

# 고분자 재활용을 위한 압력가소성 고분자

류상욱 · 김민정 · 이광희

## 1. 서론

최근 친환경 제품에 대한 관심이 커지면서 자연친화적인 플라스틱 재료의 수요가 건축 및 환경산업을 중심으로 꾸준히 증가하고 있다. 또한 환경오염 문제와 연계되어 산업화 과정에서 양산되었던 각종 일상생활용 플라스틱 제품의 처리 혹은 재활용 기술이 새로운 사업의 한 분야로 인식되고 있는 상황이다. 미국의 Du Pont 및 Wellman 사는 82,000톤/년 이상의 PET를 재활용하여 카세트, 침낭용 섬유 등으로 판매하고 있으며, GE plastics에서는 PC와 PBT로 제작된 범퍼를 파쇄하여 재생 펠렛으로 이용하고 있다.<sup>1</sup> 이처럼 재료측면에서의 플라스틱 재활용은 녹여서 새로운 제품으로 만드는 방법과 분쇄하여 복합재료로 사용하는 방법의 두 가지 측면에서 이루어지고 있다. 물론 화학적 처리를 통한 gas화 및 petroleum화 재생도 동시에 진행되고 있지만 효율이 낮아 현재 크게 주목을 받지 못하고 있다. 따라서 재료자체의 재활용을 중심으로 연구 및 개발이 진행되고 있지만 현재 플라스틱 제품에 대한 재활용율은 전체 열가소성 고분자 생산량의 10%대에 불과하며 나머지 대부분은 열적 재활용의 일환으로 연소처리 되거나 혹은 지하에 매장되고 있다.<sup>2,3</sup> 열가소성 고분자의 재활용율이 이처럼 낮은 이유는 여러 가지 제품들의 혼합에 의한 분리의 어려움과 함께 재활용이 열(약 200 °C 이상의 고온)을 기반으로 하는 용융가공(melt processing)법으로 제조되고 있어, 그에 수반되는 "열분해(thermal degradation)"를 막을 수 없기 때문이다.<sup>2,3</sup> 또한 각종 열가소성 고분자 재료들은 주요 구성체인 유기탄소 화합물 이외에 염료, UV 안정제와 같은 첨가제를 포함하고

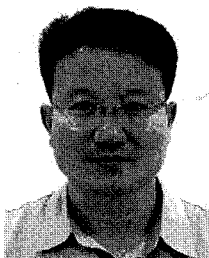
있는데, 이들 역시, 약 200 °C 이상의 고온에 노출될 경우, 자체적인 라디칼 생성이 진행되어 고분자 재료의 열분해 반응을 촉진하게 된다.<sup>4</sup> 따라서 각종 플라스틱 제품의 물성을 향상시키고, 재활용율을 높이기 위해서는 무엇보다 용융가공 공정에 대한 개선이 필요하다. 이와 같은 관점에서 최근 도입된 상온 "Baroplastic(압력가소성)" 고분자는 25 °C에서 압력만으로 가공하는 장점으로 인해 플라스틱의 재활용율을 획기적으로 높일 수 있는 방법으로 평가받고 있다.<sup>5,6</sup> 본 총설에서는 이러한 baroplastic 고분자 재료의 개념, 설계방법, 연구현황 및 이를 이용한 재활용 특성에 대해 소개하고자 한다.

## 2. Baroplastic 고분자의 개념

Baroplastic 고분자의 개념은 1998년 MIT의 Mayes 교수팀과 Massachusetts대학의 Russell 교수팀에 의해서 최초로 도입되었다.<sup>7</sup> Baroplastic을 소개하기 전에 고분자 혼합물의 열역학적 거동에 대



**김민정**  
2007 충북대학교 화학공학부(공학사)  
2007~ 현재 충북대학교 화학공학부(석사과정)



**류상욱**  
1996 영남대학교 공업화학부(공학사)  
1998 광주과학기술원 신소재공학과(공학석사)  
2001 일본 Tokyo Institute of Technology 고분자공학과(공학박사)  
2001~2004 미국 MIT 재료공학과(Post Doc.)  
2004~2006 삼성SDI 중앙연구소 에너지랩 책임연구원  
2006~ 현재 충북대학교 화학공학부 조교수



**이광희**  
2008 충북대학교 화학공학부(공학사)  
2008~ 현재 충북대학교 화학공학부(석사과정)

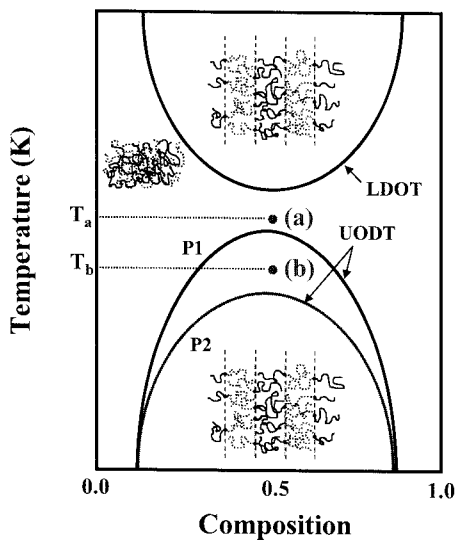
### Baroplastic Properties for Polymer Recycling

충북대학교 화학공학부 (Sang Woog Ryu, Min Jeong Kim, and Khwang Hee Lee, School of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 12 Gaeshin-dong, Heungduk-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea)  
e-mail: swryu@chungbuk.ac.kr

해 먼저 알아보려고 한다. 일반적으로 두 가지 물질이 혼합될 때, 상용성(mutual miscibility)은 식 (1)과 같이 혼합상태의 Gibbs 자유에너지 변화량으로 표현되며 그 값이 음이 되면 자발적으로 녹는 것을 의미한다.

