

## *In-situ* 중합법에 의한 입체복합 PLA 공중합체의 열변형 특성

황상하 · 이영실\* · 윤관한\*\*†

고등기술연구원, \*금오공과대학교 산학협력단, \*\*금오공과대학교 화학공학과  
(2023년 5월 24일 접수, 2023년 6월 29일 수정, 2023년 6월 29일 채택)

## Enhanced Thermomechanical Properties of Stereo-complexed PLA Copolymer via *In-situ* Polymerization

Sang-Ha Hwang, Young Sil Lee\*, and Kwan Han Yoon\*\*†

Materials Science and Chemical Engineering Center, Institute for Advanced Engineering, 175-28 Goan-ro 51, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 17180, Korea

\*Industry-Academic Cooperation Foundation, Kumoh National Institute of Technology, 1 Yangho-dong, Gumi 39177, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, 1 Yangho-dong, Gumi 39177, Korea

(Received May 24, 2023; Revised June 29, 2023; Accepted June 29, 2023)

**초록:** Poly(L-lactide)(PLLA)의 L-lactyl 반복단위와 poly(D-lactide)(PDLA)의 D-lactyl 반복단위의 강한 상호작용을 통해 입체 복합화된 결정구조가 형성됨이 알려져 있다. 본 연구에서는 이러한 시퀀스 단위의 상호작용을 극대화하기 위해 PLLA-b-PDLA 블록 공중합체를 형성하는 접근법을 사용하고자 하였으며 이를 위해 용융된 PLLA상에서 D-lactide를 중합하는 *in-situ* 중합법을 활용하였다. 비록 PLLA의 높은 점도로 인한 유동성의 저하로 D-lactide의 반응 전환율은 상대적으로 낮게 측정되었으나 약 6시간의 중합 반응을 통해 PLLA-b-PDLA 블록 공중합체가 효과적으로 형성됨이 관찰되었고 이를 통해 열변형온도가 약 63.5 °C에서 130.5 °C로 두배 가까이 상승함을 확인하였다. 추가적으로 meso-lactide의 함량 별 첨가를 통해 PLLA와 PDLA의 입체규칙성과 그 유사성이 입체복합화에 가장 중요한 요소임을 확인하였으며 sc-PLA의 가공성을 개선하기 위한 방안이 될 수 있음을 증명하였다.

**Abstract:** Stereo-complexation of PLA was known to be induced by the strong interaction between L-lactyl unit sequences of poly(L-lactide) (PLLA) and D-lactyl unit sequences of poly(D-lactide) (PDLA), resulted in enhanced thermo-mechanical as well as physico-chemical properties. In this work, we proposed very effective method to form sc-PLA by *in-situ* ring opening polymerization of D-lactide in existence of molten PLLA. Although this simple *in-situ* polymerization approach showed relatively low conversion of D-lactide, PLLA-b-PDLA stereo copolymer was successfully synthesized and exhibited twice enhanced heat distortion temperature (63.5 °C → 130.5 °C) compared to neat PLLA with only 6 h of reaction time. It was also found that the regularity of block copolymer sequence as well as crystallinity of PLLA-b-PDLA was hindered by addition of meso-lactide, meaning the strong interaction between L-lactyl unit and D-lactyl unit is only available when their stereoregularity are in the similar order.

**Keywords:** polylactide, poly(L-lactide), poly(D-lactide), polymer synthesis, stereo-complexation.

## 서 론

Poly(lactide)(PLA)는 대표적인 bio-based polymer로 가공성과 생체적합성이 높고 생분해성이 있는 친환경 수지로 알려져 있다. PLA는 lactic acid로부터 축합중합을 통해 합성이 가능하지만 반응기 내에서 부가 생성물인 물로 인한 가수분해 반응이 발생하여 높은 분자량을 얻을 수 없으므로 두개의 lactic

acid를 고리형의 이량체(dimer)로 일차 합성한 뒤 개환중합을 하는 두 단계 반응을 통해 고 분자량의 PLA를 합성하는 것이 일반적인 상업적 합성 루트이다.<sup>1</sup> 특히 lactic acid의 chiral center에서 기인하는 2종의 광학이성질체는 이량체인 lactide에서는 아래 Figure 1에 나타난 바와 같이 3가지의 광학이성질체를 형성한다.<sup>2</sup>

일반적으로 이러한 라세미 혼합물에 가까운 단량체를 그대로 합성할 경우 비정질의 낮은 물성을 가지는 meso-PLA가 되므로 정제하여 poly(L-lactide) (PLLA) 혹은 poly(D-lactide) (PDLA)의 형태로 합성하여 사용하는 것이 일반적이다. 다만 정제를 통해 PLLA나 PDLA를 합성하여 활용하더라도 PLA

†To whom correspondence should be addressed.  
khyoon@kumoh.ac.kr, ORCID 0000-0002-4127-9808  
©2023 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

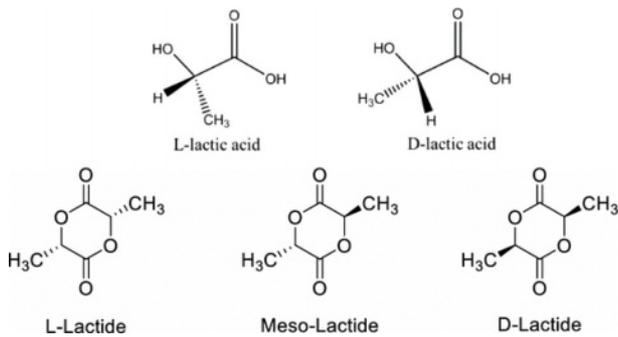


Figure 1. Optical isomers of lactic acid.

