

재생 Poly(ethylene terephthalate)를 이용한 불포화폴리에스테르 수지의 제조와 점도

김 주 현 · 이 대 수[†] · 박 태 석* · 김 정 안* · 김 광 응*

전북대학교 공과대학 공업화학과, *한국과학기술연구원 고분자 연구부

(1995년 1월 24일 접수)

Preparation and Viscosity of Unsaturated Polyester Resins Based on Recycled Poly(ethylene terephthalate)

Ju Hyun Kim, Dai Soo Lee[†], Tae Suk Park*, Jungahn Kim*, and Kwang Ung Kim*

Department of Chemical Technology, Chonbuk National University, Chonju, 560-756, Korea

*Division of Polymer Research, Korea Institute of Science and Technology,

P. O. Box 131, Cheongryang, 130-650, Korea

(Received January 24, 1995)

요 약 : 재생 poly(ethylene terephthalate) (PET)의 글리콜리시스와 이염기산과의 축중합을 통하여 다양한 불포화폴리에스테르 (unsaturated polyester:UPE)를 합성하고 스티렌 모노머 (styrene monomer:SM)로 희석하여 불포화폴리에스테르 수지를 제조하였다. PET의 글리콜리시스를 위하여 propylene glycol (PG) 또는 dipropylene glycol (DPG)을 사용하였으며, 축중합을 위한 이염기산으로 무수말레인산을 사용하였다. UPE의 분자량은 UPE 제조시 PET 첨가량을 증가시키거나 이염기산/글리콜의 비를 높일수록 높아졌다. 또한 동일한 조건에서 재생 PET의 글리콜리시스에 PG를 사용한 경우보다 DPG를 사용한 경우 UPE 분자량이 높았다. UPE 수지 제조시 PET 함량이 적고, PET의 글리콜리시스에 PG 대신 DPG를 사용한 경우 SM으로 희석한 UPE 수지의 점도는 낮은 경향이 관찰되었다. 다양한 UPE 수지의 점도 차이는 자유부피 이론에 기초한 Doolittle 식으로 해석할 수 있었다.

Abstract : Various unsaturated polyester (UPE) resins were prepared by glycolysis of recycled poly(ethylene terephthalate) (PET), condensation polymerization of glycolysis product with dibasic acid, and dilution of the UPE with styrene monomer (SM). For the glycolysis of the PET, propylene glycol (PG) or dipropylene glycol (DPG) was used and maleic anhydride was used as a dibasic acid of condensation polymerization. Molecular weight of the UPE increased as the PET content of the resin or dibasic acid/glycol ratio was increased. The molecular weight of the UPE also increased when DPG was used instead of PG in the glycolysis of the PET at the same conditions. It was found that viscosity of the UPE resin decreased as the PET content of the UPE was decreased and DPG was used instead of PG in the preparation of UPE from recycled PET. The difference in viscosities of the various UPE resins were interpreted employing Doolittle equation based on free volume concept.

Keywords : unsaturated polyester, recycled poly(ethylene terephthalate), viscosity, Doolittle equation.

서 론

오늘날 poly(ethylene terephthalate) (PET) 수지는 섬유 원료는 물론 탄산음료 용기, 각종 필름 등의 제조에 널리 쓰이고 있으며, 사용 후 버려지는 PET로 만들어진 제품들은 환경 보호 및 자원 절약 차원에서 재활용의 대상으로 관심을 모으고 있다. PET 수지의 재활용은 재사용을 위한 재생 또는 재생품의 타수지와와의 블렌드 등과 같은 물리적인 방법과 약품 처리를 통한 모노머 회수 또는 다른 수지로의 개질과 같은 화학적 방법으로 나누어 볼 수 있다. 재생 PET의 타수지와와의 블렌드화는 탄산음료 용기의 바닥캡 재질인 high density polyethylene (HDPE)을 이용한 PET/HDPE 블렌드, 또는 내열성이 우수한 polyphenylene oxide (PPO)를 이용한 PET/PPO 블렌드 개발 등이며 적절한 반응성 상용화제를 필요로 하는 것으로 보고되고 있다.¹⁻³

재생 PET의 화학적 방법을 통한 재활용은 메탄올리시스를 통한 모노머의 회수와 글리콜리시스를 통한 unsaturated polyester (UPE) 또는 폴리올의 제조를 들 수 있다. Nadkarni의 연구 보고에 따르면 PET의 글리콜리시스 및 이염기산과의 축중합을 통하여 제조한 UPE 수지는 기존의 UPE 수지와 같은 용도로 사용이 가능하다.^{4,5} 한편 Paul 등은 재생 PET로부터 제조한 UPE 수지를 이용하여 폴리머 콘크리트의 제조가 가능하며 이들의 특성이 수지의 특성에 의존함을 보고하기도 하였다.⁶ 그러나 재생 PET를 화학적으로 개질하여 제조한 UPE 수지를 제조함에 있어 원료 조성에 따른 수지 특성에 대한 연구는 아직 미흡한 것으로 판단되고 있다.

