

생분해 플라스틱 필름 제조를 위한 바이오매스 부산물의 분체화 및 표면개질 연구

정성택¹ · 한정구² · 이로운³ · 김판채⁴ · 국영례⁴ · 최춘환⁵ · 박형우^{6*}

에스디엘코리아¹

(주)에이유²

성균관대학교 화학과³

KPC테크⁴

한국노동경제연구원⁵

한국 HMR 협회⁶

Micro Pulverization and Surface Modification of Biomass Byproducts for Developing Bio-Degradable Plastic Film

Sung Taek Chung¹, Jung-Gu Han², Roun Lee³, Pan-Chae Kim⁴, YoungRye Kuk⁴,
ChunHoan Choi⁵, and Hyung Woo Park^{6*}

SDL Korea¹

AU Co. Ltd.²

SungKyunKwan Uni. Dept. of Chem.³

KPC Tech.⁴

Korea Labor Economics Institute⁵

Korea HMR Association⁶

Abstract This study investigated the characteristics for rice husk pulverization and surface modification of biomass byproducts composed of rice husk, corn extract gourd, wheat bran, and soybean curd. The size of particles of rice husk was at 6.44 μm and represented the most affordable material for preparing the bio-degradable film among the tested byproducts. The silane treatment and adding 2% of ESO (Epoxidized soybean oil) and 3-aminopropyl triethoxysilane solution mixed in a 1:1 ratio were best to the surface modification and SEM-based particle shape. Above the results, adding 2% of mixed solution after silane treatment of rice husks processed through an air classifying mill (ACM) allows for its use as a raw material of bio-degradable plastic film.

Keywords Biomass byproduct, biodegradable plastic, surface modification, physical property, silane treatment

서 론

바이오매스(biomass)로 플라스틱 포장재를 제조 시 석유계 플라스틱 보다 값이 2-3배 비싸 포장재로 활용하는데

부담이 되고 있다. 따라서 옥수수, 밀과 벼씨의 부산물, 즉 식용으로 활용 불가능한 줄기, 껍질, 잎 등 식품 가공 후 발생 된 부산물 등을 활용하여 바이오 플라스틱 대체소재를 개발하고 있다. 즉, 바이오매스(biomass)는 화학적 에너지로 이용되는 생물체를 가리키는 단어로 나무, 숲, 생물의 개체 등을 포함한다. 최 등¹⁾은 바이오매스의 주요성분은 셀룰로오스(cellulose), 펩틴(peptin), 리그닌(lignin) 등으로 구성되어 있다고 보고하였다. 이들이 바이오 플라스틱 소재

*Corresponding Author: HyungWoo Park
Korea HMR Association
Tel: +82-10-9965-6561
E-mail: hwpark10@naver.com

로 사용되기 위해서는 초미립자, 수 μm ~ μm 급으로 입자크기를 조절하여 연구하고 있으며, 한²⁾은 바이오베이스 플라스틱소재 생산에 적합한 옥 피와 왕겨에 실란 1~3%에 처리하여 실란 함량에 따른 표면 개질을 하였다. 그리고 표면 개질제로 사용되는 실란을 과량 첨가 시 표면 개질된 특성이 원래 상태인 친수성으로 되돌아가게 됨으로 바이오매스와 플라스틱과의 상용성이 떨어진다. 즉, 바이오플라스틱의 용융 압출단계에서 고분자 화합물과 천연물간의 슬립성이 유발되어 재료의 기계적 물성이 저하되지만, 표면 개질을 통해 바이오매스로 제조한 플라스틱의 상용성 및 분산성이 향상된다면 충격강도, 인장강도, 신율 등이 우수한 물성을 갖는 소재가 될 수 있다. 또한, 부산물을 활용하는데도 우수한 기계적 물성이 확보되기 때문에 기존 바이오매스 대비 원가경쟁력을 갖게 될 것이라고 보고했다. 김 등³⁾은 셀룰로오스 에스터는 생분해성 고분자로써, 분해되지 않는 석유계 플라스틱을 대체할 미래 고분자 소재로 수분활성(water activation)에 기반 한 셀룰로오스의 개질연구를 보고했고, 이⁴⁾는 생분해성 고분자의 초기분해속도 조절을 위하여 브랜드 및 플라즈마에 의한 표면 특성 개질연구를 복했으며, 김⁵⁾은 PLA에 다양한 가소제와 사슬 연장 제를 도입하여 개질한 결과 PLA/PBAT blown 필름을 제조하여 인열 강도를 포함한 기계적 강도 개선을 확인했다는 개질관련 연구가 보고되어있다. Lee⁶⁾ 및 Chung 등⁷⁾은 최근에 플라스틱에 벚짳, 왕겨, 톱밥 분쇄 물과 함께 전분을 첨가시킨 조성물을 이용하여 제조된 1회용 플라스틱 용기를 개발하였는데 사출제품, 시트 및 진공성형 제품의 물성 개선에는 효과가 있으나 얇은 박막 포장재로 사용하기 위한 필름형태로 제작되는 경우 제조된 필름의 물리적 성질이 떨어지는 단점이 있다고 보고했다. Lee⁸⁾는 생분해성 고분자의 초기분해에 의해 물성이 급격히 저하되는데, 분해속도 조절에 관한 연구를 보고했고, Jang⁹⁾은 물성 개량을 위하여 PLA에 나노 clay를 보완 사용하는 연구 등을 보고하였다. Plueddemann¹⁰⁾은 바이오매스 분말의 화학적 처리방법 중 알칼리 처리와 Acetic acid 처리, 실란(Silane)으로 표면처리를 한 결과, 표면 개질용 첨가제로 많이 사용되는 silane은 아미노 알콕시 silane, γ -aminopropyl triethoxysilane(APS)이며 알콕시 실란의 경우는 과산화(peroxide) 개시제의 도움을 받아 고분자와 결합한다고 보고하였다. 이와 같은 많은 연구 보고에도 불구하고 바이오플라스틱 제품이 일상생활에 쉽게 적용되지 못한 것은 석유계 플라스틱에 비해 가격이 비싸고 물성도 떨어지는 문제가 있다. 본 연구에서는 바이오매스 부산물을 바이오 플라스틱에 첨가하여 제품의 경쟁력을 부여하고자 바이오매스 부산물중 적합한 소재를 찾아내고자 하여 silane으로 표면 개질 처리한 바이오매스 부산물의 일반성분 분석, 분쇄, 분쇄, 표면개질, 입자거동을 조사하였다.

