

선형 및 스타형 폴리락트산 입체블록 공중합체의 합성 및 물성

이선영 · 김지흥[†]

성균관대학교 화학공학과
(2000년 5월 18일 접수)

Synthesis and Characterization of Linear and Star-shaped Poly(lactic acid) Stereo-block Copolymers

Sun Young Lee and Ji-Heung Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University,
300 Chunchun, Jagan, Suwon, Kyunggi 440-746, Korea

[†]e-mail : kimjh@yurim.skku.ac.kr

(Received May 18, 2000)

요약: 디올 또는 다가 알콜의 존재 하에서 DL-락트산 및 L-락티드를 연속 중합하여 선형 (ABA형)과 스타형 ((AB)_n형)의 폴리락트산 입체블록 공중합체를 합성하고 분석하였다. 알콜의 함량에 따라 블록 공중합체의 분자량을 어느 정도 범위에서 조절할 수 있었으며, 합성된 중합체는 비교적 좁은 분자량 분포를 나타내었다. 폴리락트산 입체블록 공중합체의 유리전이온도는 50 °C 부근이었으며, 용점은 구조와 분자량에 따라 100~140 °C 범위에서 관찰되었다. 용융 엔탈피로부터 얻은 결정화도의 측정 결과로부터 블록구조를 갖는 공중합체는 D-입체이성질체 단량체의 높은 조성 (~35%)에서도 결정화가 충분히 일어남을 확인하였는데 이는 유사한 조성의 랜덤 공중합체의 성질과 대비된다. 선형과 스타형 블록 공중합체의 경우 모두 열처리 온도와 시간에 따른 결정화도의 변화를 관찰하였다.

ABSTRACT: Linear and star-shaped, poly(lactic acid) (PLA) stereo-block copolymers were synthesized by sequential polymerization of DL-lactic acid and L-lactide in the presence of diol or polyol compounds. The molecular weight of block copolymers could be controlled to some extent by the variation of alcohol content. These block copolymers had relatively narrow molecular weight distributions. The glass transition temperature and melting temperature of block copolymers appeared at around 50 °C and 100~140 °C, respectively. The block copolymers were found to crystallize even at the high D-stereoisomer concentration of 35 mol%, in contrast to the amorphous nature of the random copolymer with similar composition. Also we could observe the crystallinity of PLA stereo-block copolymers varying with annealing temperature and time.

Keywords: polylactic acid, stereo-block copolymer, crystallinity.

서 론

미생물이나 수분에 의해 분해되는 생분해성 고분자는 일반적으로 그 주쇄에 가수분해가 가능한 그룹이나 미생물의 효소에 의해 작용을 받을 수 있는 구조를

함유하고 있어서 이를 통하여 분해가 일어난다. 대표적인 분해성 고분자인 지방족 폴리에스테르에는 폴리글리콜산 (polyglycolic acid)과 폴리락트산 (polylactic acid) 그리고 diol/diacid계 지방족 폴리에스테르, 미생물 생산 고분자로 알려진 polyhydroxybutyrate

(PHB) 공중합체. 그 밖에 폴리 카프로락톤 등이 있다. 난분해성으로 알려진 비닐계 플라스틱 가운데 폴리비닐알콜은 예외적으로 친수성 효소에 의해 미생물 분해가 가능하여 생분해성 물질로 사용할 수 있다. 이들 가운데 폴리락트산계 분해성 고분자는 세계적으로 그 개발이 활발히 진행되고 있으며, 전분과 같은 천연물의 발효로부터 원료인 락트산을 대량으로 생산할 수 있으며 화학적인 합성 공정도 개발되어 있어 조만간 대규모의 상업적 생산이 이루어질 전망이다.

락트산은 α -히드록시산의 구조를 가지며 α -탄소가 비대칭으로 R(D) 또는 S(L)형의 광학적 활성을 갖게 되고, 각각의 이성질체 고분자는 poly(D-lactic acid)(PDLA) 또는 poly(L-lactic acid)(PLLA)라고 부른다. 만약 PLA가 라세믹 락트산으로 되어 있으면 그것은 광학적으로 비활성이며 poly(DL-lactic acid)(PDLA)로 부른다.^{1,2} 한편 L-락트산은 체내 탄수화물의 신진대사 작용에서 발생하는 중간산물로서 PLLA는 PDLA에 비해 생체적합성을 갖는다고 알려져 있다. PLLA는 생체 내에서 용이하게 가수분해되므로 수술용 봉합사, 생분해성 뼈 접합제, 방출조절성 의약 전달체 등의 생분해성 의약품 재료 외에도 범용의 포장 필름, 성형품, 섬유와 같은 공업적 용도로 응용될 수 있는 잠재적인 가능성이 높고 가수분해 또는 열분해에 의해 단량체인 락트산으로 회수할 수 있는 재생성을 가지므로 장래 대규모 사용 시 자원 회수면에서도 큰 이점을 갖는다.³⁻⁵

