

용매를 이용한 폐 폴리카보네이트의 물리적 재활용

허미선^{1,2}, 김범식^{1*}, 박유인¹, 이정민¹, 한명완²

¹한국화학연구원, ²충남대학교 화학공학과
(bskim@kriect.re.kr*)

Physical recycle of the waste polycarbonate using solvents

MiSeon Heo^{1,2}, BeomSik Kim^{1*}, YouIn Park¹, JungMin Lee¹, MyungWan Han²

¹KRICT, ²Chemical Engineering Department, Chungnam National University
(bskim@kriect.re.kr*)

서론

폴리카보네이트(polycarbonate, PC)는 엔지니어링 플라스틱으로 온도, 습도에 대한 내구성 및 높은 기계적 강도 등의 우수한 물리적 특성으로 인하여 자동차의 구조재, 건축 소재, CD, 식품 저장 용기 및 전자제품 등 그 활용범위가 최근 들어 크게 증가되어지고 있는 추세이다. 그러나 다양한 제품들은 사용 후 폐기되고 있는 실정이다.¹⁻²

폴리카보네이트의 가장 일반적인 분해 방법으로는 올리고머로의 에스테르교환반응과 수용액계의 산 또는 염기에 의한 가수분해 반응이 있다.³⁻⁷ 이러한 공정들은 유해물질 사용으로 인한 환경 문제, 알칼리의 사용으로 인한 2차 분리 문제 및 폐수 문제, 고온·고압에 따른 장치비의 문제가 발생하는 단점이 있다. 효과적으로 PC를 재활용하기 위해 폴리카보네이트와 같은 열가소성 고분자의 경우 가장 먼저 고려하여야 하는 것은 물리적 처리에 의한 재활용이다. 물리적 재활용의 경우, 폐 폴리카보네이트는 용도별 첨가물 및 발생 형태가 차이가 있어 통합적인 물리적 처리 기술이 필요하다. 얻어진 제품의 질과 용도에 따라서 화학적인 처리를 고려한다면 더 효과적인 방법이 될 것이다. 본 연구에서는 용매로부터 회수된 폴리카보네이트의 용해도 및 용해특성을 고찰 하였고 DSC분석을 통해 물성변화를 알아보았다. 또한 폐 폴리카보네이트(PC/ABS) 형태를 유지하면서 코팅된 물질 및 첨가물만을 제거하는 공정과 완전 용해를 통하여 PC를 얻어내는 방법을 연구하였다.

실험

고분자는 분자량으로 보면 순수 물질이 아니라 혼합물이다. 따라서 이러한 혼합물의 용해도를 측정하는 것은 매우 어렵고 제한적이다. 본 용해도 실험에서는 순수 폴리카보네이트를 사용하였고, 용매로는 Tetrahydrofuran(THF, 100%), N,N-Dimethylformamide(DMF, 99.9%), Dichloromethane(DCM, 99.9%), O-Dichlorobenzene(DCB, 90%)을 사용하였다. 비드(알갱이) 형태의 폴리카보네이트는 쉽게 용해되지 않고 시간이 많이 걸리는 문제점이 있다. 따라서 각 용매의 용해도 실험을 위해 폴리카보네이트를 powder 형태를 만들고자 순수 폴리카보네이트를 용매에 용해시킨 후 용액에 물 또는 메탄올을 넣어 결정을 만든 후 여과 후 세척을 하여 진공조건으로 건조를 거쳐 powder를 만들었다. 만들어진 powder로 용해도 측정을 하였다.

반응기는 항온조에 Ethylene(EG)를 순환하게 바깥반응기에 넣고 안쪽 반응기에는 용매 30ml 채우고 소량의 폴리카보네이트를 넣어가며 온도를 용매의 끓는점(boiling point) 전 온도까지 10℃씩 올린다. 본 실험에 사용된 장치도는 fig.1 과 같다.

