

ORIGINAL ARTICLE

생분해성 PLA-PBAT 블렌드 필름을 이용한 친환경 포트의 특성 연구

박한샘 · 강재련 · 송강엽 · 서원준 · 이선주 · 이원기*

부경대학교 고분자공학과

Study on Properties of Eco-friendly Pot with Biodegradable PLA/PBAT Blend Film

Han-saem Park, Kang-yeop Song, Jae-ryeon Kang, Wonjun Seo, SeonJu Lee, Won-Ki Lee*

Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Abstract

Since single-use disposable plastic usage has steadily been increasing, recent trends in polymeric research point to increasing demand for eco-friendly materials which reduce plastic waste. A huge amount of non-degradable polypropylene (PP)-based pots for seedling culture are discarded for transplantation. The purpose of this study is to investigate an eco-friendly biodegradable material as a possible substitute for PP pot. The blend of poly(lactic acid) (PLA) with poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) was used because of its good mechanical and flexible properties as well as biodegradation. After landfill, various properties of the blend pot were investigated by UTM, SEM, NMR and TGA. The results showed the tensile strength of the blend film rapidly decreased after 5 weeks of landfill due to degradation. From NMR data after landfill, the composition of PLA in the blend was decreased. These results indicate that the biodegradation of the blend preferentially occurs in PLA component. To investigate the effect of holes in pot bottom and side on root growth, a plant in the pot was grown. Some roots came out through holes as landfill period increases. These results indicate that the eco-friendly pot can be directly planted without the removal of pot.

Key words : Biodegradation, Poly(lactic acid), Poly(butylene adipate-co-terephthalate), Pot

1. 서론

전 세계적으로 가볍고 가공이 용이하고 저렴한 플라스틱의 사용량은 지속적으로 증가하고 있다. 플라스틱의 장점으로 인식되어 오던 느린 분해성이 플라스틱 일회용품의 급격한 사용증가에 따른 다량의 폐기물 발생으로 단점으로 작용되고 있다. 환경부에서 실시한 2012년

전국폐기물통계조사에 따르면 가정에서 배출되는 쓰레기 중 24%가 플라스틱이며, 종이를 제외하고 가장 많은 비중을 차지하고 있다 (Korea Biomaterials Packaging Association, 2012). 폐플라스틱의 약 60% 정도가 재활용 또는 에너지원으로 사용되고 있으나 (Ministry of Environment, 2012) 나머지는 매립이나 소각되고 있는 실정이다. 그러나 소각 시 발생하는 유해가스나 느린 분

Received 19 May, 2015; Revised 18 July, 2015;

Accepted 20 July, 2015

*Corresponding author : Won-Ki Lee, Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6451
E-mail: wonki@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

해성을 가진 폐플라스틱의 매립에 따른 장기간 토양오염을 유발한다. 폐플라스틱에 야기하는 대기 및 토양의 환경문제를 해결하기 위해 친환경 플라스틱 제품에 대한 관심이 지속적으로 증가하고 있는 추세이다.

생분해성 고분자는 석유유래 생분해성 및 바이오유래 생분해성 고분자로 나누어지는데 친환경성이며 재생 가능한 바이오 유래 고분자에 대한 관심이 상대적으로 높다 (Fig. 1, Müller, 2005). 바이오 유래 생분해성 고분자는 크게 천연, 미생물생산 및 biochemical 고분자로 나누어진다. 천연 생분해성 고분자는 원료가 천연물질이므로 환경 및 생체에 대한 친화력이 높으나, 대량 생산이 힘들고 물성을 임의적으로 조절하기가 어려운 것이 단점이다. 미생물 생산 생분해성 고분자는 미생물이 에너지 저장원으로 만들어 내는 에스테르형 고분자로서 대표적으로 poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)가 있다. PBAT는 공중합체로서 높은 열 안정성과 신율을 가지며 식품 포장, 원예 및 농업용 비닐봉지 등의 원료로 사용된다. Biochemical 생분해성 고분자는 뛰어난 생분해성을 가지고 물성의 인위적 조절이 훨씬 용이하고 대량생산도 가능하여 상업적 관점에서 유용한 재료로 평가되고 있는 추세이다 (Jiang 등, 2009). Biochemical 생분해성 고분자 소재 중 poly(lactic acid) (PLA)는 옥수수 전분을 발효하여 얻어지는 lactic acid를 토대로 합성되는데 물성이 우수하고, 우수한 환경친화성과 생체무독성