PLLA는 우수한 분해성을 갖지만 높은 결정성 때문에 기계적 물성이 다소 취약한 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 다른 고분자와의 공중합에 관한 연구가 진행되어 왔으며, 고분자 블렌드에 관한 연구도 병행되고 있다. 현재 발표된 락트산의 공중합체는 대부분 락티드와 다른 고리형 단량체와의 고리개환중합에 의해 얻어지며, 대표적으로 글리콜리드 및 카프로락톤과 락티드와의 공중합체, MPEG (methoxy poly(ethylene glycol))와의 공중합체 등이 수술용 봉합사나 약물 전달체재로 응용되는 것이 그 예이다. 또한 L-락트산의 광학 이성질체인 D-락트산, 라세믹체인 DL-락트산과의 공중합을 통해 PLLA의 결정화도를 낮추고 인장신율 및 압축강도 등의 기계적 물성을 향상시키려는 연구도 진행되었다.^{6,7}

본 연구실에서는 지난 수년간 폴리락트산의 직접 축중합 반응을 연구해 왔으며, 최근 직접 용액 축중합을 이용한 고분자량의 선형 및 스타형 고분자의 합성 및 그 중합 방법에 대한 결과를 보고한 바 있다.^{8,9}

본 연구에서는 직접 용액중합을 응용하여 폴리락트산의 선형(ABA형) 및 스타형 L/DL 입체블록 공중합체를 합성한 후, 기 보고된 각각의 단일 중합체 또는 랜덤 공중합체의 물성과의 비교를 통해 입체블록 구조의 영향을 조사하고자 하였다.

실 험

시 약. DL-락트산은 Aldrich사의 85% 수용액을 정제하지 않고 그대로 사용하고, L-락티드는 Boehringer Ingelheim사 시약을 정제한 초산에틸로부터 재결정한 후 승화 정제하여 사용하였다. 촉매로서 stannous octoate는 Sigma사의 시약을, SnCl_2 는 Junsei Chemical사의 순도 98+ %의 시약을 사용하였다. 용매인 *p*-크실렌(*p*-xylene)은 Aldrich사의 99+ % 시약을 사용하였다. 2-ethyl-1,3-hexandiol은 Wako Pure Chemical사의 시약을 사용하였으며 di(ethylene glycol), dipentaerythritol (DIPET), pentaerythritol (PET)은 Aldrich사의 99+ % 시약을 정제없이 사용하였다. 클로로포름은 99%의 시약을 사용하였고, 메탄올은 공업용 제품을 정제없이 사용하였다.

분 석. 중합체의 구조를 확인하기 위하여 적외선(IR) 및 핵자기 공명(NMR) 분석을 하였다. NMR은 정제된 시료를 CDCl_3 를 용매로 사용하여 측정하였으며, 기종은 Varian Unity Inova 500 MHz NMR Spectrometer를 사용하였다. 적외선 분석은 UNICAM사의 MATTSON 1000기종의 Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR)을 사용하였다. 중합체의 열적 안정성과 열적 전이를 측정하기 위하여 Perkin Elmer사의 DSC/TGA7 기종을 이용하여 분석을 하였다. TGA는 질소분위기에서 승온속도 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 측정하였다. 사용된 시료의 양은 6~10 mg이고 측정온도 범위는 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 400 $^{\circ}\text{C}$ 까지 진행시켰다. 측정된 TGA 곡선을 분석하여 각 중합체의 분해온도를 비교하였다. 한편 DSC 분석은 질소 분위기, 25~200 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 승

온속도를 10 °C/min으로 하여 측정하였다. 용융온도 (T_m), 유리전이온도 (T_g)를 1차 및 2차 열곡선으로부터 각각 측정하였고, 해당 엔탈피 (ΔH_m (J/g))값을 계산하였다. 겔투과 크로마토그래피 (GPC)는 Waters사의 515기종을 사용하였다. 시료의 농도는 1 wt/vol%이었으며 용매는 크로마토그래피용 클로로포름을 사용하였다. 전개 속도는 1 mL/min이었으며, 검량 곡선은 서로 다른 8종의 단분산 폴리스티렌 표준시료를 사용하여 얻었다. 광회전 (optical rotation)을 편광계 (polarimeter)를 사용하여 측정하였으며 ATAGO사의 POLAX-D 기종을 사용하였다. 온도 25 °C, path length를 100 mm, 농도는 0.15 g/cc이었으며, 용매는 시약용 CH_2Cl_2 를 사용하였다.

