

광분해성 고분자의 개발 현황

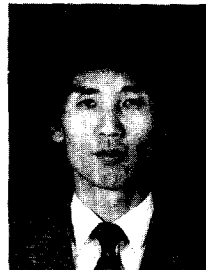
강 태 규 · 정 호 갑 · 윤 상 준

1. 서 론

오늘날 공해물질에 대한 엄격한 규제 및 환경을 해칠만한 가능성이 있는 제품에 대한 법적 통제에 관한 문제가 큰 이슈로 대두된 데에는 환경 문제에 대한 관심이 옛날과 같지는 않다는 것을 사실적으로 보여준 하나의 예라 하겠다. 즉, 지금까지는 생산성의 향상만이 모든 기업의 제일가는 목적이었지만 그 목적으로 향하는 과정에서 지구보존과 환경에 심각한 영향을 주는 공해 물질이 얻어진다면 그 길은 수정되어져만 한다는 것이다. 때늦은 감이 없지 않으나 지금이라도 환경 보존의 중요성을 느끼게 된 것은 큰 다행이라 아니할 수 없다.

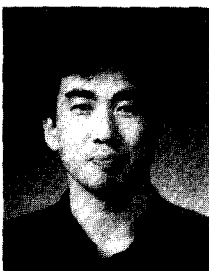
공해 물질은 천차 만별이라 일일이 나열하기도 힘들다. 그러나 크게 물리적 상태로 나누어 본다면 고체, 액체, 기체의 3종류로 나눌 수 있을 것이다. 기체상으로는 매연, 분진, SO_x, NO_x, CO_x, FCF 등으로 그 종류 또한 상당히 많아 인체 뿐만 아니라 대기층을 파괴하여 인체 활동 및 자연의 생태계를 파괴하는데 상당한 역할을 하는 것들이다. 액체상으로는 공장폐기물로서 하천에 유입되어 식수나 바다를 오염시켜 결국은 생태계의 균형을 깨뜨리는 물질들로서 몇년전 모 대기업이 관련된 폐놀사건이 그 한 예라 할 수 있다. 고체상으로는 핵 시설 폐기물, 농약폐기물 등

이의 종류도 다양할 것으로 여겨지나, 심각한 것은 위와 같은 기체상이나 액체상 그리고 핵시설 폐기물 등과 같이 직접적으로 그 영향을 느낄 수 있는 것이 아닌 폐기물이 이 지구상을 둘러싸고 있다는 사실이다. 바로 플라스틱이다. 이것은 당장 이것으로 인해 호흡하기가 힘들어 진다거나 음식물 섭취에 큰 지장이 있다거나 하는 것들이 아니기 때문에 더 경계해야 하는 물질이다. 오히려 이런 것들은 인간의 의·식·주 생활을 개선하기 위해 더 사용되고 있기 때문이다. 특히 플라스틱 필름은 포장 용도로서 종이를 대체하여 꾸준히 그 성장을 계속하여 플라스틱만이 가능한 새로운 시장을 개척하여왔다. 그런데 이들의 무제한적인 사용으로 인한 심각한 문제가 바로 이들이 그의 용도로서의 수명을 다 마쳤을 때의 공해문제이다. 이 플라스틱 폐기물



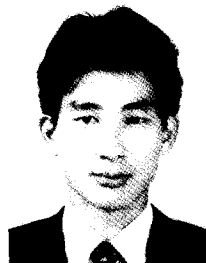
정호갑

1980 전남대학교 화공과(학사)
1985 서울대학원 화공과(석사)
1993~ 서울대학원 화공과(박사과정)
1985~ 대림산업 대덕연구소 고분자연구
현재 실 선임연구원



강태규

1983 부산대학교 화학과(학사)
1985 부산대학원 화학과(석사)
1989~ 부산대학원 화학과(박사과정)
1988~ 대림산업 대덕연구소 고분자연구
현재 실 주임연구원



