

탄산칼슘이 포함된 HDPE 필름의 광산화후 생분해

신용섭* · 이훈복* · 이일희* · 신부영
화학공학과

Biodegradation of Photooxidized HDPE-film Containing Calcium Carbonate

Yong-Sub Shin*, Hoon-Bok Lee*, Il-Hee Lee*, and Boo-Young Shin
Dept. of Chemical Engineering

〈요 약〉

대량생산 체제에서 기계적 산화 공정을 응용하여 공기 분위기에서 광분해성 마스타 배치 (M/B)를 제조하였다. 제조된 M/B가 40 중량 % 첨가된 광분해성 HDPE 얇은 필름을 인플레이션 법으로 제조하였다. 필름의 광분해성을 시험하기 위하여 필름을 옥외에 노출시켜 기계적 물성 및 필름의 화학적 변화를 FTIR을 사용하여 관찰했다. 생분해 실험은 인큐베이터 및 토양 매립 실험을 동시에 실시했다. 광분해성 필름을 옥외 태양광 노출을 각각 0, 14, 28, 42일간 수행한 후 미생물 배양 시험을 행했다. 미생물 배양 시험에서 필름의 표면에 미생물의 성장과 포자의 형성을 관찰할 수 있었고 옥외 노출 기간이 증가함에 따라 필름 표면에 미생물의 성장이 증대되는 것을 관찰했다. 토양에 매립된 필름에서도 약간의 화학적인 변화를 관찰할 수 있었다.

〈Abstract〉

Photodegradable commercial master batch(M/B) was prepared by using mechanical oxidation during melt mixing with high shear under air environment. High density polyethylene(HDPE) thin film containing 40 wt % photodegradable M/B was prepared by inflation film processing. The film was exposed to the sunlight to observe the photodegradability. The degradability of film was determined by the loss of tensile properties and degradation was characterized by FTIR spectroscopy. Biodegradation of exposed and unexposed film was investigated by microbiological test and soil burial test, respectively. Photodegradable film(P-1) was exposed for periods of 0, 14, 28, 42 days before being mixed with fungi. It was found that microorganisms(fungi) growth on the surface of film was augmented as sunlight exposed time increased. Soil buried film showed the chemical changes of matrix polymer.

I. 서 론

최근 분해성 고분자에 대한 연구가 매우 활발하게

진행되고 있고 연구 결과도 상당히 많이 발표되고 있다.^(1~5) 이러한 연구 결과를 살펴보면 광분해성 고분자 및 생분해성 고분자로 두 가지로 분류하여 생각해 볼 수 있는데 첫째, 광분해성 고분자는 분

* 대학원 화학공학과

해성 M/B(master batch) 첨가형이 주류를 이루고 있고 둘째, 생분해성 고분자의 경우도 이와 별다른 차이는 없으나 생분해성 첨가물 즉, 전분, 목재펠트, 그리고 최근 PHB(polyhydrobutylate)등을 기존의 범용 고분자인 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene) 등과 혼합하거나 블렌드한 형태의 연구가 일부 행해지고 있다.⁽¹⁶⁾ 그러나 이러한 생분해성 고분자의 경우는 가격이 기존의 범용 고분자에 비해 상당히 고가이므로 상용화 하기에는 아직 많은 연구가 행해져야 할 부분이다. 그래서 지금까지는 주된 연구 분야가 전분을 함유한 생분해성 고분자로서 가격적인 측면에서 상당히 경쟁력을 가지고 있다. 본 연구실에서도 전분을 함유한 폴리에틸렌 필름에 대한 생분해성에 대한 연구 결과를 이미 밝힌바가 있다.⁽¹⁷⁾ 그러나 일반 고분자에 전분을 충전물로 단순히 혼합할 때 전분이 고분자 내로 완전히 포함되어 버리기 때문에 분해가 진행되는 데 상당한 시일이 소요될 가능성이 있고, 전분이 가지고 있는 친수성(hydrophilic) 성질로 인해 필름가공시 많은 양의 전분을 필름내에 충전시키는 문제점이 발생하기도 한다. 그래서 개질전분을 사용한 전분첨가 필름에 대한 연구가 일부 시행되기도 하고,⁽⁸⁹⁾ 전분을 겔화 하여 저밀도폴리에틸렌(low density polyethylene)과 컴파운딩 하여 필름을 가공하는 방법이 일부 행해지고 있다.⁽¹⁰⁻¹²⁾ 한편 광분해성 고분자에 대한 연구는 비교적 많이 행해지고 있는데 대부분이 전이금속 화합물 첨가형으로 고분자 사슬 내에 포함된 이들 전이금속 화합물들이 산화환원 반응을 일으키면서 자유라디칼 기구(mechanism)에 의해 고분자 사슬절단 반응을 일으키고 결국 분자량이 낮은 유기화합물 또는 물과 이산화탄소로 완전 분해반응을 일으키는 것으로서 국내에서도 일부 제품으로 시판되고 있다.⁽¹³⁾ 그러나 이러한 광분해성 필름에 대해서는 약간의 문제점이 제기되고 있는데 이들 전이금속 화합물이 첨가된 고분자가 분해 이후 토양이나 기타 동식물에 미치는 영향 등을 고려해야 하고 광산화가 개시되기전 도양매립시 생분해의 진행정도 등의 문제가 있다. 그러나 이러한 문제점에 대한 몇몇 연구 결과를 보면, 순수폴리에틸렌의 경우 생물학적 조건에서 매립이나 기타 생분해조건에 놓이게 되면 생분해가 진행되는 결과를 관찰할 수 있는데, 이러한 생분해의 원인은 일반 범용 고분자의 경우 중합 과정이나,

