

장래 高分子産業에 있어서의 原料와 에너지의 問題

Raw Materials and Energy: A Challenge for Polymer Research

Hoechst Aktiengesellschaft
K. Weissermel and H. Cherdron

요약 : 합성고분자, 즉 인조섬유, 필름, 고무, 코팅 등은 수년간 지속적으로 괄목하게 고도 성장을 이룩하였지만, 1973~74년에 처음으로 방해를 받은 이후 1980년에 또 다시 좌절을 받았다. 이렇게 반전된 현상의 주원인은 원료와 에너지에 대한 여건 변화에 기인하였다. 이는 특히 산업체의 고분자연구에 있어서는 연구 우선순위에 상당한 변화와 함께 매우 새로운 도전을 야기시켰다. 이 도전에 적용하는 개개의 방법을 다음의 예제에 초점을 맞추어 설명하였다: 모노머 대체원료 자원, 고분자 제조와 가공을 위한 경제적인 방법, 고분자의 재활용, 고분자 사용을 기본으로 한 새로운 원료 절약과 에너지 절약 기술의 개발. 미래에는 고분자 신기술의 응용으로 통신과 정보체제 또는 생물공학이 재래적 고분자의 사용법에 합쳐진다. 이것을 달성하기 위하여 연구와 개발에 요청되는 노력에는 지금까지 보다도 더 심화된 광범위한 상호 학문간 협동이 필요하다.

1. 원료와 에너지에 관한 현재의 여건

고분자의 제조에 사용되는 기초 화학물질의 85% 정도가 거의 전적으로 석유나 천연가스를 기본으로 하고 있어서 고분자 생산 분야에서 그 공급과 가격이 극히 예민하게 영향받고 있다. 따라서 두 차례의 油類波動은 에틸렌, 프로필렌, BTX 방향족과 같은 기초화학물질의 수요 감소를 가져왔고, 또한 이와 병행하여 1973년과 1979년의 다음 해에는 合成有機高分子의 소비도 전 세계적으로 감소되었다(Fig.1). 고분자의 연간 소비량은 급속히 증가하여 1974년에는 5,000만톤에 달했으나 1975년에는 감소되었고, 1979년에 가장 많은 6,600만톤까지 증가하였다가 1981년에 다시 급격히 감소되었다.

석유와 천연가스가 에너지 발생의 원료로 쓰이는 낭비를 줄여서¹⁾ 고차원의 생산품, 특히 고분자 분야를 위해 이용되어야 한다는 데에는 의

심의 여지가 없다. 이러한 사실들은 고분자의 연구와 개발에 세 가지의 문제점이 되어 있고, 또 새로운 과제들을 던져주고 있다.

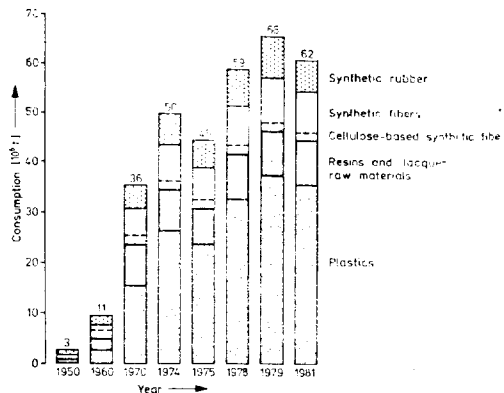


Fig. 1. World consumption of synthetic polymers in million t from 1950~1981 (excluding East block countries and China.)

譯者註 : 현재의 고분자 연구에 있어서 새롭게 대두되고 있는 원료와 에너지 문제에 대하여 다룬 본 총설의 원본은 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol.22 (1983) 764-711에 실려 있고, 번역에는 한국과학기술원 화공학부의 安光德, 印教鎮, 權翊贊씨가 참여하였습니다.

- 예측 가능한 장래에 모노머의 수요를 충족할 수 있는 석유 이외의 다른 原料를 발견할 가능성이 있는가?
- 원료와 에너지를 절약하는데 있어서 고분자의 生産과 工程이 어떠한 방법으로 기여할 수 있는가?
- 특수한 고분자의 개발이 원료와 에너지를 절약하는 기술에 공헌할 수 있는가?

이와 같은 세 가지의 의문들이 본 총설의 다음 항목에서 검토될 것이다.

2. 모노머의 代替原料

석유의 제한된 공급성과 계속되는 높은 가격으로 인하여 석유가 화학제품에 있어서 가장 중요한 기초물질로서의 역할을 지속적으로 점유할 수 있느냐 하는 의문이 일어난다. 이러한 의문에 대한 대답은 교통수단, 산업용, 발전용, 그리고 가정용으로 소비되고 있는 석유의 소비량이 전 석유 소비량의 89~94%를 점유하고 있는 에너지 공급적인 측면에서 밝혀져야 할 것이다. 현재로서 유일한 대체 에너지는 核 에너지이며 이는 기술적으로 충분히 개발되어 있다. 核燃料의 대체효과는 Fig. 2에 나타나 있다.

