

생분해성 고분자와 멀칭매트의 물성

김강재 · 김형진¹ · 엄태진[†]

(2010년 5월 16일 접수: 2010년 6월 11일 채택)

Properties of Biodegradable Polymer and Afforestation Seedling Mulching Mat

Kang-Jae Kim, Hyung-Jin Kim¹, Tae-Jin Eom[†]

(Received May 16, 2010: Accepted June 11, 2010)

ABSTRACT

Characteristics of mixing biodegradable polymers and polymer impregnated paper for mulching mat for seedling were investigated. The mixed film of 70% PLA was most easily biodegradable. The surface of polymer films were changed to more rough due to enzymatic degradation of lipase. Tensile strength and breaking elongation of PLA mixed films were increased to the 0.04-0.31 kN/m and the 0.17-0.96%, respectively. With higher PLA contents, intensities of ester originated carboxyl group(about $1,748\text{cm}^{-1}$) were increased. Physical properties of prepared mulching mats were increased with PLA contents and stiffness of mulching mat was not so much changed.

Keywords : *biodegradable polymer, afforestation seedling mulching mat, PLA*

1. 서론

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.¹⁻²⁾

생분해(biodegradation)란 효소의 활동, 살아있는 조직(박테리아, 균 등) 또는 그들의 분비 생성물과 관련되어 화학적 분해를 통해 발생하는 하나의 결과이다. 미생물학적인 악화는 세포내 및 세포외 효소 또는 이들로부터 생화학적으로 또는 화학적으로 분비되는 생성물에 의해 이루어진다. 거대조직은 먹을 수 있으며, 또는 고분자를 소화할 수 있고 기계적, 화학적 및 효소적

• 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

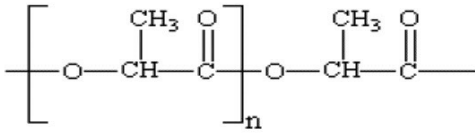


Fig. 1. Chemical structure of PLA.

노화가 발생한다. 고분자를 분해하기 위한 상호의존적인 자연의 조화라는 점에서 많은 다른 분해조작이 있다.³⁾

Poly(lactic acid, PLA, Fig. 1)는 식물속에 있는 발효당을 원료로 하는 생분해성수지이다. PLA는 일반적인 합성수지와 달리 그 원료를 식물에서 추출하기 때문에 인체와 환경에 무해하고, 자연적으로 퇴비화되어 분해되는 특성을 가지고 있기 때문에 1회용 포장용기 규제안이 시행되고 있는 현재 법령의 저축을 받지 않는 성형 원료이다. 이러한 PLA는 타제품 대비 저온에서 압출, 인제션, 열성형이 가능하므로 에너지경비가 저렴하고 투명도와 광택이 매우 양호하며(투명도 98%, OPS 92%, PP 88%) 높은 신축률을 가지고 있다.⁴⁻⁶⁾

Polyester(Fig. 2)는 ethylene glycol과 terephthalic acid로 구성된다. 이 이중결합이 styrene과 중합하여 복잡한 구조가 되는데, 그 수지를 유리섬유나 합성섬유와 합하여 매우 강력한 복합재료 만들 수 있다. Polyester는 자연계에서 미생물이 균체 외로 방출한 효소에 의해 분해되고 분해 생성물이 미생물에 의해 자화(資化)되기 때문에 완전히 소멸되는 것이다. 결국 분해 잔여물이 자연에 악영향을 주는 일이 없어 완전히 자연과 조화하는 재료이다.⁷⁾

본 연구에서는 이전에 조사된¹⁾ 최적의 PLA 1종과 polyester를 비율별로 혼합하여 고분자를 제조한 후 고분자 필름 자체의 특성 및 생분해성과 혼합 고분자를 함침시켜 제조한 멀칭매트의 물성을 측정하였다.

