

알칼리 감량폐액으로부터 회수한 재활용 테레프탈산을 이용한 폴리에틸렌테레프탈레이트의 합성

류원석, 이희원, 이준정, 김준호, 손태원, 최장승*
영남대학교 섬유패션학부, *한국염색기술연구소 환경연구팀

Synthesis of Poly(ethylene terephthalate) Using Terephthalic Acid Recycled from Alkali Waste

Won Seok Lyoo, Hee Won Lee, Joon Jung Lee, Joon Ho Kim,
Tae Won Son, and Jang Seung Choi*

School of Textiles, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

*DYETEC, Team of Environmental Research, Taegu 703-834, Korea

1. 서 론

대구·경북지역의 대구염색공단은 국내는 물론, 세계적 규모의 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 직물의 감량가공 단지로서 널리 알려져 있다. PET 직물의 감량가공 시 발생하는 많은 양의 강알칼리성 폐액처리가 큰 문제로 대두되고 있다. 또, 이 폐액들을 정화하는데 막대한 자원과 인력이 소비되고 있는 실정이다. 따라서, 무엇보다도 폐액처리에 엄청난 부하를 가져오는 감량폐액의 효율적 처리 기술개발과 폐액내에 함유된 유효자원의 재활용 기술 개발은 환경적 요구와 경제적 요구에 부응하는 과제인 것이다[1-2]. 감량폐액에서 테레프탈산 (TPA)을 얻어내는 기술에 대해서는 현재 활발한 연구가 진행중이다[3-4]. 폴리에스테르 섬유는 뛰어난 기계적 성질과 열적특성으로 인하여 합성섬유나 엔지니어링 플라스틱으로서 가장 많이 쓰이고 있는 고분자 재료의 하나라고 할 수 있다. 특히 PET는 섬유나 필름재료로서 공업적으로 특히 유용한 대표적 섬유 형성성 고분자이다. PET의 제조법은 TPA와 에틸렌글리콜 (EG)을 출발원료로 하는 직접중합법이 디메틸테레프탈레이트법보다 제조공정의 단축으로 인하여 경제적이라 알려져 있다. 고순도 TPA의 제조가 공업적으로 가능하게 됨에 따라 경제성이 좋은 직접중합법이 많이 이용되고 있다. 이 연구에서는 재활용 TPA를 이용해 PET를 중합하기 위해서 먼저 PET 직물의 감량폐액으로부터 망초와 여러 가지 불순물들을 제거해 특정 순도이상의 TPA를 얻어내었다. 이 재활용 TPA와 시약급 TPA의 순도를 비교하고, 불순물의 함량을 측정하였다. 또한, 재활용 TPA와 시약급 TPA를 이용해 PET를 합성하고, 이들의 물성을 특성해석하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

시약급 TPA (Junsei Chemical Co., Ltd. Japan)와 EG (덕산화학, 국산)를 사용하였다. 재활용 TPA는 한국염색기술연구소의 회수장치를 이용하여 PET 감량폐액으로부터 회수하여 사용하였다. 촉매로는 안티모니트리옥사이드(Sb_2O_3 , 삼남화학, Japan)와 티타늄테트라부톡사이드 (titanium tetrabutoxide (TBT), Aldrich Chemical Company, Inc. USA)를 사용하였다. 기타 시약은 시판 특급시약을 사용하였다.

2.2. TPA의 순도평가 및 불순물 함량 측정

재활용 TPA의 순도를 평가하기 위해 열중량분석기 (TGA 2010, TA Instrument)를 이용해 승온속도 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 씩 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 측정하였다. Energy-Dispersive X-ray (EDX) spectroscopy를 이용하여 회수 TPA에 포함된 무기 불순물을 조사하였다.

2.3. PET의 합성

시약급과 재활용 TPA를 이용하여 질소기류하 $160\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 에스테르화반응을 시킨 후, 진공하 $260\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 온도를 올려 축합중합하였다.

2.4. 시차주사열량분석

열분석은 시차주사열량분석기(DSC 2010, TA Instrument)를 사용하였으며, 승온속도 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 씩 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 승온하면서 유리전이온도 (T_g) 및 용융온도 (T_m)를 측정하였다.