재료 및 방법

1. 재료

1.1. 바이오매스 부산물의 분쇄 제조

바이오매스의 분체는 정밀성 및 가공성이 우수한 공기분급 분쇄기인 ACM(Air Classifying Mill)은 한국분쇄기계(주)의 Model HKA 500(Korea)을 사용하였으며 mill speed는 3,500-4,500 rpm에서 작업하였다. 초미세 분쇄 및 분급과정을 통하여 평균 입경을 μm 급으로 제어한 후 플라스틱과 상용성 및 혼합 성을 높이기 위하여 ESO 화합물로 표면 개질을 하였다. 플라스틱과 혼합용융 시 열분해로 인한 물성 저하, 냄새 발생을 억제하기 위하여 첨가한 MA (Maleic anhydride)를 coupling 하여 압출공정에 첨가한 다음 바이오 플라스틱 소재를 제조하였다. 미세 분말 화는 분쇄기 내부의 핀과 라이너에 의해 이루어진다. 분쇄된 미세 분말은 상승기류에 의해 air classifying 내로 이동하면서 분급이 이루어진다. 미세분말은 공기와 함께 outlet으로 빨려 올라가며, 원심력 영향을 받는 굵은 입자는 classifier를 통과하지 못하고 다시 grinding zone으로 되돌려져 2차 분쇄가 이루어진다. 한²⁾의 방법대로 분쇄된 입자의 크기를 더욱 작게 만들기 위해서는 air classifier의 회전수를 3,500에서 4,500 rpm으로 증가시킴으로써 얻어질 수 있다. 트윈압출기($\phi 55 \text{ mm}$, L/D=32:1, $\text{rpm}_{\text{max}}=800$) 조건에서, 실린더 1~8 zone 온도는 90, 110, 110, 120, 120, 130, 130, 140, 150°C로 각각 설정하였고, 아답터와 다이스 온도는 150°C, 170°C로 설정하였다. 메인볼륨과 피더볼륨의 RPM은 각각 30.3과 4.7로 설정하고 작업하였다. 이때 분쇄기 내부의 bottle-neck 현상을 방지하기 위해서는 분쇄기로의 투입량을

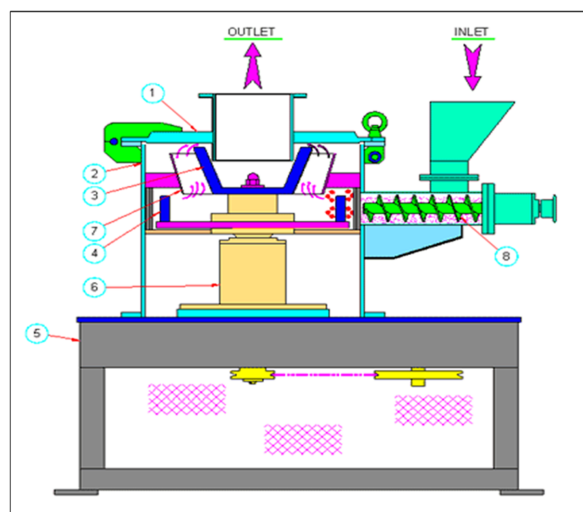


Fig. 1. Schematic diagram of ACM. (air classifying mill)
① Cover ②Housing ③ Separator ④ Mill ⑤ Frame ⑥ Bearing housing ⑦ Baffle ring ⑧ Screw feeder

줄여야 한다. Fig. 1은 ACM의 개요와 명칭을 나타낸 것이다.

1.2. 바이오매스 부산물의 일반성분 분석

4종류의 바이오매스 부산물을 구성하는 일반성분 분석을 위하여 식품공전법¹¹⁾에 따른 실험 방법으로 수행하였다. 수분 함량은 수분 건조기(MA 40, Sartorius, Göttingen, Germany)를 사용하여 측정하였으며 조 회분은 600°C 회화 로에서 직접 회화시켜 회화되기 전 시료의 무게와 회화된 후의 시료의 무게의 차이로 함량을 산출하였다. 조단백질은 Kjeldahl 법에 의해 분석시료에 분해촉매제와 황산 10 mL를 첨가하여 420°C에서 50분간 가열하여 분해시키고 Kjeltac 장치(Kjeltac auto sampler system 1035 Analyzer, FOSSTECATOR, FOSS, Höganäs, Sweden)를 이용하여 조단백질의 함량을 측정하였다. 조 지방 함량은 soxhlet 추출법을 사용하여 분석하였다. 지방 자동추출장치인 Soxtec (2050 SOXTEC, FOSSTECATOR, Höganäs, Sweden)을 이용해 측정하였다. 조 지방 분석 통을 1시간 건조시킨 후 무게를 측정한 후 원통형 여과지에 시료 1g을 넣고 솜으로 위를 덮고 ethyl ether 80 mL를 넣고 Soxtec에 장착하였다. 추출장치의 수기를 130°C에서 20분간 끓이고 40분간 세척, 20분간 회수, 20분간 건조되도록 조절하였다. 분석이 완료되면 분석 통을 꺼내 후드에서 남아있는 ether를 휘발시킨 후 100°C의 건조기에서 1시간 건조한 후 30분간 진공 방냉 후 무게를 측정하였다. 조 섬유는 AOAC법¹²⁾에 의해 조 섬유 분석 장치인 Fibertec (FOSSTECATOR, Höganäs, Sweden)을 이용하여 분석하였다. 1.25% 황산과 1.25% KOH를 사용하여 시료 내 섬유질만을 남긴 후, 회화를 통해 조 섬유 함량을 측정하였다. 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 및 리그닌 분석은 Niskanen¹³⁾의 방법에 준하여 TAPPI Standard 222 om-83 과 T-58 방법으로 분석하였다.

