

지방족 copolyester 및 copolyesteramide의 합성과 분해성(1)

김 우 식[†] · 김 성 구 · 김 성 진 · 지 병 철*

경북대학교 고분자공학과, *염색공학과

(1994년 8월 16일 접수)

Synthesis and Degradability of Aliphatic Copolyester and Aliphatic Copolyesteramide(1)

Woo-Sik Kim[†], Sung-Goo Kim, Sung-Jin Kim, and Byung-Chul Ji*

Dept. of Polymer Science and *Dept. of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received August 16, 1994)

요 약 : 이 연구에서는 촉매로서 tetraphenyltin을 사용하여 D,L-lactide(LA)와 δ -valerolactone (VL)의 공중합체를 합성하고 그 물성을 조사하였다. 공중합시간이 길어짐에 따라 생성된 공중합체의 VL의 조성은 증가하였다. 이것은 공중합성이 LA가 VL보다 크다는 것을 의미한다. 또 공중합시간이 길어짐에 따라 생성된 공중합체의 분자량이 증가하였다. 이것은 이 중합기구가 배위삽입반응을 포함하는 것을 시사한다. 수평균분자량은 18,000~59,000였고 다분산성지수는 1.8~2.5였다. 공중합체는 용점은 나타내지 않고 유리전이온도(T_g)만 나타내었다. T_g 는 공중합체중의 VL의 조성이 증가함에 따라 감소하였다. Lipase에 의한 이 공중합체의 분해성은 LA 단일중합체보다 컸다.

Abstract : D,L-Lactide (LA) was copolymerized with δ -valerolactone (VL) using tetraphenyltin as a catalyst and the properties of the copolymers were investigated. The composition of VL in the copolymers increased with increasing the copolymerization time. This suggests that the reactivity of LA is larger than that of VL. Also, the molecular weights of the copolymers increased with increasing the time. This means that the copolymerization involves an insertion reaction mechanism. The number average molecular weight of the copolymers was in the range of 18,000 to 59,000 and the polydispersity index was in the range of 1.8 to 2.5. The copolymers did not show melting points, but glass transition temperatures(T_g). The T_g of the copolymers decreased with increasing the composition of VL in the copolymers. The degradability of the copolymers with lipase was larger than that of the homopolymer of LA.

Keywords : copolyester, lactide, valerolactone, synthesis, degradability.

서 론

플라스틱은 독특한 물성으로 인해 일상생활 필수품에서부터 구조재료에 이르기까지 다양한 용도로 사용되고 있다. 그러나 플라스틱은 내약품성과 내부식성이기 때문에 분해되지 않아서 폐플라스틱의

공해가 오늘날 심각한 문제로 등장하고 있다.

Lactone류 부터 만들어지는 지방족 폴리에스테르는 다른 고분자에 비해 쉽게 가수분해될 뿐만 아니라 효소에 의해서도 쉽게 생분해되는 특성을 지니고 있다.^{1~3} 그러나 이들 폴리에스테르는 그 종류에 따라 분해성이 다르고 물성도 다르다. 따라서

lactone류를 공중합하여 random공중합체를 만들면 그 조성에 따라 분해성과 물성을 조절할 수 있다.

현재 lactone류로부터 만들어지는 폴리에스테르 중에서 biomedical 고분자로 이용되고 있는 poly(lactic acid)는 마찬가지로 biomedical 고분자로 이용되고 있는 silicone 고분자보다 유연성이 떨어진다.⁴ Poly(lactic acid)의 이런 점을 개선하기 위한 관점에서 Feng등은 촉매로 아연알미늄 유기화합물(Teyssie촉매)을 사용하여 D,L-lactide와 ϵ -caprolactone을 공중합하였다.^{4,5} 또 Pennings등은 촉매로 stannous octoate를 사용하여 L-lactide와 ϵ -caprolactone을 공중합하였다.⁶

