

복합분해성 플라스틱 식품포장 필름의 제조 및 분해성

정명수^{1,*} · 이왕현¹ · 유영선¹ · 김혜영¹ · 박기문²

(주)오투기 중앙연구소, ¹멀티콤포스트코리아(주), ²성균관대학교 식품·생명자원학과

Manufacturing Multi-degradable Food Packaging Films and Their Degradability

Myong-Soo Chung^{1,*}, Wang-Hyun Lee¹, Young-Sun You¹, Hye-Young Kim¹ and Ki-Moon Park²

Research Center, Ottogi Corporation, ¹Multicom Post Korea Corporation

²Department of Food and Life Science, Sungkyunkwan University

Multi-degradable master batch (M/B) was prepared and 0.05 mm polyethylene (PP) food packaging films containing 0, 10, and 20% M/B were manufactured by inflation film processing. The films were exposed to UV radiation, fungi, and heat in order to observe their photolysis, biodegradability, and thermal degradability, respectively. While pure PP film maintained more than 70% of its original elongation after 8 weeks of UV radiation, an almost perfect loss in the elongation of PP film containing 20% M/B was observed. Significant decreases in elongation of PP films by heat treatment ($68 \pm 2^\circ\text{C}$) were also found in samples containing the multi-degradable M/B. By observing changes in film surface after the inoculation of fungi using scanning electron microscopy (SEM), the biodegradability of plastic films could be accelerated with the addition of multi-degradable M/B. The results of the mulching test in yard showed that adding multi-degradable M/B can effectively degrade plastic films in natural environmental conditions without interrupting the growth of plants.

Key words: multi-degradable master batch (M/B), polypropylene (PP) food packaging film, photolysis, biodegradability, thermal degradability, mulching test

서 론

합성수지라고도 불리는 플라스틱 소재는 자연에서 얻어진 나무, 종이, 돌, 금속, 유리 등에 비하여 화학적으로 만들어진 비교적 새로운 재료이지만, 물성, 가공성, 내구성이 우수하여 산업용 소재로부터 일회용 재료에 이르기까지 매우 광범위하게 그 용도가 확산되어 빠른 시간 내에 현대인의 풍요로운 일상생활과 산업발달에 큰 공헌을 해 왔다. 특히, 식품공업에서도 플라스틱은 각종 식품의 포장용 필름, 연포장재 및 용기의 제조를 위해서는 없어서는 안될 가장 중요한 소재로서 사용되고 있음은 두말할 나위조차 없다. 하지만 현재 상품화되어 있는 대부분의 식품포장용 플라스틱 재료는 반영구적이기 때문에 대량으로 방출되는 각종 폐비닐, 스티로폼, 플라스틱 용기 등을 폐기할 때에도 분해되지 않아 소각이나 매립에 따른 환경호르몬 누출, 매립지 확보의 어려

움, 맹독성의 다이옥신 검출, 폐기물의 불완전 연소에 의한 대기오염 발생 등과 같은 환경오염문제가 심각한 사회문제로 부각되었고 플라스틱이 '환경오염의 주범'이라는 비난의 대상이 된 것도 사실이다⁽¹⁻³⁾. 이러한 문제를 해결하기 위하여 사용할 때는 보통 플라스틱처럼 안전하고 간편하게 쓸 수 있고 사용 후에는 태양광선, 토양에 존재하는 미생물, 매립지에서 발생하는 열 등에 의하여 쉽게 분해되는 환경친화적이고 무해한 플라스틱인 분해성 플라스틱의 개발과 상용화가 절실한 시점이다.

미국, 일본, 독일, 이태리 등 선진 각국에서는 쇼팽백, 플라스틱용기 등의 분해성 수지 사용을 의무화하는 등^(4,5) 분해성 플라스틱의 실용화와 새로운 소재 개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있는데 분해성 플라스틱은 제조에 사용되는 소재와 분해되는 반응 기작에 따라 일반적으로 생분해성, 생방괴성, 광분해성 등의 세 종류로 나눌 수 있다^(6,9). 생분해성 플라스틱이란 미생물이 생산하는 poly-hydroxyl butyric acid (PHB), pullulan, hyaluronic acid(HA) 등과 같은 바이오폴리머나 alginate, cellulose, chitin질 등의 식물이나 동물에서 유래한 천연고분자를 원료로 하여 새로운 고분자 물질을 합성하여 제조되며 폐기시에 소각처리하지 않고 단순히 매립함으로써 미생물의 작용에 의해 수개월~2년 만에 물, 이산화탄

*Corresponding author : Myong-Soo Chung, Research Center, Ottogi Corporation, 160 Pyeongchon-dong, Dongan-gu, Anyang, Kyonggi-do 431-070, Korea
Tel: 82-31-421-2137
Fax: 82-31-421-2133
E-mail: mschung@ottogi.co.kr

