을 일정 범위에서 달리하여 중합실험하였으며, 반응시간에 따른 대수점성도의 증가 추이를 관찰하기 위해 10시간 간격으로 시료를 채취하여, 최종 중합체와 함께 각각의 분자량을 GPC를 통하여 확인하였다. 이 결과를 Table 2에 나타내었고, 시간에 따른 대수점성도의 변화를 Figure 1에 나타내었다.

결과에서 알 수 있듯이 촉매의 양이 0.2 g(초기 모노머의 0.5 wt %)인 경우의 분자량이 보다 우수하였으며, 이 경우 반응 개시 후 10시간 이후 대수점성도가 크게 증가하였고, 30시간 이후에는 그 증가가 미미하였다. 촉매의 양이 0.1 g인 경우에는 40시간에 걸쳐 분자량이 꾸준히 증가하나 그 증가가 매우 완만하였다. 촉매의

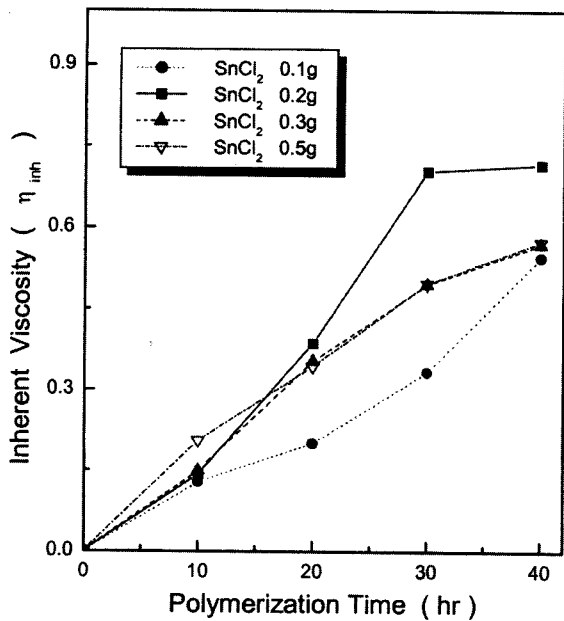


Figure 1. The increase of solution viscosity with reaction time, depending on the amount of catalyst.

Table 3. Results of Polymerization at Various Amount of Solvent\*

Monomer Conc. w/v%	Yield	$\eta_{inh}$	$\overline{Mw}$ (GPC)	$\overline{Mw} / \overline{Mn}$
0.5	85%	0.49	43200	1.70
0.36	93%	0.72	70500	1.65
0.22	84%	0.70	65400	2.16
0.12	63%	0.43	41900	1.96

\* Solvent: *p*-xylene 100 mL; Catalyst: SnCl<sub>2</sub> 0.2 g.

양이 0.3 g과 0.5 g인 경우에는 반응초기부터 분자량이 다소 빨리 증가하였다가, 중합시간에 따라 그 증가 추세가 둔화되는 경향을 보였다. 이는 장시간의 고온반응 조건에서 미량의 용존 산소 내지는 촉매에 의한 부반응이 일어날 수 있는 가능성을 고려할 수 있겠다. 이 결과로부터 일정량 이상의 촉매를 사용하면 초기 반응속도가 빨라 분자량이 증가되나 일정 시간 이후에는 분자량이 더 이상 증가하기 힘들다는 사실을 확인할 수 있었고, 또한 일정량 이하의 촉매를 사용하였을 때에는 같은 분자량을 얻기 위해서 중합반응 시간이 상당히 요구됨을 실험을 통하여 알 수 있었다.

다음으로는 촉매의 양을 0.2 g(0.5 wt %)으로 고정된 후 같은 반응 조건에서 용매의 양을 변화시켜 가면서 중합 양상을 관찰하였다. 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 결과에서 보면 중합에 사용한 *p*-xylene의 양이 100 mL일 경우 상대적으로 높은 분자량의 중합체를 얻을 수 있었다. 용매의 양이 너무 많으면 반응기내 모노머 농도가 매우 떨어지고, 그로 인해 중합 반응속도가 감소하기 때문에 분자량이 증가하기 힘들다. 또한 용매의 양이 너무 적으면 반응기내를 순환하고 있는 용매와 물을 제거하기 위해 장착한 molecular sieve(흡습제) 칼럼내에 잔류되는 용매의 양을 고려하면, 실제 중합반응기 내의 용매의 양이 현저히 낮아지는 결과로 반응은 용융중합에 가까워지며 반응혼합물의 효과적인 교반과 균일성이 떨어져 그 최종 분자량은 낮게 나타나는 것으로 사료된다. 한편 분자량이 낮은 경우의 수율 역시 다소 저조하게 나타나는데 이는 저분자량 폴리머의 함량이 증가하여 침전 및 여과 과정에서 제거되는 양이 많아지기 때문으로 생각된다.

