

4-Hydroxybutyrate 함량이 Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) 물성에 미치는 영향

조민기 · 장윤재* · 이은혜* · 신수안* · 강호종†

단국대학교 고분자공학과, *CJ 제일제당

(2022년 2월 23일 접수, 2022년 5월 21일 수정, 2022년 6월 12일 채택)

Effect of 4-Hydroxybutyrate Content on Physical Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)

Minki Jo, Yunjae Jang*, Eunhye Lee*, Soan Shin*, and Ho-Jong Kang†

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, 152 Jukjeon-ro, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 16890, Korea

*CJ Cheiljedang Corp. 55, Gwanggyo-ro 42beon-gil, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16495, Korea

(Received February 23, 2022; Revised May 21, 2022; Accepted June 12, 2022)

초록: Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)(P(3HB-co-4HB)) 공중합체의 4-hydroxybutyrate(4HB) 함량이 물성에 미치는 영향을 살펴보았다. 박테리아에 의하여 만들어진 P(3HB-co-4HB)는 4HB 함량 증가에 따라 분자량이 증가됨을 알 수 있었다. 하지만 유연한 4HB 사슬에 의하여 용융 점도의 감소를 초래하여 loss tangent 증가로 인한 용융 가공성은 감소됨을 확인하였다. 16% 이상의 4HB 함량 증가는 공중합체의 randomness를 증가시켜 유리전이온도는 증가되며 사슬 결정화를 방해하여 비결정성 P(3HB-co-4HB)가 얻어짐을 알 수 있었다. Brittle하고 높은 강도를 갖는 결정성 P(3HB-co-4HB)는 상대적으로 유연한 4HB 사슬 함량 증가에 따라 강도는 감소하나 신율이 증가되어 고분자 가공에서 연신 특성이 개선될 것으로 판단된다.

Abstract: The effect of 4-hydroxybutyrate (4HB) content in bio-synthesized poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)(P(3HB-co-4HB)) copolymer on the physical properties of P(3HB-co-4HB) was investigated. It was found that the molecular weight of P(3HB-co-4HB) increased with increasing 4HB content. Contrary to expectation, the melt viscosity decreased with increasing 4HB chain relatively flexible compared with the 3HB chain. This resulted in the lowering of melt processability due to the loss tangent drops in P(3HB-co-4HB). An increase in the 4HB content of 16% or more increased chain randomness of the copolymer, as a result, the crystallization was prohibited and resulted in amorphous P(3HB-co-4HB) copolymer having a high glass transition temperature. Crystalline P(3HB-co-4HB) shows brittle behavior with high mechanical strength. Increasing flexible 4HB content in copolymer leads to the high elongation at break with the lowering of strength of crystalline P(3HB-co-4HB). It may result in the improvement of drawing characteristics in melt processing.

Keywords: biopolymer, poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate), thermal property, rheological property, mechanical property.

서론

고분자는 상대적으로 저렴한 비용으로 손쉽게 다양한 생활 제품 및 산업용 구조재를 만들 수 있는 장점에 의하여 대량 합성이 가능해진 이후 지속적으로 새로운 합성 고분자가 개발되고 있으며 사용량 또한 증가되고 있다.¹ 합성고분자는 자

연 회귀능이 없어 지구상에 지속적으로 존재하는 문제점을 야기시키고 있다. 최근, 지구 환경에 대한 경각심이 부각됨에 따라 합성 고분자의 사용 제한이 증가되고² 이를 근본적으로 해결하기 위한 생분해가 가능한 친환경 고분자인 바이오 폴리머³ 개발이 진행되고 있다. 이와 함께 개발된 바이오 폴리머를 의료용으로⁴ 적용하기 위한 인체 적합성 연구에도 관심이 높아지고 있다.

바이오 폴리머는 만들어지는 방법에 의하여 크게 3가지로 분류할 수 있다. 합성고분자의 원료인 화석(fossil) 원료 대신

†To whom correspondence should be addressed.
hjkang@dankook.ac.kr, ORCID 0000-0001-8411-3667
©2022 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

동식물의 protein, lipids, polysaccharide와 같은 바이오 메스로 만들어지는 바이오 폴리머,^{5,6} 바이오 메스에서 추출된 바이오 기반 단량체를 바이오 기술로 합성한 polylactic acid(PLA), bio-based poly(ethylene terephthalate)(PET), bio-based polyethylene(PE) 등과 같은 바이오 폴리머가⁷ 많이 사용되고 있다. 이와 함께 최근, 다양한 환경에서 생분해가 가능한, 박테리아가 생산하여 microbial cultures 안에 축적된 polyhydroxyalkanoates(PHA)와 같은 biogenic polyester⁸ 회수 기술의 발달로 상용화가 이루어지고 있다.

1926년 Lemogine⁹에 의하여 PHA가 처음 발견된 후 우수한 생분해성과 생체적합성에 의하여 PHA와 관련된 많은 연구와 이의 상업화가 진행되고 있다.¹⁰ PHA의 화학 구조는 Figure 1과 같이 단량체의 carbon의 수에 따라 rigid한 물성을 갖는 short chain length PHA(scl-PHA; 3-5 carbon), 탄성적인 성질을 갖는 medium chain length PHA(mcl-PHA; 4-14 carbon) 그리고 long chain PHA(lcl-PHA; 15> carbon)으로 나누어지며 다양한 alkyl group의 side chain R에 의하여 150 개 이상의 단량체로 만들어진다. 이러한 다양성은 PHA가 친환경 포장재를 포함하여 다양한 의약품 제품으로 적용될 수 있는 특성을 가지게 한다.¹¹ 상업적 생산이 이루어지는 PHA는 *Cupriavidus necator*가 생산하는 poly(3-hydroxybutyrate)(PHB; 4 carbon, R=methyl),¹² poly(3-hydroxyvalerate)(PHV; 5 carbon, R=ethyl),¹³ *Pseudomonas mendocina*에 의하여 생성되는 poly(3-hydroxyoctanoate)(8 carbon, R=pentyl),¹⁴ *Pseudomonas aeruginosa*에 의하여 생성되는 poly(3-hydroxypentadecanoate)(15 carbon R=dodecyl)¹⁴ 등이 있으며 이들 공중합체로 P(3HB-co-4HB),^{15,16} poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(P(3HB-co-3HV))¹⁷⁻¹⁹ 등에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다.

