

폴리카보네이트의 글리콜첨가분해 / 메탄올첨가분해 복합 해중합

김동필, 김보경, 조영민, 김범식[†], 한명완*

충남대학교 공과대학 화학공학과
305-764 대전광역시유성구 궁동 220번지

[†]한국화학연구원
305-600 대전광역시유성구 장동 100번지

(2007년 11월 16일 접수 2007년 12월 8일 채택)

Depolymerization of Polycarbonate Using Glycolysis/Methanolysis Hybrid Process

D. P. Kim, B. K. Kim, Y. M. Cho, B. S. Kim[†], and M. Han*

Dept. of Chemical and Biological Engineering, Chungnam National University,
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

[†]New Chemical Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

(Received for review November 16, 2007; Revision accepted December 8, 2007)

요 약

폴리카보네이트(PC)의 해중합 방법에는 여러 가지방법이 보고되어 있으나, 기존의 해중합 방법에는 페놀, 톨루엔, 다이옥신 등의 독성물질 사용으로 인한 환경적인 안전문제, 알칼리의 사용으로 인한 2차 분리 문제 등이 있다. 따라서 본 연구에서는 독성물질 및 촉매를 사용하지 않고 에틸렌글리콜(EG)과 메탄올(MeOH)을 사용한 글리콜첨가분해(glycolysis)/메탄올첨가분해(methanolysis) 혼성공정에 의하여 폐PC로부터 비스페놀 A (BPA)를 회수하였다. 글리콜첨가분해는 반응온도 473.15K에서 180 분에 반응평형에 도달하였고, PC의 용해과정이 이 반응의 율속단계로 나타났다. 글리콜첨가분해 이후 메탄올첨가분해를 시행 함으로써 BPA 수율을 높일수 있었으며, MeOH/PC 몰비 1에서 BPA수율은 최대점을 가지고, 반응 온도가 증가할수록 수율이 증가하였다.

주제어 : 폴리카보네이트, 해중합, 비스페놀 A, 글리콜첨가분해, 메탄올첨가분해

Abstract—Several studies regarding depolymerization of polycarbonate waste to get the essential monomer, bisphenol A, have been reported in recent years. However, those methods have some environmental safety problems of using highly toxic organic solvents as well as product separation problem due to the use of alkali catalyst. In this study, we proposed the combination of glycolysis and methanolysis to depolymerize the polycarbonate waste. Glycolysis reaction reached at the reaction equilibrium after about 180 min at 473.15K and dissolution of the polycarbonate was found to be a rate controlling step of the reaction. The yield of BPA was improved with the aid of combination of glycolysis and methanolysis. The methanolysis was carried out at a temperature range of 303.15K ~ 363.15K and MeOH/PC molar ratio 0.5~3. The yield of BPA had a maximum at 1.0 MeOH/PC molar ratio and increased with the reaction temperature.

Key words : Polycarbonate, Depolymerization, Bisphenol A, Glycolysis, Methanolysis

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mwihan@cnu.ac.kr

1. 서 론

폴리카보네이트(PC)는 엔지니어링 플라스틱(EP)중의 하나로 전기 분야, 자동차, 광학 재료 등 여러 분야에 널리 쓰이고 있다. PC의 사용량이 증가 함에 따라 폐기물도 증가 하게 되었고 이에 따라 환경보호와 에너지 재활용의 측면에서 플라스틱 폐기물의 화학적 재활용에 대한 관심이 증대 되었다. PC를 재활용하기 위해 필수 단량체인 비스페놀 A(BPA)로 분해하기 위한 몇 가지 방법들이 보고되어 있다. 유기용매계에서의 분해 방법은 암모니아와 메틸렌클로라이드를 이용한 방법[1]과 알칼리촉매 존재하에 메틸렌클로라이드와 페놀의 혼합용매를 이용한 방법[2,3]들이 보고되어 있고, 또한 메탄올과 톨루엔을 이용한 알칼리촉매 메탄올첨가분해(alkali-catalyzed methanolysis)[4]가 보고되어 있다. 그러나 이 방법들은 독성 유기용매와 알칼리촉매의 사용으로 인한 환경 안전 문제와 2차 분리 문제가 있다. NaCl과 Na₂CO₃를 촉매로 이용한 가수분해 방법은 물에서 PC의 불용성 때문에 높은 온도와 긴 반응시간에도 불구하고 생성물의 수율이 67%에 그쳤다[7]. 또한 메탄올을 이용한 반연속식 공정[8,9]과 에탄올을 이용한 초임계 에탄올방법[10]이 있다. 그러나 이 방법들은 초임계 영역 또는 근임계 영역에서의 반응으로 고압, 고온운전의 문제 등이 있다. 따라서 본 연구에서는 촉매 없이 에틸렌 글리콜과 메탄올을 사용하여 환경 안전문제를 해결하고 좀 더 온화한 조건에서 폴리카보네이트의 단량체인 비스페놀 A를 얻는 방법을 제안하였으며 반응온도, 반응시간, 메탄올 양, 에틸렌글리콜의 양 등주요 변수가 BPA 수율에 미치는 영향에 대하여 알아보았다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

