Elastomer
Vol. 35, No. 3, pp 227~235 (2000)

폐우레탄고무 재활용에 관한 연구 (II)

김 진 국* · 이 형 규 · 황 성 혁
경상대학교 고분자공학과, *첨단소재 연구소
(2000년 8월 23일 접수)

Studies on Recycling of Waste Polyurethane (II)

Jin Kuk Kim†, Hyung Kyu Lee and Sung Hyuk Hwang
*Department of Polymer Science & Engineering , *Institute of Advanced Materials*
Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea
(Received August 23, 2000)

요 약 : 신발스크랩으로부터 발생되는 폐우레탄 발포체(waste urethane foam)와 폐우레탄(waste urethane scrap, 5~7mm)의 재활용을 위하여 첫째, 양액재배용 배지의 구성 요소로 사용하여 장미 재배 적용가능성을 조사하였으며, 둘째, 폐우레탄으로부터 재생우레탄(Recycled Thermoplastic Polyurethane ; RTPU)을 제조하여 RTPU와 HIPS(High Impact Polystyrene)를 블렌드한 후 이의 적용성을 확장하기 위하여 RTPU/HIPS 블렌드물에 amine계 발포제를 사용하여 발포체를 제조하였다. 양액재배용 배지의 구성요소로서 폐고무의 재활용에 있어서는 식물의 성장에 영향을 미치는 pH, 전기전도도, 생육 등을 조사하였으며, 폐우레탄 발포체의 물성은 TGA, DSC, FT-IR, SEM등을 이용하여 조사하였다. 본 연구는 폐우레탄 재활용 가능성의 다각화에 목적을 두었다.

ABSTRACT : This study focused on the recycling technology and application of waste polyurethane scrap(5~7mm) and waste urethane form from the footware scrap. Firstly we suggest the waste polyurethane can be used as a component of medium for hydroponic rose culture. Secondly, recycled thermoplastic polyurethane(RTPU) was produced and blended it with high impact polystyrene(HIPS). And also, in order to extend application of recycling field, the former was produced with adding the amine foaming agent to RTPU/HIPS alloy. The main purpose of this study is to diverse of the recycling of the waste polyurethane.

Keywords : waste polyurethane, foaming agent, hydroponic culture, recycling.

I. 서 론

폴리우레탄은 분자내에 우레탄결합을 지니는 고분자로서 이소시아네이트 그룹과 히드록시 화합물의 반응으로 형성된다.[1-2] 폴리우레탄은 강인하며 인장파괴 강도가 크고 탄성이 우수하며 내마모성과 내유성 및 내용제성이 뛰어나서 발포체, 탄성체, 도료, 접착제, 섬유와 합성피혁은 물론 실링제 등에도 사용되고 있고 그 응용분야는 신발, 건자재, 자동차용품, 주형품 및 가구에 이르기까지 다양하다.[3-4] 특히 폴리우레탄은 사용하는 원료의 종류와 비율의 조절을 통하여 여러 가지 특성을 지닌 제품으로 만들 수 있다는

† 대표저자(*e-mail : rubber@nongae.gsnu.ac.kr*)

특성을 가지고 있어 수많은 제품의 소재로서 각광을 받고 있다. 최근 환경문제의 인식이 높아짐에 따라 고분자소재에 대한 환경적 관심이 높아지고 있는데 합성고분자는 천연고분자와는 달리 미생물에 의하여 분해되지 않기 때문에 인간은 물론 생태계 전체에도 많은 악영향을 끼친다. 물론 생분해성 고분자의 개발이 이에 대한 대책으로서 많은 과학자들의 연구 관심 분야로서 집중적인 연구가 되고 있으나 아직은 실용화에 여러 가지 어려운 점이 있어서 근본적인 해결책이 되기에는 시간을 필요로 한다. 지금까지 개발된 폐기물의 처리방법으로는 매립에 의한 방법, 소각법, 재활용법 등 수많은 방법이 보고되어 있다.[5-8] 이들 방법 중에서 매립법은 제한된 국토면적을 고려해 볼 때 공간적인 한계성이 있고 또한 매립된 플라스틱이 토양 속에서 미생물, 수분 및 공기 등의 이동을 방해하는 등 토질오염이라는 2차적인 환경오염을 초래한다. 소각법은 초기 시설비가 부담이 되고 더욱이 폐플라스틱 소각시 유독가스와 분진이 배출되어 대기오염을 유발할 수 있으며, 소각 잔여물에 의한 토양오염을 야기할 수 있다는 제한이 뒤따른다.[9] 따라서 재활용법이 폐기물 처리방법으로 중요시되어 여기에 연구가 집중되고 있다.[10-12]

