

## 전분과 탄산칼슘을 포함한 고밀도 폴리에틸렌 필름의 광분해 및 생분해

신 용 섭 · 신 부 영<sup>†</sup>

영남대학교 공과대학 화학공학과

(1994년 3월 10일 접수)

## Photo- and Bio-degradation of High Density Polyethylene Film Containing Starch and Calcium Carbonate

Yong Sub Shin and Boo Young Shin<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering Yeungnam University P. O. Box 712-749 Gyongsan, Korea

(Received March 10, 1994)

**요 약 :** 전분과 탄산칼슘이 포함된 고밀도 폴리에틸렌 필름과 순수한 고밀도 폴리에틸렌 필름의 광분해 및 생분해성을 각각 살펴보았다. 광분해성을 관찰하기 위해 두 필름을 태양광 아래 노출시켰다. 필름의 분해 정도는 인장물성 감소와 열적 성질 감소로 분석했다. 표면 형상학은 전자현미경을 사용하여 관찰했다. 생분해 실험은 인큐베이터 및 토양 매립 실험을 동시에 실시했다. 전분과 탄산칼슘이 포함된 고밀도 폴리에틸렌 필름은 태양광 아래 28일간 노출시 초기 신도의 99%를 상실했으며 매우 취약해 졌다. 토양 매립 실험에서 전분과 탄산칼슘이 포함된 고밀도 폴리에틸렌 필름은 3개월이 경과후 6%의 무게 감소를 나타내었으며 인큐베이터 시험에서는 35일후 약 10%의 무게 감소를 보였다.

**Abstract :** Photodegradabilities and biodegradabilities were observed for high density polyethylene(HDPE) film containing starch and calcium carbonate and pure HDPE film, respectively. Two films were exposed to the sunlight to observe the photodegradability. The degradability of films were determined by the loss of tensile properties and thermal properties. The surface morphology was examined by Scanning Electron Microscopy(SEM). In the case of biodegradation test, incubator test and soil burial test were performed simultaneously. HDPE film containing starch and calcium carbonate lost about 99% of its original elongation after 28-days-exposure to sunlight, and was very brittle. Weight loss was 6 wt% after 3 months soil burial test, and in the case of incubator test the weight loss was 10 wt% after 35 days.

## 서 론

현대 문명은 고분자, 특히 플라스틱이 대변한다고 해도 과언이 아닐 정도로 그의 응용범위와 생산량에서 괄목상대한 발전을 거듭해 왔으며, 국내 플라스틱 생산량의 규모도 400만 톤을 증가하고 있다. 한편 이처럼 대량으로 생산되고 있는 플라스틱이 그 사용 이후의 폐기 처분시 플라스틱 자체가

가지고 있는 내후성, 내식성, 내약품성 등 반영구적 특성은 환경중에서 자연분해가 되지 않거나 분해기간이 수백년이 소요되어, 자연 생태계의 순환 사이클을 파괴하고, 더 나아가 인류 전체의 생활환경에도 심각한 악영향을 미치고 있다.<sup>1,2</sup> 이러한 상황에서 전세계적인 플라스틱 폐기물 및 쓰레기에 대한 문제가 야기되면서 자연중에서 분해가 가능한 “분해성 플라스틱”의 연구 개발이 1970년대 부터

활발하게 시작되어 오늘에 이르고 있다.

