

Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)의 응력이완 거동

박진규 · 김영욱 · 장윤재* · 정민호* · 이은혜* · 강호종[†]

단국대학교 고분자공학과, *CJ 제일제당

(2023년 9월 30일 접수, 2023년 10월 28일 수정, 2023년 11월 24일 채택)

Stress Relaxation Behaviors of Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)

Jinkyu Park, Youngwook Kim, Yunjae Jang*, Minho Jung*, Eunhye Lee*, 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 September 30, 2023; Revised October 28, 2023; Accepted November 24, 2023)

초록: 생분해성 poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) (P(3HB-co-4HB))의 용융가공 시 발생하는 응력이완 거동에 대하여 살펴보았다. P(3HB-co-4HB)의 4-hydroxybutyrate(4HB) 함량 변화가 응력 이완에 미치는 영향을 중점적으로 확인하여 이를 generalized Maxwell 점탄성 모델을 이용하여 해석하였다. 3-hydroxybutyrate(3HB) 사슬과 비교하여 상대적으로 유연한 4HB사슬 함량이 공중합체에 증가됨에 따라 응력이완이 빨리 일어남을 알 수 있었다. 공중합체 사슬 랜덤화 차이는 P(3HB-co-4HB)의 결정화 거동을 변화시켜 결정화에 의해 응력이완이 방해 받음을 확인하였다. 아울러 4HB 함량이 서로 다른 P(3HB-co-4HB)의 용융 블렌딩에 의하여 4HB 함량과 결정화도를 변화시켜 P(3HB-co-4HB)의 응력이완 현상 조절이 가능함을 확인하였다. Generalized Maxwell 모델을 적용하여 relaxation time을 계산한 결과, relaxation time은 결정화도 보다 공중합체의 4HB 함량과 더 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

Abstract: Stress relaxation behavior of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) (P(3HB-co-4HB)) copolymer in melt processing was studied. The effect of 4HB content in copolymer on stress relaxation was mainly investigated and it was understood by generalized Maxwell viscoelastic model. As the 4HB content increased, the stress relaxation occurred quickly due to the flexibility of 4HB chain compare to 3HB chain. It was also found that the lowering of randomness in copolymer chain sequence prohibited the stress relaxation due to the increase of crystallinity in copolymer. Stress relaxation can be controlled by the blending of P(3HB-co-4HB) having different 4HB content. The relaxation time of P(3HB-co-4HB) was evaluated by generalized Maxwell viscoelastic model. It was found that the relaxation time was more closely related to the 4HB content than crystallinity of copolymer.

Keywords: biodegradable polymer, poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate), stress relaxation, generalized Maxwell model, relaxation time.

서 론

박테리아에 의하여 생성되는 생분해성 고분자인 polyhydroxyalkanoate(PHA)는 바이오매스를 이용하여 제조되는 polylactic acid(PLA)와 비교하여 다양한 환경조건 즉, 토양뿐만 아니라 해양에서도 생분해가 가능하여 자연 회귀능이 우수한 생분해성 고분자로 최근 각광을 받고 있다.^{1,2} Polyhydroxybutyrate(P3HB)는 가장 먼저 산업화가 이루어진

PHA로 Bipol이라는 이름으로 생산되어³ 왔으나 느린 결정화로 인하여 매우 brittle한 특성⁴ 가지고 있어 용융 가공 특성이 현저하게 떨어지는 문제점을 갖는다. P3HB의 물성을 개선하는 방법으로 결정화속도를 조절하기 위한 다양한 기핵제 첨가,⁵ PLA, 키토산과 같은 생분해성 고분자와의 블렌딩 등이^{6,7} 연구되어 왔으나 최근 3HB 모노머와 3-hydroxyvalerate(3HV), 4-hydroxybutyrate(4HB)를 함께 사용한 P(3HB-co-3HV),⁸ P(3HB-co-4HB)와⁹ 같은 공중합체를 제조하여 이들에 대한 물성 연구가 활발히 진행되고 있다.

최근 CJ 제일제당에서 다양한 4HB 함량을 갖는 poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)(P(3HB-co-4HB))를 상업적으로 대량 생산하기 시작하였으며¹⁰ 이를 바탕으로 4HB

[†]To whom correspondence should be addressed.
hjkang@dankook.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-8411-3667
©2024 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

함량에 따른 물성 변화,¹¹ 결정화거동 변화,¹² 그리고 유변 특성 변화를¹³ 연구하였으며 P(3HB-co-4HB)를 이용한 초임계 이산화탄소 발포체 연구¹⁴ 및 용융가공 필름 연구가¹⁵ 함께 진행되고 있다. 연구 결과, 3HB와 비교하여 상대적으로 유연한 4HB 사슬 증가에 의하여 P(3HB-co-4HB)의 사슬 유연성이 급격히 개선되며 20%이상의 4HB 함량의 경우, 결정성에서 비결정성의 P(3HB-co-4HB)의 형태학적 변화를 확인할 수 있으며 그 결과, 4HB의 함량이 높은 비결정성 P(3HB-co-4HB)는 탄성적인 기계적 특성을 가짐을 확인한 바 있다.

생분해성 특성을 살려 적용할 수 있는 PHA의 산업적 분야로는 포장 필름, 농업용 필름, 일회용 용기와 같은 일회성 플라스틱과¹⁶ 인공 뼈, 봉합사, 골재생용 scaffold와 같은 의료용 소재로¹⁷ 사용될 수 있으며 이때 용융가공에 의한 성형품 제조가 필수적이다. P(3HB-co-4HB)의 용융가공에서 고려해야 할 사항으로는 생분해성으로 갖는 원천적인 열분해 특성을 포함하여, 공중합체의 화학적 조성 특성에 따른 냉각시의 결정화 거동 변화와 함께 성형품의 shaping을 위해 가해지는 힘에 따른 유변 특성에 대한 연구가 필요하다. 점탄성 특성을 갖는 고분자 용융체는 가해진 stress에 의하여 가공 시 형성되는 배향 및 결정화와 같은 거시적 구조가 달라지며 성형 후 점탄성체가 갖는 응력이완 특성에 의하여 최종 물성이 달라진다.¹⁸ 이러한 변화는 가공 온도 및 냉각 온도와 밀접한 관계를 가지게 된다. 특히 P(3HB-co-4HB)는 유연한 4HB 사슬에 의하여 신율이 현저하게 증가하는 것으로 보아 사슬 유연성에 의한 응력이완 현상의 변화를 예측할 수 있다. 고분자의 응력이완 현상을 확인하기 위하여 relaxation 혹은 creep 실험 등이¹⁹ 사용되고 있으며 얻어진 결과는 elastic spring과 dash-pot과 같은 두개의 탄성과 점성의 요소를 이용한 mechanical model에 의하여 Maxwell²⁰ 혹은 Voigt 모델²¹ 적용할 수 있다. 하지만 실제 고분자 물질에서는 3개 이상의 요소가 요구되는 다양한 점탄성 모델을²² 적용되어진다. 본 연구에서는 응력이완 실험 결과의 회기분석에 적합한 standard solid 모델인 generalized Maxwell 모델을 사용하였다.

