

생체적합성과 생분해성을 갖는 폴리에스테르 중합체의 합성과 특성에 관한 연구(I) : Poly(1,4-butanediol dilactate succinate), Poly(1,4-butanediol dilactate 2-acetoxy succinate)와 Poly(1,4-butanediol succinate)

송 대 경 · 이 종 섭 · 성 용 길*

동국대학교 화학과
(1993년 9월 14일 접수)

Synthesis and Characterization of Biocompatible and Biodegradable Polyesters(I) : Poly(1,4-butanediol dilactate succinate), Poly(1,4-butanediol dilactate 2-acetoxy succinate) and Poly(1,4-butanediol succinate)

Dae Kyung Song, Jong Sup Lee and Yong Kiel Sung*

Department of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

(Received September 14, 1993)

요 약 : Krebs cycle acid 유도체를 이용하여 새로운 polyesters를 합성하였다. 1,4-butanediol dilactate와 succinic anhydride 및 2-acetoxy succinic acid를 사용하여 poly(1,4-butanediol dilactate succinate)와 poly(1,4-butanediol dilactate 2-acetoxy succinate)를 합성하였으며, 1,4-butanediol과 succinic anhydride를 이용하여 poly(1,4-butanediol succinate)를 합성하였다. 이 작용기를 갖는 1,4-butanediol dilactate는 lactic acid와 1,4-butanediol을 이용하여 합성하였으며 2-acetoxy succinic acid는 acetic anhydride를 이용하여 L-malic acid의 히드록시기를 보호하여 합성하였다. 단량체와 중합체들은 적외선흡수분광기와 핵자기공명분광기를 이용하여 확인하였으며 분자량 및 분자량분포는 GPC법으로 측정하였다. 시차주사열량계와 열무게측정기를 이용하여 중합체의 유리전이온도, 용융온도 및 열분해온도를 측정하였다. 또한 중합체의 재결정화현상과 냉결정화현상을 비등온과정에서 조사하였다.

Abstract : New polyesters were synthesized using Krebs cycle acids and characterized. Poly(1,4-butanediol dilactate succinate) and poly(1,4-butanediol dilactate 2-acetoxy succinate) were prepared by the polycondensation of 1,4-butanediol dilactate with succinic anhydride and 2-acetoxy succinic acid. And poly(1,4-butanediol succinate) was synthesized from 1,4-butanediol and succinic anhydride. 1,4-

*To whom correspondence should be addressed

Butanediol dilactate was synthesized from lactic acid in the presence of 1,4-butanediol as a difunctional monomer. 2-Acetoxy succinic acid was synthesized from L-malic acid by protecting hydroxyl group using acetic anhydride. The monomers and polymers were identified by $^1\text{H-NMR}$ spectrometer and FT-IR spectrophotometer. The molecular weights and molecular weight distributions of synthetic polymers were measured by gel permeation chromatography. The glass transition temperatures(T_g), melting temperature(T_m), and thermal decomposition temperatures of the polymers were measured by differential scanning calorimetry and thermogravimetry, respectively. The recrystallization and cold crystallization of the polymers were investigated in nonisothermal condition.

서 론

고분자 주사슬 내에 에스테르 결합을 갖고있는 poly(α -hydroxy acid)와 poly(lactone) 등은 생체내에서 분해되고 흡수되므로 의학약 분야에서 관심의 대상이 되고 있다.¹⁻⁵ 최근 진행되고 있는 생분해성 polyester 개발에 관한 연구들을 살펴보면 lactone을 이용하여 고분자를 합성⁶⁻⁹하는 것과 체내대사에 존재하는 Krebs cycle acid 유도체들을 이용하는 경우¹⁰⁻¹⁴ 및 Krebs cycle acids와 lactone과의 공중합체를 합성하는 연구¹⁵ 등이 있다. Krebs cycle acids와 lactone과의 공중합체를 개시제를 사용하지 않고 lactone을 가수분해시켜 직접 공중합 축합반응하여 의료용 polyester를 합성한 것이 보고된 바 있다.⁶⁻⁹ Krebs cycle acids를 이용한 polyester 합성에 관한 연구들중에는 가교된 polyester matrix를 제조한 것이 있고¹⁰ 친수성과 소수성기를 적절히 갖는 poly(β -malic acid) 유도체가 합성된 것이 있으며, 그 물성과 분해 거동 등이 연구되었다.¹¹⁻¹⁴ 또한 lactide를 이용하여 말단에 히드록시기를 갖는 diester를 합성하여 생체내에 존재하는 Krebs cycle acids와 반응시켜 봉합사나 신경세포 재생을 위한 microtubral channel 등으로 이용될 수 있는 생분해 흡수성 에스테르 공중합체에 대해서도 보고된 바 있다.¹⁵

본 연구에서는 새로운 생분해성 polyester 합성의 일환으로 생체내에 존재하는 Krebs cycle acids와 L-lactic acid와의 새로운 형태의 중합체를 합성하고자 시도하였다. α -hydroxy acid인 L-lactic acid에 1,4-butanediol을 이용하여 diol기능기를 도입한 후 반응 시간과 촉매사용량을 달리해 가면서 Krebs cycle

acids와 축중합시켰으며 또한, 1,4-butanediol과 Krebs cycle acids를 L-lactic acid의 도입없이 직접 축중합시켰다. 합성된 단량체와 중합체들은 FT-IR 및 $^1\text{H-NMR}$ 로써 확인하였으며 그 고분자들의 분자량과 분자량 분포는 GPC를 이용하여 측정하였다. 또한 시차주사 열량계법과 열무게 분석법을 이용하여 합성된 중합체들의 결정화 특성과 열분해성을 조사하였다.