한편 많은 연구자들은 lactide로부터 분자량이 큰 poly(lactic acid)를 얻기 위한 촉매로서 tetraphenyltin (TPT)같은 주석을 함유하는 화합물을 사용하였고^{7~13} 아울러 그 중합기구는 배위삼입기구나 하면서도 촉매가 불안정하여 개시종과 개시기구를 밝히는 것이 어렵다고 하였다.^{12,13}

Fukuzaki등¹⁴은 ϵ -caprolactone보다는 메틸렌기가 하나 적은 δ -valerolactone (VL)과 D,L-lactide (LA)를 촉매로 사용하지 않고 물 존재하에서 공중합하여 그 기구를 조사하였다. 그 결과, 그들은 물에 의한 중합기구는 VL과 LA가 개환되어 hydroxy acid가 되고 이들이 축중합하여 copolyester가 생성된다고 보고하였다. 그러나 생성된 공중합체의 수평균분자량은 크지 않았다.

본 연구에서는 poly(lactic acid)에 유연한 반복 단위를 도입하기 위해 TPT를 촉매로 사용하여 LA-VL를 공중합하고 분자량과 공중합수율이 큰 공중합 조건을 조사하였으며 아울러 공중합체의 열적성질과 효소분해성도 조사하였다.

실 험

시 약. LA (Aldrich), VL (Tokyo Kasei) 및 TPT (Aldrich)는 시약급을 정제하지 않고 사용하였다. 촉매희석제로 이용한 톨루엔은 시약급을 나

트륨 wire를 넣고 환류한 후 분별증류하여 사용하였다. 합성한 copolyester의 용매로 사용한 클로로포름과 벤젠은 시약급을 정제하지 않고 그대로 사용하였고 비용매로 사용한 메탄올도 시약급을 정제하지 않고 사용하였다.

촉매용액의 조제. 촉매 TPT $0.427g(1 \times 10^{-3} \text{몰})$ 을 톨루엔 100mL에 녹힌 후 1mL를 취하여 여기에 9mL의 톨루엔으로 희석하여 10^3 몰농도의 TPT용액을 만들었다.

LA와 VL의 공중합. 두 단량체 LA와 VL의 몰비, 중합온도 및 중합시간을 달리하여 다음과 같이 공중합하였다. 두 단량체를 합친 2×10^2 몰과 촉매 조제액 0.2mL를 40mL의 중합관에 넣고 탈기한 후 감압하에서 중합관을 용봉하였다. 중합관을 소정의 온도와 소정의 시간으로 가열한 후 중합된 내용물에 클로로포름 3mL를 넣어서 내용물을 완전히 녹였다. 클로로포름용액을 메탄올 200mL에 떨어뜨려 중합체를 침전시켰다. 이 침전물을 건조한 후 다시 벤젠 3mL에 녹여 동결건조하였다. 공중합체의 수율은 두 단량체의 무게에 대한 공중합체의 무게비로 구하였다.

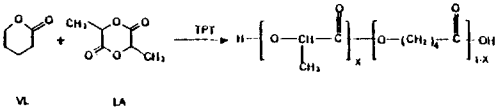
측 정. 공중합체의 핵자기공명스펙트럼은 $CDCl_3$ 를 용매로 사용하여 Varian EM-360L spectrometer로 측정하였다. 점도는 클로로포름을 용매로 하여 25°C, 0.2g/dL의 농도에서 Ubbelohde점도계로 측정하였다. 유리전이온도(T_g)는 질소 분위기하에서 second run에서 분당 20°C로 상승시키면서 DuPont thermal analyzer DSC-2000을 사용하여 측정하였다. 열분해온도는 질소 분위기하에서 분당 30°C로 상승시키면서 DuPont thermal analyzer TGA-2100을 사용하여 측정하였다. 분자량은 o-chlorophenolchloroform(v/v:1/4) 혼합용매를 사용하여 100°C에서 Waters 150CV model의 GPC(gel-permeation chromatograph)로 측정하였다.