發電에 있어서 Fig. 2와 같은 핵발전소는 연간 170만톤의 기름을 소비하는 석유발전소나 연간 960만톤의 갈탄을 소비하는 석탄발전소와 맞먹는다. 이러한 비교는 핵 에너지가 에너지 분야에서 직접, 간접적으로 어떻게 석유, 가스 혹은 석탄에 대응될 수 있는가를 보여주고 있다. 더우기 핵 발전소는 70km²의 면적을 가진 집열판이나, 100 meter의 회전판을 가진 600개의 풍차와

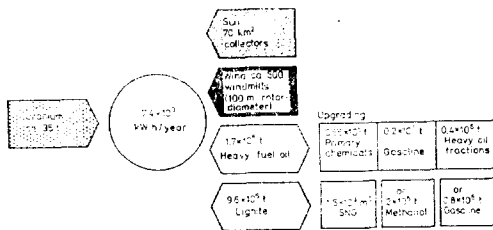


Fig. 2. Substitution potential of a 1200 megawatt nuclear power station¹². SNG=synthesis gas.

맞먹는 효율적인 출력을 가지고 있다. 그러므로 핵 에너지는 믿을 수 있는 대체 에너지 源이며, 이로서 석유의 필요 없는 낭비를 막고 이를 증대 고차원의 생산물을 제조하는데 이용할 수 있게 한다.

석탄과 바이오매스(biomass)가 화학적 고급화의 원료로서 대응될 때, 석유가 그 원료로 이용될 때 보다는 새로운 문제점을 제시하고 있다.

2-1. 원료물질로서의 석탄

진 안목으로 볼 때, 석탄 특히 갈탄(lignite)은 화학공업에 있어서 중요한 위치를 차지할 것이다. 석유와 천연가스를 가공하는데 드는 경비와 비교해 볼 때 석탄의 고급화 가공공정이 훨씬 더 복잡하기 때문에 가격은 몇 배 더 비싸질 것이다. 기술적, 경제적, 생태학적인 측면에서 볼 때 석탄의 고급화는 석탄의 氣體化를 통해서 이루어져야 할 것이다. 갈탄은 가장 기체화하기 쉽고 가장 값싼 석탄이다. 그러므로 갈탄으로부터 제조된 合成氣體(CO+H₂)가 가까운 장래에 경제적으로 실현될 가능성이 가장 높다.

이러한 상황에서 볼 때 “석탄-합성가스-메탄올-초산-派生化物”로 일련의 가공 공정이 가장 많이 시도, 시험되었고, 경제적으로 가장 확립되기 쉬운 방법이다. 中期的인 전망으로 볼 때 석탄은 포름알데히드, 예를 들면 폴리아세탈이나 열경화성 수지의 제조에 중요한 기초화합물이 될 것이다. 다른 한편, 많이 연구되고 있는 촉매를 이용한 에탄올로부터 에틸렌 합성법이나 또한 합성가스로부터의 폴리에틸렌 합성법은 경제적으로 볼 때 실현될 가능성이 적다(Fig. 3).

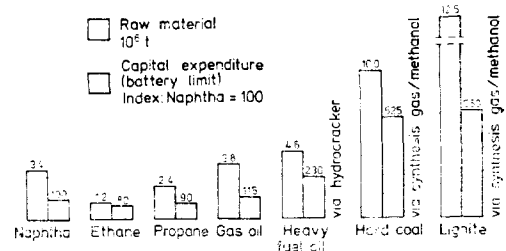


Fig. 3. Capital expenditure and gross requirement on raw materials for production of 1 million t of ethylene per annum from various starting material¹³.

에틸렌 1백만톤을 생산하는 데 요구되는 경비와 원료량은 에탄으로부터 나프타, 연료인 重油로 갈 수록 일정하게 증가한다. 그러나 석탄으로 대체될 경우 원료 물질의 비용과 자본 지출의 증가는 처음에는 극히 높다. 이는 석유와 천연가스가 수소 對 탄소의 비율이 석탄에 비하여 훨씬 더 유리한(즉 보다 높은) 값을 가지고 있기 때문이다. 이러한 비율이 열 에너지나 공정열(process heat), 또는 전기 발생에 있어서 아주 중요한 것은 아니지만, 기초화학물질이나 가솔린의 고급화에 있어서는 매우 중요하다.

갈탄의 소비를 증가시킴으로써 해서 비롯되는 에너지 대체효과는 에틸렌 생산에 요구되는 수소의 생산을 가능하게 한다. 이러한 사실로 볼 때 "기름으로부터의 탈피"라는 슬로건은 이러한 형태의 고급화 차원에서 적합하지 않다(즉 갈탄을 기본으로 하여). 만약 우리가 장래의 계획을 세울 때 있어서 고급화를 위한 적합성을 무시한다면 거대한 투자의 오류를 범하게 될 것이다.

2-2. 원료 물질로서의 biomass

많은 다른 가능성 중에서도 바이오매스가 대체 원료로서 사용될 수 있다. 그러나 특히 산업화된 사회에 있어서는 이러한 재생 가능한 원료물질까지도 심각한 제한을 받고 있다. 넓은 경작지와 원료물질의 빠른 재생 속도를 가지고 있는 열대지방에서는 탄수화물을 기초로 한 바이오알콜(bioalcohol)이 에너지원과 합성의 원료물질로서의 중요성이 증가되고 있다. 이러한 예중의 하나가 브라질에서 제공되었다. 그러나 그곳에서도 가솔린의 20%를 대체하기 위해 벨기에만한 면적이 사탕수수 재배에 필요하다.