본 연구에서는 stress relaxation test를 사용하여 다양한 4HB 함량을 갖는 P(3HB-co-4HB) 필름의 사용온도에 따른 응력이완 현상을 확인하였다. 이와 함께 각기 다른 4HB 함량을 갖는 결정성과 비결정성 P(3HB-co-4HB)를 용융 블렌딩하여 4HB 조성비를 조절하고 이에 따른 응력이완 거동을 함께 살펴보았다. 아울러 얻어진 결과를 generalized Maxwell 점탄성 모델로 해석하여 보았다.

실 험

재료 및 분석. 본 연구에서는 박테리아의 발효공정(fermentation)으로 생성된 Figure 1과 같은 구조를 갖는 3-hydroxybutyrate(3HB)와 4-hydroxybutyrate(4HB) 공중합체인

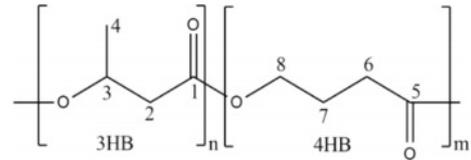


Figure 1. Chemical structure of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate).

생분해성 P(3HB-co-4HB)를 CJ 제일제당(Korea)으로부터 공급받아 사용하였다. P(3HB-co-4HB)와 이들 혼합물의 각 단량체 조성비(4HB 함량) 및 공중합체 사슬 sequence distribution(randomness: D)을 ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy(Jeol, NMR Jeol 400, Japan)를 사용하여 확인하였다. 이때 용매로는 chloroform-d를 사용하였으며 2000회 scanning 조건에서 실험을 수행하였다. 4HB 함량은 Figure 1의 169 ppm의 C₁ carbon peak와 173 ppm의 C₅ carbon peak의 비로 나타내었다. 공중합체 사슬 sequence distribution은 C₅ carbon peak와 C₁ carbon peak로부터 각각 얻어지는 F₄₄, F₄₃, F₃₄, F₃₃ 피크로부터 4HB와 3HB의 homo sequence(F₄₄, F₃₃)와 hetero sequence(F₄₃, F₃₄)에 기인되는 randomness D를 F₃₃/(F₄₃+F₃₄)와 F₄₄/(F₄₃+F₃₄)로 나타내었다.

공중합체와 이들 혼합체의 4HB 함량에 따른 형태학적 변화를 확인하기 differential scanning calorimetry(DSC, TA, Q20, USA)를 이용하여 열적 특성을 확인하였다. 시료는 -50-200 °C까지 20 °C/min로 가열하고 20 °C/min 냉각 후 다시 20 °C/min로 가열하여 2차 DSC thermogram을 얻고 이로부터 결정화 및 용융 피크(상대 결정화도)를 확인함으로써 이들의 결정성 유무를 판단하였다.

4HB 함량이 적어 상대적으로 경직된 3HB 사슬로 이루어진 결정성 P(3HB-co-4HB)와 4HB 함량이 커 사슬 유연성이 증가된 비결정성 혹은 결정성 P(3HB-co-4HB)의 혼합물은 internal mixer(Hakke, Rheomix 600p, USA)를 이용하여 160 °C에서 10분 동안 용융 혼합하여 제조하였다. 이때 각 혼합물의 조성비는 10/0, 9/1, 8/2, 7/3, 6/6, 5/5, 0/10였으며 compression molding machine(QM900A, Korea)으로 제조된 혼합물을 몰드를 이용하여 160 °C에서 2분간 preheating한 뒤 압력을 8 MPa으로 올려 추가로 2분간 compression molding을 진행한 뒤 수조에 넣어 급랭하여 응력 이완 실험을 위한 1T 두께의 필름을 제조하였다.

응력 이완 실험. P(3HB-co-4HB)와 P(3HB-co-4HB) 혼합물의 응력이완 거동을 확인하기 위해 dynamic mechanical analyzer(DMA, TA, Q400, USA)를 이용하여 실험을 진행하였다. 1%의 일정한 연신 하에서 25, 75 °C의 등온조건에서 1 시간 동안 응력 변화 거동을 확인하였다. 각 시료의 물성에 따른 초기 응력 값(σ_0 : max. relaxation stress)이 다름에 따라 응력이완을 상대 비교하기 위하여 초기 가해진 응력 값을 시

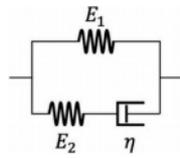


Figure 2. The generalized Maxwell model of the standard linear solid model.

간에 따른 응력 값(σ)으로 나눈 normalized 응력 값을 구하여 다시 나타내었다. 공중합체와 이들 혼합물의 relaxation time(τ_R)을 얻기 위하여 Figure 2와 같이 스프링(E_2)과 데시팟(η)이 직렬로 연결되어 있는 Maxwell 모델에 또 다른 스프링(E_1)이 병렬로 연결된 generalized Maxwell 점탄성 모델을 사용하였으며 이를 식 (1)에 나타내었다. 여기서 t 는 응력이완 시간과 ε_0 는 응력이완 과정에서 일정한 변형률을 나타낸다.

$$\sigma(t) = (E_1 + E_2 e^{-t/\tau_R}) \varepsilon_0 \quad (1)$$

시간에 따른 normalized relaxation stress 곡선을 얻은 후 회기분석에 의하여 지수함수의 $1/\tau_R$ 값을 확인하였다.

결과 및 토론

P(3HB-co-4HB) 화학구조에 따른 결정성 변화. Figure 3에 본 연구에서 사용한 P(3HB-co-4HB)의 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Figure 1의 3HB와 4HB 사슬에 기인된 carbon peak들을 확인할 수 있으며 이중 C_1 과 C_5 피크의 비로부터 4HB함량을 계산하였다. 이와 함께 174-168 ppm에서 이들 피크를 확대한 F_{44} , F_{43} , F_{34} , F_{33} 피크로부터 공중합체 sequence distribution(randomness; D)을 계산하여 CJ 제일제당으로부터 제공받은 GPC에 의해 측정된 분자량과 함께 Table 1에 나타내었다. P(3HB-co-4HB)의 4HB 함량에 따른 결정성 유무를 확인하기 위하여 DSC thermogram을 Figure 4에 나타내었다. NMR 분석 결과, 본 연구에서 사용된 P(3HB-co-4HB)는 7-42%의 4HB 함량을 가지고 있으며 Figure 4에서 확인된 바와 같이 4HB 함량이 16%까지는 용융 피크가 존재하는 것으로 보아 결정성을 보이나 4HB 함량이 증가된 36%의 P(3HB-co-4HB)는 용융 피크가 존재하지 않는 것으로 보아 비결정성임을 알 수 있다. 이는

