

전단력 하에서 유도된 광민감군이 첨가된 PE 필름의 광분해 : 기계적 물성 및 표면 형상의 계절적 변화

신 부 영[†] · 신 용 섭 · 이 훈 복

영남대학교 화학공학과
(1994년 8월 18일 접수)

Photodegradation of PE Film Containing Mechanically Induced Photosensitive Groups : Seasonal Variation of Mechanical Properties and Morphology

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

Dept. of Chemical Engineering, Yeungnam University, 712-749 Gyongsan, Korea

(Received August 18, 1994)

요 약 : 광분해성 master batch (M/B)가 45 wt% 첨가된 HDPE 얇은 필름을 인플레이션 법으로 제조하였다. 제조된 광분해성 필름을 옥외 노출시켜 계절에 따라 필름의 기계적 물성 및 표면 형상 변화를 관찰하였고, 자외선 조사기로 건조 상태의 필름과 젖은 상태의 필름에 자외선을 조사하여 수분이 광분해에 미치는 영향을 조사하였다. 계절에 따른 광분해 속도는 여름 > 가을 > 봄 > 겨울 순이었으며, 광분해시 필름의 기계적 물성 및 표면 형상은 수분의 영향이 매우 크다는 것을 알 수 있었다.

Abstract : High density polyethylene (HDPE) thin film containing 45wt% photodegradable master batch (M/B) was prepared by inflation film processing. The seasonal variation of mechanical properties and morphology of film with the outdoor exposure was observed. The effects of water on the mechanical properties and morphology of film were examined during the irradiation. The mechanical properties of film were decreased in the order of summer > autumn > spring > winter and were much affected by the presence of water during the irradiation.

Keywords : photodegradation, photosensitive groups.

서 론

고분자가 자연에 노출되었을 때 광분해에 의한 고분자의 물성이 감소하는 것은 잘 알려진 사실이다.¹⁻⁵ 광분해에 영향을 미치는 자연 환경 인자는 매우 많고 복잡하다.^{5,6} 즉, 광 조사시간 및 광 조사량, 대기 온도의 변화, 습도, 비, 대기 오염도, 대기 중의 산소 농도 등은 고분자 광분해에 영향을 주는

중요한 인자이며 서로 유기적인 상관 관계가 있어 이들의 영향은 매우 복잡한 양상으로 나타난다.

광 조사 영향을 크게 3가지로 분류하면, 광 조사 지속 시간, 전체 광 조사량과 전체 자외선 조사량에 의한 영향이다. 이중에서도 마지막의 전체 자외선 조사량이 고분자의 광분해에 가장 큰 영향을 미친다. 왜냐하면, 고분자에 광을 조사하면 특수한 광민감군에 의해 자외선 파장 부근의 광만 흡수하여

광 에너지를 받아들이기 때문이다.^{1,3,6} 광조사의 영향은 지구의 위도 경도에 따라 다르고 동일 장소에서는 계절에 따라 다르다. 특히 자외선의 세기는 여름철에 가장 강한 것으로 보고되어 있다.⁵

고분자의 광산화 작용에서 광민감균을 형성할 때 필수적으로 산소가 필요하다.⁵ 그러므로 대기 중의 산소 농도는 광분해 속도에 영향을 미친다. 또한, 대기 중에 존재하는 오존은 광산화 작용을 촉진시키고, 특히 탄성체와 같은 불포화 고분자 물질에는 더욱 영향이 크다.^{3,6,7} 대기중 산소의 농도는 지역에 따라 다르고, 오존은 대기오염 정도에 따라 달라질 수 있다.

광분해 반응에서 온도는 광산화 반응속도와 분해 반응 속도에 큰 영향을 미친다. Winslow^{8,9}의 연구에 의하면, 자외선 조사 광분해 시험에서 온도가 10℃에서 50℃로 올라가면 광산화 속도는 4배로 증가한다고 보고하고 있다. 특히 철, 코발트, 구리와 같은 전이 금속 화합물이 첨가된 광분해성 플라스틱의 경우 광분해 반응은 온도에 더욱 민감하다.¹⁰ 옥외 노출 시험에서 분해 시료가 직사광에 그대로 노출 될 경우 시료 표면의 온도는 대기의 온도보다 월등히 높아 광분해 반응에 큰 영향을 미칠 것이다.

옥외 노출 광분해 시험에서 화학적으로나 물리적으로 수분의 영향은 아주 크다. 화학적인 면에서 수분의 영향은 폴리에스테르나 폴리아미드와 같은 불완전한 사슬 결합 혹은 친수성기를 갖는 물질의 가수 분해 반응이 촉진되고, 물리적으로는 필러등이 포함된 고분자는 기지고분자와 필러간의 결합을 끊거나 약화시킨다고 이야기하고 있다. 또한, 빗물은 광분해로 발생한 분해성 화합물을 녹여 내어 표면을 부풀게 하거나 부드럽게 할 수 있다. 수분은 광분해 반응을 촉진시키기도 한다고 알려져 있다.¹¹ 이런 수분의 영향은 지역 및 계절에 따라 달라질 수 있다.