Table 4. Characterization of Star-shaped PLLAs(1)\*

Amount of Polyol	Yield	$\eta_{inh}$	$\overline{Mw}$	$\overline{Mw} / \overline{Mn}$
nil	93%	0.72	70500	1.65
Dipet 0.2 wt %	87%	0.86	102500	1.24
Dipet 0.3 wt %	84%	0.63	77000	1.25
Dipet 0.5 wt %	89%	0.47	63000	1.21

\* Solvent: *p*-xylene 100 mL; Catalyst: SnCl<sub>2</sub> 0.2 g(0.5 wt %); Bath temp.: 155 °C.

Table 5. Characterization of Star-shaped PLLAs(2)\*

Amount of Polyol	Yield	$\eta_{inh}$	$\overline{Mw}$	$\overline{Mw} / \overline{Mn}$
nil	85%	0.50	45500	1.78
Dipet 0.05 wt %	90%	1.05	117500	1.98
Dipet 0.1 wt %	92%	1.14	143200	1.98
Dipet 0.2 wt %	86%	0.85	105500	1.84
Dipet 0.4 wt %	89%	0.60	87400	1.46
Pet 0.1 wt %	93%	1.02	141800	1.75
Pet 0.2 wt %	88%	0.64	86300	1.77

\* Solvent: *p*-xylene 100 mL; Catalyst: SnO 0.2 g(0.5 wt %); Bath temp.: 160 °C; Reaction time is 40 h if not indicated.

결론적으로 *p*-xylene을 용매로 한 락트산의 직쇄형 호모중합에서는 촉매로는 주석계 촉매, 그 가운데 염화주석(SnCl<sub>2</sub>)이 가장 효과적이며 그 함량은 0.2 g(0.5 wt %)일 때가 합성 중합체의 분자량이 가장 우수하였고, 용매의 양은 약 100~150 mL가 적절한 것으로 나타났다.

### 3.2. 스타형 PLLA 합성

앞서 직쇄형 PLLA의 용액중합 결과로부터 얻은 중합반응 조건을 고려하여, 촉매로서 SnCl<sub>2</sub> 또는 SnO를, 용매로서 *p*-xylene을 (catalyst: 0.5 wt %; solvent: 100 mL) 사용하고 다관능 branching 모노머로서 dipet 또는 pet을 첨가하여 중합하였다. 히드록실 관능기 수가 6인 dipet의 첨가 효과가 보다 우수할 것으로 기대하여 dipet을 중심으로 중합하였고, 결과 비교를 위하여 pet을 첨가한 스타형 PLLA를 합성하였다. 그 중합 결과를 Table 4와 5에 각각 나타내었다.

Table 4는 염화주석(SnCl<sub>2</sub>)을 촉매로 사용한 경우이며 이때 탈수 및 올리고머화 과정의 온도는 140 °C, 중합온도는 155 °C였다.

Table 4에서 볼 수 있듯이 스타형 PLLA의 중합 수율은 84~89% 수준이었으며, dipet의 함량이 0.2, 0.3, 0.5 wt %로 증가함에 따라 최종 중합체의 점도 및 분자량은 감소하는 경향을 보였다. 앞서 서술한 바와 같이 다관능성 폴리올의 첨가를 통해 분자량의 상승을 기대할 수 있지만, 어느 정도 이상의 농도에서는 전체적인 관능기의 당량(stoichiometry)을 크게 깨뜨리는 결과로부터 얻을 수 있는 중합체의 최고분자량은 제한될 수밖에 없음은 당연하다고 하겠다.

