

L-폴리락타이드, D-폴리락타이드의 합성과 입체복합체 폴리락타이드의 제조 및 특성연구

김지현*** · 제갈중건*† · 송봉근* · 신채호**†

*한국화학연구원 산업바이오화학연구센터, **충북대학교 화학공학과
(2010년 8월 24일 접수, 2010년 10월 1일 수정, 2010년 10월 26일 채택)

Synthesis and Characterization of Poly(L-lactide)(L-PLA), Poly(D-lactide)(D-PLA) and Stereocomplex-poly(lactide)(PLA)

Ji-hyun Kim***, Jonggeon Jegal*†, Bong Keun Song*, and Chae-Ho Shin**†

*Industrial Biotechnology Chemical Research Center, Korea Research Institute of
Chemical Technology, Sinseongno 19, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,

Sungbong-ro 410, Heungdeok-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received August 24, 2010; Revised October 1, 2010; Accepted October 26, 2010)

초록: 본 연구에서는 L-lactide, D-lactide를 단량체로 하여 tin 2-octoate, lauryl alcohol을 각각 촉매와 개시제로 사용하여 촉매량(0.5~1.0 wt%)과 개시제의 양(0.5~0.1 wt%)을 달리하여 140 °C에서 lactide의 고리개환중합으로 고분자량의 L-PLA와 D-PLA를 합성하였다. 합성된 PLA는 M_n : 30000~90000 g/mol의 다양한 분자량이 나타났으며 합성된 L-PLA와 D-PLA를 이용해 조성비를 다르게 하여 stereocomplex-PLA를 제조하였다. Stereocomplex-PLA의 용융점, 열분해온도, 열적 안정성은 단일고분자 L-PLA, D-PLA보다 높아짐을 확인하였다. 이러한 결과로 보아 이성질체 L-PLA, D-PLA 분자간 인력이 작용한다는 사실을 예상할 수 있었고 XRD를 통해 모폴로지의 변화를 살펴본 결과 단일고분자와 stereocomplex-PLA는 상이하게 변하는 사실을 확인하였다. 또한 기계적 강도를 측정하여 L-PLA, D-PLA보다 stereocomplex-PLA의 최대응력과 변형률이 증가함을 확인하였다.

Abstract: L-PLA or D-PLA was synthesized in bulk at 140 °C by ring opening polymerization(ROP) of L-lactide or D-lactide as a monomer using tin(II) octoate and lauryl alcohol as a catalyst and an initiator with changing the amounts of catalyst(0.25~1.0 wt%) and initiator(0.1~0.5 wt%). And stereocomplex-PLA was prepared by L-PLA, D-PLA having a wide range of molecular weight(30000~90000 g/mol) and L-PLA/D-PLA blends having different mixing ratio(X_D). The melting temperature, thermal degradation temperature and thermal stability of stereocomplex-PLA were higher than those of homopolymers(L-PLA, D-PLA). We supposed that these improvements arose from a strong interaction between L-PLA and D-PLA. The improved mechanical properties and changes in morphology of L-PLA/D-PLA blends were compared to those of homopolymers(L-PLA, D-PLA).

Keywords: ring opening polymerization, L-PLA, D-PLA, stereocomplex-PLA, solution blending.

서 론

과학기술의 발전은 새로운 가능성을 갖는 다양한 합성 플라스틱의 개발을 이끌어 왔으며 플라스틱 소재는 다양하고 우수한 기능 및 저렴한 가격으로 현대인의 풍요로운 일상생활과 산업발달에 큰 공헌을 해 왔다. 그러나 대량으로 발생하는 각종 폐비닐, 스티로폼, 플라스틱 용기 등의 소각이나 매립에 따른 환경호르몬 누출, 맹독성의 다이옥신 검출 폐기물의 불완전 연소에 의한 대기오염 발생 등과 같은 심각한 환경오염의 원인으로 대두되고 있다. 이러한 문제점의 발생에 따라 플

라스틱의 가공성, 내구성, 기계적 성질을 유지하면서 사용 후에는 분해성이라는 기능을 부가하여 플라스틱의 편리성과 환경오염을 해결할 수 있는 생분해성 고분자 물질을 이용한 인체에 무해하고 환경 친화적인 재료에 대한 관심이 증대하고 있다.^{1,2}

생분해성 고분자란, 박테리아, 조류, 곰팡이와 같은 자연에 존재하는 미생물, 빛, 수분 등에 의해 물과 이산화탄소 또는 물과 메탄가스로 완전히 분해되는 플라스틱이다. 생분해성 고분자는 크게 천연 생분해성 고분자와 합성 생분해성 고분자로 나누어진다. 이 중에서 천연 생분해성 고분자는 원료가 천연물이므로 환경에 대한 친화력이 높고, 물리적인 성능이나 생체에 대한 적응성도 상당히 높으나, 대량생산이 힘들고, 고가이며 물성을 임의적으로 조절하기가 어려운 것이 약점으로 지적

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jggegal@kriect.re.kr, chshin@chungbuk.ac.kr

되어지고 있다. 반면, 합성 생분해성 고분자는 천연 생분해성 고분자와 달리, 물성의 인위적 조절이 용이하고 대량생산이 가능하여 상업적으로 높게 평가되어지고 있는 추세이다.¹ 현재 상업적으로 생산 판매되고 실용화 되고 있는 분해성 플라스틱은 PCL (polycaprolactone), PLA (polylactide or polylactic acid), PHA (polyhydroxyalkanoate), PHB (polyhydroxybutyrate), PBS (polybutylene succinate) 등 지방족 폴리에스테르 및 전분과 지방족 폴리에스테르를 혼합 사용한 것이다. 천연계 고분자 중에서도 전분이 생분해성 플라스틱 원료로 가장 선호되고 있고, 실제로 전분을 원료로 한 분해성 플라스틱이 포장 용도로서 현재 가장 많이 실용화되고 있는 추세이다.³⁻⁶ 이러한 고분자들 중에서 poly(lactide) (PLA)는 우수한 생체적합성과 생분해성을 가지고 있는 지방족 폴리에스테르계 고분자로, 옥수수 전분 등 재생 가능한 자원에서 미생물로 발효해 만든 lactic acid의 고리형태인 lactide를 단량체로 하여 제조된다. Lactide는 D-lactide, L-lactide 그리고 DL-lactide형의 광학 활성을 갖고 L형과 D형 이성질체로부터 제조된 고분자는 poly(L-lactide) (L-PLA), poly(D-lactide) (D-PLA)로 구분된다. 그러나 PLA는 용점이 약 170 °C로 낮기 때문에 생체 공학용이 아닌 범용 고분자 소재 및 섬유소재로 사용하는 데 다소 문제가 있다.

