

분해 가속화 조건의 해수 환경에서 Polybutylene Succinate 섬유의 분해거동

현유진* · 박수봉** · 곽효원***† · 진형준****†

*인하대학교 고분자환경융합공학과, **국립수산과학원 수산공학과, ***서울대학교 농림생물자원학부,
****인하대학교 고분자공학과

(2020년 12월 8일 접수, 2021년 1월 22일 수정, 2021년 1월 29일 채택)

Biodegradation Behavior of Polybutylene Succinate Fibers in Simulated Seawater with Accelerating Degradation Conditions

Yujin Hyun*, Subong Park**, Hyo Won Kwak***†, and Hyoung-Joon Jin****†

*Department of Program in Environmental and Polymer Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

**Fisheries Engineering Division, National Institute of Fisheries Science, Busan 46083, Korea

***Department of Agriculture, Forestry and Bioresources, Seoul National University, 1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea

****Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received December 8, 2020; Revised January 22, 2021; Accepted January 29, 2021)

초록: 본 연구에서는 기존의 나일론 기반의 비분해성 어구를 대체하기 위하여 제조된 polybutylene succinate(PBS) 섬유의 해수 환경에서의 생분해성 거동을 관찰하였다. 또한 빠른 시일 내의 섬유의 생분해를 확인하기 위하여, 계면활성제 첨가 및 자외선 조사 방식을 분해 가속 조건으로는 선정하여 각 조건이 해수 조건에서 PBS 섬유의 생분해 거동에 미치는 영향을 확인하였다. 6개월간의 해수 환경에서의 생분해 실험에도 불구하고 무게 감소는 발견되지 않았으며 분해 정도는 분자량 감소 및 기계적 강도의 저하를 통해 예측이 가능하였다. 한편, 계면활성제의 첨가는 PBS 섬유 표면의 친수화를 진행하여 분해 균주의 흡착을 용이하게 하였으며 이는 분자량 감소에 큰 영향을 주는 것으로 확인되었다. 반면, 자외선을 조사할 시에는 섬유 표면에 미세 크랙을 발생시켜 기계적 강도의 저하가 명확히 발생하는 것을 확인하였다.

Abstract: In this study, the biodegradation behavior of polybutylene succinate (PBS) fibers manufactured to replace conventional nylon-based non-degradable fishing net was observed in seawater environment. In addition, in order to find the appropriate degradation acceleration condition, surfactant addition and UV irradiation were selected as acceleration conditions, and the effects of each condition on the biodegradation behavior of PBS fibers in seawater conditions were confirmed. Despite the 6 months of biodegradation experiments in the seawater environment, negligible weight loss was found, and the degree of biodegradation could be predicted through a decrease in molecular weight and mechanical properties. Meanwhile, the addition of a surfactant facilitated the adsorption of the degraded strain by hydrophilizing the surface of the PBS fiber, which was confirmed to have a great effect on the molecular weight reduction. On the other hand, when ultraviolet irradiation, it was confirmed that fine cracks were generated on the surface of the fibers, thereby clearly deteriorating mechanical strength.

Keywords: polybutylene succinate, biodegradation, biodegradable fishing net, surfactant, UV-irradiation.

서 론

석유자원의 고갈 및 미세 플라스틱에 대한 문제가 대두되면서 친환경 생분해성 고분자에 대한 관심이 급증하고¹⁻³ 있

다. 최근 비분해성 플라스틱의 사용 금지 규제 및 대체재 사용 의무화 방안이 지속적으로 마련되면서 새로운 고분자 원료의 개발에서부터 이를 이용한 응용제품의 개발 및 그 특성 평가에 이르기까지 그 연구분야가 확장하고 있다. Polylactic acid(PLA)⁴ polycaprolactone(PCL),⁵ 그리고 polybutylene succinate(PBS)와⁶ 같은 다양한 고분자 원료들이 개발되었고 이를 이용한 1회 용기,⁷ 생분해성 포장재료⁸ 및 농업용 멀칭 필름⁶ 이르기까지 다양한 형태의 생분해성 고분자 제품이

†To whom correspondence should be addressed.
bk0502@snu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-1630-7210
hjjin@inha.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-1763-9455
©2021 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

개발되고 그 실제 이용 사례가 증가하고 있으며 최근에는 PBS 섬유를 이용한 생분해성 어구가⁹ 개발되면서 기존의 나일론 어구를 대체하기 위한 시도도 보고된 바 있다.

지금까지 어업에서는 나일론을 대표로 하는 합성섬유 기반의 어구가 널리 보급되어 사용되어 왔다. 나일론 기반의 합성섬유는 강도와 유연성이 뛰어나 어획 성능과 내구성이 우수하여 널리 이용이 가능하였으며 저비용 및 우수한 가공성까지 뒷받침되어 다양한 어획 장비로의 적용이 가능하였다.¹⁰ 하지만, 어획도중에 발생하는 비분해성 어망의 소실 및 이로 인해 발생하는 어업자원의 손실을 가리키는 “Ghost fishing” 현상으로¹¹ 인하여 전 세계적으로 친환경 분해성 어구 소재의 개발 및 특성 평가에 대한 중요성이 증가하고 있다. 현재 PBS, polybutylene adipate-co-terephthalate(PBAT), polybutylenesuccinate-co-butyleneadipate-co-ethylenesuccinate-co-ethyleneadipate(PBEAS)와 같은 고분자 기반 섬유를 이용한 생분해성 어구가 개발되어 왔으며¹² 이러한 소재들은 기존의 나일론 기반 섬유와 기계적 강도가 유사하며 실제 어획 성능의 차이 또한 크지 않은 것으로 나타났다. 하지만, 실제 해양 환경에서의 섬유의 분해 거동 및 이에 따른 물성 저하에 대한 연구는 거의 시도된 바 없다.