중합 반응. 본 실험에서는 디올 또는 다가알콜 존재 하에서 DL-락트산을 직접 용액 축중합하여 조절된 분자량의 PDLA를 합성하고 연속적으로 L-락티드 단량체를 가하여 선형 혹은 스타형 입체블록 공중합체를 합성하였다.

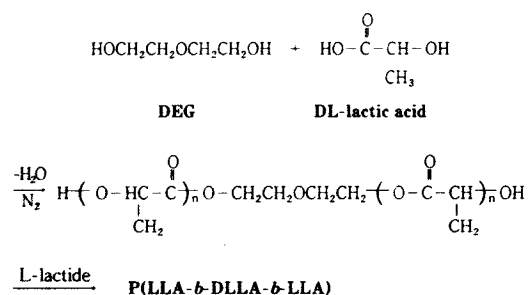
선형 폴리락트산 입체블록 공중합체의 합성. 선형 폴리락트산 입체블록 공중합체의 합성은 크게 직접 축중합과 개환 중합 과정의 두 단계를 거친다. 먼저 질소 분위기의 250 mL 삼구 플라스크에 10 g의 DL-락트산, 50 mL의 *p*-크실렌, 계산된 양의 디올 화합물과 stannous octoate 0.1 g (0.5 wt%)을 넣은 후 140 °C 정도에서 Dean-stark 트랩을 이용하여 4시간 정도 탈수시킨다. 이 때 탈수된 물의 양은 초기 단량체에 함유된 양과 올리고머화 과정에서 생성된 양이며 보통 1.2~1.6 mL 정도 제거된다. 탈수 과정이 끝나면 300 °C에서 1시간 정도 구운 20 g의 molecular sieve (3 Å)를 용매 회수가 가능하도록 제작된 트랩에 채운 후 반응기에 부착시키고 155 °C에서 30시간 중합한다. GPC 측정을 위해 소량의 중합체를 샘플링을 한 후, 두번째 단량체인 L-락티드 (10 g)를 연속적으로 가하고 155 °C에서 15시간 중합한다. 최종 중합체는 클로로포름에 녹여 메탄올에 침전시켜 여과한 후 진공 오븐 (50 °C)에서 48시간 이상 건조하였다.

스타형 폴리락트산 입체블록 공중합체의 합성. 선형에서와 마찬가지로 2단계의 과정을 거치는데, 질소 분위기에서 250 mL 삼구 플라스크에 10 g의 DL-락트산과 염화제1주석 0.1 g (0.5 wt%)의 촉매 및 다가

알콜 (DIPET 혹은 PET)을 일정량 넣은 후 140 °C에서 4시간 Dean-stark 트랩을 이용하여 탈수반응을 시킨다. 중합과정과 침전 및 건조 과정은 선형 블록 공중합체와 같다.