윤상준

1990 인하대학교 화학과(학사)
1992 인하대학원 화학과(석사)
1992~ 대림산업 대덕연구소
현재 고분자연구실

Degradable Polymers and DAELIM SUNNYPOL

대림산업 대덕연구소 고분자연구실(Tae Gyoo Kang, Ho Gab Jung, and Sang Jun Hyun, Polymer Research Dept., DAELIM Industrial Co., Ltd Daeduk R&D Center, Daeduk Science Town, P. O. Box 116, Taejon, Korea)

로 인해 바다의 어류, 조류 및 해초 등의 먹이 사슬이 파괴되고 토양의 원활한 호흡 기관을 단절시켜 토양을 죽여 가게 하는 원인이 되고 있다는 이야기는 이제 어제 오늘의 이야기가 아니다.

위와 같이 환경 문제가 대두됨에 따라 이를 야기시킬 수 있는 여러가지 요인 중의 하나로서 지목되고 있는 대표적인 것으로서, 전술한 바와 같이 플라스틱을 그 목표로 삼아, 여러나라 및 연구기관에서 이들 플라스틱의 처리를 위한 시도를 하기 시작한 것도 이제 짧지 않은 시간이 흘렀다.

그 방법의 일환으로서 이에 관심있는 몇 나라에서는 플라스틱이 그 용도를 다하고 버려졌을 때, 자연상태에서 스스로든 타의 영향에 의해서든간에 썩거나 분해되는 플라스틱을 합성 또는 가공하는 방식들에 대해 꾸준히 연구를 해왔다.

여러가지 시설 및 부지의 투자에 소요되는 물적, 경제적 요인들로 야기되는 단점을 아직도 갖고 있는 것이긴 하지만 재생, 소각, 매립 등의 방법을 통한 폐플라스틱의 처리 또한 이에 못지 않은 추천할 만한 방법으로서, 상기의 방식과 어느 정도 균형있게 채택되어 폐플라스틱의 해결에 공조토록 해야 할 것이며, 실제로 이러한 추세는 각국마다 병행되어 시행되고 있다.

이러한 조류에 발맞추어 미국, 이탈리아, 덴마크 등을 비롯한 몇 나라에서는 플라스틱의 사용규제에 관한 규정 및 법적 조항들을 검토하고 있거나 일부에서는 시행하고 있는 나라도 있다.

따라서 분해성 플라스틱의 필요성을 자연스럽게 인식하게 되고 이와 개발을 위한 연구가 현재 집중적으로 이어지고 있음은 관심있는 사람들에게는 새삼스러운 것이 아니다.

플라스틱을 분해시키는 방법에는 여러가지가 있으나 크게 2가지로 나눌 수 있다. 자연상태의 조건이라든가 미생물에 의해 분해되게 하는 생분해성 플라스틱과 태양광중자외선에 의해 분해되게 하는 광분해성 플라스틱이 있다.

2. 생분해성 플라스틱

생분해성 플라스틱에 관한 연구는 일본을 비롯한 다수의 나라에서 지속적으로 연구되고 있는 것으로서, 우리나라에서도 다양한 종류의 생분해성 플라스틱이 연구개발되어 생산 판매되고 있는 것도 있기도 하다. 이에 관한 자세한 내용은 잡지 및 홍보물에 잘 언급되어 있기 때문에 간단한 내용만 언급하고자 한다.

생분해성을 유도하는 방법에는 다음과 같이 몇가지 방법이 있다.

그 첫번째로 천연고분자를 이용하는 방법으로서 셀룰로오스나 키틴 등을 이용해 만들어진 제품을 미생물 등에 의

해 분해시키는 것으로서 분해성은 아주 우수하나 가공성이 떨어져 일관성 있는 제품을 얻기가 힘든 것을 단점으로 가지고 있다. 그리고, 미생물 생산 고분자를 이용하는 방법이 있는데 미생물이 대사과정에서 만들어내는 고분자를 활용하여 플라스틱으로서의 성질을 갖는 물질을 만들어 내는 것으로서, 대표적으로 ICI사에서 개발된 PHB(polyhydroxy butyrate)가 있다.

