

전분과 탄산칼슘을 포함한 HDPE 복합필름의 인장특성과 형상의 계절적 변화

신용섭 · 이훈복 · 신부영[†]

영남대학교 공과대학 화학공학과
(1994년 10월 31일 접수, 1995년 3월 14일 채택)

Seasonal Variation of Tensile Properties and Morphology of Starch-Calcium Carbonate-HDPE Composite Film

Yong Sub Shin, Hoon Bok Lee and Boo Young Shin[†]

Department of Chemical Engineering, Yeungnam University, P.O. Box 712-749, Gyongsan, Korea
(Received 31 October 1994; accepted 14 March 1995)

요 약

용융혼합기를 사용하여 공기 분위기에서 강한 전단력을 혼합물에 가해 분해성 master batch(M/B)를 제조하였으며, 분해성 M/B가 40 wt% 포함된 얇은 필름을 인플레이션 가공법으로 제조했다. 분해 수행은 60°C, 공기 분위기에서 열에 의한 노화와 자외선 발생기 및 옥외에서의 UV에 의한 노화, 35°C 항온에서의 수중침지에 의한 노화를 수행했다. 각 계절별 영향은 인장 물성과 표면형상 변화를 살펴보았다. 자외선 조사기로 건조상태 및 젖은 상태 필름에 자외선을 조사하여 수분의 영향을 관찰했다. 수분은 필름의 UV에 의한 분해에 영향을 미침을 관찰하였다. 광분해속도는 여름의 경우가 다른 계절에 비해 빠른 것으로 나타났다.

Abstract—Degradable master batch(M/B) was prepared using mechanical oxidation during melt mixing process with high shear and under the presence of air. High density polyethylene(HDPE) thin film containing 40 wt% of degradable M/B was prepared by inflation film processing. The degradation of thin film has been studied with thermal aging in air environment at 60°C, UV aging in an artificial weather-O-meter, outdoor exposure and water soaking aging at 35°C. Seasonal effect was examined by the loss of tensile properties and by morphology change obtained with scanning electron microscopy(SEM). The effect of water on UV degradation was examined by an artificial weather-O-meter. It was noted that water affects the UV degradation of film. The decrease of tensile properties in summer was observed to be faster than that of the other seasons.

1. 서 론

일상생활 속에 폭넓게 사용되고 있는 합성 고분자는 용이한 가공성, 영구 안정성, 낮은 가격, 미생물 저항성 등으로 인해 사용량이 날로 증가해 가고 있다. 그러나

합성 고분자가 가지고 있는 이러한 장점들은 폐기물 처리시, 또는 매립시 많은 문제를 안고 있고 해양이나 하천 토양에 유입될 때 환경문제를 유발할 수 있다[1, 2]. 그러나 최근 환경문제에 대한 인식의 증대와 함께 분해성 플라스틱에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

Albertsson 등[3, 4]은 폴리에틸렌의 분해성에 대한 연구를 10년간 행하여 분해가 진행되는 반응 기구를 제안하였으며, 분해가 진행되는 동안 3단계의 과정을 거친다고 밝혔다. Scott[5]는 폴리에틸렌의 생분해 과정을 두 단계로 나누고, 첫단계를 화학적 작용에 의한 산화단계 그리고 두 번째 단계를 생물학적 순환계 내에서의 생분해 단계로 해석할 수 있다고 보고했다. 따라서 여러 문헌을 통해 볼 때 폴리에틸렌은 분해가 가능하며 분자량이 낮고 선형인 경우 분해가 더욱 일어나기 쉬우며, 특히 폴리에틸렌에 분해가 가능한 전분 등의 충전물을 첨가할 때 분해 속도를 더욱 증대시킬 수 있다[6-8]. 이처럼 합성 고분자의 분해에 대한 많은 연구가 진행되고 있고 분해가 진행된다는 것이 밝혀지고 있으나, 현재까지 분해성을 평가할 수 있는 기준은 마련되지 않은 실정이다. 분해성 플라스틱에 대한 정의와 평가 기준에 대한 논의는 1989년 11월 CANADA Toronto 국제회의에서 다루어졌으나, 구체적인 결론에 도달하지 못하여 학자들 간에 서로 다른 평가 기준을 가지고 분해성 플라스틱에 대한 평가를 내리고 있다. 한편 얼마전 미국 플로리다주 환경법 17-707에서 분해성의 평가 규정 조항은 “폐기후 120일 내(필름의 경우)에 brittle point (초기물성의 5% 이하로 되는 점)에 도달해야 한다”로 규정하고 있다[5]. 현재 전세계적으로 이러한 법률적인 규정 조항을 제정하려는 움직임이 다각도로 추진 중에 있다.

일반적인 분해성 플라스틱의 분해성 평가 방법을 살펴보면 첫째, 생분해성 고분자의 경우 미생물 배양법인 ASTM G21, 22의 방법을 사용하여 배양기 내에서의 미생물의 성장 정도를 통해 분석하고, 둘째, 광분해성 고분자의 경우 ASTM G53, ASTM D1499, ASTM D2565의 방법인 자외선 하에서 물성변화를 관찰하는 방법과 ASTM D1435의 방법인 옥외노출 실험장치를 사용하여 자연광에 의한 분해 정도를 평가하고 있다[9]. 그러나 분해성을 평가하는 것은 특정지역, 기후, 주변 환경 등을 고려하여야 하며 계절에 따르는 영향도 상당히 고려되어야 한다. Scott[5]는 광분해실험결과 여름의 경우가 봄의 경우보다 약 두배정도 빠른 분해 속도를 지닌다고 보고했고, David[10]도 고분자가 자연 환경 중에 노출되어 분해될 때 여러 가지 요인의 상승 작용 효과가 있으며, 특히 온도, 습도 등이 큰 영향을 미친다고 보고하였다. 또한 생분해의 경우 배지의 종류와 조건에 따라서 분해를 달리한다고 보고하고 있다. 특히 광분해의 경우 광조사 시간, 광조사량, 대기 온도의 변화, 습도, 비, 대기오염의 정도, 대기 중의 산소의 농도 등의 유기적인 상관관계에 의해 복잡한 양상을 보이고 있으며, 이 중 광조사량(자외선 조사량)은 고분자의 광

