

조림묘목 멀칭매트 제조용 고분자의 물성 및 생분해성

김강재 · 김형진*¹ · 엄태진[†]

(2009년 7월 19일 접수: 2009년 9월 28일 채택)

Properties and Biodegradation of Polymer for Afforestation Seedling Mulching Mat

Kang-Jae Kim, Hyoung-Jin Kim*¹, Tae-Jin Eom[†]

(Received July 19, 2009; Accepted Sep. 28, 2009)

ABSTRACT

Characteristics of biodegradable polymers for mulching mat for seedling were investigated. The solvent solubility of polymers is highest in methylene chloride and chloroform. Tensile strength and breaking elongation of polymer dipped paper were increased to the 0.43-1.46 kN/m and the 0.03-0.26%, respectively. PLAs had showed lower glass transition temperature and melting point than those of polyester. As a result, PLA should be most suitable polymer for mulching mat manufacturing. After biodegradation of polymers by lipase, surface of polymers was change to more flat due to enzymatic degradation.

Keywords : afforestation seedling mulching mat, PLA, polyester, biodegradation

1. 서론

숲 가꾸기 사업의 시작은 조림이라고 할 수 있다. 조림 후 다년간 묘목의 착근과 안정된 생장을 돕기 위

해 제조작업과 덩굴제거 작업이 필요하며, 이에 인력과 경비가 막대하게 지출되게 된다. 성력적 산림작업을 위해 조림묘목의 착근을 돕고 묘목 주위 잡초번식 억제제를 위한 조림묘목용 멀칭매트의 개발이 절실히 요구된다.

• 경북대학교 농업생명과학대학 임산공학과(Dept. of Wood Science and Technology, College of Agriculture and Life Science, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea)

*1 국민대학교 임산공학과(Dept. of Forest Products, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea)

[†] 교신저자(corresponding author) :E-mail: tjeom@knu.ac.kr

멀칭(mulching)이란 농작물을 재배할 때 토양의 표면을 덮어주는 작업을 말하는 것으로 polyethylene, polyvinyl chloride 필름을 주로 사용하고 있다. 멀칭은 토양의 침식방지 및 수분유지, 지온조절, 잡초억제, 토양전염성 병원균 방지 및 토양의 오염 방지 등 많은 이점이 생기게 된다. 하지만 조림용 묘목재배에 멀칭이 사용되는 경우는 드물고 멀칭매트의 생분해성 및 환경에 대한 안정성의 평가가 미비하다. 따라서 조림묘목용 멀칭매트의 개발이 시급히 요구되고 있다.¹⁻³⁾

생분해성 플라스틱(Biodegradable Plastics)이라 함은 “자연계에 있어서 미생물이 관여해서 저분자화합물로 분해된 플라스틱(고분자화합물 및 그 배합물)”이라고 표현할 수 있다. 이 표현에서 “분해”라고 하는 말은 고분자화합물의 화학결합이 일부 절단되거나, 물리적 변화에 제품이 원래 형상을 소실하는 것으로서, 변화 후에도 대부분이 분자량이 큰 화합물로서 남아 있다고 하는 경우에는 분해되었다고 말할 수는 없을 것이다. 단순히 전분을 배합한 플라스틱, 즉 starch-filled plastics (SFP) 등이 충분한 자료도 없이 “분해성” 혹은 “생분해성”이라 불리고 있다.

미생물에 의해 만들어진 polyester는 미생물로부터 추출한 효소의 작용에 민감한 ester 결합을 가진다. 화합물들의 일반적인 종류는 poly(β -hydroxyalkanoates), 또는 PHAs라 일컬어진다. PHAs는 예비물질로서 박테리아에 의해 합성된다. 적당한 조건하에서는 *Alcaligenes eutrophus*는 PHAs를 건조 중량의 96%라는 어마어마한 양으로 축적할 수 있다. 다양한 종류의 탄소 기질을 이용하는 발효공정은 향상된 물리적, 열적 성질을 가진 고분자 물질을 만드는데 이용될 수 있다. 지금까지 PHAs는 유럽지역에서 샴푸 용기의 시험판매에만 사용되었을 뿐이다.^{4,5)}

