

재활용 범퍼의 효율적인 적용을 위한 신재의 최적 배합비율에 관한 연구

손영곤*

¹공주대학교 신소재공학부

Study on a recipe of recycled bumper and pristine materials for application of vehicle parts

Younggon Son^{1*}

¹Division of Advanced Materials Science & Engineering, Kongju National Univ.

요약 폐 자동차에서 떼어낸 범퍼는 분쇄 및 도장 (paint) 제거 공정을 거친 후 신재 (pristine materials)와 일정 비율 혼합하여 자동차 부품을 제조하는 공정에서 재활용된다. 본 연구에서는 신재와 도장이 제거된 범퍼 분쇄품을 일정 비율 혼합하여 혼합비에 따른 기계적인 물성 및 화학적인 성질을 연구하였다. 신재에 범퍼 분쇄품을 혼합하였을 때 인장강도 및 굴곡탄성율과 같은 강성은 두 물질의 조성 평균으로 나타났지만, 충격강도와 과단 신율과 같은 인성 (toughness)은 조성 평균보다 낮은 negative deviation을 보였다. 이는 두 물질간의 혼화성이 부족하여 발생하는 결과라는 것을 FT-IR 분석을 통하여 알 수 있었다. 범퍼 분쇄품의 혼합 비율이 30% 이상에서 두 물성이 급격히 저하되었다. 이를 활용하면 최적의 배합 비율을 선정할 수 있을 것이다. 또한 이전 연구에서 밝힌 바와 같이 도장 제거율을 80 % 수준까지는 달성하기는 쉽지만 나머지 20%를 제거하기 위하여 많은 노력과 에너지가 소요되는 바, 도장이 제거되지 않은 분쇄품과 도장이 제거된 분쇄품의 혼합 비율에 따른 기계적인 물성에 대하여 실험하였다. 도장이 제거되지 않은 범퍼 분쇄품이 소량만 첨가되어도 기계적인 물성은 급격히 저하가 되어 폐 범퍼를 재활용하기 위해서는 도장 제거 공정이 매우 중요하다는 사실을 알 수 있었다.

Abstract Waste bumpers from out-of-service vehicles are recycled in the manufacturing process of plastic parts by incorporating pristine materials after removing the coated paint on a bumper. This study examined the chemical properties and mechanical properties of a mixture of recycled bumper and pristine materials as a function of the mixing ratio. When the pristine materials and the recycled bumper pieces were mixed, the stiffness (tensile strength and the flexural modulus) was provided by their composition averages. On the other hand, the toughness (Izod impact strength and the elongation-at-break) was lower than their composition averages (i.e., negative deviation). FTIR analysis showed that these results were due to the absence of the compatibility between the pristine materials and recycled bumper pieces. When the recycled bumper pieces were loaded at more than 30 wt. %, the toughness decreased drastically. A previous study showed that a paint removal efficiency up to 80 wt.% was easily attainable. The other 20 wt.% of paint on the bumper is very difficult to remove. Therefore, this study examined the mechanical properties of a mixture of recycled bumper pieces containing the unremoved paint and recycled bumper pieces without paint. When the recycled bumper pieces containing the unremoved paint were incorporated in only small quantities, the mechanical properties were decreased to a great extent. These results show that the paint removal efficiency is very important in the recycled bumper industry.

Keywords : recycling, waste bumper, mechanical properties

*Corresponding Author : Younggon Son (Kongju National Univ.)

