

기계적 방법과 화학적 방법을 혼합한 페범퍼 도장 제거 기술 개발

하이디 크루즈¹, 손영곤^{1*}
¹공주대학교 신소재공학부

Developent of a new technique removing paint from recycled car-bumper

Heidy Cruz¹ and Younggon Son^{1*}

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

요 약 자동차 페범퍼를 재활용하기 위해서는 도장된 페인트를 효율적으로 제거하는 기술이 매우 중요하다. 현재까지 개발된 방법들은 환경오염을 유발할 수 있는 화학적 방법이 물리적 방법에 비해 도장 제거율이 높다고 알려져 있다. 이 연구에서는 물리적 제거법의 낮은 도막 제거율을 높이기 위하여 화학적 제거법과 물리적 제거법을 혼합하여 용매의 사용량을 줄이고 도막의 제거율을 높이는 방법을 시도하였다. 용매를 침지하는 과정에서 기계적인 교반이 도장 제거율을 높임을 확인하였고, 중간 매체로 고체입자를 혼합하였을 때 매우 높은 도장 제거율을 보임을 관찰하였다. 이로써 적절한 방법으로 화학적인 방법과 물리적인 방법을 혼합하면 용매의 양을 줄이면서 도장 제거율을 높일 수 있음을 확인하였다.

Abstract In order to recycle the waste bumper, techniques removing coated paint on a bumper is crucial. Chemical methods are known to be much more effective in removing the paint compared to physical methods. However, the chemical methods generally use toxic solvents and consequently cause environmental pollution. In this study, we tested a new method which combines the chemical and physical method to reduce the amount of solvent and increase the paint removal efficiency. We found that mechanical stirring increases the paint removal efficiency in soaking stage of solvent. When solid particles as a stress transfer media are incorporated into the solvent and high mechanical stirring is applied, the paint removal efficiency is very high. It was proved that the combined method can accomplish high level of the paint removal efficiency maintaining low amount of solvent consumed.

Key Words : Recycling, Waste bumper, Paint removal efficiency

1. 서론

환경오염 및 천연자원의 부족으로 인해 국제적으로 자원순환, 그 중에서도 자동차 재활용에 대한 환경규제가 지속적으로 강화되고 있다. 이에 따라 국내 자동차 재활용 규제인 전기·전자제품 및 자동차의 자원순환에 관한 법률은 2009년부터 폐 자동차 중량 대비 85%, 2015년부터 중량대비 95%의 재활용비율 목표를 달성하여야 한

다고 규정하고 있다[2].

현재 차량 중의 금속류는 재활용이 잘 이루어지고 있으나, 경량화 요구에 의해 점차 증가하고 있는 플라스틱류는 재활용율이 높지 않아 해체·파쇄단계 후 매립이나 소각 처리되는 비율이 높다. 따라서 재활용비율 95% 달성을 위해서는 이러한 플라스틱류 재활용성 향상이 필수적이라고 할 수 있다. 범퍼는 폐차에서 분해하기 쉬운 재료이며 Table 1에 나타낸 바와 같이 자동차에 쓰이는 플

본 연구는 2013년도 한국 산업기술진흥원 “지역특화산업 육성사업” 연구 지원을 받아 이에 감사의 글을 올립니다. 과제번호 2013-0896

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

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

Received April 8, 2014

Revised May 7, 2014

Accepted May 8, 2014

라스틱 재질의 부품 중 타이어에 이어 두 번째로 많은 양이 사용되고 있어 재활용 기술이 매우 중요하다고 할 수 있다[2].

복합 폴리프로필렌(PP)은 PP의 고 수축율을 보강해주기 위한 탈크 (talc) 및 충격보강용 엘라스토머 (elastomer)가 혼합된 복합재료로서 경량이고 가공성이 뛰어나고 가격이 저렴하다는 장점 때문에 자동차 범퍼에 가장 많이 사용되고 있는 소재이다[3-5].

