

폴리카보네이트 해중합을 이용한 Bisphenol A계 Bishydroxyethyl Ether 화합물 생성 특성

허미선*** · 김범식*† · 박유인* · 한명완***†

*한국화학연구원
대전광역시 유성구 장동 100번지
**충남대학교 화학공학과
대전광역시 유성구 궁동 220번지
(2009년 11월 6일 접수, 2009년 12월 3일 채택)

Synthesis of Bishydroxyethyl Ether of Bisphenol A(BHE-BPA) Through the Depolymerization of Polycarbonate

Miseon Heo***, Beomsik Kim*†, Youin Park* and Myungwan Han***†

*Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 6 November 2009; accepted 3 December 2009)

요 약

최근 폴리카보네이트의 수요가 증가에 따라 폴리카보네이트의 폐기물이 많이 발생하고 있다. 폐 폴리카보네이트를 재활용하여 새로운 소재 원료로 주목을 받고 있는 diol 형태의 bisphenol A계 bishydroxyethyl ether(BHE-BPA)를 얻고자 하였다. 이 물질은 폴리카보네이트계 폴리우레탄 합성에 좋은 소재로 사용될 수 있다. 본 연구에서는 에틸렌글리콜과 수산화나트륨(NaOH)을 각각 용매와 촉매로 사용하였고, 분해반응 생성물 중 하나인 에틸렌카보네이트(Ethylenecarbonate, EC)를 첨가하여 생성물의 전환율을 조사하였다. 알칼리촉매 사용에 따라 단순 글리콜리시스 반응에서 관찰되지 않았던 ether 화합물들이 합성되었으며 온도 220 °C, 10% 촉매/PC 몰비, EC 20 mmol 조건에서 폴리카보네이트로부터 수율 92% 이상의 BHE-BPA를 얻었고 재결정을 통하여 99% 이상의 순도를 얻는 것이 가능하였다.

Abstract – Recently, the waste of Polycarbonate(PC) is increase with the increase in demand of a polycarbonate. It is concerned with producing a new material and diol monomer, bishydroxyethyl ether of bisphenol A(BHE-BPA) through depolymerization of the polycarbonate waste at recycling. BHE-BPA can be used as a good raw material for the synthesis of polycarbonate type polyurethane. PC particles were depolymerized with base-catalyst NaOH, solvent EG, and ethylene carbonate(EC) was formed during the PC depolymerization. EC was added to promote the conversion from bisphenol-A to BHE-BPA. The characteristics of depolymerization of polycarbonate as well as conversion of bisphenol-A to BHE-BPA were investigated. BHE-BPA yield of 92% was obtained at temperature 220 °C, 10% catalyst/PC mole ratio, 20 mmol of EC. BHE-BPA purity of better than 99% was achieved by crystallization of BHE-BPA.

Key words: PC(Polycarbonate), BHE-BPA(bishydroxyethyl ether of bisphenol A), EC(Ethylenecarbonate)

1. 서 론

폴리카보네이트(polycarbonate, PC)는 엔지니어링 플라스틱으로 온도, 습도에 대한 내구성 및 높은 기계적 강도 등 우수한 물리적 특성으로 인하여 자동차의 구조재, 건축 소재, CD, 식품 저장 용기 및 전자제품 등 그 활용 범위 및 수요가 최근 들어 크게 증가하고 있다. 이러한 제품의 다양성으로 인하여 재활용이 쉽지 않게 된다. 이러한 어려움을 극복할 수 있는 가장 적합한 방법은 원료 전환을 통한 자원화가 될 것이다. 이를 위해서 적절한 폴리카보네이트 해중합이 필

요하며 가장 일반적인 해중합 방법으로는 물을 이용한 가수분해(hydrolysis), 알코올을 이용한 알코올첨가분해(alcoholysis), 글리콜을 이용한 글리콜첨가분해(glycolysis)가 있다.

폴리카보네이트의 해중합 연구로 1989년 Fox 등은 메틸렌클로라이드 유기용매계에서 암모니아를 이용한 해중합으로 BPA와 Phenol를 얻을 수 있었다[1]. 2009년 Arai 등은 열수 조건 아래서 희석한 수용성 암모니아 수용액 반응으로 PC(Polycarbonate)로부터 BPA(Bisphenol-A)를 얻어냈고, NaOH 알칼리 수용액과 비교하여 암모니아 수용액은 다른 고분자인 PET(polyethyleneterephthalate), PEN(polyethylene naphthalate) 해중합에 유용함을 알아내었다[2]. Buysch 등과 Shafer 등은 알칼리촉매 존재 하에 메틸렌클로라이드와 페놀의

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bskim@kriect.re.kr or mwhan@cnu.ac.kr

혼합용매계를 이용한 PC 해중합에서 BPA와 DPC(Diphenylcarbonate) 생성을 보고하였다[3,4]. 1998년 Hu 등은 알칼리촉매 존재 하에 메탄올과 톨루엔을 이용하여 BPA와 DMC(dimethyl carbonate)를 회수하였다[5]. 2005년 Raúl Piñero 등은 유기용매를 사용하지 않고 초임계 및 임계 근처에서 알칼리촉매를 사용하여 알코올 분해반응을 하였다. 이를 통해 PC의 주요 원료인 monomer BPA와 DMC를 얻을 수 있었다[6,7]. 2009년 Kim 등은 촉매 사용 없이 에틸렌글리콜을 이용한 해중합으로 BPA만을 얻을 수 있었고[8], 메탄올을 이용한 해중합으로 BPA와 DMC만을 얻을 수 있었다[9]. 2000년 Oku 등[10]과 2007년 Lin 등[11]은 폴리카보네이트를 hydroxylalkyl ethers로 분해하여 폴리우레탄(polyurethane, PU)의 원료인 diol monomer로 전환시킨 연구 결과를 발표하였다. 알칼리촉매와 EG 사용은 분해반응을 일으켜 hydroxylalkyl ethers가 만들어지며 이를 새로운 우레탄 소재로 이용하는 연구를 수행하였다. PC의 중합 과정과 해중합 과정을 보면 중간체라는 공통점을 갖는다. 이러한 diol 형태의 중간체는 폴리카보네이트 전구체로 계면 중합을 시도하면 폴리카보네이트를 만들 수 있다. 또한 이를 우레탄 제조에 이용하면 폴리카보네이트계 우레탄이라는 새로운 소재의 개발이 가능하다.

