

촉매를 이용한 폐고분자 물질의 자원화 - 촉매글리콜분해에 의한 연질 폴리우레탄폼 폐기물의 재활용 -

박종래·김성익·김영철*·박남국*·서곤**

전남대학교 공과대학 물질화학공학, *촉매연구소, **응용화학공학부,
(1997년 6월 19일 접수, 1997년 11월 12일 채택)

Catalytic Recycling of Waste Polymer - Recycling of Flexible Polyurethane Foam Wastes by Catalytic Glycolysis -

Chong-Rae Park, Seong-Ick Kim, Young-Chul Kim*, Nam-Cook Park*, and Gon Seo**

Dept. of Material Chem. Eng., Chonnam Nat'l Univ., Kwangju 500-757, Korea

*The Research Institute for Catalysis, Chonnam Nat'l Univ., Kwangju 500-757, Korea

**Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam Nat'l Univ., Kwangju 500-757, Korea

(Received June 19, 1997, Accepted November 12, 1997)

요약 : 촉매 글리콜분해공정은 에스테르 교환반응에 의해 생성된 폴리올과 carbamate 화합물을 회수하여 폴리우레탄 폼 제조에 이용하는 화학적 재활용 방법이다. 본 연구에서는 폴리우레탄 폼을 분해하기 위해 ethyleneglycol, diethyleneglycol, 1,4-butanediol을 사용하였으며, 촉매로는 금속 acetate류를 사용하였다. 촉매글리콜분해 반응온도는 180~200°C 범위에서 수행되었다. 반응속도는 반응시간 경과에 따른 생성물의 점도를 측정하여 조사하였으며, IR과 GPC분석을 통하여 분해 생성물의 종류와 분자량 분포를 조사하였다. 촉매 글리콜분해는 높은 온도에서 ethyleneglycol을 사용했을 때 잘되었다. K, Na, Tl acetate 촉매의 활성이 좋았으며, 생성물들은 비교적 높은 함량의 아민화합물과 carbamate 화합물을 함유하고 있었다. Sr acetate와 Quinoline 촉매의 경우 반응은 다소 느리지만 폴리올의 함량이 높았고 부생성물의 함량이 낮았다. 회수폴리올을 20wt%까지 첨가하여 제조한 폴리우레탄 폼의 물성이 버진 폴리올만을 사용하여 제조한 폼에 비해 인장강도, 경도, 인열강도, 압축강도 등이 좋았다.

Abstract : The catalytic glycolysis process is the method of chemical recycling where the polyol and carbamate compounds recovered by transesterification reaction are reused to produce new polyurethane foams. In this work, ethylene glycol, diethylene glycol, and 1,4-butanediol were used to decompose polyurethane foams and various metallic acetates were provided as catalysts. The catalytic glycolysis of polyurethane foams was taken place in the reaction temperature of 180~200°C. The reaction rates of catalytic glycolysis reaction were indicated by the viscosity of the reaction products at different reaction times. IR and GPC analysis showed the types and the molecular weight distributions of the products. The catalytic glycolysis was profitable for using ethyleneglycol at high temperature. The activities of the catalysts are suitable for K, Na, Tl acetate, and the products are composed of comparatively high-contained amine compounds and carbamate compounds. In the case of Sr acetate and Quinoline, the reaction rate was somewhat low. However, the content of polyol was high and the content of the side-products was low. The foams which were prepared by blending up to 20wt% of recovered polyol with virgin polyols showed better physical properties in tensile strength, hardness, tear strength, and compressive strength compared to those of polyurethane foams from virgin polyol.

1. 서론

플라스틱 폐기물의 재자원화는 환경보호 및 자원보전의 관점에서 매우 중요시되고 있다. 열가소성 수지의 재활용 방법으로 재용융, 재성형이 가능하기 때문에 용해, 분쇄, 분별, 혼합,

상용화 등의 기술개발이 활발하고, 실용화되어 있다. 한편, 열경화성 수지의 재활용은 용해나 용해가 되지 않기 때문에 재자원화가 어려워 소각에 의한 에너지의 회수, 열분해에 의한 유화, 잘게 분쇄하여 충전재로서 이용하는 여러 방법들이 연구되고 있다. 그러나 현재 재활용은 가격 면이나 2차 환경오염

등의 많은 문제점이 있으며, 아직 실용화할 만한 단계에는 이르지 못하고 있어 이를 극복하는 하나의 방법으로, 폐기물의 부가가치를 높여 재사용하는 방법을 생각할 수 있다[1, 2].

열경화성 수지의 하나인 폴리우레탄은 그 자체가 갖는 성능이나 기능 때문에 발포체(연질, 경질), 탄성중합체, 도료, 접착제, 합성피혁, 섬유 등 다방면에 이용되고 있고, 양적으로는 자동차 시트(seat) 등으로 사용되는 폴리우레탄 폼이 압도적으로 많아 전체 폴리우레탄 제품의 약 70%를 차지하고 있다. 이 제조공정에서 발생하는 5~10%의 스크랩(scrap)과 불량품, 자동차 내장재 및 기타 건축재료로 사용된 폐기물들은 주로 매립과 단순 소각에 의한 방법으로 처리된다. 이 과정에서 발생하는 유독 물질 등에 의한 환경오염의 문제점때문에 매립이나 소각에 의한 처리방법은 한계가 있어 재활용의 중요성이 대두되고 있다[3].