실 험

시 약. 단량체와 중합체의 합성에 사용된 시약으로는 L-lactic acid 85% 수용액(Aldrich Co.), 1,4-butanediol(Aldrich Co.), succinic anhydride(Aldrich Co.), L-malic acid(Aldrich Co.) acetic anhydride(Junsei Co.), p-toluenesulfonic acid(Sigma Co.) 등이다. 용매로는 특급 ethyl ether, acetone, cyclohexane 등을 정제없이 사용하였으며, petroleum ether는 재증류하여 사용하였다.

단량체의 합성

1,4-Butanediol dilactate(BD/LA)합성 : Reflux condenser와 dean-stark trap과 dropping funnel을 갖춘 3-neck flask에 cyclohexane을 회석 용매로 하여 1,4-butanediol 10 g(0.111 mole)을 넣어 교반하면서 L-lactic acid 26 g(0.245 mole)을 1시간 동안 적하하면서 에스테르화 반응을 시킨 후 미반응 L-lactic acid를 sodium bicarbonate를 이용하여 염석시키고 chloroform을 이용하여 1,4-butanediol dilactate를 추출하였다.

2-Acetoxy succinic acid의 합성 : Reflux conden-

ser가 장치된 2-neck flask에 L-malic acid 1.34 g(0.01 mole)과 acetic anhydride 1.25 g(0.012 mole)을 넣고 환류시키면서 합성하였다. 반응 후 chloroform을 이용하여 생성물을 추출하고 용매를 증류해 2-acetoxy succinic acid를 얻었다. 이렇게 합성된 2-acetoxy succinic acid를 ethyl ether와 petroleum ether를 이용하여 정제한 다음 상온에서 진공 건조하였다.

중합체의 합성

Poly(1,4-butanediol dilactate succinate)(PBDS)의 합성 : BD/LA와 촉매로 사용한 p-toluenesulfonic acid(p-TsOH)의 비를 달리해 가면서 2-neck flask에 넣은 후 150°C oil bath 에서 succinic anhydride를 BD/LA와 몰비를 같이하여 2시간에 걸쳐 소량씩 넣어준 후 감압하에서 반응시간을 달리해 가면서 중합체를 얻었다. 합성된 중합체를 정제하기 위해 아세톤에 녹인 후 증류수를 가해서 침전물을 얻었으며 50°C에서 무게변화가 없을 때까지 진공 건조하였다.

Poly(1,4-butanediol dilactate 2-acetoxy succinate)(PBDAS)의 합성 : 위와 같은 방법으로 중합용 flask에 BD/LA와 p-TsOH를 넣은 후 2-acetoxy succinic acid를 BD/LA와 몰비를 같이 하여 소량씩 가해준 후 감압하에서 반응시간을 달리해 가면서 중합체를 얻었다. 합성된 중합체의 정제는 위에서 합성한 PBDS와 같은 방법으로 하였다.

Poly(1,4-butanediol succinate)(PBS)의 합성 : Dean-stark trap과 온도계를 갖춘 2-neck flask에 toluene을 용매로 하여 1,4-butanediol과 succinic anhydride를 넣고 p-toluenesulfonic acid(0.4 mmol)를 촉매로 사용하여 반응시간을 달리해 가면서 중합체를 얻었다. 합성된 공중합체는 아세톤을 사용하여 미반응물을 제거 하였으며, chloroform과 ethyl ether를 이용하여 침전물을 얻었으며, 50°C에서 무게 변화가 없을 때 까지 진공 건조하였다.

단량체와 중합체의 확인 및 분자량 측정. 적외선 스펙트럼은 Nicolet 5MX FT-IR spectrophotometer를 이용하여 KBr pellet 또는 NaCl disk상에서 얻어졌다. 핵자기 공명 흡수 스펙트럼은 Varian

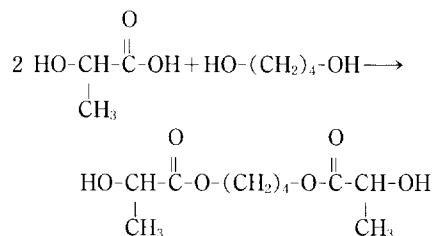
FT-80A spectrometer와 Varian Gemini 200 NMR spectrometer를 이용하였으며, 용매로는 d₆-dimethylsulfoxide와 CDCl₃를 사용하여 얻었다. 분자량 및 분자량 분포 측정은 GPC법으로 Shimadzu LC-9A system을 이용하였으며 표준물질로 polystyrene을 사용하여 검정곡선을 얻은 후 THF를 용매로 사용하여 얻었다.

