미세플라스틱의 현황과 대체제 연구동향 및 저감대책

류 광 현 · 김 현 중†
서울대학교 농업생명과학대학 환경재료과학전공

Research Trend on Substitutes and Strategies for the Current State of Microplastics

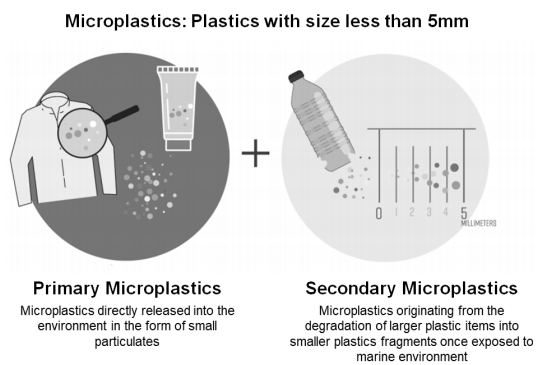
Kwang-Hyun Ryu and Hyun-Joong Kim†
Lab. of Adhesion and Bio-Composites, Program in Environmental Materials Science, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Gwanak, Seoul 08826, Republic of Korea

Abstract: 미세플라스틱은 폐플라스틱의 처리 과정과 일상생활 속에서 불가피하게 발생하며, 생태계에 악영향을 주고, 최종적으로 인체 내로 유입되어 들어온다. 자연환경 속 미세플라스틱의 양은 지속적으로 증가할 것으로 예측되며, 이에 대한 해결방안으로 생분해성 고분자를 이용한 난분해성 플라스틱의 대체제에 관심이 증대되고 있다. 그러나 생분해성 고분자(starch, PLA, PBAT, PBS, PHAs, PCL)는 기존 범용 플라스틱 대비 낮은 물성, 높은 생산비용이라는 단점이 있으며, 그 문제를 개선하기 위한 연구들이 이루어져 왔다. 또한 미세플라스틱의 발생을 효율적으로 저감할 수 있는 대책으로서 3R (reduce, recycle, reuse) 운동이 정부의 정책과 기업들의 제품개발로 활성화되고 있다. 이에 따라 본 총설에서는 미세플라스틱의 현황과 문제해결을 위한 대체제의 연구 동향 및 저감대책들에 대해 살펴보고자 한다.

Keywords: microplastics, biodegradable polymers, 3R waves

1. 서 론

미세플라스틱은 전 세계적으로 오염된 사례들이 보고되면서 새로운 환경문제로 떠올랐다. 미세플라스틱이란 지름이나 길이가 5 mm 이하인 플라스틱을 의미하며, 생성유형에 따라 Figure 1과 같이 2가지로 나누어 정의한다[1-3]. 미세플라스틱 발생량은 정확하게 측정하기 어려우나, 1차 미세플라스틱보다 2차 미세플라스틱의 발생량이 더 많을 것으로 예상되고 있다. 1차 미세플라스틱이 바다로 방출되는 양은 연간 약 1.5백만 톤으로 예상되며, 그 중 세탁과정에서 발생되는 합성섬유가 35%로써 가장 많이 차지하고 그 외에도 Figure 2와 같이 생성되고 있다[3]. 해양환경에서 발견되는

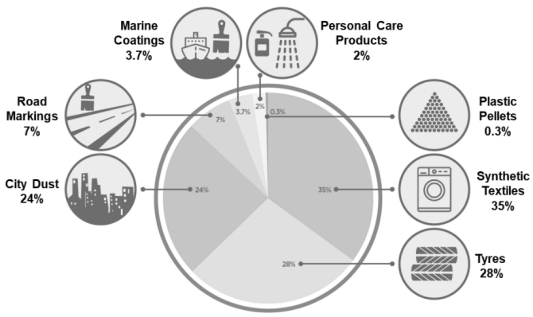


*출처: *Korea Maritime Institute*, **13** (2019); *IUCN* (2017).

Figure 1. 미세플라스틱의 정의[2,3].

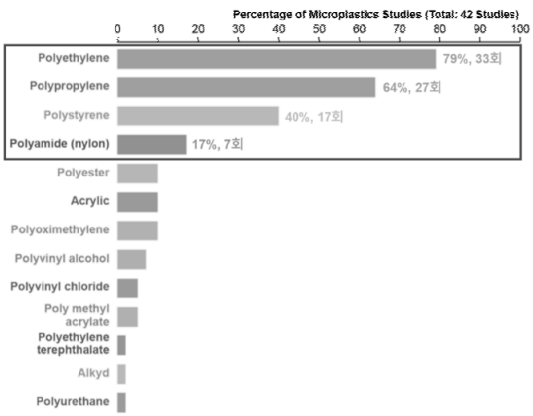
미세플라스틱의 종류는 Figure 3과 같으며, 42개의 보고된 사례 중 polyethylene (PE, 79%)이 33회로 가장 많이 발견되었고, 그 다음으로는 polypropylene (PP, 64%, 27회), polystyrene (PS, 40%,

저자 (E-mail: hjokim@snu.ac.kr)



*출처: *IUCN* (2017).

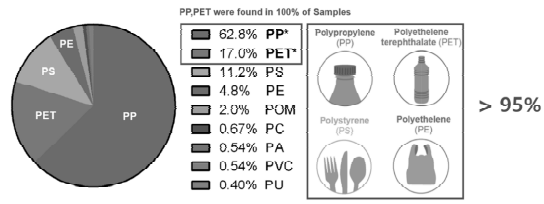
Figure 2. 바다로 방출되는 미세플라스틱 종류[3].



*출처: *Scientific American*, **4** (2018); *GESAMP*, **90**, 98 (2015).

Figure 3. 해양환경에서 미세플라스틱이 검출된 보고 횟수[4,5].

17회), polyamide (PA, 17%, 7회) 순으로 보고가 되었다[4,5]. 미세플라스틱은 해산물 섭취와 일상생활 속 일회용품 사용으로 인체 내로 유입되는데, 평균적으로 한 사람이 일주일에 미세플라스틱을 섭취하는 양은 약 5 g으로 신용카드 1장만큼 섭취한다고 보고되었다[6]. 인분을 채취하여 플라스틱을 분별해낸 결과, Figure 4와 같이 PP (62.8%), polyethylene terephthalate (PET, 17.0%), PS (11.2%), PE (4.8%) 순으로 발견되었다. 일상생활 속에서 많이 접하는 PP, PET는 모든 피실험자들에게서 검출되었으며 PP, PET, PS, PE가 검출된 플라스틱의 95%를 차지하였다[7]. 섭취 혹은 흡입된 미세플라스틱이 인체 내로 흡수되어 장기 및 혈관으로 투과될 가능성이 있다고 보고되지만, 정확한 상관관계를 파악하기 위해선 더 많은 연구가 필요하다[8].

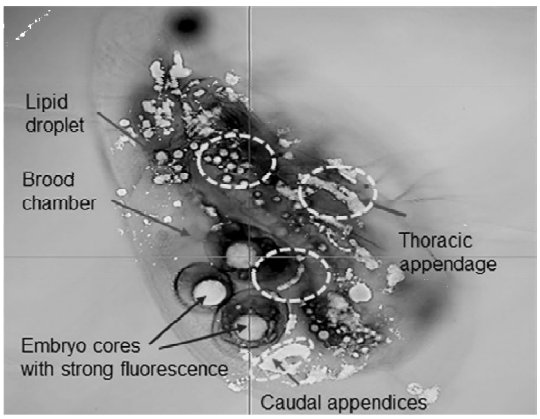


*출처: *Energy Res. Soc. Sci.*, **56**, 101229 (2019).

Figure 4. 인분을 통해 발견된 인체 내 미세플라스틱 성분[6].

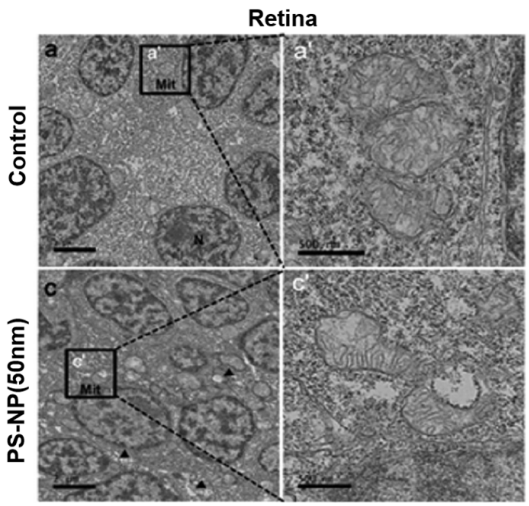
미세플라스틱은 크기가 큰 플라스틱이 주는 영향과는 다른 형태로 환경과 생물체에 악영향을 미친다. 큰 플라스틱이 이동할 수 있는 장소는 바다, 토양, 강 정도로 제한적이지만, 미세플라스틱은 바다[5,9], 토양[10], 강[11]뿐만 아니라 지하수[12], 대기 중으로 이동[13]이 가능하며, 생활 속의 소금[14], 해산물[1], 심지어 생수[15], 수돗물[16]에서까지도 발견될 정도로 광범위한 이동을 하여 환경을 오염시킨다. 또한 큰 플라스틱은 해양생물에게 상처, 얽힘, 질식 같은 가시적인 피해를 주었지만[16,17], 미세플라스틱은 장폐색, 영양분 섭취 부족으로 인한 에너지 할당 감소, 먹이 오인으로 인한 섭식 습관 변화, 성장과 번식의 감퇴와 같은 미시적인 악영향을 준다고 보고가 되었다[9]. Polystyrene nanoparticles (PS-NP)에 노출된 물벼룩은 Figure 5와 같이 체내에 미세플라스틱이 퍼지면서 생존율, 생식률이 감소하였으며, 배아는 낮은 부화율과 비정상적인 발달을 보였다[18]. 또한 산화스트레스와 전염증 반응을 일으키는 동시에 세포 내에 미토콘드리아를 공격하여 변형을 일으키는 것을 Figure 6과 같이 확인되었으며[8], 이로 인해 해양생물들의 성장과 운동성 감소에 영향을 준다고 보고되었다[19].

미세플라스틱이 생물체에게 악영향을 줄 수 있는 이유는 물리적, 화학적 관점으로 구분된다. 물리적인 이유로는 마이크로 이하의 작은 크기로 인해 체내 깊숙한 곳까지 침투가 가능하다는 점으로



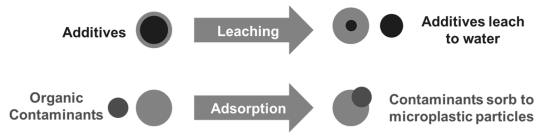
*출처: *Sci. Rep.*, **7**, 12095 (2017).

Figure 5. PS-NP에 노출된 물벼룩 체내에서 발견된 미세플라스틱[18].



