

GOVP1200509632

M1-9801-00-0025

정보 전자 에너지 첨단소재기술 개발

수송기기 내외장재용 특수 PC 신규 제조기술 개발

Development of New Preparation Processes
of Polycarbonate for Transports Parts

S-OIL 주식회사

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “수송기기 내외장재용 특수 PC 신규제조기술 개발에 관한 연구” 과제의
보고서로 제출합니다.

2002. 8.

주관 연구기관명 : S-OIL 주식회사

주관 연구책임자 : 이 용 희

연 구 원 : 최 일 석

: 김 철 현

: 윤 광 수

공동연구기관명 : 한국화학연구원

공동연구책임자 : 이 재 흥

보고서 초록

과제관리번호	M1-9801-00-0025	해당단계 연구기간	3단계 (98.9-02.8)	단계 구분	3 / 3
연구사업명	중 사업명	선도기술개발사업			
	세부사업명	정보 전자 에너지 첨단소재기술 개발			
연구과제명	중 과제명				
	단위과제명	수송기기 내외장재용 특수 PC 신규제조기술 개발			
연구책임자	이 용 희	해당단계 참여연구원 수	총 : 54 내부: 외부:	명 명 명	해당단계 연 구비 정부: 657,578 천원 기업: 770,000 천원 계: 1,427,578 천원
연구기관명 및 소속부서명	S-OIL 주식회사		참여기업명	S-OIL 주식회사	
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위탁연구	연구기관명 :		연구책임자 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	
<p>- 우수한 품질의 고내충격성 소재인 PC를 환경친화적인 방법으로 제조할 수 있는 기술을 개발하는 것이 본 연구의 목표로, 분자량 10,000부터 최대 60,000 까지의 고분자량 PC를 매우 짧은 시간에, 환경친화적인 용융법과 고상중합법만을 사용하여 우수한 품질로 제조하는 기술을 확립하였으며, 개발된 기술들을 토대로 Scale-Up 시험 및 시제품 제조를 통하여, 향후 본격적인 사업화에 필요한 기술적 기반을 확립함</p> <p>특히 기존 기술의 문제점들을 극복하기 위해, 기존기술의 최적화 및 반응속도 및 품질 향상을 위한 새로운 중합 촉매 및 고상중합 기술과 이에 필요한 결정화 기술들을 신규 개발하였음.</p> <p>- 개발 제품의 수준 1) 제조가능 분자량 : 최대 60,000까지 제조 가능 (기존제품 -30,000 수준)</p>					
색인어 (각 5개 이상)	한글	폴리카보네이트, 용융중합, 고상중합, 고분자량, 마이크로파, 촉매			
	영어	polycarbonate, melt polymerization, solid-state polymerization, microwave, catalyst			

요 약 문

I. 제 목

수송기기 내외장재용 특수 PC 신규제조기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

폴리카보네이트 수지는 투명성, 내충격성, 기계적 강도, 내열성 등이 우수하여 투명쉬트, 포장재, 자동차 범퍼 및 콤팩트디스크 등의 제조에 널리 이용되며, 향후 그 수요가 크게 증가할 것으로 예상되는 고분자 소재이다..

일반적으로, 폴리카보네이트 수지를 제조하는 방법은 크게 계면중합법; 용융중합법; 고상중합법 등의 세가지 방법으로 나뉠 수 있다.

계면중합법에서는 비스페놀에이를 염소계 유기용매에 함유된 포스겐과 격렬히 혼합함으로써, 계면에서 중합반응을 일으켜 폴리카보네이트 수지를 제조한다. 계면중합법은 원료로 사용되는 포스겐이 매우 강한 독성을 나타내고, 염소계 유기용액이 휘발성 공해물질로서 작업환경 및 환경오염의 주원인이 되며, 이렇게 제조된 폴리카보네이트 수지에 잔류하는 반응부산물인 염화합물 및 반응잔류물을 제거하기 위해서는 다량의 물을 사용하여 세척 및 건조하여야 하는 문제점을 갖고 있다.

한편, 용융중합법은 계면중합의 문제점을 개선하기 위하여 용매를 사용하지 않고 원료를 직접 중합반응하여 폴리카보네이트 수지를 제조하는데, 폴리카보네이트 수지의 분자량을 증가시키기 위해서는 중합반응과 동시에 반응 부산물인 페놀을 제거하는 것이 필요하다. 그러나 용융중합 시 분자량이 증가함에 따라 반응물의 점도가 급격히 증가하기 때문에, 고점도 반응물에서 페놀을 제거하려면, 분자량이 높을수록 높은 반응온도 및 페놀을 제거하기 위한 강력한 고진공 시스템, 고점도의 반응물을 교반하기 위한 강력한 교반설비가 필요한 문제점이 있다.

따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 새로운 중합공정 개발이 요구되고 있는데, 본 연구에서는 상기 계면중합법 및 용융중합법의 문제점을 개선할 수 있는 것으로 알려진 고상중합법을 선택하여 중점 연구하였다.

고상중합법은 용융중합 반응을 실시하되, 용융점도가 낮은 상태에서 용융중합 반응을 정지시켜, 비교적 낮은 분자량의 프리폴리머를 제조한 후, 이를 고체입자로 만든 다음, 고체상태를 유지하면서 중합반응하여 폴리카보네이트 수지를 제조하는 방법이다.

그러나 기존의 고상중합법은 고체상태에서 반응이 진행되고, 반응온도가 낮기 때문에, 반응속도가 느려 반응시간이 매우 길 뿐 아니라, 반응에 필요한 열을 반응기 외부에서 전기히터, 열매체 또는 가열가스를 사용하여 공급함으로써 중합반응을 수행하는데, 이러한 방법들은 반응기 내에서의 열전달이 균일하지 못하므로, 반응물이 국부적으로 과열되어 프리폴리머 입자가 서로 융착되거나, 부분적으로 프리폴리머 입자가 반응에 필요한 온도를 유지하지 못하여 국부적으로 중합속도가 저하되는 문제가 있기 때문에, 우수한 품질의 폴리카보네이트를 얻기는 매우 어려워 아직까지 상업화된 사례는 없는 상태로, 고상중합의 실용화를 위해서는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 새로운 공정기술의 개발이 요구되고 있다.

따라서, 본 연구는 엔지니어링 플라스틱 중 가장 많이 사용되는 폴리카보네이트(PC)를 기존의 환경부담이 큰 포스젠법 대신 환경친화적이면서도, 기존 용융법 및 고상중합법의 문제를 해결한 새로운 PC 제조공정 기술의 개발을 목적으로 추진하게 된 것임.

III. 연구개발의 내용 및 범위

환경부담이 큰 포스젠법이 아닌 신규 폴리카보네이트 제조공정을 개발하기 위하여 최종연도까지 PC 용융 중합반응 및 고상중합 반응공정을 최적화하여 상업화를 위한 실용기술을 개발 완료하는 것이 본 연구의 목표이며, 구체적으로는 실험실적 중합공정확립- Scale-up 공정개발을 수행하여 고분자량, 저변색의 PC 제조를 위한 용융/고상 중합공정을 개발, 상업화를 위한 실용화 기술을 개발하는 것으로, 년도별 진행내용은 다음과 같음

- 1 차년도 : 2L 규모의 PC 용융반응공정 연구
- 2 차년도 : 용융중합법에 의한 PC의 제조기술 확립
- 3 차년도 : 용융/고상중합 PC의 Bench - scale 기술확립
- 4 차년도 : 용융/고상중합 PC의 실용화 기술 개발

이를 위하여, 다음의 개발을 추진하였다.

- 1) 용융 중합 반응과 고상 중합 반응의 약점인 느린 반응 속도, 생성물의 변색 문제를 해결할 수 있는 새로운 고성능 PC 중합 촉매 개발
- 2) 새로운 고상중합 공정 기술의 개발 추진
 - 기존 고상중합의 반응시간을 단축시키기 위한 새로운 고상중합 방법 및 가열 방법의 개발을 목표로 연구를 추진하였음.
- 3) 새로운 PC Prepolymer 의 전처리 기술 개발
 - 고상중합에 사용하는 PC Prepolymer 의 전처리 방법을 새로 개발함으로써 고상중합 시간을 단축시키고, 분자량 향상효과는 극대화시킬수 있는 기술 개발을 추진하였음.
- 4) 반응조건의 최적화
- 5) 실용화 수준의 기술 확립을 위한 10L 급 Pilot Scale 의 Scale-Up 시험

본 연구에서는 기존에 알려진 여러가지 촉매 물질들과의 비교 실험을 통하여 새로운 촉매를 개발하였고, 실험실적 규모의 결과들로부터, 실용화 가능한 수준의 기술을 개발하기 위해, 초자반응시험, 2 Kg 규모의 bench scale 의 반응기를 사용한 여러가지 반응 변수들(온도, 질소의 유량, 촉매의 투입양 등)에 대한 최적화를 위해, 이들 공정 변수의 영향을 관찰하고, 우수한 품질의 polycarbonate 를 제조하기 위한 최적 조건을 탐색하는 연구를 수행하였음.

아울러 제조된 polycarbonate 를 사용하여 여러가지 기본적인 물성 시험을 수행하여, 상업적인 제품으로서의 활용 가능성을 시험하는 연구를 수행함.

IV. 연구개발결과

본 연구의 주 목표는 실험실적 중합공정확립(2L 반응기 규모 이하), 5L 규모의 Scale-up 공정과 10 L 규모 이상의 Pilot 공정연구를 통하여 고분자량의 PC 용융고상중합반응 공정을 개발하고, 상업화를 위한 실용화 기술을 개발하는 것으로서,

1) 원료로 비스페놀 에이 (BPA)와 디페닐카보네이트 (DPC)를 적합한 촉매를 첨가하거나 또는 무촉매 상태로 반응온도 250℃ 이하의 저온에서 점도 평균 분자량 25000 이하의 폴리카보네이트 또는 분자량 15000 이하의 프리폴리머를 제조하는 기술과,

2) 분자량 30000 이상의 폴리카보네이트를 앞서 제조한 프리폴리머를 고상중합반응을 시킴으로서 제조하는 고상중합 기술을 개발하는 것으로 나누어 연구하였으며, 그 결과 다음의 3 단계로 이루어진 용융 고상중합의 신규제조공정 체계를 개발하였다.

- (1)저점도의 프리폴리머 제조단계
- (2)결정화/입자화 단계
- (3)고상중합단계 (반응온도 250℃ 이하에서 고상으로 중합)

1) 용융중합 연구

최대 평균 분자량 25000-30000 정도(기존 제품과 유사한 수준)의 폴리카보네이트를 용융중합 반응만으로 직접 제조하거나, 고상중합에 사용하기 위한 분자량 15000 이하의 PC 프리폴리머를 제조하는 공정기술의 개발을 연구하였다.

특히, 용융 중합 공정의 낮은 반응 속도 및 변색 문제등을 해결할 수 있는 새로운 촉매 물질의 개발과 이를 이용한 새로운 용융중합 반응 기술 및 최적 반응조건들의 확립을 목표로 연구를 하여, 기존 촉매 물질들 보다 더 우수한 활성을 보이며 생성물의 색상면에서도 우수한 결과를 보인 촉매를 개발하였음.

개발한 신규 중합촉매는 비공유 전자쌍을 가지고 있는 산소 또는 황을 함유하고 있는 물질과 금속염을 함께 사용하여 synergy 효과를 얻을 수 있도록 구성되어있음. 새로 개발한 촉매를 사용한 경우에는 특히 기존에 알려진 특허에 비해서 초기 반응 속도가 현저히 증가하며, 2 L 초자 반응기를 이용한 결과에서는 최종 진공 후 40 분간 반응하여 분자량 20,000 이상의 polycarbonate 를 제조할 수 있었음. 아울러 2 L 초자

반응기의 결과를 scale-up 하기 위해 10 L sus 반응기를 제작하여 실험을 실시하였는데, 분자량은 25,000 정도의 값을 가지며 색상은 황변 정도를 나타내는 b 값이 최고 2.5 까지 나타나 아주 우수한 결과를 보였음.

이를 요약하면, PC Prepolymer 제조를 위한 고성능 신규촉매 개발로, 반응시간의 현격한 단축 (기존~10Hrs, 개발 ~3Hrs) 효과를 얻었으며, 평균분자량 기준 최대 26000 까지는 우수한 품질의 PC 를 용융중합만으로 제조하는 기술을 확립하였다. (기존-국내에서는 용융중합을 이용한 PC 의 본격적 제조사례는 없음)

새로 개발한 촉매는 향후 실제 공정에 적용시 낮은 반응 온도에서 우수한 활성을 보이는 점 및 적은 사용량에도 우수한 활성을 보이는 점등의 효과로 인한 경제적 이익이 상당할 것으로 예상된다.

또한 본 용융중합 연구에서는 고상중합에 적합한 분자량, 말단기 비를 갖는 프리폴리머를 제조하기 위한 Prepolymer 의 분자량 조절 기술, Prepolymer 의 말단기 그룹 조절기술을 개발하였다.

2) 고상중합 연구

용융중합에서 제조된 Prepolymer 를 이용하여 고상중합에 적합한 크기와 표면적, 결정화도를 갖는 입자를 만드는 입자화 기술을 개발하였고, 입자화가 된 Prepolymer 를 사용하여 분자량 30000 이상의 폴리카보네이트를 반응온도 250℃ 이하의 저온에서 빠른시간내(목표 10 시간 이내, 기존 공정 30-50Hrs 소요)에 제조하는 고상중합 기술을 개발하였다.

고상중합 반응에서도 가장 큰 문제점인 매우 느린 반응 속도 문제를 해결하기 위하여, 고상 중합 반응에서 우수한 활성을 나타내는 촉매의 개발을 목표로 연구를 수행하여 성능이 우수한 새로운 촉매를 개발하였으며, 용융중합과 달리 고체상태의 반응이기 때문에 고상중합중에 일어나는 응착 등의 문제를 해결하고, 반응시간을 더욱 단축하기 위하여, 새로운 개념의 고상중합 기술 개발을 추진하였다.

그 결과, 기존의 단순 외부 가열식 고상중합법 대신 Microwave Radiation 을 이용한 가열 방식 및 변색에 영향을 미치는 반응부산물을 효과적으로 제거하는 효과를 나타내는 Solvent Vapor 를 주입하는 기술을 개발하였으며, 이를 동시 적용함으로써, 두 기술의 시너지 효과에 의한 반응시간 단축 효과를 얻었다.

이러한 새로운 개념의 고상중합 기술과, 본 연구에서 개발된 촉매를 사용한 경우, 고상중합 반응시간의 현격한 단축효과(기존 40-60Hrs, 개발 ~6Hrs, 분자량 60,000 기준)를 얻었으며, 분자량 40,000 정도의 polycarbonate 는 2 시간 이하의 짧은 반응시간에 제조할 수 있음을 확인하였음.

이러한 실험실적 규모의 결과를 토대로 실용화에 필요한 scale-up 기술을 확보하기 위해, 초자반응 및 2 Kg 규모의 반응기를 제작하여 실험을 실시하였는데, 반응 온도 220 - 225 oC 범위에서와 질소 유속 2.0- 7.0 L/min 범위에서 분자량 40,000 이상의 polycarbonate 를 제조함으로써 실험실 규모의 결과를 성공적으로 재현하였으며, 생성된 polycarbonate 를 2 mm 두께의 plate 를 제조하여 색상을 측정 한 결과 , b 값이 2.7 정도를 나타내어 색상도 우수하였음.

이러한 신촉매 및 신규 개념의 고상중합 기술들은 향후 고상 중합 반응의 상용화시 아주 우수한 산업적 활용가치가 있는 것으로 판단되어 한국 및 미국에 특허를 출원 및 등록된 상태이다.

위와 같은 그간의 연구결과를 확립된 기술 수준을 요약하면 다음과 같다.

- 개발 제품의 수준

제조가능 분자량 : 최대 60,000 까지 제조 가능 (기존제품 -30,000 수준)

제품의 품질 (색상) : b-index < 2.5

- 개발수준 : 기술 확립 및 Scale-Up 시험 완료

시제품 제조 및 물성 평가 실시로 실용화에 필요한 기술적 기반확립

V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구개발의 주요 대상인 고상중합 특수 PC 를 소재로 한 자동차 안전유리의 채용은 2005-2006 년경 이루어질 것으로 예상되고 있으며, 최근 기존업체들이 대규모 설비 증설에 따라 현재는 국내 PC 수급이 공급과잉 상태이나, 2006-2008 년경 수급 균형을 이룰것으로 예상되고 있음.

또한 본 연구결과의 실용화를 위해서 필수적인 PC 중합원료 DPC(Diphenyl Carbonate)가 아직 국산화되지 않아, 관련업체에서 이를 생산하는 데는 다소 시간이 필요한 상태임.

따라서, 국내에서 DPC 가 확보가능할 때까지는 그 동안의 연구결과로 확보된 기술을 토대로 본격적인 사업화에 필요한 후속연구를 자체적으로 진행할 예정이며, 주요 수행 예정내용은 다음과 같음

- 1) PC 제품의 Grade 다양화
- 2) PC 의 가공기술 개발
- 3) 지속적인 시제품 제조 및 잠재 수요처 파악
- 4) Pilot Plant Test 추진

SUMMARY

The present research project relates to a process of preparing higher molecular weight polycarbonates environment friendly and more particularly, to the process of preparing polycarbonates through a novel melt polymerization and novel solid state polymerization of dihydroxyaryl compounds with diarylcarbonates. The main purpose of present research is to develop novel improved polymerization process by adopting new catalyst systems showing higher performance in both melt polymerization and solid state polymerization and good product quality. In the present research new catalyst systems which are composed of an oxygen of sulfur containing compound and an metal salt were developed. By using this catalyst the polycarbonate which have over 25,000 of molecular weight and below 2.5 of b value could be prepared in 40 minutes of reaction time in melt polymerization.

And to develop novel solid state polymerization process, new heating notion was investigated and the solid state polymerization process based on microwave radiation heating was developed. And to improve product quality and to reduce reaction time, solvent vapor was applied during the solid state polymerization period also. By using this novel solid state polymerization process, we could make polycarbonate of molecular weight over 40000 and that and below 2.7 of b value within 2 hours of reaction time.

CONTENTS

1. Introduction to polycarbonate process -----	15
2. Current trends in research & development -----	18
2.1 Properties and applications of polycarbonate -----	18
2.2 The future of polycarbonate markets -----	18
2.3 Technological trends -----	23
2.3.1 Phosgene process -----	23
2.3.2 Phosgene-free process -----	26
가. Melt polymerization -----	26
나. Solid-state polymerization -----	29
3. Experiments and results -----	32
3.1 Melt polymerization -----	33
3.1.1 Experimental -----	33
가. 2L Glass reactor -----	33
나. 5~10L SUS reactor -----	34
3.1.2 Results and discussion -----	38
가. 2L Glass reactor -----	38
나. 10 L SUS reactor -----	52
3.2 Research on the crystallization -----	61
3.2.1 Experimental -----	61
가. Method of crystallization -----	61
나. Analysis -----	62
3.2.2 Results and discussion -----	62
가. Effects of particle size -----	62
나. Novel method for crystallization -----	63
3.3 Research on the solid-state polymerization(SSP) -----	69
3.3.1 Experimental -----	72
가. Vacuum method -----	72
(1) Small scale SSP reactor -----	72
(2) 10L bench scale SSP reactor -----	72
나. Gas flow method -----	75
(1) Small scale SSP reactor(Tube type) -----	75
(2) 10L bench scale SSP reactor -----	76

다. Novel method(Microwave SSP) -----	77
(1) Small scale microwave SSP reactor -----	77
(2) 2L scale microwave SSP reactor -----	78
3.3.2 Results and discussion -----	80
가. Vacuum method -----	80
(1) Small scale SSP reactor -----	80
(2) 10L bench scale SSP reactor -----	86
나. Gas flow method -----	86
(1) Small scale SSP reactor(Tube type) -----	86
(2) 10L bench scale SSP reactor -----	107
다. Novel method(Microwave SSP) -----	108
(1) Small scale microwave SSP reactor -----	108
(2) 2L scale microwave SSP reactor -----	109
3.4 Characterizations of solid-state polymerized PC -----	114
3.4.1 Fabrication of specimens -----	114
가. Extrusion -----	114
나. Injection molding -----	114
3.4.2 Changes in mechanical properties -----	115
3.4.3 Thermal stability and discoloration -----	119
4. Goal accomplishments and contribution to the related field -----	120
5. Applying plan of the research results -----	122
6. International technical information collected during research process -----	124
7. References -----	128

목 차

제출문	1
보고서 초록	2
요약문	3
Summary(영문)	10
제 1 장. 연구개발과제의 개요	15
제 2 장. 국내외 기술 개발 현황	18
제 1 절. PC의 특성 및 용도	18
제 2 절 PC의 시장 전망	20
제 3 절 생산기술동향	23
1. Phosegene Process	23
2. Phosegene-free Process	26
가. 용융중합법	26
나. 고상중합법	29
제 3 장. 연구개발수행 내용 및 결과	32
제 1 절 용융 중합연구	33
1. 실험 방법	33
가. 초자 반응기	33
나. 5-10L 스틸 반응기	34
2. 연구 결과	38
가. 초자 반응기	38
(1) 촉매 Screen test	38
(2) 비공유 전자쌍을 가진 물질들의 촉매효과	42
(3) SOIL-KRICT 1 촉매계에 대한 변수들의 영향	45
(4) SOIL-KRICT 1 촉매계를 사용한 PC의 색상개선 연구	48
나. 5-10L 스틸 반응기	52
제 2 절 입자화 연구	61
1. 실험방법	61
가. 입자화 방법	61
나. 입자 분석	62
2. 연구 결과	62
가. 입자 크기의 영향	62
나. 신규 결정화 방법	63

제 3 절 고상중합 연구	69
1. 실험 방법	72
가. 진공법	72
(1) 소형 반응기 고상중합	72
(2) 10L 반응기 고상중합	72
나. 가스 flow 법	75
(1) 소형 튜브반응기 고상중합	75
(2) 10L 반응기 고상중합	76
다. 마이크로파를 이용한 신규고상중합	77
(1) 소형 반응기 마이크로파 고상중합	77
(2) 2L 반응기 마이크로파 고상중합	78
(3) Bench Scale 마이크로파 고상중합	79
2. 연구 결과	80
가. 진공법	80
(1) 소형 반응기 고상중합	80
(2) 10L 반응기 고상중합	86
나. 가스 flow 법	86
(1) 소형 반응기 고상중합	86
(2) 10L 반응기 고상중합	107
다. 신규 고상중합법	108
(1) 소형 반응기 마이크로파 고상중합	108
(2) 2L 반응기 마이크로파 고상중합	109
제 4 절 고상중합 PC 특성 조사	114
1. 시편 제작	114
가. 압출공정	114
나. 사출공정	114
2. 기계적 특성 변화	115
3. 열안정성 및 색상 변화	119
제 4 장. 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	120
제 5 장. 연구개발결과의 활용계획	122
제 6 장. 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	124
제 7 장. 참고문헌	128

제 1 장 연구개발과제의 개요

본 과제는 Benzene 과 Propylene 으로부터 제조되는 BPA 를 원료로 사용하는 PC 제조공정을 연구하는 과제로, 특히 맹독성 Gas 인 Phosgene 을 사용하는 기존 PC 공정의 단점 (환경오염 공장의 복잡성 등)을 해결하기 위해, Phosgene 대신 DPC (Diphenyl Carbonate)를 BPA (Bisphenol-A)와 반응시키는 Phosgene-Free 방법 중에서 최근 활발히 연구되고 있는 고상중합 (Solid-State Polymerization) 기술의 개발을 가장 중요한 목표로 하는데, 년도별 진행은 다음과 같다.

- 1 차년도 : 2 L 규모의 PC 용융반응공정 연구
- 2 차년도 : 용융중합법에 의한 PC 의 제조기술 확립
- 3 차년도 : 용융/고상중합 PC 의 Bench - scale 기술확립
- 4 차년도 : 용융/고상중합 PC 의 실용화 기술 개발

특히 본 과제는 환경부담이 컸던 포스젠법 대신 환경친화적이면서도, 기존기술의 문제점을 해결한 신규 폴리카보네이트 제조공정을 개발하기 위하여, 최종연도까지 기존기술의 개량 및 최적화, 새로운 중합 촉매의 개발, 신개념의 고상중합 기술 개발 등의 과정을 거쳐 상업화를 위한 실용화 수준의 기술을 개발완료하는 것이 본 연구의 목적이며, 보다 구체적으로는 고분자량, 저변색의 PC 제조를 위한 용융/고상 중합공정을 개발 및 실험실적 중합공정확립- Scale-up 공정개발 연구를 수행하여, 상업화를 위한 기술적 기반을 마련하는 것이 핵심 내용이다.

폴리카보네이트 수지는 투명성, 내충격성, 기계적 강도, 내열성 등이 우수하여 투명쉬트, 포장재, 자동차 범퍼 및 콤팩트디스크 등의 제조에 널리 이용되며, 향후 그 수요가 크게 증가할 것으로 예상되는 고분자 소재로, 크게 계면중합법; 용융중합법; 고상중합법 등의 세가지 방법으로 제조될 수 있다.

기 상업화 방법인 계면중합법은 비스페놀에이를 포스젠과 반응시켜 폴리카보네이트 수지를 제조하는 방법이나, 포스젠의 독성이 강하고, 폐수발생 및 유기용매 대량 사용 등 환경친화적이지 못해서 점차 사장되는 기술이다.

용융중합법은 포스젠을 사용하지 않는 환경친화적 공정이나, 고온반응으로 제품의 품질인 색상이 나쁘고, 제조가능한 분자량 범위에 한계가 있는 문제점이 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 90년대초 새로운 개념의 PC 제조법인 고상중합법이 개발되었는데, 이는 용융중합 반응을 실시하되, 용융점도가 낮은 상태에서 용융중합 반응을 정지시켜 색상이 우수한 프리폴리머를 제조한 후, 이를 고체상태를 유지하면서 중합반응하여 폴리카보네이트 수지를 제조하는 방법이다.

그러나 기존의 고상중합법은 반응속도가 느려 반응시간이 매우 길고 고상중합중 서로 용착하는 등의 문제가 있어, 아직까지 상업화되지는 못한 상태로, 고상중합의 실용화를 위해서는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 새로운 공정기술의 개발이 요구되고 있다.

따라서, 본 연구는 엔지니어링 플라스틱 중 가장 많이 사용되는 폴리카보네이트(PC)를 환경친화적이면서도, 기존 용융법 및 고상중합법의 문제를 해결한 새로운 PC 제조공정 기술을 개발하기 위하여 수행하였음.

본 연구의 주 목표는 실험실적 중합공정확립(2L 반응기 규모 이하), 5L 규모의 Scale-up 공정과 10 L 규모 이상의 Pilot 공정연구를 통하여 고분자량의 PC 용융고상중합반응 공정을 개발하여 상업화를 위한 실용화 기술을 개발하는 것으로서 본 연구에서는 원료로 비스페놀 에이 (BPA)와 디페닐카보네이트 (DPC)를 적합한 촉매를 첨가하거나 또는 무촉매 상태로 반응온도 270℃ 이하의 저온에서 점도 평균 분자량 25000 이하의 폴리카보네이트 또는 분자량 15000 이하의 프리폴리머를 용융중합만으로 제조하는 기술과, 분자량 30000 이상의 폴리카보네이트를 앞서 개발한 프리폴리머를 고상중합시킴으로서 제조하는 기술을 개발하는 것으로, 다음의 3 단계로 이루어지는 새로운 용융/고상중합 PC 제조공정 기술을 확립하였다.

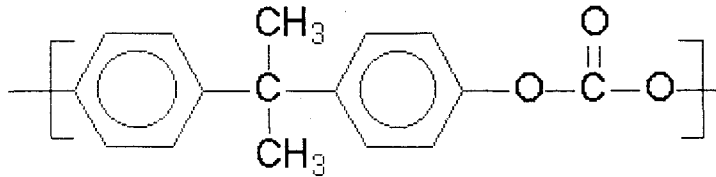
- (1)저점도의 프리폴리머 제조단계
- (2)결정화/입자화 단계
- (3)고상중합단계

또한, 용융중합단계에서는 고상중합에 적합한 분자량, 말단기 비를 갖는 프리폴리머를 제조하기 위한 Prepolymer 의 분자량 조절 기술, Prepolymer 의 말단기 그룹 조절기술을 개발하였으며 제조된 Prepolymer 를 이용하여 고상중합에 적합한 크기와 표면적, 결정화도를 갖는 입자를 만드는 입자화 기술을 개발하였고 고상중합에서는 분자량 30000 이상의 폴리카보네이트를 반응온도 270℃ 이하의 저온에서 빠른시간내에 제조하는 기술을 개발하였으며 고상중합법으로 제조된 폴리카보네이트의 분자량에 따른 가공특성과 물성변화를 조사함으로써 변화를 고찰하였다. 또한 용융중합 및 고상중합에 적합한

신규촉매를 개발하였으며 반응속도가 느린 고상중합을 빨리 수행하면서도 품질이 우수한 폴리카보네이트를 제조할 수 있는 Microwave, solvent Vapor 등을 활용한 신규공정을 10 L 이상의 반응기 규모에서 제조하는 공정을 확립하여 한국 및 미국에서 산업재산권을 확보하였다

제 2 장 국내외 기술 개발 현황

제 1 절 PC 의 특성 및 용도



PC 는 투명성, 내열성 및 기계적 특성이 우수하고, PBT (Polybutylene Terephthalate) 또는 ABS (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer) 등의 다른 고분자 수지와와의 혼합성 (Blendability)이 좋은 5대 범용 엔지니어링 플라스틱의 하나로 VTR (Video Tape Recorder) 샷시, 조명기구 등과 같은 전기·전자부품, 계기판, Bumper 등의 자동차 부품, 의료용품 등에 표 1 과 같이 광범위하게 사용되고 있다.

그러나, 최근 Metallocene 촉매로 제조한 Polyolefin (즉, Polyethylene, Polypropylene 등)과 같이 상대적으로 저가인 범용 고분자 수지들의 물성이 획기적으로 향상됨에 따라, PC 는 쥘병, Goggle 등의 저급 용도 대신, 자동차용 안전유리를 대체하는 용도 및 CD (Compact Disk), DVD (Digital Versatile Disk)와 같은 고부가가치 제품 소재로의 사용량이 크게 증가할 것으로 전망되고 있다.

그 중에서도 특히 자동차 안전유리 분야는 PC 분야의 가장 선두기업인 미국의 GE 와 독일의 Bayer 가 Joint Company 를 설립하여 전략적으로 연구개발 및 사업화를 추진하고 있는 제품으로, 2003~2005 년경에 상용화될 것으로 알려져 있는데, 이 경우 PC 의 총 수요량은 현재 수준의 약 130~150% 까지 증가될 것으로 예상되고 있다.

한편, 미 연방정부는 자동차 사고 발생시 인명피해를 줄이고, 국가적으로 연비 향상을 통한 에너지 절약을 위해, PC 재질의 자동차 안전유리 사용을 적극 추진중인 것으로 알려져 있다.

표 1. PC의 주요 용도

분 야	주 요 용 도
전기·전자	전자·통신부품 : 코넥타, TV부품 가전부품 : 헤어드라이어, 에어컨 조 명 : 렌즈 오디오 : CD, LD 등
기계·수송기기	정밀기계 : 카메라, 시계 비행기 : 창 자동차 : 범퍼, 헤드램프커버, 창 (개발중) 기 계 : 전동공구 OA : 복사기 등
의료·보안	의 료 : 인공장기, 약품용기, 안경 보 안 : 헬멧, 보안경 등
잡 화	가정용품 : 식기, 음료수병/통, 우유병 기 타 : 완구 등
필름·쉬트	쉬 트 : 창유리, 펜스 필 림 : 식품 포장재 등

제 2 절 PC 의 시장 전망

국내의 PC 수요는 2001 년 기준 약 88,000 톤 정도이며, 과거의 수요 증가율은 전 세계적으로 평균 년 11~13% 정도를 나타내고 있으며, 특히 국내에서는 15-20%에 달하는 높은 수요성장 추세를 나타내고 있다. 표 2 에 폴리카보네이트 수지의 생산, 판매, 수요 등의 과거 수급동향을 나타내었다.

Chemical Report 2001 년 10 월호(p26)에 따르면 향후 아시아 지역에서 PC 의 수요량은 현재대비 약 300% 수준으로 증가할 것으로 전망된다고 하며, 과거의 수급통계를 토대로 예측되는 장래의 국내 PC 수요량은 2005 년에 약 12 만톤, 2007 년경 15 만톤, 2010 년에는 약 23 만톤 정도에 달할 것으로 추정된다.

한편, PC 분야의 선진 기업인 GE Plastics 와 Bayer 등의 선진 PC 제조사들은 자동차 안전유리를 2005-2006 년경 상업화할 계획인 것으로 알려져 있는데, 이 경우 약 50%정도의 추가적인 PC 수요증가가 발생할 것으로 전망하고 있는 상태이다.

PC 는 그림 1 에 나타낸 것처럼 고내충격성 및 투명성이 요구되는 다양한 용도에 사용되는데, 국내에서는 주로 자동차 내장재 및 범퍼 재료로 사용되는 PC/ABS Alloy 로의 사용량이 전체 수요의 약 1/4 로 가장 많고, 그 외에 투명 Sheet 및 전자레인지 등의 전자제품 재료로의 수요량이 크나, 향후에는 CD 및 DVD 등의 정보기록용 소재 및 자동차 안전유리 등의 차세대 제품에 주로 사용될 것으로 전망된다.

한편 세계 수요 현황을 살펴보면 표 3 에 나타낸 바와 같이 연간 약 110 만톤 정도의 PC 가 생산되며, 미국과 유럽, 일본 등에서 총량의 약 80% 정도가 소비되는데, 주요 용도는 투명 Sheet (=유리 대체품) 및 전기전자 분야이며, 연 평균 약 10%이상의 수요증가율을 나타내고 있다.