인구밀도가 높고 공업화된 나라에서는 사탕수수를 재배하기 위한 경작지의 이용은 전적으로 비경제적이다. 현재 사용되고 있는 가솔린의 단지 4.5%를 대체하기 위해서(이는 서독에서 연간 1백만톤에 상당한다) 4,000 km²의 땅에 사탕수수를 재배해야 바이오알콜로 대체할 수 있다. 더우기 바이오알콜로부터 탈수작용을 통해 에틸렌을 얻는 경우 증량의 40% 손실을 가져온다. 따라서 재생 가능한 바이오매스를 통한 석유의 대체는 매우 곤란하며, 석유가 주요한 소비분야

에서 태평하게 계속 사용되고 있는데 대해 아무런 反論을 제기할 수 없다.

3. 高分子 製造 및 加工의 보다 경제적인 방법

앞에서는 예측되는 장래에 모노머의 대체원료에 대한 경제적 해결에 관련된 문제에 대해 주로 살펴보았다. 다음에는 원료와 에너지를 경제적으로 함에 의하여 고분자의 연구와 개발이 이러한 문제를 해결하는데 어떻게 기여하는가에 대해 알아 보도록 하자.

3-1. 새로운 또는 개선된 重合法

원료와 에너지에 관한 상황이 악화됨으로써 해서 새로운 혹은 개선된 제조법의 개발에 박차를 가하게 되었다. 먼저 용액이나 회석제 없이 가공되는 소위 매스 프로세스(mass process)에 대해 언급해 보자. 어느 정도 기본적인 화학적, 기술적 조건이 존재하고, 요구되는 물성이 성취 가능하면, 많은 경우에 용액 공정이나 현탁 공정에 비하여 이 방법에 장점이 있다.

이러한 노력의 대표적인 예로 Ziegler 촉매를 이용한 올레핀 중합의 여러 가지를 말할 수 있다. 유기 금속물로 개시된 중합에서 촉매의 진보없이는 공정기술의 진보가 이루어질 수 없다는 전형적인 예를 볼 수 있다.

3-1-1. Ziegler 촉매 개발의 진보

원래의 Ziegler 촉매는² 전이금속 화합물과 알킬알루미늄 화합물의 반응으로 생성된 유기금속 착화합물로 이루어져 있다. 이 촉매의 活性度, 즉 1g당 생성되는 고분자의 양은 비교적 낮다. 결과적으로 이러한 공정으로 생성된 粗高分子(crude polymer)에는 고분자의 물성을 저하시키는 잔존 촉매의 양이 많이 포함된다. 따라서 에너지 측면에서 보아 매우 값비싼 공정을 이용하여 이러한 조고분자의 품질이 上向되어야 한다. 더우기 프로필렌의 중합에 있어서 촉매의 입체 선택성이 불충분하기 때문에 중합중에 생성된 어탁틱 폴리프로필렌(atatic polypropylene)의 제거를 위해 추출공정이 필요하다. 최근 몇년동안 다음과 같은 특징으로 주목되는 새로운 세대의 Ziegler 촉매³ 개발이 알려졌다.

· 고분자로부터 잔존 촉매의 제거가 필요 없는

高活性度($\geq 1,000\text{kg/g}$ 촉매)

- 어탁틱 폴리프로필렌을 제거할 필요가 없는 높은 立體選擇性($\geq 95\%$)
- 생성물의 상대적 분자량에 대한 고선택성, 즉 촉매를 단지 화학적 改質에 의하여 분자량 분포를 넓은 영역 안에서 제어할 수 있다.

이러한 요구를 충족시키는 에틸렌 중합촉매⁴는 소위 담지촉매(supported catalyst)라고 불리우는데, 이는 예를 들면 티타늄클로라이드와 적당한 고체, 즉 담체(support)를 반응시킨 후, 다음에 알킬알루미늄화합물로서 활성화시켜서 얻어진다. 이러한 담지촉매는 크게 두가지 부류로 구분된다. 그 첫번째 부류는 TiCl_4 와 반응 중에 담체의 구조가 대체적으로 유지되는 부류이고(수산화 마그네슘 담지촉매), 두번째 부류는 結晶格子 다시 말하여 형태학적 변화가 일어나는 부류이다(magnesium alcoholate-supported catalyst).

새로운 담지촉매는 원래의 Ziegler 촉매와 달리 중합공정 중에 크게 변화되지 않는 약 $60\text{m}^2/\text{g}$ 에 달하는 넓은 표면적과 매우 큰 氣空體積을 가지고 있다. 모노머는 장시간동안 重合活性中心으로 쉽게 접근하게 되므로 높은 중합율이 달성된다(Fig. 4). 이와 더불어 티타늄의 개발 이용도가 아주 높아졌다. 즉 결합 티타늄의 60~80%가 重合活性을 가지고 있다(원래의 Ziegler 촉매

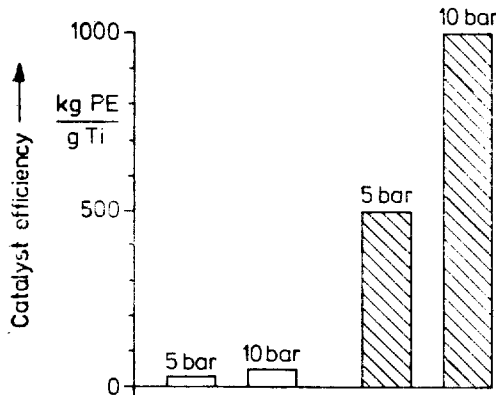


Fig. 4. Efficiency of Ziegler catalyst in the suspension polymerization of ethylene(PE = polyethylene): □ conventional catalysts, ▨ second generation catalysts.

는 약 10%).

