

생분해성 지방족 폴리에스테르에 관한 연구(V) : Copolyesterethylene/LDPE 블렌드의 열적 성질 및 기계적 성질

박 태 옥 · 강 혜 정 · 김 용 주 · 이 치 규

국립공업기술원 고분자화학과
(1994년 8월 18일 접수, 1994년 9월 27일 채택)

Study on the Biodegradable Aliphatic Polyester(V): Thermal and Mechanical Properties of Copolyesterethylene/LDPE Blend

Tae-Wook Park, Hye-Jung Kang, Yong-Joo Kim, and Chi-Giu Lee

Polymer Chemistry Division, Nat'l Industrial Technology Institute, Kwachon 427-010, Korea

(Received, August, 18, 1994, Accepted, September 27, 1994)

요 약 : 생분해성 고분자의 실용화 검토를 위하여 생분해성 Copolyesterethylene(CPEE)과 LDPE를 0~100%까지 10% 간격으로 전조성에 걸쳐 용융 블렌드하였다. 각 조성에서 블렌드한 시료의 녹는점 변화, 용융 엔탈피, 결정화 온도 및 결정화 엔탈피를 시차주사열량계로 측정하여 miscibility에 관하여 고찰하였으며 만능시험기를 이용하여 인장강도 및 신장률을 측정하였다. 열분석 결과로부터 CPEE의 조성이 30%일 때까지 약간의 miscibility를 보임을 알 수 있었으며, 인장강도값으로부터는 CPEE조성이 30~80%를 제외한 조성에서 유용한 compatibility를 갖는 것을 알았다. SEM 관찰을 통한 각 조성에서의 형태학적 모습으로부터 이들 상용성의 결과를 확인하였으며, 또한 CPEE/LDPE 블렌드 각 조성에 대한 생분해성을 미생물 접종 4주 후의 중량감소율을 측정하여 확인하였다.

Abstract: Blend samples of biodegradable copolyesterethylene(CPEE) with LDPE were prepared by melt-mixing through 0 to 100% per 10% interval for studying of common use of biodegradable polymer. Miscibility behavior of blend samples has been studied by observing the melting temperature change, melting enthalpy, cold crystallization temperature and crystallization enthalpy using differential scanning calorimetry. It was shown that 10~30% blend composition of CPEE had the partial miscibility from the results of thermal analysis. Valuable compatibility has been observed in all blend composition except the samples of 30~80% CPEE component from results of mechanical properties. Morphology of blends has been observed with scanning electron microscopy. Biodegradability of CPEE/LDPE blends has been evaluated by measuring the change of weight after the inoculation with specific microorganism.

1. 서 론

합성 고분자로 만든 제품은 가벼우면서도 투명성, 유연성 등 뛰어난 물성을 가지기 때문에 여러 분야에서 대량으로 사용되고 있다. 그러나 대부분의 범용 고분자 재료는 분해되지 않거나 분해되는 속도가 매

우 느리기 때문에 환경오염문제를 야기시키고 있다. 이러한 환경공해 문제를 해결하기 위하여 분해성 고분자의 개발이 우리 나라를 비롯하여 전세계적으로 활발히 추진되고 있으며 합성 고분자의 주쇄 중에 ester 구조, acetyl 구조, amide 구조 및 ortho-ester 구조 등을 가지면 생분해가 가능한 것으로 알려져 있

다[1]. 특히 이들 중 주쇄에 ester 구조를 갖는 지방족 폴리에스테르 생분해성 합성 고분자에 대하여는 많은 연구[2-6]가 이루어지고 있으나 이들 분해성 합성 고분자는 대체로 기존 합성 고분자의 생산 원가에 비하여 고가이므로 실제 생분해성 고분자 소재로서의 상용화는 매우 어려운 실정이다. 따라서 값싼 전분과 같은 천연 생분해성 소재의 충전형[7, 8]이나 poly(hydroxy butyrate)와 같은 생분해성을 갖는 합성 고분자와 범용 수지와의 블렌드에 관한 연구[9, 10]가 활발히 진행 중에 있다.

고분자 블렌드는 두 고분자가 갖는 좋은 특성을 이용하여 새로운 성질을 갖는 고분자를 만드는 고분자 재료 개질 방법으로 이의 최종 물성은 선택 고분자 재료 상호간의 상용성에 의해 영향을 받는다[11]. 상용성 조사방법에는 DSC를 사용한 열분석 결과에 의한 방법[12]과 Instron에 의한 기계적 성질 측정 결과에 의한 방법[13] 등이 있다. 또한 SEM을 이용한 형태학적 관찰로부터 상용성을 조사[14]할 수도 있다.

한편, 생분해성 지방족 폴리에스테르는 분해성은 우수하나[2] 녹는점이 낮고 다른 고분자에 비해 상대적 물성이 떨어지기 때문에[4] 분자량이 크고, 녹는점이 높은 aliphatic polyester를 얻기 위한 연구가 진행 중이다. 최근 본 연구진[15]에서는 hydroxy terminated poly(ϵ -caprolacton)과 diacid와의 축중합 및 사슬 연장 반응을 통해 높은 분자량의 지방족 폴리에스테르인 copolyesterethylene(CPEE)을 합성하고 이의 물성조사와 토양에서 분리한 분해 미생물 및 효소에 의한 분해성에 관하여 연구 보고하였다. 그러나 CPEE 또한 기존의 생분해성 합성 고분자와 마찬가지로 합성 생산 원가가 높아 CPEE의 범용화는 어려운 실정이다. 따라서 본 연구자들[16]은 생분해성 고분자의 실용화 검토를 위하여 CPEE와 범용 EVA와의 블렌드를 행하고 그의 열적 성질, 기계적 성질 및 분해성 등에 관하여 연구하여 CPEE의 조성이 10%와 90%일 때 약간의 compatibility를 가지며 전조성에 걸쳐 생분해성을 갖는다고 보고하였다.

