

폴리에스테르의 화학적 구조에 따른 생분해 거동에 관한 연구

우제완 · 손명호 · 차혜영 · 박용성 · 장길상 · 황영애* · 박상순**

상명대학교 공업화학과 · *화학과 · **켄앤티크(주)

A Study on the Biodegradable Properties of Polyesters associated with their Chemical Structures

Je-Wan Woo · Myung-Ho Sohn · Hye-Young Cha · Yong-Sung Park ·

Kil Sang Chang · Young-ae Whang · Sang-Soon Park***

*Department of Industrial Chemistry, Sangmyung University, *Department of Chemistry, Sangmyung University,*

***ChemEnTech Inc.*

요 약

다양한 화학구조를 포함하는 폴리에스테르를 분해성 수지인 셀룰로오스와 비분해성 수지인 PVC 및 PE를 기준물질로 한 controlled compost test와 soil burial test를 적용하여 생분해 거동을 살펴보았다. 이들 고분자의 화학구조가 유연한 지방족 사슬과 에스테르기를 가지고 있는 지방족 폴리에스테르는 가수분해 효소에 의해 분해되고, 방향족 고리를 포함하는 공중합 형태의 폴리에스테르는 상대적으로 낮은 생분해도를 보여주었다. 조절된 퇴비화 조건에서 셀룰로오스가 45일에 70.6%의 분해도를 보일 때, 합성된 poly(butylene adipate-co-succinate), poly(butylene succinate), poly(butylene adipate-co-succinate-co-terephthalate)는 각각 44.0%, 32.0% 23.4%의 생분해도를 보여주어 이들 고분자의 화학적 구조에 따라 생분해거동이 많은 영향을 받음을 확인하였다.

ABSTRACT : The biodegradable properties of various polyester resins with different chemical structures have been studied by applying the controlled compost test and the soil burial test. Cellulose was taken as a fully biodegradable reference resin while PVC and PE were employed as non-biodegradable reference polymers. Among the polyesters selected for this study, aliphatic polyesters which have soft aliphatic chains or ester group were rather easily degraded by hydrolase, meanwhile copolymer type polyesters which contain aromatic rings showed relatively low biodegradability. According to the results from controlled compost test, cellulose(the positive reference) showed 70.6% degradation after 45 days, whereas synthetic poly(butylene adipate-co-succinate), poly(butylene succinate) and poly(butylene adipate-co-succinate-co-terephthalate) showed 44.0%, 32.0% and 23.4% degradation respectively. In this regard, it was concluded that biodegradable properties of polymers are largely dependant on the chemical structures constituting the polymers.

Keywords : biodegradability, aliphatic polyester, chemical structure, controlled compost test, soil burial test

1. 서 론

편리성, 고기능성 및 장기안정성 등 여러 가지 장점을 가진 고분자 재료는 생활주변은 물론이고 산업현장에서 오랫동안 대량으로 사용되고 있다. 이렇게 사용된 고분자 재료의 대부분은 자연환경 속에서 분해되지 않으므로 대량의 플라스틱 폐기물을 발생시키는 문제를 발생시켰다. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 플라스틱 폐기물을 처리하여 재활용하거나, 그렇지 못할 경우 효율적으로 관리하여 환경오염을 최소화하고자하는 노력이 시급한 실정이다.

합성 고분자의 대부분은 환경 중에서 극히 안정하기 때문에 해양, 해저, 땅속 등의 환경 중에 반영구적으로 체류하여 환경에 여러 가지 영향을 미친다. 이러한 문제를 근본적으로 해결하기 위하여 보통 플라스틱처럼 간편하게 쓸 수 있고 사용 후에는 토양 중의 미생물에 의해 분해되는 환경 친화적인 생분해성 플라스틱의 상용화 압력이 거세지고 있다. 이미 독일, 이태리, 미국 등 선진 각 국에서는 쇼핑백, 플라스틱 제 병의 생분해성 수치 사용을 의무화하는 등 생분해성 이의 실용화가 활발히 진행되고 있다[1,2,3].

