

생분해성 고분자를 이용한 조림묘목용 멀칭매트 원지 제조

이금자 · 박지현 · 강광호 · 김형진[†]
(2011년 5월 20일 접수: 2011년 6월 15일 채택)

Preparation of Base Paper for Mulching Mat Sheet Using Biodegradable Polymer

Geum-Ja Lee, Ji-Hyun Park, Kwang-Ho Kang, Hyung-Jin Kim[†]
(Received May 20, 2011; Accepted June 15, 2011)

ABSTRACT

Mulching technique is used to control the temperature and moisture content of soil by covering the ground surface. Most kinds of mulching film are made of polyethylene which is non-biodegradable synthetic polymer. Utilizing these films has been one of the main sources in soil pollution. Thus residual films under the ground should be removed after a certain period of time. Therefore, an alternative mulching material made of biodegradable functional paper is considered instead of non-biodegradable films. The mulching sheet produced from paper basis has a functionality to be naturally degraded and then recycled to the bio-materials on soil. In this study, the paper based-mulching sheet coated with biodegradable polymer was specially produced using a laboratory bar coater. Coating colors prepared by dissolving PBS/PLA in chloroform were applied to kraft paper. The mechanical strength and aging properties of this mulching sheet were investigated. The burst strength of polymer-coated paper was decreased with the increase of the PBS ratio in PBS/PLA blends, and, in particular, 30/70 blending condition led to good stability in heat-aging atmosphere for 60 days.

Keywords: mulching sheet, afforestation, PLA, PBS, biodegradable

1. 서론

Polyethylene은 농업분야에서 주로 사용하고 있는 합성고분자의 일종으로서 토양 내 온-습도를 조절하고

• Department of Forest Products & Biotechnology, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

[†] Corresponding Author : E-mail ; hyjikim@kookmin.ac.kr

토양의 유기물 용출을 방지함으로써 작물의 생장에 유리한 환경을 조성한다. 그러나 polyethylene류의 농업용 멀칭필름은 사용 후 재사용이 불가능하고 폐기 시 쉽게 분해되지 않아 방치된 필름에 의한 환경문제가 발생하게 된다.^{1,2)}

최근에는 이와 같은 난분해성 멀칭필름을 대체하기 위해 폐기 시 수거의 번거로움이 없고 분해 후 토양 유기물로 작용할 수 있는 생분해성 천연소재의 멀칭지 개발에 대한 관심이 높다. Randal 등³⁾은 종이소재를 활용한 생분해성 멀칭소재에 대한 연구를 수행하였으며 수분접촉에 의해 쉽게 분해되는 크라프트지의 특성을 개선하기 위하여 종이 표면에 식물성 유지를 코팅하였다. 그 결과 인장강도 및 신장률과 같은 물리적 특성을 향상시킬 수 있었으며 경시적 분해를 일으키는 크라프트지의 생분해도를 연장시킬 수 있다고 보고하였다. 또한 국내에서도 환경오염을 유발하는 polyethylene film의 문제점을 해결하고자 친환경 멀칭소재에 대한 연구를 진행하였으며, Lee 등⁴⁾은 국산폐지를 회수하여 벼농사에 적용하기 위한 멀칭지를 개발한 바 있다. 이외에도 Lee와 Choi 등^{5,6)}은 종이의 낮은 투광성을 개선하기 위하여 종이 표면에 식물유를 코팅 처리함으로써 지온상승을 통한 작물의 생산성을 향상시킬 수 있다고 보고하였다. 그러나 식물성유지의 사용에는 물성향상의 한계가 있을 뿐만 아니라 사용량의 제한이 있기 때문에 환경에 부하가 적고 물성향상 및 대량생산을 충족시킬 수 있는 소재에 대한 탐색이 필요하다고 판단된다.

