

미세플라스틱 대응 화공/ 바이오 융합 공정 기술 개발

김용환

울산과학기술원 에너지화학공학과/미세플라스틱 대응 화공/바이오 융합 공정 연구 센터장
metalkim@unist.ac.kr

플라스틱 (plastic)이라는 단어는 그리스어 “*plastikos*”에서 유래한 것으로 성형이 자유자재로 가능하다는 의미를 가지고 있다. 지난 한 세기 동안 인류는 성형이 쉽고 우수한 물성을 갖는 꿈의 소재인 플라스틱을 다양한 종류로 그것도 매우 저렴한 가격에 맘껏 소비하는 행운을 누려왔다. 이로 인해 플라스틱은 대규모로 무분별하게 사용되었다. 사용량은 1950년 연간 2백만톤 규모에서 2015년 연간 407백만톤으로 약 200배 이상 비약적으로 증가하였고, 시장은 2015년 기준으로 미화 1조달러 (한화 1,200조원)가 넘는 천문학적 규모에 이르렀다. 지금의 추세라면 2050년경에는 플라스틱 생산량이 약 1,124백만톤까지 증가할 것으로 예상된다. 대량생산/소비된 플라스틱이 적절한 재활용이나 처리 없이 무분별하게 폐기되면서 자연환경의 오염은 물론 생태계 교란과 인류의 삶을 위협



그림 1. SMILE center 과제 구성도.

하는 존재가 되었다. 1950년부터 2015년까지 총 생산된 8,300백만톤 (83억톤) 중에서 재사용된 플라스틱은 7.2% 미만인 600백만톤 (6억톤)에 불과하고, 59%에 달하는 4,900백만톤 (49억톤)은 단순 매립되거나 아무런 처리 없이 자연계로 방출되었다. 해양 및 토양생태계로 배출된 플라스틱은 물리·화학적 작용을 통해 미세한 크기, 즉 50 마이크로미터(μm) 이하의 “미세플라스틱”으로 서서히 붕괴된다. 자연환경에서 미세플라스틱의 완전한 분해, 즉 이산화탄소로의 소멸/전환은 매우 어렵다. 이 때문에 미세플라스틱은 오랜 기간 자연에 잔류하면서 어류나 식물 등 먹이사슬에 유입되고, 더 나아가 사람들이 섭취하는 음식물까지 심각하게 오염시킨다. 미세플라스틱이 인체에 미치는 유해성 여부는 학자마다 의견이 다르고 아직 독성/유해성에 대한 학문적 결론은 나오지 않았다. 그러나 최근 WWF 연구에 의하면 한 사람이 일주일에 평균적으로 섭취하는 미세플라스틱 양이 신용카드 한 장 분량에 달하고 있어, 독성/유해성에 대한 논쟁과는 관계없이 플라스틱의 오염과 먹이사슬 유입은 더 이상 미룰 수 없는 수준에 도달하였다. 본 연구센터(SMILE center)에서는 미세플라스틱 문제를 해결하여 환경, 인간, 산업 모두를 살리는 기술을 개발하고자 한다. 이를 위하여 핵심과제 1에서는 사용후 비분해성 플라스틱을 업사이클링하는 기술을 개발하고 이를 새로운 탄소자원으로 이용하여 핵심과제 2에서는 신규한 생분해성플라스틱 소재로 전환하는 기술을 개발한다 (그림 1). 따라서 궁극적으로 본 사업은 폐기되는 플라스틱 탄소를 부가가치가 높은 물질로 전환하는, 소위 “플라스틱 리파이너리”분야로의 확장을 목표로 한다. 동시에 새로운 생분해성 플라스틱 원료와 재료의 공급을 목표로 한다. 이 목표가 잘 달성될 경우 기존 석유화학업체들에게 새로운 소재를 공급하는 것은 물론 석유 의존도나 온실가스 배출을 저감하게 하여 지속가능한 친환경 석유화학산업으로의 질적 전환을 용이하게 할 것으로 기대하고 있다.

고효율 촉매를 이용한 플라스틱의 가스화 공정 개발

김우재^{1*}, 정혜민¹, 서명원²

¹이화여자대학교, ²한국에너지기술연구원
wjkim1974@ewha.ac.kr, mwseo82@kier.re.kr

1. 서론

플라스틱의 열화학적 분해 방법은 연소, 열분해, 가스화 등의 공정을 포함하고 있다. 가연성 폐기물인 폐플라스틱은 일반적으로 소각 처리하지만, 폐플라스틱은 연소 시 유해물질인 다이옥신 및 지구온난화의 요인이 되는 이산화탄소를 발생시킨다. 또한 같은 종류의 폐플라스틱이 수집되면 재활용이 가능하지만, 같은 종류의 폐플라스틱이 대량으로 수집되는 경우는 드물다. 유화 공정의 경우에는 단일 성상의 플라스틱 처리에는 유용하나 연속식 공정 구성이

어렵고 각종 유해물질 제거가 어려운 단점이 있다. 이에 혼합 폐플라스틱 처리가 가능하고 대기오염물질을 가스상으로 손쉽게 제거할 수 있는 방안으로 가스화 공정이 알려져 있다. 가스화란, 탄화수소계 유기물을 부분산화를 통해 CO, H₂ 및 CH₄ 등과 같은 혼합가스 형태로 전환하는 공정이다. 기존 가스화 공정의 목적은 주로 석유 대체이었으나, 최근 폐플라스틱을 포함하는 폐기물의 연소를 통해 발생하는 환경적 요인 및 기술적인 문제를 해결하기 위해 폐플라스틱의 가스화 공정기술 개발이 이루어지고 있

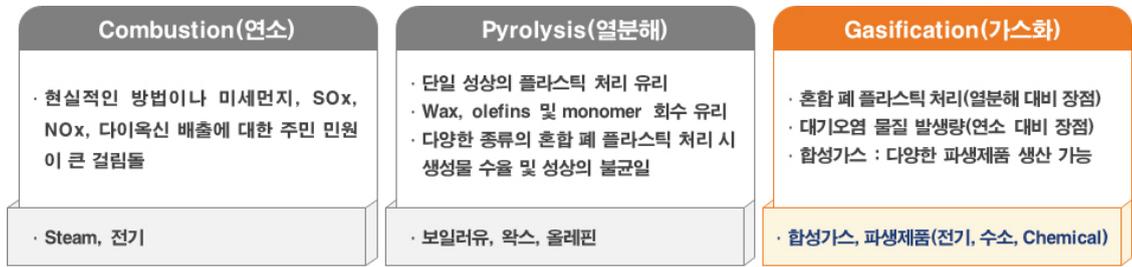


그림 1. 플라스틱의 열화학 분해 공정.

다. 특히, 사용 후 플라스틱으로부터 합성가스를 생산할 경우, WGS 및 PSA 공정을 연계하여 수소를 생산하거나 기 개발된 Fischer-Tropsch 공정을 비롯한 촉매 공정을 통해 기름 등의 유용한 화합물의 생산이 가능하며, 특히 미생물 공정과 연계하여 유용한 유기산, 알코올 등을 생산할 수 있다.

외국의 경우, 유럽 Polygen 컨소시엄이 폐기물 가스화 플랜트 건설 프로젝트를 제안하여 현재 진행 중에 있고, 캐나다 Enerkem 사는 알버타주 에드먼트 지역의 매립 폐기물을 처리하는 가스화 플랜트를 건설하여 에탄올 및 메탄올 생산에 성공적으로 이용하고 있다. 국내에서 폐플라스틱의 가스화 공정 개발은 한국에너지기술연구원 및 국가 연구소를 중심으로 활발히 진행되고 있으며, 본 연구에서는 효율적이고 안정적인 폐플라스틱 가스화 공정을 개발하여 융복합 Up-cycling 공정의 수율 향상과 고부가화를 이루고자 한다.

2. 타르(Tar) 저감 폐플라스틱 가스화 공정

가스화 공정은 일반적으로 폐기물로의 열전달을 통한 건조과정, 폐기물로부터 휘발성 유기물질 및 합성가스의 발생과 타르(Tar) 및 찍(Char)가 발생하는 과정을 거치게 된다. 플라스틱 재활용 과정에서 발생하는 타르는 대표적으로 생산되는 불순물로서, 낮은 온도에서 응축되어 배관 및 엔진 등에 막힘 현상을 일으킨다. 장비와 배관에 응축된 타르는 부식이나 막힘을 유발하여 전체적인 공정 효율 감소와 운영비용 증가 등의 문제점을 야기하므로, 효과적인 타르 저감기술의 개발이 필요하며 이를 통해 안정적

인 합성가스 생산이 가능하다. 이에 본 연구에서는 타르 저감 폐플라스틱 가스화 공정 핵심기술을 개발하고 있다.

