

바이오매스 기반 나일론 소재의 현황과 전망

홍재환 · 남병욱 · 한도석

1. 서론

세계인구는 지난 1800년대 약 20억 명, 1999년 약 66억 명이었으며, 2008년 현재 약 67억 명, 오는 2020년에는 76억 명에 도달할 것으로 예측하고 있다. 인구증가와 산업발달에 의해 화석연료자원 사용량이 급격히 증가하고 있으며, 온실가스 배출에 의한 지구 온난화와 폐기물에 의한 환경오염의 심각성이 전 세계적으로 대두되고 있다. 통계에 의하면 2004년 말 기준 세계원유 확인매장량은 약 1.2조 배럴로서, 현재의 생산수준으로 약 40년의 가채년수를 예측하고 있다. 지난 수년간의 원유가격을 보면 1995년 약 17달러/배럴이었으나, 2006년 약 60달러/배럴, 2008년 현재 100달러/배럴 이상으로 상승한 바가 있으며, 향후 원유가의 불안정성은 더욱 증대될 것으로 예측되고 있다.

전지구적 차원에서 화석원료자원이 재생되기 위해서는 수백만 년의 시간이 걸리기 때문에 석유는 기본적으로 재생이 가능하지 않은 화석 원료로서 언젠가는 고갈될 운명에 있다. 자동차 산업 및 부품소재 산업 관점에서 보면 석유 자원으로 얻어지는 연료유 및 석유화학기반 고분자 소재의 바이오 매스 기반 소재로의 전환이 필요한 시점이다. 연료유 분야에서는 바이오 매스를 활용하여 에탄올, 부탄올 및 탄화수소류를 합성하는 다양한 연구가 전세계적으로 진행 중이며, 고분자 소재 분야에서도 바이오 매스를 활용하는 다양한 바이오 소재 개발 연구가 진행되고 있다.¹

자동차용 고분자 소재를 구분하여 보면, 사출 부품 소재로 폴리프로필렌, 나일론, 폴리카보네이트, ABS 소재 등이 사용되며 섬유소재

로 폴리에스테르, 발포 소재로 폴리우레탄 등이 주로 사용되고 있다. 이중 자동차 내외장 사출 성형 부품 소재로 폴리프로필렌 소재가 양적으로 가장 많이 사용되고 있으며, 그 다음 나일론 소재가 사용되고 있다. 자동차 1대당 나일론 소재는 약 15 kg 내외가 사용되며 적용 부품은 주로 엔진 및 사시계 부품에 적용되고 있다. 구체적으로 액셀러레이터 페달, 엔진커버, 쿨링팬 쉬라우드, 연료 필터백 등의 부품에 적용되고 있다. 자동차에 적용되는 재료의 대략적인 사용량은 **그림 1**과 같다.

최근 유럽 바이오플라스틱 협회와 EPNOE(European Polysaccharide Network of Excellence)의 의뢰로 네덜란드 위트레흐트 대학(Utrecht University)에서 발표한 보고 자료에 의하면, 현재 바이오 소재 사업 자체는 소규모이지만, 향후 10년이 지나면 사용량이 급증할 것이라고 예측하고 있으며, 구체적으로 석유추출 소재의 최대 90%를 대체할 수 있을 것이라 예측하고 있다. 구체적으로 2007년 바이오매스 기반 고분자 소재 글로벌 생산량은 36만톤 수준이나, 2015



홍재환
1990~ 1994 포항공과대학교 화학공학과(학사)
1994~ 1996 포항공과대학교 화학공학과(석사)
1996~ 2001 LG화학 기술연구원
2002~ 2005 서울대학교 화학생물공학부(박사)
2005~ 현재 현대자동차 연구개발본부



