

Glycidol을 개시제로 이용한 L-lactide 개환중합

임진형 · 김다희* · 고영수*[†]

공주대학교 신소재공학부, *공주대학교 화학공학부
(2013년 3월 26일 접수, 2013년 5월 23일 수정, 2013년 7월 16일 채택)

Ring-Opening Polymerization of L-lactide with Glycidol as Initiator

Jin-Heong Yim, Da Hee Kim*, and Young Soo Ko*[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Budaedong 275, Chungnam 330-717, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Budaedong 275, Chungnam 330-717, Korea

(Received March 26, 2013; Revised May 23, 2013; Accepted July 16, 2013)

초록: Al(O-*i*-Pr)₃을 촉매로 이용하고 중합 개시제로 glycidol을 사용하여 L-lactide를 개환중합하여 glycidol-poly(lactide)(Gly-PLA)를 얻었다. ¹H NMR 분석 결과 glycidol의 말단에 존재하는 수산기가 Gly-PLA에는 존재하지 않았고 이를 통해 glycidol의 말단에 존재하는 OH기가 개시제의 역할을 하여 중합이 진행되었음을 확인하였다. L-lactide 용액중합과 벌크중합을 진행하였으며, L-lactide/glycidol 몰비, 중합 온도와 시간에 따라 생성된 Gly-PLA의 분자특성을 관찰하였다. L-lactide/glycidol 몰비가 증가할수록 수율과 분자량은 증가하였다. 또한 L-lactide/glycidol 몰비가 증가할수록 저분자량에 해당하는 낮은 녹는점 피크는 줄어들고, 고분자량에 해당하는 높은 녹는점 피크가 증가하였다.

Abstract: Glycidol-poly(lactide) (Gly-PLA) were synthesized via L-lactide ring opening polymerization with glycidol as an initiator and Al(O-*i*-Pr)₃ catalyst. The structure of Gly-PLA was analyzed and successfully confirmed by ¹H NMR. The OH group of glycidol in Gly-PLA was absent according to the ¹H NMR analysis, indicating that the terminal OH group of glycidol successfully served as an initiator in the L-lactide polymerization. The solution and bulk polymerizations of L-lactide with glycidol were performed to examine the effect of L-lactide/glycidol molar ratio, polymerization temperature and time on the molecular characteristics of Gly-PLA. The conversion and molecular weight increased with an increase in L-lactide/glycidol molar ratio. Gly-PLA showed the bimodal type DSC curve. The low *T*_m peak of low molecular weight reduced but the high *T*_m peak of high molecular weight increased as L-lactide/glycidol molar ratio increased.

Keywords: L-lactide, glycidol, aluminum isopropoxide, initiator.

서 론

Poly(lactide)(PLA)는 전분과 같은 바이오매스 자원에서 생산되는 생분해성 지방족 폴리에스터이다. 특히 생체 적합 물질로서 의료 응용 분야에서 널리 연구되고 있다. 이 외에도 수명이 짧은 제품을 포장하는 포장용기로 사용되며, 여러 분야에서 독성이 없는 친환경 소재로 주목을 받고 있다.¹⁻³ PLA는 lactic acid를 축합 중합을 통해 합성하는 방법과 lactide의 ring-opening polymerization(ROP)에 의해 합성하는 두 가지 중합 기술이 개발되었다. 축합 중합의 경우, 상업적으로 가장 매력적인 경로의 PLA 중합 방법이지만, 고분자량의 폴리머

를 얻기 위해서 lactic acid의 순도가 매우 높아야 중합이 되는 단점을 가지고 있다. 반면, 미국의 CargillDow는 dimeric lactide 화합물로 ROP을 이용하여 PLA를 합성하였고, 이 때 Tin계 화합물을 중합촉매로 활용하여 고분자량의 PLA를 합성 및 상업화하였다.⁴⁻⁸ ROP의 공정은 양이온, 음이온, 조화 삽입 메카니즘을 가지며, 후자의 경우 관심이 증가하고 있다.⁹ 양이온 메카니즘은 고분자량의 PLA를 얻기 어렵고 음이온 메카니즘은 고분자의 분자량 조절과 분자량 분포 제어가 힘들며 부반응이 일어나는 단점을 가지고 있다.¹⁰⁻¹³ 따라서 분자량 조절에 가장 효율적인 방법으로서 조화 삽입 메카니즘을 통한 연구가 중요시되고 있다.¹⁴ 이때 사용되는 촉매는 Sn(Oct)₂가 대표적이며 Al계 화합물도 연구가 활발히 진행되고 있다. Al계 화합물로 대표적인 것이 aluminum isopropoxide이며 이를 이용한 중합 메카니즘을 Figure 1에 나타내

