



## 폴리우레탄 스크랩의 재활용

김한나·이대수<sup>†</sup>

전북대학교 공과대학 화학공학부

접수일(2012년 5월 9일), 수정일(2012년 5월 16일), 게재확정일(2012년 5월 21일)

## Recycling of Polyurethane Scraps

Han-Na Kim and Dai-Soo Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering,

Chonbuk National University, Jeonju 561-756, South Korea

(Received May 9, 2012, Revised May 16, 2012, Accepted May 21, 2012)

**요약 :** 다양한 발포체와 탄성체로 사용되는 폴리우레탄은 생산 현장에서 발생하는 폐기물과 사용 후 발생하는 폐기물들이 상태에 따라 적절한 재활용 기술이 적용됨으로써 자원 순환에 이바지 할 수 있다. 본 연구에서는 재활용 기술을 물리적인 재활용, 화학적인 재활용, 에너지 재활용으로 구분하여 문헌에 보고된 내용들을 고찰하였다.

**ABSTRACT :** Depending on the states of polyurethane scraps generated in the production sites of polyurethane or recycling center of polyurethane scraps, appropriate recycling technologies can be employed for the recycling of resources. In this study, recycling technologies for the polyurethane scraps were classified into physical recycling, chemical recycling, and energy recycling and reports in the literatures were discussed.

**Keywords :** polyurethane, depolymerization, polyol, chemical recycling

### I. 서 론

폴리우레탄(Polyurethane: PU)은 독일의 Otto Bayer에 의하여 1937년 발명된 이후, 석유화학공업과 계면활성제 기술의 발전에 힘입어 자동차 및 소파와 침대의 쿠션재로 사용되는 연질 폼(foam: 발포체)과 냉장고와 건축물의 단열재로 사용되는 경질 폼의 제조는 물론 도료와 접착제, 스판덱스 섬유, 열가소성 폴리우레탄 등의 형태로 이용되고 있다. 전 세계 PU 연간 사용량은 중국 시장의 성장에 힘입어 연간 7%의 증가를 보이며, 2007년에 약 1,500만 톤을 상회하였고, 우리나라는 2006년도 집계로 연간 66만톤 수준으로 나타났다. Table 1에는 전 세계 PU의 용도별 사용량 비율을 나타내었다.

PU의 다양한 용도 가운데 도료와 접착제에 사용된 것을 제외한 연질 및 경질 폼의 대부분은 일정 기간 사용이 끝나면 스크랩으로써 재활용 대상이 되고 있다. PU는 주 원료인 폴리올과 이소시아네이트의 선택과 가공 조건에 따라 다양한 물성의 조절이 가능한 장점을 가지나, 열경화성인 PU가 차지하는 비율이 크고, 열가소성 플라스틱과 유사한 재활용 기술의 적용

이 제한적이다.

각종 폼, 탄성체, 섬유 등으로 사용되는 PU들은 일정 기간이 경과되면 스크랩화 되어 처리를 요하며, 산업 현장에서 PU 제품 제조 공정에서 발생하는 스크랩들도 적지 않은 실정이다. 예를 들면 PU 스크랩은 폐기 처분된 냉장고의 리사이클링 센터에서 단열재로 이용된 경질 PU 폼이 스크랩으로 발생되

**Table 1. Trends for the application of polyurethanes worldwide**  
unit: thousand tons

Application	2000	2002	2004	Percentage (%)
Furniture, bedding	2,450	2,745	3,075	29
Automotives	1,270	1,420	1,590	15
Building	1,355	1,515	1,695	16
Insulation	845	945	1,060	10
Shoes	365	410	455	4
Others	2,175	2,435	2,725	26
Sum	8,460	9,470	10,610	100

<sup>†</sup>Corresponding Author. E-mail: [dslee@jbnu.ac.kr](mailto:dslee@jbnu.ac.kr)

