

이산화탄소 저감형 생분해성 고분자

이 원 기*

부경대학교 고분자공학과
608-739 부산광역시 남구 용당동 산100

(2011년 6월 9일 접수; 2011년 9월 2일 1차 수정본 접수; 2011년 9월 5일 2차 수정본 접수; 2011년 9월 5일 채택)

Carbon Dioxide-reducible Biodegradable Polymers

Won-Ki Lee*

Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, San 100 Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

(Received for review June 9, 2011; 1st Revision received September 2, 2011; 2st Revision received September 5, 2011; Accepted September 5, 2011)

요 약

재생 가능한 자원으로 만들어지는 천연고분자, 바이오 고분자 및 합성고분자들은 지속가능하며 환경 친화적인 플라스틱으로 21세기 화두가 되고 있으나 많은 양의 썩지 않는 석유화학 유래 플라스틱이 사용되고 있다. 최근 들어 세 가지 관점에서 생분해성 고분자들이 많은 관심을 받고 있다: 1. 채취하기 쉬운 자원의 고갈에 따른 석유제품의 가격상승, 2. 폐플라스틱에 대한 환경 및 경제적인 관심, 3. 석유화학 유래 재료의 제조에 따른 이산화탄소배출. 이러한 관점에서 제조공정상에서 이산화탄소를 저감할 수 있는 poly(hydroxy alkanooate)나 poly(lactide)와 같은 생분해성 고분자에 대한 상업적 응용에 대한 관심이 고조되고 있다. 이들 고분자들은 초기분해가 진행됨에 따라 급격히 기계적 물성을 상실하기 때문에 상업적 응용을 위하여서는 분해거동이 중요하다. 본 총설에서는 초기분해속도의 조절을 위한 고분자 개질에 대한 최근의 연구동향을 살펴보았다.

주제어 : 재생가능자원, 생분해성 고분자, 이산화탄소, 초기분해, 개질

Abstract : Natural polymers, biopolymers, and synthetic polymers based on renewable resources are the basis for the 21th portfolio of sustainable and eco-friendly plastics but high-volume consumable plastics continue to be dominated by non-degradable petroleum-based materials. Three factors have recently made biodegradable polymers economically attractive: (i) rising costs of petroleum production resulting from the depletion of the most easily accessible reserves, (ii) environmental and economic concerns associated with waste plastics, and (iii) emissions of carbon dioxide from preparation of petroleum-based materials. These pressures have driven commercial applications based on biodegradable polymers which are related to reduction of carbon dioxide in processing, such poly(hydroxy alkanooate) and poly(lactide). Since initial degradation of these polymers leads to catastrophic mechanical failure, it is necessary to control the rate of initial degradation for commercial applications. In this article, we have a critic review on the recent progress of polymer modification for the control of degradation.

Keywords : Renewable resources, Biodegradable polymers, Carbon dioxide, Initial degradation, Modification

1. 서 론

지구온난화 방지를 위하여 선진국의 강제적 온실가스 감축 노력뿐만 아니라 개도국의 의무부담이 필수적임을 주장하면서 개도국의 자발적인 감축의무 동참을 강력하게 요구하는 교토의정서(이산화탄소(CO₂) 등 온실가스 5.2% 감축)를 채택하였는데 우리나라는 1차 의무감축국(2012년까지)이 아니므로 아직 할당량 기반의 배출권 거래시장은 활성화되지 못하고 있다. 그러나 우리나라도 탄소배출량 의무감축국이 될 가능성이 높고 다른 나라의 사례를 볼 때 3~4년 정도 시범운영

을 해야 하기 때문에 정부에서는 2013년에 탄소 배출권 거래제를 도입할 예정이었으나 재계의 반대에 부딪쳐 2015년으로 연기된 상태이다. 미국 에너지정보국에 의하면 2009년 한국에서 배출된 CO₂ 양은 2008년에 비해 1.2% 늘어난 5억2813만 톤이며 1990년과 비교할 때 무려 118% 늘어났다고 밝혔다[1]. 따라서 2008년까지 세계 9위였던 우리나라의 CO₂ 배출량은 2009년 8위로 한 단계 상승했다. 1인당 CO₂ 배출량도 한국은 10.9 톤으로, 1인당 국민소득이 2~3배나 높은 독일(9.3 톤), 일본(8.6 톤), 영국(8.4 톤)보다 많은 수준이며 에너지 효율이 선진국들에 비해 매우 낮다. 배출권 거래제가 전면 시행되면 2009년 기준으로 연간 CO₂ 6300만 톤에 해당하는 온실가스를 배출하는 P철강사의 경우, 배출권 구입에만 한 해 2조원

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wonki@pknu.ac.kr

이상의 예산을 배출권 구입에 투입하여야 할 것으로 예측되고 있다[2]. 국내 제조업체 전체로는 한 해 5조 6,000억~14조 원을 배출권 구입에 써야 할 것으로 전망된다. 따라서 탄소세 도입은 CO₂ 발생의 문제가 단순한 환경오염의 문제를 넘어 경제적인 문제로 발전하고 있으므로 CO₂를 발생하는 기존 석유기반 고분자는 탄소세의 도입으로 고분자 시장에서 경제적 경쟁력이 약해질 가능성이 높다.

인류문명은 석기, 청동기, 철기시대를 거쳐 21세기는 플라스틱 시대가 펼쳐지고 있다. 합성 고분자로 대표되는 플라스틱은 다양한 물성을 가지고 있으며 가볍고 가공이 용이하여 지난 4반세기 동안 일용품, 식품, 의류, 건설 수송, 의약 등 광범위한 분야에서 널리 이용되고 있다. 이미 연간 세계 플라스틱 생산량은 2억 톤 이상(2007년 기준)이며 국내에서도 연간 1,000만 톤 이상을 생산하고 있으며 소비량이 계속 증가하는 추세이다[3]. 그 동안 플라스틱의 가장 큰 장점중의 하나로 인식되어 오던 내구성과 생물학적 안정성은 폐플라스틱의 장기간 미분해로 야기되는 환경오염이 큰 문제점으로 대두되고 있다[4,5]. 따라서 세계 각국은 환경보존을 위하여 폐기물 간소화 및 재활용 등의 플라스틱의 환경 친화적인 측면을 강화하고 있다. 플라스틱 일회용품의 사용억제, 재활용을 위한 분별 수집 및 분해성 플라스틱(고분자)의 개발 등에 많은 노력을 기울이고 있다. 일반적으로 사용 후 폐기되는 플라스틱은 일반적으로 매립, 소각 또는 재활용되고 있으나 폐플라스틱의 재활용률은 일본 60%, 독일 70%에 비해 우리나라는 약 40%로 매우 저조하며 재활용되는 플라스틱은 각기 다른 첨가제 등으로 인하여 본래의 용도로 사용은 매우 제한적이다[6]. 소각의 경우, 다이옥신과 같은 유독성 가스의 배출로 심각한 공해와 소각로의 균열을 유발할 뿐만 아니라 산성비 등의 원인이 되기도 한다. 매립은 가능 지역의 한계성과 느린 분해성으로 지속적 환경오염을 유발한다. 따라서 편리성과 내구성을 비약적으로 발전시킨 합성 플라스틱의 장점들이 현재에서는 심각한 환경오염요인이 되고 있어 이를 대체할 수 있는, 사용 후 붕괴 또는 분해되어 환경 순환사이클에 흡수되는 지속 가능한 분해성(바이오)플라스틱에 대한 사회적 요구가 급속히 높아지고 있다. 바이오플라스틱의 연간 생산량은 약 36만 톤

(2007년 기준)으로 아직까지 전체 플라스틱시장에서 차지하는 비중은 0.2%로 미미한 수준이다. 그러나 2013년까지 연평균 37% 성장해 그 규모가 233만 톤으로 확대될 것으로 예상되며 2020년에는 345만 톤에 육박할 전망이다[7].

