

바이오매스 부산물에 상용화제를 첨가하여 제조한 멀칭필름의 분해 실태 연구

최재석¹ · 안기현² · 이로운³ · 박운선⁴ · 한정구⁵ · 정성택⁶ · 박형우^{7*}

¹신라대학교 바이오식품공학과

²연세대학교 패키징 및 물류학과

³성균관대학교 화학과

⁴국토부동산연구원

⁵에이유

⁶SDL코리아

⁷한국HMR협회

The Degradation Study of Polyethylene Based Mulching Films with Compatibilizer and Biomass

Jae-Suk Choi¹, Kihyeon Ahn², Roun Lee³, UoonSeon Park⁴, Jung-Gu Han⁵,
Sung Taek Chung⁶, and Hyung Woo Park^{7*}

¹Dept. of Food Biotech, Silla Uni.

²Dept. of Packaging and Logistics, Yonsei Uni.

³Dept. of Chem, SungKyunKwan Uni.

⁴Real Estate Research Institute

⁵AU Co, Ltd.

⁶SDL Korea

⁷Korea HMR Association

Abstract Mulching film was produced by LDPE and LLDPE adding biomass byproducts and MA(maleic anhydride), talc/clay/CaO/CaCO₃. And also surveyed to tensile strength, elongation, TGA and DSC according to the UV irradiation time. The tensile strength and elongation showed 20 N/cm² and 5% after UV irradiation 100 hours, and those was nearly 0 N/cm² and 0% after 200 hours, respectively. TGA of film was showed to peak of polymer itself, and DSC was slightly higher than that of initial value. At the pilot scale test, we were able to see the differentiate of degradation between control and developed film after 12 weeks, and also torn off at several part of mulching film. The degradation of mulching film after growing corn showed similar to a pilot scale test. Above the results, the developed mulching film adding biomass will be to used for agricultural farming.

Keywords Compatibilizer, mulching film, degradation

서론

분해성 고분자에는 분해 메커니즘에 따라 생분해성, 생분괴성, 그리고 광분해성으로 대별한다. 궁극적으로 분자량이 저하됨으로써 분해되는 고분자를 말한다¹⁾. 대체로 기존에

존재하는 합성 고분자에 상대적으로 광분해 기능을 갖는 Master Batch(M/B)를 혼합하여 제조한다²⁾. 생분괴성 고분자는 주로 전분을 일반 고분자에 첨가하여 제조하고 있으며, 전분이 과량 첨가되면 물성이 급격히 떨어지는 단점이 있다. 매립 시 첨가된 전분이 미생물에 의해 분해되어 고분자의 기계적 물성이 감소되는 고분자를 말한다³⁾. 비분해성 고분자가 사용되었을 때에는 토양에 매립되었을 때 흙속에서 오랜 시간동안 생분해되지 않아 토양 오염을 유발시킨다. 이에 반해 매립 시 완전 생분해되는 고분자가 있지만,

*Corresponding Author: HyungWoo Park

Korea HMR Association

Tel: +82-10-9965-6561

E-mail: hwpark10@naver.com

기존의 합성 고분자에 비해 가격이 상당히 비싸고, 주변 환경에 의해 분해기간이 늦어질 수 있는 문제점을⁴⁾ 보고했다. 서영록 연구팀⁶⁾은 표면개질을 위해 microfibrillated cellulose (MFC)를 활용하기 위한 상용화제로 실란 커플링제인 MFC를 사용하였고, 실란 처리된 MFC가 첨가된 PLA/MFC 바이오 복합재료를 3D 프린터를 이용하여 표면개질을 하였다고 보고했으며, 또 최⁷⁾는 폴리락트산에 PEG-아크릴레이트를 개질한 다음 NMR, FT-IR, 용매추출, XRD로 분석한 결과 개질된 PLA-PEGA/PEG의 기계적 특성과 가수분해 특성이 향상되었다고 보고하기도 하였다. 생분해도 평가연구로는 김정철 연구팀⁸⁾은 100% 생분해 필름 3종을 입수하여 PBAT 및 PLA 필름과 생분해도를 비교한 결과, 세로축의 반응도가 높을수록 생분해도가 높아지며, PBAT 100% 및 PBAT/PLA(75:25)는 생분해성이 빠른 것으로 나타났다고 보고하였다. 이두원 연구팀⁹⁾은 플라스틱의 분해실험을 ASTM D5338-92와 ISO 14855를 기준으로 실험하였는데, 실험조건은 재질의 최종 생분해도가 70%이상이어야 하고, 반응기의 최종 생분해도 차이가 20%미만이어야 한다고 보고하였다. 이 등¹⁰⁾도 바이오필름의 생분해도 측정시험을 통해 생분해성 평가의 기준물질인 셀룰로오스에 대비하여 평균 생분해도는 39.2%였음을 확인하고 UV 처리를 통한 분자량 테스트 결과 LDPE 필름에 비해 분자량 감소가 훨씬 우수한 것으로 나타났다고 보고하였다. 이들 보고는 대체로 실험실 규모에서 진행한 것으로 실제 농가에서 그 결과를 사용하는 것은 무리가 있을 것으로 사료되었다. 따라서 본 연구에서는 농작물 재배 상태에서 개발한 멀칭필름의 분해상태를 조사하고자 LDPE와 LLDPE 수지에 바이오매스를 첨가하여 멀칭필름을 제조하였다. 바이오매스의 상용성 증가를 위해 MA(maleic anhydride)와 탈크 및 규조토를 첨가하여 필름을 제조한 후 필름의 인장강도, 신장율, TGA, DSC 분석과 이 필름으로 멀칭 한 다음 옥수수를 4개월간 재배하면서 멀칭필름의 분해 상태를 조사하였다.

