



## 초임계 유체를 이용한 가교고분자 재활용기술

구종민·유시원·백범기·조항규·이윤우\*·홍순만†

한국과학기술연구원 물질구조제어연구단

\*서울대학교 공과대학 화학생물공학부

접수일(2012년 5월 9일), 수정일(2012년 5월 16일), 게재확정일(2012년 5월 22일)

### Recycling Technology of Crosslinked-Polymers Using Supercritical Fluid

Chong-Min Koo, Si-Won Yu, Bum-Ki Baek, Hang-Kyu Cho,

Youn-Woo Lee\*, and Soon-Man Hong†

Center for Materials Architecting, Korea Institute of Science and Technology  
39-1 Hawolgok Seongbuk, Seoul 136-791, Korea

\*School of Chemical and Biological Engineering, Institute of Chemical Processes, Seoul National University,  
San56-1, Shillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Republic of Korea

(Received May 9, 2012, Revised May 16, 2012, Accepted May 22, 2012)

**요약** : 열경화성 고분자들은 불용/불용 특성으로 인하여 현재 개발된 재활용 기술의 부재로 대부분 매립 또는 소각처리 되어지고 있다. 하지만 환경오염 문제 및 자원의 재활용 측면에서 가교고분자의 재활용 기술이 크게 주목 받고 있으며 본 논문에서는 최근 주목받고 있는 초임계 공정에 의한 가교고분자 재활용 방법에 관하여 소개하고자 한다.

**ABSTRACT** : Industrial wastes of crosslinked polymers have been burned or disposed of in landfills because there is no recycling technology due to their insoluble and infusible network chain structure. However, recycling of cross-linked polymers has been taken a growing attention because of issues of environmental pollution and of resources conservation. In this paper, uprising recycling technologies of crosslinked polymers using supercritical fluid are reviewed.

**Keywords** : crosslinked-polymer, thermoset, supercritical fluid, recycle

## I. 서 론

일반 가정에서 사용되고 있는 포장 필름류 등에 대해서는 생산자 책임 재활용 제도의 시행으로 재활용 효율이 점차 개선되고 있지만 예폭시 수지, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 가교 폴리에틸렌 수지 등과 같이 폐 가교고분자의 재활용에 대해서는 일부 선진국에서만 연구 개발 및 상용화가 진행되고 있을 뿐 국내에서는 대부분 소각 또는 매립되고 있는 실정이다.<sup>1</sup>

자원화 대상 폐기물 현황 측면에서 연간 약 100만톤의 폐 가교 고분자(에폭시 수지, 페놀수지, 불포화폴리에스테르수지, 우레탄수지, 폴리이미드계 수지 등)이 발생하고 있으며 특히 그 중 재활용하기 용이한 폐 가교 폴리올레핀 수지(수가교, 화학가교, 전자선 가교 수지 등)는 절연 전선류 8만톤 (LS전선, LG화학, 한화그룹 등), 파이프류 20,000톤, 발포 쉬트류 15,000

톤, 내화학성 용기류 20,000톤 등 연간 150,000톤 이상으로 예상되고 있다.

가교 고분자는 스포츠 용품, 전기·전자 기기, 소형 선박 소재, 건축재, 가구, 사무기기, 자동차 등의 여러 산업 분야에서 큰 비중을 차지하고 있지만 가교 구조화(network)된 고분자 사슬의 불용(insoluble) 및 불용 (infusible) 특성 때문에 아직까지 적절한 재생 및 재활용 기술이 개발되지 않아 대부분 소각 또는 매립되어 환경적으로 많은 문제점들을 발생시키고 있다.<sup>2</sup>

이러한 관점에서 폐 가교 고분자에 대한 재활용 요구의 증가로 환경오염 없이 재활용할 수 있는 새로운 기술 개발이 매우 필요한 실정이며, 본 논문에서는 현재 국내외에서 진행되고 있는 가교고분자의 재활용 기술 및 연구 동향을 정리해 보고자 한다.

† Corresponding Author. E-mail: smhong@kist.re.kr

## II. 가교 고분자 재활용 관련 국내외 기술동향

### 1. 세계 기술동향

선진국은 ROHS, WEEE, ELV, 교토 의정서 등 국제 환경 규제가 강화되고 기후 변화가 심화됨에 따라 이에 대한 능동적 대응책이 논의 되고 있다. 석유자원 고갈에 따른 이산화탄소 배출 규제 강화에 대응하기 위해 저탄소 자연 순환형 폐플라스틱의 자원화/원료화 기술 개발을 미래 산업으로 적극 육성 중에 있으며, 환경오염 물질의 저감 및 제로화 기술을 추진하기 위해 Figure 1과 같이 대부분 소각 또는 매립되는 폐 가교 고분자의 응용 기술이 유기계 폐기물의 자원화 측면에서 최근 정책의 주안점이 되고 있다.<sup>3</sup> 폐 가교 고분자의 망상 구조를 분해하여, 재활용이 가능한 플라스틱으로의 자원화 및 원료화를 위한 재활용 기술 및 탈가교 반응 공정기술에 의한 기반기술, 응용/상용화 기술개발에 과감한 투자가 이루어지고 있다.<sup>46</sup>

일본 스미토모 베이크라이트사는 대량으로 폐기 되고 있는 산업/가정 폐기물 가운데 상당량을 차지하는 폐 가교 고분자(폐놀수지, 에폭시수지, 폴리이미드 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 멜라민 수지 등)의 재활용을 위해 초임계수 또는 아임계수를 반응 용매로 초임계 가수분해 및 열분해하여 재활용하는 기술을 개발 중에 있다.<sup>7,8</sup>

일본 응용과학 기술 연구소는 섬유강화 불포화 폴리에스테르계의 FRP수지를 초임계 유체를 이용하여 재활용 할 수 있는 방법을 개발 중에 있다.<sup>7</sup>

일본의 소화 전선전기와 중부전력은 최근 공동으로 초임계수에 의한 전력 케이블 피복용 실란가교 폴리에틸렌의 재활용 기술을 개발했다고 발표하였다.<sup>9</sup> 전력 케이블에 사용되는 가교 폴리에틸렌은 전기 절연 특성 유지 및 전기 저항 발열에 의한 연화, 용융을 피하기 위하여 실란가교를 하게 되며 이렇게 가교된 가교 폴리에틸렌은 가열에 의한 용융 재처리가 불가

능하여 대부분 산업 폐기물로 소각, 매립되어 왔다.