표 2. 폴리카보네이트 수급동향

(단위 : M / T, %)

구분		1977		1988		1999		2000		2001 (E)	
		수량	증감율	수량	증감율	수량	증감율	수량	증감율	수량	증감율
공급	생산	16.000	-	17.000	6.3	20.000	17.6	22.000	10.0	87.000	295.5
	수입	54.000	-	52.000	-3.7	53.000	5.8	60.000	9.1	63.000	5.0
	생산계	70.000	-	69.000	-1.4	73.000	3.7	82.000	9.3	150.000	82.9
판매	내수	8.000	-	6.000	-25.0	10.000	66.7	10.000	0.0	25.500	155.0
	수출	8.000	-	11.000	37.5	10.000	-9.7	12.000	20.0	56.500	370.8
	판매계	16.000	-	17.000	6.3	20.000	17.6	22.000	10.0	82.000	272.7
수요	국내 수요	62.000	-	58.000	-6.5	65.000	12.1	70.000	7.7	88.500	26.4

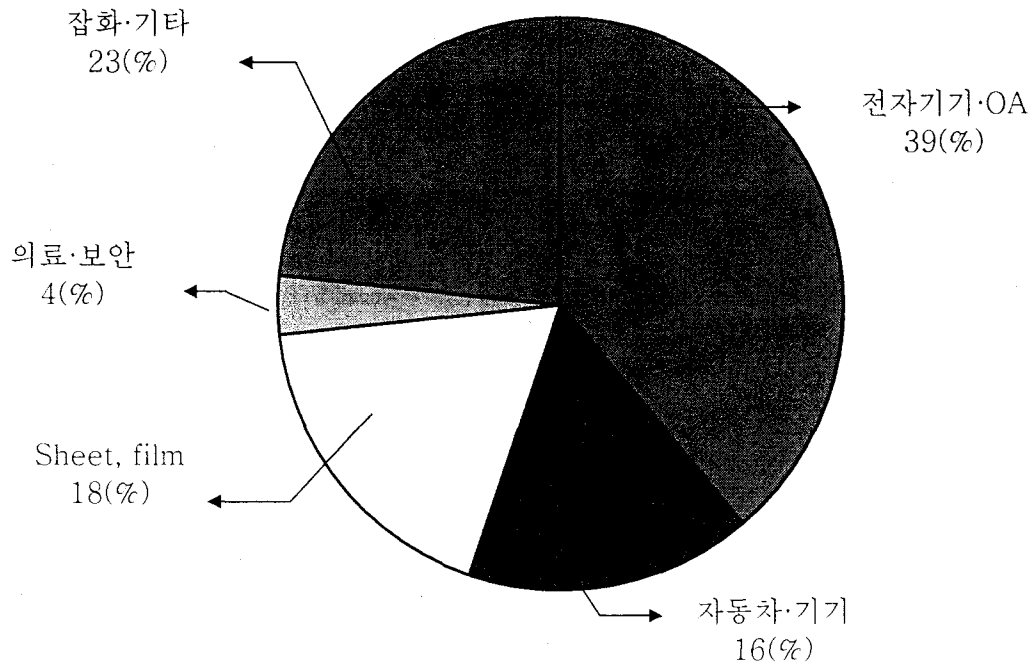


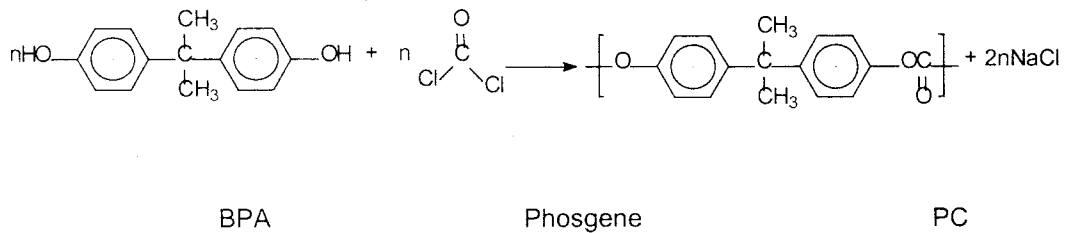
그림 1. Polycarbonate의 수요 구성

제 3 절 생산 기술동향

PC 생산기술은 Phosgene 사용여부에 따라, Phosgene Process 와 Phosgene 을 사용하지 않는 Phosgene-Free Process 로 크게 나누어진다.

1. Phosgene Process

이 방법은 BPA 를 NaOH 등이 용해된 알칼리 수용액에 첨가한 후, 유기용매 (즉 Methylene Chloride, 1,2-Dichloroethane, Chlorobenzene 등)의 존재 하에서 반응성이 뛰어난 Phosgene 과 반응시켜 PC 를 제조하는 방법으로, 수용액과 유기용매의 계면(Interfacial Layer)에서 반응이 진행되므로 계면중합법이라고도 불리며, 분자량 약 30,000 정도의 제품을 투명도가 높은 상태로 비교적 쉽게 제조할 수 있기 때문에 현재 가동중인 대부분의 PC 제조공장에서 사용중인 방법이다.



(식 1)

그러나, 이 공정에서는 그림 2 에 나타낸 바와 같이 반응 부산물인 NaCl, 잔류 미 반응 BPA 등을 제거하기 위해 여러 차례 세정해야 하며, 또한 반응 과정에서 사용된 유기용제를 제거해야 하므로, 다량의 공업용수가 필요하며, 많은 수의 반응 장치를 필요로 하는 등의 환경 오염 및 위험성이 높기 때문에, 향후 Phase-Out 될 것으로 알려져 있다.

표 3. 세계의 지역별 PC 생산 능력(단위 : 1,000ton)

(1,000 t/Y)

地 域	國 名	Maker (Group)	生産 能力	増設計面 (~2002년)	増設計面 (2003년~)
일 본	일 본	帝人化成	120	70 Δ25	
		삼능Engineer Plastics	95		
出光石油化學		47			
GEPJ		40			
住友Dow		55			
	일본계	357	45	0	
Asia (일본제외)	한 국	삼양화성 (삼능Engineer lastics)	50	35	
	대 만	LG-Dow 出光石油化學-FCFC	65 50	50	100
	중 국	旭化成- 奇美實業 Bayer	50		100
	타 이	帝人化成	130	50	
		삼능Engineer Plastics Bayer	60 120		80 230
		Asia(除<日本>계	525	135	510
북남 America	America	GE Bayer	433 200	75	170
	Brazil	Dow Chemical PCDB(出光石油化學)	75 10		
		북남America계	718	75	170
	Europe	Germany	Bayer Dow Chemical	170 105	
Netherland		GE	130		
Spain		GE	130	130	
Belgium		Bayer	180		50
		Europe 계	715	130	100
		중 계	2,315	385	780

(출처) 신문기사의

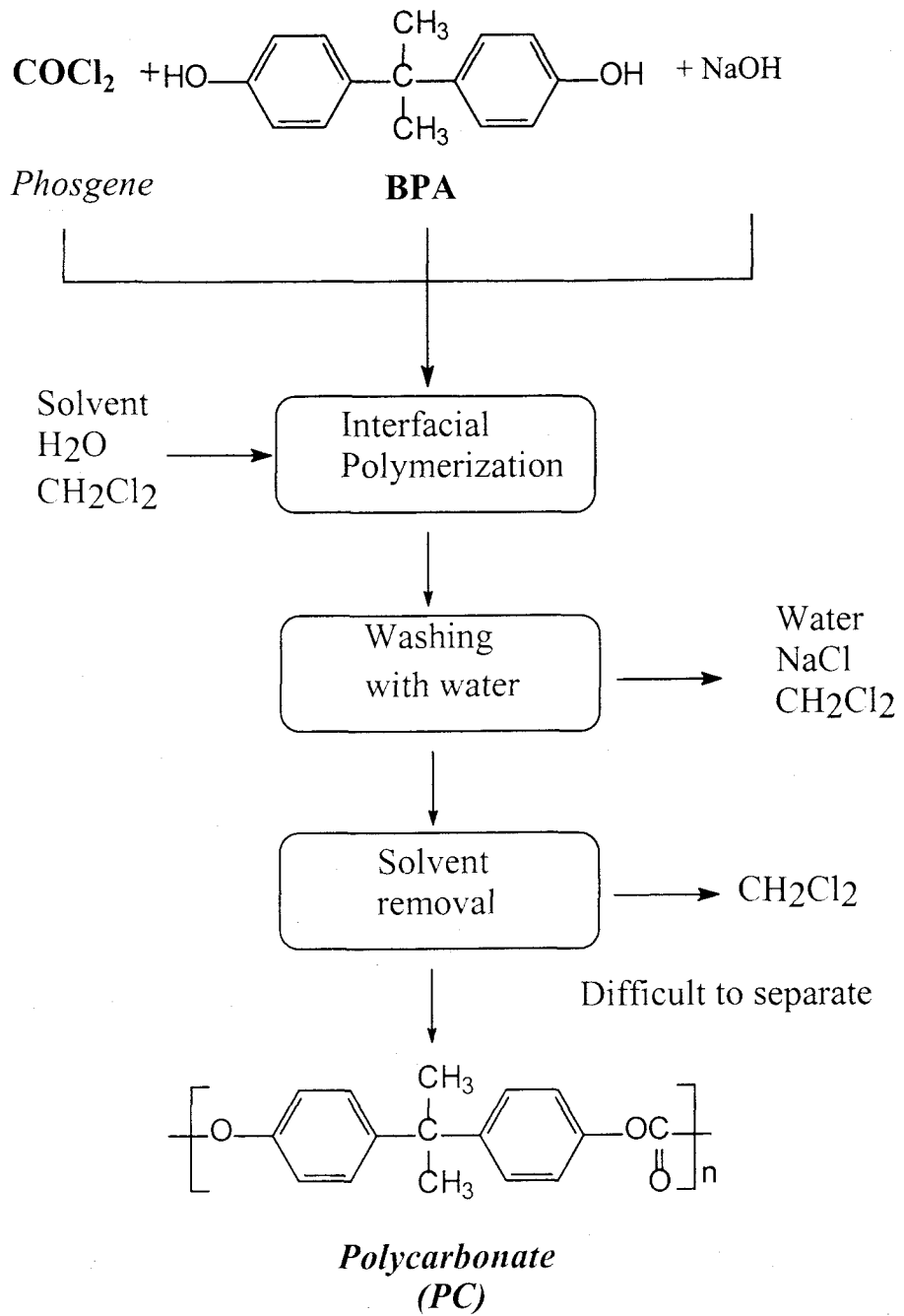


그림 2. 계면중합에 의한 PC 제조과정

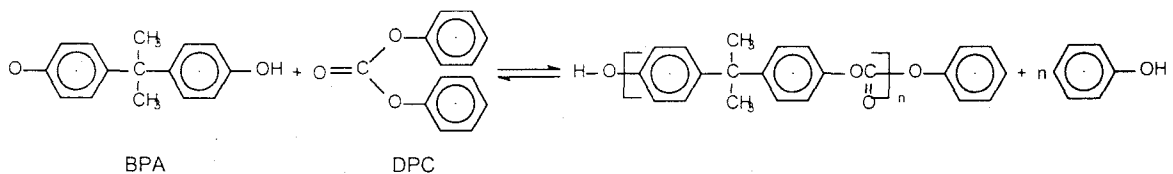
2. Phosgene-Free Process

Phosgene-Free 공정은 PC 의 분자량이 최종 목표에 도달할 때까지 BPA 와 DPC 를 용융상태에서 반응시키는 용융중합법(Melt-Polymerization)과, 용융중합을 짧게 진행시켜 얻어진 중간 분자량의 PC 중간체 (=Prepolymer)를 고온 감압 상태에서 고체상태로 중합 시키는 고상중합법 (Solid-State Polymerization)으로 나뉘어 진다.

가. 용융중합법

이 방법은 아래의 (식 2)와 같이 BPA 를 DPC 와 용융상태에서 중합반응을 시켜서 PC 를 제조하는 방법으로, Phosgene 과 유기용매를 사용하지 않기 때문에 환경오염이 적고, 반응 후 PC 를 별도로 정제할 필요가 없는 장점이 있다.

또한 계면중합법 보다 공정에 필요한 반응기 및 Equipment 의 수가 적고 간단하여 공장 건설비가 절감되는 것으로 알려져 있기 때문에, 1990 년대 들어 상업화가 시작되고 있는 차세대 PC 제조 공정이다.



그러나, 그림 3 에 나타낸 바와 같이 용융중합에 의한 PC 의 제조에서 고분자량 PC 를 얻기 위해서는 300 °C 이상의 고온 반응이 요구되므로 원하지 않는 부반응에 의해 제품에 황변 현상이 일어나는 단점이 있으며, 반응이 진행될 수록 점도가 높아져 교반 및 부산물인 Phenol 제거가 어려워 높은 분자량의 PC 를 우수한 색상으로 제조하기는 매우 어려운 문제점이 있다. 여러 선진 기업들이 이러한 문제점을 해결하기 위해, 새로운 반응장치 및 변색 억제제, 촉매 등을 개발하는 연구가 진행 중이나, 아직까지 이러한 문제점을 모두 해결하지는 못한 상태로서 비교적 저분자량 25000 이하의 PC 제품제조에 이용되는 것으로 알려져 있다.

그러나, 많은 단점에도 불구하고 용융중합에 의한 PC 제조법이 환경친화적인

공정이며, 포스겐법보다 경제성이 우수한 것으로 알려져 있기 때문에, 환경이 중시되는 선진국에서는 이를 활발한 연구개발이 많이 시도되어, GE Plastics 사가 세계 최초로 용융중합법을 이용하여 1997 년 연간 13 만톤 규모의 PC 공장을 Spain 에 건설하는데 성공한 바 있으나, 아직 운전에는 문제가 많은 상태로 알려져 있다.

나. 고상중합법

폴리머 제조에서 고상중합법은 고분자량의 폴리에스터, 나일론 등의 범용 엔지니어링 플라스틱의 제조에 일반적으로 사용되는 방법으로 용융법만으로 분자량을 높이기 어려울 때 사용한다.

그러나 고상중합을 하려면 고분자 소재가 반드시 결정성을 띄어야 하나, PC 는 비결정성이기 때문에 고상중합이 불가능하였으나, 90년대초반 일본 Asahi Chem. 사가 PC 에 결정성을 부여하는 기술을 개발함에 따라 고상중합이 가능하게 되면서 관련 연구가 시작되었다.

고상중합을 이용한 PC 제조 방법은 용융중합으로 중간 분자량(약 10,000)의 PC (=Prepolymer)를 제조하고, 이를 특수 기술로 처리하여 고체상태의 작은 입자로 만든 후, 고체상태로 중합하면서 부산물인 Phenol 을 제거하는 것으로 계면중합 및 용융중합에 비하여 다양한 분자량을 갖는 PC 제조가 가능하며, 특히 초거대 분자량의 PC 제조 및 환경오염 개선, 색상개선이 가능한 장점을 지니는 것으로 보고되어 있다.

그러나, 고상중합법은 이러한 장점에도 불구하고, 아직 실용화에 필요한 공정 단순화 및 반응속도 향상을 위한 촉매개발, 부산물 제거를 위한 처리기술, 실용화를 위한 Scale-Up 연구 등이 완료되지 않아, 현재까지 실험실 수준의 연구에 머물러 있는 상태로 알려져 있다.

그림 4 에 PC 의 고상중합 공정을 나타내었으며 표 4 에 현재까지 알려진 계면중합, 용융중합, 고상중합의 장단점을 정리하여 나타내었다.

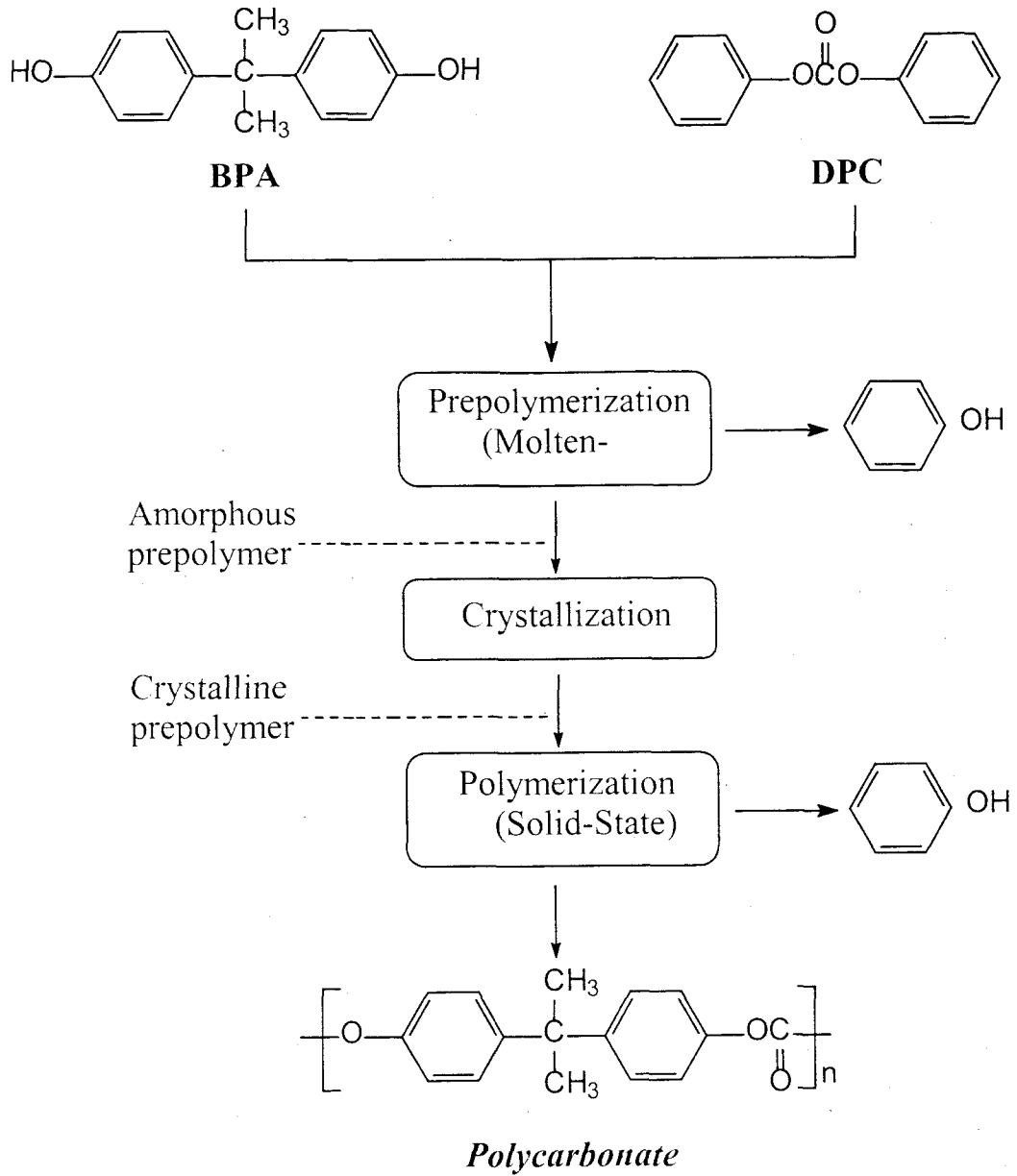


그림 4. 고상 중합에 의한 PC 제조공정

표 4. PC 제조방법 비교

방법 항목	계면중합법 (포스겐법)	용융중합법	고상중합법
원 료	포스겐, BPA, NaOH, 촉매 (amine계)	좌동	DMC, DPC, BPA 촉매 (금속)
반응 Media	물, 할로겐계 유기용매	-	-
공 정	-Prepolymer 제조 -축중합 -세정 -입자제조	-Prepolymer 제조 -고온 축중합	-Prepolymer제조 -결정화/입자화 -고상중합
장 점	-다양한 Grade 제조 가능 -공정확립	-독가스 및 유기용매 미사 용 -낮은 이온함량 (Na ⁺ , Cl ⁻ 등)	-독가스 및 유기용매 미사 용 -넓은 범위 분자량 가능 -색상우수 -낮은 이온함량 (Na ⁺ , Cl ⁻ 등)
단 점	-유독가스사용 -공해물질 용매 사용 -세정/입자제조 공정복잡	-고점도 반응물 교반에 필 요한 고온, 고진공 반응기 필요 -색상불량 -분자량 조절이 어렵다	제조시간이 길다
개발단계	성숙기 (국내 삼양화학 생산)	생산초기단계 (일본 GE에서 세계 최초 생산시작)	Pilot Plant단계

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

현재 폴리카보네이트의 상업적 생산에 대부분 적용되고 있는 포스젠법이 아닌, 환경친화적이고 유해성이 낮은 폴리카보네이트 생산용 신규 제조공정을 실용화 단계 까지 기술을 개발하기 위하여 용융중합 단계-입자화 단계-고상중합 단계의 신규공정 탐색, 촉매 탐색 연구를 실시하였으며 공정은 각 단계 마다 초자 반응기, 4-5L 급 금속반응기; 10L 급 금속제 반응기로 Scale-up 실험을 수행하여 고분자량, 저변색의 PC 제조를 위한 다음 3 단계로 구성되는 용융/고상 중합공정을 개발, 확립 함으로써, 본격적인 실용화에 필요한 기술을 성공적으로 개발하였다.

o 고상중합 제조공정 단계

- (i) 용융중합(BPA+DPC → Prepolymer + Phenol↑) →
- (ii) 입자화 (Granule/crystallization) →
- (iii) 고상중합 (Polycarbonate + Phenol↑)

o 각 반응단계별 주요 연구내용은 다음과 같다.

- (i) 용융중합
 - : 촉매 탐색, 고상중합용 Prepolymer 구조확립, (분자량, 말단기 비)
- (ii) 입자화
 - : 고상중합에 적합한 입자제조방법, 입자크기, 결정화도 등
- (iii) 고상중합
 - : 고상중합 방법(진공법, 가스 flow 법, 신규고상중합법 등)
 - 고상중합용 촉매, 반응조건 등
- (iv) 특성 측정 및 평가
 - : 분자량에 따른 특성 평가, 가공성 평가
 - 실용성, 경제성 평가 등

o 년도별 연구 내용

- 1 차년도 : 2 L 규모의 PC 용융반응공정 연구
- 2 차년도 : 용융중합법에 의한 PC 의 제조기술 확립
- 3 차년도 : 용융/고상중합 PC 의 Bench scale 기술확립 (5 L 반응기)
- 4 차년도 : 용융/고상중합 PC 의 실용화 기술 개발 (10 L 반응기)

제 1 절 용융 중합(Melt Polymerization)연구

- 용융중합 연구에서는 3 가지의 주목적을 가지고 실험을 수행하였다.
 - (i) 용융 중합법의 문제점(예: 변색, 낮은 분자량, 긴 반응시간 등)을 해결할 수 있는 새로운 용융 중합 촉매 개발
 - (ii) 고상중합에 적합한 프리폴리머 선정
 - (iii) 용융중합법 만으로 제조 가능한 최대 분자량 및 폴리카보네이트 제조공정 확립

1. 실험 방법

가. 초자 반응기

2 L 초자 반응기를 사용하여 기초적인 촉매 screen test 와 기본적인 반응 변수(예: 반응 온도, 질소 유속, 촉매 종류 및 투입양 등)의 효과에 대한 연구를 수행하였다.

반응물로서 Bisphenol A(BPA)와 Diphenyl carbonate(DPC)를 2L 4 구 레진 캐틀 반응기에 촉매와 같이 넣고 (또는 촉매 없이), 질소 주입과 진공처리를 병행하여 반응기 내부의 공기를 제거한 후 oil bath 를 이용하여 온도를 170 °C 까지 올린다(그림 5). 그 온도에서 약 1 시간 방치하여 반응물들을 모두 녹인 후 온도를 원하는 반응온도까지 높이고 질소를 약 0.1 – 2.0 L/min 의 속도로 흘려주면서 상압에서 2-5 시간 정도 반응시킨 후 진공 펌프를 사용하여, 반응기 내부의 진공을 300- 100 torr 까지 떨어뜨린 후 약 1-3 시간 정도 더 반응시킨다.

최종적으로 진공을 1 torr 이하까지 떨어뜨리고, 원하는 분자량에 도달할 때까지 반응시켜서 최종 생성물인 polycarbonate (prepolymer)를 얻었다. 본 연구에서는 편의상 제조된 PC 의 분자량이 15000 보다 작으면 프리폴리머, 그 이상이면 PC 라 하였다.

사용한 Bisphenol A 와 Diphenyl carbonate 의 양은 Bisphenol A 1 mole 당 Diphenyl carbonate 1.00 – 1.30 mole 이었으며 촉매로는 문헌에 보고된 여러 가지 물질들 및 본 연구에서 새로 개발한 촉매들을 사용하였으며, 사용량은 Bisphenol A 1 mole 당 약 10^{-2} – 10^{-8} mole 이었다.

용융 중합 반응에서의 반응의 진행 정도는 torque meter 를 사용하여 관측하였는데,

최종진공 후 매 10 분마다 torque 값을 측정하여 반응의 진행을 관찰하였다. 그리고, torque 값과 점도 평균 분자량과의 관계에서 각 torque 값에 해당하는 점도 평균 분자량 값을 알아내었으며 이를 그림 8에 그래프로 나타내었다.

생성된 프리폴리머 또는 polycarbonate 의 분자량은 클로로포름을 용매로 사용하여 25 °C 에서 측정한 고유 점도로부터 아래와 같은 (식 1)을 사용하여 계산하였다.

$$[\eta] = KM_v^a \quad (\text{식 1})$$

여기서 $K = 0.012 \text{ cm}^3/\text{g}$, $a = 0.82$

제조된 생성물의 색상은 Mini-max Molder 또는 hot press 를 이용하여 2 mm 두께의 시편을 제작하여 색도계(Hunter Lab Color Quest II)를 사용하여 조사하였으며, 황변 정도를 나타내는 b 값을 측정하여 서로 비교하였다. b 값은 0 에 가까울수록 무색을 띠는 것을 의미하며, 숫자가 높을수록 노란색을 띠는 정도가 심하다는 것을 의미한다.

나. 5-10 L 반응기

초자 반응기 결과를 scale-up 하기 위하여 10 L 스텔 반응기를 제작하여, 용융 중합 반응을 수행하였다(그림 6 & 7). 반응기는 5-10 L 크기의 reactor 와, reflux column, condenser, receiver, trap, 및 vacuum pump 등으로 구성되어 있으며, hot oil 을 oil circulation pump 를 이용하여 순환시켜서 반응기 온도를 상승시켰으며 운전 가능한 최대 반응온도는 약 280 °C 이다.

실험은 초자 반응기 실험과 마찬가지로 반응물로서 Bisphenol A 와 Diphenyl carbonate 를 반응기에 촉매와 같이 넣고, 질소 주입과 진공처리를 병행하여 반응기 내부의 공기를 제거한 후 oil bath 를 이용하여 온도를 170 °C 까지 올렸다.

그 온도에서 약 1 시간 방치하여 반응물들을 모두 녹인 후 온도를 원하는 반응온도까지 높였다. 질소를 약 0.1 – 10.0 L/min 의 속도로 흘려주면서 상압에서 2-5 시간 정도 반응한 후 진공 펌프를 사용하여, 반응기 내부의 진공을 200-400 torr 까지 떨어뜨린 후 약 30 분-3시간 정도 더 반응 시킨 다음 진공을 200 torr로 떨어뜨린 후 30분-3시간 동안 더 반응한 후, 최종적으로 진공을 1 torr 이하까지 떨어뜨리고, 원하는 시간만큼 반응 시켜서 최종 생성물인 polycarbonate 를 얻었다.

촉매는 초자 반응기 실험으로부터 선택된 신개발 촉매를 사용하였으며, 반응의 진행 정도는 torque meter 를 사용하여 관찰하였다. 반응 후 생성물은 water bath 로 방사하여 얻었으며, 12 시간 이상 건조한 후 시편 제작 또는 고상 중합용 원료로 사용하였다.

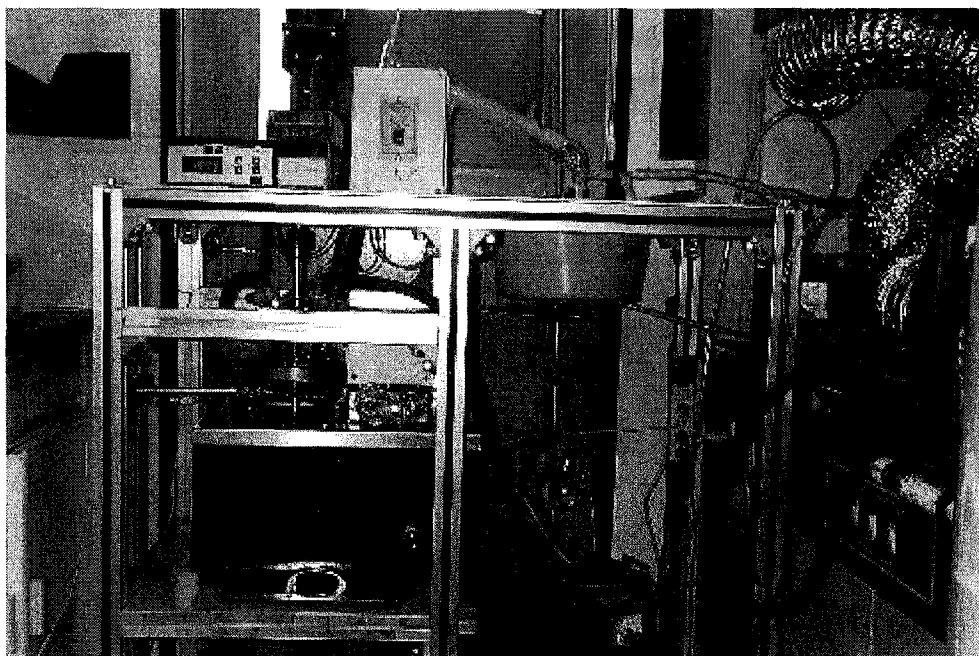


그림 5. 2L 초자 용융반응기

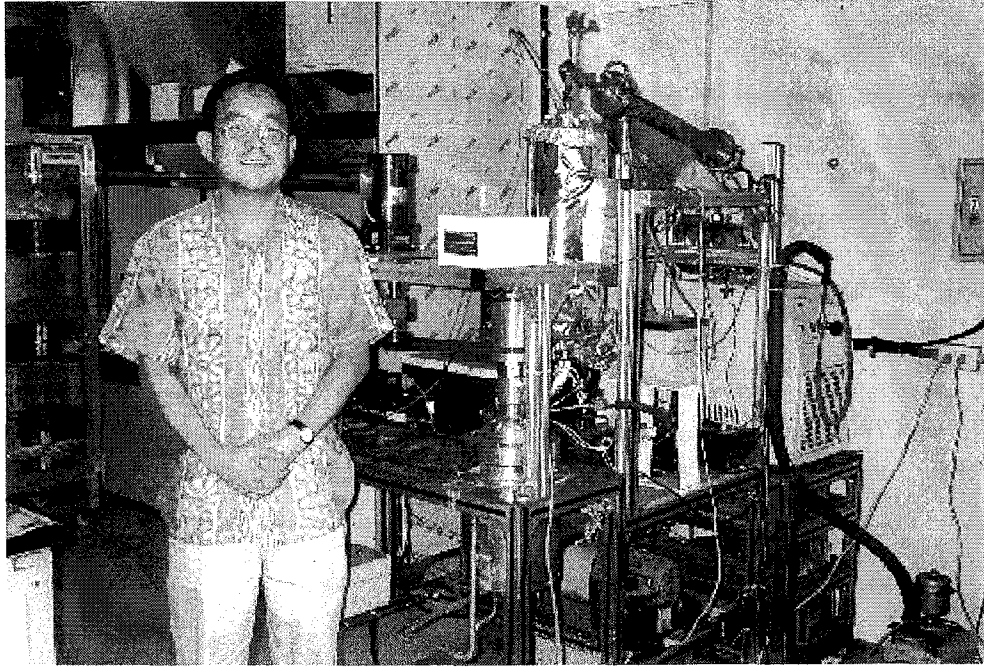


그림 6. 4L SUS 용융반응기

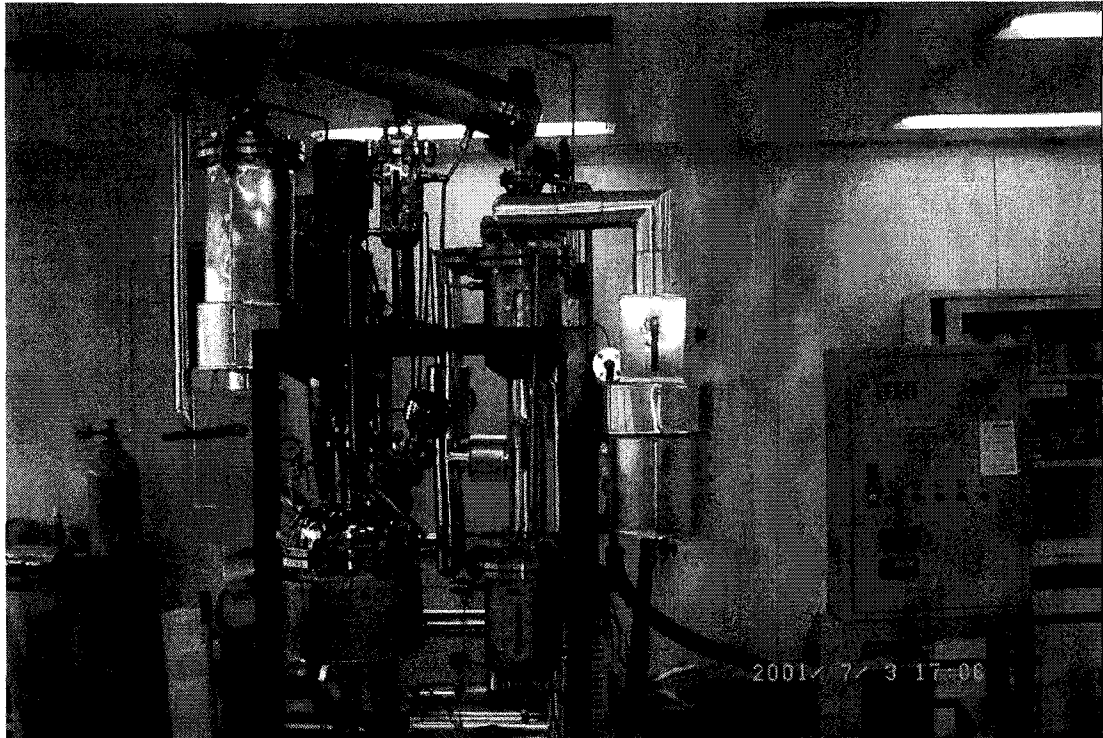


그림 7. 10L SUS 용융반응기

Torque와 분자량 관계

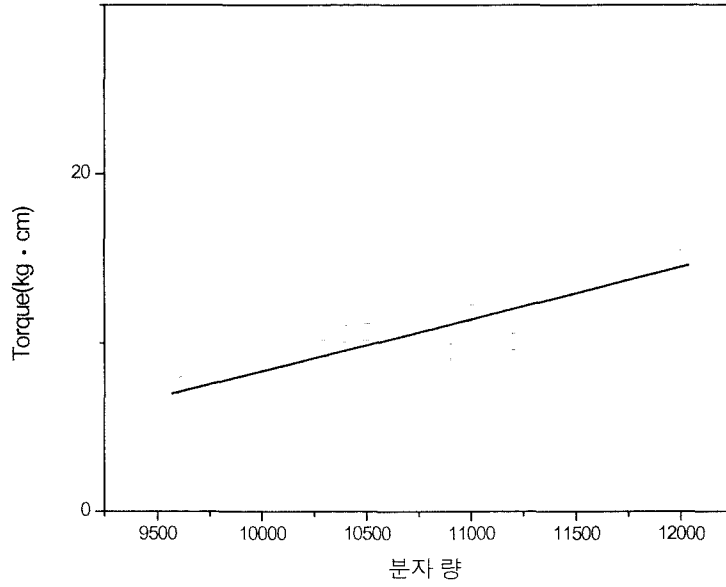


그림 8. Torque와 Prepolymer 분자량과의 관계

2. 연구 결과

가. 초자 반응기

(1) 촉매 screen test

용융 중합에 의한 polycarbonate 제조 특허에 나와 있는 여러 가지 촉매 물질들(참고문헌 1-11)을 표 5에 나타내었는데, 이들 중 대표적인 것들을 사용하여 비교 실험을 실시하고, 그 결과를 그림 9에 나타내었다.

