

모듈라 치합형 동방향회전 이축 스크류식 압출기를 이용한 폐 XLPE의 재활용

오 수 석·방 대 석[†]·이 종 근

금오공과대학교 고분자공학과

(2004년 4월 3일 접수, 2004년 5월 10일 수정 및 채택)

Recycling of Waste XLPE Using a Modular Intermeshing Co-Rotating Twin Screw Extruder

Soo-Seok Oh, Dae-Suk Bang[†], Jong-Keun Lee

Department of Polymer Science and Engineering

Kumoh National Institute of Technology, Kumi, Kyungbuk 730-701, Korea

(Received April 3, 2004, Revised and Accepted May 10, 2004)

요 약 : 본 연구에서는 폐기되는 고전압용 전선으로부터 얻어질 수 있는 XLPE(crosslinked polyethylene)의 재활용에 관하여 고찰하였다. XLPE 스크랩 및 폐기물의 분쇄를 위해 약 100 μm 이하부터 약 1000 μm 까지 입자크기의 조절이 가능한 두 종류의 분쇄기를 사용하였다. 모듈라 치합형 동방향회전 이축 스크류식 압출기(modular intermeshing co-rotating twin screw extruder)를 이용하여 폐 XLPE의 조성, 폐 XLPE의 입자크기 및 종류, 스크류 조합, 매트릭스 수지의 종류(LDPE, HDPE, PP, PS) 조건을 변화시키면서 배합물을 제조하고 그들의 기계적 및 유연학적 특성과 파단면을 조사하였다. 일반적으로 내외 전도층을 포함한 폐 XLPE 배합물의 충격강도는 내외 전도층을 제외한 배합물보다 충격강도가 작은 것으로 나타났다. 또한, XLPE의 함량이 증가하고 입자크기가 작아 질수록 배합물의 충격강도가 증가하였다. 특히, LDPE의 경우 XLPE를 약 80 wt%까지 충전하여도 정상조건의 압출공정이 가능하였다. 스크류조합에 따른 배합물의 충격강도는 니딩디스크 블록(kneading disc block)의 수가 많을수록 높은 값을 나타내었다. 전체적으로 XLPE의 양이 증가할수록 배합물의 용융점도가 증가하였으나, 압출 전단속도 범위에서 shear thinning 경향을 나타내었다. 폐 XLPE를 병용 고분자수지와 혼합할 경우, LDPE, HDPE, PP 및 PS 모든 배합물에서 충격강도가 증가하였다. 특히, PS/XLPE 배합물의 경우에는 충격강도가 2 배정도 향상되는 효과를 보여주었다.

ABSTRACT : The recycling of waste XLPE(crosslinked polyethylene), which is a major source of scraps from high voltage power transmission cables, has been discussed. The waste XLPE scraps were ground into fine powder with various sizes from less than 100 μm up to about 1000 μm using two types of tailor-made pulverizers. The compounds were prepared in a modular intermeshing co-rotating twin screw extruder at various conditions such as different compositions, types and powder sizes of waste XLPE, screw configurations and various polymer matrices (LDPE, HDPE, PP, PS). The mechanical and rheological properties and the fracture surface of the compounds were investigated. It was found that an improved impact strength was obtained from the compound with white XLPE powder pulverized from the scraps without outer/inner semi-conductive layers. Generally, the impact strength increases with the content of

[†] 대표저자(e-mail : dsbang@mail.kumoh.ac.kr)

XLPE but decreases with the size of XLPE. Especially for LDPE, the extrusion was possible up to 80 wt% loading of XLPE. Also, the impact strength increases with the number of kneading disc blocks in the given screw configurations. The melt viscosity of the compounds increases with increasing XLPE loading. However, the higher shear thinning behavior of the compounds at common shear rates implies proper processibility of the compounds. In addition, the impact strength for other polymer matrices used increases with XLPE and it is noticeable that the impact strength of PS/XLPE (80/20 wt%) compound was improved twice that of pure PS.

Keywords : XLPE, intermeshing co-rotating twin screw extruder, compounding, screw configuration, impact strength, mechanical properties

I. 서 론

폴리에틸렌을 유기 과산화물, 고에너지 전자빔 또는 실란화합물 등을 이용하여 가교시킨 XLPE(crosslinked polyethylene)는 내열성, 내화학성, 내수성 그리고 내환경 응력균열성(environmental stress cracking: ESCR) 등이 우수하여 주로 고전압용 전선의 절연체로 많이 사용되고 있으며, 그 외에 발포시트 및 온수용 파이프 등으로 사용되고 있다.^{1,3} 이와 같이 다양한 분야에 XLPE의 사용량이 증가함에 따라 제조시 발생하는 스크랩과 사용후 폐기되는 XLPE 양도 급격하게 증가하고 있다. 그러나 재료 특성상 재생을 위한 재가공이 어렵기 때문에 주로 소각되거나 특별 폐기물로 분류되어 전량 매립되고 있는 실정이다. 이러한 폐기물이 증가함에 따라 소각 및 매립 등으로 발생되는 환경오염 문제가 세계적으로 대두되고 있으며, 환경문제뿐 아니라 무한정 방출되는 폐 XLPE를 처리하는데 소요되는 경제적 손실과 자원 손실 등의 이유로 재활용에 대한 관심이 크게 증가하고 있다.^{4,9} 폐 XLPE를 재활용한 해외 연구사례로는 일본의 Zeon 사의 경우, LDPE(low density polyethylene)에 첨가제로 사용되고 있는 CaCO₃를 XLPE로 대체하여 물성이 크게 저하되지 않는 범위에서 제품의 경량화가 가능하다고 발표하였다.^{10,12} 또한, 일본의 풍전사에서는 폐 XLPE를 이축 스크류식 압출기 내에서 가소화시켜 젤(gel) 분율을 낮추어 표면거칠기가 작은 재생수지의 개발에 적응한 결과를 보고하였다.¹³ 미국의 Good Development Polymer Co.에서는 PCR-HDPE(post consumer recycled-HDPE)와

virgin HDPE(high density polyethylene)를 가교제와 함께 가공하였을 경우 다른 기계적 강도의 큰 손실 없이 충격강도가 증가한다고 발표하였다.^{10,14} 한편, 국내에서는 한화그룹 중앙연구소에서 특정 폐기물인 폐 XLPE 파이프 스크랩을 재활용하기 위해 이를 1 mm 이하의 미립자로 분쇄한 후, HDPE 함량 및 입자크기별 혼합에 따른 유변특성 및 기계적 물성의 변화를 비교 관찰하였다.^{10,11}