분해성 고분자는 일반적으로 미생물이나 빛 등에 의해 썩거나 분해되는 고분자를 의미하며 크게 생분괴성 고분자, 광분해성 고분자 및 생분해성 고분자로 크게 나누어진다(Table 1). 생분괴성 고분자는 polyethylene 등에 생분해성인 전분을 혼합한 형태로 완전한 분해성을 갖는 것은 아니지만 현재 스티레기봉투나 쇼핑백 등에 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 분해속도의 제어방법과 2차 잔유물의 유무에 대한 논란이 지속되고 있다. 광분해성 고분자의 경우, 태양광선의 자외선에 너지를 이용하여 고분자고리를 끊어 궁극적으로는 분자량을 낮추어 분해되는 고분자로서 광증감 작용이 있는 Fe, Ni, Ce 등의 전이금속이온과 산화 촉진제 등을 첨가하여 고분자 주사슬에 광분해성을 부여한 것으로 국내에서는 농업용 비닐 등에 제한적으로 사용되고 있다. 반면, 생분해성 고분자의 분해는 주로 물이나 토양 속의 미생물에 의해 가수분해 될 수 있는 주쇄 결합에서 일어나며 분해가 진행됨에 따라 분자량을 감소시키고 최종적으로 단량체로 재생되거나 물과 CO₂로 분해되어 환경순환 사이클에 흡수, 재활용 된다(Figure 1). 일반적인 가수 분해성 주쇄로는 amide, ester, urea, urethane 등이 잘 알려져 있다[4]. 이들 중 물리적, 화학적 물성을 가지면서 충분한 분해성을 보이며 미생물 혹은 화학적 합성으로부터 얻어지는 지방족 폴리에스테르에 관심이 집중되고 있다. 1926년 Lemoigne[8]에 의해 미생물이 불균일한 영양조건에서 에너지 저장원으로 poly(hydroxybutyrate) (PHB)를 합성하는 것을 발견한 이래 적절한 배양조건에서 미생물내에 건조중량 비로 90%까지 체내에 축적할 수 있는 것으로 알려져 있다[9]. 미생물합성 PHB는 체내에서 무정형상태로 존재하지만 추출 후에는 빠른 속도로 결정화가 진행되어 높은 결정성을 나타내기 때문에 딱딱하고 부서지기 쉬운 특성으로 상업적으로 응용하는데 한계가 있었다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 poly(hydroxybutyrate-co-valerate) (P(HB-co-HV))와 같은 공중합체를 개발하여 Biopol (ICI사) 이란 상품명으로 시판되고 있다.

Table 1. Degradable polymers[4]

	Preparation	Applications	Applied polymers	Remarks
Biodegradable polymers	<ul style="list-style-type: none"> • Biopolymer • Biochemical polymers • Natural polymers 	<ul style="list-style-type: none"> • Food, • Chemical additives • Medical materials • Packaging 	<ul style="list-style-type: none"> • PHB type, • Polysaccharides • PCL, PLA, PGA • Chitin, Plant oil 	<ul style="list-style-type: none"> • Perfect degradation • High cost, • Low mechanical properties
Biodisintegrable polymers	<ul style="list-style-type: none"> • Blends with starch and aliphatic polyester • PCL/common polymer blends 	<ul style="list-style-type: none"> • Trash bag, • Shopping bag, • Mulch film 	<ul style="list-style-type: none"> • PE + starch • PE + PCL 	<ul style="list-style-type: none"> • Low cost commercialied (PE, PP) • Long-term degradation (disintegration in short-term)
Photo-degradable polymers	<ul style="list-style-type: none"> • Photosensitizer • Metal-ion/polymer • Vinyl-ketone polymer • Ethylene-CO copolymer 	<ul style="list-style-type: none"> • Mulch film, shopping bag, food packing • Paper coating, mulch film, cups, tray 	<ul style="list-style-type: none"> • PE + metal ions • PP, PE + VK system • PE + EC system 	<ul style="list-style-type: none"> • Low cost • Need Light • Only film • Heavy metals

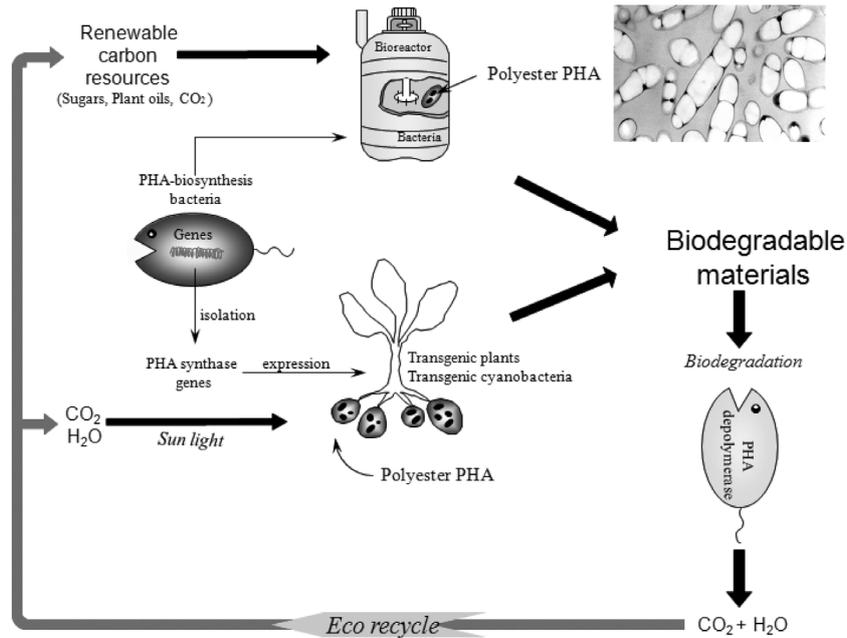


Figure 1. Schematic representation of eco-recycle of microbial polyesters[9].

Table 2에 범용고분자와 미생물로부터 합성 고분자의 특성을 나타내었다. 이들은 기존의 범용수지와 유사한 물성을 갖고 있으나 상대적으로 범용고분자에 비하여 다소 비싸 현재 의료용, 화장품 등에 부분적으로 사용되고 있으나 경쟁력을 확보하기 위하여 생산단가를 낮추기 위한 연구가 지속적으로 진행 중에 있다. PHB 등에 적용되는 CO₂ Neutralization 개념은 바이오매스로부터 제조된 바이오고분자는 사용 후 분해처리과정에서 발생하는 CO₂를 바이오매스 성장에 다시 돌려주므로 환경으로 발산하는 CO₂가 전혀 없다는 것이다. 따라서 바이오고분자를 사용하게 되면 CO₂를 전혀 발생하지 않게 되므로 매우 환경 친화적이므로 일반적인 석유화학 고분자와 차별화된다(Figure 1). 화학적 합성 생분해성 고분자계로서 poly(ϵ -caprolactone) (PCL), poly(glycolide) (PGA), poly(lactide) (PLA), aromatic/aliphatic copolyester 등 다양한 고분자가 개발되었고 일반 생분해성 플라스틱 포장재 또는 소모성 생분해성 플라스틱 제품의 용도로는 PCL 및 aliphatic polyester 등

이 주로 사용되고 있다. PCL은 비교적 저렴하게 제조되는 생분해성고분자로 ϵ -caprolactone 모노머로부터 개환반응 및 중합에 의해 용이하게 합성할 수 있고 인장강도, 신장율, 충격강도 등의 기계적 물성이 우수하나 용점이 60~62 °C로 낮아 film 성형성 및 내구성이 좋지 않은 단점이 있다. 그러나 일반 polyethylene과 상용성이 비교적 좋아 혼합의 형태로 적용되고 있다[4,10,11]. 다른 합성 고분자는 가격이 상대적으로 고가이기 때문에 고부가 가치를 얻을 수 있는 의료용 재료로 활용되고 있다.