결과 및 고찰

선형 폴리락트산 입체블록 공중합체 합성. 직접 용액 축중합에 대한 이전의 연구 결과로부터 중합시간이 30시간 후에는 중합 조건에 따라 약간의 차이는 있으나 분자량 증가가 매우 미미하였으며, 단량체의 전환율을 90% 이상 얻을 수 있었으므로, 본 실험에서는 직접 축중합 단계의 반응시간을 30시간으로 고정하여 실험하였다.^{8,9} 중합 촉매로는 락트산의 직접 축중합 반응에서 높은 활성을 나타낸 주석 (tin)계열의 촉매로 FDA의 승인을 받은 stannous octoate 0.1 g (단량체의 0.5 wt%)을 사용하였으며, 용매로서는 *p*-크실렌을 사용하였는데, *p*-크실렌은 고온에서 중합체를 녹이며 반응 중의 생성되는 물을 공비혼합물 형태로 효과적으로 제거할 수 있는 탄화수소 용매이다. 중합 반응에 도입한 *p*-크실렌의 양은 중합 반응 속도 및 분자량에 영향을 주게 되는데 용매의 양이 너무 많으면 반응기 내의 단량체 농도가 떨어지고, 그로 인해 중합 반응 속도가 감소하기 때문에 분자량이 증가하기 힘들다. 또한 용매의 양이 너무 작으면 반응기내를 순환하고 있는 용매와 물을 제거하기 위해 장착된 molecular sieve 관내에 잔류되는 용매의 양을 고려하면, 실제 중합 반응기 내의 용매의 양이 현저히 낮아지는 결과로 반응은 용융 중합에 가까워지며 반응물의 교반과 균일성이 떨어져 균일한 고분자량을 얻기 어려웠다. 따라서 본 연구에서는 향상된 분자량의 폴리락트산을 얻을 수 있고 동시에 교반과 환류가 용이한 수준으로 용매의 양을 약 50 mL로 정하였으며, DL-락트산의 직접 축중합을 diol (diethylene glycol 또는 2-ethyl-1,3-hexandiol) 존재하에서 30시간 진행한 후 L-락티드 단량체를 연속적으로 가하여 개환 중합을 15시간 수행하였다. 이로써 무정형의 PDLA 중간 블록과 양쪽으로 결정성의 PLLA 블록으로 구성된 선형 입체블록 공중합체 (poly(LLA-*b*-DLLA-*b*-LLA))를 합성하였으며 (Scheme 1) 그 결과를 Table 1에 나타내었다.



Scheme 1. Synthesis of ABA-type PLA stereo-block copolymer.

Table 1. Characteristics of ABA-Type PLA Stereo-block Copolymers

polymer	diol content (mol% of LA)	yield		M_n	M_w	M_w/M_n
LP1	1.0	86%	PDLLA	8000	9800	1.22
			block copolymer	17000	25000	1.45
LP2	2.0	82%	PDLLA	6000	8500	1.43
			block copolymer	15000	20000	1.31
LP3	3.0	61%	PDLLA	4000	5300	1.35
			block copolymer	11000	13000	1.17
LP4	2.0	84%	PLLA	8500	9600	1.13
			block copolymer	16900	19600	1.16

PDLLA 프리폴리머와 최종 중합체인 블록 공중합체를 비교해 보면 분자량은 대략 2.0~2.5배 상승하였으며, 첨가한 디올의 양이 증가함에 따라 프리폴리머의 분자량은 감소하는 경향으로 어느 정도 범위 내에서 분자량을 조절할 수 있었다. Figure 1(a)에 프리폴리머와 공중합체의 대표적인 GPC 곡선을 나타내었는데 단분산성의 분자량 분포가 고분자량 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 이로써 블록 공중합체가 잘 합성된 것을 알 수 있었으며, 분자량 분포도는 1.17~1.45의 범위로 비교적 좁은 분자량 분포를 보여주었다.

앞서 합성한 ABA형의 블록 공중합체와 비교적으로, 먼저 PLLA 블록을 직접 축중합 방법으로 합성한 후 DL-락티드 단량체를 연속 중합시켜 BAB형의 상응하는 유사한 분자량을 갖는 블록 공중합체를 제조하여 비교 검토하고자 하였으며 그 중합 결과를 Table 1 (LP4)에 나타내었다.

Figure 2에는 합성한 블록 공중합체 하나인 LP1

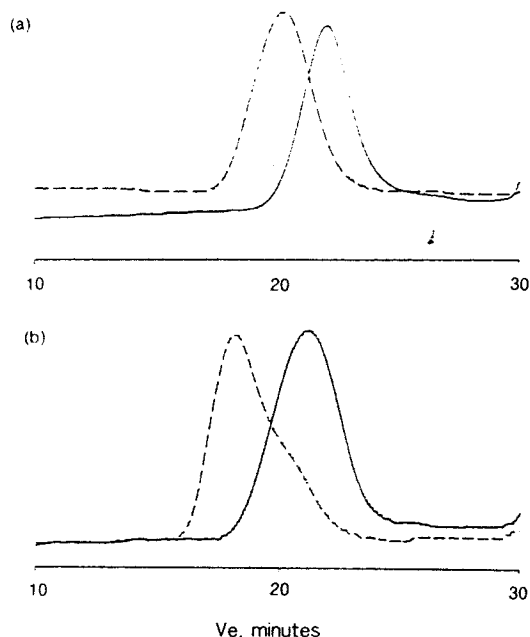


Figure 1. GPC chromatograms of (a) prepolymer and linear block copolymer, and (b) star-shaped prepolymer and block copolymer.

