



## 생체분해성 Poly(glycolide-co- $\epsilon$ -caprolactone-co-L-lactide) 블록 공중합물의 비등온 결정화 거동에 관한 연구

최세영 · 송승호<sup>†</sup>

청주대학교 응용화학과

접수일(2013년 11월 12일), 수정일(2013년 11월 25일), 게재확정일(2013년 12월 3일)

### Non-isothermal Crystallization Behavior of Poly(glycolide-co- $\epsilon$ -caprolactone-co-L-lactide) Block Copolymer

Sei-Young Choi and Seung-Ho Song<sup>†</sup>

Department of Applied chemistry, Cheongju University, Chungbuk 360-764, Korea

(Received November 12, 2013, Revised November 25, 2013, Accepted December 3, 2013)

**요약** : 본 연구에서는 생체분해성 폴리에스터 계열의 glycolide, L-lactide 및  $\epsilon$ -caprolactone 단량체를 이용하여 2단계 중합법에 의한 삼원 공중합체를 제조하여, DSC를 이용한 비등온 결정화 거동을 고찰하였다. 보다 더 정확한 거동을 검토하기 위하여 Avrami 식과 Ozawa 식을 조합하여 비등온 결정화 거동을 고찰하였다. 과냉각도를 분석한 결과 PGCLA21의 값이 가장 큰 값을 보이고 있으며 L-lactide 함량이 증가함에 따라 과냉각도는 증가하는 경향을 보이고 있다. 수정된 Avrami 식을 이용하여 다양한 냉각속도에서 비등온 결정화 거동 결정화 속도 상수는 큰 경향을 보이고 있지 않는 것을 알 수 있었다. Avrami 및 Ozawa 식을 조합하여 특정한 상대적 결정화도에서의 냉각함수를 구한결과 L-lactide 함량이 증가하면서 PGCL과 비교시 결정화 속도를 향상시키는 역할을 하고 있는 것으로 여겨지는 반면 PGCLA41과 PGCLA21을 비교시 L-lactide 함량이 일정 이상 증가시  $\log F(T)$  값이 큰 것을 확인 할 수 있는데 이는 동일한 결정을 얻는데 더 많은 냉각 속도를 필요로 한다는 것을 의미하며 결정화 속도 향상에 부정적인 영향을 미치는 것으로 판단된다.

**ABSTRACT** : In this work, glycolide, L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone monomers were polymerized into the triblock copolymers by two step polymerization method and their non-isothermal crystallization behaviors were studied by combination of modified Avrami and Ozawa formula for further analysis of their behaviors. The result showed that PGCLA21 gave the highest value for supercooling analysis and super cooling degree increased with L-lactide content. Crystallization velocity constant, however, showed no significant change. The result of cooling function in specific relative crystallization degree showed that the increase of L-lactide content made an effect on the more enhancement of crystallization velocity of the PGCLA than PGCL. The result of big  $\log F(T)$  value with the L-lactide content above critical point for PGCLA41 and PGCLA21 showed that bigger cooling velocity needed to gain same crystal size compared with PGCL. This means that it gives negative effect in the increase of crystallization velocity.

**Keywords** : non-isothermal crystallization, modified-avrami equation, Ozawa equation, PGCL, PGCLA

## I. 서론

지방족 폴리에스터와 같은 분해성 고분자는 환경적인 측면과 의료산업 분야에서 많은 관심을 갖고 있으며<sup>1</sup>, 의료기기 분야로의 고분자 재료의 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>2</sup> 생체분해성 지방족 폴리에스터 중합체는 글리콜라이드, L- or D/L-락타이드,  $\epsilon$ -카프로락톤 및  $\beta$ -하이드록시 부틸레이드와 같은 다양한 단량체를 이용하여 중합이 된다.<sup>3-8</sup> 생

체분해성 지방족 폴리에스터는 우수한 기계적 특성, 생체분해성 그리고 생체적합성이 우수하여<sup>9,11</sup> 생체분해성 상처봉합재료, 조직재생용 재료 그리고 약물전달 시스템 (drug delivery system, DDS) 등에 사용이 되고 있다.<sup>12</sup> 이러한 지방족 폴리에스터를 이용한 의료기기 적용의 예로서는 생체분해성 봉합사가 대표적이며, 최근에는 생체 외부 뿐만 아니라 혈관 봉합, 근육봉합 등과 같은 생체내부의 봉합에도 적용되면서 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>13</sup> 생체분해성 봉합사를 제조하기 위해서는 지방족 폴리에스터계 단량체를 이용하여 polyglycolide (PGA), poly(glycolide-co- $\epsilon$ -caprolactone) (PGCL) 및 poly(gly-

<sup>†</sup> Corresponding Author. E-mail: kinglion111@daum.net

colide-co-L-lactide) (PGLA) 등의 단일 또는 공중합체를 이용하여 제조하게 되며, 각 재료의 고유 물성과 공정성 및 최종 사용 용도에 따라서 멀티필라멘트 또는 모노필라멘트의 형태로 제조되고 사용되어 진다.<sup>14-16</sup> PGA와 PGLA를 이용한 멀티필라멘트의 특징은 결정화도가 높고 체내에 완전히 분해 및 흡수 되는 시간이 짧지만 멀티필라멘트로 제조되기 때문에 표면이 거칠고 조직에서의 tissue drag 현상 및 필라멘트 사이로의 세균침투로 인한 감염을 유발할 수 있는 문제점을 가지고 있다. 따라서 이러한 멀티필라멘트를 모노필라멘트로 제조하기 위해서 Bezwada 등<sup>17,18</sup>은 glycolide에  $\epsilon$ -caprolactone을 도입한 2단계 중합을 제안하였으며, 공중합은 먼저 glycolide와  $\epsilon$ -caprolactone을 이용하여 1차 prepolymer 를 제조하고 (B block) 2차로 glycolide (A block)를 추가하면서 PGCL 블록공중합체를 제조하였다. 이와 같은 방식으로 제조된 PGCL 블록공중합체에서 B block은 랜덤공중합체인 성격을 가지고 있으며 주로 비결정성 성분에 속하여 PGCL 모노필라멘트의 유연성을 부여하고, A block은 결정성 성분으로 작용하여 최종 고분자 및 봉합사의 기계적 물성에 영향을 준다<sup>19</sup>. 이와 같은 방식으로 1차 prepolymer 제조시 L-lactide를 추가로 첨가하여 B block을 제조하였고 2단계에서 glycolide를 추가해 poly(glycolide-co- $\epsilon$ -caprolactone-co-L-lactide) (PGCLA) triblock 공중합을 제조하였다.

