

생물분해성 폴리에스테르의 생합성

이 동 호*, Y. Doi**, K. Soga**

서 론

지난 수세기 동안 고분자과학의 목표는 합성고분자를 개발하여 천연물을 대체하는 시도였다. 따라서 나일론이 인조비단으로, 가소화된 PVC가 인조피혁으로 불리워지게 되었다. 합성고분자는 품질과 공급의 안정성, 싼 가격, 제조 및 가공의 용이성 등의 장점을 가지고 있어 가히 플라스틱 시대를 주도하고 있다. 그럼에도 불구하고 천연고분자가 아직도 많이 이용되고 있으며 미학적인 관점에서 월등한 이점을 가지고 있다. 그러나 천연고분자가 가지는 가장 큰 장점은 생물분해성을 가지고 있어 무공해물질로 사용될 수가 있다는 것이다.

이와 같은 합성 및 천연 고분자의 장점을 함께 가지고 있는 물질이 영국의 ICI사에서 제조되었는데,¹ 이것은 생물분해성을 가져 재생될 수 있는 원료를 만들 수 있을 뿐 만 아니라 공장에서 대량 생산될 수 있는 열가소성 수지로써 성형, 방사, 필름제조 등이 가능하다. 이 새로운 물질이 poly-(3-hydroxybutyrate) 즉 PHB라고 부르는 지방족 폴리에스테르로서 에탄올,² 메탄올³ 또는 이산화탄소⁴ 등을 원료로 하여 박테리아에서 얻을 수

있으며 적당한 조건에서는 세포 무게의 80% 까지⁵ PHB를 얻을 수 있다.

원래 1925년 Pasteur 연구소의 Lemoigne⁶이 처음으로 PHB를 분리하고 확인하였으나 별 주의를 끌지 못하였고 최근에 와서 ICI 사에서 대규모의 발효공정으로 PHB를 얻게 되었다. 그러나 PHB가 너무 큰 stiffness 와 brittleness를 가지고 있어서 copolyester가 개발되어 "Biopol"이라는 상품명으로 Marlborough Biopolymer Ltd. 에서 생산하게 되었다.⁷

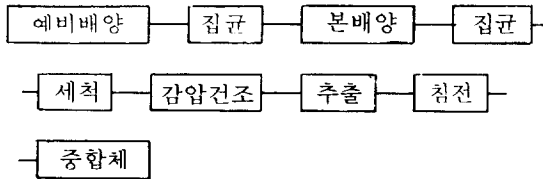
본 총설은 이러한 생물분해성 폴리에스테르의 합성, 구조 및 성질, 용도 등을 간단히 다루어 생물분해성 고분자에 관심을 가진 이들에게 조금이라도 도움이 되고자 함이 그 목적이다.

합 성

PHB나 "Biopol"과 같은 생물분해성 폴리에스테르는 여러 종류의 박테리아^{8,9}에 의해 제조되어 세포내에 에너지원으로⁸ 축적된다. 가장 많이 사용되는 대표적인 박테리아로는 *Alcaligenes eutrophus*가 있으며¹⁰ 폴리에스테르의 생합성 과정을 간단히 나타내면 아래와 같다.

Biosynthesis of Biodegradable Polyesters.

*경북대학교 고분자공학과, **동경공대 자원화학연구소*(Dong-Ho Lee, Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, Korea., **Yoshiharu Doi and **Kazuo Soga, **Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology, Yokohama, Japan.)



박테리아를 예비배양하여 증식시킨 다음 원심 분리기로 집균하여 분리시킨다. 증식시킨 박테리아를 탄소원이 함유된 배양액에서 본배양한 다음 집균하고 증류수로 세척한다. 이렇게 얻은 박테리아는 폴리에스테르를 함유하고 있으므로 이것을 감압건조한 후 용매로 추출하여 중합체를 얻게

Table 1. Culture Conditions and Properties of Poly-3-Hydroxybutyrate Isolated from *Alcaligenes Eutrophus*.

