

## Methylaluminoxane을 이용한 L-lactide 중합

임진형\* · 김다희 · 고영수†

공주대학교 화학공학부, \*공주대학교 신소재공학부  
(2014년 6월 11일 접수, 2014년 9월 25일 수정, 2014년 10월 1일 채택)

## Polymerization of L-lactide Using Methylaluminoxane

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

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

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

(Received June 11, 2014; Revised September 25, 2014; Accepted October 1, 2014)

**초록:** 본 연구에서는 Al 화합물인 methylaluminoxane(MAO)를 이용하여 L-lactide의 벌크중합 및 용액중합을 실시하였다. 촉매 투입량에 따른 벌크중합 결과, 투입량이 증가할수록 전환율이 증가하였다. 분자량은 촉매 투입량이 0.15 mmol일 때 60800 g/mol로 가장 높은 분자량을 얻었으며 그 이상의 투입량에서는 분자량이 감소하였다. Turnover frequency(TOF)값의 경우 촉매 투입량이 0.15 mmol일 때 가장 크고 촉매 투입량이 증가할수록 감소하였다. 용액중합에서는 30분 가량 induction time이 존재하였다. 중합 시간에 따라 3시간까지 전환율이 선형적으로 증가하였으며 6시간일 때 54700 g/mol로 가장 높은 분자량을 얻었다.

**Abstract:** In this study, the bulk and solution polymerizations of L-lactide using an aluminium compound, methylaluminoxane (MAO), were performed. In the bulk polymerization, the conversion of polymerization was increased with increasing the amount of catalyst in feed. The largest molecular weight (Mw), 60800 g/mol, was shown at the MAO amount in feed of 0.15 mmol, and Mw was decreased above 0.15 mmol of MAO in feed. At the 0.15 mmol of MAO in feed, turn of frequency (TOF) was the highest, and it was decreased with increasing MAO amount in feed. In the solution polymerization, the induction time of 30 min was shown. The conversion of polymerization was linearly increased with the polymerization time, and the highest Mw, 54700 g/mol, was achieved at the polymerization time of 6 h.

**Keywords:** methylaluminoxane(MAO), poly(lactide), L-lactide.

## 서 론

일반적인 범용 플라스틱은 대부분 분해되지 않는 반영구성이기 때문에 환경오염의 원인으로 대두되고 있다. 이에 따라 플라스틱의 가공성, 내구성, 기계적 성질을 유지하면서 사용 후에는 분해성의 기능을 부가하여 플라스틱의 편리성과 환경오염을 해결할 수 있는 생분해성 고분자 물질에 대한 관심이 증가하고 있다.<sup>1-3</sup>

생분해성 고분자는 미생물이 소화할 수 있는 -O-(R)-CO-, 즉 지방족 에스테르결합 및 이와 유사한 구조를 갖도록 합성된 고분자이다. 대표적인 폴리에스테르에는 poly(L-lactide)(PLA)와 poly( $\epsilon$ -caprolactone)(PCL)이 있다. 이 중 PLA는 가장 간단한 구조를 가지며, 식물유래 생분해성 고분자로서 주

목을 받고 있다.<sup>4,6</sup> 지방족 폴리에스테르는 보통 축중합반응(polycondensation)과 개환중합반응(ring-opening polymerization, ROP)으로 합성된다.<sup>7-10</sup>

고분자량의 PLA를 제조하기 위해서는 lactide를 용융상태에서 개환중합하는 방법이 일반적으로 이용되고 있다. Lactide의 개환중합은 여러 종류의 촉매가 사용 가능하며, 사용되는 촉매의 종류에 따라 다양한 메커니즘으로 중합이 진행된다.<sup>11-13</sup> 주로 사용되는 촉매는 tin, aluminium, titanium, zinc 등의 유기금속촉매가 있으며, 많은 연구 결과를 통해 알려졌다.<sup>14-19</sup> 이들 중 tin계 화합물을 중합촉매로 활용하여 고분자량의 PLA를 합성하는 방법이 상용화되었다. 이 때 사용되는 촉매는 stannous octoate가 대표적이며 aluminium계 화합물도 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 Sn계는 PLA내 촉매 잔사로 존재 시 오염물질 위험과 독성으로 인한 환경오염 문제로 Al계 화합물에 관심이 모이고 있다.<sup>20</sup>

