

전분충전 LDPE복합수지의 기계적 물성 : 물리적 표면개질 효과

유 영 태[†] · 김 동 국

건국대학교 공과대학 공업화학과

(1994년 1월 17일 접수)

Mechanical Properties of Starch Filled LDPE Composite Films : Effect of Physical Modification of Starch Surface

Youngtai Yoo[†] and Dong-Kuk Kim

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Kon-Kuk University 93-1 Mojin-dong,
Sungdong-Gu, Seoul, Korea 133-701

(Received January 17, 1994)

요 약 : 미처리 전분충전 LDPE(저밀도폴리에틸렌) 필름의 기계적 물성을 측정한 결과 탄성율(10% 신율 기준)은 전분함량(9~23wt%)의 증가에 따라 증가하는 경향을 보이고, 인장강도는 LDPE에 비해 10% 정도의 감소를 나타내었다. 반면, 파단신율은 전분함량 9wt%에서 LDPE의 20%로 감소하였다. 계면활성제 및 ethylene oxide와 caprolactone의 블록 공중합체를 전분의 0.5-10wt% 범위에서 사용하여 전분표면을 코팅하였다. 이중 4가 암모늄 양이온계나 친유성 비이온계 계면활성제 혹은 고분자량 블록 공중합체로 표면처리된 전분을 LDPE와 혼합하였을 때 전분-9wt% 함유 복합체의 파단신율은 550~750%, 17wt%에서는 300~400%로 미처리 전분에 비해 크게 향상되었다. 이와 같은 결과는 이들 소재들이 혼합시 효과적으로 전분의 표면에너지를 낮추어 분산성이 개선되었고 인장변형시 생성된 공소의 형태안정성으로 균열전파가 지연되기 때문인 것으로 해석된다.

Abstract : Mechanical properties of starch filled LDPE films were examined. Tensile modulus of the composite films increased with increasing starch contents, whereas ultimate tensile strength of the composite films with 9~23wt% starch was reduced with a little comparing to the starch-free LDPE film. Elongation at break was reduced drastically to ca. 20% of matrix film at 9wt% starch content. Surface of starch was modified by coating with the materials such as ionic, nonionic surfactants, and ethylene oxide/caprolactone block copolymers. The LDPE composite films with 9 and 17wt% surface-modified starch showed 550~750% and 300~400% elongation, respectively, that are remarkable improvements comparing to the pure-starch/LDPE films. This may be related to the modification of starch surface to a low surface energy, resulting in a homogeneous distribution of starch in the matrix polymer, and stability of voids, which could effectively retard the crack propagating toward transverse direction of stress.

서 론

폴리올레핀과 같은 범용고분자에 천연고분자인

전분을 물리적으로 도입함으로써 생분해성을 갖는 수지의 제조방법은 경제성이 우수하여 여러 연구자의 관심의 대상이 되었다. Otey 등은¹ 수용성 분산

체인 전분을 에틸렌-아크릴산 공중합체(EAA)와 함께 압출하여 전분이 50%이상 함유된 필름을 제조하였다. 이와 같이 제조된 필름은 투명성, 탄성, 수분저항성 등을 가졌으며 포장용지 및 농업용 멀치필름(mulch film)으로 응용이 가능하다고 보고되었다. 그리고 폴리에틸렌에 전분을 충전시킨 전분함유 폴리에틸렌을 제조하기 위하여 전분함유 수분을 낮추거나 전분의 입자를 미세하게 하는 방법, 상용화제나 coupling agent의 사용 및 전분 자체의 개질 등이 시도되고 있다.² Lenk 등은^{3,4} 전분/PVA 필름을 제조하여, 이것이 생분해성을 갖는 농업용 멀치필름(mulch film)으로 응용 가능하다고 보고하였다. 이밖에도 Griffin 등은^{5,6} 쌀전분을 도입한 에틸렌-비닐아세테이트의 공중합체(EVA), 과립상의 전분을 9~50% 함유한 폴리스티렌(PS)을 제조하여 슈트로 성형하였다고 발표하였다.

이와 같은 입자충전 복합체의 인장강도, 파단신율 및 탄성률(elastic modulus)등의 기계적 강도는 충전입자와 매트릭스 계면의 접착력, 입자의 분산도에 따라 크게 달라지게 된다. Kerner 등은⁸ 계면접착력이 강한 입자충전 복합수지의 경우는 탄성률이 향상되나, 접착력이 전혀 없는 경우에는 충전제의 표면부근에서 특히 모재(matrix) 사슬의 유동성이 방해받지 않으므로 탄성률은 원래의 고분자 모재와 비슷하거나 낮아진다고 밝히고 있다. 또 Nielsen은¹⁰ 입자 충전 복합체의 인장강도 및 파단신율과 충전제의 파괴분율과의 관계를 제시하였다.