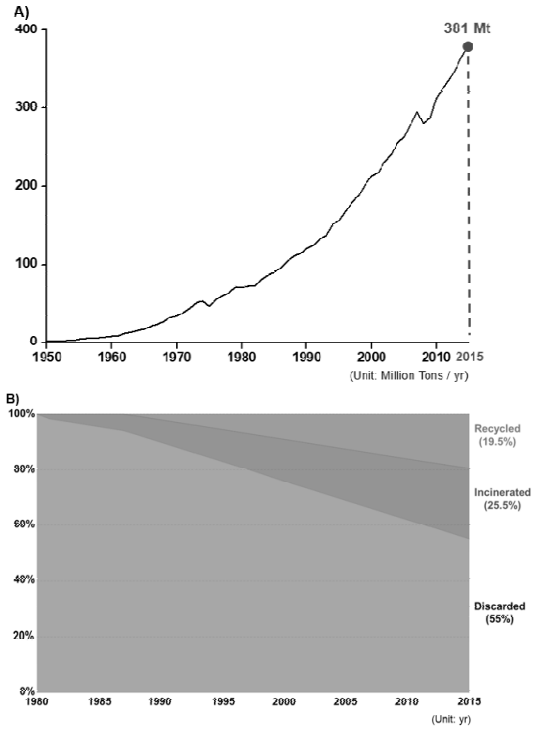
*출처: *Nanoscale*, **11**, 3173-3185 (2019).

Figure 6. PS-NP에 의해 변형된 미토콘드리아[8].



*출처: *EFSA Journal.*, **14**, e04501 (2016).

Figure 7. 미세플라스틱이 생태계에 악영향을 줄 수 있는 화학적 이유[20].

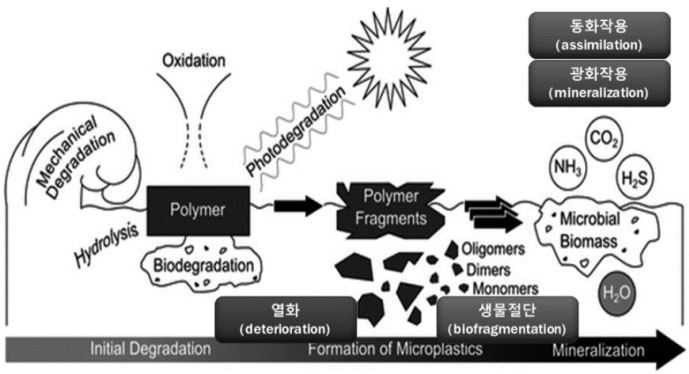


*출처: *European Union*, JRC110629 (2018); *Sci. Adv.*, **3**, 25-29 (2017).

Figure 8. (A) 전 세계 플라스틱 연간 생산량, (B) 전 세계 폐플라스틱 처리 방법의 변화[21,22].

써 포유류로 실험한 결과, 150 μm 이하의 입자는 장의 상피조직을 통과할 수 있다고 보고되었다. 110 μm의 PVC 입자는 간문맥(portal vein)에서 발견되었으며, 나노 크기의 미세플라스틱은 뇌, 태반 장벽을 통과할 수도 있다고 보여진다[20]. 화학적인 이유로는 Figure 7과 같이 플라스틱 제조 당시에 첨가된 비스페놀 A, 프탈레이트 등의 화학물질이 침출(leaching)되어 생물체 내장액으로 배출되어 나오거나, 바다 속 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants)이 미세플라스틱 표면에 흡착(adsorption)된 상태에서 이를 섭취를 하는 경우 악영향을 미칠 가능성이 있다[1,21].

광범위하게 피해를 주는 미세플라스틱의 시작점이 되는 플라스틱의 연간 생산량은 1950년도 2 Mt에서 2015년도 381 Mt으로 200배가 증가[Figure 8(A)]되었으며, 폐플라스틱의 재활용 비율이 증가하고 있는 추세[Figure 8(B)]이긴 하지만 여전히 매립 및 투기 되는 양은 상당히 많다[22,23]. 그 만



*출처: *KEIT PD Issue Report*, **19** (2019).

Figure 9. 생분해성 고분자 분해 과정 개요[25].

큼 관리 미흡 및 불법투기 되는 폐플라스틱과 생활 중 불가피하게 발생되는 미세플라스틱의 축적량은 지속적으로 증가할 것으로 보여진다[24]. 미세플라스틱이 해양으로 유입되면 현재 기술로는 완전한 제거가 불가능하기 때문에, 미세플라스틱을 생성하지 않는 것이 최선의 방법이다. 따라서 미세플라스틱, 폐플라스틱의 문제를 해결해 나가기 위해서, 자연적으로 분해가 되는 생분해성 고분자소재에 대한 연구와 이 문제를 효과적으로 개선할 수 있는 3R (reduce, recycle, reuse) 운동의 이행과 활성화가 필요해 보인다. 이러한 이유로 본 총설에서는 미세플라스틱 문제를 줄일 수 있는 생분해성 고분자소재와 3R 운동에 대해 기술하도록 하겠다.

2. 생분해성 고분자(Biodegradable Polymers)

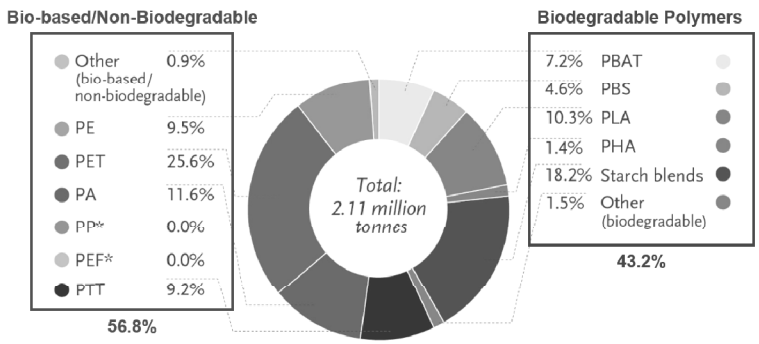
생분해성 고분자란 토양 매립 시 자연계에 존재하는 미생물(조류, 박테리아 및 곰팡이 등)의 활동에 의해 물과 이산화탄소 혹은 메탄가스로 완전히 분해가 되는 고분자를 의미한다[25]. 기존 범용플라스틱과 달리 빠른 속도로 분해가 되어 미세플라스틱 발생을 줄일 것으로 기대되지만, 낮은 가공성, 물리・화학적 성질, 기계적 성질, 높은 생산비용에 대한 문제가 있기에 기존 플라스틱을 완전히 대체하기에는 어려움이 있었으며 이를 개선하기 위한 연구들이 이뤄졌다.

고분자의 생분해 과정은 Figure 9와 같이 [열화 → 생물절단 → 동화작용 → 광화작용]으로 이루어진다. 생분해속도는 고분자의 분자구조, 분자량에 따라 달라지게 되는데, 일반적으로 aliphatic ester, peptide bond > carbamate > aliphatic ether > methylene 순으로 잘 일어나며, 친수성 작용기(amino, hydroxyl, carboxyl, amide groups)를 갖는 고분자가 상대적으로 쉽게 분해가 이루어진다. 미생물이 섭취할 수 있는 범위보다 분자량이 커지게 된다면, 생물학적 생분해는 일어나기 어렵기 때문에 분자량이 커지면 커질수록 생분해 속도는 느려진다[25,26].

2018년도 기준으로 바이오플라스틱은 플라스틱 연간 생산량(Figure 10) 중 약 1%인 211만 톤을 생산하고 있으며, 이 중에서 생분해성 플라스틱은 43.2%을 차지하고 있다. 생분해성 고분자는 starch blends (18.2%) PLA (10.3%), PBAT (7.2%), PBS (4.6%), PHA (1.4%) 순으로 많이 생산이 되며[27], 그 외에도 PCL이 산업적으로 사용되어오고 있다.

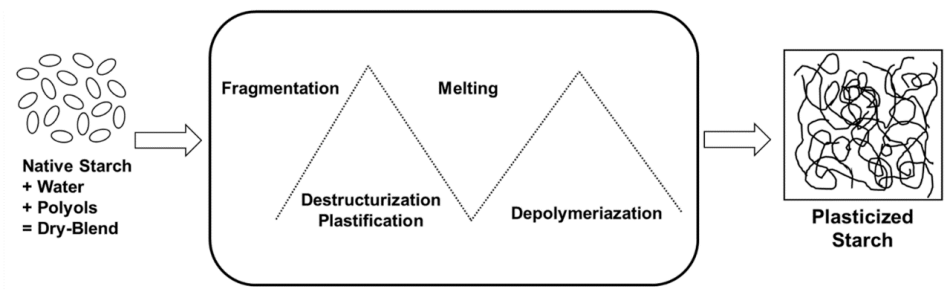
2.1. 전분(starch)

전분은 다당류의 천연고분자로써, 생분해성이 매우 뛰어나며 가격이 저렴하다는 장점이 있다. 구조는 linear chain의 amylose와 branched chain의 amylopectin으로 이루어지며, 구성비율에 따라 가공성, 생분해성, 결정성, 유연성 정도가 달라진다[26,28,29]. 전분의 melting point temperature (T_m)



*출처: *European Bioplastics*, www.european-bioplastics.org/market (2018).

Figure 10. 2018년도 기준 전 세계 바이오플라스틱 연간 생산량[27].



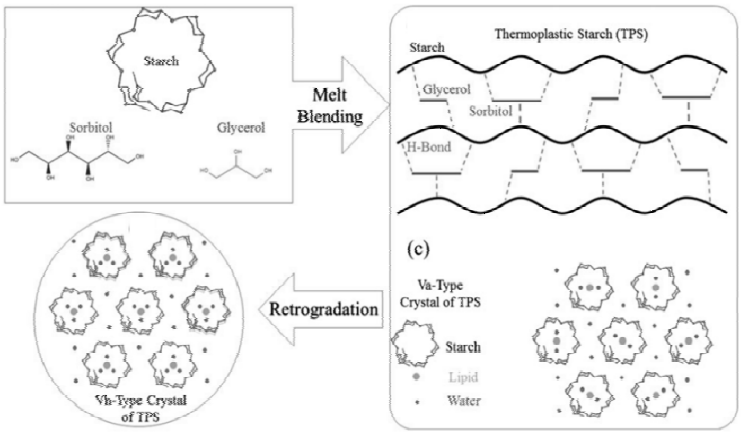
*출처: *J. Macromol. Sci. - Polym. Rev.*, **44**, 231-274 (2004).

Figure 11. TPS 제작 공정 시 extrusion 과정의 개략도[30].

은 degradation temperature인 220에 근접하기에, 물과 가소제를 통한 분산과 gelatinization으로 가소성을 부여해 줘야한다. 전분을 Figure 11처럼 물과 가소제를 첨가한 뒤 열과 압력, 전단력을 가하게 되면, 전분들 사이의 수소결합이 파괴되어 semi-crystalline state에서 균질상태, 무정형으로 전환되어 T_m과 glass transition temperature (T_g)가 낮아져 가공이 가능해지고 결과적으로 thermoplastic starch (TPS)로써 이용할 수 있다[30]. 사용되는 가소제는 glycerol, sorbitol, glycols 등이 있으며, 물은 용매이자 가소제로써 가장 많이 사용된다[31].

