

Trends in biodegradable bioplastic materials and applications

생분해성 바이오 플라스틱 소재 및 애플리케이션 연구 동향

Writer

오동엽

한국화학연구원 책임연구원 외 3명

Contents

- I. 개요
 - 1. 작성 배경
 - 2. 기술의 정의 및 범위
- II. 시장동향
 - 1. 글로벌 시장동향
 - 2. 국내 시장동향
- III. 소재 개발 관련 연구 동향
- IV. 생분해성 바이오 플라스틱을 활용한 애플리케이션 연구 동향

I. 개요

1. 작성 배경

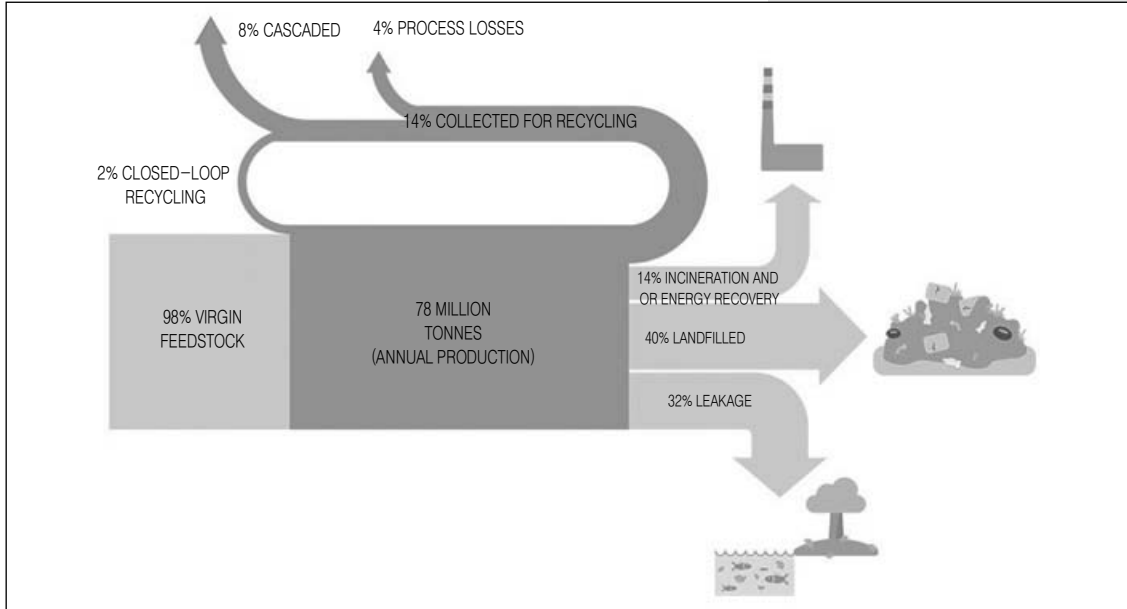
폐플라스틱 누적량 증가에 따른 사회문제의 심각성 증대

플라스틱 매년 4억톤이 플라스틱 폐기물로 발생했으나, 고작 9%만 재활용이 되고 12%는 소각, 나머지 79%는 매립 및 투기되었다. 지금까지 폐기된 플라스틱 폐기물의 양은 60억이 넘는 데 이로 인해 인류 생존이 위협받고 있다[그림 1].

플라스틱은 생산하거나 가공 시 에너지 소비로 또한 플라스틱을 소각으로 인해 직·간접적으로 온실가스(이산화탄소)를 배출한다. 이것은 전체 인류에 의해서 만들어지는 이산화탄소 발생량의 5%를 차지한다. 따라서, 대한민국이 목표로 하는 2050년까지 완전한 탄소 중립을 이루기 위해서는 플라스틱 사용을 저감하거나 좀 더 지속가능한 소재로 대체할 필요가 있다.

생활 플라스틱에 사용되는 소재는 5대 범용 석유계 소재로 알려져 있는 폴리에틸렌(PE : polyethylene), 폴리프로필렌(PP : polypropylene), 폴리스티렌(PS : polystyrene), 폴리비닐클로라이드(PVC : polyvinyl chloride), 폴리메틸메타크릴(PMMA : Poly(methyl methacrylate))로 제조. 생활 플라스틱은 음식물 등의 오염원이 묻은 경우가 많아 재활용이 어렵고 적절한 분리수거 및 재활용 공정에서 배제되어 토양 및 해양으로 흘러들어

[그림 1] 플라스틱 순환 실태 : 재활용, 소각, 자연 유출



자료 : Plastics and a circular economy | Ellen MacArthur Foundation(2016)

가 미세 플라스틱로 변환되어 바다로 유입 시 해양 식물 생태계 및 인간의 생태계 교란에 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다.

특히, 바이오매스 기반으로 만들어진 생분해 플라스틱(예 : PLA)은 탄소 중립적인 소재로, 바이오 플라스틱의 사용은 온실가스 배출을 저감하는데 기여할 수 있다.

2. 기술의 정의 및 범위

바이오 플라스틱 및 생분해 플라스틱의 정의 및 필요성

본 글에서는 플라스틱 폐기물,

해양 미세 플라스틱, 지구온난화 문제를 해결하려는 방안으로 바이오 플라스틱 및 생분해 플라스틱을 기술을 설명한다. 바이오 플라스틱(Bioplastic)를 정의하기 위해 플라스틱을 두 가지 관점에서 분류할 필요가 있다. 플라스틱은 생산 원료에 따라 석유 및 바이오매스 유래 고분자 물질로 분류할 수 있다. 또한, 미생물에 의해 생분해될 수 있는 것과 그렇지 못한 것으로 나눌 수 있다. 두 가지 기준에 의해 플라스틱을 총 4가지로 다음과 같이 분류할 수 있다.

1) 바이오매스로 만든 생분해

플라스틱 : PLA, PHA, PBS, 천연고분자(셀룰로오스, 리그닌 등)

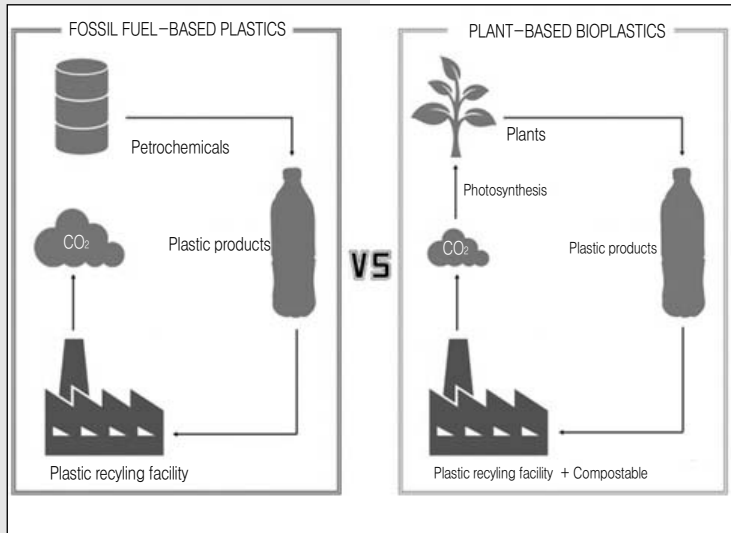
2) 바이오매스로 만든 비분해 플라스틱 : Bio-PET, Bio-LDPE, Bio-PP, Bio-PA(Nylon)

3) 석유로 만든 생분해 플라스틱 : PBAT, PBS, PCL

4) 석유로 만든 비분해 플라스틱 : 기존의 대부분 플라스틱

생분해성 플라스틱(Biodegradable plastic)은 자연의 박테리아(세균), 곰팡이, 효모 등에 생물체에 의해 분해될 수 있는 플라스틱이다. 생분해성 플라스틱은 분해되어 주

[그림 2] 바이오매스 기반 플라스틱의 탄소 중립성



자료 : Environmental Chemistry Letters 2022, 20, 379–395

로 이산화탄소 혹은 물, 생물 유기자원(biomass)*, 무기 염류 등 작은 화학물질 단위로 분해된다. 쉽게 생각해서 음식물이 자연에서 부패하는 과정과 이론적으로 동일하다.

