

촉매를 이용한 폐고분자 물질의 자원화 II. 연질 폴리우레탄 폼의 글리콜분해반응 메카니즘

박종래[†] · 김성익 · 김영철* · 박남국* · 서곤*

전남대학교 공과대학 물질화학공학과, *촉매연구소
(1998년 10월 20일 접수, 1999년 1월 30일 채택)

Catalytic Recycling of Waste Polymer II. A Study of the Mechanism on the Catalytic Glycolysis of Flexible Polyurethane Foam

Chong-Rae Park[†], Sung-Ick Kim, Young-Chul Kim*, Nam-Cook Park*, and Gon Seo*

Department of Material Chemical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

*The Research Institute for Catalysis, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received October 20, 1998; accepted January 30, 1999)

요약: 폴리우레탄 폼은 반복된 우레탄과 우레아 그룹을 가지고 있는 고분자 물질이다. 연질 폴리우레탄 폼을 이루고 있는 이 두 그룹들은 반응온도 200 °C, 글리콜, 초산 칼륨 촉매 존재 하에서 가열시키면 에스테르교환반응에 의해 분해되어 액상의 생성물을 형성한다. GPC, IR 분석을 이용한 생성물의 분자량과 성분 함량분포 측정을 통하여 촉매글리콜분해 반응기구를 조사하였다. 폴리우레탄 폼의 에스테르교환 반응에서는 우레탄 그룹이 우레아 그룹의 분해 반응속도보다 빨랐다. 이온화 경향이 큰 potassium acetate 촉매를 사용함으로써 alkoxide의 친핵성이 증진되어 에스테르교환 반응속도를 촉진시킬 수 있다. 또한, potassium acetate와 strontium acetate 촉매를 사용한 촉매글리콜분해반응은 서로 같은 반응경로로 반응이 진행되지만 반응속도의 차이로 생성물을 구성하는 성분의 함량이 다를 수 있었다.

Abstract: Polyurethane foams are polymeric material with repeating groups of urethane and urea. When these are heated with ethylene glycol and K acetate catalyst at 200 °C, the transesterification of them leads to soluble products. The mechanisms of the reaction were investigated from the molecular weight and the component distributions of the products by GPC and IR analysis. The degradation of the urethane groups was faster than that of urea groups in transesterification reaction. K acetate catalyst accelerated the rate of the transesterification because it had a high ionization tendency. Each reaction, using K or Sr acetate as a catalyst, progressed in the same reaction path but yielded different compositions in products because of the difference of the reaction rate.

Key words: Glycolysis, Polyurethane, Recycling

1. 서론

열경화성 수지의 하나인 폴리우레탄 폼은 이소시아네이트(-NCO)와 활성수소를 갖는 히드록시(-OH) 화합물이 반응하여 수지화반응과 발포반응이 동시에 진행되어 반복되는 우레탄(-HNCOO-) 결합이 있는 고분자 물질이다. 폴리우레탄 폼은 그 자체의 성능이나 기능 때문에 발포제(연질, 경질), 탄성중합체, 도료, 접착제, 합성피혁, 섬유 등 여러 용도로 이용되고 있다. 탄성이 우수하고 흡음성이 뛰어나 자동차 시트(seat) 재료로 사용되는 폴리우레탄 폼이 가장 많아서, 전체 폴리우레탄 제품의 약 70%를 차지하고 있다.

폴리우레탄 폼은 제조공정의 스크랩(scrap)이나 불량품 및 사용한 폐기물을 매립과 소각으로 처리하는데 한계가 있어 재활용 방안이 관심이 많다. 그러나 아직까지 실용화 단계의 재활용기술이 개발되지 못한 실정이다. 이 대신 폐 폴리우레탄 폼의 부가가치를 높여 재사용하는 방안이 모색되고 있다[1-3]. 예를 들어 잘게 분쇄

하여 충전재로 이용하는 물질재활용(Material recycling), 열분해에 의한 연료재활용(Fuel recycling), 연소시켜 에너지를 회수하는 에너지재활용(Energy recycling) 등이 제시되어 있으나, 유독 물질발생 등 2차 환경오염 문제점이 많아 재활용에 한계가 있다[4-13].