실제 생분해성 고분자는 특정 조건(온도, 습도, 빛, 가용 산소 및 미생물의 조성)에서만 분해가 발생하는 것으로 알려져 있다. 실제 ISO 및 ASTM에서는 퇴비화 조건을 전제로 이러한 고분자 재료의 분해 시험 조건을 규격화하였으며 이를 통해 다양한 생분해성 고분자 재료의 분해 거동 및 특성을 조사 및 평가하여¹³ 왔다. 하지만, 오직 제한된 수의 연구만이 수중 환경, 특히 해양 환경에서의 고분자 재료의 생분해성을 평가하였으며 이로 인해 명확한 생분해도의 평가 방법이 제시되지 않고 있으며 분해 거동에 대한 이해 또한 부족한 실정이다.

본 연구에서는 실제 해양 환경에서의 생분해성 고분자 섬유의 분해 거동을 관찰하고 분해성을 가속화시키기 위해 가속화 조건의 탐색 및 이로 인한 분해성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 생분해성 고분자 섬유로는 PBS 섬유를 사용하였으며 가속화 조건으로는 계면활성제 첨가 및 UV 조사에 따른 분해 거동의 변화를 조사하였다. 분해 기간 동안 일어나는 PBS 섬유의 이화학적 성질을 gel permeation chromatography(GPC) 분석을 통한 분자량 변화, FTIR을 이용한 화학적 구조 변화, FE-SEM 분석을 통한 모폴로지의 변화를 통해 관찰하고자 하였다. 최종적으로 PBS 섬유의 기계적 특성 및 친수성 성질의 변화를 관찰함으로써 분해 가속화 조건이 분해 속도에 미치는 영향을 규명하고자 하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에 사용된 PBS 섬유는 Ankor

Bioplastic(Wonju, Korea)으로부터 제공받았고 *Paenibacillus sp.*는 국립수산과학원으로부터 제공받았다. 바닷물은 월미도 앞바다에서 채취하였다. Soda lime은 MEDICON(Seoul, Korea)에서 구입하였고 마이크로 크리스탈 셀룰로오스 파우더와 soda talc은 Merck KGaA에서 구입하였다. Agar는 Becton, Dickinson에서 구입하였다. Tween-80은 Sigma-Aldrich Chemical Co.(Seoul, Korea)에서 구입하였다.

퇴비 제작. 퇴비는 이전에 진행된 실험과¹⁴ 같은 방법으로 제작되었다.

Microbial Oxidative Degradation Analyzer(ISO 14855-2). Figure 1은 생분해도 측정을 진행한 microbial oxidative degradation analyzer, MODA(MODA-4, Saida ums, Japan)의 모식도이다. PBS 섬유와 기준 물질로서 마이크로 크리스탈 셀룰로오스(MCC) 파우더를 퇴비에 넣고 함수율을 60%로 맞춰주었다. 그 다음 세 개의 반응 용기에 각각 바탕 퇴비, MCC가 첨가된 퇴비 그리고 PBS 섬유가 첨가된 퇴비를 채워주었다. 바탕 퇴비는 퇴비로부터 발생하는 이산화탄소의 측정을 위해 사용되었다. 이산화탄소 측정을 위해 soda lime과 soda talc를 MODA에 채운 뒤 공기의 flow rate는 10 mL/min으로 조절한 후 50 °C로 가열해 주었다. 50일 동안 실험을 진행했으며 분해되면서 발생하는 이산화탄소의 무게를 측정하여 분해도를 측정하였다. 생분해도(biodegradation, %) 계산은 식 (1)을 이용하였다.

$$\text{상대 생분해도}(\%) = \frac{D_T}{D_S} \times 100 \quad (1)$$

시료의 생분해도, D_T 와 표준물질의 생분해도, D_S 는 식 (2), (3)을 이용하였다.

$$D_S = \frac{(\text{CO}_2)_S - (\text{CO}_2)_B}{\text{ThCO}_2} \times 100 \quad (2)$$

$$D_T = \frac{(\text{CO}_2)_T - (\text{CO}_2)_B}{\text{ThCO}_2} \times 100 \quad (3)$$

D_S , (%)는 표준 물질 생분해도를 나타내며 $(\text{CO}_2)_S$ (g)는 표준물질에서 발생한 CO_2 누적량을 나타낸다.

D_T , (%)는 시료의 생분해도를 나타내며 $(\text{CO}_2)_T$ (g)는 시료

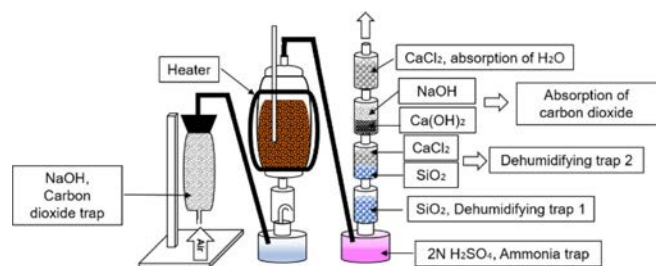


Figure 1. Scheme of microbial oxidative degradation analyzer.

에서 발생한 CO_2 누적량을 나타낸다. 그리고 $(\text{CO}_2)_{\text{B}}$ (g)은 바탕 시험에서 발생한 CO_2 누적량을 나타내고 ThCO_2 는 이론적 이산화탄소 발생량을 나타낸다. 이론적 이산화탄소 발생량은 식 (4)를 이용하였다.

$$\text{ThCO}_2 = M_{\text{TOT}} \times C_{\text{TOT}} \times 44/12 \quad (4)$$

M_{TOT} (g)은 퇴비에 첨가된 시료의 총 양을 나타내며 C_{TOT} (g/g)은 실험에 사용된 시료속에 포함된 유기탄소의 비율을 나타낸다. 그리고 44/12는 이산화탄소 분자량과 탄소의 분자량을 나타낸다.

