



친환경 Bio Copolyester ECOZEN®

Eco friendly Bio Copolyester ECOZEN®

윤원재 / SK케미칼 화학연구1실 선임연구원

지난해 말 SK케미칼(주)은 지식경제부와 한국산업기술진흥원이 주최하는 국내 최고권위의 산업기술시상인 '2010 대한민국 기술대상'에서 은상을 수상하고 관련기술인 'ECOZEN®'은 '올해의 10대 신기술'에 선정되는 쾌거를 올렸다. SK케미칼의 ECOZEN®(에코젠)은 SK케미칼이 세계 최초로 개발한 생물자원(Bio-mass)을 원료로 사용한 친환경 내열 고투명수지로서 2006년부터 4년의 연구 결과 지난해 상업화하는데 성공했고 다양한 분야로 적용을 확장해나가고 있다.

기존 바이오 플라스틱의 한계(내열성, 내구성, 투명성, 광택성 부족 등)를 넘어서는 고내열 투명 Bio Copolyester로써 ECOZEN®은 Biomass를 사용하여 기존 석유화학제품 대비 CO₂ 저감효과가 있고 재생이(Recycle)가능하며 비스페놀A/phthalate 등의 인체 유해물질이 없는 우수한 소재이다.

ECOZEN®은 ECO(Eco-Friendly : 친환경)와 ZEN(Zenith : 정점, 절정)의 합성어로 '친환경성의 최절정에 달해 있다' 또는 '친환경을 최우선으로 생각한다'라는 의미를 갖고 있으며

이는 궁극적으로 SK케미칼(주)의 미션인 '인류의 건강을 증진시키고 지구의 환경을 보호한다(Healthcare, Earthcare)'를 구현하는 제품인 것이다.

1. 환경 규제에 움직임

2008년 경제 위기의 여파로 세계 각국의 이산화탄소 배출량 감소 규제 등 환경 규제가 완화되는 듯 보였다. 하지만 TOYOTA 자동차의 경우에는 2003년 5월, PLA로 만든 바이오 플라스틱을 대량 생산 자동차에 사용한 최초의 기업이며, 2011년 초에 Lexus CT200h의 트렁크 내부를 시작으로 새로운 소재 사용을 특징으로 하는 자동차의 수와 이를 사용하는 자동차 내부 면적을 늘릴 계획이며 bio-PET기반의 'Ecological Plastic'이 자동차 내부의 80%에 적용된 신차 모델을 2011년에 출시할 예정이라고 한다.

2015년까지는 자동차에 사용되는 플라스틱 중 20%를 Bio-Plastic으로 사용하겠다고 공표하였다. 세계적인 유통회사인 Wal-Mart도 향후 5년 안에 모든 판매 제품 및 포장재의 이산

화탄소 발생량을 표기하는 탄소발자국(carbon footprint)제도1를 도입하겠다고 발표하였다.

우리나라에서는 아직 시장이 형성되어 있지 않지만 세계 탄소배출권2시장은 2005년에 110억 달러에서 2010년 1500억 달러로 급격히 성장하였다.

2010년 전세계 반도체 시장이 2400억 달러로 현재는 탄소배출권 시장보다는 더 크지만 탄소배출권 시장의 성장속도는 반도체 시장보다 빠르게 커가고 있어 향후 몇 년 후면 역전할 가능성도 점쳐지고 있다.

이런 관점에서 보면 이제 플라스틱을 사용할 때에도 이산화탄소 배출량과 가공 온도, cycle time 등의 energy saving에도 고려해야 할 시점이 온 것이다.

이와 같은 움직임을 예측하여 개발된 고분자가 ECOZEN®이다. ECOZEN®은 식물에서 추출한 원료를 포함하므로 석유화학에서 유래한 원료를 포함하는 고분자와 비교할 때 이산화탄소 발생량이 적다는 장점이 있다.

2. Bio Plastic 이란?

일반적으로 Bio Plastic이라는 용어가 생소하게 와 닿으며 Bio-based와 bio-degradable의 용어가 혼돈되는 경우가 많다.