일반적으로 고전압용 전선의 절연체로 사용되는 XLPE는 열에 의한 흐름성이 없는 겔 부분이 90% 이상을 차지하고, 나머지는 흐름성을 가지는 줄(sol) 부분으로 이루어져있다. 그러므로 압출기 내의 전단력, 압력, 열 등을 통하여 가교된 XLPE의 분자사슬을 적당히 끊어서 흐름성이 있는 줄 부분을 증가시킬 수 있다. 이를 통하여 여타 고분자 매트릭스와의 계면결합력도 향상시킬 수 있다.

따라서, 본 연구의 목적은 자체 개발한 분쇄기를 이용하여 폐기된 고전압용 전선으로부터 분리된 두 종류의 폐 XLPE를 미세 분쇄하여 다양한 입자크기의 분말을 제조하여 범용 고분자수지와 혼합한 후, 그 배합물의 여러 특성 분석 결과로부터 재활용 가능성을 평가하는 것이다. 범용 고분자수지인 LDPE와의 혼합에는 모듈라 치합형 동방향회전 이축 스크류식 압출기(modular intermeshing co-rotating twin screw extruder)를 사용하였으며, 폐 XLPE의 조성, 입자크기 및 스크류 조합에 따른 배합물의 성형성 및 특성을 분석하였다. 또한, HDPE, PP(polypropylene), PS(polystyrene) 등의 범용 고분자수지와 폐 XLPE의 배합물을 LDPE 결과로부터 제시된 최적조건에서 제조하고, 그들의 기계적 및 유

변학적 특성과 파단면 변화를 비교 분석하였다.

II. 실험

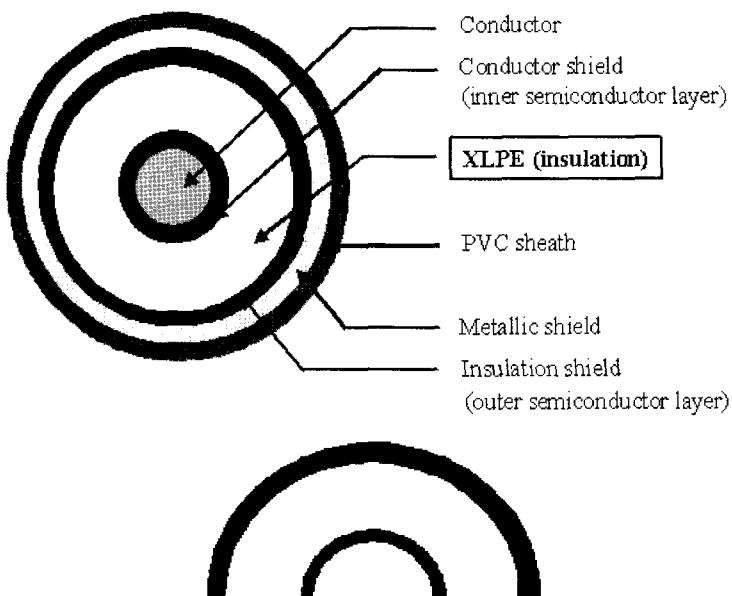
1. 재료

본 연구에 사용된 XLPE는 폐기된 고전압용 전선에서 중심에 존재하는 도체 부분(Figure 1 상단 참조)을 제거한 후, Figure 1의 하단과 같이 두 종류의 소재로 구분하였다. 두 종류의 폐 XLPE 소재

를 본 연구실에서 자체적으로 고안하여 제작한 분쇄기를 사용하여 각각 여러가지 입자크기로 분쇄하였다. 배합 실험에 사용된 XLPE, LDPE, HDPE, PP 그리고 PS에 대한 상세 정보는 Table 1에 나타내었다.

2. XLPE 분쇄 및 분말 시료 준비

본 연구에서는 다음과 같은 두 가지 방법으로 폐 XLPE를 분쇄하였다. 분쇄는 모두 상온에서 행



- White powder: Pulverized with the XLPE part only
- Black powder: Pulverized with the XLPE containing the inner and outer insulation layers

Figure 1. Schematic illustration of a waste high voltage power transmission electrical cable.