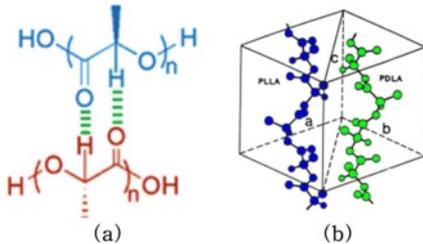


Figure 2. (a) Hydrogen bond between L-lactyl and D-lactyl groups; (b) helical-sequence of sc-PLA.<sup>10</sup>

의 유리전이온도는 약 55-70 °C, 용점은 130-178 °C로 상온에서의 물성에 비해 고온특성이 취약하다는 단점을 여전히 가지고 있다.

이러한 문제점을 극복할 수 있는 방법으로 주목받아 온 것이 바로 PLLA와 PDLA의 입체복합화(stereo-complexation, sc)를 활용하는 방법이다.<sup>3,5</sup> PLA의 입체 복합화는 아래 Figure 2에 나타낸 바와 같이 lactyl 기능기간의 수소결합으로 PLLA와 PDLA가 특수한 helical pair를 형성하며 안정화되는 현상으로 발생한다.<sup>5</sup> PLLA의 블렌딩에 의해 형성되거나 블록 공중합체에 의해 형성되며 이를 통해 알 수 있듯 일정 범위의 분자량과 이로 인한 규칙적인 시퀀스가 요구된다. 입체복합화된 PLA(sc-PLA)는 보다 강한 고분자 사슬 간의 상호작용으로 인해 열적-기계적 물성이 획기적으로 개선되는 것으로 알려져 있으며 특히 부족한 열변형 온도(heat distortion temperature, HDT)와 내가수분해성 향상을 주요 목표로 많은 연구가 이루어진 바 있다.<sup>6,9</sup>

Rahman 등은<sup>10</sup> PDLA 분자량이 높은 블렌드가 PDLA 분자량이 낮은 블렌드보다 sc-PLA의 형성을 더 촉진시킨다고 보고했으며, Yamane 등은<sup>11</sup> PLLA/PDLA 블렌드를 200 °C에서 냉각할 때 높은 분자량의 PDLA를 첨가하면 sc-PLA의 결정화 온도와 구슬 결정 성장 속도가 향상된다는 것을 보고하였다. 그러나 같은 함량의 낮은 분자량을 가진 PDLA를 첨가할 때 결정화 촉진 효과가 감소한다는 것 또한 발견하였다. Anderson 등은<sup>12</sup> 높은 분자량의 3 wt% PDLA 첨가를 통해 낮은 분자량의 PDLA를 동일한 함량으로 첨가했을 때에 비

해 100% 이상 높은 sc-PLA의 결정기핵 형성이 이루어짐을 정량적으로 증명하였다. 특히 Yui 등은<sup>13</sup> aluminum tris(2-propanolate)를 촉매로 L-lactide와 D-lactide의 동시 중합을 통해 13000-20000 g/mol 분자량의 블록 공중합체 형성과 sc-PLA의 형성을 보고하였으나 낮은 분자량으로 활용에는 제한이 있었으며 이후 Hirata 등이<sup>14</sup> L-lactide와 D-lactide의 Sn(Oct)<sub>2</sub> 촉매를 활용한 순차적인 개환중합을 통해 상대적으로 높은 분자량(43000-125000 g/mol)의 블록 공중합체화 sc-PLA가 형성됨을 확인하였다.

이와같이 블록 공중합체에 대한 연구는 상대적으로 블렌딩에 비해 sc-PLA의 형성이 용이하나 일반적으로 높은 분자량을 얻는 것이 어려운 것으로 알려져 있어 본 연구를 통해 transesterfication 반응과 역반응을 쉽게 유발하나 공중합체 형성이 용이한 Sn(Oct)<sub>2</sub> 촉매를 활용하여 D-lactide를 용융된 고분자량의 PLLA에서 중합하여 간단하게 PLLA-b-PDLA 블록 공중합체를 합성함으로써 상업적으로 유용한 높은분자량의 sc-PLA를 얻을 수 있는지를 확인하고자 하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 실험에 사용한 PLLA는 Nature Works LLC™에서 생산된 제품명 PLA2002D와 2100D로 물성은 아래 Table 1에 정리하였다. L-lactide와 D-lactide 그리고 meso-lactide는 Purac 사로부터 구매한 순도 99.8%의 시약을 별도 정제 없이 12시간 이상 진공오븐 건조 후 사용하였으며 개환 중합을 위한 촉매인 Tin(II) 2-ethyl hexanoate(Sn(II)Oct)는 Sigma-Aldrich로부터 구매하였다. 이밖에 Solvent는 DAEJUNG에서 구매한 chloroform, toluene, THF를 별도의 정제 없이 사용하였다.