Bio Plastic은 석유 화학에서 유래된 원료가 아닌 Bio-based 원료(예를 들면 옥수수, 밀 등)를 이용해 만들어진 플라스틱을 말한다. 그러나 모든 Bio Plastic이 bio-degradable 특성을 지니지는 않는다.

ECOZEN®은 식물에서 추출한 원료를 사용하

여 플라스틱을 만들었으므로 Bio Plastic이나 생분해성은 가지지 않는다.

3. SK 케미칼의 기술력

3-1. 전세계 2번째로 PETG 상업화

ECOZEN® 개발의 바탕에는 PETG 개발 기술력과 노하우가 있다. SK케미칼은 2000년 전세계 2번째로 PETG라는 제품을 개발하여 상업 생산에 성공하였다. PETG는 Glycol Modified PET로서 일반 PET와는 달리 결정성이 없으며 투명도가 높고 가공성이 좋은 Copolyester의 일종이다.

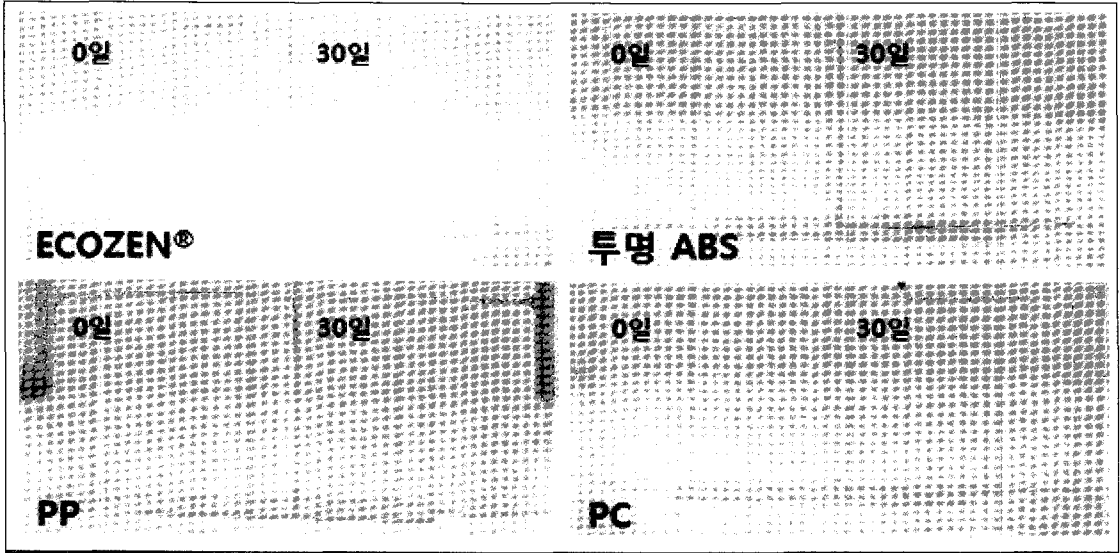
PETG는 일반적으로 가공성이 좋다고 알려진 PVC 수지와 거의 동등한 가공성을 가진다. 환경적으로는 PVC 가공에 사용되는 프탈레이트 가소제들 중 일부가 소위 환경호르몬인 내분비계장애물질을 배출한다고 논란이 되고 있는데 비하여 PETG 수지는 가소제를 전혀 사용하지 않아 친환경적이다라는 장점을 가진다.

예를 들어 1차 가공인, Calendering(가공온도 : 165℃), Profile (가공온도 180~190℃), Extrusion Blow Molding (가공온도 210~220℃), Injecion (가공온도 230~280℃), Film/Sheet Extrusion (가공온도 240~270℃도) 모두에서 최상의 가공성을 나타내며 2차 가공인 진공성형, 열접착, 초음파 용착, 고주파 용착, 인쇄, 라우터링, 드릴, 라미네이션 등에도 뛰어난 가공성을 보여준다.

또한 PETG의 고풍택 특성에 의해 하이글로시라는 주방가구의 DecoSheet로 사용하고 따듯한 촉감 때문에 필기구에도 사용한다. 일본에서



[사진 1] 김치물 Test



는 IC카드 류의 80%, 여권, 인조 가죽, Shrink Film에 사용하고 중국의 주민등록증인 공민증에도 PETG가 사용된다.