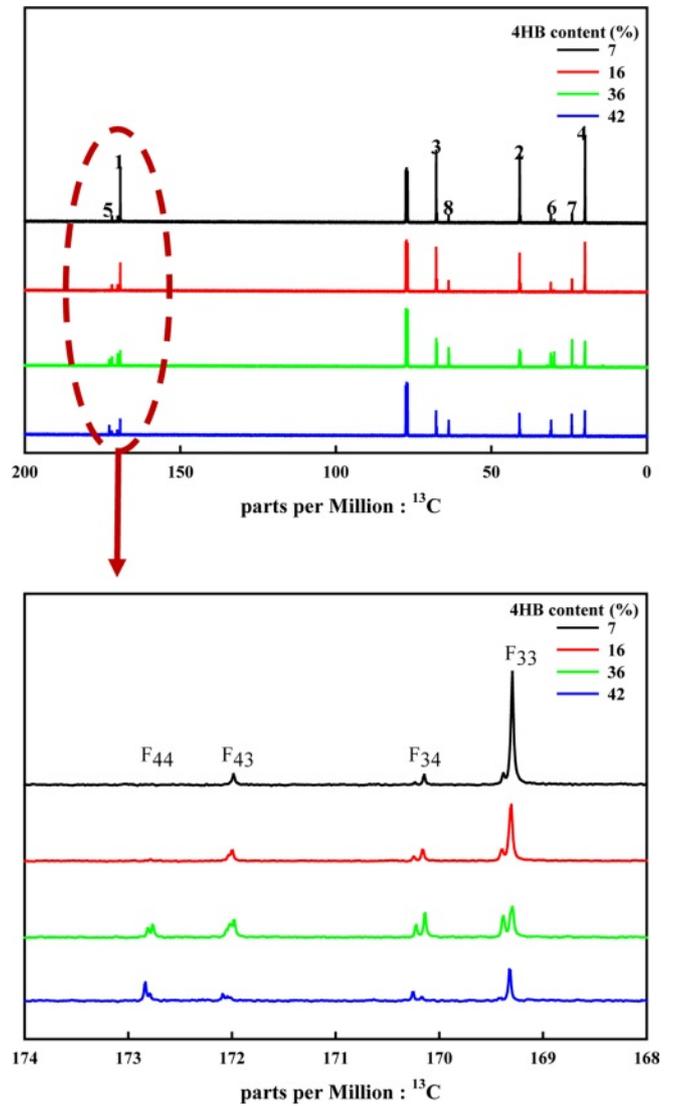


Figure 3. ^{13}C NMR spectrum of P(3HB-co-4HB).

P(3HB-co-4HB)의 3HB 사슬에 상대적으로 적은 양의 4HB 사슬이 random하게 존재하나 그 양이 상대적으로 작아 3HB 사슬이 결정화가 가능하기 때문이다. 4HB 사슬의 양이 증가 되면 4HB 사슬에 의하여 3HB 사슬의 규칙성을 방해하여 결정화가 가능하지 않음을 알 수 있다. Figure 4에서 확인된 바

Table 1. 4HB Content and Randomness(D) of P(3HB-co-4HB) Used in This Study

Samples	Molecular weight (g/mol)	^{13}C NMR		^{13}C NMR peak ratio (C=O)				D	
		3HB	4HB	F_{33}	F_{34}	F_{43}	F_{44}	$\frac{F_{44}}{F_{34} + F_{43}}$	$\frac{F_{33}}{F_{34} + F_{43}}$
PHA7	340	92.73	7.27	0.87	0.05	0.07	0.00	0.00	7.25
PHA16	1000	84.48	15.52	0.70	0.15	0.15	0.01	0.03	2.33
PHA36	800	64.20	35.80	0.42	0.22	0.22	0.14	0.32	0.95
PHA42	220	57.95	42.05	0.44	0.14	0.14	0.28	1.00	1.57

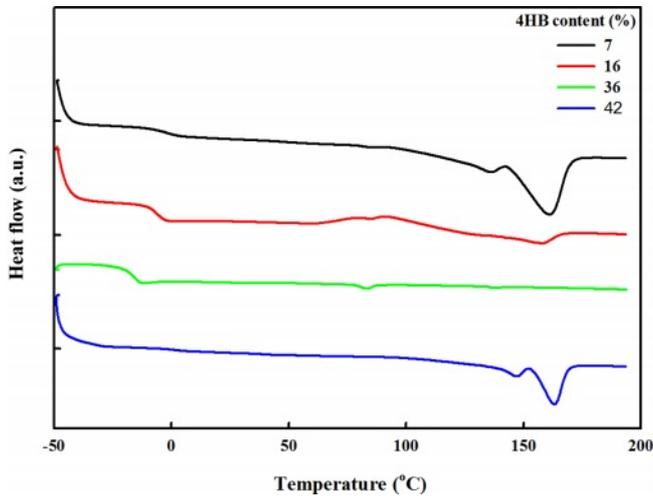


Figure 4. DSC thermograms (2nd scanning) of P(3HB-co-4HB) used in this study.

와 같이 PHA42는 PHA36 보다 높은 4HB 함량을 가지고 있으나 결정성을 보임을 알 수 있다. 이러한 결과는 P(3HB-co-4HB) 공중합체에 존재하는 4HB 사슬과 3HB 사슬의 sequence distribution 차이에 의한 결과이다. 결정성 P(3HB-co-4HB)인 PHA7과 PHA16는 $F_{44}/(F_{43}+F_{34})$ 값이 각각 0.00, 0.03으로 4HB 사슬이 block으로 존재하지 않으며 $F_{33}/(F_{43}+F_{34})$ 값이 7.25와 2.33으로 3HB 사슬 block 내에 random하게 존재하여 3HB 사슬 block에 의한 결정화가 이루어짐을 알 수 있다. 즉, Figure 4의 170 °C의 용융 피크는 3HB의 결정화에 기인된 피크임을 알 수 있으며 4HB 함량이 많은 PHA16의 용융 피크가 상대적으로 작음으로 보아 4HB 함량 증가는 결정화를 감소시킴을 알 수 있다. PHA36은 이들과 비교하여 4HB block이 다소 형성되는 반면 3HB 사슬 block이 현저하게 감소됨에 따라 4HB 사슬과 3HB 사슬 모두 결정화를 이루지 못하여 비 결정성을 가짐을 알 수 있다.

P(3HB-co-4HB)는 박테리아가 P(3HB-co-4HB)를 탄소 및 에너지 저장원으로 합성 및 축적하거나 과잉 공급된 탄소원이 영양소가 제한된 조건에서 축적되는 원리를 이용하여 발효(fermentation)에 의하여 생산한다.²³ PHA42의 경우, 박테리아의 P(3HB-co-4HB) 생성과정에서 영양소의 공급 조건을 PHA36과 다르게 변화시켜 4HB 사슬 양의 증가에 의하여 4HB block이 현저하게 커지는 ($F_{44}/(F_{43}+F_{34})=1.00$) 동시에 3HB block이 PHA36과 비교하여 잘 유지되게 ($F_{33}/(F_{43}+F_{34})=1.57$) 만들어 Figure 4에서 보는 바와 같이 두개의 용융 피크를 갖는 결정성을 가짐을 알 수 있다. 따라서 높은 4HB 함량을 가지고 있지만 PHA36과 PHA42는 서로 상이한 형태학적 구조를 가지고 있음을 알 수 있으며 이러한 차이점은 응력완화 현상에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

