

폐기물 처리 화학

—폐플라스틱 편(2)—

김오식

환경인권연구회 회장

(1) 금속비누계통의 안정제

목욕시에 사용하는 비누는 지방산의 나트륨염이다. 바닷물이나 온천에서 비누를 사용하게 되면, 물에 녹지 않고 하얗게 푹푹 부푸는 gas와 같은 것이 발생되는 현상을 보게 된다. 이는 해수나 온천중에 함유되어져 있는 칼슘이나 마그네슘과 비누의 지방산이 반응하여 물에 녹지 않는 칼슘이나 마그네슘의 비누가 생기었기 때문이다.

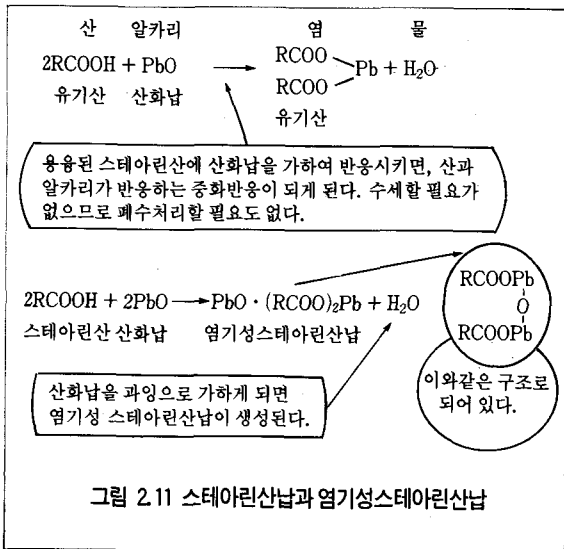
알카리금속(나트륨이나 칼슘 등) 외의 지방산염을 일반적으로 금속비누라고 부른다. 금속비누는 지방산의 탄소수가 증가함에 따라서 물에 불용성으로 되게

2염기성스테아린산납, 2염기성프탈산납 등의 금속비누나 유기산염이 사용되고 있으나 무기납 계통의 안정제도 사용되고 있다. 2염기성스테아린산납이나 스테아린산납은 무기계통의 납안정제에 비하여 열안정성은 못하지만 활성효과(滑性效果)가 좋으므로, 안정제로서만이 아니라 활제(滑劑)로서도 널리 이용되고 있다.

3염기성황산납, 2염기성아린산납, 염기성아황산납, 규산납과 같은 무기납의 염도 많이 사용되고 있다. 여기서 무기납 계통의 안정제가 가지고 있는 문제점을 들여보자면 다음과 같다.

- ① 투명한 제품이 얻어지지 아니한다.
- ② 황화수소와 같은 황화물에 의하여 착색된다.
- ③ 독성이 있다.

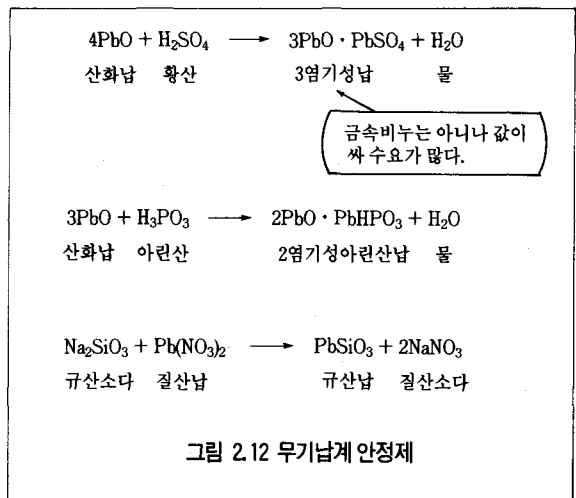
스테아린산납은 알코올에는 녹으나 물이나 석유계의 용제에는 녹지 아니한다. 백색으로 밀랍처럼 매끄러운 느낌이 있는 물질이며, 안정제의 혼합시에는 비산되지 않도록 입상화(가루)하고 있다. 스테아린산



되고 기름에는 더 잘 녹게 된다. 납이나 카드뮴과 같은 금속비누는 염화비닐수지의 안정제로서도 다양으로 사용되고 있다.

(가) 납계통의 안정제

납계통의 폴리염화비닐안정제에는 스테아린산납,



납의 녹는점은 스테아린산의 순도와 유리산의 양에 따라서 달라지고 있다. 스테아린산이나 이의 염기성염은 열에 대하여서는 상당히 안정한 편이다. 스테아린산은 폴리염화비닐의 성형가공시에 용융되지만 2염기성스테아린산납은 용해하지 않고 분말활제(粉末滑劑)로서 작용하게 된다.

2염기성스테아린산납은 열안정성도 우수하고, 폴리염화비닐제품에서의 토출현상도 적으며, 제품의 내수성도 향상시키는 특성을 갖고 있다. 그러나 스테아린산납 계통의 안정제는 초기착색이나 독성 등의 문제점을 갖고 있긴 하다. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 다른 계통의 안정제와 병용하는 경우가 많다. 근래 유기산납 계통의 안정제로서 시판되고 있는 것은 스테아린산납 계통이 대부분이다. 스테아린산납 계통의 안정제는 값이 싸고 성능이 우수하므로, 폴리염화비닐의 주제품인 관, 피팅류, 통, 공업용판재, 전선피복 등에 다량으로 사용되고 있다. 근래의 일본의 생산량을 보면 연간 3만톤 이상에 이르고 있다.