Table 1. Specification of Materials Used in the Present Work

Material	Grade	MI (g/10min) ASTM D1238	Density (g/cm ³) ASTM D1505, D792	Gel Content: Extracted with Xylene	Manufacturer
XLPE	-	-	-	Over than 90%	-
LDPE	610A	4	0.920	-	삼성종합화학
HDPE	2200J	5	0.965	-	호남석유화학
PP	HJ 730L	5	0.910	-	삼성종합화학
GPPS	20 HRE	6	1.050	-	LG화학

하였다. 첫 번째 분쇄방법은 반구 형태(Figure 1의 하단)의 원재료를 5~10 cm 크기로 절단하고 분쇄기(DHG-28, Dae Hung Co.)를 통하여 1 cm 이하의 크기로 1차 파쇄한 후 분쇄기에 장착되어 있는 햄머 장치를 이용하여 최대 1 mm의 입경을 갖는 다양한 크기로 분쇄하였다. 두 번째 분쇄방법은 폐XLPE를 30~50 cm 길이의 반구 형태로 절단한 후 분쇄기에 장착되어 있는 미세분말의 형성을 가능하게 해주는 그라인딩 장치를 이용하여 약 100 μm 이하 크기의 분말을 얻었다. 분쇄한 XLPE는 종류별과 입자크기별로 분류하였다. XLPE 분말의 성분과 입자크기에 따른 배합물의 물성 차이를 조사하기 위하여 다음과 같이 3 가지 종류로 나누어 사용하였다. 첫 번째로 내/외부 반도전층을 제거한 후 분쇄한 100 μm 이하의 흰색분말 A(white powder A), 두 번째로 500~1000 μm 이하의 흰색분말 B(white powder B), 그리고 세 번째로 내/외부 반도전층을 함께 분쇄한 100 μm 이하의 흑색분말(black powder)로 분류하였다. 내/외부 반도전층을 제거한 흰색분말을 100 μm 이하, 100~200, 300~500, 500~700, 700~1000 μm 의 크기로 분류하였고, 내/외부 반도전층을 함께 분쇄한 흑색분말을 100 μm 이하, 100~200, 300~500, 500~700 μm 의 크기로 분류하여 사용하였다.

3. 배합물 제조

LDPE, HDPE, PP 및 PS 수지와 XLPE 배합물은 LG사(모델명 BT-30-S2-42I)에서 제작한 지름 30 mm, L/D 비율이 42인 모듈라 치합형 동방향회전 이축 스크류식 압출기(modular intermeshing co-rotating twin screw extruder)를 사용하여 제조하였다. 배합물을 제조하기 위한 전체 실험의 기준이 되는

입출조건은 Table 2에 요약하였다. 그리고 기준 압출조건에서 한 가지씩 변수를 바꾸어가면서 실험을 수행하였다.

4. 스크류 조합 (Screw Configuration)

본 연구에서는 배합물의 물성, 압출기 내에서의 용융과 혼합거동 등에 대한 스크류 조합의 영향을 조사하기 위하여 Figure 2에 소개된 바와 같이 니딩디스크 블록(kneading disk block)의 수가 다른 4 가지 종류의 스크류 조합을 사용하였다. 스크류 조합 A는 순방향 스크류(right-handed screw)로만 조합되어 있으며, 스크류 조합 B에는 호퍼(hopper)로부터 302 mm 위치에 120 mm 길이의 니딩디스크 블록이 존재한다. 니딩디스크 블록은 순방향 니딩디스크(right-handed kneading disk, 45 mm \times 2), 무방향 니딩디스크(neutral kneading disk, 20 mm \times 1), 그리고 역방향 스크류(left-handed screw, 10 mm \times 1)로 이루어져 있다. 스크류 조합 C는 호퍼로부터 302 mm와 598 mm 두 지점에 각각 120 mm와 60 mm 길이의 니딩디스크 블록이 존재한다. 첫 번째 니딩디스크 블록은 스크류 조합 B의 경우와 동일하며, 두 번째 니딩디스크 블록은 순방향 니딩디스크(30 mm \times 1)와 무방향 니딩디스크(30 mm \times 1)로 이루어져 있다. 스크류 조합 D는 호퍼로부터 302 mm, 598 mm 및 914 mm 세 지점에 각각 120 mm, 60 mm, 123 mm 길이의 니딩디스크 블록이 존재한다. 첫 번째와 두 번째 니딩디스크 블록은 스크류 조합 C에서와 동일하며, 세 번째 니딩디스크 블록은 순방향 니딩디스크(45, 30, 20, 14 mm \times 1)와 역방향 니딩디스크(left-handed kneading disk, 14 mm \times 1)로 구성되어 있다.

Table 2. Standard Processing Conditions Used for Twin-screw Extruder

XLPE Composition (wt%)	XLPE Size: White Powder A	Screw Configuration	Screw Speed (rpm)	Feed Rate (kg/h)	Barrel Temperature (°C)	Matrix
20	Less than 100 μm	Screw Configuration D	200	6	240	LDPE

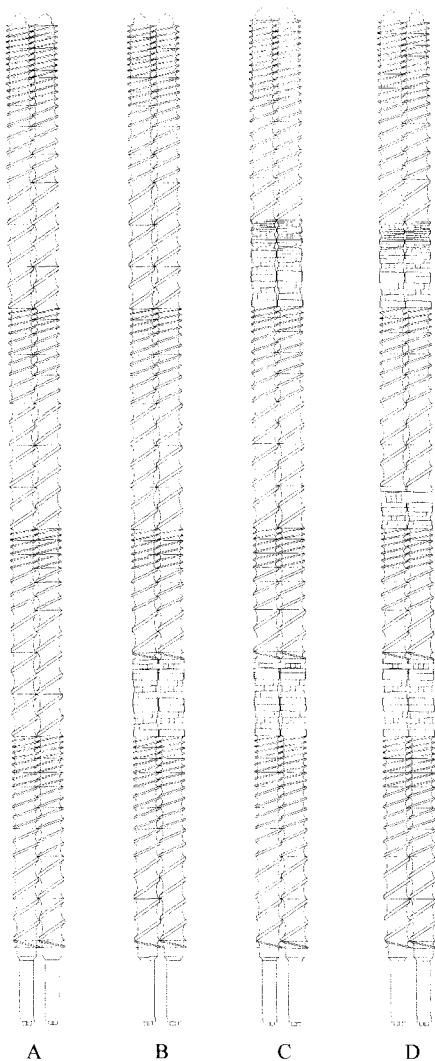


Figure 2. Four different screw configurations of a twin screw extruder used in the present study. A: all right-handed screw elements. B: right-handed screw elements plus one left-handed screw and one kneading disk block. C: right handed screw elements plus one left-handed screw and two kneading disk blocks. D: right-handed screw elements plus one left-handed screw and three kneading disk blocks.

