

생분해성 고분자인 Poly(hydroxyalkanoate)와 EVA의 상용성

이 한 섭[†] · 이 종 서 · 윤 진 산* · 최 형 진* · 최 순 자**

인하대학교 섬유공학과, * 고분자공학과, ** 화학공학과

(1993년 11월 8일 접수)

Miscibility behavior of biodegradable Poly(hydroxyalkanoate) with EVA

Han Sup Lee[†], Jong Seo Lee, Jin San Yoon*, Hyoungh Jin Choi*, and Soon Ja Choi**

Dept. of Textile Engineering, *Polymer Science and Engineering

**Chemical Engineering, Inha Univ., Incheon, 402-751, Korea

(Received November 8, 1993)

요 약 : 생분해성 고분자의 일종인 poly(hydroxyalkanoate)(PHA)[poly(3-hydroxybutyrate)(PHB) 및 poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHB-HV)]와 poly(ethylene vinylacetate)(EVA)와의 상용성을 시차주사열량분석기(DSC), rheovibron, 편광 현미경을 사용하여 조사하였다. 온도를 승온 시키면서 관찰한 PHB, PHB-HV의 용융 엔탈피는 EVA 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내나 EVA의 용융 엔탈피는 PHB, PHB-HV 함량에 무관하게 거의 변화가 없음을 관찰하였다. 또한 온도를 승온 시키면서 관찰한 용융 온도(T_m)도 각 블랜드 함량에 무관하게 변화를 보이지 않았다. 그러나 냉각시키면서 관찰한 PHB의 결정화 온도(T_c)는 EVA 함량이 증가함에 따라서 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 따라서 상온에서는 고분자간의 상호작용이 크지 않으나 용융 상태에서는 약간의 상호작용이 증가함을 관찰하였다. Rheovibron으로 dynamic mechanical properties를 측정하여 각 domain의 T_g가 나타남을 관찰하였다. 편광 현미경으로 각각의 domain이 상분리 되어 있음을 확인하였으며 주 domain안에도 다른 domain이 포함되어 있음을 관찰할 수 있었다.

Abstract : Miscibility behavior between poly(3-hydroxybutyrate)(PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHB-HV) copolymer with poly(ethylene vinylacetate)(EVA) has been studied with differential scanning calorimetry(DSC), rheovibron and polarizing microscopy. Whereas the enthalpy of fusion of PHB and PHB-HV of blend samples has been observed as a decreasing function with the increase of EVA content, that of EVA remained almost constant with the blend compositions. The melting temperature of the PHA component was not affected by the blend composition. However, the crystallization temperature of PHA observed during cooling period decreased with the increase of EVA content. From these results, it was concluded that the miscibility of PHA with EVA at room temperature is poor. But these blend samples have increased compatibility at the molten state. The domain structure of phase separated state has been observed with the polarizing microscopy and the glass transition temperatures of each domain have been measured with a rheovibron.

서 론

플라스틱 등 고분자로 만든 제품은 가벼우면서도 투명성, 유연성, 강성, 내약품성 등 뛰어난 물성을 지녀 각종 분야에서 널리 사용되고 있다. 그러나 고분자 재료는 미생물에 의하여 분해되는 속도가 매우 느리기 때문에 환경 오염 문제를 발생 시키고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 분해성 고분자들에 관한 연구가 진행되게 되었다. 특히, 1925년 Lemoigne에 의해 발견된 poly(hydroxyalkanoate)(PHA)는 생분해성 플라스틱으로서 여러 미생물의 에너지원으로부터 미생물체 건조 중량의 80%까지 생성될 수 있다.

Poly(hydroxybutyrate)(PHB)는 용융 온도 근처에서의 열적 안정성이 낮고 유리 전이 온도 이하에서 매우 깨지기 쉬운 성질을 나타낸다. 이러한 성질을 개선하기 위해 PHB에 다른 고분자를 공중합 시키거나, 혼합시켜 새로운 성질의 고분자물질을 만들려는 연구가 진행되게 되었다. 이러한 결과 hydroxybutyrate(HB)와 hydroxyvalerate(HV)가 공중합 되어있는 PHB-HV가 만들어졌으며¹ 이를 이용한 기존 고분자의 분해성을 촉진 시키려는 연구가 널리 행해지고 있다. 또한 물리적 성질과 내부 구조와의 관계를 밝히기 위하여 PHB, PHB-HV의 구조 및 형태,²⁻³ 결정화 거동과 결정 형태,⁴⁻⁹ 열적 성질¹⁰ 등이 연구 되어 왔다.

PHB, PHB-HV의 성질을 개선하기 위해 상용 고분자와 혼합했을 경우, 상용 고분자가 PHB나 PHB-HV의 구조, 형태학, 결정화 거동에 미치는 영향 등이 연구 되어 왔다. PHB나 PHB-HV와 상용 고분자의 블렌드에 대한 연구로는 PHB와 poly(ethylene oxide)(PEO)의 블렌드,¹¹⁻¹² PHB와 Ethylene-propylene Rubber(EPR)의 블렌드, PHB와 poly(vinyl acetate)(PVAc)의 블렌드,¹³ PHB와 PHB-HV의 블렌드,¹⁴ PHB와 rubber의 블렌드¹⁵ 등이 있다. 위의 연구에 의해 블렌드시 상용 고분자와 생분해성 고분자의 상용성, 구조의 변화, 구조 형성의 동역학 따위가 일부 밝혀져 있다. PHB, PHB-HV와

공중합체와의 상용성에 관한 연구로는 Owen 등에 의한 HV 함량이 15 mol%인 PHB-HV와 VA 함량이 28 mol%인 EVA의 블렌드¹⁶에 대한 연구가 있다.