중합체의 열적 성질. 시차주사 열량계(DSC)를 이용하여 반응시간을 변화시키면서 합성한 PBDS와 PBDAS의 시료를 각각 10 mg씩 취하여 DSC용 알루미늄기에 넣어 봉한 후 헬륨기류하에서 -70°C에서 80°C까지 20°C/min의 가열 속도로 온도를 올리면서 온도에 따른 열용량의 차이에 의해서 유리전이온도(T_g)를 측정하였다. PBS의 경우 시료를 4 mg씩 취하여 헬륨기류하에서 30°C에서 150°C까지 10°C/min으로 가열하면서 용융현상을 관찰하였으며, 20°C/min으로 냉각시키면서 결정화 온도를 측정하고 이를 다시 150°C까지 10°C/min으로 가열하면서 또다른 결정화 온도와 용융현상을 관찰하였다. 또한 열중량 측정기를 이용하여 PBDS와 PBDAS의 시료를 6~8 mg씩 취하여 백금용기에 넣고 45 ml/min의 유속으로 질소기류하에서 50°C에서 500°C까지 10°C/min의 온도를 상승시키면서 온도변화에 따른 무게감소를 측정하였다.

결과 및 고찰

단량체의 합성확인

1,4-Butanediol dilactate의 확인 : BD/LB는 1,4-butanediol과 L-lactic acid를 사용하여 물계 회석된 에스테르화 반응에 의해 1,4-butanediol 양말단에 L-lactic acid를 한분자씩 결합시켰다.

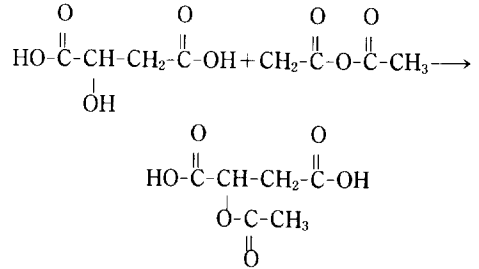


합성된 BD/LB의 IR스펙트럼 및 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 Fig. 1 및 Fig. 2에 각각 나타내었다. Fig. 1의 IR에서는 L-lactic acid에서 볼 수 있었던 $3400\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ 에 걸쳐 나타나던 carboxyl기에 의한 피이크의 사라짐과 3400 cm^{-1} 근처에서 BD/LA 양말단의 hydroxyl기의 신축진동을 확인 할 수 있었으며 1745 cm^{-1} 에서 ester결합에 의한 carbonyl기의 신축진동을 확인하였다. 또한 1,4-butanediol에서 볼 수 없었던 1400 cm^{-1} 의 methyl기의 비대칭 굽힘진동을 확인 함으로써 1,4-butanediol dilactate가 합성되었음을 확인 하였다.

Fig. 2의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서는 lactyl unit의 ㉑ proton은 1.7 ppm에서 ㉒ proton은 5.7 ppm에서 나타났으며 1,4-butanediol unit ㉓ proton은 4.3 ppm에서 ㉔ proton은 2.1 ppm에서 각각 확인 되었다. 또한 ㉑ proton과 ㉓ proton의 적분비가 1:2인 것으로써 BD/LA는 1,4-butanediol 양말단에 L-lac-

tic acid가 한분자씩 결합한 구조임을 확인하였다.

2-Acetoxy succinic acid의 확인: 2-Acetoxy succinic acid는 L-malic acid와 acetic anhydride를 산성 조건하에서 에스테르화 반응에 의해 합성하였다.



합성된 2-Acetoxy succinic acid의 IR 스펙트럼 및 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 Fig. 3 및 Fig. 4에 각각 나타내었다. Fig. 3의 IR 스펙트럼에서는 $3400\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ 에서 caboxyl기에 의한 피이크를 볼 수 있었으며

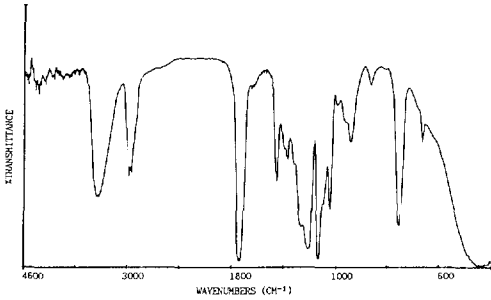


Fig. 1. FT-IR spectrum of 1,4-butanediol dilactate.

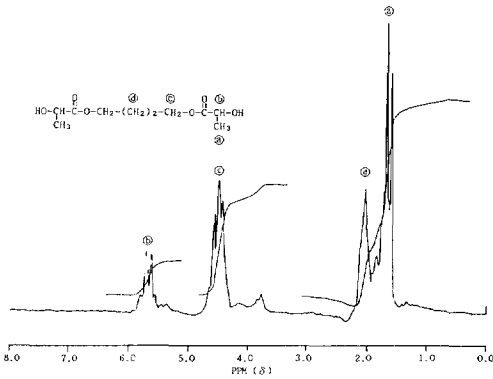


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 1,4-butanediol dilactate.

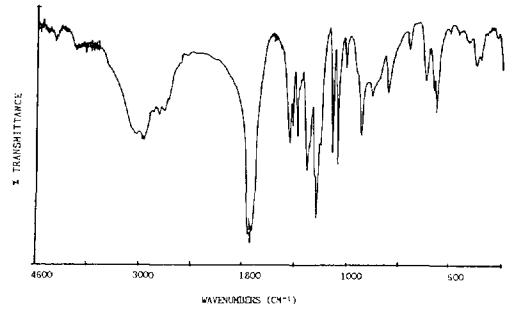


Fig. 3. FT-IR spectrum of 2-acetoxy succinic acid.