대표적인 PHA로 다양한 박테리아로부터 생성되는 PHB는 규칙적인 stereoregularity에 의하여 높은 결정화도, 큰 구경 그리고 지속적이고 느린 결정성장에 의하여 매우 brittle한 물성을 가지며 용융가공 시 열분해가 큰 문제점을²⁰ 갖는다. 이를 해결하는 방법으로 PHB 주사슬에 다양한 hydroxyalkanoate가 포함된 공중합체를²¹ 만들거나 상호에스테르 결합을 이용하여 주사슬을 변형하는 방법²² 그리고 다른 생분해성 고분자의 블렌드 등이^{23,24} 고려될 수 있다. 이 중 가장 효과적인 방법으로 3-hydroxyvalerate(3HV)를 이용하여 P(3HB-co-3HV)를 제조하는 연구가²⁵ 진행되었으며 이와 함께 4-hydroxybutyrate(4HB)를 이용하여 poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)(P(3HB-co-4HB))를 *Ralstonia eutropha*, *Alcaligenes latus*, *Comamonas acidovorans*와 같은 박테리아로 만드는 연구가²⁶ 진행되었다. 특히 brittle한 특성의 개선을 위한 이들의 결정화거동 연구와^{27,28} 가공 특성 개선을 위한 유변 특성 연구가^{29,30} 많이 이루어지고 있다.

본 연구에서는 박테리아가 생산한 다양한 P(3HB-co-4HB)

의 4HB 함량과 분자량을 확인하고 이들이 공중합체 물성에 미치는 영향을 확인해 보았다. 특히, 비결정 사슬 정보를 알 수 있는 유리전이온도와 결정 사슬 정보를 알 수 있는 용융 및 냉결정화 거동을 열분석기를 사용하여 확인하였다. 이와 함께 4HB 함량이 용융가공 가공특성을 나타내는 유변 특성 그리고 기계적 특성에 미치는 영향을 함께 확인해 보았다.

실 험

재료와 시편 제조. 본 연구에서 사용한 PHA는 Figure 1의 화학구조를 갖는 3-hydroxybutyrate(3HB)와 4-hydroxybutyrate(4HB)가 공중합 형태로 존재하는 poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)(P(3HB-co-4HB))를 CJ 제일제당(Korea)에서 공급받아 사용하였다. 사용된 P(3HB-co-4HB)의 측정된 4HB의 함량과 분자량은 Table 1에 나타내었다.

P(3HB-co-4HB)의 물성 측정용 필름 제조를 위하여 4HB 함량이 각각 다른 P(3HB-co-4HB)를 internal mixer(Haake Rheomix600, Germany)를 이용하여 열분해를 최소화하기 위하여 140 °C에서 20 rpm으로 10분 동안 용융 가공한 뒤 샘플을 채취하였다. 채취한 P(3HB-co-4HB)를 핫프레스(QMESYS QM900A, Korea)를 이용하여 1T 두께의 150 mm×150 mm

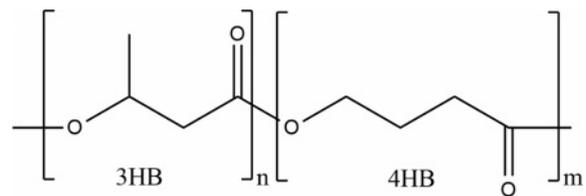


Figure 1. Chemical structure of P(3HB-co-4HB).

Table 1. P(3HB-co-4HB) Used in This Study

	4HB (wt%)	Mw(k)	PDI
P(3HB-co-2.1%4HB)	2.1	200	2
P(3HB-co-7%4HB)	7.1	540	
P(3HB-co-10%4HB)	10	600	2.4
P(3HB-co-15.8%4HB)	15.8	220	3.0
P(3HB-co-16%4HB)	16	1000	2.5
P(3HB-co-28%4HB)	28	515	2.4
P(3HB-co-28.8%4HB)	28.8	373	2.5
P(3HB-co-35.6%4HB)	35.6	580	2.2
P(3HB-co-50%4HB)	50	1029	1.7
P(3HB-co-50%4HB)	50	624	1.9
P(3HB-co-53.7%4HB)	53.7	901	1.9
P(3HB-co-53.7%4HB)	53.7	695	2.1
P(3HB-co-80%4HB)	80	899	1.7

몰드에 넣어 140 °C에서 2분간 가열한 후 압력을 8 Mpa까지 올려 2분간 compression molding을 진행한 뒤 수조에 넣어 급냉시켜 필름을 제조하였다.

P(3HB-co-4HB) 화학 구조분석. 본 연구에서 사용한 P(3HB-co-4HB)의 분자량은 CDCl_3 에 P(3HB-co-4HB)를 2000-3000 ppm 농도로 희석 필터링하여 25 °C, 1 mL/min의 조건으로 겔 투과 크로마토그래피(GPC, TOSOH TSKgel Multipore H_{XL}, Japan)를 이용하여 무게 평균 분자량과 분자량 분포를 측정하였다. 4HB 함량을 측정하기 위하여 핵자기 공명 분광분석(Jeol Jeol400, Japan)을 이용하여 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 4HB 함량의 계산은 Figure 1에서 8번 탄소로부터 나오는 4.1 ppm의 피크와 4번 탄소로부터 나오는 1.25 ppm의 피크 수치를 이용하여 공중합체의 3HB 단량체와 4HB 단량체 부분의 상대 개 수를 구하고 이를 이용해 전체 구조에서 4HB가 차지하는 비율을 확인하였다.

P(3HB-co-4HB) 물성 측정. 시차열분석기(DSC, TA Q20, USA)를 이용하여 P(3HB-co-4HB)의 4HB 함량에 따른 열적 특성과 결정화 거동 변화를 측정하여 비교하였다. 온도 -50~250 °C 범위, 분당 20 °C의 승온과 냉각속도에서 4HB 함량에 따른 냉각과정에서 결정화 온도 및 냉 결정화 엔탈피 변화와 2차 승온 과정에서 나타나는 유리전이온도, 용융온도 및 용융 엔탈피의 변화를 확인하였다. P(3HB-co-4HB) 유변 특성을 확인하기 위하여 P(3HB-co-4HB)를 두께 1T, 지름 25 mm의 필름 시편으로 제작하여 회전식 점탄성 측정기(TA AR200EX, USA)를 이용하여 oscillation 방식에 의하여 0.1-600 rad/s 범위 angular frequency에서 온도와 %strain을 각각 140 °C에서 0.1, 160 °C에서 3, 180 °C에서 5로 설정하여 frequency 변화에 따른 복합점도(η^*)와 loss tangent($\tan\delta$)을 구하였다. P(3HB-co-4HB)의 기계적 강도를 확인하기 위하여 인장시험기(LLOYD LR-30K, UK)을 이용하여 제조된 필름을 10 mm×50 mm 두께 1T의 직사각형 형태로 제작하여 상하 단 끝 10 mm를 인장시험기 지그에 물리고 50 mm/min의 인장속도로 연신하여 인장강도, 탄성계수, 신율을 확인하였다.

