

생분해성 지방족 폴리에스테르(Bionolle)와 폴리에피클로로하이드린 블렌드의 상용성 및 열적 거동에 관한 연구

김진호 · 최형진[†] · 이동주 · 윤진산 · 진인주 · 이광희

인하대학교 고분자공학과
(1999년 10월 2일 접수)

Miscibility and Thermal Behavior of Biodegradable Synthetic Aliphatic Polyester (Bionolle) and Poly(epichlorohydrin) Blends

Jinho Kim, Hyoung Jin Choi[†], Dong Choo Lee, Jin San Yoon, In-Joo Chin, and Kwang Hee Lee

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

[†]e-mail : hjchoi@inha.ac.kr

(Received October 2, 1999)

요약: 생분해성 지방족 폴리에스테르(Bionolle)와 폴리에피클로로하이드린(PECH) 블렌드의 상용성을 DSC, DMTA 및 회전형 rheometer를 사용하여 알아보았다. DSC를 이용한 실험에서 두 고분자는 Fox식에 일치하는 단일 T_g 를 가지며 DMTA 실험에서도 마찬가지로 조성별로 순차적으로 하나의 T_g 가 보임을 알 수 있었다. 또한 유변학적 성질중 동적실험의 $\log G'(\omega)$ 와 $\log G''(\omega)$ plot으로 부터도 상용성이 있음을 관찰하였다. 이러한 상용성의 결과는 SEM사진에서 나타난 분산된 상이 존재하지 않으며 오직 하나의 상을 이루고 있는 형태학적 특성의 결과와도 일치한다.

ABSTRACT: Miscibility and thermal behavior of blends of synthetic biodegradable aliphatic polyester (Bionolle) with poly(epichlorohydrin) (PECH) were investigated by a differential scanning calorimetry (DSC), a dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA) and a rotational rheometer. Observed both single glass transition temperatures from the DSC in agreement with the Fox equation and single T_g changes as a function of composition from the DMTA indicate that these blend mixtures are miscible. In addition, the miscibility of this blend system was also observed from the single curve of the Cole-Cole plot of $\log G'(\omega)$ vs. $\log G''(\omega)$ from the dynamic test using a rotational rheometer. This was further verified from the cryogenically fractured surface of BDP/PECH blends by scanning electron microscopy.

Keywords: aliphatic polyester, miscibility, blend, poly(epichlorohydrin), thermal property, rheology, bionolle, biodegradable polymer.

서 론

최근 천연고분자 물질과 합성고분자 물질의 장점을 함께 가지는, 즉 사용 후 붕괴 또는 분해되어 자연의 순환 사이클로 흡수됨으로써 환경오염의 문제를 줄일 수 있는 분해성 플라스틱 내지는 넓은 의미로의 생분해성 고분자라는 새로운 기능을 갖는 고분자에 대한 관심이 집중되고 있다.¹⁻³

분해성 플라스틱은 그 분해 메카니즘에 의해 생분해성, 생분괴성, 또는 광분해성 플라스틱 등으로 나누어지며, 이 중 생분해가 가능하고 합성고분자와 유사한 물리, 화학적 및 기계적 성질을 갖는 생분해고분자에 속하는 물질로는 polyhydroxybutyrate (PHB) 및 그 공중합체, pullulan, chitosan 유도체, polyglycolide 및 polylactide 등을 들 수 있다.^{3,4} 그 중에서도 PHB는 합성고분자인 PP와 물성을 비교할

때 용매저항성과 파괴점신장율은 뒤지지만 투명도가 좋고, 용융점, 유리전이온도 및 인장강도 등은 거의 비슷하면서도 생분해가 우수하므로 가장 주목 받는 생분해성 고분자로서 응용 가능성이 크다고 할 수 있다.² 또한 PHB는 고결정성을 갖는 열가소성 플라스틱으로 ($T_m=180\text{ }^\circ\text{C}$),^{5,6} PVC나 PET와 같이 가스 안정성이 있어 포장재로 쓰일 수 있으며, 용융점 이상에서의 체류 시간을 최소화한다면 사출성형도 가능하다. 그러나 얻어진 PHB 사출성형품은 매우 취약하며, 충격강도가 낮고, 가공조건상의 제한점이 있다. 또한 값이 비싸고 용융온도 근처에서 쉽게 분해되는 등 열적 안정성이 낮고 매우 brittle한 성질을 나타낸다.^{1,2} 이러한 문제점을 해결하기 위하여 PHB의 블렌드로서 poly(ethylene oxide) (PEO), poly(epichlorohydrin) (PECH), poly(vinyl acetate) (PVAc), poly(ethylene vinylacetate), poly(vinylidene fluoride)와 poly(ϵ -caprolactone) 등이 연구되어, PHB와 이들이 상용성을 갖는 블렌드계를 이룬다고 보고되고있다.⁷⁻¹⁸ Choi 등은¹⁰ 이들 PHB/PEO 블렌드의 유변학적 물성 관찰을 통해 80/20 PHB/PEO 블렌드 조성에서 순수 PHB에 비해 더 좋은 유변학적 물성을 가짐을 확인하였다. 또한 PHB/PECH 블렌드는 Fox식에 일치하는 단일 T_g 를 갖는 상용성 블렌드로서 평형용융온도 (T_m^0)의 강화현상이 관찰되었다.^{12,16}

