

Poly(lactic acid)/Poly(ϵ -caprolactone) 블렌드의 열적 특성

윤철수 · 지동선

단국대학교 공과대학 섬유고분자공학부

1. 서 론

지방족 폴리에스테르계 고분자인 Poly(lactic acid)(PLA)는 생분해성, 생체적합성, 분해물의 비독성, 가공성 등이 우수하여 부러진 뼈의 접합 재료, 약물 조절 방출 재료 및 흡수성 봉합사 등과 같은 의료용 소재로 널리 이용되고 있다[1]. 그러나 PLA는 높은 결정화도로 인해 물성이 brittle하고 분해속도가 느릴 뿐만 아니라 낮은 열 안정성으로 인해 용융 가공할 경우 급격한 분자량의 감소를 유발하여 기계적 특성이 좋지 않은 단점이 있다. 이러한 단점을 개선하기 위해서 camphor와 같은 첨가제를 방사액에 첨가하는 방법[2], 입체 구조가 상이한 L형과 D형의 PLA 고분자를 블렌딩하는 방법[3], 방사시 휘발성 용제를 사용하여 섬유내에 porous한 구조를 부여하는 방법[4] 등이 주로 이용되어 왔다.

최근에는 PLA의 구조와 유사한 지방족 폴리에스테르를 도입하여 단점을 개선시키려는 방향으로 연구[5-8]가 시도되고 있으며 이중 특히 분자쇄 구조가 비교적 유연하고 생분해성이 우수한 것으로 알려진 Polycaprolactone(PCL)이 많이 이용되고 있다. 이때 PLA에 PCL을 도입하는 방법과 관련된 연구들을 보면 Choi 등[5]은 lactic acid(LA)와 caprolactone(CL) 단량체들을 다양한 조성비로 공중합시킨 P(LA/CL) 공중합체의 CL 단위 함량이 증가할수록 용융점과 용융열이 감소한다고 보고하였다. Tsuji 등[6]은 PLA와 PCL을 용액 블렌딩하였을 때 두 고분자간에 상분리 현상이 일어났으며 PLA와 PCL의 용점들도 변화되지 않았다고 하였고, Kricheldorf 등[7]은 촉매 존재하에서 PLA와 PCL의 용융 블렌딩시 PLA의 에스테르기 부근에 메틸기(CH₃)를 가지고 있어 에스테르 교환 반응이 방해받기 때문에 공중합체를 형성하기 어렵다고 보고하였다. 또한 Lee 등[8]은 PLA/PCL을 용융 블렌딩 하였을 때 승온과정에서의 블렌드의 열적거동을 시차주사열량계로 분석 고찰한 결과 상용성이 낮다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 PLA/PCL 블렌드의 물성 개선 및 상용성을 증진시킬 목적으로 저분자량의 PCL이 고분자량의 PCL 보다 분자쇄의 mobility가 크다는 점과 반응계내에 존재하는 알코올기의 농도를 증가시킬 경우 PLA의 열 분해를 최대로 줄이면서 두 고분자간에 상호 에스테르 교환 반응을 유도할 수 있을 것으로 예상되어 Mw 2,000~80,000 사이의 다양한 종류의 PCL을 사용하여 PLA와 용액 블렌딩한 후 열 처리 시간에 따른 PLA/PCL 블렌드의 열적 특성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

PLA(M_w 85,000, Shimadzu Co.) 및 PCL(① M_w 80,000, Union Carbide Co., Tone[®] 787, ② M_w 65,000, Aldrich Co., ③ M_w 20,000, Polyscience Inc., ④ M_w 2,000, Union Carbide Co., Tone[®] P-0240)은 진공 오븐에서 수분을 충분히 제거한 후 사용하였고, 용매는 Chloroform(Junsei Chemical Co.) 1급시약을 사용하였다.

2.2 PLA/PCL의 블렌드

PLA/PCL의 무게 조성비는 50/50으로 하여 클로로포름 용매를 사용하여 상온에서 용액 블렌딩 하였고, 제조된 블렌드는 용매를 제거하기 위해 진공 오븐에서 충분히 건조하였다.

2.3 열처리 및 DSC 분석

제조된 블렌드를 시차 주사 열량계 (DSC, TA Instrument 2100, U.S.A.)를 이용하여 질 소기류 하에서 220°C의 일정온도로 30~120분간 열처리 하였고, DSC에 의한 PLA/PCL 블렌드들의 열적 특성의 변화를 측정하였다. 이때 온도 보정은 인덱스로 하였으며, 시료무게는 약 5~10mg, 승온 및 냉각 속도는 10°C/min로 하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 블렌드에 사용된 순수 PLA와 PCL들의 용융 거동을 나타낸 것으로 PLA는 약 176°C에서 용융 거동을 나타냈으며 PCL들은 56~61°C 사이에서 용융 거동을 나타냈다.