본 연구에서는 폴리카보네이트를 hydroxylalkyl ethers로 분해하여 diol 형태의 중간체를 얻고자 하였다. 에틸렌글리콜과 수산화나트륨(NaOH)을 각각 용매와 촉매로 사용하여 diol 형태의 중간체생성을 위한 실험을 하였다. 이 때 에틸렌카보네이트(Ethylenecarbonate, EC)를 첨가하여 온도, 시간, 촉매량과 에틸렌카보네이트의 양에 따른 diol 형태의 중간체 생성을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

해중합 실험을 위하여 삼양사의 폴리카보네이트(제품명: TRIREX 3022, Mn=15,000)를 사용하였고, 반응에 필요한 시약급 에틸렌글리콜(Ethylene glycol, Junsei Co, 99.5%)과 수산화나트륨(NaOH, Samchun Co, 98%), 에틸렌카보네이트(Ethylenecarbonate, EC, Aldrich Co., 99+%)는 추가적인 정제 없이 사용하였다. 분석을 위한 표준 BPA(bisphenol A, Aldrich Co., 99+%)는 상용 제품을 사용하였으며 BHE-BPA(bishydroxyethyl ether of bisphenol A)와 MHE-BPA(mono-hydroxyethyl ether of bisphenol A)는 합성한 후 실리카겔 컬럼을 사용하여 정제하여 이를 표준물질로 이용하였다.

2-2. BHE-BPA, MHE-BPA 표준시료 제조

250 mL 삼구 플라스크에서 PC(10 g, 39 mmol), EG(50 g, 780 mmol), EC(6.8 g, 77 mmol), NaOH(0.16 g, 4 mmol)를 넣고 혼합물을 질소 분위기 하에서 180 °C로 가열한다. 반응 후 반응물을 물과 에틸아세테이트(EtOAc) 혼합용매를 이용하여 에틸렌글리콜(EG)과 수산화나트륨(NaOH)을 제거한다. 에틸렌글리콜과 수산화나트륨이 섞인 물 층을 분리한 후 황산마그네슘(MgSO₄)을 이용하여 남아있는 수분을 제거한다. 에틸아세테이트/헥산(EtOAc/Hexane)을 1:3 비율로 혼합한 용매를 이용하여 실리카겔 컬럼으로 혼합물을 분리한다. 이 때 얇은 막 크로마토그래피(thin layer chromatography, TLC)로 용매 조성에 따른 혼합물의 분리 조건을 확인한다. 분리 후 에틸아세테이트와 헥산을 제거하고 진공오븐 50 °C에서 충분히 건조 후 NMR 분석을 통해 표준물질을 확인하였다.

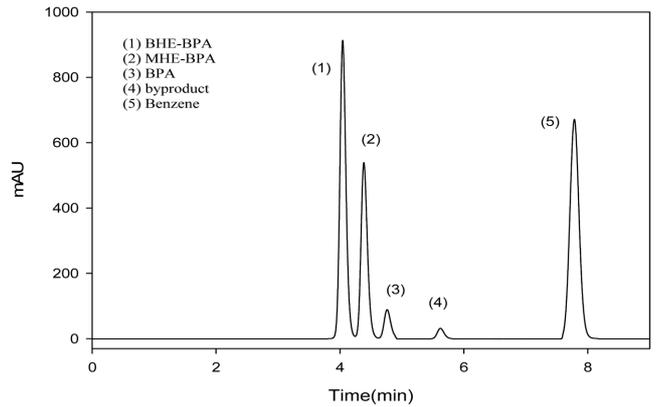


Fig. 1. HPLC chromatogram of product mixture and internal standard.

2-3. 분석 방법

Fig. 1은 생성물과 외부표준물질의 HPLC 결과이다. 사용된 HPLC는 Agilent 1100 series를 사용하였고, 컬럼은 ZORBAX Eclipse XDB-C18(4.6×150 mm, 5-Micron)을 사용하여 UV 감지기를 이용, 254 nm 파장으로 분석하였다. 컬럼오븐을 사용하여 온도 25 °C를 유지하였으며 아세토니트릴(ACN)과 증류수 혼합 용매(45:55, v/v)를 이동상으로 1.0 mL/min으로 분석하였다. 정량분석을 위해 내부표준물질로 벤젠을 사용하였다. 얻어진 BPA, MHE-BPA, 그리고 BHE-BPA와 벤젠의 검량선은 일차식으로 각각 $y=0.151x$, $y=0.156x$, $y=0.110x$ 이고, 얻어진 검량선의 regression coefficient는 0.998, 0.997, 0.961이다.

2-4. Polycarbonate 해중합 및 시료 처리

실험에서는 SS1/2 inch, 길이 15 cm인 회분식 반응기를 사용하였다[9]. 이는 고분자 해중합반응에서 정량적인 분석을 하기 위해 고안된 방법이다. 반응온도에 도달하는 시간 중 일어나는 문제점을 최소화시켰으며 반응 후 냉각되는 시간을 단축시켜 이를 사용하였다. 반응기 안에 PC(1.27 g, 5 mmol), EG(6.4 g, 100 mmol), EC(0.44~1.76 g, 0~20 mmol), NaOH(20~60 mg, 0.5~1.5 mmol)와 교반효과를 증가시키기 위해 Zirconia ball을 사용하였다. 오일 교반기의 온도가 반응 온도에 도달하면 준비된 다수의 반응기를 오일 교반기에 넣어 반응을 시작한다. 교반 속도는 100 rpm으로 유지하였으며, 반응시간별로 오일 교반기에서 반응기를 꺼내어 냉각수에 급랭시켜 반응을 종료시킨다. 냉각된 반응물은 아세토니트릴(Acetonitrile, ACN) 10 g을 이용하여 반응기 벽면에 남은 반응물을 회수한다. 회수된 반응물에 내부표준물질인 벤젠을 넣어 균일하게 만든 후 HPLC로 정량 분석을 하였다.

2-5. BHE-BPA 추출 방법

폴리카보네이트 해중합으로부터 BHE-BPA, MHE-BPA, BPA를 얻을 수 있으며 이 생성물 중 diol 형태로 플라스틱 재생에 활용되는 BHE-BPA를 얻고자 하였다. 실리카겔 컬럼으로는 순수한 BHE-BPA를 얻을 수 있으나 많은 용매와 시간이 소모된다. 더 쉽고 효과적인 방법으로 용매를 사용한 추출과 재결정 방법을 사용하였다. BHE-BPA를 얻기 위해 헥산과 물을 반응생성물과 섞는다. 이 때 헥산과 물은 층 분리가 일어나고 에틸렌글리콜과 수산화나트륨은 물 층에 용해된다. 혼합물을 흔들어 섞은 후 분리 층 중간에 BPA와 MHE-BPA가 섞인 BHE-BPA가 추출된다. 이 세 가지 물질은 아세트니트

