

비누화반응에 의한 폐 Poly(butylene terephthalate)의 해중합

유 지 환·나 상 권·홍 완 해·김 정 규[†]

조선대학교 화학, 고분자공학부

(2002년 2월 7일 접수, 2002년 3월 5일 수정, 2002년 3월 20일 채택)

Depolymerization of waste Poy(butylene terephthalate) by saponification

Ji Hwan Yoo, Sang Kwan Na, Wan Hae Hong, Jung Gyu Kim[†]

Division of Chemical / Polymer Science Engineering, Chosun University, Gwangju, 501-759, Korea

(Received February 7, 2002, Revisited March 5, 2002, Accepted March 20, 2002)

요약 : 온화한 조건(80~110°C, 대기압)하에서 비누화반응에 의해 폐 PBT의 입자를 해중합하였다. PBT의 해중합은 KOH 보다 NaOH가 보다 효과적이었으며, 반응온도가 증가하고 입자의 크기가 작을수록 해중합은 증가하였다. 해중합속도는 표면반응이 율속단계로서 PBT 입자표면에 생성물이 형성되지 않은 미반응핵 모델에 의해 표현할수 있었다. 결보기활성화에너지는 98.1KJ/mol 이었으며, 85.1, 105 μ m인 PBT 입자를 6시간 동안 해중합하였을때 TPA의 회수율은 약 95% 정도였다.

ABSTRACT : Waste PBT powder was depolymerized by saponification under the mild temperature conditions(80~110°C) and atmospheric pressure. In depolymerization of PBT, sodium hydroxide was more effective than potassium hydroxide. The depolymerization increased with increasing reaction temperature and decreasing particle size. The reaction kinetics of depolymerization could be expressed by the shrinking unreacted core model without product layer, in which the surface reaction was a rate determining step. The activation energy was 98.1 KJ/mol. The recovery ratio of the TPA obtained from the depolymerized PBT particles of 85.1 and 105 μ m for 6 hours was about 95%.

Keywords : waste poly(butylene terephthalate), saponification, particle size, shrinking unreacted core model without product-layer.

I. 서 론

플라스틱은 다른 소재에 비하여 중량이 가볍고, 기계적 성질 및 가공성이 우수할 뿐 만 아니라 제조공정에서 에너지 사용량이 적으며, 공해물질의 배출도가 낮기 때문에 그 용도가 날로 증가하고 있다. 플라스틱은 직접적으로 환경에 유해물질을 발생하지는 않지만 사용 후 발생하는 폐 플라스틱

이 공기중에서나 생물학적으로 저항성이 커서 쉽게 분해되지 않기 때문에 고체 폐기물로서 환경보호차원에서 문제시되며, 더욱이 최근에는 환경재료(ecomaterials)에 대한 개념이 확산되면서 모든 재료는 재활용을 전제로 설계되지 않으면 안되며, 기존에 사용되고 있는 재료에 대해서도 재활용 기술개발이 시급한 과제가 되고 있다.¹

폐 플라스틱의 재활용 방법에는 고분자의 소재, 연료, 화학원료로서의 재활용(material, thermal, and chemical recycles)등이 있다. 폐 플라스틱 자체를

[†] 대표저자(e-mail : jgakim@chosun.ac.kr)

고분자 소재로 재활용할 경우 물성의 열화가 불가피하여 실용화 단계에서 그 성능이 불확실하고, 연료로서의 경우 polyethylene(PE), polypropylene(PP), polystyrene(PS) 등은 발열량이 약 10,000 kcal/kg 인데 비해 poly(ethylene terephthalate)(PET), poly(butylene terephthalate)(PBT)와 같은 폴리에스터는 발열량(약 5,000 kcal/kg)이 낮은 편이며, 더욱이 생활쓰레기와 함께 연소시 다이옥신과 같은 유해물질을 유발하므로 에너지원으로서 그 사용을 제한하고 있다.^{2,3} 따라서, 이와 같은 폴리에스터는 화학적 처리과정을 통하여 재활용되어야 한다.

폐 PET의 처리기술에 대해서는 PET를 과잉의 글리콜과 반응시켜 에스테르교환반응에 의해 올리고머를 얻기 위한 글리콜화반응(glycolysis)⁴⁻⁶ 과 PET의 모노머를 얻기 위한 메탄올화반응(methanolysis) 및 가수분해반응(hydrolysis) 등이 있다. 폐 PET의 메탄올화반응에서는 PET를 과잉의 메탄올 (PET/methanol=0.25), 반응압력 20~70기압, 반응온도 160~240℃의 가혹한 조건하에서 반응시키면 순도가 높은 모노머를 얻을 수 있으나 처리비용이 높은 단점이 있다.⁷⁻⁸ 다른 한편으로 PET의 모노머인 에틸렌글리콜(ethylene glycol, EG)과 테레프탈산(terephthalic acid, TPA)를 얻기 위하여 산·염기 촉매 및 중성 분위기 하에서 가수분해한 후 회수과정을 거치면 비교적 저렴하게 그 모노머를 얻을 수 있다.⁹⁻¹²

PBT는 TPA 와 1,4-butanediol의 직접에스테르반응(direct esterification)과 Dimethyl terephthalate (DMT) 와 1,4-butanediol의 에스테르교환반응(transesterification)에 의한 축중합에 의해 제조되며, 1970년 미국 Celanese사가 개발한 이래 장래성이 인정되어 10여년 만에 엔지니어링 플라스틱으로서 자리를 잡은 수지이다. PBT는 결정성 고분자로서 수분 흡수율이 낮고, 결정화속도가 빨라 성형가공성 및 치수안정성, 기계적 성질 및 전기절연성이 우수하여 열경화성수지와 금속의 대체소재로 각광을 받아 전기·전자, 자동차의 부품 및 포장재, 주사기 등의 일회용품으로 사용되어,¹³ 폐 PBT의 발생량이 매년 증가하고 있으나 폐 PBT의 화학적 리사이클에 대한 연구는 거의 보고된 바 없다.

