J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.3, No.3, September 1992, 361-370

총 설

생분해성을 갖는 전분 함유 폴리올레핀 고분자재료

임 대 영 · 임 승 순

한양대학교 공과대학 섬유공학과

(1992년 8월 28일 접수)

Biodegradable Polyolefin Composites Containing Starches

Dae-Lyoung Lim and Seung-Soon Im

Dept. of Textile Eng., Hanyang Univ.

(Received August 28, 1992)

1. 서 론

인간생활의 편리성을 비약적으로 발달시킨 플라스틱이라 불리우는 고분자재료는 끊임없는 연구에 의해 점차 유리, 금속, 종이, 목재, 석재등과 같은 기존의 재료들을 대체해나가고 있다. 플라스틱은 투명성, 유연성, 경량성, 불활성등과 같은 많은 특성을 가지고 있으며, 이러한 성질에 의해 각종 산업용재료로부터 일회용 소모품에 이르기까지 여러 용도로 사용되고 있다. 특히 대부분의 플라스틱은 미생물에 의해 분해가 되지 않고 반영구적으로 존재하기 때문에 사용기간이 짧은 일회용 소모품의 경우에 있어서는 폐기후에도 소멸하지 않고 잔존함으로서 환경오염의 주범으로 등장하는 역작용을 일으킨다. 최근에는 이러한 환경오염문제가 사회문제로까지 확대되어 해결책을 찾으려는 많은 연구가 행해지고 있다. 재생, 매립, 소각등의 각종 대안이 제시되어 환경오염의 해결에 한 몫을 하고 있으나 초기 시설 투자비용 및 매립지와 소각장치 장소등과 같은 또 다른 문제점이 여전히 남아있는 형편이다.

이와 같은 이유로 1970년대 이래로 꾸준히 연구되어 오던 분해성 플라스틱에 대한 연구개발이 최근 다시 각광을 받고 있으며, 일부에서는 이미 상업화되어 시판중에 있다. 특히 자연환경중에 존재하는 미생물에 의해 이산화탄소와 물로 완전히 분해되는 생분해성 플라스틱은 분해작용이 지구라는 생물권의 탄소싸이클에 완전히 포함되기 때문에 매우 바람직한 분해성재료로 알려져 있다. 생분해성을 갖는 고분자재료의 제조에 대한 연구는 크게 세가지 방향으로 이루어지고 있는데, 첫째 생분해성을 갖는 천연 및 합성고분자를 도입한 복합재료, 둘째 천연 및 합성고분자의 물리 · 화학적 개질, 셋째 생분해성을 갖는 새로운 합성고분자의 합성이 바로 그것이다.

이중에서도 폴리올레핀과 같은 범용고분자에 생분해성을 갖는 성분으로 천연고분자인 전분을 물리적으로 도입함으로서 생분해성을 갖게 하려는 연구는 제조방법이 비교적 간단하고 기존의 장치를 그대로 사용할 수 있기 때문에 가장 유용한 방법의 하나로 알려져 있으며, 이에 대한 연구 역시 오랜동안 다방면으로 행해져 오고 있다[1].

본고에서는 지금까지의 연구결과를 토대로 전분을 함유하는 생분해성 고분자재료의 제조방법과 그 특성을 간단히 기술하고, 생분해성에 대해서도 알아보았다.

2. 전분을 함유하는 생분해성 고분자재료의 제조기술 및 특성

2. 1. Griffin technology

Griffin technology는 1960년대 중반 영국의 Brunel 대학의 G. J. L. Griffin에 의해 최초로 개발된 제조

방법으로 고분자(polyolefin 계)의 성형공정중에 과립상의 전분 혹은 그 유도체들을 기능성 첨가제로서 충전하는 방법으로 잘 알려진 기술이다. Fig. 1(a)에 이러한 제조방법을 간략하게 도식적으로 나타내었다. Griffin[2-4]은 전분과 폴리에틸렌(PE)이 1:1(중량비)로 혼합된 masterbatch를 제조하였으며, 이를 PE와 함께 압출, 사출 및 film blowing 등의 성형방법을 통하여 전분이 6~20% 정도 함유된 성형물을 제조하였음을 보고하였다. 이때 도입된 전분은 고분자 메트릭스와는 화학적으로 반응하지 않고 균일하게 분산된 형태를 취하며, 친수성인 전분과 소수성인 polyolefin을 혼련하는 방법이 최종제품의 성능에 크게 영향을 미치는데, 특히 전분내에 존재하는 수분에 의해 제품에 결점이 생기는 것을 막기 위하여 전분을 PE와 혼련시 수분함량이 1% 미만이 되도록 하는 기술이 요구된다. 이러한 전분/PE 필름은 전분이 8% 이상(중량비) 첨가될 경우 필름이 paperlike해진다고 알려져 있다.

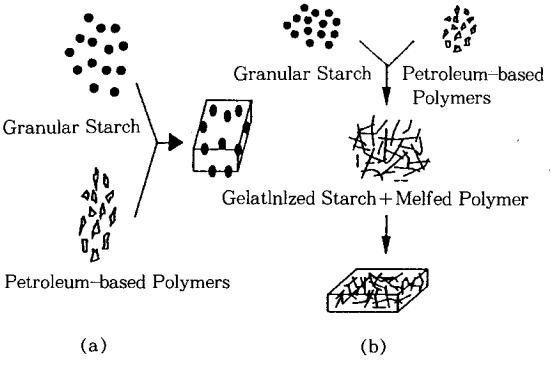

Fig. 1. Methods for producing biodegradable plastics: (a) plastics filled with granular starch, (b) plastic composites containing gelatinized starch.

