

생분해성 포장용 완충재

박인환 / 한국화학연구소 화학소재단 3팀 책임연구원

1. 서론

폴리스티렌 발포체를 중심으로 일회용 포장 완충재들이 폭넓게 사용되어 오고 있으나 난분해성 재료이기 때문에 버려진 후, 주변 환경오염의 원인이 되고 있다. 즉 폴리스티렌폼, 폴리우레탄폼등을 비롯한 대부분의 포장재료들은 주로 석유를 원료로 한 합성수지로 만들어져 있고, 그 사용량도 증대되고 있기 때문에 폐기되었을 때 폴리머 성분들이 일종의 차단막을 형성, 환경오염의 유발을 가중시키거나 일부 미분해물이 독성을 띄게 된다. 따라서 포장재료로써 그 자체가 완전 생분해성을 갖는 각종 전분을 기본으로 하는 생분해성 포장재료 개발이 제기되었다. 그동안 일부 기술을 개발·상품화하고, 개발 중에 있기도 하지만 가격, 물성, 용도 등에서 아직 적지 않은 문제를 갖고 있다. 그런 까닭에 미생물을 이용해 생산되는 값 비싼 생분해성 플라스틱이나 합성수지 위주로 생분해성이 적은 생분괴형의 폴리머블랜드보다는 가격이 저렴하면서도 발포성도 있고, 생분해성이 양

호한 전분을 주원료로 사용, 포장재료의 완충재나 포장재료 등을 개발, 기존 합성수지제품을 대체하는 것은 의미가 있다고 하겠다.

생분해성 플라스틱은 다음과 같이 정의된다. 즉, 박테리아, 균류, 조류와 같은 미생물에 의해 분해가 가능한 것으로, 자연계에 미생물이 관여해서 환경에 영향을 주지 않으면서 저분자로 변환되어야 한다. 한편 생분해성 플라스틱의 평가는 목적에 따라 활성오니(活性汚泥)를 이용하는 방법, 효소를 이용하는 방법, 미생물을 증식하는 방법, 토양에 매립하는 방법, C14 추적법 등이 있으나 절대적인 시험법은 아직 구비되지 않고 있다.

2. 플라스틱 폐기물의 관련기술

대부분의 플라스틱은 물리화학적으로 비교적 안정하기 때문에 사용후에 쉽게 분해되지 않아 환경오염원이 되고 있다. 우리나라도 93년 기준 합성섬유를 포함할 경우 그 사용량이 600여 만톤에 이른다. 이웃나라 일본의 통계에 비례하여

계산해보면 그 사용량중 40%가 사용후에 폐기되는 플라스틱으로 볼 수 있다.

현재 폐기되는 플라스틱의 처리방법으로는 소각, 리사이클, 매립 등의 방법이 있으며, 일본의 경우 그중 65% 정도를 소각에 의존하고 있고, 리사이클 12%, 나머지는 매립을 하고 있다. 소각의 경우 연소로 건설비, 과도한 폐가스 발생등으로 지역주민의 민원이 야기되고 있다. 또 리사이클에 의한 재이용은 자원의 재활용이라는 점에서 주목되고는 있으나 분별회수의 어려움과 재생플라스틱의 저렴한 가격, 물성저하에 따른 용도개척 등 해결해야 할 문제가 많다.

상기에서와 같은 폐기 플라스틱의 증가와 이에 대한 적절한 처리방법이 확립되어 있지 않은 상태에서 그 규제가 점점 강화되고 있어, 23% 매립분의 환경영향을 고려하는 생분해성 플라스틱의 연구가 강화되고 있다. 그 결과로써 미생물법에 의해 제조된 생분해 플라스틱이나 유기합성으로 제조된 지방족 폴리에스테르는 가격이 비싸 상용화에 걸림돌이 되고 있으며, 용도가 한정되어 있다. 그중 포장용 완충재는 일반 플라스틱폼(발포체)을 대체하기 위해 선진국에서는 전분을 기본으로 하여 이미 생분해성 발포폼이 개발됐거나 개발중에 있고, 그 가격이 저렴하면서도 소요물성을 구비한 관계로, 일부 실용화 단계에 들어가 있다.

3. 분해성 플라스틱의 특성 및 개발동향

난분해성 플라스틱의 사용규제로, 회수 후 재활용 방법 및 완전분해성 플라스틱의 연구가 진행되고 있다. 최근까지의 연구결과를 보면 전분, 셀룰로스, 키틴 등의 다당류를 이용한 천연

고분자계, 세균 등 미생물에 의해 만들어지는 미생물 폴리에스테르계, 일반 플라스틱에 전분과 분해촉진용 첨가제를 사용한 폴리머블랜드계, 폴리카프로락톤, 폴리락틱산 등 지방족 폴리에스테르 등의 합성고분자계로 대별 할 수 있다.