위의 여러 블렌드에 관한 연구로부터 PHB와 poly(ethylene)은 상용성이 거의 없음이 밝혀졌으며 PHB와 PVAc는 일부 상용성이 있는 것이 알려졌다.¹³ 따라서 본 논문의 목적은 코팅 재료, 핫 멜트 접착제, 전선 절연체 등에 쓰이는 공중합체인 poly(ethylene vinylacetate)(EVA)와 PHB, PHB-HV의 상용성 여부를 검토하며 또한 각 공중합체의 공중합비가 상용성에 미치는 영향을 연구하는데 있다.

실 험

재 료. 본 실험에 사용한 고분자는 PHB, PHB-HV, EVA로 PHB-HV는 공중합체내의 HV 함량이 20%, EVA내의 VA 함량이 41%이다. 고분자의 화학적 구조는 Fig. 1에 나타내었고, 각 고분자에 대한 기본 자료가 Table 1에 나타나 있다.

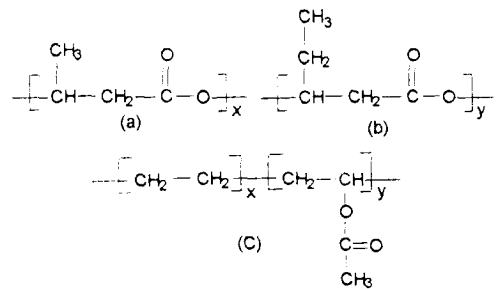


Fig. 1. Chemical structures of PHB, HV and EVA. (a) PHB, (b) HV (c) EVA.

Table 1. Materials

Polymer	Source	Code	Molecular mass
Poly(3-hydroxybutyrate)	ICI	PHB	471500 ^a
Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)	ICI	PHB-HV	461500 ^a
Poly(ethylene-vinylacetate)	한양화학	EVA	117200 ^a

a. 30°C의 클로로포름에서 GPC로 측정

블랜드의 준비. 고압 반응기(Parr Instrument Co.)로 115°C, rpm=140에서 4시간 동안 클로로포름 용매 내에서 가열하여 얻은 PHB의 용액과, 실온에서 30분간 교반하여 얻은 EVA의 용액을 각 비율 별로 혼합한 후 1시간 정도 교반하여 균일한 용액을 얻었다.

PHB-HV의 용액은 65°C의 항온조에서 클로로포름 용매 내에서 교반하여 얻었고, EVA의 용액은 실온에서 동일한 용매를 사용하여 만든 후, PHB와 유사한 방법으로 블랜드 필름을 얻었다.

이들 용액을 유리판에 주형한 후, 상온에서 서서히 용매를 증발시킨 후 상온의 진공 오븐에서 24시간 정도 건조하여 필름 형태의 시료를 얻었다. Table 2는 각 시료에 대한 표시 방법을 나타낸 것이다.

Thermal Properties. 열 분석은 저온 chamber를 장착한 SHIMADZU사의 DSC-50으로 행하였으며, 아연과 인듐으로 온도를 calibration 하였다.

PHB와 EVA 블랜드: 제 2성분이 각 블랜드별 주성분에 미치는 영향과 열적 안정성을 검토하기 위해 실온에서 190°C까지 10°C/min의 속도로 승온 시켜 1분간 방치한 후, 5°C/min으로 50°C까지 온도를 내려 20분간 방치하였다(Fig. 2). 냉각시 형성된 결정의 열적 거동을 측정하기 위하여 시료를 다시 10°C/min의 속도로 190°C까지 승온시켜 각 단계에서의 T_m (용융 온도), T_c(결정화 온도), 융해열(ΔH)을 측정하였다.

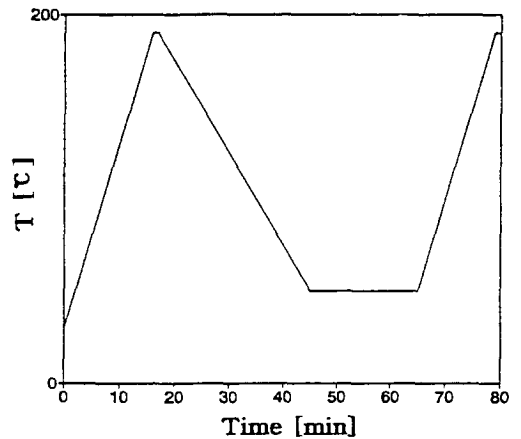


Fig. 2. Temperature profile used to measure the miscibility at room temperature.

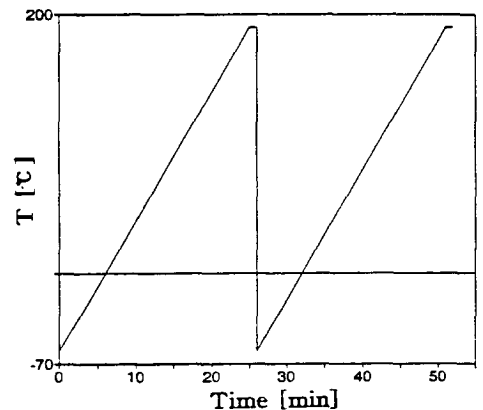


Fig. 3. Temperature profile used to measure the miscibility at molten state.

Table 2. Code of Blend Samples

PHB : EVA (wt ratio)	code	PHB-HV : EVA (wt ratio)	code
100 : 0	PHB	100 : 0	PHB-HV
90 : 10	PHB-90	90 : 10	PHB-HV-90
80 : 20	PHB-80	80 : 20	PHB-HV-80
70 : 30	PHB-70	70 : 30	PHB-HV-70
60 : 40	PHB-60	60 : 40	PHB-HV-60
50 : 50	PHB-50	50 : 50	PHB-HV-50
40 : 60	PHB-40	40 : 60	PHB-HV-40
30 : 70	PHB-30	30 : 70	PHB-HV-30
20 : 80	PHB-20	20 : 80	PHB-HV-20
10 : 90	PHB-10	10 : 90	PHB-HV-10
0 : 100	EVA	0 : 100	EVA

용융상태에서의 두 공중합체의 상용성을 검토하기 위하여 190°C까지 승온시킨 시료를 액체 질소의 온도로 급냉시켜 용융 상태의 구조를 유지시켰다. 이와 같은 시료를 -60°C에서 10°C/min의 속도로 190°C까지 승온시켜 열적거동을 측정하였다(Fig. 3).

