

폐플라스틱의 재활용에 관한 연구

이 수근

신성대학 상품포장과

Studies on Recycling Technology Wasted Plastic

Soo-Keun Lee

Dept. of Goods Packaging, Shinsung College

ABSTRACT

The wasted plastic PC/ABS retainer, polyurethane foam (PUF) and vinyl (PVC) skin. In order to investigate the recycling process, the multi-layered instrument panel Each of materials separated was shredded and crushed to create many small particles respectively. The separation of the foam and skin and retainer of zigzagged air blower. Pilot tests performed at the equipment yielded 98.8% by weight of the available PVC and 99.3% by weight of the available PC/ABS respectively. Secondly, the thermal stabilizer and the compatabilizer have been used to improve the physical properties of recycled materials.. The properties of recycled PVC materials resulted in about 50% compared to that of virgin materials after treatment by Pb-St thermal stabilizer. In addition, the properties of recycled PC/ABS materials was also obtained about 80% compared to that of virgin materials after treatment by PMMA compatibilizer.

서 론

폐플라스틱을 재활용하기 위해 단순히 분쇄, 세정, 분별, pellet화 하면, 그 소재의 품질이 저하된다(SRI International Report, 1991). 이러한 이유 때문에 이러한 품질저하를 막을 수 있는 방법으로서 알로이화 방법이 주목을 받고 있다(Hoyle and Anzures, 1991). 이는 알로이화에 대해서 물성저하를 극소화하면서 새로운 기능부여 및 경제성 개선을 추구하는 방법이다. 알로이화에 의해 물성저하를 방지하고 새로운 기능성을 부여하기 위해서는 사용화제가 이용될 수 있다. 사용화제를 중심으로 하는 상용성의 제어기술은 고분자알로이 개발의 핵심기술이다(Han et al., 1989).

또한 큰 사회문제가 되고 있는 폐플라스틱의 리사이클화에 있어서 플라스틱의 알로이화를 위해서는 상용화제의 역할은 아주 크다고 할 수 있겠다(Solc, Ed, 1985). 특히, 폴리프로필렌(PP)계 알로이에 대한 상용화 기술은 관능기를 함유한 모노머의 라디칼 그라프트 변성방법, 메타아크릴레이트와 스티렌을 함께 그라프트시키는 방법 등이 알려져 있다(Khanna and Mueller, 1989). 이에 본 연구에서는 이러한 방법들을 이용하여 폐 PP(폴리올레핀계) 및 폐 PC/ABS(복합재료계)에 virgin 플라스틱을 상용화제를 이용하여 알로이화시켜 twin screw extruder를 이용하여 혼합한 후에 혼합물을 pellet 형태로 만든 다음 사출기로 시편을 성형한다. 성형된 시편을 UTM 및 Izod Impact strength 등을 이용하여 인장강도, 굴곡탄성율, 충격강도 등을 평가하여 virgin 플라스틱의 물성과 비교한다. 개발소재의 특성이 향상됨에 따라 자동차 산업 분야에서 인스트루멘트 패널, 헤드램프 캡, 스포일러 콜캡, 축면 노아트립 등으로 이

*Corresponding author : Soo-Keun Lee, Department of Goods Packaging, Shinsung College,
49, Duckma-Ri, Jungmi-Myun, Dangjin-Gun, Chungnam,
343-861 Korea
E-mail : <leesk@shinsung.ac.kr.>

용될 수 있으며 전기·전자산업 분야에서는 plug, socket, lamp 하우징, OA기기 하우징, 컴퓨터 관련제품 하우징, 가전제품 하우징 등으로 그 응용분야가 광범위하다(Jordan, 1983).

