

화학적 해중합과 초음파에 의한 페우레탄의 재생폴리올의 제조기술

김낙주, 김운겸
서울산업대학교 정밀화학과

I. 서론

플라스틱 폐기물의 재활용은 환경보호 및 자원보존의 측면에서 현재 관심이 고조되어 있다. 플라스틱 중 열가소성 제품은 재생형 및 재용용이 가능하기 때문에 이에 따른 연구개발이 활발히 진행되고 있으며 일부는 이미 실용화되고 있는 실정이다. 그러나 현재 재활용은 2차 적인 환경오염 및 이에 대한 차후 제품에 대한 적용의 어려움으로 많은 문제점을 나타내고 있으며 아직은 상용화 단계에는 이르지 못하고 있어서 이를 극복하는 방법으로 재활용하는 방법이 연구되고 있다. 고분자 폐기물의 재활용 필요성이 시급한데 크게 네 가지 이유 때문이다. 첫째로는 국제 환경변화에 대한 대처이고 두 번째로는 매립지 확보의 난점이며 세 번째로는 재활용에 의한 소재의 원료 과다 낭비 방지이며 마지막으로는 토양 및 수질 오염의 방지 때문이다. 한편, 폴리우레탄은 노동집약 산업과 생활용품 소재산업 중심으로 발전하였으며 현재는 중화학 공업 소재로도 사용되면서 시장이 지속적으로 성장하고 있다. 그러나 아직까지 이에 맞는 효율적인 재활용 기술이 없기 때문에 아직까지는 전량 폐기되고 있어서 이에 대한 기술개발이 시급히 요청되고 있다. 최근 이와 같은 폐폴리우레탄을 환경적인 차원에서 재활용하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 폴리우레탄의 재활용 분야는 크게 나누어서 물질 재활용, 화학적 재활용 및 에너지 재활용으로 구분할 수 있다.

본 연구에서는 심각한 사회문제로 대두되고 있는 폐플라스틱의 처리문제를 해결하고자 폐플라스틱의 재활용 차원에서 자동차 시트에서 발생하는 폐폴리우레탄을 기존 처리 방법인 glycolysis에 의한 열해중합과 본 연구에서 적용한 초음파와 촉매를 이용한 방법을 비교 검토하여 최적의 해중합 조건을 연구하여 보았다.

II. 실험

1. 시약 및 기기

본 연구에서의 재료로는 제조공정 전후에 발생하는 폐폴리우레탄으로 자동차 seat 생산업체인 에서 얻은 자동차용 seat type을 가지고 실험에 임하였다. 우선, 이들 seat type의 폐폴리우레탄을 cutter로 분쇄한 후 vacuum oven에서 충분히 건조시켰다. 해중합 반응시약으로 사용한 폴리올은 한국폴리올에서 생산된 공업용 PEG, PPG, EG, DEG 및 castor oil 등을 사용하였으며 분해 반응촉매로는 염기성 촉매와 금속 및 유기 촉매 등을 사용하였다. 수산가(OH value)측정 시약으로는 phthalic anhydride과 phenolphthalein을 사용하였다. 초음파기기는 (주)태원 초음파기연에서 제작한 막대형 sonicator 기기를 사용하였다. 분석기기로 IR은 Nicolet spectrometer 550을 사용하였으며 점도계는 Brookfield사의 DV II*를 사용하였으며 시료를 상온의 동일 조건에서 측정하였다.

2. 폐폴리우레탄의 분해 방법

해중합법 중 가장 많이 사용하고 있는 방법 중의 하나인 glycolysis 방법을 적용하였으며 새롭게 본 연구에서 적용시키는 방법으로 세정과 의료분야에서 널리 적용되는 초음파 방법 등을 함께 적용하여

