

식량자산 부산물인 옥수수 피 첨가가 바이오 플라스틱 시트의 물성에 미치는 영향

안기현¹ · 최재석² · 한정구³ · 박운선⁴ · 이로운⁵ · 박형우^{6*} · 정성택⁷

¹연세대학교 패키징 및 물류학과

²신라대학교 바이오식품공학과

³주에이유

⁴국토부동산연구원,

⁵성균관대학교 화학과,

⁶한국 HMR 협회

⁷에스디엘코리아

Effect on the Physical Properties of Bio-Plastic Sheet Adding Corn Husk Which was Byproduct of Food Assets

Kihyeon Ahn¹, Jae-Suk Choi², Jung-Gu Han³, UoonSeon Park⁴, Roun Lee⁵, Hyung Woo Park^{6*}, and SungTaek Chung⁷

¹Dept. of Packaging and Logistics, Yonsei Uni.

²Dept. of Food Biotech., Silla Uni.

³AU Ltd.

⁴Real Estate Research Institute,

⁵Dept. of Chemistry, SungKyunKwan Uni.

⁶Korea HMR Association

⁷SDL Korea

Abstract This study investigated the characteristics for the optimal concentration of addition of the mixing solution through the corn husk pulverization and surface modification of biomass byproducts adding mixed solution between ESO and silane. And surveyed the specific surface area, water absorption, particle size and physical properties of bio- degradable plastic sheet. The specific surface area was 1.105 m²/g, particle size was the highest at 19 μm. The impact strength, tensile strength, elongation and hardness of plastic sheet showed the highest at the 1% concentration among the mixing solutions. The flexural strength and modulus was high according to the increasing the mixing solution. The results above showed that it was the best the adding 1% of mixed solution after silane treatment of corn husks for its manufacture as a bio-based plastic sheet.

Keywords Biomass byproduct, bioplastic, corn husk, physical properties

서 론

식량자산인 바이오매스는 용도별로 자원식물계 바이오매

스, 미이용계 바이오매스, 폐기물계 바이오매스로 분류할 수 있다. 자원식물계 바이오매스는 유채, 대두 등 유지식물로부터 바이오디젤을 생산하거나 식물의 전분 또는 셀룰로오스로 부터 바이오에탄올을 생산할 수 있는 바이오매스 자원이며, 미이용계 바이오매스는 짚, 왕겨와 같이 직접연소, 사료, 퇴비의 원료 등으로 사용이 가능하나 아직 이용사례가 미흡한 바이오매스 자원이다. 폐기물계 바이오매스는 그 대로 방치하는 경우 환경에 악영향을 초래할 소지가 있어

*Corresponding Author: HyungWoo Park
Biomass byproduct, bioplastic, corn husk, physical properties
Tel: +82-10-9965-6561
E-mail: hwpark10@naver.com

별도의 처리가 요구되는 바이오매스 우리나라 농업유래 바이오매스 잠재 발생량은 연간 약 1,164만 톤으로 알려져 있다¹⁾. 이를 잠재 에너지 부존량인 석유환산톤으로 환산할 경우 460만 TOE(1TOE = 1,000 kcal)에 달하는 수치이다. 이 중에서 식량자산인 벼짚의 연간 생산량은 약 659.8만 톤이며 왕겨의 경우는 114.6만 톤으로 농업 유래 바이오매스 중 각각 56.7%와 9.8%로서 가장 큰 비중을 차지하고 있다. 이처럼 농업 유래의 바이오매스 에너지 부존량을 전량 이용한다면 우리나라 신재생에너지 공급목표의 19.4%를 충족할 수 있으리라 기대된다. 하지만 벼짚, 왕겨와 같은 농산 바이오매스 자원은 대부분이 가축의 사료나 축사의 깔짚 등으로 이용되고 있으며^{2,3)}, 일부는 관리되지 않고 방치되거나 태워지고 있는 실정이다. 이와 같이 가축사료 등으로 이용되는 부산물 이외에 매년 미수거 되거나 유기되는 농업 부산물을 신재생에너지의 원료로 이용하는 것이 신재생에너지 공급목표의 달성에 크게 기여할 것으로 보여진다. 농업부산물 유래의 바이오매스는 일반적으로 높은 수분 함량을 나타낸다. 바이오매스에 있어서 수분함량은 바이오에너지 원료의 질을 결정짓는 가장 중요한 특성 중의 하나이다. 높은 수분함량의 바이오매스는 원료 운송비 증가의 원인이며 저장기간 중 원료의 부패를 유발시킴과 동시에 고체연료로 이용될 경우 연소효율을 저하 시킨다⁴⁾. 또한 수송용 연료인 바이오에탄올을 생산하는데 있어서 바이오매스 cellulose의 결정화도를 낮춰 표면적과 공극을 넓히고 당화 및 발효의 저해요인인 lignin 등을 효과적으로 제거하기 위한 전처리 공정 시 바이오매스의 높은 수분함량은 용매의 회석효과를 유발시켜 전처리의 효율을 저하시킨다고 알려져 있다^{5,6)}. 이와같이 식량자산 바이오매스 부산물에 대한 연구는 바이오에너지 생산관련 연구에 집중되고 있는 실정이다. 본 연구에서는 식량자산인 바이오매스 부산물인 옥수수 피를 실란으로 표면 개질 처리한 후 비표면적, 함수율, 입도분석을 하였고, 이 옥수수 피를 LLDPE에 32%(W.B)첨가하여 바이오베이스 플라스틱시트 제조 가능성을 조사하고자 시트의 충격강도, 인장강도, 굴곡강도와 굴곡탄성율을 조사하였다.

