

단신

전단력 하에서 유도된 광민감군이 첨가된 PE 필름의 광분해 :

I. LDPE 쉬트의 광분해

신 부 영[†], 신 용 섭

영남대학교 화학공학과
(1994년 7월 20일 접수)

Photodegradation of PE Film Containing Mechanically Induced Photosensitive Groups : I. Photodegradation of LDPE Sheet

Boo Young Shin[†] and Yong Sub Shin

Dept. of Chemical Engineering, Yeungnam University, 712-749
Gyongsan, Korea
(Received July 20, 1994)

요약 : 고분자 가공 공정 중에 발생하는 기계적 혹은 열적 산화 과정에서 발생하는 광민감군을 이용하여 광분해성 master batch (M/B)를 질소, 공기, 산소 분위기 하에서 제조하고 이들 M/B 20중량 %를 첨가한 LDPE sheet를 압축성형법으로 제조하였다. 각 쉬트는 수은등 자외선 조사를 이용하여 광분해 성능을 시험하였다. 산소 분위기 M/B를 첨가한 광분해성 쉬트는 자외선 조사 120시간 이내에 처음 파단신도의 5% 이내로 감소하고 매우 취약한 상태로 되었으나, 순수 LDPE 쉬트는 240시간 후에도 초기 값의 75% 정도를 유지하였다.

Abstract : Photodegradable master batch was prepared by using mechanical and thermal oxidation process. Three different master batches were prepared by melt blending under nitrogen, air and oxygen environments. Low density polyethylene (LDPE) sheets containing 20 wt.% photodegradable M/Bs were prepared by compression molding and the photodegradation was observed under a mercury-vapor lamp. The sheet containing M/B prepared under oxygen atmosphere retained only 5% of its initial elongation at break after 120hr irradiation, while M/B free LDPE sheet still retained about 75% of initial value after 240hr irradiation.

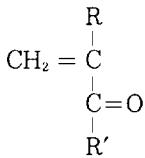
Keywords : photosensitive groups, photodegradation.

서론

일반적으로 분해성 플라스틱의 종류는 분류 방법에 따라 다를 수도 있으나, 크게 광분해성과 생분해성의 두 가지로 나눌 수 있다.¹⁻³ 광분해성 플라스틱이란 최종 가공물(필름 혹은 성형물)이 사용 목적을 달성한 후 자연광에 노출되면 대기 속에 혹은 햇빛에 포함된 자외선에 의해 고분자의 사슬이

끊어지고 그 때문에 가공물이 물성을 잃고 작은 조각으로 깨어져서 결국 분자량이 작은 고분자 사슬로 되어 지구에 존재하는 미생물에 의하여 완전 분해되어 이산화탄소 혹은 메탄 가스로 지구의 환경순환계로 회기 되는 고분자를 말한다.^{1,4} 광분해성 플라스틱은 대체로 기존에 존재하는 합성 고분자에 광분해 기능을 갖는 M/B를 혼합하여 제조한다.¹⁻⁴ 광분해 플라스틱 제조에 사용되는 광분해성 첨가물

즉, 광분해 M/B의 제조 방법은 크게 3가지로 분류된다. 첫째, 금속 화합물 혹은 방향족 케톤 화합물을 첨가한 고분자 M/B로 이 방법은 철, 니켈, 카드뮴, 코발트 등의 전이 금속 화합물과 광산화 촉진제로 TiO₂를 첨가 혹은 benzophenone, acetophenone 등을 기존의 합성 고분자(예; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 등)에 혼합하여 이들 전이 금속이 고분자의 주사슬중 약한 부분에 산소에 의한 광산화를 쉽게 하여 고분자 주사슬 중에 히드로 퍼옥사이드나 카르보닐 화합물이 생성되어 이들 화합물이 대기 중의 자외선에 의해 분해가 개시되도록 하는 방법이다.^{1,5,8} 이러한 방법으로 제조한 광분해성 M/B는 현재 약 72개 업체에서 생산중이다.⁷ 이 방법은 제조 과정은 기존의 혼합법을 사용한다는 장점이 있으나, 전이 금속 화합물 등이 첨가되므로 분해 후 이들 금속이 축적되어 동식물에 미치는 영향을 시험하여야 하고 식품 포장재 등에는 사용이 제한된다는 단점이 있다.¹ 둘째, M/B 제조 방법으로는 Guillet 등^{1,4}이 개발한 방법으로 아래와 같은 비닐 케톤 단량체를 기존의 고분자 합성 방법으로 중합하는 것이다.