소, 메탄가스 등으로 완전분해되는 플라스틱을 말하는데 인장강도, 내습성, 가공성 등의 품질은 우수하지만 주변환경에 의해 분해속도가 늦어질 수 있고 가격이 비싸기 때문에 식품포장재의 재료로는 거의 사용되지 않는다⁽⁶⁾. 생분괴성 플라스틱은 전분과 같이 자연적으로 분해되는 고분자물질을 polyethylene(PE), polypropylene(PP), polystyrene(PS) 등과 같은 기존의 플라스틱에 섞어서 만들어지는 것으로서 여기에 분해가속제로서 각종 첨가제를 넣어 분해를 촉진시켜 준다⁽⁷⁾. 이러한 종류의 분해성 플라스틱은 가격은 저렴한 편이지만 품질이 떨어져 쓰레기 봉투나 쇼핑백 등에 일부 사용될 뿐 내구성과 강도를 가져야 하는 식품포장용 용기의 재료로는 부적합하며 첨가하는 분해제의 양이 제한적이어서 도양에서 분해되는 속도도 생분해성 플라스틱에 비해 매우 느린 것으로 알려지고 있고 완전분해가 아닌 붕괴성인 단점이 있다. 한편, 광분해성 플라스틱은 기본적으로 태양광선의 자외선에 에너지에 의하여 고분자 고리가 끊어져 수지의 물리적 성질이 저하되고 궁극적으로 분자량이 낮아지게 되어 분해되는 플라스틱을 말하며 철, 니켈 등의 전이금속이온과 산화촉진제 및 광증감제 등을 첨가하여 고분자 주고리에 광분해성을 부여하거나 고분자 중합시 주고리에 광증감기로서 carbonyl기를 도입하여 290~315 nm 정도의 빛에너지를 가지는 자외선에 의해 광분해가 일어나게 한 것이다. 모든 플라스틱은 그 화학적 구조에 따라 각기 고유의 흡수파장과 속도를 가지고 서서히 광분해가 일어나지만 대체적으로 290 nm 범위의 자외선 에너지는 플라스틱을 이루고 있는 탄소와 수소간의 공유결합을 끊기에 충분한 것으로 보고되고 있다^(8,9). 더욱이 중합이나 공정시에 발생하는 약간의 화학적 결합이 있을 때는 광분해 반응이 더욱 촉진되는 효과를 가지는 것으로 알려지고 있다. 광분해성 플라스틱은 가격은 저렴하지만 현재까지의 기술로는 얇은 필름에만 적용이 가능하며 폐기된 플라스틱이 광분해 효과에 의해 분해가 일어나기 위해서는 반드시 태양광선을 필요로 하므로 일반적인 매립조건에서는 분해되기 어렵고 다분히 환경의존적이라 할 수 있다. 또한, 광분해에만 의존한 효과적인 분해성 플라스틱을 제조하기 위해서는 과도한 광증감성 첨가제를 사용해야 하므로 중금속오염의 위험성을 내포하고 있다는 사실도 문제점으로 지적되고 있다⁽⁹⁾.

앞서 언급한 3종류의 분해성 플라스틱의 특징과 기능을 동

시에 가지는 복합분해성 플라스틱이 최근 캐나다, 미국, 일본 등의 일부 선진국에서 연구, 개발되어 시판되고 있지만 가격적인 측면에서 상당히 고가이기 때문에 아직까지 국내에는 적용된 예가 거의 없다⁽¹⁰⁾. 일반적으로 도양에서 일어나는 복합분해 메커니즘은 다음의 3단계로 나누어 설명할 수 있다. 즉, 첫 번째 단계에서는 플라스틱에 함유된 생분해성 물질의 분해가 일어나 플라스틱의 구조가 다공성이 되어 물성강도나 신장률의 저하와 표면적의 증가 효과를 가져오며, 다음 단계에서는 산화촉진제에 의하여 자동산화이 일어나 화학적 분해가 발생됨으로써 분자량 저하 및 미립자화가 진행되고, 마지막 단계에서는 미생물이나 효소에 의한 본격적인 생분해가 일어나게 된다. 그러나, 실제 자연환경하에서는 이러한 분해 단계가 차례대로 일어난다기보다는 상호 동시 및 상호보완적으로 진행된다.

본 연구에서는 신선식품 트레이, 인스턴트 식품 용기, 패스트푸드 용기, 도시락 용기, 컵라면, 일회용 컵, 일회용 장갑 등의 제조에 이용 가능한 복합분해성 폴리프로필렌(CPP) 필름을 제조하여 식품포장재로서의 제품안전성과 열분해성, 광분해성 및 생분해성 등의 식품포장재로 사용한 후의 환경친화성을 평가하였다.

재료 및 방법

Master batch(M/B)의 제조

복합분해 기능을 갖는 M/B의 제조를 위한 성분들과 배합량을 Table 1에 나타내었다. 먼저 폴리프로필렌(PP, 삼성중합 화학 grade BB110)과 전분, 폴리카프로락톤(PCL), 광분해제, 벤조페논 등을 혼합기(kneader)에 넣고 두 개의 로터를 각각 20, 25 rpm으로 유지시키면서 30분간 1차 반응을 실시하였다. 이 혼합물에 탄산칼슘, 화학분해촉진제, 라디칼개시제, 자동산화제 및 각종 첨가물을 넣어 20분간 2차 반응을 행한 후, 170°C의 온도 조건에서 single extruder를 통과시켜 핫커팅(hot cutting)함으로써 지름 2~3 mm 정도의 pellet 형태로 M/B(MCC-103)를 제조하였다. 이상과 같은 방법으로 M/B를 제조하게 되면 혼합기(kneader)에서 높은 전단력이 용융 고분자에 가해지게 되어 고분자 사슬이 끊어지게 되므로 수많은 고분자 라디칼이 생성되는데 이 라디칼은 이후에 주위의 산소와 반응하여 자외선을 흡수할 수 있는 광민감군의 생성

Table 1. Compositions of master batch

Functions	Materials	Recipes
Biodegradable polymers	Polycaprolactone (PCL), Starch from corn and tapioca	40~50%
Inorganic filler	CaCO ₃ , CaO	20~30%
Stabilizer	Antioxidant (benzene propanoic acid etc.)	0.1~1.0%
Chemical degradation accelerator	1-st Transition metal, 2-nd Transition metal (ferrous stearate, copper stearate etc), Photo-degradation agents (benzoyl peroxide etc)	0.1~1.0%
Oxidation accelerator	Aromatic ketone group (benzophenone etc.), Organic acids (malic acid, citric acid etc), Sugars (sucrose, sorbitol etc)	0.1~1.0%
Oxidizable component	Unsaturated fatty acids	0.5~3.0%
Lubricant	Waxes	1.0~5.0%
Adhesive agent	Polypropylene (PP)	5~10%

Table 2. Medium for the culture of fungi

Fungi	ATCC No. ¹⁾	Medium
<i>Aspergillus niger</i>	9642	Potato dextrose agar
<i>Penicillium pinophilum</i>	11797	Harold's M40Y
<i>Trichoderma virens</i>	9645	Potato dextrose yeast agar
<i>Aureobasidium pullulans</i> var. <i>pullulans</i>	15233	Sabourauds agar
<i>Penicillium funiculosum</i>	11797	Potato dextrose agar

¹⁾Available from Korean Collection for Type Cultures.