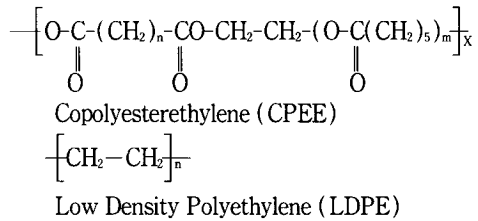
본 연구에서는 생분해성 고분자의 실용화를 위하여 분해성은 우수하나 가격이 비싼 지방족 폴리에스테르 공중합체인 CPEE와 가격이 저렴하고 기계적 물성이 우수한 LDPE를 0~100%까지 10% 간격으로 전 조성에 대해 각 조성별로 용융 블렌드한 후 이들 블렌드 조성물에 대한 열적, 기계적, 형태학적 측정을 통하여 CPEE/LDPE 블렌드물의 상용성에 대하여 고

찰하였다. 아울러 각 블렌드 조성물에 대한 미생물 접종 4주 후의 무게감소율로 생분해성 측정을 행하였다.

2. 실험

2.1. 재료

블렌드물 제조에 사용한 LDPE는 한양화학(주)의 필름용 제품인 LDPE 5321로 melt index 3.0g/10min, density 0.920g/cm³, Vicat softening 온도가 89°C, 수평균 분자량 Mn=1.84×10⁴ 및 중량평균 분자량 Mw=14.86×10⁴인 것을 사용하였다. CPEE는 문헌[15, 17]에 따라 polycaprolactondiol 150g(0.015mol, M. W.: 10,000)과 octadecane dicarboxylic acid 5.05g(0.015mol, M. W.: 337)을 동량의 물비가 되게 넣고 촉매로서 dibutyltin oxide 0.075g(0.02mol%)을 가하여 질소기류하에서 3-5mmHg, 185°C에서 20시간 반응시켜 생성물을 chloroform에 녹인 후 methanol로 재결정하여 사용하였다. 합성한 CPEE 및 범용 LDPE의 화학 구조를 아래에 나타내었다.



2.2. 블렌드물의 제조

블렌드물 제조를 위해 LDPE를 70°C, 합성 CPEE를 45°C의 열풍오븐에서 각각 48시간 건조하고 mixer(Plasticoder PL2000, Brabender, Germany)를 사용하여 0~100%까지 10% 간격으로 각 조성별로 용융 블렌드하였다. 온도는 120°C~135°C로 정상상태에서 15분 동안 혼련시켰다.

2.3. 특성 측정

2.3.1. CPEE의 확인

CPEE의 합성 확인을 위하여 FT-IR spectra는 Nicolet 710 FT-IR Spectrometer를 사용하여 NaCl cell위에서 solution casting법에 의하여 측정하였다. ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR spectra는 Bruker AMX 200 Spectrometer로 CDCl₃를 용매 및 내부 표준 물질로 사용하였으며 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR을 위한 고분자

농도는 각각 50mg/ml, 100mg/ml로 하여 측정하였다. GPC 측정은 Waters사의 150C Model을 사용하였고 THF를 이동상으로 45°C의 분석조건에서 polystyrene 검정곡선을 사용하여 분자량을 얻었다.

2.3.2. 열적 성질 측정

블렌드물의 열적 성질을 측정하기 위하여 PC92 컴퓨터 프로그램에 의해 조작되는 Setaram Model DSC92의 DSC를 사용하였다. 시료량을 10~20mg으로 하여 알루미늄 팬에 밀봉시킨 후 -100°C에서 180°C까지 10°C/min의 속도로 온도를 상승시키면서 녹는점(T_m) 및 용융 엔탈피(ΔH_m)를 측정하였다. 강온 결정화 온도(T_c)는 180°C에서 1분간 유지시킨 후 40°C까지 5°C/min의 속도로 온도를 내리면서 측정하였다. 보정은 초순도의 indium(99.99%, $T_m=156.60$ °C)을 사용하였으며 모든 DSC 측정은 질소 분위기 하에서 수행하였다.

2.3.3. 인장강도 및 신장률 측정

인장강도를 측정하기 위하여 각 조성의 블렌드물을 130°C로 유지된 hot plate press(IQAP-Lap. PL-15, Spain)를 사용하여 두께 5mm의 aluminum spacer 사이에 넣고 5분간 예열한 후 120Kg/cm²의 압력으로 압축성형하였다. 압축성형한 블렌드 시편을 찬물에 급냉시켜 5mm두께의 쉬이트를 한국공업규격(KSM 108)에 맞게 시편을 제작하여 인장시험기(Inston 1011, U.S.A.)를 사용하여 20mm/min cross head speed로 인장강도와 신장률을 각각 5회 측정하여 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값에 대한 산술 평균값을 취하였다.

2.3.4. 주사전자현미경 관찰

각 조성의 용융 블렌드물에 대한 기질과 분산상의 모습을 관찰하기 위하여 블렌드물을 액체 질소에 급냉시켜 파단한 후 파단면을 ion coater(Eiko IB-3, Japan)를 사용하여 금을 코팅한 후 주사 전자 현미경(ISI-DSI 30, Japan)을 2000배 확대하여 파단 단면을 관찰하였다.

