

# 친환경에너지소재로서의 Poly(lactic acid)

정영규, 이종현, 김일환 · 금오공과대학교

## 1. 서론

인구증가와 더불어 급속한 산업발달에 의해 화석연료자원 사용량이 급격히 증가하고 있으며, 온실가스배출에 의한 지구온난화와 폐기물에 의한 환경오염의 심각성이 전 세계적으로 대두되고 있다. 미국 인구조사국에 따르면 세계인구는 지난 1800년대 약 20억 명, 1999년 약 66억 명이었으며, 2008년 현재 약 67억 명, 오는 2012년에는 70억 명에 도달할 것이라고 예측하고 있다. 현대문명의 발달은 에너지로서 석유 자원을 떼어 놓고 생각할 수 없다. 2006년판 British Petroleum 통계에 의하면 2004년 말 기준 세계원유 확인매장량은 약 1.2조 배럴로서, 현재의 생산수준으로 가채년수를 약 41년으로 보고 있다. 지난 수년간의 원유가격을 보면 1995년 약 17달러/배럴이었으나, 2006년 약 60달러/배럴, 2008년 현재 100달러/배럴 이상으로 급속히 상승하고 있다. 화석연료자원이 재생가능하기 위해서는 수백만 년의 시간이 걸리기 때문에 석유는 기본적으로 재생이 가능하지 않은 화석연료로서 언젠가는 고갈될 운명에 있다. PET, nylon, 그리고 polypropylene(PP) 제조와 같은 전형적인 합성섬유도 생산을 위해서는 석유를 포함한 화석연료자원으로부터 얻어진 단량체가 필요하며, 그 제조에 있어서도 많은 에너지가 소비된다. 또한, 이들 합성섬유는 사용 후 폐기 시 분해되는데 수백 년의 시간이 소요된다. 최근 전 세계적으로 환경보호의 필요성과 고유가에 의한 대체에너지 확보에 대한 관심이 증대되고 있는 상황에서 환경친화적이며 지속가능한 자원으로부터 섬유고분자소재를 생산할 수 있는 방법과 제품의 수명이 다했을 때 환경오염 없이 안전하게 폐기할 수 있는 제품개발은 매우 획기적이라고 할 수 있다. 따라서 새로운 화학산업 대체원료로서 바이오매스 기반 산업기술 개발이 필요하며, 이는 국제 환경규제강화에 따른 친환경 산업기반 구축을 수반한다.

생분해성 고분자는 기존의 석유화학원료를 사용하거나 옥수수 등의 천연원료를 이용하여 제조된 고분자로서 일정한 조건에서 미생물에 의해 물과 이산화탄소로 완전히 분해된

다. 이러한 생분해성 고분자들은 원료유래별로 재생가능천연원료, 석유화학원료, 그리고 그들의 혼합물로 분류할 수 있다 (Table 1). 특히 식물유래 즉, 바이오매스 고분자는 옥수수, 콩, 사탕수수, 목재류 등의 재생가능한 식물 자원으로부터 화학적 또는 생물학적 방법을 이용하여 제조되는 고분자로서 생분해성보다는 이산화탄소 저감 및 폐기물에 의한 환경오염 방지 효과에 중요성이 있다. 바이오매스 고분자 중에서 폴리유산(poly(lactic acid) 또는 polylactide, 이하 PLA)은 선형적인 지방족 폴리에스터로서 옥수수 및 감자와 같이 100% 재생가능한 자원으로부터 얻어진 단량체를 이용하여 합성된 환경친화적인 열가변성 섬유고분자소재이다[1-3]. PLA는 1932년 Carothers에 의해 최초로 합성되었다. 초기 PLA는 높은 제조비용과 희귀성에 의해 봉합사와 약물전달시스템으로 용도가 제한적이었다. 1997년 미국 Cargill사와 Dow Chemical사는 50대50으로 투자하여 Cargill Dow Polymer LLC(2007년 12월 이후 현재의 NatureWorks LLC)라는 벤처회사를 설립하였고, 2002년에 연간 140,000톤의 PLA 생산설비를 준비하여 섬유, 필름, 컵, 식품용기, 패키징 등의 다양한 용도로 PLA 제품을 대량공급하고 있는 실정이다. 이러한 NatureWorks LLC의 PLA는 'Popular Mechanics'와 'Industry Week' 잡지에 의해 2000년도의 가장 우수한 기술 중의 하나로 선정되었다. 본고에서는 최근 많은 관심이 고조되고 있는 친환경적이며 재생가능한 자원으로부터 얻어진 PLA의 합성과 환경·에너지적 특성 및 섬유, 플라스틱, 복합재료로의 특성과 응용동향을 소개하고자 한다.

## 2. PLA의 합성 및 특성[4,5]

PLA 합성은 단량체인 lactic acid의 합성 및 가공과 밀접하다. lactic acid는 광학활성이 다른 L-와 D-lactic acid의 이성질체로 존재한다. lactic acid는 사람과 동물의 근육에서 글리코겐 분해과정 중에 생성되는 물질로 인체 및 환경에 무해하다. lactic acid는 크게 화석원료(석탄, 석유, 천연가스)로부터

Table 1. 생분해성 고분자의 원료유래별 분류

분류	생분해성 고분자	제조사	상품명
재생자원 유래	Poly(lactic acid) (PLA)	NatureWorks LLC.	NatureWorks, Ingeo
		Purac	PURASORB
	Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) copolymer (PHB-PHV)	Monsanto	Biopol
	Thermoplastic starch	Avebe	Pargon
		Japan Corn Starch	-
		National Starch	-
	Cellulose acetate (CA)	Mazzuchelli	Bioceta
Courtaulds		Ultraplan	
Daicel		Cellgreen	
Wood pulp cellulose (Lyocell)	Lenzing Inc	Tencel	
Chitin, Chitosan	-	-	
석유자원 유래	Polycaprolactone (PCL)	Daicel	Cellgreen
		Solvay	CAPA
		Union Carbide	Tone
	Poly(butylene succinate) (PBS)	Show Highpolymer	Bionolle
	Poly(ester amide)	Bayer	BAK
		Sekisui Dadeihin	-
	Copolyester	BASF	Ecoflex
Eastman Chemical		Eastar Bio	
SK Chemical		Skygreen	
Modified PET	DuPont	BioMax	
혼합물	Starch/CA Blend	Biotec	Bioplast
		Novamont	-
		Biotec	Bioflex
	Starch/PCL Blend	Novamont	Mater-Bi
		Mitsubishi	-
Starch/PP Blend	Novon	DegraNovon	

화학적으로 합성하는 방법과 재생가능한 곡물자원(옥수수 전분, 감자 전분 및 사탕수수 당즙)의 탄수화물 발효법에 의해 상업적으로 대량생산이 가능하다. 1990년경 발효에 의한 lactic acid의 경제적인 대량 생산방법이 개발되기 전까지는 화석원료로부터 합성하는 방법이 주를 이루었다. 오늘날에는 옥수수 전분의 발효법이 lactic acid의 주생산법이다. 화석원료로부터 화학적으로 합성된 lactic acid는 D-와 L-lactic acid가 각각 50 wt% 씩 혼합되어 있는 라세미 혼합물로 만들어진다. 반면 옥수수 전분의 발효에 의한 방법에서는 99.5% 이상의 L-lactic acid가 얻어지는데, 이러한 사실때문에 곡물자원의 발효에 의한 lactic acid 생산방법이 선호된다. 현재 가장 저렴하고 풍부한 곡물 자원은 옥수수 전분으로부터 얻어진 글루코스이다. 미국에서 옥수수는 매년 약 10% 정도 과잉생산되고 있다. PLA 50만 톤을 생산하기 위해서 필요한 옥수수의 양은 미국의 옥수수 연 수확량의 0.5% 미만이다(참고로 미국에서 생산되는 옥수수 소비는 알코올제조 1.2%, 가축사료 55.5%이다). 옥수수는 값싼

