

생분해성 Poly(L-lactic acid)/Poly(β -hydroxynonanoate) 블렌드의 열적 성질 및 결정화거동

박상혁 · 김영백* · 이두성 †

기능성 고분자 신소재 연구센터, 성균관대학교 고분자공학과, *배재대학교 신소재공학과
(1999년 12월 28일 접수)

Thermal Properties and Crystallization of Biodegradable Poly(L-lactic acid) and Poly(β -hydroxynonanoate) Blend

Sang Hyuk Park, Young Baek Kim*, and Doo Sung Lee †

Center for Advanced Functional Polymers,

Department of Polymer Sci. and Eng., Sungkyunkwan Univ., Suwon, Kyungki 440-746, Korea

*Polymer Engineering Department, PaiChai Univ., Daejeon, Korea

†e-mail : dslee@skku.ac.kr

(Received December 28, 1999)

요약: Poly(L-lactic acid)(PLLA)/poly(β -hydroxynonanoate)(PHN) 블렌드의 혼화도와 결정화거동을 연구하기 위해 여러 중량 혼합비의 시료를 제조하였다. DSC, XRD 및 편광현미경을 이용하여 PLLA/PHN 블렌드의 열적 성질 및 특성을 연구하였다. PLLA와 PHN은 무정형 영역에서 부분적인 상용성을 가졌으며 PLLA의 결정화도는 PHN이 첨가됨으로 인하여 증가되었다. 그리고 PHN이 첨가됨으로써 PLLA의 T_g , T_c , T_m 의 이동이 있었다. 편광현미경 분석을 통하여 PLLA 구정의 수는 PHN이 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있었다. 이로부터 PHN은 PLLA에 대하여 기핵제의 역할이 있음이 관찰되었다.

ABSTRACT: A series of poly(L-lactic acid) (PLLA)/poly(β -hydroxynonanoate) (PHN) blend were prepared to study the miscibility and the crystallization behaviors. The thermal behaviors and characterization of PLLA/PHN blends were studied using differential scanning calorimetry (DSC), XRD and polarizing optical microscopy (POM). The PLLA and PHN are partially miscible in amorphous region. The crystallinity of PLLA increased as the content of PHN increased, and T_g , T_c , and T_m of PLLA shift as the content of PHN increased. Moreover, the number of PLLA spherulite increased as the content of PHN increased in the POM experiment. Thus, PHN acted as a nucleating agent to PLLA.

Keywords: poly(L-lactic acid), poly(β -hydroxynonanoate), biodegradable polymer, nucleating agent.

서 론

생분해성 고분자는 최근 고분자 산업에서 고려해야만 하는 환경문제와 더불어 환경 및 의료분야의 잠재적인 응용성과 환경 친화적인 성질 때문에 많은 관심을 보이고 있다. 더욱이 의료용 고분자재료로서 각광

받고 있는 지방족 폴리에스터의 경우 poly(L-lactic acid)(PLLA),¹ poly(D-lactic acid) (PDLA),² poly(D,L-lactic acid)(PDLLA),³ poly(glycolic acid)(PGA), poly(β -hydroxybutyrate)(PHB),⁴ 그리고 poly(ϵ -caprolactone)(PCL)⁵ 등이 있으며 이것들의 공중합체나 블렌드에 관한 연구가 활발히

진행되어져 왔다.⁶⁻⁹ 이러한 고분자의 매력은 환경 친화적인 것 뿐만 아니라 인체 내에서도 생체분해성이 있기 때문이다. 그리고 poly((R)-3-hydroxyalkanoate)s(PHAs)는¹⁰ 다양한 종류의 박테리아로부터 생합성하여 얻어낸 생분해성 폴리에스터로서 최근 연구가 빠르게 진행되고 있다. 이것은 박테리아 등의 미생물로부터 다양한 종류의 PHAs를 생산해 낼 수 있다는 장점이 있다. Poly(β -hydroxybutyrate)(PHB)와⁴ 그것의 공중합체 형태인 poly(β -hydroxybutyrate-co-valerate)(PHBV)에 대한 연구는 심도 있게 논의된 바 있으며 PHBV의 경우 BiopolTM이라는 상품명으로 이미 상업화된 단계이다. PHB는 부식되기 쉽고 약간의 결정화도(25% 이상)를 가지는 고분자이며 제한된 가공성 때문에 산업 응용성에 어려움이 많았다. 최근 연구에서는 PHB의 이런 단점을 보완하여 탄성체의 성질을 띤 PHAs의 연구가 보고되고 있다.⁸ 이 실험에서 사용된 poly(β -hydroxynonanoate)(PHN)는 탄성체의 성질을 지닌 PHAs계열의 고분자이다. 그리고 이번 실험에 사용될 고분자로서 PLLA는 internal fixation device (bone screws, bone plate, fracture fixation) 등으로 사용되며 좋은 강도를 지나나 잘 부러지며 가공이 어려운 단점이 있다. PLLA의 물성 조절 및 생분해도 조절은 결정화도 조절로써 인체 내부에서 사용기간 및 강도 유지기간을 조절할 수 있으며 그러한 PLLA의 결정화도 조절은 열처리나 기핵제를 사용함으로써 조절할 수 있다. 본 연구에서는 PLLA와 PHN의 블렌드를 통하여 PLLA의 물성 조절을 위한 결정화도 조절 및 PLLA에 대한 PHN의 역할을 열적 특성의 변화와 모폴로지의 변화를 통하여 관찰해보았다.

실 험

시 료. 본 실험에서 사용된 PLLA는 일본 Shimadzu사로부터 구입하였으며 정제하지 않고 그대로 사용하였다. PHN은 *Pseudomonas oleovorans*가 신진대사를 통하여 세포 내에서 합성하여 얻은 것이다. 간단히 요약된 합성방법은 다음과 같다. 배양기 안에 박테리아와 undecanoic acid를 일정량 투입한 다음 배양, 원심분리, 동결건조, 추출 그리고 침전

Table 1. Characteristics of Polymer Used in This Study

materials	poly(L-lactic acid)	poly(β -hydroxynonanoate)
M_w	174000	155,000
MWD	1.93	2.09
	Shimadzu사	synthesized

M_w , MWD were characterized by GPC.