* 예 : 메탄가스

일반적으로 바이오 플라스틱은 1번 바이오물질로 만든 생분해 플라스틱을 의미하고, 광의적 의미에서 1번, 2번, 3번을 통칭한다.

바이오 플라스틱 (Bioplastics)은 기존 화석연료로 생산되는 플라스틱의 보완재 또는 대체재인 친환경 플라스틱 원료 및 제품으로서 유래와 생분해성에 따라 생분해성 플라스틱 (Biodegradable plastics)과 바이오매스 기반 플라스틱 (Bio-based plastics)으로 구분이 된다.

원료의 유래가 어떻든 생분해 플라스틱은 폐기물 증가로 인

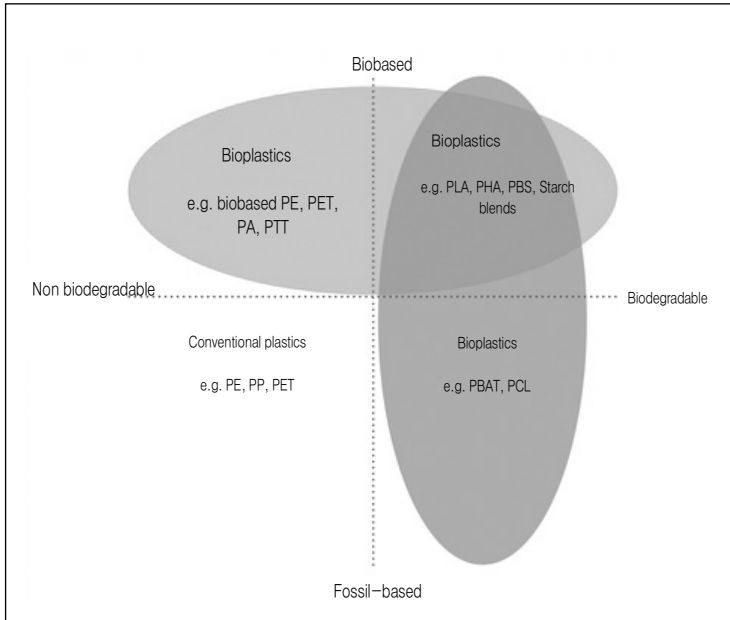
한 문제나 미세플라스틱 문제의 해결책에 기여할 수 있다. 바이오물질로 만든 비분해 플라스틱(비분해 바이오 플라스틱)은 바이오매스 유래 물질을 활용해 기존의 석유 플라스틱인 PET, LDPE, PP와 동일한 화학구조의 플라스틱을 생산하는 것으로 바이오물질은 광합성에 의해 공기 중에 있는 이산화탄소로 만들어지므로, 그것이 분해되면 그렇지 않든 바이오 유래 물질로 만든 플라스틱은 탄소 중립에 기여한다.

생분해 플라스틱은 분해의 기작에 따라 다양한 분해로 구분할 수 있으나 대표적으로는 물리적·화학적 분쇄에 의하여 단량체 단위로 분해가 되는 수준과 물, 이산화탄소, 바이오매스로 각각 분해가 되는 생분해로 크게 구분되며, 생분해성 바이오 플라스틱은 폴리에스터 계열 플라스틱 생분해는 대부분 매립 토양 혹은

[표 1] 생분해성 플라스틱의 특징 및 활용분야

생분해성 플라스틱	특징	활용분야
PLA	단단하고 가장 높은 가격경쟁력을 가짐. brittle하고 만질 때 소음이 심함.	일회용 식기, 식품 포장재, 전자기기 포장재
PBAT	LDPE와 유사한 물성을 가짐. 무른 단점이 있음.	농업용 멀칭필름
PHA	(무정형의 경우) 해양 생분해도가 우수한 편임. 무른 단점이 있음.	PLA의 가소제, 외과용봉합사
PBS	인장강도(당김)가 우수한데, 인열강도(찢어짐)가 약함.	종이컵 코팅, 식품 포장재, 어업용 섬유

[그림 3] 생분해성과 원료 유래에 따른 바이오 플라스틱의 분류



자료 : European Bioplastics, nova-Institute(2018) Bioplastic market data 2018

해양에서 발견되는 미생물에 의해서 일어나므로 생분해 조절기술은 제품용도 및 사용 및 분해 환경 조건에 맞추어 개발이 필요하다.

II. 시장동향

1. 글로벌 시장동향

(1) 글로벌 바이오 플라스틱 시장동향

바이오 플라스틱은 석유계 플라스틱을 대체하는 친환경 플라스틱 및 생분해성 플라스틱으로 시장 규모가 빠르게 성장하고 있으며, 유럽 바이오

플라스틱 협회는 세계 바이오 플라스틱 생산능력이 2021년 약 242만톤에서 2026년 759만톤으로 급격하게 늘어날 것으로 예측하였다.

- 242만톤 생산량의 35.8% (87만톤)는 바이오매스 기반 비분해성 바이오 플라스틱이며, 64.2%(155만톤)는 생분해성 바이오 플라스틱이다.

- 2021년 기준 글로벌 생분해성 바이오 플라스틱 생산규모는 약 155만톤이며, 전분계 플라스틱인 PLA는 18.9% (29.3만톤), PBAT는 19.2% (29.8만톤), Starch blends는 16.4%(25.4만톤),

PBS는 3.5%(5.4만톤), PHA는 1.8%(2.7만톤)를 차지하고 있다.

※ PLA : Polylactic acid, PHA : Polyhydroxyalkanoate, PBAT : Polybutylene adipate terephthalate, PBS : Polybutylene succinate, TPS : Thermoplastic starch (Starch blends)

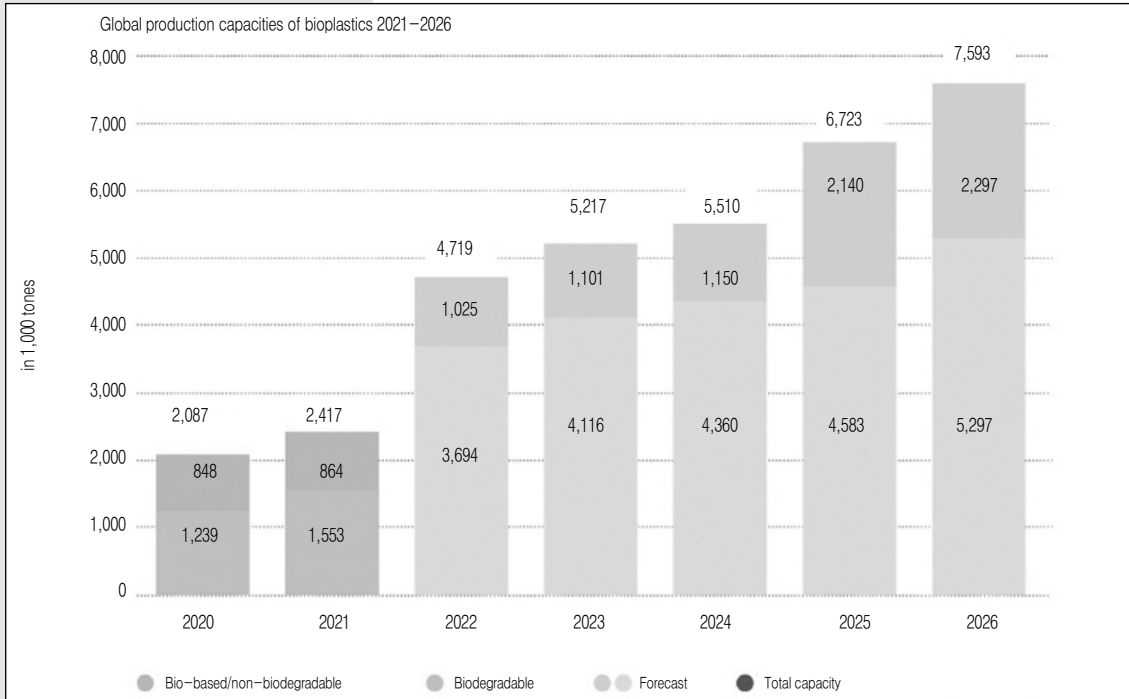
2022년부터 생분해성 바이오 플라스틱의 생산 규모가 급격하게 증가하는 원인으로 최근 중국은 폐플라스틱 저감을 위한 정부 정책으로 인하여 생분해성 바이오 플라스틱 사용량 및 Plant 건설 규모가 급증함에 있다.

