Journal of Radiation Industry 11(2) : 101~105(2017)

방사선에 의한 폐폴리우레탄의 분해 거동

박종석[1,*] · 안성준[1] · 권희정[1] · 정성린[1] · 노영창[1] · 임윤묵[1]

[1]한국원자력연구원 첨단방사선연구소

Degradation Characteristics of Waste Polyurethane by Radiation

Jong-Seok Park[1,*], Sung-Jun Ahn[1], Hui-Jeong Gwon[1], Sung-In Jeong[1], Young-Chang Nho[1] and Youn-Mook Lim[1]

[1]*Research Division for Industry & Environment, Korea Atomic Energy Research Institute, 29 Geumgu-gil, Jeongeup-si, Jeollabuk-do, Republic of Korea*

Abstract - Polyurethane (PU) is a very popular polymer that is used in a variety of applications due to its good mechanical, thermal, and chemical properties. However, waste PU recycling has received significant attention due to environmental issues. The aim of this work was to investigate the degradation characteristics of waste PU to recycle. Degradation of waste PU was carried out using a radiation techniques. Waste PUs were exposed to a gamma ^{60}Co sources. To verify degradation, the irradiated PUs were characterized using FT-IR, gel permeation chromatography (GPC), and their thermal/mechanical properties are reported. When the radiation dose was 500 kGy, the molecular weight of the waste PU drastically decreased. Also, the mechanical properties of waste PU were approximately 4 times lower than those of non-irradiated PU. This study has confirmed the possibility of making fine particle of waste PU for recycling through radiation degradation techniques.

Key words : Radiation, Waste polyurethane, Recycling, Degradation behavior

서 론

폴리우레탄(polyurethane, PU)은 독일의 Otto Bayer가 미국의 Du Pont사의 나일론에 대한 대응 상품으로 개발되어 합성섬유로 세상에 알려진 후, 우수한 인장강도, 탄성, 압축강도, 굴곡강도 등의 우수한 기계적 물성과 내화학성, 전기절연성, 내수성 등이 우수하며, 특히 저온, 고온에서도 우수한 특성을 가지고 있어 의류, 신발, 가방, 완구, 소파 및 침대 등의 생활용품뿐만 아니라, 자동차, 전자, 토목 및 조선 등 중화학공업 소재로도 활용되면서 시장이 지속적으로 성장하고 있다(Kim and Kim 2002; Hayashi *et al*. 2005; Duong and Buford 2006; Tanobe *et al*. 2009; Kim and Lee 2012; Simon *et al*. 2013).

PU는 polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride, polystyrene 등에 이어 다섯 번째로 많은 소비시장을 가지고 있다(Beyer 2001; Koeing *et al*. 2007). 하지만, PU의 수요가 증가하고 있는 만큼, 폐PU의 발생량도 비례하여 증가하고 있어, PU 폐기물에 대한 재활용에 관심이 집중되고 있다. 현재, 국내에서 발생하고 폐플라스틱의 80% 이상이 매립 및 소각되고 있으며, 특히 열경화성 수지의 재활용은 용해가 되지 않기 때문에 대부분 매립에 의존하고 있어, 이에 따른 환경오염이 심각한 사회문제로 인식되고 있다. 이에 따라 분해성 플라스틱의 개발 및 재활용에 대한 연구의 필요성이

* Corresponding author: Jong-Seok Park, Tel. +82-63-570-3067, Fax. +82-63-570-3079, E-mail. jspark75@kaeri.re.kr

대두되고 있다(Becker *et al*. 2003; Zia *et al*. 2007; Goel *et al*. 2013).

현재 대부분의 폐PU는 일부 재활용되고 있지만, 대부분은 소각처리되고 있다. 이 과정에서 PU 조성물 중 질소 때문에 발생하는 HCN이 대기 오염을 유발하고, 아울러 설비의 심각한 부식문제를 야기하고 있다(Becker *et al*. 2003; Zia *et al*. 2007; Goel *et al*. 2013).

기존의 폐PU의 재활용 방법으로, 물질 재활용법은 폐PU를 단순히 파쇄하여 그대로 이용하여 각종 제품의 원료로 다시 사용하는 것으로, 재사용 시 입자의 크기가 너무 커서 가공성이 현저히 떨어지는 단점을 가지고 있다(Myoung *et al*. 2008).

