

PLLA/MMT 나노복합재료의 가수분해에 따른 열적, 기계적 물성

이중훈 · 이윤희 · 이두성 · 이영관* · 남재도†

성균관대학교 고분자공학과, *성균관대학교 화학공학과
(2005년 3월 3일 접수, 2005년 5월 31일 채택)

Thermal and Mechanical Properties with Hydrolysis of PLLA/MMT Nanocomposite

Jong Hun Lee, Yun Hui Lee, Doo Sung Lee, Young-Kwan Lee*, and Jae-Do Nam†

Department of Polymer Science and Engineering,

*Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received March 3, 2005; accepted May 31, 2005)

초록 : 생분해성 고분자인 poly(L-lactic acid) (PLLA)에 판상구조의 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT)를 첨가하여 필름형태의 나노복합재료를 제조하고, 무기나노입자의 첨가유무와 가수분해 전후의 열적 특성, 점탄성 특성, 모폴로지 등을 조사하였다. PLLA/MMT 나노복합재료의 XRD 분석결과와 TEM 사진으로부터 MMT 입자가 PLLA에 박리 및 분산되어 있음을 확인하였으며, 가수분해가 진행됨에 따라 PLLA 결정 영역의 상대적인 양이 증가하므로 용융엔탈피(ΔH_m)가 더 필요함을 알 수 있었다. MMT를 첨가한 경우에 MMT가 강화제 역할을 하기 때문에 저장탄성률이 더 높은 값을 가졌는데, 이는 PLLA를 나노복합화하였을 때 인장강도, 충격강도 등의 기계적 물성이 증가한다는 이전의 연구와도 잘 일치하였다. 또한, 가수분해 전/후의 SEM 사진으로부터, 표면에 스피노달(spinodal) 분해에 의한 거칠고 원형의 구멍들이 생겼음을 관찰할 수 있었으며, 가수분해가 진행됨에 따라 나노복합재료는 원형의 구멍들의 크기가 가수분해전보다 더 커졌을 뿐 원래의 형상을 유지하였다. 본 연구를 통하여 PLLA/MMT 나노복합재료의 생분해 속도와 열적, 기계적 특성의 조절 가능성을 제시하였다.

Abstract: The morphology and thermal/viscoelastic characteristics were investigated for PLLA/MMT nanocomposite manufactured by incorporating inorganic nanosized silicate nanoplatelets into biodegradable poly(L-lactic acid) (PLLA). The XRD diffractogram and TEM image may be regarded as a formation of homogeneously dispersed nanocomposites. The melting energy(ΔH_m) was increased during hydrolysis process because of increase of crystallinity. As MMT played a role of reinforcing agent, the storage modulus was increase in case of PLLA/MMT nanocomposite, it was well coincided with our previous results. From SEM image, many tiny pinholes formed by spinodal decomposition were observed on the surface, and the shape of nanocomposite was maintained during hydrolysis process. In this study, it was shown that the control of biodegradation rate, thermal/mechanical property was possible by incorporating MMT.

Keywords: PLLA/MMT nanocomposite, hydrolysis, thermal property, viscoelastic property, biodegradation rate.

1. 서론

폴리에스테르의 일종인 폴리락틱산(PLLA), 폴리글리콜릭산(PGA) 및 그 공중합체들은 생분해성 고분자로서, 그 분해 산물이 해로운 독성을 유발하지 않기 때문에 생체적합성이 우수한 것으로 알려져 있어 약물방출 조절용 재료, 수술용 봉합사, 인공장기, 골접합재 등과 같은 의료용 체내 이식재료로 활발하게 응용되고 있다.^{1,2} 특히, PLLA는 강도 유지기간이 6개월에서 1년으로 효소 및 미생물에 의해 큰 영향을 받지 않고 가수분해되기 때문에 긴 강도 유지기간이 요구되는 수술용 봉합사, 골절된 뼈의 접합재 등에 이용되어 왔으며 최근 그 우수한 물성을 이용하여 필름이나 섬유 등과 같은 보편적 용도의 분해성 플라스틱으로서의 이용에 관심이 증대되고 있

