

분해성 고분자

유영태/건국대학교 공업화학과 교수

목 차

1. 생분괴성 고분자	2-2. 광분해성 고분자의 분해 원리
1-1. 생분괴성 고분자의 개요	2-3. 광분해 고분자의 제조
1-2. 생분괴성 고분자의 종류와 제조 방법	2-4. 광분해 고분자의 응용
2. 광분해성 고분자	2-5. 광분해성 고분자의 비교
2-1. 광분해성 고분자의 정의와 범위	

1. 생분괴성 고분자

1-1. 생분괴성 고분자의 개요

일반적으로 생분괴성 고분자는 전분과 같은 자연적으로 분해되는 고분자 물질을 Polyethylene, Polypropylene 및 Polystyrene 등과 같은 플라스틱에 섞어서 만들어지는 것으로서, 여기에 분해 가속제로서 각종 첨가제를 넣어 분해를 촉진시켜 주는 것으로 알려져 있다.

이와같은 방법으로 만들어지는 생분괴성 고분자는 현재 활발히 연구 개발되고 있으며, 그 산업성 활용이 다른 분해성 고분자에 비하여 신속히 진행되고 있다.

현재 미국에서는 PE에 전분을, 적게는 6%에서 많게는 90%까지 섞는 생분괴성 고분자가 실용화되고 있는데, 이는 잉여농산물 이용과 석유자원의 절약이라는 측면에서 기대가 크다.

전분을 충전한 생분괴성 고분자는 완전한 분해성을 갖는 것은 아니지

만 사회적 필요와 정부 및 지방자치 단체의 법적 규제에 대한 대응책으로서 연구개발과 그 산업화를 가속화시켜 쓰레기 봉지나 쇼핑백 이외의 각종 일회용 제품에도 그 실용화를 확산시킬 움직임이 보이고 있다.

그러나 정확한 분해시기의 제어방법과 2차 잔유물의 유무에 대한 논란이 지속되고 있어 향후 이 분야에 대한 분해도 평가방법이나 용어 정의가 구체적으로 통일되어야 할 것이며, 현재의 생산가격을 더 낮출수 있어야만 그 용도개발은 물론 실용화를 앞당길 수 있을 것이다.

1-2. 생분괴성 고분자의 종류와 제조 방법

1-2-1. 전분의 녹말 첨가형(전분 충전형 생분괴성 플라스틱)

(1)특징

전분은 비교적 손쉽게 다량으로 얻을 수 있는 천연물로서 생분해성이 뛰어나고 가격 또한 저렴하기 때

문에 매우 적합한 물질이다. 그러나 전분은 화학구조로 많은 히드록실기를 가지고 있어 친수성을 강하게 띠고 있기 때문에 대부분이 소수성을 띠는 일반 플라스틱 제품에 적용하기 위해서는 어떻게 상용성이 증가하도록 개질할 것인가 하는 점이 관건이 된다. 상용성을 높이는 방법에는 두가지 방법이 가능한데, 첫째는 수 μm 에서 수십 μm 정도의 입자 분포를 갖는 전분의 표면을 소수성을 띠는 화합물로 개질해 매트릭스 수지 자체를 친수성을 띠는 단량체들을 사용하여 친수성이 증가하도록 하여 전분과의 상용성을 높이는 방법이다.

(2)전분처리 방법

a. 무처리 전분

이 형태는 전분첨가형 수지에 사용되는 전분 중 가장 기본적인 형태로 오래동안 사용되어온 방식이다.

미국의 ADM사에서는 1970년 영국의 Griffin으로부터 특허권을 획득하여 무처리 전분 자동산화제를

첨가한 Master Batch(M/B)형 Poly-Grade를 판매하고 있다.

b. 표면개질된 전분

전분충전형 봉괴성 수지의 대표적 형태로 가장 많이 개발되어 있다. 대표적으로 St. Lawrence Starch사의 Ecostar가 있으며 제조방법은 사용되는 옥수수전분 표면을 silane계 coupling제로 처리하여 소수성으로 만든 다음, 수분함량을 전분 평균 수분 함량인 10~12%의 1/10이하로 줄여준다. 다음에 불포화 지방산 계통의 자동 산화제와 M/B를 만들어서 PE와 같은 수지에 혼합한다.

c. 젤라틴화된 전분

전분함량을 증가시키기 위하여 Polyethylene-acrylic acid를 사용하는 방법을 개발하였는데 이때 전분의 양은 40~60% 정도이다.