등으로 인하여 의학 및 친환경 분야에 다양한 용도로 사용되고 있다. 아울러 PLA는 D와 L 형태의 입체 이성질체를 가지고 있어 D체와 L체의 비율을 조절하면 무정형에서 결정성까지 다양한 물성을 갖는 PLA를 합성할 수 있는 이점이 있다 (Hirata and Kimura, 2010).

원예업계에서 흔히 사용되고 있는 육묘(育苗)포트(육묘포트: 묘목이나 식물을 담은 용기, 이하 포트)는 식물이 일정 크기 이상으로 성장하기 전까지 심겨져 보관되어지는 용기이다. 이러한 포트는 비교적 원가가 저렴하고 가공성이 좋은 polypropylene (PP)으로 제조된다. 2010년 기준으로 국내의 연간 PP포트에 담겨 판매되는 분화 및 초화류는 574백만 본에 이른다 (Choi, 2012). 사용 후, PP포트는 버려지는데 일부 소각을 제외하면 대부분 매립되는데 이러한 매립은 앞서 언급한 바와 같이 심각한 토양오염을 유발시킨다 (한국 바이오 소재 패키징 협회, 2012). 따라서 버려지는 폐 포트 발생량을 줄이기 위해 생분해성 고분자를 포트 재료로 검토하고 저 하였다. 본 연구는 토양 내에서 완전 생분해가 가능하며, 비교적 물성이 우수한 PLA/PBAT 블렌드 필름을 사용하여 포트를 제작하였고, 토양 내에서의 생분해성과 실용성을 고찰하였다. PLA/PBAT 블렌드로 포트를 제작할 경우, 기존 PP재질과는 달리 토양 내에서 완전 생분해가 되므로 환경적인 문제를 일으키지 않으며, 분갈이 시 포트를 제거하지 않아도 되며 포트를 제거하는 과정에서 일어날 수 있는 뿌리

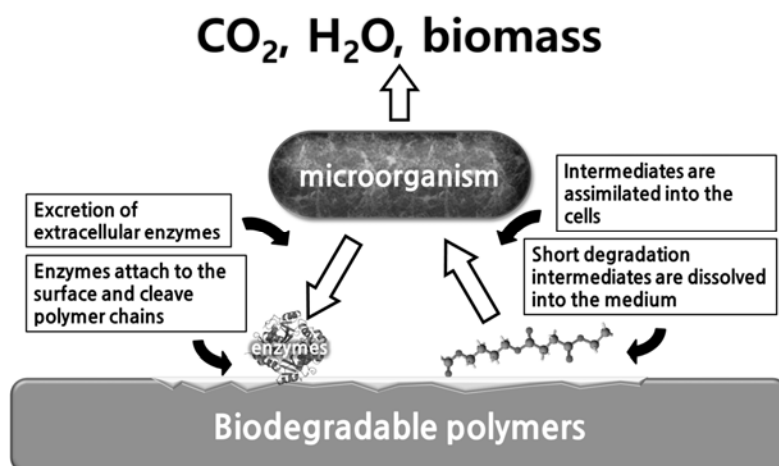


Fig. 1. Mechanism of biodegradable polymers (Müller, 2005).

손상을 방지할 수 있다. 토양 매립기간에 따른 샘플의 물성 변화를 H-nuclear magnetic resonance (H-NMR), thermo gravimetric analyzer (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscope (SEM), universal testing machine (UTM) 측정을 통해 포트 물성을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료 및 포트제작

