

비 분해성고분자와 블렌드를 이용한 생분해성 폴리유산의 효소분해속도 조절

장성호 · 박상보¹⁾ · 이원기^{1)*}

부산대학교 지역환경시스템전공, ¹⁾부경대학교 고분자공학과
(2010년 7월 8일 접수; 2010년 7월 26일 수정; 2010년 8월 30일 채택)

Control of Enzymatic Degradability of Biodegradable Polylactide by Blending with Non-degradable Polymers

Seong-Ho Jang, Sang-bo Park¹⁾, Won-Ki Lee^{1)*}

Department of Environmental System Engineering, Pusan National University, Gyeongnam 627-706, Korea

¹⁾*Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea*

(Manuscript received 8 July, 2010; revised 26 July, 2010; accepted 30 August, 2010)

Abstract

The effects of addition of non degradable polymers, polystyrene (PS) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) on the rate of enzymatic degradation of biodegradable poly(l-lactide) (PLLA) have been studied in term of surface structure. Since a component in multicomponent polymeric system has shown surface enrichment, PS and PMMA which have lower surface energy than PLLA were selected as a minor blend component (5 wt%). Enzymatic degradation was carried out at 37 °C and pH 8.5 in the aqueous solution of Proteinase K. Two blend systems, partially miscible (PS/PLLA) and immiscible (PMMA/PLLA), showed the surface enrichment of 4 and 2 times of PS and PMMA, respectively. From the weight loss profile data, the slow degradation rate of both blend films was observed. This indicates that PS or PMMA domains which exist at surface act as a retardant of enzymatic attack.

Key Words : Poly(l-lactide), Enzymatic degradation, Blend, Surface enrichment, Retardant

1. 서론

석유화학 및 고분자화학의 발전에 따라 기존의 나무, 철강 등의 천연소재의 대용품으로 합성 플라스틱이 개발되어, 저렴한 가격, 낮은 비중, 뛰어난 성형성 등으로 다양한 분야에서 사용되고 있으며 2010년의 플라스틱의 세계 생산량이 3억톤에 달할 것으로 예상

되고 있다. 2007년 우리나라는 연간 1천만톤 이상의 플라스틱을 생산해 미국, 일본, 독일, 중국에 이어 다섯 번째로 플라스틱을 많이 생산하는 플라스틱 선진국이다(플라스틱 및 고무박람회, 2007). 국내 폐플라스틱 발생량은 2010년에는 약 600만톤이 발생할 것으로 예상하고 있다. 이중 30% 정도가 재활용되는 것으로 집계됐으나 실제 재활용률은 이보다 낮을 것으로 추정되며 대부분은 소각 또는 매립되고 있다(환경부, 2007). 매립의 경우, 폐플라스틱은 자연환경에서 거의 분해되지 않기 때문에 토양에 환원되지도 않으며 매립지의 안전한 지반 형성 등을 방해한다. 소각

*Corresponding author : Won-Ki Lee, Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6451
E-mail: wonki@pknu.ac.kr

시, 소각로를 부식시키고 부식성가스와 다이옥신과 같은 유해물질을 생성시켜 환경오염의 한 주범으로 인식되고 있다(이와 김, 2004). 따라서, 자연환경에서 쉽게 분해가 되어 환경오염문제를 일으키지 않는 새로운 소재에 대한 요구가 높아졌고, 이에 대두되는 것이 생분해성 플라스틱 또는 생분해성 고분자이다. 생분해성 고분자란 박테리아, 조류, 곰팡이와 같은 자연에 존재하는 미생물에 의해 물과 이산화탄소 또는 물과 메탄가스로 완전히 분해되는 고분자를 의미하며 현재 생분해성 고분자의 재료를 형성하고 있는 것은 미생물이 생산하는 바이오고분자, 미생물이 생산하는 젖산(lactic acid)과 같은 바이오 케미칼(biochemical)을 합성원료로 한 고분자, 그리고 천연화합물을 원료로 한 생분해성 고분자 등이 있다(Scott, 2002).