분해에 가장 큰 영향을 미친다. 왜냐하면 고분자에 광을 조사하면 특수한 광민감균에 의해 자외선 영역의 특정 파장 부근의 광만을 흡수, 광에너지를 받아들이기 때문이다. 그리고 광산화 작용시 필수적으로 산소가 필요한데, 광산화 작용시 대기 중의 산소의 농도는 광산화 속도에 영향을 미치며 광분해 반응시 온도 또한 영향을 미친다. Winslow[11, 12]의 연구에 의하면 광분해 시험에서 온도가 10°C에서 50°C로 상승하면 광분해 속도가 4배 증가한다고 보고하고 있다. 수분의 영향은 옥외노출 광분해 시험에서 화학적 및 물리적으로 큰 영향을 미친다. 화학적 측면에서 수분은 폴리에스터(polyester)나 폴리아미드(polyamide) 같은 불완전 사슬결합 혹은 친수성기를 가진 경우 가수분해 반응을 촉진시키며 물리적으로는 충전물(filler) 등을 포함하는 경우 기지 고분자(matrix polymer)와 충전물간의 결합을 끊거나 약화시켜 광분해 반응을 촉진시킨다고 알려져 있다[13]. 이처럼 분해에 영향을 미치는 자외선량, 온도, 습도 등은 계절이나 지역별로 큰 차이를 보이고 있으며 국내의 경우(Table 1) 여름철이 온도, 습도, 수분, 자외선량 등이 가장 크게 나타나고 있다.

한편 본 연구실에서는 광분해에 대한 분해 정도를 이미 보고한 바 있는데, 태양광 아래에서 분해 시험을 행한 결과 여름의 경우 약 28일후 초기 신도(elongation)의 99% 정도를 상실했고, 봄의 실험에서는 약 45일이 소요되었다[14]. 이러한 연구자료에서 볼 수 있듯이 분해에 미치는 영향은 복잡하고, 여러 조건들에 의하여 달라질 수 있다. 본 연구에서는 분해성 플라스틱이 계절에 따라 어떤 변화를 보이는가를 기계적 물성과 무게의 변화를 살펴보고, 전자현미경 확대사진을 통해 표면의 변화는 어떤 특성을 지니는가를 살펴보고자 한다. 그리고 습도와 온도가 분해성 필름에 미치는 기계적 성질이나, 표면형상의 변화도 관찰하고자 한다.

2. 실험

2-1. 재료

2-1-1. Master Batch 제조

분해기능을 갖는 master batch(M/B)를 제조하기 위하여 고속모터가 장착된 혼합기(mixer : 국내제작) 내에 무정형 폴리프로필렌(APP : 대한유화) 10 중량%, 탄산칼슘(왕표화학) 60 중량%, 전분(방일산업) 30 중량% [열산화방지제 산화아연(zinc oxide)을 전체 혼합물 중량의 0.2% 첨가]를 투입하고 열 매체로 실리콘 오일을 사용하여 혼합기 내부 온도 110°C로 유지하고 교반기로 분당 회전수 800-900으로 혼합하였다. 이 때 혼합기 내의 산소 공급을 원활히 하기 위하여 뚜껑을 열어 두었다. 이러한 공정으로 M/B를 제조하면 교반기에서 높은 전

Table 1. Climatological data during outdoor exposure period^a

Months	Temperature (°C)			Precipitation (mm)	Duration of sunshine(hrs)	Radiation (MJ/m ²) ^b
	Mean	Max.	Min.			
June 1993	22.9	28.0	18.7	208.4	141.1	14.34
July 1993	22.9	27.1	19.3	208.5	133.5	13.94
August 1993	22.9	27.0	19.8	309.1	100.8	10.87
September 1993	21.1	26.5	16.7	77.1	170.7	13.69
October 1993	14.7	21.0	9.3	37.7	214.3	13.24
November 1993	9.7	14.5	5.7	48.8	126.9	6.70
December 1993	2.3	7.0	-2.2	13.5	189.6	7.48
January 1994	0.9	6.7	-3.5	25.9	194.0	8.37
February 1994	3.2	9.1	-1.4	24.5	194.6	11.86
March 1994	6.2	12.1	1.4	26.5	217.7	14.61
April 1994	15.7	22.4	9.6	29.5	197.8	15.60
May 1994	19.3	25.3	13.5	87.8	226.2	17.47
June 1994	23.1	28.9	17.7	83.5	215.7	18.11

^a: Data obtained by Taegu Meteorological Station.^b: Monthly average.

단력을 용융 고분자에 가해 주어 고분자 사슬이 끊어져 고분자 라디칼이 생성되고, 주위의 산소와 반응하여 polymer hydroperoxide(POOH)가 형성되고 이들은 매우 불안정하여 케톤기(C=O), 또는 불포화 탄소고리(C=C) 등을 형성한다. 이렇게 제조된 혼합물은 일축압출기를 통과시켜 펠렛(pellet)으로 만들어 냉각시킨다. 혼합기의 용량은 1회 75 kg이었다.

2-1-2. 얇은 필름의 제조

필름은 분해 기능을 갖는 M/B를 중량기준 40%와 고밀도폴리에틸렌(HDPE: 호남정유 7000F) 60%로 대 일산업에서 인플레이션 필름 제조기(국내제작)를 이용하여 평균두께 0.02 mm의 필름으로 가공하였다.

