

고분자의 화학적 분해와 재활용

이 대 수

1. 서 론

플라스틱, 고무, 섬유 등의 소재로 널리 이용되고 있는 고분자는 분자량이 수만에서 수십만에 이르고, 조건에 따라 다양한 분해 반응을 보인다. 예를 들면 용융 가공시에는 고온에서 산소에 의한 산화반응 또는 미량 수분에 의한 가수분해 반응으로 부분적인 사슬의 절단이 일어나고 물성의 열화를 초래하므로 산화방지제 및 열안정제를 첨가한다.¹ 최근 환경 친화성이 강조되어 개발되고 있는 생분해성 또는 광분해성 고분자들은 미생물이나 빛에 의하여 분해될 수 있도록 설계되어 있다. 이러한 고분자들의 분해 반응은 모두 화학적 변화를 수반하며, 이들에 대한 연구는 그 중요성이 증가하고 있다.²

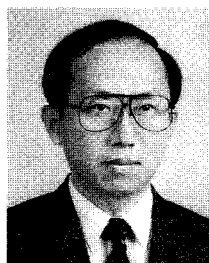
고분자의 재활용은 쓰레기 처리 및 환경오염 문제의 해결을 위하여 활성화되고 있다. 고분자의 재활용 방안 가운데 물리적인 방법으로는 재사용 또는 고분자 블렌드 및 복합재료의 제조에 이용하는 것이고, 화학적 방법으로는 고분자를 분해시키는 것으로 열분해 또는 화학 약품을 통한 분해를 포함한다.³ 재활용 기술은 고분자 재료의 종류와 폐기물 형태에 따라 다를 수 밖에 없다. 본 고에서는 고분자의 화학적 재활용 방안으로 화학약품을 첨가하여 고분자를 분해시키는 기술을 고찰하였다. 이러한 화학적 분해에 대한 연구는 제조 공정에서 발생하는 스크랩으로부터 단량체를 회수하여 재사용하는 목적으로 출발하였으나, 최근에는 쓰레기 재활용과 환경오염 문제 해결 차원으로 확대되었다. 고분자의 화학적 분해반응은 반응성을 보이는 작용기를 가진 고분자들만이 가능하므로, 화학적 분해기술의 적용이 가능한 고분자를 중심으로 살펴보았다.

2. 폴리에틸렌테레프탈레이트의 화학적 분해

각종 필름 및 시트와 음료 용기로 이용되는 폴리에틸렌테레프탈레이트 (poly(ethylene terephthalate) : PET) 수지는 비교적 분리수거가 용이한 편이며, 화학적 분해를 통한 재활용 기술이 다양하게 발전되었다. PET는 글리콜, 알콜, 물 등으로 비교적 용이하게 분해된다. 분자량이 낮은 에스테르와 반응시켜도 저분자량의 분해물이 얻어진다. 주요 PET 수지 제조업체에서 채용하는 화학적 분해반응은 Scheme 1과 같이 글리콜리시스, 메탄올리시스, 가수분해 등으로 구분이 가능하다.⁴

2.1 글리콜리시스

에틸렌글리콜 (ethylene glycol : EG)과 같은 글리콜을 이용한 PET의 글리콜리시스를 통한 해중합은 이미 산업적으로 이용되고 있다. 글리콜리시스 반응속도는 온도와 PET/글리콜 비율에 따라 달라진다. 글리콜리시스는 글리콜의 비점 이상에서도 반응속도가 빠르지 않으므로 에스테르 교환반응의 촉매로 사용되는 망간, 마그네슘, 아연 등의 염을 촉매로 사용하며, 반응온도는 220 ℃ 정도로 한다.⁵ EG를 이용한 글리콜리시스의 주 생성물은 올리고머를 일부 포함하는 bis(hydroxy ethyl)tereph-