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ysko@kongju.ac.kr

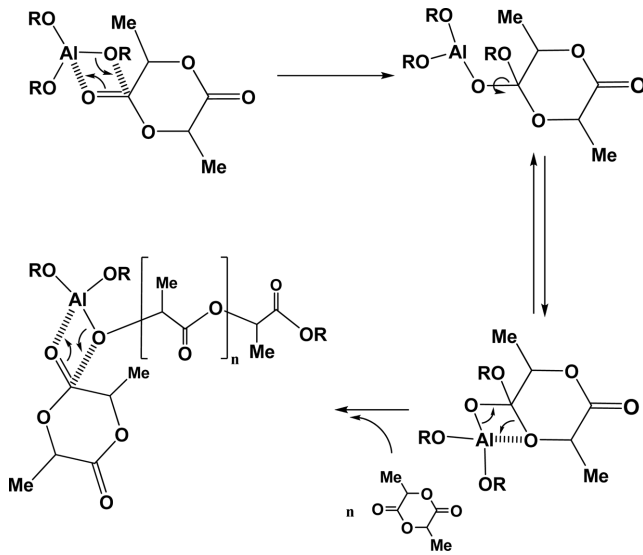


Figure 1. Polymerization mechanism of *L*-lactide using $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ as a catalyst.

었다. 최근 본 그룹에서도 다양한 Al계 화합물을 이용한 *L*-lactide 중합 특성에 관한 연구를 발표하였다.¹⁵⁻¹⁸ 중합촉매 연구 외에, 알코올계의 개시제를 사용하거나 caprolactone, glycolide 등과 공중합하여 PLA의 물성을 개선시키는 연구가 진행되고 있다.¹⁹⁻²² 다양한 기능화된 그룹 중, 에폭시 그룹은 약물, 단백질 및 유전자의 공유 결합을 가능하게 할 뿐 아니라 CO_2 와의 공중합을 가능하게 하여 다양한 공중합체를 만들 수 있다.^{23,24}

본 연구에서는 PLA 중합촉매로 $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 을 선택하고, 중합 개시제로 고리형 화합물인 glycidol을 개시제로 사용하여 glycidol-poly(lactide)(Gly-PLA)를 중합하였다. 이 때 개시제로 glycidol을 사용하였을 때 보이는 lactide 중합 특성과 생성되는 고분자의 분자구조 특성에 대하여 조사하였다. 이렇게 생성된 Gly-PLA의 최종 구조는 반복단위체 말단에 epoxy ring이 존재한다. 이와 같이 말단기에 존재하는 epoxy ring은 추가적으로 CO_2 와 중합을 통하여 ring이 열리면서 Gly-PLA와 공중합을 할 수 있을 것으로 기대되며 따라서 다양한 분자량을 갖는 Gly-PLA 합성과 조건에 대한 연구가 필수적이다. 이러한 Gly-PLA는 말단기에 에폭시기를 통하여 다양한 중합을 통하여 고부가 가치화시킬 수 있을 것으로 예상된다. 얻어진 Gly-PLA는 $^1\text{H NMR}$, GPC, DSC 등을 이용하여 분석하였다.

실 험

시약. 단량체와 $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 은 수분과 산소 등에 민감하게 반응하기 때문에 질소 분위기하에서 실험을 진행하였다. 단량체인 (3*S*)-*cis*-3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione(*L*-lactide)은 Aldrich사에서 구매하여 정제 없이 사용하였고 glove box

Table 1. Catalyst, Co-catalyst, and Monomer Employed in Polymerization of *L*-lactide

Structure			
Name	Aluminum isopropoxide	Glycidol	<i>L</i> -lactide

내 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지된 cooling box에서 보관하였다. 촉매로 사용된 $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 은 Aldrich사에서 구매하여 정제 없이 그대로 사용하였다. 개시제인 glycidol은 Aldrich사의 제품을 정제 없이 사용하였다. 사용된 단량체, 개시제, 촉매의 구조를 Table 1에 나타내었다. 용액 중합 시, 용매로 사용된 toluene(J.T. Baker Inc.)은 질소 분위기 하에서 sodium과 benzophenone을 넣고 8시간 이상 환류시킨 후 사용하였다. 벌크 중합 시, 중합체를 녹일 때 사용된 dichloromethane(MC, J.T. Baker사)은 정제 없이 사용하였다. 질소 가스는 REDOX 산소 제거 컬럼(Fisher)과 5A/13X molecular sieve 컬럼(Aldrich)을 통과시켜 산소와 수분을 제거한 후 사용하였다.

PLA 용액중합. 모든 반응은 glove box 및 schlenk 기술을 이용하여 질소 분위기하에 실험을 진행하였다. 중합 반응은 마그네틱 바를 넣은 20 mL vial을 이용하였으며, 온도는 oil bath를 사용하여 일정하게 유지하였다. Glove box에서 1 g의 *L*-lactide를 넣어준 후 schlenk line을 이용하여 질소 분위기에서 $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 과 lactide에 대한 glycidol의 몰비($[\text{LA}]/[\text{G}] = 20, 50, 100, 200$)를 변화시켜 glycidol을 넣은 후, 용매인 toluene 5 mL를 넣고 일정 온도의 oil bath에서 1시간 동안 교반하였다. 반응완료 후 중합체를 메탄올에 침전 및 교반한 후 진공 여과로 용매와 분리하였다. 생성된 중합체는 하루 동안 상온 건조 후 1시간 동안 진공건조하였다. 중합 온도는 70, 85, 90, 110 $^\circ\text{C}$ 로 변화시켰다.

