

선형 폴리락틱산/스타형 폴리락틱산 블렌드의 열적 특성 변화에 대한 연구

천상욱* · 김수현** · 김영하** · 강호중†

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과,

*단국대학교 화학공학과, **한국과학기술연구원 생체재료연구센터

(2000년 2월 7일 접수)

Thermal Properties of Linear Shape Polylactic Acid/Star Shape Polylactic Acid Blends

Sang-Wook Chun*, Soo Hyun Kim**, Young Ha Kim**, and Ho-Jong Kang†

**Center for Advanced Functional Polymers,*

Dept. of Chemical Engineering, Dept. of Polymer Sci. and Eng., Dankook University,

#8 Hannam-dong, Yongsan-ku, Seoul 140-714, Korea

***Biomaterials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea*

†e-mail : hjkang@dankook.ac.kr

(Received February 7, 2000)

요약: 선형 폴리락틱산/스타형 폴리락틱산 블렌드를 용융 및 용액 블렌딩에 의해 제조하여 이들의 열적 특성 및 결정화 거동을 살펴보고 블렌딩 방법이 이들에 미치는 영향을 살펴보았다. 분지형 구조를 갖는 스타형 폴리락틱산은 선형 폴리락틱산에 비하여 용융 및 용액 가공에서의 분자량 감소가 적음을 확인하였으며, 용융 가공에 비하여 용액 가공에서 분자량 분포가 넓어짐을 확인하였다. 스타형 폴리락틱산을 선형 폴리락틱산에 블렌딩하였을 경우 용융온도의 감소와 유리전이온도의 감소를 확인하였으며, 용액 블렌딩에 의하여 얻어진 블렌드는 용융 블렌딩에 의하여 얻어진 블렌드에 비하여 낮은 유리전이온도를 갖음을 알 수 있었다. 분지형 구조로 인하여 상대적으로 결정화가 어려운 스타형 폴리락틱산과 스타형 폴리락틱산 함량이 높은 블렌드의 경우, 용액 가공에 의하여 용융 가공에서 보다 높은 결정화도를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT: Blends consisting of linear shape polylactic acid and star shape polylactic acid (L-PLLA/S-PLLA) have been prepared by melt and solution blending. The effect of blending method on the thermal properties and crystallization behavior of L-PLLA/S-PLLA blends has been investigated. The molecular weight decrease was revealed both in melt and solution blending. S-PLLA was found to be more stable than L-PLLA in the reduction of molecular weight during the course of blending due to its star shape structure. As a result, broad molecular weight distribution was obtained in solution blending. It was found that melting temperature and glass transition temperature decrease with increasing S-PLLA content. Blending method had large influence on the glass transition temperature of PLLA blends, while less effect on melting temperature. From DSC results, it can be noticed that solution blending is more effective blending method to obtain higher crystallinity than melt blending for S-PLLA and blend with higher S-PLLA content.

Keywords: linear-polylactic acid, star-polylactic acid, solution blending, melt blending, thermal properties, crystallization.

서 론

폴리락틱산(PLLA)은 우수한 생분해성¹⁻⁵ 및 생체 적합성에⁶⁻⁹ 의하여 의학 방출재료, 인조피부, 봉합사 및 골절접합 재료로서 널리 사용되어지고 있다. 하지만 폴리락틱산은 다른 생분해성 고분자에 비하여 열 안정성이¹⁰ 매우 떨어지며, 이는 폴리락틱산의 성형에 사용되는 사출¹¹ 및 방사공정시^{12,13} 가장 큰 문제점으로 지적되고 있다. 특히 선형적인 구조를 갖는 선형 폴리락틱산(L-PLLA)은 가공시 열 안정성의 감소가 두드러져 열분해에 따른 분자량 감소가 심하여 이에 따라 물성이 저하되는 문제점을 갖는다.

이를 해결하기 위하여 섬유를 이용한 복합재료의 제조,¹⁴ 불포화수지를 이용한 분해성 가교고분자 제조,¹⁵ L형 및 D형의 stereo-complex제조^{16,17} 등이 연구되어져 왔으나 이로 인한 생분해성의 감소 및 분해시 잔유물이 생체 내에 잔존한다는 문제점을 갖는다. 따라서 최근 들어 Sn-oct에 의한 락타이드의 개환중합에^{18,19} 의하여 스타 모양의 분지 형태를 갖고 있는 스타형 폴리락틱산(S-PLLA)의 연구 개발이 진행되고 있다. 스타형 폴리락틱산은 선형 폴리락틱산에 비하여 용융 온도가 낮아 저온가공이 가능하고 선형에 비하여 분지형이라는 형태학적인 이점에 따라 선형에 비하여 상대적으로 우수한 열 안정성을 가질 것으로 예측된다.

본 연구에서는 기존의 선형 폴리락틱산과 현재 개발이 진행되고 있는 스타형 폴리락틱산 그리고 이들 블렌드의 열분해에 따른 분자량 변화를 살펴보고, 이러한 분자량 변화가 폴리락틱산의 열적 특성에 미치는 영향을 확인하여보았다.

