

자동차 Instrument Panel에 사용된 PC/ABS계의 재활용

이 창형·정인권·이용무·육성현*·최형기†

국립기술품질원 화학부, *기아자동차(주) 기아기술센터
(1998년 8월 14일 접수, 1998년 9월 28일 채택)

Recycling of PC/ABS Blend Used in Instrument Panel of Automotive

Chang Hyung Lee, In Kwon Jung, Yong Moo Lee, Sung Hyun Oak*, and Hyeong Ki Choi†

Department of Chemistry, National Institute of Technology & Quality, Kyunggi-Do 427-010, Korea

*KIA Technical Center, KIA Motors Corp., Seoul 153-030, Korea

(Received August 14, 1998; accepted September 28, 1998)

요약 본 연구에서는 자동차의 instrument panel로부터 분리, 회수된 재생 PC/ABS계에 흡착되어 있는 PU foam이 가공온도조건에 따라 PC/ABS계의 모폴로지 및 기계적 물성에 미치는 영향을 조사함으로써 상용화제 첨가없이 PU의 열적성질을 이용한 모폴로지 제어에 의해 큰 폭의 물성저하를 막아 재생 PC/ABS를 자동차 라디에이터 그릴 소재로 적용하고자 하였다. 가공 온도조건에 따른 PU의 열적특성에 초점을 맞추어 고온 (260 °C) 및 저온 (220 °C)에서 재생PC/ABS와 신재 PC/ABS를 다양한 조성으로 용융 블렌드하여 고차구조 및 기계적 물성을 조사하였다. 신재 함량이 증가함에 따라 물성이 향상되었고, 고온 및 저온용융 블렌드물의 물성에는 큰 차이가 없었으나 충격강도는 고온용융 블렌드물이 월등히 우수하였다. 이것은 PU foam이 고온에서 높은 전단응력을 받아 보다 미세하고 균일하게 분산되었기 때문이라는 것을 발견했다.

Abstract: The recycle of the polycarbonate(PC)/acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS) separated from the instrument panel (In-Panel) of the automotive was investigated. The small amount of polyurethane(PU) foam contained in the separated PC/ABS decreased the mechanical properties of the recycled PC/ABS. However, it is found that the PU foam formed the dispersed phase of small particles at high temperature (260 °C) under high shear of the twin extruder, whereas it formed the big particles at low extrusion temperature (220 °C). The mechanical properties of the recycled PC/ABS extruded at high temperature was better than those at low temperature, which enabled the recycled PC/ABS separated from In-Panel to be applied to the radiator grille without the addition of the compatibilizers or virgin PC/ABS. This was ascribed to the smaller particle sizes of the PU foam formed at high extrusion temperature under high shear.

Key words: Recycle, PC/ABC, Automotive, Instrument Panel

1. 서 론

산업의 발달과 국민 생활수준의 향상으로 자동차 생산 및 판매량은 매년 증가하고 있고, 자동차 제조기술은 상당한 수준에 이르러 내구연한은 길어졌으나 신차의 선호도 때문에 자동차의 life cycle이 짧아지면서 폐차량이 급증하고 있다. 또한 연비향상과 배기가스 절감을 목적으로 자동차의 경량화가 추진되면서 경량소재인 플라스틱의 사용이 증가하고 있다. 자동차에서 플라스틱이 차지하는 비율은 부피비 32 vol. %로 금속재료의 34 vol. %와 거의 비슷한 수준에 있으나 금속재료가 거의 대부분 재활용되고 있는데 반하여 플라스틱은 코팅, 적층 등 복합재료로 쓰이는 것이 많아 재활용에 어려움이 따른다.

플라스틱의 재활용 방법은 크게 3가지로 나눌 수 있는데 첫째는 재료로의 재이용 (material recycling)이다. 재용융, 재생형이 가능한 열가소성 수지를 용해, 분쇄, 분별, 혼합, 상용화 등의 방법으로 재생하는 것으로 플라스틱 복합재료의 경우 재료별 분리에 어려움이 따른다. 둘째는 화학적 재활용 (chemical recycling)이다. 이것

은 플라스틱을 화학적으로 분해하여 원료로 회수하는 방법인데 PMMA, PET, PP 등이 일부 처리되고 있으나 경제성을 고려할 때 아직 실용화단계에는 이르지 못하고 있다. 세 번째 방법은 에너지로의 회수방법 (energy recycling)이다. 열경화성 플라스틱은 용해나 용해가 되지 않기 때문에 재자원화가 어려워 소각하여 에너지로 회수하고 있다. 플라스틱의 연소발열량은 8,000~10,000 kcal/kg으로 상당히 높으나 소각시 발생하는 유해물질 제거기술, 에너지 회수기술, 소각기술 등을 필요로 한다[1,2].