기타 가공 도중 다량의 저분자 화합물이 생성된다.^(14,15) 이들 저분자 화합물은 분자량이 상당히 낮아 미생물의 공격을 받아 쉽게 분해가 진행될 수 있고 일반적으로 고분자 표면에 미생물의 성장 흔적이 관찰되는 것도 이러한 저분자 화합물에 미생물의 번식이 이루어지기 때문인 것으로 밝히고 있다.⁽¹⁶⁾ 그리고 순수한 폴리에틸렌에 자동산화제, 또는 금속산화물이 첨가된 경우 이들의 산화작용이 진행되면서 생분해가 진행된다고 밝히고 있는데, 생분해와는 약간 달리하는 견해이지만 Albertsson 등은⁽¹⁷⁾ 순수 폴리에틸렌을 사용한 분해성 평가 시험에서 생물의 성장 조건을 완전히 배제한 가운데 시험을 행한 결과 노화현상(aging effect)에 의해 분해의 흔적을 관찰할 수 있었고 이러한 노화가 진행되면서 발생되는 표면적의 증가, 카르보닐기(carbonyl group)의 생성, 불포화사슬의 생성 등은 생분해를 유도하기에 충분하다고 밝히고 있다. 본 연구에서 사용한 시료는 앞서 밝힌 바와 같이^(7,18-22) 광민감기인 케톤기(ketone group), 에스터기(ester group), 히드록실기(hydroxyl group) 등을 다량 함유하고 있다. 그래서 이러한 광민감기들이 함유된 폴리에틸렌 필름의 광분해를 계절적으로 봄에 옥외 노출 시험을 행하고 이들 광산화된 필름 및 광에 전혀 노출을 행하지 않은 필름의 생분해 시험을 행하여 생분해 유무와 여러 문헌에서 밝히고 있는 생분해 기구와 비교함으로써, 생분해 정도를 평가하고자 한다.

II. 실험

1. 필름제조

광분해 기능을 갖는 M/B를 제조하기 위하여 혼합기의 용량은 1회당 75kg인 고속 모터가 장착된 교반 혼합기(mixer; 국내제작)내에 무정형 폴리프로필렌(APP) 8 중량 %, 단산칼슘 92 중량 %를 (열산화 방지제 산화 아연(zinc oxide)를 전체 혼합물 중량의 0.2 % 첨가) 혼합기에 투입하고 열매체로 실리콘 오일을 사용하여 혼합기 내부 온도 110°C로 유지하고 교반기(stirrer)로 분당 회전수 800~900으로 혼합하였다. 이때 혼합기의 뚜껑을 열어 공기에 완전 노출시켜 산소를 공급하였다. 이 상과 같은 방법으로 M/B를 제조하면 교반기(stir-

rer)에서 높은 전단력을 용융 고분자에 가해 주어 고분자 사슬이 끊어져 고분자 라디칼이 생성되고 주위의 산소와 반응하여 결국 자외선을 흡수할 수 있는 광민감균이 생성된다. 이렇게 제조한 M/B를 사용하여 필름을 가공하였는데, 필름은 분해기능을 갖는 M/B를 무게기준 40%와 고밀도폴리에틸렌(HDPE; 호남정유7000F) 60%로 대일산업에서 인플레이션 필름 제조기(국내제작)를 이용하여 평균 두께 0.02mm의 필름으로 가공하였다.

2. 광분해 시험

필름의 옥외 노출 시험은 ASTM D1435의 방법으로 옥외노출용 시료대를 제작하고 경북 경산시 대동 214-1 번지 영남대학교 교내에 설치하여 1994년 4월 4일~6월 13일 동안 노출 시험을 행했다. 광분해 기간 동안 옥외 노출 필름의 기계적 물성중 신도특성을 7일 간격으로 시료를 채취하여 관찰했다.

3. 생분해성 시험

3. 1. 곰팡이

본 연구에 사용한 곰팡이는 Table 1과 2에 나타난 배지를 사용하여 약 2개월간 계대 배양한 곰팡이를 사용했다. 균주의 배양은 (1) PH 7.0인 토양(영남대학 교내 농장) 100g을 채취하여 멸균 증류수 500ml에 현탁 후 12시간 동안 상온에 방치해 두었다. (2) ASTM G21-70 배지(agar는 제외시킴) 100ml와

Table 1. Composition of Nutrient Agar Medium.

Component	Concentration
KH ₂ PO ₄	0.7 g/l
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.7 g/l
NH ₄ NO ₃	1.0 g/l
Stock solution	1.0 g/l
Agar	15 g/l

Table 2. Composition of Stock Solution.

Component	Concentration
NaCl	0.5g
MnSO ₄ · 7H ₂ O	0.1g
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.2g
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.2g
Distilled water	100ml

탄소원으로 2000ppm의 진분을 250ml 삼각 플라스크에 넣고, 121°C에서 20분간 멸균을 실시했다. (3) 멸균한 삼각 플라스크에 12시간동안 침강시킨 상등수 10ml를 접종한 후 37°C, 180 rpm의 Rotary Shaking Incubator(Vision Scientific CO., model K. M.L.- 8480S)에서 계대 배양을 실시했다.