폴리우레탄 폼의 재활용 기술로는 폐기물을 미세하게 잘라서 사용하는 물질 재활용(material recycling), 화학적인 처리를 가하여 사용하는 화학적 재활용(chemical recycling), 열분해에 의한 연료 재활용(fuel recycling), 연소시켜 에너지를 회수하는 에너지 재활용(energy recycling) 등의 방법들이 연구되고 있으나, 아직 실험실적인 단계의 연구에 지나지 않는 실정이다[4, 5].

본 연구는 폴리우레탄 폼의 촉매 글리콜분해에 의해 폴리올을 회수하는 화학적 재활용 방법에 관한 연구로서, 반응조건과 촉매종류에 따른 촉매 글리콜분해 효과를 고찰하고, 분해반응에서 회수된 폴리올을 버진 폴리올에 첨가하여 제조한 폴리우레탄 폼의 물성에 대해서 알아보았다.

2. 실험

본 실험에서는 Table 1에 나타낸 처방을 갖는 연질 폴리우레탄 폼을 제조하여 두께 3mm, 폭 3mm, 길이 5mm 크기로 절단하여 실험 재료로 사용하였다. 실험장치는 환류냉각기, 기계식 교반기 및 온도계를 4구 플라스크 반응기에 장착하고, 이를 자동 온도제어가 가능한 가열맨틀 안에 설치하였다. 실험에 사용된 글리콜은 ethylene glycol(EG), diethylene glycol(DEG), 1,4-butanediol(1,4-BD)이며, 절단된 폴리우레탄 폼과 촉매를 반응기에 넣고 교반하면서 촉매 글리콜분해를 하였다.

반응변수들에 대한 반응속도와 반응평형 도달 시간을 확인하기 위해 반응용액을 정해진 시간 간격으로 채취하고 Ubbelohde 점도계를 사용하여 반응생성물의 점도를 40°C의 항온조에서 측정하였다. 폴리우레탄 폼의 분해 여부를 확인하고 반응생성물의 성분 분석을 위해 IR(FTIR- 8201PC, Shimadzu) 분석을 행하였다. 또한, 투과한계가 500Å, 100Å, 50Å인 3개의 μ -styrigel column(7.8×300mm)을 사용하는 gel permeation chromatography(GPC, refractive index detector Waters, RI 410)을 사용하여 분해반응 시간 경과에 따른 생성물의 분자량과 성분을 조사하였다.

제조한 폼의 기계적인 물성 측정은 Vernier caliper balance를 이용하여 밀도를, Type 5 tensile strength tester를 사용하여 JIS-K6301의 방법으로 인장강도, 신장률, 인열강도를 측정하였다. 그리고, Tensilon을 사용하여 경도(JIS-K6382)와 압축강도(JIS-A9514)를 측정하였다.

Table 1. Formulation of the Polyurethane Foam

Components		Part by weight
Polyether polyol	KONIX FA-703 polyether polyol	100.0
	Hydroxyl value : 32 mg KOH/g	
Crosslinkage	Diethanol amine	2.0
	Hydroxyl value : 1,600 mg KOH/g	
Water		4.2
Catalyst(1)	TOYOCAT-ET, bis(2-dimethylaminoethyl)ether	0.1
Catalyst(2)	TEDA-L33, Triethylenediamine	0.5
		106.8
Isocyanate	MDI-M200	59.4
NCO index		100.0

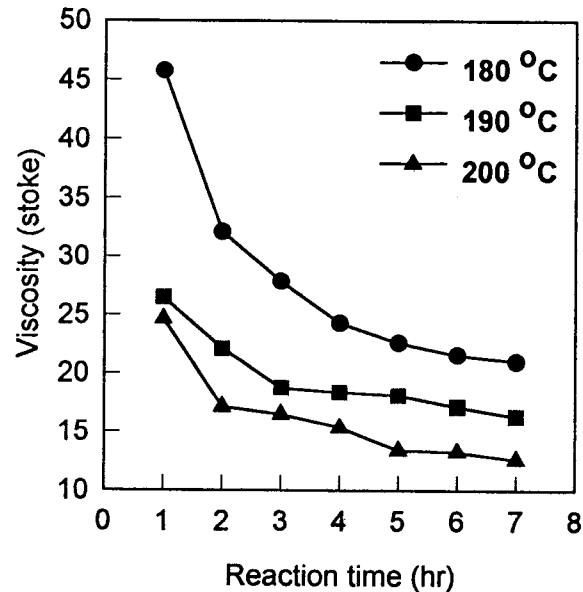


Fig. 1. Change in viscosity over time at different reaction temperatures @ 300 parts 1,4-BD and 0.4 parts DABCO per 100 parts polyurethane foams.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응온도, 촉매량 및 글리콜 종류에 따른 점도변화

Fig. 1은 반응온도에 대한 반응속도를 반응시간에 따른 점도의 변화로 나타내었다. 1,4-BD 300 parts, 폴리우레탄 폼 100 parts 및 DABCO(triethylene diamine, Air Product Co.) 촉매 0.4 parts를 사용하여, 180°C, 190°C 및 200°C의 반응온도에서 실험한 결과 촉매 글리콜분해는 반응온도에 많은 영향을 받을 수 있었고, 반응온도가 높을수록 반응속도가 빨랐다.