전분과 EAA는 소량의 염기 존재 하에서 과량의 물과 혼합되는데 요소의 첨가에 의하여 반응시간을 줄일 수 있다고 알려져 있다. 가공된 필름은 물에 담구어져서 요소가 제거된다.

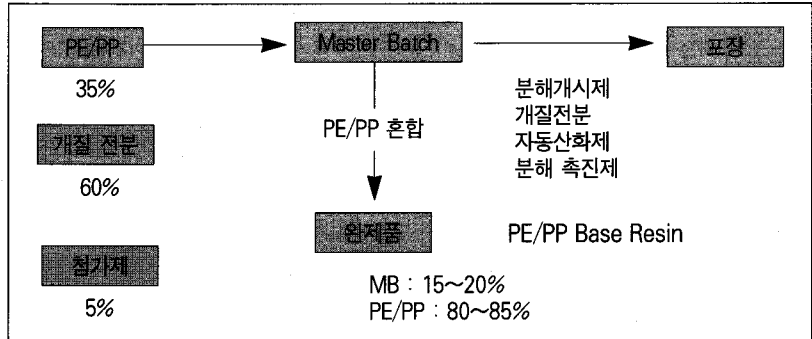
이 방법에 의하여 만들어진 필름은 투명성을 지니고 물에 접촉되었다 건조되어도 유연성을 지닌다.

d. 열가소성 전분

제품의 성질은 PE와 그 물성 및 기계적 성질이 같고 컴퓨터 용지와 비슷한 분해 속도를 갖는다 한다. 적용대상 목표는 농업용 mulch 필름이나, 동물의 사료 또는 비료의 포대라 하며 사료포대는 분쇄되어 동물의 사료가 될 수 있다.

주로 사출성형용으로 사용된다.

