

광학용 사출성형품에 사용되는 고유동성 폴리카보네이트의 재사용에 따른 광학적, 기계적 물성 변화에 대한 연구

이준한^{1,2} · 강정진² · 윤경환¹ · 김종선^{2,#}

A Study on the Change of Optical and Mechanical Properties by Reprocessing for High Melt-Indexed Polycarbonate Used in Injection Molded Optical Parts

J. H. Lee, J. J. Kang, K. H. Yoon, J. S. Kim

(Received April 6, 2018 / Revised July 17, 2018 / Accepted July 17, 2018)

Abstract

To estimate the recycling feasibility of high melt-indexed polycarbonate, 3.5 inch LGP, tensile, flexural and impact specimens were injection-molded and the LGP was shredded into scraps. The scraps were injection-molded again and this process was repeated for 4 times. Properties of the sample, i.e., optical properties, mechanical properties and number average molecular weight were measured at each cycle. Based on the results, as the number of reprocessing increased, transmittance decreased at low wavelength and color coordinate was changed systematically to yellow. Yellow index increased more than twofold during 4 recycling processes. On the other hand, the number average molecular weight decreased during recycling processes. Flexural and impact strength showed no tendency according to the number of recycling, but tensile strength decreased sharply after the third recycling process. Based on these properties, it was concluded that the number of recycling for high melt-indexed polycarbonate allowed in this study was one.

Key Words : Polycarbonate, Recycling, Injection molding, Transmittance, Color shift

1. 서 론

플라스틱은 우수한 생산성, 경량성, 단열성 등의 다양한 장점으로 수십 년간 다양한 분야에서 사용되고 있으나 구조적 특징상 분해가 잘 일어나지 않아 매립 시 환경오염 문제를 발생시킨다. 이러한 문제를 해결하기 위해 다양한 연구들이 진행되어 왔으며 그 중의 한 가지가 재활용이다. 폐플라스틱을 재활용하면 환경 오염 문제를 해결할 수 있으며 비용 감소 측면에서도 큰 효과를 볼 수 있다. 그러나 재활용 과정을 진행하면 열화(degradation)가 수반되고 이는 플라스틱의 물성을 저하시켜 품질 문제를 야기한다. 따라서 재활용 시

열화로 인한 플라스틱의 물성 변화에 대한 연구는 품질 관리와 실용적 측면에서 중요한 요소로 논의되어 왔다. 2003년 Jansson 등[1]은 사용기간이 다른 2가지의 폴리프로필렌(polypropylene)에 대해 반복적인 압출과정과 열적 노화(ageing) 과정을 복합적으로 적용하여 과단 연신율, 카르보닐 지수(carbonyl index) 등의 기계적, 화학적 특성의 변화를 평가하였다. 2006년 Choi 등 [2]은 고무 성분이 배합된 HIPS(High Impact Polystyrene)으로 재활용 횟수에 따른 재료의 기계적, 열적 물성 변화에 대하여 비교하고 재활용성에 대해서 평가하였다. 그리고 2007년 No 등[3]은 폴리프로필렌(polypropylene)과 EPDM(Ethylene Propylene Diene Monomer)를 섞어서 만든 열 가소성 가황물(thermoplastic vulcanizate)를 사용하여 재활용 횟수에 따른 유동성의

1. 단국대학교 기계공학과

2. 한국생산기술연구원 금형기술그룹

Corresponding Author : Molds & Die R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, E-mail : libra74@kitech.re.kr

변화를 평가하였다.

기존의 플라스틱에 대한 재활용 연구들은 재료의 일반적인 특성에 대해서 평가하였으나, 플라스틱의 적용분야가 다변화되면서 일반적인 물성 외에 기능적인 부분의 물성 평가도 중요해지고 있다. 플라스틱의 광학적 특성도 그 중에 한 가지이며 모바일 기기와 디스플레이 산업이 발전함에 따라 중요성이 부각되고 있다. 대표적인 광학용 플라스틱 제품으로는 LCD (Liquid Crystal Display)에서 점 광원을 면 광원으로 바꾸어 주는 매개체 역할의 도광판(Light Guide Plate, LGP)이 있다. LGP는 광원의 매개체 역할을 수행하므로 높은 수준의 광학 품질이 요구되며 이에 따라 광학적 특성이 중요한 요소로 평가되고 있다. 광학적 특성이 우수한 소재 중 폴리카보네이트의 경우는 높은 방향족 성질 때문에 굴절률이 약 1.584 정도로 다른 수지에 비해 높으며 가시광선 영역에서 빛 투과율이 89% 정도로 높은 분광투과율을 가진다.[4] 또한 PMMA는 가시광선 영역에서 투과율(transmittance)이 약 93%로 광학용 투명 수지 중 가장 높고, 벤젠 고리로 인한 전자 흡수를 가지는 폴리카보네이트나 폴리스티렌과 다르게 가시광선 영역에서는 거의 전자 흡수가 일어나지 않아 가시광 흡수가 가장 적어 폴리카보네이트와 더불어 LGP 등의 광학 제품의 소재로써 많이 사용된다[5]. LGP에 주로 사용되는 폴리카보네이트와 PMMA 이외에도 광학용 플라스틱으로는 COP(cyclic olefin polymer)나 COC(cyclic olefin copolymer) 등이 있으며, COP는 300 nm~1,200 nm까지 넓은 파장 범위에서 높은 광투과성과 약 1.53 정도의 높은 굴절률과 낮은 복굴절을 가지고 있어 초소형 렌즈 등의 광학시스템의 소재로 사용되며 COC도 COP와 마찬가지로 고투명성, 낮은 복굴절, quartz보다도 낮은 굴절률 등을 가지고 있어 CD-ROM 등의 광학 저장 미디어 뿐 아니라 렌즈, 광학 필름, 광섬유 등으로 사용된다[6, 7, 8].

LGP의 경우 적용 기기들의 박형화가 계속되면서 얇은 두께 수준이 요구되고 있고, 이러한 기준들을 충족시키기 위해 사출성형기나 금형 기술의 개발들이 이루어지고 있으며 재료적인 측면에서도 Mattew 등[9]에 의해 다양한 연구가 진행되어 현재에는 140~180 정도의 유동지수(melt flow index)를 가지는 고유동성 수지를 사용하고 있다. LGP에 사용되는 고유동성 수지로는 대표적으로 Mitsubishi의 HL-8000과 같이 인위적으로 분자량을 조절한 폴리카보네이트

(polycarbonate)가 있다.