본 연구에서 사용한 필름은 (주)NPI의 PLA/PBAT 블렌드 필름(두께 : 0.02 mm)으로 생분해성 시험방법인 KS M ISO14855-1에 의거하여 92.1%의 생분해성이 입증된 샘플을 사용하였다. Fig. 2는 생분해성 필름을 이용하여 제작한 포트의 모식도를 나타내었다. 포트의 형태 안정성을 위하여 3겹(0.06 mm)으로 제조되었다. 생분해 속도를 향상시키고 식물의 성장을 돕기 위해 포트의 옆면에 24개, 밑면에 4개의 지름 1 mm 구멍을 만들어 주었다. 구멍은 원활한 수분방출 기능과 더불어 뿌리가 포트 밖으로 성장할 수 있고 분해속도의 증진효과도 가져다 줄 수 있다. 매립에 따른 특성을 확인하기 위하여 배양토 내에 매립한 샘플화분을 5월에서 8월까지 14주간 옥외에 노출하고 주 2회 500 ml의 수분을 보충하여 매립시간 경과에 따른 특성 변화를 고찰하였다. 추출된 샘플은 증류수로 5회 이상 세척하고 충분히 건조한 후 측정하였다. 사용된 배양토는 배양토 전문기업인 땅심에서

판매되고 있는 분갈이 용토(원료 : 코코피스, 미사, 제라이트, 수피, 질석)를 사용하였다.

2.2. 분석

분해 전후의 블렌드 필름의 조성을 확인하기 위하여 d-chloroform을 용매로 하여 H-NMR (Jeol, Jnmecp 400)분석을 하였다. 열적특성은 TGA (Perkin Elmer, U.S.A, TGA 7)와 DSC (Mettler toledo, DSC1)을 이용하여 측정하였다. TGA와 DSC는 질소분위기 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다. 매립시간에 따른 필름의 표면 모폴로지는 SEM (TESCAN (Czech), VEGA II LSU)을 이용하여 측정하였고 기계적 물성은 UTM (Tinius Olsen, H1K-T UTM)측정을 통해 매립기간에 따른 물성변화를 확인하였다. UTM용 시편은 JIS K6301-3규격에 따라 제조하였다. 매립기간에 따라 각 5개의 시편을 정하고 최댓값과 최솟값을 제외한 나머지 3개의 측정값으로 평균을 구하였다.

3. 결과 및 토론

PLA는 옥수수, 감자 등에서 추출한 원료로, 미생물에 의해 가수분해 되어 물과 이산화탄소로 생분해되는 친환경 수지이다. PLA는 비중은 1.24이고 유리전이온도 (glass transition temperature, Tg)가 58 °C이며 용융온도(melting temperature, Tm)는 166 °C으로 우수한 기계적 물성, 가공성, 투명성, 생체적합성 등 많은 장점이

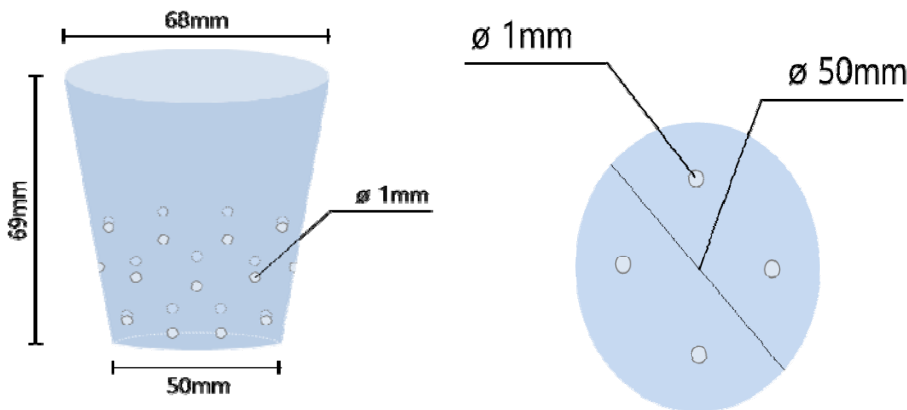


Fig. 2. Schematic representation of biodegradable pot.

