

글리콜화 반응을 이용한 폐경질 폴리우레탄폼의 재활용

김효주, 최건형*, 이영범*, 김상범*
한국가스공사 연구개발원*
경기대학교 화학공학과

Recycling of waste rigid polyurethane foam by glycolysis

H. J. Kim, K. H. Choe*, Y. B. Lee*, S. H. Choi*, S. B. Kim
Korea Gas Corporation, R & D Center*
Department of Chemical Engineering, Kyonggi University

1. 서론

폴리우레탄은 경질 폼, 연질 폼, 필름, 연질과 경질의 탄성체, 섬유 등과 같이 다방면에 활용되는 매우 다양한 물리적 성질을 갖는 고분자재료이다[1]. 이러한 폴리우레탄은 플라스틱 시장에서 PE, PVC, PP 및 PS 등에 이어 많은 소비 시장을 가진 범용 제품에 속한다. 국내에서는 일상생활과 관련된 노동 집약 산업인 의류, 신발, 가방, 완구, 소파 및 침대 등의 생활용품 소재산업 중심으로 발전을 하였으며, 현재는 자동차, 전자, 토목 및 조선 등 중화학공업 소재로도 사용되면서 시장이 지속적으로 성장하고 있다. 특히 제품의 경량화와 고급화 경향에 맞추어 폴리우레탄 폼의 사용이 점차적으로 증가하고 있으며 그에 따른 폐기물도 증가하고 있다.

플라스틱 폐기물의 재활용은 환경 보호 및 자원보존의 측면에서 현재 관심이 고조되어 있다. 고분자 재료 중 열가소성 제품은 재성형 및 재용융이 가능하기 때문에 이에 따른 연구개발이 활발히 진행되고 있으며, 분쇄, 분별 및 혼합 등의 방법을 통하여 이미 실용화되고 있다. 국내에서는 약 20% 정도 물질 재활용에 의하여 플라스틱 폐기물을 재활용하고 있는 것으로 알려져 있다. 열경화성 제품의 경우 분자 내에 가교결합을 가지고 있어서 재활용되지 못하고 특수 폐기물로 분류가 된다[2]. 열경화성 제품으로 특수 폐기물 중의 하나인 폴리우레탄은 크게 나누어서 물질 재활용, 화학적 재활용 및 에너지 재활용의 세 가지 방법으로 재활용이 된다[2]. 물질 재활용(material recycling)은 파쇄시켜서 그대로 이용하거나 분말화 또는 반축화시켜서 다시 각종 제품의 원료로 사용하는 다양한 방법이다. 일반화되어 있지 않고 쉽지도 않지만 시도는 활발하게 이루어지고 있다. 에너지 재활용(Energy recycling)은 폐폴리우레탄을 소각하여 열병합발전 등에 이용하는 것이다. 열회수(Thermal recycle)라고도 불리는 이 방법은 소각과 열병합발전 등 다양한 방법이 있다. 일반적으로 플라스틱은 발열량이 높기 때문에 이 방법의 재활용이 다른 방법에 비해 장점이 있다. 그러나 폴리우레탄의 소각은 환경적으로 고려하여야 할 사항이 많다. 분자 내에 질소와 방향족 고리를 함유하고 있으며, 미제거된 발포제 등이 함유되어 있으므로 배기가스의 성상에 항상 주의를 하여야 한다. 화학적 재활용은 열 해중합(thermal depolymerization)을 하여 폴리우레탄을 그 원료인 폴리올로 환원시키는 기술로 이론적으로는 이미 널리 알려진 기술이다. 실제에 있어서는 BASF를 중심으로 유럽에서 보급되고 있으며 국내에서도 파일럿 플랜트를 성공적으로 운영한 곳도 있다. 그러나 적용에는 제한적인 요소도 동시에 갖는다. 열해중합법에도 몇 가지 종류가 있는데 분류하면 다음과 같다. Glycolysis는 원료로써 글리콜을 사용하는 방법으로 주로 200°C에서 폴리올을 회수한다. 이렇게 생성된 폴리올은 신제 폴리올과 혼합하여 각종 폴리우레탄 제품을 만들 수 있다. Aminolysis는 폴리우레탄과 함께 투입하는 원료로써 아민류를 이용하는 방법이며, Hydrolysis는 원료로써 물을 이용하는 방법이다. Hydrolysis에서는

이산화탄소가 발생하는 것이 특징이다. Alcoholysis는 대개 5 mm 크기로 분쇄한 폐폴리우레탄을 알코올과 약 200 °C에서 반응시켜 폴리올을 재생시키는 방법이다. Pyrolysis는 지금까지 소개한 열분해합법과는 다소 다른 방법으로 폐폴리우레탄을 저산소 또는 무산소 상태의 환원 분위기에서 약 200°C 이상에서부터 서서히 분해시키거나 경우에 따라서는 700°C 이상의 고온으로까지 열분해시켜 유화 또는 모노머를 얻는 기술이다.