을 유도하는 역할을 하게 된다.^(8,11).

필름의 제조

T-Die 필름 성형기(LABTECH Engineering사, Cast Film & Sheet Chill Roll Machine)를 이용하여 앞서 제조한 분해기능을 갖는 MCC-103와 PP를 혼합기에 넣어 혼합한 후 호퍼(hopper)로 이송하고 200~220°C의 single screw extruder와 실린더를 통과시켜 냉각한 후 평균 두께 0.05 mm의 필름을 가공하였다. M/B의 혼합비율은 무게기준으로 각각 0, 10, 20%으로 조정하였다.

식품포장재로서의 제품안전성 실험

한국보건산업진흥원의 규정에 따라 앞서 언급한 배합과 방법에 의해 제조된 MCC-103의 중금속 함량(mg/L), 과망간산칼륨 소비량(mg/L), 납 함량(mg/kg), 증발잔유물(mg/L), 카드뮴 함량(mg/kg) 등을 식품공전의 기구 및 용기·포장의 기준·규격 중 합성수지제 시험방법⁽¹²⁾에 의거하여 측정함으로써 식품포장재로서의 적합성 여부를 판정하였다.

광분해성 평가

광분해 시험은 ASTM D 3826-98 방법⁽¹³⁾으로 행하였으며, 자체 제작한 상자(160 cm×50 cm×50 cm) 내에 352 nm의 파장을 가지는 40 W 수은등(SANKYO DENKI F40T10BLB) 1개를 부착하고 상온에서 13×80 mm 크기로 절단한 필름 시료들을 공기 중에 노출된 상태로 수은등 10 cm 아래에 고정시켜 자외선 조사 시험을 행하였다. 7일 간격으로 시료를 채취한 후 인장시험기(Instron 5565)를 사용하여 인장속도 100 mm/min로 초기의 길이에 대비하여 필름이 끊어지는 지점까지 기계적으로 늘어날 수 있는 정도를 %로 측정된 신율(elongation) 변화를 6회씩 측정하여 평균값을 구하였고, 디지털카메라를 사용하여 광분해 시험 전후의 시편의 색상변화를 관찰하였다.

열분해성 평가

열분해성을 평가하기 위하여 시편을 13×80 mm 크기로 절단하여, 68±2°C, 상대습도 85%의 항온항습기에 넣고 7일 간격으로 채취하여 연신율의 변화를 6회씩 측정하여 평균값을 구하였고, 디지털카메라를 사용하여 열분해 시험 전후의 시편의 색상변화를 관찰하였다.

곰팡이에 의한 필름의 분해성 시험

ASTM G21-96의 방법⁽¹⁴⁾으로 필름의 분해성을 평가하였으며 그 과정은 다음과 같다. 한국 유전자은행에서 분양 받은

Table 3. Composition of nutrient-salts agar

Materials	Recipes
KH ₂ PO ₄	0.7 g
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.7 g
NH ₄ NO ₂	1.0 g
NaCl	0.005 g
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.002 g
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.002 g
MnSO ₄ · H ₂ O	0.001 g
K ₂ HPO ₄	0.7 g
Agar	15.0 g
Distilled water	1 L

5종류의 곰팡이 균주들을 Table 2에 나타낸 각각의 배지에 2번씩 계대배양한 후 형성된 포자를 백금으로 1 loop 취하여 포자덩이가 잘 분리되도록 흔들어 현탁액을 여과한 다음 균사체를 분리하였다. 분리된 각각의 균사체를 멸균된 플라스틱에 담아 곰팡이 포자 현탁액 1 mL에 1,000,000 ± 200,000 개의 포자가 포함되도록 하여 5 종류의 곰팡이가 같은 양씩 혼합된 포자 현탁액을 최종 접종원으로 사용하였다. 이때 혼합포자현탁배양액을 yellow tip으로 소량 취해 hemocytometer (SURERIER, Germany)를 이용하여 포자수를 측정하였다. 계산판은 1 mm² 크기의 총 9개의 구획으로 나뉘어져 있으며 4개의 모퉁이에 있는 구획의 포자수를 읽어 평균치를 구하였으며 이 과정을 4회 반복하여 1 mL에 포함된 포자수를 확인하였다. Table 3의 배합비로 제조된 최소 영양염 배지 위에 13×80 mm 크기의 필름 시편을 올려놓고 시편과 배지 전체가 젖도록 혼합 포자 현탁액을 스프레이 했다. 각각의 처리구 내의 중량 편차가 (0.001 g)이 되도록 조정하여 처리구당 4개씩 같은 방법으로 준비하여 28~30°C, 85% 상대습도에서 60일간 배양하면서 20일 마다 시편의 질량 변화를 관찰하여 평균값을 구하였다. 질량 측정은 시편을 배지로부터 꺼내어 증류수로 세척한 다음 1% HgCl₂ 용액에 2분간 침지함으로써 1차 살균을 행하였으며, 다시 85°C의 증류수로 세척한 다음 75% 알코올을 뿌려 2차 살균하여 필름의 표면에 생육한 곰팡이를 완전히 제거한 후 105°C dry oven에서 중량이 변하지 않을 때까지 시료에 따라 3~5시간 정도 건조함으로써 시행하였다. 또한, 생분해 과정 중에 발생하는 시편의 표면 변화를 알아보기 위하여 주사전자현미경(XL30 ESEM-FEG)을 사용하여 파단면을 관찰하였다.

