

천연섬유를 이용한 바이오복합재와 생분해성

이태상 · 이승구 · 송경현*

충남대학교 유기소재·섬유시스템공학과, *배재대학교 의류패션학과

Natural Fiber Reinforced Biocomposites and Biodegradation

Tae Sang Lee · Seung Goo Lee · Kyung Hun Song*

Dept. of Organic Material & Textile System Engineering, Chungnam National University.

*Dept. of Clothing & Textiles, PaiChai University

1. 서론

복합재료는 서로 성질이 다른 두 가지 이상의 물질을 혼합하여 각각의 물질들이 가지고 있는 장점을 발현함으로써 우수한 성능과 다양한 기능을 갖도록 만들어진 재료로서 자동차, 건축자재, 기계 및 전자부품, 레저·스포츠 용품 등 산업 및 생활 소재로서 여러 분야에 광범위하게 사용되고 있다. 특히 섬유강화 복합재료는 보강섬유가 갖는 높은 강도와 강성을 내열성과 접착성이 우수한 기지재료로 조합함으로써 물성과 경량성 및 설계성이 우수한 고성능 소재로 각광을 받고 있다. 이러한 섬유강화 복합재료의 보강섬유는 범용 합성섬유를 비롯하여 유리섬유, 탄소섬유 등이 사용되며, 기지재료는 열가소성 및 열경화성의 고분자 수지가 주로 이용된다(이대길 외, 2007). 그러나 복합재료에 사용되는 이러한 기본 소재들은 모두 환경에 대한 저항성이 매우 높은 물질들로서 폐기 시 거의 영구적으로 분해가 되지 않기 때문에 이들의 폐기나 재활용 문제는 종종 사회적으로 큰 쟁점이 되고 있다.

최근 전 세계적으로 환경문제에 대한 관심이 날로 증가하면서, 이와 더불어 환경친화성 소재에 대한 많은 연구가 이루어지고 있는데, 복합재료 분야도 이에 대응하여 비석유 천연자원을 원료로 하고 폐기 시 완전한 생분해 특성을 갖도록 하는 생분해성 복합재료에 대한 체계적인 연구와 투자가 시작되었다. 미국은 미시간 주립대에서 “Biocomposite”에 대한 연구를 시작으로 듀폰과 다우 등의 기업에

서 새로운 생분해성 복합재료 사업에 대해 공표하였으며, 일본은 “Green Composite”이라는 명칭을 사용하여 활발한 학회활동과 많은 연구가 진행되고 있다(심재훈 외, 2008).

친환경 바이오복합재료의 개발에서 큰 부분을 차지하고 있는 것은 천연섬유를 보강재로 하고 생분해성 또는 환경분해가 가능한 기지재료를 사용하는 것으로서, 보강섬유인 천연섬유를 바이오섬유(biofiber)라고도 하며 기지재료를 바이오매트릭스(biomatrix)로 명명하기도 한다(조동환, 2002; Wallenberger et al, 2004). <그림 1>은 바이오복합재료의 친환경 순환도를 묘사한 것으로 천연원료로부터 보강재인 바이오섬유와 바이오매트릭스의 조합으로 제품이 이루어지며 이들은 다시 자연으로 돌아가 천연원료의 기반이 됨으로서 지구의 환경 순환에 근접한 시스템이 이루어지고 있음을 나타낸 것이다.

본 고에서는 생분해성 바이오복합재료의 개념과 더불어 전반적인 이해를 위하여 바이오복합재료를 구성하는 천연섬유와 바이오매트릭스에 대하여 소개하고 이들의 생분해성 및 연구개발 동향에 대해 서술하고자 한다.

2. 천연섬유 보강재

2-1. 천연섬유의 종류

천연섬유는 <그림 2>와 같이 셀룰로오스(cellulose)를 주성분으로 하는 식물성 섬유와 단백질이 주성분인 동물성

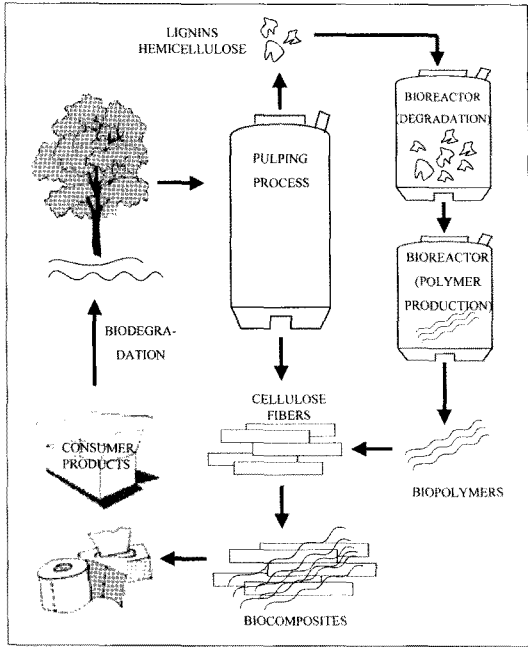


그림 1. 바이오복합재료의 친환경순환도

섬유, 비유기물로 이루어진 광물성 섬유로 분류된다. 이들 중 광물성 섬유와 동물성 섬유는 식물성 섬유에 비하여 원료 수급에 제한이 따르고 처리비용이 높아 복합재료의 보강재로는 주로 식물성 섬유가 이용되고 있다. 식물성 섬유는 그 출처에 따라 면, 야자(coir) 등의 씨앗열매류(seed/fruit), 황마, 저마, 대마 등의 껍질/줄기류(bast/stalk), 대나무, 사이잘, 아바카, 썬기풀(nettle) 등의 잎/풀류(leaf/grass) 등으로 분류된다. 바이오복합재료의 보강재로 가장 많이 이용되는 마계열의 섬유에 대하여 다음에 간략히 서술하였다.

1) 아마(Flax)

아마의 학명은 *Linum usitatissimum*이며, 러시아, 폴란드, 프랑스, 벨기에, 아일랜드 등에서 주로 생산되고 있다. 아마는 주로 아마유(linseed oil)를 생산하기 위해 재배되고 있지만, 식물성 섬유로서도 매우 중요한 작물이다. 아마는 일년생 식물로 가늘고 길며 90~120cm까지 자란다. 아마씨를 제거한 줄기를 효소 처리 등으로 retting하여 섬유를 얻는다.

2) 저마(Lamie)

모시는 *Bochmeria nivea* 또는 *Bochmeria tenacissemata*라는 식물에서 얻게 된다. *Bochmeria nivea*가 주로 열대지방에서 재배되는 것에 반해 후자는 중국이 원산지이다. 모시는 다년생 식물이며 약 2m에 이를 정도로 키가 크고 일년 삼모작이 가능하다. 다 자란 모시 줄기는 껍질을 제거하고 껍질을 벗긴다. 가닥이나 리본의 형태를 하고 있는 모시섬유는 칼로 껍질을 벗길 때 물 속에서 잘 해리된다.

3) 대마(Hemp)

대마의 학명은 *Cannabis sativa*이며, 중앙아시아가 원산지이다. 온도나 기후에 많은 영향을 받지는 않지만 중국과 동유럽에서 생산된 대마가 품질이 우수하다. 대마는 높은 품질과 생산량을 위해 적절한 시기에 수확하는 것이 중요하며, 수확된 줄기를 수분이 많은 장소에서 retting한 후 건조시켜 쪼갠 후 목심을 제거한 껍질을 섬유로 이용한다(그림 3).