폐 PC 해중합 실험을 위하여 저장매체로 사용되고 있는 compact disk(CD)를 피복을 벗긴 후 5×5 mm 크기로 잘라 CD chip을 원료로 사용하였다. 분석을 위한 표준BPA(99+%)는 Aldrich에서 판매하는 시약을 사용하였고, 반응에 필요한 에틸렌글리콜과 메탄올은 reagent-grade를 정제 없이 사용하였다.

2.2. 실험 장치 및 절차

2.2.1. 글리콜첨가분해

반응기는 Figure 1에 나타난 바와 같이 1/2 인치 스테인레스 판에 밸브를 달아 제작한 회분식반응기를 사용하였다. 반응기에 CD(2.7g) 와 EG(10.8g)을 넣고 가열로에서 반응온도 493.15K에서 글리콜첨가분해 반응을 진행하였다. 정해진 반응시간이 지난 후 반응기를 냉각수에 담가 반응을 종료시킨 후 반응생성물은 증류수에서 결정화시켰다. 완벽한 결정화를 위해 상온에서 20시간 이상 두었고, 결정화된 반응생성물은 여과와 건조를 통해 최종 생성물로 회수되었다. 회수된 최종 생성물은 HPLC와 FTIR 분석을 하였다.

Table 1. Experimental conditions

| | | |
|--------------|------------------------------|-----------------|
| Glycolysis | Reaction time (min) | 180 |
| | Reaction temperature (K) | 493.15 |
| | EG/PC weight ratio (g/g) | 1 ~ 4 |
| Methanolysis | Reaction time (min) | 10 ~ 70 |
| | Reaction temperature (K) | 303.15 ~ 363.15 |
| | MeOH/PC molar ratio(mol/mol) | 0.5 ~ 3 |

2.2.2. 글리콜첨가분해/메탄올첨가분해

글리콜첨가분해/메탄올첨가분해도 Figure 1에 나타난 반응기와 항온수조를 사용하였으며 실험절차는Figure 2에 나타내었다. 먼저 EG와 CD (2.7g)를 일정비율로 반응기에 넣고 가열로에서 글리콜첨가분해를 180 분 동안 온도 493.15K에서 시행하였다. 정해진 반응시간이 지난 후 반응기를 가열로에서 꺼내 냉각수에 담가 반응을 종료시켰다. 다시 반응기에 메탄올을 주입 후 항온수조에서 메탄올첨가분해를 시행하였다. 반응기의 온도는 가열로와 항온수조의 설정온도와 같다고 가정하였다. 메탄올첨가분해 반응 후 반응기를 냉각수에 담가 반응을 종료시키고 반응생성물은 증류수에서 20시간 이상 결정화시켰다. 결정화된 반응생성물은 여과와 건조를 한 후 ZORBAX Eclipse XDB-C18 (4.6×150mm, 5-Micron) column과 Variable Wavelength detector(VWD)를 장착한 Aligent 1100series HPLC와 IRPrestige-2 FTIR로 정성분석을 하였다. VWD의 wavelength는 254nm로 설정하였다. EG/PC 무게비, MeOH/PC

