

고분자 폐기물 원료화

최 명 재 · 이 상 봉 · 조 봉 규

1. 서 론

세계는 지금 지구환경 보전 문제로 한 덩어리가 되어 환경법을 제정하는 등 전쟁을 방불케 하고 있다. OECD 가입국인 우리나라에서도 세계의 환경 정책에 맞추어 나아가지 않으면 수출입이 금지되는 등 기업, 나아가 국가의 존폐가 걸려 있는 상황이다. 우리나라에서도 20여년 전부터 환경보전에 역점을 두고 발빠르게 대비하고 있으며 그 일환으로 환경부 EPR(Extended Producer Responsibility) 제도의 2003년 도입과 과학기술부의 21C 프론티어사업으로 산업폐기물재활용사업단을 발족하여 폐기물의 재활용 기술을 집중적으로 개발하고 있다. 폐기물 재활용 사업 중에서도 폐플라스틱은 표 1에서 보는 바와 같이 수거, 운반, 처리비 절감 효과와 재생자원의 판매 수익이 크기 때문에 이 분야에

대한 적극적인 연구와 지원이 필요하다 하겠다.

고분자 폐기물의 처리법으로는 물리적 재활용이 가능한 수지를 분리한 후 매립이나 소각에 의한 연소열의 회수가 주종을 이루었으나 1973년 오일쇼크 이후 자원의 유한성 문제가 대두되면서 폐기물의 재이용 및 안전처리를 위한 기술의 개발에 관심을 갖기 시작하였다.^{1,2} 미국, 일본 등 기술 선진국



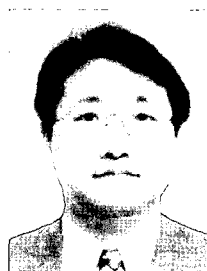
이상봉

1981 서강대학교 화학과 (학사)
1991 동경공업대학 전자화학전공(박사)
1990 동경공업대학 자원화학연구소 객원연구원
1981~ 현재 한국화학연구원 책임연구원



최명재

1974 고려대학교 화학공학과 (학사)
1983 충남대학교 화공과 (박사)
1985 Karlsruhe Univ. 연구원 (Engler-Bunte Institute)
1978~ 현재 한국화학연구원 환경자원 기술연구팀 팀장



조봉규

1979 한양대학교 화학공학과 (학사)
1991 미국 Lowell대학교 플라스틱 공학과 (박사)
1991~ 미국 American Composite Technology 연구원
1992~ 한화석유화학(주) 중앙연구소 수석연구원
2000~ 산업폐기물재활용사업단(과기부) 프론티어사업 팀장

Recovery of Raw Materials from Polymer Wastes

한국화학연구원 환경자원기술연구팀 (Myoung-Jae Choi and Sang-Bong Lee, Environmental & Resources Technology Research Team, Korea Research Institute of Chemical Technology 100 Chang-dong, Yusong-ku, Taejon 305-600, Korea)

산업폐기물재활용기술개발사업단 (Bong-Gyoo Cho, Industrial Waste Recycling R & D Center, 30 Kajung-dong, Yusong-ku, Taejon 305-350, Korea)

표 1. 각종 폐기물의 재활용 효과

품목	단위	수거, 운반, 처리비 절감	재생자원 판매수익	계
폐지	천원/톤	56	95	151
고철	천원/톤	56	81	137
플라스틱	천원/톤	56	250	306
폐차	천원/대	45	27	72
페타이어	원/개	1,344	453	1,797
유리병	원/개	219	30.3	51.9
알루미늄 캔	원/개	9.6	6.0	6.6

Source : 산업연구원.

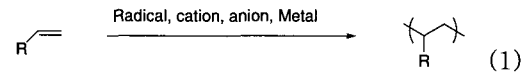
의 폐플라스틱 열분해 초기기술은 대부분 도시폐기물을 주 대상으로 하는 폐플라스틱의 단순 액화 또는 가스화로 hydrocarbon gas, fuel, heavy oil (wax) 등이 주성분이었다. 대상 원료로서는 5대 범용플라스틱의 혼합물이었으며, 이들 프로세스는 모두 기술적으로 카본의 대량발생, 생성물의 정제 기술 부족, 대형화 및 장기운전 기술 미비 등 문제점을 극복하지 못하여 경쟁성 있는 제품의 생산에 실패하였고 결국 상용화로 이어지지 못하였다. 80년대에는 사회적으로 오일쇼크 이후 각국의 경제가 회복되면서 생활수준과 소비수준의 향상을 가져왔고, 이에 따라 쓰레기 배출량 증가와 쓰레기 중의 폐플라스틱 증가현상이 나타났으며, 더불어 매립지 부족에 따른 배출억제, 감량화, 재활용이 중요한 문제로 다시 대두되었다. 환경문제에 대한 인식이 상승되면서 폐기물의 안전처리를 위해서는 적절한 비용과 기술이 투입되어야 한다는 인식을 하게 되었다. 폐기물 처리비가 상승하였고 이는 70년대 폐플라스틱 열분해 생성물의 판매수익을 능가하게 되었다. 이러한 새로운 동기는 연구개발을 고무시켜 그 결과 공정기술이 개선되었고 생성오일의 질이 향상되고 공정비용이 저감되었다. 그러나, 이 폐기물은 상술한 이유로 보다 경제성이 높은 고도의 기술을 적용하지 않는다면 다시 실패할 것이다. 폐플라스틱의 경제성 측면에서 단일물질을 재생 펠릿으로 재활용하는 것이 경제성이 있기는 하지만 현실적으로는 혼합 폐기물의 선별, 분리가 고비용을 요구하므로 비록 처리비용이 들기는 하지만 화학적 재활용을 하여야 한다는 제안이 주목받고 있다.³ 화학적 재활용 기술 중 원료화 기술은 경제적 취약성 향상을 포함한 상기의 수거, 분리단계 어려움 등을 극복하기 위한 대안으로 부각되면서 최근 관심이 고조되고 있는 기술이다. 이 기술은 단량체 혹은 그 유도체를 얻는 기술로 오일화 기술에 비해 상대