퇴비 조건하 PBS 섬유 분해. 앞서 제조한 퇴비에 PBS 섬유를 넣고 인큐베이터(IL-11, JEIO tech, Korea)에서 60 °C를 유지시켜 분해 실험을 진행하였다. 퇴비의 함수율은 60%를 유지하였고, 시료는 0주, 2주, 4주, 8주, 12주, 16주, 20주에 채취하였다.

계면활성제 처리. PBS 섬유를 Tween-80(1 wt%) 분산용액에 침지 후 60 °C 오븐에서 일주일 동안 보관하였다.

UV 처리. UV-C 램프의 세기는 4.9 W로 진행하였으며 시료와 램프의 거리는 30 cm로 유지하였다. UV-C 처리는 25 °C에서 총 30일간 조사하였다. 이에 따른 총 UV 조사량은 12700 kJ/cm²이다.

해수를 이용한 배지 제작 및 분해. Figure 2는 배지 제작의 모식도이다. 바닷물의 이물질을 여과지(Toyo Roshi Kaisha, LTD, Japan)를 이용해 걸러낸 후 오토클레이브(AC-12, JEIO tech, Korea)를 이용해 121 °C에서 15분 동안 살균하였다. 그

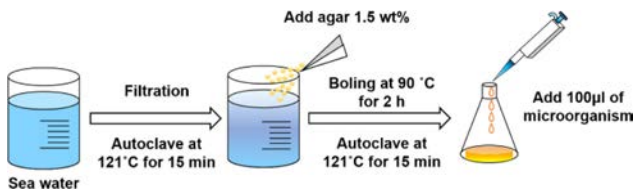


Figure 2. Scheme of preparation microbial medium under seawater condition.

리고 agar 1.5 wt% 첨가한 후 2시간 동안 100 °C에서 교반시켜주었다. 용액을 다시 한번 오토클레이브를 이용하여 살균해 준 후, 광구병에 100 mL씩 담아주었다. 젤화된 agar에 100 µL의 *Paenibacillus. sp.*를 첨가한 후 PBS 섬유를 넣고 뚜껑을 파라 필름으로 밀봉 후 30 °C 인큐베이터에서 분해를 진행하였다.

특성분석. 퇴비 및 해수를 이용한 배지에서 분해한 PBS 섬유의 분자량 측정은 젤투과크로마토그래피(Tosoh-EcoSEC HLC-8320 GPC, Tosoh Bioscience, Japan)를 이용하여 측정하였다. 모폴로지 변화를 관찰하기 위해 주사전자현미경(FE-SEM, S-4300SE, Hitachi, Japan)을 이용하였고, 화학 구조 변화를 확인하기 위해 Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR, Nicolet Analytical Instruments, Korea)를 사용하였다. 시료의 기계적 물성 변화를 확인하기 위하여 만능재료시험기(UTM, Instron 4665, USA)를 사용하였다.

접촉각은 digital microscope를 이용하여 측정하였고 water absorption capacity는 PBS 섬유를 60 °C 오븐에서 하룻동안 건조 후 30 mL의 물에 침지시켜 측정하였다. 식 (5)를 이용하여 Water absorption capacity를 계산하였다.

$$\text{Water absorption capacity} = \frac{W_t - W_i}{W_i} \times 100 \quad (5)$$

W_t 는 침지 후 시료의 무게이고 W_i 는 침지 전 시료의 무게이다.

결과 및 토론

퇴비 환경에서의 분해 거동. PBS 섬유의 해수 환경에서의 생분해도를 확인하기에 앞서 대표적인 생분해 환경인 퇴비화 조건에서 ISO 14855 기준에 따라 생분해 실험을 진행하고 이를 통해 얻어진 분해 시간에 따른 PBS 섬유의 무게를 Figure 3(a)에 나타냈다. 셀룰로오스의 경우 퇴비화 환경에서의 생분해실험에서 표준물질로¹⁴ 많이 사용된다. 무게 감소에

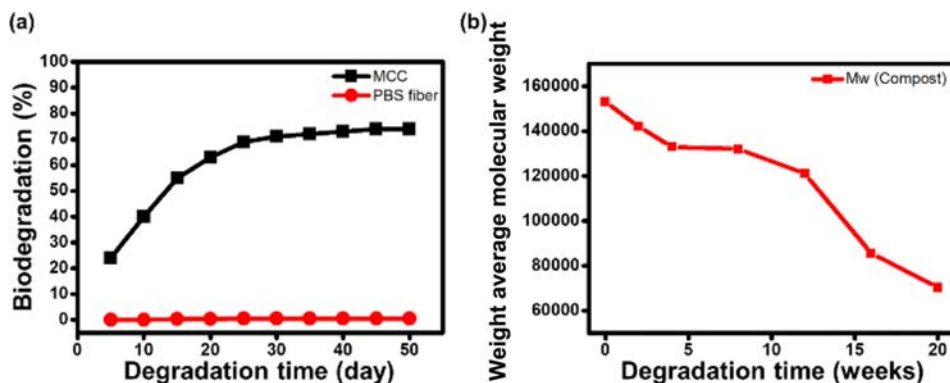


Figure 3. Biodegradation behavior of PBS fibers under compost condition: (a) weight loss; (b) M_w results.

기반한 생분해도를 살펴보면 초기 30일까지 70%의 생분해가 급속도로 일어나고 그 이후에 분해가 서서히 일어남을 알 수 있다. 한편, PBS 섬유의 경우 퇴비화 조건에서 확인한 무게 감소를 관찰할 수 없으며 50일 분해 기간 동안 0.67%의 낮은 무게 감소가 나타났음을 알 수 있다. 한편, 생분해성 고분자의 분해 양상은 무게 감소뿐만 아니라, 분자량¹⁵ 및 기계적 강도의 변화를 통해서도 알 수 있다. 이를 확인하기 위하여 20 주 동안 생분해 실험을 진행한 PBS 시료를 채취하여 분자량 변화를 GPC를 통해 측정하였으며 이를 통해 얻은 무게 평균 분자량 결과를 Figure 3(b)에 나타냈다. 미분해 PBS 섬유의 경우 152 kDa의 분자량을 보였으며 이는 생분해 기간이 진행될수록 무게 평균 분자량의 감소가 명확하게 발생하여 20주의 분해 기간이 지나면 절반 수준인 75 kDa까지의 분자량 저하가 나타남을 알 수 있다. 이를 종합하여 보면 PBS 섬유의 생분해성 거동의 경향을 확인하기 위해서는 무게 감소를 측정하는 것보다 GPC 분석을 통한 분자량의 변화가 더욱 효과적임을 알 수 있다.

