

광분해성 고분자

안 광 덕

한국과학기술연구원 고분자설계연구실
(1992년 9월 7일 접수)

Photodegradable Polymers

Kwang-Duk Ahn

KIST, Polymer Chemistry Lab.

(Received September 7, 1992)

1. 서 론

현재 전세계적으로 사용후 자연에 폐기되어도 생태계에 문제를 일으키지 않는 환경우호적(environmentally friendly) 고분자 제품의 사용이 강력히 요구되고 있다. 지구환경의 자연조건에서 분해되는 고분자를 자연분해성 고분자(naturally degradable polymers)라고 할 수 있겠다. 분해성을 일으키는 자연조건이란 햇빛, 수분, 미생물(박테리아), 열을 대표적으로 거론할 수 있는데, 인위적인 아닌 상태의 이런 자연조건에 의해서 고분자는 각각 광분해, 가수분해, 미생물분해, 열분해가 가능하다. 주어진 자연조건과 고분자의 구조에 따라 상기의 어떤 상태가 우세한 분해경로를 거쳐 고분자의 자연분해가 일어난다.

일반적으로 분해성 고분자는 편의상 두종류로 알려져 있는데, 햇빛에 의해 분해되는 광분해성 고분자(photodegradable polymers)와 미생물이나 가수분해에 의해 분해되는 생분해성 고분자(biodegradable polymers)로 분류된다. 이러한 분류는 여러가지 분해성 고분자에서는 용이하지 않고 편의상 어떤 분해경로가 우선하는가에 따라 평가된다. 광분해성 고분자는 일반적 생분해성 고분자와는 달리 완전한 분해가 일어나지 않아 실용상 분해과정에 문제가 있는 것으로 인식되는 경향이 있다. 그렇지만 광분해성 고분자

는 생활 쓰레기에서 큰 문제가 되고 있는 식품, 공산품의 포장재 필름, 비닐(플라스틱) 봉지 등과 농업용 필름으로 이용되면 효과적인 분해를 가져오게 되어 적용성이 크다. 또한 광분해성 고분자는 대부분이 광분해에 이어서 완전한 분해가 수반되어 생태계에 동화되는 가장 현실적이고 경제적인 자연분해성 고분자로 생산되어 실용화에 다다랐다[1-3].

2. 광분해성 고분자의 특성

일반사회에서 보통으로 인용되는 생분해성이라는 용어는 고분자의 서로 다른 대표적 분해 현상을 정확히 구별하지 못하고 있다. 즉 한가지는 고분자의 기본구조가 미생물의 공격에 의해 파괴되는 현상이고, 다른 한가지는 고분자 구조가 광산화(photooxidation)되어 파괴되는 생물학적 현상이다. 첫번째의 미생물에 의한 생분해는 가수분해 현상을 포함하여 자연환경에서 통제하기 곤란하지만, 두번째의 광산화 분해 현상은 통제 가능하다는 중요한 차이점이 있다[4]. 사실상 생분해성 고분자는 세균에 의해 분해되고 또 가수분해도 용이하므로 고분자의 물성 저하를 통제하기 곤란하고, 고분자 막을 통한 세균이나 수분의 침투가 일어나게 되어 효율적인 포장재로 사용하기에 곤란한 점이 있다. 이런 생분해성 고분자로 만든 포장 제품

은 사용시에 보관상태에서 자연부패가 가능하며 문제가 있을 것으로 평가된다.

광분해성 고분자는 생산시점에서부터 즉시 분해가 일어나지 않고, 광산화가 일어나지 않은 상태에서는 미생물과 수분의 침투도 불가능하므로 빛만 차단되면 보관상태에서 거의 문제가 없다. 이와 같이 일반 생분해성 고분자는 예측하기 어려운 생물학적 분해반응에 따르지만, 광분해성 고분자의 분해속도는 광산화 반응 속도가 감광기 농도에 따라 조절 가능한 장점이 있다. 또한 광분해 속도는 조절에 따라 고분자의 물리적, 기계적 물성의 조절이 가능하고 완전 분해성을 가져올 수 있다. 이와 함께 광분해성 고분자는 생산과 성형가공 공정이 기존의 제법과 유사하여 이들 공정을 경제적으로 적용가능한 큰 장점이 있다[1-4].

3. 고분자의 광분해

모든 고분자 또는 플라스틱은 자연광인 햇빛을 받아서 아주 서서히 분해되는 것이 일반적인 현상인데, 고분자의 광분해 속도는 자연환경의 제조조건 특히 햇빛 조사량, 기온 등 기후조건과 고분자의 종류에 따라 지배받는다. 태양에서 방출되는 290nm 내지 3,000nm 파장영역의 단색광이 혼합되어 지구표면에 도달하는데, 에너지가 강한 290-400nm의 자외선이 광화학반응에 유효하지만 지구상층의 오존층에서 대부분 흡수되고 지구표층에 도달하는 자외선의 광양은 매우 적은 편이다.

광화학의 원리에 따라 고분자의 자연 광분해반응은 태양광 에너지의 흡수에 의하여 시작된다[5,6]. 광흡수를 위하여는 특별한 광능기, 즉 발색단(chromophore)이 고분자에 포함되어야 하기 때문에, 일반적으로 발색단이 없는 무색의 고분자는 가시광 영역(380nm 이상의 장파장)에서 햇빛의 흡수가 없고 광반응이 일어나기 어렵다. 실용상 고분자의 광분해는 지구표면에 도달하는 햇빛 중에서 290-400nm 파장 영역의 자외선이 흡수되는 발색단을 함유한 경우에 가능하게 된다. 이러한 발색단이 없어서 대부분의 고분자는 구조상 자외선을 흡수할 수 없지만, 고분자 구조의 분균일성 또는 불순물이 함유되어 있어서 사실상 일반 고분자에서도 광분해가 일어나게 된다.