결과 및 토론

P(3HB-co-4HB)의 화학구조. Figure 2는 본 연구에서 사용된 P(3HB-co-4HB)의 ¹H NMR spectra 결과이다. Figure 1의 P(3HB-co-4HB) 화학구조에서 1.25 ppm에서 3HB의 4번 위치의 수소 피크와 4.1 ppm에서 나타나는 4HB의 8번 위치의 수소 피크 면적이 사용된 P(3HB-co-4HB) 종류에 따라 변화됨을 확인하였고 이로부터 P(3HB-co-4HB)의 4HB 함량을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 미생물에 의하여 다양한 4HB 함량을 갖는 P(3HB-co-4HB)가 생성됨을 알 수 있었다.

Figure 3은 측정된 P(3HB-co-4HB)의 4HB 함량과 분자량의 상관관계이다. 그림에서 보는 바와 같이 4HB 함량이 높

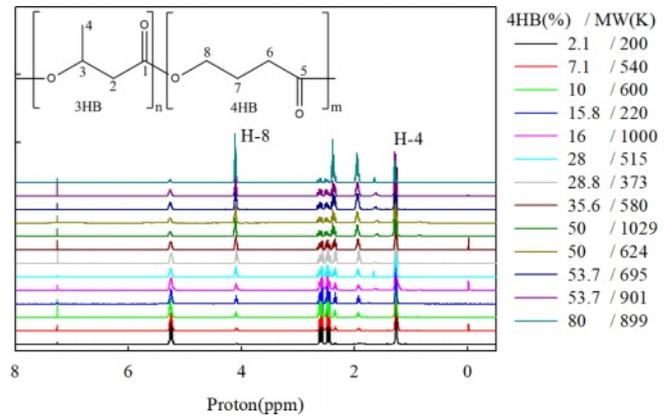


Figure 2. ¹H NMR spectra of P(3HB-co-4HB).

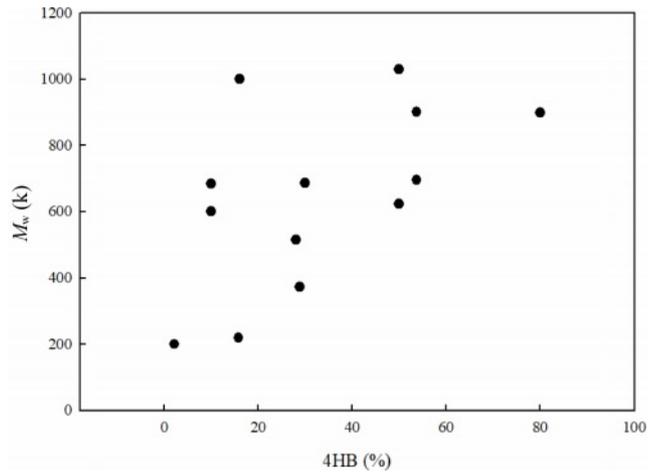


Figure 3. Relationship between 4HB content and molecular weight of P(3HB-co-4HB).

아질수록 분자량이 증가하는 것으로 보아 P(3HB-co-4HB)를 생산하는 박테리아는 4HB의 함량이 많을 때, 보다 고분자 형성이 쉽게 이루어짐을 알 수 있다. 하지만 그림에서 보는 바와 같이 같은 4HB 함량에서도 다른 분자량을 얻을 수 있는 것으로 보아 이러한 현상은 박테리아의 먹이로 사용되는 바이오 메스 종류와 함께 박테리아의 배양 환경 그리고 생성된 P(3HB-co-4HB)의 채취 방법 및 조건에 따라 분자량과 분자량 분포가 달라질 수도 있음을 의미한다.

P(3HB-co-4HB)의 열적 특성. 4HB 함량에 따른 P(3HB-co-4HB)의 열적 특성을 확인하기 위하여 DSC 2차 승온 thermogram을 Figure 4에 나타내었다. 4HB 함량이 낮은 P(3HB-co-4HB)의 승온 thermogram에서 DSC 냉각 과정에서 완전하게 결정화가 일어나지 못한 불완전한 결정들이 DSC의 승온 과정에서 결정화가 일어나 냉결정화 피크를 보이며 냉각 과정에서 생긴 결정과 함께 용융됨을 보인다. 이러한 P(3HB-co-4HB)의 결정화 현상은 4HB 함량이 16%까지는 확인되고 있으나 28% 이상에서는 결정화 피크와 용융 피크 모

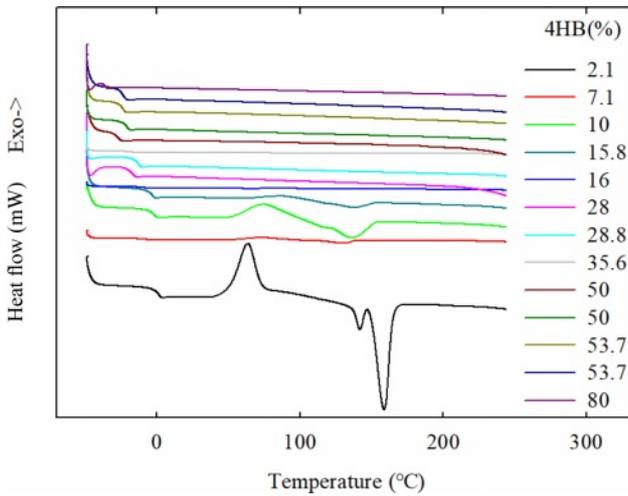


Figure 4. DSC thermograms of P(3HB-co-4HB).

두가 보이지 않음에 따라 4HB의 함량 증가에 의하여 P(3HB-co-4HB)가 비결정성으로 변화됨을 알 수 있다.