또한 Griffin[3, 4]의 전분/PE 배합에 불포화지방산계통의 자동산화제를 첨가함으로서 토양중에 존재하는 전이금속에 의한 자동산화반응에 의해 분해작용을 촉진시킬 수 있음을 보고하고 있다.

Röper 등[5]에 의하면 수분함량이 2% 미만인 미처리 옥수수전분을 polyolefin에 도입시 antiblocking behaviour, 인쇄성 및 수증기 투과성같은 성질이 향상된 필름을 얻을 수 있다고 보고하고 있다. 또한 전분이 도입됨에 따라 필름의 기계적 성질은 감소하는 반면에 강인성이 향상함을 보고하고 있다. 전분/PE masterbatch 는 이미 상품화 되어있으며, 이들은 대부분 silylation 에 의해 표면을 개질한 전분과 자동산화제를 함유하고 있다. Table 1에 St. Lawrence Starch Company의 대표적인 제품인 Ecostar의 하나인 전분 충전 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE)필름의 물성을 나타내었다[6]. 이외에도 Table 2에 나타내었듯이 불포화 고분자와 산화촉진제를 함유한 전분을 도입함으로서 광분해와 생분해작용이 함께 일어남으로서 분해작용을 촉진하려는 제품도 선보이고 있다.

이밖에도 Griffin 등[7]은 쌀전분을 도입한 에틸렌-비닐아세테이트의 공중합체(EVA)에 제조하기도 하였는데, 이때 공중합체중의 에틸렌의 함량을 조절하여 28%(중량비)의 전분을 도입한 고분자재료를 제조하였음을 보고하였다. 또한 과립상의 전분을 최대 9~50% 함유한 폴리스틸렌(PS)을 성형하여 쉬트로 성형하였으며, 접시 및 컵과 같은 용기로 제조할 수 있다고 보고하였다[4].

Westhoff 등[8]은 전분이 충전된 염화비닐(PVC) 재료를 제조함에 있어서 전분충전방법으로, 첫째 가교시킨 전분과 PVC를 공침전(coprecipitation)시키는 방법, 둘째 용매를 증발시켜 전분과 PVC를 농축(concentration)시키는 방법, 셋째 PVC와 전분을 건식혼합(dry mixing)하는 방법의 세 가지 기술을 사용하였다. 특히 공침전 시키는 방법 혹은 농축시키는 방법으로 제조된 필름은 인장성질이 뛰어나며 투명성을 가지며, 전분의 함량이 증가함에 따라 필름의 수분흡수성이 증가한다고 보고하였다.

또한 Griffin[9] 은 폴리우레탄에 전분을 기계적으로 혼합시켰는데 이는 전분/PVC의 경우보다 인장성질이 뛰어나며, 여러 용도에 적합한 강도를 가지고 있다고 보고하였다.

Table 1. Physical Properties of Ecostar Granular Starch-LLDPE

Starch (%)	0.0	3.0	6.0	9.0
Elmendorf tear (g) MD	579	634	637	797
TD	1190	1113	1113	1125
Tensile Strength at Break Point (kg/cm^2)	292	242	241	210
Elongation (%)	848	745	749	684
Dart impact	192	160	174	118

Maddever and Chapman, Proceeding of the SPE ANTEC '89, 1351-1355 (1989)

Table 2. The Biodegradable PE Masterbatches

◦ 감광성고분자를 첨가한 것:자외선에 의해 분해
◦ 전분을 함유한 것:landfill 에서 미생물에 의해 분해(6개월-1년)
◦ 위의 두가지를 모두 첨가한 것:모든 조건하에서 분해
◦ 문제점:기능면과 분해성면의 균형

2. 2. Otey technology

Otey Technology는 USDA의 북부지역연구소의 W. M. Doane 과 F. Otey에 의해 최초로 개발된 방법으로 전분이 과립상의 충전제로 존재하지 않고 호화에 의해 합성고분자와 연속상으로 존재하는 새로운 형태의 제조방법으로 이에 대한 연구 역시 상당히 많이 이루어지고 있다. Fig. 1(b)에는 이러한 제조방법을 도식적으로 나타내었다. Otey 등[10-16]은 호화전분과 poly(ethylene-co-acrylic acid) (EAA) 및 호화전분, EAA, 저밀도폴리에틸렌(LDPE)의 혼합물을 여러 성형방법(casting, 압출, blowing, milling 및 rolling)을 거쳐 전분의 함량이 50% 이상인 필름을 제조하였으며, 이러한 필름은 투명성, 탄성 및 수분저항성을 가진다고 보고하였다. 일반적인 제조방법으로 전분과 EAA를 과량의 수분과 함께 미리 혼합한 후 이를 압출기를 통해 적절한 수분함량이 될 때까지 반복하여 압출시킨 다음 필름으로 성형하는 premixing 방법이 알려져 있다. 또 다른 제조방법으로서 과량의 수분 대신에 urea 와 암모니아를 첨가하는 semidry mixing 방법이 있다. 이때 필름내의 전분과 EAA 의 정확한 반응기구는 알려져 있지 않으며, 다만 호화 및 압출작용에 의하여 전분분자의 내부수소결합이 파괴되고 EAA 의 카르복실기와 새로운 수소결합을 형성하는 것으로 추측되고 있다. Table 3과 Table 4에는 각각 EAA-전분 필름과 EAA-LDFE-전분 필름의 대표적인 물성을 나타내었다[6]. 또한 과산화수소같은 강알카리를 전분과 EAA의 배합에 첨가하여 압출시킴으로서 용질의 분자크기에 따라 분리하는데 사용할 수 있는 반투과성(semipermeable characteristics)을 갖는 필름으로 제조할 수 있으며, 기체투과성에 대해 조사해본 결과 LDPE 필름보다 산소의 투과성이 상당히 좋지 않기 때문에 식품포장용필름으로서 매우 유용하다고 보고하고 있다. 이러한 필름의 물리적 성질은 필름의 제조방법에 따라 다른데 milling에 의해 제조한 필름의 경우 전분의 함량이 증가함에 따라 약해지는 반면에 casting한 경우 오히려 강해짐을 보였다.