재료 및 방법

1. 재료

1.1. 바이오매스 부산물의 분체 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 분체 및 분급 과정을 통하여 평균 입경을 μm 급으로 제어한 후 플라스틱과 상용성 및 혼합성을 높이기 위하여 ESO 화합물로 표면 개

질을 하였다. 플라스틱과 혼합용융시 열분해로 인한 물성 저하, 냄새 발생을 억제하기 위하여 첨가한 MA(Maleic anhydride)를 coupling 하여 압출공정에 첨가한 다음 바이오 플라스틱 sheet를 제조하였다.

1.2. 바이오매스 부산물 옥수수 피의 비표면적 분석

비표면적은 기본적으로 표면 개질 첨가제량을 정하는 중요한 요인으로 본 실험에서는 일반적으로 분말 또는 다공성 물질들의 표면적을 구하는 방법으로는 분말표면에 질소 가스를 흡착시켜 흡착된 질소가스의 양을 측정하여 BET(Brunauer, Emmett, Teller)식으로 계산하여 표면적을 구하였다. 즉, 흡착가스(N_2)와 비 흡착가스(Ar)를 혼합하여 압력 변화를 준다. 질소가스 30%와 헬륨가스 70%를 섞어 U자형 sample cell에 주입시키면서 시료 표면에 질소가스만 흡착시키고 헬륨 가스는 다시 배출되게 하여 흡착된 양을 Thermal conductivity detector로서 감지하여 측정한다.

1.3. 옥수수 피의 표면개질 및 수분함량 측정

표면개질은 실란을 바이오매스대비 1%, 2%, 3% 첨가하였으며, 50%의 실란 혼합 용액을 각각 0.5%, 1%, 1.5% 첨가하였고, 각각의 시료에 가열을 한 것과 하지 않은 것 2종으로 실험을 진행하였다. ESO(epoxydized soybean oil)와 실란 혼합액을 교반기에 넣고 잘 섞어준 다음 옥수수 피 분말을 50 g씩 넣어 15분간 교반한다. 수분함량 측정은 CAS사의 모델 CKM-20(Korea)을 사용하여 측정하였다.

1.4. 입도분석

분체의 일반적인 입도분석은 Microtrac Co. Mode S 3500(USA)을 사용하여 분석하였다. 분체의 입자가 미세화되고 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 C0.의 LS 320(Germany) 장비를 사용하여 Virden⁷⁾의 방법에 준하여 ISO 13320 방법으로 분석하였다.

1.5. 바이오베이스 플라스틱 콤팩트 제조

바이오매스가 Silane과 잘 접촉하여 표면개질이 일어날 수 있도록, 1차 배합과 2차 배합으로 나누어 배합하였다. 1차 배합할 때는 고분자수지 Lotte Chemical사의 LLDPE Grade No UL814, low polymer wax는 MDL LTD.의 402F(USA)와 첨가제 농도 50% silane을 헨셀 믹서에 넣고 혼합한 다음 수지표면에 첨가제가 코팅될 수 있도록 배합하였다. 2차 배합 때는 비수지인 탄산칼슘(오미야 코리아사의 CSN-88, Japan)과 바이오매스를 배합하여 고속혼련 한다. 압출기는 동화인더스트리사의 Model D-200(Korea) 트윈

압출기 ($\phi 55$ mm, L/D = 32:1, $\text{rpm}_{\text{max}} = 800$)로 콧 파운드된 pellet(길이 2~3 mm, $\phi 1.5 \sim 2$ mm)을 제조하였다.

1.6. 시트(Sheet)제조를 위한 재료구성

생분해 플라스틱 시트제조를 위한 재료별 구성은 옥수수 껍질 20 kg, 탄산칼슘 CNS-88(오미야 코리아사의 CSN-88, Japan) 10 kg, 수지는 Lotte Chemical사의 LLDPE (Grade No UL814, Korea) 28 kg과 wax(402F, Liquid Paraffin, MDL Ltd., UDSA) 3.5 kg에 첨가제량을 1-3%까지 달리하여 시트를 제조하였다. 첨가제로는 대조구는 ESO(epoxidized soybean oil) 0.2 kg, SI-1-CR은 50% 실란을 0.2 kg, SI-2-CR은 50% 실란을 0.4 kg, SI-3-CR은 50% 실란을 0.6 kg 첨가하였다. 공정은 시트를 제조하기 위해 금형 틀에 pellet을 넣는 다음 상, 하 금형 판 온도를 150°C로 가열하고, 시트 압축시간은 2분으로 설정한 뒤 핫 프레스(TEST ONE 사의 Model TH-202, Korea)로 찍는다. 압축되면 천천히 꺼내어 식힌 후 샘플을 채취한다.

1.7. 물성측정

1.7.1. 충격강도 (kgf.cm/cm)

충격특성은 Izod impact tester (NO258 PL-S impact tester, YASUDA SEIKI SEISAKUSHO, Japan)를 이용하여 ASTM D256에 따라 측정하였다. 측정에 사용된 시편은 Injection molding된 직사각형 모양이고 크기는 64 x 12.7 x 3.2(notch까지의 길이)mm였다. 각 샘플 당 총 5회의 실험을 진행하여 평균값을 구하였다.

1.7.2 인장강도(kgf/cm²)

만능 인장시험기(Zwick/Roell Z010)를 사용하여 TPO의 인장특성을 ASTM D638에 따라 실온에서 측정하였다. 실험에 사용된 시편은 Injection molding된 덩 벨 형태이고, 측정구간의 길이는 50 mm, 측정구간의 가로길이는 13.2 mm, 시편의 두께는 3.54 mm였으며 crosshead speed는 50 mm/min이었다. 각 샘플 당 5회 측정하여 평균값을 구하였다.

1.7.3. 굴곡강도(kgf/cm²)와 굴곡 탄성율

굴곡특성을 만능 인장 시험기를 사용하여 3-point bending 방법을 이용하여 ASTM D790에 따라 실온에서 측정하였다. 실험은 5% 변형이 일어날 때까지 진행하였으며, crosshead speed는 10 mm/min이었다.

