

Poly(ethylene oxide)-Poly(lactic acid) Diblock Copolymer의 열적성질

최성원 · 심우선 · 김성완* · 이두성†

기능성 고분자 신소재 연구센터, 성균관대학교 고분자공학과

*CCCD, Univ. of Utah, 570 BPRB, Salt Lake City, Utah 84112, USA

(1998년 8월 4일 접수)

Thermal Properties of Poly(ethylene oxide)-Poly(lactic acid) Diblock Copolymers

Sung Won Choi, Woo Sun Shim, Sung Wan Kim*, and Doo Sung Lee†

Center for Advanced Functional Polymers,

Department of Polymer Sci. and Eng., Sungkyunkwan Univ., Suwon, Kyungki 440-746, Korea

*CCCD, Univ. of Utah, 570 BPRB, Salt Lake City, Utah 84112, USA

†e-mail : dslee@yurim.skku.ac.kr

(Received August 4, 1998)

요약: Poly(ethylene oxide) (PEO)에 L-lactide (LA), DL-lactide, glycolide (GA)를 개환 중합하여 PEO-PLLA, PEO-P(LLA/GA), PEO-P(DLLA/GA) diblock 공중합체들을 제조하였다. 시차주사 열분석기 (DSC)를 사용하여 공중합체의 열적 특성을 조사하였다. PLLA, P(LLA/GA), P(DLLA/GA) 블록들의 길이가 증가할수록 PEO 블록의 T_c , T_m 은 낮아졌고, 결정화 발열량, 용융 흡열량이 감소하였다. PEO-PLLA 공중합체에서 PLLA의 T_c 는 분자량의 변화에 따라 크게 변화하였다. 낮은 분자량의 PLLA는 용융 피크가 PEO와 겹쳐졌다. PEO-P(LLA/GA)는 입체적으로 불규칙한 P(LLA/GA) 블록의 영향으로 PEO 블록의 결정화 발열 피크가 냉각시에 나타나지 않고, 이차 가열곡선에서 나타났으며 T_g 가 관찰되었다. PEO-P(DLLA/GA)도 마찬가지로 냉각시에 PEO의 결정이 형성되지 않았고, 가열곡선에서 PEO 블록의 결정화 발열량과 용융 흡열량은 매우 감소되었다.

ABSTRACT: Poly(ethylene oxide)-*b*-poly(L-lactic acid) (PEO-PLLA), poly(ethylene oxide)-*b*-poly(L-lactic acid-*co*-glycolic acid) (PEO-P(LLA/GA)), and poly(ethylene oxide)-*b*-poly(DL-lactic acid-*co*-glycolic acid) (PEO-P(DLLA/GA)) were prepared via ring opening polymerization from poly(ethylene oxide), L- and DL-lactide, and glycolide. Their thermal properties were investigated by using DSC. As the length of PLLA, P(LLA/GA), and P(DLLA/GA) blocks increased, T_c , T_m , crystallization exotherm, and melting endotherm of PEO blocks decreased. The T_c of PLLA block of PEO-PLLA was significantly affected by changing the molecular weight. The co-melting of PEO and PLLA occurred when the PLLA was low molecular weight. The crystallization exotherm of PEO block was not observed during cooling run of PEO-P(LLA/GA). But, the crystallization peak and T_g of PEO blocks appeared in the second heating run due to the steric hindrance of stereo irregular P(LLA/GA) blocks. PEO-P(DLLA/GA) showed the same pattern except showing the more decreased crystallization exotherm and melting endotherm of PEO.

Keywords: poly(ethylene oxide)-*b*-poly(L-lactic acid) diblock copolymers, biodegradable polymer, thermal properties, stereo-regularity.

서 론

최근에 생분해성 고분자들은 봉합사, 약물 방출 시스템 (drug delivery system, DDS), bone plate 등과 같은 수많은 생체의료용 재료 등에 이용되고 있다. 지금까지 사용되고 있는 많은 생분해성 고분자들 중에서 poly(glycolic acid) (PGA)는 첫 번째로 합성된 생분해성 고분자이며 주로 생체흡수성 봉합사의 제조에 사용되었다.^{1,2} 뒤를 이어 poly(lactic acid) (PLA)와 이들 두 고분자를 이용한 공중합체들이 사용되었다.³⁻⁵ 이러한 지방족 폴리에스터들은 약물 방출 시스템뿐만 아니라 봉합사 및 뼈와 연조직들의 치료에 사용되는 이식물로 사용하기 위해 연구되어져 왔다.⁶⁻⁹ 그러나, 이와 같은 지방족 폴리에스터들은 소수성이고 특히 PLA와 PGA는 취약하다는 단점이 있다.

PEO는 약의 제조에 필수적인 특성인 물 및 유기용매들에 대해 용해될 뿐만 아니라 무독성이며 항체결합성 (antigenicity)과 면역원성 (immunogenicity)이 존재하지 않는다.^{10,11} 또한 분자량이 약 6000이하의 낮은 PEO는 체내에 투여된 후 신장을 통하여 체외로 쉽게 배출된다. 이러한 특성을 갖는 PEO를 생분해성이며 취약한 PLA와 PGA에 도입함으로써 이들 공중합체들은 물에 용해가 가능하게 되고 유연한 PEO 사슬들에 의해 탄성을 나타내게 된다. 수용성이며 생분해성인 이들 diblock 공중합체들은 약물 방출 시스템에 사용될 수 있는 유용한 특성들을 제공한다.

본 연구팀은 PEO-PLLA 블록 공중합체를 제조하여 약물 방출 조절용 수화겔로의 이용가능성을 보고한 바 있으며, 이에 관련된 재료의 고체 물성을 조사하기 위하여 연구를 수행하였다.¹²

본 연구에서는 PEO에 L-lactide, DL-lactide, glycolide를 toluene 용액에서 공중합하여 poly(ethylene oxide)-*b*-poly(L-lactide) (PEO-PLLA), poly(ethylene oxide)-*b*-poly(L-lactic acid-co-glycolic acid) (PE-P(LLA/GA)), poly(ethylene oxide)-*b*-poly(DL-lactic acid-co-glycolic acid) (PEO-P(DLLA/GA)) diblock 공중합체들을 제조하였다. FT-IR, ¹H-NMR, gel permeation chromatography (GPC)를 이용하여 각각의 특성들을 조사하였다. 특히, DSC를 사용하여 공중합체에서 각 블

록의 열적성질을 중점적으로 조사하였다. 이 연구 결과를 바탕으로 이들 공중합체들의 고체물성, 생분해도 및 약물 방출 연구에 대한 기초자료를 제공하고자 하였다.

