

생분해성 지방족 폴리에스테르

황 기 호 · 윤 건 상

1. 개 요

최근 폐플라스틱의 처리에 대한 관심이 매우 높아지고 있다. 지금까지 대기 및 수질오염에 주로 쏠려있던 관심이, 걸잡을 수 없이 늘어나는 각종 폐기물로 인한 토양오염분 야로 옮겨지고 있다. 각종 생활용품 및 산업용품중, 폐기된 후 분해되지 않고 그대로 남아있는 플라스틱류는 이들 폐 기물중 가장 큰 문제거리로 등장하였다. "썩지 않는다."는 플라스틱의 장점은 더 이상 장점으로만 존재할 수 없는 상 황이 된 것이다. 이미 구미 각국에서는 이들 폐플라스틱의 처리대책의 일환으로 일회용 물품에 사용되는 플라스틱에 대해 규제를 가하고 있으며, 조만간 국내에서도 이에 대한 규제가 시행될 것으로 전망된다. 이에 대한 해결방법의 하 나로 활발히 연구되고 있는 분야가 분해성 고분자에 대한 연구이다. 일반적으로 플라스틱의 폐기처리방법으로는 소 각, 매립, 재사용 등이 있는데, 소각시에는 산성비 및 소 각로의 붕괴, 매립시에는 토양의 불균형, 재사용시에는 수 거비용 및 수집관란 등의 문제가 있다. 자연상태에서 완전 히 분해가 일어나는 플라스틱의 개발은 위에서 나열된 문 제점들에 대한 궁극적인 해답이 될 수 있을 것이다.

분해성 플라스틱은 그 분해 메커니즘에 의해 생분해성, 생방괴성, 광분해성으로 나누어진다. 각각에 대한 상세한 내용은 여러 문헌에서 언급되고 있으므로, 본고에서는 SKI에서 개발한 생분해성 지방족 폴리에스테르 수지에 대 해 중점적으로 소개하기로 한다.

2. 생분해성 지방족 폴리에스테르의 구조와 설계

생분해성 플라스틱의 정의 및 평가방법에 대해서는 아직 국제적으로 공인된 바가 없으나, 일본에서 조직된 생분해성

플라스틱연구회에서 "적어도 분해의 한과정에서 생물의 대 사가 관여하여 저분자량 화합물로 변환하는 것을 특징으로 하는 고분자 화합물"이라는 정의를 내린 바 있다. 또한, 평가방법에 대해서는 미국의 환경 분해성 플라스틱 소위원회 에서 검토중이며,¹ 일본 통산성에서도 규격화를 진행하 고 있는 등 국가별 또는 국제기구별로 평가방법의 규격화가 진행되고 있어 곧 국제공인의 평가방법이 제정될 전망이다.

생분해성 플라스틱은 미생물이 생산하는 미생물 생산형 PHB(Poly hydroxy butyrate),² 자연계에 존재하는 천연 고분자를 이용한 천연물 이용형(Polylactide), 미생물에 의해 분해되기 쉬운 합성고분자형(Polycaprolactone, Diol과 Diacid에 의한 Aliphatic Polyester) 등으로 분류되 며, SKI에서는 기존의 폴리에스테르 합성기술을 응용할 수 있는 합성고분자형에 개발 목표를 두었다.



황기호

1966~ 한양대학교 화학공학과 졸업
1974
1973~ 선경인더스트리 생산부
1979
1981~ MIT 연수(CAES)
1982
1979~ 선경인더스트리 연구소
현재 책임연구원

윤건상

1979~1983 서울대 화학공학과 졸업(B.S.)
1983~1985 한국과학기술원 화공과졸업(M.S.)
1989~1993 U. of Florida 화공(Ph.D)
1985~현재 선경인더스트리 연구소 선임연구원

Biodegradable Aliphatic Polyester

선경인더스트리 연구소(Gi Ho Hwang and Kun Sang Yoon, Sunkyoung Industries R&D Center, 600 Jungja-Dong, Changan-Gu, Suwon, Kyungki-Do 440-745, Korea)

