

생분해성 나노복합재료의 합성에 관한 연구

유성구 · 박근록 · 서길수[†]

영남대학교 응용화학공학부

(1999년 5월 7일 접수)

Study on the Synthesis of Biodegradable Nanocomposite

S. G. Lyu, G. R. Park, and G. S. Sur[†]

School of Chemical Engineering & Technology

Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

[†]e-mail : gssur@ynucc.yeungnam.ac.kr

(Received May 7, 1999)

요약: 개질된 montmorillonite (MMT) 내에 있는 hydroxyl기가 ϵ -caprolactone의 개환 중합의 개시제로 작용하여, 생분해성 고분자인 poly(ϵ -caprolactone) 매트릭스에 유기기로 개질된 MMT의 나노스케일의 층이 잘 분산되어 있는 poly(ϵ -caprolactone)-silicate 나노복합재료를 합성하였다. Poly(ϵ -caprolactone) 매트릭스 내에 실리케이트층이 잘 분산되어 있는 것을 X-선 회절과 투과전자현미경으로 확인한 결과 층간 거리가 100 Å 이상 됨을 알 수 있었다. 또 얻어진 나노복합재료는 esterase 용액에서 생분해성을 보였다.

ABSTRACT: Poly(ϵ -caprolactone)-silicate nanocomposite has been synthesized consisting of highly dispersed, nanoscale layers of organically modified montmorillonite (MMT) within a biodegradable poly(ϵ -caprolactone). A hydroxyl group of modified MMT was used to initiate ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone. Molecular dispersion of the layered silicate within poly(ϵ -caprolactone) matrix was verified using X-ray diffraction and transmission electron microscopy, revealing layer spacings of 100 Å or more. Furthermore, the nanocomposite exhibited biodegradability in the esterase solution.

Keywords: poly(ϵ -caprolactone), montmorillonite, biodegradable nanocomposite.

서 론

고분자 매트릭스에 무기입자가 나노크기로 분산된 무기-유기 나노복합재료는 계면활성제로 개질한 층상 알루미늄실리케이트 점토에 in situ 중합법이나 용융 가공법을 적용시켜 제조할 수 있으며, 이 재료는 독특한 물리적, 열적, barrier 특성을 지니기 때문에 많은 연구가 시도되고 있다.¹⁻¹¹ 일반적으로 유기기로 개질된 층상 알루미늄실리케이트는 층상 알루미늄실리케이트 광물(예로 sodium bentonite 또는 sodium hectorite)와 알킬 암모늄 염(예로 octadecyl trimethylammonium bromide)과의 양이온 교환 반

응으로 친수성을 띠는 점토의 층간(gallery)에 긴 사슬의 알킬암모늄 분자가 교환되어 친유기성을 띠며 다양한 특성을 지닌다.¹²⁻¹⁷

알킬암모늄으로 개질된 bentonite 존재 하에서 caprolactam을 중합한 결과 층상 광물이 한층 한층 나일론 매트릭스에 잘 분산된 나노복합재료를 얻을 수 있다는 결과를 토요타 연구진이^{18,19} 발표한 이래, 각종 고분자를 이용한 나노복합재료 제조에 관한 연구가 활발하게 보고되고 있으며 본 연구실에서도 층상 광물인 몬모릴로나이트(MMT) 내부를 알킬아민으로 치환시킨 후, 에폭시 수지/MMT 나노복합재료의 제조,²⁰ 용융공정을 이용한 polyethylene oxide/MMT

나노복합재료의 합성²¹ 그리고 polyimide/MMT 나노복합재료의 합성²² 등을 보고한 바 있다.

