

생분괴성 플라스틱 포장재의 제조 및 제조된 소재의 안전성과 분해성 연구

유영선¹ · 한정구² · 이한나 · 박수일³ · 민세철*

¹바이오소재연구소, ²(주)에이유, ³연세대학교, 서울여자대학교

Studies on the Development of Biodegradable Plastics and Their Safety and Degradability

Young-Sun You¹, Jung-gu Han², Han-na Lee, Su-il Park³, and Sea-Cheol Min*

¹Biomass Plastics R&D

²AU Co. LTD.

³Department of Packaging, Yonsei University

Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University

Abstract

Biodegradable plastics were developed using biodegradable pellets made of corn stalk and rice husk and their safety as food packages and their biodegradability against light (ultraviolet (UV)), heat, and fungi were evaluated. Four kinds of 50- μ m biodegradable plastics were produced by extruding the mixtures of the biodegradable pellets, low-density polyethylene (LDPE), high-density polyethylene (HDPE), and linear low-density polyethylene (LLDPE) with different compositions. Developed biodegradable plastics were safe to be used as food packages. The initial tensile strength and percentage elongation of the plastics were similar to those of LDPE, but the values decreased with increased their exposure time to UV and heat. The fungal biodegradability of the biodegradable plastics was higher than that of LDPE. The biodegradability of the biodegradable plastics showed potential for them to be used as sustainable food packages.

Key words: biodegradable plastics, biodegradability, thermal degradability, photolysis, eco packaging

서 론

과거의 합성 플라스틱 소재들은 쉽게 분해되지 않아 재활용, 소각, 매장 등의 방법으로 처리되었고 이러한 처리는 심각한 환경 오염을 발생시켰다. 따라서 환경 오염을 줄이기 위해 최근 자연분해 되는 플라스틱의 수요가 빠른 속도로 증가하고 있으며, 그에 따른 기술 개발 또한 활발하게 진행 중이다(Mohee et al., 2008; Ammala et al., 2011).

하지만 개발된 많은 생분해성 플라스틱들은 물성이 약하고, 가공 생산성이 낮으며, 가격 경쟁력이 떨어지고, 재활용이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 기존 플라스틱 소재에 바이오매스를 혼합하여 개량한 생분괴성 플라스틱이 개발되었다(Doane, 1992). 플라스틱에 벚짚, 왕겨, 톱밥 분쇄물과 함께 전분을 첨가시킨

조성물을 이용하여 제조된 생분괴성 플라스틱 용기가 소개된 바 있다(Lee et al., 2001; Chung et al., 2003).

바이오매스로 사용되는 자원은 일반적으로 대기중의 탄소가 광합성에 의해 고정된 식물자원과 미생물 대사산물이다. 그 중 가장 많이 사용되는 자원으로 짧은 주기의 목본 작물(포플러, 버드나무, 은단풍, 미루나무, 녹색 물푸레나무, 검정호두나무 등), 초본 에너지 작물(대나무, 사탕수수, 개밀 등), 산업 작물(커피와 콩류, 피마자 등), 해양 자원(해조류 등), 농작물(옥수수 전분, 옥수수유, 대두유, 대두가루, 밀 전분 등), 농작물 부산물(옥수수대, 밀짚, 벚짚 등), 임업 폐기물(벌목장에서 제외된 수림), 도시 쓰레기(폐지, 판지, 폐가구, 톱밥, 나무껍질 등)가 있다(Scott, 1990; Albertsson et al., 1992; Doane, 1992).

현재 생분괴성 플라스틱은 생수병, 휴대용 찬합류, 그리고 유아용 식기세트를 비롯한 식품 용기 분야와 자동차 및 건축재 분야에서 그 사용이 검토되고 있으며 일부 실제 적용되고 있다. 하지만 아직도 산업용품에서 요구되는 수준의 물성, 강도를 유지하는 것과 가격 경쟁력 등 해결해야 하는 문제가 남아 있다(You, 2010). 본 연구의 목적은 polyethylene(PE)과 자연분해제 펠릿으로부터 신장율과 인

*Corresponding author: Sea Cheol Min, Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University, 623 Hwarangno, Nowon-gu, Seoul, 139-774, Korea

Tel: +82-2-970-5635; Fax: +82-2-970-5977

E-mail: smin@swu.ac.kr

Received July 29, 2011; revised August 18, 2011; accepted August 19, 2011

Table 1. Composition of the biodegradable pellet.