Potassium boronhydride 를 촉매로 사용한 경우에는 무촉매 반응에 비하여 조금 더 높은 분자량 증가를 나타내었다. 특허에 보고된 다른 여러 가지 촉매 물질들도 높은 분자량 증가를 나타내었으며, 그 중에서도 4-dimethylaminopyridine 을 potassium acetate 와 같이 사용한 경우가 가장 분자량 증가가 컸다.

특허에 보고되지 않은 새로운 촉매 물질로써 SOIL-KRICT I 을 사용해 보았는데, 본 연구의 bench marking 대상인 G.E.사 촉매보다 다소 우수한 활성을 나타내었다. SOIL-KRICT I 촉매가 우수한 활성을 나타내는 것은 SOIL-KRICT I 중의 비공유 전자쌍을 함유하고 있는 산소가 금속 염과 결합하여 촉매로서의 역할을 증가 시키기 때문인 것으로 생각하였으며, 같은 원리로 비공유 전자쌍을 함유하고 있는 원소를 포함한 물질들도 촉매 역할을 할 수 있을 것으로 생각하고, 문헌에 보고되지 않은 황 함유 물질인 SOIL-KRICT II 를 사용하여 실험을 실시하였다.

최종 진공 후 시간에 따른 torque 변화(즉 분자량 변화)를 그림 10에 나타내었으며, 비교를 위하여 G.E.사 촉매를 사용한 경우와 SOIL-KRICT I 을 사용한 경우를 함께 나타내었는데, SOIL-KRICT II 촉매는 SOIL-KRICT I 촉매와 거의 동일한 활성을 나타내었으며, G.E.사 촉매 보다 우수한 분자량 증가를 보였다.

이상의 screen test 를 통하여 새로운 촉매 물질로서 비공유 전자쌍을 함유하고 있는 산소나 황을 함유하고 있는 물질을 선정할 수 있었으며, 선정된 촉매 물질들을 사용하여 보다 상세한 연구를 수행한 결과는 아래에 나타내었다.

표 5. 문헌에 보고된 여러가지 촉매 물질들.

Pat. No.	Assignee	Cat.	Mol. Wt.
5578694	Mitsubishi	$(\text{Bu}_4\text{P})_2\text{CO}_3 + \text{Cs}_2\text{CO}_3$	12400
4345062	G.E.	$\text{LiAlH}_4\text{Ph}_2\text{CO}_3$	12700
5142018	G.E.	$\text{Me}_4\text{NOH} + \text{NaOH} + \text{H}_3\text{BO}_3$	0.55 ^a
4330664	G.E.	LiAlH_4	11000
		LiBH_4	11400
4948871	Asahi	-	28000
5684115	Daicel	N,N-dimethyl-4-aminopyridine	28000
		Sodium tetraborate	29000
5548041	Daicel	2-methylimidazole	28000
		4-dimethylaminopyridine + potassium acetate	34000
5767224	Bayer	PPh_4BPh_4	1.29 ^b
5340905	Bayer	Sodium phenolate	1.388 ^b
		$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{BPh}_4$	1.236 ^b
		$\text{NaHCO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$	1.305 ^b
5314985	Bayer	BaF_2	1.289 ^b
		CsF	1.337 ^b
5516878	Teijin	Na_2GeO_3	0.5 ^a
		$(\text{NaO})_3\text{GeOH}$	0.5 ^a

^aintrinsic viscosity

^brelative solution viscosity

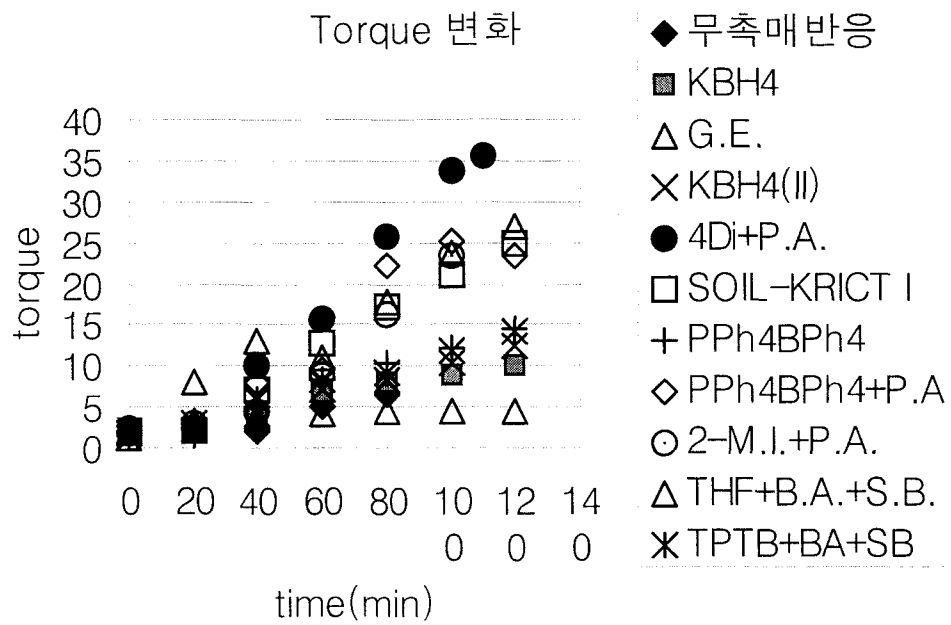


그림 9. 여러가지 촉매 물질들의 반응활성

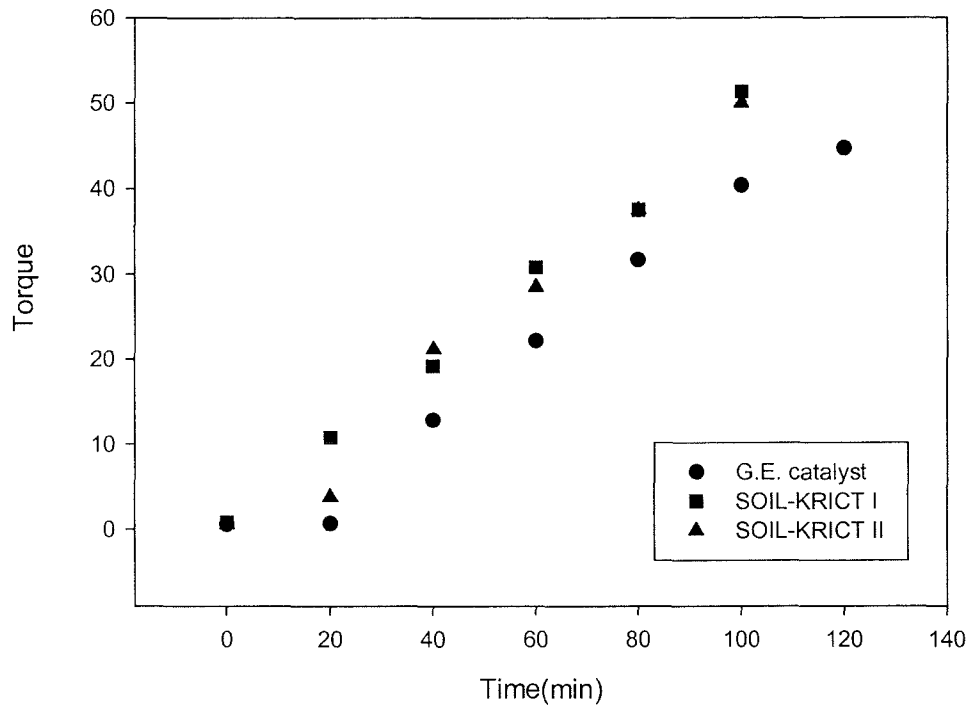


그림 10. 함산소 및 함황 화합물의 촉매 효과

(2) 비공유 전자쌍을 가진 물질들의 촉매 효과

상기 screen test 결과 비공유 전자쌍을 가지고 있는 산소나 황을 함유하고 있는 물질들을 새로운 촉매 후보물질로 선정할 수 있었다. 앞서 언급한 SOIL-KRICT I 이나 SOIL-KRICT II 외에도 가능성 있는 물질들로서 다른 여러 가지 합산소 및 합황 화합물 들을 생각할 수 있다.

여러 가지 합산소 및 합황 화합물 들 중 몇 가지를 선택하여 용융중합법에 의한 polycarbonate 의 합성 실험을 실시하였으며, 최종 진공 후 시간에 따른 생성물의 분자량 변화를 표 6 에 나타내었다. 무촉매 반응의 경우 최종 진공 20 분까지는 거의 분자량 증가가 없다가 40 분부터 조금씩 증가하여 최종 진공 100 분 후에는 9,000 의 분자량을 가지는 PC 를 얻을 수 있었다.

한편, G.E.사 촉매를 사용한 경우에는 최종 진공 20 분까지는 무촉매 반응과 같이 거의 분자량 증가가 없다가 40 분부터 급격히 증가하여 100 분 후에는 16,500 의 분자량을 가지는 PC 를 얻었으며, 그 외 사용한 비공유 전자쌍을 가지는 물질들은 모두 G.E.사 촉매를 사용한 경우보다 높은 분자량 증가를 나타내었다.

Triphenylphosphine 의 경우에도 비공유 전자쌍을 가지는 인(P)이 있으므로 분자량 증가가 크게 나타난 것으로 생각되며, 특히 SOIL-KRICT I 와 SOIL-KRICT III 을 사용한 경우에는 반응 초기의 분자량 증가가 다른 촉매 물질들에 비해서 상당히 빠르다는 것을 알 수 있으며, SOIL-KRICT III 촉매를 사용하면 최종 진공 후 40 분만에 분자량 18,000 의 PC 를 만들 수 있으며, 최종 진공 후 80 분에는 22,000 의 PC 를 만들 수 있었다. 초자 반응기로는 교반 등의 반응기 특성 상 얻을 수 있는 최대분자량이 약 22,000 이며, 30,000 이상의 분자량을 가지는 PC 를 만들기 위해서는 금속제 반응기를 사용해야 한다.

이상의 결과를 바탕으로 비공유 전자쌍을 함유하고 있는 원소를 포함하는 물질이 새로운 촉매로서의 가능성이 높음을 알 수 있었으며, 비공유 전자쌍을 함유하고 있는 산소가 두 개 포함되어 있는 SOIL-KRICT III 을 사용했을 때의 분자량 증가가 매우 컸다.

표 6. 여러 가지 촉매들에 대한 최종 진공 시간에 따른 분자량 변화

촉매	점도 평균 분자량				
	20 분	40 분	60 분	80 분	100 분
None	2,000	5,000	6,000	7,500	9,000
G.E.	2,000	11,500	13,000	15,000	16,500
SOIL-KRICT I	11,000	13,000	14,500	16,000	18,500
SOIL-KRICT II	5,700	13,000	14,300	16,000	18,200
Triphenyl phosphine + PA	6,000	11,500	13,000	14,500	17,000
SOIL-KRICT III		18,000		22,000	

위에서 언급한 바와 같이 비공유 전자쌍을 갖고 있는 함산소 또는 함황 화합물 중 2 개 이상의 산소 또는 황을 함유하고 있는 물질들을 사용하여 용융 중합법에 의한 polycarbonate 의 합성 실험을 실시하였으며, 최종 진공 후 시간에 따른 생성물의 torque 변화를 그림 11 에 나타내었다.

시험한 여러 촉매 물질들 중 한가지를 제외한 대부분의 물질들이 무촉매 반응보다 우수한 활성을 나타내었으며 특히 대다수의 촉매 물질들이 SOIL-KRICT I 보다도 더 우수한 활성을 나타내었다.

위에서 언급한 높은 활성을 보이는 촉매 물질들은 최종 진공 후 약 40 분에 분자량 20,000 정도의 PC 를 합성할 수 있는 높은 활성을 나타내었다. 용융 중합 관련 본 과제 의 당초목표는 분자량 25,000 이상의 PC 를 좋은 색상으로 빠른 시간에 만들 수 있는 촉매를 개발하는 것으로서 초자 반응기에서는 최대 분자량 20,000 정도의 PC 를 만들 수 있는데, 분자량이 증가될 때 나타나는 진공 저하 현상으로 색상은 다소 떨어졌다.

아래에는 위에서 언급한 여러 가지 촉매 계 중에서 SOIL-KRICT I 를 사용하여 여러 가지 반응 변수들에 대한 영향 및 생성된 PC 의 색상 개선등에 대한 연구 결과를 나타내었다.

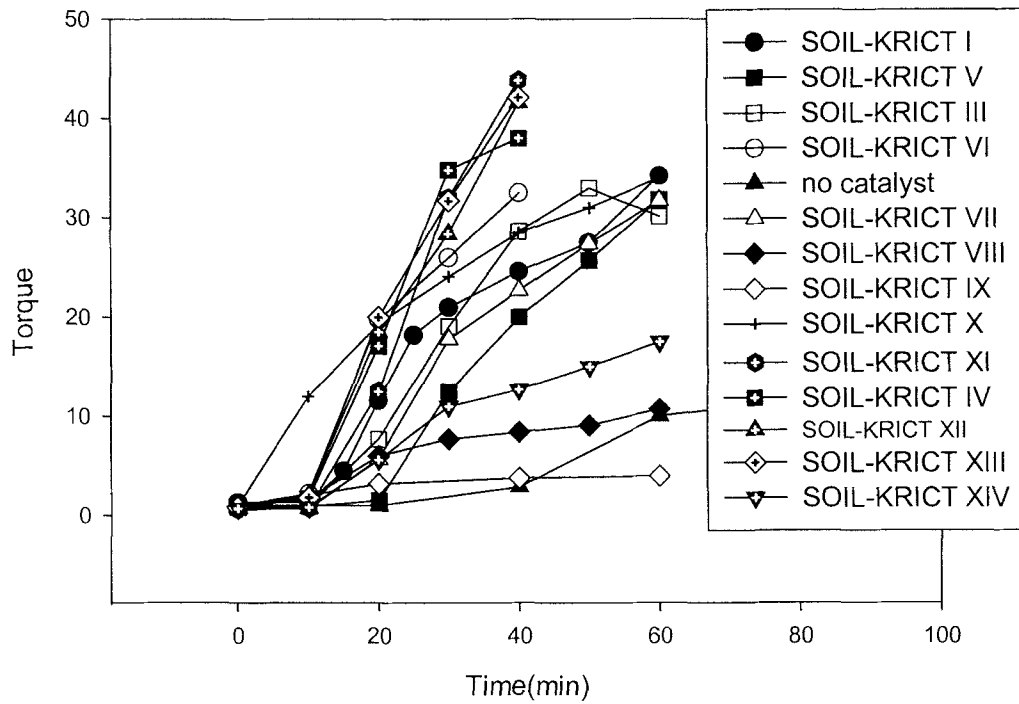


그림 11. 2 개 이상의 산소 또는 황을 포함한 물질들의 촉매 효과

(3) SOIL-KRICT I 촉매계에 대한 변수들의 영향

SOIL-KRICT I 촉매를 사용하여 실험을 실시하는 과정에서 SOIL-KRICT I 중의 함산소 화합물의 수분 함유에 따른 반응성의 차이를 관찰하고, 그림 12 에 대기중에 약 20 일 정도 방치한 함산소 화합물을 건조 과정 없이 실험한 결과와 함산소 화합물에 molecular sieve 를 넣고 하루 및 이틀 동안 건조한 후 실험을 실시한 결과를 나타내었다.

그 결과, 대기중에 장시간 방치한 함산소 화합물을 사용한 경우(no dry)에는 최종 진공 120 분 후에도 torque 가 10 을 넘지 못하였고, 더 오래 방치한 경우(no dry(ii))에는 torque 증가가 더욱 낮았다. 반면에 molecular sieve 를 넣고 하루동안 건조한 경우에는 최종 진공 120 분 후 torque 가 20 을 나타내었으며, 이틀 동안 건조한 경우에는 최종 진공 80 분 만에 30 이상의 torque 값을 나타내었다. 한편, molecular sieve 를 넣은 함산소 화합물을 약 2 주 이상 방치하면 다시 활성화 현상이 관찰되어, molecular sieve 의 수분 제거 능력이 약 2 주 정도 유지 됨을 알 수 있었다.

SOIL-KRICT I 촉매가 높은 활성을 보이는 것은 SOIL-KRICT I 촉매 중의 함산소 화합물과 금속염이 서로 결합하여 높은 촉매 활성을 가지는 물질이 생성되기 때문인 것으로 생각되는데, 함산소 화합물에 수분이 존재하게 되면 함산소 화합물과 금속 염의 결합에 물이 방해할 하게 되어 촉매 활성이 떨어지는 것으로 생각된다. 따라서, 사용하는 촉매는 수분이 존재하지 않도록 관리하는 것이 매우 중요하다.

SOIL-KRICT I 에 사용한 금속 염 대신에 다른 여러 가지 다른 금속 염들을 사용할 수 있는지의 여부를 검토하기 위하여 7 종의 서로 다른 금속 염들을 사용하여 실험하고 그 결과를 그림 13 에 나타내었다.

그 결과, 사용한 대부분의 금속염 들의 경우 최종 진공 120 분 후에도 torque 변화를 나타내지 않았으며, 한가지 종류의 금속 염만 torque 변화가 조금 나타났는데, 이처럼 다른 금속 염들을 사용하였을 때 활성이 나타나지 않는 것은 수화물(Hydrate)인 금속 염들에 함유된 물로 인해 활성이 낮아진 것으로 보인다. 참고로, 물의 방해 효과를 없애기 위하여 두 종류의 금속염 들의 무수물을 구하여 실험을 실시한 결과, 한 종류의 금속 염을 사용한 경우에는 torque 변화가 크게 나타났으나, 색상이 SOIL-KRICT I 를 사용했을 때에 비하여 크게 나빠졌으며, 다른 한 종류를 사용한 경우에는 torque 변화가 거의 나타나지 않았다.

이상의 결과를 바탕으로 볼 때 용융중합법에 의한 PC 제조에는 반응활성 및 생성물의

색상을 고려할 때 SOIL-KRICT I 에 들어있는 금속 염을 비공유 전자쌍을 함유하고 있는 원소를 포함한 물질들과 함께 사용하는 것이 가장 좋은 것으로 판단된다.

한편, SOIL-KRICT I 촉매 중의 함산소 화합물과 금속 염을 각각 단독으로 사용한 결과, 함산소 화합물의 경우는 오히려 반응활성 증가에 역효과를 보였으며, 금속 염만 사용했을 경우에는 무촉매 반응일 때와 거의 같은 반응성을 나타내어서, 함산소 화합물과 금속 염이 함께 사용되었을 때 Synergy Effect 가 있는 것으로 파악되었다.

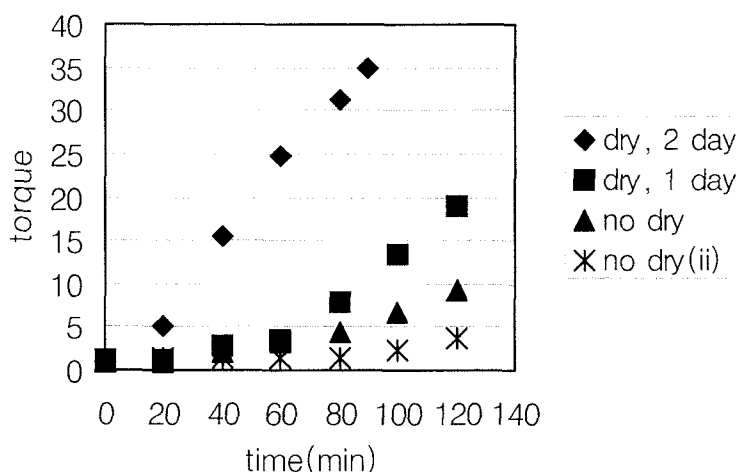


그림 12. SOIL-KRICT I 중의 함산소 화합물의 건조 효과

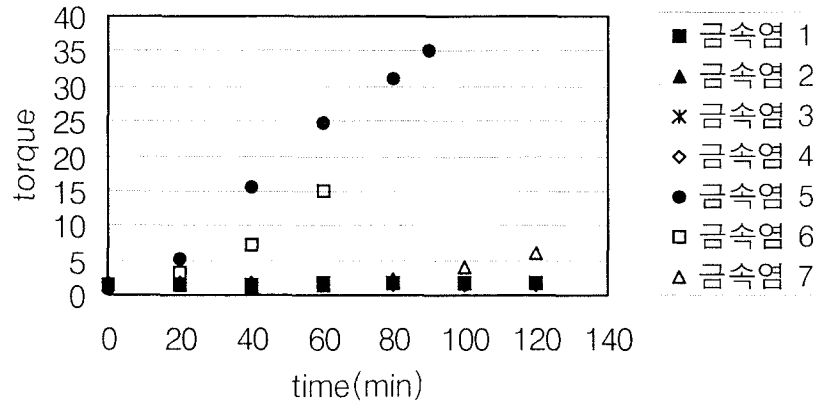


그림 13. 여러가지 금속 염들의 촉매 효과

(4) SOIL-KRICT I 촉매계를 사용한 PC 의 색상 개선 연구

Polycarbonate 의 경우는 분자량과 동시에 색상도 매우 중요한 요인이 되므로, 새로 개발한 SOIL-KRICT I 촉매계에 대하여 색상 개선에 대한 연구를 수행하였으며, 생성물의 색상을 개선하기 위한 구체적 방안으로는 다음을 시험하였다.

- (i) 반응 온도 변화
- (ii) 촉매 함량 변화
- (iii) 산화방지제 영향

사용한 촉매의 양은 고정시키고, 반응온도를 220 °C로 낮추는 경우에는, 초기 반응속도가 다소 늦어지는 경향을 나타내었으나, 약 2시간 이후에는 분자량이 충분히 증가하는 경향을 나타내었으며, 반응초기에는 반응물 색상이 우수하나, 2 시간 반응 후에는 전과 거의 동일하였다.

촉매인 금속 염의 사용량을 줄임으로서 얻을 수 있는 색상 개선 효과의 온도 범위를 확인하기 위하여 금속 염의 양을 1/4 로 줄이고, 반응온도 240 °C에서 실험을 실시한 결과, L, a, b 값은 각각 83.6, 0.1, 6.4 로 나타나 색상의 개선 효과가 우수하였으며, 금속 염의 양은 1/4로 줄였으나, torque 변화는 여전히 커서 최종 진공 40분 만에 12.0의 torque 값을 얻을 수 있었다.

그러나, G.E. 사 촉매 중 sodium bicarbonate 의 사용 양을 1/4 로 줄여서 실험을 실시한 경우에는 최종 진공 후 120 분에 8.2 의 torque 값을 나타내어 반응 활성은 매우 감소함을 알 수 있었다.

이상의 투입하는 금속 염의 양을 줄이는 실험의 결과 SOIL-KRICT I 촉매는 금속 염의 투입 양을 줄여도 여전히 뛰어난 활성을 보임과 동시에 우수한 색상을 나타낸 반면에 비교 대상인 G.E. 사 촉매의 경우 색상은 우수하였으나, 반응 활성이 상당히 감소하는 현상을 나타내어 SOIL-KRICT I 촉매가 낮은 반응 온도에서도 높은 활성을 나타내어 신촉매로서의 가능성이 높다는 사실을 확인 하였다. 그림 14 에서는 여러 가지 신촉매계에서 금속 염의 양을 1/4 로 줄여 실험한 결과를 나타내었는데, 앞서의 결과와 같이 SOIL-KRICT III 촉매가 가장 높은 활성을 나타내었다. 이전의 실험결과 금속 염의 양을 1/4 로 줄여 사용했을 때, 색상 개선의 효과를 관찰할 수 있었는데, 분자량 증가(반응 활성) 측면과 색상 개선 측면을 동시에 고려하여 최적의 촉매 투입 비를 찾아내기 위한 실험을 실시하였다.

최종 진공 후 torque 값 12.0 을 기준으로 하여 반응을 종료하고, 생성물의 색상을

비교하였다. torque 값을 12.0 으로 하는 이유는 이전에도 언급한 바와 같이 반응기 내부의 점도가 증가함에 따라 부산물인 페놀제거가 어렵기 때문으로 보인다. 표 7 에 촉매의 투입량과 torque 값 12.0 에 도달하는 시간 및 색상을 나타내었으며 표에도 나타났듯이 함산소 화합물과 금속 염의 투입 비는 2/1 - 4/1 정도가 반응 활성과 생성물의 색상 면에서 모두 우수한 것으로 나타났다.

반응온도를 220 ℃로 낮추고, 투입하는 사용하는 금속 염의 양을 1/4 로 줄여 실험을 실시한 경우에는 생성물의 색상을 측정한 결과 L, a, b 값이 각각 87.2, 0.2, 5.5 로, 이 중 노란색을 나타내는 b 값은 이전의 8.7 에서 5.5 로 낮아져서 상당히 개선되는 경향을 나타내었다. 참고로 현재 상업적으로 쓰이고 있는 G.E. 사 촉매를 사용하여 실험을 실시한 결과 생성물의 L, a, b 값이 각각 81.6, 0.4, 5.2 로 나타나 SOIL-KRICT I 을 사용했을 때와 거의 비슷한 색상을 나타내었다.

반응온도와 사용하는 촉매의 양은 변화 시키지 않고, 범용으로 사용되는 산화방지제 들을 사용하여 실험을 실시하였으나, 색상 개선 효과는 미미하였으며 B 900 을 첨가한 경우, 반응 초기에는 색상이 비교적 우수하였지만, 반응 후기에는 여전히 옅은 노란색을 띠었으며, Torque 값(=분자량)은 B 900 을 사용하기 전보다 조금 더 높아지는 경향을 나타내었다.

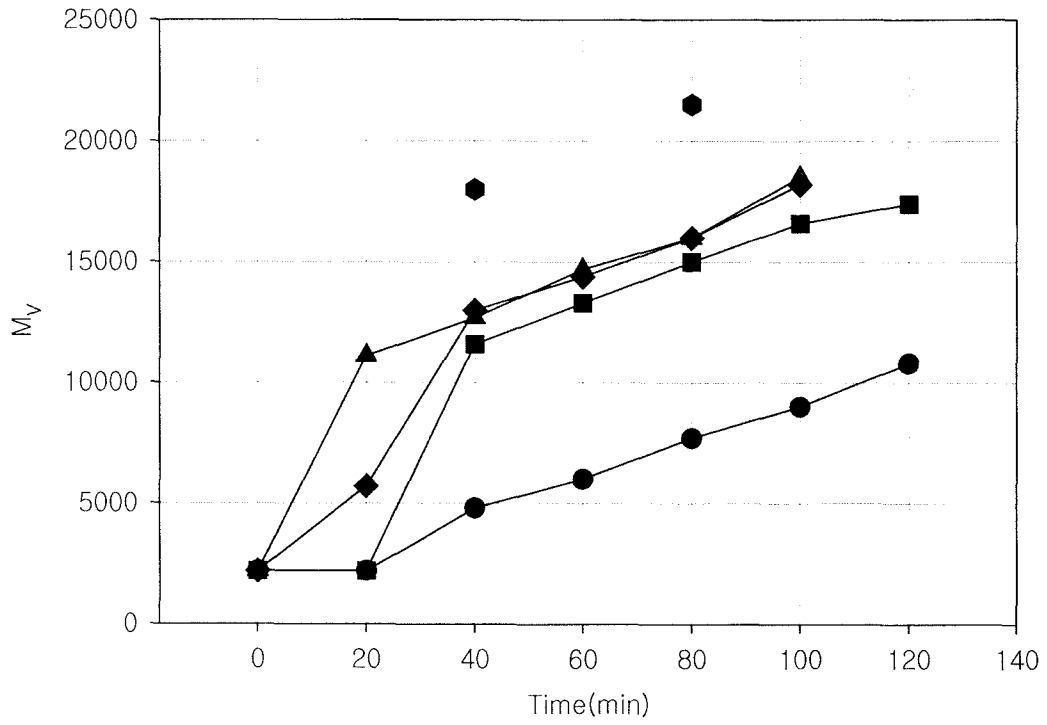


그림 14. 금속 염의 양을 줄인 경우의 촉매 활성

표 7. SOIL-KRICT I 중의 합산소 화합물 및 금속 염의 투입량에 따른 반응 활성과 색상의 변화

합산소 화합물의 사용량 (mole)	금속염의 사용량(mole)	합산소 화합물/금속염 (mole/mole)	반응시간 (분)	torque 값	색상
2.5×10^4	2.5×10^4	1/1	20	12.0	짙은노랑
1.25×10^4	6.25×10^5	2/1	24	12.0	연한노랑
2.5×10^4	6.25×10^5	4/1	27	12.0	연한노랑
5.0×10^4	6.25×10^5	8/1	100	12.0	짙은노랑
1.25×10^4	2.5×10^4	1/2	44	12.0	짙은노랑

나. 5 - 10 L 스틸 반응기

초자 반응기 결과를 활용하여 얻어진 결과들을 토대로 5 L 및 10 L 스틸 반응기를 제작하여 용융중합을 실시하였다.

10 L 반응기를 setup 한 후 SOIL-KRICT I 촉매를 사용하여 실시한 시운전 결과 및 그 후의 실험 결과들을 표 8 에 나타내었다. 시운전 결과 최종 진공 후 5 분간 반응으로 얻어진 PC 의 분자량은 약 10,000 이었으며, 색상을 나타내는 b 값은 18.3 으로 황색을 띠고 있었다. 초자 반응에서 우수한 색상을 나타내었던 SOIL-KRICT I 촉매계를 사용한 반복 실험에서 색상이 조금씩 개선되기는 하였으나, 여전히 황색을 띠고 있었으며 반응 활성 면에서는 분자량 10,000 에 이르는 시간이 최종 진공 후 약 5 분으로 초자 반응기 보다 우수하였다.

위와 같은 심한 변색의 원인은 반응기의 미세한 leak, reflux column 의 충전재의 재질 및 청결상태, 그리고 반응물의 불충분한 건조 등을 들 수 있으며 이들을 개선하기 위한 조치를 취한후 실험한 결과를 표 9 에 나타내었다. 무촉매 반응의 경우 반응온도 240 °C 에서는 b 값이 7.8 까지 개선되었으며 산화방지제를 넣고 반응온도를 230 °C 로 낮춘 경우에는 b 값이 6.5 까지 개선되었다. SOIL-KRICT I 촉매계의 경우 산화방지제를 같이 넣어준 경우에 대하여 b 값이 7.9 까지 개선되었으며 반응 온도를 220 °C 까지 낮춘 경우에도 촉매의 활성은 유지되고 있으므로, 반응 온도를 더 낮추고 상압 반응 및 중간 진공 시에 흘러주는 질소의 유량을 증가시키는 등 여러 가지 반응 변수들을 조절하여 색상을 목표 치인 b 값 기준 5 이하로 개선시킬 수 있었다.

시운전 결과를 기초로하여 앞서 초자 반응에서 시험한 여러 가지 촉매들 중 함산소계 및 함황계의 대표적인 물질들인 SOIL-KRICT I , SOIL-KRICT III , 그리고 SOIL-KRICT IV 을 사용하여 10 L 반응기 실험을 실시하였다. 각 촉매들의 활성은 거의 비슷하였지만 생성물의 색상은 SOIL-KRICT I 를 사용한 경우가 가장 우수하였다(표 10 참조). 이 결과는 SOIL-KRICT I 촉매의 경우에는 초자 반응 실험들을 통하여 사용량 등이 최적화 된 반면에 다른 촉매들은 최적화된 SOIL-KRICT I 의 사용 조건으로 실험하였기 때문으로 보인다..

위 결과를 바탕으로 SOIL-KRICT I 촉매를 주 시험대상 촉매로 선정하고 집중적인 실험을 실시하였다. 본 과제의 용융 중합 관련 목표가 분자량 25,000 정도의 PC 를 좋은 색상으로 빠른 시간에 만들 수 있는 조건(촉매계, 반응 온도, 질소 유량 등)을 확립하는 것이므로, 그와 관련된 실험을 집중적으로 실시하였다.

10 L 반응기를 set-up 한 후 SOIL-KRICT I + Irganox B 900(앞으로 Ir로 표시함.) 촉매계를 사용하여 실시한 운전 결과들을 표 11 에 나타내었다. 색상 개선을 목표로 반응 온도를 200 – 230 °C 로 변화시켜가며 실험을 실시하였으며, 분자량은 약 10,000 기준으로 반응을 종료하였다. 무촉매 반응의 결과가 색상이 b 값 기준 6.5 를 보인 반면에 SOIL-KRICT I + Ir 촉매계를 사용한 경우에는 색상이 7.1 – 9.4 까지의 변화를 나타내었으며, 말단기 분포는 약 50/50 으로 우수하였다. 이 실험들의 결과 분자량 10,000 수준의 PC 는 무촉매 반응의 결과와 비슷한 색상을 갖도록 제조할 수 있다는 사실을 확인하였다.

분자량 20,000 이상의 Polycarbonate 제조를 목표로 실험한 결과들을 표 12 에 나타내었다. 반응 온도 230 °C 에서 최종 진공후 60 분 동안 반응을 진행하였을 때 생성된 Polycarbonate 의 분자량은 약 16,400 이었으며, 240 °C 에서 90 분간 실시한 결과도 동일한 분자량을 나타내었다. 색상은 두 경우 모두 7.0 근처의 값을 나타내어 비교적 우수하였다. 반응 온도 250 °C 에서 90 분간 반응한 경우 분자량이 23,900 까지 증가하였으며, 색상도 b 값 기준 3.9 까지 개선됨을 확인할 수 있었다.

이러한 반응 온도의 증가에 따른 활성 증가는 충분히 예측 가능한 결과이지만, 색상의 개선은 의외의 결과로, 최근에 발표된 특허에 따르면 sus 반응기의 경우 반응 온도가 250 °C 이상되어야 우수한 색상의 Polycarbonate 를 제조할 수 있다는 사실을 알 수 있었으므로, 본 결과도 이에 일치하는 것으로 판단되었다. 이로써 목표 분자량인 20,000 이상의 Polycarbonate 는 우수한 색상으로 제조할 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 위 결과를 재현하고 색상을 보다 더 개선하기 위하여 사용하는 촉매의 양을 절반으로 줄인 후 반응 온도 250 °C 에서 실험을 실시하였는데, 분자량은 18,600 으로 20,000 에 조금 미치지 못하였으며 색상은 5.5 을 나타내어 지난 번 결과보다는 다소 변색이 더 진행되었음을 확인하였다. 그러나, 촉매 양을 줄였음에도 불구하고 같은 시간에 약 20,000 근처의 분자량을 갖는 Polycarbonate 를 합성할 수 있었으므로 촉매의 활성은 아주 뛰어난 것으로 판단되며, 반응 온도를 더 변화시키면 색상의 개선도 가능할 것으로 판단되었다.