한편, PGCL과 L-lactide가 추가된 PGCLA에서의 화학적 구조의 차이는 열적특성과 결정화 거동에도 영향을 미치게 될 것이다. 특히 결정화 현상은 봉합사 제조를 위한 용융방사 과정에서 매우 중요한 역할을 하므로 최적의 결정화 유발을 위해서는 결정화 특성을 이해하는 것이 필요하다. 실제 방사공정에서 일어나는 결정화는 일정한 온도 하에서 일어나는 과정이 아니라 비등온 (non-isothermal) 상태에서 일어나게 되는 과정이므로 결정화 거동을 해석하기 위해서 비등온 상태에서의 분석방법이 필요하다.<sup>20</sup> 수정된 Avrami식<sup>21-23</sup>은 다양한 냉각속도로 결정화 시켰을 때 그 결정화 거동에서 핵화와 결정성장 에 대한 정보를 비교, 분석할 수 있지만 등온결정화 메커니즘이 비등온 결정화에서도 일어난다고 가정된 것이기 때문에 효과적으로 설명하기는 어렵고 단지 상대적인 비교는 가능하

다. 또한 Avrami 방법을 확장시킨 Ozawa<sup>24</sup> 방법은 Avrami 방법에서의 시간 개념을 냉각속도의 개념으로 변화시켜 결정화 거동 중 냉각속도의 영향을 고려할 수 있지만, Ozawa 방법 자체가 고분자의 2차 결정화나 결정완전화 (crystal perfection) 등을 고려하지 않았기 때문에 이 또한 효과적으로 적용하기는 어렵다. 그러므로 비등온 결정화를 보다 더 효과적으로 표현하기 위하여 결정화도는 냉각속도와 결정화 시간의 상관관계에 있다는 가정하에 Avrami 식과 Ozawa 식을 조합하는 것이 필요하

다. 본 연구에서는 glycolide와  $\epsilon$ -caprolactone을 이용한 PGCL block 중합체 제조 및 1차 prepolymer 제조시 L-lactide를 추가함에 따른 PGCLA block 중합체를 제조하고 L-lactide 함량 변화에 따른 비등온 결정화거동을 분석하였다.

## II. 실험

### 1. 재료

PGCL 및 PGCLA 블록 공중합체의 중합을 위한 단량체로 각각 Boehringer-Ingelheim사와 Daciel사의 메디컬 그레이드 제품인 글리콜라이드, L-락타이드 및  $\epsilon$ -카프로락톤을 구입하여 실험에 사용하였다. 개시제와 촉매는 Sigma-Aldrich 사의 Bioultra 급 ( $\geq 99.0\%$ ) diethylene glycol과 시약급 ( $\geq 95.0\%$ ) stannous octoate를 사용하였으며, 개시제는 정제를 실시하지 않고 사용하였고 촉매는 비점 이상으로 증류하여 수분을 제거하고 사용하였다.

### 2. PGCL 및 PGCLA 블록 공중합체의 제조

PGCL과 PGCLA 블록 공중합체의 중합은 원료 투입구, 질소 투입구 및 콘덴서가 장착된 30L 반응기를 이용하여 중합을 실시하였으며, 2단계 중합으로 제조하였다. 1단계 prepolymer 제조는 반응기의 온도를 100°C에서 1시간 건조하여 내부 수분을 제거하고 반응기의 온도를 60°C로 내려 단량체인 글리콜라이드,  $\epsilon$ -카프로락톤 및 L-락타이드를 모두 투입하고 dieth-

**Table 1. Composition and Structural Characteristics of the PGCL, PGCLA41 and PGCLA21 Prepolymer**

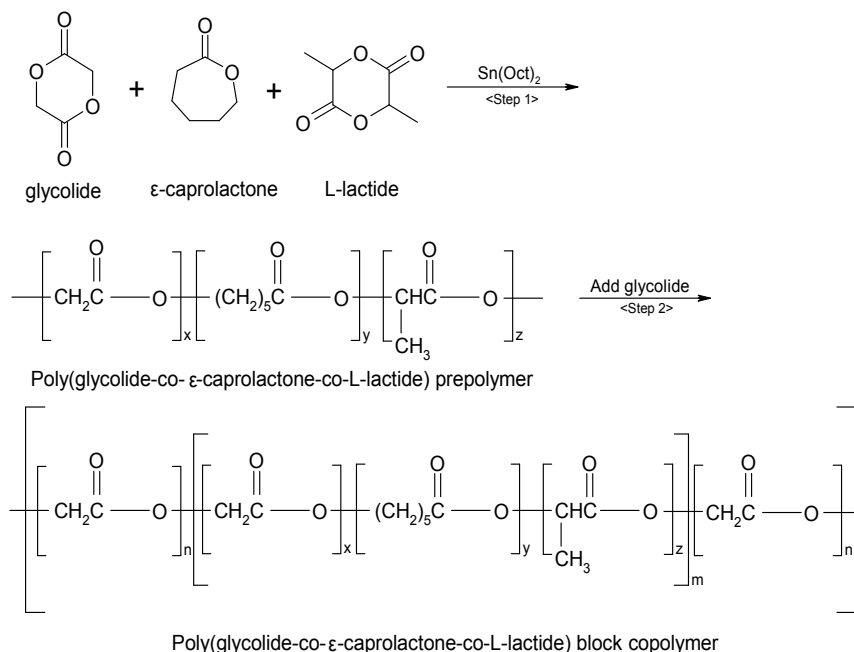
Sample code	Conversion (%)	Initial composition			Average block length			Final composition G <sub>p</sub> /L <sub>p</sub> /C <sub>p</sub>
		G	L	C	L <sub>G</sub>	L <sub>L</sub>	L <sub>C</sub>	
PGCL	98.5	55	-	45	3.32	-	1.16	55.1/-/44.9
PGCLA41	98.4	55	9	36	1.82	2.62	1.18	54.4/35.7/9.9
PGCLA21	98.1	55	30	15	2.40	2.88	1.14	55.3/16.1/28.6

L<sub>G</sub>: glycolide block length, L<sub>L</sub>: lactide block length, L<sub>C</sub>: caprolactone block length  
G<sub>p</sub>: content of glycolide in polymer, L<sub>p</sub>: content of lactide in polymer, C<sub>p</sub>: content of caprolactone in polymer

**Table 2. Composition and Structural Characteristics of the PGCL, PGCLA41 and PGCLA21 Block Copolymer**

Sample code	Conversion (%)	Initial composition			Average block length			Final composition	
		G	L	C	L <sub>G</sub>	L <sub>L</sub>	L <sub>C</sub>	G <sub>p</sub> /L <sub>p</sub> /C <sub>p</sub> /G <sub>m</sub> /L <sub>m</sub> /C <sub>m</sub>	G <sub>p</sub> /L <sub>p</sub> /C <sub>p</sub>
PGCL	98.5	75	-	25	6.28	-	1.27	75.7/-/22.8/1.5/-/-/	76.9/-/23.1
PGCLA41	98.3	75	5	20	4.78	1.06	1.25	73.6/5.3/19.4/1.7/-/-/	74.9/5.4/19.7
PGCLA21	97.5	75	8.3	16.7	5.68	1.38	1.20	72.9/8.6/16.0/1.8/-/0.7	74.8/8.8/16.4

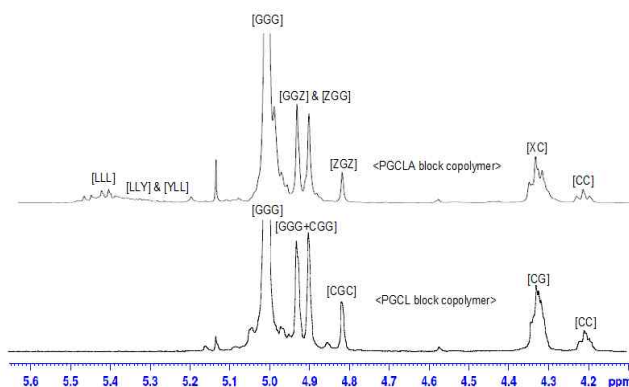
L<sub>G</sub>: glycolide block length, L<sub>L</sub>: lactide block length, L<sub>C</sub>: caprolactone block length  
 G<sub>p</sub>: content of glycolide in polymer, L<sub>p</sub>: content of lactide in polymer, C<sub>p</sub>: content of caprolactone in polymer  
 G<sub>m</sub>: content of glycolide monomer, L<sub>m</sub>: content of lactide monomer, C<sub>m</sub>: content of caprolactone monomer