(나) 카드뮴계통의 안정제

폴리염화비닐의 안정제로서는 카드뮴의 금속비누도 사용되고 있다. 원료로 되는 지방산으로서는 스테아린산만이 아니라 2에틸헥손산(옥틸산), 라우린산, 리시놀산도 사용되고 있으나, 염기성염 계통은 제조되지 않고 있다. 스테아린산카드뮴은 백색의 밀랍모양을 한 물질이지만 물에는 녹지않고 에테르에는 녹는다.

카드뮴 계통의 안정제는 폴리염화비닐 안정제로서 ① 내후성(內候性), ② 투명성, ③ 초기착색방지작용 ④ 활성이 좋은 장점이 있으나, ① 장기적인 안정성이 모자라고, ② 가격이 높고, ③ 독성이 있고, ④ 황화수소와 같은 황화물로써 착색되는 등의 단점이 있으므로, 단독적으로는 사용되지 않고 있다. 칼슘이나 바륨의 지방산염, 유기주석 지방산염, 아린산에스테르, 에폭시화합물, 산화방지제 등과 조합하여 사용되고 있다.

(다) 아연계통의 안정제

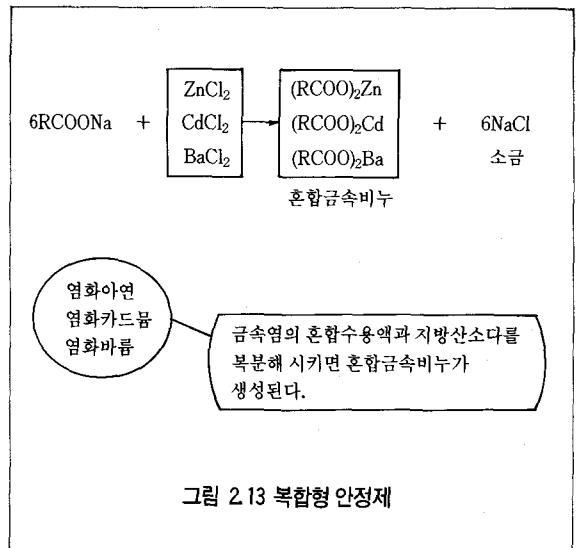
아연계통의 금속비누는 카드뮴이 아연으로 대체된 것뿐이기 때문에 제조방법이나 용도가 비슷한 편이다. 초기착색의 방지작용도 우수하고, 단독사용시에는 장기적 안정성이 모자라지만, Plateout 방지에는 탁월한 효과가 있다. 비교적 가격이 싸고, 황화수소에

의한 착색도 일어나지 않으며 가공성도 우수하다. 또한 독성이 낮으므로 식품포장용의 필름에도 일부 사용되고 있다. 원료인 지방산으로서는 스테아린산만이 아니라 2에틸헥손산(옥틸산), 라우린산, 리시놀산 등도 사용되고 있지만 염기성염 계통은 제조되지 않고 있다.

(라) 바륨계통의 안정제

바륨비누 단독으로서는 초기착색이 크고 독성도 있다. 또한 안정성도 우수하고 투명성과 활성이 좋으며 값이 싼 장점도 갖고 있다. 일반적으로는 스테아린산바륨이 사용되고 있으나, 라우린산바륨, 리시놀산바륨, 옥틸산바륨, 안식향산바륨, 석탄산바륨도 이용되고 있다.

(마) 복합형 안정제



안정제용의 금속비누는 단독으로 사용하기 보다는 여타 종류와 혼합하여 사용하는 편이 그 결과가 좋으므로, 상승효과와 가공자의 합리적 배합을 위하여 복합형의 금속비누가 개발되어 시판되고 있다. 여기서 대표적인 복합형의 안정제를 살펴보면 다음과 같다.

① 카드뮴+바륨+기타의 복합형 안정제; 일반적인 연질투명용으로 열안정성이 우수하다.

② 카드뮴+바륨+납+기타의 복합형 안정제; 열안정성은 좋고, 투명성은 조금 못하지만 값이 싸다.

③ 납+바륨+기타의 복합형 안정제; 열안정성은

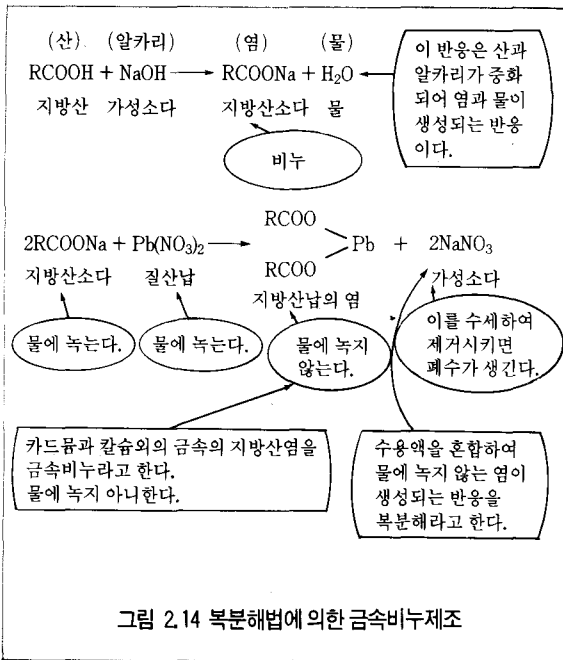
좋으나 투명성은 약간 모자란다.