Figure 5에 P(3HB-co-4HB) 용융 엔탈피를 4HB의 함량과 분자량에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 4HB 함량과 분자량 증가에 따라 용융 엔탈피가 감소함을 알 수 있다. 4HB 함량이 2.1% 일 때 용융 엔탈피가 59.97 J/g인 반면, 4HB 함량이 10%로 증가되면 용융 엔탈피는 절반 이하로 줄어들며, 16%에서는 1/10 수준으로 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 본 연구에서 사용한 P(3HB-co-4HB)는 random copolymer³¹ 4HB 함량 증가는 copolymer의 randomness를 증가시켜 3HB와 4HB사슬에 의한 결정화를 방해한다. 일정량(28%) 이상의 4HB 함량을 가지면 P(3HB-co-4HB)는 결정화가 어려워 비결정 구조를 가짐을 알 수 있다.

Figure 6은 4HB 함량에 따른 P(3HB-co-4HB)의 유리전이

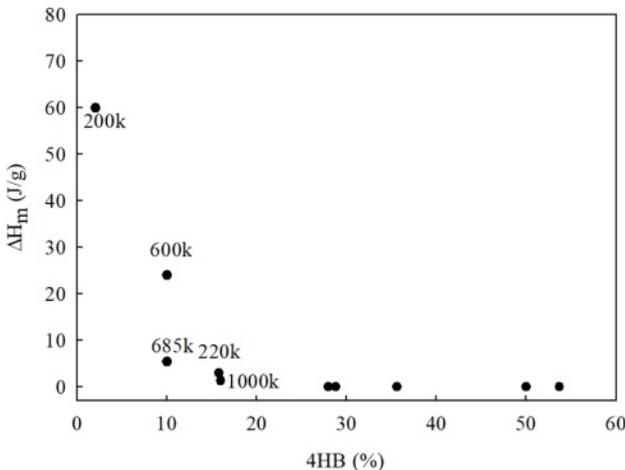


Figure 5. Effect of 4HB content on melting enthalpy of P(3HB-co-4HB).

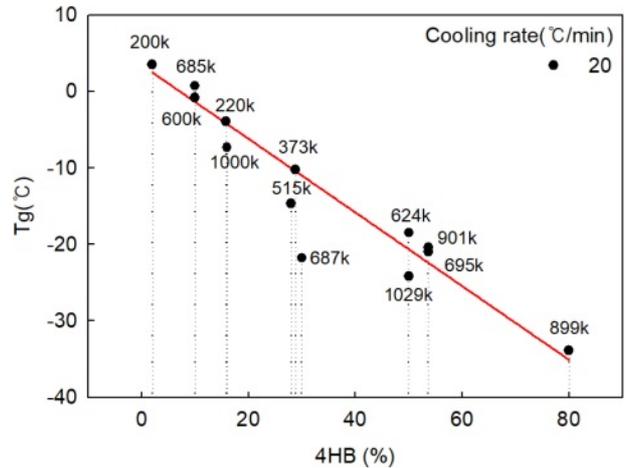


Figure 6. Effect of 4HB content and on the glass transition temperature of P(3HB-co-4HB).

온도 변화이다. 4HB 함량이 증가하면 유리전이온도가 현저하게 낮아지며 선형적인 상관관계를 가짐을 알 수 있다. 유리전이온도는 비정형 사슬 거동을 나타낸다. P(4HB)는 유리전이온도가 -50 °C로 탄성적인 기계적 물성을 가지는 것으로 알려져 있는³² 반면 P(3HB)는 유리전이온도가 4 °C로 상대적으로 높으며 낮은 결정화 속도에 의하여 구정 성장이 완벽하게 이루어져 구정들의 impinging 계면 형성에 의하여 brittle한 물성을 갖는다. 이들의 공중합체인 P(3HB-co-4HB)는 4HB 함량 증가에 따라 사슬의 random 화가 가속화되어 결정성이 감소된다. 또한 공중합체 내에 비정형 영역이 증가되어 유리전이온도가 감소되며 상대적으로 유연한 4HB 사슬이 공중합체에 많아져 이들의 유연성에 의해서도 유리전이온도가 감소가 된다. 일반적으로 분자량이 증가되면 사슬과 사슬 간의 van der Waals 결합이 증가되어 비정형 사슬이 운동성이 감소되어 유리전이온도가 증가할 것으로 예측된다. 하지만 4HB 함량 증가에 따른 분자량 증가는 앞에서 언급한 비정형 사슬의 증가와 이들의 유연성 증가에 의하여 분자량 증가보다는 4HB 함량에 더 의존적임을 알 수 있다.

P(3HB-co-4HB)의 유변 특성. Figure 7에 4HB 함량이 각각 10%, 16%, 35.6%, 53.7%인 P(3HB-co-4HB)의 유변 특성을 complex viscosity(η^*)로 나타내었다. P(3HB-co-4HB)는 전단속도가 증가됨에 따라 점도가 감소하는 전형적인 non-Newtonian 유체 특성인 shear thinning 현상을 보인다. 또한 온도가 증가됨에 따라 사슬 운동성이 증가되어 점도가 감소하는 점도의 온도 의존성을 보인다. 그림에서 보는 바와 같이 4HB 함량 증가에 따라 점도가 낮아짐을 보이며 이는 앞의 P(3HB-co-4HB)의 유리전이온도 변화에서 확인된 바와 같이 4HB 사슬의 유연성에 의한 점도 감소로 해석될 수 있다.