천연고분자를 원료로 한 생분해성 고분자는 cellulose, hemicellulose, pectin, lignin 및 저장 탄수화물인 전분 등, 식물에서 추출하는 것과 새우, 게 등의 껍질을 포함한 chitin 등의 동물 유래의 것들이 있다. 그러나 천연고분자를 이용하여 제조된 생분해성 플라스틱은 분해성은 뛰어나나 품질이 균일하지 않은 단점이 있다. 미생물생산 고분자는 미생물이 만들어내는 바이오폴리머를 활용하여 플라스틱과 같은 기능을 갖는 물질을 만드는 것으로써, 바이오폴리머는 poly- α -hydroxybutyrate (PHB), PHB/PHV 등의 polyalkanoates 및 intracellular 고분자와 pullulan과 같은 polysaccharides인 extracellular 고분자로 나눌 수 있다. 바이오 케미칼 고분자란 발효기술에 의해 저가격으로 제조된 아미노산, 당, 폴리에스터 등의 원료로부터 화학적 반응을 통하여 중합되는 고분자로서 미생물에 의하여 분해되는 특성을 가진다. 이러한 고분자는 미생물생산 고분자가 갖고 있는 기술적 어려움 점을 보완할 수 있으며 물성 조절이 용이하여 이상적인 생분해성 고분자로 평가되고 있다. 미생물생산 고분자로는 poly(ϵ -caprolactone), polyglycolide, polylactide (PLA), polypeptide 등 많은 종류가 개발되었으나 대부분은 가격이 고가이기 때문에 의료용 재료 등 고부가가치 제품에 한하여 이용되고 있다. 그러나 옥수수 전분을 발효하여 젖산(lactic acid)을 생산하고 이를 이용하여 중합하는 PLA는 대량생산이 가능하고 물성

이 polyethylene과 유사하며 석유화학공업으로부터 생산되는 범용고분자에 비하여 20~50%의 화석연료 절감과 더불어 자연분해 특성으로 대기 중의 이산화탄소 저감에도 잠재력을 가지고 있어 많은 각광을 받고 있다(Ajiok 등, 1995).

이러한 생분해성 고분자의 상업적 응용에 있어서 가장 중요한 요인 중의 하나는 분해속도이다.

생분해성 고분자가 다양한 범위의 분해속도를 가진다면 응용 가능한 분야도 확대할 수 있기 때문에 분해속도 조절을 위하여 공중합체의 합성(박 등, 2009), 플라즈마 처리(김 등, 2006), 블렌드(Lee 등, 2003) 등의 방법으로 분해속도 조절을 연구하기도 하였다. 본 연구에서는 범용고분자로서 비분해성 고분자인 polystyrene (PS)과 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 PLA와 블렌드하여 재료의 분해속도 변화를 고분자간의 상용성과 표면의 구조의 향으로서 측정하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

PS (Mn=280,000)과 PMMA (Mn=320,000)는 Aldrich 사로부터 구입하여 클로로포름에 용해한 후, 메탄올에 침전하여 진공건조기에서 건조한 후 사용하였다. Poly(L-lactide) (PLLA, Mn=72,000)는 Purac사의 LLA를 무수 에틸아세테이트로 재결정하여 진공 중합관에서 촉매로 노말 헥산에 희석된 stannous octoate를 단량체 대비 0.1 wt%를 첨가하여 진공 하에서 휘발성 불순물을 충분히 제거한 후 밀봉하여 140 °C에서 개환중합으로 합성하였다. 블렌드 필름은 5% 클로로포름 용액을 상온에서 서서히 건조시켜 제조하였다. 잔류 용매를 제거하기 위하여 50 °C 진공오븐에서 2일간 건조하였다. 얻어진 필름의 두께는 약 100 μ m였다. 블렌드에서 비분해성 고분자의 함량은 5 wt%로 고정하였다.

