

지방족 폴리에스테르 Blown 필름의 구조와 물성에 대한 가공조건 영향

장 상 필·이 상 혼·조 형 민·이 광 회†

인하대학교 고분자공학과

(1996년 8월 14일 접수)

Effect of Processing Conditions on Structure and Property of Aliphatic Polyester Blown Films

Sang Pil Jang, Sang Heun Lee, Hyung Min Cho, and Kwang Hee Lee†

Dept. of Polym. Sci. & Eng., Inha Univ., Incheon 402-751, Korea

(Received August 14, 1996)

요약: 블로운 필름 공정은 지방족 폴리에스테르 필름을 제조하는데 있어 중요한 생산 공정이다. 이러한 중요성에도 불구하고 지방족 폴리에스테르 수지에 대한 블로운 필름 공정 특성이나 공정 조건에 따른 블로운 필름의 구조 변화에 대한 연구는 매우 미진한 형편이다. 본 연구에서는 여러 가지 공정 조건하에서 제조된 블로운 필름의 기계적 물성을 측정하고, IR-ATR dichroism 방법으로 구조를 분석하며, 토양매립시험을 통하여 생분해 속도를 조사함으로써 지방족 폴리에스테르 블로운 필름의 가공-구조-물성(기계적 강도/생분해성) 상관관계를 평가하였다. 또한 지방족 폴리에스테르를 농업용 멀칭필름으로 사용할 수 있는지 검토하였다.

ABSTRACT: Blown film process is a major industrial process for the manufacture of aliphatic polyester films. Despite of its importance, relatively little has been reported on the processing characteristics and the structure development of aliphatic polyesters in blown film process. In this work, therefore, processing-structure-property relationship of aliphatic polyester blown films was evaluated. Mechanical properties of blown films prepared under various process conditions were measured. Film structure was analyzed by using FTIR with attenuated total reflection (ATR) mode. The biodegradation behavior of blown films was examined through soil burial test. Some information was also provided to establish a general understanding for the material design of biodegradable mulching films.

Keywords: aliphatic polyester, blown film, biodegradation, mulching film.

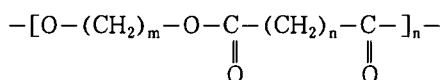
서 론

현재 분해성 고분자를 이용하여 폐플라스틱에 의한 환경오염 문제를 해결하고자 하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 분해성 고분자는 분해 기구에 따라 광분해성, 생분괴성, 생분해성 고분자로 대별할 수 있다. 이중 생분해성 고분자는 미생물에 의해 분해/대사되어 환경으로부터 완벽하게 제거되는 고분자로서 폐기 시 자연 환경에 영향을 주지 않는 깨끗한 플

라스틱이다. 생분해성 고분자에는 천연 고분자, 미생물 발효 고분자, 합성 고분자 등이 있는데 가격 대비 성능 면에서 합성 고분자가 가장 상용화 가능성이 높다.

합성고분자의 하나인 지방족 폴리에스테르는 높은 수준의 생분해성을 갖는 것으로 잘 알려져 있다. 지방족 폴리에스테르는 보통 축중합반응이나 락톤 개환 중합반응에 의해 합성되는데 대표적인 개환중합물이 폴리카프로락톤이다. 그러나 폴리카프로락톤은 용접

이 낮아 생분해성 수치로 직접 응용하기에는 용도가 매우 제한적이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 다양한 폴리카프로락톤 블렌드와 공중합물들이 개발되고 있다.¹⁻⁵ 축중합방법을 고려해 볼 때 이 방법으로는 분자량이 큰 지방족 폴리에스테르를 얻기 힘든 것으로 알려져 있다. 최근들어 수평균 분자량(M_n)이 $3 \sim 4 \times 10^4$ 에 이르고 중량평균 분자량(M_w)도 $17 \sim 22 \times 10^4$ 에 달하는 지방족 폴리에스테르가 몇몇 회사에 의해 개발되었다. 지방족 디카르복실산과 글리콜로부터 얻어지는 지방족 폴리에스테르 공중합물은 여타의 생분해성 고분자와 비교하여 상대적으로 가격이 저렴하고 물리적/기계적 물성이 우수하며 높은 분해성을 나타내기 때문에 현재로서는 가장 가능성이 있는 생분해성 수치로 평가받고 있다. 이 수지의 주요 분자구조는 다음과 같다.



지방족 폴리에스테르의 생분해성은 분자량, 결정화도, 물폴로지 등에 영향을 받는다.⁶⁻¹³ Takiyama와 Fujimakim은⁶ 좋은 기계적 성질을 유지하기 위해서는 지방족 폴리에스테르의 M_n 이 30000 이상이 되어야 하나, M_n 이 50000 이상인 경우에는 생분해성이 크게 떨어진다고 보고하였다. Tokiwa는⁷ 생분해 속도는 결정화도에 따라 감소하는데 이는 무정형 영역보다 결정 영역에서 분해가 더 느리게 진행되기 때문이라 보고하였다. 또한 그는 결정화도뿐만 아니라 구경 크기 역시 생분해 속도에 큰 영향을 준다고 주장하였다.

