

## 초임계이산화탄소를 이용한 카프로락톤의 개환중합 반응

김병희, 백상효, 이진호, 나춘섭<sup>1</sup>, 김기석, 심재진\*  
 영남대학교 공과대학 응용화학공학부, 영남대학교 이과대학 자연과학부<sup>1</sup>  
 (jjshim@yu.ac.kr\*)

Ring-opening Polymerization of Caprolactone in the Presence of  
by Supercritical Carbon Dioxide

Byung-Hee Kim, Sang-Hyo Baek, Gun-Ho Lee, Chun-Sup Ra<sup>1</sup>, Kiseok Kim and  
 Jae-Jin Shim\*

School of Chemical Engineering and Technology Yeungnam University  
 School of Chemical Science Yeungnam University<sup>1</sup>  
 (jjshim@yu.ac.kr\*)

## 서론

생물공정으로 만들어진 고분자량의 의약품을 인체 내에서 일정한 속도로 전달하는 지효성 약제에 대한 관심이 증대되고 있다. 이러한 지효성 약제는 의약성분의 표면을 다른 물질로 감싸서 그 물질의 확산속도를 조절하도록 되어 있는데, 그 표면 coating물질은 생체친화성 또는 생분해성 고분자라야 한다[1]. 플라스틱의 폐기처리에 따른 환경문제 때문에 이태리에서는 쇼핑백, 플라스틱제 병에 생분해성을 의무화하고 있고, 미국에서도 이와 관련한 주법안 및 조례안 등이 통과 또는 심의되고 있는 등 선진 각국에서는 비분해성 플라스틱 사용규제 및 생분해성 플라스틱 사용의무화 규정이 강화되고 있으며, 우리나라도 쓰레기 종량제 봉투 제조시 생분해성 소재함량 30%이상 의무화를 추진하고 있다.

특히 Biochemical 고분자로 분류된 것들은 미생물 생산고분자가 갖고 있는 기술적 어려운 점을 보완할 수 있어 기능의 조절이 용이하고 풍부한 변화를 부여할 수 있어 이상적인 생분해성 고분자로 평가되고 있다. 이런 고분자로는 polycaprolactone(PCL), polyglycolic acid(PGA), polylactic acid(PLA), polyorthoester, phosphagene, polypeptide 등 많은 종류가 개발되었으며 이들 대부분은 가격이 상당히 고가이기 때문에 의료용 재료 등 고부가가치 제품에 한하여 이용되고 있다. Polycaprolactone(PCL)은 PGA나 PLA보다 매우 느린 생분해속도를 나타내는 폴리에스터필름이나 포말형태로 인공피부로 사용되고 이식재료나 피임제로서 제 1상 임상시험이 완료된 상태이다[2].

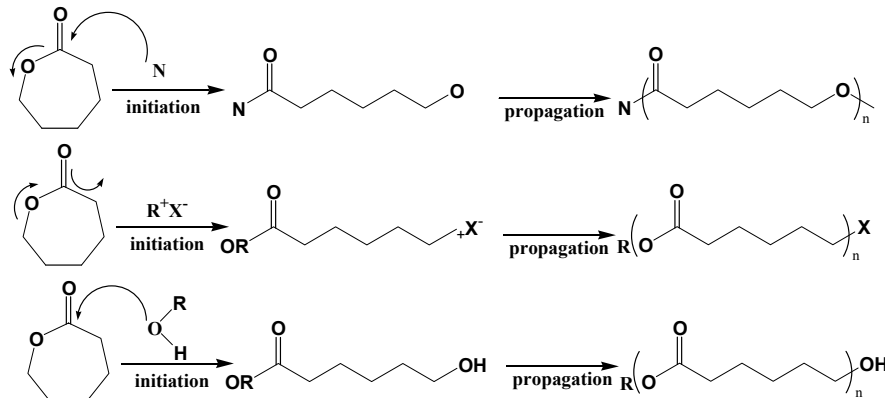


Figure 1. Ring-opening Polymerization of PCL. (a) Anionic reaction system, (b) Cationic reaction system, (c) Coordination reaction system)

본 연구에서는 PCL을 초임계상태에서 중합하여 중합조건에 따른 수율 및 고분자량의 변화를 살펴보았다.

### 실험

PCL의 중합에 사용한 실험장치를 Figure 2에 나타냈다. 중합실험을 수행하기 위하여 먼저 reactor에 monomer, catalyst를 넣은 다음, 질소를 이용하여 반응기에 들어있는 공기를 제거시켰다. 촉매로서 stannous octoate을 사용하였다. 그런 다음 ISCO pump를 이용하여 10 cc 정도의 액체 이산화탄소를 reactor로 보내어 magnetic stirrer로 반응물을 약 10분간 교반시키면서 ISCO pump로 원하는 압력으로 맞추고  $\pm 0.1$  °C의 오차를 가지는 laudar를 이용하여 물의 온도조건을 맞춘 수조를 반응장치에 넣음으로써 반응을 시작하였다.