4) 황마(Jute)

황마는 인도가 원산지인 *Corchorus capsularis*와 아프

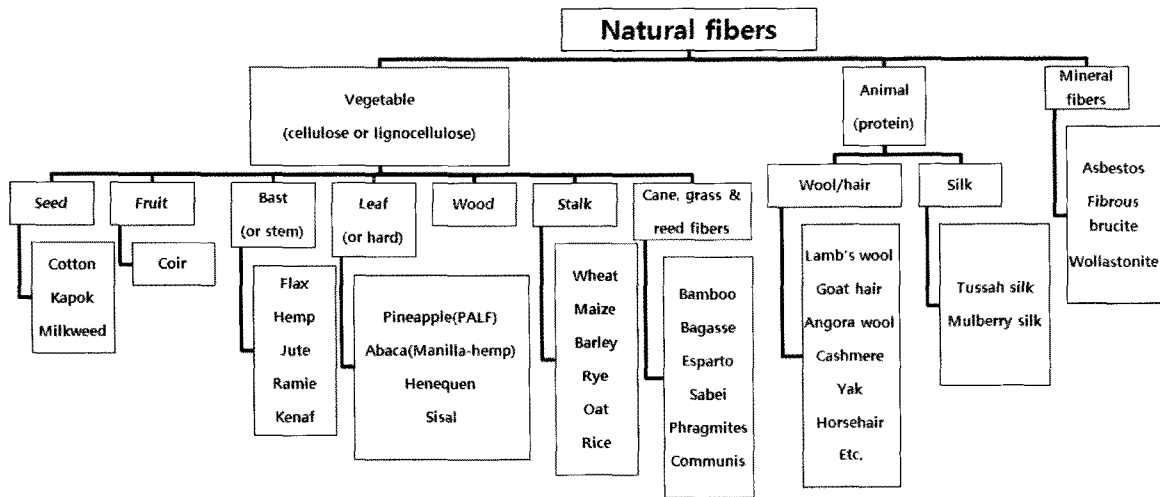


그림 2. 천연섬유의 분류

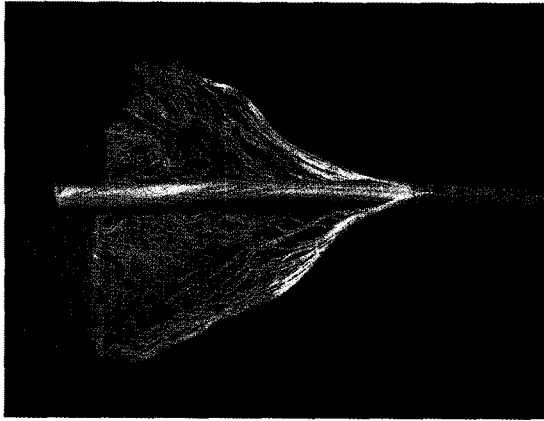


그림 3. 대마줄기의 retting후 목심과 껍질의 분리

리카가 원산지인 *C. olitorius*라는 일년생 풀로부터 얻어지며, 가장 많이 생산되는 지역은 인도와 방글라데시이다. 이들 두종류는 씨와 깍지의 모양이 다르며 넓은 모양의 깍지를 갖는 *Corchorus capsularis*를 백황마(white jute)로 부르고, 긴 모양의 깍지를 갖는 *C. olitorius*는 tossa 또는 daisee로 부르기도 한다. 이들은 수확 후 며칠간 방치하여 잎이 떨어지도록 하며, 잎이 떨어진 줄기를 수로나 도랑, 저수지 등에서 10~20일간 wet retting하여 다발형태로 공급한다.

5) 양마(Kenaf)

양마는 *Hibiscus cannabinus*라는 식물에서 얻어지며, 아프리카를 비롯하여 이집트와 러시아가 원산지인 일년생 아열대 초본식물로 중국, 인도, 동남아, 중미, 아프리카 등 열대-아열대 기후에 속하는 전 세계 각지에서 생산되고 있다.

우리나라에서도 재배가 가능한 것으로 알려져 있으며(한영숙 외, 2003) 이를 이용한 케나프복합재 연구도 수행되고 있다(김대성, 송경현, 2010). 병충해에 강하고 재배가 용이한 강점을 갖고 있으며 다 자란 양마는 줄기만 1~4m까지 자라기 때문에 매우 긴 섬유를 얻을 수 있다.

2-2. 식물성 천연섬유의 구조 및 특성

식물성 섬유는 값이 싸고 자원이 풍부하며 생분해에 의해 이산화탄소가 발생한다. 이들은 중공과 세포벽으로 이루어져 밀도와 무게가 낮으므로 소리와 열을 차단하는데도 이점이 있다. 또한 피브릴(fibril)로 구성된 미세섬유들이 리그닌(lignin)에 의해 결합되어 있어, 균열 발생 시 리그닌이 파괴되면서 피브릴화되므로 에너지 흡수가 우수한 특성을 갖는다. <표 1>은 다양한 식물성 섬유들의 구성 성분과 함량을 나타내고 있는데, 면을 제외하고 모든 식물성 섬유는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 리그닌, 펙틴(pectin), 왁스(wax), 기타 수용성 기체 등으로 구성되어 있으며, 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스, 리그닌이 3대 주요성분이다.

<그림 4>는 식물성 섬유의 세포와 섬유질의 구조를 나타낸 모식도이다. 식물 세포의 형태를 유지시키는 섬유질의 주요성분인 셀룰로오스는 D-anhydroglucose(C₆H₁₁O₅) 2개가 β-1,4-glucosidic 결합으로 이루어진 cellobiose의 반복 단위로 중합도(degree of polymerization)가 10,000 이상의 천연고분자이다. 반복 단위가 가지고 있는 6개의 수산기(-OH)에 의해 수소 결합을 이루고 결정성을 갖게 되며 물리적 성질을 좌우하게 된다.

표 1. 식물성 천연섬유의 구성 성분(Mohanty et al., 2005)

Fiber	Cellulose(wt%)	Hemi-cellulose(wt%)	Lignin(wt%)	Pectin(wt%)	Moisture Content(wt%)	Waxes(wt%)	Microfibrillar Angle(deg)
Flax	71	18.6-20.6	2.2	2.3	8-12	1.7	5-10
Hemp	70-74	17.9-22.4	3.7-5.7	0.9	6.2-12	0.8	2-6.2
Jute	61-71.5	13.6-20.4	12-13	0.2	12.5-13.7	0.5	8
Kenaf	45-57	21.5	8-13	3-5			
Ramie	68.6-76.2	13.1-16.7	0.6-0.7	1.9	7.5-17	0.3	7.5
Nettle	86				11-17		
Sisal	66-78	10-14	10-14	10	10-22	2	10-22
Banana	63.64	10	5		10-12		
Abaca	56-63		12-13	1	5-10		
Cotton	85-90	5.7		0-1	7.85-8.5	0.6	-
Coir	32-43	0.15-0.25	40-45	3-4	8		30-49
Cereal straw	38-45	15-31	12-20	8			