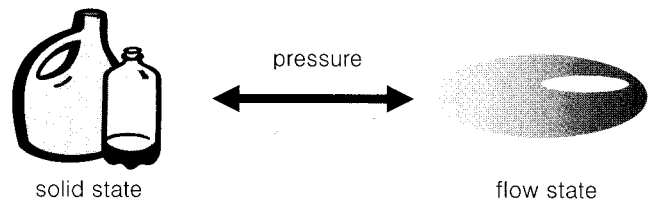
$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

분자량이 작은 유기물간의 혼합은 엔트로피의 증가를 유발하기 때문에 두 번째 항인  $T\Delta S_{mix}$ 는 항상 양의 값을 가지게 되며 상호 용해성은 혼합상태 엔탈피의 변화량에 의존해서 변하게 된다. 하지만 대부분의 경우  $\Delta H_{mix}$  또한 양의 값을 가지기 때문에 저온에서는 상분리(phase separation)를 일으켜 각각의 영역(domain)을 가지게 되며, 온도가 올라감에 따라 UCST(upper critical solution transition)를 통해서 상용상태(mutual miscible state)로 전이하는 거동을 보여준다. 이와 별도로 몇몇 큰 분자량을 가지는 혼합물의 경우 특정온도에서 상용상태를 유지하다가 온도를 더욱 올리면 LCST(lower critical solution transition)라는 상전이 곡선을 통해서 다시 상분리 현상이 나타나는 경우가 있다. 이러한 현상은 고분자 혼합물만이 가질 수 있는 특징으로서, 큰 분자량의 사슬이 혼합될 때 혼합 엔트로피가 감소한다는 열역학적 사실에 기인한다.<sup>8</sup> 고분자 혼합물에 대한 UCST 및 LCST 현상은 블록 공중합체에 대한 UODT(upper order-disorder transition) 및 LDOT(lower disorder-order transition)로 개념이 확장될 수 있으며 **그림 1**에 나타난 것처럼 각각의 상전이 곡선을 경계로 질서상태(ordered state 혹은 phase separated state)와 무질서상태(disordered state 혹은 mutual miscible state)로 상호 변화하게 됨을 의미한다. 엔탈피 의존형인 UODT의 경우 상전이는 온도 이외 시료의 부피에도 영향을 받을 것이 예상되는데, 압력으로 자유부피가 감소할 경우 분자사슬의 운동에 더 많은 에너지가 필요하게 되어 결국 고온의 조건이 필요하게 된다. 또한 엔트로피 의존형의 LDOT는 고분자 사슬간 배치 자유성과 관련이 깊기 때문에 만약 시료의 부피가 감소한다면(즉, 밀도가 증가하면) 혼합엔트로피 역시 추가



**그림 1.** Baroplastic을 나타내는 블록 공중합체의 상분리도. UODT: upper order-disorder transition, LDOT: lower disorder-order transition,  $P2 > P1$ .