2-2. 분해성 평가 실험

2-2-1. 자연광 노출시험

필름의 옥외노출 시험은 ASTM D1435의 방법[9]으로 옥외노출용 시료대를 제작하고 여름(1993년 7월 9일-9월 9일), 가을(1993년 9월 2일-12월 3일), 겨울(1993년 12월 23일-1994년 3월 31일), 봄(1994년 4월 4일-6월 13일) 등 4계절 동안의 표면의 변화와 물성의 변화를 관찰했다.

2-2-2. 자외선 조사시험

자외선 조사시험은 35°C 항온 상자 내에 10W 수은등(Matsushida GL-10) 3개를 10 cm 간격으로 부착하고, 수은등 아래 10 cm에 시료를 고정하고 자외선 조사 시험을 행하였으며 시료의 성질 변화는 10시간 간격으로 채취하여 분석했다.

2-2-3. 열분해 시험

시료의 열분해 시험은 60°C 항온이 유지되는 건조기(Dry Oven: 국제 엔지니어링 KD-501)에서 100일 동안 실시했다. 시료는 10일 간격으로 채취하여 기계적 물성 변화와 무게의 변화를 관찰했다.

2-2-4. 항온수 중 침지시험

35°C로 항온이 유지되는 건조기 내에 지름 9 cm petri dish에 시료를 넣고 증류수를 채운 후 밀봉하고 75일 동안 수분에 의한 영향을 관찰했다.

2-3. 기계적 물성측정

기계적 물성 변화는 KS M3006 규격[15]에 따라 필름을 절단하여 Shimadzu Autograph AGS 100D 인장 시험기를 사용하여 cross head 속도 50 mm/min로 측정된 6개의 시편의 평균값을 사용하였다. 그리고 물성의 변화를 측정하기전 모든 시료는 동일한 조건을 갖추기 위해 상온 상압하에 24시간동안 유지시킨 후 분석했다.

2-4. 표면형상변화

각각의 조건에서 노출에 따르는 형상변화를 관찰하기 위해 Scanning Electron Microscopy(SEM: Akashi ISI SS-130)를 사용하였으며 시료를 관찰하기전 이온 증착기(EIKO IB-5)로 금도금을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열 및 수분의 영향

폴리에틸렌은 수분이 잘 젖지 않는 소수성(hydrophobic) 성질을 보인다. 따라서 생분해를 유도하는 과

Table 2. Change of mechanical properties of degradable film and common film for 100-day-heat-treated at 60°C

Time (days)	Common film		Degradable film	
	T.S. ^a	Elon. ^b	T.S. ^a	Elon. ^b
0	764	510	333	260
10	764	533	292	267
20	790	540	290	270
30	764	590	292	295
40	725	633	290	300
50	703	640	283	333
60	748	640	291	360
70	757	600	285	310
80	760	600	275	300
90	743	633	292	292
100	696	632	283	340

^a: Tensile strength[kg/cm²]^b: Elongation[%]

정에서 친수성기(hydrophilic groups)를 도입하거나, 전분 등을 충전물로 많이 이용하고 있다[16-18]. 본 연구에서 사용된 식료도 이러한 친수성기와 전분 등의 충전물을 다량으로 포함하고 있으며, 이러한 충전물이 포함된 경우 생분해가 진행될 수 있음을 이미 밝힌 바 있다[14]. 노출 시간에 따르는 열 및 수분에 의한 물성의 변화를 Table 2와 3에 각각 나타내었다. 열에 의한 영향을 나타내고 있는 Table 2를 보면, 상용필름의 경우 100일간 열노화 이후에 인장강도는 초기치의 약 91% 정도이고, 신도는 약 120% 정도이다. 그리고 분해성 필름의 경우 100일 후 인장강도는 초기치의 85% 정도이고, 신도는 131% 정도이다. 이러한 결과를 통해 볼 때, 열은 두가지 필름 모두에 유사한 영향을 미친다고 볼 수 있다. 또한 열노화가 진행되면서 신도가 증가하는 것은 열산화가 진행되면서 고분자의 가교(crosslinking) 현상을 일으켜 발생하는 것으로 생각된다[3]. 한편 열노화에 대한 여러 연구자들의 결과를 살펴보면, 60-100°C 정도의 열에서는 폴리에틸렌의 경우 열산화 현상이 일어나고 약간의 가교현상도 관찰된다고 보고하고 있다[3, 19]. 그러나 본 연구에서 사용한 분해성 필름과 상용 필름의 경우는 뚜렷한 물성감소 현상을 관찰할 수 없다. 이러한 원인은 산화촉진제와 상관성이 있는 것으로 생각된다. 일반 고분자에 자동산화제나, 산화촉진제가 포함된 경우 열분해 현상이 짧은 기간 내에 관찰되지만, 산화촉진제가 첨가되지 않은 경우는 열에 의한 영향이 급속하게 나타나지는 않는다. 본 연구에 사용된 필름의 경우 특히 분해성 필름의 경우 열산화를 방지하기 위해 ZnO가 포함되어 있고, 상용필름의 경우도 필름의 조

Table 3. Change of mechanical properties of degradable film and common film for 75-day-water-soaking at 35°C

Time (days)	Common film		Degradable film	
	T.S. ^a	Elon. ^b	T.S. ^a	Elon. ^b
0	764	510	333	260
15	760	490	333	260
30	760	500	300	250
45	760	500	291	233
60	755	500	290	233
75	763	495	290	200

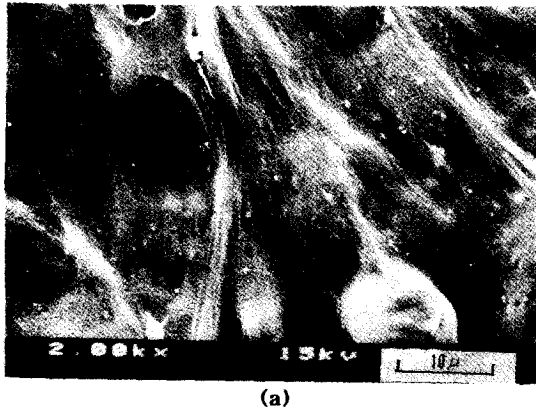
^a: Tensile strength[kg/cm²]^b: Elongation[%]

성을 직접적으로 관찰하지는 않았으나, 산화촉진제는 전혀 포함되지 않은 것으로 생각된다. 일반적으로 사용되고 있는 필름의 경우는 여러 가공공정을 거치는 동안 열산화를 일으킨다. 그러므로 가공과정 중 발생하는 열산화를 방지하기 위하여 열산화 방지제를 첨가하는 것이 일반적이다. 그러므로 본 연구에 사용된 상용필름에 열산화 촉진제가 포함되지는 않았으리라 생각된다. 그래서 열분해 작용으로 인한 필름의 물성감소가 크게 나타나고 있지 않은 것이다.