**Table 2. Domestic production of PUs and generation of PU scraps**

Products	Production in 2006 (Kton/yr)	Applications	Generation of scraps in 2010(Kton/yr)
Flexible PU Foam	100	Bed, furniture, shoes, automotives	15,000
Rigid PU Foam	170	Refrigerator, ship, sandwich panel, container	30,000
Non foam	390	Fiber, coating, adhesive, sealant, TPU	5,000
합 계	660		50,000

는 것을 비롯하여, 폐차장에서 자동차 시트로 사용된 연질 PU 품, 섬유 제조 공정에서 발생하는 스크랩 등 다양한 양상을 보이고 있다. 이러한 PU 폐기물의 일부는 효과적인 재활용 방안이 개발되어 산업화로 이어지고 있으나, 대부분은 아직 소각되고 있다. 그러나 소각은 폴리우레탄 조성물 중 질소 때문에 발생하는 HCN으로 인한 대기 오염을 유발하고, 아울러 설비의 부식 문제가 심각한 형편이다. 한편 폐차 시 자동차 시트로 사용된 연질 PU 품을 분리하여 재활용하지 않는 경우 Automotive Shredder Residue(ASR)의 분진 문제를 야기하여 재활용 대책이 요구되고 있는 실정이다. 우리나라의 PU 폐기물 발생량 가운데 재활용이 가능한 것들은 종류별로 Table 2와 같다.

재활용율을 높이는 친환경 정책을 채택하는 점에서 앞서가는 EU에서는 2006년까지 폐차의 85%를 회수하고 재활용율 80%를 요구하고 있으며, 냉장고와 같은 가전제품에 대하여는 80%를 회수하고 75%를 재활용하도록 요구하고 있다.<sup>1</sup> 따라서 PU가 사용되는 이들 제품의 재활용율 높이기 위하여 PU 재활용 기술의 확립이 시급히 요구되고 있다.

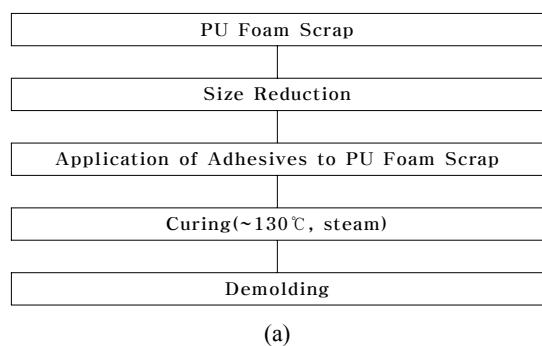
## II. 국내외 폴리우레탄 폐기물 재활용 기술개발 현황

PU 재활용 기술은 분쇄하여 분말을 이용하는 것이 주를 이루는 물리적 재활용과 화학반응을 이용하여 처리한 새로운 회합물로 이용하는 화학적 재활용, 그리고 연료로 이용하는 에너지 재활용으로 나누어 볼 수 있다. 오늘날 PU를 다양하게 이용하고 있어 폐기물들도 다양한 형태로 발생하며 재활용 기술도 다양하게 발전하고 있다. 우리나라의 경우 분쇄물을 이용한 rebonded foam 제조 기술은 이미 산업 현장에서 이용되고 있으며, 분쇄물을 다시 PU 제조 시 혼합 사용하는 기술도 개발되었다. 최근에 화학적으로 처리하여 정밀화학 제품 원료로 재활용하는 기술이 개발되어 산업화가 이루어지기 시작하고 있다.

