

## 오존을 이용한 polystyrene의 산화 분해반응

김아영, 박남국, 신재순, 김영철  
전남대학교 공과대학 응용화학공학부

### Oxidative Degradation of Polystyrene using Ozone

Kim Ah Young, Park Nam Gook, Shin Jae Soon, Kim Young Chul  
Faculty of Applied Chemical Engineering\* Chonnam National University

#### 서론

플라스틱은 금속, 세라믹, 나무 등과 함께 기초 소재의 중요한 위치를 차지하고 있으며 그 영역을 계속 확대하여 가고 있다. 그러나, 대부분 소비재로 사용되므로 내구연한이 짧아 단시간에 폐기물로 됨으로써 그 처리가 환경문제로 크게 대두되고 있으며 현실적인 재활용에서 복잡한 문제가 나타나고 있다.<sup>[1]</sup>

현재까지 알려진 폐플라스틱의 재활용 기술은 다음과 같이 크게 3가지로 구분된다. 첫 번째인 기계적 재활용 기술은 일반적으로 폐플라스틱을 가열하여 용융·재성형하는 기술이다. 그러나 다른 소재에 비하여 값이 싸기 때문에 회수하여 재사용하는 방법은 경제적인 관점에서 봤을 때 타당성이 낮아 적극적인 처리 방법이라고 할 수 없다. 두 번째로 화학적 재활용은 플라스틱을 중합전의 단량체로 회수하는 방법으로써 재활용 제품의 부가가치를 높일 수 있는 방법이다. 마지막으로 열적 재활용에는 직접 연소하여 에너지를 회수하는 방법, 건류가스화 방법, 가공하여 연료화 하는 방법 그리고 열분해 및 오일화 하는 방법 등이 있다.<sup>[2]</sup>

우리 나라의 경우 분리선별이 어려운 폐플라스틱을 소각하여 열에너지를 회수하는 것도 한가지 방법이 될 수 있지만 국내에서 소각장 건설에 대한 지역주민의 반대가 많아 쉽게 해결하기 어려운 실정이다. 따라서 우리 나라에서는 자체적인 폐플라스틱의 화학적 처리기술의 개발이 더 절실한 형편이다.

본 실험에서는 PS의 분해정도를 알아보았는데 이는 저가이면서도 좋은 투명성, 경도를 가져 성형성이 좋아 여러 가지 제품의 내외장재로 널리 사용되고 있다. 또한 polymer의 분해에 효과적인 산화제를 찾기 위해 여러 실험을 한 결과 자연계에서 불소 다음으로 산화력이 강하다고 알려져 있는 오존을 사용하여 polymer의 분해 정도를 알아보았다. 이를 위해 온도, ozone의 농도 등을 변화시켜 실험을 하였고, GPC(gel permeation chromatography)를 사용하여 분석을 하였다. Ozone이 뛰어난 산화제임을 확인하기 위하여 활성화 에너지를 구하여 열분해와 촉매분해에서의 활성화 에너지를 비교하였다.

#### 실험 방법

Condenser가 고정된 250ml의 3구 반응기에 TCB(1,2,4-trichlorobenzene, Baker, HPLC grade, bp. 213.5°C) 200ml와 적당량의 polystyrene(Aldrich, Mn=170,000)을 넣고 일정량의 ozone을 용액중에 풀어넣으면서 실험을 행하였다. Ozone은 반응온도가 원하는 지점에 도달했을 때 첨가하기 시작하며 입구에서의 ozone 농도는 오존 농도 측정기(Gastec, GV-100s, Japan)로 측정하였으며 반응 온도는 PID type temperature controller (HanYoung, P-100)로 조절하였다.

반응 1시간마다 200 $\mu$ l의 반응 혼합물을 취하여 THF(tetrahydrofuran, Aldrich, GPC grade) 1ml에 즉시 용해시키고, 혼합액의 100 $\mu$ l를 GPC에 주입하였다.

