

에틸렌글리콜을 이용한 폐폴리카보네이트 해중합 특성

김동필 · 김보경 · 조영민 · 한명완[†] · 김범식*

충남대학교 공과대학 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220번지
*한국화학연구원
305-600 대전광역시 유성구 장동 100번지
(2008년 6월 15일 접수, 2008년 7월 5일 채택)

Depolymerization of Polycarbonate Waste by Ethylene Glycol

Dongpil Kim, Bo-kyung Kim, Youngmin Cho, Myungwan Han[†] and Beom-Sik Kim*

Department of Chemical 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 15 June 2008; accepted 5 July 2008)

요 약

본 연구에서는 촉매를 사용하지 않고 에틸렌글리콜(EG)을 이용하여 비스페놀 A(BPA)를 얻기 위한 폴리카보네이트(PC) 해중합 방법에 대하여 연구하였다. 반응시간, 반응온도, 에틸렌글리콜 양에 따른 비스페놀 A의 수율에 대하여 알아 보았으며, 반응속도식을 구하였다. 에틸렌글리콜에 의한 해중합 반응은 반응 온도에 따라 활성화 에너지가 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 변화하였고, 이는 이 반응이 여러 단계의 직렬반응으로 이루어진 것을 나타낸다. 비스페놀 A의 최대 수율은 EG/PC 무게비 4, 반응온도 220 °C, 반응시간 85분에서 95.6%였다.

Abstract – A method for the depolymerization of polycarbonate waste by glycolysis using ethylene glycol without catalyst was explored in order to get the monomer bisphenol A (BPA). The effect of operation variables such as reaction time, reaction temperature, EG/PC weight ratio and the kinetic of glycolysis were studied. It was found that the polymerization reaction has two different activation energies depending on the reaction temperature. A drop in activation energy with temperature indicates that the reaction mechanism has shifted from one of a succession of elementary steps to another in the series. The maximum yield of BPA of 95.6% was achieved at reaction temperature 220 °C for 85min with EG/PC weight ratio 4.

Key words: Polycarbonate, Bisphenol A, Depolymerization, Glycolysis

1. 서 론

폴리카보네이트(PC)는 전기, 전자, 자동차, 건축, 광학재료 등 여러 분야에 널리 사용되고 있는 엔지니어링 플라스틱이다. 최근 환경에 대한 관심이 커지면서 플라스틱 폐기물 재활용에 대한 관심 또한 증대되고 있다. PC는 단량체인 비스페놀 A(BPA)로 분해하여 재활용 될 수 있다. PC를 재활용하기 위한 해중합 방법에는 여러 가지가 보고 되어 있다. 암모니아와 메틸렌클로라이드를 혼합한 유기 용매계[1], 알칼리촉매 존재하에 메틸렌클로라이드와 페놀의 혼합용매계[2, 3], 메탄올과 톨루엔을 이용한 알칼리촉매 메탄올분해(Alkali-catalyzed methanolysis)[4]가 보고되어 있다. 또한 메탄올을

이용한 반연속식 공정[8, 9]과 에탄올을 이용한 초임계 에탄올 방법[10]이 있다. 그러나 이러한 방법들은 독성 용매와 알칼리촉매의 사용으로 인한 환경안전문제, 2차 분리 문제와 초임계 영역 또는 근임계 영역에서의 반응으로 고압, 고온운전의 문제 등이 있다. 그러나 에틸렌글리콜을 사용하면 고압의 문제와 환경적인 안전 문제 등을 해결할 수 있다. NaOH촉매 존재하에 에틸렌글리콜을 이용한 해중합 방법[5, 11]에서는 생성물이 mono-hydroxyethyl ether of bisphenol A(MHE-BPA), bis-hydroxyethyl ether of bisphenol A(BHE-BPA), bisphenol A(BPA) 세가지로 BPA 수율은 낮은 것으로 알려져 있다. 이러한 방법들은 에틸렌카보네이트, 요소와 산화아연을 이용하여 다른 중합 원료인 BHE-BPA 를 최종 생성물로 얻는 방법들이 보고 되어 있다. 따라서 본 연구에서는 촉매 없이 에틸렌글리콜을 이용하여 최종 생성물로 BPA를 얻는 방법에 대해 연구하였다.