Poly(ϵ -caprolactone) (PCL)이 뛰어난 기계적 성질과 다른 고분자와의 상용성, 특히 상용화된 생분해성 고분자중의 하나로 알려져 있기 때문에^{2,24} 본 연구에서는 PCL/MMT의 나노복합재료를 합성하고, 이것의 생분해성을 연구하였다. 즉, bis(2-hydroxyethyl) methyl tallow alkyl ammonium 이온이 교환된 MMT에 ϵ -caprolactone (CL)을 삽입시킨 후 중합하여 나노복합재료를 제조하고, 제조된 나노복합재료의 물리적 성질과 열적 성질 등을 조사하였으며 또 생분해 효소로 알려진 esterase를 이용하여 합성한 나노복합재료를 생분해시켜 생분해 전후의 중간 거리의 변화를 조사하였다.

실 험

실험 재료. Bis(2-hydroxyethyl) methyl tallow alkyl ammonium (BHEMTA) 이온이 삽입된 MMT와 Na⁺-MMT는 Southern Clay사로부터 구하였으며, 그 외 본 실험에 사용된 시약들은 Aldrich사의 1급시약을 정제 없이 사용하였다.

실험 방법.

나노복합재료의 합성. MMT와 CL을 2 wt%에서 20 wt%까지의 혼합액을 만들어 4시간 동안 방치한 후, 혼합액을 질소기류 하에서 앰플에 넣어 봉한 다음 oil bath에 넣어 175 °C를 유지하면서 48시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 회수한 생성물을 잘게 부순 후 아세톤을 가하고 교반하였다. 이 과정을 3회 행한 후 원심 분리하여 갈색의 가루를 회수하여 100 °C 상태에서 건조하였다. 이렇게 여러 실험조건에 따라 제조된 합성한 나노복합재료를 Table 1에 나타내었다.

PCL의 회수: 합성한 나노복합재료 0.4 g을 4 mL의 톨루엔과 혼합하여 상온에서 5시간 방치하였다 (NC 용액). 또 tetrahydrofuran과 톨루엔을 각각 50 mL씩을 혼합된 용액에 1g의 염화 리튬을 녹여 stock solution을 만들었다. 그후 NC 용액 4 mL를 stock solution 8 mL에 30분 동안 적하한 후 48시간 동안 교반하여 MMT내에서 중합된 PCL을 용해시킨 다음, 이 용액에 과량의 hexan을 넣어 흰색의 고

Table 1. Composition of Nanocomposite Samples

sample	CL ^b (g)	MMT ^c (g)	wt% MMT
NC2 ^a	3.92	0.08	2
NC5	3.80	0.20	5
NC10	3.60	0.40	10
NC15	3.40	0.60	15
NC20	3.20	0.80	20

^a NC2: Nanocomposite contained 2 wt% MMT. ^b CL: ϵ -Caprolactone. ^c MMT: Montmorillonite.

분자를 침전, 여과한 후 건조시켜 PCL을 얻었다.

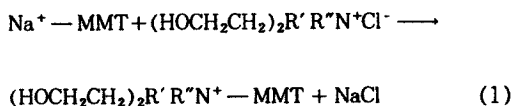
나노복합재료의 생분해 실험: 0.1 M의 sodium phosphate 완충용액 (pH 8)을 30 °C로 유지시키면서 esterase (23 units/mL) (Sigma사)를 가한 후, 제조한 나노복합재료 0.4 g을 가하였다. 이 혼합액을 30 °C로 유지하면서 10, 25, 40일 간격으로 나노복합재료를 회수하여 생분해 정도를 조사하였다.

분 석. MMT 및 나노복합재료의 층간 간격에 관한 조사는 Cu K α radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절 분석기를 이용하였다. 또 입자의 특성과 형태, 그리고 생분해 정도를 관찰하기 위하여 Hitachi S-4100의 주사전자현미경 (이하 SEM)을 사용하였으며, 실리콘이트층에 PCL의 삽입 정도를 관찰하기 위하여 가속전압 100 kV가 인가된 Hitachi H-600의 투과 전자현미경 (TEM)을 사용하였다. 또 나노복합재료의 열적 성질은 DSC (Polymer Laboratories, DSC 700)로 20 °C/min의 승온 속도로 분석하였으며, 그외 FT-IR (JASCO FT/IR 300E)과 NMR (Bruker 300 MHz FT-NMR), 그리고 GPC를 이용하여 나노복합재료의 특성을 관찰하였다.