Tel: +82-17-224-6135 email: sonyg@kongju.ac.kr

Received September 17, 2015

Revised January 4, 2016

Accepted January 5, 2016

Published January 31, 2016

1. 서론

환경오염 및 천연자원의 부족으로 인해 국제적으로 자원순환, 그 중에서도 자동차 재활용에 대한 환경규제가 지속적으로 강화되고 있다 [1]. 이에 따라 제조 단계부터 폐기 단계까지의 전 과정에 걸친 환경 부하를 줄이기 위한 노력이 활발히 진행되고 있다. 특히 최근에는 그간 재활용이 많이 이루어지지 않았던 플라스틱, 고무 재료 등 고분자 재료에 대한 재생 실용화 기술에 많은 연구가 진행되고 있다 [2-4]. 이 중 자동차 범퍼는 단일 재료로 구성된 부품으로 세계 유수의 자동차 업체에서 시범적으로 폐범퍼를 회수하여 재생 처리하고 있다. 자동차 범퍼용 재료는 과거에 나일론-PPO계 고성능 고분자 블렌드 및 기타 고성능 고분자 등의 다양한 수지들이 사용되었으나, 최근의 기술 발전에 따라 폴리프로필렌 (PP)을 기본 고분자로 치수 안전성을 개선하는 무기물과 저온 내충성을 높이기 위한 탄성체 (elastomer)를 혼합한 복합 PP가 주류를 이루고 있다. 폐범퍼의 경우는 최소한 국내에서는 자동차 메이커와 상관없이 단일 재료를 사용하는 대표적인 부품이라 할 수 있고 재활용 측면에서는 비교적 용이한 플라스틱 부품이라 할 수 있다. 복합 PP 범퍼는 초기에는 PP가 도장이 어려워 무도장으로 사용되었으나 PP와 도막의 접착을 위한 프라이머 처리에 의해 현재는 대부분의 범퍼에 도장이 행해지고 있다 [5]. 프라이머는 염소화 폴리올레핀계, 우레탄엘라스토머계, 아미노폴리에스테르계 등이 다양하게 이용되고 있다 [5].

범퍼 소재에 부착된 도장을 제거하지 않고 재활용할 경우 수지 내에 잔류하는 도막의 영향으로 내충격성 및 파단 신율을 급격히 저하시키는 원인이 될 뿐만 아니라 다른 부품으로 성형 시 부품 표면에 도막이 노출되어 상품성이 저하되는 결과로 나타난다. 따라서 범퍼 리사이클의 핵심기술은 범퍼 표면의 도막을 완벽하고 경제적으로 제거하느냐에 달려 있다 [2, 5].

최근 본 연구실에서는 물리적인 방법과 화학적인 방법을 동시에 사용하여 자동차 범퍼의 도장을 효율적으로 제거한 연구를 수행한 바 있다 [2]. 폐범퍼를 분쇄하고 도장을 제거한 재생 수지는 여러 제조사에서 만든 다양한 종류의 고분자들이 혼합되어 있고 생산 연도 또한 길게는 20년 짧게는 2-3년에 걸쳐 분포되어 있다. 따라서 태양광 및 거친 옥외에 노출되어 있던 기간도 각기 달라 여러 물성이 혼합된 수지라 할 수 있다. 이를 단독으로 100% 사용하여 새 제품을 사출 제조하는 경우는 거의

없으며 대부분 신재와 일정 부분 혼합하여 사용하고 있다. 이 연구에서는 폐범퍼에서 분리된 재생 수지를 자동차 범퍼용 수지 (재생이 아닌 신재)와 일정 비율 혼합하여 혼합 비에 따른 기계적인 물성 및 화학적인 성질을 연구하였다. 또한 이전 연구에서 밝힌 바와 같이 도장 제거율을 80 % 수준까지는 달성하기는 쉽지만 나머지 20%를 제거하기 위하여 많은 노력과 에너지가 소요되는 바, 페인트가 제거 되지 않은 플라스틱 조각이 소량 첨가되는 경우 기계적인 성질에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험

2.1 재료

도장 제거용 용매로 사용된 methylene chloride, phenol 및 formic acid는 Aldrich Chemical 사에서 구매하였다. 폐범퍼 분쇄 시료는 주식회사 그린폴에서 입수하였다. 이 시료는 자동차 폐차장에서 떼어낸 폐범퍼를 0.5 cm x 0.5 cm 의 크기부터 2 cm x 2 cm 정도의 크기로 분쇄한 시료이다. 자동차 범퍼 제조용 신재는 현대 엔지니어링 플라스틱에서 생산하는 그레이트 명 HR570을 사용하였다. 이 수지는 폴리프로필렌 (PP)을 기본 재료로 충전제 (탈크)와 충격보강제 (메탈로센 촉매로 중합된 선형 저밀도 폴리에틸렌, mLLDPE)를 혼합한 복합 PP이다. 폐 범퍼는 입수일 다른 세 종류를 사용하였다.