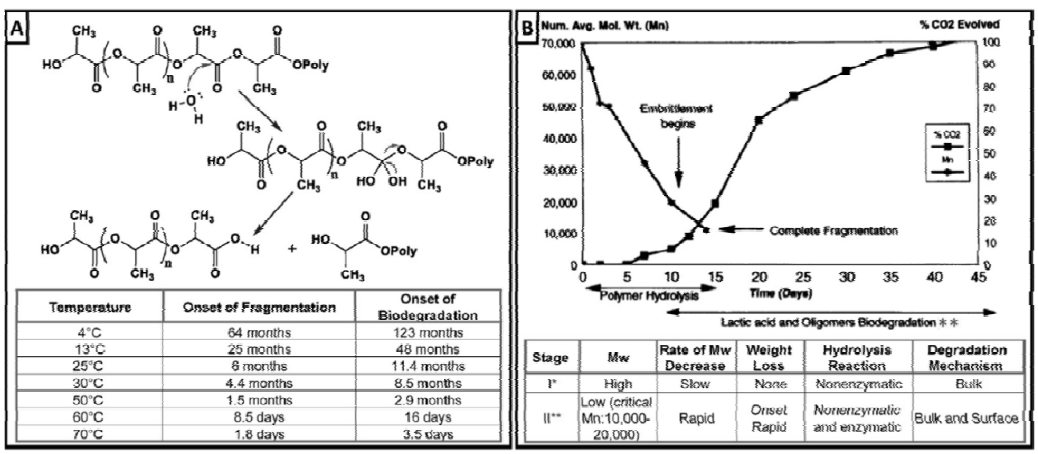
TPS의 물성은 가소제의 화학적 구조차이로 수소결합 정도를 조절하여 변화시킬 수 있다. Figure 12와 같이 glycerol과 sorbitol을 co-plasticizer로써 1 : 2 비율로 첨가하면 균형적인 인장강도, modulus, 유연성을 가질 수 있다고 보고되었다[32]. 또한 glycerol과 polyvinyl alcohol (PVA)을 함께 첨가함으로 신장률이 증가되었고, 이에 montmorillonite (MMT) nanoclay를 추가적으로 첨가함으로써 열안정성, 방습성이 증가하였다고 보고되었다[29].

전분은 낮은 기계적 강도, 열적 특성, 가공성, 수분 저항성과 과도한 생분해성이란 단점 때문에 전분으로만 상용화되기엔 어려워, 다른 물질들과의 블랜딩 및 표면개질 등을 통해 문제점을 개선하여 왔다[25]. 전분/셀룰로오스 복합재 폼(foam)에 PLA를 보강재로 첨가하여 인장강도, 굴곡강도, toughness, 열안정성이 증가되었고, 물 흡수성을 감소시킬 수 있으며[31], 셀룰로오스 섬유에 플라즈마 처리를 통해 계면 간 결합력을 증가시켜 물성을 개선시킬 수 있다고 보고되었다[33]. 그 외에도 cellulose nanofibers를 이용한 연구[34], maleic anhydride, citric acid를 이용하여 TPS/PBAT blends의 상용성을 증가시키는 연구[35] 등이 진행되었다.



*출처: *Polym. Int.*, **66**, 809-819 (2017).

Figure 12. Starch/sorbitol/glycerol을 blending하여 제작한 TPS[32].



Temperature	Onset of Fragmentation	Onset of Biodegradation
4°C	64 months	123 months
13°C	25 months	48 months
25°C	8 months	11.4 months
30°C	4.4 months	8.5 months
50°C	1.5 months	2.9 months
60°C	8.5 days	16 days
70°C	1.8 days	3.5 days

Stage	Mw	Rate of Mw Decrease	Weight Loss	Hydrolysis Reaction	Degradation Mechanism
I*	High	Slow	None	Nonenzymatic	Bulk
II**	Low (critical Mn:10,000-20,000)	Rapid	Onset Rapid	Nonenzymatic and enzymatic	Bulk and Surface

*출처: *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 834-844 (2009).

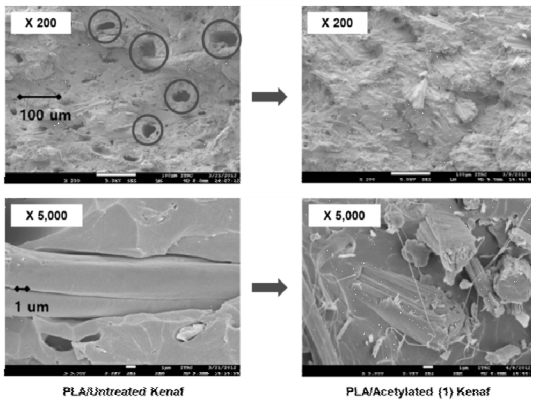
Figure 13. (A) PLA의 가수분해 과정과 분해 시간, (B) 60에서 PLA 분해 과정[39].

2.2. PLA (polylactic acid)

PLA는 높은 인장강도, modulus, 가공성을 가지며, 대량생산이 가능하여 생분해성 고분자 중 석유기반 고분자를 대체할 가능성이 높은 물질로 관심 받아왔다. 주로 패키징분야에 응용되었으며, 의료분야뿐만 아니라 가전기기, 전자기기, 자동차분야에도 적용되었다. 하지만 취성(brittle), 낮은 열적 안정성이 치명적인 단점으로 작용하였고, 신장률, 충격강도, toughness, 내열성을 증가시키는 연구가 주를 이루며 상용화 될 수 있을 정도로 많은 개선이 이루었다[36-38].

PLA는 Figure 13(A)와 같이 가수분해가 일어나며, 환경 온도에 따라 분해속도가 확연히 차이 나는 것을 확인할 수 있다. PLA는 alkyl group의 입체 장애로 인해 상대적으로 긴 가수분해 반감기를 갖으며, 박테리아의 공격에 대해 저항성을 띄기 때문에 분해 속도가 느리다. 그러나 분자량 10,000 정도로 내려가면 Figure 13(B)에서 보이는 바와 같이 급격히 CO_2와 H_2O로 분해가 일어나는 것을 확인할 수 있다[39].

PLA의 단점을 보완하는 연구는 기본적으로 천연섬유(sisal, ramie, aloe vera *et al.*)를 이용한 복



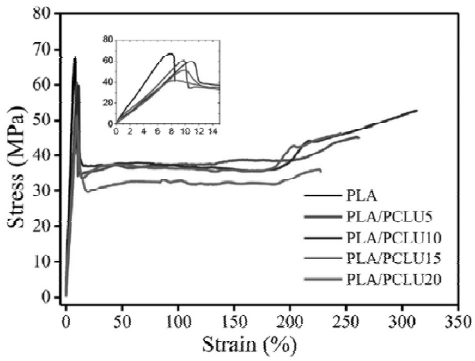
*출처: *Appl. Sci.*, **8**, 376 (2018).

Figure 14. Acetylation 처리를 통한 PLA/Kenaf 계면결합 증가[43].

합재 연구들이 이뤄졌으며, 충격강도, 인장강도, 열적 안정성이 증가되는 결과를 나타내었다[40-42]. 하지만 친수성인 천연섬유는 소수성인 PLA와 상용성이 좋지 않아 표면개질이 필요하며, 이를 통해 Figure 14와 같이 계면 결합을 증가시켜 기계적 강도, 수분저항성, 열적안정성을 증가시킬 수 있다[43]. 더 나아가 Park *et al.*[44] 연구에선 phenyl silane 처리를 통해 셀룰로오스 섬유를 소수성으로 개질시킨 뒤, PLA 섬유와 함께 carding 공정을 이용해 배향성을 부여함으로써 인장강도, 굴곡강도, 충격강도를 증가시켰다.

PLA의 취성을 개선하기 위해서 PLA보다 유연성이 우수한 PBAT, PCL, PBS와 같은 생분해성 고분자를 혼합하여, 기계적 강도는 감소하더라도 신장률을 증가시켜 균형적인 물성을 갖도록 조절하는 연구가 이뤄졌다[45-47]. 더 나아가 우레탄 기반 PCL (polycaprolactone-based polyurethane)를 PLA와 블랜딩하여 Figure 15처럼 인장강도의 감소를 줄이고 신장률을 증가시켜 높은 toughness을 나타낼 수도 있다[48].

또한 셀룰로오스 유도체와 블랜딩을 통해 강도와 신장률을 증가시켜 패키징분야에 적용하려는 연구들도 이뤄졌다. PLA에 cellulose nanocrystals (CNC)를 첨가하므로 방습성, 산소차단능력이 증가되고[49], bacterial CNC를 첨가하여 인장강도



*출처: *Polym. Test.*, **70**, 275-280 (2018).

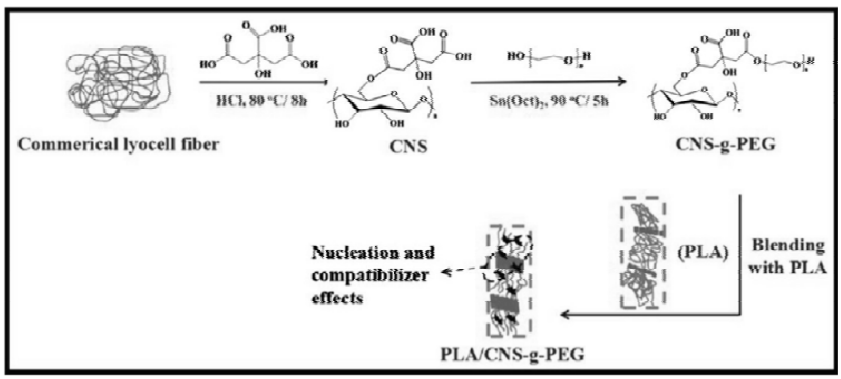
Figure 15. PLA/PCLU stress-strain curves[48].

와 신장률이 동시에 상승된다고 보고되었다[50]. Yu *et al.*[51]은 Figure 16과 같이 cellulose nanosphere에 다양한 사슬 길이의 polyethylene glycol (PEG)로 개질하여 PLA와 복합재를 형성하면, 열적 안정성과 배리어 특성뿐만 아니라 인장강도, 신장률이 동시에 증가된다고 보고하였다. Meng *et al.*[52]은 PLA, cellulose nanofibrils (CNF), epoxidized soybean oil (ESO)를 이용한 tertiary 나노복합재를 형성하면 CNF와 ESO의 시너지 효과로 인해 높은 기계적 강도와 신장률, toughness를 나타낸다고 보고하였다.