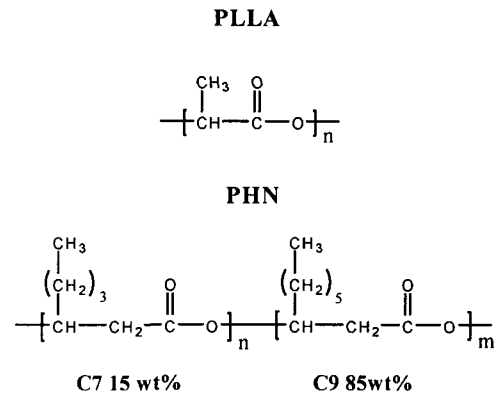


Figure 1. Chemical structures of poly(L-lactic acid) PLLA and poly(β -hydroxynonanoate) PHN.

의 절차를 거쳐 PHN을 제조하였다. 본 실험에 사용한 고분자에 대한 정보를 Table 1에 나타내었다. 이 실험에 사용된 각 고분자의 화학적 구조와 PHN공중합체의 각 중량함량을 Figure 1에 나타내었다. GPC를 이용하여 분자량을 측정해 본 결과 PLLA의 중량평균분자량은 175000이었으며 분산도는 1.93이었다. PHN의 중량평균분자량은 155000이었으며 분산도는 2.09이었다. PLLA는 펠렛상의 것으로 경직한 성질을 가지며 높은 결정성을 가진다. PHN은 약간의 결정성을 가지나 유리전이온도(T_g)가 매우 낮은 관계로 상온에서 약간 끈적이는 탄성체의 성질을 가진다.

블렌드 필름의 제조. PLLA/PHN의 중량 혼합비는 100/0, 90/10, 80/20, 75/25, 50/50, 25/75, 20/80, 10/90, 0/100로 하였다. 각각의 블렌드는 chloroform에 전체농도를 1 g/dL로 하여 용액 블렌드하였다. 균일하게 혼합하기 위해 상온에서 12시간 교반하였다. 제조된 PLLA/PHN 블렌드를 petri dish에 캐스팅하여 상온에서 24시간 동안 휘발시켰다. 그 후 생성된 필름을 1주일 동안 상온에서 진공

건조시킨 후 분석하였다. 시편의 두께는 평균 50 μm 정도로 제조하였으며 시편이 보관 중에 결정화하는 것을 방지하기 위해 -20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 냉동보관 하였다.

동적 DSC 열분석. 열적 거동 특성 변화를 관찰하기 위해 DSC (differential scanning calorimeter : DSC 2910, TA Instrument Co.)를 사용하였다. 측정시료의 무게는 약 8 mg 정도를 취하여 승온 및 냉각 속도를 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 측정하였다. 온도 보정은 indium으로 하였고 충분한 질소 분위기 하에서 실험을 진행하였다. 측정은 PLLA의 열분해를 감안하여 상온에서부터 200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 일차 승온하여 블렌드 필름의 과거 열 이력을 없앤 후 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 -80 $^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각시킨 다음 -80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 이차 승온하였다. DSC 실험에서 승온하면서 유리전이 온도 (T_g), 저온결정화온도 ($T_{c, \text{heating}}$), 용융점 (T_m), 용융열량 (ΔH_m) 등을 측정하였다.

등온 DSC 열분석. 등온 결정화 (isothermal crystallization) 실험을 위해 다음과 같은 조건으로 실험을 진행하였다. DSC상에서 각각의 pan을 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3분간 등온 열처리하여 충분히 열 이력을 제거한 다음 급냉시킨 후 100~140 $^{\circ}\text{C}$ ($T_{c, \text{cooling}}$ 부근) 사이에서 등온 열처리하였다. 이 실험에서 구한 용융열량 (ΔH_m)을 이용하여 Avrami 식에서 결정화 메카니즘 및 결정의 기하학적 형태를 나타내는 n 값을 구하여 블렌드 조성에 따라 비교하였고 결정화 성장 파라미터 K_n 을 유도하여 비교하였다.

X-선 회절 패턴분석. XRD 측정은 포항 방사광 가속기 3C2라인의 XRD 장치를 이용하였다. X-ray의 파장은 1.608 \AA 이고 에너지 범위는 4-12 keV이며 50 mA이었다. 시편은 1 mm 두께로 제조하였다. 분석을 위한 실험조건은 다음과 같다. 시료 지지대에 빔을 수직으로 조사하게 한 다음 부착된 각도계의 탐지범위는 5-40 $^{\circ}$ 로 하여 0.05 $^{\circ}$ 마다 0.5 $^{\circ}/\text{min}$ 의 속도로 탐지하였다. 그리고 count time은 1.0초로 하였다.

편광현미경을 이용한 결정화 거동 관찰. PLLA/PHN 블렌드의 결정화 거동을 관찰하기 위하여 편광현미경 (polarized optical microscope : OPTIPHOTO2-POL, Nikon)을 사용하였다. 시편의 제조는 두 장의 cover glass 사이에 50 μm 두께의 polyimide 필름으로 가장자리를 밀봉한 후 각 블렌드 필름을 약 20 μm

두께로 cover glass에 solvent-casting 하였다. 등온 상태에서 블렌드 필름의 결정화 거동을 관찰하기 위해 위에서 제조된 cover glass를 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1분간 방치시킨 후 125 $^{\circ}\text{C}$ 로 항온유지 되어진 현미경 관찰용 hot stage에서 PLLA/PHN 블렌드의 결정화 거동을 관찰하였다. 실험을 위한 모든 과정은 충분한 질소환경에서 진행하였다.

