

## L-락트산계 지방족 에스테르 공중합체의 제조 및 열적 성질

조준형·장영규·노익삼·김철희<sup>†</sup>·김수현\*·김영하\*

인하대학교 고분자공학과, \*한국과학기술연구원

(1997년 3월 8일 접수)

### Synthesis and Thermal Properties of Aliphatic Copolyesters of L-Lactic Acid

Jun Hyung Cho, Youngkyu Chang, Icksam Noh, Chulhee Kim<sup>†</sup>, Soo Hyun Kim\*, and Young Ha Kim\*

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

\*Polymer Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

(Received March 8, 1997)

**요약:** L-락트산/에틸렌글리콜/아디프산, L-락트산/부탄디올/숙신산 조합의 L-락트산 지방족 에스테르 공중합체를 직접 축중합의 방법으로 제조하여 그에 따른 물성을 조사하였다. 축중합으로 제조된 직쇄형 에스테르 공중합체는 일반적으로 분자량이 크지 않으므로 다가알코올인 pentaerythritol을 첨가하여 다분지형 공중합체를 제조함으로써 분자량 상승 효과를 얻을 수 있었다. 유리전이온도( $T_g$ )는 L-락트산의 단일 중합체인 경우 58 °C인 반면 직쇄형 공중합체는 단량체의 조성비에 따라 -17~43 °C의 범위를 갖고 다분지형 공중합체 역시 10~23 °C로 L-락트산 단일 중합체보다 낮은 온도 범위를 갖는다. 초기 열분해온도( $T_d$ )는 공중합체의 단량체 조성비에 따라 직쇄형인 경우, 187 °C의 폴리락트산보다 높은 205~272 °C의 범위에서 관찰되었으며 다분지형인 경우에는 168 °C의 L-락트산 단일 중합체보다 높은 194~228 °C의 범위로 나타나 폴리락트산보다 향상된 열적 안정성을 나타내었다.

**ABSTRACT:** The copolyesters of L-lactic acid were prepared by direct condensation of two combinations of monomers based on L-lactic acid/ethylene glycol/adipic acid and L-lactic acid/1,4-butanediol/succinic acid. The linear copolyesters obtained by condensation generally yield low molecular weights of less than 30000. Addition of a polyol such as pentaerythritol produced multibranched copolyesters whose molecular weights were remarkably increased upto about 50000. The glass transition temperatures of the linear and multibranched copolyesters were in the range of -17~43 °C and 10~23 °C, respectively, and which are lower than that of linear poly(L-lactic acid). Initial thermal decomposition temperatures (2% weight loss) of the linear and multibranched copolyesters were in the range of 205~272 °C and 194~228 °C, respectively, which are higher than that of linear poly (L-lactic acid), 168 °C.

**Keywords:** poly(L-lactic acid), condensation, copolyester, pentaerythritol, thermal property.

### 서 론

최근 환경 보존과 의공학적 응용의 관점에서 생분해성 고분자 소재에 대한 연구가 매우 활발하다.<sup>1-4</sup> 대표적인 생분해성 고분자 물질인 폴리락트산은 이미 흡수성 봉합사 및 약물 조절 방출 재료 등의 소재로

소량 이용되어 왔으나,<sup>5-8</sup> 곧 등장할 그린 라운드에 대비하여 범용성 소재로의 개발이 매우 시급한 실정이다.<sup>9-12</sup>

최근 DuPont에서는 폴리락트산을 L-락트산의 고리 이량체인 락티드로부터 제조하여 범용성 재료로 개발하고 있는데 락티드의 개환 중합은 고분자량(>10<sup>5</sup>)