(2) 생분해성 바이오 플라스틱의 기업 현황

글로벌 기업인 Novamont, NatureWorks, Total Corbion PLA, BASF, PTT-MCC Bio-chem, Kaneka, Danimer Scientific 등이 생분해성 원료 소재의 생산기술개발을 완료하고 생분해성 바이오 플라스틱 시장을 선도하고 있다.

- (Starch blends) 전분계 기반 생분해성 바이오 플라스틱은 이탈리아의 Novamont 사

[그림 4] 글로벌 바이오 플라스틱 생산 규모 (2021년)



자료 : European Bioplastics, nova-Institute (2018) Bioplastic market data 2018

가 세계적으로 독점하고 있으며, 전분계 바이오 플라스틱 (TPS- PBAT) 수지를 10만톤/년 규모로 생산하고 있다.

- (PLA) NatureWorks는 PLA 생산에 독보적인 기술을 보유하고 있으며 15만톤/년 규모로 PLA를 생산하고 있다. 독보적인 Lactic acid 및 Lactide 기술을 보유한 Total Corbion 이 태국에 7만 5천톤/년 규모로 PLA를 생산하고 있으며, 중국의 HISUN사 1만톤/년 등으로 생산시설을 확충하고 있다.

- (PBAT) BASF에서 약 6만톤/년 규모로 생산하고 있으며, 중국의 Red avenue new materials group에서 BASF와 기술 License를 체결하여 약 6만톤/년 규모로 건설 중에 있으며, 2022년 가동 계획에 있다. 또한, 최근 중국의 공격적인 PBAT Plant 건설로 인해 중국 내 PBAT 생산 규모는 약 80만톤 수준으로 알려져 있다.

- (PHA) Kaneka와 Danner Scientific의 주요 생산 기업이며 Kaneka는 해수분

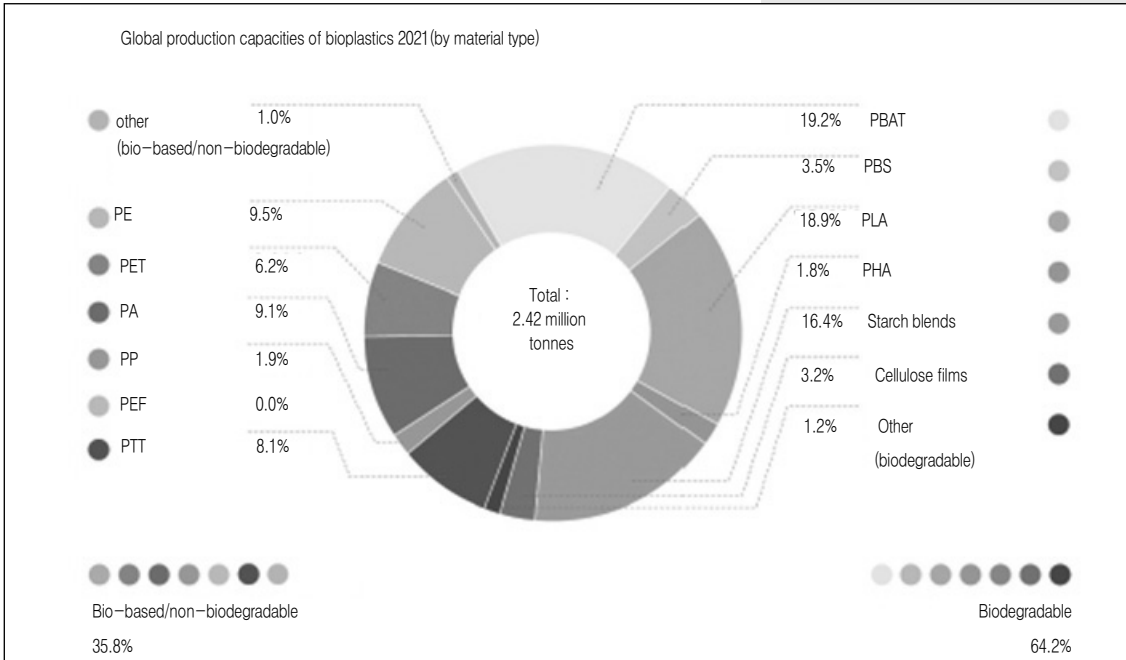
해성이 가장 우수한 PHA 계열의 Biodegradable PBHB TM 제품을 약 5천톤/년 규모로 생산하고 있다.

2. 국내 시장동향

국내 생분해성 바이오 플라스틱 시장동향

바이오 플라스틱 시장은 4만톤 규모로 국내 플라스틱 시장의 0.5%를 차지하며, 세계 바이오 플라스틱 시장의 1% 내외를 차지하는 수준이다. 생분해성 플라스틱 시장은 2

[그림 5] 제품별 바이오 플라스틱 생산 규모(2021년)



자료 : European Bioplastics, nova-Institute (2021) Bioplastic market data 2021

만톤이 안 되는 수준으로 예
측되고 있다.

석유화학기업 중심으로 바이
오 플라스틱 생산 중(원료 중
합)이나, 리파이너리(원료 추
출·가공)는 기술개발 단계
로 해외 원료 수입에 의존하
고 있다. 바이오 플라스틱산
업은 발효원료(원당, 당밀)
확보, 바이오파이너리를 통
한 플랫폼 화합물의 생산, 바
이오 플라스틱의 제조, 최종
소비재로 가공 등의 가치사슬
이 존재한다.

국내에는 바이오 플라스틱 최종
소비재 가공 기술이 확보된

상황이며 바이오매스 및 바이
오리파이너리 기술은 연구 개
발 단계로, 현재 국내 바이오
플라스틱산업은 원료 및 플랫
폼(platform) 중심의 업스트
림(Upstream)보다는 가공제품
중심의 다운스트림(Dow nstr
eam)부문이 더욱 활발하다.

※ PLA, PBS, PBAT 등 원료
를 수입하여 최종제품(필름,
섬유, 합성수지 등)으로 생산
하는 가공 중심의 바이오 플
라스틱 산업이 우선적으로 성
장하고 있다.

2010년 이후 국내 화학기업
들은 제도적 불확실성으로 인

하여 생분해성 바이오 플라스
틱의 사업화 추진을 철회하였
으며, 대부분 수입하여 가공
완제품에 집중하는 상태가 지
속적으로 이어져 왔다.

그러나 최근 세계적인 환경보
존 추세와 더불어 중국의 생
분해성 플라스틱 수요급증으
로 인하여, 국내기업의 생분
해성 바이오 플라스틱 상용화
에 박차를 가하고 있다.