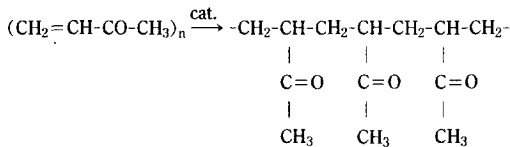
이것은 일부 미생물들이 영양불균형 상태에서 세포내에 축적하는 에너지 저장물질로, 합성고분자인 isotactic polypropylene과 유사한 물성을 갖고 있는 고분자라고는 하나 범용으로 쓰이기에는 너무 고가이고 또한 가공성이 그다지 우수하지 않다는 것이다. 국내의 보기연구소에서는 PHA(polyhydroxy alkanate)를 합성하는데 성공하였으나 적절한 그 용도를 찾는데 고심하고 있는 것으로 알려져 있다. 또한, 합성 고분자를 이용하는 방법으로서 인위적으로 미생물이 좋아하는 chemical functional group 즉, $-O-(R)-CO-$, 에스터 결합 및 이와 유사한 구조를 갖도록 고분자를 합성하는 방법이 있다.

이것에는 polycaprolactone, polyglycolic acid, polylactic acid, polyorthoester, polypeptide 등이 있으며 분해성 뿐만 아니라 가공성 및 성형성도 우수하나 이것 역시 가격 문제를 안고 있는 실정이다. 마지막으로, 범용화되어 있는 방법으로서 천연고분자인 전분을 분해성이 없는 합성고분자에 blend하여 사용하는 방법이 있다. 주로 사용되는 방법이 전분을 변성처리하거나 상용화제를 사용하는 것인데, 변성 처리시 주로 사용되는 물질로서는 silicone계 화합물, acetate계 화합물, isocyanate계 화합물 등이 있으며, 지방산 또는 지방산 에스테르와 carboxylic acid group을 갖고 있는 고분자를 상용화제로 사용하는 방법들도 있다. 이 방법은 낮은 가격에 제조할 수 있다는 장점을 갖고 있지만 전분과 범용고분자인 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌과는 상용성이 전혀 없는 성질 때문에 발생하는 제품의 물성 저하문제와 hydrophilic한 전분의 성질로 인해 수분이 항상 제품의 물성을 좌우하는 요인이 된다는 단점을 가지고 있다. 다수의 연구소 및 기업에서 이를 이용한 생분해성 제품을 얻기 위한 많은 노력들이 있었지만 만족할 만한 수준에는 아직 못미치고 있는 실정이다.

3. 광분해성 플라스틱

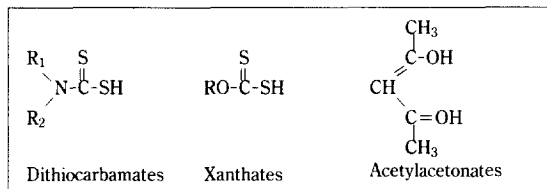
플라스틱에 광분해성을 부여하는 방법은 크게 2가지로 나뉘어질 수 있는데, 빛에 의해 쉽게 분자 chain의 cleavage가 일어나기 쉬운 구조를 갖도록 고분자를 합성하는 기술과 빛에 의해 radical이 만들어질 수 있는 구조를 갖춘 첨가제를 사용하여 플라스틱을 분해시키는 기술이 그것이다.

첫째로, 합성고분자는 고분자 main chain내에 C=O기를 포함되게 하는 것인데 보통 에틸렌 모노머와 일산화 탄소 공중합시켜서 E-CO copolymer를 제조하여, 빛을 받게 되면 Norrish II 반응이 주로 일어나며 Norrish I 반응을 거쳐 분해되게 하는 것이다. 또는 C=O기를 갖는 유기화합물을 자유라디칼 촉매를 사용하여 중합반응시켜 결국은 polyethylene의 side chain에 C=O기가 붙어진 형태로 만드는 기술도 있다. 보통 이것은 methyl vinyl ketone monomer를 이용하여 제조하는데 다음과 같은 구조를 이룬다.