3. 2. 곰팡이에 의한 필름의 분해성 시험

광산화된 필름의 생분해 정도를 살펴보기 위해 필름을 각각 0, 14, 28, 42일간 옥외 태양광 아래 노출시킨 후 Agar 배지를 petri-dish에 10ml씩 넣고, 이 위에 필름(지름 6cm)을 깔고 계대배양한 곰팡이를 100μl 접종했다. 그리고 균주를 접종하지 않은 가운데 배지만을 넣은 후 그 위에 각 노출시킨 필름을 깔고, 30°C의 incubator에 넣어 5일 간격으로 필름의 무게변화와 표면의 형상 변화 정도를 살폈다. 그리고 agar를 제외한 배지 100ml를 250ml 삼각 플라스크에 넣고 균주를 100ml 접종하고, 광산화를 전혀 행하지 않은 필름과 42일간 광산화를 행한 필름을 6.0g씩 각각 넣어 37°C, 180 rpm의 Rotary Shaking Incubator(Vision Scientific CO., model K. M.L.- 8480S)에서 분해시험을 실시하여 각각 5, 10일 동안 배양을 실시하고 생분해정도를 관찰했다. 그리고 자외선 노출을 행하지 않은 필름을 옥외 토양에 매립하고 토양에 의한 분해정도를 관찰했다.

4. 적외선 분석

옥외태양광에 노출에 따르는 필름의 화학적 변화의 관찰 및 생분해 진행 과정의 화학적 조성의 변화는 FTIR(Shimadzu FTIR-8501)을 이용하여 관찰했다. 토양에 매립한 필름은 필름 표면에 묻어 있는 불순물과 토양을 제거하고 멸균액으로 2시간 동안 세척하고 진공오븐에서 24시간 동안 건조시킨 후 p-xylene을 추출용매로 사용해서 Soxhlet 추출기를 이용하여 2시간 정도 추출을 실시해서 추출 잔류물은 제거하고 추출해낸 용액을 진공오븐에 넣고 용매를 모두 증발시킨 후 잔여 성분을 170°C 압축기(hot press)를 사용하여 0.15mm의 필름을 만들어 적외선 분석을 행했다. 그리고 생분해 과정의 모든 시료는 위와 동일한 방법으로 추출을 실시하고 잔여 성분을 가지고 FTIR 시험을 실시했다.

5. 기계적 물성 측정 및 표면 형상변화 시험

기계적 물성 변화는 KS M3006 규격에 따라 필름을 잘라서 Shimadzu Autograph AGS-100D 인장 시험기를 사용하여 cross-head 속도 50mm/min 로 측정된 6개 시편의 파단강도, 신도를 측정하여 평균값을 사용하였다. 그리고 옥외 노출 시간에 따른 형상 변화 및 생분해에 따른 표면의 형상 변화를 보기 위하여 Scanning Electron Microscopy(SEM; Akashi ISI SS-130)을 사용하여 필름의 표면 변화를 살펴보았다. 시료는 시험 전 이온증착기(EIKO IB-5)로 금도금을 하여 사용하였다.

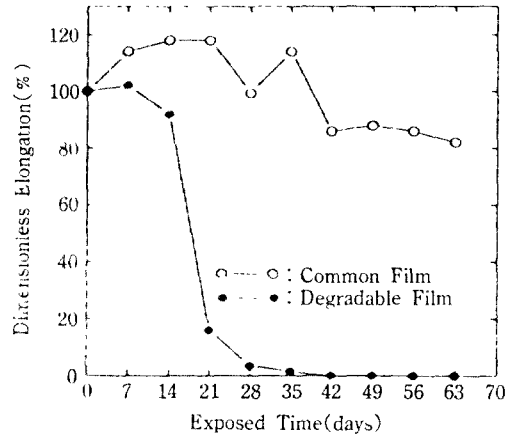


Figure 1. Elongation as a function of outdoor exposure time.

III. 결과 및 고찰

1. 광분해 시험

옥외 자연 조건에 의한 광분해 시험은 여러 가지 복잡한 인자에 의해 분해의 경로에 미치는 각 조건의 영향을 파악하기 어렵다. 일반적으로 기연광에 의한 분해 시험에서 가장 많은 영향을 미치는 인자는 태양광의 자외선 복사량이고, 여기에 온도의 수분의 영향이 복합적으로 작용하여 상호 상승 작용을 하고 있다.^(15,21) 본 연구에서는 실험 기간 중 기상 자료를 대구 기상대로부터 제공받았는데 실험 시작 시기인 4월 보다는 5, 6월로 갈수록 복사량과 일조시간 그리고 평균온도의 증가를 나타내고 있고, 강수량은 5월이 6월 보다는 약간 많은 것으로 나타난다. 전체적으로 평균 기온이 약 25°C 정도로 전형적인 봄의 기온으로 생각된다. 상세한 기상 변화 내용은 Table 3에 나타내었다.

옥외 노출에 따르는 필름의 광분해 정도를 평가하는대는 여러 가지 방법이 있으나 기계적인 물성의 평가 방법중 신도특성을 많이 사용한다. 그래서 본

연구에서도 이러한 신도변화를 측정하여 광분해 정도를 판단하였다. Fig. 1을 보면, 분해성 필름의 경우 약 14일이 경과하면 처음 신도의 93%정도를 유지하고 있어 거의 물성이 변화가 없다. 그러나 28일 경과 강과 9의 신도는 초기치의 4%정도를 나타내고 있다. 그러나 비분해성 필름의 경우 42일 경과 경과 후에도 초기신도의 86%정도를 유지하고 있다. 이것은 본 연구에 사용한 시료의 광산화 능력이 상당히 탁월하다는 것을 보여주고 있는 것으로 생각된다. 그런데 이들 신도 자료에서 나타나고 있는 현상중 조금 특이한 현상이 관찰 되는데, 비분해성 필름의 경우 약 7, 14일 경과 후 약간의 신도증가를 보이고 있고, 분해성 필름의 경우도 7일 정도 옥외노출 시 약간의 신도 증가를 보이고 있다. 이는 초기 광산화가 개시되면서 crosslinking 현상이 일어나 신도의 증가를 보이는 것으로 여러 문헌에서 밝히고 있다.⁽²²⁾ 그런데 순수한 HDPE 필름이 어느 정도 물성을 상실하는 이유는 고분자 필름

Table 3. Climatological Data During Outdoor Exposure Period^a.