자동차 부품 중 큰 비중을 차지하고 있으나 재활용이 어려운 대표적인 플라스틱 부품이 운전석 전면을 구성하는 Instrument Panel (이하 In-Panel)이다. In-Panel은 표피층 (skin)은 폴리염화비닐 (PVC), 중간층 (pad)은 가교형 발포폴리우레탄 (PU foam), 기재층 (core)은 폴리카보네이트/아크릴로나이트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (PC/ABS)로 이루어진 3층 구조로 되어 있는 pad-type이 대부분이다 (Figure 1). 따라서 In-Panel의 재활용에는 이들 구성재질들의 효율적인 분리가 선행되어야만 한다. 그러나 재활용을 위하여 분쇄, 분리, 분별, 회수하는 공정중에 부득이하게 패드층의 PU foam이 양쪽으로 혼입하게 되는데, 이 혼입된 PU foam이 재생 PC/ABS계의 물성에 크게 영향을 미칠 수 있다[3].

본 연구에서는 자동차의 In-Panel로부터 분리, 회수된 재생 PC/

† 주 저자 (e-mail: hyeongki@mail.nitq.go.lcr)

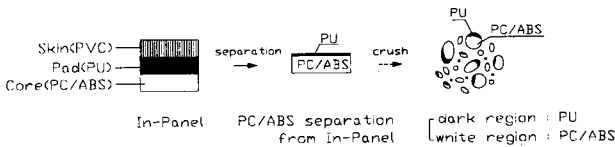


Figure 1. Schematic cross section diagram of the pad-type instrument panel plotted against separation processing steps.

ABS계에 있어 혼합된 PU foam이 가공온도조건에 따라 PC/ABS계의 모폴로지 및 기계적 물성에 미치는 영향을 조사함으로써 상용화제 첨가없이 큰 폭의 물성저하를 막아 재생 PC/ABS를 자동차 라디에이터 그릴 소재로 적용하고자 하였다.

2. 실험

신재 PC/ABS(60/40)는 LG화학의 HR-5005A를 사용하였고, 미량의 PU foam이 함유된 재생 PC/ABS는 회수된 자동차 In-Panel을 각 층별로 분리한 후 분쇄한 것으로 기아자동차로부터 공급받았다.

Brabender사의 Plasti-Corder PL2000 이축압출기를 사용하여 고온 (260 °C) 및 저온 (220 °C)에서 30 rpm으로 신재 PC/ABS와 소량의 가교형 발포폴리우레탄 (PU foam)이 함유된 재생 PC/ABS의 조성을 무게비로 100/0, 70/30, 60/40, 50/50, 30/70, 20/80, 0/100로 하여 용융블렌드하였다. 압출되어 나온 블렌드물을 각각 펠렛화한 후 Fanuc사의 Autoshot 100B으로 사출하여 물성측정을 위한 시료를 제작하였다.

PU foam의 압출온도에 따른 모폴로지 관찰을 위하여 각 블렌드물의 파단면을 scanning electron microscopy(SEM)으로 관찰하였다. SEM은 Philips사의 XL-30을 사용하였고 충분히 건조된 시편을 액체질소로 급냉시켜 절단한 다음 10 kV의 voltage, 1000배의 배율로 관찰하였다.

인장 및 굴곡시험은 Instron사의 Universal Testing Machine (Model 1123)을, 충격시험은 Yasuda Seiki사의 Universal Impact Tester with Refrigerator (Model 195-R)을 사용하였다. 인장시험은 ASTM 638, 굴곡시험은 ASTM D790, 충격시험은 ASTM D256에 근거하여 실시하였고, 오차를 줄이기 위하여 7회 반복시험하여 최대 및 최소값을 버린 후 나머지의 평균값을 취하였으며 시험온도 20±2 °C, 습도 60±2%를 유지하였다.

열변형온도는 ASTM D648에 따라 시험하였는데 Yasuda Seiki사의 Heat Distortion Tester (Model 148-HDR)을 사용하였고, 굴곡응력은 18.5 kg/cm², 온도는 2 °C/min.속도로 상승시켰다.