2. 재료 및 방법

2. 1. 재료 및 제조방법

국내에서 시판되고 있는 polyester (PES, Ire chemical Ltd., Korea) 1종과 이전 연구에서 생분해성

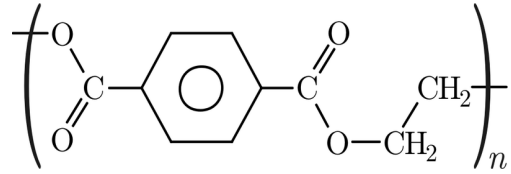


Fig. 2. Chemical structure of polyester.

이 가장 우수한 Poly(lactic acid(PLA, NatureWorks Co., USA)를 본 실험에 사용하였다.¹⁾ 이전의 연구에서 나타난 것처럼 생분해도와 물성에 변화를 주어 다양한 종류의 멀칭매트 제조용 고분자를 제조하기 위해 polyester와 PLA를 혼합 비율별로 제조하였으며 이에 대한 제반 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1과 같은 조건으로 polyester와 PLA를 혼합한 10 g의 고분자를 chloroform 200 mL에 투입한 후 1시간 동안 초음파를 가하여 완전히 용해시켰다.

용해시킨 고분자 용액은 다음 실험을 위해 film 및 종이에 함침시켜 sample을 제조하였다. 고분자 film의 경우 용액의 30 mL를 12×15 cm 틀에 넣어 기건상에서 완전히 건조시켜 평균 평량이 175~180 g/m²이 되도록 제조하였으며 고분자 함침 종이는 일반적으로 사용되고 있는 종이에 선행시험 후 적합한 원지 탐색을 위해 우선 B5용지(인쇄용지)를 함침시켜 평균 함침량이 5 g/m²이 되도록 만든 후 기건상에서 건조하여 함침 종이를 제작하였다.

Table 1. Physical properties of mixed biodegradable polymer

Polymer	Specific gravity	Mixing ratio
Poly lactic acid(PLA)	1.24	0 : 10
		1 : 9
		2 : 8
		3 : 7
		4 : 6
PES : PLA	1.24-1.25	5 : 5
		6 : 4
		7 : 3
		8 : 2
		9 : 1
Polyester(PES)	1.25	10 : 0

2. 2. 혼합 고분자 film의 생분해도

이전 연구¹⁾에서 사용한 lipase (*Pseudomonas* sp.에서 추출)를 사용하여 생분해 실험 전·후의 무게 감소를 측정하고 후 생분해도를 계산하였다.

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 시간 동안 건조 후 무게 감소를 측정하였다. 측정 후 film 표면의 분해정도를 파악하고자 비디오 현미경 (SDC-411, Samsung)을 이용하여 3D화상으로 관찰하였다.

2. 3. 혼합 고분자 film의 강도 측정

혼합 비율별로 제작된 고분자 film은 Table 2에 나타난 방법으로 인장강도와 신장률을 측정하여 그 특성을 비교하였다.

2. 4. 혼합 고분자 film의 IR 분석

PLA 고분자 농도에 따른 관능기 변화를 관찰하기 위하여 ATR-IR (ALPHA-P model, Bruker Co., Germany)를 이용하여 film 표면의 관능기를 측정하였다. IR 측정 시 조건은 다음과 같다.

Detector : DTGS detector
 Spectral range : 4,000-400 cm⁻¹
 Spectral resolution : 2 cm⁻¹
 Scanning : 32 counts / 1 sample
 Wavenumber accuracy : 0.01 cm⁻¹

2. 5. 멀칭매트 제조를 위한 고분자 함침 종이의 강도 측정

멀칭매트 제조 시 사용될 고분자를 선별하기 위하여 혼합비율에 따라 제조된 함침 종이의 인장강도, 신장률, 인열강도, 내절도 및 stiffness를 Table 2에 있는 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 혼합 고분자 film의 생분해성

Fig. 3은 비율별로 혼합된 고분자 film을 48시간 동안 생분해도 측정한 것이다. PLA의 함량이 40% 이상 이 되면 생분해도가 70% 이상으로 아주 높은 값을 보이고 있었으며 그 중에서도 70-80%의 PLA를 혼합한 경