2.3.5. 생분해성 측정

생분해성을 측정하기 위하여 생분해성 CPEE와 LDPE 각 조성별 블렌드물을 hot plate press를 사용하여 2×5cm 크기의 시편필름을 만든 후 문헌[17]

에 따라 토양 분리 생분해용 미생물에 의하여 생분해성 실험을 행하였다. 배양은 항온항습기 내에서 배양 온도 30±1°C, 습도 95±1%의 조건으로 행하였으며 4주 동안의 중량감소율을 측정하여 생분해성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CPEE의 합성 확인

CPEE의 FT-IR spectra를 Fig. 1에 나타내었으며 출발물질과 비교하여 3,400cm⁻¹ 부근에서 hydroxyl group의 OH stretching에 의한 broad peak의 강도가 감소하는 것과 2,900cm⁻¹ 부근에서 CH stretching, 1,750cm⁻¹ 부근에서 CO stretching peak 등이 나타난 것으로부터 CPEE가 합성되었음을 확인하였다. Fig. 2와 3에서는 CPEE의 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectra를 나타낸 것으로 ¹H-NMR spectra에서는 1.25, 1.4, 1.65, 2.3ppm에서 methylene backbone의 proton peak가 나타나고 3.6ppm 부근에서는 terminal hydroxyl group의 proton peak가 broad하게 나타나며, 4.0ppm에서는 hydroxyl group이 붙어 있는 methylene group의 proton이 각각 나타났다. ¹³C-NMR spectra에서는 24.5, 25.5, 28.3 및 29.6ppm에서 diacid와 esterdiol로부터 기인된 methylene carbon의 peak가 나타났다. 또한 34.8ppm에서 carboxyl group에 붙어 있는 carbon peak가 나타나며, 62.1, 64.1ppm에서는 terminal hydroxyl group에 붙어 있는 carbon peak가 나타났다. 173.4ppm에서는 carboxyl group의 carbon peak가 나타났으며 적분비 값도 화학양론에 맞는 것을 확인하였다. 따라서 Fig. 1~3의 FT-IR, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR의 결과로부터 diacid와 diol의 축중합에 의해 ester 결합을 갖는 copolyesterethylene이 합성된 것을 확인하였다. 합성된 CPEE의 분자량은 GPC에 의한 분석 결과 수평균 분자량 $M_n=37,600$, 중량평균 분자량 $M_w=79,350$, 분자량 분산도 $M_w/M_n=2.11$ 로 각각 나타났다.

3.2. DSC Thermogram

CPEE/LDPE 블렌드계의 상용성을 조사하기 위하여 DSC를 이용하였으며 Fig. 4에 각 조성별로 나타난 DSC thermogram을 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 LDPE의 조성이 100%일 때 110°C 부근에서 용융에 의한 흡열 피크가 broad한 shoulder

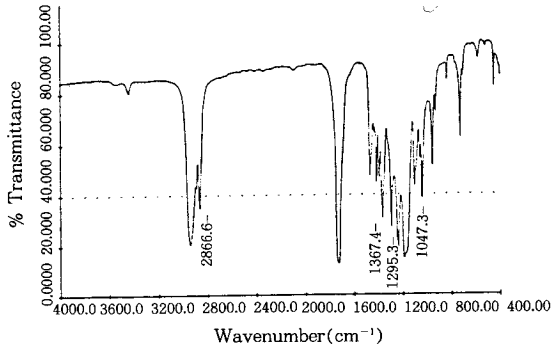


Fig. 1. FT-IR Spectrum of copolyesterethylene.

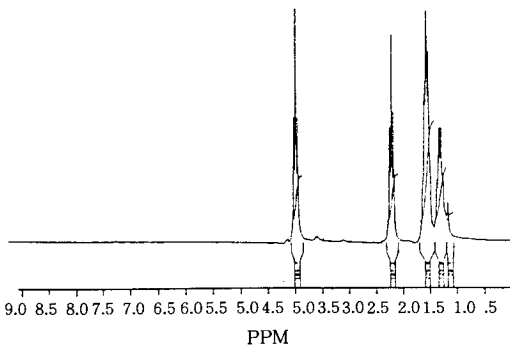


Fig. 2. ¹H-NMR Spectrum of copolyesterethylene.

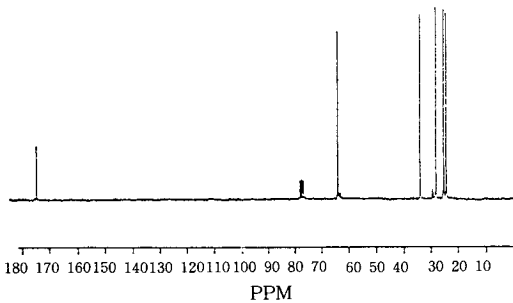


Fig. 3. ¹³C-NMR Spectrum of copolyesterethylene.

peak와 함께 나타나며, CPEE의 조성이 100%일 때는 50°C 부근에서 용융에 의한 한 개의 커다란 흡열 피크가 나타나고 있다. 또한 CPEE의 양이 증가할수록 50°C 온도 영역 부근의 피크의 크기는 증가하고 있으나 110°C 온도 영역 부근의 피크의 크기는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 흡열 피크 면적의 증가는 CPEE, LDPE 두 고분자의 양에도 의존하지만 두 고분자 사이의 분자 내의 상호 작용에 따른 상용성 및 화학적인 구조로부터도 영향을 받으며 결정성 고분자 부분의 녹는점 변화에도 영향을 미

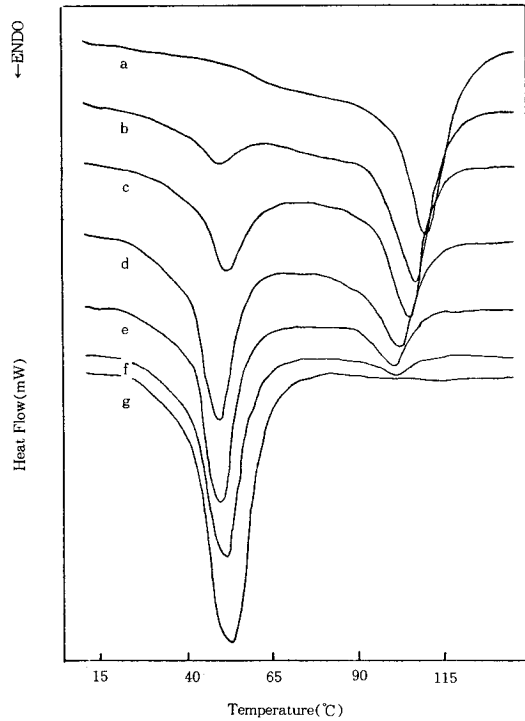


Fig. 4. DSC curves for CPEE/LDPE blends

(a) LDPE100, (b) CPEE/LDPE: 10/90, (c) CPEE/LDPE: 30/70, (d) CPEE/LDPE: 50/50, (e) CPEE/LDPE: 70/30, (f) CPEE/LDPE: 90/10, (g) CPEE100.