우레탄의 재활용 기술 역시 단순한 수준으로 지금까지 상업화된 예로는 재생하여 자원으로 재활용하는 방법으로서 연질폼(flexible foam)의 리본딩(rebonding), 강화반응사출성형(RRIM : Reinforced Reactive Injection Molding)의 폐기물을 리그라인딩(regrinding)이나 핫스템핑(hot stamping) 처리한 후 RRIM의 back material로 사용하거나 폴리우레탄 플레이트로 이용하는 것 등이 있고 화학적인 재활용 기법으로 경질 및 반경질 폼을 당분해(glycolysis) 하는 등에 그치고 있다.[13] 이러한 방법은 이미 가교되어 있는 발포체인 폴리우레탄을 잘게 부수어 원(virgin) 열가소성 우레탄(TPU : thermoplastic polyurethane)과 섞어 사용하든지 폴리우레탄을 완전히 알코올분해(alcoholysis)나 당분해[14]하여 폴리올(polyol)로 변화시켜 경질 발포체의 원료로 사용하는 정도로 재활용 정도가 낮고 스크랩 물질에 한정되어 폐기물의 재생에 적용시키기 어려운 기술들이 대부분이어서 엄격히 말하면 진정한 재생이라고 하기에는 매우 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 전편[11]에서 발표한 재생 우레탄고무의 공업적인 활용을 위하여 분말화된 스크랩으로 양액재배용 배지로서의 활용성을 연구하였다. 또한 스크랩으로부터 재생우레탄을 제조하여 재생우레탄의 블렌딩 기술과 발포기술 개발에 중점을 두어 연구한 결과를 기술하였다. 블렌드로서는 고충격 폴리스티렌(HIPS : high impact polystyrene)을 혼합하여 물성을 조사하였으며 또한 발포체로서는 RTPU/HIPS계를 발포시켜 발포체의 특성을 알아보고 이를 형태학적으로 해석하고 실용화를 위하여 가공기술의 기초가 되는 유변학적인 성질을 조사하여 이에 대한 결과를 기술하였다.

Ⅱ. 실 험

1. 실험재료

본 연구에서 사용한 실험 재료로 폐우레탄 스크랩, 재생 열가소성 폴리우레탄, 내충격성 폴리스티렌 및 우레탄용 발포제를 사용하였다. 폐우레탄 스크랩은 신발용 밑창에 사용되는 우레탄고무 스크랩을 수거하여 5~7mm로 분쇄한 스크랩을 사용하였으며 이를 양액재배용 배지의 구성요소로 적용하기 위하여 폐암면(경남 일대의 토마토 유리온실에서 2년동안 사용 후 폐기)을 증기소독(120℃, 30분)처리한 후 폴리우레탄 스크랩과 3 : 1(폐암면 : 스크랩)의 비율(Vol. %)로 혼합하여 실험을 수행하였으며, 재생 열가소성 폴리우레탄(RTPU)은 신발용 outsol에 사용되는 우레탄고무 스크랩으로부터 수거하여 재생우레탄을 제조하였다. 재생 열가소성 폴리우레탄과 블렌드를 위해 선정된 내충격성 폴리스티

렌(HIPS)은 (주)제일모직의 제품을 사용하였다. RTPU/HIPS 블렌드계의 발포체를 성형하기 위해 사용한 발포제로는 상품명이 CELLCOM-ACL2인 (주)금양에서 생산한 아미드계통의 발포제인 modified azodicarbonamide를 사용하였다.

2. 실험 및 방법

본 실험에서는 스크랩 자체를 분쇄한 후 사용하는 분말가공 방식과 재생 우레탄을 제조하여 사용하는 두 가지 방법으로 접근하였다.