본 연구에서는 기계적 산화 반응을 이용하여 제조한 광분해성 필름¹²⁻¹⁴을 이용하여 계절에 따른 옥외 노출 시험에서 필름의 기계적 물성 변화와 표면 형상 변화를 시험하였다. 또한, 위에서 열거한

여러 가지 자연의 영향은 광분해 반응에 있어서 매우 복잡한 연관성이 있기 때문에 모두 고려하기는 매우 어려우므로 본 연구에서는 광분해에 미치는 수분의 영향을 자외선 조사기로 건조(dry)상태의 필름과 젖은(wet) 상태의 필름을 이용하여 기계적 물성 변화와 표면 형상 변화를 관찰하여 계절적 영향을 정성적으로 설명하려 한다.

실 험

광분해성 필름. 본 연구에서 사용한 광분해성 필름은 광분해 성능을 갖는 M/B를 무게 기준 45%와 고밀도 폴리에틸렌(HDPE; 호남정유 7000F) 55%로 대일산업에서 인플레이션 필름 제조기(국내 제작)로 제조된 필름을 이용하였다. 필름의 두께는 0.02 mm였다. 본 실험에서 계절별로 사용한 필름은 같은날 제조된 것을 실내 암실에서 보관하여 계절별로 사용하였다.

옥외 노출 시험. 필름의 옥외 노출 시험은 경북 경산시 대동 214-1 번지 영남대학교 교내에서 광분해성 필름을 대지 표면에 깔고 1993년 7월부터 1994년 6월까지 봄, 여름, 가을, 겨울 별로 광분해 시험을 실시하였다. 구체적인 시간은 다음과 같다. 여름; 1993.7.9.~1993.9.9., 가을; 1993.9.3.~1993.12.3., 겨울; 1993.12.23.~1994.3.31., 봄; 1994.4.4.~1994.6.13.

자외선 조사 시험(Irradiation). 자외선 조사 시험은 항온 상자 내에 10W 수은등((Matsushida GL-10) 3개를 부착하고 35℃에서 필름을 수은등 10 cm 아래에 고정시키고 자외선 조사 시험을 행하였다. 건조 시료는 공기 중에 노출된 상태로 자외선 조사 시험을 하였고, 젖은 시료는 필름을 물 위에 띄워 항상 젖은 상태를 유지하도록 하여 조사 시험을 실시하였다. 또한, 위 조건에서 자외선 조사시간에 따른 무게 감소도 측정하였다.

기계적 물성 측정. 기계적 물성 변화는 KS M 3006 규격에 따라 필름을 잘라서 Shimadzu Autograph IS-500 인장시험기를 사용하여 cross-

전단력 하에서 유도된 광민감군이 첨가된 PE 필름의 광분해: 기계적 물성 및 표면 형상의 계절적 변화

head 속도 50 mm/min으로 측정된 6개 시편의 파단 강도, 신도를 측정하여 그 평균값을 사용하였다.

표면 형상 변화 시험. 계절별 옥의 노출 시간에 따른 형상학적 변화와 건조 필름과 젖은 필름의 자외선 조사시간에 따른 표면 형상 변화를 보기 위하여 scanning electron microscopy (SEM; Akashi ISI SS-130)을 사용하여 필름의 표면을 관찰하였다. 시료는 시험 전 이온증착기(EIKO IB-5)로 금도금을 하여 사용하였다.

결과 및 고찰

기계적 물성 변화.

옥의 노출 시험: 옥의 노출시 시간에 따른 광분해성 필름의 기계적 물성 변화를 계절 별로 Table 1에 나타내었다. 옥의 노출시 필름의 인장강도와 신도는 전반적으로 노출 시간이 경과함에 따라 감소하는 현상을 보여주고 있으나, 물성 감소 속도는 계절에 따라 다르다는 것을 알 수 있다. 물성 감소 속도를 노출 14일에서의 신도 기준으로 볼 때 여름에는 처음 신도의 약 7%를 유지하고, 가을 21%, 겨울 81%, 봄에는 92%를 유지하고 있다. 이후 다시 2주가 경과하면, 여름에는 처음 신도를 모두 잃고 아주 취약한 상태가 되고 가을에는 처음 신도의 약 2%, 겨울 81%, 봄 약 4%를 유지하고 있다. 이것으로 볼 때 사계절 중에서 물성의 감소 속도는 여름이 가장 빠르고 가을, 봄 그리고 겨울 순이다.