방사선 기술을 이용한 폐PU 재활용 기술은 소각이나 고온/고압의 공정 없이 상온 저에너지 공정으로 친환경적인 공정이다. 방사선을 폐PU에 조사하면, PU 분자의 사슬에 라디칼이 형성되어 가교구조를 유도할 수 있으나, 고선량의 방사선을 더 조사하면 PU 분자의 사슬과 사슬 사이가 degradation 되어 물리적 힘에 의해 쉽게 미세 분말화가 가능하다. 미세 분말화된 폐PU는 고분자 복합재의 가공성을 향상시킬 수 있으며, 이에 따른 기계적, 열적 특성을 개선시킬 수 있다(Park *et al*. 2015; Jeong *et al*. 2016).

본 연구에서는 폐PU 분자 사슬의 분해로 물리적 힘에 의해 쉽게 미세 분말화되어 고분자 복합재 충진제로의 사용 가능성을 알아보기 위하여, 방사선의 고에너지에 의한 폐PU의 분해 거동 특성에 대하여 연구하였다.

재료 및 방법

1. 재료

폐폴리우레탄(PU)은 (주)엔비스타(충주)에서 철도 레일 체결 연결에 사용되는 PU 방진패드의 가공 중에 발생한 스크랩을 사용하였다.

2. PU의 방사선 조사

폐PU 스크랩을 감마선 조사하여 분자 사슬의 분해를 유도하였다. 폐PU 스크랩을 10 kGy hr^{-1}의 선량율로 100~1,000 kGy 조사하였다.

3. 특성 분석

3.1 FT-IR 분석

폐PU를 막자사발을 이용하여 KBr과 섞어 곱게 간 후 펠렛 형태로 제작하여 Bruker사의 TENSOR 37 모델을 사용하여 FT-IR 측정을 실시하였다. 파장 범위는 4,000~400 cm^{-1}에서 주사 회수 60, resolution은 4 cm^{-1}로 분석하였다.

3.2 DSC 분석

감마선 조사에 따른 폐PU의 열적 특성을 알아보기 위해 TA Instrument Q100을 이용하여 DSC 분석을 하였다. 승온 속도는 10°C min^{-1}으로 설정하였으며, 30~200°C까지 측정하였다.

3.3 DMA 분석

TA instrument의 DMA Q800을 이용하여 폐PU의 thermal-dynamic 분석을 실시하였다. 시료를 12.2×60×3 mm의 크기로 샘플을 준비한 후 dual cantilever 방법을 이용하여 분석을 실시하였다. 1 Hz 주파수에서 승온 속도 10°C min^{-1}으로 40~180°C까지 측정하였다.

3.4 Strain-stress curve

폐PU의 인장강도는 universal testing machine (UTM)으로 측정하였으며, ASTM D638을 기준으로 덤벨 모양 샘플을 준비하여 load cell 50 kN, crosshead speed 50 mm min^{-1}으로 측정하였다.

3.5 GPC 분석

방사선 분해에 의한 폐PU의 분자량 변화를 확인하기 위하여 GPC (Alliance e2695, Waters, USA)를 이용하여 측정하였다. PU 20 mg를 5 ml THF에 녹인 후 필터 과정을 거쳐 1 ml min^{-1}의 유량으로 35°C에서 측정하였다. 측정에 사용된 column은 Waters Styragel HR3, Waters Styragel HR4, Waters Styragel HR5E를 사용하였다.

결 과

본 연구에서는 방사선 기술을 이용하여 폐PU의 열화에 따른 분해 거동 특성에 연구하였다.

Fig. 1은 감마선에 의해 분해된 폐PU의 FT-IR 결과를 각각 나타냈다. FT-IR 측정 결과 PU의 3,200~3,400, 3,400~3,500 cm^{-1} 부근에서 N-H stretching peak, 1,740 cm^{-1}에서 C=O의 stretching peak, 1,250~1,200 cm^{-1} C-O-C stretching vibration peak가 나타났다. 방사선 조사량이 증가할수록 이들 PU의 특징 peak intensity가 점점 감소하는 경향을 나타내어 폐PU의 분해가 방사선 조사량이 증가할수록 가속화되는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 방사선 조사선량에 따른 폐PU의 GPC 측정에 따른 분자량 변화를 나타냈다. 방사선 선량에 따라서 폐PU의 분자량이 감소하였다. 방사선을 조사하지 않은 폐PU의 분자량은 109,918을 나타냈으나, 500 kGy 조사된 폐PU 분자량은 20,931를 나타내어 급격히 감소하는 결과를 나타냈다.