Table 3. Starch-EAA Film Properties

Composition of Thermoplastic						Extrusion Temperature (℃)	Tensile Strength (MN/m^2)	Elongation (%)
Starch (%)	EAA (%)	LDPE (%)	Urea (%)	Water (pph)	Base[a] (pph)			
60	40	0	0	5-10	7.5N	110	25.0	7
34	51	0	15	5- 8	8.5A	125-145	6.2	120
40	45	0	15	5- 8	8.5A	125-145	11.0	90
40	50	10	0	5- 8	3.6A	125-145	25.8	80
40	40	10	10	<14	8.5A	125	9.6	80

[a] N=NaOH; A=Ammonium hydroxide

Table 4. Physical Properties of LDPE-Starch-EAA[a-c]

Starch (%)	0	20	40
LDPE (%)	100	65	40
Tear Strength (KN/m)	53	17(17)	6(2)
UTS (MN/m^2)	17	13(13)	11(13)
Elongation (%)	254	211(231)	30(13)

그밖에 Otey 등[17]은 전분과 글리세롤을 폴리비닐알콜(PVA)과 혼합하여 수용성을 갖는 생분해성 재료를 제조하였으며, 이때 비수용성인 재료를 필름 표면에 코팅함으로서 수용성정도를 조절할 수 있다고 보고하였다. 또한 Westhoff등[18]은 전분/PVA/글리세롤/포름알데히드/ammonium chloride(60~65/16/16~22/1~3/2)의 배합을 물에 13%정도 혼합하여 95℃에서 1시간동안 가열한 다음 이를 casting 하여 130℃에서 건조시켜 투명한 필름을 얻었음을 보고하였다. 이 필름은 습윤강도가 매우 약하기 때문에 PVC나 saran 용액에 침지시켜 발수코팅(15~20%)

을 하면 습윤강도가 크게 향상되며, 옥외노출시 3~4개월의 수명을 갖는다고 하였다. Lenk 등[19-20]과 Nwufo 등[21]도 전분/PVA필름을 제조하여 생분해성을 갖는 농업용 멀치필름으로 응용가능하다고 보고하였다.

Gruppo Ferruzzi 의 연구소인 FERTEC(Ferruzzi, Ricercae Technologia)에서는 전분과 고분자를 혼합하는 새로운 복합기술을 개발하여 전분함량이 50% 이상인 복합필름 및 각종용기를 제조하였음을 보고하였다[22]. 이러한 복합재료는 옥수수 전분과 같은 완전생분해가 가능한 전분을 50%이상 함유하며, 이때 전분과립은 붕괴되어 친수성인 합성고분자내에서 연속상을 갖는 구조를 이루고 있다. Table 5에는 생분해성 고분자재료의 특징을 요약하였는데, 복합재료에 사용되는 합성고분자는 무독성이고, 7,000~50,000의 비교적 저분자량이어야 하며, 친수성으로 전분과 물리적인 상호작용 혹은 화학적인 결합을 이루어야 한다고 규정하고 있다. 이러한 재료는 일반적인 성형기술에 의해 가공이 가능하며 생산율이 매우 높고, 유동성 및 유변학적성질이 LDPE와 유사하며 물에 용해되지는 않지만 대략 4% 정도의 수분을 흡수하여 약간의 팽윤을 하는 특징을 가지고 있다고 보고하고 있다. Table 6에 나타냈듯이 이러한 성질은 첨가제의 농도 및 공정조건에 따라 큰 차이를 보이며, 사출성형물과 필름의 기계적성질은 탄성율과 파단신도면에서 볼 때 LDPE 와 고밀도폴리에틸렌(HDPE)의 사이에 위치한다.

Table 5. The Characteristics of Biodegradable Composites

○ 완전생분해성 천연고분자(전분 및 천연 첨가제)를 60%이상 함유한 복합재료
○ 전분이 필름내에 충전형태가 아닌 연속상으로 존재한다.
○ 합성고분자는 다음과 같은 특성을 갖는다.
- 완전 무독성(미국 Food and Drug Association (FDA) 의 승인을 받은 물질)일 것
- 7,000~50,000사이의 저분자량일 것
- 친수성일 것
- 전분과의 친화력이 매우 크거나 실제로 결합을 할 수 있을 것

Table 6. The Comparisons of Mechanical Properties of Biodegradable Composite Films with LDPE and HDPE Films

	Starch Composite	HDPE	LDPE
Elastic Modulus (kg/cm^2)	1000-8000	1000-2800	4200-1200
Shear Modulus (kg/cm^2)	100-250	50- 160	220- 380
Elogation at Break Point (%)	20-300	90-1000	20- 130

3. 생분해성의 평가

3. 1. Griffin Technology 에 의해 제조된 분해성과 고분자재료

전분을 충전한 고분자재료의 분해작용은 다음 두가지 반응기구에 의해 일어난다고 알려져 있다[23]. 우선 고분자내에 과립으로 존재하는 전분이 곰팡이 및 박테리아에 의해 공격을 받아 없어지고, 이러한 작용에 의해 고분자메트릭스는 다공성이 되어 취약해지며 표면적이 증가하게 된다. 두번째 분해기구는 고분자메트릭스내에 존재하는 불포화지방이 자동산화제로서 작용하여 토양 혹은 해양중의 금속염과 반응하여 peroxides를 형성하며, 이는 분해하여 자유라디칼을 발생하게 된다. 이 라디칼들이 고분자에 전파되어 고분자사슬을 분해함으로서 분자량은 감소하고 고분자재료는 취약해지고 미생물에 의해 분해가 가능하게 된다.