환경오염에 관한 문제가 전 세계적인 관심사로 대두되면서 세계의 각국은 이 오염 문제를 해결하기 위해 다양한 노력을 기울이고 있다. 특히 WTO 체제하에서 환경과 무역을 연계시킨 GR체제를 출범시킴으로서 수출품은 친환경적 제품이어야만 한다. 이와 같이 무역을 지구 환경보호의 한 방법으로 이용하고 있다. 최근 토질, 수질, 대기 오염 등의 다양한 환경문제를 일으키는 폐기물의 처리가 중요한 현안으로 대두되면서 폐기물의 발생량이 급격히 증가하고 있으며 그 중에서도 폐플라스틱의 친환경처리에도 관심이 모아지고 있다. 우리나라 폐기물 중 폐플라스틱이 차지하는 비율은 5% 정도지만, 플라스틱은 단순 매립이나 소각할 경우 매립지나 소각장에서 2차적인 환경오염을 일으키고 있다. 또한 플라스틱 사용량이 늘면서 매년 발생량도 증가하여 '92년 194톤이던 것이 '96년에는 302만톤으로 증가하였으며 그 증가 추세는 매년 늘어날 것이며 재활용률도 '82년 8.9%에서 '96년 16.1%로 증가하고 있으나 아직도 선진국 수준이 40%정도인 것을 감안하면 재활용 기술의 개발이 미흡한 실정이다. 폐플라스틱은 성형품으로 재활용이 가능할 뿐만 아니라 유화 또는 가스화하여 에너지원으로도 대체 가능한 자원이며 자원재활용은 폐기물을 귀중한 자원으로 활용하는 것으로서 부존자원이 없어 자원의 해외의 의존도가 큰 우리나라 실정에 매우 긴요한 사업이다. 또한 최근에 발생한 I.M.F 관리체제하에서 경제난국 타개에 일조하기 위해 재활용의 활성화가 시급한 과제이며 부존자원이 거의 없는 우리나라의 실정으로 볼 때 현재의 에너지자원으로의 이용은 효율성이 거의 없으며, 폐플라스틱의 재활용 기술을 개발하여 재자원화 하는 것이 가장 바람직하다.

재료 및 방법

분쇄·분리·분별·회수된 in-Panel의 core층을 형성하는 PC/ABS재의 재활용을 위한 연구로서 재생 PC/ABS의 물성, 분리·회수 공정 중 혼

입된 PU foam이 재생 PC/ABS의 물성에 미치는 영향 및 물성향상을 위해 첨가한 상용화제의 효과 등을 살펴보았다(Mallick and Newman, 1990).

인장 및 충격 특성을 측정하기 위한 시료는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 시료 10g 정도를 250°C 정도로 예열된 소형혼련기에 넣고 60 rpm으로 15분간 혼합하여 소형 금형에 붓고 시편을 제작하여 인장특성 및 충격강도, 파괴표면구조를 관찰하였다.

인장특성에서는 인장강도와 인장특성을 포함하며, 여기서 인장강도는 인장시험중 시편에 의해 유지되는 최대 인장력을 나타내며, 인장탄성을 비례적 한계에서 인장력의 비례에 해당하는 변형 즉, 응력-변형의 곡선에서 낮은 변형에서의 직선의 기울기를 뜻한다. 본 연구에 사용된 시편은 10x50x3mm의 크기이며, 만능시험기를 사용하여 시험편의 한쪽을 고정시키고 나머지 한쪽을 2mm/min로 인장시켜 측정하였다.

충격강도는 아이조드 충격법으로 측정하였다. 기본원리는 아는 무게의 추를 정해진 높이에서 자유회전시킬 때 가장 낮은 지점에 있는 표준시편을 강타하여 얻어지는 힘을 계산하는 것이다. 시험편은 인장시험편과 동일하고, 시험기기는 Yasuda Seiki사의 universal impact tester with refrigerator, model 195-R을 사용하였고, 시험편에 notch를 하였으며 고정된 시험편을 일정 무게의 햄머로 1회 충격을 주어 파괴되었을 때 충격값을 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 재생 PC/ABS 재의 물성

본 연구에 사용된 폐플라스틱은 생활 주변에 산재되어있는 PE 또는 PP 및 PC/ABS 수지를 사용하였다. Fig. 2는 재생 PC/ABS에 virgin재를 첨가함에 따른 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. virgin재는 54 MPa인데 반해, 재생 PC/ABS는 47.9 MPa로 virgin재 물성에 88.7% 정도이며, 재생 PC/ABS에 virgin재를 첨가할수록 인장강도가 additive rull에 따라 선형으로 증가하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 재생 PC/ABS에 virgin재를 첨가함에 따른 인장탄성을의 변화에

