



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0137903
(43) 공개일자 2024년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 67/02 (2006.01) A01G 13/02 (2006.01)
B29C 48/00 (2019.01) B29C 48/08 (2019.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 67/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08L 67/02 (2013.01)
A01G 13/0275 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0031278

(22) 출원일자 2023년03월09일

심사청구일자 2023년03월09일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

한재준

서울특별시 서초구 잠원로8길 35 (잠원동, 래미안신반포 팰리스)

류지수

서울특별시 성북구 정릉로 402 (돈암동, 돈암현대아파트)

(74) 대리인

특허법인(유)남아이피그룹, 특허법인 남앤남

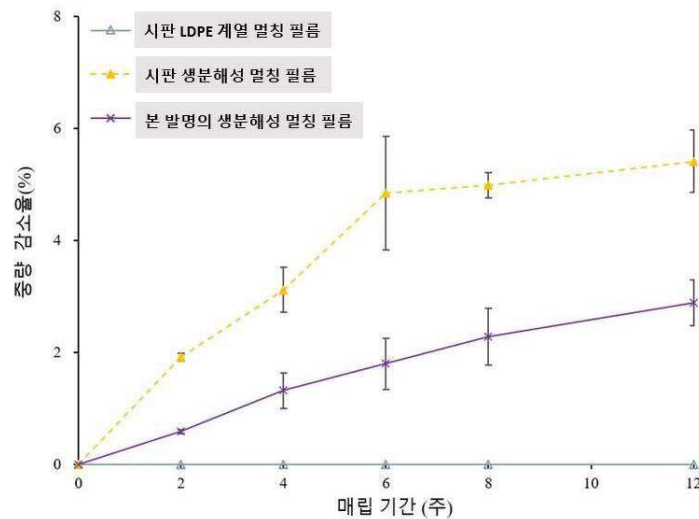
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 상용성이 개선된 생분해성 멀칭 필름 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 상용성이 개선된 생분해성 PBAT/PLA 복합 멀칭 필름 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 멀칭 필름은 종래 멀칭 필름의 베이스 폴리머의 주성분으로 사용한 폴리에틸렌 계열의 합성수지를 생분해성 물질인 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT) 고분자로 대체함으로써 우수한 생분해성을 가지며, 상기 생분해성 고분자에 폴리유산(PLA)을 혼합하고 및 사슬 연장제를 도입함으로써 생분해성 고분자의 낮은 기계적 물성을 효과적으로 개선할 수 있다. 또한, 본 발명의 멀칭 필름 제조방법은 파일럿 규모의 압출기를 이용 압출 공정 및 연신 롤링 공정을 통해 시판 멀칭 필름과 유사한 수준의 얇고 균일한 두께($30 \pm 1 \mu\text{m}$)의 필름 제조가 가능한바, 균일성 확보를 통한 최종 필름의 산업 적용성 및 상품성 향상을 도모할 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B29C 48/0014 (2019.02)
B29C 48/0018 (2019.02)
B29C 48/08 (2021.08)
C08J 5/18 (2021.05)
C08L 67/04 (2013.01)
C08J 2367/02 (2013.01)
C08J 2467/04 (2013.01)
C08L 2201/06 (2013.01)
C08L 2203/16 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1395072391
과제번호	PJ015747042022
부처명	농촌진흥청
과제관리(전문)기관명	농촌진흥청
연구사업명	미생물활용농업환경문제개선기술개발
연구과제명	효소나노디스크 신소재를 이용한 농업환경폐기물 오염 저감 기술 개발(4공통)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교(서울)
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트 및 폴리유산이 8:2의 조성비로 이루어진 복합 폴리머 100 중량부를 기준으로 사슬 연장제가 1 중량부로 배합된 멀칭 필름 조성물.

청구항 2

- a) 파일럿 규모의 압출기 호퍼에 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트 80 중량부, 폴리유산 20 중량부 및 사슬 연장제 1 중량부를 혼합 투입한 후 T-die(티다이)를 통해 압출하는 단계; 및
- b) 압출물을 자동 롤러를 통해 연신 롤링하는 단계를 포함하는, 멀칭 필름 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 압출하는 단계에서 배럴 별 온도 프로파일은 호퍼에서 다이 순서대로 140-160-190-190-190℃로 설정하여 진행하는 것을 특징으로 하는, 멀칭 필름 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 연신 롤링하는 단계에서 롤링 속도는 7M/min의 속도로 진행하는 것을 특징으로 하는, 멀칭 필름 제조방법.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 멀칭 필름.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 멀칭 필름은 평균 $30 \pm 1 \mu\text{m}$ 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 멀칭 필름.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 멀칭 필름은 소수성 표면을 가짐으로써 외부 환경에 의해 높은 수분 차단성을 가지며, 동시에 개선된 생분해 활성을 갖는 것을 특징으로 하는 멀칭 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 상용성이 개선된 생분해성 PBAT/PLA 복합 멀칭 필름 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 멀칭(mulching; 피복)이란 비닐이나 짚 등으로 작물이 자라는 땅을 덮어서 토양 침식방지·토양 수분유지·지온 조절·잡초억제·토양 전염성 병균방지·토양 오염방지 등의 목적으로 실시되는 일을 의미한다.

