

폐고무 분말을 이용한 TPE 블렌드에 관한 연구(I) : 스크류 조합, 모폴로지, 기계적 물성

김진국[†] · 이 성 호 · 황 성 혁
경상대학교 고분자공학과, 생산기술연구소
(2001년 4월 19일 접수)

A Study on Thermoplastic Elastomer Blend Using Waste Rubber Powder(I): Screw Configurations, Morphologies and Mechanical Properties

Jin Kuk Kim[†], Sung-Hyo Lee, Sung-Hyuk Hwang
Dept. of Polymer Sci. & Eng., Gyeongsang National University, Research
Institute of Industrial Technology, Chinju, Gyeongnam 660-701, KOREA
(Received April 19, 2000)

요 약 : 새로운 TPE(Thermoplastic Elastomer) 블렌드 재료로서 폐 EPDM(Ethylene Propylene Diene Monomer)분말의 사용에 따른 환경문제를 해결하고, TPE의 고부가 가치화를 위하여 PP (Polypropylene)와 폐 EPDM분말을 주원료로 하고, 동방향 이중압출기(Co-rotating Twin Screw Extruder)를 사용하여 동적가교를 이루어 TPE재료를 제조하였다. TPE재료의 인장강도, 파단신율, 탄성을 등의 물성을 향상시킬 목적으로 스크류 조합별로 폐 EPDM/PP를 블렌드하여 기계적 물성을 조사하였으며, 모폴로지를 조사하였다. 스크류 조합에서는 혼련판과 역 스크류 엘리먼트의 수가 증가할수록 블렌드물의 전단력과 체류시간이 증가하여 동적가교가 증가하였다.

ABSTRACT : For solving the environmental problem of the waste EPDM and for new TPE blend materials, we developed a new kind of TPE material using a co-rotating twin screw extruder. To improve the mechanical properties of TPE material such as tensile strength, elongation at break, and modulus of the blend, PP and waste EPDM powder were blended with different screw configurations. The mechanical properties of the blends and morphology of the TPE were investigated. As the number of kneading disc and left-handed screw element increased, dynamic vulcanization of the material was increased because the shear stress and residence time of blends increased.

Keywords : waste EPDM, new TPE blend materials, dynamic vulcanization.

I. 서 론

최근 자동차 산업의 발달로 인한 폐고무의 발생량이 급격하게 늘어남으로써 이에 따른 폐고무의 처리문제가 사회적으로 대두되고 있다. 그러나 폐

고무를 처리하기 위한 현재까지의 기술은 소각과 매립에 의한 것으로, 이에 따른 환경문제가 심각해지고 있다. 따라서 폐고무를 재활용함으로써 소각과 매립에 따른 환경문제를 해결하는 것이 가장 최상의 방법이라 할 수 있으나, 경제성 문제와 기술개발의 부진에 따른 어려움을 겪고 있는 실정이다.¹⁻³ 지금까지 블렌드물을 제조하기 위한 블렌딩

[†] 대표저자(e-mail : rubber@nongae.gsnu.ac.kr)

방법이 있었으나 종래의 블렌딩 방법으로 재료를 성형했을 때 불완전한 혼합과 미가공, 적정 가공 조건 수립의 어려움 등의 원인으로 인하여 성형품 표면에 흐름 자국의 생성 및 기계적 강도의 저하로 인하여 실제 적용상에는 어려움이 뒤따르는 실정이다. 현재 국내의 재활용이 비교적 쉬운 폐고무에는 크게 페타이어, 신발, 자동차부품 등이 있다. 발생하는 폐고무의 처리 현황은 첫째, 페타이어의 경우 대한 타이어 공업협회가 전국 22개 지정 수거업자를 통해서 회수하여 재활용업체에서 처리하는 체제로 되어 있고, 둘째, 신발에서 발생하는 폐고무 재활용은 신발창 제조업자들이 몇 개의 소기업체에서 처리를 하고 있으나 매우 미비한 실정이다. 셋째, 자동차에서 발생하는 폐고무의 종류가 많이 있는데, 이중 특히 EPDM의 웨더스트립(weather strip)이 재활용품으로서 주목되고 있고, 환경문제 때문에 고무 소재로부터 열가소성 고무로의 대체가 자동차 회사에서 검토되고 있다. 앞으로 2005년부터 국내에서 유럽으로 자동차를 수출할 때 자동차에 제조에 사용되는 고무재료를 전량 재활용해야한다는 수입규제가 생기게 될 전망이다. 이 문제점을 해결하기 위해 폐고무를 재활용할 수 있는 기술 확보가 시급한 상황이다. 폐 EPDM을 재활용할 수 있는 방법으로, 폐 EPDM 자체를 재활용하게 되면 요구하는 물성에 크게 미치지 못하게 됨으로 또 다른 물질과 블렌드하여 새