적으로 고부가가치의 원료물질을 얻는 장점을 갖고 있다.

2. 본 론

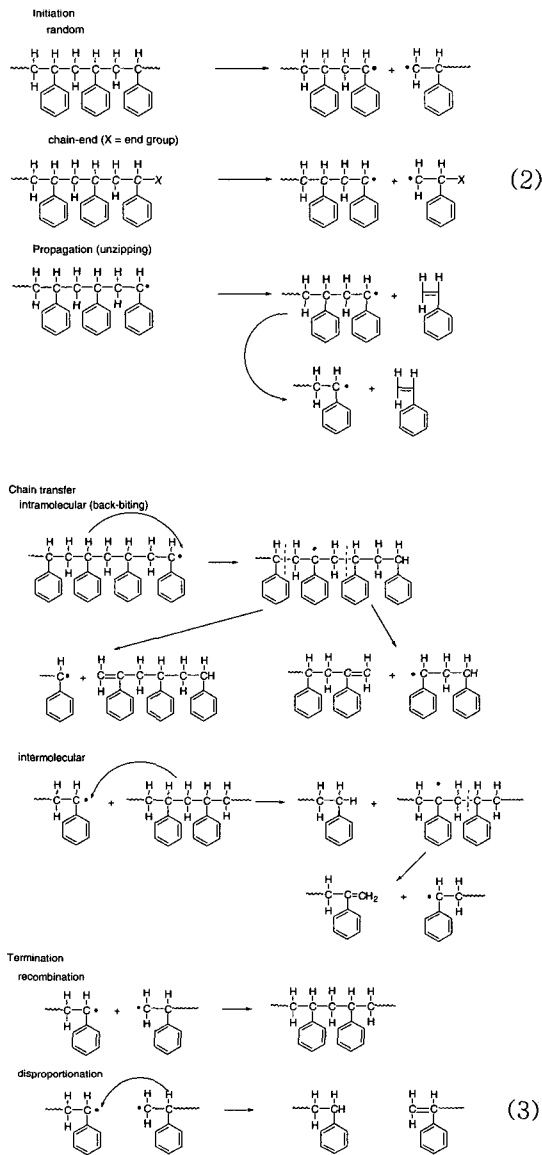
2.1 Chain Reaction에 의해 생성된 고분자(PS)의 단량체화

고분자 폐기물의 원료화를 성공적으로 수행하기 위해서는 고분자의 생성 메카니즘에 대해 알아야 할 것이다. 범용플라스틱의 경우는 식 (1)에서 보는 바와 같이 비닐기를 갖는 단량체의 chain reaction에 의해 중합체가 얻어지며 이렇게 얻어진 플라스틱의 해중합은 역반응에 의해 얻어질 수 있다.



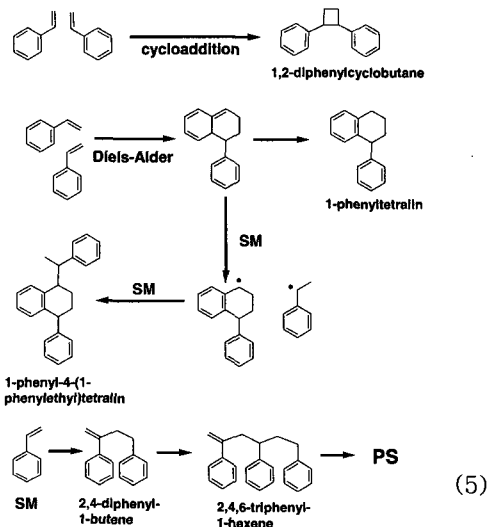
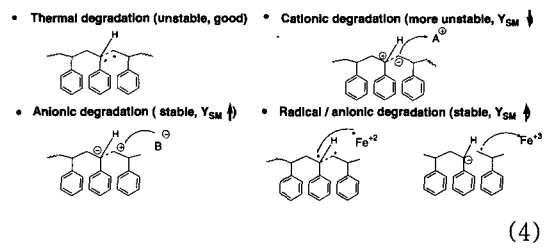
이들의 역반응은 주로 열분해에 의해 달성되며 주로 350 °C 이상의 고온에서 이루어지고 있다. 일단 이 고분자가 열을 받으면 C-C 사슬의 분해가 일어나 라디칼이 발생하게 되는데 PE 혹은 PP의 경우는 원료화가 되기 전에 올리고머들이 기화되기 때문에 반응기 밖으로 나가게 된다. 따라서 이들을 원료화하기 위해서는 반응압을 올리지 않고서는 수율이 대단히 낮다. 특히 고온 고압에서는 생성된 단량체의 재중합이 경쟁적으로 일어나기 때문에 단량체화는 쉽지가 않다. 한편 R이 페닐기로 라디칼을 페닐 링에서 공명시킬 경우 즉, polystyrene (PS)는 비교적 안정하게 단량체를 생성한다 그러나 이 경우도 올리고머 등이 생성되었을 경우는 반응온도가 고온이기 때문에 단량체로 분해되기 전에 기화되어 반응기를 빠져나가 100% 단량체로 분해시키는 것은 거의 불가능하지만 비교적 높은 수율로 styrene monomer (SM)를 얻을 수 있다 (식 (2)).

