

# 폴리에틸렌나프탈레이트의 알칼리 분해거동

이준정, 김준호  
영남대학교 공과대학 섬유학부

## 1. 서론

19세기부터 시작된 플라스틱 산업은 현대 인간생활 전반에 걸쳐 널리 이용되고 있어 그 전성기를 맞고 있다고 해도 과언은 아닐 것이다. 지금까지 플라스틱 폐기물을 물리적으로 변화시켜 자원으로 재생하고자 하는 노력은 경제적인 것이 주된 이유였다. 그러나 최근 들어 기후의 변화, 대기 및 수질 오염 등의 환경문제가 대두되면서 "플라스틱은 재활용되어야 한다."는 점이 강조되고, 또 그 활동이 활발히 진행되고 있다. 플라스틱의 재활용은 이와 같이 환경적 측면에서나 자원의 효율적 이용이라는 경제적 측면에서 매우 의미 있는 일이며 또한 우리가 해결해야 할 시급한 과제라 볼 수 있다.

각종 의류와 산업자재로 대표적인 폴리에스테르인 polyethylene terephthalate[PET]가 널리 이용되고 있지만, 산업의 자동화와 고도화에 따라 좀 더 우수한 기계적·화학적 성질의 재료가 요구되고 있다. 이러한 요구에 부응할 수 있는 폴리에스테르 신소재 중의 하나가 poly(ethylene naphthalate)[PEN]이다<sup>1),2)</sup>. PEN은 나프탈렌 고리를 포함하고 있기 때문에 고분자의 주쇄가 강직하여 유리전이 온도가 높고 tensile modulus와 creep resistance 등 기계적 성질이 우수하여 회전기기, 변압기, 콘덴서 등에 전기 절연재료로 사용되고 있으며, 오디오, 컴퓨터, 비디오용 테이프 등의 자기 기록재료에는 고성능화, 소형화 및 장시간화가 요구되기 때문에 아주 얇은 박막으로 성형할 수 있는 PEN 필름이 적합하다. 치수안정성과 내열성이 우수하기 때문에 증착필름 분야에도 사용되며 앞으로 섬유분야에서도 활용되는 등 그 용도는 더욱 넓어질 것으로 기대된다<sup>3),4)</sup>.

PEN의 원료인 NDA는 TPA에 비해 상당히 고가이므로 PEN의 분해를 통한 NDA의 회수는 환경적 요구와 경제적 요구를 모두 충족시킬 수 있는 방안이 될 것이다. 본 연구에서는 폴리에스테르의 알칼리 분해 특성을 응용하여 글리콜 매체 중에서의 PEN의 알칼리 분해거동에 대하여 살펴보고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 재료

재료로는 상업용 PEN 칩(2mm length×5mm diameter)을 사용하였고, 수산화나트륨, 에틸렌 글리콜(EG), diethylene glycol(DEG), triethylene glycol(TEG) 등은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. NaOH의 적정에는 0.1N의 HCl 표준시약을 이용하였다.

## 2.2 알칼리 분해 반응

환류냉각기, 교반기 및 온도계가 장치된 4구 플라스크에 PEN 칩(4g)과 수산화나트륨(1.6g) 및 에틸렌 글리콜(40ml)을 넣고 건조된 질소 기류하에서 반응온도(160~190℃)와 반응시간(15~75분)을 각각 달리하여 알칼리 분해반응을 행하였다.

## 2.3 반응 생성물의 분석

소정시간의 알칼리 분해반응 종료 후 급냉하여 200ml의 증류수를 가하고, 0.1N의 HCl 표준용액을 이용하여 카르복시산 나트륨[-COONa] 생성에 사용되고 남은 NaOH량을 적정하였다. 분해반응 생성물을 여과하여 잔존 PEN 칩 및 disodium naphthalate(DSN)을 용액과 분리하고, 물에 용해시켜 DSN 용액을 얻은후, 이 용액에 과량의 염산을 가하여 naphthalene dicarboxylic acid(NDA)를 침전시켜 얻었다. NDA 및 잔존 PEN 칩을 수세 건조하여 각각의 무게를 측정하였다. 반응결과로 얻어진 NDA는 핵자기공명분광분석기(Bruker ARX-300)와 액체크로마토그래프(Jasco UV-970)로 성분을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 생성 NDA의 확인

Fig. 1에서 보이는 핵자기공명분광분석 결과, 8 ppm 영역에서 나프탈렌에 존재하는 수소들의 피크와 13 ppm 부근의 카르복시산의 피크가 나타나고 있다. 이로써 반응생성물을 분석하여 얻은 생성물이 NDA임을 확인할 수 있다.