남병욱
1984~ 1987 서울대학교 공업화학과(학사)
1988~ 1989 서울대학교 공업화학과(석사)
1990~ 1993 서울대학교 공업화학과(박사)
1993~ 2002 SK Energy, 대덕R&D센터 고분자연구소
2008~ Rensselaer Polytechnic Institute (RPI) 화학과 방문교수
2002~ 현재 한국기술교육대학교 응용화학공학과 교수



한도석
1978~ 1985 서울대학교 금속공학과(학사)
1990~ 1992 Univ. of Sheffield(석사)
1996~ 2000 Univ. of Oxford(박사)
1985~ 현재 현대자동차 연구개발본부

The Present Situation and Prediction of Biomass-based Nylon

현대자동차 중앙연구소(Chae-Hwan Hong and Do-Suk Han, Hyundai-Kia Corporate Research & Development Division, 460-30, Sam-dong, Uiwang-si, Gyeonggi-do 437-040, Korea) e-mail: chhongg@hanmail.net

한국기술교육대학교 응용화학공학과(Byeong Uk Nam, Department of Chemical Engineering, Korea University of Technology Education, 307 Gajeon-ri, Byeongcheon-myeon, Cheonan-city, Chungnam 330-708, Korea)

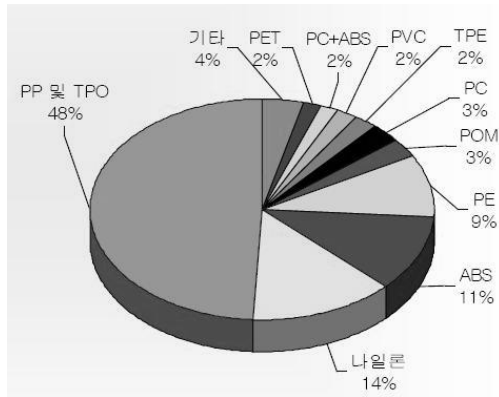


그림 1. 자동차 부품소재에 사용되는 고분자 소재 현황.

년 경에는 약 230만톤 수준으로 증가할 것이라 전망하고 있다. 바이오매스 고분자는 옥수수, 콩, 사탕수수, 목재류 등의 재생 가능한 식물 자원으로부터 화학적 또는 생물학적 방법을 이용하여 제조되는 소재로서 생분해성보다는 이산화탄소 저감 및 폐기물에 의한 환경오염 방지 효과에 중요성이 있다.

바이오매스 고분자 소재 중 상업화가 가장 많이 이루어진 소재는 폴리유산(poly-lactic acid, PLA)으로 미국 NatureWorks LLC가 연간 140,000톤의 폴리유산 레진을 제조하고 있으며 최근 추가 증설이 진행되고 있는 것으로 알려져 있다. 또한, 유럽에서는 토탈석유화학과 갈락틱(Galactic)의 50대 50 출자 벤처 회사인 Futerro에서 연산 1천5톤 파일럿 생산설비를 완성하여 2010년 4월 폴리유산이 생산되고 있으며, 다양한 물성향상 관련 연구가 진행 중이다.²⁻¹¹

한편, 브라질에서는 사탕수수로부터 얻어지는 당 소스로부터 기존 나프타 크랙커로부터 출발하는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 대체하는 바이오 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 브라질 최대 석유화학 회사 브라스켄(Braskem)은 이미 연산 20만톤급 바이오 고밀도폴리에틸렌(HDPE) 공장을 건설 중에 있으며, 최근 노보자임(Novozymes)과 공동 연구를 통하여 바이오 폴리프로필렌 개발 착수를 발표한 바 있다. 다우케미칼은 크리스탈시브와의 협업을 통하여 바이오 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE) 플랜트를 건설 중에 있다. 또한, 솔베이는 6만톤급 폴리비닐클로라이드(PVC) 플랜트를 2011년까지 건설하는 내용을 발표한 바 있다.^{12,13}

바이오매스 기반 나일론 소재의 경우에도 몇 가지 소재의 상업생산이 진행되고 있고 이를 통한 자동차 부품소재 적용 연구개발이 활발히 진행되고 있는 상황이다. 본 고에서는 바이오매스 기반 나일론 소재의 현황과 연구동향을 소개하고자 한다.

