

천연고분자에서 추출한 생분해성 플라스틱

Masashi Nishiyama/Shikoku Industry & Tech. Promotion Center, Japan

1. 서론

최근 플라스틱 제품의 폐기물에 의한 환경오염은 심각한 문제를 일으키고 있다. 이를 위한 대응책으로 토양에서 분리되는 생분해성 플라스틱을 개발하는데 주력하고 있으며, 일부의 생분해성 플라스틱 제품이 제안되어 있다. 이같은 생분해성 플라스틱은 일반 플라스틱과 비교하여 거의 비슷한 강도를 가져야 하며, 사용 후에는 환경문제를 일으키지 않도록 토양에서 분해되어야 하며, 분해기간을 조절할 수 있어야 하며, 낮은 비용으로 생산되어야 한다.

셀룰로오스(Cellulose)와 같은 천연고분자들은 토양에서 미생물에 의해서 분해되고, 분해된 이들 성분들은 환경을 오염시키지 않는다. 자연에서 풍부하게 존재하는 천연고분자의 분해성을 비교하면 훌륭한 생분해성 플라스틱임에 틀림없다. 천연고분자재료는 셀룰로오스와 키틴(Chitin)의 디아세틸레이션의 반응으로 생산되는 키토산(Chitosan)으로 정확하게 구별할 수 있다.

2. 셀룰로오스-키토산에서 추출한 생분해성 필름

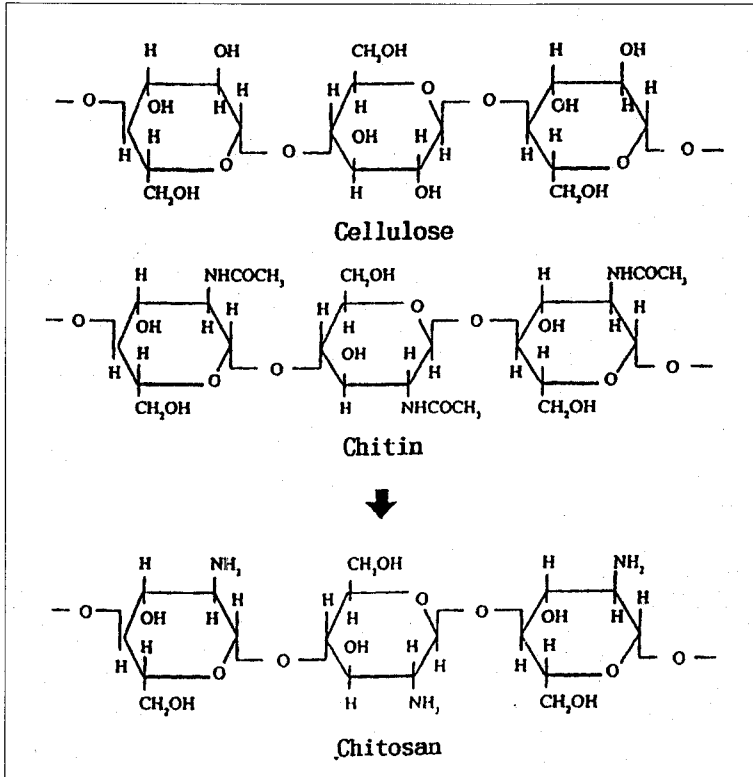
셀룰로오스는 식물의 세포벽을 구성하는 주요성분으로 지구상에 존재하는 가장 풍부한 천연고분자이다. 키틴은 갑각류의 몸통과 균류의 곤충류의 세포벽에 포함되어 있다.

키틴의 광범위한 생분해성 플라스틱 생산량은 셀룰로오스에 이어 두번째를 차지하는 것으로 보인다. [그림 1]에서 보여진 것처럼 키틴의 구조는 셀룰로오스의 구조와 비슷하다. 키틴의 분자는 셀룰로오스의 C2 위치에 아세틸아미노기가 치환되어 있는 선형 천연고분자이다. 키틴은 진한 알칼리에 디아세틸레이션되어 키토산으로 치환된다.

