

광분해성 Plastic Cyporene

이 두 원

1. 개 요

인류의 문명발달은 천연재료를 대체하는 새로운 합성재료의 개발을 촉진하였으며, 이에 따라 근세기에 접어들며, 유기고분자(Polymer)가 등장하게 되었다.

고분자는 독특한 물리적 특성과 안정된 가격, 제조 및 가공의 용이성, 반영구적 수명으로 인하여 현대를 "Plastics Age"라 불리울 정도로 그 수요가 급증하였으며, 현대의 산업기술 및 과학에 기여한 바가 매우 크다. 그러나 합성고분자의 장점으로 나타났던 영구성이 산업발달로 인해서 증가하는 폐기물에 의한 환경오염 문제가 심각히 대두됨에 따라 사용시의 편리성만을 기할 수 있는 신소재의 개발이 필요로 하게 되었다.

따라서 근간에 국내외적으로 사용후 분괴, 혹은 분해되어 자연의 순환계로 돌아가므로 환경오염을 배제하거나, 극소화시킬 수 있는 분해성 고분자(Degradable Plastics)에 관한 사회적 요구 및 이에 따른 연구, 개발이 활발히 진행되고 있으며, 최근에는 일회용품에 대한 적용도 일부 진행되고 있다.

일반적으로 플라스틱은 영구히 분해/파괴되지 않는—특히 미생물에 의해—것으로 오인되고 있으며 이러한 플라스틱의 처리방법은 매립이나 소각의 방법만을 생각하기 쉬우나(최근에는 계몽과 홍보를 통한 재활용이 주목받고 있지만) 플라스틱은 끊임없이 산소와 반응하여 산화되고 있으며, 산화에 의해 파괴된 고분자중 일부는 분자량이 충분히 낮은 경우 주위의 미생물에 의해 섭취당하여 물, 이산화탄소 등의 기본화합물로 전환된다. 이렇게 플라스틱에 산화를 유발시킬 수 있는 것으로는, 플라스틱에 함유된 극소량의 불순물이나 빛, 열, 혹은 Peroxide 등과 같은 산화제 등이 있다.

플라스틱 폐기물 공해에 의한 우리 사회와 환경에 대한 위협에 대처하기 위하여 우리는 스스로 다음의 4가지의 인

식을 가져야만 하며, 플라스틱에 3가지의 제도적 장치가 고안되어야 할 것이다. 개개인이 가져야할 4가지의 인식은

첫째로 플라스틱의 재활용이다. 경제적, 물리적으로 수거가 쉽고 재활용 가능성이 큰 플라스틱은 재처리하여 사용함으로써 자원의 보호와 경제적 이점은 물론 환경오염을 방지할 수 있을 것이다.

둘째로 에너지원으로서의 사용 즉 소각처리이다. 범용플라스틱 1kg는 석탄 1.25kg와 같은 열량을 나타낸다. 따라서 더이상 재활용이 어려운 수지는 수거하여 안전하게 고려된 소각로에서 소각처리하여 에너지원으로서 활용하는 것이 가장 바람직하다.

셋째로 분해시키거나 미리 플라스틱내에 분해장치를 해놓는 것이다. 수거가 곤란하거나 재활용이 더이상 불가능한 플라스틱과 재생, 소각, 수거가 경제적으로 불리한 플라스틱은 스스로 분해될 수 있도록 장치를 하여 사용후 분해되어 자연과 환경에의 오염을 최소한으로 하도록 하는 것이다.

넷째로 이러한 노력을 통하여 환경을 오염시키는 근원을 방지하고, 자원을 보호함으로써 우리사회와 환경, 그리고 미래를 보다 맑고 밝게 유지할 수 있음을 인식해야 한다.

그리고 대중적으로 많이 사용되는 플라스틱에는 다음의 3가지 특성이 고려되어야만 할 것이다. 첫째로 플라스틱

이두원

1966~1974 한양대학교 화학공학과 졸업

1973~1979 선경인더스트리 생산부

1981~1982 MIT 연수(CAES)

1979~현재 선경인더스트리 연구소 책임연구원

Photodegradable Plastic Cyporene

(주)조양홍산 중앙연구소

폐기물로 태양광에 노출된 것-눈에 쉽게 띄는 것-들은 수개월 이내에 분해되어 사라져서 사회와 환경을 청결하게 보존, 보호하여야 한다.

둘째 매립지에서 자체적으로나, 매립전에 분해가 유도되어 매립 후 안정하게 수년에서 수십년 이내에 분해되어 소멸될 수 있어야 한다.

마지막으로 바다나 강, 호수등 물에 버려진 경우 물에서도 분해되어야 하며, 물과 수중 생태계를 파괴해서는 안된다.

그러나 플라스틱은 그 장점이 처음에 기술한 것처럼 뛰어난 품질, 재활용성, 저렴성, 생산의 용이성 및 내구성에 있다. 따라서 분해성 플라스틱은 아래의 6개 특성을 만족해야 한다.

- 1) 품질(물리적, 기계적 특성)의 저하가 없으며, 사용 중에도 품질이 점차 약해지지 않을 것.
- 2) 사용중 안심하고, 안전하게 사용할 수 있도록 사용시간을 제어 조절할 수 있을 것.
- 3) 가격이 저렴하고, 생산, 저장, 보관, 가공이 쉬울 것.
- 4) 유독성이 없고 안전한 것이며, 분해이후나 분해되는 동안에도 유독한 물질이 없어야 할 것.
- 5) 재활용이 가능하며, 일반 플라스틱의 제반 장점을 그대로 유지할 것.
- 6) 분해가 시작되면 빠르게 분해되어 소멸될 것. 수주일에서 수년내에 완전히 분해될 것.