Figure 8에 점도의 온도 의존성을 나타내는 아래의 Arrhenius 식을 사용하여 zero shear viscosity(η_0)로부터

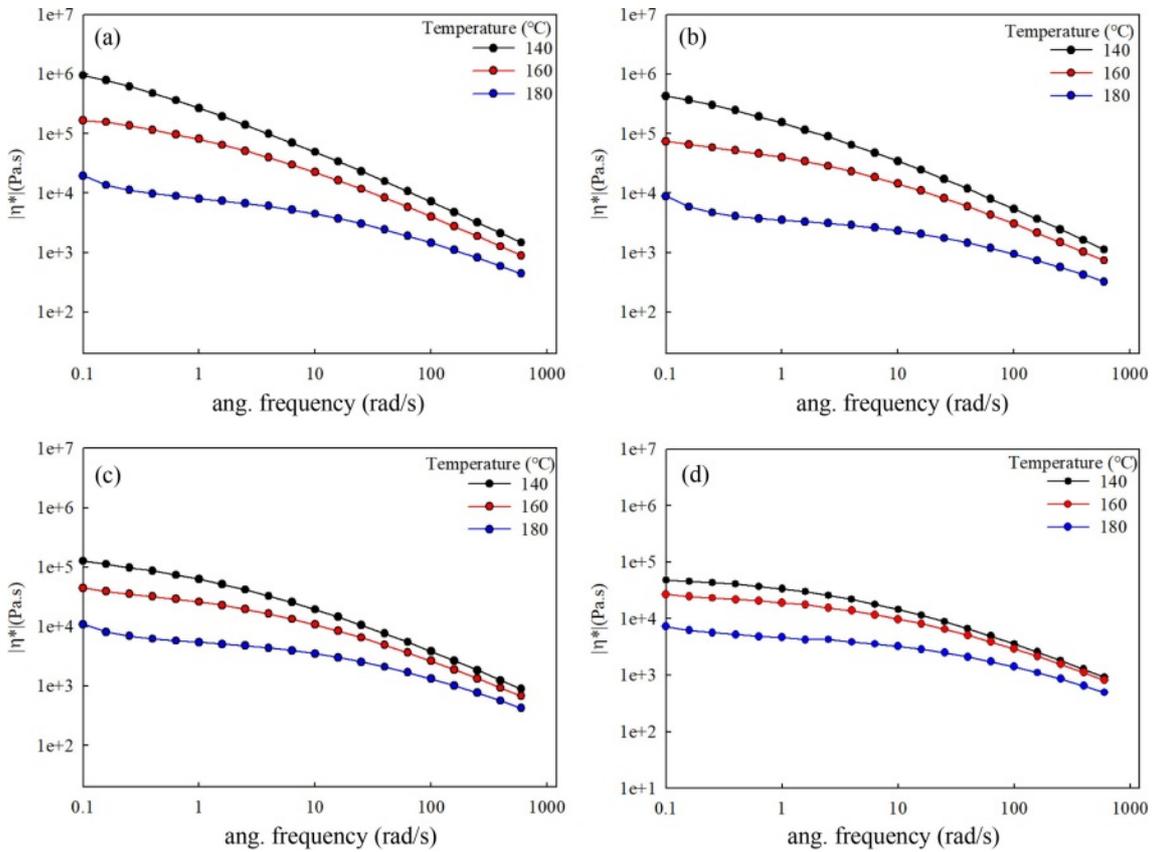


Figure 7. Complex viscosity vs. shear rate of P(3HB-co-4HB) with various 4HB content: (a) 10%; (b) 16%; (c) 30.6%; (d) 53.7%.

activation energy(E)를 구하여 나타내었다.

$$\eta_0 = K e^{E/RT} \tag{1}$$

4HB 함량이 10%와 16%는 유사한 activation energy를 가지며 35% 이상에서 4HB 함량이 증가할수록 activation energy가 감소하는 것을 확인할 수 있다. Activation energy는 사슬의 움직임에 필요한 에너지를 의미한다. 따라서 높은 activation energy를 갖는다는 것은 사슬의 움직임에 많은 에너지가 필요함을 의미한다. 즉, 4HB 함량이 작아 결정성을 유지하는 P(3HB-co-4HB)는 사슬 움직임이 어려우며 10%와 16%의 함량에 따라 큰 차이가 없다. 반면, 높은 4HB 함량을 가져 비결정성을 유지하는 P(3HB-co-4HB)의 경우 activation energy의 감소가 커 사슬 움직임이 상대적으로 용이함을 알 수 있어 4HB의 함량이 증가되면 사슬의 움직임이 더 좋아짐을 알 수 있다. 즉, 4HB 함량 증가에 의하여 P(3HB-co-4HB)의 주사슬 유연성이 증가되어 점도는 감소하며 점도의 온도에 따른 변화가 작아짐에 따라 온도에 따른 용융 가공 윈도우 좁아짐을 알 수 있다.

Figure 9는 4HB 함량과 온도에 따른 P(3HB-co-4HB)의 $\tan\delta$ 변화이다. Loss tangent는 dynamic viscosity(η')와 storage viscosity(η'')의 비를 나타낼 수 있으며 고분자 가공 특성

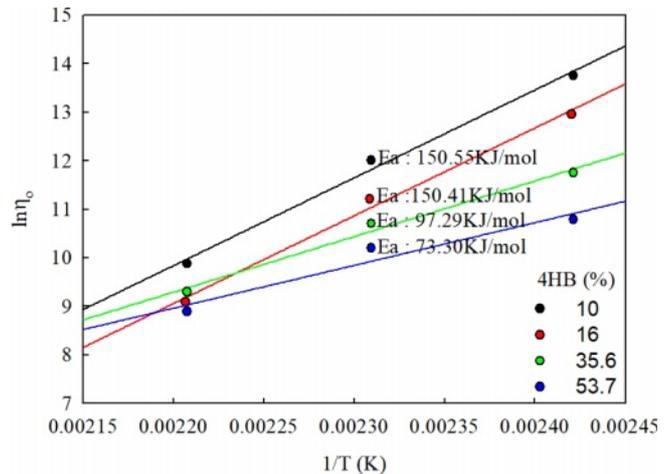


Figure 8. The activation energy of P(3HB-co-4HB) as a function of 4HB content.

에서 중요한 지표로 사용되는 melt strength와 밀접한 관계가 있다. Loss tangent와 melt strength는 반비례 관계를 가지고 있어 loss tangent 증가는 melt strength의 감소를 의미한다. 고분자의 용융가공에서 고분자는 용융 상태의 고분자에 응력을 가하여 특정 모양으로 성형하게 된다. 이때 melt strength