[Table 1] Average weight of plastic part used in commercial vehicle.

	part name	weight(Kg)
basic part	bumper	14.7
	tire	26.6
plastics	cables	5.0
	radiator pan	2.7
	seat form	8.4
	tire cover	2.5
	head lamp	5.5
	rear lamp	2.6
	air conditioner/heater blower unit	3.9
	in-panel	7.9
rubber	sealing rubber	8.7

PP 범퍼는 복합 PP 기질 (substrate) 위에 50 μm 두께의 열경화성 아크릴-멜라민, 또는 알키드-멜라민 등의 도막이 입혀져 있으며, PP와의 접착성을 높이기 위해 PP와 도막사이 20 μm 두께 이하의 프라이머를 도포한 후 도장을 한다. 프라이머는 염소화 폴리올레핀계, 우레탄엘라스토머계, 아미노폴리에스터계 등이 다양하게 이용되고 있다.

범퍼 소재에 부착된 도장을 제거하지 않고 재활용할 경우 수지 내에 잔류하는 도막의 영향으로 내충격성 및 신률을 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.

도막제거기술은 화학적 방법과 물리적 방법으로 구분된다. 화학적 방법으로는 휘발성 유기용매를 이용한 방법, 가수분해법 및 Nissan자동차에 의해 개발된 유기염분해법 등이 사용되고 있는데 국내에서는 주로 휘발성

유기 용매를 이용한 방법이 사용되고 있다[2].

물리적인 도막 제거법에는 모래를 고속으로 분사시켜 도막을 벗겨내는 방법, 스크린 매쉬법, 진동압축법 등 여러 가지 방법이 있으나 사용되고 있으나 화학적 제거법에 비해 도막의 제거율이 낮은 단점이 있다. 이 연구에서는 물리적 방법의 낮은 도장 제거율을 높이기 위하여 화학적 방법과 물리적 방법을 혼합하여 용매의 사용량을 줄이고 도막의 제거율을 높이는 방법을 시도하였다.

2. 실험

2.1 재료

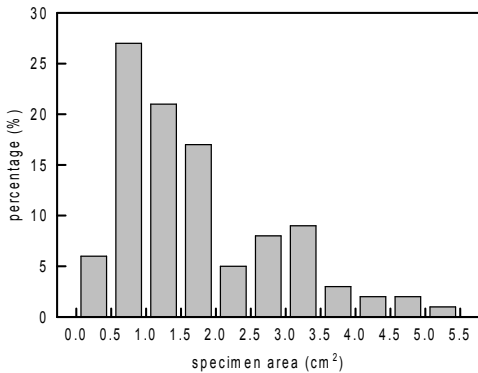
도장 제거용 용매로 사용된 methylene chloride, phenol 및 formic acid는 Aldrich Chemical 사에서 구매하였다. 페범퍼 분쇄 시료는 주식회사 그린폴에서 입수하였다. 이 시료는 자동차 폐차장에서 떼어낸 페범퍼를 0.5 cm x 0.5 cm 의 크기부터 2 cm x 2 cm 정도의 크기로 분쇄한 시료이다.

2.2 페범퍼 도장 제거 실험

methylene chloride (M), phenol (P) 및 formic acid (F)를 혼합하여 도장 제거용 용매를 제조하였다. 사용된 용매의 code는 용매의 첫 글자와 해당 용매의 조성을 뒤에 표기하여 정하였다. 예를 들어 M100은 methylene chloride 100%, M87P10F3은 methylene chloride 87% + phenol 10% + formic acid 3% 의 혼합 용액을 의미한다. 무게비로 분쇄 페범퍼 시료 1: 용매 3.5의 비율로 비이커에 혼합하여 일정 시간이 경과한 후 체로 걸러 용액과 시료를 분리하였다. 분리된 시료는 수차례 증류수로 세척한 후 건조하여 준비하였다. 때에 따라서는 단순히 시료를 용액에 침지하기만 한 것이 아니라 반응기에서 교반을 가하면서 도장을 제거하였다.