2. 플라스틱(Plastics) 폐기물의 처리현황

2.1 플라스틱의 생산 및 용도, 폐기물 발생의 근원

세계적으로 1년간 제조, 사용되는 플라스틱의 양은 약 1억톤 이상이며, 이러한 플라스틱들은 다음의 도표와 같이 용도별로 구분해 볼 수 있다.

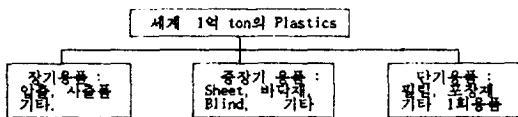


그림 1. 연간 제조된 plastics의 수명별 사용범위.

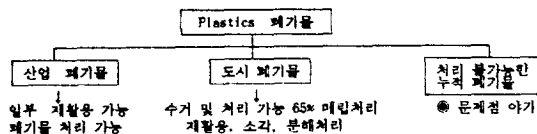


그림 2. Plastic 폐기물의 종류 및 발생 요인.

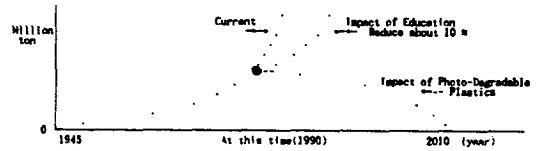


그림 3. Plastics 폐기물의 축적 상황 및 대응에 따른 결과.

이러한 Plastics중 특히 단가용품과 1회용 제품으로 이용되는 플라스틱들이 환경을 오염시키며, 공해문제를 야기시킨다. 매년 Plastic 폐기물의 수는 지속적으로 증가하고 있으며 이는 전세계 폐기물의 대부분을 차지하고 있다. 실제로 전세계 폐기물중 중량비로는 7~8%, 용적비로 약 80%가 Plastics이며, 이러한 Plastic 폐기물의 처리는 아래의 도표와 같은 방법으로 처리되고 있다.

2.2 플라스틱 폐기물의 특징

Plastic 폐기물은 일반 폐기물과는 달리 다음과 같은 특징을 가진다.

- Most Visible(눈에 쉽게 띄임)
- More Weather-Resistant(기후, 환경에 강함)
- More Wind-Blow(바람에 쉽게 날림)
- Float on the Water(물에 뜸)

때로 동물, 조류, 어류가 먹는 경우 소화되지 않고 독성을 가질 수 있으므로 환경상, 생태학상 문제가 발생하게 된다. 그림 3은 플라스틱 폐기물과 그에 따른 대책과 결과를 표시한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 폐기물의 수거와 시민교육에 따른 결과는 축적되는 시간을 지연시킬 수는 있으나 폐기물 발생요인을 제거하거나 완전히 해결할 수는 없다. 따라서 그림 3과 같이 가급적 단시간내에 소멸이 가능한 분해성 플라스틱이 필요하다.

세계 각국은 폐기물에 의한 환경오염 문제를 해결하기 위하여 매립, 소각 및 재생의 방법을 주로 활용해 왔다. 그러나 기존의 이러한 방법들로는 다음과 같은 이유로 인하여, 플라스틱류에 의한 환경오염 문제를 완벽히 해결할 수 없다.

즉 폐기물을 매립하는 경우에는 어느 일정 시점부터는 매립할 공간의 부족이란 한계점에 도달하게 되며, 소각시는 일부의 플라스틱과 첨가제들로 인한 유독가스와 연소 잔유물 등은 토양의 수분과 영양분이동을 방해하며, 농작물의 생장저해 및 대지의 균열, 침하의 주요한 원인의 하나가 되고 있다. 재활용의 경우 대중에 대한 끊임없는 교육과 계몽을 필요로 하며, 각종 일회용품의 경우는 수거와 재생의 가치상의 인적, 물적자원이 재투입되어야 하는 문제가 발생하게 된다.

현재의 Plastics 폐기물 처리 방법의 문제점.

- 1) 매립
 - ① 매립 가능 지역의 한계성
 - ② 일정시간 경과 후 문제발생

2) 재활용

① 관측의 한계성

② 가격 대 가치의 비교가 필요

③ 수거를 위한 교육 및 운송의 난이

3) 소 각

① 연소가 난이한 Plastics 및 연소시 유독한 gas, 잔유물 발생

② Energy 절약의 측면에서 효과적(연소 Energy : 1 kg의 PE=1.25 kg의 석탄)

따라서 세계적으로 플라스틱 폐기물에 의한 환경오염 문제의 조기해결책에 대한 사회적인 요청이 근래 1~2년 사이 급격히 높아지고 있다. 미국은 이미 30여개 주에서 비분해성 플라스틱의 사용을 규제중이거나 규제의 실시를 검토하고 있는 것으로 알려져 있다. 또 six-pack-ring(음료수, 맥주캔용 고리)에 분해성수지(혹은 붕괴성 수지)의 사용을 의무화하고 있으며, 플라스틱 식품포장에 과세를 부과하기도 하고 있다. 이태리의 경우 1987년 10월에 폐기물 수집법을 제정하고, 1989년 1월 이후 비분해성포장에 대해 1개당 100리라의 세금을 과세하고 있으며 수지, 분리, 재활용 및 소각시 에너지 회수계획을 준비 중인 것으로 알려져 있다. 기타 서독, 오스트리아, 스위스, 덴마크 등의 유럽국가들 역시 일부 제품에 한해 비분해성 플라스틱의 사

용을 부분적으로 금지하고 있다.

