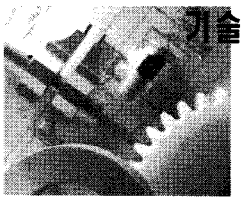


포장재료용 유산계 생분해성 플라스틱

新居宏介 / 大日本잉크化學工業(株)포장재기술본부
柿澤保利 / 大日本잉크化學工業(株) 종합연구소

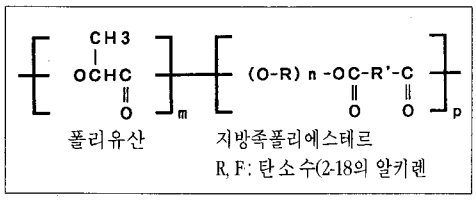
1. 머리말

오늘날 플라스틱은 가볍고, 강하고 더구나 싼가격이고, 내구성, 성형가공성이 뛰어나며 또 발포에 의해 완충성이나 단열성을 부여할 수 있기 때문에 포장재료를 비롯해 弱電部品, 자동차부품, 건자재, 일용잡화 등의 여러 분야에서 사용돼 왔다. 일본에서의 생산량은 약 1,200만톤/년 이고, 그 중에서 포장재료가 거의 27%를 차지하고 있다. 과반수가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리스틸렌, PET 등의 범용플라스틱이고 또 그 용도로서 필름, 시트, 라미네이트, 발포부품 등은 거의가 식품용 포장재료에 사용되고 있어 플라스틱포장재료의 출하수량 전체의 약 60%가 되고 있다.

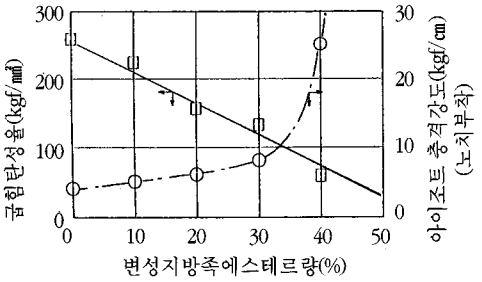
이 포장재료는 상품의 유통에 불가결하고 소비자의 일상생활을 유지하며 생활수준의 향상에 도움이 되지만, 다른 플라스틱성형가공품과 비교해 제조 후, 단기간에 그 대부분이 폐기물이 되어 쓰고 버리는 전형적인 재료이다. 그러나 그 폐기물은 화학적, 물리적, 생물학적으로 안정되고 부피가 크기 때문에 매립지 부족을 가속시키기도 하고 또 사용상의 성격으로 환경중에도 흩어져 없어지기 쉽고, 자연경관을 헤치기도 하고, 야생동물의 생태를 위협하기도 하는 등 여러가지의 문제가 제기돼 심각한 문제가 되고 있다.

이러한 매립지 부족이나 지구환경의 보전에 대응해 가기 위해서는 과잉소비의 억제를 도모함과 동시에 리사이클에 의해 폐기물의 배출량을 줄여가는 것이 요구된다. 그런 폐기물의 배출량 억제수단으로서 작년 6월, 포장용기리사이클법이 공포

〔그림 1〕 화학구조



〔그림 2〕 공중합조성의 기계물성에의 영향



이 글은 일본 Packpia 2월호에 게재된 내용을 발췌한 것입니다.

〔표 1〕 플라스틱 포장재료의 재료별 · 용도별 출하수량 (1992년도 단 위 :1,000톤)

재료	필름시트	블로우	사출성형용기	라미네이트 연질제품	연신 플렛트안	발포제품	압출성형	합계
PE	804	174	144	225	70	25	41	1,483
PP	302	40	141	40	130	–	–	653
PVC	255	29	–	–	–	–	–	284
PS	200	–	148	–	–	338	–	686
PET	41	137	–	–	–	–	–	178
PC	1	–	–	–	–	–	–	1
합계	1,60113	380	433	265	200	363	41	3,285

