

바이오매스를 활용한 고분자소재 개발 동향

제갈종건 · 조광명 · 송봉근

1. 서론

21세기의 세계적인 동향은 Globalization의 가속화와 함께, 지구상의 공통 관심사에 대한 다자간 공동 대처 노력이 활발해 지고 있다. 이러한 국제적인 공동 환경규제, 석유자원 고갈 및 수요의 증가에 따른 원유가 급등, 기후변화 협약 등은 기존 에너지 및 화학산업의 경쟁력을 점차 약화시키고 있으며 나아가서는 존립 근거 자체를 흔들고 있다. 특히, 표 1에 나타낸 바와 같이 이산화탄소 같은 온실 가스의 발생을 억제함으로써 지구환경을 보전하고자 하는 범세계적인 노력의 일환인 교토의정서(Kyoto Protocol), 유럽의 리치(REACH), 최근의 발리 로드맵(Balley Roadmap) 등은 석유자원을 중심으로 하는 기존의 에너지/화학산업에 대한 근본적인 해결책을 요구하고 있다. 천연가스나 석탄은 가격 측면에서는 석유대체자원으로 생각할 수 있으나 석유와 마찬가지로 유한 자원이며 온실가스와 같은 환경 문제 논란에서 벗어나기 어렵다.

이에 반해 옥수수, 사탕수수, 목질계 식물자원, 팜, 해조류 등과 같이 자연계에서 매년 반복적으로 생산되는 식물자원으로 바이오매스(자연계에 존재하는 생물이 가진 유기 물질을 총칭)는 재생 가능한 뿐만 아니라 환경 친화적이기 때문에 석유자원을 대체할 수 있는 중요한 자원으로 부각되고 있다. 이와 같은 바이오매스를 원료로 생물 공학적 기술(효소, 효모 등 생촉매 이용)과 화학기술을 접목하여 「바이오 기반 화학제품」 또는 「바이오연료」 등의 물질을 생산하는 기술을 산업 바이오 화학기술(Industrial Biotechnology)이라는 새로운 산업의 영역으로 미국 및 유럽을 중심으로 활발하게 연구를 진행하고 있다.

바이오기술의 응용분야 관점에서 보면 BT에 대한 연구개발은 재

생의약, 단백질의약, 유전자·세포치료제 등 의약바이오(Red BT) 분야에서 가장 활발하였으며, 점차 품종개량, 종자개량, 인공종자, 묘목, 식품 등 농업바이오(Green BT)를 거쳐 석유대체 화학물질, 바이오플라스틱, 바이오연료 등의 생산에 적용하는 산업바이오 화학기술(White BT, Industrial BT)로 발전하였으며 바이오-화학 융합 기술 관점에서 제3의 물결로 인식되고 있다.¹

2. 산업바이오 화학기술이란?

산업바이오 화학기술(Industrial Biotechnology)은 그림 1에서 도식적으로 나타낸 것과 같이, 기존의 화학산업이 화석원료인 석유 자원에 의존하던 것과는 달리, 자연계에서 빛에너지가 식물의 광합성을 통해 반복적으로 생산되는 생물자원(Biomass)을 원료로 기존의 화학산업 중 일부 혹은 상당 부분을 대체함으로써 인류의 지속 가능한 성장 및 생존을 가능케 하는 새로운 형태의 바이오-화학 융합형 기술이라 할 수 있다.



조광명

1993 서울대학교 산림자원학과(학사)
1995 서울대학교 생물화학공학(석사)
1999 서울대학교 생물화학공학(박사)
1999~2000 미국 플로리다대학교(Post Doc)
2000~2007 CJ(주) 바이오연구소 수석연구원
2007~ 현재 한국화학연구원 바이오정밀화학연구센터 책임연구원



제갈종건

1983 경북대학교 화학과(학사)
1985 KAIST 화학과(석사)
1992 University of Massachusetts, Lowell, 화학과(박사)
1985~ 현재 한국화학연구원 바이오정밀화학연구센터 책임연구원



송봉근

1983 인하대학교 고분자공학과(학사)
1985 인하대학교 고분자공학과(석사)
2002 인하대학교 고분자공학과(박사)
1985~2007 한국화학연구원 신화학연구단 바이오정밀화학연구센터장
현재

Research Trends of Biomass Based Polymeric Materials

한국화학연구원 바이오정밀화학연구센터 (Jonggeon Jegal, Kwang Myung Cho, and Bong Keun Song, Chemical Biotechnology Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Shinseongno 19, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea) e-mail: bksong@kriect.re.kr

이와 같은 산업바이오 화학기술을 개략적으로 설명하면 **그림 2**에 나타나 있듯이 바이오매스를 원료로 하여, 단위공정(Unit Process)에 따라 크게 3단계로 구분된다. 첫단계(1, 2 공정)는 원료인 바이오매스를 미생물이 활용할 수 있는 형태인 당류로 전환하는 공정인 바이오매스 전처리 및 당화공정이다. 특히, 산업바이오 화학기술에서 목표로 하는 바이오매스 자원은 비식용 섬유소계 바이오매스 자원으로 목질계, 농업부산물, 도시폐기물 등이 여기에 해당된다. 전 세계적으로는 이러한 바이오매스 전처리 및 당화공정의 개발이 경쟁적으로 진행되고 있다. 미국의 경우 정부가 주도적으로 CARFI라고

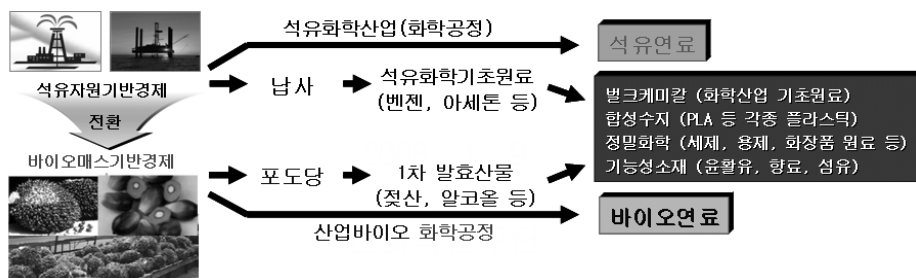
하는 전처리 기술 관련 기술 컨소시움을 구성하여 차별화된 다양한 기술개발을 주도하고 있다.

두 번째 단계(3 공정)는 생성된 당류를 원료로 하여 다양한 화학제품이나 고분자 소재 등을 생산할 수 있는 중간물질인 Platform Chemical을 생산하는 생물학적 공정이다. 미국 DOE에서는 2004년 산업바이오 화학기술을 통해 생산될 수 있는 Platform Chemical 10종을 선정하여 “Top 10 value-added chemicals”로 선정한 바 있다.² 이러한 Platform Chemical은 바이오매스 기반의 고분자 소재 뿐만이 아니라 다양한 화학제품 생산의 기초가 되는 중요한 자원으로 이들에 대한 경쟁력 있는 생산기술의 확보는 미래 화학산업에서의 경쟁력을 좌우하게 될 것으로 생각된다.

마지막으로 최종 제품인 바이오에너지, 화학물질, 고분자 등을 생산하는 단계(4,5 공정)인데, 이 과정에는 제품에 따라 생물학적 공정만으로 최종 제품이 생산될 수도 있고, 일부화학제품이나 고분자의 경우 화학적 공정이 결합되어 최종 제품이 생산되는 경우도 있다. 따라서 산업바이오 화학기술은 바이오기술과 화학기술의 밀접한 기술협력과 융합을 통해서 기존의 바이오 산업이나 화학산업이 독자적으로는 성공할 수 없는 기존의 화학산업 대체 생산기술을 가능하게 하는 혁신적인 미래 화학산업의 형태라고 할 수 있다. 참고로 **그림 3**에는 식물성 오일, 목질계 식물자원, 전분 등 바이오매스로부터 생

표 1. 환경규제 관련 전세계적인 협력 동향

협약/규제명	발효	해당분야	내용
기후변화 협약 (교토의정서)	2005.2.16	산업 전분야	화석연료 사용으로 인한 국가별 온실기체 배출 감축목표 설정 (한국은 2013년 부터 감축의무 예상)
REACH	2007. 6	산업 전분야	2008년 이후 EU에서 제조 수입되는 화학제품에 포함된 모든 화학물질에 대한 등록의무화
발리로드맵	2007. 12.	산업 전분야	POST 2012 : 모든 선진국과 개도국이 온실가스 감축과 기후변화 적응 기술 이전의 협상에 동참



<화석원료기반 화학산업과 바이오매스기반 화학산업의 비교>

그림 1. 지속가능형 산업바이오 화학기술.