3. 분해성 고분자의 종류

일반적으로 빛에 의해 분해되거나 미생물에 소화, 흡수되어 분해되는 고분자를 "분해성 고분자"라 하는데 현재는 국제적으로도 용어성이나 분해성능 평가방법이 통일되지 않은 가운데 각국가나, 연구기관에서 독자적으로 연구개발과 실험 및 산업화가 진행되고 있다.

분해성 플라스틱은 분해기구에 의해 다음의 3가지 종류로 크게 나눌 수 있다. 1 생분해성 플라스틱 2 광분해성 플라스틱 3 생분괴성 플라스틱 현재 분해성플라스틱의 분해성 평가법으로는 자외선에 의한 산화분해성을 측정하는 방법과 효소, 미생물 및 토양에 의한 방법 등이 있다. 분해성의 평가방법은 인장강도나 신장율등의 물리적특성의 저하를 측정하거나, 산화에 의해 발생하는 카보닐기(C=O)의 증가량 및 증가속도를 측정하는 방법, GPC를 사용하여 분자량의 감소를 측정하는 방법과 고분자 분해에 따른 저분자량체의 정량, 이산화탄소의 발생 정도를 측정하여 평가하는 방법 등이 있다.

표 1. 분해성 플라스틱의 종류 및 용도

구 분	제 조 방 법	분 해 기 구	용 도	적 용 수 지
광분해성 플라스틱	금속이온계 고분자 마스터배치 첨가형	천이금속을 첨가, 금속이온이 고분자쇄중 산화로 생성된 peroxide나 carboxyl기의 분해촉진 촉매작용	Mulching film, 쇼핑백류, 포장재, 식품 포장재, 일회용품, 산업용 포장재 등	폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 PVC, EVA, PMMA, 기타 수지
	비닐계분해 공중합 MB 첨가형	고분자에 자외선 흡수, 관능기(carboxyl)를 도입	쓰레기백, Mulching 필름	폴리스타이렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌
	에틸렌-일산화탄소 공중합체	고분자에 자외선흡수 관능기(Et-CO) 도입	Six-Pack-Ring	폴리에틸렌
생분해성 플라스틱	천연고분자	셀룰로오스, hemi-cellulose 및 키틴등의 천연고분자로 플라스틱을 제조	필름, 셀룰로오스 섬유, Sheet, 의약품(봉합사등)	제조
	미생물생산 고분자	미생물이 만드는 고분자를 이용 플라스틱을 제조(PHB), 박테리아류가 저장한 PHB를 추출하여 제조	수술용, 의약품재, bio-film, 의약품출재	
	생화학 고분자	이미노산당, 폴리에스테르 등의 원료를 발효시켜 고분자 합성	의료용 봉합사, 외관용, 집착제, 이형제, 분산제	PCL, Polyacrylate
	식물성유(oil) 고분자	식물성유의 지방산을 중합하여 고분자제조	포장재, 건축재료 전기재료	
생분괴성 플라스틱	진분등의 녹말첨가형	범용수지에 녹말을 첨가하여 녹말이 생분해되므로 플라스틱 붕괴	쓰레기백, 쇼핑백, 가재귀커비, 기타 1회용 포장재	폴리에틸렌 주로 LDPE, LLDPE
	지방족폴리에스테르 첨가(Blend)형	PCL(폴리카프로락톤)과 범용수지 블렌드	폴리 블렌드	

4. 광분해성 플라스틱의 분해 원리

4.1 광분해성 플라스틱의 개요

광분해성 플라스틱은 태양광선의 자외선 에너지를 이용하여 고분자사슬을 파괴하여 고분자의 물리적 성질을 저하시키며 분자량이 작아져 미생물에 의해 소화/흡수되어 분해되는 플라스틱을 의미한다. 광분해성 플라스틱의 분해에 이용되는 빛은 대체로 290~320 nm의 파장대의 자외선을 이용한다. 모든 플라스틱은 각기 고유의 속도로 빛에 의해 산화되는데, 산화속도와 분해성능은 플라스틱의 화학적구조와 빛의 세기에 의존한다. 대체로 290 nm의 자외선 에너지는 플라스틱을 구성하고 있는 탄소-탄소, 수소-탄소 결합을 파괴시키기에 충분한 에너지를 가지며 플라스틱의 제조나 가공시 발생하는 약간의 화학적 결합(Peroxide, C=O)이 있는 경우 분해반응이 촉진되는 것으로 보고되어 있다.

이와같은 기본원리를 이용하여 표 6과 같은 여러 종류의 광분해성 플라스틱이 연구개발되고 있는데 이미 실용화된 기술은 크게 2종류로 구분할 수 있다. 하나는 천이금속류를 첨가하여 분해반응을 유도하는 방법이며, 다른 하나는 중합시 고분자사슬에 광증감기를 도입시켜 광분해를 유도하는 방법이다.

1) 플라스틱의 분해 가능성

모든 플라스틱은 햇빛이나 대기중의 산소와 반응하여 분해가 되며, (다만 분해반응의 속도가 완만하고 최종단계까지 분해되지 않는다.) 이에 따라 플라스틱의 물성은 서서히 저하된다. 이러한 현상(물성저하)을 방지하기 위해, 일반적으로 사용되는 거의 모든 플라스틱은 산화방지제 및 자외선안정제 등을 첨가하여, 플라스틱의 물성저하를 방지하고 있다. 그러므로 자연에 그대로 방치되거나 매립된 플라스틱이 완전히 분해되는데 필요한 시간을 예측하기 매우 어렵다.

