

플라스틱의 대전서열 및 하전특성 연구

박철현 · 전호석* · 김병곤*, 김완태* · 박재구

한양대학교, *한국지질자원연구원

A Study on Charging Properties and Tribo Series of Plastic

Chul-Hyun Park, Ho-Seok Jeon*, Bung-Kon Kim*, Wan-Tea Kim*, Jai-Koo Park

Hanyang University, KIGAM*

1. 서론

마찰대전의 현상이 처음 기록된 것은 2500년 전임에도 불구하고 마찰대전 메커니즘은 많은 문헌들로부터 실험조건과 시료의 상태에 따라 그 결과가 다르며, 접촉이라는 순간적 현상을 다루는데 기인하여 마찰대전의 메커니즘 규명과 해석에 많은 어려움을 겪고 있다. 플라스틱과 같은 절연체 물질을 대상으로 마찰하전량 측정에 관한 연구가 시작된 것은 최근의 일로써, Pearse와 Yanar는 니켈과 구리 재질의 cyclone 하전장치에서 PVC, PE, Nylon66 재질의 pellet 입자와 PVC, PE 재질의 마찰하전량을 faraday cage를 이용하여 측정하였다. 또한 Fujita와 Higashiyama는 진동형 하전장치에서 PVC, PE, PS, PC, PMMA, ABS 입자와 PE, PP, PC, PMMA 입자의 마찰하전량을 faraday cage를 이용하여 각각 측정하였으며, 하전장치 재질에 따라 플라스틱 입자의 극성을 조사하였다. 이와 같이 선행연구자들은 하전장치와 하전량 측정 장치를 이용하여 대상 물질의 하전량의 크기와 하전극성을 조사하여 효과적인 하전방식과 하전장치 재질, 하전량에 영향을 미치는 외부에너지, 상대습도 그리고 온도 등의 환경적 요인을 관찰하였다.

플라스틱과 같은 고분자성 입자들의 일함수 값은 각 물질마다 다르고 물질의 내부구조는 물론물질의 표면상태와 오염수준 그리고 첨가제 등의 영향으로 직접적 방법에 의한 측정이 힘들다고 보고되고 있다. 본 연구는 알려진 일함수 값을 가진 금속물질과의 마찰하전을 통한 간접적 방법을 이용하여 플라스틱의 일함수 값을 산정하고, 그에 따른 대전서열을 정립하여 플라스틱의 기초적 물성 및 재질분리를 예측할 수 있는 자료를 확보하는데 있다. 이를 위해 본 연구에서는 기존의 하전방식 이외의 수직왕복형 하전장치와 하전물질들을 개발하여 플라스틱 각 재질별 하전량과 하전극성을 faraday cage를 이용하여 측정하였으며, 문헌으로부터 구한 하전물질의 일함수 값과 대상 시료인 각 플라스틱 하전량의 관계를 프로그램에 의해 1차 선형회귀로 구하여, 범용 플라스틱의 일함수 값을 산정하였다. 또한 범용플라스틱을 포함한 국내에서 알려진 모든 플라스틱 재질간의 마찰하전 극성과 하전량을 비교하여 대전서열을 정립하였다.

본 연구를 통해 얻은 기초 자료는 발생원, 조성별에 따른 폐플라스틱, 즉 산지별 폐플라스틱 재질분리에 적합한 하전물질과 하전방식을 선정하고 분리효율을 높이는 데 이용될 수 있을 것이다. 마찰하전 정전선별법에서는 다양한 환경적 요인과 선별조건으로 인하여 입자들의 하전과 선별효율을 예측하기 어렵기 때문에 하전특성 연구를 통해 하전극성과 하전효율에 영향을 미치는 충돌 횟수, 접촉시간, 습도, 온도, 혼합 비율, 입자 크기와 같은 인자들의 하전특성을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 Materials