실 험

재료 및 블렌드 시료 제조. 선형 폴리락틱산은 분자량이 132000이고 용융온도가 180 °C인 Shimadzu사의 Lacty를 사용하였으며, 스타형 폴리락틱산은 Boehringer Ingelheim사의 L-lactide를 사용하여 stannous octate와 PEr (pentaerythritol) 하에서 락타이드를 개환 중합시켜 중합하였으며^{18,19} 평균분자량은 52700 그리고 용융온도는 145 °C이었다.

블렌딩 시 수분에 의한 hydrolysis를 최소화시키기

위하여 L-PLLA와 S-PLLA는 60 °C에서 12시간 동안 진공오븐에서 건조시켜 사용하였다. L-PLLA와 S-PLLA의 블렌딩은 용융 블렌딩과 용액 블렌딩의 두 가지 방법을 사용하였다. 용융 블렌딩은 Brabender사의 internal mixer를 사용하였으며 열에 의한 분자량 변화를 최소화시키기 위하여 175 °C에서 20 rpm으로 5분 동안 혼합시켰다. 용액 블렌딩의 경우 클로로포름 용매를 사용하여 60 °C에서 12시간 혼합하여 같은 온도에서 4일 동안 방치한 후 클로로포름을 제거하고 70 °C에서 24시간 건조하여 시료로 사용하였다. 이때 L-PLLA와 S-PLLA의 조성비(L-PLLA/S-PLLA)는 100/0, 80/20, 50/50, 20/80, 0/100이었다.

폴리락틱산의 분자량 측정. 폴리락틱산의 평균분자량을 측정하기 위하여 이들의 고유점도를 측정하였다. 폴리락틱산을 클로로포름 용매에 0.5-0.0006 wt%의 농도로 완전히 용해한 후 Ubbelohde 점도계를 사용하여 25 °C에서 상대점도를 측정하고 이로부터 고유점도를 구하여 아래의 Mark-Houwink식에²⁰ 의해 스타, 선형 그리고 이들 블렌드의 중량평균 분자량을 구하였다.

$$[\eta]_l = 4.41 \times 10^{-4} M_w^{0.72} \text{ (dL/g)} \quad (1)$$

$$[\eta]_s = 2.04 \times 10^{-4} M_w^{0.77} \text{ (dL/g)} \quad (2)$$

폴리락틱산의 열적특성 측정. 폴리락틱산의 열적 특성을 확인하기 위하여 Mettler사의 DSC-30을 사용하였다. DSC crucible에 10 mg의 시료를 넣고 20 °C에서 200 °C까지 승온속도 20 °C/min로 질소 기류 하에서 scanning하여 용융온도, 용융 엔탈피, 유리전이온도, cold crystallization 온도 및 cold crystallization 엔탈피를 측정하였다. 용융 블렌딩과 용액 블렌딩 시 발현된 열처리에 의한 열적 특성 변화를 제거하기 위하여 모든 시료는 위의 조건으로 1차 scanning을 한 후 대기에서 급냉시켜 2차 scanning하여 이들의 열적특성을 고찰하였다.

결과 및 고찰

블렌딩에 의한 분자량 변화. Figure 1에 용융

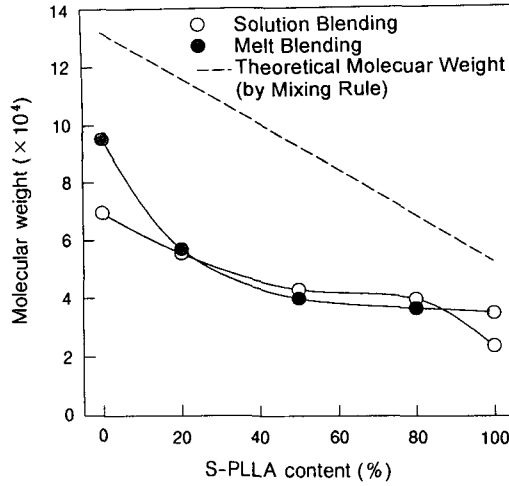
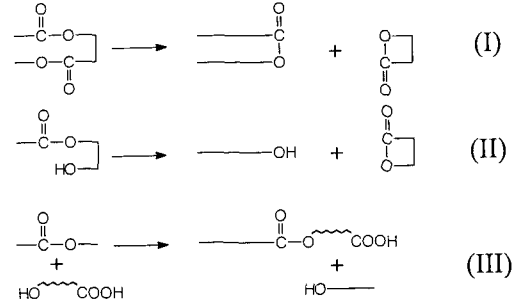


Figure 1. Molecular weight of L-PLLA/S-PLLA blends.