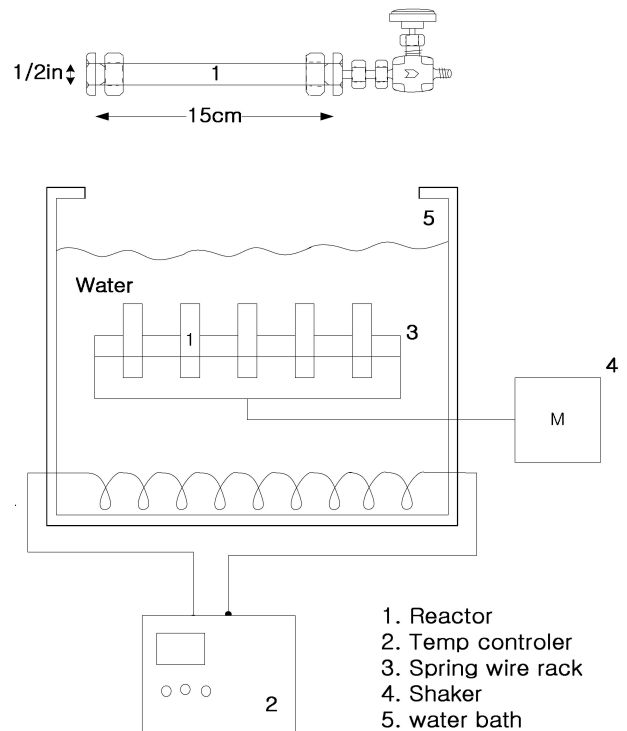


Figure 1. Experimental Apparatus.

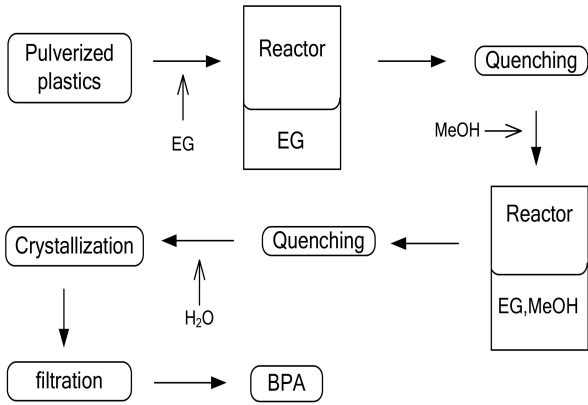


Figure 2. Schematic process for depolymerization of polycarbonate.

몰비, 메탄올첨가분해에서의 반응온도, 반응시간이 BPA 수율에 미치는 영향에 대하여 알아 보았으며, 실험조건은 Table 1에 나타내었다. 결정화하여 얻은 BPA의 무게를 측정하여 식(1)을 이용하여 반응수율을 결정하였다.

$$\text{BPA수율 (wt\%)} = \frac{\text{실제 회수한 BPA양}}{\text{이론적 회수 BPA양}} \times 100 \quad (1)$$