결과 및 고찰

동적 DSC 열분석을 통한 블렌드의 열적 특성 분석. PLLA/PHN 블렌드의 열적 특성을 연구하기 위해 앞서 순수한 PLLA와 PHN의 열적 특성을 관찰해 보았다. PHN은 Figure 2에서 보여진 바와 같이 일차 승온 시에는 용융 피크를 볼 수 있었으나 이차 승온 시에는 용융 피크가 나타나지 않았다. 이는 PHN의 결정화 속도가 매우 느리기 때문에 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 냉각 속도에서는 결정이 형성되지 않았기 때문이다.¹¹ 다른 연구자에서도 이런 보고가 있었으며 PHN은 안정한 상태 (stable state)까지 이르는 데는 3주 이상 걸리는 것으로 보고되었다.¹² 열처리실험을 제외한 실시간 DSC scanning에서 PHN은 PLLA에 대하여 무정형 고분자와 같은 영향을 미치는 것이라고 할 수 있을 것이다. 그리고 PLLA가 열처리에 따른 결정화

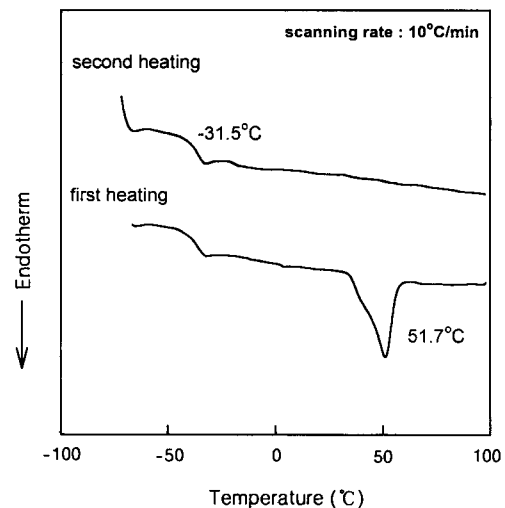


Figure 2. First and second heating scans of DSC thermograms of PHN.

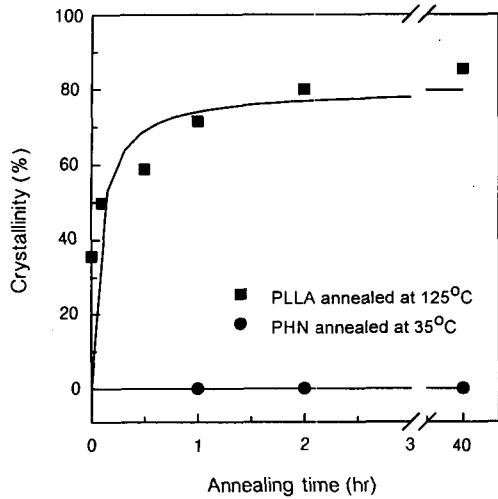


Figure 3. Normalized degree of crystallinity (%) evaluated from DSC thermograms.

도의 변화 정도를 알기 위해 Figure 3에서 보여진 바와 같이 열처리 시간에 따른 각 고분자의 결정화도를 산출하였다. 여기서 PLLA의 열처리 온도(125 °C)는 DSC상에서 승온시 나타나는 $T_{c, heating}$ 에 기준 한 것이다. 또한 PHN의 열처리 온도(35 °C)는 DSC상에서 일차 냉각시 나타나는 $T_{c, cooling}$ 에 기준하였다. PLLA에 대한 결과는 아래의 (1), (2)식에 대입하여 각 블렌드에서 PLLA의 결정화도를 얻었다. 그러나 PHN은 40시간 열처리하는 동안 어떤 용융 피크도 관찰하지 못하였다.

PLLA/PHN 블렌드의 중량혼합비를 100/0, 90/10, 80/20, 75/25, 50/50, 25/75, 20/80, 10/90 그리고 0/100의 비로 용액 블렌드한 시료들의 승온 과정에서의 열적 특성을 DSC로 측정된 결과는 Figure 4와 같다. Figure 4는 이차 승온 열곡선이다. 그리고 이 그림에 대한 열적 특성을 Table 2에 나타내었다. PLLA의 결정화도($X_c(\%)$)는 Figure 4의 DSC상에서 이차 승온때 나타난 용융 열량을 기준으로 산출하였다. 각각의 블렌드에서 PLLA의 함유량에 대한 PLLA의 상대적인 결정화도는 Figure 5에서 보여진 것과 같다. 전체 블렌드에서 PLLA의 함유량(x_{PLLA})은 다음의 (1)식으로부터 계산하였다. 그리고 블렌드 내의 PLLA의 결정화도는 (2)식으로부터 산출하였다.

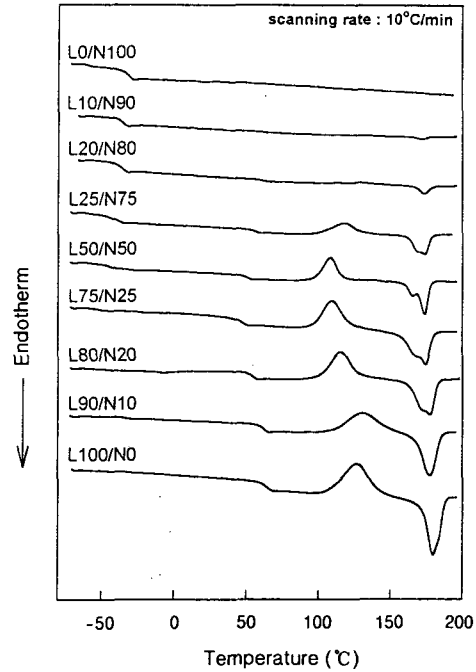


Figure 4. DSC second heating thermograms of PLLA/PHN blends.

$$x_{PLLA} = \frac{PLLA(wt)}{PLLA(wt) + PHN(wt)} \quad (1)$$

$$X_c = 100 \cdot (\Delta H_m) / (93 \cdot x_{PLLA}) \quad (2)$$

여기서 ΔH_m 는 용융 열량을 나타낸다. 식 (2)의 93 (J/g)은 Fischer에¹³ 의해 보고되어진 PLLA가 무한대의 결정 크기를 가질 때 나타내는 용융 열량이다. Figure 3의 결과와 각 블렌드에서 PLLA의 결정화도의 변화인 Figure 5의 결과와 비교하여 보면 블렌드한 것 중 최고의 결정화도를 가지는 블렌드 조성인 L25/N75의 결정화도는 PLLA를 1시간 정도 열처리한 결정화도와 비슷한 값을 가질 정도로 증가하였음을 알 수 있다. 또한 Figure 5의 결과는 DSC상에서 두 물질이 녹음 상태를 지난 이차 승온 결과를 바탕으로 하여 산출한 값이다. 그러므로 이것은 실제적으로 PHN의 영향으로 PLLA의 결정화도가 증가함을 의미한다. Table 2에서 보여지는 각각의 T_g , T_c , T_m 들은 전체적으로 L50/N50 쪽으로 이동하였다. 특히 PLLA의 T_g 와 T_m 을 살펴보면 T_g 는 순수한 PLLA 시료보다도 17 °C 정도 감소하였고