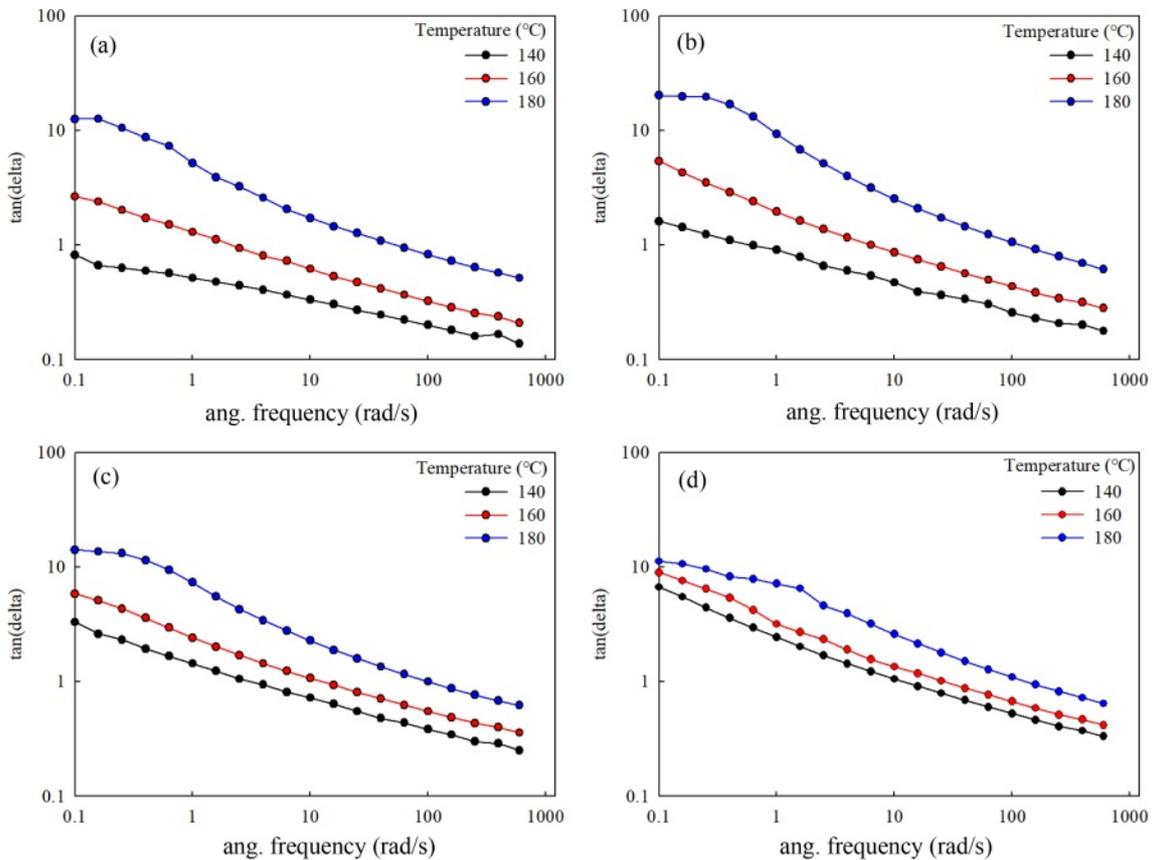


Figure 9. Loss tangent vs. shear rate of P(3HB-co-4HB) with various 4HB content: (a) 10%; (b) 16%; (c) 6%; (d) 53.7%.

가 낮아지면 힘에 의한 모양 성형이 어려워진다. 반면 너무 높은 melt strength는 용융 파단과 같은 문제점을 일으켜 가공성을 저하시킴에 따라 용융 가공은 적절한 melt strength를 갖는 재료와 가공 조건이 필수적이다. 그림에서 보는 바와 같이 P(3HB-co-4HB)는 낮은 가공 온도(140 °C)에서 4HB 함량이 낮을수록 loss tangent가 감소되는 것을 알 수 있다. 따라서 P(3HB-co-4HB) 가공성 증가를 위해서는 낮은 가공 온도에서 4HB의 함량이 낮은 P(3HB-co-4HB)를 사용하는 것이 좋을 것으로 판단된다. 가공 온도에 따른 loss tangent의 온도 의존성은 낮은 4HB 함량에서 높아진다. 따라서 용융가공 시 4HB가 낮은 P(3HB-co-4HB)를 사용할 경우, loss tangent의 변화를 최소화하기 위하여 일정한 온도 유지가 매우 중요함을 알 수 있다. 하지만 앞에서 언급된 바와 같이 낮은 4HB 함량을 가진 P(3HB-co-4HB)는 사슬 유연성이 적음에 따라 용융 가공에 적절한 4HB 함량의 선정이 중요함을 알 수 있다.

P(3HB-co-4HB)의 기계적 강도. Figure 10에 4HB 함량에 따른 P(3HB-co-4HB)의 기계적 특성을 확인하기 위하여 인장시험에 의하여 stress-strain curves를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 낮은 4HB 함량으로 결정성을 보이는 P(3HB-co-4HB)는 연신과 동시에 높은 stress를 가지며 항복점에 도달한 뒤 바로 파단되는 strong brittle한 특성을 보이는 반면

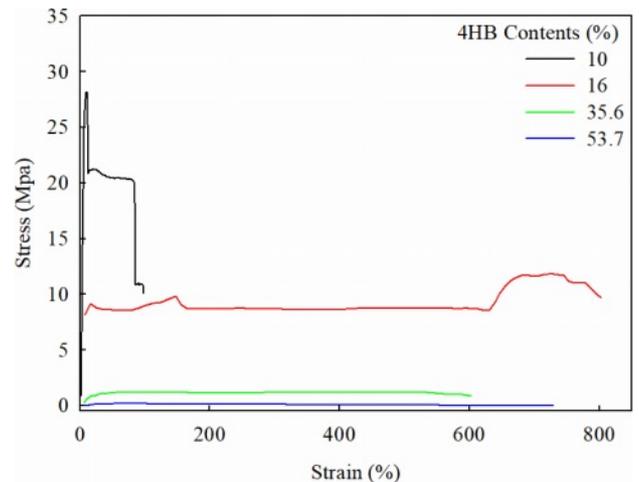


Figure 10. Stress-strain curves of P(3HB-co-4HB).

