

## 폐우레탄고무 재활용에 관한 연구

김진국<sup>†</sup> · 박광옥\* · 하창식\*  
경상대학교 고분자공학과 생산기술연구소, \*부산대학교 고분자공학과  
(1997년 10월 28일 접수)

### Studies on Recycling of Waste Polyurethane

Jin Kook Kim<sup>†</sup>, Kwang Ok Park\* and Chang Sik Ha\*

Dept. of Polymer Sci. & Eng. Gyeongsang National University,  
Research Institute of Industrial Technology Chinju, 660-701, Korea

\*Dept. of Polymer Engineering, Pusan National University Pusan, 609-735, Korea

(Received October 28, 1997)

#### ABSTRACT

The production of polyurethane polymer has been increased because of their unique properties and variety process methods available. The generation of their wastes also increases with products. These byproducts of industrialization seriously threaten the environmental demanding. Therefore, development of the recycling technologies have been required.

The main purpose of this study is to develop the recycling technology of waste polyurethane from a footwear scrap. This technique is composed of the following procedure : crushing, devulcanizing, pelletizing, washing and drying.

The pellet was characterized with various methods. The recycled polyurethane(RPU) was blended with HIPS(high impact polystyrene) and investigated morphologically and rheologically. The experimental results showed that the addition of 20% HIPS to RPU was limited without mechanical performance of the superial properties of a virgin polyurethane. We believe that these technical information make possible to develop a rational engineering product.

#### I. 서 론

독일 Bayer사에서 개발된 폴리우레탄은 초기에 섬유 및 고무 산업에 이용 되었으나 많은 연구를 통하여 고무로서 뿐만 아니라 발포제, 코팅제, 접착제 등으로 활용되고 있다.<sup>1-8</sup> 폴리우레탄은 isocyanate와 polyol의 중합체로 인장강도와 탄성이 좋고, 내마모성, 내유

성, 내용제성이 탁월하여 이들의 비율조절로 여러가지 특성의 제품으로서 활용되고 있다. 따라서 1980년대에는 전세계적으로 약 300만톤이 소비되었으며<sup>9</sup> 그후에 점차적으로 소비량이 증가하여 현재 약 600만톤, 2000년대에는 700만톤 이상으로 증가 할것으로 예상 된다.

이와 같이 증가추세와 함께 폐기물의 발생량도 많이

증가하여 환경 문제로 대두되었다. 합성고분자는 천연 고분자와는 달리 미생물에 의하여 분해되지 않기 때문에 인간에게 뿐만 아니라 생태계에도 많은 영향을 미친다. 물론 분해성 고분자의 개발이 이에 대한 대책으로서 과학자들의 연구관심 분야이지만 아직은 실용화에 여러가지 어려운 점이 있어 근본적인 해결책이 되기에는 시간을 필요로 한다. 이제까지 개발된 폐기물의 처리방법은 매립에 의한 방법, 소각법, 재활용법이 있는데 매립법은 국토면적을 생각하여 볼때 제한성이 있고 또한 매립으로 인한 토질오염이라는 2차적인 환경오염을 가져온다. 소각법은 초기의 시설비가 부담이 되고 또한 대기오염이라는 제한이 뒤 따른다.<sup>10</sup> 따라서 재활용법이 중요시 되어 여기에 연구가 집중되고 있다.<sup>11-13</sup> 도시에서 발생하는 고형 폐기물 중 폐고무가 차지하는 비율은 무게를 기준으로 하면 비교적 적은 양이지만 다른 재료에 비하면 부피가 상대적으로 크고 금속이나 종이류에 비하여 재활용 되기 어렵다. 따라서 재활용에 관한 기술도 아직 초보적인 단계이지만 근래에 선진국들이 고분자 폐기물의 환경오염이 큰 요인으로 인식되면서 그 사용량을 법적으로 제한 할 시기에 이르렀다. 이러한 문제에 직면하면서 고분자 폐기물 재활용 기술개발에 박차를 가하게 되었다. 이제까지 개발된 재활용법에는 분말 가공법, 열이용법, 재생고분자의 제조 등이 보고되어 있다.<sup>14</sup> 열이용법이란 합은 열에너지를 자원으로서 이용한다든가 또는 열분해를 이용하여 발생하는 부수적인 원료를 얻는 방법이다. 이는 초기 시설비가 매우 비싼 점이 단점으로 지적되고 있다. 분말가공법은 폐기물을 수거한 다음 분쇄하여 가공공정을 거쳐서 충전제 또는 원료로 재활용하는 방법이다. 재생고분자 제조는 가공되어 있는 제품을 탈가고 공정을 거쳐 재생수지로서 이용하는 방법이다.<sup>15</sup> 이 밖에도 고형폐기물의 부피를 줄여 압축 고형화하는 기술등 보다 다양한 재활용 기술 개발이 활발하게 진행중이다. 이와 같은 다양한 노력에도 불구하고 재활용에는 경제성과 기술성에서 많은 문제점을 가지고 있어 재활용 기술 개발에 어려움이 있는 실정

