

폴리에스테르아미드의 친수성과 생분해성

김은영 · 박정희

서울대학교 생활과학대학 의류학과

Hydrophilicity and Biodegradability of Polyesteramides

Eun-young Kim · Chunghee Park

Dept. of Clothing and Textiles, Seoul National University

(2001. 4. 3 접수)

Abstract

In the research of biodegradable polymers, it is essential to investigate the relation between biodegradability and molecular structure such as chemical constitution, hydrophilicity, molecular weight, crystallinity, chain orientation, and so on. It is also expected that hydrophilicity of polymer can affect biodegradability because biodegradation occurs with the help of enzymes and microorganisms. This study is to investigate the effect of hydrophilicity on biodegradability of polyesters. Hydrophilicity was varied by adding 5~30 mol% of amide groups, since amide groups are hydrophilic and used for improving thermal and mechanical properties. Surface energies and nitrogen contents by ESCA were measured to determine their hydrophilicity. The biodegradation was examined in activated sludge, enzyme and natural soil by CO₂ evolution, TOC, weight loss, and observation through microscopy.

The results showed that hydrophilicity of polyesteramide films increased with the addition of amide. PBAD series of shorter methylene units showed maximum hydrophilicity at 15~20 mol% of amide contents, but PBSE exhibited maximum values at 5~15 mol% of amide contents. The biodegradability increased as the hydrophilicity on surface increased. The biodegradation rate of PBAD series was higher than that of PBSE series. Therefore, it can be concluded that the addition of appropriate contents of hydrophile enhanced the biodegradability of aliphatic polyesters as well as their physical properties. Also, the experimental results revealed the relation between hydrophilicity and biodegradability of polyesteramides.

Key words: biodegradability, hydrophilicity, polyesteramides, aliphatic polyester, amide group;

생분해성, 친수성, 폴리에스테르아미드, 지방족 폴리에스테르, 아미드기

I. 서론

고분자의 생분해성은 고분자의 분자구조와 밀접하게 관련되어 있다. 일반적으로 고분자의 생분해에

는 낮은 결정화도, 낮은 분자량, 낮은 Tg, 가수분해 가능한 관능기, 친수성 등이 유리한 조건으로 작용한다. 고분자의 분해는 비결정영역에서 우선적이며 선택적으로 일어나기 때문에 결정화도가 낮을수록 쉽게 분해된다. 또한 분자량이 높으면 절단되어야

는 결합의 수가 증가하고 Tg를 높이는 역할을 하여 분해에 불리하다¹⁻³⁾. 그러나 생분해성에 유리한 조건들이 고분자의 물성을 저하하는 조건이 되기 때문에 고분자가 특정한 용도에 적합한 내구성을 가질 정도의 물성을 가지면서 우수한 생분해성을 동시에 가지는 적절한 균형점을 찾는 일은 매우 어렵다. 특히 고분자를 분해시키는 미생물과 분해에 직접적인 촉매로 작용하는 효소는 대부분 수분이 있는 조건에서 활성이 크기 때문에 수분의 접근성과 침투정도는 생분해에 중요한 요인으로 작용한다⁴⁾. 고분자에 있어서 수분특성은 고분자의 분자구조 중에서 친수성(hydrophilicity)과 밀접하게 관련된다고 할 수 있다.

고분자의 친수성이 생분해성에 미치는 영향에 관해서는 꾸준히 관심의 대상이 되어왔으나, 아직 명확하게 규명되어 있지 않은 상태이다. 일반적으로 소수성기는 생분해를 방해하는 역할을 하며 친수성기를 많이 함유하는 것이 생분해에 유리하다고 알려져 있는데, 소수성기나 친수성기만 있는 것보다는 소수성기와 친수성기가 적당히 균형을 이루는 것이 생분해에 유리하게 작용한다고 보고되어 있다²⁾.

친수성의 증가는 수분의 접근을 용이하게 하여 효소의 가수분해반응을 촉진시킨다. 특히, 가수분해반응을 주도하는 효소는 고분자 내부로 침투하지 못하고 표면에서 분해하므로³⁾, 표면의 친수성은 효소에 의한 분해성을 예측하는데 중요한 요인이 될 것이며 수소결합이 가능하여 고분자의 물성에도 유리한 조건이 될 것으로 기대된다. 또한 고분자의 제조나 가공공정에서 수용액을 많이 이용하는데, 친수성의 향상은 흡습성을 증가시키고 염색성의 향상에도 도움을 줄 수 있다. 이를 위해 플라즈마나 그래프팅 등의 방법으로 주로 친유성인 합성고분자나 섬유류의 친수성을 향상시키며 염색성을 향상시키고자 한 연구들이 진행되어 왔다⁵⁻⁷⁾.

친수성과 생분해성과의 관련성을 명확히 규명하는 것은 우수한 생분해성을 가지면서 동시에 섬유로서의 용도에 적합한 고분자의 개발에 기여할 것으로 기대된다. 따라서 본 연구의 목적은 고분자의 친수성 향상이 생분해성에 미치는 영향을 규명하고 이로써 물성과 유용성이 동시에 향상된 고분자 제품의 개발을 위한 기초자료로 제시하고자 하는 것이다. 이를 위해, 생분해성 고분자인 지방족 폴리에스테르에 친수성을 가지는 아미드기를 공중합함으로써 친수성을 변화시킨 폴리에스테르아미드(polyesteramides)를 사용하여 고분자의 친수성이 생분해성에 미치는 영향을 규명하고자 하였다. 아미드기의 도입은 지방족 폴리에스테르의 친수성을 향상시켜 물성 및 생분해성의 향상과 동시에 유용성(serviceability)을 증가시킬 것으로 기대되었다. 첫 단계로, 표면에너지 측정 및 ESCA분석을 통하여 표면의 친수성을 평가하고자 하였다. 두 번째 단계로, 생분해성을 평가하기 위하여 토양, 미생물, 효소에 의한 분해성을 측정하였다. 토양에 의한 분해는 무게감소와 주사현미경(SEM) 관찰로 평가하였고, 미생물에 의한 분해는 이산화탄소 방출량과 무게감소로, 효소에 의한 분해는 TOC(total organic carbon) 발생량과 무게감소로 평가하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