키틴과 키토산 모두는 생물학적 친화성, 항생작용, 적합한 필름생산능력 등의 여러 기능이 있고, 키틴과 키토산은 의약품, 산업재료 및 식품에서의 사용에 관해 연구되고 있다.

수용액에 현탁된 셀룰로오스는 하이드록실기와 카르복실기의 작용에 의해 표면에 음이온이

(그림 1) Chemical Structures of Cellulose, Chitin and Chitosan



된다. 키토산은 불용성으로 물에 용해되지 않으며, 아세트익시드와 염이 되면 수용액성의 양이온이 된다. 키토산은 셀룰로오스와 구조적인 유사관계로 인해 우수한 친화력을 갖고 있다. 이들의 구조적인 특징을 고려해, 우리는 셀룰로오스와 키토산으로부터 추출한 생분해성 플라스틱을 개발했다.

2-1. 재료

원료물질 셀룰로오스는 다이셀화학공업의 마이크로 피브릴 셀룰로오스(MFC-100)부터 지름 0.1 μ m이하, 길이 100~500 μ m, 200m²/g의 표면적을 갖는 샘플을 선택한다. 원료물질 키토산

은 99.8%의 디아셀레이션 반응을 갖고, 새우껍질로부터 Katokichi Co. Ltd.에서 생산되었다.

2-2. 필름제조

셀룰로오스-키토산의 복합필름은 [그림 2]에 보여준 공정에 의해 진행된다. 아세트산 속에 있는 키토산 용액은 마이크로 피브릴 셀룰로오스의 수용액 상태의 분산으로 블랜드되어 있다. 생성된 거품을 제거한 후, 이 블랜드를 평판 위에 펼친다. 그 후에 건조와 열처리 후 반투명의 필름이 생성된다. 열처리 건조는 셀룰로오스와 키토산 재료의 물에 대한 저항성과 고강도 복합필름을 제조하기 위해 필수적이다.

2-3. 복합필름의 물성

[그림 3]은 필름의 인장강도가 키토산의 양에 따라 어떤 영향이 있는가를 보여준 것이다. 건조 과정에서, 강도는 키토산 증가에 따라서 증가한다. 키토산 함량이 5% 이상일 때 강도는 대략 1,000kg/cm²에 이른다. 이 수준의 강도는 상업적인 PE필름의 3, 4배 정도이다. 셀룰로오즈나 키토산은 습상에서 매우 약하며 물드작업성도 매우 좋지 않지만, 키토산이 약 10~20% 정도가 존재할 때의 복합필름의 습상 강도가 최대값을 갖는다. 셀룰로오즈보다 키토산의 가격이 상대

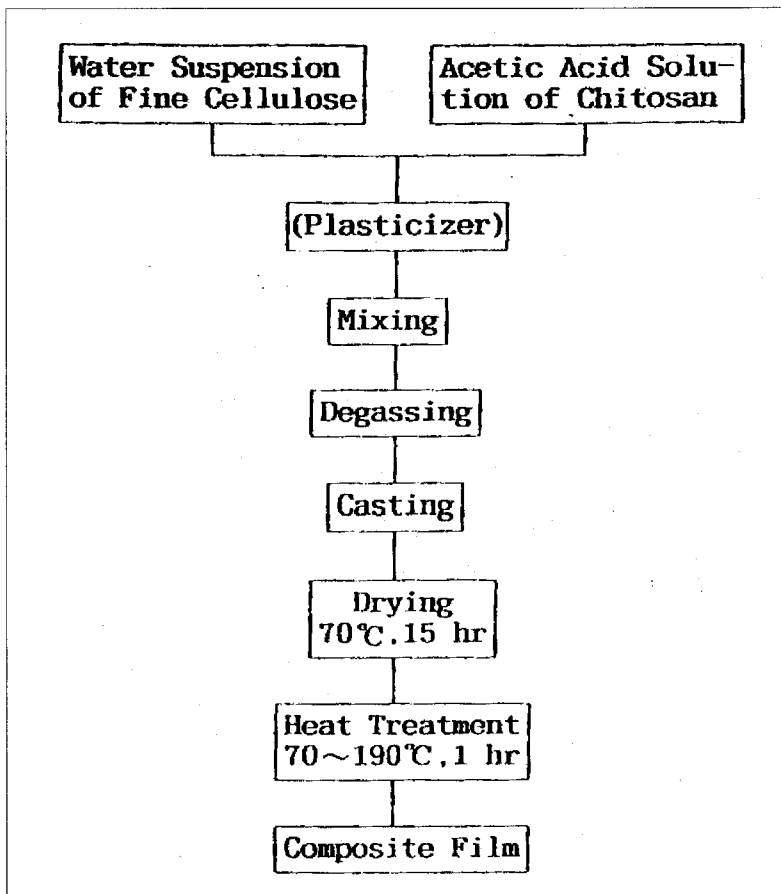
적으로 비쌀지라도 10~20% 정도의 키토산을 함유한 복합필름을 제조하는 것이 경제적이다. 복합재료가 기계적 강도를 향상시키기 위해서는 몇가지의 단계를 이해하여야 한다.