본 그룹에서는 다양한 aluminium alkyl 화합물을 이용한 L-

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ysko@kongju.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

lactide 중합에 대한 연구를 진행하였고 알콕시가 없는 Al 화합물도 중합 활성을 가짐을 확인하였다.<sup>21-24</sup> Tributylaluminum(TIBA) 촉매의 경우 Al(O-i-Pr)<sub>3</sub> 보다 활성과 생성된 분자량이 증가하였고 알콕시기를 갖는 Al 화합물보다 알킬기를 갖는 Al 화합물은 분자량을 증가시키는 효과가 있음을 보고하였다. 이러한 결과를 바탕으로 Al계 화합물 혼합촉매 시스템의 L-lactide 용액중합을 실시하여 단일 Al계 화합물과 Al계 혼합화합물의 용액중합 특성의 차이를 보고하였다.<sup>23</sup> Al(O-i-Pr)<sub>3</sub>와 TIBA를 혼합한 촉매의 경우 생성된 PLA의 분자량은 Al(O-i-Pr)<sub>3</sub>의 조성이 증가할수록 감소하였다. 이러한 다양한 조합의 Al계 혼합촉매 시스템을 통해 GPC 곡선에서 PLA의 고분자량 shoulder를 형성할 수 있었다.

이에 aluminium alkyl 화합물보다 분자량이 크고 Al과 Al간 산소가 존재하는 올리고머형이며 루이스산 성질을 갖는 methylaluminoxane(MAO) 화합물의 L-lactide 중합에 대한 연구는 현재까지 연구가 보고되지 않았으며 따라서 MAO(Table 1)의 중합특성에 대한 연구가 학술적, 산업적으로 매우 흥미롭고 중요하다. MAO는 trimethylaluminum(TMA)의 부분적인 hydrolysis 반응으로 합성되며 일반적으로 올레핀 중합 촉매인 메탈로센 화합물의 경우 조촉매로 MAO를 사용한다. 이때 MAO는 루이스산의 성질을 가지고 있으며 메탈로센의 할로겐 리간드의 탈착, 메틸화반응 및 메탈로센의 양이온화 반응에 참여하며 동시에 조촉매가 메탈로센 화합물에 배위하지 않는 음이온으로서 배위적으로 불포화된 양이온 활성종을 안정화하여 각 종 올레핀 중합에서 활성을 갖게 된다.<sup>25</sup>

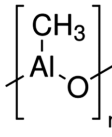
본 연구에서는 Al 유기금속 화합물 중 MAO를 촉매로 사용하여 PLA 중합특성을 관찰하였다. PLA 중합에서 MAO의 투입량과 중합시간이 중합거동에 미치는 영향을 자세히 살펴 보았다. 또한 합성된 PLA는 GPC, DSC, FTIR 분석장비를 이용하여 특성을 분석하였다.

## 실 험

**시약.** L-lactide와 MAO는 수분과 산소 등에 민감하게 반응하기 때문에 질소 하에서 실험을 진행하였다. 단량체인 (3S)-cis-3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione(L-lactide)은 Aldrich사에서 구매하여 정제 없이 사용하였고 glove box 내 -25 °C로 유지된 cooling box에서 보관하였다. MAO는 Albermale사에서 구입해 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. Table 1에 사용된 MAO의 구조를 나타내었다. 중합체를 녹일 때 사용된 J.T. Baker사의 dichloromethane(MC)는 정제 없이 사용하였다. 질소 가스는 REDOX 산소 제거 컬럼(Fisher)과 5A/13X molecular sieve 컬럼(Aldrich)을 통과시켜 산소와 수분 성분을 제거한 후 사용하였다.