그림 2. 산업바이오 화학기술의 주요 단위공정(Unit Processes) 개략도.

산할 수 있는 에너지, 고분자소재 및 정밀화학제품 등에 대한 제품 흐름도를 나타내었다.

산업바이오 화학기술은 환경 친화적이며 지속가능한 성장을 추구하는 21세기형 화학산업 패러다임의 변화속에서 갑자기 등장한 기술이 아니다. 이미 현재도 전 세계적으로 화학제품의 5%(500억불) 이상이 산업바이오 화학기술을 이용하여 생산중이며, 2015년까지는 세계의 화학제품 25%(4,300억불)까지 증대될 것으로 많은 전문가들이 예상하고 있다.³ 현재, 전 세계의 석유매장량은 1,373억 배럴(가채 년 수 약 40년 이하)로 이미 일부 전문가에서는 원유 생산의 peak time이 지났다고 예측하고 있으며 이에 따라 국제원유가도 과거에 상상할 수 없던 수준인 100 \$/B 이상에서 안정 혹은 지속적인 가격상승에 직면하고 있다. 따라서 이러한 한정된 석유자원에 의존하는 기존 석유화학 산업의 경우 지속적인 원가상승 압박에 따른 지속적 발전 위기 상황이 심각한 상황이다.⁴

세계적인 컨설팅 업체인 McKinsey사가 2004년 산업바이오 기술에 대한 예측보고서에서 2010년 최대 20%의 기존 화학산업을 대체하여 160 Billion dollar 규모의 시장으로 급성장할 것이라고 예

견하였다. 미국의 Kline & Company사 역시 세계 화학시장을 약 1.5조 달러로 분석하고 가까운 장래에 상당부분의 화학산업이 산업바이오 화학기술에 의해 대체될 것이라고 예측하였다.⁵

3. 고분자산업의 메가트렌드

현재 고분자를 비롯한 화학소재 산업의 메가트렌드는 가격과 환경보호라는 두 가지 점에서 바이오매스를 원료로 사용하여 제조되는 바이오-기반 플라스틱(바이오 플라스틱)의 개발 및 생산으로 흘러가고 있음을 알 수 있다. 다양한 수요산업에서 바이오기반 고분자를 사용하고자 하는 근본적인 이유를 분석하면, 1) 가격과 2) 환경 문제 해결을 가장 큰 요인으로 생각할 수 있다.

먼저 시장에서 가장 민감하게 반응하는 가격 면에서 석유화학 화학소재가 바이오기반 화학소재로 메가트렌드가 변화되는 것을 살펴보면 다음과 같다. 원유가 대비 고분자 재료의 가격들의 경향들을 이용하여 향후 원유가에 따른 석유화학 유래 고분자가의 경향을 추론해보면 **그림 4**와 같다.⁶ 유가가 배럴당 \$50 이하일 때까지는 고

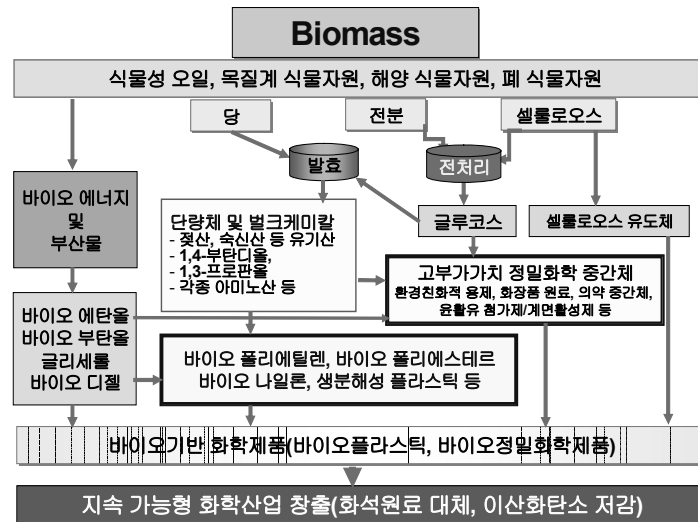
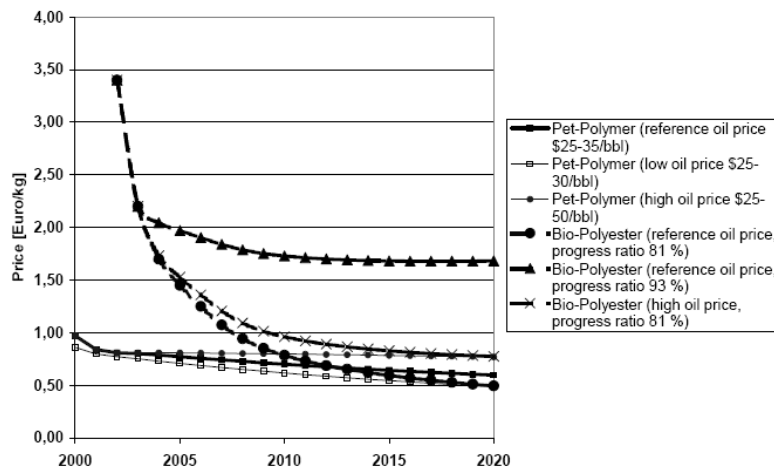


그림 3. 바이오매스 유래의 화학제품 생산 및 흐름도.



<출처 : Technical Report EUR 22103 EN, Catalogue number : LF-NA- 22103-EN-C, ISBN: 92-79-01230-4.>

그림 4. 원유가에 따른 석유기반 고분자와 바이오기반 고분자 가격 추이.

분자 가격이 시간에 따라 다소 감소하지만 이 이상일 경우에는 날이 갈수록 고분자 가격도 원유가와 함께 증가하며, 유가에 따른 고분자가의 상승과 CO₂ 발생문제 때문에 현재 전 세계적으로 바이오매스를 활용한 바이오기반 플라스틱의 개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 폴리락티드(PLA)가 대표적이며, 이는 식물자원을 발효시켜 제조된 젖산을 중합하여 제조된 고분자이다.

개발초기에는 바이오플라스틱이 제조 기술의 미흡함 때문에 가격이 높고 물성이 좋지 않아 외면되어 왔으나, 최근에는 기술의 발달과 함께 제조가가 감소하고 품질 개선이 진척되어 시장에서의 요구가 급증하고 있다. **그림 4**에는 바이오-기반 고분자와 석유 기반 고분자의 원유가에 따른 가격추이를 나타내고 있다. **그림 4**에서 보는 바와 같이 바이오기반 고분자의 시장 가격이 석유기반 고분자와 매우 경쟁력이 있으므로 가격적인 면에서도 바이오기반 고분자가 수요산업의 메가트렌드가 될 충분한 잠재력이 있다고 판단된다.

가격 외 수요산업의 메가트렌드를 결정할 요인 중의 가장 대표적인 것이 CO₂ 저감을 통한 환경 보호이다. 이러한 면에서의 바이오기반 고분자의 생산을 살펴보면 다음과 같다.

현재 에너지원 뿐만 아니라 화학소재도 석유기반 제품을 주로 사용함으로써, CO₂의 발생량이 날이 갈수록 증가하고 있다. CO₂ 증가로 인한 지구 온난화 현상은 가까운 미래에 지구에 큰 재앙을 초래할 것이라는 것은 전 세계인이 이해하고 있는 바이다. 화학소재 시장에

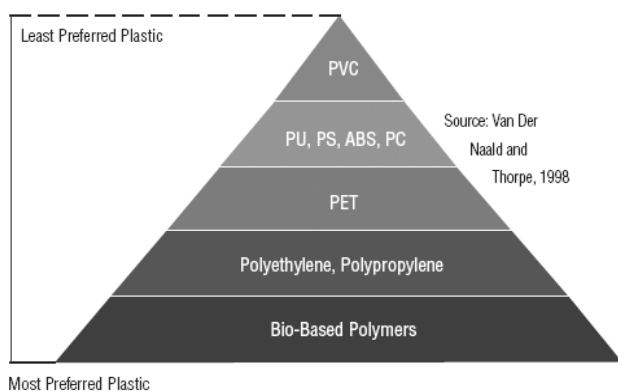


그림 5. 그린플라스틱(Green Plastics) 피라미드.

