

화학적 박리방법과 ESP I에 의한 재생된 폴리올레핀 범퍼수지의 물성평가

김현경(조선대 대학원 고분자공학과), 강기수(조선대 대학원 기계설계공학과), 김경석
(조선대 기계공학과), 홍진후(조선대 화학·고분자공학부)

Characterization of Polyolefin Bumper Recycled by Chemical Removal Method using Electronic Speckle Pattern Intererometry (ESPI)

H. K. Kim (Poly. Sci. & Eng. Dept., Chosun Univ.), K. S. Kang (Mech. Design Eng. Dept., Chosun Univ.),
K. S. Kim (Mech. Eng. Dept., Chosun Univ.), J. W. Hong (Poly. Sci. & Eng. Dept., Chosun Univ.)

ABSTRACT

Recycling of PP/EPR based bumper coated with polyester urethane paint has been performed by chemical decoating method. Electronic Speckle Pattern Interferometry (ESPI) has been applied to characterize the deformation of polyolefin based bumper. In addition, physical properties and processability of recycled materials have been investigated by dynamic mechanical thermal analysis, impact test and melt flow index measurement. The results show that the deformation ratio of recycled material is higher than that of virgin one. The morphological change of EPR, degree of distribution and dispersion during the recycling process seem to be the most important factor for the deformation and the mechanical properties of recycled materials. The experimental results obtained show that ESPI is very powerful technique to study the thermal mechanical property of polyolefin bumper system.

Key Words : Electronic Speckle Pattern Interferometry (레이저 스페클간섭법), Bumper Recycling (범퍼 재생), Impact test (충격시험), MFI (흐름지수)

1. 서론

최근에 환경 보존과 자원 재활용에 대한 관심이 증가함에 따라 플라스틱 물질의 재활용에 관한 요구가 더욱 급증하고 있으며 자동차 산업 또한 예외는 아니다. 자동차용 부품 산업 중에서도 플라스틱 범퍼는 내치평성, 내화학성, 내후성, 내구성 및 제품의 표면 광택성 등의 향상을 위하여 폴리에스테르계, 폴리우레탄계, 멜라민계 수지 등의 소재를 이용하여 그 외부 표면을 도장하고 있다. 그러나 도장 범퍼를 재활용할 때 도장 필름을 제거하지 않고 제품을 재성형 하게 되면 제품 물성 및 표면 광택성 등의 종합 물성을 저하시키는 치명적인 원인으로 작용하게 된다. 따라서, 플라스틱 범퍼를 재활용할때 도장 필름의 완전 박리 기술은 필수 불가

결하다.

PP/EPR 블렌드 수지의 코팅은 일반적으로 기재(substrate) 수지 위에 프라이머(primer), 베이스도장(base coating), 그리고 clear coating을 칠하는 것으로 구성되어 있으며, 도막 형성시 적정 온도하에서 화학적 결합을 이루게 되면, 매우 단단하고도, 내구성이 뛰어난 삼차원적 망상구조 코팅으로 만들어진다.

이러한 삼차원적 망상구조 코팅제를 제거하는 기술에는 크게 물리적인 박리 방법과 화학적인 박리 방법이 있다. 진동 압착법, 스크린 메쉬법 및 롤 압연법과 같은 물리적 박리 방법들은 안정성에 있어서는 우수하지만 도막의 완전 박리가 불가능하여, 수지의 물성을 감소시키는 문제점이 지적되어 왔다. 이에 반하여 알카리 분해법, 가수 분해법 및 유기염분해법과 같은 화학적 박리 방법들은 물

리적 방법에 비해 도막의 박리율이 100%에 가까워 물질 재현성 면에서는 바람직하다. 그러나, 맹독성 volatile organic compound (VOC)를 유발하기 때문에 환경친화적이지 못하다는 단점을 지니고 있다.