특히 이러한 분해성 플라스틱은 현재까지 확실한 정의나 분해성 평가 규정이 확정되어 있는 경우가 없으므로 국가와 연구 기관별로 그의 정의가 다양한 편이지만 분해성 플라스틱의 구분은 첫째, 광분해성과 생분해성으로 분류하기도 하고 둘째, 생분해성, 생분괴성, 광분해성등<sup>1,3</sup>으로 분류하기도 한다. 그리고 광분해성 고분자의 경우 고온 고압하에 일산화탄소를 공중합시켜 분해성을 부여하는 에틸렌-일산화탄소 공중합체와<sup>4</sup> Guillet가 발명한 Vinyl-Ketone 계 공중합 master batch(M/B) 첨가형,<sup>5-7</sup> TiO<sub>2</sub>등 유기, 혹은 금속 광중합제를 첨가한 M/B형 등 세가지로 크게 분류할 수 있고,<sup>2,3</sup> 생분해성 플라스틱의 경우 poly(hydroxybutyrate) (PHB), 다당류 등 미생물이 생산하는 미생물 생산 고분자와<sup>8</sup> poly(caprolactone)(PCL), poly(glycolic acid) (PG), poly(lactic acid) (PL) 등 의료용으로 일부 이용되고 있는 지방족 폴리에스터, 미국, 이탈리아 등에서 활발히 연구가 진행되고 있는 전분 함유 고분자 등 세가지로 분류할 수 있다.<sup>1</sup> 한편 광분해성 플라스틱의 연구는 Guillet와 Winslow 등<sup>3,5,6,10</sup>에 의해 활발히 진행되고 있고 이들의 연구결과를 살펴보면 고분자의 광분해는 carbonyl group을 도입함으로 태양광 아래에서의 자외선에 의해 활성화 되어 Norrish type I, II로 고분자의 주사슬이 분해되어 분자량이 감소됨을 보이고 있다.

그러나 전술한 PHB, PG, PL등 생분해성 고분자는 가격이 현재 이용되고 있는 범용 플라스틱에 비해 고가인 관계로 고부가가치 제품 및 특수한 용도, 즉 수술용 봉합사, 기타 의료용으로 이용되고 있는 실정이다. 전분충진형 고분자의 경우는 잉여 농산물의 이용과 석유자원의 절약이라는 측면에서 더욱 기대가 크며 Otey등<sup>11-13</sup>은 전분-poly(ethylene-co-acrylic acid)(EAA) 혼합물에 요소를 사용하여 소량의 물로 전분의 겔화를 촉진시키고 여기에 글리세롤과 폴리에올의 첨가로 필름 물성 저하를 최소화 함으로써 많은 양의 전분을 충전시키고

또한 암모니아 대신 NaOH를 사용하여 투과성에 관한 연구도 한 바가 있다. 그리고 최근 Goheen, Wool등<sup>14</sup>은 전분을 filler로 사용하여 분해 속도를 한층 증대시킨 폴리에틸렌 공중합 필름을 개발하는데 성공 하였다. 그러나 이러한 연구 결과에도 불구하고 생분해성을 띠는 고분자의 가격이 상용화되기에는 비싼 편이다.

본 연구는 가격을 기존의 범용 플라스틱과 비슷한 수준으로 유지하며 또한 고분자 자체가 가지고 있는 물성을 그대로 유지하면서, 분해 기능을 가지는 고밀도 폴리에틸렌 필름에 대한 광분해 및 미생물, 토양등에 대한 분해성능을 평가해 보았다.

## 실 험

**재료 및 시약.** 본 연구에서는 압축성형 쉬트와 인플레이션 가공한 필름을 사용하여 분해성을 평가하였다. 분해평가용 쉬트와 필름에 사용된 시료는 HDPE(호남석유(주) 7000F)와 방일산업(주)의 옥수수전분을 사용했다.

분해용 필름은 대일산업에서 제공한 것으로 전분, 탄산칼슘, 무정형 폴리프로필렌(APP), LDPE, PE-wax를 서로 혼합하여 M/B형태로 제조하여 순수한 HDPE와 혼합, 인플레이션 가공한 두께가 0.02 mm인 필름이다. 쉬트는 순수한 HDPE를 알루미늄 금형(50 mm×120 mm×0.2 mm)에 넣고 Hot Press로 180℃, 500kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 1분 30초 동안 압축성형 하여 제작했다. 본 연구에서 사용한 시료의 목록 및 조성은 Table 1과 같다.

**Table 1.** Lable and Composition in Experimental

| Lable name | Compositions                                                  |
|------------|---------------------------------------------------------------|
| F-1        | Pure HDPE-film(Blown)                                         |
| P-2        | Starch(6%), HDPE(60%), CaCO <sub>3</sub> (30%), the rest(4%)  |
| P-3        | Starch(10%), HDPE(60%), CaCO <sub>3</sub> (26%), the rest(4%) |
| F-3        | Pure HDPE-film(Sheet)                                         |

**광분해 실험.** 광분해 실험에 사용된 각 시료는 자연광에 의한 폭로 실험을 행하기 위해 폭로 실험용 판(50cm×40cm)에 시료를 고정하고 옥외(영남대학교 내)에 1993년 7월 9일 부터 노출시키고 시간의 변화에 따르는 물성을 측정했으며, 농업용 mulch film으로의 사용 가능성을 살펴보기 위하여 시료(인플레이션 가공 필름)를 1993년 6월 16일부터 토양에 깔아서 형상 변화를 30일 간격으로 살펴보았다.

