

물성에 따른 생분해성 고분자의 생분해도 영향

김 인 범 · 이 명 천[†] · 서 인 선^{*} · 신 평 균^{*}

동국대학교 화학공학과, *한국과학기술원 환경연구센터

(1994년 9월 1일 접수)

The Effects of Properties on the Biodegradation of Biodegradable Polymers

In-Bum Kim, Myung-Cheon Lee[†], In-Sun Seo^{*}, and Pyong-Kyun Shin^{*}

Department of Chemical Engineering, Dongguk University

^{*}Environmental Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(Received September 1, 1995)

요약 : 생분해성 고분자의 분해도는 그 물질의 물성에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 PHB/HV 공중합체와 PLLA의 물성변화에 따른 생분해도 변화를 연구하였다. PHB/HV의 경우 활성오니에 의한 생분해 속도는 미생물의 물질 분해속도에 주로 좌우되며 시편내부로의 침투속도는 매우 빠름을 알 수 있었다. 또한 표면적의 크기에는 큰 영향을 받지 않고 미생물의 물질분해 속도에 의해 좌우됨을 알 수 있었다. 열처리에 의해 결정도를 조절한 시편을 생분해도 측정실험한 결과 결정도가 낮을수록 분해속도가 빨랐다. 결정도가 비슷한 때에는 공중합체의 양에 따라 크게 변하지 않음을 알 수 있었고, 결정도값이 큰 순수 PHB는 생분해속도가 낮았다. PLLA의 경우 생분해속도는 매우 느렸으며 표면적과 결정도에 따른 생분해도는 거의 변하지 않았다. 그러나, 분자량 변화에 따른 생분해속도를 비교해본 결과 분자량차이에 따라 생분해속도는 큰 차이를 보여 PLLA의 생분해도에 가장 큰 영향을 주는 인자는 분자량임을 알게 되었다.

Abstract : Properties of biodegradable polymers are important factors that can affect the biodegradability of polymers. The goal of this study is to measure the biodegradability of PHB/HV and PLLA. Experimental results show that PHB/HV copolymers are not affected significantly by various surface area or thickness of samples, but affected significantly by the crystallinity. Therefore, we found that the degree of crystallinity is the major factor that can determine the rate of biodegradation of PHB/HV. In the rate of PLLA, the rate of biodegradation is not affected significantly by various surface area or crystallinity. But, the experimental results exhibit that decreasing molecular weight is the major factor that can accelerate the biodegradability of PLLA.

Keywords : biodegradation, PHB/HV, PLLA.

서 론

분해성 플라스틱은 크게 생분해성, 생분괴성, 그리고 광분해성 등으로 구별지을 수 있으며,¹ 그 중 생분해성 고분자 물질은 미생물 또는 그 미생물이 생산

하는 효소 그리고 빛 등에 의해서 변형되거나 분해되는 물질을 말하는데,² poly(hydroxy butyrate) (PHB)와 같은 미생물이 생산하는 미생물 생산 고분자,³ poly(caprolactone) (PCL), poly(glycolic acid) (PGA), 그리고 poly(lactic acid) (PLA)

등과 같은 합성에 의한 지방족 폴리에스테르, 그리고 셀룰로오즈, 리그닌, 전분, 키틴질 등과 같은 식물과 동물에서 유래한 천연고분자로 분류할 수 있다.

이들 생분해성 고분자의 분해도에 영향을 주는 요인으로는 물질의 입체구조 및 분자구조, 분자량, 사슬의 형태, 결정도, 조성비, 그리고 블랜드인 경우 혼합물의 종류, 두 물질 사이의 상용성 등과 같은 물성에 의한 영향과 분해 미생물의 종류, 온도, 습도, pH, 산소 존재 여부 등과 같은 환경조건에 의한 영향으로 나뉘어질 수 있다.^{4,5} 이러한 조건들이 분해성 플라스틱의 분해도에 어떠한 영향을 미치는가를 객관적으로 판단하기 위해서는 분해도 평가의 표준화가 필요하다. 미국이나 일본 등지에서는 분해성 물질의 평가 표준화 작업이 진행되어 몇 가지 표준화된 방법이 제안되었다.⁶