2.1 분말이용법

혼합배지를 만들어 길이 70cm, 폭 15cm의 비닐자루에 12 L씩 충전하였다. 철제베드 위에 모든 배지 처리구가 포함되도록 난괴법으로 배치하였으며, 배치 후 배지 자루를 통일성 있게 약 10cm 길이의 ×자 모양으로 장미가 식재 될 위치를 칼로 찢고, 자루의 측면 하부에 길이 5cm의 배수구를 4개씩 만들었다. 배지를 수돗물로 충분히 관수하고 자루당 발근된 장미 4주씩을 정식하였다. 정식 후 일본 아이찌현 원예연구소(가또처방)의 장미 재배용 양액을 Table 1에 나타낸 바와 같이 조제하여 점적호스와 점적관을 이용하여 매일 9 : 00, 10 : 00, 12 : 00, 13 : 00, 14 : 00, 16 : 00 그리고 17 : 00시의 7회, 1회 관수시간은 5분으로 조절하여 1일 식물체당 약 500 mL씩 주입하였다. 공급된 양액의 pH는 6.63이었으며, electrical conductivity(EC, $dS \cdot cm^{-1}$)는 1.40이었다.

Table 1. Components of the Nutrient Solution Used for the Rose Culture

Fertilizer	Concentration ($mg \cdot L^{-1}$)
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	708.0
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	246.0
KNO_3	303.0
NH_4NO_3	160.0
KH_2PO_4	272.2
Fe-EDTA0	4.00
H_3BO_3	1.24
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0.13
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	2.20
H_2MoO_4	0.08
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	1.15

식재 후 53일째 통로측 밑으로 경사지게 신초를 꺽어 휘었다. 이후 뿌리 윗부분에서 새로이 자란 신초를 절화로 기부채화하고 지속적으로 직경 4mm 미만의 줄기는 절곡하였다

2.2 재생우레탄 이용법

열가소성 재생우레탄(RTPU)의 제조법은 신발용 우레탄고무 스크랩을 수거하여 분리하고 분쇄, 탈가교, 압출 공정을 거친 시료와 펠렛화하여 건조시키는 연속식 공정으로, 먼저 재생우레탄을 제조하기 위하여 신발용 우레탄고무로부터 스크랩을 수거한 후 분쇄기를 사용하여 원료를 분쇄시킨 다음 이어서 우레탄 스크랩을 혼합기를 사용하여 실리콘 수지(SFR100, 동양실리콘)와 섞어서 가소화된 폴리우레탄을 얻었다. 이렇게 가소화된 수지를 40℃ 이하로 강제 냉각시키면서 압출기를 사용하여 압출시킨 후 다시 3~4mm의 크기로 절단한 후 압출기를 통해 나온 압출물을 진공건조기를 사용하여 건조시킴으로써 최종 열가소성 재생우레탄을 얻었다.

RTPU/HIPS 블렌드계 중에서 상용성이 양호하고 가장 virgin 우레탄의 우수한 기계적 물성을 손상시키지 않는 것으로 나타난 RTPU/HIPS 비율이 80 : 20인 블렌드계[11]를 amide 계통의 발포제인 modified azodicarbonamide를 각각 0, 0.5, 1, 1.5(wt %)의 비율로 압출기를 사용하여 발포압출하여 2kg으로 제조하고 이를 각각 500g 씩으로 나누어 성형하였으며, 압출기 온도는 투입구로부터 145℃, 170℃, 165℃로 각각 조정하여 압출성형을 실시하고 이렇게 나온 압출물을 펠렛으로 절단하였다. 이 RTPU/HIPS/foamer 발포체의 특성을 규명하기 위하여 압출물 펠렛을 시

편용 금형에 압축성형하여 시편을 제조하였다.

3. 시험방법

3.1 분말 이용법

최초 채화는 정식 후 81일 째인 1999년 6월 15일부터 9일간 실시하였으며, 정식 후 117일째 또는 1차 채화 후 36일째인 7월 21일부터 10일간 2차 채화를 실시하여 장미의 생육상태를 조사하였다. 채화기준은 줄기 최대직경 4mm 이상, 꽃봉오리가 5개 이상 전개하는 개화 2단계, 그리고 초장 40cm 이상의 가지만을 선별하여 채화하였다. 배지내의 pH와 EC를 측정하기 위하여 종류별 배지의 시료를 각각 1L씩 채취하여 60℃의 항온건조기에서 72시간 건조한 후, 시료 30 mL를 3차 증류수 150 mL(1 : 5, v/v)와 혼합하여 24시간 동안 100rpm으로 진탕하였다. 혼합용액을 맑은 액체가 될 때까지 2~3회 반복하여 거름종이(Whitman No. 2)에 거른 후 pH(pH meter, ORION, EA940, USA)와 EC(Conductivity Meter, Consort C531, Belgium)를 측정하였다.

