

폴리락트산의 물성 향상 기술

Current Strategies for High-Performance Poly(lactic acid) (PLA)

김혜인[†] · 허서정[†] · 김희중 | Hyein Kim · Seo Jeong Hur · Hee Joong Kim

Polymer Science & Engineering, Inha University,
100 Inha-ro, Incheon 22212, Korea
E-mail: heejoong@inha.ac.kr

[†]These authors contributed equally.

1. 서론

현대 사회를 “플라스틱 시대”로 일컬을 만큼 플라스틱 소재는 일상 생활부터 첨단 소재에 이르기까지 널리 활용되는 소재이다. 현재 일반적으로 사용되는 플라스틱은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등 석유화학 기반의 난분해성 플라스틱이다. 현재 대부분의 폐플라스틱이 소각 또는 매립되고 있으며, 매년 해양에 버려지고 있는 폐플라스틱은 830만 톤에 달한다. 해양에 유기된 폐플라스틱의 경우 마이크로 및 나노 입자 크기의 미세플라스틱 형태로 변화하여 생태계 파괴와 식재료 안전의 위협 등 다양한 부정적 결과를 초래할 수 있다.¹ 미세플라스틱은 재활용 기술 발전을 통한 해결에 한계가 있어 근본적인 해결책을 마련하는 것이 시급하다.

이러한 미세플라스틱 문제의 해결책 중 하나로 생분해 플라스틱이 대두되었다. 대표적인 생분해성 플라스틱으로는 셀룰로오스(cellulose), 전분계 고분자(starch), 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트(polybutylene adipate terephthalate, PBAT) 등이 있다. 그 중 가장 대표적인 생분해성 고분자 중 하나는 폴리락트산(poly(lactic acid), PLA)으로 재생가능한 원료로부터 합성 가능하며 물성이 우수하고 가수분해가 가능해 기존 플라스틱 소재의 생분해성 대체재로 주목받았다.²⁻⁴ 하지만 반강성(semirigid) 사슬과 낮은 사슬 얽힘으로 인해 낮은 연성과 취성을 갖는다는 단점이 있다. 이러한 이유로 활용되는 분야가 매우 제한적이다.⁵ 이러한 한계점을 극복하기 위한 다양한 연구들이 진행되고 있으며, 본 특집에서는 폴리락트산 소재에서 취성을 극복하고 연성을 향상시키는 최신 연구 동향을 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 폴리락트산의 블렌딩 또는 복합화 연구

폴리락트산의 연성을 향상시키는 가장 간단하고 경제적인 방법 중 하나는 가소제를 첨가하여 고분자 사슬에 유연성을 부여하거나 높은 인성(toughness)을 가지는 다른 생분해성 고분자 소재와 블렌딩하는 것이다.

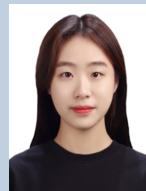
Author



김혜인

2023
2023-현재

인하대학교 고분자공학과 (학사)
인하대학교 고분자환경융합공학
전공 (석사과정)



허서정

2023
2023-현재

인하대학교 고분자공학과 (학사)
인하대학교 고분자환경융합공학
전공 (석사과정)



김희중

2011
2017
2017-2022
2022-현재

성균관대학교 고분자시스템공학과 (학사)
서울대학교 화학생물공학부 (박사)
University of Minnesota, 화학재료공학과 (Post-Doc.)
인하대학교 고분자공학과 조교수

가소제는 플라스틱의 유연성, 연신율 등을 향상시키기 위해 사용되는 플라스틱 첨가제의 일종으로, 고분자 사슬의 이동성을 증가시켜 유연성과 가공성을 향상시킬 수 있다.⁶ Weder 연구팀에서는 헥실아세테이트(hexyl acetate)계 가소제를 포함하는 폴리우리아포름알데하이드(polyurea-formaldehyde) 마이크로캡슐(microcapsule, MC)과 폴리락트산을 블렌딩하여 강성은 기존 폴리락트산과 유사하게 유지하면서 유연성을 대폭 향상시켰다(그림 1).⁷ 해당 복합체는 낮은 변형률에서는 기존 폴리락트산이 가지는 강함 강성을 나타내었고, 높은 변형률에서는 마이크로 캡슐의 파열로 인해 방출된 가소제 효과로 인성과 신장률(extensibility), 파단 연신율이 기존 폴리락트산에 비해 20~25배 증가하였다.