촉매의 사용량에 따른 점도의 변화를 알아보기 위하여 폴리우레탄폼 100 parts와 1,4-부탄디올 33.33 parts, DABCO 촉매를 각각 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 4 parts를 사용하여 반응온도 200°C에서 일정 시간 간격으로 반응물을 채취하여 점도를 측정하고 결과 Fig. 2와 같이 촉매의 양이 많을수록 분해반응활성이 좋

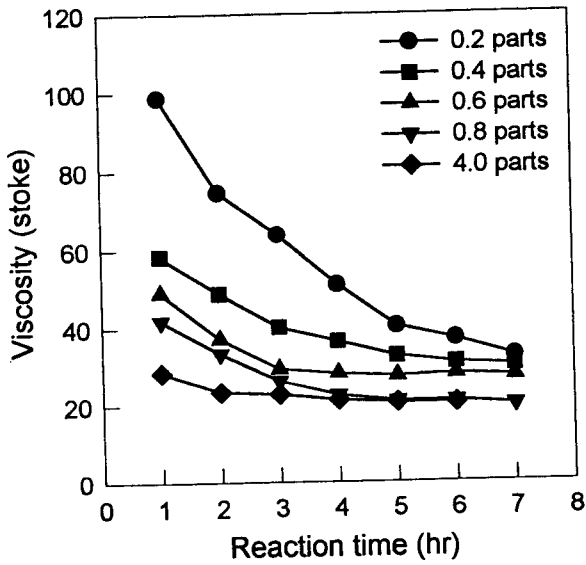


Fig. 2. Change in viscosity over time at different levels of DABCO @ 200°C, 33.33 parts 1,4-BD per 100 parts polyurethane foams.

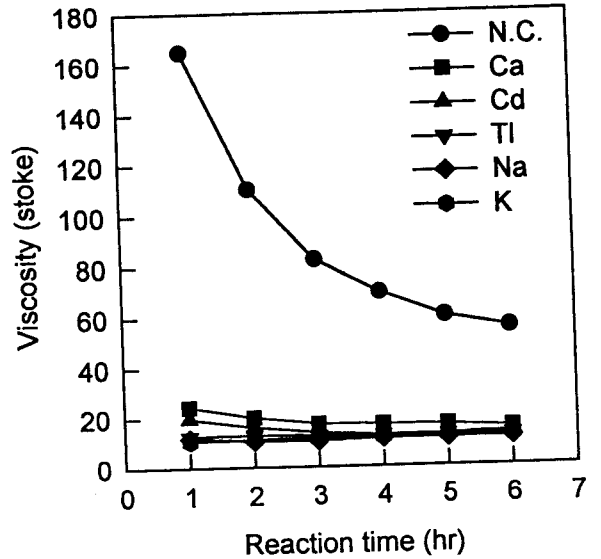


Fig. 4. Change in viscosity over time using different catalysts @ 200°C, 33.33 parts, EG and 0.4 parts catalysts per 100 parts polyurethane foams.

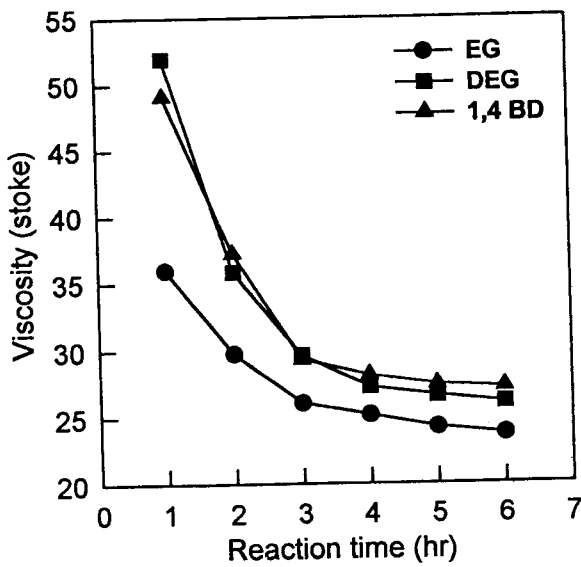


Fig. 3. Change in viscosity over time using different glycol @ 200°C, 0.6 parts DABCO per 100 parts polyurethane foams.