본 연구에 사용된 시료는 석유화학 공장으로부터 제조된 pellet 형태의 원료물질로서 첨가제와 불순

물이 거의 존재하지 수순한 플라스틱 재질이다. 하전특성 실험에 사용된 플라스틱은 HDPE (High Density Polyethylene), LDPE(Low Density Polyethylene), GPPS(General Purpose Polystyrene), HIPS(High Impact Polystyrene), CO-PP(Co Polypropylene), HOMO-PP(Homo Polypropylene), PET(Polyethylene Terephthalate), ABS(Acrylonitrile, Butadiene, Styrene), PMMA(Polymethyl Methacrylate), PVC(Poly Vinyl Chloride), CALIBRE(Polycarbonate) 그리고 RUBBER 등이며, 입자크기는 3.8~4.0mm로 제조된 것을 사용하였다. 입자크기에 따른 하전특성 실험에 사용된 PVC 시료의 입도조절은 FRITSCH GmbH사(독일)의 cutting mill('pulverisette 19')을 사용하여 -1mm, -2.0/+1.0mm, -2.8/+2.0mm, -3.3/+2.8mm, -4.0/+3.3mm 입도로 제조하여 사용하였다.

2.2 실험방법

Fig. 1은 플라스틱의 대전서열 및 하전특성 연구를 위해 제작한 수직 왕복형 하전장치와 재질별 하전통을 나타낸 것으로서, 하단부의 모터를 통한 회전운동을 캠(cam)축에 의해 상하 왕복운동으로 변환시켜 상단의 하전통에 투입된 플라스틱 입자를 하전시키도록 고안하였다. 실험방법은 3.8~4.0mm의 플라스틱 시료를 하전통(Cu, Al, SS, PVC, PP, PE, PS, PET, ABS, PTFE)에 투입하여 수직 왕복형 하전장치로 마찰 및 충돌에 의해 하전을 시킨 다음, 일함수 값 차에 의해 서로 다른 극으로 분극된 시료를 faraday cage를 이용하여 하전량을 측정하였다. 이와 같이 하전물질에 따른 플라스틱의 하전극성과 하전량을 조사한 후, 문헌 조사를 통해 얻은 몇 가지 금속 하전물질들의 일함수 값과의 관계를 프로그램상의 선형회귀를 통해 대표적인 플라스틱들의 일함수 값을 도출하였다. 또한 서로 다른 두 플라스틱 재질간의 하전실험을 통해 모든 플라스틱의 상대적 하전극성과 하전크기의 경향을 비교하여 대전서열을 정립하였다. 하전특성 연구로서 입자와 입자, 입자와 하전장치 표면의 상대적 하전량을 비교하였으며, 하전량과 하전극성에 영향을 미치는 체류시간, 수직왕복 속도(rpm), 입자크기, 온도, 상대습도 등의 하전특성을 조사하였다.

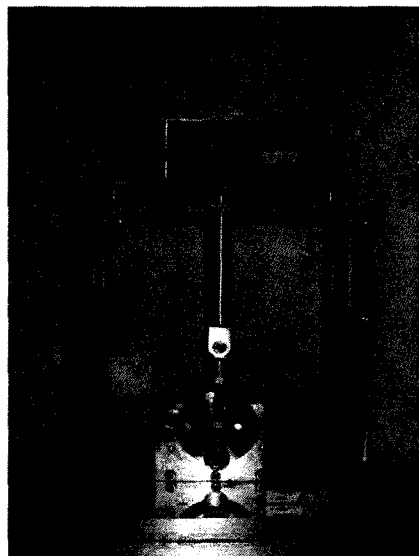


Fig. 1. The charger of a vertical motion used this test.(A: controller(RPM) B: motor(cont. 50~1700rpm) C: rotation disc. D: the axis of cam E: a vertical motion plate F: charging bottle)