이러한 시대적 요구에 부응하여 본 연구에서는 생분해성이 어느 정도 가지고 있는 지방족 폴리에스테르의 다양한 화학구조에 따라 생분해 거동을 살펴봄으로써 다양한 생분해성 수지의 개발에 도움을 주고자 하였다[4,5,6]. 셀룰로오스(positive)와 PVC(negative)을 기준물질로, 합성 고분자로서 생분해성이 우수한 지방족 폴리에스테르인 poly(butylene succinate) (PBS), poly(butylene adipate) (PBA), poly(butylene adipate-co-succinate) (PBAS), poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAST)를 사용하여 생분해 거동을 이산화탄소 발생량을 측정하는 controlled compost test에 의한 분해성 평가방법과 soil burial test에 의한 분해성 평가방법으로 살펴보았다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. Controlled Compost Test

(1) Compost

(주)대경그린에서 제조한 퇴비를 채취하여 55℃

에서 일정한 속도로 공기를 공급시키면서 30일정도 후속 과정을 거친 후 실험에 사용하였다[7]. 또한 숙성된 compost가 생분해 평가에 적합한지 여부를 판단하기 위하여 pH와 함수율을 측정하였다. 즉, 후속된 compost 10 g에 증류수 90 mL를 넣고 10분정도 교반한 후 그 상등액의 pH를 측정하여 약산성에서 약염기의 범위에 있음을 확인하였다. 함수율은 105℃에서 4시간 건조하고 방냉과정을 거친 후 도가니 3개의 평균 시료무게를 측정하여 60%정도의 수분함량이 유지됨을 확인하였다.

$$\text{건조감량(\%)} = \frac{\text{건조전 시료무게} - \text{건조후 시료무게}}{\text{건조전 시료무게}} \times 100$$

(2) 실험 장치 및 시료

이 평가 방법은 조절된 퇴비화 조건에서 플라스틱의 호기적 생분해도를 평가하는 방법으로, 시료가 포함된 반응기와 포함되지 않은 반응기에서 생성되는 CO₂를 일정간격으로 측정하여 누적된 CO₂ 발생량으로 생분해도를 결정하는 방법이다.

실험 장치는 ASTM D5209-92 [8]와 ISO FDIS 14855 [9]에 의거하여 Fig. 1과 같이 구성하였다. 직접 제작한 반응기에 끌고루 섞은 compost 190g과 시료로는 PBA, PBS, PBAS, PBAST와 기준물질로는 PVC(Aldrich)와 셀룰로오스(Aldrich)를 각각 10g씩 넣고 잘 혼합하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 가성소다가 들어있는 이산화탄소 scrubber를 통과한 공기를 일정 유량으로 반응기에 불어 넣어주고, incubator의 온도를 55℃, 냉각조의 온도를 1℃로 유지시킨 후, 반응기에서 발생하는 CO₂는 빈 시험관 1개와 0.4N KOH 수용액 130ml와 2N BaCl₂ 수용액 26ml가 담긴 유리관 3개를 같이 연결된 absorber로 포집하였다.

시료는 compost와 접촉할 수 있는 기회를 균일하게 제공받도록 미세분말 형태로 제가공한 다음 실험에 사용하였다. 즉, 시료의 제조는 염화메틸렌 300ml에 resin 형태의 시료 50g을 가한 후 자석교반기를 이용하여 시료를 완전히 용해시킨 다음 메탄올을 서서히 가하여 결정화하였다. 석출시킨 시료의 표면적은 분해도와 밀접한 관련이 있는 요인으로 표면이 상당히 다공성 상태이기 때문에 미생물과 시료의 접

측면적이 충분하도록 하였다.