릴에 잘 용해가 된다. 용해 순서는 BPA>MHE-BPA>BHE-BPA 순이다. 용해도 차를 이용하여 혼합물을 40 °C 아세트니트릴에 포화 용해시킨 후 급랭시켜 재결정시킨다. 이 과정을 통해 얻은 고체는 물로 여러 번 세척하여 BHE-BPA를 분리한다. 분리된 BHE-BPA는 HPLC 분석 결과 99% 이상의 순도를 갖고 있었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. MHE-BPA와 BHE-BPA의 물성 및 구조확인

본 실험에서 얻어지는 MHE-BPA와 BPE-BPA의 물성이 정확히 알려지지 않았다. 따라서 이를 확인하기 위해 녹는점, NMR로 물성과 구조를 알아보았다. MHE-BPA는 272.34 g/mol 분자량을 가지며 녹는점은 110 °C이고 BHE-BPA 316 g/mol의 분자량을 가지며 녹는점은 120 °C 근처이다. MHE-BPA, BPA는 흰색 고체이며 광택을 띠고, BHE-BPA는 옅은 노란색을 띠고 있으며, 침상의 결정형태를 가진다. Fig. 2는 얻고자 하는 BHE-BPA의 ¹³C-NMR 특성을 나타낸 것이다. NMR 분석 시 MHE-BPA는 용매 DMSO-d₆(dimethyl-d₆ sulfoxide)를 사용하며 BHE-BPA의 경우 CDCl₃(deuterated chloroform)를 사용한다. 그 결과 이와 같은 NMR 피크를 가진다. 이는 Oku 등 [10]의 결과와 거의 일치함을 알 수 있다.

MHE-BPA. ¹H-NMR(300 MHz, d₆-DMSO): δ 1.51(s,6H), 3.67~3.69(dt,2H), 3.90(t,2H), 4.81(t,1H), 6.60~7.70(m,8H), 9.1(s,1H). ¹³C-NMR(125.8 MHz, d₆-DMSO): δ 30.8, 41, 59.6, 69.3, 113.7, 114.6, 127.2, 127.3, 140.8, 142.7, 154.9, 156.3.

BHE-BPA. ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃): δ 1.63(s,6H), 2.03(t,2H), 3.91~3.96(dt,4H), 4.07(t,4H), 6.80~7.15(m, 8H). ¹³C-NMR(125.8 MHz, CDCl₃): δ 31.0, 41.7, 61.5, 69.0, 113.9, 127.7, 143.6, 156.4.

3-2. 폴리카보네이트 분해에 따른 고체 시료의 표면

에틸렌글리콜 분해 반응은 고체-액체 불균일 반응에서 액체-액체 균일 반응으로 진행되는 매우 복잡한 반응이다[8]. 시간에 따라 폴리카보네이트 입자는 에틸렌글리콜과 반응하여 random scission이 일어난다. 온도가 낮고 촉매가 없으면 random scission이 일어나는 속도는 느리다. 반응이 진행되면 고체 폴리카보네이트가 액상 올리고머로 전환하면서 최종적으로 단량체가 생성된다. Fig. 3과 Table 1은 반응 시간에 따른 남은 고체 잔류물을 분석한 결과로 잔류 고체는 분

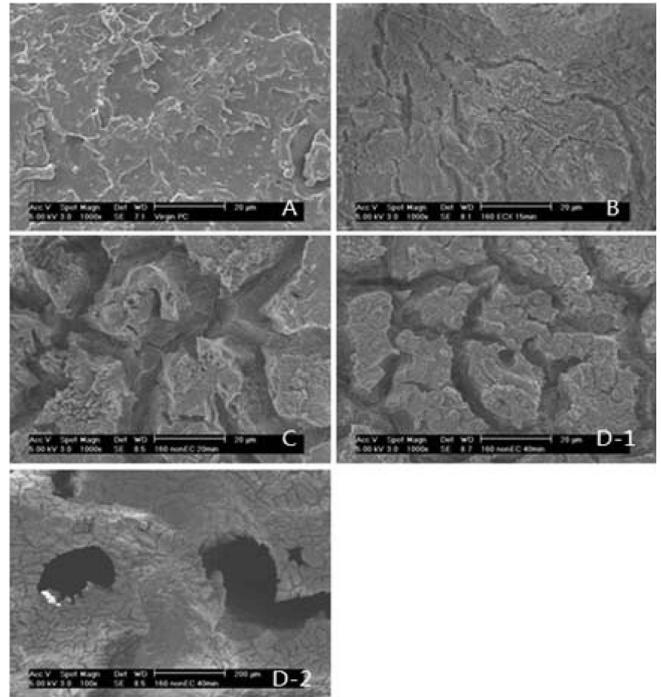


Fig. 3. SEM photographs of PC particle at 160 °C: (A)Virgin PC, (B)15 min, (C)20 min, (D-1)40 min, (D-2)40 min(D-1×1/5).

Table 1. GPC results of degradation polycarbonate using NaOH(reaction conditions: NaOH 20 mg(0.5 mmol), Weight ratio of EG/PC=5, Tem 160 °C)

Dist Name	Mn	Mw	MP	Mz+1	Mv
15 min	8796	24481	28009	45369	65238
20 min	7463	21854	26183	43854	60940
40 min	6415	17719	19375	37567	58231

자량이 줄어든 PC임을 확인하였다. Fig. 3은 160 °C에서의 에틸렌카보네이트는 첨가하지 않고, 폴리카보네이트의 10 mole%에 해당하는 수산화나트륨을 첨가하여 시간에 따른 남은 고체 잔류물의 표면 상태를 분석한 결과이다. 수산화나트륨을 첨가한 분해 반응의 경우 단순 글리콜리시스와는 달리 폴리카보네이트의 뭉침 현상이 일어나지 않고 크기가 점점 줄어들면서 분해되었다. 같은 배율에서 관찰한 결과 A는 초기상태의 PC이며, B, C, D-1은 각각 반응시간이 15, 20, 40분 경과 시 폴리카보네이트 표면 상태이다. 점점 시간이 지날수록 PC의 표면이 갈라지는 모습을 확인할 수 있었다. D-2는 D-1 표면 사진의 100 배율로 PC 표면에 구멍이 뚫린 것을 확인할 수 있었다. 즉 이 반응에서 PC는 EG의 침투에 의해 입자 표면이 갈라지며 점점 줄어든다. 시간 경과에 EG의 침투로 표면에 구멍이 생기고 용해된 PC는 액상올리고머인 단량체가 만들어진다. Table 1은 160 °C에서 시간에 따른 PC의 수평균분자량과 질량평균분자량을 나타내었다.