- 1) 셀룰로오즈와 키토산의 유사성이 우수하고 키토산 내의 아미노기와 셀룰로오즈 표면의 카르보닐과 카로복실기 사이에 형성된 가교
- 2) 키토산염이 물에 녹지않는 아민형으로 변형되고
- 3) 키토산의 자기증합발생

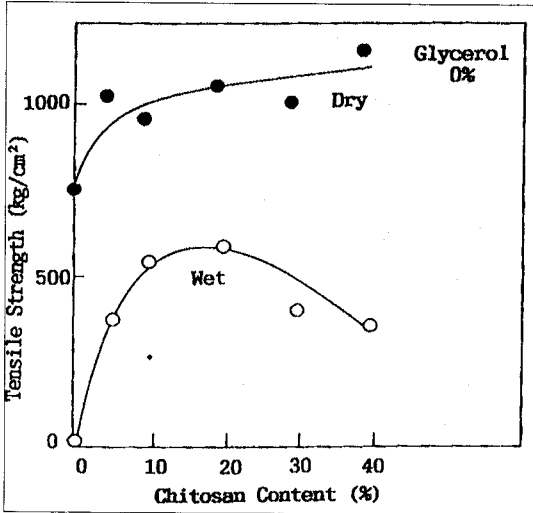
복합필름은 유연하지 않다. 유연성을 향상시키기 위하여 가소제의 첨가가 연구되었다. [그림 4]는 셀룰로오즈 100part를 기준으로 글리세롤 75 part를 첨가하여 키토산과 함께 블랜드했을 때의 결과를 보여준 것이다. 키토산의 양이 증가할수록 복합필름의 강도는 조금 감소할지라도 필름의 유연성을 좋게 하기 위해서는 어쩔 수 없다.

복합필름의 열분석 결과 어떤 흡열이나 발열 반응도 280℃까지 발견할 수 없었다. 이는 복합필름의 열처리온도가 이 복합필름에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보기 위한 시험이다. 복합필름의 열처리온도가 증가할수록 필름의 팽윤정도가 감소한

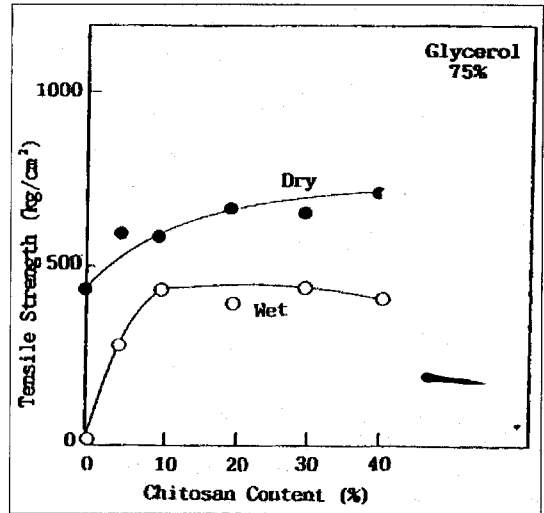
(그림 2) Molding Method of Biodegradable Film