오랜동안 불가능하다고 여겨졌던 고효율도의 고입체 선택성을 가진 프로필렌 중합촉매⁵가 역시 최근에 개발되었다. 이러한 것들은, 예를 들어 사염화 티타늄을 특별히 전처리한 염화 마그네슘과 반응시킨 후, 소위 立體調節劑(stereoregulators)의 존재하에 트리알킬알루미늄으로 활성화시켜서 얻어진다.

이러한 새로운 촉매는 현존하는 용해 혹은 현탁공정법을 개선가능하게 하였고, 또한 전혀 새로운 슬레핀 중합공정⁶의 개발에 열쇠가 되었다. 폴리프로필렌의 液相工程과 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 氣相工程이 그 예이다.

3-1-2. Ziegler 촉매 중합의 공정 개발의 진보

새로운 촉매와 새로운 기술을 결합 사용한 폴리올레핀 제조의 진보는 폴리프로필렌에 의해 입증된다. 현재 폴리프로필렌은 공업적으로 세가지 대표적 방법으로 제조되고 있다.

- 현탁공정(지방족 탄화수소 중에서)
- 액상공정(액체 모노머 중에서 현탁공정)
- 기상공정

새로운 촉매를 사용하면 중합 후에 촉매를 더 이상 제거할 필요가 없기 때문에 현탁공정의 간소화가 가능한 것이 Fig. 5의 일람표로부터 확실해진다. 매스 중합공정(액상공정과 기상공정)은 현탁제의 제거와 회수가 생략되기 때문에 오히려 더 적은 공정단계로 된다. 물론 이러한 공정의 간소화는 현재 제조비용의 70%가 원료비로 생산되므로 제조비용에 대한 기여는 적지만 근본적으로 에너지의 소비를 절감시키는데 크게 기여한다.

3-2. 새로운 또는 개선된 加工法

모노머-고분자-최종제품으로 이어지는 加工法으로 분말 또는 알갱이를 기능성 最終製品으로 변화시키는 것은 에너지 소비면에서 보아 매우 중요하다. 고분자의 열가소성을 이용하여 고분자를 용융시키고 노즐을 통하여 고융융점도 상태로 사출하거나 금형에서 성형시키는 모든 공정은 상당량의 에너지를 필요로 한다. 또한 용액을 사용하는 가공방법도 농축과 용매회수 단계에서 많은 양의 에너지를 소비한다.

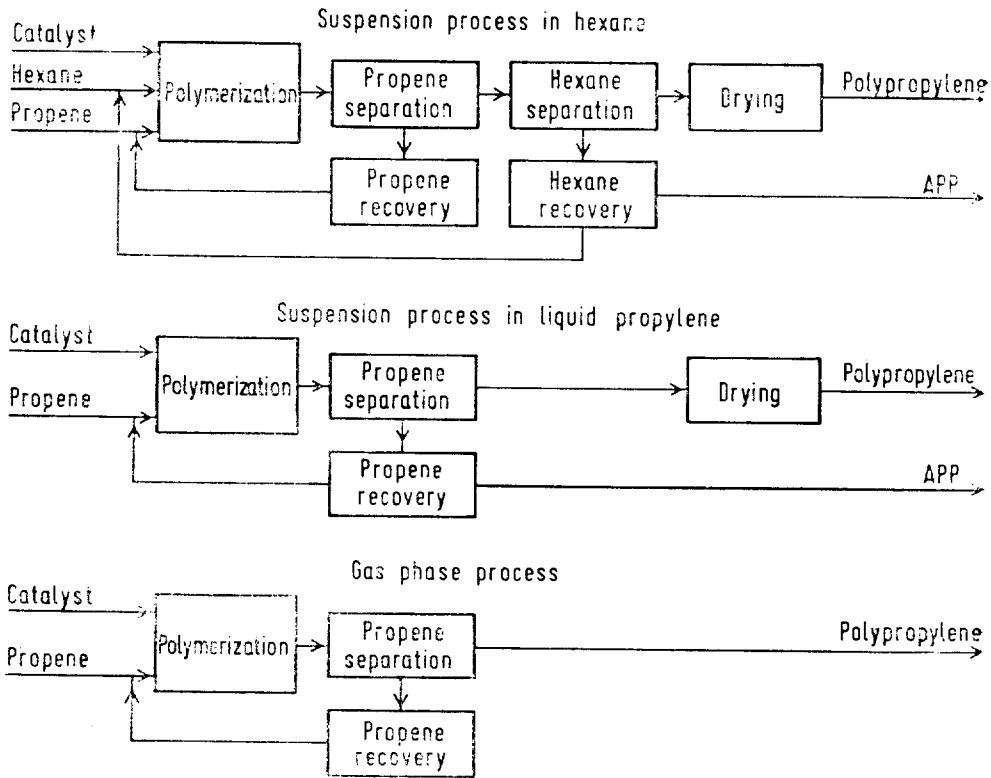


Fig. 5. Flow chart showing the various processes for production of polypropylene with Ziegler catalysts. APP=amorphous polypropylene.

결과적으로 현재의 가공법을 최적화하거나 전혀 새로운 방법을 개발하는데 상당한 노력이 경주되었으며 또한 계속되고 있다. 여기에는 다음과 같은 예가 있다.

