

## Al계 유기금속화합물 혼합촉매 시스템을 이용한 L-lactide 벌크중합 특성 연구

노이현 · 고영수<sup>†</sup>

공주대학교 화학공학부

(2011년 6월 14일 접수, 2011년 11월 5일 수정, 2011년 11월 25일 채택)

### Bulk Polymerization of L-lactide with Mixed Aluminum Organometallic Catalysts

Yee Hyeon Noh and Young Soo Ko<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 275 Budeadong, Cheonan, Chungnam 314-701, Korea

(Received June 14, 2011; Revised November 5, 2011; Accepted November 25, 2011)

**초록:** 본 연구에서는 Al 계 화합물 혼합촉매 시스템의 L-lactide 벌크중합을 통해 단일 Al계 화합물과 혼합된 Al계 화합물의 중합 특성의 차이를 확인하였다. Al 화합물 촉매를 조성비를 변화시킨 혼합촉매를 사용하여 벌크중합한 polylactic acid (PLA)는 FTIR, DSC, GPC 등으로 분석하였다. 선정된 Al계 화합물로는 aluminum isopropoxide (Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>), trimethylaluminum(TMA), trioctylaluminum(TOA), triisobutylaluminum(TIBA)이었으며 TIBA를 기준 촉매로 선정하여 나머지 세 Al화합물을 각각 혼합하여 사용하였다. Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>와 TIBA를 혼합한 촉매의 경우 혼합촉매 내 Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>의 양이 증가함에 따라 전환율도 증가하였고 생성된 PLA의 분자량은 13000까지 증가하였으며 분자량분포도도 약간의 증가를 보였다. 분자량 분포곡선은 혼합촉매 시스템의 경우 고분자량 부분에서 약간의 tail 또는 shoulder 형태가 형성되었다. TOA와 TIBA를 혼합한 촉매를 이용하여 L-lactide를 벌크중합한 결과 전환율은 혼합촉매 내 TOA의 양이 증가함에 따라 낮아졌다. TOA와 TIBA를 혼합한 촉매를 이용하여 벌크중합한 PLA의 분자량은 혼합촉매 내 TOA 조성이 60 mol%까지 분자량이 14000 g/mol까지 증가하다가 감소하였다. 이러한 Al계 혼합촉매 시스템을 통해 PLA의 고분자량 tail이나 shoulder을 생성할 수 있었으며 이를 통해 PLA의 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 역할을 기대할 수 있다.

**Abstract:** The differences between single and mixed aluminium catalyst systems in the bulk polymerization of L-lactide were studied. Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>, TMA, TOA and TIBA were employed for the mixed-catalyst systems, and TIBA was chosen as a reference catalyst. For the Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>/TIBA catalyst system, the conversion of polymerization increased as the composition of Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub> in the mixed catalyst increased. The molecular weight of the resulting PLA reached to about 13000 g/mol, and the polydispersity index of the polymer from the Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>/TIBA catalyst was slightly increased than that of single catalyst. The higher molecular weight tail or shoulder was revealed in the GPC curve. The conversion of the TOA/TIBA catalyst system decreased as the composition of TOA in the mixed catalyst increased. The molecular weight of PLA prepared with TOA/TIBA catalysts increased up to 14000 g/mol. The Al compounds-mixed catalysts could produce a higher molecular weight tail or shoulder in the GPC curve, which may result in enhancement of mechanical properties of PLA.

**Keywords:** polylactide, L-lactide, aluminium catalyst, mixed catalyst.

### 서 론

최근 급격히 증가하고 있는 플라스틱의 사용량은 환경적인 측면에서 큰 사회문제로 대두되고 있다.<sup>1</sup> 플라스틱의 주원료인 고분자 재료는 다양한 응용분야에 활용되고 있지만 사용 후 분해되기 위해 일반적으로 수십 년에서 수백 년이 소요된다. 분해시간을 단축하기 위해서는 많은 예너

지를 사용하는데 이 경우 여러 종류의 오염 물질이 배출되어 환경문제를 야기한다. 따라서 빠른 시간에 자연적으로 분해될 수 있는 생분해성 고분자 중 하나인 polylactic acid (PLA)의 합성, 물성 및 응용 연구가 활발히 진행되고 있다. PLA는 생명과학 분야에서 많은 관심을 받고 있을 뿐만 아니라 이외에 많은 분야에서 다양하게 활용되고 있으며 특히 석유기반 플라스틱의 대체용으로 연구가 활발하다.<sup>2-9</sup>