4HB 함량이 증가되면 강도는 낮아지며 고무와 같이 늘어나는 weak soft한 특성을 보임을 알 수 있다. Figure 11에 4HB 함량에 따른 Young's modulus, tensile strength, elongation at break를 나타내었다. Young's modulus와 tensile strength는 4HB 함량 증가에 따라 낮아지면 반면 신율은 현저히 증가됨을 알 수 있다. 즉, 낮은 4HB의 함량을 갖는 P(3HB-co-4HB)

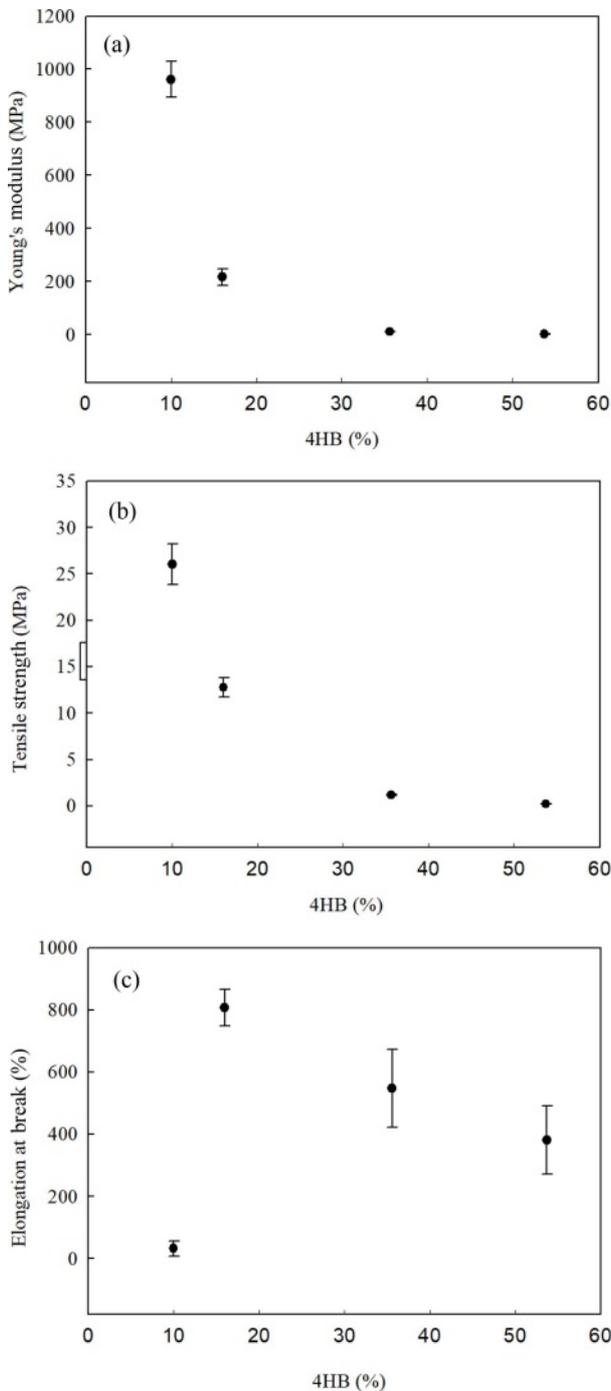


Figure 11. Effect of 4HB content on mechanical properties P(3HB-co-4HB): (a) Young's modulus; (b) tensile strength; (c) elongation at break.

의 경우 생성된 결정에 의하여 탄성 계수와 강도는 매우 높으나 낮은 결정화 속도에 의한 생성된 구정 impinging 계면 증가에 따른 파단에 의하여 신율이 매우 낮음을 알 수 있다. 반면 4HB 함량이 증가되면 4HB에 의한 P(3HB-co-4HB)의 randomness가 증가하여 결정화도가 낮아 비결정성 영역이 증

가되고 이러한 무정형 사슬은 상대적으로 유연성이 커 고무와 같이 늘어나 증가된 신율을 보인다. 이러한 결과로부터 P(3HB-co-4HB)는 적절한 4HB 함량 조절로 기계적 물성을 조절할 수 있음을 확인할 수 있다.

결론

본 연구에서는 박테리아로부터 만들어지는 생분해성 고분자인 P(3HB-co-4HB) 공중합체의 4HB 함량이 P(3HB-co-4HB)의 열적 특성, 유연 특성, 그리고 기계적 특성에 미치는 영향을 확인하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

P(3HB-co-4HB) 공중합체를 생성하는 박테리아는 4HB 함량이 증가할수록 분자량이 큰 고분자를 생성시킴을 알 수 있었다. 4HB 함량 증가에 따라 공중합체 사슬의 randomness가 증가하여 결정성 고분자에서 비결정성 고분자로 변화되며 이에 따라 사슬 유연성이 우수해져 유리전이온도가 증가됨을 확인하였다. 4HB의 함량 증가는 사슬의 유연성을 증가시켜 용융 점도가 감소하며 melt strength를 나타내는 loss tangent가 증가하여 용융 가공성이 감소되며 온도에 대한 점도 변화가 적어 가공 윈도우가 좁아짐을 알 수 있었다. 4HB 증가에 의한 사슬 유연성 증가는 인장강도와 탄성계수와 같은 기계적 강도는 감소시키나 사슬의 유연성을 나타내는 신율이 증가됨을 알 수 있었다. 본 연구의 결과로부터 미생물에 의하여 조절되는 4HB 함량에 따라 P(3HB-co-4HB) 물성이 현저하게 달라짐을 확인할 수 있었다.

이해상충: 저자(들)는 이해상충이 없음을 선언합니다.

참고 문헌

1. Thompson, R. C.; Swan, S. H.; Moore, C. J.; Vom Saal Frederick, S. Our Plastic Age. *Phil. Trans. R. Soc.* **2009**, B364, 1973-1976.
2. Rhodes, C. J. Plastic Pollution and Potential Solutions. *Sci. Prog.* **2018**, 101, 207-260.
3. Cha, D. S.; Manjeet, S. C. Biopolymer-Based Antimicrobial Packaging: A Review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2004**, 44, 223-237.
4. Nigam, R.; Mahanta, B. An Overview of Various Biomimetic Scaffolds: Challenges and Applications in Tissue Engineering. *J. Tissue Sci. Eng.* **2014**, 5, 1-5.
5. Mano, J. F.; Silva, G. A.; Azevedo, H. S.; Malafaya, P. B.; Sousa, R. A.; Silva, S. S.; Boesel, L. F.; Oliveira, J. M.; Santos, T. C.; Marques, A. P.; Neves, N. M.; Reis, R. L. Natural Origin Biodegradable Systems in Tissue Engineering and Regenerative Medicine: Present Status and Some Moving Trends. *J. R. Soc. Interface* **2007**, 4, 999-1030.
6. Ninan, N.; Muthiah, M.; Park, I. K.; Wong, T. W.; Thomas, S.; Grohens, Y. Natural Polymer/Inorganic Material Based Hybrid