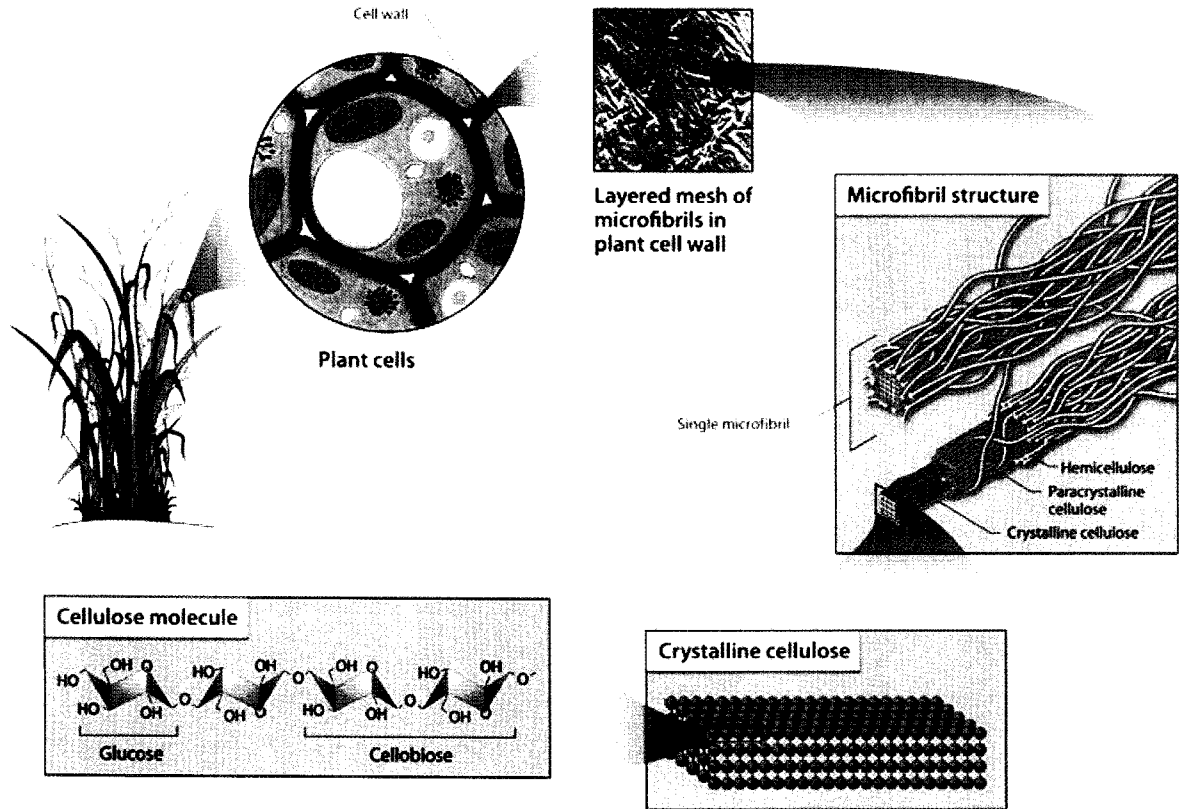


그림 4. 식물성 섬유의 셀룰로오스 구조(Rose et al., 1999)

헤미셀룰로오스는 다양한 설탕고분자(polysaccharide) 들로 이루어진 이종 고분자로서, 가장 일반적인 단량체는 D-glucose, D-galactose, D-mannose, D-xylose 그리고 L-arabinose 등이다. 헤미셀룰로오스 고분자는 가지구조이고, 완전한 비결정성이며 셀룰로오스에 비해 매우 낮은 분자량

을 가지고 있다. 이것은 많은 수산기와 아세틸기를 가진 구조 때문이며, 헤미셀룰로오스는 물에 부분적으로 용해되고 상대적으로 많은 양이 흡수된다. 헤미셀룰로오스는 수소 결합에 의해 셀룰로오스 피브릴에 강하게 묶여 있다.

리그닌은 지방족과 방향족의 복잡한 구조를 가지고 있는

표 2. 식물성 천연섬유와 범용 합성섬유의 기계적 물성 비교(Mohanty et al., 2005)

Fiber	Density(g cm-3)	Diameter(μ m)	Tensile Strength(MPa)	Young's Modulus(GPa)	Elongation at Break(%)
Flax	1.5	40-600	345-1500	27.6	2.7-3.2
Hemp	1.47	25-500	690	70	1.6
Jute	1.3-1.49	25-200	393-800	13-26.5	1.16-1.5
Kenaf			930	53	1.6
Ramie	1.55	-	220-938	61.4-128	1.2-3.8
Nettle			650	38	1.7
Sisal	1.45	50-200	468-700	9.4-22	3-7
Abaca			430-760		
Cotton	1.5-1.6	12-38	287-800	5.5-12.6	7-8
Coir	1.15-1.46	100-460	131-220	4-6	15-40
E-glass	2.55	<17	3400	73	2.5
Kevlar	1.44		3000	60	2.5-3.7
Carbon	1.78	5-7	3400-4800	240-425	1.4-1.8

페놀계 화합물 형태의 고분자로 세포벽 사이에서 지지재 역할을 하고, 방향족 구조로 인해 소수성을 가지며 미생물에 의한 분해를 방지한다.

표 2는 식물성 천연섬유의 물성을 기존 복합재료에서 널리 사용되고 있는 유리섬유와 케블라, 탄소섬유와 비교하여 나타낸 것이다. 대부분의 천연섬유는 유리섬유에 비하여 강도와 탄성률이 낮다. 그러나 이들의 비중이 약 1.4 정도로 유리섬유의 비중(약 2.5)에 비하여 매우 낮아 비강도와 비탄성률로는 유리섬유에 견줄 만하다. 이는 면밀도를 중요시하는 복합재료에 있어서 보강사의 비중에 대한 영향이 크기 때문이다.

2.3. 복합재료용 식물성 천연섬유의 가공

섬유와 매트릭스 사이의 강한 계면결합은 복합재료의 높은 기계적 특성을 얻는데 매우 중요하다. 천연섬유의 주요 단점은 섬유의 친수성으로 인해 소수성의 고분자 매트릭스와의 상용성이 낮은 점이다. 천연섬유의 친수성은 바이오복합재료의 수분 흡수를 초래하며 이는 응용분야에 제한을 가져온다. 천연섬유 표면에 존재하는 왁스 성분은 섬유가 고분자 수지와 결합하는데 불리하게 작용하며 표면 젖음성도 저하시킨다. 특히, 수분에 의해 천연섬유와 대부분의 소수성 고분자 수지와와의 접착력을 감소시키며, 바이오복합재료의 치수안정성 및 기계적 특성을 저하시키는 원인이 된다.

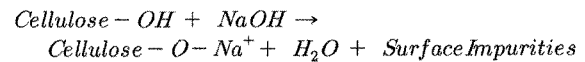
셀룰로오스 함량이 높은 천연섬유는 결정 부분의 함량도 높다. 이들 결정 영역은 강한 분자 내 수소결합에 의해 서로 결합되어 있는 셀룰로오스 블록의 집합체라고 여길 수 있다. 셀룰로오스로 이루어진 세포벽이 팽윤되거나 내부 셀룰로오스가 제거되지 않으면 바이오복합재료 성형 과정 동안 지지재용 수지는 천연섬유 내부로 침투해 들어갈 수 없다. 그러므로 천연섬유에는 전처리에 의한 표면개질이 필요하다. 셀룰로오스의 결정구조는 히드록실 구조를 화학적 관능성을 지니는 물질로 치환시킴으로서 붕괴될 수 있다. 이와 같은 해결정화(decrystallization) 과정은 치환 그룹들이 가소제와 같은 역할을 하기 때문에 셀룰로오스의 가소성(plasticity)을 향상시키는데 기여한다(Mohanty et al., 2001).