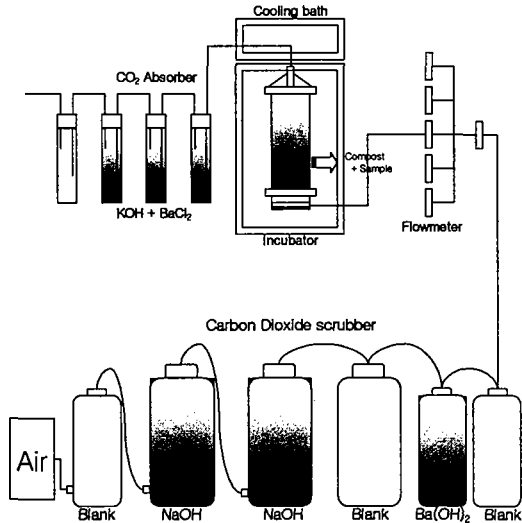


Fig. 1. Schematic diagram of controlled composting device

(3) 분해도 및 물성 측정

조절된 퇴비화 조건에서 퇴비는 55℃에서 약 4주간 후숙 과정을 거친 후 pH는 7~8, 함수율은 60%인 퇴비를 사용하였다. 또한 플라스틱의 생분해도를 평가하는 방법에서는 CO₂ absorber중 blank를 제외한 CO₂가 포집된 용액을 페놀프타레인 지시약을 사용해 0.2N HCl로 산염기 적정을 하였다. 시료의 생분해에 의해 생성된 CO₂ 양은 적정한 0.2N HCl 소비량과 blank로 적정한 0.2N HCl 소비량의 차에 의해 결정되며, 생분해도는 이론적 CO₂ 발생량과 실험으로 얻은 CO₂ 발생량의 비를 백분율로 나타낸다.

$$\text{생분해도}(\%) = \frac{\text{이산화탄소의 발생량}}{\text{이론적 이산화탄소량}} \times 100$$

2.2. Soil Burial Test

(1) 실험 방법

토양매립은 자연환경에서 생존하고 있는 토양 미생물을 이용하여 토양중에서 수행하는 분해성 평가방법이다. 매립 시 공기, 수분 및 미생물의 활동이 원활하도록 25cm×20cm×15cm 정도의 구멍 뚫린 바구니에 필름 시료 (시료 size 약 10cm×10cm) 10개씩

묻어 발토양과 산토양에서 분해성 실험을 하였다. 발토양에서는 PVC, PE, PBA, PBS, PBAS, PBAST 6가지 종류로 분해성 실험을 수행하였고, 산 토양에서는 발토양에서 가장 빠른 분해성을 보인 PBA로 매립 실험을 수행하여 분해 미생물의 활성이 낮은 상태에서의 분해거동을 관찰하였다.

발토양에서의 토양매립실험은 경기도 광주시 오금면 텃밭 지역을 대상으로 1개월 간격으로 9개월 동안 시료를 채취하였고, 산 토양에서의 매립실험은 상명대학교 자연과학대학 앞뜰을 대상으로 1주일 간격으로 2개월간 시료를 채취하여 분해도를 평가하였다.

(2) 시료 채취 및 처리

채취한 필름은 소산되지 않도록 토양을 제거하여 물로 수회 세척한 후 petri dish 위에 놓고 면봉으로 표면을 잘 닦아내고, 증류수와 에탄올을 사용하여 수회 세척한 후, 40℃로 유지되는 오븐에서 약 4시간 동안 건조한 후 무게를 측정하여 중량손실(%)을 측정하였다.

(3) 물성 측정

물성측정은 ASTM D882의 Universal Test Method 방법에 따라 tear strength를 측정하였다. 그러나 필름의 분해가 시작되어 표면에 구멍이 나게 된 경우에는 tear strength를 측정할 수 없기 때문에 위에서 언급한 중량손실(%)로 그 분해정도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Controlled compost test

고분자가 가수분해효소에 의해 분해되기 위해서는 효소의 활성점이 고분자의 사슬에 접근이 용이한 사슬구조를 가져야 하며, 고분자 사슬 내에 가수분해가 가능한 관능기들을 가져야 한다. 유연한 사슬구조와 에스테르기를 갖는 지방족 폴리에스테르는 가수분해효소, 특히 lipase에 의해 가수분해가 가능한 조건을 갖춘 수지라고 말할 수 있다[10]. 분해 메커니즘은 우선 에스테르기가 가수분해되어 주사슬이 절단되고, 절단된 에스테르기에서 카르복실 산이 생성

된다. 생성된 카르복실 산은 호기적 조건에서 산화되어 물이나 이산화탄소로 전환된다고 알려져 있으며, 이 때 발생하는 이산화탄소를 포집하여 습식 분석하면 분해거동을 관찰할 수 있다.