수분에 의한 영향은 Table 3에 나타내었는데, 75일 수중침지 후 상용필름의 경우 인장강도는 초기치의 99%, 신도는 97% 정도 유지하고 있다. 그리고 분해성 필름의 경우 인장강도가 초기치의 87%, 신도는 77% 정도 유지하고 있다. 이러한 수중침지의 결과로 볼 때, 본 연구에 사용된 분해성 필름은 수분의 영향을 상당히 받은 것으로 생각된다. 이러한 수분의 영향을 좀더 명확히 살펴보기 위해 필름 표면을 SEM으로 관찰하여 Fig. 1에 나타내었다. 여기에서 보면 초기 필름 내부에 전분과 탄산칼슘이 잘 덮여져 있는 모습을 관찰할 수 있다. 그리고 75일 수중침지한 후에는 전분의 퇴화로 표면이 부서진 형상을 볼 수 있고, 필름 표면에 미생물들이 붙어 있는 모습도 관찰되었다. 이러한 형상 변화와 신도 변화를 통해서 볼 때 필름 내에 포함되어 있는 전분의 분해가 가수분해에 의한 영향임을 짐작할 수 있고, 문헌에서도 같은 결과가 보고되고 있다[20].

3-2. 계절별 영향

수분 및 열에 의한 결과에서 알 수 있듯이 수분이 분해에 어느 정도의 영향을 미친다는 것을 관찰할 수 있었다. 그런데 이들 시료의 계절에 따르는 영향은 더욱 크게 나타났다. Table 1(대구직할시 신암1동 대구기상대 자료제공)은 본 연구 수행 기간 중의 평균온도, 강



(a)



(b)

Fig. 1. Scanning electron micrographs of the surface of degradable film for (a) 0 day and (b) 75 days soaked in water at 35°C.

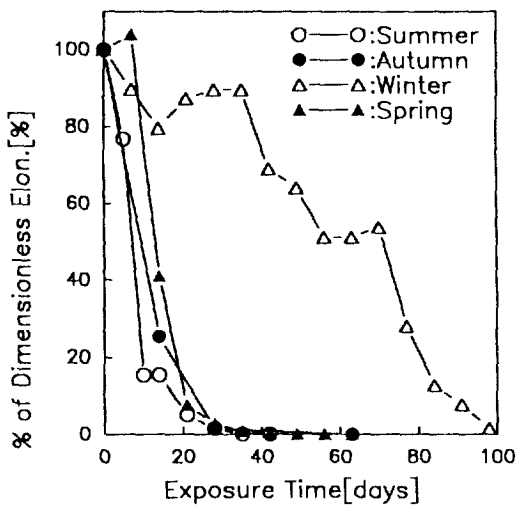


Fig. 2. Effect of season on relative elongation as a function of outdoor exposure time.

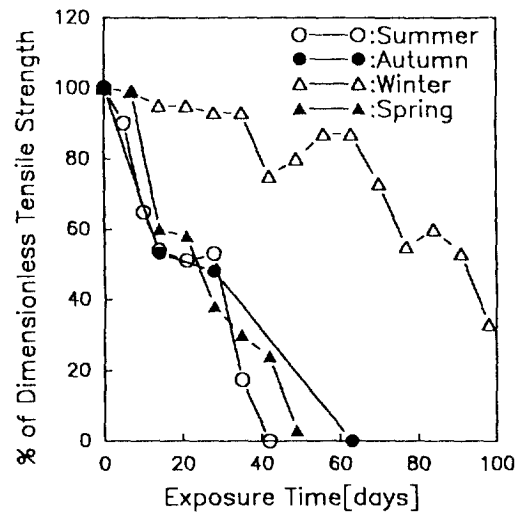


Fig. 3. Effect of season on relative tensile strength as a function of outdoor exposure time.

수량, 일조시간 및 총 복사량의 월평균 자료를 나타내고 있다. 여기에서 알 수 있듯이 복사 에너지는 사계절 중 여름에 해당하는 7-9월 사이가 가장 높게 나타나고, 평균온도, 강수량, 일조시간 또한 이 시기가 가장 높게 나타나고 있다. 본 연구 결과에서도 이 기간 내에 분해 속도가 가장 빠르게 나타났다. 계절별 자연광 노출에 따르는 물성 변화를 나타내고 있는 Fig. 2, 3을 보면 여름, 봄, 그리고 가을이 겨울에 비해 물성의 감소 속도가 월등히 빠르게 나타나 있다. 그러나 겨울의 경우 약 70 일까지는 큰 변화가 관찰되고 있지 않음을 볼 수 있다. 이는 겨울의 경우 태양에너지 및 평균온도, 강수량 등이 다른 계절에 비해 열세하기 때문에 물성의 변화가 거의