2.2 폐범퍼 도장 제거 실험

methylene chloride (M), phenol (P) 및 formic acid (F)를 혼합하여 도장 제거용 용매를 제조하였다. 사용된 혼합 용매의 조성은 이전 연구에서 발견한 최적 조성인 M:P:F = 87:10:3 이었다. 무게비로 분쇄 폐범퍼 시료 1과 혼합 용매 3.5의 비율로 비이커에 혼합하고 3시간 동안 교반한 후 체로 걸러 용액과 시료를 분리하였다. 분리된 시료는 수차례 증류수로 세척한 후 건조하였다. 준비된 시료에서 도장이 제거된 비율은 80% 정도였다. 준비된 시료에서 도장이 완벽하게 제거된 조각을 수작업으로 분류하여 도장이 제거된 시료와 도장이 제거되지 않은 시료를 준비하였다. 이때 도장이 제거된 시료는 paintless bumper, 도장에 제거되지 않은 시료는 painted bumper로 칭한다. 또한 용매에 처리되지 않아 페인트가 전혀 제거 되지 않은 시료는 bumper piece로 칭한다. painted bumper과 bumper piece는 둘 다 표면에 페인트가 있지

만 painted bumper 은 도장을 제거하기 위하여 혼합 용매에 3시간 가량 처리를 한 시료이고 bumper piece는 용매에 전혀 처리가 되지 않은 시료이기 때문에 구분을 하였다.

2.3 페범퍼/신재, paintless sample/painted sample 및 painted sample/bumper piece 혼합 시료 제조

페범퍼 (paintless sample)/신재 (HR570), paintless sample/painted sample 및 painted sample/bumper piece 을 정해진 비율로 혼합하기 위하여 동회전 이축 압출기 (Bautek사, L/D = 40 cm/11 mm)를 이용하였다. 노즐 (nozzle), 배럴(barrel), 호퍼(hopper)의 온도를 각각 190, 200, 140 °C로 하였고, 스크류 회전 속도 150 rpm 조건에서 혼합하였다. 혼합된 시료는 건조과정을 거친 후 실험실 용 소형 사출성형기에서 인장 시편, 충격시편 및 굴곡 시편으로 제조되었다.

2.4 특성 분석

페범퍼의 화학적 조성을 알아보기 위해 FT-IR (Perkin Elmer spectrum 1000)을 사용하여 분석하였다. 용융지수 (melt flow index)는 용융지수 측정기(Model : Qmesys QM280)를 이용하여 230 °C, 2.16 kg 조건에서 측정하였다.

인장테스트는 만능 재료시험기(model QmesysQM100t)를 사용하였다. 인장 속도 50 mm/min로 상온에서 5 kN의 load cell을 이용하여 측정하였고 인장 시편의 규격은 ASTM D638이다. 충격강도는 충격강도 측정기(Qmesys QM700)에서 측정하였다. 사용된 시편의 규격은 ASTM D 256 두께 3.2 mm이었다. 굴곡강도는 만능 재료 시험기에서 ASTM D790에 따라 수행하였다. 스펀의 거리는 100 mm였고 cross head speed는 2.8 mm/min으로 하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 FTIR 분석

