

해중합 PET를 이용한 불포화 폴리에스테르 수지의 제조 및 경화 특성

김준호, 박찬준, 이상용, 류동일*

영남대학교 섬유학부, *전남대학교 섬유공학과

1. 서론

오늘날, 플라스틱 산업의 급격한 성장에서 야기된 폐플라스틱에 의한 환경 문제는 날로 심각성을 더해 가고 있을 뿐 아니라, 머지 않아 고갈될 석유자원의 절약도 중요한 과제가 되고 있다.

다양한 플라스틱 재료중에서 PET는 섬유, 필름, 식품용기 등에서 폭 넓게 다량 사용되고 있는 고분자이며 따라서 공정 중에 발생하는 폐PET나 음료수 병 등으로 사용된 폐기물이 급증하여 이의 처리와 활용이 큰 관심사로 대두되고 있다.¹⁾

PET 폐기물을 재활용하는 방법은 크게 물리적 방법과 화학적 방법으로 나눌 수 있고, 각 방법별 특성이 있지만 폐PET의 품질이 좋지 않을 경우 화학적 방법을 이용할 수 밖에 없다. 화학적 방법에는 글리콜리시스, 메탈놀리시스, 가수분해법 등²⁾이 있는데 글리콜리시스 방법을 제외한 두 방법은 PET를 그의 출발 물질로 환원시키는 공정이며, 이는 많은 시설 비용이 따르기 때문에 쉽게 선택할 수 있는 방법은 아니다. 글리콜리시스는 중합물을 그 중간체, 즉 올리고머 상태로 부분 해중합시켜 이를 재사용할 수 있게 하는 방법으로 비교적 적은 설비 투자와 공정 비용으로 실용화가 가능한 방법이라 할 수 있다.

이 연구에서는 이러한 잇점을 가지고 있는 글리콜리시스 방법으로 해중합시킨 PET 올리고머를 이용하여 불포화 폴리에스테르 수지를 합성하여 그 특성을 조사함으로써, PET 해중합물을 통한 폐PET 재료의 재활용 가능성을 타진하고자 한다. 불포화 폴리에스테르 수지는 불포화 및 포화 2염기산 또는 산무수물산과 글리콜과의 반응에 의해 만들어진 축합계 고분자로서 가장 일반적인 성분으로 무수말레인산, 무수프탈산, 프로필렌 글리콜 등이 많이 사용된다.³⁾ 포화산의 성분으로 프탈산 대신 이소프탈산이나 테레프탈산을 사용하면 열변형 온도와 화학적 내성, 강도 등의 물성을 향상시킬 수 있다. 그러나 테레프탈산을 불포화 수지 합성에 직접 사용할 수 없으므로 PET 해중합을 이용하려는 시도가 국내 업체에서도 있어 왔다. 테레프탈산 구조를 불포화 폴리에스테르 수지에 도입하는데 있어서 유용한 방법이 될 수 있는 PET 해중합물의 이용을 위한 기초 연구로서 에틸렌 글리콜을 사용하여 PET를 글리콜리시스시켜서 해중합물을 얻고, 이를 프로필렌 글리콜, 무수 말레인산과 함께 축중합하여 불포화 폴리에스테르를 제조하고 그 경화 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 시약

PET는 섬유용 브라이트 칩(고유점성도 0.59dl/g)을 사용하였고, 각종 시약은 시판되는 특급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2 PET 글리콜리시스

글리콜리시스는 전보⁴⁾에 기술한대로 고압반응기(Parr Instrument, U.S.A.)를 사용하여 가압상태에서 촉매 존재하에서 소정 시간 행하였으며, 반응이 끝난 후 해중합물은 수산가(hydroxyl value)를 측정하여 해중합의 정도를 평가하였다.