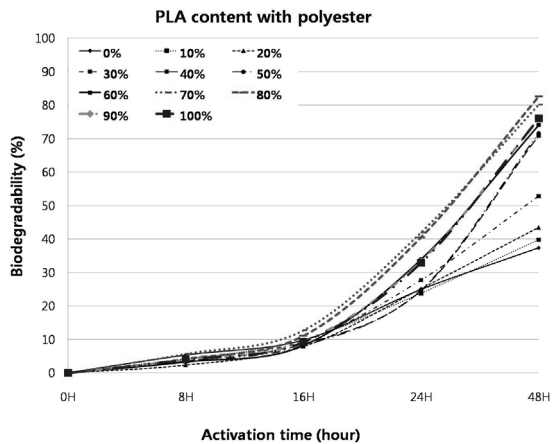


Fig. 3. Biodegradability of mixed polymers by lipase.

Table 2. Mechanical properties of film and polymer impregnated paper

Properties	Unit	Standard	Equipment
Tensile strength	kN/m		
Tensile index	N·m/g	KS M 7014	Hounsfield H500M, England
Breaking elongation	%		
Tear strength	mN	KS M 7016	Elmendorf paper tester, USA
Folding endurance	log10f	KS M 7065	MIT tester, Korea
Stiffness	clack	KS M 7077	Clack stiffness tester, Japan

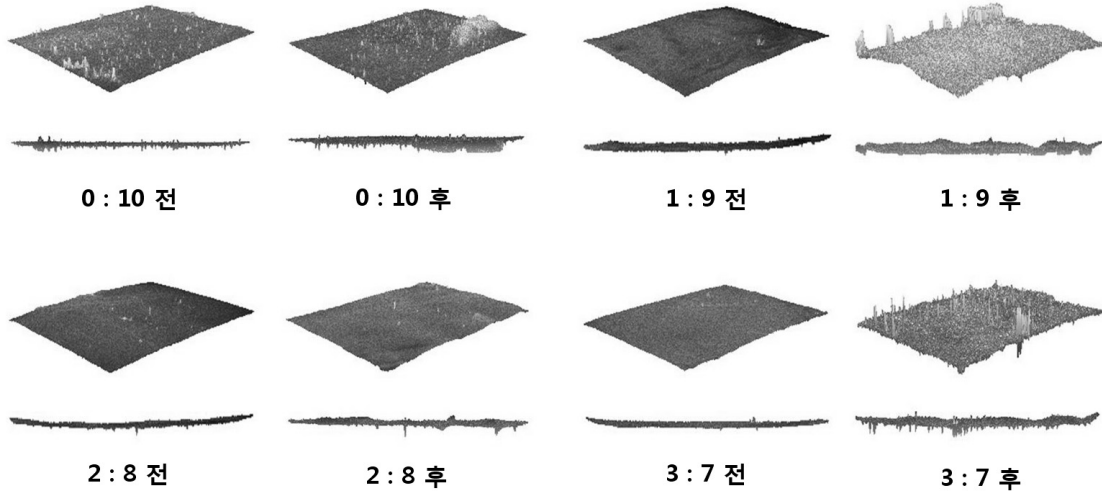


Fig. 4. 3D surface image of mixed polymers after biodegradable test.

우 가장 높게 나타났다. 생분해의 속도만 늦을 뿐 모든 sample은 생분해능을 가지고 있는 것으로 나타났다. 이는 고분자의 분해가 일어날 때 비결정영역이 먼저 분해를 일으킴에 따라 구조가 파괴되기 때문으로 보인다.^{4,8)}

Fig. 4는 24시간이 경과한 후 고분자 film의 표면을 3D image로 관찰한 것이다. 48시간이 경과한 후 고분자 film은 원래 형태의 70% 이상이 분해가 일어나 정확한 측정이 불가능하여 24시간이 경과한 후의 표면을 측정하였다. 그 결과 생분해도가 가장 높은 4종의 혼합 고분자 표면이 상당히 거칠어 졌음을 알 수 있었다.

따라서 묘목의 생육시기에 따라 고분자의 혼합량을

조절함으로써 생분해시간을 조절하여 묘목이 자랄 수 있는 최적 환경을 제공해 줄 수 있을 것으로 판단된다.