2.3. PBAT (polybutylene adipate-co-terephthalate)

PBAT는 석유기반 합성고분자로써 100% 생분해가 가능하며, butylene adipate와 butylene terephthalate가 무작위로 구성되어 결정성이 낮다. 따라서 낮은 modulus, stiffness, 방습성 특성을 갖게 되고, 다른 생분해성 폴리에스터보다 높은 신장률과 유연성을 갖으며, low density polyethylene와 비견할 특성을 갖는다[53,54]. PBAT은 terephthalate 함량이 증가하게 되면 modulus, 열적 특성이 증가하고 신장률은 감소하는 경향을 나타내는 반면에 butylene adipate 함량이 증가하면 에스터 결합이 많아져 생분해 속도가 증가한다[55].

PBAT의 단점으로는 높은 생산비용과 낮은 열적 특성, 기계적 강도, modulus, 배리어 특성이 있



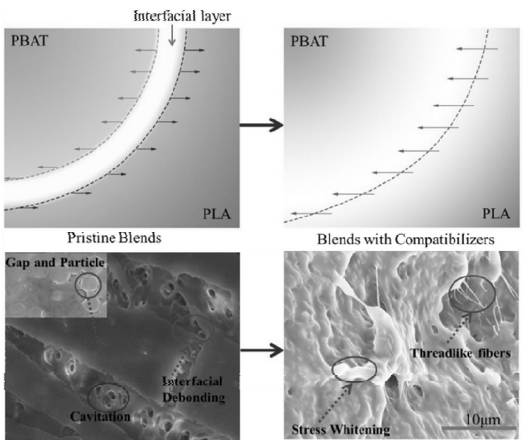
*출처: *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **95**, 583-593 (2019).

Figure 16. PLA/CNS-g-PEG 합성 및 blending 개략도[51].

기 때문에 이를 보완하기 위해서 가격이 저렴한 천연섬유, 나노클레이를 이용하거나 셀룰로오스 유도체와 블랜딩하여 기계적 강도를 보완하려는 연구가 진행되어 왔다. 특히 강도는 우수하지만 취성을 갖는 PLA와 블랜딩하여 각 물질의 단점을 개선시키는 연구가 이뤄지고 있다.

APPL *et al.*[56]은 miscanthus 섬유에 maleic anhydride로 개질시켜 PBAT와의 상용성을 증가시킴으로 modulus, 굴곡강도, heat deflection temperature를 증가시켰으며, Chen *et al.*[57]은 maleic anhydride로 개질된 PBAT에 octadecylamine, dihexylamine로 개질된 MMT를 첨가하여 열적 안정성, modulus가 증가되는 것을 확인하였다. Moustafa *et al.*[58]은 상용화제 없이 커피찌꺼기로 PBAT 복합재의 신장률을 유지하면서 인장강도가 증가된다고 보고하였다. Morelli *et al.*[59]은 phenylbutyl isocyanate-modified CNC를 이용한 PBAT 복합재를 형성하여 Modulus, 열안정성을 증가시켰다.

PLA와 PBAT는 상용성이 좋지 않아 계면 층에 틈이 형성되어 물성에 악영향을 주기에 표면장력을 줄여 계면 간 결합을 증가시켜줘야 한다. Figure 17과 같이 PLA-PEG-PLA tri-block copolymer를 상용화제로써 사용하면 상용성이 증가되어 신장률과 toughness가 증가한다고 보고되었고[60], 이와 유사하게 PLA-PBAT-PLA tri-block copolymer를 이용하여 신장률을 상당히 증가시킨 사례도 있다



*출처: *Polymer*, **146**, 179-187 (2018).

Figure 17. PLA/PBAT blends의 compatibilization 변화[60].

[61]. 또한 PBAT/PLA 필름에 가교제인 bis(tert-butyldioxyisopropyl)benzene (BIBP)를 0.1% 첨가하여 기존 대비 인장강도를 Figure 18처럼 유의미하게 증가시킬 수 있었으며[62], 그 외에도 PBAT multiblock copolymer[63], monomethoxy PEG-PLA diblock copolymer[64]를 이용한 연구가 이루어졌다.

2.4. PBS (polybutylene succinate)

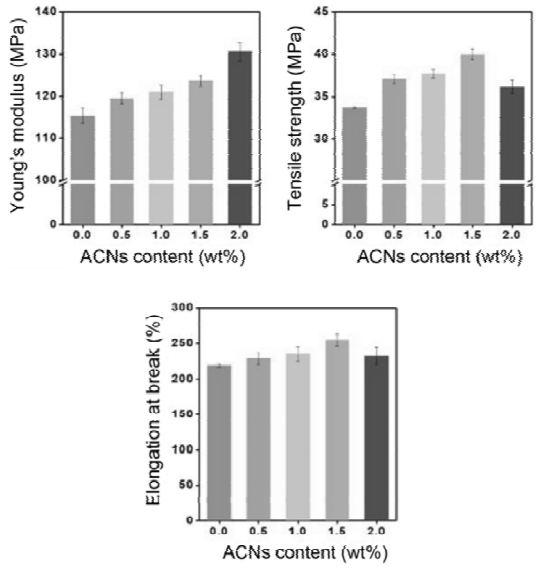
PBS는 높은 결정성을 갖는 폴리에스터로써, 인장강도, 신장률, 충격강도는 각각 34 MPa, 560%, 300 J/m으로, 균형 잡힌 특성을 갖기에 PP와 비견할만한 생분해성 고분자이다. 또한 가공성이 좋아서 공정 적용범위가 넓으며 패키징, 일회용품, 멀

PLA/PBAT	Tensile strength TD/MD (MPa)	Elongation at break TD/MD (%)
100/0	33.0 ± 3.8/42.3 ± 2.2	3.3 ± 0.6/3.9 ± 0.3
80/20	25.0 ± 3.4/32.6 ± 1.0	75.6 ± 23.4/65.0 ± 23.0
60/40	29.2 ± 8.6/35.4 ± 4.2	316.1 ± 14.1/258.3 ± 38.0
40/60	35.2 ± 5.5/37.9 ± 3.8	458.2 ± 14.5/338.2 ± 58.3
20/80	34.0 ± 3.5/35.8 ± 5.1	719.0 ± 24.5/610.0 ± 17.1
0/100	36.2 ± 9.9/38.9 ± 5.0	982.4 ± 58.0/1245.0 ± 33.5

PLA/PBAT/BIBP	Tensile strength TD/MD (MPa)	Elongation at break TD/MD (%)
100/0/0.1	47.3 ± 5.6/54.1 ± 7.4	2.9 ± 0.5/2.8 ± 0.2
80/20/0.1	39.4 ± 4.4/42.2 ± 3.6	77.7 ± 1.6/73.9 ± 1.7
60/40/0.1	41.5 ± 5.5/43.3 ± 2.5	226.0 ± 24.0/220.0 ± 19.0
40/60/0.1	43.9 ± 4.3/48.7 ± 3.0	382.8 ± 28.0/364.6 ± 28.0
20/80/0.1	38.0 ± 7.0/41.9 ± 3.8	656.8 ± 26.0/649.0 ± 26.0
0/100/0.1	45.3 ± 3.6/48.2 ± 3.9	928.0 ± 32.0/906.9 ± 30.0

*출처: *Polym. Eng. Sci.*, **59**, 227-236 (2019).

Figure 18. BIBP를 첨가한 PLA/PBAT 필름의 기계적 강도 변화[62].



*출처: *Fibers Polym.*, **19**, 1395-1402 (2018).

Figure 19. Neat PBS와 PBS/CAN 나노복합재의 기계적 물성 비교[66].

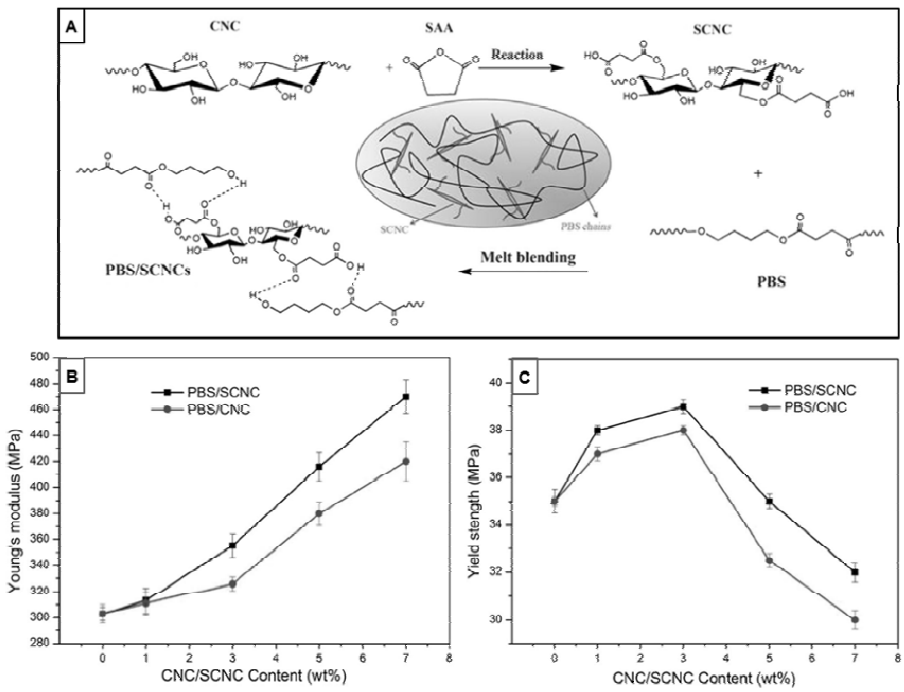
칭필름, 어망 등에 다양하게 응용될 수 있다[65].

PBS는 다른 단량체와의 공중합, 천연섬유 혹은 생분해성 고분자와의 블랜딩에 관한 연구들이 존재하지만, 특히 셀룰로오스 유도체를 이용한 연구가 PBS의 물성을 효과적으로 개선시킬 수 있었다. Kwak *et al.*[66]연구에서는 Figure 19에서 보여지는 바와 같이 acetylated cellulose nanocrystals (ACNs)를 PBS에 소량 첨가하였을 때, 기계적 물성이 유의미한 상승을 보이는 것을 확인하였으며, 열적 안정성과 생분해성 모두 증가시킬 수 있다고 보고하였다. Kim *et al.*[67]은 sulfonation, neutralization을 시킨 소량의 CNC에 *in situ* polymerization을 통해 PBS를 합성하여 Nylon 6과 유사한 정도의 물성(인장강도 65.9 MPa, 신장률 450%, Toughness 200.2 MPa)을 얻었다. Xu *et al.*[68]는 nanocrystalline cellulose와 nanofillers chitin whiskers를 이용한 PBS 필름을 합성하여 인장강도를 증가시키는 동시에 투기성, 투습성을 감소시켰다. Wu *et al.*[69]은 Figure 20(A)와 같이 CNCs에 succinic anhydride로 개질된 SCNCs를 이용하여, young's modulus [Figure 20(B)], yield strength [Figure 20(C)], 열적 안정성이 개선된 PBS 복합재를 형성할 수 있다고 보고하였다.