이와 달리 Kim[14] 등은 촉매 글리콜분해에 의해 폴리우레탄 폼에서 폴리올을 회수하는 화학적 재활용(chemical recycling)방법을 제시하였다. 촉매 글리콜분해반응에서 회수된 폴리올을 버진 폴리올에 첨가하여 제조한 폴리우레탄 폼의 물성을 검토하여 재활용 가능성에 대해서 보고한 바 있다. Potassium, sodium, thallium acetate 촉매의 활성이 우수하였으며, 20 wt %의 회수폴리올을 첨가하여 제조한 폴리우레탄 폼의 물성이 순 폴리올만을 사용하여 제조한 폼에 비해 인장강도, 경도, 인열강도, 압축강도 등이 좋았다. 이 연구는 연질 폐 폴리우레탄 폼의 자원화를 위해 촉매글리콜분해반응의 반응경로를 조사한 것이고, 활성이 크게 다른 potassium과 strontium acetate 촉매에서 글리콜분해반응의 생성물을 조사하여, 폴리우레탄 폼을 구성하는 우레탄과 우레아 그룹의 촉매글리콜분해반응 경로를 고찰하였다.

[†] 주 저자(e-mail: crpark@kmail.com)

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	
Crosslinking agent	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

2. 실험

이 실험에서는 Table 1의 성분비에 맞는 연질 폴리우레탄 폼을 제조한 후, 3~5 mm 크기로 부수어 실험 재료로 사용하였다. 촉매 글리콜 분해반응은 Kim의 실험[14]과 같이 환류냉각기, 기계식 교반기가 장착된 4구 Batch형 반응기로 조사하였다. 자동 온도제어가 가능한 가열맨틀 안에 반응기를 넣어 실험하였다. 폴리우레탄 폼의 글리콜분해를 위해 ethylene glycol (EG)을 가하였고, 촉매로서 potassium과 strontium acetate를 사용하였다.

정해진 시간 간격으로 반응용액을 채취하여 FT-IR (FT-IR-8201PC, Shimadzu, Japan)로 연질우레탄 폼의 분해와 생성물의 성분 및 조성을 조사하였다. 또한, 투과한계가 500 Å, 100 Å, 50 Å 인 3개의 μ-syrage column (7.3×300 mm)이 설치된 gel permeation chromatography (GPC, refractive index detector Waters, RI 410, USA)로 분해반응 생성물의 분자량과 성분분포를 조사하였다.

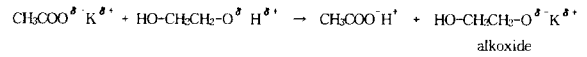
3. 결과 및 고찰

3.1. 에스테르교환 반응기구

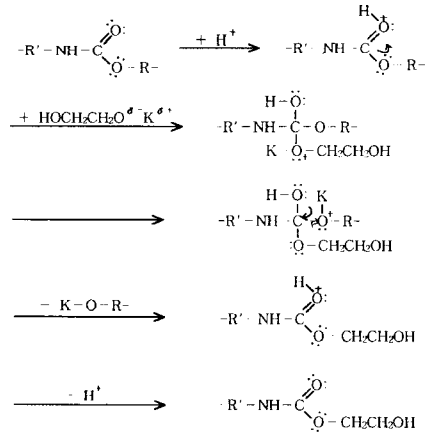
연질 폴리우레탄 폼을 이루고 있는 우레탄과 우레아 그룹들은 글리콜 존재하에서 가열하면 액상의 생성물로 분해된다. 분해반응의 속도는 급속 아세테이트를 촉매로 사용하면 더욱 빨라진다.

촉매글리콜 분해반응에서 폴리우레탄 폼의 분해과정은 에스테르 교환반응이다. 에스테르 교환반응은 Solomons과 McMurry[15,16] 등이 제시한 에스테르 교환반응을 기초로 하여 글리콜분해되는 친핵성 치환반응의 경로를 Scheme 1에 보였다. Potassium acetate 촉매는 step 1의 alkoxide 생성반응에서와 같이 글리콜과 반응하여 acetic acid와 potassium alkoxide가 생성된다. 이 과정에서 생성된 acetic acid는 해리되어 이온상태로 존재함으로써 H⁺이온이 에스테르 교환반응을 개시하고 촉진시키는 산촉매 역할을 한다. 그리고, potassium alkoxide는 친핵체로서 전자의 이동에 의해 정전기적으로 (+)성질을 갖게되어 우레탄 그룹의 카르보닐 탄소원자를 공격한다. 이로 인해 우레탄 그룹의 -C-O- 결합이 끊어지고 -OR-과 친핵체로 작용한 potassium alkoxide는 -OCH₂CH₂OH와 치환되어 carbamates를 생성하고, -OR-은 KOR-의 형태로 카르보닐 탄소에서 떨어져 나와 H⁺이온과 반응하여 폴리올을 생성하는 친핵성 치환반응 기구이다. K⁺는 step 2의 에스테르 교환반응을 통해 step 3과 같이 CH₃COO⁻과 결합하여 다시 potassium acetate로 환원되

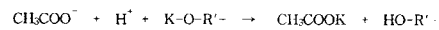
step 1. alkoxide 생성반응



step 2. transesterfication



step 3.