실 험

시료 및 시약. L-lactide와 glycolide (Boehringer Ingelheim)는 ethyl acetate를 이용하여 두 번 재결정한 후 잔류 용매를 없애주기 위하여 상온에서 24시간동안 진공 건조하여 사용하였다. 이때 사용된 ethyl acetate는 calcium hydride를 넣고 24시간동안 교반 후 증류하여 사용하였다. 위와 같이 정제된 후 DSC를 이용하여 용융 전이 온도 (T_m) 및 용융 흡열량을 측정하여 이들의 정제를 확인하였다. DL-lactide (Polysciences)는 순도가 높아서 정제 과정 없이 사용하였다. 양쪽 말단기들 중 하나가 methoxy로 치환된 PEO를 건조된 chloroform에 용해시킨 후 *n*-hexane에 침전시켰다. 이것을 24시간동안 진공 건조한 후 ¹H-NMR과 gel permeation chromatography (GPC)를 이용하여 수평균 분자량 (M_n)과 분자량 분포 (M_w/M_n)를 측정하여 각각 2300, 1.17 (Aldrich)과 5000, 1.02 (Shearwater)의 값을 얻었다. 공중합시 촉매로 사용된 stannous octoate (Sn(Oct)₂, Sigma)는 사용 전에 실온에서 24시간동안 진공 건조시켰다. 용매로 사용된 toluene은 sodium metal을 넣고 증류한 후 사용하였으며, 이외에 사용된 모든 시약들은 1급 시약으로서 정제하지 않고 사용하였다.

공중합체의 중합. 본 연구에서는 toluene을 사용하는 용액 중합 방법을 사용하였으며 M_n 이 고정된 PEO에 생분해성 지방족 폴리에스터들의 단량체들을 toluene 용액에서 개환 중합하여 diblock 공중합체들을 중합하였다.

8 g의 PEO와 정제된 50 mL의 toluene을 250 mL 용량의 3구 플라스크에 넣어 용해시킨 후 잔류 수분을 제거하기 위하여 PEO/toluene 용액이 25 mL가 될 때까지 질소 분위기에서 azeotropic 증류를 하였다. PEO-PLLA diblock 공중합체를 중합하기 위하여 여기에 1.19 g의 L-lactide와 5.4 mg의 Sn(Oct)₂를 넣은 후 질소를 주입하면서 12시간동안

환류시켰다. 반응이 완료된 후 이 용액을 diethyl ether에 침전을 시키고 실온에서 24시간동안 진공건조를 하였다. 이들의 분자량 및 분자량 분포는 $^1\text{H-NMR}$ 과 GPC를 이용하여 확인한 결과 각각 2300-1070 (PEO-PLLA)과 1.18이었다. 공중합시 위와 같은 방법으로 사용되는 단량체의 양을 조절하여 원하는 소수성 블록의 분자량을 얻을 수 있었다.

PEO-PLLA, PEO-P(LLA/GA), 그리고 PEO-P(DLLA/GA)와 같은 다른 diblock 공중합체들도 위와 동일한 방법으로 공중합 되었다. 중합된 공중합체들을 건조한 후 측정된 수득률은 90% 이상이었다.

분석. $^1\text{H-NMR}$ 의 분석은 500 MHz NMR (Varian Unity Inova 500)을 사용하였다. PEO와 공중합체들을 1 wt%의 농도로 0.03 v/v%의 tetramethyl silane (TMS)을 포함하는 CDCl_3 용액에 용해시켜 얻은 스펙트럼으로부터 공중합체들의 M_n 및 조성을 계산할 수 있었다. 분자량과 분자량 분포를 측정하기 위하여 모델 410의 굴절계가 장착된 Waters의 GPC를 사용하였다. 500 Å부터 10⁵ Å까지 4개의 μ -styragel 컬럼들을 일련으로 연결하여 사용하였다. 이동상 용매로는 tetrahydrofuran (THF)을 1.2 mL/min의 유속으로 사용하였다. 분자량이 520부터 6600까지인 폴리스티렌 (Polysciences) 표준 시료로 보정하였다. FT-IR 스펙트럼은 KBr pallet 위에 toluene에 용해시킨 공중합체들을 주형한 후 건조시켜 UNICAM Mattson 5000을 이용하여 얻었다. 공중합체들의 열적성질을 측정하기 위하여 DSC (DuPont TA2910)를 이용하여 5~10 mg의 시료에 대하여 20 °C/min의 가열 속도로 열곡선을 얻었다.

결과 및 고찰

본 연구에서 중합된 diblock 공중합체들의 분자량 및 분자량 분포 등을 Table 1에 요약하였다. 이들의 크기를 단순히 표기하기 위하여 각 블록의 수평균 중합도 (DP)를 아래 첨자로 표시하였다. 이 표에 나타난 M_n 과 DP는 $^1\text{H-NMR}$ 로부터 얻은 스펙트럼으로부터 계산된 값이며 M_w/M_n 은 GPC 측정으로부터 얻어졌다.