생분해성 고분자는 자연에 존재하는 미생물에 의해 물과 이산화탄소 또는 물과 메탄가스로 완전히 분해되는 플라스틱으로써 주로 전분 및 지방족 폴리에스테르에 의해 제조할 수 있다. 전분을 이용한 생분해성 고분자는 비교적 값이 저렴하고 분해성이 뛰어나지만 강도가 약한 단점이 있다. 이에 비해 지방족 폴리에스테르는 가격이 고가이지만 강도가 높고 가공성이 뛰어나 플라스틱 시장에서 각광을 받고 있다.⁷⁾ 이에 따라 최근에는 각 고분자의 단점을 보완하고 우수한 물성 상승효과

를 갖는 블렌드 필름에 초점을 맞추고 있으며, 고분자 재료의 용도 확대와 다양화라는 측면에서 중요한 수단이 되고 있다. 이 외에도 여러 연구자들은 부러지기 쉽고 딱딱한 Poly(3-hydroxybutyric acid)(PHB)의 물리적 특성을 개선하기 위하여 합성 플라스틱과 유사한 필름 형성 능력을 지닌 키토산과 PHB를 블렌딩하여 제조한 바 있으며, 그 결과 인장강도와 신장률이 증가하였다고 보고하였다.^{8,9)} 또한 우수한 물리적 특성을 지니고 있으나 부러지기 쉬운 특성 및 낮은 인성(靱性)을 지닌 PLA의 물리적 특성을 개선하기 위하여 지방족 폴리에스테리 poly butylene adipate(PBA), poly butylene succinate(PBS), poly butylene adipate-co-butylene erephthalate(PBAT)를 블렌딩 함으로써 PLA와 지방족 폴리에스테리 사이의 높은 상용성에 기인한 생분해성 고분자의 신장률 증가로 PLA의 낮은 인성을 향상시킬 수 있다는 결과를 보고하였다.¹⁰⁾

따라서 본 연구에서는 난분해성 합성 플라스틱 멀칭소재를 대체하기 위하여 종이를 활용한 조립묘목용 멀칭매트 원지를 제조하고자 하였으며, 산지에 적용되는 멀칭소재의 물리적 특성 및 내구성을 강화하기 위해 생분해성 고분자인 PBS와 PLA를 사용하였다. 높은 강도에 비해 쉽게 부러지는 PLA의 특성을 보완하기 위하여 신장률이 우수한 PBS를 블렌딩하여 사용하였으며, 고분자 혼합비율에 따른 멀칭매트 원지의 물리·화학적 특성과 인공열화 실험에 의한 강도감소율 결과를 통하여 외부환경에서 사용될 멀칭매트 원지의 적용가능성을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시 재료로서 크라프트지를 사용하였으며 그 성상을 Table 1에 나타냈다. 생분해성 고분자는 PBS와 PLA를 사용하였으며, 상세한 성상은 Table 2와 Fig. 1에 나타냈다.

Table 1. Physical properties of paper

	Basis weight, g/m ²	Thickness, μ m	Density, g/cm ³	Bulk, cm ³ /g
Kraft paper	81.07	131.5	0.61	1.62

Table 2. Physical properties of biodegradable polymers

Items	Poly butylene succinate(PBS)	Poly lactic acid(PLA)
Specific gravity, g/cc	1.3	1.2
Melting point, °C	125	210
Tensile strength, psi	6,350	7,700
Tensile elongation, %	670	6

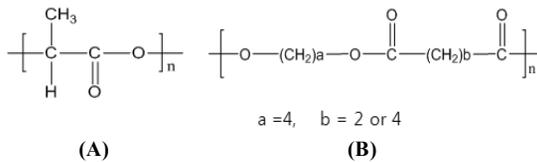


Fig. 1. Structure of poly lactic acid.(A) and poly butylene succinate(B).

2.2 실험방법

2.2.1 조립묘목용 멀칭매트 원지의 제조

조립묘목용 멀칭매트 원지의 수분저항성 및 생분해도 조절을 위하여 크라프트지에 생분해성 고분자 PBS와 PLA를 도포하였다. 이 때 도포액 조성은 105 °C의 dry oven에서 24 시간 건조시킨 고분자를 chloroform 50 mL에 10% 농도로 용해시켜 조성하였으며 혼합비율은 Table 3과 같다. 조성된 도포액은 auto bar coater를 이용하여 Table 4의 조건으로 크라프트지의 편면에 코팅을 실시하였으며 코팅한 시트는 표준 항온항습실 내의 온습도 조건에 매달아 코팅액이 건조되도록 유도하였으며, 이때 도부량은 5~6 g/m²가 되도록 조절하였다.^{11,12)}

2.2.2 생분해성 고분자 도공지의 이미지 분석

생분해성 고분자 코팅에 의한 표면 변화를 평가하기

위하여 주사전자현미경 (JSM 5410, JEOL)을 이용하였으며 알루미늄 스텝(stub)에 카본테이프를 이용하여 고정시킨 시료를 금(gold)으로 코팅한 후 500배 배율로 관찰하였다.