Substrate [Concentration ^a]	Cell dry wt., g	Polyester content ^b wt-%	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$
Glucose [2.0]	0.43	7.1	
Glucose [1.0]	0.44	12.7	
Acetat[2.2]			
Acetate [4.5]	0.24	42.3	4.2
Fructose [2.0]	0.48	18.5	
Acetate [2.0]	0.26	50.7	13.8
Acetate [2.0] ^c	0.59	59.5	7.1

^a Carbon source concentration in nitrogen-free culture media (g / 100cm³).

^b Polyester content in dry cell.

^c 11-cultivation system.

Table 2. Culture Conditions and Properties of Polyesters Isolated from *Alcaligenes Eutrophus* H16.

Sample	Carbon Source ^a	Cell dry wt, g	Polyester content, ^b wt %	Polyester compn. ^c mol %		T _m ^d °C
				FB	Fv	
1	CH ₃ COONa (A)	0.44	53	100	0	179
2	CH ₃ COONa + CH ₃ CH ₂ COONa (B)	0.49	51	81	19	149
3	CH ₃ CH ₂ COONa (C)	0.38	35	57	43	79

^a Carbon source in nitrogen-free culture media A, B, and C. ^b Polyester content in dry cells. ^c Determined from ¹H NMR spectra. B and V represent β-hydroxybutyrate and β-hydroxyvalerate units, respectively.

^d Melting temperature (T_m) measured at 10°C / min.

된다. 이때 본배양에 사용된 탄소원의 종류 및 농도에 따라 생성되는 PHB의 함량이 변하며 얻은 PHB의 분자량은 400,000~1,400,000의 높은 값을 가지게 된다는 것을 Table 1에서¹¹ 알 수 있다.

이렇게 얻은 PHB의 ¹³C-NMR 스펙트럼을 Fig. 1에 주었다.¹²

PHB의 제조원가는 탄소원인 원료, 발효공정, 추출 및 정제 공정, 그외의 여러 비용 등에 따라 좌우되며 현재로는 꽤 고가이다. 그러나 발효공정 및 추출공정 등이 발달함에 따라 원가가 낮아질 것으로 기대되며 또 특수분야의 용도 개발에 따라 어느 정도의 소규모 생산이 가능하게 되었다.

그리고 Table 2에 나타내었듯이 propionate를 탄소원으로 사용하면 3-hydroxybutyrate(B) 단위와 3-hydroxyvalerate(V) 단위를 가진 공중합체인 "Biopol"을 얻을 수 있다.¹³

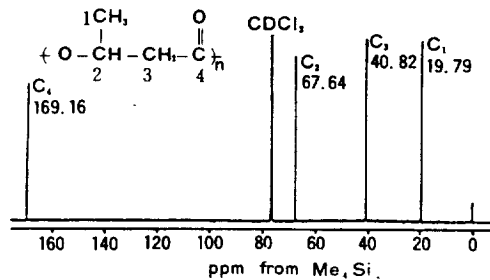


Fig. 1. Proton-noise-decoupled ¹³C NMR spectrum at 125 MHz of PHB in chloroform at 27°C. Chemical shifts are in ppm downfield from Me₄Si.

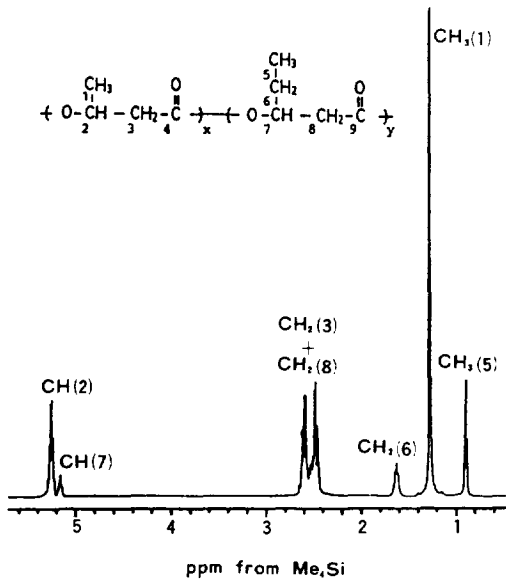
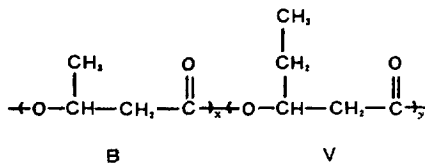


Fig. 2. 500-MHz ^1H -NMR spectrum of a copolyester (sample 2) containing β -hydroxybutyrate and β -hydroxyvalerate units at 27°C in chloroform. Chemical shifts are in ppm downfield from Me_4Si .