두번째로, 첨가제 즉, 광활성제를 플라스틱에 첨가하는 방법이 있는데 이것은 유리전이 금속화합물을 광활성제로 사용하여 자체로는 분해성이 없는 고분자에 광산화를 유도하여 광분해를 유도하는 기술이다.

전이금속화합물의 complexing agent로서는 보통 다음과 같은 물질들을 많이 사용한다.



그리고 complex metal은 어떤 금속이 사용되느냐에 따라 광활성 작용과 광안정 작용이 결정되게 되는데 이를 이용하여 광분해가 일어나기 전까지의 유도기간을 조절하게 되어, 즉 분해기간이 결정된다.

예를 들면, complexing agent를 dibutyldithiocarbamate를 사용하였을 경우 iron complex는 photoactivator로 작용하고 nickel complex는 UV안정제로 작용한다. 위 두 화합물은 같은 ligand의 complex이면서도 여러가지 다른 점을 가지고 있는데, iron complex의 경우는 induction period를 짧게 하여 UV로 인한 분해에 강력한 activator로서 작용한다. 반면, nickel complex는 induction period를 길게 하여 광분해 속도를 느리게 한다. 즉, UV stabilizer로서 작용한다는 것이다. 즉, iron complex 농도가 증가하면 고분자의 분해과정이 안정화 지역에서 분해지역으로의 신속한 전이를 보이며, nickel complex의 농도가 증가하면 임계농도 이상에서 고분자의 induction period를 길게 하는 역할을 한다. 그래서, nickel과 iron complex의 비율을 조절하면 원하는 정도의 induction period를 갖게 할 수

있다. 즉, 분해기간의 조절이 가능하다는 것이다. 이러한 현상이 나타나는 것은, 금속이온이 autooxidation이 일어날 때 불안정한 배위구조를 형성하면서 촉매 효과를 나타내게 되는데, 금속의 종류와 상태에 따라 산화-환원 반응이 일어날 수 있다는 것이다. 금속이온이 두개의 valence state를 가질 때, 두 반응이 동시에 일어날 수 있는데 소량의 금속이라도 peroxide를 free radical로 전환시킬 수 있다. 이 radical source가 빛에 의해 고분자 내에서 자체반응을 하게 되면 카르보닐 그룹이 발생되고 마찬가지로 Norrish type의 mechanism에 따라 분해가 된다는 것이다.

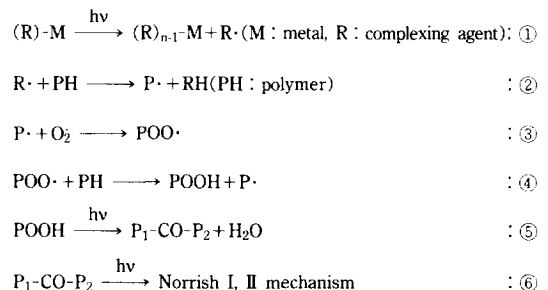
비슷한 방법으로 카르보닐기를 갖는 유기화합물의 구조에 따라 UV 흡수파장이 달라지는 것을 이용하여 분해정도를 조절하는 방법이 있는데, 예를 들면 UV 흡수파장의 maximum이 280~330 μm되는 acetophenone, anthraquinone 등과 330~400 μm되는 anthracene-9-carboxaldehyde, benzophenone, benzil 등을 적절히 조합하여 광분해를 갖게 하는 것이 있으나 이 정도의 소개로 그치고자 한다.