PHB-HV와 EVA 블랜드: PHB-HV와 EVA 블랜드 시료의 경우도 PHB와 EVA 블랜드 시료의 경우와 유사한 열처리를 하였다. 다만 PHB-HV 공중합체의 용융 온도가 PHB의 용융 온도보다 낮아 각 단계의 승온은 175°C까지 행하여졌다.

Dynamic Mechanical Properties. 시료의 dyna-

mic mechanical property를 측정하기 위해 Rheovibron을 사용하였다. 시료의 크기는 30 mm×2 mm, 진동수는 110 Hz, 승온 속도는 2°C/min으로 -50°C에서 부터 100°C까지 변화시켜 E', E'', tan δ를 측정하였다.

Microscopy. 각 시료들의 상 분리된 형태를 관찰하기 위해 Nikon사의 OPTIPHOT 2-POL 편광 현미경을 사용하였다.

결과 및 토론

Non-isothermal Crystallization : Calorimetric Studies

PHB와 EVA의 블랜드: 생 분해성 고분자인 PHB에 EVA가 미치는 영향을 알아보기 위해 각 블랜드 시료들을 190°C까지 승온시킨 후 50°C까지 냉각시켰을 때의 Tm과 Tc를 Fig. 4에 나타내었다(Fig. 2의 1차 승온과 냉각 단계). Fig. 4의 Tm과 Tc는 피이크의 온도를 나타낸다. PHB의 용융 피이크는 두개의 피이크로 이루어져 있어 Fig. 4에 두 피이크의 온도를 모두 나타내었다. 낮은 온도에서 나타나는 피이크의 온도를 Tm1으로, 높은 온도에서 나타나는 피이크의 온도를 Tm2로 표시하였다. 이 결과로부터 PHB 함량에 따른 용융 온도의 변화는 거의 없다는 것을 알 수 있다. 그러나 결정화 온도는 PHB 함량이

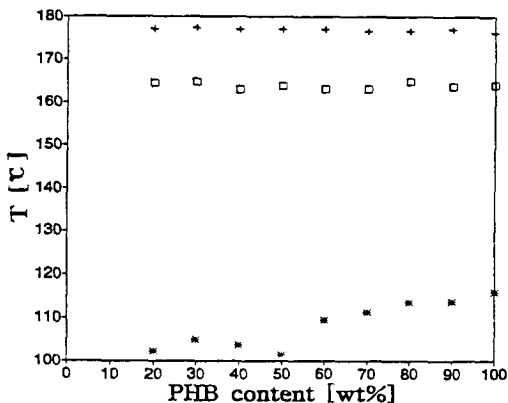


Fig. 4. Tm of PHB as a function of PHB contents in PHB/EVA blends.(Fig. 2 first heating) (□ : Tm1, + : Tm2, * : Tc).

감소함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 서로 상용성이 있는 두 고분자의 블랜드에서는 Florry-Huggins 이론에 의한 식 (1)에 의해서 용융 온도의 저하가 나타나며, 두 고분자의 블랜드가 상용성이 없으면 용융 온도는 아무 변화가 없음이 보고되어 왔다.^{11~13, 16}

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{RV_2}{\Delta H^0 V_1} \left[-\frac{\ln \phi_2}{m_2} + \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1} \right) \phi_1 + \chi_{12} \phi_1^2 \right] \quad (1)$$

여기서 첨자 1은 비결정성 성분, 첨자 2는 결정성 성분을 의미하며, Tm, Tm⁰는 각각 블랜드에서와 순수한 상태에서의 결정성 성분의 용융 온도, V₁은 반복 단위의 몰 부피, ϕ는 부피 분율, m은 중합도, χ₁₂는 두 성분간의 상호작용 파라미터를 나타낸다.

따라서 실온에서 두 고분자간의 상호 작용이 매우 적어 용융 온도가 거의 변하지 않았음을 알 수 있다. 그러므로 상온에서는 두 고분자 사이의 상용성이 적은 것을 알 수 있다. 반면에 용융 상태에서 냉각시키면서 관찰한 Tc는 PHB/PEO 블랜드¹¹에서 관찰된 바와 같이 제 2성분의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여주고 있다(Fig. 4). 이와 같은 현상은 PEO/PMMA 블랜드¹⁷의 경우에서도 관찰된바 있다. EVA의 첨가로 PHB의 결정화 온도가 감소하는 것은 EVA가 희석제로 작용하여 용융 상태로 존재하는 PHB의 화학 퍼텐셜을 낮추기 때문에 나타나는 결과로 여겨진다. 이와 같이 1차 승온/냉각시키면서 형성된 결정의 용융 온도를 2차 승온 과정에서 측정하면 거의 일정한 용융 온도를 나타낸다. 이와 같은 결과는 결정화 현상과 상분리 현상이 동시에 일어나 결정화 온도에는 블랜드 비가 영향을 미칠 수 있으나 일단 결정화가 끝난 시료의 경우에는 상분리가 완료된 상태이므로 블랜드 비가 용융 온도에 미치는 영향이 매우 작음을 의미한다.