적외선 분광 (FT-IR Spectroscopy). PLLA block

Table 1. Molecular Characteristics of the Diblock Copolymers

copolymer	M_n^a g/mol ⁻¹	M_w/M_n^b	wt% ^c PEO
PEO ₅₂ -PLLA ₇	2300-473	1.19	83
PEO ₅₂ -PLLA ₁₅	2300-1070	1.18	68
PEO ₅₂ -PLLA ₂₃	2300-1666	1.25	58
PEO ₁₁₄ -PLLA ₆	5000-397	1.15	93
PEO ₁₁₄ -PLLA ₁₀	5000-724	1.14	87
PEO ₁₁₄ -PLLA ₁₄	5000-1000	1.08	83
PEO ₁₁₄ -PLLA ₂₁	5000-1496	1.19	77
PEO ₁₁₄ -PLLA ₂₇	5000-1962	1.11	72
PEO ₁₁₄ -PLLA ₃₆	5000-2563	1.20	66
PEO ₁₁₄ -PLLA ₄₆	5000-3312		60
PEO ₅₂ -P(LLA ₈ /GA ₁₀)	2300-(556/535)	1.29	68
PEO ₅₂ -P(LLA ₁₄ /GA ₁₀)	2300-(1025/557)	1.43	59
PEO ₅₂ -P(LLA ₁₈ /GA ₁₀)	2300-(1299/595)	1.47	55
PEO ₅₂ -P(LLA ₂₀ /GA ₁₀)	2300-(1406/549)	1.39	54
PEO ₅₂ -P(LLA ₁₄ /GA ₁₆)	2300-(1033/902)	1.27	54
PEO ₅₂ -P(LLA ₁₉ /GA ₁₆)	2300-(1342/928)	1.48	50

^a Number-average molecular weight calculated from $^1\text{H-NMR}$.

^b Polydispersity measured by GPC. ^c Weight fraction of poly(ethylene oxide) in copolymer.

들의 길이가 서로 다른 PEO-PLLA diblock 공중합체들과 PEO 단일 중합체의 FT-IR 스펙트럼들을 Fig. 1에 나타내었다. 각 스펙트럼에서 PLLA와 PEO 분절들의 특징적인 피이크들은 1755 cm⁻¹ (-C=O stretching)와 2883 cm⁻¹ (CH stretching in -CH₂-)에 각각 나타났다. 가장 특징적인 1150~1085 cm⁻¹의 구간에서 나타나는 -C-O-C-(ether) stretching 피이크는 -CO-O-(ester) stretching 피이크와 겹쳐진다. PLLA 블록이 점점 길어짐에 따라 1755 cm⁻¹에서의 carbonyl 피이크가 843 cm⁻¹에 나타난 PEO의 결정 피이크에¹³ 비하여 증가함을 보여준다. 따라서 이들의 FT-IR 스펙트럼들을 비교함으로써 PLLA가 PEO의 결정화를 감소시켰다는 것을 알 수 있었다.

핵자기 공명 (NMR Spectroscopy). PEO, PLA 그리고 PLA-PEO-PLA triblock 공중합체들에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 에서의 특징적인 피이크들에 대하여 과거에 발표된 바 있다.¹⁴ PEO₅₂-P(LLA₁₄/GA₁₀) diblock 공중합체의 스펙트럼과 화학적 구조가 Fig. 2에 나타나 있다. 5.17 ppm과 1.58 ppm에서의 피이크들은 각각 PLLA 블록의 methine proton과

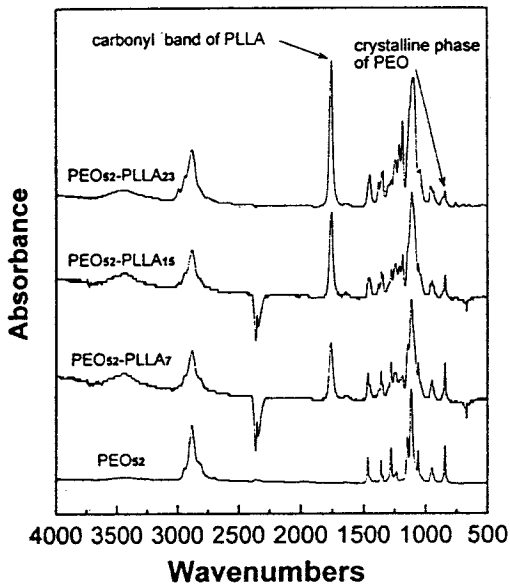


Figure 1. FT-IR spectra of PEO₅₂-PLLA_x diblock copolymers.

methyl proton들에 해당된다. PDLLA의 경우도 이들과 동일하였다. PGA 블록의 methylene proton들은 4.80 ppm에서 나타났다. 3.65 ppm에서 나타나는 피크들은 PEO 블록의 주쇄인 oxyethylene unit의 methylene proton들에 해당된다. 3.6~3.7 ppm 부근에 나타나는 피크들을 적분하여 PEO의 methylene proton들을 정량하였다.

본 연구에서 사용된 diblock 공중합체의 분자들에는 methoxy 말단기가 각각 하나씩 있기 때문에 다음의 식을 이용하여 공중합체들의 M_n 을 계산하였다.

$$\frac{4(x-1)+2}{3} = \frac{A_{3.65}}{A_{3.38}}$$

$$\frac{y-1}{3} = \frac{A_{5.17}}{A_{3.38}}$$

$$\frac{2(z-1)}{3} = \frac{A_{4.80}}{A_{3.38}}$$

위에서 $A_{3.38}$, $A_{3.65}$, $A_{4.80}$ 그리고 $A_{5.17}$ 들은 각각 3.38, 3.65, 4.80, 5.17 ppm에서 각 피크들의 면적이다. 여기서 x , y , z 는 PEO, PLLA, PGA의 DP

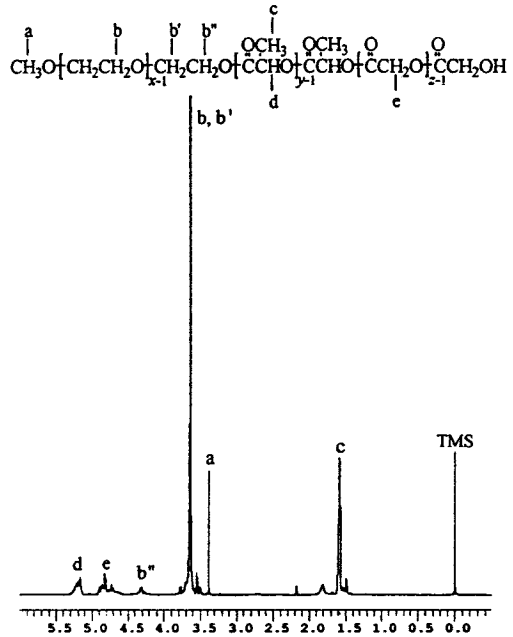


Figure 2. ¹H-NMR spectrum of PEO₅₂-P(LLA₁₄/GA₁₀) diblock copolymer.