PLA는 lactic acid를 축합중합을 통해 합성하는 방법과 lactide를 ring-opening 중합을 통한 합성방법의 두 가지 기술이 개발되었다.<sup>10-16</sup> 그러나 전자의 경우 축합중합의 단점으로 인해 lactic acid의 순도가 매우 높아야 중합되는 PLA

<sup>†</sup>To whom correspondence should be accessed.  
E-mail: ysko@kongju.ac.kr

의 분자량을 높힐 수 있어 용이하지 않다. 반면, 미국의 CargillDow는 dimeric lactide 화합물로 ring-opening 중합을 이용하여 PLA를 합성하였고 이 때 Tin계 화합물을 중합 촉매로 활용하여 고분자량의 PLA를 합성, 상업화하였다. 이 때 사용되는 촉매는 Sn-octanoate가 대표적이며 aluminium계 화합물도 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 Sn계는 PLA내 촉매 잔사로 존재시 오염물질이어서 Al계 화합물에 관심이 모이고 있다. Al계 화합물로 대표적인 것은 aluminium isopropoxide이며 이를 이용한 중합 메커니즘을 Figure 1에 나타내었다.<sup>17-21</sup>

PLA의 단량체인 lactide는 L-lactide, D-lactide, meso-lactide의 세 종류의 이성질체를 갖는다. Lactide 단량체의 입체화학은 생성 고분자의 입체화학적 조성을 결정한다. 다음으로 고분자의 입체 화학적 조성은 고분자의 녹는점, 결정화 속도, 결정화의 최종 범위에 중요한 영향을 준다.<sup>22</sup> PLA는 현재 여러 응용분야에의 적용에서 몇 가지 물성 측면에서 단점을 가지고 있으며 그 중 고유의 brittleness가 대표적이다. 기계적 물성이 다른 상업고분자보다 떨어지는 이유로 여러 가지 응용분야 적용에서 한계가 있으며 이를 극복하기 위하여 활발한 연구가 진행되고 있는 상황이다.

본 연구에서는 PLA의 단점 중 하나인 기계적 물성을 향상시키기 위하여 혼합된 Al계 화합물 촉매를 이용하여 L-lactide 별크중합을 실시하였다. Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>를 이용한 L-lactide 중합에 관한 연구는 대표적인 Al계 촉매 중 하나이다.<sup>18</sup> 본 연구에서 사용된 촉매 중 TIBA, TMA, TOA는 L-lactide 중합 촉매로 연구가 이루어지지 않은 Al계 유기금속화합물이며 알콕사이드의 리간드가 아닌 알킬의 리간드를 함유하고 있다. 따라서 중합특성, 특히 분자량에 대한 중합특성이 Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>과 매우 다를 것으로 예상할 수 있다. 이러한 TIBA, TMA, TOA와 Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>를 이용하여 다양한

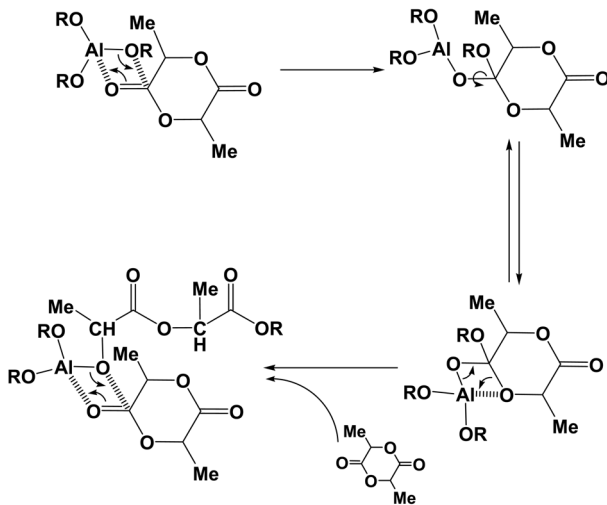
조합으로 혼합 촉매시스템의 중합 특성을 관찰하여 이를 통한 분자량 분포곡선의 변화 등을 살펴보았다. 이를 통해 단일 Al 화합물과 혼합된 Al 화합물의 중합 특성을 비교하였고, 분자량의 증대 및 분자량 분포곡선상에서 고분자량의 부분을 증가시키는 방법에 대한 가능성을 살펴보았다. 얻어진 PLA는 GPC, FTIR, DSC를 통하여 분석하였다.