Dipet 0.2 wt %의 경우는 직쇄형 PLA와 비교했을 때, 분자량이 큰 폭으로 상승함을 알 수 있었고, 그 중량평균 분자량이 약 10만에 달하였다. 특이한 것은  $\overline{Mw} / \overline{Mn}$ 으로 표시된 분자량 분포도에 있으며, 그 값이 1.2~1.3의 범위로 상대적으로 좁은 분자량 분포도를 보여준다. 이는 이론적으로 설명할 수 있는 바와 같이 branching 모노머의 첨가로부터 보다 좁은 분자량 분포도를 얻을 수 있음을 시사한다. Figure 2에 직쇄형과 스타형 PLLA의 GPC spectrum을 비교 도시하였다. 결과적으로 스타형 폴리머의 분자량은 직쇄형 보다 크게 증가하였으며, 분자량 분포 또한 상당히 좁게

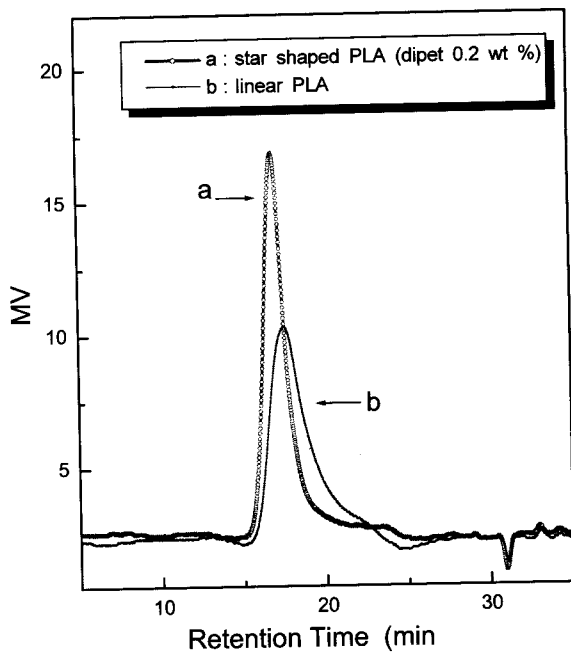


Figure 2. GPC spectra of linear and star-shaped PLLAs.

나타남을 확인할 수 있었다.

한편 Table 5는 산화주석(SnO)을 촉매로 사용한 중합 결과를 나타낸 것으로 중합온도는 염화주석을 사용한 중합반응에 비해 약간 상승시킨 160 °C로 하였다.

산화주석(SnO)을 촉매로 사용한 결과에서도 polyol, branching 모노머의 첨가에 따른 분자량 상승 효과가 더욱 크게 나타남을 볼 수 있었다. Dipet 또는 pet의 함량을 변화시켰을 때 얻을 수 있는 중합체의 최고 분자량은 차이가 있었으며, dipet을 도입한 경우, dipet 0.1 wt % 함량에서  $\eta_{inh} = 1.14$ , 중량평균 분자량이 약 14만에 이르는 고분자량을 얻을 수 있었다. 앞서와 마찬가지로 dipet의 함량이 0.2, 0.4 wt %로 증가함에 따라 점도 및 분자량은 감소하였다. Pet을 사용한 경우도 0.1 wt % 함량에서 dipet에 상응하는 고분자량의 중합체를 얻을 수 있었다. Figure 3에 이들 중합의 중합시간에 따른 점도 증가 곡선을 나타내었다.

Table 4 와 Table 5에 나타난 중합 결과를 비교해 보았을 때 특이한 점은 분자량 분포에서 찾아볼 수 있다. 즉, Table 5에 나타난 스타형 PLLA의 분자량 분포도,  $Mw / Mn$ 는 앞에서 설명한 Table 4의 결과와는 상당한 차이가 났으며, 상대적으로 넓은 분자량 분포를 보여주었다. 이 결과는 촉매보다는 반응온도의 영향으로 보여진다. Figure 3에 나타난 중합시간에 따른 점도(분자량) 증가 곡선을 보면 대개 중합시간이 20시간 내지는 30시간까지는 빠른 증가를 보이다가 그 이후는 그 증가속도가 둔화되는 경향을 보이며, 특히 산화주석을 사용하고, 보다 고온(160 °C)에서 중합을 행한 경우에는 30시간 이후 점도 상승폭은 작게 나타났으며, 오히려 점도의 감소를 보이는 경우도 관찰되었다. 이와 같은 원인은 금속 산화물 촉매하에서 장시간 중합반응을 지속할 경우 예상되는 중합체의 산화 내지는 해중합에 기인하는 것으로 생각되며, 이는 중합체의 시간에 따른 변색 정도에 의해 가시적으로 관찰될 수 있었다. 산화주석을 사용하고 상승된 중합온도에서 얻어진 일련의 중합체들의 상대적으로 넓은 분자량 분포도 역시 이와 같은 원인으로 설명될 수 있을 것으로 사료된다.