야외 밀칭 시험

MCC-103을 20% 첨가하여 제조한 PP 필름을 60 cm×

Table 4. Results for safety tests for MCC-103 as a material of food packaging

Items	Contents	Regulation
Amount of heavy metal	Trace	Below 1.0 mg/L as Pb
Amount of lead (Pb)	Trace	Below 100 mg/kg
Consumption of KMnO ₄	1.3 mg/L	Below 10 mg/L
Evaporating residue	4.0 mg/L	Below 30 mg/L
Amount of cadmium (Cd)	Trace	Below 100 mg/L

40 cm 크기로 재단하여 야외 멸칭 시험을 수행하였다. 서강대 부지내의 화단 일부를 정리하여 잡풀을 제거하고 10 cm 높이의 이랑을 만들어 멸칭한 후 7주 동안 경시적인 변화를 관찰하고 디지털 카메라로 촬영하였다.

결과 및 고찰

식품포장재로서의 제품안전성

복합분해성을 가지는 PP 수지용 첨가제인 MCC-103에 대한 식품포장재 원료로서의 안정성을 평가한 결과 Table 4의 시험 결과에서 보는 바와 같이 모든 검사 항목에서 적합한 것으로 나타났다.

광분해성 평가

자외선 조사시간에 따른 각 시료의 연신율을 6회씩 측정하여 그 평균값의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 이 그림에 나타난 모든 평균 연신율에 대한 표준편차는 10% 이하로서 모든 data에 대하여 충분한 재현성이 있음을 확인하였다. 일반적으로 인장강도와 연신율은 광분해 실험에서 분해성을 평가하기 위하여 사용하는 중요한 기계적 물성이며 판단점에서 그 값들을 측정, 비교하여 분해성 여부를 판단하는데 그 중에서도 본 연구에서 측정된 연신율이 분해에 더욱 민감한 것으로 알려지고 있다^(15,16). Fig. 1에서 보면 순수 PP 필름의 경우에는 8주간의 자외선 조사 후에도 초기의 연신율이 70% 이상 유지되고 있는 반면, 복합분해성 물질인 MCC-103을 20% 첨가하여 제조된 PP 필름의 경우에는 8주간의 자외선 조사 후 초기 연신율의 0.5%만을 유지하고 있음을 볼 수 있다. Lee 등⁽¹⁰⁾이 생분해성 고분자 물질에 15~50%의 광분해성 M/B를 첨가하여 분해성 필름을 제조한 후 자외선을 조사하면서 조사 시간에 따른 연신율의 변화를 살펴본 결과 50%의 광분해성 M/B를 첨가한 경우에도 15주 후에야 초기의 연신율을 거의 잃어버리는 것으로 보고한 것과 비교해 볼 때 본 연구에서 사용된 MCC-103의 광분해능이 매우 우수함을 알 수 있다. 또한 ASTM D3826 규정에 의하면 광분해에 의한 분해종료점을 연신율이 5% 이하에 도달한 시점으로 정의하고 있는 것에 비추어 볼 때 본 연구의 결과에서 나타난 연신율의 감소는 이미 8주만에 광분해가 완료되었음을 의미한다. 이는 필름 제조시 분해성 M/B를 첨가함으로써 자외선이 Table 1에 나타난 바와 같이 M/B에 포함된 전이금속류, 벤조페논 등의 방향족 케톤류, 각종 광분해 촉진제 등에 의해 필름에 생성된 광민감균에 영향을 미쳐 광분해가 신속하게 진행되었음을 확인해 주는 결과이다. 순수 PP 필름도 물성의 감소가 어느 정도 일어나는 이유는 필름 제조시 발생

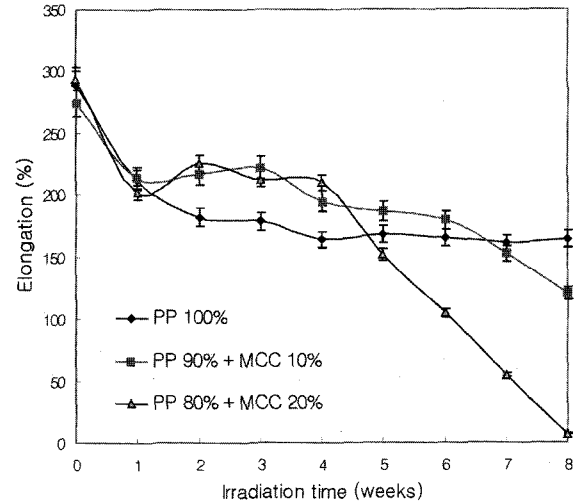


Fig. 1. Changes in elongation of films during UV irradiation.

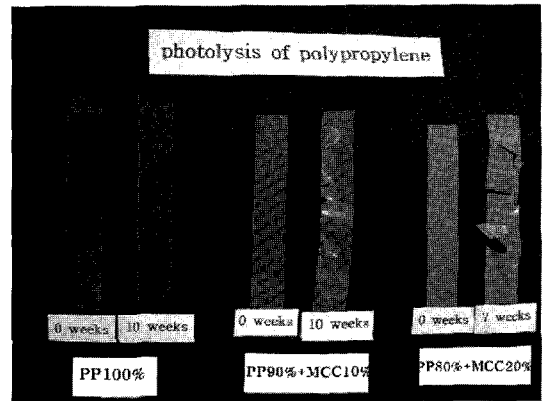


Fig. 2. Morphology of polypropylene films before and after UV irradiation.