1.8. 통계처리

통계처리는 시료를 5회 측정한 다음 평균값으로 나타냈다. SAS software를 이용하여 Duncan's multiple range test를 하였다⁸⁾.

결과 및 고찰

1. 옥수수 껍질의 비표면적

식량자산 부산물 옥수수 껍질의 비표면적을 측정한 결과는 Fig. 1과 같다. 옥수수 껍질의 비표면적은 1.105 m²/g이었다. Average pore diameter는 9.4474 μm 였고, pore volume percent는 52.4%였다. Balathanigaimani⁹⁾는 옥수수를 물리적, 화학적, 그리고 물리화학적인 활성화 방법을 이용하여 제조한 옥수수 알갱이 활성탄(CG-ACs)의 제조 활성탄의 물리적 특성, 표면 거칠기, 표면 에너지 불균일성 등을 분석한 결과 제조한 옥수수 알갱이 활성탄(CG-ACs) 가운데, 옥수수 char와 KOH의 혼합비 1/4, 온도 800°C에서 4시간 동안 처리한 활성탄이 가장 높은 비표면적, 2978 m²/g 값을 보여주었다고 보고했는데 이는 시료 처리목적에 따라 차이가 큰 것으로 사료되었다. 최 등¹⁰⁾은 왕겨, 보리외피, 대두외피를 500°C에서 10시간 회화시킨 것의 비표면적을 조사한 결과 왕겨 회화 재(RHA), 보리외피 회화 재(BHA), 대두외피 회화 재(SHA)는 16-27 m²/g이었다는 보고에 비해 현저히 낮게 나타났는데 이는 고온에서 회화한 방법 간의 차이라고 사료되었다.

2. 옥수수 껍질의 함수율

옥수수 껍질에 실란을 처리하여 room temperature에서 15 분간 처리한 조건과 처리후의 함수율을 조사한 것은 Table

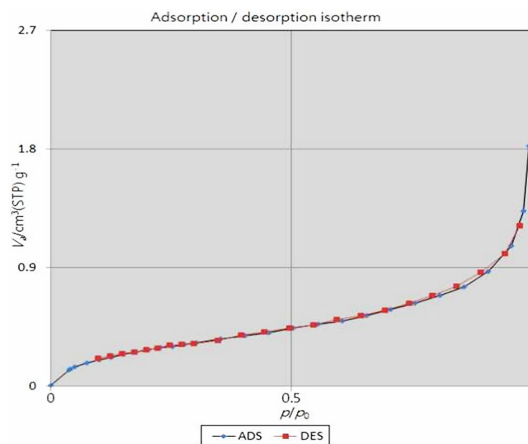


Fig. 1. Adsorption / Desorption Isotherm of corn husk.

Table 1. Testing condition for surface modification of corn husk

	SI-1-CR	SI-2-CR	SI-3-CR
Corn husk	50 g	50 g	50 g
Mixing Sol*	0.5 g	1 g	1.5 g
Temperature	RT**	RT	RT
Mixing time(min)	15	15	15

*Mixing sol; 50% silane solution with ESO

** RT; room temperature

Table 2. Water absorption ratio of corn husk powder

	Control	SI-1-CR	SI-2-CR	SI-3-CR
Corn husk	50 g	50 g	50 g	50 g
MS*	-	0.5 g	1 g	1.5 g
Treatment Temp.	RT**	RT	RT	RT
Mixing Time(min)	15	15	15	15
Water absorption ratio (%)	8.6%	3.14%	3.30%	4.12%

*MS: Mixing solution of 50% silane with ESO

**RT: Room temperature

1,2와 같다. 대조구의 흡수율은 8.6%로 나타났으며 silane 처리한 옥수수 피의 흡수율이 처리하지 않은 것 보다 흡수율이 크게 감소하였다. Silane처리 농도가 1%보다 2%, 3%로 첨가량이 증가할수록 흡수율이 3.14%에서 3.30%와 4.12%로 높아졌음을 알 수 있었다. 김¹¹⁾은 곡물냉각기를 이용하여 냉각특성을 구명하고자 1차 냉각시험은 하절기에 200톤 규모의 원형 빈을 사용하였고, 2차 냉각시험은 수확기에 300톤 규모의 저장된 벼를 대상으로 측정된 결과 흡수율은 각각 19.3%와 19.2%로 측정되었다는 보고와 큰 차이가 난 것은 품종에 의한 차이로 사료되었다.

