

Polyurethane의 열분해 반응 특성

임은정, 김성현^{1,*}

고려대학교 공과대학 환경시스템공학, ¹고려대학교 공과대학 화공생명공학
(kimsh@korea.ac.kr*)

Pyrolysis Characteristics of Polyurethane

Eun Jung Im, Sung-Hyun Kim^{1,*}

Dept. of Environ. System Eng., Korea University

¹Dept. of Chemical Eng., Korea University

(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

플라스틱은 석유화학공업의 발전과 더불어 생산량이 급증하고 있으며 산업, 유통, 소비 등의 각 분야에서 없어서는 안 될 중요한 자원이다. 제품 수요증가에 의해 발생량이 증가하고 있는 실정이며 폐기될 경우 대부분 소각 또는 매립 처리되고 있다. 그러나 폐플라스틱은 쉽게 분해 되지 않고 소각의 경우 환경오염을 유발하는 각종 유해가스 방출의 문제점을 안고 있다. 따라서 최근 미국, 일본, 독일 등의 선진 공업국을 비롯하여 국내에서도 이러한 폐플라스틱의 재자원화 연구에 관심을 가지고 있다. 플라스틱 수요의 약 20%를 차지하고 있는 난분해성 열경화성수지의 경우 용해가 어려워 소각과 열분해에 의한 유화와 그리고 분쇄 후 충전제로 이용하는 등 다양한 방법을 연구 중이다[1].

특히 폐기물을 단량체 등 고가의 원료물질로 회수할 수 있으며, 연료로 이용 가능한 가스나 오일을 얻을 수 있는 열분해 연구가 활발히 진행 중이다. 고분자폐기물 열분해는 배기가스량과 SO_x, NO_x, HCl 중금속 등을 포함한 유해가스 발생량이 적고 산소와의 접촉을 차단한 상태에서 열을 가하여 유기물을 분해시킴으로써 고가의 원료물질을 회수할 수 있다. 열경화성수지 가운데 생산량과 내수량이 가장 많은 Polyurethane(PU)을 열분해하여 생성물의 화학적 분석 및 반응 메카니즘을 규명하고자 한다.

이론

TGA(Thermogravimetric Analyzer)는 온도의 함수로써 질량변화를 연속적으로 측정하는 장치이며 고분자물질의 열분해 반응에서 반응생성물의 성분분석이 쉽지 않은 경우 질량 변화로부터 총괄 반응속도 연구에 사용되고 있다. TGA를 이용한 고분자 물질의 열분해 과정에 대한 속도론적 연구는 가열에 의한 시료의 무게변화를 관찰함으로써 속도상수들을 손쉽게 구할 수 있다는 간편함뿐만 아니라 물질의 특성 파악 외에도 가열에 수반되는 여러 현상을 이해하기 위한 수단으로써 널리 이용되어 왔다[2-3].

열분해 과정에서의 전환율의 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다. 식(1)에 근거하여 미분법의 대표적인 Friedman 방법을 통하여 우레탄 열분해 속도식 상수 중 활성화에너지

값을 구하였다.

$$d\partial/dt = A \exp(-E/RT)(1 - \partial)^n \quad (1)$$

A : pre-exponential factor (min^{-1})
 E : apparent activation energy (kJ/mol)
 n : apparent order of reaction
 R : gas constant (8.3136J/mol·K)
 T : absolute temperature (K)
 ∂ : degree of conversion
 t : time (min)

식 (1)에 가열속도를 포함시켜 대수형태로 변환하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln(d\partial/dt) = \ln[\beta(d\partial/dT)] = \ln\{A(1-\alpha)^n\} - E/RT \quad (2)$$

식 (2)로 부터 일정한 전환율에 대하여 가열속도를 매개변수로 하여 기울기로부터 각 전환율에서의 활성화 에너지 값을 계산할 수 있다. 각 전환율에 따른 활성화 에너지 값은 평균 110 - 130kJ/mol 이다.

실험

실험에 사용한 반응기는 회분식 반응기(batch reactor)로 질소를 연속적으로 주입할 수 있다. 실험장치는 열분해 반응기, 온도 조절장치, 열분해 반응으로 생성된 기체를 응축시킬 수 있는 응축기, 응축기에 냉각유체를 공급하는 순환기(RBC-10, JEIO TECH)로 구성되어 있다.