P(3HB-co-4HB)의 4HB 함량과 이들의 sequence distribution

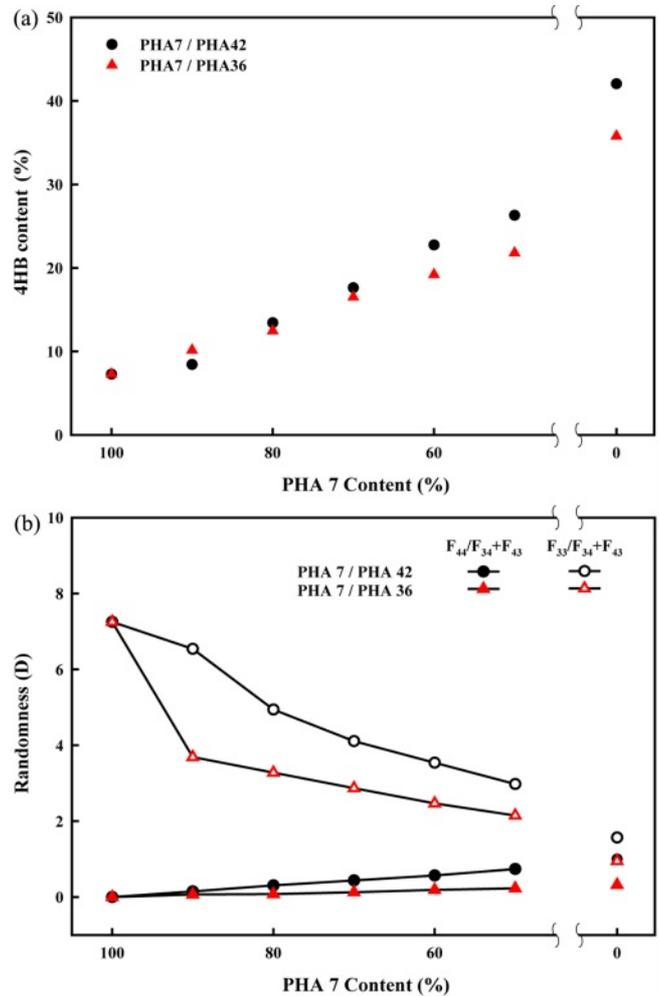


Figure 5. Effect of melt blending on morphology of P(3HB-co-4HB) mixtures: (a) 4HB content; (b) copolymer sequence distribution (randomness).

조절은 박테리아의 대사과정에서 일어나는 현상으로 실험실적으로는 가능하지만 산업적 대량 생산의 경우 이의 조절이 매우 어렵다.²³ 이에 대한 대안으로 낮은 4HB 함량으로 결정성 P(3HB-co-4HB)인 PHA7을 4HB 함량이 높은 비결정성 P(3HB-co-4HB)인 PHA36 그리고 4HB 함량이 높지만 앞에서 언급한 이유로 결정성을 유지하는 PHA42와 각각 용융 혼합하여 4HB 함량과 randomness를 조절하는 방법을 생각할 수 있다. Figure 5에 용융혼합에 따른 4HB 함량과 chain randomness를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 4HB 함량이 높은 비결정성 및 결정성 P(3HB-co-4HB)를 4HB 함량이 낮은 PHA7에 첨가함에 따라 4HB 함량이 선형적으로 증가됨을 알 수 있다. 블렌딩에 의한 사슬 randomness 변화를 살펴보면 블렌딩이 4HB block의 변화보다는 3HB block의 변화를 나타내는 $F_{33}/(F_{43}+F_{34})$ 값이 현저하게 감소함을 보이며 이러한 감소는 4HB 함량이 높은 비결정성 P(3HB-co-4HB)인 PHA36

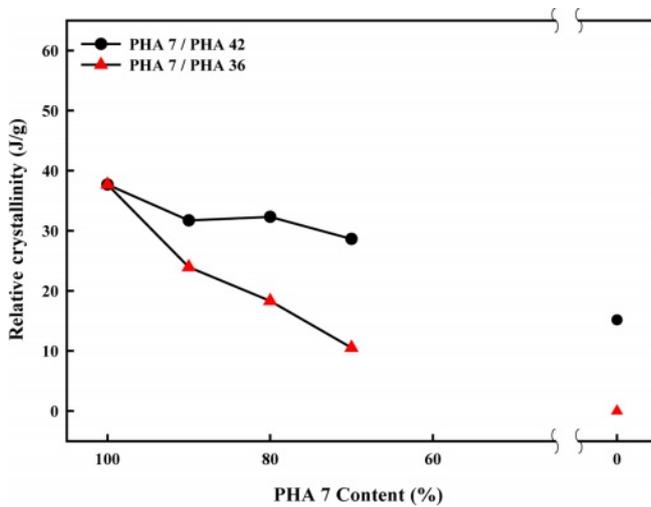


Figure 6. Effect of melt blending on relative crystallinity of P(3HB-co-4HB) mixtures.

을 혼합하는 것이 결정성 P(3HB-co-4HB)인 PHA42를 혼합하는 것 보다 더 효과적임을 알 수 있다. 그 결과, Figure 6에서 보는 바와 같이 결정성 PHA7에 기인된 결정화는 높은 4HB 함량을 갖는 PHA36과 PHA42의 첨가에 의하여 모두 감소되나 이러한 감소는 비결정성 PHA36의 첨가에 의하여 더 두드러짐을 알 수 있다.

P(3HB-co-4HB)의 응력이완. Figure 7(a)에 P(3HB-co-4HB) 필름의 25 °C에서 1% 연신 하에서 받은 응력의 1시간 동안의 응력 이완 현상을 나타내었다. P(3HB-co-4HB)의 점탄성적 성질 중 탄성적 성질에 의해 P(3HB-co-4HB)에 가해진 응력이 시간에 따라 감소가 일어남을 알 수 있다. 또한 P(3HB-co-4HB)의 미시구조와 거시구조 즉, 공중합체의 4HB 함량과 sequence distribution(randomness)에 의한 결정성 유무에 따라 σ_0 가 매우 다름을 알 수 있다. 대부분의 고분자는 점성과 탄성을 복합적으로 갖는 점탄성체로 점성은 고분자에 가해진 응력을 변형으로 모두 소진하는 특성이며 탄성은 사슬에 가해진 응력을 저장하여 응력이 사라지면 시간에 따라 응력이 회복되는 reversible deformation 특성을 의미한다. 이러한 점탄성적 특성은 고분자의 미시적 그리고 거시적 구조에 따라 달라지게 된다. 응력에 따른 기계적 특성인 인장강도(초기 응력) 또한 고분자의 형태학적 구조와 밀접한 관계를 갖는다. 이와 함께 응력이완 현상은 분자량과도 밀접한 관계가 있으나 박테리아에 의해 생성되는 P(3HB-co-4HB)의 특성 상 유사한 4HB 함량과 sequence distribution(randomness)를 가지며 다른 분자량을 갖는 P(3HB-co-4HB)를 얻기 어려움에 따라 본 연구에서는 분자량의 영향을 고려하지 않았다.