따라서 환경적인 측면 이외에 자원의 재생이라는 차원에서도 폐기물 재활용 분야의 연구가 활발히 이루어져야 하므로 본 연구에서는 온화한 조건하에서 비누화반응에 의해 폐 PBT의 화학적 리사이클의 가능성을 조사하고자 한다.

II. 실험

1. 실험재료 및 장치

PBT 분말은 첨가제가 없는 폐 PBT를 저온분쇄기(freezer mill, spex 6700)로 분쇄하여 만들었으며, 분말 시료의 표면에 부착된 불순물 및 미분말을 제거하기 위하여 메탄올/물(7/3, v/v)의 혼합용매로 수 회 세척하고, 100℃에서 3 일간 진공건조한 다음 분말을 채로 걸러서 메쉬수 -70/, -60/+70, -50/+60, -30/+40 별로 나누어 4분법으로 시료를 취한 후 입도분석기로 입자의 평균크기를 측정하였으며, 각 메쉬수(mesh no.)에 대응한 입자의 크기는 85.1, 105, 220, 410 μm 이었다.

PBT 평균분자량($\overline{M}_n=22,300$)은 23℃에서 페놀/TCE(6/4, w/w)의 혼합용매에 PBT를 1~0.13 wt%로 녹여 Ubbelohde 점도계로 점도를 측정한 다음 외삽하여 고유점도를 구하고, Mark-Houwink식($[\eta]=2.15 \times 10^{-8} \overline{M}_n^{0.82}$)¹⁴을 이용하여 계산하였으며, 유리전이온도($T_g=30^\circ\text{C}$) 및 용융온도($T_m=224^\circ\text{C}$)는 가열속도 10℃/min에서 DSC(TA instruments, 2010)로 측정하였다.

가수분해제로써 사용한 NaOH 와 KOH은 Osaka 1급 시약, PBT의 가수분해 생성물로 부터 TPA를 회수하기 위하여 사용된 HCl은 Junsei 1급 시약이다. 본 연구에서 사용한 반응기는 150 ml 3구 둥근플라스크, 반응온도는 실리콘 오일중탕조에 온도조절기를 부착하여 조절하였으며, 교반은 유리로 제작된 교반기에 의해 200 rpm에서 실험하였다.

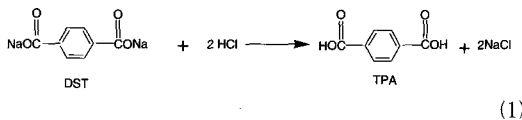
2. 실험방법

각기 농도가 다른 알카리용액 150 ml를 반응기에 주입하고 반응온도로 유지된 실리콘 오일중탕조에 반응기를 넣은 후 교반하면서 액상 반응물이

원하는 반응온도에 도달하면 PBT의 분말시료 2g을 반응기에 투입하였다.

반응이 끝나면 반응기를 ice bath에 담가 실온으로 급냉시켜 반응을 중단시킨 다음 유리필터(1G4)를 이용하여 미반응한 PBT를 분리하였으며, PBT 표면에 부착된 NaOH, KOH 와 가수분해 생성물을 제거하기 위하여 증류수로 여러번 세척한 후 10 0℃에서 3일간 진공건조하였다. 미반응한 PBT입자의 표면은 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM-840A)으로, PBT 입자의 평균크기는 입도분석기(Nicomp, USA)로 조사하였다.

가수분해제로서 NaOH를 사용할 경우 액상에 존재한 가수분해 생성물 disodium terephthalate(DST)는 1M HCl로 처리하여 TPA로 회수하였으며, 그 반응은 (1)식과 같다.



이러한 방식으로 분리된 TPA의 순도를 높이기 위하여 TPA를 NaOH에 녹여서 HCl로 석출하고, 정제과정을 반복하였다.

TPA의 분광학적 특성은 IR(Bruker KFS-66), NMR(JEOL JAM-LA 300)으로 확인하였으며, 회수한 TPA의 순도는 상업용 TPA(Aldrich)와 산가를 측정, 비교하므로써 결정하였다. TPA의 산가 측정을 위한 계산식은

$$\text{산가}(\text{mg/g}) = N(V_s - V_b) \times \frac{100M}{W} \quad (2)$$

V_b : 용매(피리딘+물)에 의해 소비된 KOH 부피(ml)

V_s : 용액에 의해 소비된 KOH 부피(ml)

M : KOH 분자량

W : TPA의 시료의 질량(mg)