본 연구에서는 폐범퍼의 효과적인 리사이클을 실현하고자 기재 수지(substrate)의 코팅 도막을 화학적 방법에 의하여 제거하고, 비접촉, 실시간, 비파괴 등의 장점을 갖고 있는 Electronic Speckle Pattern Interferometry (ESPI) 시스템을 이용하여 재생 수지와 신재 수지의 열에 대한 변형해석을 하였다. 또한, 성형 공정을 거친 재생 수지의 물리적 성질과 가공성 등을 비교·분석함으로써 화학적 리사이클링과정에서의 범퍼 리사이클의 공정-물성 상관관계에 대하여 연구하였다.

2. 이론

2.1 In-plane Electronic Speckle Pattern Interferometry(ESPI)

Fig. 1 에는 물체 위의 한 점 Q 가 외부로부터 하중을 받아 Q' 으로 변위 d 을 일으켰을 때, x 축변위 성분 u 를 구하기 위한 면내변위 ESPI 구성을 나타내었다. 두 개의 레이저광 (1, 2)가 표면에 조사각 θ 를 가지고 조사가 되고, 관찰위치(CCD 위치)인 viewer 방향(고정축 z 에 대해 α 의 각도를 갖는다)을 고려하여 광로차에 따른 변위 정량화를 하였다. 변위 d 에 의해 x 와 y 축의 변위 성분을 갖지만, x 축 변위 성분 u 을 구하기 위한 광학계 구성(x 축으로 두 빔을 조사)은 u 에 대한 변위 정보만을 나타내게 된다.[3] 관찰방향에 대한 빔 1과 2의 광로차를 각각 L_1 과 L_2 로 하면, 광로차 L_1 과 L_2 은 다음과 같다^{(1,2)}}.

$$L_1 = u \cos \theta + u \sin \theta + w \cos \alpha + u \sin \alpha \quad (1)$$

$$L_2 = w \cos \alpha + u \sin \alpha - u \cos \theta + u \sin \theta \quad (2)$$

조사된 두 빔은 서로 참조광과 물체광 역할을 각각 하며, x 방향 변위에 대해 각 두빔의 광로차 ΔL 은 다음과 같다.

$$L_2 - L_1 = 2u \cos \theta = \Delta L \quad (3)$$

식(14)에서 대상체 전체에 대한 변위 u 는 다음과 같다 n : 출무늬 차수 λ : 레이저파장

$$n\lambda = 2u \cos \theta \rightarrow u = \frac{n\lambda}{2 \cos \theta} \quad (4)$$

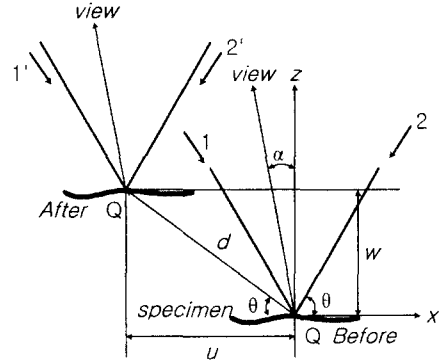


Fig 1 Change of optical path

3. 실험

3.1 시료

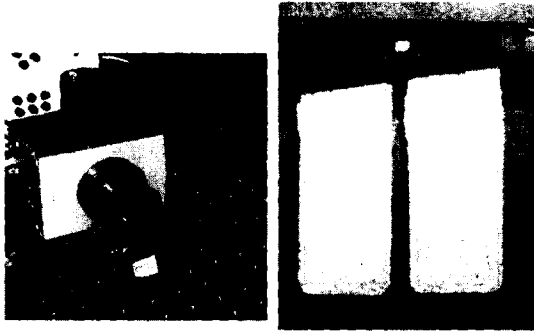
Thermoplastic polyolefin(TPO) 샘플로는 도장 라인에서 도막 결함이 발생한 자동차용 범퍼를 사용하였다. TPO 범퍼 수지의 구성은 기본 수지로서 블록 형태의 PP/PE 공중합체(사출용 grade, 에틸렌 함량 약 25wt%)가 60~65wt%, 고무로서는 EPDM이 32~35wt%, 타르크가 3wt% 그리고 기타 첨가물이 2~3wt% 함량으로 구성된 블렌드 물질을 사용하였다.