의 중합체를 얻을 수는 있지만 락티드의 제조에 필요한 새로운 공정이 추가되는 문제가 있고, 전체적인 수율이 떨어져 범용 생분해성 재료를 제조하는데 적당하지 않은 여러 문제점을 갖고 있다.<sup>13</sup> 락트산의 직접 축중합에 의한 폴리락트산의 제조는 락티드를 경유하지 않는 장점 때문에 활발한 연구의 대상이 되고 있으나, 일반적으로 저분자량의 중합체가 얻어진다. Nevin 등은 *L*-락트산을 Dowex 50W와 같은 산성 이온교환수지의 존재 하에서 축중합시키는 방법을 이용하여 분자량 6000~30000의 폴리락트산을 얻었다고 발표하였다. 그러나 이 방법으로 얻어진 중합체내는 고체축매인 Dowex 50W가 다량 함유되어 있어 이를 제거하기 어려운 문제가 있다.<sup>14</sup> 일본 Taki사에서는 *L*-락트산을 유동 파라핀 존재 하에서 축중합시켜 분자량 10000 정도의 폴리락트산을 얻었다고 발표하였으나 얻어진 중합체는 물성이 좋지 않아 범용 생분해성 재료로 사용하기에는 부적합하다.<sup>15</sup> 또한 폴리락트산은 brittle하여 유연성이 요구되는 소재로는 응용상의 문제가 있으며, 녹는 온도( $T_m$ ) 부근에서 열분해가 활발히 일어나 락티드를 생성하므로 가공상의 어려움이 있다.

본 연구에서는 폴리락트산의 제조 및 물성에 있어서 제기되는 위의 문제점들을 극복하기 위해서 높은 분자량을 갖는 *L*-락트산의 지방족 에스테르 공중합체를 직접 축중합의 방법으로 제조하고자 하였다. 즉 *L*-락트산/에틸렌글리콜/아디프산 또는 *L*-락트산/부탄디올/숙신산의 단량체 조합을 직접 축중합하는데 있어서, 중합체의 분자량을 증가시키기 위해서 다가알콜인 pentaerythritol을 첨가하였다.<sup>16-19</sup> 여기서 촉매로는  $Sb_2O_3$ 를 사용하였으며 다가알콜이 공중합체의 분자량에 미치는 영향과 공중합체의 조성 비율에 따른 유리전이온도, 녹는 온도, 열분해 온도 등의 열적 성질 등을 조사하였다.

## 실 험

**시약 및 기기.** *L*-락트산은 Purac사의 90% 농도의 수용액을 그대로 사용하였다.  $Sb_2O_3$ , 1,4-부탄디올, 숙신산, 에틸렌글리콜, 아디프산 및 pentaerythritol은 Aldrich사의 시약을 사용하였다. 클로로포름과 메탄올, *N,N*-dimethylformamide는 Junsei사의 특급 시약을 정제 없이 사용하였다. 합성된 공중합체의

조성 분석은 Bruker사의 AC 250 (250 MHz)  $^1H$ -NMR spectrometer를 사용하여 수행하였으며, 내부 표준 물질로는 TMS를 이용하였다. 공중합체의 유리전이온도와 열안정성은 PL사의 PL-DSC 시차 주사 열량계(DSC) 및 TGA 1000 열무게분석기(TGA)를 이용하였다. 중합체의 분자량 및 분자량 분포는 Waters사의 GPC를 이용하여 측정하였다. 이때 사용된 GPC는 Waters 410 RI detector와 510 HPLC pump가 장착된 것으로서  $\mu$ -styragel( $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$  및  $10^6 \text{ \AA}$ )이 충전된 3개의 컬럼을 연결하여 사용하였으며 유동상 용매로는 *N,N*-dimethylformamide (DMF)을 사용하였고 polystyrene을 표준 시료로 하였다.

**직쇄형 공중합체 제조.** 폴리락트산 직쇄형 공중합체의 제조는 탈수, 올리고화 및 중합 공정으로 구분하여 실시하였다. 3구 플라스크에 *L*-락트산과 에틸렌글리콜/아디프산 또는 부탄디올/숙신산 및 중합 촉매인  $Sb_2O_3$ 를 일정한 비율로 넣고, 질소기류 하에서 온도 및 압력을 105 °C, 350 mmHg로부터 150 °C, 30 mmHg까지 약 6시간 동안 단계적으로 감압 가열하여 탈수반응을 진행하였다. 그리고 150 °C, 15 mmHg로부터 150 °C, 5 mmHg까지 17시간 동안 서서히 감압하면서 반응시켰다. 이후 온도를 175 °C로 올리고 5 mmHg의 압력으로 70시간 동안 축중합 반응을 진행하였다.

