

Depolymerization of Polyethylene Terephthalate via Glycolysis -The effect of Glycol, Evaluation of the Glycolized Products-

류동일, 김병호, 박근후, 이무성, 김택현*, 김준호**

전남대학교 공과대학 섬유공학과, *전남대학교 공과대학 고분자·정밀화학공학과

**영남대학교 공과대학 섬유학부

1. 서론

폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)는 섬유, 필름, 플라스틱 성형재료 및 기타 산업용재료로서 널리 사용되고 있으며 재활용 산업에서도 중요성이 큰 소재 중 하나이다. PET의 재활용 방법으로는 용융사출하여 고분자 소재로 재사용하는 재활용(material recycling), 소각하여 열에너지를 회수하는 재활용(thermal recycling) 및 화학적 처리를 통하여 재활용(chemical recycling)으로 구분할 수 있다[1]. 특히 PET의 화학적인 재활용 방법은 화학적 처리를 통해 원료물질로 환원할 수 있는데, 특히 글리콜에 의한 해중합은 분해물의 상태를 단량체 또는 저분자량의 올리고머 혼합물의 형태를 얻게 되어 그 분해물은 폴리에스테르폴리올을 거쳐 불포화폴리에스테르나 폴리우레탄의 제조에 이용할 수 있는 특징을 지니고 있다. 이와 관련하여 Vaidya 등은 다양한 글리콜을 이용하여 분해한 후, 분해물을 불포화폴리에스테르와 폴리올을 제조하여 폴리우레탄을 제조한 연구를 발표하였으며[2-4], Chen 등은 다양한 압력과 온도에서 글리콜 분해를 행하여 이에 따른 초기 반응 속도상수를 구한 바 있다[5]. 또한 Baliga 등은 가글리콜 분해반응시 첨가된 촉매의 영향에 대하여 연구하였다[6].

본 연구는 기존 발표된 연구[7-9]의 후속편으로서 에틸렌글리콜(EG)에 의한 무촉매하에서의 초기 반응 속도상수 및 활성화에너지를 구하였으며 EG, 프로필렌글리콜(PG) 또는 부틸렌글리콜(BG) 등 글리콜 종류에 따른 가글리콜 해중합 속도를 계산하였다. 아울러 HPLC 및 NMR 분석에 의해 반응시간에 따른 평형에의 접근과정을 고찰하였다.

2. 실험

PET는 삼양사에서 공급된 것으로서 상압의 경우에는 칩을 분쇄하여 60 ℃, 진공하에서 건조하여 사용하였으며, 가압의 경우에는 칩상태로 건조하여 사용하였다. 그 외 실험에 사용한 시약들은 시판되고 있는 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. ET:EG의 몰비는 1:3으로 하고 상압, 25 atm하에서 반응을 행하였으며, 글리콜의 종류를 EG, PG, BG로 하여 각 글리콜이 해중합에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 ET:EG의 몰비를 1:3으로 하고 무촉매하에서 시간에 따라 반응을 행하였다. 또한 온도의 변화에 따른 해중합 경향을 고찰하고 반응속도상수 및 활성화에너지를 구하기 위해 상압에서는 190~205 ℃로 온도를 달리하여 반응을 행하였으며, 12 atm하에서는 295~210 ℃로 온도를 달리하여 반응을 행하였다. 상압하에서의 해중합 반응은 교반장치, 환류냉각기, 질소 주입구, 온도 조절기가 부착된 4구 플라스크에서 반응을 행하였으며, 이때 염욕의 온도를 30분 이내에 반응온도까지 온도를 상승시켰다. 가압하에서의 반응은 고압 반응기(Parr Instrument, U.S.A.)를 사용하여 반응을 행하였으며 30분 이내에 반응온도까지 승온하였다. 반응후 30분동안 냉각하고, 글리콜 분해물의 일정량을 취하여 반응하지 않고 남아있는 자유 EG의 양을 측정하기 위해 과량의 증류로 교반하여 추출하였다. 얻어진 분해물은 진공건조기에서 충분히 건

조한 후, 수산가 분석 및 HPLC 분석에 사용하였다. 수산가를 측정하기 위해 글리콜 분해물을 초산 에틸(ethyl acetate)에 용해시키고 아세트화 혼합물을 첨가하여 페놀프탈레인을 지시약으로 사용하여 0.5 N 알코올성 KOH로 자유 아세트산을 적정하여 수산가를 결정하였다[10]. 해중합에 의한 생성물은 HPLC(LC-10A, Shimadzu, Japan) 분석을 통하여 확인하였으며 분석조건은 Table 1과 같다. NMR 분석은 chloroform-*d*를 용매로 사용하고 내부표준물질로 tetramethylsilane (TMS)을 사용하여 ¹H-NMR 스펙트럼을 얻었다. 이때 분석장치로는 FT-NMR spectrometer (Bruker, AMX-32, 300 MHz)를 사용하였다.