2.3 불포화 폴리에스테르 수지 제조

불포화 폴리에스테르 수지의 원료로는 2.2에서 얻은 PET 해중합물, 1,2-프로필렌 글리콜, 무수말레인산을 사용하고, 글리콜 성분과 산성분의 비를 Table 1과 같이 조정하여 반응시켰다. 반응은 원료 투입 후 건조시킨 질소로 용축기를 장치한 4구 플라스크로 된 반응기 내부를 충전하면서 서서히 승온시켜 80~90℃에서 반응물의 교반을 시작하고 180℃까지 승온시켜 이 온도에서 2시간 45분간 반응을 지속하였으며, 반응 종료 후 140℃까지 냉각한 다음 반응성 희석제인 0.03% 히드로퀴논 함유 스티렌 단량체를 투입하여 실온까지 냉각하였다.

한편, 불포화 폴리에스테르 수지와 비교하기 위한 폴리에스테르로서 포화산인 무수프탈산과 PET 해중합물 및 1,2-프로필렌 글리콜과의 축합으로 포화 폴리에스테르 수지를 같은 방법으로 제조하였다.

Table 1. Mole ratios of the reactants used in preparation of polyester resins.

Samplpe code	Depolymerized PET	Propylene glycol	Anhydrides
M - 1	0.1 mole	0.4 mole	Maleic 0.5 mole
M - 2	0.12 mole	0.48 mole	" 0.5 mole
M - 3	0.14 mole	0.56 mole	" 0.5 mole
P - 1	0.1 mole	0.4 mole	Phthalic 0.5 mole
P - 2	0.12 mole	0.48 mole	" 0.5 mole
P - 3	0.14 mole	0.56 mole	" 0.5 mole

2.4 수지의 특성 분석

2.4.1 산가 측정

톨루엔/에틸알콜 7/3의 혼합 용매로 수지를 용해한 후 0.1N KOH 에틸알콜 용액으로 중화 적정하여 산가를 다음 식으로 계산하였다.

이때, 지시약으로는 0.05%의 페놀프탈레인 에틸알콜 용액이 사용되었고, 사용한 시약들에 대한 바탕시험을 같은 조건으로 실시하여 보정하였다.

$$\text{Acid value} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \times 5.61}{m}$$

V_1 : volume(*ml*) of 0.1N KOH-ethanol solution used in titration for each test

V_2 : volume(*ml*) of 0.1N KOH-ethanol solution used in titration for the blank test

F : fator of 0.1N KOH-ethanol solution

m : mass(*g*) of the sample

2.4.2 점성도 측정 및 휘발분 측정

수지용액의 점성도는 Brookfield 점도계를 사용하여 #2 rotor로 rpm 30에서 측정하였으며 휘발분 함량은 열중량 분석법(Seiko TG/DTA)으로 측정하였다.

2.4.3 NMR 분석

합성한 폴리에스테르 수지의 화학 구조 확인은 FT-NMR(Bruker ARX 300)을 사용하여 수지를 CDCl_3 용매에 녹여서 만든 약 5% 농도의 용액으로 분석하였다.

2.4.3 경화 특성 분석

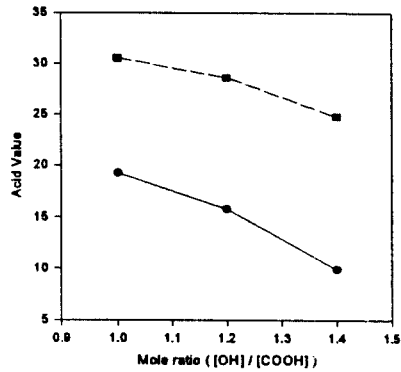
합성한 수지의 스티렌 용액에 대한 경화 특성을 조사하기 위하여 시차주사열량계(TA DSC 2010)를 사용하여 등은 실험을 행하여 발열피크의 크기와 시간으로 평가하였다. 경화 반응의 촉매로는 벤조일퍼옥시드(BPO)와 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 사용하였으며, 반응 촉진제는 첨가하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