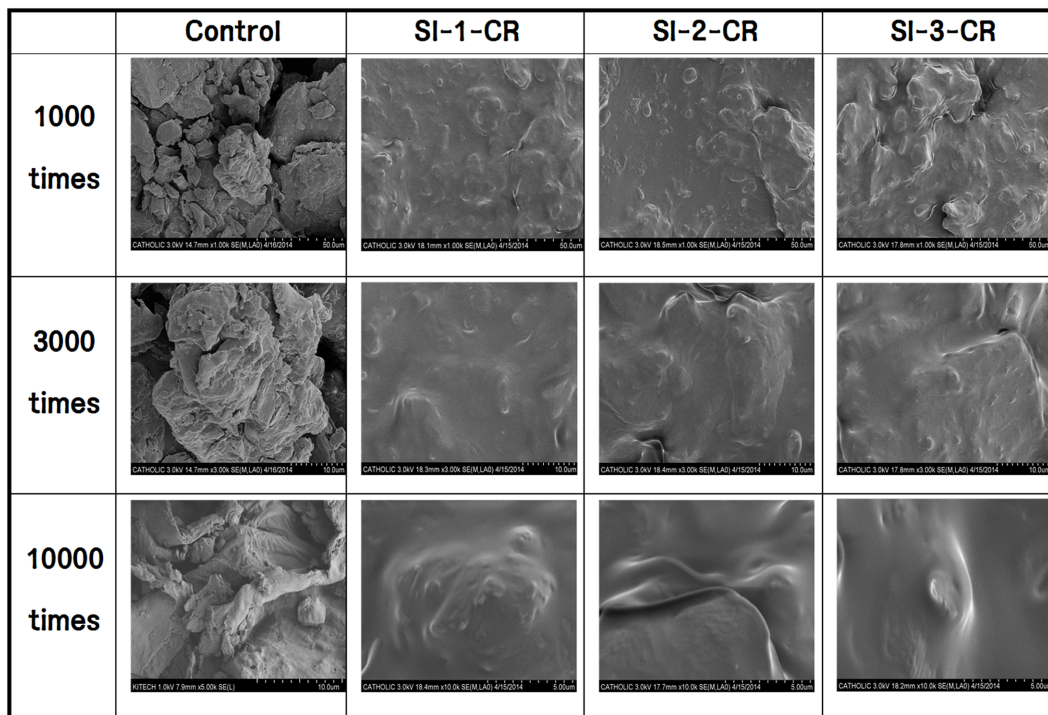
2.1. 표면개질 한 옥수수 피의 표면 관찰

식량자산 부산물 옥수수 피를 실란으로 표면 개질한 상

태를 SEM으로 조사한 것은 Fig. 2와 같다. 대조구, 실란 1%와 실란 2%, 3% 처리한 옥수수 피를 전자현미경으로 살펴보면, 옥수수 피 대조구와 실란 1% 처리 구에서 표면이 매끈하였으나, 실란 2%, 실란 3% 처리한 표면을 보면 다시 기공이 생기며 거칠어 진 것을 확인할 수 있다. 함등¹²⁾도 폴리비닐 알코올(PVA)과 폴리아크릴-말레산-공중합체(PAM)의 브랜드에 점토를 0-9% 농도별로 첨가하여 얻은 나노복합재료에 대해 분산도, morphology 및 열적, 기계적 성질을 조사한 결과 점토함량이 3wt%일 때는 PVA/PAM에 잘 분산 되었으나, 점토함량이 7wt%보다 많을 경우 고분자 모체에 일부 뭉치는 현상이 나타났다는 보고와 유사한 경향을 나타내었다. 이러한 결과를 바탕으로 옥수수 피의 실란처리는 1%가 적합하였다.

2.2. 입도분석

식량자산 부산물들의 입도를 분석한 결과는 아래 Fig. 3과 같다. 식량자산 부산물 옥수수 피 분말의 입도는 19 μm 에서 최고치를 나타내었다. 미세파우더의 입경을 120메시를 기준으로 그보다 더 미세하게 제어하여 분포도를 좁게, 대칭적으로 최적화된 조건의 미세파우더를 확보하여 추후 시트와 사출의 성형작업에 용이하게 한다. 미립자의 크기는 통과량이 가장 많은 입경을 기준으로 하며, 옥수수 피를 ACM 분체기에서 처리한 결과 19 μm 이 120메시체를 가장 많이 통과한 것으로 나타났으며, 미립자 크기의 목표인 20 μm 을

**Fig. 2.** SEM image of corn husk powder.

만족하였다. 500메시($25\ \mu\text{m}$)가 50%의 통과율을 보였고, 165메시($93\ \mu\text{m}$)가 90%의 통과율을 보였다. 신 등¹³⁾은 입도 분석 결과 particle size의 평균입도 분포는 gum arabic은 $37.17\text{--}49.40\ \mu\text{m}$, dextrin은 $34.05\text{--}42.24\ \mu\text{m}$, cyclo dextrin은 $15.89\text{--}37.46\ \mu\text{m}$ 로 gum arabic이 가장 입도가 큰 것을 확인하였으며, 부형제 함량이 높을수록 particle size가 커짐을 확인하였다고 보고했다. 이 등¹⁴⁾도 바이오매스 부산물의 표면 개질을 위해서 particle size를 측정한 결과 옥 씨는 $22.5\ \mu\text{m}$, 왕겨는 6.6 , 밀 껍질은 $21.1\ \mu\text{m}$ 이었다는 보고와도 유사한 경향을 나타냈다. 이¹⁵⁾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 측정한 결과 각각 $309.33\ \mu\text{m}$ 에서 98.30 및 $4.53\ \mu\text{m}$ 의 평균 입도 분석 수치를 확인할 수 있었다는 보고와 같이 쌀겨의 입도가 다양할 수 있음을 나타내고 있었다.

2.3. 옥수수 껍 제조한 시트의 표면관찰

식량자산 부산물 옥수수 껍 제조한 시트에 첨가제량별 표면상태를 SEM으로 비교한 것은 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 4,000배로 확대된 사진을 보면 대조구에서 실란 1% 처리(SI-1-CR)로 갈수록 기포가 적어지다가 실란 2,3%처리(SI-2-CR, SI-3-CR)에서 다시 기포가 많아짐을 보였다. 실란 양이 적정 값보다 과하게 처방되면 소수성으로 치환된 부분이 다시 친수성으로 치환되어 표면개질의 의미가 없어지며, 표면 상태도 좋지 않는 상태로 되돌아가는 현상을 보였는데 이는 핫 프레스로 제조한 시트의 외관형태에서도 확인 가능하였다. 이 등¹⁶⁾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 등¹⁷⁾도 왕겨를 화학처리 방법에 따른 표면 개질상태를 SEM으로 조사한 결과 NaOH, 실란, Acetic acid로 전 처리한 왕겨 표면에서 이물질과 wax층이 감소했다고 보고한 결과와 유사하였다.