본 연구에서는 미처리 전분/LDPE 혼합 필름에서 인장강도, 파단신율, 탄성률 등을 측정하여 전분/LDPE 계면 접착력을 검토하고, 이온계, 비이온계 및 ethylene oxide/caprolactone 블록 공중합체로 전분표면을 코팅하여 혼합 필름의 기계적 물성을 개선하고자 하였다. 이온계 계면활성제는 친수성기에 따라 음이온계, 양이온계를 사용하였으며 비이온계 계면활성제와 블록 공중합체에서는 조성과 분자량을 변화시켰다. 아울러 표면처리 소재와 전분의 비율도 변화시켜 혼합 필름의 기계적 물

성과의 관계를 관찰하였다. 이와 같은 계면활성제 등은 전분의 표면에너지를 감소시켜 혼합시 분산성을 개선하고 사용량에 따라 전분/LDPE 계면 접착력을 변화시킬 수 있을 것으로 기대하였다.

실 험

시료 및 시약. 매트릭스 수지로는 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)의 일종인 한양화학의 LDPE 5316(비중 0.92)을 사용하였으며, 전분은 선일포도당의 Sunsize 3090(비중 1.61~1.63)을 사용하였다. 계면활성제의 조성 및 공급원은 Table 1에서 나타낸 바와 같다. 비이온계 계면활성제는 poly(ethylene oxide)-isostearate계로서 ethylene oxide의 중합도(20, 25, 30)에 따라 HLB(Hydrophilic-Lipophilic Balance: 친수-친유균형치)가 각각 7, 12, 16인 세종류를 사용하였다. 전분 표면개질을 위한 계면활성제 중, 음이온계 계면활성제는 포스페이트와 설페이트계를 사용했으며 양이온계 계면활성제는 4가 암모늄계열의 친수성기를 갖는 것을 사용하였다. ϵ -caprolactone(Aldrich Chemical Co.)은 calcium hydride로 건조시킨 후 진공 분별증류하여 정제하였으며, poly(ethylene oxide)(PEO)는 Aldrich Chemical(monohydroxyl, Mn=5,000g/mole)과 한국폴리올(diol, Mn=20,000g/mole)에서 구입하였으며 진공 건조시켜 사용하였다.

Ethylene Oxide/Caprolactone 블록 공중합체(PCL-b-PEO-b-PCL)의 제조. Poly(ethylene oxide), ϵ -caprolactone과 촉매인 stannous 2-ethyl hexanoate를 톨루엔에 용해시킨 후 95℃의 항온조에서 교반해 주면서 중합한다. 반응액을 과량의 에틸 에테르에 침전시킨 후, 여과하여 블록 공중합체를 회수하였다.

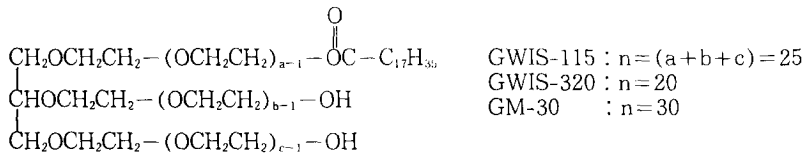
표면처리된 전분제조. 계면활성제, 블록 공중합체 등을 전분대비 0.5~10wt% 범위에서 전분/아세톤 슬러리용액에 용해시킨 후 회전식증발기를 이용하여 용매를 진공 증류하여 제거하였다.

블렌드의 제조. LDPE와 표면처리한 전분(비이

Table 1. Specifications of Surfactants Used

Type of surfactant	Chemical composition	Manufacturer	Surfactant type
EMALEX* GWIS-115	Poly(ethyleneoxide) glyceryl monoisostearate	Japan Surfactant Co.	Nonionic HLB : 12
EMALEX GM-30	Poly(ethyleneoxide) glyceryl monoisostearate	Japan Surfactant Co.	Nonionic HLB : 16
EMALEX GWIS-320	Poly(ethyleneoxide) glyceryl triisostearate	Japan Surfactant Co.	Nonionic HLB : 7
MIPHOS OL-300	Oleth Phosphate	Miwon Co.	Anionic
MICOLIN S-430	Sodium Laurly Sulfate	Miwon Co.	Anionic
MICONIUM DSDM-75	Distearyl Dimethyl Ammonium Chloride	Miwon Co.	Cationic

* Chemical structure of Emalex series surfactants.



온계 계면활성제, 양/음이온계 계면활성제, PCL-b-PEO-b-PCL 블록공중합체)등을 물밀에서 혼합하였다. 물밀의 온도는 140℃로 가동하기 전 충분한 시간을 주어 정상상태에 도달되도록 하여 15 분간 혼합하였다.

시편의 제작 및 물성측정. 물밀로 용융혼합 시킨 시료는 압축성형기(Labortory Carver Press)에 옮겨 성형하였다. 블렌드를 140℃로 유지된 프레스(hot press)에 넣어 10 분간 예열시킨 후 5 분간격으로 서서히 압력을 높여 최종적으로 12,000 psi의 압력에서 압축성형하였다. 알루미늄으로 공간을 만들어 필름의 두께를 150 μm~450 μm으로 조절하였다. 기계적 물성평가는 만능시험기인 Tension(UTM-4-100)을 사용하여 전단속도 10 mm/min, 25℃에서 인장강도, 파단신율, 탄성율을 측정하였다. 복합필름의 입자분산 및 파단상태를 주사전자현미경(Akashi, Alpha-25)과 광학현미경을 사용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