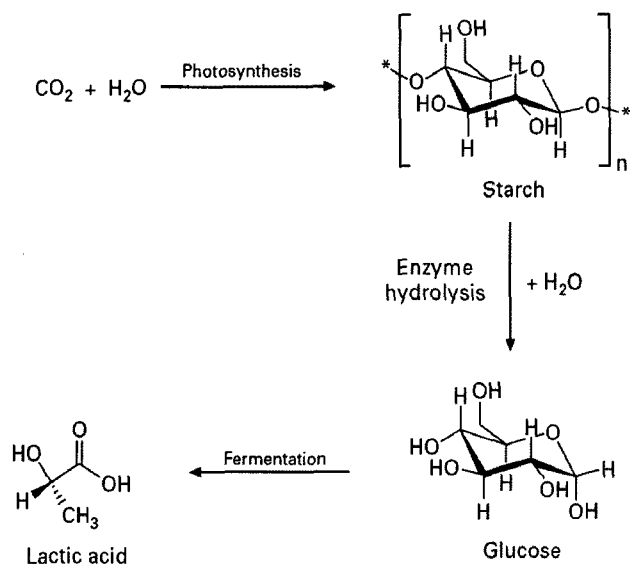


Figure 1. 재생가능한 곡물 전분으로부터 lactic acid의 생산과정.

글루코스 생산원료이며, 현재 옥수수 공급량은 식용 수요량보다 많은 실정이다. 또한, PLA 제조는 다른 합성섬유 생산에 비해 화석연료자원을 30-50% 적게 사용한다. 태양에너지는 식물 세포내에서의 광합성을 촉진시켜 대기 중의 물과 이산화탄소를 전분으로 전환한다. 이러한 전분은 쉽게 식물로부터 추출될 수 있고, 효소에 의한 가수분해를 통해 글루코스로 바뀌고, 이는 다시 발효에 의해 lactic acid로 바뀐다(Figure 1).

### 2.1. PLA의 합성[4,5]

PLA는 lactic acid의 직접축합중합 또는 고리형 중간체 lactide의 개환중합에 의해 만들어진다(Figure 2).

lactic acid를 이용한 축합중합은 1932년에 Carothers가 최초로 PLA를 합성한 방법으로 높은 진공 및 온도의 적용과 더불어 중합과정의 부산물인 물의 제거가 필수적이다. 하지만 이 방법을 사용했을 때는 축합중합 시 물과 불순물 제거

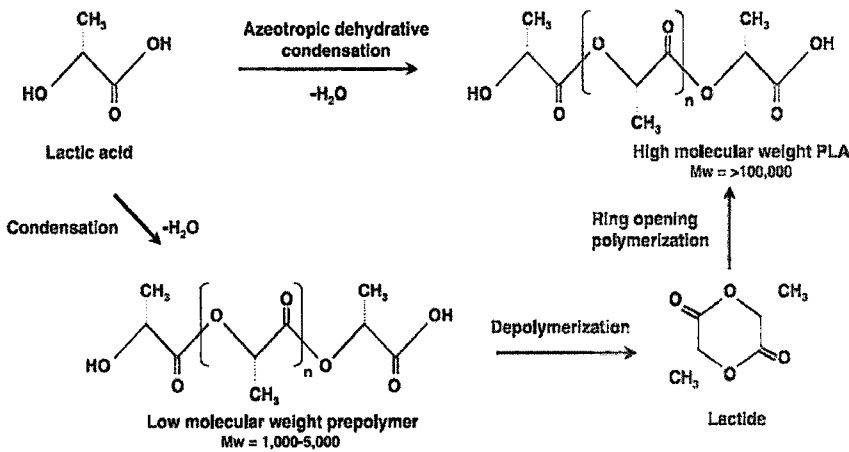


Figure 2. PLA의 축합중합 및 개환중합 경로.

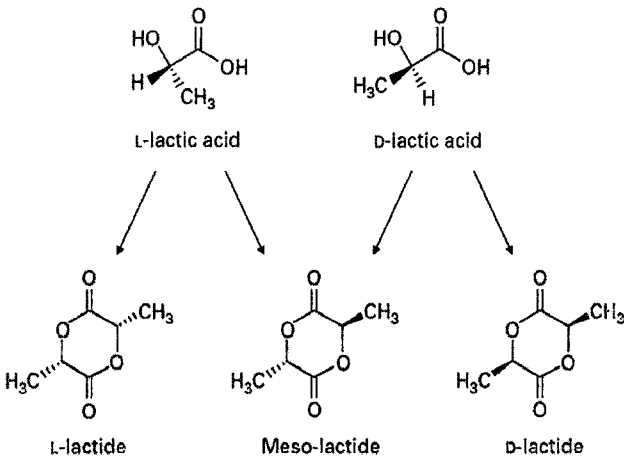


Figure 3. L-, D-lactic acid로부터 얻어지는 다양한 lactide 고리화합물.

의 어려움으로 인해 분자량이 낮거나 중간정도인 PLA가 합성된다. 다른 불편한 점은 상대적으로 대용량의 반응기 필요, 증발의 필요, 용매의 회수, 최종 반응물의 유색화 및 라세미화 등이다. 일본의 Mitsui Toatsu Chemicals 사는 고분자량의 PLA를 얻고자 직접축합중합에서 물의 제거를 용이하게 하기 위해 높은 등비점의 용매를 사용하는 방법을 개발하였다 (Figure 2). 그러나 현재 대부분의 PLA 합성은 개환중합법을 이용하고 있다.

lactide를 이용한 개환중합은 고분자량의 PLA를 합성하기에 타당한 방법이다(Figure 2). 개환중합을 위해서는 lactic acid로부터 물을 제거하는 축합반응(140 °C, 100 mmHg, 2% 산화이연촉매, 8-10 시간)을 통해 만들어지는 고리형 화합물인 lactide를 단량체로 이용한다. lactide는 200-225 °C와 2 mmHg의 진공하에서 증류에 의해 쉽게 정제 가능하다. 고리형 lactide는 결과적으로 3가지의 이성질체 즉, D,D-lactide (D-lactide), L,L-lactide (L-lactide), 그리고 L,D- 또는 D,L-lactide (meso-

lactide)로 만들 수 있다(Figure 3). D-와 L-lactide는 광학활성인 반면에, meso-lactide는 그렇지 않다. 광학활성인 lactide의 개환중합으로는 D-lactide 함량에 따라 다양한 조성의 PLA를 합성할 수 있다. 높은 L-lactide 함량을 갖는 PLA는 반결정성인 반면, D-lactide가 15% 이상이 되면 비결정성 PLA가 된다. 따라서 D-이성질체 함량과 연결정도를 제어함으로써 다양한 열적, 기계적 물성을 갖는 PLA를 생산할 수 있다.