Table 1. Analyzing condition of HPLC

Column	CLC-SIL (M)
Detector	UV-VIS detector (SPD-10A 254 nm)
Eluent	Hexane/Dioxane (60/40, v/v)
Flow rate	1 ml/min
Injected volume	15 μ l
Solvent	Chloroform

3. 결과 및 고찰

3.1 속도상수 결정

Fig.1에 ET:EG의 몰비 1:3, 무촉매, 25 atm하에서 온도를 달리하여 시간에 따른 분해물의 수산가 변화를 나타내었다. 반응시간과 반응온도가 증가함에 따라 수산가 증가하는 경향을 보이고 있다. 고온에서는 2시간까지의 반응에서 빠른 수산가의 증가를 보이고 2시간 이후에 완만한 증가를 보이고 있으며, 저온에서는 3시간까지의 반응에서 급격한 수산가의 증가를 보이고 있으며 3시간 이후에 평형에 도달하는 경향을 보이고 있다. 본 연구에서는 Campanellis[11] 등이 제안한 속도식의 수정한 형태의 속도식을 유도하여 실험치로 적용하여 반응의 초기단계를 이용하여 반응 속도상수를 구하였으며 또한 Arrhenius 식을 이용하여 무촉매 반응에 의한 활성화에너지 값을 구하였다. 가압하, 무촉매하 반응에서 구한 활성화에너지 값은 23 kcal/mole로 상압하, 촉매존재하에서 구한 활성화 에너지 값과 비슷하며 동일조건에서 촉매를 사용한 글리콜 분해 반응에 비해 매우 크다. 이 결과는 무촉매하에서의 글리콜 분해반응이 촉매하에서의 반응에 비해 그 속도가 매우 느리며 평형에 도달하기 위해서는 오랜 시간이 필요함을 의미한다.

3.2 글리콜의 영향

Fig. 2는 25 atm하에서 글리콜의 종류를 달리하여 PET의 해중합 결과를 나타내어주고 있다. 각 글리콜의 해중합의 경향은 2시간까지 급격한 수산가의 증가를 보이고 있으며 2시간 이후에서는 완만한 증가를 보이고 있으며 가압하에서는 글리콜의 변화에 따라 대체로 비슷한 경향을 보이고 있으며 평형에 도달했을 때의 수산가 역시 비슷한 값을 보이고 있다. 그러나 초기 반응에서의 수산가 및 초기반응속도가 EG가 PG나 BG에 비해 크게 나타나고 있으며 이는 글리콜의 사슬이 짧은 EG가 상대적으로 사슬의 길이가 EG보다 긴 PG나 BG보다 PET의 에스테르기를 파괴하는데 미치는 효과가 크기 때문인 것으로 보인다.

3.3 글리콜 분해물의 분석

Fig. 3은 시간에 따른 분해물의 HPLC 크로마토그램을 보이고 있다. 선형올리고머 동족체는 BHET[bis(hydroxyethyl) terephthalate]를 기준물질로 사용하여 선형올리고머의 동족체 성분을 결정하였다. 성분의 결정은 log(유지시간)과 동족체의 분자크기의 플롯이 직선성을 보이는 원리로

부터 행하였다. 여기에서 반응시간이 짧은 (a)는 저분자량을 나타내는 피크의 면적이 적고 삼량체와 사량체 등의 올리고머의 함량이 큼을 보이거나 반응시간이 길어짐에 따라 BHET의 면적이 커지고 있다. (c)는 수산가 결정 결과 반응이 평형에 도달했을 때의 크로마토그램으로서 BHET와 이량체가 대부분인 평형상태임을 알 수 있다. 여기에서 초기 분해과정은 매우 불규칙한 분해과정이며 시간이 진행됨에 따라 점차 평형에 접근하고 있다. HPLC분석을 통해 글리콜 분해물 피크의 상대적인 농도비로부터 수산가를 계산해낼 수 있었다.