이러한 수지들은 제품의 광학 품질을 충족시켜야 하므로 재활용 시에도 광학적 특성의 변화가 고려되어야 한다. 기존의 폴리카보네이트의 재활용에 대한 연구들을 살펴보면 2010년 Perez 등[10]은 폴리카보네이트의 10회 재사용 과정과 자외선, 온도, 습도에서 노화 과정을 복합적으로 진행하며 기계적 물성의 변화를 평가하였다. 폴리카보네이트의 재활용 시 기계적 물성 이외에 유연학적 물성, 투과율(transmittance)이나 복굴절(birefringence) 등의 광학적 물성 변화를 분석한 연구도 2000년에 Liu 등[11]이나 2013년 Ronkay[12]에 의해서 진행되었다. 그러나 지금까지 폴리카보네이트의 재활용 연구들도 다른 플라스틱들과 마찬가지로 일반적인 재료의 물성 변화를 중점적으로 고찰하였다. 재활용 시 광학 제품으로써의 기능성, 예를 들어 색상 변화(color shift) 등에 대한 평가는 미비한 실정이다. 폴리카보네이트의 색상 변화와 같은 광학 물성을 평가한 연구들을 살펴보면 2013년과 2015년에 Mehr 등[13]이나 Lu 등[14], 2016년 Min 등[15]의 연구와 같이 성형 조건이나 환경조건 등에 따른 변화에 대한 평가들이 대부분이다. 이외에도 광학용 수지의 광학 물성을 평가한 연구들을 살펴보면 2002년에 Kim 등[16]은 광소자 및 부품에 사용되는 PMMA와 PVDF(polyvinylidene-fluoride)를 용융 혼합하여 혼합 비율에 따른 물리적 성질과 굴절률, 흡수손실, 투과율과 같은 광학적 물성의 변화를 고찰하여 광도파로 소자 개발을 연구하였고 2010년에 Hong 등[17]이 광탄성 장치를 이용하여 성형조건에 따른 투명한 폴리카보네이트 사출성형품의 복굴절과 fringed pattern 등을 연구하였다. 2015년에는 Lee 등[18]이 PMMA/ACM 블렌드를 제조하여 충분한 내충격성을 가지는 광학용 소재를 개발하여 소재의 압출성형에 따른 전광성투과율과 헤이즈(haze)의 변화를 고찰하였고 투명 수지 성형에 광학적 물성 평가에 대한 연구들도 수지의 성형 조건이나 소재에 따른 광학적 물성에 대한 평가가 주를 이루었다. 따라서 본 논문에서는 고유동성 폴리카보네이트를 사용하여 3.5인치 LGP를 사출성형하고 기계적 분쇄 과정을 거쳐 재사출하여 총 4회의 재활용에 따른 색상 변화에 대해 중점적으로 평가하였다. 재사용 과정에서 얻어진 샘플들은 분광광도계를 이용하여 투과율, 색 좌표(color coordinate), 황변지수(yellow index, YI)를 측정하여 색상 변화를

비교하고, 추가적으로 기계적 물성도 관찰하여 고유동성 폴리카보네이트의 재활용성에 대해 평가하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 재료 및 장비

실험에 사용된 수지는 Mitsubishi의 대표적 고유동성 폴리카보네이트인 Iupilon HL-8000이다. HL-8000은 기존의 폴리카보네이트와는 다르게 제조 공정에서 인위적으로 분자량을 낮추어 높은 유동성을 가져 폴리카보네이트 중에서 용융지수(Melt Index, MI)는 139로 상당히 높고 점도(viscosity)는 가장 낮은 수치로 알려져 있다[19]. 또한 높은 투명성과 뛰어난 내충격성, 내열성을 가지고 있어서 모바일 분야에 많이 사용된다.

재사용 시 광학적 물성과 기계적 물성을 평가하기 위해 총 2벌의 금형을 사용하여 사출성형을 진행하였다. 재사용 공정에는 Fig. 1과 같이 가로, 세로, 두께가 각각 79.08 mm, 51.72 mm, 0.43 mm인 3.5인치 LGP로 이루어진 2캐비티(cavity) 금형을 사용하였다. 일반적인 LGP는 표면에 광학 패턴이 새겨져 있으나 투과율 등의 광학 물성 측정 시 패턴에 의한 영향을 최소화하기 위해 패턴이 없는 LGP를 사용하였다. 이 금형을 사용하여 3.5 인치 LGP를 사출성형하고 분쇄하는 과정을 반복하여 재사용 실험을 진행하였다.

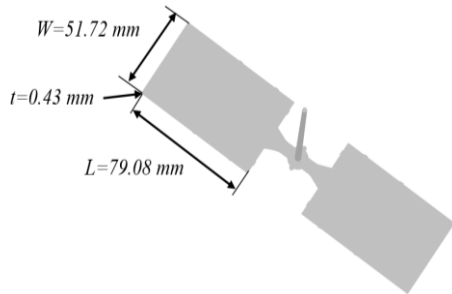


Fig. 1 Structure of 3.5 inch LGP.

기계적 물성은 별도의 금형을 제작하여 시험편들을 사출하여 측정하였으며, 시험편 금형에는 인장시험, 충격시험, 굽힘 시험 등 총 5개의 시험 시험편이 포함되어 있다. 시험편 금형은 러너 중앙의 회전형 코어와 단일 방향의 스프루 부시를 사용하여 용융된 수지가 흐르는 방향을 조절할 수 있도록 설계하였으며 스프루를 기준으로 인장시험, 열변형 시험과 굽힘시험, 충격시험을 각각 따로 성형할 수 있다. 따라서 시험편을 한 번에 사출하는 것과 비교하였을

때, 미성형(short shot)의 발생 염려가 없어 양질의 시험편을 얻을 수 있다.

실험에서 사용한 3.5 인치 LGP는 두께가 0.43 mm로 매우 얇은 박판이다. 따라서 제품을 성형하기 위해 매우 빠른 사출속도가 요구되므로 직경 25 mm의 사출스크류로 최대 1,000mm/s까지 사출속도를 나타내는 LSMtorn의 LGE150-III-DHS 초고속 사출성형기를 사용하였다. 그리고 3.5인치 LGP를 재사용 하기 위해 JUWON system의 2마력 저속 분쇄기 KHSSC-01S를 사용하여 3~5mm의 스크랩(scrap)으로 분쇄하였다.

2.2 측정 및 평가

폴리카보네이트의 재활용성을 평가하기 위해 고유동성 폴리카보네이트를 3.5인치 LGP로 사출성형한 뒤, 저속분쇄기를 이용하여 작은 입자로 분쇄하였다. 그리고 분쇄한 입자를 다시 3.5인치 LGP로 재사출하는 과정을 반복하였다. 신재(virgin resin)를 이용한 사출성형공정을 Recycle#0으로 명명하였으며 1회 분쇄한 폴리카보네이트를 이용한 사출성형공정을 Recycle#1로 정하고 총 4번의 재사용 공정을 거쳐 Recycle#4까지 진행하였다. 각각의 사출 성형 공정에서는 3.5인치 LGP 이외에 기계적 물성 평가를 위한 시험편도 성형하였으며, 시험편의 경우 분쇄 과정을 진행하지 않았다. 고유동성 폴리카보네이트의 재사용 과정 동안의 광특성 변화를 알아보기 위해서 빛이 LGP에 수직으로 입사하는 경우에 대해 평가를 진행하였다. Agilent의 Cary 5000 UV-Vis-NIR 분광광도계(ultraviolet-visible-near infrared spectrometer)를 사용하여 가시광선영역(380nm ~ 780nm)에서 전체투과율(total transmittance)과 직접투과율(direct transmittance)을 구분하여 ASTM D1003 규격으로 측정하였다.

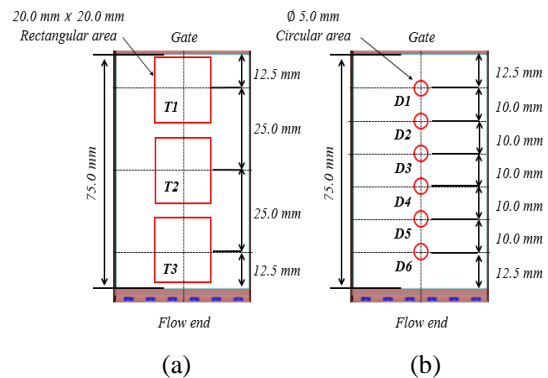


Fig. 2 Measurement points of 3.5 inch LGP for total(a) and direct(b) transmittance.