일본의 KOBE Steel과 NTT는 폐 플라스틱의 재활용을 위하여 환경친화 공정인 초임계 유체를 이용한 플라스틱 유화공정을 개발하였다고 보고하였다. NTT는 초임계 상태의 물(374 °C, 218기압)을 사용하여 플라스틱을 액화시켜 오일 또는 유용한 원료물질을 회수하는 공정을 개발하였고 KOBE steel의 경우 유사 개념의 연속식 공정을 통하여 폐 플라스틱으로부터 오일 회수를 보고하였다.<sup>10</sup>

일본 도오호꾸 전력과 미쓰비시 중공업은 폐플라스틱을 초임계수로 유화시키는 실증시험을 진행하였다. 고온 고압의 물인 초임계수를 사용하여 폐 플라스틱을 기름으로 재생하는 기술로서, 1일 약 0.5톤 처리용량의 실증플랜트를 건설하여 폐플라스틱으로부터 기름을 재생하고, 재생된 기름은 보일러 연료로서 사용할 계획이다. 실증 플랜트에서는 폐 플라스틱을 분쇄한 다음 온도 374 °C, 압력 22 MPa 이상인 초임계수와 혼합하여 처리하며, 초임계수는 기체와 액체, 두 가지 성질을 함께 가지므로 반응성이 높아 가교 고분자도 단시간에 분해할 수 있는 특징이 있으며, 지금까지 전선의 피복에 사용하고 있는 가교 고분자를 초임계수와 반응시켜, 80%이상을 기름으로 회수하는 실험에 성공하였다.

미국 알라바마의 Auburn University에서는 해중합을 통하여 단량체로의 화학적 재활용이 어려운 가교 SBR의 재활용에 초임계 유체를 적용하여 벤젠등 원료물질로 재생하는 공정을 개발하였다고 발표하였다. 이 공정은 용매 처리가 힘든 고무등에 확대 적용이 가능하고 또한 초임계 유체 상태에서 산화를 촉진하기 위하여 과산화수소를 사용하여 유화속도를 향상시켰고 유화된 재생물질은 열분해 및 산화를 통하여 생성되는 물질이 주로 얻어지며, 액상에는 benzene, toluene, ethylbenzene, styrene, phenol, acetophenone, benzaldehyde 및 benzoic산이 있으며 가스형태의 일산화탄소, 이산화탄소, 물을 추출하였다.<sup>11</sup>

### 2. 국내 기술동향

현재 국내 폐 가교 고분자는 대부분 매립 또는 소각 폐기 되고 있으며 원재료로의 재활용뿐 아니라 폐 가교 고분자의 재활용 시장에 대한 정확한 자료도 취합되지 못하고 있는 실정이다.

### 3. 재활용 기술 특허동향

폐 가교 고분자의 재활용 기술은 크게 열분해, 용매화 분해, 초임계 이용 기술로 나눌 수 있다. Figure 2는 전체 기술별 특허출원 현황을 나타내는 그래프이다. 용매화 분해 기술은 전체 104건 중 57건을 차지하여 54.8%의 점유율을 보였고, 초임계에 관한 기술은 28건을 차지하여 26.9%, 열분해 기술은 19건을 차지하여 18.3%의 점유율을 보였다.

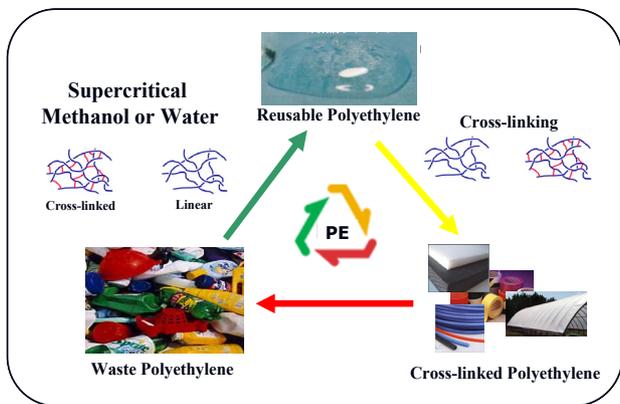


Figure 1. The graph for decrosslinking recycle process using supercritical fluid.<sup>3</sup>

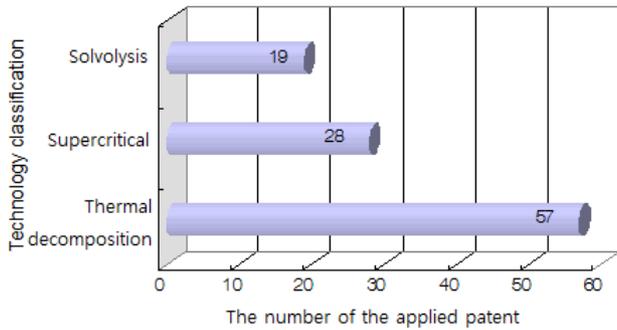


Figure 2. The number of the applied patent in each Technical clarification.<sup>12</sup>

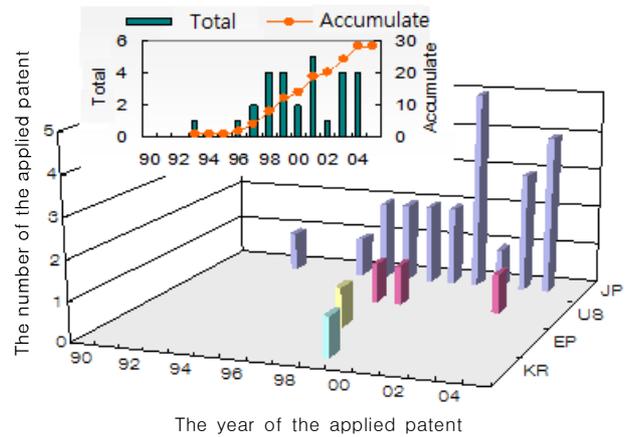


Figure 4. A trend of the applied patent according to the year.<sup>12</sup>

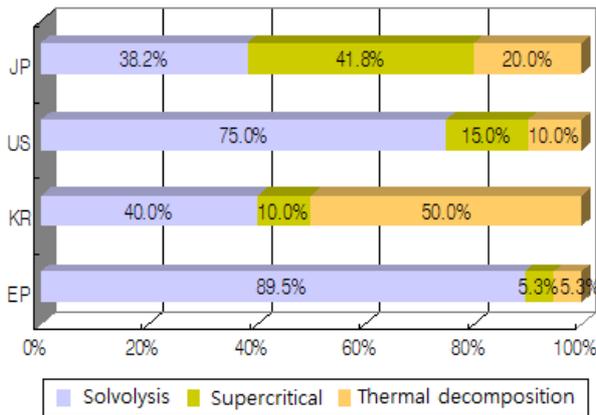


Figure 3. A share of the applied patent according to the country in each technology.<sup>12</sup>