2. 나일론 소재 합성 및 특성

2.1 엔지니어링 플라스틱 소재 특징

고분자 소재는 금속이나 세라믹에 비해 경량성, 성형 가공성, 전기 절연성, 착색성, 복합화 특성 등은 우수한 반면, 내열성과 기계적 강도가 부족하여 사용의 제약을 받아 왔다. 이러한 단점을 해결하기 위해 개발된 소재가 엔지니어링 플라스틱 소재이며, 범용 플라스틱 소재로 대체될 수 없었던 구조 재료로서 역할을 일부 수행할 수 있게 되었다. 엔지니어링 플라스틱 소재를 내열성과 용도로 분류하면, 사용량

이 비교적 많은 5대 범용 엔지니어링 플라스틱(폴리카보네이트, 나일론 6, 66, POM, PBT, PET)을 포함하는 일반 엔지니어링 플라스틱과 내열성이 한 단계 더 높은 고기능성 엔지니어링 플라스틱으로 나눌 수 있다. 이러한 구분을 연속 사용 가능한 온도를 중심으로 분류하면 다음과 같다. 엔지니어링 플라스틱은 사용 가능 온도 100도 이상으로, 고기능성 엔지니어링 플라스틱은 사용 가능 온도 150도 이상으로 자동차 및 전기, 전자, IT용 고내열 부품으로 사용되는 소재로 구분할 수 있다.

슈퍼 엔지니어링 플라스틱으로 통칭되는 고기능 엔지니어링 플라스틱은 내열성을 포함한 특수 물성을 강조하여 개발된 소재들로 상대적으로 고가이며, 그 사용량도 불소계 수지 및 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide) (PPS) 수지를 제외하고는 아직 미비한 편이다. 엔지니어링 플라스틱 소재는 대량생산 및 소비의 범용 플라스틱과는 달리 다품종, 소량생산으로 특징지어지는 시장 지향적 고분자 소재이다. 제품화 과정의 특성을 살펴보면, 수지 공급자 주체의 범용 플라스틱과 달리 최종 사용 용도와 필요 특성에 필요한 맞춤형 개발이 주체를 이루고 있다. 범용 플라스틱과 구분되는 엔지니어링 플라스틱의 주요 특성은 넓은 온도 범위에서 기계적 강도가 우수하며, 내약품성, 내후성, 장기 내열성 등이 우수하며 내환경성이 뛰어나고 전기적 특성이 우수하고 난연성을 나타내는 것이 일반적인 특징이다.

대부분의 범용 엔지니어링 플라스틱은 1970년 이전에 상업화가 진행되었으며, 그 이후로는 신규 특수 엔지니어링 플라스틱 개발 및 기존 수지와의 얼로이 연구개발 등이 주로 이루어지고 있다. 자동차, 전기 전자 산업용 소재로서의 꾸준한 성장으로 엔지니어링 플라스틱 세계 시장은 년 평균 5~8%의 꾸준한 성장을 유지하고 있다.

자동차 부품 소재로는 나일론 6 및 66이 대부분 사용되며, 국내 시장에 공급하는 업체는 로디아, 듀폰, 바스프, 코오롱, 한국엔지니어링플라스틱 등이다.

2.2 나일론 합성 및 생산 현황

나일론 소재는 최초의 합성섬유로, 1938년 Dupont사에서 헥사메틸렌디아민(HMDA, hexamethylene diamine)과 아디픽산(AA, adipic acid)의 축중합 제품(polyamide 66, nylon 66)이 그 시초였으며, 이때부터 나일론이라는 상품명은 합성 polyamide를 지칭하는 일반 용어로 사용되고 있다. 대표적인 나일론 수지로는 나일론 66과 함께 카프로락탐을 원료로 합성되는 나일론 6을 들 수 있다. 그 외에도 다양한 원료로부터 지방족 및 내열성 방향족 나일론 등이 상업화되어 있다. 각 소재의 합성 및 특징은 다음과 같다.