없는 것으로 생각된다. 그리고 겨울의 경우에도 약 70일 이후부터 물성의 감소를 어느 정도 보이는데 이는 계절적으로 봄에 해당하는 3월경이므로 이 시기는 비교적 기온과 복사량이 증가되는 시점이므로 이러한 기온, 복사량 등의 증가와 관련이 있는 것으로 생각된다. 여름에 빠른 분해 속도를 보이는 현상은 Scott[5]의 결과와도 일치하는데 Scott의 경우 여름이 봄에 비해 두 배 정도 빠른 분해 속도를 보이고 있고, 겨울의 경우는 분해의 흔적이 거의 나타나고 있지 않다고 했다. 이와 유사한 결과가 본 연구에서도 나타나는데 여름의 경우는 봄, 가을과 큰 차이를 보이고 있지는 않으나 겨울의 경우는 물성의 감소속도가 월등히 뒤지고 있다. 그리고

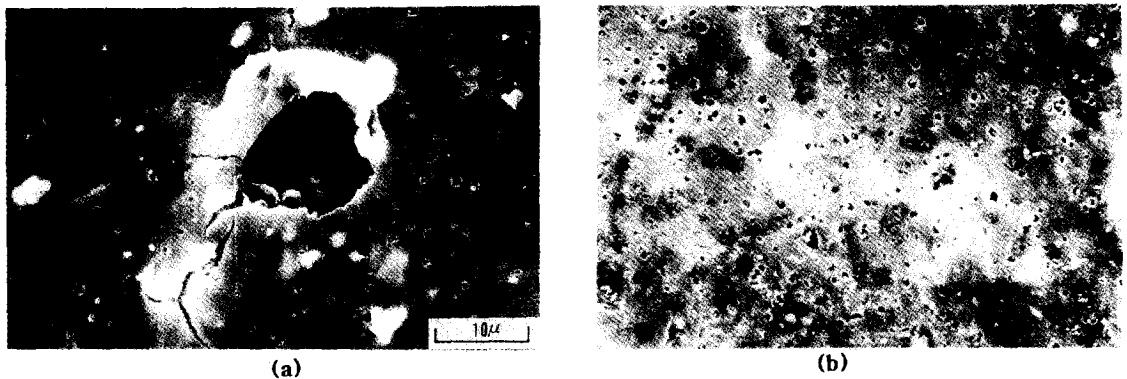


Fig. 4. Scanning electron micrographs of the surface of degradable film in summer; (a) 30 days, (b) 60 days.

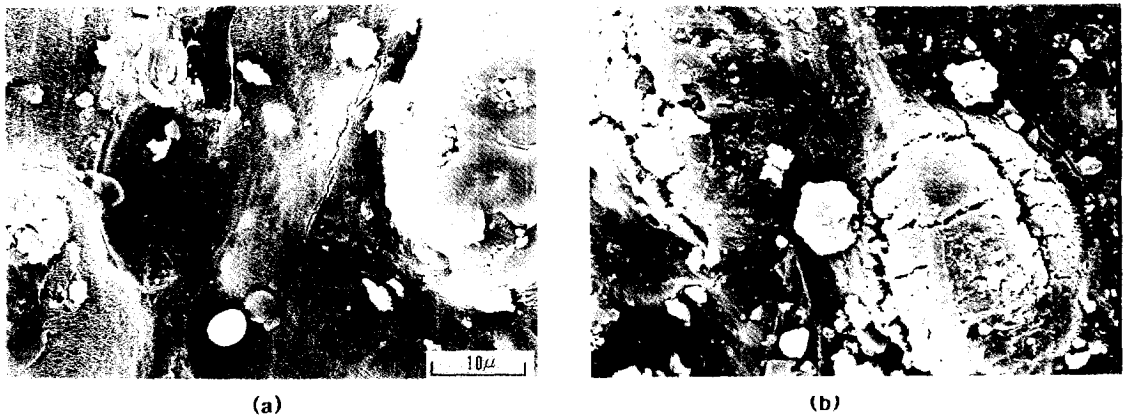


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the surface of degradable film in autumn; (a) 30 days, (b) 60 days.

봄 실험의 경우 초기 신도의 증가를 보이고 있는 것은 태양에너지에 의한 광산화 현상으로 초기 가교화(cross-linking)가 이루어지기 때문이다[2]. 다른 계절의 실험에서 이러한 가교현상이 나타나지 않은 것은 시료채취 시기와 노출조건이 상이하기 때문에 발생한 것으로 생각되며, 일정한 조건을 갖춘 자외선 노화장치를 통한 실험에서는 모든 시료의 가교현상을 관찰할 수 있었으며, 앞서 보고한 바가 있다[21]. 계절별 변화가 표면 형상에 미치는 영향이 어떻게 나타나는가를 보이고 있는 Fig. 4-7을 보면 여름의 경우 조금 특이한 현상을 볼 수 있다. 여름의 경우(Fig. 4) 필름 표면에 미세한 구멍이 형성되고 이들 구멍이 점점 자라서 미세한 균열과 비교적 큰 균열로 증가함을 볼 수 있는데 Fig. 4-7의 (a)에서 30일 경과후 미세한 구멍들이 형성되는 것이 봄 가을 보다 여름이 우세하게 진행되는 것은 Table 1에서와 같이 여름의 경우 우리나라는 우기가 많고 대기의 상대 습도가 높기 때문으로 생각된다. 그래서 이러한

습도의 영향으로 필름 내에 포함된 탄산칼슘이 녹으면서 미세한 구멍을 형성하는 것으로 생각되며, 이러한 구멍들이 증가하면서 균열로 발전하여 필름의 물성을 저하시키는 직접적인 원인을 제공하는 것으로 생각된다. 그리고 여름의 경우 30일 노출후 Fig. 4(a) 가운데 생성된 큰 구멍은 전분의 분해로 생성된 것으로 생각된다. 그리고 겨울의 경우 물성변화가 초기에 거의 일어나지 않으며 Fig. 6에서도 형상 변화를 거의 관찰할 수 없는데, 이는 Fig. 2, 3의 결과와 상호 일치하는 것으로 볼 수 있고, 계절 특성상 겨울이 태양에너지가 가장 낮고 기온도 낮으며 가수분해 작용을 할 수분의 양도 미흡한 계절적으로 건기에 해당되기 때문인 것으로 생각된다.