되는 열에 의하여 산화가 일어나 케톤기가 생성되는데 이 부위가 광민감균으로 작용하여 다소간의 광분해가 진행되었기 때문으로 보여진다. 이와 같은 사실은 고분자의 내후성 실험의 결과로부터 이미 잘 알려져 있다^(8,17). 광분해 실험 전후의 필름 성상을 비교한 Fig. 2의 사진에서도 순수 PP는 10주 후에도 거의 변화가 없는 반면, MCC-103을 20% 첨가하여 제조한 복합분해성 필름은 7주 후에 이미 성상이 심하게 파괴되어 있음을 볼 수 있다. 이 결과로부터 복합분해성 필름은 시간이 경과함에 따라 바람, 빛물, 동식물 등의 자연에 의한 작은 힘에 의해서 필름의 형상을 잃고 아주 작은 조각으로 붕괴될 수 있음을 예측할 수 있다.

열분해성 평가

필름의 열분해성 실험 결과에서는 광분해성에 비해 시간이 경과함에 따른 연신율의 변화 속도는 다소 느렸지만 그 경향은 비슷한 양상을 보였다. Fig. 3은 시간 경과에 따른 연신율의 변화를 보여주는데 이 경우에도 광분해성 실험 결과와 마찬가지로 모든 값들은 6회씩 측정된 평균치로 나타내었으며 표준편차는 모두 10% 이내로 측정치의 재현성이 충분함을 확인하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이 순수 PP는

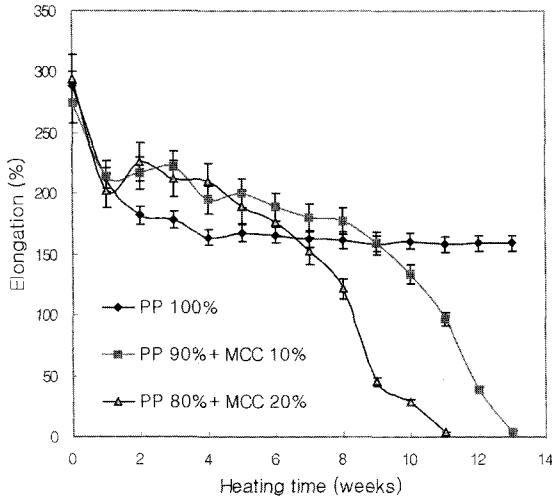


Fig. 3. Changes in elongation of films during heat treatment (68±2°C).

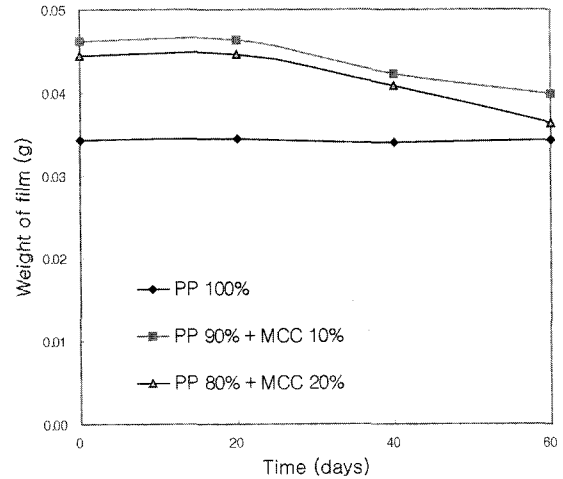


Fig. 5. Weight loss of polypropylene films after fungi inoculation.

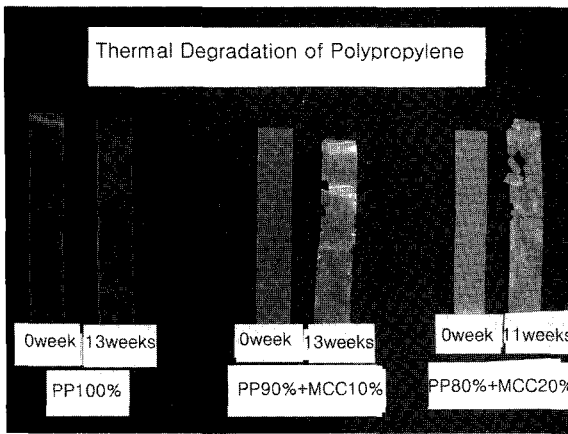


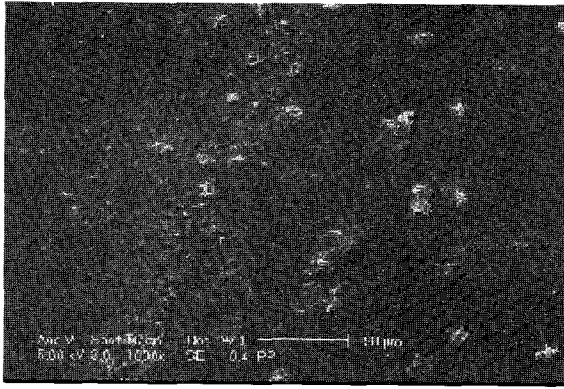
Fig. 4. Morphology of polypropylene films before and after heat treatment.