PLA 벌크중합. 모든 반응은 glove box 및 schlenk 기술을 이용하여 질소 분위기하에 실험을 진행하였다. 중합 반응은 마그네틱 바를 넣은 20 mL vial을 이용하였으며, 온도는 oil bath를 사용하여 일정하게 유지하였다. Glove box에서 2 g(14 mmol)의 *L*-lactide를 넣어준 후 schlenk line을 이용하여 질소 분위기에서 $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$ 과 몰비를 변화시킨 양의 glycidol을 넣고 일정 온도의 oil bath에서 일정시간 동안 교반한 후 중합을 정지하였다. 덩어리진 중합체는 MC를 이용하여 녹인 후 메탄올에 침전시켰다. 생성된 중합체를 진공 여과로 용매와 분리한 뒤 하루 동안 상온건조 후 1시간 동안 진공건조하였다. 중합 온도는 100, 110, 130, 150, 170 $^\circ\text{C}$ 로 변화시켰으며, 중합 시간은 5분으로 고정시켰다.

측정 및 분석. 생성된 PLA의 구조는 $^1\text{H NMR}$ (Bruker Biospin, AVANCE III 400)을 통해 측정하였다. 분석에 사용

된 용매는 dimethyl sulfoxide(DMSO- d_6 , CIL)를 사용하였다. 고분자의 열분석은 DSC(differential scanning calorimetry, TA 2010)를 사용하여 200 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 1차 scan하여 열이력을 없애고 동일한 온도 범위에서 다시 10 °C/min의 승온 속도로 2차 scan하여 DSC 곡선을 얻어 피크의 위치로 녹는점과 유리전이온도를 측정하였다. 분자량은 GPC(gel permeation chromatography)를 이용하여 분석하였고, Waters사의 Breeze 프로그램에서 pump(waters 1515), RI detector(waters 2414), column(Waters styragel HR 4E and HR 5E)를 이용하였다. 이동상은 tetrahydrofuran(THF, J.T. Baker, HPLC급), 흐름 속도는 1 mL/min이며, polystyrene standard(Shodex, SM-105)를 이용하여 calibration 곡선을 작성하였다.

결과 및 토론

용액 중합. 중합촉매로 Al(O-*i*-Pr)₃로 선정하고, 개시제로 glycidol, 용매로 toluene을 사용하여 중합을 진행하였다. Al(O-*i*-Pr)₃와 glycidol이 아닌 다양한 alcohol과의 exchange reaction은 이미 많은 ring-opening 중합에서 연구가 진행되었다.^{25,26} 본 연구에서는 Al(O-*i*-Pr)₃과 glycidol 두 화합물간의 반응을 통해 얻어지는 생성물의 isolation을 통해 ligand exchange reaction을 직접 분석, 관찰하지는 않았으나 이러한 기존의 문헌을 통해 Al(O-*i*-Pr)₃의 isopropoxide 리간드 중 1~3개의 리간드가 glycidol과 exchange 반응이 initiator/catalyst 몰비에 따라 진행되었을 것으로 예상된다.^{25,26} 본 연구에서 중합 반응을 위하여 사용된 glycidol/catalyst 몰비는 1.5~6.7이었으며 따라서 이론적으로 1~3개의 ligand exchange가 가능하다. 이렇게 glycidol로 리간드가 교환된 Al 화합물 중합시스템에서 예상되는 중합 메커니즘을 Figure 2에 나타내었다. 중합 시간을 1시간으로 고정하고, 몰비([LA]/[G]=20, 50, 100, 200), 중합온도를 변화시켜 실험한 결과를 Table 2에 나타내었다.

