JOURNAL OF KOREA SOCIETY OF PACKAGING
SCIENCE & TECHNOLOGY. Vol. 14, No. 2 81~88 (2008)

광분해성 플라스틱의 패키징 소재의 고찰과 적용

장시훈 · 유영선* · 이윤석 · 김재능 · 박수일†
연세대학교 패키징학과, *(주)이앤포레코

A Review on Photodegradable Plastics as a Packaging Material

Si Hoon Jang, Young Sun You*, Youn Suk Lee, Jai Neung Kim and Su Il Park†

Department of Packaging, Yonsei University
**ENForECO Co., LTD.*

Abstract There are increasing public concerns that the disposal of most synthetic carbon-based plastics is a great threat to the environment. These have led to intensive research and development of degradable plastics, such as biodegradable plastics, photodegradable plastics, and multi-degradable plastics. Although these degradable plastics may not completely replace common synthetic plastics, these minimize environmental impacts caused by non degradable plastics. Photodegradable plastics are synthetic polymers into which have been incorporated copolymers or light-sensitive additives to weaken the structural bonds in polymer chains when exposed to UV radiation. A better understanding of photodegradable plastics, which also play an important role in the degradation of multi-degradable plastics, will expand the usage of degradable plastics. The aim of present article is to review the formation, degradation mechanism and properties of photodegradable plastics.

Keywords : degradable, photodegradable, plastics, degradation mechanism

서 론

급속한 소비문화의 발달은 생활에서의 편리성 추구와 함께 환경오염에 대한 새로운 문제점을 지속적으로 증가시키고 있다. 이 중 하나가 산업 전 분야에 걸쳐서 사용되고 있는 플라스틱의 사용 후 폐기 문제로, 플라스틱 폐기물은 환경오염의 가장 큰 오염원 중 하나로 인식되고 있는 상황이다. 일반적으로 플라스틱 폴리머는 가공성과 기능성이 우수하여 포장재로서 매우 광범위하게 사용되고 있고 사용량도 증가되고 있는 반면에, 난분해성으로 재활용되지 않을 경우 심각한 환경오염을 초래하는 원인이 되고 있다. 따라서 전 세계적으로 사용 후에 붕괴, 혹은 분해되어 자연의 순환계로 돌아감으로써 환경오염을 일으키지 않거나, 최소화시킬 수 있는 분해성 폴리머에 대한 필요성과 사회적 요구가 급격히 증가하고 있으며, 미국, 일본, 및 유럽의 일부 선진국에서는 분해되지 않는 플라스틱에 대한 사용규제를 실행하고 있다(김정수, 2001). 이러한 플라스틱 폐기물을 해결하기 위한 방법 중에 하나가 플라스틱의 가공성, 내구성, 기계적 성질을 유지하면서 자연계에서 분해가 빠르게 진행되어 환경오염을 최소화할 수 있는 분해성 플라스틱을 제조하여 이용하는 것이다.

KSM ISO 472 플라스틱 용어 정의에 따르면, 분해성 플라스틱(degradable plastics)이란 ‘특정 환경 조건하에서 상당한 화학적 구조 변화를 진행하여 그 플라스틱과 그 분류를 결정하는 기간 중의 용도에 적절한 표준 시험 방법에 따라 측정하였을 때 달라질 수 있는 어떤 성질에서의 손실을 초래하도록 설계된 플라스틱’으로 설명하고 있다. 또한 분해성 플라스틱은 생분해성(biodegradable)과 광분해성(photo degradable)으로 크게 나눌 수 있는데, 생분해성 플라스틱은 박테리아, 곰팡이 및 조류와 같이 자연히 발생하는 미생물의 작용에 의한 분해과정을 통해 생기는 저분자량 단편으로 되는 분해성 플라스틱을 의미하며, 광분해 플라스틱은 자연 주광(natural daylight)의 작용에 의해 분해가 일어나는 분해성 플라스틱으로 정의하고 있다. 이 외에도 가수 분해에 의해 분해가 일어나는 가수 분해 분해성(hydrolytically-degradable) 플라스틱과 분해가 산화에 의해 일어나는 산화 분해성(oxidatively-degradable) 플라스틱으로 구분할 수 있다. 이러한 분해성 플라스틱의 분해 기작 중

†Corresponding Author : Su-il Park
Department of Packaging, Yonsei University, 234, Maeji, Heungup, Wonju, Kangwon-do, 220-710, Korea
E-mail : <parks@yonsei.ac.kr>

2가지 이상이 복합되어 분해가 발생되는 경우 복합분해성(multi-degradable) 플라스틱이라고 말할 수 있다. 복합분해는 광분해, 생분해, 미생물분해 등이 단계적 또는 복합적으로 일어나는 것을 말하는데 일반적으로 복합분해는 상호보완적으로 일어난다(정명수 등, 2003).

광분해성 플라스틱은 태양광선의 자외선 에너지에 의하여 고분자 고리가 끊어질 수 있는 플라스틱 구조를 형성하도록 제조된 플라스틱이다. 광분해성 플라스틱은 1940년대에 독일과 미국에서 상업적 개발이 시작되어, 70~80년대를 통해 노상에 버려지는 쓰레기(litter) 문제의 해소 및 폐기물 감량화를 위한 개발이 중점적으로 이루어졌다(Scott과 Gilead, 1995; Klemchuk, 1990). 90년대 이후 매립시의 난분해성과 적용 형태의 제한성 등의 이유로 광분해성 자체만을 부여하는 포장재로의 연구는 활발하지 못한 상황으로 복합분해성 플라스틱의 분해기작의 일부로 광분해성을 이용한 포장재 개발이 주로 이루어지고 있다. 한 가지 분해성으로는 분해속도 조절, 폴리머 강도, 내구성 등을 조절하기 어려워 복합분해성 플라스틱에 대한 관심 및 상업적 개발이 증가할 전망이다(유영선, 2007). 광분해성은 복합분해성의 분해속도를 조절하는 등의 중요한 역할을 담당하며, 단지 빛을 차단함으로서 플라스틱의 기본 물성을 계속 유지할 수 있는 장점 등을 가지고 있어, 광분해성 단독으로 환경친화적 분해성 플라스틱의 제조가 가능하다. 본 리뷰는 이러한 광분해성 플라스틱의 종류, 제조 방법, 분해기작 및 특징을 학술적으로 고찰하여, 복합분해성 플라스틱 및 광분해성 플라스틱에 대한 이해를 돕고자 한다.