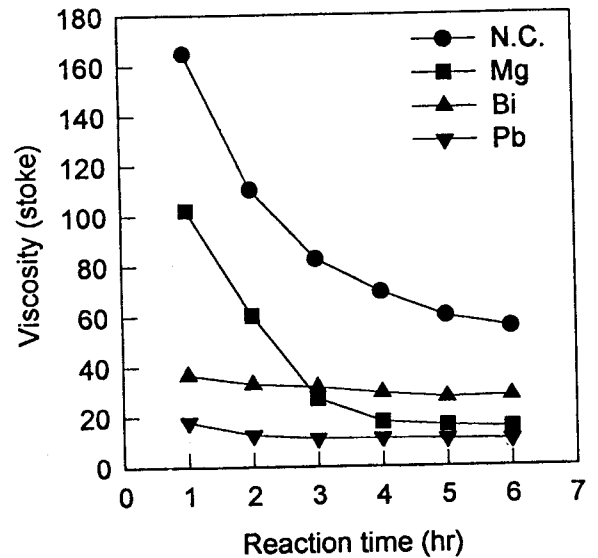


Fig. 5. Change in viscosity over time using different catalysts @ 200°C, 33.33 parts, EG and 0.4 parts catalysts per 100 parts polyurethane foams.

았다. 촉매가 0.4 parts일 때 6시간 정도에서 분해반응이 평형에 도달하였다. Fig. 3은 글리콜의 종류에 따른 점도변화를 나타낸 것이다. 글리콜은 EG, DEG, 1,4-BD를 사용하였으며, 반응온도 200°C에서 DABCO 촉매 0.6part를 첨가하여 반응시킨 결과 에틸렌글리콜이 가장 좋은 분해반응의 효과를 나타내었다.

3.2. 촉매의 종류에 따른 반응속도변화

Fig. 4~6은 촉매의 종류에 따른 반응속도를 나타내었다. 촉매를 사용하지 않는 경우(N.C.) 6시간이 경과할 때까지 계속해

서 반응이 진행함을 보였으며, 반응물의 점도가 60 stoke로 높은 값을 나타냈다. 반면, 금속 아세테이트류 촉매를 사용하여 촉매 글리콜분해반응을 하였을 경우 반응후 3시간 정도가 지나면 반응이 거의 평형에 도달함을 보여주었다.

Sn acetate, Cu acetate, DABCO등의 촉매활성은 낮았고, K, Na, TI, Ca, Cd acetate 등은 높은 활성을 나타냈다. 그 중에서도 K acetate가 분해반응에서 가장 큰 활성을 나타내었다. 그리고 K, Na acetate촉매를 사용한 반응생성물은 균일상으로 충분리가 일어나지 않으나, Pb와 Ni, Cd, Sr acetate 촉매 및

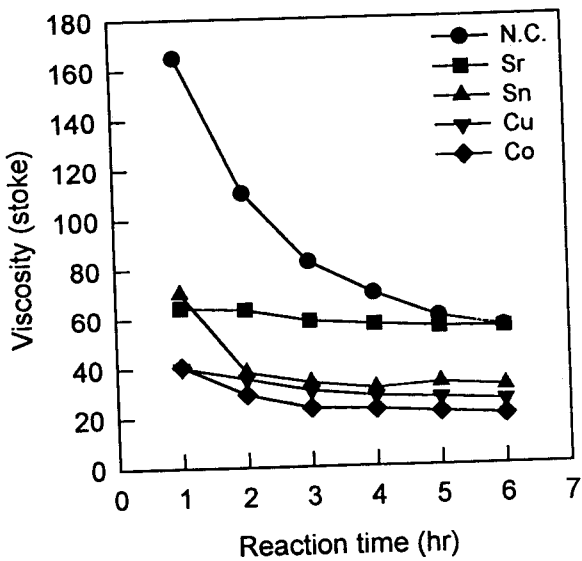


Fig. 6. Change in viscosity over time using different catalysts @ 200°C, 33.33 parts, EG and 0.4 parts catalysts per 100 parts polyurethane foams.

