

생체흡수성 봉합사용 PLA/PCL 블렌드에 관한 연구
-PCL의 분자량 및 블렌드 조성비에 따른 영향-

윤철수, 지동선
단국대학교 섬유공학과

A Study on the PLA/PCL Blend for Bioabsorbable
Filament Sutures
- Effect of MW of PCL & Blending Ratio-

Cheol Soo Yoon and Dong Sun Ji

Department of Textile Engineering, Dankook University, Seoul, Korea

1. 서론

최근 고분자 물질에 의한 환경오염 문제와 의공학적 응용의 관점에서 생체분해성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 2]. 이 고분자들은 약물방출용, 혈관접목, 생체흡수성 수술용 봉합사등의 여러분야에 사용되고 있는데 그중 생체흡수성 수술용 봉합사에 이용되는 천연고분자로는 catgut과 collagen을 들 수 있으며 합성고분자로는 PGA와 PLA가 이용되고 있다[3]. 특히 지방족 폴리에스테르계 고분자인 PLA는 생분해성, 생체적합성, 분해물의 비독성, 가공성등이 우수한 의료용 소재로 널리 이용되고 있다[4]. 그러나 PLA는 물성이 brittle 하며 가수분해성이 떨어지고 분해속도도 느릴 뿐만 아니라 분해속도의 제어가 힘들며 낮은 열안정성으로 기계적 특성이 좋지 않고 가격이 비싼 단점이 있다. 이러한 PLA의 단점을 개선시키려는 연구[5-8]가 다양하게 시도되고 있으며, 이중에서도 특히 분자쇄 구조가 비교적 유연하고 생분해성이 우수한 것으로 알려진 Poly(ϵ -caprolactone)(PCL)이 많이 이용되고 있다[9-12].

이와 관련한 선행연구[13]에서 PLA와 저분자량의 PCL(MW 2,000)을 사용하여 용융 블렌딩시 가알콜 분해반응에 의한 에스테르 교환반응을 유도하여 공중합체를 형성시켜 PLA의 brittle한 물성을 개선한바 있으나 저분자량의 PCL을 PLA에 도입함으로써 두 고분자사이의 반응성은 좋으나 강도저하에 따른 봉합사로서의 응용상에 문제점이 나타나게 되었다.

따라서 본연구에서는 용융블렌딩 방법으로 저분자량 PCL의 우수한 반응성을 이용하여 고분자량의 PCL과 PLA 사이에 에스테르교환 반응을 유도하여 ternary system의 블렌드를 제조한 후 PCL의 분자량 및 블렌드 조성비에 따른 열적특성을 고찰하였으며 제조된 블렌드를 원료로하여 섬유를 제조한 후 섬유의 기계적 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 원료

PLA(M_w 85,000, Shimadzu Co.) 및 PCL(M_w 80,000, Union Carbide Co., Tone[®] 787, M_w 2,000, Union Carbide Co., Tone[®] P-0240)은 진공 오븐에서 수분을 충분히 제거한 뒤 사용하였다.

2.2 PLA/PCL의 블렌드

블렌딩시 수분에 의한 분해를 최대한 줄이기 위해 PLA 및 PCL의 각 원료를 진공 오븐에서 48시간 이상 충분히 건조한 후 Brabender사의 internal mixer를 사용하여 블렌딩 온도는 220℃, 50 rpm으로 하여 30, 40, 50, 60분간 혼련하였으며 PLA/PCL의 무게 조성비는 PLA 60%로 고정하고 고분자량의 PCL/저분자량의 PCL의 무게조성비를 35/5, 30/10, 25/15, 20/20으로 하여 용융블렌딩 방법으로 블렌드를 제조하였다.

2.3 열분석

제조된 블렌드를 시차 주사 열량계 (DSC, TA Instrument 2100, U.S.A.)를 이용하여 질소분위기하에서 약 5~10 mg의 시료를 10℃/min의 승온 및 냉각속도로 0~250℃의 온도범위에서 측정하여 열분석 곡선을 얻었다.