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

2. 실험

2-1. 실험재료와 시약

폐 PC 해중합 실험을 위하여 compact disk(CD)를 피복을 벗긴 후 3×3 mm로 잘라 원료로 사용하였다. 반응에 필요한 에틸렌글리콜은 reagent-grade를 정제 없이 사용하였고, 분석을 위한 표준 BPA(99+%)는 Aldrich에서 판매하는 시약을 사용하였다. 교반 효과를 증대시키기 위하여 반응기 안에 세라믹 볼인 zirconia를 사용하였다. 사용된 zirconia ball은 ball mill용 고순도 제품으로 2,000 °C 이상에서 처리되어 촉매특성이 없으며 기공이 없고, 기계적, 열적 강도가 매우 우수한 제품이다.

2-2. 실험장치와 절차

실험장치는 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 1/2 인치 스테인레스관에 밸브를 달아 제작한 회분식반응기를 사용하였다. Oil bath의 열매유로 실리콘 오일을 사용하였고, 실리콘 오일의 온도와 반응온도는 같다고 가정하였다. 실험 절차는 먼저 oil bath의 온도가 반응온도에 도달되면, 각각 정해진 양의 폐 PC(2.7 g), EG, 세라믹 볼이 들어 있는 반응기를 oil bath에 넣어 반응을 시작한다. 모든 반응의 교반 속도는 100 rpm으로 유지하였다. 반응 시간이 지나면 반응기를 꺼내 냉각수에 담가 반응을 종료시켰다. 반응 생성물은 BPA를 결정화시키기 위해 20시간 이상 증류수에 두었고, 결정화된 BPA는 여과와 건조를 통해 회수하였다. BPA 수율은 식 (1)과 같이 이론적으로 얻을 수 있는 최대 BPA 양과 실험을 통해 생성된 BPA 양의 비로 결정하였다. 반응온도, 반응시간, EG양에 따른 BPA 수율에 대하여 알아보았으며, 유사 일차 반응속도식에 의하여 반응 속도상수와 활성화에너지를 구하였다.

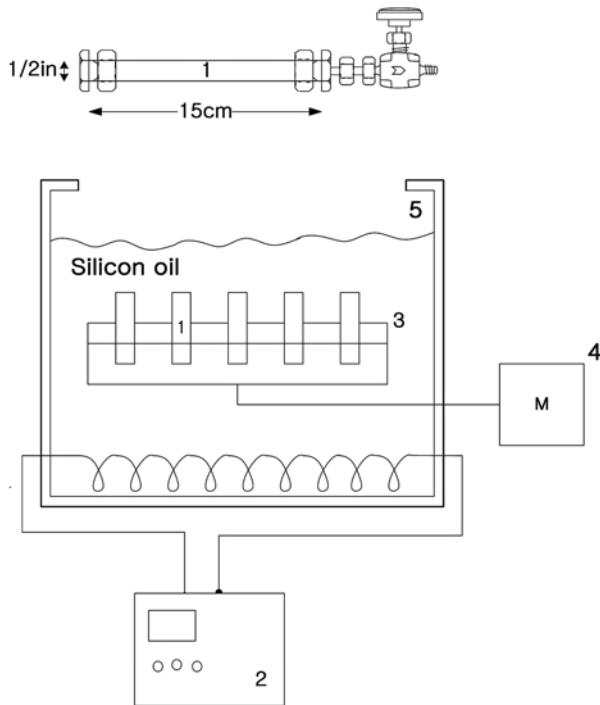


Fig. 1. Experimental Apparatus.