**Figure 1.** Structure of the poly(glycolide-co-ε-caprolactone-co-L-lactide) block copolymer obtained by two step polymerization (m : B block, n : A block).

ylene glycol과 촉매로 stannous octoate를 첨가한 후 반응기 내부로 질소를 투입하여 내부압력이 0.2 kg/cm<sup>2</sup>이 되도록 설정하고 190℃에서 4시간 반응을 실시하였다. 2단계 반응에서는 190℃에서 glycolide를 추가로 첨가하여 반응을 진행하였으며, 반응온도는 200℃에서 3시간동안 중합을 실시하였다. 제조된 PGCL 및 PGCLA 블록 공중합체는 펠렛 형태로 제조하고 메탄올을 세척 및 120℃ 진공챔버에서 24시간동안 건조하여 미반응물을 제거하였다. 제조된 PGCL 및 PGCLA 블록 공중합체는 1단계 반응에서 각 단량체 성장 및 에스테르교환반응에 의해 생성된 B block과 2단계 추가 투입된 glycolide의 단일 성장에 의해 최종중합물은 Figure 1에 나타낸 것 같이 ABA 블록 구조를 가지게 된다. 또한 핵자기공명분광기 (500MHz NMR Spectroscopy, Bruker)분석을 통하여 prepolymer의 전환율과 조성비, 초기 투입된 단량체의 비율과 최종중합체의 비율 및 평균사슬길이를 분석

한 결과를 Figure 2 및 Table 1과 2에 나타내었다.



**Figure 2.** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the PGCL and PGCLA block copolymer (X : G and L, Y : C and G, Z : C and L).

3. 열적특성 분석

PGCL 및 PGCLA 블록 공중합체의 열적 특성과 결정화 거동은 시차주사열량계 (DSC, METTLER TOLEDO DSC1)를 이용하여 분석을 실시하였으며, 질소기류 하에서 승온 속도는 10°C/min으로 하였으며, 냉각속도는 2.5, 5, 10 및 20°C/min로 설정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 열적특성 분석

Figure 3, 4 및 Table 3은 조성비가 서로 다른 PGCL 및 PGCLA 블록 공중합체의 용융점 ( $T_m$ ), 용해열( $\Delta H_m$ ), 용융결

정화온도 ( $T_{mc}$ ) 및 과냉각도 ( $\Delta T$ )를 나타내었다. Table 3에서 제시된 바와 같이 모두 200-190°C 범위에 용융점을 나타내고 있으며, L-락타이드가 추가됨에 따라 용융점은 낮아지는 경향을 보이고 있으며, 용융결정화 온도는 PGCL이 136°C로 가장 높고 PGCLA41이 129.5°C 및 PGCLA21이 122°C를 나타내고 있다. 용융온도와 용융결정화온도의 차이인 Figure 5의 과냉각도를 나타낸 그래프를 보게 되면 L-lactide 함량이 증가함에

Table 3. Thermal Properties of PGCL, PGCLA41 and PGCLA21 Block Copolymer

Sample code	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
PGCL	147.92	210.46	200.34	48.84
PGCLA41	146.54	205.70	194.55	46.04
PGCLA21	145.33	202.30	190.21	39.45

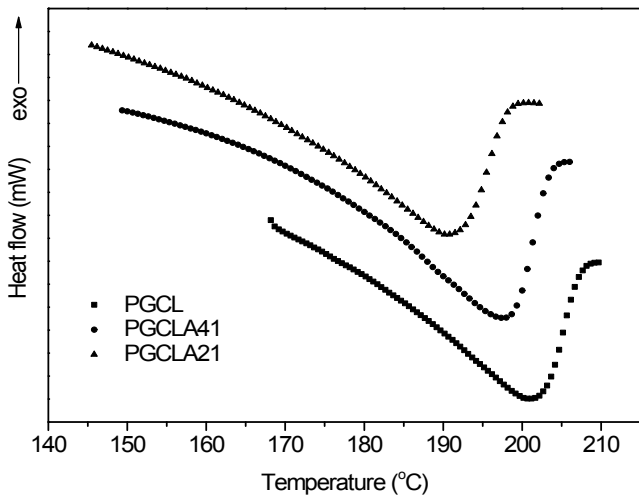


Figure 3. The melting point of the PGCL and PGCLA block Copolymer.

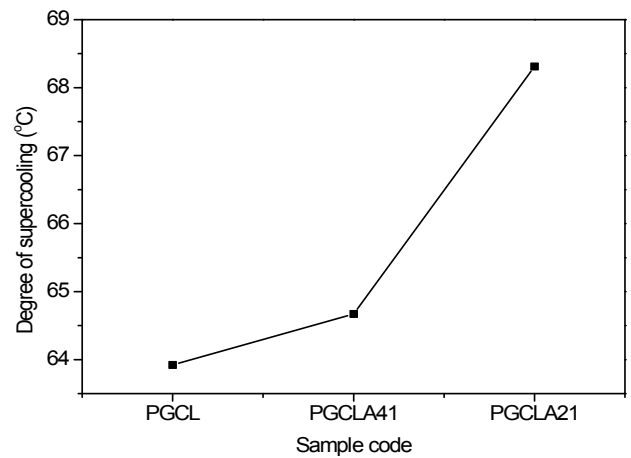


Figure 5. Supercooling properties of the PGCL and PGCLA block copolymer.

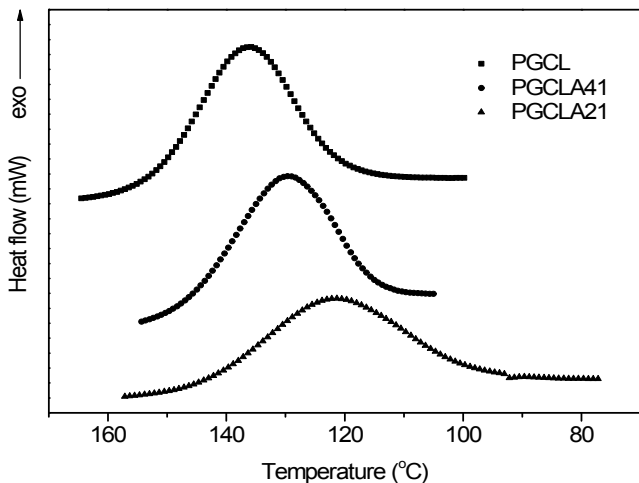


Figure 4. The crystallization temperature of the PGCL and PGCLA block copolymer.

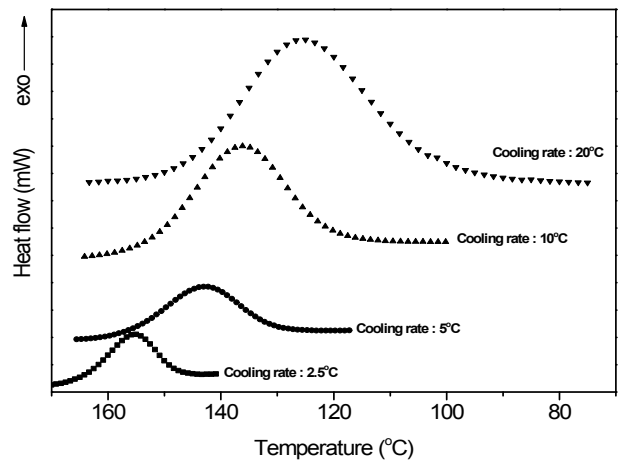


Figure 6. Non-isothermal crystallization DSC exothermic curves of PGCLA21 obtained at various cooling rates.