천연섬유의 가소화는 여러 방법에 의한 섬유표면의 개질 과정을 거쳐 이루어질 수 있다. 그동안의 여러 연구 결과로부터 탈왁스화(dewaxing), 알칼리 처리(alkali treatment), 그래프트 공중합(graft copolymerization), 에테르화 반응(etherification), 아세틸화 반응(acetylation), 표백(bleaching) 또는 여러 가지 결합제(coupling agent)의 사

이징 처리 등의 화학적 개질 방법이나 플라즈마 또는 전자빔 처리 같은 물리적 개질 방법을 통하여 바이오복합재료의 섬유와 매트릭스 사이의 계면결합력 향상과 함께 기계적 물성의 향상을 기대할 수 있다. 몇몇 주요 방법을 <표 3>에 정리하였으며, 이에 의한 천연섬유의 표면 개질에 대하여 간단히 기술하고자 한다.

1) 알칼리 처리(Alkali treatment)

적절한 알칼리 처리는 매우 효과적인 천연섬유 개질 방법이며 소요되는 비용도 매우 저렴하다. 천연섬유(cellulose-OH)와 수산화나트륨(NaOH)의 반응은 다음과 같이 일어날 수 있다.



이러한 방법에 의한 처리는 천연섬유 세포벽의 외부 표면을 덮고 있는 리그닌, 왁스 및 오일 성분들의 일부를 제거하며, 원래의 셀룰로오스 섬유구조를 해중합 시키고 짧은 길이의 crystallite들로 변화시킨다. 알칼리 처리 동안 헤미셀룰로오스가 제거됨과 동시에 피브릴간의 영역은 밀도가 떨어지고 강직도도 낮아진다. 또한, 무정형 3차원 구조의 리그닌이 제거되면서 결정화도가 높아지고 셀룰로오스 분자사슬들의 packing이 더 잘 이루어진다. NaOH의 처리는 섬유 내 분자배향성도 증가시킬 수 있다. 예를 들면, 천연섬유의 탄성률은 분자배향성 증가에 따라 증가한다. 천연섬유 복합재료의 성능에 미치는 알칼리 처리의 영향은 여러 연구자에 의하여 보고되어 왔다. 섬유표면의 거칠기의 증가와 피브릴의 형성은 기계적 결합(mechanical interlocking)의 가능성을 증가시켜 섬유-매트릭스 결합을 향상시킨다. NaOH 용액농도, 처리시간, 처리온도 등의 인자는 결합력 향상을 위한 섬유개질의 효율을 극대화시키는데 매우 중요한 역할을 한다. 너무 높은 농도는 셀룰로오스 자체를 해중합 시키고 섬유에 존재하는 리그닌을 과잉으로 제거시켜 오히려 섬유의 강도를 저하시킬 수 있다.

2) 에테르화 반응(Etherification)

천연섬유의 시아노에틸화 반응(cyanoethylation)은 가소화를 위한 에테르화 반응의 대표적인 예 중의 하나이다. 아크릴로니트릴이 에테르화 반응제로 사용되며 반응은 염기성 조건 하에서 일어난다(Mwikambo et al., 2002; Ray et al., 2002). 셀룰로오스 물질은 40°C에서 팽윤제와 촉매로서 NaSCN으로 포화된 4% NaOH 수용액을 사용하여 아

크릴로니트릴과 반응된다. 히드록실 그룹과 benzyl chloride와의 반응은 에테르화된 천연섬유를 제공하여 준다.

3) 아세틸화 반응(Acetylation)

천연섬유의 아세틸화 반응은 셀룰로오스 섬유에 가소화를 제공하기 위해 행하는 가장 잘 알려진 에스터화 반응이다. 아세틸화 처리는 오래 전부터 식물 제품에 널리 적용하여 왔다. 아세틸화 반응은 산축매가 있거나 없는 상태에서 행하여질 수 있다. 한 예로 maleic anhydride 같은 dicarboxylic acid anhydride는 천연섬유에 존재하는 히드록실기와 반응하여 가소화된 천연섬유로 개질시킬 수 있다(Mishra et al., 2001). 아세틸화 반응에는 acetic anhydride가 acetic acid보다 선호된다. 그 이유는 acetic acid는 셀룰로오스와 충분히 반응하지 않기 때문이다. Acetic anhydride가 셀룰로오스에 우수한 팽윤제 역할을 하지 않기 때문에 반응을 가속화시키기 위하여 셀룰로오스 섬유를 먼저 acetic acid에 침지시킨 후 acetic anhydride로 처리한다. 아세틸화는 천연섬유의 흡습성을 크게 감소시켜 바이오복합재료의 치수안정성을 향상시킨다.

4) 플라즈마(Plasma) 처리

화학적 방법에 의한 적절한 천연섬유의 표면개질이 바이

오복합재료의 계면 특성을 효과적으로 향상시킨다는 것은 널리 알려져 있다. 그러나 경우에 따라서는 처리비용이 비싸거나 처리 후 화학물질의 제거 등의 문제점 때문에 플라즈마 같은 물리적인 처리가 종종 이용되기도 한다. 플라즈마 처리는 천연섬유에 화학구조 및 표면특성을 변화시켜 친수성인 천연섬유에 소수성을 부여하여 고분자 수지와의 계면접착성을 향상시키는데 기여한다. 더구나 플라즈마 처리는 청결한 조건에서 행하는 건식 방법이며 환경문제가 수반되지 않는다는 장점이 있다(이승구 외, 2003).

이 방법은 사용하는 기체의 종류와 특성, RF power 같은 실험 제어조건 등에 의존하며 표면에 소수성을 갖는 화학 관능기가 도입될 수 있고, 가교반응을 야기시킬 수도 있다. 또한 표면에너지의 증가 또는 감소를 초래하기도 하며, 섬유표면에 반응성 자유라디칼 및 화학그룹을 생성하기도 한다.

5) 전자빔 조사(Electron beam irradiation)

가속화된 전자로부터 발생되는 ionizing radiation을 이용하는 전자빔 조사에 의한 천연섬유 표면개질 방법은 플라즈마와 유사하게 청결하고 친환경적인 건식 공정이다. 또한, 상온에서 사용이 가능하며 처리공정 속도도 빠르다. 섬유표면에 조사된 전자들은 자유라디칼 같이 반응성이 있는

표 3. 천연섬유의 표면개질 기술

처리기술	방법	특징
알칼리처리 (Alkalitreatment)	- 천연섬유의 리그닌, 왁스 및 오일성분들의 일부가 제거됨. - 원래의 셀룰로스 섬유구조를 해중합 시키고 짧은 길이의 Crystallite들로 변화시킴.	- 적절한 알칼리 처리는 매우 효과적인 천연섬유 개질 방법. - 소요 비용도 매우 저렴.
에테르화 반응 (Etherification)	- 천연섬유의 시아노에틸화(cyano- ethylation) 은 가소화를 위한 에테르화 반응의 대표적인 예 중 하나임. - 열기성 조건 하에서 일어남.	- 아크릴로 니트릴은 에테르화 반응제로 사용.
아세틸화 (Acerylation)	- 셀룰로스 섬유에 가소화를 제공하기 위하여 행하는 가장 잘 알려진 방법. - 산축매가 있거나 없는 상태에서 행하여 질수 있음.	- Acetic anhydride가 Acetic acid 보다 선호됨. - 천연섬유의 흡습성을 크게 감소시켜 치수 안정성 향상시킴.
플라즈마 처리 (Plasma)	- 화학적 방법에 의한 적절한 천연섬유의 표면 개질이 천연 섬유 복합재료의 계면 특성을 효과적으로 향상시킴. - 천연섬유의 소수성을 부여하여 고분자수지와의 계면 접착성을 향상시킴. - 기체의 종류와 특성 RF power 같은 실험 제어조건에 의존.	- 처리비용이 비싸다. - 처리 후 화학물질의 제거가 어려움. - 청결한 조건에서 행하는 건식방법이며 환경문제가 수반되지 않음.
전자빔 조사 (Electron beam irradiation)	- 가속화된 전자로부터 발생되는 ionizing radiation을 이용하는 전자빔 조사에 의한 방법. - 전자빔의 세기는 사용하는 beam power와 에너지(MeV)에 의해 결정.	- 청결하고 환경 친화적인 건식공정. - 상온에서 사용이 가능. - 처리 공정 속도가 빠름.