3. 결과 및 토론

3.1. PU입자의 미세화

압출처리온도에 따른 PU의 형태, 분자운동성 및 관능기량의 변화를 Figure 2와 Figure 3에 나타내었다. Figure 2에서 처리온도에 따른 hard segment와 soft segment의 완화시간은 pulse NMR로 측정된 것이고, 아민기 즉 관능기의 변화는 초산중에서 과염소산 적정에 의한 것이다[4]. 180 °C에서부터 PU가 미세화되기 시작하고 280 °C 이후에는 감소되는 것을 알 수 있다. hard segment의 운동성은 압출온도에 의존하지 않는 것으로 나타난 반면 soft segment의 운동성은 미세화 영역에서부터 압출온도와 비례하여 선형적으로 증가하였다. 아민기는 180 °C에서 증가하기 시작하여 260~280 °C에서 일단 감소한 후 280 °C 이상에서 급격하게 증가

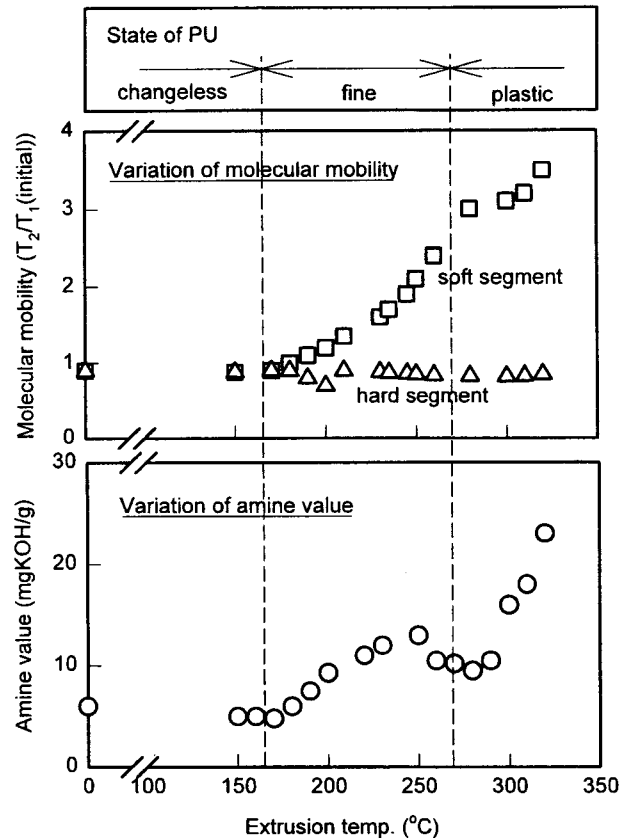


Figure 2. Variation of the PU properties with extrusion temperature. (reproduced from reference 4).

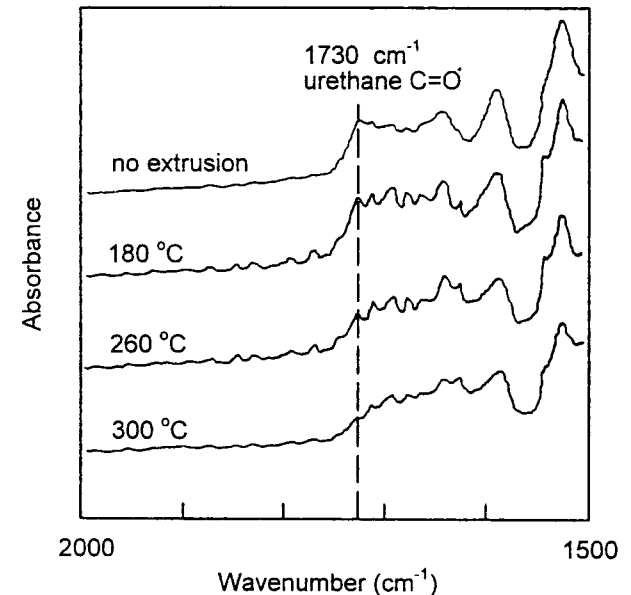


Figure 3. FT-IR spectra of PU with extrusion temperature. (reproduced from reference 4).

하였다. 260~280 °C에서 아민기가 감소하는 것은 분해에 의해 생성된 아민에 의해 아민교환반응이 이루어져 아민이 소비되었기 때문으로 생각된다. 우레탄기의 IR 흡수강도는 압출온도가 높을수록