**PLA의 In-situ 중합.** L-lactide와 D-lactide는 180 °C의 온도에서 단량체와 촉매의 화학량론비적 비율을 1000:1로 고정하고 반응시간을 2-10시간으로 2시간씩 조절하여 5회에 걸쳐 합성하였다. 용융 PLLA에 대한 D-lactide in-situ 중합의 비율은 sc-PLA의 형성에 최적으로 알려진 50% 비율을 유지하

Table 1. Mechanical Properties of Nature Works PLA

Properties	2002D	2100D
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.24	1.3
Melt flow index (g/10 min)	4-8	5-15
Transparency	Transparent	Opaque
Tensile strength (MPa)	53	56
Tensile yield strength (MPa)	60	62
Young's modulus (GPa)	3.5	3.5
Strain-to-failure (%)	6.0	3.0
Impact strength (Notched Izod, ft-lb/in)	0.24	0.37

고자 PLLA: D-lactide 모노머 1:1의 무게비율로 진행하였다. 촉매는 toluene에 희석하여 0.1 M 농도로 주입하였으며 이에 따라 초기 국부적으로 높은 촉매농도로 인한 급격한 반응을 방지하고 발열에 의해 반응초기에 나타날 수 있는 역반응을 제어하고자 하였다. 반응이 진행됨에 따라 반응기의 온도와 순환시켜주는 질소가스에 의해 toluene이 점차 증발되어 제거됨으로써 반응속도가 안정적으로 조절되었다. 중합된 고분자 시료는 우선 시차주사열량계를 이용하여 thermogram을 분석하였고 넓은 각 X-선 회절도 분석법(wide angle x-ray diffraction, WAXD)을 활용하여 결정화도 및 결정의 구조를 분석하였다. 반응 시간에 따른 분자량, 결정구조 및 용점의 변화를 근거로 sc-PLA 형성에 가장 효과적인 반응조건을 확립 하였으며 해당 조건을 이용하여 다시 meso-lactide 함량을 1-15 wt%까지 조절하여 첨가하였다. 5회에 걸쳐 in-situ 중합을 진행하였으며 이를 통해 meso-lactide가 PLLA-b-PDLA 블록 시퀀스의 균일성을 방해하여 sc-PLA의 형성을 저해하는지 조사하였다.

**고유점도 측정을 통한 분자량 분석.** PLLA와 PDLA의 분자량은 Ubbelode 타입의 점도계를 활용, chloroform을 용매로 하여 25도 온도에서 농도에 따른 흐름시간 측정으로부터 고유점도를 측정하였으며 이를 Mark-Houwink 식을 통해 변환하여 점도평균 분자량을 계산하여 Table 2와 3에 나타내었다. 해당 계산에 활용된 Mark-Houwink 수식과 상수는 각 용매 및 Lactide 이성질체 별로 아래와 같다.

$$[\eta] = 5.45 \times 10^{-4} \cdot M_w^{0.73} \text{ (L-lactide)} \quad (1)$$

$$[\eta] = 2.21 \times 10^{-4} \cdot M_w^{0.77} \text{ (DL-lactide)} \quad (2)$$

**구조분석 및 열적·기계적분석.** 각 중합단계에서 얻어진 PLA 시료의 화학구조 검증을 위해 핵자기 공명기(nuclear magnetic resonance, <sup>1</sup>H NMR, Bruker 400 Ultrashield™, Bruker, USA)를 사용하였고 온도에 따른 상변화 등 thermogram 분석을 위해 DSC(Netzsch F3)를 사용하여 분당 10 °C로 상온에서 240 °C까지 분석하였다. WAXD는 Cu-Kα 타겟을 이용하여 Ni 필터가 장착된 X-ray diffractometer(D/MAX-2500PC, Rigaku, Japan)를 사용하였으며 2θ 값이 5-40° 범

위 내에서 분당 2°의 속도로 상온 측정하였다. Sc-PLA의 형성으로 인한 열변형 온도 개선 값을 측정하기 위하여 열-기계적 분석기(thermo-mechanical analyzer, TMA, TA TMA 2940, TA Instruments, USA)를 이용하여 film-fiber probe와 stage를 이용, ASTM D1637-83 규격(열-기계적 분석기를 이용한 필름의 응력 열변형 온도 측정)으로 측정하였으며 해당 규격에 의거, 분당 1 °C의 승온속도, 348 kPa의 응력을 가하여 2%의 변형률을 기준으로 열변형 온도를 각각 지정하였다.

### 결과 및 토론

**<sup>1</sup>H NMR과 고유점성도 측정을 통한 구조 및 분자량.** 아래 Figure 3에 6시간 in-situ 중합된 PLA의 <sup>1</sup>H NMR 측정결과를 나타냈고 Table 2에는 반응시간을 달리한 PLA 시료들의 고유점성도와 이를 Mark-Houwink식을 통해 환산한 점도평균 분자량을 정리하였다. NMR 분석결과 PLA의 구조를 통해 예측된 peak의 위치 및 그 적분비가 측정 결과와 일치하여 PLA의 화학적 구조가 반응을 통해 잘 형성되었음을 확인하였다. 각 반응시간별 시료들의 점도측정값과 그 환산 분자량은 PLLA와

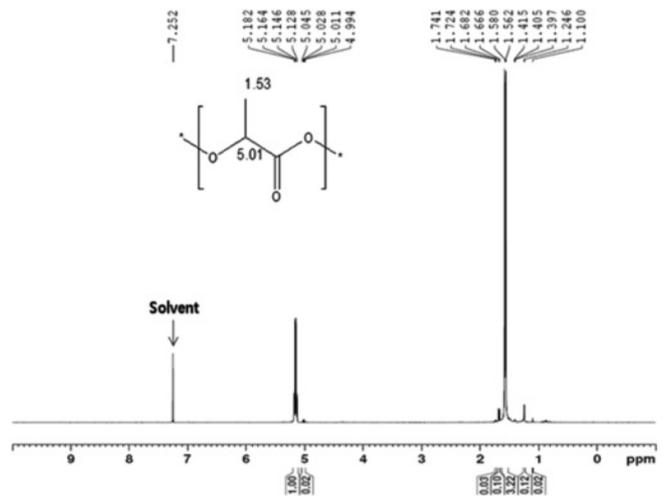


Figure 3. <sup>1</sup>H NMR spectrum of PLLA-b-PDLA after 6 h polymerization.