- 가스화 요소 기술 개발: 폐플라스틱 성분 분석 및 연료 특성 파악/폐플라스틱 주입 공정 개발/폐플라스틱 회재 배출 공정 개발/폐플라스틱 가스화기 핵심 설계 기술 및 가스화기 제작, 운전
- 타르 저감 기술 개발: 운전조건 변경 및 층물질(Olivien, Dolomite) 사용을 통한 Primary method 기술 개발/활성탄, 타르 저감 촉매 등을 활용한 Secondary method 기술 개발/폐플라스틱 가스화 실험장치에 적용 및 타르 저감 기술 확립
- 생물학적 전환 연계기술 개발: 가스화기 운전 및 타르저감 기술 최적화/생물학적 전환 공정과의 연계 공정 최적화/미반응 합성 가스의 화학적 이용 방법 최적화
- 지자체 및 처리업체와의 긴밀한 협조 및 비즈니스 모델 구축: 폐플라스틱 처리 업체와의 시료 공급 및 공동 연구개발 MOU 기 확보/폐기물 연구 관련 대학 및 연구소 등과의 협력 체계 구축, 협동 연구 진행

3. 알칼리열처리 (Alkaline thermal treatment) 공정 기반 폐플라스틱 가스화

수소는 연소과정에서 오염물질을 배출하지 않고 발전효율이 높아 성장잠재력이 풍부하며, 수소차 보급 확대 등으로 수요도 증가할 전망이다. 현재 생산되는 수소(국내 연 191만톤)의 96% 이상이 화석연료 기반으로 생산되고 있기 때문에, 신재생에너지

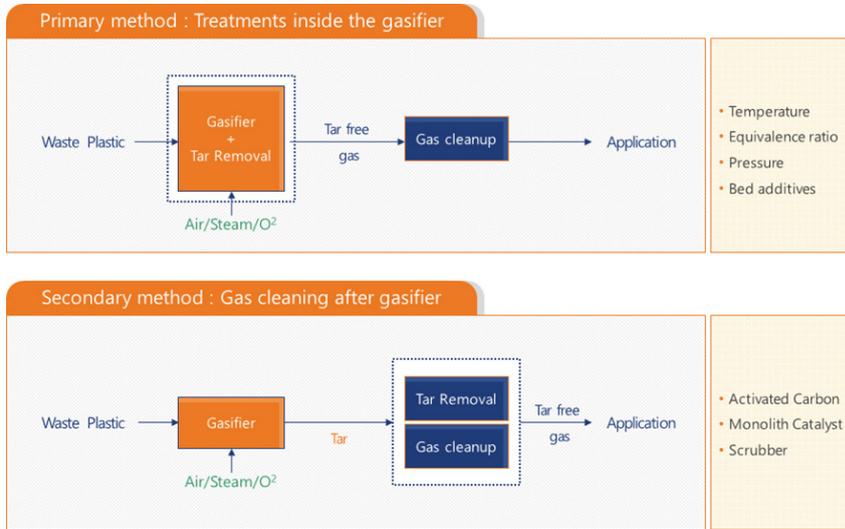


그림 2. 페플라스틱 가스화기 내 타르저감을 위한 Primary method 및 Secondary method.

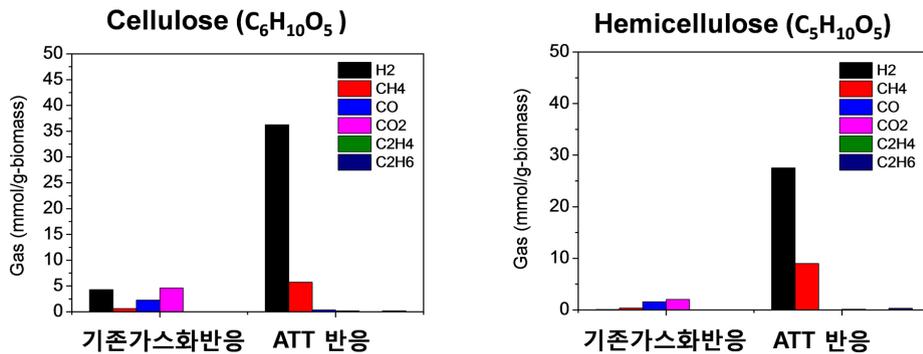


그림 3. 바이오매스 알칼리열처리 기반 가스화 반응 결과.

자원을 활용한 친환경 수소생산 기술이 필요한 실정이다.

본 연구팀은 화석연료를 대체할 재생에너지원으로 바이오매스를 활용한 수소 생산 가스화 공정기술 개발에 관한 연구를 진행하여왔다. 바이오매스는 재생가능한 생물유래의 유기성물질로서 에너지나 화석연료를 제외한 자원으로 전환한 것을 총칭하며, 기후변화협약에 대응한 미래의 에너지로 관심이 증가하여왔다. 국내에서는 바이오매스를 직접 연소시켜 난방원료로 사용, 기름 성분 등을 추출하여 바이오디젤 등 자동차 연료로 사용, 가스화하여 메탄 등의 합성가스를 제조하는 방식을 사용하고 있

며, 바이오매스로부터 직접 수소를 생산하는 기술은 초보적인 단계에 머물러 있다. 미국은 PNNL(Pacific Northwest National Lab)을 중심으로 hydrothermal liquefaction (HTL) 방법 및 hydrothermal gasification (HTG) 연구를 집중적으로 하고 있으나, 전자는 탄소 함유 물질 생산에, 후자는 메탄+CO 혼합가스 생산을 주 타겟으로 하고 있으며, 고순도 수소를 생산하는 기술 개발은 초보적인 단계이다.

바이오매스 등의 탄화수소계 유기물은 친환경적인 재생원료이긴 하지만, 메탄 등 기존 화석연료보다 복잡한 분자구조를 갖고 있기 때문에 기존 가스화 공정을 이용하면 수소, 메탄 뿐만 아니라 CO,

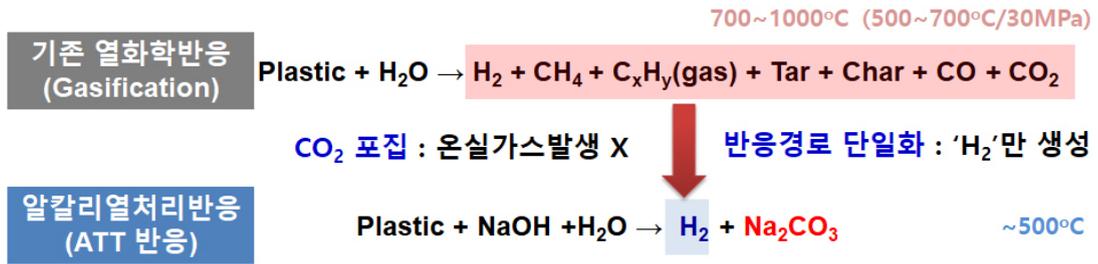


그림 4. 폐플라스틱 알칼리열처리 기반 가스화 반응 예시.

CO₂, Tar, Char 등 다양한 부산물들이 생성되어 이후 분리공정을 거쳐야만 수소(또는 합성가스 등) 등 고부가가치 가스를 생성할 수 있다. 하지만, 본 연구팀이 개발한 알칼리열처리 기반 가스화 반응은 바이오매스의 분해 반응 경로를 단순화하여 수소, 메탄 등의 가스만을 선택적으로 생성시킬 수 있다. 그림 3에 나타난 바와 같이 알칼리열처리 기반 가스화 반응은 바이오매스 가스화에 적용 시, 기존 가스화 공정의 단점인 고온 반응과 다양한 부생가스 생성(수소, 메탄, 에탄, 프로판, 에틸렌, 일산화탄소, 이산화탄소, 타르 등)을 극복, 반응온도를 낮추고 수소 및 메탄 등, 고부가가치 생성물을 고순도로 만들어 낼 수 있다.

본 연구에서는 이 알칼리열처리 방법을 플라스틱 가스화에 적용하여 위와 유사한 결과를 얻고자 한다.

알칼리열처리 기반 가스화(Alkaline thermal treatment) 기술을 통한 폐플라스틱 가스화 원천기술 개발을 통해 현재 6%인 폐플라스틱 재활용율을 제고하고자 한다.

특히, 다양한 모델 플라스틱들의 알칼리 열처리 기반 가스화 반응 특성을 비교함으로써 각 플라스틱 종류별 알칼리열처리 기반 가스화 반응 메카니즘의 차이를 규명하여 이를 실제 폐플라스틱 가스화 기술 개발에 활용하고자 하며, 본 ERC 연구센터의 다른 세부 연구주제인 플라스틱 단량화 공정 개발과의 협업을 통한 폐플라스틱 전처리 기술을 개발하고, 전처

리된 폐플라스틱을 알칼리 기반 가스화공정에 적용하여 고순도 고부가가치 가스 개발에 활용하고자 한다. 이를 통해 알칼리열처리 기반 가스화 기술을 통한 폐플라스틱 가스화 원천기술 개발하는 것이 본 과제의 최종 목표이다.

4. 맺음말

한국에너지기술연구원 서명원 박사팀은 석탄 및 바이오매스, 폐기물의 가스화 기술을 1989년부터 연구하였으며 10톤/일급 석탄 가스화기, 20톤/일급 바이오매스 가스화기 등 국내 최대 규모의 실증 플랜트를 건설/운전한 경험이 있다. 이를 바탕으로 수차례 국내 기업에의 기술이전에 성공하였으며 특히 2018년-2019년 카자흐스탄 ERG사로의 석탄 가스화 기술 관련 기술이전은 해외 기술이전의 성공적인 사례이다. 폐플라스틱의 분석, 가스화, 타르저감 기술 등을 개발하고 실증할 수 있는 연구역량을 보유하고 있어 본 ERC 연구센터의 타르 저감형 폐플라스틱 가스화 시스템 개발에 기여할 수 있을 것으로 기대한다.