로운 성질을 나타내게 하는 방법이 있다. 그 중 하나로 올레핀계 고분자인 PP와 블렌드하여 TPE를 만드는 것이라 하겠다.⁴ TPE는 열가소성 탄성체와 다르게 가공이 간편하고 쉽게 재활용되며 요구되는 물성도 우수하여 현재 그 사용범위가 확대되어 가고 있다. 하지만 TPE 재료는 다른 고무와 비교해 보았을 때 가격이 비싸다는 단점이 있다. 이런 문제점을 해결하기 위해 폐 EPDM을 미세하게 분쇄하여 이축압출기 내에서 PP와 블렌드시켜 TPE 재료 개발에 관하여 연구하였다. 웨더스트립을 재활용하기 위해 일본에서는 연속공법으로 폐 웨더스트립을 탈가교를 시켜 압출을 통해 재생 웨더스트립을 제조하는 연구가 이루어졌고, 국내에서도 이에 대한 연구가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 종래의 폐 웨더스트립을 웨더스트립으로 환원하는 기술에서 머무르지 않고 냉각 분쇄로 미세하게 분쇄시켜 탈가교된 미세 EPDM분말을 이축 압출기내에서 적정 스크류 조합과 가공 조건으로 폴리프로필렌과 블렌딩하여 압출기 내의 체류시간 동안 동적가교 (Dynamic Vulcanization)시켜 열가소성 고무재료의 개발에 목적을 두었다. 동적가교란 Fig. 1에 나타낸바와 같이 정지상에서 PP와 EPDM은 불용성이지만 스크류 내에서의 용융상태에서 높은 전단응력을 받아 EPDM과 PP는 상혼합이 일어나게 된다. 이 이론에서 알 수 있듯 높은 전단응력을 나타낼 수 있는 적정 가공조건과 용융

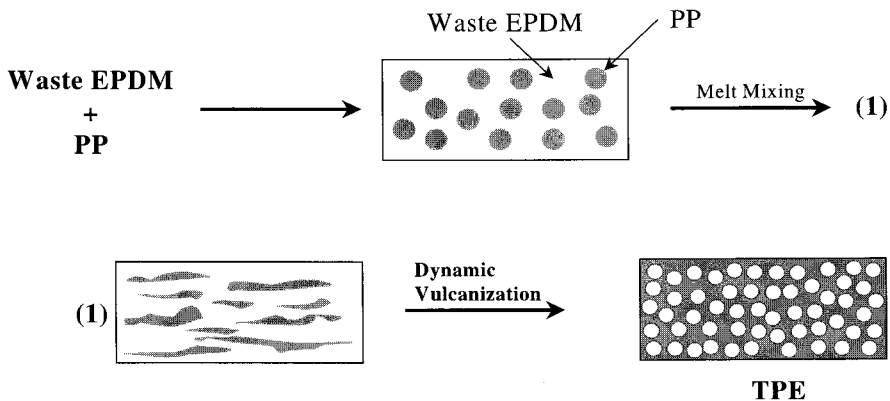


Figure 1. The schematic representation of the morphology formed during dynamic vulcanization.