EVA의 결정화 현상에 미치는 PHB의 영향을 알아보기 위해 각 블랜드 시료들을 190°C까지 1차 승온시키면서 관찰한 EVA의 Tm을 Fig. 5에 나타내었

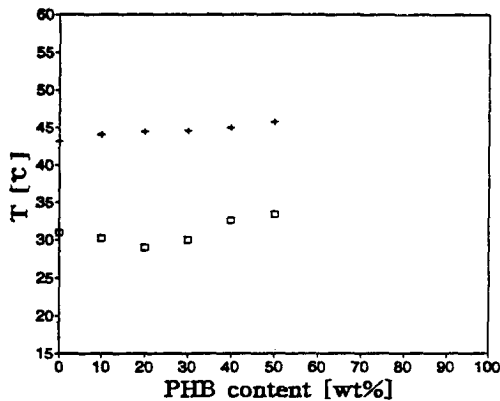


Fig. 5. T_m of EVA as a function of PHB content in PHB/EVA blends.(Fig. 2 first heating)(□ : T_{m1} , + : T_{m2}).

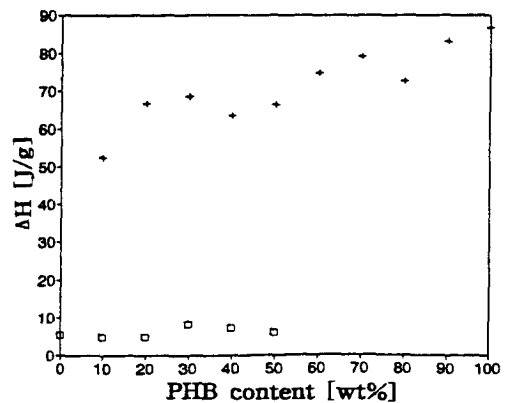


Fig. 6. Enthalpies of fusion of PHB and EVA as a function of PHB contents in PHB/EVA blends(Fig. 2 first heating).(□ : ΔH_m of EVA, + : ΔH_m of PHB).

다(Fig. 2의 1차 승온 단계). EVA에서도 2개의 흡열 피크가 나타나므로 두 피크의 온도를 모두 나타내었다. Fig. 5의 결과에 의하면 EVA의 T_m 이 블랜드 비에 따라 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서 블랜드 비가 EVA의 T_m 에 미치는 영향이 작음을 나타낸다. PHB-60 이상에서는 EVA 용융 피크가 관찰되지 않았다.

승온시 나타나는 흡열 피크로부터 계산된 단위 PHB 함량에 대한 용융 엔탈피는 아래 (2)식에 의해 계산되었다.

$$\Delta H = \frac{\Delta H^*}{\text{PHB함량(wt\%)}} \times 100 \quad (2)$$

여기서 ΔH^* 는 블랜드 시료의 단위 질량에 대한 흡열 엔탈피 값이고, ΔH 는 블랜드 시료내의 PHB 고분자의 단위 질량에 대한 엔탈피 값이다. DSC thermogram에서 기준선 선정의 재현성 부족 때문에 전체적인 실험치의 값이 어느 정도 산란되어 나타나, PHB의 함량이 감소할수록 용융 엔탈피의 값이 감소하는 경향을 보이고 있다(Fig. 6). 이미 발표된 PHB-HV와 EVA 블랜드 시료들에 대한 연구에서도 본 연구와 유사한 결과를 얻었음을 확인할 수 있었다.¹⁶ 이와 같은 결과는 EVA의 존재 하에서 결정화하는 PHB는 순수한 상태에서 결정화한 PHB 보다

상대적으로 낮은 결정화도를 가짐을 의미한다. 이와 유사한 연구 결과로서 제 2성분이 PHB의 결정 성장을 방해¹¹하거나, PHB-HV 공중합체내에 존재하는 HV 성분이 PHB 격자에 결점⁶⁻⁷으로 작용해 PHB 단위 그램당 용융 엔탈피의 감소가 관찰되었다. 따라서 PHB 함량의 감소에 따른 용융 엔탈피가 감소하는 것은 EVA의 성분이 증가할수록 PHB 결정의 충전 상태가 완전하지 않거나 결정화도가 감소하여 나타나는 현상으로 해석할 수 있다.

식 (2)에 의해서 계산된 EVA의 단위 그램당 용융 엔탈피는 변화가 거의 없음을 관찰되었다(Fig. 6). 따라서 EVA의 용해열은 성분비에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과는 CHCl_3 용매에 녹인 두 고분자를 각 블랜드 비에 따라 혼합한 후 상온에서 서서히 증발시키면서 블랜드 시료들을 만들기 때문인 것으로 추측된다. 즉, PHB 결정화 온도가 EVA 결정화 온도보다 높으므로 PHB 부분부터 결정화가 완료된 후 EVA 부분의 결정화가 일어나게 된다. 따라서 PHB 결정 형성시 PHB 결정 구조나 결정화도에 EVA가 영향을 미쳐 PHB의 결정화도를 감소시키는 효과를 나타내게 된다. 그러나 EVA 결정 형성시 PHB 부분은 이미 결정화 되었으므로 PHB가 EVA 결정 형성에 영향을 주지 않으므로 단위 그램당 EVA의 용융 엔탈피는 일정하게 된다.

Fig. 2의 2차 승온 단계에서 관찰된 PHB의 T_m 과 단위 그램당 용융 엔탈피의 변화는 Fig. 4, 6과 동일한 경향을 보였다.