Poly(lactic acid, PLA)는 강도 유지기간이 6개월에서 1년으로서 강도 유지기간이 길어야 하는 수술훈합실, 그리고 골절된 뼈의 접합재 등에 이용되어 왔으며 최근 PLA의 우수한 물성을 이용하여 필름이나 섬유 등과 같은 보편적 용도의 생분해성 플라스틱으로의 이용에 관심이 증대되고 있다.⁶⁻⁸⁾

본 연구에서는 육묘 멀칭매트 제조에 사용될 최적의 생분해성 고분자 탐색을 위해 국내·외에서 수집한 8종의 생분해성 플라스틱의 용제에 대한 용해성, 열

분석, 고분자 함침지의 강도 및 생분해도를 측정하였다.

2. 재료 및 방법

2. 1. 재료

국내에서 시판되고 있는 polyester (PES, Ire chemical Ltd., Korea) 1종과 상업적 용도에 따라 각각 제조된 7종의 Polylactic acid(PLA, NatureWorks Co., USA)를 본 실험에 사용하였다. 한편, 생분해성 고분자와의 비교실험을 위해 생분해성이 극히 낮은 Polyethylene (PE, SK chemicals Co. Ltd, Korea)을 사용하였다.

2. 2. 생분해성 고분자의 용해성

9종의 시료의 용해성을 평가하기 위하여 6종의 시약등급 용제 즉, 증류수(H₂O), acetone(CH₃COCH₃), chloroform (CHCl₃), cyclohexane(C₆H₁₂), methylene chloride(CH₂Cl₂) 및 tetrahydrofuran (THF, C₄H₈O)을 사용하였다. 시험관에 10 mL의 용제를 넣고 약 0.2 g의 시료를 투입한 후 180분 동안 가끔씩 교반을 하며 10분마다 용해도를 측정하였다.

2. 3. 열분석

생분해성 고분자의 녹는점과 변형온도(유리전이 온도)의 측정을 위하여 시차주사열량계로 10°C/min으로 승온시키며 30-300°C에서 측정하였다.⁹⁾

2. 4. 고분자의 생분해도 분석

2. 4. 1. 미생물에 의한 생분해도

39 g의 PDA(Potato Dextrose Agar)를 1 L의 증류수에 용해시킨 후 120°C의 autoclave에 15분 동안 멸균시킨다. 멸균시킨 용액이 70-80°C가 되었을 때 petri dish에 15 mL씩 넣은 후 용액을 건조시킨다. 만들어진 PDA 배지에 실내 환경에서 자라는 미생물을 10분 동안 포집하여 밀봉한 후 40°C의 항온기에서 3일 동안 배양하여 미생물 균을 수집하였다. 그 후 멸균된 clean bench에서 미리 만들어둔 배지에 8종의 생분해성 고분자 필름을 놓고 평면도말법으로 미생물 균을 배양한 후 30일 동안 관찰하였다. 일정 시간(5, 10, 15, 30일)

이 경과한 후 필름에 균을 제거하고 충분히 건조한 다음 무게를 측정하여 생분해도를 산출해 내었다.²⁾

2. 4. 2. 효소에 의한 생분해도

PES와 PLA를 잘 용해시킨다고 알려진 lipase (*Pseudomonas* sp.에서 추출)를 사용하였다. Lipase는 40-65°C, pH 5.0-10.0에서 최적 활성을 나타낸다. 본 실험은 실험 전 후의 중량감소를 이용하여 생분해도를 측정하였다. Phosphate buffer(pH 7.0), 고분자, 효소를 첨가하여 전체 부피가 10 mL가 되도록 하였다. 이 때 lipase의 투입량은 30 mg/L이 되도록 하였다. 이 반응물을 37°C, 180 rpm의 rotary shaking incubator에서 반응시킨 후 filter paper로 걸러 30°C의 dry oven에서 8, 16, 24 및 48 시간동안 건조 후 중량 감소를 측정하였다.^{10,14)}

한편, 생분해된 고분자의 표면을 실체현미경 (SDC-411, Samsung, Korea)을 이용하여 100배율에서 촬영한 후 imaging analysis software(i-solution, IMT Tech., Korea)로 3D 변환하여 확인하였다.