폴리올레핀(PE, PP), 폴리스티렌(PS), 폴리염화비닐(PVC) 등은 중합 및 펠렛 제조공정, 성형가공 또는 보관시에 이중결합 같은 불균일 구조가 생성되고

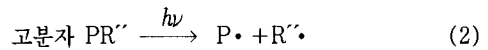
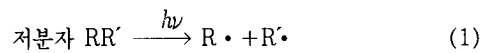
촉매나 개시제의 잔사, 첨가제에 의해 발색단이 함유된다. 광분해반응에 영향을 미치는 불균일 구조와 발색단의 상대적 반응성은 다음의 순서와 같다: 촉매 잔사(Ti⁴⁺) > hydroperoxide (ROOH) > 다환방향족 > 카보닐(C=O) > 과산화물(ROOR') > 전하이동 착화합물. 또한 몇가지 고분자는 구조상 발색단이 포함되어 있어서 광분해가 개시되는데, 이런 고분자에는 방향족 구조를 갖는 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아미드, PPO 등이 있다. 일반 고분자의 광분해에서 중합제조공정이나 성형가공공정에서 생성된 이중결합, 과산화 구조, 카보닐 그룹 등이 광산화반응에 중요하게 작용한다. 이런 광산화반응은 특히 폴리에틸렌에 대하여 많은 연구가 이루어져 있어 다음에 좀 더 상세히 기술한다. 고분자의 광분해반응이 고체상에서 이루어지므로 제품의 상태, 즉 필름이나 판상의 두께 및 형태에 따라 광흡수율이 달라지고, 특히 고분자 형태학적으로는 고분자 사슬 구조의 결정화도와 유리전이온도(Tg)가 중요하게 작용한다[5-7]. 즉 고분자의 고유한 구조와 햇빛의 세기, 제품 형태에 따라 광흡수율이 결정되고, 흡수된 광 에너지는 고분자 구조와 기후조건에 의하여 광분해 속도에 영향을 끼친다.

3.1. 고분자의 광산화반응

광산화분해반응(photooxidative degradation)은 열에 의한 산화분해반응과 마찬가지로 자유 라디칼 메카니즘에 의하여 일어나고, 사슬 절단, 가교결합, 이차 산화반응이 다음과 같은 과정으로 수반된다[5-7].

(i) 광개시 단계

1) 라디칼 생성: 내부적, 외부적 발색단의 광흡수에 의하여 저분자 자유 라디칼(R·) 또는 고분자 자유 라디칼(P·)이 생성된다.(식 1,2)



(여기서 R은 저분자 그룹이고 P는 고분자 사슬임)

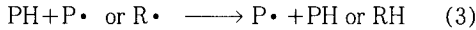
2) 에너지 전이(energy transfer): 어떤 발색단에서 흡수된 광 에너지가 다른 그룹으로 전이되고 해리에 의하여 새로운 라디칼 종이 생성된다.

3) 에너지 이동(energy migration): 어떤 발색

단에서 흡수된 광 에너지가 하나의 화학결합에 이동되고 해리에 의하여 새로운 라디칼 종이 생성된다.

(ii) 성장단계

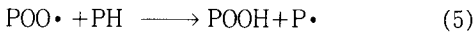
ㄱ) 저분자 라디칼 R• 또는 고분자 알킬 라디칼 P•의 수소추출반응으로 고분자 사슬(PH)에서 새로운 고분자 알킬 라디칼이 생성된다.(식 3)



ㄴ) 고분자 라디칼 P•와 산소의 반응으로 고분자 과산화 라디칼(polymer peroxy radical) POO•가 생성되고 이 반응은 광산화반응의 핵심이 된다.(식 4)

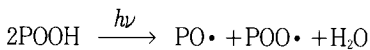
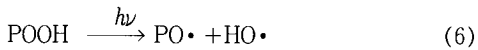


ㄷ) 과산화 라디칼 POO•가 고분자 사슬내 또는 다른 사슬에서 수소추출하여 hydroperoxy 그룹을 갖는 고분자 수소과산화물(POOH)로 변한다.(식 5)

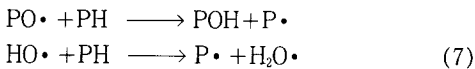


보통 3차 탄소의 수소추출반응이 유리하지만 2차 탄소의 메틸렌 수소 역시 사슬내 반응에서 잘 일어난다.

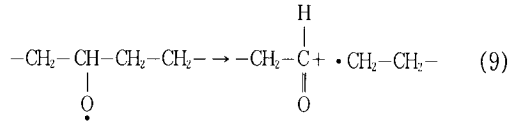
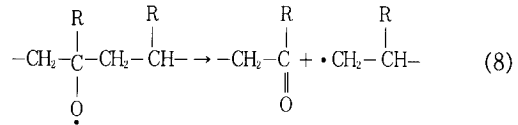
ㄹ) 고분자 수소과산화물(POOH)이 광분해(photolysis) 또는 열분해 반응으로 해리되어 고반응성의 polymer alkyloxy radical (PO•)을 생성한다.(식 6)



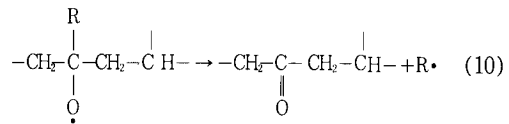
여기서 고분자 산소 라디칼 PO•와 이동도가 큰 하이드록시(hydroxy) 라디칼 HO•은 고분자에서 수소추출반응으로 고분자 알킬 라디칼을 생성하기도 한다.(식 7)



ㅁ) β-절단(β-scission) : 고분자 사슬중 PO•에서 β-절단으로 사슬의 말단 카보닐 그룹과 사슬의 알킬 라디칼이 생성된다.(식 8,9)



ㅂ) 고분자 산소 라디칼 PO•의 부가반응, 재배치, 카보닐 그룹 생성(식 10) 등의 반응이 일어난다.