반면, aliphatic polyester는 1,4-butanediol, ethylene glycol 등의 diol과 succinic acid, adipic acid 등과 같은 유기산류의 축중합에 의해 제조되는데 플라스틱 가공성이 타 생분해성 고분자에 비해 우수하나 필름에 적용하였을 때 물성 및 열 봉합성이 약한 단점이 있어, 최근에는 다양한 용융점 및 흐름성을 확보하기 위해 방향족 모노머를 혼용한 공중합체의 연구개발이 활발히 진행되고 있다[12]. PLA는 옥수수 등의 발효로부

Table 2. Comparison of properties of biodegradable polymers with common polymers[9]

Sample	Melting temperature (°C)	Glass transition temperature (°C)	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation to break (%)
PHB	180	4	3.5	40	5
P(HB-co-20 mol% HV)	145	-1	0.8	20	50
P(HB-co-6 mol% HA) ^b	133	-8	0.2	17	680
Polypropylene	176	-10	1.7	38	400
Low-density polyethylene	130	-30	0.2	10	620
Nylon 6,6	265	50	2.8	83	60
Poly(l-lactide) (PLLA)	170	55	8	60	5

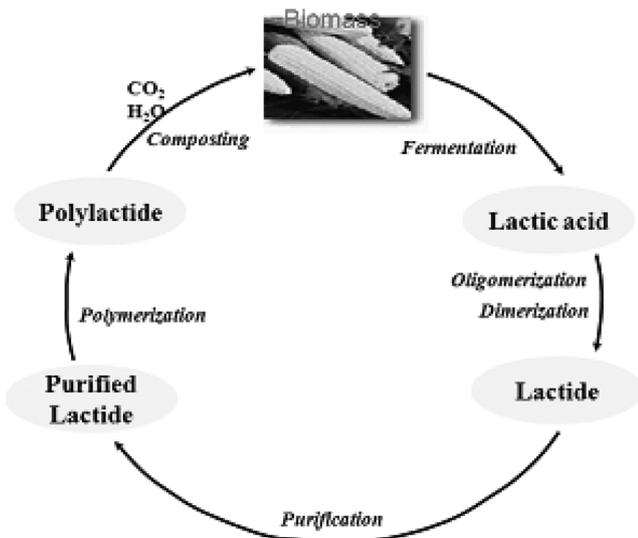


Figure 2. Schematic representation of PLA synthesis from corn[11].

터 얻어지는 lactic acid를 이용하여 얻어지는 lactide에 화학적 촉매 또는 효소를 이용한 개환중합으로 합성된다(Figure 2). Table 2에 나타난 바와 같이 용점이 약 165~175 °C로 기존의 비분해성 범용수지와 유사하고 강도도 우수하지만 가공성 및 유연성이 취약한 단점이 있다. 그러나 광학이성질체를 이용하여 다양한 물성을 가진 PLA합성이 가능하고 가격도 범용 고분자와 근접한 수준으로 현재 가장 많이 응용되는 생분해성 고분자의 하나이다[13]. Table 3에 PLA와 범용고분자의 생산을 따른 에너지 소비량 및 CO₂ 배출량에 대하여 비교하여 나타내었다. PLA의 경우 범용 고분자에 비해 약 30% 정도의 에너지를 절감할 수 있으며 CO₂ 배출량은 1/6~1/10으로 감소할 수 있어 CO₂ 배출규제에 따른 대응책의 일환으로 보다 전망이 밝다고 할 수 있다[14]. 이러한 생분해성 고분자들의 상용적인 응용은 요구되는 물성뿐만 아니라 생분해 특성에 크게 영향을 받는다. 일반적으로 생분해성 고분자의 분해거동은 여러 가지 요인들, 즉, 분자량, 모폴로지, 입체구조, 분해매체, 물리·화학적 처리 등에 의해 영향을 받는다[4,9,15,16].

대부분의 분해성 폴리에스테르는 결정성을 가지고 있으며 모폴로지(결정성과 사슬배향)는 분해거동의 아주 중요한 역할을 한다고 알려져 있다[4,17]. 일반적으로 반결정성 고분자의 분해는 무정영역에서 먼저 진행되고 조밀하게 채워진 결정영역으로 이동한다고 알려져 있다. 결정들은 무정형사슬들로 연결되어 있어 효소분해가 진행됨에 따라 무정형의 연결

사슬이 빠르게 분해되어 기계적 물성이 급격히 감소하는 것으로 알려져 있다. 분해에 의해 1.7%의 중량 감소에 대하여 34% 정도의 인장강도 감소가 일어난다고 보고되어 있다[18]. 따라서 생분해성 고분자의 분해거동 및 초기 분해거동의 조절은 상업적 의미에서 중요한 요소이다. 본 총설에서는 생분해성 고분자의 분해거동과 초기 분해 속도조절을 위하여 물리적 및 화학적 개질 등에 관한 최근의 연구결과를 토대로 논의해 보고자 한다.

2. 분해 메커니즘

앞서 언급한 바와 같이 다양한 미생물 내에서 탄소와 에너지의 저장원으로서 생산, 축적되는 PHB와 공중합체들의 분해거동에 대하여 광범위한 연구가 이뤄지고 있다[4,9,10,19,20]. 이러한 연구결과로부터 반결정성 고분자인 PHB의 효소분해는 무정형부분에서 선호적으로 일어난다고 알려져 있다. PHB 필름의 효소분해 전후의 표면모폴로지 관찰로부터 분해 전에는 필름표면이 구멍으로 채워져 있는데, 일정시간 효소분해 후에는 구멍을 형성하는 피브릴사이에서 분해가 진행되어 피브릴구조를 명확하게 관찰할 수 있고, 부분분해 후의 결정화도 측정으로부터 결정화도의 증가는 분해가 무정영역에서 선호적으로 진행하였음을 의미한다. 이러한 현상은 무정영역의 불규칙성에 의한 낮은 밀도로 분해매체의 침투가 용이하여 나타난 결과로 해석하고 있다. 한편 결정영역에서의 PHB 분해 효소(*Alcaligenes facalis* T1, *Comamonas acidovorans* YM 1609, *Pseudomonas lemoignei* Pha Z4로부터 정제됨)에 의한 분해거동은 희박용액에서 제조된 라멜라 단결정을 모델로 하여 Hocking et al.[21,22]과 Iwata et al.[23-25]에 의해 체계적으로 연구되었다. 부분분해 후의 라멜라 단결정은 결정의 장축(a: 결정의 길이 방향)을 따라 톱니모양의 모폴로지를 보였다. 이러한 현상은 라멜라 결정의 성장방향에 수직으로 분해가 일어나는데 라멜라 결정이 성장하면서 제한된 사슬길이에 의하여 라멜라 결정 내에 사슬과 사슬이 연결되어 있는 상대적으로 비 배향된 지역에서 *exo*-와 *endo*-의 복합 형태로 효소분해가 진행된다고 보고하였다. 또한 분해에 따른 톱니형태의 모폴로지는 분해효소에 의한 가장자리공격 모델로서 설명하였다. 그러나 대부분의 PHB 라멜라 단결정의 효소분해는 분해효소에 단결정을 분산하여 분해를 진행하고 잔존 결정을 원심 분리하여 측정하였다. 원심분리법은 분리 중에 단결정의 파괴를 수반 할 수 있기 때문에 초기 분해 거동을 정확히 측정

Table 3. How much resources go into making one pound of polymeric materials?[14]