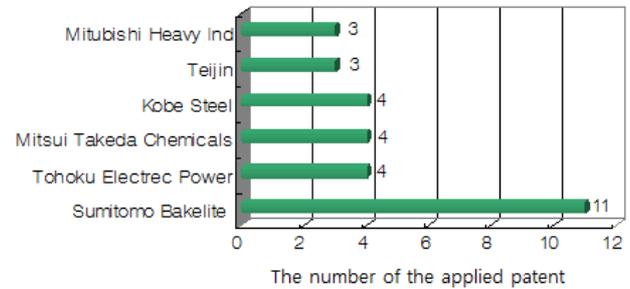


Figure 5. The number of the applied patent by an main applicants.<sup>12</sup>

Figure 3은 전체 국가별 기술별 특허출원 점유율을 나타낸 그래프이다. 일본은 초임계 상태의 용매를 이용한 기술이 23건으로 41.8%의 가장 높은 점유율을 보였고, 이와 비슷하게 용매화 분해 기술이 21건으로 38.2%, 열분해 기술이 20.0%의 점유율을 차지하였다. 미국은 용매화 분해 기술이 20건 중 15건으로 75.0%의 점유율을 차지하여 폐 가교 고분자의 화학적 재활용 기술의 대부분을 차지함을 알 수 있다. 한국은 열분해 기술이 10건 중 5건으로 50.0%의 점유율을 차지하였고, 용매화 분해 기술이 4건으로 40.0%를 차지하여 열분해와 용매화 분해 기술이 비슷한 비율로 특허가 출원되었음을 알 수 있었다. 유럽연합은 19건 중 17건이 용매화 분해 기술에 대하여 출원되어 89.5%의 매우 높은 점유율을 차지하였다.

초임계 용매를 이용한 기술에 대한 특허출원 동향을 살펴보기 위해 Figure 4에서 연도별로 전체특허 건수와 국가별 특허 건수를 그래프로 나타내어 보았다. 전체적으로 보면 1993년에 일본의 Enomoto Heiji, Tohoku Electric Power, Onoda Cement의 공동 출원으로 1건의 특허가 출원된 이후 2년 동안 특허출원이 없다가 1996년에 다시 1건의 특허가 Sumitomo Bakelite에 의해 출원된 후 증가하는 추세를 보이고 있다. 최근에는 감소

추세로 보이지만 아직 미공개된 특허들이 있기 때문인 것으로 보인다. 국가별로 특허동향을 보면 일본이 전체 28건 중 23건의 특허를 출원하여 초임계 용매를 이용한 기술에 대해서는 다른 국가에 비해 압도적으로 많은 특허를 출원하는 것을 볼 수 있다. 그 중에서 2001년에 가장 많은 5건의 특허가 여러 출원인에 의해 출원되었고, 2004년엔 4건의 특허가 Sumitomo Bakelite에 의해 출원되었다. 미국에서는 일본인 출원인에 의해 3건의 특허가, 유럽연합과 한국에도 일본인 출원인에 의해 각각 1건의 특허가 출원되었다.

초임계 용매를 이용한 기술에 대한 28건의 특허를 출원한 모든 출원인의 국적은 일본임을 알 수 있었다. 이 기술에 대해 일본이 다른 국가에 비해 많은 연구가 이루어지고 또 특허출원도 많이 하는 것을 알 수 있다. Figure 5를 보면 Sumitomo Bakelite가 가장 많은 11건의 특허를 출원하였고, Tohoku Electric Power, Mitsui Takeda Chemicals, Kobe Steel이 같은 4건의 특허를 출원하였다. 그리고 Teijin과 Mitsubishi Heavy가 3건의 특허를 출원하였다.<sup>12</sup>

### III. 초임계 유체 기술의 개요

#### 1. 초임계 유체

초임계 유체란 임계점 이상의 온도와 압력 조건을 갖는 상태에 있는 물질로 정의되며, 기체의 확산성과 액체의 용해성 등의 특성을 동시에 갖는다. Figure 6의 유체의 상평형도에서 임계점(critical point)은 물질이 액체 또는 기체 상(phase)으로 평형(equilibrium)을 이루며 존재할 수 있는 한계점을 의미한다. 이러한 임계점 이상의 상태를 초임계 상태(supercritical state)라고 하며 Figure 7과 같이 초임계유체의 액체의 고밀도, 고용해력 장점과 기체의 고확산도 장점을 동시에 가진다. 특히 초임계 유체는 기체, 액체, 고체간의 특성 중 밀도가 기체와 액체의 중간적인 성질을 가지고 있어 분자이동도와 분자간 결합력이 우수하다.<sup>13</sup>

초임계유체는 열, 물질이동이 빠르고, 저점도, 고확산계수로 인한 미세공으로의 빠른 침투성 등과 같은 초임계유체의 장점을 가지고 있으며, 기존의 반응 및 분해, 추출, 증류, 결정화, 세정, 건조 등의 공정에서의 저효율, 저품질, 저속, 환경에의 악영향 등과 같은 기술적 어려움을 해결할 수 있는 새로운 혁신기술로서 주목받고 있다.<sup>4</sup>

#### 2. 초임계 유체 기술의 분류

Table 1과 같이 초임계 유체 기술은 크게 분리(separation) 기술, 반응(reaction) 기술, 재료(materials) 기술 등 3가지로 분류된다.

