

혼합용매에서의 폴리에틸렌나프탈레이트의 알칼리 분해반응

이준정, 김준호
영남대학교 공과대학 섬유학부

1. 서론

PEN은 신소재 폴리에스테르 수지로서 폴리머와 필름제조, 성형가공, 제조설비 및 제조기술 등 많은 점에서 기존의 PET와 공통점이 있으며, 다른 폴리에스테르 수지에 없는 장점이 있다. PEN의 대부분의 물성은 PET를 크게 상회하고, 기본적으로는 PET 시장의 많은 부분을 대체할 수 있는 잠재적인 힘을 가지고 있기 때문에 이에 대한 전세계적인 관심은 날로 증가하고 있다. 그러나 PET는 대량소비체제를 갖춘 섬유시장을 배경으로 양산의 원료를 사용하는 데 비하여, PEN 원료는 제법 자체의 개발에 5~6년의 기간이 소요되어 당분간 대폭적인 가격하락은 쉽지 않을 전망이다. 또한, 양산 후에도 PEN의 원료 비용면에서의 저항이 나타나고 있다. PEN 수지 가격의 하락을 위해서는 용도가 크게 확대되어야 하는데, PET보다 우수한 물성을 활용할 수 있는 시장의 개척이 필요하다. 현재 자기 테이프를 중심으로 필름시장의 개척이 선행되어 있으며, 장래는 병용기 시장형성 및 섬유분야에서의 응용도 기대되고 있다.

PEN의 원료인 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid(NDA)는 1990년 후반부터 상업생산이 시작되어 차츰 그 생산량이 증가하고 있다. 그러나 아직 생산 규모가 작고, 출발 원료의 분리 등에 상당한 어려움이 있기 때문에 가격이 높은 것이다. PEN 수지의 용도별 가격을 PET와 비교해 보면 2.6~8.8배에 이른다¹⁾. 따라서, PEN의 분해를 통한 NDA의 회수는 플라스틱 폐기물로부터 그 원료인 고가의 단량체를 생성시킬 수 있으므로 환경적 요구와 경제적 요구를 모두 충족시킬 수 있는 방안이 될 것이다. 이 연구에서는 폴리에스테르의 알칼리 분해 특성^{2),3)}을 이용하여 PEN을 여러 가지 혼합용매 중에서 알칼리 분해시키면서 분해반응에 미치는 매체의 종류와 조성, 반응온도, 알칼리의 종류와 농도 등의 영향을 조사함으로써 효과적인 NDA 회수방법을 찾아 PEN 수지를 화학적으로 재활용할 수 있는 기초를 마련하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

상업용 PEN 칩(60ea/g)의 분해를 위한 알칼리로서는 수산화나트륨(NaOH)과 수산화칼륨(KOH)을 이용하였고, 반응용매로는 ethylene glycol(EG), diethylene glycol(DEG), triethylene glycol(TEG), ethylene glycol monobutyl ether(EGMBE) 등의 1급 시약을 정제하지 않고 단일 혹은 혼합용매로 사용하였다. NaOH의 적정에는 0.1N의 HCl 표준시약을 이용하였다.

2.2 알칼리 분해 반응

환류냉각기, 교반기 및 온도계가 장치된 4구 플라스크에 PEN 칩(0.0165mole)과 알칼리(0.04mole) 및 반응용액(40ml)을 넣고 건조된 질소 기류하에서 반응매체의 조성, 반응온도 및 반응시간을 각각 달리하여 알칼리 분해반응을 실시하였다.

2.3 반응 생성물의 분석

소정시간의 알칼리 분해반응 종료 후 급냉하여 200ml의 증류수를 가하고, 0.1N의 HCl 표준용액을 이용하여 카르복시산 나트륨[-COONa] 혹은 카르복시산 칼륨[-COOK]의 생성에 사용되고 남은 알칼리량을 적정하였다. 분해반응 생성물을 여과하여 미반응 PEN 칩용액과 분리하고, 여과물에 과량의 염산을 첨가하여 산성화시킴으로써 수용액으로부터 NDA를 침전시켜 분리하였다. NDA 및 잔존 PEN 칩을 수세·건조하여 각각의 무게를 측정하고 전자현미경(Hitach, S4200)을 이용하여 분해 감량된 칩의 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 알칼리 종류에 따른 PEN의 감량 효과

폴리에틸렌나프탈레이트의 알칼리 분해반응은 에스테르의 분해에 의한 것이다. 알칼리는 친핵성이 강한 히드록시 이온(OH⁻)을 제공하여 에스테르의 분해를 촉진시키며 그와 동시에 생성된 산을 중화시켜 나트륨염(disodium naphthalate : DSN)을 형성시킨다. 한편 PEN의 알칼리 분해는 자체의 치밀한 구조와 소수성 때문에 처리액의 침투가 늦어지므로 중화반응속도에 비하여 분해속도가 늦은 단계가 될 것이며 또한 알칼리 분해에 의한 감량속도 즉 분해속도는 칩 표면에서의 에스테르결합 분자쇄의 분해속도에 의해서 영향을 받는 것으로 생각할 수 있다⁴⁾.