이러한 반응기구는 Griffin[4]에 의해 처음 창안되었으며, Table 7에 실험실적으로 생분해성을 평가해본 결과를 나타내었는데 전분의 함량이 23%(W/W)인 필름의 경우 65일만에 약 50%의 강도가 소실됨을 보고하고 있다.

Maddever 등[23]은 고분자 메트릭스내의 전분의 분해는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 노출된 환경에 따라 달라지며, 특히 Fig. 3과 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 토양매립시험에 의해 미생물에 의한 분해 및 산화분해가 모두 일어남을 확인하였다. 이러한 결과로 볼때 필름내 전분의 분해현상만으로 물성변화를 설명할 수 없으며, 그 외의 복합적인 원인이 작용한다는 것을 알 수 있다.

Table 7. The Changes of Tensile Strength of Biodegradable Films

Film sample identity	Initial tensile Strength	Tensile Strength after 65 days
Black, ie. no starch or fatty acid derivatives	8.55 MN/m²	6.65 MN/m²
Fim with9%(W/W) starch, 2%(W/W) fatty acid derivatives	8.13 MN/m²	6.13 MN/m²
Fims with 23%(W/W) starch, 2%(W/W) fatty acid derivatives	7.30 MN/m²	3.65 MN/m²

Iannotti 등[24]도 Maddever 등[23]과 동일한 결과를 보였으며, 특히 Fig. 5의 파단신율 변화 및 Table 8의 GPC에 의한 분자량 변화 결과에 의해 혐기성환경(anaerobic condition)에서 더욱 심하게 분해됨을 보고하고 있다.

일반적으로 알려진 플라스틱의 곰팡이 저항성 시험법을 응용한 ASTM G21법은 농업용 멀치필름으로 사용할 전분 충전 플라스틱의 생분해성을 평가하기 위해 디자인된 시험법이다. Wool 등[25]은 이 시험법을 이용하여 전분을 충전한 PE필름을 시험해본 결과 전분의 함량이 30%이상일 경우 곰팡이가 필름의 표면을 완전히 뒤덮는다 보고하였다. 또한 필름의 일부를 노출시킨 상태로 토양중에 매립하였을 경우 90%이상의 전분을 함유한 필름은 수분을 흡수하여 3일안에 심하게 찢어지며, 3~5일이 경과하면 매립된

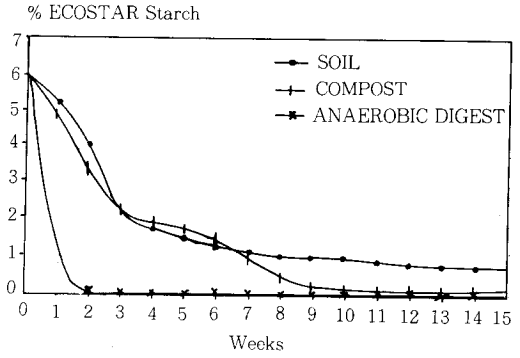

Fig. 2. Removal of starch granules from PE film-various environments.

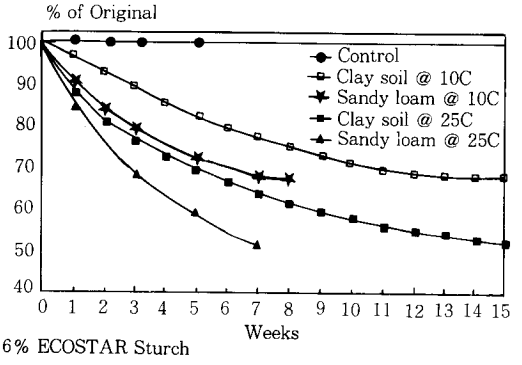

Fig. 3. Loss of tensile strength vs. time of exposure-soil burial.

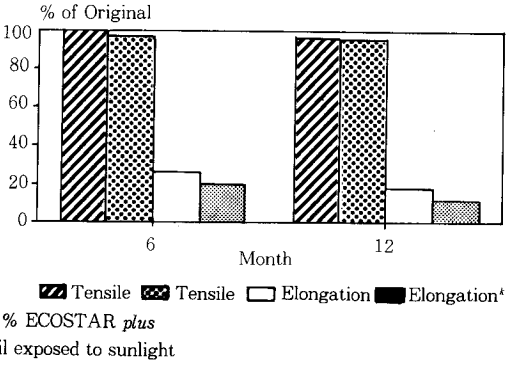

Fig. 4. Effect of soil burial on tensile strength and elongation.

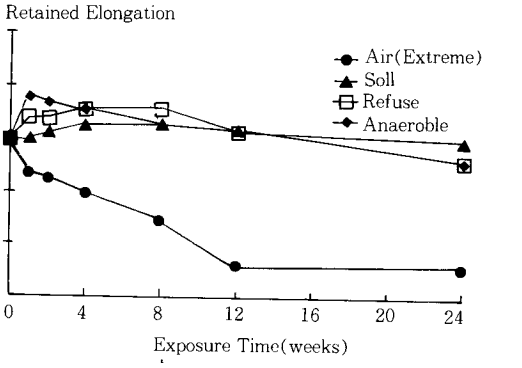

Fig. 5. Loss of elongation in various exposure environments. each data point represents the mean of 3, 6, and 9% starch films.