**PLA 벌크중합.** 모든 반응은 glove box 및 schlenk 기술을 이용하여 질소 분위기하에 실험을 진행하였다. 중합 반응은

**Table 1. Aluminium Organometallic Catalyst**

Abbr.	MAO
Structure	
Name	Methylaluminoxane

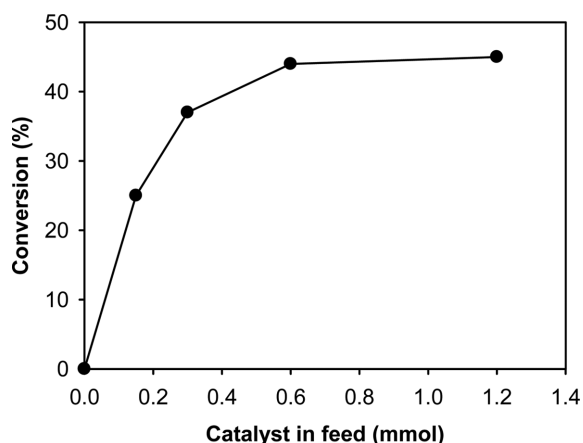
마그네틱 바를 넣은 20 mL vial을 이용하였으며, 온도는 oil bath를 사용하여 일정하게 유지하였다. Glove box에서 2 g의 L-lactide를 넣어준 후 schlenk line을 이용하여 질소 분위기에서 촉매를 넣고 130 °C의 oil bath에서 일정시간 동안 교반한 후 중합을 정지하였다. 덩어리진 중합체는 MC를 이용하여 녹인 후 methanol에 침전시켰다. 생성된 중합체를 진공 여과로 용매와 분리한 뒤 하루 동안 상온 건조 후 1시간 동안 진공건조하였다. 촉매의 양은 0.15, 0.3, 0.6, 1.2 mmol로 변화시켰다.

**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 촉매 0.15 mmol과 용매인 toluene 5 mL 넣고 110 °C의 oil bath에서 일정시간 동안 교반하였다. 반응완료 후 중합체를 methanol에 침전 및 교반한 후 진공 여과로 용매와 분리하였다. 생성된 중합체는 하루 동안 상온 건조 후 1시간 동안 진공건조하였다. 중합 시간은 0.5, 1, 2, 3, 6시간으로 변화시켰다.

**측정 및 분석.** 고분자의 열분석은 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC, Dupont TA 2010)를 사용하여 측정하였다. 2~3 mg의 시료를 알루미늄 팬에 취하여 질소기류 하에서 열 이력을 제거하기 위해 20~200 °C까지 5 °C/min 승온 속도로 1차 scan하였다. 그 후 동일한 온도 범위에서 2차 scan하여 유리전이 온도(glass transition temperature,  $T_g$ )와 녹는점(melting temperature,  $T_m$ )을 측정하였다. 중합된 PLA의  $M_n$ ,  $M_w$  그리고 PDI( $M_w/M_n$ )를 측정하기 위해 Waters사의 Breeze 프로그램에서 pump(waters 1515), RI Detector(waters 2414), column(Waters styragel HR 4E and HR 5E)를 장착한 젤 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatograph, GPC)를 사용하였다. 이동상 용매로서 tetrahydrofuran(THF, J.T. Baker, HPLC급)을 40 °C에서 1 mL/min의 유속으로 흘려 주었다. 여러 가지 분자량을 polystyrene standard sample로 calibration curve를 작성한 후 분석에 사용하였다. 고분자의 구조 분석은 FTIR spectrometer(Thermo Scientific, Nicolet 6700)를 이용하였다.