겨울과 봄을 비교하면 처음 2주 동안은 겨울이 빠르나, 그 이후에 봄에 일어나는 물성 변화는 매우 급격하여 약 4주가 되면 처음 신도의 5% 이하로 감소하나, 겨울의 경우 98일이 경과해야 처음 물성의 5% 이내로 감소한다. 이것을 전체적으로 보기 위해 노출 시간에 따른 신도 감소를 계절 별로 Fig. 1에 보였다.

Fig. 1을 보면, 봄, 가을, 여름의 물성 감소는 약간의 속도 차이는 있으나 옥의 노출 후 약 10일에서 20일 사이에 급격한 물성의 감소가 일어나는 비슷한 경향을 보여주고 있다. 겨울에는 노출 후

Table 1. Change of Mechanical Properties of Films During Outdoor Exposure

Time (Days)	Summer ^a		Autumn ^b		Winter ^c		Spring ^d	
	T.S. ^e	Elon. ^f	T.S. ^e	Elon. ^f	T.S. ^e	Elon. ^f	T.S. ^e	Elon. ^f
0	375	360	375	360	375	360	375	360
5	288	400	-	-	-	-	-	-
7	-	-	330	365	350	300	325	367
10	225	150	-	-	-	-	-	-
14	167	26	208	76	325	293	267	333
21	175	6	-	-	358	293	200	60
28	142	0	150	8	417	293	158	13
35	70	0	-	-	342	300	150	6
42	-	-	-	-	327	300	150	2
49	-	-	-	-	325	280	130	2
56	-	-	-	-	321	280	100	0.5
63	-	-	0	0	271	233	60	0
70	-	-	-	-	242	227	-	-
77	-	-	-	-	183	100	-	-
84	-	-	-	-	172	60	-	-
91	-	-	-	-	170	27	-	-
98	-	-	-	-	144	15	-	-

^a: Summer(93.7.9~9.9), ^b: Autumn(93.9.3~12.3),
^c: Winter(93.12.23~94.3.31), ^d: Spring(94.4.4~6.13),
^e: Tensile strength[Kgf/cm²], ^f: Elongation[%].

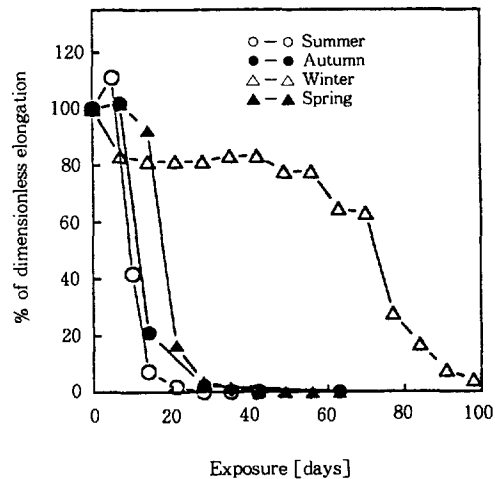


Fig. 1. Dimensionless elongation as a function of outdoor exposure time with the seasons.

약 60일 동안 처음 물성의 80% 정도를 유지하다가 이후 약 100일까지 빠르게 물성이 감소하는 현상을 보여준다. 봄, 여름, 가을의 물성 감소 속도가

다른 이유는 아주 복합적인 요인이 있겠지만,^{3,6,7,11} 본 실험의 장소가 동일한 곳이기 때문에 계절에 따른 대기 온도와 강우량 등에 기인하는 습도 및 태양광 전체 조사량과 대기 온도 차이에서 비롯된다고 생각되어진다. 본 연구기간의 기상자료를 Table 2에 보였으며, 우리 나라 기후 특징인 6월에서 8월 사이에 월별 평균기온이 높고 강우량 및 일조량이 많기 때문에 여름 기간 동안에 필름의 물성 감소 속도가 빠르게 나타났다고 추측된다. Fig. 1에서 초기 20일까지 가을의 물성 감소 속도가 봄보다 약간 빠르다. 그 이유는 Table 2에서 보듯이 9월과 4월을 비교하면 9월의 평균기온이 4월보다 높고 강우량이 많기 때문으로 생각된다. 겨울 실험의 결과로 보면, 실험 시작 60일까지에 해당되는 1,2월은 혹한기로서 평균기온이 10℃이하이고 강우량도 극히 적다. 이것은 분해성 필름이 자외선에 노출되어도 대기의 온도가 너무 낮아 광분해가 거의 일어나지 않기 때문으로 생각된다. 마지막 1개월의 실험 기간은 3월로 대기의 평균기온이 22.4℃까지 상승하여 광분해가 활발해져 필름의 물성이 크게 변화하는 것으로 생각된다.