반응 온도를 260 °C 로 더 높인 후 실험을 실시하였는데, 분자량은 18,600 으로 나타났으나 색상은 b 값 기준 2.5 로 아주 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 위 결과의 재현성 시험과 반응 중 흘러주는 질소의 유량의 영향을 살펴보기 위하여 위 반응과 같은 조건에서 질소의 유량만 5 L/min 으로 줄여 실험을 실시하였는데, 분자량은 20,200 이었으며 색상은 b 값 기준으로 2.4 를 나타내었다. 위 결과는 목표치인 b 값 기준 3 이하를 만족시키는 우수한 것이며, 분자량 약 20,000 정도에서는 재현성 있게 우수한 색상을 갖는 Polycarbonate 를 제조할 수 있다는 사실을 확인할 수 있었으며, 말단기를 측정된 결과 말단기 역시 대부분 약 50/50 근처의 값을 보여 적절한 말단기 분포를 갖는 것을 알 수 있었다.

현 조건에서 제조 가능한 최대 분자량을 탐색하는 실험을 촉매의 투입 양과 반응 온도를 변화 시켜 가면서 수행하였으며, 그 결과는 표 13 에 나타내었다. 반응 온도 250 °C 에서 반응을 실시하였는데, 분자량이 23,900 으로 나타났다. 조금 더 높은 분자량을 얻기 위하여 260 °C 에서 위와 같은 반응 조건에서 반응 한 후 분자량을 측정하였는데 20,200 의 값을 보였으며, 더 큰 분자량을 갖는 Polycarbonate 를 제조하기 위하여 반응 온도를 270 °C 로 높인 후 실험을 실시하였는데, 3 회 실험을 실시한 결과 분자량은 26,200, 23,900 그리고 24300 으로 나타났다.

위 결과들을 바탕으로 현재 반응 조건으로 제조 가능한 최대 분자량은 약간의 변색 현상이 나타나기는 하나 최대 약 26,000 정도이며, 가장 우수한 색상은 b 값 기준 2.5(분자량 약 20000 수준)로 당초 목표를 충족하는 결과임.

표 8. 10 L 반응기를 이용한 용융 중합 실험 결과

촉매	반응온도 (°C)	최종진공후 반응시간(분)	분자량	말단기 (Ph/OH)	색상 (b 값)
SOIL-KRICT I	240	5	11,000	62/38	18.3
SOIL-KRICT I	220	20	8,000	32/68	17.2
SOIL-KRICT I (촉매양 절반사용)	230	25	11,500	58/42	18.0
none	240	25	10,000	51/49	11.9
none	220 - 240	90	9,500	41/59	10.1

표 9. 반응기 수리 후 용융 중합 실험 결과

축매	반응온도 (°C)	최종진공후 반응시간(분)	분자량	말단기 (Ph/OH)	색상 (b 값)
SOIL-KRICT I + Ir	220	10	11,000	48/52	7.9
None + Ir	240	50	8,100	58/42	7.8
None + Ir	230	85	10,900	61/39	6.5

표 10. 여러가지 촉매 물질들의 사용 결과 - 10 L 용융 중합 반응기

촉매	반응온도 (°C)	반응시간 (분)	분자량	말단기 (-Ph/-OH)	색상 (b value)
None + Ir	230	85	10,900	61/39	6.5
SOIL-KRICT I + Ir	220	10	11,000	48/52	7.9
SOIL-KRICT III+ Ir	220	11	10,300	33/67	11.5
SOIL-KRICT IV + Ir	220	9	8,200	42/58	7.9

표 11. 10 L 반응기를 이용한 용융 중합 실험 결과 - 반응 온도 변화

촉매	반응온도 (°C)	최종진공후 반응시간(분)	분자량	말단기 (-Ph/-OH)	색상 (b 값)
None + Ir	230	85	10,900	61/39	6.5
SOIL-KRICT I + Ir	230	7	12,500	47/53	9.4
SOIL-KRICT I + Ir	220	10	11,000	48/52	7.9
SOIL-KRICT I + Ir	210	10	8,000	46/54	9.3
SOIL-KRICT I + Ir	200	15	8,200	46/54	7.1

표 12. 반응기 보완 후 용융 중합 실험 결과

촉매	반응온도 (°C)	최종진공후 반응시간(분)	분자량	말단기 (-Ph/-OH)	색상 (b 값)
None + Ir	230	85	10,900	61/39	6.5
SOIL-KRICT I + Ir	230	60	16,400	47/53	6.7
SOIL-KRICT I + Ir	240	90	16,400	56/44	7.1
SOIL-KRICT I + Ir	250	90	23,900	70/30	3.9
SOIL-KRICT I + Ir	250	90	18,600	52/48	5.5
SOIL-KRICT I + Ir	260	90	18,600	54/46	2.5
SOIL-KRICT I + Ir	260	90	20,200	51/49	2.4

표 13. 최대 분자량 탐색 실험

촉매	반응온도 (°C)	최종진공후 반응시간(분)	분자량	말단기 (-Ph/-OH)	색상 (b 값)
SOIL-KRICT I + Ir	250	90	23,900	70/30	3.9
SOIL-KRICT I + Ir	250	90	18,600	52/48	5.5
SOIL-KRICT I + Ir	260	90	18,600	54/46	2.5
SOIL-KRICT I + Ir	260	90	20,200	51/49	2.4
SOIL-KRICT I + Ir	270	120	26,200	75/25	7.3
SOIL-KRICT I + Ir	270	120	23,900	76/24	4.4
SOIL-KRICT I + Ir	270	180	24,300	86/14	6.2

제 2 절 입자화 연구

1. 실험방법

가. 입자화 방법

입자화 과정은 고상중합에 적합한 조건의 프리폴리머 고상입자를 제조하는 단계로서 본 연구에서의 개발 목표는 고상중합 시 부산물인 페놀 제거를 용이하게 하여 정 반응속도를 증가시킬 수 있도록 넓은 표면적을 가지고, 용점 바로 아래인 고상중합온도에서 서로 달라 붙지 않도록 적절한 결정화도를 가지도록 조절하는 단계로 본 연구에서는 다음 3 가지 방법을 탐색하였다.

(i) Capillary 법

제조된 Prepolymer 를 용융상태에서 Capillary Rheometer 를 통하여, Fiber 처럼 압출하면서 고속으로 교반시키는 Acetone Bath 에 넣어 입자들을 결정화시키는 방법.

(ii) Milling 법

제조된 Prepolymer 를 Water Bath 에 Drain 하여 냉각시킨 후, 분쇄기를 사용하여 상온에서 임의의 크기를 갖는 작은 입자로 분쇄한 후, 이를 고속으로 교반되는 Acetone Bath 에 넣어 결정화 시키는 방법.

(iii) 침전법

제조된 Prepolymer 를 클로로포름 등의 용매에 용해 시킨 후 비용매인 아세톤이나 톨루엔으로 침전시켜 결정화시키는 방법

(i), (ii)의 두가지 방법은 Prepolymer 를 용제 없이 결정화시키는 방법으로 단지 입자화시키는 방법이 다른 것이며 (iii)의 방법에서는 용액으로부터 침전을 제조하는 것이기 때문에 미세한 입자가 제조된다.

Capillary 법의 경우 용융상태인 Prepolymer 는 분자량 증가에 따라 점도가 증가하기 때문에 Capillary Rheometer 를 이용하여 작은 Fiber 상으로 뽑아내는 것이 어려워서 질소 Gas 를 이용하여 압력을 가하여야만, Prepolymer 를 압출할 수 있었으며, 실험에 필요한 다량의 시료를 실험실적으로 제조하기가 불편한 단점이 있었다.

Milling 법은 Prepolymer 를 일단 냉각시켜 고체 상태로 만든 후, 분쇄하므로 취급이 용이하고, 분쇄 후 다시 Sieving 하게 되므로, 일정 크기의 입자만으로 실험이 가능한 장점이 있었으나 프리폴리머의 분자량이 증가하면, Prepolymer 의 강도가 증가하기 때문에 분자량이 약 15,000 이상이 되면 분쇄가 어려웠다.

나. 입자 분석

(i) 용융온도 및 결정화도 측정

고상중합에서 원료 입자의 용융온도 및 결정화도는 중합가능한 온도 설정 및 제품의 품질에 큰 영향을 준다. 본 연구에서는 입자의 용융온도 및 결정화도를 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 및 X-Ray Spectroscopy 를 이용하여 분석하였다.

(ii) 입자의 표면적

고상중합시 부산물 제거에 큰 영향을 주는 표면적을 조사하기 위해 BET(Brunauer-Emmett-Teller) Nitrogen Adsorption Method 를 사용하였다.

2. 연구 결과

가. 입자 크기의 영향

고상중합에 적합한 결정성 Prepolymer 입자 제조 방법과 입자의 표면적, 결정화도 등을 연구하였다.

고상 중합은 고상의 결정성 Prepolymer 입자를 진공, 또는 흐르는 가스 분위기 하에 두어 Prepolymer 말단기인 $-OH$ 와 $-OPh$ 그룹의 반응에서 생성되는 부산물인 Phenol 을 제거하여야 반응이 잘 일어나므로 Phenol 이 입자 표면에서 잘 증발될 수 있도록 표면적이 커야 한다. 따라서 입자의 표면적을 가능한 한 크게하고 크기는 작게 하는 것이 유리하다 그러나 입자가 너무 작으면 입자들이 뭉치는 현상이 발생하고 가스 flow 를 이용한 고상중합 시에는 손실이 발생하여 공정상 취급이 곤란하다.

결정화도가 너무 낮은 경우에는 고상중합 중 입자들이 서로 엉겨 붙는 문제점이 있고, 결정화도가 너무 높은 경우에는 반응이 일어나는 영역인 무정형의 비율이 낮고 부산물인 Phenol 의 제거가 어려워 고상중합이 잘 안 일어난다. 본 연구 결과 입자의 표면적은 1m²/g 이상, 결정화도는 10~45% 사이가 적합한 것으로 나타났다.

입자 크기가 고상 중합에 미치는 영향을 조사하기 위해 제조된 Prepolymer 를 입자로 분쇄 후 Sieve 를 사용하여 입자를 다음과 같이 4 개의 크기별로 분류하고 표면적, 결정화도를 측정하였으며 동일 조건에서 이를 각각 고상 중합하였다.

- Prepolymer : 분자량 (Mv : 8100), 말단기 비 (-OPh/-OH = 40/60)
- 입자 : 크기별 분류(μm) (..... > 825 ⇔ 425 ⇔ 300 >)
- LL ML MS SS
- 고상중합 : 2g 씩 tube 반응기에서 고상중합

그 결과, 입자의 표면적은 입자 크기가 작아질수록 증가 하였으나 결정화도는 유사한 값을 나타내었다. 그러나 그림 15 에 나타낸 바와 같이 입자크기가 작을수록 분자량이 커질 것으로 예상되었으나 ML (825~425μm)이 가장 큰 분자량을 나타내었다. [참고문헌 19, 20, 252, 253].

나. 신규 결정화 방법

본 연구에서 개발중인 용융/고상중합 공정은

- (i) Prepolymer 제조
- (ii) Prepolymer 의 입자화(결정화)
- (iii) 결정화된 입자의 고상중합의 3 단계로 구성되는데

이 중 입자화/결정화 단계는 실험항에서 언급한 바와 같이 유기용매인 Acetone 에 Prepolymer 입자를 넣어 결정화 시킨 후, 이를 다시 분리, 건조하는 복잡한 과정으로 제조하는 것이 효율적인 것으로 알려져 있다.

그러나 이 방법은 전체 공정의 생산성이 저하되고 환경오염 가능성 등의 문제점이 있으므로 이를 개선하여 용제를 사용하지 않고 용융상태에서 직접 결정화시키는 방법으로

입자를 제조할 수 있다면 Acetone 처리 공정을 생략할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 Acetone 을 사용하지 않고 직접 용융상태에서 결정화 (Melt-Crystallization)를 유도하는 신규 결정화 공정으로 다음의 3 방법을 연구하였다. [참고문헌 254~258]

(1) 핵제 사용 결정화

Prepolymer 제조 시에 결정화 핵제로서 NaHCO₃ 첨가를 첨가하고 240℃에서 중합하면 Prepolymer 분자량이 12,000~16,000 사이에 도달하면 결정이 형성되었다. DSC 에 의한 결정화도 분석결과는 10~50%의 값을 나타내었으며, 제조된 Prepolymer 를 분쇄하여 입자 제조 후 고상중합을 실시하면 고상중합 후 분자량이 12,000~20,000 정도로 측정상 분자량 증가가 거의 일어나지 않았다. 이는 분자량을 측정하기 위하여 300℃ 이상의 고온에서 시료 처리 시 분해가 일어난 결과로 추정된다.

(2) 핵제 미사용 결정화

핵제를 사용하지 않고 Prepolymer 를 200℃에서 제조 시 분자량 6,000 ~ 8,000 사이에서 결정이 생성되었으며 결정화도는 30~45%로 나타났다. 분쇄 후 고상중합한 PC 의 점도평균분자량은 17,000~20,000 g/mole 이고 결정의 용융온도는 220℃로 나타났다.

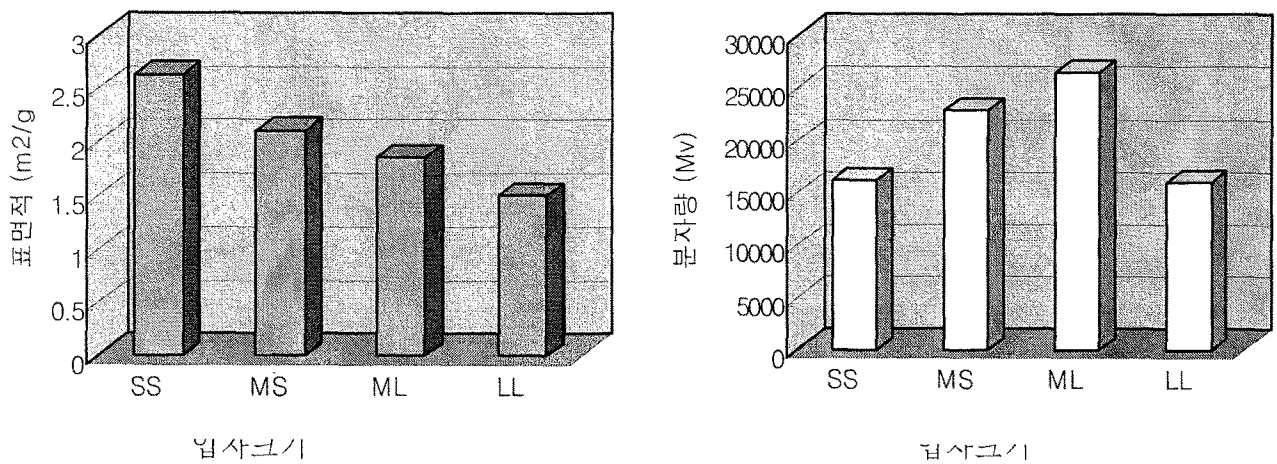


그림 15. 입자크기에 따른 표면적 및 고상중합 후의 PC 분자량

(3) Shear 에 의한 결정화 거동 측정

용제 이외에 Shear 에 의해 용융상태에서도 결정이 생성되는 것을 확인하였다. 그림 16 은 분자량 8,000 의 Prepolymer 를 Tube 반응기에 넣고 온도를 변화시킴과 일정 Shear rate (RPM=153)로 10 분 동안 교반한 시료의 결정화도를 보여주고 있다. 190℃에서 결정이 가장 잘 생성되며 $X_c=20\%$ 이상 임을 보여주고 있다.

그림 17 은 분자량이 다른 Polycarbonate Prepolymer 를 RDS(Rheometrics Dynamic Spectroscopy)를 사용하여 일정 방향으로 Shear 를 줄 경우 점도 증가, 즉 결정화가 진행됨에 따라 딱딱해지는 경향을 관찰한 것으로서 180℃에서 1 rad/s 의 Shear rate 로 결정화 시킬 때 분자량 8000 의 Prepolymer 가 600 초 부근에서 가장 먼저 결정화가 일어나며 분자량 15500 인 경우 1200 초에서 결정화가 급히 일어남을 알 수 있다. 점도가 peak 후 급격히 감소하는 것은 결정이 생겨 시료가 딱딱해므로 RDS 가 점도를 감지하지 못하기 때문으로 추정된다.

이러한 실험결과 Acetone 결정화 공정을 사용하지 않으면서도 용융상태에서 Shear 에 의한 결정화가 일어남을 확인하였으며 결정화도 조절이 가능함을 알 수 있었다. 신규 개발된 용융결정화 방법과 기존의 Acetone 결정화 공정을 비교하여 실험결과와 함께 표 14 에 나타내었다.

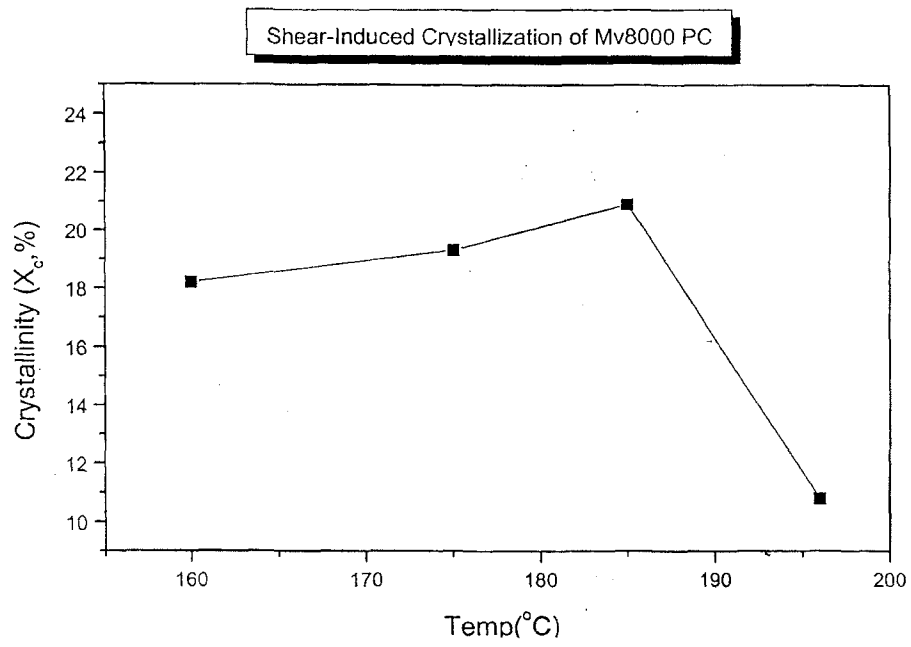


그림 16. 용융결정화 실험 시 결정화 온도에 따른 결정화도 변화

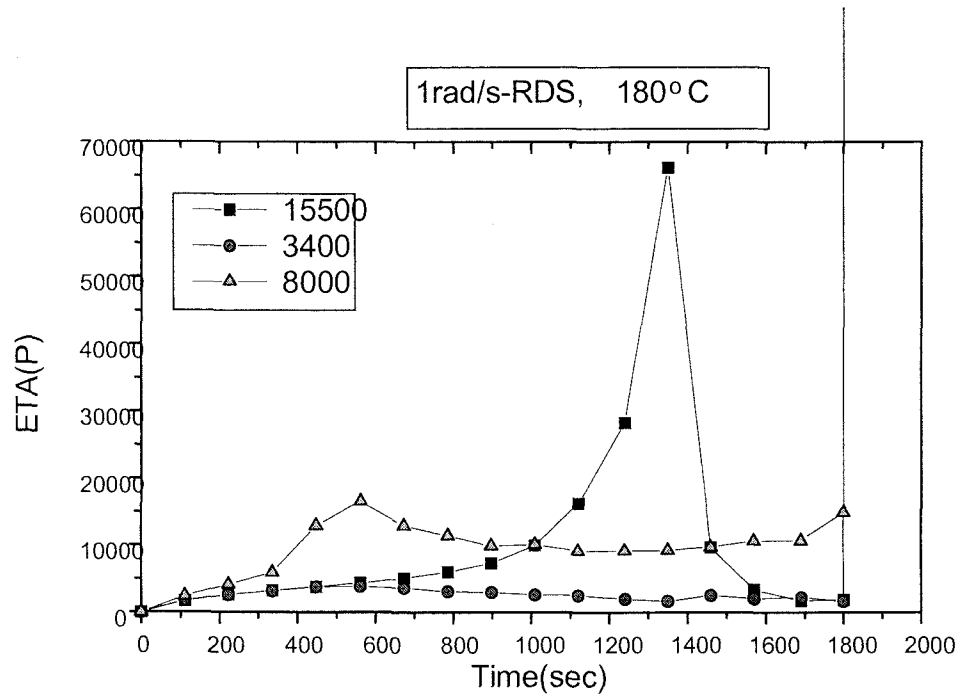


그림 17. 용융 결정화거동을 보여주는 RDS의 점도변화

표 14. 신규 용융결정화 방법과 기존 Acetone 결정화 방법 비교

항목	기존 (Asahi 방법)	신규 (KRICT 방법)
결정화 방법	-입자 제조 후 Acetone 처리, 건조	- Shear 에 의하여 Melt 상에서 직접 결정화/입자화
결정상태	-입자표면에서 결정화	-입자내외부 균일 결정화
장 점	-표면적 크다 -표면이 hard 함	-공정단순
단 점	-공정복잡 - Acetone 사용	-결정화도 조절이 어렵다 (실험실) -표면적 적다
결과		
결정화도	20-30%	< 50%(30-50%)
표면적	> 1.5 m ² /g	< 0.5 m ² /g
분자량	20000-50000	< 20000

제 3 절 고상중합(Solid State Polymerization) 연구

폴리에스터와 같이 단계중합으로 제조되는 고분자 재료는 분자량 증가에 따라 용융강도 및 인장강도 등의 특성이 증가하므로 고분자량 그레이드의 개발이 활발히 이루어지고 있으며, 용융 단계중합에서 고분자량 제품을 얻기 위해서는 고진공, 고온, 고토크의 장치가 필요하고 대부분 고온에서 반응을 실시하기 때문에 제품의 변색 등 문제가 발생하므로 용융상태가 아닌 고체상태에서 반응시키는 저온 고상중합법이 많이 쓰이고 있다.

고상중합은 폴리에스터, 나일론 같은 결정성 고분자 (Semicrystalline Polymer)에서 일반적으로 사용되는데 중합온도를 유리전이온도 (T_g) 보다 높고 결정의 용점 (T_m) 보다 낮은 온도로 유지하면 무정형 부분에서는 액상이므로 반응이 일어나고, 결정 부분은 강도가 높아 고상의 입자 형태를 유지할 수 있다.

고상 단계중합에서 중요한 것은 반응으로 발생한 저분자량의 부산물이 잘 제거되어야 정 반응 속도가 빨라지므로 부산물을 효율적으로 제거할 수 있는 기술의 개발이 요구된다

단계 반응에 의한 고상중합 과정에서 발생한 부산물의 제거는 다음의 과정을 거친다.

- (i) 관능기 사이의 반응과 부산물 생성
- (ii) 생성된 부산물의 입자 표면으로 이동
- (iii) 감압 또는 가스 흐름에 의한 입자 표면에서의 부산물 증발

따라서 고상중합 연구에서는 반응속도, 확산속도, 증발속도에 대한 연구가 중요한데 반응속도에 큰 영향을 주는 촉매, 온도 뿐 아니라 입자 표면적 및 크기, 진공도 등에 대한 연구가 필요하다.

또한 고상중합 시 입자들이 서로 용착되지 않을 정도의 표면경도 유지를 위한 결정화도 조절기술이 요구된다. 결정화도가 너무 낮으면 용착 현상이 일어나고 결정화도가 너무 높으면 중합이 일어나는 무정형 부분의 비율이 작아 중합속도가 낮고 분자량 분포가 커지는 단점이 있다. 고상중합에서 고려되어야할 인자들을 표 15 에 정리하였다.

PC 는 분자량에 따라 충격강도 등의 특성이 크게 달라지고 결정화가 어려운 투명고분자 소재로서 고내충격성을 갖는 제품을 제조하기 위해서는 고분자량의 PC 를 제조해야하는데 용융중합으로는 30000 이상의 고분자량을 얻기가 어렵다. 따라서

고상중합방법이 요구되지만 단순 가열 또는 냉각 만으로는 고상중합에 필요한 용융 결정화가 안되므로 결정화를 유도하는 기술이 개발되어야 한다.

고상중합에서 발생한 부산물을 증발시켜 제거하는 방법으로는 다음의 2 가지 방법이 단독 또는 겸용하여 주로 사용된다.

- (i) 진공법
- (ii) 가스 flow 법

위의 2 가지 방법은 폴리에스터의 고상중합에 상업적으로 모두 쓰이고 있으나 가스 flow 법이 진공법 보다 더 보편적으로 사용되고 있다.

본 연구에서는 진공법, 가스 flow 법을 실험실 규모부터 10 L 이상의 벤치 규모까지 모두 연구하였으며, 고상중합속도를 높이기 위하여 고상중합용 촉매 선정, 팽윤이 가능하여 입자 사슬의 운동성을 증가시킬 수 있는 증기 사용, 원료 자체가 발열이 되어 외부가열이 필요 없기 때문에 장치가 단순화되는 마이크로파법 등도 연구하였다. [참고문헌 110~113, 117~121]

표 15. 고상중합과정 및 속도에 영향을 미치는 주요인자

과 정	내 용	주요 인자
1	반응속도 (말단기반응 및 페놀 생성)	말단기 비 반응온도 촉매 Chain mobility
2	확산속도 (페놀의 표면으로 이동)	온도 페놀이동거리 (입자크기, 결정화도, 열린기포 등) Chain mobility
3	증발속도 (표면에서의 페놀 증발)	진공도 가스흐름 온도 표면적

1. 실험 방법

본 연구에서는 분자량 10,000 정도의 prepolymer 를 만드는 것과 이 prepolymer 를 이용하여 임의의 결정화도를 갖는 입자를 만들고 이를 전통적인 고상중합 방법인 진공법 및 질소 flow 법과 신규로 본 연구에서 개발한 마이크로파를 이용한 고상중합 실험을 실시하였다.

가. 진공법

진공법에 의한 고상 중합은 결정화된 PC Prepolymer 입자를 1 mmHg 정도의 감압 분위기에서 Prepolymer 의 결정 용융온도인 약 245℃ 보다 약간 아래인 200~240 ℃에서 약 2~24 시간 동안 부산물인 Phenol 을 제거하면서, 고체상태로 중합하여 Prepolymer 의 분자량을 높이는 방법으로, 기존의 PC 제조법인 계면중합법이나 용융중합법에서는 제조가 불가능한 약 80,000 g/mole 정도까지 분자량을 높일 수 있는 장점을 갖고 있는 것으로 알려져 있다.

본 실험에서는 분자량과 말단기 구조가 다양한 PC Prepolymer 를 앞에서 언급한 Milling 법으로 결정화 시키고, 다음과 같은 절차로 고상중합한 후, 점도측정법으로 분자량을 측정하여 고상중합조건에 따른 분자량 증가를 평가하였다. [참고문헌 104~106]

(1) 소형 반응기 고상중합

그림 18과 같은 고상중합 반응기에 결정화 처리된 Prepolymer 약 5g를 넣고 질소 Purging 한 후 감압한다. 1시간에 걸쳐 온도를 180℃까지 높인 후, 180℃ 부터는 고상중합온도까지 4시간에 걸쳐 승온시키고 최종 온도에 도달하면 약 1~5mmHg 의 감압상태를 약 4-72 시간 유지시키는 방법으로 고상중합하였다.

(2) 10L 반응기 고상중합

외부 히터로 300℃ 까지 가열되며 진공으로 중합이 가능한 10L 크기의 대형 고상 중합 반응기를 제작하여 (그림 19) 고상중합 실시하였다. 본 연구에서 제작한 10 L 고상중합 반응기는 Rotary Type 의 진공식으로 폴리에스터용 고상중합 반응기를 참고하여 고상중합

시 Gas flow 의 영향을 연구할 수 있도록 성능을 개선하여 제작하였다. 사용된 고상중합 조건은 초자 반응기를 이용한 조건과 유사하였다.

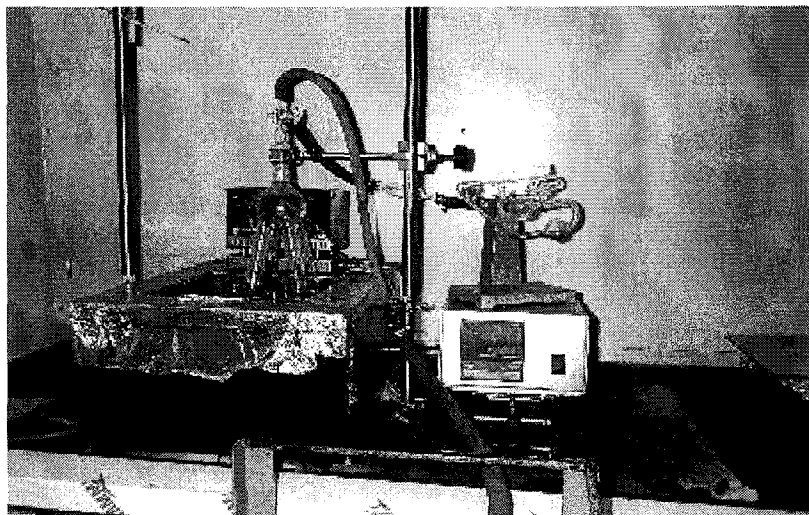


그림 18. 소형 고상중합 반응기(진공형)

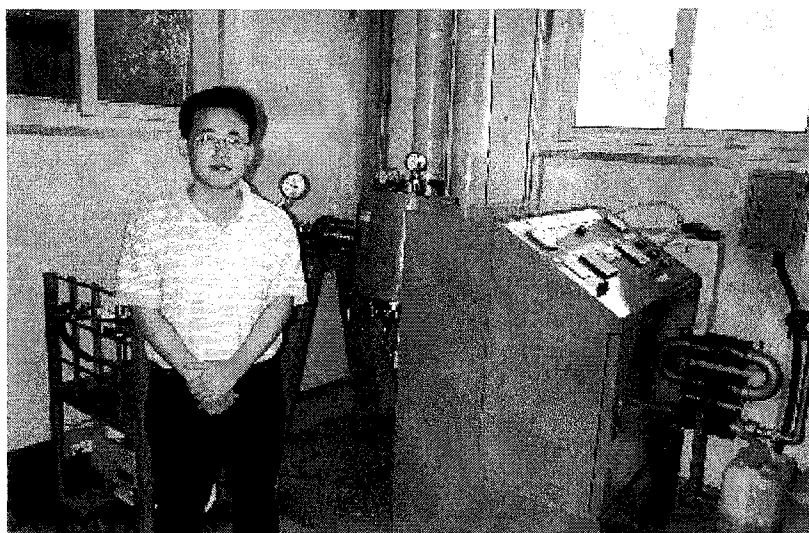


그림 19. 10L 고상중합 반응기(진공형)

나. 가스 flow 법

가스 flow 를 이용한 고상중합에서는 고온의 중합온도로 유지하면서 가스를 흘려보내 반응부산물인 폐놀을 증발시켜 제거하는 방법으로 폴리에스터의 고상중합에 상업적으로 널리 쓰이는 방법이다. [참고문헌 122, 123]

(1) 소형 튜브 반응기 고상중합

Prepolymer 입자를 직경 1 cm, 길이 30 cm 의 tube 에 약 2 g 정도 넣고 3-zone furnace 에 장착하였다. 가스로 질소만 사용하는 질소법의 경우에는 질소를 다양한 유속으로 흘려주면서 반응을 수행하였으며 또한 유기용매를 기화시킨 증기(vapor)를 질소와 함께 사용하는 실험도 수행하였다(wet gas 법). 증기는 프리폴리머 고상입자에 침투하여 입자내의 프리폴리머 사슬의 유동성을 높여 중합속도를 증가시키는 역할을 한다. 증기로는 xylene, toluene, acetone 등을 사용할 수 있다.

본 연구에서는 wet gas 로 xylene 과 heptane 용매 등을 흘려주면서 고상중합 반응을 수행하였으며, 용매가 주입되는 라인을 heating tape 으로 가열하여 증기 상태로 반응기 내로 주입하였다. 반응온도는 반응기 내부에 삽입한 thermocouple 과 prepolymer 가 충전된 영역의 furnace 부분 thermocouple 을 사용하여 조절하였으며, 반응물의 결정부분이 녹지 않는 온도 범위 내에서 반응을 진행하였다.

반응시간은 원하는 반응온도에 도달한 후 2 시간을 기본으로 하였으며, 반응 종료 시 용매의 주입을 멈추고 온도를 내린 후 생성물을 얻었다. 생성물은 chloroform 에 녹인 후(필요한 경우는 열처리를 한 후에) 점도를 측정하여 분자량을 계산하였으며 생성물의 색상은 2 mm 두께의 시편을 만들어 색조 측정기(Hunter Lab Color Quest II)로 황변을 나타내는 b 값을 측정하여 비교하였다.

고상중합에 효율적인 촉매를 탐색하기 위한 실험을 수행하였으며, 촉매로 앞서 용융중합에서 탐색하였던 SOIL-KRICT I, SOIL-KRICT II, SOIL-KRICT III 를 사용하여 제조된 프리폴리머 샘플을 주로 사용하였다. 다양한 말단기 분포를 갖는 prepolymer 를 사용하였으며, analytical mill 을 사용하여 분쇄한 후 고상중합을 실시하였다. 높은 분자량을 얻기 위해서는 prepolymer 들을 상온에서 녹일 수 있는 유기 용매(앞으로 “용매”라 칭함)로

처리하는 단계가 필요하였는데, prepolymer 들을 가능한 소량의 용매에 녹인 후 과량의 비용매(상온에서 prepolymer 를 녹일 수 없는 유기 용매)에 첨가하여 미세 입자로 침전시킨 후 filtering 하고 건조하여 사용하였다. 전처리 용매의 영향을 살펴보기 위하여 비용매만 사용한 경우와 용매 처리를 하지 않은 경우에 대해서도 실험을 실시하였다.

(2) 10 L 반응기 고상중합

실험실에서 얻은 결과를 더 큰 규모로 확장하고, 여러 가지 물성 시험을 위한 시편을 제작하기 위하여, 10 L 규모의 스틸 반응기를 제작하였다(그림 20). 반응기는 1.5" - 5.0" 의 tube 10 개로 구성되어 있으며, oil heating 으로 반응기를 승온할 수 있게 디자인 되었다. 반응기는 서로 직렬 연결 및 병렬 연결이 가능하게 설계되었으며, 1 회 운전 시 약 2 Kg 의 Polycarbonate 를 얻을 수 있는 크기로 설계되었다. 실험은 용매 처리한 prepolymer 를 특정한 반응기에 투입한 후 온도를 승온하고 질소를 흘려주는 상태에서 약 2 시간동안 진행하였다. 반응 후 시료를 채취하여 chloroform 에 녹인 후 점도 측정으로 분자량을 계산하였다.