1) 시료

폴리에스테르아미드(polyesteramide)는 Adipic acid 또는 Sebacic acid와 1,4-butanediol을 중합할 때 1,4-butanediolamine을 첨가하여 아미드기를 합성하였다. 1,4-butanediol과 1,4-butanediolamine의 조성은 Table 1과 같다. PBAD와 PBSE는 각각 polybutyleneadipate, polybutylenesebacate의 약자

Table 1. Amide contents of Specimen

specimen	PBAD	PBAD5	PBAD10	PBAD15	PBAD20	PBAD30
amide contents(mol%)	0	5	10	15	20	30
specimen	PBSE	PBSE5	PBSE10	PBSE15	PBSE20	PBSE30
amide contents(mol%)	0	5	10	15	20	30

이며 각 시료의 명칭에 부여된 숫자는 에스테르기에 대한 아미드기의 비율을 나타낸다.

단량체는 특급시약으로 정제 없이 사용하였고, 총 단량체의 0.5%에 해당되는 TTB(Titanium Butoxide, Aldrich)를 사용하였다. 시료는 에스테르기와 아미드기의 랜덤공중합체이다. 합성된 공중합체를 테플론 판으로 용융성형하여 약 0.5~1mm 두께의 필름으로 제조하였다.

2) 시약

효소는 *Aspergillus oryzae*로부터 얻은 lipase인 'Lipolase 100L' (NOVO社)을 사용하였다. 1ml당 1×10⁵LU(lipase unit)의 활성을 가지고 있다. 그 밖의 시약은 특급 또는 일급시약을 사용하였다.

2. 실험방법

1) 액체의 표면·계면장력의 측정

표면장력과 계면장력 측정을 위해 FACE surface tensiometer(model CBVP-A3)를 사용하였다. 20±2°C, 65±10%의 조건에서 한 시료 당 각각 10회씩 측정하여 평균하였다.

2) 접촉각의 측정

필름을 각각 세제용액에서 초음파세척기로 5분간 세척하고 증류수로 3회 헹군 후, 진공 오븐에서 실온으로 향량이 될 때까지 건조하여 사용하였다. 접촉각(θ)은 FACE contact anglemeter (model CA-DT·A)를 사용하여 측정하였다. 20±2°C, 65±10% RH의 조건에서 일정량의 액체를 떨어뜨려 $\theta/2$ 를 측정하였다. 떨어뜨린 액체의 액적은 각각 물 11.6 μ l, methylene iodide 2.92 μ l이며 시료의 10곳의 접촉각을 측정 후 평균하였다.

3) ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

ESCA분석기 ARIESARSC 10MCD 150(VSW, 영국)을 이용하여 시료표면의 C, O, N에 대한 화학적 조성을 분석하였다. X-ray source 로는 Anode Mg(1253.6eV)과 Al(1486.6eV)를 사용하였으며, Ar 이온으로 약 30초간 시료표면을 Sputtering하였고,

압력은 10-10 Torr의 고기압하에서 실시하였다.

4) 수분특성

(1) 흡습성(moisture absorbency) 측정

약 4cm×4cm정도 크기의 시료를 20°C의 진공오븐에서 48시간 건조시켜 건조무게를 측정하고, 20±2°C, 75±2%RH에 48시간 보관하여 흡습한 무게를 측정하였다.

$$\text{수분율(\%)} = \frac{\text{흡습한 시료의 무게} - \text{건조시료의 무게}}{\text{건조시료의 무게}}$$

(2) 흡수성(water absorbency) 측정

약 4cm×4cm정도 크기의 시료를 20°C의 진공오븐에서 48시간 건조시켜 건조무게를 측정하고, 증류수에 48시간 침지시킨 후 거름종이를 이용하여 표면에 존재하는 여분의 수분을 제거하여 흡수된 무게를 측정하였다.

$$\text{흡수율(\%)} = \frac{\text{흡수된 시료의 무게} - \text{건조시료의 무게}}{\text{건조시료의 무게}}$$

3. 생분해성 평가

1) 활성슬러지에 의한 생분해성

ASTM D 5209-92에 의거하여⁸⁾이론적 이산화탄소 발생량에 대한 실제 이산화탄소 발생량에 대한 백분율(%)로 생분해도를 계산하였다.

2) Enzymatic degradation

시험관에 25mg의 시료와 2ml의 phosphate buffer (KH₂PO₄/NaHPO₄, pH 7.00)를 넣고 10000LU(lipase Unit)의 Lipase를 첨가하였다. 37°C의 항온기에서 소정시간 동안 분해시킨 후, 0.2 μ m의 membrane filter로 분해용액을 여과하고 여과된 수용액 중의 total organic carbon(TOC)을 측정하였다⁹⁾.

3) Soil Burial Test

자연 토양을 높이 약 15cm의 상자에 약 13cm높이로 채웠다. 시료를 일정한 크기로 잘라 토양에 약 3cm깊이로 묻고 50일 동안 분해하였다. 분해하는 동안, 일정간격으로 일정량의 수분을 공급하였다¹⁰⁾.

4) 무게감소를 통한 생분해도

이상의 3가지 생분해 실험 후, 무게 감소를 통하여 생분해성을 평가하였다.

$$weight\ loss(\%) = \frac{A - R_s}{A} \times 100$$

A: 분해 전의 시료무게, R_s: 분해 후의 시료무게

5) 외관의 변화 관찰

생분해 전후의 시료 표면의 형태 변화를 현미경 (OLYMPUS, EHS204752)으로 100배율로 관찰하였고 미세한 형태변화를 주사 전자 현미경 (JEOL, JSM-840A)으로 1000배율로 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. FT-IR분석을 통한 아미드기 도입의 확인

지방족 에스테르인 PBAD와 PBSE에 아미드기가 도입되도록 합성된 시료의 화학구조를 FT-IR spectra로 알아보았다. 아미드기가 도입된 시료에서는 1732cm⁻¹의 C=O stretch 특성피크 뿐 아니라, 1633cm⁻¹에서의 아미드기에 의한 C=O stretch 특성피크와 1543cm⁻¹에서의 N-H δ의 특성피크가 나타났다. 아미드기가 많아질수록 에스테르의 C=O에 의해 나타나는 1300-1050cm⁻¹에서의 피크가 줄어

드는 것을 확인할 수 있다. 이는 증합 시 첨가한 아미드의 함량에 비례해서 아미드기가 도입되었음을 말해준다. 아미드기가 수소결합 되었을 때 나타나는 3100-3350cm⁻¹ 부근의 피크가 나타난 것으로 보아, 도입된 아미드기는 수소결합을 하고 있음을 알 수 있었다.