- 1. Reactor
- 2. Temp controller
- 3. Spring wire rack
- 4. Shaker
- 5. Water bath

$$\text{BPA yield (wt\%)} = \frac{(\text{gBPA})_{\text{exp}}}{(\text{gBPA})_{\text{max}}} \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응생성물 분석

반응 생성물은 질량분석기와 DB-1HT 컬럼을 장착한 가스크로마토그래피로 정성분석을 하였다. 검출된 생성물은 Fig. 2에 나타내었듯이 BPA, 에틸렌카보네이트(EC), 4-tert-butylphenol이었으며, 분석 결과를 기초로 하여 반응 메커니즘을 Fig. 4(a)와 같이 제안하였다. 먼저 EG가 고분자 사슬을 공격하여 두개의 작은 고분자 사슬이 생성되고, 생성된 고분자 사슬은 다시 EG와 반응하여 BPA와 EC가 생성된다. 생성된 BPA와 EC는 4-tert-butylphenol, CO₂와 다른 미확인 생성물(others)로 분해된다. 촉매를 사용한 글리콜분해[5]의 생성물은 BPA와 EC가 다시 반응한 결과, mono-hydroxyethyl ether of BPA(MHE-BPA, 42%), bishydroxyethyl ether of BPA, (BHE-BPA, 11%), BPA(42%)였다. 하지만, 촉매를 사용하지 않은 본 실험에서는 BPA 수율이 반응온도 210 °C, 반응시간 110분에서 94%였고, EC는 존재하였다. 그러나 EC의 수율은 굉장히 낮았는데 이는 EC가 급격히 분해되어 CO₂, linear carbonate가 생성된 것 때문이라 사료된다. Fig. 3은 반응 생성물의 FTIR 분석 결과로 EC(1,803 cm⁻¹)와 linear

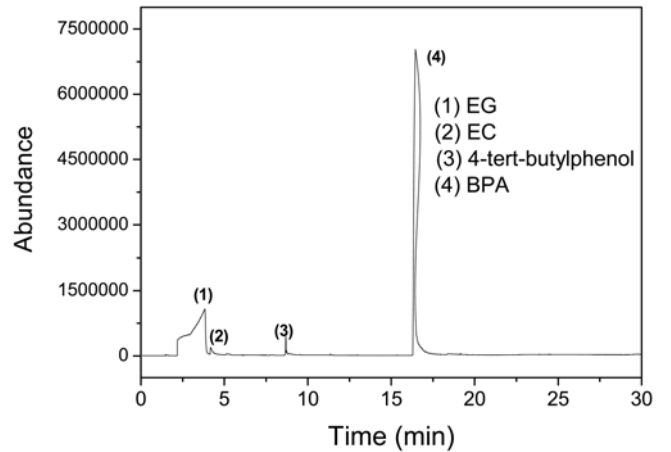


Fig. 2. GC chromatogram of reaction mixture.

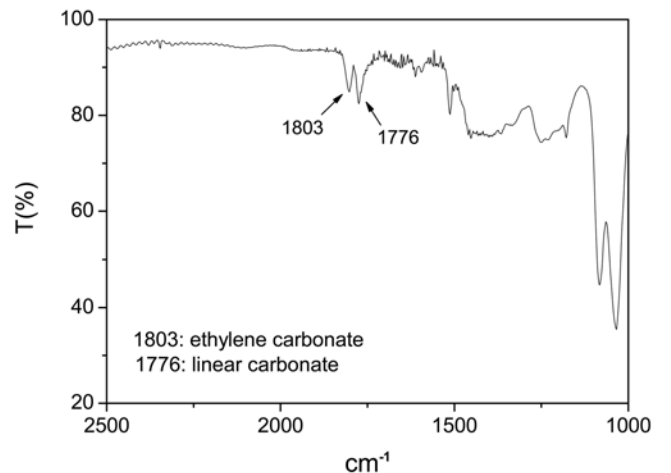


Fig. 3. FTIR spectroscopy of reaction mixture.