2.2.3 생분해성 고분자 도공지의 X-선 회절도 측정

X-선 회절도는 X-선 회절기 (Philips, Sper system)를 이용하여 scanning speed 2.4 2θ /min, voltage 30 kV, current 20 mA, angle 5~35°까지 회절시켜 분석하였다.

2.2.4 기계적 강도 특성 평가

KS M ISO 표준규격에 의거하여 23±1 °C, 50±2% 항온항습 조건(KS M ISO 187)에서 24 시간 동안 조습처리 한 시료의 인장강도(KS M ISO 1924-3)와 파열강도(KS M ISO 2758)를 평가하였다. 습인장강도와 습파열강도는 멀칭매트용 원지를 증류수에 1 시간 동안 침지시킨 후 물기를 제거하여 강도를 측정하였다.

2.2.5 가열노화

생분해성 고분자인 PES와 PLA를 비율별로 혼합하여 코팅한 다음, 105 °C의 가온 조건하에서 60 일 동안 가열노화(KS M ISO 5630-1)시켰다. 가열 노화된 시편은 일정 기간마다 채취하였으며 24 시간 동안 조습처리 후 시편의 파열강도 및 인장강도를 측정하고 열화에 따른 강도 감소율을 산출하였다.

Table 3. Compositions of PBS/PLA blends

Polymer	Mixing ratio, %					
PBS	100	90	80	70	60	0
PLA	0	10	20	30	40	100

Table 4. Coating conditions

Rod bar number	Coating speed, mm/sec	Press, MPa
4	40	0.2

3. 결과 및 고찰

3.1 생분해성 고분자 코팅 멀칭매트 원지의 물리적 특성

Table 5는 크라프트지에 생분해성 고분자 PBS와 PLA를 혼합 비율별로 코팅한 생분해성 고분자 도공지

Table 5. Physical properties of kraft papers coated by biodegradable polymer

Mixing Ratio, % PBS : PLA	Basis weight, g/m ²	Thickness, μm	Density, g/cm ³	Bulk, cm ³ /g
Base paper	81.07	131.5	0.61	1.62
100 : 0	85.07	132.0	0.63	1.57
90 : 10	85.63	133.0	0.64	1.55
80 : 20	84.38	132.9	0.64	1.55
70 : 30	85.77	133.7	0.64	1.55
60 : 40	84.06	134.9	0.62	1.58

의 물리적 특성을 나타낸 표이다. 원지에 대한 생분해성 고분자의 도포량은 약 3~4 g/m² 이었으며, 고분자 코팅으로 인해 두께는 2~3 μm 정도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 보아 원지에 대한 고분자 코팅이 효과적으로 이루어진 것을 확인할 수 있었다. PBS와 PLA의 혼합 비율에 따라 밀도 및 비용적은 미세한 차이가 있었으나 평균 밀도는 0.63 g/cm³이었고, bulk는 1.57 cm³/g 정도였다.

3.2 생분해성 고분자 코팅 멀칭매트 원지의 이미지 분석

주사전자현미경을 이용하여 PBS와 PLA의 혼합 비율에 따른 고분자 도포지의 이미지 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다. SEM image 분석 결과 생분해성 고분자를 코팅하지 않은 원지의 경우 종이의 표면 구조 내에 존재하는 다수의 섬유 간 공극을 확인할 수 있었으며, 고분자를 코팅한 원지의 경우, 고분자 도포층에 의해 표면공극이 충전되면서 시트의 표면이 매끄러워 지는 것(SEM image B~F)을 관찰 할 수 있었다.