3. 실험결과

3.1 일함수 값 산정 및 대전서열 정립

마찰하전에 의한 입자의 하전특성은 입자간 혹은 접촉표면의 일함수(work function) 값에 의해 영향을 받는다. 일함수는 페르미 준위(전자를 발견할 가능성이 0.5인 준위)로부터 전자를 제거하는데 필요

한 에너지로 정의된다. 금속이 플라스틱과 같은 절연물과 접촉할 경우 전자들은 일함수 값의 차에 의해 두 물질의 페르미 레벨이 같아지는 방향으로 이동하게 된다. 이때 절연물과 금속이 다시 분리되면 전자의 과잉 또는 부족현상이 발생하므로 음 또는 양으로 대전하게 된다. 최종적인 대전의 크기는 접촉하는 동안에 발생하는 전자의 이동과 물질의 분리와 같은 전자의 역흐름에 의한 전자이동의 결과로 발생된다. 플라스틱과 같은 고분자성 입자들의 일함수 값은 각 물질마다 다르고 물질의 표면상태 오염 수준, 첨가제 등의 영향으로 직접적 방법에 의한 측정이 힘들다고 보고되고 있다. 따라서 많은 연구자들은 금속의 일함수가 플라스틱의 하전량에 영향을 미친다고 가정하고 금속의 일함수와 절연물의 전하량 관계를 이용하여 절연물질의 일함수 값을 도출하였다.

범용 플라스틱의 일함수 값을 산정하기 위하여 구형의 플라스틱 시료를 금속재질의 하전통(Cu, Al, SS,)과 PTFE 하전통에 투입하여 수직 왕복형 하전장치로 마찰 하전시킨 후, 일함수 값 차에 의해 서로 다른 극으로 분극된 시료를 faraday cage를 이용하여 하전량을 측정하였다. 본 연구에 사용된 금속 하전물질들의 일함수 값은 Michaelson과 Incullet 으로부터 구한 값으로 각각 Al 4.28(eV), Cu 4.65(eV) 그리고 SS 4.65(eV)이었으며, 일함수 값이 가장 큰 PTFE은 5.75(eV)였다.

Fig. 2는 알려진 금속의 일함수 값과 각 플라스틱과 마찰대전을 통해 얻어진 하전량과의 관계를 직선의 관계로 도시하고, 프로그램(SPSS INC.)상의 선형회귀를 통해 얻어진 1차 식의 X 절편을 구하여 범용플라스틱의 일함수 값을 산정한 것이다. 실험은 상대습도와 온도를 각각 25%와 20℃로 유지시키고, 하전장치내의 체류시간과 하전장치의 수직왕복 속도는 5min,과 250rpm으로 하였다. 본 연구를 통해 얻은 범용 플라스틱의 일함수 값을 Fig 2.에서와 같이 각각 PVC 5.32(eV), CO-PP(eV) 5.04(eV), LDPE 4.92(eV), HDPE 4.77(eV), HIPS 4.31(eV), PET 4.42(eV) ABS 4.08(eV) 그리고 PMMA 3.72(eV) 이었다. 플라스틱 중 가장 일함수 값이 높은 재질은 H-PVC 이었으며, PMMA가 3.72로 가장 낮게 나타났다. 플라스틱 재질간의 일함수 값 차가 크면 클수록 서로 반대극성의 하전량이 높을 것이며, 일함수 값 차가 작을수록 반대극성의 하전량이 낮아질 것이다. 이와 같이 산정된 플라스틱의 일함수 값은 플라스틱의 하전극성과 하전크기를 예측할 수 있는 기초 자료로 활용될 것이다.