④ 칼슘+마그네슘+아연+기타의 복합형 안정제; 독성이 낮아 식품포장용에 사용되고 있으나, 경질의 폴리염화비닐용으로서의 열안정성이나 투명성이 모자란다.

(2) 금속비누의 제조법

(가) 복분해법

금속비누의 복분해 제조법은 해수에 비누를 사용할 때 칼슘이나 마그네슘의 금속비누가 생성되는 것과 같

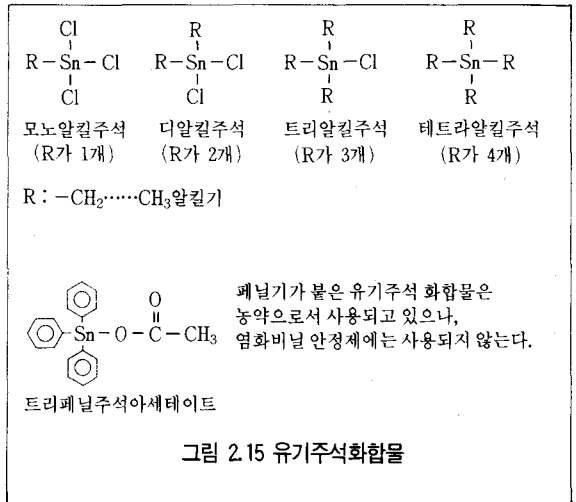


(나) 직접용융법

지방산을 반응기에서 용융시켜 약 130°C로 하고, 미세한 금속산화물이나 수산화물을 서서히 가하여 반응시키면 지방산의 금속비누가 얻어진다. 스테아린산납을 제조하는 경우에는 산화납(리사지)의 양을 스테아린산의 당량 이상으로 가하게 되면 염기성의 스테아린산납을 제조할 수 있게 된다. 산화납, 산화카드뮴, 산화아연과 같이 지방산과의 반응이 늦은 산화물인 경우에는 가열할 필요가 있으나, 수산화바륨은 수용성이며 또한 강한 알칼리성이므로 수용액으로 하게 되면 용융시키지 않아도 반응하게 된다.

(3) 유기주석계통의 안정제

화학분야에서는 금속원자와 탄소원자가 직접 결합



은 원리이다. 복분해법에서는 먼저 지방산을 가성소다로서 중화시켜 수용성의 나트륨 비누를 제조한다. 이것에 수용성의 중금속염을 가하게 되면, 물에 불용성인 금속비누가 분리되게 된다. 납의 금속비누를 제조하는 경우에는 납의 수용성염인 질산납이나 아세트산납을 이용한다.

카드뮴이나 아연 금속비누인 경우에는 황산카드뮴과 같은 수용성염을 이용한다. 바륨 금속비누인 경우에는 염화바륨과 같은 수용성염을 이용한다. 여기서 생성된 금속비누는 부생하는 수용성의 나트륨염을 수세에 의하여 제거하고 정제한다. 이로 인한 폐수가 발생되므로 별도 처리할 필요가 있다. 그러므로 복분해법에 의한 제조는 별로 없는 실정이다.

한 유기물을 유기금속화합물이라고 부르고 있으나, 금속의 정의를 확대하여 탄소원자보다 전기음성도가 크고 수소와 질소와 산소와 황과 할로젠 및 희유가스를 제외한 여타의 모든 원소를 금속에 포함시키기도 한다. 금속이 산소나 질소 등의 다른 원소를 매개로 하여 탄소와 결합하고 있는 유기산금속염(금속비누)이나 아민의 금속착물과 같은 유기물은 유기금속화합물이라고 부르지 아니한다.

주석원자와 탄소원자가 직접결합된 일련의 화합물을 유기주석화합물이라고 한다. R에 메틸기나 옥틸기와 같은 알킬기가 붙은 알킬계의 유기주석 화합물이 제조되고 있으며, 페닐기가 붙은 알킬계의 유기주석 화합물도 제조되고 있다. 유기주석화합물중 R가 2개

인 디알킬형 화합물과 R가 3개인 트리알킬형 화합물의 생산량이 많으나, R가 1개인 모노형 화합물과 R가 4개인 테트라형의 화합물은 거의 생산되지 않고 있다.

유기주석화합물은 미국의 유니온카바이드사에 의하여 폴리염화비닐용의 안정제로서 실용화된 것이다. 유기주석계통의 안정제는 염화비닐이나 염화비닐용의 가스체에 보다 잘 녹아서 혼합되지만 금속비누를 사용한 것보다 제품의 투명도가 우수하다. 그러므로 가공온도가 높은 경질제품이나 투명도를 요구하는 제품에 사용되고 있다.