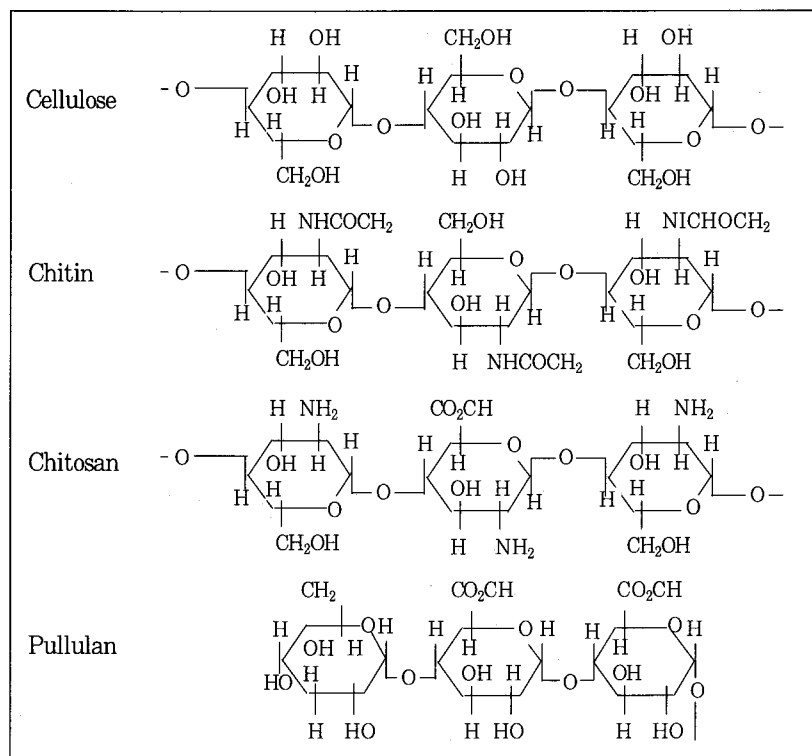
(그림 1) 전분충전형 플라스틱의 제조 공정도



(표 1) 전분배합량의 폴리에틸렌필름 물성으로의 영향

전분 배합량(%)		0.0	3.0	6.0	9.0
두께(mil)		2.1	2.2	2.1	2.2
항복점강도 (kg/cm ²)	MD	124	128	216	128
	TD	128	126	124	130
인장강도 (kg/cm ²)	MD	299	257	260	223
	TD	286	230	222	198
신도(%)	MD	807	717	734	667
	TD	889	774	764	702
충격강도(g)		192	160	174	118

(그림 2) 봉괴성 수지에 이용 가능한 천연 고분자



(3) 제조방법

전분충전형 플라스틱의 제조방법을 보면 크게 두가지 공정으로 나누어 있는데 첫번째는 전분을 소수성으로 개질하고 건조하는 전분개질 공정이고, 두번째는 개질전분과 폴리올레핀을 용융혼합하는 압출공정이다.

제조시 주의해야 할 점은 압출공정시 개질 전분의 수분함량을 1% 이하로 미리 건조하여 사용해야 한다는 점과 작업온도가 200℃가 넘지 않도록 하여 작업을 해야 한다

는 것이다.

과량의 수분을 함유하고 있을 경우 발포 현상과 함께 탄화현상이 나타나며 작업 온도가 220℃ 이상이 되면 전분 탄화현상이 일어나 작업이 곤란해지게 된다.

(4) 전분충전형 플라스틱의 분해 메카니즘

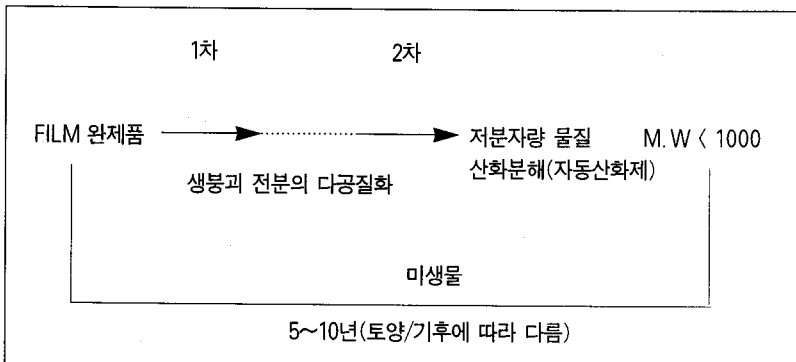
전분충전형 플라스틱 제품이 토양 속에 매립되면 플라스틱 속에 미립자로 존재하는 곰팡이나 박테리아 등의 미생물에 의해 분해되기 시작

하며 전분 미립자의 분해로 폴리머 표면이 다공질화 되어 표면적이 현저하게 증가되어 결과적으로 플라스틱의 구조가 외부의 물리적인 힘에 의해 쉽게 붕괴되게 된다.

또한 마스터 배치(Master Batch) 속에 첨가되어 있는 자동산화제나 분해촉진제에 의해 과산화물이 생성되고 이것이 고분자의 분자 사슬을 절단하여 고분자를 Biodegradable-Mass 상태인 올리고머 형태로 만든다.

이것은 저분자량이므로 미생물의 대사작용에 의해 쉽게 분해되어 CO₂ 및 H₂O로 된다.