구형 입자가 충전된 복합체(二相系)에서는 계면

접착력이 존재하는 경우 탄성률은 혼합법칙(rule of mixture) (식(1),(2))이나 Kerner의 모델(식(3),(4))로 추정되어 왔다.⁸

upper bound :

$$E_c = v_p E_p + v_f E_f \quad (\text{case of equal strains}) \quad (1)$$

lower bound :

$$E_c = \frac{E_p E_f}{E_p v_f + E_f v_p} \quad (\text{case of equal stresses}) \quad (2)$$

$$\frac{E_c}{E_p} = \frac{G_f v_f / [(7-5\nu)G_p + (8-10\nu)G_f] + v_p / [15(1-\nu)]}{G_p v_f / [(7-5\nu)G_p + (8-10\nu)G_f] + v_p / [15(1-\nu)]} \quad (3)$$

위식에서 ν는 복합수지의 poisson's ratio, v는 부피분율, E는 탄성율(tensile modulus), G는 shear modulus이며, c는 복합체, p는 고분자 매트릭스, f는 충전제(filler)를 나타낸 하첨자이다.

식(3)에서 일반적으로 $G_f \gg G_p$ 이므로 간단히 하면 아래와 같이 표시된다.

$$\frac{E_c}{E_p} = \frac{15(1-\nu) v_f}{(8-10\nu)(1-v_f)} + 1 \quad (4)$$

미처리 전분/LDPE 혼합필름의 10% 신율에서의 탄성률을 측정하여 식(4)로부터 계산한 결과와 비

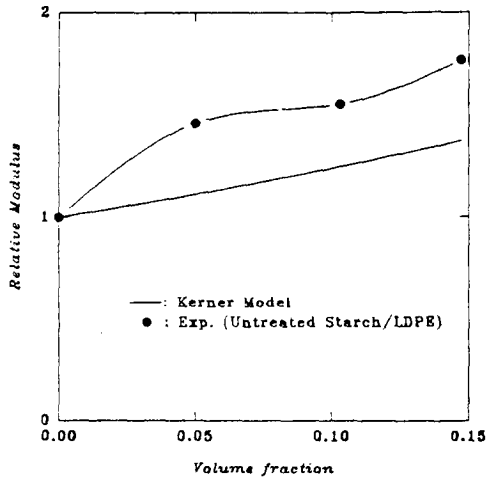


Fig. 1. Comparison of tensile modulus against volume fraction of starch in composites. ● : experimental results, — : calculated data from Kerner's model for the case of perfect adhesion.

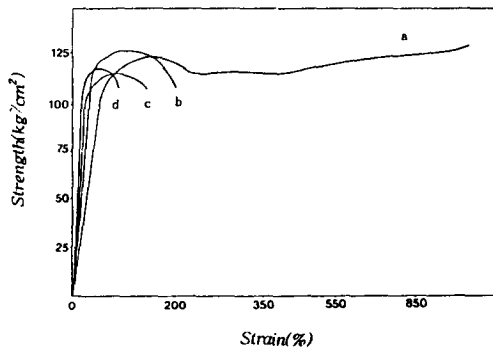


Fig. 2. Stress-Strain behavior of (a) LDPE, (b) LDPE/U-S10, (c) LDPE/U-S20, and (d) LDPE/U-S30 composite films.

교하여 Fig. 1에 나타냈다. 전분함유량 증가에 따라 필름의 탄성률이 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 낮은 표면에너지(25~27 dyne/cm, 150°C)를 갖는 용융 LDPE 수지의 상대적으로 높은 표면에너지를 갖는 전분 표면의 젖음(wetting) 효과, 전분과 LDPE 계면에서 전분의 표면의 거칠음(surface roughness)에 의한 넓은 접촉 면적 등으로 인해 계면접착력(adhesive force)이 상당히 존재

하기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 전분은 알려진 바와같이 amylose와 amylopectin으로 구성되어 있어 사슬의 반복단위당 3개의 히드록시기를 갖으므로 사슬간에 강한 수소결합을 형성하고 또한 전분은 흡습성이 강하여 공기중의 수분을 빠른 속도로 흡착하므로 실질적인 표면에너지는 이론치인 39 dyne/cm 보다 매우 높을 것으로 예상 된다.

전분/LDPE 혼합필름의 응력-변형(stress-strain) 거동을 Fig. 2에서 매트릭스인 LDPE수지와 비교하였다. 전분/LDPE 혼합필름은 탄성변형(elastic deformation)영역과 항복점 이후 인장시 필름에서 백화현상이 관찰되었다. 이는 충전제/고분자 매트릭스 계면에서 탄성률의 불연속성으로 응력전달(stress transfer)보다는 응력집중(stress concentration)이 일어나 생성된 공소(void)의 확산에 기인하는 것으로 추측된다. 인장변형이 지속되면 응력집중에 의해 공소는 인장변형의 횡방향(transverse direction)으로 균열전파(crack propagation)를 일으키게 된다. 이와 같은 거동은 응력-변형 곡선에서 항복점과 연신(ductile necking)이 시작되는 지점의 인장강도 강하(ΔTS)에 영향을 미치는 것으로 보인다. LDPE의 경우에는 Fig. 2에 나타난 ΔTS 가 9 kg/cm² 이나 전분/LDPE 혼합필름의 경우에는 ΔTS 는 25.5 kg/cm²로 매우 큰 것을 알 수 있다. Fig. 3은 파단면 부근의 주사전자현미경 사진이다. 전분표면에 PE가 용착되어 있어 미처리 전분/LDPE 혼합필름에서의 공소의 생성은 전분주변의 LDPE상에서 응력 파괴(cohesive failure)에 기인한 것으로 생각된다.