한편, PLA의 두 종류의 이성질체인 L-PLA와 D-PLA가 결합을 함에 따라 stereocomplex-PLA가 형성되고 이는 각각의 단일고분자 L-PLA, D-PLA와는 다른 결정구조 및 열적 특성을 가지게 된다.⁷⁻⁹

D형과 L형의 상호작용으로 만들어진 stereocomplex-PLA는 L-PLA, D-PLA의 용융 및 solution blending 방법으로 만들어진다.¹⁰⁻¹²

따라서 본 연구에서는, L-lactide, D-lactide를 단량체로 하고 tin(II) octoate, lauryl alcohol을 각각 촉매와 개시제로 사용하여 lactide의 고리개환중합으로 고분자량의 L-PLA와 D-PLA를 합성하였으며 이 합성된 2가지 고분자를 이용하여 stereocomplex-PLA를 또한 제조하였다. 이렇게 제조된 L-PLA, D-PLA, stereocomplex-PLA를 GPC, DSC, TGA, XRD, UTM 등을 이용하여 분석하였으며, 이들의 열적성질과 모폴로지를 조사하였다.

실 험

재료 및 시약. 광학 이성질체인 단량체 L-lactide, D-lactide는 Sigma-Aldrich, Purac사의 제품을 사용하였고, 촉매와 개시제로 사용된 tin(II) octoate, lauryl alcohol은 Sigma Aldrich, TCI사의 제품을 사용하였으며 단량체, 개시제, 촉매 모두 진공오븐(50 °C)에서 24시간 이상 건조시킨 후 사용하였다.

Stereocomplex-PLA 제조시 solution blending 과정에서 사용된 용매 chloroform, GPC sample 제조시 사용된 tetrahydrofuran은 Burdick & Jackson사의 제품을 사용하였으며, 제조된 L-PLA, D-PLA 그리고 stereocomplex-PLA의 purification 과정에서 사용된 solvent, nonsolvent는 각각 동일 제조사의 chloroform, SK chemical사의 methanol을 사용하였다. 사용된 용매들은 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

PLA 합성. 실험 전, 3구(3-neck) 둥근 플라스크(50 mL)에 mechanical stirrer를 장착하고 rubber septa로 나머지 입구를 막은 뒤 감압상태에서 3분정도 토치로 가열하였다. 20분간 진공상태를 유지

시킨 다음 15분간 질소분위기를 조성하였다. 위 과정을 3번 반복하여 플라스크 안의 수분을 충분히 제거하였다. 이 과정이 끝나면 glove box 안에서 건조시킨 단량체, 개시제, 촉매를 3구 둥근 플라스크 안에 넣었다. Oil bath에 3구 둥근 플라스크를 담고 온도를 상온부터 140 °C까지 서서히 올려주었다. 고체상태의 lactide가 녹으면서 반응온도 140 °C에 도달하면 230 rpm의 교반속도로 합성을 시작하였다. 반응이 종료되면 합성된 L-PLA, D-PLA를 각각 chloroform에 녹이고 과량의 메탄올에 침전시켜 미반응 단량체 및 올리고머를 제거하였다. 침전된 L-PLA, D-PLA를 분리하고 50 °C의 vacuum oven에서 하루 이상 충분히 건조시킴으로써, lactide의 개환중합에 의한 L-PLA, D-PLA 합성이 완료되었다. 개시제와 촉매의 양은 단량체의 wt%비로 조절하였다. 촉매의 양은 0.25~1.0 wt%로 조절하였고 개시제의 양은 각 촉매량에 대해 단량체에 대하여 0.1~0.5 wt%로 첨가하였다. Table 1에 각 실험조건을 나타내었다.

Stereocomplex-PLA 제조 제조된 L-PLA, D-PLA를 $X_D=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ 의 비율로 solution blending을 한다. 용매로 chloroform을 사용하고 1 g/dL의 농도로 용해시킨다. 상온에서 1시간 이상 충분히 녹인 다음, 각 X_D 값에 맞는 비율로 혼합하여 블렌딩한다.

X_D 는 L-PLA와 D-PLA의 무게비로 전체 무게에 대한 D-PLA의 함량으로 계산하였다($X_D=0$ 은 L-PLA:D-PLA=1:0, $X_D=0.25$ 는 3:1, $X_D=0.5$ 는 1:1, $X_D=0.75$ 는 1:3, $X_D=1$ 은 0:1). 각 비율로 충분히 섞어주었으면 메탄올에 침전시킨 뒤, vacuum filtration을 통해 분리한다. 이렇게 해서 얻어진 반응물을 50 °C의 vacuum oven에서 하루이상 건조시킴으로써 stereocomplex-PLA가 제조된다.

Table 2는 stereocomplex-PLA 제조시 각각의 조건을 나타낸 것이며, Figure 1은 전체적인 실험방법을 나타낸 것이다.

분석

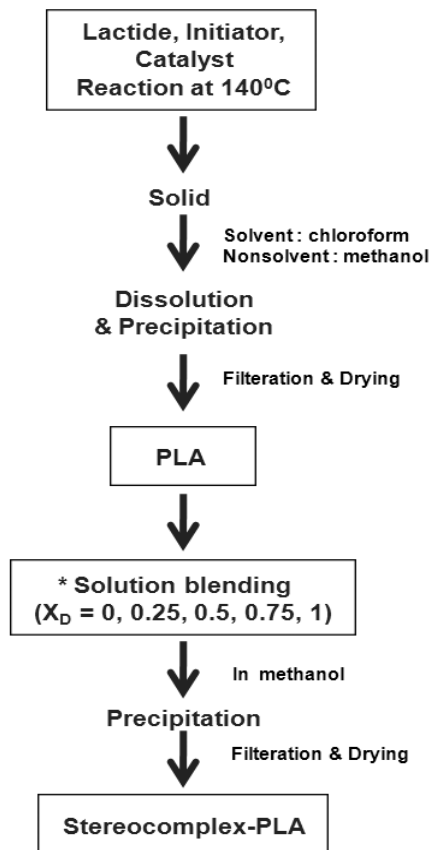
분자량 측정(GPC): 중합된 L-PLA, D-PLA의 M_n , M_w 그리고 PDI (M_w/M_n)를 측정하기 위해 젤투과크로마토그래피(gel permeation chromatograph, GPC)를 사용하였다. 4.6×250 mm 크기에 입자

Table 1. Polymerization Conditions of PLA

Sample	Monomer	Initiator (wt%)	Catalyst (wt%)
L-PLA 1-1		0.5	
L-PLA 2-1	L-lactide	0.3	
L-PLA 3-1		0.1	0.25
D-PLA 1-1		0.5	
D-PLA 2-1	D-lactide	0.3	
D-PLA 3-1		0.1	
L-PLA 1-2		0.5	
L-PLA 2-2	L-lactide	0.3	
L-PLA 3-2		0.1	0.5
D-PLA 1-2		0.5	
D-PLA 2-2	D-lactide	0.3	
D-PLA 3-2		0.1	
L-PLA 1-3		0.5	
L-PLA 2-3	L-lactide	0.3	
L-PLA 3-3		0.1	1.0
D-PLA 1-3		0.5	
D-PLA 2-3	D-lactide	0.3	
D-PLA 3-3		0.1	