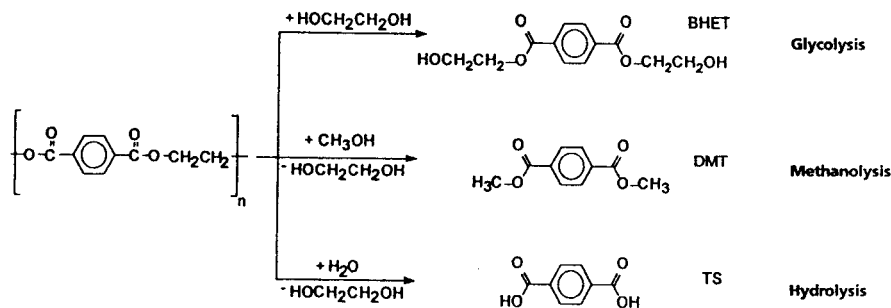


이대수

1977 서울대학교 화학교육과(B.S)
1986 미국 폴리테크닉대학교 고분자 공학과(Ph.D)
1985~한남화학(주) 기술연구소,
1989 책임연구원
1989~전북대학교 화학공학부 부교수
현재

Chemical Decomposition and Recycling of Polymers

전북대학교 화학공학부(Dai Soo Lee, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea)



Scheme 1. Chemical decomposition reaction of PET.

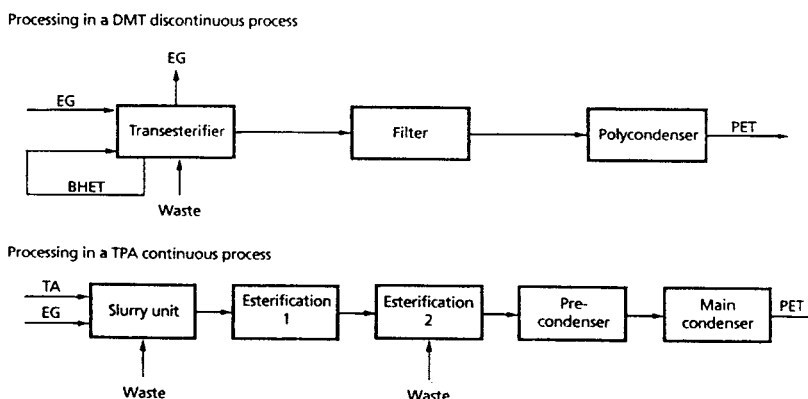


그림 1. Glycolysis of PET in the polymerization of PET.

thalate (BHET)이며 분별 증류에 의한 분리는 곤란하다. Fig. 1에는 글리콜리시스 생성물을 새로운 PET 제조 공정에 이용하는 예를 나타내었다.

PET 제조 공정에서 글리콜리시스 생성물의 첨가량을 높이면 얻어지는 PET의 산가는 약간 높아지는 경향을 보인다.⁴ 한편, 글리콜리시스 생성물은 불포화폴리에스테르 수지 및 경질 폴리우레탄 폼의 제조에 이용되는 폴리올의 제조에도 이용되고 있다.^{6,7} Kim 등의 보고에 의하면 글리콜리시스 생성물로 제조한 불포화폴리에스테르는 일반 불포화폴리에스테르와 유사한 경화 특성을 보이며, 내열성은 보다 우수하게 조절할 수 있다.^{8,9} PET의 글리콜리시스 생성물로 제조한 불포화폴리에스테르 수지는 섬유보강 플라스틱은 물론 폴리머 콘크리트 제조에 이용될 수 있다. 한편, 글리콜리시스 생성물로부터 제조된 폴리올을 폴리우레탄 폼의 제조에 혼합 사용하면 경제성 측면에서 유리한 것은 물론 자소성 (self-extinguishing property)을 부여하는 데 유리하다.¹⁰

2.2 메탄올리시스

PET를 200 °C, 2 MPa에서 촉매의 존재하에 과량의 메탄올과 반응시키면 해중합을 통하여 1시간 이내에 dimethyl terephthalate (DMT)와 EG를 생성하며, 수율은 80% 이상이다.¹¹ 메탄올리시스 촉매의 활성을 유지하

기 위하여 계의 수분 함량이 일정 수준 이하로 조절되어야 한다. Fig. 2에는 PET의 메탄올리시스 공정을 나타내었다. 메탄올리시스 공정은 원료들의 오염에 크게 좌우되지 않는 장점을 가지고 있으며, 회수한 단량체들을 이용하여 식품용기 제조용 PET 수지의 제조도 가능하다. PET의 메탄올리시스 기술은 PET 중합 공정을 운용하는 공장에서 채택하기에 적합한 것으로 볼 수 있다.