Month	Temperature[°C] ^b			Precipitation [mm]	Duration of Sunshine[h ^c]	Radiation[MJ/m ²] ^b
	Mean	Max.	Min			
April	15.7	22.4	9.6	29.5	197.8	15.60
May	19.3	25.3	13.5	87.8	226.2	17.47
June	23.1	28.9	17.7	83.5	215.7	18.11

a : Data obtained by Taegu Meteorological Station.
 b : Monthly Average.
 c : Total of Month

가공시 발생하는 열분해와 불순물의 영향이다.^(14,15) 그러나, 보통 필름은 물질에 따라 약간의 차이가 있으나 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)의 경우 옥외 태양광 노출 기간이 1년 정도 경과하여도 옥외 노출 전 인장 강도의 약 30%와 신도의 약 10% 정도를 계속 유지한다고 보고되어 있다.⁽²⁴⁾ 본 연구에서는 장기 시험은 없었으나 비슷한 결과일 것으로 생각된다.

광분해성 필름의 옥외 노출에 따르는 기계적물성의 변화를 볼 때 광산화가 진행된다는 것을 간접적으로 알 수 있으나 좀더 명확한 결과를 관찰하기 위해 옥외 태양광에 노출 시간에 따르는 화

학적 변화를 살펴보았다. 옥외 노출을 전혀 행하지 않은 경우와 약 42일간 옥외 노출한 후의 FTIR 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과에서 살펴보면 자외선에 전혀 노출을 행하지 않은 (a)에서 1710 cm^{-1} 의 카르보닐(carbonyl) 흡수대를 관찰할 수 있다. 이것은 본 연구에 사용한 폴리에틸렌 필름이 광산화를 유도할 수 있는 광분해성 필름임을 충분히 입증하는 자료이며, 앞선 연구 결과에서 살펴보았듯이 강한 기계적 전단력에 의한 산화공정으로 광민감기를 도입할 수 있는 M/B(master batch)를 제조할 수 있음을 나타내는 자료이기도 하다.⁽¹⁸⁻²²⁾ Fig. 2에서 약 42일간 옥외노출 후의 변화를 보이고

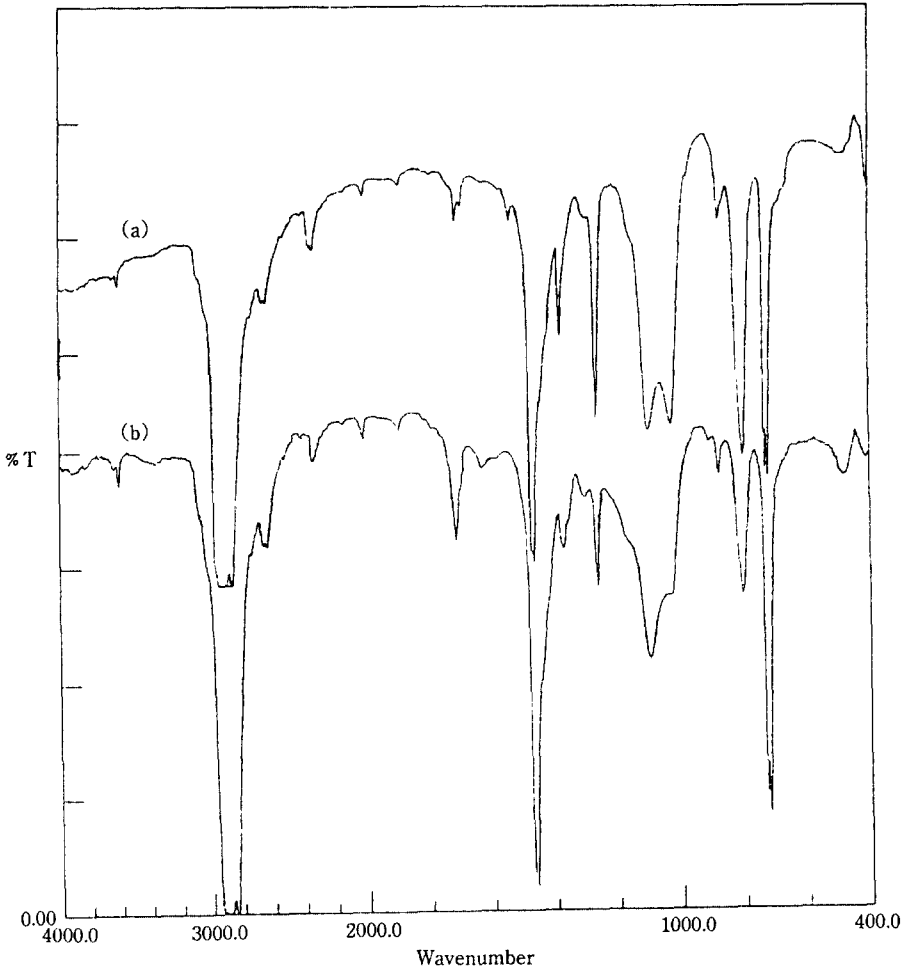


Figure 2. FTIR spectrum of photodegradable film exposed to outdoor for 0 day(a) and 42 days(b).