2. 아미드기 함량에 따른 친수성의 변화

1) 표면에너지의 변화

Fig. 1는 접촉각을 측정된 결과를 이용하여 표면 에너지와 극성력에 의한 성분, 분산력에 의한 성분을 얻은 결과이다. 아미드기의 함량이 증가할수록 전체 표면에너지 및 극성력 성분이 증가할 것으로 기대되었으나, 본 실험의 결과에서는 아미드 함량에 직선적으로 비례하는 증가 경향은 보이지 않았다. 아미드기가 도입되지 않은 지방족 폴리에스테르인 PBAD에 비하여 아미드기를 함유한 시료의 표면에너지가 대체로 높게 나타났으나 아미드기의 함량이 30%인 PBAD30에서는 오히려 표면에너지가 상당히 감소하는 결과를 나타내었다. PBSE series에서도 마찬가지로 아미드의 첨가에 따라 표면에너지가 증가하다가 다시 감소하였는데, PBSE series에서는 아미드 함량 20%부터 표면에너지가 감소하였다.

2) 표면의 원소

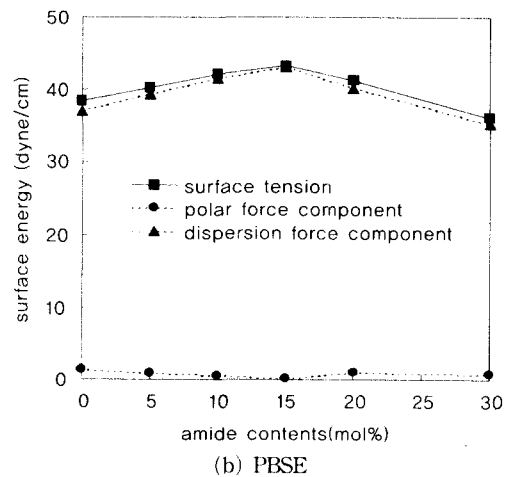
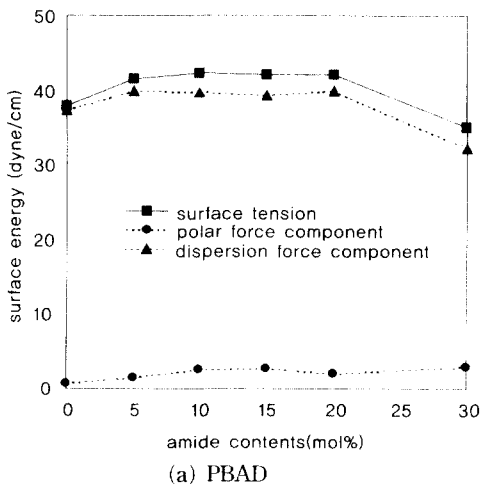


Fig. 1. Surface energies of PBAD, PBSE series containing various degrees of amide groups.

Table 2. C, O, N contents in PBAD series by ESCA

	PBAD	PBAD5	PBAD10	PBAD15	PBAD20	PBAD30
C	64.32	66.39	72.45	69.64	69.90	77.47
N	0	0	3.25	3.09	1.49	2.29
O	23.44	26.99	21.58	24.45	25.34	16.89

표면에너지를 측정된 결과에서, 아미드기의 함량에 비례하여 표면에너지가 변화하지 않는 것으로 나타났으므로 ESCA를 통해서 표면의 원소 조성을 분석하였다. 지방족 폴리에스테르에 아미드기가 도입됨으로 인해 아미드기를 이루는 질소의 함량이 달라질 것으로 기대되었기 때문이다.

Table 2는 ESCA로 분석한 PBAD series의 표면구성 원소의 상대적 양을 나타낸다. PBAD에 비해 아미드가 도입된 시료들에서 질소가 검출되었지만, Fig. 1의 표면에너지 결과와 같이 아미드의 함량과 직선적으로 비례하지는 않았다. PBAD10, PBAD15에서 PBAD20, PBAD30보다 더 높은 양의 질소가 검출되었다.

Fig. 2는 PBSE series를 ESCA를 통하여 본 N1s spectra이다. N1s line을 나타내는 400eV부근의 피크가 형성되었으며 각 피크가 가지는 면적은 질소의 상대적 양을 나타낸다. 즉 피크의 면적이 넓을수록 표면에 많은 양의 질소가 함유되어 있음을 나타낸다. PBSE series 중에서 PBSE10이 가장 넓은 영역을 나타내어, 표면에 가장 많은 질소원소를 함유하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 결과를 통해 표면에너지 뿐만 아니라, ESCA를 통해서도 폴리에스테르 아미드필름의 아미드기 함량과 표면의 질소함량이 비례하지 않는 것으로 나타났다. 그러나, 표면에너지와 질소함량과는 밀접한 관련이 있는 것으로 나타났다.

3) 수분에 대한 특성변화

고분자의 친수성과 관련하여 수분에 대한 특성을

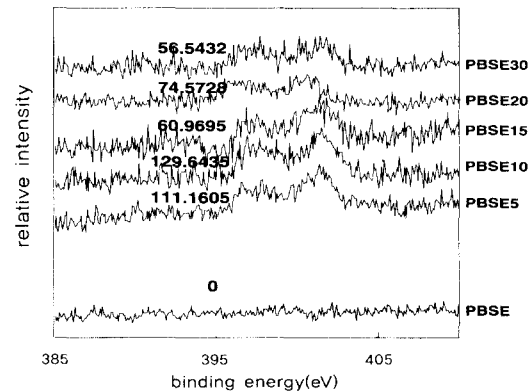


Fig. 2. N1s spectra in ESCA of PBSE series.