그러나, 지금까지 발표된 대부분의 연구결과들은 환경조건 변화에 의한 영향을 주로 다루었으며 생분해성 플라스틱의 물성에 따른 영향은 아직 연구가 부족한 실정이다. 또한 지금까지의 생분해성 평가방법은 각 물질마다 특정 미생물이나 특정 균주를 사용하였기 때문에 평가방법의 일반화된 표준화에는 어느정도 거리가 있다고 할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 물성변화를 통한 각 물질의 생분해속도 변화를 활성오니와 같은 일반적인 분해물질을 사용함으로써 분해성 평가의 표준화 작업에 기여함과 동시에 물성변화에 따른 분해가속화 조건을 조사하려고 한다. 본 연구에 사용된 물질은 생분해성 플라스틱들 중에서 미생물이 생산하는 생분해성 고분자 물질인 poly(3-hydroxy butyrate-co-valerate) (PHB/HV) 공중합체와 합성물질인 poly(L-lactic acid) (PLLA) 두가지이며, 시료의 물리적 형태, 결정도, 분자량 그리고 공중합체 성분비 등과 같은 물성을 변화시켜 이에 따른 생분해속도 변화를 조사하였다.

실 험

본 연구에서 사용되어진 생분해성 고분자 물질로

는 미생물이 생산한 PHB/HV 공중합체와 합성물질인 PLLA이다. 생분해성 고분자 시료에 대한 생분해도를 측정하는 방법으로 ASTM D 5209-91을 채택하였다. 이는 도시 하수의 활성오니를 이용한 호기적 조건하에서의 플라스틱 생분해 실험 방법으로써 이산화탄소의 발생량을 통해 생분해도를 결정하며, 본 연구에서는 중량천 하수 처리장의 3공장 A계열의 활성오니를 이용하였다.

PHB/HV 시료. 미생물이 시료를 분해하는 속도가 시료내부로의 침투속도에 의해 영향을 받는지를 조사하기 위해 solvent casting법으로 세가지 두께(평균두께 0.0695, 0.1245, 0.2085 mm)의 필름으로 제조한 후 두께 차이에 의한 분해 속도 차이를 조사하였다.

미생물에 의한 생분해속도가 시료의 표면적에 따라 차이가 나는지를 조사하기 위해 필름 형태의 시료와 분말 형태의 시료를 만들어 분해속도를 비교해 보았다. 필름 형태의 시료의 경우, chloroform을 용매로 solvent casting법으로 제조하였다. 분말형태의 시료는 우선 chloroform에 녹인 후 헥산에 침전시켜 제조하였다.^{7,8}

고분자 물질의 생분해속도는 일반적으로 결정부분보다는 무정형부분이 빠르다고 알려져 왔다. 결정도값에 따라 생분해속도가 어느정도 차이가 나는지를 알기위해, 세가지 결정도값을 갖는 시료를 제조하였다. 시료의 제조는 시료를 용융시킨 후 급냉하여 무정형 상태의 필름을 제조한 후 각각 0, 25, 130℃의 온도로 24시간 동안 열처리하였다. 결정도 측정은 XRD (X-ray diffractometer, Philips PW1710)를 사용하여 측정하였는데,^{9,10} 측정방법은 Cu-K α 를 target으로, 2 θ 는 6°~40°로 하였고, 결정도는 Philips사의 XRD용 프로그램인 PC-APD를 사용하여 계산하였다. 생분해도측정 실험은 30~60일간 실시하였다.

PHV의 화학 구조는 PHB의 끝가지인 메틸기 대신 에틸기가 치환된 형태인데 PHV의 공중합량에 따른 생분해속도 변화를 측정함으로써 그 효과를 조사하였다. PHV의 성분함량이 0, 8, 16%인

공중합체를 통해 분해속도를 비교하였다.

PLLA 시료. 표면적 변화에 따른 생분해속도 변화를 측정하기 위해 필름형태의 시료와 분말형태의 시료를 제조하였는데 분말형태 시료의 경우 chloroform에 녹인 후 메탄올로 침전시켜 얻었다.

결정도값의 변화에 따른 생분해속도 변화를 조사하기 위해 세가지 결정도값 (50, 58, 78%)을 갖는 시료를 필름형태로 제조하였다.