적으로 감소하게 될 것이다. 결국 고분자 혼합물의 상전이 현상을 온도뿐만 아니라 부피의 변화, 즉 밀도의 변화를 통해서도 조절할 수 있게 된다. Baroplastic 고분자는 기본적으로 이러한 부피의 변화를 외부압력의 도입을 통해 조절함으로써 LDOT 혹은 UODT를 제어하는 재료라고 할 수 있다. Baroplastic 특성을 설명하기 위해 **그림 1**에 약 50 wt%의 조성을 가지는 블록 공중합체의 상분리 특성을 온도의 함수에 따라 (a), (b) 두 가지의 경우로 가정하였다. **그림 1**에서 각 곡선의 내부영역에 속하는 부분은 질서상태의 상분리를 나타내며, 두 곡선의 외부영역은 상용상태를 의미한다. 또한 P2를 P1보다 높은 압력으로 가정하였다. 먼저 P1의 압력하에서 블록 공중합체가  $T_b$ 의 온도에 장시간 노출되면 상분리의 질서상태로 존재하게 되며 온도가  $T_a$ 로 증가되면 UODT를 통하여 무질서상태의 상용상태로 전이를 일으키게 된다. 즉 상분리 구조에서 혼합의 상용상태로 전이를 일으키기 위해서는 온도를 UODT 이상으로 올려야 한다는 것을 의미한다. 여기에서  $T_b$ 의 온도를 유지하면서 단지 압력을 P2로 올렸을 경우, 발생하는 상분리 현상의 변화는 상당히 흥미로운 결과로 보고되고 있다. 먼저 외부 압력에 의해 상용성이 감소하게 되고 결과적으로 UODT 곡선이 고온으로 올라가게 되는 경우(**그림 1**에서는 표현되지 않음)로서 Princeton 대학의 Hajduk 교수팀은 polystyrene(PS)과 polyisoprene(PI) 블록 공중합체를 이용하여 외부 압력이 UODT에 미치는 영향을 조사하였다.<sup>9,10</sup> 그들은 연구에서 압력이 1,000 bar 증가함에 따라 UODT 곡선이 약 20 °C 상승한다는 결과를 제시하였는데, 외부압력으로 인해 상분리가 촉진되는 결과로 해석될 수 있다. 반면 외부압력에 의해 상용성이 개선되어 UODT 곡선이 저온으로 내려오는 결과(**그림 1**에서 P2의 압력으로 만들어지는 UODT 곡선) 또한 보고되었다. MIT, Mayes교수팀의 Ruzette는 박사논문에서 PS와 poly(*n*-butyl acrylate)(PBA) 블록 공중합체에서 외부 압력이 상분리 현상에 미치는 영향을 180 °C의 조건에서 소각중성자산란(small angle neutron scattering, SANS)으로 측정하였다.<sup>11</sup> 그 결과 압력이 1,000 bar 증가함에 따라 UODT 곡선이 약 100 °C 감소한다는 흥미로운 결과를 발표하여 외부압력이 고분자의 상용성을 촉진시킬 수 있음을 증명하였다. 비록 180 °C의 고온에서 측정되었지만 이 결과는 UODT 현상을 나타내는 블록 공중합체의 압력상용성(pressure-induced miscibility)을 실험적으로 밝혔다는데 의의가 있다. 따라서 **그림 1**에 나타난 것처럼 압력을 P2로 증가시킴으로서 P1에서 질서상태를 유지하던 (b) 재료는 무질서의 혼합상태로 전이하게 되는 것이다. 외부 압력을 가함으로써 온도를  $T_b$ 에서  $T_a$ 로 올린 것과 같은 효과를 낼 수 있는 고분자 재료는 낮은 온도에서도 혼합상태로 전이할 수 있는 특징을 가지게 된다. **그림 2**에 나타난 것처럼 이러한 개념의 고분자를 baroplastic 고분자라고 한다.



**그림 2.** 압력에 의해 고체상태와 유체상태로 가역적 상전이를 일으키는 baroplastic 고분자의 개념도.

### 3. Baroplastic 고분자의 설계

Baroplastic의 특징을 가지는 고분자 혼합물을 설계하기 위해서는 먼저 baroplastic 탐색을 위한 이론적 고려, 화학적 구성에 대한 고려, 고분자 혼합물의 구조적 고려가 필요하다. 이에 대해 자세히 살펴보고자 한다.

#### 3.1 Baroplastic 탐색을 위한 이론적 고려

이론적으로 압력상용성을 가질 수 있는 고분자쌍의 계산은 Flory-Huggins의 regular solution model에 압축성(compressibility)이 첨가된 식 (2), compressible regular solution model에 의해 가능하며 MIT의 Mayes 교수팀에 의해 제안되었다.<sup>12</sup>

$$\Delta G_{mix} = kT \left[ \frac{\phi_A \bar{\sigma}_A}{N_A v_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B \bar{\sigma}_B}{N_B v_B} \ln \phi_B \right] + \phi_A \phi_B \bar{\sigma}_A \bar{\sigma}_B (\delta_{A,0} - \delta_{B,0})^2 + \phi_A \phi_B (\bar{\sigma}_A - \bar{\sigma}_B) (\delta_A^2 - \delta_B^2) \quad (2)$$

여기에서  $k$ 는 Boltzmann 상수,  $\phi_i$ :  $i$  성분의 volume fraction,  $\bar{\sigma}_i$ :  $i$  성분의 reduced density,  $N_i$ :  $i$  성분의 segment 수,  $v_i$ :  $i$  성분의 hard core volume,  $\delta_i$ :  $i$  성분의 solubility parameter,  $\delta_{i,0}^2$ :  $i$  성분이 0 K에서 갖는 cohesive energy density,  $\delta_i^2$ :  $i$  성분이 온도  $T$ 에서 갖는 cohesive energy density이다. 이 식은 고분자 혼합물에 관한 기존 Flory-Huggins 이론의 처음과 두 번째 항인 엔트로피 및 엔탈피 관련 식에 마지막 세 번째 압축성이 부가적으로 첨가된 형식을 가지고 있다. 따라서 혼합상태의 Gibbs 자유에너지 변화에 대한 압력의 기여를 새로운 항으로 표현했으며 혼합물을 구성하는 각 순수성분의 성질, 즉 reduced density, cohesive energy density, solubility parameter 등으로부터 쉽게 계산될 수 있도록 하였다. 새롭게 첨가된 세 번째 항이 음의 값을 가지면 고분자쌍은 조금 더 상용성을 가지게 되며 양의 값을 가진다면 반대로 상분리 경향이 커지게 될 것이다. 따라서 이론적으로 고분자쌍이 baroplastic의 특징을 가지려면 압축성의 기여가 음의 값을 가지는 혼합물을 찾으려 할 것이다. 예로서 PS/PBA, PS/poly(2-ethylhexyl acrylate) (PEHA), PS/poly(pentyl methacrylate) (PPMA), PS/poly(butyl methacrylate) (PBMA), PS/poly-carbonate (PC), poly(methyl methacrylate) (PMMA)/poly(vinyl chloride) (PVC), poly(ethyl acrylate) (PEA)/poly(ethyl methacrylate) (PEMA), PBA/PBMA, polybutadiene (PB)/PI 등이 그러한 특징을 가지고 있다.