최근 분해성 플라스틱 필름을 농업에 응용하려는 시도가 크게 관심을 모으고 있다. 이는 분해성 필름을 사용할 경우 폐플라스틱 필름에 의한 농업 환경 파괴를 근본적으로 막을 수 있을 뿐만 아니라 필름 수거에 필요한 노동력과 경비를 절감할 수 있기 때문이다. 농업용 필름에는 보온못자리용, 원예작물용, 그린하우스용, 열대작물용, 육모용, 멀칭용 등이 있는데 이중 수거가 어렵고 수거하더라도 오염 정도가 심각하여 재활용이 힘든 멀칭필름이 분해성 수지의 주 적용 대상으로 고려되고 있다. 멀칭필름의 목적은 잡초를 억제하고 지온과 토양 수분을 보지하며 비료

유출을 방지함으로써 농작물 생육촉진과 조기수확 효과를 얻는데 있다.

농업용 생분해성 플라스틱 필름에 대한 연구는 현재 시작단계로서 정립된 데이터베이스가 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 여러 가지 공정 조건하에서 제조된 생분해성 블로우 필름의 기계적 물성을 측정하고, 이를 필름 물폴리도와 연관시켜 생분해성 고분자계의 가공-구조-물성 상호관계를 규명하고자 한다. 또한 토양매립시험을 통해 분해성을 평가함으로써 생분해성 멀칭필름 실용화를 위한 기초자료를 제시하고자 한다.

실 험

물 질. 본 연구에서는 지방족 폴리에스테르 수지로 필름 등급인 SKI (주)의 Skygreen SG2109를 사용하였으며, SG2109의 물성과 가공성에 대한 비교 분석을 위하여 일본 Showa사 제품인 Bionolle #3000도 일부 사용하였다. SG2109는 (succinic acid/adipic acid)-(1,4-butanediol/ethylene glycol) 공중합물이며 Bionolle #3000은 (succinic acid/adipic acid)-1,4-butanediol 공중합물이다. 각 수지의 용점, 고유점도, 용융지수는 SG2109가 88 ℃, 0.89 dL/g, 45 g/10 min이었으며 Bionolle #3000이 90 ℃, 1.42 dL/g, 2.4 g/10 min이었다. 용융지수는 190 ℃, 2.16 kg 하중 조건에서 측정하였다.

블로우 필름 제조. 일반적인 튜블라 필름 압출공정을 사용해 블로우 필름을 제조하였다. 호퍼, 용융영역, 다이 온도는 각각 120, 140, 150 °C였으며, 다이 갭과 다이 직경은 1 mm와 30 mm였다. 튜브 내부의 압축 공기압과 권취속도를 변화시켜 가로방향(transverse direction, TD)과 세로방향(machine direction, MD) 연신 정도를 조절하였다. TD 방향 연신 정도를 나타내는 팽창비(blow up ratio, BUR)와 MD 방향 연신율인 뽑힘성(draw down ratio, DDR)은 블로우 필름 물성을 결정하는 가장 중요한 인자인데, BUR과 DDR은 통상 다음과 같이 정의된다.

$$\text{팽창비 (BUR)} = \frac{\text{버블 직경}}{\text{다이 직경}}$$

$$\text{뽐힘성 (DDR)} = \frac{\text{다이갭}}{\text{필름두께} \times \text{팽창비}}$$

본 연구에서는 DDR과 BUR이 서로 다른 20여종의 필름을 제조하였는데 DDR은 5.0에서 25.0까지, BUR은 1.5, 2.0, 2.5, 3.0으로 변화시켰다.

필름 구조 분석. IR-ATR dichroism 방법으로 제조한 블로운 필름의 배향성을 조사하였다. 편광된 빛의 흡수성 차이를 이용하는 IR-ATR dichroism 방법은 시료 표면으로부터 수 μm 깊이까지 분자 배향을 관찰하는데 자주 사용되고 있다. IR-ATR dichroism 방법에서는 시료와 편광기를 각각 90 °C로 회전시켜 줌으로써 네 개의 reflection spectra를 얻고 이들을 Flournoy와 Schaffers에¹⁴ 의해 유도된 다음 식들에 대입하여 세개의 공간상 흡수도, A_x , A_y , A_z 를 구한다.

$$A_{TE, x} = \alpha A_x$$

$$A_{TM, x} = \beta A_y + \gamma A_z$$

$$A_{TE, y} = \alpha A_y$$

$$A_{TM, y} = \beta A_x + \gamma A_z$$

윗 식에서 α , β , γ 는 시료와 ATR crystal의 굴절률 및 beam 입사각도에 의해 결정되는 상수이다. $A_{TE, x}$ (또는 $A_{TE, y}$)와 $A_{TM, x}$ (또는 $A_{TM, y}$)는 transverse electric (TE)과 transverse magnetic (TM) 편광에 대한 ATR 흡수도이며, x, y, z는 각각 MD, TD, 두께 방향을 의미한다.¹⁴⁻¹⁶ A_x , A_y , A_z 간 상대비인 dichroic ratio ($D_{xz} = A_x/A_z$ 또는 $D_{xy} = A_x/A_y$)를 아래 식에 대입하면 분자사슬의 배향 정도를 정량적으로 말해주는 배향함수, 예를 들어 f_{xz} 를 구할 수 있다.

$$f_{xz} = \left(\frac{D_{xz}-1}{D_{xz}+2} \right) \left(\frac{D_0+2}{D_0-1} \right)$$

D_0 는 $\cot^2 \alpha$ 이며, α 는 사슬축과 진동 mode의 transition moment 사이 각도이다. 대부분의 경우 정확한 α 값이 알려져 있지 않기 때문에 일반적으로는 평행한 band에 대하여서는 α 를 0°로 수직인 band에 대하여서는 90°로 보고 배향함수를 계산한다.