본 연구에서 수행한 controlled compost test에서는 soil burial test에서 지나치게 빠른 분해속도를 보인 PBA를 제외시키고, 상대적으로 낮은 분해속도를 보인 PBS, 지방족 공중합체인 PBAS 및 지방족과 방향족의 공중합체인 PBAST를 대상으로 분해거동을 살펴보았다. 기준물질로는 biopolymer중에서 생분해가 잘 일어나는 셀룰로오스를 positive reference로, 분해가 전혀 일어나지 않는 PVC를 negative reference로 사용하여 반응기에 공급하는 공기에 포함된 이산화탄소에 의한 실험오차를 보완하였다. Fig. 2는 시료인 PBS, PBAS, PBAST의 분해도를 45일간 평가하여 나타낸 결과이다. 셀룰로오스가 분해성이 월등히 우수하여 70.6%의 분해도를 보일 때, 지방족 공중합체인 PBAS는 셀룰로오스에 비해 분해성이 떨어지지만 상대적으로 우수한 분해도(44%)를 나타내었다. Acid moiety의 사슬이 짧은 PBS의 경우와 soil burial test에서 가장 우수한 분해도를 보인 PBA의 중간속도를 보임을 알 수 있다. 이로부터 공중합체의 경우 중간 정도의 속도를 나타내므로 공중합 비를 적절하게 조절하여 분해시간을 조절할 수 있을 것으로 사료된다.

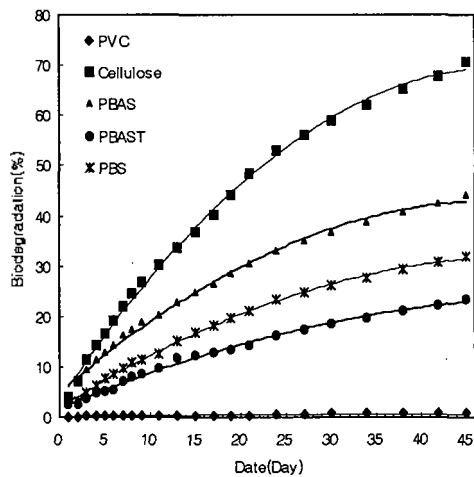


Fig. 2. Biodegradability of various polyesters in the composting test

방향족 고리를 포함하는 공중합체 PBAST는 가

장 낮은 생분해속도를 보이며, 이는 생분해가 전혀 이루어지지 않는 방향족 폴리에스테르와 분해도가 높은 지방족의 공중합체는 앞서 언급한 바와 같은 결과를 보임을 알 수 있다.

일반적으로 합성 고분자의 경우 결정성 및 배향성의 차이에서 오는 형태구조학적 특성도 영향을 줄 수 있을 것으로 판단되나, 합성과정에서의 어려움과 구조분석의 난제 때문에 본 논문에서 제시하지 못한 다양한 화학적 구조를 가지는 고분자에 대한 지속적인 연구를 통하여 입증될 수 있을 것으로 사료된다.

3.2. 토양매립에 의한 생분해 거동

토양매립 실험에는 비분해성 수치로 PVC와 PE, 샘플 수치로 PBA, PBS, PBAS 및 PBAST를 선정하였다. 이들 샘플을 해빙기 직후에 미생물의 활동이 활발할 것으로 사료되는 발토양에 50cm 깊이로 매립한 다음 1달 간격으로 채취하여 무게감소와 물성변화를 확인하였다.

1달이 경과한 후 PBA는 분해가 많이 진행되어 물성분석은 물론이고 질량변화조차 정량적으로 측정할 수 없었다. 그러므로 Fig. 3에서는 PBA를 제외하고 PBS, PBAS 및 PBAST의 매립시간 경과에 따른 생분해율을 나타낸 것이다. Controlled compost test의 결과와 비교해 볼 때 분해순서는 동일한 결과를 보여주나, PBAS는 2개월 후부터 급격히 빠른 속도로 분해되는 모습을 보여주며, PBS는 7개월부터 무게감소속도가 커짐을 알 수 있다.

