

초임계 메탄올에서 가교폴리프로필렌과 가교폴리에틸렌의 재활용성 비교

이흥식 · 정주형 · 홍순만* · 구종민* · 조항규* · 이윤우†

서울대학교 화학생물공학부
151-742 서울 관악구 관악로 1
*한국과학기술연구원

136-791 서울 성북구 화랑로 14길 5
(2011년 4월 25일 접수, 2011년 7월 13일 채택)

Recycling of Crosslinked Polypropylene and Crosslinked Polyethylene in Supercritical Methanol

Hong-shik Lee, Ju Hyeong Jeong, Soon Man Hong*, Chong Min Koo*, Hang-Kyu Cho* and Youn-Woo Lee†

School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, 1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

*Korea Institute of Science and Technology, 14-gil 5 Hwarang-ro, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

(Received 25 April 2011; accepted 13 July 2011)

요 약

초임계 메탄올에서 가교폴리프로필렌의 탈가교 반응에 대해 연구하고 이를 가교폴리에틸렌의 탈가교 반응과 비교하였다. 회분식 반응기를 이용하여 반응 온도와 초기 겔 함량이 탈가교 반응 속도에 미치는 영향을 알아보고, 정량적 분석을 위해 반응 전후의 겔 함량을 측정하였다. 반응 온도가 증가할수록, 초기 겔 함량이 증가할수록 탈가교 반응 속도가 증가하였고, 반응 속도는 겔 함량에 선형적으로 의존하였다. 가교폴리프로필렌의 탈가교 반응이 가교폴리에틸렌보다 빠르게 일어나는 것을 확인하였고, 반응속도상수를 계산하여 이를 정량적으로 확인하였다. 이를 통해 재활용 측면에서는 가교폴리프로필렌이 가교폴리에틸렌보다 우수한 것을 알 수 있다.

Abstracts – Decrosslinking of crosslinked polypropylene(XLPP) in supercritical methanol was investigated compared with that of crosslinked polyethylene(XLPE). Effect of reaction temperature and initial gel contents was studied using a batch reactor. Gel contents of samples before and after reaction were measured for quantitative analysis. As reaction temperature and initial gel contents increased, the decrosslinking rate increased. The rate of decrosslinking reaction is dependent linearly on the gel contents. Experimental results indicated that the decrosslinking of XLPP was faster than that of XLPE, and it was confirmed quantitatively by the calculation of kinetic constants. In conclusion, it is considered that XLPP has better recyclability than XLPE.

Key words: Crosslinked Polypropylene, Crosslinked Polyethylene, Supercritical, Decrosslinking, Recycling

1. 서 론

플라스틱은 경량성, 내구성, 성형 및 착색의 용이성, 물성의 다양성 등 여러 장점을 지니고 있어 오늘날 가장 많이 이용되는 소재가 되고 있다. 하지만 사용되는 양에 비례해 그 폐기량도 급증하고 있는데 플라스틱은 자연적으로 분해가 되지 않고 소각시 유독 물질을 발생시키기도 하여 폐플라스틱의 처리 문제가 사회적 문제가 되고 있다. 특히 열경화성 수지와 강화 플라스틱 등은 용융하여 재성형하기도 곤란하여 거의 대부분 매립 또는 소각되고 있는 실정이다.

이러한 문제를 해결하기 위해 폐플라스틱을 재생하기 위한 연구

가 다방면에서 진행되어 왔으며 초임계유체 기술을 이용한 접근도 여러 연구자들에 의해 이루어져왔다. 초임계유체란 임계점 이상의 온도와 압력 하에 놓인 물질을 지칭하며, 일반적으로 기체와 액체의 중간적인 성질을 지닌다. 특히 낮은 점도, 높은 확산 속도와 밀도 등의 성질 때문에 높은 침투력과 반응성을 지니고 있어 여러 화학 반응에서 반응물 및 반응 매체로 사용될 수 있다. 특히 고분자와 같은 용해도가 낮은 물질에 대해서도 높은 침투력을 통해 빠른 속도의 반응을 이룰 수 있다.