Table 2. Climatological Information During Outdoor Exposure Period

Month	Mean Temperature [°C]	Precipitation [mm]	Duration of Sunshine [hrs]	Solar Radiation [MJ/m ²]
July, 1993	22.9	208.5	133.5	13.94
August	22.9	309.1	100.8	10.87
September	21.2	77.1	170.7	13.69
October	14.7	37.7	214.3	13.24
November	9.7	48.8	126.9	6.70
December	2.3	13.5	189.6	7.48
January, 1994	0.9	25.9	194.0	8.37
February	3.2	24.5	194.0	11.86
March	6.2	26.5	217.7	14.61
April	15.7	29.5	197.8	15.60
May	19.3	87.7	226.2	17.47
June	23.1	83.5	215.7	18.11

*The Taegu Weather Station offered the climatological information.

자외선 조사기 시험 : 옥외 노출 시험 결과에 미치는 기후의 영향 중에서 실험실에서 조절이 가능한 습도의 영향을 알아보기 위해 분해성 필름을 자외선 조사기와 항온조를 이용하여 필름의 물성 변화를 살펴보았다. 습기의 영향을 보기 위해 자외선 조사기 내에 건조 필름과 젖은 필름을 넣고 자외선 조사시간에 따른 물성 변화를 Table 3에 나타내었다. 실험 결과를 보면, 건조 필름과 젖은 필름 모두 자외선 조사시간에 따라 물성이 전체적으로 감소한다. 신도 기준으로 처음 물성의 5% 이내로 감소하는 시간은 건조 필름은 약 120시간이고 젖은 필름은 약 60시간으로 광분해시 수분의 영향이 매우 크다는 것을 알 수 있다. 특히 본 연구에서 사용한 광분해성 필름은 친수성인 다량의 탄산칼슘을 함유하고 있어 물성 변화는 수분에 더욱 민감할 것으로 생각된다. 왜냐하면, 화학적인 면에서 고분자에 포함된 친수성기의 가수분해 반응이 촉진될 수 있고, 물리적으로는 탄산칼슘과 기지고분자 계면에서 두 물질간의 결합을 끊거나 약화시키며, 광분해로

Table 3. Change of Mechanical Properties of Dry and Wet Films During Irradiation

Time (hour)	Dry Film		Wet Film	
	T.S. ^a	Elon. ^b	T.S. ^a	Elon. ^b
0	375	360	375	360
10	—	—	266	533
20	244	319	233	433
30	—	—	175	133
40	250	308	116	93
50	—	—	110	40
60	200	142	100	13
70	208	240	83	6
80	158	62	35	0
90	219	17	0	0
100	166	73	—	—
110	110	25	—	—
120	85	15	—	—
130	80	10	—	—
140	40	3	—	—
150	40	0	—	—

^a : Tensile strength [kgf/cm²].

^b : Elongation [%].

Table 4. The Effect of Water-Soaking on the Mechanical Properties of Films without Irradiation

Time(days)	Photodegradable Film	
	T.S. ^a	Elon. ^b
0	375	360
15	350	366
30	350	366
45	300	333
60	295	330
75	291	313

^a : Tensile strength[kgf/cm²].

^b : Elongation[%].

발생한 분해성 화합물과 필름내에 존재하는 탄산칼슘을 녹여 낼 수 있기 때문이다.¹¹

Table 3의 물성을 자세히 보면 젖은 필름의 경우 신도가 초기에 약간 상승하였다가 감소하고, 건조 필름의 경우 신도가 약 80시간에서 100시간 사이에 인장강도와 신도가 다시 증가하였다가 감소하는 현상을 보인다. 이러한 현상은 광분해시 고분자 사슬의 절단으로 발생하는 가교화 현상, 결정화도의 변화, 분자량 분포의 변화 등에 기인하는 복합적인 현상으로 생각된다.^{1,6,15-17}

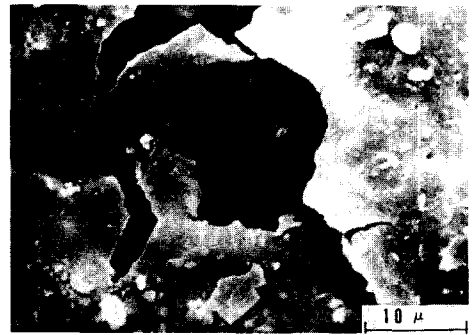
자외선 조사 없이 순수한 수분의 영향을 보기 위하여 35℃로 유지되는 항온조에 분해성 필름을 젖은 상태로 유지하며 물성 변화를 관찰하여 Table 4에 보였다. 인장강도와 신도의 결과를 보면 본 연구에서 사용한 광분해성 필름은 자외선이 없어도 수분에 의하여 약 75일 경과시 인장강도 약 22%와 신도 약 13%를 상실한다. 본 연구에 사용한 광분해성 필름은 친수성인 다량의 탄산칼슘을 함유하고 있어 필름이 수분에 노출될 때 수분때문에 탄산칼슘과 기지고분자 사이에서 계면력이 약화되고 또한, 탄산칼슘이 녹아 나올 가능성 때문인 것으로 추측된다.¹¹ 그리고 수분 존재 하에서의 미생물에 의한 생분해 가능성을 생각할 수도 있겠으나, 현재로는 본 필름에 대한 생분해성 연구를 하지 않아 생분해성을 확인하기 어렵다.