3-3. 반응온도에 따른 ether 화합물의 생성

Fig. 4는 기본 반응조건(PC 5 mmol, NaOH 0.5 mmol, EC 10 mmol)에서 생성되는 ether 화합물의 반응온도 영향을 알아보기 위하여 반응온도 180~220 °C에서 해중합하였다. 이 때 용매인 EG는 PC에 대한 무게비 5로 투입하였다. PC의 각 온도별 시간에 따른 생성물의 전환율은 전형적인 연속반응의 형태를 보여주고 있다. 따라서 ether

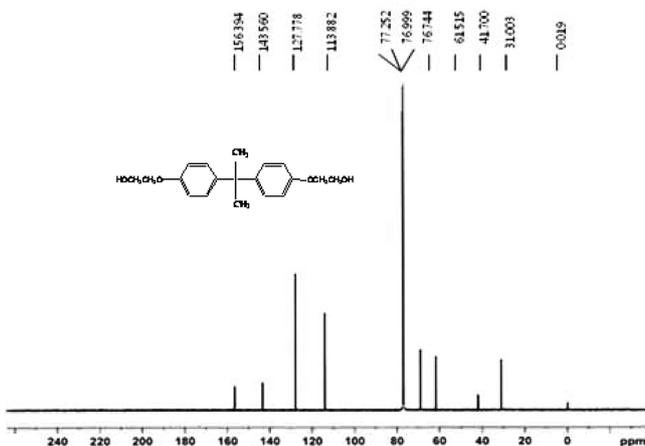


Fig. 2. ¹³C-NMR Analysis of BHE-BPA.

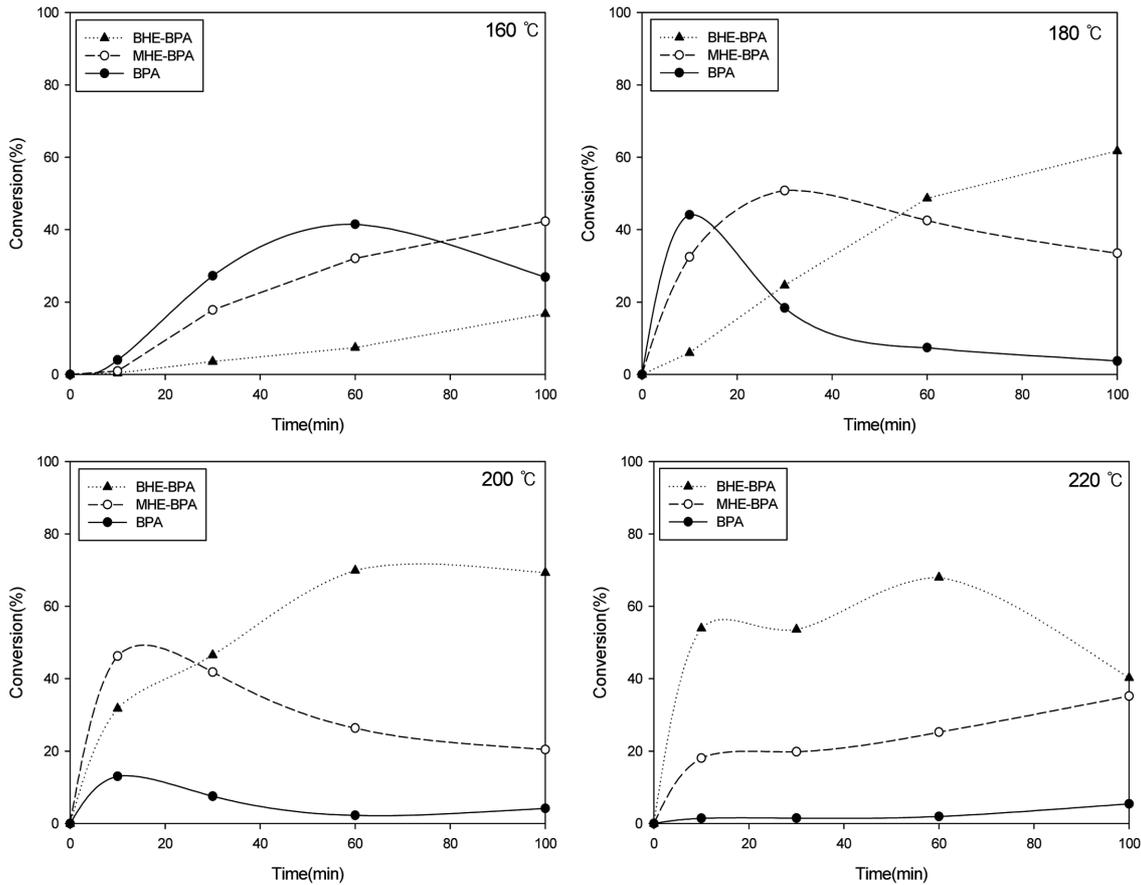


Fig. 4. The PC and product conversion distribution with temperature and time (reaction conditions: PC 5 mmol, catalyst NaOH 0.5 mmol, EC 10 mmol, EG/PC= 5 wt ratio, reaction time 60 min).

화합물 출발 원료인 BPA나 중간체인 MHE-BPA의 전환율이 최대치를 보인 후 감소하고 있다. 반응온도 160 °C에서는 100분이 경과된 후에도 폴리카보네이트 완전 분해가 일어나지 않았으며 생성 속도가 느려졌다. 180 °C 이상의 반응온도에서는 PC가 30분 이내에 대부분 분해되었다. 200 °C 이상의 반응온도에서는 대부분의 60분 이내에 반응이 평형점에 도달하여 BHE-BPA가 더 이상 증가하지 않았다. 반응온도 220 °C에서는 초기시간 10분에서 BHE-BPA가 대부분 생성되었으며 10분 이후부터는 BHE-BPA를 감소시키고 MHE-BPA가 증가하는 현상을 보였다. 따라서 200 °C 이상 반응온도에서 10분 이내에 PC는 대부분 분해되었으며 최대 BHE-BPA 수율을 얻기 위해서 60분 이내에 반응을 종결하는 것이 바람직하다. 또한 반응온도가 높아질수록 4-tert-butylphenol, isopropylphenol과 같은 불순물이 생성되었다. 따라서 200~220 °C 반응온도에서 60분 이내에 최대 BHE-

BPA 수율을 나타내었다. Table 2는 Fig. 4의 반응시간 60분의 결과를 표로 정리한 것이다.