Fig. 1에 페범퍼 조각 (bumper piece)의 FTIR 스펙트럼을 나타냈다. 비교를 위하여 범퍼에 사용되는 복합 PP (신재)의 스펙트럼을 같이 나타냈다. 복합 PP의 FTIR 스펙트럼은 전형적인 폴리올레핀의 특성 피크들을 보여준다. 2800 ~ 3000 cm^{-1} 사이의 강한 피크는 CH_3 와 CH_2 의 C-H 결합의 stretching에 의한 피크들이고 1400 ~ 1500 cm^{-1} 사이의 피크들은 C-H 결합의 bending 에 의한 피크들이다 [6]. 과거에는 자동차 범퍼에 나일론66과 변성 PPO (poly phenylene oxide)를 혼합한 고분자 열로이, PBT (polybutylene terephthalate) 계 고분자 블렌드 및 폴리우레탄과 같은 고성능 고분자들이 사용되었으나, 최근에는 PP를 주 재료로 하여 충전제 (탈크)와 충격보강제를 혼합한 복합 PP가 자동차 범퍼에 사용되고 있다 [7]. 충격 보강재료는 EPDM(ethylene propylene diene monomer), EPR (ethylene-propylene rubber) 및 메탈로센 중합 LLDPE와 같은 폴리올레핀들이 주로 사용된다. 페 범퍼는 입수일 최소 3개월 이상 다른 두 종류를 사용하였다. 뒤에 다시 논하겠지만 페범퍼는 입수한 날짜에 따라 기계적 성질의 편차가 큰 경향을 보였으며 이는 입수 일에 따라 서로 다른 종류의 고분자들이 다량 혼합되어 다양한 물성을 나타내는 것으로 추정된다.

두 종류 페범퍼의 FTIR 스펙트럼은 입수 일에 따라 서로 다른 여러 피크들을 보였으며 이는 전술한 바와 같이 PP와 서로 다른 다양한 종류의 충격 보강제에서 기인한 여러 피크들이 혼합되어 나타난 결과이다. 또한 신재 (pristine material) 와는 달리 3000 cm^{-1} 이상에서 특성 피크를 보여주는데 이는 PP 충격보강제 이외에도 여러 다른 고분자들이 혼합되어 나타난 결과로 추정된다. 이러한 이종의 고분자들은 PP와 혼화성이 떨어지기 때문에 계면 접착력이 약하게 되고 충격 시험 시 응력이 집중되어 결과적으로 낮은 충격강도를 나타내는 원인이 된다.

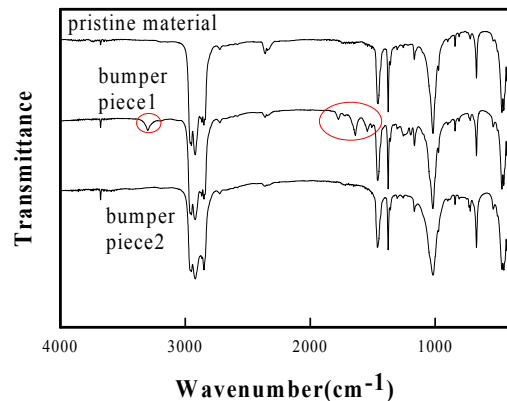


Fig. 1. FTIR spectrum of recycled bumper and pristine PP.

3.2 기계적인 물성

Fig. 2에 도장이 완전히 제거된 폐 범퍼와 신재를 혼합한 시료의 충격 강도를 나타냈다. 여기서 bumper1과 bumper2는 각기 다른 시기에 입수한 범퍼로부터 재생한 수지를 의미한다. 범퍼로 부터 재생한 수지는 입수 시기에 따라 물성의 편차가 있는 것으로 관찰되었는데 이 연구에서는 각기 다른 시기에 입수한 두 종류의 재생 수지 중 그 중 편차가 가장 큰 두 개를 Fig. 2에 나타냈다. 재생 수지의 충격강도는 입수시기에 따라 편차가 있기는 하지만 그 크기는 심하지 않는 것으로 관찰되었고 모두 신재의 충격강도와 비교하여 동등하거나 약간 낮은 수준이었다. 그러나 신재와 재생 수지를 혼합한 시료의 충격 강도는 각 조성의 평균 값 보다 낮은 negative deviation을 보였고 재생수지의 혼합 비율이 40-60% 되는 경우 제일 낮은 충격 강도를 보였다. 이는 재생 수지와 신재의 혼화성이 완벽하지 않은 것에서 기인한 것으로 추정되며 재생 수지에 PP 이외에 다른 고분자가 혼합되었기 때문이다. 이는 FTIR 결과에서 그 사실을 알 수 있다. 신재와 재생 수지의 충격 강도는 비슷했지만 재생수지의 투입에 따라 충격강도 값은 감소했으면 20% 이상의 비율에서는 급격히 감소하였다. 따라서 신재와 재생수지의 혼합 비율은 20%를 넘지 않는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