이상의 lactide 생산방법을 바탕으로 하여 NatureWorks LLC 사는 lactic acid로부터 저비용으로 고분자량의 PLA를 연속 생산하는 공정을 개발하였다(Figure 4). 이 공정은 용융상태에서 lactide와 PLA를 동시에 생산하는 친환경적이면서 경제적인 방법으로, 최초로 재생가능한 자원으로부터 범용 PLA 고분자를 상업적으로 대량생산할 수 있게 하였다. 이 공정은 수용액상의 lactic acid의 연속 축합반응으로 시작하여 저분자량의 PLA prepolymer를 생산한다. 그 다음은 prepolymer를 주석 촉매를 이용하여 lactide 이성질체 혼합물로 바꾼다. 이 혼합물은 진공증류에 의해 정제된다. 최종적으로 용융상태에서 lactide를 개환중합함으로써 고분자량의 PLA를 생산하게 된다. 중합이 끝난 후에 잔류 lactide는 진공하에서 회수되어 개환중합에 재사용한다. lactide 개환중합에서는 고분자량, 빠른 중합속도, 낮은 라세미 비율을 위해 중합촉매로서 주석 화합물인 옥토산주석[tin(II) bis-2-ethylhexanoic acid]을 사용한다. 전형적인 개환중합조건 (180-210 °C, 옥토산주석농도 100-1000 ppm)에서 2-5 시간 후에 약 95%의 전환율에 도달한다. 중합속도는 촉매와 lactide 단량체 농도에 대해서 모두 1승에 비례한다. 종종 중합도 조

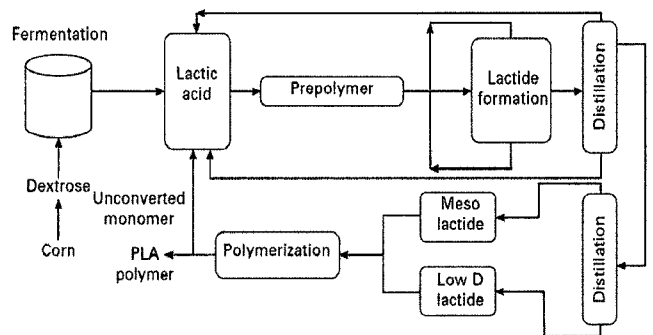
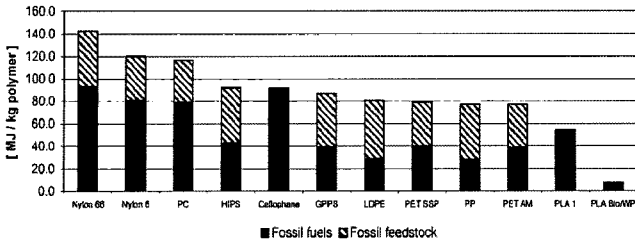


Figure 4. NatureWorks LLC 사의 prepolymer와 lactide를 경유한 PLA의 연속 생산 공정.



**Figure 5.** PLA와 일부 석유원료유래 고분자들의 생산과정에 요구되는 화석에너지의 양. PC=polycarbonate, HIPS=high impact polystyrene, GPPS=general purpose polystyrene, LDPE=low density polyethylene, PET SSP=고상중합 PET(병), PP=polypropylene, PET AM=비결정성 PET(섬유 및 필름).

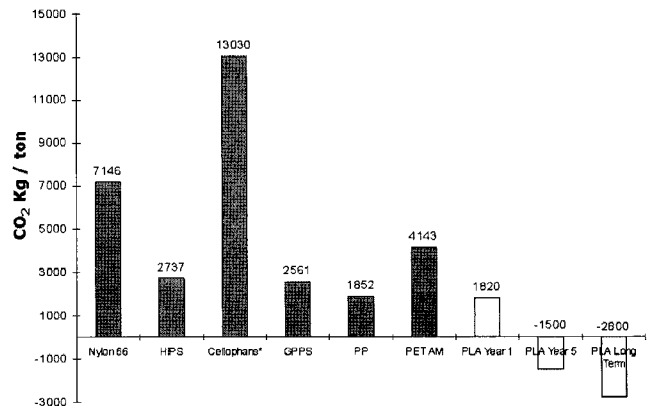
결과 빠른 반응속도를 위해 1-octanol과 같이 수산기를 갖는 개시제를 사용하기도 한다.

## 2.2. PLA의 에너지 및 환경적 특성[6,7]

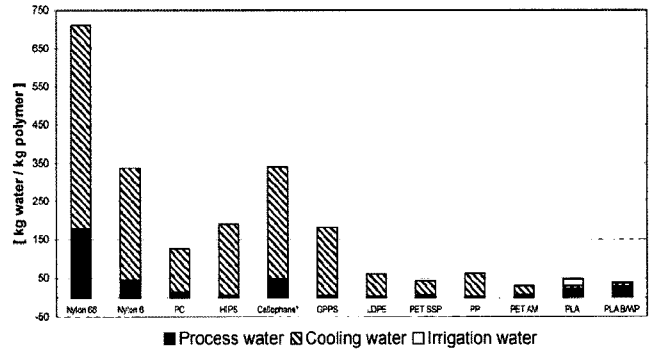
PLA의 생산, 유통, 폐기의 전과정에 걸쳐 원료 및 에너지 소비, 오염물질과 폐기물 발생 등의 환경에 미치는 영향이 환경전과정평가(life cycle assessment, LCA)를 사용하여 분석·보고되었다. Figure 5는 PLA와 일부 석유원료유래 고분자들의 생산에 필요한 화석에너지를 비교한 것이다. Nylon66과 PET를 각각 1 kg 생산하기 위해서는 142와 79 MJ(Million Joule)의 화석에너지가 필요한 반면, 처음 생산되는 1세대 PLA의 경우 단지 54.1 MJ이 사용된다. 결과를 종합하면 1세대 PLA 생산의 경우 석유원료유래 고분자들에 비해 25-55% 적은 화석에너지를 사용한다고 볼 수 있다.

Figure 6은 PLA와 일부 석유원료유래 고분자의 CO<sub>2</sub> 온실가스 배출량을 나타낸 것으로서 1세대 PLA의 CO<sub>2</sub> 온실가스 배출량은 1820 kg/ton으로 PET보다 56% 적은 CO<sub>2</sub>를 방출한다. 하지만 시간이 지날수록 PLA의 누적되는 CO<sub>2</sub> 배출량은 점차 감소하게 되고 장기간으로 보면 대기중의 CO<sub>2</sub> 배출량이 마이너스가 된다. 이로써 PLA 생산이 대표적인 온실가스인 CO<sub>2</sub>의 대기농도를 줄이는데 기여한다는 것을 알 수 있다.

PLA 생산에 있어서 세 번째 중요한 요소는 물의 총사용량이다. Figure 7은 PLA와 일부 석유원료유래 고분자 생산에 사용되는 물의 총사용량을 비교한 것이다. PLA의 경우 비록 옥수수 재배와 dextrose 및 lactic acid 생산공정에서의 물의 사용량이 많지만, PLA 생산을 위한 전체 공정에서의 물의 총사용량은 물을 가장 적게 사용하는 석유원료유래 고분자의 총사용량과 거의 유사함을 알 수 있다. 이상에서와 같이 PLA는 기존의 석유자원유래 고분자에 비해 에너지절감 효과가



**Figure 6.** PLA와 일부 석유원료유래 고분자 생산과정에서 배출되는 CO<sub>2</sub>의 양.



**Figure 7.** PLA와 일부 석유원료유래 고분자 생산과정에서 물의 총사용량.

우수하며 환경친화적이라고 볼 수 있다.

## 3. PLA의 응용

### 3.1. PLA 섬유

다른 열가소성 합성섬유와는 달리 PLA만의 독특한 특성은 재생가능한 천연자원으로 만들어진 섬유소재 중에서 유일하게 용융가공이 가능하다는 것이다. PLA의 기계적 물성은 대체로 PET와 유사하지만 낮은 용융온도와 연화온도는 PP와 유사하다. PLA 섬유의 특징을 요약하면 다음과 같다[5,8,9].