상태 동안 충분한 동적가교가 일어나게 하기 위한 최적의 스크류 조합이 본 연구에서 가장 중요한 인자라 하겠다.^{5~7}

II. 실험

1. 재 료

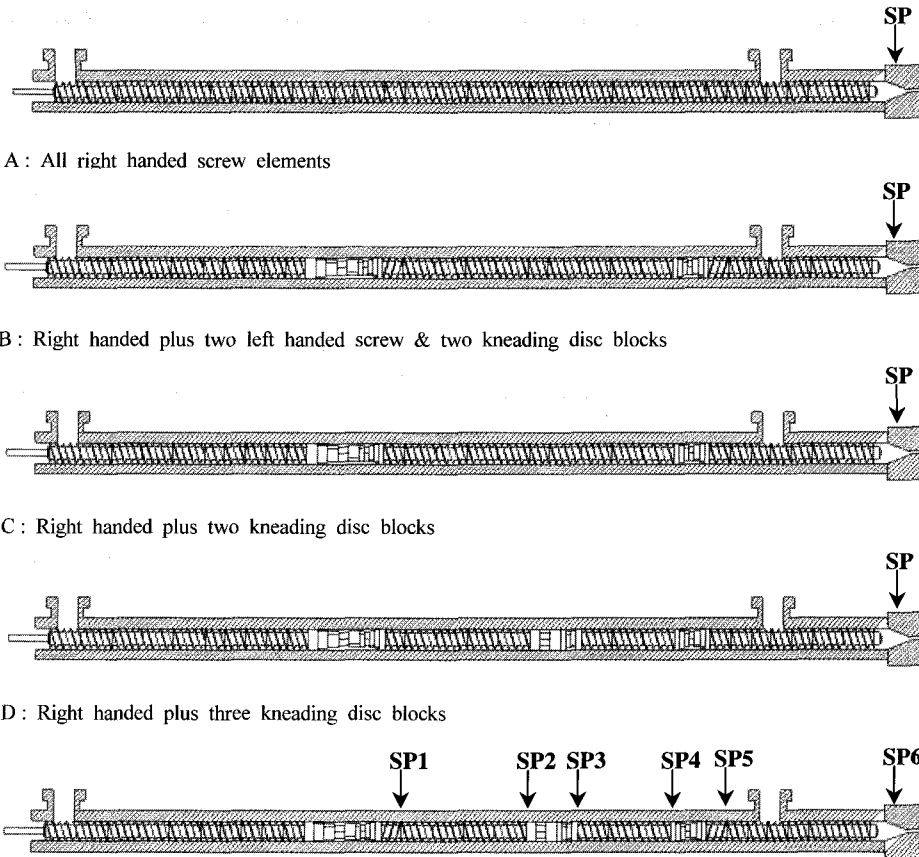
본 실험에 사용된 재료의 특성을 Table 1에 나타내었다. PP는 대한유화 제품 1088을 사용하였다. 폐 EPDM 분말은 EPDM고무가 주재료인 웨더스트립을 폐자동차로부터 수거하여 동아화성(주)에서 분쇄한 입자크기가 10~20 μ m인 분말을 사용하였다.

Table 1. Characteristics of the Materials Used

| Materials | | Characteristics |
|------------|----------------|--------------------------|
| PP | M _w | 240,000 |
| | T _m | 165~166 $^{\circ}$ C |
| | Density | 0.9 g/cm ³ |
| | MI | 11.0 g/10min |
| | Hardness | 100(R scale) |
| waste EPDM | Elongation | > 500% |
| | Size | 10~20 μ m |
| | Type | ENB |
| | Density | 1.0573 g/cm ³ |

2. 블렌드방법 및 시편 채취

본 연구에서 사용된 블렌드 방법으로는 바우테



A: All right handed screw elements

B: Right handed plus two left handed screw & two kneading disc blocks

C: Right handed plus two kneading disc blocks

D: Right handed plus three kneading disc blocks

E: Right handed plus two left handed screw & three kneading disc blocks

Figure 2. Screw configurations with sampling points.

크사(BA-19)에서 제작한 직경이 19mm, L/D=40인 동방향 이축 압출기를 사용하여 Fig. 2에 나타난 바와 같이 다섯 종류의 스크류 조합별로 Table 2에 나타난 가공 조건으로 실험을 수행하였다. 그리고 스크류 조합별 구성요소를 Table 3에 나타내었다.

3. 체류시간

본 실험에서 다섯종류의 스크류 조합 별로 동적 가교에 영향을 주는 체류시간(residence time)의 분포를 조사하였다. 우선 압축기가 가동 중 안정한 상태가 되었을 때 투입구(hopper)에 백색안료(TiO₂)를 넣어 배출구(die)로 나올 때까지의 시간을 timer (SR-41W)로 측정한다. 이 실험을 세 번 시행하여 평균값을 구하였다.