이다.

열적특성. DSC를 이용하여 본 연구에서 사용한 PEO-PLLA diblock 공중합체와 PEO 단일 중합체의 열적특성들을 조사하였다. 또한 PEO-PLLA의 경질 분절인 PLLA 블록의 결정성을 감소시키고자 glycolide와 DL-lactide를 첨가한, PEO-P(LLA/GA), PEO-P(DLLA/GA)의 열적성질도 살펴보았다. 모든 시료들의 일차 가열, 냉각, 이차 가열 과정을 20 °C/min의 속도로 연속하여 진행하였다.

PEO-PLLA Diblock Copolymers. PEO₁₁₄-PLLA_x와 PEO₅₂-PLLA_x diblock 공중합체들의 냉각곡선을 각각 Fig. 3, 4에 나타내었다.

Fig. 3에서 PEO₁₁₄-PLLA_x diblock 공중합체들의 열곡선은 PEO 블록뿐만 아니라 비록 작지만 PLLA 블록의 결정화 발열 피크들을 보여주고 있다. PEO₁₁₄ 단일 중합체 (M_n : 5000)의 T_c 는 40 °C이며, DP_{PLLA} 가 6에서 46으로 증가함에 따라 PEO 블록의 T_c 가 39에서 34 °C까지 점차 감소하였다. 그 이유는 말단에 있는 PLLA 블록의 영향을 받아 감소한 것으로 볼 수 있다.

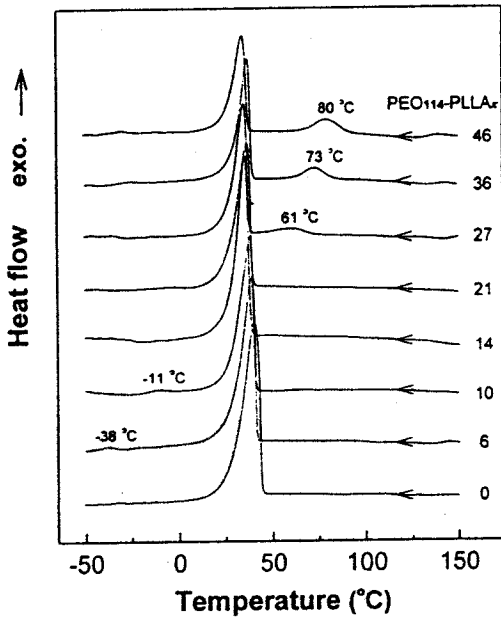


Figure 3. DSC thermograms of PEO₁₁₄-PLLA_x diblock copolymers during cooling. Numerical numbers denote the number-average degree of polymerization of PLLA blocks.

PLLA 블록의 결정화 발열 피이크들은 DP_{PLLA}가 증가함에 T_c가 PEO₁₁₄-PLLA₆의 -38 °C에서 PEO₁₁₄-PLLA₄₆의 80 °C까지 증가하였다. 그러나, PEO₁₁₄-PLLA₁₄와 PEO₁₁₄-PLLA₂₁에서는 PEO와 PLLA block들의 결정화가 유사한 온도에서 동시에 진행되면서 이들의 피이크들이 서로 겹쳐져서 PLLA block들의 결정화 피이크들이 나타나지 않았다.

Fig. 4는 PEO₅₂-PLLA_x diblock 공중합체들의 열곡선을 보여주고 있다. PEO₅₂ 단일 중합체 (M_n: 2300)의 T_c가 32 °C이며 PEO₁₁₄-PLLA_x처럼 DP_{PLLA}가 7, 15, 23으로 증가함에 따라 PEO 블록의 T_c가 각각 22, 4, 19 °C로 감소하였고 PLLA 블록의 T_c가 증가하였다.

PEO₅₂-PLLA₇의 경우에는 PEO 블록이 PLLA 블록의 영향을 받아 T_c가 감소하였고 DP_{PLLA}가 작아 PEO 블록이 먼저 결정화를 진행한 후 PLLA 블록이 결정화를 진행하였다. PEO₅₂-PLLA₁₅에서는 PEO와 PLLA 블록의 결정화가 4와 -16 °C의 근접한 온도에서 진행되면서 이들의 결정화 발열 피이크들이 서로 겹

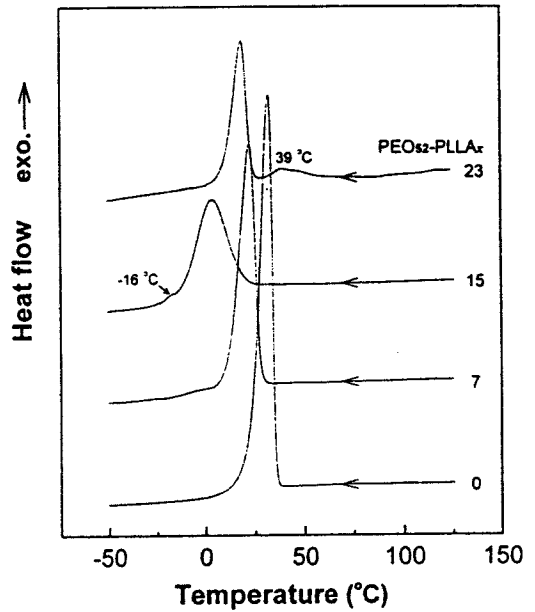


Figure 4. DSC thermograms of PEO₅₂-PLLA_x diblock copolymers during cooling. Numerical numbers denote the number-average degree of polymerization of PLLA blocks.

쳐졌다. 이때 PLLA 블록은 PEO 블록의 결정화를 저하시켜 PEO 블록의 T_c가 많이 감소하였고 결정화 피이크가 넓어졌다. PEO₅₂-PLLA_x는 PEO₁₁₄-PLLA_x에 비하여 DP_{PEO}가 작기 때문에 PLLA 블록의 영향을 더욱 많이 받아 PEO 블록의 T_c의 감소 정도가 훨씬 크게 나타났다 (e.g., PEO₁₁₄-PLLA₁₄, PEO₁₁₄-PLLA₂₁ vs. PEO₅₂-PLLA₁₅). PEO₅₂-PLLA₂₃에서는 PLLA 블록의 결정화가 먼저 진행하면서 PEO 블록의 결정화 피이크와 분리가 되었다. 따라서, PEO 블록의 T_c가 PEO₅₂-PLLA₁₅에 비하여 다시 증가하였으나 PLLA 블록의 영향으로 PEO₅₂-PLLA₇에 비하여 감소하였다.