Polymer	Energy		Emission of CO ₂		Water	
	kWh	Relative	Lbs	Relative	Gallons	Relative
PLA (Corn)	7.39	100	0.27	100	8.29	100
Polypropylene	9.25	125	1.7	630	5.16	62
Poly(ethylene terephthalate)	10.17	138	2.8	1,037	7.44	90
Styrofoam	11.17	151	2.5	926	20.53	248

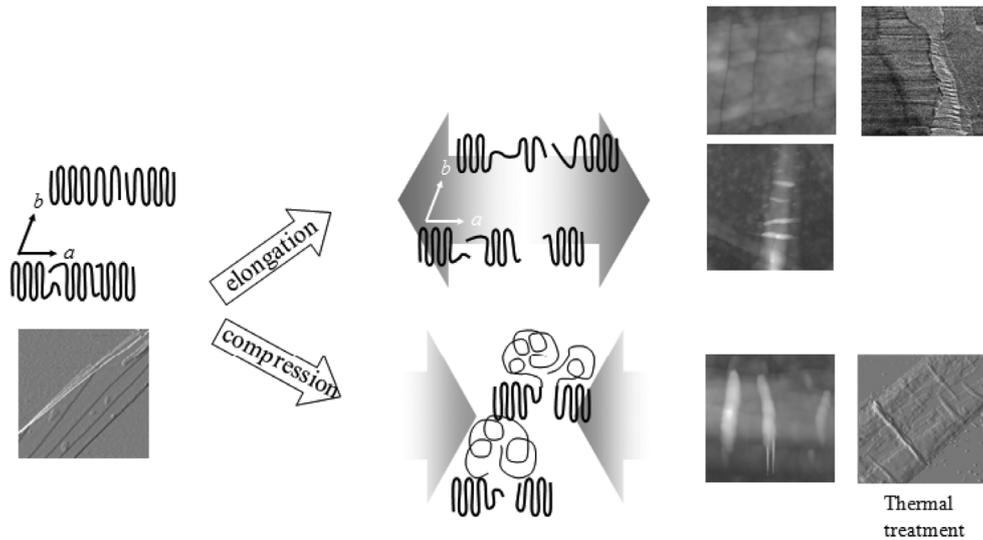


Figure 3. Schematic representation of the chain folding in PHB lamellar crystals after mechanical deformations. The elongation and compression directions are parallel to the a-axis, as indicated by the arrows[26].

하기 어렵다.

Lee et al.[26,27]은 기관에 단결정을 부착한 후 다양한 방법으로 분해거동을 측정하였다. 단결정의 라멜라 비규칙성 부분을 연구하기 연신, 압축, 열처리 기법을 이용하여 결정 내에 존재하는 상대적인 비규칙성 영역이 존재한다면 열과 같은 외부요인에 먼저 반응을 할 것이다. 단결정을 결정의 장축방향(a*)으로 연신 및 압축하였을 때의 모폴로지 변화를 관찰한 결과 장축 방향의 연신은 단축 방향으로 절단을 보였고 연신에 따른 단축방향의 압축은 단축 방향으로 ridge(부피가 팽창하여 솟아오른 부분)를 형성함을 보여준다. 이러한 모폴로지 변화는 단축 방향의 연신에 의해 장축방향으로 단결정의 압축이 일어나 단결정내의 비배향영역에서 변형이 일어난 결과로 해석하였다. 사슬접힌구조의 단결정은 결정의 성장 방향으로 고분자 사슬 말단의 일부가 비규칙성을 가져 인접의 접힘구조형성을 방해하는 것으로 설명하고 있다. 따라서 단결정의 성장방향으로 연신을 할 때 접힌구조가 풀리어진 피브릴이나 사슬말단사이의 연결부분에서 crack이 나타난다. 반면 결정의 성장방향으로 압축을 할 때 상대적으로 비규칙성을 지닌 영역에서 구조파괴로 인해 변형을 수반한다. 효소분해, 열처리 및 연신의 결과는 그에 따른 모폴로지 변화, 단결정의 성장 수직방향(b축, 단축)으로의 분해, ridge형성 및 절단의 형태 일어나며 Figure 3에 도식적으로 나타내었다. 또 다른 증거로서 단결정을 용융점(Tm: 170 °C) 이하에서 열처리로 부터 확인 할 수 있다. 낮은 열처리온도(112 °C)에서는 라멜라 결정은 단축 방향으로 ridge가 형성됨을 보였다. 이러한 거동은 라멜라 결정 내에서 비규칙성을 가진 부분이 용융점 이하에서 사슬운동성으로 보다 무질서하게 진행되어 부피가 팽창했음을 나타낸다. 이러한 열처리된 단결정은 효소분해에서 ridge나 용융된 표면에서 분해가 일어남을 보여준다. 따라서 단결정내에 존재하는 무정형 부분에서 분해가 선호적으로 일어난다는 결과들과 잘 일치한다.

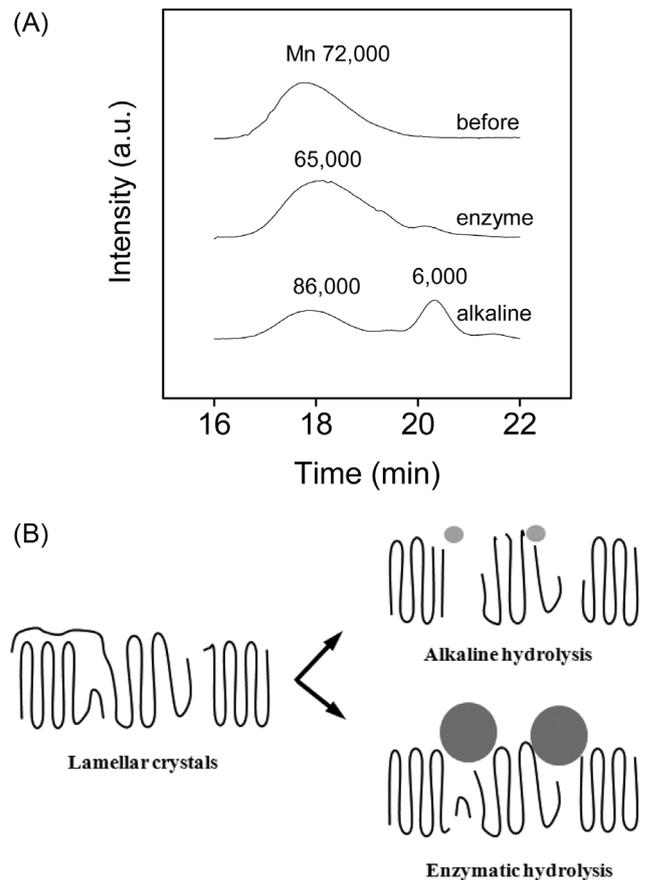


Figure 4. Molecular weight tracks (A) and schematic representation (B) of the chain folding lamellae in PLLA crystals after alkaline and enzymatic degradation[27].

한편 분해매체, 알칼리 및 효소에 따른 연구결과로부터 분해매체의 크기가 분해거동에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[4,28,29]. 알칼리 매체(예를 들면 Na⁺OH⁻)는 일반적인

로 원자수준의 크기를 가지는 반면 분해효소는 수천에서 수만의 분자량을 가진 것으로 알려져 있다[28]. 그러므로 알칼리 분해에서는 분해매체가 고분자 내로 침투하기 용이하여 조밀한 결정과 상대적으로 밀도가 낮은 무정형 영역에서 동시에 분해가 진행되는 것으로 알려져 있는 반면 큰 부피의 효소는 무정형 영역에서 분해가 선호적으로 일어난다고 보고되어 있다. Figure 4에 나타난 바와 같이 PLA 단결정을 이용한 연구에서 분해매체에 따른 분자량 변화는 크기가 큰 효소에 의한 분해는 상대적으로 불규칙한 영역의 선택적 분해에 의해 분자량 변화를 거의 보이지 않는 반면 알칼리 분해에서는 분해가 진행됨에 따라 사슬 내부의 분해에 의한 저분자량이 관찰되는데 분해 매체에 따른 상이한 분해 거동을 가지는 것을 알 수 있다.

