용융방사-폴리락타이드 섬유의 구조와 물성

김 병 철, 임 승 순, 김 승 규*, 조성무*, 이 화 섭*
한양대학교 섬유공학과, *KIST 고분자하이브리드 센터

1. 서 론

Poly(lactic acid)(PLA)는 인체내에서 재흡수성(resorbability), 분해물의 비독성, 성형물의 높은 기계적 강도 등과 같은 바람직한 특성을 가지는 생체 친화성 고분자로서 fracture fixation devices, drug delivery system 및 surgical suture 등과 같은 의료용소재로의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-2]. 그러나 PLA는 높은 결정화도로 인한 성형물의 취화성(brittleness), 용융가공시 열분해로 인한 급격한 물성 저하 등 많은 문제점을 야기시킨다[3]. 이와같은 문제점을 개선하는 방법으로 comphor와 같은 첨가제를 첨가하여 결정화도를 떨어뜨리는 방법, PLA의 L형과 D형을 이용한 입체구조이성질체 구조형성으로 비결정 영역을 증진시키는 방법, chloroform, chloroform/toluene 혼합 용매 등을 이용한 건식방사에 의한 다공성 섬유를 만드는 방법 등의 다양한 방법들이 연구되고 있다[4-5]. 그러나 이와같은 많은 연구에도 불구하고 분해속도의 조절 및 강도의 증진 방법, 그리고 가공조건/섬유구조/물성간의 상호 관계에 관한 정확한 mechanism이 정립되어 있지 않을 뿐만 아니라 용매를 이용한 건식 방법으로 섬유를 제조할 경우에도 사용된 용매의 완전한 제거에 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 우수한 생체적합성과 생분해 특성을 가지고 있는 poly(L-lactide)(PLLA)를 용융방사법에 의해 고강도/고탄성율 PLLA 섬유를 제조하기 위한 가공조건-섬유구조-물성간의 상호관계를 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 시료 및 시약

PLLA는 Shimadzu사에서 구입한 수평균분자량 85,000의 수지를 사용하였고,

chloroform(순정화학)은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2. PLLA 섬유의 제조

PLLA 섬유의 제조에는 ram-type 압출장치를 이용하였고, 열분해에 따른 물성 저하를 최소화하기 위하여 진공오븐에서 충분히 건조후 PLLA의 용융점(180 ℃) 보다 약간 높은 190 ℃에서 용융방사하였다.

2.3. 분 석

용융방사시 분자량의 변화를 알아보기 위하여 ubbelohde viscometer를 이용하여 고유 점도를 측정하고, 식 (1)에 의해 분자량을 계산하였다. 이때 용매는 chloroform을 사용하였으며 25 ℃에서 측정하였다.

$$[\eta] = 5.45 \times 10^{-4} \times M_v^{-0.73} \qquad (1)$$

섬유의 파단면은 인장 방향의 일정한 힘에 의해 파단된 시료를 ion coater로 금 코팅을 한 후 Hitachi 사의 주사 전자 현미경 (SEM, 모델 S-510)을 사용하여 분석하였다. 섬유의 결정화 및 배향 거동은 wide-angle X-ray scattering (WAXS) diffractometer (MX18, MAC Science Co.)에 의하여 분석하였다. 이 때 얻어진 회절 패턴은 40 kV, 200 mA에서 1 °/min의 속도로 측정하여 얻어졌다. 섬유의 열적 특성은 Perkin-Elmer DSC 7과 PC용 분석프로그램 v.3.1을 사용하여 측정 및 분석하였고, 5-8 mg의 시료를 채취하여 분당 10 ℃의 속도로 질소 분위기하에서 측정하였다. 인장 특성은 Instron tensile tester (Instron model 4201)로 단사의 길이 25 mm의 시편을 만들어 분당 10 mm의 속도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 분자량 약 85,000의 PLLA를 용융방사에 의해 다양한 권취속도로 제조된 PLLA 섬유의 denier를 연신비에 따라 나타낸 것이다. 사용된 노nozzle은 직경이 0.5 mm, L/D = 4였으며, 권취속도는 100, 150, 200 및 250 m/min였다. 이 때 방사온도는 PLLA의 용융시 분해를 최소화하기 위하여 PLLA chip을 진공 오븐에서 24시간동안 완전 건조후 용융점보다 높은 190 ℃에서 하였다. 권취 속도가 느릴수록 denier는 증가하였고 연신비가 증가할수록 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 100 m/min일 때 약 8.8배 까지 열연신이 가능하였으나 250 m/min의 속도로 원취한 미연신 PLLA 섬유는 5배가 최대 연신비였다.

