

올레핀계 분해성수지의 미생물 분해성

한국과학기술정보연구원
전문연구위원 차성기
(chapc@reseat.re.kr)

1. 머리말

- 플라스틱은 사용량이 많은 만큼 폐기물의 발생으로 환경오염의 한 원인이 되고 있으므로, 대안으로 식물성분을 원료로 한 폴리유산 같은 생분해성 플라스틱이 개발되고 있다. 그러나 원료인 식물의 생육을 위한 비료 생산에 에너지를 소비하고 있어서 전체적인 탄소순환은 목표한 대로 효과를 얻지 못하고 있다.
- 일본에서는 저렴한 비용과 보존 안정성이 좋은 범용 플라스틱의 특성을 유지하면서 생분해가 가능한 플라스틱으로서, 첨가제인 분해촉진제를 넣어 일정한 조건에서 저분자로 변하는 폴리에틸렌을 개발하였고 JIS 및 ISO규격에 따른 분해성 평가시험에서 미생물에 의해 물과 이산화탄소로 분해되는 것을 확인하였다.

2. 범용수지 기반의 분해성 수지

- 분해성 수지는 폴리에틸렌과 전분(녹말)의 계통에 첨가제를 섞어서 균일하게 혼합시킨 것으로, 전분의 양은 강도와 분해성의 균형에 따라 자유롭게 할 수 있다. 여기서는 약 20%의 배합률로 검토하였으며, 이 분해성 조사에서 전분은 분해되나 폴리에틸렌은 분해되지 않았다.
 - 따라서 폴리에틸렌의 분해를 위해서 천이금속염과 지방산이 주성분인 분해촉진제를 첨가하였으며, 이는 천이금속 화합물인 촉매가 라디칼(radical)을 발생시켜서 폴리에틸렌 주 체인의 분해(산화환원반응)를 촉진시킨다. 이를 위해 시판중인 분해촉진제 가운데 분해특성과 비용 및 입수의 용이성 등을 검토하여 선정하였다.
- 폴리에틸렌 범용수지의 분해기구는 열과 자외선 등의 빛에 의해 수지

성분이 저분자량으로 변하고 동시에 미생물에 의해 전분이 분해되면서 수지가 다공화(多孔化)하며 표면적이 증가하는 제1단계와 저분자량으로 변한 범용수지 성분이 미생물에 의해 분해되는 제2단계가 있다.

3. 분해성 평가(1단계 분해)

- 분해촉진제가 범용수지에 미치는 영향을 검증하기 위해 80℃의 가열시험과 자외선 조사시험을 실시한 결과, 자외선으로 파단신도(破斷伸度)가 낮아졌으며, 첨가량이 증가할수록 파단신도가 저하하는 시간이 빨라졌다.
- 시편이 열화하면 저분자량으로 변하는지 확인하기 위해 분해촉진제를 1% 넣어서 GPC(Gel Permeation Chromatography)로 분자량의 분포를 측정했더니, 가열온도가 높을수록 가열시간이 길수록 저분자량으로 변하고 있었다.
 - 따라서 분해촉진제의 첨가량을 조정하여 열화 및 붕괴속도를 조절할 수 있으므로, 최종 분해속도를 조정할 수 있는 분해성 수지를 만들 수 있다.

4. 분해성 평가(제 2단계 분해)

- 지중 매설에 의한 미생물 분해성 평가
 - SEM(Scanning Electron Microscope : 주사전자현미경)에 의한 관찰
 - 두께 25미크론의 시편을 4개월간 지중에 매설한 결과, 표면에 광범위하게 미생물이 증식되어 있으나 표면에 현저한 결손이나 분해 흔적인 보디마크(body mark)는 없었다.
 - 그러나 80℃에서 90일간 가열처리한 시편은 표면에 광범위하게 구멍과 깊은 결손이 생겼고 미생물의 증식을 확인하여 보디마크가 관찰됨으로서, 가열처리하면 폴리에틸렌 성분이 저분자량으로 변하고 이 저분자량의 폴리에틸렌 성분이 미생물에 의해 분해되고 있음을 보여 주고 있다.
 - 현미경 푸리에 변환 적외분광 광도계(FT-IR)의 분석
 - 폴리에틸렌이 열화하면 1,800~1,600cm⁻¹ 근처에서 카르보닐기(carbonyl)

의 흡수피크가 감소하는 경향이므로 이를 폴리에틸렌의 분해지표로 하여, FT-IR에 의해서 저분자량의 폴리에틸렌이 분해하는 과정의 구조변화를 비교하였다.

- $3,300\text{cm}^{-1}$ 및 $1,020\text{cm}^{-1}$ 근처에서는 처리하지 않은 시편이나 가열처리한 시편이나 모두 매설 후 감소했으나, $1,710\text{cm}^{-1}$ 근처에서는 가열처리한 시편에서 케톤형 카르보닐에 의한 흡수가 크게 감소하고 있으므로 가열처리한 경우 분해가 더욱 현저하게 발생하였다.