Ning Yan 연구팀은 PLA의 연신율과 생분해성을 향상시키기 위해, 바이오매스 기반의 생분해성 대두유(soybean oil)와 전분 말레이트(starch maleate)를 이용해 폴리락트산과 블렌딩했다.⁸ 대두유 내의 탄소-탄소 이중결합을 에폭시화하여 PLA 사슬 말단 및 전분 말레이트의 수산화기 또는 카르복실기와 화학적 결합을 형성하였다(그림 2). 해당 화학 결합을 통해 폴리락트산의 사슬 길이가 길어지는 동시에 유동성이 증가하는 효과가 나타나 연신율이 대폭 증가하였다. 해당 복합체는 구성 성분이 모두 생분해가 가능할 뿐 아니라 기체 투과도가

낮아 친환경 생분해성 포장재로의 응용 가능성이 있음을 시사했다.

폴리락트산을 고무와 같은 탄성체와 혼합하는 전략도 있으나, 대부분의 연구에서 충격강도는 향상되는데 반해 인장 강도가 크게 감소하는 한계가 있었다. 이러한 한계를 극복하기 위해 Yukun Chen 연구팀에서는 탄성체에 실리카(SiO_2)를 첨가해 탄성체 간 얽힘을 유도하여 높은 인장 강도의 탄성체를 제조했다. 위의 실리카-탄성 복합체를 폴리락트산과 블렌딩하여 우수한 충격강도와 인장강도를 동시에 구현하였다.⁹ 복합체 필름을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였을 때 밝은 부분과 어두운 부분은 각각 폴리락트산과 탄성체의 위상을 나타내며, 점으로 표시된 부분은 실리카의 위상이다(그림 3). 실리카 함량이 증가하면 실리카가 탄성체 계면에서 PLA쪽으로 이동하는 것으로 볼 수 있으며, 이를 통해 실리카가 상용화제 역할을 수행함을 알 수 있다.

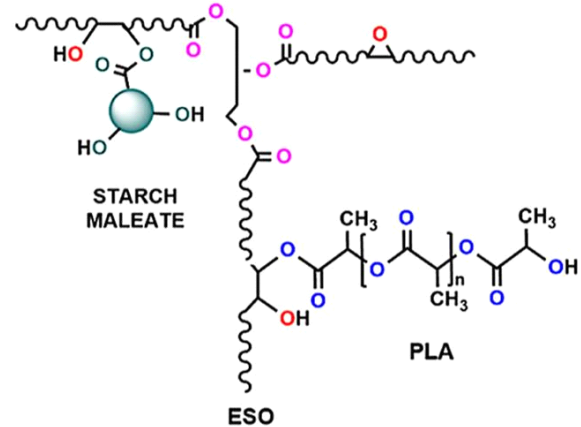


그림 2. 폴리락트산/대두유/전분 말레이트의 화학적 결합 모식도.

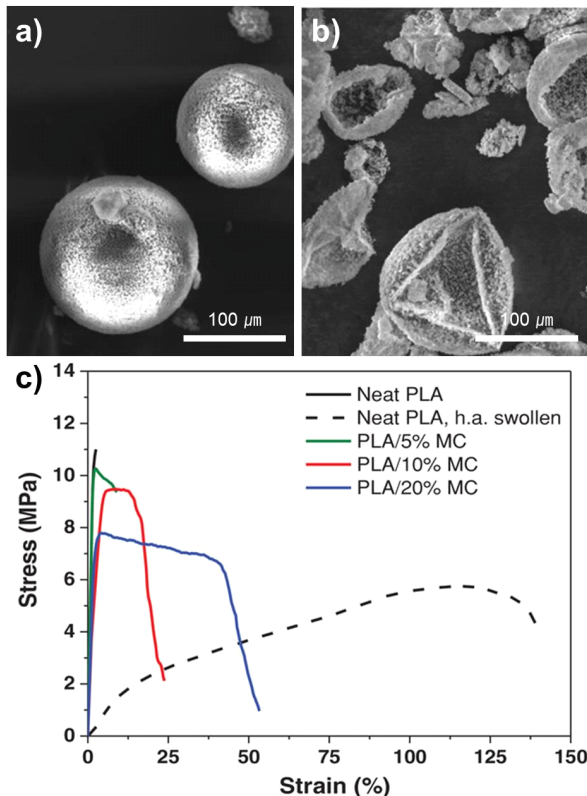


그림 1. (a) 가소제를 포함하는 마이크로 캡슐 및 (b) 가소제가 방출된 후 마이크로 캡슐의 SEM 사진, (c) 폴리락트산/마이크로 캡슐 블렌드의 인장시험 결과.

