

가수분해 기반 해중합 및 고상중합을 통한 폐 PLA의 페루프 화학적 재활용

이주홍 · 임원빈 · 이재룡 · 민진규 · 이근호 · 이지원 · 배지홍*[†] · 허필호[†]

부산대학교 고분자공학과, *부산대학교 신약개발연구소

(2026년 2월 23일 접수, 2026년 2월 24일 수정, 2026년 2월 25일 채택)

Closed-Loop Chemical Recycling of Waste PLA via Hydrolysis-Assisted Depolymerization and Solid-State Polymerization

Ju-Hong Lee, Won-Bin Lim, Jae-Ryong Lee, Jin-Gyu Min, Keun-Ho Lee, Ji-Won Lee, Ji-Hong Bae*[†], and PilHo Huh[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

*Research Institute for Drug Development, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received February 23, 2026; Revised February 24, 2026; Accepted February 25, 2026)

초록: 본 연구에서는 사용 후 폐 poly(lactic acid)(PLA)를 단량체 수준으로 분해한 후 재중합을 통해 고분자량 PLA로 복원하는 페루프 화학적 재활용 공정을 제시하였다. 기계적 재활용 과정에서 반복적인 열가공으로 인해 발생하는 분자량 감소 및 물성 저하의 한계를 극복하기 위하여, 가수분해 전처리-촉매적 해중합-정제-재중합-고상중합을 통합한 순환 공정을 설계하였다. 먼저 촉매 무첨가 수열 조건(100 °C)에서 가수분해 전처리를 수행하여 PLA의 평균 분자량을 효과적으로 감소시킴으로써 점도를 낮추고 촉매 접근성을 향상시켰다. 이어서 Sn(Oct)₂ 촉매 존재 하에서 감압 조건으로 촉매적 언지핑(unzipping) 해중합을 수행하여 L-락타이드를 회수하였다. 회수된 조(crude) 락타이드는 에탄올 기반 재결정 공정을 통해 정제되었으며, HPLC 분석 결과 98.5% 이상의 높은 광학 순도를 유지함을 확인하였다. 정제된 L-락타이드는 용융 고리개환중합(ring-opening polymerization, ROP)을 통해 재중합되었고, 후속 고상중합(solid-state polymerization, SSP)을 적용하여 분자량 증가와 분자량 분포(D)의 협소화를 달성하였다. 그 결과 중량평균분자량(M_w) 70000 g/mol 이상의 고분자량 PLA를 재생할 수 있었으며, SEC, ¹H NMR, HPLC 및 TGA 분석을 통해 구조적 건전성, 분자량 특성 및 열적 안정성이 상용 virgin PLA와 동등한 수준임을 확인하였다. 본 연구는 가수분해 보조 해중합-친환경 정제-재중합-고상중합을 통합한 공정을 통해 폐 PLA로부터 고성능 고분자를 회복할 수 있음을 실증하였으며, PLA의 고부가가치 순환 이용을 위한 실질적인 화학적 재활용 기반을 제시한다.

Abstract: This study presents an efficient closed-loop chemical recycling strategy designed to convert end-of-life poly(lactic acid) (PLA) waste into high value bioplastics, thereby addressing the critical limitations of mechanical recycling, such as molecular weight reduction and property deterioration. To achieve material circularity with restored performance, recycled PLA was depolymerized via hydrolysis and subsequently repolymerized through melt ring-opening polymerization. Initially, PLA waste was subjected to hydrolysis pretreatment at 100 °C to control molecular weight, facilitating efficient catalytic depolymerization into crude lactide using tin(II) 2-ethylhexanoate [Sn(Oct)₂]. The collected L-lactide was subsequently purified via a green recrystallization method using ethanol, achieving a stereochemical purity exceeding 98.5%, which is comparable to that of commercial virgin lactide (approximately 99%). The purified monomer was then converted into high-molecular-weight PLA ($M_w > 70000$ g/mol) through melt ring-opening polymerization (ROP) followed by solid-state polymerization (SSP). In this case, SSP was employed as a polymerization method to address the limitations of melt polymerization, particularly the broad molecular weight distribution. Comprehensive structural and thermal characterization, including size exclusion chromatography (SEC), ¹H nuclear magnetic resonance (¹H NMR) spectroscopy, high-performance liquid chromatography (HPLC), and thermogravimetric analysis (TGA), confirmed that the chemically recycled PLA (CR-PLA) exhibits structural integrity, molecular weight distribution, and thermal stability comparable to those of virgin PLA. This work demonstrates a practical pathway for the circular economy of PLA, offering a sustainable solution for plastic waste management while successfully recovering high-performance polymeric materials.

Keywords: poly(lactic acid), chemical recycling, hydrolysis-assisted depolymerization, lactide recovery, green purification, solid-state polymerization, closed-loop system.

[†]To whom correspondence should be addressed.
pilho.huh@pusan.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-9484-8798
jhbae@pusan.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-1605-7063
©2026 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

서 론

플라스틱 폐기물의 급격한 증가와 화석 자원의 고갈은 선형 경제 구조에서 순환 경제로의 전환을 요구하는 전 지구적 환경 문제를 야기하고 있다.^{1,3} 특히 기존의 기계적 재활용 중심 처리 방식은 물성 저하와 다운사이클링의 한계를 내포하고 있어, 보다 고도화된 화학적 재활용 전략의 필요성이 강조되고 있다.^{4,5} 바이오 기반 고분자는 이러한 문제를 완화할 수 있는 대안으로 주목받고 있으며, 그중 poly(lactic acid)(PLA)는 상업적으로 가장 성공적으로 확산된 생분해성 고분자로 평가된다.^{6,8}

PLA는 재생 가능한 자원으로부터 생산 가능하며, 우수한 투명성, 생체적합성 및 열가소성 가공성을 바탕으로 포장재, 농업용 필름 및 의료용 소재 등 다양한 산업 분야에서 활용되고 있다.⁹⁻¹² 또한 분자량 및 입체구조에 따른 물성 조절이 가능하여 구조-물성 상관관계에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다.¹³⁻¹⁵ 그러나 PLA 시장의 성장과 함께 사용 후 폐기물 또한 증가하고 있으며, 이에 대한 효과적인 종말처리(end-of-life) 기술 확보가 필수적이다.¹⁶

현재 PLA 폐기물은 주로 기계적 재활용을 통해 처리되고 있으나, 반복적인 열가공 과정에서 무작위적 사슬 절단이 발생하여 분자량이 감소하고 기계적·열적 물성이 저하되는 문제가 보고되고 있다.^{17,18} 이러한 열적 분해 거동은 촉매 잔존 여부 및 반응 조건에 따라 크게 영향을 받는다.^{19,20} 이를 극복하기 위한 대안으로 PLA의 화학적 재활용이 제안되어 왔다.²¹⁻²³ PLA의 화학적 재활용 경로는 가수분해를 통한 젯산 회수와 촉매적 해중합을 통한 락타이드 회수 후 재중합으로 구분된다.^{24,25} 가수분해 경로는 반응이 단순하다는 장점이 있으나, 고분자량 복원을 위해 추가적인 축합 반응과 수분 제거가 필요하다.²⁶ 반면 락타이드를 회수하여 고리개환중합(ring-opening polymerization, ROP)을 수행하는 방식은 보다 정밀한 구조 제어와 높은 분자량 복원이 가능하다는 장점이 있다.²⁷⁻²⁹ 촉매적 해중합을 통한 락타이드 회수 연구도 다수 보고되고 있으나,^{30,31} 고분자량 PLA의 경우 높은 용융 점도로 인해 촉매 접근성이 제한될 수 있으며, 라세미화 및 부반응 발생 가능성이 존재한다.³² 또한 회수된 조(crude) 락타이드는 재중합에 적합한 품질 확보를 위해 추가 정제 공정을 필요로 한다.³³ 락타이드 정제는 일반적으로 진공 증류를 통해 수행되어 왔으나,³⁴ 최근에는 용매 기반 재결정 및 용융 결정화와 같은 대안적 방법이 보고되고 있다.^{35,36} 회수된 락타이드를 이용한 재중합 단계에서는 Sn(Oct)₂ 촉매 기반 ROP가 널리 활용되며,³⁷ 용융 중합 조건에서는 평형 제약으로 인해 분자량 증가에 한계가 나타날 수 있다.³⁸ 이를 보완하기 위해 고상중합(solid-state polymerization, SSP)이 적용되며, SSP는 잔존 단량체 제거 및 사슬 연장을 통해 분자량 증가와 분산도 개선에 기여하는 것으로 보고되었다.³⁹⁻⁴¹

이와 같이 PLA 화학적 재활용에 대한 개별 연구는 다수 존재하지만, 가수분해 기반 분자량 제어-촉매적 언지핑 해중합-재결정 정제-ROP-SSP를 통합한 폐루프 공정 설계 및 체계적 검증은 상대적으로 제한적이다. 이에 본 연구에서는 가수분해 전처리를 도입하여 촉매 접근성을 개선하고, 이후 촉매적 언지핑 해중합-에탄올 기반 재결정-ROP-SSP를 통합한 폐루프 화학적 재활용 공정을 설계하였다. 각 단계의 분자량 변화 및 구조적 건전성을 분석함으로써 상용 virgin PLA 수준의 물성 회복 가능성을 검증하고자 하였다.