기계적 물성. 한국공업규격에 따라 블로운 필름의 기계적 물성을 측정하였다. 사용한 규격은 KSM 3503 7-6 (인장강도)과 KSM 3503 7-7 (인열강도)이었다. 동일 시료를 5개씩 취하여 반복 시험하였으며, 시험중 상하부 물림부에서 시편이 미끄러지거나 물림부에서 절단된 경우에는 다시 시험하여 측정오차를 최소화하였다.

생분해성 평가. 가공조건이 각기 다른 SG2109 블로운 필름들과 Bionolle #3000 블로운 필름을 선정하여 토양매립시험을 통해 생분해 특성을 조사하였다. 토양매립시험은 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 배수성과 통기성을 유지할 수 있도록 제작된 500 mL 용기에 농업진흥청에서 제공받은 농토를 채우고 흙사이에 가로, 세로 각각 5 cm인 필름을 삽입한 후 일정온도 (27 °C)의 incubator 속에서 실시하였다. 토양매립시험은 3주간 지속시켰으며 매 3일 간격으로 시료를 채취하여 외관과 신율을 조사함으로써 생분해 정도를 평가하였다.

UV 시험. 지방족 폴리에스테르의 UV 안정도를 알아보기 위하여 옥외폭로시험과 파장 범위가 250 nm~360 nm인 UV 조사기 (일본 Ushio사의 모델명 MB45101BY)를 이용한 accelerated weathering 시험을 하였다. 본 실험에 사용된 UV 조사기는 ASTM 또는 기타 규격화된 내후성시험 장비가 아닌 관계로 정량적인 결과를 유추할 수는 없었으나 일반적으로 잘 알려진 광분해성 올레핀 수지와 상호 비교함으로써 지방족 폴리에스테르의 UV 안정도에

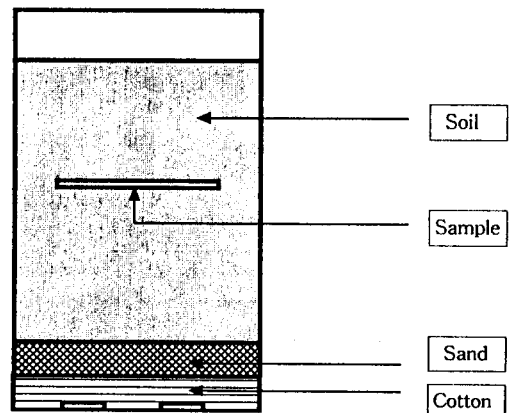


Figure 1. Experimental setup for soil burial test.

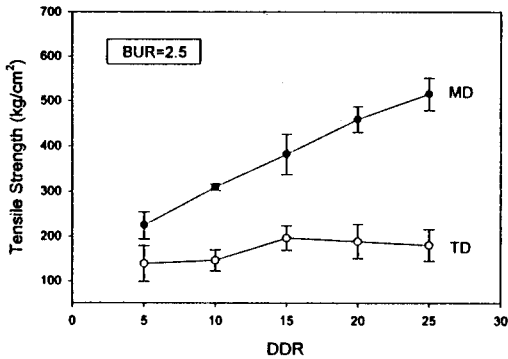


Figure 2. Tensile strength as a function of DDR at BUR of 2.5 (MD: machine direction, TD: transverse direction).

대한 정보를 얻을 수 있었다. 비교용으로 사용한 광분해성 올레핀 수지는 폴리에틸렌 수지에 acetyl-acetate계 금속화합물을 광산화 촉진제로 첨가한 대림산업의 써니폴 DEG-101이었다. 옥외폭로시험은 폭로장소나 시기 등 다양한 자연환경에 따라 그 결과가 달라질 수 있고 장기간이 소요되며 일반적으로 실험결과와 정량화에도 한계가 있다. 본 연구에서는 1996년 3월부터 5월까지 2개월 동안 당 연구실이 있는 건물 옥상에서 폭로시험을 실시하였다.

결과 및 고찰

기계적 물성. Fig. 2는 BUR을 2.5로 고정하고 DDR을 5에서 25까지 변화시키면서 제조한 SG2109 블로운 필름의 MD와 TD 방향 인장강도를 나타낸 것이다. DDR 증가에 따라 MD 방향 인장강도가 크게 증가하였는데, 이는 상대적으로 많은 분자 사슬들이 MD 방향으로 배향했기 때문이다.¹⁷ 한편 TD 방향 인장강도는 DDR에 관계없이 200 kg/cm² 이하의 낮은 값을 보여 주었다. MD와 TD 방향의 물성 이방성 (anisotropy)은 DDR 증가에 따라 심화되는데, DDR이 25일 경우에는 MD와 TD 방향 인장강도 비가 약 3 정도 수준이었다.

Fig. 3은 DDR을 10으로 고정한 경우 BUR에 따른 인장강도의 변화를 보여준다. 블로운 필름 제조공정에서 TD 방향 사슬배향은 주로 버블 팽창에 의해 이루어진다. 용융 상태의 무배향 고분자 사슬은 버블

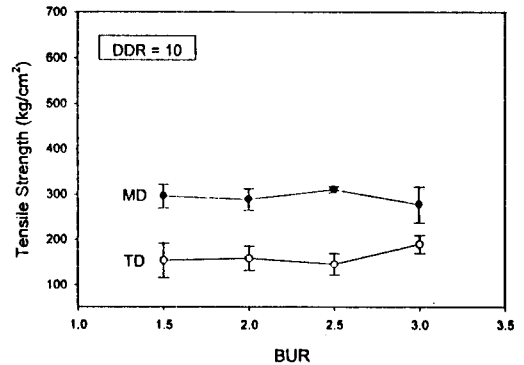


Figure 3. Tensile strength as a function of BUR at DDR of 10 (MD: machine direction, TD: transverse direction).