[0003] 작물의 생산성을 향상하기 위해 대부분의 농업 환경에서 멀칭 필름을 사용하고 있으며 가장 널리 사용되는 멀칭 필름의 소재는 저밀도 폴리에틸렌(Low Density Polyethylene, LDPE)이다.

[0004] 하지만 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 소재의 비분해성 멀칭 필름의 경우 작물 수확 후 반드시 제거해야 하며 이때

많은 노동력이 요구된다. 또한, 완전 제거가 어려우며 제거되지 않은 멀칭 필름 잔해들은 심각한 토양 오염을 유발하는 문제점이 있다.

[0005] 범세계적으로 환경 오염을 초래하지 않는 친환경 농업 기술의 필요성이 증가하고 있는 추세에 따라 기존 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 소재의 멀칭 필름을 대체할만한 생분해성 멀칭 필름 소재 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0006] 생분해성 친환경 소재로써 폴리 하이드록시 알카노에이트(Polyhydroxyalkanoates, PHA), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트(Polybutylene succinate adipate, PBSA), 폴리카프로락톤(polycaprolactone, PCL) 등이 연구되어오고 있으나, 이들 폴리머는 단일 소재로 사용할 시 물성 수준이 낮을 뿐 아니라 높은 단가로 인해 가격 경쟁력이 약하다는 단점 때문에 농업 환경에서 실질적으로 적용하기 어렵다는 문제점이 있다. 또한 전분의 경우 단가는 낮으나 열악한 물성과 높은 친수성으로 인해 실질적으로 농업 환경에서 멀칭 필름 적용하기에 내구성이 떨어진다는 문제점이 있다.

[0007] 한편 아직까지 종래 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 소재의 시판 멀칭 필름 및 시판 생분해성 멀칭 필름과의 실질적인 비교 분석을 통해 관행 필름에 대응할만한 유사한 수준의 우수한 물성을 가진 소재를 기반으로 산업적 규모에서 생산한 시제품과 그 생분해력을 직접 검증한 것에 관해서는 연구된 바가 없다.

[0008] 이러한 배경 하에, 본 발명자는 생분해성 물질인 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(polybutylene adipate-co-terephthalate, PBAT)를 단일로 사용할 시 발생하는 비용 및 기계적 물성 등에서의 한계를 보완하기 위한 목적으로 폴리유산(poly-lactic acid, PLA)과의 혼합 및 사슬 연장제를 도입한 생분해성 수지 조성물 필름을 제조하였으며, 이들 구성성분이 특정 조성비로 배합되는 경우 높은 수분 차단성과 우수한 생분해 활성을 동시에 갖는 것을 확인하였다. 또한, 실험실 규모에서 더 나아가 실제 농업 현장에서 적용할 수 있도록 산업적 규모의 압출 공정을 통해 실제 시제품을 생산하는 공정 기술을 제공함으로써 멀칭 필름의 대량 생산 가능성을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2013-0002591호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서 본 발명의 목적은 소수성 표면을 가짐으로써 외부 환경에 의해 높은 차단성을 가지며, 동시에 개선된 생분해 활성을 갖는 멀칭 필름 조성물을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 실제 농업 현장에서 적용할 수 있도록 파일럿 규모의 압출기를 이용 산업적 규모의 압출 공정을 통해 대량 생산이 가능한 멀칭 필름 제조방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 방법으로 제조된 상용성이 개선된 생분해성 멀칭 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트 및 폴리유산이 8:2의 조성비로 이루어진 복합 폴리머 100 중량부를 기준으로 사슬 연장제가 1 중량부로 배합된 멀칭 필름 조성물을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 a) 파일럿 규모의 압출기 호퍼에 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트 80 중량부, 폴리유산 20 중량부 및 사슬 연장제 1 중량부를 혼합 투입한 후 T-die(티다이)를 통해 압출하는 단계; 및 b) 압출물을 자동 롤러를 통해 연신 롤링하는 단계를 포함하는, 멀칭 필름 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 압출하는 단계에서 배럴 별 온도 프로파일은 호퍼에서 다이 순서대로 140-160-190-190-190℃로 설정하여 진행할 수 있다.