친다.

CPEE/LDPE 블렌드계에서 CPEE의 조성 변화에 따른 LDPE 및 CPEE의 녹는점 변화는 Fig. 5에 나타내었다. CPEE/LDPE 블렌드계에서 LDPE의 녹는점 변화는 CPEE 조성이 30%일 때까지는 변화의 폭이 크고 그 이상의 조성에서는 전체적으로 감소하는 경향은 나타나지만 변화의 폭이 줄어들어 거의 일정한 값을 보이고 있다. 또한 CPEE의 녹는점 변화는 소폭의 증가는 있으나 거의 일정한 값을 보이고 있다. 고분자 블렌드에서는 각 성분 고분자의 조성 및 상용성 정도에 따라 각 성분 고분자의 녹는점이 변화하며 그 변화의 정도로 블렌드의 상용성 정도를 알 수 있다. 녹는점 내림 현상은 비결정 영역에서 상용성이 있을 때 고분자 상호간의 희석효과가 주요 원인이 되어 일어나는 현상으로 이 경우 상용성이 클수록 녹는점 내림이 커진다[18].

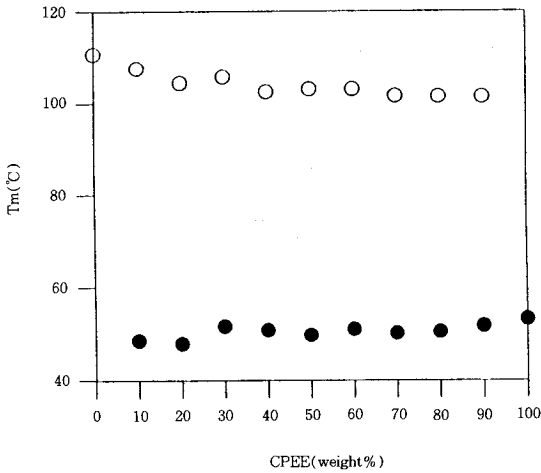


Fig. 5. Effect of composition on the T_m of CPEE and LDPE in CPEE/LDPE blends (○: ΔH_m of LDPE, ●: ΔH_m of CPEE).

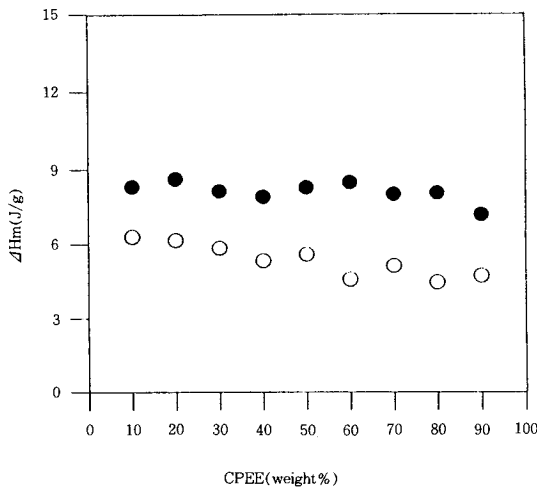


Fig. 6. Unit enthalpy of fusion of CPEE and LDPE as a function of CPEE contents in CPEE/LDPE blends (○: ΔH_m of LDPE, ●: ΔH_m of CPEE).

따라서 Fig. 5의 결과로부터 CPEE/LDPE 블렌드 계는 전체적으로 두 고분자 간의 상호작용이 매우 적어 용융 온도가 거의 변하지 않았기 때문에 두 고분자 사이의 상용성은 그다지 크지 않을 것으로 판단된다. 그러나 CPEE의 함량이 30%까지의 LDPE-rich phase에서는 rich phase의 영향과 분산도의 증가에

의한 CPEE, LDPE 두 고분자 상호간의 회석효과로 인하여 다른 조성에서 보다는 나은 상용성이 나타남을 알 수 있다. CPEE/LDPE에서 흡열 피크 면적으로부터 계산된 CPEE 및 LDPE 단위 함량에 대한 용융 엔탈피 값을 CPEE의 조성 변화에 따라 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 CPEE의 단위 용융 엔탈피 값은 각 조성 thermogram의 기준선 선정에 기인한 재현성 때문에 약간은 산란되지만 전 조성에 걸쳐 적은 기울기 값을 보이는 감소 경향을 나타내고 있다. 반면 LDPE의 단위 용융 엔탈피 값은 CPEE 경우보다는 큰 기울기를 가지며 감소하고 있다. 이는 LDPE의 조성이 증가함에 따라 CPEE phase로의 LDPE의 확산은 거의 일어나지 않으나 LDPE phase로의 CPEE의 확산은 일부 일어남에 따라 CPEE의 단위 용융 엔탈피 값은 일정하게 나타나지만 LDPE의 단위 용융 엔탈피 값은 감소하는 경향을 보인 것으로 생각된다. 따라서 CPEE/LDPE 블렌드 계는 부분적으로 미미한 상용성을 나타내지만 전체적으로 분자적 수준의 상용성은 부족하리라 판단된다.