유기주석화합물은 염화비닐을 주체로 하는 공중합수지의 안정제로서 사용되거나 염화비닐과 염화비닐용 변성수지의 폴리머블렌드(Polymer blend)용의 안정제로서 사용되어 열과 빛에 의한 분해를 방지하는데 뛰어난 효과를 보여주고 있다. 디알킬주석화합물에 모노알킬주석화합물을 첨가하게 되면 상승효과로 인하여 변성되지 않고 투명도가 높은 염화비닐필름을 만들 수 있다. 특히 디옥틸주석계통의 안정제는 식품용의 염화비닐용기나 필름의 안정제로서 사용되고 있다.

근래에는 유해중금속을 사용하는 염화비닐안정제가 문제로 되어, 저독성에 속하는 유기주석계통의 안정제가 불투명제품에까지 사용되기 시작하고 있다. 이러한 제품에 적합한 다품종의 유기주석계통의 안정제가 시판되고 있다. 이를 대별해 보면 다음과 같다.

(가) 디옥틸주석계통의 안정제

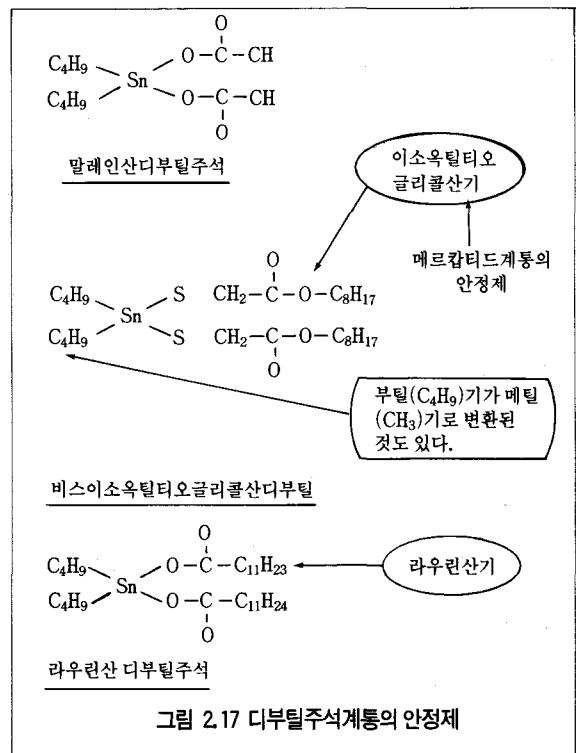
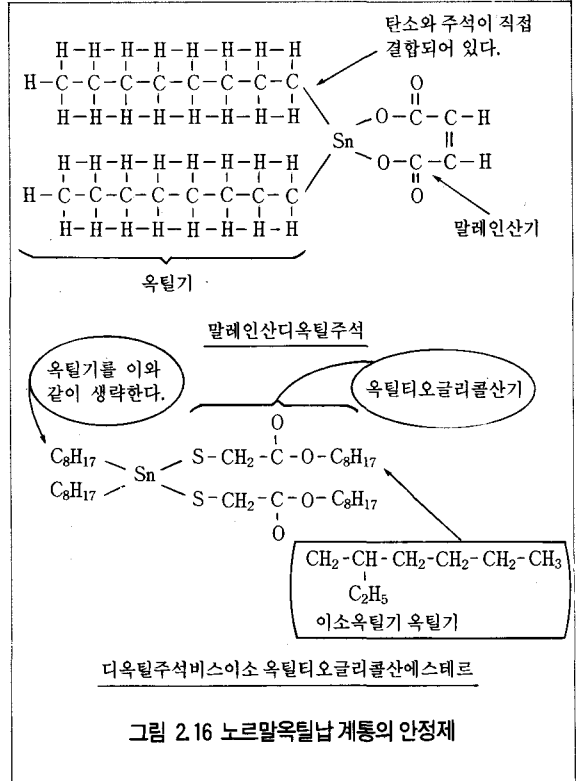
독성이 낮은 안정제로서 식품포장용과 같이 독성이 문제시되는 제품에 대하여 사용되고 있는 것이 디옥틸주석계통의 안정제이다. 이를 열거해보자면, 비스이소옥틸티오글리콜산디옥틸주석(즉, 디옥틸주석비스이소옥틸티오글리콜산에스테르), 말레인산디옥틸주석폴리머, 라우틴산디옥틸주석 등이다.

(나) 디부틸주석계통의 안정제

(i) 말레이트계

말레인산디부틸주석(즉, 디부틸주석말레인산에스테르)은 초기발색의 방지, 열안정성, 내후성, 투명성 등이 좋으므로 안정제로서는 가장 많이 이용되고 있다. 말레인산디부틸주석폴리머는 폴리염화비닐의 연화점과 충격강도를 저하시키지 않기 때문에 연화점이 높은 제품에 많이 이용되고 있다.

(ii) 메르캅티드계



메르캅타이드계의 안정제인 비스이소옥틸티오글리콜 산디부틸주석은 수지와의 상용성(相溶性)이 좋고, (유화중합수지 또는 염화비닐)+(아세트산비닐코폴리머)와 혼합되게 되면 우수한 효과를 발휘하게 된다. 특히 칼슘 계통이나 에폭시 계통의 안정제와 같이 쓰게 되면 현저한 상승효과가 생기게 된다.