해양 환경에서의 분해 거동. 생분해성 고분자의 생분해 현상은 분해 조건에 따라 매우 상이하게 나타나며 일반적으로 퇴비화 조건이 가장 보편적으로 사용되는 분해 조건이다. 한편, 해수 환경에서의 생분해 거동은 퇴비화 조건에 비해 느리게 진행이 되며 그로 인해 매우 오랜 분해 관찰 시간을 필요로 한다. Kasuya 등은¹⁶ 바다에서 채취한 해수환경에서 PBS 분해 실험을 진행한 결과 약 2% 내외의 낮은 무게 감소를 확인하였다. 따라서 무게 감소에 의한 분해도 측정은 낮은 결과값으로 인해 분해법으로써 제안하기 어렵다고 판단된다. 본 연구에서는 이러한 해수 환경에서의 생분해 거동을 촉진시키기 위하여 PBS 섬유 시료를 UV 조사 및 계면활성제 처리를 실시하고 생분해 실험을 진행하였다. 전처리 효과에 따른 PBS 섬유의 해수 환경 생분해 현상을 무게 감소 및 GPC 측정에 따른 M_w 변화로 관찰하였고 그 결과를 Figure 4에 나타냈다. 그림에서 보듯이 해수 환경에서는 30주의 분해 실험기간 동안 PBS 섬유의 유의미한 무게 감소가 발생하지 않았음을

알 수 있다. 한편, GPC 결과를 통해 M_w 의 변화를 살펴보면 가속 조건 없이 해수환경에서의 분해를 실시한 경우 PBS 섬유의 분자량이 150 kDa에서 103 kDa로 감소함을 알 수 있다. 또한 계면활성제 및 UV 조사를 실시하여 가속화 분해 실험을 실시한 경우 이러한 분자량의 감소가 더욱 명확하게 발생함을 알 수 있으며 UV 전처리(93 kDa) < 계면활성제 첨가(80 kDa) < 계면활성제 첨가 및 UV 전처리(71 kDa)의 순서로 그 폭이 더욱 커짐을 알 수 있다. 이는 계면활성제의 첨가 및 UV 전처리가 PBS 섬유의 생분해를 촉진시킬 수 있음을 의미한다.

모폴로지 변화. 가속화 조건이 해양 환경에서의 PBS 섬유 분해에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 7주, 22주, 30주의 분해 기간을 거친 PBS 섬유의 모폴로지를 FE-SEM 이미지로 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 PBS 원시료의 경우 비교적 균질하고 조밀한 표면을 가지고 있음을 알 수 있으며 일반 해양 환경에서의 분해를 거치는 경우 이러한 표면 모폴로지의 변화가 크게 발생하지 않음을 알 수 있다. 한편, 계면활성제인 Tween-80을 첨가한 경우에는 분해시간이 증가할수록 표면의 거칠기가 증가함을 알 수 있으며 섬유 표면에 흡착된 분해 균주 또한 관찰이 가능하였다. UV를 조사한 시료의 경우 이러한 모폴로지의 변화가 더욱 확실히 발생함을^{17,18} 알 수 있으며 최종 30주차의 분해를 거친 섬유의 경우 마이크로 크랙의 존재들을 선명하게 관찰할 수 있었다. 이는 UV 조사에 의해 광산화 반응 및 이에 발생하는 저분자 물질들이 PBS 섬유의 표면적 및 친수성을 증가시키기¹⁹ 때문이다. Iñiguez 등은²⁰ UV 조사에 따른 범용 플라스틱 4종 (nylon, polyethylene(PE), polypropylene(PP), polyethylene terephthalate(PET))에 대한 해양 생분해 거동을 관찰하였으며 이때 UV의 조사가 고분자 물질의 표면 크랙 및 모폴로지에 큰 영향을 보이는 것을 관찰하였다. 이러한 UV 조사에 따른 모폴로지의 변화는 생분해성 고분자인 PCL¹⁷ 및 poly(3-hydroxybutyrate)(PHB)에서도²¹ 나타남이 보고된 바 있다. 한편, 계면활성제 첨가 및 UV 조사를 동시에 실시한 경우에는

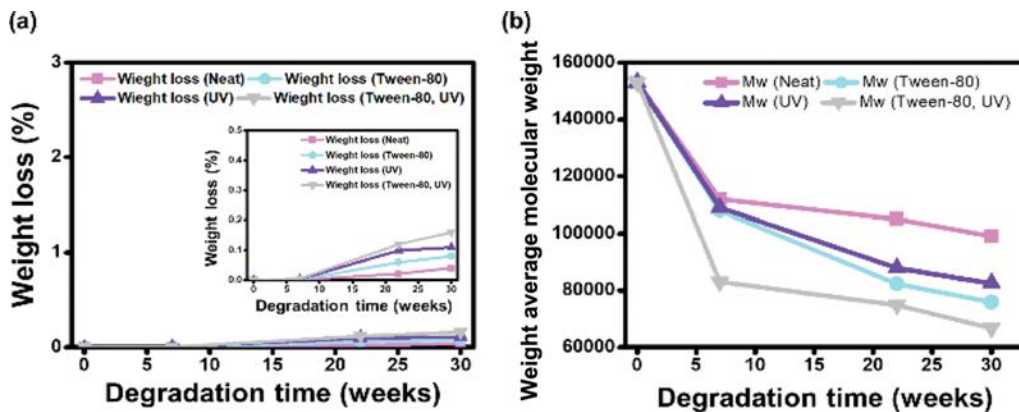


Figure 4. Biodegradation behavior of PBS fibers under sea water condition: (a) weight loss; (b) M_w results.