페PS로부터 SM을 얻는 가장 간단한 방법은 무촉매 열분해이다. 무촉매 열분해 반응에서는 상대적으로 약한 C-C 결합이 파열되어 두 개의 라디칼이 형성되고 이 라디칼로부터 스티렌이 분해되어 나온다. 그러나 무촉매 반응에서는 C-C 결합의 파열은 촉매반응에 비하여 고온에서 일어나며 이때 생성되는 C 라디칼은 전자가 7개로 전자 하나가 부족한 상태이기 때문에 불안정하여 분자내 혹은



분자간 chain transfer 반응, recombination, disproportionation 반응이 일어나는 등 부반응을 일으켜 스티렌의 수율이 낮아진다(식 (3)).

Base 촉매를 사용한 열분해 반응에서는 라디칼 반응에 비해 상대적으로 낮은 온도에서도 카르보음이온이 생성되어 전자부족 상태가 일어나지 않아 안정하며 따라서 비교적 부반응이 적고 안정적으로 SM을 얻을 수 있다. 반면, 산촉매를 사용하게 되면 가장 저온에서 열분해가 일어나지만 생성된 카르보 양이온은 전자가 2개 부족한 상태로 반응성은 빠르나 부반응 속도가 빨라지기 때문에 스티렌



의 수율이 낮다. 값싼 철 2가와 3가를 적절히 이용하면 라디칼을 카르보 음이온으로 안정하게 바꿔줄 수 있어 고가의 염기촉매의 효과를 낼 수 있기 때문에 경제적으로 유리하게 SM을 제조할 수 있다(식 (4)).

또한, 고온 열분해 반응에 의하여 생성된 SM은 Diels-Alder 반응, cyclo-addition 및 열중합 등이 일어나기 때문에 수율이 낮아지는 요인이 된다(식 (5)).

이상의 내용은 촉매의 연구결과와⁴ 잘 일치함을 보여준다. 즉, 촉매의 염기성이 증가할수록 오일 수율이 증가하고 스티렌의 선택율이 증가함을 보여주고 있다(그림 1 참조).

PS의 열분해 기술이 사용될 수 있는 PS의 현황은 표 2에서 보는 바와 같이, 1999년 기준 폐 PS의 발생량은 30만 2천톤으로 꾸준한 증가세를 보여주고 있으며 이 30만톤 중 12~13%에 해당하는 EPS는(표 3 참조) 부피가 약 50배로 팽창되어 있기 때문에 우선적으로 처리되어야 할 대상이며 그 양은 약 2만 2천톤이다.

그 중에서도 표 4에서와 같이 mechanical 재활용이 곤란한 농수산 시장에서 발생하는 C급 폐 EPS

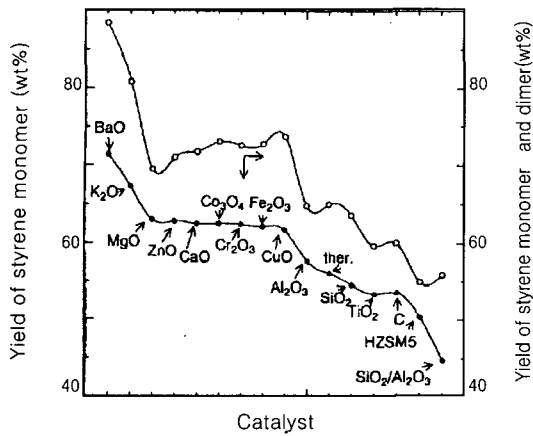


그림 1. Polystyrene 열분해에 의한 styrene monomer와 dimer의 수율 변화.