2.5. 분자량측정

페놀/테트라클로로에탄(무게비 4/6) 혼합액을 용제로 사용하여 $25\pm 0.02\text{ }^\circ\text{C}$ 의 항온조에서 연속희석법으로 PET용액의 농도를 변화시키면서 일련의 상대점성도를 측정하여 이로부터 고유점성도를 구하였다. 이 때, Ubbelohde 점성도계를 사용하였으며 각 농도에서 5회 측정한 결과의 평균치를 취하였다. 얻어진 고유점성도값을 사용하여 식 (1)로부터 수평균 분자량 (M_n)을 산출하였다.

$$[\eta] = 14 \times 10^{-4} (M_n)^{0.64} \quad (1)$$

단, M_n : PET의 수평균 분자량

2.6. 띠연신

중합체를 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 용융시켜 필름을 제조한 후, 필름의 길이를 10 cm 로 잘라서 띠연신 장치를 사용하여 하중에 따라 연신하였다. $230\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $5\text{ mm}/\text{min}$ 의 속도로 cross head의 열판을 상승시켰다. 연신비는 띠연신 시료에 5 mm 간격으로 점을 표시한 다음, 연신 후 이 점들의 늘어난 간격으로 결정하였다[5-7].

3. 결과 및 고찰

TPA는 난용성이고 고비점을 갖기 때문에 정제가 곤란하여 상용화 초기에는 섬유용에 적합한 고순도의 TPA를 공업적으로 제조하는 것이 불가능하였다. 그러나, 현재는 고순도의 TPA의 공업적인 제조가 가능하게 되었다. 따라서, TPA의 순도가 PET 중합에 중요한 영향을 미치므로 먼저 재활용과 시약급 TPA의 순도를 측정하여 비교해 보았다. 열중량 분석과 EDX spectroscopy 측정을 통해 재활용 TPA에 망초와 소량의 무기불순물이 함유되어 있는 것을 확인할 수 있었다. Figure 1은 중합온도 변화에 따른 수평균 분자량을 나타낸 것이다. 중합온도는 265~285 °C까지 변화시켰고, 동일한 압력과 교반속도하에서 실시하였다. 재활용 TPA의 순도가 높지 않고 여러 가지 무기불순물과 망초가 함유되어 있기 때문에 시약급에 비해 분자량이 떨어지고, 제조된 PET는 거칠고 색은 탁하였다. 그러나, 3~4만의 상당히 큰 분자량을 얻을 수 있었다. Figure 2는 중축합 시간의 변화에 따른 수평균 분자량을 측정한 것으로서, 중축합 반응 시간을 1시간에서 4시간까지 변화시키면서 동일 조건하에서 중축합을 실시하였다. 수평균 분자량은 시약급이 3~4만, 재활용은 2~3만을 나타내었다. 재활용의 수평균 분자량이 다소 떨어지긴 하지만 섬유용으로 사용 가능한 3만 정도의 수평균 분자량을 얻을 수 있었다. Figure 3은 수평균 분자량이 다른 중합물들의 DSC를 사용하여 측정한 T_g 와 T_m 을 나타낸 것이다. 시약급이나 재활용이나 T_m 과 T_g 는 별 차이가 없었다. 재활용 TPA를 사용하여 제조된 PET의 섬유재로서의 가능성을 확인해보기 위하여 필름을 제조하고 띠연신을 행하였다. Figure 4는 제조된 필름의 연신하중에 따른 띠연신비를 나타낸 것으로, 시약급과 재활용 모두 하중이 증가할수록 연신비도 증가하였다. 시약급이 재활용보다 연신비가 조금 우수하지만 큰 차이는 보이지 않았다.