2.2. 표면분석

블렌드필름의 표면 구조는 MgK α x-ray원의 electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA, VG Scientific ESCALAB MK II)를 사용하여 20 eV의 pass energy로서 C1s의 피크를 얻었으며 측정각도는 45°로 고정하였고 상응하는 분석 깊이는 약 5 nm이다

(Lee 등, 2001). 피크분리는 XPSPEAK 4.1 프로그램을 이용하여 분리하였다. 분해전후의 표면 모폴로지를 평가하기 위하여 SEM (Jeol JSM-35CF) 측정을 행하였다.

2.3. 효소 분해성의 평가

생분해성 고분자의 효소분해속도는 샘플의 두께, 용액의 부피 등 다양한 변수를 가지고 있어 표준화된 측정 방법은 정립되어 있지 않고 일반적으로 최적의 분해 효소활성을 보이는 완충용액에서 온도의 함수로서 측정하는 것이 일반적인 방법이다(Iwata와 Doi, 1998; Kikkawa 등, 2003). 필름들의 효소 분해성 평가는 37 °C의 50 mM Tris-HCl 완충용액 (pH=8.5)에서 진행하였다. 10 X 10 mm² 크기의 필름 시편을 살균 처리된 플라스틱 용기에 넣고 3 mL 완충용액을 첨가 한 후, 분해효소인 Proteinase K를 0.15 mL (3.6 mg/mL) 주입 함으로서 분해시험을 진행하였다. 68시간 후에는 완충용액과 분해효소를 교환하여 측정을 계속하였다. 일정 시간이 경과한 후, 필름은 증류수로서 표면의 분해효소 등을 제거하고 진공오븐에서 건조한 후 무게변화 및 측정을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 블렌드 필름의 표면구조

본 연구에서는 대표적인 생분해성 고분자인 PLLA의 분해성을 제어하기 위하여 비분해성의 범용 고분자인 PS와 PMMA을 소량 첨가하여 효소분해특성 변화를 고찰하고자 하였다. Fig. 1은 본 연구에 사용된 고분자 필름들의 ESCA C1s의 curve fitting스펙트럼을 나타낸다. 285 eV는 natural carbon에 해당하며 286.6 eV는 ether carbon, 289 eV는 ester carbon에 상응한다. 각 고분자의 구조로부터 PMMA와 PLLA는 3가지 환경의 탄소를 포함하고 있으며 스펙트럼에서도 잘 나타나 있다. 반면에 PS는 natural carbon만 가지고 있으므로 285 eV에서 단일 피크를 나타낸다. Table 1에 고분자의 구조로부터 예측되는 ESCA C1s스펙트럼에서의 각 피크의 면적 비를 나타내었다.

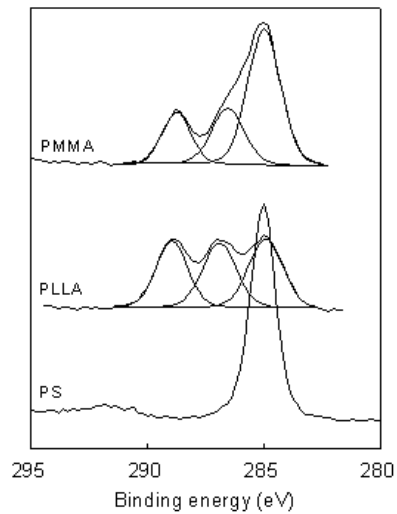


Fig. 1. Curve fitting spectra in C1s regions of PMMA, PLLA and PS.

Table 1. Each area % of C1s regions

Polymer	Carbon area (%)		
	Natural	Ether	Ester
PS	100	0	0
PMMA	60	20	20
PLLA	33	33	33