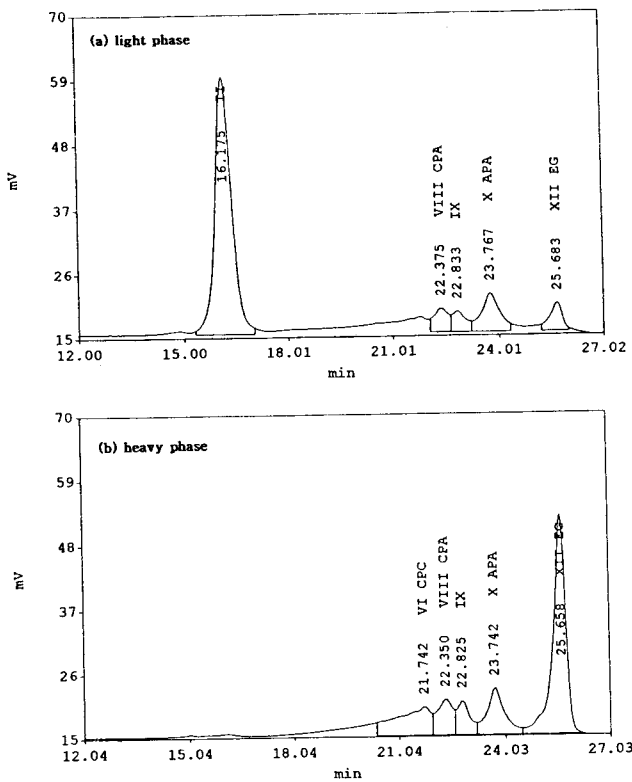


Fig. 7. GPC of the heavy and light phase of the products from glycolysis @ 200°C, 3hr, 200 parts, EG and 0.4 parts catalysts per 100 parts polyurethane foams.

EG를 사용한 촉매 글리콜분해반응은 담황색의 용액이 얻어지고 이를 냉각시키면 진한 갈색으로 변하면서 두 층으로 상분

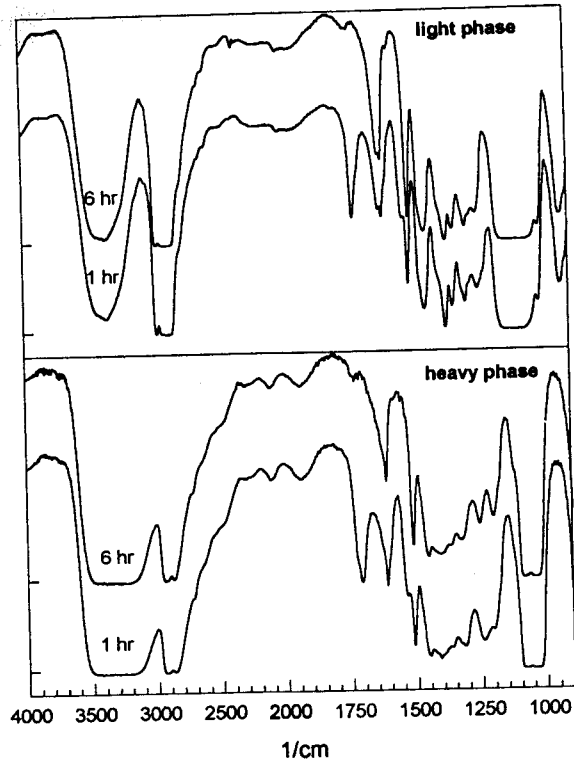


Fig. 8. Infrared spectrum of the products from glycolysis @ 200°C, 33.33 parts, EG and 0.4 parts catalysts per 100 parts polyurethane foams.

리가 일어났다.

3.3. GPC와 IR스펙트럼 분석

Fig. 7, 8은 폴리우레탄 폼과 EG를 1/2로 하였을 때 층분리가 일어난 반응생성물의 GPC와 IR스펙트럼을 나타낸 것이다. 위층(light phase)은 주로 폴리올(Fig. 7, peak II)과 EG(XII)로 이루어져 있으며, 그 흡수대 특성 피크는 각각 C-H, C-O(H)의 신축 진동에 의한 $2950\text{ cm}^{-1}\sim 2940\text{ cm}^{-1}$ 와 $1250\text{ cm}^{-1}\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 아래층(heavy phase)은 carbamate 화합물(VI, VIII), 아민 화합물(X) 및 EG(XII)로 이루어져 있으며, 아미드형 아민 화합물($3500\text{ cm}^{-1}\sim 3100\text{ cm}^{-1}$)과 방향족 아민 화합물($1400\text{ cm}^{-1}\sim 1200\text{ cm}^{-1}$)의 특성 피크를 나타냈다. 또한, 이소시아네이트(NCO) ($2250\sim 2200\text{ cm}^{-1}$) 특성 피크가 위층보다 뚜렷하게 나타났다[6, 7].

Fig. 9, 10에는 K acetate 촉매 0.4 parts를 사용한 반응과 촉매를 사용하지 않은 반응 생성물의 IR 스펙트럼과 GPC분석 결과를 비교하였다. 촉매를 사용한 반응은 폴리우레탄 폼의 촉매 글리콜분해반응이 진행됨에 따라서 우레탄 카르보닐기($-\text{CO}-$)의 신축 진동에 기인하는 특성피크가($1750\text{ cm}^{-1}\sim 1720\text{ cm}^{-1}$) 나타나는데, 이 특성 피크는 점차 감소하고 우레아 카르보닐기($1630\text{ cm}^{-1}\sim 1620\text{ cm}^{-1}$)의 피크가 나타났다. K acetate 촉매를 사용한 반응의 경우가 촉매를 사용하지 않은 반응의 경우보다 우레탄 결합($1750\text{ cm}^{-1}\sim 1720\text{ cm}^{-1}$)의 흡수피크가 빠르게 감소하였다. 이는 촉매를 사용한 반응혼합물의 분해반응