이다.

본 연구에서는 폐우레탄을 재활용하기 위하여 신발 제조에 사용되는 우레탄 고무로부터 재생우레탄 수지를 제조하여 특성을 규명하였으며, 이에 공업적인 활용을 위하여 블렌드 기술 개발에 중점을 두어 연구하였다. 블렌드로서 고충격 폴리스티렌을 혼합하여 물성을 조사하였으며 이를 형태학적으로 해석 하였다. 또한 실용화를 위하여 가공기술의 기초가 되는 유변학적 성질을 조사 연구 하였다.

## II. 실험

### 1. 실험방법

신발용 우레탄고무 스크랩을 수거하여 분리하고 분쇄, 탈가고, 압출 공정을 거쳐 펠렛화하여 건조시키는 연속식 공정이다.

본 실험에서는 첫단계로서 재생우레탄의 특성을 규명하기 위하여 스크랩의 분쇄물과 탈가고 공정을 거친 시료와 펠렛화된 재생우레탄 수지의 세가지 시료를 비교 연구 하였다. 펠렛화된 재생우레탄 수지의 공업적인 이용을 위해서 사출성형하여 시험편을 제조하였으며, 사출 조건은 사출충전압력을  $140\text{kg/cm}^2$ 로 유지시키며 사출보압은 사출압력의 40%로 유지시키며 사출시간은 22초로 하였다. 사출기의 온도는 노즐온도를  $180^\circ\text{C}$ 로 하여 투입구 방향으로  $165^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$ 로 유지하여 성형 하였다. 또한 고충격 폴리스티렌과의 블렌드계의 물성을 조사하기 위하여 함유량을 중량비를 10, 20, 30%로 변화시키면서 압출하여 압출물을 금형에서 시험편을 제조하여 특성을 규명 하였다.

### 2. 시험방법

재생우레탄의 특성을 규명하기 위하여 비중계로 비중을 측정하였고 가교도를 알기 위하여 팽윤시험법으로 가교도를 측정 하였다. 이때 용매는 *n*-헥산을 사용하였다. 열적 성질과 성분 분석은 TGA(TA-50L,

SHIMADZU)를 사용 860℃까지 분당 40℃의 승온 속도로 측정 하였으며 FT-IR(Polaris-tm, Mattson)을 사용하여 성분 분석을 하였다. 주사전자현미경을 사용하여 시료의 파단면을 관찰 하였다.

재생우레탄수지로 제조된 성형품의 기계적 물성은 사출성형하여 시험편을 제조한 다음 만능시험기(UTM, Houns Field M-Series)를 사용하여 인장강도, 모듈러스 및 파단 신장율을 측정 비교 하였다.

고충격 폴리스티렌과의 블렌드계에서의 물성은 기계적 물성(인장강도, 모듈러스, 파단신장율)을 앞의 방법과 동일하게 측정 하였으며 유변학적 조사로 점도와 탄성을 관계를 레오미터(RDAII, Rheometric Dynamic Analyzer II)를 사용하여 측정 하였다.