복합수지에서 신축성이 거의 없는 충전제의 부피분율이 증가할 수록 파단신율은 크게 저하되는데 Nielsen은¹⁰ 계면에서 완전한 접착을 가정하여 그 관계를 아래의 식(5)로 나타내었다.

$$\epsilon_p / \epsilon_c = 1(1 - v_f^{1/3}) \quad (5)$$

ϵ_p 와 ϵ_c 는 각각 매트릭스와 복합수지의 파단신율이다.

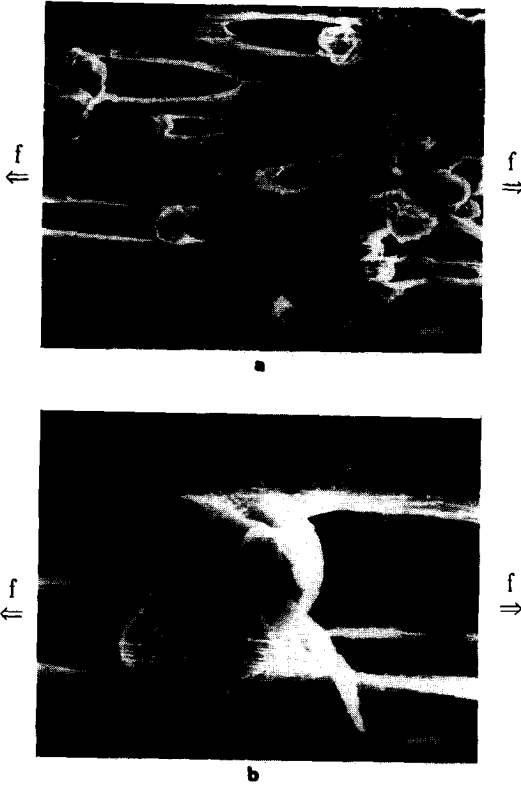


Fig. 3. Scanning electron micrographs of untreated starch(9wt%)/LDPE film after stretching.

Nielsen은¹⁰ 계면접착력이 없는 경우 충전제의 함량에 따른 파단신율의 감소는 식(5)보다 훨씬 둔화되어 계면접착력 부재시 더 높은 파단신율을 갖게 될 것으로 예측하였다. 미처리 전분/LDPE 복합필름의 파단신율을 전분함량에 따라 측정하여 Nielsen의 이론식에서 구한 결과와 Fig. 4에 함께 나타내었다. 전분충진 복합필름의 파단신율은 계면접착력이 완전한 경우 식(5)의 계산값보다도 낮은 값을 갖는다. 이러한 차이는 Nielsen의 모델에서 균열에 의한 파괴현상을 고려하지 않았기 때문인 것으로 생각된다.

Wambach 등은⁸ glass beads 충전 poly(phenylene oxide) 복합수지에서 충전제와 매트릭스간의 계면접착력이 없는 경우에 충전제는 마치 공소와

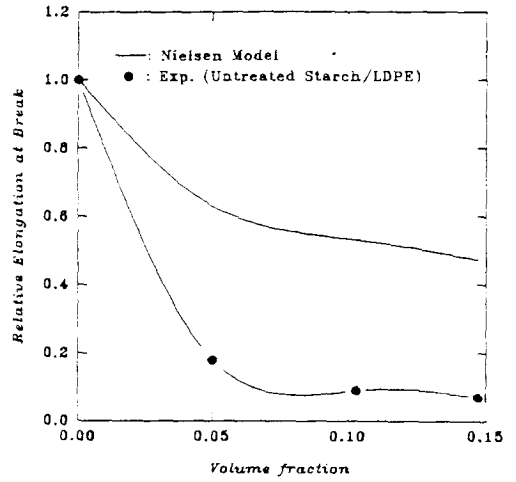


Fig. 4. Comparison of elongation at break against volume fraction of starch in composites. ● : experimental results, — : calculated data from Nielsen's model¹⁰ for the case of perfect interfacial adhesion.

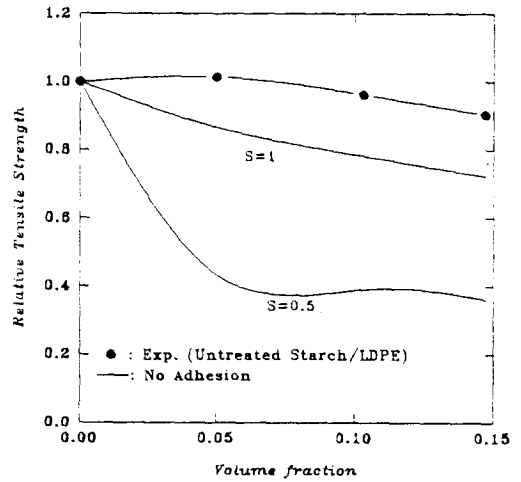


Fig. 5. Comparison of tensile strength against volume fraction of starch in composites. ● : experimental results, — : calculated data from Nielsen's model for no interfacial adhesion(shape factor $k' = 1$, stress concentration factor $S = 0.5-1$).