1.3. 입도분석

분체의 일반적인 입도 분석은 Microtrac Co. Model S 3500(USA)을 사용하여 분석하였다. 장비는 최적화된 3개의 Laser로 구성되어 있다. 큰 입자에서 초미립자까지 광범위한 측정이 가능한 시스템으로 Laser와 텅스텐램프를 사용하여 두 개의 산란광의 분석치를 조합하는 방식에서 현재의 Tri-Laser system으로 발전되었다. Major Laser의 역할은 수 μm 이상의 입자크기 측정하기 위한 용도로 사용되며, 큰 입자와 작은 입자의 회절 각도와 검출 형상을 나타낸다. 분체의 입자가 미세화 되고 고분자 폴리머의 용융온도인 170-190°C에서도 열분해가 잘 안 되는 것이 바이오플라스틱 소재로 사용하기에 유리하다고 판단하였다. 따라서 분체입경을 더 정밀하게 측정할 수 있는 한국 고분자연구소의 Beckman Coulter Co.의 LS 320(Germany) 장비를

사용하여 Virden¹⁴⁾의 방법에 준하여 ISO 13320 방법으로 분석하였다.

1.4. 표면개질

silane을 coupling제로 이용한 왕겨의 표면 개질 처리는 다음과 같은 순서로 진행하였다. ① 바이오매스를 80°C에서 1시간 건조한다. ② 일정량의 silane coupling제를 에탄올과 탈 이온수의 비율을 80 : 20로 하여 첨가한 등근 플라스크에 넣고 기계식 교반기를 이용하여 50°C에서 1시간 동안 혼합하여 반응시킨다. ③ 가수분해 후 각 플라스크에 건조된 바이오매스 일정량 첨가 후 3시간 교반한다. ④ 미 반응된 silane coupling제를 제거하기 위해서 에탄올을 첨가하여 1시간 동안 잘 저어준 후, 4000 rpm으로 40분 동안 원심 분리하였다.

1.5. 통계처리

통계처리하는 시료 3개를 측정한 다음 평균값으로 나타냈다. SAS software(vision 3.0, USA)를 이용하여 Duncan's multiple range test를 하였다¹⁵⁾.

결과 및 고찰

1. 부산물 4종의 일반성분

바이오매스 부산물들 중 어떤 품목이 표면개질 용으로 적합할지를 살펴보고자 부산물 4종에 대한 일반성분을 분석한 것은 Table 1과 같다. 일반성분들 중 고분자 수지와 상용성에 영향을 주는 물질은 리그닌과 단백질이다. 조단백이 대두박은 24.7%, 밀피가 9.7, 옥수수피가 7.5로 나타났다. 리그닌은 왕겨가 22.8%였고, 대두박이 6.4, 옥수수피가 3.2, 밀피가 2.4로 나타났다. 이상의 결과로부터 리그닌 성분이 가장 많이 조성된 왕겨가 개질용 소재로 적합할 것으로 사료되었다. 이 등¹⁶⁾도 바이오매스 부산물의 표면 개질을 위해서 분석한 보고와도 일치하였다.