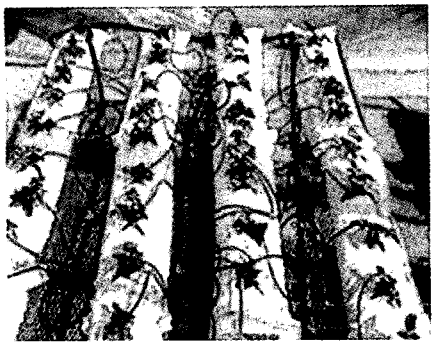
3.2 재생우레탄 이용법

고충격 폴리스티렌과 재생우레탄 블렌드계 RTPU/HIPS의 발포체에 대한 특성 규명을 위하여 비중계를 사용하여 측정하였으며, 열적특성은 TGA(TA-50I, SHIMADZU)를 이용하여 600℃까지 분당 40℃의 승온속도로 측정하였으며 DSC를 이용하여 50℃부터 500℃까지 분당 10℃의 승온속도로 측정하여 열적성질을 규명하였다. 형태학적 특성 규명을 위하여 광학현미경(KEYENCE VH5900)과 전자주사현미경(Jeol SEM Model 36CF)을 이용하여 시료 파단면의 표면특성 등을 조사하였으며 FT-IR(Polaris-tm, Mattson)을 이용하여 분석을 실시하였다.

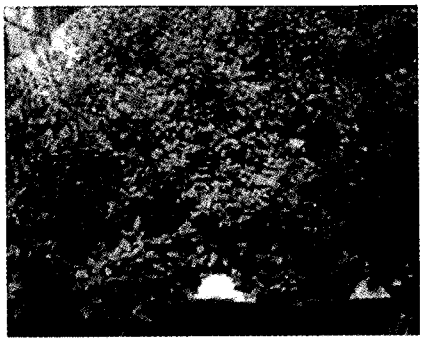
Ⅲ. 실험결과 및 고찰

1. 양액재배용 배지로서 분말이용

Fig. 1은 장미를 식재일로부터 1일 경과 후(a)와 개화 후(b) 장미의 생장 모습을 나타낸 것이다. 대조구인 암면과 비교하여 폐우레탄 고무를 함유한 배지에서 장미의 생장은 생장초기에 thin brittle stem, 초기위조(incipient wilting)와 같은 stress 증상을 보였다. 그러나 수 주일 후에 식물은 stress에서 점점 회복되어 대조구(control substrate, 순수 암면)와 비교하여 볼 때 차이를 보이지 않았다.



(a)



(b)

Fig. 1. Photographs of roses : (a) one day after transplanting, and (b) at flowering.

Table 2는 장미의 1, 2차 생육조사의 결과를

Table 2. Mixing Ratios Used in the Experiment and Growth Response in Different Media at 1st and 2nd Harvests

Properties	Mixing ratios		Growth response				
	Waste rockwool	PU foam shoe scraps	Stem length (cm)	No. of stems	Stem diameter (mm)	Fresh weight (g)	Days to bloom
First harvest	Control substrate		50.80	5.00	5.3	34.13	86
	12	0	53.40	6.00	5.3	35.98	88
	9	3	52.82	6.07	5.2	35.44	86
Second harvest	Control substrate		52.60	6.00	5.1	23.00	123
	12	0	54.10	6.00	5.0	25.44	123
	9	3	51.93	6.73	5.2	25.84	122

나타낸 것이다. 1차 생육조사(채화일 80~88일) 결과, 대조구인 암면과 비교하여 장미의 초장, 가지수 그리고 생체중은 증가하였다. 2차 생육조사(채화일 117~126일) 결과, 대조구인 암면과 비교하여 가지수는 증가하였으나, 초장과 생체중은 감소하는 것을 알 수 있었다. 장미의 개화소요일수는 1, 2차 생육조사 결과 암면과 비교하여 큰 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있었다.