분자량에 따른 생분해도와 생분해속도를 조사하기 위해 네가지의 분자량, 즉, 1,000, 3,000, 10,000, 36,000을 갖는 시편을 필름형태로 제조하였다.

실험장치. 먼저 공기펌프를 10 N의 NaOH 용액 700 mL씩이 담긴 4개의 삼각 플라스크에 연결한 후 이어서 1개의 blank 삼각 플라스크, 0.025 N의 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 용액 700 mL씩이 담긴 2개의 삼각 플라스크, 또다른 하나의 blank 삼각 플라스크를 연결시켜 이 곳을 통과시킨 CO_2 free air를 24시간 동안 1% inoculum이 담긴 샘플병에서 aeration 시켰다. Aeration 후에 3개의 CO_2 -absorber 삼각 플라스크에 0.025 N $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 40 mL를 채우고 샘플병과 연결시킨다. 삼각 플라스크마다 용액을 통해 50~100 mL/min의 속도로 CO_2 -free air로 bubbling하였다.

각각의 삼각 플라스크에서 발생한 CO_2 는 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 와 반응하여 BaCO_3 로 침전하며, 생성된 CO_2 의 양은 남아 있는 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 를 0.05 N의 HCl로 적정함으로써 알 수 있었다.

2~3일마다 적정을 위해 샘플병에 가장 가까이 있는 CO_2 absorber 삼각 플라스크를 분리하고, 남아있는 두개의 CO_2 absorber 삼각 플라스크는 샘플병쪽으로 옮기고, 새로운 0.025 N $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 40 mL가 담긴 삼각 플라스크를 끝에 연결시켰다. 이와 같은 방법으로 CO_2 의 발생량이 평형상태에 이를 때까지 실험을 반복하고, 더 이상 CO_2 가 발생하지 않으면 샘플병에 진한 염산 1 mL를 넣어 물 속에 녹아 있는 CO_2 를 분리하였다.

샘플병은 실험기간 내내 교반조에서 교반시켰으

며, 실험은 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 온도에서 진행하였는데, 실험초기 pH는 7 ± 1 이었다.

생분해도 평가 방법. 중량천 하수 처리장에서 활성오니를 채집한 후 그 활성오니를 실험실에서 aeration시켜 활성오니의 유기물을 제거시켰다. 그리고 나서, 고속 혼합기를 사용하여 균일화시킨 후 방치하여 충분한 양의 상등액을 취하였다. 1% inoculum의 제조에 앞서 test medium의 제조가 필요한데, test medium은 증류수 1 L에 magnesium sulfate solution 1 mL, calcium chloride solution 1 mL, phosphate buffer solution 2 mL, ferric chloride solution 4 mL, ammonium sulfate solution 1 mL를 혼합하여 1% inoculum을 완성시켰다.

생분해도 실험 대상 물질의 이론적으로 발생하는 CO_2 의 양과 실험에서 발생되어지는 CO_2 양을 비교함으로써 계산할 수 있다. 이론적으로 발생되어지는 CO_2 발생량은 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 를 CO_2 와 반응시켜 침전된 BaCO_3 를 HCl로 적정하여 정량함으로써 구할 수 있다.

결과 및 고찰

PHB/HV 시료. 동일한 표면적($1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$)을 갖고 두께가 다른 세 가지 시편(평균두께 0.0695, 0.1245, 0.2085 mm)을 준비하여 생분해도를 29일 동안 비교하였다. 만약 미생물이 시편을 분해하여 내부로 침투해 들어가는 속도가 전체 생분해 속도를 결정짓는다면 두께에 상관없이 같은 속도로 시편 표면이 분해되어 들어가기 때문에 각 시편의 분해도(분해된 양/전체 분해가능량)는 시편이 얇을수록 빠른 반면, 절대분해량(총 CO_2 발생량)은 일정할 것이다. 반면 생분해속도가 미생물에 의한 물질의 생분해 속도에 의해 주로 좌우되고, 미생물이 시편내부로 침투해 들어가는 속도는 상대적으로 아주 빠르다면 분해도는 시편이 얇을수록 빠르고, 절대분해량은 시편두께가 두꺼울수록 클 것이다. Fig. 1과 Fig. 2에는 각각 시간에 따른