표 2. 광분해성 플라스틱의 종류

종 류	광분해 기구
금속이온계 고분자 마스 타 뱃취 첨가형	천이금속 이온을 첨가하여 금속이온이 고분자 사슬의 산소에 산화되어 생성된 과산화물(Peroxide)나 카르복실(Carboxyl)기의 분해를 촉진시키는 촉매역할을 하도록 고안
비닐-케톤계 공중합 마스 타 뱃취 첨가형	고분자사슬에 자외선흡수 관능기인 카보닐기를 도입하여 산화를 유도하는 방법
에틸렌-일산화탄소 공중합체(ECO-copolym)	비닐-케톤계 공중합물과 동일한 개념으로 비닐-케톤계를 대신하여, 에틸렌-일산화탄소를 고분자사슬에 도입한 플라스틱

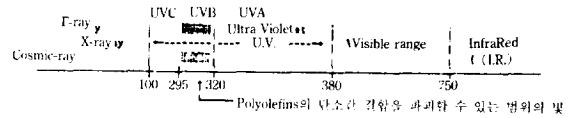


그림 4. 파장(λ)에 따른 빛의 분류(nm).

자연에 존재하는 수 많은 종류의 미생물들은 끊임없는 고분자를 공격하여, 분해시키고자 한다. 그러나 고분자의 경우 분자량이 너무 커서 분해시키기 어려운 것으로 알려져 있다. 만일 미생물이 플라스틱을 소화시킬 수만 있다면, 고분자는 거의 완전히 분해될 수 있을 것이다. 따라서 우리가 사용한 후 급격히 분해되어 미생물에 의해 소화가능한 정도까지 분자를 파괴할 수 있다면, 폐플라스틱에 의한 공해문제(환경문제)를 많이 감소시킬 수 있을 것이다.

2) 빛과 에너지의 관계

빛은 파장의 길이에 따라서 가시광선(사람이 볼 수 있는 영역의 빛)과 자외선, 적외선으로 구분한다. 아래에 빛의 범위와 명칭을 도식화하였다.

일반적으로 빛과 에너지의 관계는 아래의 식으로 표현되며, 파장 λ가 짧을수록 에너지가 크다(강하다). 고분자사슬의 탄소결합(C-C)을 파괴하기에는 295~320 nm의 파장대의 자외선이 80~85 kcal/mole의 에너지를 가지므로 효과적이다.

$$E = E_a / RT = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

h = Plank's Constant (플랑크 상수)

ν = Frequency (주파수)

c = Light Speed (광속도) : 3×10^{10} cm/sec

λ = Wave Length (파장)

E_a = Activation Energy (활성 에너지)

4.2 Polyolefin의 산화기구

순수한 플라스틱은 쉽게 산화되지 않으며, 빛에 의해 화학반응(Photochemical Reaction)을 일으키지도 않는다. 그러나 플라스틱에는 제조 중 혹은 가공 중에 혼입되는 불순물이나 촉매(개시제, 조절제) 또는 화학적으로 다른 물질 및 이중결합 가지(Branch), 카보닐기(Carbonyls) 등이 극미량이나마 존재하고 있다. 이러한 물질들은 빛이나 열등 외부의 에너지에 의해 고분자에 산화를 유발시킬 수 있으며, 우리는 이러한 물질들을 "Chromophoric Group"라고 부른다.

P, P-H : Polymer 고분자

P· : Polymer Radical 고분자 라디칼

HO· : Hydroxyl radical 수산 라디칼

PO·, RO· : Polymer or Low-molecular Alkyl-oxy Radical

표 3. 화학 결합 에너지

Bond type	kcal/mole	Bond type	kcal/mole	Bond type	kcal/mole
CH ₃ -CH ₃	84	C=N	209	C=C	200
C-H	82	C-O	174	C-C	145
H ₃ C-OH	89	C-H _{acetylene}	121	C-C _{Aromatic}	124
HCO-H	82	C-H _{Ethylene}	106	C-C _{Aliphatic}	80
CH ₃ CO-H	88	C-H _{Methane}	98	C-O _{Ether}	79
CH ₃ CO-OCH ₃	83	N-H	84	C-Cl	78
CH ₂ -H	86	S-H	87	C-F	119
C-N	68	C-S	129	O-O	64
Si-O	89	Si-C	70	Si-H	75

표 4. 고분자 별 분해를 위한 자외선 파장범위

고분자	파장(λ) [nm]	고분자	파장(λ) [nm]
폴리에틸렌(PE)	300	Polyvinylacetate	<280
폴리프로필렌(PP)	310	PET	290~320
PVC	310~320	PMMA	290~315
폴리스타이렌(PS)	318	SAN	290~320
폴리카보네이트(PC)	295	폴리에스터	325

POO·, ROO· : Polymer or Low-molecular Alkyl-peroxy Radical

Δ, Q : Heat 열

M⁺² : 2가 금속

R-H : Alkyl group 지방족 탄화수소류

R· : Low-molecule Radical 저분자 라디칼

HOO· : Peroxy radical

hν : Light(U, V-B) 빛(자외선 B영역)

M⁺³ : 3가 금속

고분자 특히 polyethylene이나 polypropylene 등은 다음의 반응에 의해 분해되거나 가교된다.