전체투과율의 경우 게이트로부터 제품의 중심부를 따라 세 개의 포인트를 측정하였으며 게이트에서 멀어지는 방향으로 순서대로 T1, T2, T3이라 정하였다. 직진투과율은 게이트로부터 유동말단까지 여섯 개의 포인트로 나누어 측정하였고 게이트로부터 멀어지는 방향으로 D1부터 D6이라 하였으며 각 재사용 공정마다 3개의 샘플들을 측정하였다. Figure 2에는 샘플에서의 투과율 측정 위치를 표시하였다.

고유동성 폴리카보네이트의 재사용 과정 동안의 기계적 물성 변화를 알아보기 위해 인장강도, 굴곡강도, 충격 강도를 평가하였다. 시편은 사출성형을 통해 성형하였고 ASTM 규격과 ISO 규격에 준수하여 Instron의 만능재료시험기 5967로 기계적 물성을 평가하였으며 각 재사용 사이클마다 총 5회의 시험을 진행하였다. 인장강도는 ISO 527, 굴곡강도는 ASTM D790, 충격시험은 ISO 180 규격에 따라 사출성형에 맞는 인장시편을 제작하여 시험하였다.

고유동성 폴리카보네이트의 재사용 과정 동안의 분자량 변화는 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC)를 이용하여 측정하였다. 장비는 Waters의 ACQUITY advanced polymer chromatography system을 사용하여 각 사이클마다 4번씩 측정하였다.

2.3 사출성형 및 공정조건

HL-8000의 추천 건조온도는 열풍건조를 사용한 120℃로 명시하고 있다. 본 실험은 진공탈습식 방법을 사용하여 일반적인 열풍 건조보다 건조 능력이 좋은 장비를 사용하였다. 따라서 장비의 성능을 고려하여 15℃ ~ 20℃ 낮은 온도인 100℃에서 4시간 이상 건조를 진행하였다. 그리고 수지의 높은 유동성을 얻기 위해 추천 온도 조건의 상한을 고려하여 Table 1의 조건으로 사출성형을 진행하였다.

Table 1 Injection conditions for 3.5 inch LGP

Conditions	Value	Unit
Melt temperature	340	℃
Mold temperature	80	℃
Injection speed	500	mm/s
Packing pressure	90	MPa
Packing time	1	sec
Cooling time	20	sec

시험편 금형은 회전형 코어를 이용하여 각각의

시편을 두 개의 그룹으로 나누어 사출하므로 각기 다른 성형조건을 적용하였다. 인장시편에 대한 성형조건과 굴곡시편, 충격시편에 대한 성형조건을 각각 Table 2, 3에 나타내었다.

Table 2 Injection conditions for tensile specimen

Conditions	Value		Unit
	Virgin resin	Shredded resin	
Material	Virgin resin	Shredded resin	-
Melt temperature	300	300	℃
Mold temperature	40	40	℃
Injection speed	40	40	mm/s
Packing pressure	45	30	MPa
Packing time	6	6	sec
Cooling time	30	30	sec

Table 3 Injection conditions for flexural and impact specimen

Conditions	Value		Unit
	Virgin resin	Shredded resin	
Material	Virgin resin	Shredded resin	-
Melt temperature	300	300	℃
Mold temperature	40	40	℃
Injection speed	40	40	mm/s
Packing pressure	70	60	MPa
Packing time	3	3	sec
Cooling time	30	30	sec

3. 결과

3.1 재사용 횟수에 따른 투과율 변화

재사용에 따른 투과율 측정 결과, Fig. 3와 같이 전체투과율은 약 91% 정도의 최대투과율을 보여주고 직진투과율은 Fig. 4에서 약 92%의 최대투과율을 보여준다. Figure 4의 직진투과율의 경우, D1부터 D6까지 측정을 진행하였고, 전체적으로 비슷한 경향의 값이 나타나 대표적인 게이트 근처의 D1, 중앙 부분의 D4, 유동 말단의 D6에서 측정한 결과를 Fig. 4에 표시하였다. 본 실험에서 측정한 전체투과율과 직진투과율의 결과는 기존 연구의 LGP에 대한 투과율 경향과는 다른 결과인데, 실험에서 사용한 LGP는 광학 패턴이 없는 형태로 산란인자를 최대한 줄였기 때문에 광의 산란 성분이 투과율 측정값에 큰 영향을 주지 않았다. 따라서 기존의 연구들에서는 전체투과율보다 직진투과율이 20% ~ 30% 정도 낮게 측정이 된 반면, 본 실험에서는 거의 비슷한 투과율로 측정되었다[15].

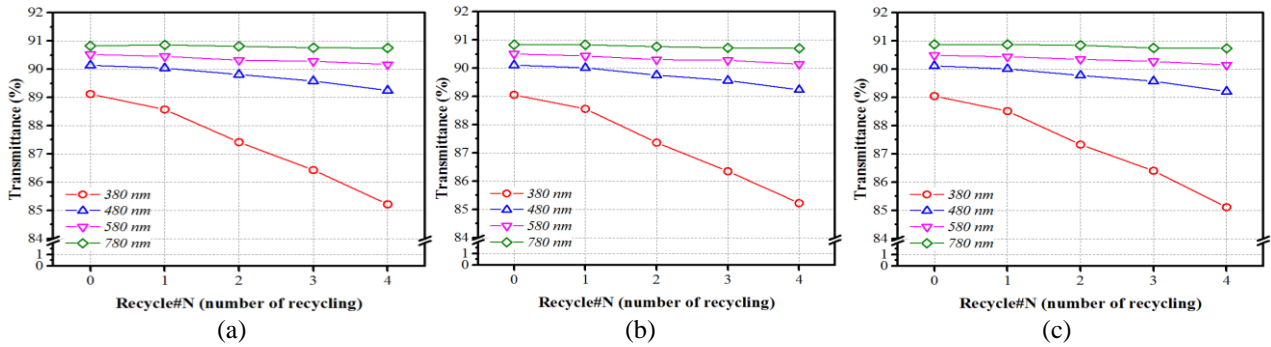


Fig. 3 Comparison of total transmittance spectrum vs the number of recycling for T1(a), T2(b) and T3(c).

