

Glycolytic Depolymerization of Polyethylene Terephthalate

류동일 · 문태식 · 김병호 · 박근후 · 국윤환 · 이무성 · 김택현* · 김준호**
 전남대학교 섬유공학과, * 전남대학교 정밀화학과, ** 영남대학교 섬유공학과

폐플라스틱의 재활용 방법으로는 용융사출하여 고분자 소재로 재사용하는 재활용(material recycling), 연소를 통해 열을 회수하는 재활용(thermal recycling), 화학적 처리를 통한 화학 원료로의 재활용(chemical recycling)으로 구분할 수 있다. 이들 중 화학적 재활용 방법으로는 물을 이용하여 단량체나 올리고머상으로 되돌리는 가수분해(hydrolysis)법, 에틸렌글리콜(ethylene glycol, EG)이나 프로필렌글리콜(propylene glycol, PG) 등의 글리콜을 이용하는 가글리콜분해(glycolysis)법, 메탄올을 이용하는 가메탄올분해(methanolysis)법 및 가열에 의해 고분자의 결합상태를 절단하여 저분자물질로 분해하는 열분해법으로 나눌 수 있다[1,2]. 섬유 및 플라스틱 재료로서 중요한 물질인 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)의 폐기물 재활용은 폐기물 회수의 용이함, 재생방법의 다양성 및 폭넓은 활용분야 등의 특징을 지니고 있다. 이 중 PET 재활용 방법을 비교할 때, 가글리콜분해법은 가메탄올분해법이나 가수분해법보다 저렴하며, 재용융사출법에 비하여 더 많은 용도에의 용용이 가능하다[3]. 가글리콜분해법은 일괄 또는 연속공정으로 진행할 수 있으며 속도는 온도, 촉매, 공급원료의 세분상태 및 글리콜의 양에 의존한다. 또한 최종 단량체의 조성은 분해반응 시간과 해중합 후의 지속시간에 의해 결정된다[4, 5].

본 연구에서는 PET의 효과적인 재활용을 위해 PET 폐기물을 촉매하에서, 압력과 반응시간 및 글리콜의 양을 달리하면서 단량체와 올리고머 상태로 해중합을 행하였다. 해중합된 PET 분해물의 수산가 측정 및 HPLC 분석 등을 통하여 해중합에 미치는 영향을 조사하였다. 상압하의 실험은 PET에 1:3, 1:4, 1:5의 몰비로 EG를 첨가하고 초산나트륨(0.5 wt.% of PET)을 촉매로 하여 교반장치, 환류냉각기, 질소 주입구, 온도 조절기가 부착된 4구 플라스크에서 salt bath를 이용하여 반응시켰다. 가압하에서의 반응은 PET와 EG의 몰비 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:3에서 고압 반응기(Parr Instrument, U.S.A.)를 사용하여 반응을 행하였으며, 촉매 및 반응조건은 상압과 동일하게 하였다. 반응 후 글리콜 분해물의 일정량을 취하여

반응하지 않고 남아 있는 자유 EG의 양을 측정하기 위해 과량의 증류수로 추출하고 1차 여과한 후, 여과액에서 물을 증발시키고 저온에 보관하여 수용성 올리고머를 결정화시킨 후 2차 여과하였다. 수산가를 측정하기 위하여 글리콜 분해물을 초산 에틸(ethyl acetate)에 용해시키고 아세틸화 혼합물을 첨가하였다. 이 혼합용액에 물을 가하고 잘 혼합시킨 다음 피리딘-물(3:1) 혼합물을 첨가하여, 페놀프탈레인을 지시약으로 사용하여 0.5 N 알코올성 KOH로 자유 아세트산을 적정하여 수산가(hydroxyl number)를 결정한 후, 이것을 바탕으로 수평균 중합도를 계산하였다. 또한 HPLC(LC-10A, Shimadzu, Japan) 분석을 통하여 해중합에 의한 생성물을 확인하였다. 글리콜 분해물을 클로로포름(chloroform)에 용해시킨 후, 이동상(hexane/dioxane, 60/40 vol.%)의 유량을 1 ml/min으로 고정하여 UV-VIS 검출기로 254 nm에서 측정하였으며, 순상의 CLC-SIL(M) 컬럼을 이용하였다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응시간과 EG의 물비가 증가할수록 수산가가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 반응속도는 2시간까지는 급격하게 증가하고 2시간 이후에는 완만하게 증가하여, 반응시간 4시간 이후부터 수산가가 거의 일정한 수준에 도달하고 있다. 또한, Fig. 2에서 보는 바와 같이 동일한 물비로 해중합을 행하였을 경우 압력이 높을수록 반응속도가 더 빨라진다. BHET의 이론적인 수산가는 441 mg KOH/g인데 Fig. 2에서 보는 분해물의 수산가는 279에서 404이며, 이것을 수평균 중합도로 환산하면 2.09에서 1.45에 해당한다. 글리콜 분해의 반응시간이 길고, 압력이 높을수록 해중합은 촉진되며, 글리콜 분해물 중의 BHET 함량은 증가하고 있다. EG 함량, 압력 및 반응시간이 변화함에 따라 얻어지는 HPLC 크로마토그램의 지연시간은 일치하였으며, 이로부터 해중합에 의해 생성되는 물질은 일정함을 알 수 있었다. 또한, 수산가가 증가함에 따라 이량체 및 삼량체 등의 올리고머 함량이 감소하면서 BHET 함량이 증가하였다.

