

초임계 THF상에서 SBR 분해시 생성물의 성분과 미세구조 관측

김형진 · 정수경 · 홍인권*

김포대학 환경토목과, *단국대학교 화학공학과

Molecular Spectroscopy and Products Identification in Supercritical Phase THF Degradation of SBR

Hyung Jin Kim, Soo Kyung Jung and In Kwon Hong*

Dept. of Environmental & Civil Engineering, Kimpo College,
Wolgot-myun Ponae-ri San 14-1, Kimpo, Kyunggi-do, 415-870, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Dankook University,
Youngsan-gu Hannam-dong San 8, Seoul 140-714, Korea

The disposal of automotive tires is an increasing environmental and economic problem but few methods have been proposed to tackle the problematic wastes in a systematic and efficient way. Therefore, there is a demand for new recycling systems for automotive tires. So, raw material of tire i.e., styrene-butadiene rubber(SBR) were degraded using supercritical phase THF. The molecular weight was decreased with reaction time, temperature, and pressure. And the reaction products were 20 aromatic organic compounds. The major products were butanal, 2-propenol, 4-ethenyl cyclohexene, pentyl benzene etc. The molecular structure was altered to new mode in the spectroscopy.

1. 서 론

우리 나라에서 배출되고 있는 폐기물 중 폐타이어는 연간 약 1,700만 개(1997년도)이며, 중량으로 환산하면 약 21만톤으로서 이 중 일부는 재생 타이어, 재생고무, 분말고무 등으로 재활용되고 있으나, 그 양은 소량으로서 잔여 폐타이어는 방치되어 심각한 환경문제로 대두되고 있다.¹ 현재 환경부에서 폐타이어를 매립하는 것에 대해 강력히 규제를 하고 있는 실정이고, 직접 매립을 하는 경우 토양 내에서 분해가 되지 않기 때문에 2차 환경오염 문제를 야기하게 된다. 또한 국내에서 소규모 처리방식으로 보급되어 있는 건류소각 방식은 건류가스 중에 타르(tar), 응축성 가스 등이 다량 포함되므로 저장 수송이 어려워 대규모 처리 방식으로는 적용이 어렵고 건류가스 중에 다이옥신에 대한 규제 기준에 맞추어 시설을 갖추어야 하므로 이에 따른 시설 투자를 요한다. 그리고 재활용을 통한 재생제

품은 가공비가 많이 들고 소비자의 신뢰가 낮기 때문에 경제적인 가치가 낮게 평가된다.^{2,3} 근래에는 열분해를 통해 오일이나 가스를 생성시켜 연료로 사용하고, 분해 잔류물을 활성탄이나 카본 블랙 등으로 재사용하는 열분해법이 많이 연구되어 왔다.^{4,5} 하지만 이 또한 석유와의 가격 경쟁면에서 뒤쳐지고, 열분해 공정에서 발생하는 코킹(coking) 현상으로 효율이 저하되고, 생성오일을 정제해야 하는 부담이 따른다. 그리고 시멘트 킬른에서 폐타이어 처리를 하게 되는 경우에는 비교적 연소가 쉽고 유황산화물에 의한 공해문제가 발생하지 않는 장점이 있으나 연소실험 결과 파소에 의한 크링커 색깔의 변화와 예열기와 사이클론에 코팅현상이 발생하는 등 국내 시멘트 원료의 특성상 문제점이 발생한다고 보고된 바 있다.⁶

최근에는 초임계유체를 이용한 열분해 공정들이 소개되고 있는데 이는 일반 열분해의 비활성 분위기를 높은 에너지 수준의 초임계유체로 대신한 것

으로 초임계유체는 점도특성이 기체와 유사하고 또한 액체와 같은 밀도 특성을 갖게 되는데,⁷⁻⁹ 이러한 특징을 이용하여 여러 연구자들이 고분자 물질 등을 분해한 바가 있다. 이와 같이 초임계유체를 반응매체로 사용하여 고분자물질을 분해할 경우 일반 열분해공정에 비해 반응온도를 낮출 수 있으며 분해효과가 높고 생성오일의 양이 열분해공정에 비해 훨씬 많으며, 반응온도를 낮춤으로써 탄화가스 기체나 char의 생성을 최소화할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

Table 1에서 보는 바와 같이 타이어 제조시 사용된 원료로는 SBR이 60.50% 카본 블랙이 31.17%로써 이 두 성분이 주원료임을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 타이어의 주원료인 SBR을 초임계유체를 이용하여 분해하고 조업변수에 따른 분해능을 분해물의 물성에 따라 평가하고, 복잡한 분해 생성물의 성분들을 그룹별로 인식하였으며 분광학적으로 구조변화를 확인하여 분해특성을 평가하였다.