### 1. 폴리우레탄 폐기물의 물리적 재활용

#### 1.1 Rebonded foam

연질 slab foam을 제조한 후 재단하는 공정에서 최대 25%



**Figure 1.** Process for the rebonded foam from flexible PU foam scraps (a) and a photograph of the rebonded foam (b).

정도의 scrap 발생이 불가피하며, 이를 scrap은 주로 rebonded foam 제조를 통하여 재활용되고 있다. Rebonded foam 제조 공정은 Figure 1과 같이 도식적으로 나타낼 수 있다. 분쇄품의 크기는 rebonded foam의 물성에도 영향을 미치므로 조절해야 할 필요가 있으며, 가능한 범위에서 균일한 크기가 유리하다. 접착제는 이소시아네이트 및 1액형 또는 2액형 폴리우레탄이 사용되며, 분쇄품의 20%(무게기준) 정도가 첨가된다. 첨가된 접착제와 foam scrap 분쇄품을 균일하게 혼합한 다음 전체 부피를 1/10~1/2 정도로 압축하고 가열하여 밀도가 60~300 kg/m<sup>3</sup>인 제품을 생산한다.

#### 1.2 PU 품 분말 첨가 PU 품 제조 기술

연질 PU 품을 상온에서 분말화하는 경우 대개 200~300 μm의 것들이 얻어지는 것으로 알려졌으나 최근에는 100 μm

**Table 3. Effects of particle size of flexible PU foam scraps on the properties of flexible PU slab foams<sup>2</sup>**

Material	Formulation				
Polyol (Voranol 3322*)	100	90	90	80	80
125 μm PU powder	0	10		20	
75 μm PU powder	0		10		20
Water(total)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Amine catalysts	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
Silicone surfactant	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Stannous octoate	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
TDI-80 Index	110	110	110	110	110
Foam Properties					
Density (kg/m <sup>3</sup> )	24.4	23.5	22.9	22.3	23.7
Hardness, 40% IFD	153	134	125	115	105
Guide factor(IFD 40%/density)	6.3	5.7	5.5	5.1	4.4
SAG factor(IFD 65/25)	2.4	2.5	2.5	2.7	2.7
Hardness(40%CFD)	3.8	3.0	3.0	2.8	2.5
Air Flow	4.3	4.6	4.5	4.1	4.5
Elongation(%)	173	143	173	144	179
Tensile strength(kPa)	110	94	118	98	107
Tear strength(N/m)	368	344	427	313	329
75% Compression set(%)	3.5	3.1	3.1	4.7	3.9

\*Hydroxyl value of Voranol 3022: 46~49 mg KOH/g

**Table 4. Mechanical properties of thermoformed window trim prepared from PU scrap for inner liner of automotives<sup>3</sup>**

Product weight (g)	148.5	154.0	190.0
Tensile strength (MPa)	4.8±0.3	6.5±1.0	11.0±0.4
Elongation (%)	5.6±0.5	5.4±0.8	7.4±0.6
Young's modulus (MPa)	203±23	286±40	345±46
Flexural strength (MPa)	8.8±1.0	9.6±1.2	16.5±2.0
Flexural modulus (MPa)	248±35	281±25	524±41

수준의 것도 만들 수 있는 것으로 소개되고 있다. 이러한 PU scrap 분말은 연질 PU 폼의 제조 시에 무게비로 10~15% 첨가하여 사용할 수 있는 것으로 보고되고 있다. Table 3에는 PU 폼 스크랩 분말을 첨가하여 제조한 PU 폼 연구 결과를 예시하였다.<sup>2</sup> PU scrap 분말의 크기가 작은 것들을 사용하는 경우 경도는 낮으나 인장 및 인열 강도 등은 우수한 것으로 나타났다. 그리고 PU 폼 스크랩이 고탄성(high resilient) PU 폼인 경우와 일반 연질 PU 폼은 차이가 크지 않고, 분말 첨가량이 25% 이상인 경우 PU 폼 분말 첨가로 폼의 cell들이 변형을 나타내기 시작하여 최대 사용량은 20% 정도로 알려졌다. 이를 PU 폼 스크랩 분말들을 사용하면 원가절감은 최대 6%까지 가능

한 것으로 알려지고 있다.