(그림 3) Effect of the Chitosan Content on the Tensile Strength of a Composite Film



(그림 4) Tensile Strength of a Composite Film Containing 75% Glycerol



다. 이는 온도가 증가할수록 복합필름 내부의 분자들간 크로스링크가 증가했다는 것을 보이는 것이다. 열처리와 같은 단순한 과정이 크로스링크 형성을 일으킨다는 것이다. 더 많이 가교됨에 따라 복합필름의 친수성은 저하되고 미생물과 효소에 의한 공격을 방어할 수 있으며 생분해되는 시간을 증가시키는데 영향을 미친다.

2-4. 생분해성 필름의 가속분해시험

생분해성 플라스틱 재료에 대한 표준 분해시험은 없지만, 복합필름이 수개월동안 토양 속에서 완벽하게 생분해되는 정도를 예측할 수 있다는 관점에서, 복합필름이 분해되는데 걸리는 시간은 대단히 중요한 의미를 갖는다. 복합필름의 셀룰로오스와 키토산 성분을 분해할 수 있는 균류를 사용하여 가속생분해실험을 적용하였다. 분해의 초기단계에서 복합필름의 화학적 분석을 통해서 키토산이 우선적으로 분해되었다는 것이

증명되었다. 미생물학적인 관점에서 키토산분해는 일본의 여러지역의 토양에서 키토산을 분해하는 박테리아를 발견하였다. 이 바실루스는 단일가지의 편모를 갖고 있으며 유도모나스(Pseudomonas)종에 속한다고 판명되었다. 이 유도모나스를 H-14라고 이름을 붙였다. H-14는 키토산의 탄소나 질소만으로 성장할 뿐 셀룰로오스를 양분으로 섭취하지 않는다. 복합필름 분해의 초기 단계는 키토산아제에 의해서 일어난다.

2-4-1. 가속분해시험방법

가속분해시험가속에 H-14 순수배양균을 (그림 5)에 보여준 조건에 이식하여, 배양균이 복합필름을 완벽하게 분리할 때까지 진동조건에서 배양하였으며 이식된 후로부터 완벽하게 분리되는 시간을 기록하였다. 유리 베드들은 필름에 가벼운 충격을 주고 키토산의 첨가는 H-14 번식

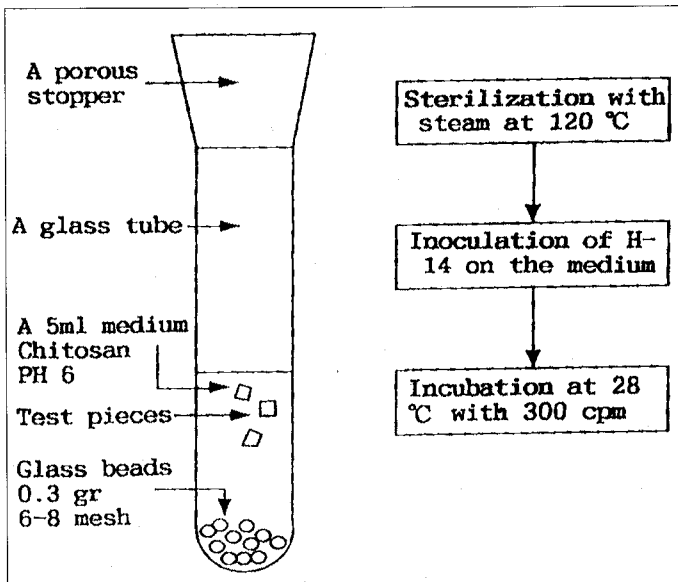
을 돕고 키토산아제의 분비를 촉진시킨다. 시험 튜브 하나에 3개의 시험편을 사용하였다. 셀룰로오스와 키토산에서 추출한 복합필름으로 구성된 필름들은 3, 4일 정도면 정확하게 분해된다. 이같은 가속분해시험은 실제로 자연상태에서 방치했을 때보다 약 10배 정도 빠른 분해속도를 갖는다. 상업적인 셀룰라아제를 사용한 가속분해시험에서도 분해가 관찰된다. H-14나 셀룰라아제가 없는 가속분해시험에서는 어떠한 필름의 해현상도 관찰되지 않았다.