2. 실험

분해시료로 사용된 SBR은 금호석유화학의 제품 중에서 SBR 1502를 사용하였는데 이는 styrene을 23.5% 함유하고 있으며, 안료 없이 낮은 온도에서 중합된 것이다. 또한 SBR은 실험에 사용되기 전에 70℃로 유지된 오븐에서 일주일 이상 보관하여 수분에 의한 영향을 배제한 후 사용하였다. GPC 분석 결과 SBR의 수평균 분자량은 1,027,883이었고, 무게평균 분자량은 1,229,721로 나타났다.

Fig. 1에 초임계유체를 이용한 열분해 실험장치를 나타내었다. 본 연구에서는 반응기의 부피가 300 ml이고 6000 psi까지 견디는 Autoclave사의 고압 반응기를 사용하였고, 반응기 내의 압력을 설정하고 유지하기 위해 Milton-Roy사의 정량펌프를 사용하였다. 또한 반응기 내의 온도 조절을 위해 Autoclave사의 온도 조절장치를 이용하여 설정 온도 $\pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지시켰다.

일정한 크기로 잘라낸 시료 10 g을 반응기 내에 넣은 후 원하는 압력에 도달할 때까지 액체 정량펌프를 이용해 반응기에 용매를 유입시킨다. 이 후

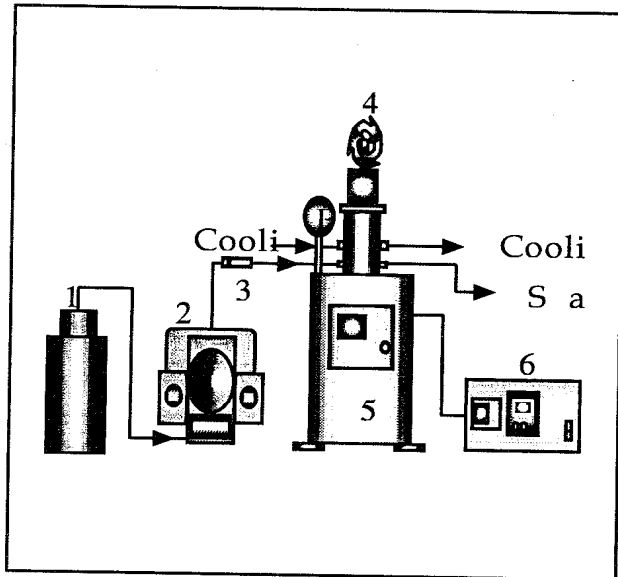
Table 1. Composition of tire.

Elemental Composition [%]	
C	85.0
H	8.0
N	0.2
S	1.6
Ash	5.2
Total	100.0
Proximate Analysis [%]	
Volatile	65.20
Fixed Carbon	33.22
Ash	1.57
Moisture	0.74
Total	100.0
Formulation [%]	
SBR	60.50
Carbon Black	31.17
Extender Oil	2.10
Zinc Oxide	1.10
Stearic Acid	0.88
Antioxidant	2.07
Sulfur	1.60
Accelerator	0.58
Total	100.00

압력을 일정하게 유지시키며 설정 온도까지 승온시킨다. 초임계 THF에 SBR의 분해 시 압력과 온도의 영향을 관찰하기 위해 공정 압력을 2000 psi에서 4000 psi까지 1000 psi씩 증가시키며 실험하였으며, 공정 온도는 280, 300, 320℃에서 각각 실험을 수행하였다. 반응 온도와 압력을 정확하게 설정하고 공정의 안전성을 유지하기 위하여 반응기 내의 압력은 액체 정량펌프를 작동시켜 압력을 증가시키며 설정 압력으로 유지하였으며, 반응기로부터의 역류를 방지하기 위하여 check valve를 설치하였다. 이후 반응기의 온도를 승온시키면서 반응 온도와 압력을 유지하였으며 반응시간은 총 5시간을 주었다. 반응기 내의 교반기는 200 rpm으로 작동시켜 용액을 교반하였으며, 반응이 끝난 후 실온으로 냉각시켜 추출물과 잔류물을 수집하였다. 또한 반응시간에 대한 시료의 변화를 관찰하기 위하여 5시간의 반응 중 매 1시간 마다 시료를 채취하였다.