3.2 샘플의 준비

폴리에스테르계 폴리우레탄 도료로 코팅된 TPO 폐범퍼를 2~4cm크기로 조분쇄한 다음, 이를 디클로로메탄(MC) 수용액 (물함량 70 wt%)이 들어있는 밀폐 용기에 넣고, 상온에서 약 20분 가량 고속 교반(1500rpm)하여 도막이 제거된 재생 수지를 얻었다. 얻어진 재생 수지는 증류수를 이용하여 2~3회 세척한 후 열풍 건조기로 완전히 건조하였다. 도막 박리 후 건조된 자동차 범퍼 원료 수지는 동 방향 이축 압출기 (ZE25, Berstorff)를 사용하여 220℃에서, 200rpm으로 가공, 펠렛 타이징 한 다음 열풍 건조기에서 5시간 동안 건조하였다.

3.3 ESPI 장치구성

본 논문에서는 독일 Ettemeyer사의 ESPI 시스템을 사용하여 신제품과 재생품의 열에 대한 변형해석을 하였다. 신제품과 재생품을 같은 하중조건에서 비교를 위해 두 시험편의 상부를 고정하고 열전구를 이용하여 가열을 하여 열변형을 측정하였다. 변형정보는 면내변형과 면외변형을 측정하여 비교함으로써 신제품과 재생품의 차이를 확인하였다. 시스템 구성과 사용된 시험편의 경계조건은 Fig 2이며, 사용된 레이저는 Nd:YAG(파장 : 532 nm) 레이저이다.



(a) ESPI 시스템 (b) 신재수지(좌)와 재생수지(우)
Fig. 2 ESPI System과 시험편

3.4 충격시험 (Impact Tester)

고속 충격 시험기(ITR-2000 Instrumented Impact Tester)를 이용하였으며, Izod 방법으로 충격 압력은 400kPa의 조건하에서 실험하였다.

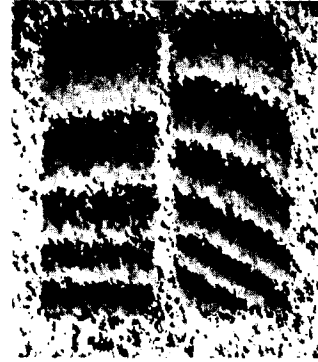
4. 결과

4.1 ESPI 실험결과

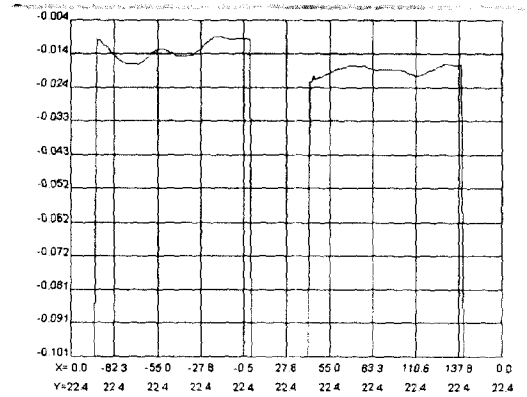
실험은 두 개의 시험편을 동시에 가열하고 면내 변위 계측(충격방향)과 면외변위 계측(계측면의 수직 방향)을 하였다. Fig. 3 (a)는 온도 가열 후 3분 후에 면내변위를 측정한 결과로서 열에 대해 수축하는 변위를 측정하였다. 식(4)로부터 프린지의 수와 변위분포는 비례관계에 있으며, 오른쪽 시험편에 변형이 많은 것으로 나타나고 있다. Fig 3 (b)는 신재 수지와 재생 수지의 변형을 비교로서 같은 하중조건에서 신제품의 경우 0.014 $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ 이고, 재생품은 0.021 $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ 로 나타났다. Fig 4 (a)는 같은 실험조건에서 면외변위 계측 실험결과로서 우측의 재생 수지에서 변형이 많은 것으로 나타났으며, 시험편전체에 대한 변형 분포를 Fig 4 (b)에 나타내었다. 재생 수지의 경우 고정단에 끝단이 1.19 μm 의 변형이 일어났으며, 재생품의 경우 0.7 μm 의 변형이 일어났다.