- [0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 연신 롤링하는 단계에서 롤링 속도는 7M/min의 속도로 진행할 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 멀칭 필름을 제공한다.
- [0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 멀칭 필름은 평균 $30 \pm 1 \mu\text{m}$ 두께를 가질 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 멀칭 필름은 소수성 표면을 가짐으로써 외부 환경에 의해 높은 차단성을 가지며, 동시에 개선된 생분해 활성을 가질 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 멀칭 필름은 종래 멀칭 필름의 베이스 폴리머의 주성분으로 사용한 폴리에틸렌 계열의 합성수지를 생분해성 물질인 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(PBAT) 고분자로 대체함으로써 우수한 생분해성을 가지며, 상기 생분해성 고분자에 폴리유산(PLA)을 혼합하고 및 사슬 연장제를 도입함으로써 생분해성 고분자의 낮은 기계적 물성을 효과적으로 개선할 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명의 멀칭 필름 제조방법은 파일럿 규모의 압출기를 이용 T-die(티다이) 압출 공정 및 연신 롤링 공정을 통해 시판 멀칭 필름과 유사한 수준의 얇고 균일한 두께($30 \pm 1 \mu\text{m}$)의 필름 제조가 가능한바, 균일성 확보를 통한 최종 필름의 산업 적용성 및 상품성 향상을 도모할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 구성성분 및 함량을 달리하여 제조한 실험군별 생분해성 멀칭 필름의 수분투과도 및 접촉각을 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 파일럿 규모의 압출 시스템을 보여주는 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 생분해도 평가를 위한 저면 관수 모델(Bottom watering model)의 모식도이다.
- 도 4는 본 발명의 생분해성 멀칭 필름과 시판 멀칭 필름의 매립 모사 환경에서의 시간 경과에 따른 중량 감소율(%)을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 발명은 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트, 폴리유산 및 사슬 연장제를 포함하는 멀칭 필름 조성물을 제공한다.
- [0024] 상기 ‘멀칭 필름’이란 작물을 재배할 때 경지 토양의 표면을 덮어주는 비닐로, 지온상승, 수분유지 및 잡초방제를 목적으로 사용한다.
- [0025] 본 발명의 일구체예에서, 상기 조성물은 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트 80 중량부, 폴리유산 20 중량부 및 사슬 연장제 1 중량부를 포함할 수 있으며, 자세하게는 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트 및 폴리유산이 8:2의 조성비로 이루어진 복합 폴리머 100 중량부를 기준으로 사슬 연장제가 1 중량부로 배합될 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명은 a) 파일럿 규모의 압출기 호퍼에 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트 80 중량부, 폴리유산 20 중량부 및 사슬 연장제 1 중량부를 혼합 투입한 후 T-die(티다이)를 통해 압출하는 단계; 및 b) 압출물을 자동 롤러를 통해 연신 롤링하는 단계를 포함하는, 멀칭 필름 제조방법을 제공한다.
- [0027] 본 발명의 상기 a) 단계는 압출하고자 하는 수지조성물을 압출하는 단계로서, 자세하게는 파일럿 규모의 압출기 호퍼에 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트 80 중량부, 폴리유산 20 중량부 및 사슬 연장제 1 중량부를 혼합 투입한 후 T-die(티다이)를 통해 압출하는 단계이다.
- [0028] 상기 압출하는 단계에서 배럴 별 온도 프로파일은 호퍼에서 다이 순서대로 140-160-190-190-190℃로 설정하여 진행할 수 있으며, 압출 공정 시의 스크류 회전 속도는 50 rpm으로 진행하며 온도 및 회전 속도의 조작은 기기 컨트롤 오퍼레이터를 통해 유지할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 상기 b) 단계는 압출물을 연신 롤링하는 단계로서, 자세하게는 상기 a) 단계를 통해 압출된 압출물을 자동 롤러를 통해 7M/min의 속도 연신 롤링하는 단계이다.
- [0030] 상기 ‘연신’이란 열가소성 수지를 연화온도와 용융온도 사이에서 MD(Mechanical Direction) 또는 TD(Transverse Direction)로 당김으로써 배향성을 부여해 그 상태로 냉각하는 것으로 '배향' 또는 '연신'이라고

한다.

또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 멀칭 필름을 제공한다.

본 발명의 일구체예에서, 상기 멀칭 필름은 평균 $30 \pm 1 \mu\text{m}$ 두께를 가질 수 있다.

본 발명의 다른 구체예에서, 상기 멀칭 필름은 소수성 표면을 가짐으로써 외부 환경에 의해 높은 차단성을 가지며, 동시에 개선된 생분해 활성을 가질 수 있다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<재료>

비중이 1.24 g/cm^3 인 폴리락트산(PLA 등급 2003D) 펠릿은 NatureWorks® LCC(Minnetonka, MN, USA)에서 구입하였다. 폴리부틸렌-아디페이트-코-테레프탈레이트(PBAT; Ecoflex® F BLEND C1200)는 펠릿 형태로 BASF에서 구입하였다. 시판되는 다기능성 에폭시 사슬 연장제(CE)인 Joncryl ADR® 4468은 BASF(Germany)에서 구입하였으며, 에폭시 당량은 310 g/mol 이고 분자량은 7250 g/mol 이다. $20 \mu\text{m}$ 두께의 상업용 저밀도 폴리에틸렌 멀칭 필름(LDPE20)은 주식회사 에이스 농자재에서 구입하였다(판매처 링크: <https://bit.ly/acefarm>). 상업용 생분해성 멀칭 필름(상표명: 홀그로)은 세진바이오(대한민국 경기도 포천시)에서 구입하였다(판매처 링크: <https://bit.ly/heulgro>).