Table 2. Viscosity Average Molecular Weights of PLAs as a Function of Polymerization Time

PLA type	Rx time				
	2 h	4 h	6 h	8 h	10 h
PLLA(g/mol)	20977	34056	60608	44646	48642
IV <sup>a</sup> (dl/g)	(0.77)	(1.26)	(1.68)	(1.34)	(1.43)
PDLA(g/mol)	16899	37244	60895	45556	42342
IV <sup>a</sup> (dl/g)	(0.67)	(1.18)	(1.69)	(1.37)	(1.30)
PLLA-b-PDLA(g/mol)	136666	159371	166802	132854	69758
IV <sup>a</sup> (dl/g)	(1.99)	(2.24)	(2.32)	(1.95)	(1.19)

<sup>a</sup>Inherent viscosity(IV) was measured at 25 °C with the 0.1 g/100 mL solution of PLA/chloroform.

PDLA에서 유사한 값을 가지는 것이 확인되어 반응조건에 따른 중합 동역학적 특성이 L-lactide와 D-lactide가 동일함을 알 수 있다.<sup>15</sup> *In-situ* 중합에 사용한 PLA2002D는 분자량이 약 200000 g/mol이었던데 반해 측정된 분자량이 이보다 낮은 69758 g/mol에서 166801 g/mol의 범위로 나타났다. 이는 Noda 등이<sup>16</sup> Sn(oct)<sub>2</sub> 촉매의 존재하에 PLA의 depolymerization과 transesterfication 반응, lactide의 polymerization 반응이 반응 시간과 이에 따른 모노머 농도변화에 따른 반응 동역학적 변화를 보고한 바 있어 본 실험에서도 동일하게 PLA 중합중 사슬간의 transesterfication 반응과 단량체가 소모되면서 상대적으로 촉매농도가 높아져 depolymerization 반응이 발생하여 나타난 결과로 보인다. 결과적으로 본 실험에서는 10시간 미만의 *in-situ* 중합을 통해 상업적으로 활용가능한 분자량 100000 g/mol 이상의 PLA가 성공적으로 합성되었고 이를 통해 역반응과 정반응의 균형점이 반응시간 10시간 내의 임을 알 수 있다.

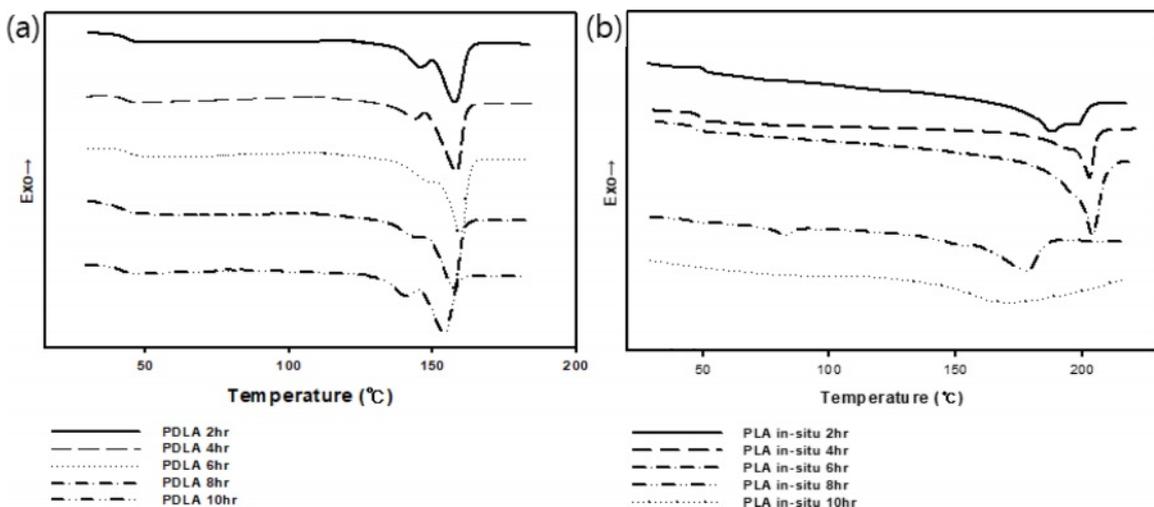
**DSC를 이용한 PDLA와 PLLA-b-PDLA의 열적특성.** Figure 4(a)는 시간별로 중합된 PDLA의 DSC 분석 thermogram이다. 결과로부터 PDLA의 용점은 분자량 증가 및 감소에 따라 peak maximum 기준 154.2-159.2 °C 범위에서 측정되었으며 유리전이 온도는 on-set 기준 41±1.4 °C로 유의미한 변화가 관찰되지 않았다. 그러나 Figure 4(b)에 나타난 PLLA-b-PDLA의 반응 시간에 따른 DSC 결과로부터 6시간 중합을 기준으로 최대 204.5 °C의 용점이 관찰되었다. 이러한 극적인 용점의 변화는 sc-PLA의 형성을 의미하며 이를 바탕으로 6시간 반응 조건에서 가장 효율적인 sc-PLA가 형성됨을 예상할 수 있다. 이후 반응시간이 길어짐에 따라 용점이 169.3 °C까지 감소하였으며 용융 peak으로부터 측정된 heat of fusion ( $\Delta H$ ) 또한 함께 감소하는 것으로 보아 결정화도 역시 함께 감소함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 앞서 언급한 바와 같이 반응시간이 길어지면서 transesterfication 반응에 의해