블렌딩과 용액 블렌딩에 의한 폴리락틱산의 분자량 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 점선으로 나타낸 mixing rule에 의한 블렌드의 이론적 분자량에 비하여 분자량이 현저히 감소한 것으로 보아 용융 및 용액 블렌딩 모두 블렌딩에 의하여 분자량 감소가 발현함을 알 수 있었다. 일반적으로 이러한 분자량의 변화는 Scheme 1에서¹⁰ 보는 바와 같은 PLLA의 분해에 기인된다. 용융 블렌드의 경우 (I)과 (II)와 같은 주쇄의 임의 절단인 열분해가 가장 주요한 요인으로 작용하는 반면 용액 블렌딩에 경우 (III)과 같은 클로로포름에 의한 가수분해가 주요한 요인을 작용하는 것으로 사료된다. 특히 분자량 감소는 순수 L-PLLA와 L-PLLA의 함량이 많은 블렌드에서 두드러짐을 알 수 있다. 같은 가공조건에서 L-PLLA에 비하여 S-PLLA의 분자량 감소가 적은 이유 그리고 L-PLLA/S-PLLA 블렌드에 있어서 S-PLLA 함량이 증가될수록 이론적인 분자량으로부터의 분자량 감소가 적어지는 이유는 스타형 폴리락틱산의 분지형 구조에 기인된다. 즉, 선형의 경우 열분해 혹은 가수 분해가 일어나면 상대적으로 긴 선형 주쇄에서 임의 절단이 유발되어 분자량의 감소가 심한 반면 스타형 폴리락틱산은 분지에서 절단이 일어나 선형 폴리락틱산과 비교하여 분자량 감소가 적음을 알 수 있다. 따라서 적정량의 S-PLLA를 L-PLLA에 블렌딩하였을 경우 S-PLLA의 낮은 용융



Scheme 1. The degradation mechanism of PLLA.

온도에 의하여 가공온도를 낮출 수 있으며, 아울러 가공에 의한 분자량 감소를 최소화할 수 있어 선형 폴리락틱산이 가지고 있는 우수한 물성과 동시에 가공특성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다. 아울러 Figure 1에서 알 수 있듯이 100/0, 0/100 조성비의 경우, 즉 순수 L-PLLA와 S-PLLA에서는 용융 블렌딩이 용액 블렌딩에 비하여 블렌딩에 의한 분자량 감소가 적음으로 보아 순수 폴리락틱산의 가공시의 분자량의 감소를 최소화하기 위해서는 용융 가공이 용액 가공에 비하여 유리함을 알 수 있으나, L-PLLA/S-PLLA 블렌드의 경우 조성비에 관계없이 용액과 용융 블렌딩에 의한 분자량 변화가 유사함을 확인할 수 있었다.

Figure 2는 얻어진 폴리락틱산 블렌드의 DSC spectra로부터 on set 용융온도와 off set 용융온도의 차로서 용융 엔탈피 피크의 broadness를 나타내었다. 일반적으로 용융 엔탈피 피크의 broadness는 분자량 분포와 밀접한 관계를 갖는다.²¹ 그림에서 보는 바와 같이 용액 가공에서 얻어진 폴리락틱산은 용융가공에서 보다 상대적으로 넓은 broadness를 갖는다. 이는 용액 가공이 용융가공에 비하여 보다 넓은 분자량 분포를 가짐을 의미한다. 즉, Figure 1에서 보는 바와 같이 폴리락틱산의 블렌딩 시 얻어지는 평균 분자량은 용액 혹은 용융 가공에는 관계없이 유사하나 용액 가공이 분자량 분포가 더 넓은 것으로 보아 용액 가공시 발현된 가수분해¹⁰ 의하여 용액 가공으로 얻어진 블렌드는 상대적으로 용융 가공에서 얻은 블렌드에 비하여 분자량의 차이가 큰 저분자량 폴리락틱산과 고분자량 폴리락틱산이 혼합되어 있고, 따라서 용액 가공에 의한 폴리락틱산은 가공성은 우

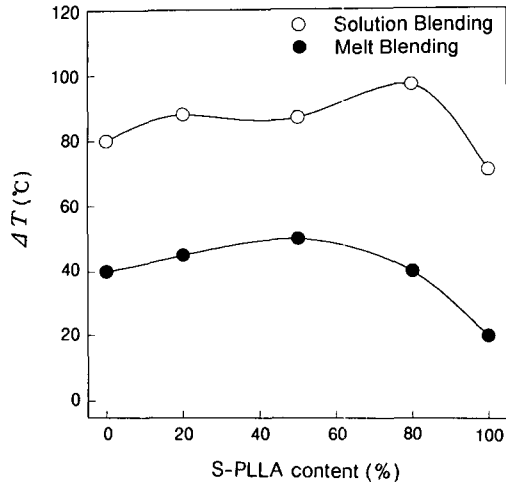


Figure 2. Effect of bending method on the molecular weight distribution.

수한 반면 상대적으로 낮은 기계적 물성을 가질 것으로 예측할 수 있다. 또한 이러한 분자량 분포는 이들의 결정화 거동에도 영향을 미칠 것으로 사료되고 이에 대한 연구결과는 후속 논문에서²² 언급하고자 한다. 아울러 Figure 2에서 보는 바와 같이 용액 및 용융 가공 모두, 순수 S-PLLA가 L-PLLA 보다 분자량 분포가 좁음을 알 수 있다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 S-PLLA의 분지형 구조에 따른 결과로 생각된다. 이와는 달리 블렌드의 경우 용액 및 용융 가공 모두 S-PLLA와 L-PLLA의 분자량 차이와 블렌딩 시 발현하는 분자량 감소에 의하여 순수 폴리락틱산에 비하여 분자량 분포가 넓어짐을 확인할 수 있었으며, 용액 블렌딩의 경우 20/80 조성비에서, 용융 블렌딩의 경우 50/50 조성비에서 가장 넓은 분자량 분포를 가짐을 알 수 있었다. 이러한 이유는 용액 가공시 상대적으로 OH 말단기가 많은 S-PLLA가 용융가공에서 보다 가수분해가 잘 발현되고 따라서 S-PLLA의 함량이 많은 블렌드의 분자량 분포가 더 넓어지기 때문이다.