- 섬유의 直接紡糸工程
- 개선되거나 새로운 不織工程(nonwoven process)
- 필름의 共壓出(co-extrusion)
- 발포 폴리스티렌의 移動成型工程(transfer molding process)
- 섬유강화 불포화 폴리에스테르의 SMC(sheet molding compounding) 방법
- RIM(reaction injection molding)과 RRIM(reinforced reaction injection molding), 예로서 폴리우레탄
- 새로운 코팅 방법

이러한 개발을 단적으로 나타내는 몇 가지 새

로운 코팅 방법을 기술하겠다. 가장 중요하고 일반적으로 적용 가능한 코팅 방법은 고분자의 溶液이나 分散 상태를 이용하는 것이다. 에너지 관점에서 보아 유기용매의 증발과 회수가 이 공정의 중요한 변수이다. 결과적으로 대체되는 코팅법의 개발을 위해 대부분의 노력을 기울여 왔다^{8,9}.

한 부류의 방법은, 예를 들어 고분자 분말이나 액상 모노머를 放射線 硬化로 코팅하는 것으로 無溶劑 작업하는 것이고, 다른 부류의 방법은 물을 용매 또는 분산액으로 사용하는 것이다. 電氣泳動 코팅법도 여기에 속한다.

오늘날 전기영동 코팅법(전착코팅으로 알려짐)은 자동차 차체의 도장을 위한 대규모 시설같은 데 사용되고 있다. 이러한 목적을 위해 폴리엘렉트로라이트로서 수용액에 존재하는 코팅 수지는 직류 전류를 인가하면 침적된 금속 부품위에

전착된다(음극영동 또는 양극영동 코팅),

3-2-1. 陽極泳動 코팅(Anaphoretic Coating)
 回路의 陽極으로서 연결된 작업물체에 양성자에 의해 응집되는 수용성 polyanion이 양극전착 수지로 이용된다(Fig. 6). 양성자는 물의 電氣分解에 의해 생성된다.

적당한 polyanion에는 예를 들면, 염기성 물질로 중화하면 수용성으로 되는 카르복시기를 갖고 있는 低分子量 수지 같은 것이 포함된다. 작업물체에 전착된 후, 고형 필름(두께 $\leq 20\mu\text{m}$)은 반응성 화합물의 존재로 고온에서 架橋結合이 일어난다.

3-2-2. 陰極泳動 코팅(Cataphoretic Coating)

음극전착에서는 회로의 음극으로서 연결된 작업물체에 수산화 이온에 의해 응집되는 수용성 polycation을 요구한다. 수산화 이온은 물의 電氣分解에 의해 생성된다(Fig. 7).

작업 물체에 전착된 고형 필름(두께 $\leq 20\mu\text{m}$)은 촉매 존재하에 $180\sim 190^\circ\text{C}$ 로 가열하여 가교화된다. 전기영동 코팅법의 중요한 장점은 다음과 같다.

- 매우 소량의 유기용매만 필요로 한다.
- 크팅조 안에서 polyelectrolytes의 최적한 이용가능

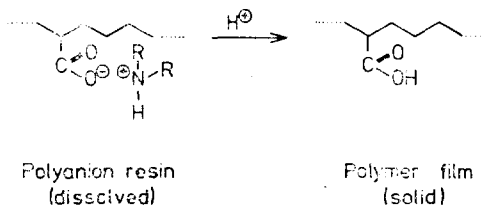


Fig. 6. Film formation in anaphoretic coating (schematic).

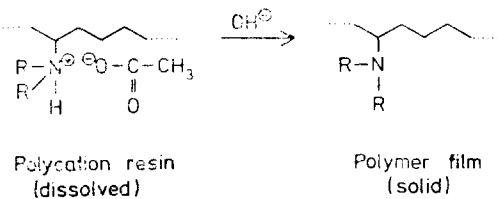


Fig. 7. Film formation in cataphoretic coating (schematic).

- 全 코팅工程이 自動化 가능
- 복잡한 작업물체나 구멍에도 균일한 코팅
- 부식방지가 상당히 개선됨

양극영동과 음극영동 코팅법 외에도 다른 두 가지의 수용성 코팅공정이 새롭게 개발되었다. 즉 自動泳動과 電解粉末 코팅법으로 이 방법 역시 물이 용매 또는 분산액의 역할을 한다.

4. 고분자의 再活用

공업 폐기물과 공공 폐기물의 처리에 있어 공통적으로 적절하게 플라스틱, 필름, 섬유, 고무를 재생하는 방법을 고안하는데 있어서 가장 어려운 점은 각종 고분자의 수집과 분리에 있다. 고분자 가공산업체 내에서는 수집과 분류가 비교적 용이하게 체계화될 수 있으므로 업체에서 자체적으로 재활용을 첫번째로 고려하였다. 예를 들면 수년동안 열가소성수지의 가공에 있어 필름 제조시 가장자리 절단부분 또는 사출성형시의 금형 입구로부터 생성된 스크랩을 수집하여 가공공정에 재활용을 하였다. 최근에는 원료라는 새로운 측면에서, 공공 폐기물로부터 고분자의 재활용에 관심이 증대되고 있다. 독일에서는 이러한 고도로 복잡한 문제점에 대하여 플라스틱 제조산업협회(VEC)의 후원과 Federal Ministry for Research and Technology(BMFT)의 협조로 연구되었으며, 대학의 여러 단체와 산업체로부터 참여가 있었다. 여러 형태의 폐기물로부터 고분자를 分離하여 각각 分類하는 것은 물론 재활용까지 광범위하게 다룬 연구 결과가 출판되었다¹⁰. 고분자를 분리하고 분류한 후, 고분자를 재활용하는데 다음과 같은 공정이 적당하다고 밝혀졌다.