4. 시편 전처리 및 모폴로지 관찰

시편의 모폴로지를 관찰하기 위한 전처리에는 우선 EPDM 분말의 분산상태를 보기 위하여 우선 액체 질소에 시편을 담구어 시편을 절단시키고, 절단된 면을 에칭(etching) 시킨다. 에칭의 조건은 138℃의 p-xylene용매에 시편을 20분간 담구어 에칭 시켰다.⁸ 에칭 시킨 시편은 JEOL사의 JFC-1100E ion sputtering device를 사용하여 진공상태에서 ion

current를 10mA에서 400초간 시편의 표면을 금으로 도금 처리를 하고, 필립스사의 XL 30S SEM (Scanning Electron Microscope) 기기를 사용하여 시편의 모폴로지를 관찰하였다.

5. 기계적 물성 및 가교도

5.1 시편 제조

Modular intermeshing co-rotating twin screw extruder를 통하여 TPE 재료를 각각의 스크류 조합에 따라 압출하여 냉각 후 펠렛화 하였다. 펠렛화된 압출체는 사출기를 사용하여 이령형 1호(ASTM 412)로 제작하였다. 이때 사용된 압출기의 온도조건은 220~235℃, 사출압은 2000~2400 psi로 하였다. 그리고 금형의 온도는 40℃, 사출 시 cycle 시간은 30초로 하였다.

5.2 기계적 물성

기본적인 물성의 측정에서 인장 시험은 만능시험기(LLOYD INSTRUMENTS, LR10K)을 이용하여 500 mm/min의 인장 속도와 10 kN의 load cell을 사용하여 네 번의 시험을 하여 평균값으로 인장 강도(tensile strength)와 파단 신율(elongation at break), 탄성율(modulus)을 구하였다.

5.3 가교도 계산

고무의 물성은 가교된 정도에 의해 결정되는데 가교밀도를 계산함으로써 가교된 정도를 알 수 있다. 가교밀도를 구하는 방법으로 화학적 방법, 물리적 방법, 연속적 방법이 있는데 본 실험에서는 화학적 방법을 이용하였다.

화학적 방법은 팽윤실험에 의해 가교밀도를

Table 2. Experimental Overview

| Waste EPDM/PP blend ratio | Barrel temperature (°C) | Screw speed(min ⁻¹) |
|---------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| 70/30 | 200~235 | 100 |

Table 3. Modular Screw Assemblies Used in This Study

| Configurations | Right handed screw elements | Left handed screw elements | Right handed kneading discs | Left handed kneading discs | Neutral kneading discs |
|----------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------|
| | number(length) | " | " | " | " |
| A | 40(760 mm) | 0 | 0 | 0 | 0 |
| B | 32.5(617.5 mm) | 2(38 mm) | 22(104.5 mm) | 0 | 0 |
| C | 34.5(655.5 mm) | 0 | 22(104.5 mm) | 0 | 0 |
| D | 32(608 mm) | 0 | 32(152 mm) | 0 | 0 |
| E | 30(570 mm) | 2(38 mm) | 32(152 mm) | 0 | 0 |

계산하는 방법으로 시편 0.1~0.3 g을 용매(n-Heptane)에 48시간 동안 일정시간 담가두어 팽윤시킨 다음 시편을 꺼내어 표면에 존재하는 용매를 제거하여 무게를 측정한다. 마지막으로 시편을 60 °C의 진공오븐에서 3 시간 동안 de-swelling 시킨 후 무게를 측정한다. 팽윤정도는 팽윤된 겔 상태에서 고무의 부피분율에 의해 식(1)의 Flory-Rehner 식을 사용하여 계산되어 진다.⁹ 본 실험에서는 용매-고분자간의 변수(χ_1)는 0.5^{10,11}라 두고 계산하여 상대적인 가교도를 비교하여 보았다.

$$v_c = \frac{-[\ln(1 - V_R) + V_R + \chi_1 V_R^2]}{V_1 (V_R^{1/3} - V_R/2)} \quad (1)$$