또한, 이화여자대학교 김우재 교수팀은 알칼리 열처리 가스화공정을 이용한 바이오매스 수소/메탄 전환반응 연구 역량을 보유하고 있으며, 이와 더불어 바이오매스 전처리 공정 개발 및 표면공학기법을 이용한 촉매 개발 연구 경험이 풍부하여 본 ERC 연구센터의 열화학공정 기반 폐플라스틱 분해 및 가스화공정 개발에 크게 기여할 것으로 기대하고 있다.

플라스틱 복분해/해중합 기술

안광진*, 김주은, 오원식
 울산과학기술원 에너지화학공학과
 kjan@unist.ac.kr

1. 서론

플라스틱을 제거하기 위한 가장 편하고 경제적인 방법은 소각이다. 하지만 소각은 지구온난화를 유발하는 온실가스 배출뿐만 아니라 인체에 유해한 환경 오염 물질과 악취를 생성하기 때문에 이용에 한계가 있다. 폐플라스틱을 일차적으로 열분해(Pyrolysis)한 후 촉매분해(Catalytic cracking) 공정을 통해 보다 유용한 가스 및 액체연료를 얻을 수 있다. 이에 대한 연구가 그 동안 활발히 진행되었는데, 고분자를 열분해로 유동성을 갖게 일차적 분해를 한 후 다양한 산점을 갖는 제올라이트를 촉매로 이용하여 가스, 올레핀 및 가솔린, 디젤과 같은 액체연료로 선택적으로 전환할 수 있다. 폐플라스틱의 재질 별 분포를 보면 폴리에틸렌과 폴리프로필렌이 절반 가까운 비율을 점유하고 있고, 플라스틱 병의 재료인 폴리에틸렌테레프탈레이트 (Polyethylene terephthalate: PET)는 7% 정도가 되는데 (그림 1), 본 기고문에서는 기존의 열분해 및 촉매분해 기술의 한계를 극복할 수 있는 새로운 기술로서 촉매 기반 알칸 교차 복분해 (Cross alkane metathesis) 방법과 PET를 재생

시킬 수 있는 효율적 기술 중 하나인 글리콜리시스 (Glycolysis)를 소개하고자 한다.

2. 알칸 교차 복분해(Cross alkane metathesis)

올레핀 복분해 (Olefin metathesis)는 두 개의 올레핀 탄화수소가 이중결합 위치가 교환된 두 개의 새로운 올레핀을 만들어내는 화학 반응이다. 기존의 고분자에 저탄소알칸을 첨가하여 탈수소화 반응을 시키면 각각의 탄화수소에 이중결합이 형성되고, 여기에 올레핀 복분해 촉매에 의해 이중결합이 서로 배열을 이루어 자리를 바꾸게 되면 보다 저분자의 올레핀이 형성되고 다시 수소화반응을 통해 이중결합이 단일결합으로 회복된다. 알칸 교차 복분해는 탈수소화반응을 통해 포화탄화수소에 이중결합을 만들고, 복분해반응을 통해 고분자알켄이 저분자알켄으로 변환되며, 다시 수소화반응으로 포화탄화수소인 가벼운 저분자 알칸이 되면서 분해되어가는 원리로 이루어진다 (그림 2).

알칸 교차 복분해 반응은 최근 중국과학원 (Chinese Academy of Sciences)의 Zheng Huang 연구

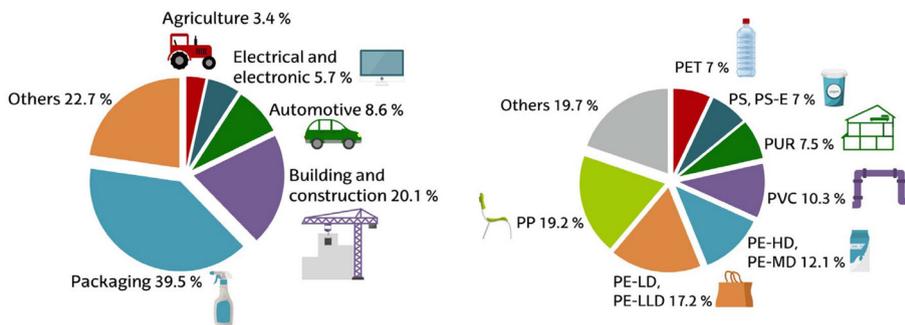


그림 1. 2015 유럽에서 사용하고 있는 플라스틱의 사용 용도별 분포 (좌) 및 플라스틱 재료의 종류 분포 (우).

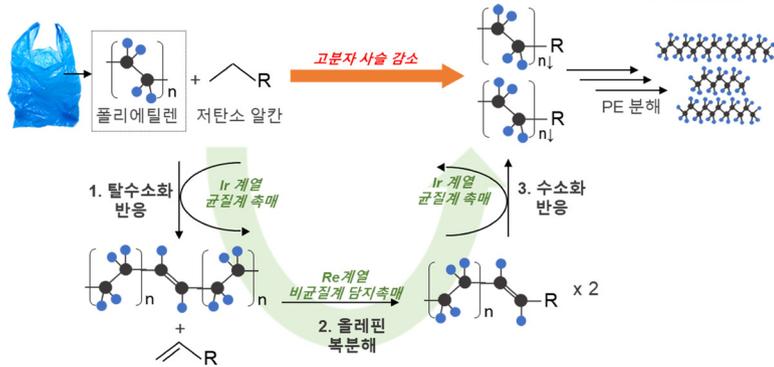


그림 2. 알칸 교차 복분해 반응 모식도.

그룹에서 2016년도에 발표한 Science Advances 논문에서 자세히 소개되어 있다. 실제 폐플라스틱인 고밀도폴리에틸렌(HDPE) 재질의 플라스틱 병과 포장재 및 비닐을 가벼운 알칸(C5~C8)과 Ir 유기금속 촉매, Re_2O_7/Al_2O_3 촉매를 혼합하여 175 °C에서 4일간 반응하여, 알칸 교차 복분해 반응으로 생성된 파라핀 혼합물인 왁스와 오일 생성물의 분포 및 분자량 분포의 추이를 조사하였다. 실험결과를 살펴보면 최초 첨가된 고분자가 100% 분해되었으며, 그 중 70% 이상의 생성물이 탄소수 3~7개 및 9~22개의 분포를 갖는 오일이고, 나머지는 탄소수 23~41개 정도의 파라핀과 그 보다 높은 탄소수를 갖는 왁스 생성물이었다. 탄소수 9~22개를 갖는 생성물은 디젤 영역의 오일로 쉽게 분리할 수 있으며, 시간에 따라 생성물의

선택성은 왁스에서 오일로 더 분해되는 방향으로 진행되며, 20시간이 지난 후에는 분자량이 1,000 이하로 감소하는 것으로 분석되었다 (그림 3).

최근에 개발된 알칸교차 복분해 반응은 기존의 열분해와 촉매분해 반응과 비교해 온화한 반응조건과 선택성 측면에서 분명 새로운 접근 방법을 제시하지만 공정효율을 높이기 위해서 많은 부분의 요소 기술 개발이 필요하다. 우선 균질계 Ir촉매 사용은 촉매제조 비용 및 회수 측면에서 한계를 나타낸다. 따라서 보다 향상된 기술개발을 위해 균질계 Ir촉매를 고체에 고정시키거나, 비슷한 성능을 나타내는 비균질계 담지체 촉매를 개발하는 것이 필요하다. 또한 탈수소화반응 촉매와 복분해 반응촉매가 적절한 연속적 효과를 나타낼 때만 알칸 교차 복분해가 가능

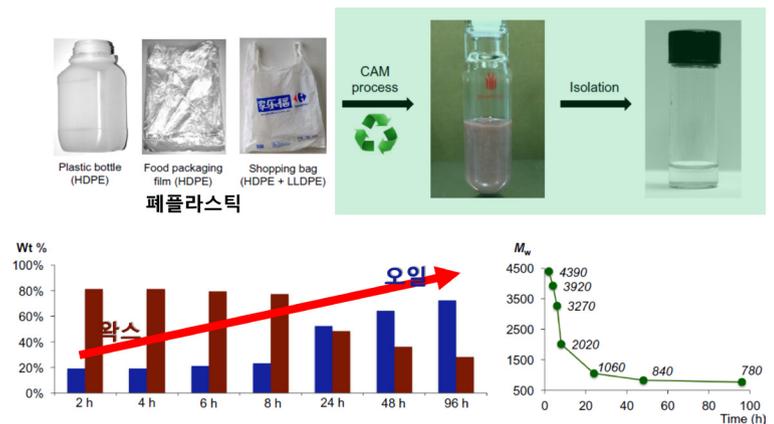


그림 3. 알칸 교차 복분해 반응을 이용한 폐플라스틱의 선택적 분해 (시간에 따른 생성물의 선택성 변화 및 분자량 감소 추이).