다.^{3,4}

이들 생분해성 고분자는 그 응용목적에 따라 생체 내에서의 분해속도를 조절할 필요가 있는데, 예를 들면 정형외과용 골접합재의 경우 분해속도가 골접합 속도와 잘 일치하여야 한다. 즉 분해속도가 골접합 속도에 비하여 너무 빠르면 고정력이 빠른 감소에 의하여 골조직 치유에 해를 줄 수 있고, 분해속도가 너무 느리면 골접합재가 응력방패(stress shielding) 현상을 나타내어 주위 골조직의 강도를 저하시킬 수 있다.⁵

폴리에스테르계 생분해성 고분자들은 생체 내에서 물과 효소에 의해 주사술에 있는 에스테르 결합의 가수분해로 분해되는 것으로 알려져 있다.^{6,7} 특히, 물에 의한 가수분해에 있어서 분해 속도는 물 분자가 에스테르 결합에의 접근 용이성에 영향을 받게 된다.⁸ 그러므로 이러한 고분자의 가수분해에 영향을 미치는 인자로는 고분자의 결정성, 고분자 구조, 소수성 및 친수성, 용액의 pH 등이 있다.^{9,11}

†To whom correspondence should be addressed. E-mail:

고분자 재료를 *in-vivo* 또는 *in-vitro* 상황에서 스캐폴더로 사용하는 경우, 고분자가 분해되면서 세포 내지는 티슈가 자라게 되는데 이때 구조물의 형상을 유지할 만큼의 강도와 탄성이 요구된다. 현재까지 사용되고 있는 고분자 재료는 이러한 기계적 물성을 만족시키지 못하여 지지대를 보조로 사용하고 *in-vivo* 또는 심장 등의 부위에 직접 사용되기에는 어렵다고 알려져 있다. 이러한 물성의 향상을 위하여 최근 나노복합 기술이 응용되고 있는데, 나노복합재료의 제조 기술은 일반적으로 실리카이트 층상구조의 점토광물을 나노스케일의 시트상의 기본단위로 박리하여 고분자 수지에 분산시킴으로써 범용성 고분자의 낮은 기계적 물성의 한계를 엔지니어링 플라스틱 수준으로 향상시키는 제조 기술이다. 이러한 기술은 기존의 무기 충전제 보강 복합소재보다 적은 양의 무기 충전제를 사용하여도 더 우수한 물성을 얻을 수 있으며 강화제를 나노 크기까지 박리, 분산시켜 기계적 물성의 극대화 및 투과억제능 등의 신기능을 부여할 수 있다.

일반적으로 고분자 물질에 충전제를 첨가하면 고분자 사슬 사이에 필러가 침투하여 고분자 고유의 유연성이 감소하여 부서지기 쉬운 경향이 있는데, PLLA의 경우에도 유사한 현상이 관찰된다. 이렇게 되면 인장강도 등이 감소하게 되지만 인장탄성률은 증가한다. 스캐폴더는 세포가 자라는 동안에 조직을 지탱하기 위한 것이므로 인장강도보다는 인장탄성률이 더 중요한 물성이라고 할 수 있으며, 이러한 인장탄성률은 첨가하는 필러의 함량, 기공의 크기 및 구조 등의 영향을 받는다.

본 연구에서는 생분해성 고분자인 PLLA에 판상구조의 몬모릴로나이트를 첨가하여 필름형태의 나노복합재료를 제조하여, 무기나노입자의 첨가유무와 가수분해 전후의 열적 특성, 점탄성 특성, 모폴로지 등을 조사함으로써, PLLA/MMT 나노복합재료의 생분해성과 열적, 기계적 특성의 조절 가능성을 제시하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료

생분해성 고분자는 poly(L-lactic acid) (PLLA, Mn=218,000, PDI=1.55, Shimadzu)를 사용하였으며, 용매는 chloroform (CHCl₃, Sigma Aldrich Co.)을 사용하였다. 무기나노입자는 판상구조를 갖는 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT, [M_xAl_{4-x}Mg_x]Si₈O₂₀(OH)₄, X=0.67, Southern Clay Production)의 판상 사이에 dimethyl dihydrogenated tallow quaternary ammonium (2M2HT) 양이온을 삽입시켜 PLLA와의 친수성을 향상시켰으며, 비중은 1.77, 개질제의 농도는 95 meq/100g이다.