생성물은 powder형태로 나왔으며 생성물은 vaccum equipment를 사용하여 건조시켰다. 고분자의 모양을 측정하기 위하여 SEM(scanning electron microscopy)을 사용하였고,  $T_m$ 을 측정하기 위해 DSC를 사용하였다. PCL의 합성온도는 40 ~ 70 °C이고, 압력은 3000 ~ 5000 psig으로 하고, 시간은 1 ~ 30시간으로 변화시켜 가면서 반응시켰다.

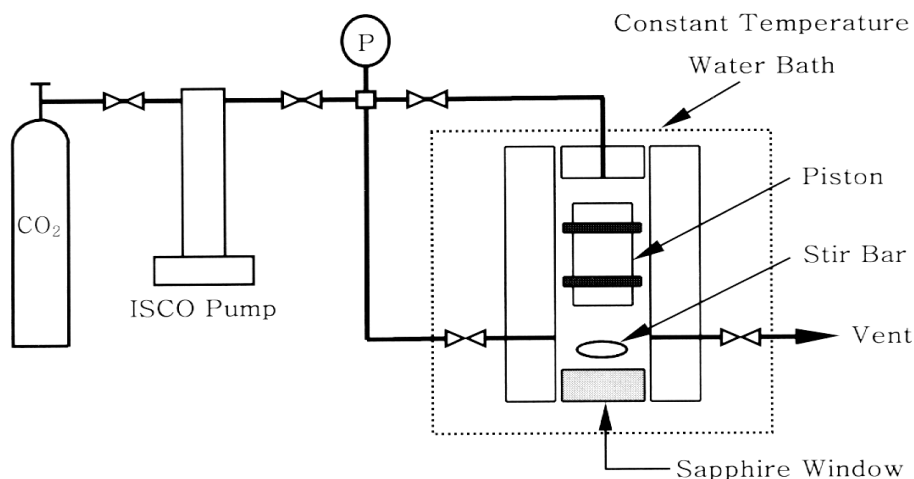


Figure 2. Schematic Diagram of the Supercritical Fluid Polymerization Equipment.

### 결과

실험의 결과를 Table 1에 나타내었으며, 이 실험에서는 촉매의 양, 시간, 온도와 압력의 변화에 따른 수율의 차이를 알아보았다. Table 1에서 sample 1과 14를 보면 압력의 차에 따른 수율을 볼 수 있는데 압력이 5000 psig보다 3000 psig일때 수율이 더 높음을 알 수가 있었다. 촉매의 양에 따른 수율의 변화는 sample 1-4를 보면 알 수가 있는데 촉매의 양이 0.6% - 1.6%까지의 변화에 따른 수율의 변화가 70.7 - 93.7%로 나타나 있음을 알 수 있었고, 시간에 따른 수율의 변화는 sample 5-7, 10-14를 보면 각각 압력(3000, 5000 psig)에 따른 수율의 변화를 볼 수 있다. 압력이 5000 psig일때는 수율이 14시간일때 46.9%에서 30시간때 75.7%까지 올라갔음을 알 수 있었고, 특히 압력이 3000 psig에서 40시간일때 99.1%를 나타내었다. 그림 3에서는 Table 1에 대한 자료를 도시화하였다.

(% of monomer and catalyst : of CO<sub>2</sub>)

순번	monomer(%)	catalyst(%)	time	temp.(°C)	pressure(psig)	yeild(%)
1	20	0.6	30	70	3000	70.7
2		0.8	30	70	3000	85.0
3		1.0	30	70	3000	92.9
4		1.6	30	70	3000	93.7
5		0.8	16	70	3000	no powder
6		0.8	30	70	3000	85.0
7		0.8	40	70	3000	99.1
8		0.8	1	40	5000	no powder
9		0.8	16	40	5000	no powder
10		0.8	1	70	5000	no powder
11		0.8	5	70	5000	no powder
12		0.8	14	70	5000	46.9
13		0.8	16	70	5000	58.3
14		0.8	30	70	5000	75.7

Table 1. Yields of PCL in the polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone in the presence of supercritical CO<sub>2</sub>. (The amounts of CO<sub>2</sub> in the reaction were 10 g)