한편, 고온 반응 조건에서는 해중합 뿐 아니라, 가능한 racemization을 통한 D-락트산 구조의 생성으로 인해 결정성이 저하되며

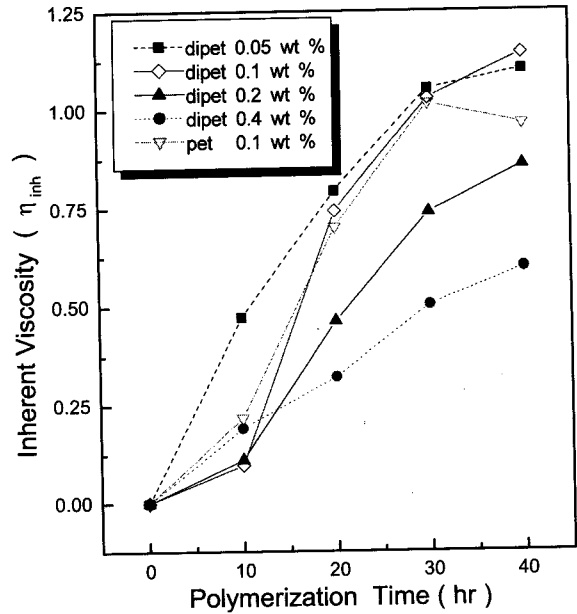


Figure 3. The increase of solution viscosity with reaction time, depending on the amount of polyol.

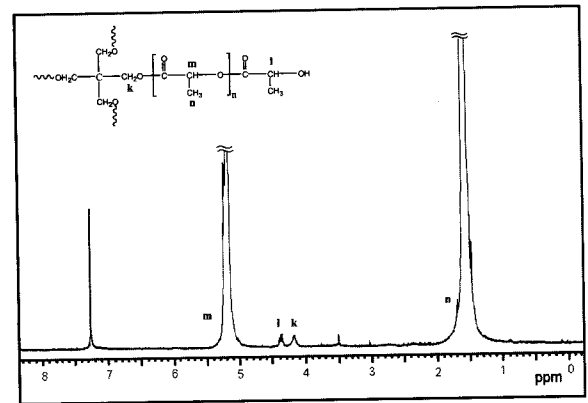


Figure 4. <sup>1</sup>H NMR spectrum of star-shaped PLLA using pentaerythritol.

중합체내에 락티드의 생성을 증가시키는 것도 일반적으로 잘 알려져 있다.

Figure 4에 pet를 다관능성 branching 모노머로 도입하여 합성한 스타형 PLLA의 대표적인 <sup>1</sup>H NMR spectrum을 나타내었다. 5.17과 1.55 ppm에서 주쇄의 methine(m)과 methyl proton(n)이 1:3의 적분비로 각각 나타나며, 4.16과 4.37 ppm에서 다관능성 pet의 methylene proton(k)과 고분자 각 사슬 말단의 methine proton(l)을 관찰할 수 있다. 고분자량의 중합체의 경우 말단의 농도가 매우 낮으므로 정량적인 분석은 어려운 것으로 사료된다.

### 3.3. 스타형 PLLA의 열적 성질

Figure 5에 직쇄형 및 스타형 PLLA의 대표적인 DSC 곡선을 나타내었다. 직쇄형 PLLA는 0.2 g의 염화주석을 촉매로 하여 100 mL의 p-xylene에서 중합한 결과이다. First scan에서는 50 °C 부근에서 약한 T<sub>g</sub>와 159 °C에서 강한 용융전이만이 관찰되었고 용융점 이상으로 승온시킨 후 냉각한 뒤 second scan에서는 T<sub>g</sub>, 결정화, 그리고 용융전이가 각각 53, 126, 159 °C에서 관찰되었다. 이

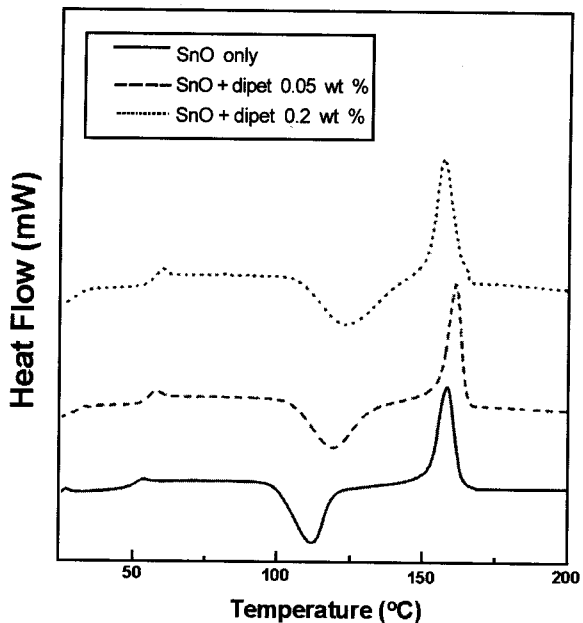


Figure 5. DSC thermograms of typical linear and star-shaped PLLAs (2nd scan).