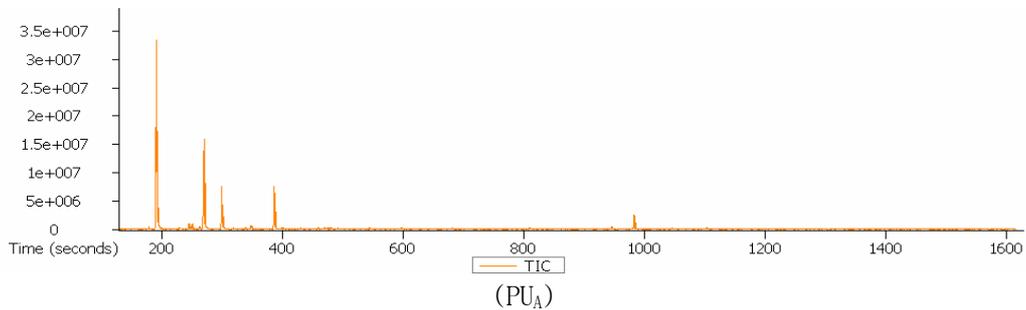
열분해 실험은 다음과 같은 방법으로 수행하였다.

- (1) 부피가 1,000ml인 열분해 반응기에 단열재로 사용되는 경질의 PU_A와 자동차 부품에 이용되는 경질의 PU_B, 두 시료를 각각 20g씩 투입한다. 1회에 투입된 시료의 양은 모든 실험에 동일하다.
- (2) N₂를 반응기에 통과시켜 반응기내에 있는 공기를 완전히 제거시킨다.
- (3) 반응기 온도 400 -600℃, 승온 속도 3, 5, 10, 15, 20℃/min으로 상승 시켰으며 열분해 반응시간은 10, 20, 30, 60, 90min으로 변화시킨다.
- (4) 응축기를 순환하는 유체는 부동액과 물을 1:1로 혼합하여 -5℃로 고정시켜 열분해 생성물을 응축시킨다.
- (5) 열분해가 진행된 후 반응기 온도가 실온으로 냉각되면 반응기 전체무게에서 잔류 생성물 무게와 생성유의 무게를 측정 후 trap의 무게로 gas양을 계산 하였다.
- (6) 열분해 반응으로 생성된 오일은 GC-MS를 사용하여 성분을 분석 하였다.

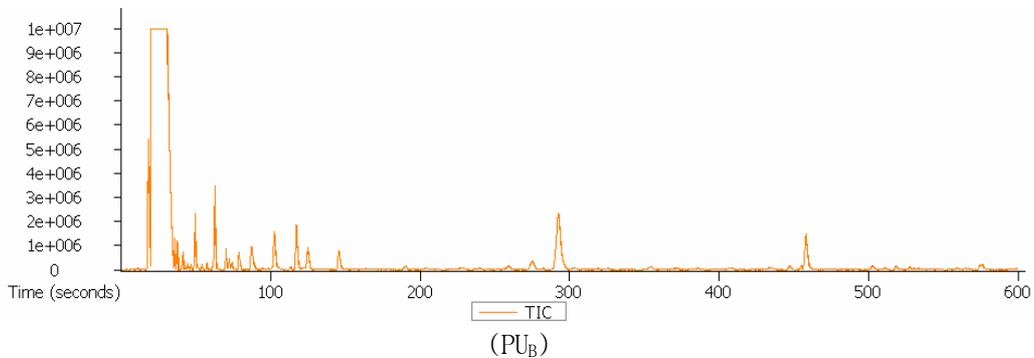
결과 및 고찰

Fig.1은 대표적인 액상 생성물의 결과이다. 회수된 액상생성물의 경우 hydroxy group(-OH)을 포함한 알코올 계열과 질소를 포함한 아민 계열의 생성물이 대부분이었다.

연질의 PU에서는 원료에 TDI가 20-30% 함유되어 있기 때문에 톨루엔(Cc1ccccc1)이 다른 물질에 비해 상대적으로 많이 생성되었다. 반면 경질의 PU에서는 탄화수소기 중 1개 이상이 아릴기인 방향족아민의 대표적인 것인 아닐린(Nc1ccccc1)이 가장 많이 생성되었다. 경질의 PU보다 연질의 액상 생성물에서 다양한 성분이 검출된 것은 자동차 부품으로 제조되는 과정에서 첨가물이 많이 추가되었기 때문이다.



A: Aniline B: p-Aminotoluene C: Benzenecarboximidoyl bromide, N-methyl-
D: Benzene, 3-butenyl E: Benzenamine, 4,4-methylenebis-



A: Pentanal B: 1,3-Dioxolane, 2,2,4-trimethyl- C: Propylene Glycol D: Toluene
E: 1,3-Dioxolane, 2-ethyl-4-methyl- F: 1,3-Butanediol
G: 1-Prooene,1-(1-methylethoxy)- H: Ethylbenzene I: P-Xylene J: Styrene
K: Aniline L: P-Aminotoluene

Fig. 1 GC-MS spectrum of PU_A, PU_B liquid products

열분해 공정 또한 어떤 조건에서 하느냐에 따라 생성물 수율과 조성 등이 결정된다. 열분해 공정에서 고려될 수 있는 변수로는 가열속도와 온도, 반응시간, 시료의 크기는 물론 촉매 등을 들 수 있다. 이들 변수 가운데 대표적인 요인인 온도와 가열속도, 반응시간을 변화시켜 실험하였다. 각 열분해 조건에 따른 고체, 액체, 기체 수율의 결과는 Fig. 2와 같다.