재생 PET를 이용하여 UPE 수지를 제조할 때 PET 함량, PET의 글리콜리시스에 사용하는 글리콜의 종류 및 함량, 이염기산의 종류 및 함량 등에 따라 화학적 구조가 다른 다양한 수지가 얻어진다. UPE 수지의 특성 중 희석제를 포함한 용액상 수지의 점도는 수지 자체의 특성은 물론 충전제 또

는 보강재를 첨가한 복합 재료의 성형 가공성에 영향을 미치는 중요한 특성중의 하나이다. 본 논문에서는 재생 PET를 이용한 UPE 수지의 제조에 있어 재생 PET 함량과 글리콜 종류 및 함량을 달리 하는 것을 합성하고, 반응성 희석제로 사용하는 styrene monomer (SM)로 희석한 용액상의 수지 점도를 좌우하는 요인을 고찰하였다.

실 험

재생 PET는 무색 투명한 탄산 음료 용기를 회수하여 플라스틱 분쇄기로 분쇄한 다음 물에 담가 HDPE 바닥캡, 라벨 등의 이물질들을 분리하고 세척하여 140℃에서 4시간 동안 건조시켜 사용하였다. 재생 PET의 글리콜리시스를 위하여 UPE 수지의 제조에 널리 쓰이는 propylene glycol (PG)과 dipropylene glycol (DPG)을 이용하였으며 시약급 약품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 글리콜리시스 반응의 촉매로는 zinc acetate를 무게비로 PET의 0.5% 첨가하였다. 글리콜리시스 반응은 상온에서 액상의 PG 또는 DPG에 PET 및 촉매를 투입하고, 질소 분위기 하에서 200℃까지 승온하여 8시간 동안 진행시켰다. 글리콜리시스 반응이 끝난 후 균일한 용액 형태의 생성물에 시약급 무수 말레인산을 첨가하여 축중합을 통한 UPE 수지를 제조하였으며 산가 (acid value)를 ASTM D 1957-63 방식으로 측정하여 30 mg KOH/g 이하가 될 때까지 반응을 진행시켰다. 이 때 원료들의 투입량은 Table 1과 같다. 얻어진 UPE의 수산가 (Hydroxyl Value: $H.V.$)는 시료를 아세틸화 시킨 후 역적정하는 방식으로 측정하였으며,⁷ $H.V.$ 값은 UPE 분자들의 분자쇄 양쪽 말단이 수산기로 이루어졌음에 기인하는 것으로 가정하여 수평균 분자량($\bar{M}_n$)을 다음 식으로 계산하였다.

$$\bar{M}_n = \frac{1.12 \times 10^5}{H.V.} \quad (1)$$

시차주사열량기 (differential scanning calori-

Table 1. Sample Code and Recipe of the UPE Prepared from Recycled Poly(ethylene terephthalate) (by molar ratio)

Sample Code	PET*	PG	DPG	MA
A-1	1.4	1.4	—	1.0
A-2	1.2	1.4	—	1.0
A-3	1.0	1.4	—	1.0
A-4	0.8	1.4	—	1.0
A-5	0.6	1.4	—	1.0
B-3	1.0	1.2	—	1.0
B-4	0.8	1.2	—	1.0
D-3	1.0	—	1.2	1.0
D-4	0.8	—	1.2	1.0

*Repeat unit of poly(ethylene terephthalate).

meter: DSC, DuPont TA2000)를 이용하여 -100℃ 부터 100℃ 까지 분당 10℃씩 질소 분위기하에서 승온하면서 제조한 UPE의 유리전이온도를 측정하였다. 합성이 끝난 UPE는 시약급 SM으로 회석하여 UPE 함량이 무게비로 60%인 용액상 수지를 만들었으며, 중합 금지제로 시약급 히드록퀴논(hydroquinone)을 무게비로 수지의 0.05% 첨가한 후 5℃ 이하로 유지된 냉장고에 보관하였다. 수지의 점도는 cone-plate 타입의 레오미터(Rheometer, Carrimed Weissenberg Rheogoniometer R-21)를 이용하여 25℃에서 측정하였다. 레오미터에 장착한 cone의 각도는 4°이고 직경은 20 mm였다. UPE수지는 뉴톤성 유체 특성을 보였으며 전단속도 1sec⁻¹에서 점도를 측정하여 비교하였다.