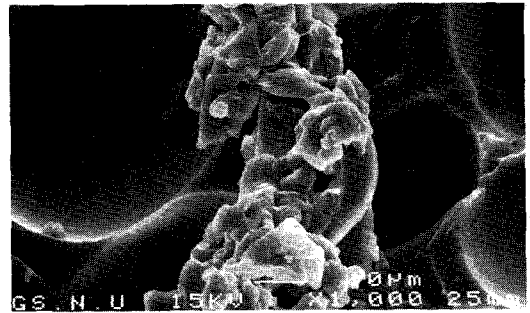
### III. 실험결과 및 고찰

#### 1. 재생우레탄 수지의 특성 규명

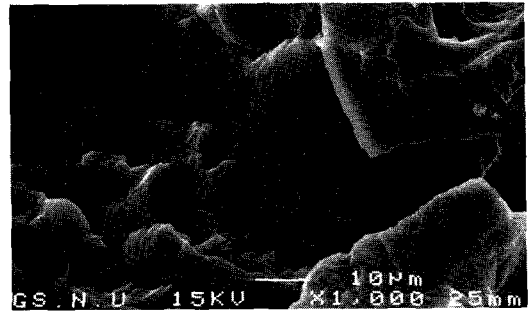
재생우레탄 수지의 특성을 비교 검토하기 위하여 첫째 시료는 신발제조용 안창 우레탄 고무의 스크랩을 분쇄하여 얻어진 발포분쇄물이며 둘째 시료는 탈가교 공정 및 가소제 첨가하여 1차 가공단계를 거친 압출물이고 셋째 시료는 압출 건조하여 펠렛화된 재생우레탄 수지로서 비중을 비교하여 보면 순서대로 0.145, 1.035와 1.265로 나타나 공정단계를 거칠수록 비중이 증가하였음을 나타내었다. 이는 분쇄물인 첫째 시료는 발포체인것에 비하여 압출물들은 압출공정 단계를 거치므로써 기포가 빠져나간 것으로 판단된다.

이러한 결과를 확인하기 위하여 주사전자현미경을 사용하여 각 시료의 파단면 표면 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 첫째 시료에서는 기포가 발견되었으나 둘째와 셋째 시료에서는 발견할 수 없었다.

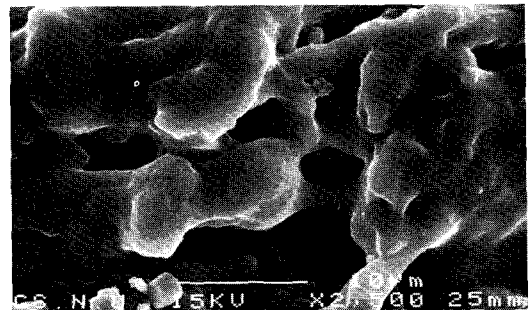
열적 분석은 TGA를 사용하여 각 시료의 상대적인 성분비를 Table 1에 정리 하였다. 성분분석 결과 첫째 시료에서는 고분자 재료의 함량비가 둘째, 셋째 시료에서 보다 높은 것으로 나타났는데 이는 압출물에서는 탈가교 공정을 거치므로써 가소제의 비가 늘어난



(a) Scrap



(b) Extrudate



(c) Pellet

Fig. 1. Micrographs of materials used in this study recycled polyurethane.

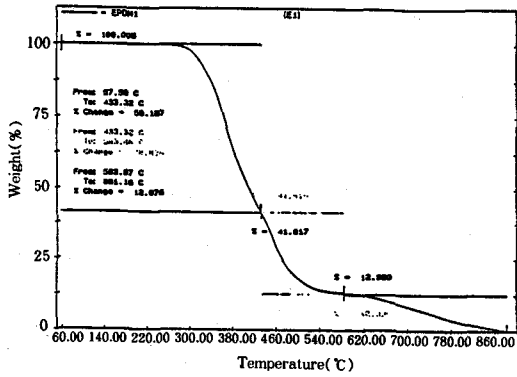
Table 1. Data from Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