Materials	Concentration	Funtions
Rice husk, cornstalk, kenaf, bamboo	40-50%	Biomass plant powder
Corn starch	5.0-10%	Biomass polymer
Benzoyl peroxide, benzophenone	0.1-1.0	Degradation accelerator
Linear low density polyethylene(LLDPE)	20-30	Binder resin
Unsaturated fatty acid	1.5	Plasticizer
Waxes	1.0-3.0%	Lubricant
Calcium carbonate (CaCO ₃)	20-30%	Inorganic filler
Organic acids (malic acid, citric acid)	0.1-1.0%	Oxidation accelerator

장강도의 물성이 우수하고 생분해되는 생분괴성 플라스틱 필름들을 제조하고, 제조된 소재의 식품포장재로서의 제품 안전성과 광분해성, 열분해성, 그리고 곰팡이에 대한 분해성을 평가하여 생분괴성 친환경 플라스틱 소재로서의 적용 가능성을 알아보는 것이었다.

재료 및 방법

자연분해재 펠릿의 제조

자연분해재 펠릿의 제조를 위한 성분들과 배합량을 Table 1에 나타내었다. 미세분쇄기(KGW-501, Daesung IDS, Seoul, Korea)로 분쇄한 옥수수대(*Zea mays stalk*) 및 벼(*Oryza sativa*) 겉껍질 왕겨 분말(80-400 메쉬 입도)을 원통회전식 건조기(D560, Hwain machinery, Wonju, Korea)를 사용하여 100±10°C에서 30 분간 수분 함량 10%(w/w)이하로 열풍 건조하였다. 건조물을 믹서(JS-500, JinsanPRM, Siheung, Korea)에 투입한 후, 윤활 효과와 표면 개질 효과를 위해 스테아린산 아연 및 스테아린산 칼슘(Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA)을 투입하여 코팅이 되도록 하였고, 황제(DA-01, Sungu Co. Ltd., Siheung, Korea), 무기 필러(탄산칼슘, Omiya Korea, Hambaek, Korea), 과산화물(CYASORB, Needfill, Inc., Seoul, Korea), 선형저밀도폴리에틸렌, 불포화지방산(soybean oil, Ottogi Co. Ltd., Anyang, Korea), 왁스(LC-102N, Lion Chemtech, Daejeon, Korea), 전분(corn starch, Corn Product Korea, Bupyeong, Korea) 그리고 유기산(ctiric acid, APS Co. Ltd., Ansan, Korea)(Table 1)을 믹서에 투입한 다음 500 rpm, 100±10°C를 유지하면서 50 분간 2 차 건조를 수행하였다. 이 후 압

출성형기(JTE-58HS, tween extruder, 진산PRM, Siheung, Korea)를 이용하여(다이 직경: 58 mm, 롤 비율(길이/직경): 40, 배럴 온도: 170°C, 스크류 회전속도: 800 rpm, 스크류 니딩존 3 개, 리버스존 2 개, 진공벤트존 2 개) 스트랜드를 만들었고 이를 2-3 mm 크기로 커팅하여 자연분해재 펠릿을 제작하였다.

필름의 제조

제조된 자연분해재 펠릿, low density polyethylene(LDPE)(5315, Hanwha Chemical Corporation, Seoul, Korea), high density polyethylene(HDPE)(7000F, Honam Petrochemical Corporation, Seoul, Korea) 및 linear low density polyethylene(LLDPE)(UF315, Honam Petrochemical Corporation, Seoul, Korea)을 혼합한 후 스크류 온도 200°C에서 필름성형기(BS-55, Boosung, Hanam, Korea)로 압출하여 두께 50 µm의 필름을 제조하였다. 필름의 광분해성, 열분해성, 그리고 곰팡이에 의한 분해성 실험을 위해 자연분해재 펠릿과 LDPE, HDPE, LLDPE를 사용하여 시험편을 제작하였고 사용 비율은 Table 2에 나타내었다.

식품포장재로서의 제품안전성 평가

한국건설생활환경시험연구원(Seoul, Korea)에서 식품공전(KFDA, 2001)에 의거하여 필름들의 중금속 함량(mg/L), 과망간산칼륨 소비량(mg/L), 납 함량(mg/kg), 증발잔류물(mg/L), 카드뮴 함량(mg/kg)을 측정하였다.