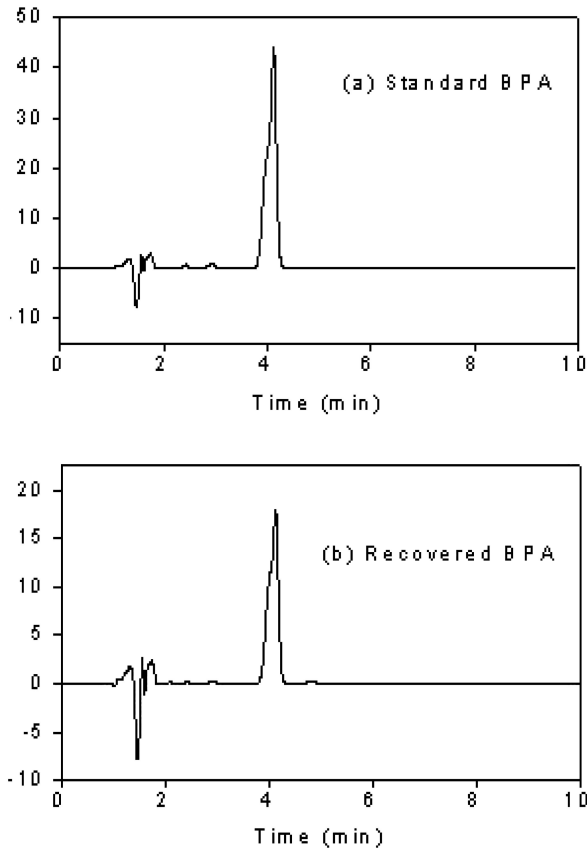


Figure 3. HPLC chromatogram of standard BPA(a) and recovered BPA(b).

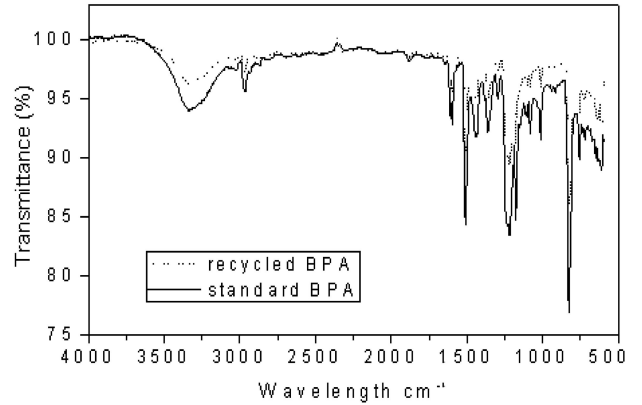


Figure 4. FTIR spectroscopy of standard and recovered BPAs.

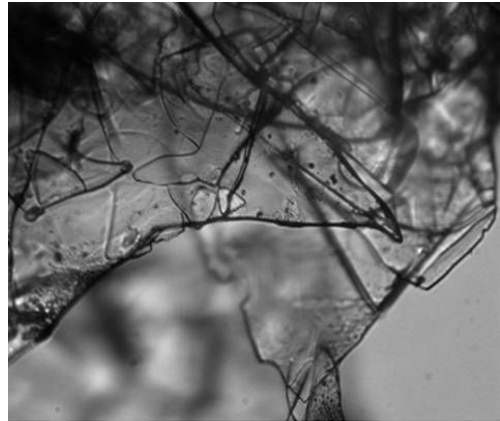


Figure 5. Micrograph of the crystallized BPA.

3. 결과 및 검토

3.1. 반응생성물 분석

결정화와 여과 건조를 통해 회수된 최종 생성물은 HPLC와 FTIR을 이용하여 정성분석을 행하였다. Figure 3은 HPLC chromatogram 으로 표준BPA(99+%)와 회수된 최종 생성물이 같은 시간대에서 peak를 형성하고, 또한 Figure 4에서 FTIR spectrum이 동일하므로 해중합 반응에 의해 회수된 물질은 BPA임을 확인하였다. Figure 5는 형광 현미경으로 찍은 BPA 결정 모습이다.

3.2. 글리콜첨가분해

BPA수율에 대한 글리콜첨가분해의 영향에 대하여 알아보기 위하여 EG/PC 무게비 4, 반응온도 493.15K에서 반응시간에 따른 BPA 수율을 알아보았고, 결과는 Figure 6에 나타내었다. 글리콜첨가분해는 해중합되어 BPA가 생성되기까지의 시간(induction time)이 존재하였고, 반응시간에 따라 수율이 증가하다가 180분 이후에는 일정하였다. 에틸렌글리콜에 의한 PC의 해중합반응은 Figure 7에서 볼 수 있듯이 induction time

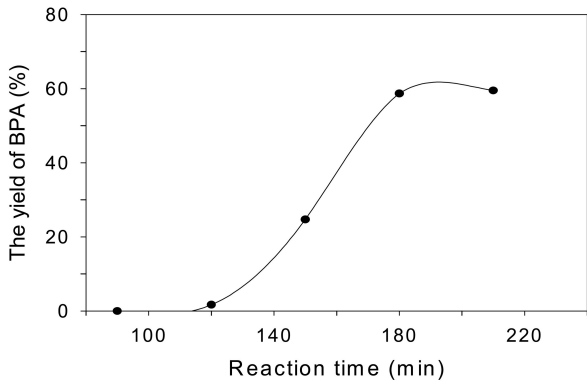


Figure 6. Glycolysis of polycarbonate at 493.15 K.