- ① 외관 : 일반적으로 둥근 단면과 매끈한 표면을 가지고 있다. 둥근삼각 또는 다양한 형태의 단면구조로 만들어지기도 하며, 이것에 의해 우수한 방오 특성을 갖는다.
- ② 밀도 : 비중은 1.25 g/cm<sup>3</sup>로서 기타 천연섬유와 PET보다 낮기 때문에 가벼운 섬유제조에 유리하다.
- ③ 굴절률 : 굴절률은 1.35-1.45로 1.54의 PET보다 낮다.
- ④ 열적특성 : PLA는 상온에서 딱딱한 고분자이다. 유리전

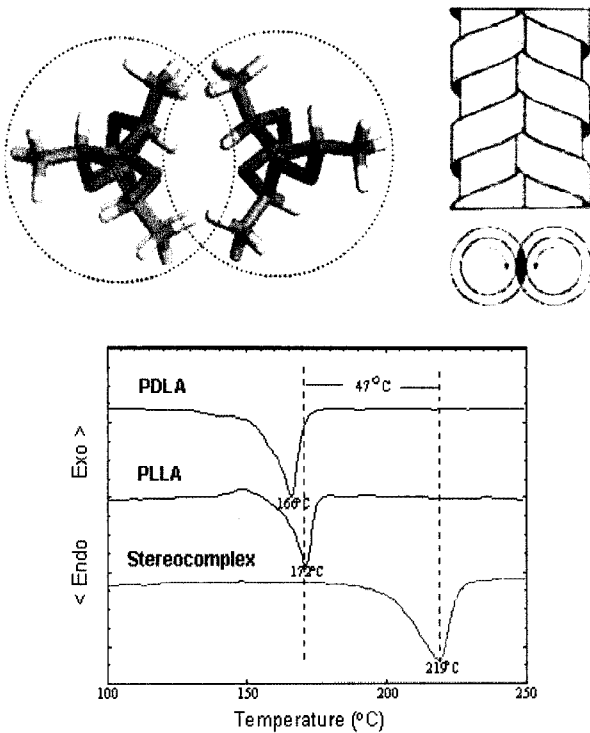


Figure 8. PLLA와 PDLA에 의한 stereocomplex 결정구조와 DSC 열곡선.

이온도는 전형적으로 55-65 °C이다. PET섬유의 용점은 254 °C인 반면 PLA 용점은 160-170 °C로서 D-lactic acid 이성질체 함량에 따라 다르다. PET에 비해 낮은 용점은 PLA 섬유용도개발에 있어서 약점이다. 하지만 사슬의 L- 또는 D-이성질체의 비율과 분포에 따라 130-220 °C의 용점을 갖는 PLA를 만들 수 있다. 즉, 입체이성질체 고분자인 PLLA와 PDLA의 stereocomplex의 치밀한 결정구조 형성에 의해 약 220 °C의 높은 용점을 가질 수도 있다(Figure 8). 일본 Teijin 사는 stereocomplex PLA를 이용하여 PLA의 결점으로 여겨지는 내열성을 해소한 원료 폴리머 개발을 비롯하여, 섬유 외 필름, 수지 등의 개발을 진행하고 있다.

- ⑤ 크립프 : PLA는 우수한 크립프를 형성하며, 가공 시에도 크립프 유지성이 높다.
- ⑥ 섬유 형태 : PET와 동일하게 필라멘트사와 방적사 모두 가능하다.
- ⑦ 강도 : 절단강도는 32-36 cN/tex로서 비록 미연신사에 가해진 연신비에 따라 다르지만, 일반적으로 천연섬유보다 높은 강도를 갖는다. 기타 합성섬유는 작지만 습도가 증가함에 따라 신도가 증가하는 반면 PLA 섬유의 인장강도는 상온에서 습도변화의 영향을 거의 받지 않는다. 일반

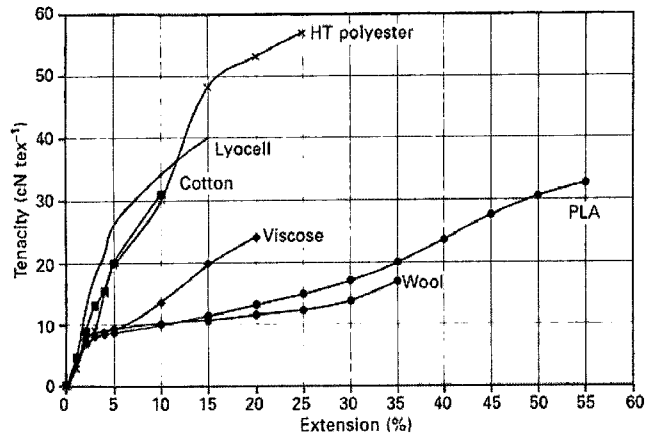


Figure 9. PLA와 다른 일반 섬유의 강도-신장 곡선(20 °C, 65% 상대습도).

합성섬유의 경우와 유사하게 PLA 섬유의 인장강도는 온도가 증가함에 따라 급격히 감소하고 신도는 증가한다.

- ⑧ 인장특성 : 섬유공정을 위해 스테이플 형태로 제조된 PLA 섬유의 인장특성을 Figure 9에 나타내었다. PLA 섬유의 인장거동은 고강도 PET와는 확연히 다르고, 양모섬유와 유사하지만 양모섬유보다 더 큰 신도를 갖는다. 2% 연신에서의 초기탄성계수는 다른 섬유들과 매우 유사하지만, 항복점은 다르며 일단 항복점을 지나면 쉽게 연신된다. 이러한 PLA의 연신특성은 높은 파단일을 부여하기 때문에 실과 직물 등의 상업적인 용도에 적합하다. 탄성회복율은 항복이전까지는 매우 우수하다. 약 2% 연신 시에는 탄성회복율이 99.2±0.75%이고, 5% 연신 시에는 92.6±1.60%로서 다른 섬유에 비해 높은 편이다(Table 2). 이러한 우수한 탄성회복특성은 탁월한 형태유지성과 구김방지성을 제공한다. 다른 섬유와의 혼섬 시에는 인장특성이 달라진다. 예를 들어, 면과의 혼섬사인 경우 인장물성이 다소 떨어지는데 이는 두 섬유물성의 차이에서 기인한다. 한편, 양모는 PLA와 혼섬이 잘 되며, 인장거동의 특성도 매우 유사하다. 이는 두 섬유의 유사한 인장특성에 기인한다.
- ⑨ 수분율 : PLA의 수분율은 약 0.4-0.6%로서 상대적으로 낮다. 이는 천연 섬유와 비교하면 매우 작지만, PET에 비해서는 다소 높은 편이다. PLA의 상대적으로 낮은 수분율은 스포츠 및 기능성 의류용 섬유소재로서 유용한 특성이다.

Table 2. PLA와 다른 일반 섬유의 탄성회복율 비교

신장	PLA	Cotton	PET	Rayon	Wool	Nylon	Acrylic
2%	99.2±0.75	75	88	82	99	-	-
5%	92.6±1.60	52	65	32	69	89	50
10%	63.9±1.91	23	51	23	51	89	43

**Table 3.** PLA와 PET의 연소특성 비교

연소특성	PLA	PET
가연성	불꽃제거 후 2분 연소	불꽃제거 후 6분 연소
연소가스 발생량	63 m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup>	394 m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup>
임계산소지수(LOI)	26%	22%

⑩ 가연성 : PLA 섬유는 비가연성은 아니지만, 우수한 자기 소화특성을 가지고 있다. PLA는 불꽃을 제거한 후 약 2분 정도 연소하며, 적은 양의 연기발생과 하얀 재를 남긴다. 다른 섬유소재와 비교하여 PLA는 상대적으로 높은 임계산소지수(LOI)를 가지며, 이는 PLA가 타기 위해서는 더 많은 산소량이 필요한 것을 의미한다. Table 3은 PLA와 PET의 연소특성을 비교한 것이다.