현재는 85% 이상이 에너지 재활용의 방법인 매립과 소각으로 처리되고 있다. 그러나 폴리우레탄 폼은 분자내에 있는 방향족 화합물과 질소화합물로 인하여 소각시에 유독가스가 방출되고 2차 오염이 유발되는 것은 물론 소각 설비를 부식시키는 등의 문제가 있고, 발포성 물질이므로 처리에 필요한 부피가 매우 증대되어 매립에도 문제가 있다. 또한 물질 재활용은 제품에 첨가되는데 한계가 있고 폐 폴리우레탄폼이 첨가되지 않은 제품에 비하여 물성을 향상시키는데 어려움이 있다. 화학적 재활용중 hydrolysis는 반응 전환율이 낮아서 경제적인 측면에서 좋지 못하며, aminolysis와 hydrolysis는 부산물로 발암물질이 많이 발생하여 좋지 못하다. glycolysis는 반응을 조절하기 쉽고 비교적 경제적으로 현재 가장 많이 사용되고 있는 간단한 재활용 방법이다.

최근에는 글리콜화 분해반응을 이용하여 폐 폴리우레탄 폼을 재활용 하기위한 연구가 진행되고 있으나[2~6], 스크랩의 구조에 따른 글리콜화 분해반응에 관한 연구는 아직까지 고찰된바가 없다.

그리하여 본 연구에서는 스크랩에 사용된 여러 가지 물질중에서 폴리올의 종류를 달리하여 경질폴리우레탄 폼을 만들고 화학적 재활용방법중 하나인 glycolysis를 이용하여 재생폴리올로 합성하여, 글리콜을 사용하여 열분해반응을 시킨 재생폴리올의 수산가와 점도, 전아민가를 측정하여 신재폴리올과 비교하였다. 또한 재생폴리올을 신재폴리올 배합비에 20wt% 혼합하여 경질 폴리우레탄 폼을 만들고 물성을 측정하여 신재폴리올로 만든 경질폴리우레탄 폼의 물성과 비교하였다.

2. 이론

2.1 반응 메카니즘

폴리우레탄은 글리콜화 분해반응에 의해 다음과 같은 일련의 반응을 통하여 글리콜로 전환된다. 그림 1의 반응식에서 보이는 것처럼 폴리우레탄 폼이 글리콜에 의하여 폴리올로 전환될 때 아민이 부반응생성물로 생성된다.

3. 실험

3.1 시약

경질폴리우레탄 폼의 합성에 사용한 이소시아네이트는 BASF사의 NCO가 $31 \pm 0.5\%$ 함유된 polymeric MDI를 사용하였고, 촉매는 Air product사의 dimethylcyclohexylamine(DMCHA)을 사용하였으며, 계면활성제는 Goldschmidt사의 Tegostab B-8404, 발포제로는 HCFC-141b를 사용하였다. 또한 폴리올은 작용기와 수산가가 각기 2-8, 280-670mgKOH/g 인 폴리에스테르 및 폴리에테르 폴리올을 사용하였다. 글리콜화 분해반응에 사용된 용매는 공업용 diethylene glycol(DEG)이며, 촉매는 시약용 potassium hydroxide(KOH)이다.