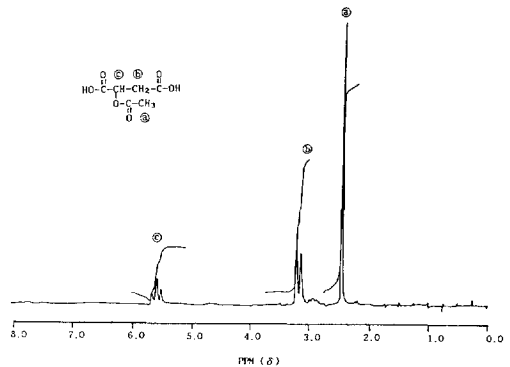


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 2-acetoxy succinic acid.

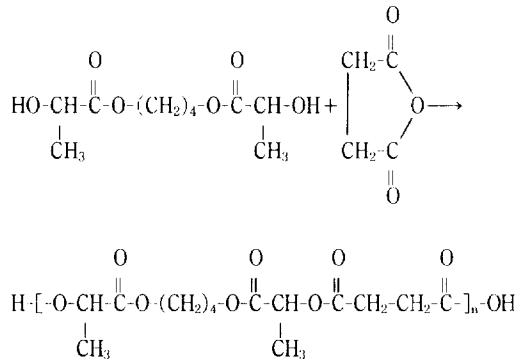
1740 cm⁻¹에서 carbonyl기의 신축진동을 확인하였으며 1400 cm⁻¹에서 methyl기의 비대칭 굽힘진동이 나타남으로써 합성을 확인하였다.

Fig. 4의 ¹H-NMR에서는 acetoxy unit의 ㉑ proton이 2.4 ppm에서 나타났으며 succinyl unit의 ㉒ proton은 3.2 ppm에서 ㉓ proton은 5.6 ppm에서 확인되었다. 또한 ㉑, ㉒, ㉓ proton들의 적분비가 3 : 2 : 1인 것으로써 2-Acetoxy succinic acid의 합성을 확인하였다.

중합체의 합성확인

Poly(1,4-buthanediol dilactate succinate)의 확인 :

PBDS는 BD/LA와 succinic anhydride를 출발물질로 사용하여 150°C oil bath에서 감압 용융 중합법으로 합성하였으며 그 합성 반응식은 다음과 같다.



합성된 고분자의 IR 스펙트럼 및 ¹H-NMR 스펙트럼을 Fig. 5 및 Fig. 6에 각각 나타내었다. Fig. 5의 IR에서는 3400~2700 cm⁻¹에 걸쳐서 말단기인 carboxyl기의 피이크와 3400 cm⁻¹부근에서 역시 말단기로 남아있는 hydroxyl기의 신축진동 피이크가 겹쳐서 나타났으며 1735 cm⁻¹에서 polyester의 ester carbonyl기의 신축진동이 나타남으로써 합성을 확인하였다.

Fig. 6의 ¹H-NMR 스펙트럼에서는 BD/LA의 lactyl unit의 ㉑ proton은 1.7 ppm에서 ㉒ proton은 5.5 ppm에서 각각 나타났으며 1,4-butanediol unit의 ㉓ proton은 4.5 ppm에서 ㉔ proton은 2.1 ppm에서 각각 확인하였다. 또한 succinyl unit의 ㉕ proton은

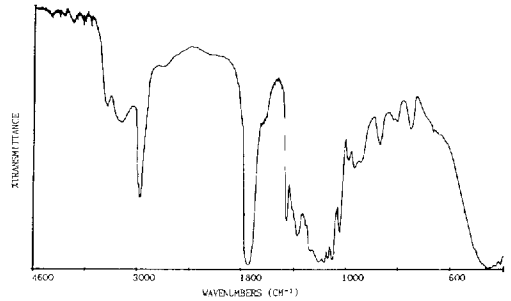


Fig. 5. FT-IR spectrum of poly(1,4-butanediol dilactate succinate).

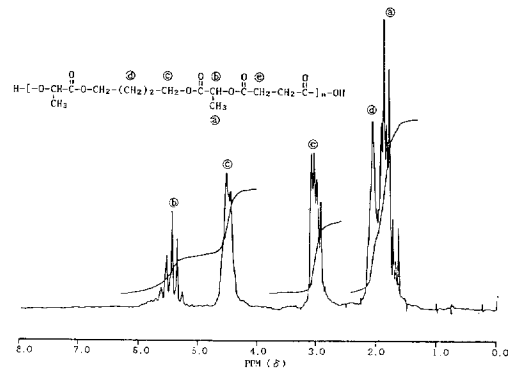
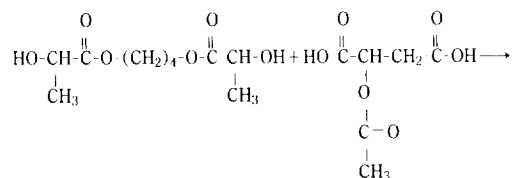


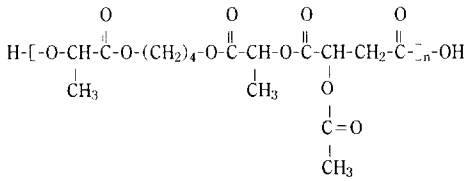
Fig. 6. ¹H-NMR spectrum of poly(1,4-butanediol dilactate succinate).