P(3HB-co-4HB) 경우, 사슬 유연성이 상대적으로 우수한 4HB 사슬 함량이 적어 사슬 경직성을 가지고 있으며 3HB 사슬이 block으로 유지되어 결정성을 갖는 PHA7은 초기 응

력이 가장 큰 것을 알 수 있으며 4HB 함량이 PHA7과 비교하여 큰 PHA16은 사슬 유연성 증가와 함께 이에 따른 사슬 randomness 증가에 의하여 결정화도 감소로 초기 응력이 감소됨을 알 수 있다. 추가적인 4HB 사슬 증가에 의하여 3HB block 감소와 sequence distribution random화에 의하여 결정성이 사라지는 PHA36은 매우 적은 초기 응력을 가지는 반면 4HB 함량은 PHA36보다 높으나 발효과정에서 공중합체의 randomness 감소에 의하여 3HB와 4HB사슬 block을 동시에 유지하여 결정성을 갖는 PHA42는 PHA36보다 높은 초기 응력을 갖는다.

형태학적 차이에 의하여 초기 응력 값이 각기 다른 P(3HB-co-4HB)의 응력이완을 상대적으로 서로 비교하기 위해서는 시간에 따른 응력을 초기 응력으로 나누어 준 normalized relaxation stress(σ_t/σ_0)가 필요하다. Figure 7(b)에서 보는 바와 같이 결정성을 유지하는 PHA7과 PHA16은 4HB 함량 증가에 따라 다소 응력이완이 빨라지나 이완 현상이 매우 유사함을 보이는 반면 4HB 함량이 높아 비결정성을 보이는 PHA36은

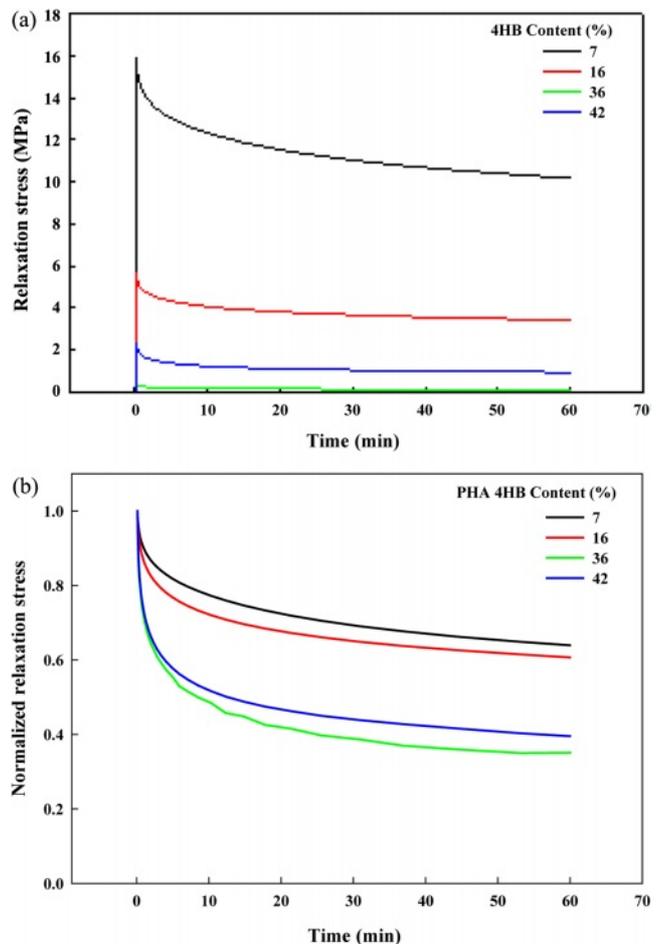


Figure 7. Stress relaxation behaviors of P(3HB-co-4HB) as a function of time: (a) relaxation stress; (b) normalized relaxation stress.

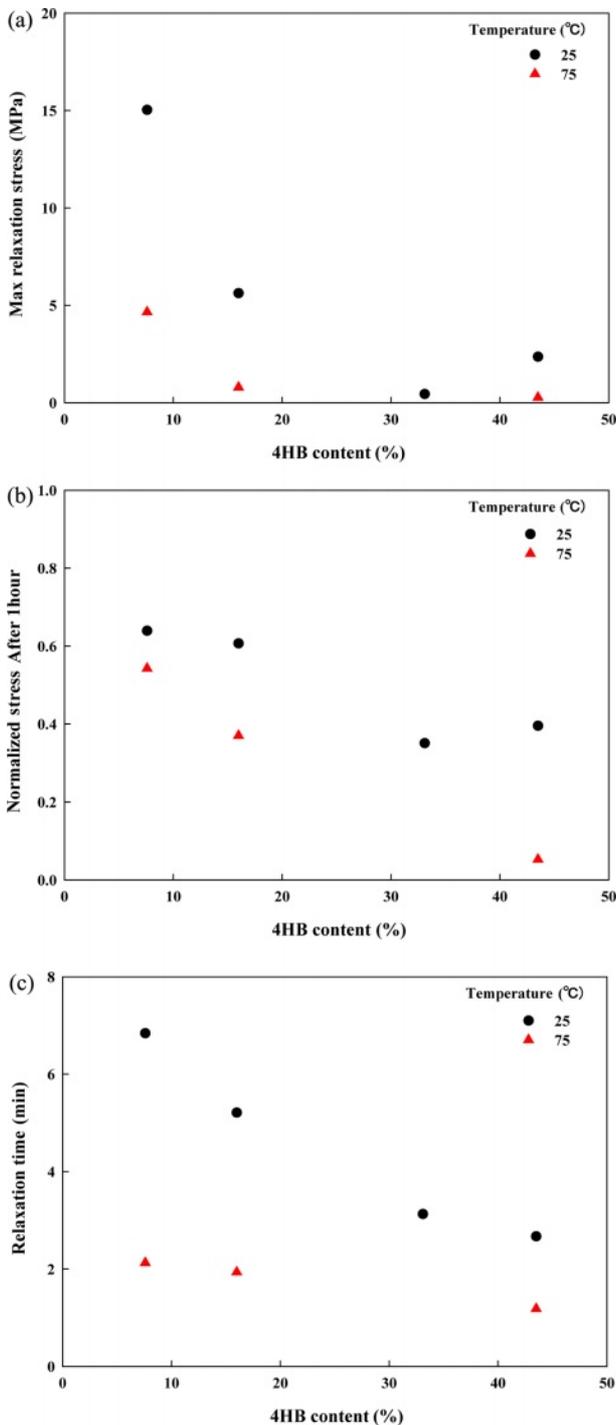


Figure 8. Effect of relaxation temperature on relaxation behavior of P(3HB-co-4HB): (a) maximum relaxation stress; (b) normalized relaxation stress after 1 hour; (c) relaxation time.

응력이완이 매우 급격하게 일어남을 알 수 있다. 4HB 함량은 PHA36보다 높으나 결정성을 유지하는 PHA42는 PHA36보다 다소 응력이완이 천천히 일어남을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 사슬의 유연성이 우수한 4HB 함량이 증가됨에

따라 응력이완이 증가되며 4HB 함량 증가에 따른 비결정화 역시 응력이완을 방해하는 요인으로 작용함을 알 수 있다.