## 실 험

**시약.** L-lactide와 혼합된 Al 계 화합물 촉매는 수분과 산소 등에 민감하게 반응하기 때문에 모든 실험은 질소 분위기 하에서 실험을 진행하였다. 촉매인 aluminum isopropoxide (Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>)와 trimethylaluminum(TMA), triisobutylaluminum (TIBA), trioctylaluminum(TOA)은 Aldrich사에서 구매하여 정제 없이 그대로 사용하였다. Table 1에 본 연구에서 사용된 Al계 유기금속화합물의 분자구조를 보여주고 있다. 단량체인 L-lactide은 Aldrich사의 제품을 정제 과정 없이 사용하였다. 고분자용해를 위한 용매인 dichloromethane (MC, J.T. Baker), 메탄올(Samchun Chemicals)은 정제 없이 사용하였다.

**PLA 중합.** 중합 반응은 glove box 및 schlenk 기술을 이용하여 질소 분위기 하에서 행하였다. 중합 반응에는 마그네틱 바를 넣은 10 mL vial을 이용하였으며, 온도는 온도조절기가 장착된 oil bath를 사용하여 일정하게 유지하였다. Glove box에서 L-lactide를 일정량 무게를 잰 뒤 10 mL vial에 투입하였고 여기에 일정비율로 Al계 유기금속화합물 촉매를 혼합한 촉매용액을 투입하였다. 이와 같이 준비된 vial 반응기를 일정온도의 oil bath에서 일정 중합 시간동안 교반한 후 중합을 정지하였다. 합성된 중합체는 dichloromethane를 이용하여 녹인 후 methanol에 침전시켰다. 생성된 중합체를 여과로 용매와 분리한 뒤 진공 건조하였다.

**측정 및 분석.** PLA의 구조 분석은 FTIR Spectrometer (Thermo Scientific, Nicolet 6700)를 이용하였다. 분자량 측정을 위해 Waters사의 RI Detector(waters 2414)를 장착한 gel permeation chromatography을 이용해 분석하였고, 이동상은 tetrahydrofuran(THF, J.T. Baker, HPLC급), 흐름 속도는 1 mL/min이었으며 칼럼은 Waters사의 Styragel HR 4ETHF 7.8 × 300 mm column과 Styragel HR 5ETHF 7.8 × 300 mm column을 40 °C에서 사용하였다. 모든 GPC시료는 주입하기 전에 PTFE 필터(0.45 μm pore size, Sartorius사)로 불용성분 및 먼지를 제거하였고 시료 주입량은 약 1 mL이었다. 분석은 polystyrene standard를 이용하여 calibration curve를 작성한 후 분석에 사용하였다. 열분석을 위해 differential scanning calorimetry(DSC, Dupont TA 2010)를 사용하여 200 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 1차 scan하여 열이력을 제거하고 동일한 온도 범위에서 다시 10 °C/min의 승온 속도로 2차 scan하여 열분석 곡선을 얻어 측정하였다.



**Figure 1.** Polymerization mechanism of L-lactide using Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub> as a catalyst.

**Table 1. Aluminum Organometallic Catalysts**

Abb.	Al(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub>	TIBA	TMA	TOA
Structure				
Name	Aluminum isopropoxide	Triisobutylaluminum	Trimethylaluminum	Trioctylaluminum

**결과 및 토론**

Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>와 TIBA 혼합촉매를 이용한 PLA 벌크중합. 혼합촉매 시스템에서 TIBA촉매를 기준 촉매로 선정하였고 Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>, TMA, TOA를 각각 조성을 변화하여 혼합촉매 시스템을 연구하였다. Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>와 TIBA를 혼합한 촉매를 이용하여 L-lactide를 벌크중합한 결과를 Table 2에 나타내었다. 혼합촉매 내 Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>의 양이 증가함에 따라 전환율도 대체적으로 증가하였다. TIBA만을 이용하여 중합하였을 때 전환율이 10.3%이고 Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>만을 이용하여 중합하였을 때 25.6%이었으며 전환율은 Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>이 20%인 혼합물 촉매계에서도 이미 25% 가량의 전환율을 보였다. Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>의 중합 메커니즘은 Figure 1에서 볼 수 있듯이 리간드인 알콕사이드의 산소가 반응에 참여하는 것으로 알려져 있다. Figure 1에서 알콕사이드의 산소는 락타이드의 카르보닐기의 부분적 양전하를 갖는 탄소와 전자적인 상호작용을 통하여 친핵성 첨가반응이 일어난다. 그러나 TIBA, TMA, TOA는 알킬기를 리간드로 갖는 화합물로 알킬기에 산소가 존재하지 않기 때문에 Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>의 중합반응 메커니즘과 동일하지 않을 것으로 판단된다. 따라서 이러한 알킬기에서는 알콕사이드의 친핵성 첨가반응이 미발현되고 이로 인해 중합반응의 propagation rate가 떨어지게 되는 것으로 판단된다. 중합에 포함될 수 있는 극미량의 불순물인 물 또는 알코올, 개환된 단량체인 lactic acid에