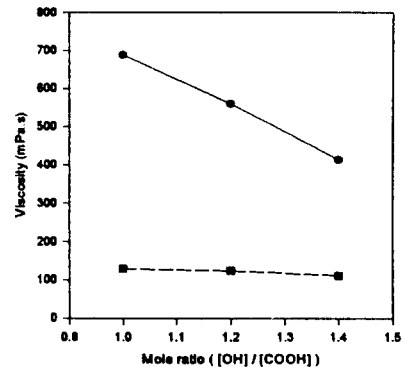
3.1 수지의 산가 및 점성도

반응에 투입한 수산기와 카르복실기의 몰비에 따라서 축합된 수지의 산가는 크게 영향을 받았는데, Fig. 1에서 보는 바와 같이 수산기의 양이 많을수록 미반응 카르복실기의 양이 적고, 같은 몰비로 투입하였을 때 무수말레인산과의 반응이 프탈산과의 반응보다 용이함을 알 수 있다.

그러나, 반응성 회석제인 스티렌 단량체를 투입한 후 무수말레인산으로 합성한 수지액의 점성은 수산기의 몰비가 클수록 감소하는 경향을 보였다. 이것은 몰비가 1:1에 근접할수록 중합도가 커지는 것과 잉여로 투입된 글리콜 성분에 의한 회석효과 때문인 것으로 생각된다. 프탈산을 반응시켰을 경우에는 몰비 변화에 따른 점성의 변화(Fig.2)가 매우 작은 것으로 보아 중합도가 낮기 때문에 나타난 결과로 해석된다.



● : prepared from depolymerized PET and maleic anhydride
 ■ : prepared from depolymerized PET and phthalic anhydride



● : prepared from depolymerized PET and maleic anhydride
 ■ : prepared from depolymerized PET and phthalic anhydride

Fig.1. The Change of acid value of polyester resins with mole ratio.

Fig.2. The Change of viscosity of polyester resins with mole ratio.

3.2 열중량적 특성

합성한 수지들의 열중량 분석 결과를 보면 회석제로 투입한 스티렌 단량체의 휘발이 100°C 전후에서 나타나고, 열분해 온도는 말레인산 수지의 경우 약 360°C, 프탈산 수지의 경우 약 380°C로 구조에서 예측되는 바와 같았다

3.3 경화 특성

BPO 촉매 존재시 말레인산을 사용한 불포화 수지의 등온경화곡선(Fig. 3)을 보면, 수산기 성분의 비가 작을수록 경화반응에 따른 발열 피크가 크고 뚜렷하며, 또 온도가 높을수록 경화반응이 단시간에 종결됨을 알 수 있다.

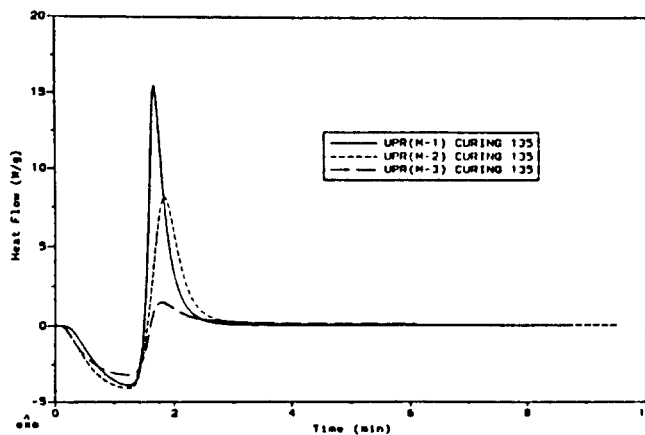


Fig.3. Isothermal curing thermograms of unsaturated polymer resins prepared from maleic anhydride. (cat. : BPO)

그러나, M-3 시료의 경우 경화 온도의 상승에 따른 효과가 적어서 반응성이 크지 않음을 나타내었다.(Fig. 4)

반응 정점까지의 경화시간(Fig. 5)은 수산기 성분의 몰비가 증가함에 따라 다소 길어지는 경향을 보이나 그 차이는 크지 않았으며, 온도가 높을수록 경화시간이 짧게 나타났다. 프탈산을 반응시킨 포화수지의 경우에는 반응에 따른 흡열피크가 거의 나타나지 않는 것으로 보아 등온경화곡선에 스티렌 단량체에 의한 효과가 반영되지 않은 것임을 확인할 수 있다.