동안 팽윤(swelling)이 되면서 서로 뭉쳐져 덩어리를 형성하였고, 뭉쳐진 PC 덩어리는 induction time 이후 반응이 진행됨에 따라 BPA가 생성되며 크기가 줄어들었고(shrinking), 반응시간 180분 이후 모두 용해되었다. PC 덩어리가 완전 용해된 이후에는 즉 180분 이후에는 반응수율이 더 이상 증가하지 않는 것으로 보아, 이 용해과정이 반응의 율속단계인 것으로 보여진다.

3.3. 글리콜첨가분해/메탄올첨가분해

3.3.1. 메탄올첨가분해 반응시간의 영향

3.2절에 나타난 바와 같이 글리콜첨가분해를 180분 동안 시행한 결과 BPA 수율은 59.5% 이었고, 180분 이후 수율은 거

의 일정하였다. 따라서 BPA수율을 높이기 위해 3.2 절에 나타난 조건으로 180분 동안 글리콜첨가분해를 행하고 그 이후 메탄올첨가분해를 시행하였다. 메탄올첨가분해 반응온도 343.15K, MeOH/PC 몰비 1, EG/PC 무게비 4의 조건에서 메탄올첨가분해를 10분에서 70분 동안 시행하였다. 결과는 Figure 8에 나타내었다. 메탄올첨가분해 반응은 30분 이후 반응평형에 도달하였고 이 때의 BPA 수율은 73% 였다. 글리콜첨가분해만 210분 동안 시행한 경우 BPA 수율은 60% 이었기 때문에, 메탄올첨가분해에 의해 BPA 수율은 13% 증가하였음을 알 수 있다. 메탄올첨가분해 반응은 글리콜첨가분해에 의해 PC가 모두 용해된 후의 반응이라 고체상태에서의 반응인 글리콜첨가분해보다 반응시간이 짧은 것으로 사료된다.

3.3.2. 메탄올양의 영향

메탄올 양이 BPA수율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응온도 343.15K, 반응시간 30분에서 MeOH/PC 몰비를 0.5, 1, 2, 2.5, 3으로 하여 메탄올첨가분해를 시행하였다. 몰비는 폴리카보네이트의 반복단위 몰수와 메탄올 몰수의 비이다. 여기서 폴리카보네이트의 반복단위 분자량은 254이다. 실험결과는 Figure 8에 나타내었다. MeOH/PC 몰비 1에서 BPA 최대 수율을 얻었다. 이는 메탄올 양의 증가에 따라 메탄올첨가분해 반응은 활성화되어 BPA 수율이 증가하는 영향과, BPA가 메탄올에 쉽게 용해되기 때문에 메탄올의 양이 증가 하였을 때 메탄올에 용해되는 BPA도 증가하여 BPA 수율이 낮아지는 영향이 복합적으로 작용한 것으로 사료된다[4].