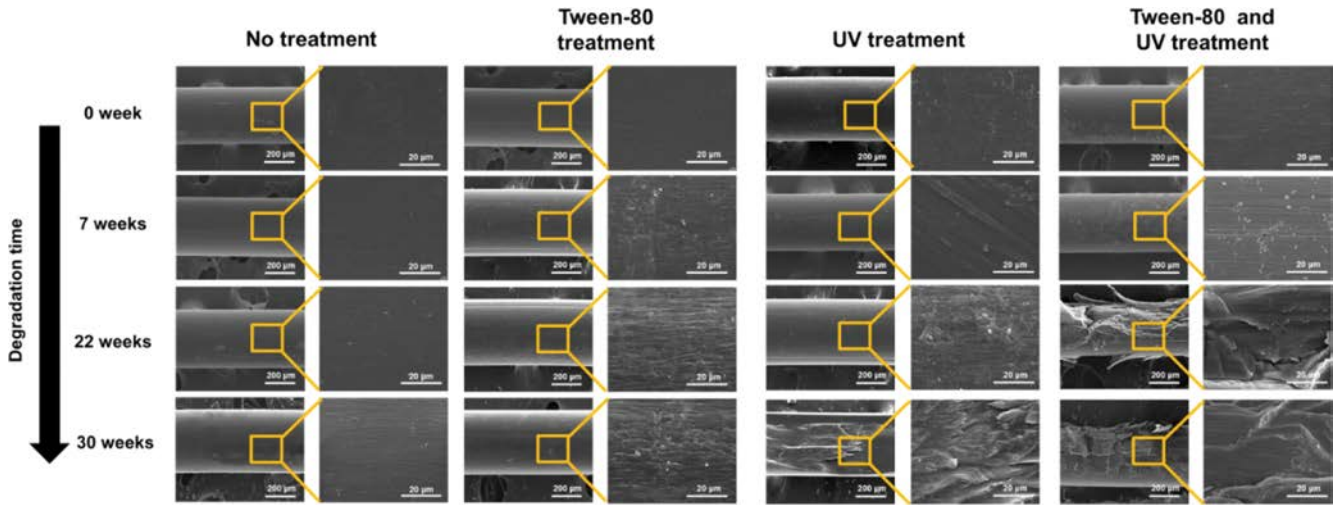


Figure 5. FE-SEM images of biodegraded PBS fibers under various sea water condition.

분해 초기에 표면에 흡착된 PBS 분해 균주를 관찰 가능하였으며 표면 모폴로지의 변화 및 크랙의 발생 또한 매우 강하게 나타남을 알 수 있다. 이를 종합하여 보면 계면활성제의 첨가 및 UV 조사 모두 PBS 섬유에 해양 환경에서의 분해 거동을 미치며 계면활성제의 경우 분해 균주의 흡착에, UV 조사의 경우 광산화에 의한 모폴로지 변화에 큰 영향을 주는 것을 확인하였다.

화학적 구조 변화. FTIR을 통한 화학적 구조의 분석은 생분해성 고분자의 분해 과정을 이해하는 데 있어 효과적인 방법이다. Figure 6은 해양 환경에서 생분해를 거친 PBS 섬유의 FTIR-ATR 스펙트럼을 나타냈다. 분해를 거치지 않은 PBS 섬유의 경우 에스터 그룹에 존재하는 C=O 및 C-O-C stretching vibration에 해당하는 특정 피크가 각각 1710 cm⁻¹과 1150 cm⁻¹에서 각각 나타나게 된다. 이러한 에스터 결합의 피크들은

생분해 거동을 거치면서 화학적 결합 피크의 이동은 발견되지 않는 반면 그 세기가 점차 감소함을 발견할 수 있다. 이 결과는 PBS 섬유의 분해가 주로 에스테르 결합의 가수분해에 의해 발생함을 의미한다. Kim 등은²³ 쌀겨분말이 포함된 PBS 복합소재를 제조하고 생분해 거동을 분석하였는데 FTIR을 통해 PBS의 생분해 거동이 에스테르의 가수분해에 의해 발생함을 확인하였다.

한편, 다양한 분해 가속화 조건을 거친 경우 이러한 에스테르 결합의 피크의 감소 폭을 증가시키는 반면, 피크의 이동이 관찰되지 않음을 통해 분해 가속화 조건이 에스테르 결합의 가수분해속도에만 영향을 준다고 할 수 있다. Bai 등은²⁴ PBS의 효소분해에 따른 FTIR 스펙트럼의 변화를 관찰하였으며 효소에 의한 가수분해는 PBS의 FTIR 피크의 위치 변화를 발생시키지 않았으며 단순히 에스테르 피크의 감소만이 발생함을 통해 가수분해가 결정질 영역 및 비결정질 영역 모두에서 발생함을 확인하였다.

가속화 조건에 따른 PBS 섬유의 친수성 변화. 생분해성 고분자의 분해속도를 빠르게 하기 위한 방법으로 계면활성제 첨가를 통한 소수성 고분자의 표면을 친수화시키거나 양전하 및 음전하를 도입함으로써 분해 균주 및 효소의 접근성을 높이는 방법이 있다. Furukawa 등은²⁵ PET에 음이온성 계면활성제를 첨가함으로써 PET 표면에 음이온 전하를 도입하여 양이온성 PET hydrolase(PETase)의 흡착을 향상시켜 기존 PET보다 120배 높은 분해 활성을 관찰한 바 있다.