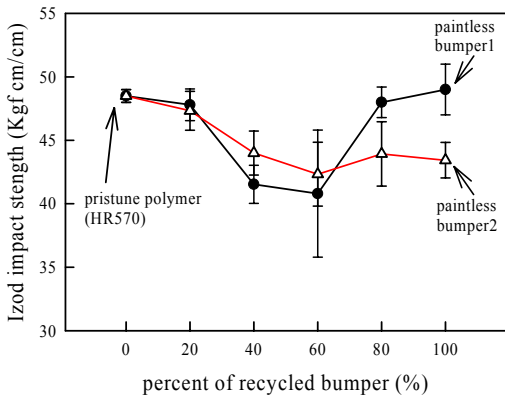


Fig. 2. Izod impact strength of pristine polymer and recycled bumper mixture as a function of recycled bumper content.

Fig. 3, Fig.4 Fig.5에 도장이 제거된 폐 범퍼와 신재를 혼합한 시료의 인장강도, 파단 신율 및 굴곡 강도를 나타냈다. 세 가지 물성 모두 재생 수지의 물성이 신재에

비교해서 동등하거나 약간 우수했으며, 두 성분을 혼합한 경우에는 인장 강도와 굴곡 탄성율은 조성의 평균으로 나타났고, 파단 신율은 충격 강도와 같이 negative deviation을 보였다. 그러나 그 정도는 충격 강도 보다는 덜하였다. 따라서, 신재와 재생 수지를 혼합하는 경우에는 충격강도와 파단 신율과 같은 인성 (toughness) 저하에 대비한 연구가 필요할 것으로 판단된다. 전술하였듯이 재생 수지의 혼합 비율은 20%를 넘지 않는 것이 바람직하다고 하였는데, 그 이상 재생수지를 첨가하려면 충격보강제를 더 첨가하여 충격강도나 파단 신율을 더 보강해야 할 것이다.

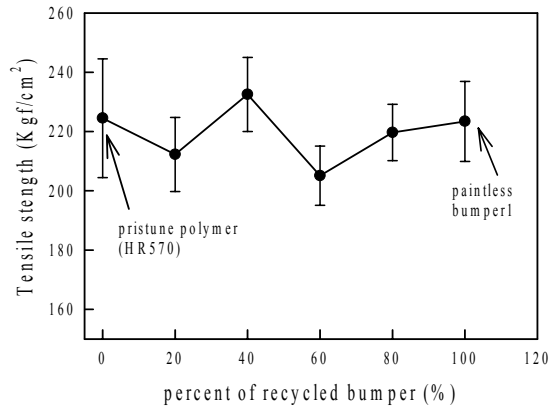


Fig. 3. Tensile strength of pristine polymer and recycled bumper mixture as a function of recycled bumper content.

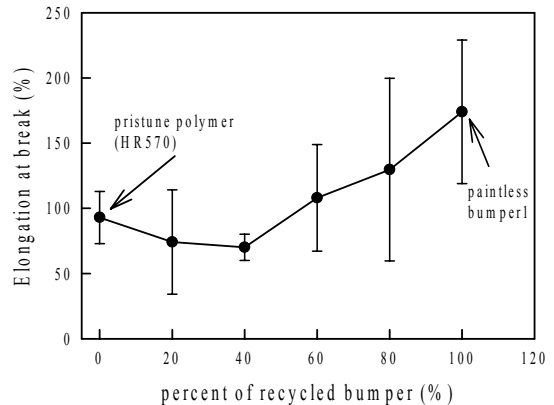


Fig. 4. Elongation at break of pristine polymer and recycled bumper mixture as a function of recycled bumper content.