실 험

재료 및 특성 분석. 본 연구에서는 상업용 반결정성 poly(lactic acid)(C-PLA) 펠렛(Luminy[®] LX175, Total Corbion PLA, Gorinchem, Netherlands)을 주 원료로 사용하였다. 물리적 재활용 PLA(PR-PLA)는 사용 후 수거하여 세척한 뒤 기계적으로 분쇄하여 플레이크 형태로 준비하였다. Sn(II) 2-ethylhexanoate[Sn(Oct)₂, 95%, Sigma-Aldrich, Merck KGaA, Darmstadt, Germany]는 전이에스터화 반응에 널리 사용되는 촉매로서 본 연구의 해중합 및 고리개환중합에 공통적으로 사용하였다. 1-Octanol(99%, Sigma-Aldrich, Merck KGaA, Darmstadt, Germany)은 중합 개시제로 사용하여 분자량 제어를 수행하였다. 에탄올(99.5%, Samchun Chemical, Seoul, South Korea)은 세척 및 재결정 정제 공정의 용매로 사용하였으며, 생성된 결정과 용액은 원심분리기(Hanil Science, HA-1000-3)를 이용하여 2000 rpm에서 분리하였다.

PLA 해중합을 통해 회수된 락타이드의 광학 순도는 초고성능 액체크로마토그래피(HPLC, Waters ACQUITY Arc System Core 3)로 분석하였다. 이성질체 분리를 위해 Chiralpak ID 컬럼(4.6 × 250 mm)을 사용하였으며, 이동상은 hexane과 ethanol(9:1, v/v) 혼합 용매를 사용하였다. 분석은 실온에서 수행하였고, 검출 파장은 254 nm로 설정하였다. 락타이드 시료는 hexane/ethanol/chloroform 혼합 용매(70:10:90, v/v/v)에 용해한 후 주입하였다. 가수분해 전처리에는 증류수를 사용하였다. 모든 시약은 분석급으로 별도의 추가 정제 없이 사용하였다.

가수분해 전후의 열분해 거동은 열중량분석(TGA, TA Instruments Q550, Waters)을 이용하여 조사하였다. 약 0.01 g의 시료를 백금 팬에 장입하고 30 °C에서 800 °C까지 10 °C min⁻¹의 승온 속도로 분석하였다. 수평균분자량(M_n), 중량평균분자량(M_w) 및 분산도(D)는 크기배제 크로마토그래피(SEC, Waters 2414 refractive index detector)로 측정하였다. SHODEX SL-105 컬럼(7.8 × 300 mm)을 사용하였으며, 상용 PLA 및 재생 PLA 시료는 각각 chloroform 또는 tetrahydrofuran(THF)을 이동상으로 사용하여 1.0 mL min⁻¹의 유속 및 40 °C 조건에서 분석하였다. SEC 시스템은 polystyrene 표준 시료를 이용하여

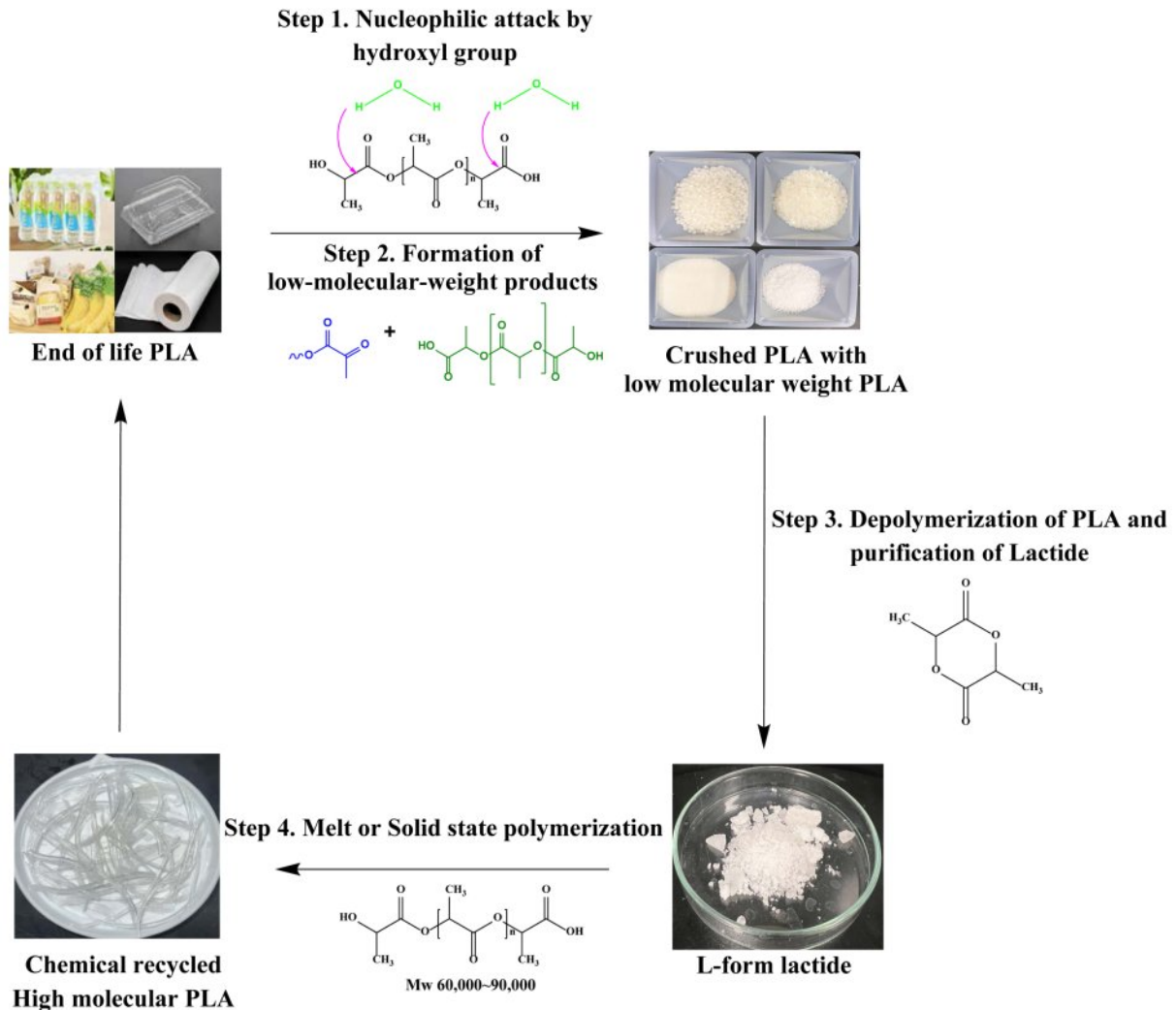
보정하였다. PLA 시료는 용매에 5 mg mL⁻¹ 농도로 용해한 후 0.45 μm PTFE syringe filter로 여과하고 5 μL를 주입하였다. ¹H NMR 분석은 600 MHz 장비를 이용하여 수행하였으며, 락타이드는 CDCl₃에 용해하여 측정하였다.