2. 바이오매스 부산물의 입도분석

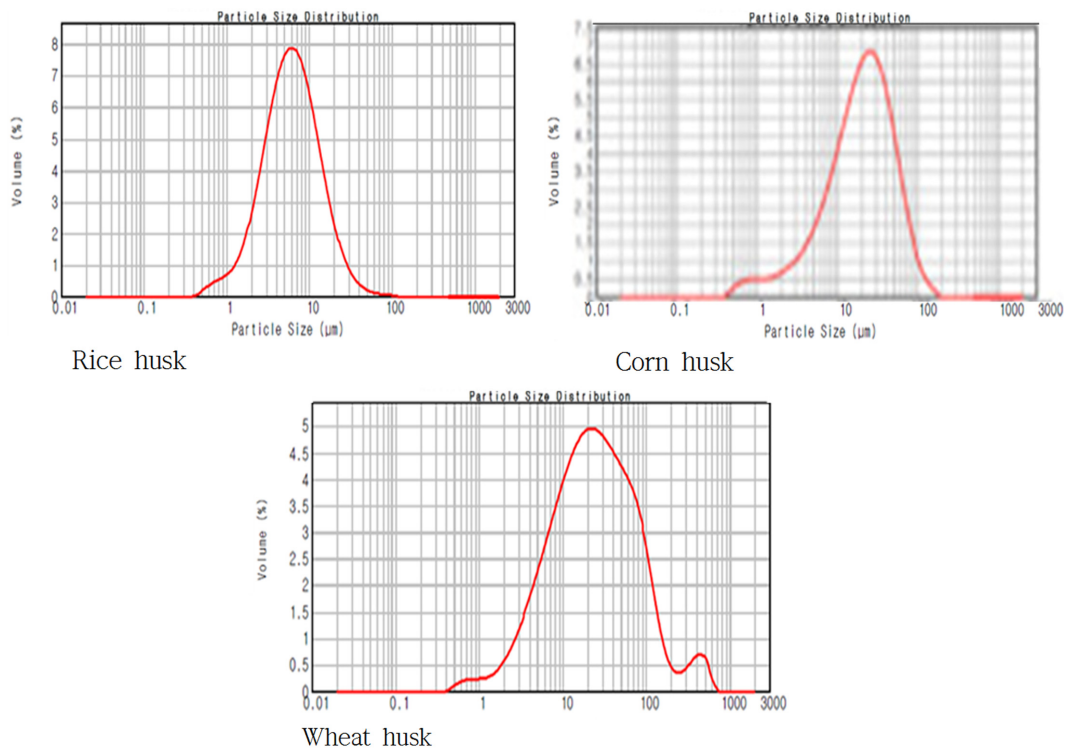
부산물들의 입도를 분석한 결과는 아래 Fig. 2와 같다. 왕겨는 $6.045 \pm 0.13 \mu\text{m}$ 였고, 옥수수 피는 20.628 ± 0.21 였으며 밀 피는 23.404 ± 0.19 로 나타났다. 즉 왕겨가 옥수수 피나 밀 피에 비해 미세하게 분체 되었음을 알 수 있었다. 신 등¹⁷⁾은 입도분석 결과 particle size의 평균입도 분포는 gum arabic은 37.17-49.40 μm , dextrin은 34.05-42.24 μm , cyclo dextrin은 15.89-37.46 μm 로 gum arabic 이 가장 입도가 큰 것을 확인하였으며, 부형제 함량이 높을수록 particle size가 커짐을 확인하였다고 보고했다, 이 등¹⁶⁾도 바이오매스 부산물의 표면 개질을 위해서 particle size를 측정한 결과 옥수수 피는 22.5 μm , 왕겨는 6.6, 밀 껍질은 21.1 μm

Table 1. Composition ratio of each byproduct

(Unit :%)*

	Corn extract gourd	Wheat bran	Soybean extract	Rice husk
Water content	7.30 ± 0.13	9.40 ± 0.11	10.80 ± 0.12	6.80 ± 0.10
Crude protein	7.50 ± 0.14	9.70 ± 0.03	24.70 ± 0.11	-
Crude fat	1.20 ± 0.11	3.20 ± 0.05	3.30 ± 0.04	-
Crude ash	3.60 ± 0.21	3.90 ± 0.17	6.20 ± 0.10	13.60 ± 0.14
Crude fiber	23.80 ± 0.15	7.80 ± 0.19	9.20 ± 0.17	-
Cellulose	43.00 ± 0.18	13.30 ± 0.11	29.20 ± 0.24	56.80 ± 0.25
Hemi-cellulose	9.20 ± 0.13	27.50 ± 0.26	-	-
Lignin	3.20 ± 0.08	2.40 ± 0.02	6.40 ± 0.11	22.80 ± 0.22
Starch	1.20 ± 0.02	22.80 ± 0.23	10.20 ± 0.17	-
Total	100	100	100	100

*Mean ± S.D.

**Fig. 2.** Analysis of particle size of the byproducts of biomass after ACM.

이었다는 보고와도 유사한 경향을 나타냈다. 박 등¹⁸⁾은 밀기울을 건조하여 이산화탄소의 기화를 이용한 밀기울의 미립자화 및 복합분체 공정기술 개발로 밀기울의 미립자화를 위하여 볼밀(Ball-mill)을 사용하여 분쇄한 결과 분쇄시간이 경과할수록 분쇄물의 입도가 작아지는 것을 확인하였다는 보고와 유사한 경향을 보여주었다.

3. 왕겨의 ACM처리 전후 사진 및 처리한 것의 SEM 분석

왕겨를 SEM으로 5,000배와 1,000배로 확대하여 입자를

비교한 것은 Fig. 3과 같다. 왕겨 입자들의 분체화가 잘 되어있는 것으로 나타났다. 입자들이 둥근형이 아니고 플라스틱 수지와 혼련이 잘될 수 있도록 판상의 모습을 나타내는 것으로 나타났다.

이¹⁹⁾는 제트 밀을 이용하여 초록 통 쌀겨를 초미세화를 하였는데 초록 통 쌀겨의 선별 방법은 90 mesh의 체를 통과하지 못한 초록 통 쌀겨를 DGWRB-coarse, 90 mesh를 통과하고 240 mesh를 통과하지 못한 초록 통 쌀겨를 DGWRB-fine, 제트 밀을 이용한 초록 통 쌀겨 DGWRB-superfine으로 분류하고, 이들을 측정된 결과 각각 309.33 μm