있는 (b)를 보면 약간의 변화를 관찰할 수 있는데 1710cm^{-1} 부근의 흡수대가 약간 증가한 것을 관찰할 수 있다. 이 카르보닐 흡수대는 300nm 이상의 장파장 영역의 자외선에 의해서 충분히 광산화작용을 유도할 수 있는 관능기이며,⁽²³⁾ 카르보닐 흡수대의 증가는 광산화가 Norrish Type II의 반응으로 진행되는 것을 나타낸다.⁽¹⁴⁾ 또한 1640cm^{-1} 의 불포화 흡수가 약간 나타나는 것을 볼 수 있는데 이것 역시 광산화 과정에 의해 생성된 결과이며 이러한 불포화기 및 카르보닐기의 생성과 흡수대의 증가는 결국 Norrish Type에 의해 광산화가 진행된다는 것을 나타내는 결과로 생각된다. 그리고 약 42일간 노출 후 메틸기의 C-H 흡수대를 보이고 있는 1370cm^{-1} 부분이 약간 감소하는 결과를 보이고 있고, 1022cm^{-1} , 802cm^{-1} 의 흡수대도 약간 감소하는 결과를 보이고 있는데 이러한 원인은 IR자료만으로 해석하기는 어려운 부분으로 생각된다.

2. 생분해 시험

광분해성 고분자의 경우 사용이후 버려지거나, 일반 쓰레기류에 혼합되어 매립되는 경우가 발생할 가능성이 존재한다. 그래서 이들 광분해성 플라스틱을 사용하여 토양 매립 시험 및 미생물 배양 시험을 행하는 것은 상당히 의미 있는 부분이라고 생각된다. 봄기간 동안 옥외 노출을 행한 각각의 시료를 사용하여 미생물 배양 시험을 행한 결과

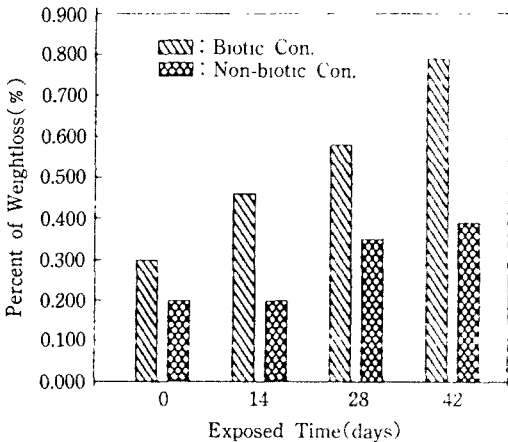


Figure 3. Percent of weight loss of 0, 14, 28, and 42 days photooxidized films after 20 days under abiotic and biotic conditions.

미생물 배양 시간에 따르는 무게 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 여기에서 살펴보면 자외선 노출을 행한 필름의 경우 노출 시간이 경과할 수록, 그리고 비생물적 조건인 무균 상태에서보다는 균주를 접종한 경우 무게 감소가 조금 많은 결과를 보이고 있다. 이처럼 자외선 노출에 따라 무게의 감소를 보이는 것은 미생물의 대사작용에 의한 영향으로 생각된다. 그런데 미생물을 접종하지 않은 시료의 경우 약간의 무게감소를 보이는 것은 일반적으로 고분자는 분자량 분포를 보이고 있고 특히 가공 중이나, 중합 과정에서 분자량이 낮은 저분자 화합물이 일부 포함될 수 있다. 이러한 저분자 화합물은 가수분해나 노화효과(agng effect) 등에 의해 약간의 분해를 초래할 수 있으며 이러한 영향으로 약간의 무게감소를 보이는 것으로 생각된다.^(25,26) 그리고 옥외 태양광에 노출을 실시한 경우 무게감소를 보이는 것은 광분해로 인해 저분자 화합물의 증가와 필름의 분해로 인해 표면적이 증가 등이 원인이 되어 더 많은 무게감소를 보이고 있다. 특히 미생물을 배양한 경우 무게감소를 좀더 많이 나타내는 것은 미생물이 필름의 분해를 촉진시키고 있음을 나타내는 것으로 생각된다.²⁷⁾

옥외 태양광에 각각 0, 14, 28, 42일간 노출시킨 필름을 지름 5cm로 잘라서 완전히 멸균한 다음 토양에서 채취한 균주를 사용하여 20일간 35°C 인큐베이터에서 미생물 분해시험을 실시한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이들 미생물 분해 시험을 실시한 시료는 평균적으로 2시간 동안 세척하고 진공 dry oven 에서 24시간 동안 건조시켰다. 그리고 각 시료를 전자현미경으로 촬영하여 미생물의 성장 정도를 관찰했다. Fig. 4를 살펴보면 미생물의 성장이 자외선 노출 시간에 따라 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 14일간 자외선 노출 후 미생물 배양 시험을 행한 (b)의 경우 더 많은 포자들의 형성을 관찰할 수 있다. 그리고 광 노출 42일 후 미생물 배양 시험을 행한 결과를 나타내고 있는 (c)를 살펴보면 표면에 매우 많은 균사의 성장과 균사 사이로 포자의 형성도 관찰할 수 있다. 특히 여기에서 나타내고 있는 필름은 기계적 불성은 모두 상실한 시료이다. 그리고 이 때 필름의 표면은 많은 균열을 형성하고 있다. 이처럼 많은 균열 등이 존재할 때는 필름의 비 표면적이 증가하고 수분의 침투, 산소의 투과가 용이하여 미생물의 성장 환경을 좋게 한다.^(10,25) 그

