

폴리젓산의 합성

허명철, 최영일

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 지적하시였다.

《과학연구기관들과 과학자, 기술자들은 우리 나라의 실정에 맞고 나라의 경제발전에 이바지할수 있는 과학기술적문제를 더 많이 풀어야 하겠습니까.》(《김정일선집》 제13권 중보판 173페이지)

최근 생명활동에 대한 사람들의 관심이 높아짐에 따라 폴리젓산을 생체적합성재료로 리용하기 위한 연구[1-4]가 여러 방향에서 진행되고있다.

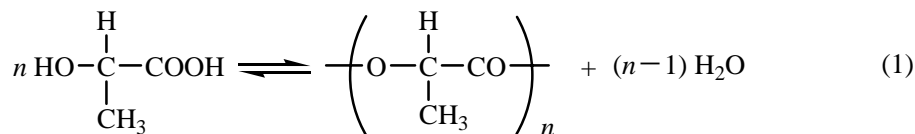
젓산을 기본원료로 하는 폴리젓산은 좋은 생물분해성, 상용성과 흡수성을 가지는것으로 하여 생체적합성재료로 의학, 생물학분야에서 널리 리용되고있으며 그 리용분야가 더욱 넓어지고있다.

우리는 촉매가 없는 가혹한 조건에서 진행하던 중전의 방법을 극복하고 촉매를 새롭게 해결하여 폴리젓산을 합성하기 위한 기초연구를 하였다.

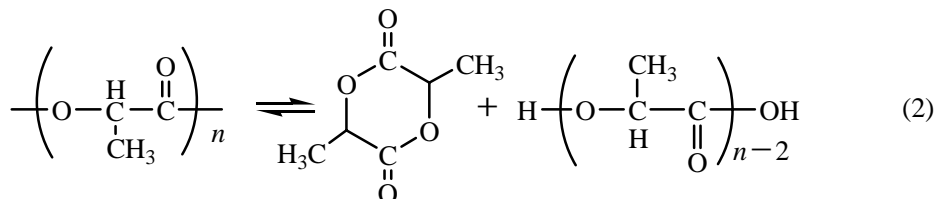
실험 방법

시약으로는 D, L-젓산(96% 공업순), 이염화석(98%), 카프릴산석(Ⅱ)(96%), *p*-톨루올술폰산(98%), 아린산(96%), 류산나트륨(순)을, 기구로는 250mL들이 3구플라스크, 진공증류장치, 교반기, 온도계, 진공뿔프, 오스트왈드형점도계를 리용하였다.

폴리젓산의 합성반응식은 다음과 같다.



합성된 폴리젓산은 다음과 같은 해중합을 일으킨다.



폴리젓산의 합성 폴리젓산은 주로 원료탈수단계와 중축합단계로 나누어 합성한다. 중축합단계는 전단계중축합(130℃이하)과 후단계중축합(160~180℃)으로 나눈다.

D, L-젓산을 250mL들이 3구플라스크에 넣고 진공뿔프로 진공을 조성한 다음 60℃에서 감압하여 1h동안 증류하면서 원료젓산속에 있는 물을 제거하였다. 다음 류산나트륨(Na₂SO₄)을 넣어 나머지 미량의 물을 제거한다.

온도조절기, 교반기가 설치된 3구플라스크에 우에서 탈수처리한 D, L-젖산 100g을 넣고 감압증류장치를 설치한 다음 촉매를 넣고 온도를 130℃까지 높인다. 진공뿔프로 감압시켜 낮은 압력에서 약 1h동안 반응시킨 후 온도를 160~180℃로 높이면 이때 물이 나오지 않는다. 압력을 다시 700Pa까지 낮추고 160~180℃에서 8~12h동안 반응시킨 후 생성물을 진공건조시킨다.

분자량측정[2] 0.38mm 직경의 오스트왈드형점도계로 순용매와 각이한 농도의 중합물용액의 류출시간 t_0 과 t 를 각각 측정하는데 기초하여 특성점도 $[\eta]$ 를 구하고 다음의 식으로 분자량을 계산하였다.

$$[\eta] = \sqrt{2(\eta_{\text{비}} - \ln \eta_{\text{상}})} / C, \quad \eta_{\text{상}} = t/t_0, \quad \eta_{\text{비}} = t/t_0 - 1, \quad [\eta] = 5.45 \times 10^{-4} M^{0.73}$$

여기서 $\eta_{\text{상}}$ 은 상대점도, $\eta_{\text{비}}$ 는 비점도, M 은 분자량이다.

실험결과 및 해석

반응시간의 영향 SnCl_2 0.5%(젖산에 대하여), 온도 165℃, 압력 700Pa의 조건에서 7~11h 동안 중축합시킬 때 반응시간에 따르는 폴리젖산의 분자량변화는 그림 1과 같다.

