

글리콜리시스에 의한 PET 해중합물의 특성

김경현, 박준욱, 송석규
한양대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

Poly(ethylene terephthalate)(PET)는 우수한 기계적, 열적, 전기적 성질을 가지고 있어 섬유, 필름, 청량음료병 등의 제작에 널리 사용되고 있는 열가소성 polyester로서 PET를 사용한 많은 양의 제품들이 생산되고 있는데 사용후 폐기되는 PET는 크게 환경오염을 일으키고 있다. 따라서 PET의 효과적인 이용에 관한 상업적, 기술적 연구의 중요성이 높아지고 있다.

폐 PET는 작게 분쇄하여 압출물, 또는 성형물로 전환이 가능하며, 수지합성을 위한 원료물질을 생산하기 위해 해중합될 수도 있다. 폐 PET를 재활용하는 방법중 고분자 소재로 재활용하는 물리적인 방법은 열분해 등으로 최종제품의 물성을 떨어뜨리므로 화학적인 방법을 사용해 고분자를 더 작은 조각이나 올리고머로 분해하여 재활용하는 방법이 더 바람직하다고 할 수 있다. PET는 dimethyl terephthalate (DMT)로 완전하게 해중합될 수 있고 이 재생 DMT는 원료 DMT로의 사용이 가능하지만¹ 촉매 하에서 glycolysis에 의해 PET를 저분자량의 올리고머로 바꾸어 주는 방법이 더 경제적이다 할 수 있다.² Diol을 이용한 glycolysis에 의해 PET를 해중합시키는 방법은 많이 연구되어 왔으며 특히 polyester polyol이나 unsaturated polyester(UP) 수지의 공업적인 생산과 관련된 것이 많았다.^{3,4}

본 연구에서는 ethylene glycol(EG)-based glycolysis에 의한 해중합으로 생성된 BHET와 올리고머의 효과적인 활용을 위해 시간, 온도, 글리콜의 비 등의 조건을 달리하여 해중합한 생성물을 DSC, TLC 등을 사용하여 조건의 변화에 따른 BHET와 올리고머의 함량의 변화를 조사하였다.

2. 실험

재생 PET는 삼양사에서 분쇄된 형태로 제공받아 추가의 분쇄나 세척 없이 100℃

에서 48시간 동안 진공 건조한 후 사용하였으며 실험에 사용된 시약들은 특급시약을 구입하여 사용하였다. 반응온도는 180°C, 190°C, 200°C로 하였으며 PET:EG의 몰비는 1:2, 1:3으로 하였다. 반응시 촉매로 zinc acetate를 PET무게의 0.5%로 첨가하여 질소분위기하에서 반응시켜 해중합물을 제조하였다. 이 해중합물의 free glycol을 제거하기 위해 증류수에 해중합물을 녹인 현탁액을 Buchner funnel을 사용하여 여과시킨 후 진공건조기에서 완전건조후 분석에 사용하였다. hydroxyl value는 ASTM E222법으로 측정하였다. 먼저 해중합물 일정량을 칭량하여 플라스크에 넣고 pyridine과 acetic anhydride를 혼합하여 제조한 아세틸화 혼합물을 첨가한 후 플라스크에 vertical condenser를 부착하여 110°C에서 1시간 30분 동안 아세틸화시킨 후 상온으로 식혀 물 25mℓ를 가하여 미반응 acetic anhydride를 가수분해시킨 후 페놀프탈레인을 지시약으로 사용하여 0.5N 알칼성 KOH용액으로 적정하였다. 해중합물의 반응조건에 따른 열적 성질의 변화와 그에 따른 올리고머의 조성의 변화를 알아보기 위해 DSC 분석을 시행하였으며, 올리고머의 조성을 분석하기 위해 TLC분석을 하였다. TLC분석에서 용매로는 chloroform/o-chlorophenol, 고정상으로는 silica gel, 전개용매로는 chloroform/ethanol이 사용되었다. 또 DSC 분석을 통해 반응조건에 따른 해중합물의 열적 성질의 변화와 그에 따른 올리고머의 조성의 변화를 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PET와 EG의 몰비를 1:2로 하여 180°C, 190°C, 200°C의 세가지 온도에서 해중합 반응을 시켰을 때 생성물의 시간에 따른 hydroxyl value의 변화를 나타내었다. 반응온도가 높을수록 더 높은 hydroxyl value를 보였으며 6시간이후에는 반응이 거의 평형에 이르는 것을 알 수 있다. Fig. 2는 PET:EG의 몰비를 1:3으로 하여 180°C에서 해중합 시켰을 때 시간에 따른 DSC scan의 변화를 나타낸 것으로 110°C와 140°C 부근에서 흡열피크가 발생한 것을 볼 수 있다. 발열피크가 점점 감소하고 있는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 110°C 부근에 나타난 피크는 BHET의 용융에 따른 흡열피크로 사료되며 140°C 부근에 발생한 흡열피크는 올리고머 생성물의 용융에 따른 흡열피크라 사료된다. Fig. 3은 PET:EG 몰비를 1:3으로 8시간 해중합 해주었을 때 온도변화에 따른 피크의 변화를 나타낸 것으로 온도의 증가에 따라 140°C 부근의 흡열피크가 커지는 것을 볼 수 있었다.