## 결과 및 토론

**촉매 투입량에 따른 벌크중합 특성.** PLA 중합촉매로 Al 유기금속화합물 중 MAO를 이용하여 PLA 벌크중합을 실시하였다. 중합 온도는 130 °C로 고정하고 촉매 투입량을 0.15, 0.3, 0.6, 1.2 mmol로 변화시켜 중합하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 촉매 투입량에 따른 전환율은 Figure 1에 보이는 것과 같이 촉매 투입량이 증가할수록 전환율이 증가함을 알 수 있다. 그러나 촉매 투입량 1.2 mmol의 경우, 0.6 mmol과 비교하여 거의 유사하며 큰 폭의 증가현상은 보이지 않았다. Figure 2에 생성된 PLA의 분자량과 촉매활성인 turnover frequency(TOF)를 나타내었다. 분자량은 촉매 투입량이 0.15 mmol일 때 60800 g/mol로 가장 높은 분자량을 얻었다. 촉매 투입량을 증가시키면 분자량이 급격히 감소하였다. 이는 MAO 촉매 투입량이 증가함에 따라 활성점 숫자가 증가하여 분자량이 감소한 것으로 보인다. TOF의 경우, 가장 적은 촉매 투입량인 0.15 mmol일 때 가장 높은 TOF 값을 보였으며, 촉매 투입량이 증가할수록 분자량과 유사하게 감소하였다. 이는 중합용액의 단위부피당 촉매활성점의 숫자가 증가하고 이에 따른 단위 촉매활성점당 단량체의 농도가 감소하기 때문이다. 따라서 촉매농도에 따른 분자량과 TOF의 값의 변화가 유사한 경향을 가질 수 있다. 중합체의 열특



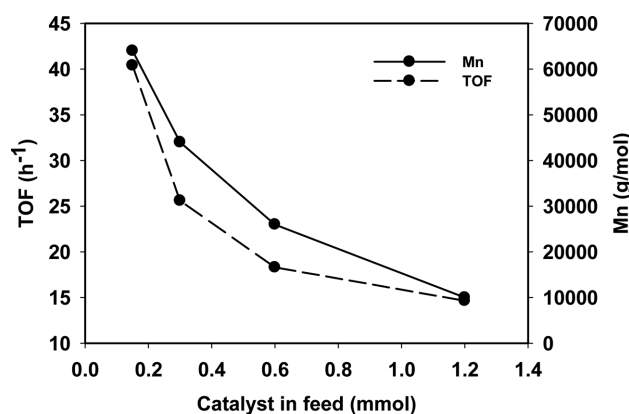
**Figure 1.** Conversion of PLA as a function of the catalyst amount in the bulk polymerization.

**Table 2. Results of L-lactide Bulk Polymerization Using MAO Catalyst<sup>a</sup>**

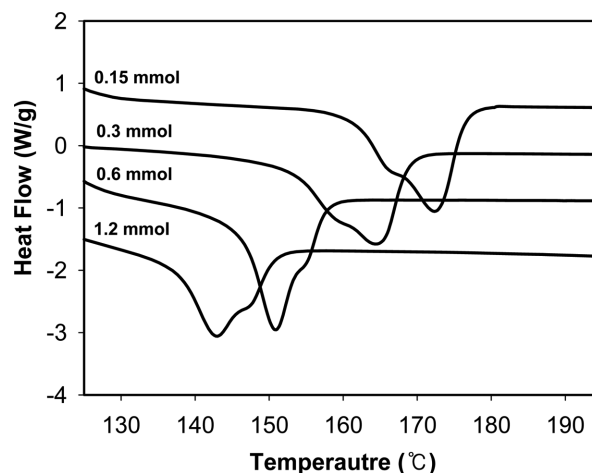
Catalyst (mmol)	Time (min)	Yield (g)	Conversion (%)	TOF <sup>b</sup> (h <sup>-1</sup> )	$M_n$ (g/mol)	PDI	$T_m$ (°C)
0.15	33	0.50	25	42	60800	1.3	172.3
0.3	32	0.74	37	32	31200	1.5	164.3
0.6	26	0.88	44	23	16600	1.5	150.8
1.2	20	0.91	45	16	9300	1.3	143.0

<sup>a</sup>Polymerization condition: L-lactide=2 g, temperature=130 °C. <sup>b</sup>Measured in mol of L-lactide consumed/mol of Al in catalyst · h.

성을 확인하기 위하여 DSC 측정을 하였다. Figure 3과 같이 DSC 곡선이 bimodal 형태의 녹는점 피크를 보였다. 또한 촉매 투입량이 증가할수록 녹는점이 감소하였다. 이는 촉매 투입량이 증가함에 따라 Figure 2에서와 같이 분자량이 감소하게 되고 낮은 분자량의 PLA는 낮은  $T_m$ 을 갖기 때문이다.<sup>26</sup> Figure 4를 통해 생성된 PLA의 분자구조 특징을 FTIR로 확



**Figure 2.** Number-averaged molecular weight ( $M_n$ ) and TOF of PLA as a function of the catalyst amount in the bulk polymerization.