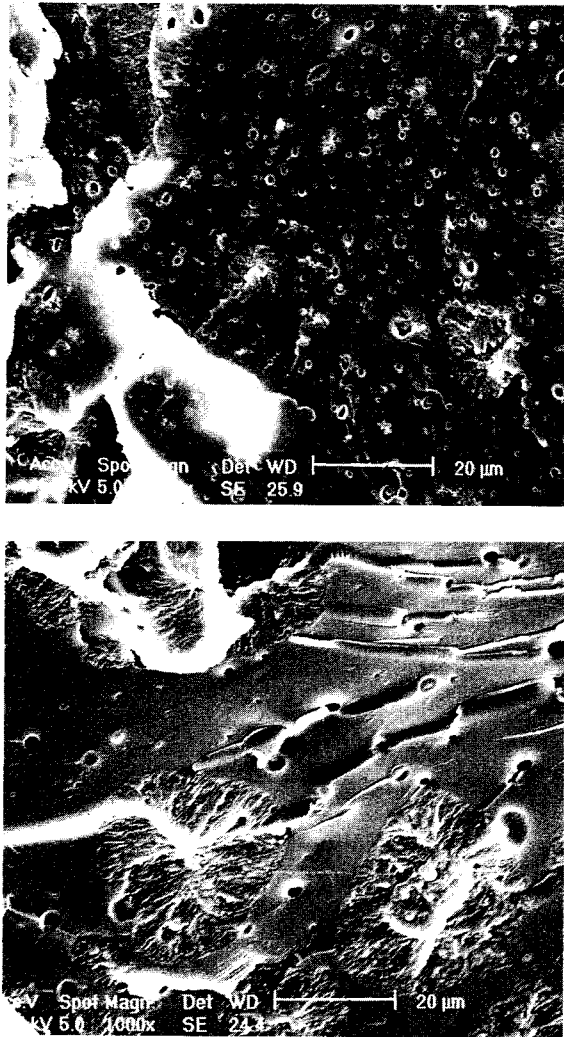


Figure 4. SEM photographs of the blends of 5 wt % PU at (a) 260 °C (top) and (b) 220 °C (bottom).

점점 감소하였는데 이것은 분자운동성 측정결과와 일치하는 것으로 180 °C 이상에서 우레탄 결합이 선택적으로 분해되고 있음을 암시한다[4].

따라서 압출기를 이용하여 PU분쇄물에 열과 높은 전단력을 가하면, 매우 흥미롭게도 PU에 포함된 소량의 수분이 분해계로 작용하여 망목구조를 형성하고 있는 PU결합을 분해시켜 결합강도가 저하되고, 이 때 전단력이 작용하게 되면 PU가 미세한 입자로 된다. 온도를 더욱 올리면 우레탄 결합의 분해가 좀더 빠르게 진행되고 망목구조가 붕괴되어 저분자량체가 된다. 여기까지 분해가 진행되면 점도가 매우 낮은 가스체 혹은 액상체가 된다. 이 미분체, 가스체, 액상체는 많은 수산기, 아민기를 갖고 있기 때문에 반응성이 높고, 개질제나 상용화제 대체제로서의 반응이 기대된다. 이러한 고온과 저온에서의 PU의 열적거동을 응용하고자, In-Panel로부터 분리해낸 재생 PC/ABS (소량의 PU foam 함유; Figure 1 참조)와 신재 PC/ABS를 다양한 조성으로 고온 (260 °C) 및 저온 (220 °C) 에서 이축압출기로 용융블렌드하였다. 고온에서 높은 전단응력을 받은 PU는 단계적으로 미분화, 가스화, 액상화가 진행되어 용융된 PC/ABS 내부에 미세하고 고르게 분산된다. 실제로 고온과 저온에서의 PU 입자 모폴로지를 비교하기 위하여 각 블렌드물의 파단면

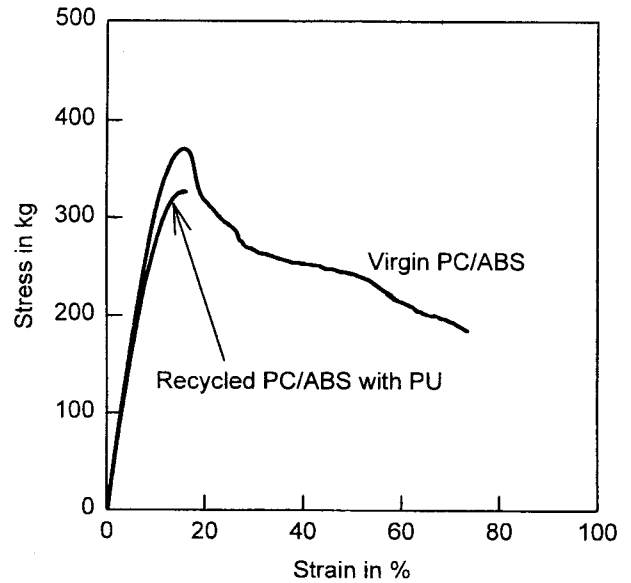


Figure 5. Typical stress-strain curve of virgin PC/ABS and recycled PC/ABS with PU.

을 SEM으로 관찰하였다. Figure 4(a)에서 보는 바와 같이 고온 용융블렌드물은 PC/ABS 매트릭스내에 2~3 μm로 미세화된 PU 입자가 균일하게 분산되어 있다. 반면에 저온 용융블렌드물 (Figure 4(b))에서는 PU가 약 30 μm의 크기로 도메인을 이루고 있어 상대적으로 분산상태가 균일하지 않다. 이러한 고온과 저온에서의 PU 입자의 크기와 분산정도가 물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 각각에 있어서의 인장강도, 신율, 굴곡강도, 굴곡탄성율, 충격강도, 열변형온도 등의 물성을 측정하여 상호 비교하였다.

