

융합연구리뷰

Convergence Research Review

유영선 (가톨릭대학교 생명공학전공 부교수)
국내외 바이오 플라스틱 종류, 최신동향 및 제품적용 현황
황성연 (한국화학연구원 바이오화학연구센터 센터장)
오동엽 (한국화학연구원 선임연구원)
박제영 (한국화학연구원 선임연구원)
바이오 플라스틱의 기술 개발 현황 및 전망

CONTENTS

- 01 편집자 주
- 03 국내외 바이오 플라스틱 종류,
최신동향 및 제품적용 현황
- 29 바이오 플라스틱의 기술 개발 현황 및 전망



융합연구리뷰 | Convergence Research Review
2019 December vol.5 no.12

발행일 2019년 12월 9일

발행인 김주선

편집인 최수영·권영만

발행처 한국과학기술연구원 융합연구정책센터

02792 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

Tel. 02-958-4980 | <http://crpc.kist.re.kr>

펴낸곳 주식회사 동진문화사 Tel. 02-2269-4783



● 국내외 바이오 플라스틱 종류, 최신동향 및 제품적용 현황

플라스틱은 우수한 가공성, 물성 우수, 낮은 비중, 저렴한 가격 등으로 풍요로운 일상생활에 큰 공헌을 해 온 반면 대량의 폐비닐, 스티로폼, 플라스틱 용기 등의 사용 후 발생하는 폐기물의 소각이나 매립에 따른 환경부하, 다이옥신 등 환경호르몬 배출, 폐기물의 불완전 연소에 의한 대기오염 발생 등과 같은 심각한 환경오염의 원인으로 연일 문제가 되고 있다.

이에, 본 호 1부에서는 친환경/그린/환경 배려 플라스틱 등으로 불리는 바이오 플라스틱의 종류와 관련 정책 현황 및 제품화 현황을 알아봄으로써 현재 실생활에 바이오 플라스틱이 어떻게 사용되고 있는지 종합적으로 알아보았다.

바이오 플라스틱은 원료, 분해 메커니즘, 생산방법에 따라 생분해 플라스틱, 산화생분해 플라스틱, 바이오베이스 플라스틱, 식물체 등 천연물 제품으로 나눌 수 있다. 국제적으로는 소비자들이 쉽게 기존 석유 유래 난분해 플라스틱 제품과 바이오 플라스틱 제품을 구분하게 할 수 있도록 여러 가지 표준안과 로고를 사용하고 있는 것으로 나타났다.

본 호 1부를 통해 식품 포장재, 농업 및 원예 용품 분야, 건축 토목 분야, 조경 분야, 산업용 포장재 등 지속적으로 확산·사용되는 바이오 플라스틱 현황과 국내외 정책을 간략히 알아보았다. 학계와 산업계의 대체 소재 개발과 더불어 소비자 또한 환경에 부하가 적은 친환경 제품 소비에 동참하여, 친환경 소비를 위해 발생하는 사회적 부담의 공유에 동참하는 분위기가 조성되기를 바래본다.

● 바이오 플라스틱의 기술 개발 현황 및 전망

최근 우리나라의 1인당 연간 플라스틱 사용량은 98.2kg으로 세계 1위라는 조사가 나왔다. 지금도 우리 주위를 둘러보면 수많은 플라스틱 제품과 일상생활을 보내고 있으나, 이를 통한 생태·환경적 심각성에 대한 인식은 낮은 실정이다. 사용 후 플라스틱은 육지의 매립문제뿐만 아니라 미세플라스틱이 수계시스템에 흘러갔을 때, 바닷속과 해수면을 떠다니며 해양생태계를 교란하는 심각한 문제를 초래할 수 있다.

이에, 본 호 2부에서는 기존의 난분해성 플라스틱을 대체할 수 있을 것으로 예상되는 바이오 플라스틱산업 시장 동향을 간략히 살펴보고 대체 소재 및 기술 동향을 살펴보았다. 대표적 생분해성 바이오 플라스틱으로는 옥수수계 플라스틱으로 불리는 PLA, 순수 미생물 기반의 PHA, 화학적 합성을 통해 자연계에서 완전 생분해가 가능한 PBS, PBAT 에스테르계 생분해성 플라스틱이 있다. 생분해성 고분자는 미래 산업이라 평가받고 있는 바이오산업과 환경산업의 핵심요소 분야로 평가되어, 인류의 환경보존 및 건강증진, 치료에 기여하는 등 사회·경제적으로 중요한 역할을 할 것으로 예상된다.

본 호 2부를 통해 지구온난화문제, 환경호르몬, 폐플라스틱 문제와 같은 사회적 이슈의 해결과 각종 환경규제에 대한 대응책으로 기능성과 친환경성을 동시에 만족시켜주는 바이오 플라스틱에 대해 알아보았다. 다양한 국제 환경규제강화에 대처하기 위해서도 친환경적인 산업생산방식의 도입이 필요하며, 바이오 플라스틱으로의 전환을 위한 적극적 지원이 필요해 보인다.

융합연구리뷰

Convergence Research Review 2019 December vol.5 no.12



01

국내외 바이오 플라스틱 종류, 최신동향 및 제품적용 현황

유영선(가톨릭대학교 생명공학전공 부교수)

I 바이오 플라스틱 개요

플라스틱은 우수한 가공성, 물성 우수, 낮은 비중, 저렴한 가격 등으로 풍요로운 일상생활에 큰 공헌을 해 온 반면 대량의 페비닐, 스티로폼, 플라스틱 용기 등의 사용 후 발생하는 폐기물의 소각이나 매립에 따른 환경부하, 다이옥신 등 환경호르몬 배출, 폐기물의 불완전 연소에 의한 대기오염 발생 등과 같은 심각한 환경오염의 원인으로 연일 문제가 되고 있다. 현재 세계적으로 소각 및 폐기가 어려운 고분자 폐기물은 2016년에는 전체 쓰레기의 13%를 상회했으며 지속적으로 늘어날 전망을 보이고 있다. 또한, 해양에 있는 플라스틱 양이 점점 증가하여 매년 800만 톤 이상이 해상에 흘러 들어가고 있어 2050년까지 해양에 서식하는 물고기보다 플라스틱이 더 많이 존재하게 될 것이라는 전망도 나오고 있는 실정이다.

그림 1. 플라스틱으로 인한 환경오염



이에 따라 각국에서는 감량, 재활용, 매립, 소각, 플라스틱 소재 대체를 위하여 생분해성 소재 사용 등을 추진하고 있고, 플라스틱 고분자 폐기물에 대한 전반적인 관리체계를 정부, 산업계 및 학계에서 부단히 연구 중에 있다. 지속 가능한 순환형 시스템 구축의 일환으로 바이오 플라스틱 개발이 가장 현실성 있는 대안으로 대두되고 있으나, 현실적으로 바이오 플라스틱이 대안이 되기에는 물성 개선, 유통 중 분해 방지, 가격경쟁력, 생산성 등의 해결과제가 있는 측면을 고려할 때 추가 연구 개발이 필요한 실정이다.

전 세계 각국에서 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존 플라스틱과 비슷한 물성과 가격경쟁력을 갖고, 인체에 무해하면서도 재활용이 쉬운 바이오 플라스틱 제품 개발에 박차를 가하고 있다. 또한, 이산화탄소 저감, 자연계에서 분해되어 환경부하를 줄여주는 대체품의 연구 개발이 지속적으로 이루어지고 있다. 그러한 연구 결과로 상당수의 생분해 플라스틱(Biodegradable plastics), 산화생분해 플라스틱(Oxo-biodegradable plastics), 탄소저감형 바이오베이스 플라스틱(Bio-based plastics), 식물체 바이오매스 등 천연물 등을 이용한 제품이 출시되었고, 현재 식품 포장재, 산업·농업·생활·자동차 용품 등 매우 다양한 분야에서 바이오 플라스틱 제품을 적용하기 위해 노력하고 있다. 특히 연포장 분야, 종이를 이용한 분야에서 추가 보완연구가 활발한 실정이다.

이러한 친환경 제품의 확대 보급에 따라 소비자들이 쉽게 기존 석유 유래 난분해 플라스틱 제품과 바이오 플라스틱 제품을 구분할 수 있도록 세계 각국에서는 여러 가지 인증라벨 표준안과 로고(logo)를 사용하고 있다. 이런 인증라벨은 소비자들이 기존 제품과 구별하기 쉽게 하도록 하기 위한 목적으로 만들어졌으며, 국가별로 적용하는 기준의 차이가 있는 경우가 많지만, 일부의 경우에는 규격 기준 및 식별표시제도의 국가 간 교차인증을 하는 제도를 시행하고 있다. 그 외에도 인체 무해성, 재활용 용이성, 생분해, 이산화탄소 저감, 플라스틱 사용 저감, 환경경영인증 등 다양한 규격 기준 및 인증제도가 운용되고 있다.

1.1 바이오 플라스틱 종류

바이오 플라스틱이란 식물체 바이오매스(biomass)와 같은 생물자원을 이용하여 제조된 바이오 기반 고분자를 말하는데 친환경 플라스틱, 그린 플라스틱, 환경 배려 플라스틱 등으로 불리고 있다. 바이오 플라스틱은 바이오매스 기반의 고분자 플라스틱 전체를 의미하므로 여기에는 생분해 플라스틱 뿐만 아니라, 탄소 중립(carbon neutral)형 식물체 바이오매스를 적용하여 이산화탄소를 저감시키는 소재를 포함하고 있다.

특히 바이오매스를 일부 적용한 바이오베이스(bio-based) 플라스틱은 플라스틱 사용 감량 및 이산화탄소 저감 기능이 강조되고 있다. 지구온난화의 주요인이 이산화탄소로 인식되면서 석유기반 고분자 플라스틱을 대체할 수 있는 새로운 친환경 소재가 필요하게 되었고, 탄소 중립(carbon neutral)이라는 개념이 등장하면서

바이오매스 기반 고분자가 바이오베이스 플라스틱이란 이름으로 사용되게 되었다.

또한, 바이오 플라스틱은 원료, 분해 메커니즘, 생산방법에 따라 생분해 플라스틱, 산화생분해 플라스틱, 바이오베이스 플라스틱, 식물체 등 천연물 제품으로 나눌 수 있으며, 규격 기준에 따라 분류를 한다면 생분해 플라스틱은 표준물질인 셀룰로오스 대비 6개월에 90% 이상, 산화생분해 플라스틱은 셀룰로오스 대비 36개월에 60% 이상 분해되어야 하며, 바이오베이스 플라스틱은 분해 기간과는 상관없이 유기탄소로 환산된 바이오매스 함량을 측정하여 분류한다.

종이, 펄프, 버섯 등 담자균류를 포함한 식물체, 미생물 이용 제품은 천연물 함유량을 중요시하고 있다. 예를 들면 천연물이 대부분이면 생분해 특성을 가지게 되고, 25% 이상이면 바이오베이스 플라스틱으로 분류를 하여야 할 것으로 생각된다. 그 외에 식물체, 해조류 등의 천연물을 사용하지만 단량체화, 축중합 등 플라스틱 특성을 부여하는 화학적 공정을 거치지 않고 직접 사용하는 경우 또한 증가하는 추세이다.

1.1.1 생분해 플라스틱

생분해 플라스틱은 크게 3종류로 나뉘게 되는데, ① 천연물 합성계, ② 화학 합성계, ③ 미생물 합성계로 나누어진다. 또한, 식물체 유래인 천연물을 물리적 가공 및 화학적 결합을 유도한 천연물은 별도로 분리하여 설명하도록 한다.

현재 식물체 등 천연물을 가소화, 단량체 및 축중합시키는 천연물 합성계 생분해 플라스틱은 PLA(Poly lactic acid), TPS(Thermo plastics starch), AP(Aliphatic polyester), CA(Cellulose acetate), CDA(Cellulose di acetate) 등이 있다. 화학 합성계 생분해 플라스틱은 PBS(Poly butylene succinate), PCL(Poly capro lactone), PEU(Poly ester urethane), PGA(Ploy glycolic acid), PBAT(Poly butylene adipate-co-terephthalate) 등이 있으며, 미생물 합성계는 PHA(Poly hydroxy alcanoic acid), PHB(Poly 3-hydroxybutyrate), PHV(Poly 3-hydroxy valerate), Pullulan(풀루란) 등이 있다.

천연물 합성계 생분해 플라스틱은 물성 개량, 유통 중 생분해 가능성, 생산성 개선, 가격 경쟁력 확보 등 넘어야 할 과제가 많은 현실이다. 하지만 최근 물성이 보완된 석유화학 유래의 생분해 플라스틱이 많이 보급되어, 생분해 플라스틱 물성 보안을 위해 천연물 합성계 및 석유화학 유래 생분해 플라스틱 원료를 혼합 사용하여 물성을 보완하고 있는 추세이다.

특히 유통 중 생분해가 되는 것을 방지하기 위해 최종생분해 기간을 연장시키기 위한 연구 개발도 이루어지고 있다.

1.1.1.1 천연 고분자

천연 고분자인 바이오매스 소재를 단량체화, 축중합 등 플라스틱 특성을 부여하는 공정을 거치지 않고, 물리적 처리, 일부 가소화 및 물리 화학적 처리만 하여 사용하는 경우도 증가하고 있다. 이렇게 사용할 수 있는 천연 고분자는 유기탄소를 포함한 대부분으로 종이, 펄프, 임업부산물, 해조류, 산업부산물, 담자균류 등 다양하다. 그러나 천연 고분자를 적용하는 경우 강도 보강, 투기 투습도 조절, 수분에 취약한 문제점 해결이 필요하다.

특히 최근에는 재활용 용이성이 각광받게 되면서 재활용이 용이하지 못한 전분계 소재보다는 셀룰로오스 계열인 종이, 펄프를 이용한 연구 개발 및 산업화가 추진되고 있다. 일부에서는 기존 종이에 폴리에틸렌 코팅을 한 제품의 재활용이 쉽지 않은 문제점을 극복하기 위해, 종이에 생분해 필름으로 코팅한 생분해성 코팅 종이 제품이 출시되었지만, 생분해 필름 또한 단기간에 물에 해리되지 못하기 때문에 폴리에틸렌과 마찬가지로 선별작업이 필요하여 재활용이 쉽지 못한 측면이 있었다. 이에 최근에는 재활용 측면까지 고려하여 개발된 종이 제품의 경우 생분해, 수용성 코팅을 하여 수분산성, 알칼리 해리성을 부여한 종이 제품이 상용화되고 있는 추세이다.

일부에서는 종이에 투기, 투습도를 부여하기 위해 PVDC를 적용한 고차단성(High barrier) 종이 제품이 출시되었지만, PVDC 적용에 따른 문제점을 극복할 필요가 있는 실정이다. 아래 표에 생분해 플라스틱 및 천연고분자 소재별 종류를 표시하였다.

표 1. 생분해 플라스틱, 천연 고분자 소재별 종류

구분	종류	내용
천연 고분자	전분, 셀룰로오스, 종이, 펄프, 리그닌, 천연섬유, 임업부산물, 해조류, 산업부산물(옥피, 소맥피, 대두피, 왕겨 등), 담자균류 등	- 물성개량, 가소화, 물리 화학적 처리공정 필요 - 무한자원에 속하며, 가격경쟁력 유지
천연물 합성계	PLA(Poly lactic acid), TPS(Thermo plastics starch), AP(Aliphatic polyester), CA(Cellulose acetate), CDA(Cellulose di acetate) etc.	- 미생물 생산보다 생산이 비교적 용이 - 기존 플라스틱과 물성, 응용 분야 유사 - 가격이 비교적 고가인 단점 - 국내 생산업체가 부족한 단점: 수입 시 탄소 발생량 측면에서 불리
화학 합성계	PBS(Poly butylene succinate), PCL(Poly capro lactone), PEU(Poly ester urethane), PGA(Ploy glycolic acid), PBAT(Poly butylene adipate-co-terephthalate) etc.	- 미생물 생산보다 생산이 비교적 용이 - 기존 플라스틱과 물성, 응용 분야 유사 - 시장진입 이 다른 고분자보다는 높음 - 가격이 비교적 고가인 단점 - 국내 생산업체가 부족한 단점: 수입 시 탄소 발생량 측면에서 불리
미생물 합성계	Poly-hydroxy alkanonic acid(PHA), Poly(3-hydroxybutyrate : PHB), Poly(3-hydroxy valerate : PHV), Pullulan etc.	- 분해성, 물성면에서 우수 - 생산성 및 용도 제한 - 가격이 고가인 단점

출처: 한국바이오소재패키징협회 홈페이지(2019.12), 화학소재정보은행, '내열성 바이오플라스틱 기술동향'(2009.12)을 토대로 재구성

1.1.2 산화생분해 플라스틱

산화생분해 플라스틱은 기존 범용 플라스틱에 바이오매스, 산화생분해제, 상용화제, 생분해 촉진제, 자동산화제, 불포화 지방산 등을 첨가하여 제조한다. 분해는 열, 광, 미생물, 효소, 화학 반응 등의 복합적 작용으로 인해 화학 분해가 촉진되어 분자량이 감소하고, 이어서 생분해가 진행되며, 고가인 기존 생분해 제품의 응용성 및 생산성 저하 문제, 광분해 제품의 최종 생분해가 어려운 점 등의 단점을 보완할 수 있다. 또한, 기존의 양산설비를 그대로 사용할 수 있기 때문에 설비 부담이 적은 장점 등의 이유로 최근 전 세계적으로 기술 개발 및 산업화 추진이 활발하게 진행되고 있다.

산화생분해 플라스틱은 기존 생분괴성, 생광분해, 화학분해, 생분해 등을 포함하는 개념으로 기존 생분괴성, 생광분해의 단점으로 지적된 완전분해까지 최종 생분해기간을 1~5년으로 연장시킬 수 있다. 이는 생분해 촉매제, 이중결합의 불포화 지방산, 산화분해제 등을 사용하며, 특히 생분해 기간 연장을 위해 산화 방지제를 동시 처방하여 최종 생분해 기간 제어가 가능하도록 설계된 신개념의 생분해성 플라스틱이다. 현재 그 물성, 원가, 분해 기간 조절 등의 장점이 부각되어 연구 개발 및 제품화가 활발한 실정이다. 특히 수분이 부족하여

미생물 분해가 어려운 사막기후인 중동과 생분해가 너무 빨라 유통 중 조기 생분해가 우려되는 아열대 지역인 동남아 지역을 중심으로 산업화가 많이 되고, 유럽, 미국 등으로 산업화가 빠르게 확산되고 있다.

최근 출시되는 산화생분해 플라스틱은 식물체를 동시에 처방한 제품으로 바이오베이스 플라스틱의 범주에도 포함이 되는 제품이 산업화되고 있는 추세이다.

1.1.3 바이오베이스 플라스틱

최근 산업화가 급속히 진행되고 있는 바이오베이스 플라스틱은 사탕수수와 같은 식물체인 바이오매스에서 당화과정을 거쳐 단량체를 생산하고 이 단량체를 중합하는 방식의 중합형 바이오베이스 플라스틱과 생분해 플라스틱 또는 식물체 바이오매스를 기존 난분해성 플라스틱을 그라프트 결합, 가교 결합 시키는 결합형 바이오베이스 플라스틱이 있다. 바이오베이스 플라스틱은 분해성에 초점을 두지 않고 탄소 중립(Carbon neutral)형 바이오매스를 적용하여 이산화탄소 저감을 통한 지구온난화 방지를 강조하고 있다는 점에서 생분해 플라스틱, 산화생분해 플라스틱과는 차이점을 보인다.

바이오베이스 플라스틱은 페트병에서 자동차 분야까지 그 적용 범위가 확장되고 있고, 식량자원의 사용에 대한 문제점을 해결하기 위해 셀룰로오스, 벚짚, 왕겨, 옥수수대, 대두박, 옥수수 껍질, 대나무 등 풍부한 비식용계 부산물 자원을 바이오 플라스틱 원료 소재로 사용하고 있다.

아래 표에 바이오 플라스틱 종류 및 특징을 정리하였다.

표 2. 바이오 플라스틱 종류 및 특징

구분	바이오 플라스틱 바이오베이스 플라스틱					
	생분해 플라스틱		산화 생분해 플라스틱	바이오베이스 플라스틱		천연 고분자
	천연물 계열	석유계열		결합형	중합형	
바이오매스 함량	50-70% 이상	-	-	20-25% 이상		90% 이상
사용원료	천연물, 미생물계	석유 유래 원료 중합 합성	생분해 촉매제, 식물체 바이오매스 등	천연물-고분자 결합	천연물-단량체 중합	종이, 펄프, 해조류, 식물체 부산물(농업, 임업 등), 담자균류 등
종류	PLA, TPS, PHA, AP, CA 등	PBS, PES, PVA, PCL, PBAT 등	Oxo bio PE, Oxo bio PP, Oxo bio PA 등	Bio PE, Pio PP, Bio PET, Bio PA 등		
규격기준	ISO 14885, ASTM D 6400 등		ASTM D 6954, UAE S5009 등	ASTM D 6866, CEN/TR 15932 등		-
장점	생분해 우수, 탄소저감 우수		분해기간 조절 가능, 물성 우수	탄소저감 우수, 강도 우수		탄소저감 우수, 생분해 우수
단점	고가, 물성저하, 내수성 취약, 유통 중 분해가능		산화분해 필요(열, UV 등)	생분해 속도가 느림, 강도, 내수성 문제 가능성		물성저하, 내수성 취약, 유통 중 분해가능
분해 기작	미생물 분해		산화분해 후, 미생물 분해	-		미생물 분해
범용 플라스틱 사용여부	첨가제 형태로 10% 이내 사용		0	0		-
생분해 기간	셀룰로오스 대비 6개월 이내 90% 또는 45일 이내 60% 이상 분해		셀룰로오스 대비 6개월 이내 60% 이상 분해	-		-
주요적용지역	유럽 등		동남아, 중동 등	미국 등		-

출처: 한국바이오소재패키징협회 홈페이지(2019.12)를 토대로 재구성

1.2 바이오 플라스틱 식별표시 및 인증라벨

국제적으로 난분해 플라스틱에 대한 규제가 엄격해짐에 따라 친환경 제품의 확대 보급과 소비자들이 쉽게 기존 석유 유래 난분해 플라스틱 제품과 바이오 플라스틱 제품을 구분하게 할 수 있도록 세계 각국에서는 여러 가지 표준안과 로고를 사용하고 있다. 생분해 플라스틱은 이러한 식별표시 제도를 1979년 독일에서 처음 시행하여 가장 오래되었고, 그 이후에 다양한 국가에서 시행하고 있다. 바이오베이스 플라스틱과 산화생분해

플라스틱은 그 역사가 짧아서, 인증제도를 시행하고 있는 국가가 생분해 플라스틱 인증에 비해 적은 편이지만 빠른 속도로 확산되고 있다.

현재 바이오 플라스틱은 국제간 유통을 원활하게 할 수 있도록 하고, 보급을 촉진하기 위하여 각국의 식별표시 제도를 국제적으로 표준화하려는 움직임이 있다. 생분해 플라스틱의 경우, 2000년 11월에 미국과 독일, 2001년 3월에 일본과 독일 그리고 2001년 4월에 일본과 미국의 2개국 간 각서를 체결하였다. 국가 간 상호 교차인증을 위하여 2001년 12월 미국, 독일, 및 일본 3개국 간에 각국의 식별표시 제도에 통합성을 부여하기 위하여 협력하는 협정에 조인하였으나, 활성화되어 있지 않다. 국가 간 교차인증을 받아도 결국 각국에서 자국 내 기준에 따른 인증을 요청하고 있는 현실이다.

1.2.1 국내외 생분해 플라스틱의 식별표시 제도 및 인증라벨

각국의 생분해 플라스틱 인증제도의 차이는 다음과 같다. 대부분 국가에서는 생분해 관련 규격 기준을 적용하고 있으나, 일부 국가에서 생분해에 퇴비성(compostability) 기준을 추가 적용하는 경우도 있다. 생분해 플라스틱의 규격 기준은 국제기준 ISO14855 기준을 중심으로 각국에서 일부 수정 보완하여 사용하고 있는데 한국은 KSM ISO14855-1, 미국은 ASTM D6400, 일본은 JIS K6953, 벨기에 등 유럽국가는 EN13432, 독일은 DIN EN1432 등이 있다. 주요국가의 생분해 플라스틱 인증마크는 아래의 그림과 같다.

그림 2. 국내외 생분해 플라스틱 인증마크



1.2.2 국내외 산화생분해 플라스틱의 식별표시 제도 및 인증라벨

산화생분해 플라스틱은 산화 분해되어 저분자화 된 다음 이어서 생분해가 이루어지는 것으로 수십 년 전부터 다양한 연구 개발이 이루어져, 생분해 플라스틱의 단점으로 지적된 빠른 생분해 문제점, 약한 물성, 내열성 및 내한성과 가격경쟁력 부족 등을 보완하려는 목적으로 개발 및 산업화가 매우 활발하다. 산화생분해 관련한 규격 기준인 ASTM D6954:2004에서 산화생분해의 정의 및 시험방법 등이 규정되었으나, 최종 생분해 기간이 명시되지 않았지만 이후 각국의 규격 기준은 36개월 이내에 셀룰로오스 대비 60% 이상 생분해되도록 규정하고 있다.

그러나 최근 United Arab Emirates(UAE)에서 산화생분해 관련 규격 기준인 UAE Standard 5009:2009(Standard & Specification for Oxo-Biodegradation of Plastic bags and other disposable plastic objects)를 제정하였고, 2014년 1월 1일부터 전면 시행하여 산화생분해 포장재 및 제품만 UAE 역내 수입 및 유통을 허용하고 비분해 포장재 사용을 금지하면서 다시금 산화생분해 플라스틱이 재조명받고 있다.

UAE 외에도 사우디아라비아, 미국, 영국, 스웨덴, 싱가포르, 한국 등은 산화생분해 규격 기준을 마련하여 시행 중이며, 프랑스, 이탈리아, 파키스탄, 인도 등은 관련 기준 마련을 준비하고 있다. 현재 시행 중인 산화생분해 플라스틱 인증라벨을 아래 그림에 정리하였다.

그림 3. 국내외 산화생분해 플라스틱 인증마크



1.2.3 국내외 바이오베이스 플라스틱의 식별표시 제도 및 인증라벨

최근 들어 세계적으로 생분해 플라스틱보다는 이산화탄소 저감에 중점을 두고 있는 바이오베이스 플라스틱으로 그 패러다임이 변화하고 산업화가 빠르게 진행되고 있다. 이에 따라 미국에서는 바이오매스 함량 시험방법인 ASTM D6866을 제정하여, 세계적으로 가장 빠른 2002년부터 미국 농무부(USDA)에서 바이오베이스 플라스틱 제품에 대한 인증라벨을 운영하고 있다. 미국의 경우 바이오매스 함량별로 인증마크를 부여하다가, 최근에는 구체적인 바이오매스 함량을 표기하고 있으며, 용기, 뚜껑 및 그 제품 포장재의 바이오매스 함량까지 별도로 인증마크에 표기하고 있다. 또한, 유기탄소로 측정하여 바이오매스 70% 이상인 경우 인증마크에 FP라고 표기하여 연방법에 따른 우선 구매 상품으로 분류하고 있다.