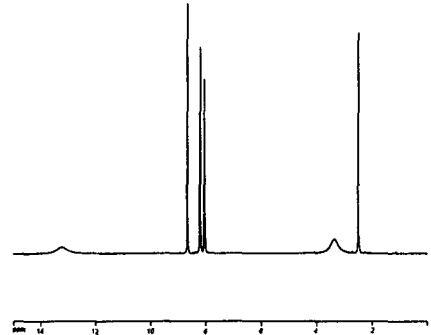
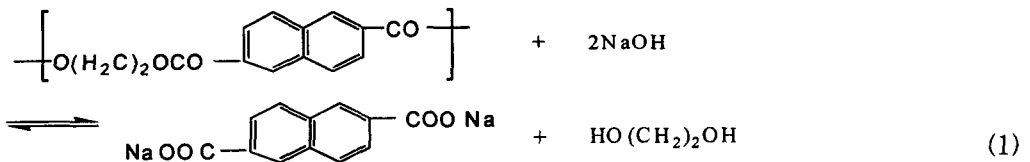


Fig. 1. <sup>1</sup>H NMR spectrum of NDA obtained from alkali-decomposition of PEN.

### 3.2 PEN 감량 및 NDA 생성량

수산화나트륨을 사용한 PEN의 알칼리 분해반응은 다음과 같이 표시될 수 있다.



반응생성물은 DSN과 EG이며, PEN의 올리고머는 생성되지 않는 것으로 확인되었다. Fig. 2는 반응시간에 따른 PEN 칩의 무게 변화를 나타낸 것으로 반응온도가 높을수록 분해속도가 증가하였으며, 190℃에서 75분간 반응시켰을 때 완전히 분해됨을 알 수 있다. 반응의 결과로 생성되는 DSN을 NDA로 전환하여 측정한 NDA 생성량의 변화(Fig. 3)를 보면, PEN 칩의 감량에 정확하게 대응하여 DSN이 생성됨을 확인할 수 있다. 따라서 PEN의 알칼리 분해반응은 칩 표면부터 차례로 진행되는 것으로 볼 수 있다.

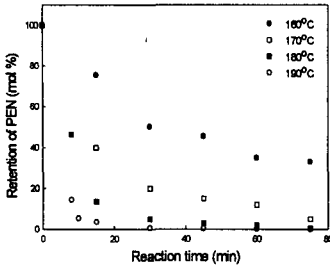


Fig. 2. Decrease in the weight of PEN.

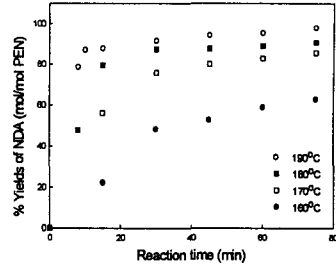


Fig. 3. Effect of temperature on the yield of NDA.

### 3.3 분해반응속도

PEN의 알칼리 분해반응 전환율은 DSN 생성량과 비례하고, DSN 생성속도는 다음식과 같이 표시될 수 있다<sup>5)</sup>.

$$d[-\text{COONa}]/dt = k_1 [-\text{ROCONp-}] [\text{NaOH}] - k_2 [-\text{COONa}] [\text{EG}] \quad (2)$$

여기서,  $[-\text{ROCONp-}]$ 은 에스테르기의 농도이므로, 반응시간 동안 대체로 일정한 것으로 볼 수 있다. 또한, 생성된 DSN은 반응매체 중에서 침전하여 역반응에 참여할 수 없게 되므로 식(2)은 식(3)으로 고쳐 쓸 수 있다.

$$d[-\text{COONa}]/dt = k [\text{NaOH}] = k (C_0 - [-\text{COONa}]) \quad (3)$$

여기서,  $k = k_1[-\text{COONa}]$ ,  $C_0$ 는 NaOH의 초기농도이다. 식(3)의 적분을 거쳐 반응속도식은 식(4)와 같이 표시된다.

$$\ln\{C_0/(C_0 - [-\text{COONa}])\} = kt \quad (4)$$

반응생성물의 적정을 통하여  $[-\text{COONa}]$  농도를 산출한 결과를 플롯한 것이 Fig. 4 이다. 반응은 초기의 빠른 단계와 이에 비해 상대적으로 느린 단계의 두 단계로 이루어진다. 이는 반응이 칩의 표면에서 이루어지므로 초기에는 EG에 용해된 NaOH와 칩 표면이 쉽게 접촉할 수 있으나, 반응이 진행됨에 따라 생성된 DSN 입자들이 표면을 덮기 때문에 반응이 느려지는 것으로 볼 수 있다.