2.3 가수분해

황산 또는 알칼리에 의한 가수분해를 통하여 PET는 테레프탈산 (terephthalic acid : TPA)과 EG를 생성한다. 가수분해는 촉매 없이 단순히 물에 의해서만 반응이 너무 느리다. 그러나 200 °C 이상에서 산 또는 염기성 촉매를 사용하고 압력을 높이면 반응이 빨라진다.^{12,13} Fig. 3에는 PET의 가수분해 공정을 나타내었다. 가수분해 생성물은 순도가 높지 못하여 그대로 PET 제조에 사용은 불가능하므로 정제 공정을 필요로 한다.

3. 폴리우레탄의 화학적 분해

폴리우레탄은 폼, 탄성체, 접착제 등의 제조에 널리 이용되고 있다. 수요와 사용량이 가장 많은 폴리우레탄 폼

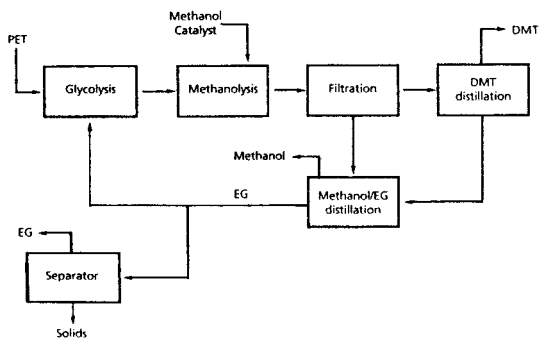


그림 2. Methanolysis of PET.

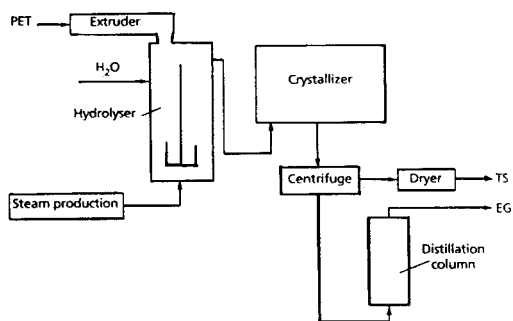
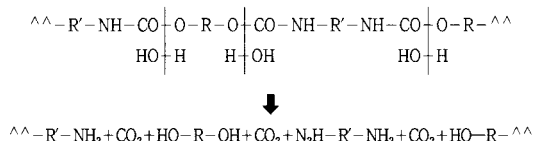


그림 3. Hydrolysis of PET.

은 대부분 가교 결합을 포함한 열경화성 수지이며, 밀도가 낮아 부피가 큰 관계로 물리적인 재활용이 어렵다. 따라서 폴리우레탄 품의 경우 작용기들의 반응성을 이용한 화학적 분해기술에 의한 재활용이 이루어지고 있다.

3.1 가수분해

폴리우레탄의 가수분해 반응은 매우 느리다. 이러한 특성은 폴리우레탄이 방수재로도 이용되는 점을 감안하면 당연한 현상이라고 볼 수 있다. 따라서 가수분해에 의한 해중합은 가혹한 조건의 채택을 필요로 하며, 주 생성물은 다음에 나타낸 바와 같이 폴리올, 이산화탄소, 그리고 아민화합물이다.