생분해성 고분자를 위한 천연고분자 원료로는 셀룰로스, 헤미셀룰로스펙틴, 리그닌, 전분 등 식물에서 유래한 것과 새우, 게 등의 껍질에 함유되어 있는 키틴질을 기본으로 동물에서 유래한 것이 있으며, 기타 피마자유, 올레익산이 풍부한 해바라기유, 오이포비아 라시리시유 등의 식물성유를 이용한 플라스틱들을 제조, 포장재, 전기재료, 건축재료 등으로 활용하고 있다.

3-1. 전분함유 생분괴성 플라스틱

생분괴성 플라스틱은 천연적으로 분해되는 전분을 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리스티렌등과 같은 플라스틱에 혼합하여 만들어지고, 여기에 일부 분해촉진제를 첨가하고 있다. 미국과 이탈리아 등지에서 활발히 연구해왔으나 완전분해성이 아니기 때문에 오염이 예상되어 사용을 억제하는 면이 있다. 그러나 가격면에서 유리해 산업적 활용이 손쉬운 편이다. 현재 폴리에틸렌을 예로 들어 보면 전분함량이 적게는 6%에서 많게는 90%까지 섞는 플라스틱이 실용화되고 있다. Griffin등은 50% 이상의 전분을 사용, 방수성과 기체투과성을 갖는 필름을 제조하였는데, 알킬에스테르와 불포화 지방산 유도체를 포함하고 있다. Otey등은 전분-EAA 블랜드에 요소와 소량의 물을 혼합, 전분의 겔화를 촉진시키고, 글리세롤과 폴리올을 첨가 필름성질을 보강하였다. 이상의 예에서 설명한 것들은 완전분해성은 아니지만 환경규제에 우선



포장강좌 1

대응하는 상품이라 볼 수 있다. 그러나 정확한 분해시기의 제어방법과 2차 잔유물 유무가 논란이 되고 있으며, 용도개발과 함께 생산가격을 더 낮추어야 실용화를 앞당길 수 있다.

최근 미국 Warner-Lambert사는 대부분 전분으로 된 플라스틱(상품명:Novon)을 개발하였는데, Novon은 옥수수과 감자의 전분을 주성분으로 하고 이것에 분해촉진제를 첨가한 천연 고분자계로 완전히 분해되어 유해물질을 남기지 않는다. 전분의 질을 엄밀히 선정, 열성형이 가능하도록 했는데, 이를 테면, 첨가제, 조제, 안료, 색소 등의 혼합이 가능하고, 물리적 성질 조절에 의해 이종의 전분이 혼합될 수 있는 것이 특징이다.

Novon의 포장용 플라스틱류는 유제품의 용기와 덮개, 캔디의 포장, 기저귀, 생리용품, 라벨, 호일매면 등에, 발포체는 포장용 완충재로 쓰인다. 또 이탈리아의 Novamont사는 사출, 압출, 필름 및 폼성형이 가능한 플라스틱(상품명:Mater-Bi)을 상품화하였는데, Mater-Bi는 변성 폴리비닐알콜, 전분 등이 포함되고 수소결합만을 이용한 열로이로서 전분의 결점인 내수성, 역학적 성질, 가공성 부족 등을 크게 개선하였으며, 사출, 압출, 필름, 발포성형 등이 모두 가능하다. 이것은 완충용 포장재, 육모포트, 필름, 라벨, 문구류, 완구, 화장품 용기 등에 주로 사용된다.

3.2. 셀룰로스, 키토산 공유 생분해성 플라스틱

셀룰로스는 식물세포벽의 주성분이고, 키틴은 새우, 게 등의 껍질, 곤충과 균류 등에 존재한다. 셀룰로스는 수산기와 미량의 카르복실기에 의해 음이온성을 나타내며, 키틴의 경우 알

카리로 가수분해하면 키토산이 얻어진다. 키토산은 초산염이 되면 물에 용해되어 양이온성이 된다. 이들 셀룰로스과 키토산은 매우 유사한 구조로 친화성이 대단히 좋다. 미세화된 셀룰로스 수분산액과 키토산염의 수용액을 혼합하여 평판상에 코팅, 건조하면 고강도의 필름을 얻을 수 있다. 키토산 단독으로는 강도가 매우 낮으나 키토산의 함량이 10~20%일 때, 최대의 강도를 얻는다. 필름의 유연성이 떨어져 가소제를 사용하기도 한다. 셀룰로스/키토산 공유 플라스틱은 부직포, 포장용 완충재로서도 개발이 되고 있으며, 키토산의 생체적 항균성을 응용하기도 하지만 키토산이 비싸며, 공유 플라스틱이 열가소성을 얻지 못한다는 결점을 지니고 있다.