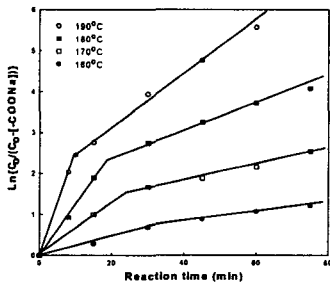


Fig. 4. Plot of reaction kinetics according to eq. (4).

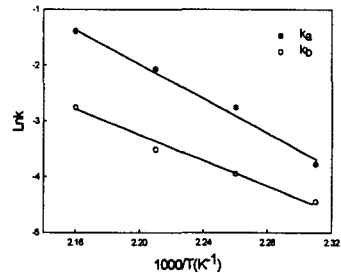


Fig. 5. Arrhenius plots for the two-step alkali decomposition with initial concentration of NaOH.

두 가지 반응속도정수(Table 1)를 보면 반응온도가 상승할수록 초기반응속도(속도정수:  $k_a$ )가 더 빠르게 증가하는 것을 알 수 있는데, 이것은 Arrhenius 플롯(Fig. 5)에서도 볼 수 있다. 이러한 결과는 PET 칩에 대한 알칼리 분해거동과는 다소 차이가 있는 것으로

그 이유는 아직 명확하지 않다. 같은 조건에서 반응시킨 PET의 초기 분해속도정수와 비교하면 온도에 관계없이 PET의 약 12% 수준으로 느린 것이다.

### 3.4 혼합용매 사용의 영향

EG만을 사용한 반응과 20%의 DEG와 TEG를 각각 첨가한 혼합용매에서의 반응속도의 차이를 조사하였다. 160°C에서 반응시킨 결과, DEG와 TEG를 사용한 혼합용매의 분해반응속도가 DEG 첨가의 경우, 약 1.5배, TEG 첨가의 경우 약 2배로 증가됨을 알 수 있다. 이것은 혼합된 두 가지 에테르용매가 수산화이온의 반응성을 보다 활성화시키는 데서 오는 결과로 해석된다.

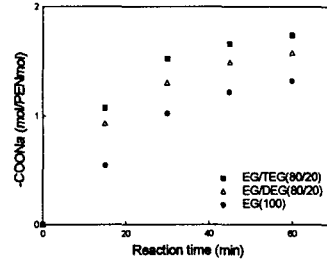


Fig. 6. Effect of DEG and TEG added to EG medium on the formation of -COONa at 160°C.

Table 1. Reaction rate constants for the alkali decomposition of PEN in ethylene glycol

Temperature (°C)	$k_a$ (min <sup>-1</sup> )	$k_b$ (min <sup>-1</sup> )
160	0.0230	0.0118
170	0.0634	0.0193
180	0.1263	0.0298
190	0.2478	0.0632

Table 2. Alkali decomposition reaction rate constants of PEN in each reaction medium

reaction medium	$k_a$ (min <sup>-1</sup> )	$k_b$ (min <sup>-1</sup> )
EG (100)	0.0230	0.0127
EG/DEG (80/20)	0.0349	0.0164
EG/TEG (80/20)	0.0477	0.0202

## 4. 결 론

PEN을 NaOH의 EG 용액에서 알칼리 분해반응시킨 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 알칼리 분해반응은 칩의 표면에서 발생하며, 초기의 빠른 단계와 이후의 느린 단계로 이루어지는 2단계 반응으로 동일 조건에서의 PET 분해반응속도의 약 12% 수준이었다.
- 반응매체로 EG에 DEG와 TEG를 첨가할 경우, 분해반응속도가 1.5~2배정도 증가하는 것으로 나타났다.

## 참고문헌

1. C. S. Wang and Y. M. Sun, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **32**, 1295(1994).
2. C. S. Wang and Y. M. Sun, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **32**, 1305(1994).
3. T. Yamanobe, et al., *Polym. J.*, **28**, 177(1996).
4. M. Cakmak, Y. D. Wang and M. Simhmbhatla, *Polym. Eng. and Sci.*, **30**, 721(1990).
5. A. Oku, L.-C. Hu, E. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 595(1997).