부분에 곰팡이가 대량으로 성장하고 있음을 관찰할 수 있었다고 보고하였다. 이러한 경향은 전분함량이

Table 8. Gel Permeation Chromatography(GPC) Data on 5.5% Starch/Pro-oxidant Films

Exposure Environment	Exposure Time (wks)	Mn	Mw	Mz	MWD
Control	0	16,730	92,390	271,100	5.50
Soil	12	15,180	89,230	267,000	5.88
Refuse	12	15,380	88,300	264,500	5.74
Anaerobic	12	3,884	86,110	276,300	22.18

50% 및 70%인 경우에 있어서도 5~7일이 지났을 때 유사하게 나타났으나 전분의 함량이 30%, 40%인 필름의 경우는 30일동안 매립시켜도 유연성 및 외관을 그대로 유지하였다고 보고하였다. 이러한 필름, 즉 비교적 전분의 함량이 낮은 필름에 있어서는 전분 함량이 높은 필름의 경우처럼 필름자체의 취약성에 의해 분해정도가 결정되는 것이 아니라 미생물의 공격정도에 의해 분해정도가 결정나기 때문에 전분의 함량에 의해 생분해속도를 조절할 수 있으며, 필름의 파단신도를 증가시켜주기 위해 첨가되는 가소제들에 의해서도 크게 향상된다고 하였다.

Lee 등[26]은 6%의 전분과 pro-oxidant 를 함유한 ADM(Archer-Daniels-Miland)社의 POLYCLEAN 필름을 최대 20일간 70℃로 열처리한 후 리그닌을 분해시키는 수종의 박테리아(Streptomyces sp.) 및 곰팡이(Phanerochaete sp.) 와 함께 플라스크 중에서 배양하였는데, 신율 및 평균분자량의 변화를 관찰해 본 결과 곰팡이에 의한 분해는 관찰할 수 없었으며 박테리아에 의해서만 분해가 일어남을 관찰할 수 있었다고 보고하였다.

Gonsalves 등[27]은 해양환경중에서의 PE-전분 필름의 분해거동을 관찰하였는데, 안정제를 첨가한 필름에 있어서는 분해현상을 전혀 관찰할 수 없었으나 안정제를 첨가하지 않은 필름은 분자량의 감소, 표면의 균열 및 인장강도의 감소등의 분해가 발생하였음을 보고하였다. 이 결과는 필름내에 첨가한 각종 첨가제(금속촉매, 자동산화제, 가소제)에 의한 화학분해현상으로 설명되며, 필름중의 전분은 미생물이 존재하지 않을 경우에는 필름의 분해에 전혀 영향을 미치지 못한다고 보고하였다.

3. 2. Otey Technology 에 의해 제조된 생분해성 고분자재료

Gould 등[28]은 토양중에서 분리해낸 박테리아로 이루어진 혼합배양액에 EAA PE-전분 복합필름을 넣어 배양해 본 결과 20~30일째 되었을 때 Fig. 6과 Fig. 7에서 보듯이 중량 및 파단강도가 40%정도 감소하였으며, 이는 Fig. 8에 나타낸 FT-IR에 의한

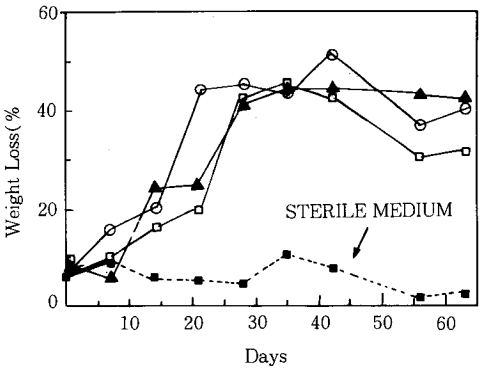

Fig. 6. Effect of three different cultures of starch-degrading bacteria on the weight of starch/PE/EAA plastic films incubated in liquid culture. The bacterial cultures used(identified as LD54(○), LD58(□), and LD76(△)) are composed of proprietary starch-degrading bacteria isolated by the USDA.

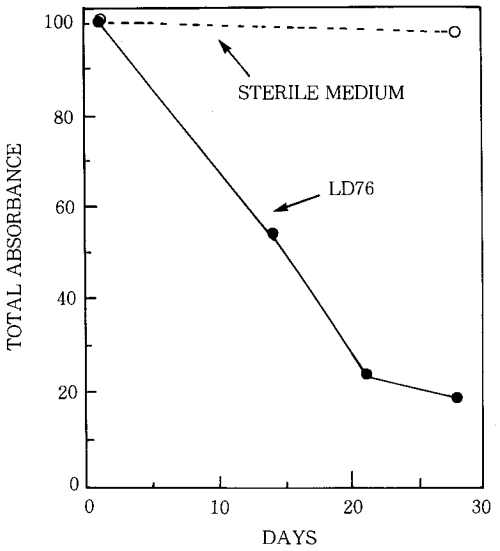

Fig. 7. Effect of three different cultures of starchdegrading bacteria on the tensile strength of starch/PE/EAA plastic films incubated in liquid culture. The bacterial cultures used(identified as LD54(○), LD58(□), and LD76(△)) are composed of proprietary starch-degrading bacteria isolated by the USDA.

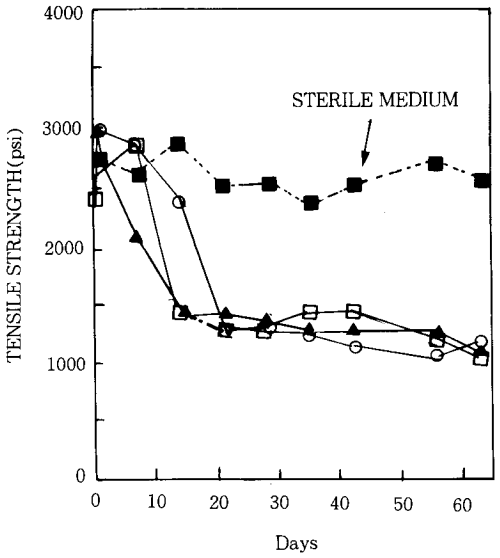

Fig. 8. Rate of starch disappearance from starch/PE/EAA plastic films incubated with a culture of starch-degrading bacteria(LD76). The proportion of starch remaining in the film was estimated from FT-IR spectra as the integrated absorbance over the range 960-1190cm^{-1}.