(주)일본포장기술협회

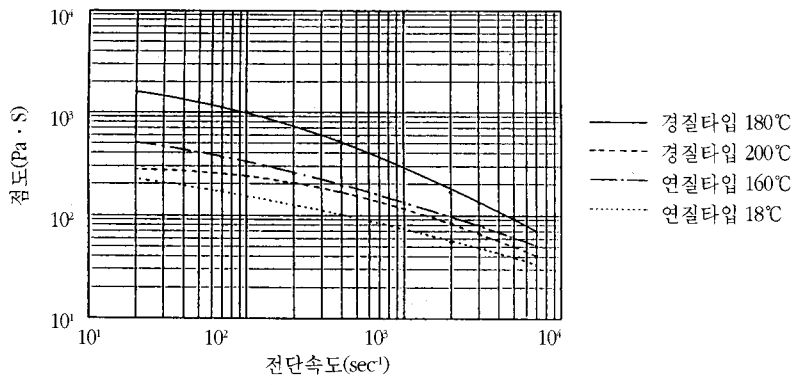
됐다. 그것에 의하면 음료용 및 장유용PET병에 관해서는 1997년 부터, 그것 이외의 플라스틱은 2000년 부터 시행되는 것으로 되어 있다. 또 東京都에서는 사업소에서 나오는 쓰레기의 수집처리비가 금년 10월 부터 유료화 될 예정으로 札幌, 仙台, 京都, 神戶, 廣島, 福岡 등에서는 이미 유료화 되고 있다. 게다가 대도시를 중심으로 지정 쓰레기봉투가 의무화 되고 있다.

리사이클에 관해서는 매터리얼리사이클이나 에너지회수가 행해지고 있지만, 포장재료에서 흔히 볼 수 있는 것처럼 다른 폐기물에서의 분리가 곤란한 것이나, 냄새, 유해가스의 발생이나 연소로의 손상 등 소각에 의한 에너지회수가 어려운 플라스틱에 관해서는 자연환경으로의 부하가 적고, 토중이나 수중의 미생물에 의해 완전하게 분해가 되고, 자연계의 물질순환에 도움이 되는 소재로 대체해 갈 필요가 있다. 그러한 소재로서 생분해성플라스틱이 클로즈업되고 있다.

이미 생분해성플라스틱으로서 미생물생성의 폴리에스테르, 화학합성에 의한 지방족폴리에스테르, 천연물인 전분을 베이스로 한 폴리머알로이 등의 개발이 진행돼 상업화되고 있다.

그렇지만 미생물생성의 폴리에스테르는 대체로 미생물의 혼입에 의한 냄새나 곰팡이의 발생이 문제시되고 있으며 거기에다 불투명하고, 또 전분을 베이스로 한 폴리머알로이는 불투명하며 수분을 함유한 식품을 용출한다고 말할 수 있어 포장재료로서의 사용에는 어느정도의 제약을 받는 것이 현상이다.

〔그림 3〕 유동특성곡선



특히 포장재료로서 사용하기에는 기계적물성, 내수성, 성형가공성, 치수안정성 등의 성능이 요구된다. 특히 그중에서도 식품용포장재료에서는 이것의 성능에 덧붙여 투명하고 안정성이 높고 냄새가 적은 것이 요구된다. 지방족폴리에스테르, 특히 유산을 주체로 한 플라스틱은 그것의 성능을 만족하고 게다가 자연환경하에서 완전하게 분해되고 최종적으로 탄산가스와 물이 되는 것으로 포장재료로서 기대되는 것이다.

본고에서는 유산계플라스틱의 개발동향, 당사에서 개발한 유연성이 뛰어난 유산계플라스틱의 특징 등을 살펴본다.

2. 유산계플라스틱의 개발동향

유산계를 주로 구성성분으로 한 유산계플라스틱은 1935년 경부터 알려지고 있는 오랜 역사를 가진 지방족폴리에스테르로 의용(醫用)재료 분야를 중심으로 그 분해성과 안정성에서, 생체흡수성재료로서 수술용봉합사, 창상피복재, 골접합재, DDS용재료 등에 이용되고 있지만 그 사용량은 적다.