알아보기 위하여 시료의 흡습성과 흡수성을 측정하였다. 물은 고분자의 분해에 있어서 화학적으로는 가수분해를 일으키며, 물리적으로는 고분자에 침투하여 구조를 느슨하게 만들어 준다. 특히 습기(moisture)는 고분자를 팽윤시키며 부드럽게 하는 역할을 한다¹¹⁾.

Table 3은 PBAD series의 흡습성과 흡수성을 측정된 결과이다. 흡습성은 모든 시료에서 2%이하로 낮은 값을 나타내었다. PBAD series 중에서 PBAD15가 가장 높은 흡습율을 보였다. 흡수율은 PBAD30이 가장 높게 나타났다. 대체로 아미드기가 15%이상 함유된 시료에서 흡수와 흡습이 많이 일어난 것으로 나타났다.

흡습성은 고분자의 친수성이나 결정화도 등에 영향을 받는다. 앞에서 본 표면에너지와 표면원소분석에서 PBAD15와 PBAD20의 친수성이 높게 나타나, 친수성과 수분의 접근성과의 관련성을 볼 수 있었다. PBAD30의 흡습성과 흡수성이 높게 나타난 것은, 고분자 내부에 친수기를 많이 함유하기 때문인 것으로 사료된다.

이상에서 아미드기의 함량변화에 따른 표면에너지 측정과 질소함량분석을 통해 친수성을 평가한 결

Table 3. Moisture absorbency and water absorbency of PBAD series

	PBAD	PBAD5	PBAD10	PBAD15	PBAD20	PBAD30
moisture absorbency(%)	0.108	0.415	0.508	1.332	0.962	1.206
water absorbency(%)	0.384	1.028	1.065	2.516	2.091	3.632

과, 아미드의 함량과 표면에너지, 표면의 질소함량이 서로 비례하지 않는 것으로 나타나 표면구조가 내부의 구조와 일치하지 않는 것으로 판단되었다. 두 종류의 시료 모두, 아미드의 첨가에 의해 표면에너지가 증가하다가 어느 함량 이상에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었으며, 질소함량도 증가하다가 다시 감소하였다.

이러한 현상은 고분자 고체의 표면이 내부와 반드시 같은 구조를 갖는 것은 아니며, 표면의 구조가 외부환경에 따라 달라질 수도 있는 것을 나타낸다. 표면에너지가 주로 화학적 주성분의 친수성/친유성 밸런스에 의해 결정되지만, 공중합 후의 표면결정구조, 필름표면의 배향, 공중합된 상태(랜덤 또는 블록 공중합), 필름을 성형할 때의 조건 등에 의해서도 영향을 받을 수 있기 때문에 보여진다¹²⁾. 고분자 사슬은 세그먼트의 운동성이 비교적 큰 편이며 특히 비결정 부분은 운동성이 크다. 또 고분자의 자유 에너지를 안정화하기 위해 극성기는 표면에 잘 나타나 있지 않는 특성이 있다. 극성기가 내부로 들어감으로 인하여 내부의 엔트로피가 높아져 전체적인 자유에너지는 감소하여 안정된 상태가 된다. 따라서, 고분자는 내부의 구성에 비하여 표면에너지는 낮은 경우가 많다¹³⁾. 특히 본 실험에 사용된 필름은 성형시 테플론이라는 극저에너지의 고정판을 사용하여 용융성형 하였기 때문에 극성기가 내부로 재배열될 가능성이 더욱 높았을 것으로 사료된다. 용융성형 즉 열로 압착한 필름은 더욱이 접촉면에 따라 친수성이 달라지기 때문이다¹⁴⁾.

뿐만 아니라 고분자가 혼합되어 있을 때에는, 서로 다른 성분들은 분리되려는 경향이 있는데, 공중합체에서는 이러한 현상을 상분리(phase separation)라고 한다. 고분자의 혼합일 경우에는 macrophase separation이, 랜덤공중합체나 그래프트 공중합체와 같이 많은 양에 대한 적은 양의 다른 성분이 혼합된 경우에는 microphase separation이 일어난다¹⁵⁾. 표면에너지 측면에서 본다면, 랜덤 공중합체보다 블록을 이루는 공중합체에서는 친유성 성분의 표면에너지에 대한 기여도가 커서 표면 에너지를 낮추는 경향이 있다¹⁶⁾. 본 연구에 사용된 시료에서 아미드기가 점차 많아진다면 상분리 현상이 일어날 가능성이

높아질 것이며, 이에 따라 표면의 에너지가 감소한 것으로 사료된다. 즉 지방족 폴리에스테르에 아미드기가 첨가되면서 친수성 성분이 함유되었지만 친수기의 양이 어느 정도 이상이 되면서 자유에너지를 낮추기 위해 재배열되었고 상분리 현상이 일어나면서 표면의 에너지를 낮추는 결과를 가져온 것으로 생각된다.

3. 아미드기 함량에 따른 생분해성의 변화

1) 활성슬러지에 의한 생분해성

(1) CO₂ 정량

Fig. 3은 활성슬러지를 이용하여 분해시키면서 발생한 CO₂의 상대적인 양으로 생분해성을 평가한 결과이다. PBAD series 중에서 아미드 함량이 20%인 PBAD20이 가장 높은 생분해성을 보였다. 또한 PBAD30의 생분해성은 PBAD homopolymer보다 낮게 나타나고 있다. 표면에너지 측정 결과와 비교해 보면, 표면에너지가 높은 시료가 빠른 분해성을 보이고 있어 표면에너지와 생분해성간에 직접적인 관련성이 있음을 알 수 있다. PBSE series에서는 아미드 함량이 5%와 10%인 시료가 높은 생분해성을 보이고 있다. 역시 표면에너지가 높은 시료에서 높은 분해성을 나타내는 경향임을 알 수 있다.