**Figure 3.** DSC curves of PLA prepared with MAO at bulk polymerization.

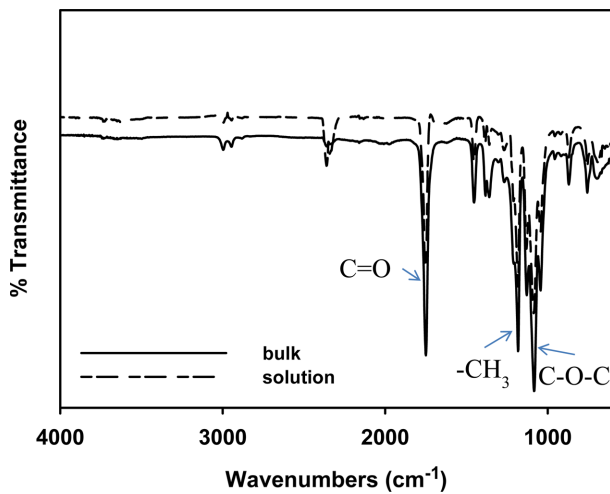


Figure 4. FTIR spectra of PLA.

인하였다. 중합된 PLA는 C-O-C ester결합을 1180, 1211  $\text{cm}^{-1}$ 의 영역에서 확인하였고, 1384, 1453  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{CH}_3$ 의 가지 피크를 확인하였다. 또한 ester linkage 내 carbonyl 그룹은 1750  $\text{cm}^{-1}$  피크로 PLA가 합성되었음을 확인하였다.<sup>27</sup>

**중합 시간에 따른 용액중합의 특성.** 벌크중합 결과를 바탕으로 MAO를 이용하여 용액중합에서 중합시간에 따른 중합 특성을 살펴보았다. 촉매 투입량은 앞 절의 벌크중합에서 가장 높은 TOF 촉매 활성을 보인 0.15 mmol로 고정하였다. 중합온도는 톨루엔의 끓는점 미만의 온도 110  $^{\circ}\text{C}$ 로 고정하였으며, 중합시간을 0.5, 1, 2, 3, 6시간으로 변화시켜 실시한 결과를 Table 3에 나타내었다. Figure 5에 중합시간에 따른 전환율을 나타내었다. Figure 5에서 볼 수 있듯이 MAO가 활성을 나타내는데, 0.5시간 가량의 induction time이 존재하였으며 0.5~3시간에서는 전환율이 선형적으로 증가하였으며, 중합 시간 3~6시간의 경우, 전환율이 거의 유사하였고 더 이상의 증가 현상은 보이지 않았다. Table 2의 벌크중합의 결과에서는 33분의 중합시간 동안 전환율 25%를 보였으나 용액중합에서는 활성을 보이지 않았다. 이는 용액중합이 벌크중합보다 단량체의 농도가 낮아 활성이 작아지게 되고 촉매가 활성화되는데 시간이 소요되기 때문이다. Figure 6은 GPC 분석 결과로서 중합시간에 따른 분자량의 변화를 보이며 중합

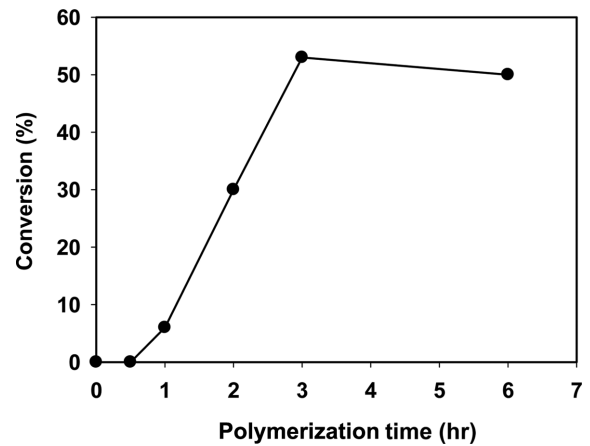


Figure 5. Conversion of PLA as a function of polymerization time in the solution polymerization.