- 高分子의 直接再活用
- 加水分解
- 熱分解

4-1. 고분자의 直接再活用

고분자의 직접 재활용은 어떻게 완전히 고분자를 다른 물질로부터 가능하게 분리해낼 것이며, 각각 그 형태별로 분류할 것이냐 하는데 크게 관련된다. 이것은 고급의 제품을 생산하려 할 때 특히 중요하다. 고분자 스크랩에서 생성된 폴

리에틸렌에 소량의 폴리스티렌이 존재하면 최종 고체상태의 물성에 상당한 영향을 끼치는 것과 같이, 대부분의 고분자가 서로 不相溶性인 것을 생각하면 이런 요구사항이 매우 자명하다.

공공폐기물로부터 고분자를 再活用하는 것을 기술적으로 해결한 흥미있는 예로서 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)병의 재활용을 들 수 있다. 그 공정은 다음과 같다¹¹. 수집된 병들로부터 종이(상품 라벨), 알루미늄(스크류마개), 폴리에틸렌(병 밑부분) 등을 제거하는 몇 단계의 공정을 거친다. 이러한 방법으로 작은 덩어리로 분티된 PET 스크랩을 주의깊게 완전히 건조한 후, 고분자 용융상태로 여과하여 깨끗이 하고 용융 방사하여 중간품질의 섬유제조에 사용한다.

고품질의 섬유나 필름을 제조하기 위해서는 보다 정제에 용이한 낮은 점도의 PET로 부분적인 글리콜분해(glycolysis)를 하여야 한다. 이를 축합중합하여 원하는 값의 分子量으로 조절할 수 있다. 마지막으로 세척 가능성은 PET를 완전히 메탄을 분해(methanolysis) 또는 완전 가수분해하여 에틸렌글리콜과 테레프탈산디메틸(또는 테레프탈산)으로 만든 후, 정제하여 통상의 방법으로 축합중합할 수 있다(Fig. 8).

4-2. 고분자의 加水分解

폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리우레탄 등과 같은 종류의 고분자들은 원칙적으로 가수분해에 의해 출발물질인 모노머로 再分離가 가능하다. 발포 폴리우레탄의 예를 들면^{10,12} 플라스틱 스크랩을 twinscrew 사출기에서 폴리에테르와 디아민으로 가수분해하는 방법

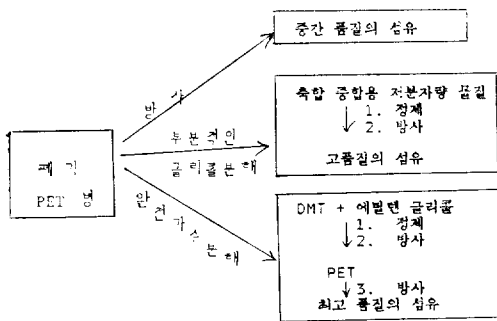


Fig. 8. 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 재활용도
DMT=테레프탈산디메틸

이 파이롯트 공장 규모로 개발되었다. 이 반응은 물의 존재하에 200~300°C, 15~30 bar에서 진행시켜 10분 내지 20분 동안에 90%의 수율을 얻는다. 생성되는 부산물은 이산화탄소 뿐이다. 디아민은 포스젠과 반응하여 디이소시아베이트로 전환되고 폴리에테르와 반응시켜 발포 폴리우레탄 제조에 사용된다(Fig.9).

4-3. 고분자의 熱分解

熱分解는 고분자의 특수한 구조에 제한받지 않기 때문에 열분해 물질로서 고분자 스크랩의 再活用法에 널리 이용되고 있다. 流動層床에서 열분해는 특히 우수하고 다양한 방법임이 밝혀졌다^{13,14}. 이 방법의 중요부분은 석영 모래를 流動層 매체로 사용하는 流動床 反應機이다. 400°C에서 열분해 기체를 불어 넣어서 유동화시킨다. 열분해 온도 600~900°C는 유동상에 삽입되어 있는 가열 코일에 의해 얻어지는데 열분해 기체에 의하여도 가열된다. 열분해시킬 고분자는 분쇄하여 분말상태로 流動床에 넣어진다(분쇄 안된 상태에서의 실험 역시 성공적이었다). 고온의 열분해 기체는 사이클론(cyclon)에서 먼지와 검댕이 제거되고, 30~50°C로 냉각된 후 액상성분을 제거하기 위하여 기름 세척기를 통과한다. 열분해 물질의 조성은 면밀히 규정된 분해조건(온도, 입자크기, 반응체류시간, 생성속도)을 선택하여 조절할 수 있다. Table 1에 물질군형의 예를 들었다.

열분해 물질의 50%에 이르는 것이 액체로서 경휘발유와 방향족 화합물이 대부분인 타르의 혼합물이다. 기체 생성물(50~60%)은 대개 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로필렌 등이며 열량은 50×10⁹ J/Nm³이다. 이 혼합기체의 절반 이하로서도 공

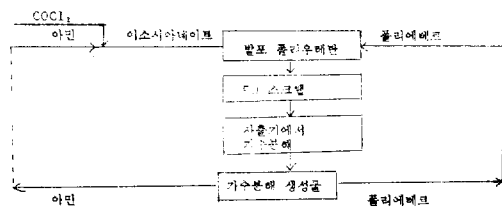


Fig. 9. 발포 폴리우레탄 스크랩의 가수분해에 의한 재활용도

Table 1. Composition of the Pyrolysis Product of Polyethylene (PE), Polypropylene (PP), and a Mixture(3 : 1 : 1) of PE, PP and Polystyrene (PS) from a Fluidized Bed Reactor; Pyrolysis Temperature: 740°C.

