

폐 폴리우레탄의 해중합 시 첨가된 pentaerythritol과 sorbitol이 재생 폴리올의 작용기 및 폴리우레탄의 기계적 물성에 미치는 영향

명교림 · 김민규 · 고장면 · 전중환[†]

한밭대학교 응용화학생명공학부
305-719 대전광역시 유성구 덕명동 산 16-1
(2008년 10월 8일 접수, 2008년 10월 15일 채택)

Effect of the Addition of Pentaerythritol or Sorbitol to the Glycolysis of Waste Polyurethane on Prepared Polyol Functionalities and Polyurethane Mechanical Properties

Kyo Lim Myoung, Min Gyu Kim, Jang Myoun Ko and Jong Han Chun[†]

Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat National University, 16-1 San, Dukmyung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-719, Korea
(Received 8 October 2008; accepted 15 October 2008)

요 약

폐 폴리우레탄의 해중합에 의하여 제조된 재생 폴리올의 작용기를 증가시키기 위하여 해중합 시 첨가한 pentaerythritol (PEN, 작용기(f)=4) 또는 sorbitol(SOR, f=6)이 생성된 재생 폴리올의 작용기와 이를 사용하여 제조한 경질 폴리우레탄 폼(polyurethane rigid foam; PUR)의 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하였다. PEN 또는 SOR를 첨가한 경우 OH 작용기가 2.2에서 약 2.8로 증가하였고, PUR의 치수안정성 등을 비롯한 기계적 물성이 크게 향상됨을 확인하였다. 이러한 결과는 폴리올의 작용기가 증가하여 제조한 PUR의 가교밀도를 향상시킨 것으로 해석되었다. 또한 재생 폴리올의 폴리올 시스템에 대한 사용량을 8 wt%에서 약 20 wt%로 증가시킬수 있었다.

Abstract – In order to increase a functionality, OH value, for a recycled polyol prepared from the glycolysis reaction of a waste polyurethane rigid foam(PUR), the effect of an addition of pentaerythritol(PEN, functionality(f)=4) or sorbitol(SOR, f=6) to the its glycolysis reactor on the prepared polyol functionality and the mechanical properties of the polyurethane prepared using it was investigated. The OH values increased from 2.2 for a virgin to 2.8 for the recycled polyol. There was an increase in the mechanical properties including dimensional stability for PUR prepared using the recycled polyol, in which the increased OHs provided higher crosslinking density during PUR synthesis. In addition, the amount of the recycled polyol in the polyol system increased to from 8 to 20 wt% to give better mechanical properties to the PUR.

Key words: Polyurethane, Recycled Polyol, Functionality, Glycolysis, Pentaerythritol, Sorbitol

1. 서 론

폴리우레탄의 응용분야 중 경질 폴리우레탄 폼(Polyurethane rigid foam; PUR)은 3차원 망상구조를 갖는 대표적 열경화성 고분자로서 단열성이 우수하여 냉장고, 건축용 단열재, 지역난방용 이중 보온관, 냉동 창고 등의 단열재로 널리 사용되고 있다[1-2]. 이처럼 PUR의 용도가 산업적으로 확대되면서 PUR의 폐기물에 대한 재활용에 관심이 집중되고 있다. 또한 PUR 폐기물은 고분자 발포체이기 때문에 방출량의 부피가 매우 커서 폐기물 처리를 더욱 어렵게 하고 있다. PUR은 사용자가 직접 현장에서 반응하여 생산하는 경우가 대부분이고, 반응이 민감하여 불량률이 높아 관련 산업체에서의 폐기