따라 과냉각도가 커지는 경향을 볼 수 있다. 일반적으로 과냉각도는 고분자가 결정화 하기 위한 열역학적 추진력으로 해석할 수 있으므로 과냉각도가 커질수록 결정화하기에 더 큰 추진력이 필요하다는 것을 의미하고, 이는 과냉각도가 큰 고분자는 결정화하기 어렵다는 것을 의미한다<sup>19</sup>. 특히 PGCLA41과 PGCLA21에서 L-lactide 조성비가 커짐에 따라서 과냉각도가 커지는 경향을 보이게 되는데, 이는 동일한 화학적 구조를 가지고 있지만 L-lactide가 증가함에 따라 최종 중합체의 비결정성 영역이 확대되고 이로 인한 결정화에 영향을 미친다는 것으로 해석할 수 있었다.

## 2. 비등온 결정화거동 분석

DSC 분석을 통하여 PGCL 및 PGCLA 최종중합체 사이에서 과냉각도의 값이 변화됨을 관찰할 수 있으므로, 이러한 결과로부터 PGCLA 최종중합체 내에 포함되어 있는 L-lactide는 결정화에 영향을 준다는 것을 확인할 수 있었으며, 최종중합체의 결정화거동을 비교하기 위하여 다양한 냉각속도에서 비등온 결정화 거동을 분석하였다. Figure 6은 PGCLA21 블록 공중합체의 비등온 결정화 거동 분석을 위하여 다양한 냉각속도에서 얻은 DSC 냉각 곡선을 나타낸 것이다. PGCL 및 PGCLA 블록 공중합체 모두 냉각 속도가 증가할수록 결정화 온도 피크의 온도 범위가 넓어지고 결정화 피크의 온도는 낮은 쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 결정화<sup>25-27</sup>는 결정상이 생성되는 과정으로 핵화와 성장을 통하여 형성되며, 일반적으로 냉각속도가 느리면 핵을 활성화 할 수 있는 충분한 시간이 있는 반면, 냉각속도가 빠르면 결정 핵화와 성장과정에 있어 고분자 사슬의 움직임이 냉각속도를 따라가지 못해 결정화를 개시하기 위해 더 낮은 온도에서 핵이 활성화 되어 결정화 피크의 온도는 낮은 쪽으로 이동하게 된다.

**수정된 Avrami 방법** : 전체 등온결정화속도 (isothermal crystallization kinetics)를 나타내는 가장 일반적인 접근방법은 Avrami 모델<sup>21-23, 28</sup>이다. 일반적으로 Avrami 식은 고분자의 결정화가 등온조건에서 일어날 때 다음 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$1 - X_t = \exp(-kt^n) \quad (1)$$

여기에서  $X_t$ 는 결정화가 진행되는 과정에서의 임의의 시간  $t$ 에서의 결정으로 전환된 분율이며,  $n$ 은 핵생성과 결정성장 메커니즘에 따라 달라지는 Avrami 지수이고,  $k$ 는 결정화 속도상수이다. 이러한 Avrami식은 Herrero<sup>29</sup>와 Cebe<sup>30</sup>에 의해서 확장되었고, 비등온 결정화 거동을 분석하는데 적용시킬 수 있으며<sup>31-33</sup>, 이때 결정분율  $X_t$ 는 일정한 냉각속도에서 비등온 결정화 과정에

대한 온도의 함수로써 다음 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$X_t = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c/dT)dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c/dT)dT} \quad (2)$$

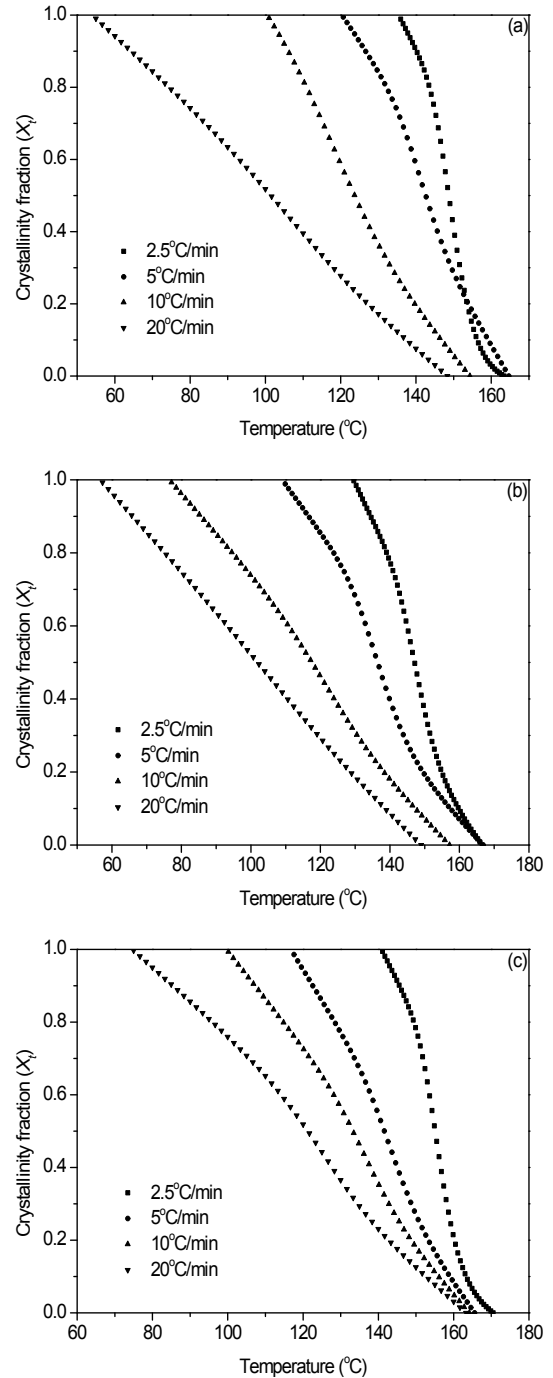


Figure 7. Crystallinity fraction as a function of temperature at various cooling rates; (a) PGCL, (b) PGCLA41 and (c) PGCLA21.

여기서  $T$ 는 비등온 결정화 과정에서의 결정화 온도,  $T_0$ 와  $T_\infty$ 는 비등온 결정화 과정에서 결정화가 시작되는 온도와 종결되는 온도를 각각 나타내며  $dH/dT$ 는 DSC를 이용하여 측정되는 온도  $T$ 에서의 heat flow 이다. Figure 7은 식 (2)에 의해 (a)는 PGCL, (b)는 PGCLA41 및 (c)는 PGCLA21 상대결정화도를 각각 나타낸 그래프로서 다양한 냉각속도에서 결정화시킨 PGCL, PGCLA41 및 PGCLA21 블록 공중합체의 결정화 발열 피크의 면적을 이용하여 구한 것이다. 이 그래프에서 결정화 분율은 냉각속도가 증가함에 따라 저온으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 온도 파라미터는 냉각속도  $r$ 에 의해서 다음 식 (3)과 같이 시간 기준으로 변환될 수 있다.

$$t = \frac{T_0 - T_\infty}{C} \quad (3)$$

여기서  $C$ 는 냉각속도를 나타낸다. 이 식을 이용하여 온도에서 시간의 함수로 변환을 시키면 일정한 냉각속도를 사용할 수 있게 된다.