Fig. 3은 방사선 조사선량에 따른 폐PU의 GPC 분석에 따

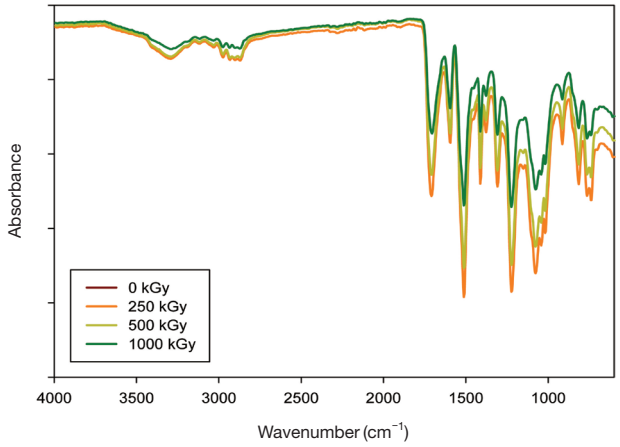

Fig. 1. FT-IR spectra of irradiated waste PU at various absorption doses.

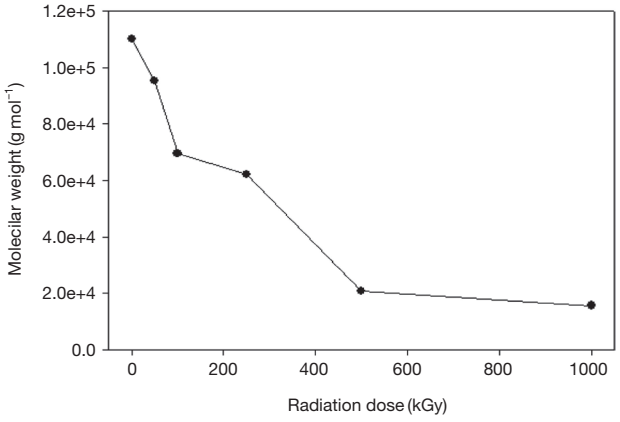

Fig. 2. Molecular weight of irradiated waste PU at various absorption doses.

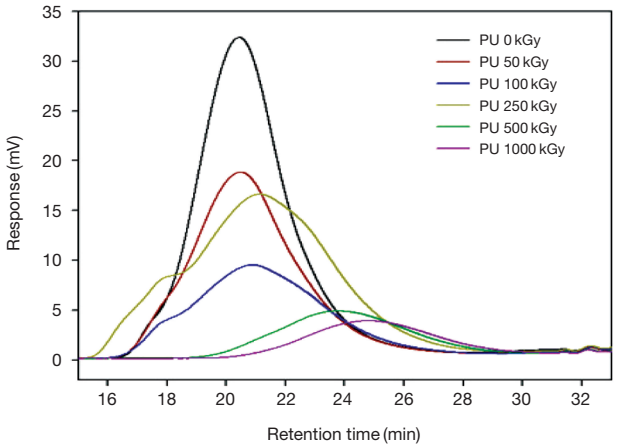

Fig. 3. GPC curves of irradiated waste PU at various absorption doses.

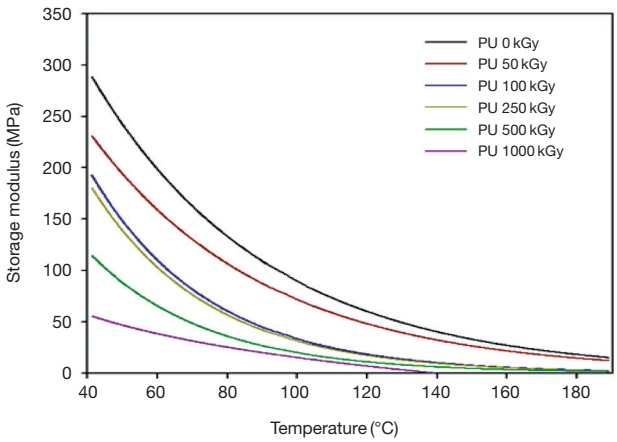

Fig. 4. Storage modulus of irradiated waste PU at various absorption doses.