그 외에도 Karolina *et al.*[70]은 PBS에 바이오 유래 단량체인 dilinoleic diol를 첨가해 공중합을 하면 각각의 segments로 인해 soft한 특성부터 stiff한 특성까지 변화가 가능하며, 열적 특성 또한 조절이 가능하다고 보고하였다. Zhang *et al.*[71]은 PBS와 리그닌의 상용성을 높인 뒤, 반응성 가소제 triethylcitrate를 이용하여 신장률과 modulus가 각각 208%, 129 MPa로 증가하고, 자외선차단 특성도 증가된다고 보고하였다.

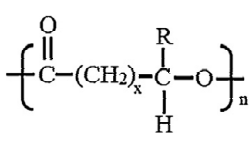
2.5. PHAs (polyhydroxy alkanoates)

PHAs는 미생물에게 불균형한 영양공급이 일어나면 내부에너지를 저장하기 위해 과립형태로 합성된다. 일반적인 화학적 구조는 Figure 21로 표현이 되며, 구성요소로써 확인된 단량체는 150개 이상으로 Table 1과 같이 다양하며, 넓은 범위의 특성을 갖는다[72,73]. 결정성이 높은 PHAs는 가수분해에 대한 저항성을 갖지만, 혐기성 조건에서 생분해가 가능하며 자외선차단 특성이 높다는 장점을 가지고 있다[74]. 특히 생체적합성이 뛰어난 물질로 알려져 있으며, 3HB (3-hydroxybutyrate)의 경우 인간 혈액 및 조직 속에서 자연적으로 발



*출처: *Cellulose*, **26**, 3167-3181 (2019).

Figure 20. (A) PBS/SCNC 복합재 합성 및 블랜딩 개략도, (B) young's modulus 비교, (c) yield strength 비교[69].



*출처: *Int. J. Biol. Macromol.*, **98**, 837-846 (2017).

Figure 21. PHAs의 화학적 구조[73].

견될 만큼 무해하다고 알려져 있다[75]. 이러한 특징으로 인해 패키징분야뿐만 아니라 의료 분야에서 약물전달체로써 응용되고 있다[76].

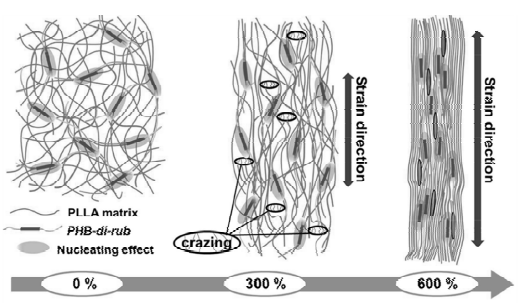
PHAs 중에서 polyhydroxybutyrate (PHB)와 polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate (PHBV)에 대한 응용과 연구가 주로 이루어져 왔다. Garcia *et al.*[77]은 PHB/PCL blends에 dicumyl peroxide을 첨가하여 계면 간 결합을 증가시키는 동시에 PHB의 결정성을 낮춰 신장률과 충격강도를 증가시키는 결과를 나타내었다. Yeo *et al.*[78]은 PHB를 diol과 rubber로 개질시킨 뒤 Figure 22와 같이 복합재를 형성하면 nucleating effect, crazing effect, 고분자 사슬의 정렬이 복합적으로 발생해 toughness, storage modulus, 신장률이 증가한다고 보고하였다. Caputo *et al.*[79]은 PHB에 PLA, CNC, epoxidized canola oil로 복합재를 만들어 yield stress, 인장강도, 신장률, 열적 특성이 증가되었다고 보고하였다.

PHBV의 인장강도는 PHB보다 높지만, 취성 때문에 impact toughness가 낮다는 단점이 있다. Cabedo *et al.*[80]은 PBHV/thermoplastic polyurethane/cellulose 복합재에 hxametylene disocianate을 reactive agent로 첨가하였을 때, 충격강도, 인장강도, 신장률이 증가되는 것을 확인하였다. Li *et al.*[81]은 graphene oxide (GO)와 CNC를 Figure 23과 같이 solution casting을 통해 개질된 CNC-GO을 이용하여 PHBV의 인장강도, 신장률을 각각 170, 52%를 증가시켰으며, 분해 온도변화를 최대 26.3까지 증가시킬 뿐 아니라 방습성과 항균성까지 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

Table 1. 대표적인 PHAs의 종류 및 구조[73]

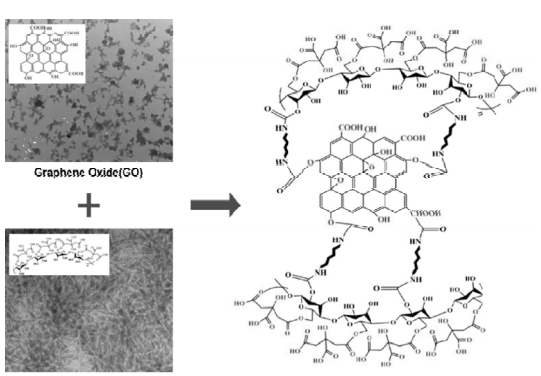
Name	Abbreviation	χ value	R group
Poly(3-hydroxypropionate)	P(3HP)	1	Hydrogen
Poly(3-hydroxybutyrate)	P(3HB)	1	Methyl
Poly(3-hydroxyvalerate)	P(3HV)	1	Ethyl
Poly(3-hydroxyhexanoate)	P(3HHx)	1	Propyl
Poly(3-hydroxyheptanoate)	P(3HHp)	1	Butyl
Poly(3-hydroxyoctanoate)	P(3HO)	1	Pentyl
Poly(3-hydroxynonanoate)	P(3HN)	-	Hexyl
Poly(3-hydroxydecanoate)	P(3HD)		Heptyl
Poly(3-hydroxyundecanoate)	P(3HUD) or P(3HUd)	1	Octyl
Poly(3-hydroxydodecanoate)	P(3HDD) or P(3HDd)	1	Nonyl
Poly(3-hydroxybutyrate)	P(3HOD) or P(3HOd)	1	Pentadecanoyl
Poly(4-hydroxybutyrate)	P(4HB)	2	Hydrogen
Poly(5-hydroxybutyrate)	P(5HB)	2	Methyl
Poly(5-hydroxyvalerate)	P(5HV)	3	Hydrogen

*출처: *Int. J. Biol. Macromol.*, **98**, 837-846 (2017).



*출처: *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6**, 15517-15527 (2018).

Figure 22. PHB-di-rub을 통한 toughening effect[78].



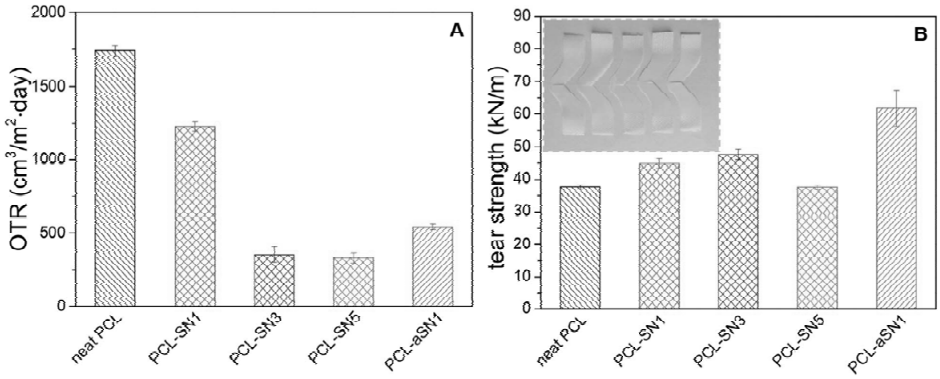
*출처: *J. Agric. Food Chem.*, **67**, 10954-10967 (2019).

Figure 23. GO grafted CNC (CNC-GO)의 화학적 구조[81].

2.6. PCL (polycaprolactone)

PCL은 caprolactone을 ring opening polymerization하여 합성되며, 약 50% 정도의 결정성을 갖는 반결정형 폴리에스터로 해양, 하수, 슬러지, 토양, 퇴비환경에서 완전히 분해가 된다고 보고되었다[82,83]. PCL의 T_m는 약 60, T_g은 약 -60이며, 상온에서 고분자 사슬이 free movement함으로 인체 내에서 대사산물 투과가 가능하고 결과적으로 조직공학, 의료분야에 많이 사용되고 있다[84]. PCL은 의료분야에서 많이 적용되고 있지만, 패키징분야에서도 적용하려는 연구들이 진행되고 있다.

PCL은 다른 생분해성 고분자와 같이 순수한 물질로 사용되기엔 물성적인 한계점이 존재하여 다른 물질들과 블랜딩한 연구들이 이루어졌다. Jeong *et al.*[85]연구에선 PCL과 PLA을 solvent casting 방법으로 제작한 필름이 순수한 PLA, PCL 필름보다 인장강도가 뛰어났다고 밝혔으며, tributyl citrate을 첨가할 경우 인장강도는 최대 54.1 Mpa까지 증가된다고 보고하였다. Deng *et al.*[86]은 ball milling으로 형성한 nanofibrils을 hexanoyl chloride로 개질시킨 functionalized nanofibrillated cellulose을 PCL Matrix에 0.5 wt% 첨가하면 인장



*출처: *Carbohydr. Polym.*, **182**, 115-122 (2018).

Figure 24. PCL/(a) SNC 복합재의 물성비교 (A) oxygen transmission rate, (b) tear strength[87].

강도와 신장률이 약 2배 정도 증가된다고 보고하였다. Xu *et al.*[87]는 starch nanocrystal에 acetylation 처리를 가한 particles (aSNC)을 PCL matrix에 첨가시켜 Figure 24에 나와 있는 것 같이 인열강도, 산소차단 특성, creep resistance를 증가시켰다고 보고하였다. Nanni *et al.*[88]는 재생가능한 자원에서 추출한 polyfurfuryl alcohol을 PCL에 20 wt%를 첨가하여 인장강도, 신장률 모두를 증가시키는 결과를 나타내었고, 산소차단 특성뿐만 아니라 패키징에 필요한 항균성을 증가시킬 수 있다고 보고하였다. Ahmed *et al.*[89]연구에선 clove essential oil, ZnO을 PLA/PEG/PCL matrix에 첨가하여 제작한 필름의 인장강도는 유지된 채 신장률은 증가하였다고 보고하였다. 그 외에도 전기방사로 형성한 PCL nanofibers에서 용매를 증발시켜 welding을 하여 modulus와 인장강도를 약 200% 증가시킬 수 있다고 보고되었다[90].