표면 형상 변화.

옥의 노출 시험 : 옥의 노출시 표면형상 변화는 계절



(a)



(b)

Fig. 2. Scanning electron micrographs of the surface of photodegradable film exposed for (a) 30 days and (b) 60 spring days.

별로 30일경과 후의 SEM 표면 사진과 60일경과 사진을 Fig. 2에서 Fig. 5사이 보였다. 봄에 관찰한 표면 사진(Fig. 2)을 보면, 옥의 노출 30일 후 표면에 작은 균열이 많이 발생하였음을 보여주고 있다. 이런 균열은 탄산칼슘 주위에서 주로 발생하는 것으로 알려져 있다.^{13,14} 이후 60일이 경과하면 균열들이 더욱 발달하여 큰 균열이 형성되고, 많은 수는 아니지만 수분의 영향에 의한 작은 구멍들도 함께 나타난다. 이 때가 되면 필름은 매우 취약하여 아주 작은 힘에 의해서도 작은 조각으로 부서진다.¹⁴ Fig. 3의 여름에 관찰한 사진을 보면 봄의 것과는 아주 다른 모습을 보여 준다. 옥의 노출 30일 후의 사진에서는 작은 균열보다는 작은 구멍(hole)이 보

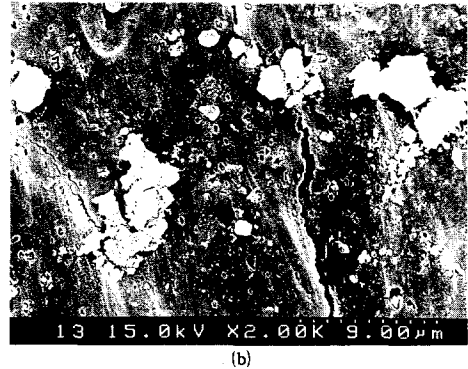
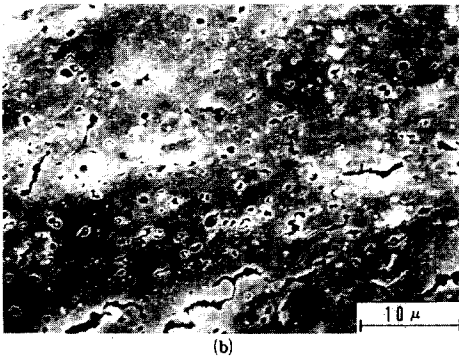
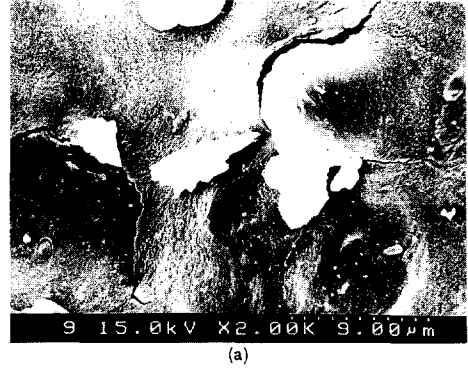
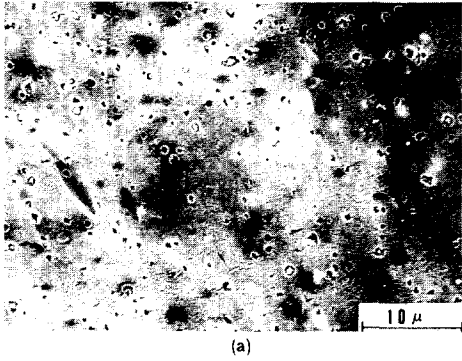


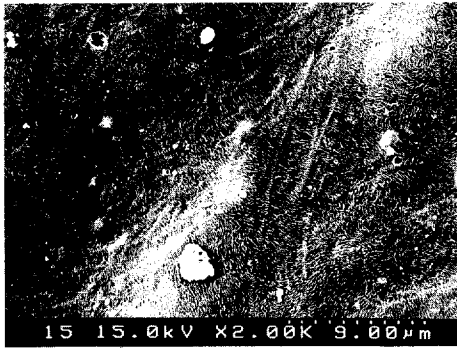
Fig. 3. Scanning electron micrographs of the surface of photodegradable film exposed for (a) 30 days and (b) 60 summer days.

Fig. 4. Scanning electron micrographs of the surface of photodegradable film exposed for (a) 30 days and (b) 60 autumn days.