3.3 PLA와 PBS 혼합필름의 X-선 회절분석

제조된 PBS와 PLA 고분자 필름의 결정구조를 살펴

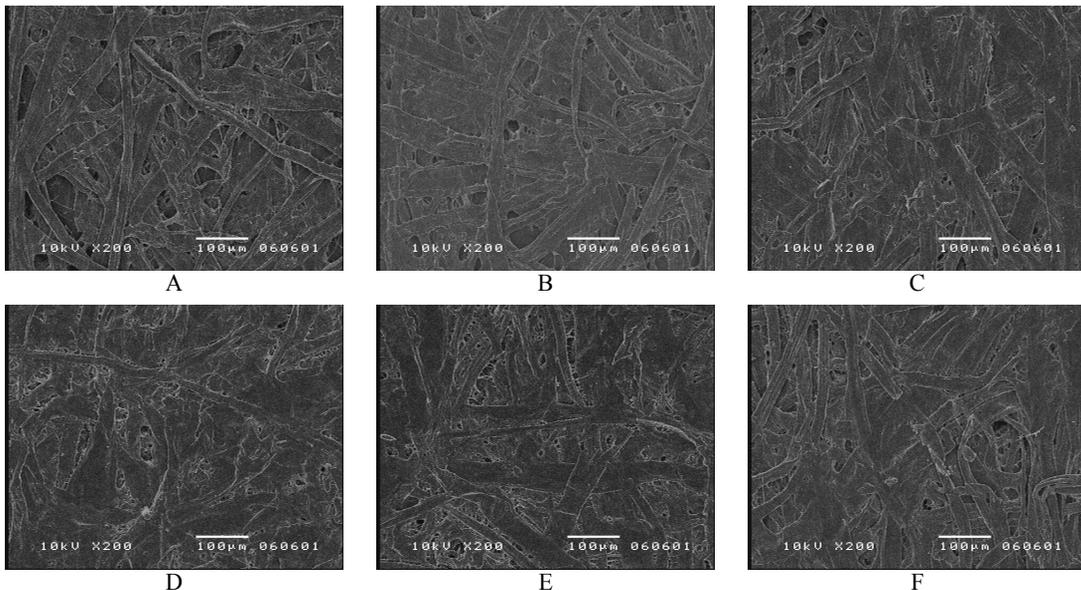


Fig. 2. SEM images of surface of paper according to the mixing ratios of biodegradable polymers; A: non-treatment, B: PBS 100%, C: PBS:PLA = 90:10, D: PBS:PLA = 80:20, E: PBS:PLA = 70:30, F: PBS:PLA = 60:40.

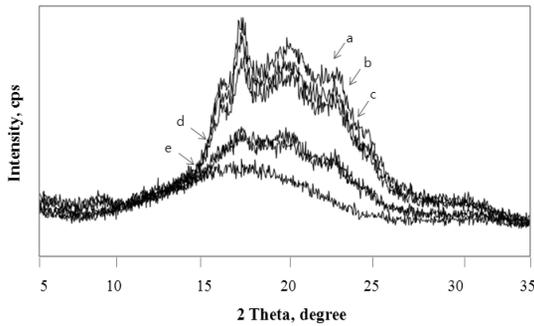


Fig. 3. XRD patterns for PBS and PLA blending coating paper (a) PBS 100 %, (b) PBS:PLA = 90:10, (c) PBS:PLA = 80:20, (d) PBS:PLA = 70:30, (e) PBS:PLA = 60:40.

보기 위하여 X-선 회절도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다. PBS 100%로 제조된 필름의 XRD 피크의 경우 $2\theta = 17^\circ$ 에서 매우 강한 피크를 나타냈으며, PLA의 혼합량을 증가할수록 PBS의 특성 피크가 사라지면서 무정형 패턴의 피크를 나타냈다. 이는 PLA의 혼합비율이 증가함에 따라 PLA의 전형적인 무정형 패턴의 XRD 피크가 나타난 것으로 사료되며, 이를 통해 PBS와 PLA간 혼합이 균일하게 이뤄졌음을 확인할 수 있었다.

3.4 생분해성 고분자 코팅 멀칭매트 원지의 강도특성

Fig. 4는 크라프트지에 PBS와 PLA의 혼합비율을 달리하여 코팅한 생분해성 고분자 코팅지의 파열지수

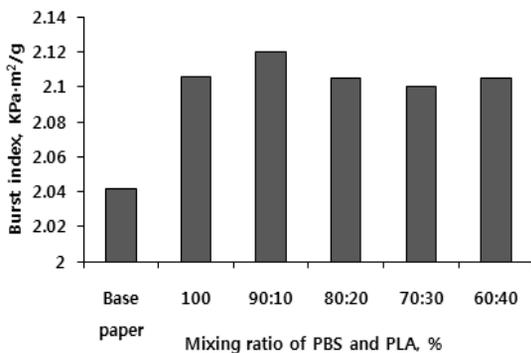


Fig. 4. Changes in burst index of base paper by different coating conditions of PBS/PLA.