표 2. 페플라스틱의 연도별, 종류별, 발생량 추정치

(단위 : 천톤)

구분연도	LDPE	HDPE	PVC	PP	ABS	PS	PET
1988	301.9	109.2	196.2	180	32	71.1	21.1
1989	313.5	113.5	179.7	205.7	37.7	44.2	27.2
1990	341.5	159.9	178.6	233.7	50.5	48.1	35
1991	345.2	218.7	196.1	294.9	60	84.1	42.2
1992	333.7	297.7	244.3	369.2	69.3	14.7	49
1993	380.2	392.4	307	457.1	56.6	170.5	61.2
1994	441.7	490	317.4	538.3	46.4	184	63.6
1995	429	517	329	570.3	64.6	204.6	57.3
1996	448.5	582.7	353.4	631.5	68.2	229.1	60.3
1997	467	648	377.8	629.6	71.8	253.7	63.3
1998	487.4	714	402.2	753.8	75.3	278.2	66.5
1999	506.9	779	426.7	815	78.9	302.7	70

자료제공 : (사) 한국발포스티렌재활용협회

표 3. 1998년도 EPS 용도와 사용량 (단위 : 톤)

용도	재활용					매립	소각	보관 기타	계
	재생 수지제조	경량 콘크리트제조	접착제 제조	제사용	계				
처리량	12,073	2,083	1,201	656	16,012	12,100	7,862	2,219	38,193
재활용율 (%)	75.4	13.0	7.5	4.1	100.0	31.7	20.6	5.8	100.0

자료제공 : (사) 한국발포스티렌재활용협회

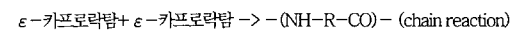
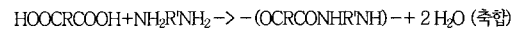
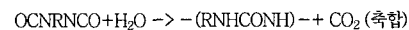
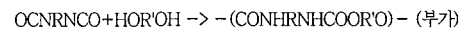
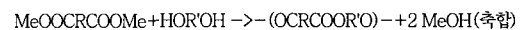
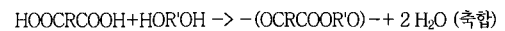
표 4. 페 EPS 발생량 및 재활용량 (1998) (단위 : 톤)

	전기전자 업체	농수산 시장	백화점 유통업체	가전제품 대리점	가정 일반업소	일반 기업	기타	계
발생량	4,328	8,310	6,546	5,369	6,720	3,680	4,690	38,193
재활용량	2,024	3,828	2,190	3,488	2,549	1,500	438	16,102
재활용비율(%)	46.8	46.0	33.5	65.0	48.4	40.8	4.3	41.9

와 콘크리트 등의 오물이 묻어있는 기타 페 EPS (건축 단열재) 약 9천톤에 우선적으로 단량체화 기술이 사용되어야 할 것이다.

2.2 축합 혹은 부가 반응에 의해 생성된 고분자의 단량체화

축합반응에 의해 생성된 고분자의 종류는 대단히 많으나 그 중에서 수요가 많고 재활용이 용이한 고분자를 꼽는다면 PET, 폴리우레탄, 우레아폼 (폴리우레아), 나일론 (폴리아미드) 등이 있다. 이들은 식 (6)에서 보는 바와 같이 축합반응 혹은 부가반응으로 얻을 수 있으며, 열분해에 의해서는 이들을 단량체화하기 어렵다. 축합반응의 경우 그 역반응을 이용하면 원료를 얻을 수 있으나 부가반응의 경우는 부가하는 쪽의 원료화가 가능하나 부가되는 쪽은 반응성이 뛰어나 원료화가 쉽지 않다.



(6)

2.2.1 폴리에스테르의 화학적 재활용

각종 음료 용기와 필름 및 시트로 이용되는 폴리에틸렌테레프탈레이트 [poly(ethylene terephthalate): PET] 수지는 비교적 분리 수거가 용이한 페플라스틱으로 화학적 분해를 통한 재활용 기술이 다양하게 발전되었다. 표 5에는 우리나라에서 널리 사용되는 PET 병의 사용 실적 및 추정치를 나타내었다. 탄산음료 용기의 재질로서 PET는 사실상 유리를 대부분 대체하여 수요가 크게 증가하고 있다.

그러나 이들의 대부분은 mechanical 재활용을 거치기 때문에 재활용율이 높아 실제로 화학적 재활용은 되지 않고 있는 실정이다. 실제로 재활용 대상품으로서 폴리에스테르를 제품으로 합성시 분

표 5. 우리나라 연도별 PET 병 생산 실적 및 추정

구분	1994	1997	1999	2002
수량(백만개)	1,398	1,667	1,820	2,260
중량(톤)	64,000	69,116	70,630	87,700

표 6. Waste PET 방출 현황

방출지역	방출량(톤/년)	방출 회사
울산	3,700	Huvis, 고려 합섬, 효성, 대한유화
구미	3,700	새한 미디어, 대한유화, 코오롱, 금강, 한국 합섬
수원	300	Huvis (전 SK Chemical)
전주	300	Huvis (전 삼양사)
합계	8,000	폐자기 필름 12,000 톤 (별도)

자량 10,000이 넘지 않는 저분자의 형태로 방출되는 폴리에스터 올리고머 슬러지로 국내 폴리에스터 합성공장에서 공정 pitch로 약 8천톤 정도가 발생되고 있다 (표 6).