포함되어 있는 산소가 친핵성 첨가반응에 참여할 수 있을 것으로 예상되나 Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub> 보다 반응속도가 높지 않은 것으로 실험결과를 얻었다.

Table 2와 Figure 2에서 혼합촉매 시스템의 조성비에 따른 분자량과 분자량분포도 및 곡선 등을 나타내고 있다. Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>와 TIBA 촉매는 단일촉매로 L-lactide를 중합할 때 분자량이 11900과 11500 정도로 거의 유사한 수준이었다. 그러나 두 촉매를 혼합하여 중합하였을 때 얻어지는 PLA의 분자량은 13000 정도로 증가하였으며 분자량 분포도도 약간의 증가를 보였다. Figure 2에서 볼 수 있듯이 GPC 곡선의 형태는 단일촉매계보다 혼합촉매계의 경우 고분자량 부분에서 약간의 tail 또는 shoulder 형태가 형성됨을 알 수 있다. 따라서 혼합촉매 시스템을 이용하여 분자량 및 분포곡선의 형태를 조절 할 수 있음을 알 수 있었다. DSC 분석은 Figure 3에 나타내었다. T<sub>m</sub>이 155~160 °C 영역에 나타났고 TIBA 단일 촉매를 사용하여 중합하였을 때 T<sub>m</sub>이 약간 낮음을 알 수 있었다.

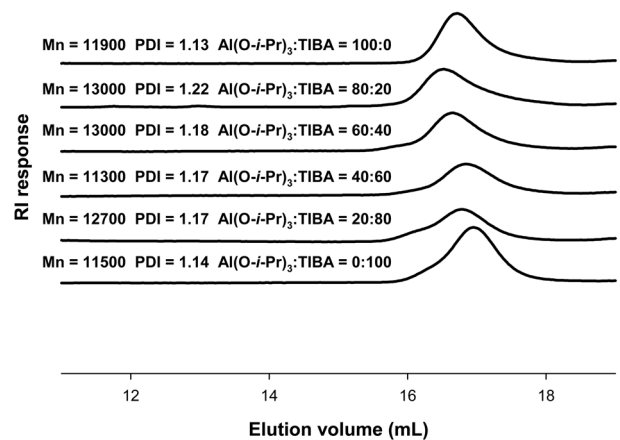
TMA와 TIBA 혼합촉매를 이용한 PLA 벌크중합. TMA와 TIBA를 혼합한 촉매를 이용하여 L-lactide를 벌크중합한 결과를 Table 3에 나타내었다. TMA와 TIBA 혼합촉매를 이용하여 L-lactide 벌크중합한 결과 혼합촉매 조성비에 대한 전환율은 혼합촉매 내 TMA의 양이 증가함에 따라 전환율은 낮아졌다. TMA 단일촉매는 전환율이 1.1%로 활성이 매우 낮은 촉매이었다. 따라서 TMA 촉매 조성이 높아질수록

**Table 2. Results on Bulk Polymerization of L-lactide with Mixed Catalysts of Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub> and TIBA<sup>a</sup>**

Al(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> :TIBA	Yield (g)	Conversion (%)	M <sub>n</sub> (g/mol)	PDI	T <sub>m</sub> (°C)
0:100	0.205	10.3	11500	1.14	154.7
20:80	0.503	25.2	12700	1.17	157.4
40:60	0.366	18.3	11300	1.17	<sup>b</sup>
60:40	0.558	27.9	13000	1.18	159.5
80:20	0.618	30.9	13000	1.22	<sup>b</sup>
100:0	0.511	25.6	11900	1.13	159.2

<sup>a</sup>Polymerization condition: L-lactide=2 g, temperature=130 °C, polymerization time=5 min, total amount of two catalysts=0.1 mmol.

<sup>b</sup>not measured.



**Figure 2.** GPC curves of PLA prepared with Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub> and TIBA-mixed catalysts.