Figure 2는 열처리하지 않은 PLA/PCL 블렌드들의 용융 거동을 나타낸 것으로 PCL의 분자량에 관계없이 PLA와 PCL에 기인한 용융 거동이 Figure 1에서와 같이 동일한 온도에서 각각 독립적으로 나타났다. 이러한 결과는 별도의 열처리과정 없이 단지 상온에서 용액 블렌딩에 의해 제조된 PLA/PCL 블렌드의 경우 융점의 변화가 전혀 나타나지 않아 상용성이 없음을 보여주는 것이라 생각된다. 또한 PLA/PCL 블렌드들을 220°C에서 30, 40, 50 및 60분간 열 처리했을 경우 PLA와 PCL에 기인한 용융 거동이 모두 나타났다.

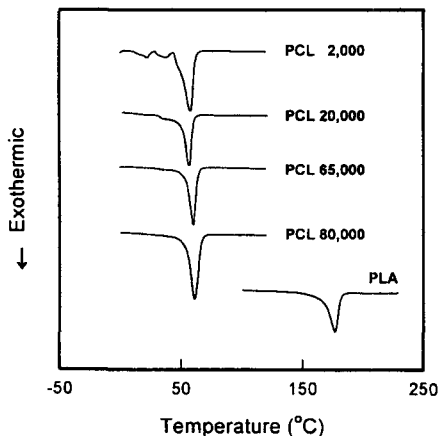


Figure 1. DSC thermograms of PLA and PCL.

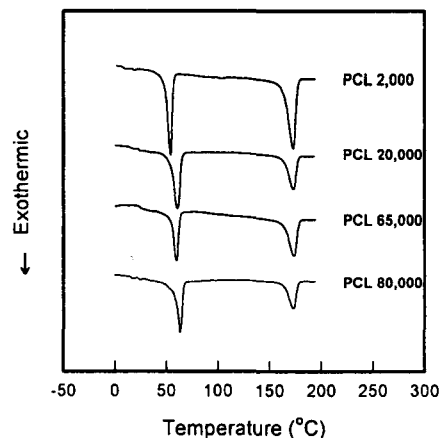


Figure 2. DSC thermograms of untreated PLA/PCL blends.

Figure 3은 열처리시간에 따른 PLA/PCL 블렌드들의 용융 거동 중에서 PLA에 기인한 용융 온도의 변화를 나타낸 것으로 분자량 80,000, 65,000 및 20,000의 PCL을 사용한 블렌드들의 경우 PLA에 기인한 용융 온도는 열 처리 시간이 증가함에 따라 약 2°C 내외로 감소하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 분자량 2,000의 PCL을 사용한 블렌드의 경우 열 처리 시간이 60분으로 증가함에 따라 PLA의 용융 온도는 약 172°C에서 156°C로 감소하였고 열 처리 시간이 120분으로 증가할 경우 약 151°C로 감소함을 알 수 있었다.

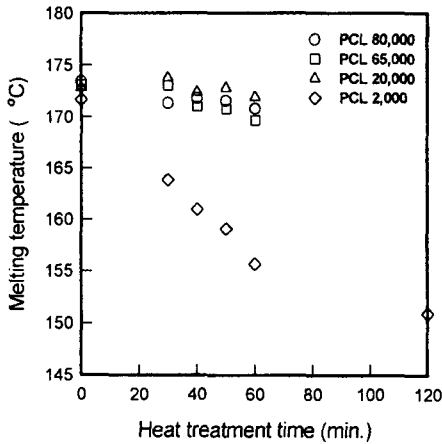


Figure 3. Changes in the melting temperature of PLA in heat treated PLA/PCL blends.

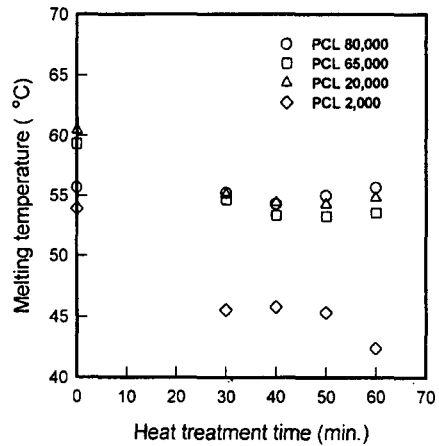


Figure 4. Changes in the melting temperature of PCL in heat treated PLA/PCL blends.