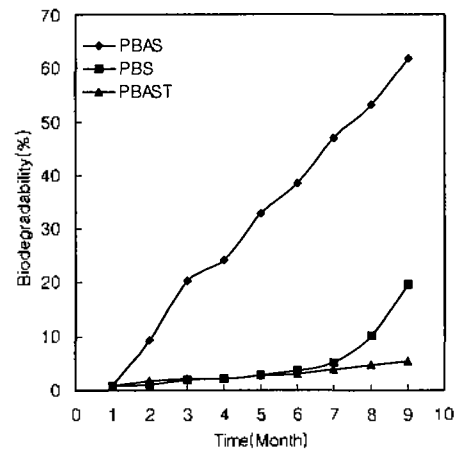


Fig. 3. Biodegradability of synthesized polyesters in the farm soil burial test

정량적인 질량측정이 불가능했던 PBA와 상대적인 비교를 위하여 PBAS 시트에 대한 생분해도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. PBA의 경우 이미 1개월이 경과한 시점에서 이미 소재로서의 가치가 소멸되었다고 판단될 수 있을 정도로 분해된 모습을 볼 수 있다. 2개월이 경과한 후 대부분 분해되어 새로운 친환경 소재로의 상업화 가능성이 높은 것으로 사료된다. PBAS의 경우 2개월이 경과한 후 2-3% 정도의 낮은 질량감소를 보이지만, Fig.6의 tear strength의 변화에서 보는바와 같이 물성이 급격히 떨어져 더 이상 소재로써 가치가 없음을 알 수 있다. 그 외에 PBS 및 PBAST는 표면에 극히 미미하게 분해된 흔적만을 관찰할 수 있었다. 9개월이 경과한 다음 PBS는 35.8%, PBAS는 82.2%, PBAST는 8.6%의 중량손실(%)의 결과를 볼 수 있었다.

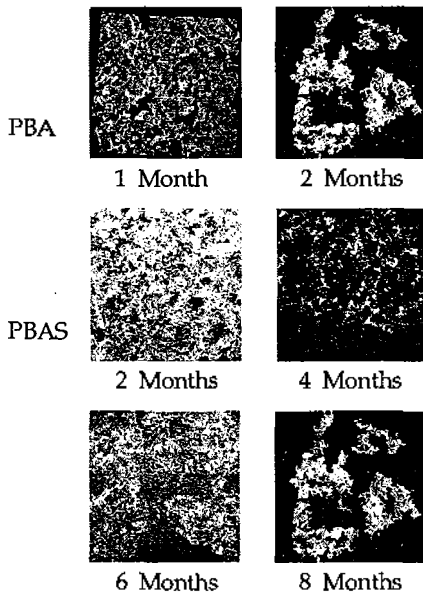


Fig. 4. Pictures showing degradation of PBA and PBAS sheets with the lapses of time after burial in the farm soil.

Fig. 5에서는 미생물의 활성이 상대적으로 낮은 산토양을 대상으로 PBA의 매립실험을 수행한 결과이며, 비옥한 밭토양 보다는 약간 느리게 진행되어 2주까지는 필름의 형태를 어느정도 유지하고 있는 모습이지만 8주의 시간이 지나자 완전히 분해됨을 알 수 있었다.

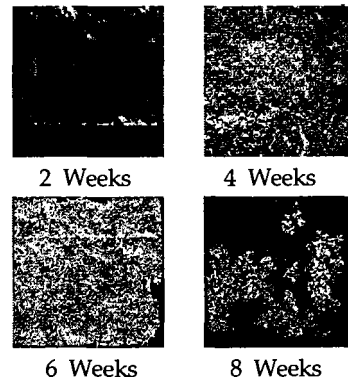


Fig. 5. Pictures showing degradation of PBA sheets with the lapses of time after burial in mountain soil.