액체 생성물의 분자량의 변화로부터 분해 정도를 관찰하기 위하여 GPC (Waters 410, Waters Co.)를 사용하여 분석하였는데 이동상으로 tetrahydrofuran

(HPLC grade, Duksan Chemicals Co.)을 사용하였고, 컬럼(Waters Styragel HR3, HR4, HR5E, HR1, Waters Co.) 4 개를 직렬로 연결하여 분자량의 변화와 분자량 분포를 관찰하였다. 또한 FT-IR (Shimadzu 8501, Shimadzu Co.)을 이용하여 각 생성물들의 미세구조의 변화를 관찰하였으며, 액상 생성물의 조성을 GC-MSD(HP 5890 series II-HP 5972 series, Hewlett Packard Co.)를 이용하여 분석하였는데, 50°C에서 300°C까지 5°C/min으로 승온하면서 분석하였으며, 검출기의 온도는 280°C로 유지하였다. 시료의 주입량은 2 μ l 로 하였으며, 컬럼은 길이 30 m, 내경 0.25 mm인 HP-5MS 컬럼을 사용하였다. 이동상으로 헬륨을 사용하였으며 column head pressure는 15 psi, split ratio는 100 : 1로 하였다.



1. Solvent reservoir 2. Liquid pump
3. Check valve 4. Stirrer
5. High pressure reactor 6. PID temperature controller

Fig. 1. The schematic diagram of the experimental apparatus for supercritical fluid pyrolysis.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분자량 변화

Fig. 2는 설정된 온도와 압력에서 초임계 유체상

의 THF를 이용하여 SBR의 분해시 시간에 따른 수평균 분자량의 변화를 도시한 것으로서 온도와 압력에 따른 분해 정도를 정량적으로 파악할 수 있다. 일반적으로 온도에 의한 에너지 효과가 압력에 의한 효과보다 상당히 높은 것으로 평가되는데 그런 이유로 동일한 압력의 조건에서 온도가 증가할 때 분자량의 감소 정도는 3000 psi의 경우를 고려해 보면 60분에서 대략 330,000에서 76,000까지 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 온도가 300°C로 고정되면 압력이 변화할 때 60분에서 약 184,000에서 158,000으로 감소의 정도가 약함을 알 수 있다. 그림에서 알 수 있듯이 반응시간이 증가함에 따라 분자량은 감소되며 같은 압력에 대해서는 온도가 증가할수록 분자량은 작게 나타났다. 초임계유체 공정에 의한 SBR의 분해는 SBR이 용매 속에 용해되어 팽윤(swelling)된 후 고분자 사슬이 절단되면서 저분자량을 갖는 고분자 단위로 분해되는 것으로 사료된다.

Fig. 3은 초임계 THF에 의한 SBR의 분산도를 나타내었는데 대략적으로 반응시간이 증가함에 따라 분산도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 분해 전 시료의 분산도가 1.2인 것을 고려하면 분해 반응시 무질서한 사슬의 절단(random scission)보다는 측쇄 절단(side chain scission)이 지배적으로 나타나기 때문인 것으로 생각된다.

분자량 분포의 변화는 초기 고분자의 분자량과 분해조건에 의해서 결정되며 GPC 분석에 의한 분자량 분포의 변화로부터 고분자의 분해정도를 계산할 수 있다. 고분자의 분해(scission) 정도는 초기 분자수에 대한 분해된 분자의 수로써 정의되는 degradation index(DI)로 나타내며, 다음 식과 같이 표현할 수 있다.¹⁰

$$DI = \left[\frac{M_n(0)}{M_n(t)} \right] - 1 \quad (1)$$

여기서 $M_n(0)$ 는 분해되기 전의 고분자의 수평균 분자량이며, $M_n(t)$ 는 t 시간 동안 분해된 고분자의 수평균 분자량이다.