2. 5. 고분자 함침지의 제조

생분해성 고분자 함침지의 강도를 측정하기 위해 상기 용해도 실험에서 가장 용해도가 좋은 chloroform에 고분자를 투입한 후 1-1.5 시간동안 완

전히 용해를 시켰다. 그 다음 150×15 mm의 복사용지를 30 초간 함침하여 기건상에서 건조한 후 평균 함침량이 5 g/m²가 되도록 제조하였다.^{11,12)}

2. 6. 고분자 함침지의 물성

상기에서 제조된 고분자 함침지를 인장강도 측정기(Hounsfield H500M, England)를 이용하여 KS M 7024에 의거하여 인장강도와 신장율을 측정하였다.^{10,14)}

3. 결과 및 고찰

3. 1. 용해도 분석

Table 1은 6종의 용제에 의한 생분해성 플라스틱의 용해시간을 측정한 것이다. chloroform과 methylene chloride 용액의 경우 시간의 차이는 있지만 플라스틱의 용해가 완전히 일어난 것을 관찰할 수 있었다. 하지만 acetone과 tetrahydrofuran에서는 PLA 5와 PLA 7의 플라스틱만 완전한 용해가 일어났다.

따라서, chloroform과 methylene chloride 용제에서 용해성이 가장 우수하였고 용해시간은 methylene chloride으로 용해하였을 때에 가장 짧았다.

Table 1. Dissolution time and solubility of biodegradable polymer by solvents

		PE	PES	PLA						
				1	2	3	4	5	6	7
Distilled water	D.T.1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	S.B.2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Acetone	D.T.	-	-	-	-	-	-	90	-	90
	S.B.	0	0	0	0	0	0	100	2.3	100
Chloroform	D.T.	-	10	90	50	80	100	90	100	100
	S.B.	0	100	100	100	100	100	100	100	100
Cyclohexane	D.T.	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	S.B.	0	0	0.8	0.9	0.7	0.8	1.6	0.9	0.8
Methylene chloride	D.T.	-	10	65	65	70	70	70	70	70
	S.B.	0	100	100	100	100	100	100	100	100
Tetrahydrofuran	D.T.	-	-	-	-	-	-	90	-	110
	S.B.	0	26.2	35.9	0	0	0	100	0	100

1) : Dissolution time (min), 2) : Solubility (%)

