



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년06월24일
 (11) 등록번호 10-0903885
 (24) 등록일자 2009년06월12일

(51) Int. Cl.
C08L 67/04 (2006.01) *C08L 101/16* (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) *C08K 3/26* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-0127969
 (22) 출원일자 2008년12월16일
 심사청구일자 2008년12월16일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020070071833 A
 KR1020030042945 A
 KR1019980046593 A
 KR1020030020565 A

(73) 특허권자
이상한
 서울 서초구 방배동 982-1 방배현대멤피스2아파트 201-103
이나래
 서울 서초구 방배3동 982-1 현대멤피스아파트 201동 103호
 (72) 발명자
이상한
 서울 서초구 방배동 982-1 방배현대멤피스2아파트 201-103
이나래
 서울 서초구 방배3동 982-1 현대멤피스아파트 201동 103호
 (74) 대리인
김현수

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 원용준

(54) 폴리우산을 이용한 생분해성 조성물 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리우산을 이용한 플라스틱 수지의 생분해성 조성물에 관한 것으로, 특히 생분해성 조성물 자신뿐만 아니라 열가소성 합성수지류의 베이스폴리머도 생분해할 수 있어서, 각종 플라스틱 제품에 첨가하여 사용하면 자외선의 조사로 외부에 노출되어 있거나 일정시간이 경과한 뒤에는 자연상태에서 미생물에 의해 분해되기 때문에 환경오염을 방지할 수 있음은 물론 일정시간 경과 전까지는 초기강도를 유지할 수 있도록 하는 폴리우산을 이용한 친환경적인 생분해성 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

폴리유산 10~55중량%, 중질탄산칼슘 7~15중량%, 지방족 폴리에스테르 10~30중량%, 젓당 3~10중량%, 에틸아세테이트 1~5중량%, 메틸메타크릴레이트 1~7중량%, 가루우유 10~20중량%, 생분해보조제 1~5중량%, 광분해제 1~4중량%를 혼합하여 이루어진 것을 특징으로 하는 폴리유산을 이용한 생분해성 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 폴리유산을 이용한 생분해성 조성물은 폴리유산 44중량%, 중질탄산칼슘 10중량%, 지방족 폴리에스테르 15중량%, 젓당 5.5중량%, 에틸아세테이트 2.5중량%, 메틸메타크릴레이트 3.5중량%, 가루우유 14.5중량%, 생분해보조제 3중량%, 광분해제 2중량%로 이루어진 것을 특징으로 하는 폴리유산을 이용한 생분해성 조성물.