Fig. 4는 BHET의 NMR 스펙트럼이다. 8.14 ppm과 7.61에서 나타나는 피크들은 벤젠의 수소에 의한 피크와 용매에 의한 피크이다. 4.5 ppm 와 4.0 ppm 부근에서 나타나는 피크들은 BHET 구조에서 에틸렌기의 수소중 -OH에 가까운 부분과 벤젠에 가까운 수소들이 나타내는 피크이다. BHET의 말단에 있는 알콜기 수소의 피크는 1.96 ppm에서 보이고 있다. NMR 분석에서 알콜기 수소 피크의 면적과 벤젠환에 있는 수소의 피크의 면적으로부터 분해물의 수산가를 결정할 수 있었다.

참고문헌

1. R.D. Leavesugh, *Modern Plastics*, **40**, July, 26 (1991).
2. U.R. Vaidya and V.M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1179 (1989).
3. U.R. Vaidya and V.M. Nadkarni, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 194 (1987).
4. U.R. Vaidya and V.M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 235 (1987).
5. J.Y. Chen, C.F. Ou, Y.C. Hu, and C.C. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1501 (1991).
6. S.Baliga and W.T. Wong, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 2071(1989).
7. 류동일, 문태식, 김병호, 박근후, 국윤환, 이무성, 김택현, 김준호, 1996년도 한국섬유공학회 춘계학술발표회 논문집, 217-219, 1996.
8. 류동일, 김병호, 박근후, 이무성, 김택현, 김준호, 1996년도 한국섬유공학회 추계학술발표회 논문집, 534-538, 1996.
9. 류동일, 김병호, 문태식, 박근후, 국윤환, 김준호, 한국섬유공학회지, **33**, 888-897, 1996.
10. J. Urbanski, W. Czerwinski, K. Janika, F. Majewska, and H. Zowall, "Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics", Ellis Horwood, Chichesten, UK, 1977.
11. J.R. Campanelli, M.R. Kamal and D.G. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1731 (1994).

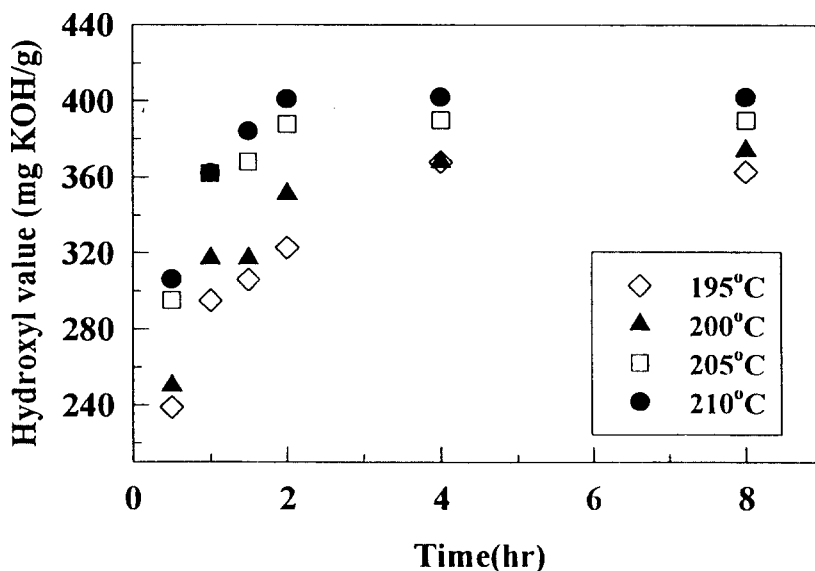


Fig. 1. Effect of temperature on the hydroxyl value of glycolized product under ET:EG mole ratio of 1:3, 25 atm without catalyst.