(iii) 종결단계

여러종의 자유 라디칼 PO•, POO•, P•, R• 등이 재결합으로 가교결합되거나 저분자 물질과 반응하여 라디칼이 소멸되어 반응이 종결된다.

고분자의 광분해는 광산화반응에서 PO• 라디칼에 의한 β-절단으로 일어나는 데, PO• 라디칼을 발생하기 위하여는 고분자 수소과산화물 POOH가 적절히 광반응하여야 한다. 해리 에너지를 보면 PO-OH의 절단은 42kcal/mol, P-OOH 절단은 70kcal/mol, POO-H는 90kcal/mol이므로 성장단계의 반응식(6)에 따라 광분해반응으로 PO•와 HO• 라디칼이 높은 양자수율로 생성된다.

3.2. 폴리에틸렌의 광산화반응

폴리에틸렌(PE) 같은 폴리올레핀은 일반적으로 사슬중에 소량의 비닐기나 비닐리덴기를 함유하는 불균일 구조를 갖고 있다. 이들 비닐기와 비닐리덴기는 통상적인 성형가공조건에서 산화되어 수소과산화물(POOH)이 쉽게 생성된다. 저밀도 PE(LDPE)의 가공시에 높은 온도에서 POOH의 생성 농도가 높은 것을 그림 1에서 알 수 있다. 가공후 자외선 노광시간에 따라 비닐리덴기와 수소과산화물의 농도가 감소하고 카보닐기의 농도가 증가하는 것이 그림 2에 나타나 있다. 이 그림들에서 보면 비닐리덴기의 산화로 POOH가 생성되고 POOH의 열분해나 광분해로 카보닐기가 생성되는 것을 알 수 있다[5,6].

이런 두가지 유형의 광화학 절단반응은 고분자 사슬의 구조와 매트릭스의 형태학에 크게 관계하여 유리전이온도의 조건에서 고분자 사슬의 유동도등이 달라지고, 관능기나 사슬의 확산이나 활성화 자유체적의 변화로 광물리 및 광화학 과정이 영향을 받는다. 폴리아레핀이 사슬내에 카보닐기를 갖고 있으면 대체로 노리쉬 타입 I의 경로를 따라 사슬절단이 일어난다. 사슬 말단에 카보닐기가 있으면 노리쉬 타입 II의 경로를 따르고 불포화 결합을 갖는 고분자 사슬과 아세톤을 생성하게 된다.

4. 광분해성 고분자의 종류와 제품

이상에서 설명한 고분자의 광분해 메카니즘을 기본으로 하여 광분해성 고분자를 효과적으로 설계가능하다. 감광성 발색단을 고분자 사슬내에 도입하거나 외부적으로 첨가하여 고분자 사슬의 절단을 촉진할 수 있으므로 다음과 같이 광분해성 고분자가 분류된다 [1-4, 8].

(i) 감광기 결합 고분자

ㄱ) 주쇄 또는 측쇄에 카보닐 그룹의 도입

ㄴ) 광흡수성 관능기의 고분자에 도입 :

-N=S-, -CH=N-, -CH=CH-, -NH-NH-,
-S-, -O-, C=O 등

ㄷ) 광분해성 관능기의 고분자에 도입 :

o-nitrobenzyl ether(또는 ester), oxime ester, phenacylamine 등

ㄹ) 산반응성(acid-labile) 고분자 :

polyaldehyde, polyether, polyester, polycarbonate 등과 광산 발생제(photoacid generator)의 함유

ㅁ) 기타 광반응성 발색단의 도입

(ii) 감광성 첨가제 함유 고분자

ㄱ) 광개시제 함유 : 자유 라디칼을 생성하여 매트릭스 고분자의 주쇄 절단 촉진 - 방향족 카보닐 화합물, 유기 할라이드, 금속 할라이드

ㄴ) 광중감제 함유 : 에너지 전이와 광산화 촉진에 의한 매트릭스 고분자의 주쇄 절단 촉진-금속 화합물, 전하이동 착화합물, 방향족 카보닐 화합물

이상의 광분해성 고분자의 분류에 따라 연구개발되고 상품화된 광분해성 고분자의 종류를 보면 ㄱ) 비닐케톤의 공중합체, ㄴ) 에틸렌/일산화탄소(E/CO)의 공중합체, ㄷ) 각종 감광제 첨가한 고분자가 알려져 있고 이들을 표 1에 정리하였다. 이들 세가지 광

분해성 고분자에 관하여 광반응 거동을 좀더 자세히 기술하겠다.