- (PLA) LG화학은 친환경
소재에 2조 6천억을 투자한
다고 발표하였으며, 3-하이
드록시 프로피오닉산을 적용
하여 유연한 PLA에 대한 상

[표 2] 해외 생분해성 바이오 플라스틱 주요 생산 기업

기업명	사업 제품
	<ul style="list-style-type: none"> · Novamont는 TPS-PBAT 혼합수지인 Mater-Bi 제품을 10만톤/년 규모로 생산
	<ul style="list-style-type: none"> · NatureWorks는 Ingeo 브랜드로 15만톤/년 규모로 PLA의 생산 · Total(프랑스의 화학기업)과 Corbion(네덜란드의 식품첨가물기업)이 합자하여 Total Corbion PLA를 설립하여 락타이드 모노머 Lumilact® 와 PLA 수지인 Luminy®를 7.5만톤/년 규모 생산
	<ul style="list-style-type: none"> · BASF는 PBAT 수지 ecovio®와 PBAT와 PLA 혼합 수지 ecoflex®을 약 7만 4천톤/년 규모로 생산 중이며 증설 검토
	<ul style="list-style-type: none"> · Mitsubishi Chemical에서 바이오매스를 부분적으로 포함하고 있는 PBS 수지인 BioPBSTM 제품을 약 2만톤/년 규모로 생산
	<ul style="list-style-type: none"> · Kaneka는 Kaneka Biodegradable PBHBTM 제품을 약 5천톤/년 규모로 생산

용화를 추진하고 있다.

- (PBAT) 국내 화학기업들이 가장 많이 진입하고 있는 생분해성 플라스틱으로 LG화학, SKC 및 SK지오센트릭-코오롱인터스트리에서 Plant 건설 계획을 발표하였다.

- (PHA) CJ제일제당은 2016년 메타볼릭사에서 PHA 제조기술을 인수 후 인도네시아에 5,000톤/년 규모의 생산 시설을 건설하고 비결정 PHA는 상용화를 완료하였다. 2025년에는 생산규모를

65,000톤/년까지 확대할 계획을 가지고 있다.

III. 소재 개발 관련 연구 동향

(1) 생분해 플라스틱 연구 동향 : PLA 연성화를 위한 공중합체 제작

PLA는 일반적으로 강직하여 생분해 속도가 느리고 깨짐성이 높아 연성화하려는 노력이 지속적으로 진행되어 왔다.

지방족 폴리에스테르는 PLA

를 연성화하기 위해, 공중합체 파트너로서 폴리부틸렌 석시네이트(PBS) 및 PHA가 대표적이다.

PLA는 광학적으로 투명하며 일회용 품목에 포함되는 것을 포함하여 폴리올레핀 필름 또는 폴리스티렌 폼을 대체하는 용도로 사용된다. 실제로 Total Corbion PLA에서 최근 PLA로 코팅된 종이컵은 재활용이 가능하지만 기존의 PE 코팅 종이컵은 그렇지 않다고 발표하였다. 그러나 PLA 고유의 부서지

기 쉽고 느린 결정화로 인해 다른 바이오폴리머 또는 핵형성제와 혼합하는 연구가 지속적으로 진행되고 있다.

- PBS는 탄화수소 반복 단위가 더 긴 지방족 폴리에스테어로 PLA보다 분자 구조가 더 유연하다. 따라서 PBS의 재료 특성은 낮은 유리 전이 온도와 높은 파단 연신율(>500%)로 폴리에틸렌의 특성과 더 유사하다. 현재 PBS는 석유계 원료에서 합성되지만 그 단량체인 숙신산 및 부탄디올은 재생 가능한 공급원에서 얻을 수 있다. 특히, 리그노셀룰로스 당을 발효시켜 숙신산을 생산하는 방법이 개발 중이며 부탄디올은 전분과 당을 수소화 분해하여 생산할 수 있는 기술이 개발되고 있다.

- PHA는 앞으로 몇 년 안에 연간 생산량이 100,000톤 이상에 이를 것으로 예상되는 상업적 시장을 가진 떠오르는 생분해성 지방족 폴리에스테르 제품군이다. 화학적 합성 대신 PHA는 슈도모나스(Pseudomonas) 및 랄스토니아(Ralstonia) 균주를 포함한 다양한 박테리아와 조류에 의해 생산될 수 있다.

PHA의 재료 특성은 반복 단위 사슬 길이, 측쇄 기능 및 공단량체 조성을 변경하여 조절할 수 있으며, 그 결과 단단하고 부서지기 쉬운 폴리(3-하이드록시부티레이트) (P3HB) 또는 더 부드러운 폴리(3-하이드록시부티레이트-co-3-하이드록시헥사노에이트) (PHBH)와 같은 공중합체가 생성될 수 있다. 우수한 기계적 특성과 O₂ 및 CO₂ 차단 특성은 PHA가 PE 및 PP와 같은 벌크 포장재를 대체하기에 적합하다는 것을 나타내어 PLA와 마찬가지로 종이 컵용 PHA 라이닝은 PE 라이닝 종이컵의 재활용 불가능성을 대체할 수 있다.

지방족-방향족 코폴리에스테르는 PBAT가 대표적이다.

- PBAT는 생분해성 방향족-지방족 코폴리에스테르로 BASF(독일)에서 Ecoflex라는 이름으로 판매되고 있다. 특히, 이것은 9개월 이내의 기간 동안 토양에서 분해될 수 있는 농업 멀칭 필름에 주로 사용되고 있다. 또한, 다양한 분해속도를 갖는 니즈를 만족시키기 위해 다양한 생분해성 고분자와의 혼합기술을 통해 분해속도를

조절할 수 있는 기술 개발이 지배적이다.

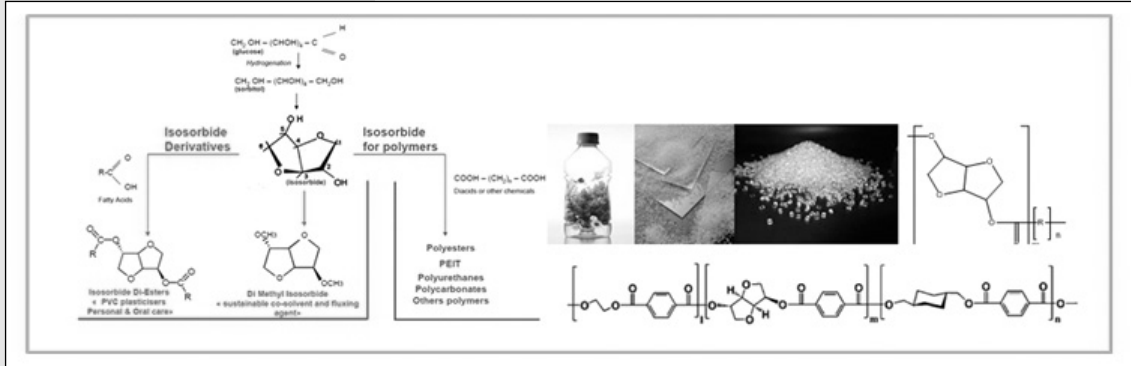
(2) 비분해 바이오 플라스틱 연구개발

1) 바이오기반 슈퍼엔지니어링 플라스틱

ISB(이소솔바이드)의 양산화를 성공한 기업은 프랑스 Roquette 사로 현재 연간 5,000톤 규모로 생산 중에 있다. 다양한 응용처 전개를 위해 세계적인 화학기업과 협력을 맺고 개발에 힘쓰고 있으며 점차 생산규모를 증가할 예정이어서 가격적 매력도가 증가할 수 있을 것으로 보인다. 국내의 경우에도 삼양제넥스가 2014년 양산화에 성공하여 기업들과 다양한 소재개발을 진행 중에 있다.

ISB를 이용하여 제조한 상용화에 성공한 대표적인 고내열성 고분자수지로는 SK케미칼사에서 생산 중인 Ecozen과 Mitshbish에서 생산 중인 Durabio가 대표적으로 연간 5,000톤 규모로 생산 중에 있으며 고투명 및 고내열, 내화학적, 환경호르몬-free 등의 장점을 가진 소재로 관심을 받고 있다. ISB와 같은 친환경 단량체를

[그림 6] ISB를 이용하여 상용화된 대표적인 고분자 수지(2010 IEA Biorefinery, Roquette 발표자료 인용)



이용하여 Super EP를 제조한 특허는 BASF, Solvay와 같은 해외 선진기업에 제한되어 있으며, 특허회피가 가능하여 조속한 연구진행이 필요한 시점이다.