폴리락틱산 블렌드의 열적특성. Figure 3에 L-PLLA, S-PLLA 그리고 L-PLLA/S-PLLA 블렌드의 DSC spectra를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 블렌딩 방법에 따라 유리전이온도와 용융온도 그리고 용융 엔탈피와 같은 열적특성이 달라짐을 알 수 있다. Figure 4에 S-PLLA의 조성비에 따른

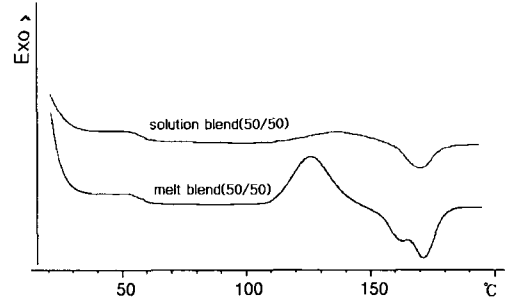


Figure 3. DSC spectra of melt and solution blends for L-PLLA/S-PLLA (50/50).

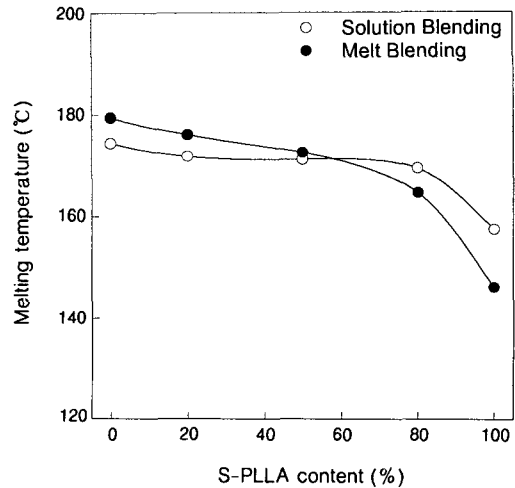


Figure 4. Melting temperature of L-PLLA/S-PLLA blends.

폴리락틱산 블렌드의 용융온도 변화를 다시 나타내었다. 예측한 바와 같이 순수 S-PLLA가 L-PLLA에 비하여 낮은 용융온도를 보임을 알 수 있다. S-PLLA가 L-PLLA보다 용융온도가 낮은 이유는 이들의 분지형 구조와 상대적으로 낮은 분자량에 기인한다. 즉 선형에 비하여 분지형으로 이루어져 있어 결정화에 필요한 구조적 규칙성이 결여되어 낮은 용융온도를 보임을 알 수 있다. 블렌드의 경우, S-PLLA의 함량이 증가하면 용융온도가 감소함을 보이고 있으나 S-PLLA의 함량이 적을수록 그 감소의 정도가 조성비에 따른 mixing rule에 의한 이론적인 온도 변화보다는 적음을 알 수 있다. 이로 미루어 보아 S-PLLA와 L-PLLA는 선형과 분지형이라는 형

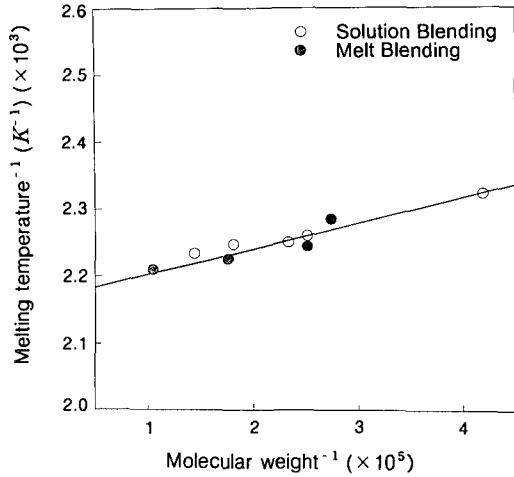


Figure 5. T_m^{-1} versus M_w^{-1} relationship for L-PLLA/S-PLLA blends.

태적인 차이점은 존재하지만 같은 화학적인 구조를 갖는 폴리락틱산이므로 상대적으로 적은 양의 S-PLLA의 첨가는 L-PLLA의 결정화에 크게 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 위의 결과로부터 L-PLLA에 S-PLLA를 블렌딩함으로써 인하여 L-PLLA의 용융온도를 조절할 수 있으며, 따라서 L-PLLA의 가공 시 높은 가공온도에 따른 열분해를 최소화하여 이에 따른 물성 저하를 최소화 할 수 있을 것으로 예측된다.