2.2 시편 제조

PLLA를 클로로포름에 0.1g/mL의 비율로 넣은 후 완전히 용해시킨 뒤 2M2HT/MMT를 3 wt% 첨가하여 기계적인 혼합을 하였다. 이 용액을 실리콘으로 제작한 금형에 부어 필름형태로 제조한 후 상온에서 건조하여 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료를 제조하였다. 제조된 필름은 150 μm의 두께이며 이를 3×3 cm 정사각형의 형태로 절단해 가수분해 실험에 사용하였다.

2.3 가수분해

순수한 PLLA와 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료를 증류수가 들어 있는 비이커에 담고 60 °C로 유지되는 항온기에서 중탕으로 온도를 유지하며 가수분해 실험을 수행하였다. 매주 시편을 채취하여 동결 건조기에서 24시간 건조하였다.

2.4 열적 특성

가수분해와 2M2HT/MMT의 첨가에 따른 PLLA의 열적 특성을 DSC(differential scanning calorimetry, TA Instruments Ltd., DSC 2910)를 사용하여 질소 분위기 하에서 승온속도 10 °C/min로 -50~250 °C까지 측정하였다.

2.5 점탄성 특성

일정시간이 경과한 후 가수분해 용액에서 채취된 시료에 대해 2M2HT/MMT의 첨가에 따른 PLLA의 점탄성 특성 및 유리전이온도의 변화를 분석하기 위하여 DMA(dynamic mechanical analyzer, Seiko Exstar 6000, DMA/SS6100) 측정을 질소 분위기 하에서 10 종류의 주파수(0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 50, 100 Hz)에 대해 5 °C 간격으로 -50 °C부터 150 °C까지 수행하였다. Tension/Sinusoidal 모드를 사용하여 최초 9.81 mN의 힘을 가해 시편의 초기 위치를 설정하였고, 이후 2.0 mN의 힘을 꾸준히 가하여 순수한 PLLA와 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료의 저장탄성률, 손실탄성률, tan δ를 측정하였다.

2.6 모폴로지

일정시간이 경과한 후 가수분해 용액에서 채취된 시료에 대해 가수분해와 2M2HT/MMT의 첨가에 따른 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료 시료표면의 형태 변화를 SEM(scanning electron microscope, Hitachi S-2140)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

Figure 1은 2M2HT/MMT, 순수한 PLLA, PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료의 XRD 분석결과를 비교한 것으로서, 보는 바와 같이 2M2HT/MMT의 판상거리(gallery height)는 2.35 nm이며 $2\theta = 3.76^\circ$ 에서 피크가 관찰되었다. 그리고 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료에서 2M2HT/MMT 고유의 피크가 사라지는 것을 볼 수 있는데, 이로부터 2M2HT/MMT 입자가 PLLA에 완전히 분산되어 있음을 알 수 있다.¹²

Figure 2는 2M2HT/MMT가 3 wt%가 첨가된 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료의 TEM 사진으로서, 2M2HT/MMT가 박리 및 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

Figure 3은 순수한 PLLA, PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료의 가수분해에 따른 DSC 2차 가열곡선이다. 가수분해가 진행됨에 따라 순수한 PLLA와 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료의 용융에너지(ΔH_m)를 비교하여 보면, 각각 32.8과 43.3 J/g에서 53.7과 55.6 J/g으로 증가함을 알 수 있다. PLLA를 가수분해 용액에 침지하면 물분자가 PLLA