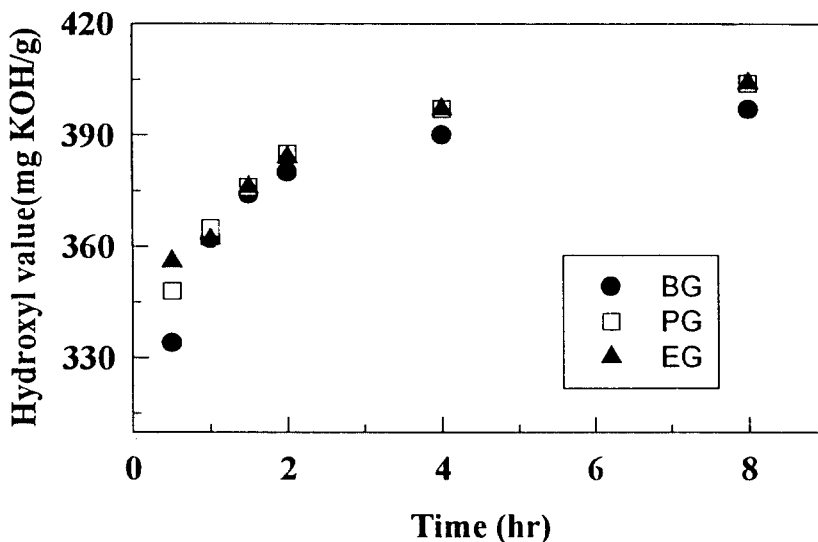


Fig. 2. Effect of glycol on the hydroxyl value of glycolized product under ET:EG mole ratio of 1:3, 200 °C, 25 atm and sodium acetate(catalyst).

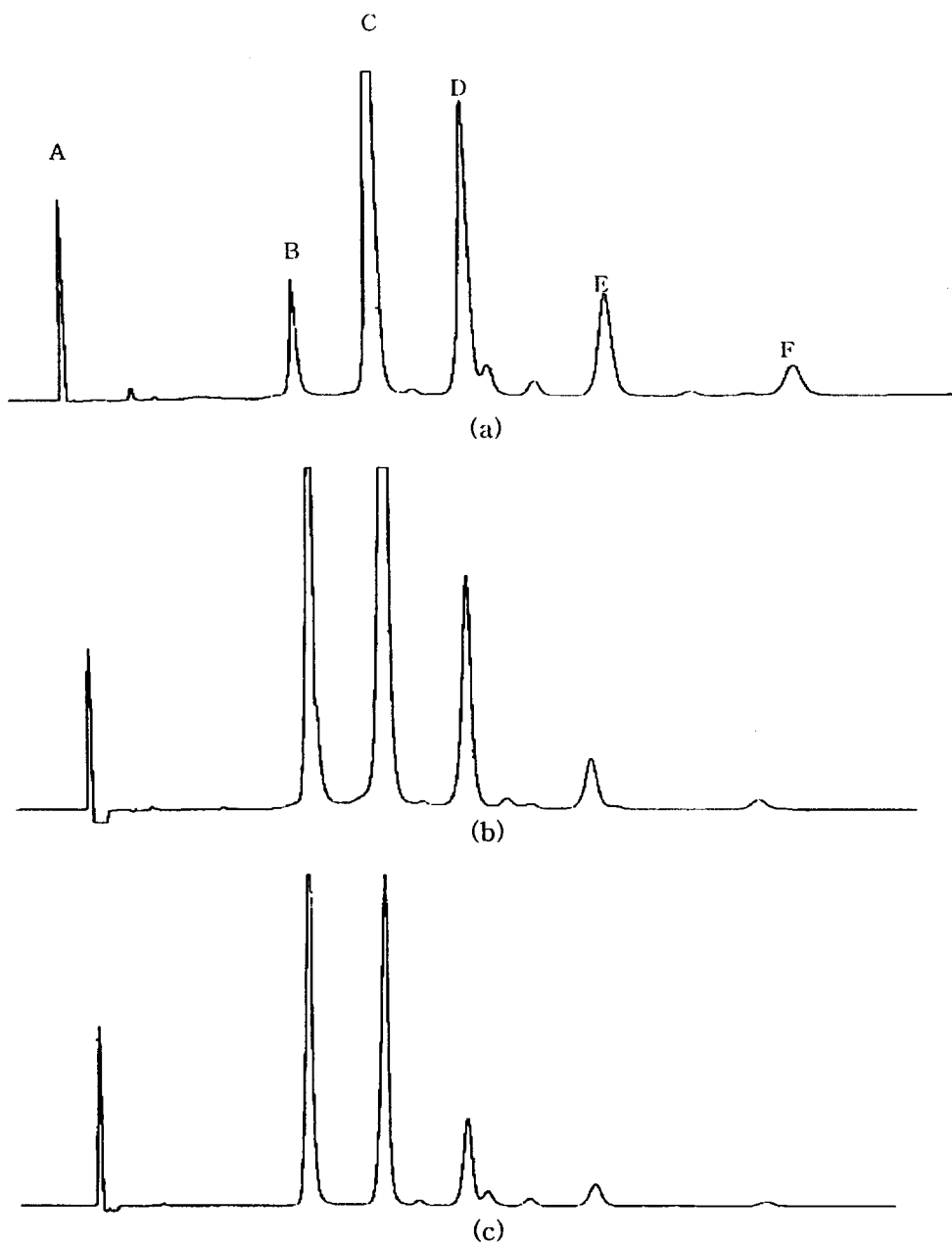


Fig. 3. HPLC chromatograms of the glycolyzed products (ET:EG mole ratio of 1:3, 200 °C, 12 atm, without catalyst) at the reaction time of (a) 0.5 hr, (b) 2 hr, and (c) 8 hr.