3. 2. 혼합 고분자 film의 강도

Fig. 5와 6은 혼합 고분자 film의 인장강도와 신장률을 측정하였다. PLA의 농도가 높아짐에 따라 강도가 증가하였다. 반대로 PLA의 함량이 높아짐에 따라 신장률은 낮게 나타났다.

이것으로 보아 묘목의 수종에 따라 고분자의 혼합량을 조절함으로써 적합한 멀칭매트를 제조할 수 있을 것으로 보인다.

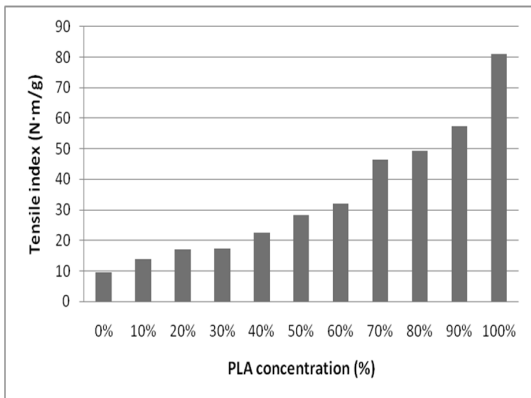


Fig. 5. Tensile strength of mixed polymer films.

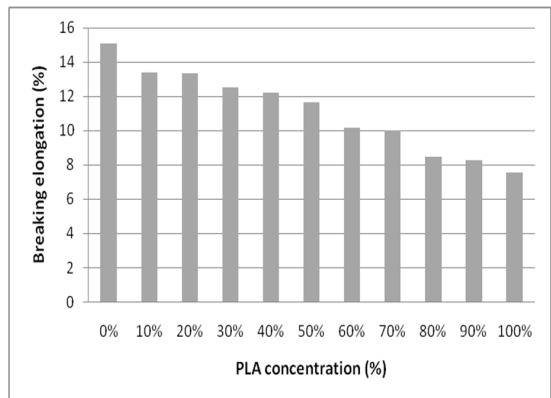


Fig. 6. Breaking elongation of mixed polymer films.

3. 3. 혼합 고분자 film의 IR spectrum

Fig. 7은 polyester, PLA 및 두 고분자 혼합 film의 IR spectra를 나타낸 것이다. 순수 polyester의 경우 1,707 cm^{-1} 부근에서 carboxylic acid 유래의 carboxyl group만 나타나는 것을 관찰할 수 있었으며 순수 PLA에서는 1,748 cm^{-1} 부근에서 ester 유래의 carboxyl group만 관찰되었다. 하지만 혼합 고분자 필름의 IR spectra를 보면 두 종류의 carboxyl group이 혼재되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 특히, 1700~1750 cm^{-1} 영역에서 PLA에 존재하는 ester계 carboxyl group과 PES에 존재하는 carboxylic acid계 carboxyl group의 차이가 분명히 나타나고 있다. 즉, PLA의 함량이 적으면 carboxylic acid계 carboxyl group의 peak가 우세하게 나타나지만 PLA 함량이 60% 이상에서는 ester 유래의 carboxyl group peak가 역전되어 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

3. 4. 고분자 함침 종이의 강도

Fig. 8과 9는 고분자 함침지의 인장강도와 신장률을 측정한 것이다. 종이에 고분자가 함침됨에 따라 인장강도는 증가하였다. PLA의 비율이 감소함에 따라 인장강도는 2.76 kN/m 에서 대체로 감소하는 것으로 나타나지만 그 편차가 적어 혼합비율에 따른 큰 강도변화는 없는 것으로 보인다.