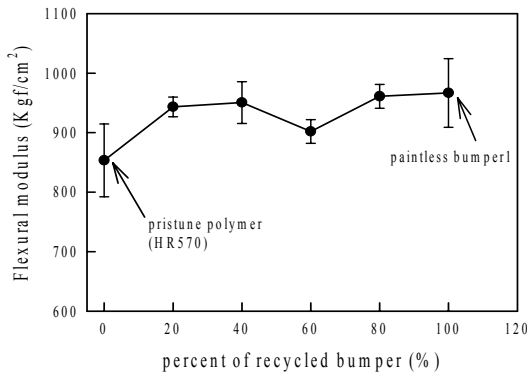


Fig. 5. Flexural strength of pristine polymer and recycled bumper mixture as a function of recycled bumper content.

3.3 유동 특성

Fig. 6에 도장이 완전히 제거된 페 범퍼와 신재를 혼합한 시료의 용융흐름 지수 (melt flow index)를 나타냈다. 재생수지의 충격강도는 신재와 비교하여 동등하거나 약간 낮은 경향을 보인 반면 용융지수는 신재에 비하여 현저하게 낮은 경향을 보였다. 아마도 과거에는 복합 PP를 자동차 범퍼에 적용하기 시작한 초기라 고분자량의 base PP를 사용하여 다소 over spec.의 복합 PP를 하였던 것으로 생각한다. 자동차 외장재로 사용한 고분자의 경우 강한 햇빛과 수분 등의 영향으로 시간이 경과하면서 물성이 저하되는 것이 일반적인데 [8] 이 연구에서 사용된 재생 수지는 기계적 강도들이 신재에 비하여 동등 이상의 수준인 것으로 보아 초기 물성은 더 높았을 것으로 추정된다. 혼합 시료의 유동 지수는 조성의 평균으로 나타났다.

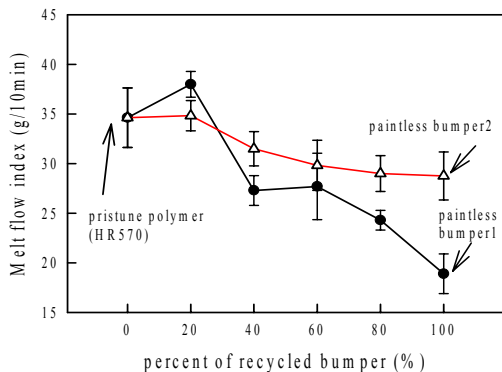


Fig. 6. Melt flow index of pristine polymer and recycled bumper mixture as a function of recycled bumper content.

3.4 충격강도

Fig. 7에 도장이 제거된 페 범퍼 (paintless bumper)와 도장이 제거되지 않은 페 범퍼 (painted bumper)를 혼합한 시료의 충격강도를 나타냈다. 실험 부분에서 설명하였듯이 painted bumper는 범퍼에서 도장을 제거하기 위하여 용액에서 3시간 처리를 한 후 도장이 제거되지 않은 수지이고 bumper piece는 용매 처리를 하기 전의 시료이다. 도장이 제거된 재생 범퍼 (paintless bumper)의 충격강도는 43 Kgf cm/cm로 높은 값을 보였는데 여기에 도장이 제거되지 않은 painted bumper나 bumper piece가 혼합되는 경우 충격강도가 급격히 감소하였다. bumper piece는 22.6 Kgf cm/cm, painted bumper는 25.0 Kgf cm/cm로 painted bumper가 bumper piece보다 약간 높은 값을 보였다. 도장이 제거되지 않은 bumper가 20% 만 포함되어도 충격강도는 30% 이상 급격히 감소하였다. 이는 도막이 고분자와 혼화성이 없기 때문에 응력이 집중되어 충격강도가 저하되는 것으로 잘 알려져 있는 사실이다. painted bumper의 경우에는 도막이 제거되지는 않았지만 도막을 제거하기 위하여 용매에 처리된 시료이므로 도막이 어느 정도 약해져 있어서 painless bumper 소량 혼합되더라도 기계적 인물성의 저하는 bumper piece를 혼합한 경우보다 덜할 것으로 예상하였으나, bumper piece와 마찬가지로 급격한 충격강도의 저하를 수반하였다. 이로서 페 범퍼를 재사용하기 위해서는 도막의 완벽한 제거가 무엇보다도 중요하다는 사실을 다시 한 번 알 수 있었다. 인장강도, 굴곡탄성율은 도장이 제거되지 않은 시료가 혼합되더라도 크게 저하되지 않았다.