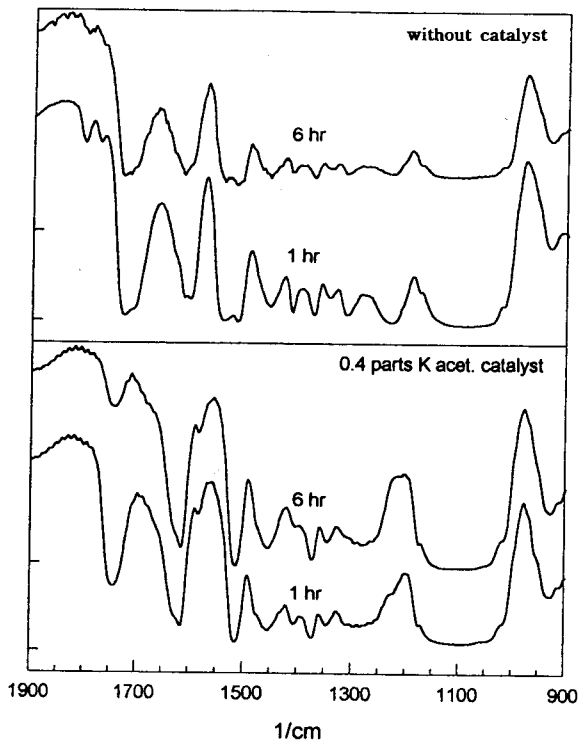


Fig. 9. Infrared spectrum of the products from glycolysis @ 200°C, 33.33 parts, EG and 100 parts polyurethane foams.

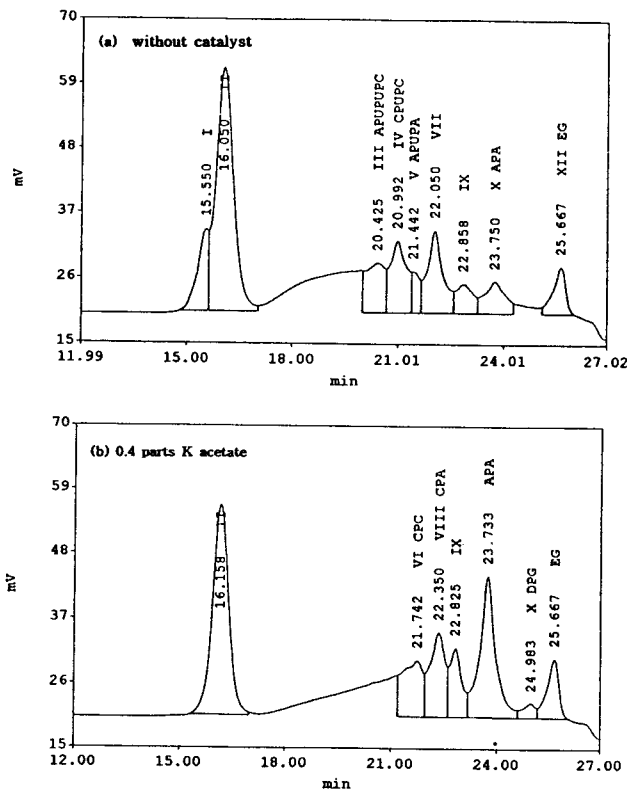
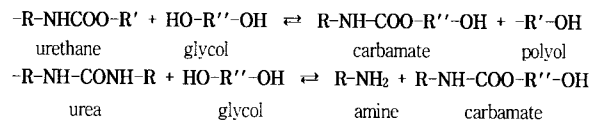
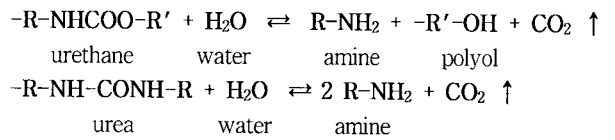


Fig. 10. GPC of the glycolysis products obtained with 33.33 parts EG, 100 parts polyurethane foam 0.4 parts catalyst and not adding catalyst after 3 hours of reaction at 200°C.

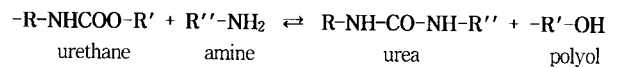
이 훨씬 효과적임을 나타낸 것이다. 그리고, 촉매를 사용하지 않은 반응물의 IR 스펙트럼에서 carbamate group(1540 cm⁻¹)의 -NH 흡수대 특성 피크가 감소하고 -NH₂ group(1530 cm⁻¹~1520 cm⁻¹)에 기인한 흡수 진동 피크가 증가함을 나타냈으며, K acetate 촉매를 사용한 반응물에서는 이미 반응초기에 1540 cm⁻¹의 피크가 사라지고 1530 cm⁻¹~1520 cm⁻¹의 피크가 나타났다. 그리고, 두 생성물의 GPC 분석(Fig. 10)에서 우레탄 그룹들(dicarbamate, monocarbamate)이 감소하고 아민화합물(APA)의 함량이 증가함이 관찰 되었는데, 이는 폴리우레탄폼의 글리콜분해(scheme 1) 반응물의 일부가 EG, K acetate 촉매 존재하에서 글리콜분해반응 뿐만 아니라 부분적으로 scheme 2와 같은 가수분해와 scheme 3과 같은 아미노 분해반응이 동시에 일어나서 아민화합물(APA)을 생성하기 때문이다 [9-11].