<실시예 1>

압출 공정을 통한 PBAT, PLA, Joncryl® ADR 4468 기반 다양한 비율의 생분해성 멀칭 복합 소재 제조 및 물리화학적 특성 분석을 통한 최적 생분해성 블렌드 선정

<1-1> PBAT, PLA, 사슬연장제 블렌딩

본 실험에서 고분자 소재로 사용된 PBAT, PLA 는 압출 전 펠릿 내의 잔류 수분을 제거하기 위해 60°C 드라이오븐에서 12시간 이상 건조하였다.

<1-2> 시료 구성

각 실험군에 따른 생분해성 멀칭 필름 제작을 위한 고분자 및 사슬 연장제의 종류 및 함량은 하기 표 1에 기재된 바와 같다. 아래 시료 구성에 따라 총 11종의 생분해성 단일 및 복합소재를 제조하고 물리화학적 특성을 기반으로 최적 생분해성 복합 소재를 도출하였다.

표 1

구성성분 및 함량을 달리한 생분해성 멀칭 필름 제작

실험군	시료 구성	PBAT (wt.%)	PLA (wt.%)	Joncryl® (phr)
실험군 1	PBAT	100	-	-
실험군 2	PLA	0	100	-
실험군 3	PBAT/PLA 70/30	70	30	-
실험군 4	PBAT/PLA/CE 70/30/0.5	70	30	0.5
실험군 5	PBAT/PLA/CE 70/30/1	70	30	1
실험군 6	PBAT/PLA 80/20	80	20	-
실험군 7	PBAT/PLA/CE 80/20/0.5	80	20	0.5

실험군 8	PBAT/PLA/CE 80/20/1	80	20	1
실험군 9	PBAT/PLA 90/10	90	10	-
실험군 10	PBAT/PLA/CE 90/10/0.5	90	10	0.5
실험군 11	PBAT/PLA/CE 90/10/1	90	10	1
CE(chain extender): 사슬연장제 (Joncryn [®] ADR 4468) phr(parts per hundred resin): 고분자 100중량당 첨가되는 첨가제 중량				

[0051] <1-3> 실험실 규모의 압출 공정 기반 PBAT/PLA 기반 생분해성 멀칭 필름 소재 제조

[0052] 상기 실시예 <1-2>에서 준비한 총 11종의 실험군에 대한 생분해성 멀칭 필름을 1차적으로 실험실 규모의 압출 공정을 통해 제조하였다. 스크류 직경이 11 mm이고 L/D = 40:1인 실험실 규모의 이축 압출기(Haake Process 11; Thermo Scientific, Karlsruhe, 독일)를 통해 제조하였으며 호퍼부터 다이까지의 온도 프로파일은 각 펠렛의 특성 및 용점을 고려하여 PBAT은 130-140-140-140-140-140-140℃, PLA 및 PBAT/PLA 블렌드, PBAT/PLA/CE 복합 소재의 경우 160-170-170-170-170-170-170℃로 설정하여 진행하였다. 이렇게 성형된 압출물은 두께 평균 약 1mm의 시트 형태를 보였다.

[0053] 상기 압출 공정에 따라 압출된 시트는 열압착기(QM900S; QMESYS, Uiwang, Gyeonggi, Korea)를 이용하여 상판과 하판의 온도는 140℃ (PBAT), 170℃ (PLA 및 블렌드군)로 설정하고 30 MPa 조건에서 90초간 압착시킴으로써 약 180 μm의 얇은 두께를 가진 필름 형태로 성형하였다.

[0055] <실험예 1>

[0056] 본 발명 생분해성 멀칭 필름의 물리적 특성 분석

[0057] 상기 실시예 <1-3>을 통해 제조한 본 발명의 생분해성 멀칭 필름을 시료로 하여 ASTM D882-02 표준 시험법에 의거하여 인장강도, 연신율 및 탄성계수를 측정 후 평가하였다. 각 필름 샘플은 직사각형 모양(15mm X100 mm)의 시편으로 준비한 후 ASTM D882-02 표준시험법에 따라 만능물성시험기(Instron 3366, Instron, USA)를 이용하여 측정하였다. 시험 조건은 50mm의 표점 거리, 50mm의 그립 간 거리 및 50mm/min의 인장 속도로 설정하였으며, 시험은 5회 이상 반복 시행하였다.