3-2. ECOZEN의 개발배경

PETG가 많은 장점에도 불구하고 열변형온도인 HDT가 70~75 °C 정도이므로 더 높은 내열성이 요구되는 용도에는 제한이 있었다. 따라서 PETG의 모든 장점을 포함하면서 내열성이 높은 Copolyester에 대한 필요성이 대두되었다.

친환경 Bio Copolyester인 Ecozen®의 개발 계획 단계에서 친환경, 투명성, 내열성의 세 가지 Factor를 중점적으로 고려하였다. 일반적으로 고분자의 내열성을 올리기 위한 방법에는 크게 두 가지로 나뉜다. 첫 번째로 기존 고내열 고분자와의 Blend이다. 하지만 이 방법으로는 투명성, 내열성을 가지는 기존 고분자(예를 들면 PC, SAN, GPPS, 아크릴 등)들의 과의 혼합

시 투명성과 친환경성을 가지면서 동시에 PETG의 장점을 가질 수 있는 고분자를 만들 수 없고 SK케미칼(주)에서 원하는 새로운 물질이 아니었다.

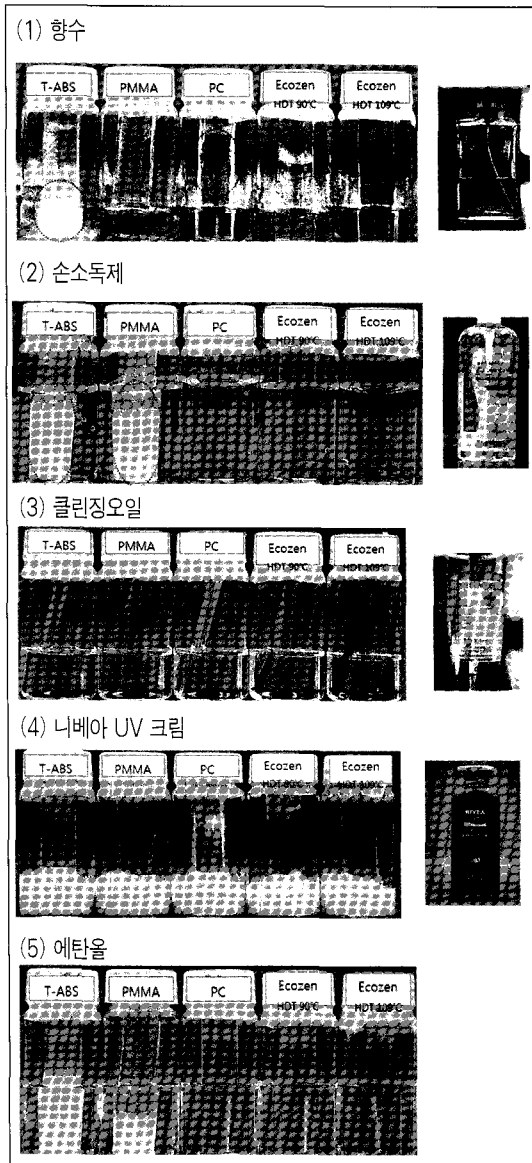
두 번째로는 신규 내열 원료를 사용하여 새로운 고분자로 합성하는 것이다. 이 방법은 성공에 많은 노력이 필요하나 PETG 개발의 기술력을 바탕으로 가능할 것으로 생각되었다. 그리하여 고분자를 만들 수 있는 새로운 원료를 찾아, 고분자 중합을 통해 새로운 수지를 개발하는 방식을 택하였다.

여러 가지 후보군 중에서 미래에는 친환경적이면서 이산화탄소 발생량이 적은 Bio Plastic이 유리하다는 판단 아래 여러 가지 Bio 원료들을 검토하였고 내열성을 올릴 수 있으면서도, 앞서 설명한 PETG의 모든 좋은 물성 및 가공성을 만족할 수 있는 Bio 원료를 채택하게 되었다.