른 retention time 결과를 나타냈다. 방사선 조사량이 증가할수록 peak intensity는 감소하였으며, 오른쪽으로 shift 되는 경향을 나타냈다. 이의 결과는 방사선의 고에너지가 분자 사슬을 절단하여 분자량이 감소되었으며, 분자량이 작은 물질이 GPC 컬럼을 통과하여 배출되는 데 시간이 오래 걸리기 때문이다.

Fig. 4는 방사선 조사량에 따른 폐PU의 DMA 결과를 나타냈다. 방사선 조사량이 증가할수록 폐PU의 내열성 및 기계적 강도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 100°C에서 방사선이 조사되지 않은 폐PU의 storage modulus는 약 120 MPa을 나타냈으나, 방사선이 50 kGy 조사된 폐PU는 약 80 MPa, 100 kGy 조사된 폐PU는 50 MPa의 storage modulus를 나타내어 내열성 및 기계적 강도가 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이의 결과는 앞선 GPC 분석 결과에서 보는 바와 같이, 고에너지의 방사선이 분자 사슬을 절단하여 분자량이 급격하게 감소하고, PU의 온도별 modulus가 급격하게 감소되었다.

고에너지의 방사선 조사에 의한 PU의 기계적/열적 특성에 대하여 UTM을 통한 strain-stress curve와 DSC, TGA를 통하여 열적 특성 및 결정화도 분석을 실시하였다.

Fig. 5는 방사선 조사선량에 따른 폐PU의 UTM 측정 결과 strain-stress curve를 나타냈다. 폐PU의 연신율 및 강도가 방사선 조사에 의해 급격히 감소하는 경향을 나타냈다. 방사선이 조사되지 않은 폐PU의 인장강도는 약 8.5 MPa에 800%의 연신율을 나타내었으나, 250 kGy 조사된 PU는 6.5 MPa, 650% 정도로 감소하여 약 25% 정도 기계적 물성이 감소하였다. 500 kGy 조사된 PU는 5 MPa, 300%, 1000 kGy 조사된 PU는 4 MPa, 300% 정도로 65% 이상 기계적 물성이 급격히 감소하였다. 이는 분자량과 DMA 결과와 동일하게 나타났다.

Fig. 6과 Table 1은 방사선 조사선량에 따른 폐PU의 DSC 결과를 나타냈다. 방사선 조사량이 증가할수록 폐PU의 잠

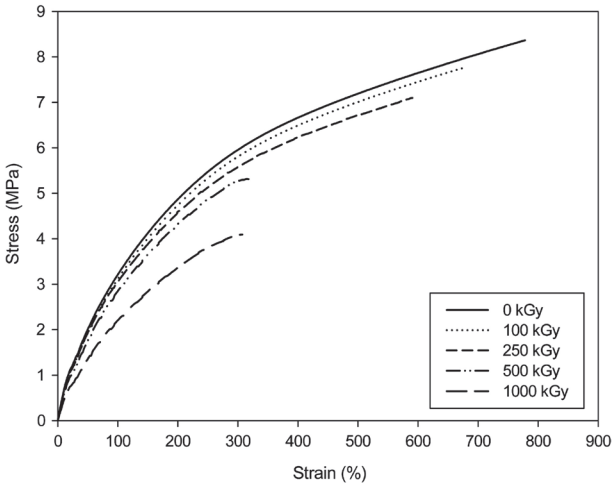

Fig. 5. Stain-stress curves of irradiated waste PU at various absorption doses.