물 방출량도 많다. 특히 석유가격의 인상으로 인하여 폐 PUR의 화학적 재활용으로 얻어진 재생 폴리올에 대한 사용자들의 관심이 높아지고 있는 추세이다. 폐 PUR의 폐기물 처리방법으로는 매립, 에너지 재활용, 물리적 재활용 그리고 화학적 재활용 등이 있다. 이들 중 현재 가장 효율적이면서 친환경적인 폐 폴리우레탄의 재활용 방법으로는 화학적 재활용 방법 중의 하나인 glycolysis 방법이 사용되며 Fig. 1에 기본 반응식을 나타내었다. 이 방법은 폐 폴리우레탄을 glycolysis에 의하여 분해시켜 주쇄에 폴리우레탄 구조를 갖는 폴리올로 회수하는 방법이다[3-9]. 이 방법은 글리콜에 의한 해중합 반응으로 간단하고 생성물의 수율이 높아 폐 PUR 처리 분야에서 가장 큰 관심을 받고 있으나 재생 폴리올은 글리콜 반응에 의해 합성되기 때문에 작용기의 수가 저하되어 재생 폴리올을 이용하여 PUR을 다시 합성하고자 할 때 PUR의 가교밀도가 낮아 기계적 물성이

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhchun@hanbat.ac.kr

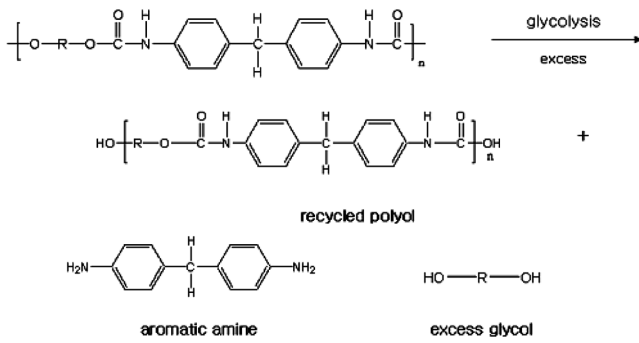


Fig. 1. Glycolysis reaction mechanism of polyurethane.

저하되는 경향을 보인다[10-11]. PUR 합성에는 A액이라 불리는 diisocyanate(주로 MDI : 4,4'-Diphenylmethane diisocyanate)와 B액이라 불리는 폴리올 시스템을 기계적으로 혼합시켜 폴리우레탄 반응을 유도함으로써 PUR을 완성시키게 된다. 이때, 폴리올 시스템에는 폴리올 2-3종류 이상을 비롯하여 발포제, 난연제, 촉매, 정포제 등의 여러 화학조성이 혼합되어 있다[12-14]. 이러한 폴리올 시스템에 대하여 재생 폴리올은 단독으로 사용될 수 없고 일부가 혼합되어 사용되는데, 그동안 재생 폴리올은 작용기의 수가 작아 폴리올 시스템에 그 사용량이 제한되어 왔다. 즉, 현재 일반적으로 사용되고 있는 폴리올의 경우 작용기(f)는 4-5정도이나, glycolysis에 의해 해중합으로 제조된 재생 폴리올의 작용기는 약 2.2정도로 낮아 일반 폴리올로 제조한 PUR에 비하여 기계적 물성이 저하되기 때문에 폴리올 시스템 내의 사용량이 통상 8 wt% 이하로 사용되고 있다. 하지만 실질적으로는 5 wt% 이하도 조심스럽게 사용되고 있는 실정이다. 이 같은 폴리올의 작용기 감소는 가교밀도를 저하시켜 기계적 물성을 저하시키는 물론 PUR의 수축으로 인한 치수안정성에도 문제를 야기시킨다.