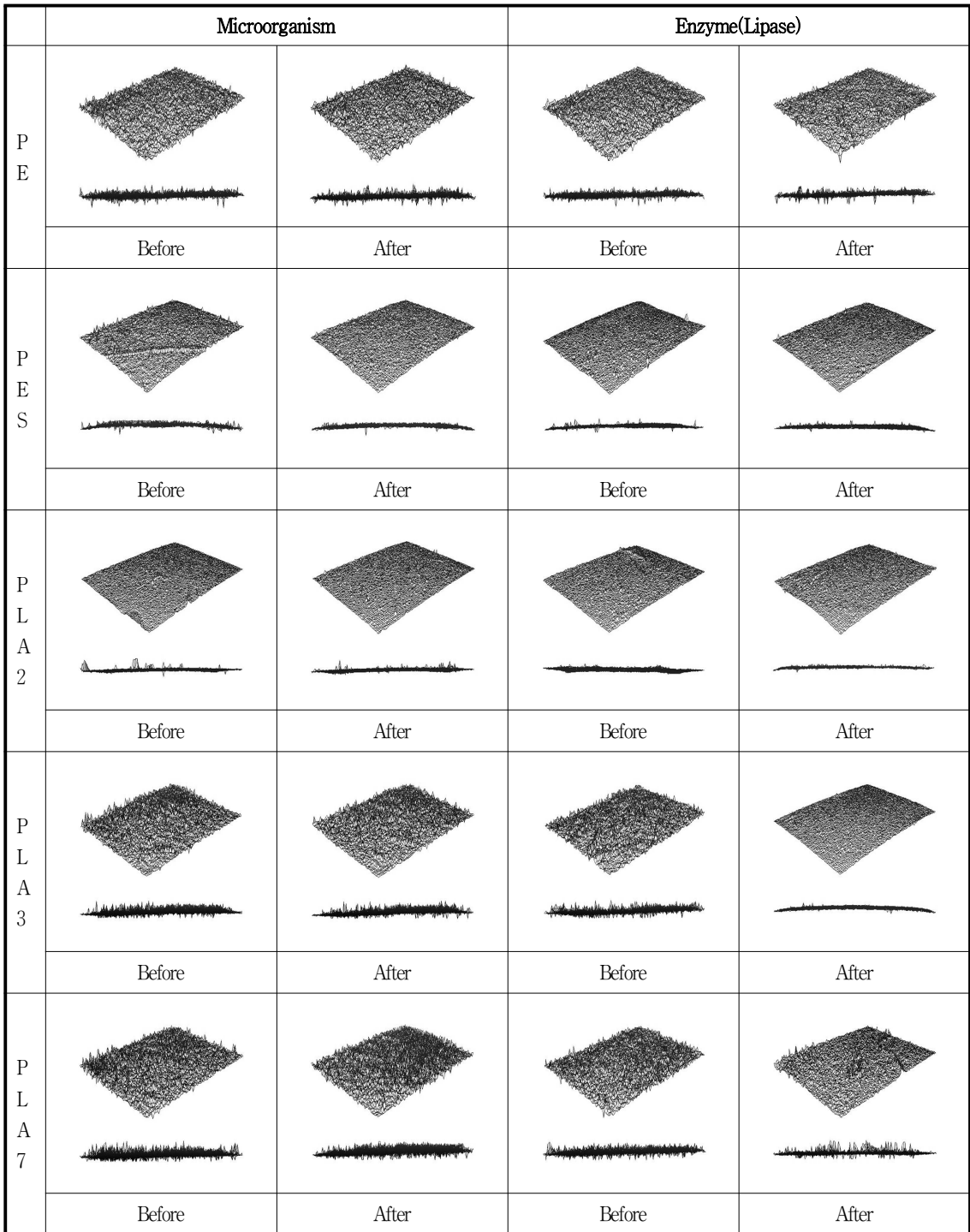


Fig. 1. 3D images of polymer films after biodegradable test.

Table 2. Glass transition temperature and melting point of biodegradable polymers

Polymer	Specific gravity	Tg (°C)	Melting temp. (°C)
Polyethylene	0.92	58	125
Polyester	1.25	125	220
PLA	1	1.24	83
	2	1.24	80
	3	1.24	60
	4	1.24	53
	5	1.24	55
	6	1.24	57
	7	1.24	55

3. 2. 생분해성 플라스틱의 열분석

Table 2는 생분해성 플라스틱의 유리전이온도와 녹는점을 나타낸 것이다. 현재 농업용 멀칭 비닐로 널리 사용되고 있는 polyethylene과 비교하여 8가지의 생분해성 플라스틱 모두 녹는점이 높게 나타나 내열성 면에서는 더욱 우수하였다. 그리고 유리전이온도는 polyethylene과 유사하거나 조금 더 높게 나타나 성형 및 가공이 용이한 재료임을 알 수 있었다.⁹⁾

Tg와 Mp를 관찰한 결과 polyester보다 PLA가 멀칭매트 제조 시 성형 및 가공이 더욱 용이할 것으로 보이며 두 고분자를 혼합하여 서로를 보완할 수 있을 것으로 보인다.

3. 3. 생분해성 플라스틱 film의 생분해도

Fig. 1은 미생물에 의한 생분해 실험을 한 생분해성 플라스틱의 3D image를 나타낸 것이다. 30일

반면에 lipase로 생분해 실험을 한 플라스틱의 표면 모두 실험 전보다 많이 고르게 변한 것을 볼 수 있다. 이는 플라스틱이 lipase에 의해 가수분해 되어 표면이 평활하게 되었기 때문이다.¹³⁾

하지만 PE는 미생물 및 lipase에 의해 표면의 변화가 나타나지 않았다. 따라서 PE는 생분해성이 없다고 할 수 있다.