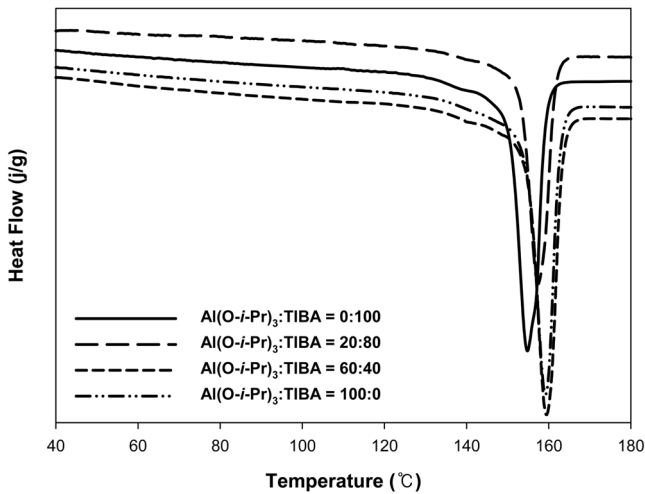


Figure 3. DSC curves of PLA prepared with  $\text{Al}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$  and TIBA-mixed catalysts.

Table 3. Results on Bulk Polymerization of L-lactide with Mixed Catalysts of TMA and TIBA<sup>a</sup>

TMA:TIBA	Yield (g)	Conversion (%)	$M_n$ (g/mol)	PDI	$T_m$ (°C)
0:100	0.205	10.3	11500	1.14	154.77
20:80	0.216	10.8	14400	1.19	158.04
40:60	0.274	13.7	14100	1.20	<sup>b</sup>
60:40	0.135	6.7	11500	1.18	156.56
80:20	0.099	5.0	7200	1.14	<sup>b</sup>
100:0	0.021	1.1	5400	1.11	147.60

<sup>a</sup>Polymerization condition: L-lactide=2 g, temperature=130 °C, polymerization time=5 min, total amount of two catalysts=0.1 mmol.

<sup>b</sup>not measured.

전환율이 작으나 TMA/TIBA 비가 40/60까지는 전환율이 크게 변하지 않음을 알 수 있다. Figure 4에 TMA와 TIBA를 혼합한 촉매를 이용하여 벌크중합한 PLA의 분자량은 혼합촉매 내 TMA 양이 증가함에 따라 전체적으로 감소하였다. 그러나 TMA의 조성이 20, 40 mol%의 경우 분자량이 14000 g/mol 정도로 TIBA 단일촉매를 사용한 중합의 경우보다 분자량이 증가함을 알 수 있다. 이는 Figure 4에서 볼 수 있듯이 분자량 분포곡선이 크게 변화된 것을 알 수 있는데 TMA의 조성이 20, 40 mol%에서 고분자량 쪽에서 shoulder가 크게 나타남을 알 수 있다. TMA 단일촉매의 경우 분자량이 5000 g/mol로 작은 값을 가지나 혼합촉매에서는 TMA가 존재함에 따라 이와 같은 큰 분자량의 shoulder가 나타났다. 이러한 고분자량의 shoulder는 최종 PLA의 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 역할을 기대할 수 있다. Figure 5는 DSC를 통해 분석한 결과이다. TMA 단일촉매

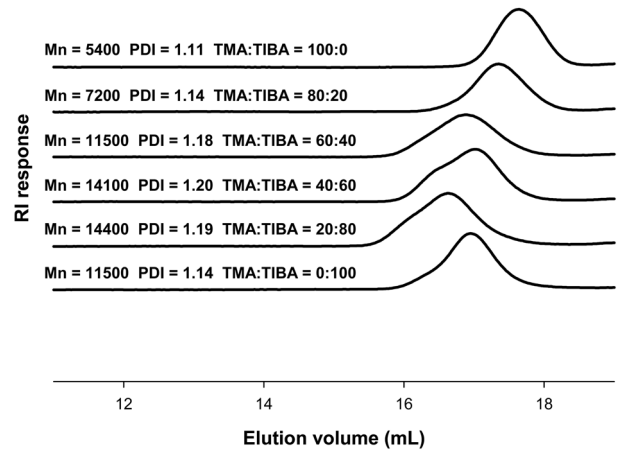


Figure 4. GPC curves of PLA prepared with TMA and TIBA-mixed catalysts.