PET의 재활용 기술은 크게 3가지로 분류된다. 즉, 메탄올, 글리콜, 물 등에 의해 고온에서 쉽게 분해되어 원료인 DMT, BHET, TPA 및 EG로 된다. 이들 반응은 가역 반응이고 분리되어 나오는 EG가 반응기 내에 존재하기 때문에 항상 PET와 알코올 및 물의 비율은 중요하다. PET의 화학적 분해반응은 식 (7)에 나타내었다.

1) 메탄올 분해 (Methanolysis)

PET를 200 °C, 2 MPa에서 촉매 존재하에 과량의 메탄올과 반응시키면 해중합을 통하여 1시간 이내에 DMT와 EG를 생성하며 수율은 80% 이상이다.⁵ 이렇게 얻은 DMT와 EG는 다시 PET 제조에 사용된다. 메탄올리시스 촉매의 활성을 유지하기 위하여는 계의 수분 함량이 일정 수준 이하로 조절되어야 한다. 반응온도에서 메탄올은 기체로 존재하기 때문에 압력하에서 반응을 하며 최근에는 vapor 상태의 메탄올을 사용하여 상압 반응에서의 연구도 시도되고 있다.

2) 글리콜 분해 (Glycolysis)

EG와 같은 글리콜을 이용한 PET의 글리콜리시스를 통한 해중합은 이미 산업적으로 이용되고 있다.⁶⁻⁸ 생성된 BHET 분자간의 에스테르 교환반응에 의해 역반응인 축합반응이 진행하기 때문에 PET

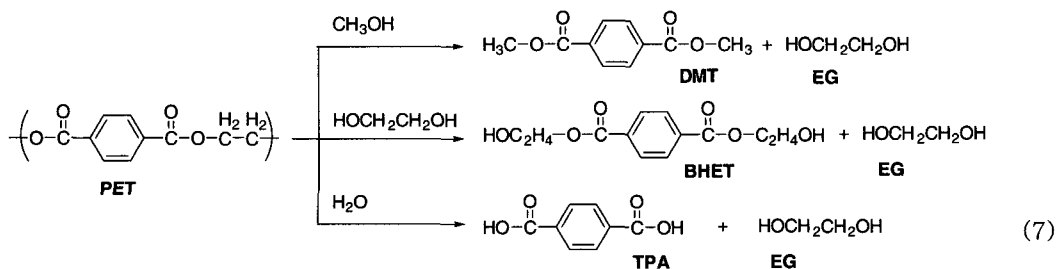
와 글리콜 사이의 글리콜 분해반응속도는 PET/글리콜 비율에 따라 달라진다. 글리콜리시스는 글리콜의 비점 이상에서도 반응속도가 빠르지 않으므로 에스테르 교환 반응의 촉매로 쓰이는 망간, 마그네슘, 아연 등의 염을 촉매로 사용하며, 대기압 하에서 반응온도는 220 °C 정도이다.

3) 가수분해 (Hydrolysis)

황산 또는 알칼리에 의한 가수분해를 통하여 PET는 TPA와 EG를 생산한다. 촉매없이 단순히 물에 의한 가수분해는 반응이 매우 느리다. 그러나 200 °C 이상에서 산 또는 염기성 촉매를 사용하고 압력을 높이면 반응이 빨라진다.^{9,10} TPA는 물에 대한 용해도가 낮기 때문에 생성 즉시 반응물 혹은 원료와 함께 응집되기 때문에 가수분해 생성물은 순도가 낮아 그대로는 PET의 제조에 사용이 불가능하며 정제 공정을 필요로 한다.

2.2.2 폴리우레탄의 화학적 재활용

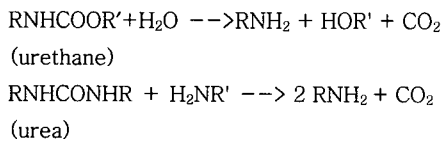
경질 폴리우레탄 폼은 우수한 단열성, 액상 주입 발포, 양호한 기계적 강도 등 장점 때문에 냉장고 등의 단열재로 이용되고 있으며, 2000년 현재 우리나라에서 냉장고용 경질 폴리우레탄 수요가 약 5만톤에 달하는 것으로 추정된다. 폐기 처분되는 냉장고에서 회수되는 경질 폴리우레탄 폼의 양이 2000년도의 경우 약 2만톤에 달할 것으로 추정되므로 이의 재활용 기술의 개발은 대단히 시급하다 하겠다. 특히, 폴리에스테르 또는 폴리아미드 섬유에 폴리우레탄 폼이 라미네이션된 형태의 자동차 시트 커버 등은 물리적 재활용이 불가능하고 화학적 분해만이 유일한 재활용 방안이라고 볼 수 있다. 그러나, 폴리우레탄은 전술한 바와 같이 반응성이 뛰어난 이소시아네이트와 디올의 부가중합체이기 때문에 이를 이소시아네이트로의 재활용은 거의 불가능하다. 또한, 물이 존재할 시에는 가열에 의해 분해하여 이산화탄소를 발생하기 때문에 이의 화학적 재활용은 주로 아민으로 재활용될 수 밖에 없다.