### 1.3 PU 폼 스크랩의 열성형

연질 및 반경질 PU 폼이 열경화성임에도 불구하고 바인더를 첨가하지 않은 상태의 분쇄폼을 고온(160~220 °C)에서 열성형(thermoforming)을 통하여 시트 또는 각종 성형물을 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>3</sup> 이러한 가공기술은 열성형 조건에서 부분적으로 PU 폼 scrap의 열분해를 통하여 유동성을 가지는 바인더 역할을 하는 분해물이 생성되기 때문인 것으로 볼 수 있다. Table 4에는 자동차 내부 천정용 PU 폼에 바인더를 첨가하지 않고 고온에서 열성형한 제품의 물성들을

예시하였다.

#### 1.4 PU 폼 분말 첨가 몰타르 제조 기술

연질 및 경질 PU 폼 스크랩의 분말을 Figure 2에 나타낸 것과 같이 시멘트 몰타르의 경량 골재로 사용할 수 있다. 얻어진 시공폼은 차음(sound insulation) 및 단열효과가 우수한 것은 물론 경량화에 기여한다.

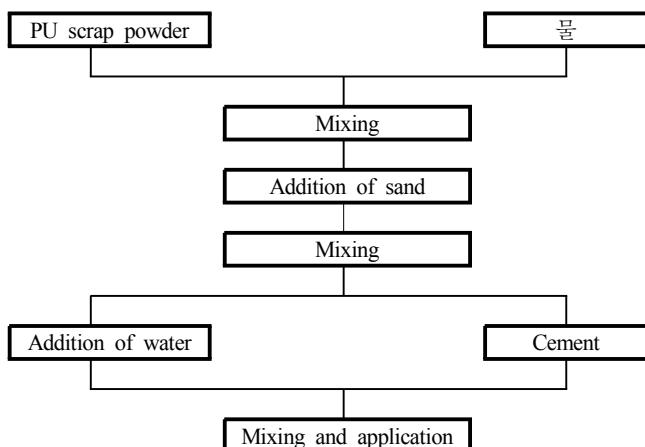


Figure 2. Application of PU scrap powder for light weight mortar.

## 2. 폴리우레탄 폐기물의 화학적 재활용

다양한 형태의 PU는 공통적으로 urethane기를 가지며, 원료 조성에 따라 urea기, allophanate기, biuret기 등을 포함한다. 이들 작용기는 글리콜, 아민, 물 등과 교환반응을 통하여 해중합물을 형성할 수 있으며, 얻어진 해중합물은 다시 PU 제조에 이용될 수 있다.

### 2.1 PU의 글리콜 해중합

글리콜을 이용한 PU 해중합 반응은 다음 Figure 3에 나타낸 것과 같이 다양한 생성물을 포함한다. Table 5에는 Imai 등이 경질 PU 폼을 diethylene glycol(DEG)을 이용하여 해중합시킨 실험 결과를 예시하였다.<sup>4</sup> Table 5에서 반응 온도를 높이면 반응 시간이 단축되고 아민가 및 수산가의 증가를 수반하는데, 특히 아민가의 증가가 큰 폭으로 관찰되었다. 한편 DEG 첨가량이 증가하면 해중합물의 점도가 낮아지는 것도 알 수 있다.

Table 6에는 경질 PU foam/glycol/mono ethao amine(200/100/5) 시스템에서 글리콜 종류에 따른 해중합 반응 특성 및 생성물의 특성을 나타내었다. 글리콜의 OH 작용기 수가 많을 수록 생성물의 아민가는 감소하고 수산가는 증가를 보이며, 점도도 증가하는 경향을 보였다.