같이 작용하여 항복강도를 급격히 감소시키나 접착

Table 2. Effects of Starch Content and Surface Treatment of Starch on the Light Transmission of Composite Films

Type of Surfactants	Composition(wt%)			Thickness (μm)	Transmission (%)
	LDPE	Starch	Surfactant		
-	100	0	0	150	50
	91	9	0	150	32
	83	17	0	150	23
	77	23	0	150	11
DSDM-75*	90.7	9	0.3	150	46
DSDM-75*	83	16.6	0.4	150	35
DSDM-75*	76	22.9	0.7	150	13
PCL-b-PEO-b-PCL	90.7	9	0.3	150	39
PCL-b-PEO-b-PCL	83	16.6	0.4	150	25
PCL-b-PEO-b-PCL	76	22.9	0.7	150	20
GWIS-115**	90.7	9	0.3	150	31
GWIS-115**	83	16.6	0.4	150	28
GWIS-115**	76	22.9	0.7	150	17

* DSDM-75 : MICONIUM DSDM-75(Cationic Surfactant)

**GWIS-115 : EMALEX GWIS-115(Nonionic Surfactant)

Table 3. Mechanical Properties of Untreated Starch and Ionic Surfactants-Coated Starch/LDPE Blend Films

Type of surfactants	composition (wt%)			UTS (Kg/cm ²)	modulus (Kg/cm ²)	elongation at break (%)
	LDPE	Starch	Surfactant			
-	100	0	0	125	1547	1101
	91	9	0	127	2261	197
	83	17	0	120	2406	107
	77	23	0	113	2738	83
MICOLIN S-430	90.8	9	0.2	118	2338	200
MICOLIN S-430	90.5	9	0.5	119	2253	448
MICOLIN S-430	83	16.7	0.3	123	2511	114
MICOLIN S-430	83	16	1.0	109	2554	289
MIPHOS OL-300	90.8	9	0.2	110	1921	426
MIPHOS OL-300	90.5	9	0.6	111	2065	497
MIPHOS OL-300	83	16.7	0.3	103	2070	223
MIPHOS OL-300	83	16	1.0	102	2263	156
DSDM-75	90.5	9	0.5	109	1938	764
DSDM-75	83	16	1	101	2236	314

MICOLIN S-430 (Anionic Surfactant)MIP : MIPHOS OL-300 (Anionic Surfactant)

DSDM-75 : MICONIUM DSDM-75 (Cationic Surfactant)

UTS : Ultimate Tensile Strength

력이 높은 경우는 소폭의 감소를 보이는 것을 보고 하였다. Fig. 5는 미처리 전분/LDPE 혼합필름의 인장강도를 측정하여 계면접착력이 없는 경우 충전

입자를 공소로 가정하여 유도한 Nielsen의 모델 (식(6))과 비교한 것이다.

$$\sigma_c / \sigma_p = (1 - k' v_f^{2/3}) S' \quad (6)$$

여기서 σ_c 와 σ_p 는 각각 복합수지와 매트릭스의 인장강도이며 k' 는 형상인자(shape factor)이며, S' 는 응력집중계수(stress concentration factor)로서 0.5~1의 범위이다.

측정된 혼합필름의 인장강도는 대체로 113~127 kg/cm²의 범위로 LDPE(120 kg/cm²)와 큰 차이를 보이지 않고 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 전분/LDPE혼합필름에서 가장 취약한 부분은 과단신율인 것으로 나타났다. 이를 보완하기 위해서는 충전제간의 응집(agglomeration)의 방지하여 충전제의 분산도를 개선하고 균열(crack) 형성 및 전파를 억제하여야 할 것으로 보인다.

표면처리전분/LDPE 혼합필름의 기계적 물성.

본 연구에서 전분표면의 개질을 위해 음이온계, 양이온계, 비이온계 계면활성제를 사용하거나, 상용 계면활성제보다 매우 높은 분자량을 갖는 블록 공중합체(PCL-b-PEO-b-PCL, 조성; 5,000-5,000-0, 5,000-10,000-0, 10,000-20,000-10,000, 20,000-20,000-20,000 g/mole)를 합성하여 전분 표면에 코팅하였다. 개질된 전분을 롤밀에서 LDPE와 혼합한 후 140°C에서 압축성형하여 필름으로 제조하였다. 표면처리 전분의 경우 광학현미경을 이용하여 관찰하여 필름내에서 전분의 분산상태가 균일하게 되어 있음을 알 수 있었다. 전분/LDPE 복합필름을 일정한 두께(150μm)로 성형하여 자외선 및 가시광선의 투광도를 측정하였다. 계면에서 생성된 공소, 전분 표면의 거칠음성 및 응집정도에 따라 투광도는 상대적으로 낮아지게 된다. Table 2에 나타난 바와 같이 전분함량의 증가에 따라 투광도는 감소하였다. 미처리 전분과 계면활성제로 처리된 전분의 비교에서 표면처리 전분이 함유된 복합수지의 투광도가 향상된 것으로 나타나고 있다. 이중 양이온계 계면활성제로 처리한 경우가 가장 높은 투광도를 보이고 있다.