이어서 미국의 ASTM D6866 방법의 기준으로 2006년 일본에서 바이오매스 25% 이상 제품에 대하여 인증을 부여하고 있으며, 2009년 벨기에의 Vincotte는 2009년부터 바이오매스가 20% 이상 함유된 제품을 기준으로 그 함량에 따른 별도의 “OK biobased”란 인증마크를 운영하고 있다. “OK biobased” 인증은 바이오매스 함량별로 20~40%, 40~60%, 60~80%, 80% 이상의 4단계에 나뉘어서 운영하고 있다.

2010년 독일은 미국 시험기준인 ASTM D6866 및 자체 시험기준 CEN/TR 15932에 의한 규격을 통해 “BIOBASED” 인증마크를 운영하고 있으며, 벨기에와 마찬가지로 바이오매스가 20% 이상 함유된 제품에 인증을 부여하고 있다. 한국에서는 2011년부터 (사)한국바이오소재패키징협회(KBMP)에서 유기탄소 25% 이상의 기준으로 바이오베이스 플라스틱에 대한 인증라벨을 운영하고 있다.

이러한 추세는 매우 빠르게 각국으로 확산될 것으로 보이며, 국내외 인증 기준은 유기탄소로 측정된 바이오매스 함량으로 미국, 일본, 한국 등은 25% 이상, 독일, 벨기에 등은 20% 이상으로 약간의 차이가 있고, 주요국가들의 바이오베이스 플라스틱 인증라벨은 아래 그림과 같다.

그림 4. 국내외 바이오베이스 플라스틱 인증마크

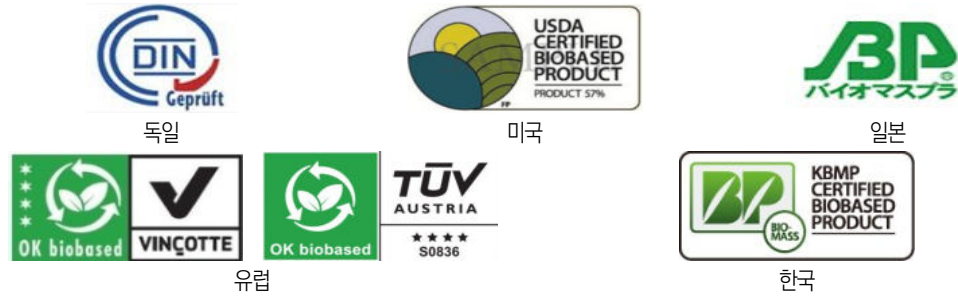


표 3. 적용가능한 인증마크

구분	인증마크	내용	관련 기관
환경마크		EL 724: 생분해 EL 727: 바이오매스 EL 606: 재활용	한국환경산업기술원
탄소성적 표지		탄소저감 전과정 평가	한국환경산업기술원 해외 기관
바이오 베이스		탄소중립형 식물체 바이오매스 적용, 이산화탄소 저감 (EL727 환경마크)	한국바이오소재패키징협회
			미국 농무부(USDA)
			스웨덴 Vincotte, 독일 DIN CERTCO, 일본 JBPA(협회)등 다수
녹색인증		생분해 등	환경부, 산업부, 미래부, 농식품부, 국토부 등 7개 부처 인증
산화생분해		산화분해 및 생분해	한국바이오소재패키징협회
			영국, 스웨덴, UAE, 사우디 등

II 바이오 플라스틱 관련 정책 현황

2.1 바이오플라스틱 관련 정책 우선순위

최근 플라스틱 환경오염 이슈가 자주 거론되고 있다. 2015년 8월 텍사스 A&M 대학 소속 해양생물학자가 플라스틱 빨대가 코에 박힌 바다거북이가 피와 눈물을 흘리는 영상이 유튜브에 공개되고, 2017년 7월 중국 정부는 플라스틱 스크랩 수입 금지를 선언하면서 각국의 플라스틱 재활용 시스템이 일순간 멈추게 되면서 극심한 환란을 겪게 되었다. 그 외에도 지속적으로 지구 온난화, 지구 환경 보호 등 플라스틱 관련한 이슈가 생기고 있어 전 세계적으로 플라스틱 관련 환경 문제 해결에 지대한 관심을 가지고 있다.

현재 전 세계의 정책 우선순위는 국가별로 큰 차이가 없이, ① 감량(Reduce), ② 재활용(Recycle), ③ 재사용(Reuse), ④ 대체(Replacement)의 순서이다. 특히 유럽에서는 포장 및 포장 폐기물지침(Packaging and Packaging Waste)에 따라 원천감량, 재활용 유도, 가연성 폐기물 매립 제한 등의 관리 정책을 시행하고 있다.

각국에서는 플라스틱 등 고분자 사용 감량을 추진하기 위해 근본적인 사용량 원천감량을 추진하고, 부득이하게 사용하는 경우 감량, 재활용, 재사용을 유도하고 있다. 마지막 정책으로 생분해 플라스틱, 천연물 소재를 사용하여 플라스틱 소재 사용 대체를 추진하고 있다.

2.2 바이오플라스틱 규제 및 시장 동향

중국이 재활용 고체 쓰레기 수입을 중단한다고 발표함에 따라, 세계 각국에서 대안 마련에 고심하고 있다.

우선 대한민국 정부는 2018년 5월 정부 합동으로 “재활용 폐기물 관리 종합대책”을 통해 제조 생산, 유통 소비, 분리배출, 수거 선별, 재활용, 홍보 교육 등 단계별 대책 및 폐기물 발생량 감축 및 재활용 측면 방안을 마련한다고 발표하였다. 2020년까지 모든 생수음료수용 유색 페트병을 무색으로 전환하는 등 재활용이 어려운 제품은 생산 단계부터 단계적으로 퇴출할 수 있도록 법령 개정을 추진 중이다. 또한, 재활용 의무가 없던

비닐·플라스틱 제품 등을 의무대상으로 단계적으로 편입하여 재활용 의무대상 품목을 현재 43종에서 2022년까지 63종으로 늘려나갈 계획이다. 특히, 재활용 수익성이 낮은 비닐류는 우선 재활용 의무율을 현행 66.6%에서 2022년까지 90%로 상향 조정하고, 출고량 전체에 대해 재활용 비용을 부과하여 재활용 업계 지원을 늘리는 방안도 검토 중에 있다.

해외의 경우에서도 미국, 유럽 등 선진국 중심으로 진행되던 규제가 아시아, 동남아, 중남미, 아프리카 등으로 규제가 확대가 되고 있는 추세이다. 기존의 생분해 플라스틱은 너무 빠른 생분해에 의한 유통 중 분해 가능성, 물성 약화, 가격경쟁력, 재활용 어려움 등 여러 가지 문제점으로 현실성이 부족하여 산업화 적용이 부진한 상황이다. 이러한 상황으로 국내외 여러 일회용 플라스틱 사용 업체에서는 여러 가지 다양한 방법으로 플라스틱 사용을 감소하거나, 대체 물질을 개발 및 산업화에 적용이 매우 활발하다.

유명 커피전문점 스타벅스는 2020년까지 전 세계 2만 8,000여 개 매장에서 빨대 사용을 단계적으로 중단할 것이라고 밝혔으며, 대신 폴리프로필렌으로 자체 제작한 냉음료용 컵 뚜껑을 사용할 것이라고 밝혔다. 또한, 플라스틱 비닐로 코팅되지 않아, 재활용할 수 있고 비료로도 사용이 가능한 종이컵 시범 도입을 추진하고 있다. 맥도날드는 플라스틱 빨대 퇴출을 목표로 영국에서 종이 빨대를 시범적으로 제공하고 있으며, 매년 플라스틱병 약 1,200억 개를 사용하고 있는 코카콜라의 경우, 2030년까지 캔과 플라스틱병을 재활용하는 시스템을 구축할 예정이며, 용기를 만들 때 재활용 물질을 평균 50% 이상 사용하겠다고 선언했다. 스웨덴의 가구 업체인 이케아는 2020년까지 전 세계 모든 매장과 레스토랑에서 일회용 플라스틱 제품 사용을 전면 중단한다고 발표하기도 했다.

III 바이오 플라스틱 제품화 방안 및 제품 현황

3.1 바이오 플라스틱 제품화 고려사항

최근 플라스틱 관련 문제점을 해결하기 위해 바이오 플라스틱, 천연 고분자를 이용한 제품화 연구가 활발하게 대두되고 있으며, 이러한 시점에 필자가 그동안의 경험을 바탕으로 고려할 사항을 정리하여 원료 소재 선택 시 참고 사항이 되기를 희망한다. 먼저 적용할 제품의 특성을 고려하고 개발, 기획 단계에서부터 관련 전공자 의견 수렴, 또는 개발에 공동 참여를 하면 바이오 플라스틱 소재, 천연 고분자 소재를 바이오 플라스틱 제품 개발 및 산업화 가능성을 올릴 수 있을 것으로 사료된다.

제품 개발 시 고려사항을 정리하면 다음과 같다.

- (1) 재질, 물성, 생산성 등
 - 제품 생산성, 재활용 가능 여부, 생분해성 필수 여부, 강도 물성 등
- (2) 내용품 또는 제품 특성에 따른 사항
 - 수분이 많은 제품, 세제 등 글리세린 또는 계면활성제 함유 제품, 유지 제품 등
 - 제품 유통기한 및 투기도, 투습도 등 차단성이 필요한 재질 적용 필요
- (3) 유통 보관조건
 - 상온 6개월 이하, 1회용품 적용 여부
 - 냉장, 냉동 등 겨울 조건 유통 여부
 - 직사광선, 고온 조건 보관, 유통 여부
- (4) 기타 고려사항
 - 가격경쟁력, 국내외 규제 적용 여부, 전자레인지 적용, 가열조리 조건 등

그 외에 당연히 중금속 등 인체 무해 원료, 소재를 사용하여야 할 것으로 생각된다.

여러 가지 조건을 고려하여 적합한 재질 적용을 위해 일반적인 기준으로 체크리스트를 표에 표시하여 보았는데, 소재 선택에 참고 자료가 될 수 있을 것으로 생각된다.

표 4. 바이오 플라스틱 적합 소재 선택 체크리스트

문 항 (예)	적용 가능 재질			
	일반 플라스틱	생분해 (6개월)	산화생분해 (1-2년)	바이오베이스 (탄소저감)
경제적 타당성 (가격경쟁력)	○	×	△	×
제품 유통기간 - 6개월 이상	○	×	△	○
제품 유통기간 - 6개월 이내	○	○	○	○
생분해성 재질 필수 여부	×	○	○	×
재활용이 가능 여부	○	×	○	○
수분이 많은 제품에 적용 여부	○	×	○	○
강도, 물성이 우수 (중량물)	○	×	○	○
제품 생산성이 우수 (Line Speed)	○	×	○	○
유통, 보관조건 (상온 6개월 이하)	○	○	○	○
유통, 보관조건 (겨울 조건, 3개월 이상)	○	×	○	○
유통, 보관조건 (햇빛, 고온 3개월 이상)	○	×	△	△
투기도, 투습도 (내용물 고려)	○	×	○	△

(△의 경우 : 상황에 따라 변경 가능)

기본적으로 내용물, 제품을 특성에 따라서 고려해야 할 사항은 별도로 정리를 해 보면 다음과 같다.

- 스낵, 라면 등 유당 식품 포장의 경우 유지가 산패되어 산패취 등이 발생 될 수 있기 때문에 투기, 투습성이 우수한 소재 선택 필요
- 비타민, 색소 등은 산소, 햇빛 등에 유효성분 파괴를 방지하기 위해 광 및 산소 차단 소재 적용
- 액상 음료의 경우 영양성분 등 침전물이 발생할 수 있기 때문에 투명제품 적용 자재
- 건축, 토목 등 외부 노출 제품의 경우 내광성, 내후성 기능을 부여

- 화장품, 세제 등 글리세린, 계면활성제 함유 제품을 경우 외부로 투과되어 나가는 문제가 발생 될 수 있기 때문에 다층 등 투과성 차단 소재 적용 필요
- 농업용 필름 등은 작물 생육 기간을 고려해야 하고 자연조건 변화에 따라 차이가 있는 문제점 고려가 필요, 특히 보관 중에 생분해 진행 등에 의해 물성이 저하될 수 있으니 생산한 당해년도 사용이 필요
- 에어캡의 경우 유통기한 내 공기 빠짐을 방지하기 위해 투기, 투습 차단 소재, 다층 적용 필요
- 특히 다층필름, 연포장 등의 경우 바이오 플라스틱을 적용 시 많은 주의가 필요할 것으로 생각된다.

3.2 바이오 플라스틱 제품 적용 사례

바이오 플라스틱은 농수산 분야, 토목 건설 분야, 포장재, 산업용품 등 일반산업 분야, 위생용품 등 사용 후 회수 재이용이 곤란한 분야, 서방성, 생체 적합성, 고차단성 등 특수 용도 분야에 적용이 일부 되고 있으나, 본 고에서는 최근 많은 관심을 받고 있는 화장품, 식품 포장 분야, 종이 제품 분야, 가정간편식 분야, 에어캡, 아이스팩 등에 대해 살펴보고자 한다.

화장품 업체 아베다는 사탕수수를 원료로 한 바이오 플라스틱 용기, 친환경 플라스틱과 바이오 플라스틱을 혼합한 용기, 100% 재활용 용기 등을 사용하며, 뚜껑 재활용 프로그램을 운영 중이고, 또한 풍력 에너지를 사용해 제품을 생산하고 있다. 유기농 브랜드 닥터브로너스도 100% 재활용 가능한 플라스틱 재질을 고집하고 있으며, 비누와 같은 고체 화장품은 친환경 잉크를 사용한 종이만으로 간소하게 포장하고 있다. 피부에 꼭 맞는 맞춤형 화장품을 28일마다 배송해주는 유기농 뷰티 브랜드 톤28은 모든 화장품을 플라스틱 대신 재활용 가능한 종이 패키지에 담고 있다.

최근 재활용이 가능한 종이 재질을 이용한 마스크팩 포장재도 상품화가 진행되고 있다. 외층에 종이, 내층에 바이오 플라스틱을 적용하여 탄소 저감 및 생분해가 가능한 포장재를 적용한 마스크팩, 아이스팩 연구 개발 및 산업화가 추진되고 있다. 또한 온라인 쇼핑이 활성화되면서 종이 포장용 완충재, 바이오 플라스틱을 적용한 운송용 에어캡, 식품 포장용 랩 등에 바이오 플라스틱 적용이 활발하다. 마켓컬리에서는 “All Paper Challenge”를 모토로 제품에 사용하는 모든 포장재를 종이로 교체하여 사업화를 추진하고 있으며, 아모레퍼시픽 온라인몰에서는 제품 포장 및 배송에 종이완충재, 종이 포장재를 적용하고 있고, 배민상회는 종이 용기 7종을 출시하였다. 심지어 포장박스에 적용되는 테이프까지도 종이테이프로 교체하는 등 국내 및 해외에서 친환경 종이 포장재에 대한 관심이 증가하고, 실제 사업화가 빠르게 진행이 되고 있다. 그중에서 현재 산업화가 이루어진 대표적인 제품은 <그림 5>에 표시하였다.

기존 코팅 종이의 경우 내수성을 부여하기 위하여 폴리에틸렌(비닐) 코팅을 한 경우가 많아 재활용이 어려운 경우가 많다. 예를 들어 기존 종이컵의 경우 재활용에 공정 비용 등이 많이 소요되기 때문에 실제로 재활용되는 경우는 전체의 5% 미만에 불과한 실정이다. 이에 재활용 용이성이 부여되거나, 생분해가 가능한 종이컵 등 종이 제품의 연구 개발 및 산업화 추진이 매우 활발하고, 일부 산업화가 되어 있다. 친환경 종이의 경우 생분해 수용성 코팅을 적용하여 사용 후 해리하여 재활용할 수 있고, 생분해도 가능하므로 환경마크, 녹색인증, 미국 농무부(USDA) 인증까지 획득한 제품이 산업화되어 있고, 그 응용 제품으로 종이컵, 햄버거 포장재, 박스, 케이스, 종이 빨대 등 다양한 분야에 적용되고 있다.

그림 5. 다양한 친환경 적용 제품



운송용 에어캡의 경우, 소포장의 경우 생분해 필름을 이용한 에어캡, 중량물 포장 또는 유통 보관 기간이 긴 제품용의 경우, 바이오베이스 플라스틱을 적용한 에어캡이 개발되고 있다.

그림 6. 화장품 관련 바이오 플라스틱



포장재



완충재



마스크팩 포장재



화장품 용기

① 국내외 바이오 플라스틱 종류, 최신 동향 및 제품 적용 현황

② 바이오 플라스틱의 기술 개발 현황 및 전망

그림 7. 여러 가지 바이오 플라스틱, 천연 고분자 적용 제품



IV 향후 해결과제 및 전망

최근에는 지구온난화와 환경오염 등의 문제로 전 세계적으로 기존 난분해 플라스틱에 대한 규제가 심해지는 추세이지만 일상생활이나 산업 부분에서 플라스틱을 제외한 세상은 상상하기 어려운 실정이다. 특히 식품 포장재, 산업용품, 건축 토목 분야, 연포장 분야 등에서 플라스틱을 사용하지 않을 수 없는 실정이지만 이에 대한 대안으로 재활용이 쉬운 제품 사용, 이산화탄소 저감, 생분해 등을 중심으로 한 바이오 플라스틱의 산업화 적용이 매우 활발한 추세이다.

세계 각국의 환경 정책 순위는 ① 감량(Reduce), ② 재활용(Recycle), ③ 재사용(Reuse), ④ 생분해성, 천연 고분자 등을 이용한 소재 대체(Replacement) 순이며, 특히 유럽에서는 재활용이 가능한 제품을 폐기하는 경우 별도로 벌금을 부과하여 재활용을 중요시하고 있다. 특히 일회용품의 경우 플라스틱 제품을 재활용하고, 플라스틱 사용량 감량을 먼저 유도하는 것이 현실적인 대안 제시가 될 것으로 생각된다. 따라서 환경의 중요성 및 친환경 제품의 필요성을 인식하고 학계, 연구계, 산업계에서는 첫 번째로 먼저 감량에 주력하여 플라스틱 사용량을 줄이는 원천감량, 플라스틱 소재를 바이오매스 등 소재로 일부 대체하는 제품 연구 개발, 두 번째로 재활용 용이성을 증대시킨 제품 개발 및 응용 제품 연구, 세 번째로 기존 개발된 바이오 플라스틱의 개량, 개선 연구로 산업화 용이성 증대를 위해 노력하여야 할 것으로 생각된다. 정부, 지자체는 바이오 플라스틱 등이 정착할 수 있도록 기준, 홍보, 정책 마련 등이 필요하고, B2B를 포함한 소비자는 가격만 싼 제품 구매보다 환경에 부하가 적은 제품 소비에 동참하여, 친환경 소비를 위하여 발생하는 사회적 부담을 공유하는 분위기가 조성될 수 있도록 노력하여야 할 것으로 생각된다.

바이오 플라스틱은 과거 일회용품을 중심으로 시장이 형성되었으나, 바이오베이스 플라스틱, 산화생분해 플라스틱을 중심으로 한 기술이 발전되면서 적용할 수 있는 아이템이 급속히 확산되고 있다. 또한, 그 적용 분야가 식품 포장재, 농업 및 원예 용품 분야, 건축 토목 분야, 조경 분야, 산업용 포장재, 문구 파일 분야, 산업용품, 소가전, 자동차 내장품 등으로 지속해서 확산되고 있다. 향후 바이오 플라스틱의 발전 및 산업화 추진 전망은 경제적인 성공과 환경 보호 및 사회의 후생적인 면을 모두 반영한 지속 가능한 발전을 고려한 바이오 플라스틱 관련 연구 및 산업화가 점차 주목을 받을 것으로 생각된다. 특히 감량, 재활용 측면이 강조된

바이오베이스 플라스틱 위주로 발전해 나갈 것으로 예상된다.

기존 생분해 플라스틱은 약한 물성, 유통 중 생분해 우려, 내수성, 투기성, 생산성, 가격경쟁력 등 여러 가지 문제를 극복하지 못하여 다양한 제품에 적용되기 어려운 측면이 있었다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 천연물 합성계 플라스틱과 화학합성계 플라스틱을 혼용한 제품을 출시하고 있다. 산화생분해 플라스틱 및 바이오베이스 플라스틱은 바이오 플라스틱의 시장에 활로를 개척하였고, 세계 각국에서 난분해 플라스틱의 무분별한 사용에 대한 대안으로 바이오 플라스틱을 고려하고 있지만, 우리나라는 아직까지 바이오 플라스틱에 대한 이해가 많이 부족한 상황이며, 체계적인 교육을 받을 수 있는 기관도 매우 부족한 것이 현실이다.

사실상 현재 사용되는 플라스틱을 바로 사용 규제를 하는 등 급격한 변화를 유도하는 경우에는 현실적으로 실현이 어렵고, 혼란 야기 등의 문제점 발생 소지가 있을 수 있다. 기존 대안이라고 제시되고 있는 생분해 플라스틱은, 제품 물성, 생산성, 가격경쟁력 측면에서 어려움이 있고, 점차적 감량 또는 플라스틱 함량을 탄소 중립물질인 식물체 바이오매스로 25% 이상 대체시킨 바이오베이스 플라스틱 사용 권장 등으로 점진적으로 플라스틱 사용량을 대체하는 단계적 추진 방법이 적합할 것으로 생각된다.

이 중에서도 플라스틱을 탈크, 탄산칼슘 등 무기계 광물질로 대체하는 방안보다, 최종 생분해 기간 조절 제품, 플라스틱 일부를 식물체 바이오매스, 생분해 플라스틱 등으로 대체하는 방안을 제시하는 것이 필요하다. 특히 일회용품의 경우 플라스틱 제품의 재활용이나 플라스틱 사용량 감량을 먼저 유도하는 것이 현실적인 대안 제시가 될 것으로 생각된다.

마지막으로 환경 친화형 제품과 유사제품(그린워싱)을 구별하는 것이 매우 어렵고, 새로운 규격 기준을 새로 제정한다는 것은 큰 의미를 부여하기 어려운 측면이 있을 것으로 생각된다. 그 대안으로 이미 국내 및 해외에 관련 규격 기준이 마련되어 있고, 또한 그 기준에 맞추어 인증, 시험성적서 등으로 심사, 검증한 제품인 인증 제품을 먼저 사용하도록 권고를 하는 방안을 제안한다. 특히, 재활용, 생분해 측면에서는 더욱 인증 제품을 사용하도록 권고가 필요하다. 예를 들면, 기존에 PE 코팅되어 재활용이 어려운 코팅 종이 제품의 경우에는 사용 후 폐기 시 물에 해리되어 재활용 측면에서 우수한 수용성 코팅 제품이나, 생분해 수지로 코팅이 된 제품 사용을 권고하는 방안도 훌륭한 차선택이 될 것으로 생각된다.

저자 _ 유영선(Youngsun Yoo)

• 학력

전북대학교 환경농학 박사
고려대학교 식품미생물 석사
전북대학교 농화학 학사

• 경력

現) 가톨릭대학교 생명공학전공 부교수
現) (주)바이오소재 대표이사
現) 바이오소재연구소 소장
前) 한국산업기술진흥원(KIAT) 전문위원
前) 한국과학기술정보연구원(KISTI) 책임연구원

참고문헌

국내문헌

- 1) 관계부처 합동, 재활용 폐기물 관리 종합대책(2018)
- 2) 유영선, 오유성, 홍승희, 최성욱, “국내외 바이오 플라스틱의 연구개발, 제품화 및 시장동향”, 청정기술, 21, (2015):141-152
- 3) 유영선, 2018. 한국환경산업기술원, 코네틱 리포트, 국내외 바이오 플라스틱 종류, 인증 라벨, 규제 및 시장동향
- 4) 한국해양수산개발원, 2018. “해양 플라스틱 쓰레기 재활용정책 확대해야”, KMI 동향분석, 제 85호
- 5) 환경부, 지속가능한 자원순환 정책방향(2018)
- 6) K 뷰티사이언스 볼륨 6, P48~59 바이오 플라스틱과 화장품 산업, 그리고 인증제 2019

국외문헌

- 7) ASTM D 6866. 2010. Standard test methods for determining the bio based content of solid, liquid, and gaseous samples using radiocarbon analysis. USA.
- 8) ASTM D 6954, Standard guide for exposing and testing plastics that degrade in the environment by a combination of oxidation and biodegradation USA. (2004)
- 9) Biz Service Center for Global Environmental Regulation(COMPASS) Analysis Report No BSC Report 130-14-003 (2014).
- 10) Lee, J.C. and Pai, C.M. 2016. Trends of environment-friendly bioplastics., Appl. Chem. Eng. 27: 245
- 11) Lee, J.W. 2011. Bio-plastics. KISTI market report. 1: 24-27
- 12) UAE S 5009, Standard & Specification for oxo-biodegradation of plastic bags and other disposable plastic objects, UAE, (2009)
- 13) UAE, Regulation and response status of oxo-biodegradable plastics, Business service center for global environmental regulation, Compass Report, (2014)
- 14) You, Y.S. 2014. Bio plastics standardization and eco label system trend in domestic and foreign country. The Monthly PACKAGING WORLD. 251: 51-63.
- 15) You, Y.S., Oh, Y.S., Kim, U.S. and Choi, S.W. 2015. National certification marks and standardization trends for biodegradable, oxo-biodegradable and bio based plastics. Clean Technology. 21: 1-11.

- 16) You, Y. S. 2018. Recent Trends Environment-Friendly Packaging. Korea Packaging Association Inc. 306: 48-54
- 17) Biosystems America. Available from : <http://preview.biosystemsamerica.com>. Accessed Jul. 31. 2018.
- 18) Korean Bio Material Packaging Association, 2014. <http://www.biopack.or.kr>, Accessed.
- 19) The Singapore Green Labeling Scheme. <http://www.sec.org.sg>. Accessed Oct. 01. 2018.