한편 Darby와 Kaplan이¹⁹ 여러가지 diisocyanate와 polyether 및 폴리에스테르계 polyol로 이루어진 polyurethane (PU)에 대한 계상균의 생육실험을 통하여 지방족 폴리에스테르를 soft segment로 하는 PU에서 균이 잘 생육한다는 결과를 발표한 이후, 지방족 폴리에스테르의 생분해성에 대한 연구가 활발하다. 일본의 소화고분자는 Bionolle를 개발하였고,²⁰ 국내의 SKI는 Skygreen이라는²¹ diol과 diacid와의 축중합에 의한 생분해성 지방족 폴리에스테르를 개발하였다. 이러한 관점에서 본 논문에서 다루게 되는 diol과 diacid의 축중합에 의해 합성된 생분해성 지방족 폴리에스테르 Bionolle의^{1,20-22} 경우도 완전한 생분해성 고분자로서 PHB계 고분자에 비해 분해성이나 물성이 우수하기는 하나, 기존의 범용성수지를 대체하기에는 물성, 가공성, 경제성 등에 문제점이 제기되고 있다. 즉 PE, PP 등의 범용성 플라스틱과 유

사한 물성을 나타내고 PHB에 비해 생산비용이 저렴하지만, 아직까지 범용성 플라스틱에 비해 가격이 높아 실생활에의 응용에 어려움이 있고, 또한 생분해성 지방족 폴리에스테르와의 블렌드를 통한 물성향상 및 상용성에 관한 연구가 아직까지 미흡한 실정이다. Kim 등이²³ 에스테르 교환반응을 이용해 새로운 생분해성 지방족 폴리에스테르의 합성을 발표한 바 있으며, 최근에 Kim 등은²² aliphatic glycols과 aliphatic dicarboxylic acids의 축중합 반응에 의해 합성된 공중합체인 Skygreen과 PECH와의 블렌드를 통해 이들 블렌드의 상용성을 확인하였다.

본 연구에서는 Bionolle과 PECH 블렌드의 상용성을 differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA), scanning electron microscopy (SEM) 및 회전형 rheometer를 이용한 열적 성질, 형태학 분석 및 점탄성 측정을 통해 살펴보았다.

실 험

본 연구에서 사용한 생분해성 지방족 폴리에스테르는 polybutylene succinate adipate 공중합체로서 Bionolle3000이라는 상품명으로 일본 소화고분자에서 생산한 것으로 SA (succinic acid)/AA (adipic acid)와 1,4-BD (1,4-butanediol)을 원료로 축중합 반응에 의해 합성된 결정성 열가소성 random 공중합체다. 물성은 90~120 $^\circ\text{C}$ 의 용점으로 LDPE와 유사하고, PE와 PP정도인 -45~-10 $^\circ\text{C}$ 의 유리전이온도, 밀도는 1.25 g/cm^3 로 PET와 유사하며, 인장강도는 PE와 PP사이의 물성을 나타내며, stiffness는 LDPE와 HDPE의 정도의 강도를 가진다.²⁰ 최근 Ikada와 Tsuji는²⁴ 생분해성 폴리에스테르들의 의학적 및 생태학적 응용성에 관하여 자세히 보고하고 있으며, 또한 생분해성 지방족 폴리에스테르를 포함한 각종 지방족 폴리에스테르의 거대 분자적 구조 (macromolecular architecture) 및 중합법에 대해서는 최근 Mecerreyes 등이²⁵ 자세히 보고하고 있다. 한편 PECH는 Scientific Polymer Product사에서 구입한 것으로 epichlorohydrin의 단일중합체이며 rubbery한 비결정성 고분자로서 오존, 오일 및 열에 대한 안정성을 가지며 매우 낮은 가스 투과도를 나타

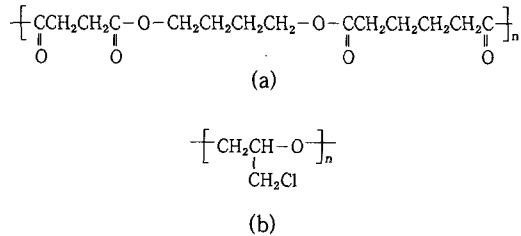


Figure 1. Unit structures of Bionolle (a) and PECH (b).