⑪ UV 안전성 : 다른 합성섬유와 달리, PLA는 가시광선 영역의 빛을 흡수하지 않는다. 즉, 자외선에 노출되었을 때 화학연료자원을 이용하여 제조된 합성섬유에 비해 강도저하가 매우 적다. PLA의 UV에 대한 높은 안정성은 기능성 의류용 섬유뿐만 아니라 외부 장식용 및 산업용 섬유로의 응용에 유용한 특성이다.

⑫ 수분전달 : PLA는 수분전달능력이 탁월하여 빠른 물분산과 건조능력을 가짐으로써 일정하고 안정적인 수분유지특성을 나타낸다.

⑬ 생물학적 저항성 : PLA는 근본적으로 항미생물적 특성을 보이지 않지만, 미생물의 먹잇감은 아니다. Odor Science and Engineering(OS&E) 사의 검사에 의하면 PLA 섬유와 그로부터 제조된 직물은 PET 직물에 비해 낮은 냄새잔류특성을 나타낸다.

⑭ 화학 저항성 : PLA는 선형적인 지방족 섬유고분자이므로 PET, nylon, PP와 같은 다른 합성섬유에 비해 가수분해 저항성은 상대적으로 나쁘다. 이러한 특성에 의해 PLA 섬유는 염색과 가공공정에서 세심한 주의가 요구된다. PLA는 다른 일반적인 화학약품에 대해서 제한적인 용해성을 가지고, 드라이클리닝 용제의 영향은 받지 않는다.

이상에서와 같이 PLA 섬유는 잘 조합된 물성 및 용융가공성, 재생가능성, 환경친화성 등의 특징으로 인해 다양한 용도로의 전개가 가능하다. Table 4는 PLA 섬유의 응용분야와 용도를 대표적으로 정리한 것이다.

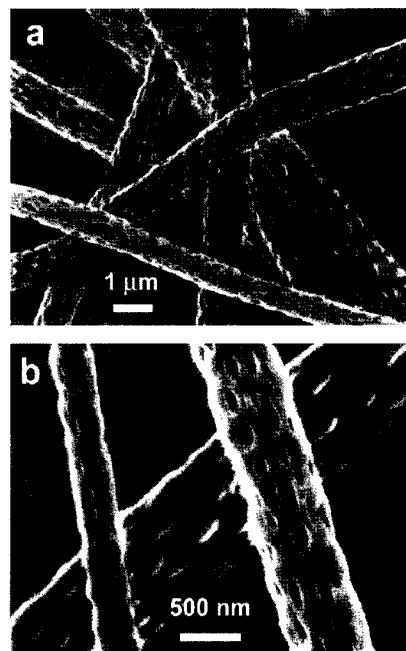
일본 Kanebo 사는 1998년 2월 Nagano 동계올림픽에서 “Fashion for the Earth”라는 주제로 상품명인 Lactron™인 PLA 섬유를 소개했다. 여기서, Kanebo 사는 PLA 또는 PLA/천연섬유 혼섬사로 만든 의류들을 전시했다. 미국 Cargill Dow Polymers

**Table 4.** PLA 섬유의 응용분야 및 용도

분야	용도
의류용	이너웨어, 아웃웨어, 스포츠웨어, 패션잡화 등
가정용	카펫, 커튼, 침구류, 쿠션, 인테리어용, 타월 등
자동차용	카시트, 카매트, 내장재 등
위생·의료용	기저귀, 개인위생용품, 흡수제, 필터, 봉합사, 조직공학/세포배양 섬유구조체, 인공 인플랜트 등
산업용	토목·건축용
	농업용 간이 피복재, 한랭사, 결속테이프, 방초대, 네트 등
농·임업용	농업용 간이 피복재, 한랭사, 결속테이프, 방초대, 네트 등
수산업	해초망, 어망, 양식망, 낚시줄 등
제지용	포장재, 쓰레기봉투, 망 등

LLC(현재의 NatureWorks LLC) 사는 2003년에 상품명 Ingeo™(ingredient from the earth)인 PLA 섬유를 발표하였다. 또한, NatureWorks LLC 사는 2003년 4월 일본의 국제적 섬유회사인 Toray 사가 Ingeo™를 생산 판매하는 것에 대한 라이선스를 체결하였으며, Fiber Innovations Technology(FTT), Parkdale Mills, Interface Inc., Unifi Inc. 등의 다양한 비의류용 섬유제품을 생산하는 회사에 PLA 수지원료를 공급하고 있다. 2008년 4월, 국내에서는 원사업체인 휴비스가 100% 옥수수로 만든 PLA 섬유인 Ingeo™를 개발해 직물업체 공급에 나선다고 발표했는데, 옥수수 4개에서 티셔츠 한 장을 만들 수 있는 Ingeo 섬유를 뽑아낼 수 있다고 한다.

전기방사를 통해 고분자농도와 용액의 표면장력을 적절히



**Figure 10.** PLA 나노섬유의 주사전자현미경 사진[10].

**Table 5.** PLA, 생분해성 고분자 및 석유자원유래 고분자의 물성비교

	융점 (°C)	파단강도 (MPa)	파단신도 (%)	인장탄성률 (MPa)	밀도 (g/cm <sup>3</sup> )
PLA	177-180	45	3	2800	1.21
PCL	60	4	800-1000	386	1.145
PHB	177	40	6	4000	1.25
PHB-PHV	135	25	25	1000	1.25
Poly(butylene succinate)	96-114	40-60	600-800	300-500	1.2-1.3
Poly(ester amide)	125	25	400	180	1.07
Polystyrene	-	-	1-2.5	2800-3500	1.04-1.09
LDPE	-	8-10	15-600	-	-

조절하여 제조된 나노크기의 필라멘트로는 높은 기공도와 표면적을 갖는 PLA 나노섬유 부직포를 제조할 수 있다(Figure 10). 전기방사를 위한 방사용액에 다양한 약물 및 생체활성 물질의 도입이 용이하므로 전기방사에 의해 제조된 PLA 나노섬유 부직포는 조직공학, 세포배양 및 약물전달 등의 의료용으로 그 활용성이 매우 크다. 또한, 나노섬유 부직포의 나노기공과 표면구조는 필터와 와이프 등의 산업용 섬유용도로서도 적합하다.

### 3.2. PLA 수지

PLA 수지를 일부 생분해성 고분자 및 석유자원유래 고분자의 물성과 비교하면 Table 5와 같다[11]. PLA 수지는 다른 생분해성 고분자 및 석유자원유래 고분자와 비교하여 상대적으로 높은 융점과 인장탄성율을 가지고 있지만, 낮은 파단신도를 가지고 있어 결과적으로 충격강도가 낮은 단점을 가지고 있다. 하지만 다른 바이오 고분자에 비해 잘 조합된 물성과 우수한 제조성을 바탕으로 하여 PLA를 생분해성 엔지니어링 플라스틱으로 사용하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다.

PLA 수지의 대표적인 응용분야는 필름, sheet, 그리고 성형재료이다. Table 6은 PLA 수지의 국내적용현황을 나타낸 것으로, 국내에서는 도레이재한, 신성산업, 체널디엠, 파인엔지, 이래화학 등이 NatureWorks LLC 사와의 계약을 통해 제품생산 전문업체에 PLA 수지를 공급하고 있다.