본 론

1. 플라스틱의 광분해

기본적으로 무색의 플라스틱은 구조상 빛 흡수가 어려워 광분해성을 가지기가 힘들다. 이러한 플라스틱의 구조에 광화학 반응에 필요한 에너지를 흡수할 수 있는 관능기 또는 발색단(chromophore)을 중합하거나 첨가제를 이용하여 광분해성을 부과하는 것이 광분해성 플라스틱을 제조하는 기본원리이다. 광분해 플라스틱이란 기본적으로 광산화(photo-oxidation) 또는 케톤 광분해(ketone photolysis) 등의 형태로 빛에 의해 분해되는 플라스틱을 말하며 태양광선의 자외선 에너지에 의하여 폴리머 고리가 끊어져 폴리머의 물리적 성질이 저하되고 궁극적으로 분자량이 낮아지게 되어 분해되는 것으로 정의 될 수 있다.

광분해 반응의 첫 번째 단계인 광흡수를 위해서는 특별한 관능기, 즉 발색단(chromophore)이 폴리머에 포함되어야 한다. 발색단이란 주로 자외선을 포함한 빛을 흡수하는 원자 또는 원자단을 말하는 것으로 사전적 의미로 색소의 발색의 원인이 되는 유기화합물에 포함된 원자단으로서 불포화 결합을 함유하고 있어 사슬 위에서 자유롭게 움직이는 파이(π)전자가 에너지를 흡수하여 들뜨면서 색이 나타나게 되는 것을 의미한다. 이를테면, 아조기(-N = N-), 카르보닐기(> C = O), 니트로소기나 탄소-탄소 이중결합, C=N기, 아족시기 등이 있으며, 발색단의 기가 복수일 경우에 발색하는 힘이 강하게 나타난다고 알려져 있다. 실용상 폴리머의 광분해는 지구표면에 도달하는 햇빛 중에서 290~400 nm 파장영역의 자외선이 흡수되는 발색단을 함유할 경우에 일어나게 되는데 이러한 발색단이 분자 내에 없는 경우가 대부분이어서 대부분의 폴리머는 구조상 자외선에 민감하지 않고 흡수할 수 없다. 하지만 폴리머 구조의 불균일성 또는 불순물이 함유되어 있어서 사실상 일반 폴리머에서도 광분해가 일어나게 되며 특히 과산화물 구조나 카르보닐 구조가 있는 경우에는 광분해가 더 빠르게 일어나게 된다(김정호, 1996; 안광덕, 1992).

폴리머는 궁극적으로 주사슬의 분열, 교차결합, 불포화 그리고 작은 분자 파편의 형태를 따르는 자유 라디칼(free radical) 반응이 따르게 되어 광분해 반응이 발생한다고 설명될 수 있다 (Fox, 1967). 플라스틱의 광산화(photo-oxidation)는 열에 의한 산화분해반응과 유사한 반응기작을 통해 발생한다. 발색단의 광흡수에 의한 자유 라디칼이 생성되는 광개시 단계(initiation)와 산화 반응이 반복적으로 일어나는 성장 단계 (propagation) 및 생성물의 재결합에 의한 종결단계(termination)를 거쳐 일어난다. 태양빛에 장시간 노출되었을 때 대부분의 열가소성 플라스틱은 이러한 광산화에 영향을 받아 결국은 본연의 물리적 성질을 잃을 수 있다고 보고되어 졌다(Klemchuk, 1990). 케톤 광분해(ketone photolysis)는 플라스틱의 분해에 관여하는 다른 하나의 중요한 기작이다. 원료 고분자에 존재하거나 가공중의 산화반응 및 광산화반응으로 폴리머 주사슬 내에 생성된 카보닐 그룹(케톤)은 빛에너지로부터 광자(photons)을 흡수해 Norrish type I 및 Norrish type II 반응을 거쳐 광분해를 일으킨다. 이러한 광산화분해반응(photooxidative degradation)에 대한 내용은 기존 논문에서 상세한 리뷰가 이루어졌다(안광덕, 1992; Scott, 1990; Klemchuk, 1990, Singh과 Sharma, 2008).

광분해성 플라스틱을 만드는 방법은 크게 2가지로 나눌 수 있다(Fig. 1). 첫 번째가 카르보닐공중합체(Carbonyl copolymers)로 빛에 의해서 쉽게 분자 사슬의 분열(cleavage)이 일어나기 쉬운 구조의 폴리머를 제조하는 기술이고, 두 번째가 광분해 첨가형으로 빛에 의해 라디칼이 만들어질 수 있는 구조를 갖춘 첨가제를 사용하여 플라스틱에 분해성을 갖게 하는 방법이다. 이러한 제조방법을 적용함으로써 폴리머는 광분해 반응이 일어나기 용이한 구조로 형성되어 분해 반응의 진행에 따라서 빛을 흡수하고 분해가 이루어지는 반응은 가속화되게 된다(강태규 등, 1994; 김정호, 1996).