#### 생분해성 실험.

**곰팡이 :** PH 7.0인 토양(영남대학 교내 농장) 100g을 채취하여 멸균 증류수 500ml에 현탁 후 12시간 동안 침강시키고 상등수 10ml를 취해서 ASTM G21-70에 나와 있는 배지를 사용하여 37℃, 180rpm의 Rotary Shaking Incubator(Vision Scientific Co., model K. M. L.-8480S)에서 2개월간 계대배양한 곰팡이를 사용하였다.

**토양에 의한 분해성 실험 :** 토양에 의한 분해성 실험은 실내에서의 실험과 옥외 자연 상태 내에서 분해성을 동시에 살펴 보았다. 실내 실험장치는 가로 200 cm, 세로 60 cm, 높이 30 cm의 상자를 제작 사용하였으며 상자 내에는 PH 6.5~7.0의 토양을 채우고 실험용 필름을 깊이 15 cm로 묻고 분해성을 살펴 보았다. 실험 기간중의 상자내의 온도는 20~23℃로 유지되었다. 또한 옥외 토양 분해 실험은 척박한 땅에 깊이 5cm 정도로 실험용 film을 매립하고 1993년 6월 16일 부터 실험을 실시 하였으며 깊이 30cm로 매립한 분해 실험도 동시에 실시하였다.

**물성 측정.** 각각의 실험 환경에서 시간의 경과에 따르는 기계적인 물성의 측정은 KS M 3006 규격에 따라 시편을 만들어 인장 시험기(Simadzu Autograph IS 500)를 사용하여 cross-head 속도 50mm/min로 시험한 6개의 시편의 파단강도, 신도를 측정하여 그 평균값을 사용했다. 시료의 열분석은 Differential Scanning Calorimeter (DSC) (Polymer Laboratories DSC 700)을 이용하여 용융 온도와 결정의 용융 열량의 변화를 살펴 보았으

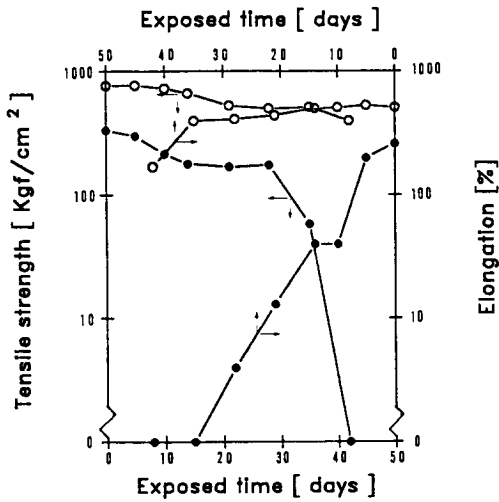
며, 온도 범위는 10℃에서 280℃까지 분당 20℃로 가열하여 급냉한 후의 2번째 곡선을 사용하였다. 필름표면의 형상학적 변화를 보기 위해 Scanning Electron Microscopy (SEM) (Akash ss-130)를 사용하여 필름의 표면 변화를 관찰하였으며 특히 곰팡이의 성장정도를 살펴보기 위해 냉동 건조 후 시편을 금으로 도금한 것을 사용했다. 그리고 옥외 광분해의 정도를 일반 노출사진으로 관찰하였다.