3.0 ppm에서 나타났으며 이때 ㉑ proton과 ㉒ proton과의 적분비가 2 : 1인 점과 ㉑ proton과 ㉓ proton의 적분비가 1 : 1인 것으로써 BD/LA unit와 succinyl unit의 중합체 사슬내의 비가 1 : 1인 PBDS의 합성을 확인하였다.

Poly(1,4-buthanediol dilactate 2-acetoxy succinate)의 확인 :

PBDAS는 BD/LA와 2-acetoxy succinic acid를 출발물질로 사용하여 PBDS와 같은 방법으로 합성하였으며 그 합성 반응식은 다음과 같다.





합성된 고분자의 IR 스펙트럼 및 ¹H-NMR 스펙트럼을 Fig. 7 및 Fig. 8에 각각 나타내었다. Fig. 7의 IR 스펙트럼에서는 3400~2700 cm⁻¹에 걸쳐서 중합체의 말단기인 carboxyl기와 hydroxyl기의 피이크가 겹쳐서 나타났으며 1735 cm⁻¹에서 ester carbonyl기의 신축진동을 확인하였다.

Fig. 8의 ¹H-NMR 스펙트럼에서는 BD/LA의 lactyl unit의 ㉔ proton은 1.7 ppm에서 ㉕ proton은 5.5 ppm에서 각각 나타났으며 1,4-butanediol unit의 ㉖ proton은 4.5 ppm에서 ㉗ proton은 2.1 ppm에서

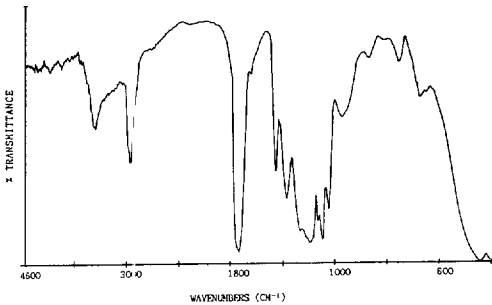


Fig. 7. FT-IR spectrum of poly(1,4-butanediol dilactate 2-acetoxy succinate).

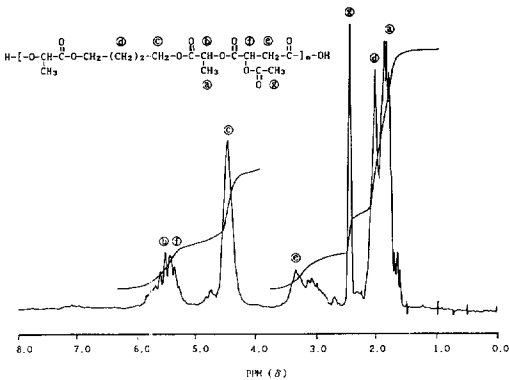
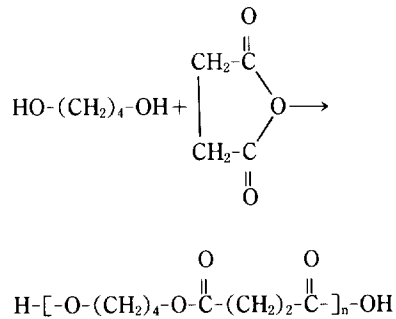


Fig. 8. ¹H-NMR spectrum of poly(1,4-butanediol dilactate 2-acetoxy succinate).

각각 확인하였다. 또한 2-acetoxy succinyl unit의 ㉘ proton은 3.3 ppm에서 나타났고 ㉙ proton은 5.7 ppm에서 ㉚ proton과 겹쳐서 나타났으며 ㉛ proton은 2.4 ppm에서 확인하였다. 이때 5.7 ppm에서 겹쳐서 나타난 ㉚ proton과 ㉙ proton의 피이크와 ㉘ proton 피이크와의 적분비가 3 : 4인 것과 ㉘ proton과 ㉚ proton의 적분비가 1 : 2인 것으로써 BD/LA unit와 2-acetoxy succinyl unit의 중합체 사슬내의 비가 1 : 1인 PBDAS의 합성을 확인하였다.

Poly(1,4-butanediol succinate)의 확인 : PBS는 1,4-butanediol과 succinic anhydride를 출발물질로 사용하여 축합중합법으로 합성하였으며, 그 합성 반응식은 다음과 같다.



합성된 고분자의 IR 스펙트럼 및 ¹H-NMR스펙트럼을 Fig. 9 및 Fig. 10에 각각 나타내었다. IR스펙트럼에서는 3400~2700 cm⁻¹에 걸쳐서 중합체 말단기인 carboxyl기와 hydroxy기의 피이크가 겹쳐서 나

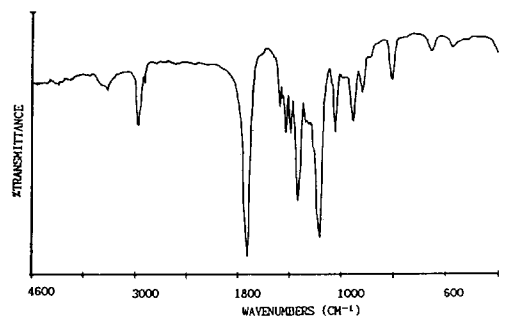


Fig. 9. FT-IR spectrum of poly(1,4-butanediol succinate).