신장률의 경우 PLA의 함량이 낮아짐에 따라 전체적으로 감소하는 경향이 뚜렷이 나타났다. 이것은 PLA

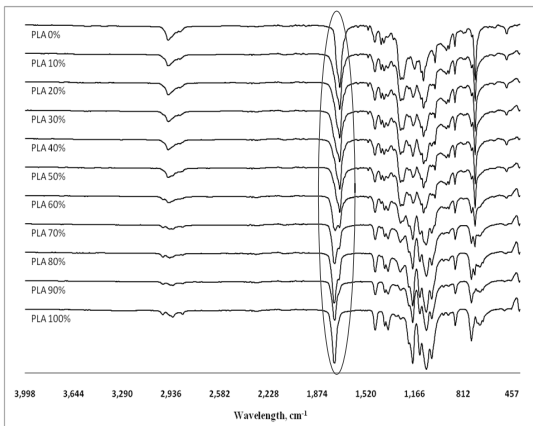


Fig. 7. IR spectra of mixed polymer films.

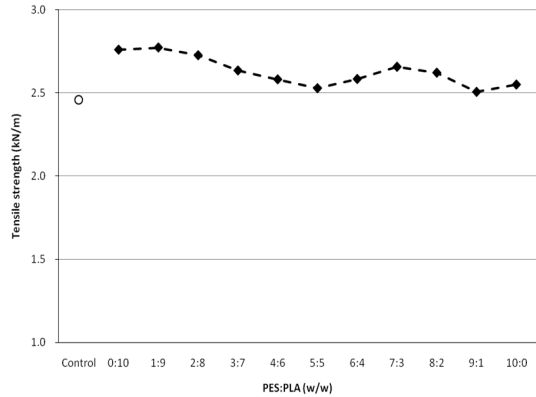


Fig. 8. Tensile strength of polymer impregnated papers.

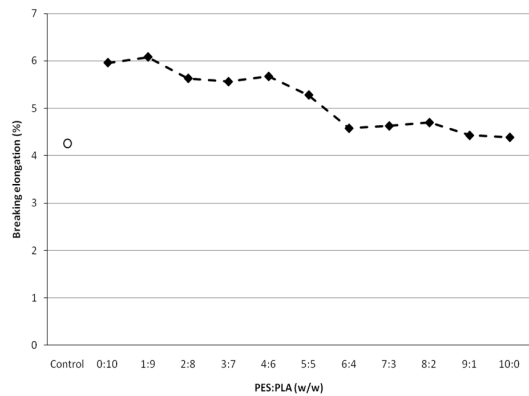


Fig. 9. Breaking elongation of polymer impregnated papers.

함량에 따른 인장강도의 경우보다 더욱 뚜렷한 경향을 보여 PLA의 함량이 강도보다는 신장률에 영향을 주는 것으로 보인다.

Fig. 10은 고분자 함침지의 인열강도를 나타낸 것이다. PLA의 함량에 따라 7.5-8.5 mN 의 값을 보이고 있지만 전체적으로 증감 추세를 발견하기는 어려웠다. 이것은 인장강도의 경우와 유사한 것으로 PLA의 함량 변화가 강도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 11은 혼합 고분자 함침지의 내절도를 측정한 것이다. 내절도는 PLA가 80% 혼합된 함침지에서 가장 높은 값을 보였으며 PES의 함량이 많아짐에 따라 내절도가 점차 높아지고 있었다. 하지만 혼합비율에 따라 큰 차이는 발견되지 않았다.

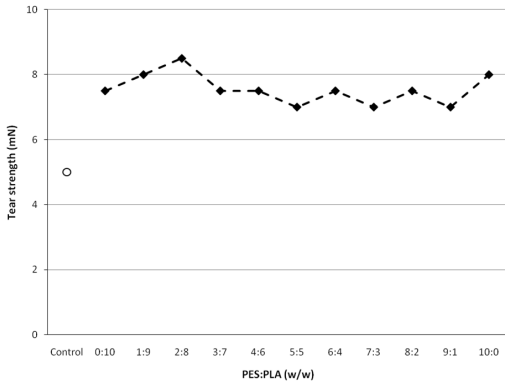


Fig. 10. Tear strength of polymer impregnated papers.