2.1 합성고분자형 지방족 폴리에스테르

Darby 등은 1968년 여러가지 diisocyanate와 polyether 및 polyester계 polyol로 이루어진 polyurethane에 대한 계상균의 생육실험을 통하여 지방족 폴리에스테르를 soft segment로 하는 polyurethane에서 균이 잘 생육한다는 사실을 발표하였다.³ 이후로 지방족 폴리에스테르의 생분해성에 대한 연구가 활발하였으며, 생분해성 플라스틱의 설계 및 실용화에 많은 진전을 가져오게 되었다. 지방족 폴리에스테르의 분해는 가수분해, 산소, ripase에 의한 에스테르 결합의 가수분해 반응에 의해 일어난다. 토양과 해수중에 생식하는 미생물에 의한 산소를 촉매로 하는 생분해성 플라스틱의 분해 기구는 산소의 특성이 기질특이성으로 인해 반응이 달라진다. 분해속도 역시 플라스틱의 구조 및 morphology뿐만 아니라 미생물의 생식환경, 산소의 활성에 따라 크게 좌우된다. 한편 지방족 폴리에스테르는 생분해성을 가지고 있으나,⁴ 지방족 폴리에스테르는 융점이 낮고, 상대적으로 물성이 떨어져 용도가 크게 제한되어 왔으며,⁵ 이를 보완하기 위한 방법의 하나로 polycaprolactone/polyamide 공합체와 polyethylene과의 blend 등이 시도되어져 왔다. 그러나, 이러한 blend에 의한 방법은 물성의 향상을 가져오나, 그 blend계가 완전한 생분해성을 갖는다고 보기는 어려운 측면이 있다. 또한 일본의 소화고분자가 개발한 고분자량, 고융점의 지방족 폴리에스테르 제조기술에 의하면 고분자량의 지방족 폴리에스테르를 얻기 위하여 diisocyanate를 사용하는데, 이 역시 토양에서 분해된 후 잔존할 isocyanate의 처리문제가 남을 것으로 생각된다. 이러한 점을 고려하여 SKI에서 개발한 지방족 폴리에스테르 SKYGREEN은 isocyanate가 포함되지 않은 Diol과 Diacid와의 축중합에 의한 순수한 생분해성 지방족 폴리에스테르임을 특징으로 한다.

2.2 생분해성 지방족 폴리에스테르수지의 설계

생분해성 지방족 폴리에스테르수지의 분자 설계 및 합성에는 다음과 같은 사항이 고려되었다.

- 1) 토양, 담수 및 해수중에서 완전히 분해되어야 하며, 공기중에서 취급되는 분해에 의한 물성변화가 없어야 할 것.
- 2) 사용전 대기중에서의 물성저하 가능성 및 사용후 토양중에서의 분해성에 대한 의문으로 광분해성 플라스틱은 대상에서 제외.
- 3) 폴리에틸렌과 전분과의 블렌드같은 전분첨가형 제외.
- 4) Cellulose, starch등의 천연고분자와 styrene, 염화비닐 등의 비분해성 플라스틱의 graft화는 제외.
- 5) 물에 녹은 후 확실한 분해평가가 미비한 수용성 수지 제외(2차 환경오염의 가능성).
- 6) 미생물 생산에 의한 폴리에스테르는 타사의 선행 기술이 있으므로 제외.

7) 생분해성, 안정성, 성형성, 물성의 향상 및 가격을 고려하여 실용화를 앞당김.

이외에 생분해성을 부여하기 위하여 표 1과 같은 분자의 구조, 성질과 생분해성의 관계가 고려되었다.

이렇게 설계되고 합성된 지방족 폴리에스테르는 우수한 생분해성을 보이나, 일반적으로 융점이 낮고, 열안정성 및 저분자량 등으로 인해 실용화에 어려움이 있었다. 저융점으로 인한 성형성 불량을 개선하여 기존 PE 정도의 융점을 갖도록 설계하기 위하여 여러가지 glycol과 diacid의 조합에 의한 융점의 변화를 관찰하였으며, 그 결과가 표 2에 나타나 있다.