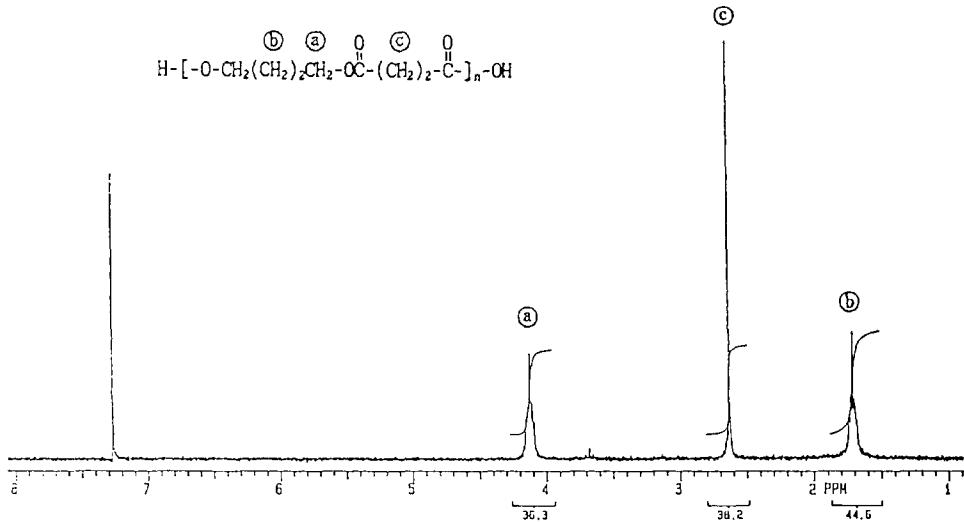


Fig. 10. ¹H-NMR spectrum of poly(1,4-butanediol succinate).

Table 1. Synthetic Conditions and Characteristics of Poly(1,4-butanediol dilactate succinate), Poly(1,4-butanediol dilactate 2-acetoxy succinate), and Poly(1,4-butanediol succinate)

Samples	Synthetic condition		Properties of polymers				
	Reaction time(hr)	Mole % of catalyst	GPC			DSC	
			M _n	M _w	M _w /M _n	T _g (°C)	T _m (°C)
PBDS-5	5	—	560	700	1.37	—	—
PBDS-25	25	—	900	1,500	1.66	—	—
PBDS-40	40	—	1,300	2,300	1.77	—	—
PBDS-12	12	0.1	1,800	3,200	1.78	-27	—
PBDS-24	24	0.1	2,100	3,600	1.73	-26	—
PBDS-45	45	0.1	3,900	6,500	1.67	-10	—
PBDAS-5	5	0.3	1,030	3,300	3.20	4	—
PBDAS-25	16	0.3	45,000	56,000	1.24	17	—
PBDAS-40	25	0.3	56,500	102,000	1.80	21	—
PBS-3.33	3.33	0.4	2,700	4,600	1.69	—	114
PBS-4.5	4.5	0.4	3,300	6,300	1.88	—	115
PBS-12	12	0.4	5,700	11,000	1.92	—	117
PBS-17	17	0.4	6,600	18,000	2.74	73	119
PBS-20	20	0.4	16,000	29,000	1.82	—	117

타났으며 1735 cm⁻¹에서 ester carbonyl기의 신축진동이 있음을 확인하였다. Fig. 10의 ¹H-NMR 스펙트럼에서는 1,4-butanediol unit의 ① proton은 4.15 ppm에서 ② proton은 1.70 ppm에서 각각 확인되었으며 succinyl unit의 ③ proton은 2.65 ppm에서 확

인하였다. 이때 ① proton과 ③ proton 및 ② proton과 ④ proton의 적분비가 각각 1 : 1인 것으로서 1,4-butanediol unit와 succinyl unit의 중합체 사슬내의 비가 1 : 1인 PBS의 합성을 확인하였다.

중합체의 분자량 : 중합체들에 대해 측정된 수평균

분자량(M_n)과 중량평균분자량(M_w)을 Table 1에 나타내었다. PBDS와 PBDAS의 분자량분포는(MWD)는 1.4에서 1.8정도로 기존에 연구된 lactone을 수화에 의해 개환시킨 후 축중합 반응에 의해 중합체를 합성하거나^{6~9} oligomeric ester diol을 사용한 생분해성 polyester 합성^{15~16}보다 훨씬 균일한 분자량 분포를 갖는다. 이는 기존의 연구들에 비해 본 연구에서는 일정한 분자량을 갖는 ester diol 단량체인 BD/LA를 사용하였기 때문인 것으로 고찰된다.

Fig. 11은 PEBS의 GPC 곡선을 나타낸 것으로써 (A)는 촉매를 사용하지 않고 합성을 한 경우이며(B)는 촉매를 사용한 경우이다. (A) 및 (B) 모두 반응 시간을 증가시키 줌에 따라 분자량의 증가를 보였으며 초기에 보였던 저분자량들은 반응이 진행됨에 따라 감소하였다.