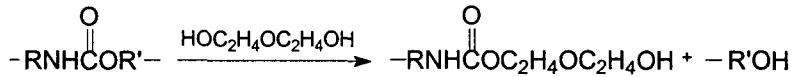
3.2 합성

3.2.1 폴리우레탄 폼의 합성

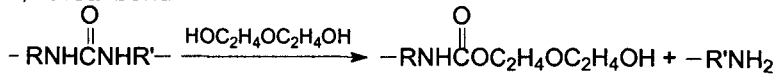
MDI를 제외한 폴리올과 각종 첨가제를 넣은 B액을 충분히 혼합하여 상온에서 보관하였다. 2L 컵에 제조된 B액을 투입한 후 이소시아네이트를 계산된 양만큼 투여하고, 기계적 교반기로 30초 동안 교반 하여 폴리우레탄 폼을 제조하였다. 또한 글리콜화 분해반응에 의해 합

성된 재생폴리올을 폴리우레탄폼 시스템에 20wt% 첨가하여 폴리우레탄 폼을 합성하였다. 폴리우레탄 시스템에 첨가된 재생폴리올의 영향을 고찰하기 위하여 첨가제의 양을 고정하고 밀도를 90kg/m³으로 균일하게 하였다. 폴리올의 종류에 따른 폴리우레탄 폼의 물성 변화측정실험에서 사용된 sample code는 'PUF F-O'이며, 여기서 F는 폴리우레탄 폼의 합성에 사용된 폴리올의 작용기를 O는 수산가를 각각 의미한다.

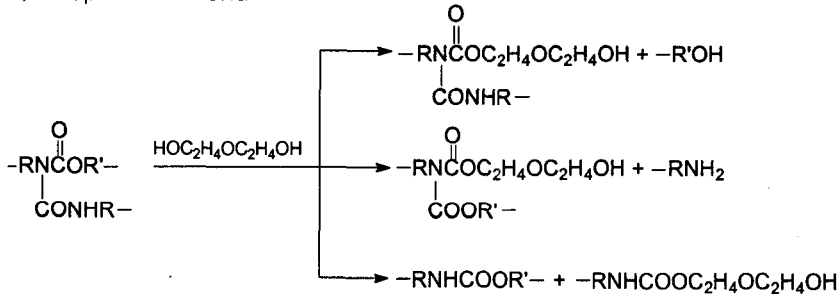
1) Urethane bond



2) Urea bond



3) allophanate bond



4) Biuret bond

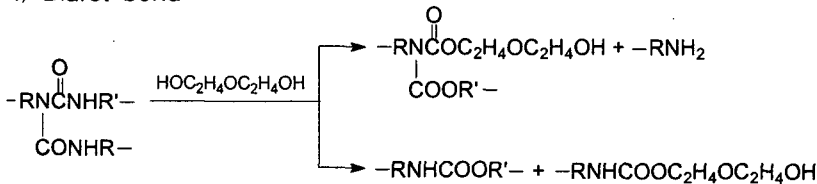


Figure 1. Mechanism of PUF glycolysis

3.2.2. 글리콜화분해반응에 의한 재생폴리올의 합성

환류기, 기계식 교반기, 온도계가 설치된 1ℓ 4구 둥근바닥 플라스크에 DEG를 적량 넣고 가열한 후, 210℃에 온도가 도달하면 촉매인 KOH를 폴리우레탄폼 스크랩의 무게비율로 0.7%를 넣었다. 폴리우레탄폼 스크랩을 천천히 반응기내에 투입하며 기계식 교반기로 강하게 교반하였다. 폴리우레탄폼 스크랩을 다 투입한 후 DEG에 스크랩이 다 녹아서 보이지 않게 되면 반응을 종결하였다.

3.3 분석

재생폴리올의 수산가를 1N KOH 용액으로 역적정하여 측정하였으며, BROOKFIELD DV-I viscometer를 사용하여 점도를 측정하였다. 또한 재생폴리올의 전아민가를 ASTM D2074의 방법으로 0.2N HCl을 사용하여 측정하였다. 합성한 폴리우레탄 폼은 경성사의 Universal Tsting Machine(UTM)을 사용하여 압축 실험을 하였다. 시편의 크기는 30mm(L) × 30mm(W) × 30mm(T), crosshead movement는 3mm/min으로 하였다. 합성한 폼의 열

적 성질을 측정하기 위하여 TA instruments사의 Differential scanning calorimeter(DSC) 2010을 사용하여 glass transition temperature(Tg)를 측정하였다. 또한 폴리우레탄 폼의 cell 구조를 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope ; SEM)을 사용하였으며, 폴리우레탄 폼의 열전도도를 측정하기 위하여 ANACON사의 TCA POINT2를 사용하였다.