이온계 계면활성제로 코팅된 전분충전 LDPE필

름의 인장 강도, 탄성율과 과단신율을 Table 3에 정리하였다. 전분이 9 wt% 함유된 경우, 음이온계보다 양이온계가, 음이온계중에서는 포스페이트계열이 설페이트계보다 높은 과단신율을 보이고 있다. 인장강도는 설페이트 음이온계가 가장 높아 118~123 kg/cm²의 범위이며 포스페이트 음이온계와 4가 암모니움 양이온계에서는 101~111 kg/cm²로 전분함량 증가에 따라 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 탄성율은 설페이트 음이온계면활성제의 경우, 전분의 코팅에 사용된 계면활성제가 전분의 2 wt%에서 2300~2500 kg/cm²로 미처리 전분/LDPE필름과 비슷하나, 5 wt%로 증가하면 탄성율은 다소 감소하였다. 4가 암모니움 양이온계와 포스페이트 음이온계로 처리된 경우의 인장강도는 1900~2300 kg/cm²로 전분함량이나 계면활성제의 함량에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 양이온 및 포스페이트 음이온계의 경우는 계면 접착력을 감소시키는 것으로 탄성을 측정결과로부터 추정되는 반면, 과단신율은 크게 개선된 것을 알 수 있다.

비이온계 계면활성제는 PEO-isostearate계열을 선택하여 HLB값에 따라 7, 12, 16 등으로 친유성에서 친수성인 범위까지 변화시키며 전분표면에 코팅하였으며 복합수지내 계면활성제의 함량은 0.1 wt%에서 1 wt%로 변화시켰다. Table 4에 비이온계 계면활성제 함량과 전분함량에 따른 복합필름의 기계적 물성을 나타내었다. 표에서 보이는 바와 같이 HLB가 12일 때 가장 높은 탄성율을 나타내고 있다. HLB 값이 각각 7, 16인 Emalex GWIS-320과 Emalex GM-30은 계면활성제의 함량이 증가함에 따라 복합수지의 탄성률이 소폭의 증가를 보이다가 다시 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 친수-친유 균형치(HLB=12)에 가까운 Emalex GWIS-115로 전분표면을 코팅한 경우 계면활성제 양이 증가함에 따라 큰폭의 탄성율의 감소를 보였다. 이는 과량의 계면활성제의 도입으로 인해 계면활성제층에서 응력 파괴(cohesive failure)가 쉽게 일어나기 때문인 것으로 생각

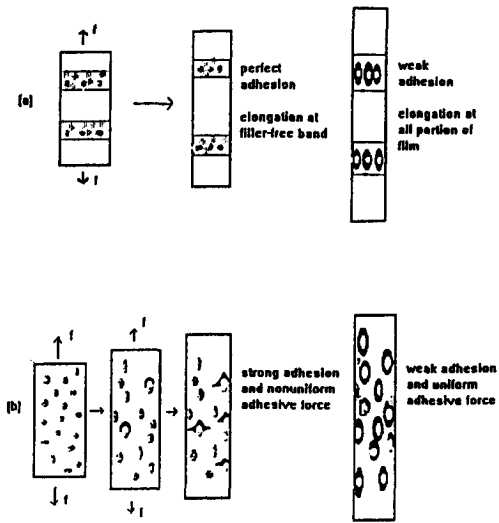


Fig. 6. Models for starch-filled composites : (a) Nielsen's model (b) modified for starch/LDPE system.

된다. 친유성인 HLB값이 7의 경우에는 탄성율이 HLB값이 12인 경우에 비해 감소하였으며 과단신율은 증가하였다.

PCL-b-PEO-b-PCL 블록 공중합체로 코팅된 전분/LDPE 복합필름의 물성은 Table 5에서 보인 바와 같이 코팅에 사용된 블록 공중합체의 양이 전분의 5 wt%까지는 과단신율이 증가하나 10 wt%에서는 오히려 감소하였다. 블록 공중합체의 양이 전분의 10 wt%일 때는 오히려 전분이 응집되는 것을 주사형 전자현미경을 통해 알 수 있었다. 블록 공중합체의 분자량이 높을수록 전분 함량이 전체수지의 16 wt% 이상인 고충전수지의 과단신율이 이온제나 비이온계 계면활성제를 사용했을 때보다 향상되는 것이 관찰되었다.

이상에서 관찰한 바와 같이 전분충전 LDPE필름의 기계적 물성중 인장강도, 항복점 등은 전분충전으로 인해 크게 저하되지 않고 있는 반면 과단신율은 표면처리 방법에 따라 큰 차이를 나타내었다.