청구항 4

폴리유산 10~55중량%, 중질탄산칼슘 7~15중량%, 지방족 폴리에스테르 10~30중량%와 메틸메타크릴레이트 1~7중량%를 혼합하여 제1물질을 생성하고, 가루우유 10~20중량%, 생분해보조제 1~5중량%와 광분해제 1~4중량%를 혼합하여 제2물질을 생성하며, 젓당 3~10중량%와 에틸아세테이트 1~5중량%를 혼합하여 제3물질을 생성하고, 위 제1물질, 제2물질과 제3물질을 혼합하여 성형된 결정체를 압출하며, 상기 압출된 조성물을 냉각하여 생분해성 조성물을 생산하는 것을 특징으로 하는 폴리유산을 이용한 생분해성 조성물 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 폴리유산을 이용한 플라스틱 수지의 생분해성 조성물에 관한 것으로, 특히 생분해성 조성물 자신뿐만 아니라 열가소성 합성수지류의 베이스폴리머도 생분해할 수 있어서, 각종 플라스틱 제품에 첨가하여 사용하면 자외선의 조사로 외부에 노출되어 있거나 일정시간이 경과한 뒤에는 자연상태에서 미생물에 의해 분해되기 때문에 환경오염을 방지할 수 있음은 물론 일정시간 경과 전까지는 초기강도를 유지할 수 있도록 하는 폴리유산을 이용한 친환경적인 생분해성 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 제품의 케이스, 멀칭필름, 완구 제품 등에 널리 사용되는 플라스틱 제품은 우수한 물성, 편리성, 생산성과, 가격 등의 이점 때문에 다양한 합성수지로 제작되어 널리 사용되고 있지만, 이로 인한 환경오염의 심각성과 폐 처리에 따른 높은 사회적 비용 때문에 그 사용이 법률로서 규제되고 있는 실정이다.
- <3> 이러한 이유로, 폴리에틸렌 등의 합성수지류를 베이스폴리머로 하고 여기에 전분과 같은 자연성분을 혼합한 생분해성 제품이 개발되고 있지만, 이러한 제품마저도 자연성분의 분해는 가능할지 몰라도 베이스폴리머 자체의 생분해는 불가능했기 때문에 추후 베이스폴리머가 분해되지 않아 환경오염을 유발하는 근본적인 문제점을 여전히 지니고 있었다.
- <4> 또한, 합성수지류의 베이스폴리머를 생분해시킨다 하더라도 생분해성 제품 자체의 본연의 기능을 발휘할 수 있도록 하기 위한 최소한의 강도유지 기간을 확보하기가 어렵다는 문제점이 있었다.
- <5> 또한, 폴리유산은 다른 생분해성 물질과 비교해서 용점이 높고, 내열성이 우수하다는 특징을 갖고 있는 반면에, 용융점도가 낮고, 결정화 속도가 느리기 때문에 사출성형 등에서의 생산효율이 나쁘다는 결점을 갖고 있어, 실용에 제공하기 위해서는 용융점도의 향상과 결정화 속도의 향상이 필요함은 물론 그 자체만으로는 인장력 등의 물성이 취약하다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <6> 본 발명은 앞서 본 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로,
- <7> 본 발명의 목적은 베이스폴리머에 소정량을 혼합하여 사용하면 자외선의 조사로 외부에 노출되어 있거나 토양 속에 매립되어 있어도 토양의 미생물 등에 의해 자연 분해될 수 있어서 각종 플라스틱제품에 광범위하게 사용될 수 있는 폴리유산을 이용한 생분해성 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- <8> 본 발명의 다른 목적은 생분해성 제품에 적용시 초기에는 생분해성 제품의 초기강도를 유지할 수 있도록 하고, 일정시간 경과 후에는 완전분해가 될 수 있도록 하여, 제품성능과 친환경성을 겸비할 수 있도록 하는 폴리유산 을 이용한 생분해성 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- <9> 본 발명의 또 다른 목적은 생분해성 물질인 폴리유산을 이용함과 아울러 폴리유산만으로는 한계가 있는 인장력, 신장률 등의 기계적 물성을 보완하여 다양한 생분해성 제품에 적용할 수 있는 폴리유산을 이용한 생분해성 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- <10> 본 발명의 또 다른 목적은 플라스틱 수지류의 베이스폴리머에 혼합하여 사용할 시 플라스틱 수지 특유의 냄새 를 제거할 수 있음은 물론, 특히 소각시에 검은 연기의 발생도 억제할 수 있는 폴리유산을 이용한 생분해성 조 성물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <11> 본 발명은 앞서 본 목적을 달성하기 위하여 다음과 같은 구성을 가진 실시예에 의해 구현된다.
- <12> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 폴리유산을 이용한 생분해성 조성물은 폴리유산, 중질탄산칼슘, 지방족 폴리에스테르, 젓당, 에틸아세테이트, 메틸메타크릴레이트, 가루우유, 생분해보조제, 광 분해제를 혼합하여 이루어진 것을 특징으로 한다.
- <13> 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 폴리유산을 이용한 생분해성 조성물은 폴리유산 10~55중량%, 중질탄산칼슘 7~15중량%, 지방족 폴리에스테르 10~30중량%, 젓당 3~10중량%, 에틸아세테이트 1~5중량%, 메틸메 타크릴레이트 1~7중량%, 가루우유 10~20중량%, 생분해보조제 1~5중량%, 광분해제 1~4중량%로 이루어진 것을 특 징으로 한다.
- <14> 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 폴리유산을 이용한 생분해성 조성물은 폴리유산 44중량%, 중질탄산칼슘 10중량%, 지방족 폴리에스테르 15중량%, 젓당 5.5중량%, 에틸아세테이트 2.5중량%, 메틸메타크릴 레이트 3.5중량%, 가루우유 14.5중량%, 생분해보조제 3중량%, 광분해제 2중량%로 이루어진 것을 특징으로 한다.
- <15> 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 폴리유산을 이용한 생분해성 조성물의 제조방법은 폴리유 산, 중질탄산칼슘, 지방족 폴리에스테르와 메틸메타크릴레이트를 혼합하여 제1물질을 생성하고, 가루우유, 생 분해보조제와 광분해제를 혼합하여 제2물질을 생성하며, 젓당과 에틸아세테이트를 혼합하여 제3물질을 생성하 고, 위 제1물질, 제2물질과 제3물질을 혼합하여 성형된 결정체를 압출하며, 상기 압출된 조성물을 냉각하여 생 분해성 조성물을 생산하는 것을 특징으로 한다.

효 과

- <16> 본 발명은 앞서 본 실시예와 하기에 설명할 구성과 결합, 사용관계에 의해 다음과 같은 효과를 얻을 수 있다.
- <17> 본 발명은 베이스폴리머에 소정량을 혼합하여 사용하면 자외선의 조사로 외부에 노출되어 있거나 토양속에 매 립되어 있어도 토양의 미생물 등에 의해 자연 분해될 수 있어서 각종 플라스틱제품에 광범위하게 사용될 수 있 는 폴리유산을 이용한 생분해성 조성물 및 그 제조방법을 제공한다.
- <18> 본 발명은 생분해성 제품에 적용시 초기에는 생분해성 제품의 초기강도를 유지할 수 있도록 하고, 일정시간 경 과 후에는 완전분해가 될 수 있도록 하여, 제품성능과 친환경성을 겸비할 수 있도록 하는 폴리유산을 이용한 생분해성 조성물 및 그 제조방법을 제공한다.
- <19> 본 발명은 생분해성 물질인 폴리유산을 이용함과 아울러 폴리유산만으로는 한계가 있는 인장력, 신장률 등의

기계적 물성을 보완하여 다양한 생분해성 제품에 적용할 수 있는 폴리유산을 이용한 생분해성 조성물 및 그 제조방법을 제공한다.