도장 제거율을 더욱 증가시키기 위해서 시료를 모래와 혼합한 후 모래가 다 젖어지도록 용매를 첨가한 후 강력한 회전 하에 도장을 제거하였다. 이때 사용된 기기는 실험실용 블렌더 (blender)였다.

3. 결과 및 토론



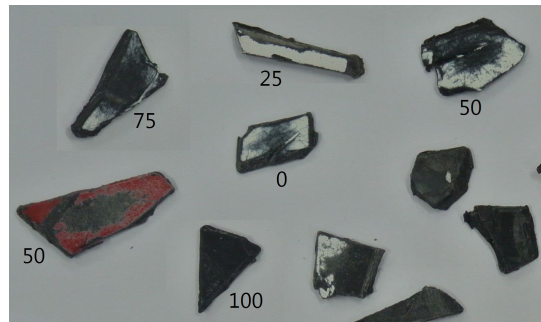
[Fig. 1] Size distribution of chopped bumper samples.

폐범퍼에서 도장이 제거된 정도를 나타내는 도장 제거율이 명확하게 정의 되어야 최적의 도장 제거 방법을 결정할 수 있기 때문에 첫 단계로 도장 제거율을 결정하는 방법을 연구하였다. 일반적으로 생각할 수 있는 방법은 도장 제거 후 제거된 시료의 무게를 전체 시료에 대하여 백분율로 나타내는 방법이다. 시료의 크기가 균일한 경우에는 큰 문제가 없는 타당한 방법이라 생각되지만 폐범퍼를 분쇄하는 과정에서 다양한 크기의 조각들이 형성되는데 큰 시료와 작은 시료에서 도막 제거되는 정도가 다르다면 이 방법은 타당한 방법이라 할 수 없다. 이를 확인하기 위하여 우선 크기가 다른 3 종류로 시료를 분리하여 시료 크기별 도막 제거율을 측정하였다. Fig. 1은 범퍼 재활용 업체에서 얻은 시료를 시료의 넓이 별로 분류하여 빈도수를 측정한 그래프이다. 범퍼 재활용업체는 다양한 자동차 회사, 모델 및 연식으로부터 범퍼를 입수하여 작은 크기로 분쇄하여 시료를 제조하였기 때문에 입자별로 복합 PP 내 탈크 (talc) 및 엘라스토머의 함량, 밀도 및 페인트 종류 등이 각각 각생이고 크기도 다양한 온갖 종류의 시료가 혼재되어 있다. 그러나 시료의 두께 대부분 2.5 ~ 3.0 mm 사이였고 시료의 크기는 2.0 cm² 이하의 것이 70% 그 이상의 크기가 30% 정도였다. 따라서 본 연구에서는 시료를 크기에 따라 도막 제거율이 차이가 있는지 관찰하였다. 폐범퍼를 파쇄한 시료를 MC/phenol/FA(87/10/3)의 혼합 용액에 1 ~ 6 시간 침지한 후 체로 플라스틱 시료만을 건져 건조한 후 시료를 크기 별로 분류한 후 도장 제거율을 측정하여 Table 2에 나타냈다.

[Table 2] Paint removal efficiency (%) depending on the specimen size.

size(cm ²) time	0 - 1	1 - 3	3 - 5
1	35	38	36
2	45	50	53
3	60	61	58
4	59	57	63
5	62	60	65
6	61	58	62

각 시료별 크기의 분포는 거의 없기 때문에 전체 시료에서 페인트가 제거된 숫자를 백분율로 계산하여 도장 제거율로 표시하였다. 초기에는 시간이 증가할수록 도장 제거율이 증가하나 3시간 이후에는 제거율이 거의 변하지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 이 후의 실험에서는 시료의 용액 내 침지 시간을 3시간으로 하였다. 또한 시료의 크기별 도장 제거율은 유의미한 수준차이를 보이지 않았다. 따라서 이 연구에서는 도장 제거율은 도장이 제거된 시료의 수를 시료의 총수에 대한 백분율로 정하였다. 시료의 무게를 기준으로 도장 제거율을 결정하게 되면 큰 시료의 영향이 아주 커지게 되어 공정한 비교가 될 수 없다고 생각하여 크기와 상관 없이 도장이 제거된 시료의 수를 기준으로 정하였다.