### 3.3. PLA 복합재료

나노복합재료는 적은 함량의 보강재를 첨가함에도 불구하고 우수한 열적, 기계적 및 장벽 특성을 보인다는 점에서 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 최근에는 환경오염에 대한 우려와 환경규제 강화에 의해 우수한 재료 특성을 가지면서 친환경적이며 생분해가 되는 나노복합재료의 개발연구가 활

**Table 6.** PLA 수지의 국내적용현황

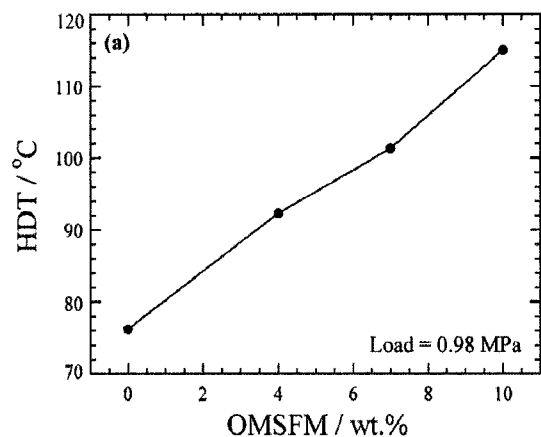
제품구분	업체명	사업 Item
Sheet	도레이재한	Sheet 제조, 개질원료개발
	KP Tech	Sheet 제조
	Fine&G, Green Chemical 등	Sheet 제조
성형재료	EcolGreen	사출용 원료제조 및 성형
	NPI	컴파운딩
필름	제일모직	컴파운딩 (전자부품용)
	SKC	필름 제조

발하게 수행되고 있다. 이러한 동향에 따라 최근 PLA의 물성을 보완하고 기능성을 향상시키기 위해서 PLA 매트릭스에 점토(이하 clay), 탄소섬유(carbon fiber), 탄소나노튜브(carbon nanotube, 이하 CNT), 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite, 이하 HAp) 등의 나노스케일의 보강재를 도입한 기능성 PLA/나노입자 복합소재 개발에 대한 연구가 보고되고 있다[12]. 또한, 천연섬유를 보강재로 사용하여 환경친화적이면서 장기간 사용이 가능한 PLA/천연섬유 복합재료에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다.

#### 3.3.1. PLA/clay 복합재료

PLA/clay 나노복합재료는 PLA의 투명성에 영향을 주지 않으면서 기계적 강도와 열적 안정성을 유지하고 수분투과성을 향상시키는 좋은 방안으로 고려되고 있다[13,14]. 또한, 잘 분산된 clay 나노보강재는 가시광 파장보다 작기 때문에 투명해 보이므로 PLA 수지 매트릭스에는 영향을 주지 않으면서, 큰 비표면적으로 인해 소량을 첨가하여도 우수한 특성 향상을 기대할 수 있다.

Figure 11과 12는 각각 PLA에 첨가되는 clay 함량에 따른 열변형온도(heat distortion temperature, HDT)와 산소가스투



**Figure 11.** PLA/clay 나노복합재료의 clay 함량에 따른 열변형온도(heat distortion temperature, HDT)의 변화.

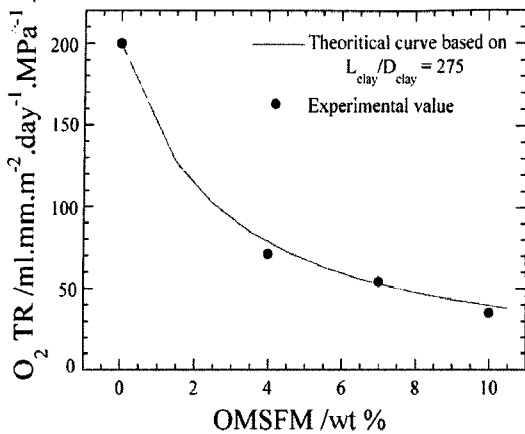


Figure 12. PLA/clay 나노복합재료의 clay 함량에 따른 산소투과도의 변화.

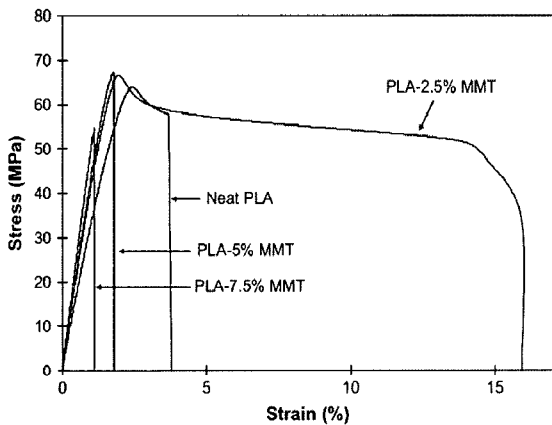


Figure 13. PLA/clay 나노복합재료의 인장-응력 곡선.

과도를 나타낸 것이다[13]. PLA의 열변형온도는 76 °C이나, clay 함량이 증가할수록 PLA/clay 나노복합체의 열변형온도가 증가하여 10 wt%의 clay 함량을 가진 복합재료의 경우 열변형온도가 115 °C까지 증가함을 보고하였다. 그와는 대조적으로 PLA/clay 복합재료의 산소가스투과도는 clay 함량 증가에 따라 크게 감소하였다.

Figure 13은 다양한 clay 함량을 갖는 PLA/clay 나노복합재료의 인장-응력 곡선을 나타낸 것이다. 일반적으로 고분자에 clay를 첨가하게 되면 탄성률은 증가하는 반면 파단신도가 감소함에도 불구하고, 2.5 wt%의 clay를 함유한 PLA/clay 나노복합재료의 경우 단독 PLA보다 높은 탄성률을 가지면서 훨씬 높은 파단신도를 가질 수 있음이 보고되었다[14]. 이는 적절한 clay 함량을 가진 PLA/clay 나노복합재료의 경우 단독 PLA의 단점이었던 낮은 충격강도가 보완될 수 있음을 제시하는 흥미로운 결과라고 판단된다. 한편, Krikorian과 Pochan은 clay와 PLA의 상용성과 분산정도 모두가 PLA/clay 나노

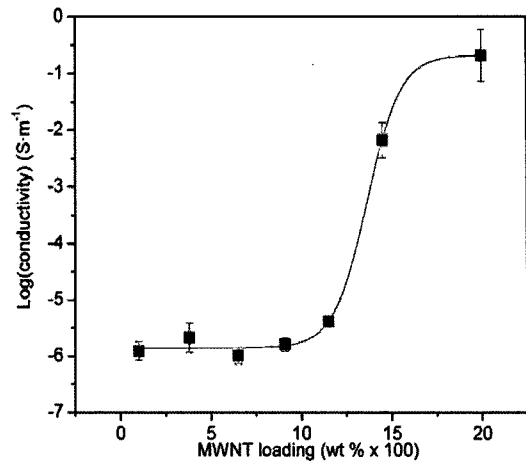


Figure 14. MWNT 함량에 따른 PLA/MWNT 복합재료의 전도도.

복합재료의 결정화거동과 더불어 최종 모폴로지에 크게 영향을 미친다고 보고하였다[15].

### 3.3.2. PLA/탄소소재 복합재료

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)와 탄소섬유(carbon fiber)는 우수한 전기전도도, 열전도도, 열적 성질, 기계적 성질을 가지고 있어 이들을 효과적으로 PLA 수지에 분산시킴으로써 고기능성을 갖는 PLA/탄소소재 복합소재를 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. New Mexico State University의 Curran 교수팀은 다중벽탄소나노튜브(MWNT)를 PLA와 복합화한 PLA/MWNT 나노복합재료를 제조하고 이들의 전도도를 측정된 결과(Figure 14), 약 14 wt%의 MWNT 함량에서 전도도가 급격히 증가하여 최대 0.1 S/cm의 전도도까지 도달함을 보고하였다[16].