<20> 본 발명은 플라스틱 수지류의 베이스폴리머에 혼합하여 사용할 시 플라스틱 수지 특유의 냄새를 제거할 수 있음은 물론, 특히 소각시에 검은 연기의 발생도 억제할 수 있는 폴리유산을 이용한 생분해성 조성물 및 그 제조방법을 제공한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<21> 출원인은 이하에서 앞서 설명한 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한다.

<22> 본 발명에 따른 폴리유산을 이용한 생분해성 조성물은, 폴리유산, 중질탄산칼슘, 지방족 폴리에스테르, 젓당, 에틸아세테이트, 메틸메타크릴레이트, 가루우유, 생분해보조제, 광분해제를 혼합가공한 후 압출하여 성형된다.

<23> 여기서, 폴리유산(PLA:Poly Lactic Acid)은 유산이라고 하는 저분자량 화합물(모노머)의 중합체를 의미하며, 일반적으로 물에 의해 가수분해되어 저분자화한 후 미생물에 의하여 분해되는 특성을 갖고 있다. 중질탄산칼슘은 특히 플라스틱수지에 첨가되어 강도안정성을 높이고 유동성이나 분산성을 향상시켜 가공하기 쉬운 상태로 만드는 특성을 갖고 있다. 지방족 폴리에스테르는 통상 생분해성이 없는 방향족 폴리에스테르의 분자구조 중 벤젠고리 부분을 탄화수소로 대체하여 생분해성을 갖도록 만들어지며 강도가 높고 가공성이 뛰어난 특성이 있는데, 일 예로 폴리카프로락톤, 폴리부틸렌석시네이트 등이 사용될 수 있다. 에틸아세테이트는 가공첨가제로서 분자간의 결속력, 표면의 미려함 등과 같은 가공성 향상을 위해서 첨가된다. 젓당, 메틸메타크릴레이트와 가루우유는 베이스폴리머의 생분해를 촉진한다. 생분해제는 자연조건에서 박테리아, 곰팡이, 효소 등의 미생물과 접촉하여 생분해성을 촉진시키는 것으로 당업자가 용이하게 이용가능한 (주)대상의 바이오닐(Bionyl) 등이 사용될 수 있다. 광분해제는 자외선을 집광하여 산화를 촉진시키는 것으로 감광성물질 및 에틸렌/일산화탄소 중합체를 함유하는 광분해제 등이 사용될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 폴리유산을 이용한 생분해성 조성물에 플라스틱 수지를 혼합가공하여 다양한 제품을 생산하게 되는데, 여기서 플라스틱수지는 베이스폴리머로서 제품의 기계적 물성(인장강도, 인장강도 등)을 확보하기 위하여 첨가된다. 상기 플라스틱수지는 LDPE, LLDPE, HDPE, LMPE, PP, PS, PE중 어느 하나를 또는 이들을 소정량 혼합한 것이다. 여기서 LDPE는 Low Density Polyethylene의 약어로서 저밀도폴리에틸렌을, HDPE는 High Density Polyethylene의 약어로서 고밀도폴리에틸렌을, LLDPE는 Linear Low Density Polyethylene의 약어로서 선형저밀도폴리에틸렌을, LMPE는 Low Molecular Polyethylene의 약어로서 저분자 폴리에틸렌을, PP는 Polypropylene의 약어로서 폴리프로필렌을, PS는 Polystyrene의 약어로서 폴리스티렌을, 그리고 PE는 Polyethylene의 약어로서 폴리에틸렌을 의미한다. 일반 HDPE, LDPE 등은 분자량이 10,000이상을 가지고 있으나, LMPE는 2000~2500의 저분자량으로 형성되어 있어 제품의 제조시 CaCO₃ 등의 원활한 융합작용을 유도하게 되며, 구성은 Polyethylene wax로 되어 있다.

<24> 이하에서는, 앞서 본 실시예의 실험예를 살펴보도록 한다.

시료의 제작

<26> 폴리유산 44중량%, 중질탄산칼슘 10중량%, 지방족 폴리에스테르 15중량%, 메틸메타크릴레이트 3.5중량%를 고속혼합기(40KW, 1480RPM)에 넣고 내부 온도 110℃ 하에서 40분간 혼합하여 제1물질을 생성하고, 가루우유 14.5중량%, 생분해보조제 3중량%, 광분해제 2중량%을 고속혼합기에 넣고 40℃하에서 30분간 혼합하여 제2물질을 생성하며, 젓당 5.5중량%, 에틸아세테이트 2.5중량%를 혼합기에 넣고 40℃하에서 20분간 혼합하여 제3물질을 생성한다.