표 3에는 생분해성 지방족 폴리에스테르의 합성에 사용되는 원료의 안전성에 대한 결과가 표시되어 있다. 표에 나타난 바와 같이, 지방족 폴리에스테르의 합성에 사용된 원료는 니코틴, 카페인 및 식염에 비교하여 안전성이 떨어지지 않으며, 대부분의 사용되는 acid성분은 식품첨가제로 사용되고 있어 그 안전성이 우수하다.

표 1. 분자구조, 성질과 생분해성

지방족 > 방향족
Copolyester > Homopolyester
Linear chain > Branched chain, Cross linked chain
Saturated bond > Unsaturated bond
저분자량 > 고분자량
Hydrophilic > Hydrophobic
저융점 > 고융점
← 생분해성 증가

표 2. 여러가지 지방족 폴리에스테르의 융점

글리콜	산	융 점
에틸렌글리콜	옥살릭산	159℃
1,4-부탄디올	옥살릭산	103℃
에틸렌글리콜	숙신산	102℃
1,4-부탄디올	숙신산	113℃
네오펜타글리콜	옥살릭산	111℃

표 3. 생분해성 지방족 폴리에스테르 사용원료 안전성

재 료 명	급성독성 LD ₅₀ (만수치사량)
Oxalic acid	식품첨가물
Succinic acid	식품 첨가물(미원, 식용류)
Adipic acid	JIS K 4172-72 식품첨가물 금지서
Ethylene Glycol	7,000~8,000 mg/Kg(쥐, 경구)
Propylene Glycol	10,000 mg/Kg(쥐, 경구)
1,4-Butanediol	1,800~2,000 mg/Kg(쥐, 경구)
비교예	
니코틴	24 mg/Kg(쥐, 경구)
카페인	192 mg/Kg(쥐, 경구)
식 염	3,000 mg/Kg(쥐, 경구)

LD₅₀: 화학물질을 동물에 투입후 반수가 사망하는 량

3. 생분해성 지방족 폴리에스테르 SKYGREEN

3.1 제조공정

SKYGREEN은 그림 1에 나타난 것과 같이 Diol과 Dicarboxylic acid의 축중합반응을 통하여 얻어진다.

이때, 사용되는 촉매의 종류 및 양은 폴리머의 분자량에 매우 큰 영향을 미치게 되며, 그림 2에 그 결과가 보여지고 있다. Ti계 촉매는 초기반응성이 우수하나 시간이 갈수록 활성이 저하되어 다시 분자량이 저하되며, Zn계, Ge계는

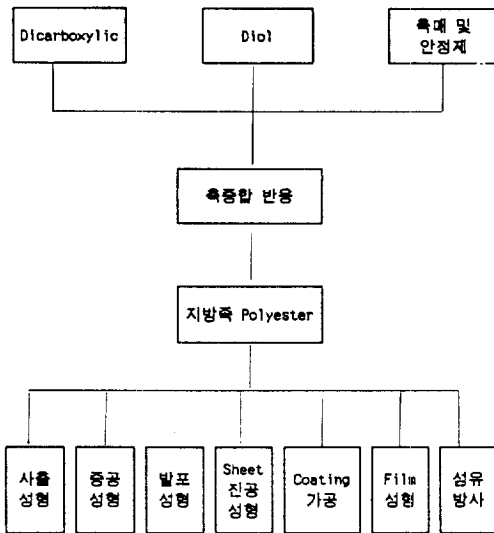


그림 1. SKYGREEN의 제조 공정.