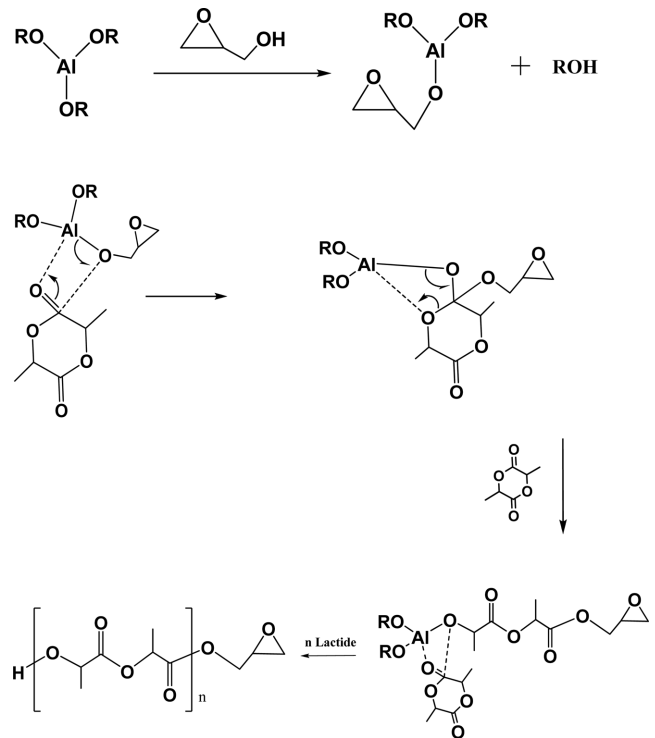


Figure 2. Polymerization mechanism of *L*-lactide using Al(O-*i*-Pr)₃ with glycidol as initiator.

Figure 3(a)의 glycidol 구조와 Figure 3(b)의 생성된 Gly-PLA의 구조를 ¹H NMR을 통하여 분석하였다. 분석에 사용된 고분자는 [LA]/[G]의 몰비가 20인 Gly-PLA이다. Glycidol에서 볼 수 있는 methylene proton(δ 2.51-2.71), methane proton(δ 3.0), methylene proton(δ 3.30-3.64)이 Gly-PLA에서는 약간의 shift을 통해 존재하는 것을 확인하였다. 반면, glycidol의 말단에 존재하는 수산기(δ 4.7)가 Gly-PLA에는 존재하지 않는다. 이는 glycidol의 수산기가 개시제의 역할을 하여 중합을 시작함을 나타낸다. 이렇게 생성된 Gly-PLA에서는 PLA의

Table 2. Effects of Molar Ratio of LA/Glycidol and Polymerization Temperature on Solution Polymerization of *L*-lactide^a

[LA]/[Catalyst] ^b	[LA]/[initiator] ^c	Temperature (°C)	Yield (g)	Conversion (%)	M_n (g/mol)	PDI	T_m (°C)
30	20	110	0.479	47.9	3200	1.28	127.7
	50		0.663	66.3	3900	1.27	139.0
	100		0.689	68.9	4400	1.27	143.8
	200		0.710	71.0	4800	1.25	145.9
		70	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d
		85	0.555	55.5	3400	1.19	132.5
		90	0.586	58.6	3700	1.20	135.2
		110	0.710	71.0	4300	1.26	145.9

^aPolymerization condition: *L*-lactide = 2 g (1.4 mmol), polymerization time = 1 hr, toluene = 5 mL. ^b[LA]/[Catalyst] molar ratio = 30. ^c[LA]/[initiator] molar ratio. ^dNot measured.

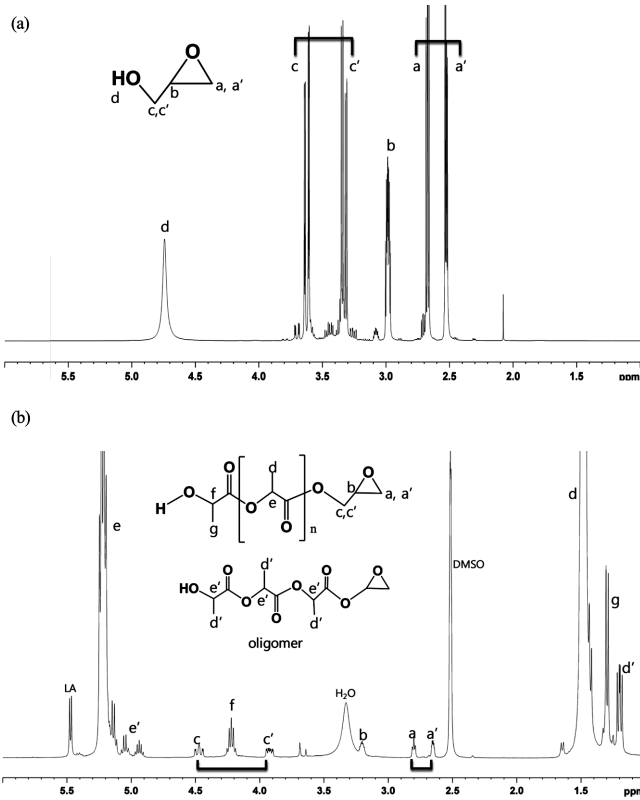


Figure 3. ¹H NMR spectra of (a) glycidol; (b) Gly-PLA([LA]/[G]=20).

주요피크인 methyl proton(CH₃)과 methine proton(CH)을 각각 δ 1.45, 1.30과 δ 5.22, 4.22에서 확인하였다. 고분자피크 외에 δ 1.2와 δ 4.9-5.0에서 또 다른 methyl proton과 methine proton이 존재하는 것을 확인하였다. 이것은 고분자 외에 oligomer가 생성되는 것으로 판단된다.²⁷ 이렇게 생성된 Gly-PLA의 최종 구조는 말단기에 epoxy ring이 존재한다. Epoxy ring은 추가적으로 CO₂와 중합을 통하여 ring이 열리면서 Gly-PLA와 공중합을 할 수 있으며, 또 다른 중합을 통하여 고부가 가치화시킬 수 있을 것으로 예상된다.