2.4 섬유 제조

제조된 블렌드를 Chip 상태로 만든 후 1.2 mm 직경의 단공 다이가 장착된 Instron사의 Capillary Rheometer를 사용하여 온도는 200℃, 방출속도는 0.2 cm/min, drawdown ratio는 200, 방사구와 take up roller 사이의 길이는 10 cm로 하여 섬유를 제조하였다.

2.4 기계적 특성측정

인장강도, 신도, 및 인장탄성률 등의 기계적 특성을 측정하기 위하여 인장시험기 (LR10K, USA)를 사용하였다. 이때 Load cell은 500 N, Gauge Length는 25 mm, Cross head speed는 10 mm/min으로 하였으며 동일 시료에 대해 7개의 시편을 만들어 측정 후 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 블렌드에 사용된 순수 PLA와 PCL들의 용융거동을 나타낸 DSC 곡선으로 PLA는 175℃에서 용융거동을 나타냈으며 분자량 80,000 PCL과 2,000 PCL은 63℃와 54℃에서 용융거동을 나타냈다. Figure 2는 PLA/MW 80,000 PCL/MW 2,000 PCL 블렌드에서 블렌드 조성비가 60/35/5인 블렌드를 블렌딩 시간에 따라 나타낸 DSC곡선으로 PLA와 PCL에 기인한 용융거동이 나타나고 있다. 또한 고분자량 PCL과 저분자량 PCL의 용융온도 차이가 약 9℃정도이나 블렌드계 내에서는 하나의 용융거동을

생체흡수성 봉합사용 PLA/PCL 블렌드에 관한 연구

보임을 알 수 있었다. 먼저 PLA에 기인한 용융거동에서는 순수 PLA의 용융온도에 비하여 블렌딩 시간이 30분일 경우에는 약 2°C 정도의 용융온도 감소 현상이 나타났으며 블렌딩 시간이 60분으로 증가하였을 경우에는 약 4°C 정도 용융온도 감소 현상이 나타났다. 그리고 PCL에 기인한 용융온도는 블렌딩 시간이 30분에서 60분으로 증가했을 때 약 2°C 정도의 용융온도 감소가 나타남을 알 수 있었다.

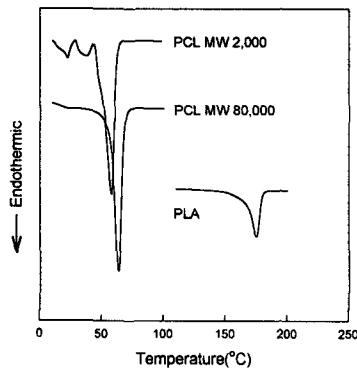


Figure 1. DSC curves of PLA and PCL raw materials.

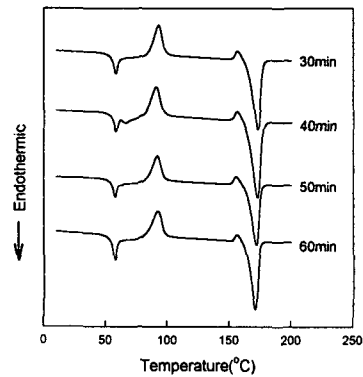


Figure 2. DSC curves of PLA/MW 80,000 PCL/MW 2,000 PCL blend (Blending ratio (wt %): 60/35/5).

Figure 3은 PLA/MW 80,000 PCL/MW 2,000 PCL 블렌드에서 조성비가 60/30/10인 블렌드를 블렌딩 시간에 따라 나타낸 DSC곡선으로 Figure 2에서와 같이 PLA와 PCL에 기인한 용융거동이 모두 나타나고 있다. 분자량 2,000 PCL의 함량이 5% 일 때보다 PLA와 PCL의 용융온도 감소가 더 크게 일어나 PLA의 경우는 순수 PLA의 용융온도

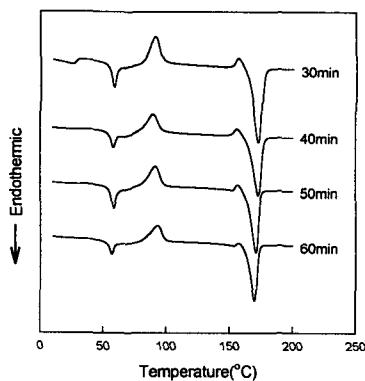


Figure 3. DSC curves of PLA/MW 80,000 PCL/MW 2,000 PCL blend (Blending ratio (wt %): 60/30/10).