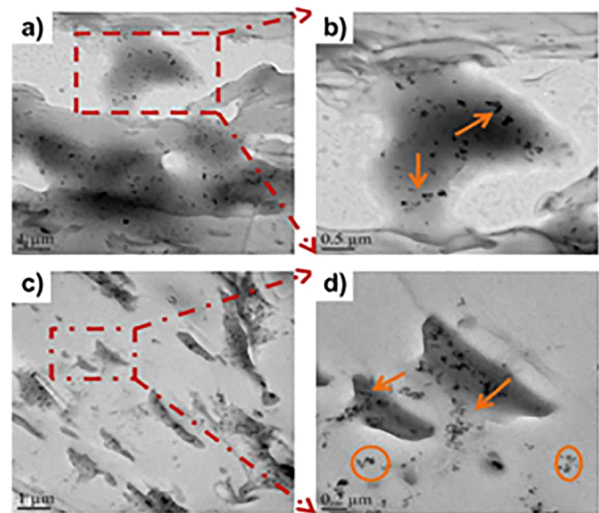


그림 3. 실리카/탄성체/폴리락트산 복합체의 TEM 사진: (a,b) 실리카 0.5%, (c,d) 실리카 3%(탄성체:폴리락트산 = 3:1).

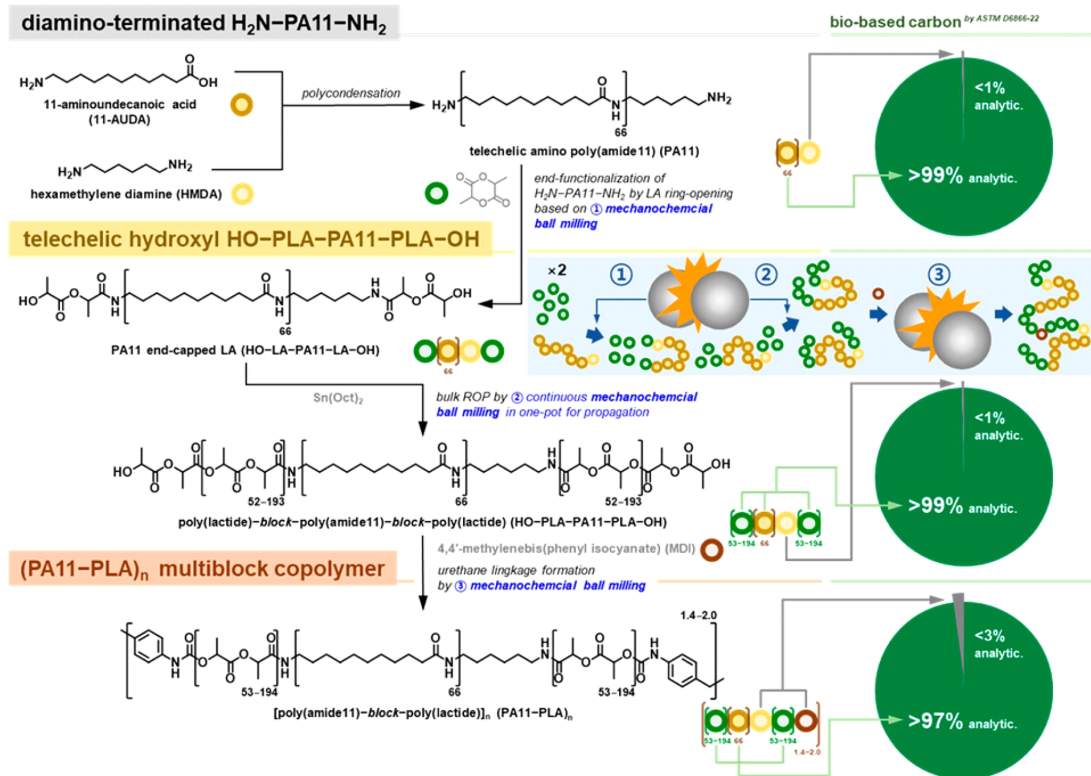


그림 4. 볼밀링을 이용한 폴리아마이드-폴리락트산 다중블록 공중합체 합성 모식도.