결국, 내열도가 높고(HDT 80~109도), 고투

명성, 고광택성, 내화학성, 자기소화성을 가지며 높은 충격강도를 가지고 대부분의 1, 2차 가공이 가능한 친환경 Bio Copolyester인 Ecozen®이 개발되었다.

[사진 2] 일반 생활 케미칼류에 대한 내화학성 평가



4. ECOZEN의 주요 용도 및 특징

4-1. 식품용도 비스페놀 A Free, 산소투과도

비스페놀A는 내분비계에 혼란을 일으키는 환경 호르몬으로 인체에 축적될 경우, 암 유발, 성조숙증, 저체중 출산, 영유아의 신경 및 행동 장애 유발, 선천성 결손(언청이 등)에 영향을 끼친다 또한 미국 어바인 대학의 생물학 박사 사인 브루스 블룸버그는 화학성분이 비만에 미치는 영향이 매우 크라며 이것을 '비만유도 물질'이라는 의견을 내놓았고 얼마 전 뉴스에서는 캔음료와 특히 열처리를 하는 통조림(과일통조림 등)을 영유아는 자주 먹지 않는 것이 좋겠다고 하였다.

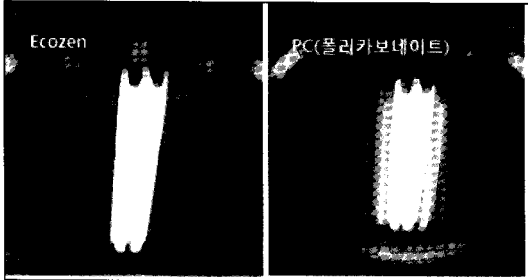
ECOZEN®의 식품 용도에서의 큰 특징은 환경호르몬의 하나인 비스페놀-A가 없는 것이다.

비스페놀A는 PC(폴리카보네이트)와 에폭시 합성에 사용되는 물질이다. PC(폴리카보네이트)는 주로 고온에 노출되는 식품 용기에 사용되며, 그 예로는 고온에서 소독을 필요로 하는 유아용 수유병, 뜨거운 차 등을 담는 물병, 그리고 냉온수기에 사용하는 18리터의 생수통 등이 있다. 요즘에 유아용 수유병으로 사용이 금지되고 있지만 여전히 물병이나 18리터 생수통에는 PC(폴리카보네이트)가 사용된다.

에폭시의 경우 주로 음료용 캔 내부와 통조림 캔의 내부에 코팅제로 사용된다. 이 외의 편의점, 카페, 백화점의 영수증에 많이 사용되는 감열지에도 비스페놀A가 들어있다. 감열지는 열을 받으면 색이 드러나게 만든 종이를 말하는데 이를 위해 화학적 처리가 필요하다. 이 때 들어가는 화합물에는 '염료'와 색을 잘 보이게 하는



[사진 3] Ecozen의 CCTV 사진



‘증감제’, 색을 나타내는 ‘현색제’가 들어있는데 비스페놀A는 현색제에 들어가게 된다. 스위스 과학자들의 연구 결과에 따르면 감열지를 5초만 잡고 있어도 피부를 통해 약 0.2~0.6 마이크로그램(ug)의 비스페놀A가 몸에 들어갈 수 있다고 한다.

ECOZEN®은 투명한 고내열 플라스틱이면서 비스페놀A가 없으며 식품접촉 용도에서 타 소재 대비 유리한 물성적 장점을 갖고 있다. [사진 1]에서 보면, ECOZEN®, 투명 ABS, PP(폴리프로필렌), PC(폴리카보네이트)를 김치에 담그고 30일간 냉장고에서 보관한 후 촬영한 사진이다.

시편의 가장자리를 보면 물든 것을 특히 잘 볼 수 있는데 ECOZEN®이 가장 물이 안든 것을 볼 수 있다. 김치 용기로는 주로 PP를 사용하게 되는데 PP는 김치물이 잘 들기 때문에 투명용기 보다는 보통 황토색이나 붉은색 계통으로 제작하게 된다.

또한 ECOZEN®은 PP보다 산소투과도가 낮기 때문에 같은 저장기간에서 음식의 변색이나 변성이 더 느리다는 장점도 있다.