<27> 그리고, 위 제1물질, 제2물질과 제3물질을 고속혼합기(40KW, 1300RPM)에 넣고 90℃하에서 30분간 혼합한 후 60분 후에 혼합기를 개방하여 얻어진 결정체를 압출기호퍼(37KW)에 투입한다. 여기서, 압출기는 스크류가 더블(double)식이며 그 길이/직경의 비는 28:1이상의 것으로 하며, 히팅보울(heating bowl) 섹션(section) 1~4까지는 180℃, 섹션(section) 5~8까지는 190℃, 섹션(section) 9~12까지는 210℃를 유지한다. 그리고, 압출기 토출몰드의 후단에는 와이어스크린(wire screen)을 수평이동식으로 설치하여 설비가동중에는 이물질을 제거하게 하여 8시간 1회씩 교체하도록 하며, 압출기의 토출구 전면 디스크(disc)에는 직경2.5mm인 30개의 hold를 통해 생분해성조성물을 토출시킨다. 그리고, 토출된 생분해성조성물은 4개의 회전식 커터에 의해 두께 0.3~0.5mm 타원형으로 절단되어 송풍기의 풍력에 의해서 직경 300의 덕트를 통해 14m 이송된다. 그리고 이송되는 과정에서 냉각되어 폴리유산을 이용한 생분해성 조성물이 완성된다.

<28> 이어서, 위 생분해성 조성물 40중량%를 베이스폴리머로 LDPE 12중량%, LLDPE 48중량%와 함께 압출기 호퍼에 투

입하고, 히팅보울(heating bowl) 180~190℃, 히팅 티(heating tee) 190℃~210℃, 히팅탑(heating top) 220℃을 유지하면서 두께 0.01~0.02mm인 친환경생분해 필름(시험예1)을 제작하였다.

<29> 그리고, 베이스폴리머와 생분해성 조성물의 양을 달리하여 다음과 같은 시료를 추가 제작하였다.

<30> (1) 시험예2 내지 비교예 2

<31> 앞서 본 생분해성 조성물을 첨가하지 아니한 PP제질의 필름(비교예2), 생분해성 조성물을 5중량% 첨가한 필름(시험예2)를 각각 제작하였다.

<32> (2) 시험예3 내지 비교예3

<33> 앞서 본 생분해성 조성물을 첨가하지 아니한 PS제질의 필름(비교예3), 생분해성 조성물을 7중량% 첨가한 필름(시험예3)를 각각 제작하였다.

<34> (3) 시험예4 내지 비교예4

<35> 앞서 본 생분해성 조성물을 첨가하지 아니한 PE제질의 필름(비교예4), 생분해성 조성물을 5중량% 첨가한 필름(시험예4)를 각각 제작하였다.

<36> *실험1: 퇴비화조건에서 플라스틱의 호기성 생분해도 시험

<37> 출원인은 한국화학시험연구원에 실험을 의뢰하였고 그 보고서 내용을 다음과 같이 정리하여 본다.

<38> 1. 재질성분분석

<39> (1) 재질시험시료

<40> 생분해도 시험을 실시하기 전에 시험하고자 하는 시료에 대하여 원소분석(N C H O)을 실시하였고 시험시료는 환경부 공고 제2004-110호 생분해성 합성수지 시험기관 지정·공고 중 플라스틱의 생분해도 시험 업무처리지침에 의거하여 위 시험예1의 시료를 절단하여 아래 그림1과 같이 준비하였다.



<41>

<42> <그림 1>

<43> (2) 재질시험장비 및 방법

<44> 모델명 EA1110 Element Analyes System(CE Instrumnets Co., Italy)인 원소분석기를 사용한다.

<45> 원소성분 중 N,C,H는 재질시험시료 1mg정도를 1800℃에서 열분해 후 TCD검출기를 이용하여 분석하며, 나머지 성분인 O는 재질시험시료 1mg정도를 1000℃에서 열분해 후 TCD검출기를 이용하여 분석한다.

<46> (3) 재질시험결과

시험항목	N	C	H	O
중량%	0.00	75.9	18.7	5.4

<48> 2. 생분해도 시험

<49> (1) 생분해도시료

<50> 위 시험예1의 시료를 2×2cm크기로 절단하여 생분해도시험시료를 아래 그림 2와 같이 준비하였다.



<51>
<52> <그림 2>

<53> (2) 시험원리 및 방법

<54> 생분해도시험시료를 한국산업규격 KSM 3100-1 "퇴비화조건에서 플라스틱의 호기성 생분해도 및 붕괴도 측정" 기준에 의거 호기적 퇴비화 과정 중 발생하는 이산화탄소의 양을 측정하여 유기성 화합물인 분해성 합성수지의 생분해도를 측정한다.

<55> 여기서, 퇴비는 생분해에 의해 얻어진 식물성 잔류물로 구성된 혼합물과 기타 유기물, 특정 무기 성분이 포함된 토양을 조절하는 유기물이다. 그리고, 퇴비화는 퇴비생성을 위한 호기화과정을 의미한다.