Scheme 1. Mechanism of transesterfication (nucleophilic substitution reaction).

며, 이온화 경향이 큰 potassium에 의해 alkoxide의 친핵성을 더 커져서 에스테르교환 반응속도가 빨라진다.

3.2. 촉매글리콜분해 반응경로

Potassium acetate 촉매를 사용한 글리콜분해반응의 반응경로를 조사하였다. 이 연구에서는 폴리우레탄 폼을 완전히 분해시키기 위해 폴리우레탄폼 100 part에 EG는 200 part로 과량 사용하였다. 촉매로는 potassium acetate (CH₃COOK)를 0.4 part 반응물에 첨가하여 200 ℃에서 반응을 진행시켰다. 반응시간 경과에 따른 반응 생성물의 각 성분들의 함량 변화는 GPC 피크 높이의 백분율로 나타냈다.

반응이 진행되면서 폴리우레탄 폼은 EG에 녹아서 균일한 액상이 되며, 반응이 진행될수록 짙은 갈색을 띤다. 반응생성물을 냉각시키면 두 개의 액상으로 분리되는데, Figure 1~4에서 보여주는 바와 같이 생성물의 위층 (upper phase)은 주로 글리콜분해된 재생 폴리올이고, 아래층 (lower phase)에는 EG가 남아 있다. 우레아, carbamates, 아민화합물 등은 두 층에 조금씩 녹아 있다. 이렇게 재생 폴리올속에 존재하는 부생성물들 중 아민화합물은 재생폴리올을 사용하여 새로운 폴리우레탄 폼의 제조시 폼의 물성 변화에 많은 영향을 준다[6].

Figure 1은 우레탄 그룹의 글리콜분해 반응은 빨라서 반응 후 30분이 지나면 우레탄 그룹이 거의 분해됨을 보여준다. Scheme 2의 친핵성 치환반응인 에스테르교환 반응을 통해서 dicarbamate 화합물과 재생폴리올이 생성됨을 보여주었다.

Figures 2~4는 촉매글리콜분해 생성물 중 우레아 화합물 (di, tri, tetraurea compounds)과 아민, carbamates (CPC, CPA)의 변화를 나타냈는데, 반응시간이 경과함에 따라 우레아 화합물의 함량을 서서히 줄어 들고 carbamates와 아민의 함량이 많아진다. 이것은 폴리우레탄 폼의 가교를 이루는 우레아 그룹의 글리콜분해 반응속도가 느리기 때문에 반응초기에 우레아 그룹이 불완전하게 분해

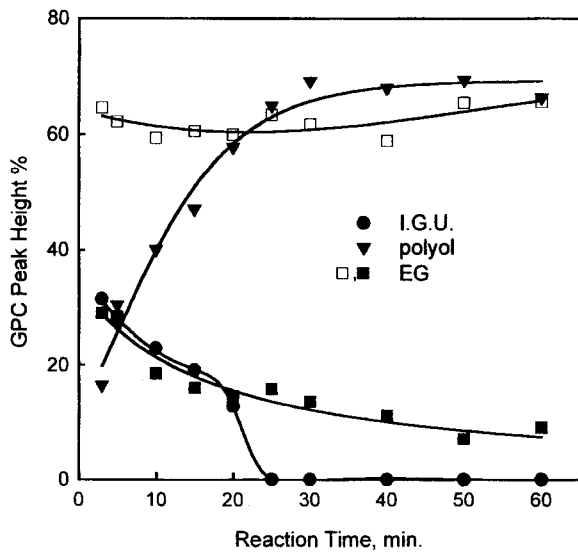
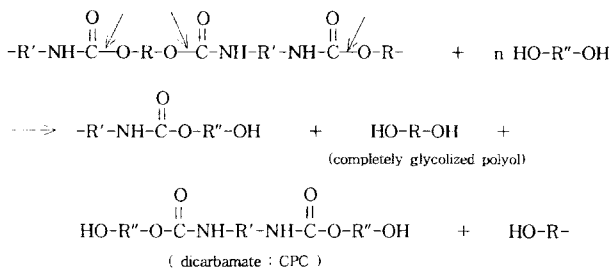