용융 상태에서의 상용성을 관찰하기 위해 시료를 DSC내에서 190°C 로 가열한 후 액체 질소로 급냉하여 용융 상태를 저온에서 유지하였다. 급냉한 시료의 경우, PHB의 비결정 영역이 증가하여 T_g 가 용이하게 관측되었다. PHB의 T_g 는 0°C 근처에서, EVA의 T_g 는 -25°C 근처에서 관찰되어 두 고분자의 T_g 범위가 25°C 정도 차이가 있으나 각각의 열용량의 변화가 T_g 에서 완만하게 변하여 뚜렷한 각각의 T_g 의 측정은 용이하지 않았다. Fig. 3에 나타낸바와 같이 상온에서 제조된 각 블랜드 시료들을 190°C 까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온 시킨 후 액화 질소로 급냉한 후 -60°C 부터 190°C 까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온 시키면서 관찰한 DSC thermogram을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7로부터 측정된 PHB의 결정화 온도가 Fig. 8에 나타나 있다. 급냉한 후 승온 시키면서 관찰한 PHB의 T_c 는 순수한 PHB와 EVA 부분으로 갈수록 T_c 가 낮아지고 PHB-50 부분으로 갈수록 T_c 가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 경향은 용융 상태에서의 점성 효과와 두 고분자간의 상호작용 때문으로 여겨진다. 즉, 순수한 PHB에 EVA의 함량이 증가할수록 PHB와 EVA의 상호작용의 증가로 인해 PHB의 결정화가 용이하지 않아 PHB의 T_c 가 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 EVA 함량이 PHB 함량보다 많아지는 PHB-50 이하부터 EVA 함량이 증

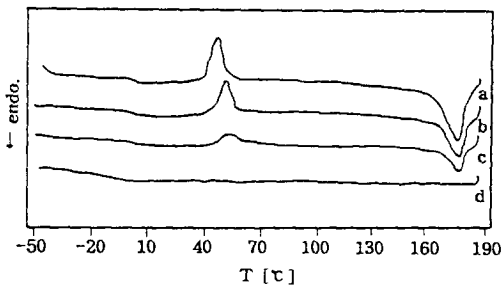


Fig. 7. DSC thermogram of PHB/EVA blends(Fig. 3 second heating). (a) PHB, (b) PHB-70, (c) PHB-30, (d) EVA.

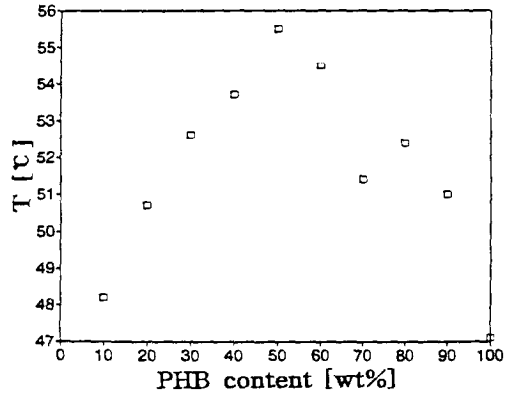


Fig. 8. T_c of PHB as a function of PHB contents in PHB/EVA blends(Fig. 3 second heating)(□ : T_c).

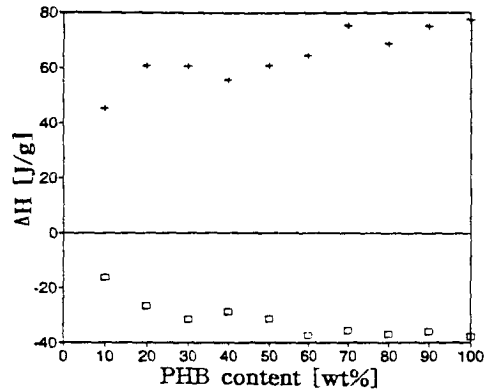


Fig. 9. Enthalpy of fusion and crystallization of PHB as a function of PHB contents in PHB/EVA blends (Fig. 3 second heating)(□ : ΔH_c , + : ΔH_m).

가할수록 점성도가 낮아져 PHB의 결정화가 용이하므로 PHB의 T_c 가 감소하는 것으로 추측된다. 또한, Fig. 7로부터 계산된 PHB의 결정화와 용융 엔탈피는 PHB-50 이하부터 조금 감소함을 보여주고 있다 (Fig. 9). 이는 용융 상태에서 EVA의 존재가 PHB의 결정 구조를 불완전하게 하거나 결정화도를 감소시켜 EVA 함량이 증가할수록 결정 엔탈피와 용융 엔탈피가 감소하기 때문이라 여겨지며 Fig. 6의 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

PHB-HV와 EVA의 블랜드. PHA는 열에 대한 안정성이 낮다.¹⁸ 그러므로 열분해를 줄이기 위해 용융 상태에서 PHB-HV의 결정화 현상에 EVA가 미치는

영향을 알아보기 위한 실험에서는 각 블랜드 시료들을 175°C까지만 승온 시켰다.

PHB-HV에 EVA가 미치는 영향을 알아보기 위해 각 블랜드 시료들을 175°C까지 10°C/min의 속도로 승온 시켰을 때의 PHB-HV의 T_m 과 용융 엔탈피의 변화를 각각 Fig. 10, 11에 나타내었다(Fig. 2. 1차 승온 단계). PHB-HV의 T_m 은 거의 일정하며 PHB-HV의 단위 그램당 엔탈피 변화는 PHB-HV의 함량이 감소할수록 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 PHB와 마찬가지로 EVA의 존재가 공중합체의 결정 구조나 결정화도에 영향을 주고 있다는 것을 알 수

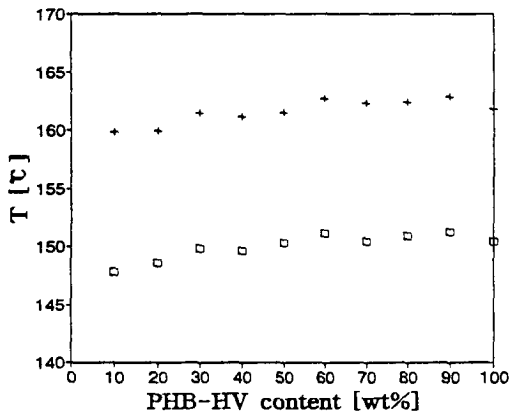


Fig. 10. T_m of PHB-HV as a function of PHB-HV contents in PHB-HV/EVA blends(Fig. 2 first heating) (□ : T_{m1} , + : T_{m2}).