Table 2. Synthesis of Stereocomplex-PLA with Different XD Values

Sample	Composition	X_D
Blend 1	L-PLA 1-1 (M_n : 49,436 g/mol) & D-PLA 1-1 (M_n : 44,671 g/mol)	0.25
Blend 2		0.5
Blend 3		0.75
Blend 4	L-PLA 2-1 (M_n : 60,184 g/mol) & D-PLA 2-1 (M_n : 58,982 g/mol)	0.25
Blend 5		0.5
Blend 6		0.75
Blend 7	L-PLA 3-1 (M_n : 84,479 g/mol) & D-PLA 3-1 (M_n : 71,560 g/mol)	0.25
Blend 8		0.5
Blend 9		0.75
Blend 10	L-PLA 3-1 (M_n : 84,479 g/mol) & D-PLA 1-1 (M_n : 44,671 g/mol)	0.25
Blend 11		0.5
Blend 12		0.75

**Figure 1.** Synthesis procedure of PLA and stereocomplex-PLA.

크기가 6 μm 인 Shodex사의 GPC LF-404 column을 사용했다. 이 동상 용매로서 THF를 0.5 mL/min의 유속으로 흘려주며 압력은 830~840 psi로 유지하였다. Viscotek사의 VE 3580 Refractive Index Detector를 사용하였고, 2만~20만 사이의 여러 가지 분자량을 linear polystyrene standard sample로 calibration 후 분자량을 측정하였다.

열분해, 열적 특성(TGA, DSC): 열분석은 TA Q500 열중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)와 TA Q1000 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC)를 사용하여 측정하였다. TGA는 실온에서 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 속도로 승온하면서

온도에 따른 시료의 무게 감소와 분해온도를 측정하였다. DSC는 2~5 mg의 시료를 알루미늄 팬에 취하여 질소기류 하에서 열이력을 제거하기 위해 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 -20~200 $^{\circ}\text{C}$ (1st heating)까지 승온시킨 다음 강온시키고 다시 -20~300 $^{\circ}\text{C}$ (2nd heating)까지 승온하여 glass transition temperature(T_g), melting temperature(T_m)를 확인하였다.

모폴로지 변화(XRD): 제조된 L-PLA, D-PLA와 stereocomplex-PLA의 모폴로지 변화를 비교하기 위해 X-선 회절분석기(X-ray diffractometry, XRD)로 측정하였다. 분말 X-선 회절 분석은 Cu tube 및 Graphite-Monochromator가 부착된 Rigaku D/MAX-2200 V diffractometer로 40 kV, 40 mA에서 data collection 하고, JADE program을 사용하여 2θ : 5~40 $^{\circ}$ 범위의 데이터를 얻었다.

기계적 강도(UTM): 제조된 L-PLA, D-PLA와 stereocomplex-PLA의 인장 물성을 알아보기 위해 Instron사(USA) Model 4482의 인장압축 시험기(universal testing machine, UTM)를 사용하여 측정하였다. Crosshead 속도는 25.4 mm/min로 조정하였다. 각 시편은 모두 필름형태로 시편크기는 10 mm \times 140 mm, 두께 17~26 μm 로 하여 3번 측정 후 평균값의 최대응력값(MPa), 신장률, modulus 등의 데이터를 확인하였다.

결과 및 토론

PLA 합성.

분자량 측정(GPC): GPC를 사용하여 합성된 PLA의 분자량을 측정 한 결과 M_n : 30000~90000 g/mol의 다양한 분자량을 갖는 L-PLA, D-PLA를 제조할 수 있었고 촉매 0.25 wt%, 개시제 0.1 wt%의 조건에서 가장 큰 분자량(M_w , M_n)을 갖는 L-PLA 3-1(84479 g/mol, 126186 g/mol), D-PLA 3-1(71560 g/mol, 102084 g/mol)을 확인할 수 있었다.

개시제량의 효과: L-PLA, D-PLA의 합성반응시 일정한 촉매량 하에서 개시제량이 줄어들수록 분자량이 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 고분자중합 반응시 개시제가 starting point가 되어 단량체를 개시시키고 분자량은 개시제의 농도에 의해 결정된다. 이것은 개시제 농도가 증가할수록 개시제 한 분자가 개시시킬 수 있는 단량체 양이 감소하기 때문에 분자량이 감소하게 되는 것이고 이와 반대로 개시제 농도가 감소하면 개시시킬 수 있는 단량체 양이 상대적으로 증가하고 분자량은 증가하는 것이다.

Figure 2는 일정한 촉매량 하에서 개시제량 변화에 대한 효과를 나타낸다.

촉매량의 효과: 일정한 경향성이 나타나진 않았지만 일정한 개시제량 하에서 0.25 wt%의 촉매량을 사용하였을 때 보다 높은 분자량의 L-PLA, D-PLA를 얻을 수 있었고 촉매량을 더 증가시켰을 때는 분자량이 감소하거나 변화가 없는 것을 관찰할 수 있다. 0.25 wt% 이상(0.5~1.0 wt%)의 촉매를 사용하였을 경우 촉매량은 PLA 합성시 분자량 증가에 영향을 끼치지 않음을 알 수 있다. 같은 조건에서 상대적으로 D형이 L형 보다 낮은 분자량을 나타내었으며, 이는 D형과 L형 사이의 활성과 순도 차이로 인해 나타나는 결과라고 생각된다. 일정한 개시제량 하에 촉매량이 0.25 wt%일 때는 반응시간이 40분, 0.5 wt%일 때는 20분, 1.0 wt%일 때는 10분으로 촉매량이 2배씩 증가하면 반응