TOC(total organic carbon)의 측정. 효소 lipase를 사용하여 37°C에서 공중합체 필름($0.283mm^2$)을 pH 7의 완충용액중에서 분해시켜서

물에 용존하는 분해된 유기물의 탄소양을 Shimadzu500 TOC분석기로 측정하였다. TOC측정에 사용된 공중합체 필름은 공중합체의 클로로포름 용액을 casting하여 만든 것이다.

결과 및 고찰

공중합체의 확인 및 조성 계산식. TPT를 촉매로 사용하여 LA와 VL를 공중합한 반응 scheme은 다음과 같다.



이 공중합체의 생성을 확인하기 위해 LA-VL 공중합체(A), LA 단일중합체(B) 및 VL단일중합체(C)의 수소핵자기공명스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다.

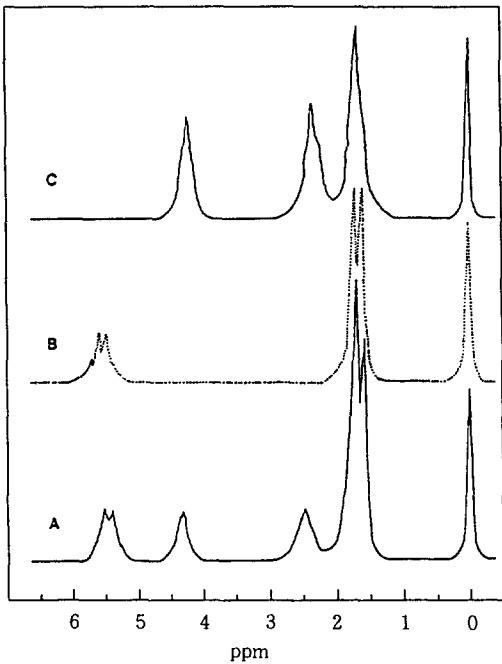


Fig. 1. ¹H-NMR spectra of LA/VL copolymer(A), LA homopolymer(B), and VL homopolymer(C) in CDCl₃.

타내었다. 이 그림의 (B)스펙트럼에서 보는 것처럼 LA 단일중합체는 1.6ppm 부근에서 메틸기의 수소피이크를, 5.3ppm 부근에서 골격의 메틸기의 수소피이크를 나타내었다. 또 (C)스펙트럼에서의 VL단일중합체는 1.6ppm 부근에서 4개의 메틸렌기 중 가운데 2개의 메틸렌기의 수소피이크를, 2.3ppm 부근에서 카보닐기 옆의 메틸렌기의 수소피이크를, 4.2ppm 부근에서 산소 옆의 메틸렌기의 수소피이크를 나타내었다.¹⁵

(A)스펙트럼에서의 LA-VL 공중합체는 화학적 이동 없이 (B)스펙트럼과 (C)스펙트럼의 피이크를 그대로 나타내었으므로 LA-VL 공중합체가 생성되었다고 생각된다. LA-VL 공중합체의 조성은 반복단위를 기준으로 하여 이 공중합체의 수소핵자기공명스펙트럼의 5.3ppm 부근의 피이크면적에 대한 4.2ppm 부근의 피이크면적비로부터 (1)식에 의해 구할 수 있다. X는 LA-VL 공중합체중의 LA 반복단위의 몰분율이고 1-X는 VL 반복단위의 몰분율이다.

$$\frac{4.2\text{ppm의 피이크 면적}}{5.3\text{ppm의 피이크 면적}} = \frac{2(1-X)}{X} \quad (1)$$