3. 분해성 조절

생분해성 고분자의 경우 분해가 시작되면 기계적 물성이 급격히 저하된다[18]. 따라서 초기분해 속도는 필름 등과 같은 상업적인 응용분야에 있어서 제품의 수명을 결정하는 중요한 요인이 된다. Thiessen[30]은 생분해성 고분자의 표면 및 내부 분해거동의 관련성에 대하여 연구하였는데 초기분해속도는 고분자 내부로 분해매체의 침투성에 크게 관련 된다고 보고하였다. 따라서 고분자의 결정성 영역은 높은 밀도로 인하여 분해매체의 침투가 어렵고 상대적으로 낮은 밀도를 나타내는 무정형영역에서 초기분해가 선호적으로 일어난다. 이러한 무정형 영역에서 불규칙한 분해는 재료의 기계적물성을 급격히 저하시키는 주된 요인이 된다. 그러므로 상업적인 생분해성고분자의 설계는 제품의 수명과 밀접히 관련되며 초기 분해속도의 조절이 선행되어야 한다.

3.1. 블렌드

생분해성 고분자를 포함하는 블렌드는 블렌드 성분 간의 상용성에 따라 재료의 물성에 큰 영향을 미친다. PHB는 결정성이 높아 깨지기 쉬운 특성을 가지므로 다양한 응용에 있어 걸림돌이 되고 있다. 이러한 물성을 개선하기 위하여 공중합체의 합성과 더불어 비분해성 또는 분해성 고분자와의 다양한 블렌드에 대한 연구가 진행되었다. 비분해성 고분자로는 poly(vinyl acetate), poly(methyl methacrylate), poly(vinyl phenol), 고무 등이 있으며 분해성고분자로는 vinyl-ketone계, poly(ethylene oxide), PCL, PLA, cellulose ester, chitosan, chitine 등이 연구 되었으나 주로 분해거동보다는 기계적 특성변화 및 상용성에 주안점을 두고 있다[31-33].

한편, 다성분계 고분자 블렌드의 표면구조는 성분의 자유 에너지 차이로부터 기인하는 표면층은 벌크와 상이한 구조를 가지고 있음은 잘 알려져 있다[34]. 즉, 낮은 표면 에너지를 가진 성분이 표면층에 농축된다. 따라서 블렌드의 분해성은 재료의 표면층 조성을 조절함으로써 조절이 가능하다. 표면층에 존재하는 성분이 분해효소에 비활성이거나 소수특성을 가진다면 분해속도의 변화를 수반할 것이다. 이러한 다상계

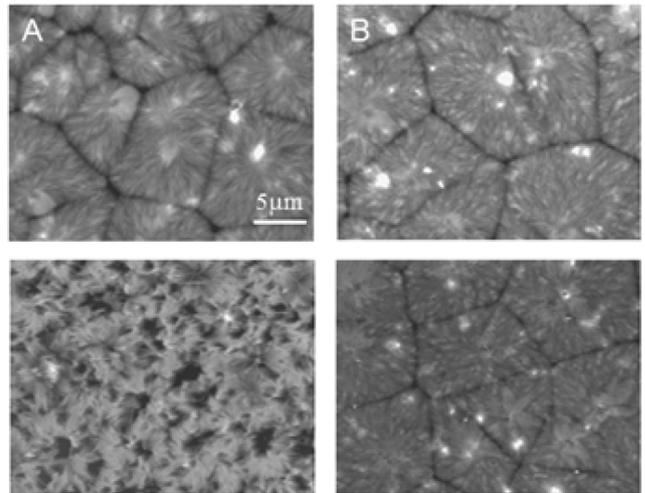


Figure 5. AFM topographic images of P(HB-co-HV) (A) and P(HB-co-HV)/PS (98/2 by wt%) (B) films. The bottom images correspond to their images after 30 min of enzymatic degradation[35].

고분자의 표면특성변화를 이용하면 보다 효율적인 재료의 설계가 가능할 것이다. Lee et al.[35]은 비분해성 고분자의 소량 첨가에 의한 분해성 고분자의 효소분해속도를 표면특성의 관점에서 연구하였는데, 분해 전의 P(HB-co-HV) 공중합체 및 2 wt% polystyrene (PS) 블렌드 필름의 표면은 전형적인 구멍으로 채워진 형태를 나타내며 PS의 첨가는 표면결정 모폴로지에 거의 영향을 주지 않음을 나타낸다(Figure 5(a) and (b)). 그러나 30분간의 효소분해 후의 표면 모폴로지는 공중합체와 블렌드 간에 매우 상이한 결과를 나타내었다. 공중합체 자체는 일정시간 효소분해 후에 명확한 표면 침식을 보이는 반면, 블렌드 필름의 경우 거의 변화가 없음을 나타낸다. 분해에 따른 모폴로지 변화 결과로부터 예상하였듯이 PS의 첨가에 의해 분해속도가 현저히 감소함을 보인다(Figure 5 Bottom). 이러한 결과는 분해효소에 비활성인 PS가 소량 첨가되었지만 표면층(P(HB-co-HV)결정 이외의 영역)에 충분히 존재하여 무정 P(HB-co-HV)의 분해를 지연시킨다고 해석 할 수 있다. Figure 6(a)는 분해시간에 따른 P(HB-co-HV)와 블렌드의 중량감소 결과를 나타내었는데 PS함량 증가와 더불어 초기분해속도가 훨씬 느려짐을 나타낸다. 이러한 결과는 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)에 의한 블렌드 필름의 표면 분석으로 잘 설명된다(Figure 6(b)). P(HB-co-HV)/PS 95/5 wt%인 블렌드 필름의 경우 XPS결과로부터 표면층에서의 PS조성은 12 wt%였으며, P(HB-co-HV)의 결정영역을 제외하면 훨씬 높은 분율의 표면층을 차지할 것이며 분해효소에 대한 지연제 역할을 한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 블렌드화에 의해 재료의 표면층 조성을 조절함으로써 초기분해속도를 조절할 수 있다는 것을 보여준다.

3.2. 플라즈마 개질

플라즈마 표면처리는 생체적합성과 재료의 기계적, 화학적

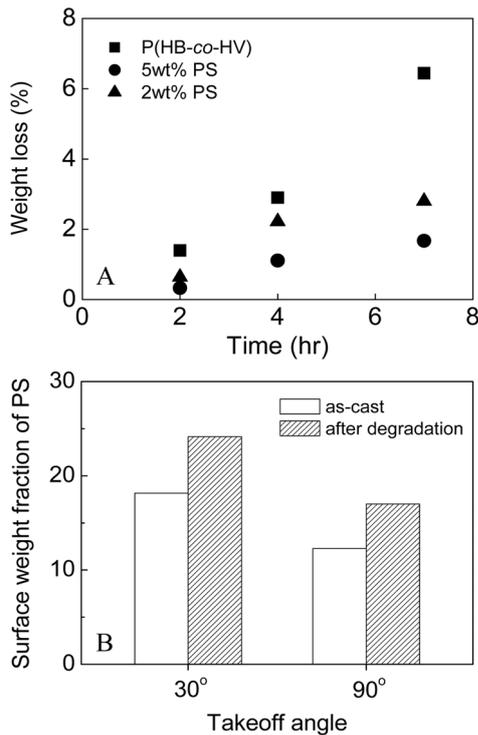


Figure 6. Weight loss profiles of P(HB-co-HV) and its blend films with PS (a) and surface fraction of PS (b) in the blends measured by XPS[35].