이 공중합체의 ^1H -NMR과 ^{13}C -NMR 스펙트라를 각각 Fig. 2와 3에 주었으며¹³ 이때의 $\text{CH}_3(1)$ 피이크와 $\text{CH}_3(5)$ 피이크를 이용하여 공중합체 내에 포함되어 있는 B 및 V의 함량을 구할 수 있다.

생물분해성 폴리에스테르인 PHB와 "Biopol"의 생성메카니즘을 규명하기 위하여, Doi동¹⁴은 ^{13}C -표지된 acetate와 propionate에서 얻은 중합체의 ^{13}C -NMR 스펙트럼(Fig. 4)을 조사하였다. 그 결과 오른쪽에 주어진 Scheme 1에 나타난 바와 같이 3-hydroxybutyrate를 거쳐 PHB가 생성되며, 공중합체는 Scheme 2에 나타난 경로에 의해 CO_2 가 빠져 나오면서 생성된다는 것을 밝혔다.

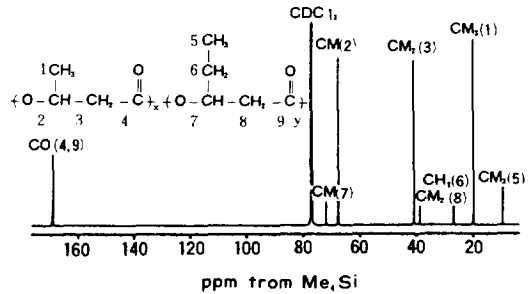
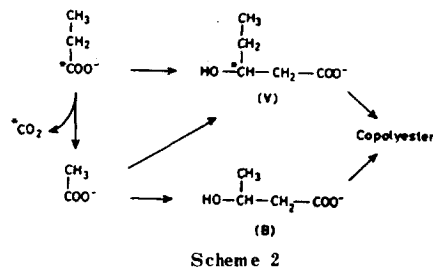
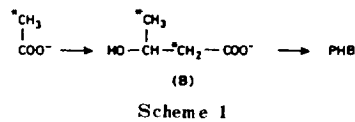


Fig. 3. Proton-noise-decoupled 125-MHz ^{13}C NMR spectrum of sample 2 in chloroform at 27°C. Chemical shifts are in ppm downfield from Me_4Si .

Table 3. PHB Compared with Propylene Homopolymer (PP).

	PHB	PP
Crystalline melting point, °C	175	176
Crystallinity, %	80	70
Molecular weight, Daltons	5×10^5	2×10^5
Glass transition temperature, °C	15	-10
Density, g/cm ³	1.250	0.905
Flexural modulus, GPa	4.0	1.7
Tensile strength, MPa	40	38
Extension to break, %	6	400
Solvent resistance	poor	good
Ultraviolet resistance	good	poor



구조 및 성질

PHB는 앞에서 기술한 바와 같이 3-hydroxybu-

tyrate의 구조단위를 가지고 있는 중합체로 X-선 조사에 의해 좌선의 2 나선형의 구조를 가지고 있다는 것을 알았다.¹⁵ 그리고 Doi등¹⁶은 분리된 PHB와 박테리아 세포 내에 있는 PHB가 동일하게 2 나선형의 구조를 가지고 있다는 것을 ¹³C-NMR로 밝혔다.