Scheme 1. Glycolysis reactions of the urethane and urea group.

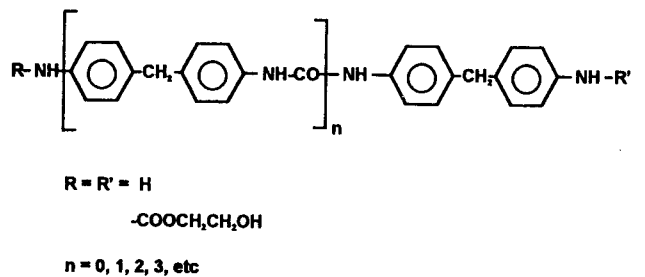


Scheme 2. Hydrolysis reactions of the urethane and urea group



Scheme 3. Aminolysis reactions of the urethane group

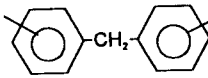
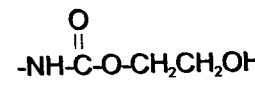
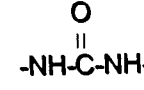
촉매 글리콜분해반응에서 생성되는 생성물들은 복잡한 혼합물로 이루어져 있는데 이를 간단한 기호를 사용하여 나타내었고, 각 기호는 Table 2에 보였다. 예를 들어 피크 III(APUPUPC)은 diurea화합물이며 피크 IV(CPUPC), V(APUPA)는 mono-urea화합물이다. 또한, 이들 부생성물들을 종합하면 scheme 4와 같은 일반적인 형태를 갖는다.



Scheme 4. The formation of compounds that could be identified in the generic formula.

Table 2. GPC Peak Assignment

Peak	Component
I	Incompletely glycolized polyol
II	Polyether polyol
III	APUPUPC
IV	CPUPC
V	APUPA
VI	CPC ; dicarbamate
VII	Unidentified 1
VIII	CPA ; monocarbamate
IX	Unidentified 2
X	APA ; diphenylmethane diamine
XI	Dipropylene glycol
XII	Ethylene glycol

Symbols	Structures
P =	
A =	-NH ₂
C =	
U =	

이상의 결과는 폴리우레탄폼 제조 과정에서 생성된 우레탄 결합과 우레아결합이 촉매 글리콜분해과정에서 우레탄결합이 우레아결합보다 먼저 분해되어 carbamate화합물과 폴리올이 생성되고, 우레아는 글리콜과 반응하여 아민화합물과 carbamate 화합물을 생성하며, 여기에서 생성된 아민화합물은 부분적으로 우레탄과 반응하여 아민 분해반응에 의해 우레아화합물을 생성하는 것으로 생각된다.

Fig. 11는 K, Sr acetate와 Quinoline 촉매를 사용한 촉매 글리콜 분해반응에서 얻어진 생성물들의 분포이다. K acetate 촉매는 반응속도가 빠르지만 반응 생성물내의 아민화합물과 carbamate 화합물, 우레아 화합물과 같은 부생성물의 함량이 높았다. 반면 Sr acetate와 Quinoline의 경우 반응은 느리지만 부생성물의 생성량이 비교적 적었고 폴리올의 함량이 높았다 [12-14].

3.4. 재생폴리올 첨가량에 따른 폼의 물성비교

K acetate를 사용한 촉매 글리콜 분해반응에서 얻어진 생성물을 버진 폴리올에 첨가하여 폴리우레탄폼을 제조하고, 상온에서 72시간 경화시킨 후 물성을 측정하여 결과를 Table 3에 나타내었다. 회수폴리올의 첨가량이 증가할수록 폴리우레탄폼의 물성은 버진 폴리올만을 사용하여 제조한 폴리우레탄폼과 비교해 볼 때 신장율을 제외한 인장강도, 경도, 인열강도, 압축

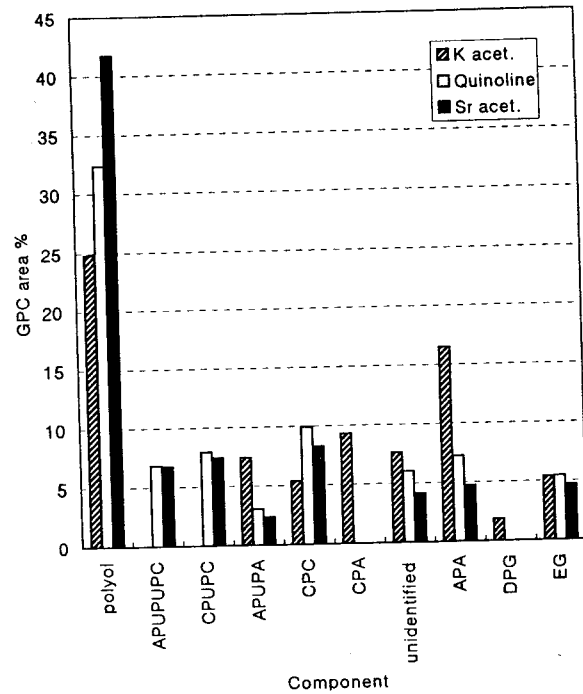


Fig. 11. Components distribution of the reaction products obtained with 33.33 parts EG, and polyurethane foams in 200°C after 3 hours of reaction.