SBR의 분해 정도를 알아보기 위해 식 (1)을 이용하여 DI를 계산하였다. Fig. 4는 초임계 THF를 이용한 SBR의 분해시 각 공정 조건에서 반응시간

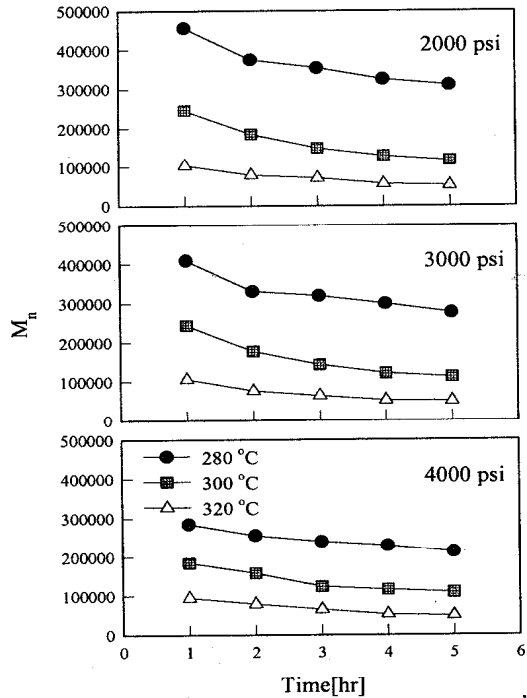


Fig. 2. The number average molecular weight of pyrolytic oil in SBR-supercritical THF reaction.

에 따른 DI를 나타낸 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응시간이 증가할수록 DI는 증가하였으며, 동일한 압력에서 온도가 증가할수록 DI는 증가하였다.

3.2. 분해 생성물의 성분 인식

Fig. 5는 초임계 THF를 이용하여 반응 온도가 320°C이고 반응 압력이 3000 psi일 때 SBR의 분해 시 생성된 액상 생성물에 대한 GC-MSD 분석결과를 total ion chromatogram으로 나타낸 것이다. Table 2에 나타난 것처럼 공정 조건에 따라 조성의 차이는 있지만 대략적으로 20여 가지의 유기화합물이 생성되는 것으로 나타났으며 대부분 방향족 화합물이 많이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 탄화수소 고분자 물질의 열분해는 분해 반응(1차 반응)과 합성 반응(2차 반응)으로 구분될 수 있다. 모든 분해 반응은 균열과 탈수소화 반응으로 설명될 수 있다. 균열 반응에서는 paraffin은 paraffin과 olefin으로 분해되며, 탈수소화 반응에서는 수소가

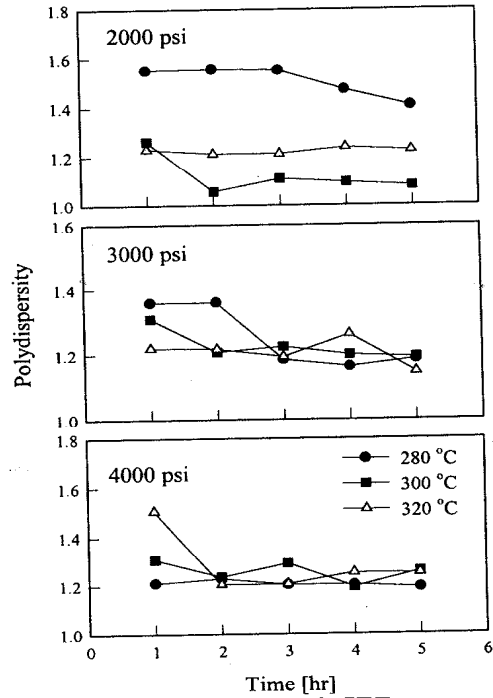


Fig. 3. The polydispersity of SBR-supercritical THF products.