Figure 8에 사용 온도가 응력이완에 미치는 영향을 나타내었다. 응력이 가해지는 온도를 25 °C에서 75 °C로 증가시키면 P(3HB-co-4HB) 거시구조와 유무와 관계없이 초기 응력이 현저하게 감소되며 25 °C에 비하여 응력이완이 급격하게 일어남을 알 수 있다. 하지만 1시간 후의 normalized된 잔류 응력 (σ/σ_0)은 높은 결정성을 유지하는 PHA7은 25 °C와 유사한 60%를 유지하는 반면 4HB 함량 증가에 의하여 결정성이 감소되는 PHA16는 40%로 현격한 응력이완을 보임을 알 수 있다. 특히, 비결정성인 PHA36은 온도 증가에 의한 사슬 유연성 증가에 의하여 75 °C에서의 응력이완 실험 자체가 불가능하였다. 반면 PHA42는 PHA36에 비하여 4HB 함량은 높으나 사슬 randomness의 감소에 의하여 결정성이 유지되어 75 °C에서 5% 정도의 normalized된 잔류 응력을 갖는다. 이러한 변화는 P(3HB-co-4HB)의 유리전이온도가 실험 온도인 75 °C보다 현저히 낮음에 따라 온도 증가에 따른 사슬 유동성 증가에 따른 결과로 해석할 수 있다. 이상의 결과로부터 응력이완 온도는 결정성 P(3HB-co-4HB) (4HB 함량 7% 이내)의 응력이완 속도는 증가시키나 normalized된 잔류 응력은 크게 변화되지 않는 반면 결정성이 낮거나 비결정성인 PHA(4HB 함량 16% 이상)는 응력이완 속도와 최종 잔류 응력 감소를 초래함을 알 수 있다.

Figure 8(c)에 식 (1)의 generalized Maxwell 점탄성 모델을 적용시켜 구한 relaxation time(τ_R)을 4HB 함량에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 4HB 함량 증가에 따라 relaxation time이 감소되는 것으로 보아 사슬이완이 빨리 일어남을 알 수 있으며 사슬 randomness에 의해 형성된 결정 유무 또한 relaxation time에 영향을 미침을 알 수 있다. 즉, 사슬 randomness의 감소에 의하여 결정성을 유지하는 PHA42는 사슬 유동성이 큰 4HB 함량이 증가에 의한 relaxation이 형성된 결정에 의하여 방해를 받아 비 결정성인 PHA36에 비하여 relaxation이 서서히 일어남을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 4HB 함량 증가와 이에 따른 결정화 감소는 응력이완시간을 감소시켜 P(3HB-co-4HB)의 용융 가공 시 shrinkage를 유발할 수 있어 적정량의 4HB 함량으로 공중합체를 제조해야 함을 알 수 있다.

Figure 9에 PHA7/PHA36과 PHA7/PHA42 혼합물의 조성비에 따른 응력이완 곡선을 나타내고 Figure 10에 이들을 normalized relaxation stress로 다시 도시하였다. 4HB 함량이 작아 결정성을 유지하는 PHA7에 4HB 함량이 많은 비결정성 PHA36 그리고 결정성 PHA42를 각각 용융 혼합했을 때 4HB 함량이 많은 P(3HB-co-4HB) 양이 증가됨에 따라 초기 응력이 감소된다. 이는 3HB에 비하여 4HB 사슬 유연성이 우수하여 인장강도가 감소함에 기인된다. 초기응력의 감소 폭은 결정성 PHA42의 혼합물에 비해 비결정성 PHA36을 혼합

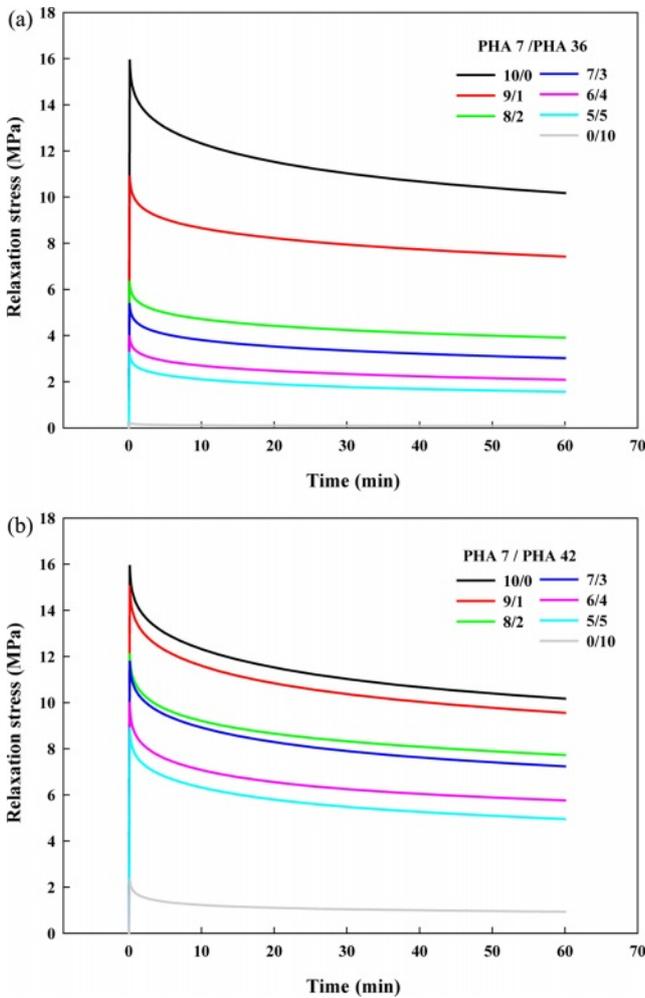


Figure 9. Stress relaxation behavior of P(3HB-co-4HB) mixtures at 25 °C: (a) PHA7/PHA36; (b) PHA7/PHA42.

한 것의 감소 폭이 큼을 알 수 있다. 이러한 결과는 4HB 함량과 함께 결정성 PHA7에 혼합된 4HB 함량이 큰 P(3HB-co-4HB)의 거시구조 또한 이들 혼합물의 인장강도를 좌우하는 요인임을 알 수 있다. 시간에 따른 응력이완 정도를 나타내는 normalized relaxation stress는 Figure 10에서 확인된 바와 같이 4HB 함량이 많은 PHA36과 PHA42를 첨가함에 따라 응력이완이 빨리 일어남으로 보다 사슬 유연성이 우수한 4HB 사슬에 의하여 응력이완이 빨리 일어남을 알 수 있다. 이러한 응력이완은 결정성 PHA42 보다는 비결정성 PHA36을 혼합할 때 더 빨리 일어남을 보이며 이는 응력이완 현상이 4HB 사슬 유연성과 함께 결정성 유무에도 관계가 있음을 알 수 있다.