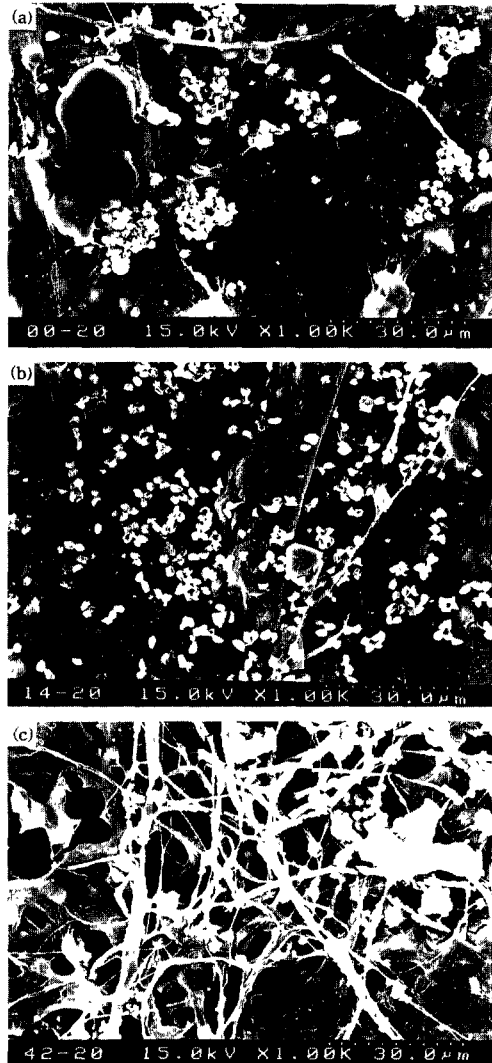


Figure 4. Scanning electron micrographs of the surface of 0(a), 14(b), and 42 days(c) photooxidized films after microbial attack for 20 days.

런데 자외선에 전혀 노출을 행하지 않은 Fig. 4(a)의 경우에도 표면에 미생물의 균사 그리고 포자의 형성을 관찰할 수 있다. 이것은 폴리에틸렌 내에 무정형 영역과 저분자 화합물이 여러 형태의 가공공정을 통해 생성되며, 이들 저분자 화합물과 무정형 영역이 미생물의 공격을 받기 때문이다.⁽¹⁶⁾

앞선 SEM 사진에서 광산화된 이후 미생물의 성장이 월등하게 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 미생물의 성장은 여러 가지 조건에 의해 정도를 달리하는데 특히 필름의 표면적의 증가와

분자량의 저하는 미생물의 성장을 촉진시키는 가장 큰 원인으로 여러 문헌에서 밝히고 있다.^(10,25) 또한 미생물에 의해 폴리에틸렌 필름이 생분해될 때, 필름의 화학적 구조도 변화한다고 알려져 있다.⁽²⁵⁾ 그래서 본 연구에서는 생분해가 진행되는지 유무에 대한 관찰로서 FTIR을 사용하여 필름의 화학적 변화를 살펴보았다. Fig. 5에 나타난 스펙트럼은 옥외 태양광에 약 42일간 노출 광산화 시킨 후의 (a)와 미생물 배양을 각각 5, 10일간 행한 후 관찰한 자료로(b, c) 나타내었다. 미생물 배양실험은