PBT의 해중합도는 (3)식에 의해 결정하였으며

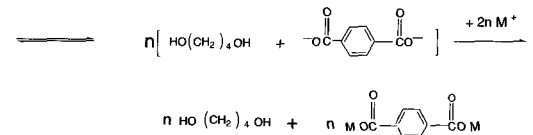
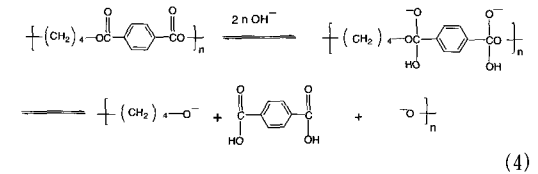
$$\text{PBT의 해중합도}(\%) = \frac{m_{\text{PBT, 초기}} - m_{\text{PBT, 일의시간}}}{m_{\text{PBT, 초기}}} \times 100 \quad (3)$$

여기서 m 는 PBT의 질량이다

III. 결과 및 고찰

1. PBT의 비누화반응 과정

에스터의 비누화반응은 카르복실기가 음전하를 띠고 있기 때문에 친핵성 치환반응에 대한 반응성이 대단히 작아서 근본적으로 비가역반응이다. PBT를 NaOH, KOH 등과 같은 알칼리로 가수분해하면 디메탈테레프탈레이트(di-metal terephthalate)와 1,4 부탄디올이 생성되며, 그 반응과정은 (4)식과 같다.^{15,16}



여기서 M은 Na, K이다

2. 염기의 종류 및 농도에 대한 영향

반응온도 110℃, 교반속도 200 rpm에서 2~7M의 NaOH 와 KOH에 의해 14 시간 동안 입자의 크기가 410 μm인 PBT 2g를 해중합시킨 결과는 Figure 1과 같다.

염기의 강도는 알칼리금속의 원자번호가 증가할 수록 이온화에너지가 작아서 쉽게 이온화되므로 KOH >NaOH 의 순서이지만 PBT의 해중합은 NaOH >KOH 순으로 변하였다. 이것은 사용된 염기의 이온수화물의 크기와 강도에 관련된 것으로 생각된다. 즉 NaOH, KOH 순으로 염기성의 강도는 증가하지만, 염기의 이온수화물의 크기는 그 역순으로 커진다. 이온수화물의 크기가 작은 염기의 경우 수용액 내에서 염기성이 커짐과 동시에 형성되는 이온수화물의 크기가 작아져서 쉽게 PBT 입자를 가수분해 시키는 것으로 생각된다.¹⁷

특히, NaOH를 사용하였을 경우 6M보다 낮은 농

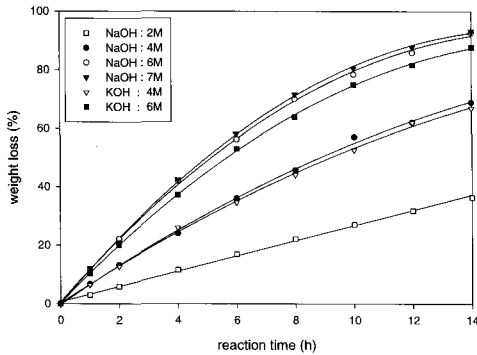


Figure 1. Effect of alkali kinds and their concentration on the degree of depolymerization of PBT; Initial average particle size : 410 μm , reaction temperature : 110°C, reaction time : 14 hrs

도영역에서는 NaOH의 농도에 따라 PBT의 해중합이 비교적 큰 폭으로 증가하지만 NaOH 6M 이상의 농도에서는 PBT의 해중합이 6M 이하의 농도영역에서 만큼 증가하지 않았다. 이것은 NaOH의 농도가 낮을때는 Na^+ , OH^- 이온들의 수가 작아서 이 이온들 주위에 많은 물 분자가 존재하여 이온수화물의 크기가 크며, NaOH 농도가 증가함에 따라 이온들의 수가 많아지므로 이온수화물의 크기는 작아진다. 크기가 작은 이온수화물의 수가 많을수록 이온수화물과 PBT의 에스터기가 충돌하여 반응할 확률이 커지므로 6M 보다 낮은 농도영역에서는 NaOH의 농도가 증가함에 따라 해중합도가 증가한 것이며, 6M 보다 높은 농도에서 이온수화물의 수와 크기보다는 주어진 반응조건하에서 PBT 입자표면의 에스터기 농도가 한정되어 있기 때문에 NaOH의 농도의 증가에 따라 해중합이 크게 증가하지 않은 것으로 생각된다.

위의 결과로 부터 KOH 보다는 NaOH가 PBT의 해중합에 효과적이고, 또한 일반적으로 폴리에스터 섬유와 감광 가공에도 가격이 저렴한 NaOH가 가장 널리 사용되고 있기 때문에 이후의 실험에서는 6M NaOH를 사용하여 여러 조건하에서 PBT의 해중합을 조사하였다

3. PBT 입자크기의 영향

반응온도 110°C, 교반속도 200rpm, NaOH 농도

6M에서 85.1~410 μm 의 PBT 2g을 주입하였을 때 입자크기에 대한 PBT의 해중합도를 Figure 2에 나타내었다.

반응시간이 증가함에 따라 해중합도의 증가율이 감소하였으며, 초기 입자크기가 작을수록 PBT 해중합도는 증가하였으나 입자크기의 감소에 비해 해중합도는 크게 증가하지 않았다.