표 1. 광분해성 고분자의 종류와 제품

광분해성 고분자	회 사(제품명)
Vinyl ketone copolymers	EcoPlastics(ECOLYTE)
Ethylene/CO 공중합체	DuPont, Dow Chemical Union Carbide(ECO), Bayer
Metal complex, 광중감제 첨가형 (TiO ₂ , Ni-Fe)	Ampacet(POLYGRADE)
Metal complex(Ti-Zr)/benzophenone 첨가형	Princeton Polymer Lab.
Ceriumstearate 광중감제 첨가형	Rhone-Poulenc
Metal complex/antioxidant 첨가형	Ideamaster (PLASTIGONE)
Aromatic carbonyl 광중감제 첨가형	Biodegradable Plastics

4. 1. 에틸렌/케톤 함유 광분해성 고분자

J.E. Guillet의 많은 연구로 EcoPlastics사에서 상품화에 도달한 비닐케톤과 비닐단량체의 공중합체는 광/생분해성(photo/biodegradable) 고분자라고 주장된다[9]. 메틸비닐케톤(MVK), 페닐비닐케톤(PVK), 메틸이소프로페닐케톤(MIPK) 등의 비닐케톤과 올레핀의 공중합체는 측쇄에 광반응성 케톤 그룹을 함유하여 대체로 Norrish Type II 반응으로 β-절단을 일으켜 광분해 되는 것으로 알려져 있다. 노리쉬 타입 I에 의한 경로는 측쇄 케톤 함유 고분자가 산소가 없으면 사슬 분해가 일어나지 않지만, 산소 존재 하에서는 광산화반응 과정을 거쳐 사슬의 절단이 일어난다. 에틸렌과 케톤 함유 광분해성 고분자의 광열화 시험 결과를 표 2에 보였다. 스티렌과 PVK의 공중합체는 MVK의 공중합체 보다 광열화에 다소 효과적인 것으로 알려졌다. MMA와 비닐 케톤의 공중합체 역시 광분해가 용이하였다.

비닐케톤 함유 고분자가 광분해된 후 흡중에서 더 이상 분해되고 생태계에 동화되어 이산화탄소를 발생하거나 식물체에 흡수되는 것이 박테리아 실험과 방사성 동위원소 실험으로 확인되었다[9]. 이것은 어떤 고분자가 광분해로 파괴되었을 때, 붕괴된 고분자 조각이 실제로 토양중의 미생물에 의해 공격되고 물질대사를 일으켜 자연계 탄소동화작용에 참여하는 것을 의미한다. EcoPlastics사가 개발한 비닐케톤 공중합체는

M/B 형태로 공급되는데, PE나 PP, PS 등의 범용고분자와 블렌드하여 최종제품으로 쓰레기 봉투, 쇼핑백, 농업용 뿌리 덮개 필름으로 사용가능하다[3,4,8].

표 2. Ethylene/Ketone 공중합체의 광분해

고분자	CO함량 (mole%)	열화시간	
		자외선	자연광
ethylene	0	168(hr)	6(개월)
ethylene/CO	1	144	3(")
ethylene/MVK	0.9	24	2~8(주)
ethylene/MIPK	1.6	30	2~8(")

MVK=methyl vinyl ketone, MIPK=methyl isopropenyl ketone

자외선 램프 : 313nm 파장, 자연광 : 캐나다 토론토

4. 2. 에틸렌/일산화탄소(E/CO) 함유 광분해성 고분자

에틸렌과 일산화탄소를 고온(230°C), 고압(2,000기압)에서 중합하여 E/CO 공중합체를 제조하는 것이 1941년에 독일 Bayer사에서 발명되었고 듀폰사가 기술을 완성시켜 1950년에 미국 특허를 취득하였다. E/CO 광분해성 고분자는 6개월이 백주캔이나 음료수캔을 함께 포장하는 연결 고리에 사용되어 바다에 폐기되어도 자연분해 되도록 1970년대 말부터 제조되었고, Dow Chemical사와 UCC사의 연간 생산량은 수만톤 규모에 달한다.

E/CO 고분자 역시 주쇄의 케톤기에 광흡수가 일어나 Norrish Type II 반응에 따라 주로 고분자 사슬의 절단이 일어난다. 표 3에 카보닐 그룹 함유 고분자의 광분해 양자수율(QY)과 Tg의 영향을 관찰한 결과를 보였다. 유리전이온도 이상에서는 6원환 전이상태의 구조를 이루기 쉬워서 노리쉬 타입 II의 절단이 용이하게 일어나기 때문에 Tg 근처에서 케톤 함유 고분자의 광분해성이 크게 변한다.

표 3. 카보닐 함유 고분자의 주쇄절단 양자수율(QY)

고분자	QY × 10 ²	조사온도(°C)	Tg(°C)
Ethylene-CO	2.5	25	-100
	3.5	90	to -80
Styrene-PVK(9%)	4.4	27	90
	30	119-138	
MMA-MVK(7%)	1.9	27	105
	21	110-121	

(진공하 광조사 파장 λ=313nm)

CO=carbon monooxide; PVK=phenyl vinyl ketone;

MVK=methyl vinyl ketone

E/CO 고분자는 Tg가 매우 낮아서(약 -80°C) 실온이나 고온에서 QY에 별 차이가 없지만, Tg가 90°C 정도인 스티렌 PVK 고분자에서는 Tg 보다 높은 100°C 이상에서 광조사되면 양자수율이 급격히 증가된다. 이런 QY 증가에 대한 온도의 영향을 도시한 결과가 그림 3에 있다. 이 그림은 Tg 이하의 온도에서는 Norrish Type I의 반응으로 생성된 라디칼이 cage 내에서 재결합되고, 또한 Norrish Type II 반응이 일어나기 위한 γ-탄소의 수소가 6원환 전이상태 구조를 이루기 어려워져 주쇄절단이 일어나지 않기 때문으로 설명된다.