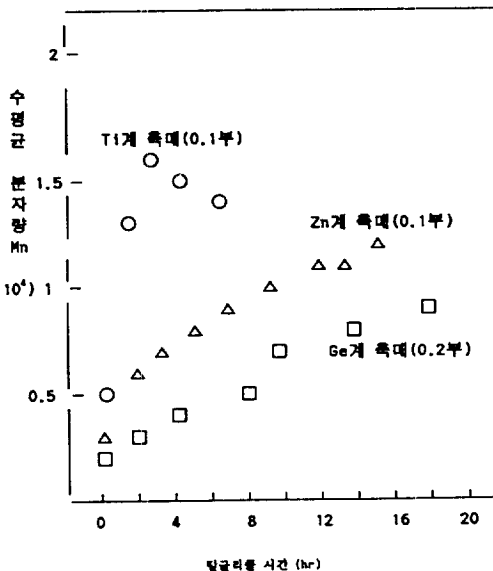


그림 2. 탈규리화 반응에서의 촉매변화에 따른 수평균 분자량 변화도.

초기반응성은 좋지 않고, 활성이 오래 지속되나, 반응에 많은 시간이 소요되고 만족할 만한 분자량상승을 얻기 어렵다.

SKYGREEN의 합성부터 완전분해에 이르는 환경싸이클은 그림 3과 같다.

3.2 타 생분해성 폴리에스테르 수지와의 비교

표 4에는 현재 상업화되어 있는 외국의 생분해성 폴리에스테르 수지와의 분해성, 가공성, 물성 등의 비교가 되어 있다.

분해도에 있어서는 네가지 제품 모두 완전한 분해성을 보이고 있으나, 성형성, 물성 등에 있어서는 SKYGREEN과 일본 소화고분자의 Bionol이 우수함을 보여준다. 그러나, 분해속도에 있어서는 SKYGREEN이 Bionol을 월등히

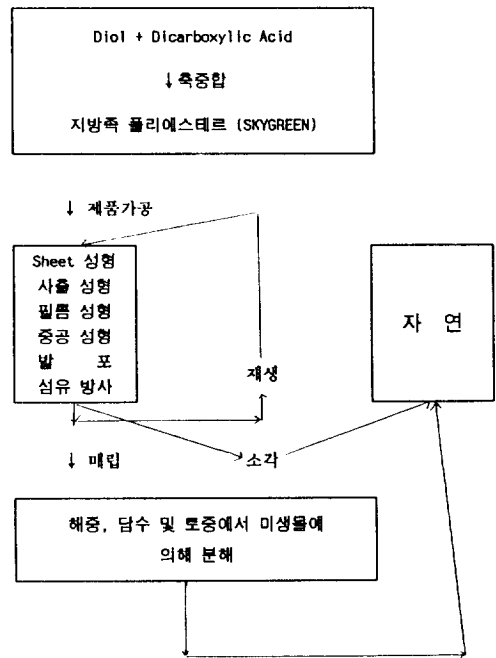


그림 3. SKYGREEN의 환경 리사이클.

표 4. 타 생분해성 수지와 SKYGREEN의 비교

종류	완전 생분해성			
	PHB	PCL	Bionol	SKYGREEN
분해도 (%)	100	100	100	100
냄새	있음	있음	없음	없음
성형 조건	곤란	곤란	용이	용이
물성	양호	불량	양호	양호
RECYCLE	곤란	양호	양호	양호
용점 (°C)	135~180	60	90~120	90~120
제조 Maker	ICI	UCC	소화고분사	선경인더스트리

표 5. SKYGREEN의 물성

Properties		Test method	Unit	Test value
Physical properties	Specific gravity	ASTM D792	g/ml	1.2~1.4
	Hardness (R-Sacle)	D785	%	105
	Mold shrinkage	D955	%	1.3~2.1
Mechanical properties	Tensile strength	D638	Kg/cm ²	300~690
	Tensile Elongation	D638	%	3~450
	Flexural strength	D790	Kg/cm ²	400~950
	Flexural modulus	D790	Kg/cm ²	10000~50000
	Impact strength	D256	Kg cm/cm (Notched)	3~11.9
Melt index		D1238	g/10 min (120°C, 2160 g)	0.5~20
Melting point		Perkin Elmer (DSC-7)	°C	90~120
Glass transition temperature		Perkin Elmer (DSC-7)	°C	35~48