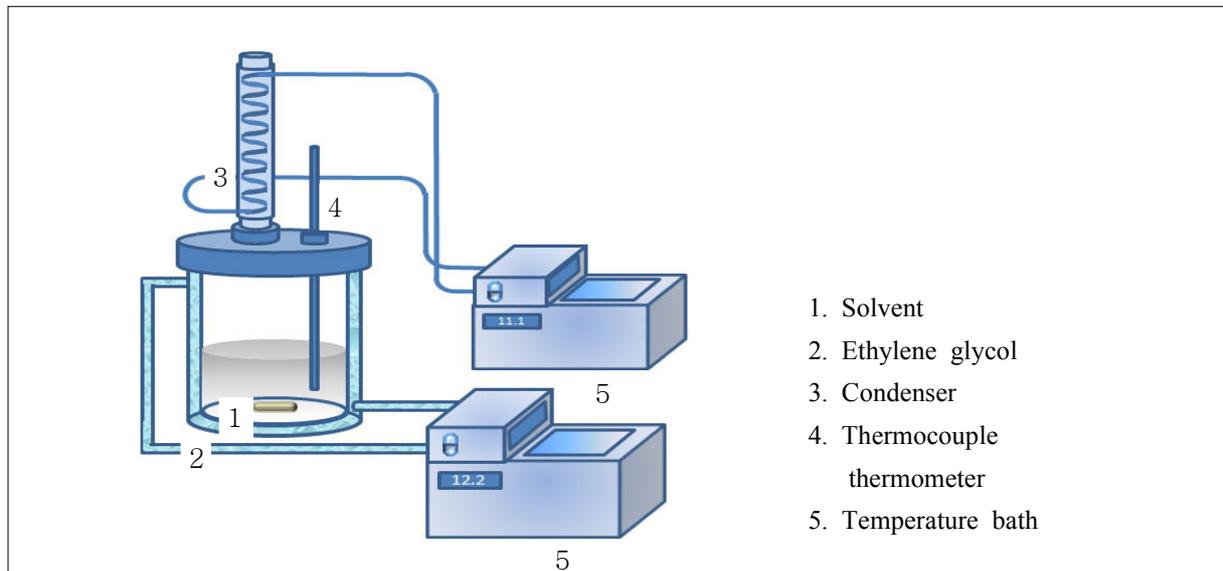


Fig. 1 용해도측정 사용 장치도.

결과 및 토론

특정용매에서 얻어진 powder 폴리카보네이트는 타 용매에서 용해되지 않는 경우가 존재하였으며 특정용매(THF, DMF, DCM, DCB)의 경우 쉽게 겔화가 이루어졌으며 겔화 후에는 추가적인 용매의 투입에도 이러한 겔화 시료가 용해되지 않았다. Table.1에서 볼 수 있듯이 THF, DMF, DCM, DCB 용매로부터 겔화된 분말과 겔화 되지 않은 분말의 용해 특성을 볼 수 있다. Tg또한 Table.2 에 나타내었다. 겔화된 시료는 일반적으로 열처리에 의해서 겔화 특성이 풀리는 것으로 알려져 있다. 이를 확인하기 위해서 DMF에 겔화된 시료를 수세 및 진공 건조 후 일정량을 취해 퍼니스에 넣어 일정 온도를 올린 후 이를 가지고 용해도 실험을 수행하였다. 그 결과 300 °C에서 열처리한 시료의 경우 DMF에 용해됨을 확인할 수 있었다. 따라서 DMF에서 겔화된 시료는 250~300°C의 T_m 이상 온도 범위에서 겔화가 풀어지는 것을 알 수 있다.

Table.1 용매로부터 회수된 폴리카보네이트 용해 특성

	THF		DMF		DCM		DCB	
	gelation	Reverse gelation						
THF	△	○	X	○	.	○	○	○
DMF	X	X	X	○	.	○	X	△
DCM	○	○	○	○	.	○	○	○
DCB	X	X	X	X	.	X	X	X

Table.2 용매로부터 회수된 폴리카보네이트의 Tg 온도

	virgin PC	THF		DMF		DCM		DCB	
		gelation	Reverse gelation	gelation	Reverse gelation	gelation	Reverse gelation	gelation	Reverse gelation
Temp. (°C)	146.55	124.04	146.54	142.74	140.75	.	133.14	145.18	145.30

분말로 만들어진 폴리카보네이트의 특성을 고려하여 용해도를 측정하였다. DCB 경우 거의 용해되지 않았고 DCM 경우 비점(boiling point)이 낮아 상온에서 측정하였다. 상온 30°C에서 6.4g이 용해되었다. DMF 경우 온도가 60°C이후부터 폴리카보네이트가 아주 잘 용해되었다. 즉 THF 경우 상온에서는 용해가 잘 되고, DMF 경우 고온에서 용해가 잘 되는 것을 볼 수 있었다. Figure 2에 DMF, THF의 용해도 곡선을 도시하였다. 용매에 따라서 매우 다른 온도 영향을 보이고 있다. THF의 경우 비점 근처로 감에 따라서 온도 영향이 감소하였으나 DMF의 경우 60°C이하의 온도에서는 온도의 영향이 적었으나 그이상의 온도에서는 용해도가 급격히 증가하는 현상을 보였다.