**다분지형 공중합체 제조.** 폴리락트산의 다분지형 공중합체의 제조는 직쇄형 중합체의 제조와 마찬가지로 3단계로 구분하여 실시하였다. 3구 플라스크에 *L*-락트산과 일정한 조성의 에틸렌글리콜/아디프산 또는 부탄디올/숙신산을 넣고 여기에 중합 촉매로  $Sb_2O_3$ (0.5 wt%)와 0.5 wt%의 pentaerythritol을 첨가하여 질소기류 하에서 온도 및 압력을 105 °C, 350 mmHg와 135 °C, 150 mmHg의 두 단계에서 약 2시간 동안 감압 가열하여 탈수반응을 진행하였다. 이어서 150 °C, 15 mmHg에서 약 3시간 동안 반응시킨 후 180 °C, 5 mmHg로 축중합 반응을 진행하였다.

**대수점도 측정.** 직쇄형 공중합 폴리락트산과 다분지형 공중합 폴리락트산의 대수점도(inherent viscosity)는 클로로포름을 용매로 농도를 0.5 g/dL로 하여 Ubbelohde 점도계를 이용하여 25 °C에서 측정하였다. 이렇게 산출된 대수점도는, Khan이 폴리락

트산에 대하여 제안한 방법으로, 고유점도 (intrinsic viscosity)로 환산하였다.<sup>20</sup> 그리고 얻어진 고유점도는 Mark-Houwink식에 적용하여 분자량으로 환산하였다. 여기서 상수  $K$ 와  $a$ 값은 각각 직쇄형인 경우  $4.41 \times 10^{-4}$ 과 0.72를, 다분지형인 경우  $2.04 \times 10^{-4}$ 과 0.77을 사용하였다.<sup>16</sup>

결과 및 고찰

**직쇄형 공중합체의 제조.** 폴리락트산은 완전분해성을 갖는 우수한 생분해성 고분자이지만,  $T_m$  부근에서의 취약한 열적 성질과 brittleness 등의 문제점들을 갖고 있다. 따라서 본 연구에서는 위의 문제를 극복하고자 L-락트산을 중심으로 하는 공중합체를 합성하였다. 공단량체는 지방족 디올인 1,4-부탄디올, 에틸렌글리콜과 diacid인 아디프산, 숙신산을 사용하였다. 여기에 촉매로서  $Sb_2O_3$ 를 사용하였고 그 양과 첨가 시기, 압력을 변화시키면서 중합을 수행하였다. 촉매 첨가 시기를 탈수 전과 후로 나누어 수행하였고 촉매의 양은 0.1, 0.5, 1.0 wt%로 순차적으로 변화시켜 실험하였다. 또한 촉매의 양과 첨가 시기를 일정하게 유지하며 중합 압력을 5 mmHg와 3 mmHg로 나누어 실험하여 점도를 비교하였다. 48시간 동안의 중합시간 후 채취한 시료의 점도를 촉매의 양에 따라 비교하면 0.1 wt%인 경우 0.20 dL/g, 0.5 wt%인 경우 0.24 dL/g, 1.0 wt%인 경우 0.26 dL/g이 관측되었다. 즉 촉매의 양이 증가함에 따라 중합 속도가 증가되어짐을 알 수 있었다. 반면에 최종적으로 70시간의 중합 시간 후의 점도를 비교하면 0.5 wt%의 촉매를 첨가한 경우가 1.0 wt%를 첨가한 경우의 0.50 dL/g보다 높은 0.55 dL/g으로 가장 높음을 알 수 있었다. 그리고 중합이 진행되면서 카르복실기와 히드록실기의 에스테르 반응에 의해 생성되는 물을 더욱 효과적으로 제거하기 위해 동일한 촉매 농도 0.5 wt%에서 중합 조건을 더욱 가혹하게 하여 압력을 3 mmHg로 하였을 경우, 27시간 이후에는 점도가 감소하는 것을 알았다. 이 결과로부터 공중합의 최적 조건은 175 °C, 5 mmHg에서 0.5 wt%의  $Sb_2O_3$  촉매를 반응 초기(탈수전)에 첨가하여 중합시키는 것으로 결정하였다.