본 연구에서는 폐 폴리우레탄 폼의 glycolysis 반응 시 해중합 하는 과정에서 수산기의 작용기가 많은 pentaerythritol(PEN, f=4)과 sorbitol(SOR, f=6)을 diethyleneglycol(DEG, f=2)과 함께 첨가하여 재생 폴리올 내의 작용기를 증가시키는 재생 폴리올의 개질실험을 진행하였다. 이렇게 개질시킨 재생 폴리올을 폴리올 시스템에 함량비를 증가시켜 PUR을 제조하여, 함량비 증가에 따른 PUR의 압축강도 및 굴곡강도 등의 기계적 물성과 단열특성인 열전도도를 측정하여 폴리올 시스템 내에서 재생 폴리올의 최대 사용 가능 양을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 재생 폴리올의 개질 실험

폐 PUR의 glycolysis 해중합 반응은 폐냉장고로부터 회수한 것을 적절히 분쇄 시켜 사용하였고, 실험 장치로는 4구 플라스크에 환류냉각기, 온도계 및 기계식 교반기를 장착하여 가열 맨틀을 사용하여 반응온도를 제어하였다. 해중합 반응은 다음과 같은 순서로 진행하였다. 먼저, 질소 분위기하에 DEG와 PEN(or sorbitol)을 4구 플라스크에 투입하여 온도를 100 °C까지 승온시켰다. 가열 맨틀의 온도가 100 °C가 되면 산계 촉매를 폐 PUR의 0.8 wt% 투입하고 서서히 교반시키면서 온도를 180 °C로 승온시켰다. 180 °C에서 폐 PUR을 서서히 반응기에 투입하면서 투입된 폐 PUR이 완전히 용해

될 때까지 반응을 진행시켰다. 투입된 폐 PUR이 용해되면 200 °C에서 2시간 동안 반응하여 해중합 반응을 종결시켰다.

작용기 증가에 따른 영향을 살펴보기 위한 비교 샘플로는 중량비를 각각 5:5로 폐 PUR에 2가 알코올인 DEG로만 glycolysis 반응시켜 얻어진 재생 폴리올을 선택하였다. 그리고 재생 폴리올의 작용기 증가 실험은 폐 PUR의 glycolysis 반응 시 DEG에 비하여 수산기 작용기 수가 큰 PEN과 SOR의 함량비를 변화시키면서 해중합 반응에 함께 투입시켜 반응을 진행시켰다. 이렇게 중합된 재생 폴리올들의 작용기 변화를 측정하였으며, 작용기 변화에 따른 PUR 합성 시 압축강도와 굴곡강도 등의 기계적 물성들을 비교하였다. 각 실험에 사용한 시료의 조성에 있어서, 폐 PUR의 양은 중량비 5로 고정시키고 DEG의 양은 각각 4.75, 4.50, 4.25, 4.00으로 변화시키고 이에 따라 첨가제(PEN 또는 SOR)의 양은 각각 0.25, 0.50, 0.75, 1.00으로 변화시켜가며 실험을 진행하였다.

2-2. 폴리올 분석 및 PUR 기계적 특성 평가

재생 폴리올 및 개질시킨 재생 폴리올의 수산가(OH value)의 측정은 Mettler toledo DL22 기기를 이용하였고, 적정법은 ASTM (D4274-94)에 따라 각각 측정하였다. 분자량 측정은 Gel permeation chromatograph(GPC, Waters 2690)를 이용하였으며, 컬럼은 Stryagel® HR. 2, 1, 0.5를 이용하였다. 분자량 측정 시 재생 폴리올 및 개질시킨 재생 폴리올을 tetrahydrofuran(THF)에 완전히 녹인 후 실린지 필터를 이용하여 정제 후 GPC에 주입시켜 분자량을 측정하였다. 시험조건에서 온도는 40 °C로 유지시키고 1 mL/min의 유속과 3 g/L 농도로 조건을 맞추었다.