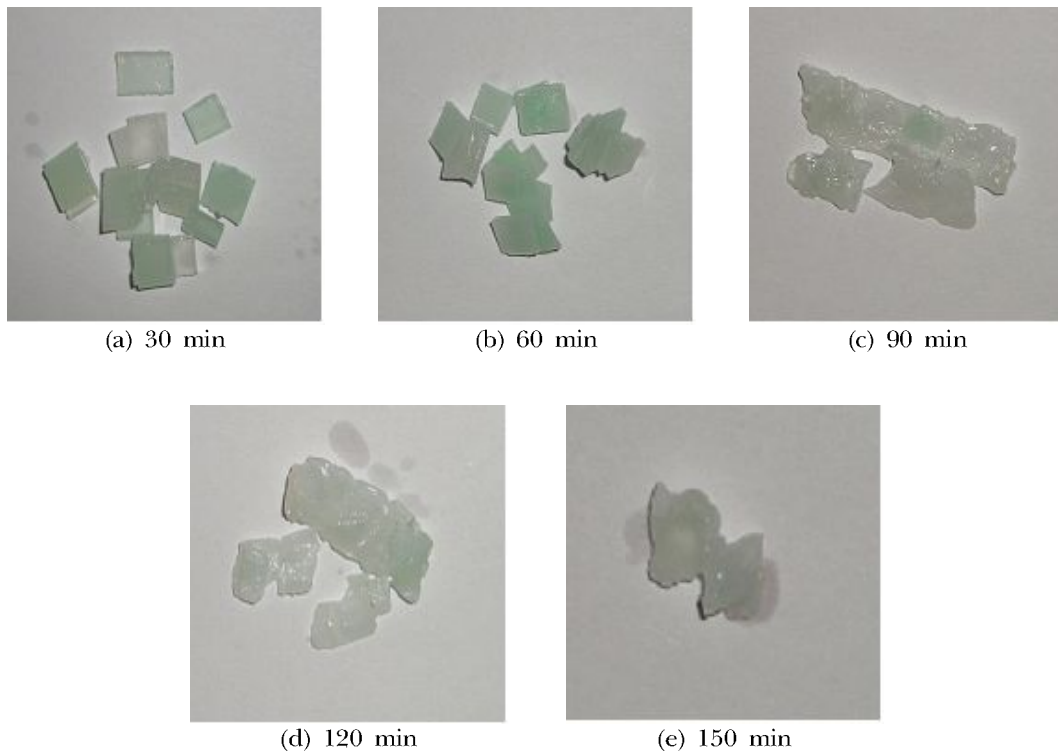


Figure 7. Decomposition of polycarbonate in ethylene glycol with time.

3.3.3. 메탄올첨가분해 반응온도의 영향

온도 303.15 ~ 363.15K 에서 MeOH/PC 몰비를 1로, EG/PC 무게비를 4로 하여 메탄올첨가분해반응을 30분 동안 수행하였다. Figure 9에 메탄올첨가분해 반응온도에 대한 영향을 나타내었다. 반응온도가 증가 할수록 BPA 수율은 증가하였고, 363.15K 에서 77%였다. 반응온도가 303.15K일때 BPA 수율은 57%로 글리콜첨가분해를 210분 동안 수행한 경우의 수율 60% 보다 낮으므로 메탄올첨가분해는 323.15K이상에서 시행해야 좋은 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 이는 3.3.2 절에서 언급한 바와같이 낮은 온도에서는 글리콜첨가분해에 의해 생성된 BPA 가 메탄올에 용해되기 때문인 것으로 사료된다.

3.3.4. 에틸렌글리콜 양의 영향

글리콜첨가분해와 메탄올첨가분해 혼성공정일 경우, EG의 양이 많으면 글리콜첨가분해가 용이 하나 EG의 양이 많을수록 메탄올의 농도는 EG에 의해 희석 되어 메탄올첨가분해 효과가 감소 될 것으로 예상되어 EG양에 따른 BPA 수율 변화에 대하여 알아보았고 결과는 Figure 11에 도시 하였다. EG의 양이 반응수율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 EG/PC 무게비 1

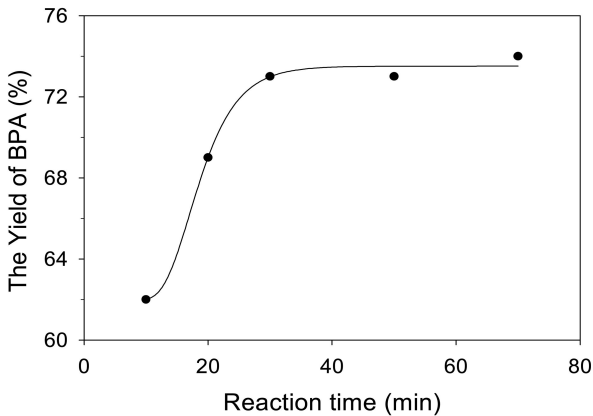


Figure 8. Variation of the BPA yield with respect to the methanolysis reaction time.