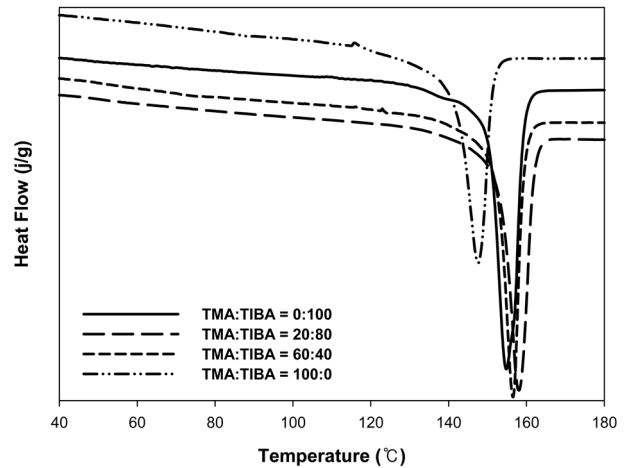


Figure 5. DSC curves of PLA prepared with TMA and TIBA-mixed catalysts.

의 경우  $T_m$ 이 147.6으로 가장 낮으며 이는 작은 분자량의 PLA가 낮은  $T_m$ 을 보인다는 보고와 일치한다.<sup>23</sup> TMA와 단일촉매의 경우 분자량이 5400 g/mol로 가장 낮고 이는  $T_m$ 이 낮아지는 원인으로 판단된다. 그러나 TMA와 TIBA 혼합촉매의 경우 단일촉매계보다  $T_m$ 이 증가하여 156-158 °C 정도로 나타났고 이는 고분자량의 shoulder 등으로 분자량이 증가하였기 때문이다. 이러한 혼합촉매 시스템의 독특한 중합특성을 보다 더 관찰하기 위하여 아래 혼합촉매 시스템에 대해서도 연구를 진행하였다.

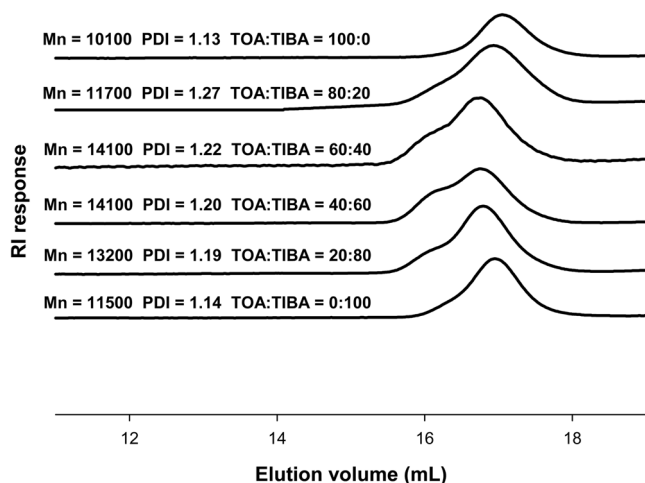
**TOA와 TIBA 혼합촉매를 이용한 PLA 벌크중합.** TOA와 TIBA를 혼합한 촉매를 이용하여 L-lactide를 벌크중합한 결과를 Table 4에 나타내었다. TOA와 TIBA 혼합촉매를 이용하여 PLA 벌크중합한 결과 혼합촉매 조성비에 대한 전환율은 혼합촉매 내 TOA의 양이 증가함에 따라 낮아졌다. TOA 단일촉매를 이용하여 중합하였을 때 전환율이 6.4%로

**Table 4. Results on Bulk Polymerization of L-lactide with Mixed Catalysts of TOA and TIBA<sup>a</sup>**

TOA:TIBA	Yield (g)	Conversion (%)	$M_n$ (g/mol)	PDI	$T_m$ (°C)
0:100	0.205	10.3	11500	1.14	154.77
20:80	0.126	6.3	13200	1.19	157.75
40:60	0.065	3.2	14100	1.20	<sup>b</sup>
60:40	0.063	3.2	14100	1.22	153.51
80:20	0.027	1.4	11700	1.27	<sup>b</sup>
100:0	0.128	6.4	10100	1.13	159.04

<sup>a</sup>Polymerization condition: L-lactide=2 g, temperature=130 °C, polymerization time=5 min, total amount of two catalysts=0.1 mmol.