공단량체인 디올과 diacid는 에틸렌글리콜(EG)과

아디프산(AA)을 하나의 시리즈로, 1,4-부탄디올(BD)과 숙신산(SA)을 또 다른 시리즈로 하여 Table 1에 요약되어 있는 조성비율에 따라 중합하였다. Table 1에는 공단량체의 feed ratio, <sup>1</sup>H-NMR 분석에 의한 공중합체의 조성 비율 등을 나타내었다. 공중합체내에 존재하는 EG와 AA, 그리고 BD과 SA의 조성은 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼으로부터 확인하였으며 아디프산과 에틸렌글리콜을 포함한 폴리락트산 공중합체의 대표적인 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 결과를 Fig. 1에 나타냈다. L-락트산의 methine 프로톤은 5.0 ppm, 메틸 프로톤은 1.5 ppm, 아디프산의 카르보닐기 옆에 위치한 메틸렌 프로톤은 2.3 ppm, 에틸렌글리콜의 에스테르기 옆에 위치한 메틸렌 프로톤은 4.2 ppm, 숙신산의 카르보닐기 옆에 위치한 메틸렌 프로톤은 2.7

Table 1. Linear Copolyesters of L-Lactic Acid with AA-EG and SA-BD

sample ID	feed ratio (mole%)			composition ratio (mole% by <sup>1</sup> H-NMR)			yield (%)
	LA	AA	EG	LA	AA	EG	
P(LA-AA-EG)-90	90	5	5	90	5	5	89
P(LA-AA-EG)-74	80	10	10	74	13	13	98
P(LA-AA-EG)-69	70	15	15	69	15	16	98
P(LA-AA-EG)-52	50	25	25	52	24	24	93
LA SA BD LA SA BD							
P(LA-SA-BD)-98	98	1	1	98	1	1	94
P(LA-SA-BD)-95	95	2.5	2.5	95	2.6	2.4	97
P(LA-SA-BD)-91	90	5	5	91	4.5	4.5	91
P(LA-SA-BD)-80	80	10	10	80	10	10	95
P(LA-SA-BD)-46	50	25	25	46	27	27	98

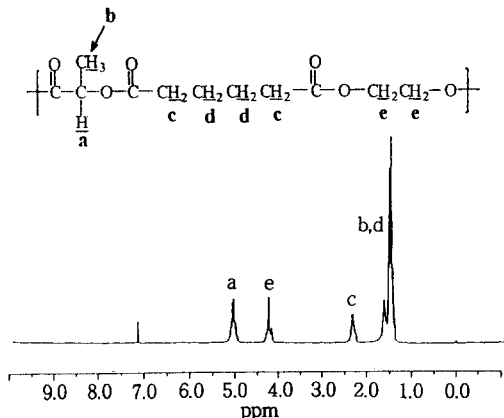


Figure 1. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the linear copolyester, P(LA-AA-EG)-74.

ppm, 1,4-부탄디올의 에스테르기 옆에 위치한 메틸렌 프로톤은 4.1 ppm에서 피크를 각각 확인하였고 이들의 적분 비율로부터 공중합체의 단량체 조성 비율을 결정하였으며, 그 결과 디올과 diacid는 거의 동일 몰수만큼 중합체내에 존재하는 것을 알 수 있었다.

공중합체의 분자량은 두 가지 방법으로 평가하였다. 첫째, 측정된 대수점도를 Khan의 방법으로 고유점도로 환산한 다음 Mark-Houwink식에 의해  $M_w$ 를 구하였다. 둘째는 GPC를 사용하여 polystyrene에 대한 상대적인 평균 분자량과 분자량 분포를 측정하였으며, 그 결과를 Table 2에 요약하였다. 제조된 공중합체의 중량평균 분자량은 30000 이하의 낮은 값을 나타내었는데, 이는 L-락트산을 이용한 직접 축중합 방법의 전형적인 한계로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 다가알코올을 사용하여 다분지형 공중합체를 제조하여 위의 문제 해결을 시도하였다.