여기서 R과 R'는 여러 가지의 알킬이나 아릴군이다. 이 방법은 케톤형 카르보닐군이 고분자 주사슬의 측면에 존재하여 광분해 효과는 주사슬에 있는 것보다 좋은 것으로 알려져 있고^{8,9} 현재 상업화되어 있다.^{1,3,4} 마지막으로, Dow Chemical, DuPont, Union Carbide 등이 상업화한 셋째 방법은 고온 고압 용기에서 일산화탄소(CO)를 첨가하여 일산화탄소-에틸렌 공중합체를 만드는 방법 즉, 케톤형 카르보닐 그룹을 주사슬에 도입하는 방법이다.¹⁻³ 이외에도 광분해 플라스틱을 제조하기 위해 많은 연구가 진행되었다.¹⁰ 지금까지의 광분해성 플라스틱 연구를 종합하면 고분자에 첨가제를 넣어 광산

화를 촉진시켜 광민감균인 카르보닐기를 유도하거나, 화학적 반응에 의하여 고분자 사슬에 카르보닐기를 도입하는 방법으로 대별된다.

본 연구에서는 광민감균을 도입하는 과정을 기존 고분자의 가공 중에서 일어나는 열산화 혹은 기계적 산화 과정인 일반적인 현상을 응용하였다. 즉, 고분자 용융 가공에서 열에 의하여 라디칼이 생성되어 산소와 반응하는 열산화 혹은 전단력에 의하여 고분자의 사슬이 절단되어 산소와 반응하여 광민감균으로 작용할 수 있는 에스터, 케톤, 알데히드, 비닐, 히드록실군 등이 형성되고, 결국 고분자 가공 중에 이러한 원리로 만들어진 광민감균 때문에 플라스틱이 자연에 노출될 때 광분해가 일어나 물성이 떨어지는^{8,11-15} 일반적인 원리를 응용하여 광분해성 M/B를 제조하고 이 M/B를 첨가한 쉬트와 필름을 제조하여 광분해 성능을 시험하였다. 특히, 본 연구에서는 보다 효과적으로 광민감균을 유도하기 위하여 강한 기계적 전단력과 산소의 공급을 원활히 하였다.

실 험

Master Batch 제조. 광분해 기능을 갖는 master batch (M/B)를 제조하기 위하여 본 실험실에서 Fig. 1과 같은 혼합기를 강철로 제작하였다. 열매체는 실리콘 오일을 사용하여 용기 내부 온도 110℃로 유지하였다. M/B의 조성은 Table 1에 나타내었고, 제조 순서는 다음과 같다. 먼저 무정형 폴리프로필렌 (atactic polypropylene(APP); 대한유화) 무게 기준 15% 와 탄산칼슘(양표

Table 1. The Compositions of Master Batches Prepared under Various Environments

Sample	Component	Environment
M-1	APP(15 wt%),CaCO ₃ (85 wt%)	N ₂
M-2	APP(15 wt%),CaCO ₃ (85 wt%)	Air
M-3	APP(15 wt%),CaCO ₃ (85 wt%)	O ₂

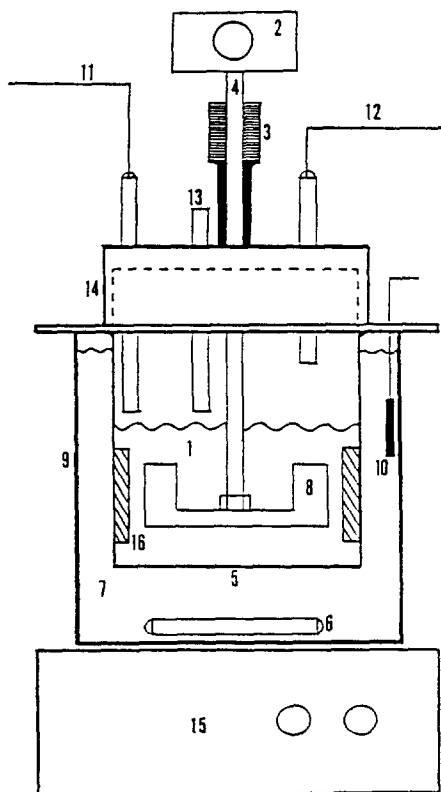


Fig. 1. Schematic diagram of melt mixer;

1. reactants, 2. motor, 3. sleeve, 4. stirrer, 5. reactor vessel, 6. magnetic bar, 7. heating oil, 8. propeller, 9. bath, 10. thermocouple, 11. gas inlet, 12. gas outlet, 13. temperature, 14. reactor lid, 15. hot plate, 16. baffler.