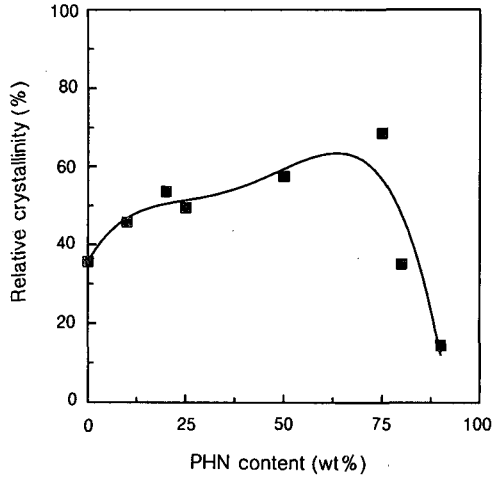


Figure 5. Relative crystallinity (%) of PLLA in PLLA/PHN blends. These results are evaluated from DSC second heating thermograms. Each relative crystallinity (%) of PLLA has been calculated from equation (1) and (2).

T_m 은 순수한 PLLA 시료보다도 8 °C 정도 감소하였다. Figure 6은 PLLA/PHN 블렌드가 DSC상에서 이차 승온 때 나타난 T_g 를 PHN 중량비의 함수로 나타내었다. Figure 6에서 나타난 바와 같이 블렌드의 T_g 감소현상과 L25/N75, L50/N50에서 PLLA와 PHN의 중간의 T_g 가 나타나는 것은 블렌드가 DSC상에서 일차 승온 시 PLLA의 무정형 영역에서 PHN과 PLLA가 부분적인 혼화성이 있음을 내포하는 것이다. 전체 블렌드의 T_g 는 L100/N0에서부터 L75/N25까지 감소하다가 다시 L50/N50에서 L25/

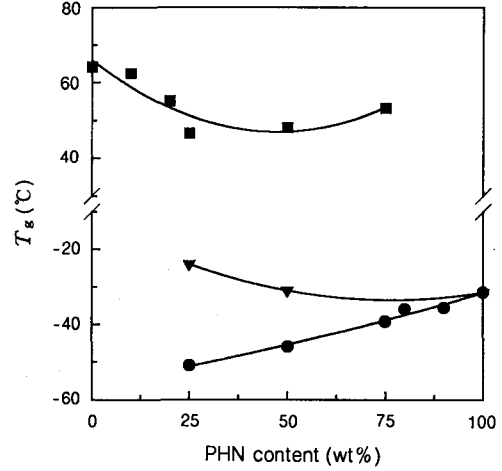


Figure 6. T_g behaviours as function of PHN content (wt%) in PLLA/PHN blends. Peak temperatures have been evaluated from DSC second heating thermograms.

N75까지의 블렌드에서는 순수한 PLLA의 T_g 쪽으로 증가하는데 반하여 T_m 은 계속적으로 감소하는 것을 알 수 있다. PLLA/PHN 블렌드에서 T_g 와 T_m 의 감소 결과로 미루어 L100/N0에서 L75/N25까지는 PLLA의 무정형 영역에서 PHN이 PLLA의 세그먼트와 세그먼트 사이에 들어가서 PLLA 세그먼트의 유연성을 증가시키는 일종의 가소제와 같은 역할을 하였기 때문이라 사료되어진다.¹⁴ L50/N50에서 L25/N75까지 PLLA의 결정화도는 계속적으로 증가하였지만 PLLA의 T_g 는 감소하지 않고 순수한 PLLA의 T_g 쪽으로 다시 증가하였다. 이는 PHN이

Table 2. Thermal Properties of PLLA/PHN Blends

composition (PLLA/PHN) ^b	code	T_g , PHN ^d	$T_{g, middle}$ ^d	T_g , PLLA ^d	T_c , heating ^d	T_c , cooling ^c	T_m , PLLA ^d
(100/0)	L100/N0			64.1	126.2	132.4	179.4
(90/0)	L90/N10	- ^a	+ ^a	62.4	129.7	145.5	177.5
(80/20)	L80/N20	- ^a	+ ^a	55.1	115.4	134.6	177.2
(75/25)	L75/N25	-51.0	-24.0	46.6	109.1	121.0	174.2
(50/50)	L50/N50	-46.0	-31.0	48.0	107.9	69.8	173.9
(25/75)	L25/N75	-39.3	+ ^a	53.1	118.0	116.9	173.9
(20/80)	L20/N80	-35.9	+ ^a	62.8	- ^a	144.6	173.5
(10/90)	L10/N90	-35.9	+ ^a	- ^a	- ^a	150.5	171.4
(0/100)	L0/L100	-31.5				34.2	- ^a

^a Not estimated. ^b Weight fraction of each blend. ^c Estimated from first cooling results of DSC thermograms. ^d Estimated from second heating results of DSC thermograms.

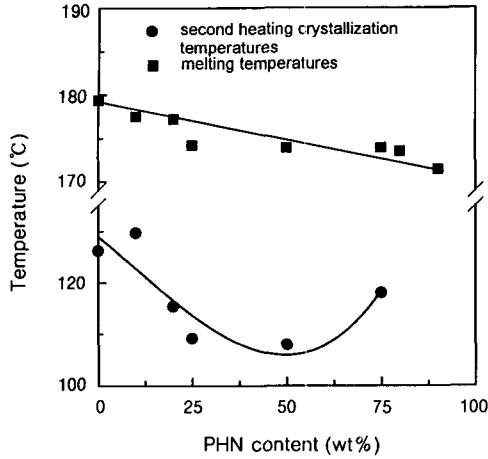


Figure 7. Crystallization temperatures and melting temperatures of PLLA as function of PHN content (wt%) in PLLA/PHN blends. Peak temperatures have been evaluated from DSC second heating thermograms.

더 이상 PLLA에 대하여 가소제의 역할을 하지 못하지만 Figure 5에서 PLLA의 결정화도가 L25/N75 까지 계속적으로 증가하는 결과를 볼 때 PHN이 PLLA에 대하여 기핵점을 제공하여 결정을 형성시키는 일종의 기핵제의 역할을 하였기 때문으로 사료된다.