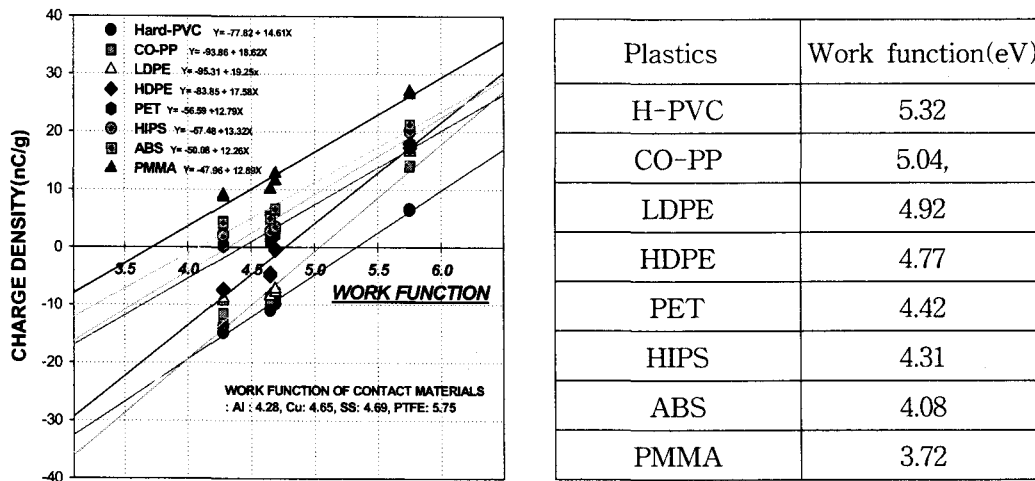


Fig. 2. Work function of plastics calculated by the correlation between the charge density of plastics and the work function of the materials

마찰하전정전선별에서 플라스틱의 재질분리를 위한 또 다른 중요 지표로서 플라스틱간의 하전극성과 대전의 크기를 비교하여 하전경향을 표시하는 대전서열이 있다. 본 연구에서는 기 수행한 일함수 값 산정 실험(플라스틱-금속)의 마찰하전에 이용된 범용 플라스틱들과 그 외의 모든 플라스틱 시료에

대하여, 다양한 플라스틱 재질로 제작된 하전물질과의 마찰하전 실험(플라스틱-플라스틱)을 수행하여 각 플라스틱의 하전극성과 하전의 크기를 비교하였다.

Fig. 3은 플라스틱 종류별 대전서열을 정립을 위하여 수직 왕복형 하전장치와 다양한 재질의 하전물질들(PTFE, PVC, PP, HDPE, Cu, PS, PET, ABS, PMMA)을 이용하여 상대습도와 온도를 각각 25%와 20℃로 유지시키고 수직왕복 속도와 체류시간을 각각 250rpm과 5min.으로 한 실험조건에서 각 플라스틱의 하전극성과 하전량을 측정하였다. Fig. 3에서 같이 모든 플라스틱은 두 개의 재질이 마찰 또는 접촉 시, (negative) HPVC - SPVC - COPP - HOMOPP - LDPE - HDPE - PET - RUBBER - HIPS - Calibre - ABS - GPPS - PMMA(positive)와 같은 극성의 경향을 나타내었다. 대전열의 원편에 있는 재질은 negative로 대전되고 상대적으로 오른편에 있는 재질은 positive로 대전되는 경향성을 보여주고 있다. 본 연구에서 확립한 재질의 일함수 값과 대전서열은 플라스틱들의 선택적 하전을 예측하고, 효과적인 하전장치 재질을 선정할 수 있어 향후 산지별 폐플라스틱 재질분리에 효과적으로 대처할 수 있을 것이다.