[0058] 그 결과 하기 표 2에서 나타낸 바와 같이, PBAT와 PLA를 다양한 비율로 블렌딩 하였을 때 PBAT의 함량이 높아질수록 높은 연신율을 보이며, PLA 함량이 높아질수록 연신율은 낮아지는 반면 강도 및 탄성계수가 높아지는 경향을 보였다. 인장강도, 연신율, 탄성계수의 수치를 종합적으로 고려할 경우 PBAT와 PLA를 80/20 중량비율로 블렌딩하고, 이에 상용화제를 1 phr 도입한 실험군 8이 최종적으로 최적 생분해성 복합 필름군으로 적합함을 알 수 있었다. 실험군 8의 경우 인장강도가 19.36 ± 1.26 MPa, 연신율 594.28 ± 11.34 %, 탄성계수 149.51 ± 13.17 MPa의 수치를 보이며 높은 기계적 물성을 나타냈다. 연신율의 경우 PBAT가 90%(w/w)인 9:1 블렌드군에서는 모든 블렌드군(실험군 9 내지 11)에서 연신율이 600%이상으로 가장 높게 나타났으나, 강도 및 탄성계수가 다른 블렌드군에 비해 낮으며 또한 PBAT가 PLA 보다 더 높은 가격대를 형성하므로 실제 산업으로 적용 시의 가격 경쟁력을 고려할 경우 PBAT의 함량이 좀 더 낮으면서도 시판 멀칭 필름과 유사한 수준의 특성을 보이는 실험군 8이 더 적합함을 알 수 있었다.

표 2

[0060] 실험군별 생분해성 멀칭 필름의 인장강도, 연신율 및 탄성계수

시료	인장강도 (MPa)	연신율 (%)	탄성계수 (MPa)
실험군 1	16.42 ± 0.64 ^a	600 > ^d	91.125 ± 7.70 ^a
실험군 2	49.83 ± 2.38 ^c	3.80 ± 0.32 ^a	2184.4 ± 83.43 ^g
실험군 3	17.50 ± 1.68 ^{ab}	486.87 ± 83.52 ^c	146.95 ± 12.98 ^d
실험군 4	17.27 ± 2.22 ^{ab}	411.66 ± 66.60 ^b	176.03 ± 7.28 ^e

실험군 5	18.86 ± 0.84 ^{bc}	435.72 ± 62.54 ^b	204.87 ± 43.92 ^f
실험군 6	16.40 ± 1.53 ^a	594.52 ± 9.36 ^d	142.57 ± 19.22 ^c
실험군 7	19.36 ± 1.26 ^c	594.28 ± 11.34 ^d	145.53 ± 13.74 ^d
실험군 8	21.12 ± 1.26 ^d	600 > ^d	149.51 ± 13.17 ^d
실험군 9	17.53 ± 0.82 ^{ab}	600 > ^d	123.64 ± 6.23 ^{bc}
실험군 10	18.67 ± 0.73 ^{bc}	600 > ^d	114.76 ± 2.89 ^b
실험군 11	19.23 ± 0.45 ^c	600 > ^d	117.49 ± 9.00 ^b
^{a-g} 각 처리구간 서로 다른 머릿글자는 유의적인 차이가 있음(p<0.05).			

<실험예 2>

본 발명 생분해성 멀칭 필름의 수분 차단성 (수분 투과도 및 표면 소수성) 분석

상기 실시예 <1-3>을 통해 제조한 본 발명의 생분해성 멀칭 필름을 시료로 하여 ASTM E96-80 (Cup method) 표준 시험법에 의거하여 수분 투과도를 분석하였다. 멀칭 필름 시편은 15.90 cm² 면적의 원 모양으로 준비 후 측정 컵 내에 염화칼슘을 넣고, 그리스(grease)를 바른 고무링을 측정 컵 홈에 맞춘 후 그 위에 멀칭 필름을 올렸다. 25 ℃, 50% 상대습도 조건의 항온항습기에 측정 컵을 24시간 동안 저장 후 꺼내어 무게를 정하여 중량 변화를 확인하였다. 시험은 3회 반복 시행하였으며, 아래 식에 따라 필름의 수분투과도를 산출하였다.

$$\text{수분투과도}(\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}) = (\Delta W \cdot x) / (A \cdot t \cdot \Delta P)$$

여기서 ΔW는 저장 전후 무게 변화량, x는 필름 두께(mm), A는 필름의 노출 면적, t는 저장 시간 (1일), ΔP는 수증기 분압 차를 나타낸다.

한편, 표면 소수성은 접촉각 분석기(Phoenix-MT(T), Surface Electro Optics, Seoul, Korea)를 통해 분석하였다. 3.0 μl의 물방울을 필름 표면 위로 떨어뜨려 좌우 평균 접촉각의 수치를 분석하였다.