위의 diblock 공중합체들의 측정된 PEO 1 g당 결정화 발열량의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 공중합체에서 DP_{PLLA}가 증가할수록 PEO 블록의 결정화 발열량이 점점 감소하였다. PEO₅₂-PLLA₁₅, PEO₁₁₄-PLLA₁₄, PEO₁₁₄-PLLA₂₁에서 PEO 블록의 결정화 발열량은 전체적인 경향에 비하여 다소 높아졌다. 이는 Fig. 3과 4에서 보이듯이 냉각시 이들 세 공중합체들에

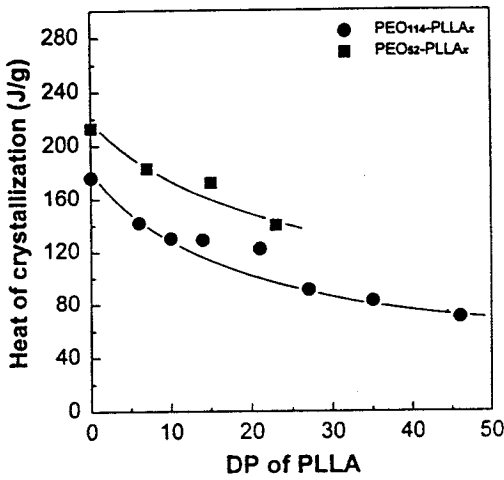


Figure 5. Crystallization exotherm of PEO blocks (1 g) in PEO₅₂-PLLA_x and PEO₁₁₄-PLLA_x diblock copolymers during cooling.

서 PEO와 PLLA 블록이 서로 유사한 온도에서 결정화를 진행하면서 각 블록의 결정화 발열 피크들이 서로 겹쳐져 PEO 블록의 결정화 발열량이 실제보다 다소 상승했다.

Fig. 6~8은 각각 diblock 공중합체들의 이차 가열 곡선들과 DP_{PLLA}의 변화에 대한 PEO 블록의 용융 흡열량 변화를 보여주고 있다.

Fig. 6은 PEO₁₁₄-PLLA_x diblock 공중합체들의 열곡선을 보여주고 있다. PEO₁₁₄ 단일 중합체의 T_m이 65 °C인 이들 공중합체도 DP_{PLLA}가 6에서 46으로 증가함에 따라 PEO 블록의 T_m이 60에서 52 °C까지 점차 감소하였고 PLLA 블록의 T_m은 135 °C까지 증가하였다. 이러한 경향은 그와 다른 PEO-PLLA diblock과 triblock 공중합체들에 관한 논문에도 관찰되었다.^{14,15}

PEO₁₁₄-PLLA₂₁까지 DP_{PLLA}가 DP_{PEO}에 비하여 작아 PLLA 블록은 부분적인 결정을 이루면서 이들의 용융 흡열 피크들이 PEO의 피크들과 겹쳐 있다. 그러나, 이것으로 인한 PEO 블록의 급격한 T_m 감소 현상은 나타나지 않았다. DP_{PLLA}가 21 (PLLA₂₁, M_n: 1496)까지는 DP_{PLLA}가 낮아 PEO 블록의 결정화에 많은 영향을 주지 않았다. 그러나, DP_{PLLA}가 이보다 더 증가한 PEO₁₁₄-PLLA₂₇부터는 PLLA 블록의 용융 흡열 피크가 나타나기 시작했으며 이들

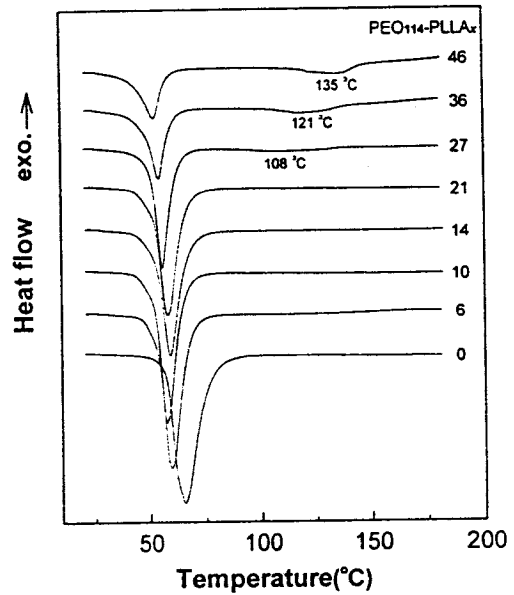


Figure 6. DSC thermograms of PEO₁₁₄-PLLA_x diblock copolymers during the second heating. Numerical numbers denote the number-average degree of polymerization of PLLA blocks.

의 T_m이 135 °C까지 증가하였다. PEO 블록도 PLLA 블록의 입체적인 영향으로 결정이 불완전해져서 T_m은 52 °C까지 점점 감소되었고 이들의 용융 흡열량도 급격히 감소하였다.

Fig. 7에서는 PEO₅₂ 단일 중합체의 T_m이 58 °C인 PEO₅₂-PLLA_x에서 DP_{PLLA}가 7, 15, 23으로 증가하면서 PEO 블록의 T_m이 각각 55, 49, 49 °C로 각각 감소하였고 PLLA 블록의 T_m은 115 °C까지 증가하였다. PEO₅₂-PLLA₇에서는 DP_{PLLA}가 작아 소량 형성된 PLLA 블록 결정의 용융 흡열 피크가 36 °C에서 나타났다. PEO₅₂-PLLA₁₅의 경우에는 PEO 결정의 용융 전에 약간의 피크가 보였다. 그러나, PEO₅₂-PLLA₂₃의 경우에는 DP_{PLLA}가 상당히 증가하면서 PLLA 블록의 T_m이 115 °C로 상당히 증가하였고 PEO 블록의 T_m은 49 °C에서 나타났다.