가수분해 반응으로 얻어진 폴리올은 폴리우레탄의 제조에 다시 사용될 수 있다. 아민의 경우 이론적으로는 이소시아네이트 제조에 이용될 수 있으나 대개 폴리올과 혼합하여 사용한다. 이러한 가수분해 설비는 원료가 되는 폴리우레탄 스크랩의 대량 수집이 가능한 곳에서 경제적

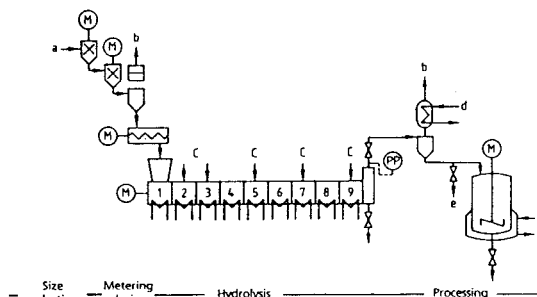
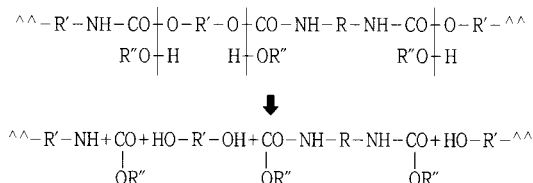


그림 4. Hydrolysis of polyurethane.

으로 유리한 특징을 가진다. 따라서 독일의 Bayer사와 미국의 GM사는 Fig. 4에 예시한 바와 같은 연질 폴리우레탄 품의 가수분해를 위한 파일럿 규모의 압출기를 이용하는 가수분해 설비를 개발한 것으로 알려져 있다. 이러한 설비는 원료가 되는 폐폴리우레탄 품의 조성이 알려진 경우 가수분해 생성물을 이용한 정상적인 폴리우레탄 품의 제조가 가능할 것이다.

3.2 알콜리시스

폴리우레탄의 알콜리시스는 아래에 나타낸 바와 같이, 가수분해와는 달리 물대신 알콜을 사용하여 반응 메커니즘은 동일하고 생성물에서 이산화탄소가 발생하지 않는 점이 다르다. 폴리우레탄의 알콜리시스는 폴리올과 말단에 히드록실기를 가지는 저분자량의 폴리우레탄을 생성한다. 알콜리시스 반응으로 폴리우레탄의 완전한 분해가 일어나지는 않지만, 얻어지는 폴리올 혼합물은 이소시아네이트와 정량적으로 반응시킬 수 있는 수준의 것들이다. 폴리올의 성질을 조절하기 위하여 글리콜들을 사용하기도 하고, 다양한 에스테르 교환반응 촉매를 이용한다.



폴리우레탄의 알콜리시스는 경질 폴리우레탄 품의 재활용에서 출발하였으며 세계적으로 여러 곳에서 회분식으로 도입된 공정이다.¹⁴ 그러나 수분에 의한 가수분해로 생성되는 아민의 혼입과, 최근 CFC 대체재로 펜탄을 사용한 품의 경우 알콜리시스 과정에서 발생하는 펜탄 기체의 위험성이 해결되어야 할 과제로 대두되고 있다.

경질 폴리우레탄 품에 비하여 연질 폴리우레탄 품은 분자량이 큰 폴리올로 제조되고 단위 질량당 우레탄기의 함량이 낮아 알콜리시스에 소요되는 알콜의 양이 적으며, 재현성있는 알콜리시스 생성물이 얻어져 경질 폴리우레

탄 품의 제조에 30% 이상 혼합 사용이 이루어지고 있다.¹⁵ 연질 폴리우레탄 품의 알콜리시스 생성물이 경질품의 제조에 제한적으로 혼합사용할 수 밖에 없는 것은 이들의 평균 작용기 수가 낮기 때문이다.

폴리에스테르 또는 폴리아미드 섬유에 폴리우레탄 품이 라미네이션된 형태의 자동차 시트 커버 등은 물리적 재활용이 불가능하고 화학적 분해만이 유일한 재활용 방안이라고 볼 수 있다. 이들의 경우 촉매를 이용하여 글리콜과 함께 알콜리시스를 시키면 경질 폴리우레탄 품의 제조에 신재 폴리올과 60% 까지 혼합 사용할 수 있는 폴리올 혼합물이 얻어진다.¹⁶

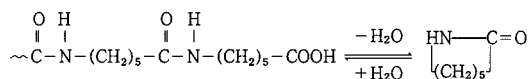
반응 사출 성형 (reaction injection molding : RIM) 으로 제조된 자동차 범퍼소재의 알콜리시스 또는 폴리우레탄 탄성체의 알콜리시스는 폴리올과 아민 혼합물을 생성한다. RIM 공정이 원료들의 요구 특성이 까다롭기는 하지만 알콜리시스 생성물을 혼합사용하는 것이 가능한 것으로 알려져 있다.