(1) 가열속도

열분해 공정에서 가열속도는 시료의 분해에 가장 큰 영향을 미치는 인자이다. 고분자 물질의 열에 의한 분해 과정에서 분해반응과 생성물 성상은 분해 속도에 의해 결정된다. 본 연구에서는 가열속도를 3, 5, 8, 10, 13, 15°C/min로 변화시키면서 실험하였다. 3°C/min이하에서는 거의 생성물 수율에 영향을 미치지 않았으며 20°C/min에서는 반응이 완전히 진행되지 않고 반고체 상태로 생성되었다. 온도는 400, 500, 600°C로 선정하여 열분해 반응시간은 10min으로 하였다. 그 결과 가열속도가 증가할수록 전체적으로 회수되는 액상의 양이 줄어들고 고체 생성물의 수율이 증가하는데 이는 시료 내부의 열전달 시간이 짧아짐에 따라 액상으로의 전환율이 낮아지기 때문인 것으로 사료된다.

(2) 온도

가열시간 10°C/min, 반응시간 20분의 조건에서 열분해 온도 300, 400, 500, 600, 700°C에서 실시하였다. 300°C에서는 열분해가 완전히 진행되지 않아 반고체 상태로 잔존하였고 온도가 증가할수록 고체 생성물의 수율은 감소하고 액체 생성물은 증가하였다. 이는 온도가 높으면 높을수록 고분자화합물이 저분자로 분해되며, 온도가 낮을수록 물질의 탄소쇄가 길어지기 때문이다.

(3) 반응시간

고체 시료의 열분해 반응에서는 여러 분해 과정을 거친다. 중간 생성물의 재분해와 이들 사이의 재중합 과정이 동반되는 2차 반응이 수반되는데 반응 시간이 길수록 직선 구조의 생성물이 생성되며 시간이 짧을수록 액상 생성물 수율이 감소한다. 온도 600°C, 가열시간 10°C/min에서 반응시간을 10, 20, 30, 60분에서 각각 실험하였다. 열분해 시간에 따른 생성물 수율은 전체적으로 급격한 변화를 보이지 않으나 열분해 시간을 길게 할수록 고체생성물이 감소하고 gas가 증가하고 액상 생성물은 20분 이후로는 변화량이 크지 않다.

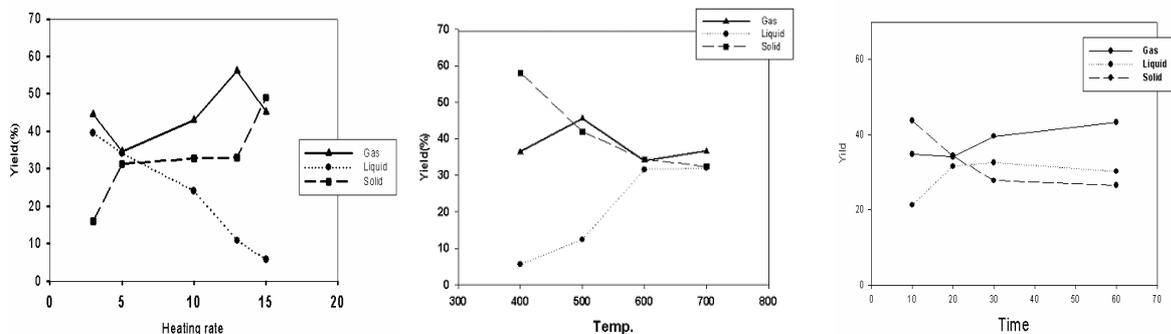


Fig. 2 Yield from pyrolysis of samples

참고문헌

- [1] R. Font, A. Fullana, J.A. Caballero, t. Candela, A. Garcia, J. of Analytical and Applied Pyrolysis, 58-59 (2001) 63-77
- [2] Hirose, s., Yano, S., Hatakeyama, H., Accsym. Ser. No. 397, Amercian Chemical Society, Washington, D.C., 1989, Chapter 29
- [3] M.M. Esperanza, A.N. Garcia, R. Font, J.A. Conesa, J. of Analytical and Applied Pyrolysis, 52 (1999) 151-166