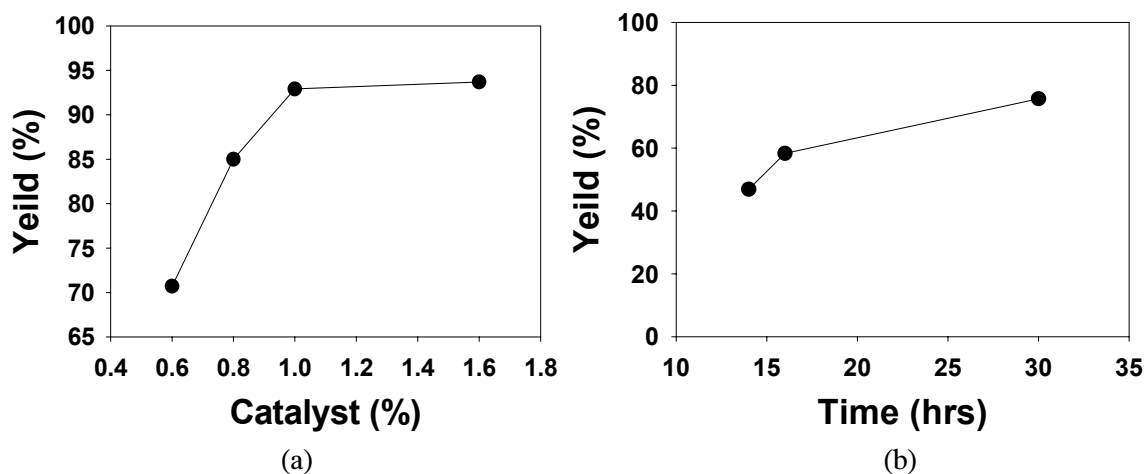


Figure 3. Yields of PCL in the polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone in the presence of supercritical CO<sub>2</sub> (a) with the amount of catalyst (time : 30 hrs, pressure : 3000 psig) and (b) with time (catalyst : 0.8%, pressure : 5000 psig). The amounts of CO<sub>2</sub> and  $\epsilon$ -caprolactone used in the reaction were 10 g and 20% of CO<sub>2</sub>, respectively

Figure 4는 Table 1에서 sample 7을 DSC로 찍은 것으로서 이 sample의 T<sub>m</sub>이 56 °C임을 알 수가 있다.

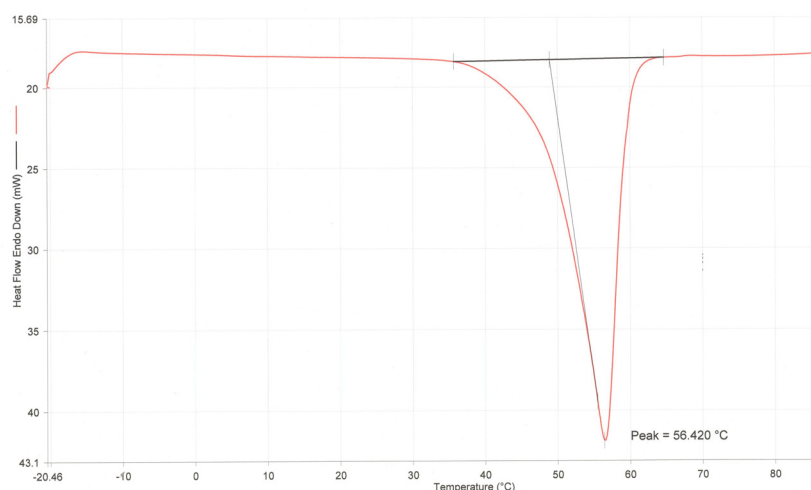


Figure 4. Results of DSC of PCL particle Synthesized in Supercritical CO<sub>2</sub> with catalyst

### 결론

Polycaprolactone을 초임계이산화탄소 내에서의 증합에 의해 합성하였으며, 증합시 촉매의 사용량, 시간, 온도에 따라 수율이 달라졌음을 알 수 있었다. 시간이 증가할수록, 촉매의 사용량이 많아질수록, 온도가 높아질수록 수율은 높아진다.

### 감사

이 연구는 한국과학재단(특정기초과제 R01-2000-000-00324-0)의 지원에 의한 것입니다.

### 참고문헌

1. Kyu Ho Song, Chang-Ha Lee\*, Jong Sung Lim and Youn-Woo Lee\*, Preparation of L-PLA Particles by a Continuous Supercritical Antisolvent Precipitation Process, Korean J. Chem. Eng. **19**(1), 139-145(2002)
2. 이준우, 박영서, 박창걸, 김기일, “생분해성플라스틱”, 2002. 12
3. Fabrice Stassin, Olivier Halleux, and Robert Jérôme\*, Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone in Supercritical Carbon Dioxide, Macromolecules, **34**, 775-781(2001)
4. Hülya Yavuz<sup>1,2</sup> and Ceyhun Babac<sup>1</sup>, Preparation and Biodegradation of Starch/Poly caprolactone Films, Journal of Polymers and the Environment, **11**(3), 107-113(2003)
5. Robson F. Storey\* and John W. Sherman, Kinetics and Mechanism of the Stannous Octoate-Catalyzed Bulk Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone, Macromolecules, **35**, 1504-1512(2002)