5. 시편제작 및 특성시험

시험에 사용한 모든 시료는 사출공정을 수행하기 전에 60°C에서 4시간 동안 건조하였다. 사출기 (LG IDE 75 EN)를 이용하여 사출온도 210°C, 금형

온도 30°C, 보압시간 10초 그리고 냉각시간 30초에서 사출공정을 수행하였다.

인장시험은 UTM(Universal Testing Machine, Instron 4467)을 이용하여 ASTM D 638 Type 1의 방법에 의거 30 kN의 load cell을 사용하여 20 mm/min의 crosshead speed에서 수행하였다. 각 시편 당 5회 이상의 측정을 통해 얻은 값들을 평균하여 항복응력(yield stress), 항복신율(yield strain), 그리고 영탄성률(Young's modulus)을 구하였다. 충격시험은 Izod type의 충격시험기(Tinius Olsen, Model 892)를 이용하여 행하였다. ASTM D-256에 의거하여 표준 notch test bar (두께 = 3.18 mm)에 대하여 4회 이상 측정한 후 그 평균값으로부터 충격강도를 구하였다. 저온용 시편은 -20°C의 챔버에서 4시간 동안 처리한 것을 사용하였다.

배합물의 유연특성 측정에는 모세관 레오메타 (Kayeness Inc., GALAXY V Model 8052)를 사용하였다. 압출온도인 240°C에서 L/D가 15인 다이(die)를 장착하여 용융점도를 측정하였다.

고분자 / XLPE 배합물에 대하여 충격시험을 행한 후 시편의 파단면을 주사전자현미경(Hitachi, S-2400 SEM)을 이용하여 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. XLPE의 종류 및 함량의 영향

본 연구에서 분쇄를 통해 얻어진 폐 XLPE의 종류 및 함량비에 따른 기계적, 유연학적 특성을 분석하였다. Figure 3에 나타난 LDPE/XLPE 배합물의 XLPE:white powder A) 함량에 따른 충격강도의 변화를 관찰해 보면, XLPE 함량이 증가함에 따라 충격강도는 증가하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. XLPE 함량이 80 wt%일 때 가장 높은 값을 보였으나 40 wt% 이후부터 그 값은 크게 증가하지 않았다. 충격강도의 증가 원인은 상온에서 고무와 같이 유연한 성질을 가지고 있는 XLPE가 매트릭스 내에서 입자 형태로 존재하지 않고 배합과정에서 매트릭스 내에 잘 분산되어 있으므로 외부로부터 충격이 가해질 때 XLPE는 크랙의 성장을 억제하는 물질로 작용하였기 때문이다. 또한, 부피가

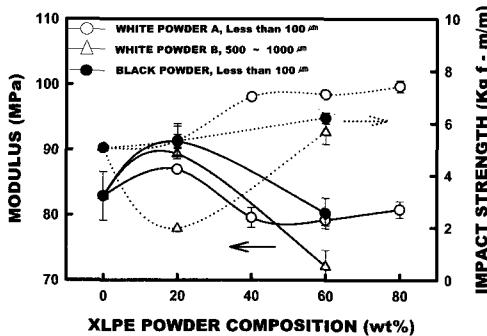


Figure 3. Young's modulus and Izodimpact strength of LDPE/XLPE compounds with different XLPE compositions (white powder A, white powder B, and black powder).

큰 분말 상태의 XLPE가 LDPE에 첨가되면 XLPE를 포함하고 있지 않은 순수 LDPE보다 밀도가 더 낮아진다. 따라서, LDPE/XLPE 배합물은 더욱 유연한 성질을 가지게 되어 충격강도가 증가한 것으로 판단된다. 40 wt% 이후부터 XLPE 함량이 증가하여도 충격강도 변화에 큰 차이가 없는 이유는 LDPE 매트릭스 내에 XLPE가 과포화 상태로 충전되어 있기 때문이다. 이 경우 XLPE 입자가 매트릭스 내에 미세하고 균일하게 분산되지 못하므로 충격강화제로서 충분한 역할을 하지 못할 수 있다.

탄성률의 경우 XLPE 함량이 20 wt%일 때 가장 높은 값을 나타냈으며, 40 wt% 이후에서는 그 값이 작아지는 경향을 보였다. 이와 같은 탄성률의 감소는 재료가 XLPE의 충전으로 인해 좀 더 유연한 물질이 되었으며, 40 wt% 이상부터는 XLPE가 균일하게 분산되지 않고 과포화되어 XLPE 입자가 풍부한 부분에서 LDPE와의 결합력이 약해졌기 때문이다. XLPE 함량 증가에 따른 배합물의 충격강도의 증가는 백색분말 B와 흑색분말에서도 유사한 경향을 보여주었다. 또한, 같은 XLPE 함량에서 반도전층을 제거한 $100\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 백색분말 A와 LDPE의 배합물이 가장 높은 충격강도 값을 보여주었다. 충격강도를 향상시키는 관점에서 볼 때, 이러한 결과는 XLPE의 입자크기가 작고 불순물이 포함되지 않은 XLPE 백색분말 A를 사용하는 것이 가장 바람직하다는 것을 제시하여 준다.