Albertsson 등은²⁶ low density polyethylene(LDPE)에 계면활성제 처리에 따른 생분해도를 측정된 결과 계면활성제를 처리한 경우 더 많은 *Pseudo-monas aeruginosa* 균주 개체를 관찰할 수 있었으며 이로 인해 더욱 빠른 생분해 거동이 관찰됨을 확인하였다. 따라서 가속화 조건에 따른 PBS 섬유의 표면 및 벌크 친수도를 확인하기 위하여 초기 접촉각 및 수

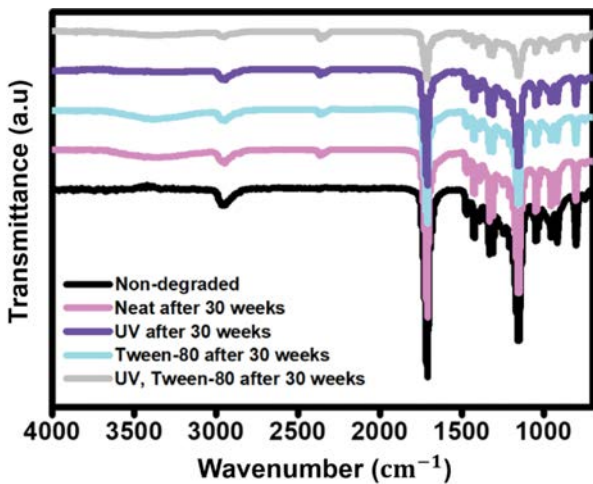


Figure 6. FTIR spectra of biodegrade PBS fibers under sea water condition.

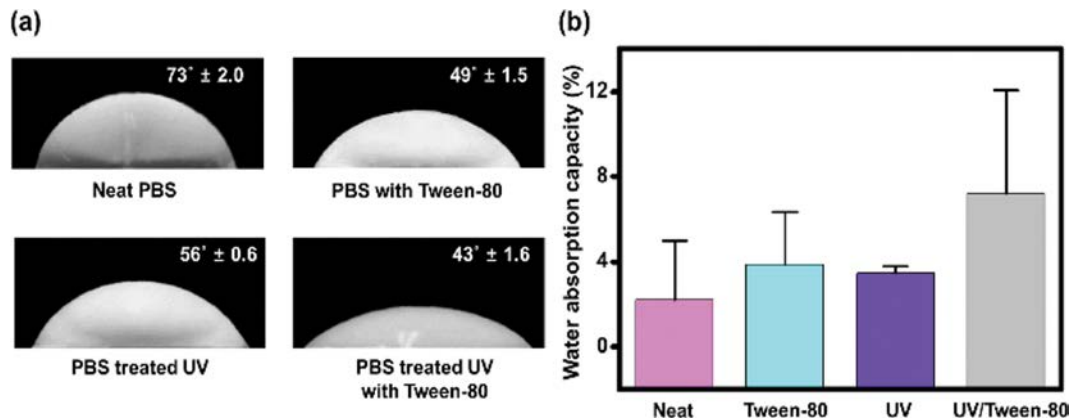


Figure 7. Contact angle and water absorption capacity of PBS fibers with different accelerated condition.

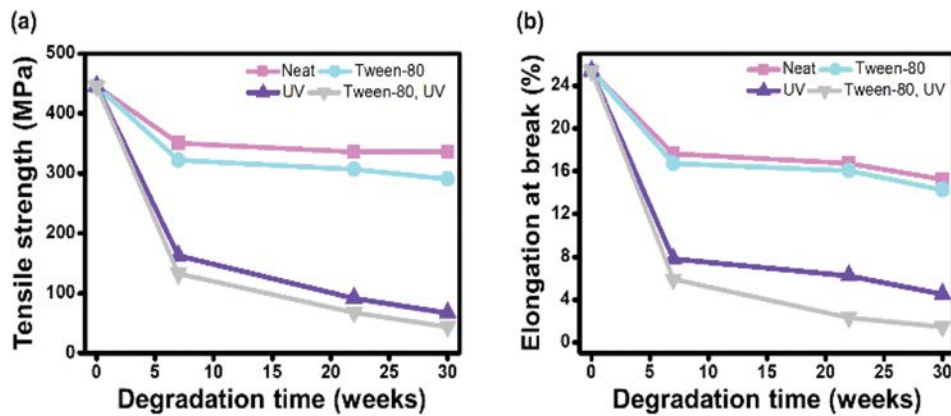


Figure 8. Mechanical properties of biodegraded PBS fibers with different accelerated condition.

분해수도를 측정하였으며 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 접촉각 측정 결과를 살펴보면 PBS 섬유의 경우 73도의 초기 접촉각을 보였으며 계면활성제를 첨가하였을 경우 49도의 접촉각을 보이는 것으로 보아 PBS 섬유에 첨가된 계면활성제가 섬유 표면의 친수화를 유도한 것으로 보인다. 한편, UV 처리를 한 경우에도 56도로 감소된 접촉각을 보였으며 이는 UV 처리 및 그에 따른 광산화에 의해 발생한 카보닐 그룹에²⁶ 의한 것으로 판단된다. 계면활성제의 첨가 및 UV 조사를 동시에 처리한 경우 이러한 표면의 친수화 현상은 더욱 강하게 발생하여 43도의 낮은 초기 접촉각을 보였다.

생분해에 있어서 재료 표면의 친수성 특성과 더불어 벌크 재료 자체의 수분에 환경에서의 물성 또한 매우 중요한 요소 중 하나이다. Figure 7(b)는 가속화 처리 유무에 따른 PBS 섬유의 수분 흡수도 측정 결과를 나타내었다. 가속화 처리를 하지 않은 PBS 섬유의 경우 2.5%의 낮은 흡수도를 보이며 이는 PBS 섬유가 수분 친화도가 높지 않음을 의미한다. 한편, 가속화 처리를 진행하는 경우 이러한 소수성은 조금 개선되는 경향을 보이며 계면활성제 처리 시에는 3.9%, UV 조사 시에는 3.5%를 보이며 최종적으로 계면활성제 첨가 및 UV

조사를 동시에 진행한 경우 7.8%의 높은 흡수도를 보였다. 이러한 가속화 조건에 따른 PBS 섬유의 수분 친화도의 변화는 실제 생분해 실험에서의 미생물의 흡착 및 이에 따른 분해 거동에 큰 영향을 줄 것이라 판단된다.