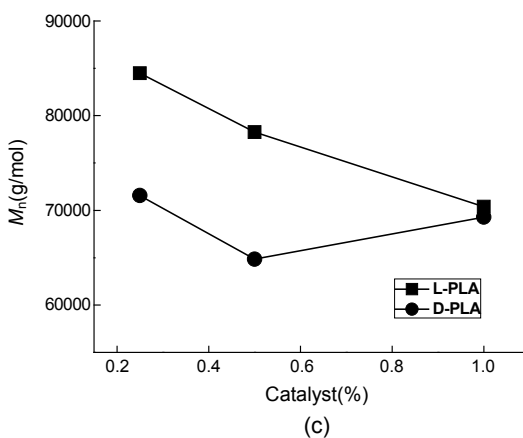
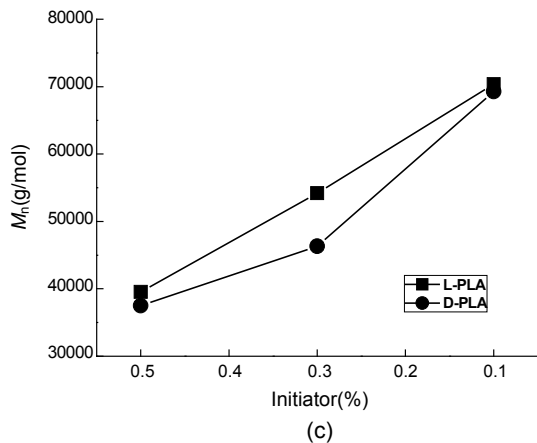
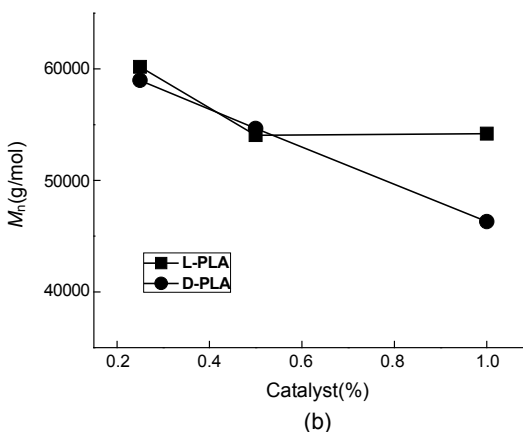
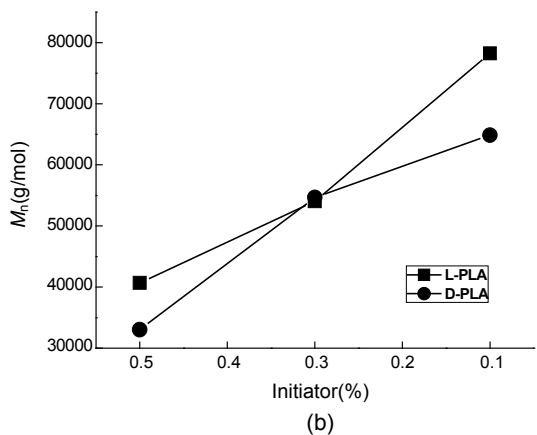
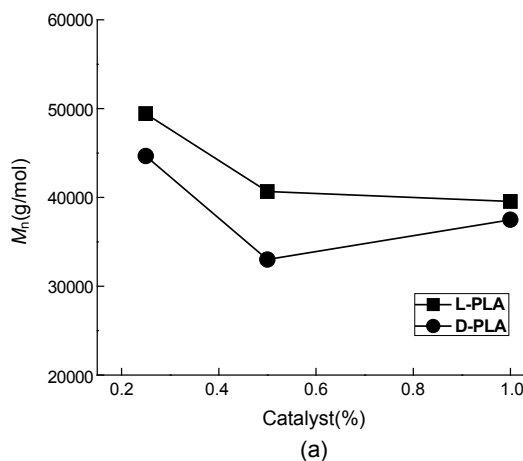
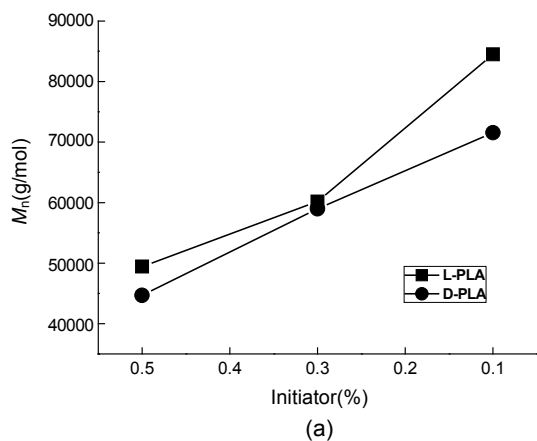


Figure 2. Effect of initiator wt% of L-PLA, D-PLA: (a) catalyst 0.25 wt%; (b) catalyst 0.5 wt%; (c) catalyst 1.0 wt%.

Figure 3. Effect of catalyst wt% on the molecular weights of L-PLA, D-PLA: (a) initiator 0.5 wt%; (b) initiator 0.3 wt%; (c) initiator 0.1 wt%.

시간은 1/2로 줄어드는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 촉매의 농도가 증가하면 반응사이트가 활발해져 반응속도가 빨라지게 되고 이로 인해 반응시간이 단축되며 또한 촉매로서의 역할을 충분히 수행하는 것으로 판단된다. 또한 촉매량이 증가하면 대체적으로 85% 이상으로 수율이 높아지는 것을 확인하였다. 촉매 0.25 wt%, 개시제 0.1 wt% 조건에서 각각 가장 큰 분자량을 갖는 L-PLA(M_n : 84479 g/mol, M_w : 126186 g/mol), D-PLA(M_n : 71560 g/mol, M_w : 102084 g/mol)를 제조하였다. Figure 3은 일정한 개시제량의 조건에서 촉매량을 2

배씩 증가시켰을 때 분자량 변화를 나타낸다.

Stereocomplex-PLA 제조. 앞서 살펴본 바와 같이 합성된 이성질체 L-PLA, D-PLA를 Table 2의 조건으로 stereocomplex-PLA를 제조하였다. 이성질체 L-PLA, D-PLA가 결합하여 stereocomplex가 형성되면 분자간 인력이 작용하여 단일고분자보다 용융점이 50 °C 이상 올라가고 모폴로지가 변하며 L-PLA와 D-PLA의 조성비에 따라 서로 다른 물성을 나타냄을 확인하였다. 단일고분자와

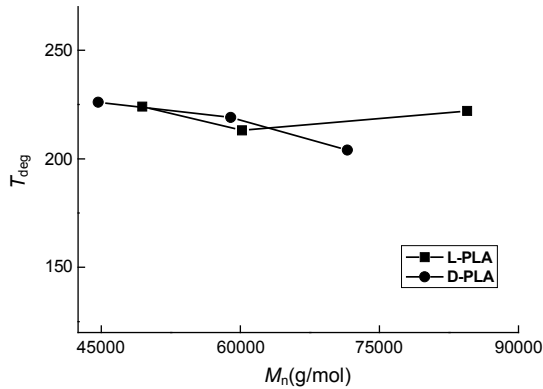


Figure 4. Thermal degradation temperature of homopolymers (L-PLA, D-PLA) with different M_n .

stereocomplex-PLA를 TGA, DSC, XRD의 분석을 통해 열적 특성과 모폴로지 변화를 살펴보고 또한 필름 형태로 만든 stereocomplex-PLA를 시료로 하여 UTM을 이용해 기계적 강도를 측정하여 기계적 강도가 증가함을 확인하였다.

PLA와 Stereocomplex-PLA의 특성분석.

열분해 특성(TGA):

- **이성질체 효과:** 촉매 0.25 wt%, 개시제 0.5 wt%의 같은 조건에서 제조되어 비슷한 분자량을 갖는 단일고분자 L-PLA 1-1 (M_n : 49436 g/mol), D-PLA 1-1 (M_n : 44671 g/mol)의 열분해 온도를 비교해 본 결과 각각 224 °C, 226 °C로 비슷한 분해개시온도를 나타냄을 확인하였다(Figure 4). 이것은 이성질체는 같은 구조를 갖지만 대부분 L형보다 D형이 더 낮은 광학활성을 나타내고 이성질체의 순도의 차이로 인해 나타나는 결과임을 예상할 수 있었다. 나머지 결과들도 대체로 비슷한 경향성을 나타냈다.

- **분자량 효과:** Figure 4는 촉매 0.25 wt%, 개시제 0.1~0.5 wt%로 하여 제조된 저, 중, 고분자량의 L-PLA, D-PLA의 열분해온도를 나타낸 것이다. L-PLA 1-1, 2-1, 3-1의 열분해온도는 각각 224, 213, 222 °C가 나타났고 D-PLA 1-1, 2-1, 3-1의 열분해온도는 각각 226, 219, 205 °C의 온도를 나타내었다. D-PLA 3-1은 고분자량임에도 불구하고 상대적으로 낮은 분해온도를 나타내었다. 분자량의 증가에 따라 열분해온도의 변화는 크게 나타나지 않았다.