Table 1. Molecular Characteristics of Polymers

sample code	polymer	source	molecular weight
PECH	poly(epichlorohydrin)	Scientific Polymer Products	$M_w = 700000$
Bionolle	Bionolle #3000	Showa Polymer	$M_n = 27000^a$ $M_w = 96000^a$

^a By GPC in chloroform at 40 °C.

낸다. 각각의 Bionolle과 PECH에 대한 화학구조식 및 분자특성이 Figure 1과 Table 1에 나타내었다.

시료의 제조는 각각의 순수 Bionolle과 PECH의 공용매인 dichloromethane을 사용하여 용액 블렌드를 하였다. 조성별로 각각의 중량비를 계산하여 dichloromethane에 3 wt%가 되도록 혼합하여 24시간동안 교반을 한 후, 50 °C의 vacuum oven에서 항량이 될 때까지 건조하여 얻은 시료를 hot press를 이용하여 150 °C에서 필름을 제조하였다. 조성별로 100/0, 90/10, 80/20, 70/30 및 60/40 (wt%)가 되는 Bionolle/PECH 블렌드 시료를 준비하였다.

본 실험에서 각각의 블렌드의 상용성을 측정하기 위하여 differential scanning calorimetry (DSC) (Perkin-Elmer DSC 7)와 dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA) (Rheometric Scientific)를 사용하였다. DSC측정은 우선 시료를 상온에서 100 °C까지 10 °C/min 속도로 승온시켜 2분간 유지하고 (run I), 다시 액체질소를 이용하여 -100 °C로 급냉시킨 후 -100 °C에서 2분간 유지한 후 온도를 10 °C/min 속도로 150 °C까지 올렸다 (run II). 즉 Bionolle/PECH 블렌드의 비등온성 결정거동을 관찰하기 위하여 위의 조건에서 시료를 150 °C에서 0 °C까지 10 °C/min의 속도로 측정하였다. 한편 DMTA실험은 three point bending형태의 틀에 0.7

×2×0.05 cm의 크기를 갖는 시료를 고정하였고, 실험방법은 tension mode를 사용하였다. 주파수는 1 Hz, 가열 속도는 3 °C/min로 하였으며 온도를 -100에서 50 °C까지 승온시켜 가면서 storage moduli (E'), loss moduli (E''), $\tan \delta$ 를 측정하였다. 고분자 블렌드에 있어서 분산정도 및 상분리 등의 형태학적인 특성을 관찰하기 위하여 Akashi사의 scanning electron microscopy (SEM) (GS130)을 이용하여 시편의 etching된 파단면의 미세구조를 살펴보았다. 이때 조건은 25 kV의 light voltage, 1000배의 배율로 관찰하였다. 시편을 충분히 건조한 후 액체질소를 이용하여 파단면을 만들었으며, tetrahydrofuran (THF)는 PECH의 good solvent로 분산된 PECH 입자들을 관찰하기 위해 위의 THF에 3시간 동안 담가두어 시료를 제조하였다.

또한 블렌드의 유변학적 물성중 동적실험으로부터 구한 저장탄성률 (G')과 손실탄성률 (G'')의 관계식인 Cole-Cole plot를 살펴보기 위해 회전식 rheometer (Physica MC-120)의 cone-plate geometry를 이용해 6%의 변형률로 실험을 실시하였다.

결과 및 고찰

DSC로 용융상태에서 급냉을 한 후 측정된 유리전이온도 (T_g)는 단일 피크로 나타나는데, 이것은 용융상태의 블렌드가 하나의 균일 비결정상으로 존재한다는 것을 설명해준다. 여기서 T_g 는 유리상태에서 고무와 같은 상태로의 전이가 일어나는 온도로 T_g 아래에서 고분자사슬은 진동, 회전운동과 고분자사슬의 작은 단위의 소규모 병진운동을 갖는 무질서한 그물구조로 묶여 있으며, 이 온도 위에서는 완전한 병진운동이 가능하여 T_g 에서는 결정화가 거의 일어나지 않지만, 결정화하는데 필요한 확산은 일어날 수 있다. 한편 본 연구에서 Bionolle/PECH 블렌드가 조성별로 비결정성 PECH의 함량이 증가함에 따라 일정하게 T_g 값이 감소함을 확인하였는데 이러한 T_g 의 의존성은 Figure 2에서 볼 수 있는 바와 같이 Fox 식에²⁶ 의해 계산한 이론값과 일치함을 확인할 수 있다. 일반적으로 상용성고분자 블렌드의 일반적인 T_g 와 조성의 관계는 3종류의 (concave, convex 및 선형) 일반화된 곡선관계가 가능하며, Figure 2에서와

