

조림묘목 멀칭매트 제조용 생분해성 고분자

Biodegradable polymer for preparation of afforestation seedling mat

조정혜, 김강재, 엄태진

경북대학교 임산공학과

1. 서론

숲 가꾸기에서 조림 후 다년간 조림묘목의 착근과 안정된 생장을 돕기 위해 제초작업과 덩굴제거 작업이 이루어지며, 이에 인력과 경비가 막대하게 지출되는 상황에서, 조림묘목의 착근을 돕고 묘목 주위 잡초번식 억제를 위한 조림묘목용 멀칭매트의 개발이 절실히 요구되며, 이들의 생분해성 및 생태계에 대한 안정성 평가가 전혀 이루어져 있지 않다.

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 불리며 시중에 판매되고 있어 사회적으로도 혼란을 불러 일으키고 있다. 이것은 예컨대 “환경내 붕괴성”재료로 부르든지 하여 분해성 재료와는 구별되어야 할 것이다.

본 연구에서는 육묘 멀칭매트 제조에 사용될 최적의 생분해성 고분자 탐색을 위해 국내·외에서 수집한 8종의 생분해성 플라스틱의 용제에 대한 용해성, 열분석, 종이의 접착력 및 생분해도를 측정하였다.

2. 재료 및 방법

2. 1. 재료

국내에서 시판되고 있는 polyester(PES) 1종과 NatureWorks사로부터 구입한 중의 Polylactic acid(PLA)를 본 실험에 사용하였다. 한편, 생분해성 고분자와의 비교실험을 위해 일반적으로 생분해가 나타나지 않는 것으로 알려진 Polyethylene(PE)을 본 연구에 사용하였다. 표 1은 수집한 생분해성 고분자의 기본적인 특성을 나타낸 것이다.

Table 1. Physical properties of biodegradable polymer

| Plastic | Specific gravity | Company | Note |
|---------|------------------|-----------------------|------|
| PE | 0.92 | SK chemicals Co. Ltd. | |
| PES | 1.25 | - | |
| PLA | 2002D | NatureWorks | |
| | 2100D | | |
| | 3001D | | |
| | 4032D | | |
| | 4060D | | |
| | 7000D | | |
| | 8300D | | |

2. 2. 실험방법

2. 2. 1. 생분해성 고분자의 용해성

9종의 시료의 용해성을 평가하기 위하여 6종의 용제를 사용하였다. 시험관에 10ml의 용제를 넣고 약 0.2g의 시료를 투입한 후 180분 동안 가끔씩 교반을 하며 10분마다 용해도를 측정하였다.

2. 2. 2. 종이와의 강도

종이와 생분해성 고분자간의 접착강도를 측정하기 위해 상기 용해도 실험에서 가장 용해도가 좋은 Chloroform에 고분자를 투입한 후 1-1.5시간동안 완전히 용해를 시켰다. 그 다음 150×15mm의 복사용지를 dipping하여 기건상에서 건조한 후 평균 dipping량이 5g/m²이 되도록 하여 인장강도 측정기(Hounsfield H500M, England)로 인장강도와 신장율을 측정하였다.

2. 2. 3. 열분석

생분해성 고분자의 녹는점과 변형온도(유리전이온도)의 측정을 위하여 시차주사열량계로 10℃/min으로 승온시키며 30-300℃에서 측정하였다.