재료 및 방법

1. 재료

1.1 표면 개질과 상용성 제고를 위한 MA(maleic anhydride) 혼합 상용성 증가를 위해 MA(용산화학, 무수분말, 한국)를 첨

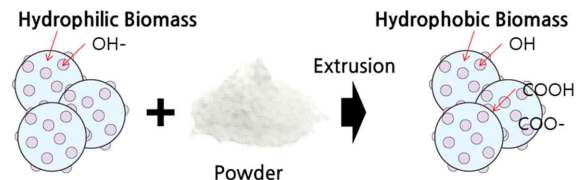


Fig. 1. Schematic diagram of hydrophobic biomass by adding MA.
*Powder was mixed with MA and hydrophobic biomass.

가하여 혼합물을 제조하였다. 바이오매스를 미세하게 분쇄 시 천연고분자에 포함된 친수성 수산기(-OH)의 안정적 개질과 상용성 증진을 위해 MA(maleic anhydride)를 2% 첨가하고, 수분 재흡수 억제제를 위해 CaO(주식회사 태경 BK, 생석회 98%w.b, Korea)를 48%와 CaCO₃(오미야 코리아사의 Omit, Japan) / 탈크(유타크사, T-400B, China) / 규조토(Imerys Co, Ltd., #200, USA)를 50% 첨가한 혼합물질을 제조하였다. 친수성 바이오매스에 MA 첨가로 소수성 바이오매스를 제조하는 모식도를 나타낸 것은 Fig. 1과 같다. 친수성 바이오매스에 MA(maleic anhydride)분말을 첨가하여 압출하면 카르복실기와 초산기가 있는 소수성 바이오매스가 제조되는 원리를 나타낸 것으로 소수성이 된 바이오매스를 PLA, PBAT(JINHUI ZHAOLONG HIGH TECHOLONG 사, Ecoworld, China)와 혼련이 가능해 진다.

생분해 수지인 PBAT 등은 일반합성수지 폴리머에 비해 결정화속도가 느려서 필름 압출 시 버블이 생기게 됨으로 안정성이 떨어진다. 이는 생산량 및 제품의 균일성과 물성에 영향을 미치므로 대체소재로 무기물 사용량의 50% 내에서 탈크를 첨가하여 압출 시 결정화속도 증가용으로 사용한다. 특히 탈크는 VOC 흡착 기능도 있다. 혼합물 조성은 바이오매스 50%, CaO 25%, 규조토 등이 24.75%, MA는 0.25%로 구성하여 복합화 분말을 제조하였다.

1.2. Masterbatch와 멀칭필름 제조용 소재들 배합

Table 1은 masterbatch를 제조하기 위해 LDPE와 LLDPE 수지를 주 재료로 여기에 이 등¹⁰⁾의 방법으로 산화촉진 기능이 부여된 OXO-100K, OXO-25K를 1.5, 2.0, 2.5% 첨가한 것을 OXO PE-500, OXO PE-1500, OXO PE-2500로 나타내었으며 이들을 masterbatch와 멀칭필름용 재료로 사용하였다. masterbatch는 실린더직경 75 mm(L/D 48:1) twin

Table 1. Mixing ratio of the pro-oxidant and additives for masterbatch (%)

	Control	OXO PE-500	OXO PE-1500	OXO PE-2500
LDPE	10	10	10	10
LLDPE	90	88	88.5	87.5
OXO-100K*			1.5	2.5
OXO-25K*		2		
Mixing ratio (%)	100	100	100	100

*OXO-100K, OXO-25K; Han⁹⁾

screw로 구성된 컴파운드 압출기(SM PLATEC의 Model TEK-75MHS, Korea)를 사용하였다. LDPE 수지는 Hanhwa Chem. Grade 5321(Korea)를 사용하였고, LLDPE 수지는 Daerim Chem의 Grade XP9200(Korea)를 사용하였다. 한 등¹¹⁾은 분해 촉진제를 고분자 합성수지와 1차 복합화하지 않고 생분해 수지 및 고분자 수지에 산화 촉진제를 직접 첨가하면 상용화제 및 생분해 수지에 많은 영향을 미쳐 morphology를 확인하기 어렵다고 보고했다. 즉 산화 촉진제의 간섭으로 정확한 반응 거동을 제어하기에 부적합하다는 것이다. 따라서 이 등¹⁰⁾의 방법에 준하여 컴파운드 설비를 이용하여 합성수지에 산화 촉진제로 사용할 전이 금속 이온을 혼합용융 압출(ϕ 75 mm, L/D=48:1, rpm max=800)하여 복합화 수지를 제조하였다.

1.3. 분해시간 제어 필름제조

Table 1에서와 같이 산화 촉진제를 500~2,500 ppm의 농도로 생분해수지에 일정량을 투입하고 여기에 과산화물을 4% 첨가하여 복합 수지를 제조한 것은 Table 2와 같다. 탄산칼슘은 왕겨분말의 뭉침 방지와 미세분말을 미생물이 이용하기 쉽도록 하며, 미생물의 분해 작용으로 발생하는 열에너지는 전이금속의 활성화를 위해 첨가하였다. 필름은 blown 방식으로 필름을 압출했으며, 압출기는 DongHwa Industry Co. Ltd.의 DSH 45(Korea)기종으로, twin screw로 실린더 직경 45mm(L/D 26:1)을 사용하였다. 황토는 Youngkung Illite Co. Ltd.의 Grede 400#(Korea)을 사용하였고, BIBP는 MuhanHwarung Tech. Co. Ltd.의 Di-2-tert-butyl peroxyisopropyl benzen(China)을 사용하였고, 옥피는 대상의 그레이드 100A(한국)을 왕겨는 주성파우더의 325#(한국)을, PLA는 NatureWorks의 2003D(USA)을 실험에 사용하였다.

Hamada 등¹²⁾의 방법에 준하여 분해시간 제어 산화촉진제는 폴리에틸렌과 복합화한 OXO-PE를 15% 첨가하여 CHBDP-01~CHBDP-03는 교반, 배합 및 용융 압출하였다.