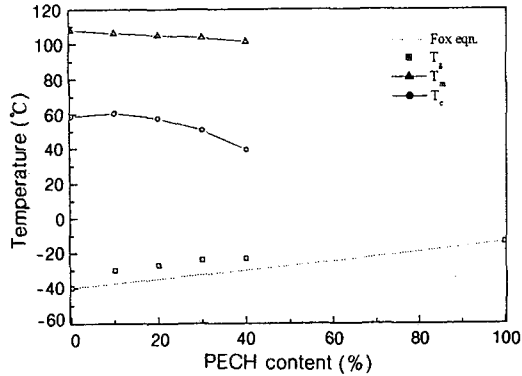


Figure 2. T_g , T_m and T_c of Bionolle/PECH as a function of PECH content.

같이 약간의 벗어남에도 불구하고 거의 선형적인 관계일 때는 Fox식으로 잘 설명한다.²⁷

$$\frac{1}{T_g(w)} = \frac{1-w}{T_g(0)} + \frac{w}{T_g(1)} \quad (1)$$

여기서 $T_g(w)$ 는 블렌드의 유리전이온도이며, $T_g(0)$ 와 $T_g(1)$ 는 각각의 순수 Bionolle와 PECH의 유리전이온도를 나타내고, w 는 PECH의 무게 분율을 나타낸다. Figure 2에서 볼 수 있는 바와 같이 DSC에서 측정된 실험값과 Fox식에 의한 이론값(dotted line)이 거의 일치함을 확인할 수 있으며, 이는 Bionolle와 PECH가 서로 상용성이 있는 블렌드임을 나타내는 것이다. 본 블렌드 시스템에서 각각의 단일 중합체간의 T_g 차이가 26.0 °C 밖에 나지 않지만, 측정된 T_g 가 sharp한 기울기(ΔC_p)와 narrow T_g width를 가짐으로서 이들 단일 T_g 가 두 블렌드간의 공유가 아닌 용융상태에서 두 시스템이 새로운 하나의 상을 형성하고 있음을 나타내고 있다. PHB/PECH 블렌드인 경우 w 가 증가함에 따라 5~20 °C 범위의 T_g 값을 나타내는 것으로 보고되어 있다.¹² 또한 결정성(Bionolle)과 비결정성(PECH) 고분자간 블렌드의 결정화거동을 관찰하였는데, non-isothermal crystallization peak 온도(T_c) 및 구정의 응고열(ΔH_c)이 감소함을 확인할 수 있었다. Skygreen /PECH 블렌드인 경우 $w \geq 0.4$ 에서는 거의 결정발열 피크를 관찰할 수 없었으며,²² 본 블렌드 시스템인 경우에서도 $w \geq 0.5$ 또는 0.6에서는 이

Table 2. Thermal Properties of Bionolle/PECH Blends

BDP/PECH	T_g (°C)	T_g width (°C)	ΔC_p (kJ/kg °C)	T_m (°C)	ΔH_f (kJ/kg)	T_c (°C)	ΔH_c (kJ/kg)
100/0	-39.7	5.64	0.156	107.8	44.67	58.6	42.97
90/10	-29.9	4.17	0.248	106.0	39.11	60.4	43.05
80/20	-26.9	4.85	0.274	104.9	38.04	57.4	40.20
70/30	-23.9	5.86	0.339	103.6	27.93	50.6	33.40
60/40	-23.1	5.29	0.425	101.2	25.31	39.3	19.36
0/100	-13.7	3.85	0.439	-	-	-	-

러한 발열 피크가 나타나지 않을 것이라 예상된다. 이러한 결과는 Avella 등이⁷⁻⁹ 연구한 PHB/PEO 블렌드계에서도 확인되었다. 이러한 Bionolle/PECH 블렌드계의 모든 열적 성질들은 Table 2에 자세히 정리되어 있다.