표 6. SKYGREEN의 종류 및 용도

구 분	Grade	용 도
Film	SKYGREEN FG-100	쇼핑백, 쓰레기봉투, 위생백, 일회용 장갑, 일반종합 필름
	SKYGREEN FG-200	
	SKYGREEN FG-300	
사출성형	SKYGREEN IG-100	용기류, 판축물, 위생의료용품, 화장품용기, 유아용품, 사무용품
	SKYGREEN IG-200	
	SKYGREEN IG-300	
중공성형	SKYGREEN BG-100	삼부병, 세제병 등
	SKYGREEN BG-200	
	SKYGREEN BG-300	
Sheet 및 진공성형	SKYGREEN SG-100	상품 내외부 포장, 일회용품
	SKYGREEN SG-200	
	SKYGREEN SG-300	
Coating & laminating	SKYGREEN CG-100	Gyps, Prepaid card
	SKYGREEN CG-200	
	SKYGREEN CG-300	
발 포	SKYGREEN EG-100	포장재료, 식료품 Tray
	SKYGREEN EG-200	
	SKYGREEN EG-300	
섬 유	SKYGREEN MG-100	부직포, 어망 낚시줄 등
	SKYGREEN MG-200	
	SKYGREEN MG-300	

능가하며, 이는 소화고분자 제품이 Isocyanate를 사용한 결과로 추측된다. PHB는 분해속도가 SKYGREEN보다 빠르나, 가공성, 가격 등이 단점으로 지적되고 있다.

3.3 SKYGREEN의 물성 및 용도

표 5에는 현재 SKYGREEN의 물성을 종합적으로 제시한 것이며, 표 5에 나타나 있는 물성들을 모두 만들수 있도록 조건이 확립되어있다.

표 6은 현재 SKYGREEN의 용도를 나타낸 것이며 Film, 사출, 중공, Sheet 및 진공, Coating, Laminating 및 섬유는 개발되었으며 현재 발포제도 계속 연구중에 있다.

4. 분해성 평가방법의 개요 및 SKYGREEN 평가 결과

4.1 평가방법의 개요

4.1.1 ASTM D4300

Aspergillus Niger Fungi를 배양하여 혼합 균포자의 용액을 만들고 이를 필름에 접종하여 필름에서의 Fungi 성장속도를 측정한다.

단점: 완전 분해되지 않음

장점: 분해 속도가 빠름

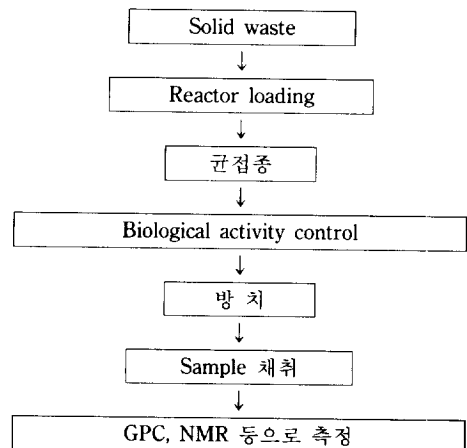
4.1.2 Modified Strum Test

시료를 Oven Aging Technique 에 의해 Thermal Oxidation 시켜 분자량을 일정 수준 이하로 저하시킨다.

단점: 정확하지 않음

장점: 분해 속도가 빠름

4.1.3 가상 매립 환경 Test



단점: 온도와 습도 유지 곤란

장점: 육안으로 분해과정 측정

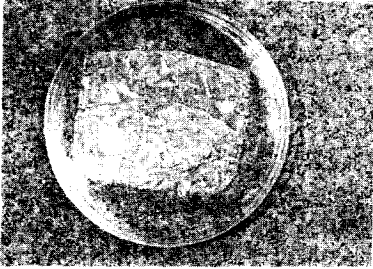
이 세가지 방법중에서 SKI는 ASTM(D4300)을 이용하여 생분해성 평가를 실시하였으며, 실제 매립 test를 통하여 분해성 평가를 하였다.