팽창시 필름에 가해지는 응력에 의해 MD와 TD 방향으로 이축 배향을 하며, 배향사슬 일부는 배향된 상태 그대로 결정화함으로써 필름 제조 후에도 지속적인 배향 상태를 유지한다. 한편 결정화에 참여하지 못한 배향사슬은 사슬이완을 통하여 다시 무배향 상태로 되돌아가거나 무정형 배향사슬로 남는다. 따라서 블로운 필름의 배향 정도, 특히 TD 방향 배향 정도는 버블 팽창시 응력 분포, 결정화 속도, 사슬이완 속도 등에 영향을 받는다. 블로운 필름 공정에서 BUR이 증가하면 필름 두께가 보다 빠르게 감소하여 필름 내 열전달이 용이하게 된다. 이에 따른 빠른 냉각은 수지 점도를 급격히 증가시켜 필름이 받는 응력을 증대시킨다. 뿐만 아니라 빠른 냉각은 배향사슬 이완도 억제시킴으로써 필름 분자배향도를 증가시킨다. MD 방향 배향은 버블 팽창이 끝난 이후에도 권취조건에 따라 계속적으로 일어날 수 있는 반면에 TD 방향 배향은 단지 버블 팽창에 의해서만 일어날 수 있다는 점을 고려하면 TD 방향 배향성과 이에 따른 기계적 물성 변화는 일반적으로 BUR 정도에 크게 영향을 받는다. 그러나 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 SG2109 블로운 필름은 BUR이 증가하여도 TD 방향 인장강도 증가는 매우 미미하였다. BUR이 3인 경우 TD 방향 인장강도가 약간 증가하였으나 MD 방향 인장강도와는 여전히 큰 차이를 보였다. 본 연구에서는 이와 같은 현상이 가공기구나 가공조건에 의한 것인지, 수지 기본 특성에 의한 것인지를 비교 검토하기 위하여 Bionolle #3000 블로운 필름을 제

Table 1. Melt Strength for Two Aliphatic Polyester Samples

temperature (°C)	[unit: MPa]	
	SG2109	Bionolle #3000
120	0.28	—
130	0.23	0.53
140	0.13	0.44
150	0.11	0.39
170	—	0.24
190	—	0.18

조하여 물성을 측정하였다. DDR이 10, BUR이 2.5인 Bionolle #3000 블로운 필름의 경우, 필름 인장강도가 MD와 TD 방향에 관계없이 450-500 kg/cm² 정도였으며 신율도 양방향 모두 350% 이상으로 등방적 특성을 보여주었다. 블로운 필름 제조공정 특성상 가공기구나 가공조건으로 변화시킬 수 있는 물성 변화 폭이 일반적으로 10에서 최대 20% 정도인 점을 고려해 볼 때, SG2109 블로운 필름에서 나타나는 물성 이방성은 1차적으로 SG2109 수지의 분자량이 Bionolle #3000과는 차이가 있고, 이에 따라 용융강도와 같은 extensional flow 특성이 다르기 때문이다. 즉 Bionolle #3000에 비하여 용융강도가 낮은 SG2109 수지는 압출다이 내에서 분자 사슬들이 MD 방향으로 사전 배향하려는 경향이 크며, 버블 팽창시에도 필름에 가해지는 응력이 상대적으로 낮기 때문에 TD 방향 사슬배향이 효과적으로 일어나지 않은 것으로 생각된다. Table 1은 extrudate drawing 시험으로¹⁸ 측정된 SG2109와 Bionolle #3000 수지의 용융강도를 나타낸 것이다.

Fig. 4와 5는 DDR 및 BUR에 따른 SG2109 블로운 필름의 신율 변화를 보여준다. 잘 알려져 있는 바와 같이 DDR 증가에 따라 MD 방향 신율은 감소하였으며 DDR이 25인 필름 경우에는 신율이 150% 수준이었다. TD 방향 신율은 DDR과 BUR에 따라 80에서 140% 정도를 나타냈는데 이는 폴리에틸렌계 필름과 비교할 때 상대적으로 크게 낮은 수치이다. TD 방향 신율은 DDR에 따라 약간 증가하였는데, 이는 MD 방향으로 배향된 사슬들이 인장하중 하에서 인장방향, 즉 TD 방향으로 변형하여 재배향하려는 경향이 있고, 이러한 경향은 MD 방향 분자배향도가 증가할수록 커지기 때문이다.¹⁹ BUR이 증가함에 따라서는 MD 방향 신율은 거의 일정하였으며

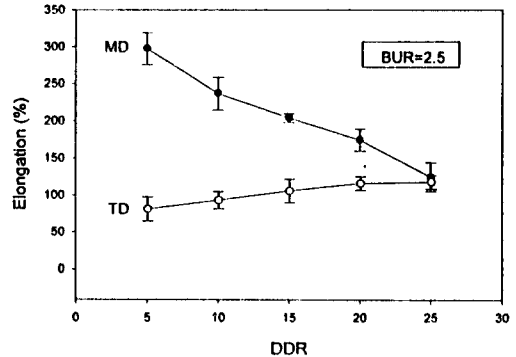


Figure 4. Elongation as a function of DDR at BUR of 2.5 (MD: machine direction, TD: transverse direction).