한편, 재생 폴리올 및 개질시킨 재생 폴리올을 이용한 PUR의 기계적 특성 평가는 다음과 같이 실시하였다. 먼저 측정용 시편을 위한 PUR 보드는 폴리올 시스템과 MDI를 각각 1 : 1.4의 비율로 10초간 믹싱한 후 가로, 세로, 그리고 높이가 각각 30, 30 그리고 8 cm인 몰드에 붓고 30분간 발포시켜 제조하였다. 압축강도 측정용 PUR들은 밀도를 35 kg/m³(±1.5 kg/m³)로 일정하게 각각 제조하였고, 압축강도 측정용 시편크기는 PUR 표준 규격인 KS M 3809에 의하여 평가를 실시하였다. 압축강도 외에 굴곡강도를 측정하기 위한 시편의 크기는 압축 강도와 마찬가지로 PUR 표준 규격인 KS M 3809에 의하여 평가하였다. 또한 PUR의 열전도도 측정은 QuickLine™-30 포터블 열전도도 측정기(needle type)를 이용하여 KS L 9,016에 의하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 재생 폴리올에 첨가되는 PEN과 SOR의 함량에 따라 제조된 재생 폴리올의 OH 값을 나타낸 것으로 PEN과 SOR의 함량이 증가함에 따라 재생 폴리올의 OH 값이 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 DEG에 비하여 상대적으로 작용기 수가 많은 PEN과 SOR이 반응에 참여하여 OH 값을 증가시킨 것으로 해석된다. Fig. 3은 PEN과 SOR의 함량에 따라 제조한 재생 폴리올의 분자량을 나타낸 것으로 PEN과 SOR의 함량이 분자량 증가에는 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 이러한 현상은 이들이 다만 재생 폴리올의 말단에 화학적으로 결합되어 OH 값 증가에만 영향을 미침을 알 수 있다. Fig. 4는 첨가된 PEN과 SOR의 함량에 따라 개질시킨 재생 폴리올의 작용기 수를 아래 식 1을 이용하여 계산해서, 그 값을 나

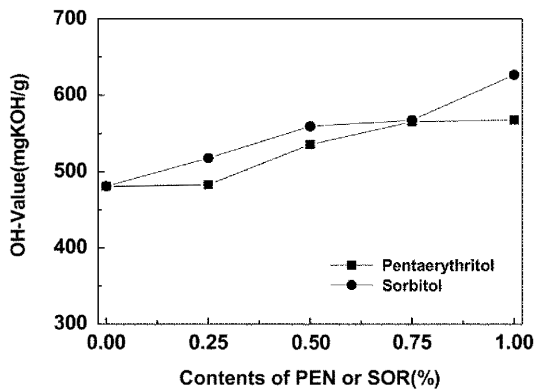


Fig. 2. Hydroxyl numbers of modifying recycled polyols using PEN or SOR.

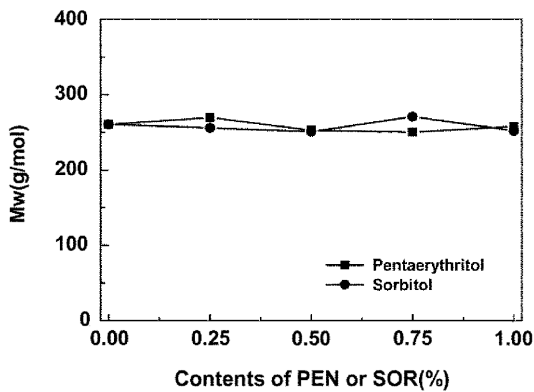


Fig. 3. Molecular weight of modifying recycled polyols using PEN or SOR.

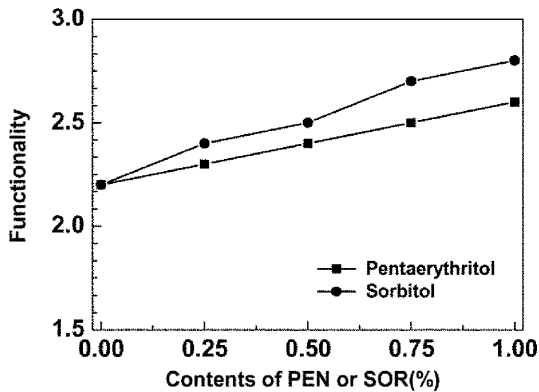


Fig. 4. Functionality of modifying recycled polyols using PEN or SOR.