Samples	Scrap	Extrudate	RPU pellet
Compositions	(#1)	(#2)	(#3)
Polymers(%)	84.4	51.1	58.4
Additives(%)	3.1	41.7	29.5
Fillers(%)	12.9	7.2	12.1
Total(%)	100.0	100.0	100.0

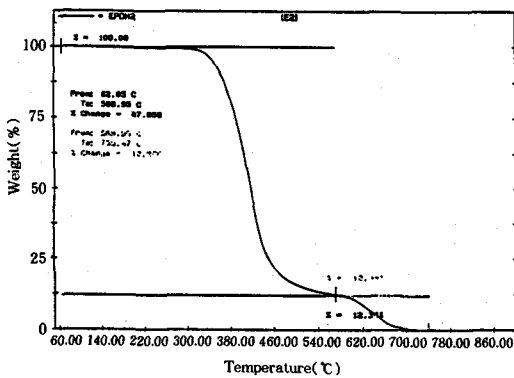
것으로 나타났고 셋째 시료에서는 충전제를 첨가하여 충전제의 비가 증가하였음을 알 수 있었다. 또한 셋째

시료인 최종압출물의 초기분해온도는 290℃와 350℃ 사이에서 나타났다(Fig. 2).

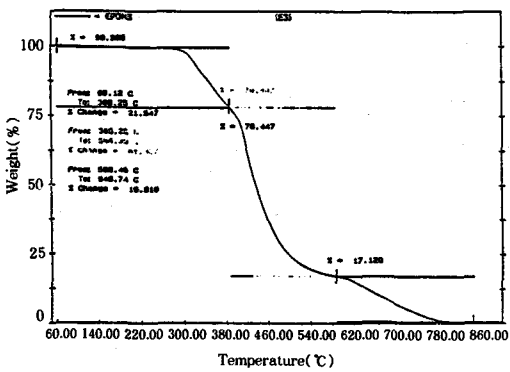
미세구조상태를 조사하기 위하여 FT-IR로 측정 분석한 결과 3330cm<sup>-1</sup> 부근에서 N-H stretching과 2950cm<sup>-1</sup>에서의 C-H stretching을 모든 시료에서 관찰 되었다. 둘째 시료에서 1800cm<sup>-1</sup> 이하에서는 시료에 따라 조금 다른 피이크를 가지는 결과가 나타났



(a) Scrap

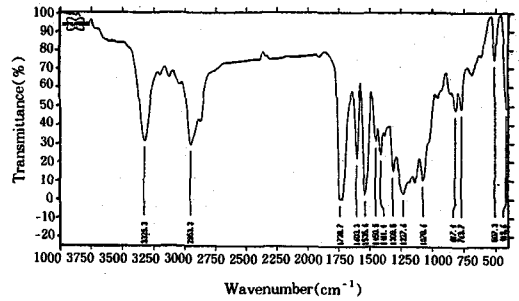


(b) Extrudate

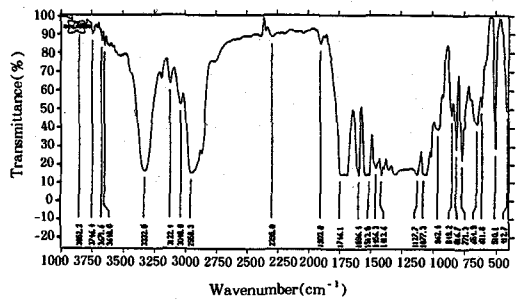


(c) Pellet

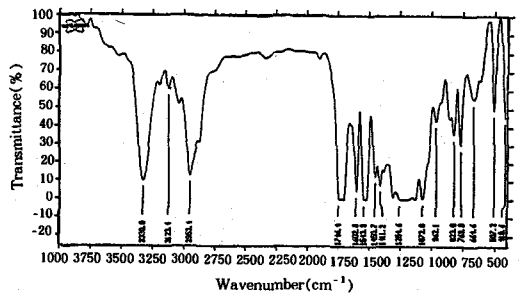
Fig. 2. TGA graphs of materials used in this study recycled polyurethane.