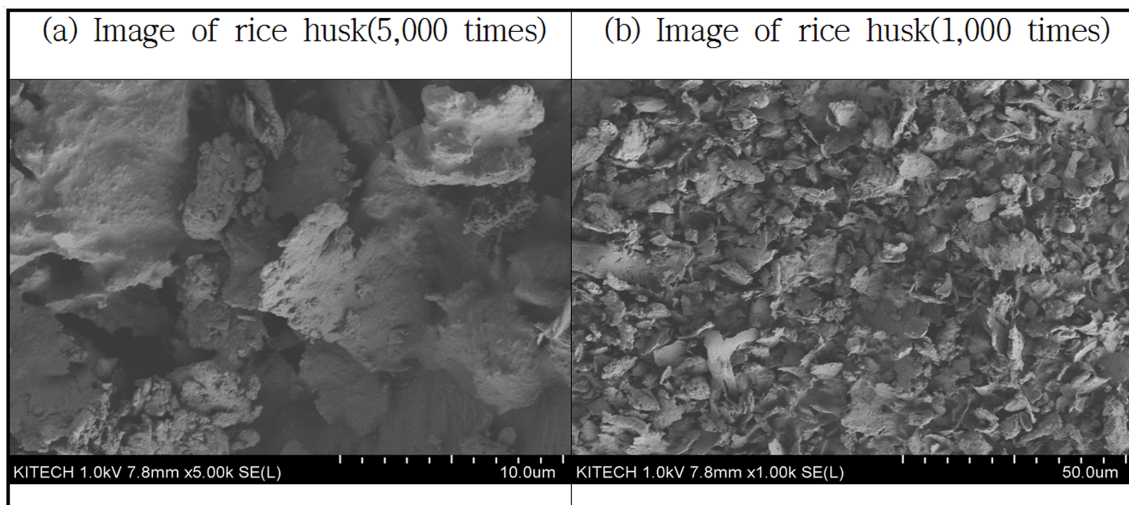


Fig. 3. SEM image of rice husk of biomass after classifying. (a) 5,000times, (b) 1,000 times.

에서 98.30 및 4.53 μm 의 평균 입도 분석 수치를 확인할 수 있었다는 보고와 같이 쌀겨의 입도가 다양할 수 있음을 나타내고 있었다.

4. 바이오매스의 입도분석결과

왕겨의 입도를 좀 더 정밀한 기기에서 분석하고자 하여 한국 고분자연구소에서 분석한 것은 아래 Fig. 4와 같다. Fig. 3에서 왕겨 입자의 크기는 6.55 μm 와 6.44, 6.33으로 나타났으며 이들의 평균값은 6.44 μm 였다. 표준편차는 0.11 이었고 변동계수(C.V)는 1.71%로 나타나 왕겨의 입도가 거의 균일하게 선별되었다고 사료되었다.

5. 바이오매스 부산물의 표면개질

식물계 천연물 바이오매스는 적절한 입경 및 일정한 입도로 분쇄되면 플라스틱 대체소재로 사용하는 것이 가능하

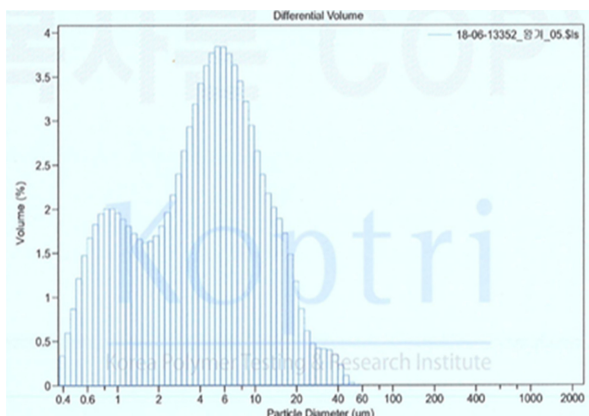
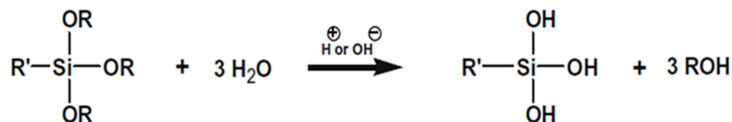


Fig. 4. Analysis of particle size of rice husk after ACM
*SD; standard deviation, ** C.V.:Coefficient of variation = (SD/average $\times 100$)

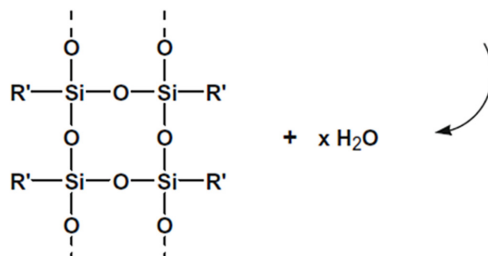
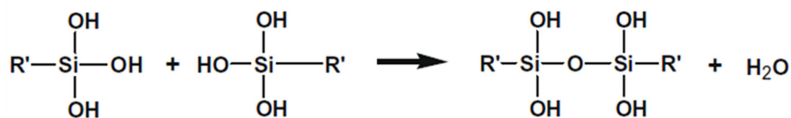
게 된다. 그러나 바이오매스는 친수성 물질이기 때문에 소수성인 플라스틱과 상용성을 갖지 못한다. 따라서 초미세 분쇄 후 바이오매스 표면의 기본적 성질을 개질하여 소수성인 플라스틱과 상용성을 갖도록 해야 할 필요가 있다. 즉, 바이오매스는 폴리 올레핀계 합성수지인 Polypropylene, Polyethylene 등과 같은 소수성 고분자와는 계면 접착력이 약하다. 이 때문에 소재 가공 중 바이오매스 간의 수소결합에 의한 뭉침 현상(aggregation)이 쉽게 일어난다. 따라서 바이오매스가 상용성, 흡습성, 가소성을 갖도록 다양한 방법이 시도되고 있다²⁰⁾. 즉, 상용성 부여를 위해 가장 많이 사용되는 방법이 silane을 coupling 소재로 사용하여 바이오매스에 존재하는 수산기(-OH)를 활용하여 표면 개질을 하는 것이다. ESO(Epoxidized soybean oil)와 실란을 혼합하여 표면 처리제로 사용한다. ESO는 바이오매스 미세분말이 공기 중 수분 결합으로 aggregation 현상의 방지를 위해 사용된다. 또, 잔류 저분자로 인하여 발생하는 이취제거를 위하여 MA(Maleic anhydride)를 바이오매스 첨가하여 상용화제로 사용한다. 이 등²¹⁾은 silane 공정의 개요는 아래 Fig. 6과 같이 3단계로 일어난다고 한다. silane의 가수분해 반응, 축합에 의한 실록산 형성 및 Si-O-C 결합공정으로 이루어진다고 한다. silane 처리된 바이오매스 분말은 건조 과정을 거치기 때문에 수분과 접촉하지 않도록 해야 한다. silane 처리된 바이오매스는 소수성이 증가하여 PBAT와 PE의 브랜드와 상용성이 좋아지고 바이오매스 간의 수소결합이 약해져 분산성이 양호해진다고 보고했다. silane 처리 공정을 아래 Fig. 5와 같이 나타내었다.