<56> 시험원리는 퇴비에 시료와 표준물질을 넣어 고정된 후 퇴비화용기에 넣고 일정기간동안 퇴비화가 일어나도록 한다. 그리고, 퇴비화과정에서 발생하는 이산화탄소량을 연속적으로 또는 주기적으로 측정하여, 시료와 표준물질의 이론적 최대 이산화탄소 발생량과 실제 이산화탄소 발생량의 비율로 생분해도를 결정하게 된다. 여기서, 이론적 최대 이산화탄소발생량(ThCO₂)은 시료 또는 표준물질의 총 유기탄소 함유량으로부터 계산되며, 총 유기탄소 함유량은 앞서 본 재질성분분석에 의해 결정되고, 이론적 최대 이산화탄소발생량은 다음과 같은 공식에 의해 연산된다.

<57> $ThCO_2 = M_{TOT} \times C_{TOT} \times 12/44$

<58> M_{TOT}: 시험 시작시 퇴비에 첨가된 시험물질 중 총 건조고형분의 양(g)

<59> C_{TOT}: 시험 물질의 총 건조고형분에 포함된 유기탄소의 비율(g/g)

<60> 44: 이산화탄소의 분자량 12: 탄소의 분자량

<61> 그리고, 실제 발생한 이산화탄소의 양은 수산화칼륨과 바륨클로라이드 혼합수용액이 담긴 투명 유리관으로 앞서 본 각각의 퇴비화 용기에 1:1로 직결한 상태에서 발생하는 이산화탄소를 포집하여 측정하게 되며, 아래의 식에 의해 연산된다. 이 모든 사실은 위 한국산업규격에 상세하게 설명되어 있어 더이상의 상세한 설명은 생략한다.

<62> $CO_{2mole} = \frac{1}{2} (20 - mLHCL) 0.2moles$ (mole 단위)

<63> $CO_{2mg} = \frac{1}{2} 44(20 - mLHCL) 0.2moles$ (mg 단위)

<64> 그리고, 생분해도는 다음과 같은 공식에 의거 연산된다.

<65> $D_t = \frac{(CO_2)_t - (CO_2)_{Emean}}{ThCO_2}$

<66> $(CO_2)_{Emean} = \frac{(CO_2)_{E1} + (CO_2)_{E2} + (CO_2)_{E3}}{3}$

<67> (CO₂)_t: t시간동안 시료 또는 표준물질로부터 발생한 이산화탄소의 누적량

<68> (CO₂)_b: 퇴비만 담기 용기에서 발생한 이산화탄소의 누적량

<69> D_t : t시간 동안의 생분해도

<70> 앞서 설명한 모든 내용은 한국산업규격 KSM 3100-1을 근거로 한 것이다.

<71> (3) 퇴비의 특성분석

<72> 퇴비는 상명대학교에서 제조하여 2개월간의 퇴비화기간을 거쳐서 준비되었으며 분석된 특성은 다음 표와 같다.

<73>

구분	수분 (wt%)	pH	고형분(wt%)		원소분석(wt%)				C/N비
			총건조 고형분	휘발성 고형분	N	C	H	O	
퇴비	48.2	8.2	62.5	6.5	0.00	21.0	1.8	20.6	30.2
비교	시험기 간동안 약 50% 유지	7.0~9.0 이내	습윤 고형분의 60~65% 이내	습윤 고형분의 10% 이내	-				10~40적당
시험방법	폐기물 공정시험법	탈이온 수: 퇴비= 5:1	폐기물공정시험법		원소분석기				비료시험법

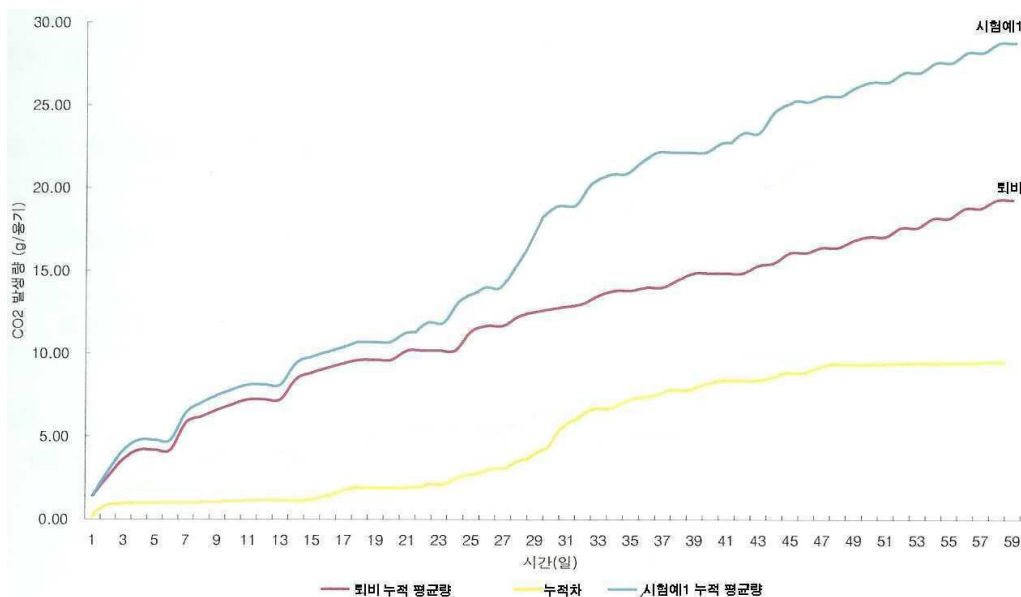
<74> [표1: 퇴비특성표]