최근 일본 NEC에서는 금속과 동등한 수준의 높은 열확산성을 갖는 PLA/탄소섬유 복합소재를 개발했다[17]. PLA 수지에 탄소섬유를 10-30% 첨가하여 제조하는데, 스티렌에 비해 열확산성이 2배 높고, 중량은 1/5 정도 가벼워 휴대 전자기기 등의 케이스용으로 적용가능하다고 보고하였다(Figure 15). 기존에도 석유계 수지에 탄소섬유를 첨가해 열확산성을 높인 플라스틱이 개발된 적이 있었지만, 식물계 수지를 사용한 예는 처음이다. PLA/탄소섬유 복합재료는 석유계 수지를 사용하는 것에 비해 3가지 장점이 있다. 첫째, 중량을 1/2 정도로 가볍게 할 수 있다. 둘째, 성형성이 높기 때문에 사출성형과 같은 낮은 비용의 제조 방법을 이용해 제작하기 용이하다. 셋째, 환경 부하가 작다. 최근, 휴대 전화나 노트북 PC 등의 소형 전자기기는 사용되는 디바이스의 고성능화에 따라 발열량이 증가하고 있기 때문에 열방출 성능이



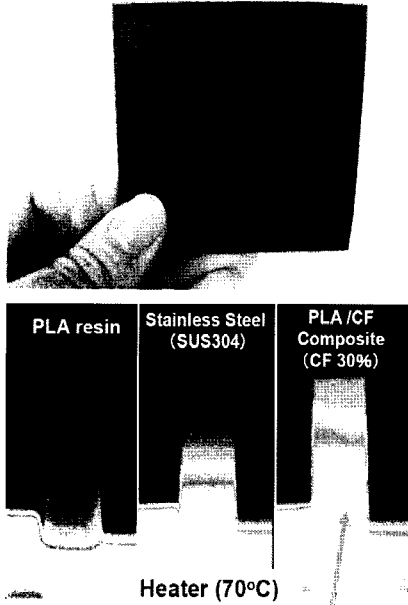


Figure 15. 금속 수준의 열확산성을 갖는 PLA/탄소섬유 복합재료와 적외선 열그래프.

큰 과제였으나, 기존에 전자기기의 발열 대책으로 이용되고 있던 방열 팬이나 방열 시트는 기기의 소형화에 따라 사용이 곤란하였다. 하지만 신개발된 PLA/탄소섬유 복합재료는 현재 기기의 케이스로 사용되고 있는 스테인레스와 비교해 볼 때 중량이 가벼운 것은 물론 발열량이 큰 디바이스와 접촉하고 있는 부분에 대해서 열확산 기능을 발휘해 저온을 유지할 수 있는 장점이 있다고 한다. 그러나 첨가하는 탄소섬유가 1 kg 당 수천-1만엔으로 고가이기 때문에 개발된 PLA/탄소섬유 복합재료는 생산가격이 높다고 한다. 따라서 저비용화를 위해서 탄소섬유의 함유량을 수%로 줄이는 방법에 대한 연구가 진행 중이다.

### 3.3.3. PLA/hydroxyapatite 복합재료

하이드록시아파타이트(hydroxyapatite,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , HAp)는 뼈의 주된 구성성분으로서 뼈 및 치아와 매우 우수한 생체적합성을 보임으로써 바이오재료 및 조직공학분야에서 가장 널리 사용되고 있는 바이오세라믹 재료중의 하나이다. Ma 등은 PLA/HAp/dioxane 용액의 온도에 따른 고체-액체 상분리 현상을 이용하여 높은 다공성의 PLA/HAp (50/50) 바이오복합재료 지지체를 만들었으며(Figure 16), 뼈조직세포 재생능력을 실험한 결과 단순 PLA 지지체보다 우수함을 보고하였다[18]. 한편, Kothapalli 등은 0-50 wt%의 다양한 HAp 함량을 갖는 기공성 PLA/HAp 지지체를 제조하였으며, 제조

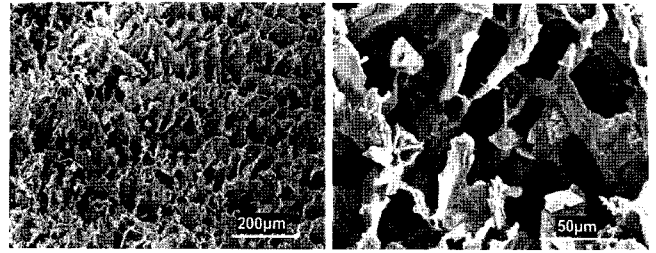


Figure 16. 고다공성 PLA/HAp (50/50) 지지체 단면의 주사전자현미경 사진.

된 기공성 PLA/HAp 지지체가 압축탄성율과 항복강도의 기계적 물성에서 뿐만 아니라 유리전이온도와 같은 열적 성질에서도 단순 기공성 PLA 지지체보다 크게 증가함을 보고하였다[19]. 이러한 PLA/HAp 바이오복합재료에서의 물성 향상은 HAp 나노입자와 PLA 분자사이의 수소결합에 의한 강한 결합력으로부터 기인한 것으로 사료된다[20].

### 3.3.4. PLA/천연섬유 복합재료

일본의 NEC 사와 Unitika사는 공동으로 휴대전화의 환경 대책에 기여할 수 있는 케나프(kenaf) 섬유강화 PLA 복합소재를 개발하였다(Figure 17). PLA에 온난화 방지효과가 높은 케나프 섬유를 첨가하여 내열성을 향상시키고[21], 그 외의 배합 처방에 의해 강도, 성형성을 향상시키는 연구를 진행해 왔으며, 이미 Unitika 사와 공동으로 내구성 등의 실용성을 달성해 PC 부품 재료에 적용하고 있다. 일반 PLA는 내열성이나 강도 등이 뒤떨어지기 때문에 전자기기에 응용하기에는 문제가 있었다. 휴대전화용으로 대폭 특성이 향상된 PLA/케나프 복합소재는 PLA의 내습성을 개량하고, 이 수지에 개발된 식물계 유연제, 보강용 충전제, 성형성 개량제 등 독자적인 배합 처방을 하여 실현한 것이다. 전자기기용 바이오 플라스틱으로서는 최고 수준인 약 90%의 높은 식물 성분 비율이 달성되었으며, 휴대전화의 케이스에 요구되는 고도의 낙하 충격 내성, 성형성 및 내열성이 동시에 실현되었다. 참고적으로 케나프는 줄기에 섬유질이 풍부해 중국이나 동남아시아에서는 펄프 원료로 생산되고 있다. 또한, 일반적인 수목에 비해 3-9배의 CO<sub>2</sub> 흡수 속도가 있다고 알려져 있어 목재 자원의 고갈 방지, 지구 온난화 방지의 측면에서 주목받고 있는 보강용 천연섬유소재이다.