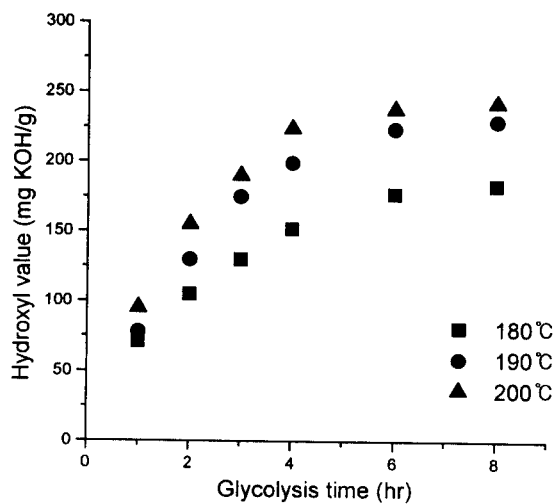


Fig. 1 Change in hydroxyl value with glycolysis time under PET:EG mole ratio of 1:2

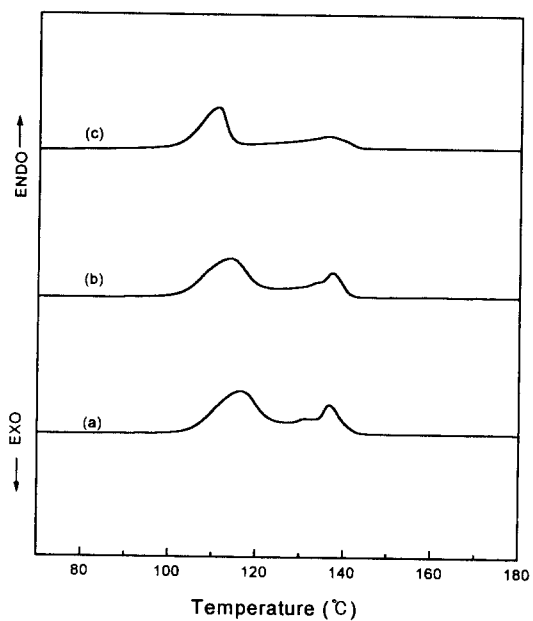


Fig. 2. DSC scans of glycolyzed products under PET:EG mole ratio of 1:3 at 180°C : (a) 4hr, (b) 6hr, (c) 8hr.

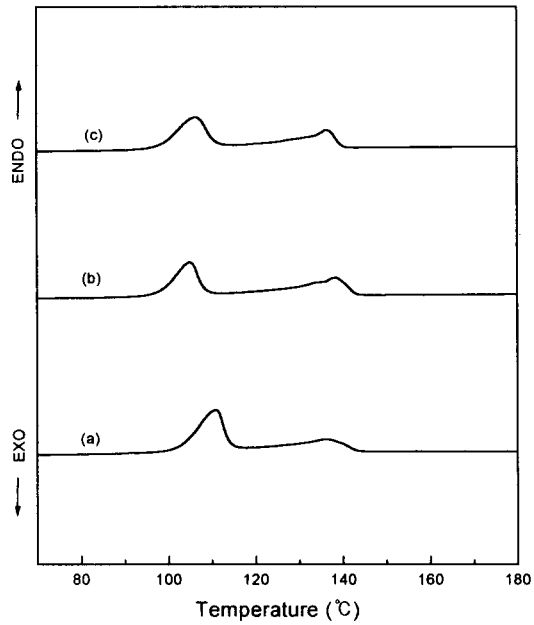


Fig. 3. DSC scans of glycolyzed products under PET:EG mole ratio of 1:3 at 8hr : (a) 180 °C, (b) 190 °C, (c) 200 °C.

4. 참고문헌

1. M. Matsuura, t. Habara and Y. Katagiri, Jap. Kokai Patent 7,571,639 (1975).
2. H. S. Ostrowski, U.S. Patent 3,884,850 (1975).
3. U. R. Vaidya and V. M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 34, p 238 (1987).
4. K. S. Rebeiz, D. W. Fowler and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 144, p 1656 (1987).