Fig. 8은 PEO₁₁₄-PLLA_x와 PEO₅₂-PLLA_x diblock 공중합체들의 이차 가열곡선에서 측정된 각 PEO 블록의 1g당 용융 흡열량의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림을 통하여 PEO 블록은 Fig. 5에서 보인 결정화 발열량 감소 경향처럼 용융 흡열량 또한

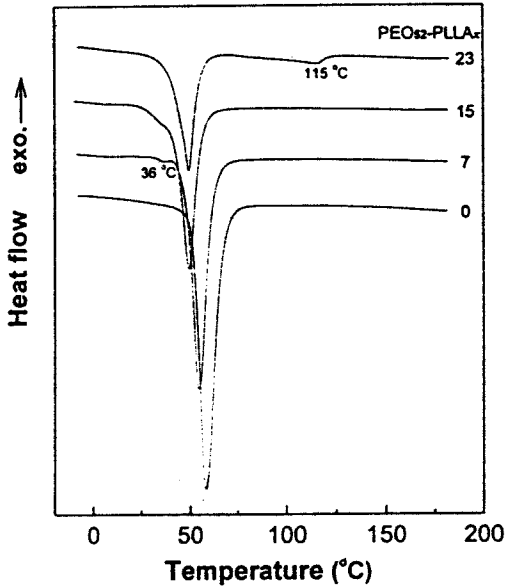


Figure 7. DSC thermograms of $PEO_{52}\text{-}PLLA_x$ diblock copolymers during the second heating. Numerical numbers denote the number-average degree of polymerization of PLLA blocks.

DP_{PLLA} 가 증가할수록 감소한다는 것을 잘 알 수 있다. $PEO_{52}\text{-}PLLA_{15}$, $PEO_{114}\text{-}PLLA_{14}$, $PEO_{114}\text{-}PLLA_{14}$, $PEO_{114}\text{-}PLLA_{21}$ 에서 PEO 블록의 용융 흡열량은 전체적인 경향에 비하여 다소 높아졌다. 그 이유는 Fig. 6과 7의 곡선에 나타난 바와 같이 PEO와 PLLA 블록의 용융 온도가 매우 근접하여, 이들 블록들이 동시에 용융되면서 용융 흡열 피크들이 겹쳐져 용융 흡열량이 실제보다 다소 크게 나타났기 때문으로 생각된다.

위의 diblock 공중합체들에서 PEO 블록의 용융 흡열 피크와 분리되어 측정된 PLLA 블록의 1g 당 용융 흡열량의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 공중합체에서 DP_{PLLA} 가 $PEO_{52}\text{-}PLLA_7$ 에서 $PEO_{114}\text{-}PLLA_{46}$ 으로 증가할수록 PLLA의 용융 흡열량은 0.67에서 59.98 J/g으로 점점 증가하였다. Fischer와¹⁶ Grijpma¹⁷ 등은 최대 결정 두께를 갖는 PLLA와 일반적으로 높은 결정도를 갖는 PLLA의 용융 흡열량이 각각 93과 76~78 J/g이라고 보고하였다. 이것으로부터 DP_{PLLA} 가 증가한 $PEO_{114}\text{-}PLLA_{46}$ 에서도 PLLA가 분자량 (M_n : 3312)이 작고 PEO와 공중

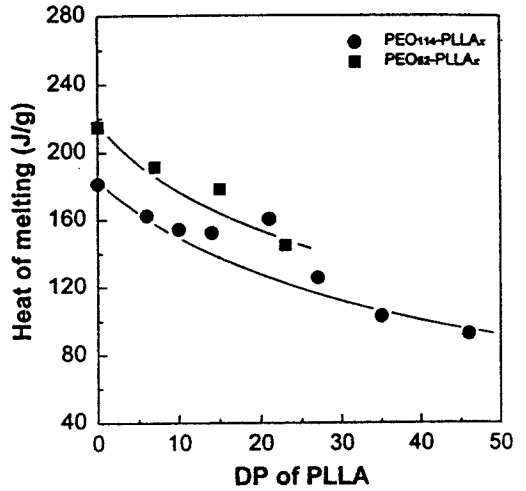


Figure 8. Melting endotherm of PEO blocks (1g) in $PEO_{52}\text{-}PLLA_x$ and $PEO_{114}\text{-}PLLA_x$ diblock copolymers during the second heating.

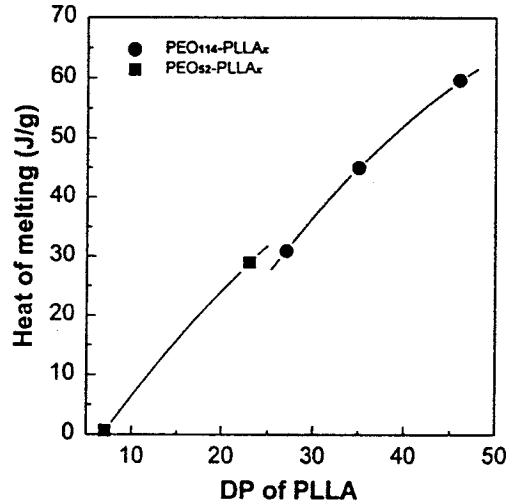


Figure 9. Melting endotherm of PLLA blocks (1g) in $PEO_{52}\text{-}PLLA_x$ and $PEO_{114}\text{-}PLLA_x$ diblock copolymers during the second heating.

합되어 있어 단일 중합체와는 달리 용융 흡열량이 낮은 것을 알 수 있다.