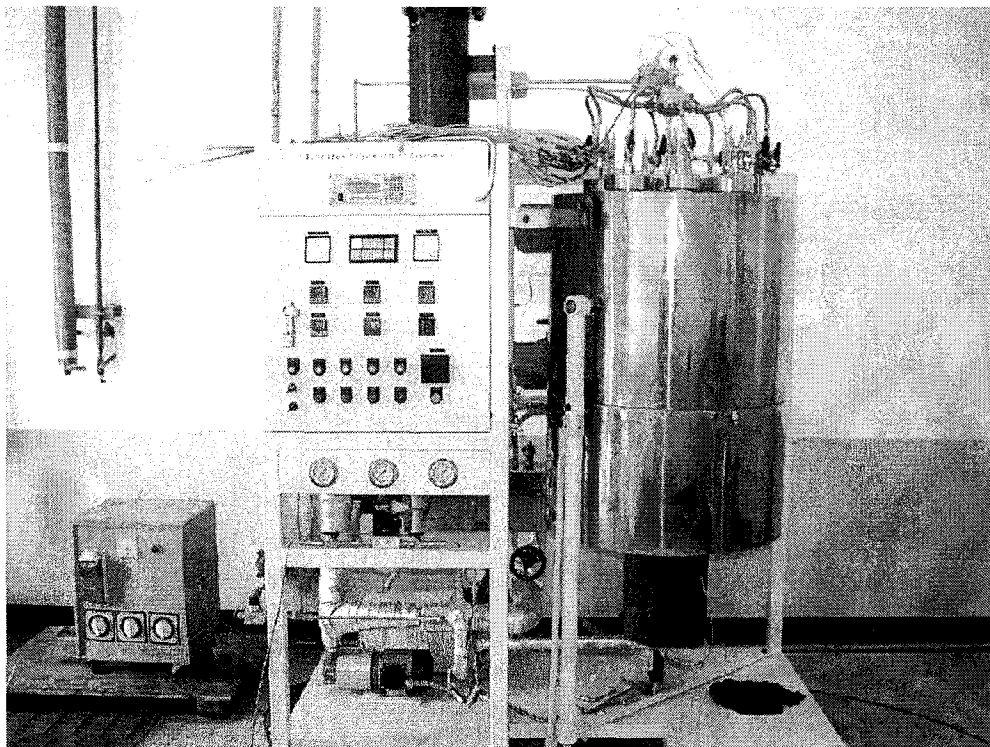


그림 20. 10L 고상중합 반응기(질소 flow 형)

다. 마이크로파를 이용한 신규고상중합 개발

PC 를 고상중합으로 제조 시 중합이 약 200-250 °C 에서 일어나기 때문에 가열이 필요하며 일반적으로 쓰이는 가열방법은 외부에서 히터, 열매체 또는 고온가스를 이용하여 가열하는 방식으로, 이러한 외부 가열방식은 균일하게 온도를 유지하기가 어려워 반응기 벽면에서 국부적인 과가열이 발생하기 쉽고 이에 따라 벽면에 고체입자의 융착이 발생과 이에 따른 색상과 중합속도가 저하되고, 반응 부산물이 쉽게 제거되지 않기 때문에 생산성과 순도가 저하되는 경향이 있다.

따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 Prepolymer 입자 자체 발열에 의해 가열되는 방식이 바람직해 보이며 본 연구에서는 가정에서 음식을 데우는데 사용하는 전자레인지가 마이크로파를 사용, 물질 자체를 직접 가열한다는데 착안하여 Prepolymer 를 마이크로파로 가열하여 고상중합시키는 방법을 개발하였다.

물질이 dipole moment 를 갖고 있으면 통상 900 MHz ~ 2.45 GHz 의 주파수를 갖는 마이크로파를 주사할 경우 열이 발생하며 이러한 원리를 이용한 가열 또는 건조장치는 산업적으로 널리 쓰이고 있다. 마이크로파 가열방법은 외부 가열방식을 채택하지 않음에 따라 공정이 단순화되고 비용이 절감되는 효과가 있으며, 부산물의 제거가 용이하여 고품질의 폴리카보네이트 수지를 얻을 수 있는 장점이 있다. [참고문헌 44~46, 254~256].

(1) 소형 반응기 마이크로파 고상중합

마이크로파를 이용한 소형 고상중합은 가정용 전자레인지를 개조하여 반응장치로 사용하였다. 반응장치의 개략도는 그림 21 에 나타내었으며 전자레인지의 상부에 구멍을 내어 외부에서 교반이 가능하도록하고 마이크로파가 외부에 누출되지 않도록 모든 장치는 초자로 제작하였다.

온도는 외부에서 적외선 온도계(IR Thermometer)를 사용하여 반응기 표면 부위를 측정하였고 반응온도는 전자레인지 전원의 ON/OFF 시간을 변화시켜 조절하였으며 고상중합의 진공도는 진공정도와 가스 유량으로 조절하였다.

고상중합은 약 5g 정도의 Prepolymer 입자를 초자 반응기에 넣고 이 반응기를 전자레인지에 설치한 후 세라믹 단열재로 반응기를 보온한 다음 서서히 교반을 시작하고 진공을 걸면서 전자레인지의 전원을 임의로 On/OFF 시간을 변화시키므로써 온도를

상승시켰다.

이때 진공도가 너무 크면 플라즈마가 발생하여 불꽃이 발생하므로 가스를 흘려 진공도가 30 – 100 torr 정도가 되도록 하였으며 온도는 적외선 온도계로 측정하면서 ON/OFF 시간을 변화시켜 원하는 값으로 변화시켰다. 온도 편차는 목적값의 약 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 범위에서 조절이 가능하였으며 일정 시간이 경과한 후 전원을 끄고 시료를 꺼내어 분자량을 측정하였다.

(2) 2 L 반응기 마이크로파 고상중합

가정용 전자레인지로 사용하는 마이크로파 고상중합의 문제점을 개선하여 그림 22 에 있는 마이크로파 중합장치(2.45 GHz, 1.5KW)를 제작하였으며 이를 이용하여 고상중합을 실시하였다. 설비는 마이크로파 발생 장치인 Generator, 2L 초자반응기를 설치할 수 있는 Cavity 및 부속설비로 이루어져 있으며 Gas Flow 법, 진공법의 고상중합 실험을 실시할 수 있다.

실험 조건은 입자 결정화한 시료 약 100g 을 실험 장치에 투입하고 상온에서 중합온도까지 1 시간에 걸쳐 승온한 후 진공 30~400torr 을 유지하면서 2~24 시간 정도 반응 시켰다.

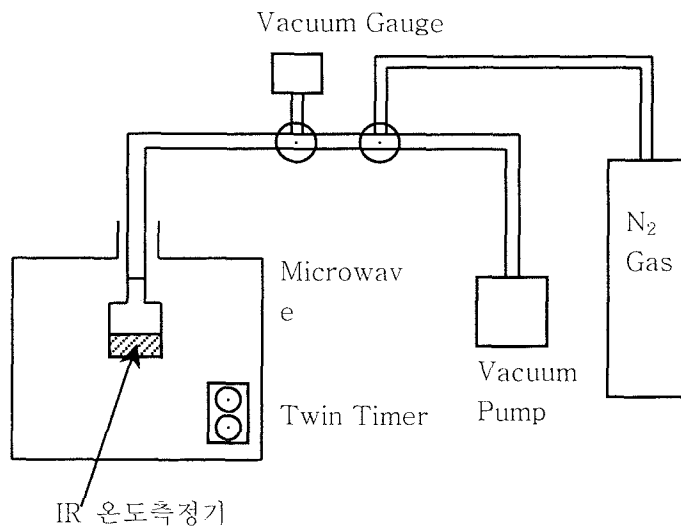


그림 21. Microwave Oven 을 이용한 고상중합 장치(소형)

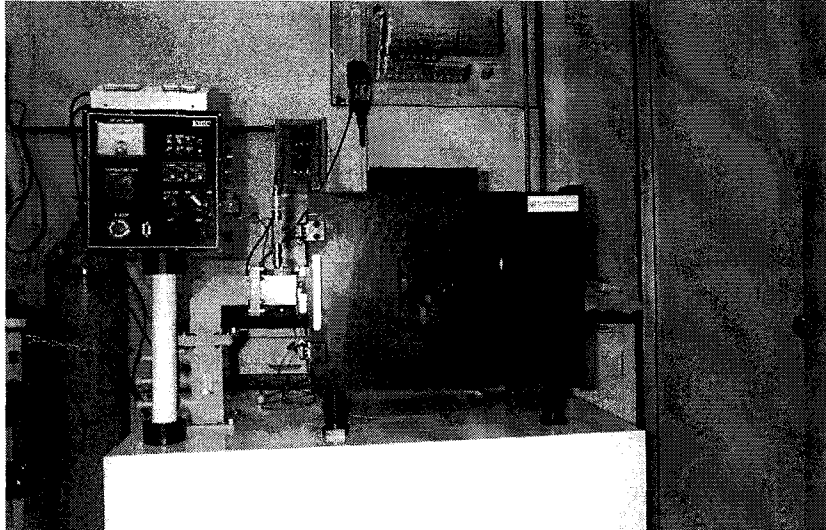


그림 22. 2L Microwave 고상중합 장치

(3) 벤치스케일 마이크로파 고상중합

벤치 스케일 스틸 중합설비를 개조하여 벤치 스케일 마이크로파 중합장치(2.45 GHz, 1.5KW)를 제작하였으며 이를 이용하여 고상중합을 실시하였다. 설비는 마이크로파 발생 장치인 Generator, 반응기 및 부속설비로 이루어져 있으며 반응기 용량은 12 L 로서 Gas Flow 법, 진공법의 고상중합 실험을 실시할 수 있다. 중합조건은 앞절의 조건과 유사하게 조절하였다(그림 23).

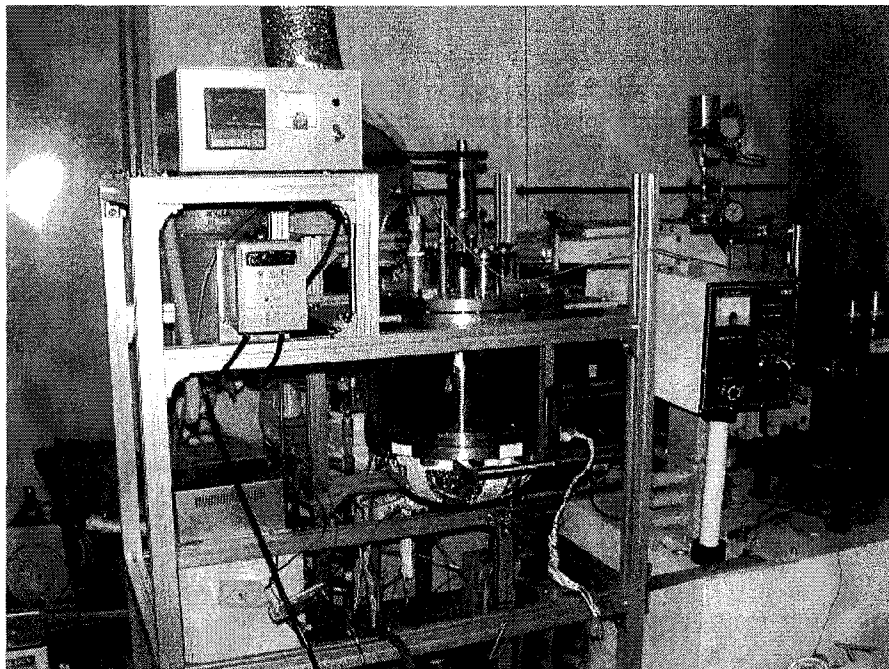


그림 23. 10L 급 Microwave 고상중합기

2. 연구 결과

가. 진공법

(1) 소형반응기 고상중합

(가) 말단기 및 분자량의 영향

진공법은 프리폴리머 결정성 입자를 200-250℃의 온도에서 중합시키고 부산물인 페놀은 감압으로 제거하는 방법으로 본 연구의 초기단계에서는 10g 이하를 반응시킬 수 있는 소형 초자 장치를 사용하여 반응속도 조사, 촉매탐색 등을 수행하였다.

고상중합용 원료로서 BPA 를 DPC 와 반응시켜 점도평균분자량(Mv)이 약 5,000~18,000 g/mole 정도인 PC Prepolymer 를 제조하였다. 이 단계에서는 변색을 최대한 억제하기 위해 일반적인 PC 의 용융중합 온도인 280~320℃ 보다 훨씬 낮은 250℃ 이하에서 PC Prepolymer 를 제조하였다. 용융중합에 의한 Prepolymer 제조반응은 반응물인 BPA 의 말단기인 Hydroxy (-OH) Group 과 DPC 의 말단기인 Phenoxy(-OPh) Group 이 서로 반응하여 중합되기 때문에 분자량을 증가 시키기 위해서는 DPC:BPA 를 1:1 몰비로 반응시켜야 하나 중합 시 부산물인 페놀을 제거하여 정반응을 유도하기 위하여 진공을 걸어야 하며 이 때 DPC 가 일부 증기 상태로 유출되므로 이를 보상하기 위하여 대략 DPC : BPA 비를 1.3~1.03 : 1 의 몰 비로 반응시키며 그 비율은 DPC 의 유출정도에 따라 달라진다. 본 실험에서는 DPC 유출을 줄이기 위하여 페놀과 함께 유출되는 DPC 를 분별 환류시킬 수 있는 Distillation Column 을 부착 사용하였다.

고상중합은 반응을 할 수 있는 관능기를 갖고 있는 Prepolymer 들 끼리 고체상태에서 다시 결합하는 반응이므로, 폴리카보네이트 고상중합에서는 Prepolymer 말단기들 끼리 서로 반응할 수 있도록 말단기인 Hydroxy (-OH) Group 과 Phenoxy(-OPh) Group 의 당량비가 대략 50%:50%로 유지되어야 하나 최종 제품의 색상이 반응 후 잔류하는 말단 -OH 그룹에 큰 영향을 받으므로 고상중합이 이루어 지는 범위 내에서 Prepolymer 의 말단 -OH 비를 작게 하는 것이 바람직하며 본 실험에서는 Prepolymer 의 말단기 비를 Hydroxy (-OH) Group 과 Phenoxy(-OPh) Group 이 대략 30-50:70-50 정도가 되도록 하였다. 본 연구에서는 제조된 Prepolymer 의 말단기 구성비는 핵자기 공명법(NMR ; Nuclear Magnetic Resonance)을 이용하여 분석하였다.

고상중합용 폴리카보네이트 프리폴리머의 분자량은 약 5000-18000 사이에서 조절하였다. 분자량이 18000 보다 크면 고상중합용 입자제조가 어려우며 분자량이 5000 보다 작으면

잘 깨지지 때문에 분쇄 시 입자크기가 작아지는 문제점이 있다. [참고문헌 122~125].

(나) 촉매의 영향

고상중합에 미치는 촉매 효과를 알아 보기 위한 실험으로 Prepolymer 제조단계에서 효과가 있는 촉매는 용융 중합법에서도 좋은 효과를 나타낼 것으로 판단되어 표 16 열거한 여러 가지 촉매에 대해 그 성능을 조사하였다.

Prepolymer 합성 반응속도에 미치는 촉매 효과는 KOAc > TMAH (tetramethyl ammoniumhydroxide), TBAB (tetra(n-butyl) ammonium bisphenolate) > TPPTPB (tetraphenyl phosphonium tetraphenyl borate) > TBPBP (tetra(n-butyl)phosphonium t-butyl phenolate)의 순으로 크고, Alkali metal 또는 Alkaline earth metal compound 가 촉매 효과가 아주 뛰어난 것으로 나타났다.

그러나 Alkali metal 또는 Alkaline earth metal 촉매의 경우 색상, 용해도가 아주 나쁘고, 잔류 촉매에 의한 내가수 분해성, 가공안정성에 문제가 있어 PC 합성 촉매로 적절하지 못하므로 효과는 떨어지나 용해도 및 촉매 잔류량 최소화에 부합되는 Phosphonium 계 또는 Ammonium 계 촉매를 집중적으로 연구하였다.

TBPBP, TBAB 등 Phosphonium 계 또는 Ammonium 계 화합물 촉매의 합성 방법은 그림 17 에 나타내었으며 이 방법을 이용하여 약 알칼리성의 여러 가지 Phosphonium 계 또는 Ammonium 계 촉매를 합성하여 사용하였다(그림 24). 그림 25 에 보이는 바와 같이 PC 제조에 우수한 촉매로 알려진 Phosphonium 및 Ammonium 계 촉매를 초차 반응기에 BPA/DPC 원료와 함께 반응초기에 투입한 경우 고상중합 반응초기에는 무촉매의 경우와 비슷하게 분자량이 증가하고 있으나 중반 이후에는 큰 효과가 없었다. 신규 촉매를 사용한 PC 의 NMR spectra 를 그림 26 에 나타내었다. 촉매의 종류, 투입방법 등에 따른 영향을 살펴본 결과 대부분의 경우 무촉매 고상 중합에 비해 분자량 증가 효과에서 큰 차이가 나타나지 않았다.

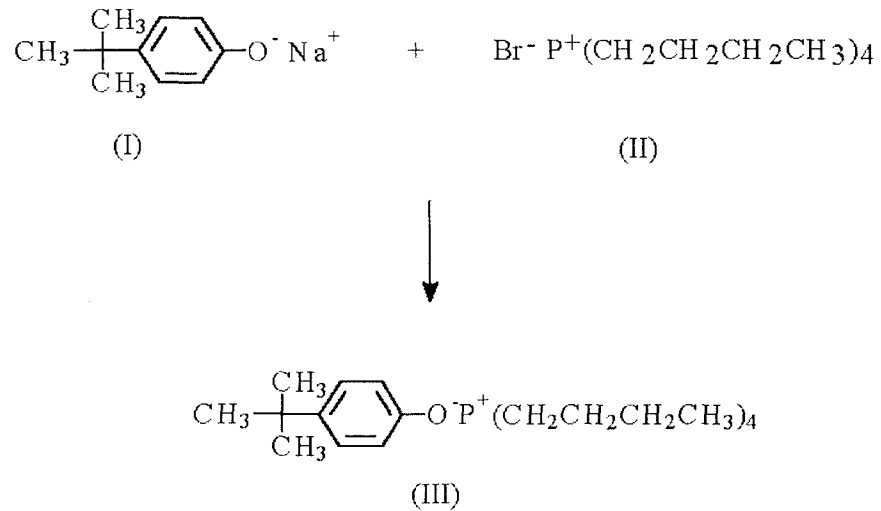
기타의 약산성, 약 염기성 화합물 촉매의 경우도 고상 중합에 거의 영향을 주지 않거나 오히려 지연시키는 것으로 나타났으며 Phosphonium salt 촉매를 이용한 경우가 약간 우수한 것으로 나타났다. 대부분의 실험에서 촉매 투입시기가 Prepolymer 합성 초기인 것보다 반응 종료 직전인 것이 분자량 증가가 상대적으로 잘 일어났으며 이는 촉매가 열에 약해 고온 체류 시간이 길수록 촉매 효과가 떨어지기 때문인 것으로 보인다. [참고문헌 24~26, 57~60]

표 16. 사용된 촉매의 종류 및 사용량

Code	Name	Content
N	-	-
T	Tetramethylammoniumhydroxide	2.5×10^{-4} mol/BPA
B	Boric acid	2.5×10^{-4} mol/BPA
S	Sodium bicarbonate	2.5×10^{-4} mol/BPA
P	Tetraphenylphosphonium tetraphenyl borate	1.0×10^{-5} mol/BPA (T 와 혼합시) 4×10^{-5} mol/BPA (단독사용시)
Pbr	Tetra(n-butyl)phosphonium bromide	4×10^{-5} mol/BPA
Pp	Tetra(n-butyl)phosphonium p-(t-butyl) phenol	2.5×10^{-4} mol/BPA
Ab	Tetra(n-butyl)ammonium bisphenol A	2.5×10^{-4} mol/BPA
K	Potassium Acetate	2.5×10^{-4} mol/BPA
H	Tetrahydrofuran	2.5×10^{-4} mol/BPA

Synthesis of New Catalysts for Solid State Polymerization

(A) Tetraalkyl phosphonium salt



(B) Tetraalkyl ammonium salt

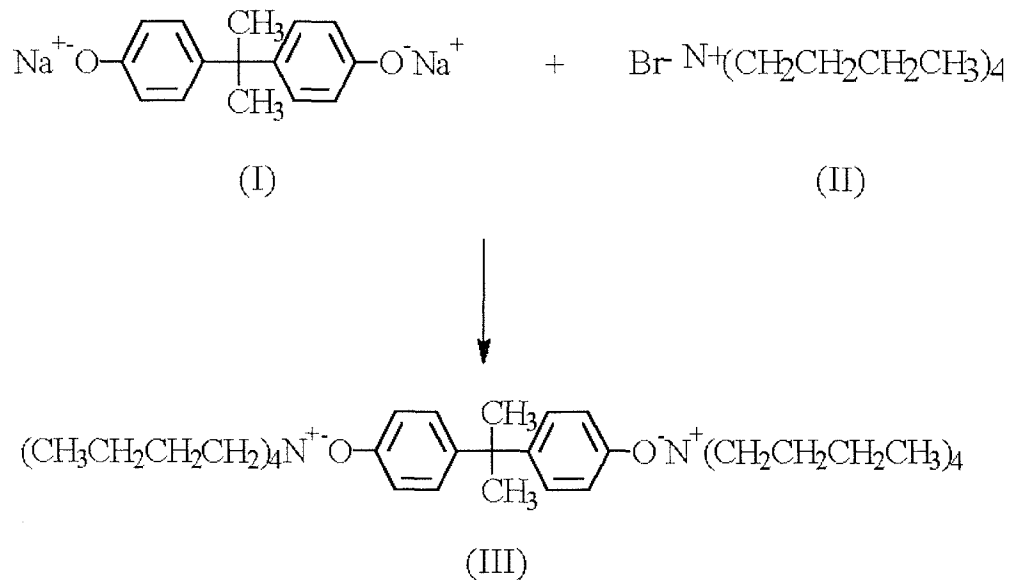


그림 24. 고상중합용 신규촉매 제조 Scheme (포스포늄 및 암모늄계)

축매 효과

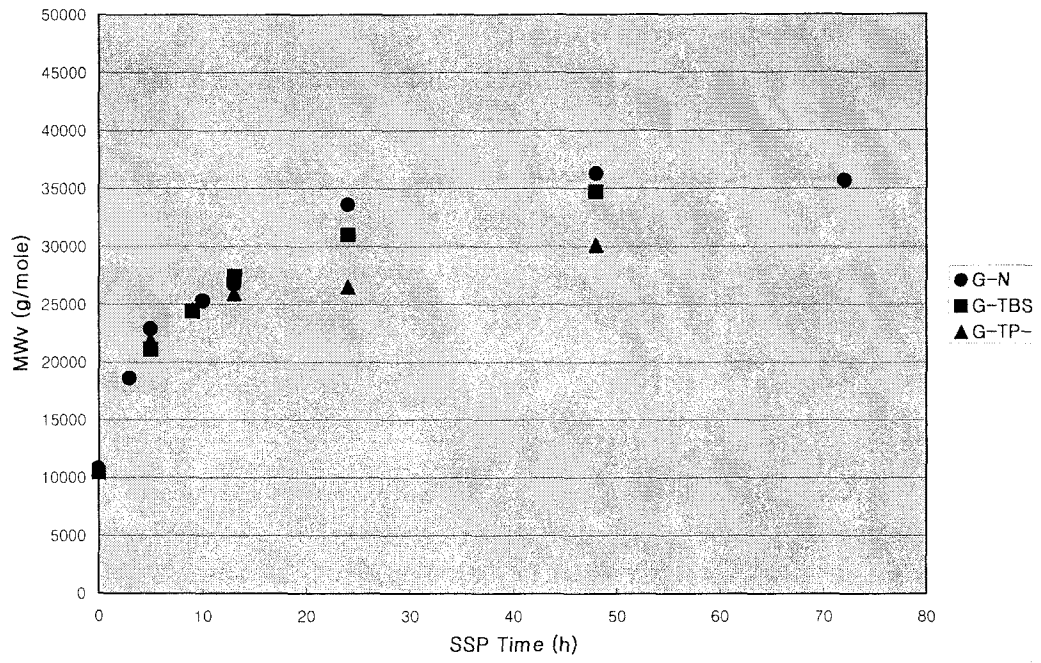


그림 25. 축매에 따른 고상중합변화

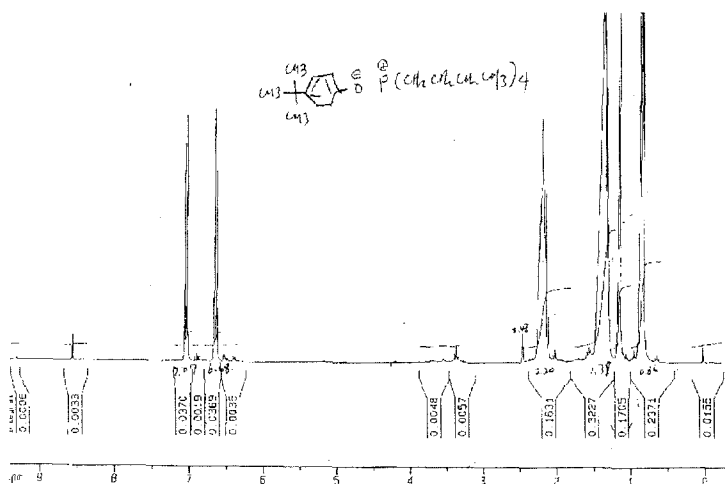
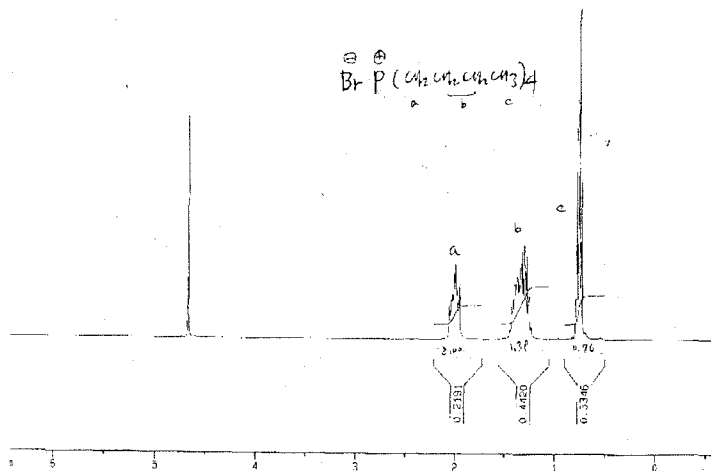
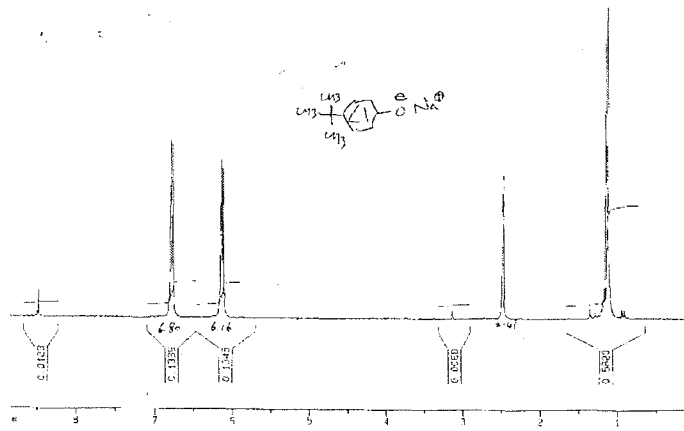


그림 26. 신규촉매의 NMR Spectra

(2) 10 L 반응기 고상중합

Scale up 실험에서는 10L 급 벤치스케일 규모의 rotary 식 진공 고상중합기를 직접 설계하여 제작하였다. 10L 급 rotary 식 진공 고상중합기를 이용한 진공 고상 중합에서는 히터가 반응기 벽면에 있으며 진공상태이므로 벽면으로부터 시료로의 열전달 속도가 낮아 반응이 고르지 못하고 온도 조절이 어려우며 반응속도가 소형보다 매우 느려지는 문제점이 나타났다. 실험결과 분자량 40,000 이사의 PC 를 고상중합으로 제조하기 위해서는 약 40 시간 이상의 반응시간을 필요하였다. 따라서 반응이 느린 진공법의 Scale up 실험 결과를 보완하여 반응속도가 빠른 가스 flow 법, 신규고상중합법 등을 연구하였다. [참고문헌 19, 46~48, 111~113].

나. 가스 flow 법

(1) 소형 고상중합

축매를 사용하지 않고 제조된 다양한 말단기 분포를 갖는 prepolymer 를 사용하였으며, analytical mill 을 사용하여 분쇄한 후 가스 flow 법으로 고상중합하였다. 또한 prepolymer 들을 소량의 용매에 녹인 후 과량의 아세톤을 첨가하여 prepolymer 입자들을 침전시킨 후 filtering 하고 건조하여 사용하였다. 사용하는 유기 용매의 영향을 살펴보기 위하여 다양한 염소 (Cl) 함유 유기 용매를 사용하였다.

위와 같이 처리한 prepolymer 입자를 직경 1 cm, 길이 30 cm 의 tube 에 약 2 - 4 g 정도 넣고 3-zone furnace 에 장착하였다. 질소 가스 단독 또는 질소와 함께 xylene 과 heptane 용매를 흘려주면서 반응을 수행하였으며, 용매가 주입되는 라인을 heating tape 으로 가열하여 증기 상태로 반응기 내로 주입하였다.

반응온도는 반응기 내부에 삽입한 thermocouple 과 prepolymer 가 충전된 영역의 furnace 부분 thermocouple 을 사용하여 조절하였으며, 반응물이 녹지 않는 온도 범위 내에서 반응을 진행하였다. 반응시간은 원하는 반응온도에 도달한 후 2 시간을 기본으로 하였으며, 반응 종료 시 용매의 주입을 멈추고 온도를 내린 후 생성물을 얻었다. 생성물은 chloroform 에 녹인 후(필요한 경우는 열처리를 한 후에) 점도를 측정하여 분자량을 계산하였다. 생성물의 색상은 prepolymer 의 색상과 차이가 없었다. [참고문헌 19, 47, 114~116. 169~151].

(가) 입자제조 방법의 영향

촉매를 사용하지 않고 용융 중합법으로 만들어진 prepolymer 를 사용하여 단순 분쇄로 입자를 제조하여 고상중합을 실시하거나 입자를 아세톤에서 교반하여 결정화시켜 제조된 입자에 대해 wet gas 를 이용한 고상중합을 실시하였다. 반응 온도는 200 - 250°C 였으며, xylene/heptane 혼합 용매를 약 1.0 ml/min 의 속도로 흘려 주었다. 2 시간 반응을 실시한 후 얻은 PC 의 분자량은 15,500 으로 사용한 prepolymer 대비 약 4,000 정도 밖에 분자량이 증가하지 않았다.

이에 기존의 고상중합법에서 사용하는 방법인 prepolymer 의 아세톤 bath 에서의 결정화 방법과 chloroform 에 녹인 후 acetone 을 과량 가하여 침전시키는 방법으로 prepolymer 를 처리한 후 실험을 실시하였다. 실험 결과는 표 17 에 나타내었다.

표에서도 알 수 있듯이 prepolymer 를 chloroform 용매에 녹이고 이를 acetone 으로 침전을 제조하는(chloroform + acetone 으로 표기) 경우가 분자량이 가장 높게 나왔으며, acetone 에만 처리한 경우는 prepolymer 대비 약 10,000 정도의 분자량 증가가 나타났다. Prepolymer 를 용매로 처리한 경우 polymer 입자의 표면적의 증가와 다공성의 표면을 가지는 상태로 변화하기 때문에 분자량 증가가 특히 크게 일어나는 것으로 생각된다.

표 17. Prepolymer 의 처리 영향

Treatment	반응온도(°C)	반응시간(h)	Mv
None	220	2	15,500
Acetone	220	2	20,900
Chloroform + acetone	220	2	33,500

(나) 반응 온도의 영향

표 18 에 반응 온도에 따른 분자량 증가의 변화를 나타내었다. 반응 온도는 반응기 내부 기준이며, 말단기 분포가 55/45 와 65/35 로 서로 다른 prepolymer 를 (chloroform + acetone) 처리한 후 실험을 실시한 결과이다. 말단기 분포 55/45 인 샘플의 경우 반응 온도가 180 °C 에서 240 °C 로 증가함에 따라 분자량이 22,000 에서 44,700 으로 증가하였다. 말단기 분포가 65/35 인 샘플의 경우에도 반응온도가 240 °C 에서 250 °C 로 증가함에 따라 분자량이 37,600 에서 41,700 으로 약 4,000 정도 증가하였다. 표에는 나타내지 않았지만 반응 온도를 255 °C 로 더 높여 실험을 실시하였는데, 반응물이 대부분 녹는 현상이 발생하였다.

위와 같은 사실을 정리하면, 반응 온도는 반응물이 녹지 않는 최대의 온도가 최대의 분자량을 얻어낼 수 있는 온도가 되며, 말단기 분포는 50/50 에 가까울수록 같은 반응 온도에서 분자량 증가가 더 크다는 사실을 알 수 있다.

표 18. 반응 온도의 영향

반응온도(°C)	말단기분포(-OPh/-OH)	반응시간(h)	Mv
180	55/45	2	22,000
200	55/45	2	33,500
240	55/45	2	44,700
240	65/35	2	37,600
250	65/35	2	41,700
250	65/35	4	43,600

(다) 촉매의 영향

용융 중합법으로 SOIL-KRICT I, SOIL-KRICT II, SOIL-KRICT III 촉매를 사용하여 만들어진 prepolymer 를 용매(chloroform) + 비용매(acetone)에 처리한 후 wet-gas polymerization 을 실시하였다. xylene/heptane 혼합 용매(50/50 무계비)를 약 0.8 ml/min, 질소를 1.0 ml/min 의 속도로 흘려 주면서 2 시간 반응을 실시한 후 얻은 실험 결과는 표 19 에 나타내었다. 실험을 실시한 모든 촉매에 대해서 2 시간 반응 후 분자량이 열처리 후를 기준으로 40,000 이상을 나타내었다.

SOIL-KRICT I, SOIL-KRICT II, SOIL-KRICT III 촉매를 사용하여 만들어진 prepolymer 를 용매 + 비용매 처리한 후 질소 법으로 고상중합을 실시하였다. 단순히 질소를 60 -100 ml/min 의 속도로 흘려 주면서 2 시간 반응을 실시한 후 얻은 실험 결과는 표 20 에 나타내었다. 질소 법으로 실험한 모든 경우에 대해서도 분자량이 열처리 후 기준으로 40,000 이상을 나타내었다.

팽윤을 유발하는 wet gas 를 흘리지 않고도 높은 분자량의 PC 를 짧은 시간에 얻을 수 있다는 사실은 매우 우수한 결과로 판단되며 SOIL-KRICT II 및 SOIL-KRICT III 촉매를 넣고 제조한 prepolymer 를 사용하여 질소 법 실험을 실시한 것들은 생성된 PC 의 분자량이 wet gas 법을 실시한 경우와 거의 비슷하였지만, SOIL-KRICT I 촉매를 넣어준 경우에는 질소 법으로 제조한 PC 의 분자량이 더 높았다. 특히 질소 유속 100 ml/min 에서는 분자량 80,000 의 PC 를 제조할 수 있었다. 용융 중합 실험에서는 SOIL-KRICT III 촉매가 가장 우수한 활성을 나타내었는데, 고상중합에서는 그렇지 않은 것은 SOIL-KRICT I 촉매는 최적의 투입 비를 용융중합 실험에서 찾아낸 반면에, SOIL-KRICT III 촉매는 최적화 과정을 거치지 않았기 때문으로 보인다.