성질을 향상시킬 수 있는데 일반적으로 플라즈마 기체는 압력과 방전 사이의 두께에 의존한 방전 전위와 기체를 통한 potential 인가에 의해 방전이 되며 저압 플라즈마는 전위 전 기장이 낮고 전류를 더욱 더 잘 제어할 수 있는 이점이 있다. 플라즈마는 금속, 반도체, 고분자 등 매우 광범위한 물질들을 포함하고 있으며, 대부분 화학 공정에 기초한 플라즈마 응용은 고체 표면 개질(modification), 필름 증착(deposition), 표면 식각(etching)에 집중되어 있다. Chu[36]은 생체 재료에 대한 많은 연구를 수행하여 왔는데 플라즈마 처리는 생체재료의 생체적합성 개선에 효과적임을 밝혔다.

생분해성 고분자의 초기분해는 분해매체의 물리적 침투 속도에 의해 지배된다. 예를 들면, PLA는 PGA보다 반복단위의 구조에 있어서 메틸기를 하나 더 가지고 있지만 분해 속도에 있어서는 현저한 차이를 보인다[10]. 이러한 현상은 메틸기로 인하여 소수성이 증가되어 가수분해에 보다 안정한 구조를 가지기 때문으로 알려져 있다. 따라서 플라즈마 처리에 의해 생분해성 고분자의 표면특성을 변화시킨다면 분해속도의 변화를 예측할 수 있다. 강한 소수성을 지닌 불소그룹을 표면층에 도입하기 위하여 CF₃H와 친수성그룹을 표면에 발생시키는 O₂를 이용한 플라즈마 처리는 시편표면을 각각 소수성과 친수성으로 바꿀 수 있다. 물에 대하여 90°의 접촉각을 가지는 PHB의 CF₃H 플라즈마처리는 물에 대한 접촉각을 119°로 상승시켜 표면의 소수성이 증가되었음을 나타내는 반면, O₂ 플라즈마처리는 물에 대한 접촉각을 40° 이하로 표면이 친수성으로 개질되었음을 의미한다[37,38]. Figure 7에 플라즈마 전

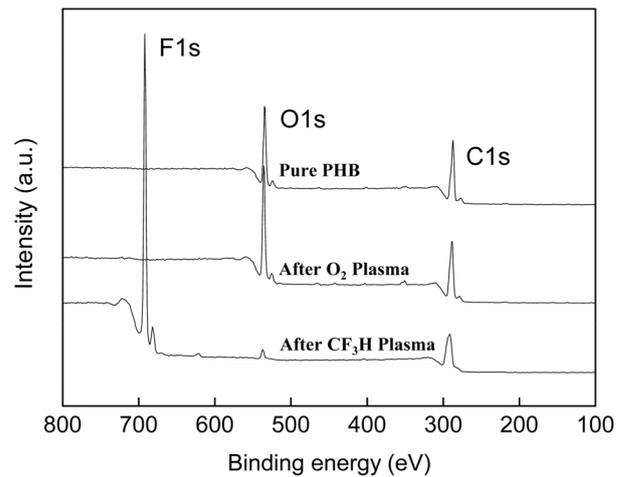


Figure 7. XPS survey spectra of PHB films before and after plasma treatments[37].

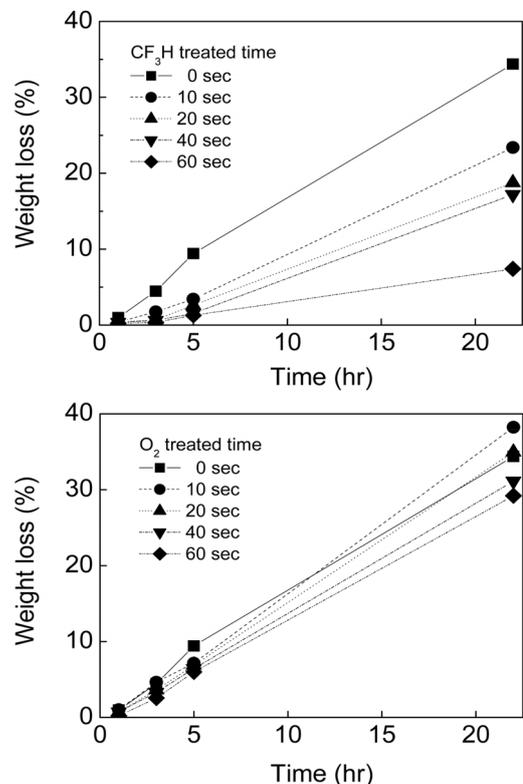


Figure 8. Weight loss profiles of CF₃H plasma and O₂ plasma-treated PHB films[37].

후의 PHB의 XPS survey피크를 나타내었는데, 처리 전은 PHB의 구조에 의하여 C1s와 O1s피크를 보이나 CF₃H 플라즈마 처리 후에는 O1s피크가 줄어들며 700 eV 근처에서 강한 불소 피크를 새롭게 관찰 할 수 있다. 따라서 CF₃H 플라즈마 처리 후의 PHB필름 표면층은 C-C, CF, C-CFn 그리고 CF-CFn 등으로 구성되어 있음을 의미한다. Figure 8에 플라즈마 처리시간과 PHB필름의 효소분해 시간에 따른 무게 감소를 나타내었는데, 모든 시편은 분해시간의 증가와 더불어 무게가 감소

함을 보여준다. 5시간의 효소분해 후의 무게변화를 보면 순수 PHB 필름은 10% 정도의 중량 감소를 보이는 반면 CF₃H 플라즈마 처리된 시편은 처리시간에 따라 2~4% 전후만의 무게감소를 보인다. 이러한 초기분해속도의 지연은 플라즈마에 의해 개질된 표면층이 분해의 지연제로서 작용하고 있음을 의미한다. 22시간의 분해 후에 순수 PHB 필름은 35% 정도의 무게 감소를 보이는 반면, 20초 및 60초간 CF₃H 플라즈마 처리된 시편들은 각각 18% 및 6% 정도의 무게감소를 보인다. 플라즈마 처리시간의 증가와 더불어 느린 분해속도는 플라즈마에 의해 개질된 표면층의 두께가 증가함을 의미한다. 반면에 O₂ 플라즈마 처리에 의한 표면 친수성화는 분해거동에 큰 영향을 미치지 않았다. 이러한 현상은 플라즈마 처리에 의해 개질된 표면층은 아주 미미한 정도로 분해에 의한 분해촉진에 기여하는 비율이 너무 낮기 때문에 촉진효과를 나타내지 않는다. CF₃H 플라즈마 처리시간에 따른 중량감소 거동으로부터 분해속도를 계산한 결과, PHB는 0.23 mg/hr/cm²의 분해속도를 나타내나 10초, 20초, 40초, 60초 CF₃H 플라즈마 처리에 따라 각각 0.17, 0.14, 0.1, 0.05 mg/h/cm²의 분해 지연성을 보였다[38]. 이러한 결과는 플라즈마의 매질과 처리시간을 적절히 조절함으로써 분해성 재료의 초기분해에 기인하는 물성저하의 조절이 가능하고 제품의 수명을 조절할 수 있음을 의미한다.

3.3. 입체화학

PLA는 polylactide의 유사물로서 높은 분자량을 얻기 위하여 일반적으로 개환 중합에 의해 합성되며 옥수수 등으로부터 단량체를 제조할 수 있어 대량생산이 가능하며 의료용 재료, 섬유, 농업재료, 약물전달시스템 등에 친환경적인 물질로서 다양한 분야에서 응용되고 있다. PLA는 D와 L 형태의 입체 이성질체를 가지고 있으며 D체와 L체의 비율을 조절하면 무정형에서 결정성까지 다양한 물성을 갖는 PLA를 합성할 수 있다[39]. PLA는 glycolide (GA)와는 달리 좋은 유기 용매

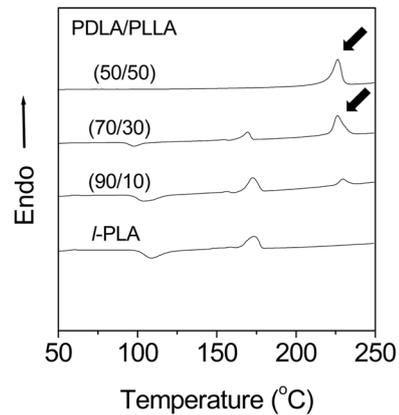


Figure 9. DSC curves of PDLA/PLLA blend films[42].