폴리에틸렌나프탈레이트의 알칼리 분해반응 전환율은 DSN 생성량과 비례하고, DSN 생성속도는 다음 식과 같이 표시될 수 있다⁵⁾.

$$d[-COONa]/dt = k_1 [-ROCONp-] [NaOH] - k_2 [-COONa] [EG] \quad (1)$$

여기서, [-ROCONp-]은 에스테르기의 농도이므로, 반응시간 동안 대체로 일정한 것으로 볼 수 있다. 또한, 생성된 DSN은 반응매체 중에서 침전하여 역반응에 참여할 수 없게 되므로 식(1)은 식(2)로 고쳐 쓸 수 있다.

$$d[-COONa]/dt = k [NaOH] = k (C_0 - [-COONa]) \quad (2)$$

여기서, $k = k_1[-COONa]$, C_0 는 NaOH의 초기농도이다. 식(2)의 적분을 거쳐 반응속도식은 식(3)과 같이 표시된다.

$$\ln\{C_0/(C_0 - [-COONa])\} = kt \quad (3)$$

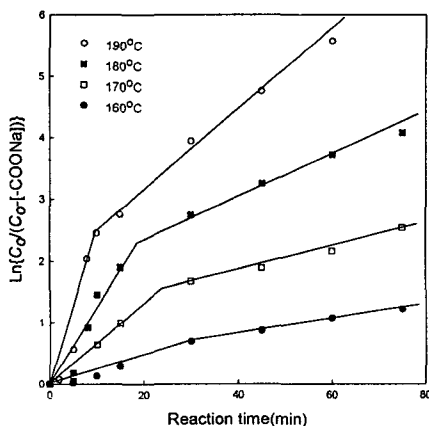


Fig. 1. Kinetic expression for [-COONa] formation according to eq.(3).

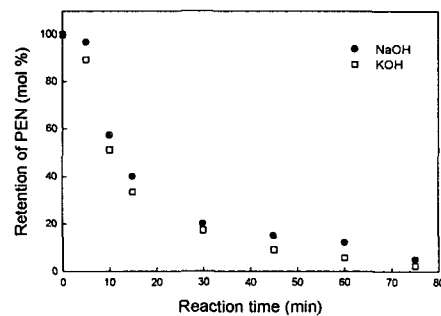


Fig. 2. Comparison of alkali in the decomposition of PEN.

Fig. 1은 PEN의 알칼리 분해속도 산출을 위해 카르복시산의 농도를 반응속도식에 따라 플롯한 결과이다. 반응이 시작되면서 나타나는 일정시간의 유도기간은 반응 용매가 칩표면을 팽윤시키는데 필요한 시간인 것으로 보인다. 이 시간은 온도가 올라갈수록 점점 짧아진다. 반응은 초기의 빠른 단계와 이에 비해 상대적으로 느린 두 단계로 볼 수 있다. 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. 또한 NaOH보다 KOH를 이용하였을 때 분해효율이 약간 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 2).

3.2 혼합용매가 반응속도에 미치는 영향

PEN의 분해반응에 혼합용매가 미치는 영향을 조사하기 위해 여러 가지 용매를 사용하여 분해를 실시하였다. 알코올에서는 알칼리의 용해도가 높고 알콕시 이온(RO⁻)이 히드록시 이온에 비해 전자공여성이 크기 때문에 분해효율의 증대를 기대할 수 있으나 60°C 이상으로 승온시키는 것이 불가능하여 온도가 큰 영향을 미치는 PEN의 알칼리 분해에는 알코올이 적합한 용매로 선택될 수 없다. 에테르계 용매로 DEG, TEG 및 EGMBE를 20%혼합하여 알칼리 분해를 실시한 결과 EGMBE > TEG > DEG의 순으로 분해율이 증가되었다(Fig 3). 이것은 에테르계 용매에 의해 PEN 칩 표면이 팽윤되어 히드록시 이온이 쉽게 침투할 뿐 아니라 히드록시 이온의 반응이 활성화되는 데서 오는 결과로 해석된다.

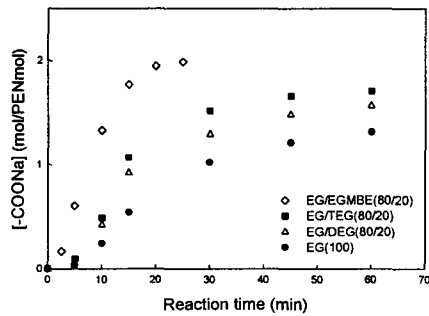


Fig. 3. Effect of mixed solvent on the formation of the -COONa at 160°C.

