

L-락트산과 ϵ -카프로락톤의 공중합체 제조 및 열적 성질

박상욱 · 장영규 · 조준형 · 노익삼 · 김철희[†] · 김수현* · 김영하*

인하대학교 고분자공학과, *한국과학기술연구원

(1997년 3월 8일 접수)

Synthesis and Thermal Properties of Copolymers of L-Lactic Acid and ϵ -Caprolactone

Sangwook Park, Youngkyu Chang, Jun Hyung Cho, Icksam Noh,
Chulhee Kim[†], Soo Hyun Kim*, and Young Ha Kim*

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

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

[†]e-mail : chk@munhak.inha.ac.kr

(Received March 8, 1997)

요약: 폴리락트산에 유연성과 열안정성을 부여하기 위해 L-락트산과 ϵ -카프로락톤의 공중합체를 제조하였다. 촉매로는 Sb_2O_3 를 사용하고 개시물질로는 다가알코올인 dipentaerythritol (DIPET)을 사용하여 두 단량체를 "one-pot"으로 중합하였다. 이때 DIPET의 첨가로 분자량의 현저한 상승효과를 얻을 수 있었다. L-락트산 및 ϵ -카프로락톤의 단일 중합체 (homopolymer)는 결정성인 반면, 이들의 공중합체는 L-락트산의 조성비가 20~90%의 범위에서 무정형이었다. L-락트산과 ϵ -카프로락톤의 단일 중합체의 유리전이온도는 각각 58 °C와 -60 °C인 반면, 공중합체는 위의 조성범위에서 -48 °C ~ 43 °C의 값을 나타내었으며 카프로락톤의 함량이 높을수록 공중합체는 낮은 유리전이온도를 보였다. 초기 열분해온도 (T_d)는 L-락트산의 단일 중합체가 168 °C인데 비해서 공중합체는 카프로락톤의 함량이 높을수록 높은 T_d 값을 갖고, 212 °C ~ 289 °C 범위의 값을 나타내어 폴리락트산보다 향상된 열안정성을 보여주었다.

ABSTRACT: Copolymers of L-lactic acid with ϵ -caprolactone were prepared to provide poly (L-lactic acid) with flexibility and thermal stability. L-Lactic acid and ϵ -caprolactone were "one-pot" polymerized in the presence of Sb_2O_3 as a catalyst and dipentaerythritol (DIPET) as an initiator. Molecular weights of the copolymers were remarkably increased by the addition of DIPET. The copolymers were amorphous when the L-lactic acid composition was in the range of 20~90%, while the homopolymer of L-lactic acid and ϵ -caprolactone were semicrystalline. The glass transition temperatures (T_g) of the copolymers were in the range of -48 °C ~ 43 °C and decreased as the content of ϵ -caprolactone was increased. Initial thermal decomposition temperatures (T_d) of the copolymers were 212 °C ~ 289 °C, which were higher than the T_d of poly(L-lactic acid), 168 °C.

Keywords: L-lactic acid, ϵ -caprolactone, copolyester, dipentaerythritol.

서 론

완전 생분해성을 갖는 폴리락트산은 봉합사, 스테이플, 약물의 서방성 중합체 등의 생분해성 의료용 재료로 많이 이용되고 있다. 최근 들어서는 고분자 물질에 의한 환경오염 문제가 심각해지면서 폴리락트산은 중요한 범용 생분해성 고분자 재료로서 개발되고 있다.¹⁻⁴ 고분자량의 폴리락트산을 제조하려면, *L*-락트산을 탈수 축합하여 얻은 올리고머에 산화 안티몬 등의 촉매를 첨가, 가열하여 해중합시킴으로써 고리량체인 락티드(lactide)를 얻고, 이것을 다시 stannous octoate 등의 촉매를 이용하여 별개로 개환 중합하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 이는 *L*-락트산의 직접 축중합으로는 일반적으로 낮은 분자량의 폴리락트산을 얻기 때문이다. 최근 Cargill, DuPont, Shimadzu 등에서는 락티드의 개환 중합을 이용하여 폴리락트산을 범용 생분해성 재료로 개발하고 있으나 이것은 락티드의 생산 공정 확립을 전제로 하는 어려움이 있다.⁵ 따라서 *L*-락트산의 직접 축중합에 의해 폴리락트산을 제조하고자 하는 연구가 일본의 Mitsui Toatsu 등에서 활발히 진행되고 있으나 분자량이 충분히 높지 않아 중합체의 물성이 떨어져 범용 생분해성 재료로 사용하기에는 부적합하다. 최근 Kim 등은^{6,7} 다가알코올을 사용하여 락티드를 stannous octoate 촉매 존재 하에서 중합하면 스타형의 폴리락티드를 제조할 수 있으며 이것은 직쇄형의 중합체보다 높은 분자량을 가질 수 있다는 연구 결과를 발표한 바 있고 이 방법을 *L*-락트산의 직접 축중합에 유사하게 적용시킬 수 있었다.