분리/정제기술에서는 Extraction, Cleaning, Fractionation, Drying 등이 포함된다. 초임계 유체 기술로 가장 먼저 상업화된 공정은 초임계 상태의 이산화탄소를 용매로 사용하여 커피 원두로부터 카페인을 제거하는 공정이다. 초임계 상태의 이산화탄소는 카페인과 같이 낮은 분자량을 갖는 비극성 물질을 잘 용해하지만 커피 향과 관계있는 극성의 Carbohydrates 또는 Peptides 등은 제한적으로 용해되기 때문에 향을 그대로 커피에 남겨두고 카페인을 제거할 수 있게 한다.

반응기술에는 초임계 유체가 반응 용매 또는 반응물로 사용된다. Supercritical water oxidation에서는 물을 초임계 상태로 하여 반응 용매로서 사용하지만 초임계 Supercritical hydration 또는 Supercritical hydrolysis에서는 반응 용매와 더불어 반응물로서 작용한다. 최근에 미국에서 산업화된 불소고분자의 제조 공정에서는 이산화탄소가 용매로 상용된다. 초임계 상태의 이산화탄소나 프로판에서 수소화 반응도 각광을 받는 분야 중 하나이다.

재료 분야에서는 단백질, 고분자, 약물, 금속산화물, 화약, 염료 등의 나노입자 제조, 염색, 도금, aerosol제조, 발포품, dry CMP, 반도체 공정 등이 포함된다. 입자를 제조하는 분야에서

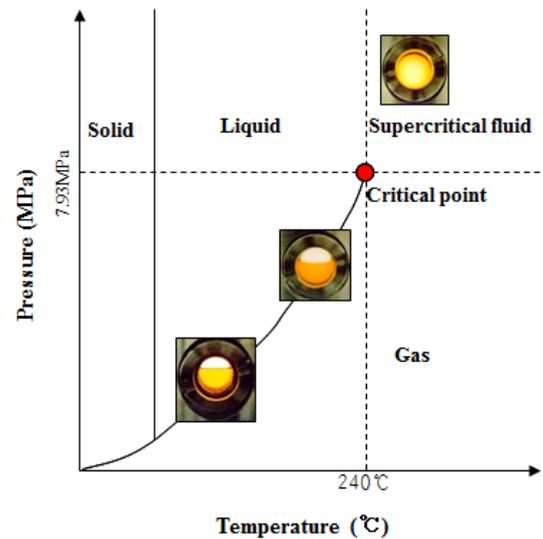


Figure 6. Phase diagram of supercritical fluid.<sup>13</sup>

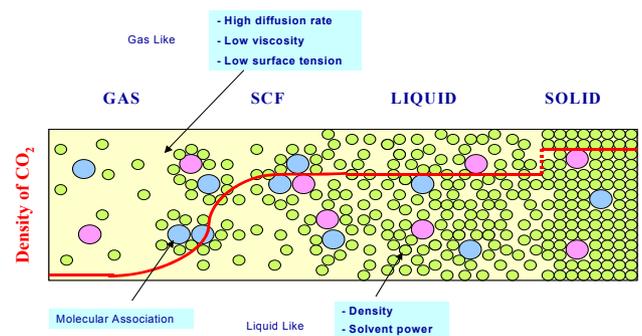


Figure 7. Molecular association in supercritical CO<sub>2</sub>.<sup>13</sup>

는 초임계 유체가 용매로 상용되는 RESS(Rapid Expansion of Supercritical Solution), 반응매(anti-solvent)로 사용되는 GAS(Gas Antisolvent), ASES(Aerosol Solvent Extraction System), SEDS (Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids), PGSS (Particles from Gas-Saturated Solutions), DELOS(Depressurization of Expanded Liquid Organic Solution) 등과 금속산화물을 제조하는 RPSS(Reactive Precipitation in Supercritical Solution) 등이 있다. 나노 구조체를 제조하는 공정에서는 PP등과 같은 고분자를 iso-butane과 같은 화합물을 발포용매로 사용하며, 최근 반도체 공정에서는 포토레지스트를 제거하는 공정을 dry processing으로 대체 하려는 연구가 활발하다.<sup>14</sup>

### IV. 초임계 유체를 이용한 폐플라스틱의 재활용

#### 1. 폴리스티렌(Polystyrene)의 재활용

초임계수 중에서 부가중합 폴리머를 분해하면 올리고머 혼

**Table 1. The sort of supercritical fluid process technique**

The group of technology (major classification) : Supercritical fluid process			
Major classification	Large classification	Medium classification	Small classification
Supercritical fluid process	Supercritical separation process	Supercritical extraction	Natural substances extraction
			Medicine and medical supplies extraction
			Charcoal recycle
			Functional food process
			Binder removal from powder injection molding process
			Collection of fibrous metal from Swarf
		Supercritical fraction	Desolventizing process from high boiling point compound
			Supercritical chromatography
			Fraction of EPA and DHA
			Deterpenation process from fragrance
	Supercritical reaction process	Supercritical synthesis/reaction	Dehexanized process from cooking oil
			Helium manufacturing
			Polymerization of polymers
			Partial oxidation reaction
			Hydro reaction/Hydrodesulfurization
			Hydration reaction
	Supercritical material process	Supercritical particle manufacturing	Minuscule particle of biodegradable polymer for DDS
			Paint, Coating, Minuscule particle for ink
			Minuscule particle of inorganic oxide material
			Fine powder of antinumor agent, protein, insulin
		Supercritical material/ Polymer process	Foaming process
			Manufacturing of composite materials
			Manufacturing of aerosol
			Recycling of wasted thermosetting resin
		Supercritical eco process	Supercritical plating process
			Supercritical dyeing process
			Supercritical dry processing
			Supercritical dry cleaning
		Supercritical environment/ Energy process	Wastewater treatment using supercritical water
			Degradation of polymer waste
Decontamination process of radiation active waste			
Manufacturing process of bio-diesel			

합물, 즉 오일이 얻어진다. 그러나 폴리스틸렌은 통상의 기체 상태 중에서 열분해해도 스티렌 모노머로 회수 될수 있고 회수율도 75%로 상당히 높다는 사실이 알려져 있다. 초임계수 중에서 분해하면 90% 이상의 선택율로 모노머를 회수할 수 있다는 사실이 확인되었다. 반응시간이 길어지고 물 충전율 ( $\rho w$ )이 높아질수록 수율이 증가하고 반응시간이 짧을수록,