폐 PLA의 가수분해 보조 페루프 화학적 재활용 공정. 본 연구에서는 폐 PLA로부터 고순도 L-락타이드를 회수하고 이를 재중합하여 고분자량 PLA로 복원하기 위한 페루프 화학적 재활용 공정을 설계하였다. 전체 공정은 (i) 촉매 무침가 수열 조건에서의 가수분해 기반 전처리, (ii) Sn(Oct)₂ 촉매 하 감압 조건에서의 촉매적 언지핑 해중합, (iii) 에탄올 기반 재결정 정제, (iv) 용융 고리개환중합(ROP), (v) 고상중합(SSP) 단계로 구성된다.

가수분해 전처리는 수열 조건에서 물 분자의 친핵성 공격에 의해 PLA의 에스터 결합이 부분적으로 절단되는 반응으로, 평균 분자량을 단계적으로 감소시키고 사슬 말단에 카복실기

(-COOH)와 하이드록실기(-OH)를 생성한다. 이 과정은 고분자 사슬 간 얽힘(entanglement)을 완화하여 점도를 낮추고, 용융 상태에서 촉매 접근성을 향상시키는 역할을 한다. 특히 고분자량 폐 PLA는 용융 시 점도가 높아 촉매 확산 및 물질 전달이 제한되기 쉬운데, 가수분해를 통해 저분자량화된 PLA는 반응성이 증가하여 후속 해중합 단계에서 보다 선택적인 락타이드 생성 및 부반응 억제가 가능하다. 따라서 가수분해 전처리는 단순한 전처리 공정이 아니라, 해중합 반응의 선택성과 효율을 좌우하는 반응성 제어 단계로 기능한다. 전체 페루프 공정의 단계별 흐름과 주요 반응 경로는 Scheme 1에 모식도로 정리하였다.

촉매적 언지핑 해중합(De-repolymerization) 메커니즘. 가수분해 전처리를 거친 PLA는 Sn(Oct)₂ 촉매 존재 하에서 감압 조건으로 가열되어 촉매적 언지핑 해중합이 진행된다. Sn(Oct)₂는 Lewis 산 촉매로 작용하여 에스터 결합의 카보닐 산소에 배

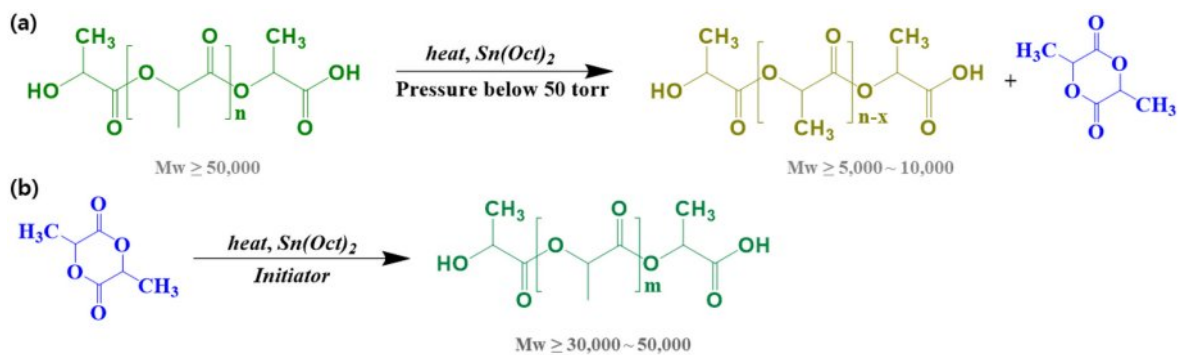


Scheme 1. Schematic illustration of the closed-loop chemical recycling pathway of waste PLA via hydrolysis-assisted depolymerization, lactide recovery, purification, ROP, and SSP.

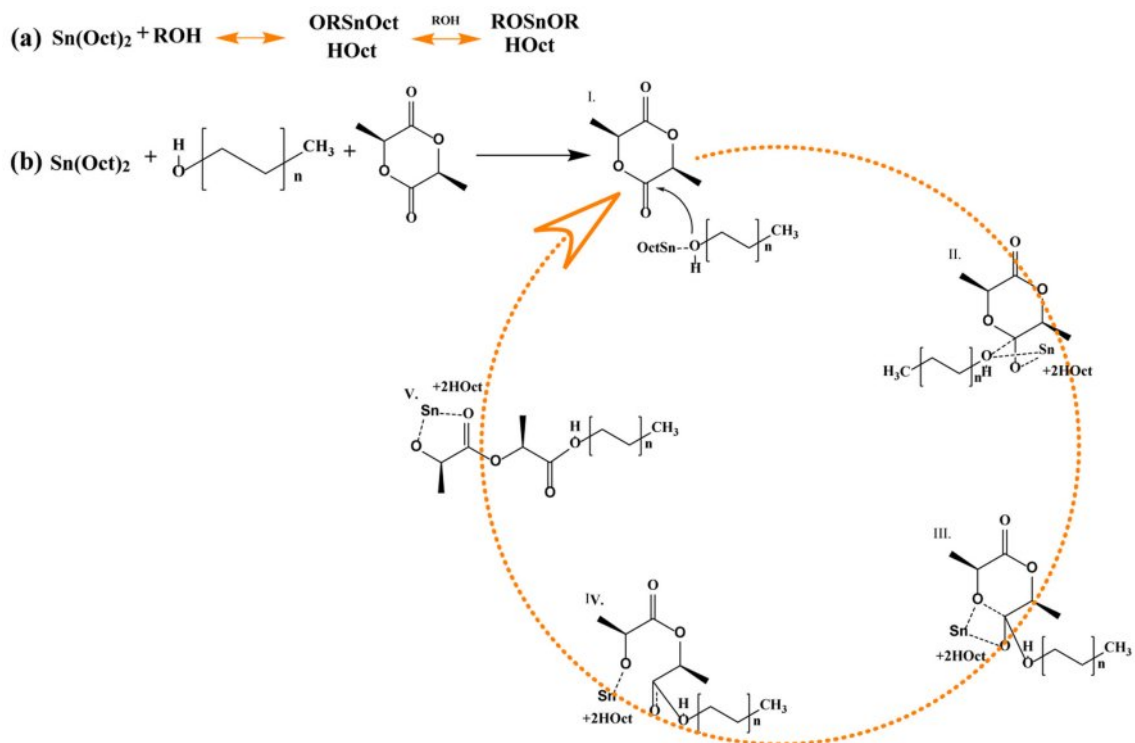
위함으로써 결합의 전자 밀도를 변화시키고, 사슬 말단에서의 intramolecular backbiting 반응을 유도한다. 사슬 말단 알콕사이드 종이 인접 에스터 결합을 친핵적으로 공격하면 고리형 이량체인 L-락타이드가 형성되며, 생성된 L-락타이드는 상대적으로 낮은 끓는점을 가지므로 감압 조건에서 반응계 외부로 지속적으로 제거된다. 생성물의 지속적 제거는 Le Chatelier의 원리에 따라 평형을 해중합 방향으로 이동시키고, 결과적으로 단량체 회수율과 선택성을 향상시킨다. 가수분해 전처리에 따른 분자량 감소 및 락타이드 생성의 개념적 경로는 Scheme 2(a)에 도시하였으며, L-락타이드의 ROP 메커니즘은 Scheme 2(b)에 정리하였다.

또한 본 연구에서는 사전 가수분해를 통해 사슬 길이를 감소시킴으로써, 반응 중 점도 증가에 따른 열-물질 전달 제한을 최소화하였다. 이는 열 열화, 착색 및 라세미화와 같은 부반응 가능성을 낮추고, 선택적인 L-락타이드 생성에 유리한 조건을 제공한다.