L-락트산은 완전 생분해성을 갖는 장점이 있지만 유연하지 못하고 녹는 온도 부근에서 쉽게 열분해되는 문제점을 갖고 있다. 따라서 본 연구에서는 폴리락트산에 유연성과 열안정성을 부여하기 위하여 *L*-락트산과 ϵ -카프로락톤의 공중합체를 제조하는데 있어서 Sb_2O_3 를 촉매로 사용하고 다가알코올인 dipentaerythritol (DIPET)을 개시물질로 사용하여 두 단량체를 "one-pot"으로 중합하였다. 이때 DIPET이 공중합체의 분자량 증가에 미치는 영향과 단량체 조성에 따른 공중합체의 열적 성질에 대하여 조사하였다. 락티드와 ϵ -카프로락톤의 개환 중합을 이용한 공중합체 제조에 대하여는 보고된 바 있으나 *L*-락트산과 ϵ -카프로락톤

의 축중합과 개환 중합을 동시에 "one-pot"으로 수행하여 공중합체를 제조한 결과는 보고된 바 없다.⁸⁻¹⁰

실 험

시약 및 기기. *L*-락트산은 Purac사의 90% 농도의 수용액을 그대로 사용하였다. 공단량체인 ϵ -카프로락톤 (Inter Ox Chemical사), Sb_2O_3 , dipentaerythritol은 Aldrich사의 시약을 사용하였다. 클로로포름과 *n*-헥산은 Junsei사의 특급시약을 정제 없이 사용하였다.

합성된 공중합체의 조성분석은 Bruker사의 AC 250 (250 MHz) ¹H-NMR spectrometer를 사용하였으며 내부 표준 물질로는 TMS를 이용하였다. 공중합체의 유리전이온도와 열 안정성은 PL사의 PL-DSC 및 TGA 1000을 이용하였다.

공중합체 제조. 3구 플라스크에 일정량의 *L*-락트산 수용액과 ϵ -카프로락톤을 넣고 질소기류 하에서 온도 및 압력을 105 °C, 350 mmHg와 135 °C, 150 mmHg의 두 단계에 걸쳐서 약 2시간 동안 감압 가열하여 탈수반응을 진행하였다. 이어서 150 °C, 15 mmHg에서 약 3시간 동안 반응을 진행시킨 후 180 °C, 10 mmHg의 조건에서 시간을 변화시키면서 중합반응을 진행시켰다. 중합 촉매 Sb_2O_3 (0.5 wt%)는 탈수전 첨가하였고, 다가알코올을 사용한 경우는 단량체와 함께 dipentaerythritol (0.5 wt%)를 탈수전에 첨가하였다.

대수점도 측정. 폴리락트산의 대수점도 (inherent viscosity)는 클로로포름을 용매로 농도를 0.5 g/dL로 하여 Ubbelohde 점도계를 이용하여 25 °C에서 측정하였으며 대수점도는 Khan 등이 폴리락트산에 대하여 제안한 방법으로 고유점도 (intrinsic viscosity)로 환산하였다.¹¹ 얻어진 고유점도를 Mark-Houwink식에 적용하여 분자량으로 환산하였다. 여기서 상수 *K*와 *a* 값은 2.04×10^{-4} 과 0.77을 사용하였다.⁶