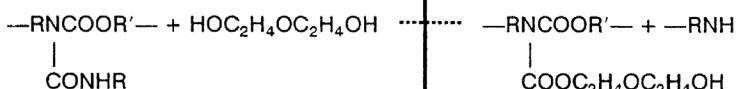
#### 1) Urethane bond:



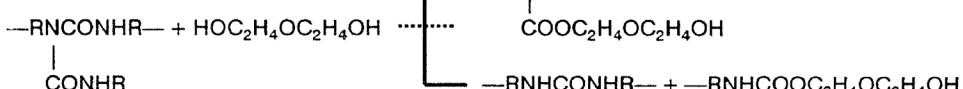
#### 2) Urea bond:



#### 3) Allophanate bond:



#### 4) Biuret bond:



Scheme 6.1

Figure 3. Depolymerization reactions during glycolyses of polyurethanes.

**Table 5. Characteristics of rigid PU foam scraps after glycolyses with diethylene glycol**

Sample	A1	A2	B1	B2	C1	D1	D2
Foam/DEG Ratio	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	2.0
Reaction temp.(°C)	190	230	200	230	230	160	230
Reaction time(hr)	11.0	2.0	11.0	2.0	2.5	6.0	1.5
Amine value(mgKOH/g)	96.9	109	83.4	107.0	115.0	85.9	174.0
OH value(mgKOH/g)	503	509	421	420	454	513	750
Viscosity(Pa · s, 50°C)	13	7	140	111	24	84	10

**Table 6. Effects of glycols on the depolymerization of rigid PU foams<sup>4</sup>**

Glycols	Ethylene glycol	Diethylene glycol	Triethylene glycol	Tetraethylene glycol	
Reaction temp.(°C)	190	190	220	190	220
Reaction time(hr)	11	11	5	13	4
Amine value(mgKOH/g)	135.5	92.0	101.6	84.9	91.2
OH value(mgKOH/g)	721.7	508.8	534.4	432.5	448.1
Viscosity(Pa · s, 50°C)	11	82	27	162	52

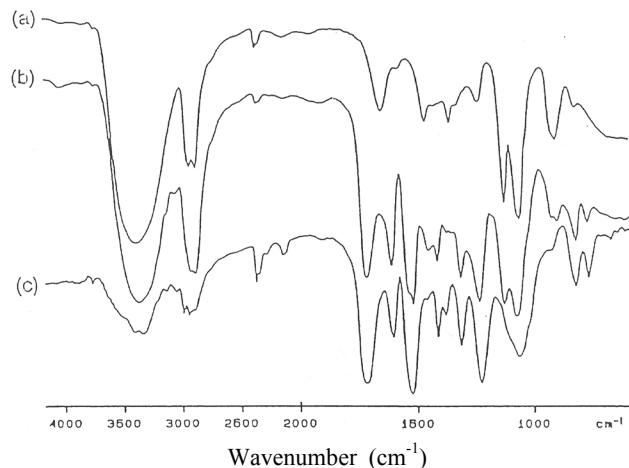
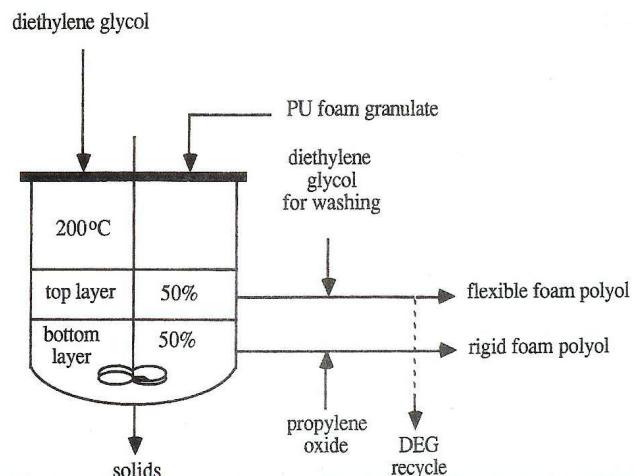
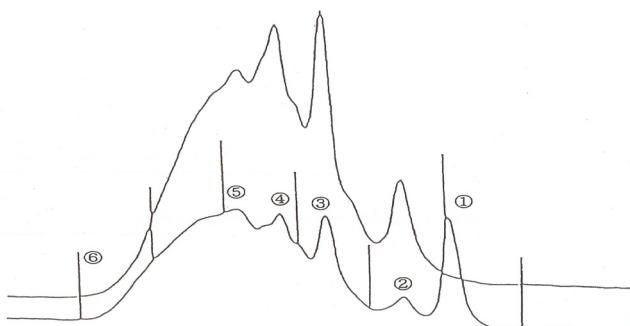
**Figure 4.** DFT-IR spectra of EG/MEA (a), depolymerizates of PU foams (b), PU foams (c).**Figure 6.** Phase separation of glycolysis products of flexible PU foams.<sup>5</sup>**Figure 5.** GPC chromatogram of polyurethane after depolymerization at 190°C for 11 hours: ①Mn=100; ②Mn=165; ③Mn=300; ④Mn=500; ⑤Mn=800; ⑥Mn=5000.<sup>4</sup>

