

생분해성 지방족 폴리에스테르에 관한 연구(Ⅲ) : Copolyesterethylene/EVA(VA15%) 블랜드의 상용성

박 태 옥 · 강 혜 정 · 김 용 주 · 이 치 규

국립공업기술원 고분자화학과
(1994년 6월 23일 접수, 1994년 8월 1일 채택)

Study on the Biodegradable Aliphatic Polyester(Ⅲ): Compatibility of Copolyesterethylene/EVA(VA15%) Blends

Tae-Wook Park, Hye-Jung Kang, Yong-Joo Kim, and Chi-Giu Lee

Polymer Chemistry Division, National Industrial Technology Institute, Kwachon 427-010, Korea
(Received June 23, 1994, Accepted August 1, 1994)

요 약 : 생분해성 고분자의 실용화 검토를 위하여 생분해성 copolyesterethylene(CPEE)과 vinylacetate(VA)가 15%인 범용 ethylene vinylacetate(EVA)를 0~100%까지 10% 간격으로 전조성에 걸쳐 용융 블랜드하였다. 용융 블랜드한 시료의 녹는점 변화와 결정화 온도를 시차 주사 열량계로 측정하여 miscibility에 관하여 고찰하였으며 만능시험기를 이용하여 인장강도 및 신장률을 측정하였다. 녹는점 변화와 결정화 온도로부터 CPEE 조성이 10%와 90%일 때 약간의 miscibility를 보였으며, 인장강도값으로부터는 CPEE 조성이 50~80%를 제외한 조성에서 유용한 compatibility를 갖는 것을 알았다. SEM 관찰을 통한 각조성에서의 형태학적 모습으로부터 이들 상용성의 결과를 확인하였으며, 또한 CPEE/EVA 블랜드의 생분해성은 미생물접종 전후의 시편의 변화를 Image analyzer로 관찰함으로써 확인하였다.

Abstract: Melt blends of copolyesterethylene(CPEE) and ethylene vinylacetate copolymer(EVA) with 15% vinylacetate content were prepared in the ratio of 0 to 100% CPEE with 10% interval for the purpose of obtaining useful biodegradable polymer system. Miscibility behavior of melt blend samples has been studied by observing the melting temperature change and cold crystallization temperature with differential scanning calorimetry. From the results of thermal analysis, it was shown that each 10% blend composition of CPEE and EVA had the partially miscibility. Useful compatibility has been observed in all blend composition except the samples of 50~80% CPEE composition from the mechanical property study. Compatibility of these blend has been also observed with scanning electron microscopy. Biodegradability of CPEE/EVA blends has been evaluated by observing the change of specimen with Image analyzer before and after the inoculation with specific microorganism.

1. 서 론

합성 고분자에 의한 환경공해 문제를 해결하기 위하여 분해성 고분자의 개발이 우리 나라를 비롯하여

전세계적으로 활발히 추진되고 있으며 합성 고분자의 주쇄 중에 ester 구조, acetyl 구조, amide 구조 및 ortho-ester 구조 등을 가지면 생분해가 가능한 것으로 알려져 있다[1]. 특히 이들 중 주쇄에 ester 구조

를 갖는 aliphatic polyester 생분해성 합성 고분자에 대하여 많은 연구[2-6]가 이루어지고 있다. 그러나, 이들 분해성 합성 고분자는 대체로 기존 범용 고분자의 생산 원가에 비하여 5~15배 정도의 고가이므로 실제 생분해성 고분자 소재로서의 상용화는 매우 힘든 실정이다. 따라서 전분과 같은 천연 고분자의 충전형[7, 8]이나 poly(hydroxybutyrate)와 같은 생분해성을 갖는 합성고분자와의 블랜드에 관한 연구[9, 10]가 진행 중에 있다.

생분해성 aliphatic polyester는 생분해성은 우수하나[11] 녹는점이 낮고 다른 고분자에 비해 상대적 물성이 떨어지기 때문에[12] 분자량이 크고, 녹는점이 높은 aliphatic polyester를 얻기 위한 연구가 진행 중이다. 최근 Kang 등[13]은 hydroxy terminated poly(ϵ -caprolacton)과 diacid와의 polycondensation 및 chain extension 반응을 통해 높은 분자량의 aliphatic polyester인 copolyesterethylene(CPEE)을 합성하고 이의 물성조사 및 토양에서 분리한 분해 미생물 및 효소에 의한 분해성 평가에 관하여 연구하였다. 그러나 CPEE 또한 기존의 생분해성 합성 고분자와 마찬가지로 합성 생산 원가가 높아 CPEE의 범용화는 어려운 실정이다.

결국 CPEE의 상용화를 위해서는 값싼 범용 고분자와의 블랜드에 대한 연구가 필연적으로 요구된다. 따라서 본 연구에서는 CPEE와의 블랜드 대상수지로 polyolefin계 수지를 검토하였으며 그중 현재 포장재료용으로 기체 차단성이 좋아 공압출 다층 필름 등에 사용되고 있는 ethylene vinylacetate(EVA)를 선택하였다. 이는 CPEE가 주쇄에 ethylene group과 ester group을 동시에 갖는 축중합 고분자이고 EVA 또한 non polar ethylene group과 polar vinylacetate group으로 이루어져 있어서 구조적으로 서로 유사성을 가지고 있기 때문이다.

둘 이상의 고분자물질들을 혼합하여 생성되는 고분자 블랜드물의 물성 결정에는 상분리 정도가 하나의 중요한 요인으로 작용하며 이러한 현상은 고분자 물질간의 상용성에 크게 영향을 받는다. 상용성 여부를 결정하는 것은 생분해성 고분자뿐만 아니라 고분자 블랜드 연구에서 매우 중요한 인자로 작용한다.