김운겸 : (우) 139-743 서울시 노원구 공릉동 172번지 서울산업대학교 정밀화학과

Tel : 02-970-6689 , Fax : 02-973-9149, E-mail : kwk2121@duck.snut.ac.kr

실험을 실시하였다. 초음파에 의하여 생성된 공동은 매질을 통과하면서 압력이 최소가 될 때까지 성장한 후 압력이 높은 영역에서 파괴된다. 공동이 파괴 또는 압축될 때 응축열을 발생하며 공동현상(cavitation)은 생성된 열이 주위로 전달되기에 불충분한 아주 짧은 시간동안 일어나기 때문에 그 부분의 국부온도가 수천 K에 이른다고 보고되어 있다. 높은 국부온도로 인하여 주위에 있는 반응물 입자들의 운동에너지를 크게 하기 때문에 분자의 운동이 활발해질 뿐만 아니라 반응에 필요한 충분한 활성화 에너지를 얻게 되어 매질의 물리·화학적 변화를 일으키고, 높은 압력은 혼합 효과를 높여 주게 되어 반응속도를 가속화시키며 공동현상에 의한 사슬의 분해가 발생함으로써 고분자의 해중합이 발생한다.

3. 해중합 실험장치

실험 장치로서 4구 플라스크에 환류 냉각기, 온도계, 기계식 교반기 및 적하 장치를 장착하고 온도 제어가 가능한 가열맨틀을 설치하였다. 이에 일정한 크기로 분쇄한 폐우레탄을 일정량을 넣고서 다양한 polyol의 종류 및 양과 촉매의 종류 및 양을 조절하여 적하한 뒤 서서히 교반시키며 실험하였으며 초음파 반응에 의한 실험 조건에서는 동일조건으로 하고 단지 polyol의 적하 후에 적하 장치를 탈착시키고 이어 막대형 초음파기를 설치하여 실험하였으며 Fig. 1에 실험 장치도를 나타내었다.

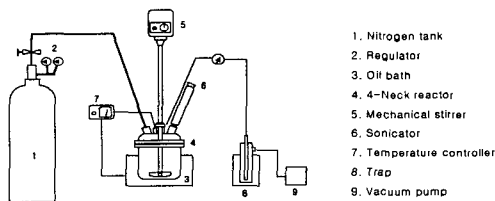


Fig. 1. Diagram of experimental reactor to waste polyurethane depolymerization.

4. 수산가의 측정(OH value test method)

해중합 반응 생성물 일정량을 정확히 측정하여 300ml 삼각플라스크에 넣고 무수프탈산 40.0g을 pyridine 300ml에 녹여 24시간 방치한 후 용액을 25.0ml 채취하여 시료를 용해시키고 무수 프탈산 - 피리딘 용액에 잘 용해되지 않는 시료는 가열하여 온도를 높이면서 용해시켰다. 그리고 100℃로 유지된 Oil bath에 반응시켰다. 반응 후, Oil bath에서 꺼내어 water-acetone(1:1)용액 50.0ml를 주입하여 시료를 세척하고 냉각시켰다. 0.5N-NaOH용액 50.0ml를 가하고 pyridine에 녹여 제조한 1.0% 페놀프탈레인 용액을 지시약으로 사용하여 0.5N-NaOH로 한 방울씩 떨어뜨리며 적정하여 수산가(OH value)를 결정하였다.

$$OH \text{ value} = \frac{(B - A) \times 0.5 \times F \times 56.1}{m}$$

B : 공시험(blank test)에 소비된 0.5N-NaOH의 부피(ml)

A : 적정실험에 사용된 0.5N-NaOH의 부피(ml)

F : 0.5N-NaOH의 역가

m : 시료의 무게(g)이다.