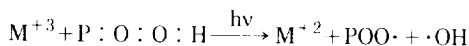
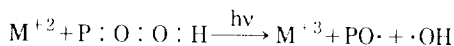
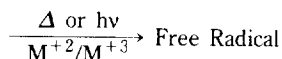
(1) 반응 개시 단계(Initiation Step)

① 라디칼(Radical)의 생성 과정 : 내/외부적으로 존재하는 Chromophoric Group들이 에너지(빛, 열, 힘)를 흡수하여 저분자량 라디칼(Low Molecular Radical R·)과 고분자 라디칼(Polymer Radical P·)을 생성한다.

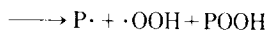
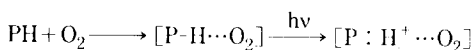
② 에너지 전달 과정 : Chromophoric Group들에 의해 흡수된 에너지를 인접한 다른 Group에 전달하여 자유라디칼(Free Radical)로 전환, 해리된다.

③ 에너지 이동 과정 : Chromophoric Group에 의해 흡수된 에너지가 화학 결합에 축적된다. 따라서 자유라디칼로 전환, 해리된다.

P-H(POOH, C=O, O₂, Ti 등 Chromophore를 포함)



** P : O : O : H = POOH



(2) 산화 진행 단계(Propagation Step : Chain Reaction)

① 생성된 Radical(P·, R·)이 Chain Reaction(연속반응)으로 고분자의 수소원자를 분리시킨다.

따라서 고분자 라디칼(Polymer Radical : P·)을 생성시킨다.



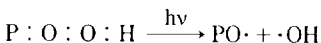
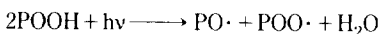
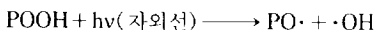
② 생성된 고분자 라디칼이 주위의 산소(O₂)와 반응(결합)하여 고분자 과산화물 라디칼(Polymeric peroxy radical : POO·)을 생성한다.

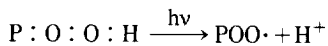


③ 생성된 고분자 Peroxy radical : POO·이 인접한 고분자나 자신의 일부에서 수소를 빼앗아 고분자 라디칼(P·)을 생성하고 자신은 고분자-산화물(Polymer Hydroxy Group)로 전환된다.



④ Polymer hydroxy group은 자외선(or 열)에 의해 결합이 분해(파괴)되어 Polymer Alkyl-Oxy Group(PO·)과 Hydroxyl radical(·OH), Polymeric alkyl-peroxy radical(POO·)을 생성한다.

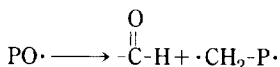




⑤ Polymer alkyloxy group(고분자 산화물)은 Radical에 의해 자기자신이나 인접한 다른 고분자의 수소를 탈취하여 Hydroxyl group으로 변화하며 새로운 고분자 라디칼을 생성한다.

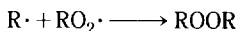
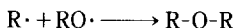


⑥ Polymer alkyloxy Radical들의 불균제화반응(불규칙, 불균형반응)인 β -scission(사슬절단)반응에 의해 말단부(end) Aldehyde group과 end-polymer alkyl radical이 생성된다.



(3) 반응 완료 단계(Termination Step)

① 자유라디칼(Free radical: $P\cdot$, $R\cdot$, $HO\cdot$, $HOO\cdot$, $PO\cdot$, $RO\cdot$, $POO\cdot$, $ROO\cdot$)들간의 반응에 의해 반응이 종결되며, 대체로 가교가 발생한다.



② 연속적으로 반응이 고분자 전체에 전달되면 분자량이 저하된다.(분해 진행)

또는 재배열에 의한 부가중합반응에 의해 더 높은 분자량의 고분자가 생성되거나, 가교된다.

4.3 산화-분해 반응의 종류 및 원리

따라서 위의 3단계 반응중 1단계와 2단계 반응이 연속적이고 지속적으로 진행할 수 있도록 조절한다면 고분자는 분해될 수 있을 것이며 생성되는 물질은 산화물로 ROH 혹은 ROOH 및 H_2O 와 CO_2 일 것이므로 만일 충분히 반응이 진행되어 산화물의 분자량이 1000가량의 물질로 전환된다면 미생물에 섭취되어 역시 H_2O (물)와 CO_2 (이산화탄소)로 전환될 것이다. 그러므로 가교나 부가반응이 발생하지 않도록 끊임없이 라디칼을 생성시켜야 하며 Radical들이 플라스틱과 반응하여 플라스틱을 산화/분해시킬 수 있도록 조절하여야 한다.

앞서 언급한 것처럼 고분자의 제조, 가공중에 혼입되는 Hydroperoxide group들과 Carbonyl group 및 이중결합 등이 B영역의 자외선을 흡수하여 PhotoChemical Reaction(광화학반응)을 시작한다. 일반적으로 카보닐그룹은 반응개시능력이 낮다고 알려져 있으며, 광화학반응에 의해 생

성된 자유라디칼들은 초기에 Norrish I 반응이 진행되고, Norrish II 반응은 보다 적게 진행되는 것으로 알려져 있다. Norrish I 반응은 Chain Scission Reaction이라고 하며 고분자사슬이 라디칼에 의해 위치에 무관하게 절단되는 반응을 의미하며 반응결과 초기보다 분자량이 낮은 2개의 라디칼이 발생한다.

Norrish II 반응은 Unzipping Reaction이라고도 하며, 고분자의 끝단부분에서부터 차례로 기본화합물로 절단되는 반응으로, 두개의 안정화된 분자를 생성한다.(대체로 하나는 분자량이 낮아진 고분자이고, 다른 하나는 저분자량체일 것이다) 다음 그림을 참조하면 이해가 편리할 것이다.