이며, 구멍 내부에는 기지고분자와 분리된 작은 탄산칼슘 입자들이 존재하는 구멍도 보인다. 이러한 현상은 Table 2에서 보듯이 7, 8, 9월의 강우량이 4, 5, 6월보다 월등히 많아 수분의 영향이 크기 때문으로 생각된다. 계속해서 노출되면 Fig. 3(b)와 같이 작은 구멍들이 연결되어 큰 균열이 생성된다. Fig. 4의 가을에 관찰한 30일 노출 사진을 보면, 30일경과와 봄에 관찰한 사진과 비슷하게 작은 균열만 있으나, 60일 후의 사진은 작은 구멍과 큰 균열이 동시에 관찰된다. 겨울에 관찰한 사진(Fig. 5)을 보면 60일 노출 후에서야 작은 구멍이 약간 관찰되기 시작한다. 이런 표면 형상 변화와 기계적 물성 변화를 연관시켜 보면, 기계적 물성이 옥외 노

출 후 약 60일이 경과한 후에야 물성이 많이 감소하는 현상과 관계가 있는 것으로 생각된다. 즉, 겨울에는 대기의 온도가 매우 낮아 옥외 노출 30일 정도에서는 자외선에 의한 광분해나 수분에 의한 영향을 거의 받지 못하다가 약 60일경과 후(이때는 2월말에서 3월초에 해당한다) 대기의 온도가 상승하여 자외선에 의한 광분해와 수분의 영향으로 물성과 표면 형상이 변화하는 것으로 생각된다.

자외선 조사 시험 : 수분이 표면 형상 변화에 미치는 영향을 보기 위하여 자외선 조사 시험기 내에 건조 필름과 젖은 필름을 같은 위치에 두고 자외선 조사 100시간과 150시간에서의 표면 형상 변화를 관찰한 SEM사진을 Figs. 6과 7에 보였다. 건조 상태



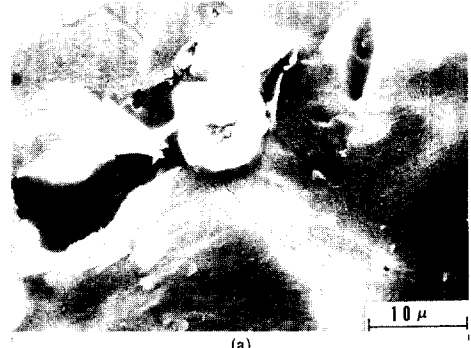
(a)



(b)

Fig. 5. Scanning electron micrographs of the surface of photodegradable film exposed for (a) 30 days and (b) 60 winter days.

필름이 약 100시간 정도의 자외선에 노출되면 작은 균열이 탄산칼슘 주위에서 발생하고 약 150시간 정도 노출되면 균열이 상당히 발전되어 있음을 알 수 있다. 특히 150시간 조사 사진(Fig. 6(b))은 봄과 가을의 30일 옥외 노출 후의 표면 형상과 아주 흡사하다. 그러나, 젖은 상태에서 자외선을 받으면 봄과 가을의 표면 형상과는 달라진다. Fig. 7을 보면, 여름에 관찰한 표면 형상과 흡사하다. 즉, 젖은 상태에서 100시간 자외선을 받으면 먼저 작은 구멍이 생기고(Fig. 7(a)) 이후 계속해서 자외선을 받으면 전체적으로 구멍이 커지거나 연결되어 큰 균열이 생성된다. 이것으로 볼 때 본 연구에 사용된 필름이 자외선에 의해 광분해 될 때 수분이 적거나 없는



(a)



(b)

Fig. 6. Scanning electron micrographs of the surface of dry film for (a) 100 hrs and (b) 150 hrs irradiation.

분위기에서는 필름 표면에서 먼저 탄산칼슘 주위에서 작은 균열이 형성되고 이 균열이 계속 성장하여 큰 균열로 되는 반면에 수분의 영향을 많이 받는 상태에서는 먼저 작은 구멍이 형성되고 이 구멍들이 서로 연결되어 큰 균열이 생성됨을 보여준다.

젖은 필름이 자외선을 받아 광분해가 일어날 때 혹은 여름철 옥외에 노출될 때 표면 형상 SEM 사진을 보면 작은 구멍들이 생성되는 원인을 보기 위해 자외선 조사 시험과 동시에 건조 필름과 젖은 필름의 시간에 따른 무게 감소를 Table 5에 보였다. 자외선 조사 약 150시간 경과 후에 건조 필름은 처음 무게의 약 1.9 무게 %를 상실하였고, 젖은 필름은 17.9%를 상실하였다. 건조 필름이 무게를 약간