4. 참고문헌

- 1) J. H. Kim, S. G. Kim, D. S. Lee, T. S. Park, J. Kim, and K. U. Kim, *Korea Polym. J.*, **4**, 251(1996).
- 2) N. Mutafa, "Plastics Waste Management", Marcel Dekker, Inc, New York, 165(1993).
- 3) T. S. Chang, D. K. Lee, D. H. Cho, C. H. Shin, and Y. K. Lee, *J. Korean Solid Waste Engin. Soc.*, **10(3)**, 387(1993).
- 4) D. K. Lee, T. S. Chang, D. H. Cho, C. H. Shin, and Y. K. Lee, *J. Korean Solid Waste Engin. Soc.*, **10(3)**, 397(1993).
- 5) J. H. Choi, Y. W. Cho, W. S. Ha, W. S. Lyoo, C. J. Lee, B. C. Ji, S. S. Han, and W. S. Yoon, *Polym. Int.*, **47**, 237(1998).
- 6) W. S. Lyoo, S. S. Han, W. S. Yoon, B. C. Ji, J. W. Lee, Y. W. Cho, J. H. Choi, and W. S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 123(2000).
- 7) W. S. Lyoo, S. N. Chvalun, H. D. Ghim, J. P. Kim, and J. Blackwell, *Macromolecules*, in press (2001).

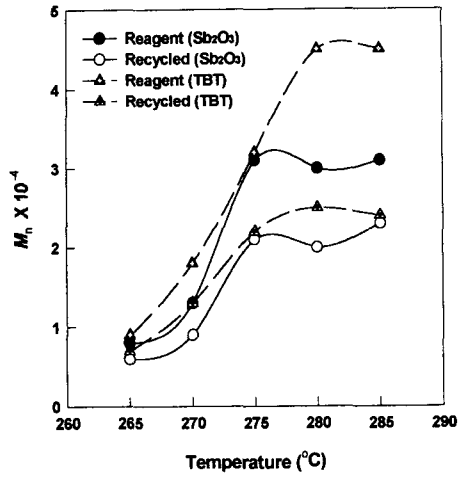


Figure 1. Effect of polycondensation temperature on M_n of PET.

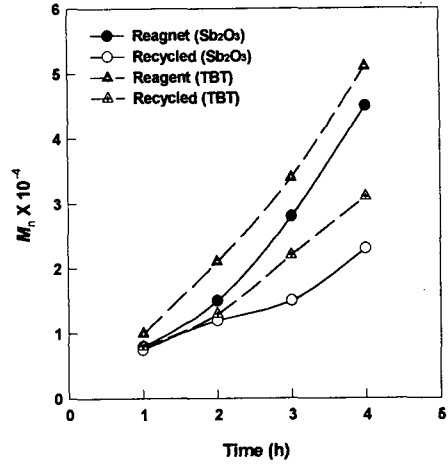


Figure 2. Effect of polycondensation time on M_n of PET.

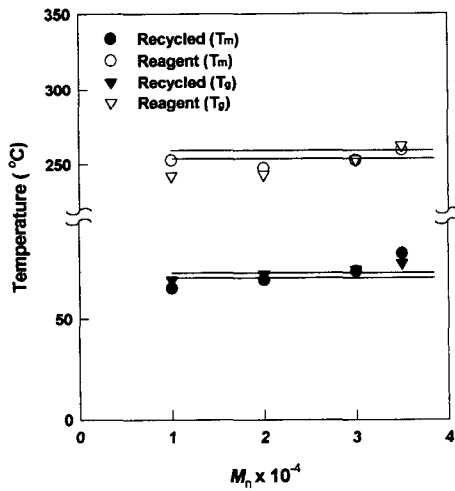


Figure 3. T_g and T_m of PET synthesized.

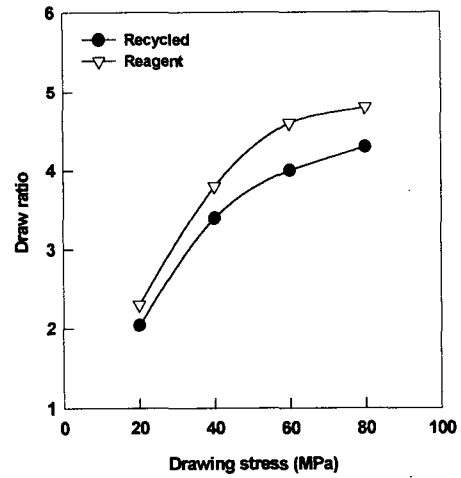


Figure 4. Zone draw ratio of PET film with drawing stress.