서 virgin재는 1.46GPa 인데 반해, 재생 PC/ABS은 1.32GPa로 virgin재 물성에 91%정도이며, 인장강도에서와 마찬가지로 virgin 재를 첨가할 수록 인장탄성을 signergistic 효과를 보이며 증가하였다. 재생 PC/ABS에 virgin재를 첨가하여 따른 아이조드 충격강도의 변화에서는 virgin의 아이조드 충격강도는 $65\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$ 이며, 재생 PC/ABS는 $45\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$ 로 virgin재 물성에 69% 밖에 되지 못하고 있다.

Table 1. The physical Properties of Virgin by Adding Recycled PC/ABS.

Virgin Content (wt%)	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (GPa)	Izod Impact Strength ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$)
0	47.9 (88.7)	1.32 (91)	45.0 (69)
10	48.2 (89.3)	1.34 (92)	46.2 (71)
20	49.0 (90.7)	1.37 (94)	50.1 (77)
30	49.5 (91.7)	1.38 (95)	52.5 (81)
40	51.0 (94.5)	1.40 (96)	56.5 (87)
100	54.0 (100)	1.46 (100)	65.0 (100)

()는 virgin에 대한 물성 %

그러나 virgin 이 첨가될수록 아이조드 충격강도가 signergistic 효과를 보이며 증가하였다. 재생 PC/ABS에 virgin을 20wt% 정도 혼합하면 인장특성은 자동차용 소재로 사용이 가능하지만, 충격강도가 약간 미흡하여 충격강도 향상에는 상용화제나 충격보강제의 사용이 필요하다.

2. 분리공정 중 혼입된 PU foam이 재생 PC/ABS 계의 물성에 미치는 영향

Table 2~3은 혼입된 PU foam 함량에 대한 재생 PC/ABS의 인장강도와 충격강도 변화를 나타낸 것이다. 재생 PC/ABS 계에 혼입된 PU foam의 함량이 증가할수록 인장강도가 감소하였다. 특히, 혼입된 PU foam의 크기가 1mm보다는 2-2.5mm인 경우가 인장강도의 감소가 컸다. 즉,

Table 2. The Physical Properties of Recycled PC/ABS by Adding PU Foam Having foam size of 1mm.

PU Foam Content (wt%)	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (GPa)	Izod Impact Strength ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$)
0	48.1(89)	1.33(91)	45(69)
1	47.5(81)	1.29(87)	24(26)
3	46.5(70)	1.26(85)	20(25)
5	43.2(65)	1.24(83)	15(15)

()는 virgin에 대한 물성 %

Table 3. The Physical Properties of Recycled PC/ABS by Adding PU Foam Having foam size of 2~2.5mm.

PU Foam Content (wt%)	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (GPa)	Izod Impact Strength ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$)
0	48.1(89)	1.33(91)	45(69)
1	47.5(88)	1.29(88)	24(37)
3	46.5(86)	1.26(86)	20(31)
5	43.2(80)	1.24(85)	15(23)

()는 virgin에 대한 물성 %

PU foam의 크기가 1mm인 경우는 재생 ABS /PC에 대해 88%까지 감소한 반면, PU foam 크기가 2-2.5mm인 경우는 70%까지 감소하였다. 이는 혼입된 PU foam 입자가 소형 혼련기에서 재생 PC/ABS 내에 불균일하게 분포되고, 계면간에 접착력이 약해 이 PU foam이 하나의 defect로 작용하는 것으로 생각된다. 혼입된 PU foam 함량에 대한 재생 PC/ABS의 아이조드 충격강도 변화의 경우 PU foam 함량과 PU foam 크기가 증가할수록 아이조드 충격강도의 감소가 컸다. 그러나 특이하게도 PU foam이 1wt% 혼입될 때 까지는 충격강도의 감소가 크지만, 그 이후에는 감소가 그다지 크지 않다는 점이다. 즉, PU foam

함량이 $0 \rightarrow 1 \rightarrow 5\text{wt\%}$ 로 증가함에 따라 아이조드 충격강도는 PU foam 크기가 1mm인 경우, $45 \rightarrow 24 \rightarrow 18\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$ 로 감소되었고, PU foam 크기가 2~2.5mm인 경우, $45 \rightarrow 18 \rightarrow 12\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$ 로 감소하였다. 이로써, 공정 중에 혼입되는 PU foam의 크기도 가급적 줄이는 것이 바람직하다고 생각된다.