이상에서 신규 개발 촉매들이 용융중합 반응 뿐만 아니라 고상중합에서도 높은 활성을 나타냄을 확인하였으며, 특히 현재 알려진 방법 중에서 가장 빠른 시간에 가장 높은 분자량을 얻을 수 있는 방법인 Idemitsu 의 swollen solid phase polymerization 에서 사용된 swelling solvent 를 흘리지 않고도 높은 분자량의 PC 를 얻어 낼 수 있다는 사실을 확인하였다.

표 19. 신규 개발 촉매를 사용한 wet-gas polymerization

Prepolymer 제조시 투입 촉매	용매 유속 (ml/min)	질소 유속 (ml/min)	반응 온도 (°C)	반응 시간 (hr)	접도 평균 분자량
SOIL-KRICT I	0.8	1.0	240	2	54,400
SOIL-KRICT II	0.8	1.0	240	2	40,800
SOIL-KRICT III	0.8	1.0	240	2	43,000

표 20. 신규 개발 촉매를 사용한 고상 중합 실험 - 질소법

Prepolymer 제조시 투입 촉매	질소유속 (ml/min)	반응온도 (°C)	반응시간 (hr)	점도 평균 분자량	
				열처리(X)	열처리(O)
SOIL-KRICT I	62	240	2	66,500	48,200
SOIL-KRICT I	100	245	2	80,800	54,500
SOIL-KRICT II	1.0	240	2		44,000
SOIL-KRICT II	1.0	245	2		50,600
SOIL-KRICT III	1.0	240	2		40,300
SOIL-KRICT III	1.0	245	2		41,000

(라) Prepolymer 전처리 용매의 영향

표 21에 SOIL-KRICT I 촉매를 넣고 제조한 prepolymer를 전처리하는 용매의 영향에 대한 실험 결과를 나타내었다. Prepolymer의 전처리 방법으로는 소량의 용매에 녹인 후 과량의 비용매로 침전 시키는 침전결정화 방법(용매 + 비용매 처리), prepolymer를 분쇄한 후 acetone에 넣고 높은 회전수로 교반하여 결정화 시키는 입자결정화 방법(acetone 단독 처리), 그리고 아무런 용매 처리를 하지 않은 경우등에 대해 실험을 실시하였으며 용매 처리를 한 경우에는 처리한 prepolymer를 80 °C에서 8시간 진공 건조한 후 고상중합에 사용하였다.

Wet-gas 및 질소 법에 관계없이 prepolymer를 용매 + 비용매 처리한 경우의 분자량이 가장 높았고, 그 다음으로 acetone 처리, 무처리 순이었다. 아세톤만 처리한 경우에도 열처리 후 기준으로 30,000의 분자량을 가지는 PC 제조가 2시간 만에 제조 가능함을 확인하여, 신규 개발 촉매의 우수성을 확인할 수 있었다. 용매 처리를 하지 않은 경우에도 wet-gas 법 실험에서는 반응온도 230 °C까지는 녹지 않고 분자량 20,000의 PC를 제조할 수 있었으며, 반응온도 240 °C에서는 부분적인 용착 현상이 나타났으며, 분자량은 20,000으로 반응온도 증가에 따른 분자량 증가 효과는 없었다.

질소법의 경우에는 용매 처리하지 않은 경우 표에 나타난 반응온도 230 °C에서 뿐만 아니라 반응온도 220 °C에서도 용착 현상이 발생하였다. 이러한 용매 처리를 하지 않은 경우의 반응성의 차이는 wet-gas 법 실험 시 흘러주는 swelling solvent에 의하여 prepolymer의 결정화가 다소 진행되어 녹는 점이 올라갔기 때문으로 판단되며, XRD(그림 22)로 결정화 진행도를 살펴본 결과 용매로 전처리한 경우보다는 결정성이 훨씬 낮지만 어느 정도의 결정화는 진행된 것으로 확인되었다. 그리고, 그림 8에서 알 수 있는 바와 같이 용매 + 비용매 처리한 경우 및 acetone 단독 처리의 경우는 모두 결정화가 잘 진행되었음을 알 수 있다.

이상에서 본 과제의 목표 분자량인 40,000 - 50,000 이상을 얻어내기 위해서는 촉매를 투입하여 제조한 prepolymer를 용매 + 비용매 처리하는 것이 필수적이라는 사실을 확인하였다(침전결정화법). Prepolymer 제조 시 신규 개발 촉매를 넣은 경우에 현재 통상적으로 사용되는 수준의 PC(분자량 30,000 정도임)는 아세톤 단독 처리(입자결정화법) 및 용매 처리 없는 wet-gas 법등으로 만들 수 있음을 확인한 것도 상당한 성과로 판단된다.

표 21. Prepolymer 의 용매 처리 영향

처리용매	고상 중합 방법	용매 유속 (ml/min)	질소 유속 (ml/min)	반응 온도 (°C)	점도 평균 분자량	
					열처리(X)	열처리(O)
용매 + 비용매	Wet-gas	0.8	1.0	240	63,900	54,400
	Wet-gas	0.8	1.0	245	64,900	52,300
	질소법	0	62	240	66,500	46,100
	질소법	0	100	245	80,800	54,500
Acetone Only	Wet-gas	0.8	1.0	240		30,500
	Wet-gas	0.8	1.0	245		26,800
	질소법	0	100	245		25,600
No Treatment	Wet-gas	0.8	1.0	220		19,300
	Wet-gas	0.8	1.0	230		21,100
	Wet-gas	0.8	1.0	240		22,100
	질소법	0	100	230	Melting	

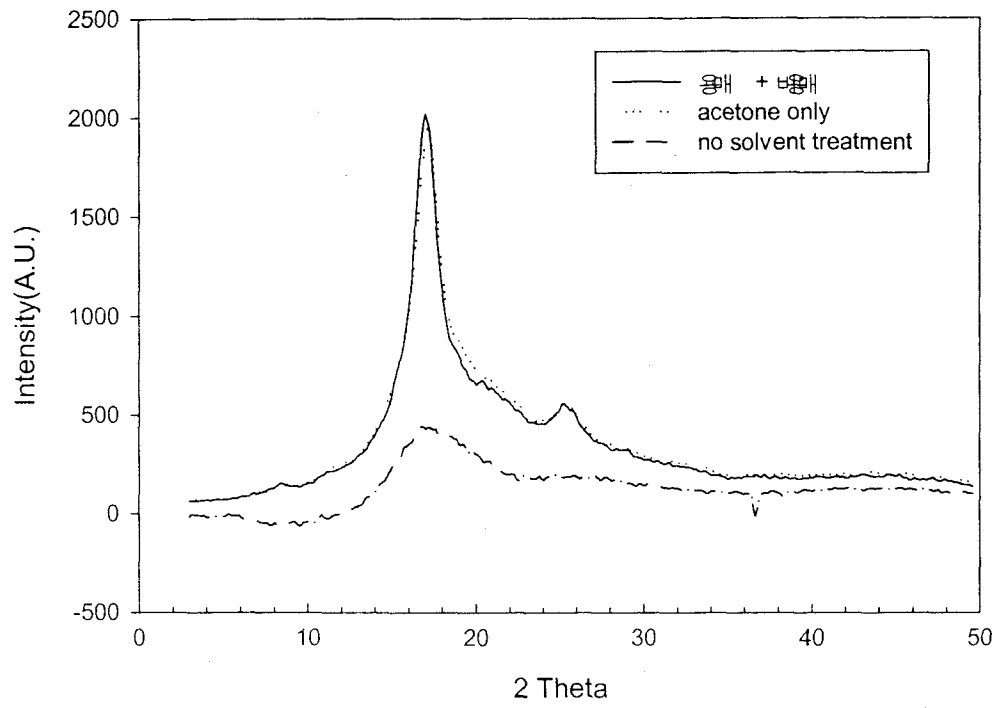


그림 27. prepolymer 의 용매 처리 전과 후의 XRD Patterns

(마) 반응 온도의 영향 및 반응속도

표 23 에 wet-gas 법 및 질소 법에서의 반응온도에 따른 반응성 차이를 나타내었다. Wet-gas 법의 경우 반응 온도 240 °C 와 245 °C 의 분자량이 거의 비슷하였으며, 반응 온도 250 °C 에서는 조금 감소하였으나 여전히 50,000 정도의 분자량을 나타내어 본 과제의 목표 분자량에 부합하는 결과를 나타내었다.

이상의 결과에서 wet-gas 법의 경우에는 반응온도 240 °C 이상이면 목표 분자량을 얻는 데 문제가 없는 것으로 확인 되었으며, 최적 온도는 240- 245 °C 인 것으로 보인다.

질소법의 경우에는 반응 온도 240 °C 및 245 °C 에서 실험을 실시하였는데, 반응 온도 245 °C 의 결과가 240 °C 의 결과보다 약 10,000 정도 분자량 증가가 나타났다. 이상에서 질소 법이 wet gas 법 보다 반응 온도에 따른 분자량 변화가 크게 나타남을 알 수 있었다.

촉매 사용에 따른 반응 시간의 단축 효과를 살펴 보기 위하여 wet-gas 법에서의 반응 시간 변화에 따른 분자량 증가 차이를 살펴보는 실험을 실시하였으며, 그 결과를 표 24 에 나타내었다. SOIL-KRICT I 촉매를 넣은 경우에는 반응 후 30 분만 지나도 열처리 후 분자량 기준 약 40,000 의 PC 를 만들 수 있다는 사실을 확인 하였으며 이후 분자량은 반응 시간이 증가함에 따라 반응 후 2 시간에 63,900 (열처리 후는 54,400)까지 증가하였다가, 4 시간 반응한 경우에는 열처리 후를 기준으로 46,100 으로 2 시간 때 보다는 다소 감소하였다.

이 결과는 SOIL-KRICT I 촉매의 뛰어난 활성을 입증해 주는 것으로서, 반응 후 30 분에 40,000 이상의 분자량을 갖는 PC 를 합성할 수 있다는 사실은 아직까지 보고된 바 없는 우수한 결과로 생각된다.

SOIL-KRICT III 촉매를 넣은 경우에는 반응 후 30 분에는 분자량이 34,800 이었고, 1 시간 후와 2 시간 후의 분자량은 거의 비슷하였으며 이는 SOIL-KRICT I 촉매의 경우 (1 시간 후 분자량과 2 시간 후의 분자량이 열처리 전은 약 5,000, 열처리 후는 약 13,000 가량 차이가 남)와 다소 차이가 나는데, SOIL-KRICT III 촉매를 넣은 경우에 1 시간 후의 분자량과 2 시간 후의 분자량이 거의 같다는 사실에서 SOIL-KRICT III 촉매의 활성이 더 우수하다는 사실을 알 수 있다. 2 시간 후 얻은 PC 의 분자량이 SOIL-KRICT III 촉매를 넣은 경우가 더 낮은 것은 앞서도 언급했듯이, SOIL-KRICT III 촉매의 투입비가 최적화되지 않았기 때문으로 사료된다.

표 25 에 질소 법에서의 반응 시간의 영향을 실험한 결과를 나타내었다. 사용한 prepolymer 는 SOIL-KRICT I 촉매를 넣어 제조한 것임. 반응 후 30 분 경과 후 얻은 PC 의 분자량은 약 50,000 이었고, 1 시간 후와 2 시간 후의 분자량은 약 66,000 으로 비슷하였다. 위의 결과는 wet-gas 법에서의 분자량 증가와 다소 차이가 나며, 질소 법에서의 분자량 증가가 더 빨리 일어남을 알려주는 결과이다.

이상의 결과에서 신개발 촉매가 wet-gas 법 및 질소 법 모두에서 우수한 활성을 보인다는 사실을 확인하였으며, 30 분이라는 짧은 반응 시간에도 40,000 이상의 PC 를 합성할 수 있다는 사실은 매우 우수한 결과로 판단된다. 특히 Idemitsu 에서 발표한 바와 같이 swelling solvent 없이 질소만 흘려준 경우에도 매우 우수한 활성을 가진다는 사실은 매우 주목할만한 결과이다.

표 22. 고상 중합에서의 반응 온도의 영향

고상중합법	용매 유속 (ml/min)	질소 유속 (ml/min)	반응 온도 (°C)	점도 평균 분자량	
				열처리(X)	열처리(O)
Wet-gas	0.8	1.0	240	63,900	54,400
Wet-gas	0.8	1.0	245	64,900	52,300
Wet-gas	0.8	1.0	250		48,900
질소법	0	62	240	65,700	46,100
질소법	0	62	245	76,700	53,900

표 23. Wet Gas 법 에서의 반응 시간의 변화

촉매	용매유속 (ml/min)	질소유속 (ml/min)	반응 온도 (°C)	반응 시간 (hr)	점도 평균 분자량	
					열처리(X)	열처리(O)
SOIL-KRICT I	0.8	1.0	240	0.5		38,400
	0.8	1.0	240	1	58,700	41,000
	0.8	1.0	240	2	63,900	54,400
	0.8	1.0	240	4		46,100
SOIL-KRICT III	0.8	1.0	240	0.5		34,800
	0.8	1.0	240	1		42,000
	0.8	1.0	240	2		43,000

표 24. 질소법에서의 반응 시간의 변화

촉매	질소유속 (ml/min)	반응 온도 (°C)	반응 시간 (hr)	점도 평균 분자량	
				열처리(X)	열처리(O)
SOIL-KRICT I	62	240	0.5	49,600	36,000
	62	240	1	65,700	46,100
	62	240	2	66,500	48,200

(바) 용매 및 질소 유속 변화의 영향

Wet-gas 법 및 질소 법에서 중요한 반응 변수 중의 하나인 용매 및 질소의 유속 변화 실험을 실시하였다. Prepolymer 는 SOIL-KRICT I 촉매를 넣고 제조한 것을 사용하였으며, 용매 + 비용매에 처리한 후 2 시간 반응을 실시하였으며, 용매 유속에 따른 분자량 증가 차이를 표 26 에 나타내었다.

Wet-gas 법의 경우 용매 유속이 0.8 ml/min 일 때 질소 유속이 1.0 ml/min 일 때 분자량이 가장 높았으며, 질소 유속이 50 ml/min 일 때는 1.0 ml/min 일 때보다 조금 낮았다. 그리고, 용매 유속이 5.0 ml/min 일 때는 질소 유속이 50 ml/min 일 때 분자량이 가장 높았으며, 질소 유속이 1.0 ml/min 일 때는 50 ml/min 일 때보다 약 20,000 정도 분자량이 낮았음. 질소를 흘리지 않고 용매만 흘린 경우에는 용매의 유속이 0.8 ml/min 일 때와 5.0 ml/min 일 때의 분자량 증가가 거의 비슷하였으며, 질소를 같이 흘려 주었을 때보다는 분자량이 많이 낮았다.

위의 사실들에서부터 wet-gas 법의 경우에는 용매와 질소를 같이 흘려주는 것이 높은 분자량의 PC 를 얻을 수 있는 방법이며, 용매의 유속이 정해지면 그 유속에 맞는 질소의 유속이 존재하며 그 이상 질소의 유속을 증가시켜도 더 이상의 분자량 증가는 없다는 사실을 알 수 있었다. 그러나, 용매만 흘려 주어도 약 40,000 의 분자량을 갖는 PC 를 얻을 수 있었으므로, 분자량 증가는 우수한 것으로 판단된다.

질소법의 경우에는 질소의 유속을 5 ml/min 에서 100 ml/min 으로 증가시키에 따라 분자량이 증가하였으며, 특히 100 ml/min 의 유속에서는 분자량 80,000 의 PC 가 합성되어 매우 빠른 분자량 증가 속도를 나타내었다. 그러나, 질소의 유속을 200 ml/min 으로 더 증가시킨 경우에는 분자량이 오히려 감소하는 현상이 발생하였다.

이상에서 질소법의 경우에는 최적의 질소 유속이 존재한다는 사실을 알 수 있었으며, 신규 개발 촉매를 사용했을 경우 기존의 문헌에 보고된 바와는 다르게 2 시간의 빠른 시간 안에 매우 높은 분자량을 가지는 PC 를 합성할 수 있었다.

표 25. 용매 및 질소 유속 변화에 따른 고상중합에서의 변화

고상중합법	용매 유속 (ml/min)	질소 유속 (ml/min)	반응 온도 (°C)	점도 평균 분자량	
				열처리(X)	열처리(O)
Wet-gas	0.8	0	245	(>46,400) ^a	36,400
	0.8	1.0	245	64,900	52,300
	0.8	50	245	63,000	38,200
	5.0	0	245	(>45,800) ^a	35,800
	5.0	1.0	245	43,100	32,400
	5.0	50	245	66,900	42,300
질소법	0	5	245	(>44,600) ^a	34,600
	0	62	245	76,700	53,900
	0	100	245	80,800	54,500
	0	200	245	(>51,500) ^a	41,500

^a 열처리 없이는 용매에 녹지 않아 분자량 측정이 안됨. 현재까지의 실험 결과 열처리 전 분자량이 열처리 후 분자량보다 약 10,000 이상 높으므로, 열처리 후 분자량을 기준으로 추산한 값임.

(사) 촉매 투입 시기 및 투입 양의 변화

고상 중합 시 생성되는 PC 의 색상은 사용하는 prepolymer 의 색상에 영향을 받으며, prepolymer 의 색상은 무촉매 반응으로 제조하는 것이 촉매 반응으로 제조하는 것보다 색상이 우수하므로, prepolymer 는 무촉매 반응으로 만들고 용매 처리 시에 SOIL-KRICT I 촉매를 넣어서 분자량 증가를 도모하는 실험을 실시하였다.

용매 처리 시에 넣어주는 SOIL-KRICT I 중의 함산소 화합물과 금속 염의 양은 prepolymer 를 20 g 처리할 때를 기준으로 prepolymer 제조 시 넣어주는 양의 1/20 을 사용하였다. 촉매를 용매 처리 시에 넣어준 후 wet-gas 법 및 질소법으로 고상중합을 실시한 결과를 표 27 에 나타내었다.

용매 처리 시에 SOIL-KRICT I 촉매를 넣어 주어도 고상 중합 방법에 관계없이 약 40,000 의 분자량을 갖는 PC 를 제조할 수 있었다. 촉매를 prepolymer 제조 시에 넣어준 경우 보다는 분자량 증가가 낮았지만, 용매 처리 시 촉매를 투입함으로써 얻을 수 있는 색상 개선 효과를 감안하고 본 과제의 목표 분자량이 40,000 이상임을 감안할 때 좋은 결과로 생각된다.

표 28 에는 prepolymer 제조 시 투입한 SOIL-KRICT I 중의 함산소 화합물의 양과 금속 염의 양을 변화시켰을 때, 나타나는 고상 중합에서의 분자량 증가의 차이를 나타내었다. 함산소 화합물과 금속 염의 투입비가 1 : 1/4 일 때 분자량 증가가 가장 높았으며, 1 : 1 일 때와 1/2 : 1/4 일 때의 분자량은 비슷하였으며, 2 : 1/4 일 때의 분자량이 가장 낮았다.

이상에서 높은 분자량의 PC 를 얻기 위한 촉매의 투입 비는 최적의 값이 존재함을 알 수 있었으며, 함산소 화합물이 금속 염에 비해 지나치게 많이 투입되는 경우는 고상 중합에서 분자량 증가에 방해가 된다는 사실도 알 수 있었다. 본 실험에서 얻어낸 최적의 촉매 투입 비 1 : 1/4 는 용융 중합에서도 반응 활성 및 생성물의 색상을 모두 고려 할 때 얻은 최적의 투입 비였다.

표 26. 촉매 투입시기에 따른 영향

촉매투입시기	투입양 (gA/gB) ^b	중합방법	반응 온도 (°C)	점도 평균 분자량	
				열처리(X)	열처리(O)
Prepolymer 제조시	0.0638/0.010 9	Wet-gas	240	63,900	54,400
Prepolymer 제조시	0.0638/0.010 9	Wet-gas	245	64,900	52,300
Prepolymer 제조시	0.0638/0.010 9	질소법	240	66,500	48,200
Prepolymer 제조시	0.0638/0.010 9	질소법	245	80,800	54,500
용매 처리시	0.0032/0.001 2	Wet-gas	240	(>48,800) ^a	38,800
용매 처리시	0.0032/0.001 2	Wet-gas	245	(>54,800) ^a	44,800
용매 처리시	0.0032/0.001 2	질소법	240	46,600	38,400
용매 처리시	0.0032/0.001 2	질소법	245	(>54,100) ^a	44,100

^a 열처리 없이는 용매에 녹지 않아 분자량 측정이 안됨. 현재까지의 실험 결과 열처리 전 분자량이 열처리 후 분자량보다 약 10,000 이상 높으므로, 열처리 후 분자량을 기준으로 추산한 값임.

^b gA = 넣어준 함산소 화합물의 양(g), gB = 넣어준 금속 염의 양(g)

표 27. Prepolymer 제조 시 넣어진 촉매 농도의 영향

함산소화합물/ 금속염 투입비 (mole : mole)	고상중합법	반응온도 (°C)	점도 평균 분자량	
			열처리(X)	열처리(O)
1 : 1	Wet-gas	240	(>48,700) ^a	38,700
1 : 1/4			63,900	54,400
1/2 : 1/4			(>46,500) ^a	36,500
2 : 1/4			(>34,000) ^a	24,000

^a 열처리 없이는 용매에 녹지 않아 분자량 측정이 안됨. 현재까지의 실험 결과 열처리 전 분자량이 열처리 후 분자량보다 약 10,000 이상 높으므로, 열처리 후 분자량을 기준으로 추산한 값임.

(2) 10L 급 고상중합

신규 제작한 10 L 급 고상 중합 반응기로 실험을 실시한 결과를 아래에 나타내었다. 반응 온도는 DSC 분석상 용매 처리한 prepolymer 의 녹는 점이 226 °C 근처로 나타났으므로, 220 °C 를 목표로 하였으며 운전 시 실제 온도도 반응기 높이에 관계없이 220 °C 로 잘 유지되어 온도 조절에는 문제가 없었다. 총 반응 시간은 220 °C 도달 후 2 시간이다. 반응 종료 후 생성물을 꺼낼 때 용착도 거의 없었을 뿐만 아니라, 색상도 prepolymer 의 색상을 그대로 유지하고 있었다.

총 반응 시간은 220 °C 도달 후 2 시간이며 높이 방향으로 시료를 4 개 채취하여 분자량을 측정하였는데, 결과는 42,400, 45,900, 41,300, 44,300 으로 목표 분자량인 40,000 이상의 값을 보이면서 분자량 분포도 아주 우수하였다.

현 조건에서 운전 가능한 최대 직경의 반응기를 선정하기 위하여 3.0 " 반응기를 사용하여 운전을 실시하였다. 목표 반응 온도는 220 °C 였으며, 운전시 실제 온도는 반응기 상단/중단/하단 의 순으로 196/190/172(반응 시작 시 온도) 및 204/198/179(2 시간 반응 후의 온도) °C 로써 목표 반응 온도에 미치지 못하였다. 이는 반응기 직경이 커짐에 따라 외부의 열이 반응기 내부 속으로 전달되는 양이 충분하지 못하였기 때문으로 판단된다. 높이 방향으로 시료를 4 개 채취하여 분자량을 측정하였는데, 결과는 17,200, 17,100, 15,400, 24,800 로 나타나, 반응기 하단 부를 제외하고는 거의 분자량 증가가 일어나지 않았다.

위와 같은 열전달 문제를 해결하기 위해서는 충분히 가열된 질소를 상대적으로 큰 유량으로 흘려주어 직경방향으로의 불충분한 열전달 문제를 해결해 주어야 한다.

위 결과는 질소의 preheating 이 증가하면 분자량을 키울 수 있을 것이라는 예상과 잘 맞으며, 특히 충분한 열을 가진 질소가 먼저 접촉하는 부분은 분자량 증가가 매우 커서 50,000 이상의 고분자량을 갖는 PC 제조를 위해서는 도입되는 질소의 예열이 중요함을 알 수 있었다.

이상을 정리하면, 실험실 규모에서의 고상 중합 결과를 scale-up 하기 위하여 제작한 2 Kg 규모의 스틸 반응기를 사용하여 실험을 실시한 결과 목표 분자량인 40,000 이상을 갖는 Polycarbonate 를 성공적으로 제조할 수 있었다. 반응기의 위치에 관계없이 고른 분자량 분포를 갖는 Polycarbonate 를 얻기 위해서는 일정 유량 이상의 질소를 충분히 예열하여 흘려주어야 함을 확인하였다. [참고문헌 116~121, 255~258].

다. 신규 고상중합

(1) 소형 마이크로파 고상중합

(가) 진공법

마이크로파를 이용한 진공법 고상중합은 플라즈마 발생으로 50torr 부근의 비교적 저진공에서 실험을 실시하였으며 가정용 전자레인지 사용하므로 Oven 내에 마이크로파를 균일하게 분포시키는 방법이 불완전하고 장비에 과부하가 걸리는 문제점 발생하였다. 그림 28 은 시간에 따른 온도 변화를 보여주고 있으며 폴리카보네이트 프리폴리머가 자체 발열이 가능함을 보여주고 있으며 중합실험결과 2 시간 이내에 분자량 26000 정도까지 도달 가능한 결과를 얻었다.

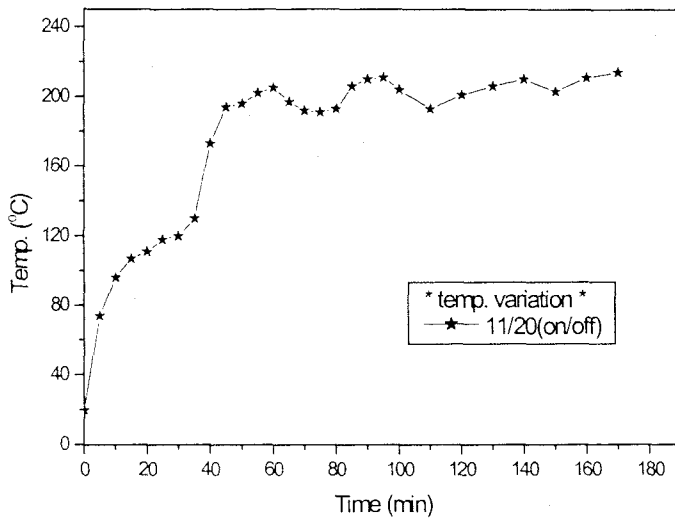


그림 28. Microwave 를 이용한 PC 의 고상중합 시 온도 변화

(나) 질소 Flow 법

말단기 분포 53/47 인 Prepolymr 를 침전 결정화한 후 Pellet 화 한 시료를 반응기에 투입하고 분당 6~8L/min 으로 질소를 흘리는 상태에서 상온에서 220°C 까지 1 시간 동안 승온 시키고, 220°C에서 2~8 시간 동안 유지하여 고상 중합을 하였다.

중합 결과 (표 28 참조) 분자량 30,000 이상의 Polymer 를 합성할 수 있었으며 반응 시간이 증가함에 따라 약간씩 분자량도 증가하였고 Pellet Size 가 줄어들수록 분자량이 증가하였다.

표 28. 마이크로파 질소 Flow 법 고상중합에서의 입자 크기 영향

N ₂ flow rate (L/min)	시료 size	반응시간 (hrs)	Mv (g/mol)
8.0	2.36mm 이상	5	18400
6.0	2.36mm 이상	4	28400
8.0	2.36mm 이상	6	28200
8.0	2.36mm 이상	8	30800
8.0	1.4~2.36 mm	6	33600
8.0	1.4~2.36 mm	8	29700
8.0	1.4~2.36 mm	8	29400

(2) 2 L 반응기 마이크로파 고상중합

(가) 진공법

실험 조건은 입자 결정화한 시료약 100g 을 실험 장치에 투입하고 상온에서 220℃까지 1 시간에 걸쳐 승온하여 온도 220℃에서, 진공 30~400torr 을 유지하면서 반응 시켜 반응 조건을 확립하였다(표 29). 이 실험으로 100g Scale 에서 분자량 40,000 이상의 Polymer 를 재현성 있게 합성할 수 있는 것을 확인하였고 아울러 진공 법에서 시료 건조가 덜 되거나 진공이 많이 걸리면 Spark 가 발생하여 실험을 진행할 수 없게 되는 것을 알 수 있었다.

같은 반응 조건으로 실험하였을 경우 Prepolymer 합성 시 촉매를 투입한 경우가 무촉매 일 때 보다 분자량 증가가 약간 더 일어나지만 그 차이는 미미하였다.

그림 29 에서 알 수 있는 바와 같이 반응 시간에 따른 분자량 증가 변화는 기본 고상 중합에서와 같이 초기 증가 속도가 빠르고 점점 증가 속도가 줄어드는 것을 알 수 있다. 전체적으로 마이크로파 진공법 고상 중합에서 100 g scale 로 30,000 이상의 PC 를 짧은 시간 내에 합성할 수 있었다.

표 29. 마이크로파 고상 중합 진공법의 Scale-up 실험 결과

촉매 사용 여부	반응시간	진공도 (torr)	분자량 (g/mole)
무촉매	6h	50	28700
	6h	150	32400
촉매	6h	50	43200

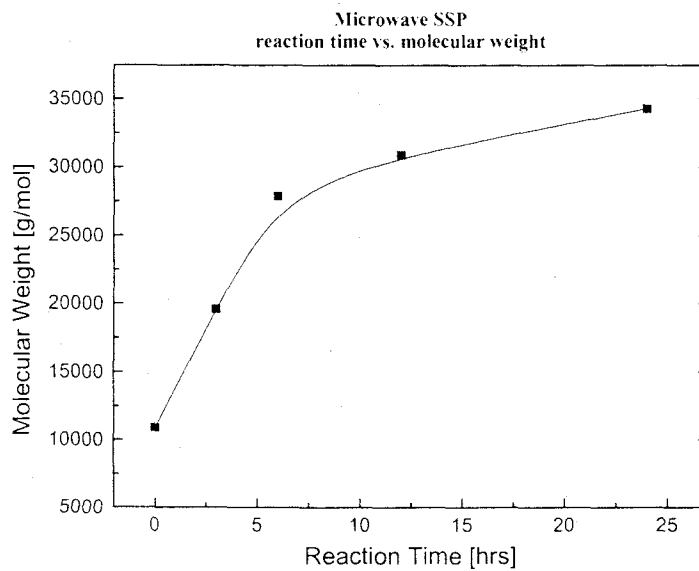


그림 29. Microwave 진공법의 반응 시간에 따른 분자량 변화

(나) 가스 Flow 법

진공 법에 사용한 100g scale 의 반응기를 이용하여 과량의 질소를 purge 시키면서 실험을 수행하였다. 분자량 10100 촉매시료를 이용하여 예열된 과량의 질소를 purge 시키면서 반응기내 온도가 80~100℃로 올라가면 Microwave 를 조사하기 시작하였으며 6 시간 반응을 하면서 최고 50000 정도 까지의 PC 를 합성할 수 있었다.

질소법에서 반응온도에 따른 분자량 증가 경향을 살펴보기 위해서, 동일 유속 (10L/min)에서 반응온도를 변화시키며 실험하였다. 그림 30 에 나타난 바와 같이 반응온도를 220~240℃로 변화시키면서 40000 이상의 PC 를 합성할 수 있었다.

동일한 온도와 반응시간에서 질소 유속에 따른 분자량 변화를 비교하였다. 그림 31 과 같이 220℃ 에서 예열된 질소유속 5~15L 까지 증가시킨 경우 최고 50000 까지의 PC 의 합성이 가능하다.

Microwave 를 이용하여 질소법 Scale up 실험을 수행한 결과 최고 50000 까지의 PC 를 합성할 수 있었으며, 진공법에서 문제되었던 폭발적인 가열 Spark 등의 문제도 해결되어 안전성 있고, 재현성 있는 결과를 얻을 수 있었다.

질소 가스와 Wet gas 법을 이용한 고상중합을 실시하였다. 고상중합속도를 증가시키는 Microwave 법과 Wet gas 법을 동시에 할 수 있는 장치를 고안하여 Microwave 와 Wet gas 의 시너지 영향을 탐색하였다. 연구 초기에는 Wet gas 용매인 Heptane, Xylene 을 이용하였으나 재현성이 부족하여, Microwave 에 더 민감한 용매인 Acetone 을 이용한 결과 40000 이상의 Polymer 를 합성할 수 있었다.

Microwave-Wet gas 법을 이용한 고상중합은 독자적인 기술로써, 재현성 있는 결과만 확보된다면 참신하고 독자적인 기술로 발전될 수 있을 것으로 사료된다.