3. 3R (Reduce, Recycle, Reuse) 운동

3R 운동은 플라스틱을 저감(reduce)하여 유입을 줄이고, 재활용(recycle)을 통해 흐름을 순환적으로 변화시켜주며, 재사용(reuse)하여 폐기되는 양을 줄여주므로 적극 시행이 미세플라스틱 생성을 효과적으로 줄일 것으로 기대된다. 환경부에서는 자원순환기본법제정(2016년) 및 시행(2018년)을 발표[91], 재활용 폐기물 관리 종합대책(2018년)을 논의[92]하면서 제품의 생산부터 사용 및 재활용까지 전 과정에 거쳐 자원순환성을 개선, 재활용 폐기물에 대한 공공관리 강화와 재활용 시장을 안정화 하려는 노력을 통해 3R 운동을 활성화 시켰다.

3.1. 저감(reduce)

저감은 플라스틱 사용을 줄이고, 적정포장, 경량화·슬림화 등을 통하여 근본적으로 플라스틱을 줄여나가는 방법이다. 한국에서는 2022년까지 1회용 컵, 비닐 봉투 사용량을 35% 저감하기로 목표를 정하였다. 구체적으로 백화점, 대형마트 같은 유통업체에선 비닐봉지금지, 종이봉투, 장바구니 대여, 종량제봉투 사용[Figure 25(A)]으로 전환되고 있다[92].

일본의 경우 '순환형 사회형성 추진기본법'으로 용기 포장 제조단계에서 경량화, 슬림화[Figure 25(B)]로 기능상에 지장을 주지 않는 한에서 사용량을 줄이고 있으며, 그 결과 2012년 기준으로 PET 병과 플라스틱제 용기포장부분에서 각각 13, 11.5%라는 탁월한 감량실적을 내었다[93]. EU 위원회는 '포장폐기물법률(일명 Plastic Bags Directive) 개정안'을 2015년에 공표함으로써 EU회원국가의 비닐봉지 사용량을 2019년까지 1인당 연간 90개, 2025년까지 40개로 단계적으로 줄이도록 하였다[94].

플라스틱 사용업체에서도 다양한 방법으로 저감(reduce)을 이행해 나가고 있다. 스타벅스, 엔젤리너스, 맥도날드 등 식음료업체에서는 빨대 없이

Figure 25. Reduce 사례 모음: (A) 난분해성 비닐봉투 대체; (B) 슬림화, 경량화 사례; (C) 플라스틱 빨대 대체.

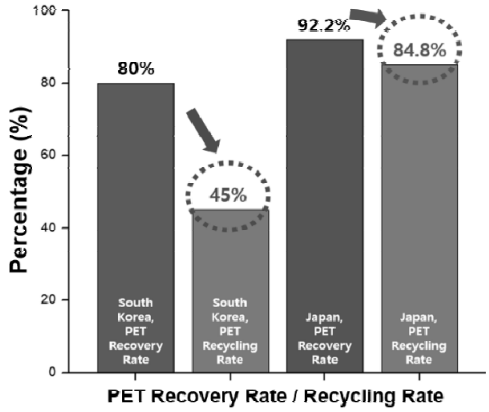


Figure 26. 한국과 일본의 PET 회수율 및 재활용률 비교.

마실 수 있게 컵 뚜껑, 종이 빨대, PLA 빨대를 제공[Figure 25(C)]하고, 이케아는 2020년까지 전 세계 모든 매장에서 일회용 플라스틱 제품 사용을 전면 중단하기로 하였다[95].

3.2. 재활용(recycle)

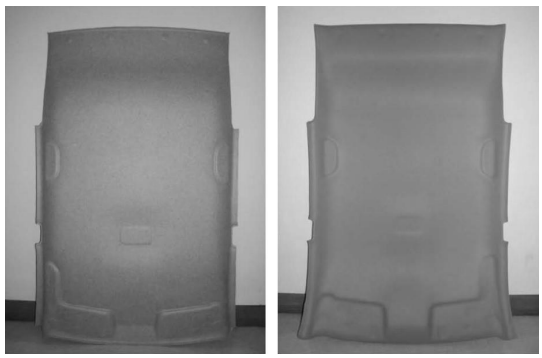
재활용은 효용가치가 떨어진 물질을 수거 및 가공을 거쳐 본래 용도에 가깝게 만들거나 다른 형태로 사용하는 것을 말한다. 질 좋은 폐플라스틱은 원료로써 재이용이 가능하지만 질 낮은 폐플라스틱은 소각함으로써 열을 회수하여 에너지로 이용한다. 재활용가치가 극히 낮은 폐플라스틱은 매립 처분으로 폐기하게 된다.

2017년 기준으로 한국의 PET병 분리수거율은 80%로 높은 편이지만, 45%만이 재생원료로써 재활용되었다[96]. 플라스틱 재활용률은 보다 적은 34.4%로 추계되었다[92]. 반면에 일본의 PET병 회수율은 92.2%, 재활용률은 84.8%으로 뛰어난 성과(Figure 26)를 보였다[97]. 한국의 재활용률이 낮은 이유는 선별작업장에 들어오는 국내 폐플라스틱이 이물질, 스티커 및 라벨지, 타 재질과의 혼합, 유색의 첨가제로 오염되어 재활용 공정에서 경제적, 기술적인 어려움을 주기 때문이다[92].

위 문제는 소비자만의 책임이라고 할 순 없다. 일본의 경우 제품 생산 당시부터 접착제를 사용하지 않는 라벨지, 스티커를 사용하고, 유색의 페트병 생산 금지하는 등의 제품 생산과 정책이 유기적으로 얽혀 재활용률을 높일 수 있었다. 환경부는 한국 재활용문제의 심각성을 느껴 2030년까지 플라스틱 재활용률을 기존 34%에서 70%까지 끌어올리기 위해 생산부터 재활용까지 각 순환 단계별 개선대책(유색 페트병 전환, 재활용이 어려운 제품 퇴출, 올바른 분리배출 가이드라인 제시 등)을 마련하였다[92].

3.3. 재사용(reuse)

재사용은 제품의 1차적인 목적이 끝난 뒤 폐기하는 것이 아니라 다른 용도로 사용하는 것을 의미하며, 비순환적인 흐름을 늦추게 하여 매립 및 투기되는 양을 줄여준다. 재사용은 저감 및 재활용과 달리 소비자에 더 의존적이므로 정부는 사용자의 자발적인 행동을 유도할 수 있는 정책을 수행하고 있다. 환경부에서는 제품 공유 및 재사용 기반 구축을 위해 '순환자원정보센터'와 '재활용센터·나눔장터·상설매장' 등을 연계하여 네트워크를 구축하도록 하였다. 또한 지역별 녹색매장, 중고·리퍼 매장, 렌탈 서비스 등 친환경 소비관련 위치 정보를 시각화한 '리싸이클 맵(가칭)'을 제작·보급 중에 있다[91].



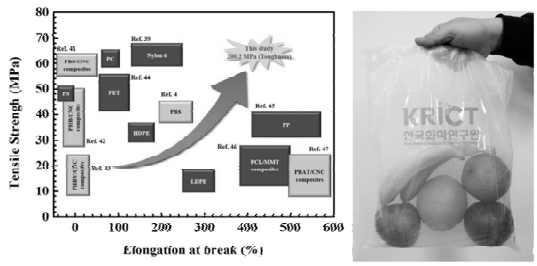
*출처: *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 2573-2579 (2009).

Figure 27. PLA/Kenaf (50/50) 복합재를 이용한 자동차 헤드라이너 프로토타입[99].

4. 국내 미세플라스틱 대책 동향

국내 생분해성 고분자 시장은 낮은 물성, 높은 생산 비용, 정부지원금의 저조로 인해, 성장이 매우 더딘 상태였다. 하지만 국내 미세플라스틱 오염도가 세계 2위 수준으로 심각한 상황[98]에 놓여있으며, 폐플라스틱의 매립 및 처리 문제가 불거지면서 생분해성 고분자에 대한 필요성과 수요가 점차적으로 증가하고 있다. 따라서 정부, 산업체, 학계에서 기존 생분해성고분자의 단점을 개선하여 상업화시키려는 연구와 노력들이 일어나고 있다.

서울대 연구팀[99]에서는 PLA와 Kenaf 섬유를 이용하여 실제 자동차 내장재에 적용할 수 있는 복합재를 가공(Figure 27)할 수 있음을 보였고, 한국화학연구원 연구팀[67]에서는 PBS/CNC를 이용하여 Nylon 6와 유사하게 질긴 물성을 맞추는 동시에 생산비용도 낮추는 연구결과를 나타냈다(Figure 28). 또한 SKC에서는 PET병과 함께 재활용이 가능한 'SKC 에코라벨'와 바나나포장재로 'PLA 필름을 제작하였고, SK 케미칼은 PLA 기반의 유연성이 우수한 'ecoPLAN PLEX'와 내열성, 충격강도가 우수한 'eco PLAN DURA' 제품을 제작하였다. 삼양사에서는 전분으로부터 유래된 Isosorbide를 국내 최초, 세계에서 2번째로 상용화를 이루었으며, 이 물질은 생분해성 고분자의 물성을 개선시키는 용도로 사용되거나 도료, 접착제, 가전·자동차 분야, 식품용기 등에서도 사용될 가능성이 높은 물질로 알려져 있다. 리페이퍼는 종이컵에 실리콘-아크릴레이트 코팅을 통해 퇴비화 및 재활용이 가능한 제품을 제작하였다[100]. 그 외에도 에코매스, 이콘, 프로팩 등 많은 기업들로부터 생분해성 고분자를 이용한 제품의 상용화가 이루어지고 있다.



*출처: *RSC Adv.*, **8**, 15389-15398 (2018).

Figure 28. CNC (0.1 wt%)를 첨가한 PBS 복합재의 물성 및 제품화[67].

5. 결 론

플라스틱이 생산된 이래부터 무분별하게 사용되고 버려진 폐플라스틱으로 인해 미세플라스틱 문제가 발생하며 이는 인간 삶에 영향을 주기 시작하였다. 현재 기술로는 자연환경으로 방출된 미세플라스틱을 완전히 제거 및 회수하기는 불가능에 가까우며, 최우선적으로 더 이상 미세플라스틱을 발생하지 않는 방법을 모색해야 한다. 미세플라스틱 발생을 최소화하기 위해서 자연환경에 부하를 주는 난분해성 고분자에서 생분해성 고분자(starch, PLA, PBAT, PBS, PHAs, PCL)로 대체할 필요성이 있으며, 기존 플라스틱의 생산량과 자연환경으로 들어가는 유입량을 줄일 수 있는 3R 운동을 더 활성화 시킨다면 미세플라스틱 문제를 개선시킬 수 있을 것으로 생각된다.