(a) Scrap



(b) Extrudate



(c) Pellet

Fig. 3. FT-IR graphs of materials used in this study recycled polyurethane.

Table 2. Sol Fraction of Materials

Samples	Scrap (#1)	Extrudate (#2)	RPU pellet (#3)
Dry wt.(g)	0.2576	0.2407	0.2654
Swollen wt.(g)	0.3664	0.2406	0.2675
Deswollen wt.(g)	0.2542	0.2386	0.2368
Solvent wt.(g)	0.1122	0.002	0.0037
Sol fraction(%)	59	50	53

Table 3. Properties of Recycled Polyurethane(RPU)

Properties	Test methods	Value
Hardness(Shore A)	ASTM D 2240	83
Density(g/cm <sup>3</sup> )	ASTM D 792	1.21
Tensile strength(kg/cm <sup>2</sup> )	ASTM D 412	60
Elongation(%)	ASTM D 412	250

는데 특히 1250cm<sup>-1</sup> 부근의 피이크가 없어진 것을 알 수 있어 탈가교 반응을 거친후 가소제 첨가에 따른 C-O 그룹의 변화에 기인한 것으로 추정된다(Fig. 3).

팽윤시험법으로 가교도를 측정한 결과를 Table 2에 정리 하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 탈가교 공정을 거친 둘째 시료에서 가교도가 감소 하였음을 알 수 있었고, 셋째 시료에서는 가교도가 오히려 증가 한 것으로 나타나 압출기를 통과 하면서 다시 가교반응이 일어나는 것으로 추정된다.

펠렛화된 재생우레탄의 활용을 위해서 성형하여 시편을 제조, 기계적 물성을 조사하여 Table 3에 정리 하였다. Virgin 우레탄수지 보다는 다소 기계적 물성면에 떨어지는 값으로 나타났다.

## 2. HIPS/RPU 블렌드계의 특성

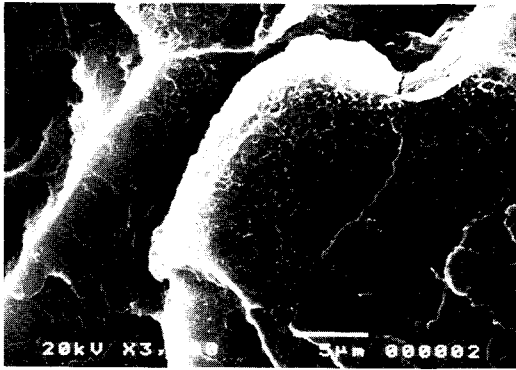
Table 3에서 나타난 바와 같이 재활용 공정을 거쳐 제조된 재생우레탄 수지가 virgin 우레탄수지에 비하여 기계적 물성이 다소 떨어진 결과를 나타나 본 실험에서는 충격강도가 우수한 고충격 폴리스티렌과의 블렌드를 제조하여 이를 보완하고자 하였다. 실험 결과를 Table 4에 정리 하였다. HIPS의 함량이 증가함에 따라 모듈러스는 증가 하였으나 인장강도 및 파단 신

Table 4. Mechanical Properties of HIPS/RPU Blends

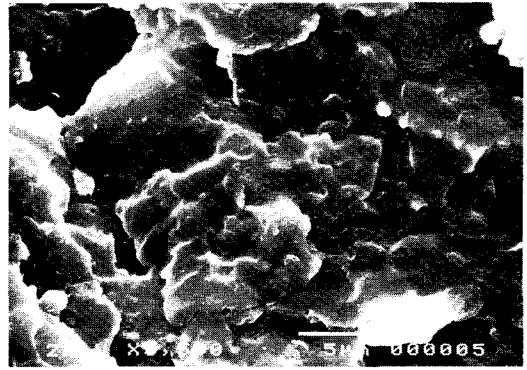
Properties Samples	Modulus(kg/cm <sup>2</sup> ) at 5% elongation	Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
PR	14,812	256	424
PR10	19,380	222	402
PR20	18,687	170	401
PR30	41,937	126	232
HIPS	102,30	243	38