(그림 3) 전분 충전형 플라스틱의 분해 메카니즘



(표 2) 10phr 전분 충전 Blown 필름의 역학적 성질

시료 조성(phr)	Blown up Ratio	Thickness (μm)	방향	인장 강도 (kg/cm)	탄성률 (kg/cm)	파단신도 (%)
LDPE(100phr)+표면처리제(1phr)+자동산화제 및 가소제(2phr)	2.5:1	67	MD	95	1334	292
	2.0:1	69	TD	87	1541	420
LDPE(100phr)+표면처리제(1phr)+자동산화제 및 가소제(2.5phr)+안료(2phr)	1.5:1	69	MD	99	1330	220
			TD	87	1264	490
LDPE(100phr)+encapsulated 전분+자동산화제 및 가소제(2phr)	2.5:1	67	MD	116	1389	144
			TD	85	1471	487
LDPE(100phr)+encapsulated 전분+자동산화제 및 가소제(2phr)	2.5:1	67	MD	97	1334	246
			TD	90	1550	435
LDPE(100phr)+encapsulated 전분+자동산화제 및 가소제(2phr)	2.0:1	69	MD	100	1540	290
			TD	92	1480	490

1-2-2. 지방족 폴리에스테르계 첨가형 (Blend 형)

(1) 특징

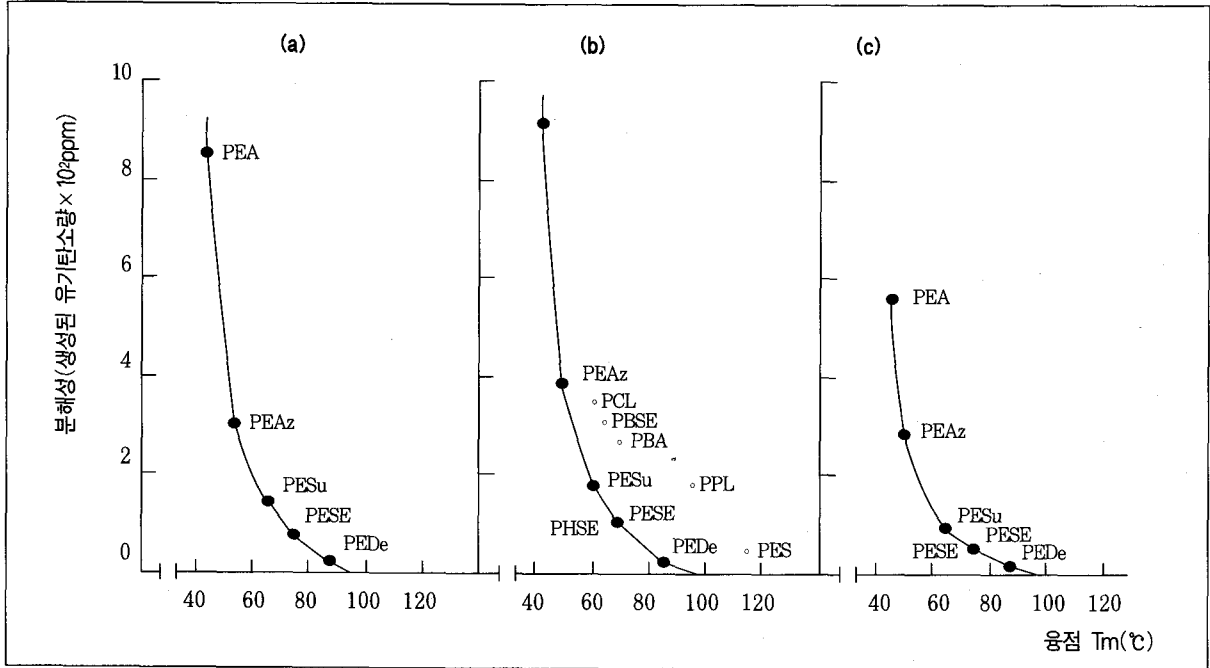
지방족 폴리에스테르의 분해는 가수분해, 산소 Ripase에 의한 에스테르 결합의 가수분해 반응에 의해 일어난다.

산소를 촉매로 하는 생분해성 플라스틱의 분해 기구는 산소의 특성인 기질 특이성으로 인해 반응이 달라진다.

가해속도 역시 플라스틱의 구조 및 Morphology 뿐만 아니라 미생물의 생식환경, 산소의 활성에 따라 크게 좌우된다.