1994년 초에는 폴리유산의 환경적성에 착안해 세계에서 처음으로 코머셜플랜트를 미국의 카길사가 건설, 가동시켰다. 그 생산능력은 4,500톤/년이다. 일본에서는 동년의 중반 경에 島津製作所가 100톤/년 의 파이롯트플랜트를 가동시키고 샘플작업을 개시했다. 또 1996년 초두에는 三井東壓化學이 500톤/년 의 파이롯트플랜트를 가동시킬 예정이다.

이 폴리유산은 유리전이점이 50℃

〔표 2〕 일반특성

항 목	시험법(JIS)	단위	경질타입	연질타입
유리전이점	(DSC)	℃	56	53
융점	(DSC)	℃	162	158
인장강도	K7113	kgf/㎠	490	120
굽음강도	K 7113	kgf/㎠	490	120
아이조트충격강도(25℃)	K 7110	kgf · ㎝/㎝	10	파단하지 않음
(notch 없음) (-30℃)	K 7110	kgf · ㎝/㎝	12	25

〔표 3〕 시트 · 필름특성

항 목	단위	경질타입	연질타입	이축연신PS	PP
두께	㎛	250	35	250	35
인장강도	kgf/㎠	600	220	840	270
인장탄성율	kgf/㎠	23,000	9,000	29,000	10,300
인장신도	%	5	540	4	430
내절강도(MIT법)	回	100	–	10	–
필름 임팩트 강도	kgf/㎝	–	5	–	3
인열강도	g	80	20	90	20
헤이즈	%	1.3	1.5	1.2	17
산소투과성	cc/atm ㎡ day 25㎛	500	500	5,000	900
heat seal강도	kgf/15㎜	1.5	1.5	–	–

~60℃, 융점이 170℃~180℃로 결정성을 가진 투명한 열가소성고분자이며, 밀도가 약 1.25g/㎤이고 강도, 탄성율 등의 기계적특성이나 투명성은 폴리스틸렌과 비슷한 성질을 나타냈다. 또 범용의 각종 성형기에서의 성형이 가능하고 압출기에 의한 필름 · 시트성형이 용이하게 할 수 있는 뛰어난 성형가공성을 가지고 있다.

또 이것이 소각될 때의 연소칼로리나 탄산가스의 발생량은 적고 범용플라스틱의 폴리스틸렌, 폴리프로필렌이나 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀의 1/2~2/3의 종이에 가까운 수준이고 환경상 뛰어난 플라스틱이다. 또 그 원료인 유산은 콘스타치, 廢糖蜜 등을 발효 분해해서 포도당으로 한 후, 유산균에 의한 유산발효에서 생산되지만 그 중에서도 특히 옥수수의 수확량은 4~5억톤/년 으로 그 가격은 극히 안정되고 싸다. 그 때문에 유산이나 폴리유산이 대량생산될 때는 대폭적인 코스트다운이 예상된다.

또 폴리유산은 자연환경하에서 가수분해나 미생물 등에 의해 유산을 거쳐 최종적으로는 탄산가스와 물로 분해된다. 특히 분해생성물의 유산은 식품분야의 첨가제로서 널리 이용되고 있으며 안전성이 높다.

이러한 폴리유산은 뛰어난 물성, 성형가공성이나 안전성 등을 가지기 때문에 트레이 등의 각종 용기, 발포성형품, 완충재, 부직포 등의 포장재료로서 기대되지만 한편으로는 단단하고 충격에 대해서 약하기 때문에 특히 식품포장용필름, 병, 결속테이프, 봉투 등의 유연성이 요구되는 포장재료에는 많은 제한을 받는다.

그 때문에 기업, 연구기관, 대학 등에서는 폴리유산의 취성 개량으로서 락티드와 그리콜리드, ε카프로락톤이나 β메틸 δ발레로락톤 등과의 공중합화나 폴리유산과 폴리카프로락톤과 가소제와의 브렌드, 혹은 2축연신에 의한 강도의 개량 등의 연구가 왕성하게 행해지고 있다.