<75> 여기서, 총건조고형분은 퇴비를 105℃에서 항량이 되도록 건조 후 얻은 고형분의 양이며, 휘발성고형분은 위 총건조고형분으로부터 550℃ 소각 후의 잔류물을 뺀 후 얻어진 고형분의 양이다. 휘발성 고형분량은 유기물 함유량의 지표이다.

<76> 위 표중 '비교'란에서 보는 바와 같이, 위 퇴비는 수분함유량, 산도, 고형분량, C/N비가 모두 기준 범위 이내이므로, 위 한국산업규격에서 요구하는 퇴비의 요건을 만족하는 것으로 판단된다.

<77> (4) 시험예1과 표준물질의 생분해도 측정

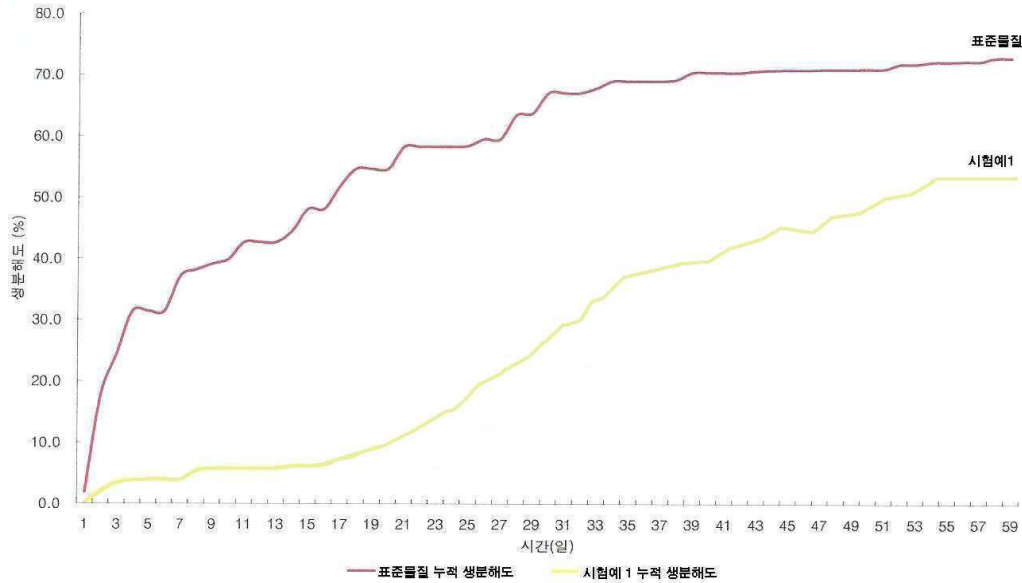
<78> 앞서 설명한 시험예1의 시료 3개를 위 퇴비와 함께 고정하여 3개의 퇴비화용기에 각각 넣고 59일간 관찰하였다. 또한, 20μm이하인 TLC급 셀룰로오스를 표준물질로 하고 이를 위 퇴비와 함께 고정하여 퇴비화용기에 넣고 59일간 관찰하였다. 그리고, 시편이나 표준물질을 넣지 않은 퇴비만을 퇴비화용기에 넣고 59일간 관찰하였다. 각각의 경우에 대하여, 이산화탄소발생량을 매일 측정하였고 3개의 퇴비화용기에서 발생하는 이산화탄소량의 평균값(CO₂)_{Bmean}을 위 공식에 근거하여 산출하고, 나아가 생분해도의 평균값(D_t)도 산출하여 그 결과를 아래 그래프로 나타내었다.



<79>

<80>

<그래프1 이산화탄소발생량>



<81>

<82>

<그래프2 생분해도>

<83>

위 그래프1에 의하면, 시험예1을 고정한 퇴비의 이산화탄소발생량이 그렇지 않은 퇴비에 비해 많다는 사실을 확인할 수 있었고 시간이 경과함에 따라 이산화탄소발생량이 점진적으로 증가하다가 일정시간 경과 후 급격히 증가하여 생분해가 활발하게 진행중임을 알 수 있었다. 또한, 그래프2에 의하면, 시험예1은 표준물질인 셀룰로오즈와 비교하여 이산화탄소발생량이나 생분해도가 초기에는 낮은 하지만, 셀룰로오즈와 같이 시간이 경과함에 따라 급격히 증가하고 있어서 셀룰로오즈처럼 자연상태에서 생분해가 진행중임을 알 수 있다.

<84>

그리고, 59일 시점에서 생분해도를 표준물질과 시험예1에 대하여 비교하여 보면 다음 표2와 같다.