결과 및 고찰

공중합체의 제조. 폴리락트산에 유연성을 부여하는 방법의 하나로 *L*-락트산과 ϵ -카프로락톤의 공중합체

를 제조하였다. 이러한 구조의 공중합체는 락티드와 ε-카프로락톤의 개환 중합을 이용하여 제조된 결과는 보고된 바 있으나 락티드 대신 락트산을 이용하여 제조된 결과는 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 L-락트산과 ε-카프로락톤을 산화안티몬(Sb₂O₃) 촉매 하에서 "one-pot"으로 중합하여 공중합체를 제조하였다. L-락트산과 ε-카프로락톤의 단량체로 구성된 중합계에서 L-락트산 사슬말단의 히드록실기는 두 가지의 반응경로를 가질 수 있다. 첫째, 히드록실기는 다른 L-락트산의 카복실기와 축합반응하여 에스테르를 형성하고, 말단에 다시 히드록실기를 생성시킬 수 있다. 이것은 L-락트산의 중합체가 생성되는 경로이다. 둘째, L-락트산의 히드록실기는 ε-카프로락톤을 개환시키고 말단에 다시 히드록실기를 생성시키는데, 이것은 L-락트산과 ε-카프로락톤의 공중합체가 얻어지는 경로이다. 따라서 산 촉매인 Sb₂O₃ 존재 하에서 L-락트산과 ε-카프로락톤의 중합계에서는 축중합과 개환 중합이 동시에 이루어지면서 두 단량체의 공중합체가 생성된다.

L-락트산과 ε-카프로락톤의 중합은 중합촉매인 0.5 wt%의 Sb₂O₃를 중합초기에 첨가하여 수행하였다. 얻어진 공중합체의 점도를 시간에 따라 측정된 결과 중합초기인 15시간에서는 0.36 dL/g이었으나 계속 반응을 진행시킨 38시간에서도 0.34 dL/g이었으며 더욱 중합을 진행하여도 점도의 변화는 거의 관찰되지 않았다. 점도를 분자량으로 환산한 결과, 20000 이하의 낮은 분자량이 얻어졌다. 이것은 L-락트산이 포함된 지방족 에스테르의 축중합시 흔히 관찰되며, 분자량을 높이기 위하여 본 연구에서는 다가알코올을 사용하여 스타형의 공중합체를 제조하여 문제해결을 시도하였다. 스타형의 공중합체는, 중합시 L-락트산, ε-카프로락톤 및 중합촉매인 Sb₂O₃ 외에 6개의 히드록실기를 가지는 다가알코올인 dipentaerythritol (DIPET)을 첨가하여 제조하였다. 다가알코올이 본 연구의 중합체에 있어서 분자량에 미치는 영향을 조사하기 위해 제반 중합조건을 동일하게 하고 DIPET이 0.5 wt% 첨가된 경우와 DIPET을 첨가하지 않은 경우, 제조된 중합체의 대수점도를 Fig. 1에 비교하였다. 이 결과 DIPET이 0.5 wt% 첨가된 경우, DIPET을 첨가하지 않은 경우보다 분자량이 빠른 시간내에 증가하여 28시간 후

에는 약 0.9 dL/g의 점도를 나타내었다. 또한 공단량체 및 촉매의 조성을 일정하게 유지시키고 각각 0.1, 0.3, 0.5 wt%의 DIPET를 첨가하여 동일시간에서의 점도를 비교한 결과 0.5 wt%를 첨가하는 경우 반응 후 약 20시간만에 점도가 1 dL/g 이상의 높은 점도로 얻어지지만 0.1 wt% 및 0.3 wt%를 첨가한 경우는 각각 0.48 dL/g, 0.63 dL/g이 얻어지므로 0.5 wt%의 DIPET를 첨가하여 중합하는 것으로 결정하였다.

공단량체인 ε-카프로락톤을 사용하여 중합한 스타형 공중합체의 feed ratio, ¹H-NMR 분석에 의한 조성 비율 등을 Table 1에 나타내었다. 락트산에 대하여 공단량체인 ε-카프로락톤의 feed 비율을 2.5, 5, 20, 40, 60, 80 mol%로 순차적으로 증가시키면서 공중합하였다. 폴리락트산 공중합체의 조성비는 ¹H-NMR 스펙트럼으로부터 확인하였는데, 대표적으로 PLAC-81의 스펙트럼 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 스펙트럼에서 L-락트산의 methine 프로톤은 5.1 ppm, 메틸 프로톤은 1.5 ppm, 에스테르기의 -O- 옆

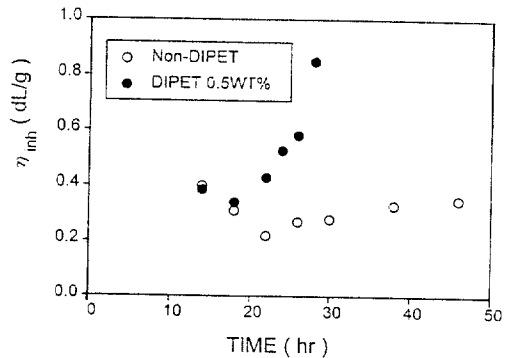


Figure 1. Effect of DIPET on inherent viscosity.