3. 유연성이 뛰어난 유산계 플라스틱의 특징

3-1. 개요

大日本잉크化學工業(株)가 개발한 유산계플라스틱은 지방족디카본산, 그리콜 등의 지방족폴리에스테르와 유산과의 공중합체로 폴리유산이 지닌 뛰어난 투명성, 성형가공성, 높은 융점 등의 특성을 잃지 않고, 내충격성이나 유연성을 부여한 것이다. 이 유산계플라스틱은 지방족폴리에스테르의 변성량을 바꾸는 것에 의해 견고함을 자유롭게 제어할 수 있고 또 토중이나 콘포스트중의 미생물 등에 의해 저분자량화 후, 탄산가스와 물에 분해되는 특성을 가진다. 안전성도 높고 포장재료로서 기대되는 소재이다.

3-2. 화학구조와 일반 특성

당사가 개발한 유산계플라스틱의 화학구조는 〔그림 1〕에 나타낸 바와 같이 단단한 성질을 가진 폴리유산부분과 유연한 성질을 가진 지방족폴리에스테르부분으로 투명성이 양호한 열가소성폴리에스테르이다. 유연한 성질을 가진 지방족폴리에스테르는 지방족디카본산, 글리콜 등으로 구성돼 있다. 이 유산계플라스틱은 유연한 성질의 지방족폴리에스테르를 촉매의 존재하에서 락티드와 공중합해 합성했다. 그 중량평균분자량은 10만~25만이고, 분산비가 약 2로 비교적 좁은 분포이다. 또 합성의 단계에서 유연한 지방족폴리에스테르의 조성비를 바꾸는 것에 의해 특성을 여러가

지로 변화시킬 수가 있고, 폴리스틸렌 같은 물성 때문에 폴리프로필렌이나 폴리에틸렌 처럼 폴리올레핀 같은 물성을 가진 투명한 플라스틱을 얻을 수 있다. 이 플라스틱의 유연한 지방족폴리에스테르량을 바꿀 때의 탄성율 및 충격강도와의 상관성을 〔그림 2〕에 나타냈다.

이 유산계플라스틱의 대표적인 그레이드인 경질타입과 연질타입의 일반특성을 〔표 2〕에 나타냈다. 경질타입은 유연한 지방족폴리에스테르를 수십% 공중합한 것으로 폴리유산의 결점인 취성을 개선한 그레이드로 폴리유산과 동등의 강성을 보존하면서 내충격성을 향상시킨 것이다. 한편 연질타입은 유연한 지방족폴리에스테르를 수십% 공중합한 것으로 폴리프로필렌 상당의 유연성이나 인성을 갖추고 있다. 또 밀도는 1.25g/㎤이고 투명성, 저온특성이 뛰어나며 게다가 160℃ 정도의 폴리유산과 동등한 높은 융점을 가지고 있다.

3-3. 필름, 시트특성

압출성형기에 의해 얻을 수 있던 시트・필름의 특성을 범용폴리머와의 비교로 〔표 3〕에 나타냈다. 경질타입의 시트는 무연신폼이지만 2축연신폴리스틸렌과 동등의 양호한 투명성, 인장강도, 인장탄성율을 나타낸다. 또 폴리유산과의 비교에서는 약함은 개선되고 내절강도에 뛰어나다. 한편 연질타입의 필름은 폴리프로필렌에 가까운 인장강도, 인장탄성율 및 인장신율을 가지고 있음에도 불구하고 투명성은 폴리스틸렌에 가까운 특성을 나타낸다. 임팩트강도나 인열강도에도 뛰어나며, 포장재료에 상응한 성능을 가지고 있다. 또 산소차단성은 경질타입, 연질타입을 불문하고 폴리스틸렌, 폴리프로필렌 보다 뛰어나지만, 폴리에틸렌테레프탈레이트에 비하면 뒤떨어지고 있다. 투습성은 폴리스틸렌 보다도 약간 좋고, 특히 야채 등의 청과물 포장에 적합하다고 말할 수 있다. 또 미반응성분의 함유량이 적고, 냄새는 극력 억제하고 있고, 식품포장재료로서 특히 좋다.