3.3. 발효법에 의한 완전분해성 플라스틱

발효장치에 최적으로 미생물을 생육하면 건조균체 80~90%에 달하는 인테셀룰루 폴리에스테르인 PHB(poly- γ -hydroxybutyrate)가 얻어지며, PHB/HV(hydroxy valerate) 공중합체와 PHAs(poly- α -hydroxy alkanates)등도 얻을 수 있다. 다수의 미생물들이 탄소원이 풍부한 환경하에서 PHB를 합성하여 체내에 저장하였다가 대사에 이용할 산소원이 없어지면 축적된 PHB를 분해하여 생명활동의 에너지원으로 이용한다. PHB는 폴리프로필렌과 폴리에스테르의 중간물성을 나타내며, (R)-(-)형의 3-hydroxybutyrate(3HB) 단량체가 1만개 이상 결합된 높은 분자량의 광학활성의 폴리에스테르이다.

미생물이 생성하는 PHB는 3HB가 직선상으로 연결된 단일중합체로서 유연성이 부족하여

필름과 섬유로 가공하기 어려웠는데 1980년대 들어 새로운 배양방법 및 기질로써 각종 유기산(프로피온산, 부틸릭산, 블레릭산)을 이용하여 3HB와 3HV(3-hydroxyvalerate)의 공중합체를 개발, 유연성이 개선되고 합성된 플라스틱과 유사한 물성의 새로운 고분자를 만들었으며, Doi 등은 블레릭산과 락틱산을 이용하여 3HV의 함량을 95%까지 높였다. 더욱이 4-hydroxybutyrate(4HB)를 탄소원으로 하고 3HB/4HB의 공중합체를 만들었는데 4HB의 함량이 증가함에 따라 유연성과 탄성이 증가되어 4HB가 40% 정도면 고무의 성질을 얻게 되었다. 또한 값싼 1,4-부탄디올, 노말알칸디올 등을 탄소원으로 이용, 연질에서 경질까지, 3HB의 측쇄 탄소수가 더욱 길어진 다양한 미생물 생육 폴리에스테르도 개발되었다. PHB계 고분자는 인체에도 무독성이며, 생체조직과 용화성이 있어 수술용 봉합사, 수술용 솜, 접골 이음새 등의 의료용품에 사용되며, 서방성을 이용한 약물전달(DDS), 압전성을 이용한 압전소자, 광학활성 및 무독성을 이용한 이성체 분리용 칼럼층전제, 무독성을 이용한 식품포장재료 등에 사용된다.

70년대 영국의 ICI사가 연구를 시작했고 80년대초에 PHB 호모중합체가 개발이 됐으며, 80년대 중반에는 PHB/HV 공중합체가 개발되었다. 현재 이 회사는 알칼리젠스 오이트로프스를 생산균주로, 포도당 및 프로피온산을 기질로 하여 상품을 생산하고 있고, 고생산성 균주의 개발, 새로운 저가 원료의 탐색, 고농도 배양기술, 새로운 물성의 공중합체 제조등 기술개발이 이루어지고 있다. PHB 관련 상품은 아직 가격이 비싸고 실용화 용도개발이 제한적인데, 화장

품 용기, 일회용 생활용품 등에 주로 응용되고 있다.

3.4. 생분해성 지방족 폴리에스테르

Darby가 지방족 폴리에스테르를 소프트 세그먼트로 하는 폴리우레탄에서 계상균이 잘 생육한다고 발표한 바 있다. 이 에스테르의 분해는 가수분해, 산소, 효소(리파제, 엘라스타제, 포르테이나제) 등에 의해 일어나며 약알카리성에서 속도가 빠르고, 미생물과 산소의 활성화뿐만 아니라 플라스틱의 구조와 형태에 크게 의존한다. 일반적으로 지방족 폴리에스테르는 용점이 낮고, 물성도 취약하여 폴리카프로락톤/폴리아미드 공중합체, 폴리에틸렌등과의 블랜드를 만들고 있어, 완전한 생분해성을 갖는다고 보기는 어렵다.