이러한 초임계유체의 성질을 이용하여 PET, 나일론 등의 열가소성 수지를 비롯해 페놀 수지 등의 열경화성 수지와 섬유강화 플라스틱 등 대부분의 플라스틱에 대해 재생 방법의 연구가 이루어졌으며 일정 정도의 성과를 거두고 있다[1-7]. 이러한 대부분의 연구는 가수분해 또는 용매화분해 등을 통해 단량체를 회수하는 데 주목적을 두

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ywlee@snu.ac.kr

*이 논문은 전북대학교 김기주 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

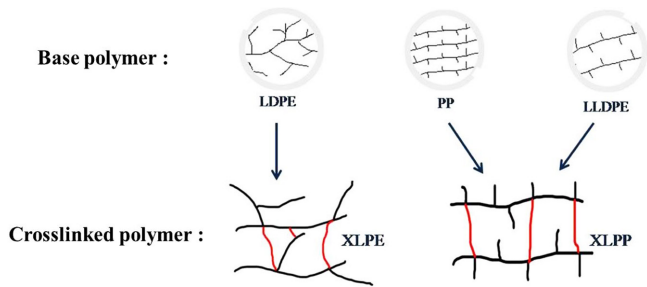


Fig. 1. Structure of XLPE and XLPP.

고 있는데 반해, 가교폴리올레핀의 경우에는 단량체화뿐만 아니라 선택적 탈가교를 통해 열가소화하여 재생하는 방법에 대해서도 연구되고 있다. 이에 대해 초임계수 및 초임계 메탄올을 용매로 이용하여 가교폴리에틸렌의 탈가교 반응이 가능하다는 것이 보고된 바 있다[8-11].

본 연구의 대상 물질인 가교폴리프로필렌은 내화학성, 절연성 등의 성질이 가교폴리에틸렌과 매우 유사하여 단열재, 전선 피복 등 비슷한 용도로 널리 쓰이고 있다. 화학적 구조 또한 가교폴리에틸렌과 유사하지만 Fig. 1에 보인 바와 같이 잔가지가 많이 붙어있는 구조로 되어있어 이로 인해 반응에 영향을 줄 가능성이 존재한다. 따라서 본고에서는 초임계 메탄올에서의 가교폴리프로필렌의 탈가교 반응에 대해 검토하고 가교폴리에틸렌의 탈가교 반응과 비교함으로써, 두 물질의 재활용성을 비교해보고자 한다.

2. 실험

2-1. 재료 및 시약

가교도가 각각 46, 52, 58%인 가교폴리프로필렌(영보화학(주))이 반응물로써 사용되었고 비교를 위해 가교도가 60%인 가교폴리에틸렌(영보화학(주))이 사용되었다. 반응 용매로 메탄올(99.5%, 삼전화학(주))이 사용되었고 겔 함량 분석을 위해 크실렌(99.0%, 삼전화학(주))이 사용되었다.

2-2. 실험 장치

본 연구에서의 모든 실험은 Fig. 2와 같은 회분식 반응기와 용융염조를 이용해 행해졌다. 반응기의 부피는 40 cm³이고 스테인리스

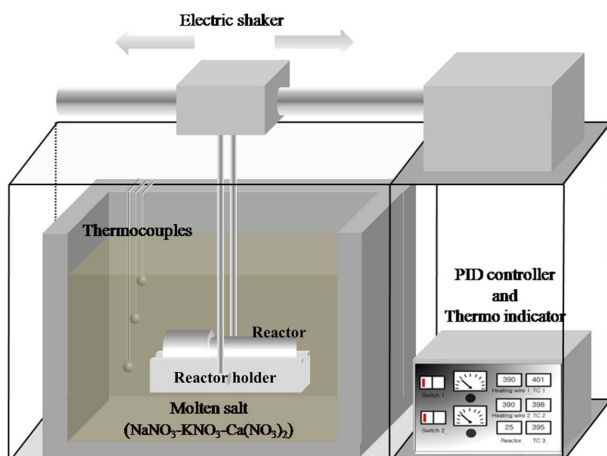


Fig. 2. Schematic diagram of batch reactor and molten salt bath.