2.2.1 나일론 6

ϵ -카프로락탐의 개환중합에 의해 얻어지며 나일론 소재 중 가장 많이 사용되고 있다. 합성 및 컴파운딩 다양한 용도 소재로 변형이 된다. 일반사출 성형용, 중고점도 압출용, 내열, 내후용, 난연용, 고충격용, 내마찰, 내마모용, GF강화(범용, 내열, 고강성, 고충격), 무기필러 강화용 등 다양한 제품이 있다.

바이오 나일론 6 개발 연구 결과물 중 하나로 2005년 Frost JW에 의해 수행된 글루코스 발효를 통하여 라이신을 거쳐 카프로락탐 단량체를 제조하는 연구 결과가 있었다(그림 2). 현재까지 알려진 바로는 기술적으로는 제조가 가능하나 경제성 측면에서 양산성 확보가 어려운 것으로 알려져 있다.¹⁴

2.2.2 나일론 66

헥사메틸렌디아민과 아디픽산을 탈수 축중합하여 얻어진다. 나일론

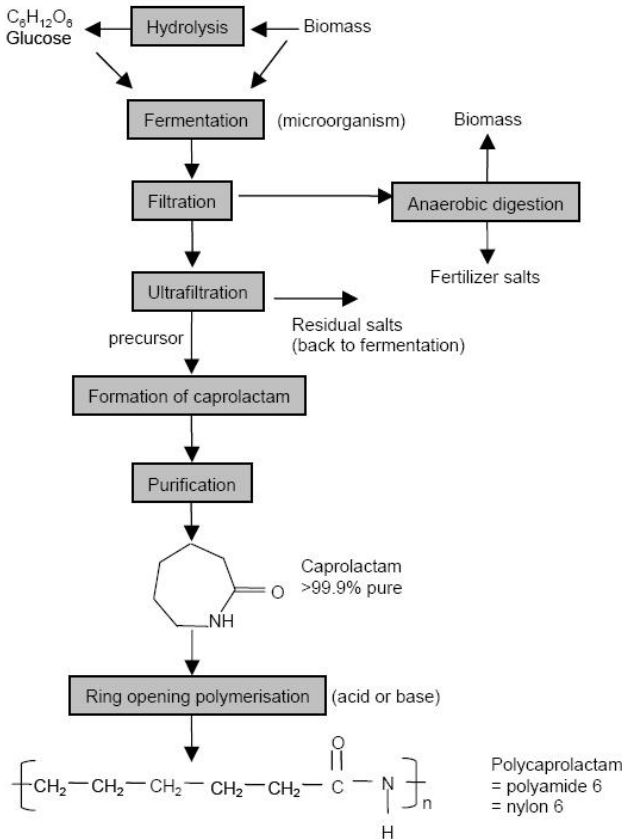


그림 2. 바이오 나일론 6 제조법.

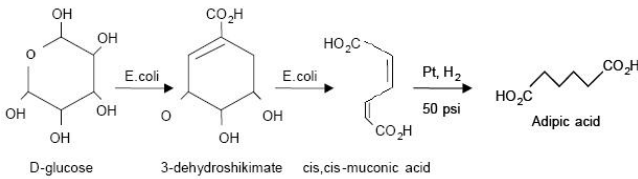


그림 3. 바이오 아디픽산 제조법.

6 다음으로 사용량이 많으며 물성은 전체적으로 나일론 6보다 우수하다. 구체적으로 내열성이 우수하고 자기소화성 특성이 있으며 용점은 약 260 °C 수준이며, 탄성률이 크고 내크리프성 및 기계적 물성이 우수하다. 또한 내마모성 및 내약품성이 우수한 특성을 가지고 있다. 자동차 부품 중에서도 고온특성이 요구되는 부품에 사용이 되는데, 예를 들면 실린더 헤드커버, 라디에이터 엔드 탱크 등의 소재로 사용이 된다.