GPC system은 Water의 RI 410 detector와 column heating chamber, Waters 515 pump, Waters injector 그리고 computer로 이루어져 있다. Pump의 유속은 1.0ml/min으

로 일정하게 유지하며, column은 pore size가 500, 100, 50 Å인 300mm×7.8mm의 세 개의  $\mu$ -styragel column을 사용하였다. Retention time에 대한 Mw의 calibration curve는 Mw의 range가 2,430에서 1,815,000인 polystyrene standard(Aldrich Chemicals Company, Inc.)로 측정하여 미지시료인 polystyrene의 분자량을 구할 수 있었다.

각 PS와 PAMS의 분해율은 아래와 같이 정의하였다.

$$\text{분해율} = \frac{(x_0 - x_t)}{x_0}$$

여기서  $x_0$ ,  $x_t$ 는 실험에 사용한 PS와 PAMS의 초기 분자량과 분해 6시간 후의 분자량을 나타낸 값이다.

### 결과 및 고찰

반응 온도에 따른 분해율을 알아보기 위하여 PS의 양을 2g, ozone의 농도를 780ppm으로 고정시키고 반응 온도만을 110~150°C로 변화시키면서 실험을 행하여 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그 결과 온도가 높을수록 분자량의 감소가 많은 것을 볼 수 있었다. 이것은 온도가 높을수록 chain scission이 잘 일어나 분자량이 더 작은 monomer 또는 oligomer로 분해되기 때문이다. 또한 산화제의 첨가로 random scission이 일어나는데 이는 수소 추출과  $\beta$ -scission을 유도하며,  $\beta$ -scission이 온도에 민감하기 때문에 온도가 증가할수록 분해가 더 많아진다.<sup>[3]</sup> 이러한 결과는 다른 논문에서도 볼 수 있었는데 peroxide를 이용하여 PS를 분해한 Kim & McCoy의 논문<sup>[4]</sup>과 열분해에서도 온도가 높을수록 분해가 많은 것을 볼 수 있었다. 물론 열분해는 이 실험의 온도인 110~150°C보다 훨씬 높은 온도인 300~500°C<sup>[5]</sup>의 온도에서 실험이 행해졌다.

Ozone 농도에 따른 분해율을 알아보기 위하여 온도를 130°C, PS의 양을 2g으로 고정시키고 오존의 농도만을 300~1000ppm으로 변화시키면서 실험을 행하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었는데 오존 농도가 증가할수록 분자량의 감소가 많은 것을 볼 수 있었다. 이는 오존의 농도가 증가할수록 오존 radical이 증가하여 random scission을 유도하며 이러한 random scission이 polymer의 분해를 촉진시키기 때문이다. 현재 여러 분야에서 ozone을 통한 산화 실험이 행해지고 있는데 Andreozzi 등의 PEG의 산화 분해 실험<sup>[6]</sup>과 Ebdon 등에 의한 natural rubber의 오존화 분해<sup>[7]</sup>, Teare 등에 의한 PET 표면 산화 분해<sup>[8]</sup> 등에서도 오존 농도가 높을수록 분해가 더 많이 되었음을 볼 수 있었다.

먼저 PS의 분해정도를 알아보기 위해서 활성화 에너지를 구하였다. 먼저 속도 상수  $k$ 를 구하기 위하여 Kim & McCoy<sup>[4]</sup>의 peroxide를 이용하여 PS 분해반응에서 제안된 식을 사용하였다.

$$\frac{1}{Mn} = \frac{1}{Mn_0} + xt$$

$$\frac{1}{Mn} - \frac{1}{Mn_0} = xt$$

이 식에서  $Mn$ 은 평균 분자량이며  $Mn_0$ 는 초기 평균 분자량 그리고  $x$ 는 속도 상수  $k$ 를 구할 때 필요한 parameter이다.  $k = xt$ 이며  $x$ 는 분자량을 말한다.  $t$ 와  $\frac{1}{Mn} - \frac{1}{Mn_0}$ 을 plot하여 기울기인  $k$ 를 구하여 속도 상수  $k$ 를 구할 수 있었다. 마지막으로