화학그룹들을 생성하여 보강사와 기지재료와의 계면접착력 향상에 기여한다(한성옥 외, 2003). 또한, 섬유표면에 존재하는 불순물을 제거하고 매트릭스 수지와 수소결합 형성에 기여할 수 있는 유기 관능기를 제공하여 주기도 한다. 전자빔의 세기는 사용하는 beam power와 에너지(MeV)에 의해 결정되며 표면개질 대상소재나 목적에 맞게 강도를 조절하는 것이 필요하다. 천연섬유의 경우 상대적으로 낮은 에너지 전자빔이 바람직하며 높은 에너지는 천연섬유의 내부구조를 변화시킬 수 있으며, 지나치게 높은 강도의 전자빔은 천연섬유를 구성하고 있는 분자사슬의 절단과 함께 섬유표면의 파괴를 초래할 수 있다. 따라서 바이오복합재료에서 효율적인 계면특성 향상을 위해서는 최적의 빔조사 조건을 사용하는 것이 바람직하다.

3. 바이오매트릭스

바이오복합재료의 초기 연구단계에서는 폴리프로필렌, 에폭시 등과 같은 일반 합성고분자가 많이 사용되었다. 그러나 최근에는 복합재료의 친환경성을 높이기 위해 생분해성 고분자를 매트릭스로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

생분해성 복합재료에 사용되는 고분자 매트릭스는 제조 방법에 따라 이미 생분해성을 갖도록 자연에서 얻어지는 원

료를 기반으로 하는 재생성 원료기반(renewable resource-based) 고분자계, 석유 자원 원료를 생분해 특성을 갖도록 개질한 석유기반합성(petro-based synthetic) 고분자계, 미생물들의 세포 내 저장물질로 생산하는 물질을 이용하는 미생물 합성계(microbial synthesized), 생분해성 고분자와 범용고분자의 블렌드계(biopolymer blends) 등으로 분류할 수 있다. 다른 명칭으로는 자연물에서 얻어지는 천연고분자계(naturally occurring polymers), 미생물 합성 폴리에스터계(microbially synthesized biodegradable polyester), 화학합성계(chemically synthesized biodegradable polymers) 등으로 분류하기도 한다(그림 5).

3-1. 천연고분자

석유 자원의 발견으로 플라스틱을 사용하기 훨씬 이전부터, 인류는 천연고분자를 사용해 왔다. 유전공학 및 생명과학에서 매우 중요시하는 RNA와 DNA도 천연고분자의 한 예이다. RNA와 DNA는 주쇄가 설탕단위로 되어 있으며 이러한 설탕 고분자를 polysaccharide라 명한다. 천연 고분자는 polysaccharide와 polypeptide(단백질) 등으로 분류할 수 있다.

Polysaccharide의 예로는 전분(starch)와 셀룰로오스, 키틴(chitin) 등이 대표적이다. 전분은 고분자량의 아밀로펙틴(amylopectin) 구조를 이루고 있는 다당류로 글루코오

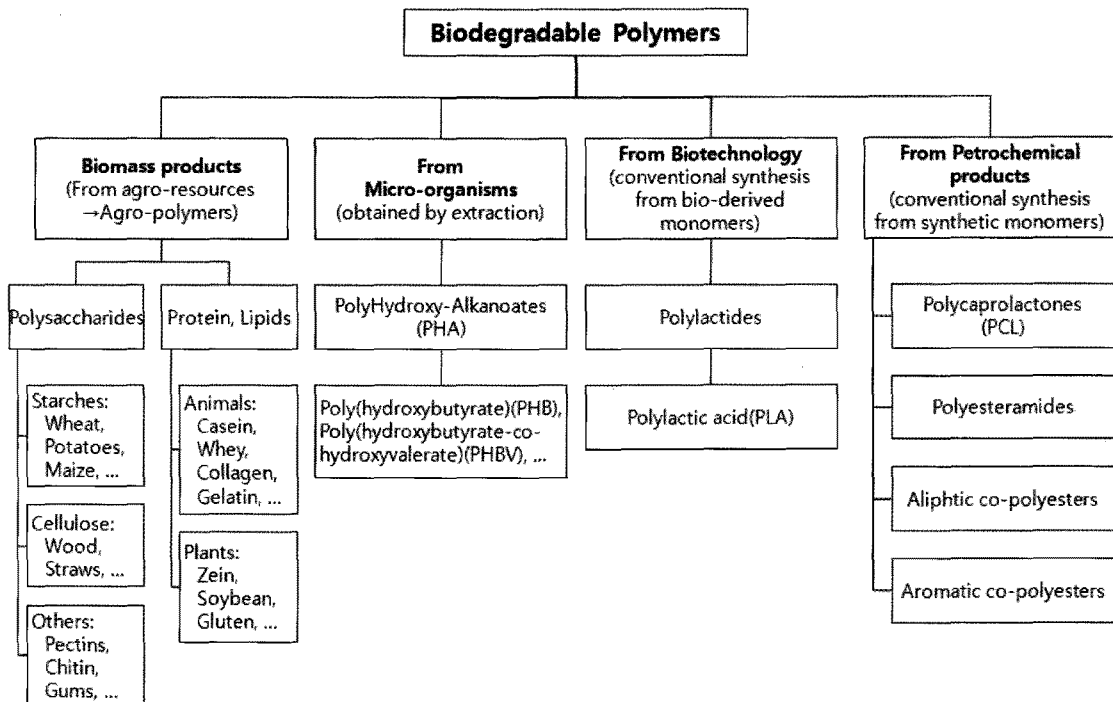


그림 5. 생분해성 고분자의 분류

스(glucose) 결합이 기본 결합으로 구성되어 있다. 아밀로오스(amylose)는 고분자의 원료로 사용할 수 있다고 알려져 있지만 일반 전분에는 약 20% 정도의 아밀로오스 밖에 포함되어 있지 않다.

셀룰로오스는 하이드록실기로 인해 매우 강한 수소결합을 하고 있으며 결정성과 분자량이 매우 높아 열에 의해 용융되지 않으며 일반적인 용매에도 용해되지 않아 자연적인 섬유 상태로 사용할 수밖에 없다.

