생분해성 고분자 합성을 위한 락티드 합성에서 열분해 공정의 개선

노원균, 류화원
전남대학교 응용화학공학부, 생물기술연구소
전화 (062) 530-1842, FAX (062) 530-1849

Abstract

Poly(lactic acid) is a biodegradable themoplastic based on the renewable resources to substitute for petrochemical plastics. Most of PLA is produced by ring opening polymerization from lactide. However, pyrolysis process in the lactide synthesis is expensive, we studied lactide synthetic process for more economical preparation of PLA. In this research was tried to minimize the pyrolysis time, and obtained L-lactide from lactic acid without any catalyst.

서 론

Lactic acid의 탈수 축합으로 합성되어지는 poly(lactic acid)(PLA)는 생분해되는 고분자이다. PLA는 분자량의 증감에 따라 물리화학적 특성 및 분해 지연 특성을 조절할 수 있으므로, 높은 부하를 받는 골 수복보조재나 대체재, 분해지연이 요구되는 약물 전달 담체 및 흡수성 외과 재료로 개발되어 왔다. 또한 비교적 저렴한 자원으로부터 생산될 수 있기 때문에, 기존의 석유화학 고분자 재료를 대체할 수 있는 환경 친화적 재료로도 주목받고 있다.

현재 PLA를 합성하는 기술은 크게 축중합과 개환중합으로 구분되는데, 축중합으로 제조된 PLA는 개환중합으로 합성되는 PLA에 비교하여, 낮은 분자량과 착색 등의 문제가 있다. 상용화된 PLA 제조 기술은 주로 lactide의 개환중합에 의하여 합성된다. 일반적인 lactide 합성은 저분자(올리고) PLA에 촉매 Tin(II)bis(2-ethyl- hexanoate)를 첨가하여 진공, 200℃ 이상에서 1시간 이상의 열분해를 통하여 제조된다. 이 공정에서는 비록 긴 열분해 시간으로 에너지 비용은 상승하지만, 2차 오염물이 생성되지 않고, 높은 수율로 lactide를 합성할 수 있기 때문에 상업적으로 이용되는 기술이다(1,2).

본 연구에서는 젖산의 농축과정에서 생성되는 저분자량(올리고)의 PLA를 lactide로 분해시키기 위하여 장시간 동안 열분해를 하지 않고, 상온에서부터 220℃까지의 연속

된 공정상에서 압력을 변화시키면서 lactide를 합성하는 공정에 관하여 연구를 수행하였다.

실 험

농축을 위하여 90% lactic acid (Purac Co.) 를 600mbar, 상온에서 120℃까지 가열하였다. 이후 상압에서 170℃까지 가열한 다음, 회수를 위하여 80mbar 이하에서 220℃까지 가열 후, 냉각하였다. 회수 단계에서 발생된 lactide 포함 가스는 회수조에서 강제 냉각되어 고형화되었다. 회수된 고형체는 차가운 증류수와 에탄올로 세척 정제 및 여과하였다. 여과 후에는 40℃에서 12시간 동안 건조하였다(1).

결 과

총 45분 동안 lactic acid 용액의 농축과 lactide의 회수가 이루어졌다. 농축과정에서는 투입된 lactic acid 용액 중 수분등 18%(w/w)가 반응기로부터 응축 후 제거되었다. 농축 후 회수과정에서는 결정을 포함하는 고형체가 65%(w/w) 회수되었으며, 반응기에는 17%(w/w)의 잔류물이 lactide로 전환되지 않고 남았다. 회수된 고형체는 세척부터 건조까지 일련의 재결정화 과정을 거친 후, 결정으로 회수되었다. 결정으로 회수된 lactide의 양은 최초 투입된 lactic acid 용액에 대해서, 18%(w/w)에 해당하였다. 결정은 백색의 침상 결정형(Fig. 2.)을 가지고 있었다. Differential Scanning Calorimetry분석 결과, 결정의 용융점은 96.5℃이었으며(Fig. 3.), 이 결과는 L-lactide 의 용융점과 일치하였다(2).

감사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구사업 (과제번호:R05-2000-000-00175-0) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Shimadzu Co., “Method for purifying lactide and lactide for food additives”, E.U. Patent, EP 1,048,665,A1.
2. Camelot Technologies Inc., "Lactide melt recrystallization", U.S. Patent, 5,264,592.

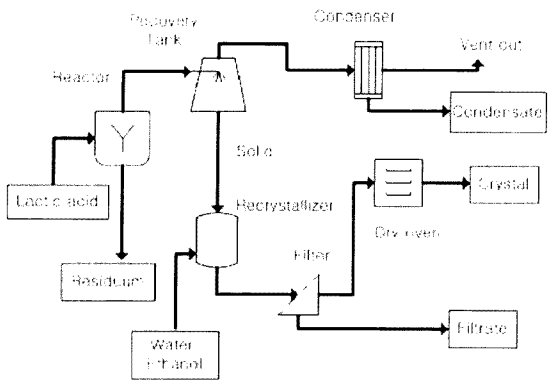

Fig. 1. Scheme of the mass flow

Fig. 2. Photograph of the crystallized lactide

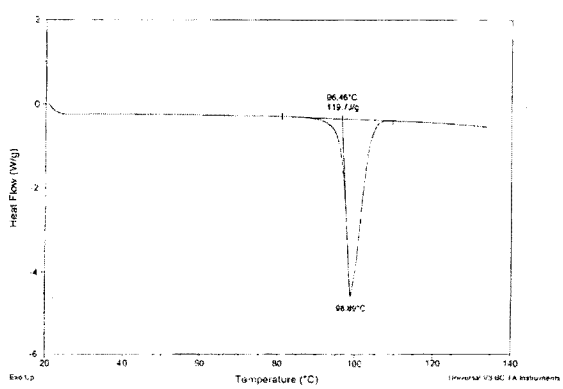

Fig. 3. Differential Scanning Calorimetry (DSC) graph of the crystallized lactide