Poly(hydroxybutyrate)/poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)와 ethylene-vinyl acetate의 상용성

이 한 섭, 이 종 서
인하대학교 섬유공학과

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 기존의 상용 고분자와 여러 종류의 생분해성 고분자를 혼합하여 상용 고분자의 생분해 속도를 증가시켜 환경 오염 문제를 해결하려는 연구가 활발히 진행 중이다.

생분해성 고분자중 하나로 poly(hydroxyalkanoate), PHA의 일종인 poly(3-hydroxybutyrate), PHB와 poly(3-hydrobutylate-co-3-hydroxyvalerate), PHB/HV는 상업적으로 대량 생산 단계에 있어 이를 이용한 기존 고분자의 분해성을 촉진 시키려는 연구가 널리 행해지고 있다.

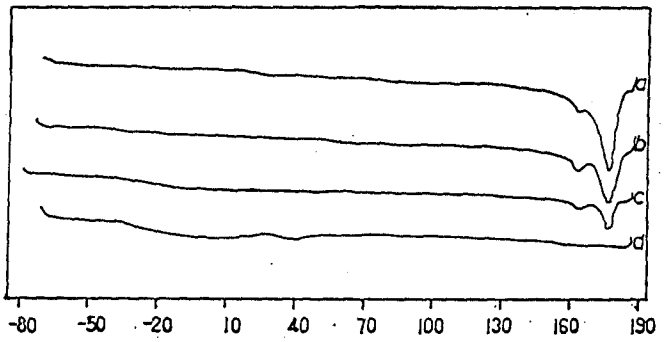
이미 PHB와 Poly(ethylene)는 상용성이 없으며 PHB와 Poly(vinyl acetate)는 일부 상용성이 있는 것으로 발표되었다. 따라서 본 논문의 목적은 코팅 재료, 핫 멜트 접착제, 전선 절연체 등에 쓰이는 두 공중합체인 poly(ethylene vinylacetate), EVA와 PHB · PHB/HV의 상용성 여부를 검토하며 또한 각 공중합체의 공중합비가 상용성에 미치는 영향을 알아보는데 있다.

PHB와 EVA를 동일한 용매에 녹인 뒤 용매를 서서히 증발 시켜 만든 각 blend 시료들의 guenching 전 · 후를 비교하면 그림에서 알 수 있듯이 PHB의 Tm이 거의 일정함을 알 수 있다. 이러한 결과로 PHB와 EVA blend 시료의 경우 melt 상태에서 quenching 된 시료의 경우에도 실온에서의 시료와 비슷한 정도의 상 분리도를 가지며, melt 상태에서도 miscibility가 크지 않음을 알 수 있다.

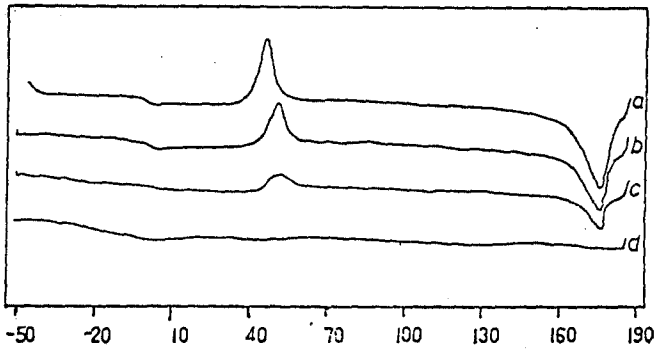
또한, 단위 gram당 PHB와 EVA의 용융 엔탈피를 살펴보면 PHB의 용융 엔탈피는 EVA의 함량이 증가할수록 감소하게 되며 EVA의 용융 엔탈피는 PHB의 함량에 따라 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 이는 결정이 형성될 때 EVA의 존재가 PHB의 결정화도나 결정 구조에 변화를 주어 승온시 EVA 함량이 증가할수록 PHB의 용융 엔탈피가 감소하게 된다. 또한 EVA의 결정 형성시 PHB의 결정은 이미 형성 되었으므로 EVA의 결정에 영향을 미치지 않으므로 승온시 영향을 주지 않고 일정하게 되는 것으로 생각된다.

그림에서 quenching 된 시료를 가열하여 결정화를 시키는 경우의 결정화 온도를 보면 순수한 PHB와 EVA쪽은 결정화 온도가 낮고, PHB-50 부분은 상대적으로 높게 나타난다. 이는 EVA 함량이 증가할수록 viscosity 낮아지므로 PHB의 결정화가 용이하기 때문인 것으로 보인다. 또한 순수한 PHB에 EVA를 첨가할수록 PHB와 EVA의 상호작용의 증가로 인해 PHB 의 결정화가 잘 일어나지 않으므로 Tc가 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

PHB와 EVA의 blend 시료로 rheovibron 실험시 관찰된 EVA Tg가 blend ratio에 크게 영향을 받지 않음으로 보아 두 polymer는 상 분리에 의하여 각각의 domain을 형성하고 있음을 알 수 있고 편광 현미경 결과에 의하면 각 성분이 각각의 domain을 형성하고 있음을 알 수 있으며, blend ratio에 따라 domain의 크기나 분산도가 상이함을 관찰할 수 있다.



DSC thermogram of PHB-EVA blends
(a) PHB (b)PHB-70 (c) PHB-30 (d) EVA



DSC thermogram of PHB-EVA blends (after quenching)
(a) PHB (b)PHB-70 (c) PHB-30 (d) EVA