지방족 폴리에스테르는 생분괴성을 가지고 있으나 그의 용점이 낮고, 상대적으로 물성이 떨어져 용도가 크게 제한되어 왔으며 이를 보완하기 위한 방법의 하나로 Polylactone/Polyamide 공중합체와 Polyethylene과의 blend등이 시도되어져 왔다.

[그림 4] 리파제에 의한 합성 폴리에스테르의 분해성과 그 용점의 관계



[그림 5] 광분해성 플라스틱 연구 형태

금속이온계 polymer : M/B 첨가형	광증감 작용이 있는 Fe, Ni, Ce 등의 전이 금속이온과 산화촉진제 및 광증감 제등을 첨가하여 고분자 주고리에 광분 해성을 부여 용도 : Mulch film shopping, bag, 식품 포장재
Vinyl-Keton계 : 공중합체M/B 첨가제	고분자 중합시 주고리에 광증감기로서 카르보닐기를 도입 Norrish 1, 2 반응에 의해 광분해가 일어남. 여기에 비닐케톤 계 공중합물 master batch 첨가 용도 : 낚시 미끼통 cover, paper, coating, plate
Ethylene-CO 공중합체 :	용도 : six-pack connector ring

그러나 이러한 blend에 의한 방
법은 물성의 영향을 가져오나 그
blend계가 완전한 생분괴성을 갖는
다고 보기는 어려운 측면이 있다.

▲ 폴리아미드와 지방족 폴리에스

테르 공중합체(CPAE)의 리파제에
의한 분해 PCL과 나일론 6(몰비
80:20, 50:50)으로 구성된 각각의
CPAE 및 PCL과 나일론 12(몰비
80:20)에서 이뤄진 CPAE의 리파제
에 의한 분해성은 그들 합성시간이

길어지면, 즉 폴리아미드블럭의 길
이가 짧아짐에 따라 저하한다.

또 나일론 함량이 증대함과 동시
에 CPAE의 분해성은 저하하지만
나일론 종류에 따라 그 저하의 패턴
이 달라진다.

2. 광분해성 고분자

2-1. 광분해성 고분자의 정의와
범위

분해성 플라스틱은 기본적으로 태
양광선의 자외선에너지를 이용, 고
분자고리를 끊어 수지의 물리적 성
질을 저하시키고 궁극적으로 분자량
이 낮게 되어 분해되는 플라스틱을
의미한다.

광분해 플라스틱은 자외선 안정제
와 광분해 활성제 이 두가지 성질을
조화있게 활용, 원래의 물리적 성질

을 유지하면서 원하는 일정기간에 분해가 가능하도록 만든 분해성 플라스틱의 일종이다.

광분해성 플라스틱의 분해에 이용되는 빛에너지는 보통 290~315 μ m 사이의 자외선이다. 모든 플라스틱은 각기 고유속도로 서서히 광분해되는데 그 화학구조에 따라 자외선을 잘 흡수하는 것과 그렇지 못한 것이 있다. 대체로 290 μ m 범위의 자외선 에너지는 플라스틱을 이루고 있는 탄소-수소 결합을 끊는데 충분하며 중합이나 processing시 발생하는 약간의 화학적 결합이 있을때는 광분해 반응이 촉진되는 것으로 알려졌다.

2-2. 광분해성 고분자의 분해 원리

① 플라스틱의 분해 가능성

모든 플라스틱은 햇빛이나 대기중에 산소와 반응하여 분해가 되며, 다만 분해반응의 속도가 완만하고 최후 단계까지 분해되지 않는다. 이에 따라 플라스틱의 물성은 서서히 저하된다. 이러한 현상을 방지하기 위해 일반적으로 사용되는 거의 모든 플라스틱은 산화방지제 및 자외선 안정제 등을 첨가하여 플라스틱의 물성저하를 방지하고 있다. 그러므로 자연에 그대로 방치되거나 매립된 플라스틱이 완전히 분해되는데 필요한 시간을 예측하기 매우 어렵다.