홈페이지

- 20) <http://www.asiatime.co.kr/news/articleView.html?idxno=192540>
- 21) http://news.khan.co.kr/kh_news/khan_art_view.html?artid=201807021723001
- 22) <http://www.ggilbo.com/news/articleView.html?idxno=525191>
- 23) <https://news.joins.com/article/22703597>
- 24) <https://green307.blog.me/221319790931>



융합연구리뷰

Convergence Research Review 2019 December vol.5 no.12



02

바이오 플라스틱의 기술 개발 현황 및 전망

황성연(한국화학연구원 바이오화학연구센터 센터장)
오동엽(한국화학연구원 바이오화학연구센터 선임연구원)
박제영(한국화학연구원 바이오화학연구센터 선임연구원)

I 생활 플라스틱 발생 증가에 따른 사회문제 심화

1. 생활 플라스틱 폐기물 증가로 인한 사회문제의 심각성

2017년 12월 대한민국 뉴스는 중국발 폐기물 수입거부 문제로 인한 아파트 폐기물 수거 대란으로 큰 홍역을 치렀다. 이러한 플라스틱 폐기물 처리 대란 문제 및 환경/기후변화 등의 이슈가 국가적인 차원의 해결과제로 대두되는 가운데, 이를 해결하기 위한 바이오 플라스틱 소재개발에 대한 관심이 증가하고 있다. 중국의 폐기물 수입은 자원 부족 문제를 해결하기 위함으로, 2016년에 폐플라스틱 730만 톤을 수입하며 전 세계 수입량의 56%를 차지하였으며, 폐플라스틱이 고형 연료로 사용되며 중국 제조업 호황에 크게 이바지하였다. 그러나 급속한 산업화를 이룬 중국 산업환경의 발전과 노동자의 인건비 상승 및 산업의 질을 높이고자 하는 정책의 영향으로, 환경 문제에 대한 큰 관심을 가지게 되면서, 미세먼지의 주원인이 되는 폐플라스틱 고형 연료 사용을 금지하기에 이르렀다. 문제가 대두된지 2년이 지난 지금에도 아직까지 뚜렷한 개선책은 보이지 않으나 이를 해결하기 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다. 특히 석유계 플라스틱을 대체하기 위한 바이오 플라스틱 소재 원천 기술개발에 큰 관심을 보이고 있으나, 아직까지 국내의 바이오 플라스틱 분야는 관련된 핵심기술이 부족한 실정이다.

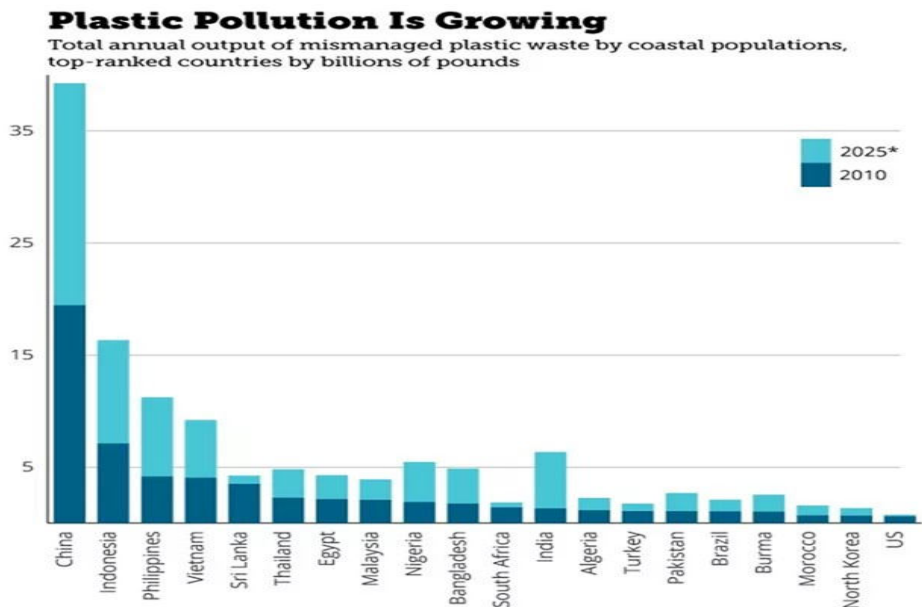
그림 1. 폐플라스틱 수거장 모습



1.1 플라스틱이 미치는 해양생태계의 위험

육지의 매립문제뿐만 아니라 하천을 통해 바다로 흘러 들어갔을 때 발생하는 미세플라스틱은 바닷속과 해수면을 떠다니며 전 세계적으로 해양환경에서 큰 문제를 일으키고 있으며, 이는 해양생태계의 심각한 문제를 초래할 잠재적 요소로 작용한다. 매크로(큰, macro) 플라스틱뿐만 아니라 미세플라스틱이라고 불리는 크기 5mm 이하의 작은 플라스틱 입자는 가볍고 썩지 않는 특성으로 인해 치약, 세안용 스크럽, 하수 처리장에서 분리되지 못하고 독성물질과 결합한 채 바다에 축적된다. 2010년 기준, 네이처지(Nature (2013) 494, 169-171)에 따르면 미세플라스틱은 매년 2억 8천만 톤이 생산되고, 140만 톤은 여전히 사용되고 있으며, 나머지 130만 톤은 매립되거나 재활용되고, 나머지 10만 톤은 해양으로 투기되어진다고 보고하고 있다. 매년 전 세계적으로 바다로 유입되는 플라스틱 쓰레기가 약 800만 톤에 이르는 것으로 추산되고 있으며, 전 세계 51조 개의 미세플라스틱이 해양으로 배출되어 전 세계 인구의 1인당 평균적으로 흡수하는 미세플라스틱의 양은 약 212개 정도 수준 일 것이라 추측하고 있다.

그림 2. 국가별 해양 플라스틱 배출 및 오염

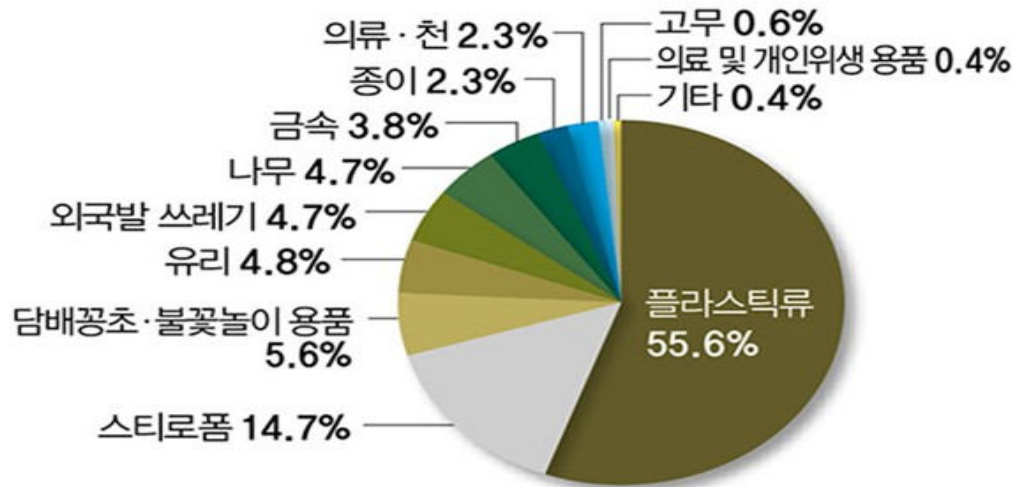


(자료출처: Science (2015) 347 (6332), 768-771)

최근 대한민국 플라스틱 사용량은 98.2kg으로 세계 1위라는 조사가 나오고 있으며(통계청), 해양으로 유입되는 플라스틱 대부분이 아시아 지역으로부터임이 밝혀지고 있다. 네이처 지오사이언스지(Nature Geoscience (2018) 11, 251-257)에 따르면 세계에서 가장 미세플라스틱으로 오염된 지역 2위와 3위가 각각 인천 및 낙동강 하류로 밝혀져 대한민국은 세계에서 가장 오염된 해안들을 가지고 있는 심각한 상황을 맞이하였다. 한국 해양의 미세플라스틱 주요 오염원은 스티로폼(폴리스타이렌(PS)폼)으로 만들어진 부표이며, 부표가 해상을 떠다니면서 자외선 노출과 여러 종류의 풍화작용(기계적 스트레스)으로 2차 미세플라스틱이 형성하는 경우가 빈번히 이루어지고 있다. 한국해양과학기술원(KIOST) 심원준 책임연구원의 조사결과에 의하면 이미 거제 앞바다 여러 지역에서 발견된 굴, 진주담치, 갯지렁이 등에서 여러 종류의 미세플라스틱 조각들이 발견되고 있었다.

그림 3. 국내 해양 쓰레기의 종류

해양 쓰레기 무엇이 많나(개수별)



(출처: 해양환경관리공단 2015년, 시사N 기사)

1.2. 바이오 플라스틱산업의 확대 필요성 증가

국내 정부 정책에 있어서도 폐플라스틱 및 폐비닐 처리에 대한 대응이 매우 소극적이었던 이전과는 달리, 플라스틱 폐기물 감소에 대한 강력한 대책들이 제시되고 있으며, 각 부처별로도 다양한 바이오 플라스틱 R&D 기획이 제시되고 있다. 정부는 2018년 5월 국무총리 주재로 연 국정현안점검조정회의에서 2030년까지 플라스틱 폐기물량을 지금보다 50% 감축하고 재활용률을 70%까지 끌어올리겠다는 의지를 표명하였으며, 편의점, 백화점 등의 유통과정에서 비닐, 스티로폼 등 일회용품을 줄이기 위해서 과대포장검사를 의무화하는 법령 개정을 추진 중에 있다. 실례로 대형마트의 과대포장 제품 입점 금지와 커피전문점의 일회용품을 규제가 점진적으로 강화되고 있다.

그림 4. 석유계 플라스틱 사용제품 및 재활용의 문제점



(출처: 조선일보 기사(환경이 생명입니다 재활용 안되는 재활용 쓰레기))

전 세계적으로도 석유계 플라스틱 제품 규제가 지속적으로 강화되고 있다. 특히 EU에서는 플라스틱 면봉, 빨대, 풍선 막대, 그릇, 식기, 음료 막대, 병, 물티슈, 봉지, 포장지 등 일반인이 가장 많이 사용하는 10개 플라스틱 제품 사용을 금지하는 법안을 심의 중에 있으며, 또한 2025년까지 각 회원국은 전체 유통되는 플라스틱 음료수병 중 90% 이상을 수거해야만 한다. EU의 플라스틱 전략은 △플라스틱 제품 재활용 △플라스틱 폐기물 발생량 감축 △투자 및 혁신 유도 △글로벌 대응으로 구분되며, 이를 통해 2030년까지 플라스틱 분리수거 및 재활용 산업 분야에서 20만 개의 일자리를 창출한다는 목표를 제시하고 있다.

표 1. 국내외 플라스틱제품 관련 환경 규제 현황

국내	[환경부 고시] - 생분해성 제품은 1회용품 사용 규제 대상에서 제외, 폐기물 부담금 제외 * 생분해성 제품: '환경기술개발 및 지원에 관한 법률, 제 1조에 따른 생분해성 수지 제품으로 환경표지 인증을 받은 제품	
	호주	남호주(애들레이드, 시드니, 멜버른 등) 지역 플라스틱 봉투 규제 실시('09.4) 북호주 지역 플라스틱 봉투 사용 금지('11.9) (다중용도 플라스틱 봉투, 롤백, 종이봉투, 생분해성 봉투 허용)
해외	뉴질랜드	- 일회용 비닐봉지 사용 전면금지('19)
	중국	- 길림성, 비분해성 봉투 사용 금지('15.1): PLA 35%(15년) 30%(16년) 이상 사용
	이탈리아	- 비분해성 봉투 사용 규제 시행('14,10): 90% 이상 소핑백에 사용 중(세계 최대 시장)
	프랑스	- 비분해성 일회용 쇼핑 봉투 사용 규제('16.7), 바이오매스 함량 30% 봉투만 사용('17.1) - 2020년부터 플라스틱 컵과 접시 사용 금지
	독일	- 생분해성 봉투인 경우 Bio contents 비율 50% 고시 예정
	미국	- 캘리포니아주, 식품 판매점에서 비닐봉지 제공 금지('16), 식당에서 플라스틱 빨대 사용 금지('18) - 하와이주, 플라스틱 봉투 사용 금지('15.7) - 시애틀, 식당에서 빨대, 접시 등의 플라스틱 사용 금지('18) 위반 시 벌금부과(\$250) - 텍사스, 플라스틱 봉투 사용 시 벌금부과(5c/장)
캐나다	- 몬트리올 지역 플라스틱 봉투 규제 예정('18) - 주 전역의 플라스틱 봉투 규제 검토 중	

1.2.1 재활용 폐기물 사용의 현황과 문제점

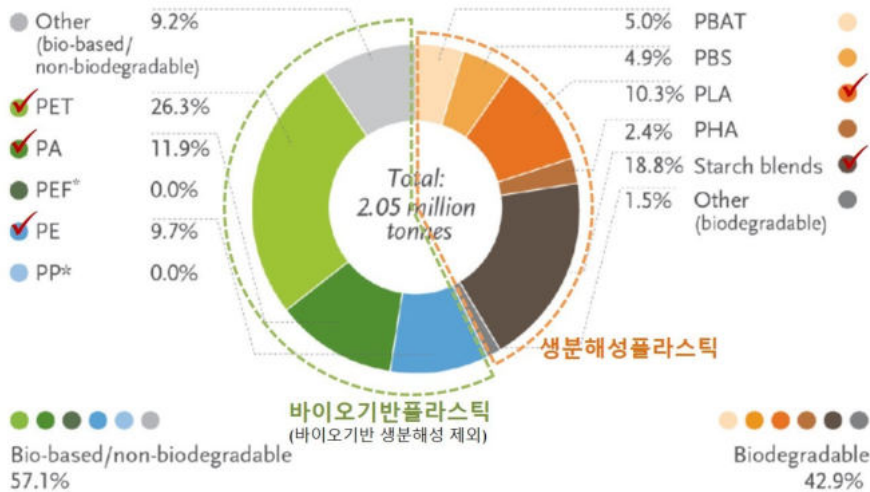
바이오 플라스틱 사용에 앞서 가장 우선적으로 고려해야 할 것은 기존 사용하고 있는 석유계 플라스틱의 재활용일 것이다. 그러나 국내 플라스틱 폐기물의 재활용률은 매우 낮은 실정이다. 그 중 가장 큰 문제는 먼저 너무나 많은 종류의 플라스틱 사용으로 인하여 국민들이 쉽게 분리수거를 할 수가 없다는 것이다. 또한, 제조 및 생산 단계에서 분리가 어려운 라벨, 다른 재질과 화려한 색상으로 제조된 페트병이 많아서 분리수거를 하더라도 재활용이 실질적으로 어려운 경우도 있다. 커피전문점 등 1회 용품 사용이 늘고 불필요한 과대포장과 온라인 쇼핑 증가 등 소비패턴이 변화함에 따라 유통 및 소비 단계에서는 포장 폐기물 발생이 급증하는데 반해, 재활용 비용이 많이 들어 재활용 업체의 수익성은 점점 악화하는 상황이고 폐기물 수입 관리 및 국내 재활용 제품 수요 관리 체계도 미미하여 근본적인 문제 해결책이 필요한 상황이다.

1.3. 바이오 플라스틱산업 시장 동향

소비자들의 친환경 제품에 대한 선호도 증가와 바이오 플라스틱 생산기술의 발전 및 비닐봉지와 같은 난분해성 플라스틱의 사용 규제 등으로 세계적으로 바이오 플라스틱의 수요가 증가하고 있다. 석유 및 천연가스의 가격 상승으로 인해 상대적으로 바이오 플라스틱의 가격경쟁력이 향상될 것이기 때문에 그 생산량이 2017년 약 205만 톤에서 2022년 244만 톤에 이를 것으로 예상하고 있다. 2008년의 경우 전분 기반 수지, 폴리락트산과 같은 분해성 폴리에스터 등의 생분해성 플라스틱은 시장수요 대부분인 90% 이상을 차지하고 있었다. 이 당시는 기술적 허들이 적게 드는 제품에 주로 생분해성 바이오 플라스틱을 사용하여 시장의 확대가 매우 어려운 상황이었다. 2019년의 경우 전 세계 바이오 플라스틱 생산량 205만 톤 중 바이오 기반 플라스틱은 57%, 생분해성 바이오 플라스틱은 43%를 차지하고 있어 생활 포장 소재 뿐만 아니라 엔지니어링 소재 분야에도 바이오 플라스틱의 확대가 예상되고 있다.

그림 5. 세계 바이오 플라스틱 소재별 점유율(2017년 기준)

Global production capacities of bioplastics in 2017 (by material type)



*Bio-based PP and PEF are currently in development and predicted to be available in commercial scale in 2020.

Source: European Bioplastics, nova-Institute (2017).

1.4. 대표적인 생분해성 바이오 플라스틱 소재 시장 및 기술 동향

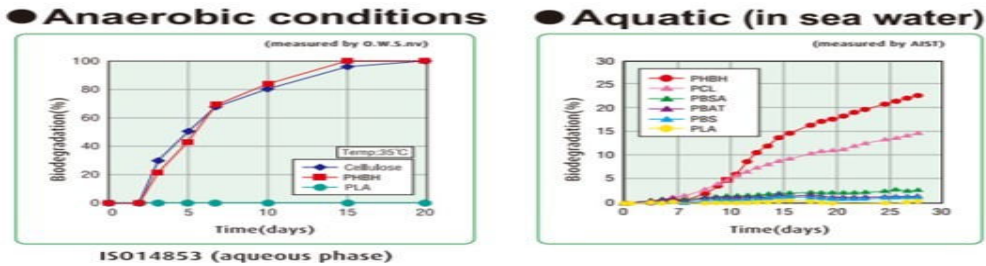
1.4.1. Poly(lactic acid)(PLA)

바이오매스 기반 합성 플라스틱 중 대표적인 소재로는 옥수수계 플라스틱이라고 불리는 PLA가 있는데 2000년대 초반 상업화에 성공하면서 현재는 석유계 플라스틱과의 경쟁력이 가장 높은 대표적인 생분해성 바이오 플라스틱으로 자리 잡았다. PLA의 생산은 NatureWorks(Cargill-PTT JV)가 연간 14만 톤 규모의 PLA 제조 플랜트를 가동하며 PLA의 독보적인 시장 점유율을 보유하고 있다. 2000년대 초반 Pilot Plant 수준의 경우 US\$ 8~10/kg 수준이었던 가격이 현재는 US\$ 2/kg 수준으로 떨어졌으며, 최근 공급감소와 수요의 증가 현상과 겹쳐 다시 가격이 상승하고 있는 추세이다. 2016년 Total과 Corbion 합작으로 태국에 PLA 7.5만 톤 공장을 추진 중에 있어 PLA 생산량이 확대될 것으로 기대하고 있다. 이밖에 중국의 Hisun은 5,000톤 규모로 생산 중에 있으나 추후 증설계획을 가지고 있다.

1.4.2. Poly(hydroxyalkanoate)(PHA)

순수 미생물 기반으로 만들어지는 생분해성 바이오 플라스틱의 대표적인 것은 PHA이다. PHA는 일본의 KANEKA가 현재 연 5,000톤 규모의 생산시설을 보유하고 있으며 향후 연 2만 톤 규모로 확대할 예정이다. PHA의 가장 큰 장점은 가수분해가 잘 일어나지 않아 사용 후 특정 조건에서 분해하기가 쉬우며, 생분해성 플라스틱 중 내열성이 가장 우수하다. 그러나 미생물 기반으로 만들다 보니 가격 경쟁력이 매우 낮은 상황이며 이를 극복하기 위해서는 대량생산 체제를 구축해야 할 것이다. PHA는 2020년 도쿄올림픽의 발대 소재로 상용될 예정이며 그 사용 용도가 확대될 것으로 기대한다. 국내에는 CJ에서 미국 Metabolix를 지분인수하여 PHA를 생산할 계획을 가지고 있으며, 시장성 검토 중에 있다.

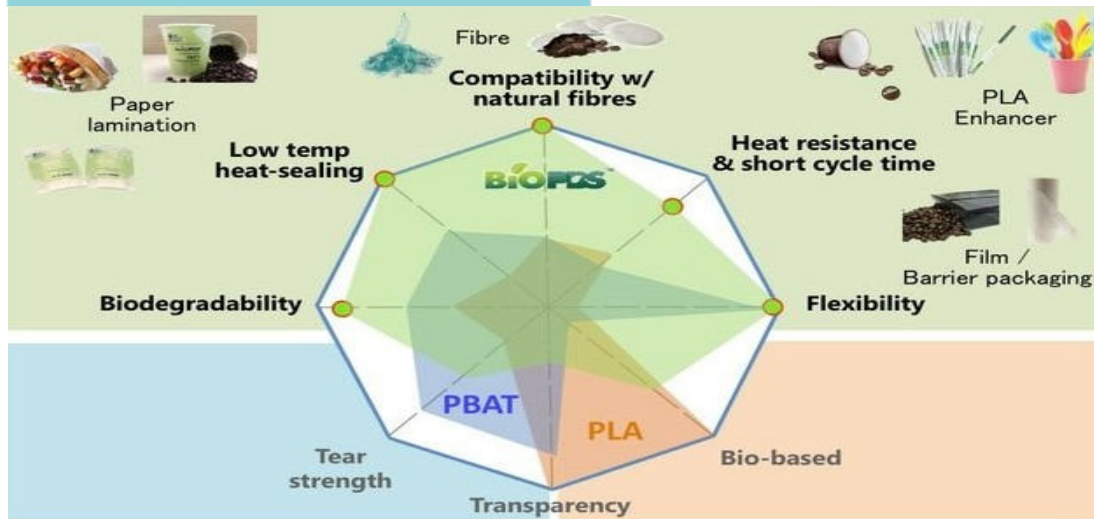
그림 6. PHA 플라스틱의 생분해적 특성



1.4.3. Biodegradable polyester(PBS, PBAT)

PLA, PHA와 달리 화학적 합성만으로 자연계에서 완전 생분해가 가능한 플라스틱을 만들 수 있는데 대표적인 것이 PBS, PBAT 에스터계 생분해성 플라스틱이다. 특성이 매우 부드럽고 신율이 높아 주로 포장재용으로 많이 사용하고 있으며, 분해속도도 가장 빠른 장점이 있다. BAST의 경우 연간 7.4만 톤 수준의 생산시설을 보유 중에 있으며, Navamont는 연간 10만 톤 규모를 보유하고 있어 이 시장을 양분하고 있다. 이외에도 MCC-PTT JV는 Bioamber에서 기술을 도입하여 바이오매스 기반 Bio-PBS를 연 2만 톤 생산설비를 확립하였다. 국내에는 S&POL과 지오솔테크 중소기업에서 연 2천 톤 미만 수준으로 생산하고 있으나 가격과 물성 부분이 선진기업과의 경쟁력 약화로 사업에 어려움을 겪고 있으며, S&POL은 해외기업에 매각되었다.

그림 7. 생분해성 바이오 플라스틱의 물성비교 도표

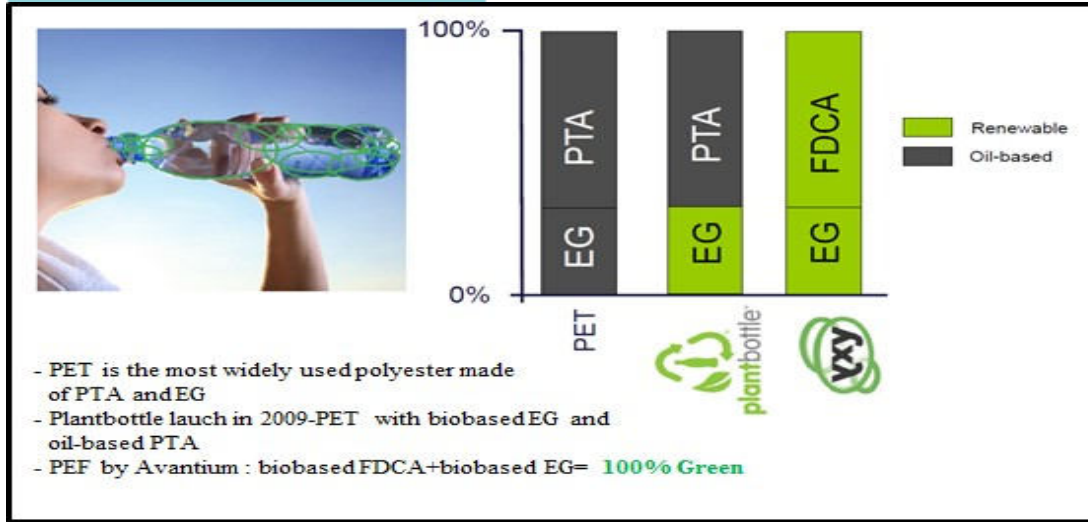


1.5. 대표적인 바이오매스 기반 단량체 생산 및 플라스틱 양산화 기술개발

1.5.1. 2, 5-Furan-dicarboxylic acid(FDCA)

FDCA는 석유화학 기반의 모노머를 대체할 수 있는 가능성으로 인하여 Levulinic acid와 Succinic acid와 같은 바이오 모노머들과 함께 큰 수요시장을 형성할 것이라는 기대에 여전히 큰 관심을 보이고 있다. 그러나 FDCA에 대한 연구는 지난 10여 년간 해외 산학연 간 끊임없는 연구가 진행 중에 있으나 아직 대량생산화에는 성공하고 있지 못하는 실정이다. Karlsruhe Institute of Technology와 The Swiss AVA Biochem BSL AG의 합작으로 2014년부터 퓨란계 화학물인 5-HMF의 생산시설을 연간 20톤 규모로 생산하고 있으며, 이후 단계인 FDCA 모노머 및 고분자 수지개발에 있어서 가장 대표적인 업체로는 네델란드의 Avantium가 있다. 2012년, 파일럿 용량 40톤 규모의 FDCA 생산에 성공하였으며 추후 50만 톤 규모까지 확장해 나갈 계획 중이며, 생산시설은 아직 확정되지 못한 실정이다. Avantium이 FDCA 모노머를 만들려는 이유는 FDCA 모노머를 이용한 고분자 수지인 Poly ethylene Furanoate(PEF) 수지를 개발하여 PET 수지를 대체하려고 하고 있기 때문이다. PEF 수지의 경우 PET 수지에 비교하여 가스(O₂, CO₂)투과도, 열안정성, 내UV성 등이 우수하며, Bio-based EG를 사용하는 경우 100% bio-based 원료가 되어 다양한 Application에 적용할 수 있게 된다. PEF 수지가 PET 수지 대체 시 적용 가능 application은 병(bottle), 파이버(fiber), 필름 분야에 진입 가능할 수 있을 것으로 예상된다.

그림 8. PEF의 bio-based화로의 전환단계



(Avantium 보도자료, '11.05.11.)