Table 1. Star-Shaped Copolyesters of L-Lactic acid (LA) and ε-Caprolactone (ε-CL)

sample ID	feed ratio (mole%)		composition ratio (mole% by ¹ H-NMR)		yield (%)
	LA	ε-CL	LA	ε-CL	
PLAC-96	97.5	2.5	96	4	76
PLAC-91	95	5	91	9	85
PLAC-81	80	20	81	19	73
PLAC-54	60	40	54	46	80
PLAC-41	40	60	41	59	96
PLAC-21	20	80	21	79	96

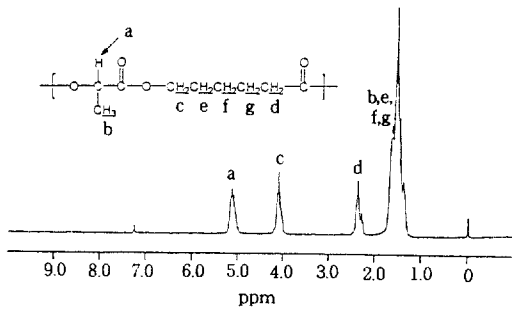


Figure 2. ¹H-NMR spectrum of the copolyester, PLAC-81.

Table 2. Molecular Weights and Thermal Properties of Copolyesters

sample ID	η_{inh}^a (dL/g)	$[\eta]^b$	M_v^c	T_g (°C)	T_d^d (°C)
PLAL-96	0.99	1.07	68000	43	212
PLAL-91	0.85	0.91	55000	35	216
PLAL-81	0.9	0.99	61000	-1	245
PLAL-54	1.17	1.27	85000	-26	260
PLAL-41	1.21	1.33	90000	-39	285
PLAL-21	1.17	1.28	85000	-48	289

^a 0.5 g/dL in chloroform, ^b By H. U. Khan ($k_1=0.386$ for poly(lactic acid)), ^c Mark-Houwink eq. (K, a for poly(lactic acid)), ^d Temperature where 2% weight loss occurred.

에 위치한 메틸렌 프로톤은 4.1 ppm, 카르보닐기의 -CO- 옆에 위치한 메틸렌 프로톤은 2.4 ppm에서 피크를 각각 확인할 수 있었으며, 이들 피크의 적분 비율을 비교 분석하여 공중합체에 존재하는 단량체 조성비를 계산하였으며 Table 1에 요약하였다. 제조된 공중합체의 L-락트산:ε-카프로락톤의 조성비는 96:4~21:79 범위로 얻어졌다.

공중합체의 분자량은 측정된 대수점도를 Khan의 방법으로 고유점도로 환산한 다음 Mark-Houwink 식을 이용하여 구하였고, 그 결과를 Table 2에 요약하였다. 직쇄형 폴리락트산이 직접 축중합 반응에 의하여 30000 이상의 분자량을 갖기 힘든 것과 비교하여 다가알코올을 사용하여 스타형으로 제조하였기 때문에 높은 분자량을 비교적 짧은 시간인 30시간내에 얻을 수 있었으며 55000~90000 정도의 분자량을 갖는 공중합체를 제조할 수 있었다. 즉 다가알코올인 dipentaerythritol을 첨가함으로써 분자량의 현저한 상승 효과를 얻을 수 있었다.

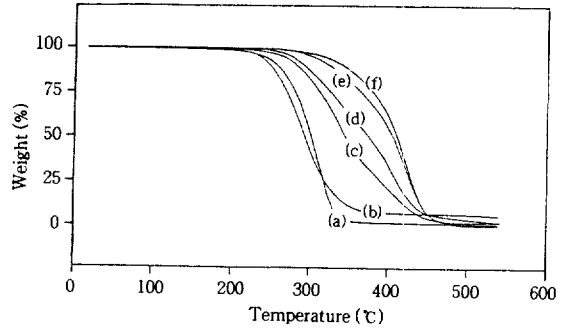


Figure 3. TGA curves of the copolyesters. (a) PLAC-96, (b) PLAC-91, (c) PLAC-81, (d) PLAC-54, (e) PLAC-41, (f) PLAC-21.