Figure 1. Composition change of incompletely glycolized urethane group (I.G.U.), polyol and EG in glycolysis of polyurethane foams with EG at 200 °C. Reactant: Foam 100 part, EG 200 part, Catalysts potassium acetate 0.4 part. Hollow symbols for lower phase & filled symbols for upper phase.



Scheme 2. Glycolysis of urethane group.

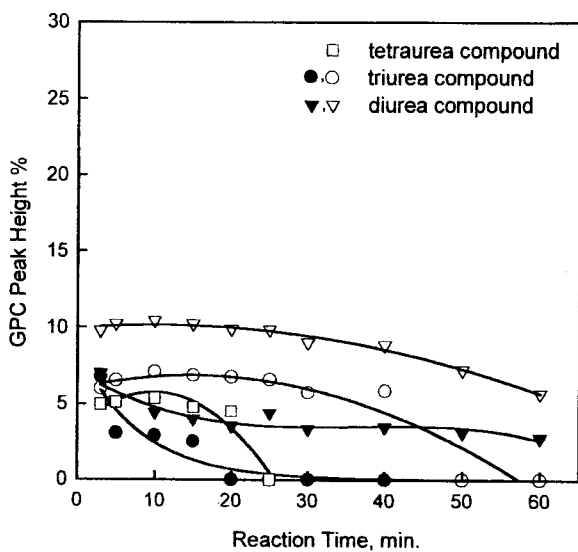


Figure 2. Formation of urea oligomers (same condition as in Figure 1). Hollow symbols for heavy phase & filled symbols for light phase.

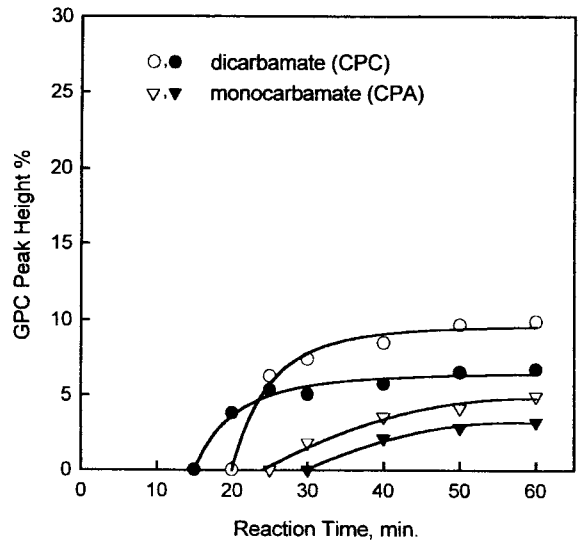


Figure 3. Formation of dicarbamate and monocarbamate (same condition as in Figure 1). Hollow symbols for heavy phase & filled symbols for light phase.