3-4. 촉매량에 따른 폴리카보네이트 분해특성

촉매량에 따른 폴리카보네이트 분해와 ether 화합물의 생성 영향을 알아보기 위해서 촉매량에 따른 생성물을 분석하였다. 촉매인 NaOH를 폴리카보네이트의 0~30 mole%를 첨가하였다. 반응시간은 60분으로 고정시키고, 에틸렌카보네이트는 10 mmol로 기본 반응조건과 동일하게 유지하였다. 촉매량에 따른 폴리카보네이트 해중합 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 촉매가 없는 경우 180 °C 이하의 반응온도에서 PC가 대부분 미반응 PC로 남아있는 반면 200 °C 이상의 반응온도에서는 PC가 대부분 분해되었다. 또한 촉매가 있는 경우, PC의 해중합 반응이 보다 많이 일어남을 알 수 있으며, 온도가 증가할수록 대부분의 PC가 분해됨을 보여주고 있다. 이는 촉매가 부생성물 생성에 영향을 주지 않는 것으로 판단할 수 있으며, PC의 분해 반응은 촉매 사용 시 180 °C 이상에서 수행하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

Fig. 6은 촉매량에 따른 각 생성물의 전환율을 나타내었다. 촉매가 사용되지 않은 경우 180 °C 이하에서 원료화가 거의 이루어지지 않는 반면 200 °C 이상에서는 원료화가 이루어졌고, 주 생성물은 BPA와 MHE-BPA였다. 단순 에틸렌글리콜 분해반응에서 보이지 않았던 20 mol% 이상의 MHE-BPA가 생성되었음을 보여주고 있다. 촉매가 투입된 경우, 반응온도에 따라서 촉매의 영향이 달리 나타났다. 반응온도 180 °C 이하의 경우, 촉매량에 따라서 ether 화합물로의 전환이

Table 2. Ether compounds and BPA Absolute content with reaction temperature at 160 °C(reaction conditions: PC 5 mmole, NaOH 0.5 mmole, EC 10 mmole, EG/PC=5 wt ratio, reaction time 60 min)

Temperature (°C)	Conversion (mmole)			
	BHE-BPA	MHE-BPA	BPA	Others
160	0.37	1.60	2.07	0.96
180	2.43	2.12	0.37	0.08
200	3.49	1.32	0.12	0.07
220	3.39	1.26	0.10	0.25

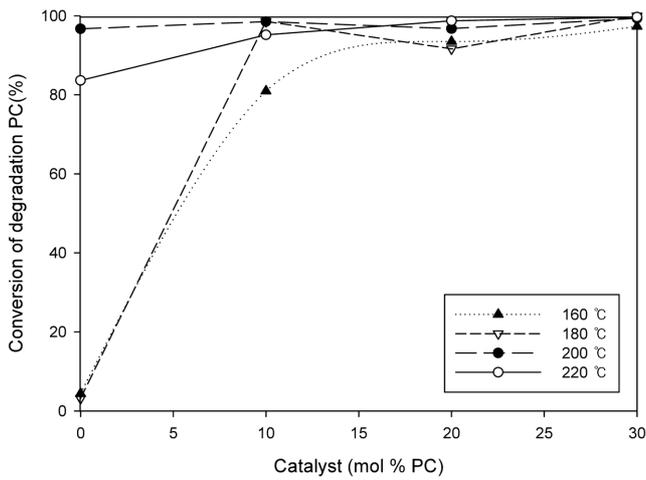


Fig. 5. The PC conversion with reaction temperatures and catalyst contents. (reaction conditions: PC 5 mmol, EC 10 mmol, EG/PC=5 wt ratio, reaction time 60 min).

증가하였으나 그 증가폭은 감소하였다. 이는 촉매가 PC 분해반응뿐만 아니라 ether 화합물 생성에 촉매 역할을 함을 알 수 있다. 또한 반응온도 200 °C 이상에서 ether 화합물 생성은 초기에 대부분 이루어졌고, 촉매량에 따라서 ether 화합물의 생성에 영향이 없음을 알 수 있다. 이러한 반응은 촉매보다 온도에 더 큰 영향을 받았다. 즉 BPA,

MHE-BPA, BHE-BPA 생성반응이 평형반응이거나 EC 반응물에 대해서 제한을 받고 있었다.

3-5. EC 첨가량에 따른 폴리카보네이트 분해특성

에틸렌카보네이트(EC)는 PC 해중합 과정에서 부생성물로 존재할 수 있는 물질이며 PC 중합 원료인 DMC(dimethylcarbonate) 또는 DPC(diphenylcarbonate) 합성 중간체이다. 이러한 에틸렌카보네이트(EC)가 BHE-BPA 수율에 미치는 영향을 알아보기 위해서 기본 반응조건에서 EC의 첨가량을 0~20 mmole로 변화시키며 폴리카보네이트의 분해와 ether 화합물 생성의 영향을 알아보았다. PC(BPA) 1 mole에 대한 EC의 이론 양론적 몰수는 2 mole이 필요하다. Fig. 7은 반응온도별 EC 첨가량이 폴리카보네이트의 해중합에 미치는 영향을 나타낸 것이다. PC 분해반응에 에틸렌카보네이트의 농도는 큰 영향을 주지 않았다. 다만, 200 °C 이상의 온도와 낮은 농도의 에틸렌카보네이트인 경우 에틸렌카보네이트의 영향이 있는 것으로 보인다.

Fig. 8은 온도별로 EC의 첨가량에 따라 폴리카보네이트로부터 생성물의 전환율을 나타내었다. EC가 첨가되지 않는 경우도 ether 화합물들이 합성되었으며, 180 °C일 때 50%이상의 MHE-BPA와 20% 근처의 BHE-BPA가 형성되었다. EC 첨가량이 증가함에 따라서 BHE-BPA의 전환율은 증가하였고, 반응온도가 높을수록 그 BHE-BPA 전환율은 증가하였다. 따라서 BHE-BPA에 대한 전환율은 220 °C에