PLLA-b-PDLA의 블록 시퀀스를 짧아지도록 변화시켰고 이에 따라 시퀀스간 상호작용이 약해져 용점이 감소할 뿐 아니라 helical order의 불규칙성이 증가하여 결정성 역시 감소하면서 발생한 결과로 해석된다.<sup>11</sup>

**WAXD를 이용한 PDLA와 PLLA-b-PDLA의 결정구조.** PLLA와 PDLA는 각각 왼쪽 그리고 오른쪽으로 회전하는 나선구조의 10<sub>3</sub> helix conformation을 가지며 unit cell이 a=1.06 nm, b=0.61 nm, c=2.88 nm,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 의 pseudo-orthorhombic crystal 구조이다. 이러한 결정구조는 sc-PLA를 형성하게 되면, 3<sub>1</sub> helix conformation으로 수축하게 되고 unit cell이 a=b=c=0.916 nm,  $\alpha=\beta=109.2^\circ$ ,  $\gamma=109.8^\circ$ 인 triclinic crystal 구조를 이루게 된다.<sup>17</sup> 이렇게 변화한 각각의 결정들은 수평으로 배향하여 접힌 상태로 lamella구조의 결정상을 형성하는데 이를 WAXD 분석을 통해 관찰해 보고자 하였다.

반응시간에 따른 PDLA의 WAXD 결정을 나타내고 있는 Figure 5(a)의 결과로부터 PDLA의 orthorhombic crystal구조가 반응시간과 분자량에 관계없이 발견되고 있음이 확인된다. 각 peak의 반치전폭(full width half maximum, FWHM)에는 큰 변화가 없어 결정의 domain size가 적어도 2시간 이후부터는 일정하게 형성되는 것으로 볼 수 있으며 면적을 통해 본 결정화도는 비록 오차 범위내 이긴 하나 DSC에서 측정된  $\Delta H$ 의 변화 양상을 따르는 것이 확인되었다.

PLLA-b-PDLA는 반응시간 2시간 이후부터 일부 triclinic 구조로의 전환이 관찰되며 sc-PLA의 형성이 반응시간 6시간에서 완전한 결정구조 전환이 나타나 DSC를 통해 예측한 결과와 일치함을 확인할 수 있다. 6시간 이후부터는 각 peak의 반치전폭이 넓어지고 peak의 면적이 작아져 결정의 domain size와 결정화도가 모두 감소함을 알 수 있다. 그럼에도 여전히 결정구조는 triclinic 구조로 유지되고 있는데 이는 sc-PLA의 결정구조가 일반결정에 비해 열역학적으로 유리할 뿐 아니라



**Figure 4.** DSC thermogram of (a) PDLA; (b) PLLA-b-PDLA as a function of polymerization time.

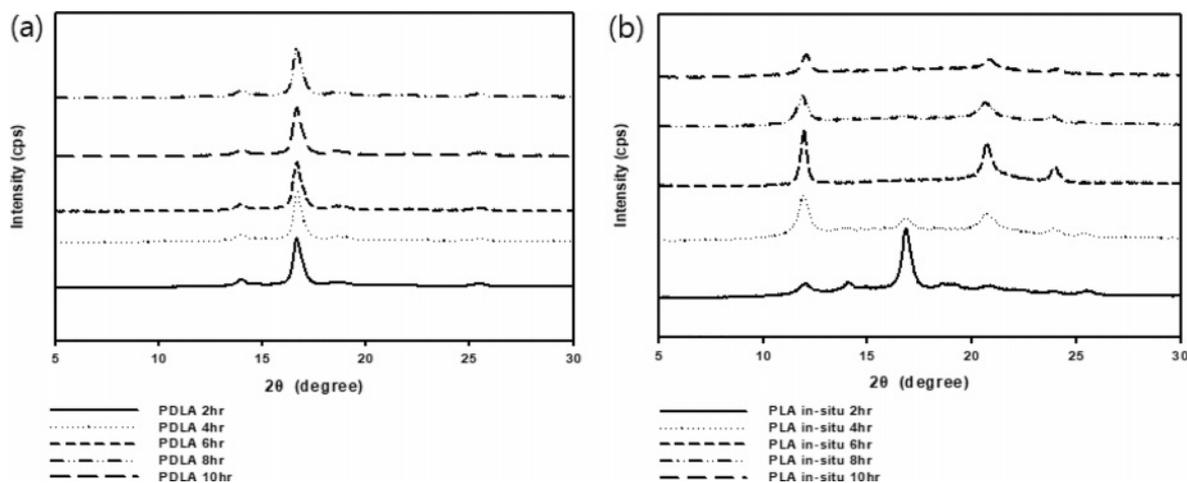


Figure 5. WAXD spectrum of (a) PDLA; (b) PLLA-b-PDLA as a function of polymerization time.