장은 감소 추세를 보인다. 모듈러스의 경우 30%의 HIPS가 혼합된 블렌드계에서는 약 3배의 높은 값을 나타내었다. 이는 HIPS의 충격강도가 좋고 brittle한 특성 때문에 당연히 추정되는 결과이며, 인장강도 및 신장율의 감소는 HIPS/RPU 블렌드계에서의 비상용성에 기인하는 것이다. 특히 HIPS가 20%까지 혼합된 경우 인장강도와 신장율이 약간 감소 하였으나 30% 혼합된 계에서는 급격히 감소한 것으로 보아 HIPS/RPU, 70/30인 계에서는 두 물질간의 상용성이 급격히 떨어져 경계면에서의 접착력이 감소하는 것으로 추정된다. 이를 확인하기 위하여 블렌드계의 주사전자현미경 사진을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 30% 혼합된 계에서 HIPS domain이 RPU 매트릭스상에서 뚜렷한 상분리 구조를 볼 수 있었다.

고분자의 유연학적 성질은 점탄성의 성격을 가지고 있으며 가공성과 매우 밀접하게 연관 되어 있다. 그러므로 본 연구에서도 HIPS/RPU 블렌드계에서의 유연학적 성질을 HIPS 함량에 따른 탄성율과 점도 변화를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다. 재생우레탄 수지의 경우 HIPS보다 낮은 값의 저장탄성률(storage modulus)을 가지며, HIPS 함량이 증가함에 따라 저장탄성률의 값이 증가함을 알 수 있다. 이는 인장 실험시 인장 모듈러스의 변화 추이와 비슷함을 나타내고 있다. 블렌드의 경우 homopolymer보다 낮은 값의 저장탄성률을 나타내는데 이는 RPU과 HIPS와의 비상용성에 기인하는 것이다. 용융점도도 저장탄성률의 변화 추이와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 따라



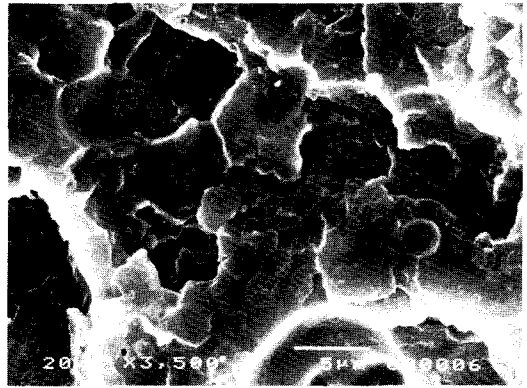
(a) HIPS



(d) 80/20



(b) RPU100



(e) 70/30



(c) 90/10

Fig. 4. Micrographs of RPU/HIPS blends.

서 HIPS가 혼합됨에 따라 저장탄성률이 증가함을 나타내 RPU의 기계적인 물성의 보완효과를 보이고 homopolymer보다 점도가 낮은 것으로 나타나 가공성 향상에 도움이 될 것으로 판단된다. 그러나 30%

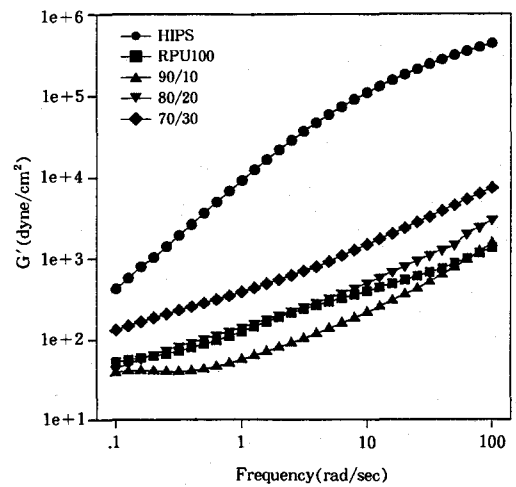


Fig. 5. The effect of HIPS contents on the modulus of RPU/HIPS blends.