특별 기획 (II)

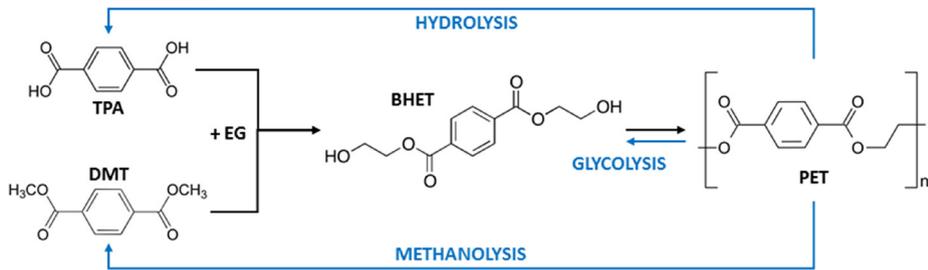


그림 4. PET의 화학적 재활용 기술.

하기 때문에 촉매개발 뿐만 아니라 개별 반응의 연결을 통한 공정개발도 함께 이루어져야 한다.

3. 글리콜리시스(Glycolysis)

PET재활용 기술은 크게 기계적 재활용 그리고 화학적 재활용 기술로 나눌 수 있는데, 특히 화학적 재활용 기술은 화학반응에 의해 고분자인 PET를 PET 단량체로 분해시킬 수 있으며, 이렇게 생성된 단량체는 순도가 높아 PET제조 원료물질로 재사용될 수 있다. PET는 테레프탈산 (Terephthalic acid, TPA) 과 에틸렌글리콜 (Ethylene glycol)의 중합에 의해 고분자로 합성되며, 다시 화학적 방법에 의해 디메틸 테레프탈레이트 (Dimethyl terephthalate, DMT), 비스하이드록시에틸테레프탈레이트 (Bis(hydroxyethyl) terephthalate, BHET), TPA, EG 등으로 분해될 수 있다. 화학적 분해기술에는 글리콜리시스(Glycolysis), 하이드롤리시스(Hydrolysis, 가수분해), 알코올리시스(Alcoholysis), 아미노리시스(Aminolysis) 그리고 암모노리시스(Ammonolysis)가 있는데, 각각의 방법에 따라 단량체 생성물이 다르다 (그림 4). 가수분해 반응은 황산과 같은 강산 혹은 NaOH와 같은 강알칼리가 필요하고, 이를 제거하기 위한 추가적인 공정이 필요하다. 이에 반해, 글리콜리시스와 메탄올리시스(Methanolysis) 반응은 단순하고 다른 반응에 비해 낮은 압력과 온도를 요구한다는 점에서 유용하다.

글리콜리시스는 PET와 EG가 반응하여 분해됨으로써 BHET 단량체를 생성한다. 이 과정에서 촉매는 필수적인데, 촉매가 없을 경우 글리콜리시스 반응은 매우 낮은 PET 전환과 BHET 수율을 나타낸다. 따

라서 글리콜리시스 반응을 위한 촉매의 개발이 필수적인데, 초기에는 에스터 교환 반응 촉매로 사용되는 Zn-, Co-, Mn-acetate와 같은 금속 아세테이트 계열 촉매가 많이 사용되었고, 이 중 Zn-acetate는 가장 높은 BHET 수율을 나타낸다고 보고 되었다. 하지만 이러한 균일계 촉매의 특성상 회수 및 재사용이 어려워 이를 극복하기 위해 산화철, 코발트 등의 담지 촉매가 지속적으로 개발되었다. 특히 철 기반 촉매로 Fe₃O₄/CNT, Fe₃O₄/SiO₂ 등의 촉매는 우수한 글리콜리시스 촉매 성능과 더불어 높은 재사용률을 보여 주었는데, 강자성을 가지고 있는 철 촉매는 자석으로 쉽게 회수가 가능하다는 큰 이점을 가지고 있다.

최근 브라질 연구그룹의 2018년 논문에서는 타닉산 고분자를 이용해서 3 nm의 작은 코발트 나노입자를 합성한 후 이를 촉매로 이용하여 높은 글리콜리시스 반응 수율 (96%)을 나타내었음을 보고하였다. 저온에서 잘게 파쇄된 폐PET플라스틱은 EG와 촉매 존재 하에 180℃에서 2~4 시간 정도의 고온반응을 통해 BHET로 분해되는데, 이를 분리하는 과정에서 물을 첨가할 필요가 없으며, 이로 인해 반응 후 생성된 EG를 다시 글리콜리시스에 이용할 수 있는 방법을 보여주었다 (그림 5). 글리콜리시스 반응은 간단한 화학반응으로 손쉽게 BHET를 회수할 수 있지만, 이를 분리하는 공정은 여전히 해결해야 할 문제이며, 부산물로 디틸렌글리콜 및 아세트알데히드가 생성되는 것도 제어해야 한다. 특히, PET는 플라스틱 고체이기 때문에 촉매연속공정에 적용하여 스케일을 확장하는 것이 여전히 숙제로 남겨져 있고, PET병에 부착된 라벨과 뚜껑은 다른 고분자 재질로 되어 있

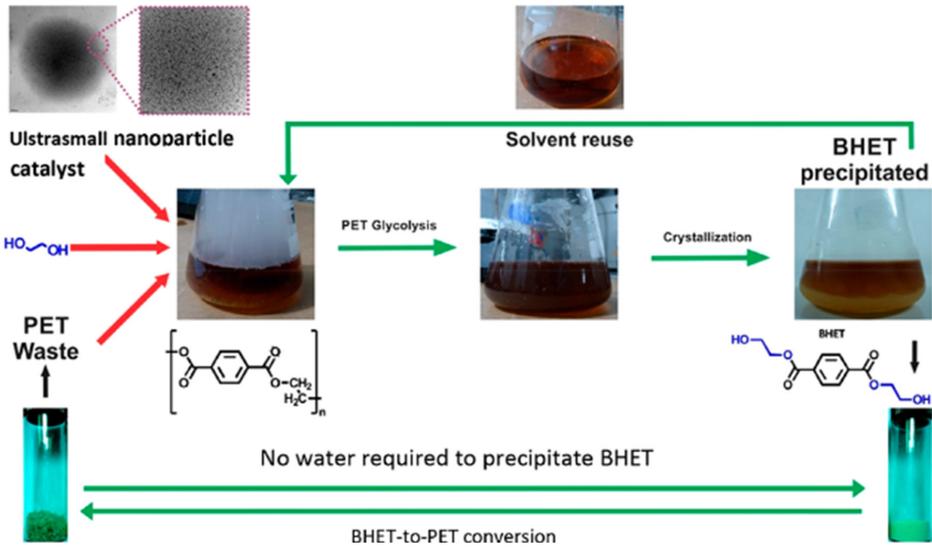


그림 5. PET와 에틸렌글리콜, 코발트 촉매를 이용하여 BHET가 생성되는 글리콜리시스 반응.

기 때문이 이를 한꺼번에 분해하거나 아니면 회수와 정에서 이를 제거해야 한다.

4. 맺음말

플라스틱의 무분별한 사용으로 인한 환경파괴에 대한 인식이 전세계에 강하게 퍼지면서 플라스틱을 줄이려는 노력이 이루어지는 가운데, 최근에 확산된 코로나 바이러스는 인간의 건강과 위생을 우선순위에 둠으로 인해 일회성 플라스틱 배출에 면죄부를 두고 있는 형국이다. 이는 앞으로 폐플라스틱 처리와

관련한 환경 문제들이 더욱 심각해질 것을 의미하며, 이를 막기 위한 고효율 고부가 저비용 처리 기술이 반드시 필요함을 나타낸다. 특히, 플라스틱 중 가장 많은 부분을 차지하는 폴리에틸렌과 프로필렌을 분해하여 고부가가치화 기술이 우선적으로 필요하며, 본 기고문에서는 기존의 열분해 및 촉매분해와 다른 개념인 알칸 교차 복분해 기술을 소개하였다. 또한 쉽게 쓰고 버려지는 PET병을 고분자 단량체로 다시 분해하는 화학적 촉매 분해방법인 글리콜리시스를 소개하고 향후 연구개발 방향을 제시하였다.

신규 서열특이성 폴리에스테르 기반 생분해성 플라스틱

김경택*, 이정민, 이슬우
 서울대학교 화학부
 ktkim72@snu.ac.kr

매일 생산되는 플라스틱들은 손쉽게 소비된 후 플라스틱 폐기물이 된다. 버려지는 플라스틱 대부분을 차지하는 올레핀 기반 플라스틱들은 매립하여도 썩어서 분해되지 않는다. 시간이 지날수록 축적되는

막대한 양의 플라스틱 쓰레기는 전 세계적으로 사회적, 경제적 문제를 야기하고 있다. 이러한 비분해성 플라스틱으로부터 발생하는 오염을 해결하기 위하여 본 연구센터(SMILE center)는 사용된 플라스틱의

효율적인 업사이클링과 (제 1핵심과제) 시간이 지남에 따라 완전히 분해되는 생분해성 플라스틱 개발을 목표로 한다 (제 2핵심과제). 모든 플라스틱은 용도에 따라 필요한 기능이 다르기 때문에 기존의 물질을 생분해성 고분자로 대체하기 위해서는 고분자의 물성과 분해 속도를 조절할 수 있어야 한다. 이에, 본 연구팀은 원자 수준으로 통제된 화학구조를 갖는 고분자를 합성하는 방법을 확립하고 물성과 생분해속도가 조절되는 신규 생분해성 플라스틱 개발을 목표로 하고 있다. 본 고에서는 고분자의 성질을 결정하는 요인들과 서열특이적 고분자를 합성하는 방법을 소개하고 신규 생분해성 플라스틱 개발의 가능성을 제시하고자 한다.