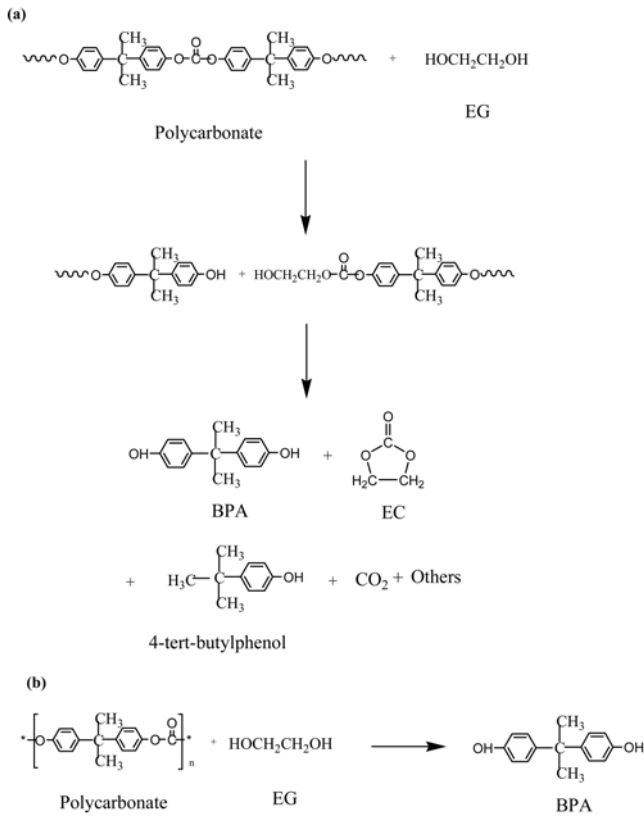


Fig. 4. Reaction pathway.

carbonate(1,776 cm⁻¹)의 흡수띠를 확인할 수 있다[11]. 지금까지의 결과를 토대로하여 PC의 무촉매 글리콜분해는 Fig. 4(b)와 같이 간략하게 나타낼 수 있다.

3-2. 최종생성물 분석

건조와 여과를 통해 회수된 최종 생성물은 ZORBAX Eclipse XDB-C18(4.6×150 mm, 5-Micron) column과 Variable Wavelength detector(VWD)를 장착한 Aligent 1100 series HPLC와 IRPrestige-2 FTIR로 정성분석을 하였다. Fig. 5는 표준 BPA와 최종 생성물의 FTIR 분석 결과로 두 물질의 FTIR spectrum이 동일하므로 해중합 반응에 의해 회수된 물질은 BPA임을 확인하였다. 회수된 BPA는 실험재료로 사용된 CD의 색이 결정화 단계에서 분리되지 않고 남아 있어 색도 분리 문제는 향후 연구가 필요하다.

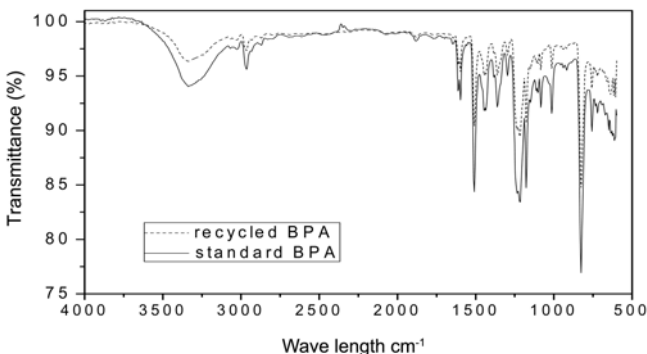


Fig. 5. FTIR spectroscopy of standard and recycled BPAs.