Figure 4에 나타난 항복점에서의 응력과 신율에

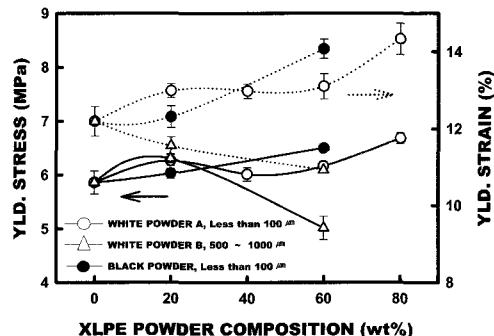


Figure 4. Yield stress and yield strain of LDPE/XLPE compounds with different XLPE compositions (white powder A, white powder B and black powder).

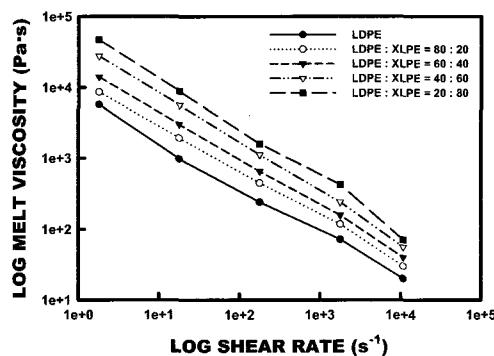


Figure 5. Variation of the melt viscosity of LDPE/XLPE compounds with different XLPE compositions (white powder A).

대한 결과를 보면, XLPE 함량변화에 따라 다소의 변화가 확인되었다. 입자크기가 $500\sim1000\text{ }\mu\text{m}$ 로 상대적으로 큰 백색분말 B를 제외하고는, 입자크기가 $100\text{ }\mu\text{m}$ 이하인 다른 두 경우에는 XLPE 함량이 증가할수록 응력과 신율이 증가하는 경향을 보여주었다. 이는 일반적으로 입경이 작은 미세분말의 첨가량이 증가할수록 배합물의 인장강도가 증가하기 때문이다. 고무와 같이 유연한 성질의 XLPE와 순수한 LDPE(XLPE = 0 wt%)의 물성값이 서로 유사하거나 다소 높다는 사실은 약 $100\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 크기로 분쇄하여 LDPE/XLPE 소재로 사용할 경우 폐 XLPE의 재활용이 LDPE의 물성 향상에 다소나마 기여할 수 있다는 것을 제시하고 있다.

Figure 5는 XLPE 함량에 따른 배합물의 용융점

도의 변화를 보여주고 있다. XLPE의 함량이 증가 할수록 용융점도는 크게 증가하였으나, 전단속도가 증가함에 따라서 shear thinning 현상을 보였고, 일반적인 사출 및 압출 시에 적용되는 전단 속도 10^3 s^{-1} 이후의 영역에서는 각 배합물의 점도 차이가 감소하였다. 그러나, XLPE 함량이 증가함에 따라 순수 LDPE에 비하여 LDPE/XLPE 배합물의 가공성 및 흐름성은 다소 떨어진다는 사실을 확인 할 수 있다. 이는 XLPE의 약 90%를 차지하는 켈 부분이 무기 충전입자와 같은 역할을 하여 함량증가에 따라 점도는 상승하고, 높은 전단속도 영역에서는 상대적으로 유연한 입자 특성으로 인해 높은 shear thinning 현상이 나타나기 때문인 것으로 판단된다.

2. XLPE 입자크기의 영향

아울러, 본 연구에서는 다양한 XLPE 분말을 사용함으로써 XLPE의 성분이나 입자크기에 따른 배합물의 물성 차이를 비교하여 폐 XLPE를 재활용하는데 더욱 효과적인 조건을 조사하였다. Figure 6은 LDPE에 XLPE를 20 wt%로 일정하게 충전시켰을 때 입자크기에 따른 탄성률, 충격강도 및 인장 특성 결과를 보여준다. XLPE 입자크기가 커질수록 충격강도는 감소하며 XLPE 평균 입자크기 400 μm 이상에서는 순수한 LDPE 보다도 낮은 충격강도를 보여주었다. 이는 LDPE 매트릭스 내에 XLPE 입자가 충분히 미세 분산되어 있지 않음을 나타낸다. 약 100 μm 이상의 크기에서는 XLPE 입자가 LDPE의 충격에너지를 흡수하는데 기여하지 못하고 오히려 외부 충격에 의해 형성된 크랙의 성장을 더욱 빠르게 한다고 해석할 수 있다. 또한, 이는 LDPE와 XLPE간의 표면적의 감소와 연관이 있다고 할 수 있다. 그리고 괴복재가 포함되어 있는 흑색분말의 경우가 XLPE로만 구성되어 있는 백색분말보다 더 낮은 충격강도 값을 나타내었다. XLPE 입자크기의 증가에 따른 항복점에서의 응력 및 신율을 살펴보면, 순수 LDPE에 비하여 감소가 없다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 LDPE/XLPE 배합물 시스템에서 XLPE의 입자크기가 평균 300~500 μm 이하일 경우 순수 LDPE에 비하여 기계적 물성의 감소 없이 재활용이 가능하다는 것을

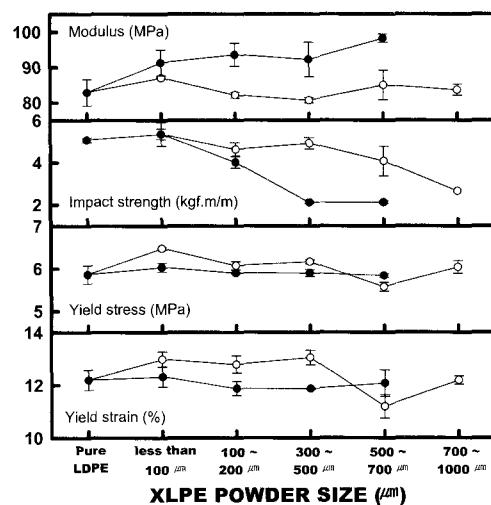


Figure 6. Variation of the mechanical properties of LDPE/XLPE compounds with different particle sizes of XLPE. (LDPE/XLPE = 80/20 by weight, open: white powder, closed: black powder)