13주 후의 연신율이 초기의 50% 이상을 유지하고 있지만 MCC-103을 10% 첨가하여 제조된 필름은 13주만에 초기의 연신율을 거의 잃어버렸고, 20%가 첨가된 필름은 11주만에 초기의 연신율을 완전히 잃어버렸음을 알 수 있다. 이는 MCC-103의 첨가에 의해 열가소성 플라스틱의 일종인 PP가 주위의 온도가 높아짐에 따라 열에 의한 분해가 촉진된 결과라고 할 수 있다. 일반적으로 열가소성 수지는 적당한 환경조건하에서 발생하는 열에 의해서 여러 종류의 화학반응이 촉진되어 분해가 시작되는데, 그 중에서도 플라스틱에 소량 존재하는 철이온에 의하여 OH*와 같은 유리기가 생성되고 이들이 polymer와 반응하여 또 다른 유리기를 생성하게 되어 이들 유리기가 C-C 결합 부위에 반응함으로써 polymer의 결합이 분해되어 결과적으로 알코올, 케톤 등의 저분자물질로 분해되는 일련의 반응이 가장 중요한 것으로 알려져 있다^(18,19). 복합분해성 M/B에 포함된 전이금속화합물인 구리 또는 바나듐 화합물은 이와 같은 반응의 촉매 역할을 하여 반응을 촉진시키는 것으로 알려져 있는데, 본 연구의 결과에서도 플라스틱에 혼입된 MCC-103의 함량이 증가함에 따라 구리 및 바나듐에 의한 촉매 작용이 촉진되어 열분해가 가

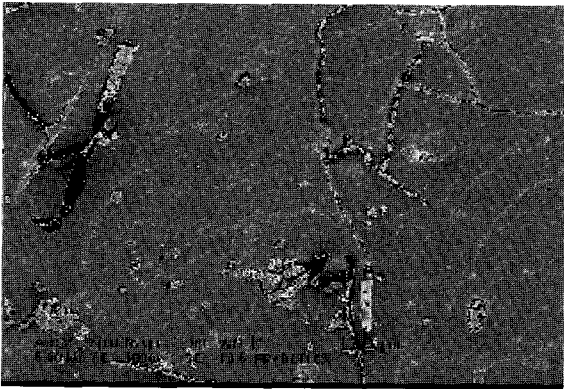
속화되었음을 추정할 수 있다. 열분해 실험 전후 필름의 색상 비교에서도 Fig. 4에서 보는 바와 같이 순수 PP는 13주 후에도 거의 변화가 없지만 MCC-103이 20% 첨가되어 제조한 필름은 11주만에 성상이 거의 파괴되어 있음을 확인할 수 있다.

생분해성 평가

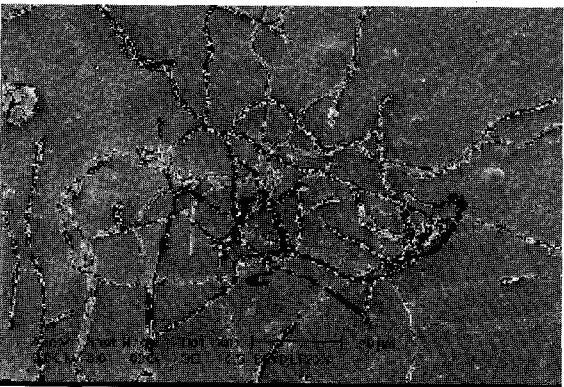
본 연구에 사용된 미생물 배양법에 의하여 필름의 생분해성을 평가하는 방법은 전통적으로 많이 사용되어 온 토양 매립에 의한 분해성 평가 방법에 비해 시간이 단축되고 여러 가지 조건을 일정하게 유지할 수 있는 장점이 있어 분해성 플라스틱의 개발 단계에서 실제 자연환경에서의 생분해도 측정 전단계로서 널리 이용되고 있다⁽²⁰⁻²³⁾. 본 연구에서는 ASTM (American Society for Testing and Materials)에서 규정하고 있는 플라스틱 수지에 대한 여러 가지 생분해성 평가 방법 중 초기 개발 단계에서 가장 일반적으로 사용되고 있는 토양 중에 가장 많이 존재하는 다섯 종류의 곰팡이에 의한 영향을 보고자 하였다. 3종류의 필름을 앞서 명시한 조건에서 60일간 생분해성 실험을 행하면서 시편의 질량 변화를 측정 한 결과는 Fig. 5와 같다. 이 그림에서 보는 바와 같이 일반 PP 필름의 경우는 배양일수 경과에 따른 질량 변화가 거의 없었으나 MCC-103을 첨가한 PP 필름은 시간이 지날수록 질량이 감소하는 경향을 보였고 분해되는 정도도 실험을 시작한지 60일이 지난 후에는 10% 첨가군보다 20% 첨가군이 더욱 뚜렷하게 나타나 시편의 질량 감소가 MCC-103의 양에 어느 정도 의존함을 알 수 있었다. 또한, 생분해 시험 중 곰팡이의 성장을 관찰하기 위한 Fig. 6(a)의 주사전자현미경 사진을 보면 순수 PP 필름의 경우 표면의 변화가 거의 관찰되지 않은 반면 MCC-103을 10% 첨가하여 제조한 필름은 Fig. 6(b)에서 보는 바와 같이 미세한 균열 사이로 곰팡이들이 침투해 들어간 모습을 살펴볼 수 있는데, 이는 Cole의 이론⁽²⁴⁾에서 살펴볼 수 있듯이 미생물들이 적절한 생존 환경 내에 존재하면 플라스틱 필름의 표면과 미세한 구멍 (micropore) 사이로 침투해 들어간다는 사실을 확인한 결과라고 할 수 있다. 또한, MCC-103 가 20% 첨가된 필름에 대한 생분해성



(a)



(b)



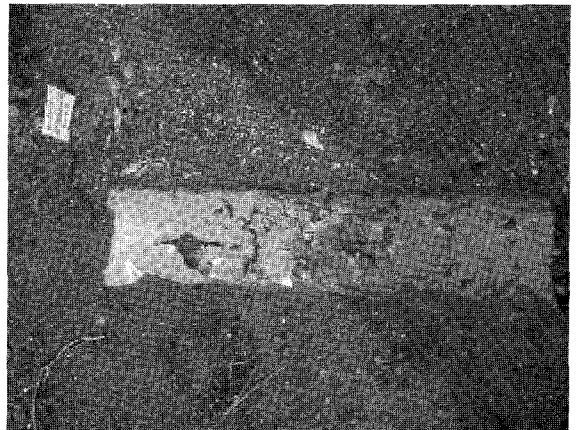
(c)

Fig. 6. Scanning electron micrographs of the surface of (a) PP 100%, (b) PP 90%+MCC 10% and (c) PP 80%+MCC 20% after 60 days of microbial attack.

