

생분해성 고분자의 개발 기술과 전망 2

한라대학교 신소재화학공학과 심재호

생분해성 수지의 특성

1

❖ 미생물 생산계 고분자

- 미생물은 단백질, 핵산, 다당류 등을 만들며, 유기물을 섭취하여 양분으로 저장 또는 배설물의 형태로 고분자물을 생산한다.
- 이러한 탄수화물의 생분해성 고분자는 토양 중의 미생물에 의하여 쉽게 분해되며, 공기존재하에서 CO₂와 물로 분해되고 공기가 차단된 조건하에서는 메탄과 물로 분해가 된다.
- 하지만 생산량에 제약이 많을 뿐만 아니라 분자량 면에서도 범용수지로 사용하기에는 부족한 경우가 많다.

2

❖ 천연물계 고분자

- 천연 고분자는 곡물에서 추출되는 전분, 곡물의 잎이나 갈대 등에서 유래되는 Cellulose 그리고 게, 새우 등의 껍질에서 유래되는 키틴질과 Protein 등이 있다.
- 일반적으로 천연계 고분자는 합성 고분자나 미생물 생산 고분자에 비해 플라스틱 가공성은 떨어지나 가격이 상대적으로 매우 저렴
- 천연계 고분자 중 전분이 생분해성 원료로 가장 많이 실용화
- 전분은 지구상에서 녹색 식물이 존재하는 한 무한하게 공급될 수 있는 무독성의 천연계 원료가 장점

3

❖ 화학 합성계 고분자

- 고분자 주쇄에 amide, ester와 같은 가수분해 가능한 결합이 있는 화합물의 중합에 의해 만들어 짐
- 합성고분자는 물성 조절이 자유로워 매우 이상적인 방법으로 판단되나, 아직은 단가가 높은 편
- 생분해성 합성 고분자에는 PCL, PLA, Diol/Diacid계Aliphatic polyester, PGA 등 다양한 종류가 있다.

생분해성 수지의 분해특성

1

고분자 주쇄에 가수분해 가능한 결합이 있어야 한다.

2

미생물의 접근이 쉽도록 친수성의 segment가 있어야 좋다.

3

미생물의 접근이 쉽도록 비정형 고분자가 유리하다.

4

가교나 가지가 있는 구조보다 선형의 고분자가 유리하다.

5

방향족 사슬 보다는 지방족 사슬이 유연성이 좋아 분해성이 더 좋다.

대표적인 수지 : poly(glycolic acid), polylactic acid poly(α -hydroxy acid)
poly(ϵ -caprolactone), polypeptide, phosphazene, polyanhydride

생분해성 수지의 물성향상

- ✓ 대표적인 생분해성 수지인 폴리유산(PLLA)는 미국의 카길 다우사의 대량생산에 의한 저가격화로 주로 식품포장재로 사용되고 있다.
- ✓ 최근에는 '생분해성' 뿐만 아니라 '재생가능 자원으로 생기는 생산성'이라는 점이 부각되고 있다.
- ✓ **'카본뉴트럴'** : 원료인 식물이 광합성에 의해 흡수하는 탄소는 대기중에 존재하는 CO₂이기 때문에 생분해 수지를 사용 후 소각처리 해도 대기 중으로 돌아가기 때문에 CO₂의 증감은 없다는 견해가 재생가능자원으로 생산되는 생분해성 고분자재료의 존재 의미를 더해주고 있다.



- ① 낮은 내열성 (HDT)
- ② 낮은 강도 등의 역학적 특성
- ③ 높은 물질투과성(Barrier)
- ④ 낮은 생분해 속도

보완

1. 내열화 및 고강도화
2. 나노컴포지트화
3. 스테레오 콤플렉스화

생분해성 수지의 물성향상

1. 내열화 및 고강도화

내열성이 낮은 이유는 강직한 방향족부분이 없거나 적기 때문에 생분해성 폴리에스테르의 분자운동성이 높다는 것을 들 수 있다. 해결방법으로는 ① 가교화, 복합화 및 고결정화 등이 있고 ② 중합시에 중합촉매, 존재 모노머량, 수분의 제거와 래디컬 포착제의 첨가 등이다.

이들에 의해 열가공 프로세스에서 분해를 억제하고 분자량 저하를 최소한으로 하는 일이 가능하면 재료의 고강도화 가능.

2. 나노컴포지트화

클레이(Clay)를 사용한 PLA 나노컴포지트재료의 역학적 특성에서 4wt%의 몬모릴로나이트를 첨가하는 것에 따라 단순 PLA와 비교해서 탄성율이 최대 1.2배, 강도가 최대 1.5배가 되며 중간하중(0.98MPa)에서 열변형 온도가 PLLA와 비교해서 약 40℃ 높아질 수 있다.

생분해성 수지의 물성향상

3. 스테레오 콤플렉스화

스테레오 콤플렉스는 PLA에만 적용할 수 있는 특수한 방법. PLA는 모노머 단위로 부제탄소 원자를 포함해, 가장 광학순도가 높은 것으로 L체의 젓산만으로 된 폴리(L-젓산) PLLA와 D체의 젓산만으로 된 폴리(D-젓산) PDLA가 있다.

이들 블렌드에 의해 결정격자 중 PLLA와 PDLA가 상호 충전된 스테레오 콤플렉스결정(라세미 결정)이 생성된다. 스테레오 콤플렉스 결정의 T_m 은 PLLA 혹은 PDLA 단독으로 형성되는 결정(호모결정)의 T_m 보다 약 50°C 높다. 스테레오 콤플렉스 결정의 T_m 미만에서는 가교점으로서 움직이고, 분자사슬의 유동을 억제한다.

이상의 결과는 PLLA와 PDLA를 블렌드해서 종래의 PLLA보다 내열성이 높은 재료를 제작할 수 있다는 것을 나타낸다.

일본에서는 최근 PLLA와 PDLA의 블렌드가 스테레오 콤플렉스 결정의 T_m 을 넘은 온도영역에서 락티드생성에 의한 열분해를 억제하는 것을 밝혔다.