공중합체의 열적 특성. 공중합체의 조성비율 및 다가알코올의 첨가로 발생하는 공중합체의 열적 특성을 살펴보기 위해 DSC와 TGA를 사용하여 열분석을 하였으며 여기에서 얻어진 유리전이온도 및 초기 열분해 온도 (T_d)를 Table 2에 요약하였다. 폴리락트산이나 폴리(ε-카프로락톤)은 결정성 고분자로 T_m 이 각각 185 °C, 60 °C인데 반하여, 본 연구에서 제조된 공중합체는 T_m 이 존재하지 않는 무정형 고분자였으며 ε-카프로락톤의 함량이 증가함에 따라 유리전이온도는 감소하였으며, 단량체의 조성비에 따라 43 °C~48 °C의 낮은 T_g 를 보였다. 이와 같은 현상은 다분지형이므로 주쇄내에 사슬이 가지화되어 분자간의 총진이 어렵고, ε-카프로락톤이 주쇄에 도입되어, 락트산의 단일 중합체와 비교하여 사슬의 유연성 증가뿐 아니라 구조의 규칙성이 감소함으로 인해 T_g 가 낮아지는 것으로 판단된다. 공중합체의 열적 안정성은 Fig. 3의 TGA 결과로 평가되었으며 Table 2에는 단량체 조성비와 T_d 와의 관계를 나타내었다. 공중합체의 T_d 는 단량체의 조성비에 따라 212 °C에서 289 °C 범위의 값을 나타내었고, ε-카프로락톤의 함량이 증가함에 따라 T_d 도 증가하였는데, 이는 168 °C의 T_d 를 갖는 락트산 단일 중합체와 비교하여 우수한 열안정성을 갖는 것으로 평가된다. 즉, 다분지형의 공중합을 제조하여 사슬의 유연성 및 내열성을 향상시킬 수 있었다.

결론

L-락트산에 공단량체로서 ε-카프로락톤을 여러 가

지 조성으로 첨가하고 Sb₂O₃를 촉매로 하여 다가알코올인 dipentaerythritol 존재 하에서 “one-pot”으로 축중합과 개환 중합을 동시에 진행시킴으로써 다분지형 공중합체를 제조하고 그 조성에 따라 열적 성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. L-락트산과 ε-카프로락톤의 공중합체를 제조함에 있어서 다가알코올을 첨가함으로써 직쇄형의 공중합체보다 분자량이 매우 상승된 다분지형의 공중합체를 얻을 수 있었다.

2. L-락트산의 단일중합체는 T_m이 185 °C인 결정성 고분자인 반면에 락트산과 ε-카프로락톤 공중합체는 본 연구에서 조사한 조성비의 범위에서 T_m이 존재하지 않는 무정형 고분자이었다. 또한 유리전이온도는 락트산의 단일중합체는 58 °C인 반면 L-락트산과 ε-카프로락톤의 공중합체는 이보다 낮은 43 °C~48 °C 범위의 값을 나타냈으며 ε-카프로락톤의 함량이 증가할수록 유리전이온도가 낮아졌다. 초기분해온도 역시 스타형 L-락트산 단일 중합체의 168 °C보다 높은 212 °C~289 °C의 범위에서 나타나 내열성이 향상되었음을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 과기처 선도기술사업 및 인하대학교 연구지원(I. N. '96)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. V. W. Dittrich and R. C. Schultz, *Angew. Makromol. Chem.*, **109**, 15 (1971).
2. R. K. Kulkarni, E. G. Moore, A. F. Hegyeli, and F. Leonard, *J. Biomed. Mater. Res.*, **5**, 169 (1971).
3. H. R. Kricheldorf and R. Dunsing, *Makromol. Chem.*, **187**, 1611 (1986).
4. J. W. Leenslag and A. J. Pennings, *Makromol. Chem.*, **188**, 1809 (1987).
5. E. E. Schmitt, U. S. Patent 3,297,033 (1967).
6. S. H. Kim, Y. K. Han, Y. H. Kim, and S. I. Hong, *Makromol. Chem.*, **193**, 1623 (1992).
7. S. H. Kim, Y. K. Han, K.-D. Ahn, Y. H. Kim, and T. Chang, *Makromol. Chem.*, **194**, 3229 (1993).
8. U. S. Patent 4,043,734 (1987).
9. D. W. Grijpma, G. J. Zondervan, and A. J. Pennings, *Polym. Bull.*, **25**, 327 (1991).
10. U. S. Patent 4,045,418 (1977).
11. H. U. Khan, V. K. Gupta, and G. S. Bhargava, *Polym. Comm.*, **24**, 191 (1983).