#### 3.2 화학적 구성에 대한 고려

Compressible regular solution model에 의해 예측되는 각종 고분자쌍은 이론적으로 baroplastic의 특징을 가지고 있지만 이를 실용적으로 응용하기 위해서는 성분의 적절한 선택이 필요하다. 예를 들어 PB/PI 혼합물은 baroplastic 특성을 가지고 있을 것으로 예상되지만 표 1에 나타난 것처럼 각각 유리전이온도( $T_g$ )가  $-28$  °C,

$-70$  °C로서 상온에서는 점성유체의 물성을 가진다. 또한 50 wt%의 조성이라고 가정하고 압력을 도입하여 형성되는 혼합상태의  $T_g$ 는 다음의 Fox 식<sup>13</sup> 따라 약  $-51$  °C가 될 것이다. 이 결과로부터, 형성되는 고분자 혼합물이 상온에서 점성유체의 특성을 가질 것으로 예상할 수 있다.

$$1/T_{g,mix} = w_1/T_{g,1} + w_2/T_{g,2} \quad (3)$$

한편, PS/PC 조성의 경우 식(3)으로 계산해보면 혼합상태의  $T_g$ 가 123 °C가 되어 상온에서는 취성(brittle)이 나타날 것이다. 따라서 두 성분중 하나는 낮은  $T_g$  그리고 나머지는 높은  $T_g$ 를 가지도록 구성한다면 혼합상태의  $T_g$ 가 상온 주변으로 조절되어 우수한 상온 물성과 baroplastic 특성을 동시에 구현할 수 있다. 그 예가 될 수 있는 시스템이 PS/PBA, PS/PEHA이며 혼합  $T_g$ 는 각각 3 °C, 6 °C이다. 두 가지 baroplastic 물질에 대한 연구는 다음 장에서 상세히 설명하고자 한다.

#### 3.3 고분자 혼합물의 구조적 고려

Baroplastic을 나타내는 기본 특성인 압력상용성은 두 고분자 계면에서 일어나는 현상이다. 따라서 압력상용성의 효과를 크게 하기 위해서는 많은 계면이 필요하며 나노크기로 상분리된 구조를 도입해야 할 것이다. 블록 공중합체는 이러한 요구를 만족시켜주는 이상적인 구조를 가지고 있다. 그림 3에 나타난 것처럼 블록 공중합체는 성분의 분자량에 따라 10~100 nm의 반복단위를 가지는 상분리 구조로 합성될 수 있다. 물론 성분비에 따라 cubic packed spheres, hexagonal packed cylinders, double gyroid, lamellae로 형태가 바뀔 수 있지만<sup>14</sup> 현 시스템에서는 성분이 ~50 wt%로 구성된 lamellae로 가정하였다. 이와 함께 고려될 수 있는 것이 그림 3의 오른쪽에 나타난 코어-셸 나노입자 구조이다. 코어-셸 나노입자는 두 단계 에멀전 중합(two-stage emulsion polymerization)을<sup>15</sup> 통해서 간단하게 합성될 수 있으며 계면활성제 및 중합조건의 변경을 통하여 입자 크기를 50~200 nm로 조절할 수 있다. 특히 50 nm 정도의 크기를 가지는 나노입자는 코어 및 셸을 구성하는 고분자 사이에 많은 계면을 형성할 수 있게 하기 때문에 큰 압력상용성을 기대할 수 있다.

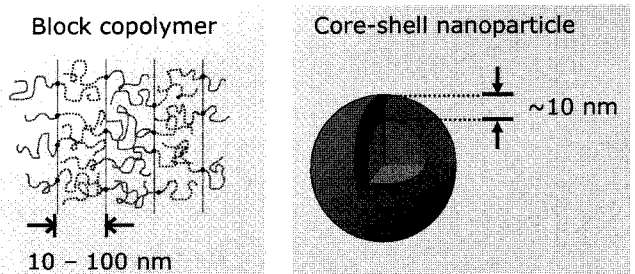


그림 3. 압력상용성의 효과를 크게 하기 위해 요구되어지는 구조. 왼쪽: 블록 공중합체, 오른쪽: 코어-셸 나노입자.

표 1. 각종 고분자의  $T_g$

Polymer	PI	PBA	PEHA	PB	PEA	PPMA	PBMA	PEMA	PVC	PS	PMMA	PC
$T_g$ (°C)	-70	-54	-50	-28	-24	-5	20	65	81	100	105	150

## 4. Baroplastic 고분자의 연구현황

### 4.1 PS/PBMA 계<sup>7</sup>

1998년 MIT의 Mayes 교수팀은 Massachusetts대학 Russell 교수팀과 공동으로 분자량 85, 78, 68 kg/mol의 세 가지 PS/PBMA 블록 공중합체를 이용, 170 °C의 조건에서 외부압력 (0.01~1.02 kbar)이 상분리에 미치는 영향을 소각중성자산란 실험으로 조사하여 그 결과를 발표하였다. 그들은 PS/PBMA 블록 공중합체의 계면에서 나타나는 특정 신호가, 압력이 높아질수록 감소함을 발견하였는데 구체적으로 세 가지 분자량의 시료에서 147 °C/kbar의 높은 압력계수(pressure coefficient)가 존재함을 확인하였다. 이것은 압력이 1 kbar 증가되면 블록 공중합체의 상전이 온도가 147 °C 만큼 낮아진다는 것을 의미한다.