결과 및 고찰

Table 2에는 재생 PET를 이용하여 제조한 UPE 수지의 수산가와 이로부터 계산된 수평균 분자량을 나타내었다. 재생 PET로부터 제조한 UPE 중 A-시리즈의 경우 수평균 분자량은 PET 첨가량이 적을수록 감소하는 경향이 관찰되었다. 이러한 경향은 재생 PET의 분자량이 신재 PET 수지에 비하여 용융 가공 및 재생 과정에서 낮아졌다고 생각되지만 PG 또는 DPG의 분자량보다 훨

Table 2. Hydroxyl Value and Number Average Molecular Weight of the UPE from Recycled PET

Sample Code	Hydroxyl Value (mg of KOH/g)	Number Average Molecular Weight
A-1	95.02	1.18×10 ³
A-2	97.05	1.15×10 ³
A-3	110.10	1.02×10 ³
A-4	119.32	9.39×10 ²
A-5	146.64	7.74×10 ²
B-3	75.58	1.48×10 ³
B-4	75.43	1.48×10 ³
D-3	63.65	1.76×10 ³
D-4	66.59	1.68×10 ³

씬 크기 때문에 UPE의 제조시 첨가량이 많을수록 글리콜의 평균 분자량 증가 효과를 보이기 때문인 것으로 판단된다. A-시리즈의 UPE에 비하여 무수말레인산/글리콜 비를 증가시킨 B-시리즈의 UPE는 분자량이 증가하였으며, 재생 PET의 글리콜리시스에 DPG를 사용한 D-시리즈의 UPE는 PG를 사용한 B-시리즈의 UPE보다 분자량이 높은 특성이 관찰되었다. 무수말레인산과 글리콜 사이의 축중합에서 카르복실기/수산기 농도비(γ)는 Table 1에서 1보다 작음을 알 수 있으며, 중합도(X)는 반응이 100% 진행된 경우 다음과 같이 나타낼 수 있다.⁸

$$X = \frac{1+\gamma}{1-\gamma} \quad (2)$$

식 (2)에서 γ 값이 클수록 중합도가 증가함을 알 수 있다. B-시리즈 UPE의 분자량이 A-시리즈 UPE의 분자량보다 높은 것은 식(2)에서 예측되는 바와 같이 γ 값이 증가하여 중합도가 크기 때문인 것으로 판단 된다. 한편 PET의 글리콜리시스에 DPG를 사용한 D-시리즈 UPE의 분자량이 PET의 글리콜리시스에 PG를 사용한 B-시리즈에 비하여 높은 것은 동일한 중합도일지라도 DPG의 분자량이 PG보다 높기 때문이다.

Table 3에는 재생 PET를 이용하여 제조한 UPE를 SM으로 회석하여 UPE함량이 무게비로

Table 3. Viscosity of the Various UPE Resins Using Recycled PET at 25°C

Sample*	Viscosity(Pa·sec)
A-1	1.180
A-2	0.856
A-3	0.586
A-4	0.422
A-5	0.245
B-3	1.334
B-4	0.856
D-3	0.559
D-4	0.432

*The samples are solutions of 60 wt% UPE in SM.

60%인 용액상의 UPE 수지의 점도를 나타내었다. 재생 PET로 제조한 A-시리즈 UPE 수지들의 점도는 PET첨가량이 감소할수록 낮아지는 경향이 관찰되었다. 재생 PET를 이용한 UPE 수지의 제조에 있어 글리콜 종류만을 달리한 B-3 및 B-4와 D-3 및 D-4를 비교하면 D-3 및 D-4의 분자량이 B-3 및 B-4보다 분자량이 큼에도 불구하고 점도는 낮게 나타났다. 따라서 재생 PET로 제조한 UPE 수지의 점도는 분자량 뿐만 아니라 원료 물질의 종류 및 조성에 따라서도 달라지는 것으로 볼 수 있다.