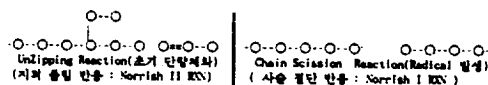
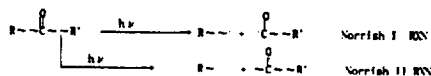


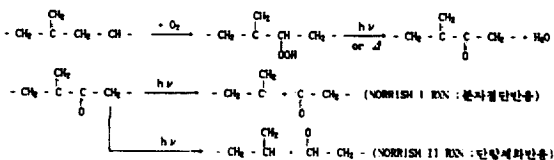
그림 5. Unzipping과 chain scission반응의 비교.



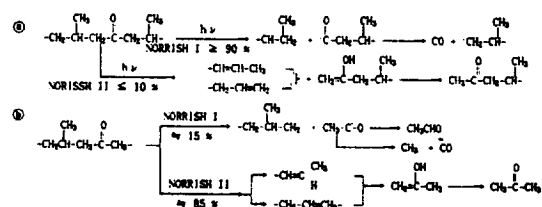
고분자 분해반응의 대표적 2형태(Norrish I, II 반응)

아래에 Polyethylene의 산화반응과 산화에 의해 생성된 카보닐기의 산화반응을 예로 나타내었다.

예 1) 이중결합 부위의 산화분해와 Carbonyl group의 생성



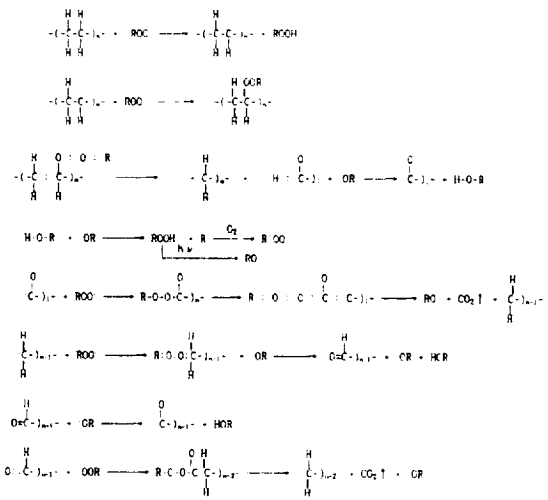
예 2) Carbonyl group의 산화분해 반응



4.4 플라스틱의 산화에 의한 단계적 분해 반응

광분해성 플라스틱은 다음에 기술하는 반응식처럼 단계적으로 분해반응이 진행되며 이들 반응에 따라 산화물(Ca-

rbonyl & Carboxyl 그룹) 등이 발생하며, 순차적으로도 물과 이산화탄소로 분해된다. 또 식에서 보아 알 수 있듯이 분자량이 점차로 감소하게 된다.



4.5 광분해성 플라스틱의 미생물 분해 기구

광분해에 의한 분해산물의 분자량이 500이하로 낮아지기는 어렵다. 그러나 위에서 논의한 바와 같이 광분해산물은 카보닐그룹(C=O)을 많이 포함한 분자량이 작은 물질이며 미생물에 의해 섭취/소화되기에 적합하게 분자의 형태가 변형된다. 즉 Carboxylic Acid(카복실산)이나 Carbonyls(카보닐 그룹) 혹은 이들의 Derivatives(유도체)로 전환된다.

분해물의 분자량은 평균적으로 대략 100~700가량이며, 이것들은 수용성이다. 고분자의 분해에 있어서 물과 산소 역시 그 기여도가 크며, 분해과정에 크게 작용한다. Polyester(폴리에스테르)의 축합가역반응의 경우 축합부기와 분해가 동시에 발생하는데, 이러한 반응은 Carbonyls에 의한 것이므로, 이 원리를 폴라올레핀 등에 유도하면 안전하고 신뢰성 높은 분해를 유도할 수 있다. 이것은 Cyporene의 기본원리이다. 아래에 플라스틱이 광산화된 이후 미생물에 의한 분해보호텐을 도식화하였다.

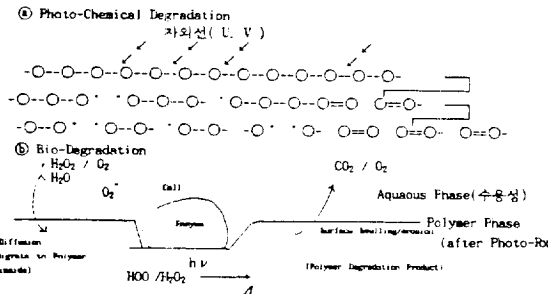
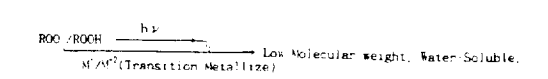
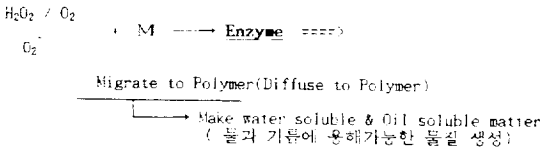


그림 6. 광분해성 고분자의 산화이후 미생물 분해.



그림에서처럼 고분자상의 Enzyme이 산소를 유도하여 Superoxide를 생성시키고, Superoxide가 산소와 Carbonyls를 고분자상에 유도한다. 이 단계가 연속적으로 순환, 진행됨에 따라 생성된 효소는 고분자 밖으로 이행하고, 미생물이 효소를 섭취하여 점차로 기본화합물로 전환된다.