1.4. 인장강도, 신장 율 및 TGA, DSC 조사

UV조사는 0, 50, 100, 200 시간조사 후 인장강도와 신장율을 측정하였다. 인장강도는 ASTM D3826 방법에 따라서 TD(Transverse Direction)¹³⁾ 방향의 필름을 25×100 mm로 재단된 시료에 대해서 필름별로 물성을 측정하였다. 분석장비는 Instron Corporation사의 모델 3367 UTM(Universal Testing Machine, USA)을 사용하여 각각의 필름 5개로 두께 및 오차를 감소시키기 위하여 최소 3회 이상 시험을 진행하였으며 Load cell은 50 kg을 사용하였고 기계의 인장속도(Testing Speed Range) 100 mm/min으로 설정하여 실험을 진행하였다. TGA(Thermogravimetric analysis; 열중량 분석)은 TA Instruments Co. Model Q500(USA)을 사용하였으며 온도범위는 0~700°C, 10°C/min의 조건으로 측정하였다.

1.5. 분해도 예비조사

분해도 예비시험은 농작물을 심지 않는 상태로 시험용 필름을 1차는 1.5×3 m 크기로 잘라, 경기도 평택시 밭에 멀칭 한 다음 2주, 6주, 12주 간격으로 분해상태를 측정하였고, 2차는 실제 농작물 심는 상태와 똑같은 크기로 필름을 1.5×15 m 크기로 잘라 멀칭 후 경시적으로 외관을 SEM(HITACHI Co., Model SU 8020, Japan)으로 측정하였다. 측정방법은 EHT(electron high tension) 주사 에너지는 1~2 kV SE(secondly electron)이차 전자, 즉 표면 조사방식으로 배율은 2~20 μ m, 50 μ m, 100 μ m, 1,000 μ m으로 분석하였다.

1.6. 농작물 식재 후 필름의 분해도 조사

필름의 두께 0.015 mm, 폭 1.5 m 길이 15 m의 밭을 멀칭 한 다음 35 cm 간격으로 강원도 주천면 밭에 옥수수 어린묘를 한 이랑에 두 줄로 2018년 4월 18일 심었고 8월 25일까지 4개월 동안의 분해도를 측정하였다. 생분해도

Table 2. Mixing ratio of composite bioplastic resin for control of degradation rate of biodegradable polymer

	CHBDP	CHBDP-01	CHBDP-02	CHBDP-03	CHBOP-04
Red clay	10	7	7	7	7
CaCO ₃	5	3	3	3	3
Rice husk		5	5	5	10
PBAT	71	63	63	63	41
Liquid wax	3	3	3	3	3
BIBP-2	-	4	4	4	6
MA (maleic anhydride)	1	-	-	-	
PLA	10				
OXO PE-500		15			30
OXO PE-1500			15		
OXO PE-2500				15	
Mixing ratio (%)	100	100	100	100	100

ISO CD 15986에 준하여 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 물성 측정

1.1. 인장강도와 신장율 측정

UV조사 시간에 따른 필름들의 인장강도(TD) 변화를 조사한 것은 Fig. 2와 같다. CHBDP는 50시간 후 인장강도는 790 N/cm²로 나타났고, 100시간 후는 680 N/cm², 200시간 후는 550 N/cm²로 나타났다. CHBDP-01은 50시간 후 인장강도는 750 N/cm²로 나타났고, 100시간 후는 20 N/cm², 200시간 후는 10 N/cm²로 나타났다. CHBDP-02는 50시간 후 인장강도는 510 N/cm²로 나타났고, 100시간 후는 20 N/cm², 200시간 후는 10 N/cm²로 나타났다. CHBDP-03은 50시간 후 인장강도는 430 N/cm²로 나타났고, 100시간 후는 20 N/cm², 200시간 후는 10 N/cm²로 나타났다. CHBDP-04는 50시간 후 인장강도는 1,450 N/cm²로 나타났고, 100시간 후는 960 N/cm², 200시간 후는 720 N/cm²로 나타났다. CHBDP-01과 CHBDP-02, CHBDP-03은 UV 100시간 조사 후 인장강도가 거의 0 N/cm²인 분해가 일어난 상태임을 알 수 있었다. UV조사 50시간 후 대조구인 CHBDP에 비해 CHBDP-01, CHBDP-02, CHBDP-03은 인장강도가 현저하게 낮게 나타났고, Fig. 2와 같이 OXO PE를 첨가한 포장구에서 첨가하지 않은 포장구 보다 강도가 낮게 나타났다. UV 조사 100시간 후부터 CHBDP-01에서 CHBDP-03 모두 인장강도는 거의 제로 수준을 나타내었다. 이상의 결과로부터 복합화 수지에 분해 촉진제 첨가량, 즉 배합비를 조절하면 필름의 분해시간 조절이 가능할 것으로 사료되었다. 박 등¹⁴⁾도 광분해제 30wt%와 생분해제 3wt%를 첨가하여 제조한 멀칭필름의 물성과 분해도를 측정된 결과 인장강도와 신장율이 제로로 떨어졌다는 보고와 유사한 경향을 나타내었다.

UV조사에 따른 신장율 변화를 측정한 것은 Fig. 3과 같다. CHBDP는 조사 50시간 후 160%, 100시간 후 30%, 200시간 후는 20%로 저하되었다. CHBDP-01은 50시간 후 20%, 100시간 후 5%, 200시간 후도 0%로 나타났다.

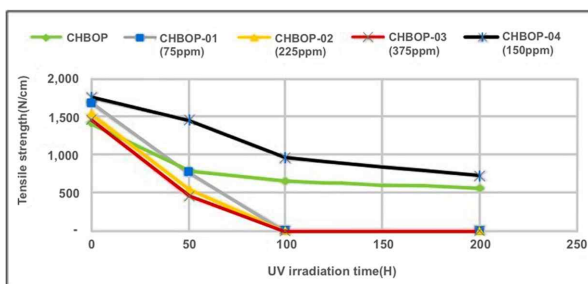


Fig. 2. Tensile strength of mulching film according to the UV irradiation.