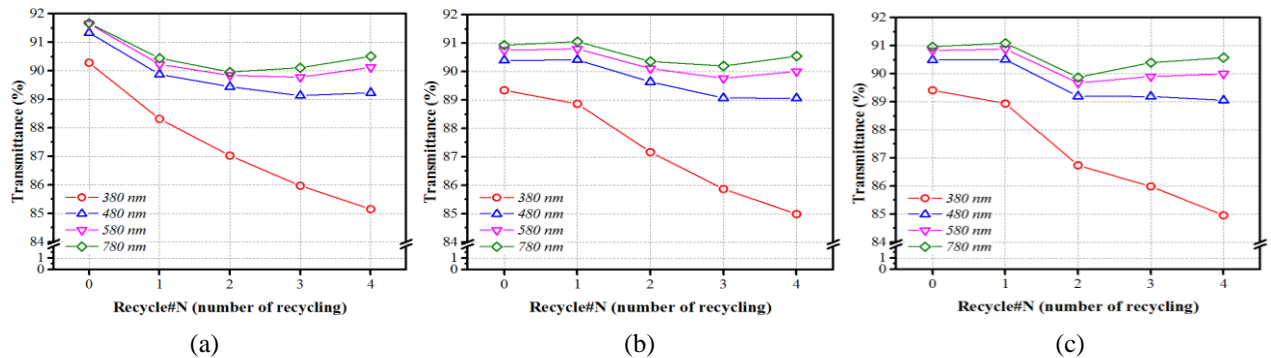


Fig. 4 Comparison of direct transmittance spectrum vs the number of recycling for D1(a), D4(b) and D6(c).

3.2 재사용 횟수에 따른 색좌표 변화

색 좌표는 국제조명위원회(CIE : International Commission on Illumination)에서 정의한 색 공간에서 물체의 색을 좌표로 나타내는 것을 말한다. 색 좌표는 CIE에서 정의한 표준광과 표준관측자에 의해 정의되며 눈의 삼차극치 값을 나타내는 CIE XYZ에서 계산된다. CIE XYZ는 표준관찰자에 대한 색 매칭 실험을 통해 정의된 색 매칭 함수를 통해 결정된다. 그리고 색 좌표를 정의하는 방법에 따라 CIE1931, CIE1976 색 공간으로 분류되며 식(1), (2)의 형태로 공간에 좌표가 표현된다

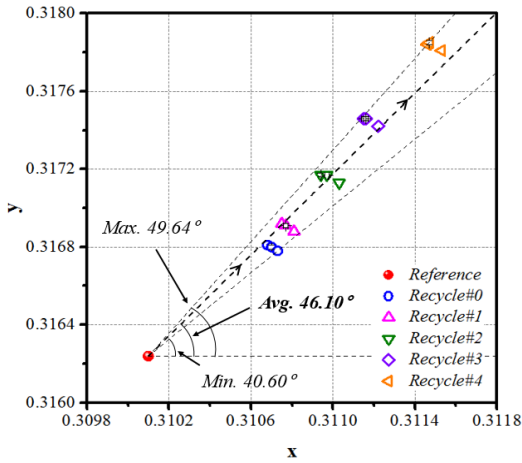
$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad \text{CIE1931 (1)}$$

$$u' = \frac{4X}{X+15Y+3Z} \quad v' = \frac{9X}{X+15Y+3Z} \quad \text{CIE1976 (2)}$$

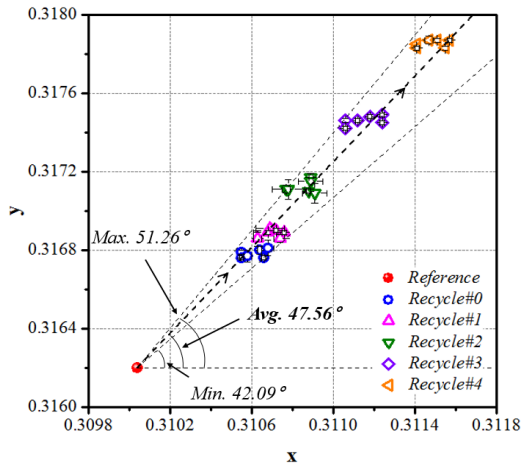
재사용 횟수에 따른 색 좌표의 변화를 살펴보기 위해 직진투과율과 전체투과율을 CIE1931과 CIE1976 색 공간(color space)에 색 좌표로 변환시켜 Fig. 5과 Fig. 6에 표현하였다. 전체투과율을 바탕으로 얻은 CIE1931에서 광원의 좌표가 (0.31010, 0.31624)에 표시되며 재사용 횟수가 늘어날수록 색 좌표가 광원으로부터 전체투과

율은 $46.10 \pm 2.76^\circ$, 직진투과율은 $47.56 \pm 2.34^\circ$ 의 color shift angle을 가지고 이동하였다. CIE1976에서 전체투과율은 $67.46 \pm 4.13^\circ$, 직진투과율은 $69.36 \pm 3.49^\circ$ 의 color shift angle로 변화하였다.

가시광선에서 노란색을 나타내는 파장은 560 nm에서 590 nm 사이이다. 따라서 CIE1931 색 공간의 경우, 광원에서 590 nm 방향의 각도 22.18° 와 560 nm 방향의 각도 60.78° 사이의 color shift angle을 가지고 색 좌표가 이동하면 제품의 색이 노란색으로 변하는 것을 의미한다. 마찬가지로 CIE1976 색 공간에서 34.33° 와 112.45° 사이의 color shift angle을 가지고 광원으로부터 멀어지면 제품이 노란색으로 변하는 것을 나타낸다. 본 실험에서는 재사용 횟수가 늘어날수록 CIE1931 색 공간에서 색 좌표가 광원으로부터 전체투과율은 $46.10 \pm 2.76^\circ$, 직진투과율은 $47.56 \pm 2.34^\circ$ 의 color shift angle을 가지고 이동하였다. CIE1976에서 전체투과율은 $67.46 \pm 4.13^\circ$, 직진투과율은 $69.36 \pm 3.49^\circ$ 의 color shift angle로 변화하였다. 따라서 사용 횟수가 늘어날수록 고유동성 폴리카보네이트(polycarbonate)의 색이 노란색으로 변하는 것을 색 좌표의 이동으로 확인할 수 있다.

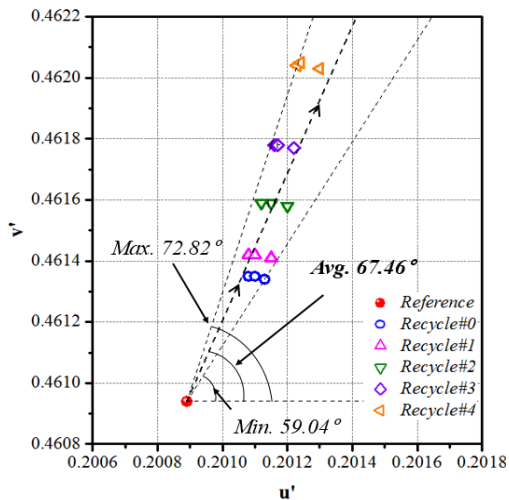


(a)

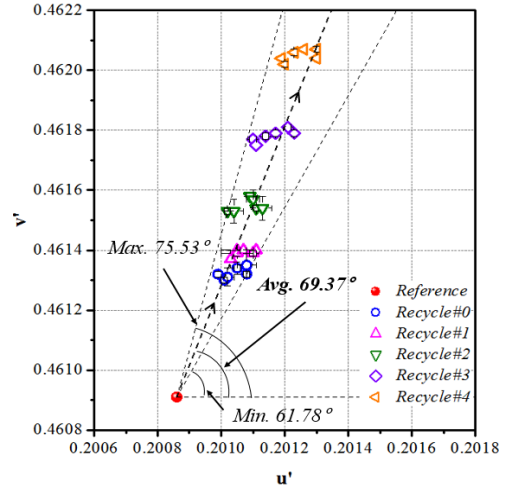


(b)

Fig. 5 CIE1931 xy color coordinates from total (a) and direct(b) transmittance.