### 4.2 PS/PPMA계<sup>16</sup>

Closed-loop 상변화를 가지는 PS/PPMA계의 baroplastic 특성은 포항공대의 김진곤 교수팀과 Massachusetts대학 Russell 교수팀의 공동연구에 의해 2003년 발표되었다. 분자량 50 kg/mol, 분자량분포 1.04 이하 및 PS의 부피분율 0.5로 엄밀히 제어된 블록공중합체를 이용하여 140~270 °C의 온도조건과 6.9~98.7 bar의 압력조건으로 상분리 현상을 조사하였다. PS/PPMA 블록 공중합체는 조성에 따라 closed-loop의 상변화를 가지는 흥미있는 재료인데,<sup>17</sup> 압력계수가 LDOT 및 UODT의 경우 각각 725 °C/kbar 및 -725 °C/kbar의 굉장히 높은 값으로 관찰되었다. 결과적으로 PS/PPMA 블록 공중합체는 높은 외부 압력이 가해지면 낮은 온도에서도 가공이 가능한 상태가 됨을 제시하는 결과라고 할 수 있다.<sup>18</sup>

### 4.3 PS/PBA, PS/PEHA계<sup>5</sup>

먼저 소개한 PS/PBMA, PS/PPMA계의 baroplastic 특성은 각각 170 °C 및 140~270 °C의 고온 조건에서 관찰된 연구였지만 2003년 MIT의 Mayes 교수 연구팀에서는 PS/PBA, PS/PEHA 블록 공중합체 및 코어-셸 나노입자를 이용하여 최초로 25 °C에서의 baroplastic 특성을 확보하는데 성공하였다. PS/PBA, PS/PEHA 계는 제3장에서 언급되었던 compressible regular solution model, 화학적 구성 및 구조설계가 종합적으로 고려되었다고 할 수 있다. 우선 PS/PBA, PS/PEHA는 이론적으로 압력상용성이 예상되는 고분자쌍이며 PS/PBA의 경우 앞에서 언급한 것처럼 180 °C에서 압력상용성이 있음이 이미 밝혀져 있었다.<sup>11</sup> 하지만 Fox 식으로 계산된 PS/PBA, PS/PEHA의 혼합  $T_g$ 는 각각 3, 6 °C이기 때문에 25 °C라는 상온이 고분자 혼합물의 가공을 가능하게 할 수 있을 것으로 예측되었다. 이에 분자량 38~100 kg/mol의 PS/PBA, PS/PEHA 블록 공중합체와 분자량 120~320 kg/mol의 PS/PBA, PS/PEHA 코어-셸 나노입자를 합성하여 25 °C, 34.5 MPa(340 atm, 5,000 psi)의 압력으로 상온 baroplastic 특성을 측정하였으며 전체적인 공정도를 사진을 통하여 그림 4에 나타내었다.

코어(PBA)-셸(PS) 입자는 부드러운 PBA 입자에 딱딱한 PS가 일정부분 코팅되어 있는 형태를 지니고 있어서 상온에서 점성이 없는 분말의 형상을 가지고 있으며 transmission electron microscopy(TEM) 사진을 그림 5에 나타내었다. 또한 PS의 무게 분율이 0.55이기 때문에 일반적 열가소성 공정을 이용해서 가공하려면 PS의  $T_g$ 인 100 °C 이상으로 온도를 올려야 한다. 하지만 PS/PBA baroplastic 고분자는 그림 4와 같이 25 °C의 조건에서 34.5 MPa

의 압력만으로 성공적으로 가공될 수 있었다. 상온 baroplastic의 특징은 소각중성자산란 실험을 통해서도 밝혀졌으며 그림 6에 결과를 나타내었다. 일반적으로 고분자쌍의 상분리가 크면 중성자산란의 강

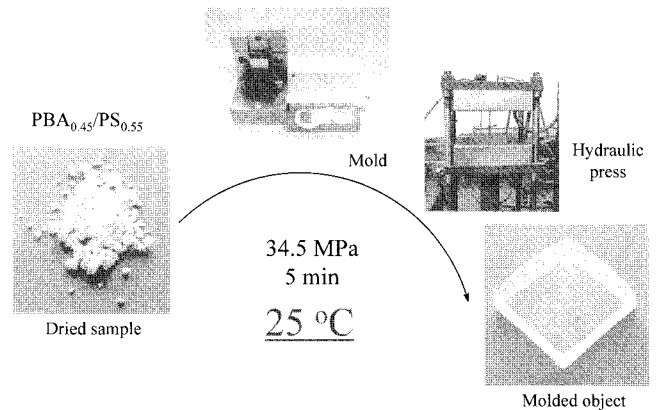


그림 4. 25 °C에서 실시되는 압축성형의 개략도. 왼쪽의 건조된 샘플은 코어-셸 나노입자로서 PS의 무게 분율이 0.55이며, 압축성형용 mold에 투입되어 34.5 MPa, 5분의 조건에서 성형물로 완성되는 모습을 보여준다.