플라스틱의 분해속도는 소재의 취약한 연결 부분뿐만 아

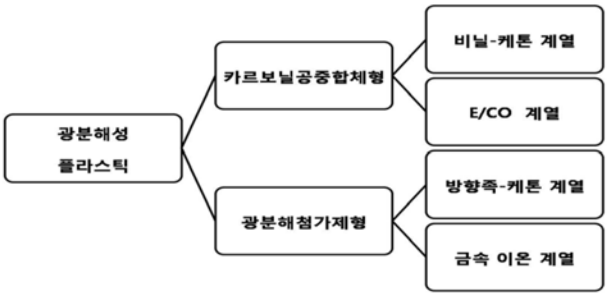

Fig. 1. Tree map of photodegradation plastics

니라 주변 환경의 영향을 받는다. 플라스틱이 분해되는 첫 번째 단계가 폴리머가 태양광을 흡수하는 것이다. 광분해 반응에 있어서 온도와 습도 등 주변 환경 또한 중요한 요소이다. 온도와 습도가 가장 높은 여름철에 폴리에틸렌 폴리머의 물리적 특성(인장강도, 신장률)이 가장 많은 변화하며, 온도와 습도 또한 폴리머의 분해에 있어 상당 부분 영향을 미친다는 것을 보여준다(Omichi와 Hagiwara, 1981). 플라스틱 분해의 주변 환경인 온도와 습도는 UV 흐름에도 영향을 줄 수 있는데 이는 기후적으로 온도와 습도의 비율이 올라갈수록 UV 조사도 같이 증가하기 때문이다(Singh과 Sharma, 2008).

2. 광분해 플라스틱의 제조

1) 카르보닐공중합체 (Carbonyl copolymers)

카르보닐공중합체는 폴리머 주사슬 내에 카르보닐기 (> C = O)를 포함한다. 폴리머에 관능기를 도입하게 되면 광분해성을 더 촉진시킬 수 있는데 이러한 관능기 중 자연환경에서 광분해되기 쉬운 관능기는 > C = O, -HC = CH-, -O-, -N = N-, -NH-NH- 등이 있으며 카르보닐기가 특히 많이 사용되고 있다(김정호, 1997). 폴리머 고리 안에서 카르보닐기가 주로 광분해를 일으키게 되는 대표적인 형태로 일산화탄소 공중합체 (E/CO; Ethylene-carbon monoxide copolymers)와 비닐케톤(vinyl-ketone)계 공중합체가 있다.

E/CO 계열은 일반적으로 에틸렌 모노머와 일산화탄소 (CO)를 공중합시켜 제조한다. 1941년에 독일 Bayer사에서 발명되었고 Dupont사에서 기술을 완성시켜 1950년에 미국 특허를 취득하여 상업적인 제조가 이루어 졌다(Klemchuk, 1990). E/CO는 LDPE 제조에 이용되는 중합 기술을 응용한 고압 공중합법에 의해 상업적으로 제조 가능한데, 압출을 위한 E/CO수지는 일반적으로 0.5~4.0 wt%의 CO를 함유하고 용융지수는 05~1.5 g/10min 정도로 제조된다(Scott과 Gilead, 1995). 포장재로 적용할 경우는 약 1%의 일산화탄소가 함유된 E/CO 광분해성 필름이 주로 제조되었고, Dow, DuPont, Union Carbide 등에서 초기 제품화되었다. 분해속도는 폴리머 내에 중합된 일산화탄소 양에 따라 조절할 수 있는데, 일산화탄소의 양이 증가할수록 더 빠르게 광분해가 이루어 진다. 식품 포장의 적용에 있어서 그 함량이 문제를 야기할 수도 있다(Klemchuk, 1990). 그러나 에틸렌 · 일산화탄소공중합체는 반응속도가 빠르며 안정성을 가지고 있어서 선호되고 있으며 이러한 계열의 공중합체는 중합이 쉽게 이루어질 수 있기 때문에 특별한 공정이 필요치 않다(이두원, 1994).

비닐-케톤계 공중합형은 methyl vinyl ketone(MVK), phenyl vinyl ketone(PVK), methyl isopropenyl ketone(MIPK) 등의 비닐케톤과 ethylene, styrene, methylacrylate, vinyl chloride 등의 공중합을 통해 얻어진다. 이러한 공중합체는 측쇄에 케톤기가 함유되어 광반응성이 부여되는 구조이다. 이 공중합형은 도입하는 케톤 그룹의 안정성이 중요한 부분이다. 케톤기를 포함하고 있는 유기화합물 자체에 자유라디칼 촉매를 이용하여서 중합반응을 일으키게 되면 궁극적으로 케톤기가 폴리머의 측쇄에 붙여진 형태를 이루게 되는데 이 같은 방법도 폴리머에 광분해성을 부여하는 방법이라고 할 수 있다. 보통 이것은 methyl vinyl ketone monomr를 사용하여 제조하며 이러한 형태에 대한 예로서 C = O기를 가진 polyethylene의 구조를 들 수 있다(강태규 등, 1994; 안광덕, 1992). Eco Plastics사에서 폴리에틸렌 필름에 첨가할 수 있는 마스터배치인 에틸렌케톤공중합체 (Ecolyte; ethylene ketone copolymer)을 개발하였는데 PE, PP, PS 등의 범용플라스틱과 혼합이 가능하고, 주로 농업용 멀칭필름으로 사용되고 있다(대택선차랑, 1993). 이러한 광분해성 플라스틱들은 대량생산으로 인하여 저가격을 가질 수 있는 장점을 가지고 있지만 반면에 상황이나 적용에 따라 변형이 어려운 단점을 가지고 있다(이두원, 1994).

2) 광분해첨가제형 (photosensitizer addition)

폴리머에 광분해성을 부여하는 또 다른 방법으로서 폴리머에 광증감제나, 금속 화합물을 사용하여 자체적으로 분해성을 가지고 있지 않는 폴리머에 광산화를 유도함으로서 폴리머가 광분해 반응을 할 수 있도록 하는 방법이다. 광증감제나 감광성 금속 화합물이 폴리머에 첨가되게 되면 자유라디칼의 발생, 에너지 이동, 접촉작용, 촉매작용 등이 일어나기 쉬운 구조로 변화가 생겨 폴리머의 광분해가 쉽게 이루어질 수 있게 한다(안광덕, 1992).