1. 고분자의 성질을 결정하는 요소: 단량체의 화학구조와 서열

모든 고분자는 이를 구성하는 단량체(monomer)의 화학구조에 따라 서로 다른 성질을 갖는다. 알리파틱 폴리에스테르(aliphatic polyester) 계열인 생분해성 고분자들도 단량체의 종류에 따라 서로 다른 물성과 생분해 속도를 갖는다. 그러나 이들은 주로 미생물로부터 생성되기 때문에 제한된 화학 구조를 갖고 있으며 많은 양을 생산하기 어렵다. 인위적으로 만들어지는 생분해성 고분자들은 주로 개환중합(ring opening polymerization)을 통하여 만들어지지만 단량체의 합성뿐만 아니라 단량체의 중합과정(polymerization)이 까다롭기 때문에 다양한 성질을 가진 생분해성 고분자를 만드는데에 어려움을 겪고 있다.

최근 Chen 그룹에서는 이트륨 기반 촉매를 사용한 팔각고리 단량체의 개환중합을 통해 동일배열(isotactic) 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)를 만들었다 (그림 1). 해당 연구의 가장 큰 성과는 라세믹 촉매(rac-catalyst)와 라세믹 고리 단량체(rac-8DL^R)가 함께 공존하는 상황에서 하나의 거울상 이성질체 촉매는 한 가지의 거울상 이성질체 단량체와만 고분자 중합을 진행하여 두 가지의 거울상인 동일배열 고분자를 생성한 것이다. 이러한 성과에서 더 나아가 해당 그룹은 치환기가 메틸인 동일배열 P3HB 뿐만 아니라 치환기가 에틸 또는 부틸인 동일배열 P3HV와 P3HHp를 성공적으로 합성하였음을 보고하였다.

우리 몸 속의 단백질은 아미노산 단량체들이 길게 연결된 일종의 천연 고분자(폴리펩타이드)이다. 이들은 20가지의 제한된 단량체로 구성되어 있지만 이들의 서열에 따라 다양한 3차 구조와 기능을 갖는다. 단백질의 이러한 효과적인 구성법처럼 합성 고분자 영역에서도 적은 종류의 단량체로도 다양한 물성을 만들어 내고자 노력하였다. 과거에는 주로 우수한 성질을 갖는 두 고분자의 단량체를 섞어 랜덤 혹은 블록 공중합체를 만들어서 이들의 물성을 향상시키는 연구들이 진행되었지만, 최근 중합 방법이 발달함에 따라 단량체의 서열과 입체화학구조 등 보다 정교한 수준으로 고분자의 구조를 조절할 수 있게 되었고 이에 따른 고분자의 성질 변화를 관찰하는 연구들도 잇따르고 있다.

Alabi 그룹에서는 서열특이적 가교 네트워크(cross-linked network)를 만들고 서열이 물성에 영향을 준다는 결과를 보고하였다 (그림 2). 해당 그

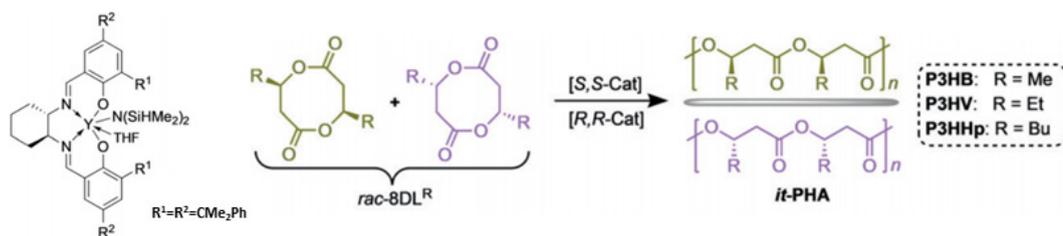


그림 1. 동일배열 폴리하이드록시알카노에이트 합성.

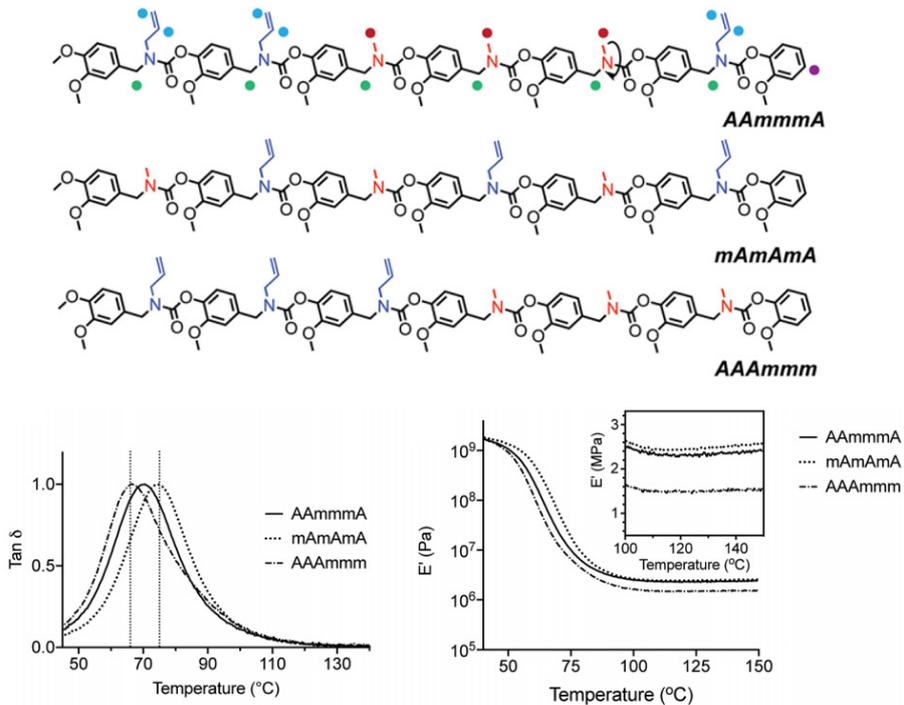


그림 2. 서열특이적 가교 네트워크의 물성 비교.

룹에서는 블록(AAmmmm)/교차(mAmAmA)/비주기(AAmmmA) 세 종류의 서열특이적 폴리우레탄 (Polyurethane) 올리고머를 만들었고 특정 단량체(A)에 가교결합을 할 수 있는 기능을 부여하였다. 각 올리고머들의 가교결합을 통해 네트워크를 만들어 이들의 $\tan \delta$ 와 저장 탄성률을 측정하고 결과 블록 형태의 서열은 교차/비주기와 비교하여 더 낮은 유리전이 온도와 질긴 모듈러스(Rubbery modulus)를 갖는다는 사실을 보고하였다.

고분자의 서열은 물성뿐만 아니라 가수분해속도에도 영향을 줄 수 있다. Meyer 그룹에서는 조각 자기조립 중합(Segmer assembly polymerization)을 통해 서열특이적 PLGA를 만들고 이들의 가수분해속도를 개환중합을 통해 만들어진 랜덤 공중합체와 비교하였다 (그림 3). 서로 비슷한 분자량의 공중합체임에도 불구하고 랜덤 공중합체는 약 10일 만에 절반이 분해되고 처음에는 매우 빠른 분해속도를 갖지만 갈수록 감소하는 분해속도를 나타낸 반면에, 교차서열

을 갖는 서열특이적 공중합체는 절반이 분해되는데 28일이 걸렸으며 가수분해가 진행되더라도 비교적 일정한 분해속도를 갖는다.

결과적으로 물성과 생분해속도를 임의로 조절할 수 있는 신규 생분해성 플라스틱 생산을 위해서는 3가지 조건이 필요하다. 1) 고분자의 백본(backbone)이 알리파틱 폴리에스테르이면서 2) 다양한 화학구조를 갖는 단량체로 구성되어야 하며 3) 단량체들의 서열을 조절할 수 있어야 한다.