전분의 C-O stretching bands(960~1190cm^{-1})흡광도의 감소와 일치하는 결과를 보인다고 보고하였다.

Agri-Tech Industries 에서는 전분/urea/LDPE/EAA(40/10/25/25)로 이루어진 필름을 제조하여 이를 롬(진흙·모래·침니(忱泥)로 된 흙)에 매립하여 발생하는 이산화탄소를 측정함으로서 필름중의 전분의 분해정도를 조사하였다[25]. 순수한 LDPE 필름을 controls로 사용하였는데, 사용한 롬의 종류에는 관계없이 약 90일이 지나면 필름내의 모든 전분이 분해되었으며, 특히 고운 모래흙에 매립한 필름의 경우에 가장 빠른 분해속도를 보였다고 보고하였다. Fig. 9에 이러한 결과중의 하나를 나타내었다. 또한 무척추동물에 의한 필름의 섭취가 미생물에 의한 섭취작용보다 더 많이 발생한다는 사실을 알 수 있었는데, 특히 Otey 배합(Fig. 9)에 따라 제조된 필름은 수종의 무척추동물에 의해 섭취되는 반면에 순수한 LDPE 필름과 SE-1 필름(전분함량 6%)은 섭취되지 않음을 보였다. 또한 섭취되고 남은 필름들은 잘게 쪼개어져 원상태의 필름보다 화학적 침해 혹은 미생물에 의한 침해를 쉽게 받게 된다고 하였다. 이러한

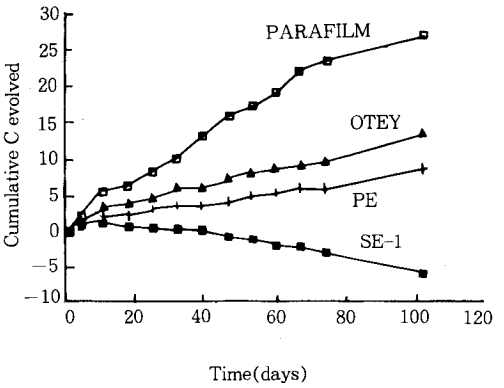

Fig. 9. Release of CO_2 from soil-buried films. The materials are SE-1, commercial starch-extended film with 6% starch, 94% polyethylene; otey, 40% starch, 25% polyethylene, 25% poly(ethylene-co-acrylic acid); PE, commercial polyethylene film; and parafilm(R). Moist soil(100g) and film(50mg) were placed in Erlenmeyer flasks with a central vial containing KOH as the CO_2 trapping agent. The flask assemblies were described in Ref. 23 and are suitable for nonradioactive materials when they are added in small quantities to soil. CO_2 evolution was determined by titration of residual alkali. Each point is the mean value of three replicate flasks per soil; standard deviations were ±10% of the mean value for each data point. Y-axis: summation of mg carbon evolved over the experimental period.

필름내의 전분의 분해정도는 α-, β-amylase와 amyloglucosidase를 이용한 효소분해시험에 의해 측정[23]하였는데, 우선 각각의 효소가 들어있는 완충용액에 필름을 담근 다음 20℃로 배양을 하며, 여기에는 merthiolate를 첨가하여 오염에 의해 다른 미생물이 성장하는 것을 방지하였다. 필름을 새로운 효소 완충용액에 횟수를 달리하여 옮기면서 각 용액내에 존재하는 전분의 분해산물(reducing sugars)을 분석한 결과 사용한 효소 및 전분과 고분자의 배합기술에 따라 전분의 가수분해가 11%에서 90%이상까지 발생함을 보고하였다. 이때 α-amylase에 의해 전분이 가수분해되어 reducing sugars가 발생하지 않았다고 하였다. α-amylase와 amyloglucosidase에 의해서는 reducing sugars가 발생하지 않았다고 하였다. α-amylase에 48시간동안 배양시켰을 경우 전분의 90

%이상이 분해된다고 보고하였다.

FERTEC에서는 Modified Warburg Test 를 이용하여 그들이 제조한 생분해성 플라스틱의 분해성을 평가하여 본 결과 Fig. 10에 나타냈듯이 분해정도가 완전분해되는 종이와 분해성을 갖지 못하는 PE 사이에 위치한다고 보고하였다. 일반적으로 비수용성인 고분자재료는 미생물 혹은 효소에 의한 침해가 재료의 표면에만 발생하기 때문에 분해속도가 느리다. 또한 미생물은 적응(adaption)과 선택(selection)에 의해 적절한 효소를 분비해야만하며, 고분자와 같은 큰 분자들은 세포막 내부로 운반되지 않는다. 생분해시험에 표준이될만한 in vitro tests가 없기때문에 Table 9에 요약하였듯이 FERTEC에서는 미생물에 의한 CO_2의 발현과 산소의 소비, 곰팡이에 의한 침해, 토양 매립시험등을 포함하는 분해성시험전략을 구상하여 생분해성재료의 시험에 응용하려고 하고 있다.