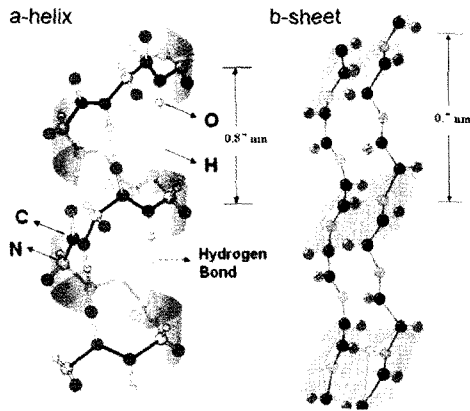


그림 6. 대두단백의 2차구조

키틴은 갑각류의 껍질이나 곤충류, 균류, 조류, 버섯 등의 세포벽 성분으로, 구조가 셀룰로오스와 유사하며, 셀룰로오스의 C-2 위치의 수산기가 아세틸아미노기로 치환된 구조이다. 아세틸아미노기에 의한 강한 수소결합 때문에 일반 용액에 용해되지 않는 특성이 있다.

Polypeptide, 즉 단백질은 가장 오래된 나일론(polyamide)라 할 수 있다. 단백질과 나일론은 많은 공통점을 갖고 있지만 제조방법과 물리적 성질 등에서 많은 차이가 있다. 단백질은 나일론과 같이 아민기와 카르복실기 사이의 결합으로 이루어져 있으나 단백질은 다양한 아미노산들의 결합에 의해 만들어진 고분자로 아미노산의 기능기에 따라 다양한 polypeptide가 구성된다. 천연 polypeptide는 나선형 구조로 되어 있으나 나일론은 그렇지 않다. 이와 같은 나선형 구조가 polypeptide의 안정도를 증가시키는 역할을 한다. <그림 6>은 대두단백(soybean protein)의 2차구조를 나타낸 그림으로, 나선형의 α -helix 구조와 판형의 β -sheet 구조를 동시에 가지고 있으며, 이러한 결합으로 이루어진 단백질 고분자는 매우 단단하고 질긴 성질을 가지고 있다.

그러나, 이러한 천연고분자는 합성고분자에 비하여 결정성이 낮아 기계적 물성이 낮으며 취성이 매우 강하여 잘 깨지는 성질을 가지고 있어 이를 바이오복합재료의 매트릭스로 적용하기 위해서는 공정에 적합하도록 가소제나 가교제의 첨가 또는 공중합체의 합성, 블렌드 등의 개질을 필요로 한다.

3-2. 미생물 합성 폴리에스터계

미생물에 의해 에너지 저장물질로 생성되는 poly(3-hydroxybutyrate)(PHB)와 그 공중합체는 “BIOPOL”이라는 상품명으로 알려진 바이오복합재료의 중요한 매트릭스 중의 하나이다(그림 7). PHB는 미생물 폴리에스터 중에서 가장 대표적인 고분자로 폴리프로필렌과 같은 기존의 범용 합성고분자의 물성에 필적할 만한 우수한 역학적 성질을 가지고 있다. PHB를 비롯한 미생물 폴리에스터를 응용하는데 있어서 천연고분자와 차별화되는 것은 용점이 약 180°C인 열가소성 재료이기 때문에 개질하지 않고도 용융 가공이 가능하다는 것이다. 이에 따라 PHB계 고분자를 바이오복합재료의 매트릭스로 적용하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.

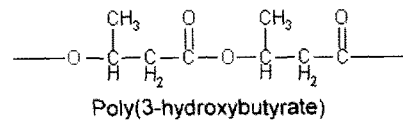


그림 7. 미생물 합성으로 생산되는 PHB

3-3. 화학합성계

화학합성계 생분해성 고분자는 석유 자원을 원료로 합성되는 대표적인 고분자로 polycaprolactone(PCL)과 천연 자원을 원료로 합성되는 대표적인 고분자로 polylactic acid(PLA)가 있다.

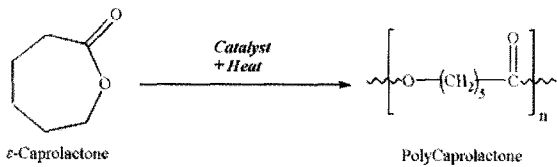


그림 8. PCL의 합성과 분자구조

PCL은 ϵ -caprolactone의 개환중합에 의해 합성되는 고분자량의 지방족 에스테르이다(그림 8). PCL은 저용점 (T_m : 62°C)이나 200°C 이상에서도 안정하여 각종의 가공이 가능하기 때문에 생산 실적이 많은 생분해성 플라스틱으로 예전부터 주목되어 왔다. PCL은 다른 고분자와 혼합하기 쉽기 때문에 polyester, polyamide, polyurethane 등과의 블렌드나 공중합체에 대해서도 생분해성을 갖는 새로운 재료로서의 용도 전개가 기대된다. 또한 저분자량의 PCL diol은 생분해성 polyurethane의 원료로도 이용할 수 있다.

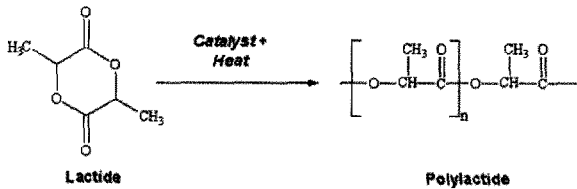


그림 9. PLA의 합성과 분자구조

천연원료를 기반으로하는 합성고분자로는 전분의 분해로 얻어지는 젖산(lactic acid)을 원료로 lactide를 합성하여 개환중합한 PLA가 대표적이며<그림 9>, 가장 상용화되어 있는 고분자로 현재 의료용 봉합사로 많이 이용되는 유명한 고분자이다. PLA는 역학적 성질 및 성형가공이 비교적 용이하기 때문에 바이오복합재료의 매트릭스로서 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 PLA는 미국의 Cargill 사에 의해 대량생산 기술이 개발되어 매우 저렴한 가격으로 공급이 가능해 집에 따라 그 활용도는 더 높아질 것으로 기대된다.

4. 생분해성(Biodegradability)

4-1. 생분해 시험규격

미국의 ASTM(american society for testing and materials)에서 정의하는 분해성 고분자와 생분해성 고분자에 관한 용어의 정의에 의하면, 일정기간 동안 특정 환경조건에서 화학구조가 상당히 변화되어 표준시험 방법으로 측정

이 가능한 성질이 손실을 가져오는 고분자를 분해성 고분자라고 한다. 또한, 박테리아나 곰팡이와 같은 천연 미생물의 작용으로 분해가 일어나는 고분자를 생분해성 고분자라고 하고 있다. 그러나 ASTM에서 제시하고 있는 표준시험 방법은 분해과정에서 발생하는 이산화탄소나 메탄가스의 발생량을 통해 생분해도를 측정하는 것이므로 이들 모두를 포함하여 반영하고 있다.

미국 이외에도 국제표준기구인 ISO(international standard organization)에서는 미생물의 작용으로 유기물의 분해가 시작되고 최종적으로 이산화탄소, 물, 무기염, 생체물질 등을 생성하는 과정을 생분해라고 규정하고 있다. 생분해성과 관련하여 ASTM, ISO, EN(european standards), DIN(deutsche industric normen), JIS(japan industrial standard), KS(korean standard) 등 각국의 규정이 마련되어져 있으며, <표 4>에 정리하였다.