(iii) 라우레이트계

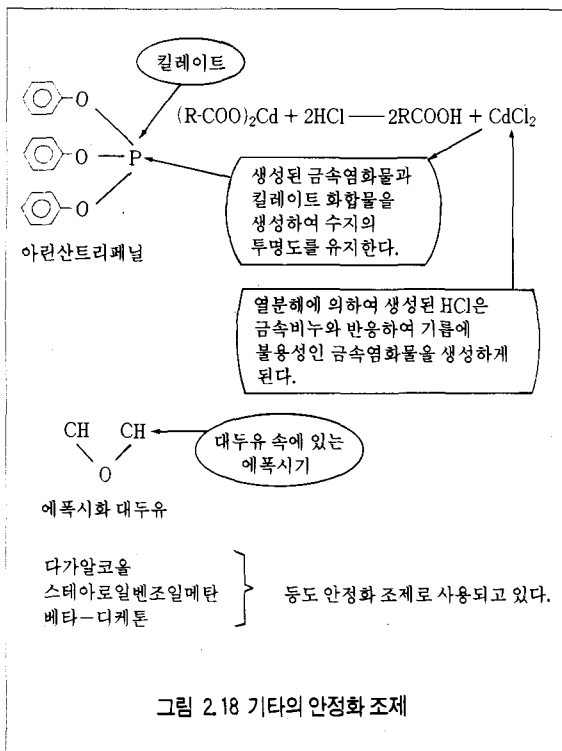
앞(i 과 ii)의 2종에 비하여 라우린산디부틸주석은 열안정성에 대한 효과가 못하기는 하지만 활제로서의 효과가 있기 때문에 안정제로서만이 아니라 활제로서 앞의 2종과 병용하게 되면, 경질투명한 제품에 사용가능한 것이다.

(다) 디메틸 계통의 안정제

근래에는 비스이소옥틸티오글리콜산디메틸주석이 저독성의 안정제로서 주목을 받고 있다. 이의 성능과 효과는 디옥틸주석계통이나 디부틸주석계통의 안정제와 같다.

(4) 기타의 안정제

금속계통의 안정제 외에도 폴리염화비닐의 안정화에 기여하는 안정조제(安定助劑)가 있다. 안정조제로



서 이용되는 것을 들어보자면, 에폭시화합물, 아린산 에스테르, 다가알코올, 스테아로일벤조일메탄, 베타 디케톤 등이다.

에폭시화합물은 가스제로서 사용되고 있는 것이며, 산화방지제로서 폴리염화비닐이 산화하여 분자가 절단되는 것을 방지해 주고 있다. 또한 칼레이트 작용이 있으므로 칼레이트라고도 불리어지고 있는 아린산에스테르는 열분해에 의하여 생성된 염소와 금속계통의 안정제가 반응하여 생성하게 되는 금속염화물에 의하여 수지가 투명성을 잃게 되는 것을 방지하는 데 사용하고 있다.

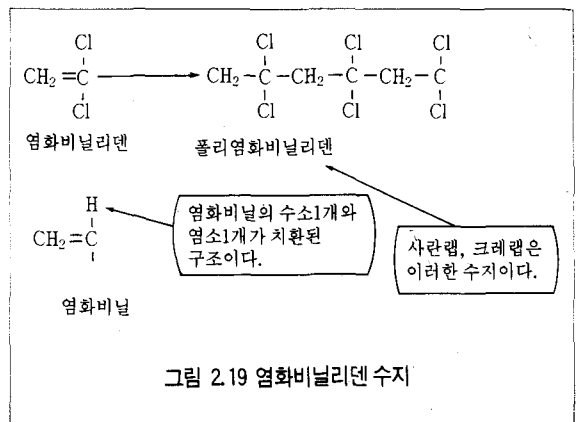
2.5 염화비닐리덴 수지

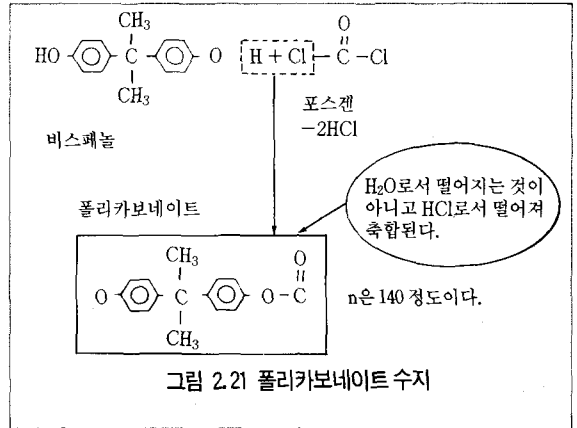
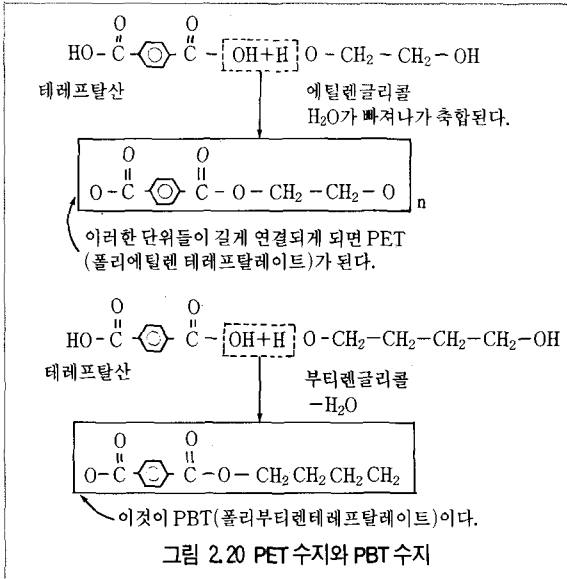
염화비닐리덴은 염화비닐의 수소를 또 하나의 염소로써 치환시킨 구조의 화합물이다. 폴리염화비닐리덴은 가공성이 좋지 아니하므로 통상적으로는 염화비닐과의 코폴리머를 형성하여 사용하고 있다. 이 수지는 비중이 크고 분자의 간극이 적기 때문에 가스의 투과성이 극히 적다고 하는 특징을 갖고 있다. 이 때문에 사란 등등의 Wrap 상품명으로서 사용되기도 하고, 햄이나 소세지 등의 포장필름으로서 사용되기도 한다. 또한 방충망, 공업용여과재(여포) 등에도 이용되고 있다.