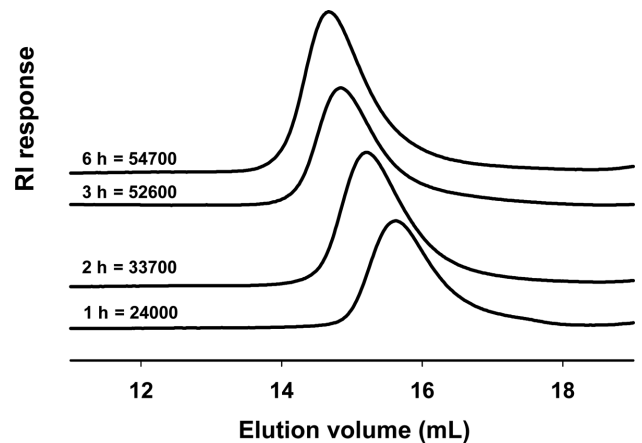


Figure 6. GPC curves of PLA prepared with MAO at solution polymerization.

시간이 0.5~3시간에서는 분자량이 비교적 선형적으로 급격하게 증가하였고 3시간 이후에는 크게 증가하지 않았다. 중합시간에 따른 전환율 변화와 유사한 선형관계를 보였으며, 중합시간 6시간일 경우 분자량이 54700 g/mol로 최대 분자량에 도달하였다. 이러한 0.5~3시간 사이의 분자량 증가가 선형적으로 이루어진 것으로 보아 기존 L-lactide 개환중합이 갖는

Table 3. Results of L-lactide Solution Polymerization Using MAO Catalyst<sup>a</sup>

Catalyst (mmol)	Time (h)	Polymer (g)	Con. (%)	$M_n$ (g/mol)	PDI	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
0.15	0.5	0	0	-	-	-
	1	0.06	6	24000	1.3	166.1
	2	0.30	30	33700	1.4	166.6
	3	0.53	53	52600	1.5	167.5
	6	0.54	54	54700	1.4	168.1

<sup>a</sup>Polymerization condition: L-lactide=1 g, temperature=110  $^{\circ}\text{C}$ , solvent = toluene of 5 mL.

리빙중합 특성을 MAO를 사용하여 중합하였을 때에도 갖는 것으로 판단된다. 3시간 이후에는 중합용액 내 점도 등의 증가로 전환율이 증가하지 못하게 되고 따라서 분자량도 증가하지 않는다. 중합체의 PDI는 중합시간에 크게 영향을 받지 않고 1.3~1.5 범위 내의 값을 가졌다. 중합체의 열적 특성을 확인하기 위하여 DSC 측정을 하였다. Table 3과 같이 중합 시간이 길어질수록 녹는점이 증가하였다. 이는 앞에서 설명하였듯이 시간에 따라 분자량이 증가하였고 이에 따른 녹는점 증가로 설명할 수 있다.

앞의 벌크와 용액 중합결과를 직접적으로 비교하는 것은 어려우나 촉매 투입량 0.15 mmol을 기준으로 비교하면 벌크 중합에서 분자량이 60000 g/mol 정도이나 용액중합에서는 3시간 동안 중합에서도 분자량이 55000 g/mol 정도이다. 상업적으로 가능한 고분자량의 PLA를 합성할 수 있는 것이 중요하며 용액중합보다 벌크중합법이 MAO를 사용한 중합으로 고분자량의 PLA를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 glass vial에서 중합을 실시하였으나 실제 상업 공정에서는 충분히 적은 농도의 MAO를 투입하여 고분자를 중합할 수 있고 이 때 충분히 고분자량을 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구에서는 촉매량을 0.15 mmol 이하로 줄이는 실험이 더 진행되지 않아 저농도 촉매량에서 중합할 수 있는 분자량은 추후 연구를 더 진행할 예정이다. 용액중합과 벌크중합에서 유사한 분자량의 PLA를 비교하면 녹는점과 PDI는 유사하였다. 따라서 벌크중합이 용액중합보다 반응기 냉각 등 공정 문제가 발생하지 않는다면 유리할 것으로 판단된다.