Figure 5에 용융온도와 분자량과의 상관관계를 다음의 Flory plot에 의하여 나타내었다.

$$\frac{1}{T_m^\infty} - \frac{1}{T_m} = \frac{2RM_0}{\Delta H_m M_m}$$

여기서 T_m^∞ 은 분자량이 무한대일 경우의 용융온도, M_0 는 repeated unit의 분자량 그리고 ΔH_m 은 반복단위의 용융열을 나타낸다.

그림에서 보는 바와 같이 T_m^{-1} vs M_w^{-1} plot은 용액 가공 및 용융 가공 그리고 S-PLLA와 L-PLLA의 조성비에 관계없이 선형적인 관계를 가지며, T_m^∞ 및 ΔH_m 은 각각 187 °C와 0.16 kcal·mol⁻¹을 갖는다. 이는 순수 L-PLLA의 T_m^{-1} 과 M_w^{-1} 의 관계를 나타낸 Ikada의¹⁰ 결과인 184 °C, 3.5 kcal·mol⁻¹과 비교하여 볼 때 T_m^∞ 의 값은 유사한 반면 ΔH_m 의

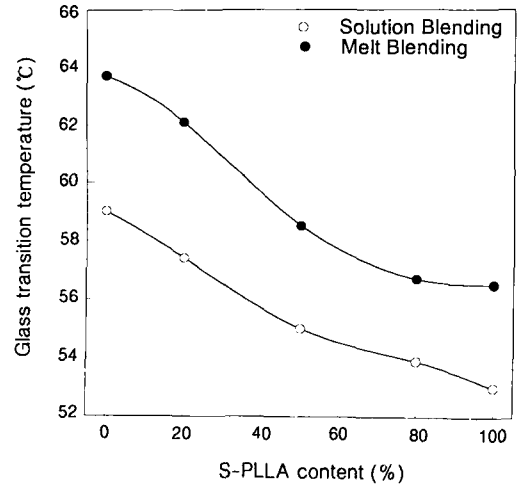


Figure 6. Glass transition temperature of L-PLLA/S-PLLA blends.

값은 큰 변화를 갖음을 알 수 있다. 즉 블렌딩에 있어서 이론적인 라멜라 두께를 가질 경우 T_m^∞ 의 값은 크게 변하지 않으나 결정화 및 결정구조와 밀접한 관계를 갖는 ΔH_m 은 큰 변화를 가짐을 알 수 있다. 따라서 블렌딩에 의하여 상대적으로 낮은 결정화도와 얻어진 결정 역시 순수 폴리락틱산과 비교하여 상대적으로 완벽하지 못한 결정이 형성됨을 반증하고 블렌딩 방법에는 큰 변화가 없음을 보여준다.

Figure 6에 L-PLLA와 S-PLLA 그리고 이들 블렌드의 유리전이온도를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 S-PLLA가 상대적으로 낮은 유리전이온도를 가짐을 알 수 있다. 이는 S-PLLA가 L-PLLA에 비하여 분자량이 상대적으로 작고, 분지형태의 구조를 갖고 있어 L-PLLA에 비하여 무정형 영역이 많아 낮은 온도에서 쉽게 분자의 유동성을 갖음을 반증한다. 블렌드의 경우 그림에서 보는 바와 같이 용액 및 용융 블렌딩 모두 S-PLLA의 함량이 증가될수록 유리전이온도가 낮아짐을 알 수 있다. 블렌딩에 의한 유리전이온도의 변화는 이들의 상용성파도 밀접한 관계가 있다. S-PLLA와 L-PLLA는 형태학적으로 선형 및 스타형의 차이는 있지만 같은 폴리락틱산으로 상용성이 매우 우수할 것으로 예측되고, 그 결과 S-PLLA의 함량이 증가될수록 S-PLLA쪽으로 유리전이온도가 감소함을 알 수 있다. 또한 그림에서 보는 바와 같이 블렌딩 방법이 블렌드의 용융온도에

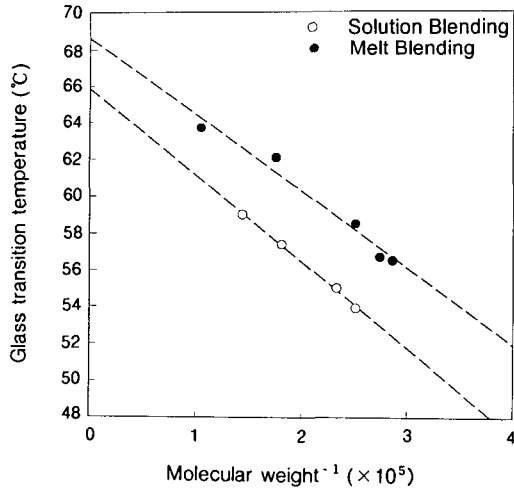


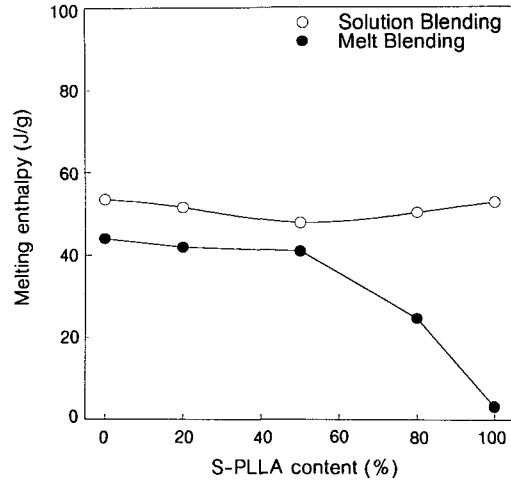
Figure 7. T_g versus M_w^{-1} relationship for L-PLLA/S-PLLA blends.