광분해성 평가

광분해 시험은 ASTM D3826-98 방법(ASTM, 1998)에

Table 2. Compositions of biodegradable plastics.

Biodegradable plastic code	Composition (%)			
	Biodegradable pellet	LDPE	HDPE	LLDPE
BMP1	30	65	-	5
BMP2	20	75	-	5
BMP3	30	-	65	5
BMP4	20	-	75	5

LDPE: low density polyethylene, HDPE: high density polyethylene, LLDPE: linear low density polyethylene.

따라 이루어졌다. 필름 시료(25 mm × 100 mm)의 인장강도와 신장율은 시료를 352 nm UV에서 24 시간부터 240 시간까지 58°C에서 노출시킨 다음 Universal Testing Machine (DTU, Daekyung Tech, Incheon, Korea)을 사용하여 측정하였다. UV 램프와 필름 간 거리는 10 cm였다.

열분해성 평가

열분해성을 평가하기 위하여 필름 시료를 13 mm × 90 mm 크기로 절단하여 68±2°C 상대습도 85%의 항온습기에 넣고 49 일 동안 보존하면서, 7 일 간격으로 시편을 채취하여 KS M 3001:2001 방법에 따라 Universal Testing Machine을 사용해 인장강도 및 신장율을 측정하였다(Chung et al., 2003).

곰팡이에 의한 필름의 분해성 평가

ASTM G21 방법(ASTM, 1996)에 따라 필름의 곰팡이에 의한 생분해성을 평가하였다. 토양 중에 발견되는 *Aspergillus niger*, *Penicillium piniphilum*, *Chaetomium globosum*, *Gliocladium virens* 및 *Aureobasidium pullulans*의 포자들이 같은 비율로 들어있는 현탁액(6.0±5.3 log spores/mL)을 접종원으로 사용하였다. 외부 미생물 오염이 되지 않도록 무균상태의 크린벤치 안에서 멸균된 탄소원이 없는 고체 한천 배지위에 13 mm × 80 mm 크기로 절단한 필름 시편을 올려놓고, 시편과 배지 전체가 젖도록 혼합포자 현탁액 1 mL을 배지에 투입한 다음, 살균된 유리봉을 이용하여 배지표면에 도포시킨 후 뚜껑을 덮은 다음, 60일간 배양하면서 시료에 곰팡이가 뒤덮인 정도를 10 일 간격으로 평가하였다. 동시에 30°C, 상대습도 85%로 고정된 항온습기에서 접종된 시료를 60일간 방치하면서 20 일 마다 시료를 꺼내 곰팡이의 생육 정도에 따른 시료의 무게 감량 정도를 비율로 측정하였다. 무게 감량율은 다음 수식으로 결정하였다.

$$\text{무게 감량율(\%)} = \frac{(\text{원 시료의 무게} - \text{시료 채취 후 무게})}{\text{원 시료의 무게}} \times 100$$

무게 측정을 위해 시료를 105°C 열풍 건조기를 이용해 중량이 변하지 않을 때까지(시료에 따라 3-5 시간 정도) 건조 시켰다. 시료 채취 후 무게는 시편을 배지로부터 꺼내어 1%(w/w) 염화제이수는 용액에 2 분간 침지함으로써 1 차 살균을 하고, 다시 85°C의 증류수로 세척한 다음 75% 알코올을 뿌려 2 차 살균하여 필름의 표면에 생육한 곰팡이를 제거한 후 건조하여 그 무게 값으로 구하여졌다.

통계분석

실험을 통해 얻은 데이터들은 PASW Statistics 18(IBM Co., Ver. 18.0.0, NY, USA)을 이용하여 평균과 표준편차로 나타내었다. 일원분산분석(one-way ANOVA)을 실시하여 시료간의 유의성을 검정하였다. 유의차가 있는 경우 Duncan's multiple range test를 실행하였다. 유의차는 5% 수준에서 검증되었다.

결과 및 고찰

식품포장재로서의 필름 안전성

본 연구에서 제조된 플라스틱 필름들의 안전성을 평가한 결과 Table 3에서 보이는 바와 같이 납, 카드뮴, 수은, 크롬, 중금속, 그리고 과망간산칼륨에 대한 모든 검사항목에서 적합한 것으로 나타났다. 따라서 제조된 필름들은 식품 포장재로 사용되기에 안전할 것으로 판단되었다.