의 대표적인 ^1H NMR 스펙트럼을 나타내었다. 5.17과 1.55 ppm에서 주쇄의 methine (m)과 methyl proton (n)이 1:3의 적분비로 각각 나타나며, 3.4와 4.3 ppm에서 첨가한 디올 화합물인 di (ethylene glycol)의 methylene proton (l, k)을 각각 관찰할 수 있었다. 이들의 적분치와 폴리락트산 주쇄의 methine proton의 적분치의 비를 통해 분자량을 계산하여 보면 약 14000으로 GPC를 통한 M_n 값과 대략 일치하였다.

직쇄형 폴리락트산 입체블록 공중합체의 열적 성질. DSC와 TGA를 이용하여 직쇄형 폴리락트산 입체블록 공중합체의 열적 성질을 조사하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. ABA형 입체블록 공중합체의 유리전이온도 (T_g)가 대략 50 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 관찰되었으며, 100~130 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 용융전이를 나타내었다. 본 실험에서 합성한 블록 공중합체의 경우 D-이성질체 함량이 $35 \pm 2\%$ 의 수준으로 측정되었는데 (공중합체의 각 광학이성질체 단량체의 조성은 편광계를 사용하여 광회전을 측정하고 $[\alpha]_D^{25}$ 값의 환산을 거쳐 공중합체 내에 L-락트산의 함량을 보고된

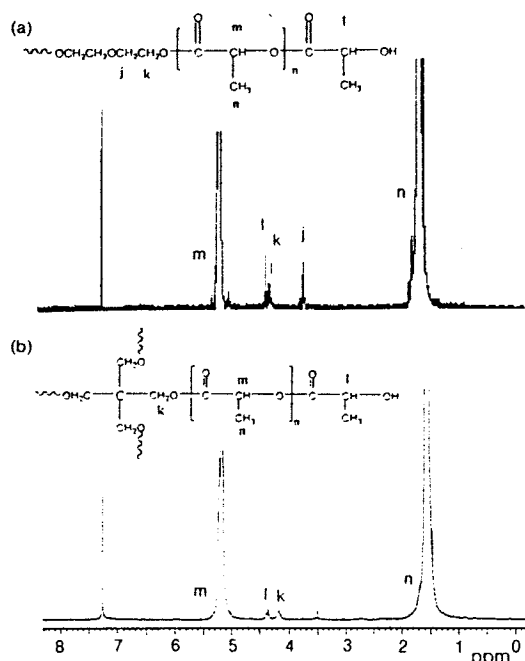


Figure 2. ^1H NMR spectra of (a) linear block copolymer LP1 and (b) star-block copolymer SP1 (solvent: CDCl_3).

Table 2. Thermal Properties of Linear PLA Stereo-block Copolymers

polymer	T_d (onset, $^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m (peak, $^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)
LP1	244	49.6	133.5	23.1
LP2	247	47.6	102.7, 124.4	24.0
LP3	297	49.5	103.6, 120.5	17.9
LP4	265	40.0	-	-
homo-PLLA*	240	51.0	159.0	43.4

* Reference 8.

검정 곡선을 통해 구하였다¹⁰⁾, 이와같은 높은 D-단량체 함량에서도 결정화 거동을 관측할 수 있는 것은 중합체의 분자 구조에서 블록성을 나타내는 간접적인 증거라 할 수 있다. 최근의 문헌에 의하며 D-와 L-락트산의 랜덤 공중합체의 경우 D-락트산의 함량이 10%의 경우 낮은 결정성과 용점을 나타내며, 15% 이상이면 중합체는 무정형으로 용융전이 관측되지 않는 것으로 보고되어 있다.¹¹⁾ 용융전이 엔탈피 (ΔH_m) 값도 유사한 중합 방법으로 제조한 단일 PLLA의 대

략 절반 정도의 크기로 (분자량에 따라 다르지만 일반적으로 합성된 homo-PLLA의 ΔH_m 값은 약 45 J/g 이다^{8,9)} 공중합체의 L-LA 함량을 감안하면 상당히 높은 수준인데, 이는 PLLA 블록의 결정화가 PDLLA 블록에 크게 영향을 받지 않고 결정화가 효과적으로 일어남을 시사한다. 한편 보고된 바로는 100% 결정성 PLLA의 경우 용융전이 엔탈피 값은 93.6 J/g으로,¹²⁾ 합성된 선형 폴리락트산 입체블록 공중합체의 결정화도는 약 25% 정도가 된다. 한편 중합체 LP3의 경우는 ΔH_m 값이 다소 낮게 나타났는데 이는 분자량이 다른 공중합체에 비해 상대적으로 낮기 때문으로 추측된다.