서도 이러한 우려가 충분히 반영되어 석유유래 고분자를 바이오기반 고분자가 CO₂ 발생과 소모에 있어 유리하다(CO₂ Neutral)는 판단 하에 바이오기반 제품으로 대체하고자하는 노력을 하고 있다.

그림 5는 환경과 인체에 유해한 정도를 검토하여서 작성된 green-peace plastic pyramid이며 이는 어떤 고분자 소재가 가장 환경 친화적인가를 잘 나타내고 있다.⁷ 그림은 바이오기반 고분자가 가장 안전하고 환경 친화적인 반면, PVC가 가장 그렇지 못함을 잘 나타내고 있다. 현재 자동차 산업에서 가장 많이 활용되고 있는 고분자 소재 중의 하나가 PVC이며, 이를 바이오기반 고분자로 대체하려는 것이 일본 토요타를 비롯한 자동차 제조 회사들의 움직임이다. 토요타에서는 이미 PLA를 이용한 많은 제품들을 개발 생산하고 있으며, 바이오 플라스틱의 개발 및 생산은 화학소재의 메가트렌드가 되고 있다.

4. 바이오매스 기반 고분자소재(바이오 플라스틱)의 개발 동향

바이오매스와 같은 식물자원(재생가능 자원)을 이용하여 제조된 바이오기반 고분자가 전형적인 바이오 플라스틱이라 할 수 있으며, 이러한 소재를 바이오 플라스틱(그린플라스틱)이라고 부르기도 한다. 바이오 플라스틱은 산업적으로 매우 중요한 소재가 되어가고 있다. 기존의 석유기반 화학소재는 사용 후 폐기 시 다량의 CO₂를 발생하게 되어 인체와 환경에 악영향을 미치는 것으로 인식되고 있다. 따라서 현재 산업에서는 이러한 문제점을 지닌 석유기반 화학소재를 바이오기반 화학소재로 전환하려는 움직임이 진행되고 있다. 자동차 산업에서 PVC 사용을 금지하고, 2020년까지 모든 부품 제조에 재생가능 자원으로부터 제조된 화학소재를 사용하겠다는 의지가 이를 반영하고 있다. 이외에도 포장재 산업 및 TV 포함 일반 가전제품 제조 산업에서도 PLA와 같은 생분해성 고분자를 다량 사용하는 것들이 바이오기반 고분자의 산업적 중요성을 잘 나타내고 있다.

바이오기반 고분자는 원재료로 대표적 바이오매스인 식물자원을 사용함으로써, 지구온난화의 주범인 이산화탄소의 발생량을 최소화할 수 있는 화학소재이다. 식물자원은 성장을 위하여 CO₂를 소모하므로, 식물자원 유래 화학소재를 사용함으로써 잉여 CO₂ 발생량을 최소화할 수 있다(**그림 6**). 따라서 바이오기반 고분자는 2013년부

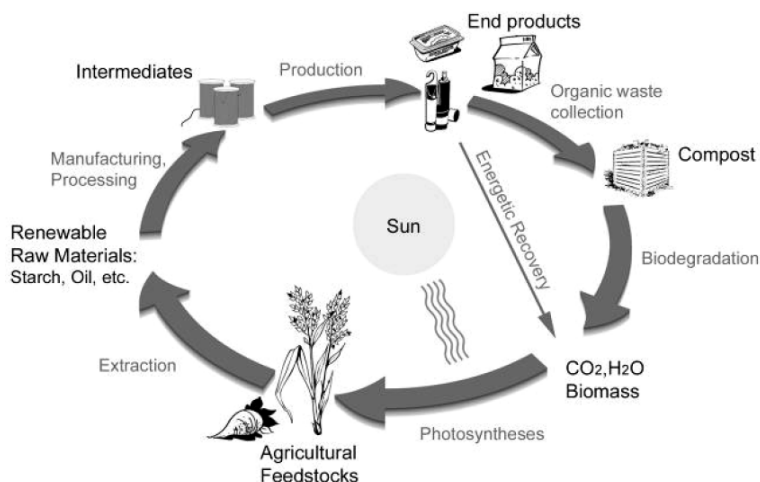
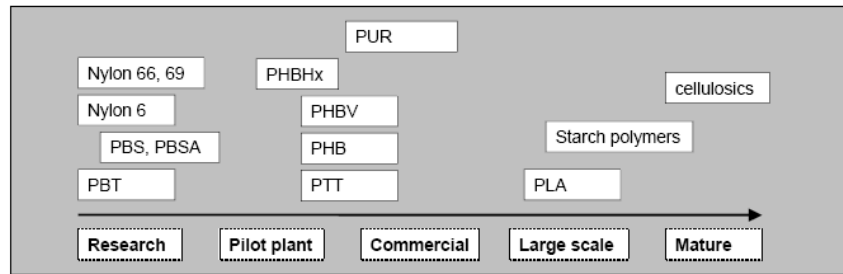


그림 6. 바이오기반 화학소재의 라이프사이클.⁸



〈출처 : “Techno-economic Feasibility of Large scale production of Bio-based polymer in Europe”
December 2005, European Commission Joint research Center.〉

그림 7. 바이오기반 고분자들의 발전 단계.⁹⁾

터 발효되는 교토 의정서에 의한 탄소세 제도를 효과적으로 대응할 수 있어, 제품의 경쟁력을 가지게 되어 산업적으로 또한 중요한 화학 소재가 될 수 있으며, 또한 바이오 플라스틱은 식물자원을 원재료로 하여 제조되는 생분해성 고분자를 포함한 화학소재이므로 현재의 치솟는 원유 값을 고려할 때 그 개발의 시급성은 더욱 크다고 할 수 있다.

4.1 국내의 기술개발 동향

그림 7은 바이오매스를 활용한 바이오기반 고분자들 중 대표적인 것들의 기술발전 단계를 나타내었다. 천연고분자인 셀룰로오스와 전분은 이미 기술이 성숙된 단계에 도달하였으며, 현재 많은 양이 실제 사용되고 있다. 한편 식물자원 기반 합성 고분자의 경우는 기술이 성숙단계에 미치지 못했으며, 최근 대표적 생분해성 고분자로 평가되는 폴리락티드(PLA)만이 현재 상업화되어 대량 생산의 단계에 진입한 상태이다. 따라서 현재 PLA를 이용하여 부품소재산업에 필요한 여러 가지의 제품들을 생산하기 위한 연구개발은 전 세계적으로 매우 활발한 상태이며 많은 진전이 있는 것이 현실이다.

PLA 외에 현재 상업화 단계에 진입 중에 있는 고분자로 여러 가지를 들 수 있으며 대부분의 생분해성 폴리에스터들이 여기에 속하며, 대표적인 것에는 PHB와 PHA, PTT 등을 들 수 있다. 식물자원 유래한 단량체를 이용한 폴리우레탄의 생산도 매우 많은 연구를 거쳐 상용화 단계에 있다. 이외에 아직 연구단계이거나 pilot plant 규모 단계에 머물러 있는 것에는 나일론과 PBS, PBT 등이 있으며 이들도 전 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 나일론의 경우는 PLA의 단점을 보완할 수 있는 엔지니어링 플라스틱이므로 많은 연구가 진행되고 있으며, 멀지 않은 미래에 상업화될 것으로 보인다.

그림 8에는 현재 우수한 고분자 제조 및 제품 생산 업체들이 바이오기반 고분자를 개발하고 이들을 이용한 제품 생산을 위하여 채택한 전략을 나타내고 있다. 대표적인 회사들에는 Cargill-Dow, Dupont, BASF, P&G, Genencor, Metabolix, Kaneka, Toyota, Mitsui 등이 있으며, 화학회사와 바이오 회사들이 서로 협력하여 공동으로 이러한 화학소재를 개발하려는 노력을 하고 있다. 바이오기반 고분자 생산이 화학회사 혹은 바이오 회사 자체만의 기술력으로 이루기에는 어려움이 있는 기술인만큼 이들은 상호 협력 연구를 통하여 이 기술들을 개발하고 노력하고 있는 것이다.