- **L-PLA/D-PLA 조성비 효과:** Figure 5는 L-PLA와 D-PLA의 X_D 값을 다르게 하여 solution blending을 통해 제조된 stereocomplex-PLA의 열분해온도를 나타낸 것이다. 단일고분자 L-PLA, D-PLA를 저, 중, 고분자량으로 나누어 분자량간 차이에 따라 블렌딩하여 X_D 값이 다른 Blend 1~12를 비교해보았다.

A) 저분자량: 단일고분자 L-PLA 1-1 (M_n : 49436 g/mol), D-PLA 1-1 (M_n : 44671 g/mol)를 $X_D=0.25, 0.5, 0.75$ 값으로 블렌딩하여 제조된 Blend 1, Blend 2, Blend 3의 열분해개시 온도는 각각 237, 230, 225 °C로 나타났고 단일고분자 L-PLA 1-1, D-PLA 1-1보다 분해개시온도가 높아졌음을 확인하였다.

B) 중분자량: L-PLA 2-1 (M_n : 60,184 g/mol), D-PLA 2-1 (M_n : 58982 g/mol)와 이들의 조성비를 다르게 하여 solution blending으로 얻어진 stereocomplex-PLA(Blend 4, Blend 5, Blend 6)의 분해온도는 4~8°C 내외의 온도차이가 있었고 각각 분해개시온도가 229,

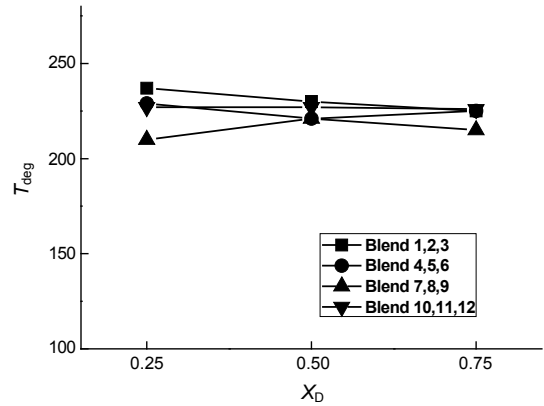


Figure 5. Thermal degradation temperature of stereocomplex-PLA with different X_D values.

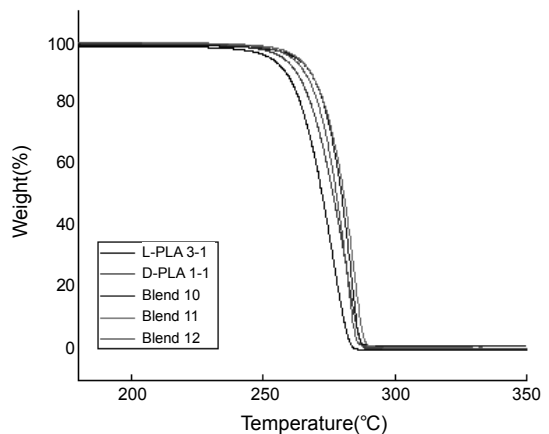


Figure 6. TGA thermograms of L-PLA/D-PLA blends with different X_D values.

221, 225 °C로 나타나 단일고분자보다 높아졌음을 확인하였다.

C) 고분자량: L-PLA 3-1 (M_n : 84479 g/mol), D-PLA 3-1 (M_n : 71560 g/mol)의 X_D 값에 따라 제조된 stereocomplex-PLA(Blend 7, Blend 8, Blend 9)의 분해온도는 각각 210, 221, 215 °C를 나타내었다.

D) 고분자량/저분자량: L-PLA 3-1 (M_n : 84479 g/mol), D-PLA 1-1 (M_n : 44671 g/mol)의 X_D 값을 0.25, 0.5, 0.75로 하여 제조된 Blend 10, Blend 11, Blend 12의 분해개시온도는 227, 227, 226 °C로 나타났다. 이 결과의 TGA 그래프를 Figure 6에 나타내었고 단일고분자(L-PLA 3-1, D-PLA 1-1)보다 stereocomplex-PLA(Blend 10, Blend 11, Blend 12)의 분해온도와 열적 안정성이 증가함을 확인하였다. 다른 결과들도 비슷한 경향성을 나타내었다.

위의 결과들로 보아 단일고분자보다 stereocomplex-PLA의 분해 온도, 열적 안정성이 모두 높아졌음을 확인하였고 30000~90000 g/mol의 분자량을 갖는 L-PLA, D-PLA가 stereocomplex 형성시 분자량과 조성비의 차이는 분해온도나 열적 안정성에 크게 영향을 끼치지 않음을 알 수 있었다. 단일고분자인 두 이성질체가 섞여 stereocomplex-PLA가 되면 더 높은 열적 안정성을 나타내는 것으로 보아 stereocomplex가 형성됨에 따라 L-PLA, D-PLA사이에 interaction이 작용함을 예상할 수 있었다.

열적 특성(DSC): Table 3은 촉매(0.25~1.0 wt%)와 개시제량(0.1~0.5 wt%)을 달리하여 제조된 단일고분자들의 유리전이온도, 용융점, 엔탈피 변화 등을 나타낸 것이다.

- **이성질체 효과:** 같은 조건에서 제조되어 비슷한 분자량을 갖는 L-PLA 1-1(M_n : 49436 g/mol), D-PLA 1-1(M_n : 44671 g/mol)의 용융점, 유리전이온도, 엔탈피 변화 등을 비교해 보았다. 단일고분자 L-PLA 1-1, D-PLA 1-1의 유리전이온도는 각각 69.4, 66.9 °C, 용융점은 각각 178.6 °C, 178.5 °C, 엔탈피 변화는 각각 58.8, 58.9 J/g로 거의 일치하였다(Table 3). 비슷한 분자량을 갖는 단일고분자 이성질체들의 용융점과 유리전이온도 결과들도 L형보다 D형이 약간 더 낮은 온도를 나타내거나 거의 일치하였는데 이것은 L-PLA와 D-PLA는 서로 광학적 활성은 다르지만 같은 결정구조와 열적 특성을 갖기 때문에 비슷한 결과를 나타내는 것이다.

- **분자량 효과:** L-PLA 1-1(M_n : 49436 g/mol), L-PLA 2-1(M_n : 60184 g/mol), L-PLA 3-1(M_n : 84479 g/mol)의 DSC 측정 결과 용융점은 각각 178.6, 178, 178.4 °C로 분자량이 증가할수록 차이가 나타나지 않았지만 유리전이온도는 각각 69.4, 66.9, 67.3 °C로 분자량이 증가할수록 좀 더 낮은 온도를 가리킴을 알 수 있었다. 위의 결과로 보아 많은 차이는 아니지만 분자량이 증가함에 따라 무정형 영역에서의 변화가 조금 더 낮은 온도에서 일어남을 알 수 있다.