모든 물성이 PU foam의 함량이 증가할수록 감소하는데, 특히 아이조드 충격강도의 감소가 큼을 알 수 있다. 일반적으로 고무입자나 elastomer가 열가소성 또는 열강화성 수지에 첨가될 경우 충격보강제로 사용되지만, 여기에서는 폴리우레탄 폼(열경화성)의 크기가 크고 나아가 재생 PC/ABS와의 대면접착력이 좋지 않아 외부에 충격을 PU foam이 흡수하지 못하고 계면을 따라 전달이 되기 때문에 충격강도가 낮은 것으로 생각된다.

3. 상용화제의 효과

본 연구에서는 세 종류의 내한성 첨가제를 사용하였는데, 첫째는 styrene-Maleic Anhydride(이하 SMA)로 Arco Chem Co. 제품으로 styrene(85%)과 Maleic Anhydride(15%)와의 공중합체인 상품명이 Dylark-250이고 T_g 는 120°C 이다. 둘째는 Methyl Methacrylate-Butadiene-Styrene(이하 MBS)으로 LG화학(주) 제품으로 상품명은 MB-840이다. 셋째는 poly(methyl methacrylate)(이하 PMMA)이다.

MBS를 상용화제로 사용한 경우는 첨가량에 따라 별다른 변화를 보이지 않지만, SMA나 PMMA를 첨가한 경우는 첨가하지 않는 것보다 증가하였다. 특히, PMMA를 상용화제로 사용한 경우는 첨가량이 증가할수록 인장강도가 상당히 증가함을 보여주고 있으면, 10 wt%를 첨가한 경우 순수한 virgin의 인장강도까지 물성이 증가하였다. 이는 PMMA가 PC와 상용성이 좋기 때문이라 생각된다.

Table 4, 5, 6은 각 상용화제의 첨가에 따른 재생 PC/ABS의 물성치와 virgin의 물성치와 비교한 값을 나타내고 있다. Table 4는 상용화제로 PMMA를 사용한 것으로, 10 wt% 첨가시 인장강도는 virgin 대비 100% 까지 물성이 향상되며,

인장탄성을 94%, 그리고 충격강도는 79%까지 향상시킴을 알 수 있다.

Table 5는 상용화제로 SMA를 사용한 경우로 인장강도는 90%까지, 인장탄성을 92%까지, 그리고 충격강도는 74%까지 향상시켰다. Table 6은 상용화제로 MBS를 사용한 경우로 인장강도는 87% 까지, 인장탄성을 90%까지, 그리고 충격강도는 66% 정도였다.

상용화제를 첨가하지 않은 것보다는 5phr의 SMA를 첨가한 경우가 이 보다는 5phr의 PMMA를 첨가한 것이 인장강도가 높게 나타났다. 또한 PU foam 함량이 증가할수록 세 경우 모두 감소하였다. 이로써 PMMA가 PC/ABS계에서는 상용화제로 거동하지만, PU foam이 혼입된 계에서는 그다지 효과를 보이지 못하고 있는 것으로 생각된다. Table 7은 지금까지 실험한 결과를 간략하게 도표화 한 것이다.

Table 4. The Physical Properties of Recycled PC/ABS without PU Foam by adding PMMA.

PMMA Content (wt%)	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (GPa)	Izod Impact Strength ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$)
0	47.8(89)	1.32(90)	45(69)
5	52(96)	1.35(92)	49(75)
10	54(100)	1.37(94)	51(79)

Table 5. The Physical Properties of Recycled PC/ABS without PU Foam by adding SMA.