Figure 4와 5에는 Table 5에 나타낸 해중합물들의 FT-IR 및 GPC 데이터를 각각 나타내었다. Figure 4의 IR spectrum에서 urethane과 biuret ( $1720\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ ) 및 urea ( $1640\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ ) 피크가 해중합물에서 여전히 나타나 해중합이 완결된 것이 아님을 알 수 있다. 또한 Figure 5에서 PU 올리고머로 볼 수 있는 분자량이 800~5000인 것들이 관찰되어 해중합 반응이 완결되지 않았음을 뒷받침 하고 있다.

PU 폼의 경우 글리콜 해중합 반응의 생성물이 두층으로 층분리 현상을 보인다.<sup>5</sup> 상층부는 polyol rich phase<sup>6</sup>이고 하층부는 amine rich phase로 나누어지는 것들을 Figure 6에 나타낸 것과 같이 분리하여 각각 연질 PU foam 및 경질 PU foam 제조에

혼합 사용하는 방안이 제시되었다. Figure 6에서와 같은 글리콜 해중합 생성물들 중 연질 PU 폼 제조에 사용하기 위한 상충부 분리물의 특성과 이것을 virgin polyol에 60% 첨가하여 제조한 연질 PU 폼 물성을 Table 6과 7에 나타내었다. 글리콜 해중합을 통한 재생 폴리올을 사용한 연질 PU 폼의 경우 신재 폴리올(virgin polyol)을 사용한 경우와 대등한 수준이며, compression set은 오히려 우수한 것으로 나타났다. 연질 몰드 폼의 제조에는 재생 폴리올을 70%까지도 혼합하여 사용하는 경우 신율만 약간 저하될 뿐 대부분의 물성이 virgin polyol을 사용한 경우와 대등한 수준인 것으로 소개되고 있다.<sup>5</sup>

## 2.2 PU 폼의 아민 해중합

Amine을 이용한 PU 해중합 반응은 글리콜 해중합 반응과 유사하며, 다만 Figure 7에 나타낸 바와 같이 생성물 가운데 아민 화합물이 많아진다. 얻어진 경질 PU 폼의 아민 해중합

생성물은 폴리우레아 제조 및 에폭시 수지의 경화제로 이용될 수 있다.<sup>6</sup>

## 2.3 PU 폼의 가수분해

PU 폼의 가수분해는 앞서 살펴본 글리콜 및 아민 해중합과 유사하다. 다만 이산화탄소가 생성물로 발생하는 점이 다르고 상대적으로 반응속도가 느린 특징을 보인다. 이를 가수분해 반응은 다음의 Figure 8과 같이 나타낼 수 있다. 얻어진 가수분해 생성물은 다시 PU 폼의 제조에 첨가하여 사용할 수 있으며 Table 8에는 적용 예를 나타내었다.<sup>7</sup>

## 2.4 PU 폼의 열분해

PU 폼도 다른 고분자 폐기물과 마찬가지로 산소 차단 상태에서 열분해 공정을 통하여 연료유로 사용할 수 있는 것들을 얻을 수 있다. 산소 차단하의 열분해를 위하여 유동층상 형태