있을 뿐만 아니라 분해 후 물과 이산화탄소만을 생성하므로 인체에 무해하고 환경오염을 일으키지 않아 포장, 섬유, 필름 등 상업적인 응용분야가 다양하다(Jang, 2008). 그러나 충격강도가 약하여 용도에 따라 다른 고분자와 블렌드하여 사용되고 있다. 한편, PBAT는 butylene adipate와 terephthalate의 교대로 결합된 부분결정성 공중합체로 Tg는 $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이며, Tm은 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이다. 넓은 용융점을 가지고 낮은 탄성계수와 강성을 띄지만 높은 유연성과 인성을 가진다(Jang, 2008). PLA와 PBAT블렌드는 PBAT의 카보닐기에 의해 부분적인 상용성을 보이며 기계적 물성들이 향상되었다고 보고되어 있다(Signori 등, 2009; Kanzawa and Tokumitsu, 2011).

매립에 따른 블렌드 필름의 생분해 특성을 알아보기 위해 필름을 실제 식물이 자라는 환경의 토양과 유사한 배양토에 매립하였다. 필름시편은 두께 0.02 mm , 가로 30 cm , 세로 20 cm 로 제작되었다. 매립 후 실내온도는 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지하고 주 2회 500 ml 씩 공급하였다. 매립한 블렌드 필름은 주단위로 수거하여 증류수로 수회 세척하고 충분히 건조한 후 물성을 측정하였다.

Fig. 3은 블렌드 필름의 매립 전후의 H-NMR 스펙트럼을 나타내었다. PLA의 COCH 피크는 $5.1\sim 5.2\text{ ppm}$ 에서 나타나며 CCH₃는 $1.5\sim 1.6\text{ ppm}$ 에서 특성 피크가 나타난다. PBAT의 경우, 8.1 ppm 에서 벤젠의 수소에

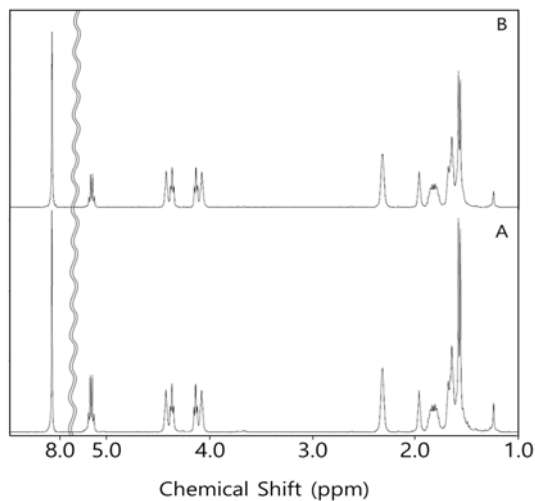


Fig. 3. H-NMR spectra of PLA/PBAT blend films before (A) and after landfill of 14 weeks (B).

해당하는 피크가 나타나며 $4.4\sim 4.3\text{ ppm}$ 과 $4.1\sim 4.0\text{ ppm}$ 부근에서 각각 테레프탈레이트의 OCH₂와 아디페이트의 OCH₂ 피크가 나타난다. 또한 2.3 ppm 부근에서는 COCH₂의 피크를 확인할 수 있다. Fig. 3A의 NMR 스펙트럼의 특성 피크, COCH (PLA)와 OCH₂ (PBAT)의 면적비를 이용하여 분해전 PLA/PBAT 블렌드 필름의 물조성이 7:3임을 알 수 있었다. Fig. 3B는 매립 14주 후 블렌드 필름의 NMR 스펙트럼을 나타내었는데 PLA와 PBAT의 특성피크 비율을 고찰한 결과, PLA의 특성피크인 $5.1\sim 5.2\text{ ppm}$ (COCH)에서의 상대적 면적비가 약 40% 감소되는 것(PLA/PBAT의 물조성이 4:3)으로 나타났다. 이러한 결과는 매립에 의한 분해는 PLA에서 선택적으로 일어남을 의미한다.

일반적으로 고분자는 분해가 진행됨에 따라 고분자사슬내의 절단이 일어나 사슬길이가 짧아지고 분자 간 결합에너지가 낮아져 분해온도 (degradation temperature, Td)가 낮아지게 된다. Fig. 4는 매립 전후의 필름의 TGA 결과를 나타내었는데 매립 후 14주가 지난 블렌드 필름이 매립 전에 비해 더 낮은 온도에서 열분해가 시작됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 매립에 따른 분해에 의해 열적 안정성이 낮은 저분자량의 사슬들이 부분적으로 생성되었음을 의미한다.