여기에서, v_c : 단위체적당 가교분자의 몰수(mole/m³)

$$V_1 = \frac{MW_{solvent}}{\rho_{solvent} \times N_A} : \text{용매 1 mole의 부피(m}^3\text{/mole)}$$

$$V_R = \frac{\frac{wt. polymer dry}{\rho_{polymer}}}{\frac{wt. polymer dry}{\rho_{polymer}} + \frac{wt. solvent}{\rho_{solvent}}}$$

V_R : 팽윤시료중의 고분자부피분율

$\chi_1 = 0.5$ (Flory-Huggins 고분자 - 용매 상호작용계수)

constant: $MW_{solvent} = 100.21$ (g/mole)

$\rho_{solvent} = 0.6838$ (g/cm³)

$N_A = 6.023 \times 10^{23}$ molecules/mole

III. 결과 및 고찰

1. 기계적 물성 및 가교도

5 개의 서로 다른 스크류 조합에 의해 블렌드된 각각의 재료를 사출성형으로 시험 시편으로 제조하여 기계적 물성을 측정하여 그 결과를 고찰하였다. Fig. 3에는 각각의 스크류 조합에 따른 평균 체류시간 (mean residence time)의 결과를 나타내었다. Fig. 4에 의하면 혼련판(kneading disc)과 역 스크류 엘리먼트(left-handed screw element) 수가 많은

스크류 조합일 때 인장강도가 높다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 동일한 스크류 속도와 온도일 때 동적가교가 일어날 수 있게하는 체류시간이 긴 스크류 조합 때문이다. 우선 역 스크류 엘리먼트는 바렐의 channel내에서 재료의 흐름을 바꾸어 좁으로서 체류시간을 더 길게 하고, 혼련판의 경우 혼련판과 판사이로 재료가 흐르게 될 때 가장자리에서 높은 전단력이 작용하여 PP matrix에 폐 EPDM 분말의 분산을 좋게 한다. 이 조건에 만족하는 스크류 조합이 B와 E의 경우이다. B와 E를 비교했을 때 E의 경우는 B보다 kneading disc block 영역이 하나 더 존재하기 때문에 체류시간이 길어짐과 동시에 EPDM 입자의 분산이 더 좋아져 기계적 물성이 B보다 우수한 것으로 생각된다. 파단신율의 변화에 대해 조사한 결과인 Fig. 5를 살펴보면 역 스크류 엘리먼트가 존재하지 않거나 혼련 판의 수가 적은 스크류 조합일 때 급격하게 감소한다. 이것은 충분한 동적가교가 일어날 시간이 주어지지 못하고 PP와 폐 EPDM 사이에 상분리가 일어나기 때문으로 해석할 수 있다. Fig. 6의 결과도 같은 의미로 해석할 수 있다. 각각의 스크류 엘리먼트 별로 실험한 최종압출물의 팽윤실험에 의한 가교도 계산 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 가교도 계산값 또한 체류시간 내에 동적가교가 많이 일어날 수 있는 스크류 조합일 때 높은 가교도 값을 나타내었다.

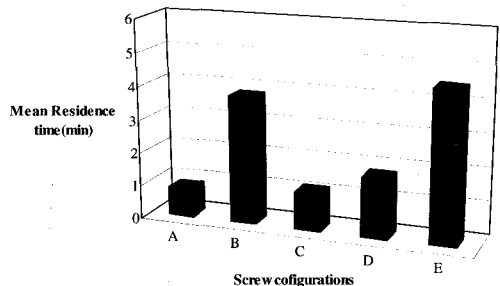


Figure 3. Mean residence time of the composite as a function of screw configuration.

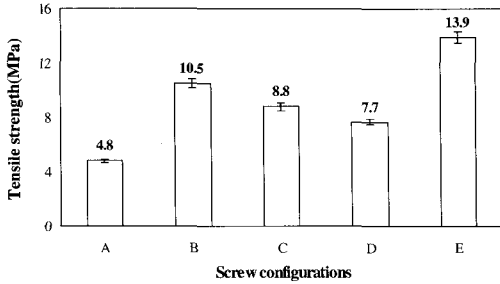


Figure 4. Tensile strength of the composite as a function of screw configuration.