<85>

구 분	이산화탄소 방출량에 의해 계산한 평균 생분해도(%)	시험기간	관찰사항
시험물질	52.2	59일	퇴비의 상태 및 수분의 포함정도, 색깔, 균의 성장상태, 냄새 등의 변화는 발생하지 않았다.
표준물질	72.8		
표준물질대비	71.7		

<86>

[표2:59일 지점에서의 생분해도 비교표]

<87>

위 표2에서 확인되다시피, 시험예1은 일정시간 경과 후 생분해도가 급격히 증가하여 59일 시점에 52.2%의 생분해도를 보여 그 생분해도가 표준물질인 셀룰로오즈의 71.7%에 달한다.

<88>

<89>

실험2: MITI method에 의한 생분해도 측정

<90>

(1) 실험방법

<91>

10여곳 이상의 오피, 퇴비 및 토양에서 채취하여 혼합한 후 합성배지를 1일 1회 공급하면서 10일 이상 배양하여 이를 접종미생물로 사용하였다.

<92>

그리고, 접종미생물이 고분자를 분해하는 과정에서 소모하는 산소량을 Respirometer를 사용하여 측정하였다.

<93>

본 실험에서도 표준물질로는 상기 실험1에서와 동일한 셀룰로오스를 사용하였다.

<94>

(2) 실험결과

<95> Respirometer로 각각 측정된 산소소모량(mg/L)을 정리하면, 다음의 표3과 같다.

<96>

시간(day)	표준물질 (셀룰로오스)	비교예2	시험예2	비교예3	시험예3	비교예4	시험예4
1	60	0	0	0	0	0	0
2	176.2	0	5.5	0	0	0	0
3	271.4	0	5.7	23.3	31.2	0	0
4	336.6	4.8	5.7	40.7	69.1	0	0
5	439.7	7.2	15.3	40.7	69.1	0	0
6	557.2	7.2	15.3	41.8	115.6	0	0
7	618.5	7.2	15.3	41.8	115.6	0	0
8	618.5	7.3	20	41.8	115.6	0	4.6
9	651.1	7.3	20	41.8	198.4	0	4.6
10	695.5	7.3	20	43.2	198.4	1.1	24.5
11	747.7	7.3	42.2	43.5	242.5	1.2	24.5
12	806.4	7.3	42.2	43.5	242.5	1.2	48.2
13	914.7	7.5	42.2	43.5	311.7	1.3	69.4
14	977.3	7.5	60.4	43.5	311.7	1.5	78.4
15	977.3	7.5	60.4	43.5	311.7	1.5	78.4

<97> [표3: 소모 산소량]

<98> 위 표에 의하면, 시험예 2 내지 4는 비록 표준물질에 비해서는 산소소모량이 낮지만, 비교예 2 내지 4에 비해서는 현저히 높음을 확인할 수 있었다.

<99> 실험3: 옥외현장에서의 생분해도 측정

<100> (1) 실험방법

<101> 비교예 2 내지 4와 시험예 1 내지 4를 하천과 토양에 30일동안 각각 침적시킨 후 생분해 정도를 무게감소율, SEM과 AFM을 이용해 시료 표면의 형태 변화를 측정하였으며, 나아가 토양이나 하천에 침적된 시료를 채취하여 현미경으로 관찰하여 박테리아의 서식 여부를 확인하였다.

<102>
$$\text{무게감소율} = \frac{\text{시험전시료의건조무게} - \text{일정시간이후의시료의건조무게}}{\text{시험전시료건조무게}} \times 100$$

<103> (2) 실험결과

<104> 1) 무게감소율

<105> 각각의 경우에 무게감소율을 계산하여 그 결과를 아래 표4에 도시하였다.

<106>

구분	하천	토양
표준물질	100	100
비교예2	0	0.2
비교예3	0	1.3
비교예4	0	0.1
시험예2	6.5	9.7
시험예3	9.2	14.2
시험예4	5.3	8.6
시험예1	39.4	42.4

<107> [표4: 무게감소율비교표]

<108> 위 표4에 기재된 바와 같이, 생분해성화합물을 첨가한 시험예1 내지 4가 첨가하지 않은 비교예 2 내지 4에 비해 무게감소율을 높음을 확인할 수 있었다. 특히, 시험예 1은 생분해성화합물의 비율이 시험예 2 내지 3에 비해 높

기 때문에 시험예2 내지 4에 비해 높은 무게감소율을 보여 주었고 육안으로도 생분해가 진행중임을 쉽게 확인할 수 있었다.