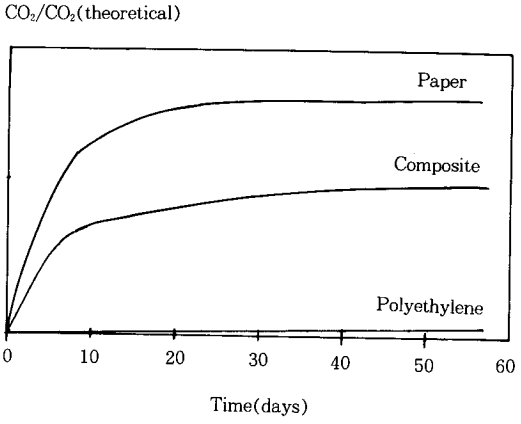

Fig. 10. The results of modified warburg test.

Table 9 . Testing Strategy on Biodegradation

◦ Modified Warburg and Sturm Tests: Effect of pH, Powder Dimensions and Synthetic Part Behaviour
◦ Closed Bottle Tests (Growth of Bacteria)
◦ Fungal Attack
◦ Burial Soil Test (Mechanical Properties, Weight Loss)
◦ Mulch Tests (Light and Soil)
◦ Sea and Lake Water Aging (in progress)
◦ Biodegradation Tests after UV Ageing

이밖에도 전분 충전 폴리올레핀필름과 전분 함유 복합필름의 생분해성을 비교한 연구도 행해졌다. Allenza 등[29]은 HDPE-전분 필름, LDPE-전분 필름 및 EAA-전분 필름을 혼합효소용액중에서 배양하여 분해되는 전분의 양을 측정하였는데, 모든 필름에 있어서 glucose로 가수분해되는 전분의 양은 5~20 % 정도로 매우 작음을 보였다. 이 결과는 일부 플라스틱중의 전분은 효소에 의해 거의 분해가 되지않는다고 보고한 Gluld 등[30]의 연구결과와 일치한다. 특히 Fig. 11에 보였듯이 EAA-전분 필름의 경우 glucose의 발생량이 최저였는데, 이는 필름내의 전분과 EAA가 다른 필름내의 성분들보다 친화력이 더 좋기 때문이라고 설명하였다. 또한 필름내에 계면활성제를 첨가할 경우 생분해속도를 증가시키며, 이는 전분의 존재와 밀접한 관계를 맺고 있다고 보고하였다.

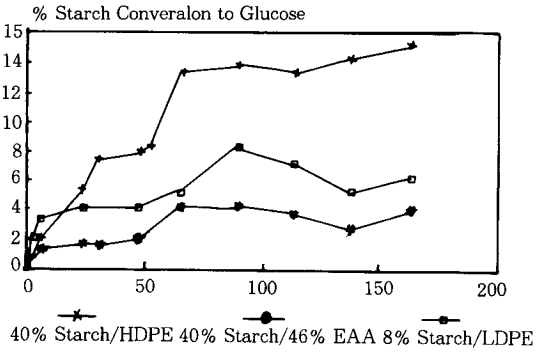

Fig. 11. Enzymatic degradation of starch in plastics.

Imam 과 Gould[31]는 아밀로스 분해 박테리아인 KB-1(Arthrobacter sp.)의 세포를 여러종류의 생분해성 플라스틱 필름과 함께 배양한 후 필름표면에 고착된 세포를 방사선동위원소 측정법으로 측정해 본 결과 PE-전분 필름, PE-EAA-전분 필름의 경우 10 %미만이었으며, 이때 전분-플라스틱 필름내의 전분등이 분해되는 현상과 박테리아가 필름표면에 고착하는 현상은 항상 일치하지 않는다는 매우 흥미로운 연구결과를 보고하였다.

Wool 등[32, 33]은 percolation theory를 이용하여 전분을 함유한 고분자재료가 미생물 및 효소에 의해 분해되었을 경우에 발생하는 물리적 특성의 변화를 연구하였다. 이때 고분자재료내의 생분해성분의 이용가능성, 즉 전분의 분해가능성을 전도도(scalar)의 percolation 현상과 같이 취급하였다[34]. 이 연구의 가장 중요한 결과는 구형의 전분을 충전한 고분자재료내의 곰팡이나 박테리아가 연속적으로 침투하기 위해서는 생분해성 성분의 양이 percolation threshold

인 약 30%(부피비)를 초과해야만 한다는 것을 계산해 낸 것이다. 충전이론[35]에 의하면 connectivity가 이루어지기 위해 필요한 충전제의 양은 판형인 충전제보다는 구형일 경우에 더 많음이 알려져 있다. 블랜드물내 판형 충전제의 비율과 상의 불활성(phase inactive) 여부에 따라 8~16%(v/v)의 범위에서 connectivity가 이루어진다. Otey에 의해 개발된 전분을 함유한 복합필름에 있어서는 미생물 침해에 필요한 percolation threshold는 약 13%(부피비)이다[36]. 이러한 낮은 threshold 값은 필름내부가 non-conductive phase (효소에 의한 침해가 불가능한 상)인 LDPE와 conductive phase (효소에 의한 침해가 가능한 상)인 전분-EAA complex 사이의 결합으로 이루어져 있기 때문이다. 이때 분해과정동안의 전분-고분자 복합재료의 파단강도, 탄성율, 파단신도는 elasticity(vector) percolation을 이용하여 모델링할 수 있다[37, 38].

4. 결 언

생분해성 고분자재료는 지구환경보존이라는 입장에서 볼 때 필연적인 등장이지만 현재까지는 실용화하는데 여러가지 문제점을 안고 있다. 하지만 앞으로 대중의 자각과 국가적인 차원에서의 입법화와 더불어 더 많은 연구 개발이 진행된다면 머지않은 장래에 기존의 비분해성 재료들을 대체해 나갈 것으로 확신한다.