스틸 재질로 제작되었다. 용융염조의 염은 NaNO₃, KNO₃, Ca(NO₃)₂를 각각 7:45:48의 무게비로 혼합한 것을 사용하였다. 용융염의 온도는 염에 직접 삽입된 열전쌍 탐침을 통해 측정하였고 PID 방식의 온도조절기를 이용해 제어하였다. 용융염조에는 전동식 교반기를 설치하여 반응기를 좌우로 흔들어 교반이 이루어질 수 있도록 하였다.

2-3. 실험 과정

실험 과정은 다음과 같다. 먼저 상정된 양의 반응물과 메탄올을 반응기 안에 넣은 후 밀폐한다. 그리고 미리 반응 온도로 맞춰놓은 용융염 안에 반응기를 투입하고 교반을 시작한다. 일정 반응 시간이 지난 후 반응기를 용융염에 꺼내어 상온의 물 속에 집어넣어 냉각하였다. 이때 반응 시간은 반응기 내부의 온도가 상승하여 용융염의 온도와 같아지는 순간부터 냉각할 때까지로 정의했다. 냉각이 끝나면 반응기를 열어 생성물과 용매를 분리하여 회수하고 진공 오븐에서 60 °C로 24시간 건조하여 잔류 용매를 제거하였다.

2-4. 분석 방법

가교도의 정량적 측정을 위해 ASTM D2765의 방법에 따라 겔 함량을 측정하였다. 건조된 생성물을 분쇄하여 크실렌에 넣고 끓는점에서 12시간 동안 추출하여 잔존량을 측정하였다. 이 때 추출 전 시료의 무게에 대한 추출 후 잔존 시료의 백분율을 겔 함량으로 정의한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 가교폴리프로필렌의 탈가교 반응에 미치는 온도의 영향

Fig. 3은 각각의 반응 온도에서 초기 겔 함량이 58%인 가교폴리프로필렌의 탈가교 경향을 보여주고 있다. 반응 시간이 0분일 때의 겔 함량이 초기 겔 함량인 58%보다 낮은 것을 확인할 수 있는데, 이는 반응기의 온도가 상정 온도보다 낮을 때도 탈가교 반응이 진행되기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 반응 온도가 증가할수록 겔 함량의 감소폭, 즉 탈가교 반응 속도가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 특히 320 °C와 330 °C 사이에서 큰 차이를 나타내었다. 이를 통해 본 반응이 온도가 증가할수록 반응 속도가 증가하는 일반적인 흡열 반응의 양태를 띠는 것을 확인할 수 있다. 또한, 본 반응의 메커니즘은 정확히 알려져 있지 않지만, 고온 조건에서 가교 부분의 C-C 결

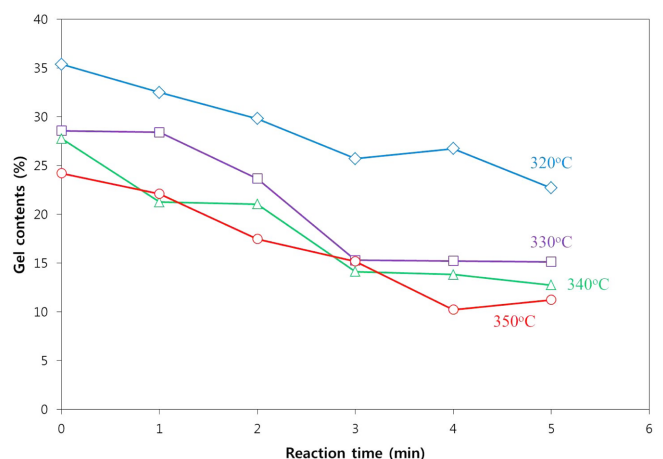


Fig. 3. Effect of temperature on the decrosslinking of XLPP.