결과 및 고찰

락톤 단량체의 중합은 아민, 알코올, 카르복실 산과 같은 측매에²⁵⁻²⁸ 의해 개시된다. Sotome 등의 연구에²⁸ 의하면, 이들 개시제들은 친핵성 반응을 통하여 락톤의 카보닐기를 공격해서 개환 반응이 일어나며, 이에 따라 terminal hydroxyl기가 생기고, 이것이 남아있는 락톤 단량체를 계속해서 개환시켜 중합체가 얻어진다고 보고하고 있다. 따라서 본 연구에서는 terminal hydroxyl기를 갖는 BHEMTA가 MMA에

삽입된 개질 MMT를 CL의 개시제로 사용하였고, BHEMTA이온을 MMT에 삽입시키는 과정을 식 (1)에 나타내었다.



그리고 BHEMTA이온의 말단의 hydroxy기가 CL을 개환시키면서 중합이 진행되는 메카니즘은 식 (2)에 나타내었다.

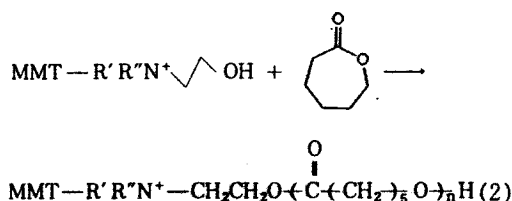


Fig. 1은 실리케이트 층간에서 CL의 중합을 확인하기 위하여 단량체인 CL과 순수한 polycaprolactone (PCL), 그리고 2 wt%의 나노복합재료를 NMR로 관찰한 결과를 나타내었다. Fig. 1의 (a)에서 보듯이 CL의 α -CH₂는 4.24 ppm, β , γ , δ -CH₂는 1.8 ppm, 그리고 ϵ -CH₂는 2.64 ppm에서 특성피크가 관찰된다. 그리고 순수 PCL의 NMR 특성피크는 (b)와 같이 α -CH₂는 4.06 ppm, β , δ -CH₂는 1.65 ppm, γ -CH₂는 1.4 ppm, 그리고 ϵ -CH₂는 2.31 ppm으로 특성피크가 이동되었는데, 본 연구에서 진행한 나노복합재료 (c)는 (b)와 완전 동일하였다. 즉 나노복합재료의 NMR 스펙트럼에서 잔류 CL을 볼 수 없기 때문에 모두 PCL로 전환되었다고 볼 수 있으며, 이상의 결과로부터 BHEMTA이온의 말단기인 OH기가 CL의 개시제 역할을 하는 것임을 확인하였다.

Fig. 2는 MMT의 양에 따라 제조된 나노복합재료를 NMR로 관찰하여 그 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 MMT의 양이 증가함에 따라 특성피크의 선폭이 넓어짐을 관찰하였다. 이와 같은 현상은 식 (2)에서 보는 것과 같이 PCL 사슬 말단이 이온결합으로 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 MMT에 결합되어 있음으로 인하여 고분자의 유동성이 줄어들어 고분자의 특성피크의 선폭이 넓어지는

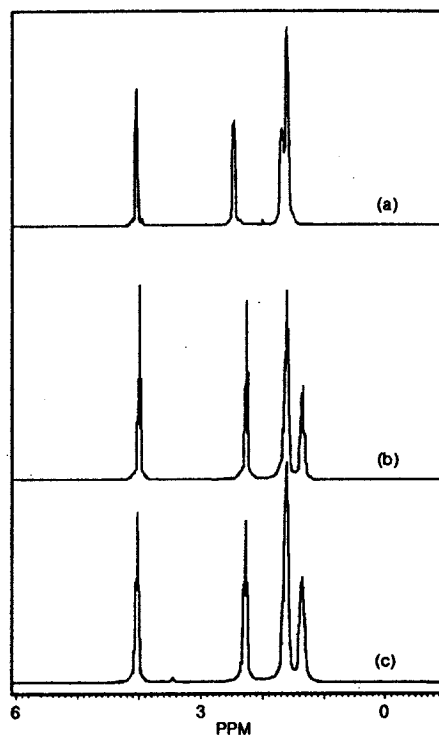


Figure 1. ¹H solution NMR spectra of (a) CL, (b) PCL recovered from the NC, and (c) NC 2wt% nanocomposite.