타낸 것이다.

$$\text{작용기} = \text{OH 값}(\text{polyol}) \times \text{Mw}(\text{polyol}) / 56,100 \quad (1)$$

다가알코올인 PEN과 SOR의 함량이 증가함에 따라 재생 폴리올의 작용기는 2.2에서 약 2.6~2.8까지 증가함을 알 수 있다. 이러한 증가는 해중합 시 첨가된 PEN과 SOR가 페 폴리우레탄의 해중합에 관여하여 재생 폴리올에 화학적으로 결합되어 있음을 의미한다.

PUR의 기계적 물성 중 가장 중요한 압축강도를 측정하기 위하여 Fig. 5에 개질시킨 재생 폴리올을 폴리올 시스템에 5~20 wt%로 첨가하여 PUR을 합성한 후, 제조한 PUR의 압축강도를 측정하여 나타낸 것이다. Fig. 5는 PEN 또는 SOR의 사용 함량을 달리하면서

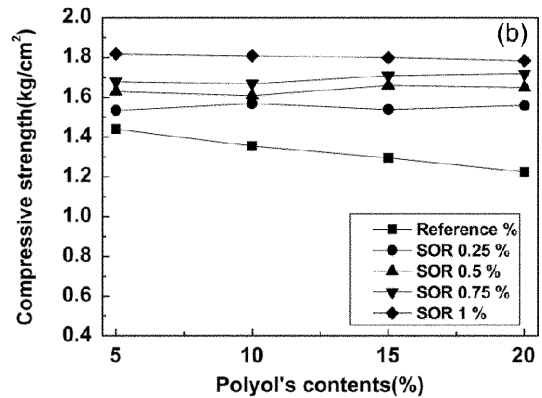
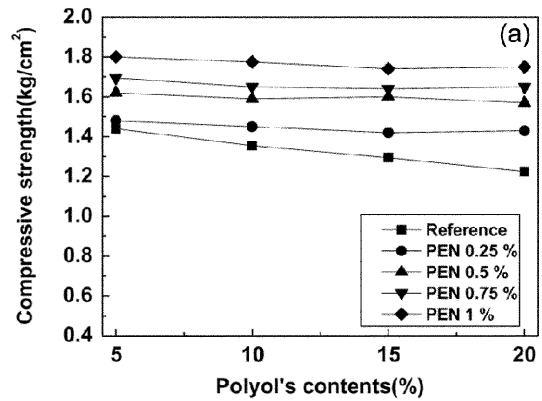


Fig. 5. Compressive strength of the PUR prepared from the recycled polyol.

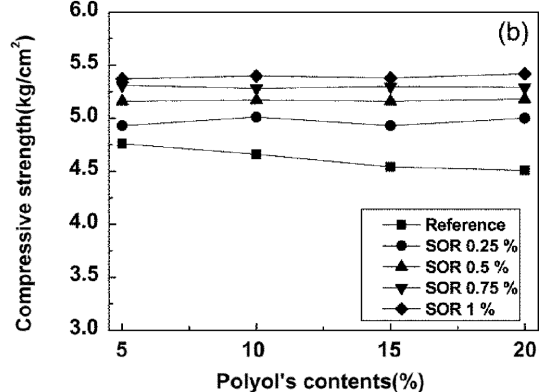
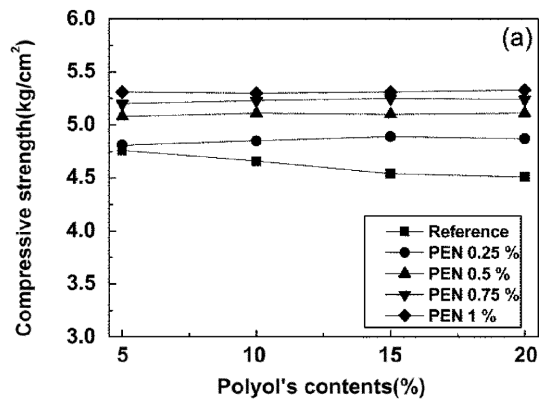


Fig. 6. Flexural strength of the PUR prepared from the recycled polyol.