이러한 표면의 변화는 Hamid 등[22]의 결과와 비교해 볼 수 있는데 Hamid는 필름의 표면 형상 변화 과정을 3단계로 나누고 초기 impurity 존재 상태에서 표면에 존재하는 발색단(chromophores)이 자외선을 흡수하여 광산화작용을 일으키며, 스트레스(stress)를

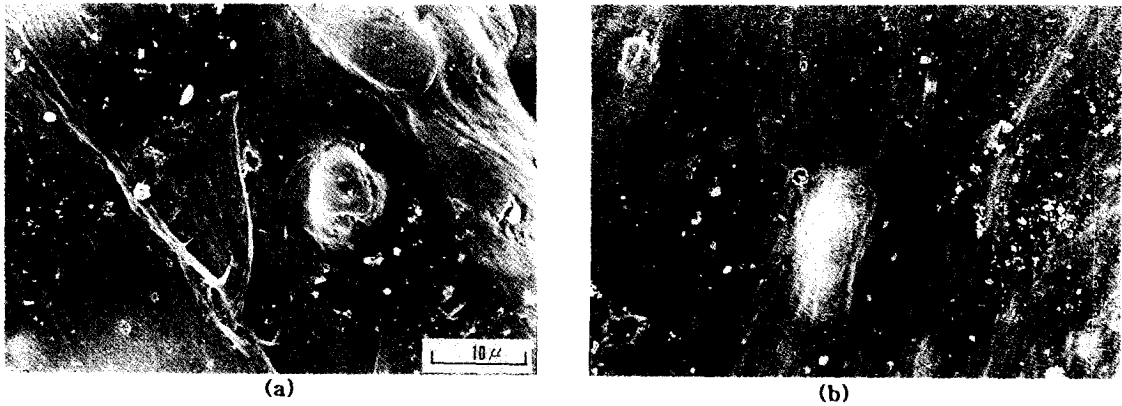


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the surface degradable film in winter; (a) 30 days, (b) 60 days.

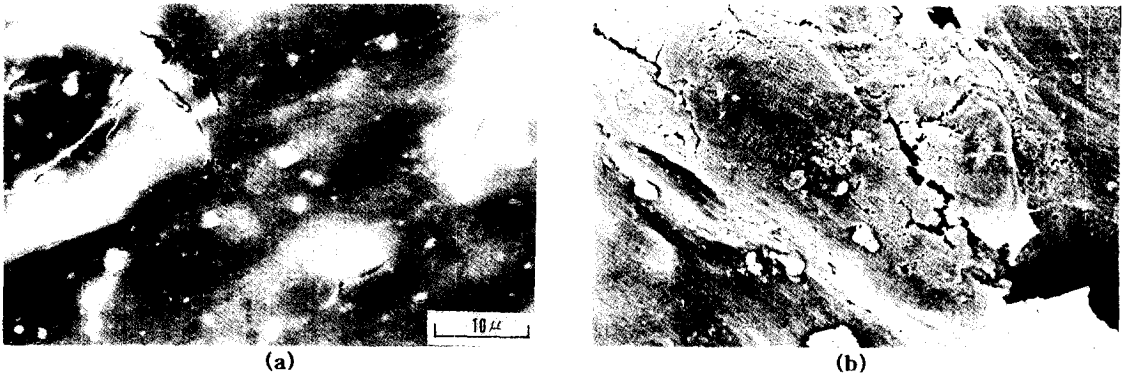


Fig. 7. Scanning electron micrographs of the surface degradable film in spring; (a) 30 days, (b) 60 days.

받게 되면 균열이 발생하여 작은 조각으로 된다고 보고하고 있다. 그런데 본 연구 결과에서는 두 가지 경우가 동시에 관찰되는 특이성을 보인다. Hamid와 같은 경로를 보이는 경우도 있으나(봄, 가을), 여름의 경우 스트레스에 의한 균열의 발생 보다는 미세한 구멍들이 선행해서 발생하는 경우를 볼 수 있는데, 앞선 연구 결과에서 밝혀졌듯이[14, 21, 23, 24] 이는 탄산칼슘과 전분 주위에 광민감기가 중점적으로 존재하여 이들이 자외선에 의해 광산화작용을 하는 것과 동시에 탄산칼슘이 수분에 의해 녹는 현상이 병행해서 발생되기 때문으로 생각된다.

3-3. 자외선에 의한 영향

필름의 변화에 미치는 자외선 및 수분의 영향을 좀더 명확하게 보기 위하여 자외선 조사 시험기 내에 건조 필름과 젖은 필름을 같은 위치에 두고 자외선 조사 100 시간과 150시간에서의 표면 형상 변화를 관찰한 SEM

사진을 Fig. 8과 9에 보였다. 건조 상태 필름이 약 100 시간 정도의 자외선에 노출되면 작은 균열이 탄산칼슘 및 전분 주위에서 발생하고 약 150시간 정도 노출되면 균열이 상당히 발전되어 있음을 알 수 있고, 전분 주위가 심하게 퇴화된 형상을 관찰할 수 있는데, 특히 150시간 조사 사진[Fig. 8(b)]은 봄과 가을의 30일 옥외 노출 후의 표면 형상과 아주 흡사하다. 그러나 젖은 상태에서 자외선을 받으면 봄 가을의 표면 형상과는 달라진다. Fig. 9를 보면, 여름에 관찰한 표면 형상과 흡사하다. 즉, 젖은 상태에서 100시간 자외선을 받으면 먼저 작은 구멍이 생기고[Fig. 9(a)] 이후 계속해서 자외선을 받으면 전체적으로 구멍이 커지거나 연결되어 큰 균열이 생성된다. 이것으로 볼 때 본 연구에 사용된 필름이 자외선에 의해 광분해될 때 수분이 적거나 없는 분위기에서는 필름 표면(탄산칼슘 주위)에서 작은 균열이 형성되고 이 균열이 계속 성장하여 큰 균열로 되는 반면에 수분의 영향을 많이 받는 상태에서는 먼저 작은 구멍이 형성