References

1. K. Miller, D. Santillo, and P. Johnston, 우리가

먹는 해산물 속 플라스틱, *Greenpeace* (2016).
2. 양창호, 제2의 미세먼지, 미세플라스틱, *Korea Maritime Institute*, **13** (2019).
3. J. Boucher and D. Friot, Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources, *IUCN*, Gland, Switzerland (2017).
4. A. Thompson, From fish to humans, a microplastic invasion may be taking a toll, *Scientific American*, **4** (2018).
5. P. Kershaw(eds.), Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: A global assessment, *GESAMP*, **90** (2015).
6. M. Jefferson, Whither plastics? - Petrochemicals, plastics and sustainability in a garbage-riddled world, *Energy Res. Soc. Sci.*, **56**, 101229 (2019).
7. B. Liebmann, S. Köppel, P. Königshofer, T. Bucsics, T. Reiberger, and P. Schwabl, Assessment of microplastic concentrations in human stool final results of a prospective study, *In Conference on Nano and Microplastics in Technical and Freshwater Systems*, October, 28-31, Ascona, Switzerland (2018).
8. W. S. Lee, H. J. Cho, E. Kim, Y. H. Huh, H. J. Kim, B. Kim, T. Kang, J. S. Lee, and J. Jeong, Bioaccumulation of polystyrene nanoplastics and their effect on the toxicity of Au ions in zebrafish embryos, *Nanoscale*, **11**, 3173-3185 (2019).
9. S. Park, 숨통을 조이는 미세플라스틱 - 세면대에서 바다까지, 마이크로비즈 규제의 필요성, *Greenpeace* (2016).
10. S. W. Kim and Y. J. An, Soil microplastics inhibit the movement of springtail species, *Environ. Int.*, **126**, 699-706 (2019).
11. R. Hurley, J. Woodward, and J. J. Rothwell, Microplastic contamination of river beds significantly reduced by catchment-wide flooding, *Nat. Geosci.*, **11**, 251 (2018).
12. S. V. Panno, W. R. Kelly, J. Scott, W. Zheng, R. E. McNeish, N. Holm, T. J. Hoellein, and E. L. Baranski, Microplastic contamination in karst groundwater systems, *Groundwater*, **57**, 189-96 (2019).
13. S. Allen, D. Allen, V. R. Phoenix, G. Le Roux, P. Durántez Jiménez, A. Simonneau, S. Binet, and D. Galop, Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment, *Nat. Geosci.*, **12**, 339 (2019).
14. A. Karami, A. Golieskardi, C. Keong Choo, V. Larat, T. S. Galloway, and B. Salamatinia, The presence of microplastics in commercial salts from different countries, *Sci. Rep.*, **7**, 46173 (2017).
15. D. Schymanski, C. Goldbeck, H. U. Humpf, and P. Fürst, Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: Release of plastic particles from different packaging into mineral water, *Water Res.*, **129**, 154-162 (2018).
16. D. Eerkes-Medrano, H. A. Leslie, and B. Quinn, Microplastics in drinking water: A review and assessment of an emerging concern, *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.* (2018).
17. 플라스틱 대신 생명이 가득한 바다(Ocean, Full of Lives, Not Plastics), *WWF-Korea* (2018).
18. R. Cui, S. W. Kim, and Y. J. An, Polystyrene nanoplastics inhibit reproduction and induce abnormal embryonic development in the freshwater crustacean *Daphnia galeata*, *Sci. Rep.*, **7**, 12095 (2017).
19. Y. Wang, D. Zhang, M. Zhang, J. Mu, G. Ding, Z. Mao, Y. Cao, F. Jin, Y. Cong, L. Wang, W. Zhang, and J. Wang, Effects of ingested polystyrene microplastics on brine shrimp, *Artemia parthenogenetica*, *Environ.*

Pollut., **244**, 715-722 (2019).
20. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood, *EFSA Journal.*, **14**, e04501 (2016).
21. M. Amalia, Microplastics - Focus on food and health, *European Union*, JRC110629 (2018).
22. R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made, *Sci. Adv.*, **3**, 25-29 (2017).
23. www.ourworldindata.org/plastic-pollution.
24. J. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, and K. L. Law, Plastic waste inputs from land into the ocean, *Science*, **347**, 768-771 (2015).
25. 한정우, 허필호, 생분해성 고분자 소재 연구 및 선진 연구개발 동향, *KEIT PD Issue Report*, **19** (2019).
26. S. H. Zeng, P. P. Duan, M. X. Shen, Y. J. Xue, and Z. Y. Wang, Preparation and degradation mechanisms of biodegradable polymer: A review, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **137**, 012003 (2016).
27. Bioplastics market data 2018, *European Bioplastics*, www.european-bioplastics.org/market (2018).
28. M. L. Sanyang, R. A. Ilyas, S. M. Sapuan, and R. Jumaidin, Sugar palm starch-based composites for packaging applications, In: M. Jawaid and S. K. Swain(eds.), *Bionanocomposites for Packaging Applications*, 125-147, Springer International Publishing (2018).
29 K. Katerinopoulou, A. Giannakas, N. Barkoula, and A. Ladavos, Preparation, characterization, and biodegradability assessment of maize starch-(PVOH)/clay nanocomposite films, *Starch-Stärke*, **71**, 1800076 (2019).
30. L. Aveous, Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review, *J. Macromol. Sci. - Polym. Rev.*, **44**, 231-274 (2004).
31. A. M. Nafchi, M. Moradpour, M. Saeidi, and A. K. Alias, Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects, *Starch-Stärke*, **65**, 61-72 (2013).
32. M. Esmaeili, G. Pircheraghi, and R. Bagheri, Optimizing the mechanical and physical properties of thermoplastic starch via tuning the molecular microstructure through co-plasticization by sorbitol and glycerol, *Polym. Int.*, **66**, 809-819 (2017).
33. M. Fazeli, J. P. Florez, and R. A. Simão, Improvement in adhesion of cellulose fibers to the thermoplastic starch matrix by plasma treatment modification, *Compos. Part B Eng.*, **163**, 207-216 (2019).
34. A. Ghanbari, T. Tabarsa, A. Ashori, A. Shakeri, and M. Mashkour, Thermoplastic starch foamed composites reinforced with cellulose nanofibers: Thermal and mechanical properties, *Carbohydr. Polym.*, **197**, 305-311 (2018).
35. Y. Fourati, Q. Tarrés, P. Mutjé, and S. Boufi, PBAT/thermoplastic starch blends: Effect of compatibilizers on the rheological, mechanical and morphological properties, *Carbohydr. Polym.*, **199**, 51-57 (2018).
36. D. Garlotta, A literature review of poly (lactic acid), *J. Polym. Environ.*, **9**, 63-84 (2001).
37. E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, and R. Auras, Poly (lactic acid)-mass production, processing, industrial applications, and end of life, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **107**, 333-366 (2016).
38. F. L. Jin, R. R. Hu, and S. J. Park, Improvement of thermal behaviors of biodegradable

poly (lactic acid) polymer: A review, *Compos. Part B Eng.*, **164**, 287-296 (2018).

39. K. I. Park and M. Xanthos, A study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 834-844 (2009).
40. Z. Zhu, H. Wu, C. Ye, and W. Fu, Enhancement on mechanical and thermal properties of PLA biocomposites due to the addition of hybrid sisal fibers, *J. Nat. Fibers*, **14**, 875-886 (2017).
41. D. K. Debeli, Z. Qin, and J. Guo, Study on the pre-treatment, physical and chemical properties of ramie fibers reinforced poly (lactic acid)(PLA) biocomposite, *J. Nat. Fibers*, **15**, 596-610 (2018).
42. S. Chaitanya and I. Singh, Ecofriendly treatment of aloe vera fibers for PLA based green composites, *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Technol.*, **5**, 143-150 (2018).
43. T. J. Chung, J. W. Park, H. J. Lee, H. J. Kwon, H. J. Kim, Y. K. Lee, and W. T. Yin Tze, The improvement of mechanical properties, thermal stability, and water absorption resistance of an eco-friendly PLA/kenaf biocomposite using acetylation, *Appl. Sci.*, **8**, 376 (2018).
44. J. W. Park, T. H. Lee, J. H. Back, S. W. Jang, and H. J. Kim, Phenyl silane treatment and carding process to improve the mechanical, thermal, and water-absorption properties of regenerated cellulose lyocell/polylactic acid bio-composites, *Compos. Part B Eng.*, **167**, 387-395 (2019).
45. M. J. García-Campo, T. Boronat, L. Quiles-Carrillo, R. Balart, and N. Montanes, Manufacturing and characterization of toughened poly (lactic acid)(PLA) formulations by ternary blends with biopolyesters, *Polymers*, **10**, 3 (2017).
46. V. Gigante, I. Canesi, P. Cinelli, M. B. Coltelli, and A. Lazzeri, Rubber toughening of polylactic acid (PLA) with Poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT): Mechanical properties, fracture mechanics and analysis of ductile-to-brittle behavior while varying temperature and test speed, *Eur. Polym. J.*, **115**, 125-137 (2019).
47. M. J. Garcia-Campo, L. Quiles-Carrillo, L. Sanchez-Nacher, R. Balart, and N. Montanes, High toughness poly (lactic acid)(PLA) formulations obtained by ternary blends with poly (3-hydroxybutyrate)(PHB) and flexible polyesters from succinic acid, *Polym. Bull.*, **76**, 1839-1859 (2019).
48. H. Chen, X. Yu, W. Zhou, S. Peng, and X. Zhao, Highly toughened polylactide (PLA) by reactive blending with novel polycaprolactone-based polyurethane (PCLU) blends, *Polym. Test.*, **70**, 275-280 (2018).
49. Y. Liu and L. M. Matuana, Surface texture and barrier performance of poly (lactic acid)-cellulose nanocrystal extruded-cast films, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47594 (2019).
50. E. Y. Wardhono, N. Kanani, A. Alfirano, and R. Rahmayetti, Development of polylactic acid (PLA) bio-composite films reinforced with bacterial cellulose nanocrystals (BCNC) without any surface modification, *J. Dispers. Sci. Technol.*, Doi:10.1002/app.47594 (2019).
51. H. Y. Yu, H. Zhang, S. Y. H. Abdalkarim, L. Yang, J. Zhu, J. Gu, and J. Yao, Interfacial compatible poly (ethylene glycol) chains modified cellulose nanosphere as bifunctional reinforcements in green polylatic acid for food packagings, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **95**, 583-593 (2019).
52. X. Meng, V. Bocharova, H. Tekinalp, S.

Cheng, A. Kisliuk, A. P. Sokolov, V. Kunc, W. H. Peter, and S. Ozcan, Toughening of nanocelluose/PLA composites via bio-epoxy interaction: Mechanistic study, *Mater. Des.*, **139**, 188-197 (2018).