것으로 판단된다. Fig. 3과 4는 MMT의 층간에 BHEMTA이온이 삽입되었을 경우와 MMT의 층간에서 단량체인 CL이 중합하여 PCL이 합성될 때의 실리케이트 층간 간격을 비교한 것이다. Fig. 3의 (a)는 순수한 Na⁺-MMT의 결과로서 그림에서 보는 것과 같이 7.06° (d=12.5 Å)에서 특성피크가 관찰되었으며 그림 (b)와 같이 BHEMTA가 삽입된 MMT인 경우에는 4.72° (d=18.7 Å)에서 특성피크가 관찰되었다. 즉 그림 (a)와 비교해 볼 때 실리케이트 층간 거리가 6.27 Å 증가하였음을 알 수 있었다. Fig. 4는 BHEMTA에 CL을 삽입시켜 중합한 나노복합재료를 MMT의 양에 따른 변화를 관찰한 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 Fig. 3에서와 다르게 특정한 피크가 관찰되지 않았다. 이것은 PCL이 실리케이트의 층사이에 삽입됨으로서 실리케이트 층과 층사이를 완전히 분리되어 실리케이트의 층간 간격이 너무 넓어 관찰되지 않았기 때문이다. 뿐만 아

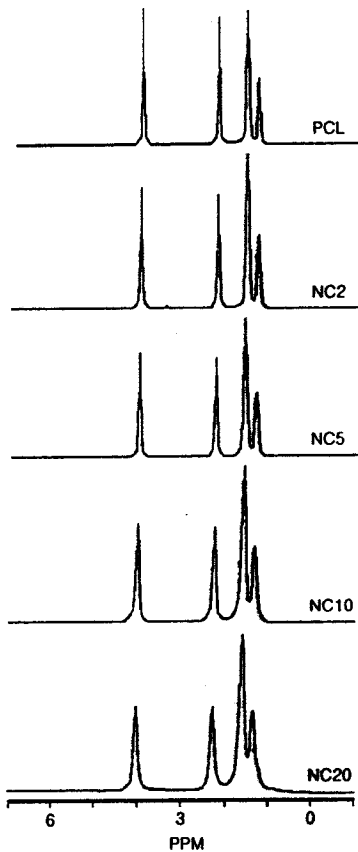
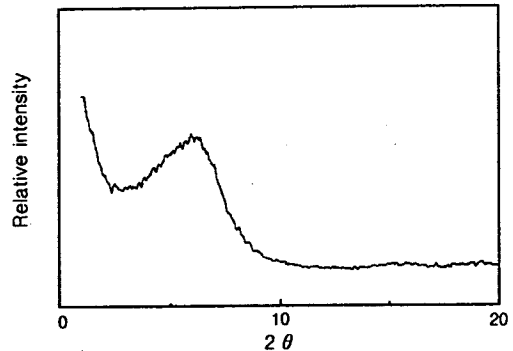


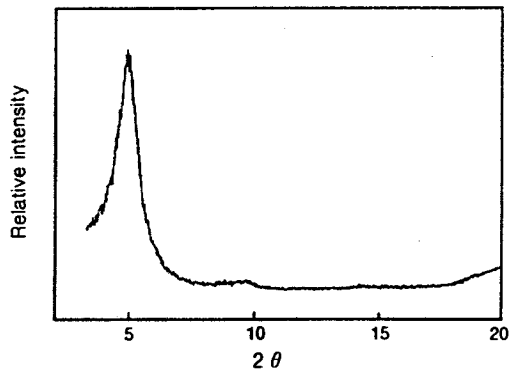
Figure 2. ^1H solution NMR spectra of solutions of nanocomposites dissolved in CDCl_3 . From top to bottom spectra correspond to PCL, NC2, NC5, NC10, NC20.