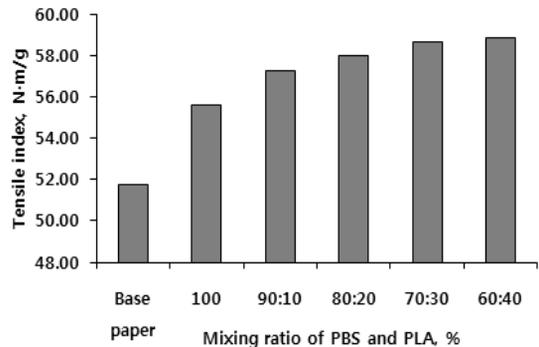


Fig. 5. Changes in tensile index of base paper by different coating conditions of PBS/PLA.

결과이다. 코팅을 실시하지 않은 원지의 파열지수는 $2.04 \text{ kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 이었으나 PBS/PLA의 혼합비율을 90/10으로 조절하여 코팅을 실시한 고분자 코팅지의 파열지수는 $2.12 \text{ kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ 으로 약 3.8% 정도 강도 증강 효과를 나타냈다. 또한 PBS의 혼합비율이 높아질수록 고분자 도공지의 파열지수가 높게 나타나는 경향을 나타냈으며, 이러한 결과는 Table 2에 나타난 PBS의 신장률에 의한 영향으로 판단된다. 이와 같은 결과로부터 PBS의 혼합비율을 조절함으로써 고분자 코팅지의 파열강도가 개선 가능 할 것으로 판단된다.

Fig. 5는 크라프트지에 PBS와 PLA의 혼합비율을 달리하여 코팅한 생분해성 고분자 코팅지의 인장지수 결과이다. 고분자 코팅을 실시하지 않은 원지의 경우 $51.78 \text{ N}\cdot\text{m}/\text{g}$ 이었으며, PBS/PLA의 혼합비율을 60/40으로 조절하여 제조한 고분자 코팅지의 경우 $58.57 \text{ N}\cdot\text{m}/\text{g}$ 으로서 약 13.68%의 높은 인장지수 증가를 나타냈다. 또한 PBS와 PLA를 이용한 멀칭매트 원지의 인장지수는 PLA의 혼합비율이 증가함에 따라 개선되는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 PLA가 인장지수와 영계수 증가에 영향을 미친다는 선행연구 결과¹³⁾와 유사한 결과로써 멀칭매트 원지제작 시 PLA가 인장지수에 영향을 미쳐 강도가 향상 된 것으로 판단된다.

Fig. 6은 크라프트지에 PBS와 PLA의 혼합비율을 달리하여 코팅한 생분해성 고분자 코팅지의 습파열지수 결과이다. 도공 처리하지 않고 사용한 원지의 경우 낮은 사이즈도로 인하여 습파열지수가 측정되지 않았으며, 생분해성 고분자를 코팅한 도공지의 경우

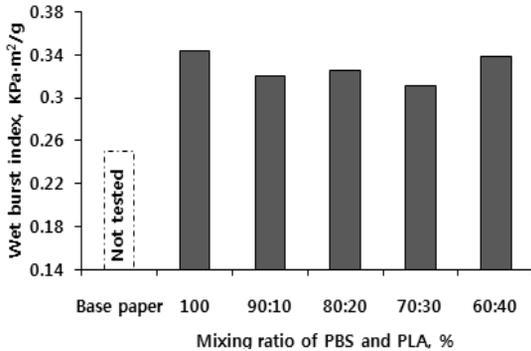


Fig. 6. Changes in wet burst index of base paper by different coating conditions of PBS/PLA.