〔표 4〕용도

타입	분야	기 본 예
경질타입	포장재료	트레이발포트레이 도시락상자, 식품용기, 블리스터
		발포완충재, 캡 종이와의 라미네이트 용기
	농업용자재	농약・비료의 피복재
	일용잡화	정보기록카드, 부직포의 물수건
연질타입	포장재료	스트레치 필름, 종이와의 라미네이트재, 캡
	농업용자재	멀티필름, 터널필름, 발아시트
		이식용포토, 결속테이프, 종류테이프
	수산・어업	낚시줄, 어망, 해태의 양식망, 낚시밥봉투
	위생재료	종이기저귀, 생리용품포재, 샴푸병
	일용잡비	쓰레기봉투, 동전봉투, 물빠짐네트, 환기용필터

제대가공에 요구되는 heat seal성은 넓은 온도영역으로 폴리에틸렌 등과 동등의 1kg/15mm이상의 실현성 있는 강도를 얻을 수 있다.

또 2축연신한 것은 기계적물성이 개량되고 게다가 열처리돼 결정화도를 조절하는 것에 의해 내열성을 높일 수가 있다.

3-4. 성형가공특성

경질타입 및 연질타입의 유동특성 곡선은 〔그림 3〕에 나타냈듯이 어떻든 점도에 대한 전단속도의존성 및 온도 의존성은 비교적 많고 경질타입은 폴리스틸렌과 비슷한 의존성을 연질타입은 폴리프로필렌에 가까운 의존성을 나타낸다. 그렇지만 어떻든 230℃정도의 고온중에 폭로하더라도 거의 열분해되지 않고 안정되어 그 융점과의 차가 크기 때문에 성형가공조건을 설정하기 쉽고, 안정된 성형품을 얻을 수 있는 등 뛰어난 특성을 가지고 있다고 말할 수 있다.

그 때문에 이 플라스틱은 일반적인 압출성형기에 의한 시트・필름화를 비롯, 타소재와의 라미네이트, 발포화, 섬유화, 사출성형기에 의한 각종성형, 블로우성형기에 의한 보틀성형 등 여러가지 성형이 가능하다. 또 치수안정성이 좋고 성형수축은 폴리스틸렌 정도로 적고, 사출성형 등의 복잡한 성형품을 용이하게 얻을 수 있다. 게다가 진공성형, 압공성형, 제대, 인쇄 등의 2차가공성에도 뛰어나다.

또 이 플라스틱은 폴리에틸렌테레프탈레이트와 같은 흡습성이 있고, 포화수분량은 0.4wt% 전후이며, 가공시의 가수분해성을 50ppm이하로 조정할 필요가 있다. 이 때문에 팰릿이 흡습할 때에는 통상의 진공건조기에서 혹은 제습건조기에서 충분한지 2개소 이상의 벤트口를 갖춘 2축압출기를 사용하고, 가공시에 고진공으로 제습할 필요가 있다.

3-5. 내약품성

상온에서의 내약품성은 경질타입, 연질타입과도 같은 경향을 나타낸다.

내용제성에 대해서는 통상 자주 사용되는 에틸알콜, 이소프로핀알콜 등의 알콜계 용제, 핵산 등의 지방족탄산수소에는 거의 침투할 수 없다. 케톤, 에스테르, 방향족탄산수소에는 종류에 따라서 정도의 차이는 있지만 침투가 가능하고 클로로포름, 염화메틸렌 등의 염소계용제, m-크레졸, 테트라히드로프란에는 용해된다. 내유성에 대해서는 샐러드유, 야자유, 콩기름, 옥수수기름 등의 식용유, 스핀들유 등의 기계유에는 침투하지 못한다. 또 내산·알카리에 대해서는 濃硫酸, 농후한 가성소다수용액에는 용해된다. 가성소다수용액에서는 저농도에서도 비교적 용이하게 가수분해되는 경향이 있다. 한편 유산이나 염산 등 강산의 希薄수용액, 초산이나 인산 등의 약산수용액에는 거의 침투하지 못한다. 또 이 유산계플라스틱은 열처리에 의해 결정화를 높일 때에는 내약품성, 특히 내용제성이 대폭 향상되고 케톤, 에스테르, 방향족탄화수소에 침투할 수 없게 된다.