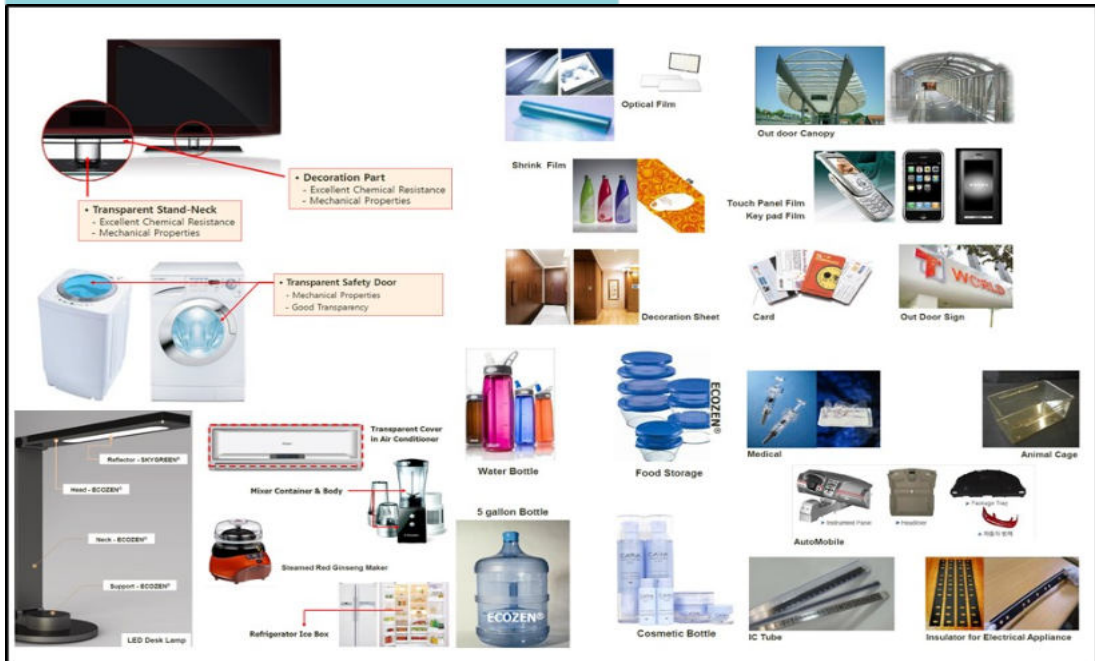
그러나 FDCA 모노머의 가격적 경쟁력을 갖는 제조방법에 대해서는 아직 명확한 기술 개발에 관한 보고서가 제시되어 있지 않으며, 고분자수지의 분자량 상승과 관련된 중합기술도 제시되지 않은바 선행 연구가 필요할 것으로 판단된다.

1.5.2. Isosorbide (ISB, 이소소르비드)

현재 상업적 이소소르비드 생산은 모두 화학적 전환법에 의해 이뤄지고 있다. 솔비톨에서 물 1분자가 탈수되어 중간체인 1, 4- 혹은 3, 6-소르비탄이 형성되고, 다시 물 1분자가 더 탈수되어 이소소르비드가 형성된다. 이외에 부산물로서 1, 5-소르비탄이나 2, 5-무수만니톨, 이소소르비드의 이성질체인 이소만니드나 이소이디드가 형성된다. 이소소르비드 제조에는 강산(염산, 황산 등) 등의 균일계 촉매와 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$, bimetallic catalyst 등의 불균일 촉매를 이용하며, 최근에는 산촉매 없이 고온의 liquid water만을 이용한 이소소르비드 제조반응도 보고되었으며, 이소소르비드 제조반응은 촉매와 반응물의 성상(phase)에 따라 촉매와 반응액 모두 액체인 상태, 촉매는 고체상태이고 반응물은 용융된 상태, 촉매는 고체이고 반응액은 액체인 상태인 3가지 그룹으로 분류될 수 있다. 현재 Roquette에서 연간 2만 톤 수준의 이소소르비드 상용화 생산 중에 있고, 2014년 국내회사인 삼양제넥스에서 이소소르비드의 상용화 공정 개발에 성공했다고 발표하였으며,

최근 군산에 연간 1만 톤 수준의 생산공장 건설 계획을 발표하였다. 그러나 아직 이소소르비드의 생물학적 전환기술은 전무한 상태이다. Cooperation partner로서 대표적인 기업은 국내 SK케미칼과 일본의 Mitsubishi가 있으며 Mitsubishi의 경우 ISB를 이용한 최초의 bio-based PC(제품명: DURABIO)를 양산화에 성공하였다. Bio-based PC의 경우 광학 특성, 내UV성, 표면 경도가 일반 PC에 비해 우수한 특성을 보이며, 빛에 의한 무지개무늬 현상도 존재하지 않는다. 현재 연간 5천 톤 수준으로 bio-based PC를 생산하고 있으며 투명필름, 광학용 필름, 자동차 내장재 등에 시장진입을 노리고 있다. ISB 모노머의 경우 US\$ 5~6/kg 수준으로 양산화 성공에도 불구하고 가격적으로 매우 부담스러운 상황으로, SK케미칼, Mitsubishi 등 우수한 플라스틱을 개발했음에도 불구하고 고가의 비용으로 시장진입에 어려움을 겪고 있는 실정이다.

그림 9. ISB 모노머를 활용한 신규 플라스틱의 사용처



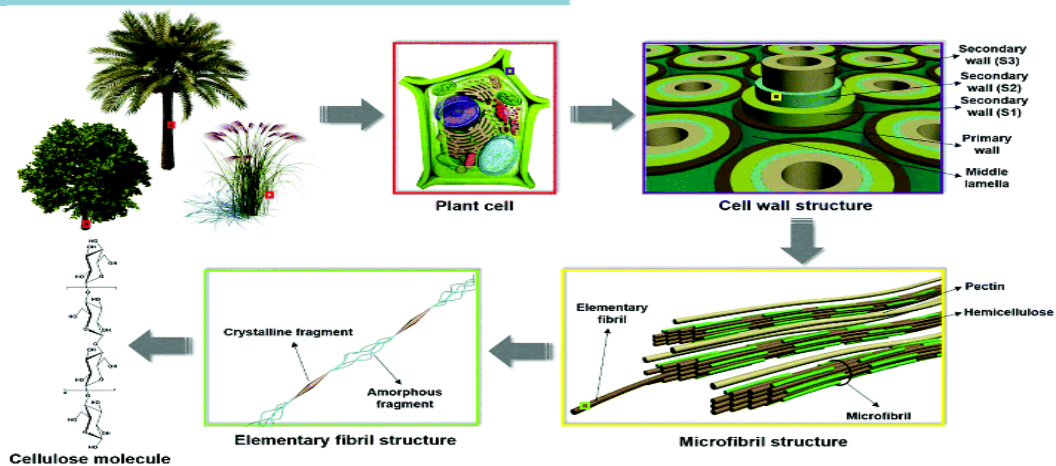
(SK chemical, Mitsubishi)

II 나노셀룰로오스와 나노 키틴 기반 복합소재 기술

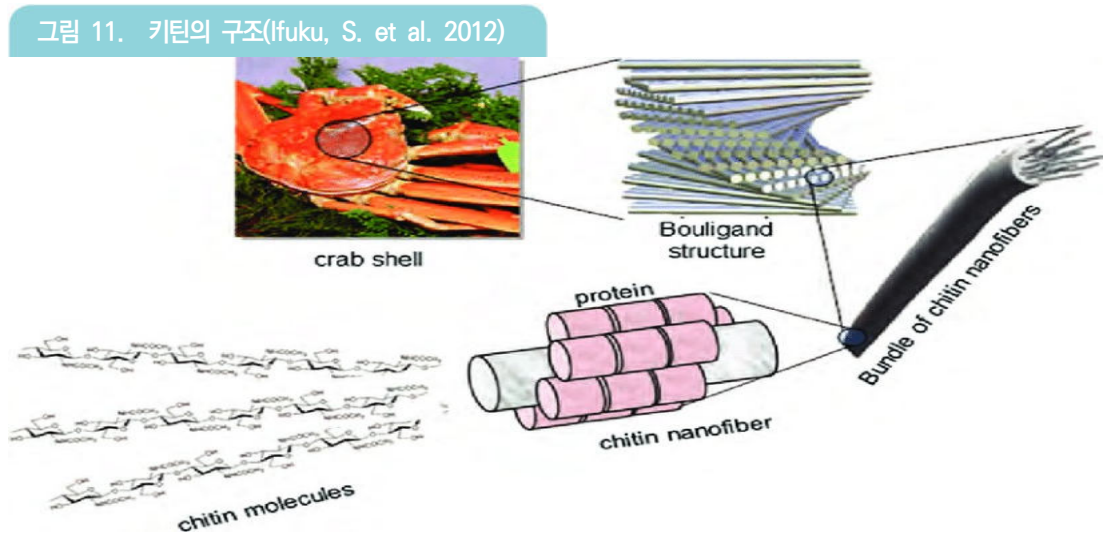
1. 차세대 친환경 보강재인 나노셀룰로오스와 나노 키틴

셀룰로오스와 키틴(키토산 전구체)은 지구에서 가장 풍부한 바이오매스로 각각 매년 약 100억에서 1,000억 톤 정도 자연에서 생산된다. 인류가 매년 생산하는 플라스틱이 3억 톤 정도라 하니, 이는 실로 어마어마한 양이다. 셀룰로오스는 식물을 구성하고 있는 주요성분이고, 키틴은 육상에서 곤충과 버섯, 해양에서 게나 가재와 같은 갑각류의 표피를 구성하는 성분이다. 셀룰로오스는 고대부터 종이와 의류로 오랫동안 사용되었다. 키틴은 키토산과 글루코사민으로 전환하여 식품 보조제로 활용되어오다, 최근에 게나 새우 껍질 폐기물이 증가하면서 키틴을 소재로 이용하려는 연구가 활발하다.

그림 10. 셀룰로오스의 구조(Xue, Y. et al. 2017)



셀룰로오스와 키틴은 서로 공통점이 많은데, 모두 탄수화물이며 인류가 오랫동안 직간접적으로 섭취했던 만큼 안전성이 검증되어 있다. 두 소재는 유사한 구조를 가진다. 200~500nm 길이와 2~30nm 두께를 갖는 막대기 모양의 결정들이 비결정질에 의해서 기차처럼 이어져 섬유상을 이룬다(그림 10, 그림 11). 결정 내부에는 분자들 간의 수소 결합이 매우 치밀하게 발달하여, 두 물질의 나노 결정체는 80~120GPa의 높은 탄성계수, 1cc/day-m²의 낮은 기체 투과율, <10ppm/K의 낮은 열팽창 계수를 가져 복합소재의 보강제로서 매력적이다. 이전까지 강한 수소 결합 때문에 가공성이 떨어져 결정질을 파괴한 후 물성이 약해진 셀룰로오스와 키틴을 활용하였다면, 최근에는 나노구조의 결정질을 추출하여 소재 본연의 물성을 극대화하여 활용한다. 이렇게 만들어진 소재를 각각 나노셀룰로오스와 나노 키틴이라고 한다.



나노셀룰로오스와 나노 키틴은 특징적인 차이가 있다. 셀룰로오스는 탄소, 수소, 산소로만 이루어져 있어 상대적으로 음전하를 띠지만, 키틴은 질소도 가지고 있어 알칼리한 특성이 있으며 상대적으로 양전하를 띤다. 나노셀룰로오스는 기능기로 히드록시기만 가지고 있지만, 나노 키틴은 히드록시기뿐만 아니라 아세틸아민기와 반응성이 높은 아민기를 가져 화학적 개질이 상대적으로 더 쉽다. 키틴은 아민기 덕분에 항균성과 지혈능을 갖는데, 자연계에서는 일반적으로 키틴의 아세틸아민기가 아민기보다 많다. 인공적, 화학적으로 아세틸기를 아민기로 전환할 수 있는데 이를 탈아세틸화 반응이라고 하고, 아민기로 대다수 전환된 물질을 키토산이라고 한다.

서술한 뛰어난 물성 때문만 아니라 친환경적 소재에 대한 국민적 열망이 강해져 나노셀룰로오스와 나노 키틴에 대한 관심이 늘어났다. 기존의 대표적인 나노복합체의 보강제는 탄소계와 무기질계가 있다. 이들은 유기 물질과 태생적으로 표면에너지와 밀도가 달라 고분자 소재와 혼화성이 매우 떨어진다. 또한, 유무기 복합소재는 재활용이 어려운데 소각하여도 무기 보강제들은 분해되지 않고 매연과 함께 배출된다. 반면, 나노셀룰로오스와 나노 키틴은 유기물로서 상대적으로 고분자 소재와의 표면에너지와 밀도 차이가 적고 생분해 및 열분해 되어 친환경적이다.

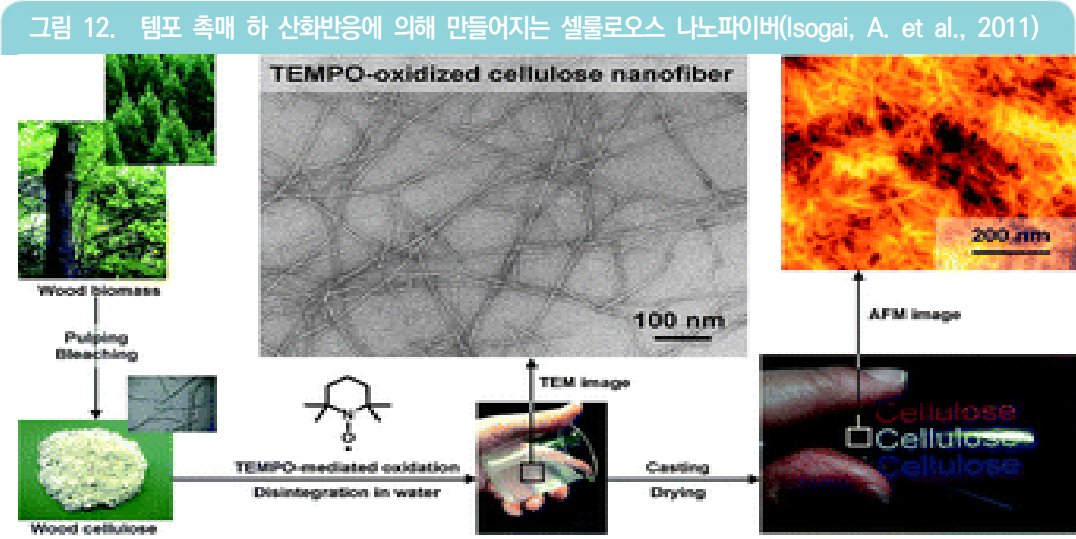
아래 장에서는 나노셀룰로오스와 나노 키틴의 추출 방법과 복합소재로서의 응용에 대해 알아본다.

2.1 나노셀룰로오스 및 나노 키틴의 추출 방법과 종류

2.1.1. 하향식(톱다운, top-down) 제법

나노소재를 만드는 방법은 크게 하향식(톱다운, top-down)과 상향식(바텀업, bottom-up) 두 가지로 나뉜다. 전자는 벌크(bulk) 소재를 잘게 쪼개어 나노소재를 만드는 것이고, 후자는 원자 혹은 분자를 조립하여 나노소재를 만드는 것이다. 나노셀룰로오스와 나노 키틴도 두 방식 모두로 만들 수 있다. 그러나, 상향식으로 나노셀룰로오스와 나노 키틴을 만들기 위해서 원료 물질을 용매에 녹여야 하는데 그 과정에서 나노 결정질이 망가진다. 이는 높은 강도와 열적 특성을 갖는 나노결정질을 이용하려는 취지에 맞지 않는다. 따라서 나노셀룰로오스와 나노 키틴 제법에는 하향식을 선호한다.

셀룰로오스와 키틴의 결정질 나노섬유상은 2~30nm 두께와 1~5 μ m의 길이를 갖는다. 나노섬유상 내부에는 강한 수소 결합으로 이루어져 있지만, 나노섬유상 사이의 수소 결합은 상대적으로 약하다. 나노섬유들을 벗겨내 소재화하는 것이 톱다운 제조방법 원리이다. 물속에서 수소 결합은 대기 중에 있을 때와 비교하여 80배 약해서, 톱다운 공정은 주로 수계에서 이루어진다. 섬유 간의 수소 결합을 깨는 화학적인 방법과 물리적인 방법이 있다. 이 방법들 중에서 하나를 택하여 가공하거나 여러 가지를 조합하여 가공할 수 있다. 나노셀룰로오스와 나노 키틴을 제조하는 방법과 종류에 대해 다음장에서 좀 더 자세히 살핀다.



2.1.2. 나노셀룰로오스의 종류와 제법

셀룰로오스 펄프를 다양한 화학적인 방법과 물리적인 방법을 조합하여 미소화하면 매우 다양한 나노셀룰로오스를 얻을 수 있다. 그중에서 가장 대표적인 세가지 종류의 나노셀룰로오스를 소개한다.

첫 번째로 펄프를 물속에서 오로지 물리적 박리로 제조하는 나노셀룰로오스를 셀룰로오스 나노파이버(Cellulose nanofiber, CNF)라 한다. CNF는 박리 정도가 낮아 나노섬유가 다소 응집해 있는 형태기 때문에 섬유의 두께와 길이를 정의하기 어렵다. 섬유 응집체 크기가 가시광선 파장 길이보다 크기 때문에 CNF 수분산액은 불투명한 우유색을 띠고 슬러지(sludge) 같은 외형을 가진다. 물리적 박리 방법은 초음파, 디스크밀, 볼밀, 수압 균질기 등 다양하고 같은 방법이라도 균질 강도 및 시간에 따라 결과물의 물성이 다르다.

두 번째로 펄프를 황산 수용액에 담가 가열하면 비정질 영역이 가수분해되어 막대기 모양의 결정질만 남게 되는 데 이를 셀룰로오스 나노크리스탈(cellulose nanocrystal, CNC)라 한다. CNC는 200~500nm 길이와 20~30nm 두께를 갖고, 황산에 의해 설페이트(sulfate)기를 가져 음이온으로 표면이 대전 되어 있다. CNC는 입자 크기가 작고 음이온 간의 척력이 발생해 다른 나노셀룰로오스들에 비해 분산성이 높다. CNC는 제조방법에 따라 다르지만 보통 10wt% 내외까지 수분산 가능하다. CNC 수용액의 농도가 1wt% 정도까지는 투명하다가 농도가 그 이상이 되면 불투명해진다. 이는 분산성이 떨어지기 때문이 아니고 CNC 입자가 키랄 네마틱상(chiral nematic phase)의 액정 배열을 하기 때문이다.

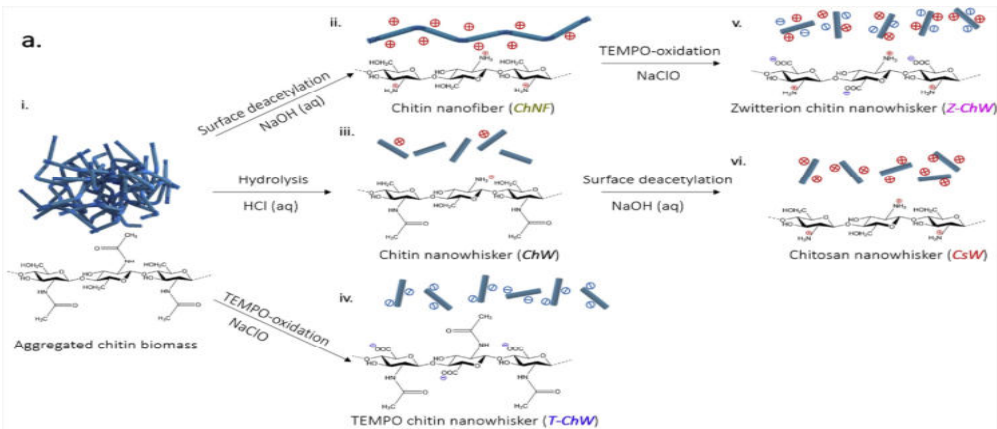
세 번째로 수분산 펄프를 템포(TEMPO) 촉매하에 산화제와 반응시킨 후 균질기로 분쇄하여 만든 나노셀룰로오스를 템포 산화 셀룰로오스 나노섬유(TEMPO-oxidized cellulose nanofiber, T-CNF)라 한다(그림 12). T-CNF는 20~30nm 두께와 1~3μm의 길이를 갖고, 산화 반응으로 표면에 카르복시산을 가져 음이온으로 표면이 대전 되어 있다. T-CNF는 박리 정도가 우수하여 다음과 같은 두 가지 특징이 있다. T-CNF 수분산 용액의 광투과도가 98% 이상이다. 또한, 섬유 표면에 흡착된 물의 양이 많아서 T-CNF는 점도가 높아 보통 1wt% 이상 분산이 어렵다.

요약하면 입자 크기와 박리 정도를 조절하여 다양한 나노셀룰로오스를 합성할 수 있다. 나노셀룰로오스가 복합소재의 보강제로서 기계적 물성, 치수 안전성, 및 산소 차단성을 증대시킬 수 있으며, 박리 정도와 입자 크기에 따라 서술한 물성 보강 효과가 달라질 수 있다. 따라서, 목적에 적합한 나노셀룰로오스를 이용해야 한다.

2.1.3. 나노 키틴의 종류와 제법

셀룰로오스와 마찬가지로 키틴 펄프를 다양한 화학적인 방법과 물리적인 방법을 조합하여 미소화하면 매우 다양한 나노 키틴을 얻을 수 있다. 차이점은 키틴은 히드록시기 뿐 아니라 아세틸아민기와 아민기를 가지고 있어 양이온 전하도 형성할 수 있다는 것이다. 또한, 아세틸아민기와 아민기 비율은 수산화나트륨을 이용한 탈아세틸화 반응을 통해 조절할 수 있다. 대표적인 나노 키틴 소재 4종류를 소개한다(그림 13).

그림 13. 나노 키틴의 종류와 제법(Tran, T. H. et al., 2019)



첫 번째로 키틴 나노섬유(Chitin nanofiber, ChNF)는 다음과 같이 제조된다. 키틴을 30% 수산화나트륨 수용액에서 가열하면 나노섬유의 표면에만 탈아세틸화가 된다. 즉 섬유 내부는 키틴이고 표면은 키토산이 된다. 참고로 키틴을 50% 수산화나트륨 수용액으로 가열할 경우 결정구조가 완전히 무너져 키토산이 된다. 표면 탈아세틸화된 키틴을 균질기로 박리 공정을 거쳐 ChNF를 제작한다. ChNF는 20~30nm 두께와 1~3 μ m의 길이를 갖고, 탈아세틸화 반응으로 표면에 아민기를 가져 양이온으로 표면이 대전 되어 있다. 수산화나트륨은 탈아세틸화 반응은 촉진 시키지만, 상대적으로 가수분해를 덜 유도하여 섬유의 길이가 짧아지지 않는다.

두 번째로 키틴 나노크리스탈(Chitin nanocrystal, ChNC) 혹은 키틴 위스커(Chitin whisker, ChW)라고 불리는 소재는 다음과 같이 제조된다. 키틴을 20% 염산 수용액에서 가열하면 탈아세틸화 반응은 상대적으로 덜 유도되고 가수분해 반응이 촉진된다. 그 결과로 20~30nm 두께와 200~500nm 길이를 갖는 막대기 형태의 나노소재를 얻을 수 있다. ChW는 입자 크기가 작고 양이온 간의 척력이 발생해 다른 나노 키틴에 비해 분산성이 높다. ChW는 제조방법에 따라 다르지만 보통 10wt% 내외까지 수분산 가능하다. ChW 표면에 존재하는 양이온 밀도를 높이기 위해서 탈아세틸반응을 추가할 수 있다. ChW를 30% 수산화나트륨 수용액에서 가열하면 양이온 밀도가 높아져 분산성이 더 향상된다.

세 번째로 음이온 전하를 갖는 키틴 위스커(TEMPO-oxidied chitin whisker, T-ChW)는 다음과 같이 제조된다. 두 번째로 소개된 나노 키틴 소재인 ChW를 물속에서 TEMPO 촉매하에 산화제와 반응시킨다. ChW는 탈아세틸반응을 시키지 않아 양이온 밀도가 상대적으로 낮고 산화 반응에 의해서 히드록시기가 카르복시산으로 전환되어 음이온을 갖게 된다.

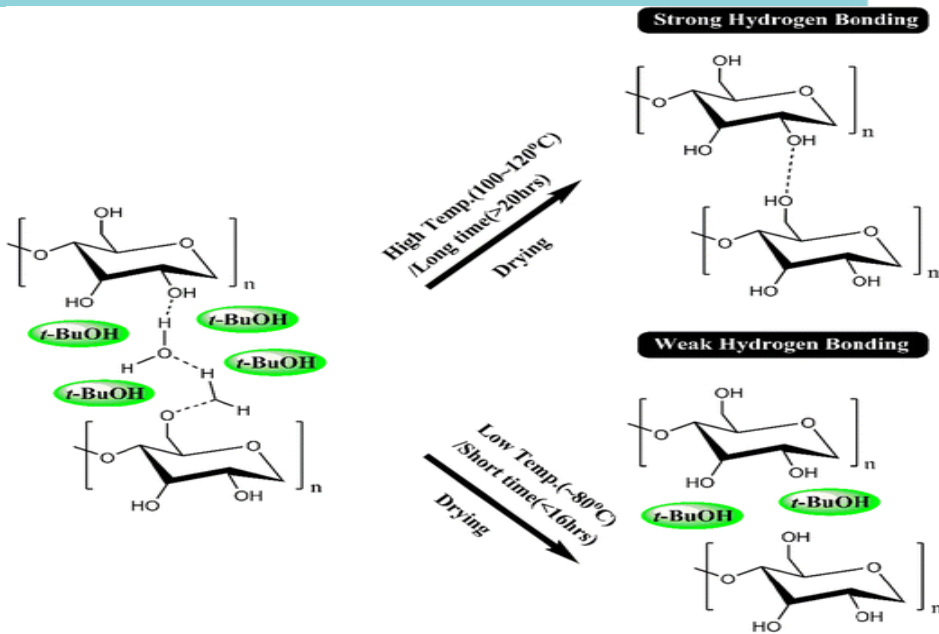
마지막으로 양성전하 키틴 위스커(zwitterion chitin whisker, Z-ChW)를 소개한다. T-ChW를 30% 수산화나트륨 수용액에서 가열하면 양이온 밀도가 높아져서 음이온과 양이온을 모두 갖는 Z-ChW가 만들어진다.

요약하면 표면 전하의 종류와 밀도, 입자 크기를 조절하여 다양한 나노 키틴을 합성할 수 있다. 나노 키틴이 복합소재의 보강제로서 기계적 물성, 항균성, 치수 안전성, 및 산소 차단성을 증대시킬 수 있다. 나노 키틴의 표면 전하의 종류와 밀도, 입자 크기에 따라 서술한 물성 보강 효과가 달라질 수 있다. 따라서, 목적에 적합한 표면 전하와 크기를 갖는 나노 키틴을 이용해야 한다.

2.1.4. 나노셀룰로오스와 나노 키틴의 건조, 용매 치환, 및 재분산

나노셀룰로오스 및 나노 키틴은 종류에 따라 다르긴 하지만 대략 1wt% 정도의 수분산 상태로 생산된다. 이는 운송 시 고형분의 100배에 가까운 물을 수반하여 효율성을 떨어뜨린다(Hanif, Z. et al., 2019). 나노셀룰로오스 및 나노 키틴을 유기화학적으로 개질하기 위해서 유기 용매에 분산해야 하는데, 그 전에 수분을 제거하는 공정이 필요하다. 나노셀룰로오스 및 나노 키틴이 건조되어 섬유 간의 수소 결합이 회복되면 재분산이 불가능하다. 재분산이 가능하도록 건조하는 몇 가지 방법에 대해 알아본다.