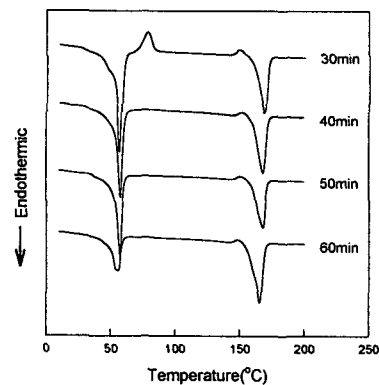


Figure 4. DSC curves of PLA/MW 80,000 PCL/MW 2,000 PCL blend (Blending ratio (wt %): 60/20/20).

에 비하여 블렌딩시간이 60분으로 증가하였을 때 약 6°C 정도의 용융온도 감소 현상이 나타나고 있으며 PCL의 경우 역시 용융온도가 약 3°C 정도 감소하고 있는 것을 알 수 있었다. Figure 4는 블렌드계내에서 MW 2,000 PCL의 조성비가 20%로 증가한 블렌드를 블렌딩 시간에 따라 나타낸 DSC 곡선으로 Figure 2, 3에서와 같이 PLA와 PCL에 기인한 용융거동이 모두 나타나고 있다. 블렌딩 시간이 30분일 경우 PLA에 기인한 용융온도는 순수 PLA의 용융온도에 비하여 약 6°C 정도 감소하였으며 블렌딩 시간이 60분으로 증가하였을 경우에는 약 10°C정도 크게 감소한 것을 알 수 있었다. 이러한 결과들로부터 블렌드에서 PLA와 PCL에 기인한 용융온도 감소는 분자량 2,000 PCL의 우수한 반응성으로 가알콜 분해반응에 의한 에스테르 교환반응이 진행되었음을 예상할 수 있었다.

4. 결 론

지방족 폴리에스테르계의 PLA와 PCL을 용융블렌딩하여 ternary system의 블렌드를 제조한 후 열적특성을 검토한 결과 분자량 80,000 PCL과 분자량 2,000 PCL의 블렌드 조성비에 따른 에스테르 교환반응 진행정도를 PLA와 PCL에 기인한 용융거동의 융점강하 현상으로부터 확인하였고, 또한 PCL의 분자량 및 블렌드 조성비에 따른 PLA/PCL블렌드의 기계적 특성을 고찰한 결과 제조된 섬유의 기계적 특성이 향상되었음을 확인하였다.

참고 문헌

1. T. M. Aminabhavi and Balundge, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **29**(3), 235(1990).
2. P. A. Holmes, *Phys. Technol.*, **16**, 32(1985).
3. Y. K. Hong, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**, 3(1991).
4. H. Tsuji and Y. Ikada, *Polymer*, **36**(14), 2709-2716 (1995).
5. I. Horacek and V. Kaliser, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **54**, 1751-1757, (1994).
6. E. J. Choi, J. K. Park, and H.-N. Chang, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, **32**, 2481(1994).
7. H. Tsuji and Y. Ikada, *Polym. Prepr. Japan*, **43**, 1194(1994).
8. H. R. Kricheldorf and I. Kreiser, *J. Macromol. Sci.; Chem. Ed.*, **A24**, 345(1987).
9. E. J. Choi, J. K. Park, and H.-N. Chang, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.*, **32**, 2481(1994).
10. H. Tsuji and Y. Ikada, *Polym. Prepr. Japan*, **43**, 1194, (1994).
11. H. R. Kricheldorf and I. Kreiser, *J. Macromol. Sci.; Chem. Ed.*, **A24**, 345 (1987).
12. M. J. Lee., M. C. Lee., and P. K. Shin, *Polymer*, **22**(1), 93-98 (1998).
13. D. S. Ji and C. S. Yoon, *J. Korean Fiber Soc.*, **36**, 25(1999).