한편 Table 2의 조성별 블렌드의 T_c 및 H_c 를 비교하면 $w \leq 0.2$ 에서는 PECH에 의해 결정들의 mutual dilution effect가 거의 나타나지 않다가, $w \geq 0.3$ 에서 이러한 효과가 급격히 증가함을 확인할 수 있다. 결정성 고분자인 Bionolle이 rubbery한 PECH가 증가함에 따라 결정화하기 어려워지며 두 고분자간의 mutual dilution effect에 의해 구정의 성장속도를 저해하는 결과로서 이는 Bionolle과 PECH 블렌드가 용융상태에서 서로 하나의 상을 형성하고 있음을 간접적으로 보여주고 있는 것이다. 또한 T_m 과 ΔH_f 가 PECH함량이 증가함에 따라 다소 감소함을 확인할 수 있으며 이러한 현상은 결정성-비결정성 블렌드간의 상용성을 보여주는 것이다.¹²

두 블렌드의 상용성을 측정하기 위하여 다른 방법인 DMTA를 통하여 각각의 T_g 를 측정하였다. Figure 3에서는 각각의 조성별 블렌드의 $\tan \delta$ 를 나타내고 있으며, 여기서 최대값이 조성별 블렌드의 T_g 를 나타낸다. DSC data와 일치하게 각각의 블렌드는 조성별로 하나의 T_g 를 나타내며 PECH 함량이 증가함에 따라 순차적으로 온도가 올라가는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통해 두 시스템은 상용성이 있는 블렌드계임을 확인할 수 있다. 이러한 Bionolle/PECH 블렌드의 상용성 결과는 최근에 발표된 Kim 등의²² Skygreen/PECH 블렌드의 상용성 연구와 비교될 수 있다. 즉 Bionolle3000과 Skygreen2109은 유사한 생분해성 지방족 폴리에스

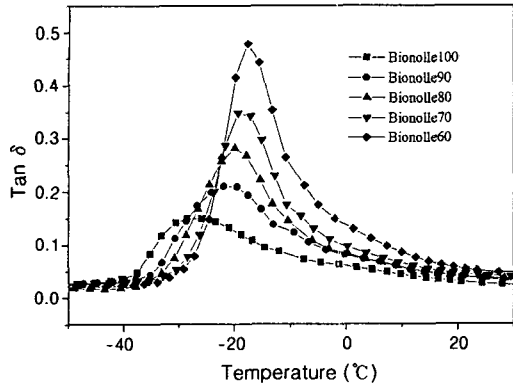


Figure 3. $\tan \delta$ vs. temperature for various Bionolle/PECH blends.

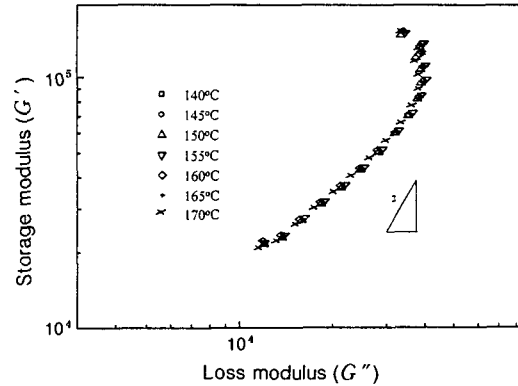


Figure 4. Plots of $\log G'$ vs. $\log G''$ for Bionolle/PECH=60:40 at various temperature.

테르이나 전자는 Figure 1의 화학구조에서처럼 succinic acid, adipic acid 및 1,4-butanediol의 축중합체이고,²⁰ 후자는 succinic acid, adipic acid, 1,4-butanediol 및 ethylene glycol의 축중합체로서 출발 물질이 다를 뿐아니고,²¹ 분자량에서도 Table 1에 주어진 Bionolle3000의 분자량과 비교하여, Skygreen2109의 경우 수평균 분자량이 15000 g/mole, 중량평균 분자량이 60000 g/mole으로 Bionolle의 분자량이 훨씬 큼을 알 수 있다.²² 한편 Choi 등은¹¹ Skygreen과 linear low density PE 블렌드의 유변학적 특성을 살펴보았으며, 또한 Lim 등은²⁸ Skygreen과 생분해성 gluten의 기계적 물성 및 생분해도를 발표하였다.