결정구조의 변화에 필요한 활성화 에너지가 크기 때문에 한번 형성된 sc-PLA의 구조가 안정적으로 유지되기 때문으로 보고된 바 있다.<sup>18</sup>

**Meso-lactide 함량에 따른 sc-PLA의 열적특성 및 구조 변화.** In-situ 중합을 통해 이루어진 PLLA-b-PDLA가 약 6시간의 반응 조건하에서 sc-PLA 구조를 형성하는데 가장 이상적임을 확인할 수 있었다. 이에 따라 해당 조건을 기준으로 meso-lactide를 기준 D-lactide 대비 1, 2, 5, 10, 15 wt% 함량으로 첨가하여 중합을 진행하였으며 점도측정 및 분자량 분석, DSC와 WAXD를 이용한 분석을 동일하게 진행하였다. 아래

Table 3에 정리된 바와 같이 평균 분자량은 최소 133582 g/mol에서 최대 184756 g/mol로 특히 5 wt% 함량에서 높은 분자량을 보였는데 이는 Sn(Oct)<sub>2</sub> 촉매 활용시 나타나는 상대적으로 높은 분자량 편차에 기인하는 것으로 생각되며 나머지 조건에서 유사한 수준의 분자량을 가지는 meso-PLA가 합성되었다. Figure 6(a)에 나타난 바와 같이 모든 meso-PLA에서 분자량과 무관하게 Meso-lactide의 함량 증가에 의해 용점과 함께 결정화도가 감소하는 경향이 나타나고 Figure 6(b)에 나타난 meso-PLA의 WAXD 결과로부터 meso-lactide 함량에 따라 결정화도가 감소하는 결과를 다시 확인할 수 있는데 이는

Table 3. Viscosity Average Molecular Weights of Meso-PLAs with Variation of the Concentration of Meso-lactide

Concentration of Meso-lactide	1 wt%	2 wt%	5 wt%	10wt%	15 wt%
IV(dl/g)	2.06	1.99	2.51	1.99	1.96
M <sub>v</sub> (g/mol)	142,979	136,772	184,756	136,772	133,582

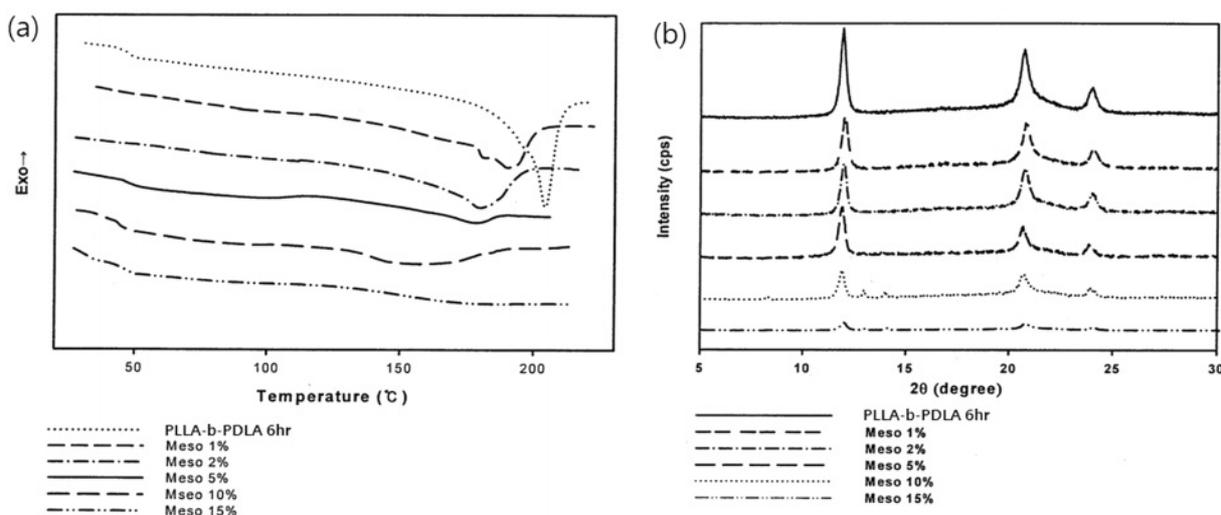


Figure 6. (a) DSC thermogram; (b) WAXD spectrum of meso-PLA with variation of the concentration of meso-lactide.

PLA 분자 사슬의 helical 규칙성을 방해하기 때문에 해석할 수 있고 이는 PLLA-b-PDLA 중합 실험에서 긴 반응시간이 오히려 transesterification 반응을 유발하여 helical 규칙성을 방해하는 효과로 나타난 것과 동일한 결과로 해석할 수 있으며 따라서 적어도 현재 주어진 분자량 범위에서는 분자량에 따른 유변학적 변화가 이러한 결정 구조의 변화 메커니즘에 영향을 주지 못함을 나타낸다고도 볼 수 있다.