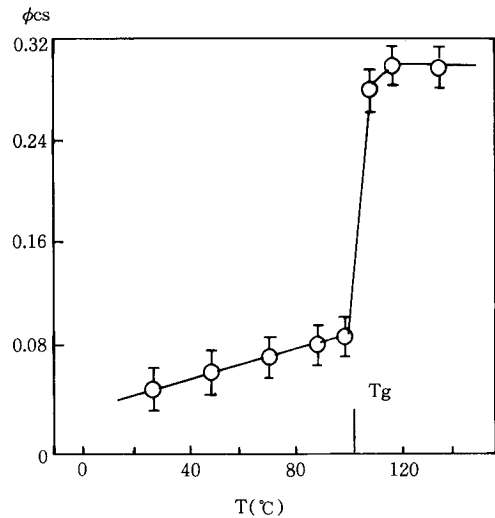
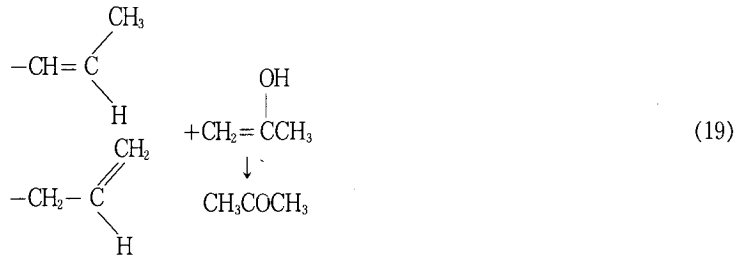
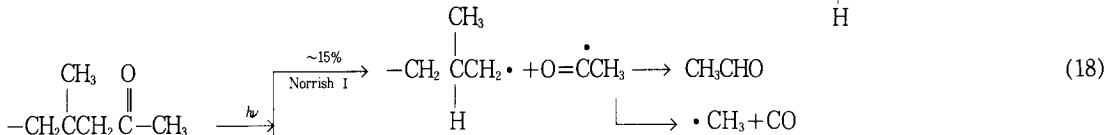
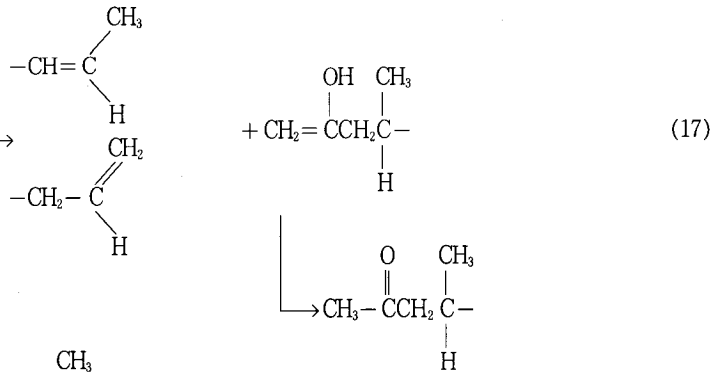
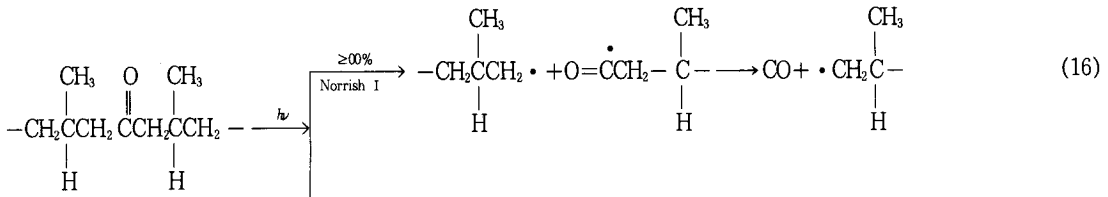


그림 3. Styrene-phenyl vinyl ketone 공중합체의 고체상 양자수율에 대한 광조사 온도의 영향(φ_{cs}, 주쇄절단의 양자수율; 조사파장, 313nm)

이와 같이 E/CO 고분자의 광분해에서는 주로 Norrish Type II 반응경로를 거쳐 카보닐기 농도가 감소되고 사슬 말단에 이중결합의 농도가 증가하며 분자량 저하를 수반한다. 광분해 반응은 반응식(16-19)와 같이 설명된다. 이런 화학구조의 변화는 적외선 분광분석으로 확인되었다. 즉 카보닐기의 흡수는 1,718cm⁻¹에서 일어나고 말단 비닐기의 흡수는 908 cm⁻¹에서 나타나므로 E/CO 고분자의 광분해 정도에 따라 흡수되는 광학밀도의 변화가 그림 4와 같이 관찰되었다. 또한 광산화반응 메커니즘에 따라 광분해가 진행되면서 산소 함유 관능기의 생성으로 1,718 cm⁻¹의 흡수띠는 감소하고 히드록시기에 의한 새로운 흡수띠가 3,400cm⁻¹에서 나타나게 된다. 그림 4에서



처럼 광분해 반응이 어느 정도 진행되면 카보닐 흡수가 포화상태에 이르는데, 이것은 광산화반응으로 동시에 여러 종의 카보닐 그룹(에스터, 카복시산, 알데히드 등)이 생성되기 때문이다.