이와 같은 구조를 가지고 있는 PHB는 녹는점, 결정화도, 인장강도 등의 성질에서 폴리프로필렌과 아주 유사하다는 것을 Table 3에서 알 수 있

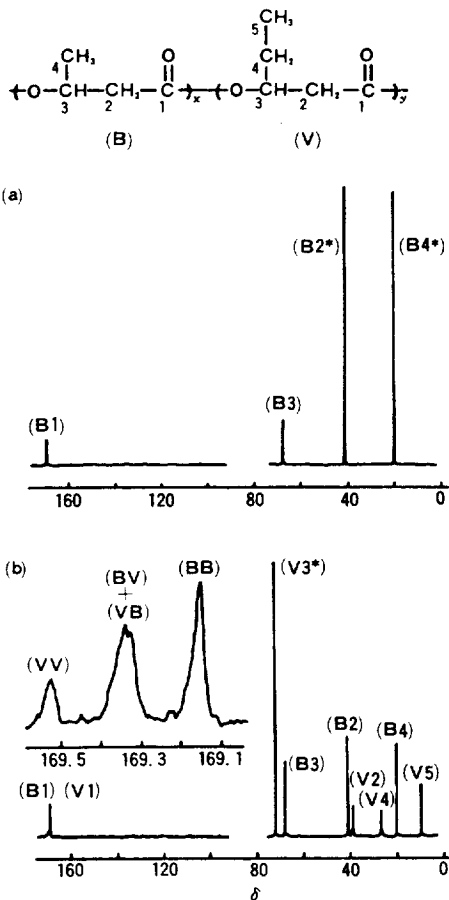


Fig. 4. 125 MHz Proton-noise-decoupled ¹³C n.m.r. spectra of polyesters in CDCl₃ at 27 °C, derived biosynthetically from (a) [2-¹³C]acetate (6% ¹³C) and (b) [1-¹³C]propionate (10% ¹³C). Spectral parameters: repetition time 5 s, 25,000 Hz, spectral width, 32K data points, and 2,000 accumulations.

다.¹⁷ 그러나 PHB의 stiffness와 brittleness가 너무 크기 때문에 공중합체인 "Biopol"을 제조하게 되었으며, 이때 "Biopol"에 함유된 3-hydroxyvalerate의 함량이 증가함에 따라 stiffness는 감소하고 toughness가 증가하는 것을 Fig. 5에서 볼 수가 있다.⁷

그리고 Doi등¹³은 공중합체내의 B 및 V 단위의 존재확율이 random분포와 일치하며 단량체 반응성비의 곱 r_B · r_V가 1에 가까운 값이라는 것도 밝혔다. 또 V단위의 함량에 따른 공중합체의 녹는점을 조사하여 Fig. 6의 결과를 얻었다.¹⁸

이외에 특기할 만한 것으로 PHB와 공중합체가 압전성(piezoelectricity)을 가지고 있다는 보고도 있다.¹⁹

용 도

PHB나 공중합체인 "Biopol"은 모두 광학활성을 가지고 있으며 이것들을 가수분해하여 얻어지는 hydroxybutyrate와 hydroxyvalerate는 모두 D-형태를 가지고 있다. 이러한 D-이성질체는 여러 가지 특수한 약품의 원료로 사용될 수가 있다.

그리고 무엇보다 중요한 점은 PHB나 공중합체가 생물분해성을 가지고 있어서 박테리아 등의 미생물에 의하여 이산화탄소와 에너지로 완전히

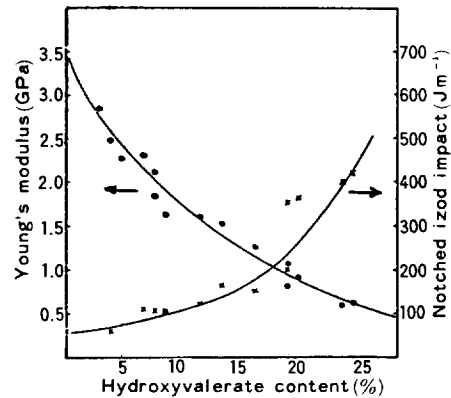


Fig. 5. Effect of V comonomer content on Young's modulus(stiffness) and notched izod impact strength (toughness) of "Biopol" copolymers.