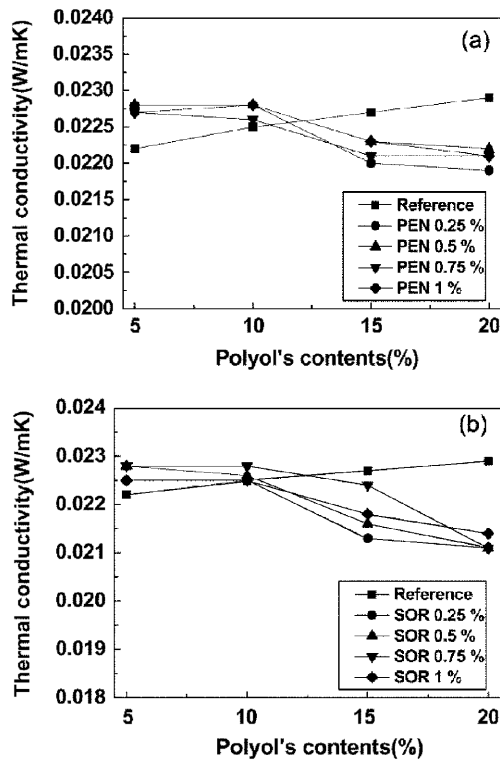


Fig. 7. Thermal conductivity of the PUR prepared from the recycled polyol.

제조한 재생한 폴리올을 사용하여 제조한 PUR에 대한 압축강도를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 폴리올 시스템에 개질시킨 재생 폴리올을 사용한 경우 수산기의 수가 증가함에 따라 PUR의 압축강도가 증가되는 것을 보여주고 있다. 한편 Fig. 5에서 개질시키지 않은 재생 폴리올의 경우 폴리올 시스템에 대한 사용량이 증가할수록 압축강도가 감소하는 경향을 보여주었는데, 이는 재생 폴리올의 작용기가 약 2.2 정도로 낮기 때문이다. 이와 같은 이유로 인하여 개질시키지 않은 재생 폴리올은 폴리올 시스템에 사용량이 약 8 wt% 이내로 제한되었다. 그러나 다가알코올의 첨가에 의해 작용기를 증가시킨 개질된 재생 폴리올은 폴리올 시스템 내에 5 wt%에서 20 wt% 까지 사용하였을 때 압축강도가 점점 향상되고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 폴리올의 작용기 증가가 가교밀도를 증가시켜 치수안정성 등 기계적 물성을 향상시킨 것으로 해석된다.

Fig. 6의 (a)와 (b)는 PEN과 SOR 함량에 따라 제조된 재생 폴리올을 폴리올 시스템에 혼합하여 PUR를 합성하여 굴곡강도를 측정하는 것을 나타내었다. PUR의 굴곡강도는 재생 폴리올의 작용기가 증가함에 따라 향상되었고, 압축강도와 유사한 경향을 보여주었다. Fig. 7의 (a)와 (b)는 폐 폴리우레탄을 PEN과 SOR을 이용하여 해중합하여 제조한 재생 폴리올을 폴리올 시스템 내에 혼합비를 변화시키면서 제조한 PUR의 열전도도를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 개질시키지 않은 재생 폴리올은 폴리올 시스템 내에 10 wt% 이상 사용하였을 때 열전도도가 증가하여 단열능력이 감소하는 반면, PEN과 SOR로 개질시킨 재생 폴리올들은 폴리올 시스템 내에 그 사용량을 10 wt% 이상 적용한 경우에도 Fig. 7의 (a)와 (b)에 나타낸 것과 같이 모두 PUR의 열전도도가 감소하는 경향을 보여주었다. 이러한 현상은 개질시킨 재생 폴리올의 작용기가 증가함에 따라 PUR 합성 시 발포기공 형성에 유리하게 작용하기 때문인 것으로 설명될 수 있다.