실험군별 생분해성 멀칭 필름의 수분 투과도 및 접촉각에 대한 결과는 하기 표 3 및 도 1에서 자세히 나타내었다.

PBAT/PLA 블렌드의 경우 모든 그룹 간 유의한 차이가 나지 않고 유사한 수준을 보임으로 확인되었다. 또한 접촉각의 경우 블렌드 내 PLA의 함량이 높아질수록 높아지는 경향을 보였으나 그룹들 간 차이는 미미한 것으로 나타났다.

표 3

실험군별 생분해성 멀칭 필름의 수분투과도 및 접촉각

시료	수분 투과도 (g · m/m ² · s · kPa)	접촉각 (°)
실험군 1	5.08 ± 0.50	70.09 ± 1.99
실험군 2	2.69 ± 0.09	83.12 ± 1.65
실험군 3	5.14 ± 0.45	74.78 ± 4.12
실험군 4	5.24 ± 0.06	73.84 ± 2.07
실험군 5	5.00 ± 0.79	78.93 ± 3.62
실험군 6	5.26 ± 0.64	73.52 ± 2.11
실험군 7	5.37 ± 0.54	72.88 ± 3.49
실험군 8	5.27 ± 0.69	73.55 ± 2.86
실험군 9	5.01 ± 0.32	71.67 ± 1.48
실험군 10	5.03 ± 0.15	70.62 ± 2.57
실험군 11	5.17 ± 0.37	72.62 ± 1.32

[0073] 결과적으로, 물리적 특성의 세 가지 지표(인장강도, 연신율 및 탄성계수)와 수분 차단 특성 관련 두 가지 지표(수분투과도 및 접촉각)를 통해 실험군 8이 최적 생분해성 멀칭 필름 복합 소재군으로 선정되었다.

[0075] <실시예 2>

[0076] 산업 적용을 위한 파일럿 규모의 압출 공정 기반 최적 PBAT/PLA 생분해성 멀칭 필름 소재 제조

[0077] 상기 <실시예 1>에서 선정된 최적 생분해성 조성물에 대해 산업적 적용을 위해 파일럿 규모의 압출기(HSE30x5/SSN-500/BW2, HANKOOK E. M Ltd., Pyeongtaek, Korea)를 이용하여 압출 성형 제조하였다.

[0078] 생분해성 조성물을 호퍼 부분에 투입한 후 압출기의 노즐 부분은 수지공급용 압출 T-die(ACCUFLOS I-S/350mm ULTRAFLEX H-75, Extrusion Dies Industries)로 교체하여 압출을 진행하였다. 압출기의 호퍼에 PBAT 80 중량부, PLA 20 중량부, 사슬 연장제 1 phr을 혼합 투입하고, 압출 공정 시의 배럴 별 온도 프로파일은 호퍼에서 다이 순서대로 140-160-190-190-190℃로 설정하여 진행하였다. 공정 시의 스크류 회전 속도는 50 rpm으로 진행하며 온도 및 회전 속도의 조작은 기기 컨트롤 오퍼레이터(GF_VEDO 104, GEFran, Brescia, Italy)를 통해 유지하였다. T-die(티다이)를 통해 압출된 복합 압출물은 칠링 롤러를 통해 냉각 후 연속적인 자동 롤러를 통해 연신 롤링하였으며 롤링 속도는 7M/min의 속도로 진행하였다. 이를 통해 두께 약 30 μ m의 시판 멀칭 필름과 유사한 수준의 얇은 두께를 갖는 필름을 제조하였다. 두께는 디지털 인디케이터(ID-C112X; Mitutoyo Corp., Kanagawa, Japan)를 사용하여 측정하였다. 필름 시료는 분석 전 항온항습기(Labmade 011, Sejong Scientific Co., Ltd.)에서 25℃, 50% RH로 조절하여 보관하였다.

[0079] 본 실험에서는 랩스케일의 이축 압출공정을 기반으로 제조한 필름을 스케일업하여 파일럿 스케일에서 제조하는 공정을 통해 시판 필름과 유사한 수준의 두께(약 30 μ m)를 지니면서도 물리화학적 특성을 유지하는 필름 시제품을 완성하였다.

[0081] <실험예 3>

[0082] T-die 압출공정을 통해 제조된 본 발명의 생분해성 멀칭 필름의 물리적 특성 평가

[0083] 상기 <실시예 2>를 통해 제조된 생분해성 멀칭 필름의 물성을 평가하였으며, 시판 LDPE 계열 비분해성 멀칭 필름 및 시판 생분해성 멀칭 필름과 비교하였다. 물리적 특성 평가는 상기 <실험예 1>과 동일한 방식으로 측정하였다. 개발된 본 발명의 생분해성 멀칭 필름 시제품의 산업 적용을 위한 물리 화학적 특성을 비교 분석하기 위해, 시중에서 유통되는 시판 비분해성 LDPE 계열 멀칭 필름 1종(LDPE20)과 시판 생분해성 멀칭 필름 1종(홀그로)을 확보 후 비교 분석하였다.