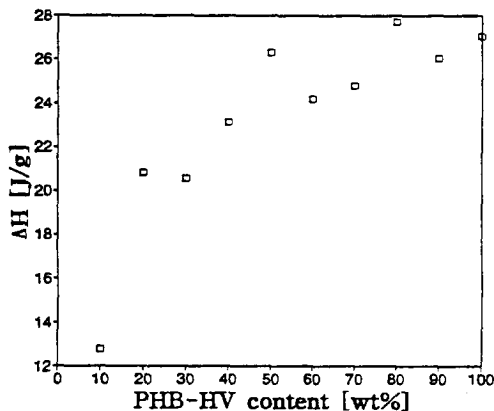


Fig. 11. Enthalpy of fusion of PHB-HV as a function of PHB-HV contents in PHB-HV/EVA blends(Fig. 2 first heating)(□ : ΔH_m).

있다. 이 때 나타나는 EVA의 T_m 은 Fig. 5에서와 동일한 경향을 나타내었다. PHB의 경우와 같이 PHB-HV의 경우에도 PHB-HV의 T_m 이 블랜드 비에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 즉, 상온에서 두 공중합체 사이의 상용성이 적음을 알 수 있다.

PHB의 경우와 유사하게 용융 상태에서의 두 공중합체 사이의 상용성을 검토하기 위하여 DSC내에서 175°C까지 10°C/min으로 승온 시킨후 액체 질소로 급냉한 후에 T_g 를 측정 하였다(Fig. 3). PHB-HV의 T_g 는 약 -1°C이고 EVA의 T_g 는 약 -25°C로 두 고분자의 T_g 의 차이는 약 24°C 정도이었다. 그러나 PHB와 EVA의 블랜드 경우와 같이 T_g 에서의 열용량의 변화가 매우 완만하여 각 성분의 T_g 가 개별적으로 관찰되지는 않았으며 이 결과로부터 용융 상태의 상용성에 대한 정확한 판단을 내리기는 용이하지 않았다. 용융 상태에서 급냉한 후 승온 시키면서 관찰한 시료의 DSC thermogram를 Fig. 12에 나타내었다. 급냉한 후 승온 시키면서 관찰한 PHB-HV의 결정화 온도는 블랜드 비에 거의 영향을 받지 않았으나 용융 엔탈피의 경우는 EVA의 함량이 증가할수록 약간 감소하는 경향을 보였다.

성분의 상호 작용. 적외선 분광법을 이용하여 고분자 물질의 관능기와 결정성, 결정화도 등을 분석할 수 있다. 두 고분자간에 Van der Waals force나 수소 결합 등의 상호 작용이 발생되면 분자간 결합세기에 영향을 주어 파수의 이동이 생길 수 있다. 따라서 두 고분자 사이에 상용성이 있으면 두 고분자 간의 상호

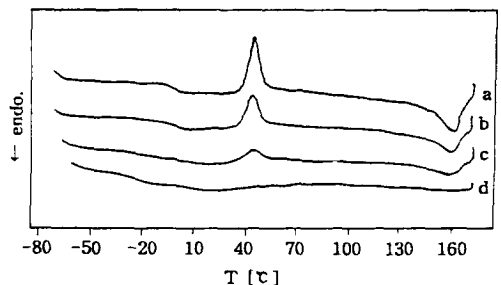


Fig. 12. DSC thermogram of PHB-HV/EVA blends (Fig. 3 second heating).(a) PHB-HV (b) PHB-HV-70 (c) PHB-HV-30 (d) EVA.

작용에 의해 특정 IR 피크의 위치가 변하게 된다. 그러나 상용성이 없거나 상호 작용의 정도가 작은 경우에는 IR 스펙트럼에 나타나는 변화가 거의 없다.

여러 종류의 polyester들과 poly(vinyl chloride) (PVC)의 블렌드시 polyester 내의 carbonyl기 신축 진동 파수를 관찰한 결과, 상용성이 있는 블렌드 시료의 경우 분자간의 상호작용으로 인하여 진동 파수의 변화가 관찰되었다.¹⁹

PHB와 PHB-HV 및 EVA는 carbonyl기를 포함하고 있으므로 PHB와 EVA 블렌드, PHB-HV와 EVA 블렌드 사이에 분자간 상용성이 있으면 쌍극자-쌍극자 상호작용에 의하여 carbonyl 신축 진동의 진동수가 이동하게 될 것이다. 그러나 서로 상용성이 없는 경우에는 진동수의 이동이 일어나지 않게 될 것이다.

순수한 PHB와 EVA의 carbonyl 신축 진동은 각각 1722.3 cm^{-1} , 1738.2 cm^{-1} 로 약 16 cm^{-1} 의 차이가 생기며 PHB-HV-90과 EVA는 약 15 cm^{-1} 의 차이가 있다. 그러나 블렌드 시료의 IR 스펙트럼에서 PHB와 EVA carbonyl 신축 진동 피크가 각각 관찰되며 블렌드 비에 따른 진동수의 변화는 매우 작은 것을 관찰하였다. 이러한 결과로부터 상온에서는 블렌드 시료들 내의 고분자간 상호작용이 작음을 확인할 수 있었다.

Dynamic Mechanical Properties 측정. Rheovibron을 사용하여 측정이 가능한 dynamic mechanical 성질들은 고분자의 상용성을 알아보는데 널리 이용되고 있으며 이 때 측정된 dynamic tensile storage modulus(E'), dynamic tensile loss modulus(E''), $\tan \delta (=E''/E')$ 값은 고분자물의 일차 또는 이차전이 현상을 관찰하는데 유용하게 사용된다.