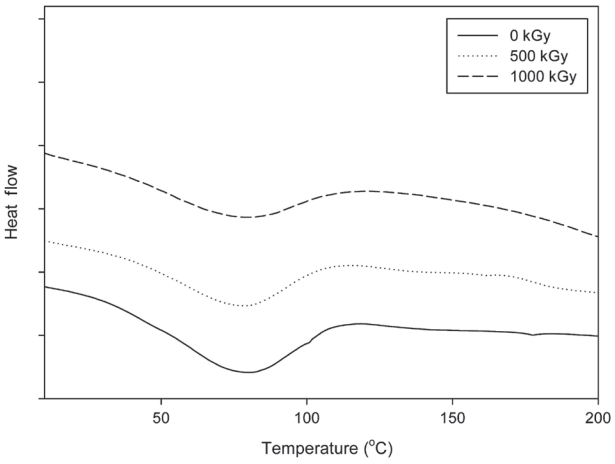

Fig. 6. DSC curves of irradiated waste PU at various absorption doses.

Table 1. Melting temperature and latent heat of irradiated waste PU at various absorption doses.

Radiation dose (kGy)	Tm (°C)	Latent heat (J g^{-1})
0	78.63	27.54
500	77.49	24.32
1,000	76.03	21.04

열이 감소하였다. 방사선이 조사되지 않은 폐PU의 잠열은 27.54 J g^{-1}을 나타냈으나, 500 kGy 조사된 PU는 24.32 J g^{-1}, 1,000 kGy 조사된 PU는 21.04 J g^{-1}을 나타냈다. 이는 방사선 조사에 의하여 PU의 결정화도가 급격하게 감소했기 때문인 것으로 사료된다. 또한 PU의 녹는점도 방사선 조사량이 증가할수록 감소하였다. 0 kGy 조사된 PU의 녹는점은 78.63°C를 나타냈으며, 1,000 kGy 조사된 PU는 76.03°C의 녹는점을 나타냈다.

고 찰

PU는 3차원 망상구조를 갖는 고분자로서 단열성이 우수하여 냉장고, 건축용 단열재, 지역난방용 이중보온관, 냉동창고의 단열재로 널리 사용되고 있고, 그 사용 용도가 산업적으로 확대되면서 PU의 폐기물에 대한 재활용에 대한 관심이 집중되고 있으며, 특히 최근 석유가격의 인상으로 인하여 폐PU의 재활용에 대한 관심이 폭발적으로 증가하고 있다. 이에 본 연구에서는 방사선 기술을 이용하여 폐PU의 열화에 따른 분해 거동 특성에 연구하였다.

Fig. 1의 방사선 조사선량에 따른 FT-IR peaks를 보면 방사선을 조사하지 않은 PU와 250 kGy 조사된 PU의 peak가 거의 동일하게 나타났으며, 500 kGy부터 peak intensity가 현격히 감소하는 결과를 나타냈다. 이의 결과는 GPC 측정에 따른 분자량 측정 결과에서도 500 kGy에서 분자량이 급격히 감소하는 결과를 나타냈다. 일반적으로 고분자 사슬에 방사선이 조사되면 분자 사슬에 라디칼이 형성되어 가교반응이 진행된다. 하지만, 방사선 조사에 의해 생성된 고분자의 라디칼은 항상 가교반응만을 유도하지 않고 분해반응도 동시에 진행된다. 일반적으로 저선량의 방사선에서는 가교반응이 분해반응보다 우세하게 진행되지만, 일정 선량 이상의 방사선이 조사되면 고분자 사슬이 절단되어 분해반응이 주도적으로 일어나게 된다(최 등 2007; Makuuchi and Cheng 2012). PU의 경우는 500 kGy 이상의 방사선이 조사되면 PU의 분자 사슬이 절단되는 분해반응이 급격하게 진행되어 분자량이 감소되는 결과를 초래한 것으로 사료되며, 이의 결과는 PU의 기계적/열적 특성 결과에서도 동일하게 나타났다. Storage modulus와 strain-stress curves, DSC의 결과에서도 방사선을 조사하지 않은 PU와 비교하여 500 kGy 이상 조사된 PU의 기계적/열적 물성은 고에너지의 방사선에 의한 분해반응으로 PU 분자 사슬이 절단되어 급격히 감소하는 결과를 나타냈다.