바이오 나일론 66을 제조하기 위해서는 아디픽산을 바이오 매스 발효로부터 제조할 수가 있어야 하는데, Niu 등에 의하여 연구가 이루어진 바 있다(그림 3). 그러나 아직 R&D 연구 수준에 머물러 있으며 상업화까지는 도달하지 못하는 상황이다.¹⁵

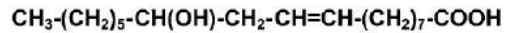
2.2.3 나일론 610

기본적으로 나일론 66과 같은 합성 방법으로 만들어 진다. 원료로는 헥사메틸렌디아민과 세바식산(sebacic acid)이 축중합되어 제조되어 진다. 물성적 특징은 나일론 6과 비교하여 동등한 수준의 용점, 낮은 수분 흡수성 및 높은 충격강도를 나타낸다.

바이오 나일론 610은 캐스터 오일(caster oil)로부터 세바식산 합성이 가능하게 되어 최근 전세계적으로 상업생산이 이루어지고 있다



그림 4. Caster 오일 씨앗.



NaOH, 133 °C, air

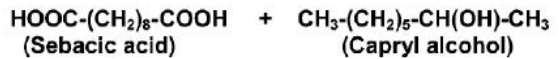


그림 5. Caster 오일로부터 세바식산 합성 경로.

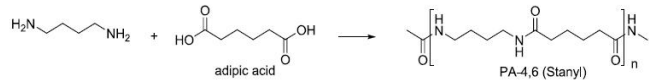
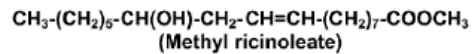
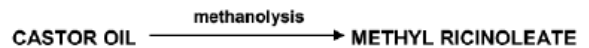


그림 6. 나일론 46 합성 경로.



HEAT

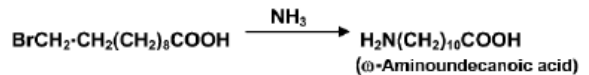
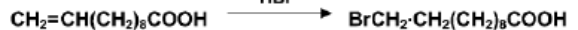
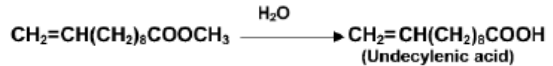
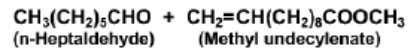


그림 7. 캐스터 오일로부터 나일론 11 원료인 ω-아미노운데카노익산 합성 경로.

(그림 4, 5). 구체적으로 바스프(Ultramid® Balance), 듀폰(Zytel®), 로디아(Technyl® eXten), 도레이(Amilan®) 등에서 자체 브랜드 명을 가지고 상업생산을 하고 있다.

2.2.4 나일론 46

테트라메틸렌디아민과 아디픽산의 축중합에 의해 얻어 진다. 이 소

재는 오래부터 알려져 있었지만, 원료의 테트라메틸렌디아민이 비싸기 때문에 실용화가 되지 못했다. 네덜란드 DSM은 테트라메틸렌디아민을 비교적 싼값으로 합성하는 방법을 고안해 내어 새로운 나일론 STANYL의 개발을 완성하였다(그림 6). STANYL의 특징은 아래와 같다. 용점이 약 300 °C 수준으로 나일론 6보다는 80 °C, 나일론 66보다 40 °C 이상 매우 높으며, 따라서 고온특성이 우수하다. 또한, 내충격성이 크며 기계적 특성 및 내마찰, 내마모성이 우수하다. 자동차 부품소재로도 소량 적용되고 있다. 바이오 나일론 46을 제조하기 위해서는 아디픽산의 바이오 매스로부터 발효 합성되어야 하는 상황으로 상업화까지는 도달하지 못하고 있다.