방향족 케톤류는 플라스틱에 광분해성을 부여하는 우수한 광증감제로 알려져 있다. 아세토페논, 벤조페논, 안트라퀴논 등의 방향족 케톤류를 들 수 있다. 벤조페논류를 예로들면 광여기 상태 (photoexcited state)에서는 diradical로 존재하여 폴리머 구조의 수소를 추출하여 폴리머의 광산화를 개시한다(Klemchuk, 1990). 일반적으로 방향족 화합물이나 그 유도체들은 자체적으로 안정성을 가지고 있어서 분자구조에서는 쉽게 파괴되지 않으며 미생물에 의한 손상이 어렵다고 알려져 있다(이두원, 1994).

감광성 금속화합물은 다양한 조합으로 발전하여 플라스틱의 열화반응에 참여하여 촉진 또는 방지를 하여 플라스틱의 분해성 조절에 이용된다. 첨가제는 철, 니켈, 코발트 등의 전이금속화합물, 금속염, organometallic compound, Polynuclear aromatic 화합물 등이 전반적으로 이용되고 있는 예다. 이 같은 플라스틱의 분해 첨가제들은 대체로 중금속류이거나 인 혹은 유기 금속복합체를 포함하고 있으며 또한 이러한 첨가제 중에서 수용성을 가지고 있는 물질들도 있기 때문에 폴리머와 첨가제를 잘 고려하여 사용량과 그 효능에 따라서 적합한 것을 선택하고 특히 안정성 측면을 고려하여 사용해야 된다(김정호, 1996; 이두원, 1994). 이러한 첨가제들은 특히 폴리에틸렌 필름에 많이 사용되고 있는데 철이나 니켈의 함유량에 따라서 광분해반응에 상당한 영향을 주며 니켈 혼합물은 광안정제로 그리고 철 혼합물은 광증감제로서 역할을 하고 있다(Klemchuk, 1990).

감광성 첨가제형 폴리머의 제조가 카르보닐기 함유 감광성 폴리머보다 경제적인 면에서 유리한 점을 가지고 있기 때문에 연구나 개발이 더 활발히 이루어져왔다고 할 수 있다(안광덕, 1992). 공중합형이 적용에 있어서의 여러 변수에 대한 변경 및 적응이 어려운 반면에 첨가제형은 공중합형과 거의 비슷한 가격으로 비교적 더 많은 상황과 적용에 유리하게 대처할 수 있는 긍정적인 면을 가지고 있다. 그러나 플라스틱에 첨가되어 분해반응을 일으키는 많은 분해용 첨가제들의 문제점으로 지적되는 것이 유독물질을 함유하고 있거나 불안정한 물질로서 취급되고 있기 때문인데 이러한 문제점은 최소한의 양을 사용하고 있기 때문에 안전적으로 큰 문제가 없다고 알려져 있다(이두원, 1994). 위의 각 광분해성 플라스틱의 특징 및 제조사를 각 논문에서 발췌하여 Table 1에 정리하였다(이두원, 1994; 강태규 등, 1994; Scott, 1990; 김정호, 1996).

3. 광분해 플라스틱의 분해

1) 카르보닐 공중합체형

합성폴리머는 폴리머 주사슬 내에 케톤기를 포함되게 하는 것인데 일반적으로 에틸렌 모노머와 일산화탄소를 공중합시켜 에틸렌 · 일산화탄소공중합체를 제조하게 되면 빛을 받음으로서 광분해반응이 진행되어 폴리머에서 Norrish type II 반응이 주로 일어나게 되는데 이때 폴리머 사슬의 절단이 발생되어서 Norrish type I 반응 등을 거쳐 분해가 이루어진다. 이 반응은 카르보닐기 농도가 감소하고 사슬 말단에 이중결합의 농도가 증가하면서 결국에는 분자량의 저하를 수반하게 된다. 이렇게 광분해 반응이 어느 정도 진행을 하게 되면 카르보닐 흡수가 포화상태에 다다르게 되는데, 이 반응은 광산화반응으로서 동시에 여러 종의 카르보닐 그룹이 생성되기 때문이다.

비닐케톤계 공중합형은 Norrish type I 반응이 직접적으로 사슬의 절단을 가지고 오지는 않지만 폴리머의 광산화를 시작하는 라디칼을 발생시킨다. 그리고 Norrish type II 은 직접적으로 사슬의 절단을 가지고 오며 공중합체의 광분해에 기여하는 주요 원인이 된다(Klemchuk, 1990). 광반응성 케톤 그룹을 측쇄에 함유시키면 대체로 Norrish II 반응에 의해서 β-절단이 일어나서 궁극적으로 광분해가 이루어진다(김정호, 1997; 안광덕, 1992).

합성 폴리머는 다양한 범위에서 태양광인 UV를 흡수하여 광분해, 광산화, 열산화 등의 반응을 가져오며 이 반응들에 의해서 폴리머가 분해를 하게 되는데 이런 폴리머에 첨가제를 더하게 되면 분해 성능의 향상을 가져 올 수 있다(Singh과 Sharma, 2008). 폴리머 주쇄에서 카르보닐 그룹을 가지는 에틸렌 · 일산화탄소공중합체와 측쇄에서 케톤을 가지고 있는 비닐 케톤 공중합체로 나누어질 수 있는 광분해성 폴리머는 chain의 분할을 가지고 오는 Norrish type I와 Norrish type II 반응에 의해서 광분해가 일어난다

Table 1. Comparison of photodegradation polymers

Polymer	Manufacture	Strength and weakness
E/CO copolymer	Dupont, Bayer, Dow chemical	● 유도주기 조절이 불가능 ● 저가격 및 제조용이 ● 변형의 한계성
Vinyl Ketone copolymer	EcoPlastics	● 유도주기(사용시간) 조절 어려움 ● 공중합형에 따른 적응성 낮음 ● 분해 자동지연반응 일부 발생 ● 공중합체 분해난이 및 유독성 함유 문제
Metal-salt addition	Ampacet	● 유도주기의 정밀 조절 난이 ● 수용성 ● 적용가능 폴리머의 한계
Metal-organic complex addition	Plastigone Technology	● Scott-Gilead system 사용 ● 유도주기 조절용이, 정밀성 높음 ● 적용가능 폴리머의 다양성 ● 분해과정에 자동가속반응을 일으킴 ● 생분해성의 증진(복합분해 적용 가능)

고 할 수 있다(Arnaud et al., 1994). 이러한 현상으로 볼 때 광분해원리를 공중합체형과 첨가제형으로 나누어 살펴 볼 수 있으며 일반적으로 이러한 광분해반응들은 Norrish type I과 Norrish type II 반응을 가져오기 때문에 이러한 광분해 반응 원리들에 대해 알아볼 필요성이 있다.