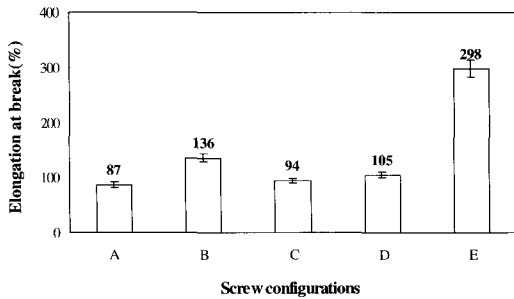


Figure 5. Elongation at break of the composite as a function of screw configuration.

2. 스크류 조합에 따른 모폴로지 변화

스크류 조합에 따른 최종 압출물의 모폴로지 변화를 관찰하기 위해 스크류 조합별로 압출실험을 한 최종압출 시편을 에칭 처리하여 SEM을 통해 관찰하였다. Fig. 8은 각 스크류 조합에 따른 압출 후 최종 압출물의 모폴로지를 보여주고 있다. 여기에서 알 수 있듯 스크류 A, C, D의 경우 혼련판과 역 스크류 엘리먼트가 동시에 존재하지 않기 때문에 TPE 재료 고유의 물성을 나타내기 위한 동적가교를 일으킬 수 있는 충분한 조건이 되지 못해 PP matrix와 EPDM 입자사이에 상분리가 일어나는 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 9은 TPE 재료의 물성과 비슷한 물성을 얻을 수 있는 스크류 조합 E에서 스크류 위치에 따른 모폴로지 변화를 보여주고 있다. 이 공정은 압출 공정 중에 정상상태에 도달했을 때 압출을 정지하고 barrel을 냉각시킨 후 barrel을 open시켜 위치별로 시편을 채취하였

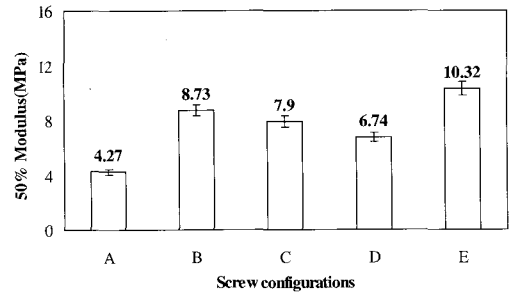


Figure 6. 50% modulus of the composite as a function of screw configuration.

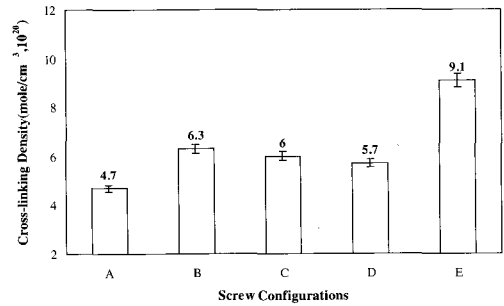


Figure 7. Cross-linking density of the composite as a function of screw configuration.

다. 여기에서 알 수 있듯 EPDM matrix에서 PP matrix로 상전이 되는 위치(SP3)와 동적가교가 일어나게 되는 위치(SP5)를 알 수 있다.

3. 열적특성

본 실험에서 열적 성질은 TGA(DuPont TA2100)를 이용하여 분석하였으며, Fig. 10에 각 시편의 TGA 곡선을 나타내었다. 스크류 조합 A를 제외한 대부분의 스크류 조합에 의해 제조된 시편의 열적 성질은 400~500℃에서 폐 EPDM과 PP가 동시에 중량감소가 일어났다. 스크류 조합 A의 경우는 혼련판과 역 스크류 엘리먼트가 존재하지 않아 TPE의 기본 구조인 PP matrix에 EPDM domain으로 구성되어 있지 않고, EPDM matrix에 PP domain 구조로 구성되어 동적가교가 일어난 다른 시편보다 열적성질이 좋지 못해 다소 급격하게 무게감소가 일어난 것으로 생각된다. Fig. 10에서 알 수 있듯이 본 실험 조건에 의해 제조된 재료는 고온에서