아래 Fig. 6은 silane 표면 개질 처리 전후의 바이오매스 왕겨의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 왕겨에 silane 처리 전후에서 wave number가 2800 cm^{-1} 에서 나타나는 -OH 피크가 변화하고 있음을 확인할 수 있었다. 즉 변환된 만큼

Step1; Peroxide of silane



Step 2: Formation of triethoxysilane(-Si-O-Si-) by self-condensation



Step3; Chemical grafting(Si-O-C) by adsorption of silane and OH-

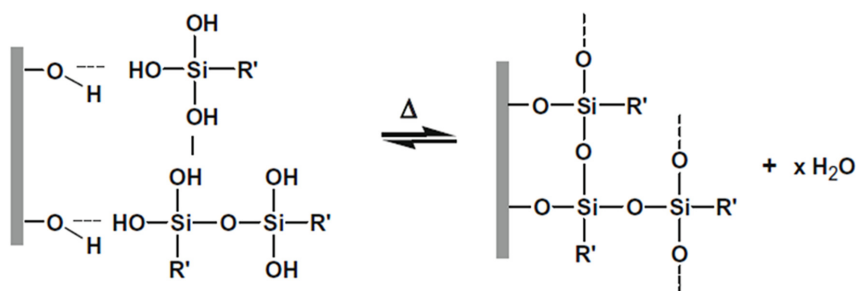


Fig. 5. Schematic diagram of silane process.

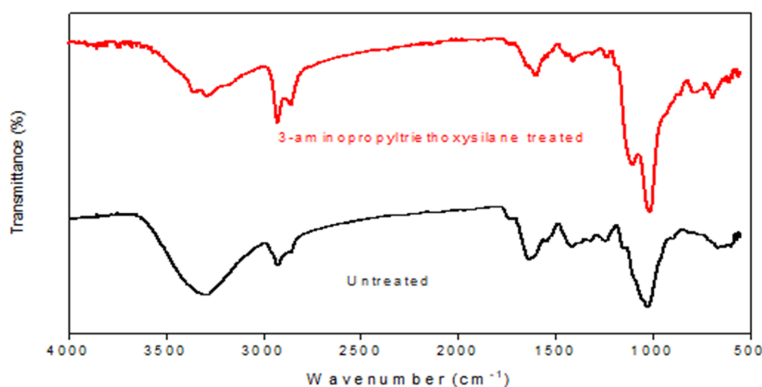


Fig. 6. FT-IR spectrum of rice husk before/after silane treatment. (Upper; after treatment, under; before treatment)

표면개질이 일어나고 있다고 사료되며, 또한, wave number 1100 cm^{-1} 부근에서 새로운 피크가 생겼음을 볼 수 있었다. 즉 표면개질을 위한 거동이 일어났다고 사료되었다. 이 등²²⁾은 카보 실란 계열의 고분자는 산화특성이 있어 SiOC 코

팅 용도에도 사용되고 있는데, SiOC 코팅 전구체로는 일반적으로 실리카 졸, 실라 잔 계열의 고분자, 실록산 계열의 고분자가 사용되고 있다. 기존 연구에서는 폴리페닐 카보 실란으로부터 형성된 SiOC:C 필름의 각 열처리 온도 영역