Figure 7에서 보여진 바와 같이 이차 승온시 나타나는 PLLA의 $T_{c, heating}$ 은 감소하였다. 이것은 앞서 말한 PLLA 세그먼트의 운동성의 향상에 기인되는 것이라 생각된다. 또한 결정화온도와¹⁵ T_m 의 감소현상은² 무정형 영역에서 부분적으로 혼화성이 있는 블렌드에서 나타난다. 여기서 PLLA의 T_m 의 감소현상은 PLLA의 결정상 (crystalline phase)이 PHN에 의해 방해를 받았다고 보고되어진 결과와 상응하는 것이다.^{16,17}

등은 DSC 열분석을 통한 블렌드의 결정화 메커니즘의 예측. 각 블렌드를 DSC상에서 200 °C에서 3분간 등은 처리한 다음 급냉시킨 후 110, 115, 120, 125, 130 °C 그리고 140 °C ($T_{c, cooling}$ 부근)의 여러 온도에서 행해졌다. Figure 8은 위의 각 온도에서 등은 처리시키면서 등은 시간에 따른 DSC 열곡선을 나타낸 것이다. Figure 8의 용융 열량값을 토대로 하여 시간에 따른 블렌드의 상대적 결정화도 (X_c)를

산출하였다. 계산식은 아래와 같다.

$$X_c = A(t')/A(\infty) \tag{3}$$

여기서 $A(t')$ 는 Figure 8의 DSC 열곡선 상에서 $t=0$ 에서 $t=t'$ 일 때의 열량값이고 $A(\infty)$ 는 각각 열곡선의 전체 열량이다. 이 결과를 토대로 이미 잘 알려진 Avrami 분석을 통하여 결정화 동역학 정보를 분석하였다. 사용된 Avrami 식은 다음과 같다.

$$\log [-\ln(1 - X_c(t))] = \log K_n + n \log t_c \tag{4}$$

여기서 t 는 열처리 시간이고 n 은 결정 성장 기하학과 핵 생성 메커니즘에 의존하는 Avrami 지수이다. 그리고 K_n 은 결정화 속도 상수이다.^{18,19} (3)식의 결과인 상대적 결정화도를 Avrami 식인 (4)식에 대입하여 대수시간에 대한 $\log[-\ln(1 - X_c(t))]$ 의 결과로부터 각 점들의 직선 부분의 기울기 값(n 값)을 구하여 Figure 9에 나타내었다. 그림에서 L100/N0의 n 값은 온도에 따라 2~3의 값을 가진다.²⁰ 이 값은 3차원적 결정 성장 (three-dimensional crystallite growth)임을 보여주며 또한 이것은 균일한 핵 형성을 가지는 구정 성장을 나타내는 이론적 Avrami 지수값 ($n=3.0$)에 근사하는 수치이다. 이로서 L100/N0의 결정 성장은 무정형 영역과 결정 영역 사이에서 3차원 구정 성장에 의한 결정화임을 알 수 있다.²¹ 그리고 PLLA/PHN 블렌드 내에서 PHN 함량이 증가할수록 n 값이 증가하는 현상을 나타내었다. 이것은 PHN 함량이 증가할수록 블렌드 내에서 PLLA 결정 생성 메커니즘의 변화가 있음을 나타낸다. Mandelkern은 핵 형성과 구정 성장이 일시적으로 함께 일어날 때 Avrami 지수가 3~4의 값을 가짐을 보고하였다.²² L80/N20, L75/N25, L50/N50의 경우 Figure 8에서 보여지는 바와 같이 125 °C 이상에서 L100/N0 보다 더 오랜 시간 동안 결정화하는 것과 Avrami 지수가 3~4의 값을 갖는 것으로 보아 결정화 단계에서 핵 형성과 동시에 구정 성장이 계속적으로 함께 일어나는 것으로 해석된다. 그리고 이것은 PLLA/PHN 블렌드 내에서 PHN 함량이 증가할수록 PLLA의 결정 성장은 구정 성장 기하학 (spherical growth geometry)을 가진 동시 다발적