② 빛과 에너지와의 관계

일반적으로 빛과 에너지와의 관계는 $E=E_a/RT=h\nu=hc/\lambda$ 로 표현되며 파장 λ 가 짧을수록 에너지가 크다. 고분자 사슬의 탄소결합(C-C)을 파괴하기에는 295에서 320 μ m의 파장

의 자외선이 85Kcal/mole의 에너지를 가지므로 효과적이다.

③ Polyolefin계의 산화기구

순수한 플라스틱은 쉽게 산화되지 않으며 빛에 의해 화학반응(Photo Chemical Reaction)을 일으키지 않는다. 그러나 제조중 혹은 가공중에 혼입되는 불순물이나 촉매(개시제, 조절제)또는 화학적으로 다른 물질 및 이중결합가지(Branch), 카보닐기등이 극미량이나 존재하고 있다. 이러한 물질들은 빛이나 열 등 외부의 에너지에 의해 고분자에 산화를 유발시킬 수 있으며, 우리는 이러한 물질들을 chromophoric group이라고 부른다.

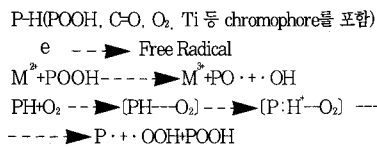
고분자 특히 polyethylene이나 polypropylene 등은 다음의 반응에 의해 분해되거나 가교된다.

1)반응개시 단계(Initiation step)

(a)라디칼의 생성과정 : 내외부적으로 존재하는 chromophoric group들이 에너지(빛, 열, 힘)를 흡수하여 저분자량 라디칼과 고분자 라디칼을 생성한다.

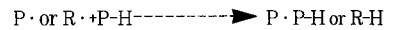
(b)에너지 전달과정 : chromophoric group들에 의해 흡수된 에너지를 다른 group에 전달하여 자유라디칼로 전환, 해리된다.

(c)에너지 이동과정 : chromophoric group들에 의해 흡수된 에너지가 화학결합에 축적된다. 따라서 자유라디칼로 전환, 해리된다.

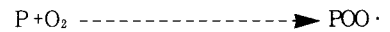


2)산화 진행 단계(Propagation Step:Chain Reaction)

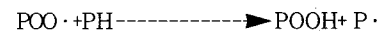
1. 생성된 라디칼이 Chain Reaction으로 고분자의 수소원자를 분리시킨다. 따라서 고분자 라디칼을 생성시킨다.



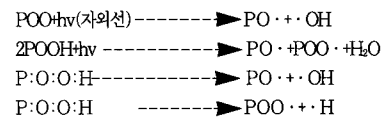
2. 생성된 고분자 라디칼이 주위의 산소와 반응하여 고분자 과산화물 라디칼을 생성한다.



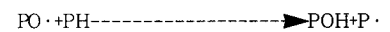
3. 생성된 고분자 Peroxy radical이 인접한 고분자나 자신의 일부에서 수소를 빼앗아 고분자 라디칼을 생성하고 자신은 고분자-산화물로 전환된다.



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.

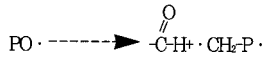


5. Polymer alkyloxy group(고분자 산화물)은 라디칼에 의해 자기 자신이나 인접한 다른 고분자의 수소를 탈취하여 Hydroxyl group으로 변화하며 새로운 고분자라디칼을 생성한다.



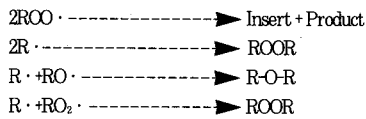
6. Polymer alkyloxy radical들의 불균제화 반응(불규칙, 불균형

반응)인 β -scission(사슬전환)반응에 의해 말단부(end)Aldehyde group 과 end-polymer alkyl radical이 생성된다.



3) 반응 완료 단계(Termination Step)

1. 자유라디칼(P·, R·, HO·, HOO·, PO·, RO·, POO·, ROO·)들 간의 반응에 의해 반응이 종결되며, 대체로 가교가 발생한다.