PBSE는 PBAD에 비하여 분해속도가 느리게 나타났는데 이는 PBSE의 sebacic acid의 탄소사슬길이 PBAD의 adipic acid보다 길어 부분가수분해되는 에스테르 결합이 있는 부분이 상대적으로 줄어들었으며, PBSE에는 친유성을 나타내는 탄소사슬 부분이 많아 친수성이 부족하기 때문으로 생각된다. 이와 관련하여 M. Nagata는 지방족 폴리에스테르 주쇄의 탄소사슬길이를 2개에서 12개까지 가지는 시료의 물성과 분해성에 관한 연구를 통해 탄소사슬의 길이가 길수록 분해성이 떨어짐을 확인하였고 그 이유를 친수성의 저하로 보고하였다¹⁵⁾.

(2) 무게감소

Fig. 4는 활성슬러지에 의해 분해된 후의 무게감소율을 아미드기의 함량에 따라 나타낸 것이다. 전체적으로 PBAD series가 PBSE series보다 무게감소가 컸으며 PBAD series 중에서는 PBAD20에서, PBSE series 중에서는 PBSE5에서 무게감소율이 가

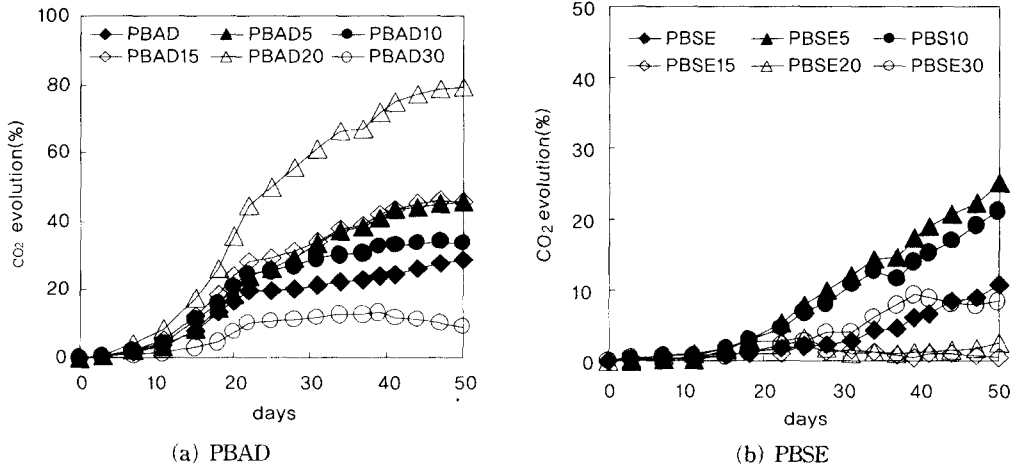


Fig. 3. Biodegradabilities of PBAD and PBSE series determined from the amount of carbon dioxide evolved by the activated sludge test. (at 37°C, pH 7.00)

장 크게 나타났다. PBSE series에서는 아미드기가 15% 함유된 시료부터 무게 감소가 거의 일어나지 않은 것으로 나타났다. 무게 감소율의 경향은 CO₂ 정량에 의한 생분해성과 같게 나타났으며, 이는 분해가 많이 되었을 때 CO₂를 많이 발생하고 남아 있는 필름의 양도 작기 때문일 것이다.

(3) 외관의 변화

Fig. 5은 PBAD series가 활성슬러지에 의해 분해

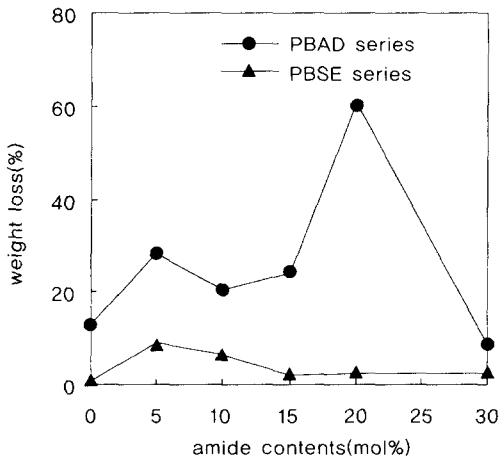


Fig. 4. Biodegradability of PBAD series and PBSE series calculated by weight loss after the activated sludge test.

된 후, 필름의 외관을 현미경으로 관찰한 사진이다. 분해가 많이 진행된 시료의 표면에는 곰팡이가 생기고 표면이 부식되어 손상되고 일부에서는 갈라진 것을 볼 수 있다. PBAD series 중에서는 아미드기가 20% 함유된 PBAD20이 가장 많이 분해된 것으로 보였는데, 전체적으로 흠집이 생겨 표면에 불균일해졌으며 곰팡이가 덮고 있으며 색깔이 갈색으로 변하였다. 필름의 두께도 많이 감소하였고 잘려나간 부분이 많았다. PBSE는 대체로 PBAD에 비해 분해 속도가 느려서 분해된 후에 필름의 변형이 적었는데, 떨어져 나간 부분은 거의 없었고 PBSE30에서 약간의 균열이 있었다. PBSE series 중에서는 PBSE5와 PBSE10의 외관이 많이 변하였다. 사진에 검은 색으로 보이는 곰팡이가 필름 전체를 덮고 있었고, 표면이 손상되어 울퉁불퉁하게 변하였다.

Fig. 6은 PBAD series와 PBSE series가 활성슬러지에 의해 분해된 후, 시료의 표면형태를 SEM을 통해 1000배율로 관찰한 사진이다. 현미경 사진에 비하여 더욱 미세한 구조의 변화를 볼 수 있었다. 분해율이 높은 PBAD20과 PBSE5의 시료는 필름의 모양을 거의 볼 수 없을 만큼 변형되어, 많은 구멍이 생기고 손상되었다. 이에 비해, PBAD와 PBSE는 약간의 균열이 붙어 있을 뿐, 시료의 손상이 적었다.