이와 같이 고분자의 생분해는 자연계의 생물에 의해 분해되는 것으로, 미세 동물(곤충 등)이 고분자를 갉아먹어 무기물화 되거나, 미생물의 효소에 의해 저분자화 되어, 이들에 의해 생성되는 부산물 중 일부를 무기물화 하는 것이다. 이러한 생분해에 관한 연구가 미생물의 효소에 의한 고분자의 분해로 치중되어 있어 인체 내에서 분해되는 고분자들은 생분해성과 별개로 생체 소멸성 고분자로 부르기도 한다. 그리고 천연고분자와 범용고분자의 블렌드와 같이 궁극적인 완전 분해가 일어나지 않는 고분자를 붕괴성(dis-integrable) 고분자라 하고, 초기 분해가 어떠한 과정을 통해 일어나든지 완벽하게 이산화탄소나 물 등으로 변환되는 고분자를 생분해성 고분자라 한다.

4-2. 생분해 원리

분해성 고분자 소재는 고분자 구조의 기능에 의해 좌우된다. 방향족 성분을 갖고 있는 polyester계 고분자는 미생물에 의해 분해되며 분해도는 방향족 성분의 함량에 따라 다르다. 매립에 의해 퇴비화 할 경우 구성 성분에 따라 차이는 있지만, 분해 시간이 증가함에 따라 지속적인 강력 감소와 구조의 파괴가 일어나며 결국 <그림 10>과 같이 거대 분열로 인한 물질 구조의 완전 해체가 일어난다.

고분자 소재의 분해는 무생물에 의한 분해와 생물학적 분해로 나눌 수 있다. 무생물에 의한 분해는 가수분해, 광분해, 오존 및 라디칼 등의 활성 분자들의 반응을 이용한 분해이며, 생물학적 분해는 주로 박테리아나 효모가 작용하여 분해되며 최종 부산물로 물, 이산화탄소, 바이오매스 등이 남게 된다.

표 4. 생분해성 시험 규격

Standard No.	Contents
ASTM	D5210 Standard test method for determining the anaerobic biodegradation of plastic materials in the presence of municipal sewage sludge
	D5271 Standard test method for determining the aerobic biodegradation of plastic materials in a activated-sludge- waste water-treatment system
	D5988 Standard test method for determining aerobic biodegradation in soil of plastic materials or residual plastic materials after composting
	D6400 Standard specification for compostable plastic
	D6691 Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials in the marine environment by a define microbial consortium
	D6692 Standard test method for determining the biodegradability of radioabeled polymeric plastic materials in sea water
	D6776 Standard test method for determining anaerobic biodegradability of radiolabeled plastic materials in a laboratory-scale simulated landfill environment
	D6868 Standard test method for biodegradable plastic used as coating on paper and other compostable substrates
	D6954 Standard guide for exposing and testing plastics that degrade in the environment by a combination of oxidation and biodegradation
	D7081 Standard specification for non-floating biodegradable plastics in the marine environment
ISO	14851 Plastics test standard includes information about the determination of the ultimated aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium - Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer
	14852 Plastics test stadard includes information about the determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium - Method by analysis of evolved carbon dioxide
	14853 Plastics test stadard includes information about the determination of the ultimate anaerobic biodegradation of plastic materials in an aqueous medium - Method by measurement of biogas production
	14855 Plastics test stadard includes information about the determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions - Method by analysis of evolved carbon dioxide
	14045 Packaging, Evaluation of the disintergration of packaging materials in practical oriented tests under defined composting conditions
	14046 Packaging, Evaluation of the ultimate aerobic biodegradability and disintergration of packaging materials under controlled composting conditions - Method by analysis of released carbon dioxide
DIN	54900 Testing of compostability of plastics part 1, 2, 3, 4
JIS	K6950 Based on ISO 14851
	K6951 Based on ISO 14852
	K6953 Based on ISO 14855
KS	M3100 Based on ISO 14855 (KS M ISO 14851, KS M ISO 14852)

생분해성 고분자에 포함되어 있는 탄소수를 중심으로 초기 탄소의 산화수를 0으로 가정해서 호기적(aerobic) 분해에 있어서 산화는 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ 의 형태로 진행되고, 혐기적(anaerobic) 분해에 있어서 산화는 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ 의 형태와 환원은 $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ 의 형태로 진행하게 된다. 호기적 및 혐기적 분해에 있어서 탄소의 수치는 아래와 같이 표현 할 수 있다.

[Aerobic degradation]
 $C_t = C(CO_2) + C_r + C_b$

[Anaerobic degradation]
 $C_t = C(CO_2) + C(CH_4) + C_r + C_b$

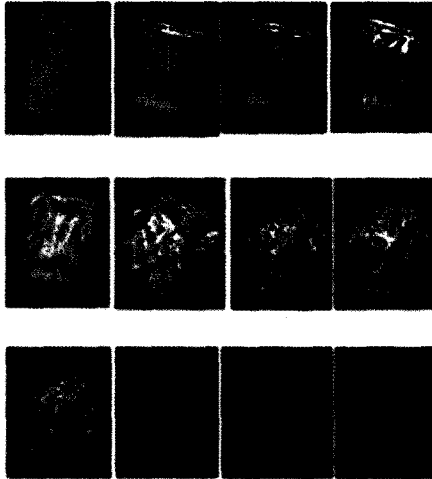


그림 10. 생분해성 제품의 분해

Ct는 생분해된 물질 중의 탄소함유량이며, C(CO₂)와 C(CH₄)는 각각 이산화탄소와 메탄의 발생에 이용된 탄소량, Cr은 탄소계 잔류물 중의 탄소량이고, Cb는 발생한 바이오매스의 탄소량을 말한다. 여기에서 Cr=0인 경우가 완전 생분해, 0<Cr<Ct의 경우가 부분생분해, Cr=Ct의 경우가 비생분해성으로 정의된다. 일반적으로 생분해성의 판정은 일정기간 후의 Cr/Ct비에 따라 결정되지만, 실제로 자연 환경에서 무생물에 의해 분해와 생물학적 분해가 동시에 상호 보완적으로 진행되며, 소재의 종류나 산화 촉진 촉매, 미생물 및 효소에 의한 분해 정도, 생분해 물질의 성질에 따라 생분해 기간과 Cr/Ct비는 차이가 있다.

5. 바이오복합재의 연구개발 동향

유럽에서 환경문제에 대해 가장 먼저 인식하기 시작하였으며, 환경오염을 최소화하는 산업형태를 추구하기 시작하였다. 유럽연합은 1985년도에 설립된 국제공동연구개발프로그램(EUREKA)을 통해 첨단기술의 개발과 유럽 산업의 생산성과 경쟁력을 높이는 것을 목표로 많은 프로젝트를 수행하였다. 그 중 “Factory Ecoplast”라는 프로젝트를 통해 천연섬유를 이용한 새로운 복합재료를 개발하여 재활용이 용이하며 스피커 같은 오디오 부품 등 다양한 소비자 제품에 적용하였다. 이러한 연구개발은 2003년도에 “ECOFINA”라는 프로젝트로 계속되어 실용화를 통한 응용범위 확대를 노력하고 있다(한성욱, 2007).