이것은 NaOH가 과량 존재하므로 NaOH의 농도의존성 보다는 PBT 입자 크기의 감소로 인한 입자표면의 에스터기의 농도가 감소하기 때문으로 생각된다. 또한 반응온도가 PBT의 용융온도($T_m = 224^\circ\text{C}$)보다 훨씬 낮으므로 이 반응은 고-액 불균일계반응으로서 이 반응과정은 DST가 수용성이므로 액상경막내로 확산과 입자 표면반응의 직렬과정을 거쳐 PBT가 해중합된다. 유사정상상태(pseudo-steady state)에서 두 과정의 속도는 같다.¹⁸⁻²⁰

$$W_A = 4\pi R^2 k_c (C_{Ab} - C_{As}) = -r_{PBT} \quad (5)$$

여기서 W_A 는 액상 반응물인 NaOH의 물질전달 속도, R 는 초기 PBT 입자의 크기, k_c 는 액체경막 물질전달계수, C_{Ab} 는 벌크액상 반응물의 농도, C_{As} 는 고체표면의 액상반응물의 농도, $-r_{PBT}$ 는 PBT의 해중합속도이다.

입자가 액상 반응물속에서 유동할 때 입자에 대한 k_c 는 Ranz-Marshall 식²⁰

$$Sh = 2 + 0.6Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (6)$$

이다. 여기서 Sherwood 수, $Sh = \frac{k_c d_p}{D_A}$

$$\text{Reynolds 수, } Re = \frac{u \rho_f d_p}{\mu_f};$$

$$\text{Schmidt 수, } Sc = \frac{\nu}{D_A}$$

대부분의 액상반응에서 Schmidt 수가 크지만 입자의 크기가 대단히 작으면 Reynolds 수가 작아서^{19,20} (6)식의 두번째 항은 무시된다. 따라서 일정한 반응온도와 교반속도(유동속도)에서 (6)식은 $k_c \propto \frac{1}{d_p}$ 이다.

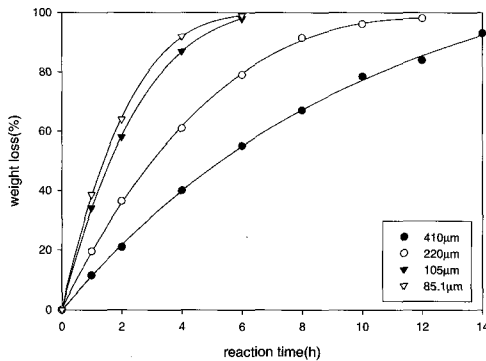


Figure 2. Effect of particle size on the degree of PBT depolymerization; NaOH concentration : 6M, reaction temperature : 110°C

(5)식의 두번째 항에서 벌크액상 반응물과 입자 표면 사이의 농도차가 일정할 때 k_c 는 입자의 크기에 반비례하므로 410 μm 입자에 비해 220, 105, 85.1 μm 입자들에 대하여 계산한 k_c 의 상대적인 증가 비율은 1.9, 3.9, 4.8 이다. k_c 의 증가하면 입자표면으로 액상 반응물의 물질전달속도가 증가하게 될 것이다. 만약 액상 반응물의 물질전달이 율속이면 입자의 크기가 작아짐에 따라 액체경막내로 물질전달속도가 증가하게 되어, 입자의 크기가 감소한 만큼 PBT의 해중합이 증가되어야 하나, Figure 2에서 입자크기의 감소에 따라 PBT 해중합이 물질전달계수의 증가 비율에 따라 증가하지 않으므로 보아 액상 물질전달이 해중합에 크게 영향을 주지 않은 것으로 생각된다. 이것은 액상 반응물의 물질전달이 해중합에 큰 영향을 주지 않을 만큼 교반속도가 크고, PBT 입자의 크기가 대단히 작기 때문이다. 그러므로 입자크기의 감소에 따른 PBT의 해중합이 증가한 것은 입자의 크기 감소로 인한 비표면적(입자의 표면적/질량)의 증가로 생각된다.

4. 반응온도에 의한 해중합

6M NaOH 하에서 반응온도(80~110°C)의 변화에 따른 410 μm PBT의 해중합도를 Figure 3에 나타내었다.

반응온도가 증가함에 따라 PBT의 해중합도가 크게 증가하였다. 이것은 고체 반응물인 선형고분자

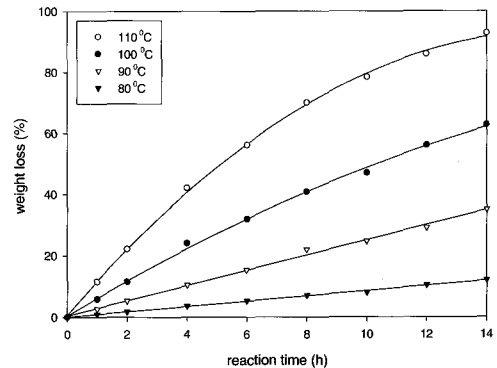


Figure 3. Effect of reaction temperature on the degree of PBT depolymerization; NaOH concentration : 6M, initial particle size : 410 μm .

PBT가 유리전이온도($T_g=30^\circ\text{C}$) 이하에 있을 때 1~4개의 주쇄단위인 세그먼트단위(segment unit)로 분자운동을 하지만 유리전이온도에서는 10~50개의 주쇄(main chain) 원자가 움직일 수 있는 충분한 열에너지를 가지고 있으므로 분자들이 장거리 분자운동(long-range molecular motion)을 할 수 있다. 유리전이온도 이상의 온도에서 고분자가 용액속에서 존재하면 팽윤(swelling) 의해 고분자의 부피가 커진다.²¹ 그러므로 반응온도가 증가함에 따라 PBT 표면적의 증가로 인하여 입자표면에서의 에스테르기 농도가 증가하고, 또한 액상의 반응물에 대해서는 약한 정전기적인 상호작용에 의하여 형성된 NaOH의 이온수화물의 크기가 점점 작아짐과 동시에 이온수화물의 운동(속도 $\propto T^{1/m}$, 액체; $m > 2$)이 빨라져,²² PBT 입자표면의 에스테르기와 NaOH의 이온수화물 사이에 단위시간당 충돌횟수가 증가하여 해중합도가 증가한 것이다.