흥미 있는 점은 PBAD series와 PBSE series에서

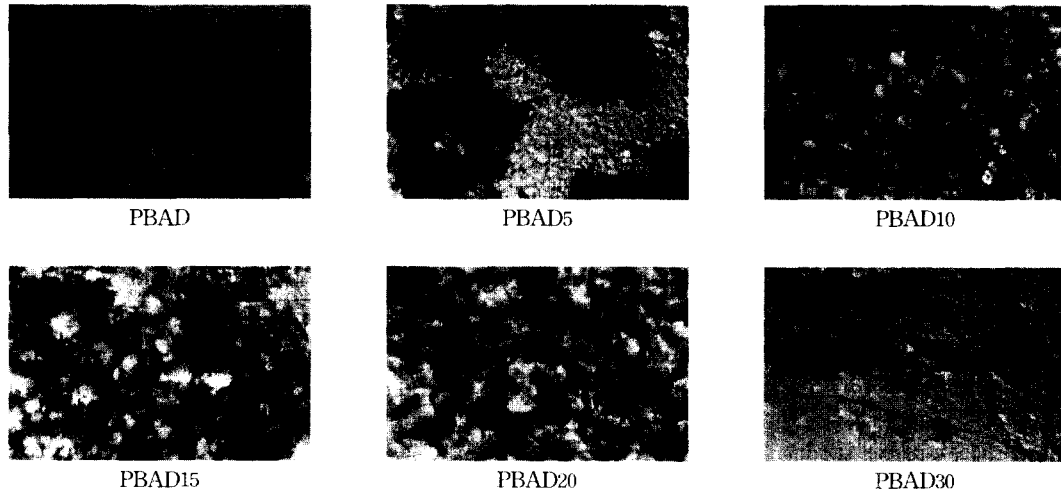


Fig. 5. Microphotographs of decomposed PBAD series films in activated sludge test.(×100)

공통적으로 아미드기가 30%함유된 시료에서는 필름이 갈라지는 현상이 나타난 것이다. 이 두 시료는 거의 분해는 일어나지 않는데 비해 균열이 일어나 있었다. 표면이 손상되거나 곰팡이가 생기지는 않았는데 crack이 생기거나 잘라져 조각나기도 하였다. 이는 다른 시료와 분해되는 과정이 다르며 필름의 상태가 다르다는 것을 말해준다. PBAD30은 수분에 대한 특성에서 흡수율이 가장 높게 나타난 시료이며, 친수성의 평가에서는 상분리 현상이 일어났을

것으로 예상된 시료였다. 아미드기가 30%정도 함유 되었을 때는 결정과 비결정영역의 상분리 현상이 일어나면서 분해되는 부분과 결정부분이 분리된 것으로 보인다. 따라서, 이들은 많아진 아미드기끼리 수소결합 함으로써 결정구조가 치밀해져 분해성은 감소되었으나, 상분리현상이 일어나 물이 침투할 수 있고 균열이 쉽게 일어날 수 있는 공간이 형성된 것으로 볼 수 있다.

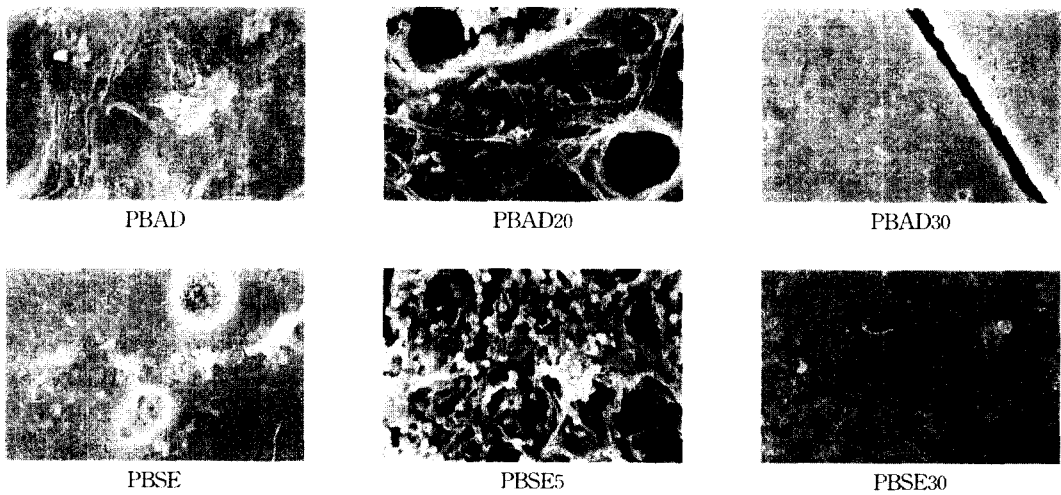


Fig. 6. Scanning Electron Microphotographs of decomposed PBAD and PBSE series in activated sludge test.(×1000)

2) 효소에 의한 생분해성

(1) TOC 분석

Fig. 7는 PBAD series와 PBSE series를 46시간 동안 lipase로 분해시킨 후 발생한 TOC의 양을 나타내고 있다. PBAD series가 분해되면서 생성된 유기탄소량은 대체로 1500ppm이 넘었으나, PBSE series는 훨씬 적은 양을 보여 분해가 느린 속도로 진행됨을 알 수 있다. 아미드기의 함량에 따른 TOC를 보면, PBAD에서는 PBAD20에 가장 많았고, PBSE에서는 PBSE5가 가장 많았다.

PBAD series에서 아미드기가 첨가됨에 따라 TOC가 증가하다가 아미드기가 20%이상 함유되면서 급격히 감소하였다. PBSE series에서는 아미드기 함량이 10%될 때까지 증가하다가 그 이상에서는 다시 감소하였다. PBAD30이나 PBSE20, PBSE30은 아미드기가 전혀 함유되지 않은 시료보다 분해성이 떨어지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 CO₂발생량을 이용한 생분해도 측정결과와도 유사한 경향을 보이는데, 표면에너지가 높은 사료에서 대체로 분해가 빨리 일어나는 일관된 경향을 나타내고 있다.

(2) 무게감소

Fig. 8은 효소분해 후, PBAD series와 PBSE series의 아미드기 함량에 따른 무게감소율을 나타낸 것이다.