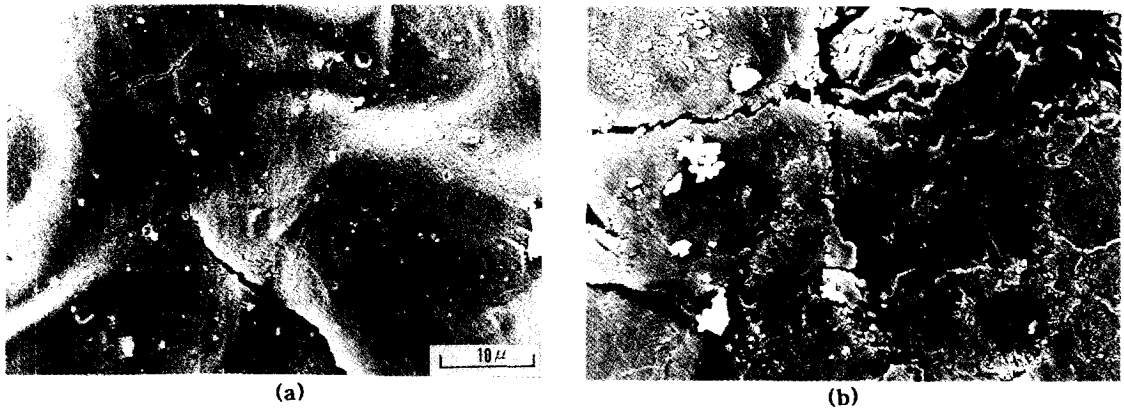


Fig. 8. Scanning electron micrographs of the surface of dry film for (a) 100 hrs and (b) 150 hrs of irradiation.

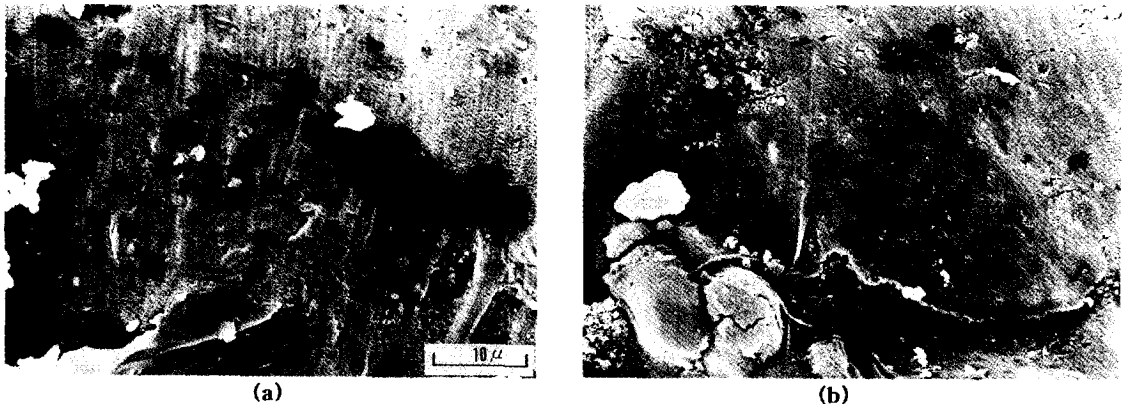


Fig. 9. Scanning electron micrographs of the surface of wet film for (a) 100 hrs and (b) 150 hrs irradiation.

되고, 이 구멍들이 서로 연결되어 큰 균열이 생성됨을 보여준다. 또한 건조 필름과 젖은 필름의 시간에 따른 무게 감소를 Table 4에 보였다. 자외선 조사 약 250시간 경과 후에 건조 필름은 처음 무게의 약 3.35 중량 %를 상실하였고, 젖은 필름은 4.27 중량 %를 상실하였으며, 300시간 경과후 두 필름 모두 무게측정이 곤란할 정도로 취약해 졌다. 건조 필름이 무게를 잃는 이유는 광분해시 고분자 사슬이 절단되며 발생하는 휘발성 저분자 물질 때문으로 해석되었다[11, 12, 25, 26]. 젖은 상태에서 무게 감소가 많이 일어나는 것은 광분해시 발생하는 휘발성 저분자 물질과 더불어 탄산칼슘이 수분에 의해 용해되어 빠져나가기 때문으로 생각되며, 수분에 의한 탄산칼슘의 용해로 인해 필름 표면에 작은 구멍들이 형성됨을 설명할 수 있다. 즉, 광분해시 수분은 기지 고분자와 탄산칼슘과의 결합을 끊거나 약화 분리시키고 탄산칼슘을 녹여 내기 때문에 표면에 작은 구멍들이

Table 4. Percent of weight loss of dry and wet film during irradiation

Exposed time(hrs)	Wet film(%)	Dry film(%)
50	2.14	1.72
100	3.78	2.58
150	4.21	3.30
200	4.25	3.32
250	4.27	3.35
300	brittle	brittle

형성된다. 또한 Fig. 10에서 보면 젖은 상태의 필름의 경우가 노출 시간에 따라 분해 속도가 월등히 빠르게 나타나고 있는데, 젖은 필름의 경우 약 90시간 정도 경과 후 신도와 강도를 완전히 상실하고, 건조 필름의 경우는 약 160시간 정도 소요되므로 젖은 상태의 필름이 약 두 배 정도 빠른 속도로 분해가 진행됨을 관찰할 수 있고,

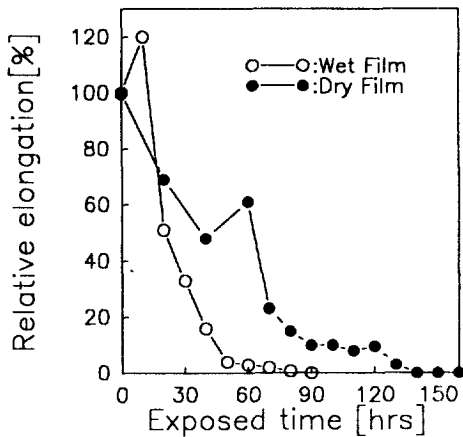


Fig. 10. Relative elongation of wet and dry film as a function of irradiation time.