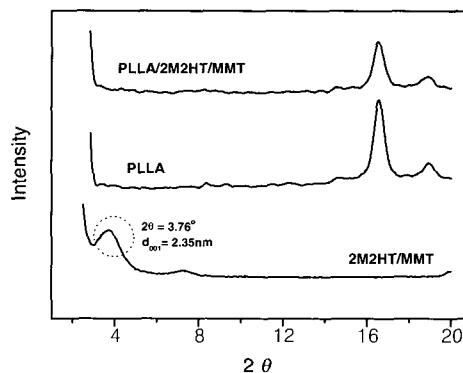


Figure 1. Wide-angle XRD comparing 2M2HT/MMT, pristine PLLA, and PLLA/2M2HT/MMT nanocomposite.

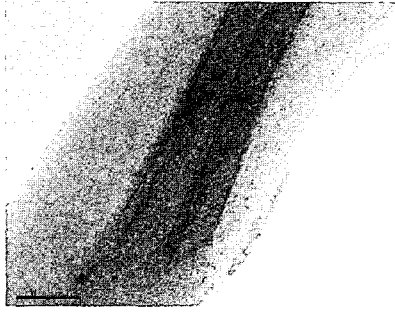


Figure 2. TEM image of 2M2HT/MMT platelets in PLLA/2M2HT/MMT nanocomposite containing 3 wt% of 2M2HT/MMT.

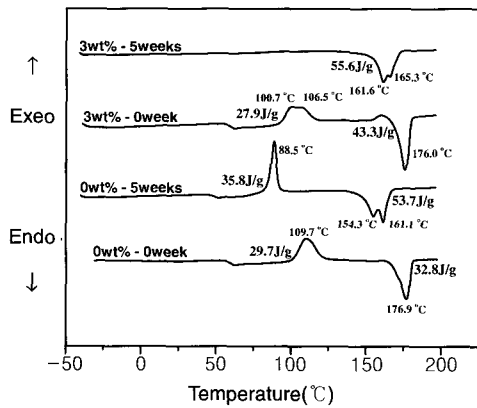
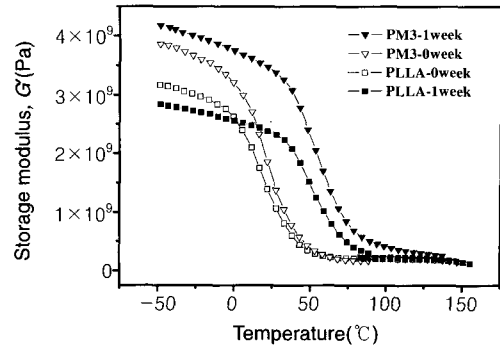


Figure 3. DSC thermograms of quenched specimens of pristine PLLA and PLLA/2M2HT/MMT nanocomposite measured at 10 °C/min.

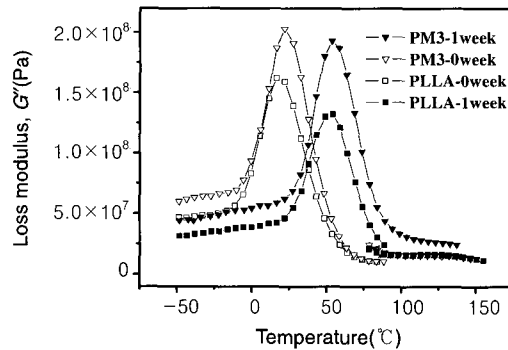
의 분자사슬 사이로 침투하게 되는데, 이때 물분자의 확산은 분자 사슬이 질서정연하게 배열된 결정 영역보다는 비결정 영역에서 쉽게 일어난다. 그러므로 PLLA의 가수분해는 대체적으로 비결정 영역에서 먼저 일어나며 이것이 완료된 후 결정 영역에서 분해가 일어나는 것으로 알려져 있다.⁸ 그 결과 가수분해가 진행됨에 따라 비교적 약한 비결정 영역이 먼저 분해되게 되고 결정 영역의 상대적 양이 증가하게 되므로 용융에너지가 더 필요하게 되는 것이다. 또한, 가수분해 전/후의 용융에너지를 비교해 보면, 2M2HT/MMT 첨가함에 따라 증가함을 알 수 있는데, 이는 2M2HT/MMT가 응결핵의 역할을 함으로써 더 많은 결정이 형성되어 결정을 녹이는 데 소요되는 용융에너지가 더 필요하게 된 것으로 판단된다.