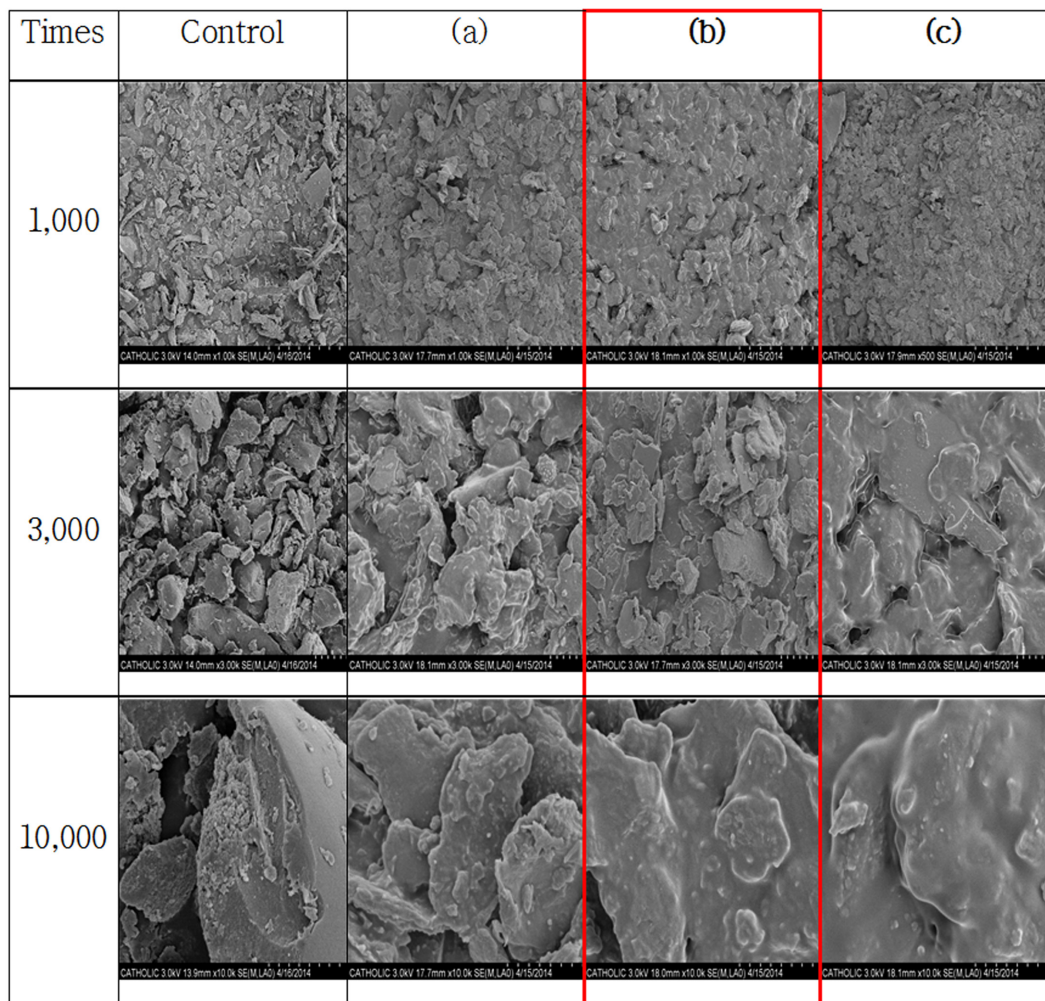


Fig. 7. SEM image of particles of rice husk added the mixed solution ESO and 3-aminopropyl triethoxysilane. (a) adding 1% (b) adding 2% (c) adding 3% of mixed solution.

에 따라 형성되는 SiOC:C 필름의 FR-IR로 구조적 변화를 고찰하였다. 300 nm 두께의 필름은 표면분석과 FT-IR을 이용하여 C-Si-O 네트워크 형성의 거동을 확인하였다는 보고와도 일치하였다. Shanmugharaj 등²³⁾도 Monmorillonite 클레이를 물을 분산제로 이용하여 3-aminopropyl triethoxy 실란 기능성 강화측정을 FR-IR로 측정하였다. 실란의 농도가 증가함에 따라 흡착/삽입 비가 감소함을 알 수 있었다. X-ray를 이용하여 평균 d-간격을 측정한 결과 초기에는 실란농도가 증가하다 다소 감소하였다. 기능화 공정온도의 영향을 살펴본 결과 파장이 증가함에 따라 화학적인 그래프트가 증가함을 알 수 있었다는 보고와도 일치하였다. 이 등²¹⁾은 왕겨의 개질 전·후 FT-IR 분석결과 IR 스펙트럼 상에서 중금속 이온과 치환될 것으로 사료되는 관능기를 확인할 수 있었다. 이 중 3400 cm⁻¹의 hydroxyl group은 증류수의 FT-IR 분석결과 수분에 의한 관능기로 판단되어 결과 해석에서 제외하였다. 왕겨에서는 1080 cm⁻¹에서의 carbonyl

group, hydroxyl group, carboxyl group 등이 관찰되었는데 왕겨는 주로 cellulose(28-36%)로 구성되어 있어 carboxyl group을 많이 함유하여 흡착능이 높다고 하였고, NaOH로 개질한 경우에는 peak에 큰 변화는 없었으나 tartaric acid로 개질한 후 1184 cm⁻¹와 1735 cm⁻¹ 사이의 carboxylate group, carboxyl group, methylene group 등의 새로운 peak가 관찰되었다는 개질에 사용된 물질에 따라 peak가 변한다는 보고와 일치하였다.

아래 Fig. 7은 표면개질용 혼합 용액 첨가량별 왕겨입자 거동을 전자현미경(SEM)을 이용해 관찰하였다. Fig. 7에서 ESO와 3-aminopropyl triethoxysilane를 1:1로 혼합한 용액을 1% 넣었을 때 보다 2%, 3% 넣었을 때 표면이 더 매끈하고 고른 것을 확인할 수 있었다. 혼합 용액 첨가량이 1%, 2%로 증가하면서 표면에 기공이 보이지 않으며 매끈해지다가 3% 처리하면 미 반응 혼합용액의 잔류로 인하여 고분자 수지와 상용성이 떨어진다는 이 등⁸⁾의 보고와도 일

치하는 결과를 보여주었다. 이 등²¹⁾은 왕겨와 톱밥의 개질을 위해 NaOH로 표면을 개질한 왕겨에서는 개질 전과 비교하여 표면이 평탄하고 매끄러우며 불순물이 제거되었고, 안정화된 표면이 관찰되었다는 보고와 유사한 경향을 나타내고 있었다. 김 등²⁴⁾도 왕겨를 화학처리 방법에 따른 표면 개질 상태를 SEM 으로 조사한 결과 NaOH, Silane, Acetic acid로 전 처리한 왕겨 표면에서 이물질과 wax층이 감소했다고 보고하였다. 이상의 결과로부터 바이오매스 부산물은 왕겨를 분체화하여 silane처리 후 ESO와 3-aminopropyl triethoxysilane를 1:1로 혼합한 용액을 2% 첨가한 것을 멀칭 필름용 소재로 사용하는 것이 바람직 할 것으로 사료되었다.