일반적으로 회석제로 회석시킨 UPE 수지와 같은 진한 용액 상태의 수지들의 점도는 수지의 분자량은 물론 수지의 농도, 수지와 용제사이의 친화성 등의 많은 요인에 따라 달라지는 특징을 보이는 것으로 알려져 있다.⁹ Toussaint와 Szigetvari는 농도가 진한 바니쉬 상태의 수지들의 점도를 자유부피 개념을 이용하여 예측하는 방안을 제시하였다.¹⁰ Toussaint와 Szigetvari의 연구에 따르면, 수지와 용매 사이에 수소결합과 같은 상호 작용이 존재하는 경우 점도 측정을 기초로 자유부피 변화를 보정하여 사용하면 다음과 같은 Doolittle 식¹¹ 이용하여 점도 특성을 해석할 수 있다.

$$\ln \eta \approx \ln A + B(v-v_i)/v_i = \ln A + B/f \quad (3)$$

식 (3)에서 η 는 수지 용액의 점도이고, A 와 B 는 상수이며, v 와 v_i 는 각각 계의 전체 부피와 자유부피를 나타내고, f 는 계의 자유부피 분율이다. 한편 용액 상태 수지의 f 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹²

$$f = f_g + \alpha_f(T - T_g) \quad (4)$$

식(4)에서 f_g 는 유리전이온도에서의 자유부피 분율이고, α_f 는 자유부피의 액상 열팽창 계수와 유리상 열팽창 계수의 차이이며, T 와 T_g 는 각각 점도 측정 온도와 수지의 유리전이온도를 나타낸다. 자유부피이론에 따르면 f_g 는 무정형 고분자 물질의 경우 대략 0.025이고 α_f 는 $4.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 이다.¹³ 따라서 식 (4)를 식(3)에 대입하여 정리하면 다음과 같은 수지 점도와 T_g 사이의 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln \eta = \ln A + B/\{0.025 + 4.8 \times 10^{-4}(T - T_g)\} \quad (5)$$

식(5)를 이용하여 UPE 수지들의 점도를 해석하기 위하여는 수지들의 유리전이온도를 필요로 한다. 회석제로 뭍힌 진한 용액 상태의 수지는 가소제를 첨가한 고분자 물질과 동일하게 간주할 수 있으며, 이들의 유리전이온도(T_g)는 다음과 같은 Wood식으로¹⁴ 예측할 수 있다.

$$T_g = w_p T_{gp} + w_s T_{gs} \quad (6)$$

식 (6)에서 w_p , w_s 는 각각 UPE와 SM의 무게분율이고 T_{gp} , T_{gs} 는 각각 SM으로 회석하기 전 수지와 SM의 유리전이온도이다. DSC를 이용하여 얻은 UPE의 유리전이온도(T_{gp})와 식 (6)을 이용하여 계산한 용액상 수지의 T_g 를 Table 4에 나타내었다. 식 (6)을 이용한 T_g 의 계산에서 T_{gs} 는 실험적인 측정이 곤란하여 Krevelen의 제안대로⁹ SM의 용점 243.15K의 2/3인 162.1K를 T_{gs} 로 사용하였다. 한편, 식 (4)에서 UPE 수지의 자유부피 분율은 UPE 수지와 SM사이에 수소결합과 같은 상호 작용이 없는 것으로 판단되어 Toussaint의 연구에서 제안된 수지와 용매 사이의 상호작용에

Table 4. Glass Transition Temperatures of the UPE Resins

Sample	$T_g(K)^1$	$T_g(K)^2$
A-1	270.9	227.4
A-2	270.4	227.1
A-3	265.1	223.9
A-4	258.3	219.8
A-5	246.9	213.1
B-3	273.8	229.1
B-4	271.2	227.6
D-3	265.6	224.2
D-4	260.7	221.3

¹ Glass transition temperature of UPE before dilution by SM.

² Calculated glass transition temperature by eq. (6) for the solution of 60 wt% UPE in SM.

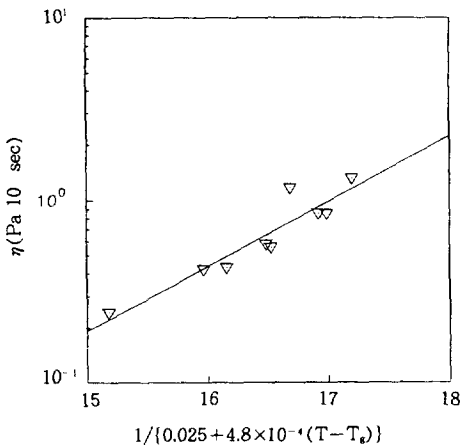


Fig. 1. Viscosity(η) of UPE resin versus reciprocal of free volume fraction, $1/\{0.025 + 4.8 \times 10^{-4}(T - T_g)\}$, at 25°C.