Norrish type I 반응: Chain Scission Reaction이라고 불리며 사전적으로 광화학적 절단 또는 두 개의 자유 라디칼 중간에서 알데하이드와 케톤의 균형분해 반응을 의미한다. 라디칼에 의해서 폴리머 chain이 위치에 상관없이 절단되는 반응으로서 초기에 가지고 있던 분자량에 비해서 감소된 두 개의 라디칼이 생기는 결과를 가지고 온다(이두원, 1994). 이 반응은 자유 라디칼을 수반하며 UV에 의해 분해되는 기간 동안 광산화가 일어나는 것을 보여줄 수 있다 (Scott, 1990).

이 반응은 카르보닐 그룹의 α- 위치 결합의 절단(α-cleavage)으로 볼 수 있는데 광분해로서 acyl radical과 alkyl radical이 생성이 되며 높은 온도에서는 탈카르보닐화 반응으로 인해서 일산화탄소가 생성되어 방출되기도 한다고 알려져 있다 (Fig. 2).

Norrish type II 반응: Unzipping Reaction이라고 불리며 1, 4-biradical를 생산하기 위해 자극받은 카르보닐 화합물에 의해서 Y-hydrogen의 광화학적 분자 내의 제거를 의미한다. 폴리머의 끝단 부분에서부터 차례로 기본화합물로 절단이 되며 두 개의 안정화된 분자를 생성하는데 일반적으로 두 개의 분자 중 한 가지는 분자량이 감소한 폴리머이고, 나머지 한 가지는 저분자량체라고 한다(이두원, 1994). 이런 반응의 특징은 광분해 반응을 하기 위해서 분자 내 6원환 중간체를 생성하는 것으로서 α- 위치탄소의 수소를 카르보닐기에서 추출하여 주쇄 말단에 이중 결합 또는 카르보닐 그룹이 생성되는데 (Fig. 3) 여기서 라디칼은 발생하지 않는다고 한다(안광덕, 1992).

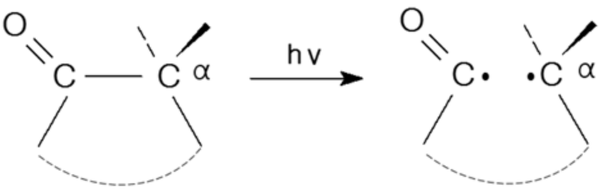

Fig. 2. Norrish type I on photoreaction.

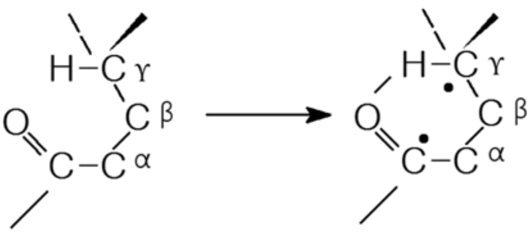

Fig. 3. Norrish type II on photoreaction.

2) 광분해첨가제형

방향족 케톤류 등의 광증감제는 광에너지를 받게 되면 빛에 의해 여기(excitation)되어서 폴리머 사슬에서 수소를 추출하여 광산화반응이 시작된다. 광증감제는 빛에 의해 여기된 후에 폴리머 수소과산화물 POOH를 생성한다. 또한 여기된 후 반응성의 1중항 산소를 발생시켜서 폴리머를 산화시킬 수 있다고 알려져 있다.

금속 화합물은 종류에 따라서 달라지는데 폴리머의 열화반응에 복잡하게 참여하여 그 반응을 촉진시키는 역할도 하고 있지만, 반대로 폴리머의 열화를 방지하는 안정제로서도 중요한 역할을 차지하고 있는 물질로 알려져 있다. 이러한 광분해를 촉진시킬 수 있는 금속 화합물의 종류 중 철 화합물의 광분해 효과가 뛰어나다. 금속 화합물에 의해 라디칼이 생성되고, 산화 반응을 유발하며 금속 이온들은 고분자 사슬에 생성된 과산화물을 분해하는 촉매로써 작용하게 된다(안병두, 2006). 철의 착화합물은 상업적으로 광분해성 플라스틱의 제조에 사용되어 폴리머의 광개시 산화촉진제 (photopro-oxidant)로 작용하는데, 철(III) 산화촉진제로는 acetylacetonate, 2-hydroxyacetophenone, dialkyldithiocarbamate 등의 complexing agent들이 대표적으로 이용된다(안광덕, 1992). 전이금속화합물에 쓰이는 예를 Fig. 4에 첨부하였다(강태규 등, 1994). 이와 같은 complexing agent들은 일반적으로 광분해성을 가지고 있는데 더욱이 폴리머 내에서 라디칼을 발생시키고 폴리머의 광산화를 촉진시킬 수 있는 기능이 있다(대택선차랑, 1993). 그리고 금속화합물은 어떤 금속이 사용되느냐에 따라서 광활성 작용과 광안정 작용이 일어날 수 있게 결정할 수 있는데 이를 이용하여 광분해 반응의 진행 전까지 유도기간을 조절할 수 있기 때문에 분해 기간을 결정할 수 있다.