2. 연속적으로 반응이 고분자 전체에 전달되면 분자량이 저하된다.(분해 진행) 또는 재배열에 의한 부가 중합반응에 의해 더 높은 분자량의 고분자가 생성되거나 가교된다.

2-3. 광분해 고분자의 제조

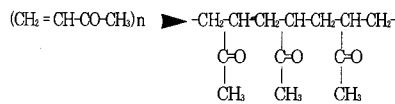
광분해 플라스틱의 제조법에는 두 가지 기술이 있는데 한가지는 빛에 의해 쉽게 분자 chain의 cleavage가 일어나기 쉬운 구조를 갖도록 고분자를 합성하는 기술이고, 또 다른 하나는 빛에 의해 radical이 만들어질 수 있는 구조를 갖춘 첨가제를 사용하여 플라스틱을 분해시키는 기술이다.

① 분자chain의 cleavage가 일어나는 구조

합성고분자는 고분자 main chain내에 C=O기를 포함되게 하는 것인데 보통 에틸렌 모노머가 일산화탄소를 공중합시켜서 E-CO

copolymer를 제조하며, 빛을 받게 되면 Norrish2 반응이 주로 일어나며 Norrish1 반응 등을 거쳐 분해되게 하는 것이다.

또는 C=O기를 갖는 유기화합물을 자유라디칼 촉매를 사용하여 중합반응시켜 결국은 polyethylene의 side chain에 C=O기가 붙여진 형태로 만드는 기술이 있다. 이것도 methyl vinyl keton monomer를 이용하여 제조하는데 다음과 같은 구조를 이룬다.



② 첨가제, 광활성제를 플라스틱에 첨가하는 방법

이것은 유리전이 금속화합물을 광활성제로 사용하여 자체로는 분해성이 없는 고분자에 광산화를 유도하여 광분해를 유도하는 기술이다.

전이 금속화합물의 complexing agent로서는 다음과 같은 물질들을 많이 사용한다.

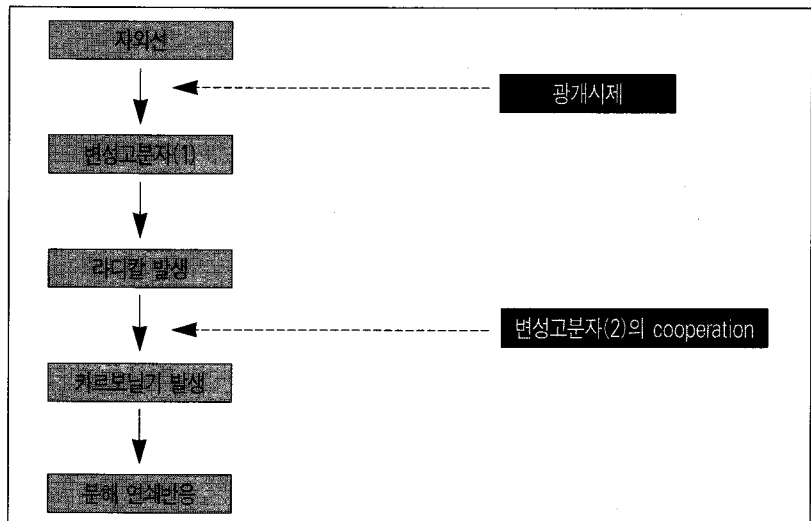


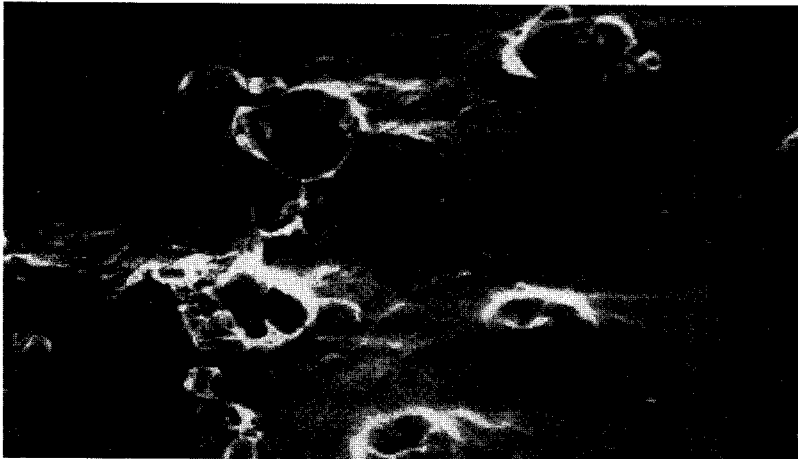
그리고 complex metal은 어떤 금속이 사용되느냐에 따라 광활성작용과 광안정작용이 결정되는데 이를 이용하여 광분해가 일어나기 전까지의 유도시간을 조절하게 되어, 분해기간이 결정된다.