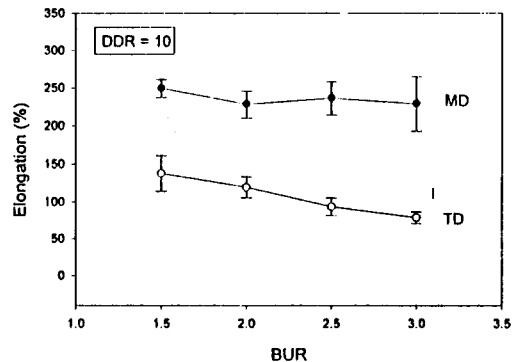


Figure 5. Elongation as a function of BUR at DDR of 10 (MD: machine direction, TD: transverse direction).

TD 방향 신율은 감소하였다.

Fig. 6과 7은 DDR 및 BUR에 따른 SG2109 블로운 필름의 인열강도를 도시한 것이다. 고분자 사슬들이 한쪽 방향으로 배향된 경우, 일반적으로 배향과 수직한 방향의 인열강도가 배향쪽 인열강도보다 크다. 왜냐하면 배향된 분자사슬은 사슬과 수직한 방향으로 진행해 오는 크랙에 대하여 사슬간 미끄러짐 현상이나 사슬 절단 등을 통하여 크랙 진행을 억제할 수 있는데 반하여 배향방향으로 진행하는 크랙에 대해서는 사슬 변형 여지가 매우 제한되기 때문이다. SG2109 블로운 필름에 있어서도 DDR 증가에 따라 분자사슬이 점차 MD 방향으로 배향함으로써 TD 방향 인열강도는 증가하였고 MD 방향 인열강도는 감

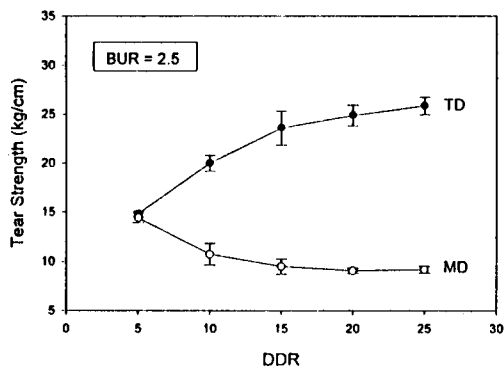


Figure 6. Tear strength as a function of DDR at BUR of 2.5 (MD: machine direction, TD: transverse direction).

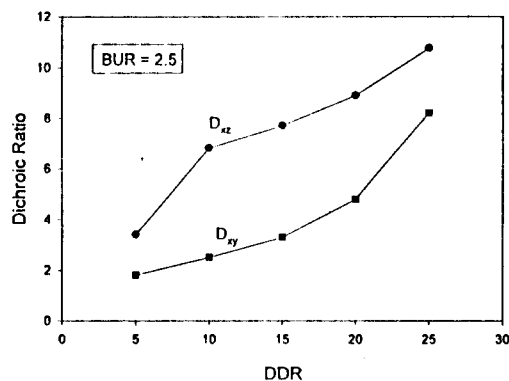


Figure 8. Dichroic ratios, D_{xz} and D_{xy} as a function of DDR at BUR of 2.5.

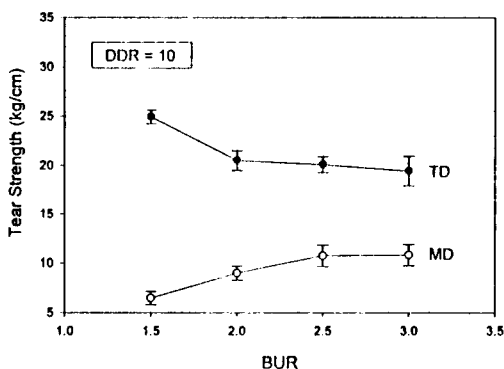


Figure 7. Tear strength as a function of BUR at DDR of 10 (MD: machine direction, TD: transverse direction).

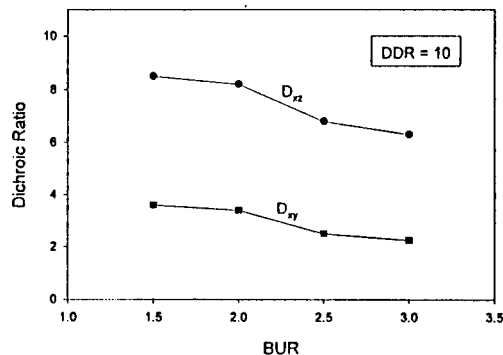


Figure 9. Dichroic ratios, D_{xz} and D_{xy} as a function of BUR at DDR of 10.

소하였다. 한편 필름 인열강도에 대한 BUR 효과는 DDR의 경우보다 상대적으로 적게 나타났는데, 이는 SG2109 수지 특성상 BUR에 따른 필름 배향 의존도가 낮기 때문이다. 여기서 한가지 강조할 것은 SG2109 필름뿐만 아니라 Bionolle #3000 필름 경우에 있어서도 인열강도가 LDPE 블로운 필름에 비하여 1/5 이하 수준이라는 점이다. 이러한 차이는 주로 분자량과 분자구조 (LDPE는 가지구조인데 반하여 지방족 폴리에스테르는 통상 선형구조) 차이에 기인한 것으로 지방족 폴리에스테르 블로운 필름의 실용화를 위해서는 반드시 개선해야 할 사항이다.