가속화 조건에 따른 PBS 섬유의 기계적 물성 변화. 생분해성 고분자의 분해거동에 따른 기계적 물성의 변화는 재료의 사용 주기를 결정하는 데 있어서 매우 중요한 요소임과 동시에 분해거동을 예상하는 데 있어서도 매우 중요한 정보를 제공한다. 가속화 처리에 따른 PBS 섬유의 분해기간 동안의 기계적 특성의 변화를 인장강도 실험을 통하여 측정하였으며 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. 그림에서 보듯이 가속화 처리를 하지 않은 PBS 섬유의 경우 초기 7주 기간 동안 생분해 기간을 거치면서 인장강도가 465에서 332 MPa로, 인장신도의 경우 24.5에서 16.8%로 감소하는 경향을 보였다. 이는 무게 감소가 발생하지 않음에도 불구하고 GPC 결과에서 보듯이 분해 초기에 가장 많은 분자량의 저하가 발생하였고 이에 따라 발생한 기계적 특성의 저하라고 판단된다. 한편, 가속화 처리에 따른 PBS 섬유의 기계적 특성 변화를 살펴보면 계면활성제를 처리한 경우에는 기존 PBS 섬유

와 유사한 기계적 특성 변화를 관찰할 수 있으며 이는 계면활성제의 처리가 주로 PBS 섬유 표면의 친수화에 큰 영향을 미치지 때문에 전반적인 기계적 물성에는 큰 영향을 주지 못함을 의미한다. 한편, UV를 조사한 PBS 섬유의 경우에는 초기 7주 분해 기간 동안 인장강도는 164 MPa로, 인장신도는 7.8%로 더욱 크게 감소하는 경향을 보였다. 이는 PBS 섬유의 기계적 물성 변화에는 계면활성제 처리보다 UV 조사가 더욱 명확한 영향을 끼치며 이는 앞서 모폴로지에서 관찰한 바와 같이 UV 조사가 표면의 크랙을²⁷ 형성시킬 뿐만 아니라 이에 따른 미세 공극의 발생 또한 유도할 수 있기 때문이다. Zhang 등은²⁸ PBS 필름의 광노화 현상을 관찰하였으며 이때 광안정제를 첨가하지 않은 PBS 필름의 경우 UV 조사 기간이 길어짐에 따라 표면 크랙 및 이에 기계적 물성의 감소를 관찰하였다. 마찬가지로 Wellen 등은²⁹ PHB의 화이트닝을 관찰하였는데 이는 발색단이 형성된 것이 아니라 UV 조사에 의해 표면에 크랙이 형성됨으로써 나타난 것을 관찰하였다. 결과적으로 생분해 실험 시 계면활성제의 첨가는 분자량 감소를 가속할 수 있지만, 기계적 물성에는 영향을 거의 주지 않으며, UV를 조사하면 표면에 크랙이 형성되어 기계적 물성을 크게 감소시키는 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 생분해성 어구로 가공이 가능한 PBS 섬유의 해수 환경에서의 분해거동을 살펴보고 가속화 조건이 실제 생분해 거동에 미치는 영향을 비교하였다. 퇴비 환경과 비교하여 봤을 때 PBS 섬유는 해수 환경에서 보다 느리게 분해가 됨을 확인할 수 있었으며 이를 통해 분해를 가속화할 수 있는 전처리 필요성을 알 수 있었다. 또한 생분해 시험 도중에 발생하는 무게 감소 결과보다 GPC 분석을 통한 분자량의 감소가 생분해의 정도를 결정하는 중요한 인자인 것으로 나타났다.

가속화 조건을 비교하여 보면 계면활성제의 첨가는 PBS 섬유 표면의 친수화를 유도하여 보다 많은 분해 균주의 흡착을 발생시켜 분해를 촉진시킬 수 있으며 UV 조사 전처리의 경우 표면의 미세 균열 및 공극 구조를 형성하여 기계적 물성의 큰 폭의 저하를 발생시킬 수 있다. 또한 계면활성제의 첨가 및 UV 조사 전처리를 동시에 처리한 경우에는 표면 친수화 및 미세 균열의 형성 또한 동시에 발생하여 가장 빠른 속도로 생분해가 발생하여 분자량 감소 폭 및 기계적 물성의 변화 폭 또한 가장 크게 발생한 것으로 나타났다.

감사의 글: 이 논문은 2017년 해양수산부 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원(20160330) 및 2019년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2019R1A2B5B01070270)지원 그리고 2021년도

국립수산과학원 수산시험연구사업(R2021045)의 지원으로 수행된 연구입니다.