PHB와 EVA 블렌드 시료들로부터 측정된 $\tan \delta$ 값을 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13의 경우에는 관찰을 용이하게 하기 위하여 각각 PHB-60, 40, 10인 것을 0.2, 0.4, 0.5 씩 위로 이동 시켰다. PHB-90 시료의 경우 온도 증가에 따른 E' 의 감소는 매우 완만한 형태를 띠는 것을 쉽게 관찰할 수 있었다. 이는 이미 발표된 논문에서와 동일한 경향으로 PHB 상에

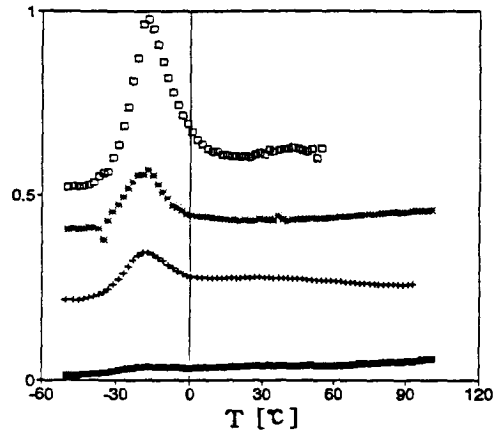


Fig. 13. $\tan \delta$ PHB/EVA blends as a function of temperature. (■ : PHB-90, + : PHB-60, * : PHB-40, □ : PHB-10).

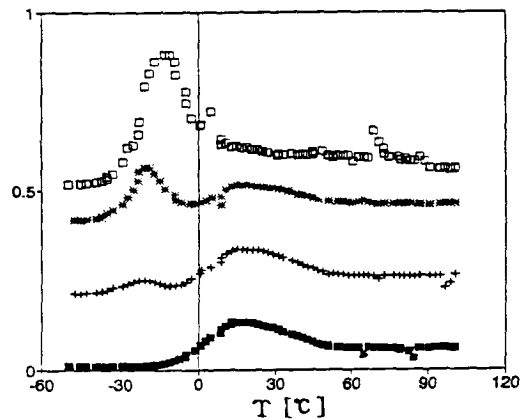


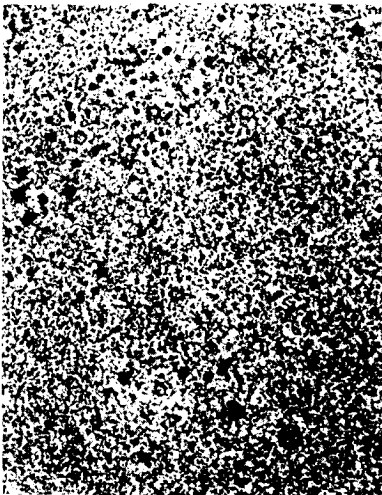
Fig. 14. $\tan \delta$ of PHB-HV/EVA blends as a function of temperature. (■ : PHB-HV, + : PHB-HV-80, * : PHB-HV-50, □ : PHB-HV-30).

EVA 상이 잘 분산되어 있는 상태로 존재하는 것을 의미한다. 그러나 EVA의 함량이 증가할수록 EVA 상으로 인한 modulus의 감소가 뚜렷하게 나타나, 이로부터 EVA domain이 잘 형성된다는 것을 알 수 있다.

상용성이 있는 두 고분자의 T_g 는, 일반적으로 Fox 식에 의해 예측될 수 있듯이 블렌드 비에 민감하게 영향을 받게 된다. 그러나 본 블렌드의 경우 Fig. 13에서 볼 수 있듯이 EVA의 T_g 는 블렌드 비에 거의



(a)



(b)

Fig. 15. Optical micrograph of PHB/EVA blends.
(a) PHB-70($\times 40$) (b) PHB-30($\times 40$).

영향을 받지 않음을 확인할 수 있으며 이로부터 두 고분자간 상호 작용이 작다는 것을 알 수 있다.

PHB-HV와 EVA 블랜드 시료의 $\tan \delta$ 를 각각 Fig. 14에 나타내었다. PHB-HV와 EVA 블랜드의 경우에도 블랜드 비에 따른 T_g 의 변화가 매우 작은 것을 알 수 있다. 그러나 EVA 함량이 증가할수록 EVA의 $\tan \delta$ 값이 조금씩 이동하고 있음을 관찰할

수 있다. 따라서 rheovibron으로 측정한 $\tan \delta$ 의 결과로부터 EVA 함량이 증가할수록 두 공중합체의 상 용성은 약간 증가하나 그 정도는 크지 않음을 알 수 있다. Fig. 13과 14를 비교하면 PHB 상의 $\tan \delta$ 피이크는 관찰되지 않음에 반하여 PHB-HV 상의 $\tan \delta$ 피이크는 잘 관찰되고 있음을 알 수 있다. 이는 PHB-HV의 경우 유리 전이 온도에서의 E' 의 감소가 급격하기 때문인 것으로 추측된다.

고분자 블랜드의 형태학. 서로 다른 domain 형태를 나타내고 있는 두 블랜드 시료들의 편광 현미경 사진이 Fig. 15에 나타나있다. PHB-70의 경우는 domain이 매우 크게 잘 발달되어 있으나 PHB-30의 경우는 작은 domain이 잘 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 그러나 PHB-70의 경우 커다랗게 형성된 원형의 EVA domain내에 작은 PHB domain들이 포함되어 있음을 알 수 있다.

이와 같은 결과는 앞의 열 분석 실험 결과와 마찬가지로 상온에서는 서로 상 분리되어 있음을 나타내 주며, 상 분리된 형태는 블랜드 비에 영향을 받을 수 있음을 의미한다.