2.2.5 나일론 11

ω -아미노운데카노익산의 중축합에 의해 얻어진다. 바이오 나일론 11을 제조하는 방법은 캐스티오일로부터 제조하는 방법이 있으며, 이 기술을 바탕으로 Arkema에서 Rilsan® 이라는 상품명으로 상업화하였다(그림 7).

3. 바이오 나일론 소재 개발 연구 및 자동차 부품 응용

3.1 국내 산업계 동향

현재 국내에서는 정부과제를 중심으로 바이오 매스 기반 나일론 소재가 개발중인데, 크게 두가지 소재 개발이 진행중이다. 첫째, 바이오 매스로부터 발효 공정을 통하여 제조되는 글루탐산으로부터 감마-아미노부틸산으로 변형을 거친 후 생성되는 2-피롤리돈 단량체로 사용하여 중합하는 나일론 4 소재 개발이 진행중이다(그림 8).

감마-아미노부틸산은 세계적으로 1980년대 식품소재로 일부 사용이 되다 2000년 경부터 대규모 시장을 형성한 소재이다. 나일론-4 소재의 특징은 유리전이온도가 약 150 °C 이상, 용융온도가 265 °C 이상으로 기존 나일론 6 및 66 대비 우수한 열적 특성을 보일 것으로 예측된다. 이러한 물성적 우수성으로 인하여 나일론 6 및 66의 적용분야인 파이버, 카펫, 전기전자, 자동차 부품소재로서 확대 적용이 가능할 것으로 예측된다. 특히, 자동차 부품소재로 사용되는 나일론 6 및 66을 동시에 대체 가능할 수 있는 물성 특성을 가지고 있고, 100% 바이오 매스 기반 소재이기 때문에 현재 해외 경쟁사들이 상업화한 소재 대비 탄소 저감 효과가 매우 높은 소재로 판단된다. 그러나 이 소재

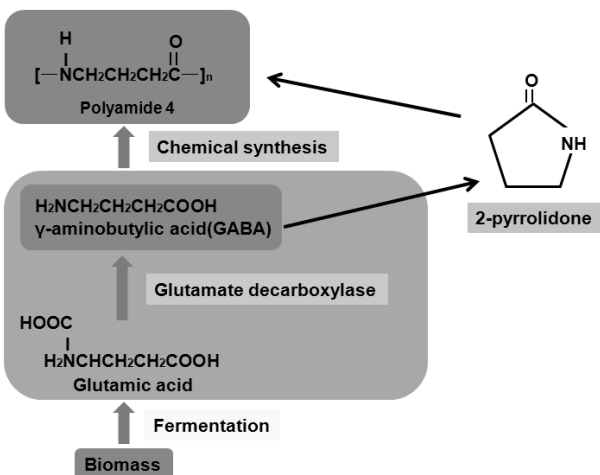


그림 8. 바이오 나일론 4 제조 경로.

의 용융 온도가 고분자 분해온도와 근접하여 가공상 어려움이 예상되며, 이를 해결하기 위해서는 다른 단량체와의 공중합을 통한 용융온도 조절 기술 개발이 필요할 것으로 예측된다.

둘째, 목질계 바이오 매스로부터 당화 및 발효공정을 거쳐 얻어지는 1,4-디아미노부탄(diaminobutane)과 테레프탈릭산의 축중합 반응을 통하여 나일론 4T 제조 연구개발이 진행중이다. 2009년 우리나라에서는 약 318만³의 원목이 생산되었는데 원목을 생산할 때 발생하는 나뭇가지류 및 산림 폐목재 수량이 원목 생산량의 1/3에 달하는 약 100만³에 육박하지만 비용상의 이유 등으로 인하여 거의 활용되지 못하고 있는 실정이다. 목질계 바이오 매스로부터 셀룰로오스 추출 및 당화공정을 거쳐 나일론 중합 단량체를 얻는 방법은 미래 석유고갈 사회를 대비한 매우 의미있는 연구로 판단이 된다. 물성적 측면에서 나일론 4T 소재는 용융점 300 °C 수준의 고내열 특성을 보유하기 때문에 상업화에 성공할 시 자동차 소재 외 전기전자 부품 소재로 적용이 가능할 것으로 예측된다.