그림 14. 부탄올 첨가 후 나노셀룰로오스의 가열 건조 메커니즘(Hanif, Z. et al., 2019)



첫 번째 건조 방법은 가열 건조이다. 가열 건조는 건조 방법 중에서 탈수 속도가 가장 빠르지만, 섬유 간의 수소결합이 빠르게 회복되어 재분산이 어렵게 된다. 건조 전에 부탄올, 글리세롤 등을 나노섬유 수분산액에 첨가하고 가열 건조 시키면, 건조물의 재분산성이 향상된다. 이 첨가제들은 히드록시기 가지고 물보다 끓는 점이 높아 건조 후에 섬유를 코팅한 채 남아 있을 수 있다(Hanif, Z. et al., 2019). 그 결과로 섬유 간의 수소결합을 방해하여 나노섬유의 재분산성을 높인다(그림 14).

두 번째, 동결건조는 나노셀룰로오스와 나노 키틴의 재분산성을 가장 높일 수 있는 건조법이다. 나노섬유 수분산 용액을 열린 후, 저온 감압 조건에서 물 분자를 승화시킨다. 언 상태에서 나노섬유의 움직임이 제한되어 섬유 간 수소 결합의 복원되기 어렵다. 동결건조 후 나노셀룰로오스와 나노 키틴은 다공성 스펀지 형상을 한다. 다공성의 구조는 물 분자가 침투하기 쉬워 재분산성을 높인다. 하지만, 동결건조의 단점은 건조 시간이 긴 것인데, 보통 2~7일 정도 소요된다.

세 번째, 분무 건조는 나노셀룰로오스와 나노 키틴 수분산 용액을 좁은 관(노즐)을 통해 분무하여 급속으로 건조하는 방법이다. 분무 건조는 가열 건조와 비교하면 건조용량이 적다. 그 이유는 분무 건조 양은 노즐의 수와 비례하기 때문이다. 그런데도 분무 건조는 가열 건조보다 재분산성이 우수하고, 동결건조보다 건조 속도가 우수하다. 때문에, 기업들이 나노셀룰로오스 건조물을 공급할 때 가장 많이 사용하는 방법이다.

마지막으로, 나노셀룰로오스와 나노 키틴으로부터 수분을 제거하는 방법은 용매치환법이다. 아세톤이나 에탄올 등 물과 혼화성이 있는 유기 용매를 물과 혼합한다. 나노셀룰로오스와 나노 키틴을 원심분리하여 상등액을 따르고, 물/유기 용매 혼합액을 넣은 후 다시 분산시킨다. 일련의 공정을 용매 치환이라고 한다. 초기에 물이 상대적으로 많은 혼합액을 이용하고, 뒤로 갈수록 유기 용매 함량이 높은 혼합액을 사용한다. 최종적으로 유기용매 100%로 치환시킨다. 그 결과로 나노셀룰로오스와 나노 키틴이 분산된 아세톤 혹은 에탄올 혼합물을 얻을 수 있다. 나노셀룰로오스와 나노 키틴이 아세톤에 분산될 수 있는 이유는 미량 남아 있는 물 분자가 섬유 표면을 코팅하기 때문이다. 나노셀룰로오스와 나노 키틴 수분산 용액에서 물을 점차 아세톤(혹은 에탄올)으로 치환하였듯이, 나노섬유가 분산된 아세톤 혼합액에서 아세톤은 같은 원리로 다른 유기 용매로 치환될 수 있다.

2.2 나노셀룰로오스 및 나노 키틴 기반 복합소재 응용

2.2.1. 바이오 플라스틱 복합체

바이오 플라스틱은 바이오매스로부터 유래한 단량체를 이용하여 만들어진 고분자 소재이다. 가격경쟁력을 논외로 하고서도 바이오 플라스틱의 상용화에 가장 큰 걸림돌은 기존의 석유계 플라스틱과 비교하면 부족한 기계적 물성이다. 바이오 플라스틱을 강화하기 위해서 여러 가지 무기 나노입자들이 도입되었지만 성공적이지 못했다. 무기 입자는 바이오 플라스틱에 분산시키면 계면 에너지가 높아 응집이 발생한다. 또한, 분해되지

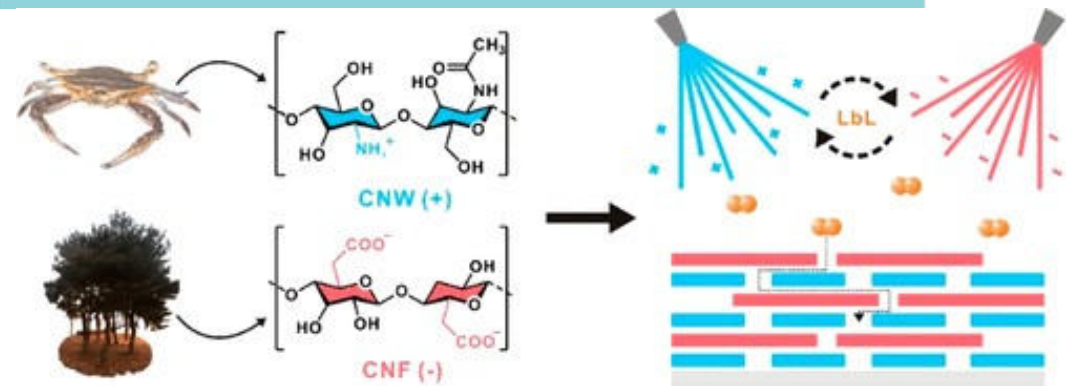
않는 무기 입자는 바이오 플라스틱의 친환경 가치를 해친다. 반면, 나노셀룰로오스와 나노 키틴은 바이오 플라스틱의 보강제로서 이러한 문제점을 극복할 수 있다. 첫째 나노셀룰로오스와 나노 키틴은 유기 입자로서 고분자 소재와의 계면 에너지가 상대적으로 낮을 뿐 아니라, 셀룰로오스 및 키틴 사슬에 있는 에테르(ether) 및 히드록시 그룹은 바이오 플라스틱과 유사한 구조를 공유한다. 따라서, 나노셀룰로오스와 나노 키틴은 바이오 플라스틱과 혼화성이 상대적으로 높다. 나노복합체의 혼화성은 기계적 보강 효과와 직결된다. 그 이유는 나노입자의 분산성이 높을 때 적은 양으로도 높은 보강 효과를 나타내기 때문이다. 둘째 나노셀룰로오스와 나노 키틴은 생분해 및 열분해 된다. 소각 시 바이오 플라스틱 기질과 함께 분해된다. 특히, polylactic acid(PLA), polybutylene succinate(PBS), polyhydroxyalkanoates(PHA)와 같은 생분해 바이오 플라스틱과 복합화되었을 때 장점이 크다. 복합체는 매립 시 기질과 함께 미생물에 의해 분해된다.

나노셀룰로오스 및 나노 키틴을 바이오 플라스틱과 복합화하는 방법은 크게 세 가지 정도가 있다. 첫 번째는 나노셀룰로오스 및 나노 키틴을 바이오 플라스틱과 용융 컴파운딩(melt compounding)하는 방법이다. 유기 용매를 사용하지 않기 때문에 친환경적이다. 그러나 이 공정을 위해서 나노셀룰로오스 및 나노 키틴을 수분산 용액으로부터 건조해야 하는데, 한 번 건조되어 응집된 입자들은 재박리가 매우 어렵다. 더군다나 고분자 멜트는 일반 용액보다 점도가 매우 높아, 이 방법으로 만들어진 복합체에서 나노입자의 분산성이 매우 떨어진다. 멜트 혼합 시 오랜 시간 동안 가열해야 하여 나노셀룰로오스와 나노 키틴이 열에 의해 손상을 입는다. 두 번째는 유기 용매를 사용한 혼합방법이다. 가장 큰 단점은 유기 용매를 사용하여 공정상 비용이 발생하고 무엇보다도 환경친화적이지 못하다. 나노셀룰로오스와 나노 키틴은 수계 기반이기 때문에 유기 용매에서의 분산성이 떨어진다. 마지막은 한국화학연구원이 개발한 인-시츄(in-situ) 중합에 의한 복합화이다. 바이오 플라스틱의 단량체인 락티산, 숙신산 등은 나노셀룰로오스 및 나노 키틴과 공통점이 많다. 나노셀룰로오스 및 나노 키틴과 마찬가지로 바이오 단량체는 수분산 상태이고 히드록시 그룹이 풍부하다. 바이오 단량체와 나노셀룰로오스를 수중에서 혼합한 후 건조하면서 단량체의 중합 반응을 유도한다. 초기의 나노섬유의 높은 분산상태가 중합이 끝난 후에도 보존된다. 결과적으로, 인-시츄(in-situ) 중합법으로 나노셀룰로오스와 나노 키틴이 잘 분산된 복합체를 얻을 수 있다.

나노셀룰로오스 및 나노 키틴이 복합화된 바이오 플라스틱의 향상된 물성에 대해 알아본다. 첫째 나노셀룰로오스 및 나노 키틴은 바이오 플라스틱의 기계적 강도를 증가시킨다고 알려졌다. 그 이유는 나노셀룰로오스와 나노 키틴 한 가닥의 인장 영률(Young's modulus)은 80~120GPa이고, 종횡비(aspect ratio)가 10~100 정도 되기 때문이다. 무기 입자의 기계적 보강 효과와 다른 점이 있다. 무기 입자가 플라스틱에 첨가되었을

때, 일반적으로 복합체의 탄성률만 증가시키는 대신 신장률과 인성(toughness)을 떨어뜨리는 경우가 많다. 나노셀룰로오스 및 나노 키틴은 플라스틱의 탄성률만 증가시키는 예도 있고, 표면의 전하의 종류나 밀도에 따라서 플라스틱의 신장률과 인성을 개선한다. 둘째, 나노셀룰로오스와 나노 키틴 함유 한 가닥은 10ppm/K 이하의 낮은 열팽창 계수를 가져, 고분자 소재의 치수 안전성을 높일 수 있다. 통상적으로 플라스틱의 열팽창 계수는 100ppm/K 이상이며, 폴리아미드(polyimide)와 같은 고성능 플라스틱이 50ppm/K 이하의 열팽창 계수를 갖는다. 따라서, 나노셀룰로오스와 나노 키틴의 열적 치수 안전성은 고분자 소재 중에서 최고 수준이다. 셋째, 나노 키틴은 함유 표면 키토산을 가져 항균성과 지혈능을 갖는다. PLA는 인체에서 분해되고 흡수되어 바이오 메디칼 소재로 널리 쓰인다. 나노 키틴을 첨가하여 PLA의 기능성을 높일 수 있다(Choy, S. et al., 2019).

그림 15. 나노셀룰로오스와 나노 키틴 기반의 기체차단성 코팅(Kim, T. et al., 2019)



2.2.2. 기체 차단성 코팅 및 필름

식품 포장재는 식품을 물리적/화학적/생물학적으로 보호하는 소재를 말한다. 고분자 플라스틱 재료로 polypropylene(PP), polyethylene(PE), polyethylene terephthalate(PET)가 대표적으로 이용된다. 이들은 점탄성을 가져 외부의 물리적 충격을 막는 데 효과적이며, 병원균의 침투를 잘 막을 수 있다. 그러나, 식품의 산화를 막기 위해 요구되는 식품 포장재 플라스틱 필름의 산소투과율은 1cc/m²-day인데, 플라스틱 대부분은 이를 만족하지 못한다. 이 이유로 식품포장재는 알루미늄 등과 같은 금속이나 polyvinylidene chloride(PVDC)와 같은 할로젠계 고분자를 플라스틱 필름에 코팅하여 만들어진다. 산소차단 복합필름은 재활용률이 떨어져

대부분 소각되는데, 코팅층인 알루미늄과 PVDC는 소각 시 각각 미세먼지와 다이옥신을 발생시킨다.

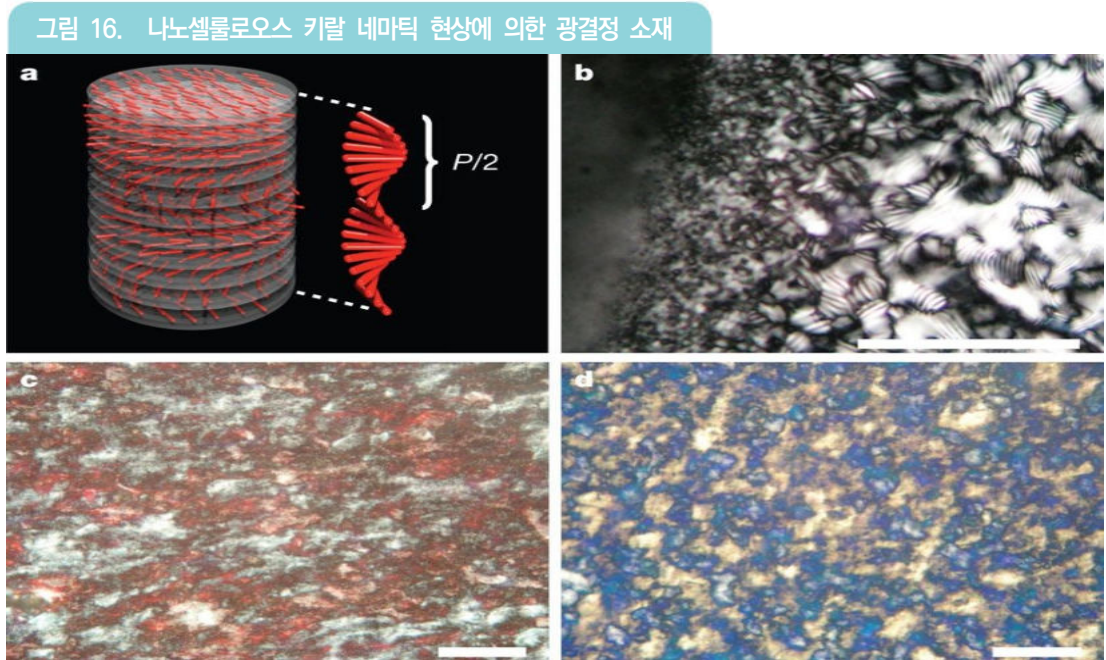
최근 많은 연구자가 친환경 기체 차단성 코팅제로서 알루미늄과 PVDC를 나노셀룰로오스 및 나노 키틴으로 대체하려는 노력을 진행 중이다. 기체차단을 위해서 고분자 소재가 요구되는 특징에는 여러 가지가 있지만 가장 중요한 것은 결정성이다. 나노셀룰로오스와 나노 키틴이 높은 결정성을 가지고 있어 고분자 소재 중에서 가장 뛰어난 기체 차단성을 가진다고 알려져 있다. 일본 동경대학교의 Isogai 교수는 나노셀룰로오스 코팅층의 산소투과도는 $1\text{cc}/\text{m}^2\text{-day}$ 이하라고 보고했다(Fukuzumi, H. et al., 2008). 나노셀룰로오스와 나노 키틴의 기체차단 성능을 극대화하기 위해서는 입자 간의 결합을 치밀하게 해야 한다. 이를 위해서 나노셀룰로오스와 나노 키틴의 입자 크기를 조절한다거나 전하의 종류와 밀도를 바꾸는 방법이 있다. 한 가지 예로 layer by layer(LbL)라 불리는 방법으로 음전하를 띠는 나노셀룰로오스와 양전하를 띠는 나노 키틴을 번갈아 코팅하여 양전하와 음전하가 이온결합을 강하게 형성하여 코팅층이 치밀해지는 것이다. 한국화학연구원의 연구진에 따르면 LbL을 통해 나노셀룰로오스와 나노 키틴이 코팅된 PET는 $0.5\text{cc}/\text{m}^2\text{-day}$ 정도의 산소 투과도를 가진다고 한다(Kim, T. et al., 2019) (그림 15).

일본의 일본제지와 핀란드의 VTT는 나노셀룰로오스를 코팅 소재로 쓰지 않고 필름을 제작했다. 나노셀룰로오스를 단독으로 필름을 제작하였을 때 쉽게 부러지는 성질이 있어 가소제로서 polyvinyl alcohol(PVA)이나 polyethylene glycol(PEG)과 같은 고분자와 혼합한다. 나노셀룰로오스 기반의 복합필름은 산소투과율이 $1\text{cc}/\text{m}^2\text{-day}$ 이하라고 보고되었다.

2.2.3. 광결정

나노셀룰로오스 중 하나인 CNC는 수분산 용액에서 농도가 높아짐에 따라 키랄 네마틱 구조를 가진다. 아직 그 원리가 명확하게 밝혀지지 않았지만, 많은 연구자가 다음과 같이 추정한다. CNC 표면에 히드록시기가 헬리컬(helical) 구조로 배열되어 있어, CNC끼리 나란히 평행하게 결합하지 못하고 일정한 각도를 가지고 뒤틀려서 결합한다. 캐나다 브리티시컬럼비아 대학에서 이 현상을 이용하여 광결정 소재를 제작하였다. CNC 수분산 용액에 실리카 전구체를 넣고 물을 증발시킨다. 증발로 인해 CNC 농도가 높아지면서, CNC 입자는 헬리컬 구조로 배열되어 키랄 네마틱 액정 상을 만든다. 함께 존재하는 실리카 전구체는 경화되어 키랄 네마틱 액정 상을 고정한다. 이 현상을 증발 유도 자가조립 현상(evaporation induced self assembly, EISA)이라고 부른다(그림 16). 완성된 CNC/실리카 복합체를 고온에서 가열하면 키랄 네마틱 모양의 공극을 갖는 실리카를

연는다. CNC와 실리카 비를 달리하면 키랄 네마틱 액정의 피치(pitch)의 길이를 조절할 수 있다. 키랄 네마틱 공극의 피치의 길이에 따라 특정 파장의 빛을 산란하여, 실리카의 색을 조절할 수 있다.



2.2.4. 하이드로젤 및 점도 증진제

나노셀룰로오스는 비표면적이 크고 히드록시기 풍부해 물을 잡는 능력이 뛰어나다. 또한, 나노셀룰로오스는 높은 결정성 때문에 강직한 구조로 되어 있어 물리적 흐름에 대한 저항이 크다. 때문에 나노셀룰로오스 수분산 용액은 같은 농도의 일반적인 고분자 수용액과 비교하였을 때 점도가 더 높다. 나노셀룰로오스의 박리 정도가 높을수록, 나노섬유의 종횡비가 클수록, 수분산 용액의 점도가 더 높다. 따라서, 나노셀룰로오스 중에서 T-CNF 수분산 용액의 점도가 가장 높다. T-CNF 수분산 용액은 농도가 1% 미만에서 4,000cPs 정도의 점도를 보인다. 적은 양으로도 높은 점도를 유지할 수 있어 하이드로젤과 점도 증진제로 이용할 수 있다. 일반적으로 하이드로젤은 기계적 강도가 약해 응용이 제한된다. 하이드로젤에 나노셀룰로오스를 첨가하여 기계적 물성을 증대시킬 수 있다. 세포를 하이드로젤 속에 넣고 기르는 3D 배양에서 세포 정착을 위해 단단한 질감이 필요하고, 세포의 영양분을 원활하게 공급할 수 있는 구조가 필요하다. 여기에서 나노셀룰로오스가 장점을 발휘한다. 나노셀룰로오

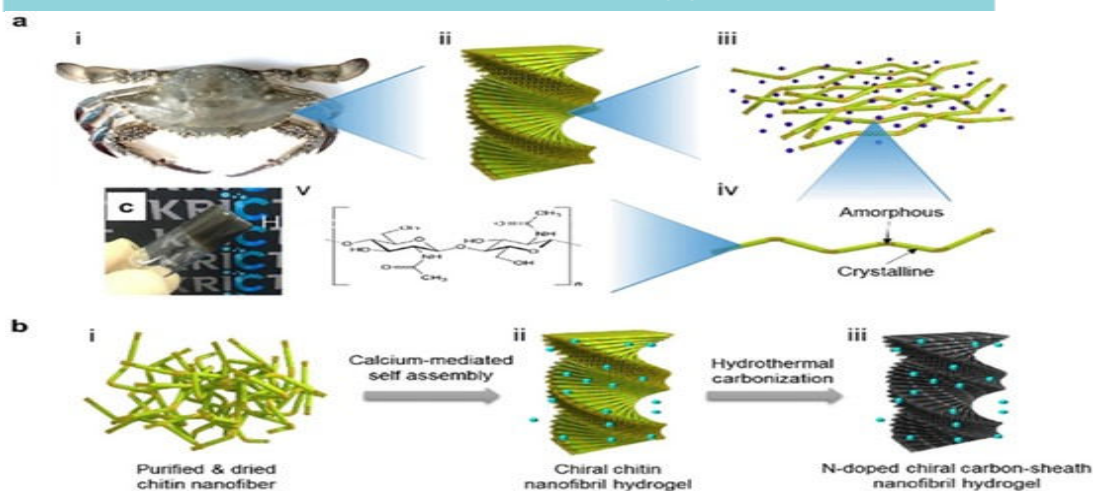
스 기반의 하이드젤은 같은 농도에서 더 단단하고, 내부가 다공성 구조로 되어 있어 물질 전달을 활발히 할 수 있다(Kim, H. J. et al, 2018). 나노셀룰로오스를 활용하여 시멘트나 페인트뿐만 아니라 인체에 대한 독성이 적어 식품이나 화장품의 점도를 조절할 수 있다.

2.2.5. 탄소 소재 전구체

벌크 셀룰로오스를 탄화시켜서 탄소 소재를 만드는 연구는 잘 알려져 있다. 셀룰로오스의 육각형의 탄수화물 구조는 탄화 시 방향족 링 구조를 만들 수 있다. 키틴과 키토산 역시 육각형의 탄수화물 구조로 되어 있어 탄화 시 탄소 소재가 된다. 키틴과 키토산은 셀룰로오스와 달리 질소를 가지고 있어, 탄화물은 질소가 도핑된 탄소 소재가 된다.

벌크 소재와 다르게 나노셀룰로오스와 나노 키틴을 탄화시키면 나노구조가 보존되어 다공성의 탄소 소재를 만들 수 있다. 이 다공성 소재를 이용해 촉매나 흡착제로 이용할 수 있다는 보고가 있다. 최근 한국화학연구원은 키랄 네마틱 구조를 갖는 나노 키틴을 수열탄화(hydrothermal carbonization)를 통해서 키랄 네마틱 구조가 그대로 보존된 질소 도핑 나노 탄소 소재를 제작하였다(Nguyen, H. L. et al., 2019). 이 키랄 구조의 나노소재는 질소 도핑 때문에 염기성을 가지고 있어 산성인 물질을 흡수할 수 있다. 키랄 구조 덕분에 이 소재는 락틱산을 흡수 시 거울상 이성질체를 선택적으로 차별하여 흡수할 수 있다고 한다.

그림 17. 나노 키틴으로부터 만들어진 질소 도핑 카본 소재 (Nguyen, H. L. et al., 2019)



2.2.6. 나노셀룰로오스 및 나노 키틴 요약

지구상에서 가장 풍부한 바이오매스인 셀룰로오스와 키틴으로부터 고성능 나노섬유 물질을 추출할 수 있다. 나노셀룰로오스와 나노 키틴은 높은 결정성을 가져 고분자 물질 중에서 최고 수준의 1) 탄성률, 2) 열적 치수 안정성, 및 3) 기체 차단성을 갖는다. 나노셀룰로오스와 나노 키틴을 고분자 플라스틱 소재에 첨가함으로써 친환경적이면서 고성능의 플라스틱 복합소재를 제작할 수 있다. 인류는 오랫동안 셀룰로오스를 식품의 섬유소로서 섭취하였고, 키틴은 해산물을 통해 섭취하였다. 따라서, 인체의 바이오 메디칼 소재나 식품용 소재로서 안정성이 검증되었다고 할 수 있다. 나노셀룰로오스는 높은 비표면적, 높은 흡수 능력, 그리고 경직한 구조를 가져 물속에 조금만 첨가하더라도 점도를 높일 수 있어 의료용 하이드로겔 소재나 점도 증진제로 이용될 수 있다. 나노 키틴은 섬유 표면에 키토산을 가지고 있어 항균성 및 지혈능을 가지고 있어 바이오메디컬 소재로 유망하다. 키틴은 질소를 가지고 있어 탄화 시 질소가 도핑된 탄소 소재를 만들 수 있다.

3. 고기능성 생분해성 바이오 플라스틱

3.1. 생분해성 PBS/CNC 나노 복합소재 개발

PBAT(poly(butylene adipate-co-terephthalate))와 PBS(poly(butylene succinate))는 모두 재생 가능한 자원으로부터 생산되는 1, 4-butanediol, succinate, adipate, terephthalate를 단량체로 합성하는 생분해성 플라스틱으로써, PBAT은 물성이 LDPE 등 비닐백을 만드는 플라스틱과 유사하여 쇼핑백, 농작물을 키우는 온실 제조 등에 많이 쓰일 수 있어 그 소비량이 증가추세에 있으며, 최근 스위스 연구팀에서 발표한 논문(Sumstein et al. (2018) Sci. Adv. 4:eaa9024)에 따르면 PBAT에 13C을 라벨하여 토양환경에서 완전히 생분해됨을 밝힌 바 있으며, 바이오 플라스틱의 완전 생분해를 최초로 밝힌 연구로 인하여 사용확대가 예상된다. 기존에는 물성의 취약한 부분을 개선하기 위하여 PLA와 블렌딩하는 연구들이 주를 이루었는데, 최근 본 연구진에서는 소량의 나노셀룰로오스 크리스탈(Cellulose nanocrystal, CNC)을 직접중합 시켜 기존의 나일론 6와 유사한 수준의 물성을 달성하는 복합소재 연구 개발에 성공하였다. CNC는 <그림 18>에서 보는 바와 같이 cellulose nanofiber를 황산처리 후 NaOH에 neutralization 시켜 제조하며 CNC 외형은 L/D 10~70, Length 200~350nm의 침상형 상태를 보이고 있어 이를 활용한 복합소재 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 친수성소재인 CNC를 고분자에 분산시키는 과정이 매우 어려워, melt compounding 방법으로는

분산성 향상이 어려우며, 건조조건에 따라서도 <그림 19>에서 보는 바와 같이 응집 현상을 보이는 기술적 어려움이 제기되고 있다. 이를 해결할 수 있는 한 방법으로 CNC를 알코올에 효과적으로 분산시키는 방법을 연구하여 1, 4-BD CNC를 분산시킨 후 in situ 방법으로 중합하여 효율적으로 CNC를 PBS에 분산시켜 물성을 향상시키는 중합기술 공정을 연구하였다.