현재 전 세계적으로 선도적 역할을 하고 있는 기업들을 중심으로 이들의 동향을 알아보면 바이오 플라스틱 시장이 부상함에 따라 주요 메이저들의 행보가 가속화되고 있음을 알 수 있다. Frost & Sullivan에 따르면, 바이오 플라스틱은 2015년 전체 플라스틱 시장

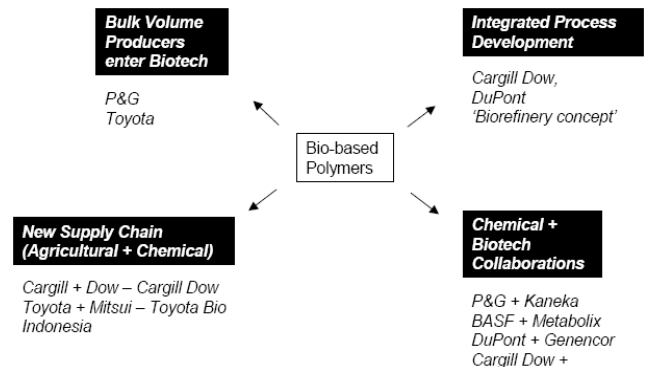


그림 8. 바이오기반 고분자 개발을 위한 기업들의 전략.⁹⁾

의 1.5~4.8%를 차지하고 시장규모가 400만~1,250만 톤에 달할 것으로 예상된다.

국내에서는 바이오기반 고분자 소재의 개발은 아직 초보단계에 있으며, 폴리락티드를 개발하기 위해 원료 물질인 lactic acid 제조에 대한 연구가 대한제당, (주) CJ, KAIST 등 몇몇 기업과 연구기관에서 부분적으로 진행되어 있는 실정이다. 현재 폴리락티드의 소재의 경우는 수지의 생산보다는 기초수지를 수입하여 기업을 중심으로 컴파운딩 및 가공기술에 의한 응용기술에 치중하고 있는 실정이다.

4.2 폴리락티드(PLA)의 개발동향

세계적 농산물 회사인 Cargill사는 1980년대 중반부터 옥수수를 이용한 PLA 개발에 노력하여 왔다. 1997년 Cargill사는 Dow Chemical사와 공동으로 Cargill Dow Polymers사(CDP사)를 설립하였고, 2001년 말에 3억 US\$를 투자하여 연간 14만톤의 PLA 공장을 가동시키고 2~3 US\$/kg으로 공급함으로써 생분해성 플라스틱의 상업화를 개척하였다. 미국은 폴리락티드 상업적 생산을 최초로 완성한 후 전략적으로 폴리락티드 소재를 분해성 소재의 표준물질로 채택하려 하고 있다. 구미각국 또한 천연물을 원료로 한 분해성 소재개발을 적극 추진 중이다. 최근 NatureWorks사(구 Cargill-Dow Polymer)와 Purac사의 플라스틱 및 식품용 LA 등이 상업화되어 있으며 그 수준 또한 \$1/Kg 이하의 제조경쟁력을 가지고 있는 것으로 파악되고 있다. 국내에도 (주)CJ를 중심으로 비교적 우수한 수준의 군주가 개발되어 있는 상황이다.

일본의 Shimadzu사도 같은 방법으로 폴리락티드를 제조하였는데 Lacty란 이름으로 상품화하였다. 일본의 Mitsui Toatsu사는 용매를 사용하여 젖산을 직접 중축합함으로써 고분자량의 폴리락티드를 제조하는 공정을 개발하였다. 이 외에도 많은 회사들이 폴리락티

드를 상품화하기 위해 경쟁적으로 연구개발하고 있다.

NatureWorks사가 Mitsui사를 통하여 폴리락티드를 일본에 대량 공급한 이후로, Kanebo, Mitsubishi Plastics, Toppan Printing, Dainippon Printing 등의 많은 회사들이 폴리락티드를 사용하여 섬유, 필름, 쉬트, 전자부품 등에 새로운 응용과 성형기술을 개발하고 있다. 전통적인 섬유회사인 Kanebo사는 PLA섬유 개발에 성공하여 연 500톤의 가공 시설을 완성하였다. 이 PLA 섬유는 잘 젖지 않고 비단과 같은 감촉을 가지므로 운동복, 내의류로 유망하다. PLA가 원래 가수분해 되기 쉬운데 반하여, PLA 섬유는 결정화도와 결정배향도가 높아서 수십번 세탁하여도 잘 견딜 수 있다. 또한, Unitika, Mitsu Plastics, Tohcello 등은 PLA를 이축 연신한 필름이나 쉬트 그리고 사출용 품종을 새로 개발하였다.

일본의 Shimadzu사로부터 폴리락티드 제조기술을 이전 한 Toyota 자동차는 자동차에 쓰이는 플라스틱 재질을 대체할 목적으로 폴리락티드를 집중 개발하고 있으며 수백만톤 이상의 생산을 전략적으로 추진하고 있다. Toyota 자동차는 폴리락티드의 단점인 내열성 및 취약한 기계적 강도를 보완하기 위해 폴리락티드 소재의 내열성 향상 및 고강도화 기술을 집중 연구하고 있다.

최근 일본의 Daijin사는 NatureWorks사와 합작사를 설립하였으며, 폴리락티드를 이용한 범용소재로의 응용을 확대하기 위해 내열성 향상 기술을 집중 연구하고 있다. 또한, 식품포장재 등에 한정되어 오던 바이오폴리머의 물성을 개선하여 전자제품 등에 확대적용하고 있다. 미쓰비시 플라스틱은 PLA와 또 다른 생분해성 플라스틱을 배합하여 내열성을 개선시켰으며, 소니가 이것을 신형워크맨의 외장재로 채택하였다. 산요는 미쓰이 화학이 개발한 PLA를 적용하여 세계 최초의 생분해성 DVD를 생산하였고, 후지쯔와 도레이는 내열성이 우수하고 가공성이 좋으면서도 충격에 강한 바이오폴리머를 개발하여 휴대폰 및 노트북 외장재에 적용한 바 있다.⁹

중국의 경우는 CIAP(Changchun Institute of Applied Chemistry) CAS와 Zhejiang Hisun이 합작으로 2001년 PLA 5,000톤 플랜트를 착공해 2008년 가동을 시작했다.¹⁰

내열성 폴리락티드 분야에 대한 연도별 특허출원동향을 살펴보면, 1993년부터 특허출원이 시작되어, 2005년까지 증가 추세를 나타내고 있다. 내열성 폴리락티드 분야의 국가별 특허출원동향을 살

펴보면 일본이 59.4%를 차지하고 있고, 다음으로 한국이 15.8%, 유럽이 12.9%, 미국이 11.9%를 차지하여 나타나 일본이 내열성 폴리락티드 분야를 주도하고 있는 것으로 나타났다.⁸

4.3 바이오기반 폴리아미드의 개발 동향

나일론은 주사슬에 $-CO-NH-$ 그룹이 반복적으로 들어가 있는 선형 폴리아미드 엔지니어링 플라스틱의 총칭이다. 폴리아미드는 일반적으로 디아민(diamine)과 디카복실릭산(dicarboxylic acid), 아미노산(amino acid) 혹은 락탐(lactam)으로부터 제조되어진다. 두 종류의 단량체를 이용하여 제조될 경우는 AABB 형태의 고분자가, 한 종류의 단량체로 제조될 경우는 AB 형태의 고분자가 제조되어진다. 이때 A와 B는 $-NH_2$ 기능기와 $-COOH$ 기능기를 나타낸다. 일반적으로 서로 다른 폴리아미드의 이름은 단량체의 탄소수를 이용하여 나타낸다.

바이오매스 유래의 단량체를 이용할 수 있는 폴리아미드 제조의 경우를 살펴보면 나일론 66(ZWA, 2003), 나일론 69(Hofer, 2003) 그리고 나일론 6(Nossin과 Bruggink, 2002)들이 있다. 하지만 아직 이들 기술은 상업화되지 못했으며, 그 주된 이유는 석유기반 제품에 비해서 아직 생산 단가가 비싸다는 것이다. 예를 들면, 2003년 DSM에서 바이오기반 나일론 6를 제조하기 위한 연구를 진행하였으나, 보다 저렴한 석유기반 나일론 6를 제조하는 방법이 새롭게 개발됨으로써, 연구의 단계를 벗어나지 못했다.

현재까지 상업화된 바이오매스 유래의 나일론에는 나일론 11이 있다. 상업명은 Rilsan으로 불리며 프랑스 기업 Arkema에 의해서 식물성 오일인 Caster Oil로부터 개발되었으며 일본 기업 Fujitsu에 의해서 상품화 되었다. Flexural 강도가 우수한 특징으로 되어 있으며 컴퓨터 제조 등에 널리 사용되고 있다. 이외에 나일론 4, 나일론 6, 나일론 66, 그리고 나일론 69는 상업화가 유망한 환경 친화적 바이오기반 폴리아미드 들이다.