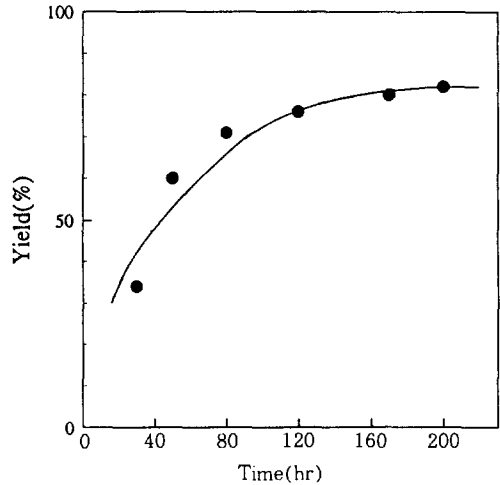


Fig. 2. Relationship between yield and time of the copolymerization of LA/VL system: [LA]/[VL]=1; [Monomer]/[TPT]=10⁵; temperature, 160°C.

공중합. 촉매 TPT 존재하 160°C에서 LA-VL (몰비 1:1)의 공중합을 행하고 구한 중합수율을 중합시간에 따라 플로트한 것이 Fig. 2이다. Fig. 2에서 보는 것처럼 중합시간 30에서 80사이에는 중합수율이 크게 증가하나 120시간 이후에는 중합수율이 완만하게 증가하였다. 특히 30시간 중합에서는 수율이 낮았으나 120시간 중합에서는 수율이 높았다. 이것은 중합초기에 생성된 공중합체의 평균분자량이 작고 그 중에서도 분자량이 작은 공중합체가 분리될 때 메탄올에 침전되지 않고 용해되지만 중합시간이 길어짐에 따라 분자량이 커져서 분리될 때 메탄올에 용해되는 것이 적어지기 때문이라 생각된다.

Fig. 2에서 기술된 것과 동일한 공중합체의 VL 조성을 공중합시간에 따라 플로트한 것이 Fig. 3이다. 단량체 공급조성 LA:VL의 몰비가 1:1로 공중합한 것으로 이것은 lactic acid와 VL의 몰비로는 2:1 즉 66.7:33.3 으로 공중합한 것이 되며, Fig. 3에서 보는 것처럼 공중합시간 200까지 VL의 함유량이 대략 20mole%에서 30mole%까지 증가하였지만 이 함유량은 VL의 공급조성 33.3mole%보다 낮다. 이것은 이 공중합체의 LA가 VL보다 반응성이 크다는 것을 뜻한다. 이것은 그림에서 보는 것처럼 중합시간이 증가함에 따라 VL의 함유량이 증가하는 것으로 보아서 뒷받침되고 있다. 왜냐하면 공중합초기에 반응성이 큰 LA가 많이 소비되고 반응성이 작은 VL이 적게 소비되어 미반응 단량체에는 공중합초기보다 상대적으로 VL이 많게 되어 결국 공중합시간이 길어짐에 따라 공중합체중의 VL의 함유량이 많게 되기 때문이다. LA도 육원환이고 VL도 육원환인데도 불구하고 LA가 VL보다 반응성이 큰 것은 LA에 치환된 메틸기에 기인될 것이다. Pennings등은 LA-ε-caprolactone계의 공중합에 있어서 LA가 칠원환인 ε-caprolactone보다 반응성이 크다고 보고하였다.⁶ 이것도 동일한 이유에 기인될 것이다.

Fig. 4는 Fig. 2에서 기술한 공중합체와 동일한 공중합체의 공중합시간에 따른 공중합체의 inher-

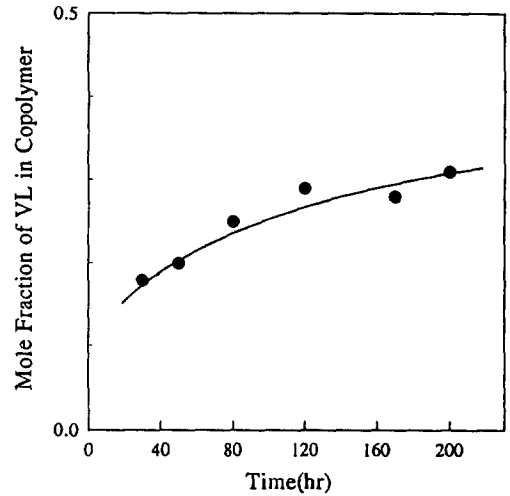


Fig. 3. Relationship between mole fraction of VL in copolymer and copolymerization time of LA/VL system: [LA]/[VL] = 1; [Monomer]/[TPT] = 10⁵; temperature, 160°C.