## 결과 및 고찰

### 광분해에 대한 평가.

**기계적 물성변화 :** 고분자 물질을 재료로 사용할 때 가장 중요한 물성 중의 하나가 파단 점에서의 인장강도(tensile strength)와 신도(elongation)이다. 따라서 분해성을 평가 하는데 있어서 이들 특성의 비교는 매우 중요하며, 특히 분해에 더욱 민감한 반응을 보이는 것은 신도 특성이다.<sup>2,9</sup> 문헌에 의하면 순수 HDPE 필름이 물성 저하를 보이는 것은 기질 고분자가 여러 형태로 가공될 때 열에 의하여 분해되어 사슬 중에 어느 정도의 불안정한 polymer hydroperoxide(ROOH)가 형성되고 공정이 진행되면서 이들 hydroperoxide는 케톤기 또는 불포화 탄소 고리등을 형성 하게된다. 그리고 이 부분이 자외선을 받으면 개시반응을 일으켜 차츰 주사슬이 분해 되기 때문이다.<sup>16-19</sup> 그러나 Hamid<sup>15</sup> 등은 순수 HDPE 필름의 경우 폐기 후 약 1년이 지나도 인장강도의 30%는 유지하고 이 이하는 좀처럼 물성 저하를 가져오지 않는다고 보고하고 있다.

Fig. 1의 옥외 폭로 시간에 따른 파단점에서의 인장강도의 변화와 신도 변화를 보면 알 수 있듯이 태양광에 폭로 시간이 증가할수록 필름의 물성 감소 현상을 뚜렷하게 관찰할 수 있다. Fig. 1에서 보면 약의 노출 후 약 5일까지는 두가지 필름 모두 처음 물성의 90% 이상을 유지한다. 그리고 순수한 필름(F-1)의 경우 초기에 약간의 물성 증가를 관찰할 수 있는데 이는 여러 문헌에서 보고되고 있

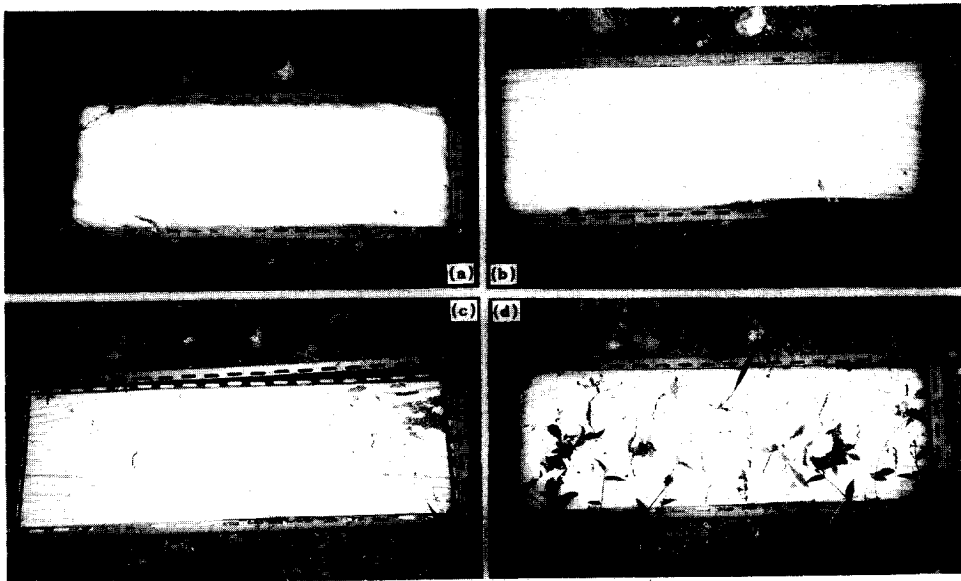


**Fig. 1.** Loss of tensile strength at break during and elongation sunlight exposure ; ○-○ : F-1, ●-● : P-3.

는 것과 같이 최초 고분자가 자외선을 받으면 고분자 사슬의 가교결합이 일어나기 때문이다<sup>2</sup>. 한편 42일 정도 경과한 자료를 보면 탄산 칼슘과 전분이 첨가된 필름(P-3)의 경우 인장강도를 완전히

상실한 결과를 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 광분해된 필름들이 토양속에 혼합 식물의 성장 및 지층 안정에 극히 적은 영향을 미칠것으로 생각되며 얼마전 제기된 미국 플로리다주 환경법 17-707에 의한 분해성 플라스틱의 규정 조항인 폐기 후 120일 이내에(필름의 경우) brittle point(초기물성의 5% 이하로 되는점)에 도달해야 한다는 점을 충족시킬 수 있는 분해성을 지닌다고 볼 수 있다.