고리개환중합(ROP) 및 고상중합(SSP) 메커니즘. 정제된 L-락타이드는 Sn(Oct)₂ 촉매 및 1-octanol 개시제를 사용하여 용융 상태에서 고리개환중합(ROP)을 통해 재중합된다. 먼저 Sn(Oct)₂는 1-octanol과의 ligand exchange 과정을 거쳐 tin-alkoxide 활성 종을 형성한다. 이 활성 종은 L-락타이드의 카보닐 산소와 배위 결합을 형성한 뒤, 친핵성 공격에 의해 고리



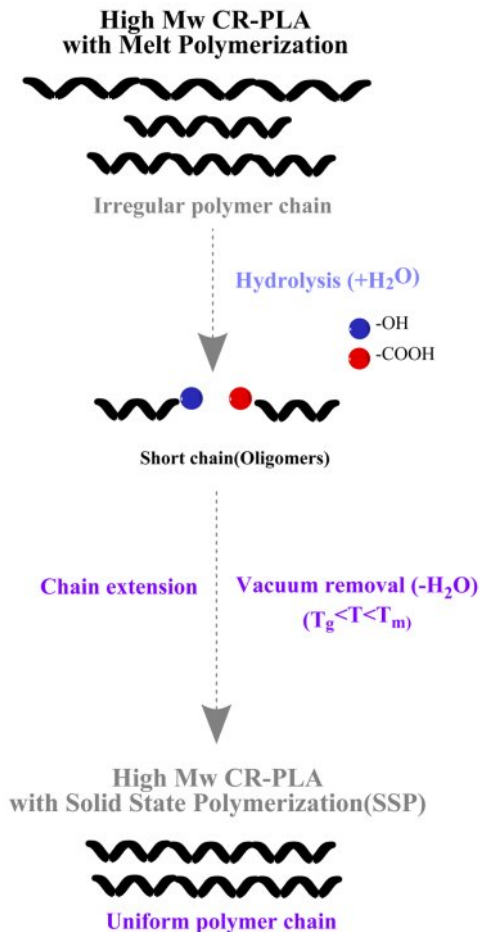
Scheme 2. Reaction mechanism of (a) hydrolysis-induced molecular weight reduction of PLA; (b) catalytic unzipping depolymerization to L-lactide under reduced pressure.



Scheme 3. (a) Formation of active tin-alkoxide species through catalyst-initiator interaction; (b) ring-opening polymerization mechanism of L-lactide initiated by Sn(Oct)₂/1-octanol.

개환을 유도한다. 촉매-개시제 간 상호작용에 의한 활성종 형성과 연쇄 성장 경로는 Scheme 3(a)에 나타내었고, 락타이드의 고리 개환 및 성장 메커니즘은 Scheme 3(b)에 정리하였다. 고리 개환 후에는 새로운 에스터 결합이 형성되며, 사슬 말단에 다시 알콕사이드 활성 중심이 유지되어 연쇄 성장(chain propagation)이 반복적으로 진행된다.

다만 고온 용융 중합에서는 단량체-고분자 간 평형 반응이 존재하여 분자량 증가가 일정 수준에서 제한되고, 반응 조건에 따라 분산도(D)가 상대적으로 넓어질 수 있다. 이를 보완하기 위하여 본 연구에서는 후속 고상중합(SSP)을 적용하였다. SSP는 PLA의 용융점(T_m) 이하 온도에서 수행되며, 고체 상태에서 잔존 단량체 및 저분자량 성분을 제거하는 동시에 촉합 반응을 유도하여 사슬 연장을 촉진한다. 그 결과 분자량 증가와 분자량 분포의 협소화가 동시에 달성되며, 최종적으로 virgin PLA에 근접한 분자량 및 열적 특성 복원이 가능하다. 고상중합에서의 잔존 저분자 제거 및 사슬 연장 개념은 Scheme 4에 모식도로 제시하였다.



Scheme 4. Proposed mechanism of SSP of PLA leading to molecular weight increase under reduced pressure.

락타이드의 친환경 정제(에탄올 기반 재결정). 촉매적 해중합을 통해 회수된 락타이드는 조(crude) 상태로 존재하며, 미량의 올리고머 및 라세미체(예: meso-lactide) 등 불순물을 포함할 수 있다. 본 연구에서는 고에너지 진공 증류를 대체할 수 있는 온화한 정제 방법으로서 에탄올 기반 재결정(recrystallization) 공정을 적용하였다. 구체적으로, 회수된 조 락타이드를 에탄올에 혼합한 뒤 초음파 분산을 통해 균질화하였다. 이후 원심분리를 통해 결정과 상등액을 분리하였으며, 분리된 결정을 냉(冷) 에탄올로 세척하여 용해성 불순물을 제거하였다. 세척 후 시료는 건조 및 진공 건조를 통해 잔존 용매를 제거하였다. 정제 용매에 따른 영향을 비교하기 위해 증류수 단독 및 에탄올/증류수 혼합 용매(9:1, v/v; 8:2, v/v) 조건에서도 동일한 재결정 절차를 수행하였다.

재중합 및 SSP 공정. 정제된 L-락타이드는 Sn(Oct)₂ 촉매와 1-octanol 개시제를 사용하여 용융 고리개환중합(ROP)을 수행하였다(예: 180 °C, 6시간, N₂ 분위기). ROP 후 생성된 PLA는 분자량 증가가 관찰되었으나, 용융 중합의 평형 제약으로 인해 분자량 분포가 상대적으로 넓을 수 있다. 따라서 ROP 산물을 분쇄한 후, 고상중합(SSP)을 수행하여 분자량을 추가로 증가시키고 분산도(D)를 감소시켰다(예: 130 °C, ≤30 Torr, 최대 24시간). SSP 과정에서 분자량 변화를 시간에 따라 추적하여 분자량 회복 거동을 평가하였다.

결과 및 토론

가수분해 전처리 조건 최적화 가수분해 전처리는 후속 촉매적 해중합의 효율과 선택성을 좌우하는 핵심 단계로 작용한다. 고분자량 PLA는 용융 상태에서 점도가 높아 촉매 확산이 제한되며, 생성된 락타이드의 이동 및 제거도 저해될 수 있다. 이에 본 연구에서는 수열 조건에서 촉매 무침가 가수분해를 수행하여 분자량을 단계적으로 감소시키고, 저분자량화에 따른 반응성 향상 효과를 평가하였다.

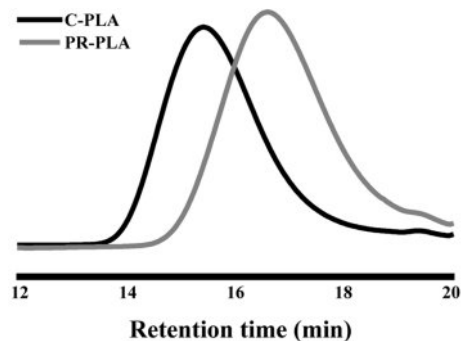


Figure 1. (a) Variation of M_n and M_w of PLA as a function of hydrolysis time; (b) SEC chromatograms showing molecular weight shift during hydrolysis pretreatment.

Table 1. SEC Analysis of Commercial and Physically Recycled PLA

Sample	M_n	M_w	D
C-PLA	67710	92950	1.37
PR-PLA	62970	89050	1.41

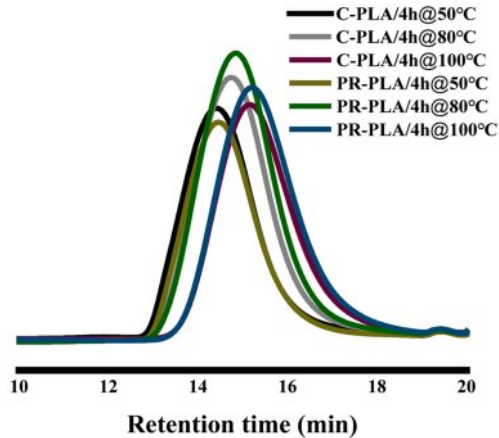


Figure 2. SEC chromatograms of C-PLA and PR-PLA after hydrolysis for 4 h at 50, 80, and 100 °C.

먼저 상업용 C-PLA와 물리적 재활용 PR-PLA의 초기 분자량 특성을 SEC로 비교하였다. Figure 1은 두 시료의 SEC 곡선을 나타내며, Table 1은 M_n , M_w 및 D 값을 정리한 것이다. 두 시료 모두 M_w 약 90000 g/mol 수준의 비교적 높은 분자량과 1.3–1.4 수준의 분산도를 나타내어, 초기 상태에서는 유사한 분자량 특성을 갖는 것으로 확인되었다.