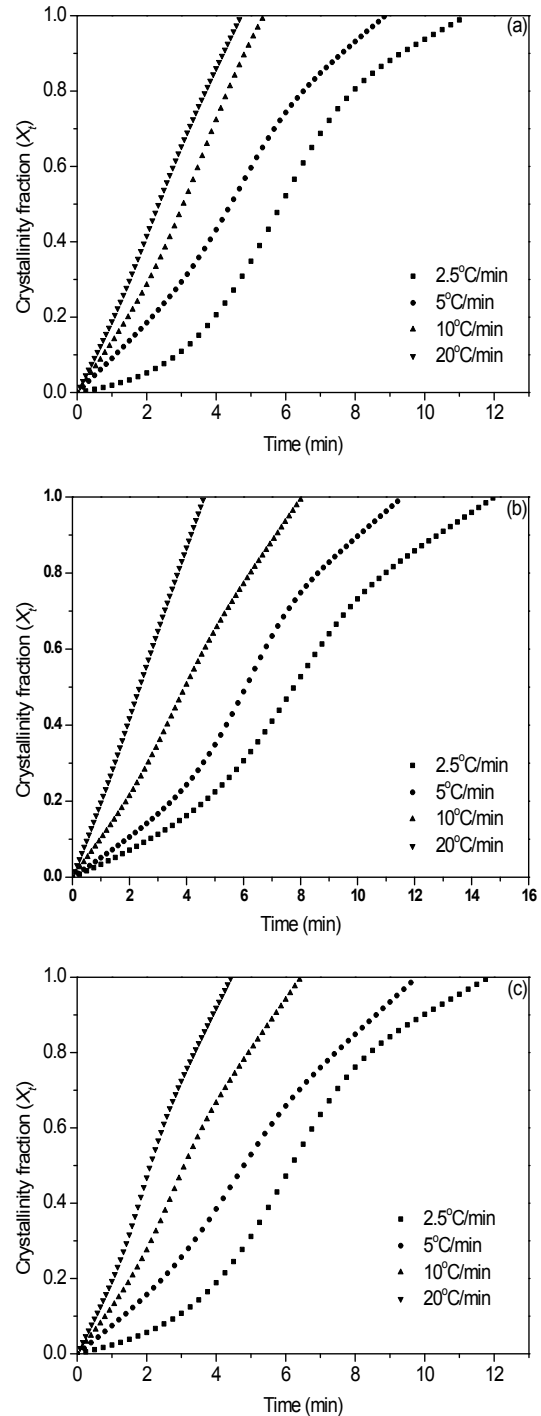
상기 식 (3)을 이용하여 온도에서 시간의 함수로 변환을 시키면 일정한 냉각속도를 사용할 수 있게 된다. 시간의 함수에 대한 상대결정화도의 변화를 Figure 8에 나타내었다. 각각의 그래프에서 냉각속도가 증가할수록 결정화 완료에 걸리는 시간이 짧아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이 그래프에서 반결정화시간 (half time,  $t_{1/2}$ )을 알 수가 있는데, 결정화 개시 이후 상대적 결정화 분율 ( $X$ )가 50%가 되었을 때 시간을 뜻하며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 모든 시료에 대해서 냉각속도가 증가할수록 반결정화시간이 감소되는 경향을 보이고 있는 것을 확인하였다. 그리고 식 (1)은 양변에 이중로그를 취하여 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\log[-\ln(1 - X_t)] = \log k + n \log t \quad (4)$$

**Table 4. The Modified Avrami Parameters at the Various Cooling Rate**

Sample code	Cooling rate (°C/min)	$T_p$ (°C)	$K_t$	$n$	$t_{1/2}$ (min)
PGCL	2.5	148.7	0.69	3.01	5.88
	5	142.5	0.92	2.09	4.43
	10	122.6	0.98	2.02	3.16
	20	101.3	0.97	1.65	2.08
PGCLA41	2.5	147.0	0.69	2.64	7.78
	5	136.4	0.85	2.62	6.08
	10	117.5	0.98	1.76	3.97
	20	101.7	1.01	1.58	2.37
PGCLA21	2.5	155.1	0.69	2.98	6.17
	5	141.6	0.92	1.99	4.8
	10	133.2	0.99	1.86	3.23
	20	121.0	1.01	1.81	2.1

식 (4)의 수정된 Avrami식을 이용하여  $\log[-\ln(1-X)]$ 와  $\log t$ 의 플롯을 통하여 Avrami 지수인  $n$ 과 속도상수인  $k$ 를 예측할 수 있다. 일반적으로 비등온 결정화에서 동일한 물리적 의미를 부여하기는 힘들지만, 상대적인 비교는 가능하다. 또한 비등온 결정화에서 결정화속도 상수  $k$ 는 냉각속도에 의존하는 값



**Figure 8.** Crystallinity fraction as a function of time at various cooling rates; (a) PGCL, (b) PGCLA41 and (c) PGCLA21.

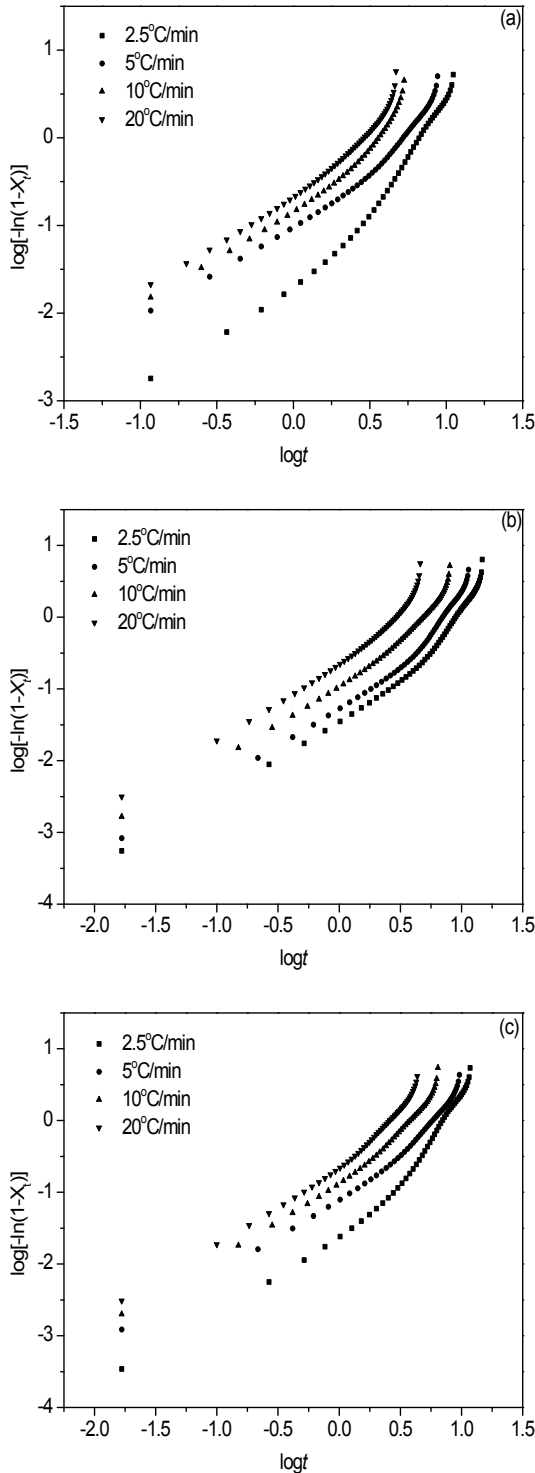


Figure 9. Avrami plots obtained at various cooling rates; (a) PGCL, (b) PGCLA41 and (c) PGCLA21.