**열적 성질변화 :** 문헌에 의하면<sup>20</sup> 고분자가 광에 노출되어 자외선 에너지를 받게 되면 분해가 진행되면서 결정의 용융열량이 증가 한다. Hamid<sup>21</sup> 등은 선형 저밀도 폴리에틸렌을 적도 부근에서 자연광에 노출시킨 후 열분석을 한 결과 광노출전 39%의 결정화도가 12개월 후 55%로 상승함을 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 결정화도의 최고점이 존재한다. Table 2를 보면 약 21일까지 용융열이 증가하다가 이후에 감소한다. 이것은 결정화도가 무한히 증가하지 않는다는 것으로 고분자가 자외선을 받으면 먼저 무정형 영역에서 분해가 일어나고 그 이후 결정 영역도 서서히 분해가 일어나는 것으로 사료된다.



**Fig. 2.** Photographs of exposed films(P-2); a) 0 day exposure, b) 30 days, c) 60 days, d) 90 days.

**Table 2.** Thermal Properties of Sunlight Exposed Films

| Exposed time | Samples F-1 |       | P-3    |       |
|--------------|-------------|-------|--------|-------|
|              | $T_m$       | $H_f$ | $T_m$  | $H_f$ |
| 0 days       | 136.55      | 21.65 | 133.96 | 16.42 |
| 5 days       | 137.27      | 29.79 | 136.63 | 16.57 |
| 10 days      | 137.21      | 26.50 | 133.57 | 17.21 |
| 14 days      | 137.98      | 28.08 | 133.47 | 16.42 |
| 21 days      | 138.24      | 36.75 | 134.21 | 23.07 |
| 28 days      | 138.35      | 37.42 | 136.75 | 21.37 |
| 35 days      | 137.15      | 35.10 | 132.66 | 17.55 |
| 42 days      | 139.98      | 34.65 | 132.04 | 17.53 |

$T_m$  : melting temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]

$H_f$  : heat of fusion [cal/g]

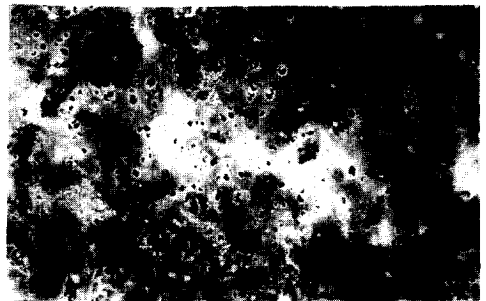
**형상학적 고찰 :** 고분자의 형상학적(morphological) 변화는 기계적 물성 변화의 원인을 간접적으로 설명할 수 있는 실험 방법중의 하나이다.<sup>22</sup> 이러한 목적으로 탄산 칼슘과 전분이 첨가된 필름의 노출 시간에 따른 대기중 형상 변화 사진(Fig. 2), 필름 표면의 전자현미경에 의한 확대 사진(Fig. 3)을 각각 살펴보았다. Fig. 2를 보면 노출 시간이 0일일 때 표면에 아무런 변화가 없던 것이 30일이 되면 표면에 약간의 균열이 생기기 시작한다. 이때가 기계적 강도와 비교하면(Fig. 1) 기계적 물성을 급격히 상실한 시기에 해당한다. 기계적 강도를 완전히 상실한 90일 때의 사진을 살펴보면 균열이 더 많이 발생하여 완전하게 조각이 난 모습을 볼 수 있다. 한편 이러한 조각들이 토양속에 묻혔을 때는 식물의 성장에 해를 주지않고 결국 미생물에 의해 분해가 될것으로 사료된다. 이러한 현상을 더욱 자세하게 보기 위해 표면을 SEM으로 확대한 사진을 Fig. 3에 보였다. 노출전의 필름 표면은 아주 매끈하나 30일이 경과되면 표면에 많은 구멍들이 생성되었음을 보여 준다. 이것은 필름이 광에 노출되면 먼저 고분자속의 광민감군이 포함된 주변에서 우선적으로 분해가 일어나 사진에서 보는 것과 같은 구멍들이 형성된다. 이러한 구멍들 때문에 필름의 물



(a)



(b)



(c)

**Fig. 3.** Scanning electron micrographs of the surface of exposed films(P-3); a) 0 day exposure, b) 30 days, c) 60 days.; x 2000.