한편 고분자 블렌드의 상용성을 유변학적 성질 즉 $\log G'(\omega)$ 와 $\log G''(\omega)$ plot으로부터 살펴 볼 수 있다는 것은 Han과 Jhon이²⁹ 발표한 이래 고분자 블렌드뿐 아니고 블록 공중합체³⁰ 및 액정고분자계에³¹ 까지 확대되고 있다. G' 와 G'' 은 전단율과 주파수를 input 변수로 하는 경우의 output 변수들로서, output 변수들로만 plot할 경우 온도의 영향을 받지 않는 system 자체의 함수가 되는 것으로 알려져 있다. 이러한 관점에서 Figure 4의 Bionolle/PECH의 비가 6:4인 블렌드의 경우 7가지 다른 온도에서 실험한 경우로 $\log G'(\omega)$ 와 $\log G''(\omega)$ 의 값들이 한 개의 선으로 그려질 수 있는 것을 보여준다. 이 경우 기울기가 2보다 작은 것은 사용한 고분자들의 다분산성 및 분자량의 큰 차이에 기인하는 것으로 볼 수

있다.³² Choi 등은³² PHB와 그 공중합체인 poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)의 유변물성 측정으로부터 제일법선응력차(N_1)와 전단응력이 G' 과 G'' 하고 어떻게 상호 관계를 가질 수 있는가를 살펴보면서 G' 과 G'' 의 관계에서 PHB공중합체의 비율에 크게 의존하지 않음을 보고하였다. 또 다른 생분해성 지방족 폴리에스테르인 poly(butylene succinate) (PBS)와 방향족 폴리에스테르인 poly(butylene terephthalate) (PBT) 블렌드의 상용성 및 유변물성 측정으로부터도 Kim과 Park은³³ PBS와 PBT의 블렌드가 비상용성임을 DMTA 및 $\log G'(\omega)$ 와 $\log G''(\omega)$ 의 plot로부터 관찰하였고, 더 나아가 이 두 폴리에스테르가 에스테르 교환반응에 의해 상용성이 증가함도 ¹H-NMR과 유변물성 측정을 통해서 보고하였다.³⁴ 한편 최근 Ratto 등은³⁵ Bionolle와 전분계의 기계적 성질 및 가공 특성을 연구하여 전분함량을 증가시키에 따라 modulus는 증가하나, 인장 강도, 강인성 및 파괴점 신장율은 감소한다고 발표하였다.

Figure 5에서는 SEM micrograph을 통해 Bionolle/PECH 블렌드의 파단면을 살펴보았다. 만일 본 블렌드 시스템에 상분리가 이루어졌다면 THF 용매에 의해 연속상인 Bionolle은 영향을 안 받고 domain상인 PECH가 녹아 etching이 될 것이다. 그러나 전체 조성별 블렌드에 대해 상분리는 관찰할 수 없었으며 하나의 균일한 상을 이루고 있음을 확인할 수 있다. 한편 본 실험에서는 Bionolle/PECH 블렌드의