2. 완벽한 서열 통제 고분자 생성법

앞서 소개했던 PHA는 단량체의 백본과 결사슬의 길이에 따라 물성과 생분해속도가 달라지기 때문에 수요를 충족시키기에 알맞은 고분자이다. 하지만 이를 구성하는 단량체를 생성하기 어려워 이의 가격이 비싸고 순도가 낮은 이유로 인해 현재 고분자 중합에 사용되는 단량체의 종류가 제한적이다. 따라서 본 연구팀에서는 올레핀 분자를 변환하여 입체 구조

특별 기획 (III)

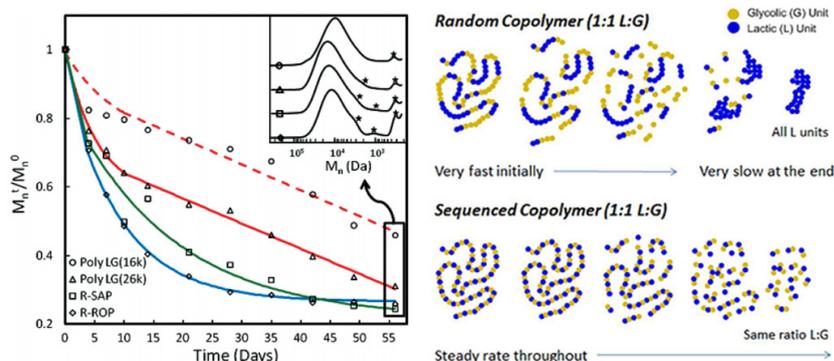


그림 3. PLGA의 서열에 따른 가수분해속도 변화.

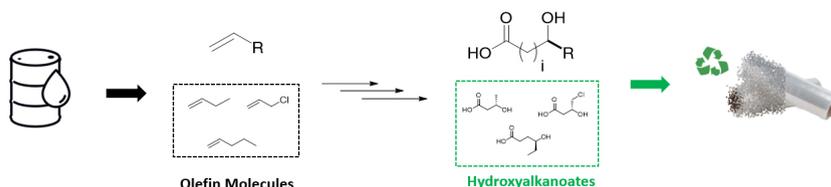


그림 4. 다양한 화학구조의 하이드록시알카노에이트 단위체 생성.

와 화학적 구조의 제한으로부터 완전히 자유로운 하이드록시알카노에이트 단위체를 만드는 연구를 진행하고 있다 (그림 4).

일반적인 중합 방법을 통해 생성되는 합성 고분자는 도입되는 단위체의 수와 이들의 도입 서열에 대한 통계적 불확실성을 지니기 때문에 서열특이성 고분자를 합성하기 위해서는 새로운 고분자 중합 방법이 필요하다.

본 연구팀은 교차 접합법(cross-convergent method)을 통해 비주기적 서열을 지닌 폴리에스테르를 만들고 이를 정보저장 매체로 활용하는 연구를 보고하였다 (그림 5). 교차 접합법은 양 말단이 보호되어있는 각각의 분자들의 보호기 탈착과 그 결과 생성된 두 분자의 커플링 반응을 통해 양 말단이 처음 상태와 같은 형태로 보호되어있는 분자를 합성하는 방법이다. 이는 보호기가 탈착된 화합물 사이의 커플링 반응 반복을 통해 하나의 순환 반응 마다 반복단위가 두 배가 되기 때문에 고체상 합성법과 비교하여 단위 반응의 횟수가 적다는 장점이 있다. 본 연구에서는 반복단위가 128개인 서열특이적 폴리에스테르를

그램 스케일로 만들고 질량 분석을 통해 이들의 서열을 분석하였다.

교차 접합법이 비교적 효율적으로 서열특이성 고분자를 만들 수 있는 방법이지만 이를 통해 반복단위가 64개인 고분자를 만들기 위해서는 54번의 단위 반응이 요구된다. 따라서 다양한 서열의 고분자를 대량으로 만들기 위해서는 배치(batch)반응보다 효율적인 방법이 필요하다. 유동화학(flow chemistry)은 모세관을 통해 빠른 속도와 높은 수득률로 화학 반응을 진행시키는 방법으로 유기화학과 약학 분야에 널리 이용되고 있다.

단일 분자량 고분자를 만드는 방법인 반복 지수 성장법(iterative exponential growth)은 3가지의 화학 반응(각각의 보호기 탈착 반응과 생성된 분자의 커플링 반응)을 반복하는 것이 때문에 유동화학을 이용하여 자동화시키기 유용하다. Johnson 그룹에서는 TIPS 보호기 탈착 반응과 azide 로의 전환 반응, 클릭 반응(copper catalyzed azide alkyne cycloaddition), 그리고 인라인 정제(in-line purification)를 통해 대량으로 단일 분자량 고분자를

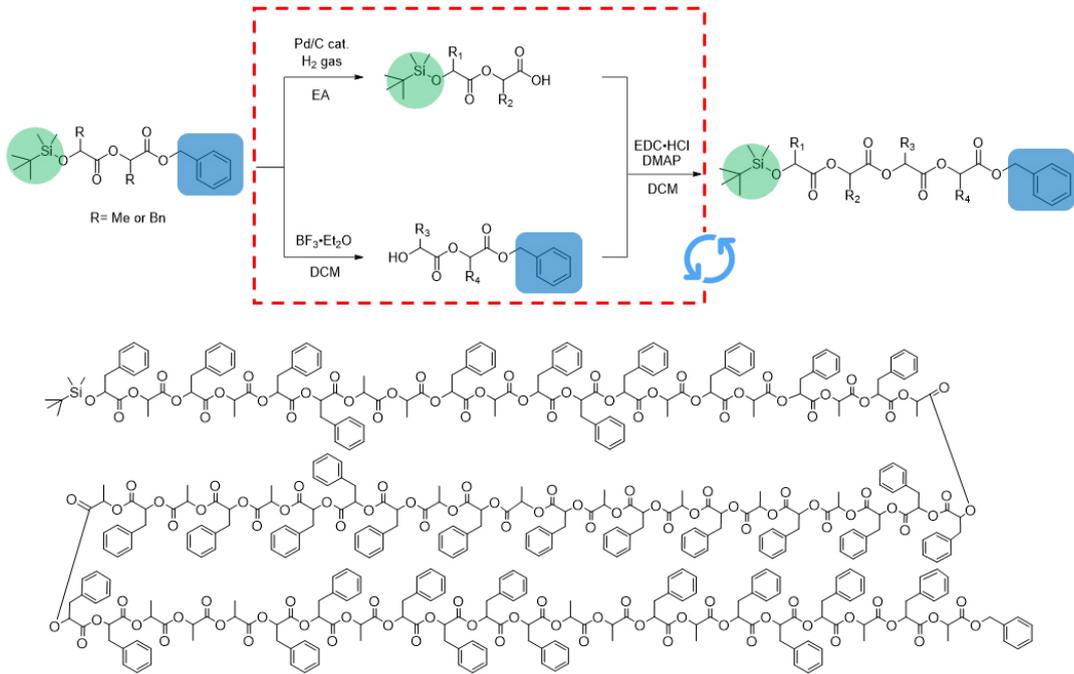


그림 5. 교차 접합법과 서열특이적 알리파틱 폴리에스테르.

생성하는 연구를 보고하였다 (그림 6). 본 연구팀에서도 교차 접합법에 유동화학을 접목시킬 수 있다는 것을 확인하여 현재 최적화 단계에 있다. 본 연구의 실현을 통해 다양한 서열특이적 고분자들을 빠른 속도로 생성할 수 있을 것이다.

한편, 위에서 제시한 일련의 과정을 통해 생성된 서열특이성 폴리에스테르를 실제로 소재화하기 위해서는 비용과 규모라는 과제가 남는다. Xu 그룹에서

는 단량체의 조성(composition)과 서열이 일정한 상관관계가 있다는 연구를 보고하였다 (그림 7). 해당 그룹은 정도가 다른 소수성(hydrophobicity)을 갖는 두 개의 단량체와 친수성(hydrophilic) 단량체, 그리고 고분자의 응집(agggregation)을 막아주는 단량체를 사용하여 랜덤 중합(random polymerization)을 통해 무작위 헤테로폴리머(random heteropolymers, RHPs)를 만들었고 이는 막단백질(membrane protein)처럼

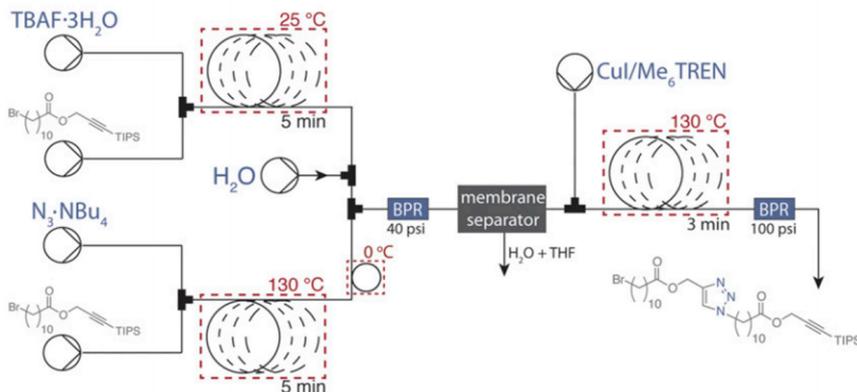


그림 6. 유동화학을 통한 단일 분자량 고분자 합성.

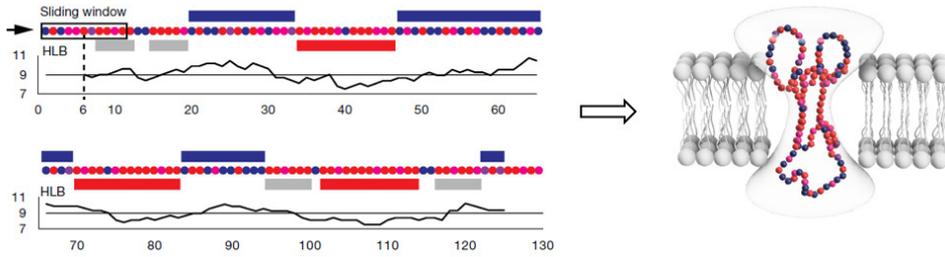


그림 7. 단일 사슬 RHP의 서열과 3차원 구조.