2) 슈퍼바이오 플라스틱 복합재료

2-1) 친환경 자연계 유래 충전제/바이오매스 기반 슈퍼엔지니어링계 복합소재

셀룰로오스를 강화재로 활용하는 시도는 대표적으로 많은 종류의 범용 플라스틱에 안전하게 분산하는 기술을 가지고 있는 핀란드의 aqvacomps사로 PP 및 PLA 등의 범용 플라스틱과의 복합화 기술을 통하여 악기용 소재 및 친환경 몰드제품 생산기술을 보유하고 있다. 특히, (주)일광폴리머사는 한국화학연구원과의 공동연구를 통하여

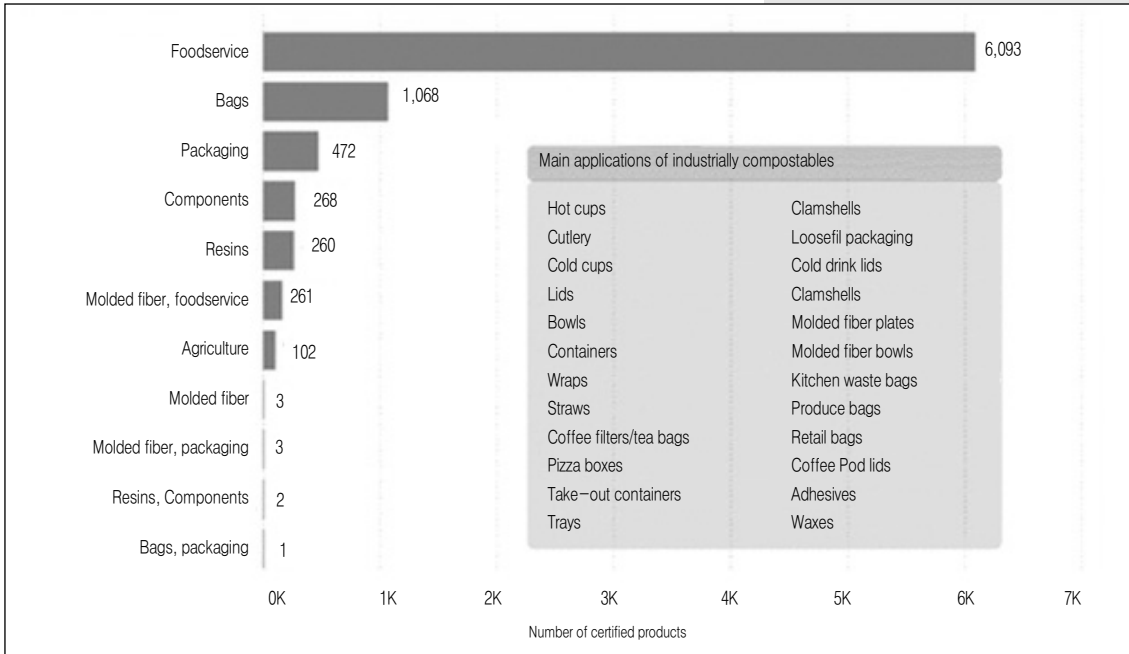
최근 2016년에 Super EP 소재인 Polyketone과의 복합체 시제품 생산에 성공하였다. 이 외에도 2016년 NEC사에서 셀룰로오스 소재를 기반으로 일본식 칠기류에 사용될 수 있는 광택이 훌륭한 몰드 제품을 개발하였다.

리그닌을 강화재로 활용하는 시도는 대표적으로 독일의 Fraunhofer 연구소에서 Organosolv. grade 리그닌과 천연섬유, 그리고 첨가제를 혼합하여 wood plastic chip으로 제조하는 기술 및 용융 사출하는 기술을 개발하였고, Technaro사로 분사하여 Alboform®, Albofill®, Alboblend® 등으로 wood plastic chip 자체로 사용되거나, PLA/PS 등과 Alloy 형태로 판매되고 있다. 리그닌의 단점으로 지적되는 재료의 중

류에 따라 일관되지 못한 물성, 산성 처리에 의해 첨가되는 화학물로 인하여 많은 응용처가 확보되지 못하였으며 아직 Super EP의 보강재로 사용된 예는 없다.

대표적으로 미국의 API사에서 나노셀룰로오스 파이버 및 크리스탈의 상품명 bioplus® 제품과 PLA레진을 복합화하고 Blow Molding으로 필름을 제조(파일럿 스케일), 핀란드의 VTT사에서 나노셀룰로오스 자체 필름과 폴리올레핀과의 양면 공압출을 통해서 3-layered 차단성 포장재를 개발하였고, PVA 레진과의 복합화를 통한 전기전자용 투명소재를 개발 중이다. 스웨덴의 칼머 기술대학교는 3D-프린팅에 적용하여 친환경 의료용 소재를 개발하는 등 다방면의 새로

[그림 7] 산업용 퇴비화 가능한 바이오 플라스틱 제품의 종류 및 용도



출처 : (Ghosh, K., & Jones, B. H. (2021). Roadmap to biodegradable plastics—current state and research needs. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 9(18), 6170–6187.)

운 접근이 가능하여 Super EP 에도 적용가능성이 높다.

2-2) 친환경 탄소섬유/바이오 매스 기반 슈퍼엔지니어링계 복합소재

나노셀룰로오스 및 리그닌계 재료의 탄화기술 및 탄소섬유의 경우 아직 상업화하지 못하였으며 각 국에서 에너지 생산성 개선을 위한 일환으로 연구 개발 중에 있으며 대표적인 Group으로는 미국의 Oak Ridge National Lab.을 들 수 있다.

나노셀룰로오스 및 리그닌계

등의 천연물 기반 탄소섬유는 PAN기반의 탄소섬유에 비하여 기계적강도가 현격히 떨어지나, 개발 성공 시 가격적인 Merit으로 인하여 Toray와 같은 탄소섬유기업에서 관심을 보이며, 탄소섬유 복합재료는 매우 수준 높은 가공기술을 요하지만 무게대비 월등한 기계적 강도를 보여 BMW와 같은 완성차기업에서 관심이 높다. 하나의 예로 Mitsubishi rayon사에서 월등한 치수안정성, 내열성, 내마모성을 확보하기 위하여 Super EP 소재를 Carbon

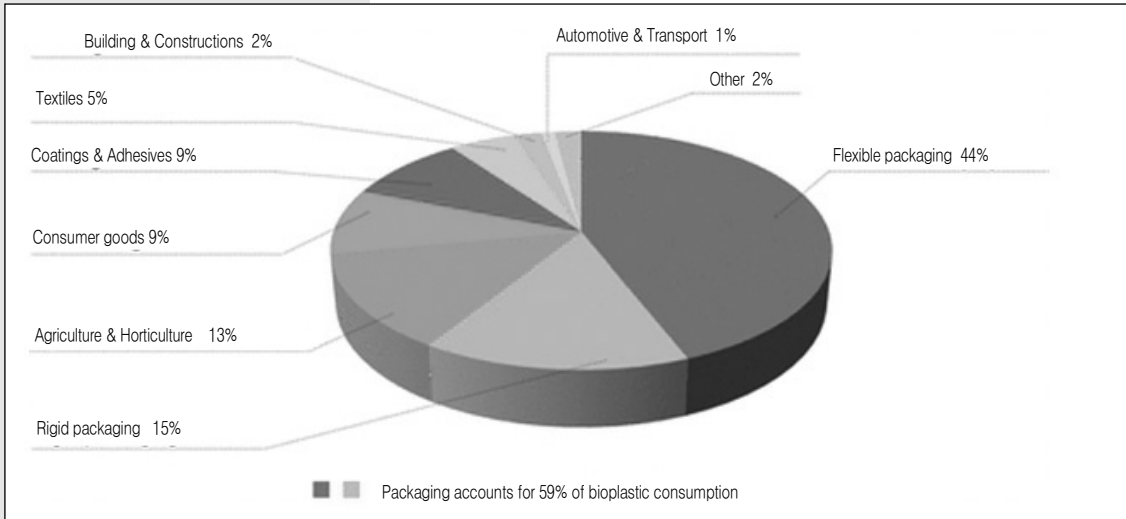
fiber와 복합화하여 미세나사/볼트 용도로 상용화하였다.