그리고 반응온도가 10°C 씩 증가함에 따라 PBT의 해중합도가 크게 증가 함으로 보아, 일반적으로 고체반응물의 입자가 작은 경우 표면반응이 율속인 것처럼²⁰ PBT의 해중합이 주로 입자의 표면에 의존한 것으로 생각된다.

5. 가수분해기구의 해석

고-액 반응에 대해 많은 모델이 보고되어 있지만¹⁸⁻²⁰ 주로 입자 전역역에서 반응이 진행되는 전역 반응 모델(all area reaction model)과 입자내의 계면

에서 반응이 일어나서 그 반응계면에서 내부로 이동하는 미반응핵 모델(unreacted core model)로 언급된다. 전역반응 모델에서는 입자의 공극율이 커서 입자내의 전영역에서 반응이 일어나지만 입자내의 각 점에 대한 반응속도는 다르다. 미반응핵 모델에서는 입자내부에 미반응의 부분(미반응핵)이 존재하며 그 외측에 반응 생성물층이 형성 또는 형성되지 않는 경우가 있다. 미반응핵 모델에서 미반응한 고체물질의 공극률(porosity)이 작을 경우에는 반응이 입자의 외부 표면에서 주로 일어나며 이 반응표면은 점점 입자 내부로 이동하면서 반응이 진행된다.

반응온도 110°C, 교반속도 200 rpm에서 1시간 동안 410 μ m의 PBT 입자를 6M NaOH으로 가수분해시킨 후 증류수로 입자표면에 부착된 NaOH와 DST를 제거하기 전 과 후의 미반응 PBT 입자표면의 SEM 사진을 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)에서는 PBT 입자표면에 물에 녹지 않은 소량의 DST가 부착되어 있어 미반응한 PBT의 입자표면이 아주 분명하지 않으나, NaOH와 DST를 제거한(Figure 4(b)) 후 미반응한 PBT 입자의 표면은 아주 분명하고 PBT 입자표면에 거의 균열(crack)이 없이 반응시간이 증가함에 따라 PBT의 미반응핵의 크기가 감소하고 있음을 관찰할 수 있다.

PBT의 가수분해 과정은 벌크액상 반응물로부터 액상경막을 통하여 PBT 입자 표면까지의 액상 물질전달과 PBT 입자의 표면반응으로 구성되어 있다. 액상 물질전달이 PBT의 해중합에 크게 영향을 주지 않으므로 벌크 액상반응물과 미반응 PBT 표면사이의 농도 차이가 크지 않다. 따라서 PBT 표면에서의 반응이 율속이다.

PBT 해중합속도는 PBT 입자표면의 에스테르기와 NaOH의 농도에 비례한다. 에스테르기의 농도는 PBT 입자의 표면에 비례하므로 PBT 해중합속도는

$$r_{PBT} = k_s C_{Ab} S \tag{7}$$

여기서 k_s 는 단위면적당 속도상수, S는 PBT입자가 반응에 참여하는 실제 표면적, C_{Ab} 는 NaOH

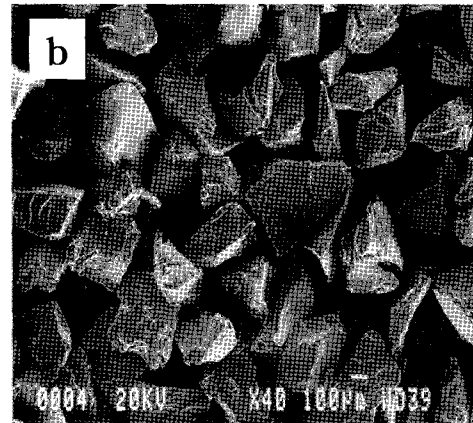
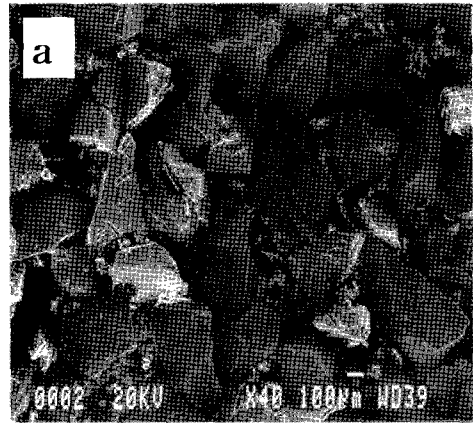


Figure 4. SEM photographs of PBT particle reacted for 1hr; particle size : 410 μ m; NaOH concentration : 6M; reaction temperature : 110°C; (a) : Before NaOH and DST removal; (b) : After NaOH and DST removal.

의 벌크농도이다.