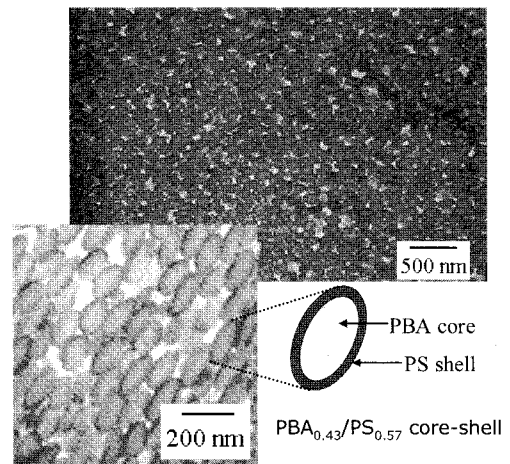


그림 5. PS/PBA 코어-셸 나노입자의 TEM 사진. RuO<sub>4</sub>에 의해 진하게 염색되어 있는 부분이 PS 셸이다.<sup>5</sup>

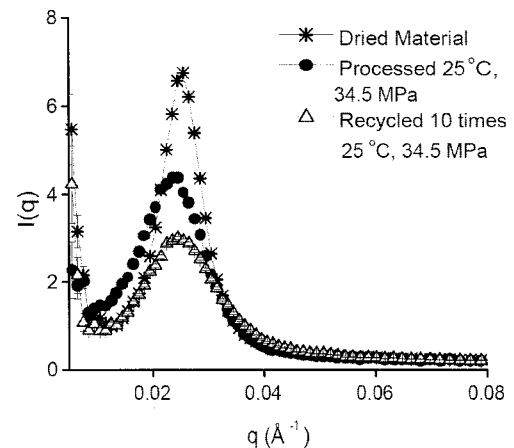
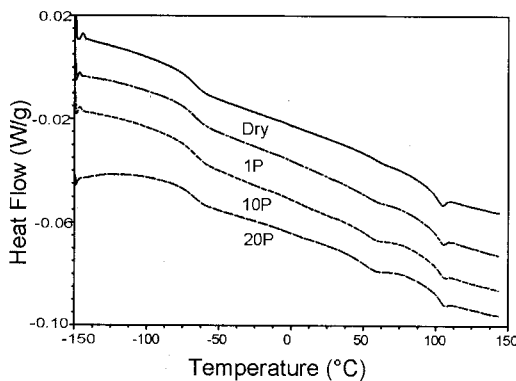


그림 6. 분자량 60 kg/mol의 PS/PEHA (PEHA: 52 wt%) 블록 공중합체의 소각중성자산란 실험결과로서 표시된 조건에서 가공되었다.<sup>5</sup>

도도 크게 나타남을 유의하면서 **그림 6**을 보면 몇 가지 흥미로운 사실을 알 수 있다. 먼저 PS/PEHA 블록 공중합체의 증성자산탄 강도가 건조된 시료에서 가장 크게 나타나고 25 °C, 34.5 MPa의 조건에서 한번 가공된 시료 및 같은 조건에서 10번 가공된 시료로 진행할수록 점진적으로 감소한다. 따라서 블록 공중합체의 상분리 또한 가공과 더불어 점진적으로 감소되는 것을 알 수 있는데, 압력에 의해 유도된 가소성을 분자수준에서 증명하는 결과라고 할 수 있다. 또한 한번 가공한 시료와 재가공을 10번 반복한 시료의 산란강도를 비교하면 재가공을 할수록 고분자쪽의 계면에 대한 혼합이 더욱 진행됨을 보여준다. 이를 이용한 baroplastic 고분자의 재활용에 대해서는 다음 장에서 서술하고자 한다.