Fig. 2와 Table 3은 lipase에 의해 생분해된 플라스틱의 생분해도를 측정된 결과이다. 효소에 의한 생분

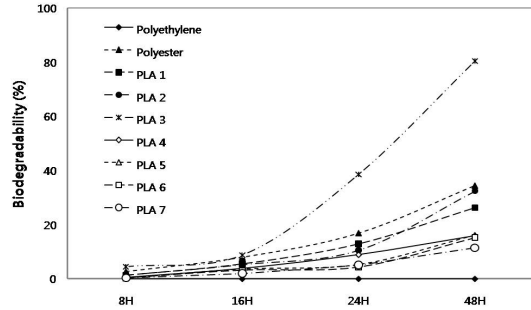


Fig. 2. Biodegradability of polymers by lipase.

Table 3. Weight loss of biodegradable polymer films by lipase

	Weight loss : mg			
	8 H	16 H	24 H	48 H
PE	-	-	-	-
PES	4	14	28	57
PLA	1	5	17	81
	2	2	11	58
	3	10	19	173
	4	2	15	32
	5	1	13	19
	6	1	9	12
	7	1	6	12

해성 평가의 가장 큰 장점은 다른 방법에 비해 짧은 시간에 행할 수 있다는 것이다.¹³⁾ 8시간이 경과할 때까지는 생분해도가 평균 1% 정도로 생분해가 거의 일어나지 않았으나 16시간 이후에는 효소에 의한 가수분해가 눈에 띄게 일어나는 것을 볼 수 있었다. 특히, 48시간 경과 후 PLA 3의 생분해가 약 80% 정도로 가장 많이 일어났다. 다른 플라스틱도 생분해량은 다르나 15-36% 정도의 생분해가 일어났다. 이는 생분해성 고분자의 분해가 일어날 때 비결정영역이 먼저 분해를 일으킴에 따라 구조가 파괴되기 때문이다.^{6,9)} 이것으로 보아 추후 멀칭매트 제조 시 환경 및 분해시기에 따라 다양한 종류의 플라스틱을 선택하여 사용할 수 있을 것으로 보인다.

3. 4. 고분자 함침지의 강도

Fig. 3과 4는 chloroform에 용해된 플라스틱에 중

이를 침지시킨 종이의 강도를 측정하였다. 인장강도와 신장률 모두 생분해성 고분자가 첨가된 종이에 높은 값을 나타내었다. 이는 섬유 사이사이에 플라스틱 분자가 침투하여 결합력을 높였기 때문으로 보이며 신장률 또한 플라스틱의 성질로 인해 증가하였다. PES와 PLA의 종류에 따라 인장강도(0.43-1.46 kN/m)와 신장률(0.03-0.26%)이 다양하게 증가하였는데 이것은 수집한 생분해성 고분자의 용도에 따른 특성이라 볼 수 있다.

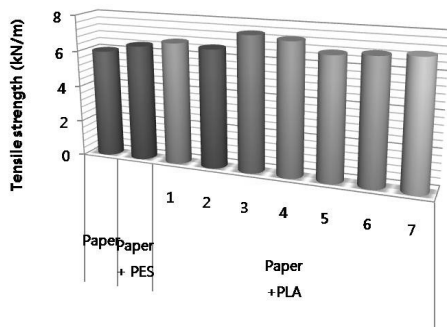


Fig. 3. Tensile strength of biodegradable polymer dipped papers.

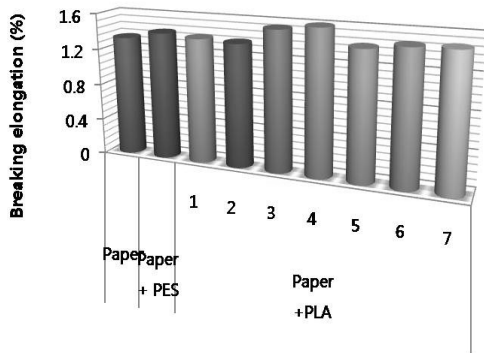


Fig. 4. Breaking elongation of biodegradable polymer dipped papers.