Table 2. Molecular Weight Characteristics of PLA Hydrolyzed at Different Temperatures for 4 h

Sample	Temperature (°C)	M_n	M_w	D
C-PLA	50	68440	94620	1.39
C-PLA	80	55010	80960	1.47
C-PLA	100	36410	59210	1.63
PR-PLA	50	65950	92520	1.40
PR-PLA	80	48360	75610	1.56
PR-PLA	100	35280	57850	1.64

Table 3. Molecular weight characteristics of PLA hydrolyzed at different temperatures for 8 h

Sample	Temperature (°C)	M_n	M_w	D
C-PLA	50	68690	93620	1.36
C-PLA	80	36060	58530	1.62
C-PLA	100	12260	21400	1.74
PR-PLA	50	57430	83990	1.46
PR-PLA	80	30020	52370	1.74
PR-PLA	100	10420	20350	1.95

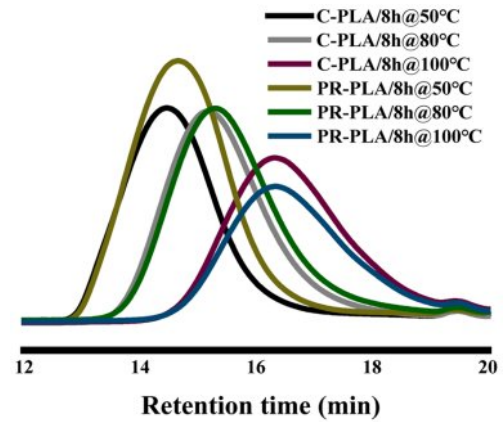


Figure 3. SEC chromatograms of C-PLA and PR-PLA after hydrolysis for 8 h at 50, 80, and 100 °C.

가수분해 온도(50/80/100 °C) 및 시간(4, 8, 24시간)에 따른 분자량 변화를 분석한 결과, 온도와 시간이 증가할수록 M_w 가 유의하게 감소하였다. 4시간 조건에서는 50 °C에서 분자량 변화가 제한적이었던 반면, 100 °C에서는 M_w 가 크게 감소하여 가수분해 반응이 효과적으로 진행됨을 확인하였다 (Figure 2, Table 2). 8시간 조건에서는 분자량 감소가 더욱 뚜렷해졌고(Figure 3, Table 3), 24시간 조건에서는 M_w 가 수천 g/mol 수준까지 감소하여 해중합에 유리한 저분자량 범위로 제어됨을 확인하였다(Figure 4, Table 4).

또한 고온 수열 조건에서의 가수분해는 Arrhenius 거동에 따라 반응 속도가 크게 증가하며, 생성된 -COOH 말단기가 추가적인 자가촉매(autocatalysis)로 작용하여 분해 속도를 가

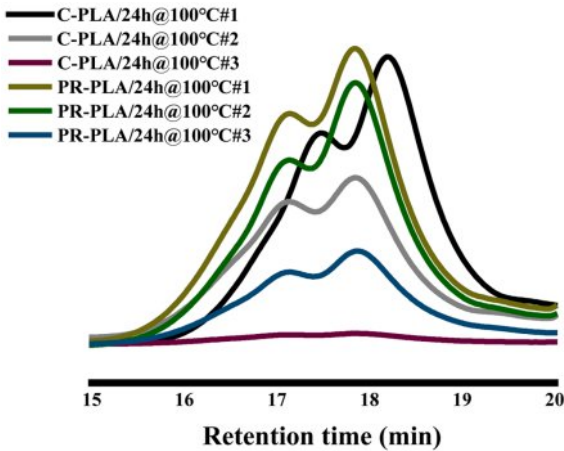


Figure 4. Molecular weight variation of PLA after hydrolysis at 100 °C for 24 h (repeated measurements #1–#3).

속할 수 있다. 더불어 PLA의 유리전이온도(T_g) 이상의 온도에서 사슬 이동성이 증가하여 물 분자의 확산 및 에스터 결합 접근성이 향상되는 것도 고온에서 분해가 촉진되는 요인으로 해석된다.

가수분해 PLA 시료의 열적 특성 가수분해 전처리에 따른 PLA 시료의 열적 특성 변화를 TGA(및 필요 시 DSC)로 평가하였다. Figure 5는 가수분해 전후 C-PLA 및 PR-PLA의 TGA 곡선을 나타내며, Table 5는 T_d 3%, T_d 97% 및 잔류량을 정리한 것이다. 가수분해 후 시료는 평균 분자량 감소 및 말단기 농도 증가의 영향으로 초기 열분해 온도가 다소 낮아지는 경향을 보였다. 이는 사슬 얽힘 감소 및 말단기(특히 -COOH)의 증가가 열분해 개시를 촉진할 수 있기 때문이다.

다만 전체 열분해 패턴은 큰 틀에서 유지되었으며, 이는 가수분해 전처리가 주로 사슬 길이를 조절하는 과정으로서 PLA의

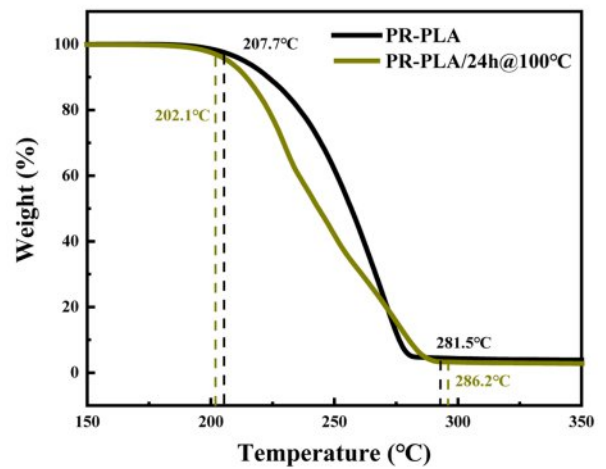
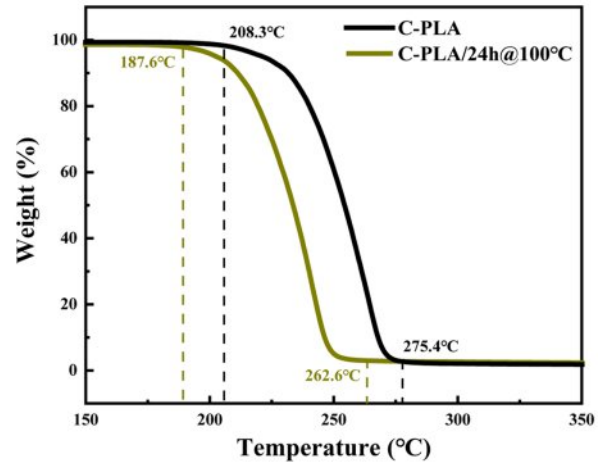


Figure 5. TGA curves of (a) C-PLA; (b) PR-PLA before and after hydrolysis treatment (24 h at 100 °C).

주쇄 골격 자체를 근본적으로 변형시키지 않음을 시사한다. 결과적으로 가수분해 전처리는 해중합을 위한 반응성 제어

Table 4. Molecular Weight Data of PLA After 24 h Hydrolysis Determined by SEC

Sample	Temperature (°C)	M_n	M_w	D
C-PLA#1	100	2680	4670	1.74
C-PLA#2	100	3350	7050	1.83
C-PLA#3	100	3640	8440	1.88
PR-PLA#1	100	3310	7080	1.85
PR-PLA#2	100	3640	6660	1.82
PR-PLA#3	100	3500	6810	1.94

Table 5. Thermal Properties of PLA Before and After Hydrolysis (24 h)

Sample	C-PLA	C-PLA (24 h@100 °C)	PR-PLA	PR-PLA (24 h@100 °C)
T_d 3% (°C)	208.3	187.6	207.7	202.1
T_d 97% (°C)	275.4	262.6	281.5	286.2
Residue (%)	2.09	1.74	4.76	3.36

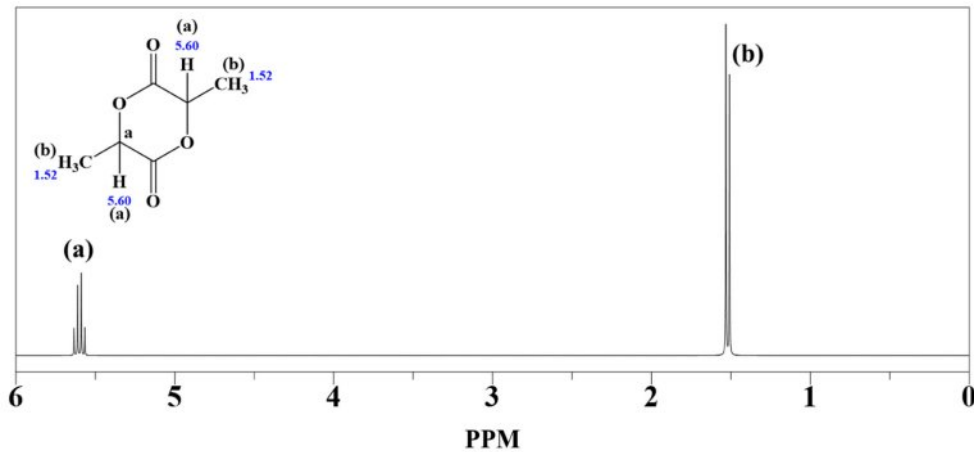


Figure 6. ^1H NMR spectrum of commercial L-lactide.