Table 1. Reference Data of Raw Materials

Raw material	Sample code	Functionality	Viscosity (25℃, cPs)	OH-Value (KOHmg/g)	Maker
Phehalic anhydride base polyester polyol	PUF 2-280	2	6,700	280	화인텍
Phehalic anhydride base polyester polyol	PUF 2-320	2	2,500	320	화인텍
Glycerine base polyether polyol	PUF 3-280	3	150	280	KPC
Glycerine base polyether polyol	PUF 3-400	3	278	400	KPC
Glycerine base polyether polyol	PUF 3-670	3	645(30℃)	670	KPC
Pentaerithritol base polyether polyol	PUF 4-400	4	1,750	400	KPC
Sucrose/Glycerine base polyether polyol	PUF 4~5-360	4~5	3,500	360	금호폴리올
Sucrose/Glycerine base polyether polyol	PUF 4~5-450	4~5	5,000	450	KPC
Sucrose/Glycerine base polyether polyol	PUF 4~5-490	4~5	6,000	490	KPC
Sucrose/Glycerine base polyether polyol	PUF 4~5-510	4~5	4,100	510	KPC
Silicone copolymer	B-8404				Goldschmidt, Hopewell, VA
Dimethylcyclohexylamine	PC-8(trade name)				Air products
Polymeric diphenylmethane diisocyanate	M20R NCO% = 31%				BASF
Blowig agent	HCFC-141b				

4. 결론

4.1. 글리콜화 분해반응에 의한 재생폴리올의 합성

경질 폴리우레탄 폼을 사용하여 해중합한 재생 폴리올의 수산가와 점도, 전아민가를 표 2에 나타내었다. 수산가는 신제 폴리올의 수산가에 상관없이 500-550mg KOH/g을 나타내었으며, 이는 이전에 연구자들에 의해 보고된 내용과도 같은 결과이다[6]. 재생폴리올의 점도는 5500-36000cPs로 나타났으며, 신제 폴리올의 점도 경향과 유사한 증감을 나타내었다. 전아민가의 경우 신제폴리올의 전아민가에 비하여 재생폴리올의 전아민가가 증가된 것으로 나타났다.

Table 2. 재생폴리올의 수산가와 점도

Functionality - OH value	수산가 (mgKOH/g)	전아민가 (mgKOH/g)	점도(cP) (신제폴리올의 점도)
2-280	511	8	11850(6700)
2-320	494	8	12930(2500)
3-280	567	16	5580(150)
3-400	527	23	19770(278)
3-670	550	32	31320(645)
4-400	533	15	15450(1750)
4~5-360	516	21	17220(3500)
4~5-450	538	20	24000(5000)
4~5-490	505	19	36780(6000)
4~5-510	500	19	34740(4100)

4.2 신제폴리올과 재생폴리올을 각각 사용한 폴리우레탄폼의 합성

신제 폴리올과 재생폴리올이 각각 사용된 폴리우레탄 폼의 반응성을 표 2에 나타내었다. 신제폴리올만을 사용하였을 때 작용기가 동일한 경우에는 모든 폴리올의 경우 수산가가 증가하면 gel time과 tack-free time이 감소하는 것으로 나타났다. 폴리올의 수산가가 증가하게 되면 상대적인 분자량이 감소할 하게되며, 이로 인하여 PU 원액의 교반에 의한 폴리올과 이소시아네이트의 반응이 좀 더 효율적으로 이루어지게된다[1]. 또한 수산가의 증가에 따라 상대적으로 반응하게되는 이소시아네이트의 양이 증가하게 되어 폴리올과 이소시아네이트의 중합반응시 발열량이 증대되고, 반응물의 반응을 가속화 시키게된다[7, 8].

신제폴리올에 재생폴리올이 첨가되었을 경우 반응속도가 신제폴리올만을 사용한 경우에 비하여 빨라지는 것으로 나타났다. 이것은 폐 폴리우레탄 폼을 해중합하면 부산물로 나오게 되는 아민과 해중합에 사용된 KOH 촉매에 의한 것으로[2], 폴리우레탄폼의 생성반응에서 아민과 KOH가 존재하면 촉매로 작용하여 발포반응을 촉진시키게된다.