PBAD series에서는 아미드기가 함유되면서 무게

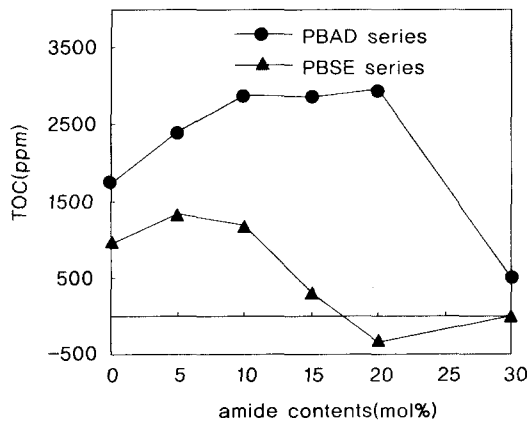


Fig. 7. TOC of water-soluble compounds produced by enzymatic hydrolysis for 46 hours. (37°C, pH=7.00)

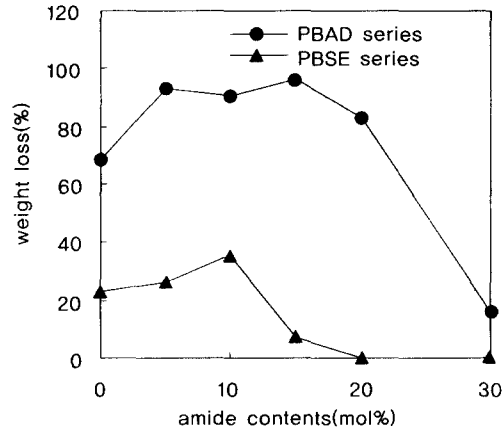


Fig. 8. Weight loss of PBAD, PBSE series by enzymatic hydrolysis for 46 hours. (37°C, pH=7.00)

감소율이 높으나, 아미드기 함량이 5~20%까지 크게 차이없이 대체로 높다. 그러나, PBAD와 PBAD30은 무게감소율이 훨씬 낮다. PBSE series에서는 PBSE10에서 무게감소가 가장 많이 일어났으며, PBSE와 PBSE30은 무게가 거의 감소하지 않았다.

TOC양과 비교하여 볼 때, 무게감소율은 시료간의 차이가 다소 적게 나타나고 있는데, 이는 25mg이라는 매우 적은 양을 이용하였고 시료의 탈락이 발생하였을 가능성이 높았기 때문으로 사료된다.

3) 토양매립에 의한 생분해성

Fig. 9는 PBAD series와 PBSE series를 자연 토양에 50일간 매립한 후, 무게감소율을 측정된 결과이다. 50일 동안에 활성슬러지로는 무게 감소가 많은 경우 약 60%까지 일어난 것에 비해, 토양에 의해서는 모두 6%미만으로 나타났으므로 토양에 의한 분해가 훨씬 느리다는 사실을 알 수 있다. 그러나 활성슬러지를 이용한 분해 후의 무게감소를 나타낸 Fig. 4와 비교해 볼 때 아미드 함량에 따른 무게감소율의 경향은 비슷하게 나타났는데 PBAD series에서는 PBAD20이, PBSE series에서는 PBSE5가 가장 많은 무게감소율을 보였다.

이상으로 생분해성을 측정된 결과를 정리해 보면, 지방족 폴리에스테르가 아미드기를 함유하면서 생

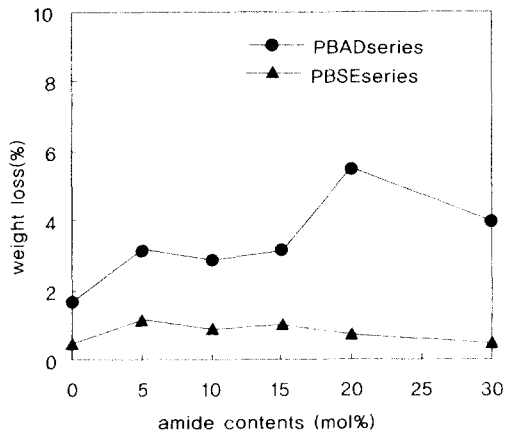


Fig. 9. Weight loss of PBAD, PBSE series by the soil burial.(burial time: 50 days)

분해성이 향상되었으나 아미드기의 함량에 직선적으로 비례하지는 않았고, 표면의 에너지 즉 표면친수성이 큰 시료의 생분해성이 대체로 높은 것으로 나타났으며, 다양한 생분해성 평가방법에 따라서도 같은 경향이 나타남을 확인할 수 있었다.

고분자의 생분해를 일으키는 박테리아, 균, 곰팡이 등의 미생물은 효소를 이용하여 고분자를 분해시킨다. 이 때, 미생물은 고분자 표면에 접근하여 효소를 이용하여 분해를 일으키는데, 효소는 고분자 내부로 확산이 어려워 주로 표면에서 분해반응을 일으킨다¹⁶⁾. 따라서 표면의 화학적 구조는 생분해에 있어 매우 중요한 요인이 될 것이다. 또한 표면의 친수성의 증가는 수분의 확산을 용이하게 하여 가수분해를 촉진하므로, 생분해에 유리하게 작용한 것으로 생각된다. 그러므로 고분자의 표면구조는 미생물과 수분이 접근하는 표면의 물리화학적 특성을 결정하고 생분해성에도 영향을 준다고 생각된다.

본 연구는 아미드기를 도입하여 수소결합을 가능하게 함으로써 고분자의 물성을 향상시킴과 동시에 친수성의 향상을 통한 생분해성의 증가를 함께 도모하고자 하였다. 그러나 아미드 함량이 10~20%까지는 랜덤한 공중합체가 형성되면서 분자구조의 규칙성이 감소하여 결정성이 감소하여 생분해성이 증가하였으나, 그 이상의 아미드기가 함유되자 생분해성이 떨어져 분자구조가 달라지는 것으로 나타났다.