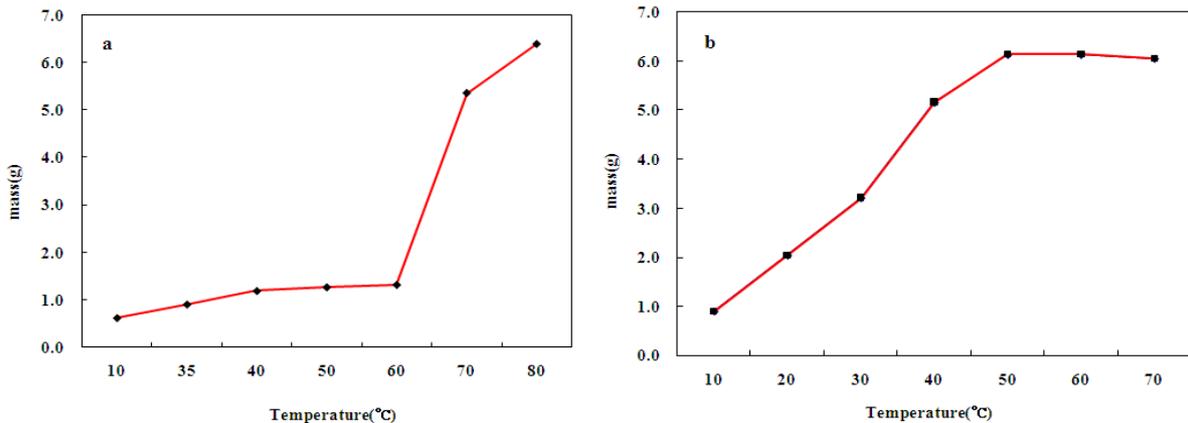


Fig. 2 DMF, THF로부터 회수된 폴리카보네이트의 용해도 곡선; a) DMF용해도, b)THF용해도.

한편 이동 전화기 케이스와 같이 ABS/PC로 사용된 경우 금속 코팅물질 및 부착물이 함께 존재함으로써 이를 재사용하는 방법이 용매에 의한 용해 방법이 아니고는 불가능하다. 이동 전화기 케이스를 용매에 녹여 0.45 μ m 여과지를 이용하여 여과하면 코팅 물질과 부착 물질이 제거된다. 여액에서 용매를 제거하면 PC/ABS를 순수하게 얻을 수 있으며 상분리를 통하여 PC와 ABS 각각 회수 할 수 있었다. 인영진 시료중에 존재하는 염료 및 첨가제 등은 알코올류나 아세톤에 넣어 추출하면 깨끗한 폴리카보네이트 및 PC/ABS를 얻을 수 있다. Fig. 3에서 DCM를 이용한 분리 단계를 나타 낸 것이다. Fig. 3 a시료는 폐PC/ABS 이고 b 시료는 여과된 후 금속 코팅 물질이다. c 시료는 여과된 후 PC/ABS층이 분리된 것을 보여 주고 있으며 d시료는 건조 과정을 거친 PC/ABS시료이다. 이와 같은 처리 공정을 통하여 원하는 제품을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 그러나 각각의 사용 용매에 따라서 별도의 처리 과정이 필요로 한다. DCM를 사용하는 경우, DCM의 비점이 낮아 폐기물 투입 등 용기 open시 VOC의 발생을 막고 ABS등의 분리 효율을 높이기 위해서 상층에 물을 넣어



Fig. 3 폐 PC/ABS 시료; a) 핸드폰 본체(PC/ABS), b) 여과물-coating층 금속 코팅물질, c) PC/ABS 상 분리, d) PC/ABS 회수고형물.

준다. 한편 THF 또는 DMF등을 사용하는 경우 PC결정을 얻기 위해서 겔화를 이용하면 가열 등 별도의 작업 없이 용매 및 PC를 회수할 수 있으며 첨가제 제거를 동시에 할 수 있다는 장점이 있다.

결론

용매 종류에 따라 같은 용질이라도 용해도가 달라지며 곡선기울기가 급할수록 온도에 따른 용해도변화가 큰 물질임을 볼 수 있었으며, 폴리카보네이트와 같은 열가소성 고분자의 경우 가장 먼저 고려하여야 하는 것은 물리적 처리에 의한 재활용이다. 물리적 재활용의 경우, 얻어진 제품의 질과 용도에 따라서 화학적인 처리를 고려한다면 더 효과적인 방법이 될 것이다.

참고문헌

1. H.Jie et al., Polymer Degradation and Stability ,91,2307-2314(2006)
2. Sang soo Lee and Young Jho, Polymer Science and Technology, 4,6(1993)
3. A.Oku, s. Tanaka and S. Hata, Polymer,41,6749-6753(2000)
4. L.C.Hu, A. Oku and E. Yamada, Polymer, 39, 3841-3845(1998)
5. Chap-Hsing, Hsing-Yo Lin, Wei-Zhi Liao and Shenghong A. Dai, The Royal Society of Chemistry, 9, 38-43(2007)
6. Lian-Chun Hu, Akira Oku and Etsu Yamada, Polymer,39,16(1998)
7. Herman F. Mark, encyclopedia of polymer science and technology third edition, 7, 397-423(2003)