복합수지의 계면접착력이 완전한 경우, Nielsen은 Fig. 6a에서와 같이 복합수지를 충전제 부분 (filler zone)와 수지부분 (filler-free matrix zone)

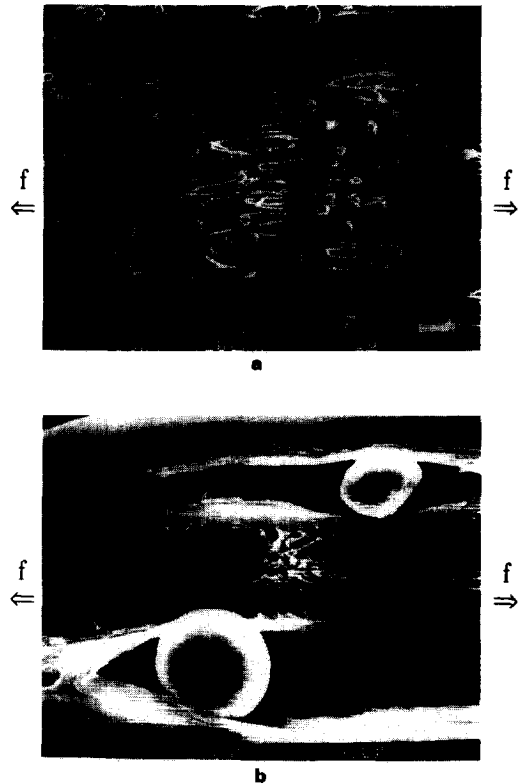


Fig. 7. Scanning electron micrographs of 5% PCL-b-PEO-b-PCL(20-20-20) coated starch(9wt%)/LDPE composite film after stretching.

으로 단순화하여 과단신율을 충전제의 부피의 함수로 제시하고 있다. 그러나 매트릭스의 변형은 응력에 대해 횡축으로 배열된 입자의 탄성률과 매트릭스와의 계면접착력에 의해 영향을 받게되어 신장할 수 있는 매트릭스 분율은 Nielsen의 모델에서 제시한 $(1-v_f^{1/3})$ 보다 훨씬 작아지게 된다. 인장변형시 공급된 에너지는 탄성률의 불연속성이 있는 입자 주변에서 집중되어 접착력이 낮은 경우, 충전제/매트릭스 계면에서 debonding이 일어나고 접착력이 매트릭스 수지의 응집력 (cohesive force)보다 강한 경우에는 주변 매트릭스수지의 전단항복 (shear yielding)으로 나타난다. 인장변형 초기에는 인장방향에 수직으로 초생달 형태의 공소를 형성한다. 다른입자/매트릭스 경계에서 debonding이 동시에 일어나면 공소는 인장방향으로 성장하지만, 그렇지

Table 4. Mechanical Properties of Nonionic Surfactants-Coated Starch/LDPE Blend Films

Type of surfactants	composition (wt %)			UTS (Kg/cm ²)	modulus (Kg/cm ²)	elongation at break (%)
	LDPE	Starch	Surfactant			
EMALEX GWIS-320	90.8	9	0.2	119	2192	419
	90.1	9	0.5	109	2136	546
	83	16.7	0.3	108	2281	235
	83	16	1.0	105	2312	337
	76.6	22.9	0.46	102	2327	170
	90.9	9	0.1	126	2532	303
	90.8	9	0.2	124	2498	362
EMALEX GWIS-115	90.7	9	0.3	118	1578	425
	83.2	16.6	0.2	120	2794	139
	83	16.7	0.3	116	2640	223
	83	16.6	0.4	116	1785	179
	76.77	23	0.23	116	3127	77
	76.6	22.9	0.46	110	2835	118
	76	22.9	0.7	104	1901	141
	90.9	9	0.1	116	2170	217
	90.8	9	0.2	114	2020	398
	90.7	9	0.3	116	1974	274
EMALEX GM-30	83.2	16.6	0.2	114	2574	179
	83	16.7	0.2	107	2347	216
	83	16.6	0.4	114	2099	187
	76.77	23	0.23	110	2633	117
	76.6	22.9	0.46	109	2566	155
	76	22.9	0.7	104	2341	141

못한 경우에는 초기의 공소로부터 횡방향으로 균열 전파(crack propagation)가 일어나는 것을 발견할 수 있었다. Fig. 6은 이와같은 과정을 도식적으로 묘사한 것이다. 미처리 전분/LDPE 복합수지에서 인장방향으로의 공소의 성장이 다소 진행되는 것을 Fig. 3에서 보인 바 있다. 이때 계면부근에서의 파괴거동은 LDPE상에서의 전단항복으로 인한 응력 파괴로, 입자의 한면에서만 이루어지고 있다. 용융 PE에 의한 전분표면 젖음현상은 PE의 높은 용융 점도로 인해 미세 동공내까지 접근하기 어려우므로 열역학적 평형은 도달되지 않을것으로 보여진다. 이경우 필연적으로 접착력 분포가 입자에 따라 혹은 입자내에서도 매우 불규칙하게 되어 지속적인 공소의 성장이 이루어지지 못하고 균열전파로 필름이 조기 파괴되는 것으로 보인다.

계면활성제 등의 코팅은 아래의 Girifalco-Fowkes-Good-Young 모델에서¹² 전분/LDPE의 계면에너지($\gamma_{st/PE}$)를 감소시켜 혼합시 입자의 분산을 균일하게 하며 다분자층의 계면활성제가 계면에 존재하면 응력파괴에 의한 계면의 유리를 가능하여 접착력을 저하시키는 역할을 하고 있다.

$$\gamma_{st/PE} = \gamma_{st} + \gamma_{PE} - 2(\gamma_{st}^d \gamma_{PE}^d)^{1/2} \quad (7)$$

γ_{st} 는 전분의 표면장력이고 PE는 LDPE의 표면장력, γ_{PE} 는 전분과 LDPE의 계면장력, γ_{st}^d 와 γ_{PE}^d 는 각각 전분과 LDPE의 임계표면장력을 나타낸다.