4. 대립 광마스타배치 써니폴

광분해란 결국 태양광선 중의 자외선을 이용하여 분자고리를 끊어 수지의 물성을 저하시켜서 궁극적으로 분자량을 아주 낮게 만들어 분해되게 하는 것이다. 전술한 광분해성 플라스틱을 제조하는 방법처럼 광분해성을 유도하기 위해서는 어떤 형태로든간에 분해시키고자 하는 고분자 사슬내에 카르보닐기를 도입시켜야 한다.

그 방법으로서 아예 처음부터 카르보닐기가 함유된 고분자를 사용하는가, 또는 첨가제로서 분해과정에 카르보닐기가 생성되도록 하여 제조한다. 대립에서 개발한 써니폴은 위 두 경우와는 달리 광분해 과정에서 발생될 수 있는 중간생성물을 첨가제로 사용하여, 마스타배치 제조시에 미리 투입하여 소량의 광감제와 함께 광분해를 유도하는 시스템으로 구성된 것이다. 즉, 특성 functionality를 갖는 변성 고분자와 광감제를 이용한 분해성 원료인 것이다.

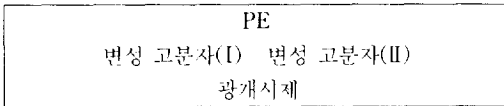
광감제를 이용했을 경우 일반적인 분해기구는 다음과 같다.



위 mechanism중 ④번 항의 POOH group의 역할은 기술적으로 중요하다. 왜냐하면 이와같은 2차 분해산물인 carbonyl 또는 carboxyl group등은 이와 인접한 고분자 결합을 자극함으로써 광개시 작용을 하는데 도움이 될 수 있어서 결국 이 결합의 해리에너지(dissociation energy)를 낮추는 역할을 한다는 것이다. 즉, 이와 같이 똑같은 구조는 갖지 않더라도 유사한 기능을 수행할 수 있는 특정 기능기를 갖고 있는 고분자를 선정하여 광분해를 유도하는 것이 씨니폴의 기본 골격이라 할 수 있다.

이 내용을 간략화하면 다음과 같다.

- 씨니폴 구성 요소

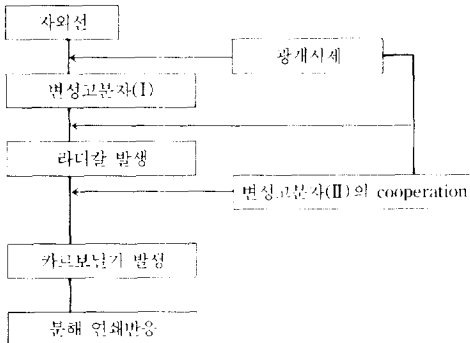


- 첨가제의 기능

1. 변성고분자(I) : 분해기간의 조절 기능
2. 변성고분자(II) : 분해의 가속화 기능
3. 광개시제 : 분해 개시 및 보조기능

이의 분해원리를 도표로 살펴보면 다음 그림과 같다.

- 씨니폴 분해원리



이러한 조성 및 원리를 이용하여 제조된 HDPE에 대한 기본 물성 측정 결과 강도 및 신율 측정 면에서는 base HDPE film의 물성과 대등한 값을 얻을 수 있어서, 분해성 조성이 들어감으로 해서 다음표에서 알 수 있듯이 필름의 물성 저하는 나타나지 않았다.

- *. 대립 광마스타배치로 만들어진 film과 base film의 물성 비교

Properties	Property(film thickness : 20μm)			
	Tensile strength at break (kg/m ²)		Elongation at break (%)	
Films	MD	TD	MD	TD
Base film	440	380	310	420
Sunnypol-I	500	470	310	560

* Above these data can be changed as testing materials and testing conditions.

다음으로 이 필름의 분해도를 측정하여 보았다. 측정법으로는 ASTM D4329-84와 ASTM D1435-85를 이용하여 UVCON과 옥외폭로 시험장치로서 분해도를 측정하였다. UVCON 사용시 측정조건은 UV cycle의 경우 60C에서 4시간, condensation cycle의 경우에는 40C 4시간의 주기를 주며 측정하였다. 이의 분해도 측정 결과는 다음 표와 같다.