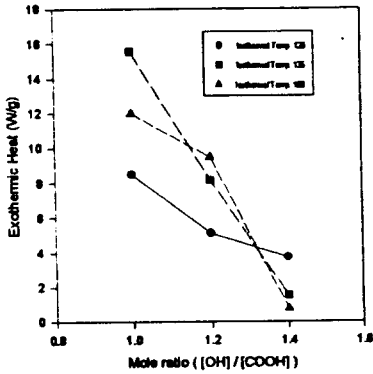


Fig.4. Exothermic heat of unsaturated polyester resins prepared from depolymerized PET and maleic anhydride. (cat. :BPO)

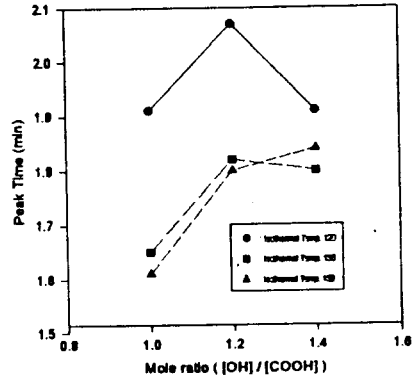


Fig.5. Peak time of unsaturated polyester resins prepared from depolymerized PET and maleic anhydride. (cat. : BPO)

한편, AIBN을 촉매로 사용하였을 경우(Fig. 6)에는 경화반응의 활성화 정도가 약한 것으로 평가되었다.

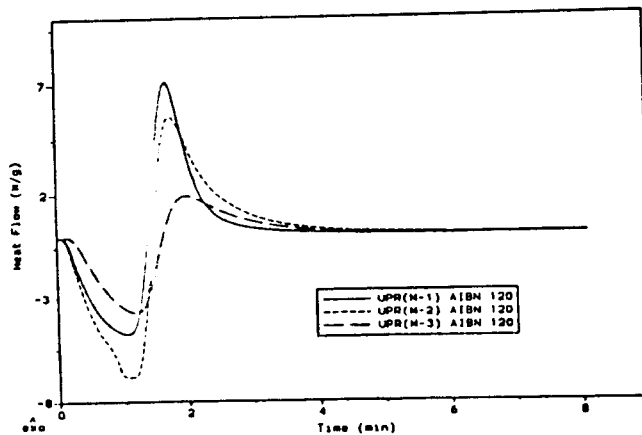


Fig.6. Isothermal curing thermograms of unsaturated polymer resins prepared from maleic anhydride. (cat. : AIBN)

4. 결 론

가압 글리콜리시스로 해중합시킨 PET 올리고머를 사용하여 불포화 및 포화 폴리에스테르 수지를 제조하여 그 경화 특성을 조사한 결과,

등은 시차주사열량분석으로 불포화 폴리에스테르 수지의 고온 경화 특성을 쉽게 평가할 수 있었으며, 반응물 중 수산기 성분의 비가 작을수록 경화성이 더욱 우수한 불포화 수지를 제조할 수 있었다.

5. 참고 문헌

1. H.-W. Blumchein, *Plast Europe*, Oct. 1992, P.605.
2. M. W. Meszaros, papers presented at *Recyclingplas VI '91*, Washington D. C., May 22, 1991.
3. J. Selley, *Encyclopedia of polymer Science and Engineering*(Ed. H. Mark et al.), Vol. 12, 256, (1988).
4. D. I. Yoo, et al, *J. Kor. Fiber Soc.* , 33, 888, (1996).