그림 9에는 일본 AIST에서 연구되고 있는 Polyamide-4의 제조 모식도이다. 셀룰로오스나 전분과 같은 바이오매스의 당화공정에 의해 glucose를 얻고, 이것을 원료로 하는 glutamic acid 발효공정을 거쳐 γ -aminobutyric acid를 만들고 이를 중합하여 나일론 4를 제조하는 것이다. 제조된 나일론 4는 가공을 거쳐 제품으로 생산되며, 사용 후에는 미생물에 의한 분해과정과 화학적 recycle 과정을 거쳐 다

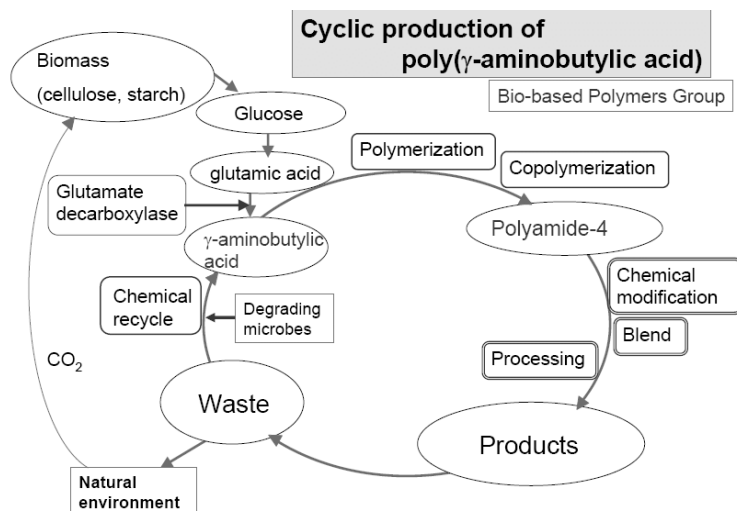


그림 9. 바이오매스로부터 Nylon 4 제조 공정.¹¹

시 단량체 상태로 돌아가 다시 나일론 4 제조에 활용될 수 있다. 이 공정의 특징은 저렴한 가격의 glutamic acid를 이용하여 저렴한 가격의 나일론 4를 생산할 수 있음과 동시에 본 고분자는 생분해성이어서 재활용이 가능한 것이다.

바이오기반 나일론 6의 경우 단량체인 caprolactam은 glucose를 원료로 하여 아미노산 발효 후 ring 형성 공정을 이용하여 제조되어지며 제조공정은 **그림 10**과 같다(미래에는 바이오매스로부터 발효가 가능한 sugar로부터 직접 제조되어질 수 있다). 나일론 6는 제조된 caprolactam을 개환중합하여 제조되어질 수 있다.

나일론 66의 경우 기존의 나일론 66 제조에 사용된 adipic acid는 석유화학에서 제조되었으나 바이오기반 나일론 66는 식물자원에서 제조된 adipic acid로부터 제조되어진다. 바이오기반 나일론 66에 사용된 adipic acid는 E-coli 박테리아를 이용한 발효공정을 이용하여 glucose로부터 3-hydroxyshikimate와 cis,cis-muconic acid를 차례로 거쳐 제조되어진다(**그림 11**). 제조된 adipic acid는 1,6-diaminohexane과 함께 축합중합법으로 나일론 66를 제조하는데 사

용되어진다.

바이오기반 나일론 69는 azelaic acid로부터 제조되어지며, azelaic acid는 대부분의 동·식물 오일에서부터 발견되는 C-18개의 불포화 fatty acid인 oleic acid로부터 제조되어진다. Azelaic acid는 oleic acid를 chromic acid를 이용한 산화반응이나 ozonolysis 반응에 의해서 제조되어지며, 이는 축합반응에 의해서 나일론 69로 제조되어진다(**그림 12**).

4.4 해양자원을 이용한 기능성 고분자 개발 동향⁸

합성고분자의 원료가 석유계 화석자원을 사용하고 있어 지속적인 이산화탄소의 대기중 방출을 통해 대기중 이산화탄소의 농도를 높임으로써 온실효과에 의한 지구온난화의 한 원인으로 지목되고 있고 또한 사용후 폐기과정에서 난분해성으로 지구토양 및 수질의 오염과 소각시 발생하는 다이옥신 등이 인체에 치명적인 피해를 주고 있음이 확인되면서 이의 대체를 위한 바이오 플라스틱의 개발이 매우 필요하게 되었다.

바이오 플라스틱의 제조에 사용되는 단량체들은 석유가 아닌 식물자원에서 유래한 것으로 대부분 육상계 식물에서 유래한 천연 고분자이며 대표적으로 곡물류에서 얻어지는 전분류와 목질계에서 얻어진 섬유소(cellulose)가 주종을 이루고 있다.

그러나 최근 해조류를 비롯한 해양식물 유래 바이오매스가 육상식물의 취약점을 극복할 수 있음을 시사해 새롭게 주목받고 있다. 해조류의 경우 육상식물에 단위면적당 생산량, 이산화탄소고정화능이 월등히 높고 목질계와 달리 리그닌의 제거공정이 없어 전처리공정이 비교적 단순하며 미생물에 의한 발효 저해물질의 발생이 적어 바이오 플라스틱 개발에 적합하다고 생각된다(**표 2**). 그럼에도 불구하고 소재개발 측면에서는 전통적인 식품산업에서의 증점제나 염료고정제, 제제첨가제, 응집제 등 소재 자체의 물성을 활용한 자가 제품이 주종을 이루고 있으며 화장품 또는 의료용 소재 등 고부가가치 소재개발은 초기 단계에 있다.

육상계 천연물과는 달리 해양자원 유래 바이오매스는 글루코오스가 아닌 갈락토오스가 단량체 역할을 하며 황산기, 아미노기, N-아세틸기 등 작용기를 포함하여 육상계 천연고분자와 다른 물성을 나타내고 있다(**그림 13**). 갈락토오스는 바이오플라스틱의 전구체로

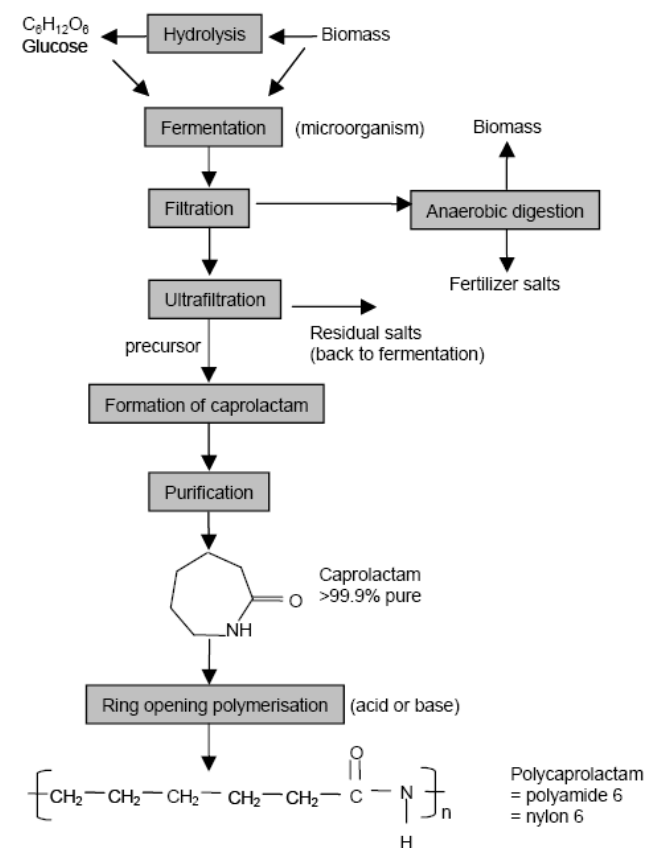


그림 10. 생물공정으로 caprolactam을 제조하고 개환 중합을 통한 바이오기반 나일론 6 제조(Nossin and Bruggink, 2002).⁹