독일은 자체적으로 1998년에 시작된 “Biolicht” 프로젝트를 통해 천연섬유를 이용한 바이오복합재가 트레일러나 버스 등의 자동차 부품의 적용에 대해 연구하였다. 이를 통해 외장재와 구조물 및 여러 부품에 대한 다양한 성형법이

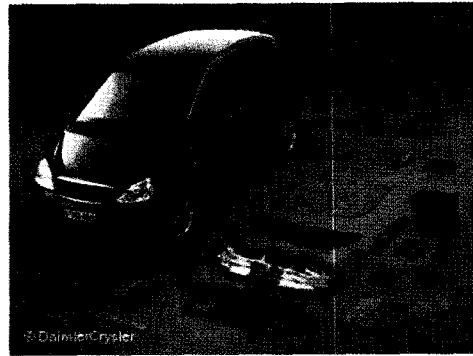


그림 11. 독일다임러크라이슬러사의 바이오복합재를 이용한 자동차 내장재 부품

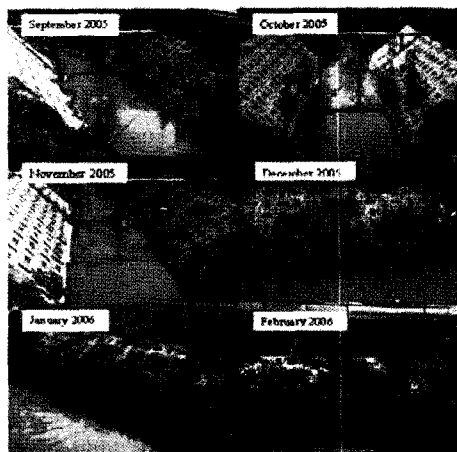


그림 12. 토목용 바이오복합재의 응용

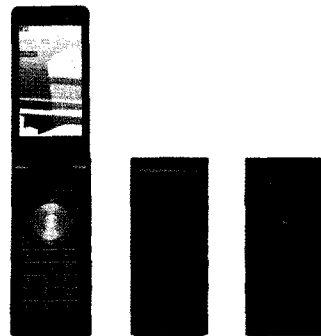


그림 13. NEC사의 바이오복합재 핸드폰 하우징

연구되었으나 과제에서 가장 중요시한 것은 천연섬유에 대한 것이었다. 최근 독일의 자동차회사인 다임러크라이슬러사는 승용차의 내·외장재로 바이오복합재를 부분적으로 적용하였다(그림 11).

미국은 정부의 지원을 통해 많은 주립대학에서 바이오복합재에 대한 기초 및 응용연구를 수행하고 있으며, 특히 농업부 연구실 등에서 바이오복합재의 내구성 및 생분해성과

관련된 연구를 활발하게 진행하고 있다. 미국에서 수행되는 바이오복합재의 응용분야는 자동차부품소재 뿐만 아니라 주택내장재, 교량 등 토목건축산업과 기반시설까지 확대하고 있다(그림 12).

아시아에서도 일본, 한국, 중국, 인도에서 연구가 진행되고 있으며, 일본이 가장 활발하게 실용화를 추진하고 있다. 일본 NEC사의 S. Serizawa 연구진은 PLA와 양머를 사용하여 복합재료를 개발하였으며, 이를 휴대용 전화기 하우징에 적용을 시작으로 다양한 전자제품에 응용하는 연구를 수행하고 있다(그림 13). 중국도 풍부한 마섬유 생산량을 기반으로 많은 대학과 연구소에서 프로젝트가 수행 중이다.

6. 결론

환경 문제의 제기로 친환경소재에 대한 관심이 커짐에 따라 천연섬유와 생분해성 고분자를 이용한 바이오복합재료의 연구 개발이 미국과 일본 등 선진국의 집중적인 투자와 노력으로 급속히 발전하고 있다. 다양한 천연섬유를 이용한 복합재료가 개발되고, 특히 섬유와 매트릭스의 계면 특성의 향상을 위해 천연섬유의 다양한 표면개질 가공기술이 개발되어 바이오복합재료의 기계적 특성이 기존의 복합재료의 물성에 비견할 만한 우수한 연구 결과가 도출되고 있다. 또한 이러한 생분해성 소재의 개발에 발맞추어 이를 평가할 수 있는 규격이 제정됨에 따라 생분해성 소재의 학술적 연구와 제품 개발이 우리 곁에 매우 가까이 다가와 있다. 최근 유럽과 미국 등 선진국에서는 생산되는 자동차의 내장소재에 생분해성 재료의 사용을 법제화하는 등 바이오복합재료의 활용을 증대시키기 위한 노력이 부각되고 있으나 국내에서는 이에 대한 인식이 매우 미비한 수준이다. 따라서 국내에서도 바이오복합재료와 같은 친환경적 소재에 대한 연구와 투자가 더욱 활발히 진행되어 선진국의 연구 인프라에 뒤처지지 않고 친환경 제품의 수출여건을 개선하기 위한 노력이 필요하다고 판단된다.

참고문헌

김대성, 송경현. (2010). 국내 재배 케나프섬유를 이용한 바이오 복합재의 제조와 물리적 특성. *한국의류학회지*, 34(11), 1889-1899.

십재훈 외. (2008). 천연섬유와 바이오복합재료. *고분자과학과 기술*, 19(4), 299-306.

이대길 외. (2007). *복합재료*. 홍릉과학출판사.

이승구 외. (2004). 천연섬유를 이용한 친환경성 복합재료. *섬유 기술과 산업*, 8(4), 378-397.

조동환. (2002). 바이오복합재료. *고분자과학과 기술*, 13(1), 81-82.

한성옥 외. (2003). Electron Beam Irradiation Effect on Properties of Natural Fibers. *Polymer Material Science Engineering*, 89, 590-591.

한성옥. (2007). 미래선도기술 이슈분석 보고서. 한국과학기술정보연구원. 대전.

한영숙, 유혜자, 이해자, 김정희, 송경현, 안춘순. (2003). 국내 재배 케나프섬유를 이용한 의류소재 개발 연구. *한국의류학회지*, 27(7), 862-871.

Lee, S. G., Choi, S. S., Park W. H., & Cho D. H. (2003). Characterization of Surface Modified Flax Fibers and Their Biocomposites with PHB. *Macromolecular Symposia*, 197(1), 89-99.

Mishra, S. et al. (2001). Potentiality of Pineapple Leaf Fiber as Reinforcement in PALF-Polyester Composites - Surface Modification and Mechanical Properties. *Journal of Reinforced Plastics Composites*, 20, 321-334.

Mohanty, A. K. et al. (2005). *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*. Taylor & Francis

Mohanty, A. K. et al. (2001). Surface Modification of Natural Fibers and Performance of the Resulting Biocomposites. *Composite Interfaces*, 8(5), 2589-2595.

Ray, D. et al. (2002). Dynamic Mechanical and Thermal Analysis of Vinylester-Resin Matrix Composites Reinforced with Untreated and Alkali-treated Jute Fibres. *Composite Science & Technology*, 62, 911-917.

Rose, J. K. C. et al. (1999). Cooperative Disassembly of the Cellulose-Xyloglucan Network of Plant Cell Walls. *Trends Plant Sci*, 4, 176-83.

Wallenberger, F.T. et al. (2004). *Natural Fibers, Plastics and Composites*. Kluwer Academic Pub.

이태상

충남대학교 섬유공학과(학사, 석사, 박사과정)
E-mail: jigok@cnu.ac.kr

이승구

한양대학교 섬유공학과(학사, 석사)
서울대학교 섬유고분자공학과(박사)
전 국방과학연구소 선임연구원
현 충남대학교 유기소재섬유시스템공학과 교수
E-mail: lsgoo@cnu.ac.kr

송경현

충남대학교 섬유공학과(학사, 석사)
일본 오사카부립대학 응용화학(박사)
현 배재대학교 의류패션학과 교수
E-mail: khsong@pcu.ac.kr