성이 저하된다. 그리고 더욱 더 노출시간이 경과되면 이들 구멍이 서로 연결되어 미세한 균열이 생기고 이들 균열이 커져 결국 작은 조각으로 분쇄가 된다. 이러한 구멍과 구멍의 연결된 모양 및 작은 균열을 Fig. 3(c)에서 잘 보여 주고 있다.

한편 이러한 SEM 사진에서 알 수 있듯이 광분해의 개시가 탄산칼슘이 포함된 부근에서 중점적으

로 일어남을 알 수 있는데 이는 분해성 master batch(M/B) 내에 포함된 극성군들<sup>28</sup>이 우선적으로 분해가 개시됨을 알 수 있다.

**생분해에 대한 평가.** 고분자의 생분해는 그의 평가 방법이 아직 확실하게 정해져 있는 것이 아니므로 학자들 사이에 약간의 차이를 보이고 있다. 국내에서는 곰팡이에 의한 평가방법으로 ASTM G21-70의 방법으로 평가하거나 토양 등에 의해 분해성 평가가 일부 행하여지고 있다.<sup>23,24</sup>

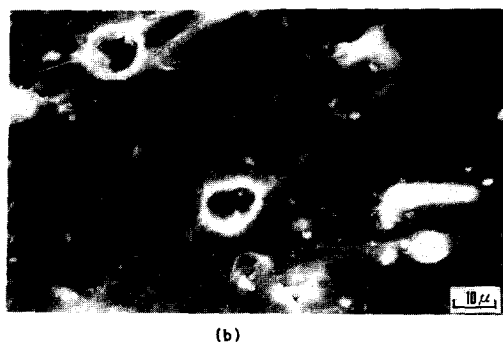
본 연구에서도 이상의 연구 방법을 병행해서 분해 정도를 평가해 보았으며 생분해 정도를 기계적 성질 그리고 전자 현미경 사진을 통해서 살펴보았다. Table 3을 보면 본 연구에서 사용한 시료들의 토양 매립에 따르는 물성변화를 나타내었는데 약 90일 정도 경과한 뒤의 물성을 보면 인장강도는 세가지 시료 모두다 큰 특징을 보여주고 있지 않으나, 신도 특성의 경우 P-2와 P-3는 초기물성의 60% 가까이 떨어졌음을 알 수 있다. 이처럼 전분이 포함된 경우 물성감소를 보이는 원인은 기질 고분자내에 포함된 전분이 미생물에 의해 분해되어 필름의 물성감소에 원인을 제공한 것으로 볼 수 있으며 이는 무게감소의 결과(Table 4)와 충분히 일치 되는것으로 사료된다.

한편 선형 고분자는 생분해가 거의 일어나지 않으며 분자량이 500정도 되어야지만 미생물에 의해 분해가 된다는 것이 일반적인 견해<sup>7</sup> 이나 Alberts-son등<sup>25</sup>은 abiotic 및 biotic 조건하에서 분해 실험을 통한 결과 고분자의 분해는 자동 산화 및 기타

**Table 4.** Weight Loss Percentage of Films

| Samples | Soil burial times |         |         | Incubation time |         |
|---------|-------------------|---------|---------|-----------------|---------|
|         | 30 days           | 60 days | 90 days | 21 days         | 35 days |
| F-1     | 0.32%             | 0.00%   | 0.21%   | -               | -       |
| F-3     | 0.03%             | 0.23%   | 0.11%   | 0.12%           | 0.13%   |
| P-3     | 5.00%             | 5.42%   | 5.75%   | 7.45%           | 10.21%  |

주변 환경의 상승작용으로 일어나며 기지 고분자내에 케톤기 및 카르보닐기를 포함시 Norrish type에 의한 분해가 진행되고 이러한 반응의 연속상에서 에스터를 형성하면서  $\beta$ -oxidation에 의한 생분해가 진행된다는 기구(mechanism)를 제안했다. 그리고 Scott<sup>26</sup>는 기지 고분자내에 생분해가 가능한 전분등을 충전제로 사용하더라도 고분자내에 이