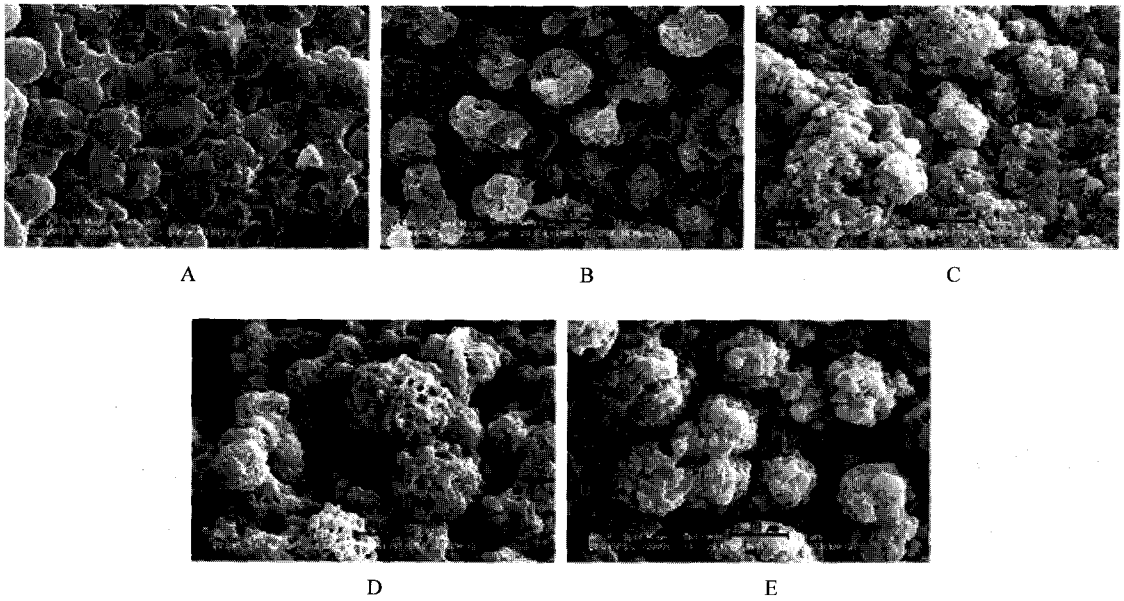


Figure 8. SEM photographs of composite formed by dynamic vulcanization in extruder. (A) Screw Conf. A, (B) Screw Conf. B, (C) Screw Conf. C, (D) Screw Conf. D, (E) Screw Conf. E.

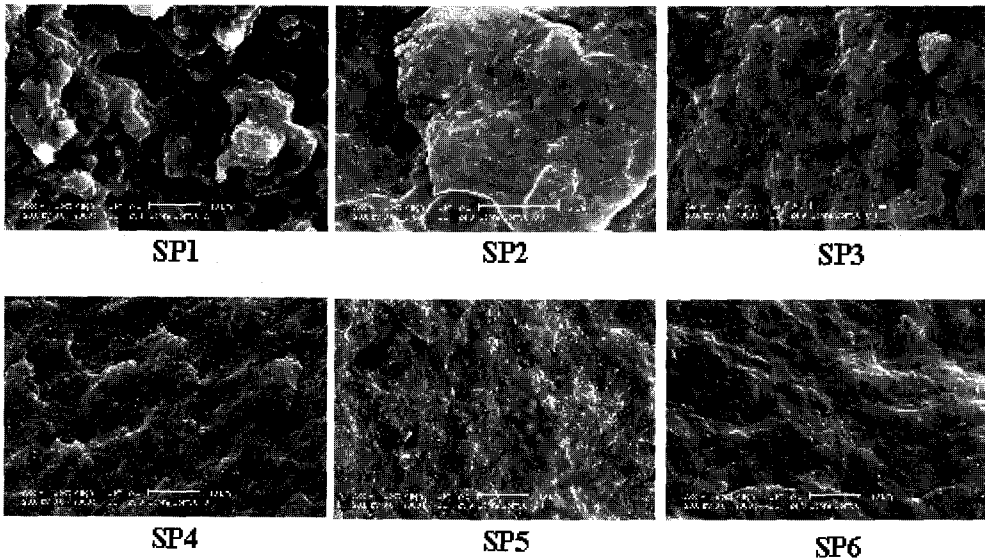


Figure 9. SEM photographs of samples prepared at different screw position in the screw configuration E.

사용될 때 물성적인 면에서 큰 영향을 주지 않을 것으로 판단된다.