2.2 공중합을 통한 폴리락트산의 물성 향상

2.1에서 기술한 블렌딩 기법의 경우 시간이 지남에 따라 작은 유기분자가 침출되거나, 고분자간 상분리가 발생하여 물성이 저하되는 한계가 존재한다.^{10,11} 이러한 한계를 극복하기 위해 연성 또는 취성을 가질 수 있는 단량체와 락트산(lactic acid) 또는 락타이드(lactide)를 동시에 중합하는 폴리락트산 공중합체에 관한 연구가 수행되었다.

한국화학연구원의 신지훈 박사 연구팀은 피마자유에서 추출가능한 지방족 아미노산 원료 및 락트산 유도체와 공중합을 통해 폴리아마이드(polyamide 11, PA11)와 폴리락트산 마디를 가지는 다중블록 공중합체를 합성했다.¹² 공중합에 사용된 폴리아마이드는 높은 항복응력(~50 MPa)과 파단신율(~300%)을 가질 뿐만 아니라 높은 열 안정성 및 내화화성을 가지므로 공중합을 통해 취성 및 전반적인 물성을 개선할 수 있을 것으로 예측했다. 해당 공중합체는 볼밀링(ball milling)을 통해 다중블록으로 합성되었다(그림 4). 다중블록 공중합체는 높은 인장 강도 및 연성율을 동시에 나타내었으며, 폴리락트산의 함량이 적어질수록 점탄성 특성이 증가하였다. 이는 폴리락트산 사이에 존재하는 폴리아마이드의 높은 결정성으로 인한 효과이다. 해당 연구를 통해 폴리락트산이 결정성 고분자와의 블록 공중합체 형성을 통해, 취성이 개선될 수 있음을 시사하였다.

당 연구팀은 선형 블록 공중합체가 아닌 측쇄 멀티그래프트(빗살형) 공중합체 합성을 통해 물성을 개선하는 연구도 수행하였다.¹³ 주쇄는 폴리올레핀 계열의 탄성체인 이소부틸렌-이소프렌 고무이며, 주쇄 내의 탄소-탄소 이중결합의 산화 반응을 통해 유도된 히드록시기를 이용하여 그로부터 결정성 폴리락트산을 합성하였다(그림 5). 가지형 멀티그래프트 공중합체의 경우 선형 공중합체와 비교했을 때 상대적으로

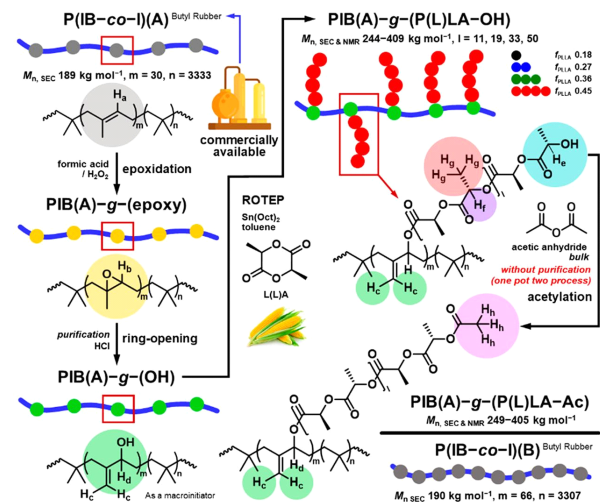


그림 5. 빗살형 폴리이소부틸렌-폴리락트산 공중합체의 합성 모식도.



그림 6. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(PHBV)-poly(D,L-lactic acid)(PDLA) 공중합체로 poly(L-lactic acid)(PLLA) 복합 재료 제조 과정.

개선된 파단 변형률(> 2000%)과 탄성 회복률을 보였다. 또한, 결정성 폴리락트산의 함량이 증가함에 따라 인장강도와 파단신율, 인성이 동시에 증가했다. 이는 가지형 고분자 구조에 따른 높은 분자량과 블록 공중합체가 가지는 구상 또는 타원형의 상분리 구조에 기인한다. 해당 연구를 통해 블록 공중합체의 위상 구조제어에 따라 폴리락트산의 물성 제어 및 향상이 가능함을 확인하였다.