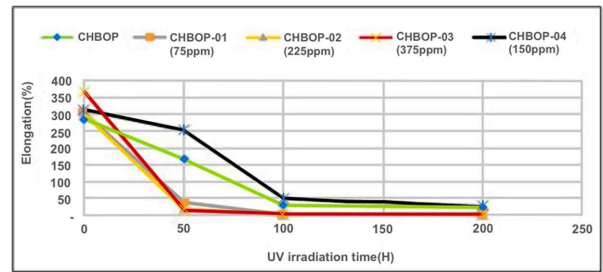


Fig. 3. Elongation of mulching film according to the UV irradiation.

CHBDP-03도 유사했으나, CHBDP-04는 50시간 후 258%, 100시간 후 55%, 200시간 후는 30%로 나타나 인장강도 현상과 비슷한 추이를 보였다. 신장율은 인장강도보다 UV 조사 50시간 후 강도저하가 더 심한 것으로 나타났으며 대조구인 CHBDP보다 OXO PE 첨가구인 CHBDP-01, CHBDP-02, CHBDP-03구에서 신장율 저하가 더 큰 것으로 나타났다. 이상의 결과로부터 신장율의 경우도 복합화수지의 배합비 조절을 통해 분해시간 조절이 가능할 것으로 사료되었다. 김 등⁸⁾도 CaSO₄가 물에서 소량 녹은 상태에서 CaSO₄와 결합하면서 재결정화를 이루어 형상과 크기가 커지는 것으로 사료되며, 특히, virgin PBAT와 1wt% CaSO₄를 갖는 PBAT를 비교할 때, 다른 함량과 달리 강도 및 신도가 19%정도로 크게 줄어들었다는 보고와 유사한 경향을 나타내었다. 이 등¹⁵⁾은 고무마를 멀칭재배하면서 생분해성 플라스틱 피복재 이용 가능성을 검토하고자 시험을 수행한 결과 멀칭필름의 신장율은 2~22% 낮아졌고, 인열강도도 2~6%가 낮아졌다는 보고와도 유사한 결과를 나타내 보였다.

Fig. 4는 멀칭필름의 토양 매립 전후의 TGA/DSC 분석한 것으로, Fig. 4에서 매립 전 후의 TGA가 390°C로 열적특성 변화가 거의 없었다. 또, DSC에 의한 분석은 결정화 온도가 매립 전 90°C에서 매립 후 100°C로 높아진 것으로 나타났다. 김 등⁸⁾은 TGA 분석을 300°C-350°C 온도에서 분석결과, 생분해성 고분자는 초기 열분해 거동이 N₂하에서 좀 더 분명하게 나타나 N₂ 분위기 하에서 분석에 유리함을 알 수 있었고, 이러한 열분석을 통하여 외부의 생분해 원료구성이 첨가제 함량에 따라 각각의 고분자 고유 peak변화를 확인할 수 있었으며, peak의 변화도 거의 나타나지 않았다는 보고와 일치했다. 신 등¹⁶⁾은 폴리비닐 알코올 수지에 나노점토를 첨가한 필름의 TGA 변화를 조사하였는데 폴리비닐 알코올과 점토의 우수한 상용성으로 인해 우수한 열적 특성을 나타냈으며 100°C부근에서 DTA피크가 관찰되었지만 그이상의 온도에서는 이정한 값을 보였으며 수지의 분자량이 낮아질수록 OH기의 수소결합에 의한 강한 인력 때문에 열적 안정성이 높게 나타났다는 보고와도 일치하고 있었다.