4. 결론

조림묘목 멀칭매트 제조 시 사용될 생분해성 고분자의 물리·화학적 특성에 대한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Chloroform과 methylene chloride 용제에서 우수

한 용해성을 보였으며 용해시간은 methylene chloride으로 용해하였을 때에 가장 짧았다.

2. PLA는 polyester에 비해 낮은 유리전이온도와 적당한 녹는점을 가져 멀칭매트 제조 시 성형 및 가공이 용이할 것으로 보인다.
3. 고분자의 Lipase에 의한 생분해도 실험 결과 PLA 3의 생분해도가 가장 우수하였다.
4. 고분자 함침지의 강도가 원지에 비해 인장강도와 신장률이 개선됨을 확인할 수 있었다.

사 사

본 연구는 산림청 2007년 산림과학기술개발사업인 “조림묘목용 기능성 생분해 멀칭매트 제조”의 지원에 의해 수행되었습니다.

인용문헌

1. 변종영, 착색 폴리에틸렌 필름 멀칭이 잡초의 발아, 발생 및 생장에 미치는 영향, 한잡초지, 5(1), 19-23(1985).
2. 변종영, 신향일, 권기원, 산림에서 예취, 멀칭 및 제조제 국부처리에 의한 칩덩굴 방제, 한잡초지, 26(4), 346-352(2006).
3. 이화래, 류정용, 윤혜정, 주성범, 박용, 다기능성 멀칭지의 개발 및 적용성 평가(제1보)-멀칭지의 저평량화를 위한 연구, 펄프·종이기술, 30(3), 38-45(1998).
4. Zini E, Baiardo M, Armelao L, Scandola M, Biodegradable polyesters reinforced with surface-moldified vegetable fibers, Macromol. Biosci., 4, 286-295(2004).
5. Zhaobin Qiu, So Fujinami, Motonori Komura, Ken Nakajima, Takayuki Ikehara, Toshio Nishi, Structure and properties of biodegradable polymer-based blends, Macromol. Symp., 216, 255-263(2004).
6. 박정희, 홍은영, 제사속도와 열처리에 따른 polylactic acid 섬유의 물성 및 생분해성 변화, 한국의류학회지, 30, 607-614(2006).
7. 임승순, 지방족 폴리에스테르의 생분해성에 미치는 구조 및 형태학적 영향, 공업화학, 13(5), 389-402(2002).
8. 이명자, 이명천, 신흥균, PCL/PLA 블렌드의 물성 및 생분해도에 관한 연구, Polymer(Korea), 22(1), 93-98(1998).
9. 정병욱, 신창호, 김영진, 장상희, 신부영, 퇴비화법에 의한 플라스틱 필름의 생분해도 연구, 공업기술연구소논문집, 27(1), 107-116(1999).

10. 김연철, 전해상, 장호남, 우성일, 효소에 의한 poly-caprolactone 생분해의 최적조건, 화학공학, 30(6), 718-724(1992).
11. 엄태진, 박성배, 폐지를 이용한 기능성 육묘지의 제조 (제2보)-육묘지 적성 시험-, 펄프·종이기술, 39(1), 30-37(2007).
12. 박성배, 엄태진, 폐지를 이용한 기능성 육묘지의 제조 (제1보)-기능성 약제의 거동-, 펄프·종이기술, 36(4), 41-48(2004).
13. 조강현, 조경숙, 이효혜미, 생합성 플라스틱 Poly- β -Hydroxybutyrate의 생분해와 토양온도의 관계, Korean Journal of Ecology, 21(3), 277-282(1998).
14. 조경숙, 최희식, 류희욱, 조강현, 박성연, *Alcaligenes latius*의 배양방법에 따른 생분해성 플라스틱의 생산특성, 환경생물학회지, 16, 47-66(1998).