Fig. 6은 분해속도가 빠른 PBA를 산토양에 매립한 것을 대상으로 하고, 그 외에 샘플 수지는 밭토양에 매립한 것을 대상으로 tear strength (N/mm)를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 결과에 의하면 비분해성 수지인 PVC와 PE는 거의 물성 변화가 없었으나 PBA와 PBAS는 1~2 개월 경과후 물성 시험을 할 수 없을 만큼 분해가 되었으며, PBS와 PBAST의 경우도 물성이 급격히 떨어지는 모습을 쉽게 관찰할 수 있다. 다만, 방향족 고리가 포함된 공중합체인 PBAST의 물성은 비교적 장기간의 매립 시간인 4개월 경과 시까지 완만한 물성감소를 보여줌을 알 수 있다. 즉, sample에 ester기가 존재하고 soft한 지방족 사슬을 포함하는 경우, 사슬길이가 길수록 생분해도는 증가하게 되고, PBAST와 같이 반복유닛에 방향족 고리가 포함되는 경우에는 현저히 낮은 분해도를 보여주고 있다.

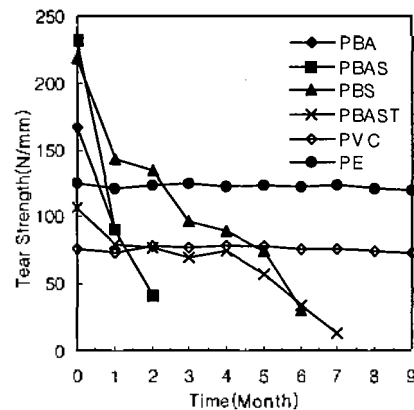


Fig. 6. Tear strength change of degraded polyester with the lapses of time after burial in the farm soil.

4. 결 론

본 연구에서 다양한 화학적 구조를 가지는 폴리에스테르의 생분해거동을 controlled compost test 방법과 soil burial test 방법에 의하여 살펴본 결과 기준물질로 사용한 셀룰로오스에는 미치지 못하나, 기대 이상으로 높은 분해도를 보이므로 적당한 가공기술을 전제로 하여 완전 분해성 수지의 상용화 가능성이 대단히 높음을 알 수 있었다. 특히 토양 매립 분해도 평가 결과 중량손실(%)와 기계적 물성의 감소 등 거시적인 측면에서 분해도 확인이 가능하여 분해속도를 조절할 경우 많은 환경문제를 야기시키고 있는 농업분야에 쉽게 적용 가능할 것으로 사료된다.

두 가지 방법에 의한 평가 결과를 토대로 하여, 폴리에스테르의 화학적 구조에 따라 분해거동에 상당한 차이가 있는 것으로 판단된다. 단위 반복단위에 사슬길이가 긴 지방족 alkylene기를 포함하는 경우 빠르고, 알코올과 산 전구체의 사슬이 긴 경우가 짧은 경우보다 빠른 분해속도를 보여주었다. 반면, 방향족 고리를 포함하고 있는 경우 분해속도는 현저히 감소함을 알 수 있다. 또한, 공중합체의 경우 그 특별한 상승효과를 관찰할 수 없었으며, 그로부터 다양하게 분해속도를 조절할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 상명대학교 자연과학연구소 학술연구비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. L. Kaplan, J. M. Mayer, and D. Bail,

- "Biodegradable Polymers and Packing", P.1 Technomics Publishing, Lancaster-Basel (1993).
2. R. Lens, in *Advances in Polymer Science*, P.1, Springer-Verlag, Stuttgart (1993).
3. A. C. Albertsson and S. Karlsson, *Comprehensive Polymer Science*; "Biodegradation polymer", 287, Pergamon Press (1992).
4. S. J. Huang and J.I. Kroschwitz, Ed. 1985. *Biodegradable polymers*. (Biodegradable Polymers 30) "Mark Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed., John Wiley & Sons, 220:244 (1985).
5. S. J. Huang, "Biodegradation" in *Comprehensive Polymer Science*, 6, 567, Pergamon Press (1989).
6. A. C. Albertsson, S. Karlsson, *Comprehensive Polymer Science*, eds. S. Aggarwal, S. Russo, Pergamon, Oxford (1992).
7. ASTM, D 5338-92, 1992, "Standard test method for determining the aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions", *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 08.03., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA
8. ISO FDIS 14885, "Use of a mineral bed instead of mature compost"
9. ASTM, D 5209-92, 1992, "Determining the Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Presence of Municipal Sewage Sludge", *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 08.03., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA
10. 이기영, 조종수, "생분해성 고분자", p20, 전남대학교 출판부, 1998