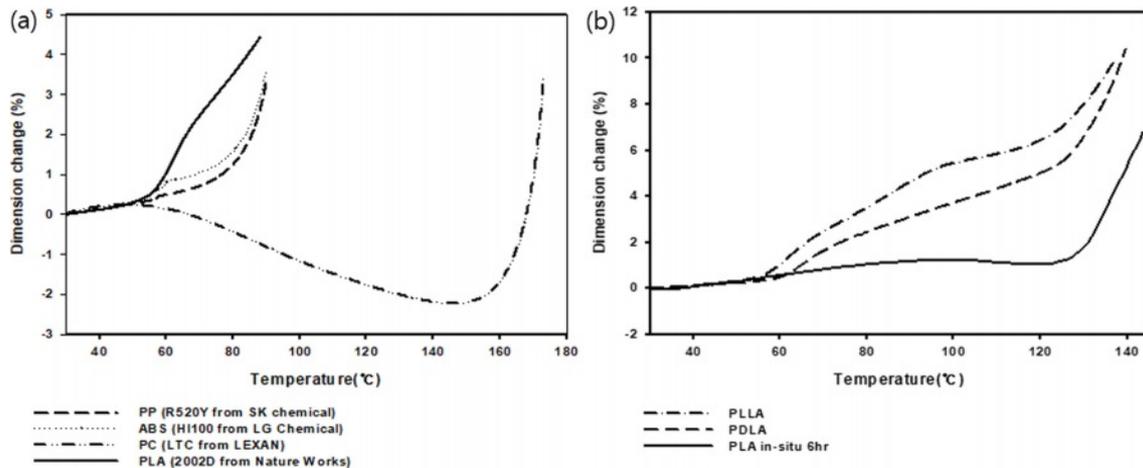
**열변형온도.** TMA의 필름응력 탐침 모드를 활용하여 345 kPa의 응력과 상온에서 140 °C까지의 온도범위를 기준으로 PLA시료의 열변형을 측정하였다. ASTM D1637-83 규격에 의거하여 2%의 변형률을 시료의 열변형 온도(HDT)로 규정하였으며 측정된 결과를 동일한 방법으로 측정된 상용 고분자 샘플들과 비교하여 아래 Figure 7에 정리하였다. 변형률 2%를 기준으로 다시 HDT를 정리하여 아래 Table 4의 결과값들을 비교할 수 있는데 이를 통해 ASTM D1637-83규격이 일반적인 HDT 측정규격인 ASTM D638과 DIN61 규격과 측

**Table 4. Heat Distortion Temperatures of Commercial Polymers and Meso-PLAs as a Function of Polymerization Time**

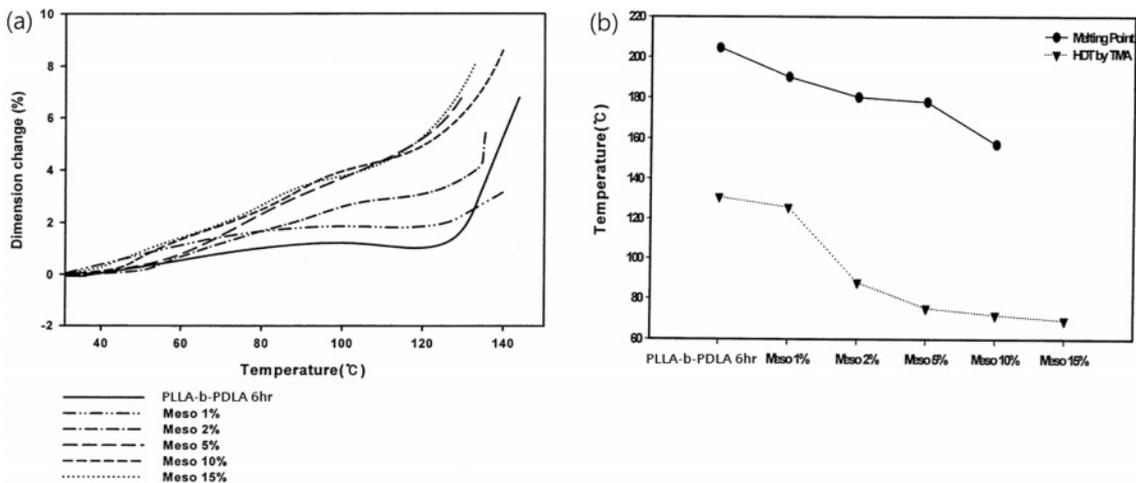
Samples	HDT(°C)
PP(%530Y, SK Chem.)	85.7(82) <sup>a</sup>
ABS(ABS, LG Chem.)	83.6(81) <sup>a</sup>
PC(LTC, Lexan)	129.4(130) <sup>a</sup>
PLA(2002D, Nature Works)	66.5(65) <sup>a</sup>
PLLA(6 hr)	66.5
PDLA(6 hr)	73.1
PLLA-b-PDLA	130.8

<sup>a</sup>HDT measured and provided by each manufacturer according to ASTM D638 or DIN 61 standards.

정값의 차이가 2-3 °C 이내로 크지 않음을 알 수 있다. 또한 PLLA-b-PDLA 공중합체의 sc-PLA 구조 형성으로 인해 열변형 온도가 66.5 °C에서 130 °C로 크게 증가함을 확인할 수 있다.



**Figure 7.** Heat distortion temperatures of (a) commercial polymers; (b) synthesized PLAs in this study using TMA.



**Figure 8.** (a) Heat distortion temperatures of PLLA-b-PDLA as a function of with variation of the concentration of meso-lactide; (b) the relationship between HDT at 2% strain and the melting temperature of PLLA-b-PDLA.

Meso-lactide 함량에 따른 용점의 감소와 이로 인한 열변형 온도의 변화는 Figure 8에 정리하였으며 이를 통해 meso-lactide의 함량이 sc-PLA의 형성을 방해하여 HDT를 감소시키는 역할을 하지만 용점을 함께 감소시켜 가공성의 개선에 역할을 할 수 있음을 의미하기도 한다.

종합적으로 *in-situ* 중합은 효과적으로 sc-PLA를 형성하여 HDT의 획기적인 개선에 기여하며 이는 PLA의 응용분야 중 특히 전자제품용 housing, 식품 packaging에 있어 필수적으로 요구되는 약 100 °C 내외의 열변형 온도를 충족하는 결과로써 유의미하다 볼 수 있다. 또한 상대적으로 용점의 증가로 어려워진 가공성의 개선에 대해서는 meso-lactide의 첨가가 HDT와 가공성 사이의 균형을 잡는 방법이 될 수 있음을 의미한다.