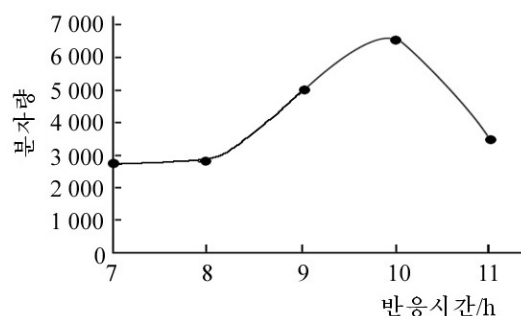


그림 1. 반응시간에 따르는 폴리젖산의 분자량변화

그림 1에서 보는바와 같이 폴리젖산의 분자량은 반응시간 8h까지는 서서히 커지지만 8~10h에서는 급격히 커졌다. 이것은 반응초기에는 전환율은 높지만 분자량이 서서히 커진다는것을 보여준다. 원인은 반응이 진행되면서 생성된 물이 제거되면서 반응이 폴리젖산이 생성되는 방향 즉 정반응이 일어나기때문이다.(반응식 (1))

10h후 폴리젖산의 분자량이 제일 크고 그 이상으로 반응시간이 길어지면 폴리젖산은 반응식 (2)에서와 같이 해중합반응을 일으키며 분자량은

작아지게 된다. 따라서 반응의 최적시간은 10h라고 볼수 있다.

반응온도의 영향 SnCl_2 0.5%(젖산에 대하여), 압력 700Pa, 반응시간 10h의 조건에서 반응온도에 따르는 폴리젖산의 분자량변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 폴리젖산의 분자량은 커지다가 175℃이상에서 작아진다. 이것은 온도가 높아지면 반응이 정반응으로 진행되며(반응식 (1)) 175℃이상에서는 생성된 분자량이 비교적 높은 폴리젖산이 락티드로 분해되기때문이다.(반응식 (2))

따라서 폴리젖산녹임 중축합반응의 최적온도는 175℃이다.

촉매종류의 영향 반응온도 175℃, 반응시간 10h일 때 폴리젖산의 분자량에 미치는 여러가지 촉매의 영향은 표와 같다.

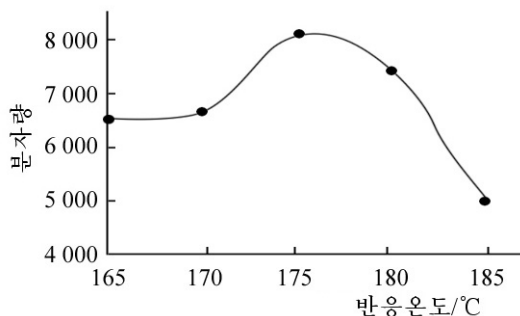


그림 2. 반응온도에 따르는 폴리젖산의 분자량변화

표에서 보는바와 같이 이염화석의 촉매효과가 가장 좋으며 얻어진 생성물의 분자량도 제일 크다. 이것은 이염화석이 폴리젯산합성에서 제일 좋은 용해분산성을 가지며 또한 촉매활성 및 촉매효율이 제일 높기때문이다.

촉매량의 영향 반응온도 175℃, 반응시간 10h, 압력 700Pa의 조건에서 촉매량에 따르는 폴리젯산의 분자량변화는 그림 3과 같다.

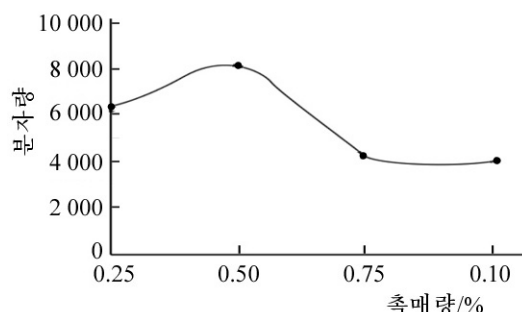


그림 3. 촉매의 량에 따르는 폴리젯산의 분자량변화

폴리젯산의 합성에서 합리적인 조건은 반응시간 10h, 반응온도 175℃, 촉매 이염화석, 촉매량 0.5%이며 이때 생성물의 평균분자량은 8 110이다.

참 고 문 헌

- [1] A. Fumihiko; Polymer, 42, 11, 5059, 2011.
- [2] C. M. Suter; US 6363086, 2010.
- [3] 汪多仁; 石化技术应用, 23, 3, 61, 2009.
- [4] 王伟超; CN 1469786, 2001.

주체103(2014)년 6월 5일 원고접수

Synthesis of Polylactic Acid

Ho Myong Chol, Choe Yong Il

We established the reasonable conditions of the reaction to synthesize polylactic acid from lactic acid by using SnCl_2 catalyst.

As the experiment results, the reasonable conditions of synthesis of polylactic acid are as follows: the reaction time is 10h, the reaction temperature—175℃, the amount of catalyst—0.5% and the average molecular weight of synthesized product—8 110.

Key words: polylactic acid, polycondensation