Table 3. 신제폴리올과 재생폴리올을 각각 사용한 폴리우레탄폼의 물성

Functionality - OH value	신제폴리올 단독사용						재생폴리올 20%첨가					
	G.T. (s)	T.F.T. (s)	밀도 (kg/m ³)	압축강도 (kgf/cm ²)	Tg (°C)	열전도도 (kcal/mh°C)	G.T. (s)	T.F.T. (s)	밀도 (kg/m ³)	압축강도 (kgf/cm ²)	Tg (°C)	열전도도 (kcal/mh°C)
PUF 2-280	135	200	90	5.71	90	0.0211	53	80	88	6.90	90	0.0196
PUF 2-320	145	190	90	5.81	70	0.0209	105	130	89	7.10	80	0.0196
PUF 3-280	662	1442	90	6.67	70	0.0218	145	268	89	5.82	75	0.0199
PUF 3-400	460	840	90	7.29	106	0.0217	163	257	89	7.89	115	0.0198
PUF 3-670	353	490	92	9.39	145	0.0210	198	250	87	9.79	150	0.0198
PUF 4-400	395	465	92	7.34	120	0.0212	153	265	87	7.80	130	0.0199
PUF 4~5-360	495	830	91	6.09	108	0.0205	210	420	88	6.05	132	0.0198
PUF 4~5-450	478	800	91	7.18	135	0.0204	195	405	87	8.72	155	0.0197
PUF 4~5-490	460	750	90	8.54	140	0.0201	190	380	89	10.81	160	0.0200
PUF 4~5-510	450	685	91	8.70	150	0.0199	185	340	89	8.85	165	0.0196

4.2.1 신제폴리올과 재생폴리올을 각각 사용한 폴리우레탄 폼의 압축강도

신제 폴리올과 재생폴리올이 각각 사용된 폴리우레탄 폼의 압축강도를 표 3, 그림 2에 나타내었다. 각각의 경우 폴리올의 수산가와 작용기가 증가함에 따라서 반응속도가 빨라지며, 압축강도가 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 폴리올의 수산가와 작용기가 커짐에 따라 폴리올과 이소시아네이트가 반응시 발생하는 반응열 또한 커지게 되고 이것으로 인해 반응속도가 빨라지는 것을 알 수 있다[8]. 또한 폴리올의 수산가와 작용기가 증가하면 폴리우레탄 폼의 가교도의 증가를 가져오기 때문에 압축강도가 증가한다[9]. 신제폴리올만을 사용한 폼에 비해 재생폴리올이 첨가된 폼의 경우 압축강도가 평균 1~2kg/cm²이 향상된 것으로 나타났다. 이것은 재생폴리올이 첨가된 폴리우레탄 폼은 아민의 영향으로 신제폴리올만을 사용한 경우보다 폴리우레탄 폼의 가교도가 더욱 증가하기 때문이다. 가교도의 증가를 살펴보기 위하여 폴리우레탄 폼의 유리전이온도 상승을 살펴보았으며, 그 결과 표3, 그림 3에 나타낸 것처럼 폴리올의 작용기와 수산가가 증가함에 따라, 신제폴리올에 재생폴리올이 20wt% 첨가된 경우에 각각 유리전이온도가 상승하였음을 알 수 있다.