반면, Table 1의 마지막 줄에 나타낸 바와 같이 유사한 분자량 및 블록 길이를 갖는 BAB형 블록 공중합체 (LP4)의 경우는 전혀 결정성을 나타내지 않았으며 열처리를 통해서도 결정화 거동을 관찰할 수 없었다.

Figure 3에는 대표적으로 선형 블록 공중합체 LP1의 DSC 열곡선을 나타내었다 (같은 Figure에 이후에 서술할 스타형의 공중합체인 SP3의 열곡선을 같이 나타내었다). 1차 열곡선에서는 용융전이가 관찰되나 2차 열곡선에서는 용융전이는 관찰되지 않았고 유리전이만 약 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 보여주었다, 이는 중합체의 결정화 속도가 상당히 느다는 것을 시사한다. 선형 폴리락트산 블록 공중합체 가운데 보다 높은 분자량을 갖는 LP1에 대해 60, 80, 95, 그리고 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 2시간 동안 열처리하였을 경우, 결정화도의 변화를 DSC로 측정하고 그 결과는 Figure 4에 나타내었다. 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 열처리한 경우 용융전이가 관찰되지 않았으며, 열처리 온도가 80 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 경우 온도가 높을수록 ΔH_m 값도 증가하였다. 또한 공중합체의 용융전이는 2개의 피크로 관찰되었는데, 이는 PDLLA에 인접한 상대적으로 불완전한 PLLA 결정 영역과 PDLLA로부터 떨어진 PLLA 결정이 혼합된 불균일한 결정구조에 기인하는 것으로 유추된다.

열처리 실험 결과 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 열처리한 경우 ΔH_m 값이 가장 크게 나타났으며, 이 온도에서 10, 20, 30, 60, 그리고 120분 동안 열처리한 결과는 Figure 5와 같다. 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분 동안 열처리한 경우에도 작지만 용융전이를 관측할 수 있었으며,

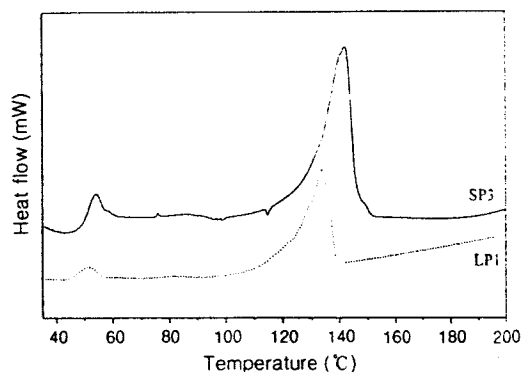


Figure 3. Typical DSC thermograms of the copolymers, LP1 and SP3.

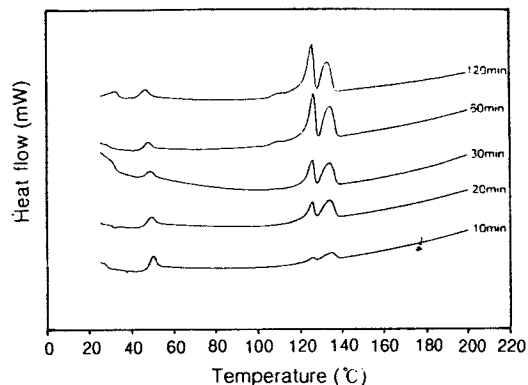


Figure 5. DSC thermograms of LP1 annealed at 100 °C for different time periods.

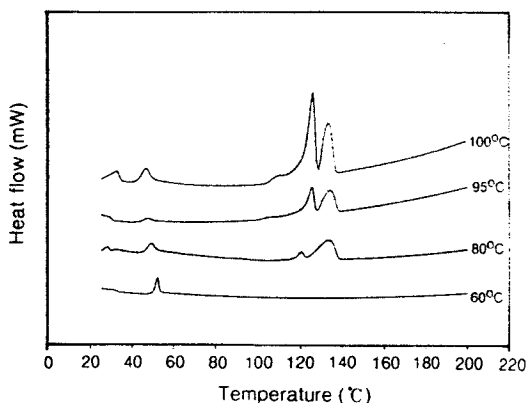


Figure 4. DSC thermograms of LP1 annealed for 2 h at different temperatures.