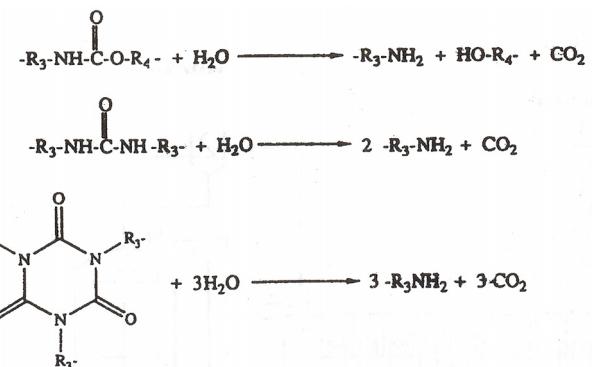


Figure 8. Hydrolysis reactions of polyurethane.

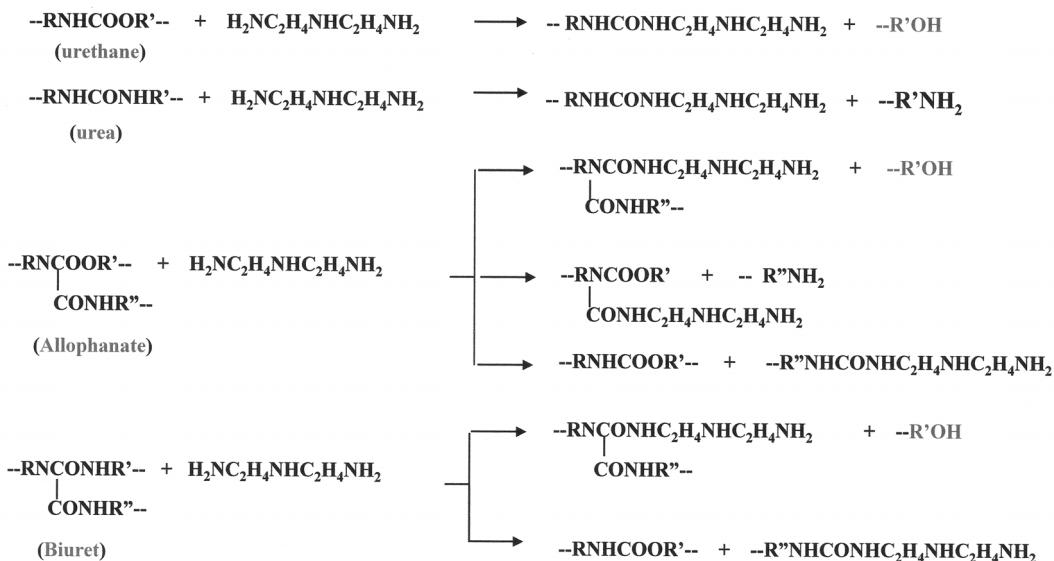


Figure 7. Aminolyses reactions of polyurethane with diethylene triamine.

**Table 8. Properties of flexible PU foam for the bed prepared from polyol containing 60wt% of recycled polyol<sup>5</sup>**

Property	Virgin polyol	60% Recycled polyol
Density(kg/m <sup>3</sup> )	30.5	31.5
Resilience(%)	50	53
Hysteresis(%)	35.5	27.6
Tear strength(N/m)	161	136
Tensile strength(kPa)	97	97
Elongation(%)	131	132
Compression set(dry, %)	7.1	5.5
Compression set(humid, %)	15.3	9.7

**Table 9. Properties of polyurethane foam prepared from polyol containing 5wt% of recycled polyol via hydrolysis<sup>7</sup>**

Property	Control	Foam made with 5% recycled polyol
Density(kg/m <sup>3</sup> )	41.6	42.6
Tensile strength(KPa)	160	165
Tear strength(KPa)	405	382
Elongation(%)	160	167

의 열분해 반응기를 주로 사용한다. PU의 경우 연료유로 사용할 수 있는 오일 성분이 57% 정도 얻어진다.<sup>8</sup> 그러나 독성이 강한 시안화수소 기체가 발생하는 문제점이 있다.