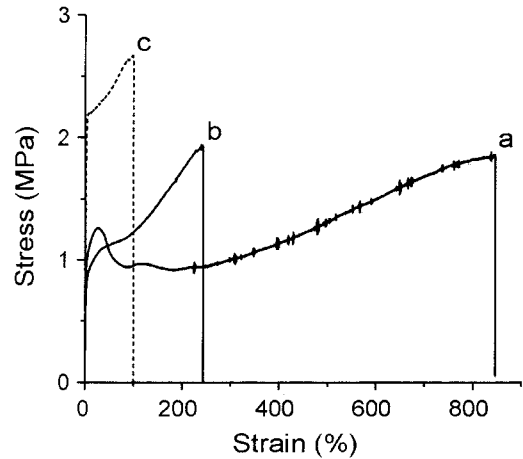
### 5. Baroplastic 고분자의 재활용 특성

앞에서 PS/PBA, PS/PEHA계는 25 °C에서 압력만으로 가공이 되는 상온 baroplastic 고분자임을 밝혔다. 이러한 특성을 이용한다면 기존의 열가소성 고분자가 가지는 재활용을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 특히 서론에서 언급했지만 각종 첨가제가 함유된 열가소성 고분자를 재활용하기 위해서는 200 °C 정도의 용융가공이 필요하다. 그 결과로서 수반되는 열분해는 재료의 물성을 크게 저하시키게 되며 동시에 고온의 열처리로 인한 에너지소비는 재활용 제품의 단가를 상승시키는 원인으로 작용한다. 이와 같은 관점에서 볼 때 상온에서 압력만으로 가공하는 baroplastic 고분자는 차세대 친환경 재료로서 충분한 가치가 있다. 5장에서는 baroplastic 고분자의 재활용 특성에 대해 MIT의 Mayes 교수팀 연구를 중심으로 서술하고자 한다. 먼저 **그림 6**에서 재가공을 10번 반복함으로써 고분자쪽의 계면에 대한 상용성이 점진적으로 진행됨을 설명하였다. 증가된 계면의 상용성은 differential scanning calorimetry (DSC)를 통해서도 확인되는데 **그림 7**을 보면 PS/PEHA계에서 최초 건조된 시료와 1번, 10번, 20번 가공된 시편의  $T_g$ 에 차이가 있음을 발견할 수 있다. 즉, 4가지 시료 모두 PEHA 및 PS의  $T_g$ 를 나타내는 약 -65 °C 및 100 °C의 피크가 확인되는 동시에, 60 °C에서 나타나는 새로운 피크가 가공횟수를 반복할수록 점진적으로 증가한다는 것이다. 이 결과는 재활용을 위해 가해지는 압력의 횟수 및 시간이 커질수록 상용성이 증가하여 계면의 혼합이 더욱 촉진되기 때문으로 해석

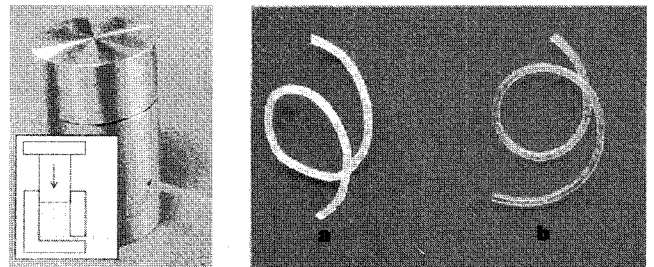


**그림 7.** PS/PEHA(PS 58 wt%) 코어-셸 나노입자의 가공횟수에 따른 열적성질의 변화를 보여주는 DSC 결과. Dry: 건조된 시료, 1P: 1번 가공된 시료, 10P: 10번 가공된 시료, 20P: 20번 가공된 시료.<sup>6</sup>

된다. 혼합상태에서 상대적으로 높은 PS의 함량으로 인해 혼합  $T_g$ 가 6 °C 보다 훨씬 높은 온도에서 발견되지만 baroplastic 고분자는 재가공이 될수록 물성이 향상될 것이라는 예측이 가능하다. **그림 8**에 재활용 횟수에 따른 재료의 물성 변화를 나타내었으며 (b)와 (c)가 각각 1번 및 10번 피스톤 mold로 가공된 시편의 stress-strain curve를 보여주고 있다. 재활용을 10번 진행함으로써 탄성계수는 37 MPa에서 78 MPa로서 2배 이상 증가하였고, 인장강도 역시 1.8 MPa에서 2.64 MPa로 증가하였다. 즉, 기계적 물성이 재활용을 통해서 향상되는 특이한 현상을 실험적으로 증명하였는데, 이는 기존의 열가소성 고분자 재료가 가질 수 없는 baroplastic 고분자만의 특징이라고 할 수 있다. 단지 변형율이 100% 정도 감소하였는데 Mayes 교수팀은 gel permeation chromatography (GPC) 분석을 통해 피스톤 mold를 통한 가공공정에서 발생한 PBA 사슬의 절단이 원인임을 밝혔다.<sup>6</sup> 한편, 일반적인 압축성형을 통해서 가공된 시료의 stress-strain curve인 (a)를 보면 탄성계수는 50 MPa로서 앞선 결과와 비슷하지만 변형율이 800% 이상 관찰되어 가공되는 조건에 따라서도 물성이 크게 변화함을 알 수 있다. **그림 9**에 피스톤 mold의 개략도 및 1번 가공된 시편과 10번 가공된 시편의 모습을 나타내었다. 피스톤 mold는 바닥에 노즐이 있지만 시료가 액체상태로 변화되지 않으면 밖으로 빠져나올 수 없도록 되어 있다. 특히 시료는 PS 무게분율이 0.58인 분말상태이기 때문에 상온에서



**그림 8.** PS/PBA 코어-셸 나노입자의 stress-strain curve. (a): 25 °C, 34.5 MPa, 5분의 조건에서 압축성형으로 만들어진 시료, (b): 25 °C, 175 MPa의 조건에서 피스톤 mold로 1번 가공된 시료, (c): 25 °C, 175 MPa의 조건에서 피스톤 mold로 10번 가공된 시료.<sup>6</sup>



**그림 9.** 피스톤 mold에 대한 설명과 PS/PEHA(PS 58 wt%) 코어-셸 나노입자를 25 °C의 온도에서 가공했을 때 압출된 구조물. (a): 1번 가공된 시료, (b): 10번 가공된 시료.<sup>6</sup>