식품 관련 용도는 ECOZEN®의 가장 친환경

적인 특성이 발현되는 용도이다. 식품 접촉과 관련된 국내 인증은 물론, 미국의 FDA를 획득했고 일본 및 유럽의 식품 접촉 인증 작업이 진행 중에 있다. ECOZEN®은 가공성이 좋기 때문에 사출용기, Bottle, Film 및 Sheet를 패키징 용도로 제작할 수 있고 진공성형을 통한 후가공 등도 유리하다.

4-2. 생활가전난연성, 내화학적성, 응력완화현상

생활 가전 용도에서의 ECOZEN®은 난연성, 내화학적성 및 응력완화현상 등을 장점으로 들 수 있다. EU에서는 촛불 높이 위의 가전 제품은 Candle Flame Test라는 난연 규정을 통과해야 한다. UL94 난연 규정의 V1 등급 이상의 플라스틱의 경우, Candle Flame Test를 진행하지 않으나, V2 등급 이하의 경우 테스트를 진행해야 한다. ECOZEN®의 경우 UL94 V2 등급이지만 위의 테스트를 통과한다. 다시 말해서 같은 UL94 V2 등급의 플라스틱에 비해 소화 시간이 짧다.

또한 EU의 친환경 인증 Eco-Flower라는 규정에서는 인계 난연제 사용을 규제하고 있다. 인계 난연제의 경우, 할로젠 난연제 규제로 인해 대체되어 사용되고 있었다. 대부분 가전 용도에 사용되는 투명 플라스틱의 경우 난연제 첨가없이 은 두께에서는 Candle Flame Test의 통과하거나 UL94 V2 등급을 가지지 못하는 경우가 많다. ECOZEN®의 경우 얇은 제품까지 난연제를 첨가하지 않고 Candle Flame Test 통과가 가능하다.

미국 공공기관에서는 EPEAT(Electronic Product Environmental Assessment Tool)라

[표 1] 여러 가지 수지의 물성

Article	ECOZEN®	PETG	PCTG	PC	PMMA	Etc.
Heat resistance(HDT, °C)	85~110	70	70	139	122	ASTM D648(0.455Mpa)
Impact strength(J/m)	No Break	100	No Break	700	15	ASTM D256
Flexural strength (Mpa)	2,100	2,100	1,800	2,400	3,300	ASTM D790
Tensile strength (Mpa)	53~56	50	45	59	69	ASTM D638
Hardness (R Scale)	115~121	108	105	118	122	
Transmittance(%)	89~90	90	90	90	92	
Flammability (UL 94)	V-2	V-2	V-2	V-2	HB	

는 친환경 인증을 받은 가전 제품사용이 선호되고 있다. EPEAT는 가전 제품의 친환경 인증 중 하나로 Bronze, Silver, Gold의 3가지 등급이 있다. 여기에 필수 요소 중 하나는 Bio 함량이 1%라도 있어야 하며, Bio 함량이 10%가 될 경우, 옵션 요소를 하나 더 만족하게 된다.

ECOZEN®을 사용할 경우 EPEAT 등급 획득에 유리하게 된다.

내화학성도 가전 용도에서 중요한 특징이다.

가전 제품을 화장품이 묻어있는 손으로 잡거나, 투명한 부분이 지저분해지면 세제를 이용하여 닦는 경우가 많다. 이것에 의해 플라스틱이 변형되는 사례가 적지 않다.

[사진 2]는 T-ABS(투명 ABS), PMMA(아크릴), PC(폴리카보네이트)와 ECOZEN®의 내화학성을 생활 화학 물질에 대해서 비교한 것이다. [사진 2]는 플라스틱 시편을 생활 화학 물질 용액에 1/3 정도 담그고 60°C에서 20시간 방치 후에 관찰한 것이다.

용액을 가득 채우지 않은 이유는 용액과 접촉하는 것과 용액의 증기와 접촉하는 것보다도 비교하기 위함이다. 어떠한 경우에는 용액보다는 용액에서 휘발되는 성분이 플라스틱에 영향을 주는 경우도 있기 때문이다.