PBT의 몰밀도를 ρ_{PBT} [mol/m^3], 입자의 반경이 r 일 때 PBT의 해중합속도는

$$-r_{PBT} = \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{PBT} \right) \tag{8}$$

초기와 임의의 시점에서 PBT 입자의 크기가 각각 R, r일 때 해중합도는

$$X_{PBT} = 1 - \left(\frac{r}{R} \right)^3 \tag{9}$$

미반응한 PBT 입자의 구형으로 취급한 입자의 표면은

$$S = 4\pi r^2 \tag{10}$$

식 (8), (9), (10)을 (7)식에 대입하면

$$-\frac{d(1-X_{PBT})}{dt} = \frac{3k_s C_{Ab}}{R\rho_{PBT}} (1-X_{PBT})^{\frac{2}{3}} \tag{11}$$

적분하면

$$1-(1-X_{PBT})^{\frac{1}{3}} = Kt \tag{12}$$

여기서 겉보기속도상수 $K = \frac{k_s C_{Ab}}{R\rho_{PBT}}$ 이다.

반응온도 110°C에서 85.1, 105, 220 410 μm의 PBT 입자들을 6M의 NaOH 용액에서 ~6 과 14시간 동안 반응을 시키고, 증류수로 미반응 PBT의 입자 표면에 부착한 NaOH와 DST를 제거하고 10°C에서 3일동안 진공건조한 후 측정된 PBT 입자의 크기는 Table 1과 같다. Table 1을 이용하여 (9)식에서 해중합도를 구한 다음 그 해중합도를 (12)식에 적용하면 Figure 6과 같다. Figure 6에서 본바와 같이 원점에서부터 비교적 선형성을 잘 유지하므로 이 가수분해반응은 전역반응 모델 과 생성물이 형성된 수축형미반응핵모델을 따르지 않고, DST가 물에 녹기 때문에 생성물층이 없는 수축형미반응핵 모델(shrinking unreacted core model without product layer)¹⁸⁻²⁰으로 표현 할 수 있다. Figure 6에서 구한 겉보기속도상수 값들은 Table 2와 같으며, 입자의 크기가 작을수록 겉보기속도상수의 값들은 증가하였다.

입자크기에 대한 겉보기속도상수(K)를 Figure 7에 나타내었다. $\frac{1}{R}$ 에 대해 K는 비교적 선형성은 잘 유지되나 약간의 편차가 발생하였다. 이것은 다양한 입자분포로 유발된 것으로 생각된다.

6. 속도상수의 온도의존성

6M NaOH에서 반응온도(80~110°C)에 대한 입자의 크기가 410 μm 인 PBT의 해중합속도의 영향을 조사하기 위하여 각 반응온도 와 시간에 대응한 입자의 크기를 측정하고, (9)식에서 전환율을 구한

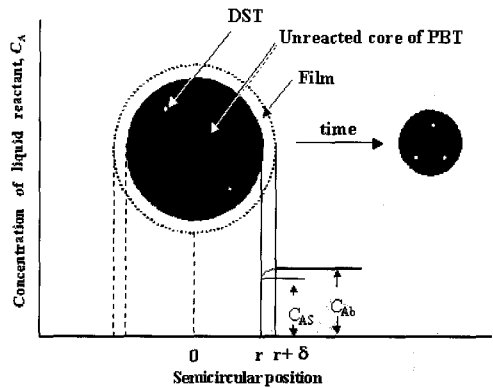


Figure 5. Shrinking unreacted core model of PBT decreased with time

Table 1. Average Particle Size of Unreacted PBT at 110°C. (unit : μm)

Time(h) / Mesh no.	0	1	2	4	6	8	10	12	14
-70/	85.1	74.0	59.6	34.0	11.0	-	-	-	-
-60/+70	105	93.4	77.6	48.3	25.2	-	-	-	-
-50/+60	220	207.1	189.5	158.6	123.4	96.9	70.5	30.8	-
-30/+40	410	393.6	377.2	340.3	319.8	278.8	237.8	213.2	176.3

Table 2. Apparent Rate Constants on Particle Size.

Particle size(μm)	85.1	105	220	410
K value(hr ⁻¹)	0.15	0.13	0.07	0.04

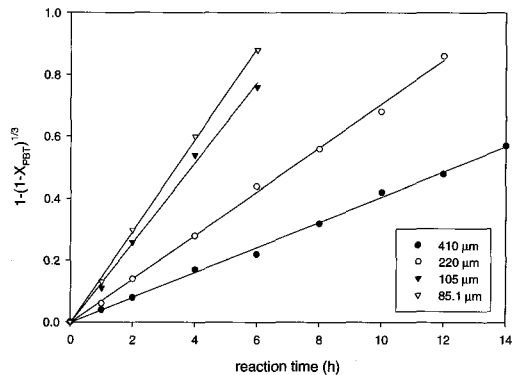


Figure 6. Effect of PBT particle size on the rate of reaction in 6M NaOH at 110°C

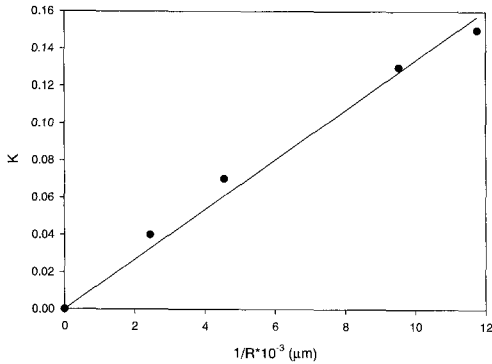


Figure 7. Effect of PBT particle size on the apparent rate constant

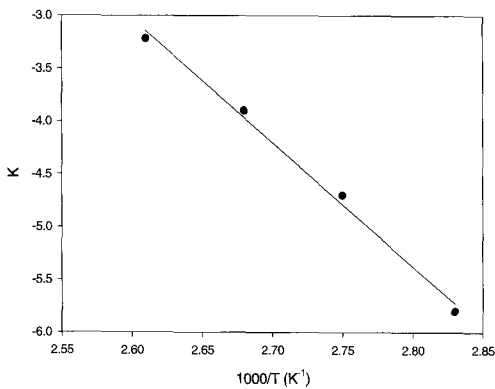


Figure 8. Arrhenius plot on the apparent rate constant.