이므로 적절하게 보정을 해줘야 한다. 일정한 냉각속도를 가정한다면 결정화 속도 상수는 다음의 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\log k_t = \frac{\log k}{C} \tag{5}$$

Figure 9의 (a), (b) 및 (c)는 각각 PGCL, PGCLA41 및 PGCLA21 블록공중합체의  $\log[-\ln(1-X)]$ 와  $\log t$ 의 관계를 나타낸 그래프이다. 전체적인 그래프의 형태는 직선의 형태를 가지지 못하고 변곡점을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 1차 결정화 및 2차 결정화에 의해 유발된 형태일 수도 있고, 또한 등온결정화 분석에 사용되는 수정된 Avrami 식을 통한 분석이 비등온 결정화 분석에 효율적이지 못하다는 것으로 해석할 수 있다. 그러므로 비등온 결정화 메커니즘에 대한 해석은 절대값의 의미보다는 상대적인 비교를 하는 것이 적절하다.<sup>19</sup> 따라서 전체 그래프 중 가장 선형을 갖는 구간인 상대적 결정화율이 40~60%되는 지점을 중심으로 기울기와 y 절편을 구하였다. 여기서 기울기는 Avrami 지수  $n$ 을 의미하고, y는 절편의 값을 통하여 결정화 속도 상수  $k_t$ 를 유추하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다. L-lactide가 함유되지 않은 PGCL의 Avrami 지수는 3.01~1.65이며 L-lactide가 함유된 PGCLA41은 2.64~1.58 그리고 PGCLA21의 경우 2.98~1.81의 값을 나타내고 있다. Avrami 지수는 PGCL이 PGCLA41 및 PGCLA21 보다 큰 값을 나타내고 있다는 것을 알 수 있었으며, 결정화 속도 상수  $K_t$ 는 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 Avrami 분석이 등온결정화에서 해당되는 분석이기 때문에 비등온 결정화에서의 시간 및 속도의 개념이 완전하게 반영되지 않기 때문으로 판단된다.

**Ozawa 방법 :** 비등온 결정화에 대한 추가적인 정보를 얻기 위하여 Avrami 방법을 확장시킨 Ozawa 방법을 도입하였다.<sup>24</sup> Ozawa는 비등온 결정화 과정은 등온결정화 과정에 대한 KAE (Kolmogoroff-Avrami-Evans) 모델<sup>34, 35</sup>에 의한 동일한 메커니즘으로 발생할 것이라고 가정하였다. 식 (1)을 변형하여 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$1 - X_t = \exp[-K(T)t^n] \tag{6}$$

여기서  $K=k^{1/n}$ 이다. 비등온 과정에서는 시간과 함께 온도의 변화가 있으며, 이것은 결정화 속도에 의존하게 된다. Ozawa의 접근방법은 KAE 모델에서 시간변수는 냉각속도로 대체하였다. 따라서 상대적 결정화도  $X_t$ 는 일정한 냉각속도 C에 대한 함수로써 식 (7)과 같이 나타내었다.

$$X_t = 1 - \exp\left[\frac{-K(T)}{C^m}\right] \tag{7}$$

여기서  $K(T)$ 는 비등온 결정화의 냉각함수이며, m은 결정 성장 형태와 관련된 Ozawa 지수이며, C는 냉각속도를 의미한

**Table 5. Ozawa Parameters of the PGCL, PGCLA41 and PGCLA21 Block Copolymers during Non-isothermal Crystallization Process**

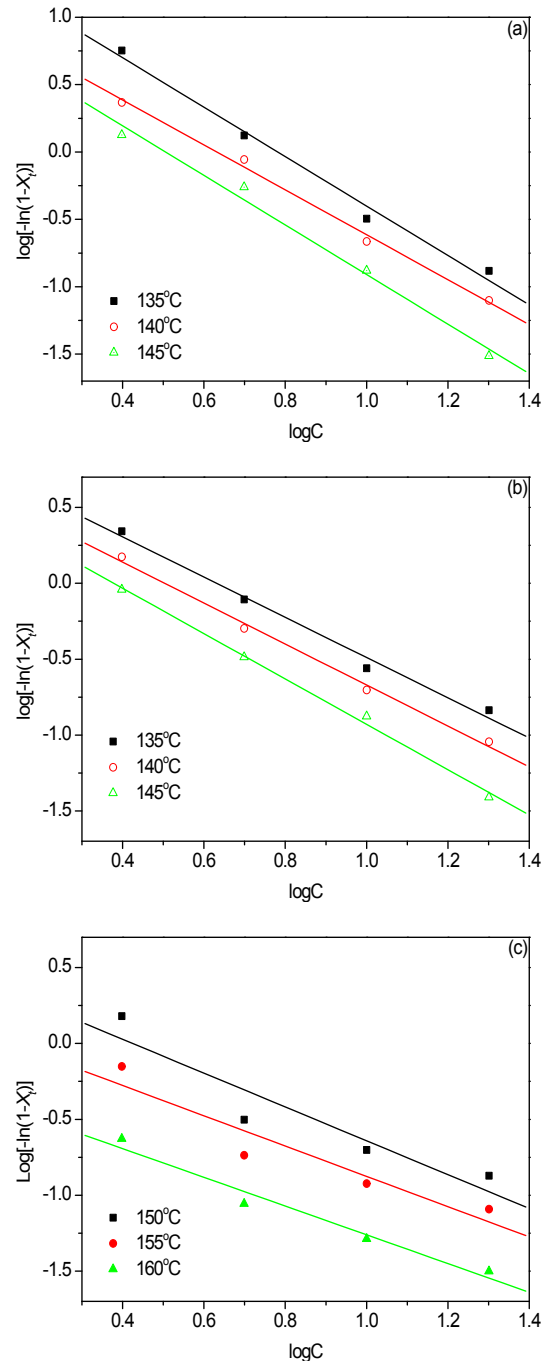
Temp. (°C)	PGCL		Temp. (°C)	PGCLA41		Temp. (°C)	PGCLA21	
	<i>m</i>	log <i>K(T)</i>		<i>m</i>	log <i>K(T)</i>		<i>m</i>	log <i>K(T)</i>
135	1.83	1.43	135	1.32	0.84	150	1.46	1.05
140	1.67	1.05	140	1.35	0.68	155	1.12	0.47
145	1.84	0.93	145	1.49	0.57	160	0.99	0.12

다. Ozawa 지수는 Avrami 지수와 유사하며, 핵성장과 성장 메커니즘 형태에 의존하게 된다. 식 (7)에 이중로그를 취하고 재배열하면 식 (8)을 얻을 수 있다.