**직쇄형 공중합체의 열적 특성.** 공중합체의 단량체 조성에 따른 유리전이온도와 열적 안정성을 DSC와 TGA를 사용하여 측정하였으며, Table 2에 결과를 요약하였다. L-락트산의 직쇄형 단일 중합체는 결정성 고분자로서  $T_m$ 이 185 °C이고  $T_g$ 는 58 °C이다. 본 연구에서 제조된 공중합체들은  $T_m$ 이 관찰되지 않는 무정형 고분자였다. 유리전이온도는 일반적으로 공중합체의 함량이 증가할수록 낮아지는 경향을 나타내었는데 이러한 현상은, 공중합체에서 자주 관찰되는 것으로서, 구조의 규칙성이 감소하여 사슬의 유연성이 증가함에 기인하는 것으로 생각된다. L-락트산/아디프산/에틸렌글리콜 공중합체의 경우 조성비에 따라 -15~34 °C, L-락트산/숙신산/부탄디올 공중합체들은 -17~43 °C 범위의 값을 나타내었다.

공중합체의 열안정성은 Fig. 2의 TGA 결과로부터 평가하였고 Table 2에는 2%의 무게감소가 발생할 때의 온도를 초기 열분해온도( $T_d$ )로 정의하고 요약하였다. 직쇄형 L-락트산 단일 중합체의  $T_d$ 는 녹는 온도 부근인 187 °C였으며, 열분해는 주로 L-락트산의 고리 이량체인 락티드의 생성을 수반하였다. 공중합체의 열안정성은 L-락트산 이외의 공단량체의 조성이 증가할수록 증가하였는데, L-락트산/아디프산/에틸렌글리콜 중합체의 경우 219~272 °C로, L-락트산/숙신산/부탄디올 중합체의 경우 205~271 °C 범위의  $T_d$ 를 나타내었다. L-락트산의 직쇄

**Table 2. Molecular Weights and Thermal Properties of AA-EG and SA-BD Series Copolyesters of L-Lactic Acid**

sample ID	$\eta_{inh}^a$ (dL/g)	$M_w^b$	$M_w/M_n$ [ $\eta$ ] <sup>c</sup>	$M_v^d$	$T_g$ (°C)	$T_d^e$ (°C)
P(LA-AA-EG)-90	0.32	32000	2.7	0.32	10000	34
P(LA-AA-EG)-74	0.55	21000	2.1	0.57	21000	14
P(LA-AA-EG)-69	0.19	8000	1.3	0.19	5000	-1
P(LA-AA-EG)-52	0.28	13000	1.7	0.28	8000	-15
P(LA-SA-BD)-98	0.38	27000	3.0	0.39	12000	43
P(LA-SA-BD)-95	0.33	15000	2.1	0.33	10000	43
P(LA-SA-BD)-91	0.30	10000	2.2	0.31	9000	38
P(LA-SA-BD)-80	0.24	7000	3.4	0.24	6000	26
P(LA-SA-BD)-46	0.21	21000	2.4	0.21	5000	-17

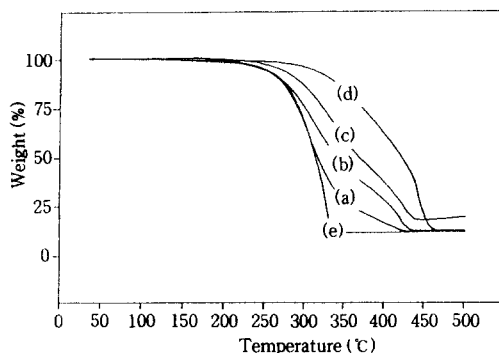
<sup>a</sup> 0.5 g/dL in chloroform.

<sup>b</sup> GPC with polystyrene standard.

<sup>c</sup> One-point method( $k_1 = 0.386$  for poly(lactic acid)).