[0084] 그 결과 하기 표 4에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 생분해성 멀칭 필름의 경우 시판되는 생분해성 멀칭 필름(홀그로) 대비 유의적으로 유연하고 강한 특성을 나타내며 우수한 물성을 보여주었다. 이러한 물성 수준은 시판 LDPE 계열 멀칭 필름(LDPE20)의 물리적 특성과 인장강도, 연신율, 탄성계수 모든 지표에서 동등한 수준의 특성을 지님을 확인할 수 있었다.

표 4

[0086] 본 발명의 생분해성 멀칭 필름과 시판 멀칭 필름의 물성 비교

시료	인장강도(MPa)	연신율(%)	탄성계수 (MPa)
본 발명의 생분해성 멀칭 필름	22.78 $\pm$ 3.10 ^a	458.02 $\pm$ 42.26 ^b	246.68 $\pm$ 19.33 ^b
시판 LDPE 계열 멀칭 필름(LDPE20)	25.23 $\pm$ 2.88 ^a	461.40 $\pm$ 17.03 ^b	251.01 $\pm$ 17.65 ^b
시판 생분해성 멀칭 필름(홀그로)	21.82 $\pm$ 3.11 ^a	198.00 $\pm$ 23.65 ^a	130.03 $\pm$ 15.98 ^a

<실험예 4>

T-die 압출공정을 통해 제조된 본 발명의 생분해성 멀칭 필름의 수분 투과도 및 표면 소수성 분석

상기 <실시예 2>를 통해 제조된 생분해성 멀칭 필름의 수분 투과도 및 표면 소수성을 평가하였으며, 시판 관형 LDPE 계열 비분해성 멀칭 필름인 (LDPE20) 및 시판 생분해성 멀칭 필름(홀그로)과 비교하였다. 수분 투과도 및 표면 소수성 평가는 상기 <실험예 2>와 동일한 방식으로 측정하였다.

그 결과 하기 표 5에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 생분해성 멀칭 필름의 경우 수분 투과도는 $0.83 \pm 0.09 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$ 를 나타내며 우수한 수분 차단 특성을 보였다. 이는 시판 LDPE 필름(LDPE20)의 수분 차단성 보다는 다소 낮으나 시판 생분해성 멀칭 필름(홀그로)에 비해서는 유의적으로 우수한 수준의 차단성을 보임을 알 수 있다. 또한 표면 소수성 정도를 나타내는 접촉각 분석에서는 $93.77 \pm 2.61^\circ$ 의 값을 보이며 소수성 표면을 가짐으로써 외부 환경에 의해 높은 차단성을 갖는 특성을 보임을 확인할 수 있었다.

표 5

본 발명의 생분해성 멀칭 필름과 시판 멀칭 필름의 수분 투과도 및 표면 소수성 비교

시료	수분 투과도 ($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}$)	접촉각 ($^\circ$)
본 발명의 생분해성 멀칭 필름	0.11 ± 0.01^a	96.51 ± 2.01^b
시판 LDPE 계열 멀칭 필름(LDPE20)	1.42 ± 0.10^c	89.30 ± 2.08^a
시판 생분해성 멀칭 필름(홀그로)	0.83 ± 0.09^b	93.77 ± 2.61^{ab}

<실험예 5>

T-die 압출공정을 통해 제조된 본 발명의 생분해성 멀칭 필름의 토양 매립 모사 환경에서의 생분해도 평가

본 실험에서는 상기 <실시예 2>를 통해 제조된 생분해성 멀칭 필름이 실제 토양 매립 환경에서 생분해가 되는지 평가하기 위해, 본 발명의 생분해성 멀칭 필름을 토양에 매립 후 생분해 거동을 중량 감소율을 통해 분석하였다. 생분해도를 평가하기 위해 토양 매립 모사 환경에서 총 12주에 걸쳐 생분해 테스트를 진행하였다. 향온기를 이용하여 일정한 온도를 유지하였고 지속적인 수분 공급을 위해 저면 관수 모델(Bottom watering model)을 적용하여 매립환경을 조성하였다.

저면 관수 환경을 조성함으로써 외부 용기의 일정 높이에 물을 담아 놓으면 먼 소재의 흡수 심지가 물을 흡수하여 내부 용기에 매립된 필름 주위의 토양에 지속적인 수분을 공급하도록 유도하여 생분해가 잘 이루어질 수 있는 습도 환경을 제공하게 된다.