○ 미생물 분해시험 결과-1

- ISO 14855에 따라 미생물 산화분해 측정장치(MODA)를 이용하여 58°C 의 호기성 콤포스트(compost) 조건에 필름시편을 80°C 에서 90일간 가열처리하여 투입해서 발생하는 이산화탄소를 정량하여 분해정도를 구하였다.
- MODA 시험의 결과, 52일 후의 분해율은 32%였고 82일 후의 분해율은 37%에 도달하였다. 또 MODA 시험의 52일후 잔존성분을 가열된 크실렌으로 추출하여 시험전의 폴리에틸렌성분과 합해서 분자량의 분포를 측정된 결과, 중량평균 분자량을 수(數)평균 분자량으로 나눈 Q 값이 감소하여 분자량의 분포도 좁아지고 있어서, 폴리에틸렌 성분이 분해되고 있는 것이 밝혀졌다.

○ 미생물 분해시험 결과-2

- ISO 14851에 따라 시편을 배양액에 넣어 분해시키면 이산화탄소가 발생하고 이를 흡수하면 밀폐계통에서 감압되므로 보충하기 위한 산소를 공급하게 되는데, 공급되는 산소를 측정함으로써 분해도를 구하는 시험을 실시하였다.
- 필름시편은 80°C 로 9일간, 80°C 로 1개월간 가열처리한 것 그리고 처리하지 않은 것의 3가지로 시험한 결과, 가열처리 시간이 길수록 많은 산소를 소비하였고, 폴리에틸렌 성분의 분해에 산소소비량이 더 많아서, 저분자량으로 변한 폴리에틸렌이 전분이나 첨가제보다 우선하여 미생물에 분해되는 것을 보여주고 있다.

○ 토양균에 의한 범용수지의 분해성 평가

- 폴리에틸렌을 선택적으로 분해하는 YK 토양균을 이용하여 시편 위에서 30일간 배양해서, 80℃ 및 9일간 가열처리한 시료를 GPC로 측정 한 결과, 토양균에 의해 저분자량의 폴리에틸렌 성분이 분해되었다.
- YK 토양균은 일반토양에는 없으나, 폴리에틸렌을 선택적으로 분해하므로, 콤포스트 처리기에 사용할 수 있다고 본다.

5. 맺음말

- 저렴한 범용수지인 폴리에틸렌에 분해촉진제와 전분 기타 첨가제를 배합하여 미생물에 의해 분해되는 분해성 수지를 개발하였다.
- 열화나 붕괴 등 제1단계 분해에서는 분해촉진제의 작용으로 열과 자외선에 의해 수지성분이 저분자량으로 변하고 미생물에 의해 전분성분의 분해가 일어나며, 제2단계 분해에서는 저분자량으로 변한 수지성분이 미생물의 작용에 의해서 물과 이산화탄소로 분해되었다.

출처 : 宮田裕幸, “オレフィン系分解性樹脂デグラレックスの微生物分解性”, 「ファインケミカル(日本)」, 36(2), 2007, pp.13~20

◁ 전문가 제언 ▷

- 생분해성 플라스틱은 미생물에 의해 물과 탄산가스로 분해되어 식품 포장이나 농업용 필름, 쓰레기봉투에 많이 사용되는데, 수지에 전분이나 지방족 폴리에스테르를 사용하며, 전분을 사용하면 가격이 저렴하고 분해성은 뛰어나지만 강도가 약한 문제가 있고, 지방족 폴리에스테르는 강도가 높고 가공성은 좋지만 가격이 비싼 단점이 있다.
- 생분해성 플라스틱의 수요는 세계 시장의 약 반을 차지하는 미국의 경우 2010년에 6억 달러에 달하여 매년 17% 증가를 예상하고 있으며, 생분해성 고분자도 매년 20% 증가가 예상되어 생분해성 고분자(bio polymer)의 성능이 다양한 중합반응과 혼합 기술로 응용 분야가 넓다.
- 그러나 값싼 생분해성 플라스틱의 제조 연구도 활발해서 지방족 폴리에스테르 같이 생분해성을 가지려면 아직도 제조가격이 비싸고 물리적 특성이 상업적 분야에 이용하기 쉽지 않은 문제가 있으나, 증량제의 비율을 높여서 가격을 낮출 수 있는 제조공정도 개발 중이다.
- 이 글에서는 값싼 원료로서 전분을 이용하여 분해촉진제를 혼합시킨 범용 분해성수지의 개발을 소개하고 있는데, 분해성수지의 용도에 따라서는 물성, 가공성 그리고 가격 경쟁력이 가장 중요하다는 점에서 주목되고 있다.
- 폐플라스틱의 소각처리 시엔 다이옥신류 등 공해물질이 배출되지만 지중에서 생분해된다면 공해 감소에 크게 도움이 될 것이므로, 국내 화학업체들도 고분자 플라스틱을 저분자 화합물로 전환시켜 생분해성 플라스틱을 개발하고 이미 일회용 주사기, 식품포장재, 종량제 쓰레기봉투 등이 생산되고 있다.
- 무엇보다도 환경친화적이고 가격경쟁력이 있는 원료를 사용한 생분해성 플라스틱은 새로운 블루 오션으로서 연구개발의 성과가 바로 얻어진다는 점에서 집중 육성해야 할 분야로 보고 싶다.