3.2. 재생재 함량증가에 따른 물성저하

Figure 5는 신재 PC/ABS와 재생 PC/ABS블렌드를 인장시켰을 때의 대표적인 응력-변형곡선이다. 신재 PC/ABS는 연성파괴 (ductile fracture) 거동을 보이는 반면 재생 PC/ABS는 취성파괴 (brittle fracture) 거동을 보이고 있으며 재생 PC/ABS는 인장강도, 신율, 강인성 등의 물성이 신재 PC/ABS에 비해 낮다는 것을 알 수 있다. 이것은 재생 PC/ABS에는 재생과정 중 열분해로 인해 생성된 저분자량체가 상대적으로 많이 포함되어있기 때문이다. 고분자의 응력-변형 거동에 수평균분자량은 중요한 변수로 작용하는데, 분자량분포가 넓지 않은 경우에 인장강도와 수평균분자량은 다음과 같은 관계에 있다[5-7].

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{M_e}{M_n} \right)$$

여기에서 σ 는 인장강도, σ_0 는 한계인장강도, M_e 는 entanglement 사이의 분자량을 의미하며 이 식으로 위와 같은 결과를 뒷받침할 수 있다. Figure 6에 나타난 바와 같이 신재와 재생재의 조성 즉, 분자량의 차이에 따라서는 인장특성에 현격한 차이가 있는 것으로 나타났다. 위 식을 일반적인 기계적 물성으로 확대 적용하면 재생 PC/ABS양이 많을수록 열분해에 의해 생성된 저분자량의 PC/ABS가 증가되어 물성이 감소하는 것이라 설명할 수 있다 (Figure 6~11 참조).

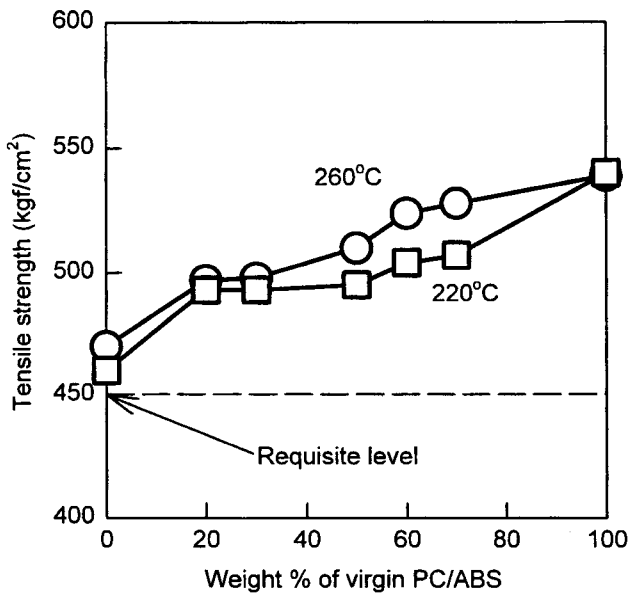


Figure 6. Tensile strength variation with changing the ratio of virgin PC/ABS to recycled PC/ABS at 260 °C and 220 °C.

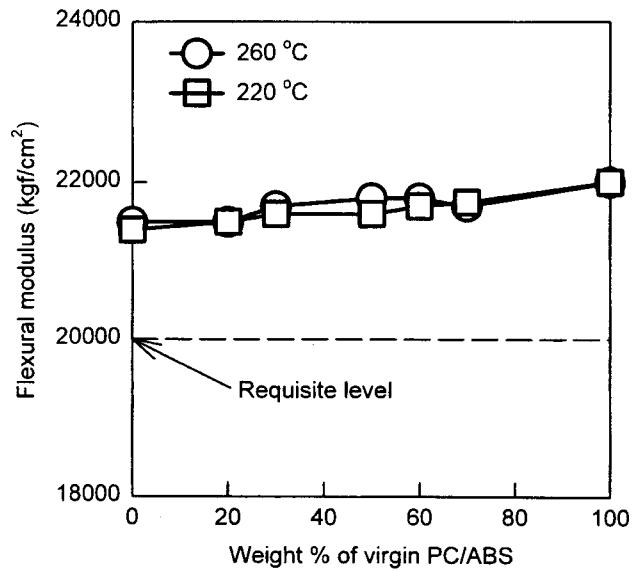


Figure 8. Flexural strength variation with changing the ratio of virgin PC/ABS to recycled PC/ABS at 260 °C and 220 °C.