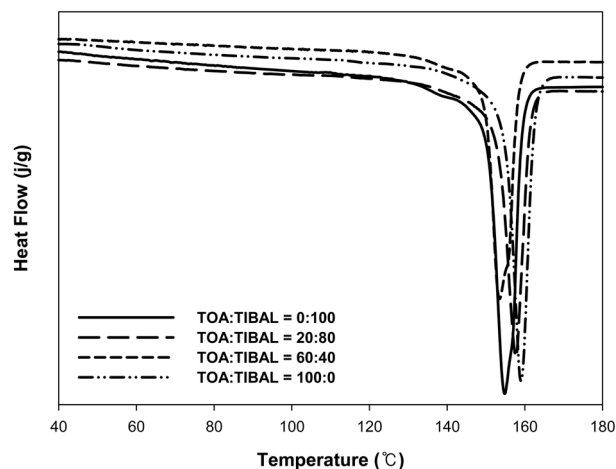
<sup>b</sup>not measured.



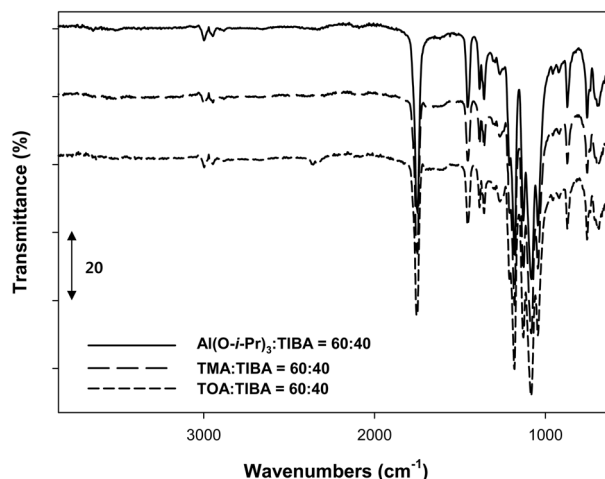
**Figure 6.** GPC curves of PLA prepared with TOA and TIBA-mixed catalysts.

TIBA 단일촉매 경우보다 전환율이 약간 낮으며 이 두 촉매의 혼합시스템의 경우 전환율이 더욱 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 특이하게도 TOA와 TIBA를 혼합한 촉매를 이용하여 벌크중합한 PLA의 분자량은 혼합촉매 내 TOA 조성이 60 mol%까지 분자량이 14000 g/mol까지 증가하다가 감소하였다. PDI값도 1.2 이상으로 증가한 것을 확인하였다. Figure 6에서 볼 수 있듯이 이러한 고분자량은 TOA가 존재할 고분자량의 PLA가 생성되기 때문이며 bimodal 분포곡선에 가까운 형태를 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 TOA와 TIBA이 각각 단일촉매로 활용되어 중합되었을 때 전혀 보이지 않는 특성이나 두 촉매를 혼합하여 사용하는 경우 발생하는 특이한 현상이었다. Figure 7은 DSC를 통해 분석한 결과로  $T_m$ 이 154~159 °C 영역에서 나타났다.

Figure 8은 Al 화합물 혼합촉매 조성비 별로 FTIR을



**Figure 7.** DSC curves of PLA prepared with TOA and TIBA-mixed catalysts.



**Figure 8.** FTIR spectra of PLA prepared with different mixing ratios of Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>, TMA or TOA to TIBA.

통해 분석한 결과로 PLA에 대한 FTIR 문헌 값과 얻어진 피크를 비교하여 문헌 값과 동일하며 모든 혼합촉매 시스템에서 PLA가 생성되었음을 확인하였다.<sup>24</sup> 동일한 실험조건에서 Sn(Oct)<sub>2</sub> 촉매를 이용한 PLA중합을 진행한 결과 전환율과 분자량이 각각 51%, 74000 g/mol으로 Al계 촉매를 사용하여 중합하였을 때보다 활성과 분자량이 모두 높은 것을 확인하였다. 하지만 중합된 PLA의 기계적 물성이 낮고, 촉매 잔사로 고분자 내 존재할 경우 중금속 잔류 등의 단점이 될 수 있다.

PLA의 단점으로 알려진 낮은 기계적 물성은 기존의 고분자들에 응용되기 위해 매우 중요한 조건이다. 이러한 PLA의 기계적 물성을 향상시키기 위한 방법으로 고분자량의 PLA 합성 또는 고분자량의 tail 또는 shoulder 등을 갖는 PLA를 합성함이 가능하다. 따라서 L-lactide 벌크중합에서

전환율은 떨어지나 이와 같은 고분자량의 tail 또는 shoulder 함성이 AI계 혼합축매 시스템으로 가능함을 알 수 있다.