Figure 4는 열 처리 시간에 따른 PLA/PCL 블렌드들의 용융 거동 중에서 PCL에 기인한 용융 온도의 변화를 나타낸 것으로 분자량 80,000, 65,000 및 20,000의 PCL을 사용한 블렌드들의 경우 PCL에 기인한 용융 온도는 약 5°C 정도의 감소를 나타내었으나 분자량 2,000의 PCL을 사용했을 경우 PCL에 기인한 용융 온도는 약 10°C 정도로 감소한 것으로 보아 낮은 분자량의 PCL을 사용했을 경우 더욱 크게 감소함을 알 수 있었다.

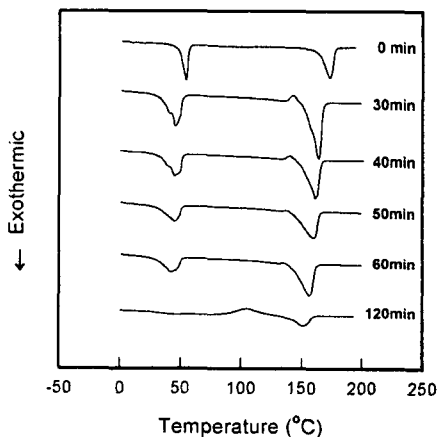


Figure 5. DSC thermograms of PLA/PCL blends using PCL Mw 2,000

이상에서의 결과는 낮은 분자량의 PCL을 사용했을 경우 높은 분자량의 PCL을 사용한 경우 보다 반응계내에 존재하는 알코올기의 농도가 증가하고 또한 220°C의 열처리 온도에서 낮은 분자량의 PCL이 높은 분자량의 PCL 보다 분자쇄의 mobility가 우수하므로 에스테르 교환 반응이 더욱 활발히 진행되었을 것으로 예측되기 때문이라 생각된다.

Figure 5는 Figure 3과 4의 결과 중에서 분자량 2,000의 PCL을 사용한 경우 PLA/PCL블렌드의 용융 거동을 나타낸 것으로 PLA/PCL의 용융 온도는 모두 감소하였다

특히 120분간 열 처리한 경우 PCL에 기인한 용융 거동은 나타나지 않았으며, 또한 PLA에 기인한 용융열도 크게 감소함을 알 수 있었다. 이는 일반적으로 공중합체에서 결정성 단위의 블록 길이가 20~30Å 이하로 감소할 경우 결정화 거동을 나타내지 않기 때문[9]이라 생각된다.

4. 결 론

지방족 폴리에스테르계의 Poly(lactic acid)와 Poly(ϵ -caprolactone)을 용액 블렌딩한 후 열적 특성을 검토한 결과 분자량 20,000~80,000의 PCL을 사용한 PLA/PCL 블렌드는 30~60분간 열처리하여도 용점 강하 현상은 크게 나타나지 않았으나 분자량 2000의 PCL을 사용한 PLA/PCL 블렌드는 열처리 시간이 증가함에 따라 현저한 용점 강하 현상을 나타내었다. 이러한 용점 강하 현상으로 부터 블렌드에 도입되는 PCL의 분자량이 낮을수록 반응계내에 존재하는 알코올기의 농도가 증가하고 mobility가 우수하여 두 고분자간에 상호 에스테르 교환 반응이 일어날 수 있음을 간접적으로나마 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. H. Tsuji and Y. Ikada, *Polymer*, **36**(14), 2709-2716 (1995).
2. J. W. Leenslag, S. Gogolewski, and A. J. Pennings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2829 (1984).
3. H. Tsuji, Y. Ikada, Suong-Hyu Hyon, Yoshiharu, and T. Kitao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 337-344 (1994).
4. I. Horacek and V. Kaliser, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **54**, 1751-1757, (1994).
5. E. J. Choi, J. K. Park, and H.-N. Chang, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, **32**, 2481, (1994).
6. H. Tsuji and Y. Ikada, *Polym. Prepr. Japan*, **43**, 1194, (1994).
7. H. R. Kricheldorf and I. Kreiser, *J. Macromol. Sci.; Chem. Ed.*, **A24**, 345 (1987).
8. M. J. Lee., M. C. Lee., and P. K. Shin, *Polymer*, **22**(1), 93-98 (1998).
9. B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Vol. 2, pp.259, Academic Press, New York, 1980.