분해도와 절대분해량을 나타내었는데, 분해도의 경우 두께가 얇을수록 높았고, 절대분해량의 경우 두께가 두꺼울수록 그 양이 많았다. 이 결과 활성오니에 의한 PHB/HV 8%의 생분해속도는 미생물의 시편 내부로의 침투속도가 PHB/HV 8%의 생분해속도보다 상대적으로 빠르기 때문에 두께 변화

에 따른 영향을 받지 않고, 물질의 분해분도에 의해 주로 좌우되고 있음을 알 수 있다. 즉 시편의 모양에 상관없이 시료의 질량이 많을수록 미생물에 의한 분해량이 증가됨을 보여주고 있다. 이 결과를 다른 실험을 통해 재확인하기 위해 표면적이 큰 차이가 나는 분말과 필름 형태의 시편을 제조하여 생분해속도를 비교하여 보았다.

시편의 표면적 차이에 따른 생분해속도 변화를 연구하기 위해 시편의 형태를 분말과 필름 형태로 제조하여 생분해속도를 비교하여 보았다. 결정도의 경우, 생분해속도에 영향을 주기 때문에 두 시료는 같은 결정도 값을 갖고 있어야 정확한 비교가 된다. 이들 시편에 대해 XRD측정을 통해 결정도를 구해본 결과 분말의 경우 약 56%, 필름의 경우 약 58%로서 비슷한 결정도값을 보였다. 분해도 측정 실험 결과는 Fig. 3에 나타내었는데, 분말과 필름이 표면적의 차이가 매우 크게 남에도 불구하고 두 시료의 생분해속도는 거의 비슷한 결과를 나타내었다. 이 결과 활성오니에 의한 PHB/HV 8%의 생분해속도는 표면적 크기에 큰 영향을 받지 않고 물질의 분해속도에 주로 좌우되고 있음을 알 수 있었다.

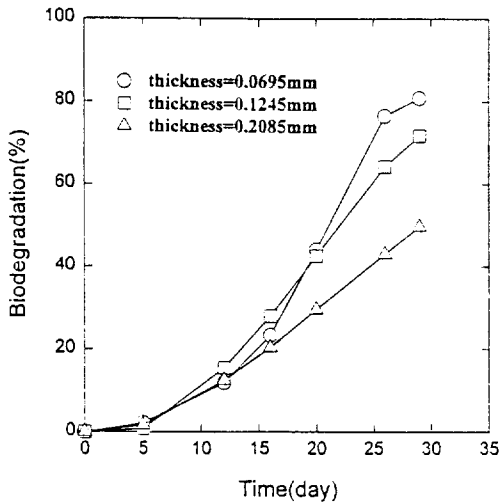


Fig. 1. The effect of thickness on the biodegradation rate of PHB/HV 8%.

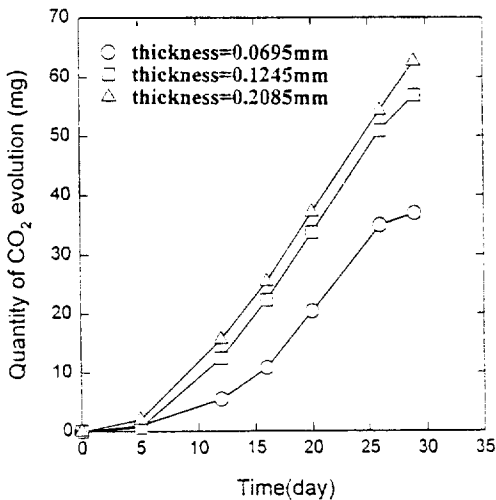


Fig. 2. The effect of thickness on the quantities of CO_2 evolution of PHB/HV 8%.