표면친수성이 가장 큰 시료가 생분해성이 가장 높게 나타났지만, 이들 시료의 결정화도가 낮은 점을 고려하여 볼 때 두 가지 요인이 함께 작용하였을 것으로 생각된다.

IV. 결론 및 제언

본 연구에서는 폴리에스테르아미드 필름을 이용하여, 친수성과 생분해성을 평가하여 생분해성에 영향을 주는 분자 구조의 요인 중에서 친수성과 생분해성과의 연관성을 밝히고자 하였다. 친수성은 표면 에너지와 표면의 화학 조성의 분석을 통해 평가하였고, 활성슬러지와 효소, 토양을 이용한 시료의 생분해성은 CO₂발생량과 총유기탄소량, 무게감소율, 외관의 변화 관찰로 평가하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 아미드기가 첨가되면서 표면에너지가 증가하고 표면에 존재하는 질소의 양이 증가하였으나, 아미드기가 함량에 일정량 이상 함유되자 다시 감소하는 경향을 나타내었다. PBAD series에서는 아미드기가 20%함유될 때까지 증가하였고, PBSE series에서는 10%까지 증가하였으며 그 이상에서는 급격히 감소하였다.

2. 활성슬러지를 사용하여 필름을 분해시킨 결과, CO₂발생량이 PBAD series에서는 PBAD20에서, PBSE series에서는 PBSE5에서 가장 높게 나타났으며 무게감소율도 가장 많았다. 생분해성이 높은 시료는 외관에도 손상이 심하며 곰팡이 등이 형성되어 있었다. 아미드기가 가장 많이 함유된 PBAD30과 PBSE20, PBSE30은 생분해성은 매우 낮게 나타났으나 필름에 균열이 생기는 현상을 보여, 아미드기가 일정량 이상 함유되면서 상분리가 일어나는 등 내부구조가 달라진 것으로 사료된다.

3. 효소에 의한 생분해성은 활성슬러지에 의한 생분해성에 비해 시료별 차이가 작게 나타났으나, PBAD15, 20과 PBSE5, 10이 높은 분해성을 보였다.

4. 토양에 의한 생분해는 다른 방법에 비해 가장 느린 속도로 진행되었으며, PBAD20과 PBSE5의 생분해성이 가장 크게 나타났다.

이상의 결과에서 지방족 폴리에스테르에 친수기

인 아미드기가 첨가되었을 때, 생분해성이 가장 높아지는 아미드기의 양이 존재하는 것으로 나타났다. 즉 생분해성은 표면의 친수성과 밀접하게 관련이 있으며 수분의 존재가 생분해성에 유리한 조건이 됨을 확인할 수 있었다. 이는 고분자의 생분해가 주로 효소의 작용에 의한 가수분해에 의해 진행되며 효소는 표면에서 분해를 일으키므로 표면의 상태에 직접적인 영향을 받기 때문이라고 생각된다. 이 때 표면의 친수성은 수분의 접근성과 관련되어 효소와 미생물의 작용에 영향을 준 것으로 보인다.

그러나 본 연구는 사용된 시료가 나타내는 친수성 이외의 다른 분자구조의 영향을 통제하기 어려웠다는 한계를 갖고 있다. 따라서, 표면의 친수성이 생분해성에 미치는 직접적인 영향을 규명하기 위해서는 내부구조는 동일하면서 표면구조만을 변화시킨 시료의 생분해성을 평가해 볼 필요가 있다. 표면을 친수화처리하여 다른 요인이 배제된 상태에서 표면의 친수성이 생분해성에 미치는 영향을 조사한다면, 친수성의 영향을 명확하게 규명하는데 도움이 될 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. 박영환, 생분해성 고분자 -생분해성에 대한 화학적 구조 및 형태학적 미세구조의 효과-, 한국섬유공학회지, **28**(1), 9-17, 1991.
2. 김인범 · 이명천 · 서인선 · 신평균, 물성에 따른 고분자의 생분해도 영향, *Polymer(Korea)*, **19**(6), 727-733, 1995.
3. Y. Doi, K. Fukuda, *Biodegradable plastics and polymers*, Elsevier, 1994.
4. Abraham J. Domb, Joseph Kost, David M. Wiseman, *Handbook of Biodegradable Polymers*, 451-468, 1998.
5. 박준옥 · 김지현 · 송석규, 산소도입 아크릴산 플라즈마 중합에 의한 폴리에스테르 직물의 표면개질, 한국섬유공학회지, **33**(9), 790-797, 1996.
6. 김상률 · 송석규, 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 표면개질 기능화, 한국섬유공학회지, **32**(1), pp 64-73, 1995.
7. 김한도 · 김덕리 · 천태일, 아크릴산이 그래프트 중합된 PET섬유에 관한 연구-열적 및 형태학적 연구-, 한국섬유공학회지, **21**(4), 32-37, 1984.
8. ASTM Standard Test Method D 5209-91, Standard test method for determining the asrobic biodegradation of plastic materials in the presence of municiple sewage sludge.
9. Y. Maeda, A. Nakayama, N. Kawasaki, K. Hayashi, S. Aiba, and N. Yamamoto, *The Morphology and Enzymic Degradation of Chain-Extended Copoly(succinic anhydride/ethylene oxide) Films*, *Polymer J.* **29**(10), 836-842, 1997.
10. AATCC Technical Method 30-1993, Antifungal Activity, Assessment on Textile Materials: Mildew and Rot Resistance of Textile Materials.
12. R. Yosomiya, K. Morimoto, A. Nakajima, Y. Ikada and T. Suzuki, *Adhesion and Bonding in Composite*, Marcel Dekker Inc., 42-46, 1990.
13. 아까다 요시도, 백낙승 역, 표면의 과학, 겐지사, 1996.
14. S. H. Hamid, M. B. Amin, A. G. Maadhah, *Handbook of Polymer Degradation*, Dekker, 224-225, 1992.
15. Minoru Nagata, *Enzymatic Degradation of Aliphatic Polyesters Copolymerized with various Diamines*, *Marcromol. Rapid Commun*, **17**, 483-387, 1996.
16. Souheng Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcal Dekker Inc, 198-213, 1982.