2.6 폴리에스테르 수지

(1) PET수지

폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)는 포화폴리에스테르수지의 대표격이고, 테트론섬유의 와이셔츠나 우산용 베로서 우리들 주변에서 많이 이용되고 있는 열





가소성수지이다. PET는 녹화용이나 녹음용의 카세트테이프, 사진용 필름 등에 이용될 뿐만 아니라 맥주나 간장 및 청량음료수용의 PET병이나 레토르트(retort)식품포장용의 필름으로서 널리 보급되어 있다. 또한 PET는 결정성이 높고 강도도 크므로 유리섬유로서 강화시킨 PET의 FRP가 엔지니어링플라스틱으로서 기어 등의 재료로 공업적으로도 널리 사용되고 있다.

폴리에틸렌, 폴리프로피렌, 폴리스틸렌, 폴리염화비닐, AS수지 등은 모노머가 모두 에틸렌의 유도체이지만, PET는 에틸렌의 유도체로서가 아니라 테레프탈산과 에틸렌글리콜의 축합반응에 의하여 얻어지는 에스테르이다. 에틸렌글리콜 대신에 부티렌글리콜을 사용한 폴리부티렌테레프탈레이트(PBT)는 안전벨트나 자동차용 부품 등에 사용되고 있다.

내열성과 강도를 높이기 위하여 비스페놀과 테레프탈산을 축합반응시킨 전방향족형의 폴리에스테르 수지도 개발되어 있다. 옥시안식향산의 단독 축합체는 내열성은 향상되어 있으나 가공성이 나쁘므로 실용적으로 보급되어 있지는 않다.

(2) 폴리 카보네이트 수지

폴리카보네이트 수지도 폴리에스테르 수지의 일종이며 내열성과 내충격성 및 투명성이 우수한 수지이다. 이러한 폴리카보네이트 수지는 엔지니어링플라스틱, 헬멧, 가스라이터, 쪼뽕, 신호기의 렌즈 등등에

사용되고 있다. 폴리카보네이트의 제조방법에는 ① 비스페놀과 포스젠을 축합(축합중합반응)시켜 제조하는 포스젠법이 있고, ② 비스페놀과 페닐에스테르의 에스테르 교환반응에 의한 제조법도 있다.

2.7 폴리아미드 수지

거미줄 처럼 가늘고 철강 보다도 강한 섬유로 일컬어지고 있으며, 석탄으로부터 만들어낸 꿈의 섬유로 찬탄받고 있는 나일론은 대표적인 폴리아미드 수지이다. 폴리아미드 수지는 아미드 결합을 갖고 있기 때문에 이의 분자연쇄중에는 수소결합이 생기어, 수지의 내열성과 기계적 강도가 높아지게 된다. 이로 인하여 엔지니어링플라스틱으로서 기어나 여타의 기계부품에 널리 이용되고 있는 것이다.

방향족 디카르본산클로리드인 테레프탈산클로리드와 방향족디아민인 파라페닐렌디아민을 디메틸아세트아미드와 같은 극성용매 중에서 그리고 실온 정도의 따스한 조건에서 축합시키면 방향족 폴리아미드 수지인 케부라가 얻어진다. 케부라는 탄성율이 높고 강도가 높으며 내열성이 우수한 수지이므로 일종의 섬유로서 탄소섬유와 함께 비행기의 날개와 동체, 경량의 FRP보트 제조에 사용되고 있다.

2.8 메타크릴 수지

아크릴산 및 그 유도체를 중합시켜 만드는 수지를 총칭하여 메타크릴 수지라고 한다. 이의 대표적인 것이 폴리메틸메타크릴레이트이다. 메타크릴 수지는 비행기의 방탄유리로서 옛날부터 사용되어온 수지이다. 전쟁터에서는 추락한 전투기로부터 이러한 방탄유리

조각을 주워다가 기둥에 문지르게 되면 냄새가 나기도 하므로 아이들이 갖고 놀기도 한다.