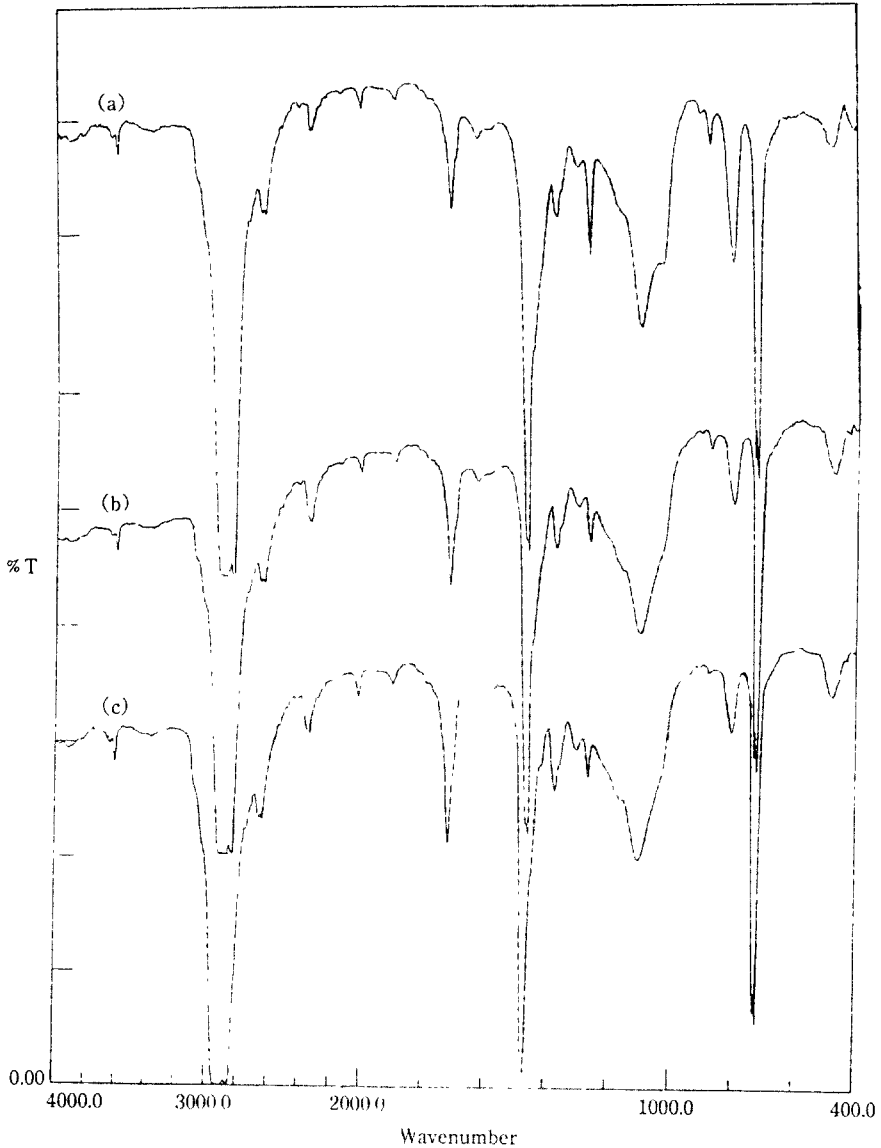


Figure 5. FTIR spectrum for 42 days photooxidized film after 0(a), 5(b), and 10 days(c) incubation with fungi.

자외선에 전혀 노출을 행하지 않은 경우와 42일간 옥외 노출을 실시한 필름 두 시료를 사용하였는데 옥외 노출을 행하지 않은 경우 FTIR 스펙트럼의 변화를 거의 관찰할 수 없었다. 그러나 42일간 옥외 노출을 실시한 후 관찰한 자료를 보면 약간의 변화를 충분히 보이고 있다. Fig. 5의 (b, c)를 보면 1710cm^{-1} 부근의 흡수대가 약간 증가하는 것을 보

이고 있는데, (c)의 경우가 (b)의 경우 보다 흡수대가 약간 더 증가한 것으로 나타나 있다. 이것은 광산화된 후 생성된 카르보닐기 및 필름의 분자량 감소등에 의해 미생물의 공격을 받아 미생물 분해가 진행되고 있다는 증거이며 이러한 결과는 여러 문헌과 일치하는 결과이다.⁽²⁶⁾

3. 토양 매립 시험

앞선 결과를 관찰해 볼 때 광에 전혀 노출을 하지 않은 광분해성 필름의 미생물 분해를 어느정도 추정해 볼 수 있다. 그래서 광에 전혀 노출을 하지 않은 광분해성 필름을 약 6개월간 토양 매립 후 필름의 화학적 조성 변화를 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 결과에서 살펴보면, 6개월 토양 매립 후의 (b) 에서는 약간의 차이를 관찰할 수 있다. 즉 1715cm^{-1} 의 케톤기가 상대적으로 약한 값을 보이고 있고 1733cm^{-1} 의 에스터기가 발생됨을 관찰할 수 있다. 이것은 여러 가지 영향으로 설명할 수 있으나 초기 케톤기 부근에서 산화 작용과 생분해가 진행되면서 케톤기가 서서히 사라지고 1733cm^{-1} 의 에스터기가 생성된 것으로 생각된다. 이것은 Albertsson⁽²⁵⁾ 등의 연구 결과와 일치하는데 Albertsson은 순수 폴리에틸렌의 생분해 실험에서 초기에 케톤기가 존재할 때 이들이 생분해 및 가수분해 작용으로 1740cm^{-1} 부근의 에스터기를 형성한다고 주장하고 있다. 그러나 이러한 에스터의 형성은 매우 불안정한 상태를 지니고 있으므로 연속적인 공정으로 가수분해와 미생물의 대사 작용을 거쳐 케톤

기와 불포화기를 형성하며 분해를 진행한다. 본 연구 결과 나타난 자료를 통해서 볼 때, 에스터의 형성이 미미하게 나타나고 있다. 이것은 에스터의 형성은 진행되지만 이들 에스터는 미생물 대사작용과 수분 등의 영향으로 계속적으로 분해를 진행하기 때문에 흡수값이 적게 나타나는 것으로 생각된다. 그러나 이러한 생분해는 상당한 시일이 요구되며 장시간의 실험을 행해야 할 것으로 생각된다.

IV. 결 론

본 연구 결과 전단력에 의해 산화공정을 도입하여 제조한 필름이 우수한 광분해 기능을 가짐을 알 수 있었다. 봄 기간동안 옥외노출을 실시한 결과 약 42일 정도 경과하면 기계적 물성을 완전히 상실하였다. 그리고 이러한 광산화된 필름을 사용하여 생분해 실험을 행한 결과 미생물의 성장과 무게 감소를 관찰할 수 있었으며, 특히 옥외 노출시간이 증가할 수록 미생물의 성장이 월등함을 관찰할 수 있었다. 옥외노출이 약 42일 정도 경과한 필름의 경우 필름 표면에 미생물이 완전히 덮여져 있고 필름의 균열도 심하게 발생된 것을 관찰할 수 있