**Fig. 4.** Scanning electron micrographs of the surface of soil burial film(indoor); a) 0 day, b) 90 dyas.

**Table 3.** Mechanical Properties of Soil Burial Films

| Samples      | F-1   |       | P-2   |       | P-3   |       |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|              | T. S. | Elon. | T. S. | Elon. | T. S. | Elon. |
| Exposed time |       |       |       |       |       |       |
| 0 days       | 764   | 510   | 286   | 300   | 333   | 260   |
| 30 days      | 740   | 500   | -     | -     | 275   | 300   |
| 60 days      | 720   | 507   | -     | -     | 275   | 207   |
| 90 days      | 777   | 447   | 236   | 165   | 283   | 167   |

T. S. : Tensile strength at break [kgf/cm<sup>2</sup>]

Elon. : Elongation [%]



(a)



(b)

**Fig. 5.** Scanning electron micrographs of the surface of soil burial film(outdoor); a) 90 day x 1000, b) 90 days x 2000.

들 충전제들이 완전히 밀폐된 경우 생분해가 진행되기 곤란하다는 것을 주장하고 있다. 그리고 Cole<sup>27</sup>에 의하면 일반적인 고분자 블랜드의 경우 충상구조를 이루며 충상구조도 그 형태에 따라 전분의 분해 정도를 달리하며, 이러한 구조적인 제한 요소로 인해 곰팡이등이 고분자 내부로 침투가 어려운 점을 설명하고 있다. 그러나 본 연구의 생분해 과정에서 경과 시간에 따르는 무게 감소율을 보면(Table 4) 순수한 필름(F-1)의 경우 토양매립 실험에서 90일 정도 경과 해도 무게감소가 미흡한 반면 전분이 포함된 경우(P-3) 5.42% 정도를 나타내고 곰팡이에 의한 분해실험에서 10.21%의 무게감소를 보이고 있다. 이처럼 전분 첨가의 경우(P-3) 순수한 필름(F-1)과 스위트(F-3)에 비해 현저한 무게 감소를 확인할 수 있다. 이는 표면 및



(a)



(b)

**Fig. 6.** Scanning electron micrographs of the surface; a) 35 days x 1000, b) 35 days x 6000. after incubation with fungi.

필름 내부로 전분의 분해가 진행됨을 추측할 수 있다. 또한 필름의 표면을 전자현미경을 통해 형상학적 변화를 살펴본 Fig. 4(실내 pot 매립)를 보면 초기의 균일한 필름의 표면이 3개월간 토양매립 후 표면사진(b)에서 전분이 빠져나간 자리를 살펴볼 수 있다. 이는 미생물에 의한 전분의 분해를 증명할 수 있으며 Fig. 5(옥외 3개월 매립)의 경우 전분이 빠져나가고 표면에 균열이 생긴 모습을 살펴볼 수 있다.

곰팡이의 성장을 관찰하기 위한 Fig. 6의 전자현미경 확대 사진을 보면 표면에 전분이 빠져나가고 미생물이 성장하고 있음을 관찰할 수 있고 (b)의 경우 미세한 균열 사이로 곰팡이들이 침투해 들어간 모습들을 살펴볼 수 있는데, 이는 Cole<sup>27</sup>등의 이론에서 살펴볼 수 있듯이 미생물들이 적절한 생

존 환경 내에서 필름의 표면 및 미세한 구멍(micropore) 사이로 침투해 들어감을 볼 수 있다.

한편 이러한 표면 변화를 추정해 볼 때 시간이 경과하면 균열이 점점 증가하고 기질 고분자의 분자량도 감소하여 충분히 생분해가 가능한 분자량 정도로 분해가 될 것으로 추정할 수 있다. 이러한 결과는 좀더 시간을 두고 연구를 꾸준히 해야할 것으로 본다.

## 결 론

본 연구 결과에서 광분해의 경우 사용된 필름(P-3)의 물성이 약 42일이 경과하면 신도의 경우 처음 상태의 0% 가까이 이른다. 그리고 열적 성질 변화의 열분석 실험에서 용융열량의 변화를 통해 고분자의 분해를 어느 정도 설명은 가능하지만 확실하게 어느 정도 그리고 얼마나 빨리 분해가 일어나 분자량 감소를 보이는지를 설명하기는 어려우며, 형상학적 고찰을 통하여 볼 때 60일 정도 노출 시 충전제와 기질 고분자 사이의 계면의 붕괴와 균열을 확실하게 관찰할 수 있었다. 이러한 계면의 형상변화 공정은 먼저 계면내의 작은 구멍(micropore)이 형성되고 이들 구멍들이 서로 연결되어 균열을 일으키는 것으로 사료된다.