이는 수분의 영향임을 충분히 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구 수행의 결과 자외선 및 수분, 온도 등의 인자가 고분자의 분해에 어떠한 영향을 미치고 있고, 또한 이러한 환경인자들에 의해 분해가 어떻게 진행되고 있으며 분해 속도에는 어느 정도 영향을 미치는지를 다음과 같이 정성적인 결론을 내릴 수가 있다.

(1) 본 연구에서 수행한 60°C에서 열에 의한 분해 정도는 상용필름과 분해성 필름간의 큰 차이를 발견할 수 없었고, 두 필름 모두 인장강도의 감소와 신도의 증가를 관찰했으며, 신도의 증가는 열산화에 의한 가교현상(crosslinking)으로 생각된다.

(2) 수중침지 실험에서 전분의 분해현상과 신도의 감소를 관찰할 수 있었다. 이는 필름의 분해에 수분이 어느 정도의 영향을 미침을 알 수 있고, 전분 등과 같은 생분해성 충전물이 포함된 경우 수분에 의해 이들 물질들의 분해가 진행되는 것으로 생각된다.

(3) 계절별 변화에서 여름, 가을 그리고 봄의 경우가 모두 유사하게 나타났고, 겨울의 경우는 타 계절에 비해 분해속도가 현저하게 느리게 진행되었다. 이는 태양에너지의 영향과 기후 및 습도 등의 복합적인 영향으로 생각된다.

(4) 계절 변화의 표면 형상 변화를 통해서 볼 때, 수분(강수량)이 분해의 경로에 상당한 영향을 미침을 관찰할 수 있었는데, 봄과 가을의 경우는 미세한 균열이 성장하여 비교적 큰 균열로 성장해 가고, 여름의 경우는 미세한 구멍이 먼저 형성되고 이들이 성장하여 점점

균열로 성장하는 경로를 보였다.

(5) 건조 및 젖은 상태 필름의 자외선 분해실험에서 1차로 분해에 영향을 미치는 것은 자외선으로 생각되며, 이러한 자외선에 의해 산화가 개시되면 주위의 여러 환경인자의 영향으로 분해가 가속화되며, 특히 수분은 자외선 단독의 광산화에 상승작용을 하여 분해속도를 두 배 정도 가속화시킴을 관찰할 수 있었다.

감 사

본 연구는 영남대학교 경북지역 컨소시엄 2차년도 사업에 의해 수행되었으며 상공자원부, 경상북도 공업기술원 및 대일산업에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, Y. H.: *Polymer Science and Technology*, **2**(5), 319(1991).
2. Potts, J. E., Clendinning, R. A., Ackart, W. B. and Niegish, W. D.: "Polymer and Ecological Problems" p. 61, Plenum Press New York, 1973.
3. Albertsson, A. C., Barenstedt, C. and Karlsson, S.: *Polymer Degradation and Stability*, **37**, 163(1992).
4. Albertsson, A. C., Andersson, S. O. and Karlsson, S.: *Polymer Degradation and Stability*, **18**, 73(1987).
5. Scott, G.: *Polymer Degradation and Stability*, **29**, 135(1990).
6. Otey, F. H. and Westhoff, R. P.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 284(1984).
7. Otey, F. H., Westhoff, R. P. and Russell, C. R.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **16**(4), 305(1977).
8. Otey, F. H., Westhoff, R. P. and Doane, W. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1659(1987).
9. Vishu Shah: "Handbook of Plastics Testing Technology" p. 127, John-Wiley & Sons New York, 1984.
10. David, C., Trojan, M., Daro, A. and Demarteau, W.: *Polymer Degradation and Stability*, **37**, 233(1992).
11. Winslow, F. H.: *Pure & Appl. Chem.*, **49**, 495(1977).
12. Winslow, F. H., Matreyek, W. and Trozzolo: *Soc. Plast. Eng.*, **18**, 766(1972).
13. Kamal, M. R. and Saxon, R.: *Appl. Polym. Symp.*, **4**, 1(1967).
14. Shin, Y. S. and Shin, B. Y.: *Polymer(Korea)*, **18**(4), 602(1994).

15. 한국공업진흥청장: "한국공업규격-플라스틱 인장성 측정방법", KS M 3006(1993).
16. Shogren, R. L., Thompson, A. R., Green, R. V., Gordon, S. H. and Cote, G.: *Journal of Applied Polymer Science*, **42**, 2279(1991).
17. Gassner, F. and Owen, A.: *J. Polymer*, **33**(12), 2508 (1992).
18. Raghavan, D. and Torma, A. E.: *Polymer Engineering and Science*, **32**(6), 438(1992).
19. Sung, Wei and Nikolov, Z. L.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2332(1992).
20. Lim, D. L. and Im, S. S.: *Polymer(Korea)*, **16**(4), 478(1992).
21. Shin, B. Y., Shin, Y. S. and Lee, H. B.: *Polymer(Korea)*, submitted(1994).
22. Hamid, S. H., Amin, M. B. and Maadhah, A. G.: "Handbook of Polymer Degradation", p. 219 Marcel Dekker Inc. New York(1992).
23. Chung, I. H. and Shin, B. Y.: Patent pending No. 93-32342(1993).
24. Shin, B. Y. and Shin, Y. S.: *Polymer(Korea)*, submitted(1994).
25. Schnable, W.: "Polymer Degradation", Chap. 2 and 3, Hanser International(1981).
26. Guillet, J. E.: "Polymers and Ecological Problems", Baum, B. and White, R. A. Ed., p. 1-25, Plenum Press, New York(1973).