또는 물 충전율이 높을수록 스티렌 모노머의 선택율은 높아진다. 이는 물 밀도의 증대에 의해 초임계수의 유전율이 커져서 부생성물을 생성하는 라디칼 반응을 억제했기 때문일 것이다. 따라서 비교적 단시간에 물 충전율을 높임으로써 스티렌 모노머의 수율을 증대시킬 수 있다는 사실을 알 수 있다. 반응시간이 짧을수록 생성된 총 모노머 성분 중에서 스티렌 모노머의

비율이 높아지는데, 한편 총 모노머의 수율이 낮으므로 스티렌의 생성량은 적어진다.<sup>15</sup>

## 2. 섬유강화 플라스틱의 재활용

유리 섬유 강화 플라스틱 (일반적으로 FRP라고 하는 경우에는 이것을 가리키지만, 탄소섬유 강화 플라스틱(CFRP)과 특히 구별할 때에는 GFRP라고 표기한다)은 주재료로 폴리스티렌과 불포화 폴리에스테르를 가교시킨 열경화성 수지와 유리섬유로 이루어진 플라스틱 복합재료로서, 가볍고 내식성과 내수성 등이 우수하기 때문에 소형 선박 등을 중심으로 대량 사용되고 있다. 그러나 FRP는 대량의 유리성분을 포함하고 있으므로 파쇄나 연소가 곤란하여 플라스틱 중에서도 처리가 매우 곤란한 물질로서 폐 FRP 처리가 큰 사회문제로 되고 있다. 초임계 수를 이용해 FRP를 분해하고 유화와 유리섬유를 동시에 회수하는 방법에서는 분해온도 603 K 및 653 K에서 물 충전율을 0.5로 하여 FRP 분해를 실시했을 때 603 K인 비초임계 조건에서는 분해율이 시간과 함께 완만하게 증대하는데 반해 초임계 수 상태의 653 K에서는 5분 동안 거의 완전하게 분해된다. 또한 물 충전율이 높을수록 유화가 진행되어 유분의 수율이 증대됨과 동시에 가용분의 착색도 적고 Char화가 억제되는 것을 알 수 있다. 회수하여 세정한 고체성분에는 유기성분이 포함되어 있지 않고 유리섬유만 있어 형상, 표면상태 모두 원래 유리섬유와의 차이가 관찰되지 않는다.<sup>16,17</sup>

한편, 폐놀 수지를 사용한 탄소섬유 강화 플라스틱은 유리섬유 강화 플라스틱에 비해 더욱 분해하기 어렵고 지금까지 분해 공정을 거쳐 탄소섬유를 회수한 예는 없다. 더군다나 탄소섬유는 유리 섬유에 비해 부가가치가 높기 때문에 회수하는 가치가 높다. 폐놀 수지의 경우 초임계수 단독으로는 20% 이하의 낮은 분해율 밖에 얻을 수 없었지만, 같은 온도 조건에서 알칼리 NaOH 또는 KOH를 첨가하면 65%까지 분해율이 증가하였다. 더욱이 에탄올을 더한 초임계수+에탄올 혼합계 알칼리 용액을 이용하면 분해율 93.3%의 높은 값을 얻을 수 있다.<sup>18</sup>

## 3. 다층 플라스틱 필름의 재활용

포장용 등으로 사용되는 플라스틱 다층필름은 여러 종류의 플라스틱이 쌓인 구조를 이루고 있기 때문에, 현재로서는 그대로 태우거나 고형연료로 사용하거나 일단 분쇄-용융하여 외관에 그다지 신경을 쓰지 않아도 되는 테두리나 말뚝 등에 재이용된다. 다층 필름은 나일론-6을 중심에 두고 양면이 폴리에틸렌으로 겹쳐진 구조를 하고 있기 때문에 산소가스 저지율이 높고 튼튼해 식품용 포장재료 등으로 많이 사용되고 있다. 603 K 전후의 아임계수에 의해 가수분해하면 나일론-6은 모노머의  $\epsilon$ -Caprolactam까지 분해되며, 수중에 용출된 폴리에틸렌과 완전히 나뉘어진다.

한편 폴리에틸렌은 가열에 의해 일단 용융되는데, 실험종료 후 실온으로 되돌아가면 고순도의 고체 폴리에틸렌으로 거의 완전하게 회수가 가능하다. 종래의 나일론-6 분해에서는 반응을 촉진하기 위한 산촉매 첨가가 반드시 필요했는데, 573 K 부근의 물은 실온상태인 물에 비해 수소 이온과 수산 이온으로 어느 정도 해리되어 있어 물자체가 산촉매로 작용하여 반응을 가속시킨다. 그 결과 촉매가 필요하지 않으며 탄소질인 Char가 생성되지 않는 간단한 분해 프로세스를 실현할 수 있다. 반응시간 30분 동안 다층 필름 가수분해의 생성물 수율의 603 K에서 약 95%를 나타내었으며, 더욱이 온도를 높여도 거의 변화하지 않았다.

한편 폴리에틸렌의 수율은 553 K~623 K의 폭 넓은 영역에서 약 97%로 일정했다. 또한 생성된 폴리에틸렌중에는 나일론-6에서 유래되었으며 질소원자가 전혀 포함되어 있지 않은 거의 순수한 폴리에틸렌이 생성되었다. 다층 필름을 구성하는 각 층은 폴리에틸렌계의 접착제로 강력하게 붙어 있어 기계적으로는 이를 떼어내는 것이 불가능하다. 또한 단시간에 접착제를 녹이는 용제도 없으므로 화학적 처리에 의해 각층을 나누는 것도 무리이다. 지금까지 실시되어 오거나 검토 중인 다층 필름의 처리법으로는 ① 순수 소각, ② 고형연료화, ③ 분쇄 후 용융성형, ④ 기타 플라스틱을 첨가-혼련한 재생품화 등의 방법이 있다. 이 가운데서 ①~③은 폐플라스틱의 일반 처리기술이며 ④만이 다층필름 특유의 재자원화 기술이라고 할 수 있다. ①과 ②의 경우에는 원료와 자원으로 재이용이 불가능함과 동시에 소각시에 대기오염 (예를 들어 나일론에서 NOx 발생) 등의 환경문제가 발생할 수 있다. 또한 ③과 ④의 방법에서는 재생품의 품질이 나쁘기 때문에 사용 용도가 제한된다는 문제가 있다.