Pyrolysis products [% by weight]	Starting product		
	PE	PP	PE/PP/PS
Hydrogen	0.75	0.63	0.62
Aliphatics	59.52	52.04	52.01
comprising methane	23.58	20.60	20.46
ethylene	19.84	13.32	17.49
propylene	5.52	7.09	4.57
Aromatics	35.35	44.60	47.43
comprising benzene	19.07	18.12	14.80
toluene	3.86	6.67	6.41
Tar	2.76	5.87	5.91
Total gases(H ₂ , C ₁ -C ₄)	58.56	49.62	50.69
Total oils(>C ₄)	38.88	46.94	46.59
Soot	1.75	1.61	1.40

장의 가열이 충분하다. Hamburg 대학의 파이롯트 공장 실험이 매우 성공적으로 입증되고 있다 따라서 현재 연간 8,000톤의 페타이어를 열분해할 수 있는 공장이 세워지고 있다. 열분해로 생성된 기체가 반응기에 충분한 열을 가할 수 있으므로 이것 역시 에너지측면에서 보면 자급자족인 셈이다.

5. 고분자를 사용한 原料와 에너지의 節約技術

지난 30년간 合成高分子의 거대한 발전은 다음과 같은 이유에서 기인한다고 하겠다.

- 합성고분자는 알려진 天然高分子로는 얻기 곤란하거나 불가능한 물성과 그 합쳐진 특성을 갖고 있다.
- 합성과정에서 특별한 방법을 이용하여 많은 합성고분자의 특성을 적절하게 설계 가능하다.
- 대부분의 합성고분자가 열가소성이므로 비교적 적은 에너지의 소비로 가공될 수 있다

결과적으로 합성고분자는 천연고분자의 한정된 활용범위를 넓혀 주었으며 有機物質의 영역을 대폭 확장하였다. 합성고분자는 특히 새로운 물

질 개발에 혁신을 가져왔다고 해도 과언이 아니다. 고내열성고분자¹⁵, 고탄성·고강도고분자¹⁵, 고도의 고분자합금¹⁶, 고분자 복합체¹⁶ 등이 대표적인 예이다. 이러한 고분자들은 예를 들어 자동차와 비행기의 輕量化 構造物로 사용되어 상당한 연료소모의 절감효과를 가져 왔다.

고분자는 자동차, 장치제조, 빌딩, 포장, 의류산업 등에 재래적인 응용이 있었지만, 미래의 고분자는 원료와 에너지 절약을 겨냥하는 새로운 기술에 응용을 확대할 것이다. 이 중에는 다음과 같은 예가 있다.

- 原油의 三次回收(tertiary recovery)
- 情報와 通信 體制
- 生物工學

이러한 응용분야에서 점유하는 고분자의 양은 비록 적지만 고분자 없이는 그 기능이 불가능한 핵심 성분이 되고 있다.

5-1. 原油의 三次回收를 위한 고분자

합성고분자는 原油回收에 있어서 소위 1차 회수와 2차 회수라고 말하는 드릴링 모조돌과 점층제로서 오랫동안 사용되어 왔다. 이러한 두가지 회수기술에 대한 모든 개선에도 불구하고 아직도 약 70%의 석유가 파면 구멍에 잔존해 있다. 따라서 바위의 細空에 남아 있는 석유의 양을 줄이려는 상당한 노력이 경주되어 왔다(현 상태에서 단지 1%의 석유 추출량이 개선되어도 전세계 원유 생산에 약 30억톤이 추가된다). 3차회수라는 과제하에 다양한 기술이 개발되었는데 그 중에서 제면활성제와 고분자 범람(flooding)¹⁸은 가능성이 매우 큰 기술이다. 이러한 공정에는 분자량이 아주 큰(수백만 g/mol) 수용성 고분자를 필요로 한다. 그러나 이 고분자들은 응력이나 고온에서 가수분해로 분해되어서는 안되며, 용액 점도는 염의 양과 pH 값에 의해 거의 변화가 없어야 한다.

5-2. 通信과 情報體制에서의 고분자

光反應性 高分子가 새로운 인쇄와 복사공정의 개발에 상당한 기여를 한 것은 잘 알려져 있다. 나아가 전자와 미세전자제품의 개발 혁신에 고분자가 없으면 불가능할 정도로 필수적인 공헌을 하였다²⁰. 또한 신호교환시간의 축소화(<0.05 μs),

그리고 光微細畫像形成(photolithography) 기술의 새로운 발전으로 인한 현재의 高密度半導體 기억용량의 증대 역시 고분자화학에 의존하고 있다.

고분자 液晶의 응용 가능성은 예측하기 어렵다^{21,22}. 저분자 역상결정(역정)은 표시판 등과 같이 잘 알려진 것에서부터 정보저장 기능까지로 확대되었다.

또한 초기 개발단계에 있는 것으로는 특수 光學的, 電氣的 特性²³을 지닌 고분자로서, 이들은 光電導體, 電氣傳導體 또는 신묘한 情報貯藏媒體로 이용될 구조부품으로서 응용할 가능성이 다분하다.

5-3. 고분자의 生物工學에 應用

생물공학의 광범위한 확장으로 고분자화학의 방법이 生物觸媒(biocatalysts)의 극대화에 많이 이용되었다. 특히 효소, 助因子(cofactors), 세포 등의 固定化에 대하여 기술할 필요가 있다. 固定化技術은 다음의 두 가지가 현재 사용되고 있다^{24,25}.