53. M. Shahlari and S. Lee, Biodegradable polymer/clay nanocomposites based on poly (butylene adipate-co-terephthalate) and poly (lactic acid), *In AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, November, Philadelphia, USA (2008).
54. R. Muthuraj, M. Misra, and A. K. Mohanty, Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 45726 (2018).
55. R. Herrera, L. Franco, A. Rodríguez-Galán, and J. Puiggalí, Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **40**, 4141-4157 (2002).
56. R. Muthuraj, M. Misra, and A. K. Mohanty, Biodegradable biocomposites from poly (butylene adipate-co-terephthalate) and miscanthus: Preparation, compatibilization, and performance evaluation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 45448 (2017).
57. J. H. Chen and M. C. Yang, Preparation and characterization of nanocomposite of maleated poly (butylene adipate-co-terephthalate) with organoclay, *Mater. Sci. Eng. C*, **46**, 301-308 (2015).
58. H. Moustafa, C. Guizani, C. Dupont, V. Martin, M. Jeguirim, and A. Dufresne, Utilization of torrefied coffee grounds as reinforcing agent to produce high-quality biodegradable PBAT composites for food packaging applications, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 1906-1916 (2017).
59. C. L. Morelli, N. Belgacem, R. E. S. Bretas, and J. Bras, Melt extruded nanocomposites of polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT) with phenylbutyl isocyanate modified cellulose nanocrystals, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 43678 (2016).
60. Y. Ding, W. Feng, B. Lu, P. Wang, G. Wang, and J. Ji, PLA-PEG-PLA tri-block copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the interfacial structure and mechanical properties of PLA/PBAT blends, *Polymer*, **146**, 179-187 (2018).
61. Y. Ding, B. Lu, P. Wang, G. Wang, and J. Ji, PLA-PBAT-PLA tri-block copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the mechanical and rheological properties of PLA/PBAT blends, *Polym. Degrad. Stab.*, **147**, 41-48 (2018).
62. X. Ai, X. Li, Y. Yu, H. Pan, J. Yang, D. Wang, H. Yang, H. Zhang, and L. Dong, The mechanical, thermal, rheological and morphological properties of PLA/PBAT blown films by using bis (tert-butyl dioxy isopropyl) benzene as crosslinking agent, *Polym. Eng. Sci.*, **59**, 227-236 (2019).
63. R. Li, L. Wu, and B. G. Li, Poly (l-lactide)/PEG-mb-PBAT blends with highly improved toughness and balanced performance, *Eur. Polym. J.*, **100**, 178-186 (2018).
64. Y. Ding, W. Feng, D. Huang, B. Lu, P. Wang, G. Wang, and J. Ji, Compatibilization of immiscible PLA-based biodegradable polymer blends using amphiphilic di-block copolymers, *Eur. Polym. J.*, **118**, 45-52 (2019).
65. J. Xu and B. H. Guo, Poly (butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization, *Biotechnol. J.*, **5**, 1149-1163 (2010).
66. S. Y. Cho, M. E. Lee, H. W. Kwak, and H. J. Jin, Surface-modified cellulose nano-

crystal-incorporated poly(butylene succinate) nanocomposites, *Fibers Polym.*, **19**, 1395-1402 (2018).

67. T. Kim, H. Jeon, J. Jegal, J. H. Kim, H. Yang, J. Park, D. X. Oh, and S. Y. Hwang, Trans crystallization behavior and strong reinforcement effect of cellulose nanocrystals on reinforced poly(butylene succinate) nanocomposites, *RSC Adv.*, **8**, 15389-15398 (2018).
68. J. Xu, P. H. Manepalli, L. Zhu, S. Narayan-Sarathy, and S. Alavi, Morphological, barrier and mechanical properties of films from poly(butylene succinate) reinforced with nanocrystalline cellulose and chitin whiskers using melt extrusion, *J. Polym. Res.*, **26**, 188 (2019).
69. C. Wu, X. Zhang, X. Wang, Q. Gao, and X. Li, Surface modification of cellulose nanocrystal using succinic anhydride and its effects on poly(butylene succinate) based composites, *Cellulose*, **26**, 3167-3181 (2019).
70. K. Stępień, C. Miles, A. McClain, E. Wiśniewska, P. Sobolewski, J. Kohn, J. Puskas, H. D. Wagner, and M. El Fray, Biocopolyesters of poly(butylene succinate) containing long-chain biobased glycol synthesized with heterogeneous titanium dioxide catalyst, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 10623-10632 (2019).
71. Y. Zhang, S. Zhou, X. Fang, X. Zhou, J. Wang, F. Bai, and S. Peng, Renewable and flexible UV-blocking film from poly(butylene succinate) and lignin, *Eur. Polym. J.*, **116**, 265-274 (2019).
72. K. Dietrich, M. J. Dumont, L. F. Del Rio, and V. Orsat, Producing PHAs in the bioeconomy - Towards a sustainable bioplastic, *Sustain. Prod. Consum.*, **9**, 58-70 (2017).
73. L. Bedian, A. M. Villalba-Rodríguez, G. Hernández-Vargas, R. Parra-Saldivar, and H. M. N. Iqbal, Bio-based materials with novel characteristics for tissue engineering applications - A review, *Int. J. Biol. Macromol.*, **98**, 837-846 (2017).
74. E. Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, and V. Alvarez, Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging, *Express Polym. Lett.*, **8**, 791-808 (2014).
75. M. Koller, A. Salerno, M. Dias, A. Reiterer, and G. Braunegg, Modern biotechnological polymer synthesis: A review, *Food Technol. Biotechnol.*, **48**, 255-269 (2010).
76. K. Khosravi-Darani, and D. Z. Bucci, Application of poly(hydroxyalkanoate) in food packaging: Improvements by nanotechnology, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **29**, 275-285 (2015).
77. D. Garcia-Garcia, E. Rayón, A. Carbonell-Verdu, J. Lopez-Martinez, and R. Balart, Improvement of the compatibility between poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ε-caprolactone) by reactive extrusion with dicumyl peroxide, *Eur. Polym. J.*, **86**, 41-57 (2017).
78. J. C. C. Yeo, J. K. Muiruri, B. H. Tan, W. Thitsartarn, J. Kong, X. Zhang, Z. Li, and C. He, Biodegradable PHB-rubber copolymer toughened PLA green composites with ultra-high extensibility, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6**, 15517-15527 (2018).
79. A. Lopera-Valle, J. V. Caputo, R. Leão, D. Sauvageau, S. M. Luz, and A. Elias, Influence of epoxidized canola oil (eCO) and cellulose nanocrystals (CNCs) on the mechanical and thermal properties of polyhydroxybutyrate (PHB)-poly (lactic acid)(PLA) blends, *Polymers*, **11** (2019).
80. E. L. Sánchez-Safont, A. Arrillaga, J. Anakabe, L. Cabedo, and J. Gamez-Perez,

Toughness enhancement of PHBV/TPU/cellulose compounds with reactive additives for compostable injected parts in industrial applications, *Int. J. Mol. Sci.*, **19**, 2102 (2018).
81. F. Li, H.-Y. Yu, Y.-Y. Wang, Y. Zhou, H. Zhang, J.-M. Yao, S. Y. H. Abdalkarim, and K. C. Tam, Natural biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites with multifunctional cellulose nanocrystals/graphene oxide hybrids for high-performance food packaging, *J. Agric. Food Chem.*, **67**, 10954-10967 (2019).
82. D. Goldberg, A review of the biodegradability and utility of poly(caprolactone), *J. Environ. Polym. Degrad.*, **3**, 61-67 (1995).
83. K. Leja and G. Lewandowicz, Polymer biodegradation and biodegradable polymers - A review, *Polish J. Environ. Stud.*, **19**, 255-266 (2010).
84. E. Malikmammadov, T. E. Tanir, A. Kiziltay, V. Hasirci, and N. Hasirci, PCL and PCL-based materials in biomedical applications, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **29**, 863-893 (2018).
85. H. Jeong, J. Rho, J. Y. Shin, D. Y. Lee, T. Hwang, and K. J. Kim, Mechanical properties and cytotoxicity of PLA/PCL films, *Biomed. Eng. Lett.*, **8**, 267-272 (2018).
86. S. Deng, J. Ma, Y. Guo, F. Chen, and Q. Fu, One-step modification and nanofibrillation of microfibrillated cellulose for simultaneously reinforcing and toughening of poly(ε-caprolactone), *Compos. Sci. Technol.*, **157**, 168-177 (2018).
87. C. Xu, C. Chen, and D. Wu, The starch nanocrystal filled biodegradable poly(ε-caprolactone) composite membrane with highly improved properties, *Carbohydr. Polym.*, **182**, 115-122 (2018).
88. G. Nanni, J. A. Heredia-Guerrero, U. C. Paul, S. Dante, G. Caputo, C. Canale, A. Athanassiou, D. Fragouli, and I. S. Bayer, Poly (furfuryl alcohol) - Polycaprolactone blends, *Polymers*, **11**, 1069 (2019).
89. J. Ahmed, M. Mulla, H. Jacob, G. Luciano, B. T. B., and A. Almusallam, Polylactide/poly (ε-caprolactone)/zinc oxide/clove essential oil composite antimicrobial films for scrambled egg packaging, *Food Packag. Shelf Life*, **21**, 100355 (2019).
90. H. Li, C. Zhu, J. Xue, Q. Ke, and Y. Xia, Enhancing the mechanical properties of electrospun nanofiber mats through controllable welding at the cross points, *Macromol. Rapid Commun.*, **38**, 1600723 (2017).
91. 제1차 자원순환기본계획(2018~2027), 환경부 (2018).
92. 재활용 폐기물 관리 종합대책, 환경부 (2018).
93. 일본의 자원순환법 제도 및 3R 동향 자료집, 국립환경과학원 (2015).
94. 박상우, 포괄적인 폐기물 관리로 나아가는 EU의 플라스틱 전략, *WORLD&CITIES*, **23** (2018).
95. Y. S. Yu, Recent trends in environment-friendly packaging, *Korea Packaging Association INC*, **306**, 48-54 (2018).
96. www.donga.com/news/article/all/20190220/94200392/1
97. www.petbottle-rec.gr.jp/english/actual2.html
98. R. Hurley, J. Woodward, and J. J. Rothwell, Microplastic contamination of river beds significantly reduced by catchment-wide flooding, *Nat. Geosci.*, **11**, 251-257 (2018).
99. B. H. Lee, H. S. Kim, S. Lee, H. J. Kim, and J. R. Dorgan, Bio-composites of kenaf fibers in polylactide: Role of improved interfacial adhesion in the carding process, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 2573-2579 (2009).

100. T. J. Lee, C. Yoon, and J. Y. Ryu, A new potential paper resource; Recyclability of paper cups coated with water-soluble polyacrylate-based polymer, *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **32**, 155-161 (2017).

저자소개

류 광 현

2019 국민대학교 임산생명공학과/응용화학과 (학사)
2019~현재 서울대학교 환경재료과학전공 석박사통합과정

김 현 중

1987 서울대학교 임산공학과 (학사)
1989 서울대학교 임산공학과 (석사)
1995 The University of Tokyo 생물재료과학과 (박사)
1995~1996 Virginia Polytechinic Institute & State University, Center for Adhesive & Sealant Science (CASS), 화학과 박사 후 연구원
1996~1999 State Univ. of New York at Stony Brook 재료공학부, Research Scientist, 2010-2013 (Adjunct Professor)
1999~현재 서울대학교 농업생명과학대학 환경재료과학전공 교수
2008~2009 Colorado School of Mines 화학공학부, Visiting Professor
2013 Queens College, City University of New York, 물리학과, Visiting Professor