4. 광분해성 측정방법 및 연구동향

폴리머의 광분해성을 측정하는 방법으로는 외부에서 플라스틱에 조사하는 방법과 인위적으로 내부에서 실험할 수 있는 환경을 만들어 측정하는 방법이 있다. 외부에서 측정하는 방법은 지정된 실험 위치에 플라스틱을 올려놓고 전체적으로 조사를 하는 방법으로서 지역적 특징에 따라서 온

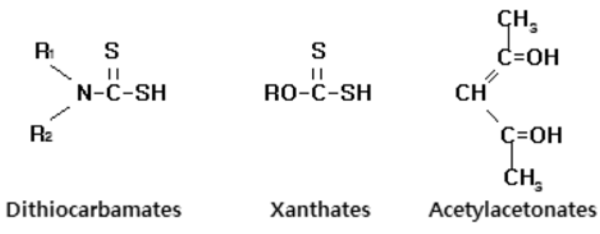

Fig. 4. Example of complexing agents.

도와 습도의 영향을 받을 수 있다. 이러한 내용은 옥외내후성 시험 조건인 ASTM D1435-05에서 잘 나타나있는데 이 조건에서는 플라스틱 재료의 내구성을 평가하기 위해서 플라스틱을 외부에서 달(1, 3, 6, 12, 15달 등)과 년(1, 1.5, 2, 3, 4, 5년 등) 기간에 따라 UV 조사를 한다고 UV 조사기간에 대한 설명과 함께 온도, 습기, 오염원 등에 의해서 영향을 받을 수 있고 기후적인 변화가 발생되기 때문에 한 번의 실험으로 결과를 내는 것은 무리가 있을 수 있다고 정리되어있다. 내부에서 시험하는 방법은 외부의 환경과 비슷한 조건을 가지는 실내조성과 햇빛과 같은 역할을 할 수 있는 UV 램프 등이 필요하다. 일반적으로 내부에서 실행되는 시험방법이 많이 이용되고 있는데 내부에서 실행되는 방법은 외부에서 시험하는 방법보다 플라스틱의 분해성을 빠르게 평가할 수 있지만 실제 외부 조건에서의 분해성과 차이를 보일 수 있다는 단점을 가지고 있다(Singh과 Sharma, 2008). 또한 accelerated test, outdoor field test, reproducibility, correlation 등의 실험을 통해 플라스틱 분해도에 대한 결과를 얻을 수 있으며 이러한 시험에 대한 규격으로는 인장신률 시험(ASTM D882-02, ASTM D3826-98), 옥외내광성 시험(ASTM D4363-98), 촉진내후성 시험(ASTM D2565-99), 촉진내광성 시험(ASTM D4329-05) 등이 있어서 플라스틱의 화학적, 물리적, 시각적 특징의 변화를 관찰할 수 있다.

플라스틱의 분해성 측정 방법 및 표준 규격은 ASTM규격을 중심으로 제안되었고, ISO에서 생분해도 측정에 대한 규격이 제정되면서 플라스틱의 분해성 측정방법설정에 대한 관심이 증가하고 있다(안병두, 2006). Krzan et al. (2006)의 플라스틱의 분해성 측정방법 표준화에 대한 리뷰 논문을 통해 현재 이용되고 있는 분해성 측정 방법에 각 선진국의 동향을 파악할 수 있다. 이 리뷰 논문에 따르면 분해성 관련 ASTM 규격은 18개이고 ISO규격은 19개에 이른다. 이중 광분해성에 대한 직접적인 측정 방법은 ASTM D5071-06 (Xenon arc apparatus)와 D5208-01 (Ultraviolet exposure)을 들 수 있다. 국내 KS 규격에서도 자외선 형광램프를 이용한 실험실 광원에 의한 폭로시험 방법이 재정되어 있다. 일반적인 광분해 실험 조건으로 사용되고 있는 KS M ISO 4892-3(2002) 규격은 ISO 4892-3 : 1994, Plastics-Methods of exposure to laboratory light sources-Part 3 : Fluorescent UV lamps를 기초로 작성된 한국산업규격으로서 이 규격에서 정의되어진 것을 보면 “자외선 형광램프는 자외선 영역(400 nm 미만)의 방사가 적어도 총방사 출력의 80%를 차지하고 있는 형광 램프이며, I형 자외선 형광 램프는 300 nm 미만의 방사가 총방사 출력의 2% 미만의 자외선 형광 램프이며 이런 유형의 램프는 통상 UV-A 램프라 부르고 있으며, II형 자외선 형광 램프는 300 nm 미만의 방사가 총방사 출력의 10%를 초과하는 자외선 형광램프이며 이런 유형의 램프는 통상 UV-B라고 부른다.” 라고 정의되어 있다. 또한 이 규격에서는 시험편을 조절된 환경 조건에서 자외선 형광 램프의 광에 폭로하며 여기에 사용되는 램프는 UV-A 램프 또는 UV-A 램프를 조합한 램프를 사용하는 것이 바람직하다고 언급되어있다.

광분해를 측정하기 위해서는 UV 조사나 폭로에 의한 실험으로서 기계적 강도, 물성 변화(인장강도, 연신율 등) 등을 측정하여 광분해의 정도를 측정할 수 있는데 이는 광분해가 폴리머의 물리적 특성과 화학적 특성을 변화시킬 수 있기 때문이다(Singh과 Sharma, 2008; 안병두, 2006). 대부분의 폴리머들은 285 nm를 넘는 범위에서는 강하게 흡수하지는 않지만 UV와 가시광선은 대부분의 합성 폴리머를 분해시킬 수 있다고 한다(Singh과 Sharma, 2008; Scott, 1984). 일반적인 실험과 연구에서는 지구의 자연 상태에서의 빛과 비슷한 300 nm 정도의 UV-radiation을 많이 사용하고 있다(Decker와 Zahouily, 1999). 이것은 300 nm 부근의 광에너지는 단파장으로서 폴리머 표면을 파괴하기가 쉽고 빛 에너지가 큼으로 폴리머의 결합분자사슬을 절단시켜 열화나 붕괴를 가져오기 때문이다(안병두, 2006). 이러한 실험을 위해서 일반적으로 UV-CON 시험기를 많이 사용하고 있는데 주로 사용 시 측정조건은 UV cycle의 경우에는 60°C에서 4시간, condensation cycle의 경우에는 40°C에서 4시간 주기로 측정하며 최대 100시간까지 조사한다고 알려져 있다. 그리고 UV 램프 외에도 광분해성 실험을 위해서 필요한 기구로는 폴리머의 점도를 측정하기 위한 점도계(Ubbelohde 점도계) 등이 사용되며 열적물성을 측정할 수 있는 DSC, IR 흡수 띠를 조사하거나 광분해에 의한 OH 및 CO기 등의 변화를 관찰할 수 있는 FTIR 그리고 사진으로서 광분해 전후의 형태변화를 관찰하는 SEM(주사전자현미경) 등이 실험에 일반적으로 이용되고 있는 기구라고 할 수 있겠다.