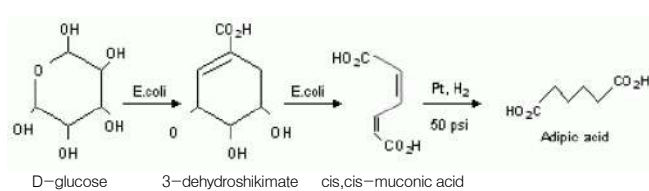


그림 11. 생화학적 방법에 의한 adipic acid 제조(ZWA, 2000).⁹

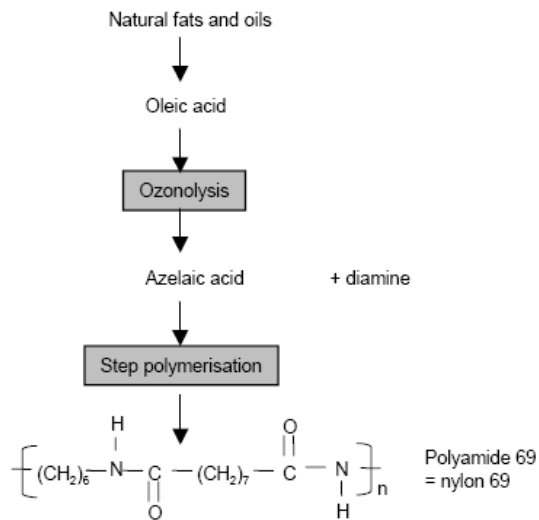


그림 12. Azelaic acid 제조와 단계중합법에 의한 나일론 69 제조 (Hofer, 2003).⁹

이용되는 유기산 제조에 필수적인 탄소원인 글루코오스의 대체물로 이에 대한 platform technology 구축은 향후 생분해성 바이오 폴리머 산업에 핵심기술로 부상될 전망이다.

4.5 바이오기반 폴리올레핀 개발 동향

일본의 경제산업성은 2015년경 셀룰로오스 기반 바이오에탄올을 리터당 40엔에 공급할 계획으로 20-30만톤 규모의 프로필렌 플랜트 건설을 추진하고 있으며 변환코스트는 kg당 35-47엔으로 설정해 사업화를 검토하고 있다.

이에 따라 경제산업성은 최근 농림수산성과 연계해 <바이오연료 기술혁신계획>을 수립하고, 자원 작물을 재배해 바이오매스를 원료로 할 경우 바이오에탄올을 리터당 40엔에 공급할 계획이다. 바이오프로필렌에 대한 R&D는 바이오에탄올이 양산되는 시기에 맞춰 추진할 예정으로 석유화학 기반 프로필렌과의 경쟁력을 확보하기 위해 제조가격을 측정할 후 세부안을 결정할 것으로 알려졌다.

원유가격이 배럴당 50-60달러였던 시절에는 프로필렌 모노머 가격도 kg당 120-132엔이었으나 현재는 수익성을 유지하려면 에탄올 변환원 단위가 1.7, 변환비용은 kg당 35-47엔이 적정수준인

것으로 나타났다. 다만, 2015년에는 원유가격에 따라 바이오에탄올 가격이 변동할 우려가 제기되고 있어 변수로 작용할 가능성도 배제하기 힘들다.

프로판올을 원료로 사용하면 탈수소반응만으로 프로필렌을 제조할 수 있어 에탄올보다 가격 경쟁력이 있지만 기술적인 장벽이 높기 때문에 2015년 이후 가능할 것으로 전망하고 있다.¹²

한편, 글로벌 화학기업인 다우케미칼(Dow Chemical)은 플라스틱 제품의 원재료인 폴리에틸렌을 생산하기 위해 사탕수수로부터 발효에 의해 에탄올을 생산하는 제조방법을 개발하였고, 이 에탄올을 사용하여 폴리에틸렌을 생산하기 위하여 현재 5억달러를 투자해 브라질에 공장을 세우고 있으며, 이 공장은 오는 2011년에 완공돼 연간 35만톤의 에탄올을 생산할 것으로 알려졌다.¹³ 아울러 브라질 화학기업인 브라스캠(Braskem)도 식물원료를 이용해 연간 20만톤의 폴리에틸렌을 생산하는 계획을 추진하고 있다.

4.6 식물성 오일을 이용한 고분자 수지 개발동향^{14,15}

“식물성 오일을 이용한 고분자 수지 제조 및 응용 기술”이란 canola, 옥수수, 목화씨, linseed, 올리브, rapeseed, soybean 등과 같은 식물로부터 얻어지는 triglyceride와 같은 식물성 오일을 원재료로 이용하고, 이들이 포함하고 있는 이중결합이나 기타 기능성기를 효소반응 및 화학적 반응 등을 통하여 고분자화하는데 적합한 상태로 전환하고, 다시 이들을 개환중합반응, 축합중합반응, 라디칼중합반응 등을 이용하여 고분자화하는 기술을 의미한다.

Triglyceride는 화학적 반응을 일으킬 수 있는 기능성기를 많이 포함하고 있으며, 이에는 이중결합, 알릴릭 탄소, 에스테르 그룹, 에스테르 그룹의 알파 위치의 탄소 등이 있다. 이러한 기능성기마다 기존의 석유화학으로부터 개발된 고분자 제조방법으로 중합할 수 있는 중합 가능 기능기들을 도입할 수가 있다. Triglyceride를 이용하여 고분자를 제조하는데 있어 가장 중요한 점은 물성이 우수한 고분자를 제조하기 위해서 높은 분자량과 충분한 가교도를 지닐 수 있게 하는 것이다.

표 2. 바이오매스의 분류 및 특징

분류	육상식물계		해양식물계
	곡물계	목질계	조류계
수확시기	1~2회/년	1회/8년	4~6회/년
생산량(톤/ha)	180	9	565
CO ₂ 고정화능력(톤/ha)	5~10	4.6	36.7
활용공정	간단함	복잡함 (리그닌 제거공정○)	간단함 (리그닌 제거공정×)
단점	식량문제	산림파손	×
생육 환경	햇빛, 물, 땅, CO ₂ , 영양분	햇빛, 물, 땅, CO ₂ , 영양분	햇빛, 물, CO ₂
기후 의존성	높다	높다	매우 낮다

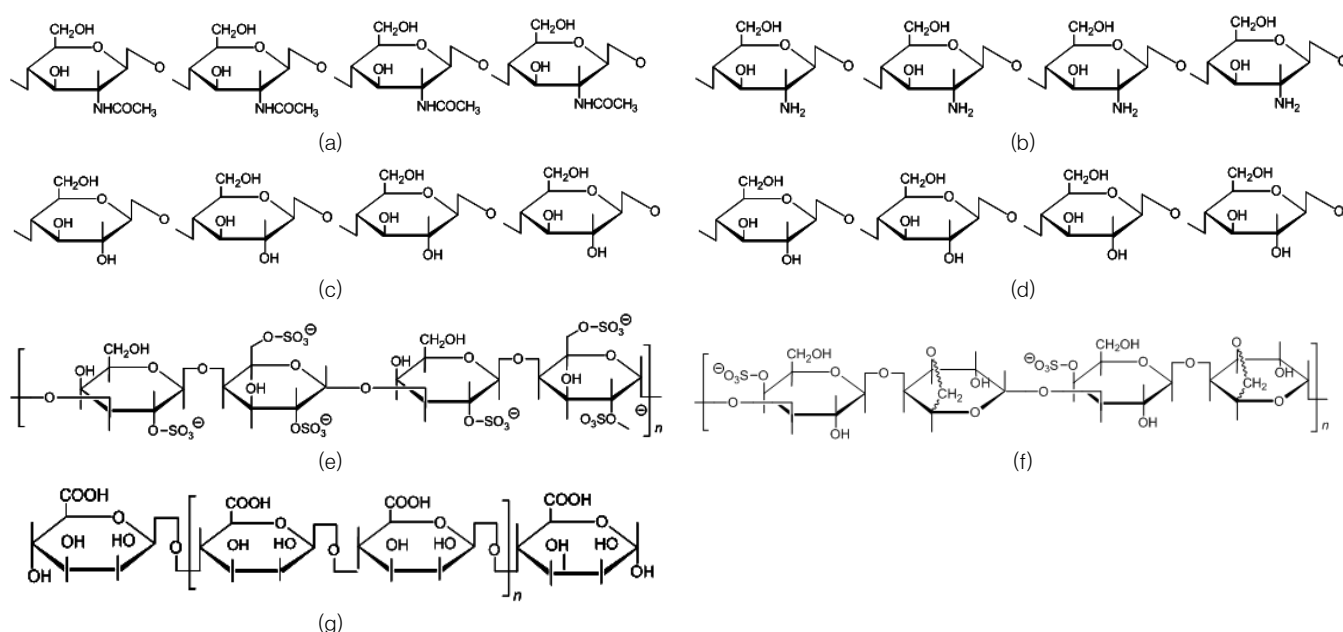


그림 13. 해양자원 유래 천연고분자의 구조. (a)키틴, (b) 키토산, (c) 셀룰로스, (d) 한천, (e) κ-카라기난, (f) λ-카라기난, and (g) 알긴산.