중합체는 단량체에 대한 촉매 혹은 개시제의 비율에 의해 영향을 받게 된다. Table 2에서 볼 수 있듯이 [LA]/[G]의 몰비가 증가할수록 전환율이 증가하였다. 이는 [LA]/[G]의 몰비가 낮을수록, 즉 개시제의 농도가 높을수록 개시제에 의한 촉매의 활성점 숫자가 증가하여 저분자량의 올리고머를 생성하게 된다. 실험 과정에서 생성된 고분자는 메탄올에 침전하여 얻게 되는데, 저분자량의 올리고머는 메탄올에 용해되어 침전되지 않는다.²⁸ 따라서 최종적으로 측정되는 전환율에 영향을 미치게 된다. Figure 4는 GPC 분석 결과로서 [LA]/[G]의 몰비가 증가함에 따라 분자량도 증가한다. 이는 반응미디엄의 단위부피당 개시제에 의한 촉매활성점의 숫자가 감소하고 이에 따른 단위 촉매활성점 당 단량체의 농도가 증가하기

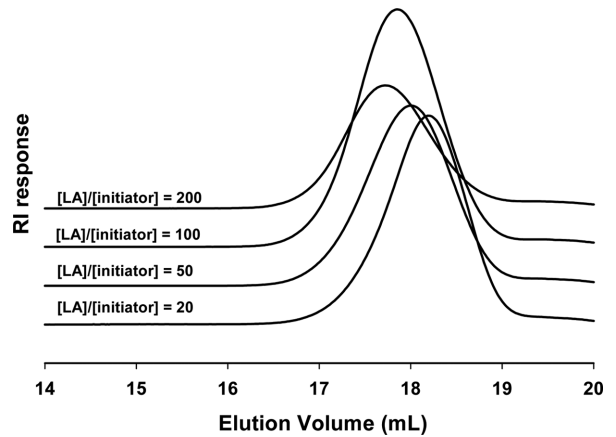


Figure 4. Relationships between molecular weights of L-lactide ROP and molar ratio of [LA]/[G] in solution polymerization.

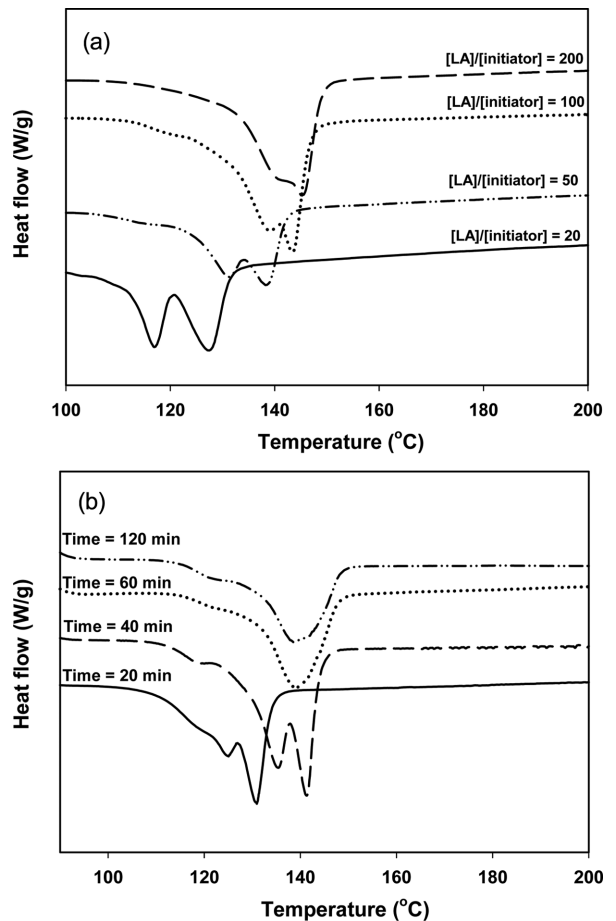


Figure 5. Relationships between melting point of Gly-PLA and (a) [LA]/[G] molar ratio; (b) polymerization time in solution polymerization.