나라 MMT의 양에 상관없이 실리케이트의 층과 층 사이의 간격이 완전히 분리됨을 알 수 있었다.

Fig. 5는 MMT의 양을 2, 10, 20 wt%으로 하여 제조한 나노복합재료의 열적 성질을 DSC로 관찰한 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 MMT의 양이 증가함에 따라 고분자의 녹는점이 감소함을 알 수 있었다. 뿐만 아니라 MMT의 양이 2, 10, 그리고 20 wt%로 증가함에 따라 흡열피크의 흡열량이 각각 14.18, 12.63, 그리고 4.23 mcal/mg으로 감소함을 알 수 있는데 이것은 MMT의 양이 증가함에 따라서 고분자의 결정화도가 적어짐을 의미하는 것이다. 즉, 고분자의 말단이 MMT의 표면에 이온결합으로 결합되어 있기 때문에 MMT의 양이 증가함에 따라 이



(a)



(b)

Figure 3. XRD patterns of (a) pure Na^+ -MMT and (b) intercalated MMT.

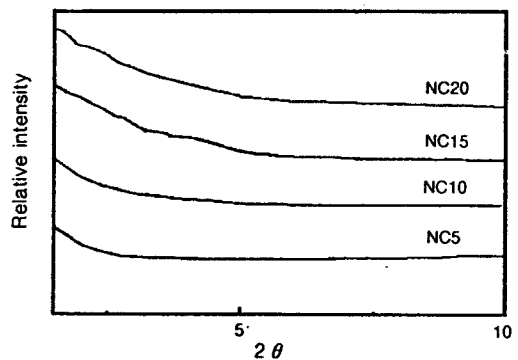


Figure 4. XRD patterns of nanocomposites in the range where 001 reflections of the silicate are expected.

웃하는 실리케이트 층간 거리가 짧아지고, 이에 따라 PCL 결정의 크기가 영향을 받기 때문인 것으로 추측

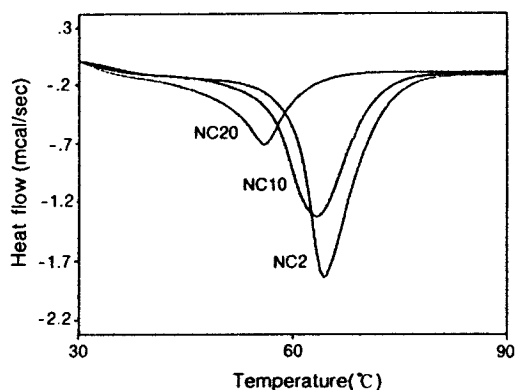


Figure 5. DSC thermograms of nanocomposites.

된다.

Fig. 6은 PCL 매트릭스에 실리케이트의 분산정도를 관찰하기 위하여 투과전자현미경으로 확인한 결과이다. 그림은 NC2의 경우로 검은선이 실리케이트 층을 나타내며, 흰 바탕은 고분자 매트릭스임을 알 수 있으며 고분자 매트릭스에 실리케이트의 층들이 잘 분산되어 있음을 알 수 있었다. 그 외의 그림들도 유사한 경향을 보이고 있음을 알 수 있었다.

염화리튬을 이용하여 나노복합재료의 층간에 MMT와 이온결합으로 결합되어 있는 고분자 사슬 말단의 암모늄이온과 Li^+ 이온과 이온교환시켜 고분자인 PCL을 분리시킬 수 있었다.



Figure 6. TEM images ($\times 80000$) of nanocomposite with (a) NC2, (b) NC5, (c) NC10, and (d) NC15.