III. 결과 및 고찰

1. 조건에 따른 분해 온도의 차이

다양한 polyol을 이용하여 해중합 실험을 실시하였으며 이에 따르는 분해온도와 분해속도를 확인하였다. Table. 1의 결과에서 보여주듯이 분해온도가 초음파 적용시와 촉매를 사용하여 분해시켰을 때

가 기존 glycolysis 방법으로 분해시켰을 때보다 대략 10~30℃ 정도 낮은 온도에서 분해되는 것을 확인할 수 있었다. 다른 종류의 polyol에 대한 결과에서도 유사한 실험 결과를 나타내었다. 이는 seat type이 유연하므로 사슬에 polyol의 침투를 더욱 원활히 할 수 있도록 영향을 끼쳤기 때문이며 그로 인하여 물리적으로 분해를 시키는 초음파 반응과 분해온도가 비슷하다고 생각된다. 그러나 Table 1의 결과는 초기 분해 반응온도이며 이 온도가 완전 분해를 말하는 것은 아니다. 하지만 육안상으로 보이는 분해 반응온도이지만 초음파 반응으로 인한 페우레탄의 사슬절단이 일부 촉매반응과 기존 방법을 취했을 때보다 빠르다는 것을 확인 할 수 있었고 이는 다소 낮은 온도에서도 분해가 가능해짐으로 인해 기존 방법으로 얻어지는 polyol보다 더욱 빠른 분해 반응시간으로 재생 polyol을 얻을 수 있음을 예측할 수 있다. 기존 glycolysis 방법에서는 대략 180~200℃에서 8시간 정도 반응을 시켜 polyol을 취하는 것에 비하여 초음파기술을 응용할 경우 반응 공정상 시간을 단축시킬 수 있으며 이로 인한 생산비 절감의 효과를 나타낼 수 있으리라 예상할 수 있다.

Table 1. Change of decomposition temperature at waste polyurethane form(seat type), polyol, and decomposition method

Polyol Type	EG			PPG		
	sonication	catalyst	non-soni, non-catalyst	sonication	catalyst	non-soni, non-catalyst
seat	131~133℃	143~145℃	above 155℃	132~135℃	143~146℃	above 159℃

2. 조건에 따른 수산가(OH value)의 변화

페폴리우레탄의 해중합 방법으로서 첫 번째로는 초음파를 사용하여 분해하는 방법 두 번째로는 촉매를 이용하여 분해하는 방법과 마지막 방법으로는 기존 방법을 이용하였고 반응온도는 180~190℃ 사이에서 반응시키며 시간마다 시료를 채취하여 수산가를 측정하였다. 결과로서 다른 반응조건 없이 다양한 polyol에 대한 페우레탄 폼 해중합 결과는 다른 polyol에 비하여 사슬이 상대적으로 짧은 EG가 가장 빠른 분해속도와 수산가를 나타내었으며 다양한 촉매에 대한 해중합 결과는 일부 금속과 유기 촉매보다는 염기성 촉매가 가장 빠른 분해속도와 수산가를 나타내었다. 반응 조건에 따른 Fig. 2~4의 결과에서는 다양한 polyol로서 페우레탄을 분해 한 후 수산가를 측정하였을 때 초음파를 이용하였을 때와 촉매를 이용했을 때 거의 유사한 값을 나타내었다.

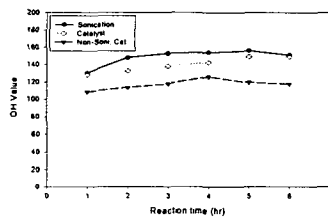


Fig. 2. Changes of hydroxyl value depending on different reaction time by decomposition method at scrap foam/DEG(25/75).

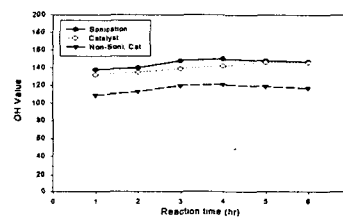


Fig. 3. Changes of hydroxyl value depending on different reaction time by decomposition method at seat foam/EG(25/75).

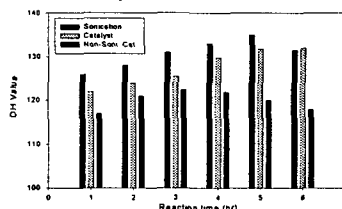


Fig. 4. Change of hydroxyl value by decomposition method at different reaction time(seat foam/PPG=25/75).