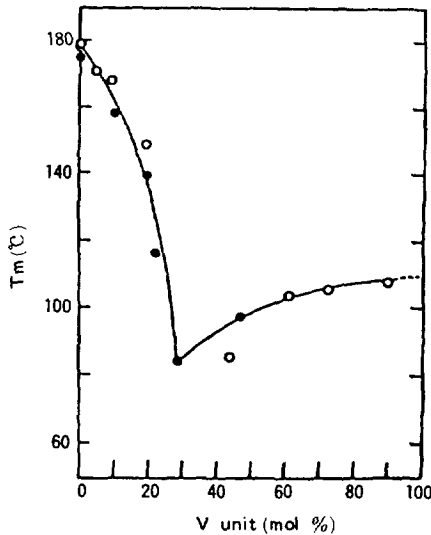


Fig. 6. Melting temperature vs. composition curve for copolyesters.

(●) T. L. Bluhm, et. al., *Macromolecules*, 19, 2871 (1986)
 (○) Y. Doi, et. al.

분해될 수 있다는 것이다. 또 생체적합성도 뛰어나 염증을 유발시키지 않는다는 점도 의학적 응용에서는 중요한 사실이다. 이러한 성질을 이용할 수 있는 분야로는 의약품의 서방성(controlled release)이 대표적인 보기이다.²⁰ 이외에 수술용 봉합사, 수술용 솜, 접골이음쇠 등의 의학적인 이용도 가능하다.

또 이들 중합체가 폴리에스테르이기 때문에 수소결합이 가능하여 여러가지 기존의 중합체와 어느 정도의 상용성을 가지고 있으므로 중합체 블렌드나 복합재로서의 용도개발도 가능하리라고 생각된다. 플라스틱 폐기물에 의한 공해를 방지하기 위한 환경보존의 측면에서도 "clean" 플라스틱으로서의 PHB와 "Biopol"의 역할도 크게 기대되고 있는 바이다.²¹

참 고 문 헌

1. E. R. Howells, *Chem. and Ind.*, 508(1982).

2. I. J. Taylor and C. Anthony, *J. Gen. Microbiol.*, 95, 134(1976).
 3. G. Braunegg, B. Sonnleitner, and R.M. Lafferty, *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 6, 29(1978).
 4. H.G. Schlegel, G. Gottschalk, and R. Bartha, *Nature(London)*, 191, 463(1961).
 5. R.M. Lafferty and E. Heinzie, *Chem. Rundsch.*, 30, 14(1977).
 6. M. Lemoigne, *Ann. Inst. Past.*, 39, 144(1925).
 7. P.A. Holmes, *Phys. Technol.*, 16, 32(1985).
 8. E. A. Dawes and P. J. Senior, *Adv. Microbiol. Phys.*, 10, 135(1973).
 9. J. S. Herron, J. D. King, and D. C. White, *Appl. Environ. Microbiol.*, 35, 251(1979).
 10. Y. Doi, *Kobunshi*, 36, 431(1987).
 11. M. Kunioka, Master's thesis, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, 1987.
 12. Y. Doi, M. Kunioka, Y. Nakamura, and K. Soga, *Macromolecules*, 19, 1274(1986).
 13. Y. Doi, M. Kunioka, Y. Nakamura, and K. Soga, *Macromolecules*, 19, 2860(1986).
 14. Y. Doi, M. Kunioka, Y. Nakamura, and K. Soga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1696 (1986).
 15. M. Yokouchi, Y. Chatani, H. Tadokoro, K. Teranishi, and H. Tani, *Polymer*, 14, 267(1973).
 16. Y. Doi, M. Kunioka, Y. Nakamura, and K. Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 7, 661(1986).
 17. P. P. King, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 32, 2 (1982).
 18. Y. Doi, M. Kunioka, A. Tamaki, Y. Nakamura, and K. Soga, *Submitted for publication*.
 19. E. Fukada and Y. Ando, *Int. J. Biol. Macromol.*, 8, 361(1986).
 20. W. Korsatko, B. Wabnegg, H. M. Fllian, G. Braunegg, and R.M. Lafferty, *Pharm. Chem.*, 45, 1004(1983).
 21. *Polymer (Korea)*, 11, 378(1987)