그림 18. 나노셀룰로오스 크리스탈의 표면처리화 과정

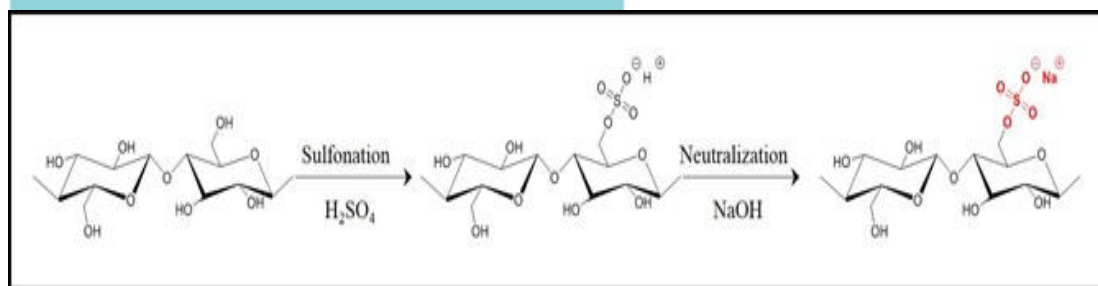
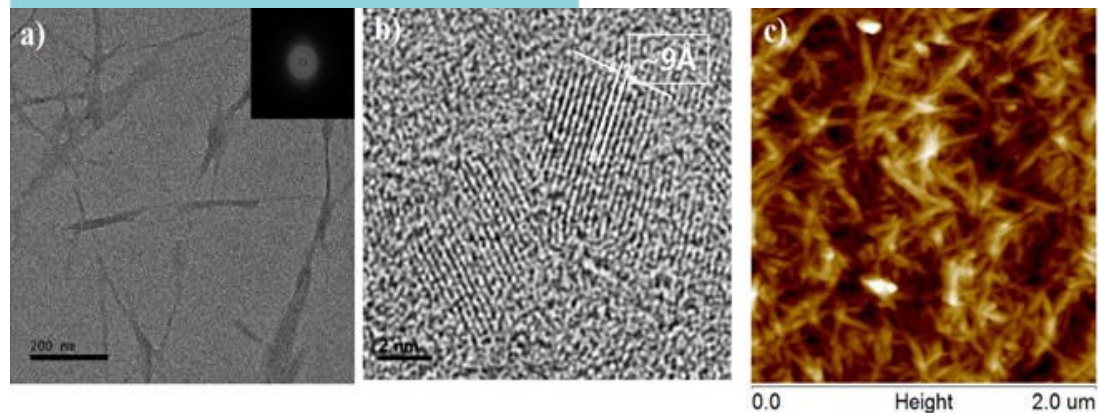


그림 19. CNC의 제조공정 및 CNC morphology



PBS/CNC 나노복합체 제조 시 CNC의 응집이 발생할 경우 중합 시 입체장애 효과로 인하여 분자량 상승이 어려우며 기계적 물성에는 micro void를 발생시킬 수 있어 오히려 물성이 감소한다. 따라서 효과적인 분산은 복합체 제조의 필수적인 요소이며 본 연구에서는 효과적인 분산을 통해 수평균 분자량은 30,000g/mo 이상을 유지하였으며, PDI 1.8수준의 고른 분포를 보였다.

표 2. 다양한 CNC 함량에 따른 PBS/CNC 복합소재의 분자량 및 열적특성

Sample ^a	η_{inh}^b	M_n	M_w	PDI	T_g^c	T_c^d	T_m^d	PC time ^e
Homo-PBS	0.86	37,500	69,000	1.84	-15.1	72.9	114.2	2h 20min
PCN01	0.89	42,200	82,000	1.94	-13.7	73.3	114.0	2h 15min
PCN03	0.91	46,400	84,000	1.81	-13.1	77.1	114.0	3h 30min
PCN05	0.84	32,100	60,500	1.88	-12.4	80.0	114.0	6h 35min
PCN10	0.81	30,000	51,300	1.71	-7.1	84.4	113.8	16h 30min

또한, TEM과 XRD 결과를 통해 CNC는 PBS matrix에 고르게 분산되어 있으며, CNC가 PBS의 결정화 속도에는 영향을 미치나 결정구조에는 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다. 효과적인 분산을 통하여 얻은 PBS/CNC 복합소재는 기계적 물성이 Homo PBS에 비교하여 인장강도, Yong's modulus, 신율 모두 증가하는 현상을 보였으며, 특히 CNC 함량 0.1wt%에서 가장 극대화되는 것 결과를 얻었다. 이는 나일론의 기계적 물성과 유사한 수준이며 Toughness(인성)는 더 우수한 것으로 나타나 나일론 소재의 대체 가능성을 보였다.

표 3. Homo PBS 및 CNC함량에 따른 PBS/CNC 복합소재의 기계적 물성

Sample Code ^a	Tensile strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Elongation at break (%)	Toughness (MPa)
Homo PBS	42.1 (0.7)	688.5 (30.2)	230 (20)	88.9 (4.8)
PCN01	65.9 (2.2)	682.3 (16.3)	450 (20)	200.2 (9.2)
PCN03	61.1 (0.7)	751.1 (8.6)	413 (1)	181.8 (2.3)
PCN05	54.3 (1.2)	826.2 (11.8)	357 (15)	140.0 (6.8)
PCN10	40.9 (1.3)	898.6 (20.3)	8 (1)	2.19 (5.7)

PBS/CNC 나노 복합소재의 결정화 거동을 확인하기 위한 구정성장속도를 관측하였다. CNC의 기핵효과로 인하여 PBS/CNC 복합소재의 구정의 크기는 Homo PBS 보다 매우 작은 것을 확인할 수 있으며, Maltese cross가 명확하게 Homo PBS와는 달리 PBS/CNC 복합소재에서는 구정 충돌 시 계면이 사라지는 현상을 보였다. 정밀한 관찰을 위하여 AFM을 활용하여 계면을 관측한 결과 PBS/CNC 나노복합체는 구정 충돌 후 계면에 수직 방향으로 trans-crystallization 현상이 발생하는 것을 확인하였다. 또한, CNC의 함량이

증가할수록 점도가 낮아지는 현상을 볼 수 있는데 이는 CNC의 존재하는 Sodium sulfonate의 양 증가로 인한 분자 간 결합이 감소하고 분자 내 결합이 증가하기 때문이다.

그림 20. Homo PBS와 PBS/CNC 나노복합체의 구정성장 모습

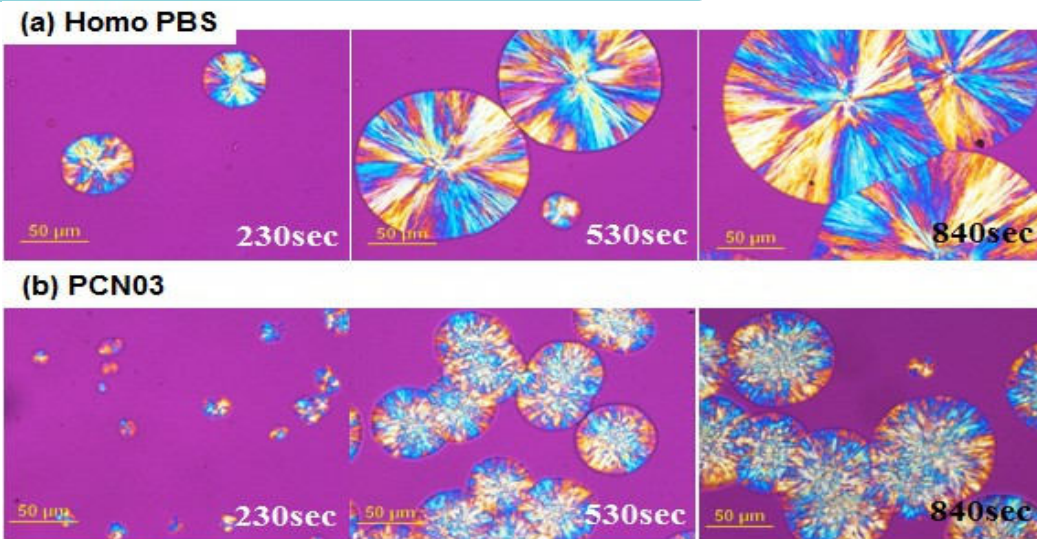
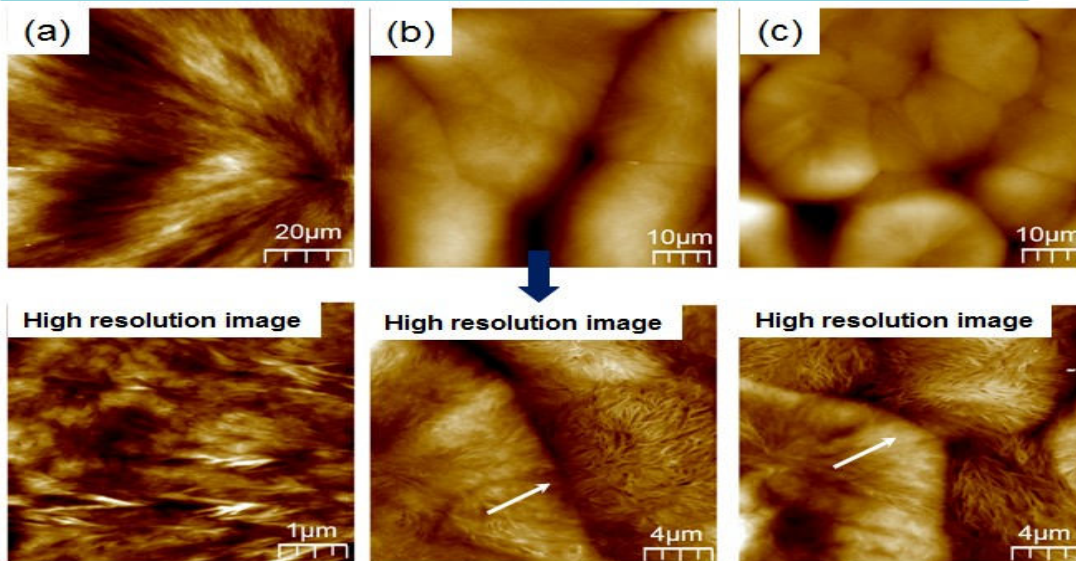
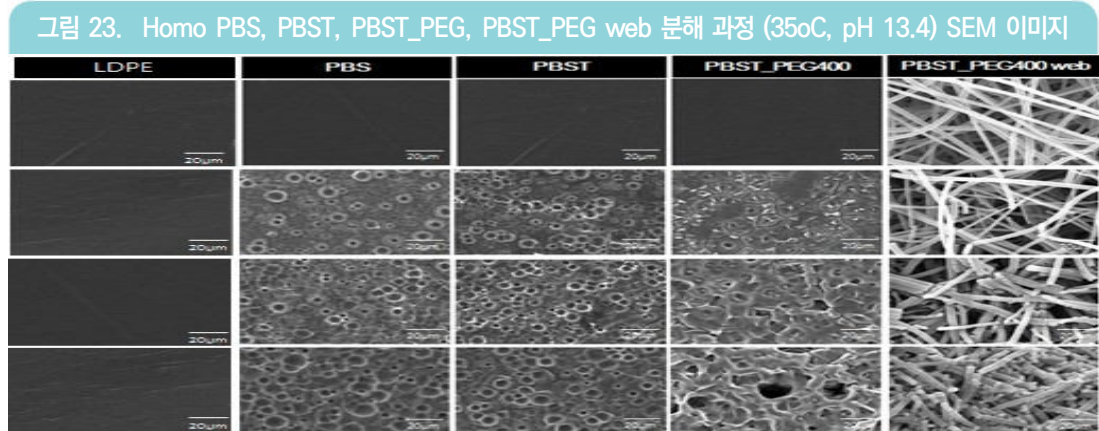
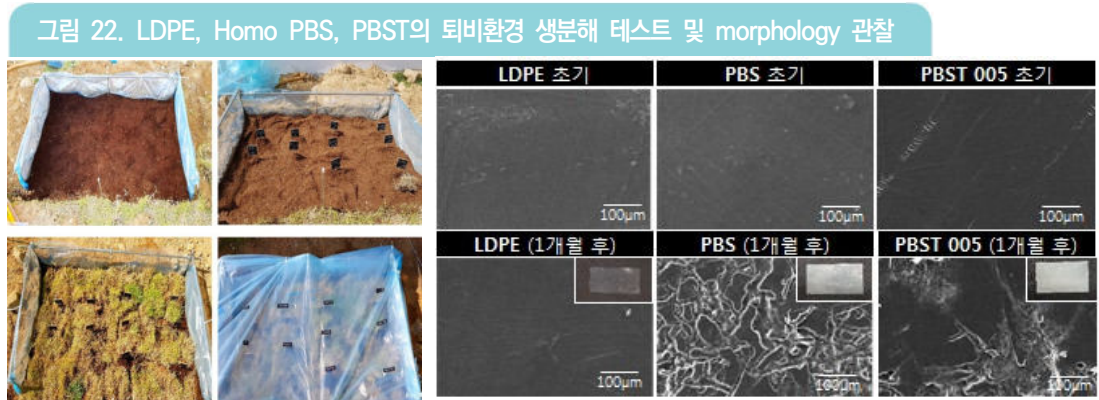


그림 21. AFM 관측을 통한 계면 결정화 (a) Homo PBS (b) CNC 0.3wt% (c) CNC 0.5wt%



3.2. 생분해성 고강도 폴리에스터 제조기술 개발

대표적 생분해성 플라스틱인 PBS는 선형적 사슬과 결정성 고분자 특징을 지니기 때문에 다양한 application에 활용되기에 물성적 한계가 있었다. 이러한 PBS의 한계를 극복하기 위해 메인 단량체와 중축합 반응하는 첨가제를 in situ로 중합하여 가교를 통해 높은 기계적 강도와 결정성을 제어하는 연구를 진행하였다. PBST 공중합체는 기계적 물성이 Homo PBS와 비교하여 인장강도, Young's modulus, 신율이 증가하였으며, 특히 Tartaric acid 함량 0.05wt%에서 87MPa로 가장 극대화 되는 것을 확인하였다. 기존에 제조된 PBS/CNC 복합소재와 PBST 공중합 소재를 퇴비환경 조건에서 생분해 테스트를 진행하였다. 1개월 경과 후, 중량 분석과 morphology 관찰을 통해 LDPE는 분해되지 않았으며, Homo PBS와 PBST는 각 3%, 2%의 중량 감소가 일어났으며 현미경 관찰에서도 분해되었음을 확인하였다.



대표적 SEM 사진에서 보는 바와 같이, LDPE는 분해가 일어나지 않았으며 Homo PBS, PBST는 시간이 지남에 따라 표면이 점차 식각 되는 것을 관찰할 수 있었다. PBST_PEG web에서도 섬유상이 끊어 지면서 분해가 진행되었다.

9시간 내 100% 가수분해하는 PBST 0.05_PEG 10%의 IR mapping을 2시간 간격으로 관찰하였고, IR intensity가 강한 C=O를 기준 RED로 설정하였다. 분해가 진행될수록 C=O의 RED가 점차 열어지는데 이를 통해 C=O기가 분해되고 있음을 예상할 수 있었으며, C-O기도 동일한 양상을 보였다. 그러나 O-H는 Initial과 비교하여 점차 진한 색 강도를 띄는데 이를 통해 에스터가 가수분해되면서 말단에 OH를 형성하여 O-H의 농도가 높아짐을 알 수 있었다.

PBST와 Conventional Blown 필름을 종량제봉투 50L(56cm×91cm) 기준으로 제작하여 종량제봉투로써 활용 적합성 테스트를 시행하여 보았다. Conventional 필름은 약 20kg(추 10kg+물 10L)에서 찢어졌지만, PBST 필름은 24kg(추 10kg+물 14L)에도 찢어지지 않는 것을 확인하였으며, 향후 종량제봉투에 많이 사용되고 있는 LDPE 석유계 플라스틱을 대체 가능할 것으로 기대되었다.

그림 24. PBST_PEG IR mapping

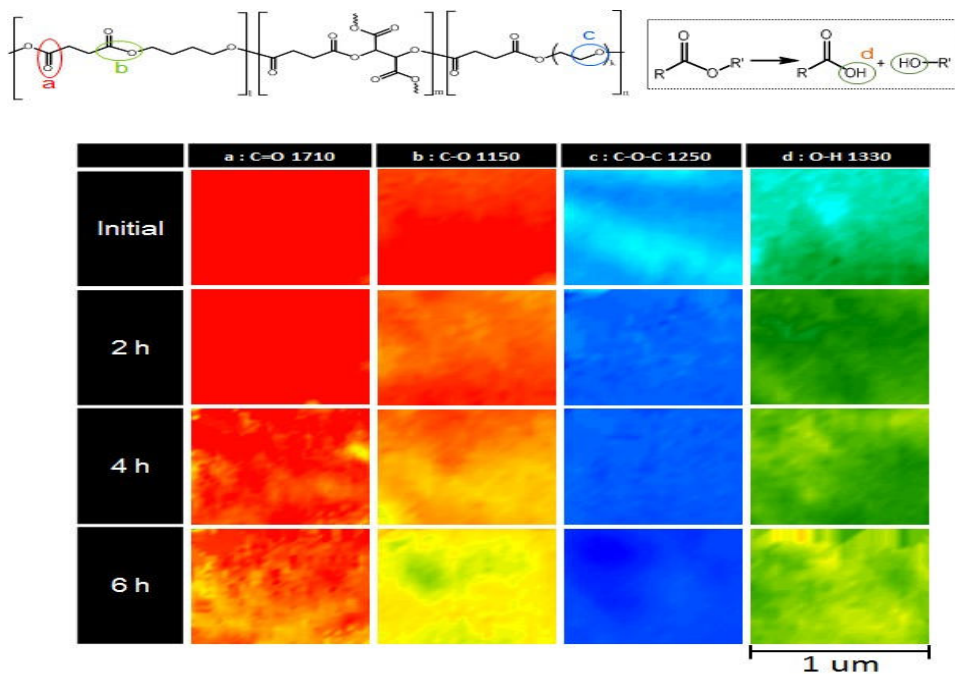


그림 25. PBST, Conventional Blown 필름의 종량제봉투 활용 적합성 테스트



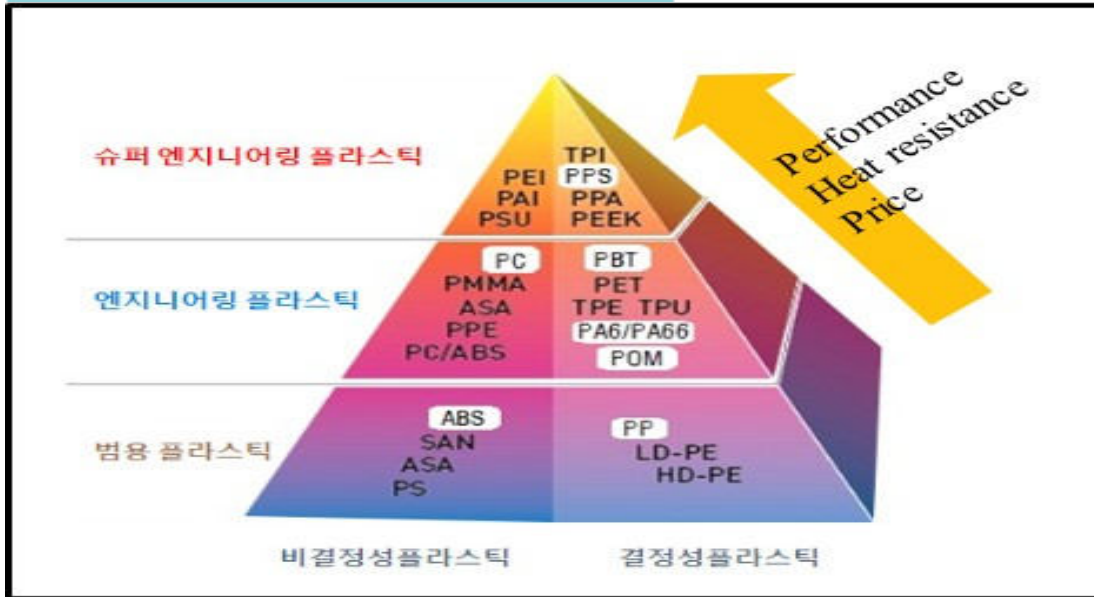
4. 바이오매스 기반 고내열성 고분자와 엔지니어링 플라스틱 응용

4.1. 엔지니어링 플라스틱 정의 및 특성

엔지니어링 플라스틱(engineering plastic)은 100℃ 이상에서 견딜 수 있는 내열성과 우수한 강도와 탄성을 겸비한 고성능 플라스틱으로 다양한 산업군에서 금속을 대체하는 용도로 적용되고 있다. 일반 범용 플라스틱 수지인(PE, PP, ABS, PVC)의 인장강도는 대부분 500kg/cm² 이하이고, 특히 폴리에틸렌(PE)는 130kg/cm² 정도로 약점인 기계적 강도와 열적 성질을 향상시켜 100℃ 이상의 고온에서 견딜 수 있는 특징을 가진다. 대표적인 엔지니어링 플라스틱에는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리페닐렌옥사이드 등이 있고, 훌륭한 강도와 탄성뿐 아니라 내충격, 내마모, 내열, 내한, 내약품, 전기절연성 등의 특수한 기능이 부가되어 일상 생활용품부터 전기·전자, 항공기 구조재 등 다양한 분야에 널리 사용된다.

4.1.1. 사용 온도에 따른 구분

그림 26. 온도, 특성, 가격, 결정성에 따른 플라스틱의 분류



일반적으로 플라스틱 소재는 기계적, 열적 성능으로 분류를 하는데, 연속사용 가능한 온도(continuous service temperature)를 기준으로 100℃ 미만은 범용성 플라스틱, 100℃ 이상에서 사용하는 플라스틱은 엔지니어링 플라스틱(EP), 더 나아가 150℃ 이상에서 사용할 수 있는 슈퍼 엔지니어링 플라스틱(super EP)으로 사용 온도에 따라 구분하고 있다. Super EP 소재는 열적 안정성이 매우 높은 소재로 일반적으로 150℃ 이상에서 인장강도 500kgf/cm² 이상, 굽힘 탄성계수 25,000kg/cm² 이상의 특징을 가져, 금속 소재와 경쟁이 가능하다. 플라스틱 특유의 경량화에 유리하며 복잡한 형상을 정밀하게 성형할 수 있어 금속보다 제조 공정비용이 낮고, 내마모성과 내크리프성, 치수안정성이 높은 장점이 있다. 대표적으로 polyphenylene sulfide(PPS), polyketone, polyphthalamide(PPA)의 결정성 소재, 그리고 sulfone polymer, thermoplastic polyimide의 비결정 소재 등으로 구분된다. 그러나 금속보다는 사용 온도가 낮고, 저온에서의 부피강도 저하 및 내용제성, 자외선 안정성이 다소 낮으며, 벤젠고리 구조를 많이 내포하여 미생물 분해성이 부족하거나 환경호르몬 물질로 의심되는 단량체를 사용해서 생태·환경적 문제를 야기하는 것이 단점으로 지적되고 있다.

4.1.2. 엔지니어링 플라스틱의 용도

엔지니어링 플라스틱은 내열성 및 내구성 등의 물리적 특성이 우수하여 자동차, 기계, 전기전자, 항공 부품 등에 금속 재료를 대체하는 소재로 사용범위가 확대되고 있다. 5대 제품별 특징을 살펴보면 폴리카보네이트 소재는 우수한 투명성 및 충격강도를 강점으로 자동차용 헤드램프 부품, 가전용, 전기전자 제품 케이스와 같은 유리대체 품목에 널리 사용된다. 폴리아미드소재는 190℃ 이상의 높은 열변형 온도, 강도, 난연성의 강점을 가지고 있어 범용성 EP중 자동차 용도로 가장 높은 비율(14%)를 차지하고 있다. 특히, 자동차 부품 중에서도 높은 내강도 및 내열성을 요구하는 공조분야(매니폴드, 라디에이터), 연료(실린더 헤드커버), 파워트레인(엔진부품) 등에 적용된다. 폴리아세탈은 온도 및 기후변화에 대한 저항력이 훌륭하여 와이퍼, 에어컨, 도어락 등에 사용된다. 이외에 폴리페닐렌옥사이드 및 폴리부틸렌테레프탈레이트도 핵심소재로 주목받고 있어 헤드램프 베젤, 선루프 프레임 등에 적용되고, 절연성을 특징으로 전선 커넥터 부품으로 적용이 확대되고 있다.

비결정성 super EP의 경우 PPS, PEEK, LCP와 같은 결정성 super EP보다 시장성은 낮게 평가받고 있으나 투명성, 치수안정성, 내열성 등을 특징으로 정밀화학, 광학용 소재 등 특수목적용으로 관심이 증가하고 있다. 투명성이 필요한 외관용 시트 소재, 자기소화성을 요구하는 내염/내열 보호장구류, 굽힘저항성을 필요로 하는 멤브레인 소재에 주로 적용되고 있다. 앞으로 소개할 바이오매스 기반 super EP 소재로 대체가 가능한 대표적 비결정성 소재인 sulfone polymer 소재의 경우 산업관점에서 내크리프성, 내유성이 월등하여 자동차 유액배관, 오일 피스톤 등에 적용되고, 절연성이 우수하여 절연소켓, 캡 등의 전기전자 부품에 적용되며, 내염성이 뛰어나 소방관 헬멧 등의 보호구로 적용되고 있다. 식품, 가용용에서는 살균 시의 뜨거운 증기에 의한 가수분해 가능한 환경에서도 물성저하가 없어 정수 필터, 고온믹서, 커피머신, 전자레인지용 용기 등에 적용된다. 사용 소재는 인체 저독성이어서 의료용도인 심장판막기구, 의료용 호스, 치과용 기구에 적용되고, 특히 중공사막 섬유로 막을 제작할 수 있어 혈액투석용 소재에도 적용된다. 이러한 특징의 sulfone polymer의 관심도 증가추세에도 전 세계적으로 sulfone계열의 고분자의 경우는 해외 선진기업의 독과점으로 연 46,000톤 규모를 유지하고 있다.