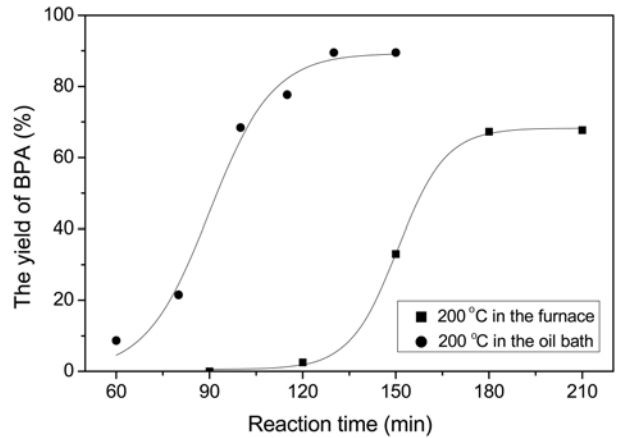


Fig. 6. Agitation effect.

3-3. 교반 효과

에틸렌글리콜에 의한 PC해중합 반응은 BPA가 생성되기까지의 시간(induction time)이 존재하였고, induction time 동안 PC 조각들은 팽윤되며 서로 뭉쳐져 덩어리를 형성하였다. induction time 이후 반응이 진행됨에 따라 뭉쳐진 PC는 크기가 줄어들며 BPA가 생성되었다. 교반 효과의 영향에 대하여 알아보기 위하여 교반이 있는 경우는 oil bath, 교반이 없는 경우는 가열로에서 각각 반응온도 200 °C, EG/PC 무게비 4에서 시행하였다. 실험결과는 Fig. 6에 나타내었다. 교반 효과가 있는 경우 BPA 수율은 증가하였고, induction time은 급격히 감소하였다. 이는 에틸렌글리콜에 의한 해중합 반응은 교반 효과에 크게 영향을 받는 것을 나타내며, 교반을 함에 따라 뭉쳐진 PC 덩어리의 표면적이 증가하고, PC 표면의 세공 속으로 물질 전달이 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

3-4. 반응온도의 영향

해중합 반응 속도에 대한 반응 온도의 영향에 대하여 알아보기 위하여 반응온도 180~220 °C, EG/PC 무게비 4에서 반응을 시켰다. Fig. 7은 반응 온도와 시간에 따른 BPA 수율을 나타내었다. 반응온도가 증가할수록 반응 속도는 증가하였고, induction time은 감소하였다. BPA 최대 수율은 반응 온도 220 °C, 반응시간 85분에서 95.6%였다.

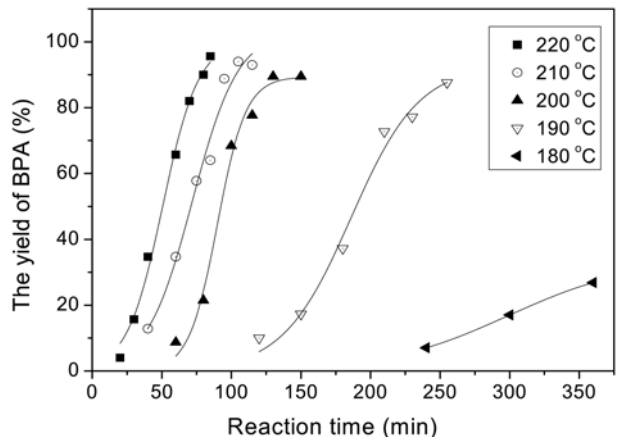


Fig. 7. Temperature effect on the yield of BPA.