한편, 흡열 피크의 면적으로부터 crystallinity의 정도를 아래 식에 의해 계산할 수 있다.

$$\text{Crystallinity}(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^*} \times 100$$

여기서 ΔH_m 은 endotherm peak의 면적으로부터 얻은 실험 엔탈피 값이며, ΔH_m^* 은 100% 결정성 고분자의 계산된 엔탈피 값이다. 문헌에 따른 100% 결정성 폴리에틸렌의 녹음열은 283.92J/g[19]이므로 이 식을 이용하여 LDPE 블렌드 내에서의 crystallinity와 대략의 조성비를 알아볼 수 있다. 이 식에 따른 계산으로부터 얻어진 값에서 함유량의 경우는 약간의 오차는 가지지만 블렌드물 조성의 함량과 일치하고 있으며 LDPE의 crystallinity%는 약 20%에서 1.7%까지 블렌드물의 조성에 따라 변화한다. 여기서 crystallinity% 값이 적게 나타나는 이유는 블렌드물 내에는 LDPE의 결정성 부분과 함께 CPEE의 결정성 부분도 포함되기 때문이며 아울러 CPEE의 이론적인 100% 결정성 고분자의 계산된 엔탈피 값이 계산되어지지 않아서 블렌드 내의 전체적인 crystallinity%의 측정이 불가능하기 때문이다.

3.3. 결정화 온도

결정화 온도의 거동 변화를 관찰함으로써 고분자 블렌드의 상용성에 대한 예측이 가능하다. Nishi 등

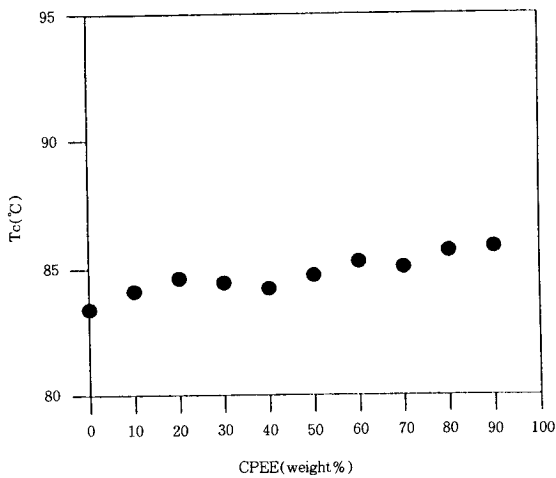


Fig. 7. Effect of composition on the T_c of CPEE/LDPE blends.

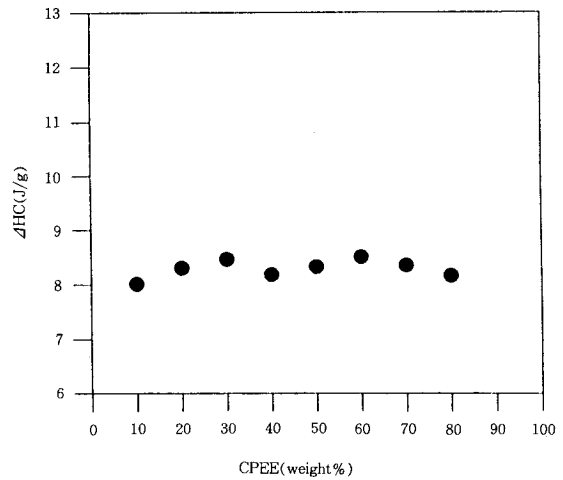


Fig. 8. Unit enthalpy of recrystallization of LDPE as a function of CPEE contents in CPEE/LDPE blends.

[20]은 PVDF와 PMMA 블렌드에서 PMMA의 조성 변화에 따른 PVDF의 강온 결정화 온도의 감소현상을 보고하였는데 여기서 PMMA가 증가함에 따라 전체 고분자에 대한 PVDF의 결정화 분율이 감소함으로써 PVDF가 PMMA에 의해 희석되고 결국 PVDF 세그먼트의 결정상으로서의 확산이 어려워지게 되는데 이러한 현상이 결정핵 생성 및 결정성장을 방해하기 때문이라 하였다. 따라서 부분적 상용성을 갖는 고분자 블렌드도 결정화 온도의 감소를 나타내게 되며 반면 상용성이 없는 경우는 결정화 온도의 변화가 없거나 오히려 증가할 것이다.

CPEE/LDPE 각 조성별 블렌드물을 180°C에서 1분간 유지시킨 후 5°C/min 속도로 강온시키면서 측정된 CPEE 조성에 따른 LDPE의 강온 결정화 온도를 Fig. 7에 나타내었다. 아울러 결정화시의 CPEE 조성에 따른 엔탈피와의 관계는 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 CPEE/LDPE 블렌드계에서 CPEE의 결정화 온도 거동은 전 조성에 걸쳐서 전반적으로 증가하는 경향을 보인다. 이는 용융 상태로 존재하는 CPEE의 화학 포텐셜의 변화는 없지만 DSC의 결과에서와 같이 LDPE의 결정화가 일어나면서 결정화된 LDPE의 결정핵이 CPEE에 기핵작용을 일으켜 CPEE의 결정화 온도가 증가하는 경향을 보인 것으로 생각된다. Fig. 8에서는 결정화시 LDPE의 단위 결정화 엔탈피를 CPEE의 조성에 대하여 나타낸 것으로 CPEE/LDPE 단위 결정화 엔탈피는 약

간 산란된 값을 보이고 있지만 CPEE/LDPE 블렌드계의 전 조성에 걸쳐서 일정한 값을 나타내고 있다. 이는 앞서의 단위 용융 엔탈피 및 결정화 온도의 해석에서와 마찬가지로 LDPE가 CPEE상으로 확산되는 희석작용이 거의 일어나지 않기 때문에 LDPE의 단위 결정화 엔탈피 값이 일정하게 나타난 것으로 사료된다.