4.2 충격시험 결과

Fig.5는 신재 수지와 재생 수지의 충격 강도 시험 결과인데, 충격시 파괴거동이 거의 유사한 brittle-ductile 거동을 보여주고 있다. 신재수지의 충격시 파단 강도는 142.2 N으로 나타났고, 재생 수지의 경우는 신재 수지에 비해 파단 강도가 상대적으로 약 8% 정도 감소하는 것으로 나타났다.



(a) In-plane ESPI Fringe Pattern

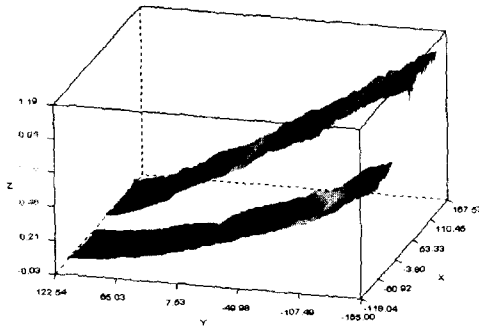


(b) 신재수지(좌)과 재생수지(우)의 변형을 비교

Fig. 3 ESPI 면내변위 계측 실험결과비교



(a) Out-of-plane ESPI Fring Pattern



(b) 신재수지(하)과 재생수지(상)의 변형 비교
Fig. 4. ESPI 면외변위 계측 실험결과비교

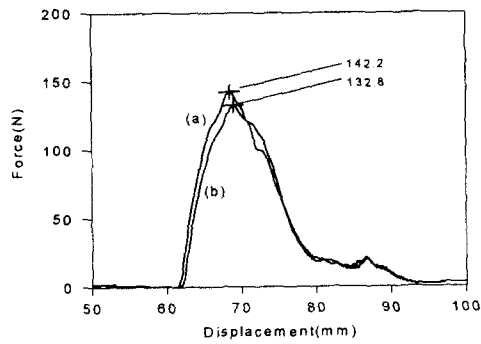


Fig. 5. 신재수지와 재생수지의 충격시험결과
(a) 신재수지, (b) 재생수지

결론

화학적 박리 방법에 의해 재생된 수지와 신재 수지를 ESPI 시스템을 이용하여 열에 대한 변형해

석을 한 결과 재생 수지는 신재 수지에 비해 열에 의한 변형이 큼을 알 수 있었다. 이는 재생 수지의 경우 여러 단계의 재생 공정으로 고른 분산, 분포의 평형이 깨어져 탄성체가 엉키거나 뭉쳤기 때문에 수지의 전반적인 모폴로지에 변형이 생겼기 때문으로 생각되며 이러한 원인으로 인하여 신재 수지에 비해 전반적인 물성 저하가 생긴 것으로 생각된다. 한편, 재생수지와 신재수지의 ESPI 시스템 결과는 충격물성 및 유변물성 결과와도 잘 일치하였는데, 이와 같은 결과를 통해서 ESPI 시스템의 고분해능 측정법은 고분자 물질의 구조적 변형을 해석하는데 크게 기여할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. P. Hariharan, "Optical Holography principles, techniques, and applications 2nd Edition", Cambridge University Press, 1996.
2. Kjel J. Gasviki, "Optical Metrology, 2nd Edition", John Wiley & Sons Ltd, 1995.