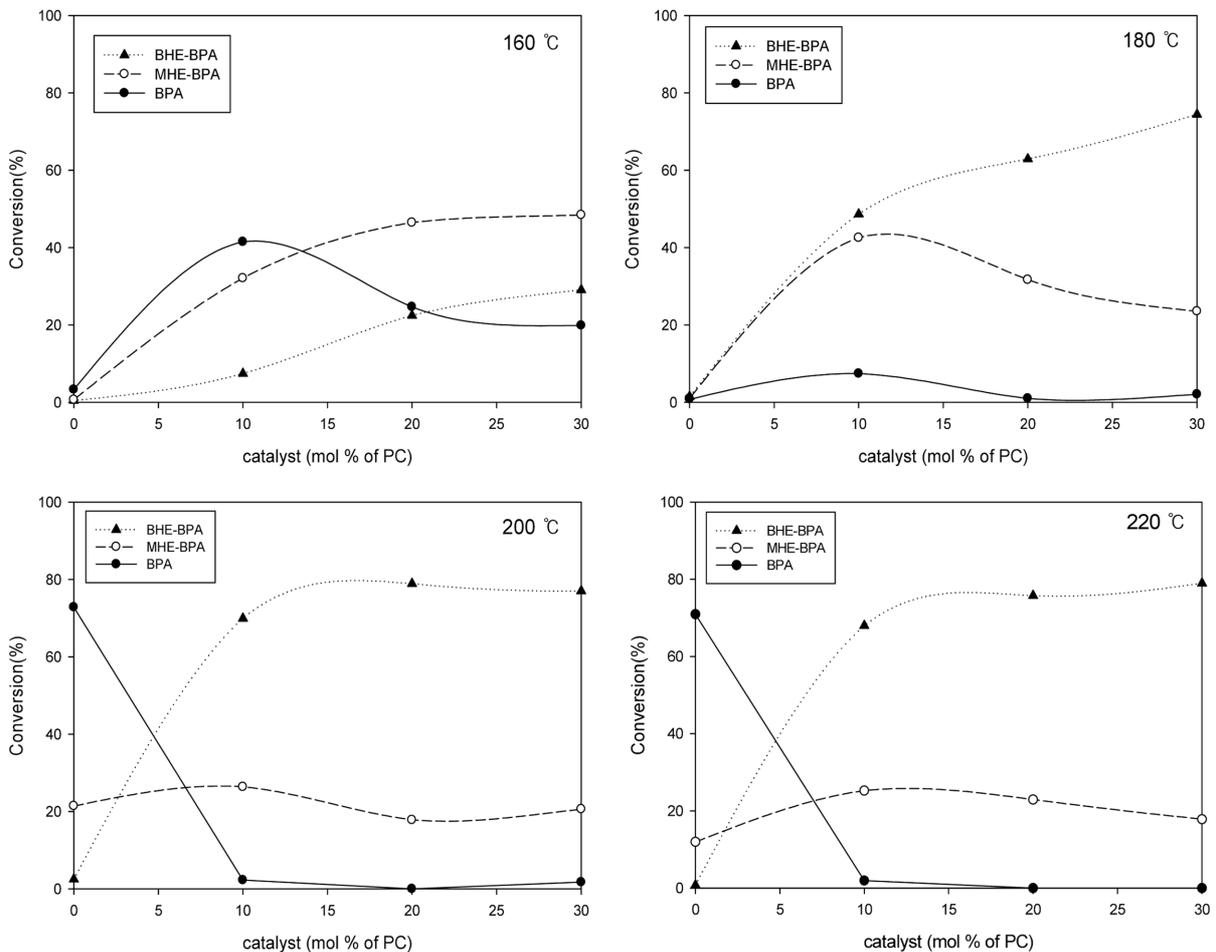


Fig. 6. The product conversion distribution with reaction temperatures and catalyst contents (reaction conditions: PC 5 mmol, EC 10 mmol, EG/PC=5 wt ratio, reaction time 60 min).

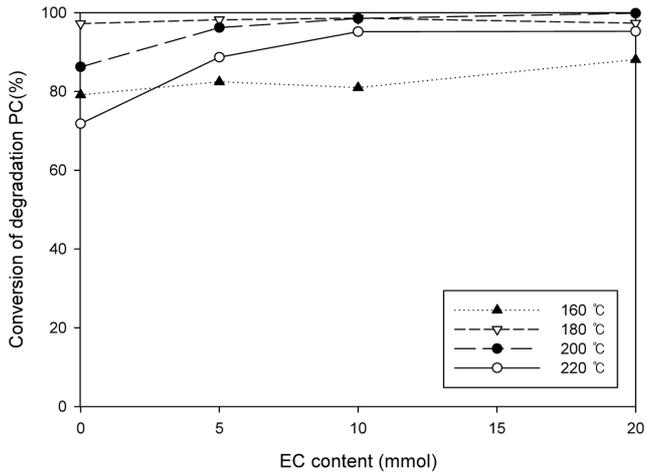


Fig. 7. The PC conversion with reaction temperatures and EC contents (reaction conditions: PC 5 mmol, catalyst NaOH 0.5 mmol, EG/PC=5 wt ratio, reaction time 60 min).

서 EC 첨가량이 많을수록 효과적임을 알 수 있으며 EC 20 mmol을 첨가하였을 경우, 92%까지 얻을 수 있었다.

3-6. 반응기구

Fig. 9는 BPA계 폴리카보네이트의 bond dissociation energy를 나타낸 것이다[12]. 이에 따르면 단순 열분해 시 가장 많이 만들어지는

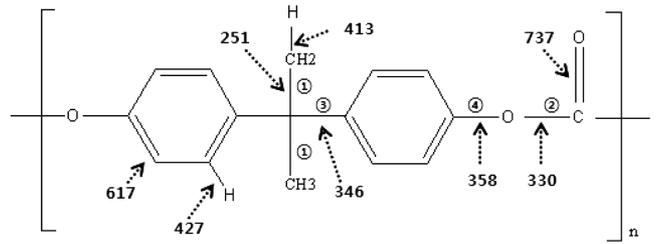


Fig. 9. Bond dissociation energy (kJ/mol) of polycarbonate.

화합물은 t-butyl phenol, bisphenol, phenol 등이다. 그러나 에틸렌 글리콜의 존재 하에 일어나는 분해반응은 주요 생성물이 BPA였다. 에틸렌글리콜을 이용한 해중합으로 2009년 Kim 등[8]은 촉매를 사용하지 않고 해중합한 결과 BPA를 최대 95.6%까지 얻을 수 있었다. 이 결과에 따르면 부생성물이 거의 관찰되지 않고 냉각 후에도 반응기에 압력이 차 있는 것으로 보아 CO, CO₂ 등으로 분해되는 것으로 추정된다. 2000년 Oku 등[10]은 촉매 수산화나트륨 10 mol%를 사용한 결과 BPA 42%, MHE-BPA 42%, BHE-BPA 11%가 생성되었고 EC는 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 Table 3에 나타난 동일한 조건에서 실험 결과와 비교해 보면 ether 화합물이 보다 많이 만들어졌음을 알 수 있다. 이는 분석 방법의 차이에서 오는 것으로 보인다. 그들은 본 반응이 일어나는 과정을 3개의 반응계에 의해서 일어나는 것으로 보았다. 그들이 제안한 반응기구에 따르면 EG가 염기에 의