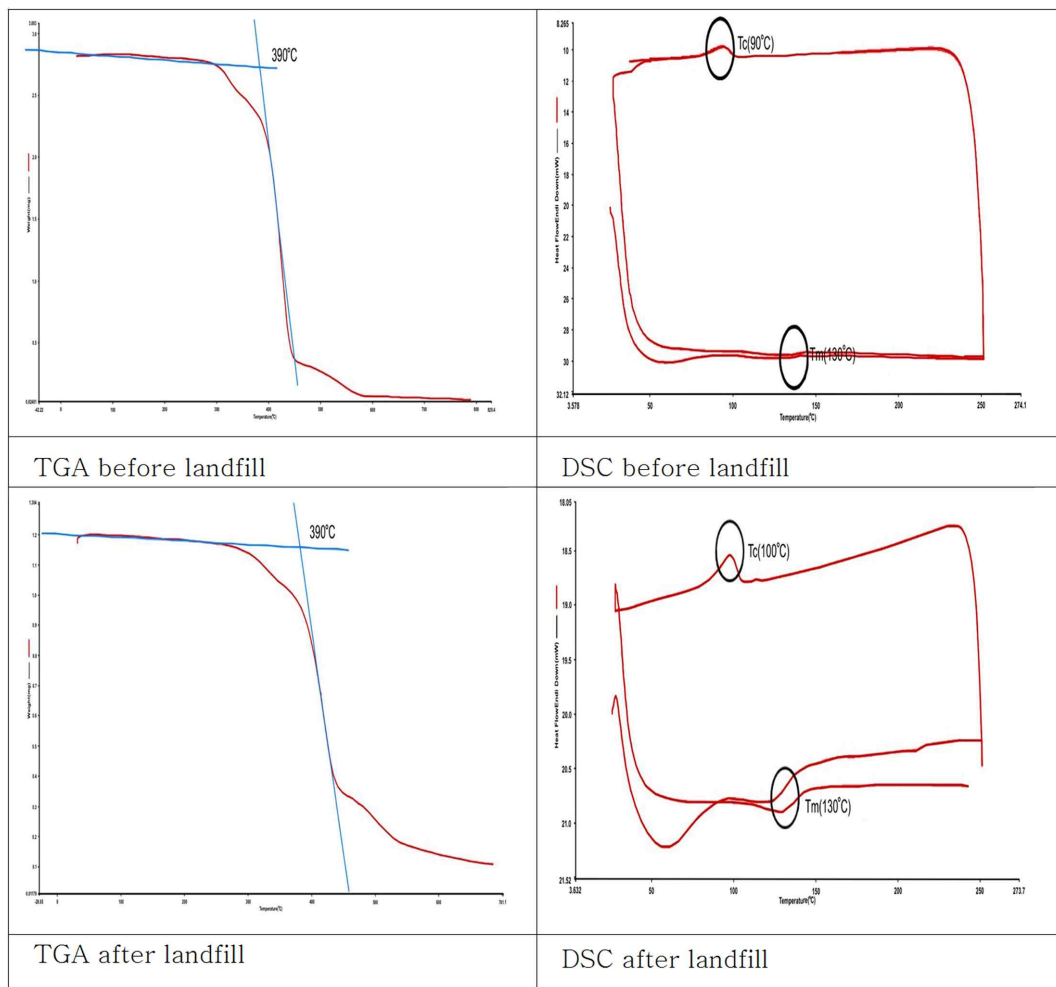


Fig. 4. Analysis of TGA and DSC of biodegradable film before/after landfill.

2. 분해 예비실험

아래 Fig. 5는 생분해 필름을 멀칭한 후 농산물은 식재하지 않은 상태에서 필름의 분해 상태를 12주까지 외관 상태는 핸드폰(Samsung 5G-1000, Korea)으로 촬영한 것과 전자현미경으로 측정된 것이다. 외관상 상태는 6주 후부터 차이가 났으며, 12주째에는 필름의 색상은 물론 입자들이 너덜너덜하게 찢어져, 즉 분해되어 가고 있는 것을 알 수 있었다. 전자현미경으로 분해상태를 조사했는데 6주 후부터 필름표면에 crack이 보이고 찢어진 자국들이 생기기 시작했으며 12주에는 필름의 분해가 상당히 다양하게 일어나고 있음을 알 수 있었다. 유 등¹⁷⁾은 산화생분해 방법에 의한 45일간의 생분해성 평가 결과, 제조된 바이오 필름의 이산화탄소 방출량에 의해 계산된 평균 생분해도는 39.2%로 나타났다. 특히 8일 이후부터 본 연구에 의해 제조된 소맥 피 이용 바이오 필름의 경우 생분해도는 거의 일정하게 분해되는 것을 확인할 수 있었고, 표준물질에 비해 51.5%의 생분해도를 나타내었다고 보고와 유사한 경향을 보여주었

다. 이 결과를 바탕으로 식물을 식재하여 배재중에 분해가 어떻게 진행되는지를 조사하였다.

아래 Fig. 6은 멀칭 한 다음 농산물을 식재하지 않은 상태로 8개월간 분해성 필름의 분해실태를 조사하였다. 1개월 후에도 미미하지만 찢어진 상태를 관찰할 수 있었고, 6개월 후 부터는 찢김상태가 심하게 나타났다. 이 등¹⁸⁾도 두께가 0.02 mm인 투명, 녹색, 흑색 PE 필름 구, 두께가 0.015 mm인 생분해성 필름 포장구의 분해성을 조사한 결과 생분해성 필름은 2개월 이후 현저히 감소 되었다는 결과와 같은 경향이였다. 특히 PE 필름은 멀칭 후 7개월이 경과한 경우에도 물리적인 특성 완만히 감소한 반면에 생분해성필름은 분해가 진행되면서 신축성이 현저히 떨어지고 외부의 충격에 쉽게 찢어지는 것을 확인할 수 있었다는 보고와도 유사한 결과를 나타내었다. 또, Shuler 등¹⁹⁾은 셀룰로오스의 생분해도가 26.8%로 아주 낮게 나타났다. 그리고 Pectin, PS30, PS50, PS70, Starch의 최종 생분해도는 각각 20%, 20.2%, 22.9%, 23.9%, 26.5%로 나타났다. 위와 같은 결과

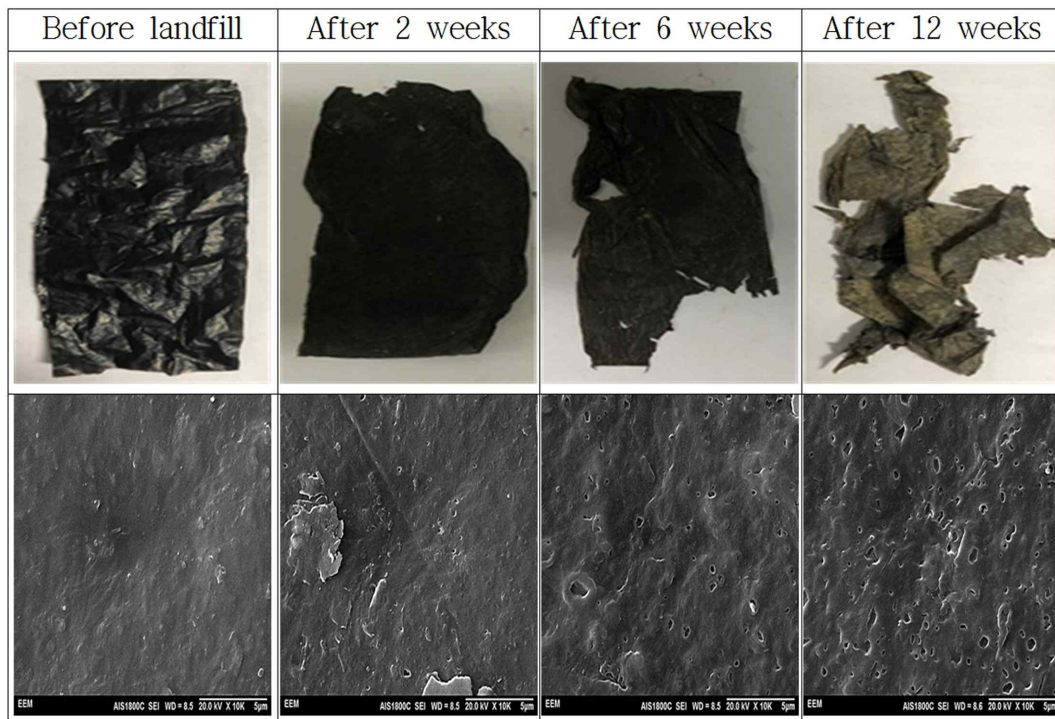


Fig. 5. Appearance of biodegradable mulching film in mass over time. *Upper: Appearance by mobile phone, down: by SEM