2.4. Bioplastic sheet의 물성

2.4.1. 충격강도

식량자산 부산물 옥수수 껍을 첨가한 시트의 충격강도를 조사한 것은 Fig. 5와 같다. 3.2 mm의 경우 대조구는 $10.1 \pm 0.2\ \text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ 였고 SI-1-CR은 10.7 ± 0.4 , SI-2-CR은 8.4 ± 0.3 였으며 SI-3-CR 7.4 ± 0.5 로 각각 나타났다. 6.4 mm의 경우 대조구는 $6.3 \pm 0.5\ \text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ 였고, SI-1-CR은 7.1 ± 0.3 , SI-2-CR은 6.3 ± 0.2 였으며 SI-3-CR 5.5 ± 0.4 로 각기 나타났다.

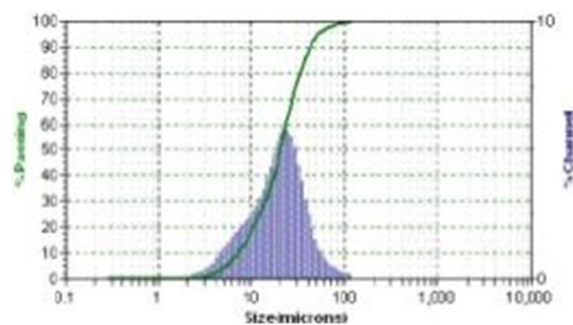


Fig. 3. Particle size distribution of corn husk powder.

6.4 mm구는 3.2 mm보다 충격강도가 현저히 저하됨을 알 수 있었다. 또 첨가제인 ESO혼합물의 첨가량 1%에서 가장 높은 충격강도를 나타냈고 2% 이상부터 충격강도가 낮아진 것으로 나타났다. 한 등¹⁷⁾은 고무증량제인 점토와 탄산칼슘의 대체재료의 활용가능성을 분석하였으며, CM제품의 표면을 개질 적용하여 물성을 평가하고 PP 충전제로 재활용가능성을 조사한 결과, 표면 개질된 CM을 사용한 제품은 흐름성은 양호하였으나 결합력 부족으로 충격강도 및 굴곡강도는 향상되지 못하였고, 표면 개질된 CM에 유기물과 무기물의 대표적 커플링제인 실란 1wt%를 추가적으로 혼합함으로써 충격강도 및 굴곡강도가 크게 향상되는 효과를 얻을 수 있었다는 보고와도 일치하며, 이¹⁸⁾는 금속질감을 표현하기 위해 Al flake와 함께 무기필러들을 첨가한다. 하지만 밀도가 상대적으로 작은 glass bubble의 비부피가 resin 비부피에 비해 상대적으로 작기 때문에 충격강도를 저하시키는 것으로 확인되며, 또, 중합반응으로 매우 다양한 분자 길이가 형성된 resin에 분자 길이가 긴 것이 많을수록 충격강도가 높은 특성을 고려하면, Al flake가 첨가됨에 따라 충격강도가 저하되는데 이유는 Al flake와 resin간의 접촉력 저하 외에도 무기물 첨가가 결합된 분자를 절단하여 분자 길이가 짧아지는 것 때문에 충격강도 저하가 있을 것이라고 보고한 결과와도 일치하였다. 황 등¹⁹⁾도 초미세 발포 플라스틱의 공극율에 따른 충격강도 시험결과 공극율이 증가함에 따라서 충격강도는 감소하였다는 보고를 통해 Fig. 5의 실란함량이 2%부터 시트의 공극이 더 많이는 결과 및 충격강도가 첨가량이 증가함에 따라 감소되는 결과와 일치하고 있다.

2.4.2. 인장강도

식량자산 부산물 옥수수 껍을 첨가한 시트의 인장강도를 조사한 것은 Fig. 6과 같다. 대조구는 $85.0 \pm 1.3\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 였고, SI-1-CR은 $87.9 \pm 1.8\ \text{kg}/\text{cm}^2$, SI-2-CR은 $79.2 \pm 2.0\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 였으며 SI-3-CR $75.3 \pm 2.1\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 로 각각 나타났다. 인장강도의 경우 ESO(epoxydiz soybean oil)혼합물의 첨가량이 2%부터 인장강도가 낮아짐을 알 수 있었다. 박등²⁰⁾등

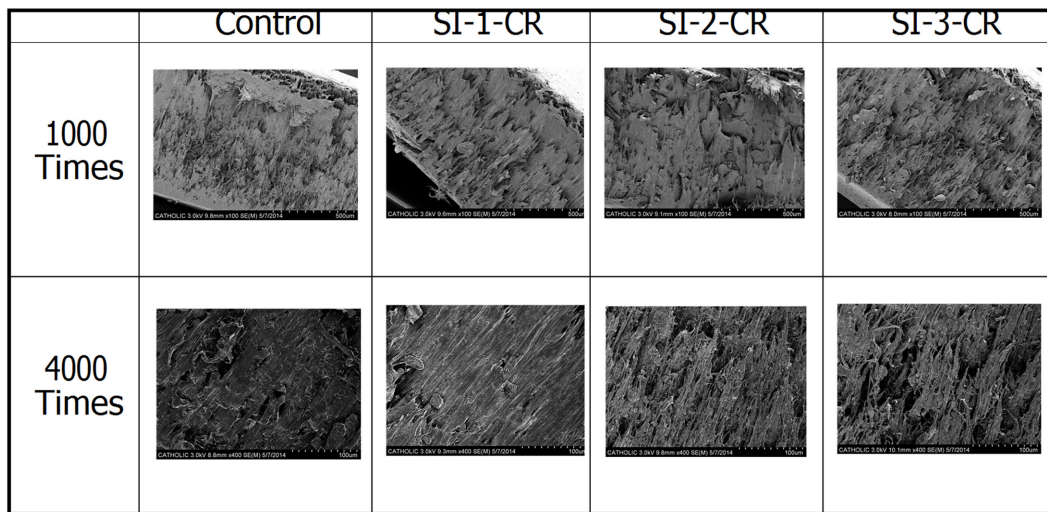
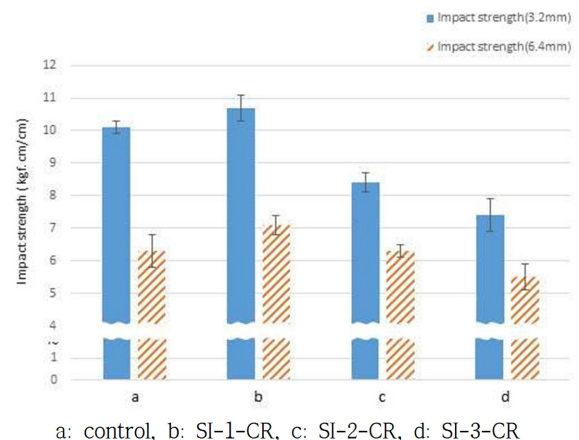