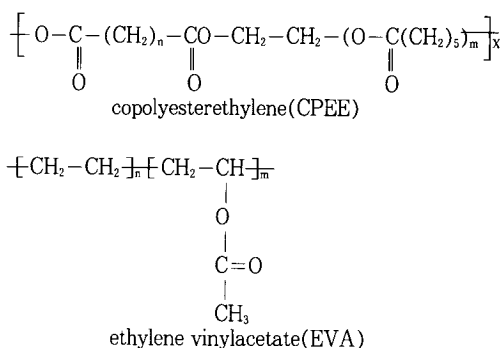
본 연구에서는 생분해성 고분자의 실용화 검토를 위하여 분해성은 우수하나 가격이 비싼 aliphatic polyester 공중합체인 CPEE와 가격이 저렴하고 기계적 물성이 우수하며 15%의 vinyl acetate기를 갖는 EVA를 0~100%까지 10% 간격으로 전 조성에 대

해 각 조성별로 용융 블랜드하였다. 그후 이들 블랜드 조성물에 대한 열적, 기계적, 형태학적 측정 및 관찰을 행하고 이를 토대로 CPEE/EVA 블랜드물의 상용성에 대하여 검토하였다. 아울러 Image analyzer 관찰을 통하여 CPEE/EVA 고분자 블랜드계의 생분해성을 조사하고 이의 상업적 응용가능성에 관하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료

블랜드물 제조에 사용한 EVA(Vinylacetate 함량: 15%)는 한양화학(주)의 필름용 제품인 EVA 1310으로 melt index 1.7g/10min, density 0.943g/cm³, Vicat softening temperature가 67°C인 것을 사용하였다. CPEE는 문헌[13, 14-16]에 따라 caprolacton diol 150g(0.015mol, M. W.: 10,000)과 octadecane dicarboxylic acid 5.05g(0.015mol, M. W.: 337)을 동량의 물비가 되게 넣고 촉매로서 dibutyltin oxide 0.075g(0.02mol%)을 가하여 질소기류하에서 1~2mmHg, 185°C에서 16시간 반응 후 methanol로 재결정하여 얻은 것을 사용하였다. 합성한 CPEE 및 범용 EVA의 화학 구조는 다음과 같다.



2.2. 블랜드물의 제조

블랜드물 제조를 위해 CPEE와 EVA 시료들을 45°C의 열풍오븐에서 각각 48시간 건조하고 mixer(Plasticoder PL2000, Brabender)를 사용하여 각 조성별로 용융 블랜드하였다. 이때의 온도는 120°C에서 135°C로 사전에 충분한 시간을 주어 정상상태에 도달토록한 후 15분간 혼련하였다. 블랜드물의 조성은 10% 간격으로 0~100% 전 조성에 대하여 블랜드하여 각각의 특성을 조사하였다.

2.3. 특성 측정

2.3.1. CPEE의 확인

CPEE 합성 확인을 위하여 FT-IR spectra는 Nicolet 710 Spectrometer로 NaCl cell 위에서 solution casting법에 의하여 측정하였다. ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR spectra는 Bruker AMX 200 Spectrometer로 CDCl₃를 용매 및 내부 표준 물질로 사용하였으며 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR을 위한 polymer 농도는 각각 50mg/ml, 100mg/ml로 하여 측정하였다. GPC data는 Waters Model 150C Gel Permeation Chromatograph로 THF를 mobile phase로 45℃의 분석조건에서 polystyrene calibration curve를 사용하여 분자량을 얻었다.

2.3.2. 열적 성질 측정

블랜드물의 열적 성질을 측정하기 위하여 PC92 computer program에 의해 조작되는 시차주사열량계(DSC92, Setaram, France)를 사용하였다. 시료량을 10~20mg으로 하여 알루미늄 팬에 밀봉시킨 후 -100℃에서 180℃까지 10℃/min의 승온속도로 온도를 상승시키면서 녹는점(T_m) 및 melting enthalpy(ΔH)를 측정하였다. 강은 결정화 온도(T_c)는 180℃에서 1분간 유지시킨 후 40℃까지 5℃/min의 강온속도로 온도를 내리면서 측정하였다. 온도 및 열량의 보정은 초순도의 Indium(99.99%, T_m=156.60℃)을 사용하였으며 모든 DSC 측정은 질소 분위기하에서 수행하였다.

2.3.3. 인장강도 및 신장률 측정

인장강도를 측정하기 위하여 각 조성의 블랜드물을 130℃로 유지된 hot plate press(IQAP-Lap. PL-15, Spain)에서 두께 5mm의 aluminum spacer 사이에 넣고 5분간 예열한 후 120Kg/cm²의 압력으로 압축성형하였다. 그 후 찬물에 급냉시켜 5mm 두께의 sheet를 만들어 한국공업규격(KSM 108)에 맞게 시편을 제작하여 인장 시험기(Instron 1011, U. S. A.)를 사용하여 20mm/min cross head speed로 인장강도와 신장률을 각각 5회 측정하여 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값에 대한 산술평균값을 취하였다.

2.3.4. 주사전자현미경 및 Image Analyzer 관찰

각 조성의 용융 블랜드물에 대한 기질과 분산상의 모습을 관찰하기 위하여 블랜드물을 액체 질소에 급

냉시켜 파단한 후 파단면을 ion coater(Eiko IB-3, Japan)를 사용하여 gold coating하였으며, 주사전자현미경(ISI-DSI 30, Japan)을 사용하여 2000배 확대하여 파단 단면을 관찰하였다.