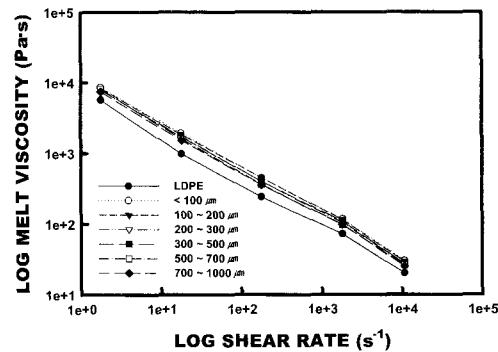


Figure 7. Variation of the melt viscosity of LDPE/XLPE compounds with different particle sizes of XLPE. (LDPE/XLPE = 80/20, white powder)

의미한다. 이와 같은 결과는 반도전층을 제거한 XLPE의 경우, 복잡한 공정을 수반하는 미세 분쇄 단계를 거치지 않고도 생산 단가를 낮출 수 있는 재료로서의 재활용이 가능하다는 것을 암시하여 준다. 그리고 괴복재를 포함하여 폐 XLPE를 분쇄하는 것보다는 XLPE 단일 성분으로 이루어진 부분만 재활용하는 것이 바람직하다는 사실을 함축하고 있다.

Figure 7은 XLPE의 입자크기에 따른 용융점도의

변화를 보여주고 있다. 80:20 비율로 배합된 LDPE/XLPE의 용융점도가 순수 LDPE 수지보다 전체적으로 적용된 전단속도 범위에서 높은 것으로 조사되었다. XLPE의 입자크기가 감소할수록 용융점도가 다소 증가하였음을 알 수 있다. 이는 입자크기가 작아질수록 표면적이 증가하고 아울러 LDPE와의 분산 및 계면 특성이 향상되었기 때문이다. 그러나 입자크기 변화에 따른 가공성은 순수 LDPE에 견주어 크게 떨어지지 않았다.

3. 압출기 스크류 조합의 영향

Figure 8은 압출기 스크류 조합에 따른 여러 가지 기계적 특성의 변화를 보여주고 있다. 충격강도는 니딩디스크 블록의 수가 증가할수록 크게 증가함을 알 수 있다. 반면, 탄성을값은 감소한 결과로 보아, A에서 D로 니딩디스크 블록의 수가 증가할수록 20 wt% 배합에서 LDPE보다 상대적으로 강성이 큰 XLPE 입자가 더 잘게 깨져서 보다 유연한 재료가 되었음을 알 수 있다. 항복점에서의 신율과 응력을 관찰해 보면, 니딩디스크 블록의 수에 크게 의존하지 않고 그 값이 일정함을 알 수 있다. 이 두 가지 결과는 폐 XLPE를 재활용한 LDPE/XLPE 배합물의 경우와 같이 높은 충격강도를 필요로 하

는 경우에는 3 개의 니딩디스크 블록이 있는 스크류 조합이 유리하고, 물성의 향상보다는 중량의 목적이 더 큰 경우에는 보다 많은 토출량을 낼 수 있는 니딩디스크 블록이 적은 스크류 조합이 바람직하다는 것을 제시하여 준다. 또한, 스크류 조합에 따른 용융점도 측정 결과로부터도 니딩디스크 블록의 수가 증가하여도 LDPE/XLPE 배합물의 가공성에는 크게 영향을 주지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 LDPE/XLPE의 무게비(80/20)가 고정된 상태에서 다른 압출공정 조건을 변화시켜도 XLPE의 함량변화나 입자크기에 따른 배합물의 경우보다 점도에 미치는 영향이 상대적으로 더 작다는 사실을 힘축하고 있다. 즉, XLPE 분말이 주성분인 LDPE 매트릭스 내에 충분히 분산될 수 있는 함량 조건에서 배합물의 용융점도는 상대적으로 더 큰 표면적을 차지하는 LDPE의 점도 값에 더욱 의존하기 때문에 이러한 결과를 보이는 것으로 판단된다.

4. 열가소성 고분자 종류의 영향

폐 XLPE의 재활용 가능성을 확인하기 위하여 수행된 XLPE의 종류 및 입자크기, 그리고 압출기 스크류 조합에 따른 LDPE/XLPE 배합물에 대하여 얻은 결과를 바탕으로 LDPE 수지 대신 다른 범용 열가소성 고분자 수지의 대체 가능성을 타진하여 보았다. HDPE, PP 그리고 PS와 XLPE를 각각 배합하여 그들의 특성을 관찰하였다. Figure 9는 각 고분자수지와 XLPE 배합물에 대하여 충격시험을 종료한 시편의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 보여준다. 주성분인 LDPE에 상온에서 고무와 같이 유연한 성질을 가지고 있는 XLPE를 약 20 wt% 첨가할 경우 LDPE와 XLPE 사이의 분산성이 좋았으며 보다 ductile한 양상의 파단특성이 관찰되었다. 또한, PP/XLPE 배합물보다는 상대적으로 HDPE/XLPE와 PS/XLPE 배합물의 경우 더 ductile한 파단양상을 보여주었다. 특히, PS/XLPE 배합물에서는 순수 PS에 비하여 훨씬 더 거친 표면을 갖는 파단양상을 나타내었다.