합이 해리되면서 라디칼이 발생하여 반응이 개시되는 것으로 추측된다. 이 경우, 온도가 높을수록 라디칼 발생이 활발해지기 때문에 반응 속도를 증가시키는 것으로 해석할 수 있다.

또한 온도가 증가할수록 반응 속도의 증가폭은 줄어들었고, 340 °C 이상에서는 거의 차이가 나타나지 않았다. 저자들이 행한 이전의 연구에서 가교폴리에틸렌의 탈가교 반응 속도가 겔 함량에 선형적으로 의존하는 함수임을 밝혔는데[9], 가교폴리프로필렌의 탈가교 반응 또한 그 구조적 유사성으로 미루어 비슷한 메커니즘을 따를 것으로 예상할 수 있다. 따라서 반응이 어느 정도 진행되어 겔 함량이 낮아지면 반응 속도가 감소하기 때문에 340 °C 이상에서는 반응 속도의 온도 의존성이 낮아지는 것으로 설명할 수 있다.

3-2. 가교폴리프로필렌의 탈가교 반응에 미치는 초기 겔 함량의 영향

Fig. 4는 330 °C에서 초기 겔 함량이 각각 다른 가교폴리프로필렌의 탈가교 경향을 보여준다. 모든 경우에서 반응이 진행됨에 따라 그 래프의 기울기, 즉 탈가교 반응 속도가 감소함을 확인할 수 있다. 이는 앞서 언급했듯이 반응 속도가 겔 함량에 의존하기 때문에 반응이 진행될수록 반응 속도가 감소하는 것으로 설명할 수 있다. 또한 초기 겔 함량이 58%일 때의 초기 반응 속도가 다른 두 경우에 비해 훨씬 높게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 현상 또한 겔 함량이 높기 때문에 반응 속도가 높게 나타난 것으로 설명할 수 있다. 다만 초기 겔 함량이 52%와 46%일 때는 반응 속도의 차이가 크게 나타나지 않는데, 이는 승온 시간 동안 이미 상당 정도 반응이 진행되어 겔 함량이 낮아졌기 때문인 것으로 추측된다.

3-3. 가교폴리프로필렌과 가교폴리에틸렌의 탈가교 반응 비교

초기 겔 분율이 58%인 가교폴리프로필렌과 60%인 가교폴리에틸렌을 각 온도에서 5분간 탈가교하였을 때의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 모든 온도에서 가교폴리프로필렌의 탈가교 반응이 가교폴리에틸렌의 탈가교 반응보다 빠름을 확인할 수 있다. 이 현상은 가교폴리프로필렌과 가교폴리에틸렌의 구조적 차이로 설명할 수 있다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 가교폴리프로필렌은 가교폴리에틸렌에 비해 잔가지를 많이 가지고 있다. 앞서 언급했듯이 본 반응의 주된 메커니즘은 라디칼 형성에 의한 것으로 추측된다. 일반적으로 탄소화합

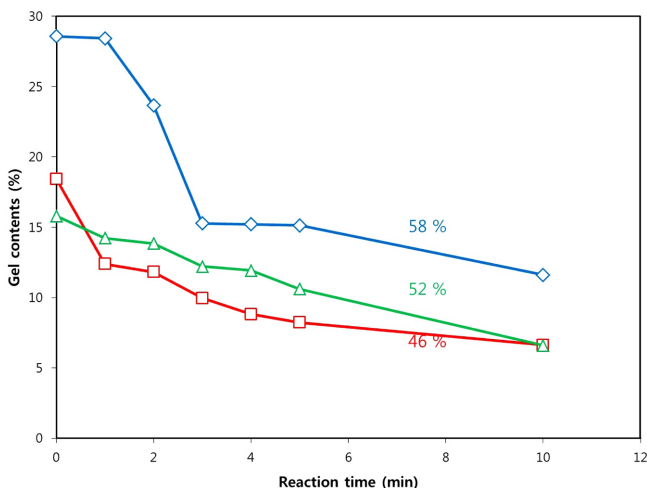


Fig. 4. Effect of initial gel contents on the decrosslinking of XLPP.