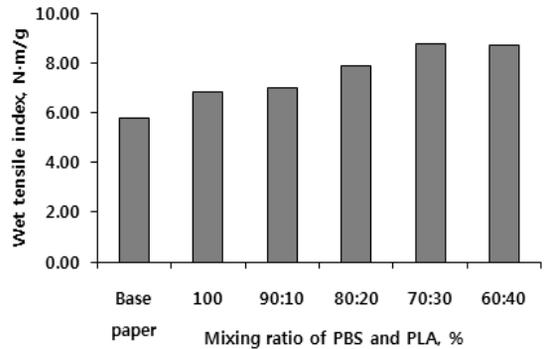


Fig. 7. Changes in wet tensile index of base paper by different coating conditions of PBS/PLA.

PBS/PLA의 혼합비율이 100/0 조건일 때 0.34 kPa·m²/g로 가장 높은 습윤파열지수를 나타냈다. 이러한 결과는 소수성을 지닌 생분해성 고분자에 의해 원지의 습윤강도가 증가한 것으로 판단되며 이에 따라 다습한 조립지 환경 조건에 적용했을 때 우수한 환경 적응성을 나타낼 것으로 기대된다.

Fig. 7은 크라프트지에 PBS와 PLA의 혼합비율을 달리하여 코팅한 생분해성 고분자 코팅지의 습인장지수 결과이다. 고분자 코팅을 실시하지 않은 원지의 습인장지수의 경우 5.78 N·m/g를 나타냈으나, 반면에 PBS에 대한 PLA의 혼합비율을 70/30으로 조절하여 코팅한 도공지의 경우 8.81 N·m/g으로써 높은 습인장지수를 나타냈다. 이러한 결과는 앞선 인장지수 결과와 유사한 경향으로 고분자 신장률과 인장지수에 의한 고분자 도공지의 물성개선이 큰 영향을 미친 것으로 사료된다.

3.5 고분자 코팅지 가열노화 후 강도 감소율

Table 6은 크라프트지에 PBS와 PLA의 혼합비율을 달리하여 코팅한 생분해성 고분자 도공지의 가열노화 결과이다. 열화 시작일로부터 60일 후 PBS/PLA의 혼합비율이 60/40인 고분자 도공지의 파열지수 감소율은 0.33%로서 열화에 대한 안정성이 가장 낮았으며 100/0의 혼합비율로 코팅한 도공지는 0.23%의 강도 감소율을 나타내어 가열노화에 대한 열화 안정성이 가장 높은 것으로 나타났다.

60일 동안 열화를 진행하였을 경우 인공열화에 대한 인장지수 감소율은 PBS/PLA의 혼합비율이 60/40인 코팅지의 인장지수 감소율이 28.41%로써 가장 높은 감소율을 나타냈으며, 70/30 혼합 조건일 때 고분자 도공지의 인장지수 감소율은 15.36%로써 파열지수와 유사한 경향으로서 열화에 대한 우수한 안정성을 나타

Table 6. Loss rate of burst and tensile index after aging for 60 days

	Ageing time, day	Mixing ratio of PBS and PLA, %				
		100:0	90:10	80:20	70:30	60:40
Loss rate of burst index, %	1	0.02	0.08	0.07	0.01	0.03
	3	0.05	0.08	0.07	0.1	0.09
	5	0.15	0.14	0.1	0.12	0.12
	60	0.23	0.32	0.27	0.25	0.33
	Loss rate of tensile index, %	1	0.95	3.4	3.11	0
	3	7.38	4.91	2.59	4.37	2.83
	5	14.79	12.63	12.72	10.74	11.69
	60	16.44	16.56	20.81	15.36	28.41

냈다.

4. 결론

종이소재를 활용한 친환경 조림묘목용 멀칭매트를 제조하기 위하여 생분해성 고분자인 PBS와 PLA를 이용하여 멀칭매트 원지를 제작하고, 물리·화학적 특성과 인공열화에 의한 열화안정성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

생분해성 고분자 PBS와 PLA를 혼합하여 원지에 코팅함으로써 원지의 강도개선 및 습윤강도 향상이 가능하였다. 또한 PBS과 PLA의 혼합비율을 조절함으로써 파열지수와 인장지수의 물성 특성을 조절할 수 있었으며, 장기간의 산지 적용에 대한 멀칭매트 원지의 열화안정성의 경우 PBS/PLA의 혼합비율을 70/30으로 코팅한 원지의 열화안정성이 가장 우수한 것으로 나타났다. 따라서 생분해성 고분자인 PBS와 PLA를 70/30의 비율로 종이에 코팅하여 원지로 사용한다면 멀칭매트 제조에 따른 원지의 물리적 강도 및 생분해성을 유지한 기능성 소재로의 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 산림청의 산림과학특정연구 (S120708 L1901104, 조림묘목용 기능성 생분해 멀칭 매트 제조)의 지원에 의해 수행되었습니다.