화학 탄산칼슘 1000 mesh) 85%를 혼합기에 넣고 온도를 올린 후 질소, 공기 그리고 산소 분위기 하에서 분당 회전수 800으로 15분간 강한 전단력을 혼합물에 가하여 M/B를 제조했다.

압축성형 쉬트(Sheet) 제조. 자외선 조사기에서 광분해 성능을 시험할 쉬트는 Table 2의 조성으로 Bench Kneader (Model PBV-03, Trie Shokai Co.)를 이용하여 180°C에서 8분간 혼합한 후 잘게 잘라 180°C로 유지되는 압축기로 3분간 압축하여 0.2 mm 두께의 쉬트를 제작하였다.

적외선 분광 시험(FTIR). 본 연구에서 제조된



Fig. 2. Scanning electron micrographs of the master batches prepared under (a) nitrogen, (b) air, and (c) oxygen atmosphere.

M/B 내에 광민감군 생성 여부를 판단하기 위해 M/B 제조 전의 APP와 각 분위기에서 제조한 M/B를 70°C 벤젠에 녹여 원심분리기로 탄산칼슘을 제거하고 얻은 APP를 압축기로 압축하여 두께 0.15 mm 필름을 제조한 후 FTIR (Shimadzu FTIR-8501)을 이용하여 카르보닐 군의 생성 여부를 판단하였다.

자외선 조사 시험(Irradiation). 자외선 조사 시험은 향온 상자 내에 10W 수은등 (Matsushida GL-10) 3개를 부착하고 35°C에서 쉬트를 10 cm

Table 2. The Compositions of the Sheets

Sample	Component
No. 1	LDPE(100 wt%)
No. 2	M-2(20 wt%), LDPE(80 wt%)
No. 3	M-3(20 wt%), LDPE(80 wt%)

아래에 고정시키고 자외선 조사 시험을 행하였다.

기계적 물성 측정. 기계적 물성 변화는 KS M3006규격에 따라 필름을 잘라서 Shimadzu Autograph AGS-100D 인장시험기를 사용하여 cross-head 속도 50 mm/min으로 측정된 6개 시편의 과단강도, 신도를 측정하여 그 평균값을 사용하였다.

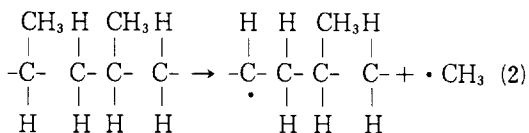
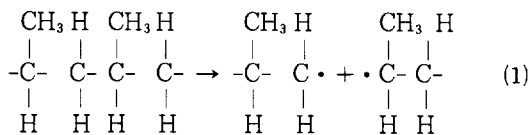
결과 및 고찰

M/B 제조. 각 분위기 별로 제조된 M/B 는 외관상 약간 다른 모습을 나타내었다. 공기와 산소 분위기에서 제조한 M/B는 APP가 탄산칼슘을 잘 적시고 있었으나, 질소 분위기에서는 APP와 탄산칼슘이 서로 분리된 부분이 많았다. 이것을 자세히 보기 위해 SEM으로 각각의 표면을 확대한 결과를 Fig. 2에 보였다. 질소 분위기에서 제조한 M/B의 표면은 APP와 탄산칼슘이 서로 떨어진 모습을 보이나, 공기와 산소 분위기에서 제조한 M/B의 표면은 이 두 물질이 서로 잘 붙어 있음을 보여준다.

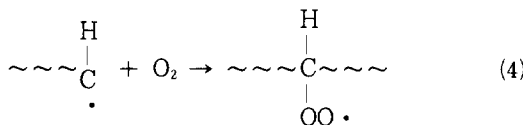
무기물질인 탄산칼슘은 친수성이고 고분자 물질은 대부분 소수성이어서 서로 섞이기 힘들다. 그러므로 대부분의 무기물질 충전제 첨가 고분자 혼합물 제조에서는 두 물질의 상용성을 높이기 위해 친수성을 갖는 결합제를 첨가한다.¹⁷ 이러한 이유로 볼 때 산소와 공기 분위기에서 M/B를 제조하는 과정에서 APP 내에 친수성인 카르복실이나 히드록시군 등이 생성되어 탄산칼슘을 잘 적시고 있는 것으로 생각된다.