2. 2. 4. 생분해도 분석

1) 미생물에 의한 생분해도

39g의 PDA(Potato Dextrose Agar)를 1L의 증류수에 용해시킨 후 120°C의 autoclave에 15분 동안 멸균시킨다. 멸균시킨 용액이 70-80°C가 되었을 때 petri dish에 15ml씩 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) 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 10ml가 되도록 하였다. 이 때 lipase의 투입량은 30mg/L이 되도록 하였다. 이 반응물을 37°C, 180rpm의 rotary shaking incubator에서 반응시킨 후 filter paper로 걸러 30°C의 dry oven에서 8, 16, 24 및 48시간동안 건조 후 중량 감소를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 용해도 분석

Table 2. Dissolution ratio of biodegradable polymer by solvents

| Solvent | PE | PES | PLA | | | | | | |
|-----------------|----|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 2002D | 2100D | 3001D | 4032D | 4060D | 7000D | 8300D |
| D.W | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetone | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 2.3 | 100 |
| Chloroform | 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Cyclohexane | 0 | 0 | 0.8 | 0.9 | 0.7 | 0.8 | 1.6 | 0.9 | 0.8 |
| Dichloromethane | 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Tetrahydrofuran | 0 | 26.2 | 35.9 | 0 | 0 | 0 | 100 | 0 | 100 |

Table 2는 6종의 용제에 의한 생분해성 고분자의 용해도를 측정된 것이다. Chloroform과 dichloromethane 용액에서는 시간의 차이는 있지만 플라스틱의 용해가 완전히 일어난 것을 관찰할 수 있었다. 하지만 증류수와 다른 용제에서는 일부 고분자만 용해되는 것으로 나타났다.

3. 2. 생분해성 고분자와 종이의 강도

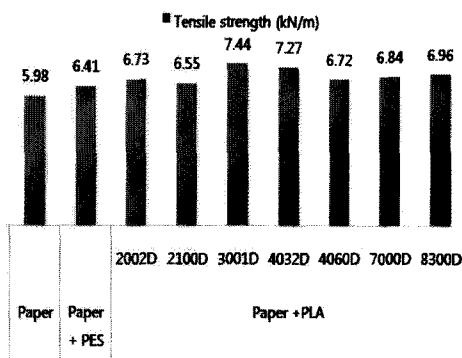


Fig. 1. Tensile strength of biodegradable plastic dipped papers.

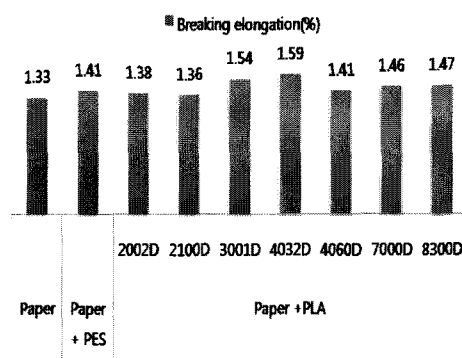


Fig. 2. Breaking elongation of biodegradable plastic dipped papers.

Fig. 1과 2는 용해한 고분자 혼합액에 종이를 침지시킨 종이의 강도를 측정된 것이다. 인장강도와 신장률 모두 생분해성 고분자가 첨가된 종이에서 높은 값을 나타내었다. 이는 섬유 사이사이에 플라스틱 분자가 결합하여 인장강도 및 신장률이 더 높게 나타났다. 이러한 증가는 종이에 플라스틱이 결합하여 발생한 증가요인으로 결합력이 증가하였다고 볼 수 있다.

3. 3. 생분해성 고분자의 열분석

Table 3은 생분해성 고분자의 DSC 측정 결과이다. polyethylene과 비교하여 8가지의 생분해성 고분자 모두 녹는점이 높게 나타나 내열성 면에서는 더욱 우수하였다. 그리고 유리전이온도는 polyethylene과 유사하거나 조금 더 높게 나타나 성형 및 가공이 용이한 재료임을 알 수 있었다. 한편, 현재 농업용 멀치 비닐로 널리 이용되고 있는 polyethylene과 비교하여 PLA는 유리전이점이 상대적으로 낮고 적당한 녹는점을 가지고 있어 멀칭매트 제조 시 성형 및 가공이 더욱 용이할 것으로 보인다.