5. 분해성 플라스틱의 비교

광분해성 플라스틱은 수차 기술한 바와 같이 첨가제 (Master-Batch)형과 공중합체로서 비닐-케톤계나 에틸렌-일산화탄소를 고분자 사슬에 도입하는 방법으로 내분할 수 있다.

5.1 공중합형 광분해성 플라스틱

먼저 비닐-케톤계 공중합형은 도입하는 케톤그룹의 안정성이 보장되어야만 한다. 분해유도용 공중합물로 많이 사용되는 방향족 케톤류는 화합물 자체로서도 위험할 수치가 높다. 일반적으로 방향족화합물이나 그 유도체들은 안정성이 높고 분자구조상 쉽게 파괴되지 않으며 미생물에 의한 파괴가 매우 난이한 것으로 알려져 있다. 에틸렌-일산화탄소 공중합형은 반응속도가 빠르며, 안정성에서 선호할 수 있다. 이러한 계열의 공중합체는 쉽게 중합가능하며 그다지 특별한 공정을 필요로 하지 않는다.

일반적으로 공중합체 도입형 광분해성플라스틱들은 대량 생산에 의한 저가격을 가할 수 있는 장점을 가지고 있지만 적용분야 및 상황에 따라 변형이 매우 어려운 단점을 가지고 있다.

5.2 첨가제형 광분해성 플라스틱

공중합형이 적용분야 및 상황에 따른 변수에 대한 변경 및 적응이 어려운 반면 첨가제형은 공중합형과 거의 유사한 가격으로 비교적 우수한 상황 적응성을 가질 수 있다. 그러나 플라스틱을 분해시키기 위해 첨가되는 많은 분해용 첨가제들은 일반적으로 알려진 대로 유독하거나 불안정한 물질이 대부분이다. (물론 대개의 광분해성 플라스틱에 첨가되는 첨가제의 양은 극히 미량을 사용하므로 안전하지만) 플라스틱의 분해 첨가제들은 대체로 중금속류이거나 인 혹은 유기 금속복합체를 사용한다. 이들 첨가제 중에는 수용성인 것도 있으므로 사용량과 그 효능에 따라서 적합한 것

표 5. 분해기능 도입 방식에 따른 광분해성 고분자의 장단점 비교

광분해성 고분자 종류	장점 및 단점
Ketone-copolymer	· 유도주기(사용시간)의 조절이 매우 난이 · 공중합형에 따른 적응성이 낮음 · 분해 자동지연반응 일부 발생 · 공중합체 분해난이 및 유독성이 염려됨 · 대량생산이 가능
Carbon-monoOxide copolymer	· 저가격 및 제조용이 · 유도주기 조절이 불가능(보관성 불량) · LDPE에만 적용할 수 있음
Metal-salt additive	· 유도주기의 정밀조절 난이 · 수용성 · 적용할 수 있는 수지종의 한계성
Metal-organic complex addition	· 유도주기 조절이 용이, 정밀성이 높음 · 물에 대해 불용성, 용제에 강함 · 적용가능한 수지종의 다양성 · 분해과정에 자동가속반응을 일으킴 · 생분해성의 증진
Phosphates additive	· 화합물의 안전성 및 안정성 염려 · 반응 개시후 분해성은 우수 · 분해산물 독성으로 인한 생분해 과정이 난이 · 유도주기의 조절이 부정확
Heavy metallic additive	· 첨가제 자체의 유독성 문제 야기 · 분해의 안정성이 약함 · 자동지연반응 발생

을 선택하여야 안정성을 기할 수 있고 분해성플라스틱의 사용목적을 이룰 수 있다.

6. Cyporene의 분해기구(Degradation Mechanism of Cyporene)

6.1 Cyporene의 개요(Scott-Gilead System)

Cyporene의 광분해에 사용되는 첨가제의 구조는 그림과 같다.

이러한 첨가제들은 자외선 안정제 및 열안정제, 광활성제로 작용하여 고분자의 기계적, 물리적특성 Protection-Destruction Mechanism(물성보호-분해파괴 기구)에 의해

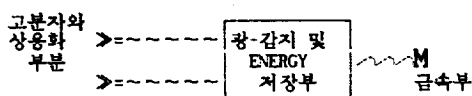


그림 7. Cyporene 첨가제의 구조 및 기능.

작용한다.

빛 감지, 저장부에 자외선 Energy가 충분히 축적되면, 이 부분은 시한장치처럼, 분해 예정시간까지는 안정제 역할을 하여, Plastics의 분해와 물성 저하를 방지한다. 예정 시간 이후에는 첨가제의 파괴로 인하여 축적되었던 Energy와, 분리된 전이금속과 산화물 등이 뒤에 논의하는 순서에 따라 라디칼을 생성시키고, 라디칼에 의해 고분자 사슬이 공격당하여 고분자가 산화됨에 따라 Plastic이 파괴, 분해된다. 산화-분해에 의해 분자량이 일정분자량 이하(분자량 1,000이하)로 낮아지면 고분자는 미생물에 의해서도 섭취-소화가 가능하게 된다. 분해반응이 개시되면 자외선에 의한 광산화반응만이 시작되나 시간이 지날수록 산화, 광분해, 미생물분해 등이 동시에 발생하며, 상대적으로 고분자의 분자량은 작아지므로 점차로 그 분해속도가 빨라지며, 분해가 완료되면 단시간에 물과 이산화탄소로 환원되어 자연계의 탄소-순환계로 돌아간다.