이에 반해 초임계수를 활용한 재활용 기술은 다층 필름을 각 구성 성분 (혹은 그 원료인 모노머)으로 분별-회수함으로써 새로운 플라스틱 원료로서 재이용이 가능하다. 또한 분해할 때에는 촉매가 불필요하고 Char가 생성되지 않는다는 점, 분해 후의 각 성분의 분별회수가 간단( $\epsilon$ -Caprolactam은 수중에 용해되고 폴리에틸렌은 고체)하다는 장점이 있다.<sup>19,20</sup>

## 4. 폴리우레탄의 재활용

폴리우레탄은 디이소시아네이트와 폴리에스테르 폴리올, 폴리올 폴리올 등과의 반응에 의해 제조된다. 그 용도는 자동차의 범퍼나 시트, 냉장고의 단열재, 접착제 등 매우 다양하며 현재 상업화되고 있는 폴리우레탄의 모노머화 기술은 글리콜 분해에 의해 폴리올을 회수하는 방법이다. 그러나 폴리우레탄을 모두 폴리올로서 재이용하는 것은 원료의 공급 밸런스로부터 이상적인 것이 아니며 반응 시간이 수 시간 정도로 길고 촉매를 필요로 하기 때문에 반드시 최적인 재생 프로세스라고는 할 수 없다.

또, 그 외에는, 아민 분해법이나 알칼리 가수분해법이 있지만, 공정의 복잡하나 경제성에 문제가 있어 아직도 실용화되어 있지 않다. 따라서, 폴리우레탄을 원료인 디이소시아네이트와 폴리올로 모노머화 시키는 기술의 개발이 기대되고 있다.<sup>21</sup>

V. 초임계 유체를 이용한 가교 폴리에틸렌 재활용

초임계수 및 초임계 메탄올 등은 임계점(물 374 °C, 21.8 MPa, 메탄올 239 °C, 7.93 MPa) 이상의 고온·고압 상태에서 폐 가교폴리에틸렌의 화학 분해경향이 있기 때문에, 재활용 기술로 연구되고 있다.

1. 가교 폴리에틸렌(XLPE)

전력선과 통신선의 절연재료로 주로 쓰이는 폴리올레핀 계열의 저밀도 폴리에틸렌(Low Density Poly-Ethylene : LDPE)은 열가소성 수지로서 절연성, 내전압성, 내약품성, 내수·내습성, 유전특성, 기계적 특성, 가공성, 경제성 등의 우수한 특성을 갖고 있으나, 용융점(110~115 °C) 및 연화점(80~90 °C)이 낮기 때문에 70 °C 이상 올라가는 고압 케이블에 사용하기 곤란하다. 이러한 열적 불안정성은 가교화 공정을 통하여 수지를 가교시킴으로써 개선이 가능하다. 가교 폴리에틸렌(XLPE)은 가교 반응에 의해 3차원적 망상 그물구조를 형성함으로써 기계적 성질, 열적 성질등을 개선 시킬 수 있다.

가교 폴리에틸렌(XLPE)은 열경화성 수지로서 내열성, 내후성 뿐만 아니라 대부분의 경우에 있어서 열가소성 수지가 갖는 물성보다 우수한 물성을 갖는다. 그 내용을 나열하면, 인장강도, 열안정성, 열저항성, 충격강도, 굴곡강도, 용체 저항성, 저온특성, 경도 및 강도가 있다.

이밖에도 폴리에틸렌의 종류에는 HDPE (High Density Poly-Ethylene : 고밀도 폴리에틸렌), LLDPE(Linear Low Density Poly-Ethylene : 선형 저밀도 폴리에틸렌)등이 있으며, 특히 LLDPE의 경우에는 가격이 저렴한 이점이 있어 6000 volt 이하의 중저전압용 절연전선에 많이 쓰이고 있다.<sup>22,23</sup>

2. 폴리에틸렌 가교법

Table 2와 같이 폴리에틸렌 가교법에는 화학가교법과 전자선 가교법이 있다. 화학가교는 유기과산화물 가교와 실란가교로 분류된다. 유기과산화물 가교는 유기과산화물(DCP)이 함유된 폴리에틸렌을 고온의 가류관을 통과시켜 가교시키는 방법이며, 실란가교는 유기실란(VTMS)이 함유된 폴리에틸렌을 이용하여 특수 압출기로 압출 후 열수(온수)로 가교반응을 유도해 가교시키는 방법이다. 전자선 가교는 필라멘트로부터 방출된 열전자를 가속시켜 인취콘베어의 전선상에 조사시켜 상온에서 별도의 처리없이 간단히 가교시키는 방법이다.<sup>24</sup>

3. 회분식 초임계 유체 공정

Figure 8과 같이 가교 폴리에틸렌의 탈가교 반응 실험을 위해 스테인리스 스틸(SUS316)로 제작된 회분식 반응기(500 ml)가 사용되며, 가교 폴리에틸렌을 이용하여 반응 매체로 메탄올(임계점; 240 °C, 7.93 MPa)을 넣고 일정 온도, 일정 압력에서 반응시킨다. 고압 용기의 가열에는 Heating Jacket을 이용하여 온도를 상승시켜 초임계 메탄올 유체에서 반응 시키며 일정 온도, 일정 압력에서 반응을 진행 시킨다. 반응 시간은 반응기 내부의 온도가 목표 온도에 도달한 후부터 냉각이 시작될 때까지로 정의한다.



Figure 8. The batch type of supercritical reactor.