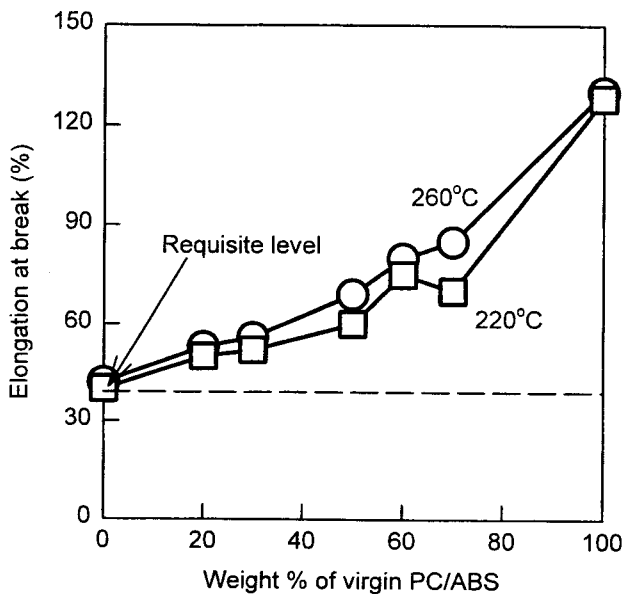


Figure 7. Elongation at break variation with changing the ratio of virgin PC/ABS to recycled PC/ABS at 260 °C and 220 °C.

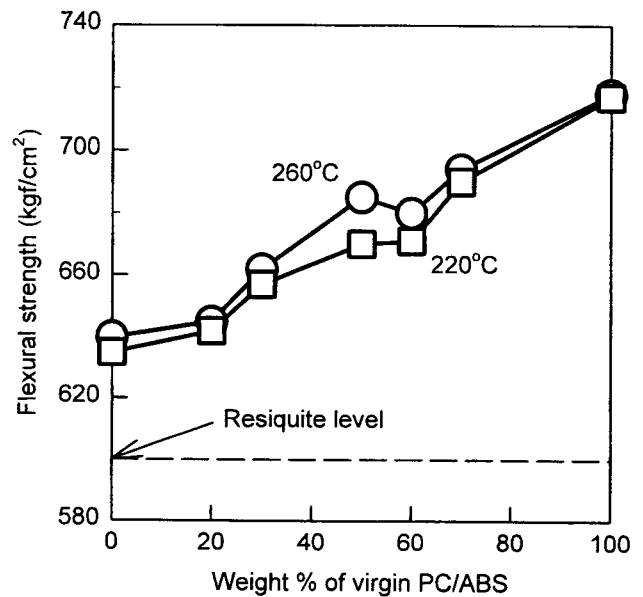


Figure 9. Flexural modulus variation with changing the ratio of virgin PC/ABS to recycled PC/ABS at 260 °C and 220 °C.

3.3. 압출온도에 따른 물리적 성질

고분자 블렌드는 구성성분에 따라 분자간에 작용하는 힘이 다르고, 구성성분 상 (phase)의 크기, 분포 등은 가공조건에 따라 변화될 수 있으며, 블렌드의 기계적 물성은 이들의 영향을 받는다[8]. 또한 불균일계 블렌드는 상 계면간의 접착력이 약하므로 균일계 블렌드에 비해 물성이 떨어지는 경향이 있다.

Figure 6과 Figure 7은 신재 PC/ABS와 재생 PC/ABS를 조성에 따라 고온 (260 °C) 및 저온 (220 °C)에서 압출했을 때 인장강도 및 신율의 변화를 보여주고 있다. 신재의 함량이 증가할수록 인장특성이 증가하고 있고, 고온 압출물이 저온 압출물보다 모든 조성에서 거의 비슷하거나 다소 높은 값을 나타내었다. 이것은 재생

PC/ABS에 소량 함유된 PU foam 입자의 크기가 인장특성에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 한편 재생 PC/ABS 100% 만으로도 자동차 라디에이터 그릴로 사용가능한 충분한 목표물성을 지니고 있다는 것이 흥미롭다.

Figure 8과 Figure 9는 굴곡특성을 보여주고 있다. 굴곡시험에서는 시편이 인장과 압축에 의한 두 가지 변형을 일으키므로 다른 시험법에 비하여 해석하기 어려운 점이 있으나 제품의 기계적 강도를 예측하는데 자주 쓰이는 방법이다[9]. 신재의 함량에 따라 굴곡강도가 증가하였고, 굴곡탄성율은 거의 변함이 없었다. 또한 고온 및 저온압출물의 굴곡특성차이는 거의 나타나지 않았다. 이로부터 굴곡특성에 영향을 미치는 지배적인 인자는 도메인의 크기보다는 매트릭스 특성이라는 것을 알 수 있다. 또한 굴곡탄성율은 분자