Fig. 4. SEM image of bioplastic sheet of the corn husk.

목섬유와 열가소성 플라스틱의 복합재료를 제조하고 그 기계적 성질을 평가하기 위하여 실행되었다. 강도가 높고 밀도가 낮아 플라스틱의 보강재료로써 잠재성을 갖는 목섬유(셀룰로오스)를 2종의 열가소성 플라스틱(폴리프로필렌과 폴리에틸렌)과 혼합하여 복합재료를 만들었다. 흡습성인 목섬유와 비 흡습성인 플라스틱과 친화성을 위해 계면활성제를 사용하였다. 또한 낮은 밀도의 목섬유를 플라스틱 내에서 혼합하기 위해 고속 플라스틱 믹서를 사용하였다. 사출 성형한 샘플을 사용하여 기계적 성질을 시험한 결과 인장 및 휨강도는 목섬유 혼합량에 따라 크게 향상되었다고 보고했는데 이는 플라스틱 수지에 목섬유(셀룰로오스)가 첨가됨에 따라 강도가 증가되었기 때문이라고 사료되었다. 박 등²¹⁾은 생활쓰레기 봉투로 사용되는 HDPE, LLDPE 외에도 생분해, 생분해 및 지방산 폴리에스터 등 12종의 필름들의 분해 실태와 물성변화를 조사한 결과 신장율과 인장강도는 감소했다. 원인은 신장율과 인장강도의 감소는 미생물에 의한 가능성보다는 열이나 수분에 의한 외부적 물리적인 요인에 의해 감소가 컸고, 또 플라스틱을 이루는 화합물의 분자 구조적 특징인 것으로 사료되며, HDPE보다는 LLDPE 계열의 플라스틱이 무게 감량과 상관없이 신장율과 인장강도에 많은 감소를 보였다고 보고한 결과와 유사한 결과를 나타내었다.

2.4.3. 신율

식량자산 부산물 옥수수 피를 첨가한 시트의 신율을 조사한 것은 Fig. 7과 같다. 대조구는 $70.6 \pm 1.5\%$ 였고 SI-1-CR은 78.5 ± 2.2 , SI-2-CR은 72.1 ± 3.1 였으며 SI-3-CR $69.1 \pm 2.9\%$ 로 각각 나타났다. 신율의 경우 ESO 혼합물의 첨가량이 1%에서 가장 높은 값을 나타냈고, 2%부터 낮아짐을 알 수 있었다. 박 등²⁰⁾도 목섬유(셀룰로오스)는 복합재료의 강도



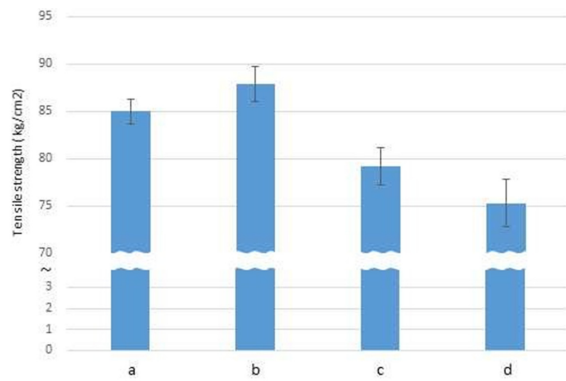
a: control, b: SI-1-CR, c: SI-2-CR, d: SI-3-CR

Fig. 5. Impact strength of bioplastic sheet adding corn husk
*The vertical bars are the $\pm$ SD values of the mean (n = 5).

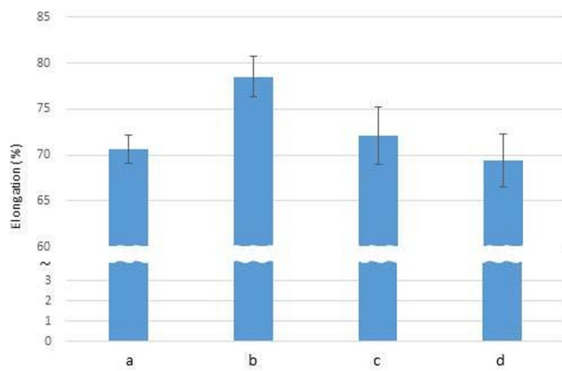
와 탄성계수를 향상시킴으로서 플라스틱을 보강할 수 있었다. 이와는 반대로 인장시험에서 시편 파괴점까지의 신장율과 파괴에너지는 목섬유 혼합량이 증가함에 따라 감소하였다는 보고와 일치하고 있다.