PEO-PLLA diblock 공중합체들에서 PEO와 PLLA 블록이 서로 분리된 영역에서 결정을 이루며 PLLA 블록의 존재는 비록 PEO 블록에 비하여 짝아도 PEO 블록의 결정화를 감소시킨다.^{18,19} 특히 연결

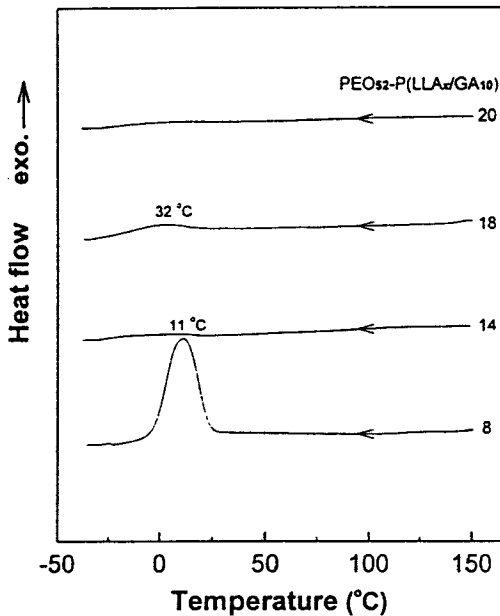


Figure 10. DSC thermograms of PEO₅₂-P(LLA_x/GA₁₀) diblock copolymers during cooling. Numerical numbers denote the number-average degree of polymerization of PLLA blocks.

분절인 PEO 블록이 경질 분절인 PLLA 블록의 영향을 받아 이들의 T_m 및 용융 흡열량이 감소되었다.

PEO-P(LLA/GA) Diblock Copolymers. PLLA 블록의 결정성을 감소시키기 위하여 L-lactide와 화학적 구조가 유사한 glycolide를 첨가한 PEO-P(LLA/GA) diblock 공중합체들의 열적특성을 조사하였다. DP_{PLLA} 변화에 의한 공중합체들의 열적특성 변화를 관찰하기 위하여 DP_{PGA} 를 10으로 조절하여 중합하였다. Fig. 10과 11은 PEO₅₂-P(LLA_x/GA₁₀) diblock 공중합체들의 냉각과 이차 가열곡선을 보여 주고 있다.

PEO₅₂-P(LLA_x/GA₁₀)에서는 결정성인 L-lactide와 이보다 더 결정성이 높은 glycolide가 같이 PEO 단일 중합체에 공중합되어 서로 결정화를 방해하면서 P(LLA/GA) 블록의 입체규칙성이 저하되었다. P(LLA/GA) 블록은 DP_{PLLA} 가 증가하여도 결정이 많이 증가하지 않으며 PEO 블록과 서로 섞여 PEO 블록의 결정화에 영향을 미친다. 이처럼 두 블록들이 서로 섞여 있는 상태에서 PEO-P(LLA/GA) 공중

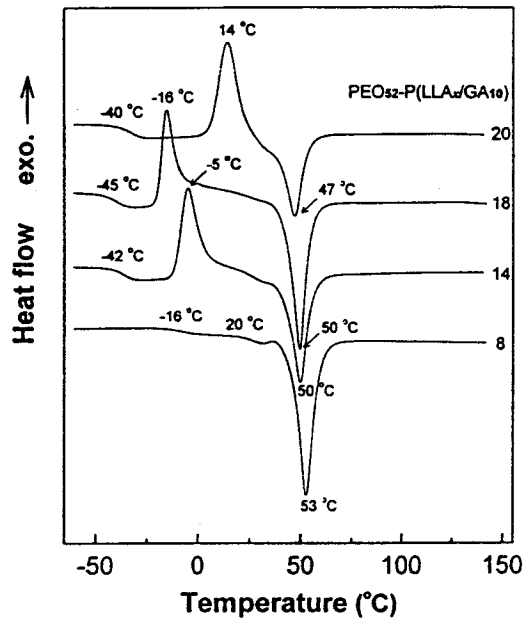


Figure 11. DSC thermograms of PEO₅₂-P(LLA_x/GA₁₀) diblock copolymers during the second heating. Numerical numbers denote the number-average degree of polymerization of PLLA blocks.

합체는 냉각시 경질 분절이며 입체적으로 불규칙한 P(LLA/GA) 블록 때문에 결정화 속도가 낮아져 냉각시 결정화를 진행하지 못하였다. 이는 PLLA와는 다르게 입체규칙성이 저하된 P(LLA/GA)와 PEO와의 상용성이 증가하여 나타난 결과이다. 그러나, P(LLA/GA) 블록에 의하여 PEO 블록의 이동성이 저하되어도 $DP_{P(LLA/GA)}$ 가 낮은 PEO₅₂-P(LLA₈/GA₁₀)는 냉각시 결정화가 가능하였다.

이와 같이 냉각시에 결정화하지 못했기 때문에, 온도를 상승하면서 T_g , T_c , T_m 등이 나타났다. PEO-PLLA에서 보이지 않던 PEO블록의 T_g 가 PEO₅₂-P(LLA_x/GA₁₀)에서 나타났다. 또한, PEO-PLLA들과는 달리 PEO의 결정화 발열 피크가 PEO₅₂-P(LLA₈/GA₁₀)을 제외하고는 이차 가열곡선 (Fig. 11)에서 나타났다. 그리고, DP_{PLLA} 가 8에서 20으로 증가함에 따라 위의 PEO-PLLA의 경향처럼 PEO 블록의 T_m 이 감소하였다.

PEO₅₂-P(LLA₁₄/GA₁₀)에서는 PEO 블록의 T_g 와 T_c 가 각각 -42와 -5 °C에 나타났고, PEO₅₂-

P(LLA₁₈/GA₁₀)는 -45와 -16 °C에 나타났다. 이와 같이 전체적으로 일관성이 결여되어 있는데, 그 이유는 P(LLA/GA) 블록의 약간의 조성변화에 따라 합성된 블록의 sequence 분포가 달라지기 때문이다. 따라서, 그 블록의 열적성질이 달라지며, PEO에 미치는 영향이 달라지기 때문이다.

PEO-P(DLLA/GA) Diblock Copolymers. 위의 PEO₅₂-P(LLA_x/GA₁₀)들과는 달리 L-lactide와 화학적 구조는 동일하면서 비결정성인 DL-lactide와 결정성인 glycolide를 PEO 단일 중합체에 공중합하여 PDLLA 블록이 공중합체의 열적특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 이들 공중합체들 역시 비결정성인 PDLLA 블록의 길이 변화에 의한 공중합체들의 열적 특성 변화를 관찰하기 위하여 DP_{PGA}를 16으로 조절하여 중합하였다.