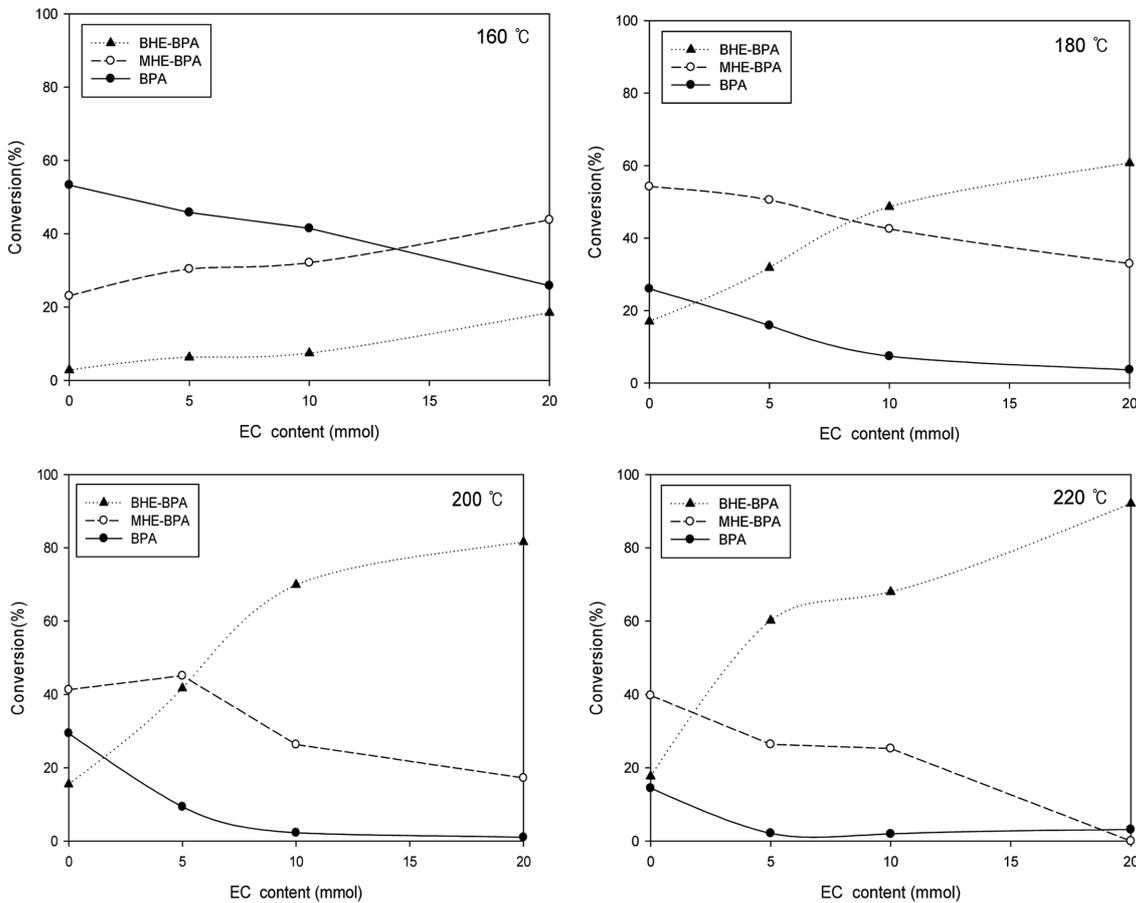


Fig. 8. The products distribution of PC conversion with reaction temperatures and EC contents. (reaction conditions: PC 5 mmol, catalyst NaOH 0.5 mmol, EG/PC=5 wt ratio, reaction time 60 min).

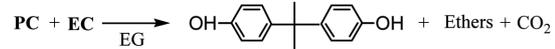
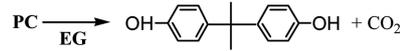
Table 3. Ether compounds and BPA conversion from PC with reaction temperatures(reaction conditions: NaOH 0.5 mmol, PC 5 mmol, reaction time 60 min)

Temperature (°C)	Conversion (%)		
	BHE-BPA	MHE-BPA	BPA
160	2.8	23	53
180	17	54.2	26
200	15.5	41.28	29.4
220	17.7	39.7	14.4

해서 옥사이드 형태로 바뀐다. 이것이 PC를 분해하면서 EC와 모노페녹사이드가 만들어지는 반응계(반응A계)이다. 다른 반응계(반응B계)는 PC가 EG와 알칼리촉매 하에서 BPA 옥사이드 형태와 EC가 만들어지고 이들이 다시 반응하여 ether 화합물 중간체를 거쳐 MHE-BPA와 이산화탄소가 생성되고 생성된 MHE-BPA가 다시 EC와 반응하여 BHE-PBA가 만들어진다. 그리고 마지막 반응계(반응C계)는 EC가 알칼리촉매에 의해서 EG와 탄산염으로 분해되는 반응계로 설명하고 있다. 반응A계에 의해서 EC가 만들어지면 첨가되지 않은 반응에서 양론적으로 ether 화합물이 50% 이하가 될 것이다. 그러나 Fig. 8의 결과에서 보듯이 EC가 첨가되지 않은 180 °C의 경우 ether기가 4.4 mmole(88% 이상, MHE-BPA 생성 몰수 + 2 x BHE-BPA 생성 몰수)이 만들어진 것으로 보아 PC와 EG가 알칼리촉매 하에 BPA의 분해 없이 ether 화합물을 만들 수 있음을 보여주고 있다. 또한 촉매 없이 EC가 첨가된 반응에서 ether 화합물이 생성됨을 Fig. 6의 결과가 보여주고 있다. 또한 촉매량에 따라서 최종 생성물의 조성이 평형에 이르는 결과를 보여 주고 있다. 이는 본 반응이 평형반응이거나 특정 화학물질에 의한 제한된 특성으로 볼 수 있다. 따라서 Oku 등[10]이 제안한 반응기구로 일부 설명이 가능함을 알 수 있다. EC가 ether 화합물 생성에 필요 성분이라면 EC의 추가적인 투입량에 대해서 상대적으로 낮은 전환율을 보이고 있다. 또한 그들이 실험한 BPA를 출발물질로 합성한 실험 결과 EC의 사용량이 상대적으로 많이 소요됨을 알 수 있다.

본 PC 해중합에 따른 ether 화합물의 생성반응은 여러 반응이 포함되어 있는 복잡한 반응계이다. 본 반응계에서 일어나는 반응들은 촉매가 없는 상태에서 반응온도가 높을수록 일어나는 EG에 의한 글리콜리시스에 의한 PC 해중합과 EC에 의한 ether 화합물 합성반응이 있다. 그리고 염기성 촉매가 존재하는 경우, 촉매에 의한 PC 해중합, EG와 촉매에 의한 ether 합성 반응, EC와 염기성 촉매에 의한 ether 합성 반응이 복합적으로 일어나며 EC와 촉매와의 반응이 포함되어 있다. 따라서 이를 반응식으로 나타내어보면 Fig. 10과 같이 표현할 수 있다. 본 실험에서 EC가 없는 경우 ether 화합물이 만들어지거나 반응시간이 경과하여도 특정 농도 이상으로 만들어지지 않음을 알 수 있다. 이는 카보네이트기가 있는 상태에서만 EG의 에틸기가 도입되는 것으로 보인다. 알칼리촉매량의 증가에 따라 EG EC가 염기로 전환되어 ether 화합물(MHE-BPA, BHE-BPA) 전환율을 증가시키는 결과를 보였다. 그러나 NaOH의 증가는 EC가 CO₂와 EG로 전환되는 반응이 일어나는 효과를 가져와 촉매량 효과가 감소되는 결과를 가져오며 이 반응은 보다 높은 온도에서 잘 일어나 200 °C 이상에서 NaOH 증가는 BHE-BPA의 전환율에 영향을 주지 못하는 결과를 가져왔다. 또한 EC는 카보네이트기가 없는 상태인 성분 A와 B의 ether화합물의 생성을 가져옴으로 EC의 투입량 증가는 BHE-BPA의 전환율 증가 효과를 가져왔다. 따라서 ether 화합물에 대한 전환