Table 2. The crosslinking methods of polymer

Chemical crosslinking	Peroxide Crosslinking	The crosslinking method for insulation cable using Dicumyl Peroxide(DCP)-contained polymer(rubber, XLPE) that passed high temperature of autoclave
	Silane Crosslinking	The crosslinking method for insulation texture using organosilane(VTMS)-contained XLPE that utilized hot water after extruding by a special extruder
Electrocurtain	Radiation Crosslinking	The crosslinking method without any treatments at room temperature that radiates on take-off conveyor cable by accelerating of thermion irradiated from filament

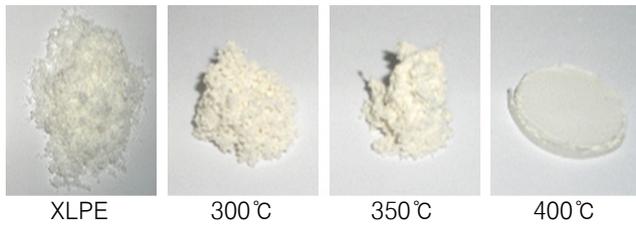


Figure 9. The appearance according to reaction temperature.

초임계 메탄올처리를 한 후 얻어진 탈가교체의 반응온도에 따른 외관 형상을 Figure 9에 나타내었다. 저온에서 반응 후 얻어진 생성물은 탈가교가 충분히 진행되지 않고 초기 투입된 가교체 분쇄품들이 서로 엉겨져 있는 형상을 보이는 반면, 고온에서 반응시킨 생성물은 탈가교화가 완전히 진행되어 초기 투입된 분말들이 서로 융착되어 있는 원형의 동전 형상을 하고 있음을 알 수 있다.<sup>22-26</sup>

4. 연속식 초임계 유체 공정

Figure 10은 압출기형 연속식 초임계 탈가교 장치를 나타낸다. 연속식 탈가교화 반응을 하기 위해 압출기 형태의 연속식 초임계 실험 장치가 요구되며 특수한 다단계의 Single screw 또는 Twin screw 형태의 압출기가 사용된다.

일반적으로 고압 액체 주입 펌프를 이용하여 고온 고압에서 초임계 반응 매체를 압출기 내로 주입할 수 있고, 가교 폴리에틸렌을 반응 매체로 물 또는 메탄올을 주입 시킨다. 반응기 내부의 온도를 확인하기 위해 Thermocouple을 직접 반응기내에 삽입 시키고, 압력 확인을 위해 반응기내에 압력계를 달아 고압 용기내의 압력을 측정 한다. 고온, 고압에서 탈가교화 반응시 생성되는 가스는 Vent 부분을 설치하여 회수하여 처리 한다. 탈가교화 반응 후 토출부로 나오는 시료를 냉각시켜 펠렛 형태로 채취 한다.<sup>24,27</sup>



Figure 10. The continuous supercritical fluid extruder.

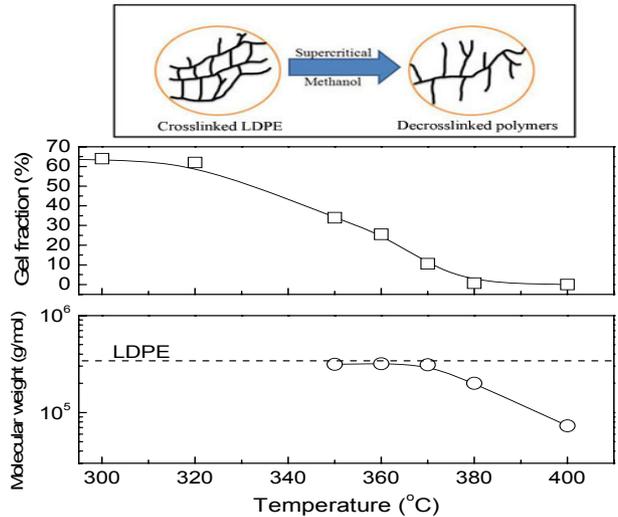


Figure 11. The molecular weight and gel content of decrosslinked polymer at various temperature.

5. 가교 고분자의 탈가교화

Figure 11은 여러 온도에서 초임계 메탄올로 탈가교한 탈가교 폴리에틸렌의 가교도와 분자량을 보여준다. 반응온도는 350 °C~400 °C까지 다양하게 측정하였다. 반응온도조건은 메탄올의 임계온도인 240 °C 7.93 MPa를 훨씬 넘는 온도였다. 초기 가교폴리에틸렌의 가교도는 65%였고 반응온도 320 °C까지 가교도를 60%이 유지된다. 이후 360 °C 정도에서 가교도가 급격하게 감소하였고, 380 °C에서는 더 이상 가교도는 관측되지 않았다.

저온 영역에서 탈가교된 고분자의 분자량은 가교전 폴리에틸렌수지의 분자량과 유사한 특성을 보이는 반면 고온 영역에서 탈가교된 고분자의 분자량은 반응온도가 증가함에 따라 감소하는 특성을 보인다. 이러한 결과는 탈가교화 반응이 가교점에서 선택적으로 열분해되어 탈가교화가 일어나게 되어 가교 이전의 분자량과 유사한 분자량의 탈가교체가 얻어진다고 보여지며 탈 가교화 반응이 너무 높으며 열분해가 가교점 이외에 체인에서도 비선택적으로 일어나 낮은 분자량의 탈가교체가 얻어지는 것으로 해석된다.<sup>28-32</sup>

VI. 맺 음 말

초임계 유체 공정을 이용한 폐가교고분자의 재활용기술은 기존 가교고분자의 재활용기술 부재 문제를 해결할 수 있는 혁신적인 기술이며 가교고분자의 재활용 기술은 고유가시대 주목받고 있는 에너지의 자원화 기술이며 동시에 환경오염 문제를 크게 해결할 수 있는 미래 환경 산업 기술로 성장할 수 있을 것으로 기대된다.