3.2 해외 자동차 부품소재 적용 사례

현재 바이오 나일론 합성에 관한 연구 및 상업화 연구가 진행되는 초기 단계이기 때문에 자동차 부품 소재로 바이오 나일론 소재가 광범위하게 적용되는 상황은 아니고, 일부 부품에 적용 시도가 진행되는 수준이다.

이러한 시도 가운데 첫 번째 사례는 나일론 610이다. 앞서 언급한 바와 같이 캐스티오일로부터 바이오 레진을 제조하는 방법이 완성되어 글로벌 메이커의 상업화 기술이 성공한 상황이다. 이를 바탕으로 일본 덴소에서 듀폰 바이오 나일론 610 레진을 사용하여 라디에이터 탱크 소재로 2009년 적용한 바 있다(그림 9).¹⁶

또, 하나의 사례는 독일 다임러 및 마스프, Mann-Hummel의 공동연구를 통하여 자동차 에어필터 하우징에 바이오 나일론 610을 2009년 적용한 바 있다(그림 10).¹⁷



그림 9. 덴소(日)에서 출시한 바이오 나일론 610 소재가 적용된 라디에이터 탱크.



그림 10. Mann-Hummel에서 출시한 바이오 나일론 610 소재가 적용된 에어필터 하우징.

4. 결론

전지구적 차원에서 바이오 고분자 소재를 산업적으로 적용하는 것은 꼭 필요한 과제 중 하나이다. 현 단계에서 석유계 소재에 비하여 경제성 측면의 열세 및 기술개발 완성도 측면에서 열세의 수준이나 향후 지속적 연구개발이 이루어지는 경우 산업적으로 파급효과가 매우 클 것으로 예상된다.

국내에서도 바이오 나일론 기술개발이 진행 중이며 식물자원으로부터 당 성분 추출, 발효기술, 중합기술 및 성형기술 개발이 협력적으로 진행되는 경우 향후 3~4년 내에 상업제품이 출시될 것으로 예상된다.

참고문헌

1. J. Regalbuto, *Science*, **325**, 822 (2009)
2. J. Lunt, *Polym. Degrad. Stabil.*, **59**, 145 (1998).
3. R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, *Adv. Mater.*, **12**, 1841 (2000).
4. R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, and S. N. Upadhyay, *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.*, **45**, 325 (2005).
5. D. W. Farrington, J. Runt, S. Davies, and R. S. Blackburn, "Poly(lactic acid) fibers", in *Biodegradable and Sustainable Fibres*, Woodhead Publishing Ltd., 2005.
6. E. T. H. Vink, K. R. Rabago, D. A. Glassner, and P. R. Gruber, *Polym. Degrad. Stabil.*, **80**, 403 (2003).
7. <http://www.natureworkslc.com/>.
8. R. A. Richard and B. Kalra, *Science*, **297**, 803 (2002).
9. S. Singh and S. S. Ray, *J. Nanosci. Nanotech.*, **7**, 2596 (2007).
10. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, and K. Ueda, *Chem. Mater.*, **12**, 1456 (2003).
11. L. Jiang, J. Zhang, and M. P. Wolcott, *Polymer*, **48**, 7632 (2007).
12. www.braskem.com.
13. www.solvay.com.
14. J. W. Frost, WO2005123669 (2005).
15. W. Niu, *Biotechnology Progress*, **18**, 201 (2002).
16. www.denso.co.jp.
17. www.mann-hummel.com.