Figure 4는 60 °C로 유지되는 항온기에서 가수분해 전/후의 순수한 PLLA와 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료의 저장탄성률, 손실탄성률과 tan δ를 측정된 결과이다. Figure 4(a)에서 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료의 가수분해 전/후의 저장탄성률을 순수한 PLLA와 비교해 볼 때, -50 °C에서 가수분해 전에는 3.1에서 3.81 GPa로 약 22.9%, 가수분해 후에는 2.8에서 4.1 GPa로 약 46.4%가 증가하였다. 2M2HT/MMT를 첨가한 경우에 저장탄성률이 더 높은 값을 갖는 이유는 2M2HT/MMT가 강화제 역할을 하기 때문이다.^{13,14} 이는 PLLA를 나노복합화하였을 때 인장강도, 충격강도 등의 기계적 물성이 증가한다는 이전의 연구와도 일치하는 결과이다.¹²

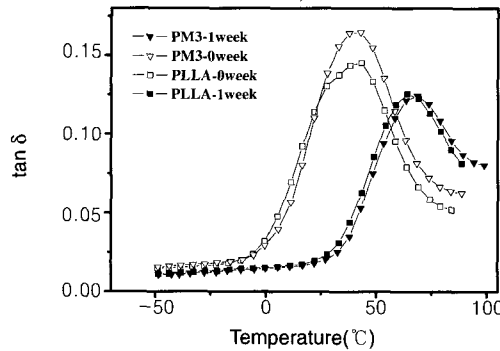
Figure 4 (b)에서 손실탄성률이 유리전이온도 이하에서는 순수



(a)



(b)



(c)

Figure 4. Plots for storage modulus (a), loss modulus (b), and tan δ (c) of pristine PLLA and PLLA/MMT nanocomposite plotted as a function of temperature at 5 Hz during hydrolysis reaction at 60 °C.

한 PLLA가 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료보다 높았으나 유리전이온도 이상에서는 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료의 손실탄성률이 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료에 대하여 유리전이온도 이하에서는 탄성거동이 현저하지만 유리전이온도 이상에서는 점탄성 거동이 나타나기 때문이다. 하지만, 순수한 PLLA와 비교해 볼 때, PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료에서 tan δ 곡선의 위치 이동이나 너비 등은 변하지 않는 것으로 보아 이러한 점탄성 거동은 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료의 유기무기화학적으로 연결된 경계면에서 자유로운 구간적 운동에 의한 것으로 사료된다.¹⁵