장미 식재전과 개화시 배지의 pH와 EC를 살펴보면, 장미 식재전 배지의 pH는 7.17~7.99로 약간 높은 값을 나타내었으나, 개화시 배지의 pH는 5.7~6.35로 감소하여 장미의 성장에 적합한 상태로 안정화되는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 식물의 성장에 적합한 pH는 6.0 내외라고 보고되어 있다.[15] 장미는 NH_4^+ 이온을 대단히 잘 흡수하기 때문에 양액에 NH_4^+ 이온이 존재하면 NO_3^-보다 우선적으로 흡수하게 된다. 배지의 pH 변화를 보면 암모니움을 양액에 공급시에는 식물이 음이온(Cl^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-})보다는 양이온(Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+})을 더 많이 흡수하고 그 결과로부터 H^+ 이온이 방출되어 배지내의 pH는 낮아진다. 또한 식물 자체의 pH 완충능력에 의해 배지내의 pH가 높을 경우 식물 뿌리로부터 H^+이온을 방출하여 pH를 낮추기도 한다. 본 실험에서는 이와 같은 이유에서 배지내의 pH가 낮아진 것으로 생각된다. 개화시 대조구인 암면과 비교하여 폐우레탄 고무를 함유하였을 경우, EC가 낮게 나타나는 것을 알 수 있었다. Sonneveld와 Straver[16]에 의하면 암면 재배시 배지의 EC는 3dS · cm^{-1} 정도가 적합하다고 보고하였다. 본 연구에서는 폐우레탄을 함유한 배지의 EC는 1.36dS · cm^{-1}로 낮게 나타남을 알 수 있었다.

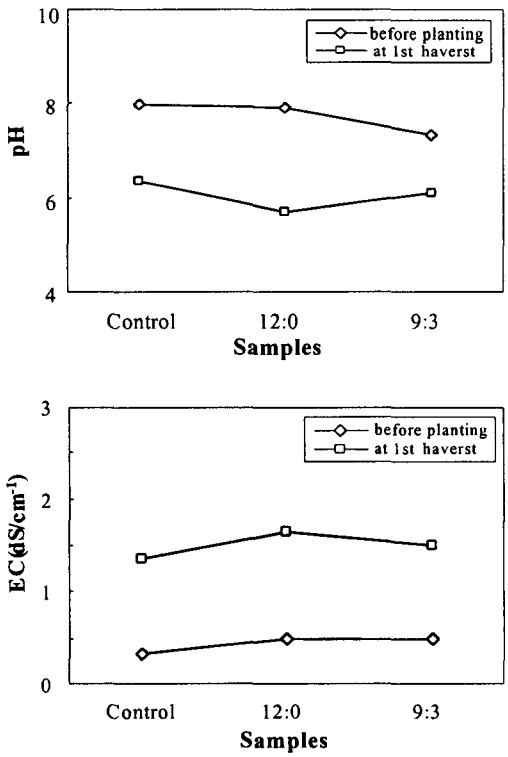


Fig. 2. The pH and EC in media before planting and at flowering.

2. HIPS/RTPU 발포체의 특성

HIPS/RTPU계 블렌드 수지를 발포시킴으로써 나타나는 물성의 변화를 조사하여 재생우레탄의 virgin 우레탄보다 떨어지는 물성을 보완하고 보다 폭넓은 용도를 개발하고자 하였다.

실험의 결과로서 먼저 발포제 함량의 증가에 따른 비중을 조사하여 Table 3에 정리하였다.

Table 3. Specific Gravity of RTPU/HIPS Foams.

No.	Ratio (RTPU : HIPS : foamer)	Specific gravity
1	80 : 20 : 0	1.1081
2	80 : 20 : 0.5	1.0949
3	80 : 20 : 1.0	1.0805
4	80 : 20 : 1.5	1.0462

여기에서는 발포제 함량이 증가함에 따라 비중이 약간 떨어짐을 보였다.