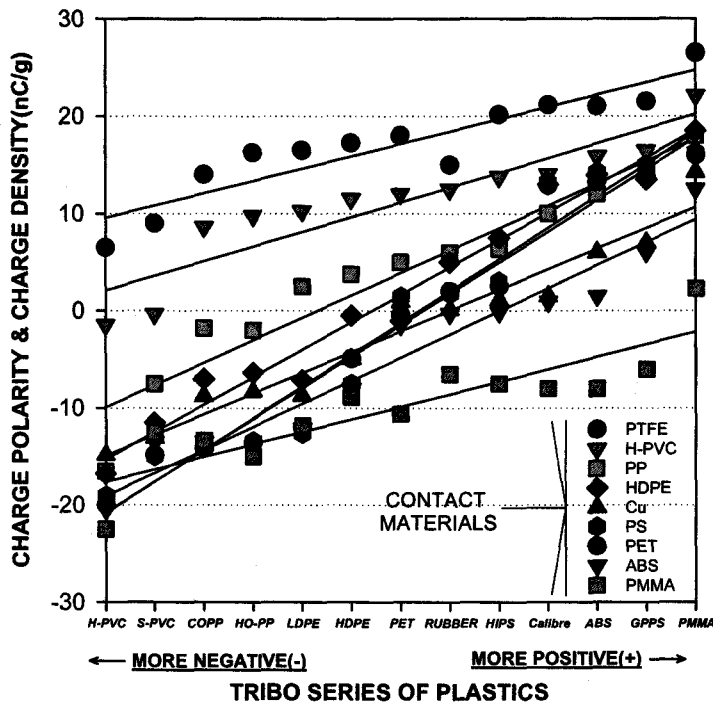


Fig. 3. Tribo series of various plastics as charge polarity & density by tribo charging between plastics

3.2 하전특성

마찰하전은 입자들의 선택적 하전극성과 하전량 그리고 선별효율을 예측하기 위하여 기계적 특성, 시료상태, 전처리 등의 다양한 환경적 요인이 고려되어야 한다. 플라스틱과 같은 절연물은 forbidden energy gap에 의해 가전자대의 전자가 전도대로 올라가기 힘들기 때문에 energy gap 이상의 에너지를 가해야만 핵 속에 속박된 전자가 전도대로 이동될 것이다. 이는 인위적인 하전특성 실험에서 장치의 외부에너지 변화에 따라 달라질 수 있다. 따라서 플라스틱의 하전량을 높일 수 있는 하전장치 재질과 하전장치 내의 체류시간, RPM, 시료 혼합 상태, 상대습도, 입자크기 등의 하전특성 인자들을 조사하였다.

Fig. 4의 A는 하전장치 내에서 플라스틱 하전량에 대한 입자 체류시간의 영향을 확인하기 위하여 HDPE 재질의 하전통에 서로 다른 일함수 값과 대전열을 가진 H-PVC, COPP, ABS, PMMA를 투입한 후 상대습도와 온도를 25%와 20℃로 유지시키고 250rpm의 조건에서 체류시간에 따른 각 플라스틱의 하전량

을 관찰한 것이다. 실험결과 하전극성은 HDPE 하전물질보다 일함수 값이 더 큰 PVC와 CO-PP가 negative로 하전 되었고, 일함수 값이 더 작은 ABS와 PMMA는 positive로 하전되었다. 하전량의 크기는 일함수 값 차에 의존하게 되는데 HDPE와 일함수 값 차가 가장 큰 PMMA의 하전량이 가장 높았으며, 일함수 값 차가 가장 작은 COPP의 하전량이 다른 시료에 비해 낮게 나타났다. 또한 하전장치 내의 플라스틱 입자의 체류시간이 길어질수록 입자와 하전장치 표면과의 마찰 및 충돌 확률이 증가함에 따라 페르미 레벨이 같아지는 방향으로 전자 이동이 활발히 진행되어 입자의 표면하전량이 증가하였으며 체류시간이 300초보다 길어지면 뚜렷한 하전량의 증가는 없었다. 이를 통해 우리는 수직왕복형 하전장치내의 유효한 체류시간이 300초임을 확인하였다.