열처리 시간이 증가할수록 ΔH_m 값도 증가하는 경향을 나타내었으며 60분 이상에서 그 증가는 미미하였다. 위 실험 결과로부터 합성된 공중합체는 적절한 온도와 시간 조건에 따라 어느 정도 범위에서 결정성을 조절할 수 있을 것으로 생각된다.

스타형 폴리락트산 입체블록 공중합체의 합성. 분지형의 분자구조를 이루면서 한편 고분자량의 중합체를 얻을 수 있는 방법의 하나로 스타형 폴리락트산 및 그 공중합체의 합성을 생각해 볼 수 있다.^{8,9} 본 연구에서는 염화 제1주석을 촉매로 하여 선형과 같은 중합조건 (촉매 : 0.5 wt%, 용매 : *p*-크실렌 50 mL)에서 다가 알콜로서 디펜타에리트리톨 (DIPET) 또는 펜타에리트리톨 (PET)을 사용하여 그 함량을 변화시키면서 실험하였다. DIPET과 PET의 하이드록

Table 3. Characteristics of Star-shaped PLA Stereo-block Copolymers

		content			M_n	M_w	M_w/M_n
polymer multi-ol		(mol% of LA)	yield				
SP1	PET	0.27 mol%	85%	PDLLA	10700	14000	1.3
				block copolymer	28000	49000	1.76
SP2	PET	0.1 mol%	78%	PDLLA	8900	9700	1.31
				block copolymer	23000	41000	1.78
SP3	DIPET	0.18 mol%	89%	PDLLA	31000	53000	1.71
				block copolymer	44000	100000	2.27

시기의 물수를 같이하여 중합한 SP1과 SP3의 경우 분자량에 상당한 차이를 보였으며 가지가 많은 DIPET의 효과가 더 우수함을 확인할 수 있었다. 그 중합 결과를 Table 3에 나타내었다.

Figure 1(b)에 스타형 PDLLA 프리폴리머와 블록 공중합체의 대표적인 GPC 그래프를 나타내었다. 선형과 마찬가지로 분자량 분포의 이동을 확인할 수 있었으며, 분자량 분포는 선형과 비교했을 때, 특히, 두 번째 개환 중합 단계에서 다소 넓어지는 결과를 보여주었다. 스타형 블록 공중합체 SP1의 ¹H NMR 스펙트럼을 Figure 2(b)에 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 개시단량체인 PET의 methylene proton (k)과 고분자 각 사슬 말단의 methine proton (l)을 관찰할 수 있었다. 고분자량의 중합체의 경우는 말단의 농도가 매우 낮으므로 정량적인 분석이

Table 4. Thermal Properties of Star-shaped PLA Stereo-block Copolymers

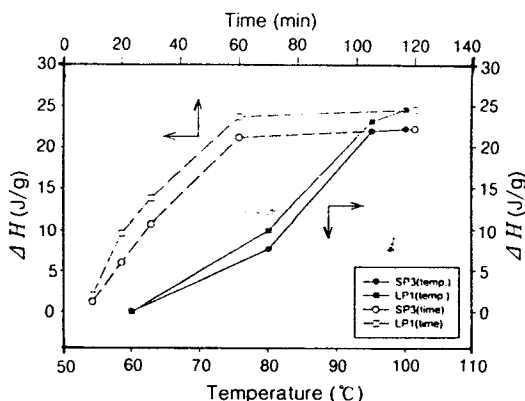
polymer	T_d (Onset, $^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m (peak, $^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)
SP1	270	49.2	136.1	20.7
SP2	258	49.0	139.9	21.2
SP3	256	47.9	141.9	21.7

어려운 것으로 사료된다. 합성한 블록 공중합체의 D-이성질체 단량체 함량은 앞서 기술한 바와 같이 광회전 측정을 통해 결정하였고 스타형 블록 공중합체의 경우도 약 35~40%의 D-락트산 함량을 갖는 것으로 측정되었다.

스타형 폴리락트산 입체블록 공중합체의 열적 성질. Table 4에 스타형 폴리락트산 입체블록 공중합체의 열분석 결과를 나타내었다. 스타형 입체블록 공중합체의 유리전이온도는 48~50 $^{\circ}\text{C}$ 정도로 나타났으며, 용융전이는 136~142 $^{\circ}\text{C}$ 범위로 선형보다 약간 높은 온도에서 관찰되었다. 이는 중합체의 상대적으로 높은 분자량에 기인한 것으로 추측된다. 중합체들의 분자량에서 차이가 있지만, 전반적으로 선형과 비교하여 열적 성질의 차이는 크지 않았다.