다성분계 고분자 블렌드의 표면구조는 성분의 자유에너지 차이로부터 기인하는 표면층은 벌크와 상이한 구조를 가지고 있음은 잘 알려져 있다(Lee 등, 2003). 즉, 낮은 표면 에너지를 가진 성분이 표면층에 농축된다. 따라서 블렌드의 분해성은 표면 층 조성을 조절함으로써 조절이 가능하다. 즉 표면층에 존재하는 성분이 분해효소에 비활성이거나 소수특성을 가진다면 분해속도의 변화를 수반할 것이다. 본 연구에서는 PLLA와 블렌드 고분자로서 분해효소에 비활성인 범용고분자 PS와 PMMA를 선택하였는데 PS는 PLLA와 유사한 중량비에서 상 분리 구조를 갖는 것으로 알려져 있으나(Yuan과 Favis, 2004), PMMA는 PLLA와 상용성을 보인다고 보고되어 있다(Shirahase 등, 2006). 아울러 PS와 PMMA의 표면 에너지는 각각 42과 43 dyn/cm로 유사하며 PLLA (group contribution으로부터 47 dyn/cm)에 비해 낮은 표면

에너지를 가지고 있어 상호간 블렌드에 있어 표면농축 현상을 기대할 수 있기 때문이다(Krevelen, 1980). Fig. 2는 5/95의 중량 조성을 가진 (PS/PLLA)와 (PMMA/PLLA) 블렌드의 혼합조성으로부터 이론적으로 계산된 ESCA C1s의 curve fitting스펙트럼을 나타낸다. 각 고분자간의 특성 피크의 면적은 다르지만 소량의 비분해성 고분자의 첨가는 PLLA의 C1s피크에 큰 변화를 나타내지 않는다. (PS/PLLA) 블렌드의 경우, PS의 영향으로 natural carbon (285 eV) 영역에서 약간의 면적 증가를 나타내고 (PMMA/PLLA) 블렌드는 PLLA와 유사한 구조를 가지기에 PLLA와 거의 유사한 형태를 나타낸다.

Fig. 3에서는 (PS/PLLA)와 (PMMA/PLLA) 블렌드의 45° 이탈각도에서 측정된 ESCA C1s의 curve fitting스펙트럼을 나타내었다. Fig. 2의 벌크 조성으로부터 예측된 스펙트럼과는 달리 natural carbon에 상응하는 피크가 상대적으로 증가하였음을 보여준다. 이러한 curve fitting의 결과로부터 표면층에서의 조성을 아래 식으로부터 계산하였다.

$$I_{290}/I_{285} = X_{PLLA} / [8(1-X_{PLLA}) + X_{PLLA}]$$

for PS/PLLA blend (1)

$$I_{290}/I_{285} = [X_{PLLA} + (1-X_{PLLA})] / [2(1-X_{PLLA}) + X_{PLLA}]$$

for PMMA/PLLA blend (2)

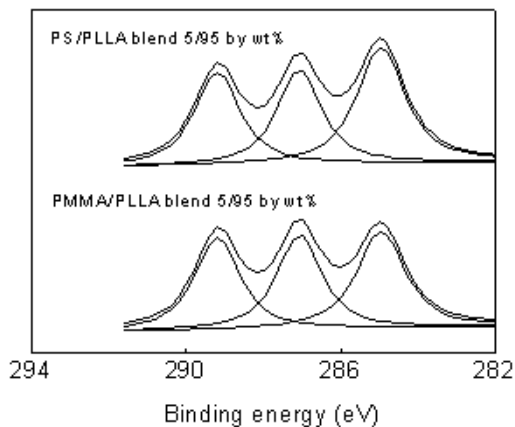


Fig. 2. Curve fitting spectra in C1s regions of theoretically calculated (PS/PLLA) and (PMMA/PLLA) blends with 5/95 by wt.

여기서 X_{PLLA} 는 블렌드내의 PLLA의 몰분율을 나타낸다. 식 (1)로부터 계산된 PS/PLLA 블렌드의 경우, 표면층에서의 PS의 몰 농도분율은 0.2로 벌크(PS의 몰분율 0.035)와 비교하여 4배 이상 높은 표면층 PS의 조성을 나타내었고 (PMMA/PLLA) 블렌드 (식 (2)로부터 PMMA의 벌크 몰분율 0.036)는 PMMA가 표면층에 0.09 몰분율로 존재하며 벌크에 비하여 2배 이상 높은 농도로 존재하는 것으로 나타났다. 이러한 두 고분자의 PLLA와의 블렌드에 의한 표면층 농축 현상은 열역학적인 관점에서 고려하면 그다지 놀라운 일은 아니다(Garbassi 등, 1994). 한편 표면에너지 차에 의한 표면 농축 현상의 설명은 가능하지만 표면농축 정도에 대하여서는 상용성 정도, 용매와 친화성, 건조 시 증발조건 등의 다양한 변수에 영향을 받기 때문에 예측하기는 어렵다(Garbassi 등, 1994).