필름 구조. Fig. 8과 9는 IR-ATR dichroism 방법을 이용하여 얻은 블로운 필름의 dichroic ratio, D_{xz} 와 D_{xy} 변화를 도시한 것이다. SG2109 블로운

필름은 1042 cm^{-1} 와 956 cm^{-1} 에서 강한 dichroism이 관찰되었는데,¹⁷ 본 연구에서는 1042 cm^{-1} band를 사용하여 dichroic ratio를 계산하였다. 1042 cm^{-1} band는 parallel band로서 O-CH₂-C 그룹의 비대칭 연신운동에 관련된 것이다.²⁰ Fig. 8을 보면 DDR에 따라 MD 방향 분자배향이 선택적으로 이루어짐으로써 D_{xz} 와 D_{xy} 가 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 PE 블로운 필름의 배향성에 대한 연구와도 잘 일치한다.²¹⁻²³ 블로운 필름에 있어서 두께방향의 배향성은 MD 방향이나 TD 방향보다는 현저히 작으며 그 결과 통상 D_{xz} 가 큰 값을 나타낸다. D_{xy} 값이 1보다 크다는 것은 TD 방향에 비하여 MD 방향 배향이 더 많이 이루어졌다는 것을 나타내며 DDR이 증가할수록 이러한 추이는 보다 명확하게 관찰되었다. DDR이 일정할 때 BUR 증가에 따라 D_{xy} 가 약간 감

소하는 것을 Fig. 9에서 볼 수 있다. 이는 SG2109 블로운 필름이 비록 분자배향 측면에서 여전히 anisotropy가 존재하지만 (D_{xy} 값이 모든 BUR에서 2보다 큼), 이와 같은 불균형 정도가 BUR 증가에 따라 다소 개선되었다는 것을 의미한다.

토양매립시험. BUR이 2.5이고 DDR이 각각 5, 10, 15인 SG2109 블로운 필름과 BUR이 2.5이고 DDR이 10인 Bionolle #3000 필름을 선정하여 토양매립시험을 하였다. 본 연구에서는 매립된 시료를 일정 시간대별로 채취하여 신율과 외관을 조사하였다. 시험한 필름 모두 토양 매립시 매우 빠른 생분해 특성을 보여 신율의 경우 Fig. 10에서 볼 수 있는 바와 같이 매립 후 5일이 지나면 50% 이상 감소하였으며 10일 이내에 5% 이하로 떨어졌다. 토양에 의한 생분해 정도를 필름 외관을 중심으로 살펴보면 Fig. 11, 12와 같다. SG2109와 Bionolle #3000 필름 모두 15일 이내에 상당히 많은 분해가 일어났으

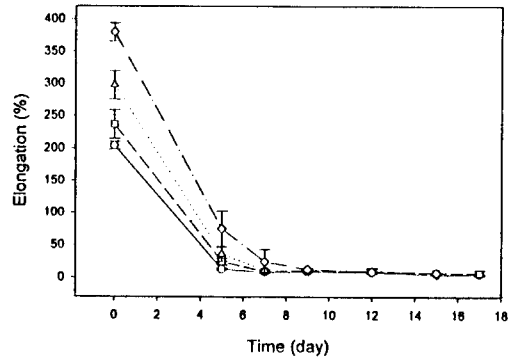


Figure 10. Elongation as a function of the aging time in soil burial test: (◇) Bionolle #3000 film; (△) SG2109 film at BUR 2.5 and DDR 5; (□) SG2109 film at BUR 2.5 and DDR 10; (○) SG2109 film at BUR 2.5 and DDR 15.