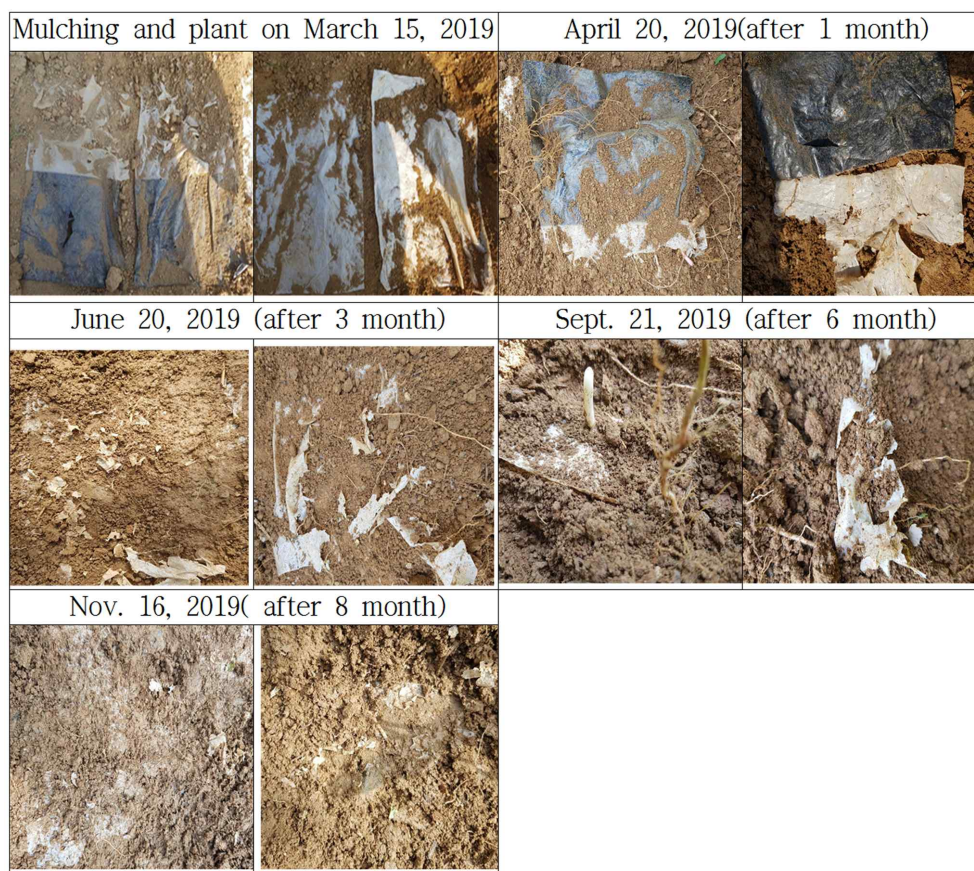


Fig. 6. Mulching and cultivation of corn by the biodegradable film at Kyunggi province of Korea.

는 호기성 조건에서의 생분해도와 비교해 상당한 차이가 난다. 이렇게 분해율이 낮은 이유는 혐기성 분해 특성인 단계적 발효에 기인한다고 생각 되어진다. 혐기성 조건에서의 미생물에 의한 분해는 소화온도와 밀접한 관계를 가진다. 소화온도가 낮으면 소화일수가 길어지며, 따라서 단계적으로 이루어지는 가수분해, 산생성, 초산생성 및 메탄가스 생성의 4과정이 지연되어 진다는 보고를 통해서도 분해에 미치는 인자는 다양함을 알 수 있었다고 한다.

3. 농작물 식재 조건에서 멀칭필름의 분해도 조사

예비시험을 바탕으로 농가에 생분해성 필름으로 멀칭한 밭에 옥수수를 심고 4월부터 8월까지 4개월 동안 분해상태를 조사한 것은 Fig. 7과 같다. 식재 후 32일까지는 분해성 필름에 아무런 변화가 안보였으나, 4개월 후 멀칭필름이 여러 곳이 찢겨있었다. Fig. 7의 맨 아랫부분 왼쪽 사진에 필름이 찢긴 것을 확연히 볼 수 있는 상태였다. 이 등²⁰⁾은 생분해성 PBAT, PCL+starch로 제조한 필름을 멀칭한 후 고