우레아 폼의 경우도 전술한 바와 같이 이미 이소시아네이트가 가수분해된 뒤 부가반응하였기 때문에 이소시아네이트로는 되돌릴 수 없다. 따라서 아민으로 재활용하는 것이 최선의 방법이라 하겠다. 폴리우레탄 제조시 사용된 고가의 알코올은 회수가 가능하기 때문에 원료화로 분류될 수 있다.

1) 가수분해

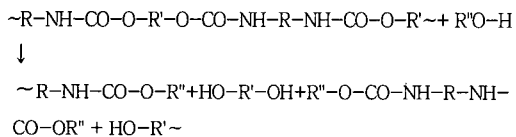
폴리우레탄의 가수분해 반응은¹¹ 매우 느리다. 이러한 특성은 폴리우레탄이 방수재로 이용되는 점을 감안하면 당연한 현상이라고 볼 수 있다. 따라서 가수분해에 의한 해중합은 가혹한 조건의 채택을 필요로 하며, 주생성물은 다음에 나타낸 바와 같이 폴리올, 이산화탄소, 그리고 아민 화합물이다(이해를 쉽게 하기 위하여 우레탄과 우레아의 가수분해에 대한 반응식을 이용하였다).



가수분해 반응으로 얻어진 폴리올은 폴리우레탄의 제조에 다시 사용될 수 있으며 아민의 경우 이론적으로는 이소시아네이트 제조에 이용될 수 있으나 폴리아미드 수지의 원료로 사용하거나 에폭시 수지의 경화제로 활용한다.

2) 알코올 분해 (Alcoholysis)

폐폴리우레탄의 알코올 분해반응은 아래에 나타낸 바와 같이 가수분해와는 달리 물대신 알코올을 사용하며 반응 메카니즘은 동일하고 생성물에서 이산화탄소가 발생하지 않는 점이 다르다.



폐폴리우레탄의 알콜리시스는 폴리올과 말단에 히드록실기를 가지는 저분자량의 폴리우레탄을 생성한다. 알콜리시스 반응으로 폴리우레탄의 완전한 분해가 일어나지는 않지만 저렴한 알코올을 사용하여 이소시아네이트와 정량적으로 반응할 수 있는 고가의 폴리올을 회수할 수 있다. 폴리올의 성질을 조절하기 위하여 글리콜들을 사용하기도 하고 다양

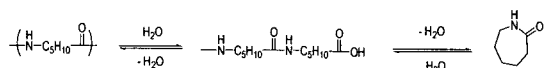
한 에스테르 교환반응 촉매를 이용한다. 폴리우레탄의 알콜리시스는 경질 폴리우레탄 폼의 재활용에서 출발하였으며, 세계적으로 여러 곳에서 회분식으로 공정이 개발되었다.¹² 그러나 수분에 의한 가수분해로 생성되는 아민의 혼입과 최근 CFC 대체 발포제로 사용되는 펜탄을 사용한 폼의 경우 알콜리시스 과정에서 발생하는 펜탄 기체의 위험성이 해결되어야 할 과제로 대두되고 있다. 경질 폴리우레탄 폼에 비하여 연질 폴리우레탄 폼은 분자량이 큰 폴리올로 제조되고 단위 질량당 우레탄기의 함량이 낮아 알콜리시스에 소요되는 알콜의 양이 적으며, 재현성있는 알콜리시스 생성물이 얻어져 경질 폴리우레탄 폼의 제조에 30% 이상 혼합 사용이 가능하다. 연질 폴리우레탄의 알콜리시스 생성물이 경질 폴리우레탄 폼의 제조에 제한적으로 혼합 사용할 수 밖에 없는 것은 이들의 평균 작용기수가 낮기 때문이다.^{13,14}

2.2.3 폴리아미드의 화학적 재활용

섬유와 엔지니어링 플라스틱으로 사용되는 폴리아미드(나일론)-6과 폴리아미드(나일론)-6,6은 사용 후 아미드 결합의 반응성을 이용하여 단량체를 회수할 수 있다. 폴리아미드-6과 폴리아미드-6,6은 출발 물질의 차이로 화학적 분해 반응의 생성물도 차이가 있으나 원리는 유사하다.

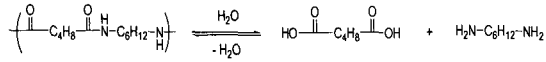
1) 가수분해

폴리아미드-6에 소량의 물을 첨가하여 가수분해를 진행시키면 올리고머가 얻어지며, 이들 중 물을 제거하고 축중합을 진행시키면 폴리아미드-6이 얻어진다. 이러한 반응은 점도가 다른 폴리아미드-6의 혼합물을 균일화하는 데 이용되기도 한다. 가수분해를 위하여 첨가하는 물의 양을 증가시키면 아래에 나타낸 바와 같이 260~340 °C, 100 bar의 압력에서 양호한 수율로 해중합이 일어나 ε-카프로락탐이 얻어지며, 이는 증류를 통하여 정제할 수 있다.^{15,16} 가수분해는 많은 에너지를 사용하는 것과 첨가제들의 제거가 쉽지 않은 것이 단점이다.