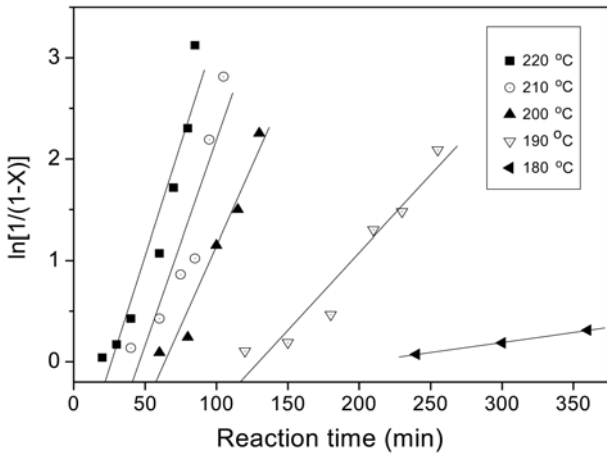


Fig. 8. Kinetic expression for the formation of BPA.

3-5. BPA 생성속도

해중합 반응속도는 각각 PC농도와 EG의 농도에 비례한다고 가정하였고, 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d[PC]}{dt} = -k[EG][PC] \tag{2}$$

여기서, [PC]는 PC의 반복단위 농도이고 [EG]는 에틸렌글리콜의 농도를 나타낸다. EG의 농도는 본 실험에서 과량의 EG가 사용되었으므로 반응동안 일정하다고 가정하였다. 따라서 k[EG]는 k'와 같이 나타낼 수 있고, [PC] 또한 $[PC]=[PC]_0(1-X)$ 와 같이 나타낼 수 있다. 따라서 식 (2)는 식 (3)과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = k'(1-X) \tag{3}$$

식 (3)은 적분되어 유사일차속도반응식인 식 (4)를 얻을 수 있다.

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = k't \tag{4}$$

여기서 X는 BPA 수율이며, k는 유사일차반응속도상수이다. Fig. 9에 식 (4)의 $\ln(1/(1-X))$ 와 t를 도시하였고, 기울기를 통해 k를 구하였다. 반응온도 220, 210, 200, 190, 180 °C에서의 속도상수는 각

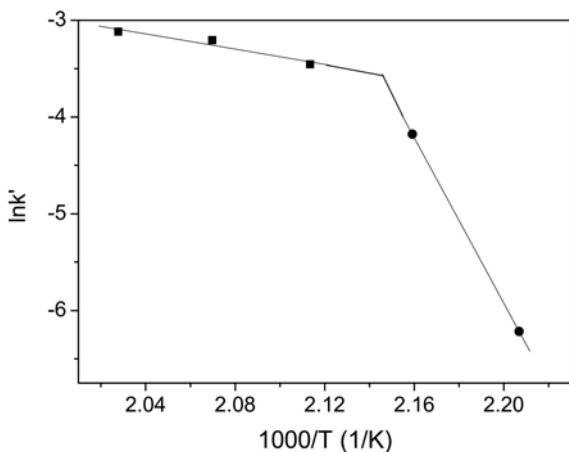


Fig. 9. Arrhenius plot.

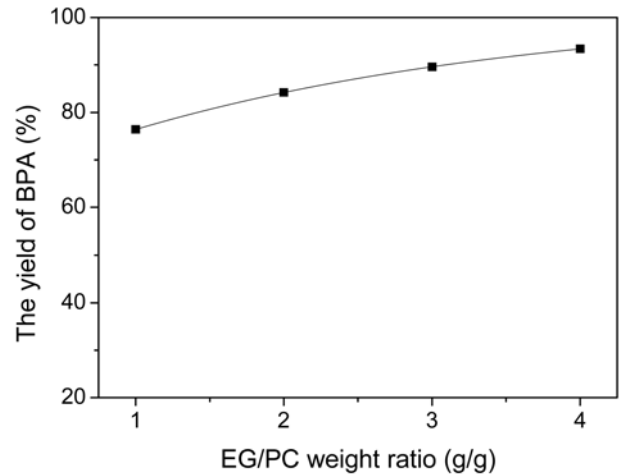


Fig. 10. Effect of EG/PC weight ratio on the % yield of BPA.