성을 가지며 GA와의 공중합을 통하여 결정성 및 분해성을 조절할 수 있어 방출조절용 의약, 수술용 봉대, 의료용 스펀지 등에 이용되고 있다. 한편, 광학이성질 고분자인 poly(D-lactide) (PDLA)와 poly(L-lactide) (PLLA)를 혼합하면 새로운 결정상인 stereocomplex를 형성하여 열안정성 및 기계적 물성이 증대한다고 알려져 있다[39-41].

PLLA의 Tm은 일반적으로 178 °C 부근에서 나타나나 DLA가 혼합됨에 따라 입체 규칙성의 저하로 Tm이 낮아진다. 90%의 광학적 순도를 가진 LLA 90 mol%-DLA 10 mol%는 주어진 조건에서 결정성을 보이지 않는다[41]. 이러한 결과는 광학적 순도의 감소에 따른 규칙성 저하로 인하여 결정화하기 어렵기 때문이다. 알칼리 분해에서는 광학적 순도의 감소에 분해속도가 증가함을 나타내었으나 Proteinase K를 이용한 효소분해에서는 분해효소의 선택적 분해로 인하여 L-lactide의 함량이 증가할수록 증가함을 보였다. 이러한 결과는 사용 환경에 따라 광학적 순도의 조절로서 분해속도의 조절이 가능함을 의미한다[42]. Figure 9는 PLLA와 PDLA블렌드의 조성변화에 따른 블렌드의 DSC 거동을 나타내는데 50/50 블렌

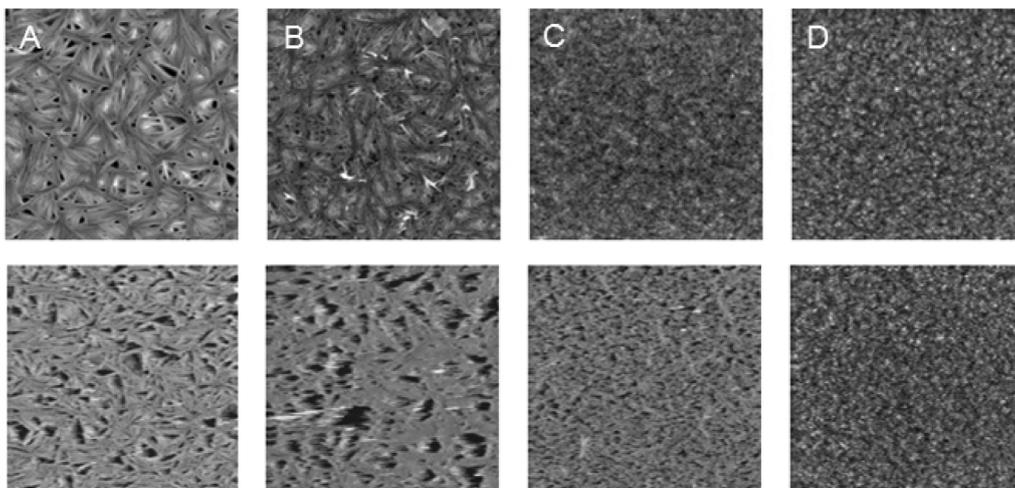


Figure 10. AFM topographical images of PLLA (A) and PDLA/PLLA blend films with (10/90) (B), (20/80) (C), and (50/50) (D). The bottom images are corresponding to the images after the enzymatic degradation[42].

드의 경우 호모폴리머의 결정용융에 해당하는 175 °C 부근에서는 피크를 관찰할 수 없고 220 °C 부근에서 단일용융피크가 관찰된다[43]. 70/30 과 90/10 블렌드에서는 호모폴리머에 기인하는 175 °C와 stereocomplex에 의한(220 °C) 두개의 용융 피크가 관찰되었고 블렌드 각성분의 함량차이의 증가에 따라 stereocomplex에 의한 용융피크는 감소하고 호모폴리머의 결정용융피크는 증가함을 보인다. 이러한 결과는 PDLA와 PLLA의 1:1 화학양론적 비로서 stereocomplex 형성하는 것으로 설명할 수 있으며 블렌드 조성의 변화로 stereocomplex 정도를 조절할 수 있음을 의미한다. Stereocomplex 형성에 따른 알칼리 분해속도는 호모폴리머에 비해 분해 속도가 1/2 이하로 느려졌음을 보였고 효소에 의한 분해는 거의 일어나지 않음이 보고되었다(Figure 10). 그러므로 블렌드에 의한 stereocomplex 조절에 의한 분해속도의 조절이 가능함을 의미한다.

4. 결론

지구온난화의 주범 중의 하나인 CO₂의 저감을 위해 세계 각국에서 많은 노력을 하고 있고, 특히 교토의정서에 따라 선진 각국은 CO₂ 의무감축량을 할당받고 있고, 국내에서도 CO₂의 감축을 위해 2015년 이내에 탄소거래제를 도입할 예정에 있다. 이러한 흐름에 따라 산업 분야별 CO₂ 저감을 위해 공정개선, 에너지 효율화 등을 추진하고 있다. 고분자로 대표되는 플라스틱 산업에서는 이러한 추세에 맞추어 대표적으로 CO₂ 저감형 고분자이며 생분해성인 PHA와 PLA에 대한 산업적 응용을 위해 노력하고 있다. 현재 이들 고분자의 생산단가는 범용 고분자에 비해 약간 고가지만 생산기술개발로 어느 정도의 경쟁력을 확보하고 있음에도 불구하고 범용 고분자의 폭넓은 기계적 물성에 비해 제한된 물성으로 의료용 또는 일회성 물품 등에 제한적으로 사용되고 있다. 따라서 보다 폭넓은 상업적 응용을 위하여서는 분해 메커니즘 및 초기분해속도의 제어는 제품의 수명을 결정하는 중요한 요인 중의 하나이다. 본 총설에서는 결정성과 무정형 고분자의 분해메카니즘을 단결정을 이용하여 연구한 결과를 바탕으로 무정형 영역에서 분해가 선택적으로 일어남을 알았고 생분해성 고분자의 초기분해속도 조절을 위하여 블렌드 및 플라즈마에 의한 표면 특성 개질, 그리고 광학이성질체의 상호작용력을 이용한 초기분해속도의 지연을 살펴보았다. 이러한 방법에 의한 초기분해속도의 제어는 제품의 물성 보존기간의 제어를 의미하며 제품의 요구되는 수명에 따라 다양한 제품군을 제조할 수 있어 CO₂ 저감형 생분해성고분자의 응용범위를 확대할 수 있으리라 기대된다.

감사

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2011-0010106).