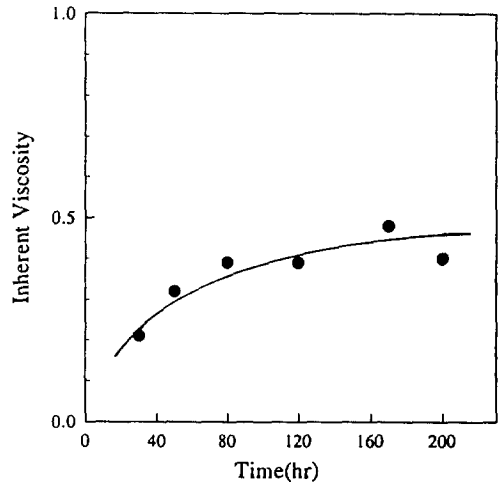


Fig. 4. Relationship between inherent viscosity and copolymerization time of LA/VL system: [LA]/[VL] = 1; [Monomer]/[TPT] = 10⁵; temperature, 160°C.

ent viscosity를 플로트한 것이다. Fig. 4에서 보는 것처럼 공중합시간이 길어짐에 따라 inherent viscosity가 증가하고 있다. 이것은 촉매 TPT 존재하에서 이계의 공중합이 배위삽입반응으로 진행되는 것을 뜻할 것이다.^{12,13}

Table 1. Synthesis and Properties of LA/VL Copolymers^a

Run No	Polymerization Temperature (°C)	Yield ^b (%)	Composition ^c (mole%)	Inherent Viscosity ^d (dL/g)
1	140	67	88/12	0.23
2	150	68	95/5	0.33
3	160	85	96/4	0.51
4	170	89	93/7	0.62
5	180	91	93/7	0.63

^aFeed mole ratio, 80/20; [Monomer]/[TPT]=10⁵; time, 120hr.

^bEvaluated by weight.

^cThe repeating units in copolymers were measured by NMR.

^dSolvent, chloroform; concentration, 0.2g/dL; emperature, 25 °C.

TPT 존재하 공급 조성 LA:VL이 4:1의 몰비, 중합시간 120시간에서 온도를 변화시키면서 공중합하여 얻은 수율, 공중합체의 조성 및 inherent viscosity를 나타낸 것이 Table 1이다. Table 1에서 보는 것처럼 온도 140°C에서 160°C까지는 수율과 점도가 크게 증가하고 160°C에서 180°C까지는 수율과 점도가 완만하게 증가하였다. 140°C와 150°C에서 수율이 낮은 것은 점도가 낮은 것과 상관관계가 있고 또 수율이 높은 것은 점도가 높은 것과 상관관계가 있는 것으로 판단된다. 그러나 공중합체 조성은 전 온도범위에서 거의 비슷한 값을 주었다.