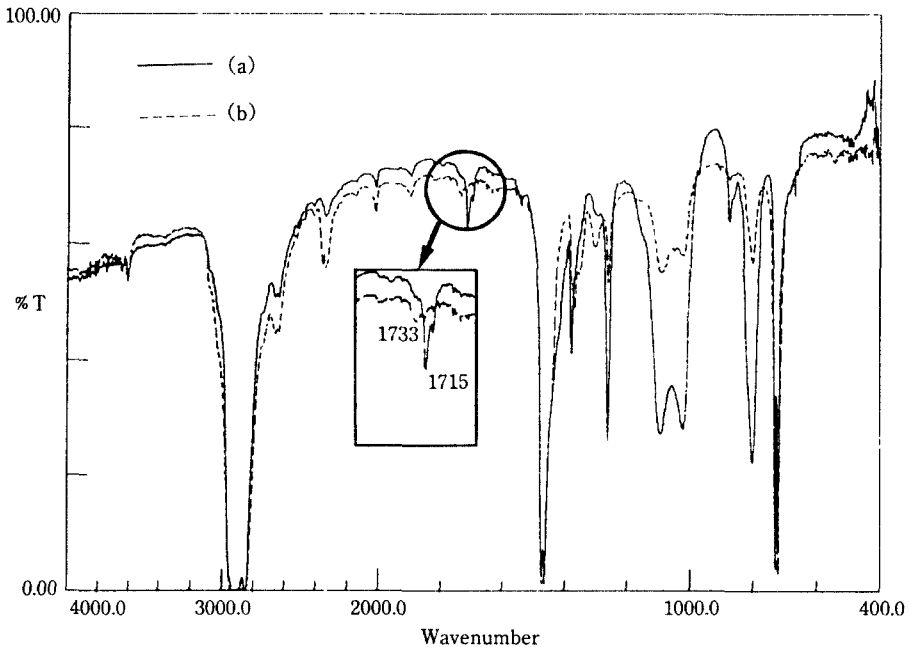


Figure 6. FTIR spectrum of photodegradable film before(a), and 6 months soil buried(b).

었다. 또한 FTIR을 사용하여 미생물 분해 이후 화학적 성질 변화를 관찰한 결과 카르보닐기의 흡수대가 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 필름의 미생물 분해를 더욱 명확하게 나타내 주는 결과로 생각된다. 이러한 결과를 종합해 보면 본 연구에 사용한 광분해성 필름은 우수한 광분해능력을 가지고 있으며 또한 이 필름이 광산화 이후 토양 매립 시에도 생분해가 가능하리라 생각된다.

V. 참고 문헌

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. Hocking, P. J.,: *Journal Material Science Rev., Macromol. Chem. Phys.*, C32(1), 36(1992).
4. Kim, Y. H.,: *Petrochemistry(Korea)*, April, 9(1993).
5. Guillet, J. E.,: "Polymers and Ecological Problems", Baum, B. and White, R. A. Ed., p. 1, Plenum Press, New York(1973).
6. Doi, Y., Segawa, A. and Kunioka, M.,: *Polymer Communication*, 30, 169(1989).
7. Shin, Y. S., Shin, B. Y.,: *Polymer(Korea)*, 18(4), 602(1994).
8. 김재현, 박태현, 신동명, 이성호, 한귀영.: 한국 생물공학회지, 9(4), p.412(1994).
9. Evangelista, R. L., Nikolov, Z. L., Sung, W., Jane, J. L. and Gelina, R. J.,: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, p.1841(1991).
10. Otey, F. H., Westhoff, R. P.,: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23, p. 284(1984).
11. Otey, F. H., Westhoff, R. P. and Russell, C. R.,: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 16(4), p. 305(1977).
12. Otey, F. H., Westhoff, R. P. and Doane, W. M.,: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, p. 1659(1987)
13. 연정희.: *월간플라스틱 사이언스*, 9, 6(1990).
14. Schnabel, W.,: "Polymer Degradation", Schnabel, W. Ed., Hanser International(1981).
15. Rabek, J. F.,: "photostabilization of polymers", Rabek, J. F. Ed., Elsevier Appl. Sci. London, & N. Y.(1990).
16. Raghavan, D. and Torma, A. E.,: *Polym. Eng. Sci.*, 32(6), p. 438(1992).
17. Albertsson, A. C., Banhidi, Z. G. and Beyer-Ericsson, L. L.,: *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, p. 3435(1978).
18. 신부영, 신용섭, : *공업기술 연구소 논문집*, 21(2), p. 197(1993).
19. Shin, B. Y., Shin, Y. S.,: *Polymer(Korea)*, in revision(1994).
20. Shin, B. Y., Shin, Y. S.,: *Polymer(Korea)*, in revision(1994).
21. Shin, B. Y., Shin, Y. S. and Lee, H. B.,: *Polymer(Korea)*, in revision(1994).
22. Shin, Y. S., Lee, H. B. and Shin, B. Y.,: *Hwahak Konghak*, in revision(1994).
23. Hamid, S. H., Maadhah, A. G. and Amin, M. B.,: "Handbook of Polymer Degradation", Hamid, S. H., Amin, M. B. and Maadhah, A. G. ED., p. 219, Marcel Dekker Inc., New York(1992).
24. Hamid, S. H., Maadhah, A. G. and Amin, M. B.,: "Handbook of Polymer Degradation", Hamid, S. H., Amin, M. B. and Maadhah, A. G. Ed., p. 127, Marcel Dekker Inc., New York(1992).
25. Albertsson, A. C., Andersson, S. O. and Karlsson, S.,: *Polymer Degradation and Stability*, 18, p. 73 (1987).
26. "Introduction to Organic and Biochemistry", W. H. Brown, Beloit College, Forth Edition.
27. Cole, M. A.,: "Agricultural and Synthetic Polymers", Graham Swift Ed., p. 76. American Chemical Socience(1988).