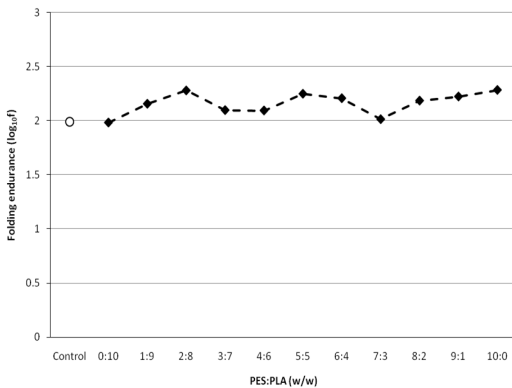


Fig. 11. Folding endurance of polymer impregnated papers.

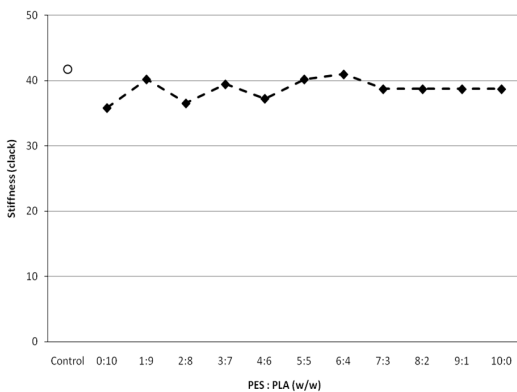


Fig. 12. Stiffness of polymer impregnated papers.

Fig. 12는 고분자 함침지의 stiffness를 측정하였다. stiffness는 control과 고분자 함침지간의 큰 차이가 나타나지 않았으며 고분자 함침지 사이에서도 큰 차이는 나타나지 않았다.

따라서 목목이 생육에 따라 고분자의 혼합량을 조절함으로써 멀칭매트의 강도를 조절하여 수중에 따라 적합한 매트를 제조할 수 있을 것으로 보인다.

4. 결론

조림목목 멀칭매트 제조 시 고분자의 혼합 비율 및 멀칭매트에 적용 시 나타나는 물리·화학적 특성에 대한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. PLA의 함량이 40% 이상일 때 혼합 고분자 film의 생분해도는 70% 이상으로 높게 나타났다.

2. 혼합 고분자 film의 인장강도는 PLA의 함량이 높을수록 강도가 높았으며 신장률은 PLA 함량이 높을수록 낮게 나타났다.

3. PLA의 함량이 높아질수록 ester계 carboxyl group의 peak가 우세하였다.

4. 고분자 함침지의 강도는 PLA의 함량에 따라 큰 차이를 보이지 않았으나 control보다는 높은 값을 보였다.

5. Stiffness는 control과 함침지가 거의 유사한 값을 보였다.

사 사

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

인용문헌

1. K.J. Kim, H.J. Kim, T.J. Eom, Properties and biodegradation of polymer for afforestation seedling mulching mat, KTAPPI, 41(4), 8-14 (2009).
2. H.L. Lee, J.Y. Ryu, H.J. Yoon, S.B. Joo, Y. Park, Development of Multi-Functional Mulch Papers and Evaluation of Their Performance -Studies for Reducing the Basis Weight of Mulch Paper-,

- KTAPPI, 30(3), 38-45(1998).
3. 김공수, 특수기능고분자, 도서출판 개신, 청주, 237-248(2001).
 4. 박정희, 홍은영, 제사속도와 열처리에 따른 polylactic acid 섬유의 물성 및 생분해성 변화, 한국의류학회지, 30, 607-614(2006).
 5. S.S. Im, Structural and morphological effects on the biodegradation of aliphatic polyesters, J. Korean Ind. Eng. Chem., 13(5), 389-402(2002).
 6. M.J. Lee, M.C. Lee, P.K. Shin, The properties and biodegradability of PCL/PLA blends, Polymer(Korea), 22(1), 93-98 (1998).
 7. 이기영, 조종수, 생분해성 고분자, 전남대학교 출판부, 광주, 20-77(1998).
 8. 정병욱, 신창호, 김영진, 장상희, 신부영, 퇴비화법에 의한 플라스틱 필름의 생분해도 연구, 공업기술연구소논문집, 27(1), 107-116(1999).