거동하였다. 시뮬레이션 결과 단일 사슬 RHP는 통계학적 무작위 서열이 아니라 특정한 서열을 통해 일정한 친수성/소수성 부분(segment)을 구성한다는 사실을 밝혔다.

결과적으로 서열특이적 고분자의 합성과 이의 스크리닝은 특정 물성과 생분해속도를 갖게 하는 단량체들의 황금 비율 혹은 핵심 서열을 알아내는 중요한 역할을 할 수 있을 것이다.

3. 요약 및 결론

단량체의 화학구조와 이들의 서열은 고분자의 물

성 및 생분해속도를 결정하는 중요한 요인이다. 단량체의 다양성은 올레핀 분자를 하이드록시알카노에이트 단량체로 전환하는 일련의 합성 과정의 확립을 통해 확보될 수 있다. 또한 교차 접합법과 유동화학을 이용한다면 다양한 서열특이 폴리에스테르를 빠른 속도로 생성할 수 있다. 이들의 물성 및 생분해속도 스크리닝을 통해 단량체의 조성과 서열 사이의 상관관계를 규명할 수 있다면 기존의 비분해성 플라스틱을 대체할 수 있는 신규 서열특이성 폴리에스테르 기반 생분해성 플라스틱 개발이 가능할 것으로 기대된다.

미생물 기반 생분해성 고분자

박시재, 조서영, 손유정, 손진아, 박세영
이화여자대학교 화학신소재공학과
parksj93@ewha.ac.kr

서론

플라스틱(plastic)이라는 단어는 그리스어 “plastikos”에서 유래한 것으로 성형이 자유자재로 가능하다는 의미를 가지고 있다. 이름 그대로의 물성을 지닌 플라스틱은 포장재의 얇은 비닐부터 건축용 단단한 프레임까지 다양한 형태로 가공되어, 지난 한 세기 동안 섬유, 토목 및 전기전자, 자동차, 반도체 등 거의 모든 산업 분야 및 일상 생활에 이용되어 왔다.

이에 따라 전 세계적으로 플라스틱 사용량은 1950년 연간 200만톤 규모에서 2017년 연간 4억 7백만톤으로 약 200배 이상 비약적으로 증가하였고, 관련 시장은 2017년 기준으로 미화 1조달러 (한화 약 1,200조원)가 넘는 천문학적 규모에 이르렀으며, 우리나라의 플라스틱 산업도 2016년 기준으로 생산량 2천 1백만톤을 넘어 세계 생산량의 약 5%를 차지하고 있다 [1-3].



그림 1. 2020년 6월 24일 경기 포천시 한 야산에 뒤덮인 폐기물 더미 (일명 '쓰레기산') [5].

하지만 환경적인 면에서 플라스틱 사용량의 증가는 절대 달가운 일이 아니다. 1950년부터 2015년까지 총 생산된 83억톤의 플라스틱 중 63억톤이 폐기되었으나, 이 중 재활용된 비율은 9%에 불과하며 나머지는 소각되거나 매립되어 자연에 그대로 유입되었다 [1]. 비닐, 완충재, 그릇 및 박스 등의 일회용 포장재로 이용되는 플라스틱은 전체 플라스틱 시장의 절반 가량이 차지하며 특히 코로나19 확산 여파로 인해 배달 물량이 급등한 요즘, 그 어느 때보다도 많은 일회용 포장재 플라스틱들이 사용되고 있음에도 불구하고 이 중 적절하게 재활용되는 것은 고작 14%에 불과하다 (그림 1) [1, 4]. 산업 소재로서의 큰 장점 중 하나인 강한 내구성은, 사용된 플라스틱이 폐기되

는 순간부터는 반대로 최악의 단점이 된다. 질기고 튼튼한 비닐은 바다로 흘러가 바다거북의 목을 옥죄는 순간까지도 절대 찢어지지 않으며, 뜨거운 음료를 찌는 동안에도 단단함을 유지하는 플라스틱은 땅 속에서 100년이 지나도록 분해되지 않는다. 뿐만 아니라 작은 조각으로 쪼개진 후에도 완전히 분해되지 않아 미세 플라스틱의 형태로 바다에, 하천에, 또 우리의 식수에까지 남아 건강을 위협하고 있다.

이로 인해 2018년 기준 47개국(지역 수준까지 포함하면 64개국) 국가 차원에서 플라스틱의 사용을 규제하고 있다 [6]. 유럽 연합은 2021년부터 플라스틱 빨대, 면봉, 일회용 식기의 사용을 완전 금지하였고, 시애틀과 말리부 등 미국의 일부 시에서는 일회

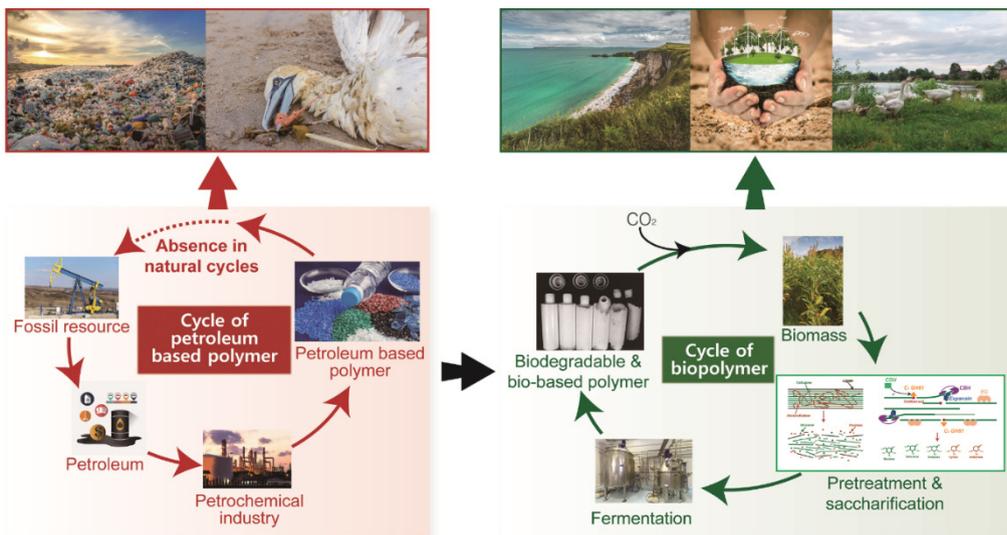


그림 2. 석유화학 플라스틱과 생분해성 고분자의 순환 [7].

특별기획 (IV)

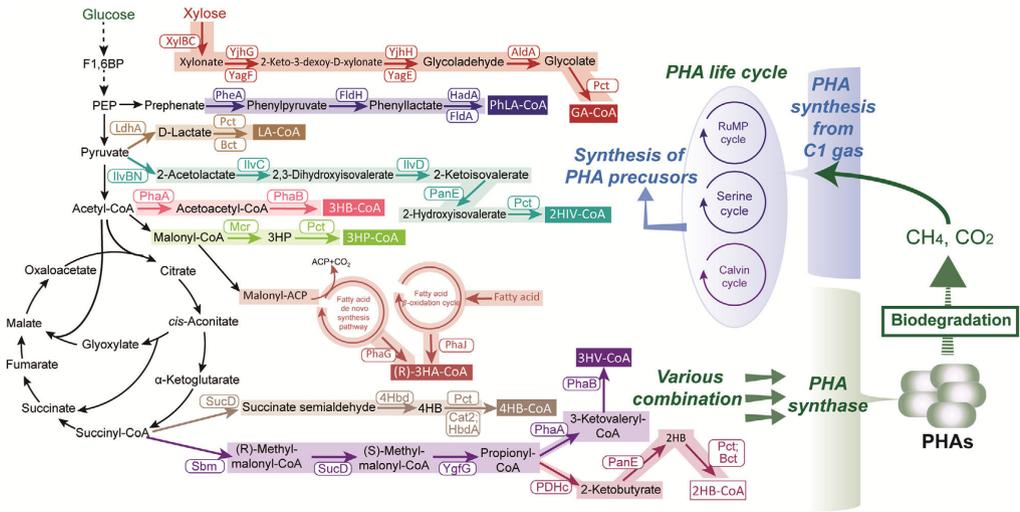


그림 3. 신규 단량체의 공중합체 생산을 위한 대사회로의 도입 [10].

용 플라스틱을 완전히 퇴출했다. 우리나라는 2022년까지 일회용 비닐봉지 사용량을 35% 줄이고, 일회용 컵과 플라스틱 빨대 사용은 2027년까지 점진적으로 금지시키기로 했다. 하지만 아직까지 플라스틱을 완전히 대체할 수 있는 소재가 없는 상황에서 물에 젖으면 풀어지는 종이 빨대, 손잡이가 떨어져 나가는 종이 봉투 등의 사용을 강권하는 것은 소비자들의 니즈를 충족시키지 못한 채 그저 환경에 대한 개개인의 윤리 의식에 호소하는 수준에 그칠 뿐이다.