TPT 존재하 160°C, 100시간에서 단량체의 몰비를 변화시키면서 공중합하여 구한 공중합체의 수율, 공중합체의 조성, inherent viscosity, 수평균 분자량(M_n), 중량평균분자량(M_w) 및 분자량분포(M_w/M_n)를 나타낸 것이 Table 2이다. Table 2에서 보는 것처럼 단량체공급조성의 LA몰비가 증가할수록 수율은 71%에서 99%까지 증가하였고 M_n 은 18,000~59,000까지 증가하였으며 분자량 분포는 1.8~2.5의 범위에 있었다. 여기서 LA의 공급조성이 증가함에 따라 수율과 분자량이 증가하는 것은 LA가 VL보다 공중합반응성이 큰 것에 관계될 것이다. Fukuzaki등이 촉매는 사용하지 않고 물 존재하에 LA와 VL를 공중합하였을 때는 중합시간 18시간에서 수평균분자량이 2500정도였지만¹⁴ 본 연구에서 TPT를 촉매로 사용하였을 때는 수평균분자량이 18,000~59,000으로 2500보다 훨씬 크다는 것을 알 수 있고 이 사실은 분해성과 분자의 이용면에서 대단히 중요하다고 생각된다.

열적 성질. LA 단일중합체, VL 단일중합체 및 LA-VL 공중합체([LA]/[VL]:69/31)의 열중량 분석 thermogram을 Fig. 5에 각각 나타내었다. Fig. 5에서 보는 것처럼 LA-VL 공중합체의 최대분해온도는 415°C 정도였고 LA 단일중합체의 최대분해온도는 379°C 정도였으며 VL 단일중합체의 최대분해온도는 367°C 정도였다. 여기서 LA-

Table 2. Synthesis and Properties of LA/VL Copolymers^a

Run No	Feed Mole Ratio	Yield ^b (%)	Copolymer Composition ^c (mole%)	Inherent Viscosity ^d (dL/g)	M_n^e	M_w^e	M_w/M_n
1	20/80	71	35/65	0.37	17600	35100	1.99
2	40/60	73	65/35	0.41	24500	44300	1.81
3	60/40	81	83/17	0.55	28400	57200	2.01
4	80/20	89	91/9	0.76	44233	107790	2.44
5	90/10	93	98/2	0.98	58514	147861	2.53

^a[Monomer]/[TPT]=10⁵; temperature, 160°C; time, 100hr.

^bEvaluated by weight.

^cThe repeating units in copolymers were measured by NMR.

^dSolvent, chloroform; concentration, 0.2g/dl; temperature, 25 °C.

^eMeasured in o-chlorophenol/chloroform(v/v:1/4) by GPC.

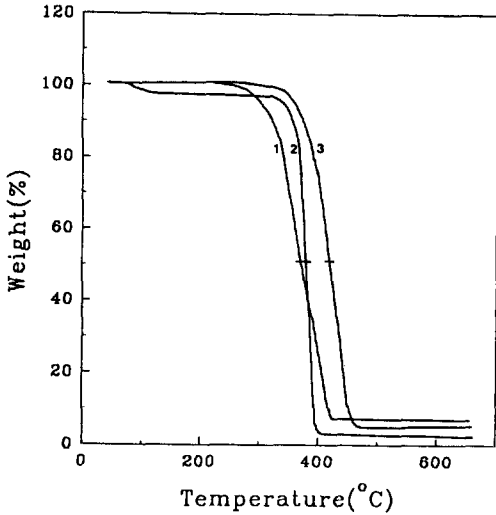


Fig. 5. TGA thermograms of VL homopolymer(1), LA homopolymer(2), and LA/VL copolymer(3) (69/31).

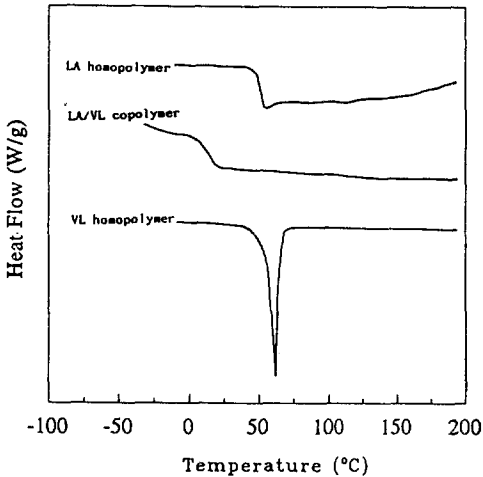


Fig. 6. DSC thermograms of LA homopolymer, LA/VL copolymer(76/24), and VL homopolymer.