2-5. 복합필름의 생분해성

분해에 걸리는 시간은 필름제조공정의 조건과 셀룰로오스와 키토산의 블렌드 비율에 크게 의존한다.

[그림 6]은 열처리 온도가 높아질수록, 셀룰로오스 내의 산화기가 많아질수록 분해가 시작되는데 걸리는 시간이 증가된다. 이는 복합필름

(그림 5) Accelerated Decomposition Test



내의 크로스 링킹이 증가됨에 따라 미생물 등과 같은 외부요인에 의한 분해가 어려워지기 때문이다.

[그림 7]은 셀룰로오스 원료 안에 존재하는 카르복실기와 카르보닐기의 존재정도에 따른 분해주기를 도식하였다. 이 결과 셀룰로오스 원료에 카르보닐기의 존재는 분해속도에 큰 영향을 주지만 카르복실기의 존재는 영향이 없음을 잘 설명해 주고 있다.

이같은 결과로 셀룰로오스 내의 카르보닐기와 키토산 내의 아미노기는 Schiff base라는 가교를 생성했음을 보여주고 있다.

분해에 걸리는 시간은 이들 인자를 어떻게 처리하는가에 따라서 조절될 수 있다.

3. 공동연구

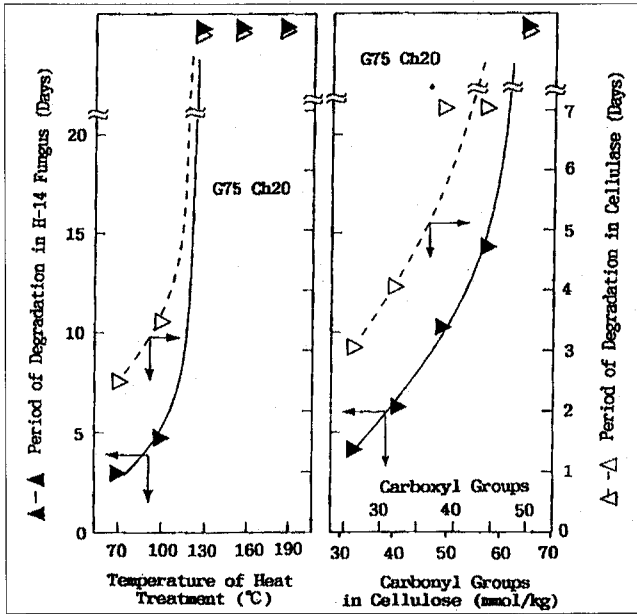
석유화합물로 추출한 플라스틱이 아닌 이들 재료들은 열가소성재료가 아니기 때문에 기존의 플라스틱 몰드나 가공기기를 이용하여 제조할 수 있는 것이 아니다. 이같은 문제를 극복하기 위하여 새로운 제조장치와 상업화를 위해 개인기업과 공동으로 개발하고 있다. 이같은 작업을 다음과 같이 요약하였다.

4. 생분해성 필름을 제조하는 기업들

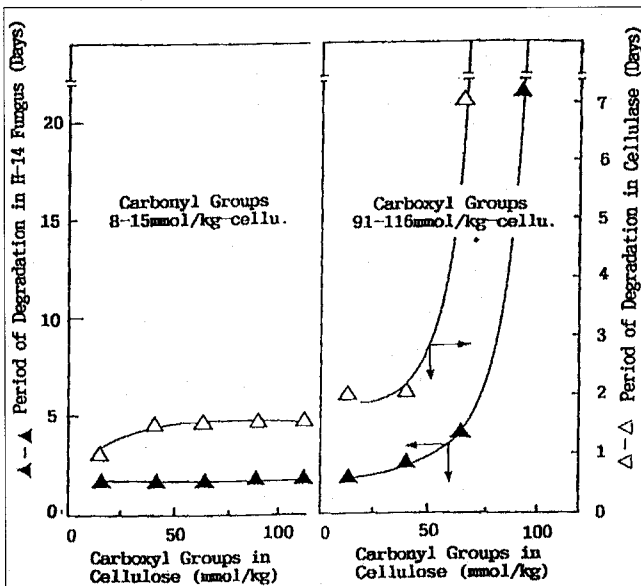
2개의 개인기업이 생분해성 필름을 제조하고 있다.