3.4. 기계적 성질의 측정

기계적 성질을 측정함으로써 고분자 블렌드계의 상용성을 간접적으로 평가할 수 있다[13]. 상용화를 위해서는 블렌드계가 어느 정도의 기계적 물성을 보여야 하는데 비록 분자적 수준의 miscibility는 부족하더라도 기계적 물성이 유지되는 compatibility를 보이게 되면 상용화가 가능한 새로운 기능성 고분자 블렌드계로서의 개발이 가능해진다.

Fig. 9에서는 CPEE/LDPE 블렌드계에서 측정된 인장강도 값을 CPEE의 조성비에 따라 나타내었다.

Fig. 9에서 보듯이 CPEE/LDPE 블렌드계에서의 인장강도는 CPEE가 20% 조성까지는 기질인 LDPE에, CPEE가 90% 이상의 조성에서는 기질인 CPEE로부터 각 조성에 비례적인 인장강도 값을 보이고 있다. CPEE 조성이 30~80%일 때 특히 인장강도가 감소하는 현상은 이 영역에서 두 고분자간의 상용성이 불량하여 분자간의 친화력이 부족하기 때문이며,

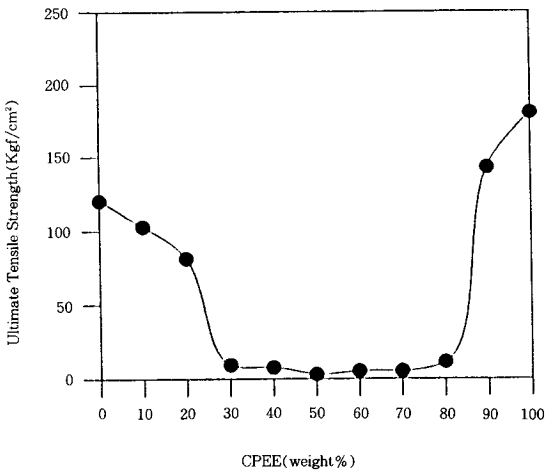


Fig. 9. Effect of composition on the ultimate tensile strength of CPEE/LDPE blends.

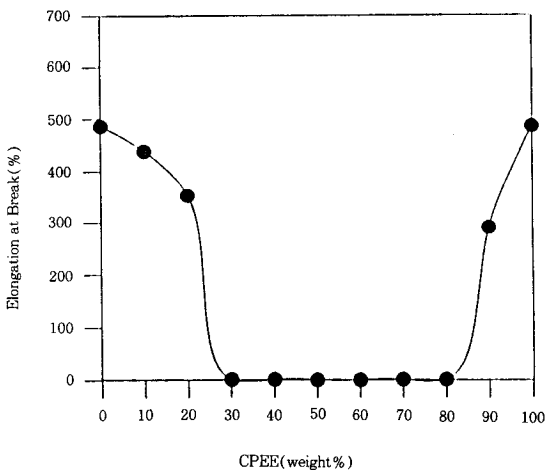


Fig. 10. Effect of composition on the ultimate elongation at break of CPEE/LDPE blends.

이 영역을 제외한 CPEE/LDPE 블렌드계에서는 상업적으로 응용가능한 척도를 보여주는 compatibility를 가지고 있는 것으로 판단된다.

Fig. 10에서는 CPEE/LDPE 블렌드계의 CPEE 조성 변화에 따른 신장률 변화를 나타내었다. 이 결과 각 조성별 신장률 변화는 인장강도 결과와 유사한 경향을 보이고 있으며 특히 CPEE/LDPE 블렌드계에서 CPEE의 조성이 30~80% 범위에서는 신장률이 매우 낮은 값을 나타내고 있다. 이는 CPEE 조성이

30~80% 범위에서는 상용성이 거의 없기 때문이며, LDPE/Starch 블렌드계의 경우[20] 전분이 10% 이상인 조성에서 급격한 신장률의 감소로 10% 이상의 전분 충전이 어려운 것처럼 결국 CPEE/LDPE 블렌드계의 경우에도 CPEE가 30~80%인 조성에서는 CPEE와 LDPE의 블렌드계의 형태학적 모습의 관찰에서도 보는 바와 같이 domain 크기가 증가하며 기질 사이의 계면 접착력이 크지 못하기 때문에 범용화를 위한 충분한 인장강도 및 신장률을 갖지 못하게 된다.

3. 5. 형태학적 모습 관찰

열적 성질 및 기계적 성질에 대한 결과로부터 CPEE/LDPE 블렌드계는 miscibility가 부족하여 부분적으로 상분리 현상이 나타나고 따라서 불균일상을 형성하게 됨을 예측할 수 있다. 고분자 블렌드계에서 상분리 현상의 정도를 기질과 분산상의 성질, 분산상의 크기와 분산도 및 계면 접착력의 크기 등으로 나타나는 형태학적 모습을 SEM을 통하여 관찰할 수 있다 [14].

형태학적 모습을 고찰하기 위하여 CPEE/LDPE 각 조성의 용융 블렌드물을 액체질소에 급냉시켜 파단하고 그 파단면을 1000배 확대하여 SEM으로 관찰한 기질과 분산상의 모습을 Fig. 11에 각 조성별로 나타내었다. CPEE/LDPE 블렌드계에서 LDPE-rich phase의 경우 CPEE가 20%까지의 블렌드물에서는 LDPE 연속상에서의 기질속에 CPEE가 구상으로 입자경이 5~10 μm 의 크기로 분산되어 있고, 반대로 CPEE-rich phase의 경우 CPEE 조성이 70~90%인 블렌드에서는 LDPE가 구상으로 입자경이 10 μm 정도의 크기로 분산되어 있음을 관찰할 수 있다. 또한 Fig. 11에서는 CPEE의 조성이 증가함에 따라 상분리된 domain의 크기가 점점 증가해감을 알 수 있으며, 특히 CPEE가 20% 이하의 조성에서는 기질인 LDPE에 양호하게 분산되어 있는 CPEE의 모습을 볼 수 있으며, 마찬가지로 CPEE의 조성이 70% 이상인 경우 양호한 분산도를 가진 LDPE의 모습을 볼 수 있다. 반면 CPEE가 30~80%인 경우는 두 고분자간의 상용성이 불량하여 완전한 상분리 현상이 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 CPEE 조성이 30~80%의 범위에서는 인장강도와 신장률 측정 값이 급격히 감소하는 모습을 보인 것과 동일하게 해석되며 결국 이러한 형태학적 모습이 CPEE가