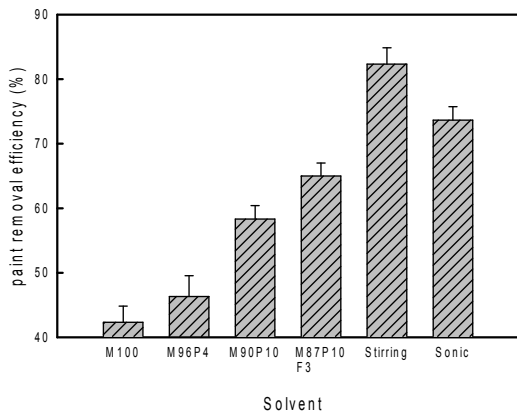


[Fig. 2] Photograph of unpeeled samples.

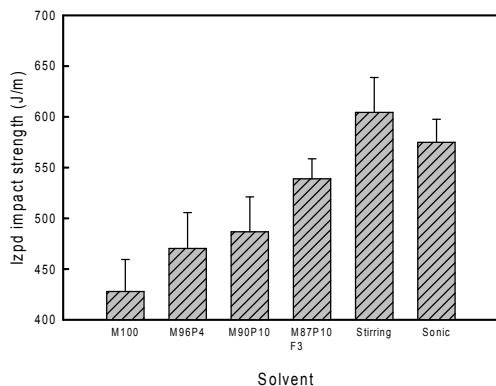
시료 중에는 도장이 완벽하게 벗겨지지 않은 경우도 종종 발견되었는데 (Fig. 2) 육안으로 판별하여 벗겨진 정도를 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 25%, 50%, 75%, 100%의 4 등급으로 나누어 도장이 제거된 시료의 수에 반영하였다. 즉 25%는 0.25, 50%는 0.5 등으로 제거된 시료의 수에 반영하였다. 최소 200개 이상의 시료를 일일이 사람의 육안과 손으로 판별하여 도장 제거율을 구하였다.

국내 폐범퍼 재활용 업체에서 흔히 사용하는

MC/phenol/FA 3 성분계 혼합 용액의 도장 박리 효율을 측정하여 Fig. 3에 나타냈다. 도장 제거율은 methylene chloride를 단독으로 사용하는 경우에 비해 페놀과 formic acid를 혼합하여 사용하는 것이 효율이 높음을 관찰할 수 있었다. 이는 MC에 비해서 극성이 높은 페놀과 산이 프라이머에 효과적으로 침투하여 도장과 복합 PP를 박리시키는 것으로 판단된다. 그러나 도장 제거율은 사용된 용매 중 가장 높은 경우에도 70%가 넘지 않는 낮은 수준이었다.



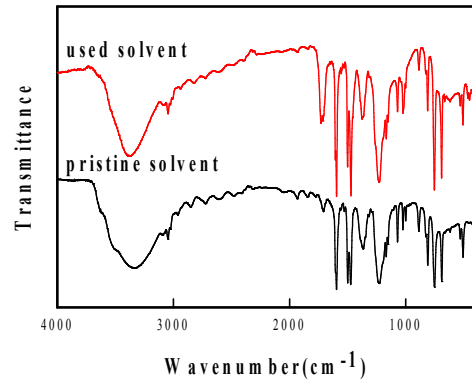
[Fig. 3] Paint removal efficiency of chopped bumper sample treated by various solvent mixtures. MC100: methylene chloride 100%, MC94P4: mixture of methylene chloride 96% and phenol 4%, FA represents formic acid.



[Fig. 4] Izod impact strength of sample treated by various solvent mixtures.