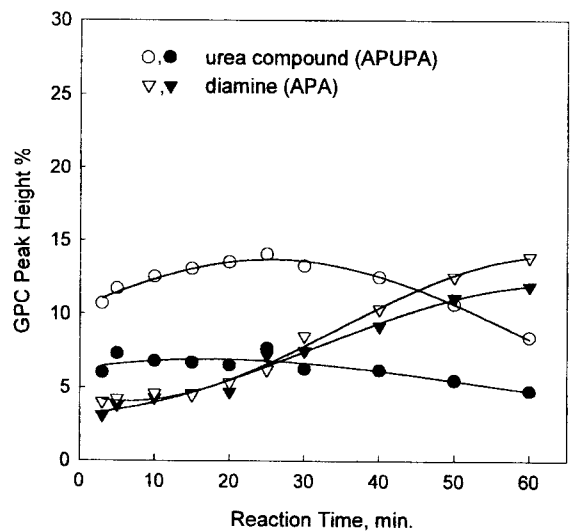
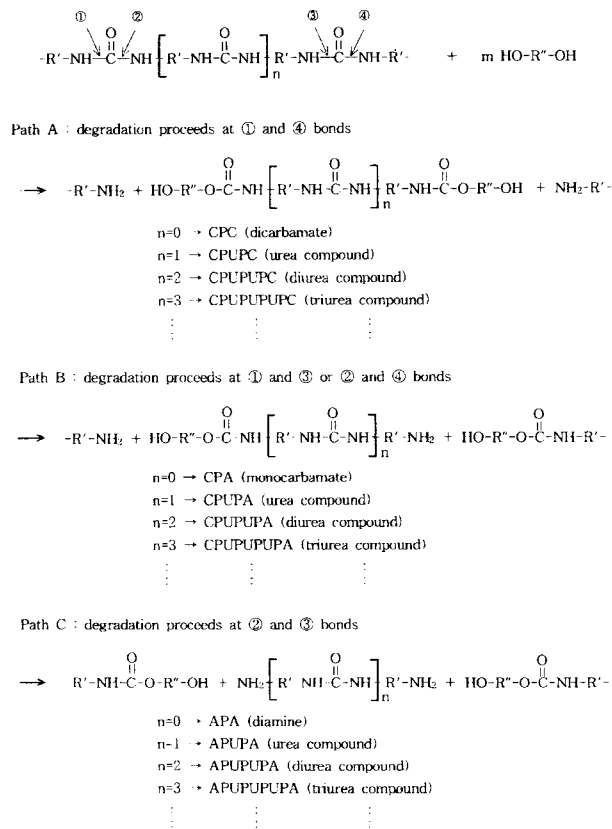


Figure 4. Formation of urea and diamine (same condition as in Figure 1). Hollow symbols for heavy phase & filled symbols for light phase.

되어 분자량이 큰 우레아 화합물 (우레아 올리고머와 우레아)이 생성된다. 이들은 글리콜분해를 거쳐 dicarbamate와 monocarbamate, 아민 등 저분자량 화합물로 분해된다. 이러한 결과들을 종합해보면 Scheme 3과 같은 우레아 그룹의 글리콜분해 과정을 유추해볼 수 있으며, 특히 생성된 우레아 올리고머들과 우레아 화합물의 분자량 분포 (Table 4)를 고려할 때 반응 초기에는 ①과 ③ 또는 ②와 ④의 결합이 분해되는 반응 B가, triurea와 diurea의 분해 과정에서는 ②와 ③의 결합이 분해되는 C의 반응이 우세한 것을 GPC 분자량 분포 조사결과로 알 수 있었다.

IR 스펙트럼 (Figures 5, 6)에서 폴리우레탄 폼의 글리콜분해 반응은 우레탄 카르보닐(-CO-)의 1730 cm⁻¹ 흡수밴드는 빠르게 줄어드나, 우레아 카르보닐의 흡수밴드 (1635 cm⁻¹)는 서서히 줄어든



Scheme 3. Glycolysis of urea group.

Table 2. Symbols

Symbol	Structure
P, R'	isocyanate group
A	-NH ₂
C	-NH-C(=O)-O-CH ₂ CH ₂ -OH
U	-NH-C(=O)-NH-
R	polyol group
R''	-CH ₂ CH ₂ -

다. 2차 아미노 그룹의 -NH- 흡수밴드 (1540 cm⁻¹)는 줄어들며 -NH₂ 그룹에 기인한 흡수밴드 (1520 cm⁻¹)는 커진다. 이로부터 우레탄 그룹의 글리콜분해가 우레아 분해보다 빠르며, 두그룹의 분해반응이 진행됨에 따라 -NH-가 보다 안정한 -NH₂의 아민화합물로 전환되어 전아민의 함량이 증가함을 볼 수 있다[1,4,5].

3.3. 촉매의 종류에 따른 반응경로

촉매 종류에 따른 반응경로차이를 조사하기 위해 활성이 좋은 potassium acetate와 활성이 낮은 strontium acetate 촉매에서 반응을 검토하였다. Figures 7~9는 potassium와 strontium acetate 촉

Table 3. Expected Products by Catalytic Glycolysis of Flexible Polyurethane Foam

Product		Symbol	M _w
urea oligomer	tetraurea compound	CPUPUPUPUPC	1270
		CPUPUPUPUPA	1182
		APUPUPUPUPA	1094
	triurea compound	CPUPUPUPC	1046
		CPUPUPUPA	958
		APUPUPUPA	870
	diurea compound	CPUPUPC	822
		CPUPUPA	734
		APUPUPA	646
urea compound		CPUPC	598
		CPUPA	510
		APUPA	422
dicarbamate		CPC	374
monocarbamate		CPA	286
diamine		APA	198