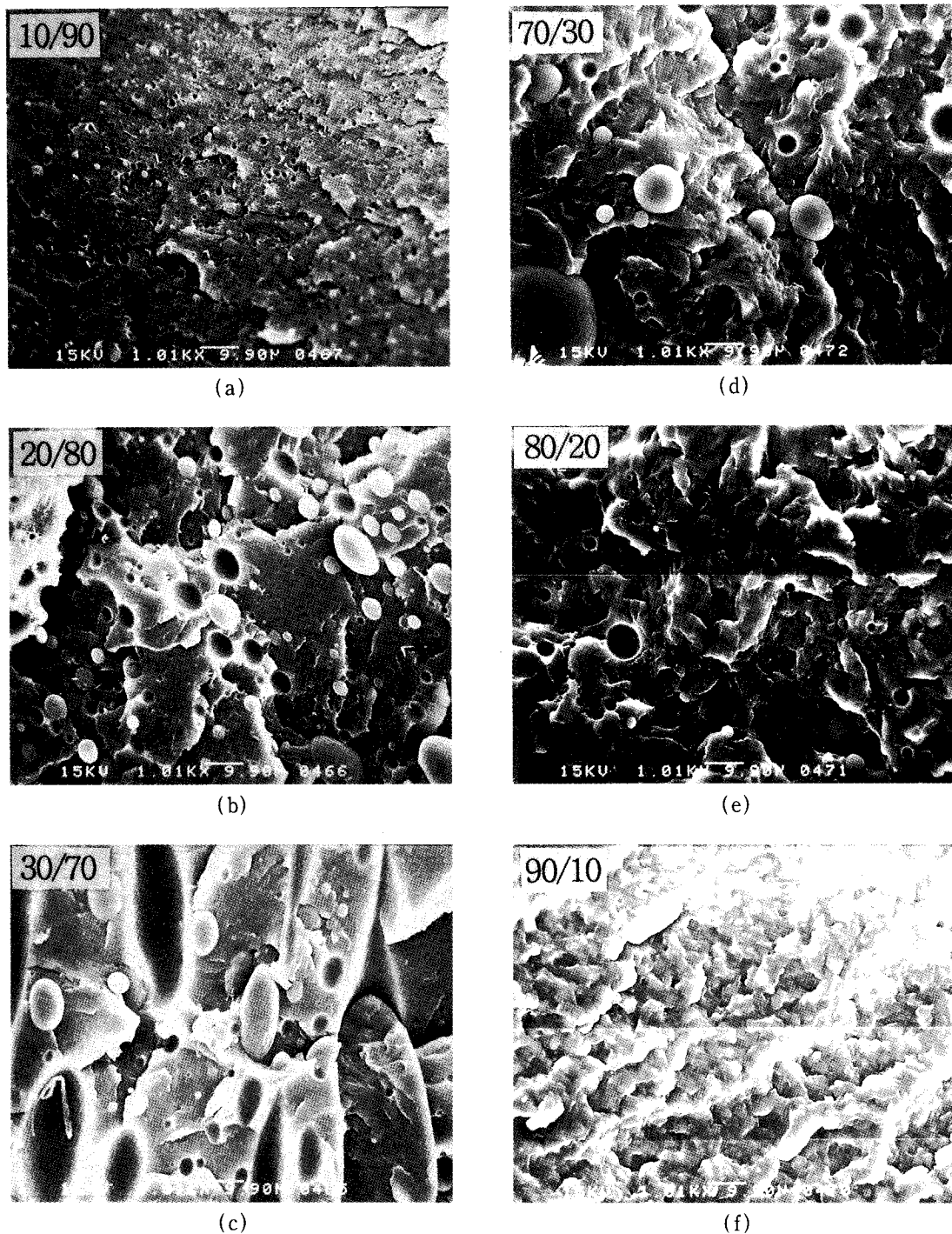


Fig. 11. Scanning electron micrographs of the cryogenically fractured surface of CPEE/LDPE blends ($\times 1,000$). Scale bar= $10\ \mu\text{m}$.

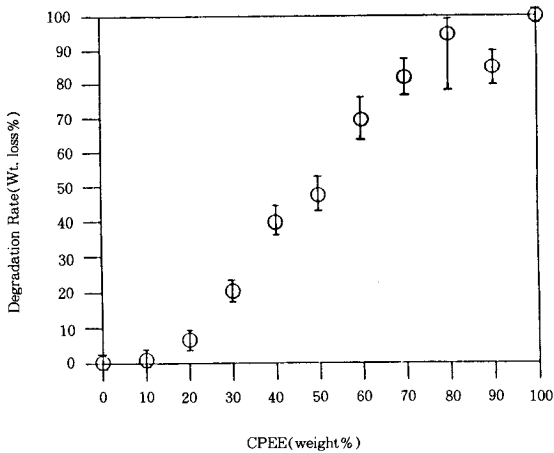


Fig. 12. Degradation rate of weight loss % with microorganisms (After 4 Weeks).