Fig. 12는 PEO₅₂-P(DLLA_x/GA₁₆) diblock 공중합체들의 냉각과 이차 가열곡선을 보여주고 있다. PEO₅₂-P(DLLA_x/GA₁₆)들은 PEO₅₂-P(LLA_x/GA₁₀)들과 유사한 경향을 보였다. 즉 냉각시에 결정화가 일어나지 않고, 이차 가열시에 T_g, T_c, T_m 등

이 나타났다. DP_{PDLLA}가 증가하면서 PEO 블록의 T_g는 PEO₅₂-P(DLLA₁₄/GA₁₆)의 -39 °C에서 PEO₅₂-P(DLLA₁₉/GA₁₆)의 -27 °C로 상승하였다. 이차 가열곡선에서 나타난 PEO 블록의 T_c 역시 11 °C에서 30 °C로 상승하였다. 그 이유는 DL-lactide가 비결정성이어서 PDLLA의 분자량이 커질수록 P(DLLA/GA)의 입체 규칙성이 저하되어서 PEO 블록의 결정화를 방해하여 더욱 상승된 T_c와 적은 결정 생성 및 용융 전이를 보여준다. 즉 PEO 블록의 결정화 발열량과 용융 흡열량은 각각 PEO₅₂-P(DLLA₁₄/GA₁₆)의 137.90과 135.20 J/g에서 PEO₅₂-P(DLLA₁₉/GA₁₆)의 23.82와 20.50 J/g으로 상당량 감소되었다.

결론

PEO₅₂-PLLA_x와 PEO₁₁₄-PLLA_x에서 PEO 블록은 PLLA 블록의 분자량이 증가할수록 결정화에 대한 영향을 받아 T_c, T_m, 결정화 발열량, 용융 흡열량이 감소하였다. 특히 연질 분절인 PEO 블록의 DP가 작을수록 영향을 더욱 심하게 받았다.

PEO₅₂-P(LLA_x/GA₁₀)은 입체규칙성이 저하된 P(LLA/GA)의 영향으로 결정화 속도가 감소하여 냉각시에는 결정화하지 않고, 이차 가열시에 결정화하는 경향을 보였다. 이 때 PLLA의 함량이 증가함에 따라 PEO 블록의 T_c, T_m, 결정화 발열량, 용융 흡열량이 감소되었다.

PEO₅₂-P(DLLA_x/GA₁₆)도 비결정성의 P(DLLA/GA) 블록에 의하여 PEO 블록의 결정화에 영향을 받아, PDLLA의 함량이 증가하면서 PEO 블록의 T_g와 T_c가 상승하며, 결정화 발열량과 용융 흡열량은 상당량이 감소되었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단(96-0300-04-01-3)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. E. E. Schmitt and R. A. Polistina, U.S. Patent 3,297,033 (1967).
2. E. J. Frazza and E. E. Schmitt, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1, 43 (1971).

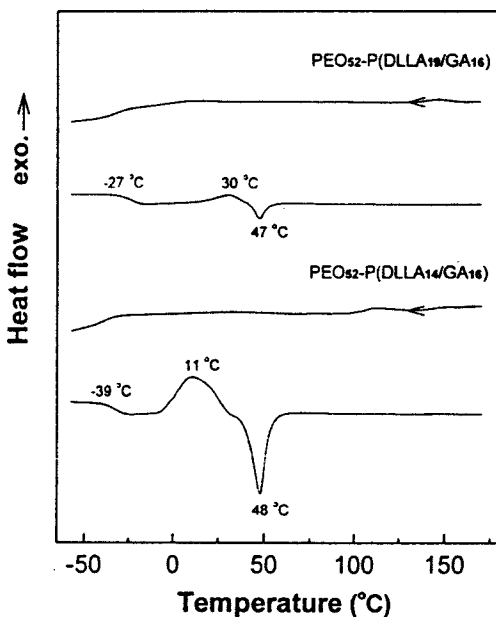


Figure 12. DSC thermograms during PEO₅₂-P(DLLA_x/GA₁₆) diblock copolymers during the cooling and the second heating.

3. R. K. Kulkarni, K. C. Pani, C. Neuman, and F. Leonard, *J. Biomed. Mater. Res.*, **5**, 169 (1971).
4. A. K. Schneider, U.S. Patent 3,636,956 (1975).
5. D. K. Gilding and A. M. Reed, *Polymer*, **20**, 1459 (1979).
6. T. M. Jackanicz, H. A. Nash, D. L. Wise, and J. B. Gregory, *Contraception*, **8**, 277 (1973).
7. E. E. Schmitt and M. A. Epstein, A. Patent 718,150 (1971).
8. J. O. Hollinger, *J. Biomed. Mater. Res.*, **17**, 71 (1983).
9. R. K. Kulkarni, K. C. Pani, C. Neuman, and F. Leonard, *J. Biomed. Mater. Res.*, **5**, 169, (1971).
10. D. K. Herold, K. Keil, and D. E. Bruns, *Biochem. Pharmacol.*, **38**, 73 (1989).
11. A. W. Richter and E. Akerblom, *Int. Arch. Allergy Appl. Immunol.*, **70**, 124 (1983).
12. B. Jeong, D. S. Lee, Y. H. Bae, and S. W. Kim, *Nature*, **388**, 60 (1997).
13. F. E. Bailey Jr. and J. V. Koleske, "Poly(ethylene oxide)", chapter IV, Academic Press, New York, 1976.
14. B. Jeong, D. S. Lee, J.-I. Shon, Y. H. Bae, and S. W. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, in press.
15. S. W. Choi, S. Y. Choi, B. Jeong, S. W. Kim, and D. S. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, in press.
16. E. W. Fischer, H. J. Sterzel, and G. Wegner, *Kolloid-Z. u.Z. Polym.*, **251**, 980 (1973).
17. D. W. Grijpma and A. J. Pennings, *Makromol. Chem. Phys.*, **195**, 1663 (1994).
18. I. Rashkov, N. Manolova, S. M. Li, J. L. Espartero, and M. Vert, *Macromolecules*, **29**, 50 (1996).
19. P. Cerrai, M. Tricoli, L. Lelli, G. D. Guerra, R. Sbarbati Del Guerra, M. G. Cascone, and P. J. Giusti, *Mater. Sci.: Mater. Med.*, **5**, 308 (1994).