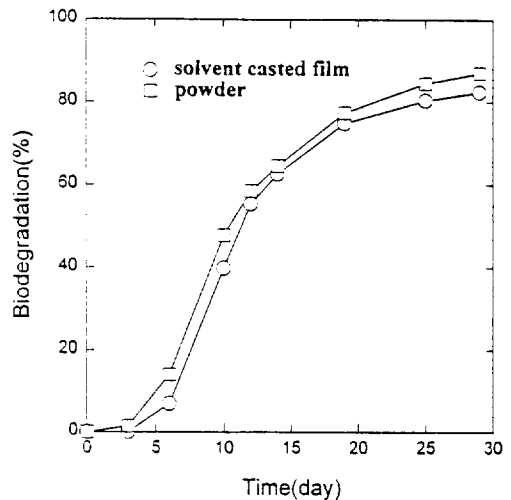


Fig. 3. The effect of surface area on the biodegradation rate of PHB/HV 8%.

PHB의 경우 미생물에 의한 분해가 결정성 영역을 제외한 무정형 영역에서 우선적으로 진행되는 것으로 알려져 있으며,¹¹ 열처리한 온도가 증가함에 따라 결정성이 증가하고, 그에 따라 저장 탄성률(E')과 유리 전이온도도 상승하는데, 이러한 결정성은 미생물에 의한 분해를 저해하는 것으로 알려져 있다.¹² 본 연구에서는 결정도에 따른 생분해도 변화를 조사하기 위해 시료를 용융, 급냉한 후 각각 0, 25, 130℃에서 24시간 열처리하여 각각 56, 60, 72%의 결정도값을 얻었다. 생분해도 측정결과를 Fig. 4에 나타내었는데 그림에서 보면 결정도가 낮은 시료일수록 생분해가 빠르게 진행됨을 알 수 있으며, 이것은 결정도의 높고 낮은 정도가 생분해 속도에 영향을 주는 인자임을 알 수 있었다.

PHV가 PHB와 다른점은 PHB의 곁가지에 메틸기 대신 에틸기가 치환된 형태이다. 에틸기는 메틸기에 비해 가지길이가 길기 때문에 결정도를 낮추는 효과가 있는 반면 곁가지의 길이변화로 생분해속도에 영향을 줄 수도 있다. 본 연구에서는 이러한 영향을 연구하기 위해 각각 57.6, 44.1, 43.5

%의 결정도를 갖는 PHB, PHB/HV 8%, PHB/HV 16% 필름을 제조하였다. 이 필름들을 사용한 생분해도 측정실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에서 보면 결정화도가 비슷한 PHB/HV 8%와 PHB/HV 16%는 거의 비슷한 생분해도를 보여 곁가지 변화에 따른 생분해도 영향이 거의 없음을 알 수 있었고 결정화도 값이 큰 PHB는 결정화도가 낮은 PHB/HV 8%와 PHB/HV 16% 보다 더 느린 생분해속도를 보이고 있음을 알 수 있다. 따라서, PHV 공중합체 양이 0~16%의 범위내에서는 결정도가 약 10% 더 높은 순수 PHB의 생분해속도가 PHB/HV 공중합체보다 더 느리며, 곁가지 변화보다는 결정도값의 변화가 생분해속도에 더 큰 영향을 줄 수 있었다.

PLLA 시료. 표면적변화에 따른 생분해도 변화를 알아보기 위해 필름형태의 시료와 분말형태의 시료를 이용하여 각각 생분해실험을 하였다. 이 결과는 Fig. 6에 나타내었는데 이 그림에서 보면 약 60일간의 생분해실험동안 분해도와 분해속도가 거의 차이가 나지 않음을 알 수 있다. 또한 60일 동안 약 10% 미만의 매우 느린 분해속도를 보이고 있

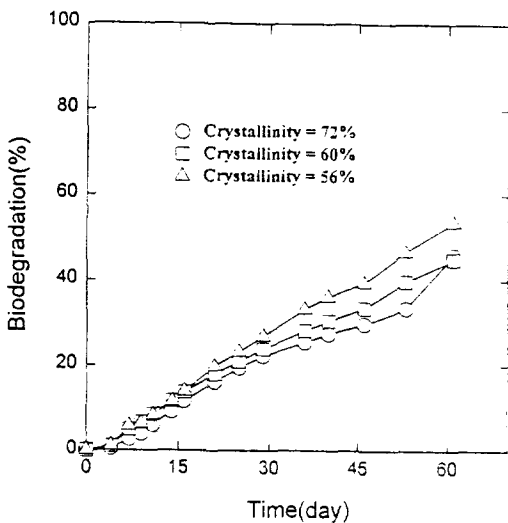


Fig. 4. The effect of crystallinity on the biodegradation rate of PHB/HV 8%.