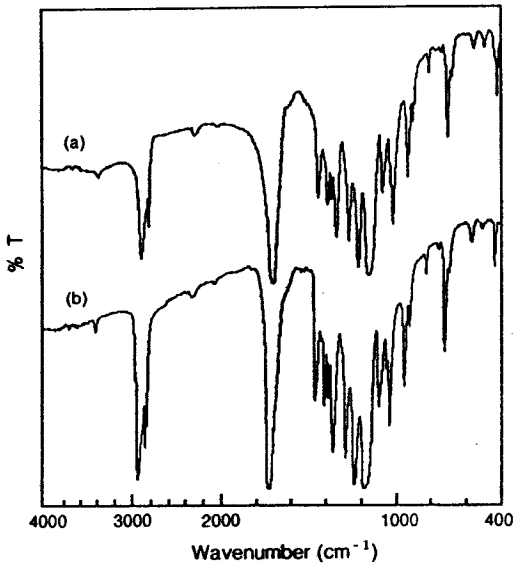


Figure 7. IR spectra of (a) PCL recovered from the nanocomposite and (b) pure PCL.

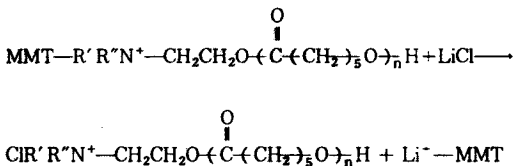


Fig. 7은 이렇게 회수한 고분자의 특성을 관찰하기 위하여 FT-IR로 관찰한 결과를 나타내었다. 그림 (a)는 나노복합재료로부터 회수한 PCL이며 (b)는 순수한 PCL 고분자이다. 그림에서 보는 것과 같이 순수한 고분자와 회수한 고분자가 완전히 일치함을 알 수 있었다. 이를 통하여 나노복합재료로부터 회수한 고분자는 단량체인 CL에서 중합되어 합성된 PCL임을 확인할 수 있었다.

또 GPC를 이용하여 회수한 고분자의 분자량을 측정하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 결과에서 보는 것과 같이 MMT의 양이 증가함에 따라 고분자의 분자량이 현저히 감소함을 알 수 있으며, 분자량 분포는 MMT의 양에 의한 영향은 거의 없음을 알 수 있다. 이와 같이 MMT의 양이 증가함에 따라 고분자의 중합도가 줄어드는 것은 상대적으로 단량체의 농도가 저하되었기 때문이다.

나노복합재료내의 생분해성을 확인하기 위하여 에

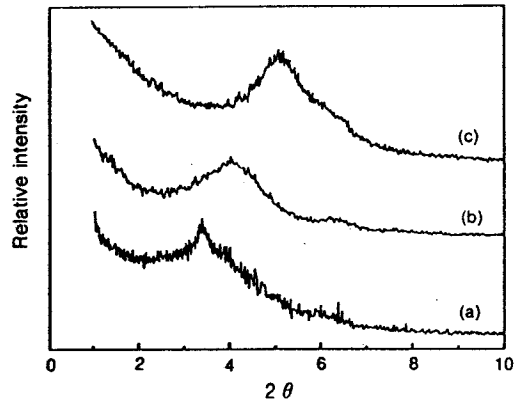


Figure 8. XRD patterns of nanocomposite in esterase solution (a) after 10 days, (b) after 25 days, and (c) after 40 days.

Table 2. Molecular Weights of Recovered Poly(ϵ -caprolactone)

sample	M_w	M_n	M_w/M_n
NC2	10562	5803	1.82
NC5	7828	4889	1.60
NC10	6093	3466	1.76
NC15	7129	3937	1.81
NC20	6028	3206	1.88