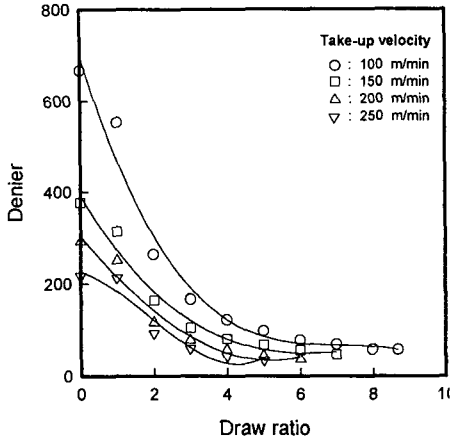

Fig. 1. Variation of denier of PLLA fibers prepared with draw ratio at various take-up speeds.

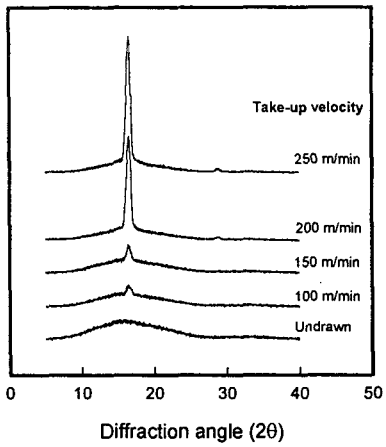

Fig. 2. WAXD pattern of PLLA fibers prepared at various take-up speeds.

Fig. 2는 권취 속도에 따른 섬유들의 x-ray 회절 패턴을 나타낸 것으로 여기에서 undrawn은 190 ℃에서 용융 방사시 토출 압력에 의해 자유 낙하한 PLLA 섬유이다. Undrawn PLLA 섬유는 약 10~25 °의 2θ 영역에서 amorphous scattering이 보여지고 있는 반면에 권취 속도가 증가함에 따라 16.6 °에서 결정 피크가 나타남으로 보아 결정구조의 발달을 알 수 있다. Fig. 3은 100 m/min의 권취 속도로 제조한 미연신 섬유를 다양한 연신비로 제조한 섬유들의 x-ray 회절 패턴을 나타냈다. 미연신 섬유의 경우 회절패턴으로부터 미약한 결정구조 발달을 예측할 수 있으나 150 ℃에서의 열연신과 160℃에서의 열처리에 의해 1배 연신 섬유는 급격히 결정피크가 증가하는 것을 볼 수 있고 연신비가 2배 이상의 경우에는 비교적 유사한 회절강도를 나타내었다. Fig. 4는 방사에 사용한 raw chip과 다양한 권취 속도로 얻어진 as-spun PLLA 섬유의 열적 거동을 나타낸 것이다. Raw chip과 얻어진 as-spun 섬유들의 용융은 온도는 크게 변화없는 것을 알 수 있고, 250 m/min의 속도로 권취한 as-spun 섬유의 경우 용융피크가 2개로 미약하게 분리되어지는 것을 알 수 있다. 이것은 높 권취속도에서는 섬유내의 결정배향구조가 변화되어진다는 것을 예측할 수 있다. Fig. 5는 권취 속도 100 m/min으로 제조된 PLLA 섬유의 연신비에 따른 DSC 열 곡선을 각각 나타낸 것으로 열연신에 의해 냉결정화 피크는 사라지는 것을 알 수 있다. 또한 연신비가 증가할수록 여러 미세한 피크가 생겨나면서 broad해지고 최종 연신비들에서는 다시 용융 피크가 sharp 하게 발달하는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 6은 권취 속도 100, 150, 200 그리고 250 m/min으로 얻어진 PLLA 섬유의 연신비에 따른 인장 강도를 나타내었다. 연신비가 증가할수록 인장강도는 증가하는 것을 알 수 있으며 150 m/min 속도로 권취한 미연신 섬유를 7배

연신시 약 9 g/d의 높은 강도를 나타냈다.