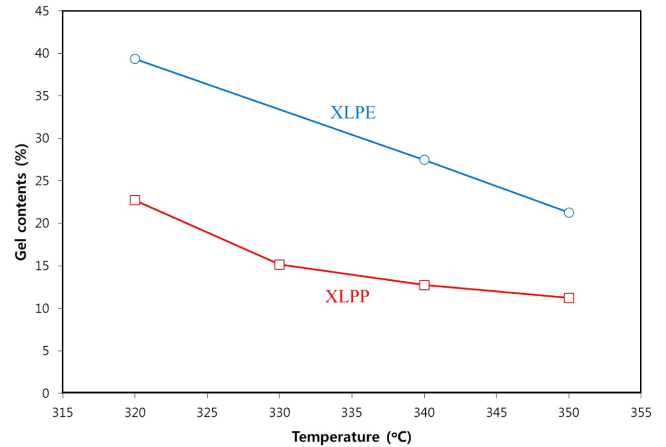


Fig. 5. Comparison of decrosslinking of XLPP and XLPE.

Table 1. Experimental data of decrosslinking of XLPE

run	Initial gel contents (%)	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Time (min)	Final gel contents (%)
1	60	350	10	0	38.74
2	60	350	10	5	21.27
3	60	350	10	10	19.99
4	60	350	10	15	13.68
5	60	350	10	20	12.31
6	60	360	10	0	34.52
7	60	360	10	5	9.93
8	60	360	10	10	6.78
9	60	360	10	15	3.66
10	60	360	10	20	2.17
11	60	370	10	0	26.06
12	60	370	10	5	4.45
13	60	370	10	10	1.83
14	60	370	10	15	0.70
15	60	370	10	20	0.53
16	45	350	10	0	35.35
17	45	350	10	5	12.53
18	45	350	10	10	4.50
19	45	350	10	15	3.34
20	45	350	10	20	1.57

물 라디칼의 안정성은 라디칼의 중심 탄소에 다른 탄소가 많이 결합되어 있을수록 높아지는 것으로 알려져 있다[12]. 따라서 가교 부분이나 잔가지 부분의 C-C 결합이 끊어져 생긴 라디칼이 주사슬이 끊어져 생긴 라디칼보다 안정성이 높기 때문에 반응에 관여할 가능성이 더 높다. 그러므로 잔가지가 많은 가교폴리프로필렌이 라디칼 생성이 활발하여 반응이 더 빨리 이루어지는 것으로 생각할 수 있다.

보다 정량적인 비교를 위해 가교폴리프로필렌과 가교폴리에틸렌의 탈가교 반응 속도 상수를 계산하였다. 계산 방법은 저자들의 이전 연구와 동일한 방법을 사용하였고[9], 계산에 사용한 실험 결과를 Table 1에 나타내었다. 계산의 간략화를 위해 다음과 같은 가정이 사용되었다.

가) 탈가교 반응 속도가 겔 함량에 선형적으로 의존한다.

나) 메탄올의 농도는 반응 속도에 영향을 주지 않는다.

다) 반응 조건 하에서 반응물은 충분히 고르게 분산되어 단일상에 가까운 거동을 보인다.