- 고분자담체의 표면에 효소의 흡착 또는 공유결합
- 효소나 세포 미생물 유기체를 함유하는 고분자 가교구조물 또는 마이크로캡슐

고정화 생물촉매의 가장 중요한 장점은 다음과 같다.

- 액상 반응물로부터 고정촉매의 용이한 분리
- 계속 재사용
- 생물촉매에 반응 생성물의 오염방지
- 고분자담체/생물촉매계의 설계의 가능성과 이로써 전공정의 방법을 극대화

고정화된 생물촉매는 生産工程에서 이미 다수 이용되어 왔다. 이들의 예로서는 과당에서 포도당의 분리, 고정화된 L-아미노아실라제로서 N-아실-DL-아미노산의 선택적인 분리에 의해 L-아미노산의 제조, 고정화 페니실린아미다제를 사용하여 페니실린 G로부터 6-아미노페니실린의 제조 등이 있다.

固定化 生物觸媒와 이에 의해 일어나는 화학 반응이 매우 복잡한 과제를 제기하듯이, 이 학문의 영역은 상당히 고무적인 자극을 받을 것이 분

명하다.

6. 전 망

高分子研究는 그 자체의 혁신적인 추진력이 현재 고분자 산업의 불만족스런 경제 여건을 변화 시키기에는 매우 미흡하지만, 이 관점에서라도 그것은 필히 요청된다.

그렇지만 산업체에서의 고분자연구는 현 경제 환경에서 이해할 수 있는 바와 같이, 중·단기 문제 해결에 주안점을 두어 製造工程과 加工方法의 극대화 및 기존 고분자의 改質에 집중되어 있다. 이것은 시간과 자금의 상당한 투입이 요구되고 고도의 위험성이 내포되어 있는 전적으로 새로운 분야에 대한 연구가 필연적이지만 뒷자리로 밀려나는 것을 의미한다. 이런 경향을 反轉시키는데 필요한 힘을 만들기 위하여는 각 분야로부터의 共同努力이 필수적이다. 즉 기왕에 착수된 산업체의 연구와 개발을 재편성하는 외에 대학에서 행해지고 있는 기초 고분자연구를 특수분야에서 추진하고 강화시켜야 한다. 그 위에 大學의 基礎研究와 産業體研究所의 應用研究 사이에 보다 밀접한 共生關係를 갖도록 노력하여야 한다.

상호 학문간 협동정신으로 순수 및 응용 연구에서 모든 가능한 자원을 이용하면, 비록 장기 과제일지라도 高分子研究에 주어진 새로운 도전을 성공적으로 해결할 수 있을 것이다.

References

1. a) K. Weissermel, W. H. Müller, *Chem. Ind.(Düsseldorf)*, 33(1981) 773-778; b) cf. also K. Weissermel, *Angew. Chem.*, 92(1980) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19(1980) 79.
2. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, 67(1955) 426, 541.
3. Cf. papers from the GDCh-Fachgruppe Makromolekulare Chemie in *Angew. Makromol. Chem.*, 94(1981) 1-213.
4. L. L. Böhm, *Angew. Makromol. Chem.*, 89(1980) 1.

5. P. Galli, L. Luciani, G. Cecchin, *Angew. Makromol. Chem.*, 94 (1981) 63.
6. B. Diedrich in K. Winnacker, L. Küchler: *Chemische Technologie*, 4th edit., Hanser, München 1982, Vol.6, p.353.
7. H. Beuschel in K. Winnacker, L. Küchler: *Chemische Technologie*, 4th edit., Hanser, München 1982, Vol.6, p.455.
8. R. Zimmermann, *FATIPEC-Handb.*, 2(1982)43.
9. H. J. König in K. Winnacker, L. Küchler: *Chemische Technologie*, 4th edit., Hanser, München 1982, Vol.6, p.792.
10. *Ergebnisberichte VKE-Forschungsprogramm "Wiederverwertung von Kunststoffabfällen"*, Verband Kunststoffherstellende Industrie, Frankfurt am Main 1981.
11. P. Klein, *Reprints 2nd Int. Seminar "PET-Bottles"*, Society of Plastics Engineers, Antwerpen 1981.
12. E. Grigat, *Kunststoffe* 68 (1978) 5.
13. H. Sinn, W. Kaminsky, J. Janning, *Angew. Chem.* 88 (1976) 737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 660.
14. W. Kaminsky, H. Sinn, *DECHEMA-Monogr.*, 86(1980) 181.
15. Cf. papers presented at the seminar organized by the GDCh-Fachgruppe Makromolekulare Chemie in *Angew. Makromol. Chem.*, 109/110 (1982) 1-295.
16. Cf. review articles in *Kunststoffe* 73 (1983), in press.
17. See review in *Kunststoffe* 72(1982) 7.
18. V. Martin, J. Klein, *Erdoel Erdgas Z.* 95 (1979) 164.
19. H.W. Vollmann, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 99.
20. H. Steppan, G. Buhr, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 455.
21. H. Ringsdorf, H. Schneller, *Br. Polym. J.*, 13 (1981) 43.
22. H. Finkelmann, G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1 (1980) 31.
23. G. Wegner, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 361.
24. G. Manecke, W. Storck, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 657.
25. B. P. Sharma, L. F. Bailey, R. A. Messing, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 837.