는 영향을 미치지 않는 것과는 달리, 전 조성비에서 용액 가공에 의한 블렌드가 용융 가공에서 얻어진 블렌드에 비하여 유리전이온도가 낮음을 알 수 있다. 이는 용액 가공의 경우 용융 가공에 비하여 혼합 효과가 우수하여 블렌딩된 S-PLLA에 의해 결정화도가 감소되고 무정형 주쇄 역시 에너지 준위가 낮아 상대적으로 낮은 온도에서 무정형 주쇄가 움직이는 것을 알 수 있다. Figure 7에 폴리락틱산 블렌드의 분자량과 유리전이온도의 관계를 Flory-Fox 식에 의하여 나타내었다.

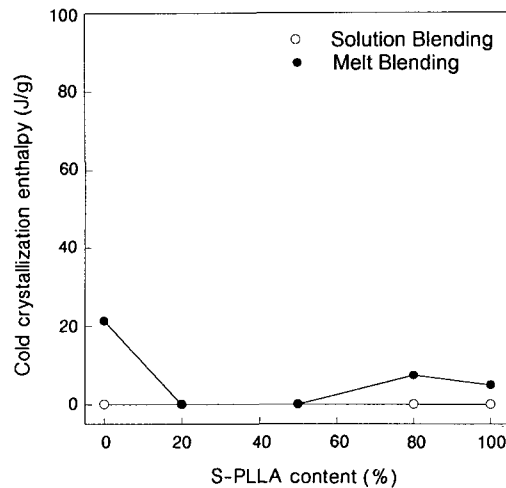
$$T_g = T_g^\infty - K/M_w$$

용액 및 용융 가공 모두 선형적인 관계를 갖음을 알 수 있었으며, 용액 가공의 경우 $T_g^\infty = 66^\circ\text{C}$, $K = 4.711 \times 10^5$ 그리고 용융 가공의 경우 $T_g^\infty = 69^\circ\text{C}$, $K = 4.181 \times 10^5$ 임을 알 수 있었다.

블렌딩 방법에 따른 폴리락틱산의 결정화 거동. Figure 8과 Figure 9는 폴리락틱산 블렌드의 S-PLLA의 조성에 따른 용융 엔탈피와 cold crystallization 엔탈피를 나타내었다. Figure 8은 블렌딩 후 용액 및 용융 블렌딩의 고상화 과정에서 발현한 열이력 혹은 용매에 따른 이력을 제거하지 않은 상태에서 1차 DSC scanning에 의하여 얻은 결과이다. 보는 바와 같이 전 조성비에서 용액 가공으로부터 얻은



(a)



(b)

Figure 8. Crystallization behavior of L-PLLA/S-PLLA blends. (a) Melting enthalpy and (b) cold crystallization enthalpy.

블렌드의 용융 엔탈피가 용융 가공에서 얻은 용융 엔탈피보다 높으며 cold crystallization 엔탈피는 작음을 알 수 있다. 즉, PLLA가 결정화할 수 있는 충분한 시간적인 여유를 갖는 용액 블렌딩의 고상화 과정에서 발현된 용매의 evaporation에 의한 solvent induced crystallization에 의하여 용융 가공에 비하여 보다 결정화가 잘 이루어짐을 알 수 있다. 구조적으로 결정화하기 어려운 순수 스타형 폴리락틱산을 용

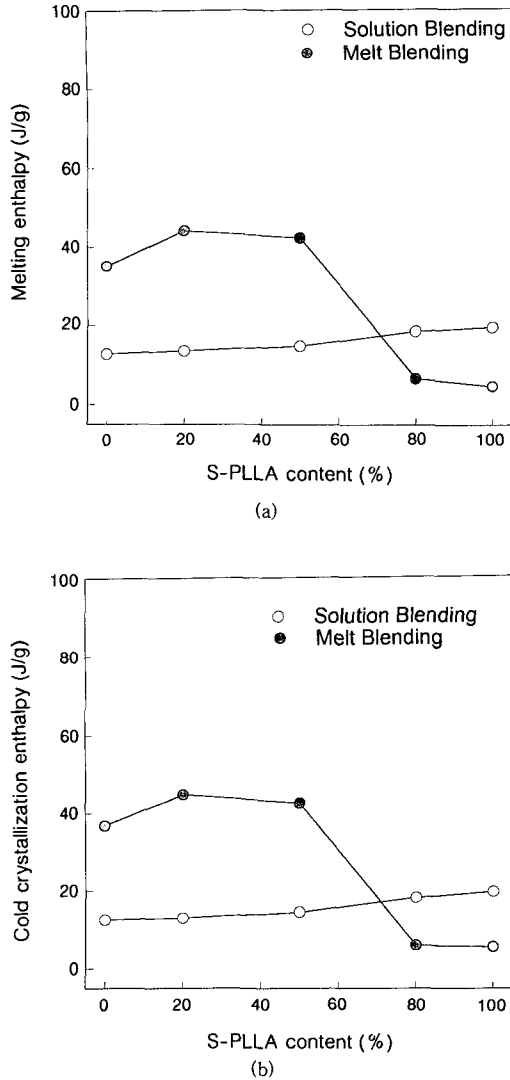


Figure 9. Crystallization behavior of L-PLLA/S-PLLA blends after removing the effect of solvent induced crystallization. (a) Melting enthalpy and (b) cold crystallization enthalpy.