<sup>d</sup> Mark-Houwink Eq.( $K, a$  for poly(lactic acid)).

<sup>e</sup> Temperature where 2% weight loss occurred.



**Figure 2.** TGA curves of linear copolyesters of A series (a) P(LA-AA-EG)-90, (b) P(LA-AA-EG)-74, (c) P(LA-AA-EG)-69, (d) P(LA-AA-EG)-52, and (e) poly(lactic acid).

형 공중합체는 위의 결과에서 보듯이 폴리락트산의 유연성과 열안정성을 향상시키는 좋은 방법으로 생각된다. 한편, 중합체의 분자량이 비교적 작은 문제점은 직접 축중합시 다가알코올을 사용하여 다분지형 중합체를 제조하는 방법으로 해결을 시도하였다.

**다분지형 공중합체의 제조.** 직쇄형 공중합체의 경우 직접 축중합을 하였을 때 분자량 30000 이상의 고분자량의 중합체를 얻기 어렵기 때문에 다가알코올을 첨가하여 폴리락트산 공중합체의 분자구조를 다분지형 구조로 만들고 그에 따른 분자량의 변화 및 물성을 조사하였다.

**Table 3. Multibranched Copolyesters of L-Lactic Acid with SA-BD and AA-EG**

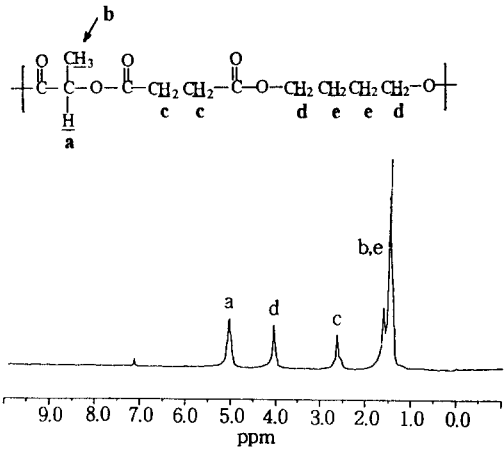
sample ID	feed ratio (mole%)				composition ratio (mole% by <sup>1</sup> H-NMR)			yield (%)
	LA	SA	BD	PT <sup>a</sup> (wt%)	LA	SA	BD	
P-B-(LA-SA-BD)-81	90	5	5	0.5	81	10	9	65
P-B-(LA-SA-BD)-71	80	10	10	0.5	71	14	15	86
	LA	AA	EG		LA	AA	EG	
P-B-(LA-AA-EG)-85	90	5	5	0.5	85	7	8	86
P-B-(LA-AA-EG)-75	80	10	10	0.5	75	12	13	81

<sup>a</sup> Pentaerythritol.

본 연구에서는 L-락트산에 공단량체로 디올과 di-acid인 EG, AA 또는 SA, BD을 사용하고 다가알코올로는 4개의 히드록실기를 갖는 pentaerythritol을 이용하여 공중합체를 제조하였다(Table 3). 이러한 중합 시스템의 경우 최종 중합 단계에서 가교가 일어나게 되는데 본 연구에서는 가교가 일어나기 전 (gel point 전)에 중합을 중지하여 고분자량의 중합체를 제조하였다.

중합에 있어서 단량체의 feed ratio, <sup>1</sup>H-NMR 분석에 의한 다분지형 공중합체의 조성 비율 등을 Table 3에 나타내었다. L-락트산과 비교하여 나머지 공단량체 함량을 변화시켜 실험하였다. 다분지형 공중합체의 조성비 확인은 직쇄형 공중합체의 경우와 동일한 방법으로 가능하였으며, 한 예로서 P-B-(LA-SA-BD) 시리즈 중 P-B-(LA-SA-BD)-71의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 락트산 methine 프로톤은 5.0 ppm, 메틸 프로톤은 1.5 ppm, 아디프산의 카르보닐기 옆에 위치한 메틸렌 프로톤은 2.3 ppm, 에틸렌글리콜의 에스테르기 옆에 위치한 메틸렌 프로톤은 4.2 ppm, 숙신산의 카르보닐기 옆에 위치한 메틸렌 프로톤은 2.7 ppm, 1,4-부탄디올의 에스테르기 옆에 위치한 메틸렌 프로톤은 4.1 ppm에서 피크를 각각 확인하였다.