(a)



(b)

Fig. 6 CIE1976 u'v' color coordinates from total (a) and direct(b) transmittance.

3.3 재사용 횟수에 따른 황변 지수 변화

재사용 횟수에 따른 색 좌표 변화를 관찰한 결과, 재사용을 반복할수록 고유동성 폴리카보네이트의 색이 노란색을 띠는 방향으로 변하는 것을 알 수 있었다. 따라서 흰색이나 무색의 물체가 노란색을 띠는 정도를 정량화하여 비교할 수 있는 YI 값을 측정하여 재사용 횟수에 따른 색 변화를 분석하였다. YI는 미국재료시험학회(ASTM : American Society for Testing and Materials)에서 CIE 표준관측자와 표준광에 대한 CIE 색 좌표를 기반으로 정의된다. 물체의 색이 노란색을 나타낼수록 YI 값은 양의 방향으로 증가하며 파란색을 나타낼수록 음의 방향으로 감소한다. YI의 측정 기준에는 대표적으로 ASTM E313과 ASTM D1925가 있으며 식(3)과 식(4)에 정의를 나타내었다. 본 연구에서는 플라스틱의 YI 평가에 많이 사용되는 ASTM D1925 규격을 사용하였다.

$$YI = 100 \times \left(1 - \frac{0.847Z}{Y} \right) \quad \text{ASTM E313 (3)}$$

$$YI = 100 \times \left(\frac{1.28X - 1.06Y}{Y} \right) \quad \text{ASTM D1925 (4)}$$

측정에 사용된 표준광의 YI 값은 0.2655 ± 0.0035 이며 재사용에 따른 고유동성 폴리카보네이트의 YI 변화를 분석한 결과, Fig. 7과 같이 전체투과율에서 Recycle#0은 최대 0.9112 ± 0.0018 의 YI를 보이고 있으며 재사용 횟수가 증가할수록 계속 증가하다가 Recycle#4에서 최대 1.8420 ± 0.0054 까지 YI가 변화하였다. 4번의 재사용

과정 동안 고유동성 폴리카보네이트의 YI가 2배 정도 증가한 것을 알 수 있다. 직진투과율의 경우에도 전체 투과율과 비슷한 경향을 보이며 재사용 횟수가 증가할수록 YI가 커지고 Recycle#0에 비해 Recycle#4의 YI가 2배 이상으로 커진 것을 알 수 있다. 따라서 색 좌표 변화와 마찬가지로 재사용을 반복할수록 고유동성 폴리카보네이트의 색이 점차 노란색을 띠게 되는 것을 알 수 있으며, 4번의 재사용 과정만으로 색이 급격하게 변하는 것을 수치적으로 확인하였다.

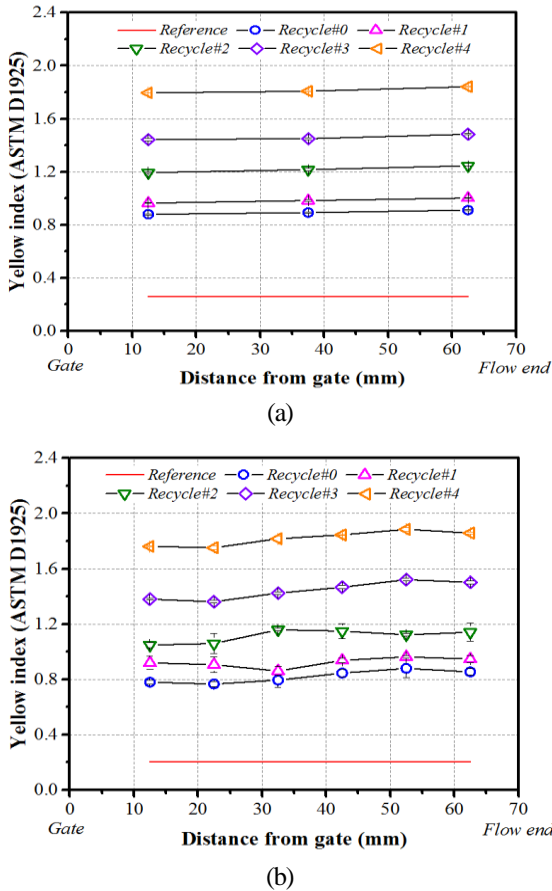


Fig. 7 YI(ASTM D1925) from total(a) and direct(b) transmittance.

3.4 재사용 횟수에 따른 기계적 물성 변화
재사용에 따른 고유동성 폴리카보네이트의 기계적 특성 변화를 알아보기 위해 Recycle#0부터 Recycle#4까지 얻은 분쇄 입자들로 시험편을 사출성형하였다. 그리고 각각의 시험편들을 규격에 따라 기계적 물성을 평가하였다. 재사용 횟수에 따른 인장 특성의 변화는 ISO 527 규격에 따라 인장강도와 영률(Young's modulus)로

평가하였다. 시험 결과, Fig. 8과 같이 신재를 사용한 Recycle#0에서의 인장강도가 62 MPa로 측정되었고 Recycle#2까지 인장강도가 $\pm 0.63\%$ 의 오차로 62.16 ± 0.39 MPa의 값이 거의 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다. 반면 Recycle#3과 Recycle#4는 인장강도가 58.17% 까지 급격하게 감소하였으며 재사용에 따른 열화(degradation)의 영향으로 생각된다. 영률은 Fig. 8과 같이 Recycle#0에서 $2,280 \pm 7.48$ MPa로 측정되었고 Recycle#2까지 20.86% 정도 감소하다가 Recycle#3부터 증가하여 Recycle#4에서는 $1,950 \pm 31.9$ MPa 값을 보였으며 이는 기존의 다른 연구에서 진행된 시험 결과와 비슷한 경향이다[11].

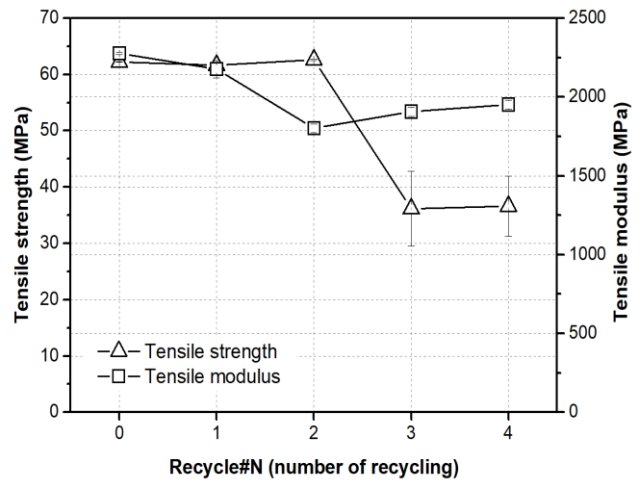


Fig. 8 Changes of tensile strength and modulus by recycling.