따른 자유부피 보정을 하지 않았다. Table 4에서 DSC로 측정된 UPE의 T_g 는 A-시리즈에서 재생 PET함량이 작을수록 감소하는 경향이 나타났다. 이러한 특성은 재생 PET를 이용한 UPE 제조시 UPE 분자쇄 중 PET 반복 단위 도입은 비교적 강직한 벤젠기 함량이 많아지기 때문에 분자쇄가 강직해지고 유리전이온도가 증가하는 요인으로 작용하기 때문인 것으로 볼 수 있다. 또한 Table 4에서 재생 PET의 글리콜리시스를 위하

여 DPG를 사용한 경우 PG를 사용한 경우 보다 UPE의 T_g 가 낮은 경향을 보임은 UPE 수지의 분자쇄 중 DPG 단위가 도입된 경우 PG 단위가 도입된 경우 보다 분자쇄가 유연해지기 때문인 것으로 판단된다.

재생 PET를 이용하여 제조한 UPE 수지들의 점도 차이를 식 (5)를 이용하여 해석이 가능한지를 조사하기 위하여, Fig. 1에는 SM으로 희석하여 UPE의 함량이 무게비로 60%인 용액상 수지의 25°C에서의 점도를 자유부피 분율의 역수, $1/\{0.025 + 4.8 \times 10^{-4}(T - T_g)\}$ 에 대하여 나타내었다. 식 (5)에서 자유부피 분율의 계산에 필요한 T_g 는 Table 4에 나타난 Wood식으로 계산한 T_g 값들을 사용하였다. Fig. 1에서 재생 PET를 이용하여 제조한 UPE를 SM으로 희석한 진한 용액상의 점도는 $1/\{0.025 + 4.8 \times 10^{-4}(T - T_g)\}$ 에 대하여 직선적인 변화를 보이고 있다. 따라서 재생 PET를 이용하여 제조한 다양한 UPE 수지의 점도 차이는 자유부피 개념에 입각한 Doolittle식으로 해석이 가능한 것으로 볼 수 있다. Fig. 1에서 직선의 관계식은 $\ln \eta = -14.0 + 0.822/\{0.025 + 4.8 \times 10^{-4}(T - T_g)\}$ 이며, 상관계수는 0.966이었다. 재생 PET를 이용한 UPE 수지의 제조에 있어 SM으로 희석한 용액상의 점도는 UPE의 유리전이온도를 측정함으로써 SM 농도에 따른 점도의 변화를 예측하고 조절할 수 있을 것으로 판단된다.

결 론

재생 PET를 이용하여 다양한 UPE를 합성하고, 반응성 희석제인 SM을 첨가한 수지의 점도를 측정하였다. 재생 PET를 이용한 UPE의 분자량은, PET 첨가량이 많을수록 또는 무수말레인산/글리콜 비가 클수록 높아졌다. 또한 PET의 글리콜리시스에 PG를 사용한 경우보다 DPG를 사용한 경우 UPE 분자량이 높았다. 합성 후 SM으로 희석한 UPE 수지의 점도는 수지의 분자량과 원

료 물질의 종류 및 함량에 따른 분자쇄 구조 변화 등에 따라 많은 차이를 보이는 특성이 관찰되었다. UPE 수지의 점도는 UPE 수지의 유리전이온도를 이용하여 계산된 자유부피 분율의 역수에 비례하는 경향이 관찰되어, Doolittle 식을 이용하여 변화를 예측하고 조절할 수 있을 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. T. D. Traugott, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2947 (1983).
2. I. M. Chen and C. M. Shiah, *Plastics Engineering*, **45**, October, 33 (1989).
3. M. K. Akkadeddi and B. V. Buskirk, *Polymer Preprints*, **33**, (2), 602 (1992).
4. U. R. Vaidta and V. M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 235 (1987).
5. U. R. Vaidta and V. M. Nadkarni, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 194 (1987).
6. K. S. Rebeiz, D. W. Fowler, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1649 (1992).
7. J. Urbansky, W. Czerwinski, K. Janika, P. Majewska, and H. Zowall, "Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics", Chap. 8, Ellis Horwood, Chichester, U. K., 1977.
8. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
9. D. W. V. Krevlen, "Properties of Polymers", Chap. 16, Elsevier Science Publishers, New York, 1990.
10. A. Toussaint and I. Szigetvari, *J. Coating Technology*, **59**, 750, 49 (1987).
11. A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, **23**, 236 (1952).
12. F. Bueche, "Physical Properties of Polymers", John Wiley and Sons, New York, 1962.
13. M. I. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
14. L. A. Wood, *J. Polym. Sci.*, **28**, 319 (1958).