Table 2. Kinetic data of decrosslinking of XLPP and XLPE

Sample	k_0 (min ⁻¹)	E_a (kJ/mol)
XLPP	0.252 ± 0.043	110 ± 25
XLPE	0.108 ± 0.013	163 ± 67

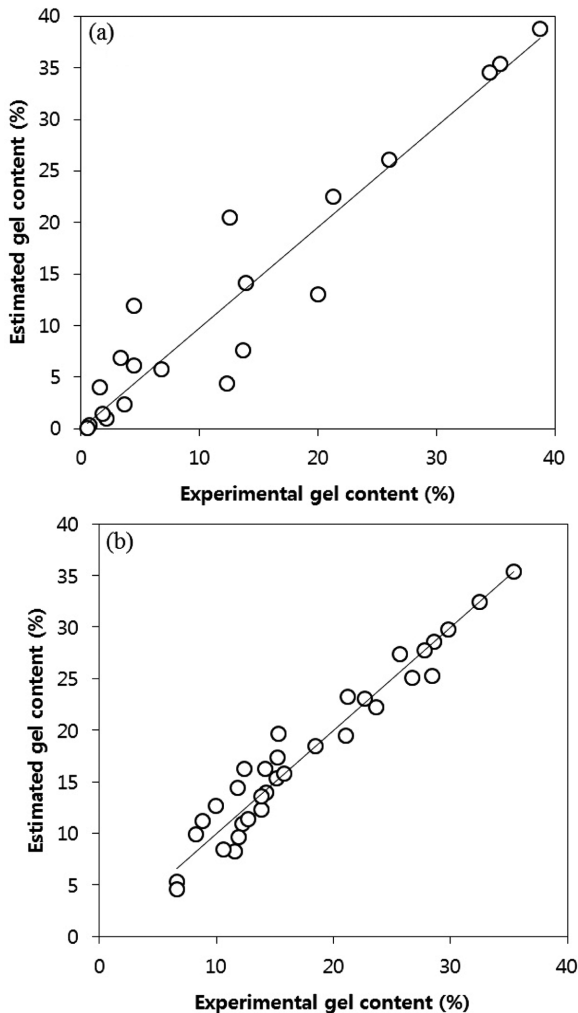


Fig. 6. Parity plot of XLPE (a) and XLPP (b).

라) 속도상수의 온도 의존성은 아레니우스 식을 따른다.

위 가정에 따라 시간 t 에서의 반응 속도식은 아래와 같이 구할 수 있다.

$$\frac{dC_g}{dt} = -kC_{g,0}e^{-k(t-t_0)}$$

위 식에서 k 는 반응속도상수, t_0 는 반응기 내부 온도가 목표 온도에 도달하는 시간, C_g 는 겔 농도, $C_{g,0}$ 는 시간 t_0 에서의 겔 농도이다.

계산을 통해 구해진 기준 온도(623.15 K)에서의 속도상수 k_0 및 활성화에너지 E_a 를 Table 2에 나타내었다. 가교폴리프로필렌의 속도상수는 가교폴리에틸렌보다 높으며, 활성화에너지는 낮은 것을 알 수 있으며, 이는 앞서 관찰된 사실과도 부합한다. Fig. 6에 실험 결과와 반응속도식에 의해 구해진 예측값을 비교하였다. 예측치와 실험치가 잘 부합하고 있는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 본 계산에 사용된 가정과 모델이 가교폴리에틸렌뿐만 아니라 가교폴리프로필렌의 탈가교 반응을 예측하는 데에도 적합한 것임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구를 통해 가교폴리에틸렌뿐만 아니라 가교폴리프로필렌의 탈가교 또한 초임계 메탄올에서 가능함을 알 수 있었다. 또한 가교폴리프로필렌의 탈가교 반응 속도가 가교폴리에틸렌보다 빠름을 확인할 수 있었고, 이는 가교폴리프로필렌에 있는 잔가지들로 인해 라디칼 생성이 더 활발하게 일어나기 때문인 것으로 추측된다. 겔 함량에 1차적으로 의존하는 반응 속도식을 적용하여 가교폴리프로필렌과 가교폴리에틸렌의 탈가교 반응을 성공적으로 예측할 수 있음을 확인하였고, 향후 산업적 이용에 필요한 기본적인 설계 및 예측에 활용할 수 있을 것으로 기대된다. 이상의 결과로 미루어볼 때, 가교폴리프로필렌은 가교폴리에틸렌과 비슷한 물성을 가지지만 보다 쉽게 탈가교 처리를 할 수 있어 재활용성 측면에서 더 바람직한 물질인 것으로 생각된다.