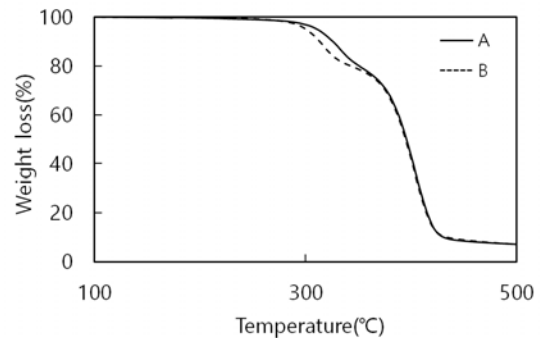


Fig. 4. TGA curves of PLA/PBAT blend films before (A) and after landfill of 14 weeks (B).

Fig. 5는 매립 시간에 따른 블렌드 필름에서 PLA의 ΔH 값 변화를 나타낸 것이다. 매립시간이 증가함에 따라 매립 전의 필름보다 ΔH 값이 높아지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 PLA의 경우 비정질 부분이 우선적

으로 분해되면서 결정화도가 높아지는 결과로 판단된다.

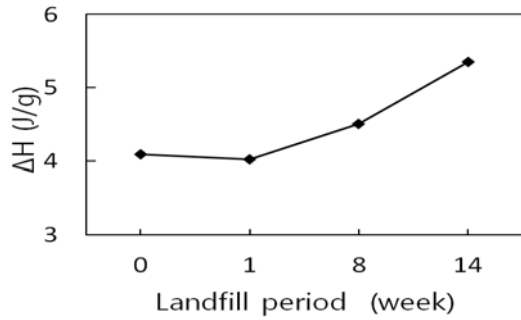


Fig. 5. ΔH of the samples with different landfill periods.

매립시간에 따른 필름의 표면 모폴로지를 Fig. 6에 나타내었는데 매립 전 블렌드 필름의 표면은 부분 상용성에 의해 미세 덩어리들이 관찰되고 매립 5주차까지는 표면 모폴로지에서 큰 변화를 보이지 않는다. 매립 8주차에

서는 토양의 하중이 집중된 영역 주변으로 오목한 형상의 부분적 분해 형상을 관찰하였다. 14주가 경과한 후의 필름의 표면 모폴로지는 부분 분해된 오목한 형상의 수가 증가하며 형상주위로 분해에 의해 균열이 명확히 관찰된다. 이러한 균열은 식물이 성장과 더불어 뿌리의 성장을 원활하게 해줄 것으로 판단되며 포트의 균열을 촉진 시키는 결과를 가져다 줄 것이다.

앞서 설명한 바와 같이 분해성 고분자 블렌드 필름으로 제작된 포트에서 구멍이 없는 경우, 매립 후 생분해가 일어나기 전까지는 뿌리의 성장에 한계가 있어 식물의 성장을 저해할 수 있다. 반면 매립 전에는 구멍 밖으로 뿌리가 나올 경우 유통과정이나 보관 시에 뿌리가 손상될 수 있다. 따라서 포트의 구멍이 식물생장에 끼치는 영향을 알아보기 위해 포트 내 식물을 심은 후 매립 전과 매립 후를 비교해 보았다. Fig. 7은 매립 한 포트 내 식물과 매립하지 않은 포트 내 식물의 8주 후 모습이다. 포트를 매립하기 전에는 뿌리가 포트 밖으로 자라지 않았으며