용 가공할 경우, 용융 엔탈피가 거의 0에 가까워 무정형 형태로 존재하나 용액 가공으로는 50 J/g 이상의 용융 엔탈피를 가져 결정성 스타형 폴리락틱산을 얻을 수 있음을 보여준다. 또한 선형 폴리락틱산의 함량이 많은 조성비에서는 블렌딩 방법에 의하여 용융 엔탈피의 차이가 많지 않으나, 스타형 폴리락틱산이 50% 이상 블렌딩된 용융 블렌드의 경우, 스타형

폴리락틱산의 함량이 증가됨에 따라 용융 엔탈피가 감소되는 반면 용액 블렌딩의 경우 용융 엔탈피의 감소가 발현하지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과로 보아 분지형 구조에 의하여 결정화가 힘든 S-PLLA와 S-PLLA가 많이 포함된 블렌드는 용융 가공에 의하여 높은 결정화도를 얻기 어려우나 용액 가공으로 이들을 가공하면 높은 결정화도를 갖는 폴리락틱산을 얻을 수 있어 스타형 폴리락틱산의 단점으로 지적된 결정화도를 증가시키는 방법으로 용액 가공이 적용될 수 있음을 알 수 있다. 아울러 용액 가공시 사용 용매의 제거속도를 적절히 조절하여 줌으로써 결정화도 정도를 조절할 수 있을 것으로 사료된다.

Figure 9는 용융 및 용액 가공에 의하여 얻어진 블렌드를 1차 DSC scanning에 의하여 같은 조건의 열처리를 가한 후 급냉하여 동일 조건으로 2차 DSC scanning하여 용융 엔탈피와 cold crystallization 엔탈피를 측정된 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 용융 가공의 경우 Figure 8과 비교하여 크게 변화가 없는 반면, 용액 가공의 경우 용융 엔탈피의 감소와 cold crystallization 엔탈피의 증가를 확인할 수 있다. 즉 1차 DSC scanning에 의하여 solvent induced crystallization에 의한 결정화 효과를 제거하면 순수 L-PLLA와 L-PLLA/S-PLLA 블렌드의 경우 용액 블렌딩에서 보다 용융 블렌딩에서 높은 cold crystallization 엔탈피 그리고 높은 용융 엔탈피를 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 용융 가공에서 얻은 crystalline morphology가 용액 가공에서 얻어진 crystalline morphology보다 안정된 상태, 즉 보다 완벽한 crystalline morphology를 갖음을 의미한다. 이러한 이유로는 상대적으로 저점도에서 혼합이 이루어지는 용액 가공이 용융 가공에서 보다 완벽하게 L-PLLA와 S-PLLA를 혼합시켜 줌에 따라 S-PLLA가 L-PLLA의 결정화 거동을 방해함에 기인한다. 하지만 S-PLLA의 조성비가 많은 블렌드와 순수 L-PLLA의 경우 solvent induced crystallization 효과를 제거하여도 용액 블렌딩이 용융 블렌딩에 비하여 높은 용융 엔탈피와 cold crystallization 엔탈피를 나타내는 것으로 보아 이러한 조성비에서는 용액 가공에 의하여 만들어진 블렌드가 보다 결정화가 쉽게 일어남을 알 수 있다. 이러한 PLLA 블렌드의 결정화 거동의 변화는 Figure 10

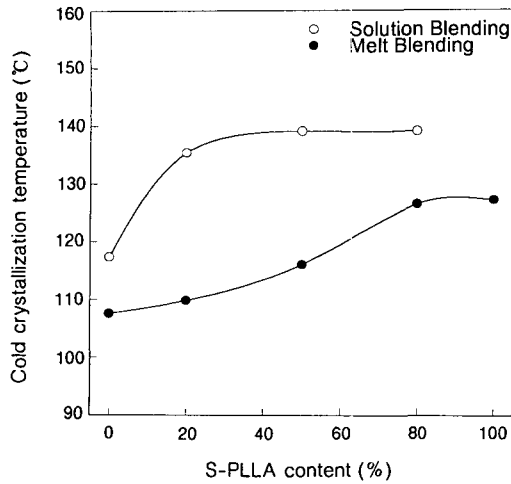


Figure 10. Cold crystallization temperature of L-PLLA/S-PLLA blends.