스테르 결합의 분해효소인 esterase를 나노복합재료에 혼합한 후 생분해 시간에 따른 실리케이트의 층간 거리를 XRD로 확인한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 생분해 시간이 10일 경과한 나노복합재료의 실리케이트의 층간 간격은 23.05 Å로 확인되었다. 또 생분해 기간이 25일 그리고 40일로 경과할수록 실리케이트의 층간 간격이 21.96 Å 그리고 18.87 Å으로 계속 줄고 있음을 알 수 있었다. 이것은 생분해가 일어나기 전의 나노복합재료의 층간 거리는 약 100 Å 이상이 되어 XRD의 특성피크가 나타나지 않았던 Fig. 4와 비교할 때, 생분해 반응이 진행됨에 따라 esterase효소 때문에 에스테르기가 끊어지면서 저분자의 폴리에스테르가 생성되고 이것이 실리케이트 층 밖으로 밀려나오면서 실리케이트 층간 거리가 다시 좁아지는 것으로 판단되며 이 결과로부터 나노복합재료의 생분해성을 확인할 수가 있었다. 그리고 Fig. 9는 SEM을 이용하여 나노복합재료의 생분해성을 조사한 것으로 그림에서 보는 것과 같이

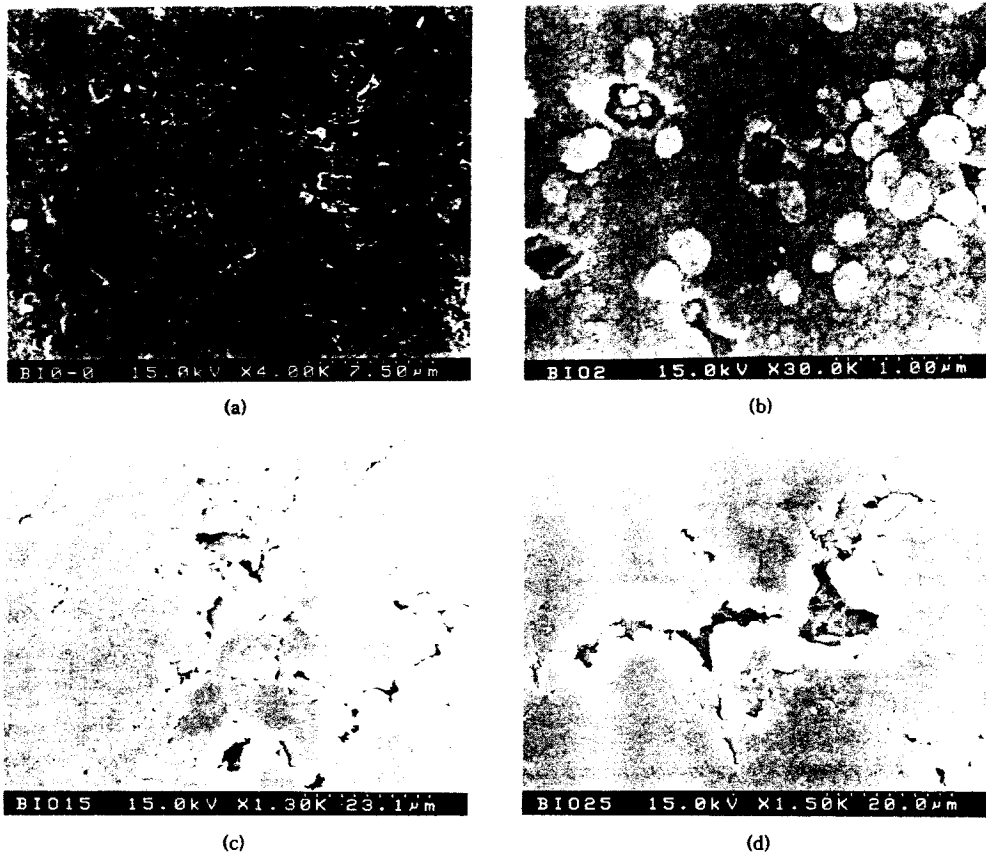


Figure 9. SEM images of nanocomposites in esterase solution (a) after 0 days, (b) after 10 days, (c) after 25 days, and (d) after 40 days.

생분해 기간이 경과할수록 XRD의 결과에서와 같이 생분해 정도가 확연히 진행됨을 알 수 있었다.