- Scaffolds for Skin Wound Healing. *Polym. Rev.* **2015**, 55, 453-490.
7. Siracusa V.; Blanco, I. Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications. *Polymers* **2020**, 12, 1641.
 8. Mannina, G.; Presti, D.; Montiel-Jarillo, G.; Suárez-Ojeda, M. E. Bioplastic Recovery from Wastewater: A New Protocol for Polyhydroxyalkanoates (PHA) Extraction from Mixed Microbial Cultures. *Bioresour. Technol.* **2019**, 282, 361-369.
 9. Lemoigne, M. Products of Dehydration and of Polymerization of β -hydroxybutyric acid. *Bull. Soc. Chim. Biol.* **1926**, 8, 770-782.
 10. Vanov, Y. M.; Katushkin, V. P.; Romanenko, V. V. Coronal Discharge Hygrometer Sensor without Edge Effects. *Meas. Tech.* **2014**, 57, 725-728.
 11. Chen, G. Q.; Wu, Q. The Application of Polyhydroxyalkanoates as Tissue Engineering Materials. *Biomaterials* **2005**, 26, 6565-6578.
 12. Kunasundari, B.; Arza, C. R.; Maurer, F. H. J.; Murugaiyah, V.; Kaur, G.; Sudesh, K. Biological Recovery and Properties of Poly(3-hydroxybutyrate) from *Cupriavidus necator* H16. *Sep. Purifi. Technol.* **2017**, 172, 1-6.
 13. Neves, A.; Müller, J. Use of Enzymes in Extraction of Polyhydroxyalkanoates Produced by *Cupriavidus necator*. *Biotechnol. Prog.* **2012**, 28, 1575-1580.
 14. Rehm, B. H. A.; Krüger, N.; Steinbüchel, A. A New Metabolic Link between Fatty Acid de Novo Synthesis and Polyhydroxyalkanoic Acid Synthesis: The PHAG Gene from *Pseudomonas putida* KT2440 Encodes a 3-Hydroxyacyl-acyl Carrier Protein-Coenzyme A Transferase. *J. Biol. Chem.* **1998**, 273, 24044-24051.
 15. Li, S. Y.; Dong, C. L.; Wang, S. Y.; Ye, H. M.; Chen, G. Q. Microbial Production of Polyhydroxyalkanoate Block Copolymer by Recombinant *Pseudomonas putida*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2010**, 90, 659-669.
 16. Cheng, S. T.; Chen, Z. F.; Chen, G. Q. The Expression of Cross-linked Elastin by Rabbit Blood Vessel Smooth Muscle Cells Cultured in Polyhydroxyalkanoate Scaffolds. *Biomaterials* **2008**, 29, 4187-4194.
 17. Hassaini, L.; Kaci, M.; Touati, N.; Pillin, I.; Kervoelen, A.; Bruzard, S. Valorization of Olive Husk Flour as a Filler for Biocomposites Based on Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate): Effects of Silane Treatment. *Polym. Test* **2017**, 59, 430-440.
 18. Malmir, S.; Montero, B.; Rico, M.; Barral, L.; Bouza, R. Morphology, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Films of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Containing Cellulose Nanocrystals. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2017**, 93, 41-48.
 19. Seo, I. S.; Jung, Y. M.; Lee, Y. H. Production of P (3-hydroxybutyrate-3-hydroxyvalerate) and P (3-hydroxybutyrate-4-hydroxybutyrate) Using Transformant *Alcaligenes latus* Enforcing Its Own *phbC* Gene. *J. Microbiol. Biotechnol.* **2001**, 11, 333-336.
 20. Pachekoski, W. M.; Dalmolin, C.; Agnelli, J. A. M. The Influence of the Industrial Processing on the Degradation of Poly(hydroxybutyrate)-PHB. *Mater. Res.* **2013**, 16, 37-332.
 21. Bluhm, T. L.; Hamer G. K.; Marchessault, R. A.; Fyfe, C. A.; Veregin, R. P. Isodimorphism in Bacterial Poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate). *Macromolecules* **1986**, 19, 2871-2876.
 22. Lopez-Abelairas, M.; Garcia-Torreiro, M.; Lu-Chau, T.; Lema, J. M.; Steinbüchel, A. Comparison of Several Methods for the Separation of Poly(3-hydroxybutyrate) from *Cupriavidus necator* H16 Cultures. *Biochem. Eng. J.* **2015**, 93, 250-259.
 23. Godbole, S.; Latkar, M.; Chakrabarti, T. Preparation and Characterization of Biodegradable Poly-3-hydroxybutyrate-starch Blend Films. *Bioresour. Technol.* **2003**, 86, 33-37.
 24. Avella, M.; Martuscelli, E.; Raimo, M. Review Properties of Blends and Composites Based on Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and Poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate)(PHBV) Copolymers. *J. Mater. Sci.* **2000**, 35, 523-545.
 25. Rivera-Briso, A. L.; Serrano-Aroca, Á. Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): Enhancement Strategies for Advanced Applications. *Polymers* **2018**, 10, 732.
 26. Doi, Y.; Segawa, A.; Kunioka, M. Biosynthesis and Characterization of Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) in *Alcaligenes eutrophus*. *Int. J. Biol. Macromol.* **1990**, 12, 106-111.
 27. D'Amico, D. A.; Manfredi, L. B.; Cyras, V. P. Crystallization Behavior of Poly(3-hydroxybutyrate) Nanocomposites Based on Modified Clays: Effect of Organic Modifiers. *Thermochim. Acta* **2012**, 544, 47-53.
 28. Xu, C.; Qiu, Z. Crystallization Behavior and Thermal Property of Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate)/multi-walled Carbon Nanotubes Nanocomposite. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, 22, 538-544.
 29. Qiu, Z.; Ikehara, T.; Nishi, T. Miscibility and Crystallization Behavior of Biodegradable Blends of Two Aliphatic Polyesters. Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Poly(ϵ -caprolactone). *Polymer* **2005**, 46, 11814-11819.
 30. El-hadi, A.; Schnabel, R.; Straube, E.; Muller, G. Effect of Melt Processing on Crystallization Behavior and Rheology of Poly(3-hydroxybutyrate)(PHB) and Its Blends. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, 287, 363-372.
 31. Rahayu, A.; Zaleha, Z.; Yahya, A. R. M.; Majid, Mi I. A. Production of Copolymer Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) Through a One-step Cultivation Process. *World J. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, 24, 2403-2409.
 32. Saito, Y.; Doi, Y. Microbial Synthesis and Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) in *Comamonas Acidovorans*. *Int. J. Biolo. Macromol.* **1994**, 16, 99-104.

출판자 공지사항: 한국고분자학회에 게재된 논문 및 기관 소속의
 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.