4. 폴리아미드의 화학적 분해

섬유와 엔지니어링 플라스틱으로 사용되는 폴리아미드-6과 폴리아미드-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.

4.1 폴리아미드의 가수분해

폴리아미드-6에 소량의 물을 첨가하여 가수분해를 진행시키면 올리고머가 얻어지며, 이들 중 다시 물을 제거하여 축중합시키면 폴리아미드-6가 얻어진다. 이러한 반응은 점도가 다른 폴리아미드-6의 혼합물을 균일화하는데 이용된다. 가수분해를 위하여 첨가하는 물의 양을 증가시키면, 아래에 나타낸 바와 같이, 260~340 °C, 100 bar의 압력하에서 양호한 수율로 해중합이 일어나 ϵ -카프로락탐이 얻어지며, 이는 증류를 통하여 정제할 수 있다.¹⁷ 이러한 가수분해는 많은 에너지를 사용하는 것과 첨가제들의 제거가 용이하지 않은 것이 단점이다.



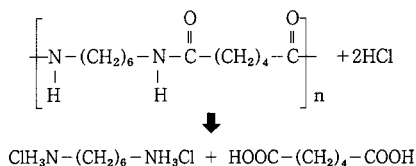
폴리아미드-6,6에 물을 첨가하여 가수분해를 진행시키면 올리고머가 얻어지며, 이들을 완전히 해중합시키기 어렵다. 따라서 가수분해 전에 아디프산을 첨가하여 가열하면 해중합이 빨라지고, 해중합물의 헥사메틸렌아민과의 축중합이 용이하게 만들기도 한다. 폴리아미드-6,6에서도 가수분해의 단점은 불순물의 제거가 어렵다는 데

있다.

4.2 산을 이용한 폴리아미드의 분해

폴리아미드-6에 5% 정도의 인산 또는 인산염을 촉매로 첨가하고 300 °C로 가열한 상태에서 과열 증기를 통과시키면, 폴리아미드-6은 90~95% 정도 해중합되는 것으로 알려져 있다.¹⁸ 생성된 카프로락탐은 증류를 통하여 정제하면 폴리아미드-6의 제조에 이용될 수 있게 된다. 이러한 기술은 BASF, Rhone-Poulenc 등의 회사에서 채택하고 있는 것으로 보고되고 있다.¹⁹

폴리아미드-6,6에 아미드 결합과 동일한 양의 염산 또는 황산을 첨가하면 아래에 나타낸 바와 같이 아디프산과 헥사메틸렌아민 염이 생성된다. 폴리아미드-6,6의 산성 분해반응은 50% 황산 수용액에서 115~120 °C의 상압

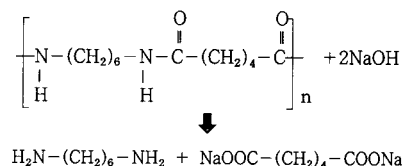


에서도 가능하다.²⁰ 아디프산은 반응이 끝난 후 냉각시켜 여과하여 분리할 수 있으며 재결정을 통한 정제가 필요하다. 한편 여과액은 수산화칼슘으로 중화하면 헥사메틸렌아민이 얻어진다. 산성분해 반응의 단점은 염이 부산물로 생성되고 이들에 의한 오염이 해결해야 할 문제이다.