후 식 (12)으로 구한 겉보기속도상수 K를 Figure 8에 나타내었다.

Arrhenius식($K = K_0 e^{-E_a/RT}$)을 이용하여 구한 겉보기활성화에너지는 약 98.1 KJ/mol이었으며, 페 PET(fiber grade)의 얇은 조각(flake)을 10% NaOH로 가수분해한 경우의 겉보기활성화에너지보다 약 35.2 KJ/mol¹¹ 만큼 더 컸다.

알카리에 의한 PET 와 PBT의 해중합은 그 수지의 결정화 및 비결정화 부분과 같은 물리적인 상태 보다는 화학적 구조에 의존한다. 에스터기 주변에 위치한 메틸렌기는 알카리 가수분해에 대하여 에스터기를 안정화 시킨다. PBT는 PET보다 메틸렌기가 2개 더 많아서 메틸렌기의 수의 증가로 인하여 에스터기들이 멀리 떨어져 있기 때문에 에스터기들 사이에 상호작용이 작으므로 PET의 메틸렌

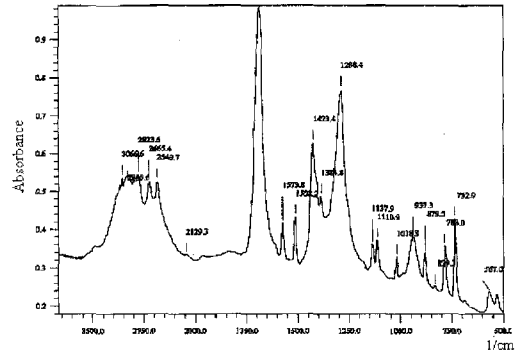


Figure 9. FT-IR spectrum of the TPA obtained from the disodium terephthalate treated by hydrochloric acid

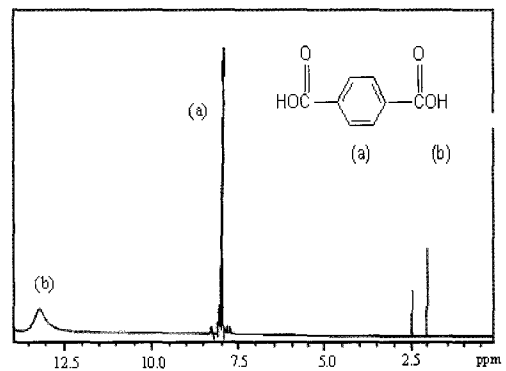


Figure 10. ¹H-NMR spectrum of the TPA obtained from the disodium terephthalate treated by hydrochloric acid

체인(methylene chain) 보다는 PBT의 메틸렌 체인이 더 이완되어 있다. 이 이완상태가 가수분해반응에 대한 입체장해를 일으키기 때문에²³ PBT가 PET보다 소수성이 더 커서 PET 보다 PBT가 활성화에너지가 크고, 해중합속도가 느린 것으로 생각된다.

7. 회수된 TPA의 확인 및 회수율

DST를 염산으로 처리하여 회수한 TPA의 FT-IR 스펙트럼은 Figure 9과 같다. 1699 cm⁻¹에서 C=O, 1288.4 cm⁻¹에서 C-O, 2500~3000 cm⁻¹에서 -OH의 특성피크로부터 TPA의 카르복실기의 특성을 확인할 수 있었으며, Figure 10의 ¹H-NMR 스펙트럼에서 2.0과 2.5 ppm의 피크는 용매인 디메틸설폭사이드(dimethylsulphoxide, DMSO)의 특성피크, 7.75와 8.3 ppm은 spinning side 밴드, 8.03 ppm은 페닐기

의 프로톤(proton) 피크, 13.1 ppm은 카르복실기의 프로톤 피크를 확인할 수 있다. 만약 회수된 TPA가 올리고머 상태로 존재한다면 메틸렌기의 프로톤이 NMR 스펙트럼에 나타나야 하는데 이러한 피크가 전혀 나타나지 않음으로 보아 비교적 순도가 높은 TPA가 회수되었음을 확인하였다.

회수된 테레프탈산의 순도는 산가를 측정하므로서 그 기준을 삼았다. 회수된 테레프탈산의 산가를 측정하기 위하여 피리딘/물에 대한 산가를 보정하고 TPA 150 mg을 취하여 피리딘 5 ml와 증류수 5 ml인 혼합용매에 녹인 후 0.5M KOH로 측정할 결과 순도가 98%인 시판용 TPA(Aldrich)의 산가는 551.9 mg/g, 가수분해에 의해 얻은 TPA의 산가는 540.6 mg/g이었다. 따라서 시판용 TPA의 산가와 비교할 때 순도가 약 96% 정도의 TPA임을 확인할 있었으며, 회수율(가수분해에 의해 얻은 TPA 질량/초기 PBT질량)은 반응조건 과 반응시간에 의존하지만, 85.1, 105 μ m의 PBT 입자를 반응온도 110°C, 6M NaOH로 약 6시간 동안 반응시켰을 때 약 95%에 달했다.