$k = A \exp^{-\frac{E}{RT}}$ 를 풀어서  $\frac{1}{T}$ 와  $\ln k$ 를 plot한 결과를 Fig 3에 나타내었으며 이 그래프의 기울기를 이용하여 활성화 에너지를 구할 수 있었다. 보통 PS의 열분해를 통한 활성화 에너지는 143kJ/mol<sup>[9]</sup>이었으며, peroxide를 이용하여 PS를 분해했을 때의 활성화 에너지는 60kJ/mol<sup>[4]</sup>이었다. 또한 촉매분해에서의 활성화 에너지는 촉매에 따라 차이가 있으며,

360~420℃의 온도에서 169~193kJ/mol<sup>[10,11]</sup>이었다. 이에 반해 본 실험에서 구한 활성화 에너지는 25.466kJ/mol으로 위의 값보다 훨씬 작게 나오는 것을 볼 수 있었다. Fig. 4에 이러한 활성화 에너지의 비교를 나타내었다.

또한 ozone 농도에 따른 활성화 에너지의 비교를 위해 ozone 농도가 300, 420, 600, 780ppm일 때의 활성화 에너지를 구하였다. 위에서 사용한 식을 이용하여 각각의 농도에서 활성화 에너지를 구할 수 있었는데 그 값을 Fig. 5에 보였다. Ozone 농도가 300ppm일 때 활성화 에너지는 72.12kJ/mol이었으며 420ppm일 때 58.64kJ/mol, 600ppm일 때는 40.84kJ/mol이었다. 이 값은 농도가 780ppm일 때의 활성화 에너지의 값은 25.466kJ/mol보다 더 큰 값이며 이로써 ozone 농도가 높을수록 PS의 분해가 더 많은 것을 알 수 있었다. 또한 ozone 농도가 가장 낮은 300ppm을 제외하고 다른 농도에서의 활성화 에너지는 peroxide나 다른 촉매를 사용했을 때의 활성화 에너지보다 낮은 것을 볼 수 있었다.

### 결론

PS의 산화 분해를 위하여 산화제로 ozone을 사용하여 온도, 오존의 농도 등을 달리하여 실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PS는 높은 온도에서 분자량의 감소가 더 많았다. 이것은 온도가 높을수록 chain scission이 잘 일어나 분자량이 더 작은 monomer로 분해되었기 때문이었다. 또한 오존이라는 산화제가 첨가됨으로써 random scission이 일어나 수소추출과  $\beta$ -scission을 야기시키며 이러한  $\beta$ -scission이 온도에 민감하다.
2. Ozone의 농도가 높을수록 그 분해율이 증가하였다. 이는 ozone의 농도가 증가할수록 ozone radical이 증가하고 polymer random scission이 증가하여 polymer의 분해를 촉진시키기 때문이다.
3. 활성화 에너지를 구하여 다른 논문에서의 값들과 비교해 본 결과 촉매를 사용했을 경우나 열분해를 했을 경우보다 ozone을 사용하여 PS를 분해했을 때의 활성화 에너지 값이 훨씬 더 적게 나오는 것을 볼 수 있었다. 이것으로부터 ozone은 촉매나 열보다 훌륭한 산화제라 할 수 있겠다.

### 참고문헌

- [1] Korea Plastics Industry Cooperative (1998)
- [2] Kim Hae-Tea, 'Reserch of Recycling technique' Korea Resources Recovery Reutilization Cooperation, April, 47-49 (1996)
- [3] Young-Chul Kim, Benjamin J. McCoy, W. Jerome Sterling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1811-1821, (2001)
- [4] Young-Chul Kim, Benjamin J. McCoy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2811-2816, (2000)
- [5] Young-Shil Kim, Han-Young Rhyu, Seong-Youl Bae
- [6] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, *Wat. Res.*, Vol. 30, No. 12, 2955-2960, (1996)
- [7] H. M. Nor, J. R. Ebdon, *Polymer*, 41, 2359-2365, (2000)
- [8] C. Ton-That, D. O. H. Teare, P. A. Campbell, *Surface Science*, 433, 278-282, (2000)
- [9] Flynn, J. H., R. E. Florin, *Pyrolysis and GC in polymer Analysis*, (1985)
- [10] Paolo Carniti, Anotonella Gervasini & Sara Bernardelli, *Polymer Degradation and Stability*, 57, 301-306, (1997)
- [11] H. Ukei, T. Hirose, S. Horikawa, Y. Takai, M. Taka, N. Azuma, A. Ueno, *Catalysis Today*, 62, 67-75, (2000)