4.3 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, 아래에 나타낸 바와 같이, 아디프산 염과 헥사메틸렌 디아민이 얻어진다.²¹

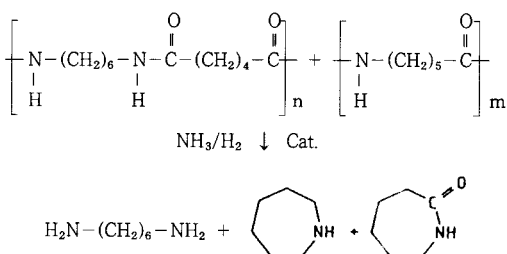


위에 나타낸 반응은 물 또는 알콜용액에서 진행시킬 수 있으며, 아디프산은 무기산에 의하여 침전되고 헥사메틸렌디아민은 증류를 통하여 정제할 수 있다. 최근에는 알칼리 분해 공법의 단점인 다량의 염 형성 문제를 해결하기 위한 전기화학적 방법으로 해결하는 방법이 도입되고도 하였다. 한편 알칼리 분해반응을 2-프로판올과 물의

혼합물에서 진행시키면 헥사메틸렌 아민은 알콜층에 얻어지고 아디프산은 물층에 얻어지는 방법이 고안되기도 하였다.²²

4.4 폴리아미드의 아민 환원반응

폴리아미드-6는 다음과 같이 아민 환원반응을 통하여, 아래에 나타낸 바와 같이, 250~350 °C에서 헥사메틸렌 디아민을 생성한다.²³ 아민 환원반응은 폴리아미드-6,6의 스크랩도 함께 처리할 수 있다는 장점을 가진다.



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

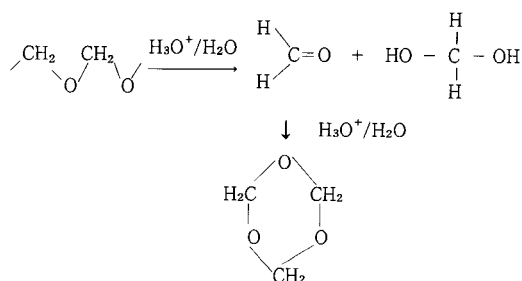
5. 기타 고분자들의 화학적 분해

흔히 폴리아세탈 수지로 불리기도 하는 폴리옥시메틸렌은 열안정성을 위하여 대개 공중합체가 이용된다. 이들은 포름알데히드 또는 포름알데히드의 삼량체인 트리옥산으로부터 제조되며, 내열성과 기계적 물성이 우수한 엔지니어링 플라스틱으로 널리 이용되고 있다. 이들의 물리적 재활용은 컴파운딩 과정에서 분해반응을 수반하여 물성의 큰 저하가 우려된다. 따라서 화학적 분해를 이용한 단량체의 회수와 같은 재활용이 관심을 모으고 있다. 폴리옥시메틸렌은 물과 알칼리에 대한 안정성은 매우 우수하나 산 또는 산성 수용액에 의하여는 완전히 분해될 수 있다. 산성 하에서는 아래와 같이 포름알데히드, 트리옥산, 시클로 아세탈과 알콜로 분해될 수 있다.²⁴

이러한 공정의 채택은 다량의 폴리옥시메틸렌이 스크랩으로 발생하고, 아울러 단량체들이 이용될 수 있는 중합 공정이 가까이 있어야만 할 것이다.

컴팩트스크, 자동차 부품, 광학제품 등의 용도로 널리 쓰이는 폴리카보네이트 수지는 알콜, 디메틸설폭사이드, 가성소다 등으로 이루어진 혼합 용매에서 매우 빨리 가수분해되어 단량체를 생성한다.²⁵ 그러나 이러한 화학적 분해반응을 이용한 공업적 이용은 이루어지고 있지 않다.

자동차 부품과 건축용 내장재료로 사용되는 sheet molding compound (SMC) 형태의 불포화폴리에스테르 수지



는 사용 후 분쇄하여 건축용 경량 골재 또는 SMC의 충전제로 사용한다. 그러나 이들을 강 알칼리를 이용하여 가수분해시키면 포탈산, 프로필렌글리콜, 스티렌-후마레이트 공중합체 등과 무기물인 충전제 및 섬유 보강재가 얻어진다.²⁶ 이러한 가수분해도 아직은 실용화되지 않은 기술로 분류된다.