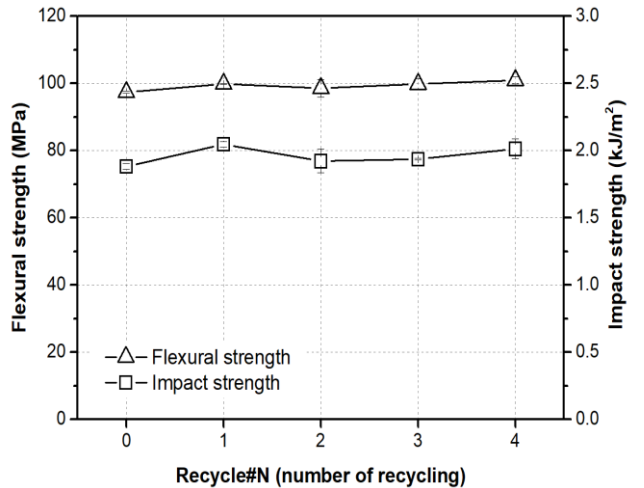


Fig. 9 Changes of flexural and impact strength by recycling.

재활용 횟수에 따른 굴곡특성의 변화를 관찰하기 위해 ASTM D790 규격에 따라 굴곡시험을 진행하였다. 시험 결과, Fig. 9에서 재사용 공정을 반복할수록 굴곡강도는 $\pm 1.22\%$ 의 변동을 가지고 99.08 ± 1.21 MPa로 일정한 수준으로 측정되었다. 따라서 4번까지 재활용하였을 때 반복 과정에 따른 고유동성 폴리카보네이트의 굴곡특성에는 거의 변화가 없다는 것을 알 수 있다.

재활용에 따른 충격특성의 변화는 ISO 180 규격에 따라 브이 노치(V-notch)가 있는 아이조드(IZOD) 충격시험을 진행하였다. 제조사에서 제공한 HL-8000의 충격특성은 샤르피(Charpy)충격시험에 따른 물성이나 실험에서 사용한 물성 측정용 시편 급형의 충격시편은 ISO180 규격으로 아이조드(IZOD) 충격시험을 통해 충격특성의 변화를 비교하였다. 충격강도를 측정된 결과 Fig. 9와 같이 초기 충격강도는 1.881 ± 0.023 kJ/m²로 측정되었고, 재사용 횟수가 증가함에 따라 충격강도는 $\pm 3.10\%$ 의 변동 내에서 1.960 ± 0.061 kJ/m²이므로 일정한 충격강도가 측정되었다. 그러므로 4번까지 재활용을 진행하였을 때, 고유동성 폴리카보네이트의 충격특성에는 변화가 없다는 것을 알 수 있다.

3.5 재사용 횟수에 따른 분자량 변화

재사용 횟수에 따른 고유동성 폴리카보네이트의 분자량 변화를 확인하기 위하여 겔 투과 크로마토 그래피 분석을 진행하였다. 고유동성 폴리카보네이트를 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran)에 용해시켜 분석하였다. 결과 분석은 일반적인 고분자의 분자량으로 많이 사용되는 수 평균 분자량 (number average molecular weight)로 비교하였다.

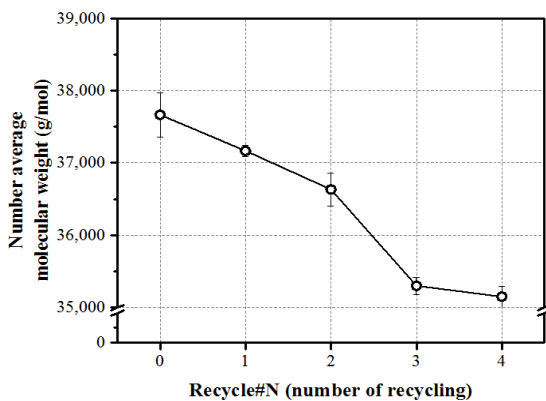


Fig. 10 Changes of number average molecular weight by recycling.

수 평균 분자량 측정 결과 Fig. 10에서 재활용 횟수가 증가할수록 수 평균 분자량이 감소하는 것을 알 수 있으며, 초기 37,665 g/mol의 수 평균 분자량에서 4회 재사용 시에는 35,148 g/mol로 2,517 g/mol 감소하였다. 그리고 Recycle#2와 Recycle#3 사이에서 분자량이 큰 폭으로 감소하였으나 Recycle#0부터 Recycle#4까지의 전체적인 분자량 변화를 보면 거의 선형적으로 감소하는 것을 알 수 있다.

재사용 시 각 분자량의 영역에서 분포가 어떻게 변하는지를 보기 위해 Fig. 11에 21,000, 25,000, 50,000, 75,000, 100,000 Dalton에서 재사용 횟수에 따른 분자량 분포의 변화를 보였다. 수 평균 분자량을 기준으로 50,000, 75,000, 100,000 Dalton을 고분자량, 21,000, 25,000 Dalton을 저분자량으로 구분하여 분석한 결과, 저분자량 분포는 재사용 횟수가 증가할수록 증가하였으며 고분자량의 분포는 감소하였다. 총 4회의 재사용 과정에서 저분자량의 21,000 Dalton은 13.64%, 25,000 Dalton은 12.32% 분포가 증가하였으며 고분자량의 50,000 Dalton은 27.35%, 75,000 Dalton은 50.86%, 100,000 Dalton은 45.25% 감소하였다.

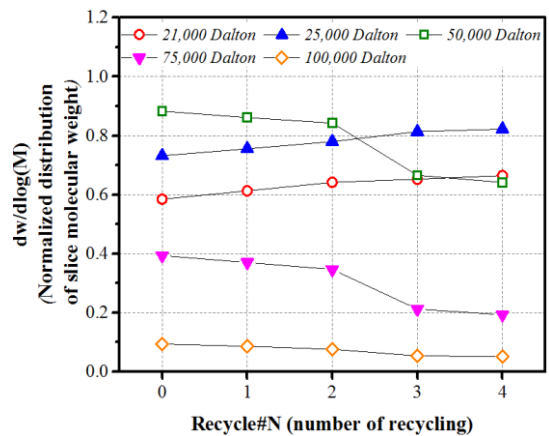


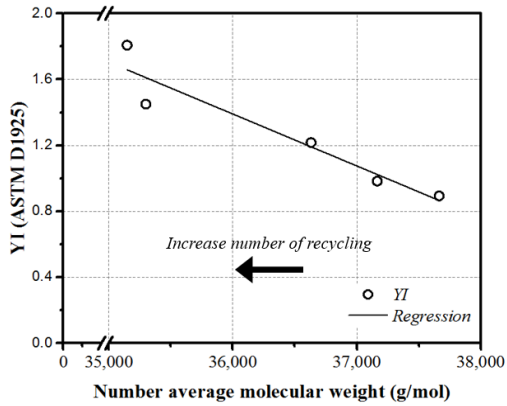
Fig. 11 Molecular weight distribution vs the number of recycling.

4. 고찰

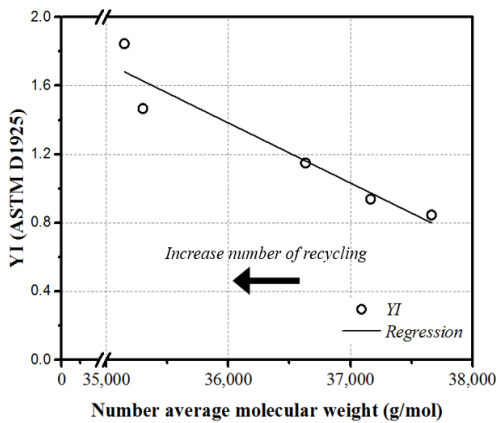
4.1 광학적 특성과 분자량 변화의 상관관계

고유동성 폴리카보네이트의 재활용 횟수에 따른 수 평균 분자량 변화와 YI의 변화 사이의 상관 관계를 분석하였으며, Fig. 12에서 수 평균 분자량이 감소함에 따라 YI가 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 YI는 분자량 변화와 음의 상관관계가 있다는

것을 알 수 있으며, 재활용 횟수가 증가하면서 폴리 카보네이트가 노란색을 띠게 되는 것은 분자량 감소와 관련이 있다는 것을 알 수 있다.