노즐을 통과하기 어렵다. 하지만 사진으로 보이듯이 압력하에서 액체상태로 전이하면서 노즐을 통해 성공적으로 압출되었으며 투명한 재료로 성형되었다. 한편, **그림 9**의 (b)는 같은 조건에서 10번 가공된 시료로서 한번 가공된 (a)와 비교했을 때, 투명도가 현저하게 개선되었음을 알 수 있다. 즉, 재활용을 통하여 고분자쪽 계면의 상용성이 더욱 증가했기 때문에 해석되며 **그림 8**의 기계적 물성 변화와도 일치하는 결과이다. 따라서 baroplastic 고분자는 일반적인 열가소성 고분자와 다르게 재활용을 통하여 물성의 향상을 도모할 수 있으며 온도를 가하지 않기 때문에 가공에 있어서 에너지의 소비도 최소화할 수 있는 특징이 있다고 할 수 있다.

6. 결론

열가소성 고분자가 열에 의해 상전이를 일으키는 재료라면 baroplastic 고분자는 압력에 의해 고체에서 액체 혹은 액체에서 고체로의 상전이를 일으키는 재료이다. 이러한 압력상용성은 계면에서 일어나는 현상이기 때문에 계면이 풍부한 나노상태의 고분자 혼합물에서 효과가 극대화될 수 있으며 본 총설에서 살펴본 바와 같이 블록 공중합체 및 코어-셸 나노입자가 현재 주로 연구되고 있는 구조라고 할 수 있다. 상온 baroplastic 고분자는 기존의 열가소성 고분자와 달리 가공 과정에서 열을 필요로 하지 않기 때문에 에너지 소비를 최소화할 수 있고, 압력이라고 하는 빠른 에너지 전달수단을 사용하여 가공시간을 크게 단축할 수 있다. 특히 재가공을 통해서 증가되는 계면의 상용성 및 이를 이용한 탄성계수와 인장강도의 향상은 재활용을 목적으로 하는 고분자 재료 분야의 근본적인 변화를 가능하게 할 것이다. 최근 환경부에서는 생활 플라스틱중 매립 및 단순소각 처리되는 양을 획기적으로 줄이는 방안을 연구 중에 있다. 서론에서도 밝혔지만 단순한 화학적 재처리 및 분해를 통한 에너지 자원의 회수는 효율이 낮을 뿐만 아니라, 경제적으로도 큰 이점을 약속하기 어려운 방안이다. 따라서 재료 자체를 다시 재활용하는 새로운 기술의 개발이야말로 이 시대의 어려움을 해결할 수 있는 길이 될 수 있다. 이와 같은 측면에서 압력고분자의 개발은 재활용성을 대폭 개선할 수 있는 고효율 및 고부가가치 창출의 기술이 될 수 있을 뿐만 아니라, 심각해지는 환경문제에 적극적으로 대비할 수 있는 해결책이라고 할 수 있다.

1. <http://www.pra.or.kr/>.
2. G. Holden, et al., Ed., *Thermoplastic Elastomers*, 2nd ed., G. Holden, Hanser, Cincinnati, OH, 1996.
3. C. P. Rader, *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, 3rd ed., C. Harper, Ed., McGraw-Hill, New York, NY, 1996.
4. H. Herbst, et al., *Frontiers in the Science and Technology of Recycling*, G. Akovali, Ed., Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1997.
5. J. A. Gonzalez-Leon, M. H. Acar, S.-W. Ryu, A.-V. G. Ruzette, and A. M. Mayes, *Nature (London)*, **426**, 424 (2003).
6. J. A. Gonzalez-Leon, S.-W. Ryu, S. A. Hewlett, S. H. Ibrahim, and A. M. Mayes, *Macromolecules*, **38**, 8036 (2005).
7. M. Pollard, T. P. Russell, A. V. Ruzette, A. M. Mayes, and Y. Gallot, *Macromolecules*, **31**, 6493 (1998).
8. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, NY, 2001.
9. D. A. Hajduk, P. Urayama, S. M. Gruner, S. Erramilli, R. A. Register, K. Brister, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **28**, 7148 (1995).
10. D. A. Hajduk, S. M. Gruner, S. Erramilli, R. A. Register, and L. J. Fetters, *Macromolecules*, **29**, 1473 (1996).
11. A.-V. G. Ruzette, Ph.D. Thesis, MIT (2000).
12. A.-V. G. Ruzette and A. M. Mayes, *Macromolecules*, **34**, 1894 (2001).
13. T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956).
14. V. Abetz and T. Goldacker, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 16 (2000).
15. J. W. Ha, I. J. Park, S. B. Lee, and D. K. Kim, *Macromolecules*, **35**, 6811 (2002).
16. D. Y. Ryu, D. J. Lee, J. K. Kim, K. A. Lavery, T. P. Russell, Y. S. Han, C. H. Lee, and P. Thiyagarajan, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 235501 (2003).
17. D. Y. Ryu, U. Jeong, J. K. Kim, and T. P. Russell, *Nature Materials*, **1**, 114 (2002).
18. D. H. Lee, H. J. Kim, and J. K. Kim, *Macromol. Symp.*, **240**, 123 (2006).