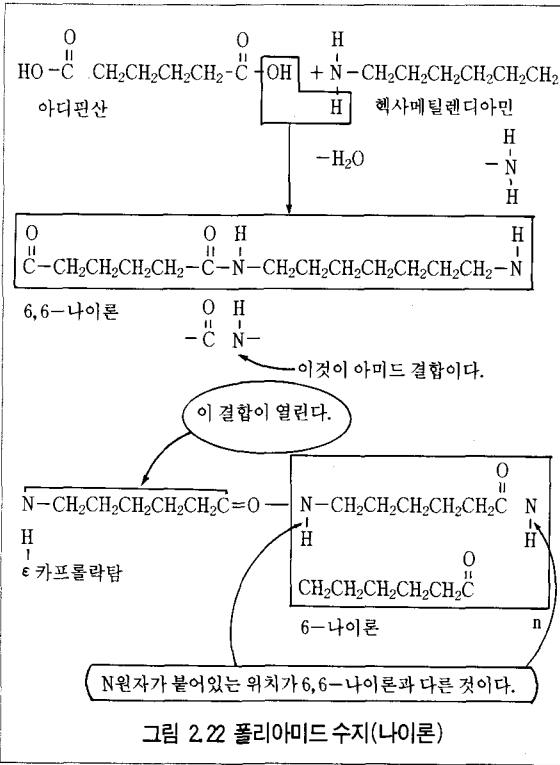


그림 2.22 폴리아미드 수지(나이론)

메타크릴 수지는 플라스틱 중에서 투명도가 가장 좋고 굴절율이 높으므로 유기글라스로서 문, 간판, 형광 등의 카바, 피나오의 건반, 샹데리아, 시계유리, 인스턴트 카메라의 렌즈, 안경의 콘택트렌즈 등에도 사용되고 있다. 근래 많이 사용되고 있는 레이저디스크나 CD도 이러한 메타크릴 수지로 되어 있다.

2.9 폴리아세탈 수지

포름알데히드(포르마린)를 트리부틸아민이나 유기주석화합물과 같은 Anion계의 촉매를 이용하여 중합

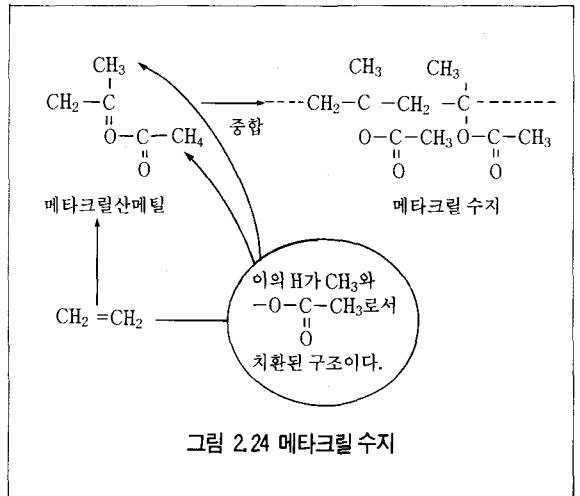


그림 2.24 메타크릴 수지

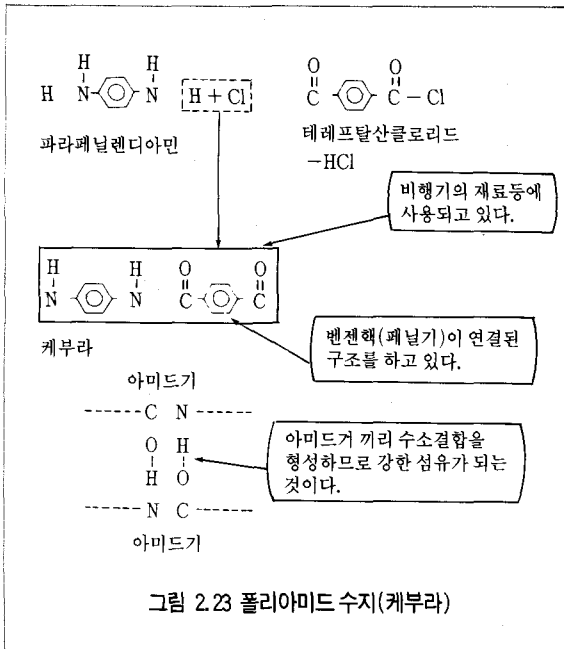


그림 2.23 폴리아미드 수지(케부라)