Figure 11(a)에 사용온도가 혼합물의 초기 응력 변화에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 25 °C에서는 비결정성 PHA36과 결정성 PHA42를 PHA7에 혼합하는 경우, 초기 응력 값이 감소됨을 보이며 이러한 감소폭

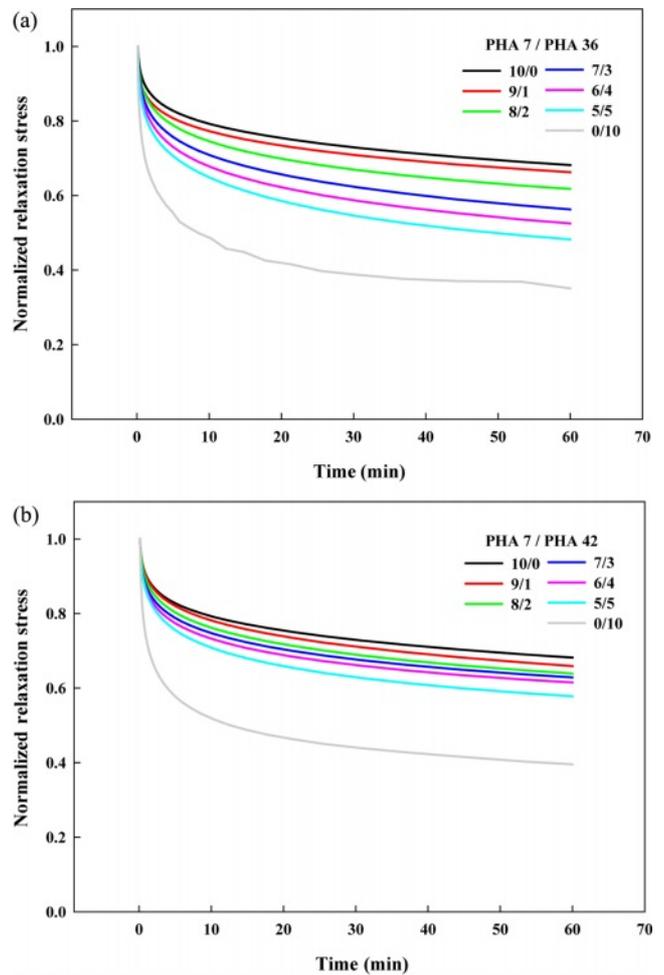


Figure 10. Normalized relaxation stress of P(3HB-co-4HB) mixtures at 25 °C: (a) PHA7/PHA36; (b) PHA7/PHA42.

이 4HB 함량이 적으나 비결정성인 PHA36을 첨가하는 경우 더 큼을 알 수 있다. 반면 이완 온도를 75 °C로 증가시키면 결정성과 비결정성 P(3HB-co-4HB) 혼합에 따른 차이가 매우 작아 짐을 알 수 있다. 즉, 사슬의 유동성이 큰 높은 이완 온도에서는 첨가 P(3HB-co-4HB)의 결정성 유무가 초기 응력에 미치는 영향이 적은 반면, 사슬의 유연성이 감소되는 낮은 온도에서 4HB 함량과 함께 결정성이 초기 응력을 좌우하는 요소임을 알 수 있다.

혼합물의 응력이완 현상을 확인하기 위하여 1시간 이후에 normalized relaxation stress를 Figure 11(b)에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 4HB 함량이 많은 P(3HB-co-4HB)를 첨가함에 따라 응력이완이 빨리 일어남을 알 수 있으며 초기 응력과는 달리 이들의 결정성 유무와는 크게 관계가 없음을 알 수 있다. 이는 응력이완 현상이 결정 사슬 보다는 비결정사슬의 이완에 의하여 좌우됨을 반증한다. Figure 11(c)에 혼합물의 응력 이완 실험에 해당되는 standard linear solid

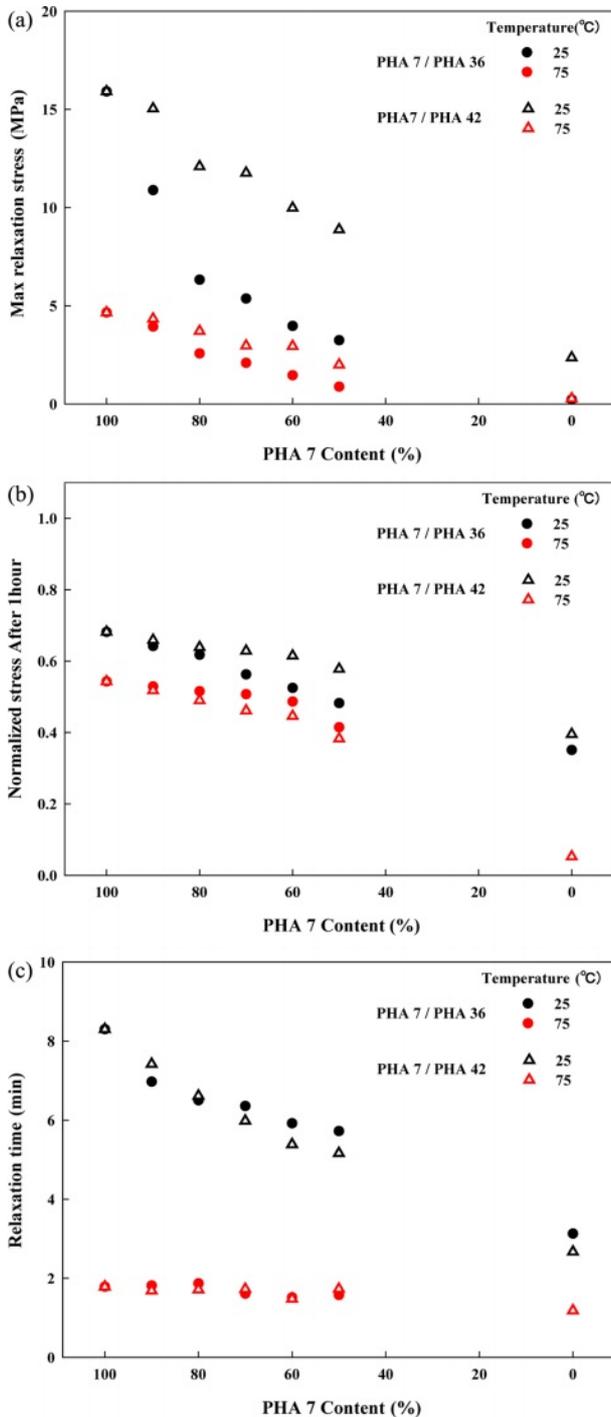


Figure 11. Effect of relaxation temperature on relaxation behavior of P(3HB-co-4HB) mixtures: (a) maximum relaxation stress; (b) normalized relaxation stress after 1 hour; (c) relaxation time.

model의 이론 값을 회귀분석을 통하여 위 모델의 점탄성 매개변수인 relaxation time을 나타내었다. Figure 11(b)의 응력이완 곡선에서 확인된 바와 같이 25 °C에서는 PHA7에 혼합된 4HB 함량이 많은 P(3HB-co-4HB)의 양에 따라 relaxation

time이 증가됨을 보여 응력이완 현상이 빨라짐을 알 수 있으나 이들의 결정성 유무에는 커다란 변화가 없음을 알 수 있으며 온도를 75 °C로 증가시키면 4HB 사슬 양의 증가에도 relaxation time이 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 즉, P(3HB-co-4HB)의 응력이완은 낮은 온도에서 비결정성 사슬의 사슬 유연성에 의하여 빨라질 수 있으나 온도를 증가시키기에 따라 응력이완이 빨리 진행되어 이들 사슬의 함량에는 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 P(3HB-co-4HB)의 응력이완 현상은 비 결정사슬의 사슬 유연성에 좌우되며 이완 온도를 증가시키면 3HB와 4HB 사슬의 유연성이 유사해짐에 따라 혼합에 의한 4HB 사슬 양의 조절에 의하여 응력이완 거동의 변화가 없음을 알 수 있다.