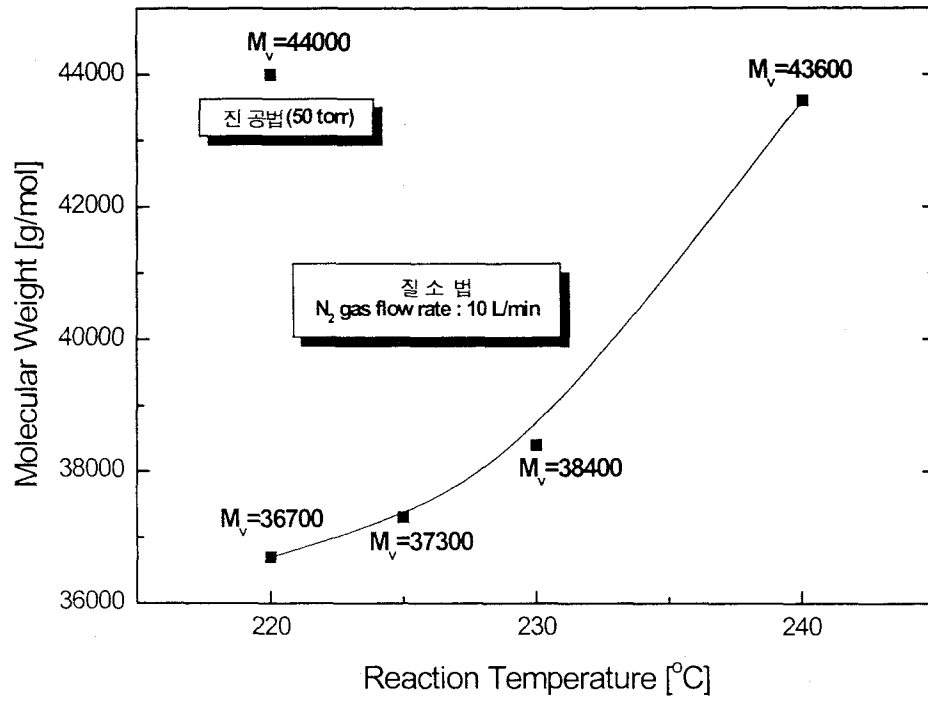


그림 30. Microwave 질소법 Scale up 실험에서 반응온도에 따른 분자량 변화

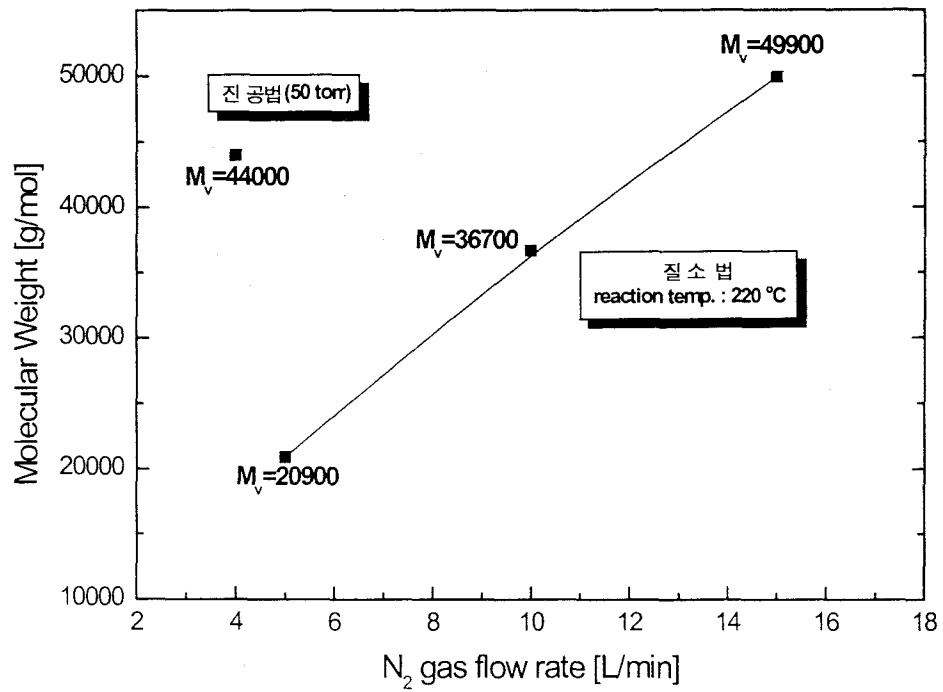


그림 31. Microwave 질소법 Scale up 실험에서 질소유속에 따른 분자량 변화

제 4 절 고상중합 PC 특성 조사

1. 시편 제작

본 연구에서 10L 벤치 스케일 반응기로 제조한 Prepolymer 를 입자화/결정화시킨 후, 10L 가스 flow 및 마이크로파 고상중합반응기로 제조한 PC 시료와 Benchmarking 대상인 포스겐 공정제품(GE, 삼양사 등) 물성을 아래의 방법으로 성형하여 측정하였다.

가. 압출공정

고상중합된 PC 분말을 펠렛화하여 기포를 제거하는 과정으로 Brabender 압출기를 사용하여 다음의 온도조건에서 실험하였다.

- 240°C (호퍼 쪽) - 280°C - 200°C (die), rpm = 20

나. 사출공정

압출된 펠렛을 사용하여 인장강도, 충격강도 등의 물성을 측정하기 위한 종합 시편을 (인장 굴곡, 충격, HDT, 광택도등 측정 가능) 제조하였으며 사용된 사출기는 Nissei 사의 25 톤 용량의 것을 사용하였으며 작업조건은 다음과 같다.

온도 설정

- 260(호퍼 쪽) - 270 - 280 - 290 (Nozzle) - 80°C (mold)

2. 기계적 특성 변화

10 L 용융중합 반응기를 사용하여 제조된 Prepolymer 를 입자화, 결정화 시킨 후, 10L 고상 중합 반응기를 사용하여 고상중합된 PC 의 분자량에 따른 인장강도, 신율, 충격강도를 그림 32 와 33 에 나타내었다.

PC 의 인장강도는 분자량 18000-39000 범위에서 큰 변화 없이 640kg/cm^2 부근의 일정 값을 나타내었으나 신율은 두개의 큰 영역으로 나뉘어 지는 데 분자량 24000 이하에서는 20% 이하의 작은 값을 나타내며 25000 이상에서는 100% 부근의 매우 큰 값을 나타내고 있다.

내충격성에 미치는 분자량의 영향을 살펴 보면 약 24000 이하에서는 충격강도가 약 2kg.cm/cm 정도로 매우 작지만 25000 이상에서는 약 70 정도의 큰 값과 분자량 증가에 따라 충격강도가 증가함을 알 수 있다. 이로부터 본 연구에서 개발되고 있는 고상 중합 PC 는 분자량 24000-25000 부근에서 신율, 내충격성 등의 물성에 큰 변화(즉 Transition)를 보이고 있으며 상업적으로 이용될 수 있는 PC 를 제조하기 위해서는 분자량이 적어도 25000 이상되어야 함을 알 수 있다.

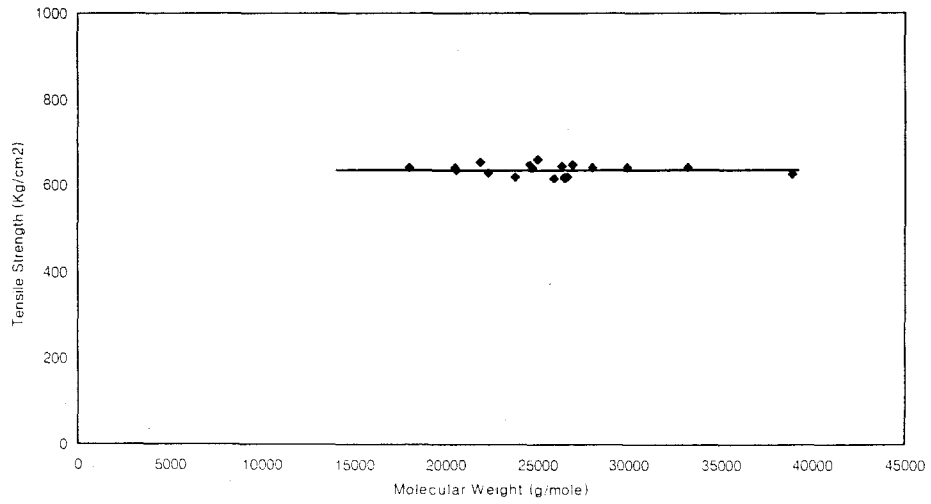
또한 안전 유리의 가장 큰 성질인 내충격강도는 분자량 증가에 따라 증가하므로 분자량을 높이는 연구가 매우 중요하다. PC 의 충격강도 등이 온도, 분자량, 시편 두께 등에 큰 영향을 받는 사실은 문헌에 자세히 설명되어 있다.

(L. Bottenbruch, ed., "Polycarbonates, Polyacetals, Polyesters, Cellulose Esters", Hanser Publishers, 1996.)

상업적으로 생산되는 포스젠 법으로 제조된 PC 의 특성을 직접 조사해 본 결과 가장 대표적인 그레이드 중의 하나인 Lexan121 의 경우 점도평균분자량(Mv)이 $24,600\text{g/mole}$, 충격강도 76kg.cm/cm , 인장강도 660kg/cm^2 , 신율 125%로 측정되었으며 본 연구에서 제조한 고상중합 PC 는 분자량이 약 $25,000\text{g/mole}$ 이상이면 충격강도 등이 Lexan 과 동등 내지 약간 우수한 경향을 나타내었다.

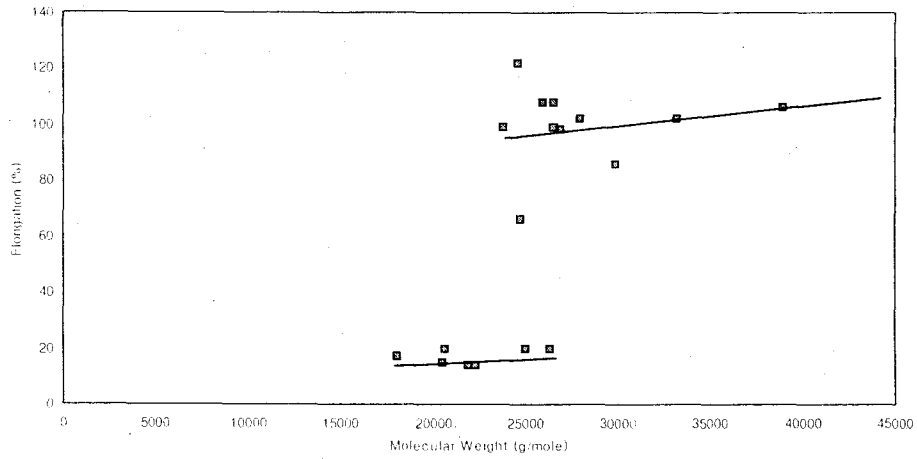
본 연구 결과 10 L 이상의 Scale-up 연구를 통하여 PC Product 의 분자량을 현재 상품화중인 Lexan Series 제품보다 높은 40,000 이상 까지 높일 수 있어서, 고강도, 고내구성이 요구되는 투명 쉬트 등 특수 PC Grade 의 제조 가능성을 확인할 수 있었다.

고상중합PC의 분자량에 따른 인장강도



(a)

고상중합PC의 분자량에 따른 신율변화

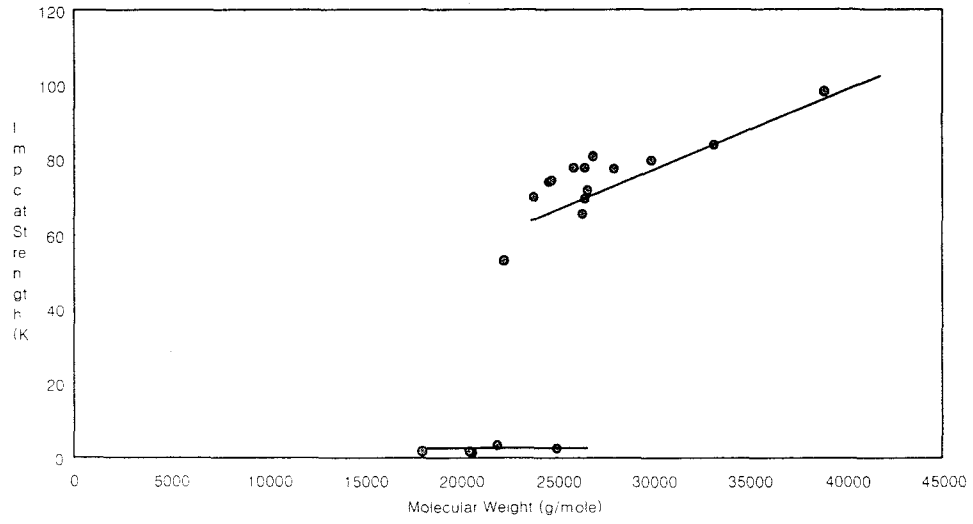


(b)

그림 32. 고상중합 PC 의 분자량에 따른 인장강도(a) 및 신율(b) 변화

그림 33. 고상중합 PC의 분자량에 따른 Notch 충격강도 변화

고상중합PC의 분자량에 따른 충격강도 변



3. 열안정성 및 색상 변화

PC 는 용융점도가 매우 높아 가공온도가 300℃ 부근으로 매우 높고 고온에서 사용하는 경우가 많으므로 고온 열안정성이 매우 중요하다. 고상중합한 Polycarbonate 를 성형하여 열안정성 Test 를 실시하였다.

문헌 조사를 하여 보면 각 회사별로 Polycarbonate 의 열 안정성 및 내수성 측정 방법이 다른 데, 이 중 실험이 간편하면서도 당 연구팀에서 실험이 가능한 방법으로 Wet gas 법으로 고상중합된 PC 를 320℃로 조절된 Mini Max Molder 의 실린더에 넣고 용융시키기 위해 5 분 동안 유지시킨 후(annealing) 사출한 시편과 30 분 동안 유지한 후 사출한 시편의 색상 (L, a, b) 및 분자량(Mv) 변화를 조사하였다.

제조된 PC 의 경우 황변 정도를 나타내는 촉매를 사용한 경우 b 값이 2.5-3 정도, 무촉매인 경우 b 값이 2-2.5 사이의 값을 나타내었으며 촉매를 사용한 경우는 약간 Reddish 해지는 경향이 나타났다. 고온 annealing 한 시료의 색상 및 분자량 변화를 조사한 결과 분자량 감소가 약 3000 정도 감소하고, b 값이 2 정도 증가한 촉매 사용 유무에 따른 큰 차이는 없었다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

- 연도별 연구목표 및 평가착안점에 입각한 연구개발목표의 달성도 및 관련분야의 기술발전예의 기여도 등을 기술

◎ 기술적측면

현재까지의 연구 결과로, 색상이 b-index 기준 2.5 이하이면서 분자량이 최대 60,000(기존 분자량 대비 약 2-3 배 수준) 까지에 달하는 고품질 초고분자량의 PC 를 기존보다 현저히 짧은 시간(기존대비 약 50-60% 향상)에 제조하는 것이 가능하게 됨. (참고 : 기존 상업화된 PC 의 분자량은 최대 30000 정도임)

기존의 PC 제조방법들이 PC 를 제조시 독성 가스인 Phosgene 과 다량의 유기용매, 최종 제품으로부터 반응 부산물로 생성되는 염화합물을 제거하기 위한 세척과정이 필요한 환경부담형 기술인데 비하여, 본 기술은 Phosgene 사용이나 폐수발생이 없는 환경친화적인 제조공정 기술을 확립하게 됨으로써, 향후 강화될 국제 환경 규제에 대비할 수 있게 됨. (참고 : 해외의 경우, 신규 건설되는 PC 제조공정들은 거의 대부분 Phosgene 을 사용하지 않는 환경친화적 공정으로 건설되는 추세이나 국내에서는 아직까지 Phosgene 을 사용하지 않는 PC 제조공정이 실용화 수준으로 개발된 사례가 없음).

특히 Microwave Radiation 및 Solvent Vapor 를 사용한 새로운 고상중합 기술을 개발하여 실용화 수준의 Scale-Up 시험까지 완료함에 따라, 관련기술이 PC 외의 PET, PEN 등의 다른 고분자 소재의 고상중합에도 과급되는 효과가 있을 것으로 기대됨.

그 동안 국내에서 개발된 PC 중합용 반응 촉매가 없었으나, 금번 연구에서 반응속도가 우수하여 반응시간을 기존의 6-10 시간에서 반응온도에 따라 약 0.5-2 시간으로 크게 단축시킬수 있고, 제조되는 제품의 색상도 b-index 기준 2.5 이하(당초 연구개발 목표 : b-index 3 이하)의 우수한 PC 를 제조할 수 있도록 해주는, 고성능 신규 중합 촉매를 개발하여, 반응시간 단축에 따른 에너지 절감 및 생산성 향상 효과가 기대됨.

본 촉매조성물은 이미 미국특허 등록을 마친 상태로, 향후 본격적인 PC 사업화에 필수적인 촉매기술을 해결하였으며, 촉매 조성물 자체의 국내외 판매 가능성도 있을 것으로 예상됨

◎ 경제적 측면

Chemical Report 2001 년 10 월호(p26)에 따르면 향후 아시아 지역에서 PC 의 수요량은 현재대비 약 300% 수준으로 증가할 것으로 전망된다고 하며, 과거의 수급통계를 분석하면 연도별 특이상황에 따라 변동은 있으나 대체로 연간 약 11-15% 정도의 수요 증가 추세를 나타내고 있음.

한편, PC 분야의 선진 기업인 GE Plastics 와 Bayer 등의 선진 PC 제조사들은 자동차 안전유리를 2005-2006 년경 상업화할 계획인 것으로 알려져 있는데, 이 경우 약 50%정도의 추가적인 PC 수요증가를 전망하고 있는 상태임.

PC 가 안전유리로 사용되려면 내충격성을 높이기 위해 초고분자량의 PC 를 제조하는 고상중합 기술이 필수적임. 특히 PC 의 고상중합기술은 국내에서는 처음으로 개발된 것으로 향후 국내 산업에 대한 기여도가 매우 클 것으로 평가됨.

한편, 원료인 DPC 가 확보되고, 국내 수급이 균형을 이룰것으로 예상되는 2006-2007 년경 년산 30,000 톤 규모로 본 특수 PC 사업에 참여하는 경우, 예상되는 매출액은 연간 1350 억원 규모로 추정되며, 추정수익은 매출액의 약 12%인 162 억원 정도로 추정됨

또한 본 결과를 상용화하여 외국에서 수입될 특수 PC 제품을 대체하는 경우, 약 670-1080 억원 정도의 수입대체 효과가 있을 것으로 예상됨
(계산기준-수요증가율 년 13% 적용, PC 단가 \$3000/MT, 환율 1200 원/USD 적용)

PC 가 안전유리로 사용되려면 내충격성을 높이기 위해 초고분자량의 PC 를 제조하는 고상중합 기술이 필수적임. 특히 PC 의 고상중합기술은 국내에서는 처음으로 개발된 것으로 향후 국내 산업에 대한 기여도가 매우 클 것으로 평가됨.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

- * 추가연구의 필요성, 타연구에의 응용, 기업화 추진방안을 기술
- * 연구기획사업 등 사업별 특성에 따라 목차는 변경 가능함

● 추가연구의 필요성 및 기업화 추진방안

현재까지의 연구 결과, 우수한 품질의 고내충격 PC 를 환경친화적인 방법으로 제조할 수 있는 기술을 확립하였으며, 시제품 제조를 위한 Scale-Up 시험을 성공적으로 완료함으로써 향후 본격적인 실용화에 필요한 기술적 기반을 확립한 상태이므로, 향후 기업화를 추진할 계획임

그러나, 본 연구개발의 주요 대상인 고상중합 특수 PC 를 소재로 한 자동차 안전유리의 채용은 2005-2006 년경 이루어질 것으로 예상되고 있으며, 최근 기존업체들이 대규모 설비 증설에 따라 현재는 국내 PC 수급이 공급과잉 상태이나, 2006-2008 년경 수급 균형을 이룰것으로 예상되고 있음.

또한 본 연구결과의 실용화를 위해서 필수적인 PC 중합원료 DPC(Diphenyl Carbonate)가 아직 국산화되지 않아, 관련업체에서 이를 생산하는 데는 다소 시간이 필요한 상태임.

따라서, 국내에서 DPC 가 확보가능할 때까지는 그 동안의 연구결과로 확립된 기술을 토대로 본격적인 사업화를 대비하여 다음의 후속연구를 자체적으로 진행할 예정임.

- 1) PC 제품의 Grade 다양화
- 2) PC 의 가공기술 개발
- 3) 지속적인 시제품 제조 및 잠재 수요처 파악

● 타 연구과제의 필요성

- 현재까지의 연구 결과, 우수한 품질의 고내충격 PC 를 환경친화적인 방법으로 제조할 수 있는 기술을 확립하였으며, 시제품 제조를 위한 Scale-Up 시험을 성공적으로 완료함으로써 향후 본격적인 실용화에 필요한 기술적 기반을 확립한 상태임.

실제 공장 건설을 위해서는, 개발된 기술을 연속반응조건에서 Pilot Plant Test 를 실시함으로써 공장설계에 필요한 Operation Data 를 확보하는 것과, 이를 토대로 공장설계를 위한 Engineering 작업을 수행하는 것이 필수적임.

또한, 현재까지 국내에서는 PC 제조원료인 DPC 가 양산되지 않으며, 대량 수입도 현실적으로 곤란한 상태임. 그러나, PC 제조 공정의 경제성 확보를 위해서는 PC 제조 부산물인 Phenol 을 DPC 제조에 재활용하는 것이 필수적이므로, DPC 는 반드시 국내에서 생산되어야 하므로 DPC 제조공정 기술의 개발이 요구됨.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

용융중합 PC 에 관한 연구가 활발한 기업으로는 GE, Bayer, Asahi, Daicel 등이 있는데 (표 30 참조), 특히 GE 는 PC 를 변색없이 빠른 시간내에 제조하기 위한 반응 촉매를 주로 연구하고 있으며, Asahi 사는 "Phosgene-Free"법으로 고중합도(즉, 초고분자량)의 PC 를 제조하기 위한 고상중합법과, 이를 상업화하기 위한 Scale-Up 을, Bayer 는 주로 기존 공정의 개량 및 응용을 위한 반응기 설계 및 촉매, 반응조건 개량 등에 관한 연구를 수행하는 것으로 조사되었다. 표 31 에는 현재 용융중합 공정에서 탐색되고 있는 촉매류들을 나타내었다.

한편, PC 의 지속적인 수요 증대를 위해 다양한 용도개발이 이루어지고 있는데, 특히 고온에서도 사용 가능한 고내열 PC, 생수병 등 다양한 형태로의 성형 가공이 가능한 Branched PC, 플라스틱인 PC 의 표면 손상을 줄이기 위해 내표면스크래치성을 갖도록 규소성분을 표면에 Coating 한 유리 대체품 등의 제품 개발 연구가 진행되고 있다.

1. 자동차용 안전유리 개발

향후 가장 각광 받을 것으로 전망되는 분야는 PC 가 갖는 투명성, 가공성, 내충격성 등의 장점을 최대한 활용한 자동차 안전유리 분야로, PC 가 유리와 비슷한 가격이면서도 내충격성이 높아 차량 사고 시 기존 유리보다 인명 피해를 줄일수 있으며 유리보다 가볍기 때문에 연비를 향상시킬 수 있는 장점을 갖고 있기 때문이다.

그러나, PC 를 자동차용 안전유리에 사용하려면 우수한 내충격성 및 강도, 투명도 뿐 아니라, 장기간의 사용과정에서 발생하는 마모 및 Scratch 방지를 위해 표면 Coating 기술이 요구되는데, 이를 위해 세계 최대의 PC 생산업체인 미국 GE 및 독일 Bayer 사는 자동차 유리의 조속한 개발 및 상품화를 위한 Joint venture 회사인 Exatec Co.를 1997 년에 설립하여 공동으로 개발 중에 있다.

2. Cyclic Oligomer 를 이용한 초고분자량의 PC 제작

Phosgene 을 이용하여 Cyclic Oligomer 를 만들어, 개환반응을 통해 초고분자량의 PC 를 제작하는 방법으로, 분자량 수십만 정도의 초고분자량의 PC 를 제작이 가능하지만 oligomer 의 ring 제작이 힘들고 고희석 용액을 만들어야 한다는 문제점을 지니고 있다. 이러한 문제점 때문에 공정이 상당히 난해하고, 여전히 phosgene 을 사용한다는

문제점으로 인해 상용화되지는 않지만 학문적인 가치는 있다.

3. 초임계 유체를 이용한 고분자량 PC 제작

고압의 초임계 CO₂ 를 sweeping gas 로 이용하여 결정성 PC 의 고상중합은 물론 무정형 PC 의 결정화 및 고상중합 까지 가능케 하는 공정으로, North Carolina 대학과 Xerox 사에서 활발히 연구가 진행중이다. 다소 짧은 시간내에 100000g/mole 이상의 PC 의 제작이 가능하지만 공정이 다소 위험하고 초임계 유체의 다량 확보가 힘들기 때문에 상업화에는 다소 문제가 있을 것으로 사료된다.

표 30. 외국의 용융중합에 의한 PC 개발동향

회사	현황	특징
GE	일본 GE 가 세계 최초 상업화 Spain 에 공장 건설중	-알칼리/알칼리토금속, 아민을 촉매로 사용 -Grade 다양화에 어려움
Asahi Chem.	Pilot-plant 운전중	-고상 중합에 의한 분자량 증대법 개발 -포스젠을 사용하지 않는 DPC 제조 방법 개발
Daicel	PC 제조회사가 아님 특허출원이 제일 활발	-Boron 화합물 촉매 사용에 의한 고투명, 고분자량 PC 제조 -반응기설계 (예를들면 압출기등 사용 및 반응 Mode)
Bayer	Pilot 단계 개발중	-반응기에 대한 연구 활발 -반응조건 (가스, 투입방법등)연구 -촉매연구 (Ammonium, Phosphonium, 알칼리금속, 알칼리토금속)
Mitsubishi Chem.	연구중	-Phosphonium 계 촉매사용
Mitsubish Petrochem.	연구중	-유기 실리콘 사용
Idemitsu Petrochem	연구중	-고투명 Grade
Teijin	연구중	-안정화제 사용 (Sulphonate, Sulphonic Acid Anhydride)

표 31. PC 의 용융중합에서 탐색되고 있는 촉매

Compound Name	Example
(1) alkali metal and alkaline earth metals hydroxide hydride alkoxide aryloxide organic acid salt	LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH) ₂ LiH, NaH, CaH ₂ CH ₃ OLi, C ₂ H ₅ ONa, (CH ₃ O) ₂ Ca C ₆ H ₅ OLi, C ₆ H ₅ ONa (C ₆ H ₅ O) ₂ Mg, LiO-Ar-OLi, NaO-Ar-ONa CH ₃ CO ₂ Li, (CH ₃ CO ₂) ₂ Ca, C ₆ H ₅ CO ₂ Na
(2) metal compound zinc boron silicone germanium organo tin lead antimony manganese titanium zirconium	ZnO, (CH ₃ CO ₂) ₂ Zn, (C ₆ H ₅ O) ₂ Zn B ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , Na ₂ B ₄ O ₇ , (CH ₃ O) ₃ B, [CH ₃ (CH ₂) ₃ O] ₃ B, (C ₆ H ₅ O) ₃ B SiO ₂ , Si(R) ₄ , Si(Ar) ₄ GeO ₂ , GeCl ₄ , Ge(OC ₂ H ₅) ₄ , Ge(OC ₆ H ₅) ₄ SnO ₂ , Sn(R ₂) ₂ , Sn(Ar ₂) ₂ , (CH ₃ CO ₂) ₄ Sn PbO ₂ , (CH ₃ CO ₂) ₂ Pb, PbCO ₃ Sb ₂ O ₃ , (CH ₃ CO ₂) ₃ Sb (CH ₃ CO ₂) ₂ Mn, MnCO ₃ titanium alkoxide or aryloxide, TiO ₂ zirconium acetyl acetone, ZrO ₂
(3) quaternary ammonium salt	LiAlH ₄ , NaBH ₄ , (CH ₃) ₄ NBH ₄

제 7 장 참고문헌

1. Ueda, M. Yamagata Univ., Japan. Gosei Jushi (1997), 43(1), p.12-13.
2. Tanaka, Kenji. Idemitsu Giho (1996), 39(6), p.555-560.
3. Huang, Zhenhao. Gaofenzi Tongbao (1994).
4. JP 62,158,719 (Daicel Chemical), (1987).
5. RO 91,821 (Rimnicu-Vilcea comb.), (1987).
6. JP 01 04,617 (Asahi Chemical), (1987).
7. JP 63,223,035 (Asahi Chemical), (1988).
8. JP 64 01,725 (Asahi Chemical), (1989).
9. JP 04,106,124 (Daecel Chemical), (1992).
10. JP 04,106,126 (Daicel Chemical), (1992).
11. JP 04,249,531 (Idemitsu Kosan), (1992).
12. JP 05,170,893 (Asahi Chem.), (1993).
13. JP 05,178,979 (Asahi Chem.), (1993).
14. JP 05,239,331 (Ge Plastics Japan), (1993).
15. US 5,432,250 (Daicel Chem.), (1995).
16. "폴리카보네이트 수지 핸드북(II)", 일간공업신문사, p.121~140,(1992).
17. 박승국, "폴리카보네이트 수지", 대관서림,(1975).
18. W.F. Christopher and D.W. Fox., "Polycarbonates", Reinhold, (1962).
19. D.G. LeGrand and J.T. Bendler., "Handbook of Polycarbonate Science and Technology", Marcel Dekker Inc. (2000).
20. L. Bottenbruch and S. Anders., "Engineering Thermoplastics: Polycarbonates, Polyacetals, Polyesters, Cellulose Esters", Hanser Gardner Pubns. (1996).
21. WO 0023498 (GE Co.), (2000).
22. WO 0023496 (GE Co.), (2000).
23. Kim, Yangsoo; Choi, Kyu Yong. J. Appl. Polym. Sci. (1993), 49(5), p747-764.
24. Kim, Yangsoo; Choi, Kyu Yong; Chamberlin, Thomas A. Ind. Eng. Chem. Res. (1992), 31(9), p2118-2127.
25. JP 61,151,236 (Daicel Chemical), (1986).
26. JP 01 38,433 (Asahi Chemical), (1989).
27. EP 351,168 (GE Plastic Japan), (1990).
28. JP 01,272,631 (Daicel Chemical), (1989).
29. JP 02,155,921 (Asahi Chemical), (1990).

30. JP 02,155,922 (Asahi Chemical), (1990).
31. JP 03,252,421 (Asahi Chemical), (1990).
32. EP 465,967 (Bayer A.-G.), (1992).
33. JP 04,100,824 (Asahi Kasei Kogyo), (1992).
34. DE 4,104,691 (Bayer A.-G.), (1992).
35. JP 04,189,825 (Idemitsu Kosan), (1992).
36. EP 488,182 (Idemitsu Petrochemical), (1992).
37. JP 04 72,327 (Idemitsu Sekiyu Kagaku), (1992).
38. JP 04 53,824 (Asahi Kasei Kogyo), (1992).
39. JP 04 72,326 (Asahi Kasei Kogyo), (1992).
40. JP 06 32,886 (GE Plastics Japan), (1994).
41. JP 05,310,905 (Asahi Chemical), (1993).
42. JP 06,192,413 (Mitsui Toatsu chem.), (1994).
43. JP 06,200,008 (Mitsubishi Gas chem.), (1994).
44. WO 9719975 (Idemitsu Petrochemical), (1997).
45. JP 09157381 (Idemitsu Petrochemical), (1997).
46. JP 09143257 (Idemitsu Petrochemical), (1997).
47. JP 09132641 (Idemitsu petrochemical), (1997).
48. JP 08059813 (Idemitsu petrochemical), (1996).
49. WO (Idemitsu petrochemical), (1999).
50. JP 2001247672 (Teijin chemicals), (2001).
51. JP 2001247670 (Teijin chemicals), (2001).
52. JP 02,153,923 (Nippon G.E. Plastics), (1990).
53. JP 02,153,924 (Asahi Chemical), (1990).
54. JP 02,153,925 (Nippon G.E. Plastics), (1990).
55. JP 02,153,926 (Nippon G.E. Plastics), (1990).
56. JP 02,153,927 (Nippon G.E. Plastics), (1990).
57. JP 02,133,425 (Mitsubishi Kasei), (1990).
58. WO 90 07,536 (Asahi Chemical), (1990).
59. EP 360,578 (GE Plastics Japan), (1990).
60. JP 02,233,733 (Idemitsu Petrochemical), (1990)
61. US 4,960,444 (Dow Chemical), (1990).
62. EP 382,250 (Daicel Chemical), (1990).
63. EP 401,662 (BASF A.-G.), (1990).
64. JP 03 14,830 (Asahi Chemical), (1991).
65. JP 02,284,916 (Daicel Chemical), (1990).

66. JP 02,284,917 (Daicel Chemical), (1990).
67. JP 02,251,522 (Mitsui Petrochemical), (1990).
68. JP 02,251,523 (Mitsui Petrochemical), (1990).
69. JP 02,251,524 (Mitsui Petrochemical), (1990).
70. JP 02,251,525 (Mitsui Petrochemical), (1990).
71. JP 03,203,928 (Nihon GE Plastics), (1991).
72. JP 03,149,221 (Daicel Chemical), (1991).
73. JP 03 54,223 (Daicel Chemical), (1991).
74. EP 435,124 (Nihon GE Plastics), (1991).
75. BR 90 01,085 (Idemitsu Petrochemical), (1991).
76. DE 4,038,768 (Bayer A.-G.), (1991).
77. JP 04 07,329 (Daicel Chemical), (1992).
78. JP 04 07,328 (Daicel Chemical), (1992).
79. JP 03,255,125 (Daicel Chemical), (1991).
80. JP 03,131,627 (Daicel Chemical), (1991).
81. JP 03,174,442 (Daicel Chemical), (1991).
82. JP 03,174,443 (Daicel Chemical), (1991).
83. JP 04 88,017 (Daicel Kagaku Kogyo), (1992).
84. JP 04 46,928 (Daicel Kagaku Kogyo), (1992).
85. JP 04,142,329 (Daicel Chemical), (1992).
86. JP 04,103,626 (Nippon GE Plastics), (1990).
87. JP 04 89,823 (Daicel Kagaku Kogyo), (1992).
88. JP 04,122,727 (Daicel Chemical), (1992).
89. US 5,149,770 (Daicel Chemical),(1992).
90. JP 04,332,727 (Daicel Chemical), (1992).
91. JP 04,222,826 (Sekisui Chem., Sanko Kaihatsu Kagaku Kenkyusho), (1990).
92. Garbaskas, Mary F. "Polycarbonate Crystallinity", *Plastics Engineering*, (2000).
93. Xu, Liang ; Weiss, R. A et al., *Polymer Preprints*, 41(2), p1155-1156 (2002).
94. Kuran, W. ; Debek, C. et al., *Journal of Applied Polymer Science*, 77(10) p2165-2171(2000).
95. Komiya, Kyosuke. Et al., *ACS Symp. Ser.* (1996), 626(Green Chemistry), p20-32.
96. Hachiya, Hiroshi, Yoneda. et al., *Kobunshi Ronbunshu*, 57(1), p15-22(2000).
97. H. Schell. "The Chemistry and Physics of Polycarbonate", *Wiley-Interscience* p.127 (1964).
98. Ignatov, Vladimir N, Tartari et al., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202(9) p1941-1945 (2001).

99. Ignatov, Vladimir N, Tartari et al., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202(9), p1946-1949 (2001).
100. Choi, Kyu Yong; Woo, Boo Gon; Song, Kwang Ho. *Monographien* (2001), 137(7th International Workshop on Polymer Reaction Engineering, 2001), p219-228.
101. Woo, Boo-Gon; Choi, Kyu Yong; Song, Kwang Ho. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2001), 40(16), p3459-3466.
102. Hagens, A. C.; Pesce, J.-J.; Bailly, C.; Wolf, B. A. *Polymer* (2001), 42(18), p7653-7661.
103. Woo, Boo-Gon; Choi, Kyu Yong; Song, Kwang Ho; Lee, Sang Ho. *Journal of Applied Polymer Science* (2001), 80(8), p1253-1266.
104. Shi, Chunmei.; Gross, Stephen M.; DeSimone, Joseph M.; Kiserow, Douglas J.; Roberts, George W. *Macromolecules* (2001), 34(7), p2060-2064.
105. Woo, Boo-Gon; Choi, Kyu Yong; Song, Kwang Ho. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2001), 40(5), p1312-1319.
106. Haba, Osamu; Itakura, Isao; Ueda, Mitsuru; Kuze, Shigeki. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* (1999), 37(13), p2087-2093.
107. King, Joseph A., Jr. *ACS Symposium Series* (1998), 713(Solvent-Free Polymerization and Processes), p49-77.
108. Ashida, Takashi; Kunishi, Noriyuki. *Idemitsu Giho* (1990), 33(6), p644-649.
109. Hersh, S. N.; Choi, K. Y. *J. Appl. Polym. Sci.* (1990), 41(5-6), p1033-1046.
110. Kuran, Witold; Debek, Cezary; Listos, Tomasz; Sobczak, Marcin. *Chemia* (1999), 140 p179-182.
111. U.S. Patent 6433126 (GE Co.), (2002).
112. U.S. Patent 6187895 (GE Co.), (2001).
113. JP 2001011171(Teijin chemicals), (2001).
114. U.S. Patent 5864006 (DOW), (1999).
115. WO 0029461 (GE Co.), (2000).
116. U.S. Patent 5981051 (Idemitsu), (1999).
117. EP 949288 (GE Co.), (1999).
118. U.S. Patent 5905135 (GE Co.), (1999).
119. U.S. Patent 5905135 (GE Co.), (1999).
120. WO 9845351 (Dow Chemical Co.), (1998).
121. U.S. Patent 5717056 (GE Co.), (1998).
122. U.S. Patent 6140461 (GE Co.), (2000).
123. U.S. Patent 6187895 (GE Co.), (2001).
124. U.S. 6245878 (Idemitsu), (2001).