광분해성

일반적으로 인장강도와 신장율은 광분해 실험에서 분해성을 평가하기 위하여 사용하는 중요한 물리적 특성이다(Shin et al., 1997; Jitendra & Singh, 2001). Fig. 1에서 보여지는 바와 같이 UV 조사 전에는 100% LDPE 필름과 생분괴성 플라스틱 필름들 모두 유사한 인장강도를 가졌다. LDPE의 경우 UV 조사에 따른 변화율이 거의 관찰되지 않았으나, 생분괴성 플라스틱 필름들은 UV 조사 48 시간 이후부터 감소하는 추세를 보였다. UV 노출에 따른 인장강도의 저하는 생분괴성 플라스틱의 분해에 의한 것으로 사료되었다

Table 3. Safety analyses on the biodegradable plastics as food packaging materials.

Content	Test result	Criterion	
Lead (Pb)	ND	≤ 100 (Summation of Pb, Cd, Hg, Cr ⁶⁺)	
Cadmium (Cd)	ND		
Mercury (Hg)	ND		
Chrome (Cr ⁶⁺)	ND		
Heavy metals	≤ 1.0 mg/L	≤ 1.0	
Potassium permanganate	1 mg/L	≤ 10	
Leftovers after drying	4% acetic acid	3 mg/L	≤ 30
	Water	3 mg/L	≤ 30
	n-heptane	2 mg/L	≤ 150
	20% ethanol	3 mg/L	≤ 30

ND: not detected.

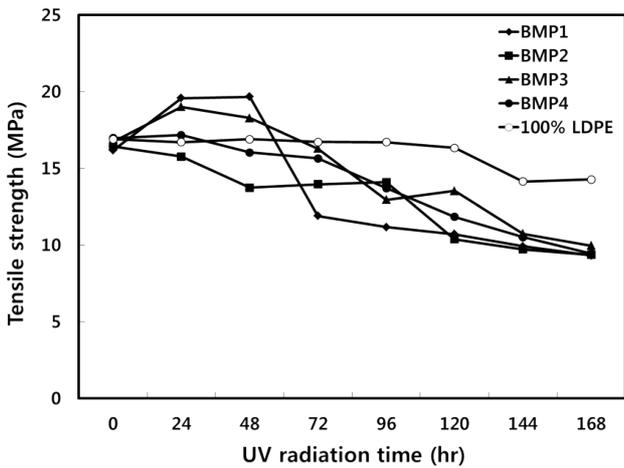


Fig. 1. Effect of UV radiation time on tensile strength of the plastics.

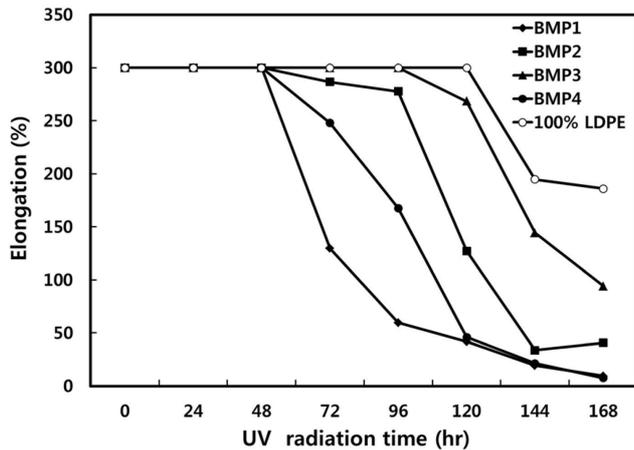


Fig. 2. Effect of UV radiation time on elongation of the plastics.

(Chung et al., 2003).