Table 3. Glass transition temperature(Tg) and melting point(MP) of biodegradable plastics

| Plastics | Specific gravity | Tg (°C) | MP (°C) |
|-----------|------------------|---------|---------|
| PE | 0.92 | 58 | 125 |
| Polyester | 1.25 | 125 | 220 |
| PLA | 2002D | 1.24 | 83 |
| | 2100D | 1.24 | 80 |
| | 3001D | 1.24 | 60 |
| | 4032D | 1.24 | 53 |
| | 4060D | 1.24 | 55 |
| | 7000D | 1.24 | 57 |
| | 8300D | 1.24 | 55 |

3. 4. 생분해성 고분자 film의 생분해도

30일의 배양실험에도 불구하고 필름의 무게는 물론, 두께 및 3D image 상 표면에 어떠한 분해도 일어나지 않았다. 이는 공기 중에 포집한 미생물에는 polyester, PLA를 분해시킬 수 있는 균들이 포함되어 있지 않기 때문이다.

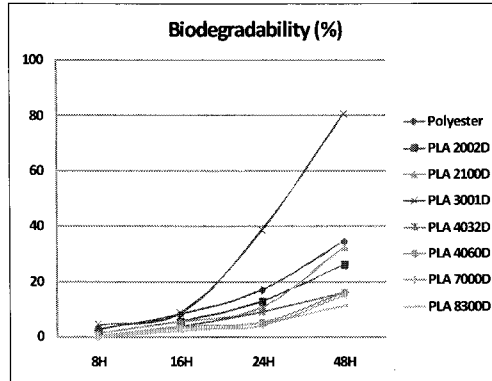


Fig. 5. Biodegradability of plastics by lipase.

Fig. 5는 lipase에 의해 생분해된 고분자의 생분해도를 측정된 결과이다. 효소에 의한 생분해성 평가의 가장 큰 장점은 다른 방법에 비해 짧은 시간에 행할 수 있다는 것이다. 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 3001D의 생분해가 약 80%정도로 가장 많이 일어났다. 다른 고분자

도 생분해량은 다르나 15-36%정도의 생분해가 일어났다. 이것으로 보아 추후 멀칭매트 제조 시 환경에 따라 다양한 종류의 고분자를 선택하여 사용할 수 있을 것으로 보인다.

4. 결 론

1. Chloroform과 Dichloromethane 용제에서 우수한 용해성을 보였으며 용해시간은 Chloroform으로 용해하였을 때에 가장 우수하였다.
2. 고분자를 첨가한 종이의 강도가 더 높게 나타났으며 신장률 또한 더 많이 늘어났다.
3. PLA는 polyester에 비해 비교적 낮은 유리전이온도를 가지고 적당한 녹는점을 가져 멀칭매트 제조 시 성형 및 가공이 용이할 것으로 판단된다.
4. 고분자의 Lipase에 의한 생분해도 실험 결과 PLA 3001D의 생분해도가 가장 우수하였다.

참고문헌

1. Zini E, Baiardo M, Armelao L, Scandola M, Biodegradable polyesters reinforced with surface-modified vegetable fibers, *Macromol. Biosci.*, Vol 4(2004), 286-295.
2. Zhaobin Qiu, So Fujinami, Motonori Komura, Ken Nakajima, Takayuki Ikehara, Toshio Nishi, Structure and properties of biodegradable polymer-based blends, *Macromol. Symp.*, 216(2004), 255-263.
3. 조경숙, 최희식, 류희욱, 조강현, 박성연, *Alcaligenes latus*의 배양방법에 따른 생분해성 플라스틱의 생산특성, *환경생물학회지*, Vol.16(1998), 47-66.
4. 박정희, 홍은영, 제사속도와 열처리에 따른 polylactic acid 섬유의 물성 및 생분해성 변화, *한국의류학회지*, Vol.30(2006), 607-614.
5. N. Kumar, R. S. Langer, A. J. Domb, Polyanhydrides:an overview, *Adv. Drug Delivery Rev.*, Vol. 54(2002), 889-910.