<109>

2)SEM 및 AFM을 통한 시료 표면 거칠기의 변화

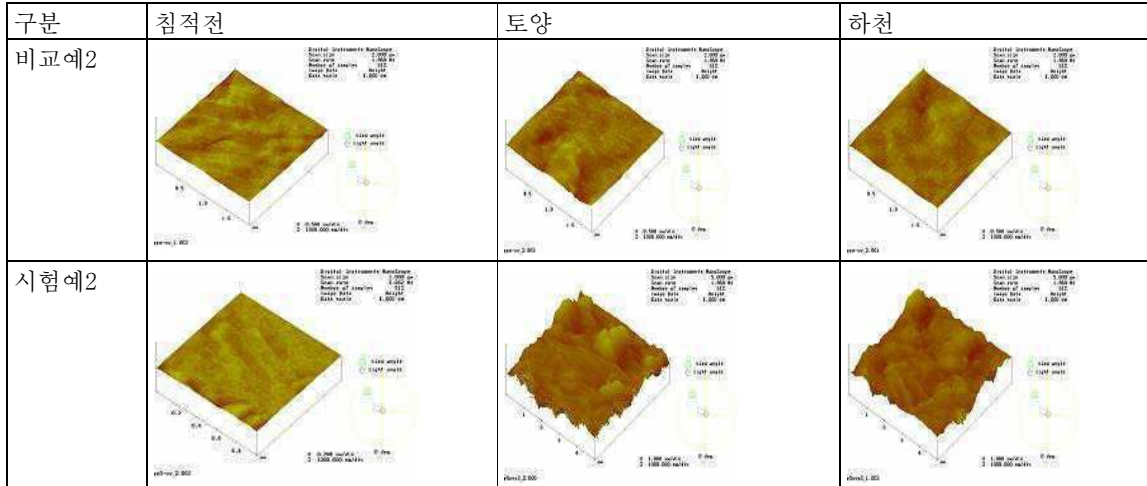
<110>

표면거칠기 변화는 편의상 비교예2와 시험예2만을 비교하였고 그 결과를 아래 도시하였다.

<111>

AFM 으로 측정된 비교예2와 시험예2의 3차원적인 표면 모양

<112>



<113>

30일간의 침적후에는 토양이나 하천 모두에 있어서 시험예2의 시료표면이 비교예2에 비해 더욱 거칠어져 있음을 확인할 수 있다.

<114>

AFM상에서 측정된 비교예2와 시험예2의 평균거칠기값

<115>

구분	침적전	토양	하천
비교예2	12.4	17.9	15.1
시험예2	10.0	73.2	72.8

<116>

30일간의 침적후에는, 시험예2의 표면거칠기 수치가 비교예2에 비해 높음을 확인할 수 있다.

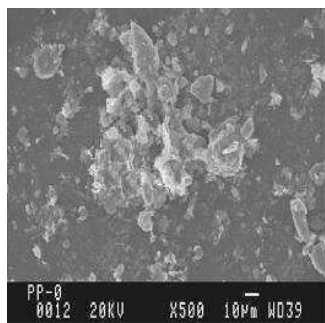
<117>

3)시료 표면의 현미경적 관찰

<118>

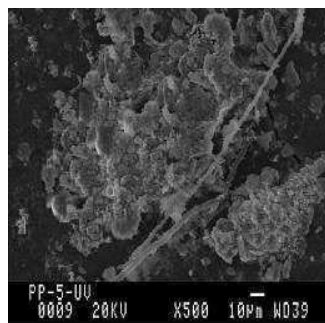
토양에 침적한 시료를 채취하여 비교예2와 시험예2의 시료 표면상에 존재하는 박테리아를 현미경적으로 관찰한 결과, 아래 그림에 도시된 바와 같이 시험예2의 표면에 비교예2에 비해 많은 박테리아가 서식하면서 바이오필름(biofilm)을 형성하고 있음을 확인할 수 있다.

<119>



<120>

<비교예2>



<120>

<시험예2>

<121>

실험4: 옥외현장에서의 물리적 특성 측정

<122>

(1) 실험 방법

<123>

시험예 1과 비교예 2를 옥외에서 햇빛(자외선)에 그대로 노출시킨 상태에서 8주 경과 후의 인장강도와 신장률

을 각각 측정하였다.

<124> (2) 실험 결과

구분	인장 강도(Mpa)	신장률(%)
비교예 2	48.9	298.8
시험예 1	20.14	38.0

<126> 상기 실험결과를 나타내는 표에서 볼 수 있듯이 시험예 1의 경우 8주 경과에 따른 생분해가 진행된 결과, 인장 강도가 생분해가 거의 발생하지 않은 비교예 2의 인장강도 대비 41% 수준임을 알 수 있고, 신장률 역시 생분해가 거의 발생하지 않은 비교예 2의 신장률 대비 13% 수준임을 알 수 있는바, 시험예 1의 생분해가 활발하게 진행되었음을 확인할 수 있다.

<127> 앞서 살펴 본 실험 1 내지 4에서 확인된 바와 같이, 시험예 1 내지 4는 비교예2 내지 3에 비해 이산화탄소발생량, 산소소모량, 표면거칠기나 박테리아의 서식정도가 높다는 점을 실험적으로 확인할 수 있었다. 특히 시험예1의 경우, 생분해도가 59일만에 52.2% 정도에 근접하는데, 이는 자연상태에서는 분해되지 않는 비교예 2 내지 4와 비교하여본다면 괄목할만한 결과임을 알 수 있다.