광민감균 유도 과정. 본 연구에서 제시한 전단력에 의해 광민감균이 형성되는 과정은 Schnabel,¹¹ Iring^{18,19}등이 제시한 이론으로 요약하면 다음과 같다.

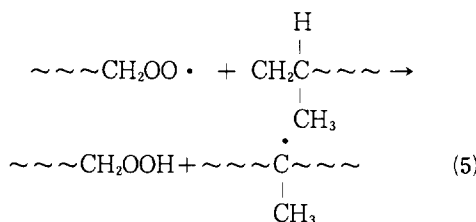
개시 반응 : 고분자 물질인 APP 는 용융 상태에서 식 (1)과같이 큰 전단력에 의해 주사슬이 끊어져 1차 고분자 라디칼을 생성하거나 (2)식과 같이 결합가가 끊어져 2차 고분자 라디칼이 만들어진다.¹¹

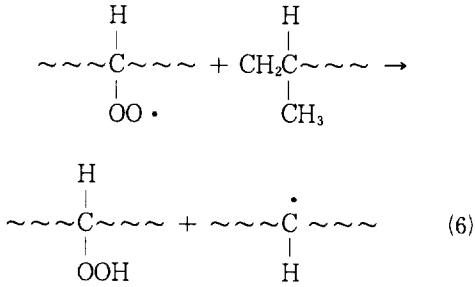


산화 반응 : 산화 반응은 고분자 내의 용존 산소나 외부에서 공급해 준 산소와 개시 반응에서 생성된 라디칼과 반응하여 (3)과 (4)식과 같은 1차, 2차 고분자 퍼옥사이드 라디칼이 생긴다. 이 반응속도는 매우 빠르나 산소 확산 속도가 율속 단계가 된다.¹⁹ 본 연구에서는 다량의 탄산칼슘이 첨가되었기 때문에 외부에서 공급해준 산소의 공급이 원활하리라 생각된다.

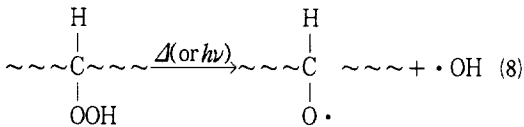
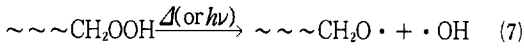


성장 반응 : 고분자 퍼옥사이드는 이웃한 고분자와 반응하여 고분자 내의 3차 탄소의 수소를 때어내어 식(5)와 (6)과 같은 고분자 히드로 퍼옥사이드와 또 다른 고분자 라디칼이 생성된다.

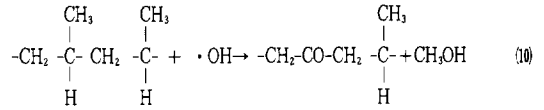
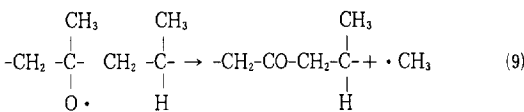




Chain Branching : 고분자 히드로 퍼옥사이드는 매우 불안정하여 열이나 자외선에 의하여 분해되어 식(7), (8)과 같은 고분자 옥시 라디칼과 히드록시 라디칼을 생성한다. 또한 이들 라디칼들은 복잡한 반응을 일으켜 수 없이 많은 중간 라디칼들을 생성할 수 있다.¹⁷⁻¹⁹



종결 반응 : 종결 반응은 수많은 중간 라디칼에 의해 고분자 주사슬에 케톤형 카르보닐, 에스터, 알데히드, 비닐 그룹 등이 존재 할 수도 있고, 가교 결합, 또한, 물, 아세톤, 이산화탄소, 메탄올 등의 휘발성 물질도 생성된다.¹⁷⁻¹⁹ 예를 들어 대표적인 광민감군이 주사슬 내에 케톤 그룹의 생성 반응을 보면, 식 (9)와 같이 성장 반응 중에 고분자 라디칼 자신이 바로 이웃한 메틸렌 기를 공격하여 케톤 그룹을 형성하기도 하고 식 (10)과같이 종결 반응에서 고분자 라디칼과 히드록시 라디칼이 반응하여 케톤 그룹과 물을 만들기도 한다.