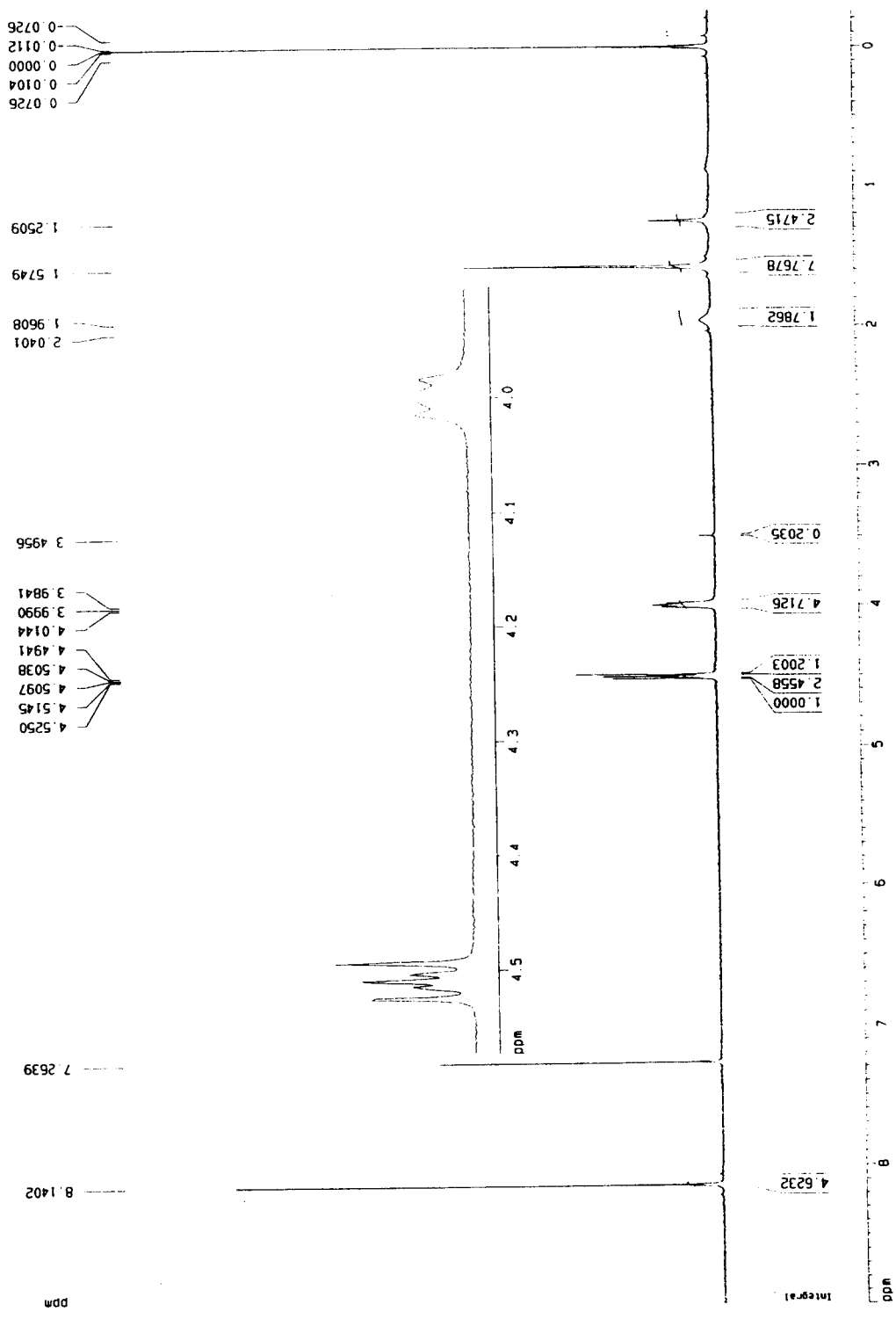


Fig. 4. NMR spectrum of BHET.