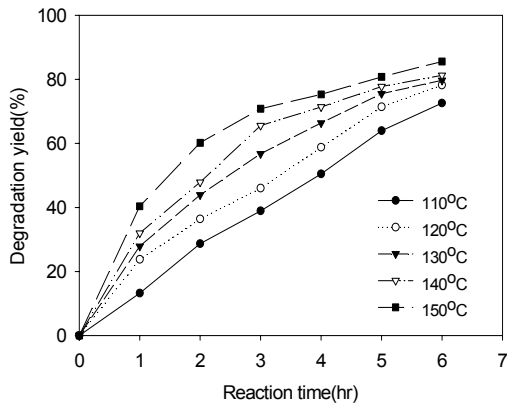


Fig. 1 Effect of reaction temperature on the yield of degraded PS

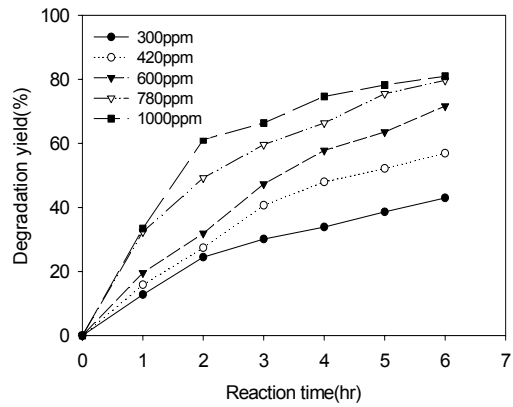


Fig. 2. Effect of O<sub>3</sub> concentration on the yield of degraded PS

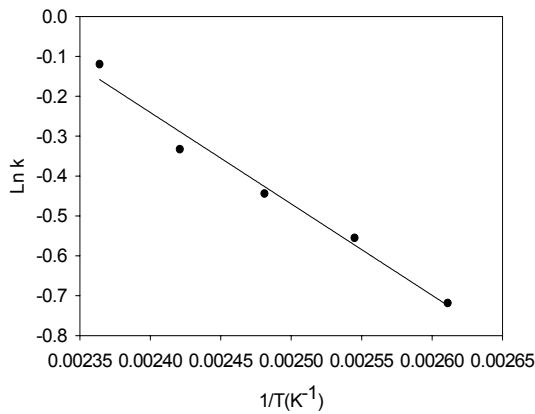


Fig. 3 Arrhenius plot for rate parameter at ozone concentration 780ppm

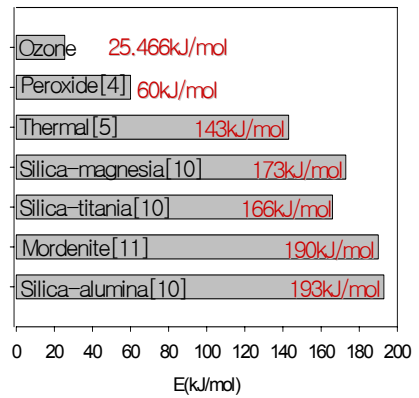


Fig. 4. Comparison of activation energy at various addition

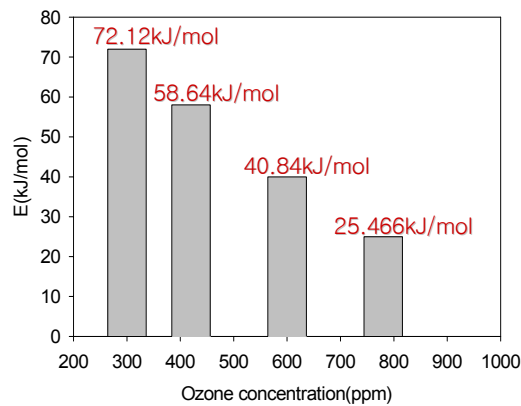


Fig. 5. Comparison of activation energy by ozone concentration