또한 생분해성을 측정하기 위하여 200±50μm 두께에 2×5cm 크기의 시편을 균주점층법으로 2주간 생분해 측정 시험을 하였으며 분해 전후의 필름 표면을 Image analyzer(KIT-500, HiRok Co., Japan)로 1000배 확대하여 필름 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CPEE의 확인

Fig. 1은 CPEE의 NaCl window 상에서 film 상태의 sample로부터 얻은 FT-IR spectra를 나타낸 것으로 출발물질과 비교하여 hydroxyl group의 OH stretching에 의한 3400cm⁻¹ 근처의 broad peak의 intensity가 감소하는 것과 2900cm⁻¹ 근처의 CH stretching, 1750cm⁻¹의 CO stretching peak 등이 나타난 것으로 CPEE의 합성을 확인하였다. Fig. 2와 3에서는 CPEE의 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR spectra를 나타내었으며 용매 및 내부표준물질로 CDCl₃를 사용하였다. ¹H-NMR spectra에서는 1.25, 1.4, 1.65, 2.3ppm에서 methylene backbone의 proton peak가 나타났다. 3.6 ppm 부근에서는 terminal hydroxyl group의 proton peak가 broad하게 나타나며, 4.0ppm에서는 hydroxyl group이 붙어 있는 methylene group의 proton이 각각 나타났다. ¹³C-NMR spectra에서는 24.5, 25.5, 28.3 및 29.6ppm에서 diacid와 esterdiol로부터 기인된 methylene carbone의 peak가 나타나고 있다. 34.8ppm에서 carboxyl group에 붙어 있는 carbon의 peak가 나타나며, 62.1, 64.1ppm에서는 terminal

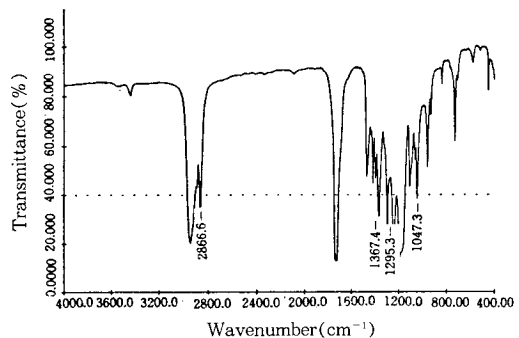


Fig. 1. FT-IR spectrum of copolyesterethylene.

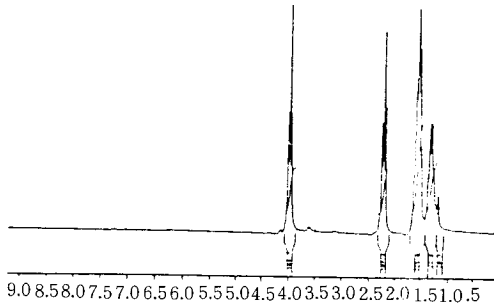


Fig. 2. ^1H -NMR spectrum of copolyesterethylene.

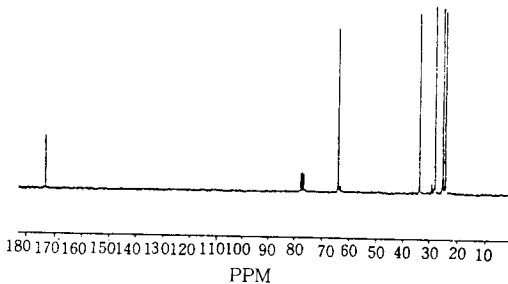


Fig. 3. ^{13}C -NMR spectrum of copolyesterethylene.

hydroxyl group에 붙어 있는 carbon peak가 나타났다. 173.4ppm에서는 carboxyl group의 carbon peak가 나타났으며 적분비값도 화학양론에 맞는 것을 확인하였다. Fig. 1~3의 FT-IR, ^1H -NMR 및 ^{13}C -NMR의 결과로부터 diacid와 diol의 축중합에 의해 ester결합을 갖는 copolyesterethylene이 합성된 것을 확인하였다. GPC data로부터 수평균 분자량 $M_n=37,600$, 중량평균 분자량 $M_w=79,350$, 분자량 분산도 $M_w/M_n=2.11$ 을 얻었다.

3. 2. 녹는점의 변화

CPEE/EVA 블랜드계의 열적 성질을 측정하기 위하여 DSC를 이용하였으며 Fig. 4에 각 조성별로 측정된 DSC thermogram을 나타내었다. Fig. 4에서는 EVA의 조성이 100%인 경우 80°C 부근에서 큰 endotherm peak와 낮은 온도 영역에서 약간의 shoulder peak가 나타나며 CPEE의 조성이 100%인 경우는 50°C 부근에서 한개의 endotherm peak가 나타나고 있다. 아울러 CPEE의 양이 증가할수록 낮은 온도 영역 부근의 peak 크기는 증가하고 있으며, 반면 높은 온도 영역 부근의 peak 크기는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 endotherm peak 면적의 증