표 4. 전 세계 아릴에테르(polysulfone) 계열 super EP소재 생산기업 및 생산량

Producer	Product	Capacity (T/A)
Solvay	PSU, PESU, PPSU	24,000
BASF	PSU, PESU, PPSU	18,000
Sabic	PEI	15,000
Sumitomo	PESU	3,000
Others	PSU, PESU	1,000
TOTAL	-	61,000
Sulfone 계열	-	46,000

4.1.3. 친환경 엔지니어링 플라스틱 소재의 필요성

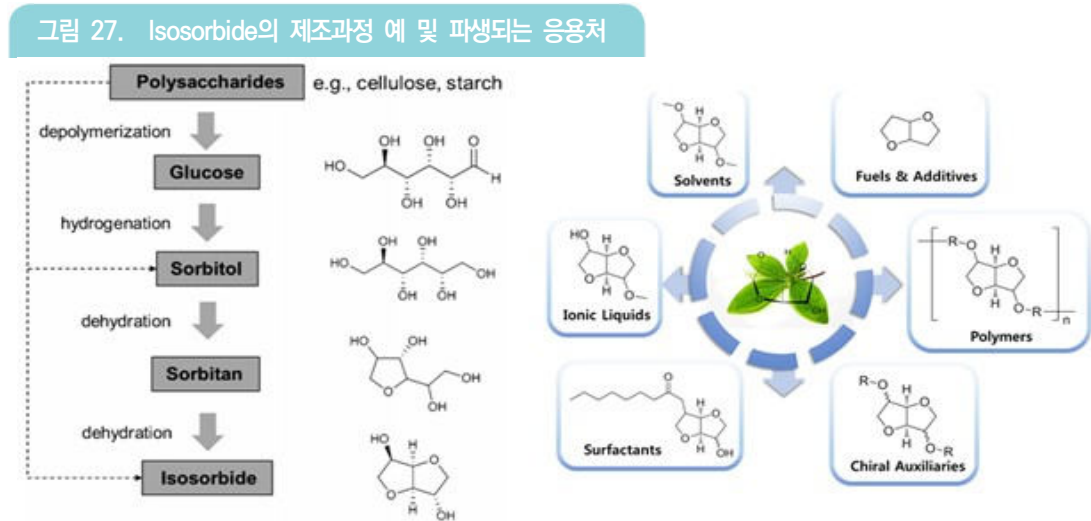
석유화학의 증흥기와 함께 장치산업을 이용한 플라스틱 소재는 대량생산 체제로 인하여 경제적, 범용적 소재로 각광을 받았으나, 최근 지구온난화문제, 환경호르몬, 폐플라스틱 문제와 같은 사회적 이슈로 인해 각종 환경규제정책이 늘어나고 이에 대한 대응책으로 기능성과 친환경성을 동시에 만족시켜주는 소재에 대한 관심이 증가하고 있다. 또한, 석유화학제품 생산업체의 경우 세계 각국의 환경규제정책에 대응하기 위해 공급 원료의 다변화를 추진하고 있으며 이에 발맞춰 탄소 또는 재생가능 물질기반의 원료를 통한 제품을 개발하여 전통적인 석유 중심의 원료에 대한 의존도를 낮춰 융통성을 확보하려고 노력 중이다.

친환경 엔지니어링 플라스틱 소재의 정의 및 범주는 일반 EP 소재가 가지는 열적, 기계적 특성을 보유하면서도 제품 원료, 공정, 또는 최종 제품이 환경이나 인체 유해성에서 발생될 수 있는 문제를 해결하고 지속성장 사회에 기여하는 요소를 갖춘 소재를 의미하는 것으로 다음과 같은 소재 및 공정을 예로 들 수 있다. 1) 환경호르몬 물질로 알려진 bisphenol-A(BPA)를 대체하는 신규 단량체 또는 바이오매스 기반 단량체로부터 중합한 플라스틱 소재, 2) 이산화탄소/일산화탄소를 고정화시키거나 탄소배출을 감소시켜 탄소중립/순환 시스템에 기여하는 소재 및 공정, 3) 제품 생산 과정에서 중간 유해화학물질을 감소시키거나 분리/정제 비용을 감소시키는 친환경 공정개발 등을 제시할 수 있다. EP 소재와 같은 특수목적용 소재의 경우 가격적인 부담이 있음에도 불구하고 자동차, 전기·전자, 항공우주, 일반산업소재 분야 등에서 대체불가능한 필요성에 의해 적용되고 있다. 다품종 소량생산을 통한 친환경 EP 플라스틱 신제품의 낮은 적용 장벽 및 이를 통한 시장 경쟁력 확보가 가능하기에 많은 연구가 효과적으로 산업에 적용될 수 있다.

4.2. 바이오매스 기반 고내열성 고분자 연구 동향

4.2.1. 고내열 물성 확보를 위한 친환경 단량체 제조

기존에 연구되었고 이미 상업화된 lactic acid, succinic acid 등의 지방족 바이오매스 기반 단량체로부터 제조되는 polylactic acid(PLA), polybutylene succinate(PBS) 등은 범용 플라스틱과 동등 또는 열위의 내열성 및 기계적 강도를 보유하여 일반 플라스틱을 대체하지 못하고 사장되어왔다. 석유계 플라스틱과 경쟁하기 위해서는 내열성과 내구성을 겸비한 고물성을 만족시킬 수 있는 친환경 바이오매스 기반 단량체의 선정이 먼저 고민되어야 한다. 그러한 후보 단량체 중에서 가장 많이 연구되어 졌고, 성공적으로 상업화된 사례는 isosorbide(이소소르비드)와 2,5-furandicarboxylic acid(FDCA) 단량체이다.

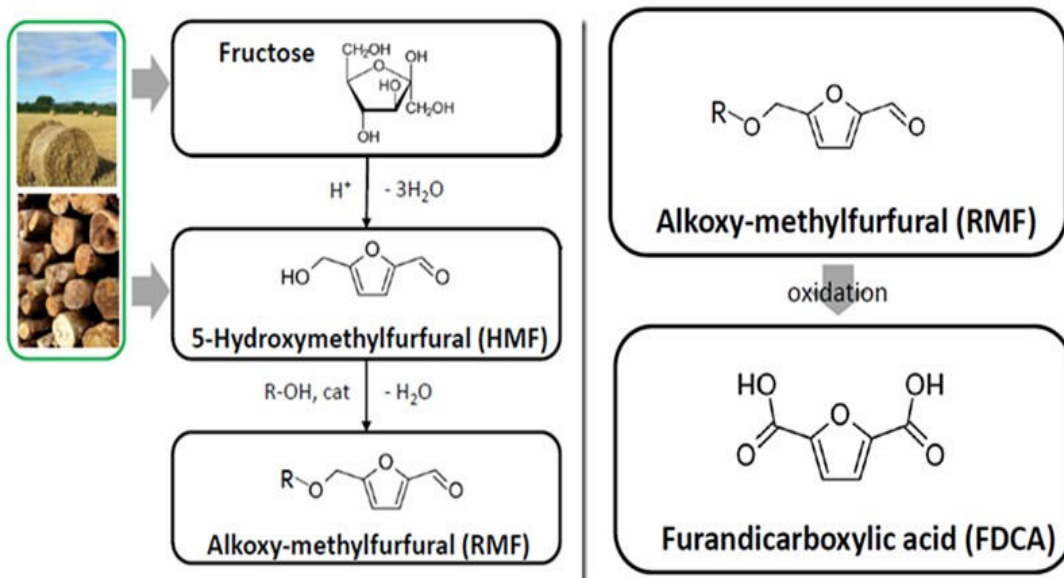


Isosorbide의 범주인 isohexide계 원료는 목질계 셀룰로오스나 전분을 통해 자연으로부터 얻을 수 있는데, 효소 또는 산/염기 처리 등을 통해 글루코오스를 생산하고 isomerization, hydrogenation, dehydration과 같은 화학반응을 통해 제조된다. Isosorbide는 1, 4 : 3, 6-dianhydro-D-glucitol 혹은 1, 4 : 3, 6-dianhydro-D-sorbitol로 불리는 글루코스(Glucose)의 헤테로고리형 유도체로 두 개의 환이 120도를 이루는 V형태로 이루어져 있다. 현재는 가격적으로 전분을 많이 이용하고 있지만, 바이오슈가 제조기술의 향상으로 원가 경쟁력을 갖게 된다면, cellulose 혹은 hemicellulose와 같은 목질계 바이오매스를 활용한

isohexide계 원료 역시 대량 제조가 가능할 것으로 기대된다. 이러한 과정을 통해 제조되는 바이오매스 기반 isohexide 단량체는 분자 내에 hydroxyl 관능기가 두 개인 diol 구조를 가지고 있어 축합중합이나 부가중합을 통해 에폭시 레진, 폴리우레탄, 변성 폴리에스터, 폴리카보네이트 등 광범위한 산업적 유용성을 가지고 있는 여러 고분자의 단량체로 이용될 수 있다. 특히 내분비계 장애물질로 인식되어 있는 BPA의 대체가능한 물질로써 프탈레이트계 대체 가소제, 친환경 용매, 그리고 내열성 바이오 플라스틱의 원료로 쓰일 수 있고, 비독성 특성을 이용한 기능성 포장재료와 같은 친환경 소재에 그 잠재 수요가 매우 크다고 할 수 있다.

이뿐만 아니라, isohexide계 단량체는 지방족-환구조의 강직한 분자이고, UV 투과율이 개선되게 함으로써 파생 고분자로 하여금 우수한 내열성 및 투과도를 높여주는 특징을 보여주고 있어 친환경 엔지니어링 플라스틱 소재로 시장경쟁력을 갖출 수 있는 좋은 소재이다. 실제로 일부 소재들은 상업화로 이어진 반면, 일부 품목에서 노출된 내구성, 인장강도, 내열성, 내화학성 등 기존 제품과 비교할 때 개선해야 할 문제점들은 추가 후속 연구를 필요로 한다. 이러한 화학적, 물리적 특성 향상을 위한 diol 관능기를 가진 isohexide계 원료는 바이오매스 기반의 좋은 단량체 및 중간체이며, 화학구조적으로 관능기 변환을 통한 다양한 신규 단량체 유도가 가능하며, 고분자의 용도 확대 및 관련 연구 개발에 매우 중요한 위치에 있다.

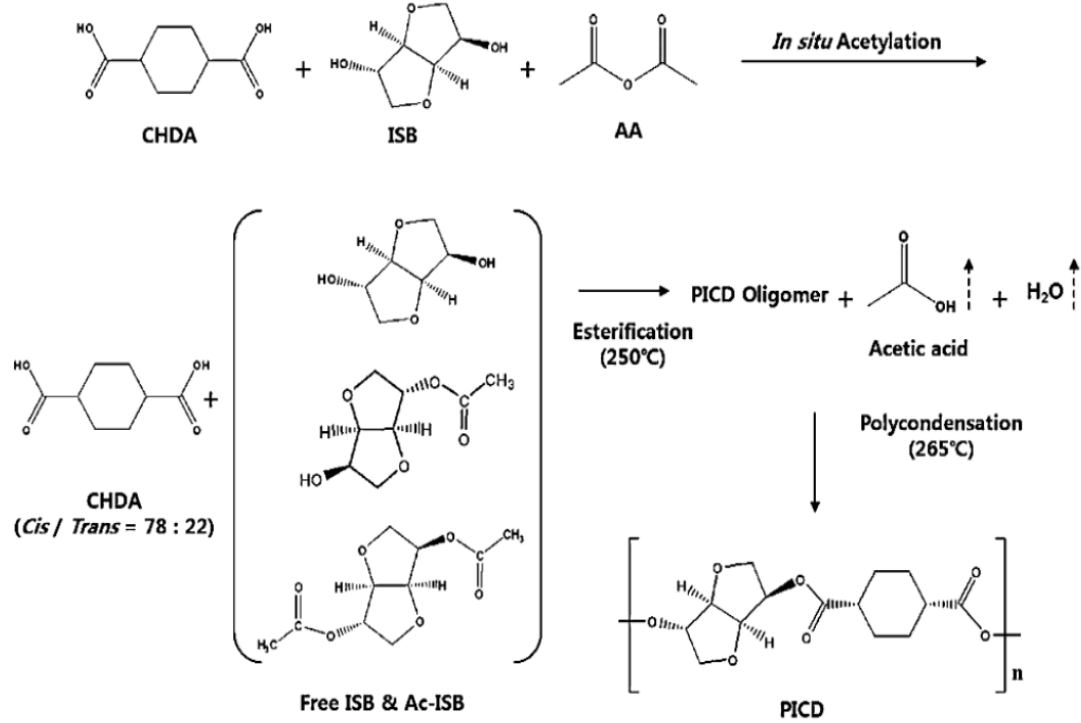
그림 28. FDCA의 제조과정 예



FDCA는 석유계 기반 polyethylene terephthalate(PET)를 대체하기 위해 개발 진행 중인 100% 바이오매스 기반 polyethylene furanoate(PEF)의 플랫폼 화합물로 단량체와 파생 플라스틱이 동시에 상업화가 진행되고 있다. FDCA 생산의 가장 큰 걸림돌은 전구물질인 5-hydroxymethylfurfural(HMF)의 생산을 위한 고가의 촉매, 수율, 고압의 반응 조건, levulinic acid 및 formic acid의 생성에 따른 분리 문제, 독성 문제 등으로 경제적인 규모로 생산하는 데 어려움이 있는 것으로 알려졌다. 또한, HMF의 알코올 및 알데하이드 작용기의 산화반응을 통한 카르복실산 제조 시에 요구되는 필수 요소인 강염기, 고온, 고압 반응은 여전히 극복해야 하는 조건으로 언급되고 있다. 이러한 단점을 해결할 수 있는 여러 접근법 중에서 전기화학적 생산이 주목받고 있다. 전기화학 반응은 산화, 환원 반응이 동시다발적으로 일어나므로 산화반응을 통해 순도높은 FDCA 중간체를 형성할 수 있을 뿐만 아니라 환원반응을 통해 다른 물질(수소 가스)을 보너스로 획득할 수 있는 장점을 가진다.

4.2.2. Isosorbide, FDCA 단량체 기반의 고내열성 고분자 합성

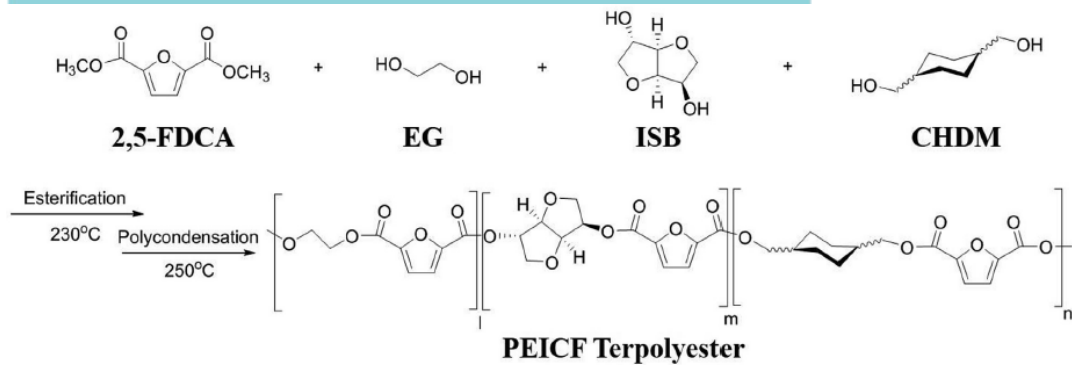
그림 29. In situ 아테틸화 반응을 매개로 하여 반응성이 개선된 isosorbide계 폴리에스터 합성 전략.



② 바이오 플라스틱의 기술 개발 현황 및 전망

Isosorbide 및 FDCA는 헤테로 고리형 구조로 기존의 바이오매스 기반 지방족 단량체와는 차별화되는 요소로 높은 열안정성 및 유리전이 온도(Tg)를 가지고 있다. 하지만, isosorbide endo-위치의 hydroxyl 관능기는 이웃하고 있는 헤테로 고리 내 산소 원자와 분자 내 수소 결합을 형성하여 반응성이 매우 떨어지는 단점이 있다. 이를 극복하기 위한 합성 전략으로써 대표적으로 한양대학교 임승순 교수 연구팀에서는 isosorbide의 낮은 용융 반응성을 개선하기 위한 방안으로 초산무수물을 반응초기에 투입하는 것을 소개하였다. endo-위치의 hydroxyl 관능기가 아세틸화되면 입체장애 감소 및 수소 결합 해제로 인해 반응성이 높아지고 그 결과, 고분자량의 폴리에스터를 합성할 수 있다.

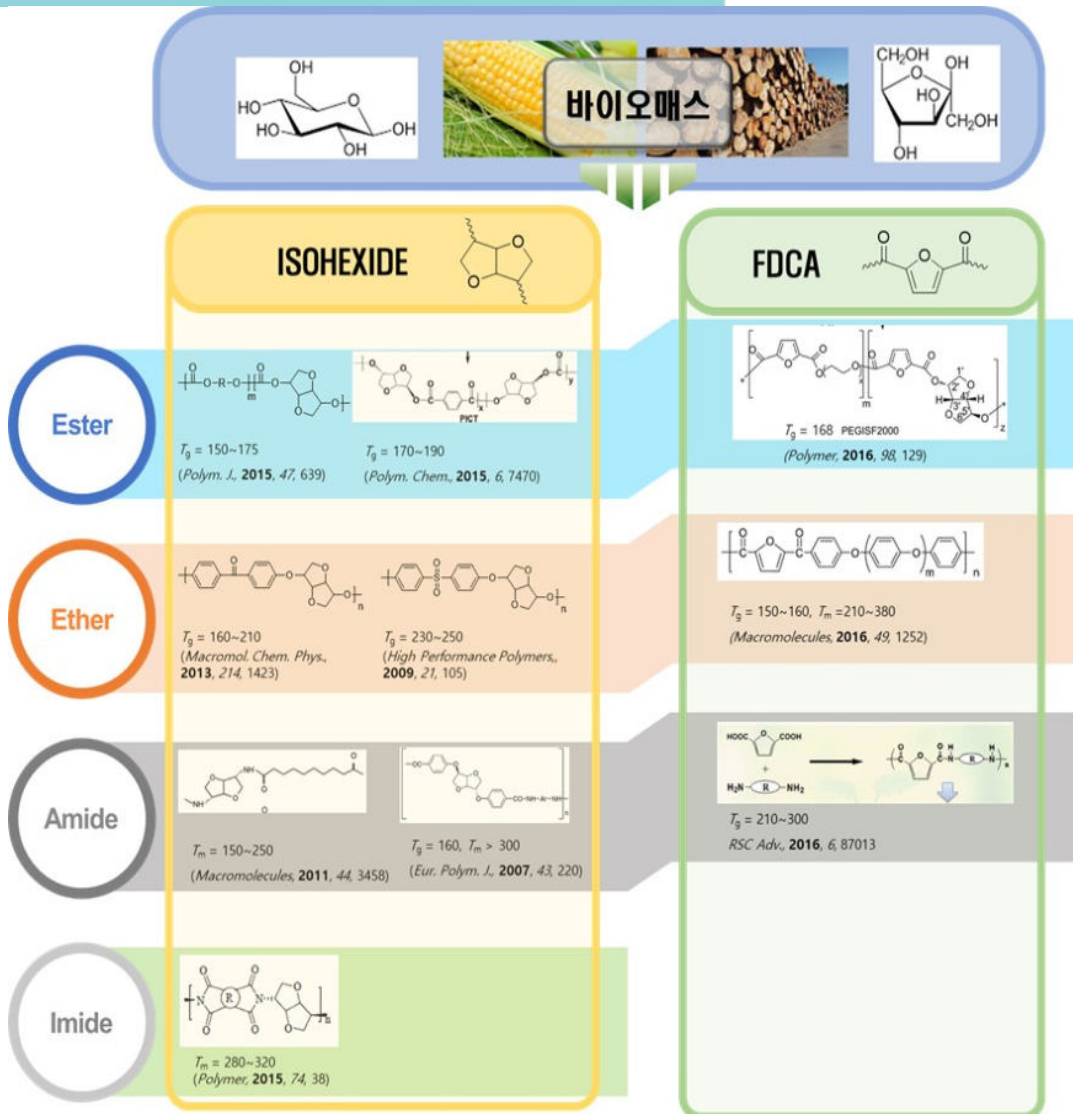
그림 30. FDCA, isosorbide 기반 바이오 엔지니어링 플라스틱 중합과정



한국화학연구원 바이오화학연구센터에서는 석유계 테레프탈산 기반 단량체(dimethyl terephthalate, DMT)를 FDCA로 대체하고 isosorbide를 포함하여 바이오매스 함량비율을 높인 공중합 폴리에스터를 소개하였다. DMT의 경우 카르복실 유도체 그룹 간의 각이 180도에 거리가 5.73Å인 반면 FDCA의 경우 카르복실기 그룹간의 각은 129.5도에 분자간 거리 4.83Å으로 작아 체인간의 거리가 좁아서 FDCA기반 바이오 플라스틱 소재는 DMT기반 고분자소재보다 가스투과도에 있어서 개선된 특성을 보일 것으로 예측된다. 1,4-Cyclohexane dimethanol(CHDM)의 경우 끓는점 온도가 284°C로 ethylene glycol(EG)의 끓는점(198°C)보다 높아 상압반응의 중합온도 230°C 조건에서는 기체상이 되지 않고 반응기에 액체상으로 존재하여 FDCA와의 반응성이 EG보다 높으며, isosorbide의 경우 2차 알코올로 반응성이 매우 떨어지는 것을 확인 하였다. 제조된 삼원고분자 중합체는 열적특성은 isosorbide 함량에 따라 유리전이 온도가 증가하여 isosorbide 30mole%의 경우 유리전이 온도 120°C를 나타내며, 이론적으로 isosorbide 100mole%인 경우 182°C의 유리전이 온도를 가지는 수치를

연을 수 있다는 결과를 확인하였다. 유변학적 거동을 관측한 결과 isosorbide의 구조적 특성상 고분자 체인의 강직도는 향상되며 함량이 증가할수록 zero shear viscosity는 증가하는 현상을 보임 반면 고 전단 영역으로 갈수록 고리형 구조의 파괴로 인하여 shear thinning 현상을 보였다. 높은 바이오매스 함량임에도 불구하고 특성이 우수한 고내열 친환경 엔지니어링 플라스틱으로서의 가능성을 보였다.

그림 31. 바이오매스 기반 super EP 합성에 관한 선행문헌 분류

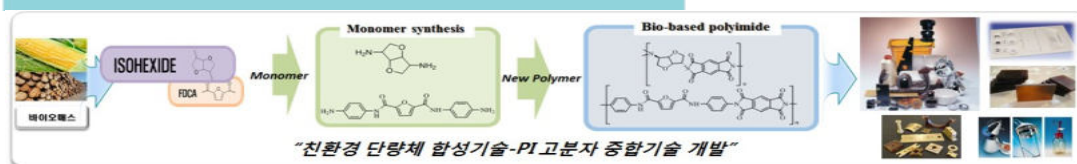


150°C 이상의 Tg를 가지는 친환경 super EP 소재를 개발하기 위한 전략으로는 isosorbide, FDCA 단량체를 위주로 hydroxyl, carboxylic acid 관능기들을 ester, ether, amide, imide 계열의 결합을 통해 고분자를 합성하는 것에서부터 시작한다. 먼저, 엔지니어링 플라스틱용 주요 고분자 계열인 폴리에스터에서도 isosorbide의 상대 단량체를 terphthaloyl chloride 또는 isophthaloyl chloride 등의 방향족 타입으로 중합하여 Tg를 190°C까지 올릴 수 있으며, FDCA의 경우 acid chloride 형태로 전환한 후 isosorbide 등과 같이 heavy diol 단량체와 중합하여 Tg를 높일 수 있다. 에스터/카보네이트 기반 비결정질 친환경 super EP 소재는 높은 광학특성이 예상되는 바 내열성과 투명성이 동시에 요구되는 광학용 시트, 식품용 용기, 산업용 투명소재 분야에 적용이 가능할 것으로 예상된다.

에테르(ether) 화학결합 형성을 통한 poly(arylene ether)계열의 고분자 중합법은 isosorbide와 dihalo-방향족 단량체를 알칼리염과 비양성자성 극성용매의 존재 하에서 방향족 치환반응(nucleophilic aromatic substitution)을 통하여 얻을 수 있다. 상기 고분자는 Tg를 250°C까지 높일 수 있다고 2009년에 처음으로 보고되었으나, 상업화 적용을 위해서는 isosorbide의 낮은 반응성에 의한 1만 이하 수준의 중량 평균 분자량을 5만 이상으로 높이는 공정기술 및 용융가공을 위한 용융상의 안정화에 관한 연구가 필요하다. FDCA를 이용하는 방법으로는 에테르 화학결합을 내부에 포함하는 단량체와 Friedel-Craft acylation 반응을 통하여 케톤 그룹을 형성하는 중합 연구가 2016년에 보고되었다.

아미드(amide) 화학결합 형성을 위해서는 isosorbide의 hydroxyl 관능기를 직접적으로 아민 그룹으로 전환, 또는 에테르/에스터 결합형성을 통한 유도체 전환 후 아민 그룹으로의 2차 전환이 필요하다. 선행문헌에서는 상대 단량체로 dicarboxylic acid 단량체를 사용하여 높은 Tg의 polyamide계 고분자를 합성하였고, isosorbide의 kinked 구조로 결정성을 나타내기 어려워 비결정질 특성을 가졌다. FDCA는 전환반응이나 전처리 과정 없이 상대 아민 단량체와 용액중합을 통해 바로 아미드 결합 고분자를 제조할 수 있어 상업화 가능성이 더욱 높다고 할 수 있다. 아미드 기반 비결정질 친환경 super EP 소재는 높은 인장강도, 내열성, 내화학성, 낮은 열팽창계수가 예상되어 산업용 섬유 분야에 적용이 가능할 것으로 기대된다.

그림 32. 아미드 기반 친환경 super EP 수지 및 응용소재

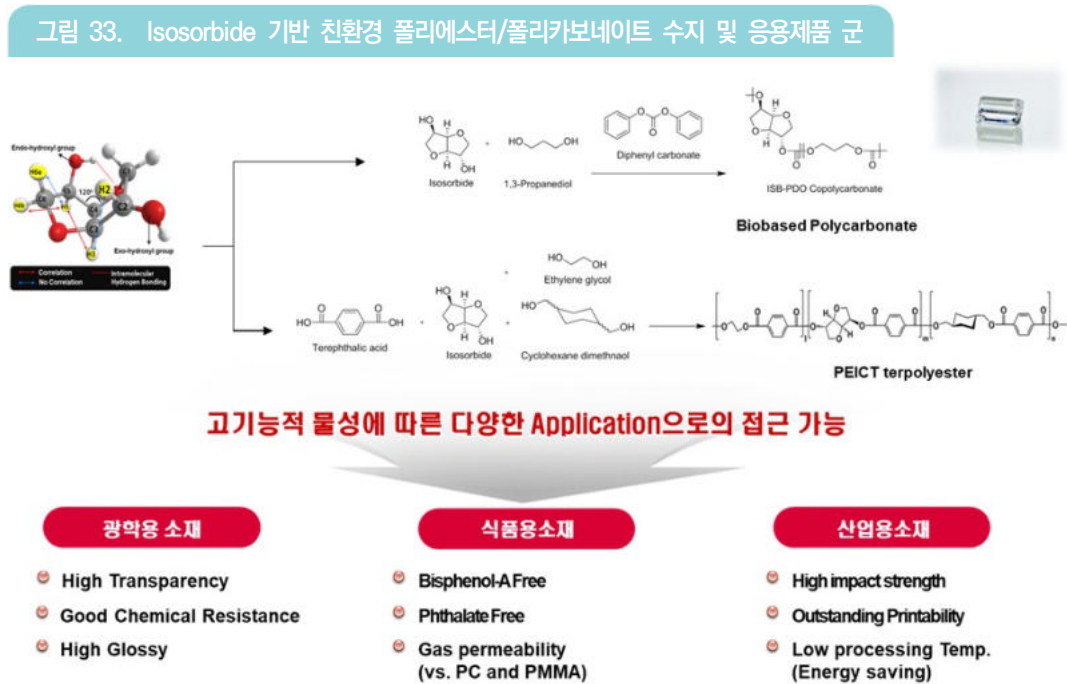


이미드(imide) 화학결합 형성을 위해서는 polyamide계 고분자와 동일하게 isosorbide의 아민계 유도체로의 화학전환이 필요하고, 상대 단량체인 무수물이 되기 위해서도 적절한 화학전환이 필수적이다. 선행문헌들 중 isosorbide계 polyimide 고분자 종류가 320℃까지의 가장 높은 Tg를 가지는 것으로 보고되었다. 순수 polyimide계 고분자는 중합을 위한 전처리 과정이 여러 단계에 걸쳐져 되어 비용 측면에서 상업화에 적합하지 않기 때문에, 아미드 또는 에테르 결합이 가능한 공중합을 통해 물성을 최적화하고, 식품/의료용 시트 소재 및 전기/항공/자동차용 사출 분야에 적용이 가능할 것으로 기대된다.