다분지형 공중합체의 분자량은 측정된 대수점도를 Khan의 방법으로 고유점도로 환산한 다음 Mark-Houwink식을 이용하여 구하였고, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 다분지형 공중합체인 경우는 직쇄형 공중합체가 30000 이상의 분자량을 갖기 어려운데 반해, 39000~54000 정도의 높은 분자량을 나타내었다. 대수점도 또한, 직쇄형인 경우의 0.2~0.5 dL/g



**Figure 3.** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the multibranched copolyester, P-B-(LA-SA-BD)-71.

**Table 4. Molecular Weights and Thermal Properties of SA-BD and AA-EG Series Multibranched Copolyesters of L-Lactic/Acid**

sample	$\eta_{inh}^a$ (dL/g)	$[\eta]^b$	$M_v^c$	$T_g$ (°C)	$T_d^d$ (°C)
P-B-(LA-SA-BD)-81	0.85	0.90	54000	19	215
P-B-(LA-SA-BD)-71	0.69	0.72	41000	10	224
P-B-(LA-AA-EG)-85	0.70	0.70	39000	23	194
P-B-(LA-AA-EG)-75	0.78	0.82	48000	10	228

<sup>a</sup> 0.5 g/dL in chloroform.

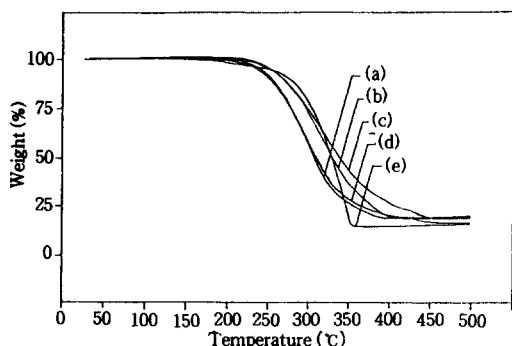
<sup>b</sup> One-point method( $k_1 = 0.386$  for poly(lactic acid)).

<sup>c</sup> Mark-Houwink Eq.( $K, a$  for poly(lactic acid)).

<sup>d</sup> Temperature where 2% weight loss occurred.

보다 높은 0.7~0.9 dL/g 정도의 높은 점도를 나타내었다. 이와 같이 다가알코올인 pentaerythritol을 첨가함으로써 분자량의 상승 효과를 얻을 수 있었다.

다분지형 공중합체의 열적 특성. 공중합체의 단량체 조성 및 다가알코올 첨가에 따른 유리전이온도와 열적 안정성을 DSC와 TGA를 사용하여 측정하였으며 그 결과를 Table 4에 요약하였다. 다분지형 공중합체 역시 직쇄형 공중합체와 마찬가지로  $T_m$ 이 존재하지 않는 무정형 고분자였으며 공단량체의 함량에 따라 유리전이온도의 감소 현상을 보였다. 다분지형 시스템에서 락트산 이외의 공단량체의 함량이 15~29% 범위일 때  $T_g$ 가 10~23 °C이었다. 공중합체의 열적 안정성은 Fig. 4의 TGA 결과로 평가하였으며 Table 4



**Figure 4.** TGA curves of multibranch copolyesters (a) P-B-(LA-SA-BD)-81, (b) P-B-(LA-SA-BD)-71, (c) P-B-(LA-AA-EG)-85, (d) P-B-(LA-AA-EG)-75, and (e) multibranch poly(lactic acid).

에는 공단량체 함량과  $T_d$ 와의 관계를 나타내었다. 직쇄형 공중합체와 마찬가지로 공단량체의 함량이 증가함에 따라  $T_d$ 도 증가하였는데 공단량체의 함량에 따라 194 °C에서 228 °C의 범위를 갖는다. 따라서 다분지형 L-락트산 공중합체는 168 °C의  $T_d$ 를 가지는 다분지형 락트산 단일 중합체에 비해 우수한 열안정성을 나타내었다.