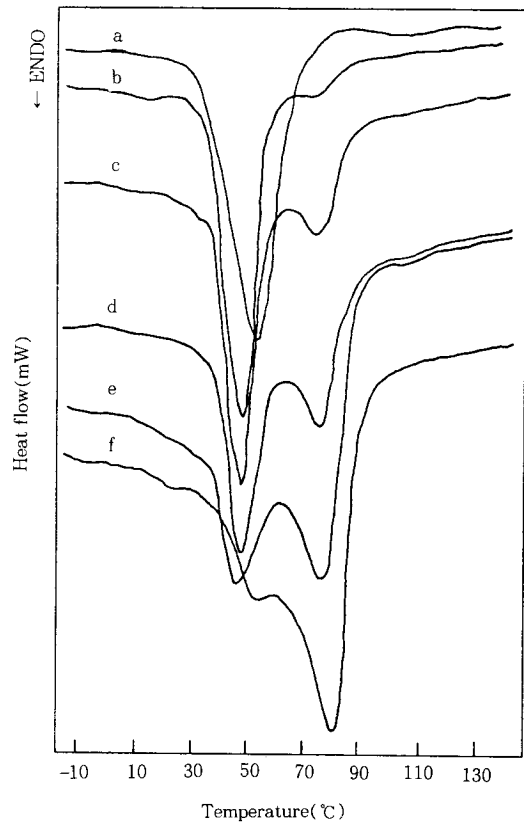


Fig. 4. DSC curves for CPEE/EVA blends (a) CPEE/EVA:100/0, (b) CPEE/EVA:80/20, (c) CPEE/EVA:50/50, (d) CPEE/EVA:30/70, (e) CPEE/EVA:10/90, (f) CPEE/EVA:0/100.

감은 CPEE, EVA 두 고분자 사이의 분자내의 상호 작용에 따른 상용성 및 화학적인 구조로부터 영향을 받으며 녹는점 변화 및 용융 엔탈피 값에도 영향을 미친다.

CPEE/EVA 블랜드계에서 CPEE의 조성 변화에 따른 EVA의 녹는점 변화는 Fig. 5에 나타내었다. CPEE/EVA 블랜드계에서 EVA가 10% 부근으로 적은 조성에서는 녹는점 변화의 폭이 크고 그 이상의 조성에서는 변화의 폭이 줄어드는 것을 관찰할 수 있다. 고분자 블랜드에서는 각 성분 고분자의 상용성 정도 및 조성에 따라 각 성분 고분자의 녹는점이 달라지므로 그 변화의 정도로 블랜드의 상용성 정도를 알 수 있다. 일반적으로 녹는점 내림 현상은 비결정

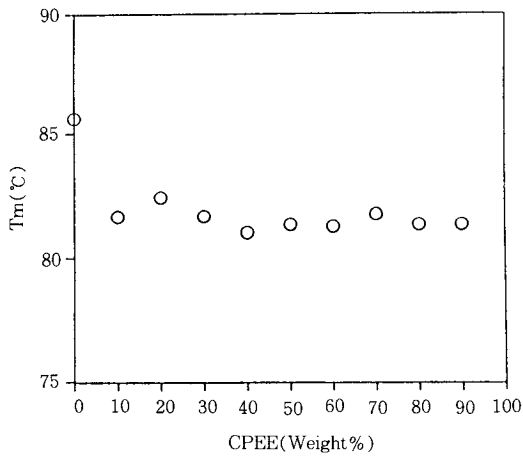


Fig. 5. Effect of composition on the Tm of EVA in CPEE/EVA blends.

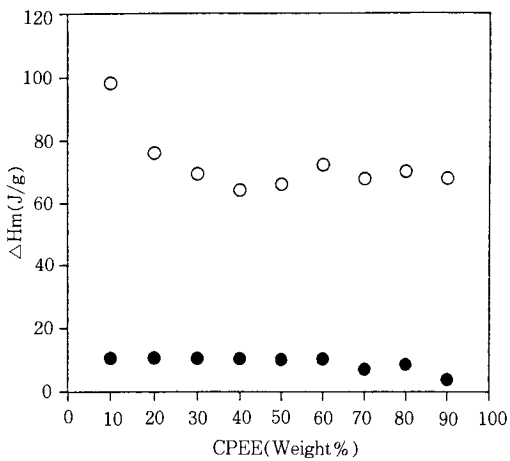


Fig. 6. Unit enthalpy of fusion of CPEE and EVA as a function of CPEE contents in CPEE/EVA blends (○ : ΔHm of CPEE, ● : ΔHm of EVA).

영역에서 상용성이 있을 때 고분자 상호간의 희석효과가 주요 원인이 되어 일어나는 현상으로 이 경우 녹는점 변화의 크기 ΔTm은 아래 식으로 나타내어지며[17] 상용성이 클수록 녹는점 내림이 커진다.

$$\Delta T_m = -T_m^0 [V_{2u} / \Delta H_{2u}] B V_1^2$$

여기서 $B = RTX_{12} / V_{1u}$ 이며, T_m^0 은 순수결정의 녹는점, $V_{2u} / \Delta H_{2u}$ 는 순수한 결정의 단위 부피당 녹음열,