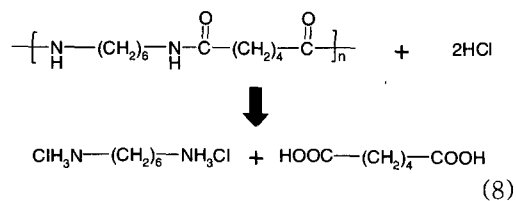
리아미드-6,6에 물을 첨가하여 가수분해를 진행시켜도 올리고머가 얻어지며, 이들을 완전히 해중합시키기는 어렵다. 따라서 가수분해 전에 아디프산을 첨가하여 가열하면 해중합이 빨라지고, 해

중합물의 헥사메틸렌아민과의 축중합이 용이하다. 폴리아미드-66에서도 가수분해에 의한 재활용의 단점은 불순물의 제거가 어렵다는 데 있다.



2) 산을 이용한 폴리아미드의 분해

폴리아미드-6에 5% 정도의 인산 또는 인산염을 촉매로 첨가하고 300 °C로 가열한 상태에서 과열 수증기를 통과시키면, 폴리아미드-6은 90~95% 정도 해중합되는 것으로 보고되었다. 생성된 카프로락탐은 증류를 통하여 정제하면 폴리아미드-6의 제조에 이용할 수 있게 된다. 이러한 기술은 BASF, Rhone-Poulenc 등 회사에서 채택하고 있는 것으로 알려져 있다.¹⁷ 폴리아미드-6,6에 아미드 결합과 동일한 양의 염산 또는 황산을 첨가하면 식 (8)에 나타난 바와 같이 아디프산과 헥사메틸렌아민 염이 생성된다. 폴리아미드-6,6의 산성 분해반응은 50% 황산 수용액에서 115~20 °C의 상압에서도 가능하다.¹⁸ 아디프산은 반응이 끝난 후 냉각 여과하여 분리할 수 있으며 재결정을 통한 정제가 필요하다. 여과액은 수산화칼슘으로 중화하면 헥사메틸렌아민이 얻어진다. 산성 분해반응의 단점은 부산물로 생성되는 염에 의한 오염이다.

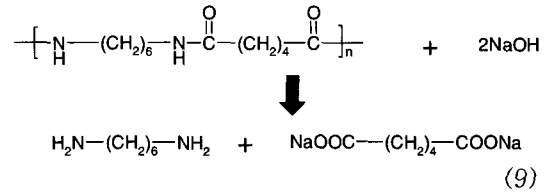


3) 알칼리를 이용한 폴리아미드의 분해

폴리아미드-6에 알칼리를 첨가하여 화학적 분해를 진행시켜도 카프로락탐이 얻어진다. 그러나 알칼리 해중합은 산성분해 또는 가수분해와 달리 물이 존재하면 해중합 및 카프로락탐의 형성이 어려워진다. 폴리아미드-6,6에 알칼리를 첨가하여 화학적 분해를 진행시키면 식 (9)에 나타난 바와 같이 아디프산 염과 헥사메틸렌아민이 얻어진다.¹⁹

위에 나타난 반응은 물 또는 알콜 용액에서 진행시킬 수 있으며, 아디프산은 무기산에 의하여 침전되고, 헥사메틸렌디아민은 증류를 통하여 정제할 수 있다. 최근에는 알칼리 분해 공법의 단점인 다

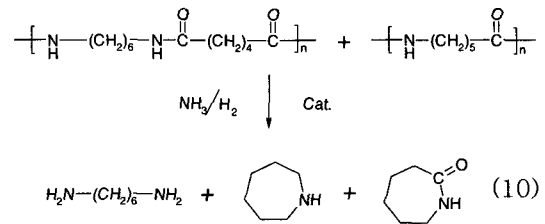
량의 염 형성 문제를 해결하기 위하여 전기화학적 방법으로 해결하는 방법이 도입되기도 하였다. 알칼리 분해반응을 2-프로판올과 물의 혼합물에서 진행시키면 헥사메틸렌디아민은 알콜층에 모이고 아디프산은 물층에서 얻을 수 있는 방법이 고안되기도 하였다.



4) 폴리아미드의 아민 환원반응

폴리아미드-6는 아민 환원반응을 통하여 식 (10)과 같이 250~350 °C에서 헥사메틸렌디아민을 생성한다.²⁰ 아민 환원반응은 폴리아미드-6,6의 스크랩도 함께 처리할 수 있다는 장점을 가진다.

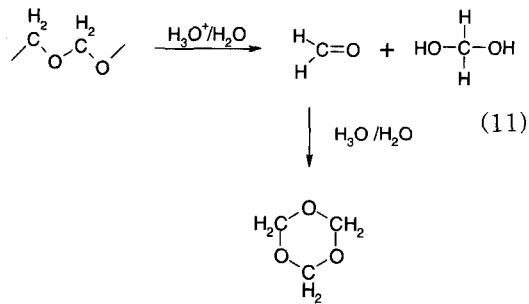
폴리아미드-6,6가 포함된 경우 아민 환원반응은 250~350 °C에서 헥사메틸렌디아민, 헥사메틸렌아민, 카프로락탐 등을 생성한다.