인용문헌

1. 임경호, 김선국, 김도익, 서윤원, 양승구, 김용순, 김홍재, 김정근, 멀칭재료와 제조방법이 무농약재배 케일 (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*)의 생육과 잡초 발생에 미치는 영향, *Korean Journal of Organic Agriculture*, 17(4): 501-517 (2009).
2. Chris, A. Martin, H. G. P. and Charles, H. G., Evaluation of Landscape Fabrics in Suppressing Growth of Weed Species, *J. Environ. Hort.* 9(1): 38-40 (1991).
3. Randal L. Shogren, Preparation and Characterization of a Biodegradable Mulch : Paper Coated with Polymerized Vegetable Oils, *Journal of Applied Polymer Science*, 73(11): 2159-2167 (1999).
4. Lee, H. L., Ryu, J. Y., Youn, H. J., Chu, S. B., and Park, Y., Development of Multi-function Mulch papers and Evaluation of Their Performance, *Journal of Korea TAPPI*, 30(3): 38-45 (1998).
5. 최일선, 이변우, 감자밭의 재생종이 및 흑색 플라스틱 필름 멀칭에 따른 지표면 에너지 수지와 토양온도의 변화, *한국작물학회지* 4(3): 229:235 (2001).
6. Choi, S. Y., The Effect of Mulching Material on the Shoot and Root Growth and Fruit Quality of 'Fuji'/M.26 Apple, *J. Kor. Soc. Hort. Sci.* 41(5): 512-516 (2000).
7. 산림과학정보 180호, 분해성 WPC의 개요 및 적용, pp 6-7 (2006).
8. Gu, J. K. and Kim, M. R., Effects of Chitosan Addition on Physical Properties and Crystallization of Poly (3-hydroxybutyric acid) Film, *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 31(3): 475-481 (2002).
9. Kim, M. R., Gas and Lipid Permeability and Biodegradability of Poly(3-Hydroxybutyric Acid)/Chitosan Blend Film, *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 33(7): 1224-1229 (2004).
10. Correló, V. M., Boesel, L. F., Bhattacharya, M., Mano, J. F., Neves, N. M. and Reis, R. L., Properties of Melt Processed Chitosan and Aliphatic Polyester Blends, *Materials Science and Engineering A* 403: 57-68 (2005).
11. Kim, H. J., Oh, D. G. and Yoo, Y. J., Studies on the Physical Properties of Base Paper for the Manufacture of Mulching Mat for Afforestation Seedling, *Journal of Korea TAPPI*, 41(1): 37-43 (2009).
12. Kim, H. J., Lee, G. J., Ko S. T., and Yoo, Y. J., The applicable evaluation of biodegradable polymer coated-mulching paper for afforestation seedlings, *Journal of Korea TAPPI*, 42(1): 54-63 (2010).
13. Bhatia, A., Gupta, R. K., Bhattachaya, S. N. and Choi, H. J., Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application, *Korea-Australia Rheology Journal*, 19(3):125-131 (2007).
14. Lee, J. S., Jeong, K. H., Kim, H. S., Kim, J. J., Song, Y. S. and Bang, J. K., Bio-Degradable Plastic Mulching in Sweetpotato Cultivation, *Korean J. Crop Sci*, 54(2): 135-142 (2009).

15. Kim, H. J., Yoo, Y. J., Kang, K. H., Lee, G. J., and Lee, J. H., Evaluation of soil degradation properties of mulching mat coated by biodegradable polymer, *Applied Chemistry*, 13(1): 77-80 (2009).
16. Oh, D. G., Studies on the Biodegradation Property of Paper by *Aspergillus niger* and *Trichoderma viride*, MSc Thesis, Kookmin Univ., pp 45-46 (2009).
17. Kim, K. J., Kim, H. J. and Eom, T. J., Properties and Biodegradation of Polymer for Afforestation Seedling Mulching Mat, *Journal of Korea TAPPI*, 41(4): 8-14 (2009).