- UVCON 실험 data

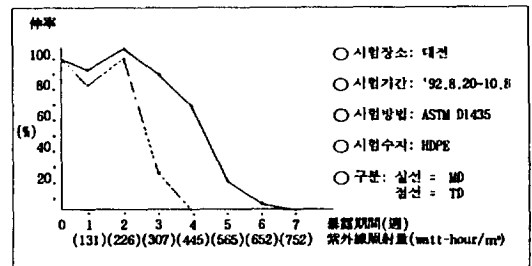
*. 필름의 방향 : MD

사용원료	물성(%)	UVCO시간(hour)				
		0	24	36	48	70
Sunnypol-I	신율(%)	310	0	0	0	0
Sunnypol-II	신율(%)	300	280	0	0	0

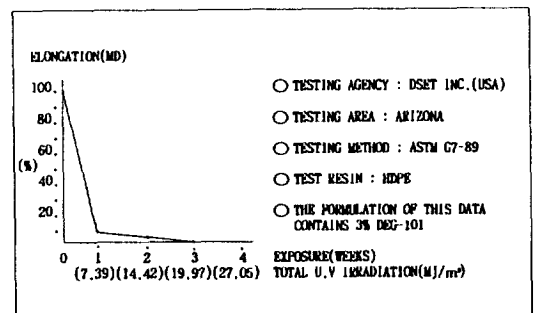
- 옥외폭로 실험 data : 신율(%)

구분		0주	1주	2주	3주	4주	5주	6주	7주
Base film	MD	310	240	230	200	210	190	250	140
	TD	420	350	430	340	380	330	310	260
Sunnypol I	MD	310	270	100	40	10	0	0	0
	TD	560	500	60	0	0	0	0	0
Sunnypol II	MD	300	280	360	260	180	60	20	0
	TD	500	440	510	140	0	0	0	0

- * 참고로 Deg-101의 광분해도를 그래프로 나타내었다.



또한 공인성을 인증받기 위해 미국에 있는 광분해성 전문 측정기관인 DSET사에 의뢰 시험한 필름의 분해성 결과를 보면 아래 그래프와 같다.



대립 씨니플은 이것을 함유한 플라스틱이 그 용도를 다하고 버려져 자연상태에 노출되었을때 햇빛에 의해 플라스틱을 이루고 있는 고분자의 분자사슬이 절단되도록 제조된 것으로서, 최종적으로 플라스틱은 저분자량으로 분해되어 플라스틱이 환경에 미치는 영향을 최소화하기 위해 개발된 재료이다.

이 재료를 개발함으로써 나타나는 효과로는, 이를 사용한 포장재가 우수한 광분해능을 갖도록하여 폐포장재로 인한 환경문제 해결에 기여할 수 있게 되었으며, 국내의 광분해성 원료인 경우 현재까지 거의 외국 기술을 도입하여 생산 판매되고 있거나, 외국 원료를 수입하여 쓰여지고 있었으나, 본 재료로서 수입 대체효과를 갖게 되었다. 또한, 당사인 대립산업(주)는 거의 모든 포장재의 원료 수지를 생산하고 있는 업체인 까닭에, 폐포장재로 인한 문제 발생에 어느정도 기여하게 되었다는 것이다.

5. 앞으로의 과제

플라스틱의 용도는 너무도 다양해서 기 언급한 폐플라스틱의 처리방법에 따라 재생과정을 거치면 유리한 것, 반드시 소각 및 매립과정을 거쳐야만 하는 것들 등등 구분하는 것 그 자체로서도 힘든 일이고 그렇게 하기에는 범주가 너무 넓다. 따라서 이러한 방법들을 복합적으로 병행하면서 폐플라스틱의 처리에 대응해야 할 것이다. 기본적으로 모든 플라스틱을 완벽하게 분해시키기에는 아직도 기술적인 문제들이 산재해 있다. 현재는 일부 몇종의 플라스틱 그리고 몇가지 용도로 쓰이고 있는 것들에 대해서만 분해성이 논의되고 있는 실정이다. 그러나 이러한 시도조차 게을리할 필요는 없는 것 같다.