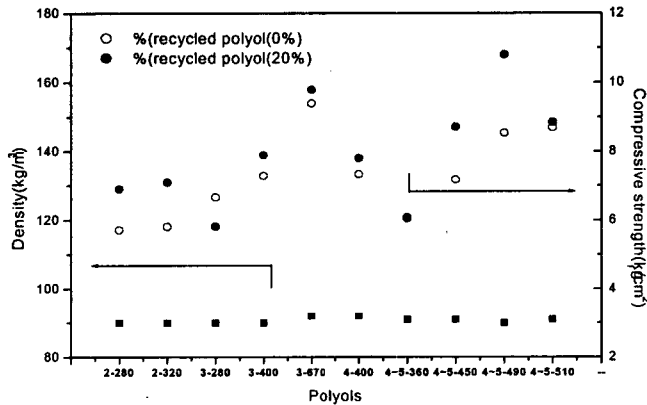


Figure 2. Compressive strength of polyurethane foams

4.2.2 신제폴리올과 재생폴리올을 각각 사용한 폴리우레탄 폼의 열전도도

신제 폴리올과 재생폴리올을 각각 사용하여 동일 밀도로 제조한 폴리우레탄 폼의 열전도도를 표 3, 그림 4에 나타내었다. 신제폴리올만을 사용한 폼에 비해 재생폴리올이 첨가된 폼의 경우 전체적으로 폴리우레탄 폼의 열전도도가 향상되는 것으로 나타났으며, 폴리우레탄 폼에 사용된 폴리올의 작용기와 수산가가 증가하면 폴리우레탄 폼의 열전도도가 향상되는 것으로 나타났다. 이것은 폐 폴리우레탄 폼을 해중합하면 부산물로 나오게 되는 아민과 해중합에 사용된 KOH 촉매에 의한 것으로[2], 폴리우레탄폼의 생성반응에서 아민과 KOH가 존재하면 촉매로 작용하여 발포반응을 촉진시키게 된다. 재생폴리올이 첨가된 폴리우레탄 폼의 경우 반응초기에 반응열이 증가하게 되고, 그림 5의 (a)처럼 신제폴리올만을 사용한 경우에 비하여, 더욱 미세한 셀을 형성하게 된다[7]. 따라서 재생폴리올이 첨가된 폴리우레탄 폼의 경우 신제 폴리올만을 사용한 폴리우레탄 폼에 비하여 열전도도가 좋은 것으로 사료된다.

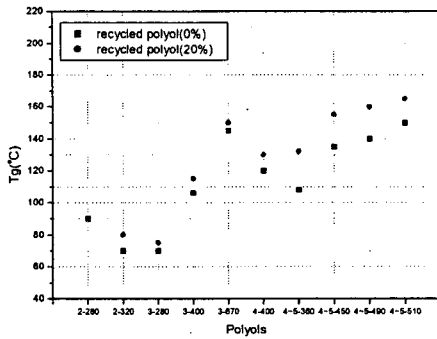


Figure 3. Glass transition temperature(Tg) of polyurethane foams.

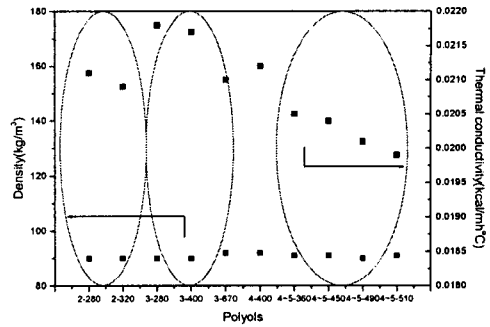
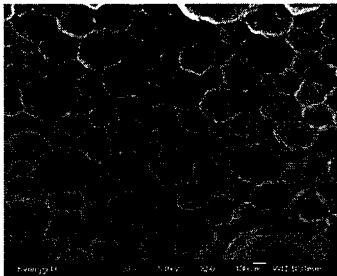
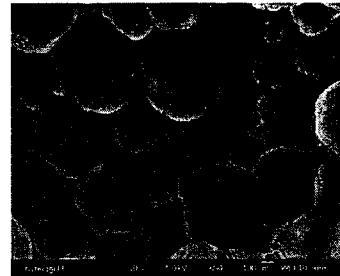


Figure 4. Thermal conductivity of polyurethane foams.



(a)



(b)

Figure 5. 폴리우레탄 폼의 morphology : (a) 재생폴리올이 첨가된 PUF 3-670
(b) 신제폴리올만을 사용한 PUF 3-670

참고문헌

- [1] Wood, G, The ICI Polyurethane Handbook, 5, 1990
- [2] E. Weigand and W. Rabhofer, "Recycling of polyurethanes" 3-12 (1995)
- [3] M. Modesti, F. Simioni and N. Baldoin, *J. Reactive and Functional Polymers*, 26, 157 (1995)
- [4] Jenő Borda, Gabriella Pasztor, Miklós Zsuga, *Polymer Degradation and Stability*, 68, 419-422, (2000)
- [5] Chao-Hsiung Wua, Ching-Yuan Chang, Jiunn-Kuen Li, *Polymer Degradation and Stability*, 75, 413-421 (2002)
- [6] 전중환, 폐 경질 폴리우레탄 발포체의 재생방법 및 이 방법에 의해 얻어진 재생 폴리올로부터 단열 특성이 향상된 폴리우레탄 발포체를 제조하는 방법, KR PATENT, 1998-032323
- [7] Soon-Kwan Kwon, Sang-Bum Kim, *Applied Chemistry*, 6, 1, 70-73 (2002)
- [8] Y. J. Son, K. S. Kwon, S. H. Koh, Y. H. Kim, S. B. Kim, Y. B. Lee, K. H. Choe, W. N. Kim, 'Proceedings of '01 KIGAS Autumn Conference', 77-83 (2001)
- [9] H. J. Kim, S. K. Kwon, K. H. Choe, Y. B. Lee, W. N. Kim, S. B. Kim, 'Proceedings of '03 spring Conference', 182-192 (2003)