PMMA Content (wt%)	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (GPa)	Izod Impact Strength ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$)
0	47.8(89)	1.32(90)	45(69)
5	52(96)	1.35(92)	49(75)
10	48.8(90)	1.34(92)	48(74)

()는 virgin에 대한 물성 %

Table 6. The Physical Properties of Recycled PC/ABS without PU Foam by adding MBS

PMMA Content (wt%)	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (GPa)	Izod Impact Strength (kg · cm/cm ²)
0	47.8(89)	1.32(90)	45(69)
5	52(96)	1.35(92)	49(75)
10	7(87)	1.32(90)	43(66)

결 론

폐플라스틱의 내한성 향상을 위한 첨가제 개발 및 알로이의 재활용을 위한 연구를 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

Virgin에 대한 재생 PC/ABS의 물성을 조사한 결과, 인장특성은 virgin보다 10% 정도 낮고, 충격 강도는 virgin PC/ABS 보다 상당히 낮게 나타났다. 또한 재생 PC/ABS에 virgin을 첨가한 경우, virgin을 20wt% 정도 혼합하면 인장특성은 자동 차용 소재로 사용 가능하지만, 충격강도는 미흡하였다. 따라서 충격강도 향상을 목적으로 저가의 상용화제 개발이 시급하다고 생각된다.

폐플라스틱의 core 층과 skin층의 분리시 혼입되는 PU foam이 재생 PC/ABS의 물성에 미치는

영향을 살펴본 결과, PU foam이 혼입됨에 따라 인장특성 및 충격강도와 내한성이 PU foam이 혼합되지 않은 재생 PC/ABS보다 상당히 낮게 나타났으며 첨가량이 증가할수록 내한성의 특성의 감소는 더 커졌다. 이는 PC/ABS 계에 PU foam이 제 3성분으로 첨가되어 상용성이 더욱 감소되어 각 성분간의 계면접착력을 감소시키기 때문으로 생각된다.

이러한 재생품의 물성의 감소를 보완하기 위해 여러 가지 상용화제 및 내한성 첨가제를 첨가하여 그 효과를 살펴본 결과, 사용한 상용화제 중 PMMA, SMA, MBS 순으로 상용화 효과가 좋았다. PMMA는 PC와 상용성이 좋고, SMA는 ABS와 상용성이 좋은데, 전반적인 물성은 PMMA가 첨가된 것이 효과적이었다. 그러나 동부품으로 사용하기 위해서는 아직도 내충격강도의 보강이 필요하다고 본다.

이들 결과를 통해 앞으로 재생 PC/ABS의 내충격강도 향상을 위해 PMMA외에 다른 적합한 상용화제의 개발 및 물성 grade에 따른 다른 부품으로의 용도개발에 대한 연구도 포함·수행되어야 할 것 같다.

참 고 문 헌

1. SRI International Report, Fed (1992).
2. Hoyle, C. E. and E. Anzures, J. Appl. Polym.

Table 7. The Properties Comparision of Recycled PC/ABS Alloys.

	Virgin	Recycled material	PU Foam	Recycled Material					
				Virgin	Recycled material	PMMA (5phr)	PMMA (10phr)	SMA (5phr)	PMMA/MBS (7/3)
Tensile strength (Mpa)	100	90	0.5%	-	-	93	95	-	92
	100	90	1.0%	97	87	91	-	89	-
Tensile Modulus (Gpa)	100	91	0.5%	-	-	94	96	-	93
	100	91	1.0%	94	88	93	-	91	-
Izod impact strength (kg · cm/cm ²)	100	70	0.5%	-	-	46	47	-	53
	100	70	1.0%	46	39	45	-	41	-

- Sci., Vol.43, 11-18(1991)
3. C.D. Han, J. Kim, J.K. Kim, and S.G. Chu,
Macromolecules, 22, 3443(1989)
 4. K. Solc, Ed, Polymer Compatibility and
Incompatibility, MMI Press, New York, 1982.
 5. Khanna, D. N. and W. H. Mueller, Poly. Eng.
Sci., Vol. 29, No. 14, 954(1989)
 6. M. Jordan, "Looking Backward", Car & Driver,
Mar, 55 (1983).
 7. P. K. Mallick and S. Newman, "Composite
Materials Technolgy" Hansei Publisher, New
York (1990).