Table 4. Molecular Weight Distribution of Urea Compounds Produced in the Catalytic Glycolysis Polyurethane Foam at 200 °C. Reactant Composition: 200 Part EG and 0.4 Part K Acetate Catalyst Per 100 Part Polyurethane Foams

Type of urea compound	Symbol	M _w
tetraurea compound	CPUPUPUPUPA	1182
triurea compound	CPUPUPUPA	958
diurea compound	APUPUPA	646
urea compound	APUPA	422

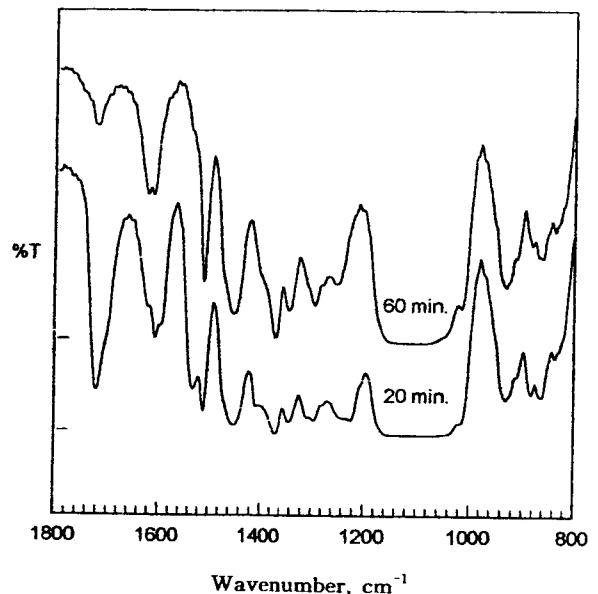


Figure 5. Infrared spectra of the light phase product from glycolysis (same condition as in Figure 1).

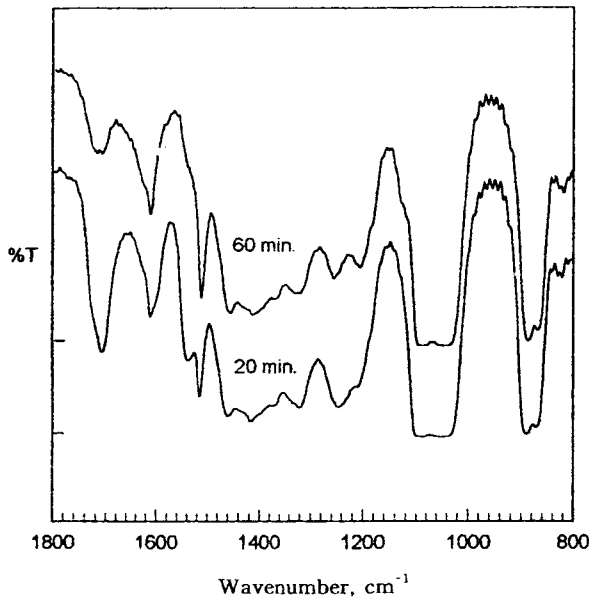


Figure 6. Infrared spectra of the heavy phase product from glycolysis (same condition as in Figure 1).

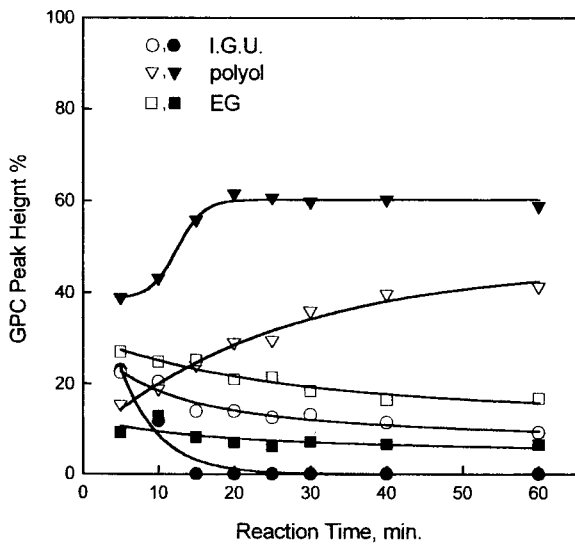


Figure 7. Formation of incompletely glycolyzed urethane group (I.G.U.), polyol and EG upon reacting 100 parts polyurethane foams with 100 parts EG and 0.4 catalyst at 200 °C. Hollow symbols for strontium acetate & filled symbols for potassium acetate.