V_{1u} 는 타성분의 몰부피, X_{12} 는 Flory-Huggins interaction parameter, V_1 는 타성분의 부피 분율을 각각 나타낸다. 결국 Fig. 5의 결과로부터 CPEE/EVA 블렌드계는 두 고분자 간의 상호 작용이 매우 적어 용융 온도가 거의 변하지 않았기 때문에 두 고분자 사이의 상용성이 적은 계로 판단된다. 그러나 CPEE의 함량이 10% 정도인 EVA-rich phase와 EVA의 함량이 10% 정도인 CPEE-rich phase에서는 rich phase의 영향과 분산도의 증가에 의하여 다른 조성에서 보다는 나은 상용성이 나타남을 알 수 있다. Fig. 6에는 CPEE/EVA 블렌드계에서 endotherm peak 면적으로부터 계산된 CPEE 및 EVA 단위 함량에 대한 용융 엔탈피 값을 CPEE의 조성변화에 따라 나타내었다. CPEE의 단위 용융 엔탈피 값은 CPEE 조성이 20%까지는 감소하는 경향을 나타내다가 20% 이상의 조성에서는 각 조성 thermogram의 기준선 선정에 기인한 재현성 때문에 약간은 산란되지만 거의 일정하게 나타나고 있다. 이는 CPEE가 20% 조성까지는 두 고분자의 상호작용으로 인하여 20% 이상의 조성에서 보다는 양호한 상용성이 존재하여 나타난 결과이며, CPEE가 20% 이상의 조성에서는 EVA의 조성이 증가할수록 CPEE 결정의 충전 상태가 완전하지 않거나 결정화도가 감소하여 CPEE의 단위 용융 엔탈피 값이 일정하게 나타난 것으로 생각된다. 한편 EVA의 단위 용융 엔탈피 값은 CPEE의 조성이 80%까지는 일정하다가 90% 조성에서는 감소하는 경향을 보인다. 이는 CPEE의 조성이 80%까지는 두 고분자의 상호작용 부족으로 인하여 EVA의 증감에 관계없이 EVA의 용융 엔탈피 값이 일정하다가, CPEE의 조성이 90%에서는 EVA의 조성이 감소함에 따라 EVA의 결정화도를 더욱 가속화시켜 EVA의 용융 엔탈피 값이 감소한 것으로 생각된다. 따라서 CPEE/EVA 블렌드계는 CPEE 및 EVA 각각의 rich phase에서 부분적으로 미미한 상용성을 나타내지만 전체적으로 분자적 수준(molecular level)의 상용성은 부족하리라 판단된다.

3. 3. 결정화 온도

고분자 블렌드의 상용성은 결정화 온도의 거동 변화를 관찰함으로써 예측이 가능하다. Nishi[18] 등은 PVDF와 PMMA 블렌드에서 PMMA의 조성 변화에 따른 PVDF의 강은 결정화 온도의 감소현상을 보고 하였는데 이는 PMMA가 증가함에 따라 전체 고분자

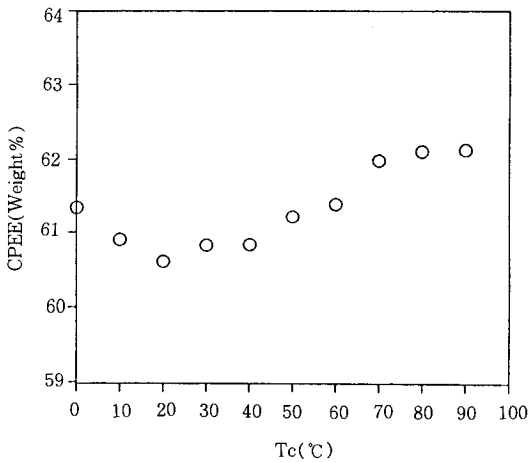


Fig. 7. Effect of composition on the T_c of EVA in CPEE/EVA blends.

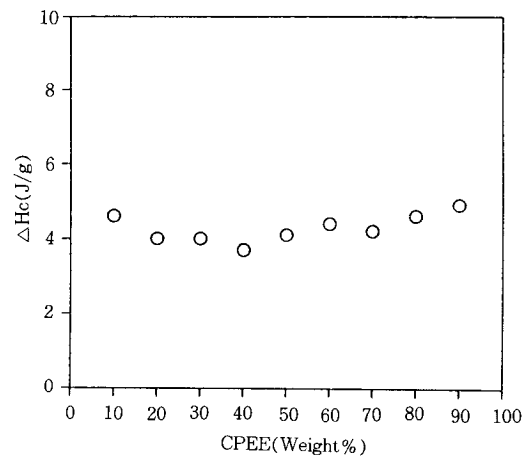


Fig. 6. Unit enthalpy of cold recrystallization of EVA as a function of CPEE contents in CPEE/EVA blends.

에 대한 PVDF의 결정화 분율이 감소함으로써 PVDF가 PMMA에 의해 희석되고 결국 PVDF segment의 결정상으로의 확산이 어려워지게 되는데 이러한 현상이 결정핵 생성 및 결정성장을 방해하기 때문이라 하였다. 한편, 부분적 상용성을 갖는 고분자 블랜드도 결정화 속도의 감소를 나타내며 상용성이 없는 경우는 결정화 온도의 변화가 없거나 오히려 증가할 것이다.

CPEE/EVA 각 조성별 블랜드물을 180°C에서 1분

간 용융시킨 후 5°C/min 속도로 강온시키면서 측정된 CPEE 조성에 따른 EVA의 강온 결정화 온도를 Fig. 7에 나타내었으며 아울러 결정화시의 엔탈피와의 관계를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 CPEE/EVA 블랜드계에서 EVA의 결정화 온도 거동은 CPEE 조성이 20%까지는 감소하다가 20% 이상에서는 증가하는 경향을 보인다. 이는 CPEE가 20%까지의 조성인 경우 용융 상태로 존재하는 CPEE의 chemical potential이 낮아져 CPEE가 EVA의 결정화를 촉진시켜 결국 EVA의 결정화 온도가 감소하였다. 반면 CPEE가 20% 이상의 조성에서는 두상간의 상용성이 감소하여 EVA가 CPEE의 결정핵 생성 및 결정성장을 방해하여 EVA의 결정화 온도가 증가한 것으로 생각된다. Fig. 8에서는 결정화시 EVA의 단위 결정화 엔탈피를 CPEE의 조성에 대하여 나타낸 것으로 CPEE가 20% 조성까지는 EVA의 단위 결정화 엔탈피값이 감소하다가 20% 이상의 조성에서는 일정한 값을 나타내고 있다. 이는 앞서의 단위 용융 엔탈피의 해석에서와 마찬가지로 EVA의 조성이 증가할수록 CPEE의 충전 상태가 완전하지 않아 CPEE/EVA 블랜드계 내에서 EVA의 결정화를 더욱 가속화시킨 것으로 생각된다.