IV. 생분해성 바이오 플라스틱을 활용한 애플리케이션 연구동향

(1) 애플리케이션 연구 방향 및 동향

10여 년간의 기술개발 및 상업화 노력에도 불구하고 여전히 바이오 플라스틱은 화석 연료 기반의 범용 플라스틱 수요를 대체하지 못하고 있다. 이러한 격차를 좁히기 위해 바이오 플

[그림 8] 바이오 플라스틱 시장 부문



출처 : (European Bioplastics market data. http://docs.european-bioplastics.org/publications/market_data/2017/Report_bioplastics_Market_Data_2017.pdf.)

라스틱의 구조와 특성, 시험 표준, 용도 개발 및 폐기물 관리에 대한 지속적인 연구개발 노력이 필요하다.

미국 및 유럽 국가에서 일회용 플라스틱의 사용을 규제함에 따라, 대표적인 일회용품인 비분해성 비닐봉투나 식품용 포장재 등을 대체할 수 있는 생분해성 혹은 퇴비화 가능한 바이오 플라스틱 제품이 대안으로 등장했다.

미국의 Biodegradable Plastics Institute (BPI)에 의하면, 8,000개 이상의 인증된 산업용 퇴비화 가능 제품이 현재 있다.

포장 분야에서는 폴리스타이렌

폼을 대체하기 위해 starch-based loose-fill packaging이 개발되고 있고 농업과 원예 분야에서도 생분해/퇴비화 가능한 멀칭 필름, 화분, 조경용 그라운드커버 등이 개발되고 있다. 그 외에도 종이 코팅(컵 등에 발수성 부여), 접착제, 착색제, 잉크 또는 기타 첨가제 분야에서의 점유율 역시 증가하고 있다.

다른 중요한 애플리케이션으로 식물 및 부직포, 의료기기(임플란트, 봉합사), 오일 및 가스 공정용 다운홀 재료, 적층 제조용 필라멘트 등에서 생분해성 고분자를 사용하기 위한 연구가 진행되고 있다.

1) 식품 포장재 분야에서의 바이오 플라스틱

식품 포장 시장은 간편식품 수요 증가, 도시 인구 증가, 음식물 쓰레기 최소화 수요 증가에 힘입어 2018년(2,929억 1,000만달러)에서 2022년(3,785억 8,000만달러)까지 성장할 것으로 예상된다. 그 중 플라스틱 포장은 전 세계 플라스틱 소비량의 가장 많은 양(>30%)를 차지하며, 현재 플라스틱 패키지의 99% 이상이 석유 기반 고분자로 만들어지고 있다.

최근 지속 가능한 제품에 대한 소비자 인식 및 수요 증가, 화석 의존도 감소에 대한 요구 증가, 바이오 플라스틱의 특성 및 기

[표 3] 식품 포장 산업에서 바이오 플라스틱의 응용

Purpose	Bioplastics	Packaging items	Manufactures
Flexible packaging	bio-PE	stretch films	Braskem, Avery Dennison, FKUR
	PLA and PLA/bio-PET blends	snack bags, films for fresh produce, window for paper bags	NatureWorks, PURAC, BIOFRONT, HiSun, Pyramid, PepsiCo, Delhaize (retailer)
	PLA/PHB blends	coffee capsule and pouches	Ingeo, PURAC, BIOFRONT, HiSun, Pyramid
	PLA/PHB/PBAT blends	shopping and waste bags	Ingeo, PURAC, BIOFRONT, HiSun, Pyramid
	PLA/cellulose blends	films	FKUR
	PBAT	shrink films	
	cellulose	wrapping films and bags for fresh produce and confectionary	Innovia
	cellulose	metalized cellulose film for snacks	Boulder Canyon, Qualitystreet, Thomson
	TPS starch	films for fresh produce and meat	EverCorn, INC, Novamont, Plantic Technologies
Rigid packaging	starch blends with PLA/PHB	blown films	BiologiQ
	bio-PET	bottles, bricks	Braskem, Avery Dennison, FKUR, Asda (retailer)
	bio-HDPE	bottles	Braskem
	PLA	bottles, cups, bricks, bowls, trays and packs, jars	Mosburger, MacDonald's, Danone
	starch-based	trays	Cadbury Schwepps

출처 : (Zhao, X., Cornish, K., & Vodovotz, Y. (2020). Narrowing the gap for bioplastic use in food packaging: an update. Environmental science & technology, 54(8), 4712-4732.)

능 개선에 힘입어 2017년 플라스틱 시장의 1% 미만을 차지했던 바이오 플라스틱 수요가 2030년에는 40% 이상을 차지할 것으로 예상된다. 그 중에서도 식품 포장재 분야가 생분해성 바이오 플라스틱 사용에 60%를 차지하고 있다.

2018년 European Bioplastics market data에 의하면, 유연하고 단단한 포장재 용도로 바이오 플라스틱이 가장 많이 사용됐으며, bio-PET 및 bio-PE와

같은 비분해성 바이오 플라스틱은 주로 단단한 포장재로 사용되었다. 반면, 전분을 포함한 열가소성 플라스틱 및 PLA 등은 연포장에 사용되고 있다.

식품, 포장재, 환경 간 상호 작용이 활발하게 일어날 수 있으므로 식품 포장용 재료로 사용하기 위해서는 다양한 요구 물성(기계적, 열적 특성 및 차단성, 공정성 등)을 만족해야 한다. 특히 포장재의 용도에 따라 요구되는 물성이 매우 다양하

며 바이오 플라스틱 소재가 이러한 물성과 기능성을 만족하기 위해서는 새로운 연구 개발 및 기술 혁신이 필요하다.

* 경질 포장재는 취급 및 운송 하중을 견딜 수 있을 만큼의 강성을 가져야 하며, 연포장은 유연하고 견고해야 한다.

* 스낵, 커피와 같은 건조식품을 보관하기 위해서는 차단성이 높은 포장에 필요하다.

* 반대로 신선한 과일이나 야채와 같은 즉석 식품은 신선함 유

지를 위해 통기성 포장에 필요하다. 또한 보관 및 취급(냉동, 전자레인지 사용 등) 조건은 재료의 기계적 및 열적 특성에 대한 이해를 필요로 한다.

2) 식품 포장재 분야에서의 바이오 플라스틱 연구 동향

식품 포장재 분야에서 요구하는 다양한 물성 및 기능성을 만족하기 위해 바이오 플라스틱을 개량하는 연구들이 주로 이루어지고 있다. 요구되는 주요 물성에는 높은 기계적 물성, 열적 안정성, 기체 차단 성능, 공정성 등이 대표적이다.

(기계적 물성 강화) 취성(brittleness)과 강성(rigidity)은 기존 바이오 플라스틱의 전형적인 문제이며 이를 해결하기 위해, 고분자 사슬의 이동성을 증가시켜 유리 전이 온도를 낮추고 유연성을 향상시키는 external/internal 가소화(plasticization) 기술 등이 시도되고 있다.

external plasticization(외부 가소화) 기술은 고분자 수지에 가소제를 물리적으로 섞는 것으로 비교적 간단하지만 가소제가 플라스틱 또는 폴리머로부터 분리

되어 용출되는 문제가 있다. internal plasticization(내부 가소화) 기술은 두 번째 모노머를 폴리머 구조에 공중합 하거나 grafting하여 고분자 사슬의 배열을 방해함으로써 더 유연하게 만드는 방법을 의미한다. 이는 external plasticization 보다 유연성과 강도가 높고 가소제 용출 문제가 없기 때문에 더 효과적인 방법이다.