Figure 10은 서로 다른 고분자매트릭스와 XLPE로 이루어진 배합물에 대하여 기계적 물성 변화를

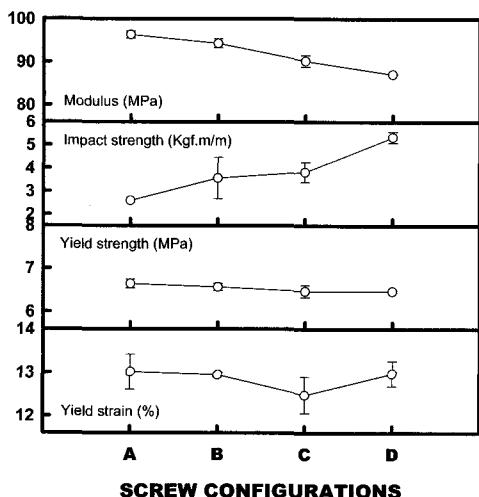


Figure 8. Variation of the mechanical properties of LDPE/XLPE compounds extruded using different screw configurations. (LDPE/XLPE = 80/20, white powder A)

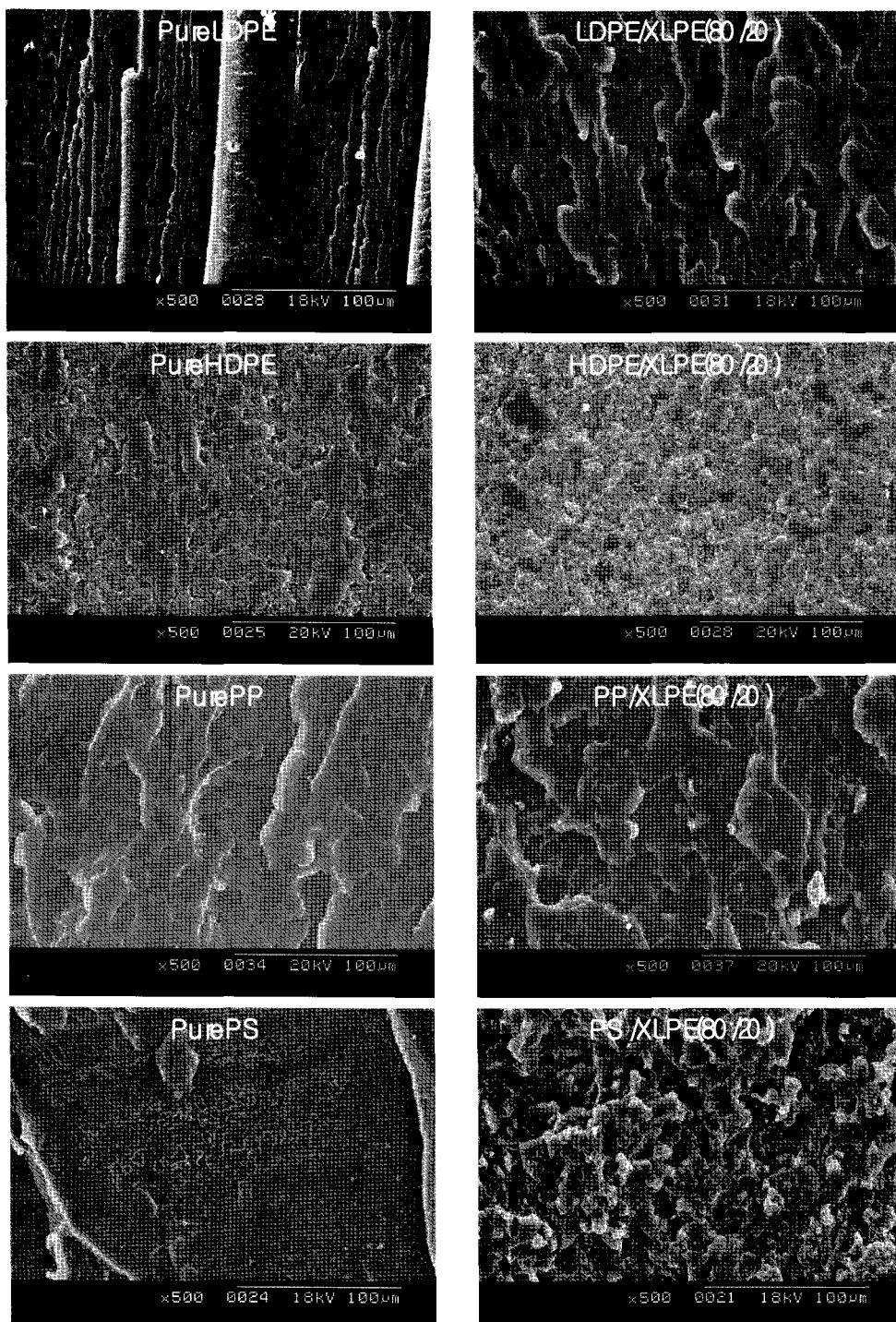


Figure 9. SEM micrographs of the fracture surfaces for various polymer/XLPE (80/20) compounds (white powder A).

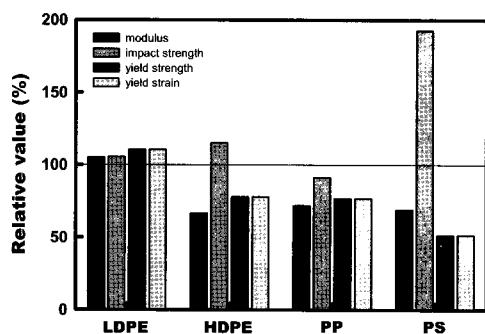


Figure 10. Relative mechanical properties of the compounds with different thermoplastic polymer matrices. (Matrix/XLPE = 80/20 by weight, white powder A)