125. U.S. 6288203 (Idemitsu), (2001).
126. JP 04,189,824 (Idemitsu Kosan), (1992).
127. JP 04,296,325 (Daicel Chemical), (1992).
128. WO 92 16,577 (Daicel Chemical), (1992).
129. EP 534,189 (Mitsubishi Petrochemical), (1993).
130. US 5,221,761 (Istituto Guido Donegani, Enichem America), (1993)
131. JP 05,105,751 (Daicel Chem.), (1993).
132. JP 05,239,332 (Ge Plastics Japan), (1993).
133. JP 05,239,333 (Ge Plastics Japan), (1993).
134. JP 05,239,334 (Ge Plastics Japan), (1993).
135. JP 05,112,636 (Ube Industries), (1993).
136. JP 05 09,282 (Idemitsu Kosan), (1993).
137. JP 05 17,564 (Nihon GE Plastics), (1993).
138. JP 05 39,354 (Daicel Chem), (1993).
139. JP 05,140,291 (Daicel Chem), (1993).
140. EP 559,953 (Daicel Chem), (1993).
141. JP 93,125,167 (Daicel Chem), (1993).
142. JP 05,148,354 (Daicel Chem), (1993).
143. JP 05,125,171 (Daicel Chem), (1993).
144. JP 05,148,355 (Daicel Chem), (1993).
145. JP 05,156,000 (Daicel Chem), (1993).
146. JP 05,271,401 (Ube Industries), (1993).
147. WO 93 15,129 (Daicel Chem), (1993).
148. JP 06,09,770 (Daicel Chem), (1994).
149. EP 571-869 (Bayer A.-G.) (1993).
150. EP 568,740 (Council of Scientific and Industrial Research), (1993).
151. EP 564,727 (Council of Scientific and Industrial Research), (1993).
152. EP 592,900 (Daicel Chem. Industries), (1994).
153. JP 06,87,954 (Daicel Chem), (1994).
154. JP 06,145,335 (Mitsubishi Petrochemical), (1994).
155. JP 06,16,803 (Daicel Chem), (1994).
156. JP 06,25,402 (Daicel Chem), (1994).
157. JP 05,339,360 (Idemitsu Petrochemical), (1993).
158. JP 06,09,769 (Daicel Chem), (1993).
159. JP 06,65,365 (GE Plastics Japan), (1994).
160. JP 06,56,983 (toray Industries), (1994).

161. WO 94 12,558 (Idemitsu Kosan), (1994).
162. EP 594,175 (Mitsubishi Petrochem) (1994).
163. DE 4,238,123 (Bayer A.-G.), (1994).
164. DE 4,240,587 (Bayer A.-G.), (1994).
165. JP 06,234,845 (Ge Plastics Japan), (1994).
166. EP 608,778 (Daicel Chem), (1994).
167. JP 06,329,786 (Teijin), (1994).
168. JP 07 53,704 (Ube), (1995).
169. JP 06,322,095 (Teijin chem.), (1994).
170. JP 06,322,097 (Teijin chem.), (1994).
171. JP 06,234,843 (Mitsubishi Gas chem.), (1994).
172. JP 07 03,004 (Idemitsu Petrochem.), (1995).
173. JP 07 03,005 (Idemitsu Petrochem.), (1995).
174. JP 07 62,078 (Idemitsu Petrochem.), (1995).
175. JP 07 53,709 (Teijin), (1995).
176. EP 601,602 (Daicel Chem.), (1994).
177. US 5,319,066 (General Electric). (1994).
178. JP 06,256,497 (Teijin), (1994).
179. JP 07 25,830 (Daicel Chem.), (1995).
180. JP 06,271,661 (Teijin), (1994).
181. JP 06,220,180 (Daicel Chem.), (1994).
182. JP 06,271,660 (Teijin), (1994).
183. JP 06,329,783 (Teijin), (1994).
184. JP 06,340,737 (Idemitsu Kosan), (1994).
185. DE 4,312,390 (Bayer A.-G.), (1994).
186. JP 06,287,294 (Mitsubishi Petrochem.), (1994)
187. JP 06,329,785 (Teijin), (1994).
188. JP 06,340,738 (Idemitsu Kosan), (1994).
189. JP 07 03,003 (Idemitsu Petrochem.), (1995).
190. WO 95 02,624 (Idemitsu Kosan), (1995).
191. JP 07 26,005 (Teijin), (1995).
192. JP 07 53,708 (Idemitsu Petrochem.), (1995).
193. JP 07 62,076 (Idemitsu Petrochem.), (1995).
194. US 5,412,061 (General Electric), (1995).
195. JP 07 82,364 (Idemitsu Petrochem.), (1995).
196. EP 629,645 (Bayer A.-G.), (1994).

197. JP 07 82,363 (Idemitsu Petrochem.), (1995).
198. JP 07 82,366 (Mitsubishi Kagaku Kk), (1995).
199. JP 06,329,784 (Teijin), (1994).
200. JP 07 76,620 (Chiyoda Chem.), (1995).
201. JP 07 62,074 (Mitsubishi Kagaku Kk), (1995).
202. JP 07 62,079 (Chiyoda chem. Eng Construct), (1995).
203. JP 07,109,343 (Idemitsu Petrochem.), (1995).
204. JP 07 41,654 (Ge Plastics Japan), (1995).
205. EP 667,366 (Teijin), (1996).
206. JP 07,165,903 (Mitsubishi Gas chem.), (1995).
207. JP 07,196,783 (Mitsui Toatsu chem.), (1995).
208. EP 673,959 (Mitsubishi Chem.), (1995).
209. JP 07,109,344 (Mitsubishi Gas chem.), (1995).
210. JP 07 82,365 (Idemitsu Petrochem.), (1995).
211. JP 07.109,349 (Mitsubishi Gas chem.), (1995).
212. JP 07,196,785 (Chiyoda Chem Eng Construct), (1995)
213. JP 07,196,786 (Chiyoda Chem Eng Construct), (1995)
214. JP 07,126,373 (Idemitsu Kosan), (1995).
215. JP 07 26,004 (Teijin), (1995).
216. JP 07 53,710 (Teijin), (1995).
217. JP 07 62,072 (Mitsubishi Kagaku Kk), (1995).
218. JP 07,109,346 (Mitsubishi Gas chem.), (1995).
219. JP 07,109,350 (Mitsubishi Gas chem.), (1995).
220. JP 07 97,439 (Mitsubishi Kagaku Kk), (1995).
221. JP 07 82,367 (Mitsubishi Kagaku Kk), (1995).
222. JP 07 62,080 (Teijin), (1995).
223. JP 07,109,345 (Mitsubishi Gas chem.), (1995).
224. JP 07,109,347 (Mitsubishi Gas chem.), (1995).
225. JP 07,109,348 (Mitsubishi Gas chem.), (1995).
226. JP 07,145,234 (Idemitsu Kosan), (1995).
227. JP 07,145,235 (Idemitsu Kosan), (1995).
228. EP 629,647 (General Electric), (1994).
229. DE 4,223,016 (Bayer A.-G.), (1994).
230. EP 561,363 (Idemitsu Petrochemical), (1993).
231. JP 05,295,246 (Teijin Chemicals), (1993).
232. JP 05,186,582 (Mitsubishi Gas Chemical), (1993).

233. JP 06,100,687 (GE Plastics Japan), (1994).
234. JP 06,136,111 (GE Plastics Japan), (1994).
235. JP 06 49,197 (GE Plastics Japan), (1994).
236. WO 94 06,847 (Idemitsu Kosan), (1994).
237. JP 06 65,367 (GE Plastics Japan), (1994).
238. JP 06 73,174 (GE Plastics Japan), (1994).
239. JP 06,155,466 (Teijin Chem), (1994).
240. JP 06,322,096 (Teijin chem.), (1994).
241. EP 620,240 (Daicel Chem.), (1994).
242. JP 06,200,007 (Mitsubishi Gas chem.), (1994).
243. JP 06,256,498 (Teijin chem.), (1994).
244. JP 06,248,067 (Idemitsu Petrochem.), (1994).
245. JP 06,271,659 (Asahi chem.), (1994).
246. WO 95 08,585 (Teijin chem.), (1995).
247. WO 94 22,938 (Idemitsu Kosan), (1994).
248. EP 635,532 (Mitsubishi Gas chem.), (1995).
249. JP 07,118,380 (Teijin), (1995).
250. Hwang, D. K; Lee, C. Y. et al., Polymer (Korea), 25(6). p811-817 (2001).
251. D. Freitag, U. Grigo, P. Muller, W. Nouvertne, "Polycarbonate in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., Vol. II, p648
252. JP 2002146007 (Teijin chemicals), (2002).
253. WO 0121681 (Teijin chemicals), (2001).
254. WO 0110932 (GE Co.), (2001).
255. WO 0110931 (GE Co.), (2001).
256. U.S. Patent 6031063 (GE Co.), (2000).
257. U.S. Patent 6031062 (GE Co.), (2000).
258. U.S. 6255435 (GE Co.), (2001).
259. DE 4,134,483 (Bayer A.-G.), (1993).
260. EP 575,810 (Idemitsu Petrochemical), (1993).
261. EP 571-869 (Bayer A.-G.) (1993).
262. DE 4,240,588 (Bayer A.-G.), (1994).

특정연구개발사업 연구결과 활용계획서				
사업명	중사업명	선도기술개발사업		
	세부사업명	정보전자에너지 첨단소재 기술 개발		
과제명	수송기기 내외장재용 특수 PC 신규 제조기술 개발			
연구기관	S-Oil 주식회사	연구책임자	이 용희	
총연구기간	98 년. 9 월. 1 일. ~ 02 년. 8 월. 31일. (48개월)			
총 연구비 (단위 : 천원)	정부출연금	민간부담금	합계	
	657,578	770,000	1,427,578	
기술분야				
참여기업	S-Oil 주식회사			
공동연구기관	한국화학연구원			
위탁연구기관				
연구결과활용 (해당항목에(√) 표시)	1. 기업화 ()	2. 기술이전 ()	3. 후속연구추진(○)	4. 타사업에 활용()
	5. 선행 및 기초연구()	6. 기타목적활용(교육,연구)()	7. 활용중단(미활용)()	
<p>특정연구개발사업 처리규정 제 31조(연구개발결과의 보고) 제 2항에 의거 연구결과 활용계획서를 제출합니다.</p> <p>첨부 : 1. 연구결과 활용계획서 1부. 2. 기술요약서 1부</p> <p style="text-align: right;">2002 년 월 일</p> <p style="text-align: right;">연구책임자 : 이 용희 연구기관장 : 김 선동</p> <p style="text-align: right;">(직인)</p> <p>과학기술부장관 귀하</p>				

[첨부1]

연구결과 활용계획서

1. 연구목표 및 내용

※ 당초 연구계획서상의 목표 및 내용을 간략히 기술(300자 이내)

-본 연구는 엔지니어링 플라스틱 중 수요가 가장 많고, 향후로도 증가될 것으로 예상되는 폴리카보네이트(PC) 수지를 환경부담이 없는 다음 3단계로 구성되는 고상중합 방법으로 제조하는 기술의 확립이 주요 내용임.

(1)중분자량의 프리폴리머 제조단계 (반응온도 : 250℃ 이하)

(2)결정화/입자화 단계(결정화도 : 5-45%)

(3)고상중합단계 (250℃ 이하의 저온 고상 중합)

-본 연구의 주 목표는 총 4년에 걸쳐 실험실적 중합공정확립- Scale-up 공정개발을 수행하여 고분자량, 저변색의 PC 제조를 위한 용융/고상 중합공정을 개발, 상업화를 위한 실용화 기술을 개발하는 것임.

2. 연구수행결과 현황(연구종료시점까지)

가. 특허(실용신안) 등 자료목록

발명명칭	특허공고번호 출원(등록)번호	공고일자 출원(등록)일자	발명자 (출원인)	출원국	비고
Process for the preparation of polycarbonate	US 6232432	01. 5. 15	최길영외 (S-Oil/화연)	미국	등록
폴리카보네이트 수지의 제조 방법	KR 298637	(01. 6. 1)	최길영외 (S-Oil/화연)	한국	등록
Process for preparing polycarbonates	6423812	'02. 7. 23	이재홍 외 (S-Oil/화연)	미국	등록
Process for preparing polycarbonates	09/901727	'01. 7. 11	이재홍 외 (S-Oil/화연)	미국	등록절차중
마이크로파를 이용한 폴리카보네이트 수지의 제조방법	2000-040666	00.07.14	고영찬외 (S-Oil/화연)	한국	등록절차중
폴리카보네이트 수지의 제조 방법	2000-040667	00.07.14	고영찬외 (S-Oil/화연)	한국	등록절차중
Process for the preparation of polycarbonate	09/605394	00. 6. 29	최길영외 (S-Oil/화연)	미국	출원
폴리카보네이트 수지의 제조 방법	99-25082	99. 6. 29	최길영외 (S-Oil/화연)	한국	출원
Process for preparing polycarbonates	09/901727	'01. 7. 11	이재홍 외 (S-Oil/화연)	미국	출원
마이크로파를 이용한 폴리카보네이트 수지의 제조방법	2000-040666	00.07.14	고영찬외 (S-Oil/화연)	한국	출원
폴리카보네이트 수지의 제조 방법	2000-040667	00.07.14	고영찬외 (S-Oil/화연)	한국	출원
Process of preparing polycarbonates using microwave	09/903602	'01. 7. 13	고영찬외 (S-Oil/화연)	미국	출원
마이크로파와 유기용매를 함유한 가스를 함께 이용한 폴리카보네이트 수지의 고상중합 방법	2002- 0048715	'02. 8. 16	이용희외 (S-Oil/화연)	한국	출원
향상된 색상의 고상중합 폴리카보네이트 제조를 위한 폴리카보네이트 프리 폴리머의 전처리방법	2002- 0048721	'02. 8. 17	이용희외 (S-Oil/화연)	한국	출원
폴리카보네이트 수지의 제조방법	2002-0048722	'02. 8. 17	이용희외 (S-Oil/화연)	한국	출원
초음파를 이용한 폴리카보네이트의 결정화 방법	2002-0051690	'02. 8. 30	이용희외 (S-Oil/화연)	한국	출원

나. 프로그램 등록목록

프로그램 명칭	등록번호	등록일자	개발자	비고

다. 노하우 내역

라. 발생품 및 시작품 내역

마. 논문게재 및 발표 실적

○ 논문게재 실적(필요시 별지사용)

학술지 명칭	제목	게재연월일	호	발행기관	국명	SCI게재여부
Polymer (Korea)	폴리카보네이트 와 MMT 나노복합체의 층간삽입	2001년 12월	25(6)	한국고분자학 회	한국	
화학세계	내분비계 장애물질 저감기능성 물질 개발	2001년 2월	41(2)	대한화학회	한국	
계: 건수						

○ 학술회의 발표 실적(필요시 별지사용)

학술회의 명칭	제목	개재연월일	호	발행기관	국명
한/헝가리 고분자 심포지움	Properties and Morphology of B-PC and Nylon 6 Blends	1999년 4월 21일	11	헝가리/한국 기술협력센터	헝가리
한국고분자학회 학술발표회	폴리카보네이트와 MMT 나노복합체에 대한 연구	1999년 10월15일	24(2)	한국고분자학회	한국
한국고분자학회 학술발표회	고체상태 NMR을 이용한 PC/MMT 혼성체의 분산특성연구	2000년 4월 14일	25(1)	한국고분자학회	한국
한국고분자학회 학술발표회	고체상태 NMR을 중심으로한 PC/MMT 혼성체의 분산특성 연구	2000. 10. 13-14	25(2)	한국고분자학회	한국
한국고분자학회 학술발표회	Structures and Properties of <i>in-situ</i> solid-state polymerized PC by microwave irradiation and MMT Nanocomposite	2001. 10. 13	26(2)	한국고분자학회	한국
한국고분자학회 학술발표회	폴리카보네이트의 결정화 거동	2002년 4월 12-13일	27(1)	한국고분자학회	한국
한국고분자학회 학술발표회	마이크로파 고상중합을 이용한 PC-Clay 나노복합재료 연구	2002년 4월 12-13일	27(1)	한국고분자학회	한국
한국고분자학회 학술발표회	Phosgene Free 방법을 이용한 폴리카보네이트 제조	2002년 4월 12-13일	27(1)	한국고분자학회	한국
계: 8 건수					

3. 연구성과

※ 기술이전이나 기업화 완료(추진중 포함) 실적

4. 기술이전 및 연구결과 활용계획

가. 당해연도 활용계획(6하원칙에 따라 구체적으로 작성)

- 그 동안의 연구결과로 확보된 기술을 토대로 본격적인 사업화에 필요한 후속연구를 자체적으로 진행할 예정임
- 주요 수행내용은 다음과 같음
 - 1) PC 제품의 Grade 다양화
 - 분자량의 다양화 및 판매를 고려한 표준 분자량 Specification 마련
 - 2) PC의 가공기술 개발
 - 압출 및 사출 성형시 물성 저하를 방지하기 위한 첨가제 사용 연구
 - 3) 지속적인 시제품 제조 및 잠재 수요처 파악
 - 현 보유중인 10L급 장비를 이용한 시제품의 제조 및 잠재수요처 발굴
- 본 기술의 이전을 희망하는 업체에게는 관련연구 결과의 공유 및 이전을 실시할 계획임

나. 활용방법

- 기확립된 기술로 시제품 제조
- 기술의 이전을 희망하는 업체에게는 기술이전 실시 예정
(연구결과 및 특허권 매각 등)

다. 차년도이후 활용계획(6하원칙에 따라 구체적으로 작성)

- 본 연구개발의 주요 대상인 고상중합 특수PC를 소재로 한 자동차 안전유리의 채용은 2005-2006년경 이루어질 것으로 예상되고 있으며, 최근 2-3년사이에 Phosgene을 반응원료로 사용하는 기존업체들이 대규모로 설비를 증설함에 따라 현재는 국내 PC 수급이 공급과잉 상태로 전환된 상태이나, 2006-2008년경 국내 PC 수급이 균형을 찾을것으로 예상되고 있음.

- 참고 : PC 수급 동향

		수요량	생산량
세계	(2001)	1,560 KMT/Yr	2000 KMT/Yr
	(2004)	2,600 KMT/Yr	2800 KMT/Yr
	(2007)	3,000 KMT/Yr	
국내	(1998)	46 KMT/Yr	45 KMT/Yr
	(1999)	55 KMT/Yr	67 KMT/Yr
	(2000)	70 KMT/Yr	84 KMT/Yr
	(2001)	62 KMT/Yr	92 KMT/Yr

- 또한 본 연구결과의 실용화를 위해서 필수적인 PC 중합원료 DPC(Diphenyl Carbonate)가 아직 국산화되지 않아, 당장은 대규모 사업화는 곤란한 상태임

따라서, 본 개발기술을 토대로 당장 PC 제조사업에 참여하기보다는, 상용화에 필요한 다음과 같은 후속 연구들을 진행한 후, PC 수급이 균형을 찾아 시장성이 확보되고, 본 특수 PC를 사용한 대표적 제품인 PC계 자동차 안전유리가 상용화 되는 시점에 맞추어 사업화를 추진할 예정임

1) PC 제품의 Grade 다양화

- CD, DVD 등에 적합한 PC 제조기술개발
- 난연성 향상을 위한 변형구조의 PC 제조기술 개발

2) PC의 가공기술 개발

- PC의 색상 향상을 위한 보색제 사용 연구
- PC의 내후성을 향상시키기 위한 첨가제 사용 연구

3) PC의 후처리 및 Coating 기술 개발

- PC의 표면 강도를 강화하기 위한 Si 성분의 표면 코팅 기술 개발

4) 시제품 제조 및 잠재 수요처 파악

- 지속적으로 시제품 제조 및 잠재수요처 발굴로 사업화 가능성 평가

5) Pilot Plant Test 추진

- 본격적인 공장 건설을 위해 필요한 Data확보를 위한 Pilot Plant Test 추진

5. 기대효과

향후 활용에 따른 기술적, 사회·경제적 파급효과(정량적 및 정성적으로 전문가 입장에서 구체적으로 작성)

- 예상매출액(단위: 백만원), 수입대체효과((단위: 백만원), 수출증대효과(단위: 백만원), 원가절감(단위: 백만원,기존대비%), 에너지절감효과(단위: 백만원, 기존대비%), 생산성 향상(단위: 백만원,기존대비%) 인력양성 또는 고용창출 효과(단위:명), 투자유치실적((단위: 백만원), 인프라구축 효과 등

㉠ 기술적측면

- 현재까지의 연구 결과로, 색상이 b-index기준 2.5이하이면서 분자량이 최대 60,000(기존 분자량 대비 약 2-3배 수준) 까지 도달하는 고품질 초고분자량의 PC를 기존보다 현저히 짧은 시간(기존대비 약 50-60% 향상)에 제조하는 것이 가능하게 됨. (참고 : 기존 상업화된 PC의 분자량은 최대 30000 정도임)
- 기존의 PC 제조방법들이 PC를 제조시 독성 가스인 Phosgene과 다량의 유기용매, 최종 제품으로부터 반응 부산물로 생성되는 염화합물을 제거하기 위한 세척과정이 필요한 환경부담형 기술인데 비하여, 본 기술은 Phosgene 사용이나 폐수발생이 없는 환경친화적인 제조공정 기술을 확립하게 됨으로써, 향후 강화될 국제 환경 규제에 대비할 수 있게 됨. (참고 : 해외의 경우, 신규 건설되는 PC 제조공정들은 거의 대부분 Phosgene을 사용하지 않는 환경친화적 공정으로 건설되는 추세이나 국내에서는 아직까지 Phosgene을 사용하지 않는 PC 제조공정이 실용화 수준으로 개발된 사례가 없음).
- 특히 Microwave Radiation 및 Solvent Vapor를 사용한 새로운 고상중합 기술을 개발하여 실용화 수준의 Scale-Up 시험까지 완료함에 따라, 관련기술이 PC외의 PET, PEN 등의 다른 고분자 소재의 고상중합에도 파급되는 효과가 있을 것으로 기대됨.

그 동안 국내에서 개발된 PC 중합용 반응 촉매가 없었으나, 금번 연구에서 반응속도가 우수하여 반응시간을 기존의 6-10시간에서 반응온도에 따라 약 0.5-2시간으로 크게 단축시킬수 있고, 제조되는 제품의 색상도 b-index 기준 2.5 이하(당초 연구개발 목표 : b-index 3이하)의 우수한 PC를 제조할 수 있도록 해 주는, 고성능 신규 중합 촉매를 개발하여, 반응시간 단축에 따른 에너지 절감 및 생산성 향상 효과가 기대됨

본 촉매조성물은 이미 미국특허 등록을 마친 상태로, 향후 본격적인 PC사업화에 필수적인 촉매기술을 해결하였으며, 촉매 조성물 자체의 국내외 판매 가능성도 있을 것으로 예상됨

㉓ 사회경제적 측면

Chemical Report 2001년 10월호(p26)에 따르면 향후 아시아 지역에서 PC의 수요량은 현재 대비 약 300% 수준으로 증가할 것으로 전망된다고 하며, 과거의 수급통계를 분석하면 연도별 특이사항에 따라 변동은 있으나 대체로 연간 약 11-15% 정도의 수요 증가 추세를 나타내고 있으며, 이를 토대로 추산한 향후 국내 PC 수요량 추정치는 다음과 같음.

년도	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
추정 수요량,T	84750	95,768	108,217	122,286	138,183	156,146	176,445	199,383	225,303

- 한편, PC 분야의 선진 기업인 GE Plastics와 Bayer 등의 선진 PC 제조사들은 자동차 안전유리를 2005-2006년경 상업화할 계획인 것으로 알려져 있는데, 이 경우 약 50%정도의 추가적인 PC 수요증가를 전망하고 있는 상태임.

- PC가 안전유리로 사용되려면 내충격성을 높이기 위해 초고분자량의 PC를 제조하는 고상중합 기술이 필수적임. 특히 PC의 고상중합기술은 국내에서는 처음으로 개발된 것으로 향후 국내 산업에 대한 기여도가 매우 클 것으로 평가됨.

- 한편, 원료인 DPC가 확보되고, 국내 수급이 균형을 이룰것으로 예상되는 2006-2007년경 연간 30,000톤 규모로 본 특수 PC 사업에 참여하는 경우, 예상되는 매출액은 연간 1350억원 규모로 추정되며, 추정수익은 매출액의 약 12%인 162억원 정도로 추정됨
또한 본 결과를 상용화하여 외국에서 수입될 특수 PC 제품을 대체하는 경우, 약 670-1080억원 정도의 수입대체 효과가 있을 것으로 예상됨
(계산기준-수요증가율 년 13% 적용, PC단가 \$3000/MT, 환율 1200원/USD 적용)

- PC가 안전유리로 사용되려면 내충격성을 높이기 위해 초고분자량의 PC를 제조하는 고상중합 기술이 필수적임. 특히 PC의 고상중합기술은 국내에서는 처음으로 개발된 것으로 향후 국내 산업에 대한 기여도가 매우 클 것으로 평가됨.

6. 문제점 및 건의사항(연구성과의 제고를 위한 제도·규정 및 연구관리 등의 개선점을 기재)

- 현재까지의 연구 결과, 우수한 품질의 고내충격 PC를 환경친화적인 방법으로 제조할 수 있는 기술을 확립하였으며, 시제품 제조를 위한 Scale-Up 시험을 성공적으로 완료함으로써 향후 본격적인 실용화에 필요한 기술적 기반을 확립한 상태임.
- 실제로 공장을 건설하려면, 개발된 기술을 연속반응조건에서 Pilot Plant Test를 실시함으로써 공장설계에 필요한 Operation Data를 확보하는 것과, 이를 토대로 공장설계를 위한 Engineering 작업을 수행하는 것이 필수적임. 따라서, 정부가 이러한 Pilot Plant의 도입도 가능하도록 연구지원제도의 개선을 희망함

[첨부2]

기술 요약서

■ 기술의 명칭

※기술이란? 과제 수행결과 확보된 신기술, 산업재산권, 기술적 노하우 등 개발된 성과중 수요자에게 공급할 수 있는 형태의 기술을 의미함

■ 기술을 도출한 과제현황

과제관리번호	M1-98-01-00-0025-01 I06-00-025-0-0			
과제명	수송기기 내외장재용 특수 PC 신규 제조기술 개발			
사업명	선도기술개발사업			
세부사업명	정보,전자,에너지 첨단소재			
연구기관	S-Oil (주)	기관유형	대기업	
참여기관(기업)	S-Oil (주)			
총연구기간	1998. 9. 1 -- 2002. 8. 31			
총연구비	정부(657,578)천원 민간(770,000)천원 합계(1,427,578)천원			
연구책임자 1	성명	이 용희	주민번호	
	근무기관 부서	S-Oil(주) 연구소	E-mail	yhlee@s-oil.com
	직위/ 직급	상무	전화번호	052-231-2921
연구책임자 2	성명	이 재홍	주민번호	
	근무기관 부서	한국화학연구원	E-mail	jahlee@pado.kriect.re.kr
	직위/ 직급	책임연구원	전화번호	042-860-7215
실무연락책임자	성명	최 일석	소속/부서	S-Oil(주) 개발팀
	직위/ 직급	과장	E-mail	ischoi@s-oil.com
	전화번호	02-3772-5706	FAX	02-786-8411
	주소	(150 - 607) 서울시 영등포구 여의도동 63빌딩 6층 S-Oil(주) 개발팀		

■ 기술의 주요내용

[기술의 개요]

- 내충격성이 우수하고, 투명하여 자동차용 부품 및 CD, DVD 등의 재료로 사용되는 소재인 PC(Polycarbonate)를 BPA(Bisphenol-A)와 DPC(Diphenyl Carbonate)를 원료로 사용하여 환경친화적으로 제조하는 방법에 대한 기술임.

- 일반적인 제조 Scheme

원료 --> 용융중합 --> PC Prepolymer --> 결정화 처리 --> 고상중합

- 본 연구를 통한 주요 진보사항

다양한 분자량의 PC를 고효율로 제조하는 기술 확립. 특히 향후 자동차 안전유리 등에 사용될 것으로 전망되는 초고분자량(>40,000), 고내충격성 PC를 짧은 시간에 대량 생산 가능하도록, 신규 고상중합 기술과 이에 필요한 고성능 고상중합용 촉매를 개발하였으며, 세부 주요 개발 내용은 다음과 같음.

1) PC Prepolymer 제조를 위한 고성능 신규촉매 개발 및 반응시간 단축
(기존~10Hrs, 개발 ~3Hrs)

2) 분자량 -27000까지는 우수한 품질의 PC를 용융중합만으로 제조하는 기술 확립
(기존-국내에서는 용융중합을 이용한 PC의 본격적 제조사례는 없음)

3) 신규고상중합 반응용 촉매 개발로 고상중합 반응시간의 현격한 단축
(기존 40-60Hrs, 개발 ~6Hrs, 분자량 60,000 기준)

4) Microwave Radiation 및 Solvent Vapor를 이용하는 신규 고상중합 방법 개발

- 개발 제품의 수준

1) 제조가능 분자량 : 최대 60,000까지 제조 가능 (기존제품 -30,000 수준)

2) 제품의 품질 (색상) : b-index < 2.5

- 개발수준 : 기술 확립 및 Scale-Up 시험 완료

시제품 제조 및 물성 평가 실시로 본격적인 실용화에 필요한 기술적 기반확립

<기술적 특징>

(1) 환경친화적인 제조기술임

(2) 국내에서는 처음으로 개발된 기술임

(3) 2005년경 본격 사용화가 이루어질 것으로 예상되는 "PC계 자동차 안전유리" 및 CD, DVD 원료물질 제조 등에 적용할 수 있는 미래 지향적 기술임

[용도 · 이용분야]

(1) PC 제조

(2) 관련 고분자 수지의 제조공정

(3) 자동차 산업

(4) 정보기록용 소재 산업

권리 유형	명 칭	국가명	출원단계	일자	등록번호
특허	Process for the preparation of polycarbonate	미국	출원	00. 6. 29	09/605394
특허	폴리카보네이트 수지의 제조방법	한국	출원	99. 6. 29	99-25082
특허	Process for preparing polycarbonates	미국	출원	'01. 7. 11	09/901727
특허	마이크로파를 이용한 폴리카보네이트 수지의 제조방법	한국	출원	00.07.14	2000-040666
특허	폴리카보네이트 수지의 제조방법	한국	출원	00.07.14	2000-040667
특허	Process of preparing polycarbonates using microwave	미국	출원	'01. 7. 13	09/903602
특허	마이크로파와 유기용매를 함유한 가스를 함께 이용한 폴리카보네이트 수지의 고상중합 방법	한국	출원	'02. 8. 16	2002-0048715
특허	향상된 색상의 고상중합 폴리카보네이트 제조를 위한 폴리카보네이트 프리 폴리머의 전처리방법	한국	출원	'02. 8. 17	2002-0048721
특허	폴리카보네이트 수지의 제조방법	한국	출원	'02. 8. 17	2002-0048722
특허	폴리카보네이트의 결정화 방법	한국	출원		(예정)

* '권리유형'란에는 특허, 실용신안, 의장, 컴퓨터프로그램, 노하우 등을 선택하여 기재

* '출원단계'란에는 출원, 공개, 등록 등을 선택하여 기재

■ 본 기술과 관련하여 추가로 확보되었거나 개발중인 기술

[기술개요]

기술명	PC 중합원료인 DPC(Diphenyl Carbonate)의 제조공정 기술 개발
개발단계	<input checked="" type="checkbox"/> 연구개발 계획 <input type="checkbox"/> 연구개발 중 <input type="checkbox"/> 연구개발 완료
기술개요	PC의 중합원료인 DPC를 환경친화적인 방법으로 제조하는 공정을 개발하는 것이 주요 내용으로, 특히 CO와 O ₂ , 메탄올을 주원료로 하여 1차로 DMC(Dimethyl Carbonate)를 합성한 후, 이를 다시 Phenol과 반응시켜 DPC를 제조하는 공정의 국산화를 1차 목표로 함.

[기술을 도출한 과제현황]

과제관리번호	M1-98-01-00-0025-01 I06-00-025-0-0			
과제명	수송기기 내외장재용 특수 PC 신규 제조기술 개발			
사업명	선도기술개발사업			
세부사업명	정보,전자,에너지 첨단소재			
연구기관	S-Oil (주)	기관유형	대기업	
참여기관(기업)	S-Oil (주)			
총연구기간	1998. 9. 1 -- 2002. 8. 31			
총연구비	정부(657,578)천원	민간(770,000)천원	합계(1,427,578)천원	
연구책임자	소속	S-Oil(주) 연구소	성명	이 용희
	전화번호	052-231-2921	E-mail	yhlee@s-oil.com
연구개발 주요내용				
<p>- 우수한 품질의 고내충격성 소재인 PC를 환경친화적인 방법으로 제조할 수 있는 기술을 개발하는 것이 본 연구의 목표이며, 그 동안의 연구결과, 범용 용도에 적합한 분자량 10000-27000 범위의 PC를 매우 짧은 시간에 환경친화적인 용융법만을 사용하여 우수한 품질로 제조하는 기술을 확립하였으며,</p> <p>- 특히 향후 자동차 안전유리 등에 사용될 것으로 전망되는 초고분자량(>40,000), 고내충격성의 PC를 짧은 시간에 대량 생산이 가능하도록, 신규 고상중합 기술과 이에 필요한 고성능 고상중합용 촉매를 개발하였음.</p> <p>- 개발된 기술들을 토대로 Scale-Up 시험 및 시제품 제조를 통하여, 향후 본격적인 사업화에 필요한 기술적 기반을 확립</p> <p>- 기타 개발된 주요기술</p> <ul style="list-style-type: none"> * 용융중합에 의한 PC 제조기술 * 신규 용융중합 촉매 조성물 * 고상중합 반응속도 향상을 위해 PC Prepolymer내에 Foam 구조를 도입하는 전처리 방법 * 고상중합을 위한 신규 결정화 방법 * Solvent Vapor와 Microwave Radiation을 이용한 신규 고상중합 방법 개발 * 고상중합용 촉매 조성물 * 분자량 40,000 이상의 시제품 제조 				