South China University of Technology의 Chuanfu Liu 교수 연구 결과에 따르면, 헤미셀룰로오스를 transesterification을 통해 vinyl laurate로 가소화시킨 경우 인장 신율이 200% 향상하였으며 우수한 기체 및 수분 차단성이 있음을 확인할 수 있다. 또한 cellulose, clays, carbon nanomaterials와 같은 필러를 강화제로 넣어 바이오 플라스틱의 기계적 물성을 증가시키는 연구가 진행되고 있다. (nanocellulose 사용한 우리 팀 논문 내용+그림) 또한, 결정화 속도 혹은 결정화도를 증가시킴으로써 PLA의 기계적 강도를 증가(25% 증가)시키거나 공정 시간을 줄이는 시도가 있었다. 결정화도가 증가한 PLA

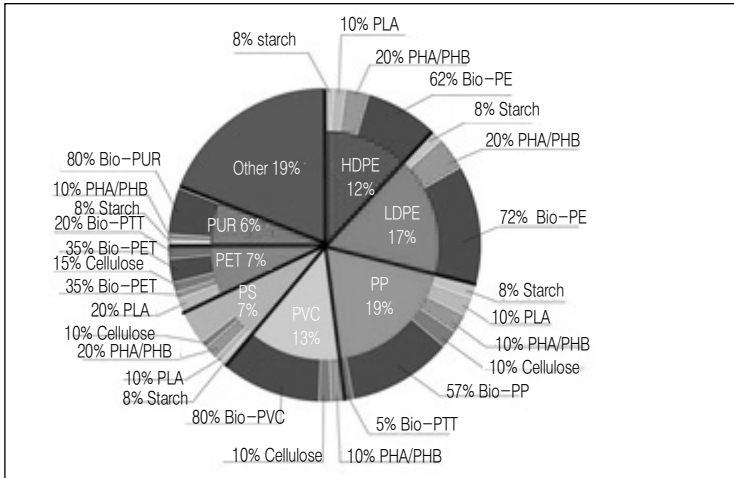
는 deformation이 일어나는 온도 역시 30% 정도 상승했다.

(열적 안정성 강화) 화학적 개질 혹은 grafting을 통해 열적 특성을 증가시키는 연구도 있다. 대표적인 바이오 플라스틱인 PLA나 PHAs의 경우, 그들의 linear molecule structure 때문에 열적 안정성이 낮고 결정화도가 높다는 문제점이 있다. 따라서 이를 해결하기 위해 고분자 자체를 개질하거나 nanofillers를 첨가하는 방법들이 시도되고 있다.

하나의 예로 Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)에 1wt% TiO₂ nanoparticle을 첨가하자 PHBV의 열적 특성이 좋아졌을 뿐 아니라, 투명성 및 차단성 역시 증가했다. 이처럼 열 안정성이 높아진 재료는 전자레인지에 사용할 수 있는 포장재 개발 등에 사용될 수 있다.

(기체 차단성 증가) 포장용 재료로서 가장 중요한 성질 중 하나인 차단성을 높이기 위해 다른 barrier plastics를 적층하거나 coating을 통해 metallization을 하는 방법들이 사용되고 있다. 여기서 다른 barrier plastics

[그림 9] 바이오 플라스틱의 기술적 대체 가능성



출처 : (Spierling, S., Knupffer, E., Behnsen, H., Mudersbach, M., Krieg, H., Springer, S., ... & Endres, H. J. (2018). Bio-based plastics—A review of environmental, social and economic impact assessments. *Journal of Cleaner Production*, 185, 476–491.)

을 적층 (lamination) 하는 방법은 대부분 비분해성 플라스틱인 PP, PE 등을 사용하기 때문에 제품이 최종 제품이 생분해되지 않는다는 단점이 있다.

* aluminum oxide나 silicon oxide를 PLA에 적층하게 되면, 아무 처리하지 않은 PLA 필름에 비해 약 8~10배, 6~8배 이상으로 산소 및 수분 차단성이 증가함을 확인한 연구도 있다. 또한, 나노필러를 넣음으로서 필러 네트워크를 형성하거나 수분이나 산소가 투과할 수 있는 경로를 길게 만들어서 수분/가스의 확산을 늦추는 기술 역시 시도되고 있다.

* nanoclay 혹은 zeolite를 전분

기반의 필름에 넣어 수분, 가스 투과도를 낮춘 시도가 있었다. 하지만 상용화 가능성은 낮다. 지방이나 장쇄 지방산, 왁스와 같은 소수성 물질을 바이오 플라스틱에 넣어서 수분 차단 성능을 높이는 연구가 있었다. 또한, 가교밀도를 높이거나 고분자의 결정화도를 증가시켜 수분이나 가스가 투과할 수 있는 free volume을 줄이는 시도도 있었다. 하지만 이런 시도는 아직까지 lab scale 수준에 머물고 있다.

(공정성) 낮은 열적 안정성 및 높은 결정화도를 가진 PLA나 PHAs와 같은 바이오 플라스틱은 열 가공이 어렵고 공정 윈도

우가 매우 좁다는 한계가 있다. 이러한 공정성을 개선하기 위해 long chain branching, grafting, cross-linking과 같은 방법들이 시도되고 있다.

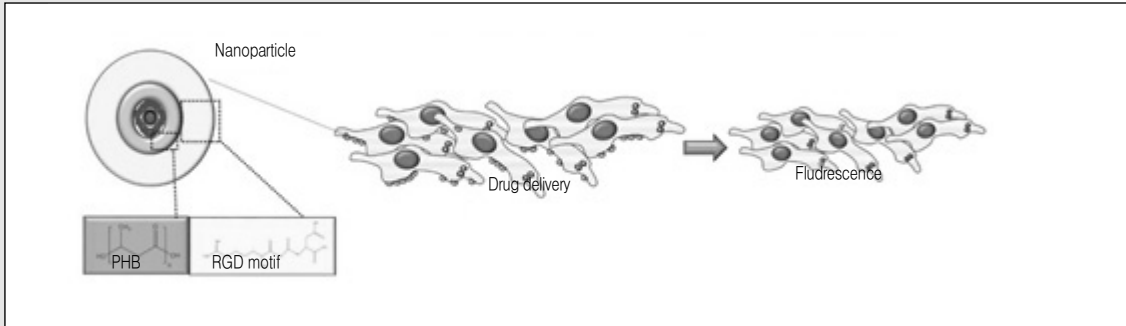
* PLA에 tris-(nonylphenyl)phosphite, polycarbodiimide, epoxy-functionalized oligomeric acrylic copolymer와 같은 chain extenders를 넣어주게 되면 PLA의 고온에서의 점도 및 melt strength가 증가하면서 공정성이 개선되는 특징을 보였다.

* 이러한 방법은 고분자의 분자량 증가를 통해 고분자 사슬 간 엉킴을 유발하고 열 가공 중에도 이러한 사슬 간 엉킴이 풀어지는 것을 지연시키는 효과가 있다.

그 외에도 가소제나 elastomers 등을 PLA/PHA와 섞어 가공성을 높이는 방법들이 있다.