이 발포된 수지를 TGA와 DSC를 사용하여 열분석한 결과 Fig. 3의 TGA 그래프에서는 초기

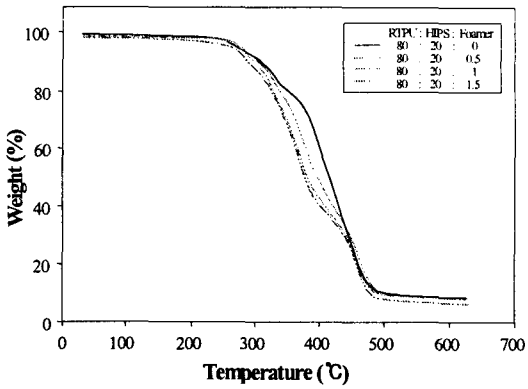
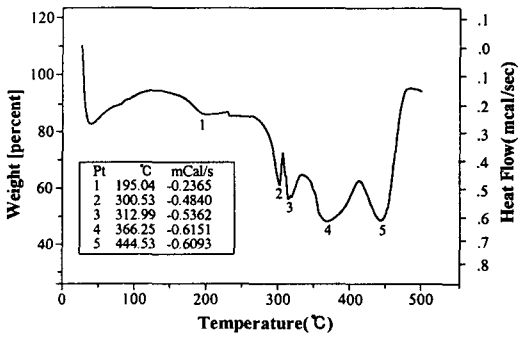
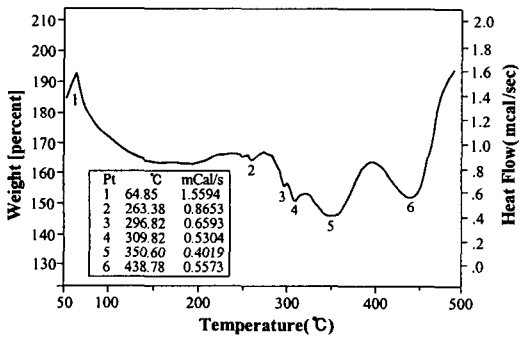


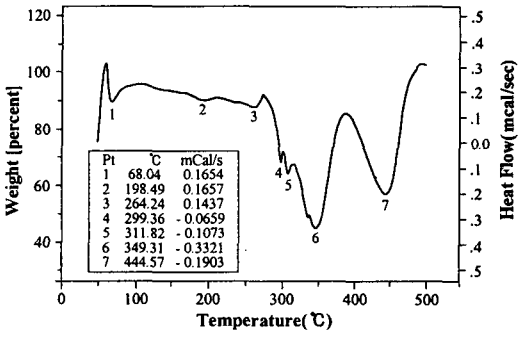
Fig. 3. TGA graph of RTPU/HIPS/foamer alloys.