신장율의 경우에도 UV 조사 전에는 100% LDPE 필름과 생분괴성 플라스틱 필름들 모두 유사한 값을 가졌다. LDPE 필름은 UV 조사에 따른 변화율이 120 시간 이후 급격한 변화를 보인 반면에 생분괴성 필름들은 UV 조사 48 시간 이후부터 변화하였다(Fig. 2). 이러한 신장율의 저하는 필름의 분해에 기인한 것으로 판단되었고 광 필름 분해는 자연분해재 펠릿에 포함된 분해 촉진제와 산화 촉진제 등(Table 1)에 의해 필름에 생성된 광민감균에 자외선이 영향을 주어 신속하게 진행되었을 것으로 보인다 (ASTM 1998; Chung et al., 2003). 생분괴성 플라스틱 필름들 중에서 BMP1의 변화가 가장 빨리 진행되었고 BMP3가 가장 늦었다. 이것은 BMP1의 경우 자연분해재 펠릿이 많이 사용된 동시에 저밀도 폴리에틸렌이 사용되었기 때문에 플라스틱 필름에 산화촉진제가 상대적으로 많이 존재하였으며 이것이 폴리에틸렌 단량체와 결합이 용이하

였고 따라서 고분자 결합이 상대적으로 쉽게 절단되었기 때문에 사료되었다. 바이오매스 플라스틱 중에서는 LDPE와 가장 비슷한 연신율 변화를 보여주었다. 본 연구에서 제조된 필름들은 LDPE 필름과 유사한 초기 신장율을 가졌으며 광분해성이 LDPE보다 우수하였다.

열분해성

열처리 전에는 생분괴성 플라스틱 필름들과 LDPE 필름이 모두 유사한 인장강도를 가졌다(Fig. 3). 하지만 열처리 시간이 지남에 따라 LDPE 필름은 인장강도가 변하지 않는 반면 생분괴성 플라스틱들의 인장강도 값들은 점차 줄어들었다. 신장율 또한 비슷한 양상을 보여주었다(Fig. 4). 이를 통해 생분괴성 플라스틱 필름들은 LDPE보다 우수한 열분해성을 가지고 있다고 판단되었다. 인장강도와 신장율의 변화를 보았을 때, 자연분해재 펠릿의 첨가가 열분해성

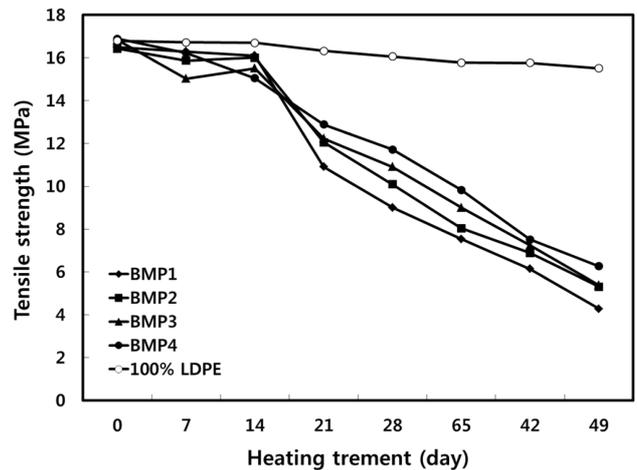


Fig. 3. Effect of time of heating at 68°C on tensile strength of the plastics.

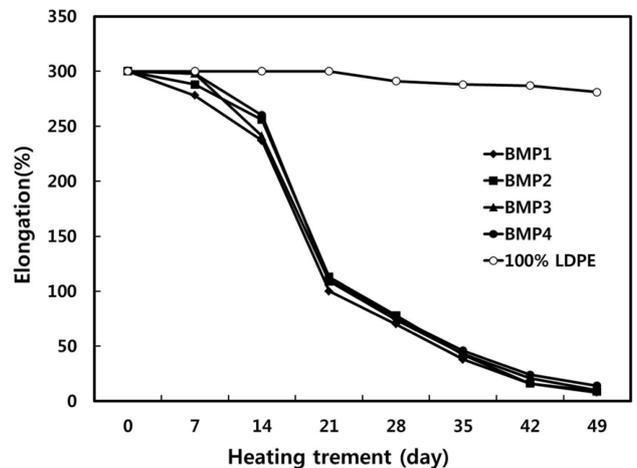


Fig. 4. Effect of time of heating at 68°C on elongation of the plastics.

Table 4. Weight change in the plastics by fungal biodegradability for 60 days.