- **L-PLA/D-PLA 조성비 효과:** Table 4는 앞서 제조된 단일고분자 L-PLA, D-PLA의 X_D 값을 다르게 하여 제조된 stereocomplex-PLA의 유리전이온도, 용융점, 엔탈피 변화 등을 나타낸 것이다. 분자량 차이에 차이에 따라 X_D 값을 다르게 하여 블렌딩한 Blend 1~12를 비교해 보았다.

A) 저분자량: L-PLA 1-1(M_n : 49436 g/mol), D-PLA 1-1(44671 g/mol)을 $X_D=0.25, 0.5, 0.75$ 값으로 블렌딩하여 형성된

Table 3. Thermal Characteristics of Homopolymers Measured by DSC

Sample	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
L-PLA 1-1	69.4	178.6	58.8
D-PLA 1-1	66.9	178.5	58.9
L-PLA 2-1	66.9	178.0	53.6
D-PLA 2-1	66.9	177.6	55.3
L-PLA 3-1	67.3	178.4	53.5
D-PLA 3-1	61.7	177.6	52.7

Table 4. Thermal Characteristics of Stereocomplex-PLA Measured by DSC

Sample	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
Blend 1	69.3	176.4/236.1	51.0
Blend 2	65.6	240.8	119.9
Blend 3	66.0	174.0/234.7	62.3
Blend 4	70.8	175.6/229.0	55.3
Blend 5	66.8	230.7	102.1
Blend 6	67.5	173.2/229.7	57.6
Blend 7	66.0	177.3/231.3	36.7
Blend 8	66.8	234.8	108.7
Blend 9	66.5	178/231.0	51.9
Blend 10	62.8	176.0/233.0	64.9
Blend 11	63.3	230.8	100.4
Blend 12	62.4	174.0/230.9	52.1

stereocomplex-PLA (Blend 1, Blend 2, Blend 3)의 DSC 측정 결과 유리전이온도는 각각 69.3, 65.6, 66.0 °C가 나타났고 용융점은 동일비로 블렌딩하지 않은 Blend 1, Blend 3의 경우 단일고분자의 용융점이라 생각되는 약 177 °C에서 나타난 용융점 외에 각각 약 57, 56 °C 높아진 236.1 °C, 234.7 °C에서 용융점이 나타났다. 또한 L-PLA 1-1, D-PLA 1-1이 동일비로 결합된 Blend 2는 단일고분자보다 약 54 °C 높아진 240.8 °C의 하나의 용융점만 관찰되었다.

B) 중분자량: L-PLA 2-1(M_n : 60184 g/mol), D-PLA 2-1(M_n : 58982 g/mol)의 조성비를 다르게 하여 형성된 stereocomplex-PLA (Blend 4, Blend 5, Blend 6)의 유리전이온도는 각각 70.81, 66.82, 67.42 °C로 나타나 단일고분자 L-PLA 2-1, D-PLA 2-1의 유리전이온도와 비교했을 때 큰 차이는 나타나지 않았다. 용융점은 동일비로 블렌딩한 Blend 5의 경우 약 53 °C 정도 높아진 230.7 °C에서 나타났지만 동일비로 조성되지 않은 Blend 4, Blend 6의 경우 단일고분자의 용융점이라 생각되는 약 178 °C 부근에서 나타난 용융점 외에 각각 229.0, 229.8 °C에서 용융점이 나타났다.

C) 고분자량: L-PLA 3-1(M_n : 84479 g/mol), D-PLA 3-1(M_n : 71560 g/mol) stereocomplex-PLA (Blend 7, Blend 8, Blend 9)의 DSC 측정 결과 유리전이온도는 66.01, 66.82, 66.51 °C로 거의 일치하였고 용융점의 경우 큰 차이가 나타났는데 동일비로 블렌딩하지 않은 Blend 7, Blend 9의 경우 L-PLA 3-1, D-PLA 3-1의 용융점이라 생각되는 178 °C 부근에서 나타난 용융점 외에 각각 231.3, 231.0 °C에서 용융점이 나타났다. 또한 L-PLA 3-1, D-PLA 3-1이 1:1로 결합된 Blend 8은 234.8 °C의 용융점만 관찰되었다.

D) 고분자량/저분자량: 분자량 차이가 큰 L-PLA 3-1(M_n : 84479 g/mol), D-PLA 1-1(M_n : 44671 g/mol)을 블렌딩하여 형성된 stereocomplex-PLA (Blend 10, Blend 11, Blend 12)의 유리전이온도는 각각 62.84, 63.25, 62.43 °C로 비슷하였지만 단일고분자의 유리전이온도보다 2~4 °C 정도 낮아졌음을 알 수 있다. L-PLA 3-1, D-PLA 1-1의 용융점은 각각 178.4, 178.5 °C에서 나타나고 동일비로 블렌딩하지 않은 Blend 10, Blend 12의 경우 178 °C 부근에서의 용융점 외에 각각 50 °C 이상 올라간 233, 230.9 °C에서 용융점이 나타나는데 1:1로 결합된 Blend 11의 경우 230.8 °C에서 하나의 용융점만이 관찰되었다. Figure 7에 이 결과의 DSC 측정 그래프를 나타내

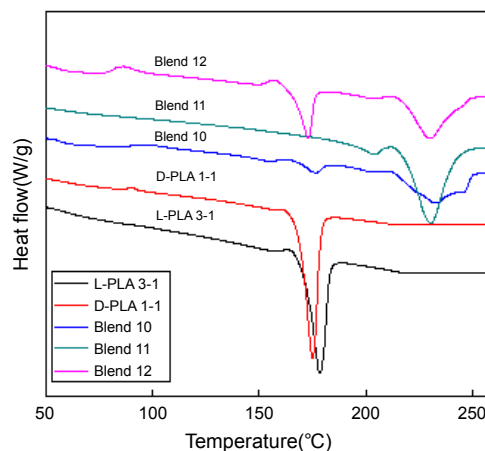


Figure 7. DSC thermograms of L-PLA/D-PLA blends with different X_D values.

비교했고 앞서 살펴본 A, B, C 결과들도 모두 같은 경향성을 나타내었다.

이러한 결과들로 보아 단일고분자 L-PLA, D-PLA는 1:1 화학양론적비로 stereocomplex를 형성하고 상호 interaction이 작용하여 용융점이 높아졌음을 예상할 수 있었고 Table 4에 나타난 ΔT_m 의 결과도 이를 뒷받침해준다. 앞서 살펴본 TGA 결과에서 단일고분자보다 stereocomplex-PLA의 분해온도가 높아진 결과와도 연관성이 있음을 알 수 있었다. 고분자는 결정과 비결정 영역이 섞여 있고 비결정 영역에서 유리전이온도, 결정영역에서 용융점이 나타나는데 용융점은 결정 크기에 영향을 미친다. 두 이성질체의 결합으로 stereocomplex-PLA가 형성되며 용융점이 올라간 것으로 보아 결정 크기가 커졌고 분자간 평균 거리가 가까워졌음을 예상할 수 있었다.