매를 사용한 두 반응의 경우 촉매 글리콜 분해반응에서 반응 시간에 따른 생성물 분포를 비교한 것이다.

Strontium acetate 촉매를 사용한 Figure 7의 결과에서는 1시간 경과 후에도 글리콜분해되지 않은 폴리올이 상당량 남아 있어, potassium acetate 촉매를 사용한 촉매글리콜분해 반응에 비해 반응속도가 훨씬 느렸다. Potassium acetate 촉매를 사용하면 20분 정도 지나면 폴리올 함량이 최대 값에 이르러서, 우레탄 그룹의 글리콜분해가 거의 완료되었음을 보여준다. 그러나 strontium acetate 촉매에서는 우레탄 그룹의 분해반응이 느리게 진행되어 1시간 이

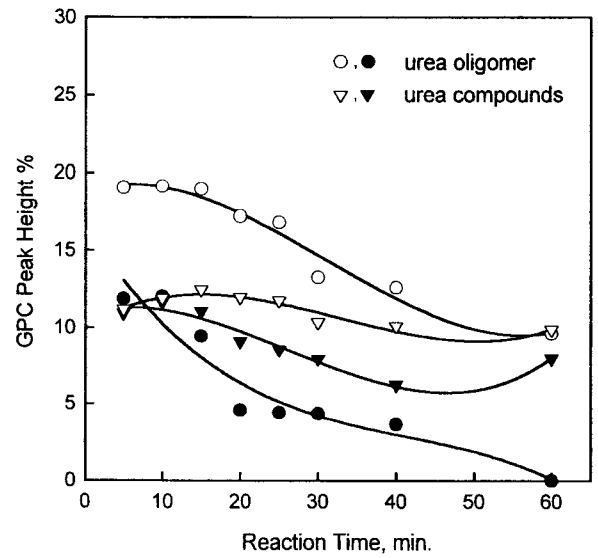


Figure 8. Formation of urea oligomer and urea compounds (same condition as in Figure 7). Hollow symbols for strontium acetate & filled symbols for potassium acetate.

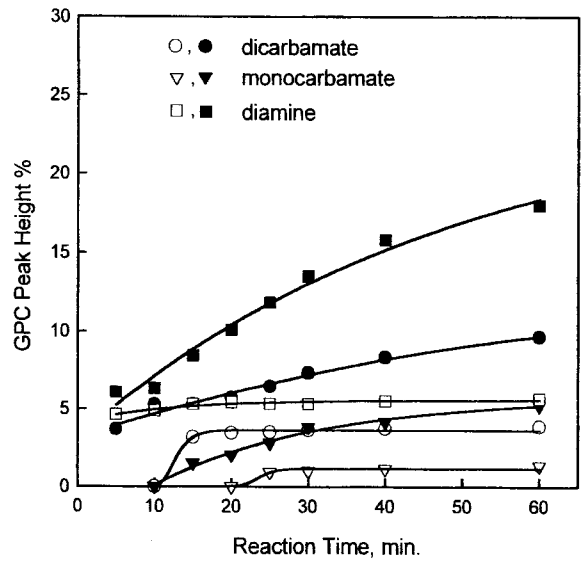


Figure 9. Formation of carbamates and diamine (same condition as in Figure 7). Hollow symbols for strontium acetate & filled symbols for potassium acetate.

후에도 분해가 계속되어 폴리올 생성량이 증가하였다.

Figure 8에서는 촉매글리콜분해 생성물 중 우레아 올리고머와 우레아 화합물의 함량변화를 나타냈다. Potassium acetate 촉매를 사용하면 우레아 올리고머가 빠르게 분해되나, strontium acetate 촉매에서는 분해반응이 느려 반응시작 60분 후에도 우레아 올리고머가 상당량 남아 있었다. Potassium acetate 촉매의 경우 생성되는 우레아 올리고머와 우레아의 형태가 CPUPUPUPA ($M_{calcd} = 970$), CPUPUPA ($M_{calcd} = 720$), APUPUPA ($M_{calcd} = 660$), APUPA ($M_{calcd} = 422$)였으며, strontium acetate 촉매의 경우 고분자량의 tetra-urea 화합물인 CPUPUPUPUPC ($M_{calcd} = 1290$), CPUPUPUPUPA ($M_{calcd} = 1182$), APUPUPUPUPA ($M_{calcd} = 1094$) 등이 생성되었다.