[사진 2]를 보면 세제류나 화장품류 알코올의 용액 부분과 증기 부분 모두에서 ECOZEN®은 아무런 변화가 없는 것을 볼 수 있다

현대의 가전 제품은 디자인이 점점 중요해지며 복잡해지고 있다. 제품의 모양이 복잡한 곳에는 사출 후 잔류 응력이 집중된다. 일례로 [사진 3]은 CCTV 커버의 사출 성형품으로 CCTV 투명창을 통해 천정의 형광등을 바라보면서 촬영한 사진이다.

PC(폴리카보네이트)로 제작된 CCTV 커버의 경우 형광등의 상이 2개로 맺혀 보이는 반면, ECOZEN®으로 제작한 CCTV 커버의 경우 형광등 상이 하나로 보인다.

ECOZEN®은 응력 완화나 복굴절 특성이 PC(폴리카보네이트)보다 적다.

사출 후 잔류 응력이 높은 곳은 생활 진동이나 생활 화학 제품류에 의해 Stress Crack이 발생될 수 있다. 이와 같은 사출 후 응력을 완화하기 위해 PC(폴리카보네이트)의 사출 성형물은 열처리(Annealing)과정을 거치는 경우도 있으나 경우에 따라 완전히 해결되지 않는 경우도 있다.

특히 핸드폰의 키패드 성형품의 경우 매우 얇아서 사출 후 응력이 많이 걸리고, 사출 후에도



여러 가지 인쇄, 코팅 등의 후가공 공정이 뒤따른다. 이 경우에 Stress Cracking을 방지하기 위해 열처리(Annealing)공정을 거치거나 해결이 쉽지 않다. 또한 열처리(Annealing)공정을 추가하는 것은 원가의 상승으로 이어지고, 탄소 발생량도 높으므로 추천되지 않는다.

ECOZEN®의 경우 PC(폴리카보네이트)에 비하여 응력 분포도 작으며, 응력이 있어도 내화학적성이 좋으므로 화학 용매를 사용하는 후공정(인쇄, 코팅 등)에서나 화장품, 세제, 산성비 등과 같은 생활 화학 물질류에 의해 Stress crack이 잘 일어나지 않는다.

Bio-Plastic은 내구성이 약하다라는 고정관념이 가지고 있는 경우가 있으나 ECOZEN®의 경우, LCD/LED TV의 투명 구조재로 사용되고 있고, 내구성이 우수하므로 다른 가전 제품이나 자동차 용도로도 전개가 가능하다.

4-3. Sheet 용도 (건축, 광학) - 난연성, 후가공성

건축물에 쓰는 두꺼운 Sheet는 세워서 사용하거나 혹은 천정에 사용할 경우 휨 현상이 생기므로 굴곡강도가 중요하다. 굴곡강도가 약한 플라스틱이 경우, 두껍게 제작하여 굴곡강도를 높이지만, 이는 원가 상승으로 이어진다. [표 1]은 여러 가지 소재와 ECOZEN®의 물성표이다. 여기에 표시된 PCTG의 굴곡강도가 두꺼운 Sheet를 사용하는 고객들이 요구하는 가장 최저의 굴곡강도 값이다.

ECOZEN®의 굴곡강도가 PCTG보다 높은 수준이므로 Sheet로 만들어 사용하는데 문제 없는 수준이다.

가구 등의 Deco Sheet로 플라스틱이 사용된다. Deco Sheet는 가구 표면에 다양한 디자인을 부가하기 위해 얇은 Sheet에 무늬 인쇄하여 붙일 때 사용한다.

Deco Sheet 용도로 일반적으로 PVC, 올레핀, PETG 수지가 사용되고 있으나 PVC는 고광택성이 없고 친환경성 문제로 항상 규제 대상에 있는 물질이며 올레핀은 인쇄성, 열접합, 본드접착, 멤브레인성형, 랩핑성형, 고광택성이 PETG보다 약한 단점이 있다.

최근에는 나무결 무늬의 Sheet와 투명 Sheet를 합치하여 고급스러운 느낌과 내구성을 더하기도 한다.