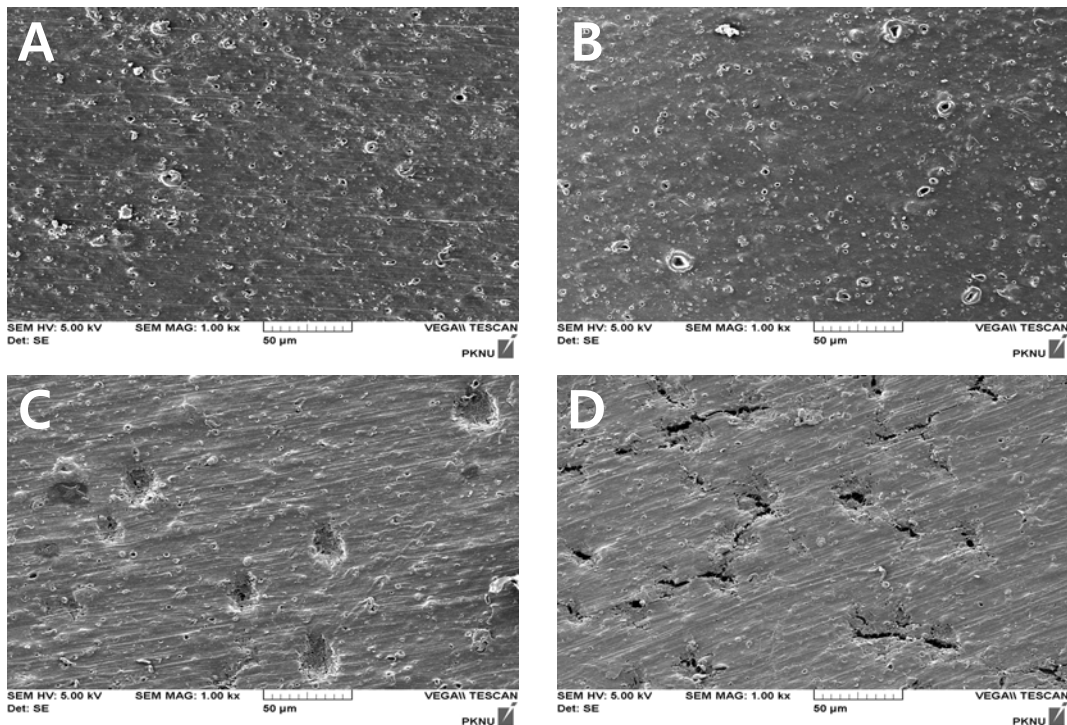


Fig. 6. SEM images of PLA/PBAT blend films with various landfill time : 0 week (A), 5 weeks (B), 8 weeks (C), and 14 weeks (D).

매립 후에는 구멍을 통해 뿌리가 나왔음을 확인할 수 있었다. 이는 식물의 뿌리가 가지는 굴수성과 배광성의 영향으로 매립 전에는 수분이 존재하지 않고 빛이 들어오는 외부로 뿌리가 성장하지 않다가 매립 후에 수분이 존재하며 빛이 투과되지 않는 토양으로 뿌리가 성장한 것으로 보인다. 따라서 식물의 성장속도 및 물성 변화를 고려하여 포트의 두께 및 구멍의 개수를 조절하면 매립 후 식물의 생장에 효과적임을 확인하였다.

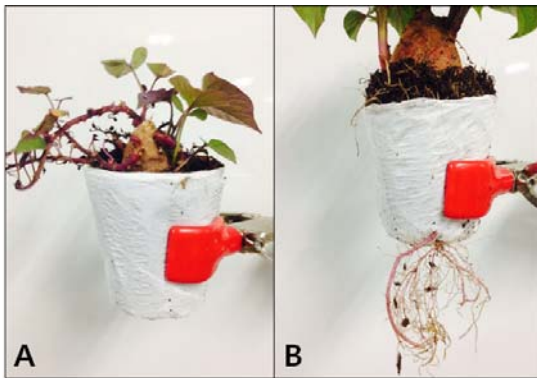


Fig. 7. Optical observation of plant growth in biodegradable pot before (A) and after landfill of 8 weeks (B).

앞서 모폴로지 측정으로부터 매립시간 경과에 따라 샘플의 분해가 촉진됨을 관찰하였다. Fig. 8은 매립 기간에 따른 시편의 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. 매립 전의 시편의 인장강도는 48.06 MPa이었으나 매립 5주차까지는 완만하게 감소하다가 이후 빠르게 감소함을 나

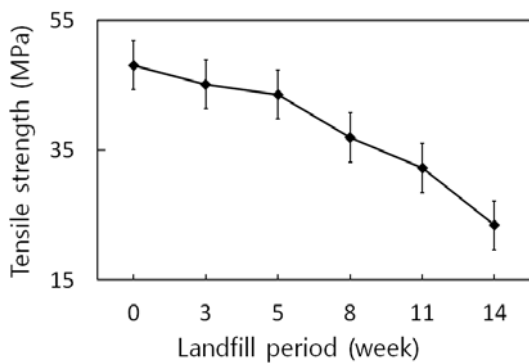


Fig. 8. Tensile strengths of films according to the landfill period.