폴리(-히드록시산)은 -히드록시산이나 -히드록시 프로피온산 등의 단량체를 용융축합시켜 만들며, 폴리(글리코시드)(PG)나 폴리(L-락티드)는 이량체인 글리코시드나 락티드를 개환중합하여 제조한다. 글리코시드와 L-락티드의 공중합체는 용점이 낮은 편이고, pH에 따른 분해속도의 차이가 적으며, 수화, 팽윤, 절단의 단계가 균일하게 진행되면서 분해가 일어난다. 한편 폴리(-카프로락톤)(PCL)은 60~65℃의 용점을 갖는 반결정성 고분자인데, -60~70℃의 유리전이온도를 가져 유연성이 있다. 리파제, 엘라스타제 등에 의해 가수분해되어 알콜과 카르복실기를 갖는 저분자 물질로 분해되어 독성이 적다. 그러나 반결정성으로 인장강도가 낮고, 필름형성능이 취약하다. PCL의 경우 일부 가교반응으로 기계적 강도를 보강하지만, 상대적으로 생분해성이 감소하게 된다.



4. 분해성 고분자의 국내개발 동향

세계 각국은 환경보존을 위하여 각종 폐기물의 간소화, 재활용, 퇴비화 등을 추진하고 있다. 특히 플라스틱의 재활용을 의무화하고, 난분해성 포장재의 사용을 규제하고 있다. 이 규제에 대비해 ▲플라스틱 일회용품 및 포장재의 남용 억제 ▲플라스틱 폐기물의 소각 ▲재활용 ▲분해성 플라스틱의 사용 등이 이루어져야 한다. 이중 분해성 플라스틱은 가격이 비싸고 물성, 가공성이 떨어지므로 규제가 되는 분야와 가격을 절감할 수 있는 발포 포장재쪽에 우선 적용이 쉽게 되고 있다.

국내에서는 1992년 9월 환경처 고시 1992-57호로 ▲난분해성 포장재 ▲라미네이션 또는 코팅재료로 염화비닐수지 ▲쇼핑크 등의 난분해성 플라스틱에 대한 사용을 금지하였으나, 엄격히 시행하지 못하고 있다. 특히 폴리스티렌폼은 기업이 재활용을 한다는 전제 하에 대기오염등도 무시한 채 정부의 사용제한에 대해 적극적으로 방어하고 있다. 수지 생산업체, 연구기관, 대학등에서 수년전부터 생분해성 플라스틱의 연구를 진행해와 일부 상업화를 이룬 곳도 있다. 그러나 필요성과는 별개로 아직까지 분해성 수지는 가격, 용도, 물성 등이 취약하고, 시장규모가 작은 편이다.

고려합섬이 PHB와 PHB/HV 수지를 개발, 일부 상품화하고 있으며, 선경인터스트리(SKI), 제일합섬, 삼양사 등이 지방족 폴리에스테르를, 코오롱과 선일포도당이 전분과 변성 폴리비닐알콜을 원료로 한 생분해성 고분자를, 유공, 대립산업, 호남석유화학, 조양홍산, 제일제당, 삼성종합화학, 미원유화 등은 30~40%

의 전분과 분해촉진제를 합성수지에 블렌드하여 일부 상품화도 하고 있다. 그러나 아직 분해성 플라스틱의 종류가 다양하지 못하고, 용도개발에 제약이 많으며, 합성수지에 비해 상대적으로 가격과 물성이 열세이다.

5. 완충재를 위한 발포체 형성

발포자체는 화학 및 물리적 성상으로 나눌 수 있으며, 압출기나 사출기를 사용, 플라스틱을 용해, 용해된 부위에 발포가스들이 적용되었다면, 그 가스는 용해-확산-증발의 과정을 거치게 된다. 용해도는 가스의 종류와 폴리머 종류에 따라 다르나 가스압력에 비례한다. 확산은 압력이 높은 곳에서 낮은 곳으로 옮겨져 외측의 막을 통해 계외로 증발된다. 이 과정을 투과라 하는데 투과율이 클 경우에는 고배율의 발포가 이루어지지 않는다. 발포기체로는 N₂, CO, CO₂, NH₃, N₂O, NO₂, H₂O등이 사용되는데, 연소 폭발의 위험성이 적고, 무독이어야 한다.