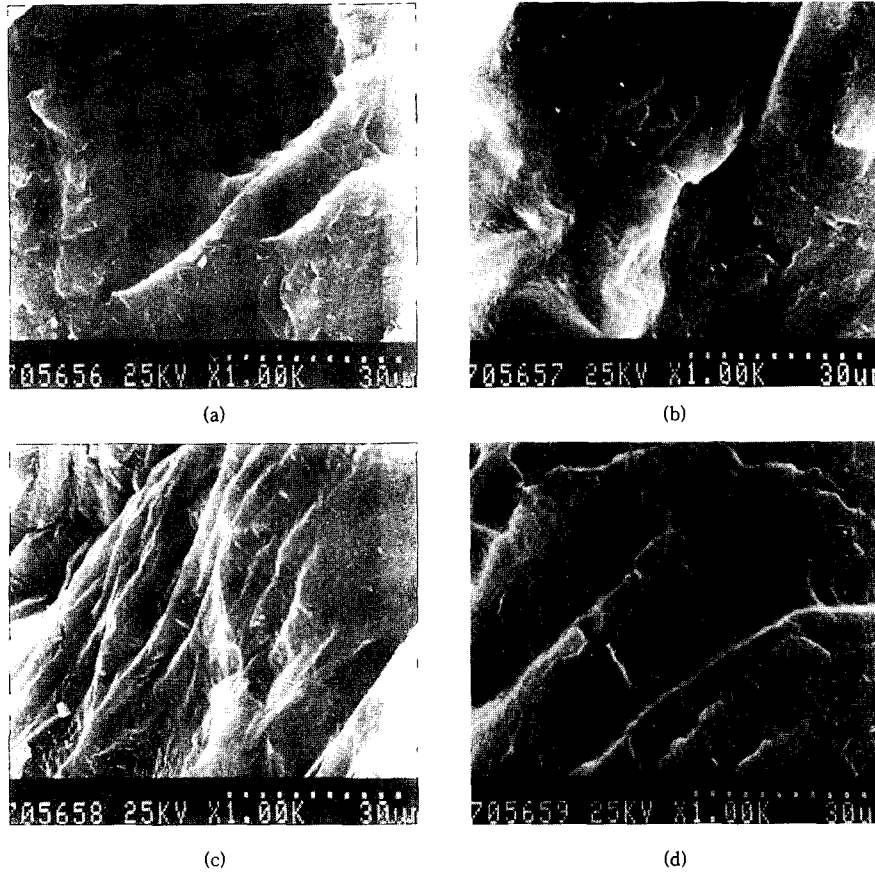


Figure 5. SEM of fractured surfaces for Bionolle/PECH blends etched with THF; (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 70/30, and (d) 60/40.

생분해도를 측정하지 않았지만 Sadocco 등에¹³ 의해 PHB/PECH 블렌드의 생분해도가 연구되었는데, 이의 결과를 통해 본 연구에서 PECH가 Bionolle/PECH 블렌드의 생분해도에 미치는 영향 등을 예측할 수 있다. 여기서 PECH조성 $\leq 60\%$ 에서 PECH가 증가함에 따라 블렌드 필름의 분해도가 감소함을 알 수 있고 PECH조성 $\geq 60\%$ 에서는 거의 분해가 이루어지지 않음을 확인하였다. SEM을 이용한 형태학적 해석은 고분자 블렌드의 상용성의 확인할 수 있는 좋은 방법으로 최근 Choi 등은³⁶ PC/ABS의 블렌드에서 flame retardant가 미치는 영향을 SEM을 통해 분석하였다.

본 연구에서는 이상의 실험으로부터 먼저 DSC를 통해 Fox식에 잘 맞는 조성별 T_g 값을 구할 수 있었

으며, 이러한 결과로부터 두 블렌드가 용융 상태에서 상용성이 있는 상태임을 알 수 있었다. 또한 $w \geq 0.3$ 인 블렌드계에서 급격한 T_c 및 ΔH_c 의 감소를 확인할 수 있으며 이러한 결과는 결정성 고분자인 Bionolle이 rubbery한 PECH가 증가함에 따라 결정화하기 어려워지며 두 고분자간의 mutual dilution effect에 의해 구정의 성장속도를 저해하는 결과로써 이는 Bionolle과 PECH 블렌드가 용융상태에서 서로 하나의 상을 형성하고 있음을 간접적으로 보여주고 있다. 이러한 결과는 DMTA 실험에서도 조성별 온도에 의존하는 단일 T_g 값을 나타내는 것과 일치한다. 이러한 단일 T_g 와 상응하게 SEM을 통한 블렌드의 형태학적인 미세구조도 단일상을 나타내고 있다. 위의 열분석 및 형태학적 특성분석을 통해 본 블렌드

시스템이 상용성이 있음을 확인할 수 있다. 또한 유변학적 성질중 $\log G'$ 와 $\log G''(\omega)$ plot으로부터도 상용성을 확인하였다. 한편 PHB와 PECH의 블렌드에서도 위와 같은 거동을 확인할 수 있으며,¹² PHB와 상용성이 확인된 PEO⁷⁻¹⁰ 및 PVAc와¹⁴ 생분해성 지방족 폴리에스테르의 블렌드도 연구중이다. 이러한 결과로부터 PHB와 생분해성 지방족 폴리에스테르가 같은 폴리에스테르 계열의 고분자로서 유사성을 예상할 수 있으며 이들 고분자의 구조 및 형태학적인 연구가 필요할 것으로 생각된다. 위의 열적, 형태학적 및 유변물성 측정 결과로부터 본 블렌드 시스템은 상용성이 있는 블렌드라고 할 수 있다.

결론

본 연구에서는 생분해성 지방족 폴리에스테르인 Bionolle과 PECH과의 상용성을 알아보았다. DSC결과로부터 조성별로 Fox이론식에 일치하는 단일 T_g 를 확인하였고 이러한 결과로부터 두 시스템이 용융상태에서 서로 상분리가 일어나지 않음을 알 수 있다. 무정형의 rubbery한 PECH함량이 증가할수록 T_g 가 급격히 감소하고 T_m 또한 서서히 감소하며 이는 PECH가 Bionolle의 diluent로 작용하여 두 고분자가 용융상태에서 서로 상용성의 거동을 보인다고 할 수 있다.