### 3. 폴리우레탄 폐기물의 에너지 재활용

다양한 형태의 이물질이 다량으로 혼입된 경우 물리적, 화학적 재활용이 곤란하며, 이런 경우 연료로 사용하여 에너지를 회수하는 에너지 재활용이 효과적이다. 일본은 향후 에너지 재활용의 비율을 70%까지 확대하는 기본 계획을 가지고 있으며, 국내에서도 고분자 폐기물을 이용한 연료개발이 다양으로 이루어지고 있다. 폴리우레탄 폐기물의 연소를 통한 열에너지 회수는 부식성이 강한 기체가 발생되어 연소 설비의 노후화가 빨리 일어나는 문제를 안고 있다.

### III. 맷 음 말

다양한 형태의 플라스틱 폐기물의 재활용 방안은 획일적으로 적용이 곤란하다. 이물질 혼입이 불가피한 폐기물의 특성상 물리적, 화학적 재활용에 어려움이 많은 것이 현실이다.

따라서 이물질을 화학적인 처리 공정의 일부에서 분리할 수 있는 화학적 재활용이 장점을 가진 것으로 볼 수 있으며, 부가 가치가 큰 새로운 화학제품의 제조에 다양하게 이용할 수도 있다. 향후 고유가 시대에 플라스틱의 재활용은 그 중요성이 강조되고 경제성도 크게 높아져 갈 것으로 기대된다.

### 감사의 글

본 연구는 환경부 글로벌 태환경기술개발사업 중 폐금속유용자원재활용기술개발사업의 지원과(과제번호 : 11-A04-OD) 2009 지역혁신 인력양성 사업에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. E. Weigand E and W. Rabhofer, Present state of polyurethane recycling in Europe, *Recycling of Polyurethanes*, ed. by K. C. Frisch K C and D., Klempner, G. Prentice, pp. 1-32, Technomic, Lancaster (1999).
2. P. Berthevas, F. Aguirre, and J. Tu, Recent developments in the recycling of flexible PU foams back into new PU foam products, *Proc. of Polyurethanes Expo 2001*, Columbus, pp. 17-32 (2001).
3. G. M. Gerbreselassie, H. G. Wolf, V. Sendijarevic, Q. Anjum, S. Klempner, and K. C. Frisch, Utilization of polyurethane foam scrap as a sole binder for recycling of automotive interior trim products, *Proc. of Polyurethanes Expo 1999*, Orlando, pp. 367-372 (1999).
4. F. Hayashi, M. Omoto, M. Ozeki, and Y. Imai, General purpose adhesives prepared from chemically recycled waste rigid polyurethane foams, *Recycling of Polyurethanes*, ed. by K. C. Frisch, D. Klempner, and G. Prentice, pp. 223-240, Technomic, Lancaster (1999).
5. D. A. Hicks, M. Krommenhoek, D. J. Soderberg, and J. P. G. Hopper Polyurethanes recycling and waste management, *Cell. Polym.*, **13**, 259 (1994).
6. B. C. Kim, S. W. Hyun, and D. S. Lee, Curing behavior of epoxy resins using aminolysis products of waste polyurethane as hardners, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 449 (2001).
7. W. J. Farrissey, Thermosets, *Plastics Recycling*, ed. by Ehrig R J, pp. 231-262, Hanser, Munich (1992).
8. W. Kaminsky, Pyrolysis of polymers, *Emerging Technologies in Plastics Recycling*, pp. 60-72, ed. by G. A. Andrews and P. M. Subramanian., ACS Symposium Series 513, ACS, Washington D.C (1992).