에 나타낸 블렌딩 방법에 따른 cold crystallization 온도의 변화로 다시 한번 확인할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 용융 가공에서 얻은 블렌드가 용액 가공에서 얻은 블렌드에 비하여 낮은 cold crystallization 온도를 가짐을 알 수 있다. 즉 용융 가공의 경우 같은 냉각조건에서 보다 에너지 준위가 높은 완벽에 가까운 결정이 형성되고 이것들이 DSC scanning에 의하여 낮은 온도에서 재결정화됨을 알 수 있다. 이와는 달리 용액 가공에 의하여 얻은 블렌드는 용융 가공에 의하여 얻은 블렌드에 비하여 결정화하기가 어려운 morphology를 가지고 있으며 그 결과 높은 온도에서 재결정이 일어나기 때문으로 사료된다. 이러한 현상은 S-PLLA의 함량이 증가할수록 cold crystallization 온도가 증가하는 것으로 보아 다시 한번 확인할 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 최근 개발되고 있는 스타형 폴리락티산을 선형 폴리락티산에 용융 및 용액 블렌드의 S-PLLA가 이들 블렌드의 열적 특성과 결정화 거동에 미치는 영향을 살펴보고 블렌딩 방법이 이들에 미치는 영향을 함께 확인하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. L-PLLA와 S-PLLA 그리고 이들의 블렌드는

용액 및 용융 블렌딩에서 분자량 감소를 보이나, 분지형 구조를 갖는 S-PLLA의 분자량 감소가 선형 구조를 갖는 L-PLLA에 비하여 상대적으로 작음을 확인할 수 있었다. 아울러 분자량 분포는 용액 블렌딩이 용융 블렌딩에 비하여 넓어짐을 확인할 수 있었다.

2. S-PLLA는 낮은 분자량과 분지형 구조에 의하여 L-PLLA에 비해 낮은 용융온도와 유리전이온도를 가지며 이들 블렌드의 경우 우수한 상용성에 의하여 S-PLLA의 함량이 증가할수록 용융온도와 유리전이온도가 감소함을 알 수 있었다. 아울러 유리전이온도는 결정화 과정이 다른 블렌딩 방법에 따라 달라짐을 확인할 수 있었다.

3. 상대적으로 결정화가 어려운 S-PLLA와 S-PLLA의 조성비가 높은 블렌드의 경우, 용액 가공에 의하여 용융 가공보다 높은 결정화도를 얻을 수 있으나 용액 가공시 발현한 solvent induced crystallization 효과를 제거하면, S-PLLA와 L-PLLA의 상호 혼합 효과가 우수한 용액 블렌딩에 의하여 만들어진 블렌드의 결정화도가 감소함을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. E. W. Fisher, H. J. Sterzel, and G. Wegner, *Kolloid Z., Polym.*, **251**, 980 (1973).
2. Y. Cha and C. G. Pitt, *Biomaterials*, **11**, 108 (1990).
3. R. K. Kulkarni, K. C. Pani, C. Neuman, and F. Leonard, *Arch. Surg.*, **93**, 839 (1966).
4. C. Migliaresi, L. Fambri, and D. Cohn, *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.*, **5**, 591 (1994).
5. M. Vert, S. M. Li, and H. Garreau, *J. Controlled Release*, **16**, 15 (1991).
6. B. Schneider, Canadian Patent 863673 (1971).
7. B. Schneider, US Patent 3636956 (1972).
8. E. S. Lipinsky and R. G. Sinclair, *Chem. Eng. Progr.*, **82**, 26 (1986).
9. M. Vert, *Angew. Makromol. Chem.*, **155**, 166 (1989).
10. K. Jamshidi, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Polymer*, **29**, 2229 (1988).
11. Y. Matsusue, T. Yamamuro, S. Yoshii, M. Oka, Y. Ikada, S. H. Hyon, and Y. Shikinami, *J. Appl. Biomaterials*, **2**, 1 (1991).
12. K. P. Adroampm, T. Pohjonen, and P. Tormala, *J.*

선형 폴리락틱산/스타형 폴리락틱산 블렌드의 열적 특성 변화에 대한 연구

- Appl. Biomaterials*, **5**, 133 (1994).
13. A. S. Hoffman, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **31**, 313 (1977).
14. H. Alexander, N. Langrana, J. B. Massengill, and A. B. Weiss, *J. Biomech.*, **14**, 377 (1981).
15. S. J. Huang, P. G. Edelman, and J. A. Cameron, "Adv. in Biomed. Polymers", p. 101, Plenum, New York, 1987.
16. H. Tsuji, F. Horii, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **24**, 2719 (1991).
17. H. Tsuji and Y. Ikada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1061 (1994).
18. S. H. Kim, Y.-K. Han, K.-D. Ahn, Y. H. Kim, and T. Chang, *Makromol. Chem.*, **194**, 3229 (1993).
19. S. H. Kim, Y. Han, Y. H. Kim, and S. I. Hong, *Makromol. Chem.*, **193**, 1623 (1992).
20. A. Schindler and D. Haper, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **17**, 2593 (1979).
21. J. E. Mark and A. Eisenberg, "Physical Properties of Polymer", p. 149, American Chemical Society, Washington DC, 1993.
22. S. Chun, "Master Thesis", Dankook Univ., 1996.