4. 결 론

폐 폴리우레탄의 해중합에 의하여 제조된 재생 폴리올의 작용기를 증가시키기 위하여 해중합 시 첨가한 PEN 또는 SOR이 생성된 재생 폴리올의 작용기와 이를 사용하여 제조한 폴리우레탄 경질 폼 (polyurethane rigid foam; PUR)의 기계적 물성에 미치는 영향을 조사한 결과 OH 작용기가 2.2에서 약 2.8로 증가하였고, PUR의 치수안정성 등을 비롯한 기계적 물성이 크게 향상됨을 확인하였다. 이러한 결과는 폴리올의 작용기가 증가하여 제조한 PUR의 가교밀도를 향상시킨 것으로 해석되었다. 또한 재생 폴리올의 폴리올 시스템에 대한 사용량을 8 wt%에서 약 20 wt%로 증가시킬 수 있었다.

참고문헌

- Hepburn, C., "Trends in Polyurethane Elastomer Technology," *J. of Polym. Sci. & Tech.*, **1**(2), 84-110(1992).
- Yacoub, F. and Macgregor, J. F., "Analysis and Optimization of a Polyurethane Reaction Injection Molding (RIM) Process Using Multivariate Projection Methods," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **65**(1), 17-33(2003).
- Modesti, M., Simioni, R., Munari, R. and Baldoiu, N., "Recycling of Flexible Polyurethane Foams with a Low Aromatic Amine Content," *Reactive & Functional Polymers*, **26**(1/3), 157-165(1995).
- Wu, C. H., Chang, C. Y. and Cheng, C. M., "Glycolysis of Waste Flexible Polyurethane Foam," *Polymer Degradation and Stability*, **80**(1), 103-111(2003).
- Wu, C. H., Chang, C. Y. and Li, J. K., "Glycolysis of Rigid Polyurethane From Waste Refrigerators," *Polymer Degradation and Stability*, **75**(3), 413-421(2002).
- Wu, C. H., Chang, C. Y. and Cheng, C. M., "Glycolysis of Waste Flexible Polyurethane Foam," *Polymer Degradation and Stability*, **80**(1), 103-111(2003).
- Wu, C. H., Chang, C. Y. and Li, J. K., "Properties of Glycolysis Products From Waste Polyurethane Rigid Foams," *J. of the Chinese Inst. of Environ. Eng.*, **12**(2), 157-166(2002).
- Wang, J., Qian, J. and Chen, D., "Analysis of Glycolysis Products of Polyurethane Fiber Waste with Diethylene Glycol," *Synth. Fibre in China*, **34**(7), 16-19(2005).
- Borda, J., Pasztor, G. and Zsuga, M., "Glycolysis of Polyurethane Foams and Elastomers," *Polymer Degradation and Stability*, **68**(3), 419-422(2000).
- Badri, K. H., Ahmad, S. H. and Zakaria, S., "Production of a High-functionality RBD Palm Kernel Oil-based Polyester Polyol," *J. of Appl. Polym. Sci.*, **81**(2), 384-389(2001).
- Badri, K. H., Ahmad, S. H. and Zakaria, S., "The Production of a High-functionality RBD Palm Kernel-based Polyester Polyol," *J. of Appl. Polym. Sci.*, **82**(4), 827-832(2001).
- Cao, M. and Cao, X., "Recycling and Disposing Methods for Rigid Polyurethane Foamed Plastic Wastes," *Su liao*, **34**(1), 14-14(2005).
- Simioni, F., Bisello, S. and Tavan, M., "Polyol Recovery from Rigid Polyurethane Waste," *Cellular polymers*, **2**(4), 281-293 (1983).
- Jung, H. C., Ryu, S. C. and Kim, W. N., "Properties of Rigid Polyurethane Foams Blown by HCFC 141B and Distilled Water," *J. of Appl. Polym. Sci.*, **81**(2), 486-493(2001).