E/CO 고분자의 광조사 시간에 따른 분자량 저하와 사슬 절단에 대한 산소의 영향을 그림 5에 나타냈다. 광산화반응이 산소 존재하에서 보다 용이한 것을 나타내고 있다. 듀폰사의 E/CO 고분자(CO 함량, 0.5, 1.0, 13 wt%)를 옥외 기후조건에서 노출시켜 광분해에 따른 기계적 물성변화를 관찰하여 그 결과를 그림 6에 보였다. 옥외 노출시에 기후특성(계절시기, 햇빛의 세기)에 의하여 신장률 감소에는 차이가 있지만 CO 함량이 0.5wt%이어도 일주일만에 분해가 일어났다. E/CO 고분자는 물론 CO의 함량에 따라 광

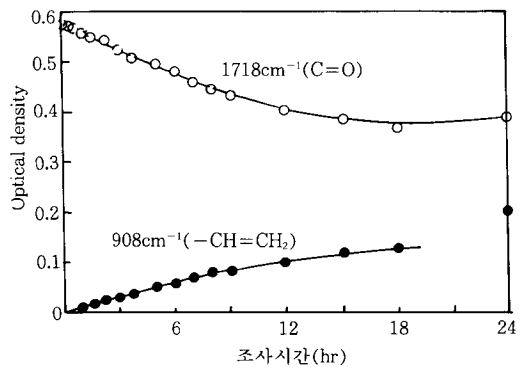


그림 4. E/CO 공중합체의 광조사 시간에 따른 카보닐기와 비닐기의 농도변화(CO함량, 1.0 mol %; 두께, 50 μ m)

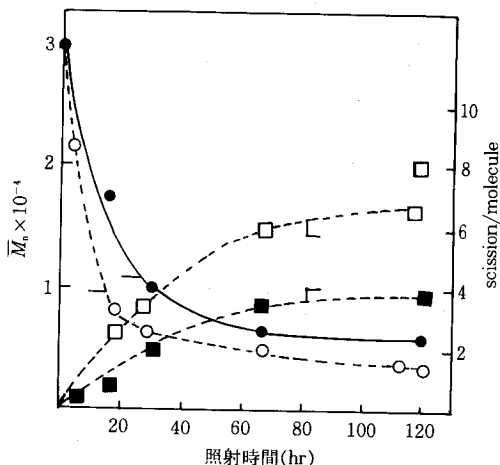


그림 5. E/CO 공중합체의 광조사에 따른 분자량의 저하(○, □ : 산소하, ●, ■ : Ar하).

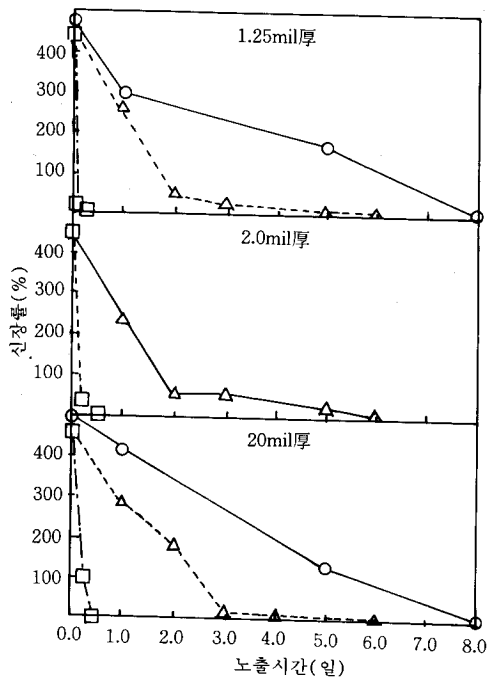


그림 6. 옥외노출시간에 따른 E/CO 고분자의 신장률 변화. 미국 텍사스주(6월).
CO함량 (wt%) : 0.5(○), 1.0(△), 13(□)

분해 속도가 크게 영향받는다. 그림 7에서와 같이 무게로 2%의 일산화탄소가 포함되면 노광에 따른 붕괴시간이 50시간으로 단축되고, 5% 함량까지는 붕괴시간의 변화가 적지만 함량이 8% 정도로 증가되

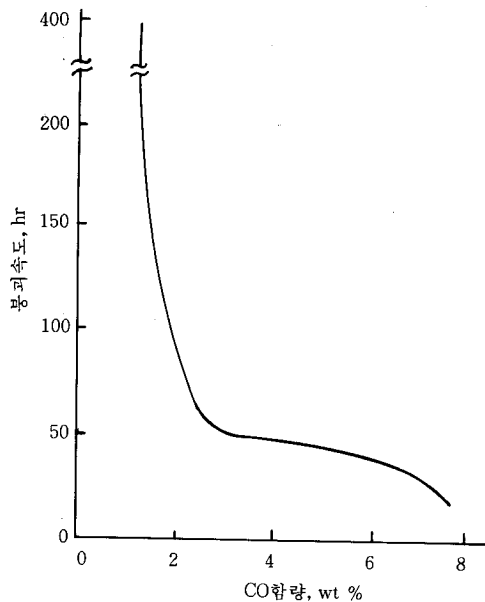


그림 7. E/CO 공중합체의 붕괴시간과 CO 함량과의 관계.

면 광분해가 급격히 일어나게 된다. E/CO 고분자를 LDPE와 블렌드하여 자외선 노출시간에 따른 분해속도를 관찰한 결과가 그림 8에 도시되었다. 여기서 보면 E/CO 고분자를 블렌드하여 E/CO 고분자 자체의 CO 함량과 같게 하였을 때, 블렌드된 LDPE의 열화된 상태는 E/CO 고분자에 대해서는 느리지만 LDPE 자체 보다는 상당히 증가된 광분해성을 보였다. E/CO 고분자는 용융특성, 기계적 강도 등의 물성이 CO 함량이 적을 때는 LDPE의 물성과 실용상 별 차이가 없다고 보고되었다.