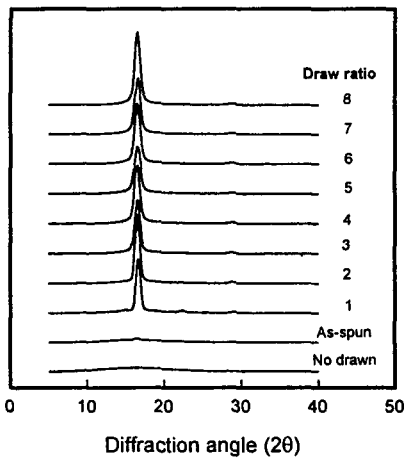

Fig. 3. WAXD pattern of PLLA fibers prepared with draw ratio at 100 m/min take-up speeds.

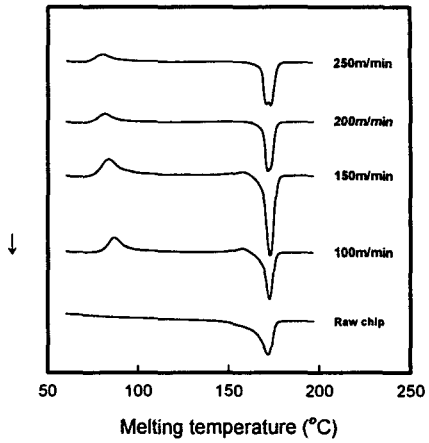

Fig. 4. DSC thermograms of PLLA raw chips and as-spun fiber prepared at various take-up speeds.

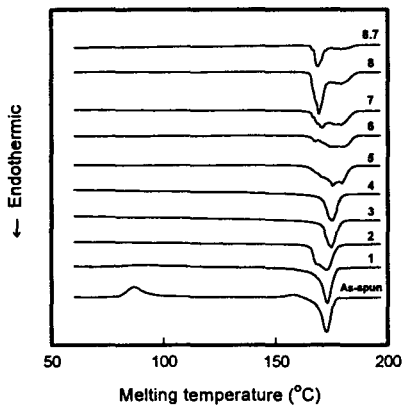

Fig. 5. DSC thermograms of PLLA fibers prepared with draw ratio at 100 m/min take-up speeds.

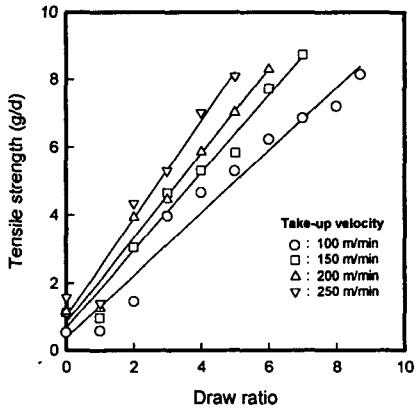

Fig. 6. Tensile strength of PLLA fiber prepared with draw ratio at various take-up speeds.

5. 참고문헌

1. P. Tormala, J. Vasenius, S. Vainionpaa, J. Laiho, T. Pohjonen, and P. Rokkanen, *J. Biomed. Mater. Res.*, **25**, 1 (1991).

2. J. W. Leenslag and A. J. Pennings, *Polym. Commun..*, **28**, 92 (1987).

3. D. W. Grijpma, J. P. Penning, and A. J. Pennings, *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 1068 (1994).

4. I. Horacek and V. Kalisek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1751 (1994).

5. I. Horacek and V. Kalisek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1759 (1994).