타낸다. Fig. 6의 SEM 결과로부터 매립 5주차 까지 모폴로지에서 변화를 보이지 않았으나 그 후 분해가 빠르게 진행됨을 나타내었는데 인장강도의 결과도 유사한 경향을 나타내었다. 매립 14주차의 경우, 인장강도가 초기의 절반이하로 크게 감소함을 나타낸다. 매립시간의 증가에 따른 인장강도의 감소는 매립 후 뿌리의 성장력에 따라 포트의 분해 균열이 가속화될 수 있음을 의미한다.

4. 결론

본 연구에서는 생분해성 고분자인 PLA/PBAT 블렌드 필름을 이용해 분갈이 시 함께 매립이 가능한 친환경 포트를 제작하고 토양에 매립하였을 때의 특성을 고찰하였다. 블렌드 필름을 토양에 매립할 경우, 5주 이후부터 인장강도가 급격히 감소하는 것으로 나타났으며 유사한 결과가 모폴로지 측정으로부터도 확인되었다. 매립 전후의 H-NMR분석으로부터 PBAT보다 PLA의 분해가 선택적으로 일어남을 알 수 있었다. 친환경 포트는 매립 시 뿌리의 성장을 위해 측면과 바닥면에 일정한 간격으로 구멍을 뚫어놓고 실제 식물을 담은 상태에서 매립 전과 매립 후의 뿌리 성장을 확인한 결과, 매립 전에는 뿌리가 외부로 나오지 않았으며 매립 후부터 구멍을 통해 포트 밖으로 나와 성장하기 시작하였다. 매립 전에는 뿌리가 배광성과 굴수성에 의해 수분이 존재하지 않고 빛에 노출되어 있는 포트 외부로 성장하지 못하다가 매립 후 빛이 차단되고 양분과 수분이 공급됨으로써 포트 밖으로 나와 성장하기 시작한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 친환경 포트를 식물과 함께 매립 할 경우 생분해 정도가 식물의 성장속도에 미치지 못하더라도 뿌리의 성장력에 의해 분해균열이 증가하여 식물의 성장을 원활하게 할 수 있음을 의미한다. 결론적으로 친환경 포트는 식물을 담은 포트로서의 적절한 물성을 가지며 토양에서 분해성을 가짐으로 포트 제거없이 매립이 가능함을 보였다.

감사의 글

이 논문은 2014년 Capstone Design 교과목, Brain Busan 21과 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(2011-0010106).

REFERENCE

- Jiang, L., Liu, B., Jinwen Zhang, J., 2009, Properties of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate)/nanoparticle ternary composites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 7594 - 7602.
- Kanzawa, T., Tokumitsu, K., 2011, Mechanical properties and morphological changes of poly(lactic acid)/poly-carbonate/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend through reactive processing, *Appl. Polym. Sci.*, 121, 2908-2918.
- Kimura, Y., Hirata, M., 2010, Structure and properties of stereocomplex-type poly(lactic acid), Lim, L., Selke, S., Tsuji, H., in: *Poly(lactide acid)*, R. Auras (Ed.), Wiley, New Jersey, 59.
- Korea Biomaterials Packaging Association, 2012, <http://www.biopack.kr/info/info.php?id=bp35>.
- Ministry of Environment, 2012, National waste treatment research.
- Müller, R. J., 2005, Biodegradability of polymers: Regulations and methods for testing *in*: STEINBÜCHEL, A. (Ed.), *Biopolymers-General Aspects and Special Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 10, 365-374.
- Rural Development Administration, 2012, Monthly report (June): Auto-flowering plant seedling transplantation systems development.
- Signori, F., Coltelli, M-B., Bronco, S., 2009, Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylenes adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing, *Polym. Degrad. Stab.*, 94, 74-82.