초음파 반응시켰을 때의 반응 시간과 수산가의 변화의 차이점을 확인하기 위하여 IR 분석을 하였으며 Fig. 5는 EG를 이용하여 초음파 해중합 6시간 반응을 시킨 결과이며 3, 6시간 후의 시료에 대한 자료이다. 여기서도 2275cm^{-1} 부근 NCO 특성흡수대는 거의 사라졌으며 3400cm^{-1} 부근의 넓은 OH 특성 흡수대로 보아 기존 수산가 측정 실험에서와 같이 해중합된 페폴리우레탄에서 재생 polyol이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 하지만, 반응 3시간 후의 OH 특성 흡수대에 비해 6시간 반응시킨 OH 특성 흡수대는 감소하여 기존 수산가 측정 실험에서와 같은 결과를 나타내고 있다.

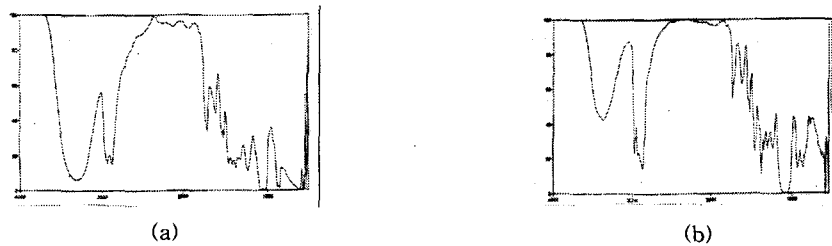


Fig. 5. Infrared spectra of the products for seat form/EG:25/75(wt%) according to sonication method at (a) 3hr and (b) 6hr.

이러한 실험 결과를 토대로 다양한 해중합 방법에서의 실험 결과 기존의 무촉매 및 비초음파 반응보다는 초음파와 열기성 촉매 하에서의 분해 반응결과가 우수하였으며 특히, 본 연구에서 적용시킨 초음파기술을 사용하였을 때 가장 빠른 분해속도와 높은 수산가(OH value)를 나타내었다.

IV. 결론

초음파 반응으로 인한 페우레탄의 chain에서의 끊어짐이 일부 촉매반응과 기존 glycolysis 방법을 취했을 때보다 빠르다는 것을 확인 할 수 있었고 이는 다소 낮은 온도에서도 분해가 가능해짐으로 인해 더욱 빠른 분해 반응시간으로 재생 polyol을 얻을 수 있음을 예측할 수 있었다. 수산가 측정결과 다양한 polyol에 대한 페우레탄 폼 해중합 결과는 다른 polyol에 비하여 사슬이 상대적으로 짧은 EG가 가장 빠른 분해속도와 수산가를 나타내었으며 초음파와 촉매를 이용했을 때 거의 유사한 수산가를 나타내었다. 기존 glycolysis 방법에서는 대략 $180\sim 200^\circ\text{C}$ 에서 8시간정도 반응을 시켜 polyol을 취하는 것에 비하여 초음파기술을 응용할 경우 반응 공정상 시간을 단축시킬 수 있으며 이로 인한 생산비 절감의 효과를 나타낼 수 있으리라 예상할 수 있다

V. 참고문헌

1. Y. Imai, X. ShuChang and K. Enomoto, *Polyurethanes World Congress*, **10**, 108(1993).
2. R. H. Burnett, G. A. Baum and R. J. Ehig, "Plastic Recycling", 177, Hanser publishers, N.Y., 32(1992).
3. J. Hansmann and M. Mustafa, "Plastic Waste management", 223, Marcel Dekker Inc., N.Y., 11(1993).
4. R. C. Allen and H. Cloutier, *Elastomerics*, **Oct.**, 30(1991).
5. T. J. Mason, "Chemistry and Ultrasound", Elsevier, N.Y., 54(1990).
6. J. Urbanski, W. Czerwinski, K. Janika and H. Zowall, "Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics", Ellis Horwood, U.K., 112(1977).
7. G. Bauer, *Polyurethanes World Congress*, **9**, 24(1991).
8. H. Topac, H. Arastoopour, G. Ivanov and F. Shutov, *Polyurethanes World Congress*, **10**, 168(1993).