Table 6. Thermal Properties of star-shaped PLLAs(1)\*

Amount of Polyol	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>d</sub> ** (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
nil	53	159	35.2	246	126	-33.60
Dipet 0.2 wt %	53	156	35.4	246	126	-30.6
Dipet 0.3 wt %	50	151	38.6	253	117	-37.9
Dipet 0.5 wt %	50	156	37.2	274	120	-33.3

\* Solvent: *p*-xylene 100 mL; Catalyst: SnCl<sub>2</sub> 0.2 g(0.5 wt %); Bath temp.: 155 °C.

\*\* Decomposition onset temperature.

때 용융전이에 해당하는 엔탈피는 35.2 J/g이며 결정화과정에서 나타나는 엔탈피는 33.6 J/g으로 유사하게 나타났다. 이는 폴리머가 냉각기간 동안 결정화가 빨리 일어나지 못함을 나타내며 이로인해 무정형의 상태로 남겨나 결정화가 일어나더라도 그 정도는 무시할 정도로 적음을 의미한다. 한편 보고된 바로는 100% crystalline PLLA의 경우 용융전이 엔탈피값은 93.7 J/g으로[14], 합성된 폴리락트산의 결정화도(degree of crystallization)는 38% 정도이다.

스타형 PLLA의 열적 성질을 DSC, TGA를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 Table 6과 Table 7에 나타내었다.

Table 6은 염화주석을 촉매로 사용한 스타형 PLLA의 열분석 결과로서, 중합체의 T<sub>g</sub>는 50~53 °C 범위에서 나타났으며, T<sub>m</sub>은 151~156 °C에서 관찰되었다. 산출된 결정화도는 약 37~41%로 나타났다. 중합체들의 분자량의 차이가 있지만, 전반적으로 직쇄형과 비교하여 열적 성질의 차이는 크지 않았다. 스타형 PLLA의 경우에 dipet의 함량이 높아짐에 따라서 T<sub>g</sub>와 T<sub>m</sub>, 그리고 결정화 온도가 다소 감소함을 볼 수 있었으나 그 차이는 미미하였다.

Table 7는 산화주석(SnO)을 촉매로 사용한 스타형 PLLA의 열분석 결과를 직쇄형 PLLA와 비교하여 나타내었다.

Table 7의 결과에서 보면 T<sub>g</sub>는 52~56 °C에서, T<sub>m</sub>은 156~164 °C에서 관찰되었다. 앞서 염화주석을 촉매로 사용한 경우에 비해 T<sub>g</sub> 및 T<sub>m</sub>이 약간 더 상승했음을 알 수 있는데, 이는 분자량의 차이에 기인하는 것으로 보인다.

Table 7. Thermal Properties of Star-shaped PLLAs(2)\*

Amount of Polyol	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C) (peak)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>d</sub> ** (°C)	T <sub>c</sub> *** (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
nil	51	159	43.35	240	112	-40.85
Dipet 0.05 wt %	55	162	43.81	265	119	-40.94
Dipet 0.1 wt %	54	164	39.33	253	105	-34.41
Dipet 0.2 wt %	56	157	37.98	274	123	-36.33
Dipet 0.4 wt %	52	158	39.81	247	116	-37.35
Pet 0.1 wt %	53	158	38.56	252	120	-34.81
Pet 0.2 wt %	54	156	40.06	244	122	-37.72

\* Solvent: *p*-xylene 100 mL; Catalyst: SnO 0.2 g(0.5 wt %); Bath temp.: 160 °C.

\*\* Decomposition onset temperature

\*\*\* Peak temperature of crystallization exotherm

예측되기로는 다관능 폴리올의 첨가는 폴리락트산의 T<sub>g</sub>, T<sub>m</sub> 및 T<sub>d</sub>를 다소 떨어뜨릴 것으로 기대되었으나, 앞의 Table 6과 Table 7의 결과에서 보면 이런 양상이 관찰되지 않았다. 이것은 포함된 다관능 branching 모노머의 양이 적을 뿐 아니라, 합성된 폴리머의 분자량 차이가 더 크게 작용했기 때문으로 생각된다.