VL 공중합체의 최대분해온도가 LA 단일중합체 및 VL 단일중합체의 최대분해온도보다 높은 것은 LA-VL 공중합체는 연쇄중에 LA의 단위와 VL의 단위를 함께 포함하므로 LA 단일중합체 및 VL 단일중합체보다 연쇄가 불규칙성을 가지기 때문일 것이다.

시차주사열량계로 측정된 LA 단일중합체, VL

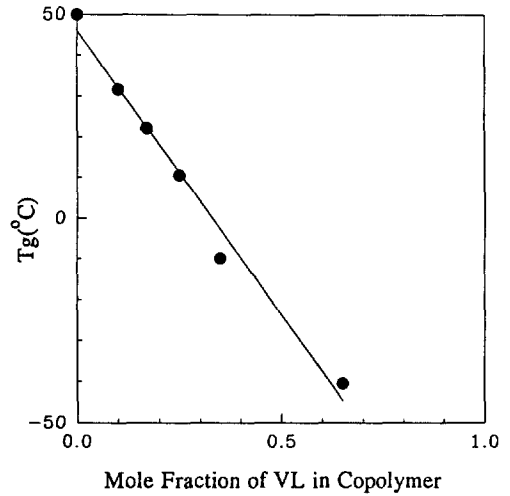


Fig. 7. Relationship between glass transition temperature and mole fraction of VL in LA/VL copolymer.

단일중합체 및 LA-VL 공중합체(75:25)의 thermogram을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 것처럼 LA 단일중합체는 용점을 나타내지 않고 유리전이온도(T_g)만 나타내었다. 이것은 LA 단일중합체가 D.L-lactide로 제조되었기 때문일 것이다.³¹ 그러나 VL 단일중합체는 용점을 나타내었는데 이것은 VL 단일중합체가 결정성이 크기 때문이다. 공중합체는 용점을 나타내지 않고 T_g 만 나타내었다. 이것은 공중합체가 D.L-lactide와 VL로 공중합되어 결정성이 작은 것을 뜻한다.

공중합체의 T_g 를 공중합체의 조성 따라 플로트한 것이 Fig. 7이다. Fig. 7에서 보는 것처럼 VL의 함량이 증가할수록 공중합체의 T_g 는 감소하였다. 즉 VL의 조성이 10mole% 정도에서 T_g 는 33°C였고 VL의 조성이 65몰%에서는 T_g 가 -40°C 정도로 감소하였다. 따라서 이 공중합체의 VL의 함량을 변화시킴으로써 T_g 를 조절할 수 있다는 것을 알 수 있다.

효소 분해성. pH 7의 완충용액에 48시간 및 96시간 담그어 둔 공중합체의 필름이 효소 lipase에 의해 분해되어 물에 용해한 유기물의 탄소량을 TOC(total organic carbon)분석기로 측정하고 이

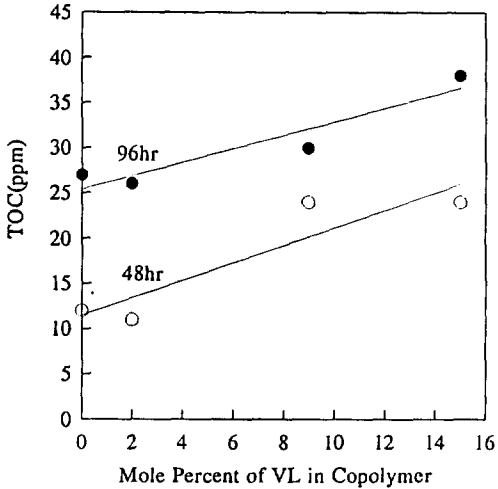


Fig. 8. Change of TOC on enzymatic hydrolysis of LA/VL copolymer : sample, 0.283mm²; phosphate, 2mL; enzyme, lipase(1150U); temp, 37°C; pH, 7.0.