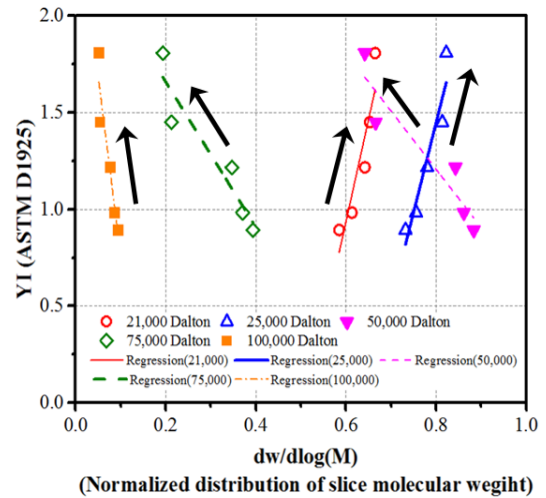
(a)



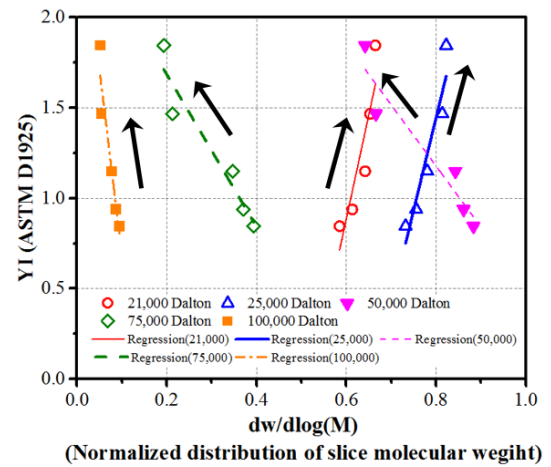
(b)

Fig. 12 Correlation between number average molecular weight and YI from total(a) and direct(b) transmittance.

따라서 보다 자세한 상관관계를 분석하고자 분자량 분포 변화에 따른 YI의 변화를 비교하였다. 총 4회의 재사용 과정을 진행하는 동안 Fig. 13에서 저분자량에 속하는 21,000, 25,000 Dalton의 분포는 증가하고 이와 비교하여 YI 값도 양의 상관관계를 가지고 증가하였으며 피어슨 상관계수는 0.936 ± 0.018 이었다. 반면, 고분자량인 50,000, 75,000, 100,000 Dalton의 분포는 감소하였고 YI와 -0.946 ± 0.006 의 피어슨 계수를 가지며 음의 상관관계를 나타냈다. 따라서 고유동성 폴리카보네이트를 4회 재사용할 경우, 고분자량의 분포가 감소하고 저분자량의 분포는 증가하며, 이때 제품의 색이 노랗게 변하는 것을 YI와의 관계에서 확인하였다.



(a)



(b)

Fig. 13 Correlation between molecular weight distribution and YI from total(a) and direct(b) transmittance. (→ : the number of recycling increase)

4.2 고유동성 폴리카보네이트의 재사용성 평가
실제 디스플레이에 사용되는 i 社 LGP의 규격과 실험에서의 재사용 시 LGP 물성 변화를 Table 4와 같이 비교하여 고유동성 폴리카보네이트의 재사용성을 평가하였다. 총 4회의 재사용을 진행하였을 때, 550nm에서 전체투과율은 모두 i 社의 LGP 규격인 89%보다 높은 값이 측정되었다. YI의 경우, i 社의 LGP 규격은 ASTM E313으로 표현하였으므로 본 실험에서 측정된 투과율의 삼각근치를 ASTM E313 규격의 YI로 바꾸어 비교하였다. YI는 2번 재사용할 때까지 0.687 ± 0.004 이 측정되었으며 이는 규격인 0.7보다 낮은 값이다. 그러나 규격과의 차이가 1.85%

Table 4 Comparison with common LGP(*i* company) and recycled LGP

Item	Method	Unit	Value						Note
			Common	Recycle#0	Recycle#1	Recycle#2	Recycle#3	Recycle#4	
Light(total transmittance)	ASTM D1003	%	89 (minimum)	90.393±0.017	90.336±0.019	90.206±0.032	90.067±0.009	89.893±0.030	at 550nm
YI (total transmittance)	ASTM E313	-	0.7(maximum)	0.403±0.004	0.484±0.004	0.687±0.004	0.907±0.005	1.214±0.005	-

밖에 나지 않으므로 실제 사용하기에는 적절하지 않다. 그러므로 규격의 상한과 30.857%의 여유를 가지는 1회까지가 재사용하기에 적절한 조건으로 판단된다. 물론, 재사용 횟수로 규정하는 것은 무리가 있으나 대량 생산 조건과 같은 수지의 재료 공급 시스템을 채택하였으며 사출성형기의 배럴의 크기, 사이클 타임도 같게 하여 수지의 열 이력을 실제 사용 제품의 성형 조건과 최대한 맞추었다. 따라서 배럴 내 수지의 최대 온도를 340℃로 하여 사출성형기의 정격 사출 용량 (rated shot capacity) 61.36 cm³, 실제 사출량(shot size) 8.34 cm³, 사이클 타임(cycle time) 31 초를 적용하여 호퍼에서 사출공정까지 수지가 배럴 내에 체류하는 시간을 약 3.80 분으로 수지의 열 이력을 설정하였고[20] 수지의 재사용 과정 시 최대한 수지의 물성이 변하지 않도록 성형품의 기계적 분쇄를 진행하였다.

5. 결론

본 연구에서는 LGP에 사용되는 고유동성 폴리카보네이트의 기계적 재활용성에 대해 평가하였다. 재활용 과정에서의 제품의 투과율, 색좌표, YI를 분광광도계로 측정하였고 인장시편, 굴곡시편, 충격시편을 평가하였다. 한편, 겔 투과 크로마토그래피를 이용하여 수 평균 분자량을 측정하고 고유동성 폴리카보네이트의 재활용성을 평가하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 고유동성 폴리카보네이트의 재사용하는 횟수가 증가할수록 CIE1931에서 전체투과율은 46.10±2.76°, 직진투과율은 47.56±2.34°의 color shift angle을 가지고 색 좌표가 이동하였으며 CIE1976에서는 전체투과율과 직진투과율이 각각 67.46±4.13°, 69.36±3.49°로 이동하였다. 그리고 YI를 분석한 결과, 4번의 재활용 과정 동안 2배 이상 증가하였다. 따라서 총 4번의 재사용 과정 동안 제품에서 yellow shift 현상을 확인할 수 있다.