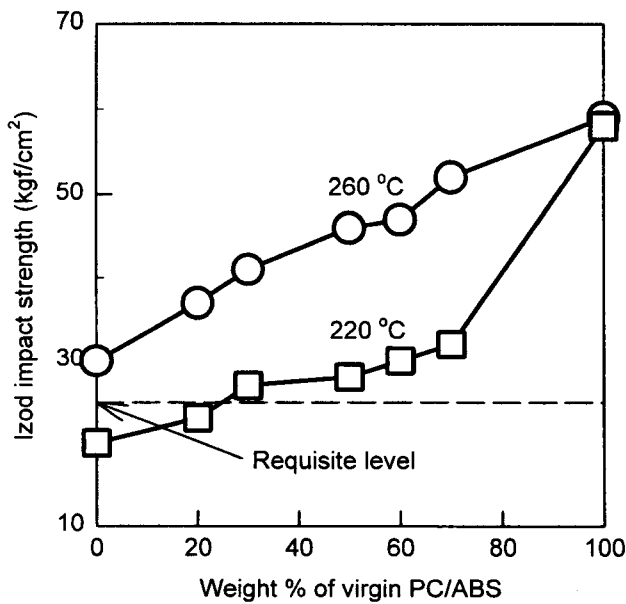


Figure 10. Izod impact strength variation with changing the ratio of virgin PC/ABS to recycled PC/ABS at 260 °C and 220 °C.

량보다는 분자구조 자체의 특성에 좀더 의존한다고 유추할 수 있다. Figure 10에 고온 및 저온에서 압출된 블렌드물의 충격시험결과를 나타내었다. 충격시험은 고속 파괴시험으로서 시편이 파괴되는데 필요한 에너지를 측정하는 것이다. 실험방법에 따라 다소 차이가 있기는 하지만 충격에 의하여 시편이 파괴되려면 균열을 개시 시키는데 필요한 에너지와 균열을 성장시키는데 필요한 에너지가 필요하다[9]. 전자가 파괴에너지의 약 70% 이상을 차지하는 경우가 대부분이며, 미리 노치 (notch)를 부가하여 실험하는 경우에는 시편의 형상에 크게 영향을 받지 않고 재현성있는 결과를 얻을 수 있다. 따라서 본 실험에서는 노치가 부가된 시편에 대해 Izod방법으로 충격강도를 측정하였다. 인장 및 굴곡특성에서와 마찬가지로 재생재의 함량증가에 따라 충격강도는 감소하고 있다. 이것은 재생 PC/ABS에는 열분해에 의해 저분자량체가 상대적으로 많이 존재하고 있기 때문이다. 다른 물성과는 달리 충격강도는 고온 및 저온 압출물이 현격한 차이를 보였는데 고온 압출물은 저온 압출물보다 최고 66%까지 충격강도가 높은 것으로 나타났다. 일반적으로 비상용성 블렌드의 충격강도는 domain 크기가 작을수록 증가하는데 본계에서도 이와 같은 경향을 확인하였다. 즉 Figure 4에서 보듯이 고온에서 압출함으로써 PU foam 입자가 보다 미세하고 균일하게 분산되고, 이러한 PU foam 입자의 미세화가 충격강도의 상승효과 (synergistic effect)를 일으킨 것으로 설명할 수 있다. 이는 Figure 2의 결과에서 알 수 있듯이 PC/ABS에 포함되어 있던 PU foam 분쇄물의 망목구조를 형성하고 있는 PU 결합이 전단력에 의하여 분해될 때 저온보다는 고온에서 보다 효과적으로 분해되어 미세화된 것으로 해석할 수 있다. 한편 재생재가 80% 이상 함유된 저온 압출물의 경우에는 라디에이터 그릴의 목표물성에 미치지 못하는 것으로 나타났다. 그러나 고온 압출물은 100% 재생일 경우에도 그 기준치를 만족시키고 있다. 이러한 차이는 Figure 2~3에서 논의된 바와 같이 PU foam이 고온에서 미분화, 가소화, 액상화가 진행되어 용융된 PC/ABS내부에 미세하고 고르게 분산되었기 때문이라고 생각된다.