특히 전분을 함유하는 폴리올레핀 고분자재료는 앞에서 언급했듯이 제조방법이 비교적 간단하고 기존의 장치를 그대로 사용할 수 있다는 커다란 장점때문에 가장 현실성이 있으며, 생분해성 측면에서 볼 때도 비교적 바람직한 고분자재료라 생각된다.

참고문헌

1. F. H. Otey and W. M. Doane, "Chemicals from Starch", Chap. 4, Starch in Plastics, Eds., P. L. Whistler, J. N. Bemiller, and E. F. Paschall, Academic Press, pp. 397-416 (1984).
2. G. J. L. Griffin, *Adv. Chem. Ser.*, **134**, 159 (1974).
3. G. J. L. Griffin, U. S. Pat. 4,016,117 (1977).
4. G. J. L. Griffin, U. S. Pat. 4,021,388 (1977).
5. H. Röper and H. Koch, *Stärke*, **42**, 123 (1990).
6. W. M. Doane, Ch. L. Swanson, and G. F: Fanta, Private Communication, at Corn Utilization Conference Ⅳ, June (1992).
7. G. J. L. Griffin and H. Mivetchi, in Proceedings of the 3rd International Biodegradation Symposium, Ed. by J. M. Sharpley and A. M. Kaplan, Applied Science, Barkins, England, p. 807 (1979).
8. R. P. Westhoff, F. H. Otey, Ch. L. Mehltretter, and C. R. Russell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **12**, 123 (1974).
9. G. J. L. Griffin, British Pat. 1, 524, 821 (1974).
10. F. H. Otey, R. P. Westhoff, and Ch. R. Russell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **16**, 305 (1977).
11. F. H. Otey, R. P. Westhoff, and W. M. Doane, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **19**, 592 (1980).
12. F.H. Otey and R. P. Westhoff, U. S. Pat. 4,133, 784 (1979).
13. F. H. Otey and R. P. Westhoff, U. S. Pat. 4,337, 181 (1982).
14. F. H. Otey, R. P. westhoff, C. L. Swanson, and W. M. Doane, *Polymer Prep.*, **28**, 105 (1980).
15. F. H. Otey and W. M. Doane, *Proceedings of Sympasium on Degradable Plastics, The Society of the Plastics Industry*, Inc., Washington, D. C., June, **39** (1987).
16. F. H. Otey, R. P. Westhoff, and W. M. Doane, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res.*, **26**, 1659 (1987).
17. F. H. Otey, A. M. Mark, Ch. L. Mehltretter, and Ch. R. Russell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res.*, **13**, 90 (1974).
18. R. P. Westhoff, W. F. Kwolek, and F. H. Otey, *Stärke*, **31**, 163 (1979).
19. R. S. Lenk, *Polymer*, **21**, 371 (1981).
20. R. S. Lenk and E. A. Merrall, Polymer, **22**, 1279 (1981).
21. B. T. Nwufo, G. J. L. Griffin, and K. I. Ekpenyong, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res.*, **23**, 594 (1984).
22. I. Chamroux, *Cultivar*, **251**, 31, (1989).
23. W. J. Maddever and D. Campbell, 'Modified

Starch Based Environmentally Degradable Plastics' presented in Proc. First Intern. Conf. on Degradable Plastics, CRC Press (1990).

24. G. Iannotti, N. Fair, M. Temesta, H. Neibling, F. H. Hsieh, and R. Mueller, 'Studies on the Environmental Degradation of Starch-based Pastics' presented in Proc. First Intern. Conf. on Degradable Plastics, CRC Press (1990).
25. R. P. Wool and M. A. Cole, Microbiol. Degradation: in Engineering Plastics, Engineered Materials Handbook, Vol. 2, ASTM Int. (1988).
26. B. T. Lee, A. L. Pometto III, A. Fratzke, and T. B. Bailey Jr., *Appl. Environ. Microbiol.*, **57**, 678 (1991).
27. K. E. Gonsalves, S. H. Patel, and X. Chen, *New Polymeric Mater.*, **2**, 175 (1990).
28. J. M. Gould, S. H. Gordon, L. B. Dexter, and C. L. Swanson, 'Biodegradation of Starch-Containing Plastics' in Agricultural and Synthetic Polyners: Biodegradability and Utilization, ed. by J. E. Glass and G. Swift, ACS Symp. Ser. **433**, Chap. 7, American Chemical Society (1990).
29. P. Allenza, J. Schollmeyer, and R. P. Rohrbach, 'Evaluating Biodegradable Plastics with *in vitro* Enzyme Assays: Additive Which Accelerate the Rate of Biodegradation', presented in Proc. First Intern. Conf. on Degradable Plastics, CRC Press (1990).
30. J. M. Gould, S. H. Gordon, L. B. Dexter, and C. L. Swanson, Proc. Second Nat. Corn Util. Conf., Nov. 17-18 (1988).
31. S. H. Imam and J. M. Gould, *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**, 872 (1990).
32. R. P. Wool, M. A. Cole, and J. S. Peanasky, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **33**, March (1988).
33. R. P. Wool, M. A. Cole, J. S. Peanasky, and J. L. Willett, "Biodegradation and Biointegration of Polymer-Starch Blends", Paper presented to the American Chemical Society, Toronto, June (1988).
34. S. Kirkpatrick, *Percolation and Conduction*, *Rev. Mod. Phys.*, **45**, 574 (1973).
35. J. P. Reboul, "Inorganic Fillers", J. T. Lutz, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 255-280 (1989).
36. M. A. Cole, 'Constraints on Decay of Polysaccharide-Plastic Blends', ACS Symp. Ser. **433**, Chap. 8, American Chemical Society (1990).
37. Y. Kantor and I. Webman, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1891 (1984).
38. S. Feng and P. N. Sen, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1891 (1984).