### 결론

L-락트산에 공단량체로서 에틸렌글리콜과 1,4-부탄디올 그리고 아디프산과 숙신산을 다양한 조성비로 첨가, 중합하여 직쇄형 공중합체를 얻고 다가알코올인 pentaerythritol을 중합시 첨가하여 다분지형 공중합체를 제조하였다. 공중합체의 조성에 따른 물성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. L-락트산과 디올, diacid의 직접 축중합시 다가알코올을 첨가함으로써 다분지형 공중합체를 제조하여 직쇄형 공중합체보다 높은 분자량의 고분자를 얻을 수 있었다.

2. 폴리락트산인 경우  $T_m$ 이 185 °C인 결정성의 고분자를 얻는 반면에 직쇄형 및 다분지형 공중합체의 경우는  $T_m$ 이 존재하지 않는 무정형 고분자임을 알았다. 또한 유리전이온도는 순수한 L-락트산의 중합체인 경우 58 °C인 반면 직쇄형 공중합체는 이보다 낮은 -17~43 °C의 범위를 갖고 다분지형 공중합체 역시 10~23 °C로 L-락트산 단일 중합체보다 낮은 온도 범위를 갖는다. 초기 분해온도( $T_d$ )는 직쇄형인

경우, 187 °C의 폴리락트산보다 높은, 205~272 °C의 범위에서 나타났고, 다분지형인 경우에는 168 °C의 L-락트산 단일 중합체보다 높은, 194~228 °C의 범위에서 나타났다. 즉, 공중합의 방법으로 열적 안정성이 L-락트산 단일 중합체보다 매우 우수한 에스테르 공중합체를 제조할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 과기처 선도기술사업(G-7)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. Y. Doi, "Microbial Polyester", VCH Publishers, New York, 1990.
2. T. M. Aminabhavi and Balundge, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **29**(3), 235 (1990).
3. P. A. Holmes, *Phys. Technol.*, **16**, 32 (1985).
4. J. S. Yoon, I.-J. Chin, M. N. Kim, and C. Kim, *Macromolecules*, **29**, 3303 (1996).
5. R. Gref, Y. Minamike, M. T. Peracchia, V. Trubetskoy, V. Torchilin, and R. Langes, *Science*, **263**, 1600 (1994).
6. J. Kleine and H. H. Kleine, *Makromol. Chem.*, **30**, 23 (1959).
7. H. R. Kricheldorf, M. Berl, and N. Scharnagl, *Macromolecules*, **21**, 286 (1988).
8. F. E. Kohn, W. A. van den Berg, G. van de Ridder, and J. Feijen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4265 (1984).
9. F. E. Kohn, J. G. van Ommen, and J. Feijen, *Eur. Polym. J.*, **19**, 1081 (1983).
10. Y. J. Du, P. J. Lemstra, A. J. Nijenhuis, H. A. van Aert, and C. Bastiaansen, *Macromolecules*, **28**, 2124 (1995).
11. H. R. Kricheldorf and A. Serra, *Polym. Bull.*, **14**, 497 (1985).
12. B. Eling, S. Gogolewski, and A. J. Pennings, *Polymer*, **23**, 1587 (1982).
13. U. S. Patent, 3,297,033 (1967).
14. U. S. Patent, 4,273,920 (1981).
15. Jpn. Patent, 62-64823 (1987).
16. S. H. Kim, Y. K. Han, Y. H. Kim, and S. I. Hong, *Makromol. Chem.*, **193**, 1623 (1992).
17. S. H. Kim, Y. K. Han, K.-D. Ahn, Y. H. Kim, and T. Chang, *Makromol. Chem.*, **194**, 3229 (1993).
18. World Patent, 9,312,160 (1993).
19. D. K. Gilding and A. M. Reed, *Polymer*, **20**, 1459 (1979).
20. H. U. Khan, V. K. Gupta, and G. S. Bhargava, *Polym. Commun.*, **24**, 191 (1983).