용매처리를 한 시편 전체를 (도장이 제거된 것과 제거되지 않은 시편이 혼합되어 있는 시편) 사출 성형하여 시험편을 준비하였고 이의 기계적 물성을 측정하였다. 인

장 강도, 굴곡 강도의 경우는 용매의 종류에 따라 큰 변화가 없었으나 노치 충격강도는 용매에 따라 차이를 보였는데 도장 제거율이 높을수록 충격강도가 증가하였다. 이는 제거되지 않은 페인트 성분이 많을수록 복합 PP내에 불순물로 작용하여 과단을 촉진시키기 때문으로 판단된다[6]. 따라서 도장 제거율을 더욱 높여야 우수한 기계적 강도를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.



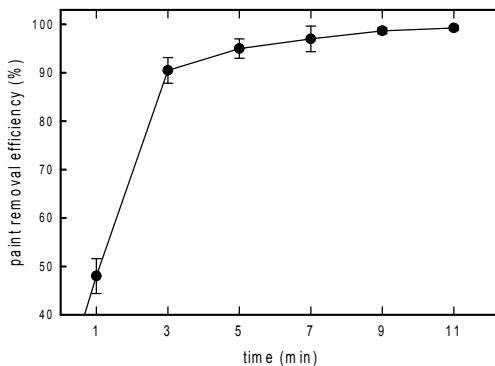
[Fig. 5] FTIR spectrum of used and pristine solvent.

용매로 페범퍼를 처리하여 도장을 제거할 때 어떤 성분이 용매에 용해되는지 판단하기 위하여 시료를 용매에 침지한 후 분리된 용매를 분석하였다. 시료를 처리 용매에 넣고 시간에 따라 시료의 색 변화를 관찰하면 초기에 투명하고 맑았던 용매가 흐리고 탁한 상태로 바뀌어 가는 것을 관찰할 수 있었고 시료에서 분리된 도장이 중간 중간 큰 덩어리로 가라앉거나 떠 있는 것이 관찰되었는데 이로서 대부분의 도장은 처리한 용매에 용해되지 않음을 짐작할 수 있었다. 폐 용액을 거름 종이로 분리하고 난 후의 용매는 다시 투명하고 깨끗해진 것을 볼 수 있었고 이 용매를 다시 사용하여 여러 번 페범퍼를 처리하고 페인트를 분리한 후 용매의 FTIR 스펙트럼을 얻었고 Fig. 5에 나타냈다. 사용되지 않은 용매의 스펙트럼도 같이 나타냈다. 두 용매 사이에 눈에 띄는 차이가 발견되지 못한 것으로 보아 MC/phenol/FA 삼성분 계 용매는 페범퍼의 도장을 제거하는 과정에서 어떤 성분을 용해시키는 것이 아니라 복합 PP와 도장 사이에 존재하는 프라이머 성분을 팽윤시켜 도장과 PP를 분리하는 것으로 추측된다. 따라서 단순히 용액에만 침지할 것이 아니라 기계적인 힘을 가하는 경우 도장 박리 효율이 더욱 증가할 것으로 예상하여 다양한 방법으로 기계적인 힘을 가

하여 그 효과를 관찰하였다.

용매 중에서 도장 제거 효과가 가장 좋은 MC87/phenol10/FA3을 선택하여 기계적인 교반을 가하는 경우와 초음파를 가하는 두 경우에 대하여 도장 제거율 분석하였다. Fig. 3과 4에 stirring 및 sonic으로 표기한 막대에 나타났다. 기계적인 교반을 가하는 경우 단순히 용액만을 침지한 경우보다 도장 제거율이 20% 정도 증가하였고 충격 강도 또한 약간 증가하였다. 교반 속도도 영향을 미치는 것으로 관찰되었는데 교반 속도가 증가할수록 도장 제거율이 높아지는 것으로 관찰되었다. Fig. 3, 4 에는 본 연구에서 얻을 수 있는 최대 교반 속도인 200 rpm에 대한 데이터만을 나타났다. 교반을 하지 않고 초음파 처리만 한 경우는 도장 제거율이 70%가 약간 넘는 수준에 그쳤다. 이처럼 기계적인 교반을 할 때는 용액이 복합 PP 표면에 전단응력을 가하여 더 쉽게 도장이 제거되는 것으로 생각된다. 전단 응력은 용매의 점도가 증가할수록 커지게 되고