Fig. 4의 B는 플라스틱 하전량에 대한 하전장치의 회전속도 영향을 관찰한 것으로, 하전장치 회전속도가 빨라질수록 H-PVC, COPP, ABS, PMMA 시료의 하전량이 증가하게 되는데, 이는 기계적 운동에 의한 외부에너지가 증가되어 하전장치 내벽과 입자의 충돌 횟수와 충격 강도가 증가하기 때문이다. 각 플라스틱 재질별 하전량의 크기는 HDPE와 일함수 값 차가 가장 큰 PMMA의 경우 250rpm을 기준으로 하전량이 가장 높고 그 다음 PVC와 ABS 순이었으며, COPP의 경우 HDPE와의 일함수 값 차가 가장 작기 때문에 회전속도가 빨라지더라도 하전량은 다른 플라스틱 재질들에 비해 낮게 나타났다.

Fig. 4의 C는 마찰하전 시 상대습도가 하전효율에 미치는 영향을 나타낸 것으로, 상대습도가 높을수록 PMMA와 PVC 시료의 하전량이 크게 감소하여 상대습도 70%에서는 $\pm 5\text{nC/g}$ 이하였으나, 상대습도가 낮아질수록 하전량이 증가하여 상대습도가 가장 낮은 20%에서는 PMMA와 PVC의 하전량이 각각 22.0nC/g 과 -16.5nC/g 를 나타내어, 상대습도가 시료의 하전량에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 입자 크기가 플라스틱 하전량에 미치는 영향을 관찰한 결과 입자크기 -1mm 는 약 2%를 나타내어 하전효율을 감소시키는 미립자 발생은 미미하였다. 입자크기에 따른 PVC 하전량은 -4.0 $+3.3\text{mm}$ 에서 -17.7nC/g 이었으나 입자가 작아질수록 급격히 증가하여 -1mm 에서는 -47.8nC/g 를 나타내어 입자크기가 마찰하전에 절대적 영향을 미치는 것을 확인하였다. 한편 각 입도별 하전량 분포도는 각각 -0.95 , -3.91 , -7.52 , -5.77 , -6.31nC/g 를 나타내어 실제 하전량 분포는 무게비에 의해 큰 입도범위에 많이 분포하였다. 이들의 전체 하전량은 24.46nC/g 이었으며 실제 -4mm 의 시료를 동일 조건에서 하전을 실험한 결과 비슷한 결과를 나타내었다.