3. 4. 기계적 성질

고분자 블랜드계의 상용성에 대하여 기계적 성질을 측정함으로써 간접적으로 알 수 있다[19]. 특히 범용화를 위한 블랜드계에서는 어느 정도의 기계적 물성을 보여야 한다. 실제 상용화를 위하여 비록 molecular leve의 miscibility는 부족하더라도 기계적 물성이 유지되는 compatibility를 보이게 되면 상용화가 가능한 새로운 기능성 고분자 블랜드로서의 개발이 가능해진다.

CPEE/EVA 블랜드계에서 측정된 인장강도값을 Fig. 9에 CPEE의 조성비에 따라 나타내었다. Fig. 9에서 보듯이 CPEE/EVA 블랜드계에서의 인장강도는 CPEE가 40% 조성까지는 기질인 EVA에, CPEE가 50% 이상의 조성에서는 기질인 CPEE로부터 각 조성에 비례적인 인장강도값을 보이고 있다. CPEE 조성이 50~80%일 때 특히 인장강도가 감소하는 현상은 이 영역에서 두 고분자간의 상용성이 불량하여 분자간의 친화력이 부족하기 때문이며, 이 영역을 제외한 CPEE/EVA 블랜드계에서는 상업적으로 응용가능한 척도를 보여주는 compatibility를 갖고 있는 것

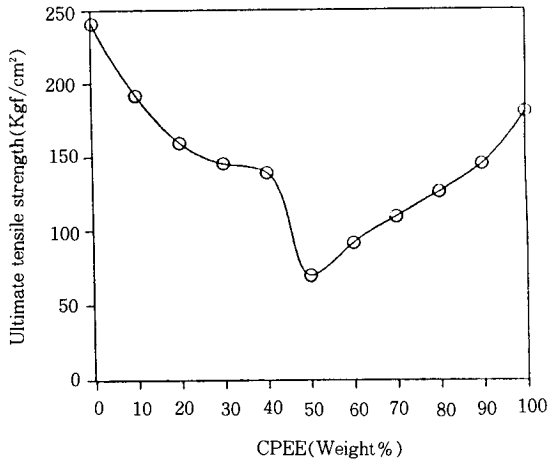


Fig. 9. Effect of composition on the ultimate tensile strength of CPEE/EVA blends.

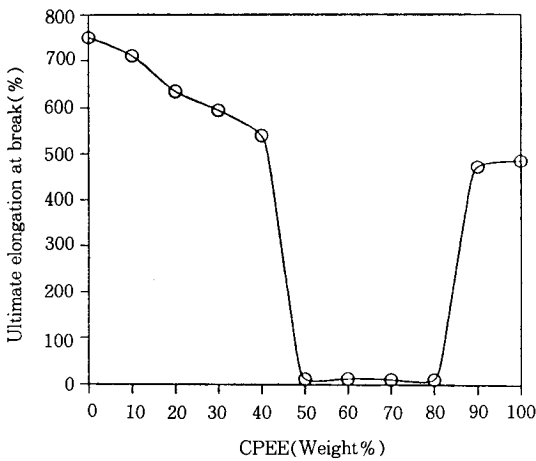


Fig. 10. Effect of composition on the ultimate elongation at break of CPEE/EVA blends.

으로 관찰된다.

Fig. 10에서는 CPEE/EVA 블렌드계의 CPEE 조성 변화에 따른 신장률 변화를 나타내었다. 이 결과 각 조성별 신장률 변화는 인장강도 결과와 유사한 경향을 보이고 있으며 특히 CPEE/EVA 블렌드계에서 CPEE의 조성이 50~80% 범위에서는 신장률이 매우 낮은 값을 나타내고 있다. 이는 CPEE 조성이 50~80% 범위에서는 상용성이 거의 없기 때문이며, LDPE/Starch 블렌드계의 경우[20] starch가 10% 이상인 조성에서 급격한 신장률의 감소로 10% 이상

의 starch 충전이 어려운 것처럼 결국 CPEE/EVA 블렌드계의 경우에도 CPEE가 50~80%인 조성에서는 상업적인 응용이 어려울 것으로 생각된다.

3.5. 주사전자현미경 및 Image Analyzer의 관찰

CPEE/EVA 블렌드계에서의 열적 성질 및 기계적 성질에 대한 결과로부터 CPEE/EVA 블렌드계는 miscibility가 부족하여 부분적으로 상분리 현상이 나타나고 따라서 불균일상을 형성하게 됨을 예측할 수 있다. 고분자 블렌드계에서 상분리 현상의 정도는 기질과 분산상의 성질, 분산상의 크기와 분산도 및 계면 접착력의 크기 등을 나타내는 형태학적 모습에 의존한다[21].