## 감사의 글

본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐금속유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다. (과제번호: 11-D24-OD)

## 참고 문헌

1. "Act on the Promotion of Saving and Recycling of Resources", Korea Environmental Law, Act No. 8611 (2007).
2. S. M. Hong, H. K. Cho, C. M. Koo, J. H. Lee, W. Y. Park, H. S. Lee, and Y. W. Lee, "Decrosslinking of Crosslinked Polyethylene Using Supercritical Methanol", *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 63 (2008).
3. S. M. Hong and Y. W. Lee, "Development of Recycling Technology for Thermosetting Plastic Waste using Supercritical Fluid", A Research Paper for Resource Recycling R&D Program (2010).
4. P. G. Debenedetti, J. W. Tom, X. Kwauk, and S. D. Yeo, "Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS) : Fundamentals and Applications", *Fluid Phase Equilib.*, **82**, 311 (1993).
5. S. Hayashi, K. Nomaguchi, T. Okusawa, O. Yokomizo, Y. Ishigaki, and H. Ishimaru. "Feasibility investigation on a dual waste-plastics recycling system concept", *J. Mater Cycles Waste Manag.*, **2**, 57 (2000).
6. H. Tagaya, Y. Shibasaki, C. Kato, J. I. Kadokawa, and B. Hatano, "Decomposition reactions of epoxy resin and polyetheretherketone resin in sub- and supercritical water", *J. Mater Cycles Waste Manag.*, **6**, 1 (2004).
7. T. Goto and T. Yamazaki, "Recycling of Silane Cross-linked Polyethylene for Insulation of Cables using Supercritical Alcohol", *Hitachi Cable Review*, **23** (2004).
8. C. Bozoglu, T. Karayildirim, and J. Yanik, "Utilization of Products Obtained from Copyrolysis of Oil Shale and Plastic", *Oil Shale*, **26**, 475 (2009).
9. Y. K. Park, N. H. James, C. W. Curtis, and C. B. Roberts, "Depolymerization of Styrene-Butadiene Copolymer in Near-Critical and Supercritical Water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 756 (2001)
10. S. M. Hong, K. S. Kang, H. J. Han, and B. G. Cho, "Trend on the Recycling Technologies for the Used Thermosetting Resin by the Patent Analysis", A Technical Report collaborated with KIST and Siontech Co., Ltd., Unpublished (2008).
11. Phosentech, "Definition and Application of Supercritical Fluid", Web Site, [http://www.phosentech.com/technical/technical\\_01.htm](http://www.phosentech.com/technical/technical_01.htm), Open Resource.
12. E. L. V. Goetheer, M. A. G. Vorstman, and J. T. F. Keurentjes, "Opportunities for Process Intensification Using Reverse Micelles in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide", *Chem. Eng. Sci.* **54**, 1589 (1999).
13. P. G. Jessop and W. Leitner, "Chemical Synthesis Using Supercritical Fluid", Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1993).
14. H. Inomata and K. Arai, "Current status and Future prospects of Supercritical Fluid Technology", *Kr. Chem. Tech.*, **3**, 28 (2000).
15. M. Goto, M. Sasaki, and T. Hirose, "Reactions of polymers in supercritical fluids for chemical recycling of waste plastics", *J. Mater Sci.*, **41**, 1509 (2006)
16. A. Kamimura, "Effective Depolymerization Waste FRPs by Treatment with DMAP and Supercritical Alcohol", *Chemistry Letters*, **35**, 6 (2006)
17. A. Kamimura, "Formation of recycled plastics from depolymerized monomers derived from waste fiber-reinforced plastics", *J. Mater Cycles Waste Manag.*, **11**, 38 (2009)
18. J. Ozaki, S. K. I. Djaja, and A. Oya, "Chemical Recycling of Phenol Resin by Supercritical Methanol", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 245 (2000).
19. Z. Tartakowski, "Recycling of packaging multilayer films: New materials for technical products", *Resources, Conservation and Recycling*, **55**, 167 (2010).
20. V. Rajesh, "Supercritical extraction with carbon dioxide and ethylene of poly(vinyl butyral) and dioctyl phthalate from multilayer ceramic capacitors", *J. Supercritical Fluids*, **23**, 153 (2002).
21. M. Goto, "Supercritical Water Process for the Chemical Recycling of Waste Plastics", *AIP Conf. Proc.*, **169**, 1251 (2010).
22. H. K. Cho, S. M. Hong, K. Y. Baek, H. S. Lee, Y. W. Lee, and C. M. Koo, "Physical and Rheological Properties of Thermoplasticized Crosslinked-Polyethylene Foam in Supercritical Methanol", *Macromol. Res.*, **17**, 950 (2009).
23. G. C. Hwang, K. H. Kim, S. Y. Bae, S. C. Yi, and H. Kumazawa, "Degradation of High Density Polyethylene, Polypropylene and Their Mixtures in Supercritical Acetone" *Kr. J. Chem. Eng.*, **18**, 396 (2001).
24. Y. J. Kwon, "Study on the Physical properties of Thermoplasticized Crosslinked Polyethylene Composites in Supercritical Methanol", Thesis for the degree of Master, Korea Univ., 8 (2011).
25. Y. J. Kwon, W. Y. Park, S. M. Hong, and C. M. Koo, "Foaming of Recycled Crosslinked Polyethylenes via Supercritical Decrosslinking Reaction", *J. Appl. Polym. Sci.*, In Print.
26. H. K. Cho, S. M. Hong, and C. M. Koo, "Crystallization and the Mechanical and Rheological Properties of Decrosslinked-Crosslinked- High-Density Polyethylenes Using a Supercritical Fluid", *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 2090 (2011).
27. M. B. King, "Extraction of Natural Products Using near-crit-

- ical Solvents”, Blackie Academic & Professional (1993).
28. Y. J. Kwon, D. K. Kim, W. N. Kim, B. G. Cho, S. M. Hong, and C. M. Koo, “Optimum Compatibilization for the Non-flammability of Thermoplasticized Crosslinked Polyethylene/Metal Hydroxides Composites with a Compatibilizer”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 2814 (2012).
  29. Y. J. Kwon, S. M. Hong, and C. M. Koo, “Viscoelastic Properties of Decrosslinked Irradiation-Crosslinked Polyethylenes in Supercritical Methanol”, *J. Polym. Sci.*, **48**, 1265 (2010).
  30. H. S. Lee, J. H. Jeong, H. K. Cho, C. M. Koo, S. M. Hong, H. Kim, and Y. W. Lee, “A Kinetic Study of the Decrosslinking of Crosslinked Polyethylene in Supercritical Methanol”, *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 2084 (2008).
  31. S. M. Hong and J. Economy, “Effect of annealing on the physical properties of biaxially oriented liquid crystalline copolyester films”, *Macromolecules*, **28**, 6481 (1995).
  32. J. R. Lee, D. G. Lee, S. M. Hong, and H. J. Kang, “Enhancement of Physical Properties in Partially Crosslinked Waste High Density Polyethylene”, *Polymer (Korea)*, **31**, 25 (2007).