감 사

본 연구는 교육과학기술부가 주관하는 21세기 프론티어 연구개발 사업단 산하 자원재활용기술사업단이 지원하는 연구비에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- Imran, M., Kim, B.-K., Han, M., Cho, B. G. and Kim, D. H., "Sub- and Supercritical Glycolysis of Polyethylene Terephthalate(PET) Into the Monomer Bis(2-hydroxyethyl) Terephthalate(BHET)," *Polym. Degrad. Stabil.*, **95**(9), 1685-1693(2010).
- Genta, M., Iwaya, T., Sasaki, M., Goto, M. and Hirose, T., "Depolymerization Mechanism of Poly(ethylene terephthalate) in Supercritical Methanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**(11), 3894-3900(2005).
- Kaiso, K., Sugimoto, T., Kashiwagi, K. and Kamimura, A., "Effective Depolymerization of Nylon-6 in Wet Supercritical Hydrocarbons," *Chem. Lett.*, **40**(4), 370-371(2011).
- Goto, M., "Chemical Recycling of Plastics Using sub- and Supercritical Fluids," *J. Supercrit. Fluids*, **47**(3), 500-507(2009).
- Bai, Y., Wang, Z. and Feng, L., "Chemical Recycling of Carbon Fibers Reinforced Epoxy Resin Composites in Oxygen in Supercritical Water," *Mater. Design*, **31**(2), 999-1002(2010).
- Piero-Hernanz, R., Dodds, C., Hyde, J., Garca-Serna, J., Poliakoff, M., Lester, E., Cocero, M. J., Kingman, S., Pickering, S. and Wong, K. H., "Chemical Recycling of Carbon Fibre Reinforced Composites in Nearcritical and Supercritical Water," *Compos. Part A - Appl. S.*, **39**(3), 454-461(2008).
- Kamimura, A., Yamada, K., Kuratani, T., Taguchi, Y. and Tomonaga, F., "Effective Depolymerization Waste FRPs by Treatment with DMAP and Supercritical Alcohol," *Chem. Lett.*, **35**(6), 586-587(2006).
- Cho, H.-K., Hong, S. M., Baek, K.-Y., Koo, C. M., Lee, H.-S. and Lee, Y.-W., "Physical and Rheological Properties of Thermoplasticized Crosslinked-polyethylene Foam in Supercritical Methanol," *Macromol. Res.*, **17**(12), 950-955(2009).
- Lee, H., Jeong, J. H., Cho, H.-K., Koo, C. M., Hong, S. M., Kim, H. and Lee, Y.-W., "A Kinetic Study of the Decross-linking of Cross-linked Polyethylene in Supercritical Methanol," *Polym. Degrad.*

- Stabil.*, **93**, 2084-2088(2008).
10. Hong, S. M., Cho, H.-K., Koo, C. M., Park, W. Y., Lee, H.-S. and Lee, Y.-W., "Decrosslinking of Cross-linked Polyethylene Using Supercritical Methanol," *Korean Chem. Eng. Res.(HWA-HAK KONGHAK)*, **46**(1), 63-68(2008).
11. Watanabe, S., Komura, K., Nagaya, S., Morita, H., Nakamoto, T., Hirai, S. and Aida, F., "Development of Cross-Linked Polymer Material Recycling Technology by Supercritical Water," Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, June, Nagoya(2003).
12. Hornback, J. M., *Organic Chemistry*, Thomson Learning, Belmont(1998).