Deco Sheet에서 필요한 가장 중요 물성은 필름화 가공성이며 그 외 투명성, 후가공성(Warpping, Membrane), 내용제성(본드와의 접착성), 열접합성, 인쇄성 등이 있다.

근래에는 하이그로시 필름이 각광받고 있어 고광택성이 이 시장에서 중요한 특성 중에 하나로 자리잡고 있다. PETG의 경우 대부분의 특성을 만족하고 있으나 식탁 상판용 등 내열성을 필요로 하는 용도에는 ECOZEN®을 사용하거나 혹은 PETG와 ECOZEN®의 Multilayer로 제작하여 사용 가능하다.

Deco Sheet는 바닥재도 사용된다. 기어다니는 아이들의 경우 생활 환경이 바닥에서 30cm 정도가 되므로 친환경성이 매우 중요하다.

PVC Deco Sheet를 제작할 경우, 이때 사용되는 가소제 또는 합판이나 접착제에 있는 VOC(Volatile of chemicals)가 대기 중으로 유출될 때, 바닥이 그 농도가 가장 높다.

ECOZEN®은 연질 PVC이나 올레핀보다

기체 차단성이 높기 때문에 합판에 있는 VOC도 더 막아주며, 친환경적인 바닥재 용도 적합하다.

국내의 경우 온돌을 사용하고 스티밍청소기를 사용하기 때문에 내열성도 요구하고 있다.

건축용 Sheet 뿐만 아니라, 진공 성형이 필요한 간판이나 인테리어 Sheet 등에서 외기 혹은 조명에 의한 열변형이 일어날 가능성이 있는 부분에 ECOZEN®으로 적용할 수 있다.

II. 결론

지금까지 ECOZEN®에 대한 여러 가지 특성 및 용도에 대해 알아보았다. 식품 접촉 패키징 용도는 Ecozen의 친환경성이 가장 특화되는 용도이며, Blown Film, Sheet, 사출 용기, Bottle 등 다양한 제품이 가능하다.

특히 내열이 필요한 친환경 식품 포장재로 다양하게 사용이 가능하다. 가전에서의 경우 PMMA와 PC(폴리카보네이트), 투명-ABS도 매우 좋은 수지이며 각각 수지의 장점으로 여러 용도에서 광범위하게 사용되고 있다.

Ecozen은 그 용도들 중에서 내화학적, 난연성, 응력완화현상이 필요한 용도에 사용할 수 있다. 건축용에서는 친환경성 및 굴곡강도 특성과 여러가지 후가공성의 장점으로 Ecozen을 사용할 수 있다.

SK케미칼(주)에서 개발한 ECOZEN®의 경우 타수지와 비교하여 동등 혹은 우수한 물성을 지녔으며, 특히나 친환경성이 높은 수지이므로 빠른 시간 내에 ECOZEN®의 시장 확대가 예상된다.

1 탄소발자국(Carbon Footprint)은 개인 또는 단체가 직접·간접적으로 발생시키는 온실기체의 총량을 의미한다. 여기에는 이들이 일상 생활에서 사용하는 연료, 전기, 용품 등이 모두 포함된다.

2 탄소배출권이란 CDM 사업을 통해서 온실가스 방출량을 줄인 것을 유엔의 담당기구에서 확인해 준 것을 말한다. 이러한 탄소배출권은 배출권거래제에 의해서 시장에서 거래가 될 수 있다. 2009년 현재 탄소배출권 1톤당 13유로의 가격이다. 정해진 기간 안에 이산화탄소(CO₂) 배출량을 줄이지 못한 각국 기업이 배출량에 여유가 있거나 숲을 조성한 사업체로부터 돈을 주고 권리를 사는 것을 말한다.



월간 포장계는 독자여러분들의 의견을 수용하기 위해 다양한 의견의 독자컬럼을 모집합니다.

어떠한 의견이라도 좋습니다.

포장인의 독설을 펼칠 지면을 할애하니

많은 참여 기다립니다.

필자는 밝히지 않겠습니다.

월간 포장계 편집실

TEL : (02)2026-8655~9

E-mail : kopac@chollian.net