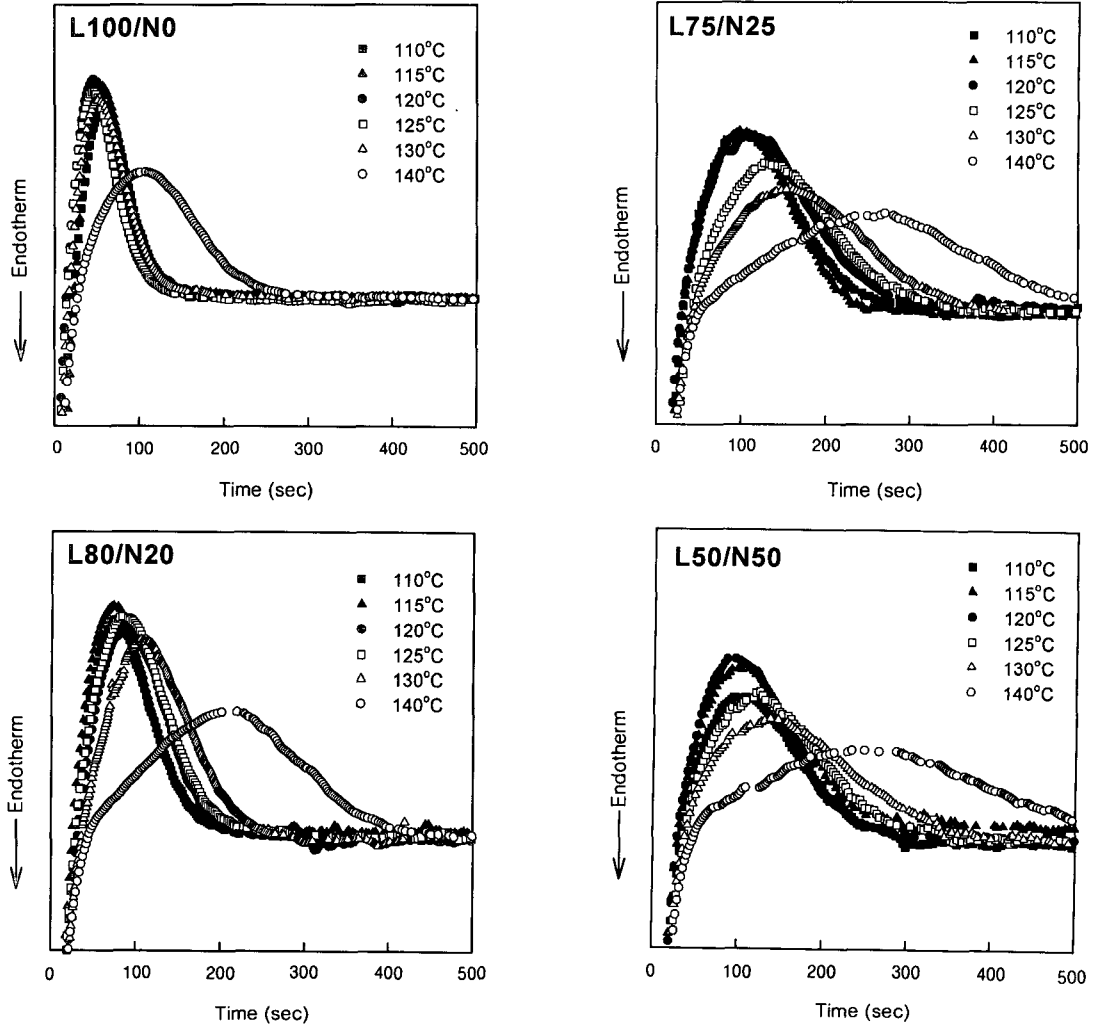


Figure 8. DSC isothermal crystallization curves of PLLA/PHN blends (L100/N0, L80/N20, L75/N25, L50/N50). These samples were annealed at several temperatures after melting 3 min using DSC.

인 기핵 성장 메커니즘을 나타내는 것이라고 말할 수 있다. Figure 10의 결정화 속도 상수 $\log K_n$ 은 Figure 9의 결과를 (4)식에 대입하여 구하였다. $\log K_n$ 값은 PHN의 함량이 증가할수록 감소하였다. 이 결과는 앞서 Figure 8의 설명에서 언급한 바와 같이 후속적으로 핵 형성과 결정 성장이 일어남으로 인하여 넓은 결정화 곡선을 가지기 때문이라고 판단된다.

XRD를 이용한 블렌드의 결정화도 분석. XRD를 이용하여 PLLA/PHN 블렌드 필름의 특성 분석을 하였다. Figure 11에서 보여진 바와 같이 PHN은 $2\theta =$

20° 주변으로 넓은 언덕 모양의 전형적인 무정형 영역의 패턴이 관찰되었고 결정 영역으로는 $2\theta = 4.8^\circ, 20^\circ, 22^\circ$ 에서 관찰되었다.²³ 각각의 d-spacing 거리는 19.40, 4.56, 4.13 Å이었다. $2\theta = 4.8^\circ$ 에서의 19.40 Å의 긴 d-spacing 거리는 Lanz 등의 연구자들이 발표한 것과 같이 이웃하는 주 사슬과의 거리인 것으로 판단된다.²⁴ PLLA는 $2\theta = 17.45^\circ$ 에서 강한 결정 피크와 20° 에서 중간 결정 피크 그리고 $15.45^\circ, 23.45^\circ$ 에서 약한 결정 피크가 나타났다.²⁵ 각각의 d-spacing 거리는 5.30, 4.65, 5.98, 3.96 Å이었다.

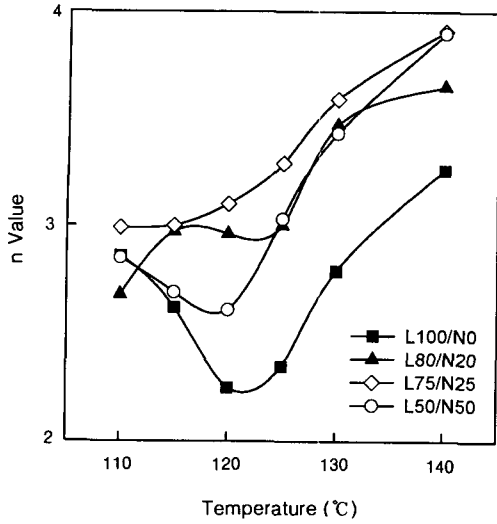


Figure 9. Temperature dependence of Avrami n values of PLLA/PHN blends.

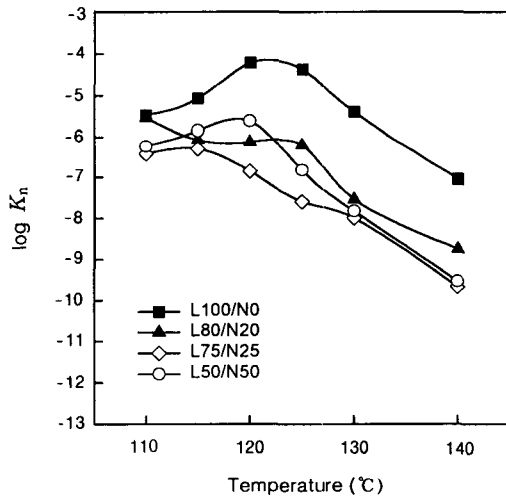


Figure 10. Temperature dependence of $\log K_n$ values of PLLA/PHN blends.

PLLA/PHN 블렌드에서 각 피크의 이동은 나타나지 않았으며 새로운 피크의 생성은 없었다. 이는 PLLA/PHN 블렌드에서 PHN에 의한 공결정화가 일어나지 않았음을 말하는 것이다. 또한 L100/N0에서 L75/N25까지 PHN의 상대적인 중량함량에 비하여 PHN의 특성 피크는 나타나지 않았다. 이는 PHN이 소량 첨가되었을 경우 부분적으로 혼화성이 있음을 시사하

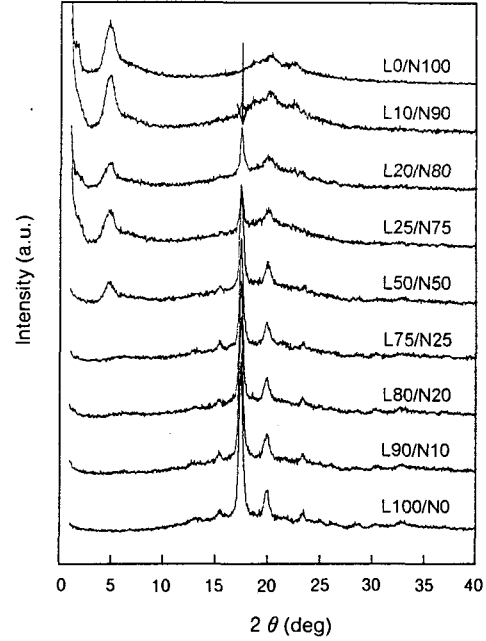


Figure 11. X-ray diffraction patterns of PLLA/PHN blends.