DMTA로 측정한 결과 또한 위와 상응한 조성별 단일 T_g 를 가지며 이는 SEM을 통한 형태학적 측정 결과 및 유변물성 측정인 $\log G'(\omega)$ 와 $\log G''(\omega)$ plot으로부터도 온도에 의존하지 않는 한 개의 선으로부터 상분리가 일어나지 않는 균일한 거동을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

참고 문헌

1. Y. Doi and K. Fujuda, "Biodegradable Plastics and Polymers", *Proceedings of the Third International Scientific Workshop*, Osaka, Japan, 1993.

2. Y. Doi, "Microbial Polyesters", VCH Publishers, New York, 1990.
 3. T. L. Bluhm, G. K. Hamer, and R. H. Marchessault, *Macromolecules*, **19**, 2871 (1986).
 4. R. H. Marchessault, *Polym. Preprints*, **2**, 594 (1988).
 5. W. J. Orts, M. Romansky, and T. E. Guillet, *Macromolecules*, **25**, 949 (1992).
 6. M. Kunioka and Y. Doi, *Macromolecules*, **23**, 1933 (1990).
 7. M. Avella and E. Martuscelli, *Polymer*, **29**, 1731 (1988).
 8. M. Avella, E. Martuscelli, and P. Greco, *Polymer*, **32**, 1647 (1991).
 9. M. Avella, E. Martuscelli, and M. Raimo, *Polymer*, **34**, 3234 (1993).
 10. H. J. Choi, S. H. Park, J. S. Yoon, H. S. Lee, and S. J. Choi, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1636 (1995).
 11. H. J. Choi, J. H. Kim, and J. Kim, *Macromol. Symp.*, **119**, 149 (1997).
 12. E. Dubini Paglia, P. L. Beltrame, M. Canetti, A. Steves, B. Marcandalli, and E. Martuscelli, *Polymer*, **34**, 996 (1993).
 13. P. Sadocco, C. Bulli, G. Elegir, A. Steves, and E. Martuscelli, *Macromol. Chem.*, **194**, 2675 (1993).
 14. P. Greco and E. Martuscelli, *Polymer*, **30**, 1475 (1989).
 15. H. Marand and M. Collins, *Polym. Preprints*, **31**, 552 (1990).
 16. H. S. Lee, J. S. Lee, J. S. Yoon, H. J. Choi, and S. J. Choi, *Polymer(Korea)*, **18**, 358 (1994).
 17. H. Verhoogt, B. A. Ramsay, and B. D. Favis, *Polymer*, **35**, 5155 (1994).
 18. J. S. Yoon, C. S. Choi, S. J. Maing, H. J. Choi, H. S. Lee, and S. J. Choi, *Eur. Polym. J.*, **29**, 1359 (1993).
 19. R. T. Darby and A. M. Kaplan, *Appl. Microbiol.*, **16**, 900 (1968).
 20. T. Fujimaki, *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 209 (1998).
 21. G. H. Hwang and K. S. Yoon, *Polym. Sci. Tech.(Korea)*, **5**, 13 (1994).
 22. J. Kim, T. K. Shin, H. J. Choi, and M. S. Jhon, *Polymer*, **40**, 6873 (1999).
 23. D. K. Kim, Y. S. Shin, S. S. Im, Y. T. Yoo, and H. R. Huh, *Polymer(Korea)*, **20**, 431 (1996).
 24. Y. Ikada and H. Tsuji, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 117 (2000).
 25. Q. D. Mecerreyes, R. Jérôme, and P. Dubois, *Adv. Polym. Sci.*, **147**, 1 (1999).

26. T. G. Fox, *Am. Phys. Soc.*, **2**, 123 (1956).
27. O. Olabishi, L. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1986.
28. S. W. Lim, I. K. Jung, K. H. Lee, and B. S. Jin, *Euro. Polym. J.*, **35**, 1875 (1999).
29. C. D. Han and M. S. Jhon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3809 (1986).
30. C. D. Han, D. M. Baek, S. Sakurai, and T. Hashimoto, *Polymer J.*, **21**, 841 (1989).
31. C. D. Han and J. K. Kim, *Polymer*, **34**, 2533 (1993).
32. H. J. Choi, J. Kim, and M. S. Jhon, *Polymer*, **40**, 4135 (1999).
33. Y. J. Kim and O. O. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 945 (1999).
34. Y. J. Kim and O. O. Park, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **7**, 53 (1999).
35. J. A. Ratto, P. J. Stenhouse, M. Auerbach, J. Mitchell, and R. Farrell, *Polymer*, **40**, 6777 (1999).
36. H. J. Choi, S. H. Park, J. K. Kim, and J. I. Jun, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 417 (2000).