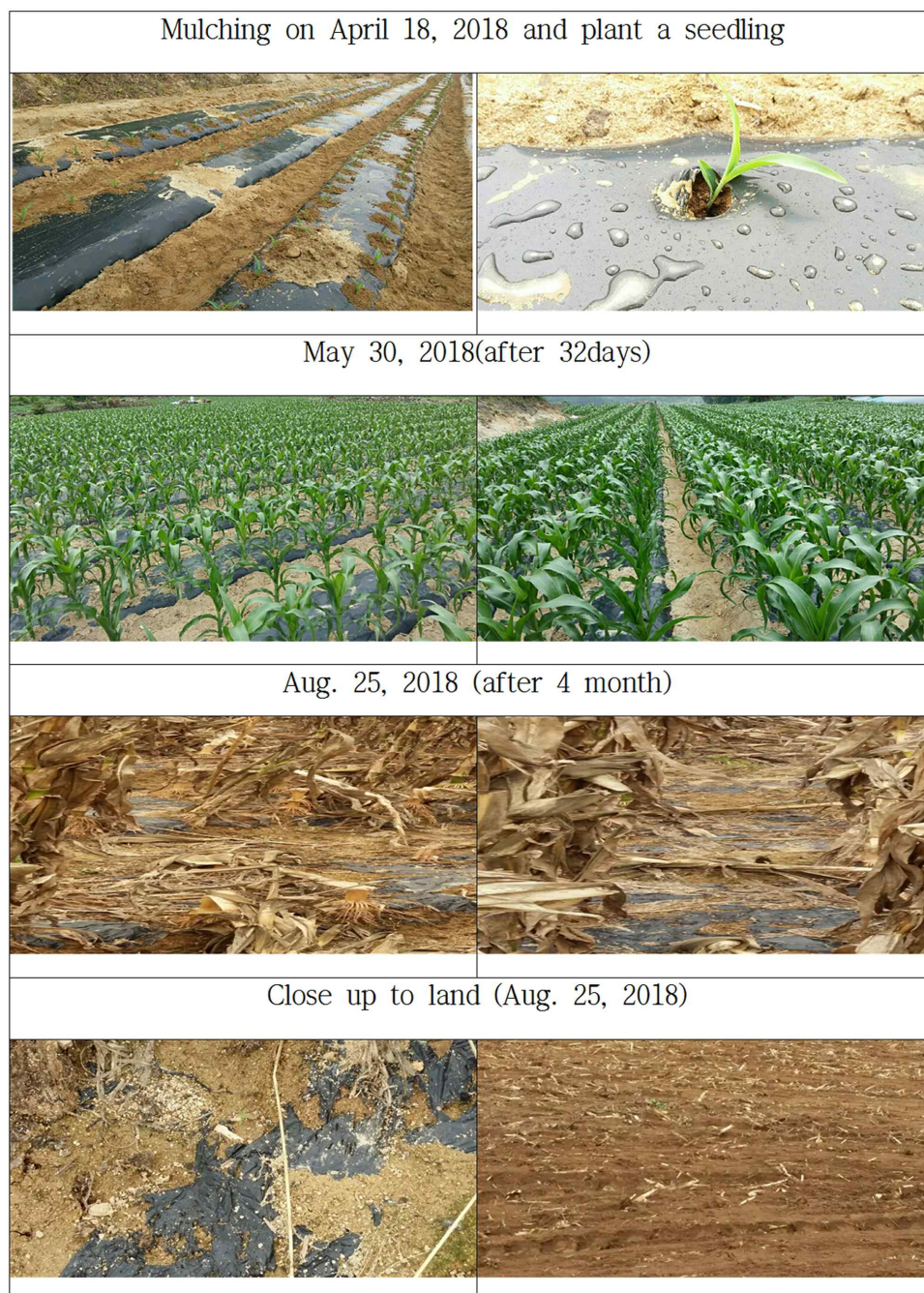


Fig. 7. Mulching and cultivation of corn by the biodegradable film at Kangwon of Korea.

구마를 심은 후 60-80일 지나면서 분해되기 시작했고 120일 후에는 95% 이상 분해되었다. 또, 생분해필름의 두께나 제조 원료 간에는 차이가 거의 없었으며 아직 분해되지 않고 남은 조각들도 이미 형체가 분해되어 머지않아 분해가 될 것으로 예상되었다는 보고와도 일치하였다. 진²¹⁾도 분해시험 시기를 11월 상순과 중순, 멀칭재료는 무 멀칭을 대조구로 하여 투명 PE필름, 흑색 PE 필름 및 생분해 필름의 멀칭을 두고 실험한 결과 생분해 필름의 분해는 멀칭 후 80일부터 시작하여 120일후에는 95%이상 되었다는 보고와도 일치되고 있다. 이 등²²⁾은 멀칭필름의 투광율은 흑색 PE 필름은 1.1%, 녹색 PE 필름은 26.1%, 투명 PE 필름은 86.1%, 생분해성 필름은 75.4%로 흑색 PE 필름의 경우 대부분의 광이 투과되지 못하였지만 녹색 PE 필름은 일부 광이 투과되었고 생분해성 필름과 투명 PE 필름은 투광율이 높았다. 지온은 무멀칭구에 비해 멀칭구가 높았고 투명 PE 필름, 생분해성 필름이 가장 높게 나타났다. 초장과 구중에서도 지온이 높게 유지되었던 멀칭구가 높았고 투명 PE 필름, 생분해성 필름이 가장 높았다. 멀칭재료별 분해상태는 멀칭 7개월까지 비닐 및 부직포 멀칭구는 외관상 크게 분해 및 소실되는 것은 없었으나, 생분해필름은 멀칭 5개월 이후 필름표면에 가로로 미세한 줄이 나타났고 쉽게 찢어지는 것을 볼 수 있었다고 하며, 한 등²³⁾도 기존필름과 개발한 생분해성 멀칭필름의 이용가능성을 검토하고자 수행한 결과는 다음과 같다. 작물을 이용한 토양 분해력 시험에서도 3개월 이후에서 대부분 분해됨을 확인하였다는 보고와도 유사한 경향을 나타내고 있었다.