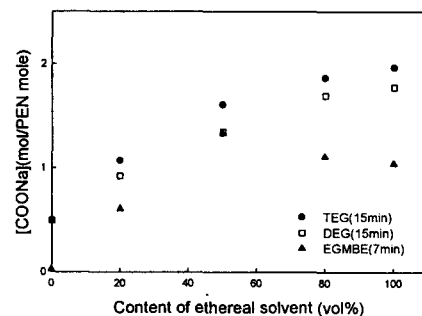


Fig. 4. Effect of solvent mixing ratio on the formation of -COONa at 160°C.

Fig. 4는 혼합조성을 달리하여 160°C에서 알칼리 분해를 실시한 결과이다. DEG와 TEG는 조성비의 증가에 비례하여 [COONa]가 생성되지만 EGMBE의 경우는 50% 이상이 첨가되면 오히려 효율이 떨어지는 것으로 나타났다. DEG, TEG 및 EGMBE를 단일 용매로 사용하여 알칼리 분해를 실시한 결과, DEG, TEG는 EG 매체의 1단계 반응 시간인 30분 이내에 완전 분해 되므로 EG 단일 용매에서의 2단계 반응과는 그 양상이 다른 것으로 나타났다(Fig 5).

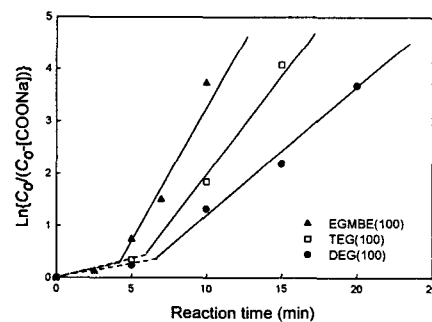


Fig. 5. Kinetic expression of decomposition in the ethereal solvent at 160°C.

3.3 감량된 PEN 칩의 표면관찰

EG 단일 용매를 사용한 경우와 EG와 EGMBE의 혼합용매를 사용한 경우 각각 감량된 PEN 칩의 형상이 다르게 나타나는 것을 알 수 있다(Fig. 6). 혼합용매에서는 표면의 팽윤이 두드러지게 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이러한 팽윤성의 차이는 용매와 PEN의 상호작용이 각각 다르기 때문이다. solubility parameter가 고분자와 유사한 값을 갖는 용매일수록 상호작용이 더 큰 것으로 알려져 있다⁶⁾.

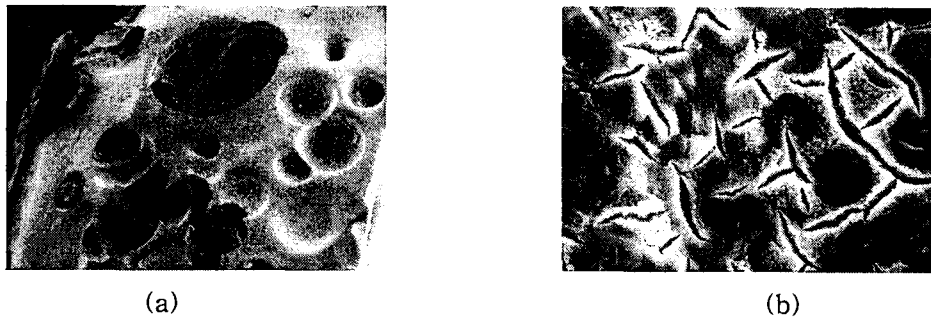


Fig. 6. SEM photographs of PEN chip surfaces : (a) 80% weight loss($\times 50$; reated with EG) (b) 50% weight loss ($\times 3000$; treated with EG and EGMBE).

4. 결 론

혼합용매에서 PEN의 알칼리 분해반응을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 효과적인 PEN의 분해에는 160°C 이상의 고온이 필요하므로 알코올에 의한 분해 효과는 기대할 수 없으며, NaOH보다 KOH에 의한 분해가 더 효과적이지만 그 차이는 그다지 크지 않다.
- 2) EG에 첨가되는 혼합용매는 EGMBE > TEG > DEG 순으로 분해속도가 증가한다. DEG와 TEG의 경우는 조성비가 높을수록 분해율이 계속해서 증가하는 반면, EGMBE는 50% 이상 첨가하면 오히려 분해효과가 떨어진다.
- 3) EGMBE 혼합용매는 DEG나 TEG 혼합용매와 그 분해 양상이 다르며, 다른 용매보다 PEN 칩 표면을 더 많이 팽윤시켜 분해효율이 매우 크다.

참고 문헌

- (1) 新エンブラ原料・樹脂の開発動向と將來豫測, CMC Pranet, 1990.
- (2) A. Oku, L. -C. Hu and E. Yamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 595(1997).
- (3) J. R. Campanelli, M. R. Kamal and D. G. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 443(1993).
- (4) S. Kuriyama and M. Korematsu, *Sen-i Gakkashi*(Japan), **16**, 110-114(1959).
- (5) L. -C. Hu, A. Oku and K. Tomari, *Polym. J.*, **29**, 708(1997).
- (6) B. H. Knox, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 225-247(1997).