때문인 것으로 보인다. 중합체의 열적 특성을 확인하기 위하여 DSC 측정을 하였다. Figure 5(a)와 같이 [LA]/[G]의 몰비

가 증가함에 따라 녹는점이 증가한다. 생성된 Gly-PLA는 고분자량과 저분자량에 해당하는 bimodal한 형태의 녹는점을 갖는다. 또한 몰비가 증가할수록 bimodal한 형태의 녹는점은 유지하면서, 저분자량의 피크는 줄어들고, 고분자량의 피크가 증가함을 알 수 있다. 이는 몰비가 증가함에 따라 Figure 4와 같이 분자량이 증가하였는데, 높은 분자량의 PLA는 높은 녹는점을 갖기 때문이다.²⁹ 온도 변화에 따른 중합특성을 알아보기 위해서 [LA]/[G]의 몰비를 50으로 고정하고 톨루엔의 끓는점 미만의 온도(70, 85, 90, 110 °C)에서 중합을 각각 진행하였다. 70 °C에서는 중합이 되지 않았으며, 85 °C에서 55%의 전환율을 보이며, 온도가 증가할수록 전환율과 분자량이 증가하였다.

[LA]/[G]를 50으로 고정하고, 중합 시간에 따른 결과를 Table 3에 나타내었다. 중합이 활성을 나타내는데 10분 가량의 induction time이 존재하였으며, 40~120분에서는 중합 시간이 길어질수록 전환율과 분자량이 증가하였다. 이는 기존 L-lactide 개환 중합이 갖는 living polymerization 특성을 갖는 것으로 판단된다. Figure 5(b)는 중합 시간에 따른 DSC 결과로서, bimodal한 형태의 녹는점을 갖는다. 용액 중합 내에서 [LA]/[G]의 몰비와 중합 온도, 중합 시간을 조절함으로

써 생성된 Gly-PLA 분자량 및 분자량 분포도를 조절할 수 있었다.

벌크 중합. 벌크 중합은 중합촉매로 Al(O-*i*-Pr)₃을 선정하고, 개시제로 glycidol을 사용하여 중합을 진행하였다. 중합 시간을 5분으로 고정하고, [LA]/[G]의 몰비, 중합온도를 변화시켜 실험한 결과를 Table 4에 나타내었다. 앞 절의 용액 중합과 비교했을 때, 보다 높은 전환율을 보인다. 용액 중합의 경우, 사용되는 용매에 대한 연쇄이동이 생기기 때문에 벌크 중합보다 생성 중합체의 평균 분자량도 낮고, 중합 속도도 느리다. 또한 벌크 중합의 경우 불순물의 혼합없이 순수한 중합체를 얻을 수 있는 장점을 가진다.²³ [LA]/[G]의 몰비에 대한 결과를 보면, 앞 절의 용액 중합과 마찬가지로 몰비가 증가할수록 전환율이 증가하였다. 또한 몰비가 증가할수록 분자량이 증가하며 1.26~1.35 값의 PDI를 갖는다(Figure 6). 이는 앞 절에서 설명하였듯이 반응미디엄의 단위부피당 개시제에 의한 촉매활성점의 숫자가 감소하고 이에 따른 단위 촉매 활성점 당 단량체의 농도가 증가하여 분자량이 증가하는 것으로 보인다. DSC 분석 결과를 Figure 7(a)에 나타내었다. PLA는 분자량에 따라 녹는점이 변한다. Figure 6에서 몰비가 증가할수록 분자량이 증가하였으며, 그에 따라 녹는점 또한

Table 3. Effects of Polymerization Time on Solution Polymerization of L-lactide^a

[LA]/[Catalyst] ^b	[LA]/[initiator] ^c	Time (min)	Yield (g)	Conversion (%)	M_n (g/mol)	PDI	T_m (°C)
30	50	10	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d
		20	0.350	35.0	3200	1.19	131.0
		40	0.662	66.2	4000	1.28	141.3
		60	0.683	68.3	4360	1.29	143.6
		120	0.693	69.3	4410	1.32	144.0

^aPolymerization condition : L-lactide = 2 g(1.4 mmol), polymerization temperature = 110 °C, toluene = 5 mL. ^b[LA]/[Catalyst] molar ratio = 30. ^c[LA]/[initiator] molar ratio = 50. ^dNot measured.

Table 4. Effects of Molar Ratio of LA/Glycidol and Polymerization Temperature on Bulk Polymerization of L-lactide^a

[LA]/[Catalyst] ^b	[LA]/[initiator] ^c	Temperature (°C)	Yield (g)	Conversion (%)	M_n (g/mol)	PDI	T_m (°C)
30	20	130	1.206	60.3	3400	1.26	129.0
			1.436	71.8	5000	1.31	134.5
			1.466	73.3	5500	1.34	147.6
			1.491	74.6	6300	1.35	150.8
	50	100	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d
			- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d
		130	1.436	71.8	5000	1.31	134.5
			1.515	75.7	5200	1.43	144.7
			1.578	78.9	4400	1.46	140.3

^aPolymerization condition : L-lactide = 1 g(0.7 mmol), polymerization time = 5 min. ^b[LA]/[Catalyst] molar ratio = 30. ^c[LA]/[initiator] molar ratio. ^dNot measured.