예를 들면, complexing agent를 dibutyl dithiocarbamate를 사용하였을 경우 iron complex는 photo activator로 작용하고 nikel complex는 uv 안정제로 작용한다. 두 화합물은 같은 ligand의 complex이면서도 여러가지 단점을 가지고 있는데, iron complex의 경우에는 induction period를 짧게하여 uv로 인한 분해에 강력한 activator로 작용한다. 반면 nikel complex는 induction period를 길게하여 광분해 속도를 느리게 한다.

즉 uv stabilizer로서 작용하는 것이다. ion complex 농도가 증가하면

(그림 6) 광분해 과정





▲ 유공의 분해성수지의 분해과정

고분자의 분해과정이 안정화 지역에서 분해 지역으로 신속한 전이를 보이며, nickel complex의 농도가 증가하면 임계농도 이상에서 고분자의 induction period를 갖게 할 수 있다. 즉 분해기간의 조절이 가능하다는 것이다.

2-4. 광분해 고분자의 응용

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 처음부터 카르보닐기가 함유된 고분자를 사용하거나 또는 첨가제로서 분해과정에 카르보닐기가 생성되도록 하여 제조한다.

우리나라 D사에서 개발한 씨니폴은 위 두 경우와는 달리 광분해 과

정에서 발생될 수 있는 중간 생성물을 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.

▲ 씨니폴 구성요소

PE
변성 고분자(1) 변성 고분자(2)
광개시제

첨가제 기능

1. 변성고분자(1): 분해기간의 조절기능
 2. 변성고분자(2): 분해의 가속화기능
 3. 광개시제: 분해 개시 및 보조 기능
- 이의 분해원리를 살펴보면 [그림 6]과 같다.

2-5. 광분해성 고분자의 비교

광분해성 플라스틱은 첨가제형과 공중합형으로서 비닐-케톤계나 에틸렌-이산화탄소를 고분자사슬에 도입하는 방법으로 대변할 수 있다.

(1)공중합형 광분해성 플라스틱
비닐-케톤계 공중합형은 도입하는 케톤 그룹의 안정성이 보장되어야 한다. 분해 유도형 공중합물로 많이 사용되는 방향족 케톤류는 화합물 자체로서도 위험할 수지가 높다. 일반적으로 방향족 화합물이나 그 유도체들은 안정성이 높고 분자구조상 쉽게 파괴되지 않으며 미생물에 의한 파괴가 매우 난이한 것으로 알려져 있다. 에틸렌-이산화탄소 공중합체는 쉽게 중합가능하며 그다지 특별한 공정은 필요로 하지 않는다.

일반적으로 공중합체 도입형 광분해성 플라스틱들은 대량생산에 의한 저가격을 기할수 있는 장점을 가지고 있지만 적용분야 및 상황에 따라 변형이 매우 어려운 단점을 가지고 있다.

(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 알려진대로 유독하거나 불안정한 물질이 대부분이다. 플라스틱의 분해 첨가제들은 대체로 중금속류이거나 인 혹은 유기-금속 복합체를 사용한다.

이들 첨가제 중에는 수용성인 것도 있으므로 사용량과 그 효능에 따라서 적합한 것을 선택하여야 안정성을 기할 수 있고 분해성 플라스틱의 사용물질의 사용목적에 이를 수 있다. [6]