$$\log[-\ln(1-X_t)] = \log K(T) + m \log C \quad (8)$$

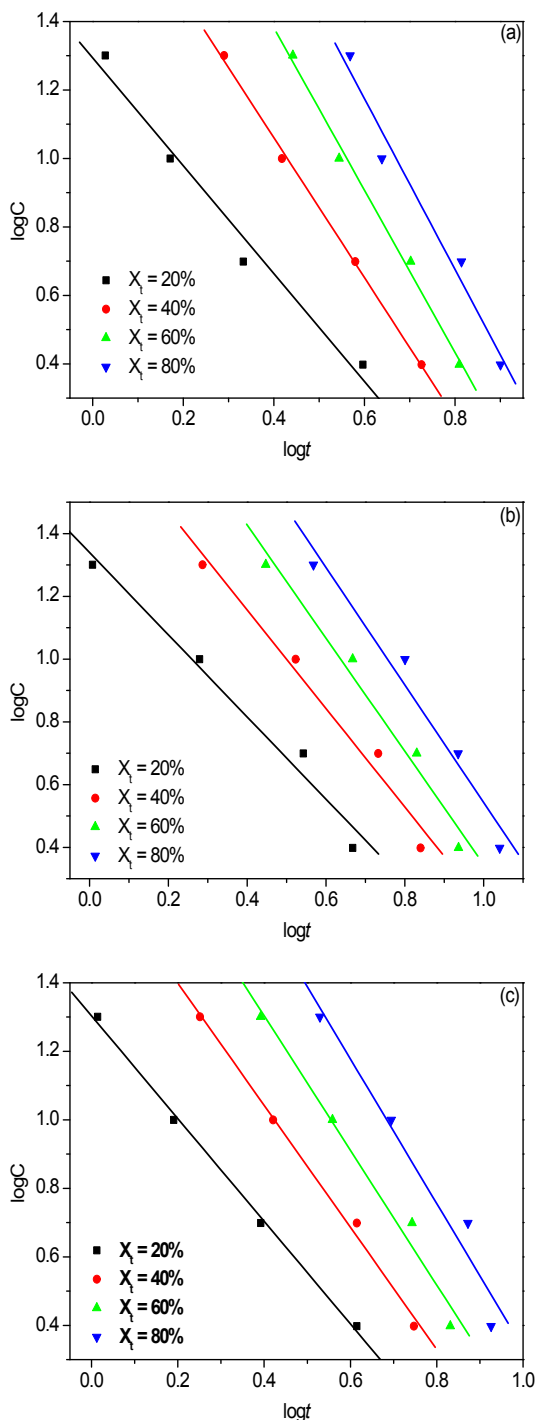
Figure 10은  $\log[-\ln(1-X_t)]$ 와  $\log C$ 의 관계를 나타낸 그래프이다. 그래프를 보면 Avrami식 보다는 더 직선적으로 나타나는 것을 확인할 수 있었지만 일부 직선에서 벗어나는 것을 확인할 수 있었다. 만약 Ozawa 방법이 이론상으로 정확히 맞다고 가정한다면 그래프는 모두 직선상을 나타내기 때문에, 정확한 냉각함수  $K(T)$ 를 구할 수 있다. Figure 에서 PGCLA21의 경우 정확한 직선상을 유지하고 있지 않기 때문에 냉각함수  $K(T)$ 를 유추하는데 오차를 발생시킬 수 있다. 또한 정확한  $m$ 과  $K(T)$  값을 구할 수 없는 이유는 Ozawa 방법 자체가 고분자의 2차 결정화나 결정 완전화 (Crystal perfection) 등을 고려하지 않았기 때문이며, 또한 고분자에 따라서는 Ozawa 방법을 적용하는 것이 적절하지 않기 때문이다<sup>31, 32</sup>. Figure 10의 그래프로부터 구한 기울기와  $y$  절편 값으로부터 구한 결과를 Table 5에 나타내었다. Lactide가 첨가되지 않은 PGCL의 경우 L-락타이드가 첨가된 PGCLA41 및 PGCLA21 보다 Ozawa 지수가 큰 값을 가지고 있다는 것을 알 수 있었으며, 이것은 lactide가 첨가됨으로써 결정화 거동 중 결정성장에 있어 영향을 미치게 되어 효과적인 결정성장에 영향을 미치게 된다는 것으로 보인다. 또한 냉각함수  $K(T)$ 도 lactide 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 확인할 수 있다. PGCL 및 PGCLA41의 경우 PGCLA21 보다는 직선에 가까운 형상을 유지하고 있지만 PGCLA21의 경우 직선에서 많이 벗어난 형태를 보이고 있는데 이는 lactide 함량이 증가함에 따라 2차 결정화가 서서히 발생하면서 ozawa 지수 및 냉각함수가 큰 폭으로 감소하면서 발생하는 것으로 보이며, 이는 앞서 이야기한 ozawa 방법이 고분자의 2차 결정화나 결정 완전화를 고려하지 않았기 때문으로 해석할 수 있다.

**Avrami/Ozawa 방법 조합** : Avrami 방법이 등온 결정화 거동에 대한 방법으로 비등온 결정화 거동에 적용시 1차나 2차 결정화로 인하여 직선상에서 많이 벗어나는 문제를 가지고 있고 Ozawa 방법으로 비등온 결정화 거동을 나타낼 때 특정한 온도에서 직선성을 가지지 못하는 경우가 있다. 이에 따라 Mo 등<sup>36</sup>은 특정 결정화도에 도달할 때까지 냉각속도를 비교하기



**Figure 10.** Ozawa plots obtained at various cooling rates; (a) PGCL, (b) PGCLA41 and (c) PGCLA21.





**Figure 11.** Plots of  $\log C$  versus  $\log t$  from the combined Avrami and Ozawa Equation at different relative degree of crystallinity; (a) PGCL, (b) PGCLA41 and (c) PGCLA21.

위하여 Avrami 식과 Ozawa식을 조합한 식을 제한하여 비등온 결정화 거동을 고찰하였다. 이렇게 조합한 식은 식 (9)에 나타내었다.

**Table 6.** Value of  $F(T)$  for the PGCL, PGCLA41 and PGCLA21 Obtained from the Combined Avrami and Ozawa Equation

Sample code	$X_t$ (%)	$\log F(T)$
PGCL	20	1.57
	40	2.05
	60	2.37
	80	2.49
PGCLA41	20	1.30
	40	1.56
	60	1.80
	80	1.87
PGCLA21	20	1.49
	40	1.78
	60	1.96
	80	2.11

$$\log C = \log F(T) - b \log t \quad (9)$$

여기서  $F(T)$ 는  $[K(T)/k]^{1/m}$ 으로 정의되며, 결정화 거동의 시스템이 결정화도로 정의될 때 단위 결정화 시간에서의 냉각속도의 값을 나타낸다.  $b$ 는 Avrami 지수  $n$ 과 Ozawa 지수  $m$ 의 비율이다. Figure 11은 비등온 결정화 거동을  $\log C$ 와  $\log t$ 에 대한 상관관계를 나타낸 그래프이다. 전체적으로 선형의 관계를 유지하고 있는 것을 확인할 수 있어 보다 효율적이라는 것을 확인할 수 있었다. 또한  $\log F(T)$  값을 보게 되면 상대적인 결정화도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. Table 6에서와 같이 PGCL의 경우 20%의 결정화도를 얻기 위해서는 1.57의 냉각 속도만을 필요로 하지만 80%의 높은 상대적 결정화도를 얻기 위해서는 2.49의 냉각속도를 필요로 하게 된다. 또한 상대적인 lactide 함량이 증가하면서 PGCL과 비교 시 결정화속도를 향상시키는 역할을 충분히 하고 있는 것으로 여겨지며, 반면 PGCLA41과 PGCLA21을 비교 시 L-lactide가 상대적으로 많은 PGCLA21의  $\log F(T)$  값이 큰 것을 확인할 수 있었다. 이는 동일한 결정을 얻는데 있어서 보다 많은 냉각속도를 필요로 한다는 것으로 L-lactide 함량이 증가함에 따라 Avrami/Ozawa를 조합한 결과로부터 결정화 속도에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

#### IV. 결론

PGCL, PGCLA41 및 PGCLA21 블록 공중합체의 제조는 2단계 중합법에 의하여 제조하였으며, 1단계에서 PGCL은 glycolide와  $\epsilon$ -caprolactone을 PGCLA는 glycolide,  $\epsilon$ -caprolactone 및 L-lactide를 이용한 예비중합체를 제조한 후 2단계에서 glycolide를 투입하는 중합방법으로 제조하였다. DSC를 이용하여 수정된 Avrami 방법과 Ozawa 방법을 통하여 열적 특성