Table 3. Properties of Foams Obtained from Blends of Fresh Polyol and Products Recovered by Glycolysis with 33.33 parts EG and 0.4 parts K acetate at 200°C

Foam components (parts by weight) :	reaction time					
	1hr		3hr			
Polyether polyol	100	90	80	90	85	80
Glycolysis products	0	10	20	10	15	20
<i>Properties :</i>						
Density (Kg/cm ³)	49.3	60.3	71.4	66.1	62.4	78.9
Tensile Strength (Kg/cm ²)	0.63	0.89	1.19	0.98	1.11	1.27
Elongation (%)	57.5	41.7	33.3	48.8	42.5	35.8
Hardness (g/cm ²)	53	112	168	112	105	194
Tear Strength (Kg/cm)	0.33	0.41	0.51	0.48	0.42	0.54
Compressive Strength (Kg/cm ²)	0.12	0.2	0.34	0.21	0.18	0.48

강도가 증가함을 나타냈다. 이는 회수된 폴리올에 포함되어 있는 여러 종류의 아민화합물들이 폴리우레탄폼의 발포시 가교제 및 겔촉매로 작용하여 가교밀도가 높은 폼을 형성하게 되고, 분자량이 낮은 glycol carbamate화합물은 폴리우레탄 폼의 hard segments를 형성하여 폼의 인장강도, 경도, 인열강도, 압축강도가 증가된 것으로 생각된다.

4. 결 론

폴리우레탄폼의 촉매글리콜분해 반응은 반응온도, 폴리우레탄폼/에틸렌글리콜의 비, 촉매의 종류에 많은 영향을 받았다. K, Na, Tl acetate 촉매가 높은 활성을 나타내었고, 이 촉매들을 사용하면 점도가 낮은 균일상의 액체 생성물을 얻을 수 있었다. 이 생성물에는 비교적 높은 함량의 아민화합물, carbamate 화합물 등의 부생성물들이 포함되어 있었다. Sr acetate와 Quinoline 촉매의 경우 반응은 다소 느리지만 부생성물의 함량이 상기의 촉매들 보다 낮고, 폴리올의 함량이 높았다. K acetate 촉매를 사용한 촉매 글리콜 분해반응 생성물을 버진 폴리올에 20w%까지 첨가하여 제조한 폼은 버진 폴리올만을 사용하여 제조한 폼보다 신장율을 제외한 인장강도, 경도, 인열강도, 압축강도가 증가함을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 연구비 지원에 의하여 연구되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. (財)日本産業技術振興協會編, “資源高度リサイクル利用技術”, 133, 資源高度リサイクル利用技術研究推進協議會, 東京 (1993).
2. 長谷川喜一, 松本明博, 大塚恵子, 福田明德, 科學と工業, 69,

- 398(1995).
3. R. C. Allen and O. H. Cloutier, *Elastomerics*, Oct., 30 (1991).
4. W. Rasshofer, U. Liman and J. Wagner, *Rubber world*, Sep., 20(1992).
5. M. Modesti, F. Simioni, R. Munari and N. Baldoiu., *J. Reactive and Functional Polymers*, 26, 157(1995).
6. M. Modesti, F. Simioni and S. A. Rienzi., *J. Elastomers and Plastics*, 24, 288(1992).
7. F. Simioni and S. Bisello., *J. Cellular Polymer*, 2, 285(1983).
8. M. Modesti, S. Bisello and M. Tavan., *J. Cellular Polymers*, 2, 281(1983).
9. Yu. L. Morozov, E. V. Khabarova, Yu. M. Alter, A. P. Tkachuk and S. Gorman., *Polyurethanes World Congress*, 10, 108(1993).
10. G. Bauer., *Polyurethanes World Congress*, 9, 24(1991).
11. Y. Imai, X. Shu-chang and K. Enomoto., *Polyurethanes World Congress*, 10, 108(1993).
12. M. Modesti and F. Simioni., *Polymer Engineering and Science*, 36, 2173(1996).
13. G. A. Cambell and W. C. Meluch., *Environmental Science and Technology*, 10, 182(1976).
14. N. Enayati, A. Riahi, H. Topac, H. Arastoopour, G. Ivanov and F. Shutov., *Polyurethanes World Congress*, 10, 103 (1993).