4.2 Lab Test 결과

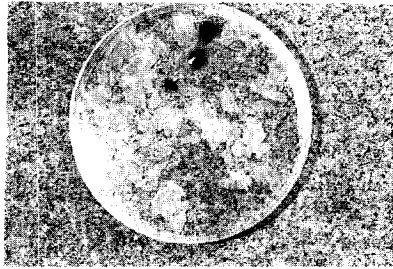
Lab Test결과 남획한 분자량 감소를 알 수 있으며, 45일 경과후 집액질 상태로 남아 있어 분자량 측정이 불가능하며

일반적으로 모든 고분자가 분자량이 1,000미만으로 되어 있을 때 완전분해가 된다고 생각되며, 이러한 집액질 상태에서는 1,000미만의 분자량으로 추정된다.

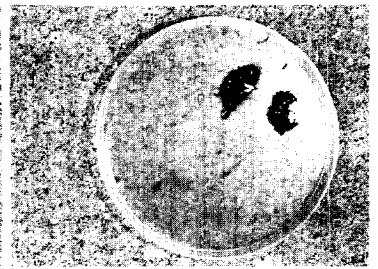
4.2.1 SKYGREEN-100



최초 수평균 분자량(34,800)



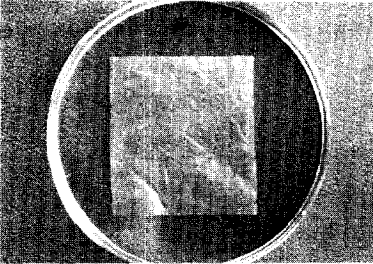
30일후 수평균분자량(13,527)



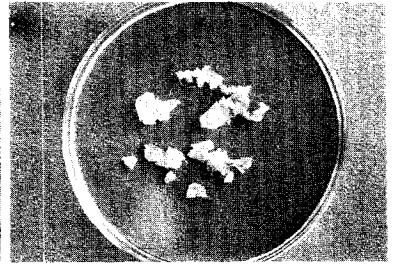
45일후 수평균분자량(추정)

4.2.2 Field Test결과

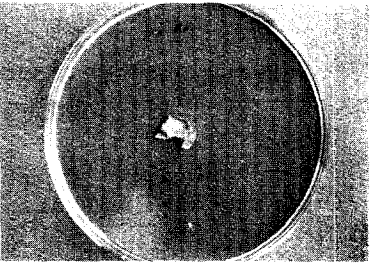
4.2.2.1 토중 (경기도 수원)



최초



3개월후

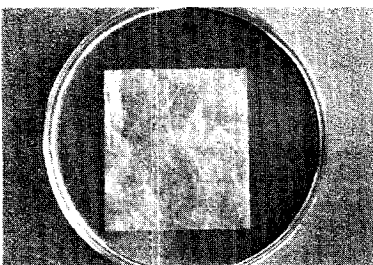


6개월후

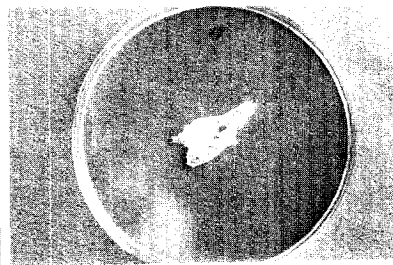
4.2.2.2 해중 (부산 일광)

Field Test 결과 토중, 담수, 해중에서 모두 분해가 일어남을 알 수가 있고, 특히 토중, 담수보다 해수에서 빠른 분해속도가 일어남을 알 수 있으며, 토중 Test결과 토양의

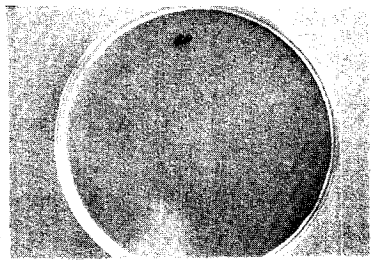
종류에 따라 분해속도의 차이가 있고, 담수의 경우 햇빛을 받으면 담수 햇빛을 안받으면 담수에 따라 분해속도의 차이가 있음을 확인하였으며, 해수의 경우를 통해, 약해, 난해에서 거의 비슷하게 분해됨을 알 수가 있었다.