* PHB에 대표적 가소제인 epoxidized soybean oil(ESO), acetyl tributyl citrate, poly(ethylene glycol) 등을 섞어주게 되면 가공성이 증가함을 확인하였다. 다른 바이오 플라스틱인 thermoplastic starch (TPS), PLA 등에서도 유사한 효과가

[그림 10] Polyhydroxybutyrate-Arg-Gly-Asp-oligopeptide (PHB-RGD) 기반으로 제조한 나노파티클 및 이들의 약물 전달 과정 scheme



출처 : (Kim, H.N.; Lee, J.; Kim, H.Y.; Kim, Y.R. Enzymatic synthesis of a drug delivery system based on polyhydroxyalkanoate-protein block copolymers. Chem. Commun. 2009, 7104-7106.)

관찰된다.

이와 같은 바이오 플라스틱 기술 혁신이 계속해서 이루어진다면 멀지 않은 미래에는 현재 사용되고 있는 상용플라스틱이 모두 바이오 플라스틱으로 대체될 수 있을 것이다.

(2) 바이오메디컬 및 조직공학 분야에서의 바이오 플라스틱

지난 50년 동안 생분해성 바이오 플라스틱을 바이오메디컬

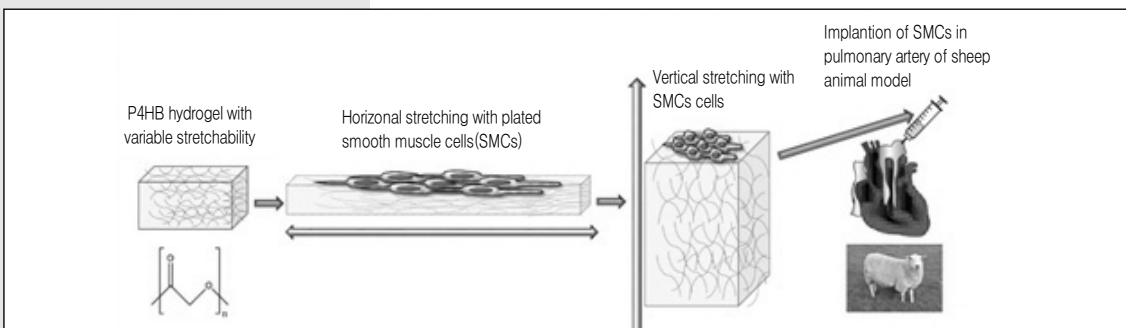
및 조직공학 등에 사용하고자 하는 연구가 활발하며, PLA나 PHAs, PCL, PBS 등을 약물전달용 운반체 개발이나 세포 성장을 위한 bioscaffold 제조에 사용하려는 시도가 있었다.

PHA를 약물전달시스템 (drug delivery system, DDS)에 사용하려는 시도가 2000년대부터 있었다. 2009년 Chemical Communications에 실린 논문에 의하면, PHA synthase

(PhaC)의 DNA 서열 끝에 oligopeptidic RGD motif 서열을 추가해 RGD motif를 가지고 있는 PHB를 생산했다. 이를 이용해 drug을 포함하는 PHB 나노파티클을 형성하였으며, 나노파티클 표면에 존재하는 RGD peptide를 통해 세포 부착 및 세포 내 전달이 일어남을 형광 현미경을 통해 확인하였다.

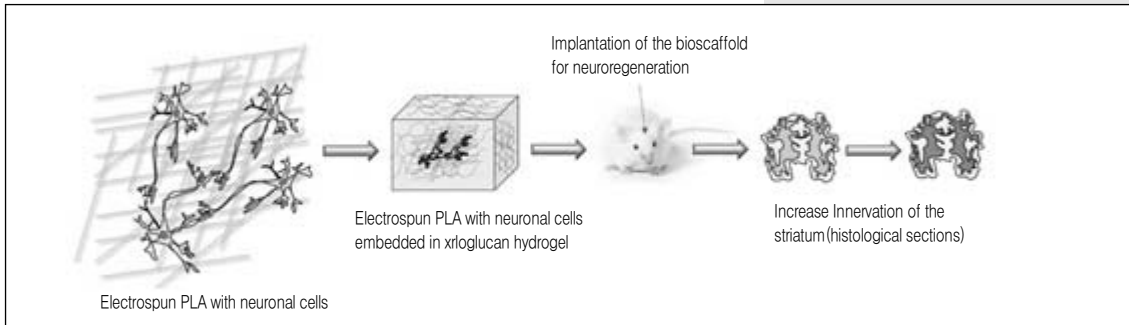
PLA나 Poly-lactic-co-glycolic acid (PLGA)로 만들어진 나

[그림 11] Cyclic stretching이 가능한 탄성중합체로서의 P4HB 기반 하이드로젤 및 in vivo 응용



출처 : (Masoumi, N.; Copper, D.; Chen, P.; Cubberley, A.; Guo, K.; Lin, R.Z.; Ahmed, B.; Martin, D.; Aikawa, E.; Melero-Martin, J.; et al. Elastomeric Fibrous Hybrid Scaffold Supports In Vitro and In Vivo Tissue Formation. Adv. Funct. Mater. 2017, 27.)

[그림 12] PLA/하이드로겔 scaffold에 로딩된 신경 세포를 이용해 신경 재생에 이용한 실험



출처: (Wang, T.Y.; Bruggeman, K.F.; Kauhausen, J.A.; Rodriguez, A.L.; Nisbet, D.R.; Parish, C.L. Functionalized composite scaffolds improve the engraftment of transplanted dopaminergic progenitors in a mouse model of Parkinson's disease. *Biomaterials* 2016, 74, 89–98.)

노파티클을 약물전달체로 사용한 연구도 있다. 이들 두 고분자는 우수한 biocompatibility와 bioavailability를 가지고 있어 DDS 전달체로 사용된다.

* 소수성 PLA core와 친수성 polyethylene glycol(PEG) outer shell에 prostate specific membrane antigen(PSMA)를 달아 만든 나노파티클(BIND-014)은 실제 전이성 암환자를 대상으로 하는 1기 임상시험에서 target으로 한 solid tumor에만 특이적으로 docetaxel drug을 전달할 수 있는 것으로 확인되었다.

* PLGA-PEG nanoparticle에 dual drug(cisplatin, paclitaxel)을 담지한 경우에도 암세포 억제 효과가 있는 것을 확인하였다.

바이오 플라스틱을 세포 배양을 위한 scaffold 소재로 사용하는 연구도 있다. 특히 PLLA는

세포 실험에서 골세포 분화에 긍정적인 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 그에 따라 PLA로 만든 scaffold에 RGD peptides를 달아 세포 부착을 촉진하기도 한다. (Gutierrez-Sanchez, M.; Escobar-Barríos, V.A.; Pozos-Guillen, A.; Escobar-García, D.M. RGD-functionalization of PLA/starch scaffolds obtained by electrospinning and evaluated in vitro for potential bone regeneration. *Mat. Sci. Eng. C-Mater.* 2019, 96, 798~806.)

* 미국의 Tephra Inc.는 PHAs 중 유일하게 메디컬 분야에서 요구하는 기계적 물성을 만족시킬 수 있는 poly-4-hydroxybutyrate(P4HB)를 다양한 메디컬 소재로 응용하는 연구를 수행하고 있다. 하버드 메디

컬스쿨의 Mayer 교수 연구팀은 P4HB를 이용해 만든 광가교 하이드로젤을 이용해 cyclic stretch가 가능한 scaffold를 만들고, 이에 근육세포를 배양하여 양의 폐동맥에 적용한 사례가 있다. 이렇게 적용된 P4HB 하이드로젤은 별다른 거부반응 없이 host tissue와 잘 동화되는 것이 확인됐다.

호주 멜버른 대학의 Parish 교수 연구팀은 PLA/하이드로겔 복합체에 신경세포 재생을 촉진하는 호르몬(glial-derived neurotrophic factor, GDNF)을 로딩하여 이를 파킨슨병 동물 모델에 주입하여 신경 재생을 돕는 연구를 수행했다. 이들 복합체는 뇌에서 숙주 면역 반응을 일으키지 않았고 이식된 동물의 생존율이 향상됨을 확인하였다. [6]