또한 가수분해 후 순수한 PLLA와 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합

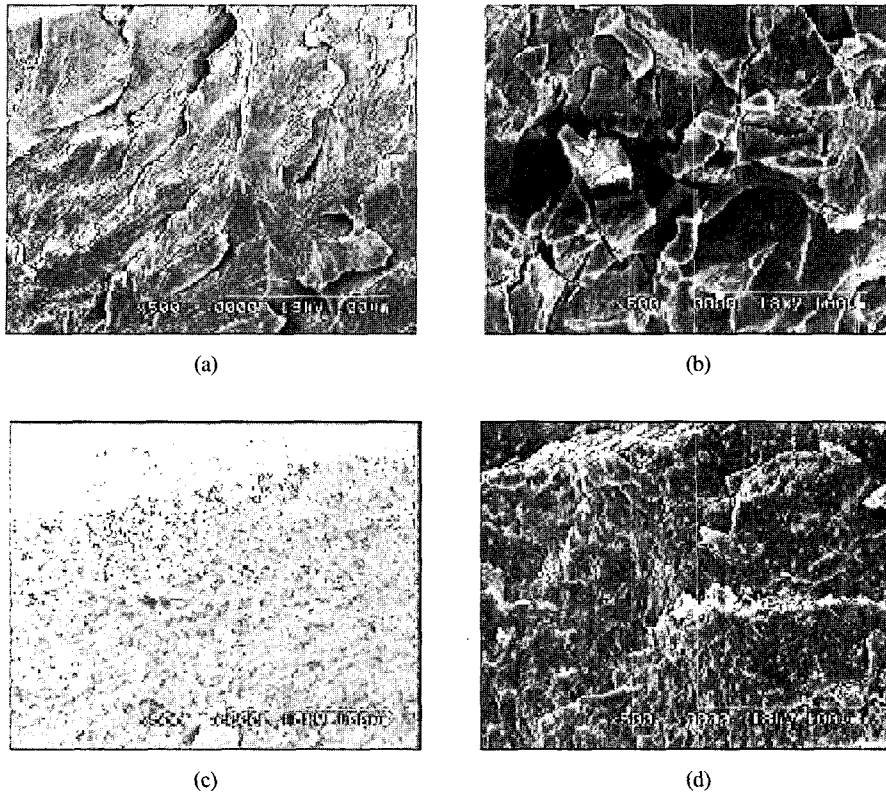


Figure 5. SEM micrographs of pristine PLLA [(a) before hydrolysis and (b) after hydrolysis] and PLLA/MMT nanocomposite [(c) before hydrolysis and (d) after hydrolysis] reaction at 60 °C.

재료 모두에서 유리전이온도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 가수분해가 진행됨에 따라 분자의 규칙성이 낮은 자유부피(*free volume*)가 큰 비결정성 영역에서 분해가 먼저 일어나 상대적으로 비결정성 영역의 비율이 낮아지기 때문으로 사료된다.¹⁶

Figure 5는 가수분해 전/후의 순수한 PLLA와 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료의 표면형태를 SEM으로 관찰한 사진이다. 가수분해되기 전의 순수한 PLLA의 표면은 Figure 5(a)에서 보는 바와 같이 매끄러운 표면형태를 보여주고 있으나 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료 표면은 Figure 5(c)에서 보는 바와 같이 거칠고 원형의 구멍들이 생겼음을 관찰할 수 있었다. 이는 용매가 증발되는 동안 발생하는 스피노달 분해(*spinodal decomposition*) 과정에서 2M2HT/MMT가 증발물, 결정화속도 등과 같은 시료의 최종형상을 결정하는 인자들이 고체화 과정에 영향을 주기 때문이라 생각된다.^{17,18} 가수분해되는 동안 분자량, 무게변화량은 순수한 PLLA에 비해 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료가 빠르게 감소하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 2M2HT/MMT가 PLLA 내부에서 응결핵으로 작용하여 결정의 형성을 촉진하지만 그 결과 생성된 결정화의 정도는 작아져서 결과적으로 주사슬의 구간의 움직임과 비결정 부분의 증가로 인해 생분해도가 증가하는 것으로 사료된다.¹²

Figure 5(b)와 (d)는 가수분해후의 SEM 사진으로서 순수한 PLLA는 부서져서 파편으로 존재하는데 반해 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료는 원형의 구멍들의 크기가 가수분해 전보다 더 커졌을 뿐 원래의 형상을 유지하고 있음을 관찰할 수 있었다. 즉, 가수분해가 진행되는 동안 PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료는 시편제조시 표면

에 생긴 원형의 구멍들을 통해 다른 형태학적인 분해거동을 보이게 되므로, 순수한 PLLA는 형상유지를 하지 못하고 파편으로 존재하는 반면, PLLA/2M2HT/MMT 나노복합재료는 구조적인 형상을 유지하고 있는 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 생분해성 고분자인 PLLA에 관상구조의 몬모릴로나이트를 첨가하여 필름형태의 나노복합재료를 제조하여, 무기나노입자의 첨가유무와 가수분해 전후의 열적 특성, 점탄성 특성, 모폴로지 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) XRD 분석결과와 TEM 사진으로부터 MMT 입자가 PLLA에 완전히 분산됨을 확인할 수 있었다.