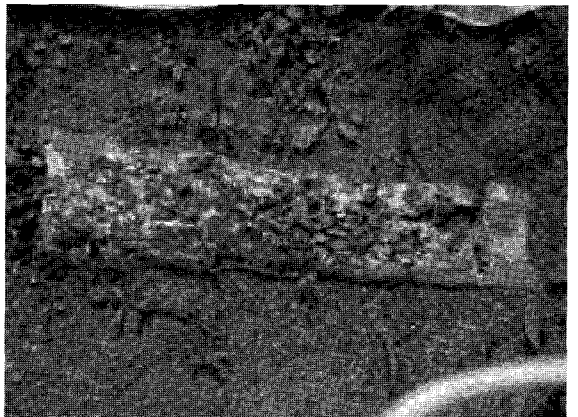
실험 결과인 Fig. 6(c)을 보면 미생물의 성장이 더욱 커졌음을 알 수 있는데 이 결과로부터 필름 내에 있는 생분해성 물질의 양이 미생물의 성장에 직접적으로 영향을 미치고 있음이 확인되었다. 이러한 필름 시편의 질량 변화와 표면 변화의 관찰 결과로부터 시간이 경과하면서 Table 1의 MCC-103에 포함된 전분, PCL, 당류 등의 생분해 가능한 물질들이 미생물에 의해 1차로 분해가 진행되고 그로 인하여 필름의 표면과 내부에 균열이 증가하여 고분자 플라스틱의 분자량이 점점 감소하게 됨으로써 완전분해로 진행될 가능성이 충분히 있음을 추정할 수 있다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. Visual changes of PP 80%+MCC 20% film during mulching test: (a) initial mulching in the yard of Sogang University (b) after 4 weeks and (c) after 7 weeks.

야외 멀칭 평가

분해성 M/B를 첨가한 PP 필름을 야외에 멀칭한 후에 일어나는 변화를 경시적으로 관찰한 결과는 Fig. 7과 같다. 서강대 부지 내의 화단을 정리하여 MCC-103을 20% 첨가한 분해성 PP 필름을 멀칭한 후 4주가 경과했을 때 Fig. 7(b)와 같이 필름 일부에 물리적인 파괴가 일어나면서 작은 조각으로 분해가 진행되었고, 7주 경과 후에는 Fig. 7(c)와 같이 대

부분이 붕괴되면서 식물의 생육이 왕성하게 나타났다. 따라서, 본 결과는 자연 환경에서도 고분자 플라스틱의 분해가 복합적으로 활발히 진행되면서 식물의 생육을 방해하지 않고 분해가 일어날 가능성이 있음을 시사한다.

본 논문에서는 각종 식품포장재의 재료로 사용될 수 있는 복합분해성 플라스틱의 분해성에 대한 기초적인 연구 단계로서 광분해성, 열분해성 및 생분해성을 개별적으로 행한 결과와 토양 시험의 가장 기본적인 단계인 야외 멀칭 시험 결과만을 보고하였지만, 쓰레기 매립지 등 실제 자연환경에서는 사용 후 폐기된 플라스틱에 본 연구를 위해 설정된 조건들보다 다양한 요인들이 복합적으로 작용하여 분해가 진행될 것이다. 따라서, 향후의 연구방향은 본 논문에서 설정한 UV 처리 조건, 열처리 조건 및 곰팡이 생육 조건을 복합적으로 고려하여 자연계에서의 실제 조건과 근접한 환경에서의 분해성 실험으로 이어져야 할 것으로 사료된다. 나아가 실험 대상 플라스틱 제품을 본 연구에서 사용된 비교적 얇은 필름에서 MCC-103을 첨가하여 제조된 두꺼운 식품 용기 쉼트르 확대 적용시켜 분해성을 평가해 보고자 한다. 또한, 본 연구의 생분해성 평가 시험에서는 곰팡이만을 실험 균주로 사용하였으나 향후에는 자연환경에 존재할 수 있는 호기성 및 혐기성 세균, 조류 등에 의한 영향에 대한 평가도 ASTM 표준에 의거하여 실시하고자 한다.