여러 논문에서 다뤄진 실험을 살펴보면 실내에 갖춰진 환경 안에서 UV 조사에 대한 플라스틱의 물리적, 화학적 변화를 살펴보는데 여기서 조사되는 UV 조사의 범위는 주로 자연광이라고 할 수 있는 250~350 nm 정도에서 행해지고 있다. 이러한 실험들은 주로 ISO 4892-3, 4의 조건에 의해 실험이 이루어진다. 조사시간은 논문에 따라 다르지만 실험이 대부분 내부에서 이루어지고 있기 때문에 월, 년 단위가 아닌 10~200시간 정도의 짧은 기간 안에서 실험을 한다. 기존 논문에서 실험을 위해 일반적으로 사용되었던 UV 램프의 종류로는 UVC(Philps TUV, 16w), UV fluorescent lamp (Philps, 15w), medium-pressure metal halide lamp (HPA-400w Philips), UV minicure machine(IST Technik, Germany) 등이 있는데 이런 램프들은 200 nm~400 nm 범위 정도의 자연광과 비슷한 조건하에서 실험을 하기 위해 사용되었다(Breier et al, 2008; Khan et al., 2006).

기존의 논문에서 다루어진 폴리머를 살펴보면 일반적으

로 광분해성 플라스틱에 사용된 폴리에틸렌을 포함하여 PP, PS, PU 등 일반적인 범용 플라스틱과 polycaprolacton (PCL), starch, poly(L-lactide) 등의 생분해성 플라스틱, poly vinyl acetate 등의 수용성 필름 등 다양한 필름에 대한 실험이 이루어지고 있다. Waldman과 Paoli(2008)는 PP와 PS 혼합물의 광분해성을 측정하였는데 이 연구에서는 PP와 PS 각각의 플라스틱보다 두 물질을 혼합하였을 때 광분해성이 더 증가하였다는 것을 보여주고 있으며 융화제로서 SBS(styrene-butadiene-styrene)를 사용하여 광분해성을 촉진하였다. 하지만 Osawa et al.(1994)의 연구에서는 두 가지의 플라스틱을 혼합함으로서 광분해성이 지연되는 결과가 도출되었다. PVC(poly vinyl chloride)와 PU의 혼합물에 대한 광분해성을 측정하였는데 PVC는 PU에 의해서 UV가 걸러짐으로서 그리고 PU는 PVC의 낮은 산소 투과도에 의해서 광분해성이 지연되는 현상이 나타났다. 그리고 여러 논문에서는 starch와 PVA 혼합물, vinyl keton(MVK, PVK)과 starch 혼합물 등과 같이 생분해성 플라스틱이 혼합된 혼합물의 광분해성을 측정하였는데 생분해성을 가지고 있는 플라스틱의 혼합으로 인해서 일반적으로 광분해성이 촉진되었다고 나타나있다. 이들의 혼합비율이나 혼합물의 결정도에 따라 광분해도 정도가 달라질 수 있지만 각각의 플라스틱이 가지고 있는 광분해성보다 혼합 후의 광분해도가 증가하는 경향을 보이고 있으며 UV를 흡수할 수 있는 파장범위 또한 증가하여 플라스틱의 물성 변화가 촉진되어진다고 한다(Christensen et al., 2008; Khan et al., 2006; Tsuji et al., 2006; Choi et al., 1998).

90년대에는 폴리에틸렌이나 폴리에스터와 같은 광분해성에 적합한 플라스틱을 가지고 광분해성을 측정하는 실험이 주를 이룬 반면 최근 연구는 광분해성만을 가지고 있는 플라스틱이 아닌 생분해성 플라스틱에 광분해성을 부여한다든지 또는 광분해성 플라스틱에 생분해성을 부여하여 복합분해의 개념을 가진 폴리머 등에 대한 연구가 진행되고 있다. 생분해성 폴리머로 알려져 있는 poly(L-lactide), poly(-caprolactone), polycaprolactone/poly(vinyl chloride) 혼합물, poly/pectin 혼합물 등 기본적으로 생분해성 플라스틱에 사용하던 폴리머를 가지고 광분해성을 측정하거나 이러한 폴리머를 혼합하여 광분해성을 가질 수 있게 하는 연구를 하는 상황이다. 이는 광분해성 보다는 광분해성을 포함할 수 있는 복합분해에 대한 관심이 증가한 것이라고 볼 수 있다(Christensen et al., 2008; Kaczmarek et al., 2007; 안병두, 2006).

결 론

분해 반응에 의해서 물리적이나 화학적 구조에 영향을 주어 분해성 폴리머를 만드는 연구 주제는 오랜 시간 동안 계속되어 왔다. 하지만 분해성 플라스틱의 연구는 90년대 이후 생분해성에 집중되어 진행되어 왔기 때문에 광분해성 플라스틱에 대한 관심이 상대적으로 뒤쳐져 있는 것이 사실이다. 광분해성 플라스틱은 초기에는 각국의 규제 강화로 인하여 몇몇 기업이 제품화에 성공하기도 했으나 현재에는 거의 제품화되는 상품은 찾아보기 어렵다. 물론 생분해성에 비해 광분해성 폴리머에 대한 관심이 저조하지만, 광분해성 플라스틱 연구의 활성화 또한 플라스틱 폐기물을 감소시켜 환경에 부정적 영향을 최소화할 수 있는 최상의 방법 중 하나이며, 복합분해성 플라스틱의 주요 분해 조절 기능성 확보를 위해 지속적인 연구가 진행되어야 한다. 또한 광분해성에 대한 개발과 연구에 대한 어려움을 겪고 있는 시점에서 starch나 polyvinyl alcohol 등과 같은 생분해성 플라스틱에 대한 광분해성 부여에 대한 연구는 복합분해로의 방향성 전환에 있어 도움을 줄 것이다.