2. 생분해성 플라스틱

이로 인해 관심을 끌고 있는 것이 플라스틱과 비슷한 물성을 가지면서 사용 후에는 쉽게 분해될 수 있는 신소재의 개발이다. 토양 및 해양 미생물 등에 의해 생분해가 가능한 생분해성 플라스틱은 자연환경에서 기존 플라스틱 소재보다 훨씬 빠르게 단량체로 분해되며, 이 후 이산화탄소, 메탄, 물, 바이오매스 등의 자연적 부산물로 완전히 분해된다 (그림 2).

생분해성 플라스틱은 생산 원료를 기준으로 크게 석유 계열과 천연물 계열로 나눌 수 있다. PBS(polybutylene succinate), PES(polyethersulfone) 등의 석유계 생분해성 플라스틱은 석유 유래 원료를

중합하는 기존 플라스틱에 산화 분해 반응을 촉진하는 첨가제를 넣는 방식으로 생산된다. 석유 기반의 생산 방식은 기존 플라스틱과 마찬가지로 화석 연료 사용에 따른 환경 오염 문제로부터 자유로울 수 없으며, 원유의 급격한 공급량 변동에 따라 2019년 4월 기준 4개월 만에 배럴 당 평균 54.7불에서 68.8불로 30% 가까이 가격이 오르는 등 원재료 가격 안정성도 확보하기 어렵다. 또한 이러한 석유계 생분해성 플라스틱은 첨가제의 산화 반응을 통해 작은 입자로는 빠르게 분해될 수 있으나, 미세 플라스틱의 형성으로 인한 생물과 환경에 대한 영향은 기존 플라스틱과 거의 동일할 것으로 예측된다. 이에 따라 유럽 화학물질청 (ECHA)에서는 2018년부터 이 또한 플라스틱 규제 대상에 포함시키고 있다.

PHA(polyhydroxy alkanoate), PLA(polylactic acid) 등의 천연물계 플라스틱은 주로 옥수수 전분, 당류 등의 원료를 사용하여 미생물 기반으로 생산되며, 자연 환경에서 완전히 생분해될 수 있다. 하지만 석유 기반 플라스틱에 비해 다소 내구성이 약하고, 사용 기한이 짧으며, 또한 주로 식품 원료를 사용하여 생산되기 때문에 제기되는 윤리적 문제와 낮은 가격 경쟁력으로 인해 경제성을 확보하기 어렵다는 문제

특별기획 (IV)

량체가 중합된 공중합체 고분자의 경우엔 한 종류의 단량체로 이루어진 고분자와는 달리, 보다 비규칙적인 결정 구조가 형성되어 더 유연하고 질긴 고분자가 만들어진다. 또한, HA분자는 다양한 구조와 입체화학적 배열을 지니고 있으며, 각 단량체의 도입을 통해 다양한 물성을 띠는 공중합체를 만들 수 있다. 일례로, 탄소사슬의 끝에 수산화기가 붙은 4-hydroxybutyrate(4HB), 5-hydroxyvalerate(5HV) 등의 신규 단량체가 첨가된 공중합체 고분자는 기존의 고분자 해중합효소가 아닌 지방 분해 효소를 통해서도 생분해될 수 있다 [8]. Poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA) 공중합체의 경우에도, 각 단량체의 서열에 따라 분해 속도가 및 시간 프로파일을 조정할 수 있는 것으로 알려져 있다 [9]. 이러한 신규 단량체를 포함한 공중합체를 미생물 기반으로 생산하기 위해서는 첫째로 각 단량체의 생산을 위한 대사회로의 설계와 둘째, 각 단량체를 기질로 받아들일 수 있는 중합효소의 개발, 그리고 마지막으로 공중합체 내 단량체 조성 및 비율의 조정을 위한 대사 흐름 조절이 필요하다 (그림 3).

또한 바이오리파이너리 기반 생산 시스템의 도입을 통해, 농림축산산업에서 발생하는 부산물 등의 저렴한 원료를 사용하여 생분해성 고분자를 생산하고자 하는 연구도 진행되고 있다. 기존 균주가 선호하는 포도당 등의 탄소원 외에도 이러한 바이오매스에 포함된 다양한 탄소원을 함께 대사할 수 있는 균주를 개발하여, 바이오매스 유래 탄소원을 통해 생분해성 고분자를 생산할 수 있게 하는 것이 그 목적이다. 이에 따라 저렴한 원료를 사용하여 생산 단가를 낮추고, 경제성을 확보해 기존의 석유기반 플라스틱에 대한 경쟁력을 높일 수 있으며, 폐 자원을 활용함으로써 환경 오염 물질의 발생을 저감시키는 부수적인 효과도 얻을 수 있다 (그림 4).

3. 맺음말

기존의 석유화학산업에 대항하여 미생물을 이용한 바이오리파이너리 기반의 생분해성 공중합체 고

분자 생산 시스템을 도입하기 위해서는, 앞서 언급된 바와 같이 바이오매스 유래 탄소원을 이용하여 신규 단량체를 생산할 수 있는 효율적인 균주의 개발이 필수적이다. 바이오화학산업의 생산 공정에 투입되는 핵심적인 바이오촉매, 즉 호스트 균주로 사용되는 미생물의 성능은 전체공정의 효율성에 가장 큰 영향을 미친다. 하지만 자연적인 미생물은 대체로 바이오매스 유래 탄소원을 대사하거나 신규 단량체가 포함된 공중합체 고분자를 생산할 수 없기 때문에, 대사공학 기술을 이용하여 미생물의 대사회로를 효율적으로 개량할 필요가 있다. 이렇듯 고효율, 고수율 생산이 가능한 우수 재조합 균주를 통해서 석유화학기반 플라스틱에 대한 바이오화학산업 제품의 경쟁력을 확보하는 것이 현재의 플라스틱 문제를 해결하기 위한, 유용 생분해성 고분자의 생물학적 생산의 궁극적 과제라 할 수 있다. 또한, 자연적으로는 분해되기 힘든 플라스틱 폐기물을 새로운 원료로써 활용하고자 하는 업사이클링(upcycling) 관련 연구도 현재 넘쳐나는 플라스틱 폐기물 문제를 해결하기 위한 또다른 해법을 제시하고 있다 (그림 5). 끝으로, 기존 바이오 공정의 한계를 극복하면서 더욱 효과적으로 석유화학산업과 융합될 수 있는 바이오화학기술을 개발하기 위해서는 산, 학 연의 여러 연구자들이 힘을 모아야 할 것이며, 산업의 파급력에 비해 초기투자비용이 높은 만큼 정부의 적극적인 투자가 필요하다는 점을 강조하고 싶다.

참고문헌

- [1] Geyer, R., Jambeck, J. R., Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782.
- [2] Business Research Co. (Philadelphia) (2017) *Plastics Product Manufacturing Global Market 2017*.
- [3] 홍수열 (2018) 국내외 플라스틱 폐기물 문제 현황 및 해결방안, 환경부.
- [4] De Smet, M. (2016). *The New Plastics Economy—Rethinking the Future of Plastics & Catalysing Action*. Cowes, Isle of Wight, UK: *Ellen MacArthur Foundation*.
- [5] 고도예, 신지환, 이청아 (2020년 6월 30일). 석달새 1만6620t... '코로나 쓰레기산' 4곳 새로 생겼다. 동아일보, pp. A12

- [6] 장현숙 (2019) 주요국의 플라스틱 규제 동향과 혁신 비즈니스 모델 연구, 한국무역협회 국제무역연구원
- [7] Choi, S. Y., Rhie, M. N., Kim, H. T., Joo, J. C., Cho, I. J., Son, J., Jo, S. Y., Sohn, Y. J., Baritugo, K. A., Pyo, J. W, Lee, Y., Lee, S. Y., Park, S. J. (2020). Metabolic engineering for the synthesis of polyesters: a 100-year journey from polyhydroxyalkanoates to non-natural microbial polyesters. *Metabolic engineering*, 58, 47-81.
- [8] Lakshmanan, M., Foong, C. P., Abe, H., & Sudesh, K. (2019). Biosynthesis and characterization of co and ter-polyesters of polyhydroxyalkanoates containing high monomeric fractions of 4-hydroxybutyrate and 5-hydroxyvalerate via a novel PHA synthase. *Polymer Degradation and Stability*, 163, 122-135.
- [9] Li, J., Stayshich, R. M., & Meyer, T. Y. (2011). Exploiting sequence to control the hydrolysis behavior of biodegradable PLGA copolymers. *Journal of the American Chemical Society*, 133(18), 6910-6913.
- [10] Sohn, Y. J., Kim, H. T., Baritugo, K. A., Jo, S. Y., Song, H. M., Park, S. Y., Park, S. K., Pyo, J. W., Cha, H. G., Kim, H., Na, J. G., Park, C., Choi, J. I., Joo, J. C., Park, S. J. (2020). Recent advances in sustainable plastic upcycling and biopolymers. *Biotechnology Journal*, 15(6), 1900489.