요 약

사용할 때에는 보통 플라스틱처럼 각종 식품의 포장용기로써 안전하고 간편하게 쓸 수 있고 사용 후에는 태양광선, 토양에 존재하는 미생물, 매립지에서 발생하는 열 등에 의하여 쉽게 분해되는 환경친화적이고 무해한 플라스틱인 복합분해성 플라스틱 필름을 제조하여 그 분해성을 평가하였다. 복합분해 기능을 갖는 master batch(M/B)를 제조한 후 필름 성형기를 이용하여 폴리프로필렌(PP)에 M/B를 각각 10%, 20%씩 첨가하여 평균 두께 0.05 mm의 필름을 가공한 다음 여러 환경인자들, 즉 자외선, 미생물, 열에 노출시켜 그 영향을 관찰하였다. M/B가 20% 첨가된 필름의 경우 자외선에 7주간 노출된 후 필름표면에 심한 균열이 발생하여 매우 취약해졌으며 인장시험기로 측정된 연신율도 M/B를 첨가하지 않고 제조된 필름에 비해 월등히 낮아짐을 확인할 수 있었다. 70°C에서 13주간 저장하면서 열분해성을 인장시험기로 측정한 결과에서도 M/B 첨가군과 대조군 간에 뚜렷한 차이를 관찰할 수 있었고 M/B를 20% 첨가하여 제조한 필름은 11주만에 성상이 이미 심하게 파괴되었음을 확인하였다. 또한 30°C, 85% 상대습도 조건하에서 필름의 시편을 곰팡이 혼합 현탁액과 함께 60일간의 배양시험한 후 주사전자현미경(SEM)에 의하여 필름의 표면을 관찰한 결과 M/B를 첨가한 필름들이 M/B를 첨가하지 않은 대조군에 비해 미생물에 의한 공격을 쉽게 받아 필름의 분해가 촉진됨을 알 수 있었다.

문 헌

1. Guillet, J.E. *Polymers and Ecological Problems*, pp. 45-60. Baum, B. and White, R.A. (eds.). Plenum Press, New York, USA (1973)

2. Brown, D.T. *Plastic Waste Management*, pp. 1-35. Mustafa, N. (ed.). Marcel Dekker Inc., New York, USA (1993)

3. Garcia, C., Hernandez, T. and Costa, F. Comparison of humic acids derived from city refuse with more developed humic acids. *Soil Sci. Plant Nutr.* 38: 339-346 (1992)

4. Narayan, R. Impact of governmental policies, regulations, standards activities on an emerging biodegradable plastics industry. In: *Biodegradable Plastics and Polymers*. Doi, Y. and Fukuda, K. (eds.). Osaka, Japan (1993)

5. Huag, J.H., Shetty, A.S. and Wang, M.S. Biodegradable plastics, a review. *Adv. Polym. Technol.* 10: 23-30 (1990)

6. Bloembergen, S., David, J., Geyer, D., Gustafson, A., Snook, J. and Narayan, R. Biodegradation and composting studies of polymeric materials, pp. 601-609. In: *Biodegradable Plastics and Polymers*. Doi, Y. and Fukuda, K. (eds.). Osaka, Japan (1993)

7. Doane, W.M. USDA research on starch-based biodegradable plastics. *Starch* 44: 292-295 (1992)

8. Scott, G. Photo-biodegradable plastics: their role in the protection of the environment. *Polymer Deg. Stabil.* 29: 136-143 (1990)

9. Albertsson, A.C., Barenstedt, C. and Karlsson, S. Susceptibility of enhanced environmentally degradable polyethylene to thermal and photo-oxidation. *Polymer Deg. Stabil.* 37: 163-168 (1992)

10. Lee, S.I., Sur, S.H., Hong, K.M., Shin, Y.S., Jang, S.H. and Shin, B.Y. A study on the properties of fully bio-photodegradable composite film. *J. Int. Industrial Technol.* 29: 129-134 (2001)

11. Shin, B.Y., Lee, H.B. and Cho, M.H. Photodegradation of HDPE film containing mechanically induced photosensitive groups. *Environ. Res.* 15: 31-40 (1995)

12. Korea Food and Drug Administration. Test method for plastics. Chapter 6. Standards for containers and packaging, pp. 28-60. In: *Food Code*, Seoul, Korea (2001)

13. ASTM D3826-98. Standard Practice for Determining Degradation End Point in Degradable Polyethylene and Polypropylene Using a Tensile Test. American Society of Testing and Materials, Philadelphia, USA (1998)

14. ASTM G21-96. Standard Practice for Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi. Annual Book of ASTM Standards. American Society of Testing and Materials, Philadelphia, USA (1996)

15. Jitendra, K.P. and Singh, R.P. UV-irradiated biodegradability of ethylene-propylene copolymers, LDPE, and I-PP in composting and culture environments. *Biomacromolecules* 2:880-885 (2001)

16. Shin, B.Y., Jang, S.H. and Jung, B.W. A study on the photo-biodegradable film containing calcium carbonate, starch and crab shell. *J. Int. Industrial Technol.* 25: 103-119 (1997)

17. Willet, J. Mechanical properties of LDPE/granular starch composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 54: 1685-1695 (1994)

18. Iring, M. and Tüddös, F. Thermal oxidation of polyethylene and polypropylene: Effects of chemical structure and reaction conditions on the oxidation process. *Prog. Polym. Sci.* 15: 217 (1990)

19. Nakasuka, S. and Andradý, A.L. Thermo-gravimetric determination of starch content in starch-polyethylene blend films. *J. Appl. Polym. Sci.* 45: 1881-1887 (1992)

20. Jung, B.W., Shin, C.H., Kim, Y.J. Jang, S.H. and Shin, B.Y. A study on the biodegradability of plastic films under controlled composting conditions. *J. Int. Industrial Technol.* 27: 107-116 (1999)

21. Ryu, K.E. and Kim, Y.B. Biodegradation of polymers. *Polymer Sci. Technol.* 9: 464-472 (1998)

22. Koenig, M.F. and Huang, S.J. Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives. *Polymer* 36: 1877-1882 (1995)

23. Na, K., Shin, E.K., Kim, Y.E., Kim, D.W. and Lee, K.Y. Preparation of biodegradable film using polysaccharides. *J. Res. Int. Catalysis* 20: 117-123 (1998)

24. Cole, M.A. *Agricultural and Synthetic Polymers*, p. 76. Graham, S. (ed.). American Chemical Science, Washington, DC, USA (1988)

(2003년 5월 26일 접수; 2003년 7월 23일 채택)