오쿠라산업(주)는 새롭게 개발된

(그림 6) Period of Degradation of a Composite Film in H-14 fungus and Cellulase



(그림 7) Period of Degradation of a Composite Film in H-14 fungus and Cellulase



시험공장기계를 사용하여 롤 형태의 필름을 생산하는데 성공하였다.

이 시제품은 트레이와 같이 몰드 제품을 포함하고 있다. 현재 제작비의 조정이 진행중이다.

아이셀로화학(주)은 3년동안의 프로젝트를 1995년도에 완료하였다. 이 프로젝트는 필름의 폭을 1m, 길이를 500m로 개발하는 것이었다. 이 작업은 일본정부의 연구개발 공사의 프로젝트였다.

4-1. 생분해성 부직포

가나이주요고코(주)는 건조된 부직포의 바이нд어로 이들 재료를 사용하는 공정을 개발하였다.

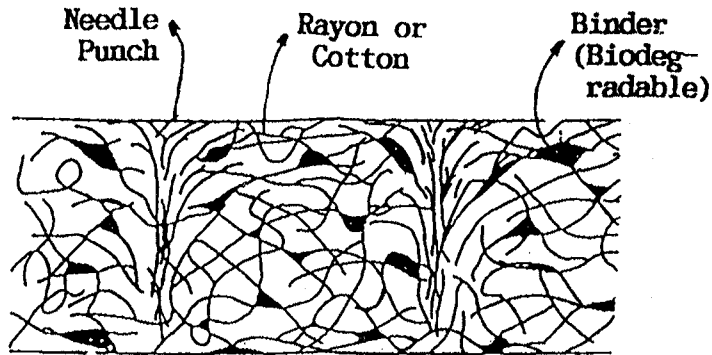
면이나 레이온과 같은 천연섬유를 사용하여 제조된 부직포는 생분해성이고 기존의 장비를 사용할 수 있고 소량의 바이нд어만이 요구되기 때문에 많은 비용이 들지않고 제조가 가능하다. 토양 속에 이들 부직포가 묻혔을 때 1~3년 정도만 진행되면 완전히 분해된다. 여러가지 특성을 갖는다

생분해성 부직포는 정원용 화분이나 시트, 종이거저귀와 같은 위생용품, 포장재료, 상처 부위를 깨매는 실과 같은 재료로 사용될 수 있다.

4-2. 생분해성 발포제

니시카와 고무(주)사는 셀룰로오즈와 키토산에서 추출한 재료를 사

(그림 8) Accelerated Decomposition Test



용하여 생분해성 오픈셀과 클로즈셀 발포제를 개발하였다(표 2).

오픈셀 발포제는 화장품의 퍼프와 같은 유연성과 높은 흡수력을 갖고 있어 기존의 발포제보다 수십~수백배의 흡수가 가능하다.

클로즈셀 거품은 벌집과 같은 구조이며 기존의 플라스틱 발포제와 같은 딱딱함과 강도를 갖는다.

이들의 경량감, 단열성, 투과성, 흡수력을 이용하여 농업과 공업분야에 많은 응용이 있을 수 있다. 이들의 생물학적 응용이 새로운 분야로 개척되고 있다.