2.2.4 기타 고분자들의 화학적 재활용

포름알데히드 또는 포름알데히드의 삼량체인 트리옥산으로부터 제조되며, 내열성과 기계적 물성이 우수한 엔지니어링 플라스틱으로 널리 이용되고 있는 폴리아세탈 수지, 폴리옥시메틸렌은 물리적으로 재활용할 경우 컴파운딩 과정에서 분해반응을 수반하여 물성의 저하를 가져온다. 따라서 화학적 분해를 이용한 단량체의 회수에 관심이 모아지고 있다. 폴리옥시메틸렌은 산 또는 산성 수용액에 의하여 원료인 포름알데히드, 트리옥산, 시클로아세탈과 알콜로 분해될 수 있다(식 (11)).²¹

컴팩트디스크, 자동차 부품, 광학제품 등의 용도로 널리 쓰이는 폴리카보네이트 수지는 알콜, 디메틸설폭사이드, 가성소다 등으로 이루어진 혼합 용매에서 매우 빨리 가수분해되어 단량체를 생성한다.²²



자동차 부품과 건축용 내장재로 주로 사용되는 불포화폴리에스테르 수지는 강알칼리를 이용하여 가수분해시키면 프탈산, 프로필렌글리콜, 스티렌-후마레이트 공중합체 등과 복합된 상태에 따라 무기물인 충전제 및 섬유보강재가 얻어진다.²³

3. 맺음말

고분자 재료의 화학적 재활용 기술 중에서 원료화 기술은 기타 연료화 기술에 비해 부가가치가 높은 기술이며 계속 연구되어야 할 과제이다. 비록 석유화학 제품으로부터 제조하는 단가가 상대적으로 낮기 때문에 경제성이 낮다는 문제를 안고 있으나 앞으로 환경보전이라는 대명제의 차원에서 환경부담금의 증가를 반드시 고려하여야 한다. 기술적인 측면에서는 보편적인 기술이라기 보다는 폐기물의 종류와 상태에 따라 선택적으로 이루어져야 할 기술이다. 비교적 이물질들이 적은 폐기물들의 물리적 또는 화학적 재활용은 이미 경제성이 확보되어 활성화되고 있으나, 일반 폐기물로부터 분리 수거된, 이물질이 적지 않은, 고분자 재료들의 재활용은 아직 실용화에 어려움이 많으므로 보다 다양한 재활용 기술의 개발이 이루어져야 할 것이다.

참고 문헌

1. J. H. Kim, "Plastic Recycling WORKSHOP", 1998.
2. W. Pearson, in "Emerging Technologies in

- Plastics Recycling", eds. by G. D. Andrews and P. M. Subramanian, Chap. 1, ACS Symposium Series 513, Washington D. C., 1992.
3. B. G. Kim, "The 4th Waste Disposal & Recycling Workshop" (KIGAM), p. 224-247, 2000.
4. Z. Zhang *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34** (12), 4514 (1995).
5. H. Grushke, U. S. Patent 3,403,115 (1968).
6. J. H. Kim, S. G. Kim, D. S. Lee, T. S. Park, J. Kim, and K. U. Kim, *Korea Polym. J.*, **4**, 251 (1996).
7. J. H. Kim, S. H. Lee, and D. S. Lee, *Polym. Int.*, **44**, 143 (1997).
8. A. DeLeon, in "Chemical Aspects of Plastics Recycling", eds. by W. Hoyle and D. R. Karsa, p. 86, The Royal Society of Chemistry, 1996.
9. J. W. Mandoki, U. S. Patent 4,605,762 (1986).
10. J. Milgrom, in "Plastics Recycling", Chap. 3, Hanser Publishers, New York, 1989.
11. W. J. Farrissey, in "Plastics Recycling", Chap. 10, ed. by R. J. Ehrig, Hanser, Munich, 1992.
12. H. Ulrich, A. Odinak, and B. Tucker, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 844 (1978).
13. J. Scheirs, "Polymer Recycling", Chap. 10, Wiley and Sons, New York, 1998.
14. K. Hillier, in "Chemical Aspects of Plastics Recycling", eds. by W. Hoyle and D. R. Karsa, p.127, The Royal Society of Chemistry, 1996.
15. G. Bauer, in "Recycling and Recovery of Plastics", eds. by J. Brandrup and I. M. Bittner, p. 518, Hanser Publishers, Munich, 1995.
16. H. K. Reimschuessel, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **12**, 102 (1977).
17. M. Hiram, JP 53-13636 (1978).
18. G. P. Monet, U. S. Patent 3,069,465 (1962).
19. P. Luderwald, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **3**, 343 (1982).
20. B. M. Miller, U. S. Patent 2,840, 606 (1958).
21. G. Reuschel, in "Recycling and Recovery of Plastics", eds. by J. Brandrup and I. M. Bittner, p. 512, Hanser Publishers, Munich, 1995.
22. G. W. Tindall, U. S. Patent 5,045,122 (1991).
23. J. F. Kinstle, L. D. Forshey, R. Valle, and R. R. Cambell, *Polym. Prepr.*, **32**(2), 446 (1983).