참고문헌

1. <http://www.eia.doe.gov/iea>

2. http://www.ippak.or.kr/board_upload/12971323530.docx?PHPSESSID=01762243150e6938b66777cd7f20f85b
3. <http://www.k-online.de>
4. Scott, G., and Gilead, D., *Degradable Polymers*, Chapman & Hall, 1995, pp. 1-42.
5. Buchanan F., *Degradable Rate of Bioresorbable Materials*, CRC press, 2008, pp. 1-18.
6. <http://www.kwaste.or.kr>
7. *Bioplastics Market Trends and U.S.& E.U. Outlook*, Fuji-Keizai U.S.A. Inc (2007).
8. Lemoigne, M., "Produit de Déshydratation et de Polymérisation de Lacide β -oxybutyrate," *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **8**, 770-786 (1926).
9. Sudesh, K., Abe, H., and Doi, Y., "Synthesis, Structure, and Properties of Polyhydroxyalkanoates: Biological Polyesters," *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1503-1555 (2000).
10. Scott, D., *Degradable polymer*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002, pp. 71-133.
11. Auras R., Lim, L. T., Selke S., and Tsuji, H., *Poly(lactic acid) Degradable polymer: Synthesis, Structure, Properties, Processing, and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2010, pp. 3-18 and 227-272.
12. http://www.hongjee.com/sub2_2.html
13. <http://www.lgeri.com/industry/chemical/listWebZine.asp?grouping=01030300&cPage=1&srctype=1&srchword=%uBC14%uC774%uC624%uD3F4>
14. <http://worldcentric.org>
15. Lee, W. K., Iwata, T., Abe, H., and Doi, Y., "Studies on the Enzymatic Hydrolysis of Solution-grown Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] Crystals; Defects in Crystals," *Macromolecules*, **33**(26), 9535-9541 (2000).
16. Lee, W. K., and Gardella, J. A., "Hydrolytic Kinetics of Biodegradable Polyester Monolayers," *Langmuir*, **16**(7), 3401-3406 (2000).
17. Koyama, N., and Doi, Y., "Effects of Solid-State Structures on the Enzymatic Degradability of Bacterial Poly(hydroxyalkanoic acids)," *Macromolecules*, **30**(4), 826-832 (1997).
18. Fredericks, R. J., Melveger, A. J., and Dolegiewtz, L. J., "Morphological and Structural Changes in a Copolymer of Glycolide and Lactide Occurring as a Result of Hydrolysis," *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **22**(1), 57-66 (1984).
19. Abe, H., Doi, Y., Aoki, H., and Akehata, T., "Solid-State Structure and Enzymatic Degradabilities for Melt-Crtstallized Films of Copolymers of (R)-3-Hydroxybutric Acid with Different Hydroxyalkanoic Acids," *Macromolecules*, **31**(6), 1791-1797 (1998).
20. Abe, H., Kikkawa, Y., Aoki, H., Akehata, T., Iwata, T., and Doi, Y., "Crystallization Behavior and Thermal Properties of Melt-Crtstallized Poly([(3)-Hydroxybutyric acid-co-6-hydroxyhexanoic acid] Films," *Int. J. Biol. Macromol.*, **25**, 177-183 (1999).

21. Hocking, P. J., Revol, J. F., and Marchessault, R. H., "Single Crystals and Crystalline Morphology of Synthetic Racemic Poly(β -hydrobutyrate), *Macromolecules*," **29**(7), 2467-2471 (1996).
22. Hocking, P. J., Marchessault, R. H., Timmins, M. R., Lenz, R. W., and Fuller, R. C., "Enzymatic Degradation of Single Crystals of Bacterial and Synthetic Poly(β -hydrobutyrate)," *Macromolecules*, **29**(7), 2472-2478 (1996).
23. Iwata, T., Doi, Y., Kasuya, K., and Inoue, Y., "Visualization of Enzymatic Degradation of Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] Single Crystals by an Extracellular PHB Depolymerase," *Macromolecules*, **30**(4), 833-839 (1997).
24. Iwata, T., and Doi, Y., "Crystal Structure and Biodegradation of Aliphatic Polyester Crystals," *Macromol. Chem. Phys.*, **200**(11), 2429-2442 (1999).
25. Iwata, T., Shiromo, M., and Doi, Y., "Surface Structures of Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] and its Copolymer Single Crystals Before and After Enzymatic Degradation with an Extracellular PHB Depolymerase," *Macromol. Chem. Phys.*, **203** (10-11), 1309-1316 (2002).
26. Lee, W. K., Iwata, T., Abe, H., and Doi, Y., "Studies on the Enzymatic Hydrolysis of Solution-Grown Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] Crystals; Defects in Crystals," *Macromolecules*, **33** (26), 9535-9541 (2000).
27. Min, S. K., Moon, M. J., and Lee, W. K., "Degradation Behaviors of Poly(l-lactide) using Model Systems," *J. Environ. Sci.*, **15**(2), 177-183 (2006).
28. Iwata, T., and Doi, Y., "Morphology and Enzymatic Degradation of Poly(L-lactic acid) Single Crystals," *Macromolecules*, **31**(8), 2461-2467 (1998).
29. Iwata, T., and Doi, Y., "Alkaline Hydrolysis of Solution-Grown Poly(L-lactic acid) Single Crystals," *SEN'I GAKKAISHI*, **57**(6), 172-176 (2001).
30. Thissen, H., Surface Modification of Biodegradable Polymers, The PBM Series, Vol. 2, In Biodegradable Polymers, (Ed.) R. Arshady, Citus Books, London, 2006, pp. 175-210.
31. Kim, J. H., "Photodegradability of Blends of Polystyrene and Vinyl Ketone Polymers," *Clean Technology*, **4**(2), 54-60 (1998).
32. Ha, C. S., and Cho, W. J., "Miscibility, Properties and Biodegradability of Microbial Polyester Containing Blends," *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 759-809 (2002).
33. Abou-Aiad, T. H., "Morphology and Dielectric Properties of Polyhydroxybutyrate (PHB)/Poly(methylmethacrylate) Blends with Some Antimicrobial Applications," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **46**(4), 435-439 (2007).
34. Lee, W. K., Cho, W. J., Ha, C. S., Takahara, A., and Kajiyama, T., "Surface Enrichment of the Solution-cast Poly(methyl methacrylate)/Poly(vinyl acetate) Blends," *Polymer*, **36**(6), 1229-1234 (1995).
35. Lee, W. K., Ryou, J. H., and Ha, C. S., "Retardation of Enzymic Degradation of Microbial Polyesters using Surface Chemistry: Effect of Addition of Nondegradable Polymers," *Surf. Sci.*, **542**, 235-243 (2003).
36. Chu, C. C., "Degradation Phenomena of Two Linear Aliphatic Polyester Fibers used in Medicine and Surgery," *Polymer*, **26**(3), 591-594 (1985).
37. Ryou, J. H., Ha, C. S., Kim, J. W., and Lee, W. K., "Control of Enzymic Degradation of Microbial Polyesters by Plasma Modification," *Macromol. Biosci.*, **3**(1), 44-50 (2003).
38. Ryou, J. H., "Control of Enzymatic Degradation of Microbial Polyesters," Ph.D. Dissertation, Pusan National University, Busan, 2003.
39. Auras, R., Lim, L. T., Selke, S.E.M., and Tsuji, H., Poly(lactic acid), Wiley, New Jersey, 2010, pp. 59-66.
40. Ikada, Y., Jamshidi, K., Tsuji, H., and Hyon, S. H., "Stereo-complex Formation between Enantiomeric Poly(lactides)," *Macromolecules*, **20**(4), 904-906 (1987).
41. MacDonald, R. T., McCarthy, St. P., and Gross, R. A., "Enzymatic Degradability of Poly(lactide): Effects of Chain Stereochemistry and Material Crystallinity," *Macromolecules*, **29**(23), 7356-7361 (1996).
42. Park, C. Y., Choi, Y. H., and Lee, W. K., "Study on Degradation Rates of Biodegradable Polymers by Stereochemistry," *J. Environ. Sci.*, **18**(7), 797-802 (2009).
43. Lee, W. K., Iwata, T., and Gardella, J. A., "Hydrolytic Behavior of Enantiomeric Poly(lactide)-mixed Monolayer Films at the Air/water Interface: Stereocomplexation Effects," *Langmuir*, **21**(24), 11180-11184 (2005).