한편 생분해 결과에서도 광분해와 유사한 결과를 얻을 수 있는데 기질 고분자의 표면 뿐만 아니라 고분자의 내부로 미생물의 공격이 진행됨을 볼 수 있었고 내부에 포함된 전분의 붕괴를 관찰할 수 있었다. 이러한 전체 공정을 통하여 볼 때, 기존의 고분자 내에 광분해 및 생분해 성능을 동시에 주입함으로써 많은 단점을 개선할 수 있었고 많은 양의 탄산칼슘을 사용함으로 가격적인 측면에서도 상당한 절약을 한다고 볼 수 있다.

**감사의 말 :** 본 연구는 영남대학교 경북지역 컨소시엄에 의해 수행 되었으며 상공자원부, 경상북도 공업기술원, 대일산업에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Y. H. Lee, *Polymer Science and Technology*, **2**(5), 319 (1991).
2. J. E. Potts, R. A. Clendinning, W. B. Ackart, and W. D. Niegisch "Polymers and Ecological Problems" p. 61, Plenum press, New York, 1973.
3. B. Baum and R. A. White, "Polymers and Ecological Problems", p. 45, Plenum press, New York, 1973.
4. R. Gooden, M. Y. Hellman, R. S. Hutton, and F. H. Winslow, *Macromolecules*, **17**, 2830 (1984).
5. F. Sitek and J. E. Guillet, *J. Polymer Sci. : Symposium*, **57**, 347 (1976).
6. J. E. Guillet, *Pure & Appl. Chem.*, **52**, 285 (1980).
7. J. E. Guillet "Polymers and Ecological problems" p. 1, plenum press, New York, 1973.
8. Y. Doi A. Segawa and M. Kunioka, *Polymer Communications*, **30**, 169 (1989).
9. F. H. Winslow, *Pure & Appl. chem.*, **49**, 495 (1977).
10. D. H. Lee, Y. Doi, and K. Soga, *Polymer(Korea)*, **12**(2), 129 (1988).
11. F. H. Otey, R. P. Westhoff, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 284 (1984).
12. F. H. Otey, R. P. Westhoff, and C. R. Russell, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **16**(4), 305 (1977).
13. F. H. Ptey, R. P. Westhoff, and W. M. Doane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1659 (1987).
14. S. M. Goheen, R.P. Wool, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2691 (1991).
15. S. H. Hamid, M. B. Amin and A. G. Maadhah, "Handbook of Polymer degradation", p. 127, Mrcel Dekker, Inc., New York, 1992.
16. W. Schnable, "Photostabilization of Polymers", Elsevier Appl. Sci. N. Y., 1990.
17. J. F. Rabek, "Photostabilization of Polymers", Elsevier Appl. Sci. N. Y., 1990.
18. P. J. Hocking, *J. Mater. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C 32** (1), 35 (1990).
19. D. L. Tabb, J. J. Sevcik, and J. L. Koenig, *J. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 815 (1975).

20. J. Schultz, "Polymer Material Science", Prentice-Hall, Inc., New York 1974.
21. S. H. Hamid, F. S. Qureshi, M. B. Amin, and A. G. Maadhas, *Polym. Plast. Tech. Eng.*, **28(5)**, 475 (1989).
22. B. Sedacek and W. de. Guyter, "Morphology of Polymers". Ed., Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1986.
23. Y. C. Kim, H. S. Jun, and S. I. Woo, *Hwahak Konghak*, **30(6)**, 718 (1992).
24. D. L. Lim and S. S. Im, *Polymer(Korea)*, **16(4)**, 478 (1992).
25. A. C. Albertsson, S. O. Andersson & S. Karlsson, *Polymer Degradation and Stability*, **18**, 73 (1987).
26. G. Scott, *Polymer Degradation and Stability*, **29**, 135 (1990).
27. M. A. Cole, "Agricultural and Synthetic Polymers", Graham Swift Ed., p. 76, American Chemical Society, 1989.
28. I. H. Chung, B. Y. Shin, Patent pending (Korea), 32342 (1993).