(2) PLLA의 가수분해는 대체적으로 비결정 영역에서 먼저 일어나며 이것이 완료된 후 결정 영역에서 분해가 일어나는 것으로 알려져 있으며, 그 결과 가수분해가 진행됨에 따라 비교적 약한 비결정 영역이 먼저 분해되게 되고 결정 영역의 상대적인 양이 증가하게 되므로 용융에너지가 더 필요함을 알 수 있었다.

(3) MMT는 응결핵의 역할을 함으로써 더 많은 결정이 형성되어 결정을 녹이는 데 소요되는 용융에너지가 더 필요함을 알 수 있었으며, 또한 MMT는 강화제의 역할을 하므로 저장탄성률이 증가하였다.

(4) 가수분해되기 전의 순수한 PLLA는 매끄러운 표면형태를 보여주고 있으나 PLLA/MMT 나노복합재료는 표면에 스피노달 분해

에 의한 거칠고 원형의 구멍들이 생겼음을 관찰할 수 있었으며, 가수분해가 진행됨에 따라 순수한 PLLA는 부서져서 과편으로 존재하는데 반해 PLLA/MMT 나노복합재료는 원형의 구멍들의 크기가 가수분해전보다 더 커졌을 뿐 원래의 형상을 유지하고 있음을 관찰할 수 있었다.

이상의 연구로부터 PLLA/MMT 나노복합재료의 생분해성과 열적, 기계적 특성의 조절 가능성을 제시하였다.

감사의 글 : 이 논문은 성균관대학교 성균학술연구비의 지원을 받아서 연구되었습니다.

참고문헌

1. I. Engelberg and J. Kohb, *Biomaterials*, **12**, 292 (1991).
2. K. A. Athanasiou, G. G. Niederauer, and C. M. Agrawal, *Biomaterials*, **17**, 93 (1996).
3. M. S. Reeve, S. P. McCarthy, M. J. Downey, and R. A. Gross, *Macromol.*, **27**, 825 (1994).
4. C. Nakafuku and M. Sakoda, *Polym. J.*, **25**, 909 (1993).
5. H. W. Kim, S. S. Kim, and J. M. Kim, *Polymer(Korea)*, **22**, 455 (1998).
6. Y. Matsusue, T. Yamamuro, M. Oka, Y. Shikinami, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *J. Biomed. Mater. Res.*, **26**, 1553 (1992).
7. M. Therin, P. Christel, S. Li, H. Garreau, and M. Vert, *Biomaterials*, **13**, 559 (1992).
8. D. Cam, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Biomaterials*, **16**, 833 (1995).
9. D. S. G. Hu and H. J. Liu, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1213 (1994).
10. D. S. G. Hu and H. J. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 473 (1994).
11. J. W. Leenslag, A. J. Pennings, R. R. M. Bos, F. R. Rozema, and G. Boering, *Biomaterials*, **8**, 311 (1987).
12. J. H. Lee, T. G. Park, H. S. Park, D. S. Lee, Y. K. Lee, S. C. Yoon, and J. D. Nam, *Biomaterials*, **24**, 2773 (2003).
13. S. S. Ray, P. Maiti, M. Okamoto, K. Yamada, and K. Ueda, *Macromol.*, **35**, 3104 (2002).
14. S. S. Ray, K. Okamoto, P. Maiti, M. Okamoto, and J. Nanosci. *Nanotechnol.*, **2**, 471 (2002).
15. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, and K. Ueda, *Polymer*, **44**, 857 (2003).
16. H. W. Kim, S. S. Kim, and J.M. Kim, *Polymer(Korea)*, **22**, 255 (1998).
17. Y. H. Lee, J. H. Lee, I. G. An, C. Kim, D. S. Lee, Y. G. Lee, and J. D. Nam, *Biomaterials*, in press.
18. M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, Á. Greiner, and J.H. Wendorff, *Adv. Mater.*, **13**, 70 (2001).