모폴로지의 분석(XRD):

- L-PLA/D-PLA 조성비 효과: A) 저분자량, B) 중분자량, C) 고분자량, D) 고분자량/저분자량으로 나누어 나타낸 앞의 결과와 같이 분자량별로 나타내었을 때 단일고분자 L-PLA, D-PLA의 회절패턴과 피크는 모두 같은 위치에서 나타났고 stereocomplex-PLA(Blend 1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12)의 패턴과 피크도 같았으며 Blend 2, 5, 8, 10 역시 같은 결과를 나타내어 모두 일정한 경향성을 보였다. Figure 8에 XRD 결과를 나타내었고 회절패턴과 피크의 위치, Bragg's law ($n\lambda = 2d\sin\theta$)를 통해 분자간 평균거리를 알아보았다.

- 고분자량/저분자량: Figure 8은 단일고분자 L-PLA 3-1(M_n : 84479 g/mol), D-PLA 1-1(M_n : 44671 g/mol) 그리고 이들의 조성비를 다르게 하여 형성된 stereocomplex-PLA(Blend 10, Blend 11, Blend 12)의 XRD 회절패턴을 나타낸 것이다. L-PLA 3-1은 2θ : 16.8°, 19.1°, D-PLA 1-1은 2θ : 16.8°, 19.1°의 같은 위치에서 주요 피크가 나타났고 회절패턴도 같았다. Blend 10은 2θ : 11.9°, 16.8°, 19.1°, 20.7°, 23.8°, Blend 11은 2θ : 12.1°, 16.9°, 20.9°, 24.2°, Blend 12는 2θ : 11.9°, 16.7°, 19°, 20.6°, 22.3°, 23.9°에서 주요 피크가 나타났다. 동일비로 결합한 Blend 11은 동일비로 결합한 Blend 2, Blend 5, Blend 8과 같은 회절패턴을 나타냈지만 16.9° 부근의 피크가 조금 더 뚜렷하게 나타났다. Blend 10은 2θ : 22° 부근에서 피크가 약하게 나타났으나 Blend 12의 피크 위치와 회절 패턴이 거의 일치하였다. XRD 회절패턴을 통해 단일고분자와 stereocomplex-PLA의 구조는 완전히 달라진 것을 확인하였고 Blend 10, Blend 12

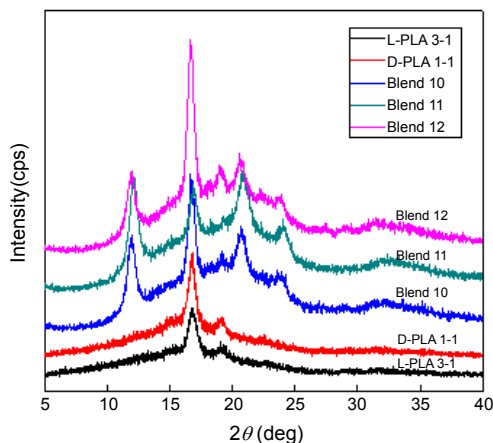


Figure 8. XRD patterns of L-PLA/D-PLA blends with different X_D values.

는 L-PLA, D-PLA가 동일비로 결합하여 stereocomplex-PLA를 형성한 후 남은 단일고분자가 섞여있기 때문에 Blend 11과 단일고분자 L-PLA 3-1, D-PLA 1-1의 피크가 모두 나타나는 것이다. 분자간 평균거리를 구해본 결과 L-PLA 3-1, D-PLA 1-1은 각각 4.96, 4.97 Å로 거의 일치하였으나 Blend 10, Blend 11, Blend 12는 4.67, 4.65, 4.6 Å로 분자간 평균거리가 가까워졌음을 알 수 있었다.

기계적 강도(UTM) 측정: 이성질체 효과 동일한 조건(축매 0.25 wt%, 개시제 0.5 wt%, 중합온도 140 °C)에서 제조된 L-PLA 1-1, D-PLA 1-1의 응력-변형 곡선을 Figure 9에 나타내었다. L-PLA 1-1과 D-PLA 1-1을 비교해보면 L-PLA 1-1의 항복강도가 D-PLA의 항복강도보다 더 높게 나타났으며 즉, 파단시 연신율이 더 크고 Young's 모듈러스 값의 비교시 거의 비슷한 값을 나타내었다. 따라서 L-PLA 1-1의 강도가 더 크고 경도가 작다는 사실을 알 수 있으며, 이성질체간 활성화와 순도의 차이로 인해 D형보다 L형의 분자간 결합력이 더 강하다고 예상할 수 있었다.

- 분자량 효과: L-lactide, D-lactide를 단량체로 하여 일정한 축매량(0.25 wt%) 하에 개시제량(0.5~0.1 wt%)을 달리하여 중합온도 140 °C에서 중합한 L-PLA 1-1(49436 g/mol), L-PLA 2-1(60184 g/mol), L-PLA 3-1(84479 g/mol)과 D-PLA 1-1(44671 g/mol), D-PLA 2-1(58982 g/mol), D-PLA 3-1(71560 g/mol)의 응력-변형 곡선을 Figure 10에 나타내어 분자량 증가에 따른 응력값, 신장률의 변화를 알아보고자 하였다. 그래프 곡선을 보면 알 수 있듯이 분자량이 증가할수록 최대 응력값, 신장률이 커지는 것을 알 수 있다. L-PLA 2-1, L-PLA 3-1의 최대 응력값 차이에 비해 L-PLA 2-1의 모듈러스 값이 작게 나타난 것으로 보아 L-PLA 3-1보다 상대적으로 L-PLA 2-1의 연성이 크다는 사실을 알 수 있었다.

마찬가지로 D-PLA 1-1, 2-1, 3-1의 결과 분자량이 증가할수록 역시 최대 응력값, 신장률이 커진다는 사실을 알 수 있었고 분자량이 증가할수록 강도가 증가한다는 사실을 확인하였다.

- L-PLA, D-PLA 조성비 효과: 단일고분자 L-PLA 1-1, D-PLA 1-1과 이들의 조성비를 다르게 하여 형성된 stereocomplex-PLA의 강도를 비교하기 위해 응력-변형 곡선을 Figure 11에 나타내었다. 단일고분자 L-PLA 1-1, D-PLA 1-1보다 이들이 결합하여 stereocomplex가 형성된 Blend 1, Blend 2, Blend 3의 최대 응력값, 파단시 연신율(elongation at break)이 증가하는 것으로 보아 단일고

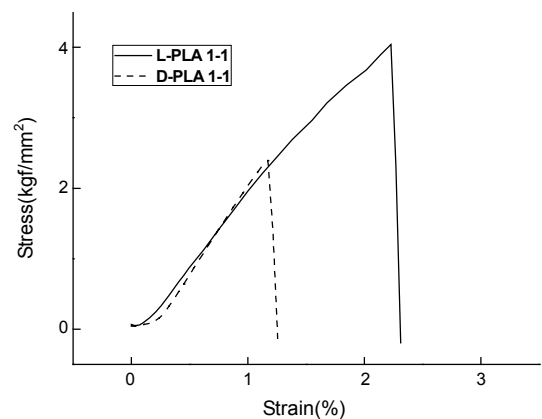


Figure 9. Stress-strain curves of L-PLA 1-1 and D-PLA 1-1.