Acrylated epoxidized soybean oils(AESO, **그림 14**)은 epoxy 기를 지니고 있는 triglyceride에 acrylate를 도입하여 합성된다. Epoxy 기를 지닌 triglyceride는 veronia 식물성 오일에서 발견되기도 하지만, triglyceride에 많이 존재하는 불포화 2중 결합에 일 반적인 에폭시화 반응을 가하여 제조되기도 한다. Veronia 오일에 포함된 에폭시기는 triglyceride 한개 당 약 2.8개가 존재하는 반면, 이중결합에 에폭시기를 도입한 경우는 triglyceride 한개 당 약 4.1에서 4.6개 정도 존재한다. 대표적인 예 중의 하나는 에폭시기가 도입된 linseed 오일이며 이는 상품화 되어 있다. 일반적으로 이러한 오일들은 PVC용 가소제로 phthalate를 대신해서 널리 사용되고 있다. 이러한 acrylated epoxidized soybean oil은 Ebecryl 860(UCB Chemicals Co.)처럼 표면 코팅재로 널리 사용된다. AESO의 아민 유도체나 우레탄 유도체들은 코팅제나 잉크로 사용하기 위하여 개발되기도 한다. Epoxy기를 지닌 triglyceride에 acryl 기를 도입하는 반응은 주로 *N,N*-dimethyl amine과 같은 tertiary amine 촉매 하에서 일어난다. Acrylated epoxidized oil은 styrene과 같은 단량체들과 함께 블렌딩되어 사용되기도 하며, 목적은 가공성을 향상시키고 최종 제품의 물성을 조절하기 위함이다.

Maleinized soyoil monoglyceride(**그림 15**)는 triglyceride로

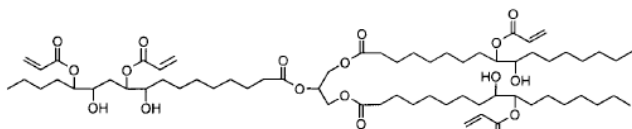


그림 14. Acrylated epoxidized soybean oils(AESO).¹⁶

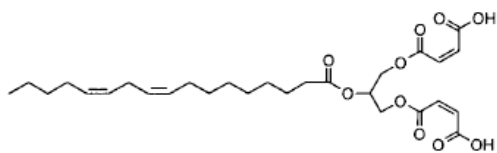


그림 15. Maleinized soy oil monoglyceride(SOMG/MA).¹⁶

부터 두 단계를 거쳐 제조되어진다. 그 첫 번째 단계는 triglyceride를 monoglyceride로 만들기 위한 glycerolysis 단계이며 이 단계에서 생성되는 결과물은 monoglyceride와 diglyceride 혼합물이다. SOMG를 100 °C 이하에서 maleinization시키면 monoglyceride, diglyceride, 그리고 glycerol maleate half-ester가 제조되어지며, polyester가 제조되어지지는 않는다. 저온에서 산 혹은 염기 촉매 하에서 반응을 시키면 부반응물 생성 없이 half ester가 제조되어진다. Monoglyceride에 이러한 maleate를 첨가하게 되면 monoglyceride에 중합반응이 일어나서 고분자가 형성된다. Maleate는 서로 간의 반응성이 상대적으로 낮으므로 styrene과 같은 단량체를 함께 사용하면 고분자 전환율을 높일 수 있고 기계적 강도를 높일 수도 있다. SOMG/MA polymer의 기계적 강도 및 유리전이 온도를 더욱 높이기 위해서 maleinization 단계에 neopentyl glycol (NPG)이나 bisphenol A와 같은 rigid diol을 넣을 수도 있다.

그림 16에 나타난 바와 같은 maleinized hydroxylated oil (HO/MA)는 AESO와 SOMG/MA 제조와 유사한 방법으로 제조되어진다. Triglyceride의 이중결합에 hydroxyl기를 도입하고 SOMG/MA에서와 유사한 방법으로 maleates를 도입하여 제조되어진다. 제조된 HO/MA 단량체 수지는 styrene 등과 같이 블렌딩하여 원하는 물성을 지닌 고분자 수지를 제조하는 데 사용되게 된다.

천연 오일 수지와 hemp, straw, flax, jute, wood 등과 같은 천연 섬유를 이용한 복합재료의 제조는 식물성 원재료를 활용하므로 매우 경제적이며, 생분해성이고 재활용 가능한 환경친화형의 고분자 물질이다. 이러한 물질은 시장 가격이 저렴하고 global sustainability가 높아서 매우 매력적인 물질이라고 할 수 있다.

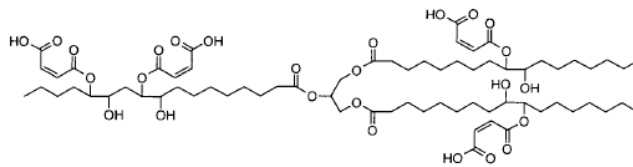


그림 16. Maleinized hydroxylated soybean oil(HSO/MA)¹⁶

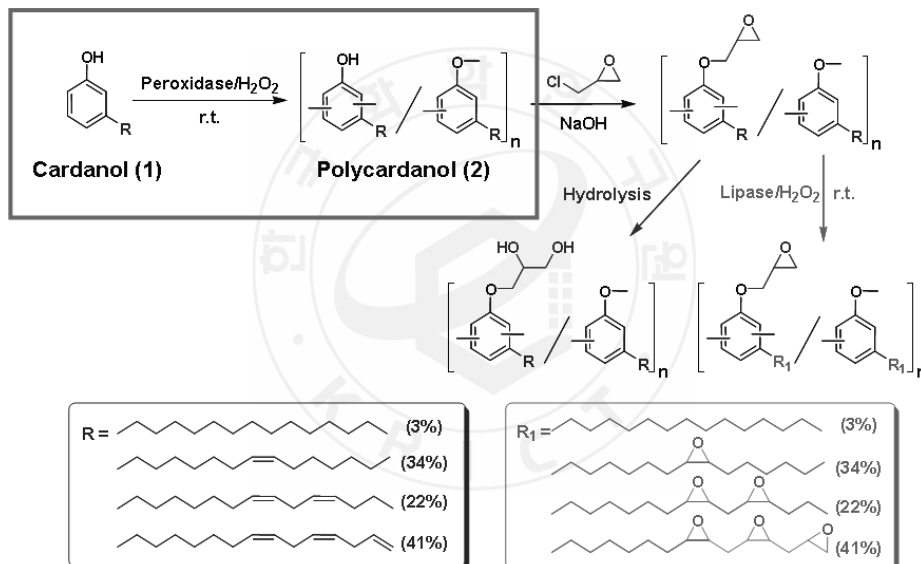


그림 17. Peroxidase를 이용하여 Cardanol에서 Polycardanol 제조.¹⁷

특히, soy oil resin과 같은 천연 오일 수지는 천연섬유와 친화성이 우수하여 섬유와 매트릭스 사이에 우수한 표면 접착성을 나타내므로 우수한 물성의 복합재료를 제조할 수 있다. 천연섬유의 무게가 가벼워 제조되는 복합재료를 경량화함으로써 자동차산업에서 많은 관심을 가지고 있다. 가구 제조 산업에서도 가구 제조에 사용되는 기존의 접착제 제조에 사용되는 phenol, melamine formaldehyde가 규제 대상화합물이므로 대안을 찾기에 부심하고 있다. 여기에 가장 적합한 대체 접착제로 triglyceride를 이용하여 제조된 접착제를 들 수 있다.

국내의 경우 카슈넛 생산시 부산물로 얻어지는 식물성 오일의 일종인 CNSL(cashew nut shell liquid)의 주성분인 cardanol을 단량체로 하고 peroxidase계 바이오촉매를 이용하여 식물성 오일 유래 고분자를 제조함으로써 목재나 금속 등의 코팅에 유용한 코팅제인 polycardanol을 한국화학연구원에서 개발하였다.^{17,18} 그림 17은 이들 고분자 중합의 도식도이다. Cardanol은 식물유래 폐닐계 단량체이며 peroxidase를 촉매로 사용하여 중합을 하면 상온에서 그림 17과 같은 구조의 polycardanol을 제조할 수 있다. 제조된 polycardanol을 전자선으로 경화시키면 7정도의 pencil-hardness를 얻을 수 있어 우수한 코팅도막 성능을 나타내게 된다.