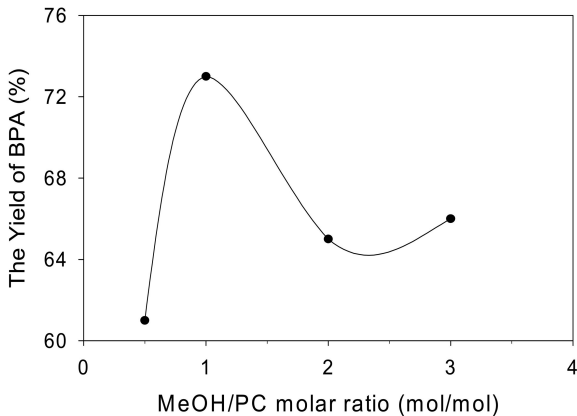


Figure 9. Effect of MeOH/PC molar ratio on the BPA yield.

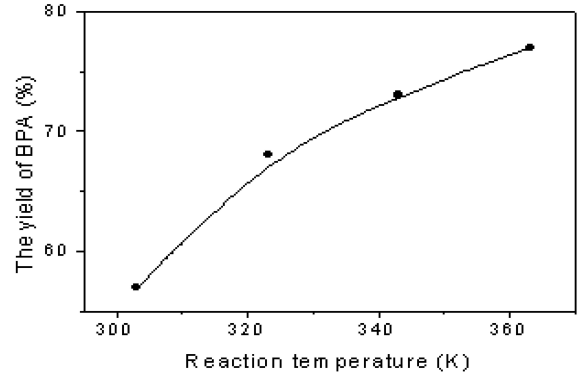


Figure 10. Effect of methanolysis reaction temperature on the BPA yield.

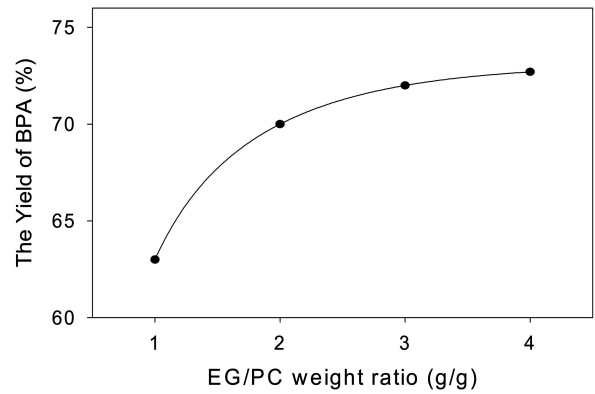


Figure 11. Effect of EG/PC weight ratio on the BPA yield.

~ 4, 메탄올첨가분해는 MeOH/PC 몰비 1, 303.15K에서 반응시간 30 분의 조건에서 EG/PC비를 1에서 4까지 변화시켰다. BPA 수율은 EG/PC 무게비 1, 2, 3, 4 일때 각각 63%, 70%, 72%, 73%로 EG의 양이 증가 할수록 증가하였으나 BPA 수율의 증가폭은 감소 하였다. 글리콜첨가분해와 메탄올첨가분해 혼성공정일 경우 EG의 양은 EG/PC 무게비 2 ~ 4 가 적당한 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 글리콜첨가분해와 메탄올첨가분해를 통해 비교적 온화한 조건에서 폐 폴리카보네이트로부터 비스페놀 A(BPA)를 회수하였다. 이 방법은 페놀, 톨루엔 등과 같은 독성 물질과 알칼리를 사용하지 않은 점에서 볼 때 친 환경적인 공정이라는 장점을 가지고 있다. 반응 후 결정화를 통해 얻은 최종 생성물은 HPLC와 FTIR 분석을 통해 고순도의 BPA임을 확인하였다. 주요변수들이 반응수율에 미치는 영향을 살펴보았으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) BPA 수율은 글리콜첨가분해 시간에 따라 증가하였으며 글리콜첨가분해 온도 473.15 K에서 180분이 지난 후 반응평