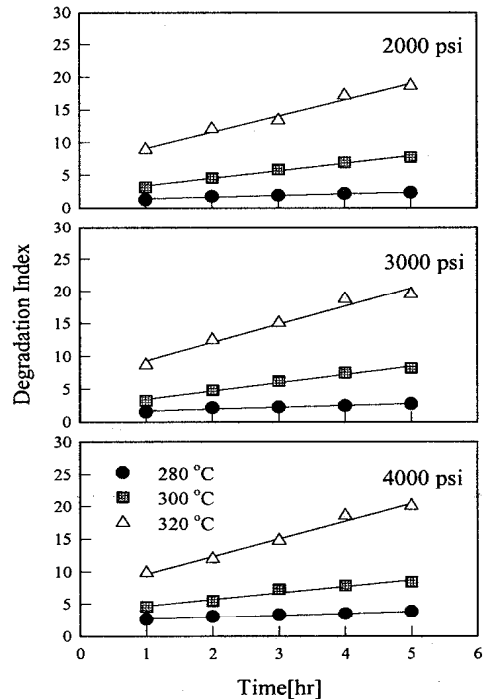


Fig. 4. Degradation index of SBR in supercritical THF.

탈리되어 paraffin 본래의 사슬 길이의 변화 없이 이중결합을 형성하게 된다. C-C와 C-H결합의 열

적 균열은 균일 분해에 의해 자유 라디칼을 형성하거나 비균일 분해에 의해 이온을 형성한다. 균일 분해는 비균일 분해에 비해 에너지준위 측면에서 더 잘 일어날 수 있는데 그 이유는 비균일 분해의 경우 결합을 파괴하는 데 소요되는 에너지가 균일 분해보다 3배 정도 더 필요하기 때문이다. Emanuel 등¹¹은 액상과 초임계유체 상에서 n-butane의 산화에 관하여 연구하였는데 액상반응의 경우 주생성물이 acetic acid와 methyl ethyl ketone인 반면 초임계유체 상에서는 formaldehyde, acetaldehyde, methyl-, ethyl-, propyl alcohol 및 formic acid로서 생성물의 조성이 다르게 나타난다고 보고한 바 있다. 이러한 차이점은 두 반응조건에서 형성되는 라디칼이 다르기 때문이며 초임계유체 상에서 butane으로부터 유도된 자유 라디칼이 methyl 라디칼로 분해될 확률이 높기 때문인 것으로 밝힌 바 있다.

Fig. 6은 초임계 THF를 이용하여 SBR을 분해하였을 때 생성된 액상 생성물을 탄소수에 따라 분율을 표시한 그림이다. 탄소수가 4에서 13까지의 분포를 보이고 있으며, 탄소수가 8인 탄화수소가 1.74로 가장 많이 생성됨을 알 수 있다.

3.3. 미세구조 변화

액상 생성물의 미세구조의 변화를 관찰하기 위하여 FT-IR로 분광학적 특성을 분석하였다. 전반적으로 각 실험변수에 따른 액상 생성물의 미세구조 특성은 비슷한 경향을 나타내었으며, Fig. 7에 초임계유체 공정에 의한 SBR 분해생성물의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 (a)는 분해 전 SBR의 스펙트럼이고 (b)는 초임계 THF를 이용한 SBR 분해생성물의 스펙트럼이다. (a)를 보면 $3000\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 과 $1425\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 에서 styrene의 봉우리가 나타나며 970 cm^{-1} 부근에서의 butadiene 봉우리를 확인할 수 있다.

$3000\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 에서 =C-H의 신축진동에 의한 봉우리를 발견할 수 있는데 이로부터 방향족이 존재함을 확인할 수 있다. $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-H

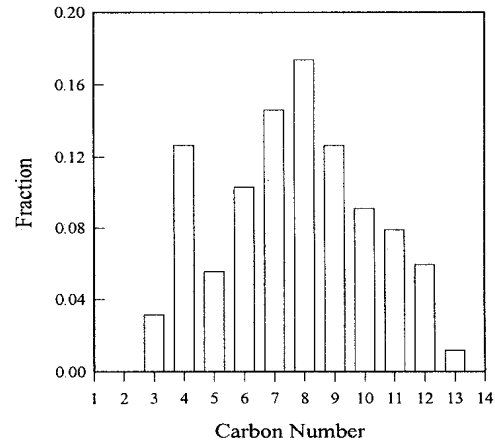


Fig. 6. Carbon number distribution for SBR-supercritical THF products.