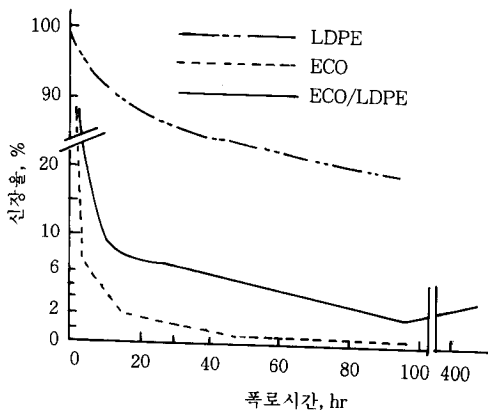


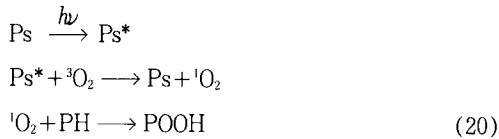
그림 8. E/CO 블렌드로 만든 랩의 폭로시험.

4. 3. 첨가제 함유 광분해성 고분자[2,3,6]

광증감제나 감광성 금속 화합물이 고분자에 첨가되면 자유 라디칼의 발생, 에너지 이동, 촉매작용 등이 용이하게 일어나게 되어 고분자의 광분해가 촉진된다. 감광성 첨가제형 고분자의 제조가 카보닐기 함유 감광성 고분자보다도 경제적으로 유리하여 많은 연구 개발이 이루어졌다.

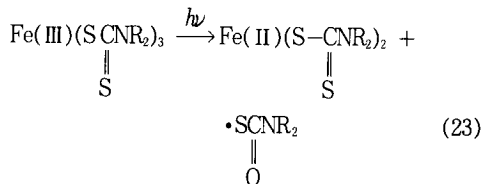
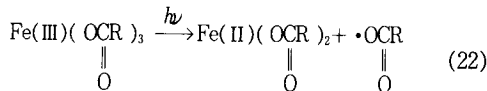
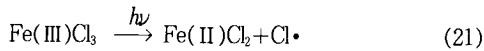
(i) 광증감제 첨가

아세토페논, 벤조페논, 안트라퀴논 등의 방향족 카보닐 화합물은 고분자의 광분해에 효과적인 광증감제로 작용한다. 광증감제는 광에너지를 받아 여기되고 매트릭스 고분자 사슬에서 수소를 추출하여 광산화반응이 개시되고 반응식(5)와 같이 고분자 수소과산화물 POOH를 생성한다. 또한 광증감제(PS)는 여기된 후 반응성의 1중항 산소를 발생시켜 고분자(PH)를 산화시킨다고 알려졌다(식 20).



(ii) 금속 화합물 첨가

금속 화합물은 종류에 따라 고분자의 열화반응에 복잡하게 참여하여 촉진하기도 하지만, 반대로 고분자 열화를 방지하는 고분자 안정제로서 더욱 중요하다. 금속(착)화합물은 다음과 같이 반응식(21-23)의 광반응으로 라디칼이 발생되므로 폴리올레핀의 광분해를 촉진한다. 특히 철 화합물의 광분해 효과가 탁월하다고 알려져 있다.



G. Scott가 많이 연구한 철의 착화합물은 상업적으로 광분해성 고분자 제조에 이용되어 고분자의 광개시 산화 촉진제(photopro-oxidant)로서 작용하고 고분자

의 열화를 시간조절(time-controlled)한다고 알려져 있다[4,6]. 철(III) 산화 촉진제로는 acetylacetonate, 2-hydroxyacetophenone, dialkyldithiocarbamate 등이 대표적으로 이용된다.

시간조절성 광분해성 고분자에 첨가되어 금속 산화 촉진제로서 사용되기 위하여는 일반 가공조건에서 산화반응 없이 안정하여야 하고 또한 보관시에도 아무런 반응이 없어야 한다. 시간조절성 광분해성 고분자에 이용되는 감광성 첨가제는 다음의 상반되는 조건을 충족하여야 한다.

- 성형가공시에 고분자의 분해에 무관할 것
- 고분자의 보관과 저장시에 무영향일 것
- 옥외 노출시에 고분자의 물성변화를 가져오는 광분해의 유발기간(induction period)에 재현성이 있을 것
- 유발기간이 끝나는 시점에서 고분자 물성의 감소가 신속히 일어나도록 광산화반응의 속도가 빠를 것

그 예로서 광분해성 고분자가 농업용 뿌리덮개 필름으로 적용될 때, 광분해 유발기간 즉 사용기간(service lifetime)에는 필름의 기계적인 강도를 유지하고 농작물이 수확되는 때에는 짧은 기간내에 강도를 상실하여 수확작업에 지장이 없어야 한다.

대표적인 산화 촉진제 철 화합물인 iron(III) dialkyldithiocarbamate 인 tri(N,N - dialkyldithiocarbamate) iron(III)은 광화학적으로 불안정하여 식(24-26)의 메카니즘으로 광분해반응에 참여한다. 여기서 높은 반응성의 super-oxide radical ion(O₂⁻)이 생성되어(식 25) 매트릭스 고분자의 광분해에 효과적이라고 설명된다. 또한 생성된 유황 라디칼(thiyl radical, xanthogen radical, 식 24, 26)이 고분자(PH)에서 수소를 추출하여 고분자 알킬 라디칼(P·)을 생성함에 따라 고분자의 광산화반응이 반응식(27)과 식(4,5)와 같이 일어난다.