도 3은 본 실험의 생분해도 평가를 위한 저면 관수 모델의 모식도를 나타낸다. 필름 시편은 정사각형 형태 ($2\text{cm} \times 2\text{cm}$)로 준비하여 초기 무게(W1)를 측정하고 토양 표면의 10 cm 깊이에 필름 샘플을 매립하였다. 이후 측정 시점마다 매립된 필름을 꺼내어 표면에 묻어있는 흙을 증류수로 씻어내고 60°C 진공 건조기 내에서 건조한 후의 무게(W2)를 측정하여 초기 무게 대비 중량 감소율을 구하였다. 3회 이상 반복하여 실시하였으며, 하기 공식에 따라 중량 변화를 통한 생분해도를 계산하였다.

$$\text{중량 감소율}(\%) = [(W1 - W2) / W1] \times 100$$

매립 기간에 따른 필름 시편들의 중량 감소율을 확인한 결과, 도 4 및 표 6에서 나타낸 바와 같이, 시판 LDPE 계열 멀칭 필름(LDPE20)의 경우 매립 기간 3달에 걸쳐 중량 감소가 전혀 일어나지 않았으며, 반면에 시판 생분해성 멀칭 필름의 경우 매립 기간 동안 전체 중량의 약 5.41%가 감소함을 보였다. 이와 비교하여 본 발명의 생

분해성 멀칭 필름의 경우 전체 매립기간 동안 평균 2.9%의 중량 감소율을 보이며 생분해가 진행됨을 확인할 수 있었다.

표 6

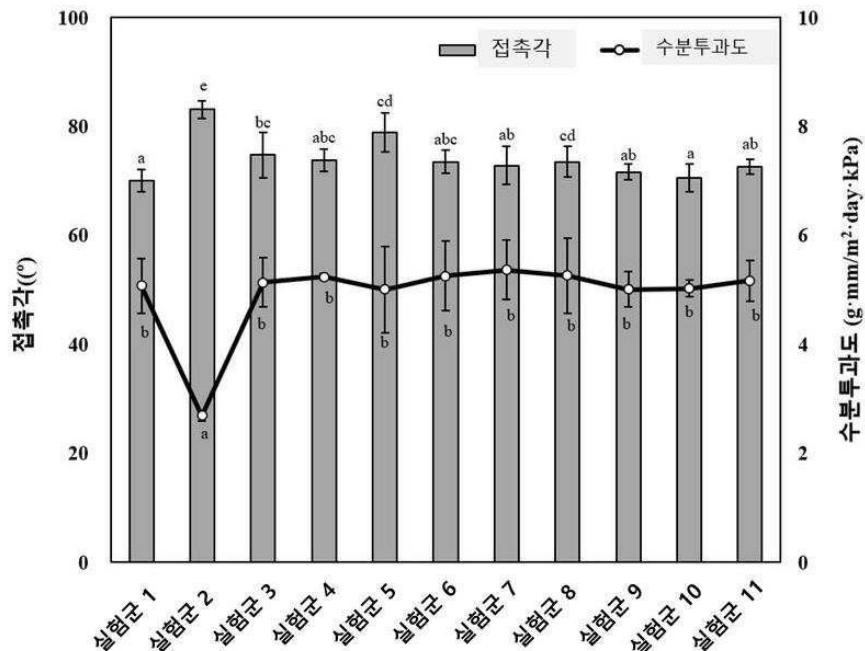
[0103] 본 발명의 생분해성 멀칭 필름과 시판 멀칭 필름의 매립 모사 환경에서의 시간 경과에 따른 중량 감소율(%)

시료	시간 경과				
	2주	4주	6주	8주	12주
본 발명의 생분해성 멀칭 필름	0.59±0.04	1.32±0.32	1.80±0.46	2.28±0.50	2.89±0.41
시판 LDPE 계열 멀칭 필름(LDPE20)	0	0	0	0	0
시판 생분해성 멀칭 필름(홀그로)	1.92±0.07	3.11±0.40	4.84±1.01	4.98±0.23	5.41±0.56

[0105] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

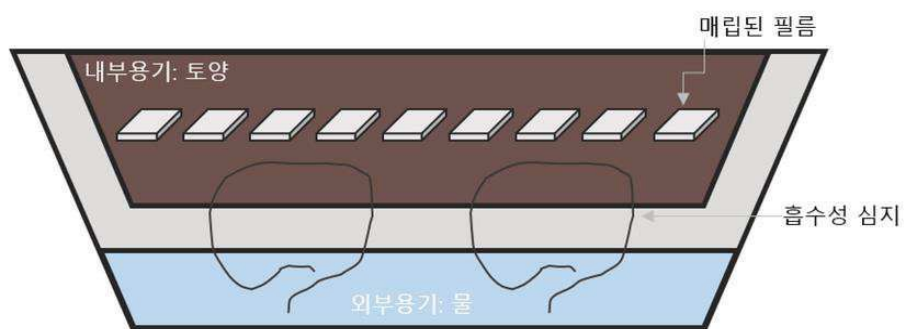
도면1



도면2



도면3



도면4