및 비등온 결정화 거동을 고찰하였으며, PGCL, PGCLA41 및 PGCLA21 블록공중합체의 과냉각도 분석결과 상대적으로 lactide 함량이 높은 블록공중합체의 과냉각도가 커지는 경향을 볼 수 있었다. 과냉각도는 커질수록 결정화하기에 어려우며 PGCLA21이 다른 블록공중합체보다 결정화하기 어렵다는 것을 알 수 있었다. 수정된 Avrami 방법과 Ozawa 방법을 통한 비등온 결정화 거동 분석결과 Avrami 지수 값은 PGCL이 다른 블록공중합체보다 큰 값을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었으나, 결정화속도 상수는 큰 차이를 보이고 있지 않고 있는데, 이는 Avrami 방법이 등온 결정화에 해당하는 방법이기 때문에 비등온 결정화 거동에서 해석시 절대값 보다는 상대적인 비교가 필요하며, Ozawa 방법을 통한 비등온 결정화 거동 분석결과 Avrami plot 보다 더 직선에 가까운 형태를 보이고 있고 Ozawa 지수를 비교시 L-lactide가 첨가되지 않은 PGCL이 가장 큰 것은 L-lactide 함량이 첨가된 다른 중합체보다 비등온 결정화 거동 중 결정성장에 있어 보다 큰 차원으로 성장할 것이라 예측할 수 있다. 또한 Avrami 방법과 Ozawa 방법은 등온 결정화 거동, 2차 결정화 및 완전결정화에 대한 고려가 필요한 것을 본 연구에서 확인할 수 있었다. 비등온 결정화 거동을 분석하기 위해서는 두 방법을 조합한 식으로 설명하는 것이 적절한 것으로 판단된다.

## References

- Hans R., Kricheldorf and Simon Rost, "A-B-A triblock and multiblock copolyesters prepared from  $\epsilon$ -caprolactone, glycolide and -lactide by means of bismuth subsalicylate", *J. Polym.*, **46**, 3248 (2005).
- Joseph Jagur-Grodzinski, "Biomedical application of functional polymers", *J. React. Funct. Polym.*, **39**, 99 (1999).
- Albertsson A-C, Karlsson S, editors. Degradable polymers. Macromolecular symposia, 130. Basel: Huthig and Wepf, 1998.
- Scholz C, Gross RA, "Polymers from renewable resources biopolyesters and biocatalysis", ACS symposium series, 764, Washington DC: *American Chemical Society* (2000).
- Swapan Kumar Saha and Hideto Tsuji, Effects of molecular-weight and small amounts of d-lactide units on hydrolytic degradation of poly(l-lactide)s, *J. Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 1665 (2006).
- E. J. Frazza, E. E. Schmitt, "A new absorbable suture", *J. Biomed Mater. Res. Symp.*, **5**, 43 (1971).
- I. Engelberg, J. Kohn, "Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications : a comparative study", *J. Biomaterials*, **12**, 292 (1991).
- Y. Ikada, H. Tsuji, "Biodegradable poltesters for medical and ecological application", *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 117 (2000).
- H. Tsuji, in: Y. Doi, A. Steinbuechel (Eds.), *Polyesters 3, Biopolymers*, **4**, 2002.
- D. F. Williams, S. P. Zhong, "Biodeterioration/biodegradation of polymeric medical devices in situ", *Int. Biodeterior. Biodegradation*, **34**, 95 (1994).
- Jones D. "Pharmaceutical applications of polymers for drug delivery", *Rapra Rev Rep*, **6**, 3 (2004).
- Dunn RL. in: Hollinger JO, editor. *Biomedical applications of synthetic biodegradable polymers*. Boca Raton FL: CRC Press, 1995.
- L. S. Nair and C. T. Laurencin, "Biodegradable polymers as biomaterials", *Prog Polym Sci.*, **32**, 762 (2007).
- M. Vert, Aliphatic Polyesters: Great Degradable Polymers that Cannot do Everything, *Biomacromolecules*, **6**, 538 (2005).
- A.-C. Albertsson and I. K. Varma, Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications, *Biomacromolecules*, **4**, 1466 (2003).
- K. Tomihata, M. Suzuke, T. Oka, and Y. Ikada, "A New Resorbable Monofilament Suture", *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 13 (1998).
- R. S. Bezwada, D. D. Jamiolkowski and S. W. Shalaby, "Segmented copolymers of epsilon-caprolactone and glycolide", US Patent, 5,133,739 (1992).
- D. D. Jamiolkowski and S. W. Shalaby, "Surgical articles of copolymers of glycolide and epsilon-caprolactone and methods of producing the same", US Patent 4,700,704 (1987).
- S. Y. Choi, M. H. Jee, N. J. Park, S. H. Song, K. C. Choi, D. H. Baik, "Synthesis and Non-isothermal Crystallization Behavior of Poly(glycolide-co- $\epsilon$ -caprolactone) Block Copolymer", *Text Sci Eng*, **48**, 1 (2011).
- M. L. Di Lorenzo and C. Silvestre, "Non-isothermal crystallization of polymers", *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 917 (1999).
- M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I General Theory", *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
- M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relation for Random Distribution of Nuclei", *J. Chem. Phys.*, **8**, 212 (1940).
- M. Avrami, "Granucleation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III", *J. Chem. Phys.*, **9**, 177 (1941).
- T. Ozawa, "Kinetics of non-isothermal crystallization", *Polymer*, **12**, 150 (1971).
- W. Dietz, "Spharolithwachstum in Polymeren", *Colloid Polym. Sci.*, **259**, 413(1981).
- G. Allegra, R. H. Marchessault, S. Bloembergen, "Crystallization of markoffian copolymers", *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **30**, 809 (1992).
- D. H. Baik, Y. K. Jeong, "Application of Macrokinetic Equation to Polymer Crystallization during Fiber Formation", *J. Kor. Fiber Soc.*, **33**, 67 (1996).
- Pitt Supaphol, Nujalee Dangseeyun and Phomphon Srimoan,

- "Non-isothermal melt crystallization kinetics for poly(trimethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) blends", *J. Polym. Test.*, **23**, 187 (2004).
29. C. R. Herrero, J. L. Acosta, "Effect of poly(epichlorohydrin) on the crystallization and Compatibility Behavior of Poly(ethylene oxide)/Polyphosphazene Blends", *Polym. J.*, **26**, 786 (1994)
30. P. Cebe, Polym. "Non-isothermal crystallization of poly(etheretherketone) aromatic polymer composite", *Composites*, **9**, 271 (1988)
31. Mitchell, C. A. and Krishnamoorti. R., J. "Nonisothermal Crystallization Kinetics of *in-situ* Polymerized Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Functionalized-SWNT Nanocomposites", *Polymer*, **46**, 8796 (2005).
32. Li. L., Li. C. Y., Ni. C., Rong. L. and Hsiao B., "Structure and crystallization behavior of Nylon 66/multi-walled carbon nanotube nanocomposites at low carbon nanotube contents", *Polymer*, **48**, 3452 (2007).
33. Liu, Q., Peng. Z. and Chen. D., "Nonisothermal crystallization behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/attapulgite nanocomposites by DSC analysis", *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 460 (2007).
34. A. N. Kolmogoroff, "Zur Statistik der Kristallisationsvorgänge in Metallen", *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Math.*, **3**, 355 (1937)
35. U. R. Evans, "The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and grain-size of metals", *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 365 (1945)
36. T. X. Liu, Z. S. Mo, S. E. Wang and H. F. Zhang, "Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ketone ketone)", *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 568 (1997)