각 0.044, 0.041, 0.032, 0.015, 0.002 min⁻¹였고, Fig. 10에 Arrhenius plot을 도시하였다. 에틸렌 글리콜에 의한 해중합 반응은 활성화에너지가 에틸렌글리콜 비점 이상의 영역과 이하의 영역으로 나뉘었으며, 활성화에너지는 각각 32.7 kJ/mol와 355.8 kJ/mol였다. Fig. 10에 나타난 것과 같은 활성화에너지 변화는 글리콜리시스 해중합 반응이 여러 단계의 직렬반응으로 이루어진 것을 나타낸다.

3-5. 에틸렌글리콜 양의 영향

EG의 양에 따른 BPA 수율 변화에 대한 영향을 알아보기 위하여 반응 온도 210 °C, 반응 시간 110분으로 고정하고, EG/PC 무게비 1~4에서 실험을 시행하였다. 결과는 Fig. 10에 나타내었다. EG의 양이 증가함에 따라 BPA수율은 증가하였다. 이는 EG의 양이 증가 함에 따라 EG농도가 증가하고 또한 평윤효과가 증대되어 BPA 수율이 증가한 것이라 사료된다.

3. 결 론

본 연구에서는 촉매없이 에틸렌글리콜(EG)을 이용하여 비스페놀 A(BPA)를 얻는 방법에 대하여 연구하였다. 해중합 반응은 induction time동안 PC 조각들이 팽윤되면서 서로 뭉쳐져 덩어리를 형성하였고, induction time 이후 반응시간에 따라 뭉쳐진 PC의 크기가 줄면서 BPA가 생성되었다. 실험 결과에 따르면, BPA 수율은 EG의 양이 증가할수록 또한 교반이 있을 시 증가하였고, 반응온도가 증가할수록 반응속도가 증가하고 induction time은 감소하였다. BPA 최대 수율은 반응온도 220 °C, 반응시간 85분, EG/PC 무게비 4에서 95.6%였다. 해중합 반응에서 활성화에너지가 둘로 나타난 것은 해중합 반응이 여러 단계의 직렬반응으로 이루어진 것을 나타낸다. EG에 의한 PC 해중합 연속반응에 대한 kinetic analysis는 향후 연구과제이다.

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 Organic Values and Bis Aryl Carbonate Values from Scrap Aromatic Polycarbonate," US Patent No. 5,336,814(1994).
4. Hu, L.-C., Oku, A. and Yamada, E., "Alkali-catalyzed Methanolysis of Polycarbonate. A Study on Recycling of Bisphenol A and Dimethyl Carbonate," *Polymer*, **39**, 3841-3845(1998).
5. Oku, A., Tanaka, S. and Hata, S., "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. Hata, S., Goto, H., Yamada, E. and Oku, A., "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. Tagaya, H., Katoh, K., Kadokawa, J. and Chiba, K., "Decomposition of Polycarbonate in Subcritical and Supercritical Water," *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 289-292(1999).
8. Pinẽro, R., García, J. and Cocero, M. J., "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. Pinẽro, R., García, J. and Cocero, M. J., "Nonstationary Model of the Semicontinuous Depolymerization of Polycarbonate," *AIChE J.*, **52**, 4186-4199(2006).
10. Jie, H., Ke, H., Qing, Z., Lei, C., Yongqiang, W. and Zibin, Z., "Study on Depolymerization of Polycarbonate in Supercritical Ethanol," *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2307-2314(2006).
11. Lin, C.-H., Lin, H.-Y., Liao, W.-Z. and Shenghong A., "Novel Chemical Recycling of Polycarbonate (PC) Waste into Bishydroxyalkyl Ethers of Bisphenol A for Use as PU Raw Materials," *Green Chem.*, **9**, 38-43(2007).
12. Genta, M., Iwaya, T., Sasaki, M., Goto, M. and Hirose, T., "Depolymerization Mechanism of Poly(ethylene terephthalate) in Supercritical Methanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3894-3900 (2005).