6.2 Cyporene의 분해 단계

Cyporene은 다음의 과정을 거쳐 분해가 진행된다.

- 1) 자외선(UV)에 의해 감광되어 자유라디칼(Free Radical)이 생성된다.
- 2) 자외선과 라디칼에 의해 광화학반응이(photo-chemical reaction) 시작된다.
- 3) 산소가 존재하는 조건에서 광화학반응이 열화학반응으로 전환된다.→계속하여 광화학반응이 개시되며, 끊임없이 열화학반응으로 전환된다.
- 4) 분해가 계속 진행된다. 따라서 고분자의 분자량이 낮아지며, 가속화반응에 의해 분해속도가 급격히 상승한다.
- 5) 일정 분자량 이하로 분해가 진행되면 자연중의 미생물에 의해 소화, 흡수되어 분해속도는 더욱 빨라진다.
- 6) 고분자의 산화물을 혐기성 및 호기성 미생물이 공격하여 흡수-소화하여 최종전환된다.
- 7) 최종적으로 물과 이산화탄소로 변화한다.(미생물 전환 기구)

Cyporene은 자외선에 의하여 자극되어 광화학반응에 의한 산화가 발생하면 계속하여 라디칼을 생성시키며, 연속적인 Chain-Reaction을 유도하므로 종결반응(Termination RXN)이 거의 없도록 하여 Plastic을 효과적으로 분해시킨다.

6.3 Cyporene의 특징

Cyporene은 분해성 플라스틱이 가져야 할 다음의 6개 조건을 충족한다.

- 1) 기계적, 물리적 물성의 저하가 없을 것.
- 2) 사용기간중 기계적 물성의 지연이 없을 것.
- 3) 다용도에 적합하도록 사용기간의 설정 및 조절, 제어 가능할 것.
- 4) 가격이 저렴할 것-쉽게 생산되고, 폐기해도 경제적인 손실이 작을 것.

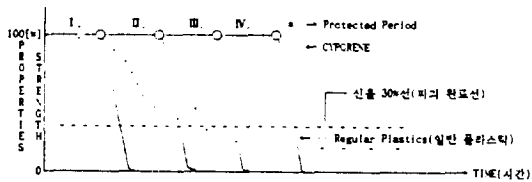


그림 8. Cyporene의 protection-destruction system(안정화 및 급속 분해).

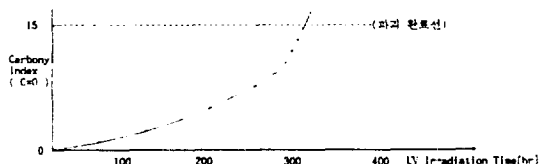


그림 9. 카보닐기의 증가와 유도주기.

5) 유독성이 없을 것, 독성 잔유물이 없을 것.

6) 저장과 보관이 용이할 것.

Cyporene은 자연상태에서 플라스틱의 산화나, 광분해, 미생물 분해를 유도하고 가속화하며, 사용시간 중에는 플라스틱의 우수한 특성을 보강, 보호하도록 고안되었다.

Cyporene은 용도에 따라서 적절하게 유도주기(사용시간)을 조절할 수 있어, 현재 사용되는 모든 플라스틱 포장재, 필름, 기타의 제품에 유용하게 적용할 수 있다.

Cyporene은 가공을 위하여 특별한 부대설비나 상치를 필요로 하지 않는다. 기존의 설비를 그대로 이용하여 분해성 플라스틱 제품을 생산할 수 있다.

Cyporene은 유독성이 없으며, 분해 중이나 분해 이후에도 독성 잔유물이나 반응물이 발생하지 않는다. Cyporene은 햇빛에 의해 산화-분해 반응이 개시되므로 보관, 저장 운송중에 물성의 저하가 없다.

Cyporene Film은 물성에 대해 보호-분해 기구(Protection-Destruction Mechanism)를 가지므로 사용중에 물성

의 저하가 없다.

모든 고분자는 햇빛에 의해 분해가 진행되며, 그 결과 분자내에 산화물인 Carbonyl Group($C=O$)의 함량이 서서히 증가하게 된다. Cyporene은 유도주기 이후부터 $C=O$ Group이 급격히 증가한다. 즉 고분자내에 Carbonyl기 함량증가는 고분자의 물성저하와 산화에 의한 분해와 관련 된다고 할 수 있다.

6.4 적용분야 및 시험방법

1) 적용가능한 플라스틱의 종류

Polyolefins : LDPE, L/LDPE, HDPE, HMWDPE, EVA, VLDPE, Polypropylene

기타 : PET, NYLON, PVC, Polystyrene계 수지 등 각종고분자

2) 적용할 수 있는 분야

(1) Packaging(포장용) : Check out bags, Shopping bags, Gabbage bags, Strapping, BOPP, Wrapping for PP, Bottle & Containers, Pallet, Shrinks cover, etc.

(2) Disposables : Diapers, Medical items, Personal hygiene products, etc.

(3) Agricultural(농업용) : Mulching film, Small tunnel cover, Binder tweens etc.

3) 표준시험방법

분해성 수지는 다음과 같은 시험에 의해 그 성능을 입증할 수 있다.

Accelerated test

Outdoor field test

Reproducibility

Correlation

이러한 시험은 다음의 규격에 의해 실행된다.

- 인장 신율 시험 ASTM D882-83
- 옥외 내후성 시험 ASTM D1435-85
- 촉진 내후성 시험 ASTM D2565-89
- 옥외 내광성 시험 ASTM D4363-84
- 촉진 내광성 시험 ASTM D54329-84