Hong Wu 연구팀에서는 생분해성 지방족 폴리에스터와 폴리락트산의 교환에스터 반응을 통해 공중합체를 합성한 후 이축 압출기를 이용해 결정성 폴리락트산과 고분자 블렌드를 제조했다.¹⁴ 공중합된 지방족 폴리에스터 소재는 높은 유연성과 강도를 가지고 있어 합성된 공중합체 또한 개선된 물성을 보였다.¹⁵ 결정성 폴리락트산과 블렌딩하는 과정에서 낮은 혼화성을 보완하기 위해 계면 접착을 유도하고 입체결합 (stereo-complex)을 형성할 수 있는 계면 입체결합 결정체 (interfacial stereocomplex crystallites, i-SCs)를 첨가했다 (그림 6). 해당 전략을 통해 소재간 계면 접착력을 높여 연성을 크게 향상시켰다.¹⁶ 특히, 이 복합체는 분자의 이동성을 제한하는 규칙적인 배열 구조를 가지더라도 분자 사슬간 높은 상호 작용을 통해 뛰어난 유연성을 보인다.

3. 결론

본 특집에서는 폴리락트산의 블렌딩, 복합화, 화학구조 변화를 통해 기존 폴리락트산이 가지는 취성을 개선하는 최신 연구를 소개하였다. 생분해 플라스틱은 기존의 난분해 플라스틱에 비해 생산단가가 훨씬 높지만 최근 환경이슈와 ESG경영 등이 대두되면서 학교와 기업의 활발한 연구활동과 함께 이를 상업적으로 이용하려는 움직임이 많아지고 있다. 특히 폴리락트산의 경우 우수한 인장강도 및 기계적특성을 가져 차세대 생분해 대체플라스틱으로 주목받고 있지만, 낮은 연성으로 그 응용이 제한되고 있는 실정이다. 본 특집에서 소개한 바와 같이 폴리락트산의 취성을 극복하기 위한 연구들이 활발히 진행되어 가까운 미래에 난분해 플라스틱을 대체할

수 있기를 기대한다.

참고문헌

1. L. Reisman, A. Siehr, J. Horn, D. C. Batiste, H. J. Kim, G. X. De Hoe, C. J. Ellison, W. Shen, E. M. White, and M. A. Hillmyer, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **9**, 2736 (2021).
2. M. S. Singhvi, S. S. Zinjarde, and D. V. Gokhale, *J. Appl. Microbiol.*, **127**, 1612 (2019).
3. L. T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 820 (2008).
4. S. Saeidlou, M. A. Huneault, H. B. Li, and C. B. Park, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 1657 (2012).
5. M. Razavi and S. Q. Wang, *Macromolecules*, **52**, 5429 (2019).
6. M. Rahman and C. S. Brazel, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 1223 (2004).
7. W. Meesorn, C. Calvino, J. C. Natterodt, J. O. Zoppe, and C. Weder, *Adv. Mater.*, **31**, 1807212 (2019).
8. S. R. Goswami, S. S. Nair, X. Zhang, N. Tanguy, and N. Yan, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10**, 14185 (2022).
9. Y. T. Liu, L. M. Cao, D. S. Yuan, and Y. K. Chen, *Compos. Sci. Technol.*, **165**, 231 (2018).
10. A. V. Ruzette and L. Leibler, *Nat. Mater.*, **4**, 19 (2005).
11. N. Mulchandani, K. Masutani, S. Kumar, H. Yamane, S. Sakurai, Y. Kimura, and V. Katiyar, *Polym. Chem.*, **12**, 3806 (2021).
12. S. J. Hong, H. Jeong, J. S. Yuk, M. Park, G. Kim, Y. W. Kim, and J. Shin, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10**, 14523 (2022).
13. J. S. Yuk, E. Mo, S. Kim, H. Jeong, H. Gwon, N. K. Kim, Y. W. Kim, and J. Shin, *Macromolecules*, **53**, 2503 (2020).
14. P. F. Liu, Q. Zhang, H. Wu, S. Y. Guo, and J. H. Qiu, *Macromolecules*, **56**, 634 (2023).
15. H. Moustafa, N. El Kissi, A. I. Abou-Kandil, M. S. Abdel-Aziz, and A. Dufresne, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 20132 (2017).
16. Y. H. Guo, S. J. Peng, Q. W. Wang, X. D. Song, C. H. Li, L. C. Xia, H. Wu, and S. Y. Guo, *Indus. Eng. Chem. Res.*, **59**, 12096 (2020).