고무에 대한 투과성은 N₂<O₂<H₂<CO₂ 순이고, PE와 PVC의 경우 N₂<O₂<CO₂순으로 N₂의 가스투과성이 적다. 발포체 성형중에 가스들을 고정시키는 것은 매우 중요하다. ▲무가압 발포의 경우 가스가 수지중에서 기포를 형성하는데 기포가 크고 거칠며 ▲가압 발포의 경우 가스를 수지중에 용입후 압력을 해제하면, 발포기포의 크기가 적고, 그 수가 많아 곱게 만들어진다. 여기서는 발포제나 첨가제가 응집되지 않도록 양호한 분산성을 유지하는 것은 매우 중요하다. 발포의 최종단계에서 기포의 안정화는 대단히 중요하며, 수지의 점성, 표면장력 및 탄성, 가스의 투과성 등이 주요 영향인자가 된다. 기

포의 파괴는 큰 기포의 재분배, 기포의 박막화, 기포막의 파괴 등의 수순을 밟게 된다.

일단 제조된 발포체의 물성은 플라스틱과 발포체의 종류, 그 조성, 배율은 물론, 기포구조와 크기에 관련을 갖게 된다. 일반 플라스틱을 이용한 포장완충재는 현재까지 폴리스티렌(PS) 발포품을 비롯하여 요소, PVC, PP, 실리콘, 우레탄 등의 일반 플라스틱을 이용한 발포체들이 흔히 사용되어 왔다.

최근에는 변성 PPO, PC, FRP, 폴리아미드와 같은 엔지니어링 플라스틱류에 대한 발포연구가 한창 진행중에 있다. 전자는 가격이 저렴하여 포장용도로 가능하지만, 후자는 가격이 비싸고 고배율 발포가 곤란한 관계로 유연성을 얻기가 어렵다.

포장분야에 많이 사용되는 PS나 PE 품은 폐기시 난분해성을 나타냄은 물론, 제조공정에서 발포제(저비점의 용제) 자체가 공기중에 휘산되어 환경오염을 가져오고 있고, 규제에 밀려, 언젠가는 포기해야할 재료들이다.

6. 전분을 이용한 포장완충재

일반 플라스틱을 이용한 포장완충재를 대체하기 위해 전분을 열가소성 수지로 사용하고, 그 압출가공성과 기계적 물성을 개량하기 위한 연구들이 진행되어 왔다. 전분은 주성분이 결정성 고분자인 아밀로스와 아밀로펙틴으로 이루어져 있으며, 아밀로펙틴이 결정크기도 크고, 결정성도 높고 분자구조를 갖는다.

점탄성 거동을 살펴보면 약 250℃에서 유동성을 갖고 있으나 약 260℃에 이르면 분해되기 때문에 일반 열가소성 수지와 가공이 곤란하다.

그 가공 후에도 자유부피 완화현상이 있기 때문에 매우 취성이 크다. 가소제를 써서 유연성은 개선했지만 흡습성이 높기 때문에 물성변화가 심하다.

따라서 그 성질을 보완하는 방법으로는 ▲전분에 저분자량의 가소제 이외에 전분 친화성의 수지를 블랜드하고, ▲지방족 폴리에스테르, 폴리카프로락톤 등의 생분해성 플라스틱을 블랜드하기도 한다.

이와 관련, 이번에 개발한 전분계 포장용 완충재는 원료 자체가 생분해성을 가지고 있으면서 가격도 저렴한 옥수수 전분을 활용하였는데, 일반 압출기를 이용, 변형된 압출발포방법에 의해 균일한 고배율의 발포체나 전분의 취화성이 개선된 발포체들을 제조함과 동시에 연결된 공정에서 일정한 모양을 갖게끔 하는 상품포장용 완충재를 얻게 되었다. 즉, 옥수수 전분에 수용성 고분자인 폴리비닐알콜, 가소제 등의 첨가제를 혼합, 최대 50배까지 발포했으며, 전분을 90% 이상을 함유, 완전분해되도록 하였다. 이 포장용 완충재는 별도실험에 의해 완성된 기술인, 프리믹스의 입자형태로 수요처에 공급하여 물류비용을 절감하게 하였으며, 전분이 많이 함유된 관계로 생산가격이 매우 저렴하다.

일반 싱글압출기에서도 가공이 용이하게 되기 때문에 특별한 장비가 필요치 않으며, 수요처에서 압출기에 상기의 프리믹스를 공정에 넣고 제품을 생산하면 된다. 향후 보다 양호한 내수성, 기계적 강도 보강을 통해, 일반포장상자를 만들기 위해 보완작업을 계속적으로 이루어 가려 한다. ☐