상업적으로 생산되는 폴리올레핀은 다소의 촉매 잔사를 포함한다. 지글러나타 중합공정에서는 Al, Ti 함유 촉매가 사용되고, 필립스 중합공정에서는 Cr, V, Mo 함유 촉매가 사용된다. 이들 금속 촉매 잔사는 자외선 조사하에서 폴리올레핀에 생성된 POOH의 광분해를 촉진하여 PO·로 해리하여 준다. 표 4에서 LDPE의 산화를 촉진하는 금속 아세틸아세토테이트의 효과를 보였다. 즉 산화촉진제로서의 효과는 다음과 같운데, 철과 코발트는 용해된 상태에서 LDPE의

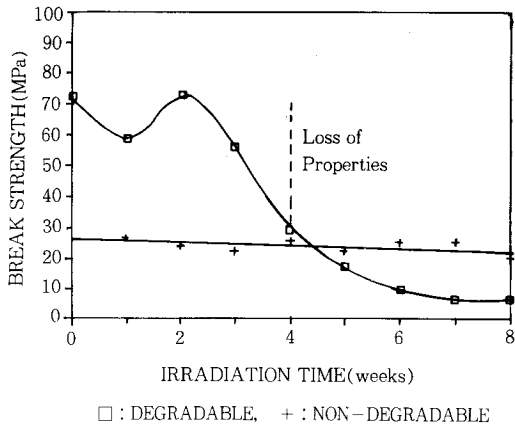


그림 9. Feric stearate 첨가제 함유 HDPE 쇼핑백 시료의 옥외 노출시간에 따른 광분해와 파괴강도 변화.

표 4. LDPE의 가공과 자외선 조사시에 일어나는 산화반응에 대한 금속 acetylacetonate의 효과

Additive	Concentration (mol/100g)	Carbonyl index before exposure	Time to embrittlement (h)
Fe(acac) ₃	2 × 10 ⁻³	10.22	120
	1 × 10 ⁻³	4.64	216
	0.7 × 10 ⁻³	1.10	260
Co(acac) ₃	2 × 10 ⁻³	43.57	0
	1.4 × 10 ⁻⁴	22.82	50
Ni(acac) ₂	2 × 10 ⁻³	0.51	1968
Mn(acac) ₂ ·2H ₂ O	2 × 10 ⁻³	0.64	600
	1.7 × 10 ⁻⁴	2.70	510
Ce(caca) ₃	2 × 10 ⁻³	0.48	700
Zn(acac) ₂	1 × 10 ⁻³	0.38	1370
None	-	0.15	2100

acac : acetylacetonate.

능하게 된다.

첨가형 광분해성 고분자는 제품의 적절한 분해속도 조절과 함께 분해 생성물이 자연생태계에서 역효과 없이 생물학적으로 동화되는 장점이 매우 유용하다.

5. 전 망

당면한 생활 쓰레기의 처리문제를 해결하기 위하여 플라스틱으로 대표되는 고분자 제품의 재생과 자연분해성 고분자의 해결책이 그리 간단하지는 않다[8].

고분자의 재생은 근본적으로 유망한 해결책으로 생각되지만, 재사용 후에도 폐기물은 생성되고 현실적으로 일차 사용된 고분자의 수집과 분류, 재생품의 물성과 경제성 등에 난제가 많다. 일반적으로 자연분해성 고분자를 사용하면 환경 우호적으로 되어 쓰레기 중에서도 눈에 띄기 때문에 시각적으로 큰 문제가 되고 있는 고분자 포장재가 일시에 부패되어 소멸될 것으로 생각하지만 실제 상황은 이와 다르다. 불행히도 분해성 고분자가 사용되어도 이런 고분자 포장재 폐기물의 소멸이 그리 쉽지 않다. 정치인, 환경보호 관계자들은 고분자 폐기물 문제에 직면하여 그 용이한 해결방법으로 분해성 고분자의 사용을 법제화하고 있으며, 여기에는 사회 경제적인 이면의 문제가 관계한다.

고분자 재료의 여러 유용한 물성, 예컨대 경제성, 가공성형성, 비부패성, 경량성, 절연성 등의 특성을 최대한 유지하는 용도를 벗어나서 부패성이란 특성을 이용하는 용도 개발은 극히 제한적인 면에서 선택되어야 하겠다. 쓰레기 위기의 주범이라고 지적되고 있는 플라스틱은 미국 쓰레기 매립장에서 그리 많지 않은 양이다(종이류는 무게로 35%, 플라스틱은 무게로 7%이고 부피로 15~20%). 수집과 재생, 소각이 곤란한 상태의 고분자 제품, 이를테면 농업용 필름, 식품 포장재, 일부 일회용 제품, 의료제품, 쇼핑백, 쓰레기 봉지 등을 자연분해성 고분자로 만들면 사용후 폐기에 유리하다. 이런 관점에서 자연환경조건에서 사용되고 마구 버려져 생태계의 문제가 되고 시각적인 쓰레기 문제로 되고 있는 일부 고분자 제품에 한하여 광분해성 고분자의 사용은 그 해결방법으로 경제적인 면에서 기여가 가능하다고 본다.

참 고 문 헌

1. 土肥義治 編著, “生分解性 高分子材料”, 工業調査會, 東京, 日本, 1990; 第8章.
2. 土肥義治, “分解性プラスチック”, (株)シーエムシー, 東京, 日本, 1990: 第4,5章.
3. 大澤善次郎, 機能材料, **23**, (1990. 7月).
4. Gerald Scott, *Polymer News*, **14**, 169 (1989).
5. J. F. Rabek, “Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers”, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, U K, 1987, Chapter 14.

6. J. F. Rabek, "Photostabilization of Polymers—Principles and Applications", Elsevier Science Publishers Ltd., London. UK, 1990, Chapter 1.
7. J. E. Guillet, "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1985.
8. P. J. Hocking, *J. Macromol. Sci. —Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C32**, 35 (1992).
9. J. E. Guillet, M. Heskins, and L. R. Spencer, Proceedings of PMSE, ACS Polymeric Materials Division, Vol. **58**, 1988, p. 80.
10. G. M. Ferguson, M. Hood, and K. Abott, *Polymer Int'l.*, **28**, 35 (1992).