요 약

LDPE와 LLDPE 수지에 바이오매스 부산물을 혼합한 다 음 분해촉진제와 상용화제로 처리한 후 멀칭필름을 제조하였다. 인장강도, 신장율, TGA, DSC를 분석하였고, 필름을 멀칭한 후 옥수수를 심고 4개월간 분해 상태를 조사하였다. 인장강도와 신장율은 UV 조사 100시간 후 20 N/cm²와 5%로 나타났고, 200시간 후는 0 N/cm²과 거의 0%로 각각 나타났다. TGA 분석은 고분자 고유 peak변화를 확인할 수 있었으며, DSC는 결정화 온도가 조금 높아졌다. 필름의 분해상태를 조사한 예비시험결과, 외관상태는 6주 후부터 차이가 났으며, 12주 후에는 필름의 색상은 물론 찢어진 곳이 여러 곳에서 볼 수 있었다. 옥수수를 식재한 다음 4개월 후 멀칭필름의 분해상태를 조사한 결과 필름 여러 곳이 분해되어 있었고, 크게 찢겨있었다. 이상의 결과로부터 개발 필름을 농업용 생분해성 멀칭필름으로 사용할 수 있을 것으로 사료되었다.

참고문헌

1. 박정수, 주홍수, 류재영, 배재근, 전영승. 2002. 혐기성소화에 의한 생분해성 플라스틱의 생분해능 검토. J. of the Korea Organic Waste Recycling Council. 10(1): 109-119.
2. Koenig, M. F. and Huang, S. J. 1995. Biodegradable Blends and Composites of Polycaprolactone and Starch Derivatives. Polymer. 36(9): 1877.
3. Ratto, J. A., Stenhouse, P., Auerbach, M., Michell, J. and Farrel, R. 1999. Processing, Performance and Biodegradability of a Thermoplastic Aliphatic Polyester/Starch System. Polymer. 40: 6777
4. Choi, E. J., Kim, C. H. and Park, J. K. 1999. Structure-Property Relationship in PCL/Starch Blend Compatibilized with Starch-g-PCL Copolymer. J. of Polymer Science. 37: 2430.
5. Pranamuda, H., Tokiwa, Y. and Tanaka, H. 1995. Physical Properties and Biodegradability of Blends Containing Poly(-Caprolactone) and Tropical Starches. J. of Environmental Polymer Degradation. 4(1): 1.
6. 서영록. 2020. (A) Study on Processing and Properties of PLA-based Biocomposites : Focused on Wood-based Materials and Biopolymers. 국민대학교 일반대학원, 석사논문. xiii, 159.
7. 최경만. 2015. 반응성 블렌딩에 의한 폴리락트산의 가소화 특성. 부산대학교, 박사학위 논문. ix, 159.
8. 김정철, 염제성, 부성제, 반하람, 김남렬, 공영준. 2018. 비료 성분(CaSO₄, 인산석고)이 포함된 생분해성 농업용 필름 개발. 생산기술연구원 연구보고서, 제 4장.
9. 이두원. 1994. 광분해성 Plastic Cyporene. 고분자 과학기술. 5(1): 29-37.
10. 이진규 정동석, 유영선. 2016. 생분해 촉매제를 이용한 산화 생분해 바이오 필름 개발. Korean Journal of Packaging Science & Technology. 22(3): 127-134.
11. 한정구, 박승준, 이범수, 박형우. 2021. 상용화제 첨가가 화이트 바이오 생분해 플라스틱 필름의 인장강도와 토출 량과 비중에 미치는 영향. 한국포장학회지. 27(3): 1-6.
12. Hamada, K., Kaseema, M., Koa, Y. G. and Deri, F. 2014. Biodegradable Polymer Blends and Composites. an Overview. Polymer Sci. Series. 56(6): 812-829.
13. ASTM D 5208-01. 2001. Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Exposure of Photodegradable Plastics. USA
14. 박종원, 박철, 정미화, 전병철, 정용찬, 박종신, 조재환. 2003. 생분해능을 갖는 원예용 제충·제초 폴리에틸렌 멀칭 필름에 관한 연구. 한국섬유공학회 2003년도 가을 학술발표회 논문집. 191-192.
15. 이준성, 정광호, 김학신, 김정주, 송연산, 방진기. 2009. 생분해성 멀칭필름을 이용한 고구마 재배. Korean Journal of Crop Science. 54(2): 135-142.
16. 신지은, 함미란, 김정철, 장해진. 2011. 유연한 점토-폴리(비닐 알코올) 하이브리드 필름의 특성 연구: 열적, 광학적 성질, 모폴로지, 및 가스 투과성. Polymer (Korea). 35(5): 402-408.
17. You, Y. S., Kim, M. K., Park, M. J. and Choi, S. W. 2014. Development of Oxo-biodegradable Bio-plastics Film Using Agricultural By-product such as Corn Husk, Soybean Husk, Rice Husk and Wheat Husk. Clean Tech. 20(3): 205-211.

18. Lee, H., Kim, M. J., Kim, H. L., Kwack, Y. B., Kwon, J. K. and Park, K. S. 2015. Effects of Biodegradable Mulching Film Application on Cultivation of Garlic. *Protected Horticulture and Plant Factory*. 24(4): 326-332.
19. Shuler, M. L. and Kargi, F. 1994. *Bioprocess Engineering*. Prentice-Hall Inc., New Jersey. USA. 432.
20. 이준설, 정광호, 김학신, 김정주, 송연상, 방진기. 2009. Bio-Degradable Plastic Mulching in Sweet potato Cultivation. *Korean J. of Crop Science*. 54(2): 13-142.
21. 진문식. 2011. 양파 추파재배에서의 생분해성 필름 멀칭효과. 경희대학교 석사 학위 논문.
22. 이재한, 김종목, 기홍립, 광용범, 김준국, 박경섭, 최효강, 백조드. 2015. 마늘 재배시 생분해성 멀칭 필름 이용효과. *Protected horticulture and plant factory*. 24(4): 326-332.
23. 한상익, 강항원, 변대두, 장기장, 서우덕, 나지은, 김중영. 최경진. 2011. 벼 부산물을 함유한 생분해성 필름의 기계적 성질 및 분해 특성. *Korean Journal of Crop Science*. 56(2): 113-118.

투고: 2022.01.07 / 심사완료: 2022.05.07 / 게재확정: 2022.08.10