Fig. 7의 주사전자현미경 사진은 접착력이 낮은 경우 공소가 인장변형시 인장방향으로 크게 성장하는 것을 보여주고 있다. 양이온계와 비이온계 계면활

Table 5. Mechanical Properties of PCL-b-PEO-b-PCL Coated Starch/LDPE Blend Films

Copolymer cmposition	composition (wt%)			UTS (Kg/cm ²)	modulus (Kg/cm ²)	elongation at break (%)
	LDPE	Starch	Copolymer			
5-5-0*	90.7	9	0.3	101	2123	449
	90.5	9	0.5	97	2206	295
	83	16.6	0.4	110	2423	295
	83	16	1.0	103	2404	266
5-10-0	90.9	9	0.1	97	2044	392
	90.7	9	0.3	104	2116	565
	90.5	9	0.5	108	2024	567
	80.2	16.6	0.2	101	2328	251
	83	16.6	0.4	106	2367	276
	83	16	1.0	107	2210	239
10-20-10	90.9	9	0.1	113	2171	354
	90.7	9	0.3	112	2201	675
	90.5	9	0.5	107	1779	489
	83.2	16.6	0.2	97	2259	260
	83	16.6	0.4	96	2365	308
	83	16	1.0	109	2181	305
	90.9	9	0.1	102	2033	461
	90.7	9	0.3	113	2039	576
20-20-20	90.5	9	0.5	116	2024	660
	90.1	9	0.9	122	2563	508
	83.2	16.6	0.2	98	2312	294
	83	16.6	0.4	96	2330	397
	83	16	1.0	108	2444	388
	82	16.4	1.6	117	2711	281

Block Molecular Weight of PCL-b-PEO-b-PCL

* 5-5-0 : 5000, 5000, 0

5-10-0 : 5000, 10000, 0

10-20-10 : 10000, 20000, 10000

20-20-20 : 20000, 20000, 20000

성제로 처리한 전분과 LDPE의 혼합필름의 파단신율이 향상되는 것은 이러한 효과를 반영한 것이라고 생각할 수 있다. 블록 공중합체의 경우에 필름 성형성이 높은 고분자량에서 효과적으로 파단신율의 향상이 일어나는 것도 전분입자의 거칠음을 감소시키고 공소의 형태안정성을 높여 횡방향으로의 균열전파(crack propagation)을 지연시킬 수 있기 때문으로 보여진다.

결 론

전분/LDPE 복합수지의 기계적 물성중 인장강도는 LDPE에 비해 큰 차이가 없었으나 파단신율은 크게 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 인장변형시 계면에서 형성된 균열(crack)로 인해 복합수지의 파괴현상이 가속화되었기 때문인 것으로 보인다. 전분 표면을 상용 계면활성제 및 PCL-b-PEO-b-PCL 블록 공중합체 등으로 코팅하여 LDPE와 혼합하였을때 이온계 계면활성제 중에서는 4가 암모늄염계, 비이온계 중에서는 HLB값이 낮은 경우가, 블록공중합체를 사용하였을 때는 고분자량의 경우(20000-20000-20000g/mole)에

혼합필름의 파단신율이 효과적으로 향상되었다. 이는 전분 입자의 매트릭스내 분산성이 개선되었으며 전분과 LDPE수지 사이의 계면이 유리되어 생성된 공소가 인장방향으로 크게 성장할 수 있었던 데 기인한 것으로 보여진다.

감사의 말 : 본 연구는 과학기술처 선도기술개발사업의 일환으로 수행되었으며 위탁연구를 통해 지원해 주신 한국과학기술연구소, 한양대학교 및 선일포도당(주)에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. F. H. Otey, R. P. Westhoff, and C. R. Russell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **16**, 305 (1977).
2. R. P. Westhoff, W. F. Kwolek, and F. H. Otey, *Starke*, **31**, 163 (1979).
3. R. S. Lenk, *Polymer*, **21**, 371 (1981).
4. R. S. Lenk and E. A. Merrall, *Polymer*, **22**, 1279 (1981).
5. G. J. L. Griffin, *U. S Pat.*, 4,016,117 (1977).
6. G. J. L. Griffin, *U. S Pat.*, 4,021,388 (1977).
7. H. Roper and H. Koch, *Starke*, **42**, 123 (1990).
8. J. A. Manson and L. H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", Chap. 12, Plenum Press, New York, 1976.
9. L. E. Nielsen and T. B. Lewis, *J. Polym. Sci., A-2*, **7**, 1705 (1969).
10. L. E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 97 (1966).
11. J. N. Israelachvili, "Intermolecular & Surface Forces", 2nd ed., Chap. 15, Academic Press, New York, 1991.
12. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surface", 5th ed., Chap. 10, John Wiley & Sons Inc., New York, 1990.