결과를 공중합체의 조성에 대해 플로트한 것이 Fig. 8이다. Fig. 8에서 보는 것처럼 LA 단일중합체의 TOC량은 2mole%의 VL를 함유한 공중합체의 TOC량과 비슷하나 그림에서 주어진 범위에서 VL의 함유량이 증가할 수록 TOC량이 증가하였다. 이것은 Fig. 7에서 보는 것처럼 VL의 함유량이 증가함에 따라 LA-VL 공중합체는 T_g 가 낮아져서 연쇄의 flexibility가 증가하는 것에 관계될 것이다. 따라서 VL의 함유량을 조절함으로써 이 공중합체의 효소분해성을 조절할 수 있다는 것을 알 수 있다.

결 론

LA와 VL를 TPT 존재하에서 공중합하고 공중합체의 물성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 공중합시간이 길어짐에 따라 공중합체의 점도가 증가되었다. 이것은 이 공중합이 배위삽입반응으로 일어나는 것을 시사한다.
2. 공중합시간이 길어짐에 따라 공중합체는 LA 조성이 감소하고 VL 조성이 증가하였다. 이것은

공중합온도 160°C에서 LA가 VL보다 반응성이 크다는 것을 뜻한다.

3. 공중합체의 분자량은 LA 공급조성이 증가함에 따라 증가하였다. 이 공중합체의 수평균분자량은 18,000~59,000였고 다분산성지수는 1.8~2.5였다.

4. 공중합체는 용점을 나타내지 않고 다만 T_g 만 나타내었다. 이것은 이 공중합체가 비결정성임을 뜻한다. T_g 는 VL의 1~35mole% 범위에서 32~40°C 정도였다.

5. Lipase에 의한 분해성은 공중합체가 LA 단일중합체보다 컸고 VL의 2~15mole% 범위에서는 VL의 함유량이 증가할수록 증가하였다.

감사의 글 : 이 연구는 1993년도 교육부 신소재 분야 연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. D. F. Williams and E. Mort, *J. Bioengineering*, **1**, 231(1977).
2. K. Makino, M. Anakawa, and T. Endo, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 1195(1985).
3. Y. Tokiwa, T. Suzuki, and K. Takeda, *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 1323(1986).
4. X. D. Feng, C. X. Song, and W. Y. Chem, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 593(1983).
5. C. X. Song and X. D. Feng, *Macromolecules*, **17**, 2764(1984).
6. D. W. Gripma and A. J. Pennings, *Polym. Bull.*, **25**, 335(1991).
7. D. K. Gliding and A. M. Reed, *Polymer*, **20**, 1459(1979).
8. F. E. Konn, J. G. V. Ummen, and J. Feijen, *Eur. Polym. J.*, **19**, 1081(1983).
9. R. Dunsing and H. R. Kricheldorf, *Polym. Bull.*, **14**, 491(1985).
10. J. W. Leensiag, S. Gogolewski, and A. J. Pennings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2829(1984).
11. W. Dittrich and R. C. Schultzy, *Angew. Makromol. Chem.*, **241**, 109(1971).

12. H. R. Kricheldorf and R. Dunsing, *Makromol. Chem.*, **187**, 1611(1986).
13. J. M. Vion, R. Jerome, Ph. Teyssie, M. Aubin, and R. E. Prud'homme, *Macromolecules*, **19**, 1828(1986).
14. H. Fukuzaki, M. Yoshida, M. Asano, Y. Aiba, and I. Kaetsu, *Eur. Polym. J.*, **24**, 1029(1988).
15. H. R. Kricheldorf, M. Berl, and N. Scharnagl, *Macromolecules*, **21**, 286(1988).