2.4.4. 굴곡강도

식량자산 부산물 옥수수 피를 첨가한 시트의 굴곡강도를 조사한 것은 Fig. 8과 같다. 대조구는 $69.1 \pm 2.1 \text{ kg/cm}^2$ 였고 SI-1-CR은 68.4 ± 2.6 , SI-2-CR은 69.5 ± 2.7 였으며 SI-3-CR 71.2 ± 3.2 로 각각 나타났다. 굴곡강도의 경우 ESO 혼합물의 첨가량이 증가함에 따라 강도가 높아지고 있음을 알 수 있었다. 이등²²⁾은 목분 강화 재활용폴리에틸렌 그린복합재료의 기계적 특성, 충격 특성을 연구한 결과 굴곡강도는 목분 함량이 증가할수록 점차적으로 증가하였으며, 30wt% 일 때 순수한 재활용폴리에틸렌 보다 굴곡강도가 약 20%



a: control, b: SI-1-CR, c: SI-2-CR, d: SI-3-CR

Fig. 6. Tensile strength of bioplastic sheet adding corn husk
*The vertical bars are the $\pm$ SD values of the mean (n = 5).

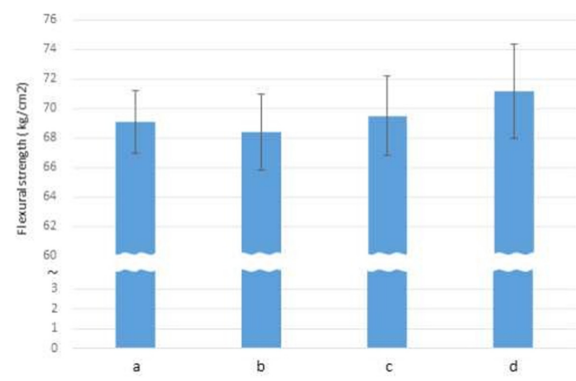
a: control, b: SI-1-CR, c: SI-2-CR, d: SI-3-CR

Fig. 7. Elongation of bioplastic sheet adding corn husk
*The vertical bars are the $\pm$ SD values of the mean (n = 5).

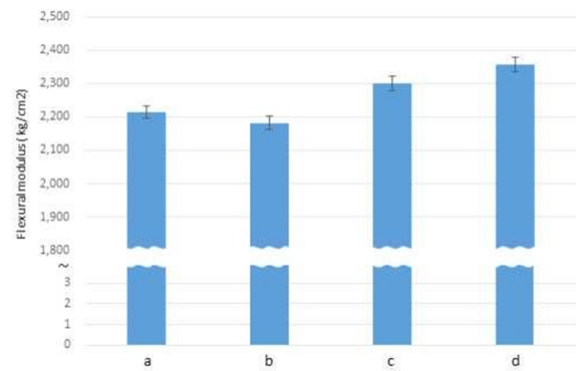
증가되었다. 이러한 기계적 특성의 증가는 목분에 의한 재활용폴리에틸렌의 보강효과 때문인 것으로 판단된다. 굴곡강도가 증가하는 경향을 보이는 이유는 3점 굴곡시험 방법에 근거할 때, 굴곡강도는 시편의 두께방향에 존재하고 있는 매트릭스 성질에 더욱 의존하며, 수지 주위에 무질서(random)하게 분포되어 있으며 매트릭스수지에 의해 둘러싸여 있는 보강섬유는 수지가 굴곡하 중에 더욱 견딜 수 있도록 외부에서 가해진 하중을 분산시키는 역할하기 때문이라는 보고와 일치하고 있다. 김 등²³⁾은 밀폐식 혼합기를 이용한 페타이어/페플라스틱 복합소재의 첨가제 효과에 대한 연구결과 무기첨가제 유리 섬유를 페타이어 (50wt%) 페고밀도 폴리에틸렌 복합소재 전체함량 대비 10wt% 첨가 시 굴곡강도가 첨가제가 투여되지 않은 복합소재 굴곡강도보다 63% 높게 나타났다는 보고와 같은 경향을 나타내었다.

2.4.5. 굴곡탄성율

옥수수 껍을 첨가한 시트의 굴곡탄성율을 조사한 것은



a: control, b: SI-1-CR, c: SI-2-CR, d: SI-3-CR

Fig. 8. Flexural strength of bioplastic sheet adding corn husk
*The vertical bars are the $\pm$ SD values of the mean (n = 5).

a: control, b: SI-1-CR, c: SI-2-CR, d: SI-3-CR

Fig. 9. Flexural modulus of bioplastic sheet adding corn husk
*The vertical bars are the $\pm$ SD values of the mean (n = 5).

Fig. 9와 같다. 대조 구는 $2213.6 \pm 18.2 \text{ kg/cm}^2$ 였고 SI-1-CR은 2182.6 ± 19.5 , SI-2-CR은 2301.4 ± 22.4 였으며, SI-3-CR $2357.8 \pm 21.7 \text{ kg/cm}^2$ 로 각각 나타났다. 굴곡탄성율의 경우도 ESO 혼합물의 첨가량이 증가함에 따라 탄성 율이 증가되고 있음을 알 수 있었다. 이 등²²⁾은 목 분/재활용폴리에틸렌 그린복합재료를 제조하고, 그들의 굴곡특성, 인장특성, 충격특 성, 열 변형온도 그리고 파단거동에 미치는 목분 함량의 영향을 조사한 결과 목분/재활용폴리에틸렌 그린복합재료의 굴곡강도, 굴곡탄성율은 목분 함량이 증가함에 따라 향상되었다는 보고와 일치하고 있다.