열변형온도 또는 연화점은 고분자가 형태를 유지하며 사용될 수 있는 최대 한계온도를 의미하는 것으로 실제적이고 중요한 고분자

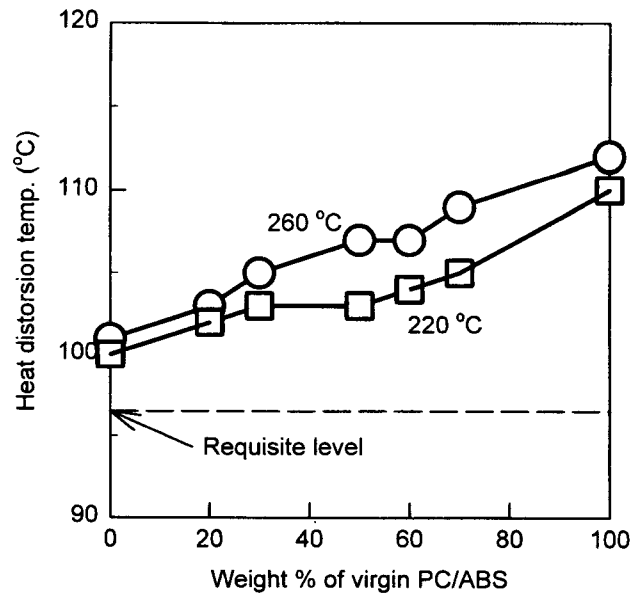


Figure 11. Heat distortion temperature variation with changing the ratio of virgin PC/ABS to recycled PC/ABS at 260 °C and 220 °C.

의 물성이다. 일반적으로 열변형온도는 무정형고분자에서는 T_g 근처이고 결정성고분자인 경우에는 T_m 근처가 된다. Figure 11에 열변형온도 측정결과가 있다. 신재 PC/ABS의 함량이 증가할수록 다소 높아지는 경향을 보이고 있고, 신재 PC/ABS가 재생 PC/ABS 보다 약 10 °C 정도 높게 나타났다. 고온 압출물과 저온 압출물의 차이는 거의 없었다.

라디에이터 그릴은 고온의 엔진 가까이에 위치하고있기 때문에 재료의 열변형온도는 고려해야할 매우 중요한 물성이다. 상용화제의 첨가없이 재생 PC/ABS 100%만으로도 라디에이터 그릴로 사용될 수 있는 충분한 열변형온도를 갖는다는 것이 주목된다.

4. 결 론

자동차 In-Panel로부터 재생한 소량의 PU foam이 함유된 PC/ABS를 신재 PC/ABS와 여러 조성으로 고온 (260 °C) 및 저온 (220 °C)에서 용융블렌드하여 라디에이터 그릴재료의 적용가능성을 검토하였다. 재생 PC/ABS함량이 증가할수록 기계적 물성이 감소하였는데 이것은 재생 PC/ABS에는 저분자량체가 많이 포함되어 있고, 혼입된 PU foam이 계면접착력을 약화시키기 때문이다. PU의 압출온도에 따른 모폴로지를 SEM사진으로 분석한 결과 고온 용융 블렌드물은 3 μm 정도 크기의 미세한 PU 입자가 고르게 분산되어있는 반면 저온용융 블렌드물에서는 PU 입자크기가 30 μm으로 상대적으로 큰 도메인이 발견되었다. 재생 PC/ABS에 소량 포함된 PU foam이 고온에서 높은 전단응력을 받으면 우레탄 결합의 분해가 빠르게 진행되어 PU의 soft segment가 단계적으로 미분화, 가소화됨으로써 PC/ABS 매트릭스내에 보다 미세하고 균일한 입자로 존재하게 된다. 고온 및 저온용융 블렌드물사이의 기계적 물성의 차이는 크지 않았으나 충격강도는 고온 블렌드물이 저온 블렌드물보다 최고 66%까지 큰 폭으로 향상되었다. 인장 및 굴곡특성은 도메인 크기보다는 매트릭스 자체의 물성에 크게 의존한다는 것을 알았고, 고온용융블렌드물은 미세한 PU입자가 고르게 분산되어 충격에너지를 보다 효과적으로 흡수하였다. In-Panel로부

터 회수된 미량의 PU foam이 함유된 재생 PC/ABS를 신재 PC/ABS와 고온에서 용융블렌드함으로써 자동차 라디에이터 그릴에 적용가능한 충분한 물성을 갖는 재활용소재를 개발하였다.

감 사

본 연구는 환경부에서 시행한 선도기술개발사업의 연구개발에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. Rasshofer, U. Liman and J. Wagner, *Rubber world*, Sep., 20 (1992).
2. M. Modesti, F. Simioni, R. Munari and N. Baldoïn, *J. Reactive and Functional Polymers*, **26**, 157(1995).
3. I. Ikai, T. Yokoi, I. Sakata and M. Iwakiri, *Automobile Technol.*, **48**, 16(1994).
4. T. Taniguchi, M. Matsushita, N. Sato, H. Takahashi, *Polymer Preprints, Japan* **45**, 9(1996).
5. E. H. Merz, L. E. Nielsen and R. Buchdahl, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1396(1951).
6. A. M. Sookne and M. Harris, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **34**, 467(1945).
7. J. A. Yanko, *J. Polymer Sci.*, **3**, 576(1948).
8. D. R. Paul, "Multicomponent Polymer Materials", ACS, Washington, DC (1986).
9. S. T. Wellinghoff and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2025(1987).