환경적인 문제를 해결하기 위한 플라스틱 제품의 재생이나 폐기방법에 대한 해결은 어려운 문제인 것이 사실이다. 특히 우리나라와 같이 폐플라스틱의 수거와 처리가 용이하지 못하고 협소한 국토면적으로 인해서 매립이나 소각에 필요한 토지의 사용이 힘들다는 점을 고려하였을 때, 분해성 플라스틱의 연구 개발은 특히 중요하다. 국가 정책적으로도 확실한 폐기물 처리 정책을 수립하고 더 나아가 분해성 플라스틱 분야가 더 성장할 수 있도록 이에 대한 관심과 지원을 통해 새로운 분해성 플라스틱 개발에 대한 연구가 지속적으로 이루어질 수 있어야 한다.

참고문헌

강태규, 정호갑, 윤상준. 1994. 광분해성 고분자의 개발현황. 고분자과학과 기술 5(1): 24-28.

김정수. 2001. 광분해성 고분자 중합체와 탄산칼슘으로 형성된 분해성 수지 개발 동향. 폐기물자원화 9(1): 36-39.

김정호. 1997. 스티렌계 고분자 블렌드의 광분해성에 관한 연구. 폴리머 21(6): 1006-1013.

김정호. 1996. 폴리프로필렌 및 폴리올레핀 혼합물의 광분해성에 관한 연구. 한국폐기물학회지. 13(1): 119-130.

대택선차랑. 1993. 생광분해성 필름의 기술개발동향. 펄프종이기술 국제세미나 20: 11-18

안광덕. 1992. 광분해성 고분자. 공업화학 3(3): 395-406.

안병두. 2006. 광분해성 플라스틱의 분해 성능 평가 방법 개발. 산업자원부, 1-152.

유영선. 2007. 생분해성 플라스틱 동향 및 대체품 개발 현황. 포장계 175: 99-113.

이두원. 1994. 광분해성 Plastic Cyporene. 고분자과학과 기술 5(1): 29-37.

정명수, 김혜영, 유영선. 2003. 복합분해성 식품포장용 플라스틱. 산업식품공학 7(3): 134-140.

Arnaud, R., Dabin, P., Lemaire, J., Al-Malaika, S., Cohman, S., Coker, M., Scott, G, Fauve, A., Maaroufi, A. 1994. Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes. Polymer Degradation and Stability 46: 211-224.

Breier, A. R., Nudelman, N. S., Steppe, M., Schapoval, E. E. S. 2008. Isolation and structure elucidation of photodegradation products of fexofenadine. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 46: 250-257.

Choi, W. M., Jung, I. D., Kwon, S. K., Ha, C. S, Cho, W. J. 1998. Syntheses and photobiodegradable properties of graft copolymers of vinyl ketones and starch. Polymer Degradation and Stability 61: 15-20.

Christensen, P. A., Egerton, T. A., Martins-Franchetti, S. M., Jin, C., White, J. R. 2008. Photodegradation of polycaprolactone/poly(vinyl chloride) blend. Polymer Degradation and Stability 93: 305-309.

Decker, C., Zahouily, K. 1999. Photodegradation and photooxidation of thermoset and UV-cured acrylate polymers. Polymer Degradation and Stability 64: 293-304.

Fox, R. B. 1967. Photodegradation of High Polymers. Progress in Polymer Science 1: 45-89.

Kaczmarek, H., Bajer, K., Ga1ka, P., Kotnowska, B. 2007. Photodegradation studies of novel biodegradable blends based on poly(ethylene oxide) and pectin. Polymer Degradation and Stability 92: 2058-2069.

Khan, M. A., Bhattacharia, S. K., Kader, M. A., Bahari, K. 2006. Preparation and characterization of ultra violet (UV) radiation cured bio-degradable films of sago starch/PVA blend. Carbohydrate Polymers 63: 500 - 506.

Klemchuk, P. P. 1990. Degradable Plastics: A Critical Review. Polymer Degradation and Stablilty 27: 183-202.

Krzan, A., Hemjinda, S., Miertus, S., Corti, A. Chiellini, E. 2006. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. Polymer Degradation and Stability 91(12): 2819-2833.

Nishmura, O, Osawa, Z. 1981. Photodegradation of Polyoxymethylene. Polymer Photochemisty 1: 191-204.

Osawa, Z., Sunakami, T. & Fukuda, Y. 1994. Photo-degradation of blends of poly(vinylchloride) and polyurethane. Polymer Degradation and Stability 43: 61-66.

Scott, G., Gilead D. 1995. Degradable polymers. Principles and applications. Chapman and Hall, London, UK.

Scott, G. 1984. Photodgradation and Photostabilization of polymers. Journal of Photochemistry 25: 83-90.

Scott, G. 1990. Photo-biodegradeble Plastics: Their Role in the Protection of the Environment. Polymer Degradation and Stability 29: 135-154.

Singh, B., Sharma, N. 2008. Mechanistic implications of plastic degradation. Polymer Degradation and Stability 93: 561-584.

Tsuji, H., Echizen, Y., Nishimura, Y. 2006. Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly (L-lactide) and poly(-caprolactone). Polymer Degradation and Stability 91: 1128-1137.

Waldman, W. R., Paoli, M-A. D. 2008. Photodegradation of polypropylene/polystyrene blends: Styrene-butadiene-styrene compatibilisation effect. Polymer Degradation and Stability 93: 273-280.