분해성 플라스틱을 얻는데 아직도 장애가 되고 있는 몇가지 문제를 지적하고자 하는 바, 이것을 해결할 수 있는 기술을 조기에 개발하는 것만이 완전한 분해성 고분자에 접근하는 유일한 길인 것으로 생각된다.

첫째로, 분해성 플라스틱을 얻는데 소요되는 가격, 즉 경쟁력이다. 널리 알려진 바와 같이 완전한 분해성 고분자가 개발되었음에도 불구하고 범용화되지 못한 데에는 그 원인을 굳이 논의를 할 필요가 없을 것이다. 이 문제가 해결되지 못하면 완전을 바라는 것은 요원할 수밖에 없는 일이다. 획기적인 기술과 끊임없는 연구 그리고 정부 및 민간 단체의 협조, 이런 것들만이 문제를 해결하는 열쇠라 할 수 있다.

두번째, 용도에 맞는 물성을 갖춘 분해성 고분자를 개발해야만 하는 것이다. 가격면에서 아무리 부담이 없다 하더라도 최종제품으로 사용하는데 문제가 있다면 그것 또한 어불성설이라 할 수 밖에 없다. 여하튼 생분해성 물질이든, 광분해성 물질이든 이것도 저것도 아닌 제 3조건에서 분해되는 물질이든 위 두가지 큰 과제를 해결해야만 할 것이다.

참 고 문 헌

1. Macromolecules, Vol. 6, No. 2, Mar-Apr, 1973, Photochemistry of Ketone Polymers.
2. Polymer-Plast. Technol. Eng., 2(1), 1-28 (1973).
3. 3rd International Scientific Workshop on Biodegradable Plastics and Polymers, 1993.
4. Agricultural and Synthetic Polymers(ACS Symposium Series) J. Edward Glass et. al.
5. 생분해성고분자재료, 土肥義治, 工業調社會.
6. Handbook of Polymer Degradation, S. Halim Hamid. et. al.
7. Polymer Stabilization and degradation, Peter P. Klemchuk, 1984.
8. European Polymer Journal, 1973, Vol. 9, pp. 219-225. The Effect of Processing Conditions on the UV Stability of Polyolefins.
9. European Polymer Journal, 1974, Vol. 10, pp. 1019-1028. Photo-initiated Oxidation of Polyethylene Effect of Photo-Sensitizer.
10. European Polymer Journal, Vol. 13, pp. 361-304. Mechanism of the Photo-Oxidation of Polyethylene.
11. Macromolecules, Vol. 1, No. 5, Sep-Oct. 1968.
12. US Patent 2,495,286. 1950.
13. US Patent 3,676,401. 1972.
14. US Patent 3,753,952. 1973.
15. US Patent 3,853,814. 1974.
16. US Patent 3,888,804. 1975.
17. US Patent 1,356,107. 1974.
18. US Patent 4,121,025. 1978.
19. US Patent 4,191,320. 1980.
20. US Patent 4,461,853. 1984.
21. US Patent 4,519,161. 1985.
22. US Patent 4,939,194. 1990.
23. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 31, 685-698 (1986). Mechanism of Antioxidant Action : Time-Controlled Photoantioxidant for Polyethylene Based on Soluble Iron Compounds.
24. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 24, 2311-2319 (1979). Radiation-Modified Atactic Polypropylene as a Sensitizer for Photodegradation of Polyethylene.
25. European Polymer Journal, Vol. 13, 361-364 (1997). Mechanism of the Photo-Oxidation of Polyethylene.