IV. 결 론

폐 EPDM과 PP 블렌드를 치합형 동방향 이축 압출기 내에서 시도한 결과 가공조건과 사용되는

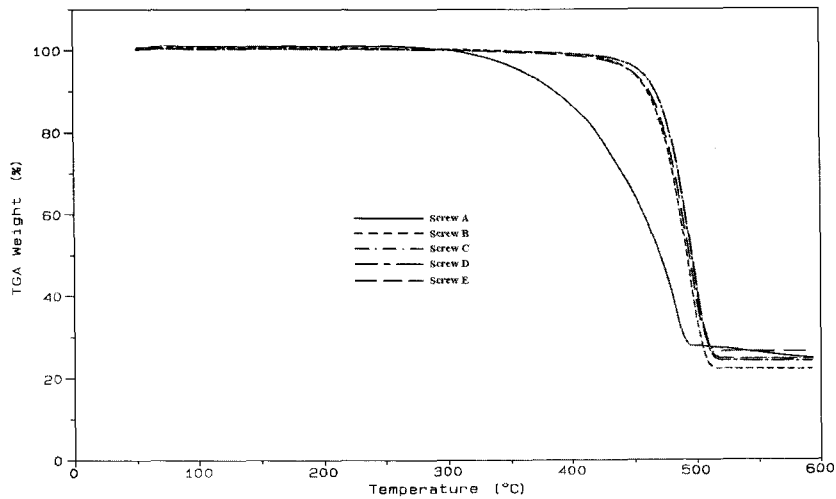


Figure 10. TGA curves of several samples.

스크류의 조합이 블렌드의 물성에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 우선 TPE의 구조에서 중요한 동적가교가 일어나기 위해서는 높은 전단력과 스크류 채널내의 체류시간이 길어야 한다. 본 실험에서 다섯 종류의 스크류 조합으로 실험한 결과 스크류 조합 E의 경우 세부문의 혼련판 구역에서 높은 전단력이 작용하고, 첫 번째와 세 번째의 혼련판 영역 다음에 존재하는 역 스크류 엘리먼트에 의해 재료가 용융상태에서 스크류 채널 내에 체류하는 시간이 길어져 동적가교가 일어날 가능성이 다른 스크류 조합보다 높아졌다. 이 사실의 증거를 기계적 물성과 가교도에서 알 수 있는데, 스크류 조합 E의 경우 동적가교가 많이 일어나 인장강도가 높게 나타나고, 파단신율도 높게 나타난다. 가교도 계산에서도 다른 스크류 조합에 의한 실험 결과보다도 훨씬 높게 나타났다.

본 실험결과로써 물성적인 면은 현재 상용화되고 있는 TPE 대비 약 60~70%정도에 미치고 있다. 하지만 현재 상용화되고 있는 TPE 물성의 90~95% 정도에 근접하기 위해 여러 실험 조건을 바꾸어 가며 실험을 계속 추진하고 있으며, 머지않아 고가의 TPE 재료를 대체 할만한 새로운 열가소성 재료가 개발될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구의 일부는 청정생산기술사업(Au-00-04-2) 연구비에 의하여 수행되어 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. E. N. Kresge, "Thermoplastic Elastomer", ed. by G. Holden, 2nd ed., Hanser publishers, New York, p. 102, 1996.
2. J. K. Kim, J. Y. Park and S. H. Hwang, *Elastomer*, **35**(2), 115 (2000).
3. J. K. Kim, J. Y. Park, K. K. Lee, C. H. Bae and S. J. Kim, *Rubber Technology*, **1**(1), 87 (2000).
4. K. C. Dao, *Polymer*, **25**, 1527 (1984).
5. C. S. Ha, D. J. Ihm and S. C. Kim, *J. Appl Polym Sci.*, **32**, 6281 (1986).
6. H. Munstedt, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 259 (1981).
7. L. Castellani and P. Lomellini, *Plast. Rubber Compos. Process Appl.*, **16**, 25 (1991).
8. C. Wang and C. I. Chang, *J. Appl Polym Sci.*, **75**, 1034 (2000).
9. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University, Ithaca, New York, pp. 576-589, 1953.
10. D. P. Lee, "기초고무기술", 한국고무학회, p. 92, 1983.
11. J. Bandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3rd ed., John Wiley & Sons Inc., p. 180, 1989.