## 결 론

Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>와 TIBA, TMA와 TIBA, TOA와 TIBA의 세 조합으로 이루어진 혼합축매를 이용하여 L-lactide를 벌크 중합을 실시하여 PLA의 분자량과 분포곡선의 변화에 대하여 관찰하였다. Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>와 TIBA를 혼합한 축매의 경우 혼합축매 내 Al(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>의 양이 증가함에 따라 전환율도 증가하였고 생성된 PLA의 분자량은 13000 정도로 증가하였으며 분포도도 약간의 증가를 보였다. GPC 분석 후 분자량 분포곡선은 혼합축매계의 경우 고분자량 부분에서 약간의 tail 또는 shoulder 형태가 형성됨을 알 수 있다. TMA와 TIBA를 혼합한 축매를 이용하여 L-lactide를 벌크중합한 결과 혼합축매 내 TMA의 양이 증가함에 따라 전환율은 낮아졌다. 또한 TMA의 조성이 20, 40 mol%에서 고분자량 쪽에서 shoulder가 크게 나타남을 알 수 있다. TOA와 TIBA를 혼합한 축매를 이용하여 L-lactide를 벌크 중합한 결과 전환율은 혼합축매 내 TOA의 양이 증가함에 따라 낮아졌다. TOA와 TIBA를 혼합한 축매를 이용하여 벌크중합한 PLA의 분자량은 혼합축매 내 TOA 조성이 60 mol%까지 분자량이 14000 g/mol까지 증가하다가 감소하였다. TOA가 존재할 때 고분자량의 PLA가 생성되기 때문이며 bimodal 분포곡선에 가까운 형태를 보였다. 본 연구에서 확인된 고분자량의 tail 또는 shoulder를 함성할 수 있는 방법이 혼합축매 시스템을 통해 가능하고, 이는 PLA의 기계적 물성을 향상시키는 방법으로 활용 가능하다.

**감사의 글:** 이 논문은 2009년도 및 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원금을 받아 수행된 것임(2009-0069784, 2010-001376).

## 참 고 문 헌

1. Y. H. Kim and S.H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **3**, 386 (1992).
2. R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, *Adv. Mater.*, **12**, 1841 (2000).
3. E. Chiellini and R. Solaro, *Adv. Mater.*, **8**, 305 (1996).
4. X. J. Yu, E. A. Botchwey, E. M. Levine, S. R. Pollack, and C. T. Laurencin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 11203 (2004).
5. Y. Hayashi, S. Yoshioka, Y. Aso, A. L. W. Po, and T. Terao, *Pharm. Res.*, **11**, 337 (1994).
6. S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1078 (2004).
7. H. Roper and H. Koch, *Starch/Staerke*, **42**, 123 (1990).
8. N. L. Holy, *Chem. Technol.*, **21**, 26 (1991).
9. Z. Tang and V. C. Gibson, *Eur. Polym. J.*, **43**, 150 (2007).
10. A. C. Albertsson and I. K. Varma, *Biomacromolecules*, **4**, 1466 (2003).
11. K. B. Aubrecht, M. A. Hillmyer, and W. B. Tolman, *Macromolecules*, **35**, 644 (2002).
12. Z. H. Tang, X. S. Chen, Q. Z. Hang, X. C. Bian, L. X. Yang, L. H. Piao, and X. B. Jing, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**, 1934 (2003).
13. C. J. Chuck, M. G. Davidson, A. D. Jones, K. K. Gabriele, M. D. Lunn, and S. Wu, *Inorg. Chem.*, **45**, 6595 (2006).
14. A. Amgoune, C. M. Thomas, and J. F. Carpentier, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 693 (2007).
15. M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki and A. Yamaguchi, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **3**, 225 (1995).
16. M. Ajioka, H. Suizu, C. Higuchi and T. kashima, *Polym. Degrad. Stabil.*, **59**, 137 (1998).
17. P. Degkee, P. Dubois and R. Jerome, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 1985 (1997).
18. R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, and S. N. Upadhyay, *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, **45**, 337 (2005).
19. K. J. Zhu, X. Lin, and S. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 19 (1990).
20. H. Tsuji, *Macromol. Biosci.*, **5**, 569 (2005).
21. K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, and R. P. John, *Bioresource Technology*, **101**, 8493 (2010).
22. R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, *Adv. Mater.*, **12**, 23 (2000).
23. K. Jamshidi, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Polymer*, **29**, 2229 (1988).
24. R. Auras, B. Harte, and S. Selke, *Macromol. Biosci.*, **4**, 835 (2004).