단계로서 유효하며, 적절한 조건에서 열적 특성 변화를 과도하게 유발하지 않으면서도 후속 공정 효율을 높일 수 있음을 확인하였다.

회수 락타이드의 순도 및 구조 검증 촉매적 인지핑 해중합을 통해 회수된 락타이드는 재결정 정제 후 구조적 건전성과 순도를 체계적으로 검증하였다.

먼저, 회수된 락타이드의 구조적 동일성을 확인하기 위해 ^1H NMR 분석을 수행하였다. Figure 6은 상용 표준 L-락타이드의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 약 5.0 ppm 부근에서 메틴기(-CH-) 신호가 관찰되었으며, 약 1.55 ppm 부근에서 메틸기(-CH₃)에 해당하는 특성 피크가 명확하게 확인되었다.

Figure 7은 폐 PLA의 해중합으로부터 회수된 락타이드의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸다. Figure 7(A)는 C-PLA 유래 시료, Figure 7(B)는 PR-PLA 유래 시료에 해당한다. 두 시료 모두 Figure 6의 표준 스펙트럼과 동일한 화학적 이동 영역에서 특성 피크가 확인되었으며, 추가적인 비특이적 신호는 관찰되지 않았다. 이는 가수분해 보조 해중합 및 재결정 과정 동안 락타이드의 고리 구조가 유지되었고, 구조적 손상이나 부반응 생성물이 발생하지 않았음을 의미한다.

이후 정제 조건에 따른 순도 변화를 HPLC 분석을 통해 평가하였다(Figure 8). Figure 8(a)는 해중합 직후 회수된 조(crude) 락타이드의 크로마토그램을 나타내며, 목표 피크 외에 미량의 불순물 피크가 동반될 수 있음을 보여준다. Figure 8(b)는 증류수 기반 재결정 시료, Figure 8(c)는 에탄올 기반 재결정 시료, Figure 8(d)와 (e)는 각각 에탄올/증류수 혼합 용매(9:1, 8:2, v/v) 조건에서 정제된 시료의 결과를 나타낸다.

에탄올을 사용한 재결정 조건(Figure 8(c))에서는 불순물 피크가 현저히 감소하였으며, 목표 L-락타이드 피크가 가장 뚜렷하게 나타났다. 반면 증류수 단독 또는 혼합 용매 조건에서는 상대적으로 불순물 제거 효율이 낮은 경향을 보였다. 용매별 정제 후 순도 결과는 Table 6에 정리하였다. 이러한 결

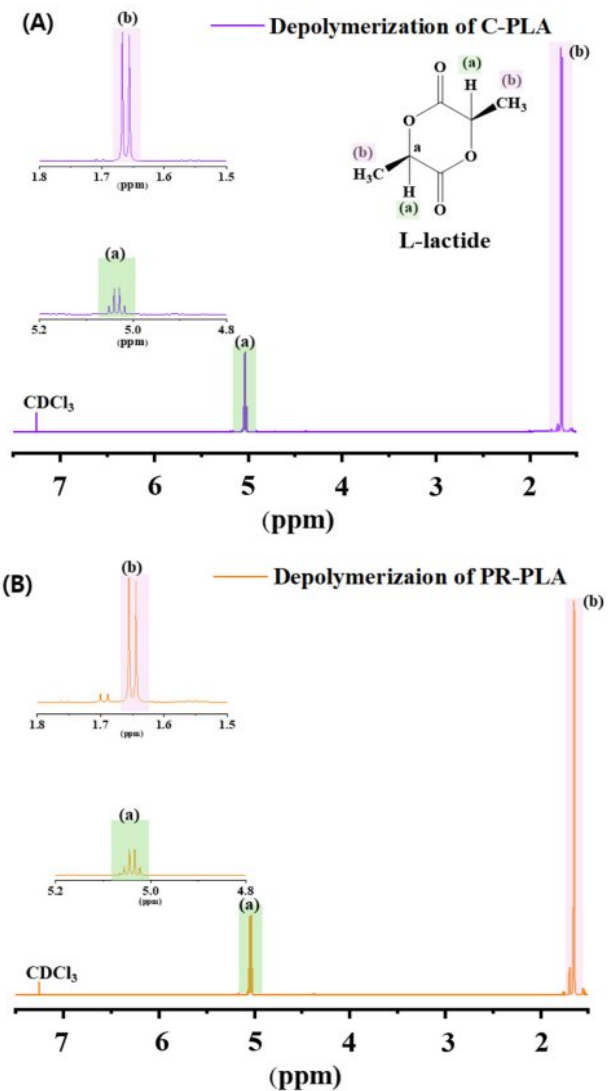


Figure 7. ^1H NMR spectra of recovered lactide obtained from depolymerization of (A) C-PLA; (B) PR-PLA.