결과적으로 도장 제거율이 더욱 증가될 것으로 기대된다. 그러나 용매를 교체하면 도장 제거율에 영향을 미치게 되므로 용매를 그대로 사용하면서 전단응력만 증가시키는 방법을 생각하였고, 작은 고체입자를 혼합하여 강력한 기계적인 교반을 가하면서 도장 분리 실험을 진행하였다. 고체 입자는 건설 현장에서 흔히 구할 수 있는 고운 모래를 사용하였다. Fig. 6에 교반 시간에 따른 도장 제거율을 나타냈다. 교반시작 3분 만에 도장 제거율이 90%가 넘었고 10분 후에는 거의 대부분이 제거됨을 관찰할 수 있었다.



[Fig. 6] Paint removal efficiency for the specimen treated by solid particles.

이는 모래 및 강력한 교반이 시료의 표면에 강한 전단

력을 유발시켜 도장이 시료에서 쉽게 떨어져나간 것으로 해석된다. 모래를 혼합하는 경우, 용매는 모래를 적실 정도로 소량 소모되어 환경에 유리한 방법이라 생각된다. 그러나 사용된 모래를 그대로 폐기시키는 경우 더 많은 폐기물이 발생하는 문제점은 해결해야할 과제로 남아있다. 이렇게 형성된 모래에서 용매 및 혼합된 도장을 제거하여 재사용하는 방법을 후속 연구로 진행하여 환경 친화적인 도장 제거 방법을 완성하고자 한다.

4. 결론

화학적인 방법과 물리적인 방법을 혼합한 방법이 용매의 양을 줄이면서 페인트 제거율을 높이는 방법임을 확인할 수 있었다. 특히 모래를 첨가하여 강력한 기계적인 교반을 하는 경우 대부분의 도장이 10 분 안에 제거되었고 사용된 용매의 양을 획기적으로 줄일 수 있었다. 그러나 모래에 포함된 용매와 폐 도장을 제거하고 모래를 재사용해야 폐기물을 줄이고 상업적으로 사용가능한 방법이 된다는 숙제는 여전히 남아있고 이는 향후 연구를 통해 해결해야할 과제이다.

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. K. Choi, Y. M. Lee, J. H. Hong, et. al., "Paint removal from bumper waste and recycling technology", Conference Proceeding of The Korean Society of Automotive Engineers, 1999 fall.
- [3] C. M. Koo, S. W. Yu, B. K. Baek, H. K. Cho, Y. W. Lee, and S. M. Hong, "Recycling Technology of Crosslinked-Polymers Using Supercritical Fluid", *Elastomers and Composites*, Vol. 47, No. 2, pp. 111~120 (2012). DOI: <http://dx.doi.org/10.7473/EC.2012.47.2.111>
- [4] Y. J. Ha, C. H. Kwon, "The production and recycling technology analysis of automotive waste", *J. Korean Solid Wastes Engineering Society*, Vol. 11, No. 2, pp. 273-286 (1994).

- [5] D. Froelich, E. Maris, N. Haoues, L. Chemineau, H. Renard, F. Abraham, R. Lassartesses, "State of the art of plastic sorting and recycling: Feedback to vehicle design", Minerals Engineering, Vol. 20, No. 9, pp. 902 - 912 (2007).
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2007.04.020>
- [6] M. P. Luda, V. Brunella, D. Guaratto, "Characterisation of Used PP-Based Car Bumpers and Their Recycling Properties", ISRN Materials Science Vol. 2013, Article ID 531093, 12 pages
DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/531093>

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

하이디 크루즈(Heidy Cruz)

[정회원]



- 2013년 8월 : 필리핀 Santo Thomas 대학교 화학공학과 (공학사)
- 2014년 2월 ~ 현재 : 공주대학교 고분자공학과 (공학석사)

<관심분야>

고분자 나노 복합재료