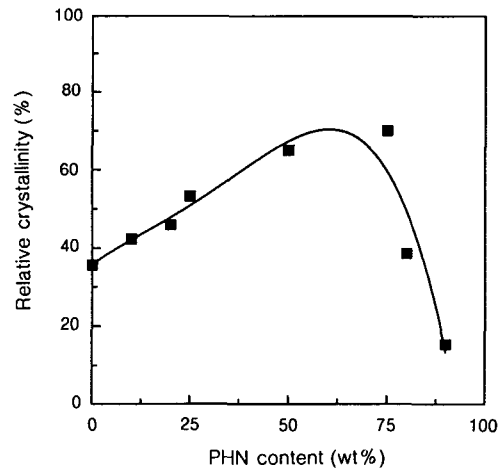


Figure 12. Change in relative crystallinity (%) of PLLA in PLLA/PHN blends. These results are calculated from peak area of 17.45° in Figure 13 (assuming that crystallinity (%) of PLLA was 35.7 by DSC result).

는 것이다. 그리고 Figure 12는 XRD 실험에서 얻어진 PLLA/PHN 블렌드의 그래프들을 바탕으로

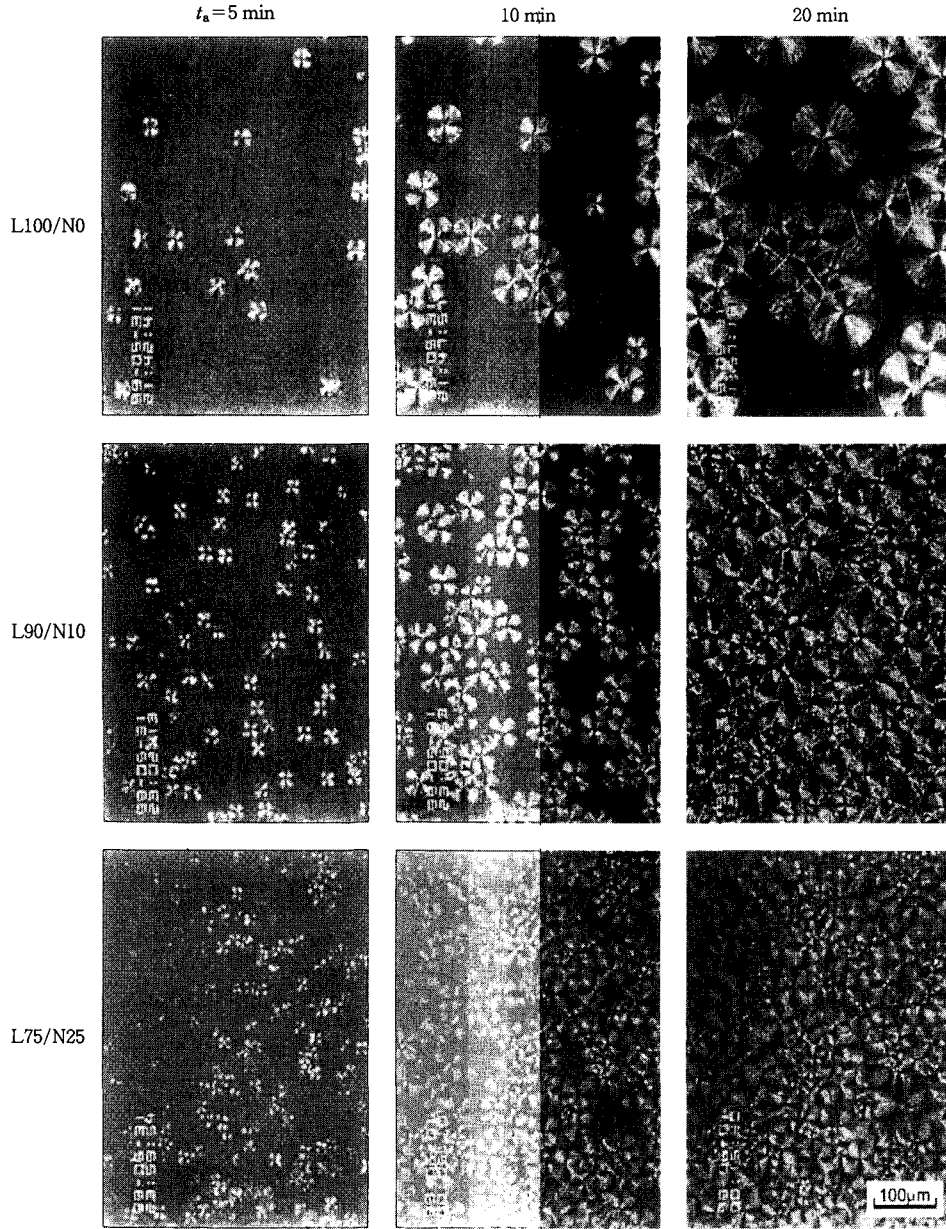


Figure 13. Photomicrographs of PLLA/PHN blends with different XPLLA annealed for different t_a ($T_a = 125$ °C).

17.5°의 피크를 기준으로 하여 PLLA에 대한 상대적인 결정화도를 구한 결과이다. 이 결과는 DSC로부터 구한 PLLA에 대한 상대적인 결정화도와 비교하기 위하여 L100/N0의 결정화도를 DSC로부터 얻어진 결정화도와 같은 조건인 35.7로 하여 다른 조성비

의 상대적 결정화도와 비교하였다. 이것으로부터 Figure 12의 상대적인 결정화도는 Figure 5의 DSC를 이용하여 구한 PLLA의 상대적인 결정화도와 일치하는 경향을 나타내었다.