5. 주요 출원인별 특허 동향⁸

그림 18에는 바이오매스 기반의 고분자소재 개발에 있어서 세부 기술별 주요 출원인을 나타낸 것이다. 미국의 Cargill Inc는 알리파틱 폴리에스터의 생분해성 속도 조절기술과, 식물성 오일을 이용한 수지 분야에 중점적으로 출원하고 있으며, 일본의 Unitika Ltd는 주로 내열성 폴리락티드와 환경친화형 복합재료에 출원하고 있으며

알리파틱 폴리에스터의 생분해성 속도 조절기술과, 해양식물자원을 이용한 기능성 고분자 기술에도 연구 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.

알리파틱 폴리에스터의 생분해성 속도 조절기술은 주로 미국 기업인 Cargill Inc, Kimberly Olark worldwide Inc, Metabolix Inc에서 역점분야로 연구하고 있으며, 내열성 폴리락티드 기술은 일본 기업인 Unitika Ltd와 Mitsubishi Plastics Inc가 역점분야로 연구 활동을 하고 있는 것으로 나타났다.

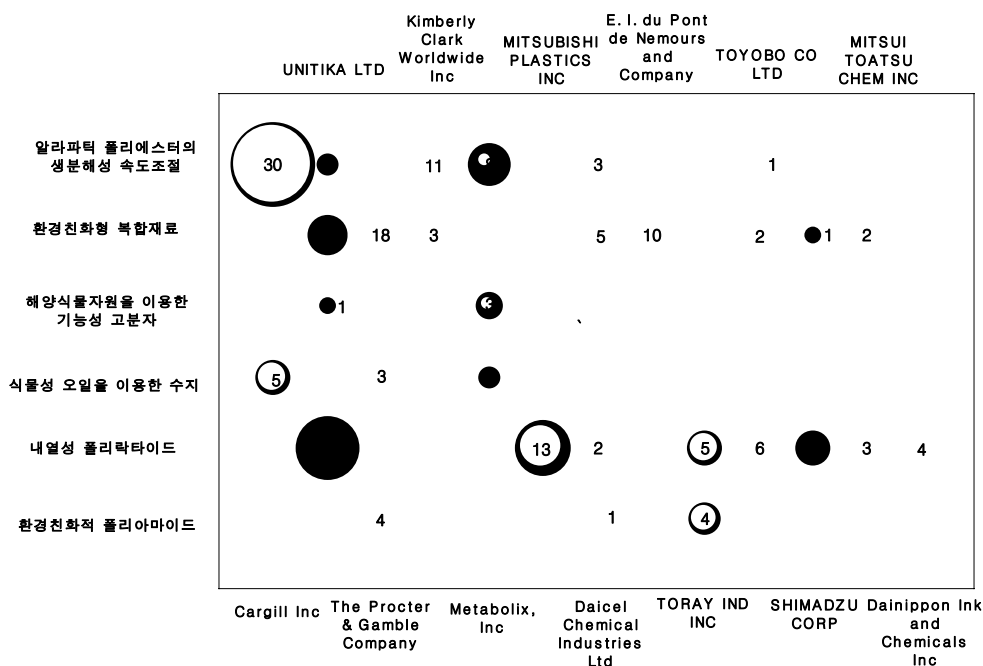
환경친화형 복합재료 분야에서는 미국의 The Procter & Gamble Company, E. I. du Pont de Nemours and Company가 역점분야로 활동하고 있으며, 해양식물자원을 이용한 기능성 고분자는 Metabolix Inc가 역점분야로 연구하고, 환경친화적 폴리아미드는 The Procter & Gamble Company와 Toray Ind Inc가 역점분야로 연구하고 있다

환경친화적 폴리아미드, 식물성 오일을 이용한 수지, 해양식물자원을 이용한 고분자 분야는 상대적으로 연구 활동이 약한 것으로 나타났다.

6. 결론

미국, 유럽, 일본 등 세계 각국은 화석원료의 고갈 및 가격의 상승과 이산화탄소와 같은 온실가스 규제에 대비하여 장기적이고 종합적인 대체에너지 및 바이오매스 유래 화학제품 생산(Bio-based)을 위한 정책을 수립하고 이와 관련하여 적극적으로 연구개발 및 상업화 생산을 지원하고 있다.

이와 같이 바이오매스 활용 및 BT융합 화학은 정밀화학, 의약품 뿐 아니라 고분자, 신소재, 그리고 범용화학제품의 생산에까지 이용



1. 제1출원인 기준, 2. 분석구간 : 한국, 일본, 유럽 - ~2007(출원년도), 미국 - ~2007(등록년도).

그림 18. 세부기술별 출원인(특허권자) 분포.

되고 있고, 현재 약 5%의 화학제품이 산업바이오 화학기술에 의해 생산되고 있으며, 그 비중은 2010년경에는 약 10~20%(McKinsey 보고서), 그리고 2050년경에는 약 50%로 증가할 것으로 예상하고 있다(유럽 바이오산업연합 : EuropaBio).

바이오 플라스틱 분야에서는 NatureWorks사의 PLA 증설과 더불어 후발업체들의 참여를 위한 독자적인 연구개발이 가시적으로 진행되고 있으며, Metabolix-ADM-BP사의 PHA 사업이 5만톤 이상의 증설을 위한 투자 및 연구개발, 향후 식물체를 활용한 생산을 위한 연구협력이 진행중에 있다. PBS의 경우 현재 MBI, BASF, Mitsubishi 등도 추가적인 사업화를 위해 기술개발을 진행하고 있으며, Draths사 등도 산업바이오 기술에 의한 바이오 폴리머 생산 기술의 상업화를 위한 노력을 계속 진행하고 있어서, 산업바이오 분야에서 PLA를 이어서 신규의 고분자 소재가 생산되는 것은 시간 문제로 보인다.

석유자원에 대한 수요의 증가와 부존자원 및 생산량의 부족, 그리고 이에 따른 급격한 가격상승, 또한 전 지구적 환경보존 문제에 대응하는 방안으로 석유자원에 기초한 기존 제조업을 바이오매스 기반 혁신주도형 산업으로 변모시키는 것이 시급하다고 생각되며, 이를 위해 정부 차원의 체계적이고 지속적인 지원과 산·학·연이 협동하여 구체적인 실행을 위한 철저한 준비와 실현이 절실하다고 판단된다.

참고문헌

1. 유럽생물 산업연합(Europa Bio), 2005.
2. "Vision for Bioenergy & Biobased Products in the US", www.bioproducts-bioenergy.gov/pdfs/biovision_03_web.pdf, 2002.
3. McKinsey Analysis, 2003.
4. 볼륨버그 통신 예측, 2005.
5. McKinsey Analysis, 2004.
6. Technical Report EUR 22103 EN, Catalogue number: LF-NA-22103-EN-C ISBN: 92-79-01230-4.
7. M. Rossi, C. Griffith, J. Gearhart, and C. Juska, "Moving towards sustainable plastics", A report card on the six leading automakers, Feb. 2005, pp 18.
8. 제갈종건, 송봉근 외, 한국화학연구원 바이오플라스틱 기획보고서, 2008년.
9. O. Wolf, M. Crank, M. Patel, F. M. Weidemann, J. Schleich, B. Husing, and G. Angerer, "Techno-economic feasibility of large scale production of bio-based polymers in Europe", Technical Report EUR 22103EN, pp 193, ISBN: 92-79-01230-4.
10. 화학저널 2008/07/10.
11. S. Aiba, "Utilization of Biomass to materials", AIST, Japan 내부발표자료.
12. 화학저널, 글로벌 화학기업, 석유보다 식물 원료에 관심(2008/07/14).
13. 손병문, ENB 뉴스, 유가 폭등이 식물 기반 바이오 화학제품 개발 촉진(2008/06/25).
14. K. Liu, "Soybeans", Chemistry, Technology, and Utilization, Chapman and Hall, New York, 1997.
15. F. Gunston, "Fatty Acid and lipid chemistry", Blackie Academic and Professional, New York, 1996.
16. E. Can, Master's thesis, Bogazici University, 1999.
17. 송봉근, 박승영 외, 한국화학연구원 기관고유사업 보고서, 2007년.
18. Y. H. Kim, E. S. Ana, S. Y. Park, and B. K. Song, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **45**, 39 (2006).