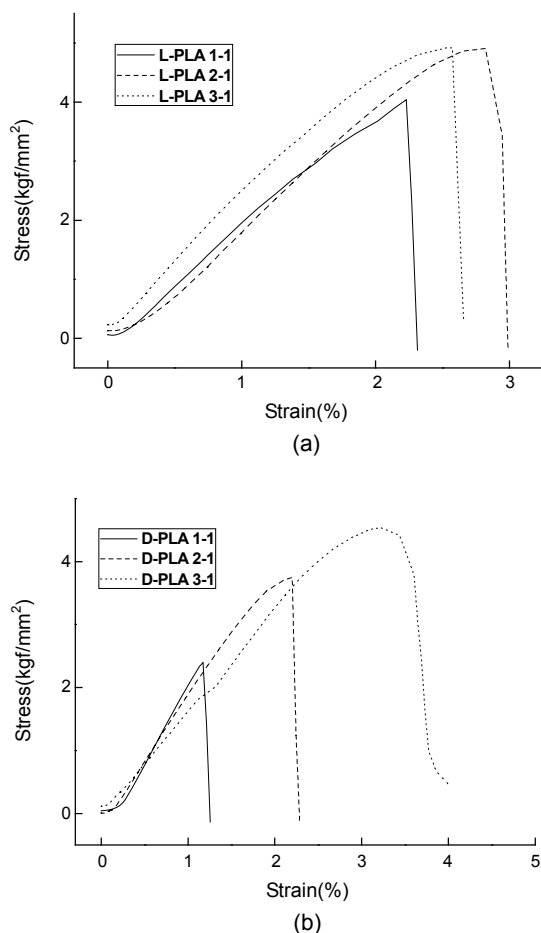


Figure 10. Stress-strain curves of L-PLA, D-PLA with different M_n : (a) L-PLA 1-1, 2-1, 3-1; (b) D-PLA 1-1, 2-1, 3-1.

분자보다 stereocomplex-PLA의 강도가 증가한다는 사실을 확인하였고 blends 사이에 모듈러스 값은 거의 차이가 나지 않았다. 동일비로 결합하지 않은 Blend 3은 동일비로 결합한 Blend 2보다 최대 응력값이 크게 나타났지만 모듈러스 값은 비슷하였다. 이같은 결과로 보아 Blend 2는 Blend 3보다 강도는 약하지만 연성이 크다는 사실을 알 수 있었다. 또한 stereocomplex-PLA형성시 L-PLA와 D-PLA간 강한 interaction이 작용한다는 사실을 확인할 수 있었다.

결론

1) 개시제로 lauryl alcohol, 촉매로 tin 2-ethylhexanoate(Tin 2-octoate)를 사용하여 ring opening polymerization을 진행함으로써 L-PLA와 D-PLA를 제조할 수 있다.

2) L-PLA와 D-PLA의 분자량은 동일한 촉매량 하에서 개시제량에 의존하며 일정한 경향성을 나타내고 동일한 개시제량 하에서 촉매량이 증가할수록 분자량이 약간 감소하는 경향을 나타냈으나 크게 영향을 받지 않는다.

3) L-PLA, D-PLA의 용융점은 177 °C 내외로 나타났고 stereocomplex-PLA의 용융점은 230~240 °C 사이에 존재한다.

4) TGA의 결과로 보아 stereocomplex-PLA의 분해온도는 단일 고분자 L-PLA, D-PLA보다 증가한다.

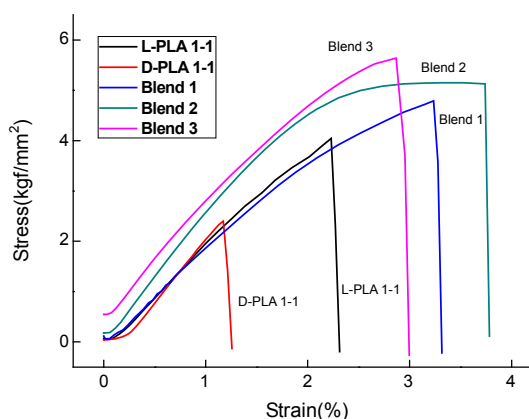


Figure 11. Stress-strain curves of L-PLA/D-PLA blends with different X_p values.

5) XRD 회절패턴은 stereocomplex-PLA와 각각 L-PLA, D-PLA와 비교했을 때 서로 상이하게 나타나는 것으로 보아 모폴로지 변화를 알 수 있다.

6) Stereocomplex가 형성된 경우 Bragg's law에 의해 L-PLA, D-PLA보다 분자간 평균거리가 가까워짐을 알 수 있다.

7) 기계적 강도의 측정에서 단일고분자보다 stereocomplex-PLA의 최대 응력값과, 신장률이 증가함을 확인하였고, 동일비로 결합한 stereocomplex-PLA가 동일비로 결합하지 않은 stereocomplex-PLA보다 연성이 커짐을 확인하였다.

8) 분자량이 증가할수록 강도가 증가하고 신장률 또한 증가한다.

9) L-PLA, D-PLA blends는 이성질체 사이에 강한 interaction이 작용하여 stereocomplex를 형성하고 있음을 예상할 수 있다.

10) 이성질체인 L-PLA, D-PLA는 같은 구조를 갖기 때문에 열적 성질과 모폴로지의 차이는 나타나지 않았지만 대체적으로 L형보다 D형의 강도가 낮고 같은 조건에서 분자량이 낮게 합성되는 사실로 보아 L형보다 D형이 다소 낮은 활성을 나타냄을 알 수 있다.

참고 문헌

1. C. Y. Park, Y. H. Choi, and W. K. Lee, *J. Environ. Sci.*, **18**, 797 (2009).
2. Y. S. You, K. H. So, and M. S. Chung, *Korean J. Food. Sci. Technol.*, **40**, 365, (2008).
3. M. A. Cole, *Agricultural and Synthetic Polymers (chapter 8)*, **433**, 76 (1990).
4. W. M. Doane, *Starch-Starke*, **44**, 292 (1992).
5. M. F. Koenig and S. J. Huang, *Polymer*, **36**, 1877 (1995).
6. K. Na, E. K. Shin, Y. E. Kim, D. W. Kim, and K. Y. Lee, *J. Res. Int. Catalysis*, **20**, 117 (1998).
7. H. Tsuji, *Macromol. Biosci.*, **5**, 569 (2005).
8. Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, and S. H. Hyon, *Macromol.*, **20**, 904 (1987).
9. H. Tsuji and Y. Ikada, *Macromol.*, **40**, 6699 (1999).
10. H. Yamane and K. Sasai, *Polymer*, **44**, 2569 (2003).
11. J. Slager, M. Gladnikoff, and A. J. Domb, *Macromol. Symposia*, **175**, 105 (2001).
12. Y. Fan, H. Nishida, Y. Shirai, Y. Tokiwa, and T. Endo, *Polym. Degrad. Stabil.*, **86**, 197 (2004).