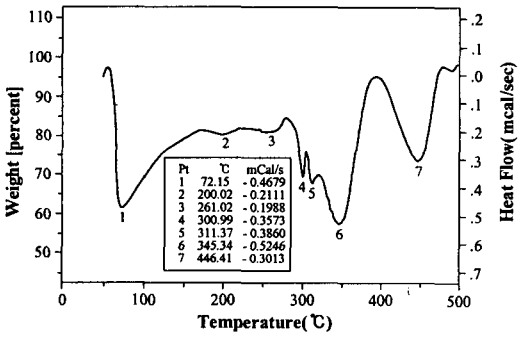
a) 80 : 20 : 0



b) 80 : 20 : 0.5



c) 80 : 20 : 1



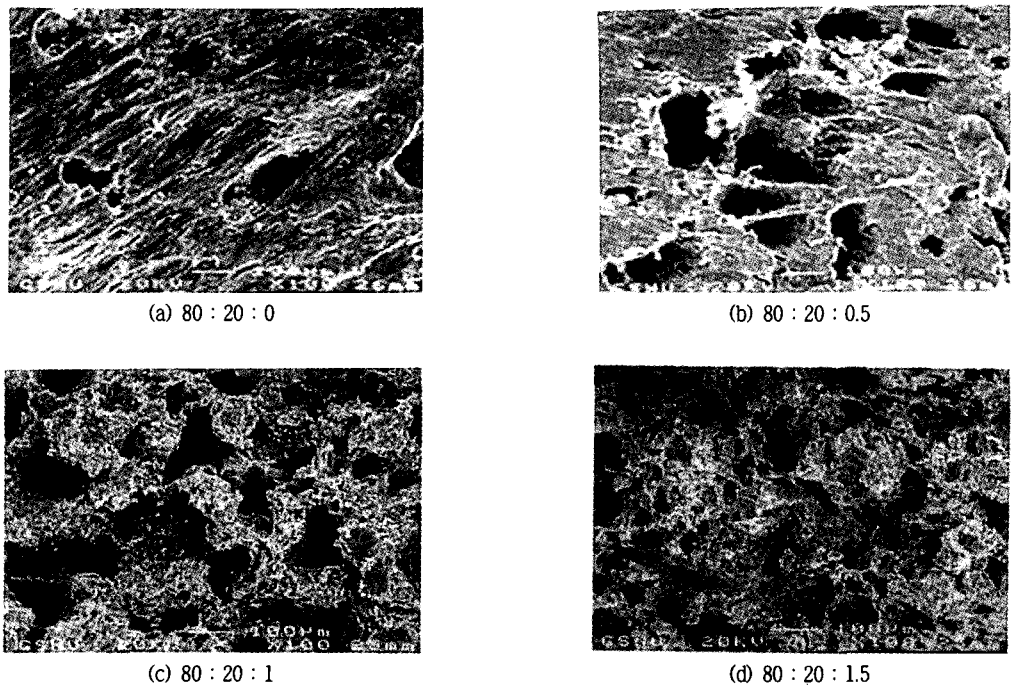
d) 80 : 20 : 1.5

Fig. 4. DSC Graphs of RTPU/HIPS/foamer Alloys.

분해 온도가 300℃ 부근에서 나타났으며, 발포제 함량에 따라 기울기가 약간 변한 것을 볼 수 있었고, Fig. 4의 DSC 그래프에서는 T_g가 RTPU 원료보다 약간 상승한 100℃ 부근에서 형성되었으며, 발포체들의 T_m은 275℃ 정도에서 나타났는데 발포제의 함량에 따른 차이가 거의 나타나지 않았고, 최종 분해 온도는 발포제 량이 많을수록 약간 높게 나타났다. 또, 모든 시료에 대하여 350℃ 이상에서 발열 peak가 나타나는 것은 RTPU의 압출시 이미 전단에 의해 생긴 가교에 따른 것으로 판단된다.

형태학적인 고찰을 위해 발포체 함량의 증가에 따라 발포가 증가되는 상황을 주사전자현미경사진으로 조사하여 Fig. 5에 각각 나타내었다. SEM 사진에서 살펴보면 발포제의 함량이 0 part인 시편 (a)의 경우 발포가 일어나지 않은 것을 알 수 있었으며, 발포제 함량이 0.5 part 일 때부터 발포가 진행되어 발포제의 함량이 증가할수록 발포가 더욱 많이 일어나는 것으로 나타났다.

구조 상태를 조사하기 위하여 FT-IR로 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. FT-IR 그래프에서 보면 2950cm^{-1}에서 C-H group은 모든 시료에서 관찰할 수 있었으며, 1650cm^{-1}부근에서 C=O group이 나타났고, 1250cm^{-1} 부근에서 peak가 없어지는 것을 볼 수 있는데 이것은 가소제의 첨가에 따른 탈가교 반응과 탈가교시 발생하는 저분자량 물질의 영향을 받아서 생긴 카르보닐(C=O) group의 변화에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 3330cm^{-1} 부근에서 N-H(amine)의 발포제의 함량 증가에 따라 peak가 증가하는 것을 알 수 있었다.



(a) 80 : 20 : 0 (b) 80 : 20 : 0.5

(c) 80 : 20 : 1 (d) 80 : 20 : 1.5

Fig. 5. SEM of RTPU/HIPS/foamer Alloys.