결 론

생분해성 나노복합재료를 만들기 위해 ϵ -caprolactone과 bis(2-hydroxyethyl) methyl tallow alkyl ammonium 이온이 삽입된 MMT를 함께 중합하여 고분자와 clay의 나노복합재료를 합성하였다. 합성한 나노복합재료는 MMT의 층간 거리가 100 Å 이상 늘어나 XRD 피크로 확인할 수 없었고 TEM 실험 결과, MMT가 고분자 매트릭스내에 나노 스케일로 분산되어 있는 것을 확인하였다. 합성한 나노복합재료는 MMT함량이 높아질수록 녹는점이 낮

아지는 특성을 보였고 MMT의 함량이 많을수록 NMR피크의 선폭 넓어짐이 관찰되었다. 그리고 합성한 나노복합재료에서 고분자를 분리하여 IR로 확인하여 실험한 결과 PCL임을 알 수 있었다. 또, 합성한 나노복합재료의 “in vitro” 생분해성을 행한 결과, 생분해 기간이 길어질수록 층간 거리가 줄어들음을 XRD로 확인하였다. 이는 MMT 층간에서 중합된 PCL이 생분해되어 늘어난 층간 거리가 다시 좁아지기 때문이며 SEM으로부터 PCL의 분해된 모양을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소과제 연구비에 의하여 연구되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. Zilg, R. Mulhaupt, and J. Finter, *Macromolecular Chem. & Phys.*, **200**, 661 (1999).
2. P. H. Messersmith and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1047 (1995).
3. T. J. Pinnavaia, *Science*, **220**, 365 (1983).
4. P. L. Shao, K. A. Mauritz, and R. B. Moore, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 873 (1996).
5. S. Wong, R. Vaia, S. Vasudevan, E. P. Giannelis, and D. B. Zax, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7568 (1995).
6. H. Shi, T. Lan, and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 1584 (1996).
7. L. L. Beecroft and C. K. Ober, *Chem. Mater.*, **9**, 1302 (1997).
8. H. L. Frisch and J. E. Mark, *Chem. Mater.*, **8**, 1735 (1996).
9. R. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, **30**, 7990 (1997).
10. G. Ozin, *Adv. Mater.*, **4**, 612 (1992).
11. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1755 (1993).
12. K. Suga and J. F. Rusling, *Langmuir*, **9**, 3649 (1993).
13. R. Vaia, R. K. Teukolsky, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **6**, 1017 (1994).
14. G. Lagaly, *Clay Miner.*, **16**, 1 (1981).
15. Y. Kanzaki, M. Kogure, T. Sato, T. Tanaka, and Y. Morikawa, *Langmuir*, **9**, 1930 (1993).
16. M. Ogawa, M. Takahashi, C. Kato, and K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **4**, 519 (1994).
17. E. R. Kleinfeld and G. S. Ferguson, *Science*, **265**, 370 (1994).
18. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *Polym. Prepr.*, **28**, 447 (1987).
19. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 983 (1993).
20. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **22**, 328 (1998).
21. H. K. Choi, Y. H. Park, S. G. Lyu, B. S. Kim, and G. S. Sur, *Polymer*, accepted for publication.
22. H. K. Choi, B. S. Kim, C. U. Lee, and G. S. Sur, *Polymer Abstract(Korea)*, **24**(1), 109 (1999).
23. N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai, and T. Ogihara, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **35**, 389 (1997).
24. G. Jimenez, N. Ogata, H. Kawai, and T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2211 (1997).
25. A. S. Sawhney, P. P. Chandrashekar, and J. A. Hubbell, *Macromolecules*, **26**, 581 (1993).
26. D. Knani, A. L. Gutman, and D. H. Kohn, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 1221 (1993).
27. P. Cerrai, *Polymer*, **30**, 383 (1989).
28. K. Saotome and Y. Kodaria, *Makromol. Chem.*, **82**, 41 (1965).