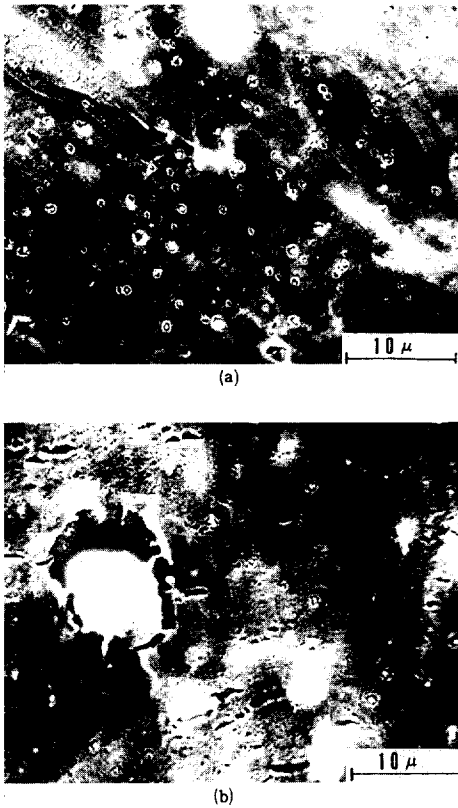


Fig. 7. Scanning electron micrographs of the surface of wet film for (a) 100 hrs and (b) 150 hrs irradiation.

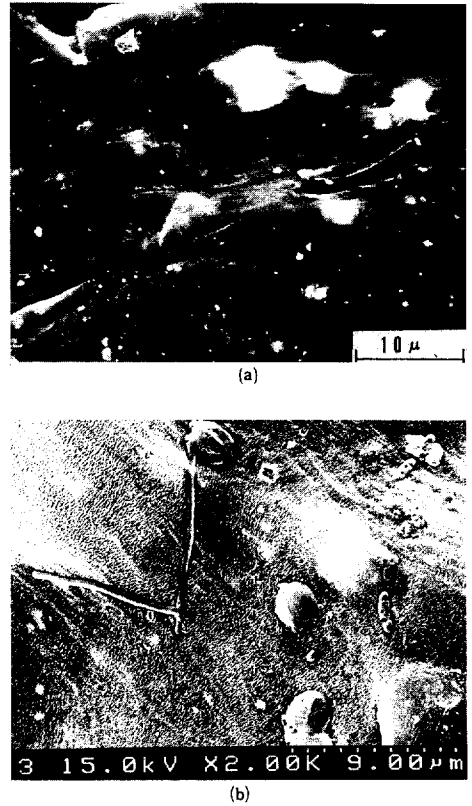


Fig. 8. Scanning electron micrographs of the surface of film before (a) and after water-soaking for 75 days (b).

Table 5. Percent of Weight Loss of Dry and Wet Films During Irradiation

Irradiation Time(hour)	Dry Film	Wet Film
50	0.61%	6.6%
100	0.94%	12.4%
150	1.33%	17.9%
200	1.93%	very brittle
250	2.55%	

있는 이유는 광분해시 고분자 사슬이 절단되며 발생하는 휘발성 저분자 물질 때문으로 생각된다.^{2,8,9,18} 젖은 상태에서 무게 감소가 많이 일어나는 것은 광분해시 발생하는 휘발성 저분자 물질과 더불어 탄산칼

슽이 수분에 의해 용해되어 빠져나갔기 때문으로 생각된다. 수분에 의한 탄산칼슽의 용해로 인해 필름 표면에 작은 구멍들이 형성됨을 설명할 수 있다. 즉, 광분해시 수분은 기지고분자와 탄산칼슽과의 결합을 끊거나 약화 분리시키고 탄산칼슽을 녹여 내기 때문에 표면에 작은 구멍들이 형성된다.

자외선이 없는 수분이 표면 형상에 미치는 영향을 보기 위하여 35°C로 유지되는 항온조에 분해성 필름을 물에 침지 시킨 상태로 75일 유지한 후의 표면 SEM 사진을 Fig. 8에 보였다. 75일경과 사진을 보면, 겨울에 실시한 옥외 노출 30일 후의 사진(Fig. 5(b))과 비슷하게 필름 표면에 작은 구멍들이 보이기 시작한다. 이것은 본 연구에서 사용한 분해성 필름이

친수성 무기물인 다량의 탄산칼슘을 함유하고 있어 자외선을 받지 않아도 물을 흡수하여 탄산칼슘과 기지고분자간의 결합력의 감소와 더불어 탄산칼슘의 용해 작용이 일어나는 것으로 판단된다. 이것으로 Table 3에서 보였듯이 기계적 물성의 감소도 일어난다. Fig. 8(b)에서 또 한가지 특이한 사실은 생분해 가능성을 보여준다. 표면 사진에 타원막대 형태로 표면에 드러나 있는 것은 박테리아와 같은 미생물의 일종이다. 일반적으로 미생물의 먹이가 되는 전분과 같은 분해성 물질을 함유하지 않은 분자량이 큰 폴리에틸렌 필름은 생분해가 일어나지 않는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁻²¹ 본 연구에서 사용한 물은 일반 수도물을 사용하였으므로 사진에서 보는 미생물은 물에 포함되었던 혹은 필름에 묻어 있었던 미생물인지는 알 수 없으나, 이들 미생물이 특별한 먹이 공급 없이 75일 동안 물속에서 필름 표면에 보일 정도로 번식할 가능성은 희박하다. 그러므로 본 연구에서 사용한 필름이 습한 조건에서 생분해에 의해서도 물성의 감소가 일어날 가능성을 배제할 수는 없다. 그러나, 본 필름에 대한 생분해성 연구를 하고 난 후에야 그 결과를 알 수 있을 것 같다.