적외선 분광기(FTIR). 순수 APP와 각 분위기 별로 APP 만을 분리하여 시험한 FTIR 그래프를 Fig. 3에 보였다. Fig. 3을 보면 순수 APP에는 1710 cm⁻¹ 부근의 케톤 그룹 흡수대는 없고 1640 cm⁻¹의 말단 비닐 그룹(-C=CH₂) 흡수대가 존재함을 알 수 있다. 질소 분위기에도 말단 비닐 그룹 이외의 특별한 그룹의 존재를 확인할 수 없다. 그러나 공기분위기의 그래프를 보면, 1640 cm⁻¹의 탄소 이중결합 흡수대, 1700 cm⁻¹의 말단 에스터 그룹(-COOH) 흡수대, 1720 cm⁻¹ 부근에 주사슬 케톤 그룹(-CO-) 흡수대가 약하게 나타나며, 1780 cm⁻¹에 주사슬 에스터 그룹(-COO-CH=CH-) 흡수대가 약하지만 확인할 수 있다. 산소 분위기에서 행한 시험은 이것을 더욱 명확히 보여준다. 공기분위기 그래프의 1640 cm⁻¹ (-C=C-), 1720 cm⁻¹ (-CO-), 1780 cm⁻¹ (-COO-CH=CH-) 등의 광민감군으로 작용할 수 있는 그룹들을 보여 주어 공기와 산소 분위기에서 제조한 M

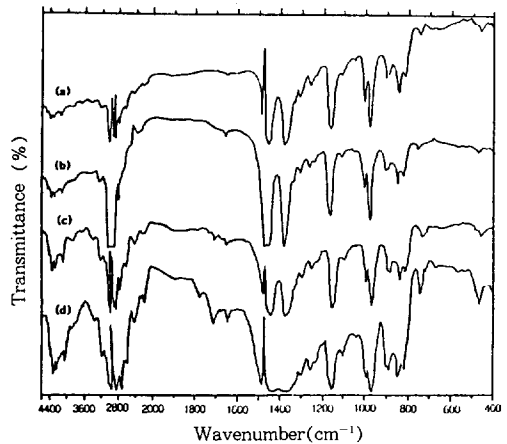


Fig. 3. FTIR spectrum of pure PAA film(a) and extracted from M/B under(b) nitrogen, (c) air, and (d) oxygen circumstance.

/B 는 광분해성 M/B 로 사용 가능성을 보여준다. 또한, 위에서 나타낸 에스터 그룹들은 친수성기로서 Fig. 2의 APP와 탄산칼슘을 잘 적시고 있는 이유를 설명하고 있다.

자외선 조사 시험. 자외선 조사 시험은 본 연구실에서 수은등으로 제작한 조사 시험기로 순수 LDPE쉬트와 공기 분위기, 산소 분위기에 제조한 M/B를 함유한 쉬트에 대해서 시험하였다. 질소 분위기에서 제조한 M/B는 고분자와 탄산칼슘과의 혼합이 안되어 사용하지 않았다. 자외선 조사에 따른 기계적 물성 변화 결과를 Table 3에 조사시간 별로 인장강도와 신도 감소를 보였다. 순수 LDPE를 비롯하여 모든 쉬트가 조사시간에 따라 감소를 보이고 있으나, 그 감소 폭은 산소 분위기, 공기 분위기, 순수 쉬트 순이다. 순수 LDPE쉬트도 물성의 감소가 일어나는 것은 쉬트 제조시 발생하는 열산화 과정에서 생성되는 케톤 그룹 등의 광민감균들 때문으로 이러한 사실은 고분자의 내후성 실험에서 잘 알려진 사실이다.^{5,11,19} 이러한 경향을 명확하게 보기 위하여 조사시간에 따른 신도의 감소 비율을 처음 물성치와 비교하여 Fig. 4에 보였

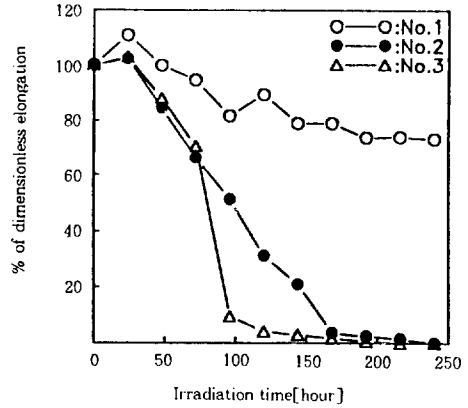


Fig. 4. Dimensionless elongation as a function of irradiation time.