중합체의 열적 성질

중합체의 유리전이온도와 용융온도 및 결정화온도 : 합성된 중합체들을 시차주사열량계를 이용하여 유리전이온도와 용융온도 및 결정화온도를 측정하였다. PBDS와 PBDAS 및 PBS의 유리전이온도와 용융온도를 Table 1에 나타내었다. 측정결과 PBDS와 PBDAS 모두 분자량이 증가함에 따라 유리전이온도가 좀 더 높은 온도로 이동함을 볼 수 있었다. 이는

분자량 증가에 따라 고분자의 유연성이 감소하기 때문인 것으로 고찰된다. 또한 결사슬이 없는 PBDS보다 결사슬이 도입된 PBDAS의 경우 좀 더 높은 온도에서 유리전이온도가 관찰되었는데 이는 결사슬이 도입됨에 따라 고분자의 견고성이 증가해서 분자측쇄운동이 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

PBDS와 PBDAS의 경우 용융현상이 관찰되지 않았으나 PBS의 경우에는 73°C에서 유리전이온도가 관찰되었고 용융현상이 나타났다. PBS를 가열시킨 후 150°C에서 5분동안 유지시켰다가 용융된 고분자를 일정 속도로 냉각시키고 이것을 다시 가열했을 때 얻은 thermogram을 Fig. 12에 나타내었다. 첫번째 가열 과정에서는 다중 용융 현상이 나타났는데 이는 중합체내에 존재하는 불완전 결정 또는 불순물에 의한 것과 원래 중합체에 존재하는 결정의 용융에 의해 생성되는 것 및 용융 과정중에 진행, 형성되는 재배열에 의해 형성된 결정의 용융에 기인한 것으로 고찰된다. 냉각시의 thermogram은 가열한 시료를 다시 일정 속도로 냉각한 것인데 T_g 보다는 높은 온도이나 T_m 보다는 약 30°C 낮은 온도에서 결정을 형성하는 현상을 보여주고 있다. 재가열시의 thermogram은 냉각에 의해 재결정한 시료를 다시 가열한 것으로써 첫번째 발열 피크는 무정형영역에서의 냉

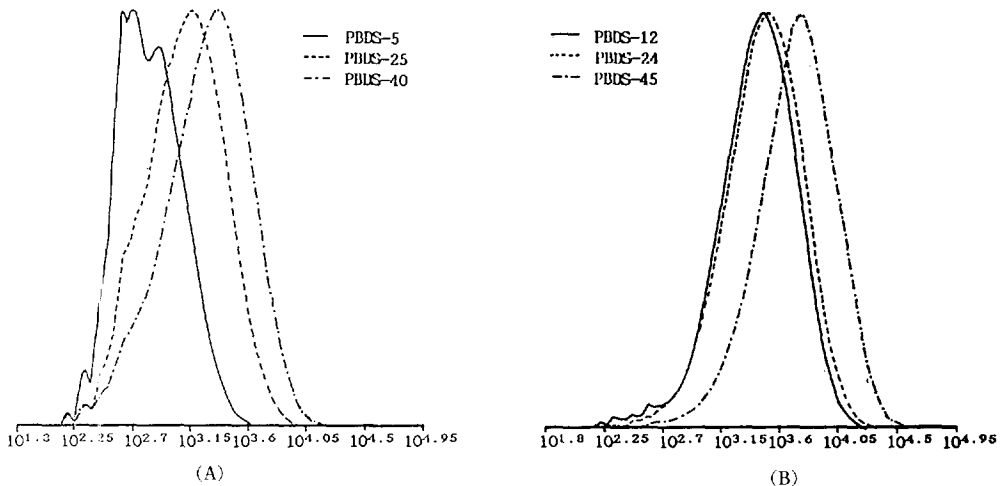


Fig. 11. GPC curves for poly(1,4-butanediol dilactate succinate) as a function of reaction time. (A) The polymerization was proceeded without catalyst (B) The polymerization was proceeded using 0.1% p-TsOH.

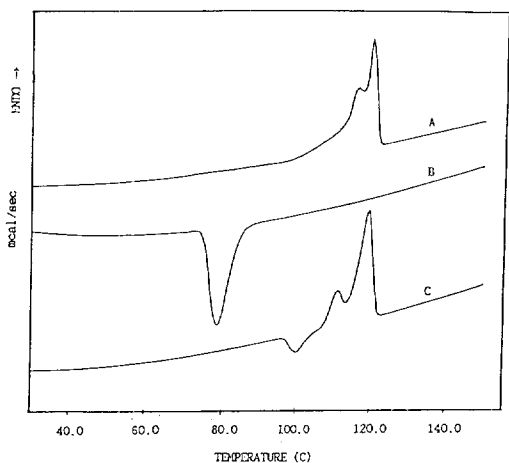


Fig. 12. DSC thermograms of poly(1,4-butanediol dilactate succinate) : A, first heating ; B, supercooling ; C, second heating of recrystallized polymer.

결정화에 기인한 것인데 이는 첫번째 가열 후 용융된 상태에서 이미 상분리가 된 결정성 용융 영역과 무정형 영역이 냉각에 의해 재결정될 때 전자는 구정(spherulites), 후자는 유리상태로 전이하는 현상이 생겨나게 되고 이때 다시 가열하게 되면 유리전이를 거치면서 무정형부분이 구정의 판상결정에 덧붙여져 접혀진 결정을 형성하게 되는데 이 결정이 곧바로 용융되면서 가장 낮은 온도에서의 용융 현상을 나타내는 것으로 고찰된다. 다음에 나타나는 피이크는 원래 존재하던 결정과 재배열시에 생성된 결정의 용융에 기인한 것으로 고찰된다.