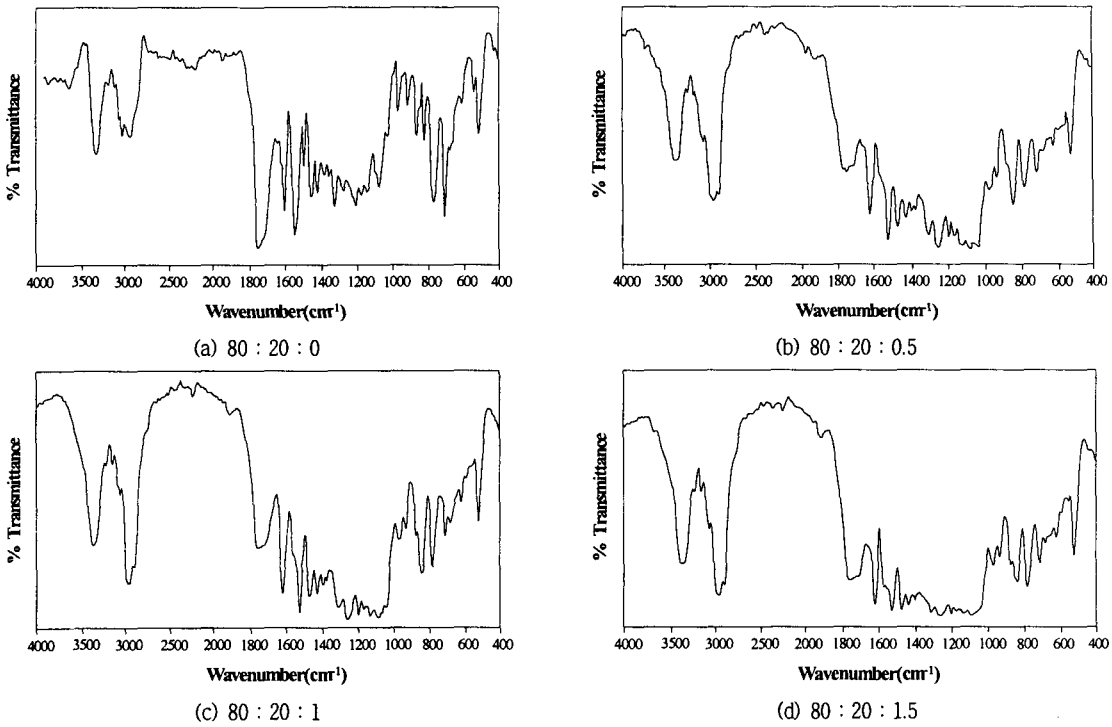


Fig. 6. FT-IR graphs of RTPU/HIPS foams.

Ⅳ. 결 론

RTPU/HIPS 발포체에 대한 연구의 결과 재생 우레탄 수지는 일정량의 발포제의 작용에 의해서 발포가 형성되고 발포제 함량의 증가가 약간의 열적 특성 변화를 가져오는 것으로 나타났으나 특성에 큰 영향을 주는 것으로 나타나지 않아 발포체로서 폐우레탄을 재활용 할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 그러나 활성화하기 위하여는 상용성 향상 및 여러 탄성체와의 혼합공정을 통하여 물성을 보완하고 가공성 향상에 많은 연구와 노력이 필요하다고 생각된다.

양액재배용 배지의 구성요소로서 폐우레탄의 재활용에 관한 실험에서는 두 번에 걸친 장미 생육조사 결과, 암면과 비교하여 큰 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있었다. 또한 장미 식재전 배지의 pH는 식물의 성장에 필요한 값보다 약간 높게 나타내었으나, 개화시 배지의 pH는 감소하여 장미의 성장에 적합한 상태로 안정화되는 것을 알 수 있었고, EC는 폐우레탄 고무를 함유하였을 경우 암면과 비교하여 낮게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이상과 같은 실험 결과로부터 양액재배용 배지로서 폐우레탄을 재이용 할 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. Brydson, "Plastics Materials", Butterworth, London, 1975.
2. P. K. Freakly and A. R. Payne, "Theory and Practice of Engineering With Rubber", C1. London, Applied Sci., 1978.
3. O. Bayer, *Rubber Chemistry and Technology*, **26**, 493 (1953).

4. G. Oretel, Polyurethane Handbook, Hauser Pub. Carl Hauser Verlag, Munich, 1985.
5. P. Wright and A. P. C. Cumming, "Solid Polyurethane Elastomers", Maclaren Sons, London, 1969.
6. R. D. Leaversugh, *Morden Plastics*, **40**, July, 26 (1991).
7. Akira Miyake, *Plastic Age*, **38**, 127, (1992).
8. G. Brewer, Eur. Plastics Recycling in Resource Recycling, Part1 and 2 (1987).
9. 김진국, 고무학회 세미나, 191 (1995)
10. 김진국, *고무학회지*, 31, 95 (1996).
11. 김진국, 유고엽, 하창식, *고무학회지*, **33**, 3 (1998).
12. 허영제, 하창식, 조원제, *폴리머*, **10**, 273 (1986).
13. M. Modesti, F. Simioni, R. Munari and N. Baldoin, *J. Reactive and Functional Polymers*, 26, 157 (1995).
14. 김성익, 박종래, 김영철, 박남국, *Applied Chemistry*, **2**, 242 (1998).
15. 이승희, 경상대학교, 춘파 적축면 상추의 생육 및 무기양분 흡수에 미치는 양액의 이온농도, pH 및 온도의 영향. 석사학위 논문 (1994).
16. C. Sonneveld and N. Straver, Profstation voor Tuinbow onder Glads. Naaldwijk, No. 8, 1 (1989).