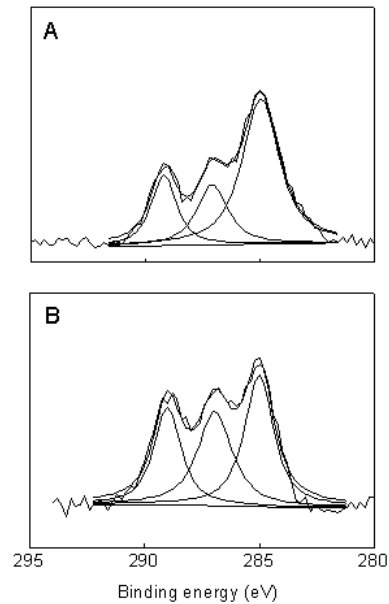


Fig. 3. Curve fitting spectra in C1s regions of (PS/PLLA) (A) and (PMMA/PLLA) (B) blends with 5/95 by wt. with 45° of takeoff angle.

3.2. 블렌드 필름의 효소분해특성

제조된 블렌드 필름의 효소 분해성을 알아보기 위하여 PLLA의 분해 효소인 Proteinase K를 이용하여 37 °C에서 분해 실험을 진행하여 분해전후의 필름의

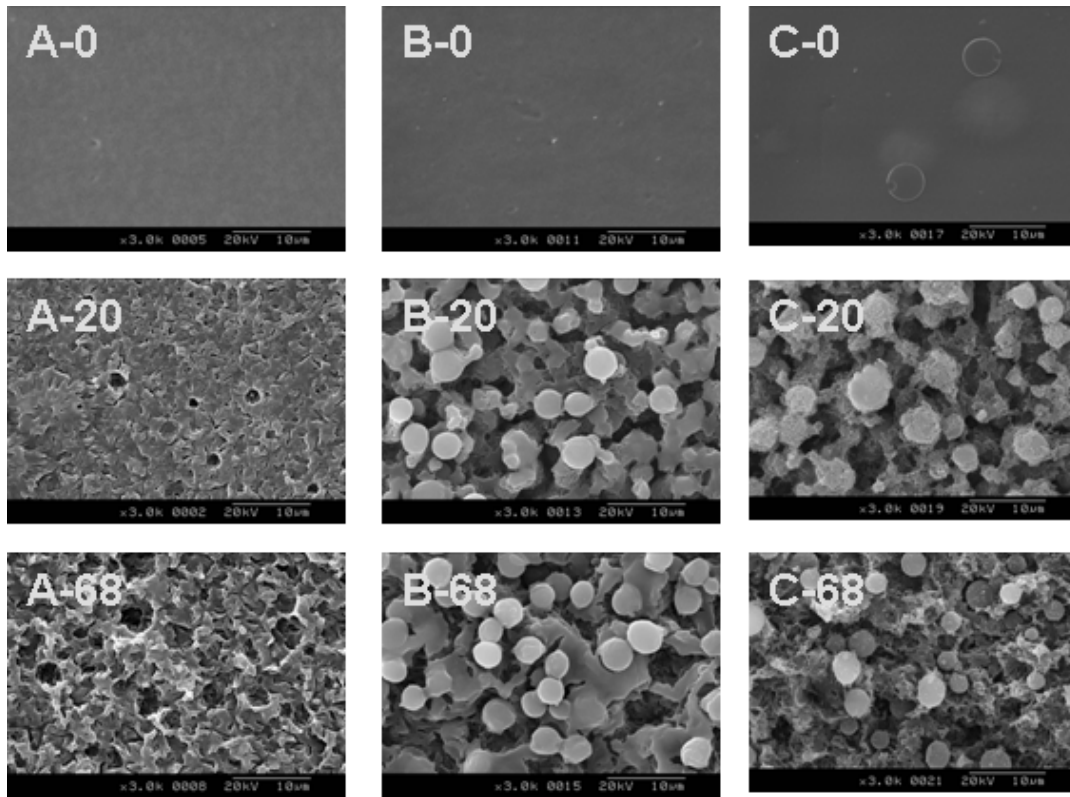


Fig. 4. SEM images of PLLA (A), (PS/PLLA) (B), and (PMMA/PLLA) (C) blends before and after enzymatic degradation at 37 °C. The numbers indicate the degradation hour.

SEM 이미지를 Fig. 4에 나타내었다. 제조된 필름의 표면은 블렌드를 포함하여 결정상과 같은 모폴로지는 보이지 않고 무정형의 평평한 표면 모폴로지를 보인다. 반면에 20시간 분해 후의 PLLA 필름 표면은 구정의 모폴로지를 보여준다. 이러한 결과는 표면층에 존재하는 무정의 PLLA 사슬이 선호적으로 분해가 일어났음을 의미하며 반면에 블렌드 필름의 경우, 표면에 구형의 입자들이 분해되지 않고 남아 있고 매트릭스를 이루는 PLLA 영역에서 분해를 보이나 구정과 같은 모폴로지는 나타나지 않았다. (PS/PLLA) 블렌드는 PS의 명확한 구형입자상들을 보이나 (PMMA/PLLA) 블렌드는 PMMA 구형입자주위로 PLLA가 부분적으로 둘러 싸고 있다. 