참고문헌

1. R. D. Leavesugh, *Modern Plastics*, **40**, July, 26(1991).
2. Akira Miyake, *Plastic Age*, **38**, 127(1992).
3. Daniel Gintis, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **57**, 185(1992).
4. U. R. Vaidya and V. M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 775(1988).
5. I. Y. Chen, C. F. Ou, Y. C. Hu and C. C. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1501(1991).

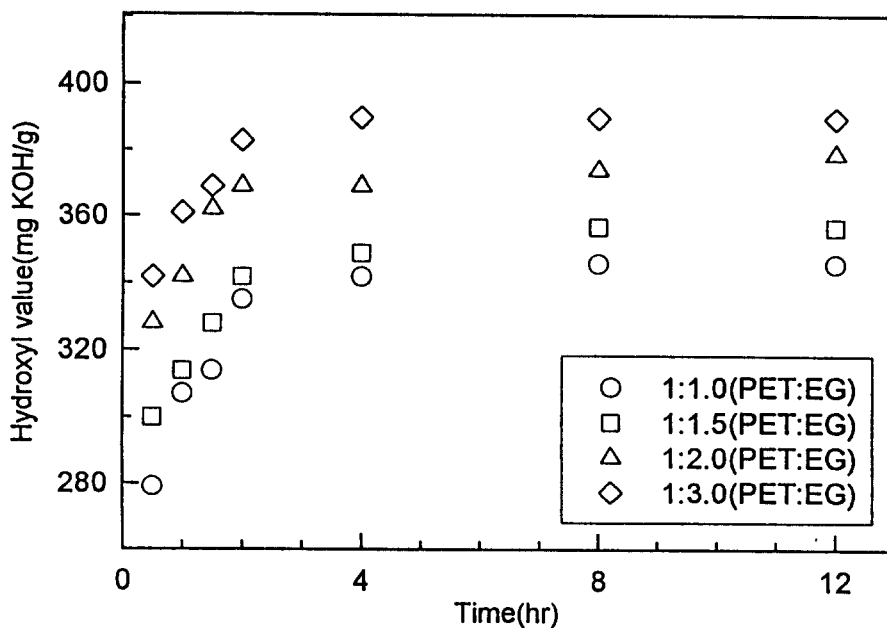


Fig. 1. Hydroxyl value of glycolized PET versus reaction time under 12 atm.

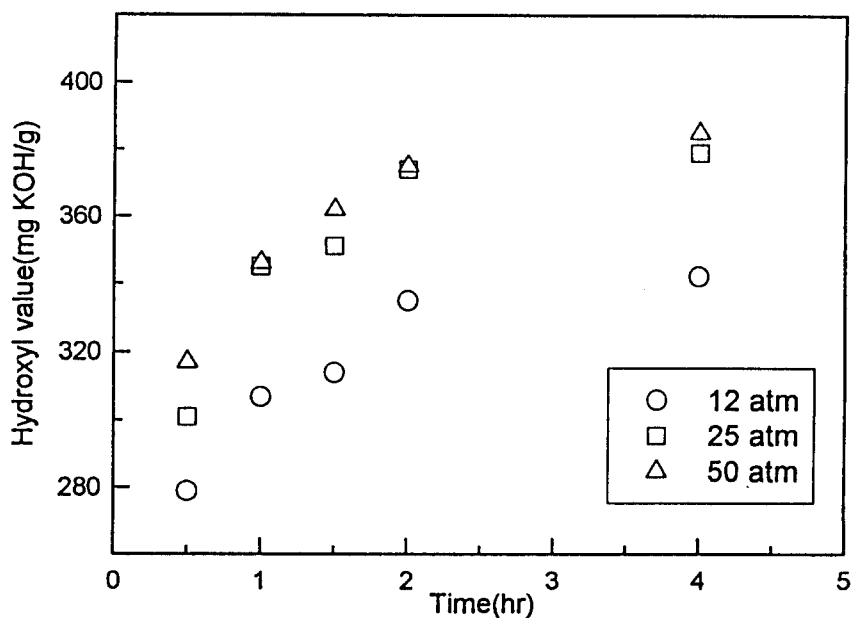


Fig. 2. Hydroxyl value of glycolized PET versus reaction time at the mole ratio of 1:1 (PET:EG).