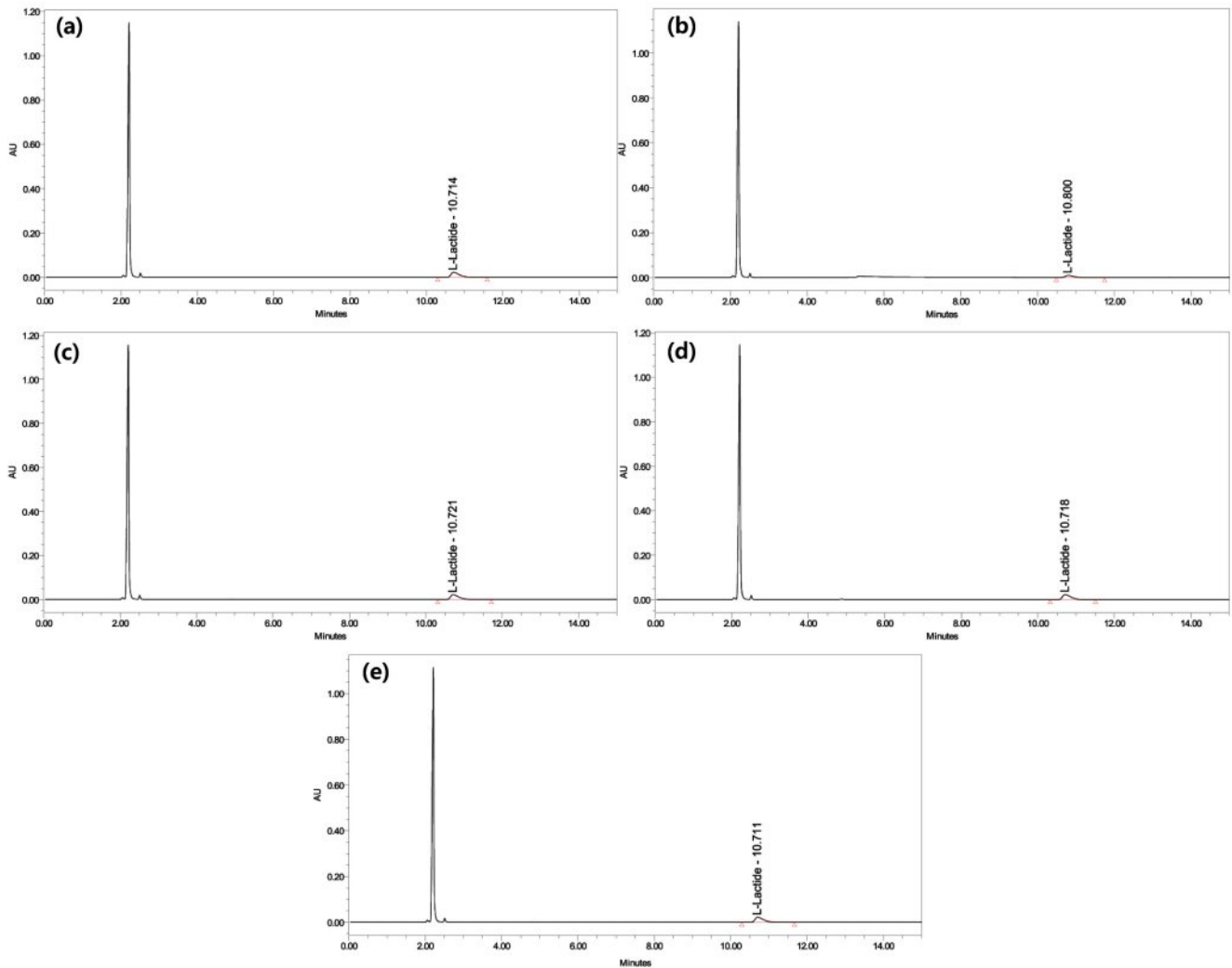


Figure 8. HPLC chromatograms of recovered lactide purified using different solvents: (a) crude lactide; (b) purified with deionized water; (c) purified with ethanol; (d) ethanol/DI water (9:1, v/v); (e) ethanol/DI water (8:2, v/v).

Table 6. Purity of Recycled L-lactide After Purification Using Different Solvent Systems

Sample	wt (%)	v (mL)	v_1 (mL)	v_2 (mL)	Raw C	Final C	Average
(a) L-lactide	0.1146	10.0000	0.1	1	998.871	87.16152	87.03627
(b) L-lactide w/DI water	0.1296	10.0000	0.1	1	357.773	27.60594	27.55784
(c) L-lactide w/Ethanol	0.0996	10.0000	0.1	1	980.956	98.48956	98.31981
(d) L-lactide w/E:D = 9:1	0.1079	10.0000	0.1	1	995.084	92.2228	92.38248
(e) L-lactide w/E:D = 8:2	0.1092	10.0000	0.1	1	969.643	88.79515	88.89493

과는 재결정 용매 조성이 회수 락타이드의 정제 효율에 직접적인 영향을 미침을 보여준다.

재중합 및 분자량 회복 정제된 L-락타이드는 용융 고리개 환중합(ROP)을 통해 PLA로 재중합되었으며, 그 결과는 Figure 9와 Table 7에 제시하였다. SEC 분석 결과, ROP만으로도 분자량 증가는 확인되었으나, 용융 중합의 평형 제약 및

반응 조건에 따라 분산도(D)가 상대적으로 넓어질 수 있었다. 이에 SSP를 적용한 결과, M_w 가 추가적으로 증가하고 D 가 감소하는 경향을 보여, 분자량 분포가 협소화되는 효과가 확인되었다. SSP는 잔존 단량체 및 저분자량 성분을 제거하고, 고체 상태에서의 축합 반응을 유도하여 시슬 연장을 촉진함으로써 고분자량화를 효과적으로 달성한다.

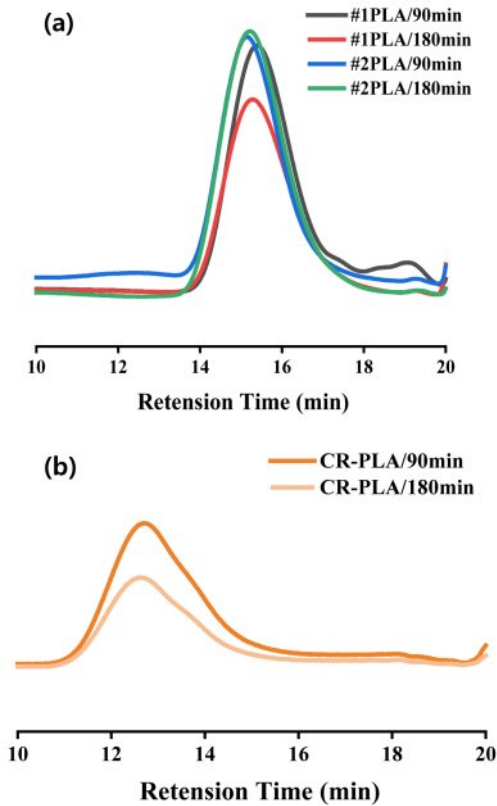


Figure 9. SEC chromatograms of PLA synthesized from (a) virgin lactide; (b) recycled lactide.

최종적으로 SSP까지 적용한 재생 PLA는 M_w 70000–90000 g/mol 이상의 고분자량 범위에 도달하였고, 열적 안정성 또한 상용 virgin PLA와 동등한 수준으로 회복됨을 확인하였다.

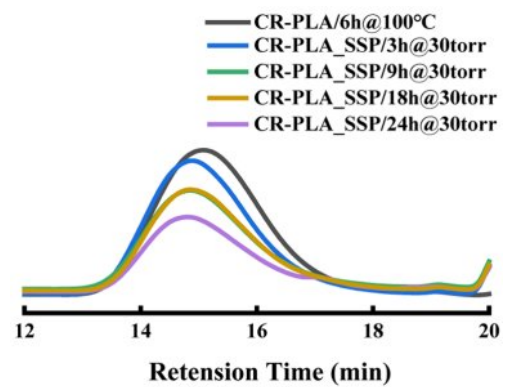


Figure 10. Molecular weight evolution of recycled PLA during solid-state polymerization at 130 °C under reduced pressure (≤ 30 Torr) monitored by SEC.

SSP 적용에 따른 분자량 변화 및 분산도 개선 결과는 Figure 10과 Table 8에 정리하였다. 이는 가수분해–해중합–정제–ROP–SSP로 이어지는 통합 공정을 통해 폐 PLA의 분자량 및 물성을 실질적으로 복원할 수 있음을 보여준다.

결론

본 연구에서는 가수분해–축매적 언지핑 해중합–재결정 정제–고리개환중합(ROP)–고상중합(SSP)을 통합한 폐루프 화학적 재활용 공정을 설계하고, 이를 통해 사용 후 폐 PLA를 고분자량 PLA로 효과적으로 복원할 수 있음을 실험적으로 입증하였다. 가수분해 전처리는 평균 분자량을 조절하여 용융 점도를 낮추고 축매 접근성을 향상시킴으로써 후속 해중합

Table 7. Molecular Weight and Dispersity (\bar{D}) of PLA Synthesized from Virgin and Recycled Lactide

Sample	Reaction time (min)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	\bar{D}
CR-PLA	90	32450	43460	1.34
	180	57660	119780	2.07
C-PLA#1	90	29710	46250	1.55
	180	36800	56800	1.54
C-PLA#2	90	32540	50660	1.55
	180	35580	55620	1.56

Table 8. Variation of Molecular Weight and Dispersity (\bar{D}) During Solid-state Polymerization (130 °C, ≤ 30 Torr)

Time (h)	Temperature (°C)	Pressure (Torr)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	\bar{D}
0	130	≤ 30	34010	61610	1.79
3	130	≤ 30	38230	67700	1.77
9	130	≤ 30	42230	70180	1.66
18	130	≤ 30	48250	74270	1.54
24	130	≤ 30	50450	75340	1.49

반응의 선택성과 효율을 개선하는 핵심 단계로 작용하였다. 그 결과, 선택적인 L-락타이드 회수가 가능하였으며, 구조적 건전성이 유지된 단량체를 확보할 수 있었다. 회수된 락타이드는 온화한 재결정 공정을 통해 정제되었고, 구조 분석과 정량 분석을 통해 재중합에 적합한 품질을 확보하였음을 확인하였다. 이어서 수행된 ROP 및 SSP의 통합 적용은 분자량 증가와 분산도 개선을 동시에 달성하였으며, 최종적으로 재생 PLA는 상용 virgin PLA와 유사한 수준의 분자량 및 열적 특성을 나타내었다.