참 고 문 헌

1. Siracusa, V.; Rocculi, P.; Romani, S.; Rossa, M. D. Biodegradable Polymers for Food Packaging : A Review. *Food. Sci. Technol.* **2008**, *19*, 634-643.
2. Vroman, I.; Tighzert, L. Biodegradable Polymers. *Materials* **2009**, *2*, 307-344.
3. Cho, S. Y.; Lee, M. E.; Kwak, H. W.; Jin, H. Surface-Modified Cellulose Nanocrystal-incorporated Poly(butylene succinate) Nanocomposites. *Fibers Polym.* **2018**, *19*, 1395-1402.
4. Scaffaro, R.; Maio, A.; Nostro, A. Poly(lactic acid)/Carvacrol-based Materials: Preparation, Physicochemical Properties, and Antimicrobial Activity. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2020**, *104*, 1823-1835.
5. Ahmed, M. K.; Menazea, A. A.; Abdelghany, A. M. Blend Biopolymeric Nanofibrous Scaffolds of Cellulose Acetate/ ϵ -polycaprolactone Containing Metallic Nanoparticles Prepared by Laser Ablation for Wound Disinfection Applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *155*, 636-644.
6. Hongsriphan, N.; Pinpueng, A. Properties of Agricultural Films Prepared from Biodegradable Poly(Butylene Succinate) Adding Natural Sorbent and Fertilizer. *J. Polym. Environ.* **2019**, *27*, 434-443.
7. Gross, R. A.; Kalra, B. Biodegradable Polymers for the Environment. *Science* **2002**, *297*, 803-807.
8. Lule, Z.; Kim, J. Surface Modification of Aluminum Nitride to Fabricate Thermally Conductive Poly(Butylene Succinate) Nanocomposite. *Polymers* **2019**, *11*, 148-162.
9. Park, S.-W.; Bae, J.-H. Weatherability of biodegradable polybutylene succinate(PBS) monofilaments. *J. Kor. Soc. Fish. Tech.* **2008**, *44*, 265-272.
10. Srimahachota, T.; Yokota, H.; Akria, Y. Recycled Nylon Fiber from Waste Fishing Nets as Reinforcement in Polymer Cement Mortar for the Repair of Corroded RC Beams. *Materials* **2020**, *13*, 4276-4289.
11. Brown, J.; Macfadyen, G. Ghost fishing in European waters: Impacts and management responses. *Mar. Policy* **2007**, *31*, 488-504.
12. Park, S.-W.; Bae, J.-H.; Lim, J.-H.; Cha, B.-J.; Park, C.-D.; Yang, Y.-S.; Ahn, H.-C. Development and Physical Properties on the Monofilament for Gill Nets and Traps Using Biodegradable Aliphatic Polybutylene Succinate Resin. *J. Kor. Soc. Fish. Tech.* **2007**, *43*, 281-290.
13. Karamanlioglu, M.; Preziosi, R.; Robson, G. D. Abiotic and Biotic Environmental Degradation of the Bioplastic Polymer Poly(Lactic Acid): A Review. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *137*, 122-130.
14. Funabashi, M.; Ninomiya, F.; Kunioka, M. Biodegradability Evaluation of Polymers by ISO 14855-2. *Int. J. Mol. Sci.* **2009**,

- 10, 3635-3654.
15. Li, H.; Chang, J.; Cao, A.; Wang, J. *In Vitro* Evaluation of Biodegradable Poly(Butylene Succinate) as a Novel Biomaterial. *Macromol. Biosci.* **2005**, *5*, 433-440.
 16. Kasuya, K. I.; Takagi, K. I.; Ishiwatari, S. I.; Yoshida, Y.; Doi, Y. Biodegradabilities of Various Aliphatic Polyesters in Natural Waters. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 327-332.
 17. Franca, D. C.; Morais, D. D.; Bezerra, E. B.; Araújo, E. M.; Wellen, R. M. R. Photodegradation Mechanisms on Poly(ϵ -caprolactone)(PCL). *Mater. Res.* **2018**, *21*, 21-25.
 18. Fechine, C. J. M.; Demarquette, N. R. Cracking Formation on the Surface of Extruded Photodegraded Polypropylene Plates. *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 366-372.
 19. Jeon, H. J.; Kim, M. N. Biodegradation of Poly(L-lactide) (PLA) Exposed to UV Irradiation by a Mesophilic Bacterium. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2013**, *85*, 289-293.
 20. Iñiguez, M. E.; Conesa, J. A.; Fullana, A. Recyclability of Four Types of Plastic Exposed to Uv Irradiation in a Marine Environment. *Waste Manag.* **2018**, *79*, 339-345.
 21. Sadi, R. K.; Fechine, G. J. M.; Demarquette, N. R. Photodegradation of Poly(3-hydroxybutyrate). *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 2318-2327.
 22. Anankaphong, H.; Pentrakoon, D.; Junkasem, J. Effect of Rubberwood Content on Biodegradability of Poly(butylene succinate) Biocomposites. *Int. J. Polym. Sci.* **2015**, *2015*, 368341.
 23. Kim, H. S.; Kim, H. J.; Lee, J. W.; Choi, I. G. Biodegradability of Bio-flour Filled Biodegradable Poly(Butylene Succinate) Bio-composites in Natural and Compost Soil. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 1117-1127.
 24. Bai, Z.; Liu, Y.; Su, T.; Wang, Z. Effect of Hydroxyl Monomers on the Enzymatic Degradation of Poly(ethylene succinate), Poly(butylene succinate), and Poly(hexylene succinate). *Polymers* **2018**, *10*, 90-102.
 25. Furukawa, M.; Kawakami, N.; Oda, K.; Miyamoto, K. Acceleration of Enzymatic Degradation of Poly(ethylene terephthalate) by Surface Coating with Anionic Surfactants. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 4018-4025.
 26. Albertsson, A. C.; Sares, C.; Karlsson, S. Increased Biodegradation of LDPE with Nonionic Surfactant. *Acta Polym.* **1993**, *44*, 243-246.
 27. Sousa, A. R.; Amorim, K. L. E.; Medeiros, E. S.; Me'lo, T. J. A.; Rabello, M. S. The Combined Effect of Photodegradation and Stress Cracking in Polystyrene. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 1504-1512.
 28. Zhang, Y.; Zhou, S.; Fang, X.; Zhou, X.; Wang, J.; Bai, F.; Peng, S. Renewable and Flexible UV-blocking Film from Poly(butylene succinate) and Lignin. *Eur. Polym. J.* **2019**, *116*, 265-274.
 29. Wellen, R. M. R.; Canedo, E. L.; Rabello, M. S.; Fechine, G. J. M. Photodegradation and Photostabilization of Poly(3-Hydroxybutyrate). *Mater. Res.* **2016**, *19*, 759-764.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의
 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.