3-6. 환경특성

이 유산계플라스틱은 고분자량이고, 고융점이지만 토양, 진흙, 해양중 등의 자연환경하에서는 미생물균체외 효소, 습기, 빛 등에 의해 저분자량화된 후, 미생물체내에서 자화되고, 호기성조건하에서는 완전하게 탄산가스와 물이 되어, 자연환경계에 도움이 된다. 토양매설에서의 250㎛ 시트의 분해성시험에서는 매설장소, 온도, 습도 등의 환경조건에 의해 다르지만 비교적 양호한 조건하에서는 반년 후에는 균열이 생기고, 1년 후에는 원형을 남기지 않을 정도의 분해가 인정됐다. 또 부엌쓰레기를 이용한 음료용병의 콘포스트화 시험에서는 2주 후에는 저분자량화돼 상당히 약한 상태가 됐다. 전자현미경에 의해 분해된 성형품을 관찰했더니 다수의 구균이 부착되고, 성형품이 침식되고 있으며, 분해과정에서 미생물이 관여하고 있는 것을 확인했다.

3-7. 안전성

이 플라스틱의 주원료인 유산은 콘스타치 등을 발효해 제조되고, 또 유연한 성질을 가진 지방족폴리에스테르는 식품위생상 문제가 없는 지방족디카본산, 그리콜 등에서 얻을 수 있다. 그렇지만 이 유산계플라스틱은 후생성보고 20호에 따른 위생시험에 적합하고, 안정성이 높으며, 식품과 접촉하는 포장재료로의 사용이 가능하다.

또 이 플라스틱은 소각시에는 유해물의 발생은 없고, 그 연소칼로리는 5,000cal/g, 탄산가스 발생량은 1,600~2,000mg/g이고, 폴리스틸렌이나 폴리올레핀 등의 범용폴리머의 절반으로, 환경오염의 영향이 적고, 소각로에 주는 손상도 적은 것이다.

3-8. 용도

용도로서는 뛰어난 물성, 분해성 외에 냄새가 적고, 안전성이 높고, 소각칼로리나 탄산가스 발생량이 적은 특징과 각종 성형이 가능한 것으로, 포장재료를 비롯, 농업용자재, 위생재료, 일용잡화 등 넓은 분야에 기대할 수 있다. 경질타입 및 연질타입의 용도 예를 〔표 4〕에 나타냈다. 특히 경질타입은 강성이 요구되는 트레이나 용기류 등에 또 연질타입은 유연성이 요구되는 필름이나 봉투 등에 적용할 수 있다.

4. 맺음말

지금 소개한 유산계플라스틱은 폐기물, 자연계의 미생물에 의해 최종적으로는 탄산가스와 물로 분해되기 때문에 환경으로의 부하가 적고, 최종처분량의 저감에 기여하고, 더구나 그 뛰어난 물성이나 생분해성기능이 가지는 효용 등으로 지구환경대응협의 소재로서 특히 식품포장재료를 비롯 농업자재, 원예용품, 위생용품이나 잡화용품관련의 일반포장재료로의 사용을 기대할 수 있지만, 현재 시점에서는 그 시장은 적다. 앞으로 품질의 향상, 코스트다운이 추진되면 생분해성플라스틱이 보유하는 뛰어난 기능이 소비자가 받아들일 수 있고, 가까운 장래에 많은 수요를 얻을 것이라 생각된다.

大日本잉크化學工業(株)에서는 소비자가 받아들일 수 있는 소재의 개량이나 제조코스트의 저감화연구에 주력하고, 샘플워크를 거쳐 2,3년 후를 목표로 기업화를 꾀하고 있다. ko