Without base catalyst



With base catalyst(modified mechanism proposed by Oku et al. [10])

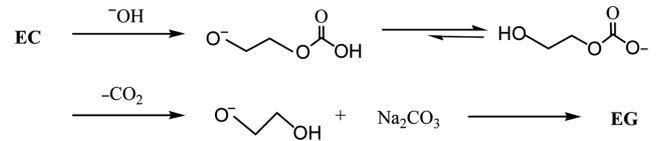
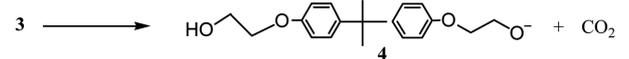
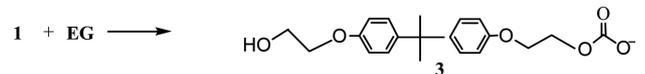
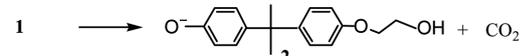
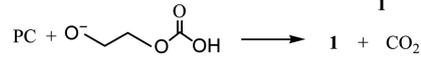
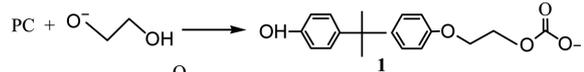
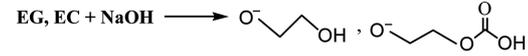


Fig. 10. The proposed reaction mechanism for BHE-BPA synthesis.

율을 높이기 위해서 EC의 투입방법을 고려해서 염기 촉매에 의한 EC의 EG 전환반응을 억제하여야 할 것으로 보인다. EC의 투입량을 최소화하기 위해서 폴리카보네이트와 알칼리촉매가 반응하여 얻어진 카보네이트 ether 화합물(Fig. 10의 성분 B와 D)의 생성이 BHE-BPA 생성 반응에 주요 단계로 판단된다.

4. 결론 및 검토

폴리카보네이트계 폴리우레탄뿐 아니라 플라스틱 재생을 위한 중간체로 이용이 가능한 폴리카보네이트 diol을 폐폴리카보네이트의 해중합반응을 통해서 얻고자 하였다. 에틸렌글리콜에 의한 해중합과는 달리 알칼리를 첨가한 해중합반응에서는 PC 및 고상 올리고머가 뭉침 현상 없이 분해되었으며 분해 시간에 따라 BPA, MHE-BPA, BHE-BPA가 생성되는 연속반응 형태를 보였다. 반응온도가 증가할수록 반응이 활성화되어 BPA에서 MHE-BPA를 거쳐 BHE-BPA가 생성되는 반응속도들이 증가하였다. 그러나 높은 온도인 200, 220 °C에서는 반응시간이 증가함에 따라 부산물의 생성 또한 증가되었다. 촉매량의 증가는 폴리카보네이트의 해중합 속도뿐만 아니라 BPA로부터 BHE-BPA가 생성되는 반응속도도 증가시켰다. 반면, 에틸렌카보네이트의 증가는 폴리카보네이트 분해 속도에는 영향을 주지 않았고 BPA에서 MHE-BPA를 거쳐 BHE-BPA를 생성하는 일련의 연속반응을 촉진시켰다. 에틸렌 첨가량의 효과를 극대화시키기 위해서는

반응온도를 가능한 높은 온도에서 짧은 반응시간에 수행하는 것이 바람직하다. 반응온도 220 °C에서 EC를 2배 당량을 첨가한 반응에서 92% 이상의 BHE-BPA 전환을 얻었으며 재결정 방법을 통하여 99%(HPLC 정량분석) 이상의 순도를 얻을 수 있었다.

감 사

본 연구는 환경부 “2008년 차세대 핵심환경기술 개발 사업”으로 지원받아 수행되었습니다(환경친화적 폐폴리카보네이트(PC) 자원화 및 재활용 기술 개발).

참고문헌

1. Fox, D. W. and Peters, E. N., “Method for Recovering a Dihydric Phenol from a Scrap Polyester,” U.S. Patent No. 4,885,407 (1989).
2. Arai, R., Zenda, K., Kazuko, K. H., Toshitaka, Y. and Funaxuri, T., “Reaction Kinetics of Hydrothermal Depolymerization of Poly(ethylene naphthalate), Poly(ethylene terephthalate), and Polycarbonate with Aqueous Ammonia Solution,” *Chem. Eng. Sci.*
3. Buysch, H. J., Schoen, N., Kuehling, S. and Verfahren, Z. S., “Polycarbonaten in Bisphenol und Diarylcarbonate,” Ger. Patent No. 4,220,412(1994).
4. Shafer, S. J. and Park, C., “Method for Recovering Bis Hydroxy Aromatic Organic Values and Bis Aryl Carbonate Values from Scrap Aromatic Polycarbonate,” U.S. Patent No. 5,336,814(1994).
5. 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).
6. Pinẽro, R., Garcíá, J. and Cocero, M. J., “Chemical Recycling of Polycarbonate in a Semi-continuous Lab-plant. A Green Route with Methanol and Methanol-water Mixtures,” *GreenChem*, **7**, 380-387 (2005).
7. Pinẽro, R., Garcíá, J. and Cocero, M. J., “Nonstationary Model of the Semicontinuous Depolymerization of Polycarbonate,” *AIChE J*, **52**, 4186-4199(2006).
8. Kim, D. P., Kim, B. K., Cho, Y. M., Han, M. W. and Kim, B. S., “Kinetics of Polycarbonate Glycolysis in Ethylene Glycol,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 685-691(2009).
9. Kim, D. P., Kim, B. K., Cho, Y. M., Han, M. W. and Kim, B. S., “Kinetics of Polycarbonate Methanolysis by a Consecutive Reaction Model,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 6591-6599(2009).
10. 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).
11. Lin, C. H., Lin, H. Y., Liao, W. Z. 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).
12. Jang, B. N. and Wilkie, C. A., “A TGA/FTIR and Mass Spectral Study on the Thermal Degradation of Bisphenol A Polycarbonate,” *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 419-430(2004).