CPEE/EVA 블렌드계의 형태학적 모습을 고찰하기 위해 mixer에서 용융시켜 얻은 각 조성의 용융 블렌드물을 액체질소에 급냉시켜 파단하고 그 파단면을 2000배 확대하여 SEM으로 관찰한 기질과 분산상의 모습을 Fig. 11에 각 조성별로 나타내었다. CPEE/EVA 블렌드계에서 EVA-rich phase의 경우 CPEE가 20%까지의 블렌드물에서는 EVA 연속상에서의 matrix 속에 CPEE가 구상으로 입자경이 5~10 μ m의 크기로 분산되어 있고, 반대로 CPEE-rich phase의 경우 CPEE 조성이 80~90%인 블렌드에서는 EVA가 구상으로 입자경이 10~20 μ m 크기로 분산되어 있음을 관찰할 수 있다. 또한 Fig. 11에서는 CPEE의 조성이 증가함에 따라 상분리된 domain의 크기가 점점 증가해감을 알 수 있으며, 특히 CPEE가 40% 이하의 조성에서는 기질인 EVA가 분산상인 CPEE의 면적을 골고루 감싸고 있는 모습을 보이고 있음이 관찰된다. 반면 CPEE가 50~80%인 경우는 두 고분자간의 상용성이 불량하여 완전한 상분리 현상이 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 CPEE 40% 조성까지 완만하게 감소하는 모습을 보인 인장강도와 신장률 측정에서의 결과와 동일하게 해석되며 결국 이러한 형태학적 모습이 CPEE가 40% 조성까지 각 조성별로 비례적으로 완만하게 감소하는 인장강도를 유지하게 된 요인으로 생각된다.

CPEE/EVA 블렌드 조성물의 생분해성을 확인하기 위하여 CPEE/EVA 조성이 30/70인 블렌드 시편에 토양 미생물을 접종하여 분해 전후의 시편의 변화를 Image analyzer로 관찰하였으며 Fig. 12에 그 결과를 나타내었다. Fig. 12에서 볼 수 있듯이 미생물 접종 후의 경우 미생물에 의한 분해가 진행되어 필름

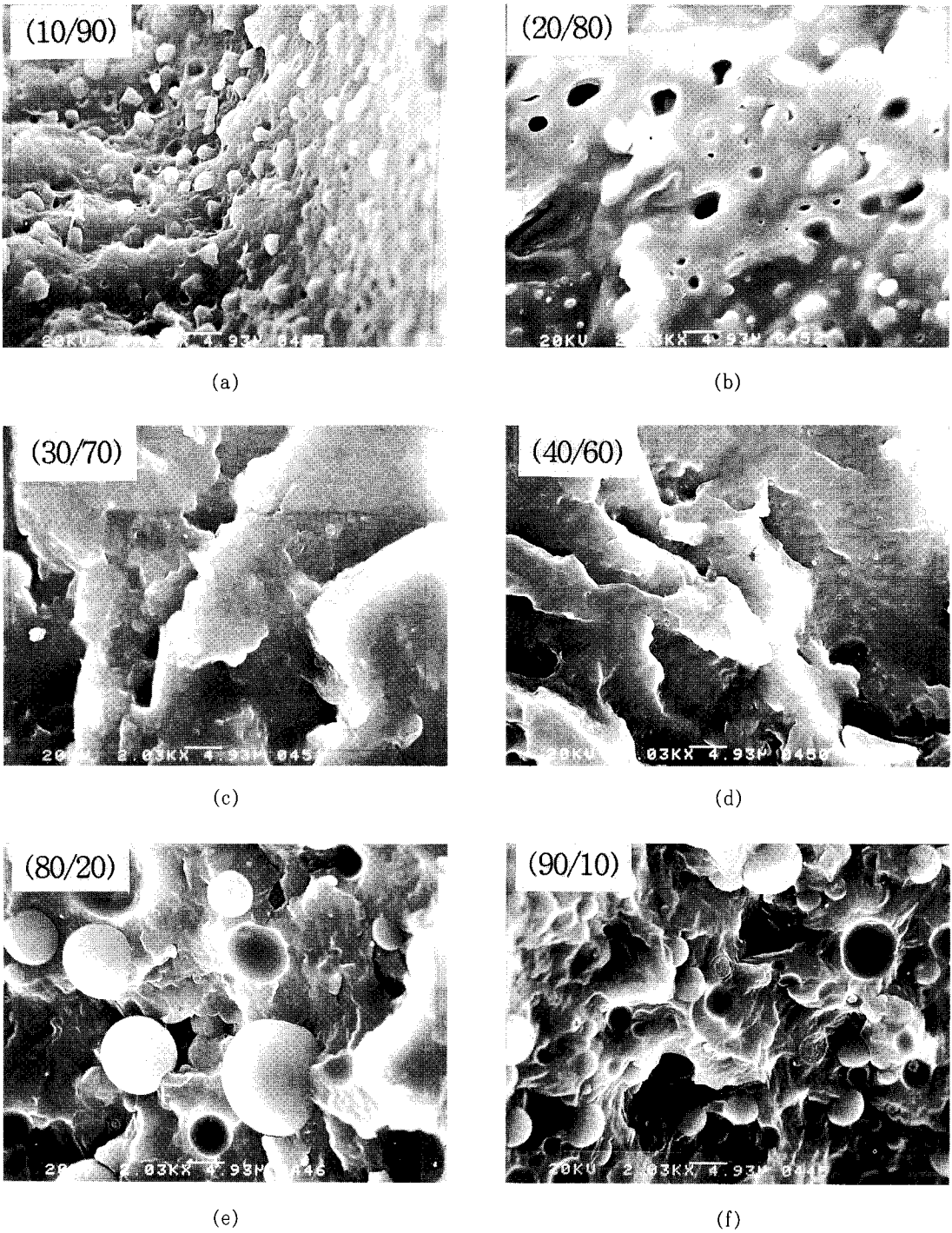
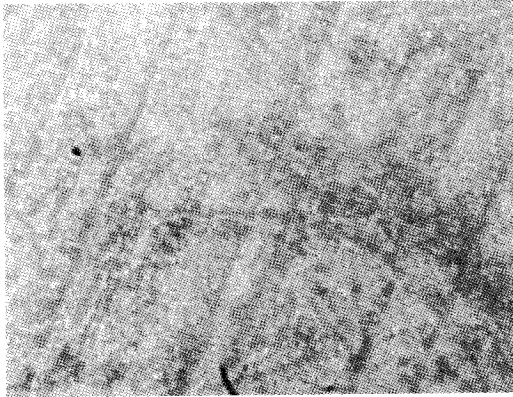
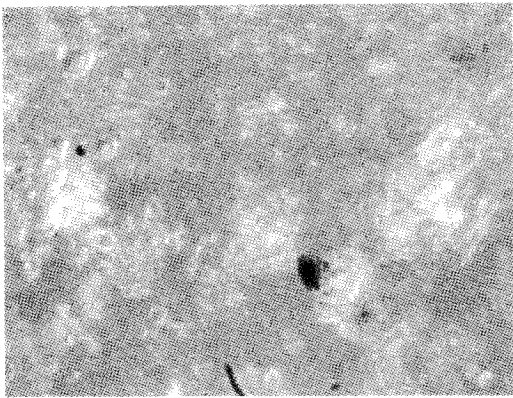