며, 27일이 경과하면 시료 수거가 거의 어려울 정도로 분해가 진행되었다. 일정온도 incubator에서 실시

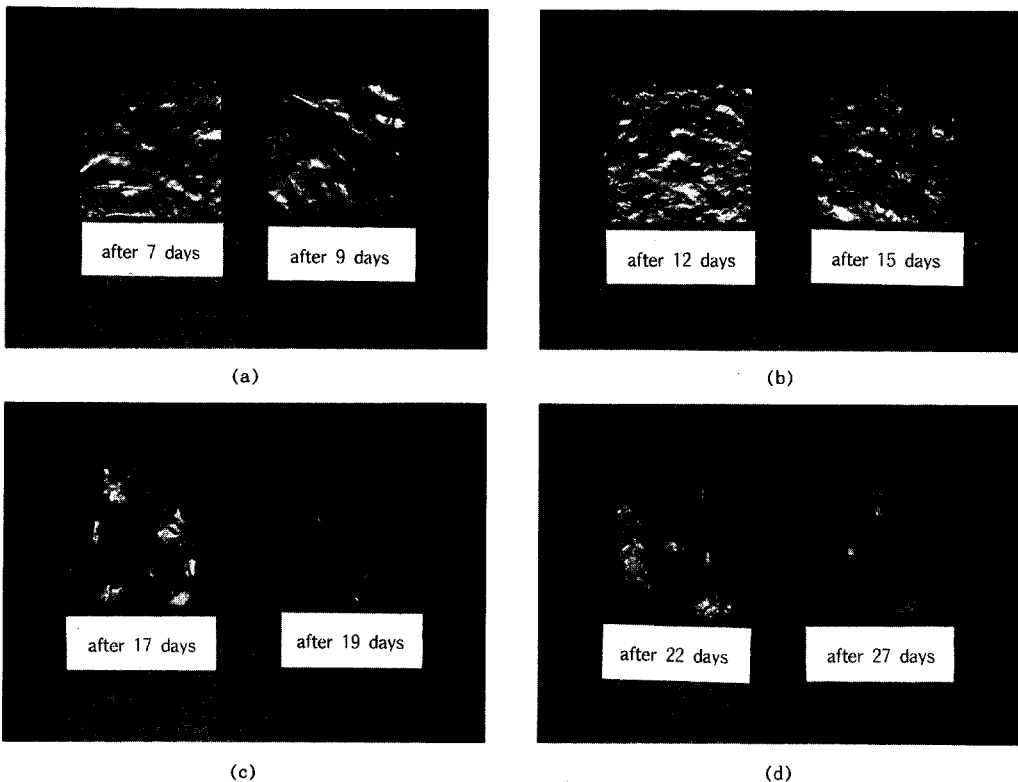


Figure 11. Biodegradation of SG2109 blown film in soil.

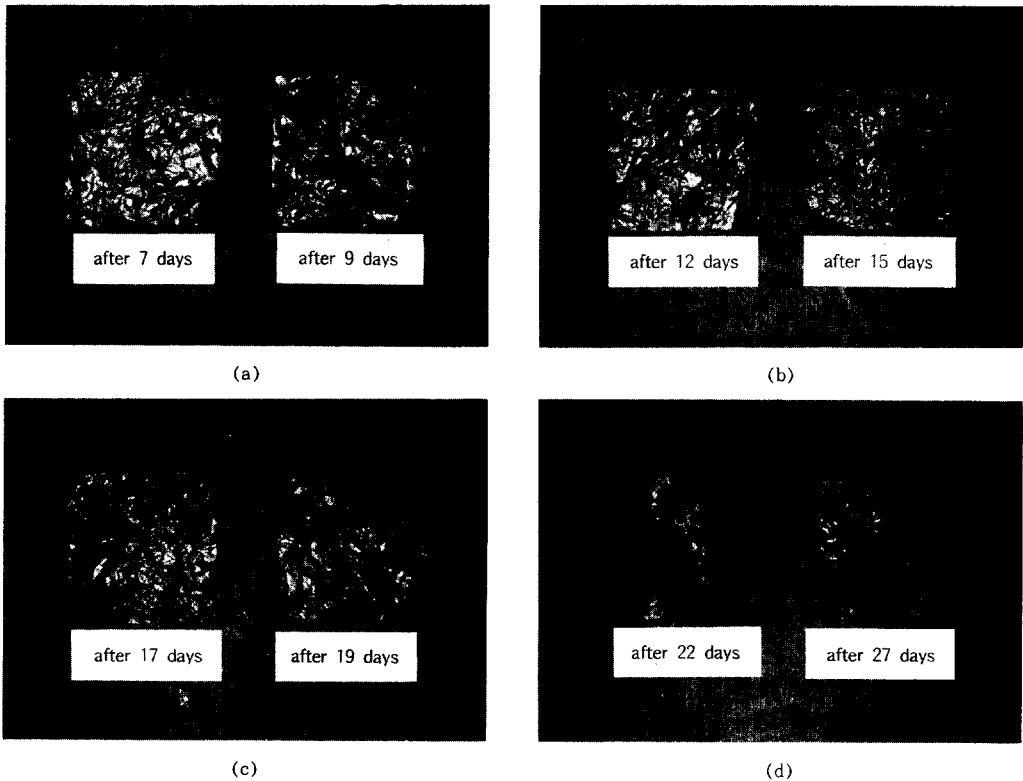


Figure 12. Biodegradation of Bionolle blown film in soil.

한 토양매립시험은 실제 노지시험과는 차이가 있다. 그러나 이러한 차이점을 고려한다 할지라도 SG2109와 Bionolle #3000 블로운 필름은 토양에 의한 생분해 속도가 너무 빨라서 농업용 멀칭필름으로 적용하기에는 적합하지 않은 것으로 판단된다. 필름의 기본 물성이 적어도 2개월 이상 유지되어야 하는 멀칭 필름 분야에 생분해성 폴리에스테르 수지를 적용하기 위해서는 현재까지 상업화되어 있는 지방족 폴리에스테르와는 재료 설계가 다른 생분해성 수지가 필요하다.

내후성 평가. Fig. 13은 UV 노출시간에 따른 SG2109 및 Bionolle #3000 블로운 필름의 신율 변화를 나타낸 것이다. UV 노출 수 분만에 필름 신율이 측정할 수 없을 정도로 떨어졌으며, 인장강도 역시 신율 거동과 유사하여 UV 노출시간이 5분 이상 경과할 경우 거의 0에 가까웠다. 한편 비교시험으로 사용한 광분해성 필름인 써니플 DEG-101 경우에는 5시간 이상 UV에 노출하여도 신율과 인장강도

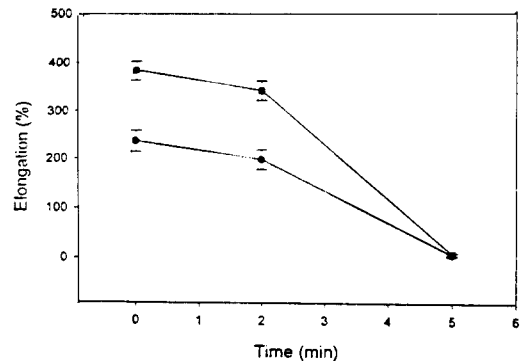


Figure 13. Elongation as a function of the aging time in UV accelerated test: (■) Bionolle #3000 film; (●) SG2109 film at BUR 2.5 and DDR 10.