4.3. 바이오매스 기반 엔지니어링 플라스틱 산업 동향

4.3.1. Isosorbide/FDCA 기반 폴리에스터 소재

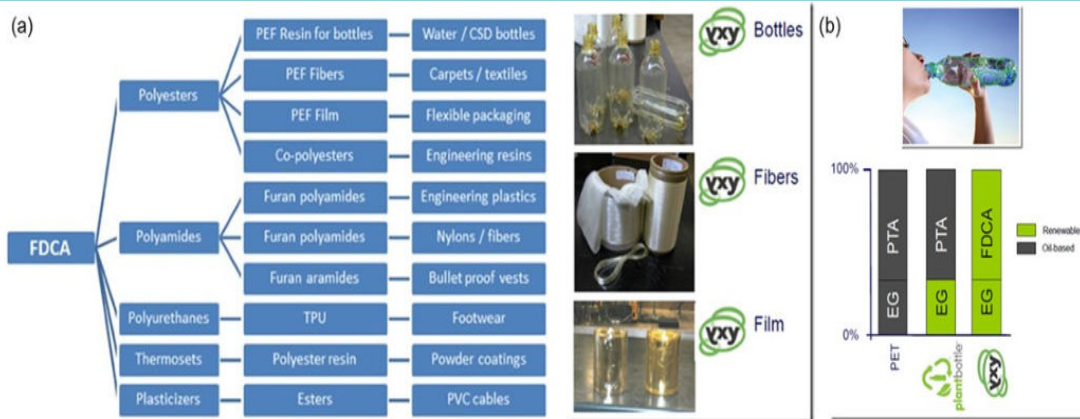
Isosorbide 단량체의 양산화에 최초로 성공한 기업은 프랑스의 Roquette로 현재 연간 2만 톤의 생산능력을 보유하고 있다. 고분자 중합용도의 초고순도 단량체 생산이 가능하며, 다양한 응용처 전개를 위해 세계적인 화학/고분자 기업과 협력을 맺고 개발에 힘쓰고 있다. 국내의 경우에는 삼양사가 2014년 양산화에 성공하였다.



국내기업인 SK케미칼에서 2012년에 4년여의 연구 개발을 통해 isosorbide를 이용한 고내열성 고분자 수지인 "ECOZEN"을 개발하여 세계 최초로 상업화에 성공하였다. ECOZEN 수지는 높은 투명성, 우수한 가공성, 내화학성을 가지면서 동시에 내열성과 free-BPA를 특징으로 하는 친환경성 제품으로 인정받고 있다. 미국 FDA로부터 식품접촉 용도로 FCN(food contact notification) 인증을 국내 최초로 받았으며, 한국바이오소재패키지협회에서 바이오 플라스틱 인증을 획득하였다. 내열성 그레이드의 유리전이온도 및 열변형 온도는 110℃ 까지 가능하다.

FDCA 단량체 및 고분자 수지개발에 있어서 가장 대표적인 기업으로는 네델란드의 Avantium로서, 2012년에 40톤 규모 파일럿-스케일의 FDCA 생산에 성공하였고, 2019년 현재 연간 5천톤 생산 규모로 확장을 추진 중이다. FDCA의 가장 유망한 고분자 제품은 PEF 수지이다. 석유계 PET 수지에 비교하여 가스(O₂, CO₂)투과도, 열안정성, 내UV성 등이 우수하다. 상대 단량체를 바이오매스 기반 ethylene glycol을 사용하는 경우 100% 바이오 기반 플라스틱이 가능하다. Avantium는 기술확장을 위해 대표적 플라스틱 기업인 독일의 BASF, 일본의 Mitsui와 조인트벤처(JV)를 설립하였다. 또한, PEF의 다양한 용도개발을 위하여 Coca-Cola, Danone, ALPLA, Wifag-Polytype와 같은 해외선두기업들과의 업무협정을 통해 bottle, fiber, film 분야 기술 개발을 축적해 가고 있다.

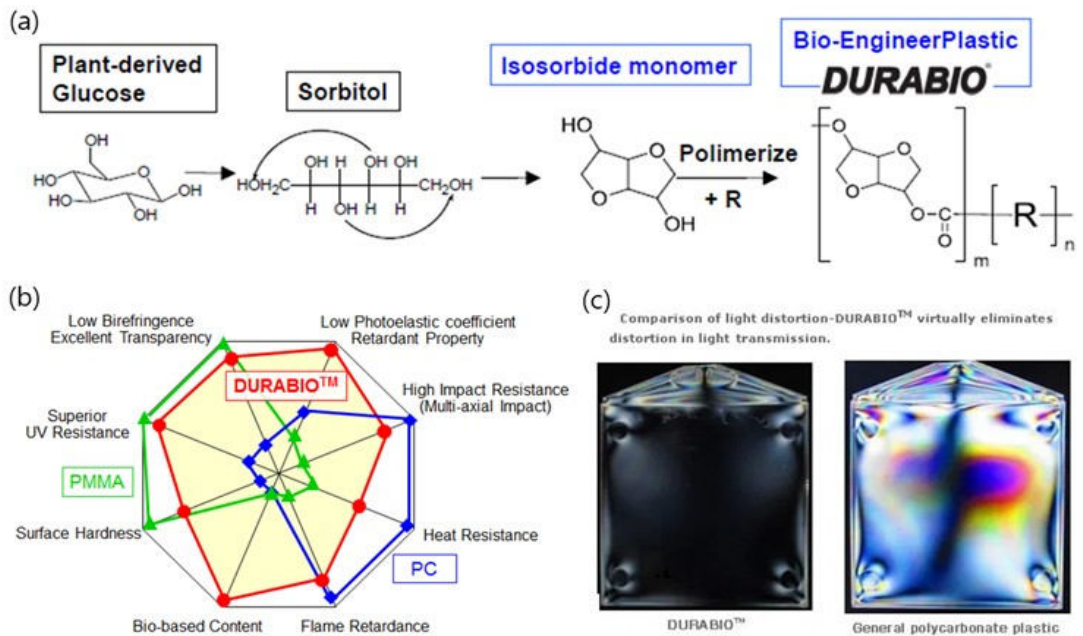
그림 34. (a) FDCA를 이용한 고분자 수지영역 및 응용, 제품 분야. (b) 폴리에스터 수지의 100% 바이오 플라스틱 전환단계 (from PET to PEF)



4.3.2. Isosorbide 기반 폴리카보네이트 소재

Isosorbide 기반 폴리카보네이트 수지는 일본의 Mitsubishi에서 Durabio라는 제품명으로 2012년에 상용화하였다. 현재는 연 2만 톤 규모의 생산능력으로 확장되었고 고투명, 고내열, 내화학성, 환경호르몬-free 등의 장점이 있는 소재로 관심을 받고 있다. 특히, 광학특성, 내UV성, 표면경도가 일반 석유계 폴리카보네이트에 비해 우수한 성능을 보여 투명필름, 광학용 필름, 자동차 내장재 등에 시장진입 중이다.

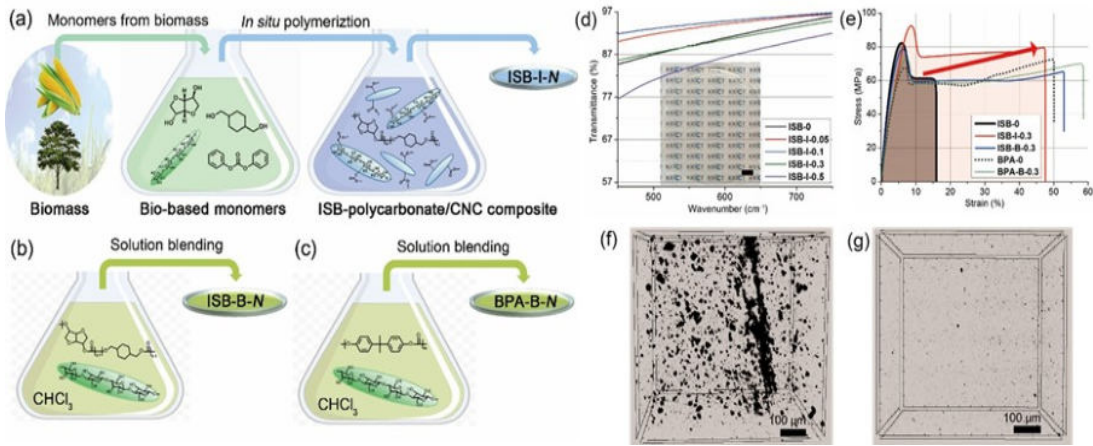
그림 35. 상용 바이오-폴리카보네이트 (a) 화학 구조, (b) 물성 특성, (c) 투명성 비교



국내에서는 한국화학연구원 바이오화학연구센터에서 일본의 바이오-폴리카보네이트 및 기존 석유계 소재의 특성을 뛰어넘는 원천소재 제조기술을 개발하였다. 본 접근에서는 BPA 대신 isosorbide를 사용하는 것뿐만 아니라 바이오매스 기반 유기필러인 셀룰로오스 나노크리스탈(cellulose nanocrystal, CNC)로 강화된 폴리카보네이트를 설계하였다. Isosorbide와 CNC는 지속가능하고 견고한 빌딩 블록이며 둘 다 글루코오스에서 파생되며 에테르 연결이 있는 공통적인 특징을 가지고 있어 "Like-dissolve-Like"의 원리에 기초하여 서로 매우 잘 혼합될 수 있다. 이론적으로는 1wt% 미만의 나노 충전제가 매트릭스에서 균일한 분산이 이루어진다면 기계적 강화를 담보해야 하지만, 실제로는 최대 10~20wt%의 마이크론 크기 유리 섬유가 필요하다. 특히, 클레이나

층상 이중 수산화물 및 탄소 나노 물질과 같은 무기 나노 충전재의 경우, 무기 나노 충전재와 유기 중합체 매트릭스 사이의 열악한 친화력 때문에, 응집된 부분을 고려하여 강화 효과를 위해 1wt%를 초과하는 상당히 높은 함량이 요구된다. 본 접근에서는 환경적 이유로 무기 입자를 사용하지 않았으며, 이와 대조적으로, 친수성 CNC는 일반적인 소수성 고분자 매트릭스의 극성 문제로 인해 어려움을 겪었다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 본 접근에서는 isosorbide 액체에 잘 분산된 CNC에서 시작하여 CNC/isosorbide 단량체 혼합물의 in situ 축합 중합을 수행하여 균질한 CNC 분산을 유지하였다. 생성된 바이오-폴리카보네이트는 최초의 투명하고 지속 가능하며 강화된 높은 유리전이온도를 가지는 엔지니어링 플라스틱 나노 복합체로 보고되었다.

그림 36. 바이오-폴리카보네이트 나노 복합체의 제조 공정 개략도

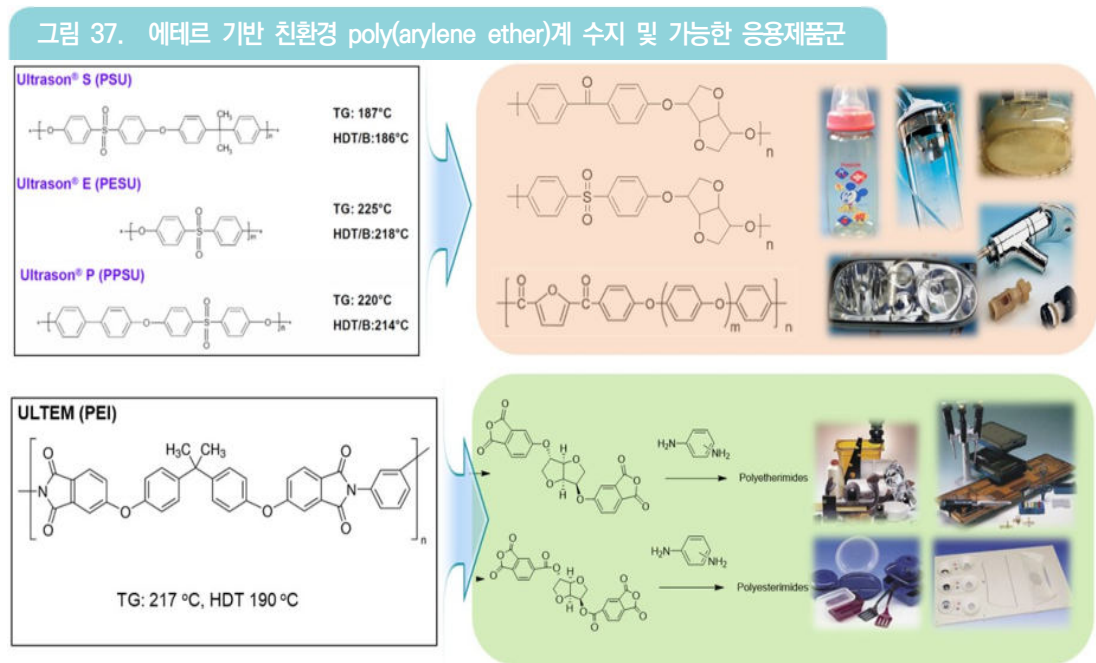


(a) in situ 중합법 모식도, (b) 바이오-폴리카보네이트/CNC의 용액 블렌딩, 및 (c) 석유계 폴리카보네이트/CNC의 용액 블렌딩. (d) 투과도, (e) 인장강도 비교. 바이오-폴리카보네이트 나노 복합체의 3D 마이크로-CT 영상 이미지 (f) 블렌드, (g) in situ

Isosorbide 단량체에 CNC를 미리 분산시켜 in situ 중합된 바이오-폴리카보네이트 나노 복합체는 일반 석유계 폴리카보네이트 및 다른 블렌드 대조군에 비해 전례없이 높은 투명성 및 개선된 기계적 강도를 나타냈다. Isosorbide 단량체 내에서 수소 결합에 의한 친수성 나노 충전재의 우수한 분산으로 인해 제조된 플라스틱은 균열 개시에 대한 내성이 개선되고 결과적으로 나노 복합체의 연성을 이끌어냈다. 0.3wt%의 CNC 함량만으로 기존 대비 4.3배 증가된 40MJ/m³의 인성 및 93MPa의 기록적인 인장강도가 달성되었다. 이는 CNC 표면의 in situ 고분자 그래프팅(grafting)은 나노 충전재와 폴리머 매트릭스의 계면 간 상호작용을 강하게 향상시킴으로써 외부 응력 하에서 섬유형상 및 미세 공극 구조를 효과적으로 유도하였기 때문이다. 결과적으로 바이오-폴리카보네이트의 단량체로써 바이오매스 유래 isosorbide를 사용하는 것은 종래의 BPA 기반의 폴리카보네이트에

의해 야기되는 건강 및 환경문제를 해결할 뿐만 아니라 바이오 나노필러로서 최소의 CNC 함량으로 강력한 나노 복합체를 제조하기 위한 편리한 접근법을 제공한다. 이 지속 가능하고 투명하며 강화된 생체 적합성 바이오-폴리카보네이트는 유망한 산업용 친환경 소재가 될 것으로 기대된다.

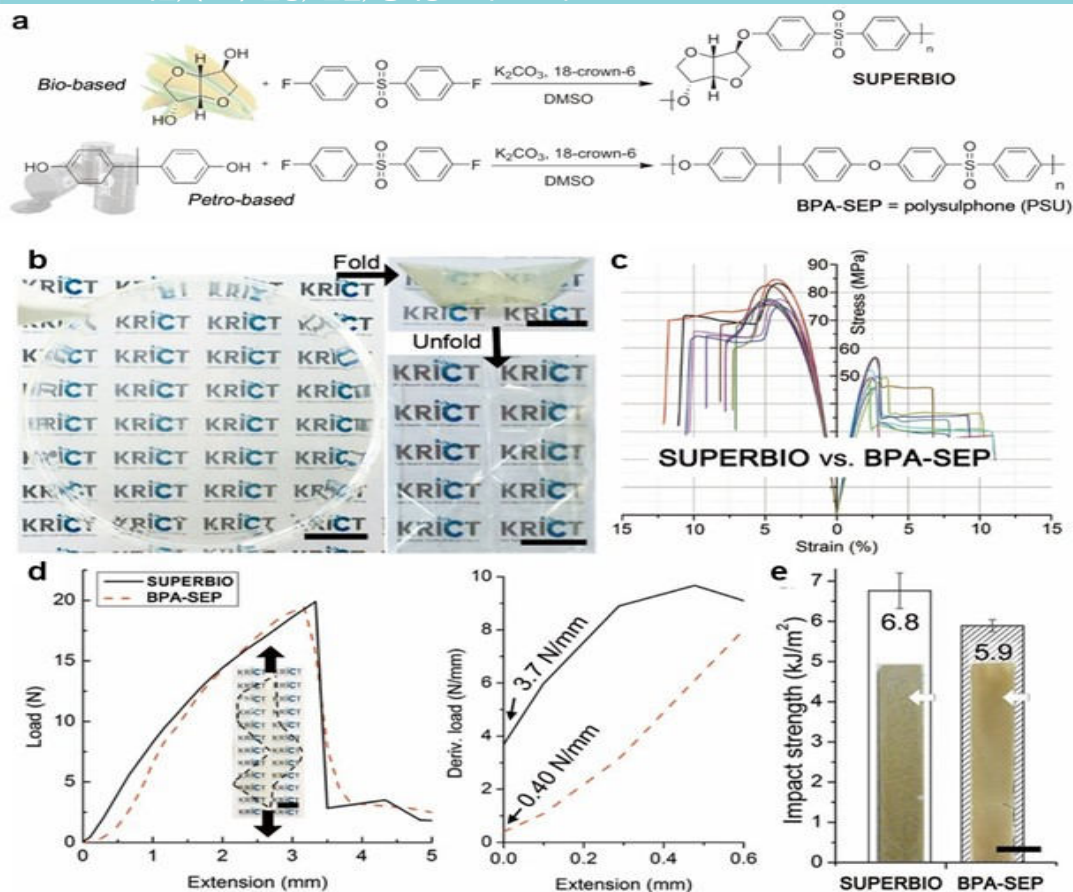
4.3.3. 바이오매스 기반 비결정성 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 소재



바이오매스 기반 super EP의 상용화에 가장 유력한 소재는 isosorbide 기반의 poly(arylene ether)계열의 고분자이다. 서두에 언급하였듯이 선행문헌의 한계점은 isosorbide의 낮은 반응성에 의한 충분하지 못한 분자량이었고, 높은 Tg를 달성하였지만 부족한 분자량으로 독립적인 필름이나 사출물을 가공할 수 없어 기계적 물성을 담보할 수 없었다. 한국화학연구원 바이오화학연구센터에서는 isosorbide의 용융치환 반응효율을 높이기 위하여 크라운 계열의 상전이 촉매를 도입하여 세계 최초로 10만 이상의 중량 평균 분자량을 달성하였다. 합성된 고분자는 212°C의 Tg, 78MPa의 인장 강도를 가지며, 뛰어난 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE) (30~80°C에서 23.8ppm/K, 80~200°C에서 81.2 ppm/K)를 보였다. 이 값은 대부분의 상용 EP, super EP, 열경화성 및 유사 열가소성 수지를 능가하는 수치이다. 또한, 합성된 열가소성 고분자는

가공 중 분해의 걱정 없이 용융 및 용해를 통해 재순환 될 수 있는 장점을 가진다. 구체적으로 기술하면 충분한 분자량으로 인해 제조할수 있는 필름은 매우 튼튼하고 탄력적이어서 종이접기 배로 접고 펼침이 가능하였고 충분한 분자량이 고분자 간의 미끄러짐을 최소화하기 때문에 찢어지거나 피로로 인한 백화현상을 보이지 않았다. 석유계 BPA기반의 sulfone polymer와 비교하여도 우수한 인장, 인열 및 충격강도를 나타냈다. 특히 인열강도에서 더 뛰어난 특성을 보였다. 고온에서도 안정적인 열팽창 계수는 전기전자용 또는 자동차용 커넥터, 소켓 등에 적용가능성을 높이고, 생체저독성 특징도 있어 가정, 생활, 의료용 제품에 적용할 수 있다. 상기 원천기술은 고내열 엔지니어링 플라스틱 전문화학 기업인 (주)일광폴리머에 기술 이전되어 상용화 연구를 진행 중이다.

그림 38. (a) 바이오매스 또는 석유계 기반 super EP 고분자 합성 흐름도, (b) 제조된 필름 및 종이접기 시연, (c-e) 인장, 인열, 충격강도 비교 그래프



III 전망과 결론

플라스틱은 강하고, 가볍고, 질기며, 또한 쉽게 분해되지 않는다는 점이 특성이 있으며 이러한 성질로 인해 산업용 소재에서부터 일회용 재료에 이르기까지 다양하게 사용 중이다. 플라스틱 소재는 현대인의 풍요로운 일상생활과 산업발달에 큰 공헌을 해온 반면에 각종 페비닐 등의 폐기 필름, 폐기스티로폼, 폐플라스틱 용기 등의 소각이나 매립에 따른 환경호르몬 누출, 폐기물 소각장에서의 맹독성 다이옥신 유출, 폐기물의 불완전 연소에 의한 대기오염 발생 등과 같은 심각한 환경오염의 원인으로 대두되고 있으며, 이러한 문제를 해결하기 위하여 사용할 때에는 일반 플라스틱처럼 간편하게 사용할 수 있고 사용 후에는 토양 중의 미생물에 의해 썩어서 분해되는 환경친화적이고 무해한 플라스틱인 생분해성 플라스틱의 실용화 및 의무화에 대한 사회적 요구가 증가하고 있다. 최근의 환경오염 문제가 심각한 사회문제로 대두되면서 고분자 재료의 생분해성과 관련한 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 기존 범용 플라스틱 대체 물질로 생분해성 고분자의 중요성이 학문적, 산업적 시각 모든 부문에서 크게 부각되고 있다. 생분해성 고분자는 미래 산업이라 평가받고 있는 바이오산업과 환경산업의 핵심요소 분야로 평가되어, 인류의 환경보존 및 건강증진, 치료에 기여하는 등 21세기에 사회·경제적으로 중요한 역할을 할 것으로 예상된다. 바이오 플라스틱의 시장 경쟁력은 날이 갈수록 증가할 추세이므로 현재 바이오기술의 높은 발전 속도를 볼 때 바이오 플라스틱의 경제성과 기술성 확보는 긍정적이다. 다양한 국제 환경규제강화(기후변화협약, 교토의정서)에 대처하기 위해서도 친환경적인 산업생산방식의 도입이 필요하며, 정부가 바이오 플라스틱의 시장 안정성을 위해 적극적인 지원이 필요한 시점이 도래하였다.

저자_ 황성연(Sung Yeon Hwang)

• 학력

한양대학교 섬유고분자공학과 박사
한양대학교 섬유고분자공학과 석사
숭실대학교 섬유공학과 학사

• 경력

現) 한국화학연구원 바이오화학연구센터 센터장
現) 과학기술연합대학원대학교(UST) 부교수
現) (사)한국바이오플라스틱협회 이사
前) (주)SKC 선임연구원

저자_ 오동엽(Dongyeop Oh)

• 학력

POSTECH 환경공학 박사
한양대학교&KIST 분자시스템 석사
한양대학교 분자시스템 학사

• 경력

現) 한국화학연구원 선임연구원
現) 과학기술연합대학원대학교(UST) 부교수

저자_ 박제영(Jeyoung Park)

• 학력

KAIST 화학과 박사
KAIST 화학과 석사
KAIST 화학과 학사

• 경력

現) 한국화학연구원 선임연구원
現) 과학기술연합대학원대학교(UST) 부교수
前) SK 이노베이션 연구원

참고문헌

1. Xue, Y. et al. *Nanoscale*, 2017, 9, 14758.
2. Ifuku, S. et al. *Nanoscale*, 2012, 4, 3308.
3. Tran, T. H. et al., *Carbohydrate Polymers* 2019, 205, 392.
4. Hanif, Z. et al. *Journal of Polymer Research* 2018, 25, 191.
5. Kim, T. et al. *ACS nano* 2019, 13, 3796-3805
6. Fukuzumi, H. et al., *Biomacromolecules* 2008, 10, 162.
7. Choy, S. et al., *ACS applied materials & interfaces* 2019, 11, 9786.
8. Kim, T. et al., *RSC advances* 2018, 8, 15389.
9. Nguyen, H. L. et al., *ChemSusChem* 2019, 12, 3236.
10. Shopsowitz, K. E. et al., *Nature* 2010, 468, 422.
11. Isogai, A., *Nanoscale* 2011, 3, 71.
12. Kim, H. J. et al., *Cellulose* 2018, 25, 7299.
13. Umstein et al. *Sci. Adv.* 2018 4:eas9024
14. Im, S. S. et al., *Macromolecules* 2013, 46, 2930.
15. Hwang, S. Y. et al., *Polymer* 2017, 132, 122.
16. Chatti, S. et al., *High Perform. Polym.* 2009, 21, 105.
17. Kimura, K. et al., *Macromolecules* 2016, 49, 1252.
18. Caouthar, A. et al, *Eur. Polym. J.*, 2007, 43 220.
19. Wang, Z. et al, *Polymer*, 2015, 74, 38.
20. Park, J. et al, *Green Chem.*, 2019, 21 5212.
21. Oh, D. X. et al, *Nat. Commun.*, 2019, 10, 2601.
22. Jamebeck J. R. et al, *Science*, 2015, 347, 768.
23. Roquette launches 'world's largest' isosorbide production unit, *Additives for Polymers*, 2015 (2015) 8-9.
24. Durabio, https://www.m-chemical.co.jp/en/products/departments/mcc/sustainable/product/1201026_7964.html.
25. Ultrason, https://www.basf.com/global/documents/en/products-and-industries/car-interior-ideal/2019/BASF_Ultrason_brochure.pdf.

26. Engineering plastic, https://en.wikipedia.org/wiki/Engineering_plastic.
27. European Bioplastics, nova-Institute (2017)
28. Frost & Sullivan, European and North American High-Performance Plastics Market in the Transportation Industry (Jun 2015).
29. Polyethylene furanoate, <https://polymerinnovationblog.com/polyethylene-furanoate-pef-100-bio-based-polymer-to-compete-with-pet/>.



융합연구리뷰

Convergence Research Review 2019 December vol.5 no.12