- 형에 도달하였다. 이는 에틸렌글리콜에 의해 뭉쳐진 폴리카보네이트 덩어리가 완전 용해될 때와 일치하여 이 폴리카보네이트의 용해 단계가 반응의 율속단계임을 알 수 있었다.
- 2) 글리콜첨가분해 이후 메탄올첨가분해를 시행 함으로써 BPA 수율을 높일수 있었다. 메탄올첨가분해 반응시간에 따라 BPA 수율이 증가하였으며, 반응시간 30분 이후에는 반응평형에 도달하였다. 또한 반응온도가 증가할수록 BPA 수율도 증가하였다.
 - 3) 메탄올첨가분해 반응에서 MeOH/PC 몰비는 1에서 BPA 수율은 최대로 나타났으며 이는 메탄올 증가에 따른 메탄올첨가분해 반응의 활성화 효과와 메탄올 증가에 따라 BPA가 용해되는 양이 증가되는 효과가 복합적으로 나타난 결과이다.
 - 4) EG/PC 무게비에 따라 BPA 수율은 증가하나 2 이상에서는 BPA 수율의 증가폭은 감소하였다. 이는 EG의 증가에 따라 글리콜첨가분해는 활성화되나, 메탄올첨가분해는 희석으로 인한 반응활성 감소의 효과가 있기 때문인 것으로 생각된다.

감 사

본 연구는 2007년 환경부의 “차세대 핵심환경기술개발사업”으로 지원받은 과제입니다.

참고문헌

1. Fox, D. W., and Peters, E. N., "Method for Recovering a Dihydric Phenol from a Scrap Polyester," US Patent No. 4,885,407 (1989).
2. Buysch, H. J., Schoen, N. and Kuehling, S., "Verfahren zum Spalten von Polycarbonaten in Bisphenol und Diarylcarbonate," Ger. Offen., DE 4,220,412 (1994).
3. Shafer, S. J., "Method for Recovering Bis Hydroxy Aromatic Values and Bis Aryl Carbonate Values from Scrap Aromatic Polycarbonate," US Patent No. 5,336,814 (1994).
4. L.-C. Hu, A. Oku and E. Yamada, "Alkali-catalyzed Methanolysis of Polycarbonate. A Study on Recycling of Bisphenol A and Dimethyl Carbonate," *Polymer*, **39**, 3841 - 3845 (1998).
5. A. Oku, S. Tanaka and S. Hata, "Chemical Conversion of Polycarbonate to Bishydroxyethyl Ether of Bisphenol A. An Approach to the Chemical Recycling of Plastic Wastes as Monomers," *Polymer*, **41**, 6749-6753 (2000).
6. S. hata, H. Goto, E. Yamada and A. Oku, "Chemical Conversion of Polycarbonate to 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone (DMI) and Bisphenol A: A Practical Approach to the Chemical Recycling of Plastic Wastes," *Polymer*, **43**, 2109-2116 (2002).
7. H. Tagaya, K. Katoh, J. Kadokawa and K. Chiba, "Decomposition of Polycarbonate in Subcritical and Supercritical Water," *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 289 - 292 (1999).
8. R. Pin˜ero, J. Garcı’a and M.J. Cocero, "Chemical Recycling of Polycarbonate in a Semi-continuous Lab-plant. A Green Route with Methanol and Methanol-water Mixtures," *Green Chem.*, **7**, 380-387 (2005).
9. R. Pin˜ero, J. Garcı’a and M. J. Cocero, "Nonstationary Model of the Semicontinuous Depolymerization of Polycarbonate," *AIChE J.*, **52**, 4186-4199 (2006).
10. H. Jie, H. Ke, Z. qing, C. Lei, Wu Yongqiang, Z. Zibin, "Study on Depolymerization of Polycarbonate in Supercritical Ethanol," *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2307-2314 (2006).
11. C.-H. Lin, H.-Y. Lin, W.-Z. Liao and Shenghong A. "Novel Chemical Recycling of Polycarbonate (PC) Waste into Bis-hydroxyalkyl Ethers of Bisphenol A for Use as PU Raw Materials," *Green Chem.*, **9**, 38-43 (2007).