III. 결 론

온화한 조건하에서 폐 PBT의 화학적 리사이클에 관한 연구로서 폐 PBT의 비누화반응에 의하여 TPA를 회수하는데 있어서 다음의 결론을 얻었다.

1. PBT의 해중합에 KOH 보다는 NaOH가 더 효과적이었으며, NaOH의 6M이 비교적 적절한 농도이었다.
2. 입자의 크기가 작고, 반응온도가 증가할수록, PBT의 해중합속도는 증가하였다.
3. PBT의 비누화반응은 표면반응이 유효하고, 그 해중합속도는 생성물층이 없는 수축형미반응핵모델로 나타낼 수 있으며, 활성화에너지는 약 98.1 KJ/mol이었다.
4. 비누화반응을 통하여 PBT으로부터 TPA의 회수율은 반응조건에 의존하지만 85.1과 105 μ m의 입자에 대해서는 약 6시간 동안에 순도가 약 96%인 TPA를 약 95%정도 회수할 수 있었다. 그러나 해중합속도를 보다 증가 시키기 위해서는 고온·고

압에서 반응을 진행시켜야 한다

감사의 글

본 연구는 1999년 조선대학교 학술연구비에 의하여 연구되었습니다.

참고 문헌

1. 세계기술뉴스브리프, 제167호(92-83), 산업기술정보원, 서울, 1992.
2. 김혜태외 3명, "혼합 폐플라스틱 발생실태 및 재활용기술 현황에 관한조사 연구", 한국자원재생공사, 서울, 1996.
3. 김완영, 이대수, "플라스틱의 화학적 재활용", *Polymer Sci. & Tech.*, **6**(1), 16 (1995)
4. H. S. Ostrowski, U.S. Patent 3884850 (1975)
5. U.R. Vaidya and V.M. Nadkarni, "Polyester polyols from glycolized PET waste", *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1179 (1989)
6. J. Y. Chen, C. F. Ou, and Y. C. Hu, "Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) resin under pressure", *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**(6), 150 (1991)
7. R. Lotz, U.S. Patent 3321510 (1967)
8. G. M. Stevenson, U.S. Patent 3501420 (1970)
9. Toshiaki Yoshioka, et.al, "Kinetics of hydrolysis of PET powder in nitric acid by a modified shrinking-core model", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 336 (1998)
10. J. R. Campanell, M. R. Kamal, D. G. Cooper, "A kinetic study of the hydrolytic degradation polyethylene terephthalate at high temperatures", *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 443 (1993)
11. C. G. Kim, H. Kang, O. S. Yoon, "Depolymerization of waste PET by the saponification and recycling(II)", *J. Korean Solid Wastes Engineering Society*, **4**(11), 588 (1994)
12. Chih Yu Kao, Ben Zu Wan, Wu Hsun Cheng, "Kinetics of hydrolytic depolymerization of melt poly(ethylene terephthalate)", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1228 (1998)
13. 오상열, "PET/PBT의 특성과 기술개발 동향", *Polymer Sci. & Tech.*, **3**(2), 96 (1992)

14. A. Klingsberg, R. M. Piccininn, A. Savatore, and T. Baldwin, "Encyclopedia of polymer science and engineering" ed. by A. Klingsberg, R. M. Piccininn, A. Savatore, and T. Baldwin, 2nd ed., 12, p. 226, Wiley-Interscience, 1988.
15. C. G. Kim, S. M. Lee, O. S. Yoon, "Depolymerization and recycling of waste PET by the saponification(I)", *Korean Solid Wastes Engineering Society*, **3**(10), 415 (1993)
16. Daniel Paszun, Tadeusz Szychaj, "Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate)", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1373 (1997)
17. Y. H. Kim, H. M. Lee, J. C. Kim, "Alkaline hydrolysis behavior of poly(trimethylene terephthalate) fiber", *Journal of the Korean Fiber Society*, **2**(37), 118 (2000)
18. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", ed by O. Levenspiel, 2nd ed, p 357, John Wiley & Sons. Inc, Canada, 1962.
19. S. D. Seul, "Chemical Reaction Engineering", ed. by S. D. Seul, p. 299~324, Daeyoung, Seoul, 1997.
20. H. S. Fogler, "Elements of Chemical Reaction Engineering", ed. by H. S. Fogler, 3rd ed, p. 702~706, 777, Prentice Hall International Inc, New Jersey, 1999.
21. T. O. Ahn, D. N. Lee, Y. M. Park, S. W. Lee, and H. M. Jeong, "Physical Polymer Science" ed by T. O. Ahn, D. N. Lee, Y. M. Park, S. W. Lee, and H. M. Jeong, p. 128~ 233, Daekwangmunhwasa, Seoul, 1989.
22. G. W. Castellan, "Physical Chemistry", ed. by G. W. Castellan, 2nd ed, p.70, Addison-Wesley Publishing Company, Canada, 1991.
23. S. R. Shukla, Manish R. Mathur, "Action of alkali on polybutyleneterephthalate and polyethylene terephthalate polyesters", *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1097 (2000)