프랑스의 Pillin 등은 자동차산업의 부속 제품으로 사용할 수 있도록 아마섬유가 보강된 PLA 바이오복합재료를 개발하였다[22]. 필름 적층 방법으로 제작된 PLA/아마섬유 복합재료의 인장강도와 탄성률은 아마섬유가 보강된 폴리프로필

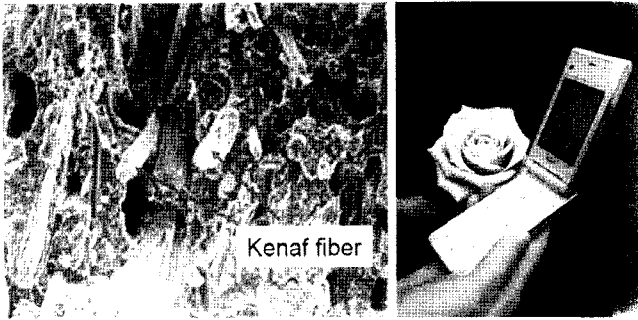


Figure 17. PLA/케나프섬유 복합재료와 그것으로부터 만든 휴대전화 케이스.

렌 복합재료의 값들보다 우수한 것으로 나타났다. 또한, PLA/아마섬유 복합재료의 비인장강도와 탄성률은 유리섬유 보강 폴리에스터 복합재료의 물성 수치와 가장 유사한 것으로 보고되었다.

#### 4. 맺음말

인류가 장기적으로 생존하기 위해서는 지속가능한 사회로의 이행이 필요하다는 인식이 세계적으로 확산되고 있는 시점에서 2007년 12월 UN에서는 2012년에 만료되는 교토의정서를 대신할 발리로드맵(Bali Roadmap)을 채택하였으며 이는 2013년부터 전세계를 대상으로 발효될 예정이다. 발리로드맵에서는 2009년까지 한국을 포함한 선진국을 대상으로 온실가스 감축목표 제시를 의무화하였다. 한국은 현재 CO<sub>2</sub> 배출 세계 9위로서 1990년 이후 CO<sub>2</sub> 증가율이 중국, 인도에 이어 3위이다. 2012년까지 180만 톤 감축목표를 설정하였으며, 이는 2005년 대비 3.2% 감축에 해당한다. 이제 선진국들은 친환경제품산업을 향후 미래화학산업의 질적 구조변화를 주도할 큰 흐름으로 인식하고 기술개발, 제후 등 핵심역량을 제고하고 있다. 현재, PLA는 한국식약청 및 미국 FDA, 캐나다, 일본, 유럽 등 전 세계 관련정부기관에서 인체 및 환경에 무해한 원료로 승인돼 있다. 최근 국내와 유럽을 중심으로 확산되고 있는 환경관련 규제정책과 맞물려 주목할 만한 친환경·에너지절감 소재로 인정되고 있다. 또한, PLA의 우수한 용융 가공성, 생분해성, 환경친화성 등의 잘 조합된 물성과 유럽선진국을 중심으로 한 환경규제강화에 의해 PLA의 응용분야가 점차 확대되며 지속적으로 사용량이 증가할 것으로 예상된다. 하지만 곡물자원으로부터 얻는 PLA 단량체 및 수지의 상대적으로 높은 가격, 약한 마모저항성, 낮은 용점에 의한 약한 내열성 등의 취약점에 대해서는 지속적인 연구·개발이 요구

된다. 현재 대량생산되고 있는 PLA는 대부분 NatureWorks LLC 사에 의한 것으로 전 세계의 섬유, 필름 및 패키징 제조업체에 공급되고 있다. 향후 국내에서도 PLA의 독창적인 용도개발뿐만 아니라 친환경적이면서 에너지를 절감할 수 있는 다양한 원천소재에 대한 연구·개발이 활발히 진행되었으면 한다.

#### 참고문헌

1. J. Lunt, "Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers", *Polym. Deg. Stab.*, **59**, 145 (1998).
2. R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, "Polylactic acid technology", *Adv. Mater.*, **12**, 1841 (2000).
3. 박중휘, 남영식, 섬유기술과 산업, **6**, 124 (2002).
4. R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, and S. N. Upadhyay, "Synthesis of poly(lactic acid): A Reivew", *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.*, **45**, 325 (2005).
5. D. W. Farrington, J. Runt, S. Davies, and R. S. Blackburn, "Poly(lactic acid) fibers", in *biodegradable and sustainable fibres*, Woodhead Publishing Ltd., (2005).
6. E. T. H. Vink, K. R. Rabago, D. A. Glassner, and P. R. Gruber, "Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production", *Polym. Deg. Stab.*, **80**, 403 (2003).
7. <http://www.natureworkslc.com/>
8. 섬유정보센터 Textopia, 2004-12-04.
9. 섬유정보센터 Textopia, 2008-04-30.
10. M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, and J. H. Wendorff, "Nanostructured Fibers via Electrospinning", *Adv. Mater.*, **13**, 70 (2001).
11. R. A. Richard and B. Kalra, "Biodegradable Polymers for the Environment", *Science*, **297**, 803 (2002).
12. S. Singh and S. S. Ray, "Polylactide based nanostructured biomaterials and their applications", *J. Nanosci. Nanotech.*, **7**, 2596 (2007).
13. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, and K. Ueda, "New polylactide/layered silicate nanocomposites. 3. High-performance biodegradable materials", *Chem. Mater.*, **15**, 1456, (2003).
14. L. Jiang, J. Zhang, J., and M. P. Wolcott, "Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: reinforcing effects and toughing mechanisms", *Polymer*, **48**, 7632, (2007).
15. V. Krikorian and D. J. Pochan, "Crystallization behavior of poly(L-lactic acid) nanocomposites: nucleation and growth probed by infrared spectroscopy", *Macromolecules*, **38**, 6520, (2005).
16. D. Zhang, M. A. Kandadai, J. Cech, S. Roth, and S. A. Curran, "Poly(L-lactide) (PLLA)/Multiwalled carbon nanotube(MWCNT) composite: characterization and biocompatibility evaluation", *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12910, (2006).
17. KISTI 글로벌동향브리핑(GTB), 2007-04-10.
18. P. X. Ma, R. Zhang, G. Xiao, R. Franceschi, "Engineering new bone tissue in vitro on highly porous poly( $\alpha$ -hydroxyl acids)/hydroxyapatite composite scaffolds", *J. Biomed. Mater. Res.*, **54**, 284, (2001).

19. C. R. Kothapalli, M. T. Shaw, and M. Wei, "Biodegradable HA-PLA 3-D porous scaffolds: effect of nano-sized filler content on scaffold properties", *Acta Biomaterialia*, **1**, 653, (2005).

20. S. Zhou, X. Zheng, X. Yu, J. Wang, J. Weng, X. Li, B. Feng, and M. Yin, "Hydrogen bonding interaction of poly(d,l-lactide)/hydroxyapatite nanocomposites", *Chem. Mater.*, **19**, 247, (2007).

21. S. Serizawa, K. Inoue, and M. Iji, "Kenaf-fiber-reinforced poly(lactic acid) used for electronic products", *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 618, (2006).

22. E. Bodros, I. Pillin, N. Montrelay, C. Baley, "Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications", *Comp. Sci. Technol.*, **67**, 462, (2007).

● 정 영 규 -----

1996.2. 충남대학교 섬유공학과 졸업  
 1999.2. 서울대학교 섬유고분자공학과(석사)  
 2003.2. 서울대학교 재료공학부(박사)  
 2003.3.-2006.2. 미국 University of Massachusetts at Amherst 고분자공학과(박사후연구원)  
 2006.3-현재. 금오공과대학교 나노바이오텍스타일공학전공 조교수  
 e-mail: ygjeong@kumoh.ac.kr

● 이 종 현 -----

2007.8. 금오공과대학교 섬유패션공학과 졸업  
 2007.9-현재. 금오공과대학교 나노바이오텍스타일공학과(석사과정)

● 김 일 환 -----

2008.2. 금오공과대학교 섬유패션공학과 졸업  
 2008.3-현재. 금오공과대학교 나노바이오텍스타일공학과(석사과정)