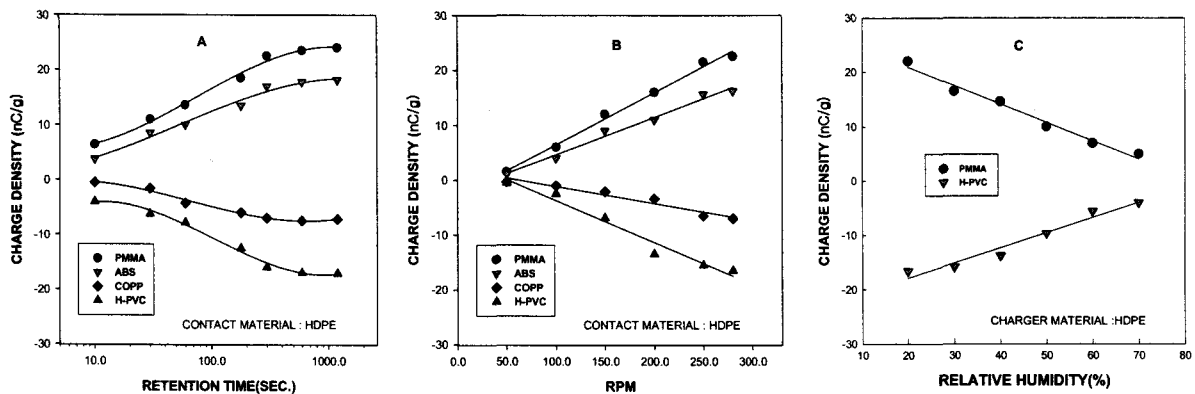


Fig. 4. The effect of various charging factors on charge density of plastics

4. 결론

본 연구는 수직왕복형 하전장치와 하전물질들을 개발하여 마찰하전형정전선별에서 주요 특성 지표로 이용되는 플라스틱의 일함수 값 및 대전서열을 정립하고 하전극성과 하전효율에 영향을 미치는 하전특성 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 금속의 일함수 값과 각 플라스틱 하전량을 직선의 관계로 도시하고 프로그램(SPSS INC.)상의 1차 선형회귀로 구하여 범용 플라스틱의 일함수 값을 산정하였다. 그 값은 각각 PVC 5.32(eV), CO-PP(eV) 5.04(eV), LDPE 4.92(eV), HDPE 4.77(eV), HIPS 4.31(eV), PET 4.42,(eV) ABS 4.08(eV) 그리고 PMMA 3.72(eV) 이었다.
2. 플라스틱 종류별 하전극성과 대전의 크기를 비교하여 (negative)HPVC-SPVC-COPP-HOMOPP-LDPE-HDPE-PET-RUBBER-HIPS-Calibre-ABS-GPPS-PMMA(positive)와 같은 대전서열을 확립하였다. 대전열의 왼편에 있는 재질은 negative로 대전되고, 상대적으로 오른편에 있는 재질은 positive로 대전되는 경향성을 나타낸다.
3. 기계적 하전특성 연구 결과 하전장치 체류시간과 회전속도 증가는 시료/장치표면의 충돌횟수 및 충돌강도와 밀접한 관계를 가지며, 그에 따른 입자표면의 하전량도 증가하였다. 이때 수직왕복형 하전장치내의 유효한 체류시간은 300초임을 확인하였다.
4. 입자/입자 그리고 입자/하전장치의 하전실험 결과 PMMA와 PVC 혼합시료의 하전량이 단일시료에 비해 체류시간 300초에서 10nC/g이상 높게 나타나, 단일 시료보다 혼합시료의 마찰하전이 입자/하전장치 외에 일함수 차가 큰 입자/입자간의 하전도 이루어져 더 효과적임을 확인하였다.
5. 상대습도가 낮아질수록 그리고 입자크기가 작아질수록 플라스틱의 하전량이 증가하여 이들이 하전극성 변화에 관계없이 시료의 하전량에 절대적 영향을 미치는 것을 확인하였다.

5. 참고문헌

1. Jean Cross, 1987: *Electrostatics : principles, problems and applications*, Adam Hilger, pp. 17-46, pp. 237-242, pp. 425-433.
2. E. G. Kelly, D. J. Sottiswood, 1988: *The theory of electrostatic separations : a Review, Part. I, Fundamentals*, Minerals Engineering, Vol.2, No.1, pp. 33-46.
3. Pearse, I. J. and T. J. Hickey, 1978, *The separation of mixed plastics using a dry triboelectric technique*, Resource Recovery and Conservation, Vol. 3, pp. 179-190.
4. D.K. Yanar, B. A.Kwetkus, 1995: *Electrostatic separation of polymer powders*, Journal of Electrostatics, Vol. 35, PP 257-266.
5. Y. Higashiyama, Y. Ujiie, and K. Asano, 1997: *Triboelectrification of plastic particles on a vibrating feeder laminated with a plastic film*, Journal of Electrostatics, Vol. 42, No.1-2, pp.63-68
6. Michaelson, H.B 1996: In CRC Handbook of chemistry and physics pp.12-122. Boca Raton: CRC Press.
7. Incullet, II., Castle, G.S.S, 1994: *Tribo-Electrification System for Electrostatic Separation of Plastics*, IEEE Trans. IAS, pp1397-1399.

Acknowledgement (사사)

본 연구는 과학기술부의 21C Frontier 연구개발 사업으로 자원 재활용 기술개발사업단의 지원으로 연구가 수행되었으며, 이에 감사드립니다.