요 약

본 연구에서는 바이오매스 부산물을 바이오 플라스틱에 첨가할 수 있는지 여부를 찾고자 바이오매스 부산물인 왕겨, 옥 피, 밀박, 대두박에 대해 일반성분을 조사하였다. 그리고 왕겨에 대해 분체화, 표면 개질 특성을 조사하였다. 부산물 중에서는 왕겨의 입도가 6.44 μm 로 가장 적합하였으며, silane 처리 후 ESO(Epoxidized soybean oil)와 3-aminopropyl triethoxysilane를 1:1로 혼합한 용액을 2% 첨가 시 표면개질 상태가 가장 우수하였고, SEM에 의한 입자형상도 가장 좋은 것으로 나타났다. 따라서 ACM(air classifying mill) 처리한 왕겨를 silane 처리한 후 혼합용액을 2% 첨가하는 것이 표면이 개질된 바이오플라스틱 원료로 첨가하여 사용할 수 있을 것으로 사료되었다.

참고문헌

- 최건국. 2011. 닥 섬유 강화 PLA 복합재료의 인장강도와 난연성에 미치는 화학처리의 영향. 전북대학교 일반대학원, 국내석사. 제2장, 71.
- 한정구. 2015. 비 식물계 식물체 바이오매스를 이용한 바이오 플라스틱의 물성 개선에 관한 연구. 한국산업기술대학교 산업기술경영대학원, 국내석사논문. 52.
- 김해리, 남병욱. 2013. Water activation에 기반한 셀룰로오스의 개질 및 특성. Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society. 14(2): 977-982.
- 이원기. 2011. 이산화탄소 저감형 생분해성 고분자. Clean technology(Korea). 17(3): 191-200.
- 김도영. 2020. PLA에 대한 가소제 및 사슬 연장제의 시너지 효과를 통한 PLA/PBAT 블로운 필름의 기계적 성질 개선. 경북대학교대학원, 국내박사.
- Lee, S.I., Sur, S.H., Hong, K.M., Shin, Y.S., Jang, S.H. and Shin, B.Y. 2001. A Study on the properties of fully biophoto-degradable composite film. J. Int. Industrial Technol. 29: 129-134.
- Chung, M.S., Lee, W.H., You, Y.S., Kim, H.Y. and Park, K.M. 2003. Manufacturing multi-degradable food packaging films and their degradability. Korean J. Food Sci. & Technol. 35(5): 877-883.
- Lee, W.K. 2011. Carbon dioxide-reducible biodegradable polymers. Clean Technol(Korea). 17(3): 191-200.
- Jang, S.H. 2013. A study on morphology and mechanical properties of biodegradable polymer nanocomposites. Clean Technol. 19(4): 401-409.
- Plueddemann, E.P. 1991. Silane coupling agents, 2nd ed., Plenum Press, NY.
- Food standards codex. 2011. Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju, Korea. II(10). 1-33.
- AOAC. 2012. Official methods of analysis. 19th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA. Chapter 51. 13.
- Niskanen, K. 2000. Paper Physics. In Papermaking Sci. & Tech. Series. PPI and TAPPI Press. Helsinki. 55-88.
- Virden, A. 2010. Method Development for Laser-Diffraction Particle-Size Analysis: The author examines the process of method development with reference to ISO 13320:2009 and relevant pharmacopeial monographs. Pharmaceutical technology. 34(11): 100-107.
- Duncan, D.B. 1955. Multiple range and multiple F test, Biometrics, 11.
- 이기연, 김재은, 홍수영, 김태희, 박아름, 노희선, 김시창, 김희연. 2017. 강일옥 옥수수의 영양성분, 카로티노이드 함량 분석 및 생리활성 평가. 한국식품위생안전성학회지. 32(6): 513-520.
- 신은지. 2009. Bulensiasarmienti 분무건조분말의 품질특성, 경북대 석사학위, 제3장.
- 박동준, 김범근, 이창호, 김영언, 김인호, 김영호, 권기현, 천용기, 조아라, 신언무, 최광준, 김경중. 2012. 미립자화 밀기울의 입자표면 결합유도에 따른 저칼로리 식품소재 공장기술개발. 한국식품연구원 연구보고서. 제2장.
- 이승수. 2019. 제트밀을 이용한 초록 통쌀겨의 초미세화와 음료 제조 적용. 제4장. 71중앙대학교 대학원, 국내석사.
- 박병대, 임기표, 김기운. 1994. 목섬유와 열가소성 플라스틱 복합재료의 기계적. 목재공학. 22(2): 46-53.
- 이현용, 전 충, 임경재, 홍기찬, 임정은, 최봉수, 김남원, 양재의, 옥용식. 2009. 화학적으로 개질된 왕겨 및 톱밥(미송, 참나무, 포플러)의 중금속 흡착특성. 환경농화학학회지. 28(2): 158-164.
- 이윤주, 김영희, 김종인, 김수룡, 권우택. 2012. Structural behavior of polyphenyl carbosilane through pyrolysis process. 한국재료학회 2012년도 춘계학술발표대회. 94.
- Shanmugaraj, A. W., 이경엽, 유승훈. 2006. Clay의 Amino-propyltriethoxysilane 그래프트에 영향을 미치는 인자. Elastomer (Korea). 41(4): 238-244.
- 김미선, 김태화, 한현각, 이기웅, 주덕기. 2011. 왕겨분말의 전처리 조건에 따른 형태학적 변화 및 열적특성. 한국산학기술학회 2011년도 춘계학술발표회.