결 론

광분해성 필름의 계절별 옥외 노출 시험에서 광분해에 의한 기계적 물성 감소 속도는 여름 > 가을 > 봄 > 겨울 순이었다. 특히 여름에 물성감소 속도가 가장 빠른 이러한 이유는 우리나라의 계절적 특징으로 여름에 강우량과 평균온도가 높기 때문으로 생각된다. 이러한 결과는 건조 필름과 젖은 필름의 자외선 조사기 시험 결과와 잘 일치하고 있다.

옥외 노출시 표면 형상 변화는 비교적 건조기인 봄과 가을에는 탄산칼슘 주위에서 작은 균열이 먼저 일어나고 그 균열이 확대되어 큰 균열이 된다는 것을 알 수 있었고, 자외선 조사기 시험에서도 건조 상태의 필름은 봄에 관찰한 필름의 표면과 비슷하였다.

수분은 옥외 노출 시험과 자외선 조사기 시험에서 표면 형상 변화에 매우 큰 영향을 미쳤다. 우리 나라

기후에서 6, 7, 8월과 같이 강우량이 많은 여름에는 필름이 옥외에 노출될 때 봄과는 아주 다르게 작은 구멍이 생성되고 그 구멍들이 서로 연결되거나 커져서 큰 균열을 생성하는 모습을 보여 주었다. 이러한 표면 형상은 수분에 의해 기지고분자와 탄산칼슘과의 계면이 분리되고 탄산칼슘이 용해되기 때문으로 판단된다. 또한, 자외선을 받지 않더라도 수분에 의해 필름의 물성 감소와 표면 형상 변화가 일어나는 것으로 관찰되었다.

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

참 고 문 헌

1. B. Baum and R. A. White, "Polymers and Ecological Problems", B. Baum and R. A. White Eds., p. 45-60, Plenum Press, New York, 1973.
2. W. Schnable, "Polymer Degradation", Chap. 2 and 3, Hanser International (1981).
3. M. R. Kamal and B. Huang, "Handbook of Polymer Degradation", S. H. Hamid, M. B. Amin, and A. G. Maadhah Eds., p. 127-168, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
4. M. Iring and F. Tüdös, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 217 (1990).
5. J. F. Rabek, "Photostabilization of Polymers", Elsevier Applied Science, London, 1990.
6. S. H. Hamid, A. G. Maadhah, and M. B. Amin, "Handbook of Polymer Degradation", S. H. Hamid, M. B. Amin, and A. G. Maadhah Eds., p. 219-259, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
7. F. S. Qureshi, S. H. Hamid, M. B. Amin, and A. G. Maadhah, *Polym. Plast. Tech. Eng.*, **28**, 663 (1989).
8. F. H. Winslow, *Pure & Appl. Chem.*, **49**, 495 (1977).
9. F. H. Winslow, W. Matreyek, and Trozzolo, *Soc. Plast. Eng.*, **18**, 766 (1972).
10. D. C. Mellor, A. B. Moir, and G. Scott, *Eur.*

- Polym. J.*, **9**, 219 (1973).
11. M. R. Kamal and R. Saxon, *Appl. Polym. Symp.*, **4**, 1 (1967).
 12. I. H. Chung and B. Y. Shin, Patent pending No. 93-32342 (1993).
 13. Y. S. Shin and B. Y. Shin, *Polymer(Korea)*, **18**(4) 613 (1994).
 14. B. Y. Shin and Y. S. Shin, *Polymer(Korea)*, submitted (1994).
 15. K. E. Johson, A. L. Pometto III, and Z. L. Nikolov, *Applied and Environmental Microbiology*, **59**, 1155 (1993).
 16. M. Minac, J. Rolich, and M. Bravar, *J. Polym. Sci. : Symposium*, **57**, 161 (1976).
 17. V. Pozzi, A. E. Silvers, and L. Giuttire, *J. Appl. Poly. Sci.*, **19**, 923 (1975).
 18. J. E. Guillet, "Polymers and Ecological Problems", B. Baum and R. A. White Eds., p. 1-25, Plenum Press, New York, 1973.
 19. P. J. Hocking, *J. of Material Science Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C32**(1), 36 (1992).
 20. S. M. Goheen and R. P. Wool, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2691 (1991).
 21. J. E. Potts, R. A. Clendinning, W. B. AcKart, and W. D. Niegisch, "Polymers and Ecological Problems", B. Baum and R. A. Whit Eds., p. 61-79, Plenum Press, New York, 1973.