2) 굴곡강도와 충격강도는 4회까지 재사용 횟수가 증가할수록 각각 99.08±1.21 MPa, 1.960±0.061 kJ/m²의 값을 가지며 거의 일정한 수준으로 측정되었다. 인장강도는 Recycle#0부터 Recycle#2까지 62.16±0.39 MPa이 측정되었으나 Recycle#3부터는 정상적인 응력-변형곡선을 얻지 못할 정도로 시험 초기에 시편이 파단되어 36.16 MPa, 36.64 MPa로 감소하였다. 영률(Young's modulus)의 경우 2,277 MPa에서 1,802 MPa로 감소하였다가 3번째 재사용부터 다시 증가하여 4번 Recycle#4에서 1,952 MPa이 측정되었다.

3) GPC를 이용하여 수 평균 분자량을 측정한 결과 총 4회의 재사용 과정 동안 37,655 g/mol에서 35,148 g/mol로 약 2,000 g/mol 감소하였다. 더 세분화하여 저분자량 2,100, 25,000 Dalton과 50,000, 75,000, 100,000 Dalton의 고분자량으로 구분하여 분자량 분포를 살펴본 결과, 재사용할수록 저분자량의 분포는 증가하고 고분자량의 분포는 감소하였다. 분자량 변화와 YI 변화 사이는 매우 강한 상관관계를 가지고 있었다. 저분자량 분포와는 피어슨 상관 계수가 0.936±0.018로 강한 양의 상관관계를 가졌으며 고분자량의 분포와는 -0.946±0.006의 피어슨 계수를 가지며 강한 음의 상관관계를 가졌다. 따라서 저분자량의 분포가 증가하고 고분자량의 분포가 감소할 때, 제품의 색이 노랗게 변하는 것을 확인하였다.

4) 상용 LGP의 제품 규격과 재활용시의 물성 변화를 비교하면, 투과율 조건은 4번 재사용할 때까지 규격을 만족하였으나 YI는 2번 재사용 시의 제품까지만 만족하였다. 그러나 2번 재사용하였을 때 YI가 0.687±0.004로 상용 제품 규격인 0.7과 1.857% 밖에 차이가 나지 않는다. 따라서 규격 상한보다 30.857% 정도 낮은 YI를 가지는 1회 재사용까지가 고유동성 폴리카보네이트의 재활용에 적절하다는 결론을 내렸으며, 이 때에 실제 사용 제품의 성형 조건과 최대한 맞추어 배럴 내 수지의 최대 온도를 340℃로 하여 배럴 내 수지의 체류 시간을 3.80 분으로 열이력을 설정하였다.

후기

본 연구는 기획재정부 수요기반형 플랫폼 R&D 사업(Project No. JA160028)과 한국생산기술연구원 수탁지원사업(Project No. PA180002)의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] A. Jansson, K. Möller, T. Gevert, 2003, Degradation of post-consumer polypropylene materials exposed to simulated recycling—mechanical properties, *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 82, No. 1, pp.37~46.
- [2] J. W. Choi, S. K. Lim, D. J. Choi, S. K. Cha, 2006, The study of physical properties of virgin and recycled HIPS resin, *J. Appl. Chem.*, Vol. 10, No. 2, pp.437~440.
- [3] B. S. No, G. H. Lee, Y. D. Jeong, 2007, Mechanical properties and morphology of the recycled thermoplastic elastomer molding, *Trans. Mater. Process.*, Vol. 16, No. 1, pp.31~35.
- [4] H. I. Lee, J. S. Lee, 1993, Properties and Applications of Polycarbonate, *Polym. Sci. Tech.*, Vol. 4, No. 6, pp.423~431.
- [5] Y. M. Won, 2011, Technology development trend and properties of methacrylate resins, *ReSEAT Report*, Korea, *Inst. Sci. Technol. Inf.*
- [6] P. S. Nunes, P. D. Ohlsson, O. Ordeig, J. P. Kutter, 2010, Cyclic olefin polymers: emerging materials for lab-on-a-chip applications, *Microfluid. Nanofluid.*, Vol. 9, No. 2-3, pp.145~161.
- [7] S. J. Kwak, J. H. Shim, H. G. Yoon, K. H. Lee, 2003, Inorganic Thin Film Coating on the Display Plastic Substrate, *Polym. Sci. Tech.*, Vol. 14, No. 2, pp.181~191
- [8] W. C. Jung, Y. M. Heo, K. H. Shin, G. S. Yoon, S. H. Chang, 2006, Injection Molding Characteristics of COC and PP in Micro Rib Structure, *Trans. Mater. Process.*, Vol. 15, No. 2, pp.158~163.
- [9] O. Matthew, S. Matumoto, K. Tomita, M. Egawa, 2014, ANTEC 2014 proceedings, Society of Plastics Engineers, Las Vegas & Nevada, USA, pp.794~797.
- [10] J. M. Perez, J. L. Vilas, J. M. Laza, S. Amaiz, F. Mijangos, E. Bilbao, M. Rodriguez, L. M. Leon, 2010, Effect of reprocessing and accelerated ageing on thermal and mechanical polycarbonate properties, *J. Mater. Process. Technol.*, Vol. 210, No. 5, pp.727-733.
- [11] Z. Q. Liu, A. M. Cunha, X. -S. Yi, A. C. Bernardo, 2000, Key properties to understand the performance of polycarbonate reprocessed by injection molding, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 77, No. 6, pp.1393~1400.
- [12] F. Ronkay, 2013, Effect of recycling on the rheological, mechanical and optical properties of polycarbonate, *Acta. Polytech. Hungarica.*, Vol. 10, No. 1, pp.209~220.
- [13] M. Y. Mehr, W. D. van Driel, K. M. B. Jansen, P. Deeben, M. Boutlje, G. Q. Zhang, 2013, Photodegradation of bisphenol A polycarbonate under blue light radiation and its effect on optical properties, *Opt. Mater.*, Vol. 35, No. 3, pp.504~508.
- [14] G. Lu, M. Y. Mehr, W. D. van Driel, X. Fan, J. Fan, K. M. B. Jansen, 2015, Color shift investigations for LED secondary optical designs: comparison between BPA-PC and PMMA, *Opt. Mater.*, Vol. 45, pp.37~41.
- [15] I. K. Min, S. J. Lee, J. S. Kim, K. H. Yoon, 2016, An experimental study of yellow shift in injection-molded light guide plate, *Korea Aust. Rheol. J.*, Vol. 28, No. 3, pp.187~196.
- [16] B. C. Kim, C. G. Choi, S. P. Han, 2002, Physical and Optical Properties of PMMA/PVDF Blends, *Polym. Korea.*, Vol. 26, No. 4, pp.462~467.
- [17] J. S. Hong, S. R. Park, M. Y. Lyu, 2011, Measurement of Residual Stress Using Photoelasticity and Computer Simulation of Optical Characteristics in a Transparent Injection Molded Article, *Polym. Korea.*, Vol.35, No.1, pp.1~6.
- [18] B. H. Lee, Y. W. Chang, H. M. Lim, 2015, Preparation and Characterizations of Polymethylmethacrylate (PMMA)/Acrylate Rubber (ACM) Blend for Light Diffuser Applications, *Elastomers. Compos.*, Vol. 50, No.1, pp.49~54.
- [19] Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation, Basic properties of lupilon HL-8000, <https://www.m-ep.co.jp>
- [20] Reiloy Westland Corporation, 2012, Barrel & Screw Handbook, Reiloy Westland Corporation, 1735 S. Maize Rd. Wichita, KS 67209, pp.21~23.