결 론

PHB와 EVA, PHB-HV와 EVA의 블랜드에서 블랜드 비에 따른 각각의 용융 엔탈피는 Owen¹⁶ 등에 의해 관찰된 결과와 일치하는 경향을 나타내었다. 즉, PHB, PHB-HV는 EVA 함량이 증가할수록 용융 엔탈피는 감소하나 EVA 용융 엔탈피는 변화가 없음을 관찰하였다. 이와 같은 현상은 PHB의 결정이 형성될 때 PHB의 결정화도, 결정의 크기, 결정의 충전 상태 등에 EVA가 영향을 미치는 것으로 여겨진다. 따라서 EVA 함량이 증가할수록 PHB의 용융 엔탈피는 감소하게 된다. 그러나 EVA의 결정 형성시 PHB의 결정은 이미 형성 되었으므로 EVA의 결정 형성에 영향을 주지 않는다. 따라서 EVA의 용융 엔탈피에는 영향을 주지 않으므로 EVA 단위 그림당 용융 엔탈피는 일정하게 됨을 관찰하였다. 그러나 PHB/PEO 블랜드¹¹에서와 마찬가지로 용융 상태에

서 냉각 시키면서 관찰한 PHB의 결정화 온도는 EVA 함량이 증가할수록 점차 감소하는 경향을 관찰하였다. 따라서 용융 상태에서는 상용성이 약간 증가됨을 관찰 하였다. 그러나 2차 승온 시키면서 관찰한 PHB의 Tm은 거의 일정하게 관찰 되었으며 이는 결정화 과정이 상 분리 현상을 동반하여 결정화가 완료된 상태에서는 상 분리가 잘 되어 있다는 것을 의미한다.

용융 상태에서 급냉한 시료들을 승온 시키면서 관찰한 결정화 온도를 보면 순수한 PHB와 EVA쪽은 결정화 온도가 낮고, PHB-50 부분은 상대적으로 높게 나타났다. 그러나 PHB-HV와 EVA 블랜드에서는 PHB-HV의 결정화 온도의 변화가 없음을 관찰하였다. 이는 180°C에서 complex viscosity를 측정한 결과를 보면 PHB는 2000 poise 정도이고 PHB-HV는 10,000 poise 정도이었다.²⁰ 따라서 PHB-HV와 EVA 블랜드에서 PHB-HV의 결정화 온도의 변화가 없는 이유는 PHB-HV의 점성도가 PHB의 점성도 보다 높아 EVA 함량의 영향을 적게 받기 때문에 나타나는 결과로 여겨진다.

Rheovibron 실험 결과에서 Owen¹⁶의 실험 결과와 동일하게 각각의 Tg가 관측 되었다. 이로 보아 두 고분자는 상 분리에 의하여 각각의 domain을 형성하고 있음을 추측할 수 있으며 이를 편광 현미경을 사용하여 확인할 수 있었다.

PHB와 EVA, PHB-HV와 EVA 블랜드 시료들의 상온에서와 용융 상태에서의 상용성을 관찰한 결과 상온에서는 상 분리가 잘 일어나 있는 상태이며 용융 상태에서는 상용성이 증가함을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단에서 시행한 1991년도 대학부설 연구소 연구 지원에 의하여 수행되었습니다. 연구비를 지원한 한국과학재단과 시료를 공급한 ICI 회사에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Doi, M. Kunioka, Y. Nakamura, K. Soga, *Macromolecules*, **20**, 2988 (1987).
2. M. Yokoichi, Y. Chatani, H. Tadokoro, K. Teranishi, H. Tani, *Polymer*, **14**, 267 (1973).
3. M. Yokoichi, Y. Chatani, H. Tadokoro, H. Tani, *Polymer J.*, **6**(3), 248 (1973).
4. P. J. Barham, A. Keller, E. L. Otun, *J. Mater. Sci.*, **19**, 2781 (1984).
5. P. J. Barham, *J. Mater. Sci.*, **19**, 3826 (1984).
6. P. J. Barcham, A. Keller, H. Metomo, *Polymer J.*, **19**(11), 1247 (1987).
7. M. S. Cuesta, J. Martinez-Salazar, P. A. Barker, P. J. Barham, *J. Mater. Sci.*, **27**, 5335 (1992).
8. F. Mason, P. A. Barker, P. J. Barham, *J. Mater. Sci.*, **25**, 1952 (1990).
9. T. L. Bluhm, G. K. Hamer, R. H. Marchessault, *Macromolecules*, **19**, 2871 (1986).
10. M. Kunioka, A. Tamaki, Y. Doi, *Macromolecules*, **22**, 694 (1989).
11. M. Avella, E. Martuscelli, *Polymer*, **29**, 1731 (1988).
12. M. Avella, E. Martuscelli, P. Greco, *Polymer*, **32**, 1647 (1991).
13. P. Greco, E. Martuscelli, *Polymer*, **30**, 1475 (1989).
14. S. J. Orgam, P. J. Barham, *Polymer*, **34**(3), 459 (1993).
15. M. Abbate, E. Martuscelli, G. Ragosta, G. Scarinzi, *J. Mater. Sci.*, **26**, 1119 (1991).
16. F. Gassner, A. J. Owen, *Polymer*, **33**, 2508 (1992).
17. M. L. Addonizio, E. Martuscelli, C. Silvestre, *Polymer*, **28**, 183 (1987).
18. Y. Doi "Microbial Polyesters", p.128, VCH Pub., New York, 1990.
19. D. F. Varnell, M. M. Coleman, *Polymer*, **22**, 1324 (1981).
20. H. J. Choi, personal communication.
21. X. Fengfei, S. Deyan, Z. Xian, H. Shiru, X. Mao, *Polymer*, **28**, 2335 (1987).
22. O. Garcia, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **22**, 107 (1984).
23. L. Weisheng, S. Lianghe, S. Deyan, W. Yisheng, *Polymer*, **30**, 604 (1989).