이와 같이 본 연구에서 제안한 공정은 기계적 재활용에서 불가피하게 발생하는 분자량 저하 및 물성 열화 문제를 근본적으로 극복할 수 있는 화학적 페루프 재활용 경로를 제시한다. 특히 단량체 회수-정제-재중합-분자량 회복까지 연계된 공정 통합 설계를 통해, 폐 PLA를 고부가가치 고분자로 재 전환할 수 있는 실질적 순환 플랫폼의 가능성을 확인하였다.

본 연구 결과는 PLA 기반 바이오플라스틱의 고도화된 자원 순환 체계 구축을 위한 기술적 기반을 제공하며, 바이오 기반 고분자의 고품질 페루프 재활용 전략 수립에 중요한 학술적·산업적 시사점을 제시한다.

감사의 글: 본 연구는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의한 연구결과이다.

이해상충: 저자(들)는 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

- Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1700782.
- Rhodes, C. J. Plastic Pollution and Potential Solutions. *Sci. Prog.* **2018**, *101*, 207-260.
- Payne, J.; McKeown, P.; Jones, M. D. A Circular Economy Approach to Plastic Waste. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *165*, 170-181.
- Vollmer, I.; Jenks, M. J. F.; Roelands, M. C. P.; White, R. J.; Harmelen, T.; Wild, P.; Laan, G. P.; Meirer, F.; Keurentjes, J. T. F.; Weckhuysen, B. M. Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15402-15423.
- Rosenboom, J.-G.; Langer, R.; Traverso, G. Bioplastics for a Circular Economy. *Nat. Rev. Mater.* **2022**, *7*, 117-137.
- Mohanty, A. K.; Vivekanandhan, S.; Pin, J.-M.; Misra, M. Composites from Renewable and Sustainable Resources: Challenges and Innovations. *Science* **2018**, *362*, 536-542.
- Chen, G.-Q.; Patel, M. K. Plastics Derived from Biological Sources: Present and Future. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2082-2099.
- Gironi, F.; Piemonte, V. Bioplastics and Petroleum-based Plastics: Strengths and Weaknesses. *Energy Sources Part A* **2011**, *33*, 1949-1959.
- Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, 835-864.
- Castro-Aguirre, E.; Iñiguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R. Poly(lactic acid)—Mass Production, Processing, Industrial Applications, and End of Life. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 333-366.
- Groot, W.; Borén, T. Polylactide, Developments and Future Directions. *Polym. Rev.* **2010**, *50*, 180-213.
- Jamshidian, M.; Tehrani, E. A.; Imran, M.; Jacquot, M.; Desobry, S. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2010**, *9*, 552-571.
- Rasal, R. M.; Janorkar, A. V.; Hirt, D. E. Poly(lactic acid) Modifications. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 338-356.
- Farah, S.; Anderson, D. G.; Langer, R. Physical and Mechanical Properties of PLA. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 367-392.
- Södergård, A.; Stolt, M. Properties of Lactic Acid Based Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1123-1163.
- Hottle, T. A.; Bilec, M. M.; Landis, A. E. Biopolymer Production and End-of-life Comparisons Using Life Cycle Assessment. *Resour. Conserv. Recycl.* **2017**, *122*, 295-306.
- Carrasco, F.; Pagès, P.; Gámez-Pérez, J.; Santana, O. O.; MasPOCH, M. L. Processing of Poly(lactic acid): Chemical Structure, Thermal Stability and Mechanical Properties. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 116-125.
- Fukushima, K.; Abbate, C.; Tabuani, D.; Gennari, M.; Camino, G. Biodegradation of Poly(Lactic Acid). *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 1646-1655.
- Nishida, H.; Mori, T.; Hoshihara, S.; Fan, Y.; Shirai, Y.; Endo, T. Effect of Tin on Poly(L-lactic acid) Pyrolysis. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *81*, 515-523.
- Fan, Y.; Nishida, H.; Shirai, Y.; Tokiwa, Y.; Endo, T. Thermal Degradation Behaviour of Poly(lactic acid). *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *86*, 197-208.
- Shukla, V.; Sanda, F.; Endo, T. Chemical Recycling of Poly(lactic acid) by Alcoholysis. *Polym. Int.* **1999**, *48*, 967-972.
- Fukushima, K.; Lecuyer, J. M.; Wei, D. S.; et al. Advanced Chemical Recycling of Poly(lactic acid) to Monomer. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1273-1281.
- McKeown, P.; Jones, M. D. The Chemical Recycling of PLA: A Review. *Sustain. Chem.* **2020**, *1*, 1-22.
- Inkinen, S.; Hakkarainen, M.; Albertsson, A.-C.; Södergård, A. From Lactic Acid to PLA. *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 523-532.
- Jehanno, C.; Demartean, J.; Mantione, D.; Arno, M. C.; Ruiperez, F.; Hendrick, J. L.; Dove, A. P.; Sardon, H. Chemically Recyclable Polymers. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 4831-4841.
- Zhang, Y.; Cui, L.; Xu, H.; Feng, X.; Wang, Y. Efficient Depolymerization of PLA to Lactide Catalyzed by Ionic Liquids. *Green Chem.* **2019**, *21*, 3897-3909.
- Hu, L.; Pan, H.; Zhou, Y.; Zhang, M. Catalytic Depolymerization of PLA Using Supercritical Alcohols. *Green Chem.* **2018**, *20*, 2890-2898.
- Fukushima, K.; Wu, M.-H.; Bocchini, S.; Rasyida, A.; Yang, M. C. Recycling Poly(lactic acid) for Sustainable Polymer Science. *J. Polym. Environ.* **2013**, *21*, 738-749.

29. Payne, J.; McKeown, P.; Jones, M. D. A Circular Economy Approach to Plastic Waste. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, 165, 170-181.
30. Jehanno, C.; Sardon, H.; Dove, A. P. Chemical Recycling of Polymers. *Polym. Chem.* **2020**, 11, 4831-4841.
31. Noda, M. Purification of Lactide by Distillation with a Falling Film Evaporator. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, 215, 32-39.
32. Cheng, X.; Li, S.; Xu, L.; Feng, C.; Liu, B.; Guo, H.; Chai, Y.; Li, X.; Wang, Z. Research Progress on One-step Green and Efficient Production of Lactide from Lactic Acid. *Surf. Interfaces.* **2024**, 46, 103934.
33. Kim, K. W.; Lee, S. Y. Purification of Lactide Using Solvent Crystallization. *Korean J. Chem. Eng.* **2004**, 21, 745-750.
34. Hyon, S. H.; Jamshidi, K.; Ikada, Y. Synthesis of Polylactides with Different Molecular Weights. *Biomaterials* **1997**, 18, 1503-1508.
35. Moon, S.-I.; Lee, C.-W.; Taniguchi, I.; Miyamoto, M.; Kimura, Y. Melt/solid-state Polycondensation of *L*-lactic Acid. *Polymer* **2001**, 42, 5059-5062.
36. Vouyiouka, S.; Theodoulou, P.; Symeonidou, A.; Papaspyrides, C. D.; Pfaendner, R. Solid State Polymerization of Poly(lactic acid): Some Fundamental Parameters. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, 98, 2473-2481.
37. Shinno, K.; Miyamoto, M.; Kimura, Y. Solid-state Postpolymerization of Poly(*L*-lactide). *Macromolecules* **1997**, 30, 6438-6444.
38. Agrawal, P.; Varma, I. Characterization of PLA by SEC. *Polym. Test.* **2010**, 29, 375-380.
39. Espartero, J. L.; Rashkov, I.; Li, S. M.; Manolova, N.; Vert, M. NMR Analysis of Low Molecular Weight PLA. *Macromolecules* **1996**, 29, 3535-3539.
40. Piemonte, V.; Gironi, F. Environmental Assessment of Biodegradable Polymers. *J. Polym. Environ.* **2013**, 21, 640-646.
41. Rydz, J.; Musioł, M.; Zawidlak-Wegrzyńska, B.; Sikorska, W. Present and Future of Biodegradable Polymers. *Polymers* **2021**, 13, 1823.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의
 관찰권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.