요 약

본 연구에서는 식량자산인 바이오매스 옥수수의 부산물인 옥수수 껍을 LLDPE에 첨가하여 바이오베이스 시트를 제조할 때 물성개선을 위한 상용화 혼합물의 적정 첨가량을 찾고자 한다. 옥수수 껍의 상용성을 높이하고자 ESO와

실란 혼합물 실란을 농도별로 첨가하여 비표면적, 함수율, 입도분석 및 제조한 바이오베이스 플라스틱 시트의 물성변화를 조사하였다. 비표면적은 $1.105 \text{ m}^2/\text{g}$, 입도는 $19 \mu\text{m}$ 에서 가장 우수하였다. 시트의 충격강도, 인장강도, 신율 및 경도는 대조구에 비해 SI-1-CR은 높게 나타났으나 SI-2-CR과 SI-3-CR은 낮게 나타났다. 또 실란 혼합물 1% 처리구에서 가장 높게 나타났다. 굴곡강도와 탄성율은 첨가량이 증가할수록 높게 나타났다. 생산 성도 대조구에 비해 큰 차이가 없었으며, 원가의 경우도 바이오매스 부산물로 대조구 석유계 합성 플라스틱 수치보다 50%이상 저렴하여 경제성이 있다고 사료되었다. 이제품은 수퍼, 마트 등의 1회용 봉투, 종량제 봉투 등에 사용될 수 있을 것이다. 이상의 결과로부터 실란 혼합물 1%를 첨가하여 바이오베이스 플라스틱 시트를 제조하는 것이 바람직할 것으로 사료되었다.

참고문헌

- Kook, S. S., Chang, H. Y., Lee, S. U. and Yoon, Y. M. 2011. Biochemical Methane Potential of Agricultural Waste Biomass. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 44(5): 903-915.
- Park, W. K., Park, N. B., Shin, J. D., Hong, U. G and Kwon, S. I. 2011. Estimation of biomass resource conversion factor and potential production in agricultural sector. *Korean J. Environ. Agric.* 30(3) : 252-260.
- Kim, Y. H., Nam, J. J., Hong, S. Y., Choe, E. Y., Hong, S. G and So, K. H. 2009. Establishment of database and distribution maps for biomass resources. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 42(5): 379-384.
- Robson, P., Mos, J., Clifton-Brown. and Donnison, I. 2012. Phenotypic variation in senescence in *Miscanthus*: Towards optimising biomass quality and quantity. *Bioenerg. Res.* 5 : 95-105.
- Alizadeh, H., Teymouri, F., Gilbert, T. I. and Dale, B. E. 2005. Pretreatment of switchgrass by ammonia fiber explosion (AFEX). *Applied Biochem. Biotech.* 124 : 1133-1141.
- Chung, J. H. 2008. Cellulosic ethanol production. *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* 23(1) : 1-7.
- 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.
- Balathanigaimani, M.S. 2009. 에너지 저장 및 환경 분야에 응용하기 위한 고다공성 활성탄의 제조 및 특성 조사. 210, 전남대학교 대학원, 박사학위논문.
- 최은수, 김복임. 2010. 농산부산물을 이용한 식용유지 정제용 흡착제 개발. *Journal of the East Asian Society of Dietary Life.* 20(3):. 396-401.
- 김의웅. 2004. 곡물냉각기를 이용한 철제 원형빈에서 벼냉각. *Korean journal of food preservation.* 11(2): 263-268.
- 함신균, 정민혜, 장진해. 2006. 폴리(비닐 알코올) 나노복합체 필름(II) : 열적-기계적성질 및 모폴로지. *Polymer(Korea).* 30(6): 545-549.
- 신은지. 2009. *Bulensiasarmienti* 분무건조분말의 품질특성, 경북대 석사학위, 제 3장.
- 이기연, 김재은, 홍수영, 김태희, 박아름, 노희선, 김시창, 김희연. 2017. 강일옥 옥수수의 영양성분, 카로티노이드 함량분석 및 생리활성 평가. *한국식품위생안전성학회지.* 32(6): 513-520.
- 이승수. 2019. 제트밀을 이용한 초록 통쌀겨의 초미세화와 음료 제조 적용. 제4 장. 71. 중앙대학교 대학원, 국내석사
- 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
- 한광수, 김돌선, 이동근. 2021. 고무증량제 및 플라스틱 충전재의 대체재로 UC와 CM의 재활용. *Clean technology(Korea).* 27(1): 24-32.
- 이정석. 2015. 금속광택용 첨가제 및 무기필러의 종류와 함량이 고분자의 충격 강도에 미치는 영향. 52. 순천향대학교, 국내석사.
- 황운동, 차성운, 김철진. 2001. Impact Strength as Foaming Magnitude of Microcellular Foamed Plastics. *한국정밀공학회 2001년도 춘계학술대회 논문집 2001 Apr. 01, pp.341-345.*
- 박병대, 임기표, 김운수. 목섬유와 열가소성 플라스틱 복합재료의 기계적성질. *Journal of the Korean wood science and technology.* 22(2): 46-53.
- 박정수, 주홍수, 류재영, 배재근, 전영승. 2002. 혐기성소화에 의한 생분해성 플라스틱의 생분해능 검토. *Journal of the Korea Organic Waste Recycling Council.* 10(1): 109-119.
- 이기영, 조동환. 2011. 목분강화 재활용폴리에틸렌 그린복합재료의 기계적 특성, 충격 특성 및 열변형 온도. *Elastomers and composites(Korea).* 46(3): 223-230.
- 김준석, 김상준, 안기철, 임순호, 김대흠, 한춘. 2003. 밀폐식 혼합기를 이용한 페타이어/세플라스틱 복합소재의 첨가제 효과. *Polymer (Korea)*27(6): 562-568.
- 김동학, 김태완. 2003. 플라스틱 직물 코팅재료에 관한 연구. *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society.* 4(1): 42-46, 2003.
- 이영민, 이신식, 고민성. 2014. 자동차 부품용 사출금형의 플라즈마 표면처리 공정기술에 관한 연구. *한국표면공학회 2014년도 추계학술대회 논문집.* 209-210

투고: 2022.04.14 / 심사완료: 2022.05.22 / 게재확정: 2022.07.01