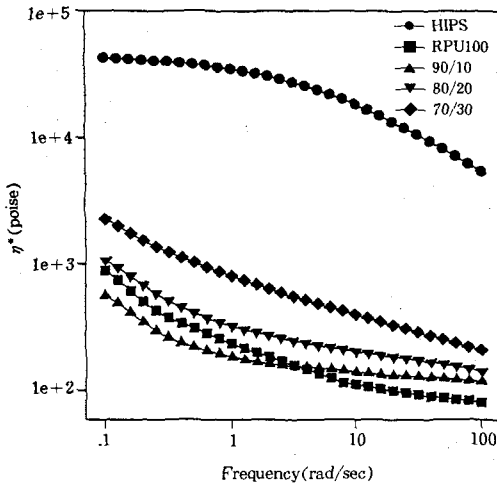


Fig. 6. The effect of HIPS contents on the viscosity of RPU/HIPS blends.

HIPS이상의 블렌드계에서는 RPU와의 상용성 저하로 인하여 기계적 물성을 보완하지 못하고 오히려 감소하므로 30% HIPS이하의 범위에서 적정 혼합비를 여러가지 요인을 고려하여 결정하여야 한다.

#### IV. 결 론

폴리우레탄 고무는 신발에서 자동차부품, 건축재료에 이르기 까지 매우 다양하게 사용되는 우수한 성질의 고분자 재료이지만 가격이 비싸다는 단점을 가지고 있다. 본 연구에서는 이러한 점을 재생우레탄 수지의 제조와 수지의 특성을 규명하여 이해함으로써 공업적인 활용의 기초적인 연구에서 출발하였으며 블렌드로서 재활용 제품으로서 활용 가능성을 제시 하고자 하였다. 재생우레탄 수지는 우레탄고무보다 모든 물성면에서는 다소 떨어지지만 이러한 단점을 블렌딩 기술개발로서 보완한 결과 RPU/HIPS 80/20 블렌드계에서는 비교적 우수한 우레탄 고무의 특성을 유지하는 것으로 나타났다. 따라서 블렌드계에 관한 연구는 재활용을 위한 기초적인 연구로서 앞으로 상용성 향상 및 여러 탄성체와의 혼합공정을 통하여 물성을 보완하고 가공성 향상

에 많은 연구와 노력이 필요하다고 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구를 위해 도움을 주신 경상대학교 생산기술 연구소와 부산대학교 환경기술 산업개발연구센터에 깊은 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. O. Bayer, *Rubber Chem. Tech.*, 26, 493 (1953).
2. D. A. Meyer, in "Rubber Technology" 2nd ed. ed. by M. Morton, Van Nostrand Reinhold Co., NY, 1973.
3. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Hauser Pub. Carl Hauser Verlag, Munich, 1985.
4. P. Wright and A. P. C. Cumming, "Solid Polyurethane Elastomers", Maclaren Sons, London, 1969.
5. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomer", 2nd ed., Elsevier Applied Sci., London, 1992.
6. C. S. Schollenberger, H. Scott and G. R. Moore, *Rubber World*, 137, 549 (1958).
7. M. M. Swaab, *Rubber Age*, 92(4), 567 (1963).
8. J. F. Beecher, L. Marker, R. D. Bradford and S. L. Aggarwal, *J. Applied Sci.*, C26, 117 (1969).
9. G. Oertel and W. Reichmann, "Proceedings of Polyurethane World Congress", 2, 1991.
10. 김진국, 고무학계세미나, 191 (1995).
11. 김진국, 고무학회지, 31, 95 (1996).
12. 김진국, 고무학회지, 28, 225 (1993).
13. 허영삼, 하창식, 조원제, 폴리머, 10, 273 (1986).
14. 김진국, 자원리싸이클링, 4, 70 (1995).
15. 박광옥, 하창식, 김진국, 한호 기술세미나, 1997.