Material	Weight change (%)		
	Day 20	Day 40	Day 60
100% LDPE	0.1 ^{1)g}	0.1 ^g	0.1 ^g
BMP 1	5.9 ^e	28.9 ^c	46.9 ^a
BMP 2	4.6 ^{ef}	16.3 ^d	38.4 ^b
BMP 3	5.3 ^e	27.6 ^c	45.5 ^a
BMP 4	4.1 ^f	14.8 ^d	36.8 ^b

¹⁾Means with different letters are significantly different ($p < 0.05$).

에 영향을 주었지만, 생분괴성 플라스틱의 조성 차이(종류)는 열분해성에 유의적인 차이를 가져다 주지 않았음을 알 수 있었다($p > 0.05$).

곰팡이에 의한 필름의 분해성

곰팡이 생분해성에 의한 및 무게 감량 정도를 Table 4에 나타내었다. LDPE의 경우 배양일수 경과에 따른 무게 감량이 거의 보이지 않은 반면에 생분괴성 플라스틱 필름들의 경우에는 60 일 이후 절반 가까이 감소함을 볼 수 있었다. 이로써 개발된 생분괴성 플라스틱 필름들이 LDPE에 비해 높은 곰팡이 생분해성을 가졌음을 알 수 있었다. 또한 자연분해재 펠릿의 비율이 30%인 BMP1과 BMP3이 자연분해재 펠릿의 비율이 20%인 BMP2와 BMP4보다 무게 감량 속도가 더 빠르고, 무게가 더 많이 감량된 것으로 보아 질량 감소가 자연분해재 펠릿의 양에 의존함을 알 수 있었다.

요 약

본 연구에서는 자연분해재 펠릿과 polyethylene들을 이용해 LDPE와 신장율과 인장강도가 유사한 생분괴성 플라스틱 필름들을 제조하였다. 식품 포장재로서의 안전성, 광분해성, 열분해성 및 곰팡이 생분해성을 평가한 결과 제작된 생분괴성 플라스틱 필름들은 식품 포장재로 사용하기에 안전하고 LDPE 필름에 비해 상대적으로 우수한 분해 특성을 나타내어 환경친화적인 식품 포장 소재로 사용될 가능성을 보여주었다.

감사의 글

본 논문은 농림수산식품부의 지원(과제번호 : 308014-03)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- Albertsson AC, Barenstedt C, Karlsson S. 1992. Susceptibility of enhanced environmentally degradable polyethylene to thermal and photo-oxidation. *Polym. Degrad. Stabil.* 37: 163-168.
- Ammala A, Batemana S, Dean K, Petinakis E, Sangwan P, Wong S, Yuan Q, Yu L, Patrick C, Leong KH. 2011. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Prog. Polym. Sci.* 36: 1015-1049.
- ASTM D3826-98. 1998. Standard practice for determining degradation end point in degradable polyethylene and polypropylene using a tensile test. American Society of Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA.
- ASTM G21-96. 1996. Standard practice for determining resistance of synthetic polymeric materials to fungi. Annual book of ASTM standards. American Society of Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA.
- Chung MS, Lee WH, You YS, Kim HY, Park KM. 2003. Manufacturing multi-degradable food packaging films and their degradability. *Korean J. Food Sci. Technol.* 35: 877-883.
- Doane WM. 1992. USDA research on starch-based biodegradable plastics. *Starch* 44: 292-295.
- Jitendra KP, Singh RP. 2001. UV-irradiated biodegradability of ethylene-propylene copolymers, LDPE, and I-PP in composting and culture environments. *Biomacromolecules.* 2: 880-885.
- KFDA. 2001. Food Codes. Korea Food and Drug Administration. Seoul, Korea. pp. 28-60.
- Lee SI, Sur SH, Hong KM, Shin YS, Jang SH, Shin BY. 2001. A study on the properties of fully bio-photodegradable composite film. *J. Int. Ind. Technol.* 29: 129-134.
- Mohee R, Unmar GD, Mudhoo A, Khadoo P. 2008. Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions. *Waste Manage.* 28: 1624-1629.
- Scott G. 1990. Photo-biodegradable plastics: their role in the protection of the environment. *Polym. Degrad. Stabil.* 29: 136-143.
- Shin BY, Jang SH, Jung BW. 1997. A study on the photo-biodegradable film containing calcium carbonate, starch and crabshell. *J. Int. Ind. Technol.* 25: 103-119.
- You YS. 2010. Trend of Eco-Packaging Technology. *The Monthly Packaging World* 201: 118-128.