Fig. 11. Scanning electron micrographs of the cryogenically fractured surface of CPEE/EVA blends (× 2000).
Scale bar = 5µm



Before



After

Fig. 12. Biodegradational behavior of CPEE/EVA (30/70) blend after two weeks ($\times 1000$).

표면이 원형의 형태로 분해되고 있음을 알 수 있다. 이 결과는 기질인 EVA가 70% 조성인 경우에서도 미생물 접종에 의한 분해가 가능함을 보여준다. 따라서 CPEE/EVA 블렌드계는 추후 생분해성 소재로 응용 가능한 블렌드계임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

CPEE/EVA 각 조성별 블렌드계를 응용 블렌드하여 열적 성질, 인장강도 및 형태학적 관찰 등을 통하여 분석한 결과 DSC를 이용한 각 블렌드계의 열적 성질인 녹는점 변화 및 결정화 온도변화로부터는 CPEE의 조성이 10~20%의 경우는 약간의 miscibility를 보였고 인장강도 및 신장률 측정 결과로부터는

CPEE가 40% 조성까지 상업적으로 유용한 compatibility가 있는 것으로 나타났다. 이것은 SEM 관찰 결과 CPEE가 40% 조성까지는 CPEE가 분산상으로 기질인 EVA의 전체 면적을 골고루 감싸고 있는 형태학적인 모습을 보여주는 결과와 일치하였다. 또한 미생물 접종 전후의 시편의 표면변화를 Image analyzer로 관찰함으로써 이들 블렌드의 생분해성을 확인하였다.

결국 CPEE/EVA 블렌드계가 CPEE의 조성이 50~80%인 경우를 제외한 전 조성에 걸쳐 각각의 유용한 기계적 물성을 보임에 따라 VA 함량을 달리한 EVA와의 블렌드 연구 및 여러 응용면에서의 연구가 계속 추진되면 상업적으로 응용 가능한 물성과 분해성을 지닌 생분해성 고분자 재료로의 개발이 가능할 것으로 사료된다.

감 사

본 논문은 상공자원부의 공업기반기술개발 사업자금으로 수행된 연구의 일부이며, EVA를 제공해주신 한양화학(주)에 감사드립니다.

참고문헌

1. W. Schnabel, "Polymer Degradation : Principles and Practical Applications", Hanser International, München(1981).
2. R. T. Darby and A. M. Koplán, *Appl. Microbiol.*, **16**, 900(1968).
3. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Ferment. Technol.*, **52**, 393(1974).
4. Y. Tokiwa, T. Suzuki, and T. Ando, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1701(1979).
5. J. E. Potts, R. A. Clendinning, and W. B. Ackart, *American Chem. Soc., Polymer Preprints*, **3**, 629(1972).
6. J. P. Bell et al., U. S. NTIS. AD-A Rep., No. 009577(1979).
7. G. J. L. Griffin, *Adv. Chem. Ser.*, **134**, 159 (1974).
8. F. H. Otey and W. M. Doane, "Starch in Plastics", ed. P. L. Whistler, J. N. Bemiller, and E. F. Paschall, Academic Press, N. Y.(1984).

9. F. Gassner and A. J. Owen, *Polymer*, **33**, 2508 (1992).
10. Y. Kumagai and Y. Doi, *J Environ, Polym. Degrad.*, **1**, 81(1993).
11. R. T. Darby and A. M. Koplán, *Appl. Microbiol.*, **16**, 900(1968).
12. Y. Tokiwa and T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 444(1981).
13. H. J. Kang, T. W. Park, Y. J. Kim, and C. G. Lee, *Polymer(Korea)*, in Submitted.
14. H. J. Kang et al., "Study on the Synthesis and Evaluation of the Biodegradable Polymer(I)", Research Report of the Ministry of Commerce and Industry(1992).
15. H. J. Kang et al., "Study on the Synthesis and Evaluation of the Biodegradable Polymer(II)", Research Report of the Ministry of Trade, Industry and Energy(1993).
16. Japan Patent 91-229723(1991).
17. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
18. T. T. Wang and T. Nishi, *Macromolecules*, **10**, 421(1977).
19. A. R. Shultz and A. L. Young, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1677(1983).
20. E. A. MacGregor and C. T. Green Wood, "Polymer in Nature", John Wiley & Sons, London (1982).
21. E. Gattiglia, A. Turturro, and E. Pedemonte, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1411(1990).