초기



3개월후



6개월후

4.2.2.3 담수(충남 공주)



최초

3개월후

6개월후

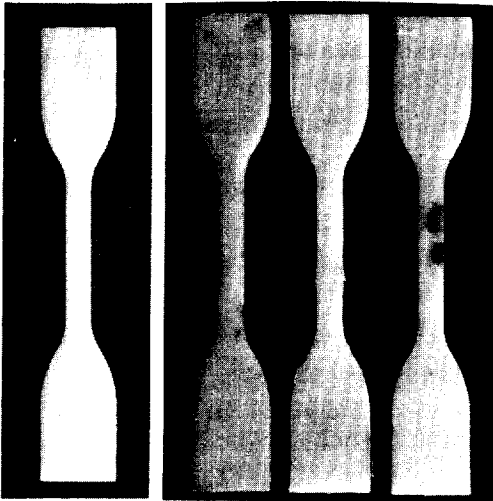
4.2.3 토중, 해중, 담수에 매립 후 물성 측정(3개월)

	SKYGREEN 100	SKYGREEN 200
최초의 과단강도	367 Kg/cm ²	467 Kg/cm ²
3개월후 과단강도	80 Kg/cm ²	197 Kg/cm ²
최초의 신도	363%	310%
3개월후 신도	7%	6%

현저한 Weight loss

표면 광택 저하

현저한 강도 감소



최초 Sample 사진

3개월후 사진

5. 결 어

최근 페플라ستيك에 의한 환경오염이 심각한 문제로 대두되면서, 분해성 플라스틱에 대한 활발한 연구의 결과 몇가지 형태의 분해성 플라스틱이 상품화되어 시판되고 있다.

선경인더스트리에서는 미생물에 의해 완전히 분해되는 지방족 폴리에스테르수지로 생분해성 수지를 개발하였다. 선경인더스트리에서 지방족 폴리에스테르를 목표로 한것은 지금까지 알려진 몇가지 플라스틱의 분해 mechanism 중 거의 지방족 폴리에스테르만이 100% 완전분해가 가능한 것으로 알려져 있기 때문이다. 일반적으로 지방족 폴리에스테르는 고분자량의 수지합성이 어려운 것으로 알려져 있으나, 이미 축적되어 있는 축중합기술과 여러가지 촉매 및 안정제의 조합에 의해, 성형성과 물성이 우수한 생분해성 플라스틱을 얻는데 성공하였다.

분해성수지라는 것이 처음 일반에게 소개되었을 때, 환경보전이라는 측면에서 매우 큰 호응을 얻었으나, 실제로는 Maker들의 주장과 달리 분해도가 의심스러운 제품들도 유통되어, 점차 많은 소비자, 환경보호주의자들에게 실망과 혼란을 주게 되었다. 더우기, 국내외적으로 분해성 플라스틱에 대한 정의나 공인된 평가방법이 존재하지 않는 이 상황에서 소비자의 판단이 더욱 어려울 수 밖에 없는 실정이다. 따라서 분해성 플라스틱이 환경보전을 위한 폐플라스틱 처리방법의 한 분야로 정립되기 위해서는 조속히 용어의 정의, 평가방법이 확립되고, 분해성플라스틱의 분해 mechanism 또한 확실히 규명되어야 할 것이며, 앞으로 있을 ISO의 규격제정 및 이를 뒤따를 각국의 규제에 신속히 대응하여 환경보전의 국제적 조류에 뒤지지 않도록 국내 각업체의 노력이 필요한 시점이라 하겠다.

참 고 문 헌

1. Ramani Narayan, *Degradable Materials*, CRC press, 1 (1990).
2. Ahed Bitar., *Biotechnology Letters*, 12(8), 563 (1991).
3. R. T. Darby, and A. M. Kaplan, *Appl. Microbiol.*, 16, 900 (1968).
4. *Journal of Macromol. Sci-Chem.*, A-23(3), 393 (1986).
5. R&D Evaluation Report No. 47 Chart 3.