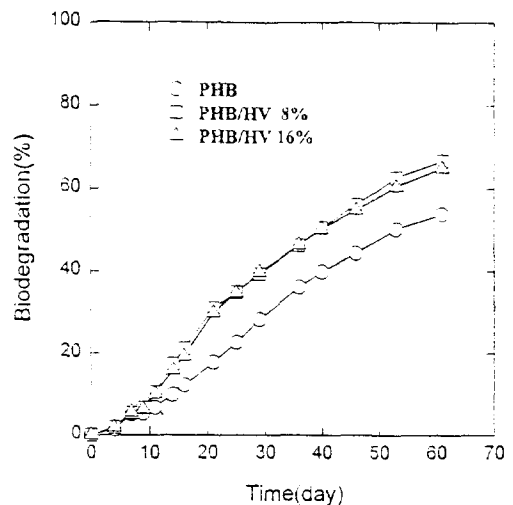


Fig. 5. The effect of PHV copolymer contents on the biodegradation rate of PHB/HV.

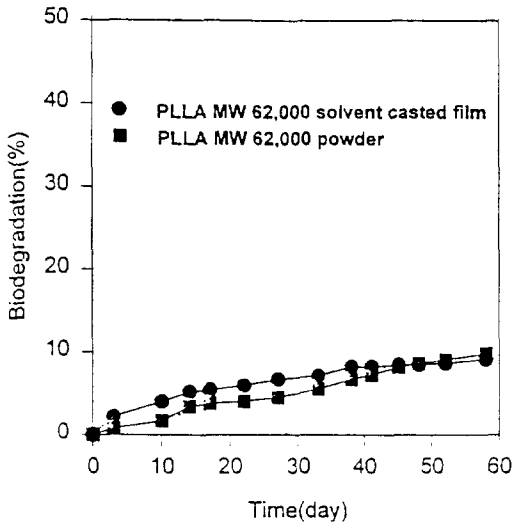


Fig. 6. The effect of surface area on the biodegradation rate of PLLA.

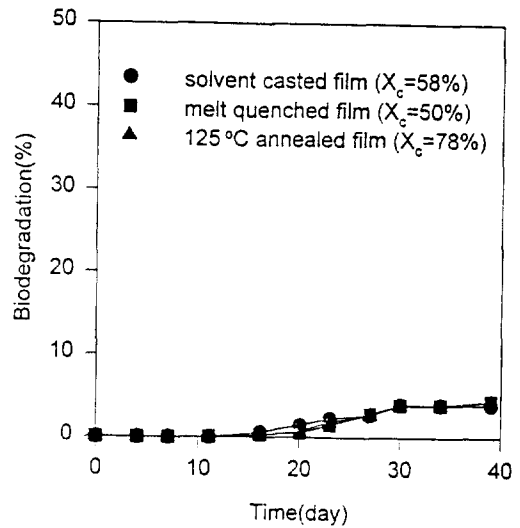


Fig. 7. The effect of crystallinity on the biodegradation rate of PLLA.

음을 알 수 있다. 그러므로, 표면적변화로는 생분해속도에 큰 영향을 주지않음을 알 수 있었다.

결정도에 따라 생분해속도가 어느정도 영향을 받는지 알아보기 위해 시료의 결정도값을 각각 50, 58, 78%의 세가지로 변화시켜 생분해도 실험을 하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림에서 보면 약 40일간의 생분해실험 기간동안 세경우 모두 거의 분해되는 정도가 같았으며 약 5% 정도의 낮은 분해도를 보였다. 즉, PHB/HV의 경우는 결정도값에 따라 생분해속도가 큰 차이가 났으나 이 경우는 큰 영향이 없었다.