이러한 현상은 PMMA는 PLLA와 부분적으로 상용성을 보이는 결과로 해석된다. 68시간의 분해 후에는 필름의 표면이 분해에 의해 보다 침식된 모폴로지를 보이며 두 블렌드 표면은 부분적으로

구정상의 모폴로지도 관찰된다.

이러한 분해시간에 따른 표면 모폴로지의 결과는 분해속도와는 달리 해석될 수 있기 때문에 분해시간에 따른 분해속도를 측정하고 저 분해시간에 대한 필름의 중량감소를 Fig. 5에 나타내었다. 모든 필름의 초기분해속도 (20시간)는 상대적으로 빠르는데 모폴로지 에서 나타났듯이 초기분해는 필름표면층을 이루는 무정영역에서 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 140시간분해는 PLLA는 거의 대부분의 샘플이 분해되었으나 블렌드에서는 50~60% 정도의 중량감소를 보인다. 이러한 결과는 표면 분석으로부터 나타난 낮은 표면 에너지를 가지며 비분해성인 PS나 PMMA의 표면 농축으로 분해에 대한 지연제로서 작용한 것으로 이해할 수 있다. 따라서 비상용 또는 부분 상용계에서도 표면 농축 현상을 이용하면 분해속도의 조절이 가능함을 의미한다.

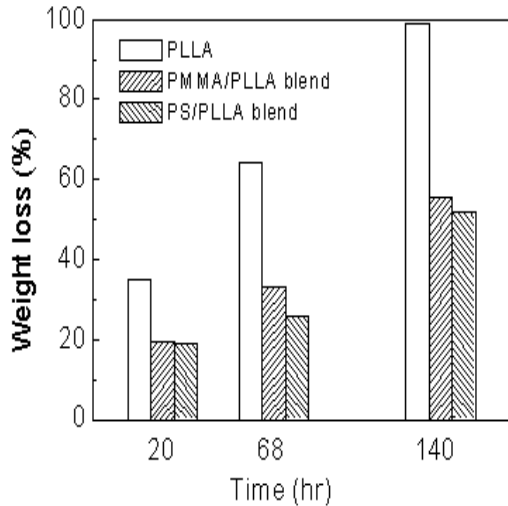


Fig. 5. Weight loss profiles of PLLA and its blend films with PS and PMMA.