합성한 스타형 공중합체 가운데 대표적으로 SP3의 DSC 열곡선을 Figure 3에 나타내었다. 선형 폴리락트산 입체블록 공중합체와 마찬가지로 1차 열곡선에서만 용융전이가 관찰되었고 2차 열곡선에서는 관찰되지 않았는데 이는 앞서와 마찬가지로 공중합체의 낮은 결정화 속도에 기인할 것이다. 중합체 SP3에 대해 60, 80, 95, 및 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 2시간 동안 열처리한 후의 시료에 대한 DSC 분석으로부터 직쇄형에서와 마찬가지로 결정화에 따른 용융전이를 관찰하였으며, 열처리 온도가 높을수록 ΔH_m 값이 증가하였다. 또한 가장 큰 ΔH_m 값을 나타낸 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10, 20, 30, 60, 그리고 120분 동안 열처리한 시료의 DSC 분석으로부터 열처리 시간에 따른 결정성의 증가 추이를 확인할 수 있었다.

선형 블록 공중합체와 비교를 위해 열처리 온도와 시간에 대한 ΔH_m 값의 변화를 Figure 6에 도시하였는데, 온도에 따른 ΔH_m 증가 곡선을 보면 95 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 열처리 효과가 거의 비슷하였고 시간에 따른 ΔH_m 증가 곡선으로부터 60분 이상에서는 그

**Figure 6.** Dependence of crystallinity on the annealing temperature and time.

증가가 거의 미미함을 알 수 있었다.

이상에서 살펴본 바와 같이 선형과 스타형 폴리락트산 입체블록 공중합체 모두 결정화 속도는 상당히 느려 용융 후 냉각된 시료는 용융 전이가 관찰되지 않는, 즉 무정형의 유리상으로 남아 있으나 적절한 열처리를 통해 어느 정도의 결정성을 부여할 수 있는 것으로 사료된다. 한편 DSC의 ΔH_m 값으로 미루어 보아 도입된 PLLA 블록의 결정화가 PDLA 블록에 크게 영향을 받지 않고 결정화가 일어남을 알 수 있었다.

결론

직접 용액 축중합과 개환 중합의 연차중합을 통해 어느 정도 조절된 분자량과 분자량 분포를 갖는 선형과 스타형 폴리락트산 입체블록 공중합체를 합성할 수 있었다. 공중합체의 조성 및 DSC 열분석 결과로부터 D-이성질체 단량체의 함량이 약 35% 이상의 높은 수준을 갖는 공중합체에서도 충분히 결정화가 일어나는 것을 관측할 수 있었는데, 이는 공중합체의 입체블록 구조로부터 가능한 것으로서 상용하는 랜덤 공중합체의 물성과는 대비된다. 알려진 바와 같이 결정화 속도는 매우 느려 용융 후 냉각에 의해서는 무정형으로 존재하나 적절한 열처리 조건으로 결정화도를 조절할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons, in "Biomaterials Science", chap. 2, Academic Press, San Diego, California, 1996.
2. K. Hiltunen, M. Harkonen, J. Seppala, and T. Baananen, *Macromolecules*, **29**, 8677 (1996).
3. M. Ajioka, K. Suzuki, and A. Yamaguchi, *J. Environmental Polymer Degradation*, **3**, 4 (1995).
4. F. G. Sinclair, U.S. Patent, 5180765 (1993).
5. J. Seppala, M. Harkonen, K. Hiltunen, J.-F. Selin, and J. Hakola, PCT WO 96/31552 (1996).
6. K. Hiltunen, M. Harkonen, J. Seppala, and T. Vaananen, *Macromolecules*, **29**, 8677 (1996).
7. K. Hiltunen, and J. V. Seppala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1011 (1998).
8. W. J. Kim, S. Y. Lee, J.-H. Kim, S. H. Kim, and Y. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 1028 (1999).
9. G.-I. Shin, J.-H. Kim, S. H. Kim, and Y. H. Kim, *Korea Polymer J.*, **5**, 19 (1997).
10. B. Amecke, D. Bendix, and G. Entenmann, in "Encycopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering", part A, 2, p. 988, Marcel Dekker, New York, 1995.
11. D. M. Bigg, *ANTEC*, 2028 (1996).
12. S. Gogolewski and A. J. Pennings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1045 (1983).