5. 결론

셀룰로오스와 키토산에서 추출한 생분해성 플라스틱이 극복해야 할 가장 큰 문제는 열가소성 플라스틱이 아니기 때문에 가공성이 어렵다는 것이다. 이 문제를 해결하기 위해서 여러가지 형태의 생분해성 플라스틱이 상업적으로 개발되고 있다. 생분해성 플라스틱은 이산화탄소나 물에 분해되고 여러 공정에서 퇴비로 바뀔 것이다. 퇴비는 토양에서 미생물에게 유용한 탄소원이며 토양의 활성화에 도움을 줄 것이다. 향후의 관심은 제조경비의 감소와 질적인 성장에 중점을 두

(표 1) Properties of Biodegradable Nonwoven Fabrics

	BD-30D	BD-100S	BD-30W
Fiber	Rayon 100%	Rayon 100%	Rayon 100%
Structure	Cross	Cross	Cross
	Dipping	Needle Punch Spray	Water Needle Punch Dipping
Weight, g/m ²	30	100	32
Thickness, mm	0.2	0.8	0.2
Tensile Strength, MD	0.6	1.6	4.5
(kg/5cm) CD	0.3	1.8	2.2
Tear Strength, MD	0.1	0.8	0.1
(k/g/5cm) CD	0.1	0.7	0.2
Wet/Dry Strength, %	54	210	53

[표 2] Properties of Biodegradable Foam

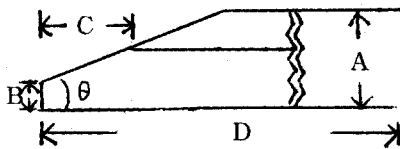
	Closed cell foams	Open cell foams	Film
Apparent density, g/cm ³	0.1~0.3	0.02~0.05	1.3
Tensile strength, kgf/cm ²	5~20	0.5~10	1,000
Elongation, %	10~20	15~40	1,000
Water~absorbing capacity, %	50~200	1,000~4,000	
Water~holding capacity, %	10~50	50~400	
Calorific value, cal/g	4,010	4,150	
Hardness, degree(Asker F)	60~80	5~70	
Biodegradable time, days*	9	4~6	15~18

어야 할 것이다.

우리는 생분해성 플라스틱 제품들이 폐기될

때, 포장폐기물 문제를 일으키지 않으며 새로운
기능성 재료로서 부각될 것이다. ☐

독타 브레이드



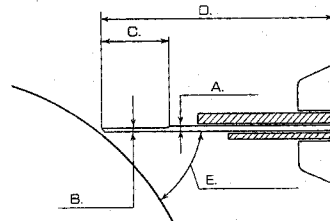
- ◆규격 및 종류
두께(A): 0.39mm, 0.55mm(표준), 1.00mm
폭(D): 30~70mm (50mm가 표준)
날의 두께(B): 0.05mm
날의 폭(C): 0.6mm
각도: 13도 재질: 폴리에스터
길이: 75m/reel(표준의 경우)

플라스틱 독타 브레이드(영국 ESTERLAM사 제품)

플렉소 인쇄, 그라비아 인쇄, 코팅, 라미네이션 분야에 널리 쓰이고 있다. 특히 단보루 인쇄용 플렉소 인쇄, 산화철 코팅, 접착제 코팅등에 매우 좋다

주요한 특징

1. 마모가 적어 동판이나 아니록스롤의 수명이 크게 연장되어 재가공(부식도금) 비용이 크게 줄어든다.
2. 안전하여 손을 베는 일이 없다.
3. 재질이 유연하고 취급이 간단하여 폭이 넓은 기계에 적합하다.
4. 내용제성이 뛰어나다.
5. 물에의 적응이 뛰어나다.



- ◆규격 및 종류
두께(A): 0.15mm(표준), 0.20mm, 0.25mm
폭(D): 30~70mm (50mm가 표준)
날의 두께(B): 0.07mm(표준)
날의 폭(C): 1.20mm(표준)
길이: 100m/reel

스틸 독타 브레이드(스웨덴 MGS사 제품)

주요한 특징

1. 정선된 스웨덴강 사용
2. 고정도의 날연마
3. 물 적응성이 좋은 특수날 형상
4. 긴 수명

수입판매원: 에림상사 TEL:0343-24-4505 FAX:0343-23-8169