4. 결론

본 연구에서는 옥수수 등으로부터 추출되는 lactic acid로부터 합성되어지는 생분해성 PLLA의 효소분해속도를 조절하기 위하여 효소에 비활성이며 PLLA와 부분 상용성을 보이는 PMMA와 비상용성인 PS와의 블렌드를 통하여 연구하였다. PS와 PMMA는 서로 유사한 표면에너지 값을 가지고 있으나 PLLA에 비해 낮은 표면 에너지를 가지고 있어 5 wt% 함량을 가진 PLLA 블렌드 필름에서는 PS와 PMMA의 2-4배 정도의 표면 농축현상을 보였다. 블렌드 필름의 효소분해는 표면상에 구형의 PS와 PMMA가 상분리 형태로 존재함을 보였고 분해속도에 있어서 PLLA에 비해 훨씬 느린 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 부분 또는 완전한 상 분리형태의 모폴로지를 보이지만 표면층에 존재하는 비분해성 성분이 분해의 장벽으로 작용함을 의미한다. 이러한 초기분해 조절 특성을 이용하면 생분해성 고분자의 상업적 응용에 있어서 제품의 수명을 조절할 수 있음을 의미한다.

따라서 특정 분해속도를 가진 새로운 생분해성 고분자의 합성에 소요되는 많은 시간과 비용을 절감할 수 있으며 기존의 환경친화적인 생분해성고분자의 활용범위를 넓힐 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 (R01-2006-000-10042-0) 지원으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

- 김준, 이원기, 류진호, 하창식, 2006, 플라즈마를 이용한 미생물합성 폴리에스테르의 표면개질과 효소분해성, *접착과 계면*, 7(2), 19-25.
- 박찬영, 최용해, 이원기, 2009, 입체화학을 이용한 생분해성 고분자의 분해속도에 관한 연구, *한국환경과학회지*, 18(7), 797-802.
- 이병규, 김행아, 2004, 소형전기로를 이용한 플라스틱류 소각시 발생하는 VOCs 농도분석, *한국 대기보전학회지*, 20(6), 759-771.
- 플라스틱 및 고무박람회, 2007, <http://www.k-online.de>.
- 환경부, 2007, 전국폐기물발생 및 처리현황, <http://www.kwaste.or.kr>.
- Ajiok, M., Enomoto, K., Suzuki, K., Yamaguchi, A., 1995, The basic properties of poly(lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid, *J. Polym. Environ.*, 3(4), 225-234.
- Garbissi, F., Morra, M., Occhiello, E., 1994, *Polymer surfaces*, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, 274-295.
- Iwata, T., Doi, Y., 1998, Morphology and enzymatic degradation of poly(L-lactide) single crystals, *Macromolecules*, 31, 2461-2467.
- Kikkawa, Y., Abe, H., Iwata, T., Inoue, Y., Doi, Y., 2003, Crystallization, stability, and enzymatic degradation of poly(L-lactide) thin film, *Biomacromolecules*, 3, 350-356.
- Lee, W. K., Losito, I., Gardella, J. A., Hicks, W. L., 2001, Synthesis and surface properties of fluorocarbon end-capped biodegradable polyesters, *Macromolecules*, 34, 3000-3006.
- Lee, W. K., Ryou, J. H., Ha, C. S., 2003, Retardation of enzymatic degradation of microbial polyesters using surface chemistry: effect of addition of non-degradable polymers, *Surface Science*, 542(3), 235-243.
- Scott, D., 2002, *Degradable polymer*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 71-133.

- Shirahase, T., Komatsu, Y., Tominaga, Y., Asai, S., Sumita, M., 2006, Miscibility and hydrolytic degradation in alkaline solution of poly(L-lactide) and poly(methyl methacrylate) blends, *Polymer*, 47, 4839-4844.
- Van Krevelen, D. W., 1980, *Polymer properties*, 2nd Ed., Elsevier, New York, 166-167.
- Yuan, Z., Favis, B. D., 2004, Macroporous poly(L-lactide) of controlled pore size derived from the annealing of co-continuous polystyrene/poly(L-lactide) blends, *Biomaterials*, 25, 2161-2170.