한편 재가열시에 나타나는 발열 피이크가 무정형 영역에서 재분배된 결정이라는 근거로 결정 용융에 따른 엔탈피 변화량은 냉각시에 발생하는 엔탈피 변화량과 재가열시에 일어나는 엔탈피 변화량의 합으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta H_{\text{crystalline melting}} = \Delta H_{\text{cooling}} + \Delta H_{\text{reheating cold crystallization}}$$

Fig. 12의 thermogram에 대해 분석한 결과 냉각시 재결정 엔탈피는 19 cal/g, 재가열시 냉결정화의 엔탈피는 3 cal/g이었으며 전체 용융 엔탈피는 22 cal/g으로써 냉각시 재결정 엔탈피와 재가열시 냉결

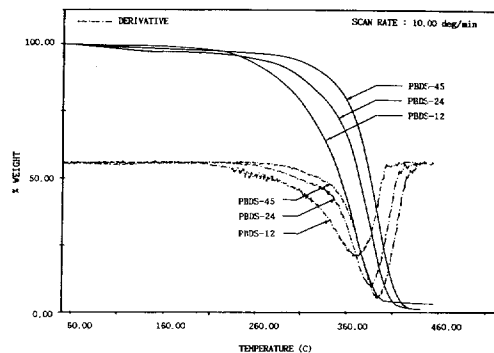


Fig. 13. TG curves of poly(1,4-butanediol dilactate succinate).

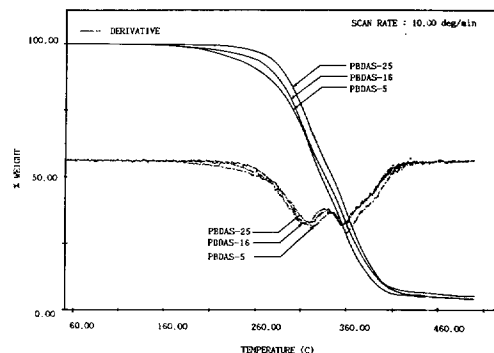


Fig. 14. TG curves of poly(1,4-butanediol dilactate 2-acetoxy succinate).

정화에 의한 엔탈피의 합이 전체 용융 엔탈피와 같았다. 이 중 냉결정화에 의한 값은 낮은 온도에서 나타나는 용융 현상에 의한 엔탈피 값과 같은 값을 보였는데 이는 재가열 과정에서 무정형 영역 중 냉결정화에 의해 형성된 결정의 함량을 의미하며 전체 결정중 약 14%정도에 이르는 것으로 추정되었다. 따라서 결정 영역중 냉각 과정에서 형성된 결정은 86% 정도인 것으로 산출된다.

중합체의 열분해 : 반응시간을 달리해가면서 합성한 PBDS와 PBDAS를 열무게 분석법을 이용하여 열분해온도를 조사하였다. 측정된 고분자들의 TG곡선을 Fig. 13 및 Fig. 14에 각각 나타내었다. PBDS와 PBDAS 모두 분자량이 증가함에 따라 초기 분해온도(D_{max})가 고온으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 분자량이 증가함에 따라 고분자의 견고성이

증가하기 때문인 것으로 고찰된다.

또한 PBDAS의 경우 열분해가 두 단계로 일어나는데 이는 고분자 결사슬이 먼저 분해되고 이어서 고분자의 주사슬이 분해되기 때문인 것으로 고찰된다.

본 연구는 1992년도 교육부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Kopecek and K. Ulbric, *Proc. Polym. Sci.*, **9**, 1 (1983).
2. R. Langer and N. Peppas, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C23**, 61 (1983).
3. J. W. Hodge Jr., *U. S. Nat. Inform. Serv. AD Rep.*, **742719**, *Chem. Phys.*, **V23**, 61 (1983).
4. L. C. Anderson, D. L. Wise, and J. F. Howes, *Contraception*, **13**, 375 (1976).
5. R. K. Kalkarni, E. G. Moore, A. F. Hegyeli, and F. Leonard, *J. Biomed. Mater. Res.*, **5**, 169 (1971).
6. H. Fukuzaki, M. Yoshida, M. Asano, Y. Aiba, and I. Kaetsu, *Eur. Polym. J.*, **24**, 1029 (1988).
7. H. Fukuzaki, Y. Aiba, M. Yoshida, M. Asano, and M. Kumakura, *Makromol. Chem.*, **190**, 1533 (1989).
8. K. Imasaka, T. Nagai, H. Fukuzaki, M. Asano, and M. Kumakura, *Eur. Polym. J.*, **26**, 831 (1990).
9. H. Fukuzaki, M. Yoshida, M. Asano, M. Kumakura, K. Imasaka, T. Nagai, T. Mahimo, H. Yuua, K. Imai, and H. Yamanaka, *Eur. Polym. J.*, **26**, 1273 (1990).
10. D. Pramanick and T. T. Ray, *Polym. Bull.*, **19**, 365 (1988).
11. C. Braud, C. Bunel, and M. Vert, *Polym. Bull.*, **9**, 198 (1983).
12. A. Caon, C. Braud, C. Bunel, and M. Vert, *Polymer*, **31**, 1797 (1990).
13. T. Ouchi, and A. Fujino, *Makromol. Chem.*, **190**, 1523 (1989).
14. T. Ouchi, H. Kobayashi, and T. Banba, *British Polym. J.*, **23**, 221 (1990).
15. E. Nyilas, U. S. Patent, 4,481,353 (1984).
16. Y. K. Han, P. G. Edelman, and S. J. Huang, *J. Makromol. Sci. Chem.*, **A25**, 847 (1988).