결 론

본 연구에서는 방사선 기술을 이용하여 폐PU의 열화에 따른 분해 거동 특성에 대하여 연구하였다. 폐PU는 500 kGy 이상의 방사선이 조사되면 PU 분자 사슬이 절단되는 급격한 분해반응이 진행되어 PU의 분자량이 급격하게 감소하고 이에 따른 modulus, 연신율, 인장강도 등의 기계적 특성뿐만 아니라, 열적 특성도 급격히 감소하였다. 이에 따른 분해특성을 이용하여 폐PU의 미세 분말화가 가능하여 기존 고분자의 첨가제로 재활용이 가능하며, 복합재의 가공성 향상 및 기계적, 열적 특성을 개선시킬 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 방사선기술개발사업으로 지원받아 수행된 연구임.

참 고 문 헌

최재학, 이윤종, 임윤묵, 강필현, 신준화, 노영창. 2007. 방사선을 이용한 고분자 재료의 가공. 고분자과학과 기술. **18**(3): 253-258.

Becker D, Roeder J, Oliveria RVB, Soldi V and Pires ATN. 2003. Blend of thermosetting polyurethane waste with polypropylene: influence of compatibilizing agent on the interface domains and mechanical properties. *Polym. Test* **22**: 225-230.

Beyer G. 2001. Flame Retardant Properties of EVA-Nanocomposites and improvements by combination of nanofillers with aluminum trihydrate. *Fire. Mater.* **25**:193-197.

Duong HTT and Burford RP. 2006. Effect of foam density, oil viscosity, and temperature on oil sorption behavior of polyurethane. *J. Appl. Polym. Sci.* **99**:360-367.

Goel NK, Kumar V, Dubey KA, Bhardwaj YK and Varshney L. 2013. Development of functional absorbent from PU foam waste via radiation induced grafting I: Process parameter standardization. *Radiat. Phys. Chem.* **82**:85-91.

Hayashi J, Yamamoto N, Horikawa T, Muroyama K and Gomes VG. 2005. Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbon form K_2CO_3-treated waste polyurethane. *J. Colloid Interf. Sci.* **281**:437-443.

Jeong JO, Park JS and Lim YM. 2016. Development of Styrene-Grafted Polyurethane by Radiation-Based Techniques. *Materials* **9**(441):1-9.

Kim HN and Lee DS. 2012. Recycling of Polyurethane Scraps. *Elastomers and Composites* **47**(2):104-110.

Kim JH and Kim SC. 2002. Controlling the morphology of polyurethane/polystyrene interpenetrating polymer networks for enhanced blood compatibility. *J. Appl. Polym. Sci.* **84**:379-387.

Koenig A, Ziener U, Schaz A and Landfester K. 2007. Polyurethane-block-polystyrene prepared by polymerization in miniemulsion. *Macromol. Chem. Physic.* **208**:155-163.

Makuuchi K and Cheng S. 2012. Radiation Processing of Polymer Materials and Its Industrial Applications, First Edition. Chap. 2, pp. 26-70.

Myoung KL, Kim MG, Ko JM and Chun JH. 2008. Effect of the Addition of Pentaerythritol or Sorbitol to the Glycolysis of Waste Polyurethane on Prepared Polyol Functionalities and Polyurethane Mechanical Properties. *Korean Chem. Eng. Res.* **46**:1039-1042.

Park JS, Lim YM and Nho YC. 2016. Radiation-Induced Grafting with One-Step Process of Waste Polyurethane onto High-Density Polyethylene. *Materials* **9**(13):1-8.

Simon D, Garcia MT, de Lucas A, Borreguero AM and Rodriguez JF. 2013. Glycolysis of flexible polyurethane waste using stannous octoate as the catalyst: Study on the influence of reaction parameters. *Polym. Degrad. Stab.* **98**:144-149.

Tanobe VOA, Sydenstricker THD, Amico, SC, Vargas JV and Zawadzki SF. 2009. Evaluation of flexible postconsumed polyurethane foams modified by polystyrene grafting as sorbent material of oil spills. *J. Appl. Polym. Sci.* **111**:1842-1849.

Zia KM, Bhatti HN and Bhatti IA. 2007. Methods for polyurethane and polyurethane composite, recycling and recovery: A review. *React. Funct. Polym.* **67**:675-692.

Received: 3 February 2017
Revised: 16 May 2017
Revision accepted: 21 June 2017