## 결 론

개환 중합법을 이용한 *in-situ* 중합을 통해 분자량 70000-160000 g/mol 사이의 PLLA-b-PDLA 공중합체가 합성되었으며 DSC와 WAXD의 결정 구조분석과 점도측정을 통해 확인되었으며, 6시간의 중합조건에서 가장 효과적으로 sc-PLA가 형성됨을 확인하였다. 이를 TMA를 활용하여 분석한 결과 PLLA-b-PDLA의 열변형 온도는 기존 66.5 °C에서 130.8 °C로 크게 향상되었는데 meso-lactide의 첨가를 통해 일부 열변형 온도를 희생하여 용점을 낮춰 가공성을 개선할 수 있음을 함께 증명하였다.

본 연구를 통해 제시된 용융 *in-situ* 중합을 통한 PLLA-b-PDLA 블록 공중합체의 합성은 상대적으로 scale-up에 유리한 단순한 방식으로 효과적인 sc-PLA의 형성과 이로 인한 열적 기계적 물성의 향상이 가능함을 증명한 것으로 의미가 있으며 PLA의 낮은 열적·기계적 물성으로 제한된 응용분야를 넓혀 친환경 고분자가 보다 폭넓게 활용되는 데 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

**감사의 글:** 본 연구는 금오공과대학 학술연구비에 의하여 연구된 논문으로 이에 감사드립니다(202103770001).

**이해상충:** 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

## 참 고 문 헌

- Rasal, R. M.; Janorkar, A. V.; Hirt, D. E. Poly(lactic acid) modifications. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 338-356.
- Song, R.; Murphy, M.; Li, C.; Ting, K.; Soo, C.; Zheng, Z. Current Development of Biodegradable Polymeric Materials for Biomedical Applications. *Drug Des. Devel. Ther.* **2018**, *12*, 3117-3145.
- Ikada, Y.; Jamshidi, K.; Tsuji, H.; Hyon, S. H. Stereocomplex Formation Between Enantiomeric Poly(lactides). *Macromolecules.* **1987**, *20*, 904-906.
- Tsuji, H. Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure,

- Properties, Degradation, and Applications. *Macromol Biosci.* **2005**, *5*, 569-597.
- Fukushima, K.; Kimura, Y. Stereocomplexed Poly(lactides) (Neo-PLA) as High-performance Bio-based Polymers: Their Formation, Properties, and Application. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 626-642.
- Li, Z.; Tan, B. H.; Lin, T.; He, C. Recent Advances in Stereocomplexation of Enantiomeric PLA-based Copolymers and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *62*, 22-72.
- Jing, Y.; Quan, C.; Liu, B.; Jiang, Q.; Zhang, C. A Mini Review on the Functional Biomaterials Based on Poly(lactic acid) Stereocomplex. *Polym. Rev.* **2016**, *56*, 262-286.
- Tan, B. H.; Muiruri, J. K.; Li, Z.; He, C. Recent Progress in Using Stereocomplexation for Enhancement of Thermal and Mechanical Property of Poly(lactide). *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 5370-5391.
- Saravanan, M.; Domb, A. J. A Contemporary Review on - Polymer Stereocomplexes and Its Biomedical Application. *Eur. J. Nanomed.* **2013**, *5*, 81-96.
- Rahaman, M. H.; Tsuji, H. Synthesis and Characterization of Stereo Multiblock Poly(lactic acid)s with Different Block Lengths by Melt Polycondensation of Poly(L-lactic acid)/Poly(D-lactic acid) Blends. *Macromol. React. Eng.* **2012**, *6*, 446-457.
- Yamane, H.; Sasai, K. Effect of the Addition of Poly(D-lactic acid) on the Thermal Property of Poly(L-lactic acid). *Polymer* **2003**, *44*, 2569-2575.
- Anderson, K.; Hillmyer, M. Melt Preparation and Nucleation Efficiency of Poly(lactide) Stereocomplex Crystallites. *Polymer* **2006**, *47*, 2030-2035.
- Yui, N.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J. Stereo Block Copolymers of Land D-Lactides. *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 481-488.
- Hirata, M.; Kobayashi, K.; Kimura, Y. Synthesis and Properties of High-Molecular-Weight Stereo Di-Block Poly(lactides) with Nonequivalent D/L Ratios. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 794-801.
- Karidi, K.; Mantourlias, T.; Seretis, A.; Pladis, P.; Kiparissides, C. Synthesis of High Molecular Weight Linear and Branched Poly(lactides): A Comprehensive Kinetic Investigation. *Eur. Polym. J.* **2015**, *72*, 114-128.
- Noda, M. Organotin(IV) Compounds as Intramolecular Transesterification Catalysts in Thermal Depolymerization of Poly(L-lactic acid) Oligomer to form L-lactide. *Prep. Biochem. Biotechnol.* **1999**, *29*, 333-338.
- Okihara, T.; Tsuji, M.; Kawaguchi, A.; Katayama, K.-I.; Tsuji, H.; Hyon, S.-H.; Ikada, Y. Crystal Structure of Stereocomplex of Poly(L-lactide) and Poly(D-lactide). *J. Macromol. Sci. B.* **1991**, *30*, 119-140.
- Bao, R.-Y.; Yang, W.; Jiang, W.-R.; Liu, Z.-Y.; Xie, B.-H.; Yang, M.-B.; Fu, Q. Stereocomplex Formation of High-molecular-weight Poly(lactide): A Low Temperature Approach. *Polymer.* **2012**, *53*, 5449-5454.

**출판자 공지사항:** 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.