이는 두 촉매글리콜분해 반응이 서로 같은 반응경로로 진행되지만 촉매활성에 따른 반응속도의 차이로 시간경과에 따라서 생성물을 구성하는 성분의 함유량이 서로 다름을 추정할 수 있다. 두 촉매 반응의 경우 우레탄의 글리콜분해 반응이 진행될수록 CPC, APC, APA의 함량이 증가하게 되는데, Figure 9에서는 특히 potassium acetate 촉매를 사용한 반응의 경우 APA 함량이 반응 시간이 경과됨에 따라 큰 폭으로 증가함을 보여주었다.

Figures 7~9를 종합해보면, potassium acetate 촉매를 사용하면 생성물에 carbamate 화합물과 아민 함량이 많으나, strontium acetate 촉매를 사용하면 분자량이 큰 우레아 올리고머와 우레아 화합물의 함량이 많다. 이렇게 potassium acetate 촉매가 strontium acetate 촉매보다 활성이 좋은 이유는 potassium이 strontium보다 이온화 경향이 커서 Scheme 1의 에스테르교환 반응에서 친핵체로 반응성이 높아 분해반응이 빠르게 진행되어 저분자량 생성물이 많아진다.

4. 결 론

우레탄과 우레아 그룹이 반복되는 연질 폴리우레탄 폼의 촉매글리콜분해 반응에서 다음 결론을 얻었다. 연질 폴리우레탄 폼을 촉매글리콜분해시키면 순수 폴리올과 비슷한 분자량을 갖는 재생 폴리올을 얻을 수 있으며, 저급우레아와 아민, 말단에 -OH 그룹을 갖는 carbamates가 생성되는 부반응도 조금 진행되었다. 촉매글리콜분해반응의 경로는 Scheme 1~3에서와 같이 우레탄과 우레아 그룹의 에스테르 교환반응을 통해 이루어진다. 촉매글리콜분해 후 10분 정도까지는 고분자량의 우레아화합물과 carbamate 화합물이 생성되고 2시간이 지나면 우레탄과 우레아 그룹은 거의 분해되어 저분자량의 아민화합물과 재생폴리올이 생성됨을 보여주었다. 글리콜분해반응의 부생성물은 우레아그룹의 글리콜분해 과정을 통해 생성된다. Potassium과 strontium acetate에서 반응경로는 같으나, 반응속도가 달라 생성물 조성이 서로 달랐다.

감 사

이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 연구비 지원에 의하여 연구되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Modesti, F. Simioni, R. Munari and N. Baldoin., *J. Reactive and Functional Polymers*, **26**, 157(1995).
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. (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).
4. Y. Imai, X. Shu-chang and K. Enomoto., *Polyurethanes World Congress*, **10**, 108(1993).
5. N. Enayati, A. Riahi, H. Topac, H. Arastoopour, G. Ivanov and F. Shutov., *Polyurethanes World Congress*, **10**, 103 (1993).
6. W. Rasshofer, U. Liman and J. Wagner, *Rubber World*, **20** (1992).
7. G. Bauer., *Polyurethanes World Congress*, **9**, 24(1991).
8. R. C. Allen and O. H. Cloutier, *Elastomerics*, **30**(1991).
9. G. A. Cambell and W. C. Meluch., *Environmental Science and Technology*, **10**, 182(1976).
10. M. Modesti, F. Simioni and S. A. Rienzi., *J. Elastomers and Plastics*, **24**, 288(1992).
11. M. Modesti and F. Simioni., *Polymer Engineering and Science*, **36**, 2173(1996).
12. F. Simioni, S. Bisello., *J. Cellular Polymer*, **2**, 285(1983).
13. M. Modesti, S. Bisello and M. Tavan., *J. Cellular Polymers*, **2**, 281(1983).
14. C. R. Park, S. I. Kim, Y. C. Kim and N. K. Park, *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **8**, 920(1997).
15. T. W. G. Solomons, “Organic Chemistry”, 4th ed., 754, John Wiley and Sons, New York(1988).
16. J. McMurry, “Fundamentals of Organic Chemistry”, 4th ed., 341, Brooks and Cole, New York(1998).