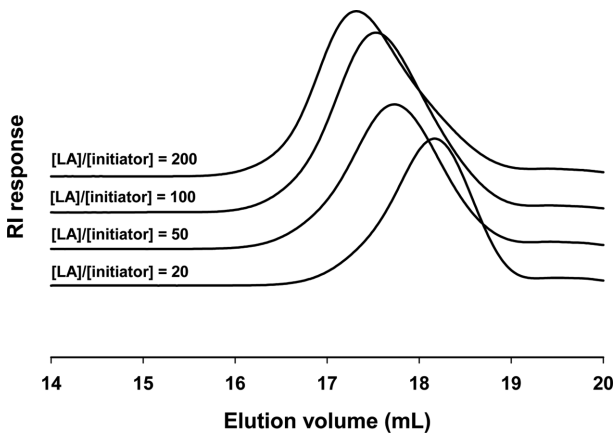


Figure 6. Relationships between molecular weight of Gly-PLA and [LA]/[G] molar ratio in bulk polymerization.

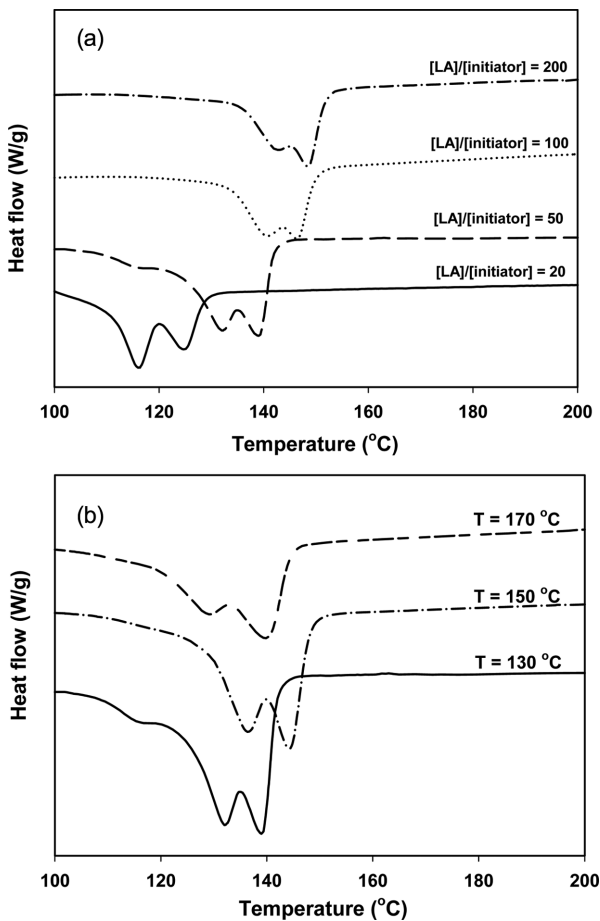


Figure 7. Relationships between melting point of L-lactide ROP and (a) molar ratio of [LA]/[G]; (b) polymerization temperature in bulk polymerization.

유사하게 증가하였다. 생성된 Gly-PLA는 고분자량과 저분자량에 해당하는 bimodal한 형태의 녹는점을 갖는다. 또한 용액 중합과 마찬가지로 몰비가 증가할수록 bimodal한 형태의

녹는점은 유지하면서, 저분자량의 피크는 줄어들고, 고분자량의 피크가 증가함을 알 수 있다. Figure 7(b)는 [LA]/[G]의 몰비를 50으로 고정하고, 온도에 따른 DSC 결과이다. 생성된 Gly-PLA는 고분자량과 저분자량에 해당하는 bimodal한 형태의 T_m 을 갖는다. 벌크중합 내에서 [LA]/[G]의 몰비와 중합 온도를 조절함으로써 분자량 및 분자량 분포도를 조절할 수 있었다.