Figure 5에서 보면 고분자량의 스타형 PLLA의 경우에 발열의 결정화 전이와 흡열의 용융 전이 영역이 상당부분 겹침을 알 수 있고, 분자량의 상승에 의해 T<sub>g</sub> 및 T<sub>m</sub>이 직쇄형에 비해 오른쪽으로 약간 더 이동함을 볼 수 있다.

마지막으로 본 연구에서 합성된 대표적인 고분자량의 스타형 PLLA를 용매 캐스팅(solvent casting)하여 얻은 필름의 Instron 시험으로부터 tensile stress, strain 및 Young's modulus 값이 각각 5.64 (kg/mm<sup>2</sup>), 3.82 (%), 그리고 230 (kg/mm<sup>2</sup>)으로 나타났는데, 이는 보고된 상용 고분자량 폴리락티드의 물성에는 다소 떨어지는 값이지만 충분히 우수한 물성으로 보이며, 이들 물성이 중합체의 분자량, 분자량분포 및 몰포도지에 영향을 받으므로 본 중합 시스템에서 중합반응 및 필름가공 조건을 개선하여 보다 향상된 물성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

*p*-Xylene을 용매로 사용한 직접 용액 축중합에 의해 직쇄형 및 스타형 PLLA를 합성하였다. 본 중합에서 주석(Tin)계 촉매(SnCl<sub>2</sub> or SnO)가 우수한 활성을 보였으며, 촉매 및 용매의 양을 변화시켜 중합반응을 한 결과, 촉매 약 0.2 g(0.5 wt % 모노머), 용매 100 mL 내외 수준에서 보다 높은 분자량의 중합체를 얻을 수 있었다. 직접중합 반응에서 분자량을 더욱 향상시키기 위한 방법으로 다가 알콜로서 dipet 또는 pet를 branching 모노머로 소량(0.05~0.2 wt %) 도입하여 보다 향상된 분자량의 스타형 PLLA를 합성하였으며, 얻어진 중합체는 직쇄형에 비해 분자량 분포가 좁고, 최고  $\eta_{inh} = 1.14$  ( $M_w = 143200$ )의 높은 분자량을 나타내었다. 얻어진 중합체의 열적성질은 직쇄형에 비해 큰 차이가 없었으며, 얻어진 고분자량의 중합체로부터 투명하고 강인한 필름을 성형할 수 있었다. 보다 온화한 반응조건에서 이루어지는 용액 직접중합 공정과 다관능성 폴리올을 도입한 고분자량의 PLA 제조는 기존의 중합공정에 비해 장점을 갖고 있으며, 또한 스타형의 분자구조를 통해 가공성의 향상을 기대할 수 있어 지속적인 개발연구가 요구된다.

## 참 고 문 헌

1. B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons, in "Biomaterials Science", Ch. 2, Academic Press (1996).
2. K. Hiltuene, M. Harkonen, J. Seppala, and T. Vaananen, *Macromolecules*, **29**, 8677 (1996).
3. M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki, and A. Yamaguchi, *J. Environmental Polymer Degradation*, **3**, 4 (1995).
4. R. G. Sinclair, U.S. Patent, No. 5180765 (1993).
5. J. V. Seppala et al., PCT WO 96/31552 (1996).
6. Y. Doi, *Polymer Preprint, JAPAN*, **46**, 6 (1997).
7. K. Enomoto et al., U. S. Patent, No. 5310865 (1994).
8. J. Nieuwenhuis, *Clinical Materials*, **10**, 59 (1992).
9. Y. H. Kim et al., U.S. Patent, No. 5434241 (1995).
10. G.-I. Shin, J.-H. Kim, S. H. Kim, and Y. H. Kim, *Korea Polymer J.*, **5**, 1, 19 (1997).
11. G. Odian, "Principles of Polymerization", 3rd Ed., Ch. 2, John Wiley & Sons, Inc. (1991).
12. I. Arvanitoyannis, A. Nakayama, N. Kawasaki and N. Yamamoto, *Polymer*, **36**, 15 (1995).
13. M. J. D. Eenink, Thesis, University of Twente, The Netherlands, Ch 5 (1987).
14. S. Gogolewski and A. J. Pennings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1045 (1983).