분자량에 따른 분해도 및 분해속도를 관찰하기 위해 분자량 1,000, 3,000, 10,000, 36,000의 PLLA를 이용하여 필름형태의 시료를 만들고 생분해실험을 하였다. 이 결과는 Fig. 8에 보였는데 이 그림에서 보면 분자량이 작아짐에 따라 생분해가 빨리 진행되는 것을 관찰할 수 있는데 약 50일간의 생분해실험 기간동안 분자량 36,000의 시료는 약 6% 정도의 느린 분해도를 보인 반면 분자량 3,000 및 10,000의 시료는 약 12% 그리고 분자량 1,000의 시료는 25% 정도의 높은 분해도를 보였다. 따라서, 분자량의 감소는 PLLA의 생분해

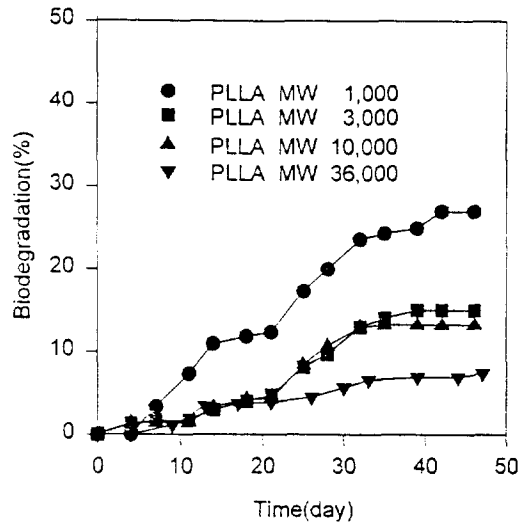


Fig. 8. The effect of molecular weight on the biodegradation rate of PLLA.

에 어느정도 큰 영향을 줄 수 있었는데 PLLA의 생분해를 가속화하기 위해 분자량을 감소시키는 방법으로는 가수분해를 이용할 수 있다.

결 론

PHB/HV 공중합체와 PLLA를 이용한 생분해 실험과 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

PHB/HV 8% 시료의 경우 미생물이 필름형태의 시료 내부로 침투해 들어가는 속도는 미생물에 의한 시료의 생분해속도에 비해 빠르기 때문에 전체 분해속도에는 큰 영향을 주지않았다. 또한 생분해속도는 시료의 표면적을 크게 하여도 큰 변화가 없었다. 결정도를 변화시켰을 경우 결정도에 따라 생분해도 차이를 볼 수 있어 결정도가 PHB/HV 8% 시료의 생분해도에 영향을 주는 중요한 요인임을 알수 있었다.

PLLA의 경우 PHB/HV 8% 시료에 비해 생분해속도가 매우 느렸으며, 표면적과 결정도는 생분해속도에 큰 영향을 주지 못했지만 분자량을 낮추었을 경우 뚜렷한 생분해속도 상승을 보였다.

본 연구는 1994년도 G7 연구과제의 일부로 진행되었음.

참 고 문 헌

1. Y. H. Lee, *Polymer Science and Technology*, **5**, 319 (1991).
2. A. C. Albertsson and S. Karlsson, in "Degradable Materials, Perspectives, Issues, and Opportunities : the First International Scientific Consensus Workshop Proceedings", ed. S. A. Barenberg et. al., p. 263, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.
3. Y. Doi, A. Segawa, and M. Kunioka, *Polymer Communication*, **30**, 169 (1989).
4. J. C. Huang, A. S. Shetty, and M. S. Wang, *Advances in Polymer Technology*, **1**, 23 (1990).
5. E. Kuster, *J. of Applied Polymer Science ; Applied Polymer Symposium*, **35**, 395 (1979).
6. A. C. Albertsson and S. Karlsson, "Comprehensive Polymer Science ; Biodegradation Polymers", p. 287, Pergamon Press, 1992.
7. "Recommended Practice for Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi", Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1985, vol. 8.03, ASTM-G-21.
8. "Recommended Practice for Determining Resistance of Plastics to Bacteria", Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1985, vol. 8.03, ASTM-G-22.
9. J. N. Baptist, U. S. Patent 3, 036, 959 (1962).
10. P. A. Holmes, L. I. Wright, and S. H. Colins, Eur. Pat. Appl. 0 052 459 (1981), Eur. Pat. Appl. 0 069 497 (1981).
11. ASTM Standardization News, p. 23~26, July, 1992.
12. S. Bloemberger, D. A. Holder, G. K. Hamer, R. H. Marchessault, and T. L. Bluhm, *Macromolecules*, **19**, 2865 (1986).