다. Fig. 4를 보면, 순수 LDPE쉬트는 약 250 시간 동안 자외선을 조사하여도 처음 신도의 약 75%를 유지하고 있다. 산소 분위기 제조 M/B를 첨가한 쉬트는 약 120시간 조사하면 처음 신도의 5% 이내로, 공기 분위기 M/B 첨가 쉬트는 약 170시간 조사에 처음 물성의 5% 이내로 감소한다. 이러한 이유는 FTIR 시험에서 보았듯이 M/B를 제조할 때 광민감균이 존재하기 때문이다.

결 론

강한 기계적 전단 하에서 적절한 산소의 공급으로 광민감균을 유도할 수 있고, 이러한 방법을 이용하여 광분해성 M/B를 제조할 수 있음을 보여주고 있다. M/B의 FTIR시험에서 산소와 공기 분위기에서 M/B를 제조하면 광민감균으로 작용할 수 있는 주사슬 케톤 그룹이 생성됨을 보였다. 자외선 조사 시험에서는 공기와 산소 분위기에서 제조한 M/B를 첨가한 쉬트는 자외선 조사 170시간, 120시간 이내에 처음 신도 5% 이내로 감소하는 전형적인 광분해 필름의 현상을 보여 주었다.

감사의 글 : 이 논문은 1994년도 영남대학교 학술연구조성비에 의한 결과이며 이에 감사드립니다.

Table 3. The Change of Mechanical Properties of Sheets during Irradiation

Exposed time (hours)	Sample names					
	No.1		No.2		No.3	
	T.S ^a	Elon. ^b	T.S ^a	Elon. ^b	T.S ^a	Elon. ^b
0	308	950	207	830	210	850
24	346	1050	187	850	233	875
48	269	950	156	700	138	750
72	242	900	126	550	123	600
96	238	775	104	425	96	80
120	222	850	103	260	92	30
144	192	750	100	175	87	25
168	200	750	96	30	85	15
192	185	700	90	20	80	5
216	185	703	66	13	61	0
240	176	694	25	0	15	0

^a: Tensile Strength[kg/cm²].

^b: Elongation[%].

참 고 문 헌

1. P. J. Hocking, *J. Material Science Rev., Macromol. Chem. Phys.*, **C32(1)**, 36 (1992).
2. Y. H. Lee, *Polymer Science and Technology (Korea)*, **2(5)**, 319 (1991).
3. Y. H. Kim, *Petrochemistry(Korea)*, *April*, **9** (1993).
4. J. E. Guillet, "Polymers and Ecological Problems", Eds. B. Baum and R.A. White, p 1-25, Plenum Press, New York, 1973.
5. B. Baum and R. A. White, "Polymers and Ecological Problems", Eds. B. Baum and R.A. White., p 45-60, Plenum Press, New York, 1973.
6. D. C. Mellor, A. B. Moir, and G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **9**, 219 (1973).
7. J. H. Yeun, *Plastic Science(Korea)*, **September**, 6 (1990).
8. F. H. Winslow, *Pure & Appl. Chem.*, **49**, 495 (1977).
9. R. Gooden, M. Y. Hellman, R. S. Hutton, and F. H. Winslow, *Macromolecules*, **17(12)**, 2830 (1984).
10. V. Pozzi, A. E. Silvers, and L. Giuttire, *J. Appl. Poly. Sci.*, **19**, 923 (1975).
11. W. Schnable, "Polymer Degradation", Chap. 2 and 3, Hanser International, 1981.
12. G. Scott, *Polym. Deg. and Stabil.*, **29**, 135 (1990).
13. "Handbook of Polymer Degradation", Eds. S.H. Hamid, M.B. Amin, and A.G. Maadhah , p 127, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
14. A. C. Albertsson, C. Barenstedt, and S. Karlsson, *Polym. Deg. and Stabil.*, **37**, 163 (1992).
15. G. Scott, "Polymers and Ecological Problems", Eds. B. Baum and R.A. Whit, p 27-43, Plenum Press, New York, 1973.
16. I. H. Chung and B. Y. Shin, Patent No. 93-32342 (1993).
17. D. H. Solomon and D. G. Hawthorne, "Chemistry of Pigments and Fillers", John Wiley & Son Inc., New York, 1983.
18. M. Iring and F. Tüdös, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 217 (1990).
19. J. F. Rabek, "Photostabilization of Polymers", Elsevier Applied Science, London, 1990.