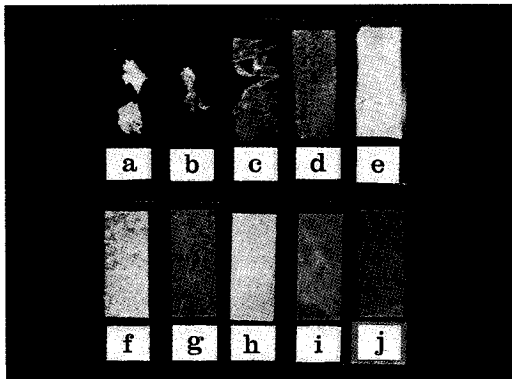


Fig. 13. Biodegraded CPEE/LDPE blend films with microorganisms after 4 weeks.

- (a) CPEE/LDPE: 90/10, (b) CPEE/LDPE: 80/20, (c) CPEE/LDPE: 70/30, (d) CPEE/LDPE: 60/40, (e) CPEE/LDPE: 50/50, (f) CPEE/LDPE: 40/60, (g) CPEE/LDPE: 30/70, (h) CPEE/LDPE: 20/80, (i) CPEE/LDPE: 10/90, (j) LDPE100.

20% 조성까지 각 조성별로 비례적으로 완만하게 감소하는 인장강도 값을 갖는 요인으로 생각된다.

3. 6. 생분해성

토양으로부터 분리한 생분해성 미생물 균주를 CPEE/LDPE 각 조성별 블렌드 필름에 접종하여 4주 후 이들 각 필름들의 분해 잔류물에 대한 중량감

소율을 측정하여 계산한 생분해성 값을 Fig. 12에 나타내었다. 또한 이때의 실제 분해된 모습을 Fig. 13에 각각 나타내었다.

Fig. 12와 Fig. 13에서 확인할 수 있듯이 CPEE의 조성이 증가할수록 무게 감소율에 의한 생분해성이 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 CPEE양의 증가에 따른 생분해성의 증가에 기인한 결과이며, 특히 CPEE의 조성이 40% 이상인 경우는 급격히 생분해성이 증가하는 것을 볼 수 있다. 뿐만 아니라 CPEE 조성이 30%인 블렌드 조성물의 경우에서도 4주 후에 20% 가량의 무게 감소율을 나타냄에 따라 CPEE/LDPE 블렌드계는 전 조성에 걸쳐 생분해성을 가지는 고분자 블렌드계라고 판단되며, 여러 응용면에서의 연구가 계속 추진되면 실제 상업적으로 응용 가능한 물성과 분해성을 지닌 생분해성 고분자 재료로의 개발이 가능함을 알 수 있다.

4. 결 론

CPEE/LDPE 각 조성별 블렌드계를 용융 블렌드하여 열적 성질, 기계적 성질, 형태학적 관찰 및 생분해성 등을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DSC를 이용한 각 블렌드계의 열적 성질인 녹는점 변화 및 결정화 온도변화로부터 CPEE의 조성이 30%까지는 약간의 miscibility를 보였다.
2. 인장강도 및 신장률 측정 결과로부터 CPEE가 30~80% 조성을 제외한 조성에서는 상업적으로 유용한 compatibility가 있는 것으로 나타났다.
3. SEM 관찰 결과 CPEE, LDPE 각 조성에 비례하는 기질과 분산상의 모습이 관찰가능하였으며 특히 30~80% 조성을 제외한 경우 각 분산상의 크기와 분산도가 상대적으로 양호한 것으로부터 인장강도 및 신장률 측정 결과를 확인하였다.
4. 미생물 접종 4주 후의 생분해성 관찰에서 CPEE/LDPE 블렌드 전 조성에 걸쳐 미생물에 의한 분해가 진행되었음을 확인하였다.

감 사

본 논문은 상공자원부의 공업기반기술개발 사업자금으로 수행된 연구의 일부이며, LDPE를 제공해준 한양화학(주)에 감사드립니다.

참고문헌

1. W. Schnabel, "Polymer Degradation: Principles and Practical Applications", Hanser International, München (1981).
2. R. T. Darby and A. M. Koplán, *Appl. Microbiol.*, **16**, 900 (1968).
3. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Ferment. Technol.*, **52**, 393 (1974).
4. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 444 (1981).
5. J. E. Potts, R. A. Clendinning, and W. B. Ackart, *American Chem. Soc., Polymer Preprints*, **3**, 629 (1972).
6. J. P. Bell *et al.*, U. S. NTIS. AD-A Rep., No. 009577 (1979).
7. G. J. L. Griffin, *Adv. Chem. Ser.*, **134**, 159 (1974).
8. F. H. Otey and W. M. Doane, "Starch in Plastics", ed. P. L. Whistler, J. N. Bemiller, and E. F. Paschall, Academic Press, New York (1984).
9. F. Gassner and A. J. Owen, *Polymer*, **33**, 2508 (1922).
10. Y. Kumagai and Y. Doi, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **1**, 81 (1993).
11. D. R. Paul, "Polymer Blends", **1**, Academic Press, New York, (1978).
12. W. N. Kim and C. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876 (1987).
13. E. A. MacGregor and C. T. Green Wood, "Polymer in Nature", John Wiley & Sons, London (1982).
14. E. Gattiglia, A. Turturro, and E. Pedemonte, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1411 (1990).
15. H. J. Kang, T. W. Park, Y. J. Kim, and C. G. Lee, Submitted in Polymer (Korea).
16. T. W. Park, H. J. Kang, Y. J. Kim, and C. G. Lee, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **5**, 653 (1994).
17. H. J. Kang *et al.*, "Study on the Synthesis and Evaluation of the Biodegradable Polymer (II)", Research Report of the Ministry of Trade, Industry and Energy (1993).
18. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
19. T. E. Nowlin, Y. V. Kinssin, and K. P. Wagner, *J. Polym. Sci., Part A*, **26**, 755 (1988).
20. T. T. Wang and T. Nishi, *Macromolecules*, **10**, 421 (1977).