결론

본 연구에서는 PLA 중합촉매로 Al(O-*i*-Pr)₃을 선택하고, 중합 개시제로 고리형 화합물인 glycidol을 사용하여 glycidol-poly(lactide)(Gly-PLA)를 중합하였다. Glycidol과 생성된 Gly-PLA의 구조를 ¹H NMR을 통하여 분석하였다. Glycidol의 말단에 존재하는 수산기가 Gly-PLA에는 존재하지 않는다. 이는 glycidol의 말단에 존재하는 수산기가 개시제의 역할을 하여 중합을 시작함을 나타낸다. L-lactide와 glycidol의 몰비에 대한 중합 특성을 살펴보았다. 추가적으로, 벌크 중합에서는 온도 변화에 따른 중합 특성을 알아 보았고 용액 중합에서는 온도와 시간 변화에 따른 중합 특성을 알아보았다. 몰비에 따른 중합 결과, [LA]/[G]의 몰비가 증가할수록 수율이 증가한다. 생성된 Gly-PLA는 고분자량과 저분자량에 해당하는 bimodal한 형태의 녹는점을 갖는다. 또한 몰비가 증가할수록 bimodal한 형태의 녹는점은 유지하면서, 저분자량의 피크는 줄어들고, 고분자량의 피크가 증가함을 알 수 있다. 이는 몰비가 증가함에 따라 분자량이 증가하였는데, 높은 분자량의 PLA는 높은 녹는점을 갖기 때문이다. 온도에 따른 중합 결과는 용액 중합에서는 온도가 증가할수록 수율, 분자량, 녹는점 모두 증가하였다. 벌크 중합은 110 °C까지는 중합이 되지 않았고, 130 °C에서부터 중합이 진행되었다. 온도가 증가함에 따라 수율은 증가하였다. 온도가 높아지면 활성이 높아 지기 때문에 중합이 더 잘 진행된 것이라고 예상된다. 용액 중합의 시간변화에 따른 중합결과를 살펴 보면 20분까지는 중합이 진행되지 않았고 40분부터 시간이 증가할수록 수율, 분자량, 녹는점 모두 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 용액 중합과 벌크 중합 내에서 개시제인 glycidol의 몰비와 중합 온도, 중합 시간을 조절함으로써 생성되는 Gly-PLA 분자량 및 분자량 분포도를 조절할 수 있었다. 또한 이렇게 생성된 Gly-PLA의 최종 구조는 반복단위체 말단에 epoxy ring이 존재한다. 이 epoxy ring을 추가적으로 CO₂와 중합을 통하여 ring이 열리면서 lactide와 공중합을 할 수 있으며, 또 다른 중합을 통하여 고부가 가치화시킬 수 있을 것으로 예상된다.

감사의 글: 이 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임 (2013R1A1A2010258).

참고 문헌

1. Q. Tu, J. C. Wang, R. Liu, and J. Wang, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **102**, 331 (2013).
2. M. Spasova, L. Mespouille, O. Coulembier, D. Paneva, N. Manolova, and I. Rashkov, *Biomacromolecules*, **10**, 1217 (2009).
3. H. Tsuji, M. Nakano, S. Katsura, and A. Mizuno, *Biomacromolecules*, **7**, 3316 (2006).
4. A. Amgoune, C. M. Thomas, T. Roisnel, and J. F. Carpentier, *Chem. Eur. J.*, **12**, 169 (2006).
5. M. J. Stanford and A. P. Dove, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 486 (2010).
6. C. P. Radano, G. L. Baker, and M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1552 (2000).
7. A. C. Albertsson and I. K. Varma, *Biomacromolecules*, **4**, 1466 (2003).
8. W. K. Lee, *Clean Technology*, **17**, 194 (2011).
9. P. J. Dijkstra, H. Du, and J. Feijen, *Polym. Chem.*, **2**, 520 (2011).
10. D. Bourissou, B. M. Vaca, A. Dumitrescu, M. Graullier, and F. Lacombe, *Macromolecules*, **38**, 9993 (2005).
11. S. Csihony, T. T. Beaudette, A. C. Sentman, G. W. Nyce, and J. L. Hedrick, *Adv. Synth. Catal.*, **346**, 1081 (2004).
12. F. Nederberg, E. F. Connor, M. Moller, T. Glauser, and J. L. Hedrick, *Angew Chem. Int. Ed.*, **40**, 2712 (2001).
13. M. Basko and P. Kubisa, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **44**, 7071 (2006).
14. O. D. Cabaret, B. M. Vaca, and D. Bourissou, *Chem. Rev.*, **104**, 6147 (2004).
15. J. Y. Yoo, D. H. Kim, and Y. S. Ko, *Polymer(Korea)*, **36**, 593 (2012).
16. J. Y. Yoo and Y. S. Ko, *Polymer(Korea)*, **36**, 693 (2012).
17. Y. H. Noh and Y. S. Ko, *Polymer(Korea)*, **36**, 1 (2012).
18. J. Y. Yoo, Y. J. Kim, and Y. S. Ko, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1137 (2013).
19. H. R. Kricheldorf, I. K. Saunders, and C. Boettcher, *Polymer*, **36**, 1253 (1995).
20. M. L. Shueh, Y. S. Wang, B. H. Huang, C. Y. Kuo, and C. C. Lin, *Macromolecules*, **37**, 5155 (2004).
21. S. Csihony, D. A. Culkin, A. C. Sentman, A. P. Dove, and J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9079 (2005).
22. J. L. Gorczynski, J. Chen, and C. L. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14956 (2005).
23. D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.*, **107**, 2388 (2007).
24. A. Finne and A. C. Albertsson, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **42**, 444 (2004).
25. A. Duda, *Macromolecules*, **29**, 1399 (1996).
26. C. Jacobs, P. Dubois, R. Jerome, and P. Teyssie, *Macromolecules*, **24**, 3027 (1991).
27. J. L. Espartero, I. Rashkov, S. M. Li, N. Manolova, and M. Vert, *Macromolecules*, **29**, 3535 (1996).
28. L. M. Pitet, S. B. Hait, T. J. Lanyk, and D. M. Knauss, *Macromolecules*, **40**, 2327 (2007).
29. A. K. Sudesh, H. Abe, and Y. Doi, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1503 (2000).