6. 결 론

고분자 재료의 화학적 분해를 이용한 재활용은 보편적인 기술이라기 보다는 수지의 반응성에 따라 선택 가능한 재활용 기술이다. 먼저 수지 제조 공장에서 비교적 이물질이 적은 스크랩의 재활용 방안으로 PET, 폴리우레탄, 폴리아미드 등으로부터 단량체를 회수하는 화학적 분해는 이미 실용화된 것으로 나타나 있다. 일반 폐기물로부터 분리 수거된, 이물질이 적지 않은, 플라스틱의 화학적 분해를 통한 단량체 회수 기술은 아직 실용화에 어려움이 많은 편이다. 그러나 균일하지 못한 화학적 분해반응 생성물을 이용하여 용도에 적합한 다른 고분자를 제조하는 방법으로는 이용이 가능할 수도 있다. 향후 다양한 고분자의 화학적 분해에 대한 연구는 경제적인 고분자의 재활용 방법을 제시하고, 한편으로는 고분자의 내약품성을 높이는 방안도 제시해 줄 수 있을 것으로 기대한다.

참 고 문 헌

1. A. J. Chirinos-Padron and N. S. Allen, in "Handbook of Polymer Degradation", eds. by S. H. Hamid, M. B. Amin, and A. G. Maadhah, Chap. 8, Marcel Dekker, New York, 1992.
2. H. Omichi, in "Handbook of Polymer Degradation", eds. by S. H. Hamid, M. B. Amin, and A. G. Maadhah, Chap. 10, Marcel Dekker, New York, 1992.
3. N. Mustafa and J. Hansmann, "Plastics Waste Management", Chap. 9, Marcel Dekker, New York, 1993.
4. P. Klein, in "Recycling and Recovery of Plastics", eds. by J. Brandrup and I. M. Bittner, p. 494, Hanser Publishers, Munich, 1995.

5. S. Baglia and W. T. Wong, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **27**, 2071 (1989).
6. U. R. Vaidya and V. M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 235 (1987).
7. U. R. Vaidya and V. M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1179 (1989).
8. J. H. Kim, S. G. Kim, D. S. Lee, T. S. Park, J. Kim, and K. U. Kim, *Kor. Polym. J.*, **4**, 251 (1996).
9. J. H. Kim, S. H. Lee, and D. S. Lee, *Polym. Int.*, **44**, 143 (1997).
10. W. L. Carlstron, R. T. Stoehr, and G. R. Svoboda, *Mod. Plast.*, **62**(5), 100 (1985).
11. H. Grushke, U. S. Patent 3,403,115 (1968).
12. J. W. Mandoki, U. S. Patent 4,605,762 (1986).
13. J. Milgrom, in "Plastics Recycling", Chap. 3, Hanser Publishers, New York, 1989.
14. H. Ulrich, A. Odinak, and B. Tucker, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 844 (1978).
15. W. J. Farrissey, in "Plastics Recycling", Chap. 10, Hanser Publishers, New York, 1989.
16. G. Bauer, in "Recycling and Recovery of Plastics", eds. by J. Brandrup and I. M. Bittner, p. 518, Hanser Publishers, Munich, 1995.
17. H. K. Reimschuessel, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **12**, 102 (1977).
18. A. K. Mukherjee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 361 (1978).
19. M. Hiram, JP 53-13636 (1978).
20. G. P. Monet, U. S. Patent 3,069,465 (1962).
21. P. Luderwald, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **3**, 343 (1982).
22. B. M. Miller, U. S. Patent 2,840,606 (1958).
23. M. Kopietz and U. Seeliger, in "Recycling and Recovery of Plastics", eds. by J. Brandrup and I. M. Bittner, p. 502, Hanser Publishers, Munich, 1995.
24. G. Reuschel, in "Recycling and Recovery of Plastics", eds. by J. Brandrup and I. M. Bittner, p. 512, Hanser Publishers, Munich, 1995.
25. G. W. Tindall, U. S. Patent 5,045,122 (1991).
26. J. F. Kinstle, L. D. Forshey, R. Valle, and R. R. Cambell, *Polym. Prepr.*, **32**(2), 446 (1983).