## 결 론

올리고머 형태의 Al계 유기금속화합물인 MAO를 이용하여 L-lactide의 벌크중합 및 용액중합을 실시하였다. 촉매 투입량에 따른 벌크중합 결과 촉매 투입량이 증가할수록 전환율이 증가하였고 분자량은 촉매 투입량이 0.15 mmol일 때 60800 g/mol로 가장 높은 분자량을 얻었으며 그 이상의 투입량에서는 분자량이 감소하였다. 촉매농도 증가에 따른 TOF 값과 분자량의 변화는 유사하였다. 중합시간에 따른 용액중합 결과 생성된 PLA의 특성을 살펴보았다. 0.5시간 가량의 induction time이 존재하였고, 중합시간이 길어질수록 0.5~3시간의 반응시간 사이에는 전환율이 선형적으로 증가하였고 분자량도 증가하였다.

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

## References

1. K. H. Kwun, W. S. Cha, J. W. Nah, and D. B. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 148 (2001).
2. J. H. Kim, J. G. Jegal, B. K. Song, and C. H. Shin, *Polym. Korea*, **35**, 52 (2011).
3. Y. S. You, K. H. So, and M. S. Chung, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **40**, 365 (2008).
4. A. J. R. Lasprilla, G. A. R. Martinez, B. H. Luneli, A. L. Jardini, and R. M. Fiho, *Biotechnol. Adv.*, **30**, 321 (2012).
5. W. J. Kim, J. H. Kim, S. H. Kim, and Y. H. Kim, *Polym. Korea*, **24**, 431 (2000).
6. Y. Ikada and H. Tsuji, *Macromol. Rapid. Commun.*, **21**, 117 (2000).
7. K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, and R. P. John, *Bioresour. Technol.*, **101**, 8493 (2010).
8. E. M. Filachione, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 223 (1994).
9. A. C. Albertsson and I. K. Varma, *Biomacromolecules*, **4**, 1466 (2003).
10. R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, *Adv. Mater.*, **12**, 1841 (2000).
11. E. M. Filachione, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 223 (1994).
12. Y. H. Kim and S. H. Kim, *Ind. Eng. Chem.*, **3**, 387(1992).
13. K. B. Aubrecht, M. A. Hillmyer, and W. B. Tolman, *Macromolecules*, **35**, 644 (2002).
14. H. R. Kricheldorf, C. Boettcher, and K. U. Tonnes, *Polymer*, **33**, 2817 (1992).
15. A. J. Nijenhuis, D. W. Grijpma, and A. J. Pennings, *Macromolecules*, **25**, 6419(1992).
16. H. R. Kricheldorf and C. Boettcher, *Makromol. Chem.*, **194**, 1653 (1993).
17. J. Okuda and I. L. Rushkin, *Macromolecules*, **26**, 5530 (1993).
18. M. Hayakawa, M. Mitani, T. Yamada, and T. Mukaiyama, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 1305 (1997).
19. F. Chabot, M. Vert, S. Chapelle, and P. Granger, *Polymer*, **24**, 53 (1983).
20. R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, and S. N. Upadhyay, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, **45**, 337 (2005).
21. Y. H. Noh and Y. S. Ko, *Polym. Korea*, **36**, 53 (2012).
22. J. Y. Yoo, D. H. Kim, and Y. S. Ko, *Polym. Korea*, **36**, 593 (2012).
23. J. Y. Yoo and Y. S. Ko, *Polym. Korea*, **36**, 693 (2012).
24. J. Y. Yoo, Y. Kim, and Y. S. Ko, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1137 (2012).
25. H. Shin, *Macromol. Symp.*, **27**, 97(1995).
26. A. K. Sudesh, H. Abe, and Y. Doi, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1503 (2000).
27. K. Jamshidi, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Polymer*, **29**, 2229 (1988).