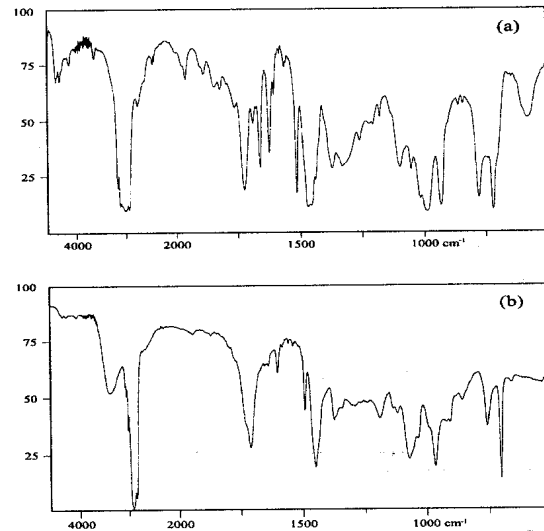


Fig. 7. FT-IR spectra of SBR before the reaction(a) and pyrolytic oil of SBR-supercritical THF(b).

의 신축진동에 의한 봉우리와 $1350\sim 1475\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-H의 변형 진동에 의한 봉우리를 발견할 수 있는데 이로부터 alkane이 존재함을 확인할 수 있다. 또한 $1650\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ 에서 C=O의 신축진동에 의한 봉우리로부터 ketone이나 aldehyde가 존재함을 확인할 수 있으며, $1575\sim 1675\text{ cm}^{-1}$ 와 $875\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 에서의 봉우리는 C=C의 신축진동에 의해 나타나는데 이로부터 alkene이 존재함을 확인할 수 있다. $675\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 와 $1575\sim 1625\text{ cm}^{-1}$ 의 봉우리는 alkane, alkene, 단일 또는 다환 방향족이 존재함을 의미한다. 다시 요약하면 $3000\sim 3100\text{ cm}^{-1}$, $1575\sim 1675\text{ cm}^{-1}$, $675\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 의 봉우리는 방향족

의 존재를 의미하며, $1625\sim 1175\text{ cm}^{-1}$, $875\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 의 봉우리는 alkene을 $1350\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 의 봉우리는 alkane이 존재함을 의미한다.

4. 결론

초임계 THF를 이용한 SBR의 분해에서 액상 생성물의 분자량의 변화는 반응시간 증가에 따라 분자량은 감소하며, 같은 압력에 대해서는 온도가 증가할수록 분자량은 작게 나타났다. 초임계유체 공정에서 SBR의 분해는 용매 속에 용해되어 팽윤된 후 고분자 사슬이 절단되면서 저분자량을 갖는 고분자 단위로 분해되는 것으로 생각된다. 초임계 THF를 이용한 SBR의 분해에서 생성된 액상 생성물을 GC-MSD와 FT-IR로 분석한 결과 공정조건에 따라 차이가 있기는 하지만 대략적으로 20여 가지의 유기화합물이 생성되는 것으로 나타났으며 분광학적으로도 대부분 방향족 화합물이 많이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 SBR을 주 원료로 하는 타이어의 초임계유체를 이용한 분해에서 SBR과 유사한 경향을 가질 것으로 예측된다.

참 고 문 헌

1. 환경부, 1998, 환경백서.
2. 김영성, 선도원, 이영우, 손재익, 1993, 고분자 폐기물의 열분해 처리, 화학공학과 기술, 11(4), 238-248.
3. 페타이어의 재활용, 1995, 월간 폐기물, 5, 57-75.
4. A. A. Merchant and M. A. Petrich, 1993, *Pyrolysis of scrap tires and conversion of chars to activated carbon*, AICHE., 39(8), 1370-1376.
5. Y. Dote, T. Hayashi, A. Suzuki and T. Ogi, 1990, *Fuel*, 69, 1505.
6. C. Y. Cha and H. Plancher, 1993, *Recycling Scrap Tires and Waste Oils*, Proceedings of 5th International Energy Conference(ENERGEX '93), KIER and IEF, Oct. 18-22.
7. F. V. Bright and M. E. McNally, 1992, *Supercritical Fluid Technology*, ACS, Washington DC.
8. M. A. McHugh and V. J. Krukoni, 1994, *Supercritical Fluid Extraction*, Butterworth-Heinemann.
9. E. Kiran, and J. M. H. L. Sengers, 1994, *Supercritical Fluids: Fundamentals and Application*, Kluwer Academic Publishers, London.
10. P. A. R. Glynn, 1973, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A7(8), 1695.
11. N. M. Emanuel, 1985, *The Oxidation of Hydrocarbons in the Liquid Phase*, McMillan, NY.