편광현미경을 통한 결정화 거동 관찰. 구정 관찰은

편광현미경의 편광판을 45°로 고정된 상태로 교차된 편광의 환경 하에서 실험하였다.²⁶ 음성복굴절을 가진 PLLA 형태의 구정이 관찰되었으며 PLLA 형태의 구정 성장이 멈출 때까지 PHN 형태의 구정은 관찰되지 않았다. Figure 13은 약 20 μm 두께의 블렌드 필름을 200 °C에서 1분간 녹인 후에 125 °C에서 L100/N0, L90/N10, L75/N25의 구정 형성을 관찰한 것이다. 이 결과 블렌드에 PHN의 조성이 증가함에 따라 PLLA의 구정의 크기가 크게 줄어들었고 불규칙적인 핵 생성도 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 앞서 DSC 결과에서 보여진 것처럼 PHN이 PLLA에 대하여 기핵제의 역할을 한다는 예측을 뒷받침하는 결과이다. 왜냐하면 이것은 PHN이 무정형 영역에서 PLLA의 세그먼트가 결정을 형성할 수 있도록 세그먼트들이 응집할 수 있는 여건을 충족시켰기 때문에 같은 온도와 같은 시간 내에 보다 많은 구정을 형성하였기 때문이다. Table 2에서 보여진 것과 같이 PHN의 함량이 증가할수록 $T_{c, cooling}$ 는 감소하였으므로 구정 형성 초기에 각 블렌드의 기핵점은 증가하였다. 한 예로 L75/N25의 경우에는 $T_{c, cooling}$ 이 69.8 °C로 감소함에 따라 순수 PLLA보다 더 많은 핵이 생성되었다. PHN이 첨가된 경우에는 등온 결정화 실험의 결과로부터 Avrami 지수 값이 3~4를 나타내는 동시 다발적인 기핵 메커니즘을 가지는 것이다.

결 론

Poly(L-lactic acid)(PLLA)와 poly(β-hydroxy-nanoate)(PHN)를 조성비를 달리하여 제조한 용액 블렌드에 대하여 열적 특성과 XRD 실험 그리고 구정 형성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PHN의 중량분율이 증가할수록 L25/N75까지 PLLA의 결정화도는 증가하였다.
2. PHN이 첨가됨으로 인하여 PLLA의 T_g , T_c , T_m 의 이동이 관찰되었다.
3. Avrami 분석과 PLLA/PHN 블렌드에서 PLLA의 구정 형성을 관찰해본 결과 n 값은 3~4 값을 나타냄으로써 블렌드의 결정화는 결정화 단계에서 핵 형성과 동시에 구정 성장이 계속적으로 함께

일어나는 동시 다발적인 기핵 성장 메커니즘을 가지는 것으로 해석된다.

4. 열적 특성과 XRD 실험 그리고 구정 형성 관찰을 종합해볼 때 PHN은 PLLA에 대하여 기핵제의 역할이 있음이 관찰되었다. 그리고 PHN이 50 wt% 이하로 첨가되었을 경우에는 PLLA에 대하여 무정형 녹음 영역에서 부분적인 상용성을 가지는 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 1999년도 성균관대 삼성 학술 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Tsuji and Y. Ikada, *Polymer*, **36**, 2709 (1995).
2. H. Tsuji, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **24**, 5657 (1991).
3. H. Tsuji and Y. Ikada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1793 (1995).
4. H. Abe, I. Matsubara, and Y. Doi, *Macromolecules*, **28**, 844 (1995).
5. H. Tsuji and Y. Ikada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 405 (1998).
6. S. P. McCarthy, *et al.*, *Polymer*, **37**, 437 (1996).
7. H. Verhoogt, B. A. Ramsay, and B. D. Favis, *Polymer*, **35**, 5155 (1994).
8. M. J. Lee, M. C. Lee, and P.-K. Shin, *Polymer(Korea)*, **22**, 93 (1998).
9. J. W. Park, D. J. Lee, E. S. Yoo, S. S. Im, S. H. Kim, and Y. H. Kim, *Korea Polymer Journal*, **7**, 93 (1999).
10. R. A. Gross, *et al.*, *Macromolecules*, **22**, 1106 (1989).
11. J. J. Jesudason and R. H. Marchessault, *Macromolecules*, **27**, 2595 (1994).
12. K. D. Gagnon, R. W. Lenz, R. J. Farris, and R. C. Fuller, *Macromolecules*, **25**, 3723 (1992).
13. E. W. Fischer, H. J. Sterzel, and G. Wanger, *Kolloid-Z. u.Z. Polym.*, **251**, 980 (1973).
14. T. G. Park, S. Cohen, and R. Langer, *Macromolecules*, **25**, 116 (1992).
15. J. M. Yang, *et al.*, *Polymer Journal*, **29**, 657 (1997).
16. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", p. 117, Academic Press, New York, 1979.
17. E. Martuscelli, "Polymer Blends, Processing, Morpholo-

생분해성 Poly(L-lactic acid)/Poly(β -hydroxyoctanoate) 블렌드의 열적 성질 및 결정화거동

- gy, and Properties”, eds. by E. Martuscelli, R. Palumbo, and M. Kryszewski, p. 23, Plenum Press, New York, 1980.
18. D. S. G. Hu and H. J. Liu, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1213 (1994).
19. J. C. Hwang, *et al.*, *Polymer*, **38**, 4097 (1997).
20. T. Miyata and T. Masuko, *Polymer*, **39**, 5515 (1998).
21. P. H. Richardson, *et al.*, *Polymer*, **36**, 3059 (1995).
22. L. Mandelkern, “Crystallization of Polymer”, 1st ed., chapter 9, McGraw-Hill, New York, 1964.
23. R. A. Gross, *et al.*, *Macromolecules*, **22**, 1106 (1989).
24. A. Defresne and E. Samain *Macromolecules*, **31**, 6426 (1998).
25. R. F. Falk and T. W. Randolph, *Pharaceutical Research*, **8**, 1233 (1998).
26. E. Bümm and A. J. Owen, *Polymer*, **31**, 4077 (1995).