결론

본 연구에서는 박테리아에 의하여 생성되는 생분해성 고분자인 P(3HB-co-4HB)의 형태학적 변화에 따른 응력이완 현상 변화를 살펴본다 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

응력 변화는 P(3HB-co-4HB) 공중합체의 4HB 함량과 사슬 sequence distribution변화에 직접적인 영향을 받음을 알 수 있었다. 3HB 사슬에 비하여 사슬 유연성이 우수한 4HB 사슬 증가에 의하여 응력이완이 더 빨리 일어나나 박테리아의 발효과정에서 공중합체의 sequence distribution(randomness) 변화에 의한 결정화에 의하여 응력이완이 방해 되었음을 알 수 있었다. 사용온도 증가는 사슬의 유동성을 증가시켜 응력이완을 가속화시키나 4HB 사슬 및 결정화도의 응력이완 현상에 대한 영향은 감소됨을 알 수 있었다. 상업적인 대량생산에서는 어려운 발효과정에 의한 미시구조 조절에 의한 응력이완 대신, 4HB 함량과 결정화도가 다른 P(3HB-co-4HB)의 용융 블렌딩하여 4HB 함량과 결정화도를 변화시켜 응력이완 조절이 가능함을 확인하였다.

이해상충: 저자(들)는 이해상충이 없음을 선언합니다.

참고 문헌

1. Nikodinovic-Runic, J.; Guzik, M.; Kenny, S. T.; Babu, R.; Werker, A.; Connor, K. E. Carbon-rich Wastes as Feedstocks for Biodegradable Polymer (polyhydroxyalkanoate) Production Using Bacteria. *Adv. Appl. Microbiol.* **2013**, *84*, 139-200.
2. Suzuki, M.; Tachibana, Y.; Kasuya, K. I. Biodegradability of Poly(3-hydroxyalkanoate) and Poly(ϵ -caprolactone) via Biological Carbon Cycles in Marine Environments. *Polymer J.* **2021**, *53*, 47-66.
3. Holmes, P. A. Applications of PHB-A Microbially Produced Biodegradable Thermoplastics. *Phys. Technol.* **1985**, *16*, 32-36.
4. Hong, S. G.; Hsu, H. W.; Ye, M. T. Thermal Properties and Applications of Low Molecular Weight Polyhydroxybutyrate. *J.*

- Therm. Anal. Calorim.* **2013**, 111, 1243-1250.
5. Weihua, K.; He, Y.; Asakawa, N.; Inoue, Y. Effect of Lignin Particles as a Nucleating Agent on Crystallization of Poly(3-hydroxybutyrate). *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 94, 2466-2474.
 6. Abdelwahab, M. A.; Flynn, A.; Chiou, B. S.; Imam, S.; Orts, W.; Chiellini, E. Thermal, Mechanical and Morphological Characterization of Plasticized PLA-PHB Blends. *Polym. Degrad. Stabi.* **2012**, 97, 1822-1828.
 7. Sadeghi, D.; Karbasi, S.; Razavi, S.; Mohammadi, S.; Shokrgozar, M. A.; Bonakdar, S. Electrospun Poly(hydroxybutyrate)/Chitosan Blend Fibrous Scaffolds for Cartilage Tissue Engineering. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133, 44171.
 8. Kamiya, N.; Yamamoto, Y.; Inoue, Y.; Chujo, R.; Doi, Y. Microstructure of Bacterially Synthesized Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Macromolecules.* **1989**, 22, 1676-1682.
 9. Doi, Y.; Segawa, A.; Kunioka, M. Biosynthesis and Characterization of Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) in *Alcaligenes Eutrophus*. *Intern. J. Biol. Macromol.* **1990**, 12, 106-111.
 10. Laird, K. CJ Bio has big plans for PHA, Sustainable Plastics 2022 Oct. <https://www.sustainableplastics.com/news/cj-bio-has-big-plans-pha>.
 11. Jo, M.; Jang, Y.; Lee, E.; Shin, S.; Kang, H. J. Effect of 4-Hydroxybutyrate Content on Physical Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Polym. Korea.* **2022**, 46, 551-558.
 12. Kwon, S.; Zhang, T.; Jang, Y.; Jung, M.; Lee, E.; Kang, H. J. Non-isothermal Crystallization of Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Polym. Korea.* **2022**, 46, 661-670.
 13. Zhu, Z.; Dakwa, P.; Tapadia, P.; Whitehouse, R. S.; Wang, S. Q. Rheological Characterization of Flow and Crystallization Behavior of Microbial Synthesized Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules.* **2003**, 36, 4891-4897.
 14. Zhang, T.; Jang, Y.; Lee, E.; Shin, S.; Kang, H. J. Supercritical CO₂ Foaming of Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Polymers.* **2022**, 14, 2018.
 15. Parulekar, Y.; Mohanty, A.K.; Extruded Biodegradable Cast Films from Polyhydroxyalkanoate and Thermoplastic Starch Blends: Fabrication and Characterization. *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, 292, 1218-1228.
 16. Bugnicourt, E.; Cinelli, P.; Lazzeri, A.; Alvarez, V. A. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of Synthesis, Characteristics, Processing and Potential Applications in Packaging. *Express Polym. Lett.* **2014**, 8, 791-808.
 17. Brigham, C. J.; Sinskey, A. J.; Applications of Polyhydroxyalkanoates in the Medical Industry. *Intern. J. Biotechnol. Wellness Ind.* **2012**, 1, 52.
 18. Tobolsky, A. V. Stress Relaxation Studies of the Viscoelastic Properties of Polymers. *J. Appl. Phys.* **1956**, 27, 673-685.
 19. Papanicolaou, G. C.; Zaoutsos, S. P. Viscoelastic Constitutive Modeling of Creep and Stress Relaxation in Polymers and Polymer Matrix Composites. *Creep and Fatigue in Polymer Matrix Composites*; Rui, M. G., Ed.: Woodhead Publishing: Oxford, 2019, pp 3-59.
 20. Renaud, F.; Dion, J. L.; Chevallier, G.; Tawfiq, I.; Lemaire, R. A New Identification Method of Viscoelastic Behavior: Application to the Generalized Maxwell Model. *Mech. Syst. Signal Process.* **2011**, 25, 991-1010.
 21. Jozwiak, B.; Orczykowska, M.; Dziuvubaju, M. Fractional Generalizations of Maxwell and Kelvin-Voigt Models for Biopolymer Characterization. *PLoS One.* **2015**, e0143090.
 22. Vieira, A. C.; Guedes R. M.; Tita V. Constitutive Modeling of Biodegradable Polymers: Hydrolytic Degradation and Time-dependent Behavior. *Intern. J. Sol. Stru.* **2014**, 51, 1164-1174.
 23. Huong, K. H.; Sevakumaran, V.; Amirul, A. A. P (3HB-co-4HB) as High Value Polyhydroxyalkanoate: Its Development Over Recent Decades and Current Advances. *Crit. Rev. Biotechnol.* **2021**, 41, 474-490.
- 출판자 공지사항:** 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.