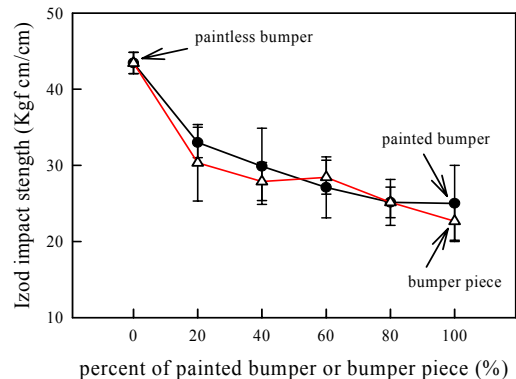


Fig. 7. Izod impact strength of pristine polymer and recycled bumper mixture as a function of recycled bumper content.

4. 결론

신재와 재활용 범퍼를 혼합하여 기계적 물성을 측정 한 결과 인장강도나 굴곡탄성을 같은 강성은 두 재료의 조성 평균으로 나타났으나, 과단신율과 충격강도와 같은 인성은 조성 평균보다 훨씬 낮은 negative deviation을 보였다. 페인트 제거 과정에서 제거 되지 않은 페인트가 붙어있는 페인트 미제거 범퍼 조각을 소량이라도 첨가하여 재활용하고자 하였을 시 혼합물의 물성은 급격히 저하되었고 이는 소량 남아있는 페인트 조각에 응력이 집중된 결과로 해석된다. 이로서 폐 범퍼를 재활용하기위해서는 페인트 제거 과정이 매우 중요함을 알 수 있었다.

the property changes of extruded wood-plastic composites during year round subtropical weathering”, Construction and Building Materials, Vol. 88, No. 30, pp. 159 - 168, 2015.

References

- [1] I. R. Jeong, M. Y. Lee, D. Y. Byun, et. al., “A study of enhancing recycling of plastics in end-of-life vehicles”, Project Report by National Institute of Environmental Research June 2010. (11-1480523-000629-01)
- [2] H. Cruz, Y. Son, “Developent of a new technique removing paint from recycled car-bumper”, Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, Vol. 15, No. 5 pp. 3298-3303, 2014
DOI: <http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2014.15.5.3298>
- [3] Y. Chun, T. Ahn, “The Thermal and Mechanical Properties of Recycled PP/EVOH/PP Scrap with Compatibilizers”, Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, Vol.9 No.1 pp.176-181, 2008.
DOI: <http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2008.9.1.176>
- [4] H. Ko, M. Ko, “An Experimental Study on the Basic Properties of Elastic Paving Materials”, Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, Vol. 16, No. 7 pp. 5021-5028, 2015
DOI: <http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2015.16.7.5021>
- [5] Q. Zhao, M. Chen, "Automotive plastic parts design, recycling, research, and development in China", Journal of Thermoplastic Composite Materials Vol. 28 No. 1, pp. 142-157, 2015.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1177/0892705713519810>
- [6] J. Xu, L. Xu, Y. Liang, G. Zhong, J. Lei, Z. Li, "Temperature dependence of molecular conformation in uniaxially deformed isotactic polypropylene investigated by combination of polarized FTIR spectroscopy and 2D correlation analysis", J. Polym. Sci. B Vol 53, No. 9, pp. 673 - 684, 2015.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/polb.23683>
- [7] B.U. Nam, “Effect of two compatibilizers having comonomer in polypropylene/clay nanocomposites”, Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, Vol.8 No.2, pp. 367-371, 2007.
- [8] T. Yang, T. Yang, W Chao, S. Leu, “Characterization of

손 영 곤(Younggon Son)

[정회원]



- 1988년 2월 : 서울대학교 화학공학과 (공학사)
- 1990년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1998년 2월 : 서울대학교 화학공학과(공학박사)
- 2002년 9월 ~ 현재 : 공주대학교 신소재공학부 교수

<관심분야>

고분자가공, 고분자 블렌드