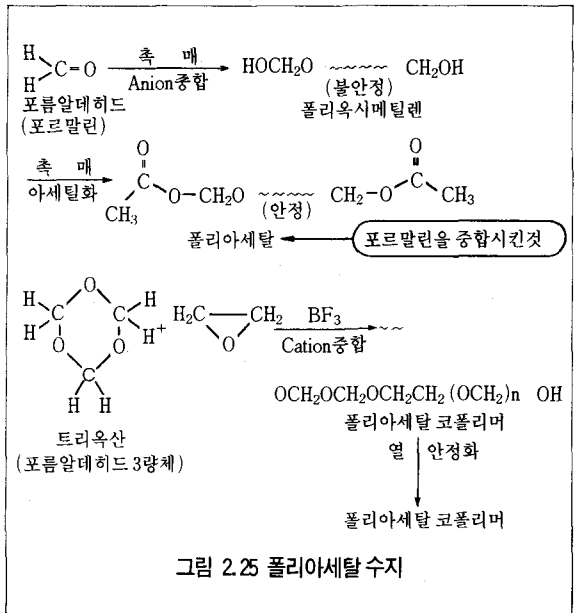
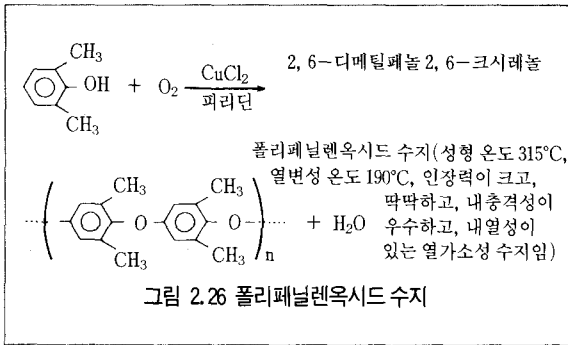


그림 2.25 폴리아세탈 수지

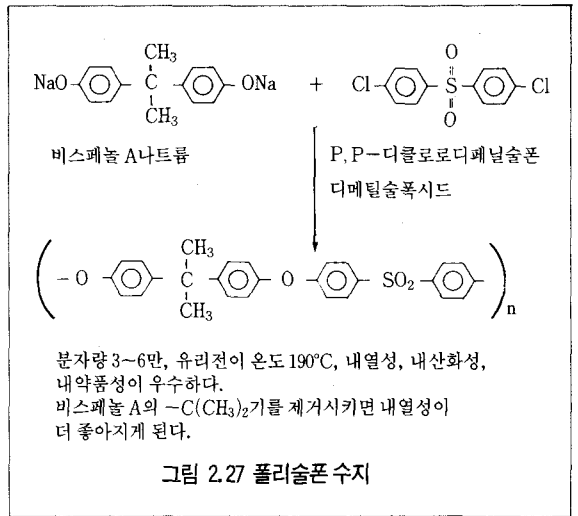


시키면 폴리아세탈 수지가 얻어지게 되는 것이다. 테르린이나 테나크 등의 상품명으로 시판되고 있기도 하다. 포름알데히드의 고리모양 3량체(trimer)인 트리옥산과 소량의 에틸렌옥시드 또는 디옥소란의 공중합체도 폴리아세탈의 코폴리머로서 제조되고 있다.

폴리아세탈 수지는 폴리카보네이트 수지와 아주 비슷한 수지이며 용제에 강할 뿐만 아니라 상온에서는 어떠한 용제에도 녹지 아니한다. 폴리아세탈 수지는 기계적 강도가 우수하고 자기 유희성도 있으므로 Shaft, gear, 모타의 팬, 플라스틱나사 등에 엔지니어링플라스틱으로 사용되고 있다. 또한 폴리아세탈 수지는 fastener 등에도 이용되고 있다.

2.10 폴리페닐렌옥시드 수지

디메틸페놀에 구리염과 아민을 촉매로 하여 산소를 불어 넣어주면 산화축중합되어 폴리페닐렌옥시드 수지가 얻어진다. 폴리페닐렌옥시드 수지는 내열성과 강도 및 전기특성이 우수하지만 유동성이 나쁘고 가공성이 어려우므로, 다른 수지로서 변성시키어 전기기

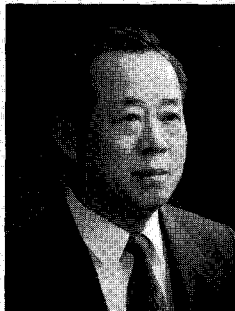


기류(커넥터, 휴즈홀더, 전기다리미 부품, 컴퓨터하우징, 소켓 등)와 기계 부품(펌프의 날개, 카메라하우징, 수증펌프 등) 및 자동차관계(라지에타그릴, 포일캡 등)에 엔지니어링플라스틱으로 이용되고 있다.

2.11 폴리술포 수지

비스페놀A나트륨과 디클로로디페닐술포산을 디메틸술포시드중에서 반응시키면 분자량 3~6만, 유리전이 온도 190°C, 내열성, 내산화성, 내약품성의 폴리술포 수지가 얻어지게 된다. 이러한 폴리술포 수지는 기계 부품(시계, 카메라 부품, 펌프날개, 복사기 등)과 전자기기 부품(전자렌지, 스위치, 축전지 필름, 커넥타 등) 및 자동차 부품(다이노모 부품, ignition 부품 등)에 사용되고 있는 엔지니어링플라스틱이며 상품으로 시판되고 있기도 하다.

환경부인사



정종택 장관
 ▲ 충북 청원(60세)
 ▲ 서울대 법대
 ▲ 내무부 기획관리실장
 ▲ 충북지사
 ▲ 노동청장
 ▲ 농수산부장관
 ▲ 11·12·13대 국회의원



윤서성 차관
 ▲ 부산(52세)
 ▲ 서울대 법대
 ▲ 행정고시 13회
 ▲ 환경부 폐기물관리국장
 수질보전국장
 기획관리실장