면에서 어떤 감소도 관찰되지 않았다. 동일한 UV 노출조건에 대하여 지방족 폴리에스테르 필름은 수 분만에 완전히 물성을 잃어버리는 반면에 폴리에틸렌에 광산화 촉진제를 첨가한 광분해성 필름은 수 시간 동

안 아무런 변화가 일어나지 않았다는 점은 매우 의외의 결과로서 지방족 폴리에스테르 수지가 극도로 UV에 민감하다는 사실을 알 수 있다. 한편 SG2109와 Bionolle #3000 블로운 필름에 대한 옥외폭로시험 결과에 따르면 옥외폭로 2개월 동안에는 외관이나 신율, 인장강도 등에서 별다른 변화나 물성 감소가 없었다. 이는 지방족 폴리에스테르의 UV 열화가 급격히 일어나는 300 nm 파장 영역 UV 강도가²⁴ UV 시험 장비에서와는 달리 자연광에서는 매우 미약하여²⁵ 옥외폭로 경우에는 지방족 폴리에스테르 필름이 일정 기간 이상 물성을 유지한 것으로 생각된다.

결 론

본 연구에서는 SG2109를 중심으로 지방족 폴리에스테르 수지의 가공-구조-물성(기계적 강도/생분해성)에 대한 자료를 정립하였다. SG2109 블로운 필름에서는 MD와 TD 방향의 물성 이방성이 크게 나타났다는데, 이러한 문제점은 중합조건을 개선하여 분자량을 높이거나 공단량체를 도입하여 분자구조에 가 지구조를 도입함으로써 해결할 수 있을 것이다. 지방족 폴리에스테르 블로운 필름의 기계적 물성은 기존 올레핀계 필름과 전반적으로 유사하였으나 인열 특성만은 상대적으로 매우 취약하였다. 따라서 지방족 폴리에스테르 필름의 실용화를 위해서는 인열강도 향상에 대한 연구가 반드시 필요하다. SG2109와 Bionolle #3000 블로운 필름은 토양에 의한 생분해 속도가 너무 빨라 농업용 멀칭필름 분야에 적용하기에는 적합하지 않았다. 필름의 기본 물성이 적어도 2개월 이상 유지되어야 하는 멀칭필름 분야에 생분해성 폴리에스테르 수지를 적용하기 위해서는 현재까지 상업화되어 있는 지방족 폴리에스테르에 상대적으로 분해속도가 느린 지방족 또는 방향족 공단량체를 도입하여 수지의 생분해 속도를 조절하여야 할 것이다.

감사의 글: 본 연구는 96년도 교육부 학술연구조성비(생물화공분야) 및 농업진흥청 지원하에 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 441 (1981).
2. L. Tilstra and D. Johnsonbaugh, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **1**, 257 (1993).
3. A. Iwamoto and Y. Tokiwa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1357 (1994).
4. F. Gassner and A. J. Owen, *Polymer*, **35**, 2233 (1994).
5. C. Bastioli, A. Cerutti, I. Guanella, G. C. Romano, and M. Tosin, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **3**, 81 (1995).
6. E. Takiyama and T. Fujimaki, *Plastics*, **43**, 87 (1992).
7. Y. Tokiwa et al., *Polymer Preprints, Japan*, **42**, 3769 (1993).
8. C. V. Benedict, W. J. Cook, P. Jarrett, J. A. Cameron, S. J. Huang, and J. P. Bell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 327 (1983).
9. P. J. Barham, A. Keller, E. L. Otun, and P. A. Holmes, *J. Mater. Sci.*, **19**, 2781 (1984).
10. P. J. Barham and A. Keller, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 69 (1986).
11. M. Kunioka, A. Tamaki, and Y. Doi, *Macromolecules*, **22**, 694 (1989).
12. Y. Doi, Y. Kanesawa, and M. Kunioka, *Macromolecules*, **23**, 26 (1990).
13. H. Nishida and Y. Tokiwa, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **1**, 65 (1993).
14. P. A. Flournoy and W. J. Schaeffers, *Spectrochim. Acta*, **22**, 5 (1966).
15. A. Pirnia and C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **21**, 699 (1988).
16. K. H. Lee and C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **26**, 3289 (1993).
17. S. P. Jang, K. H. Lee, and M. N. Kim, *Polym. Adv. Tech.*, in press.
18. J. M. Dealy and K. F. Wissbrun, "Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing", Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
19. L. E. Nielsen and R. F. Landel, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker Inc., New York, 1994.
20. G. Socrates, "Infrared Characteristic Group Frequencies", J. Wiley and Sons, New York, 1994.

21. K. J. Choi, J. L. White, and J. E. Spruiell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2777 (1980).
22. K. J. Choi, J. E. Spruiell, and J. L. White, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 27 (1982).
23. R. M. Patel, T. I. Butler, K. L. Walton, and G. W. Knight, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1506 (1994).
24. J. A. Brydson, "Plastics Materials", 5th ed., chap. 7, Butterworths, London, 1989.
25. U. Shah, "Handbook of Plastics Testing Technology", J. Wiley and Sons, New York, 1984.