조사한 결과이다. XLPE가 전혀 포함되지 않은 순수한 각 고분자수지의 단독 물성을 100으로 기준할 때 상대적인 물성의 증감을 보여준다. LDPE/XLPE 배합물을 제외한 다른 배합물의 탄성률은 XLPE 첨가로 인한 감소를 보이며, 충격강도는 PP/XLPE 배합물을 제외하고는 모두 증가하는 것으로 나타났다. 이는 HDPE나 PS에 비하여 상대적으로 무르고 유연한 성질을 갖는 XLPE가 뛰어난 혼련 효과가 있는 이축 스크류식 압출기 내에서 충분히 분산되어 있으며, XLPE가 매트릭스 내에서 외부로부터 가해지는 충격에너지를 효과적으로 흡수하는 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다. 특히, PS/XLPE 배합물의 충격강도는, 파단면 결과로부터 예상할 수 있듯이, 순수 PS에 비하여 두 배 가량 증가하였다. 취성의 PS가 고무와 유사한 특성을 갖는 XLPE의 첨가로 인하여 충격에너지의 흡수와 함께 충격강도 향상에 크게 기여하기 때문이다. 이러한 결과를 볼 때, 일반적으로 충격에 취약한 성질을 갖는 PS에 약 20 wt%의 XLPE를 첨가함으로써 저온에서의 충격특성이 두드러지게 향상되었으므로 어느 정도의 충격특성이 요구되는 분야에 폐 XLPE의 재활용이 가능하리라고 사료된다. 그러나, PP/XLPE 배합물의 경우에는 신율을 제외한 다른 기계적 물성의 감소를 나타내었다. 이는 본 실험에 사용된 PP가 폐 XLPE와의 상용성이 다소 떨어지기 때문인 것으로 판단된다. 아울러, PP/XLPE 배합물의 경우 물성의 증가는 없었지만

본 실험을 통하여 XLPE의 함량을 약 60 wt%까지 충전하여도 기계적 물성이 크게 감소하지 않는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 물성 증가 측면이 아닌 생산 원가 절감 측면을 고려할 때 경제적 효과를 제공하여 줄 수 있을 것으로 판단된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 모듈라 치합형 동방향회전 이축 스크류식 압출기 (modular intermeshing co-rotating twin screw extruder)를 이용하여 폐 XLPE의 재활용 방법을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. LDPE/XLPE 배합물에서 XLPE(백색분말 A)은 최고 80 wt% 함량까지 충전이 가능하였다. LDPE/XLPE 배합물의 충격강도는 100 μm 이하의 입자크기를 갖는 XLPE가 포화되기 전에 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 반도전층을 제거하지 않은 LDPE/XLPE(흑색분말) 배합물에서도 XLPE 함량이 증가함에 따라 충격강도가 증가하였다. LDPE/XLPE 배합물의 충격강도는 XLPE 입자크기보다는 함량에 더욱 의존하였다. 그러므로 폐 XLPE를 300~500 μm 이내에서 분쇄하여 사용한다면 다른 기계적 물성의 감소 없이 충격강도를 높이는 강화재로서 재활용이 가능하다는 사실을 알 수 있었다.

2. 또한, 반도전층을 제거한 폐 XLPE 백색분말의 경우가 제거하지 않은 흑색분말의 경우보다 양호한 LDPE/XLPE 배합물의 물성을 얻는데 바람직하였다.

3. 압출기 스크류의 조합에 따른 배합물의 물성은 니딩디스크 블록의 수가 가장 많은 스크류 조합 D에서 용융 및 혼합 효율이 높았으며, 균일한 혼합에 충분한 체류시간을 갖기 때문에 가장 우수한 물성을 나타내었다.

4. 폐 XLPE의 함량 증가에 따라 배합수지의 용융점도가 다소 상승하였으나, LDPE와의 점도 차이가 크지 않았으며 shear thinning 현상이 관찰되었다.

5. 20 wt%의 폐 XLPE가 첨가된 경우, PP/XLPE 배합물을 제외하고 PS/XLPE와 HDPE/XLPE 배합물의 충격강도는 상대적으로 LDPE/XLPE보다 높았다. 따라서, 본 연구 결과는 폐 XLPE의 입자크기

와 함량이 적절하게 제어된다면, LDPE뿐만 아니라 다른 범용 열가소성 수지의 기계적 물성을 다소 향상시키거나 유지해주면서 유용하게 재활용될 수 있다는 것을 제시하여 준다. 아울러, 향후 여러 가지 다양한 종류의 PP와 배합공정을 통하여 HDPE나 PS 배합물의 경우와 유사하게 매트릭스 내에 잘 분산되면서 내충격재 역할을 할 수 있는 PP/XLPE를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. J.M. Charrier, "Polymeric Materials and Processing: Plastics, Elastomers and Composites", p.65, Hanser, New York, 1991.
2. M. Celina and G. A. George, Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene *Polymer Degradation and Stability*, **48**, 297 (1995).
3. A.K. Bhowmick and H.L. Stephens, "Handbook of Elastomer", 2nd ed., p.735, Harcel Dekker, 2001.
4. R.J. Ehrig, "Plastics Recycling, Products and Processes", Hanser Publishers, New York, 1992.
5. W. Hoyle and D.R. Karsa (Eds.), "Chemical Aspects of Plastics Recycling", p.3, American Chemical Society, Wayne, 1997.
6. G. Akovali, C.A. Bernardo, J. Leidner, L.A. Utracki, and M. Xanthos (Eds.), "Frontiers in the Science and Technology of Polymer Recycling", p.3, Kluwer Academic Publishers, New York, 1998.
7. J. Scheirs, "Polymer Recycling: Science, Technology and Applications", p.237, John Wiley & Sons, New York, 1998.
8. C.C. White, J. Wagenblast, and M.T. Shaw, "Separation, Size Reduction, and Processing of XLPE from Electrical Transmission and Distribution Cable" *Polym. Eng. & Sci.*, **40**, 863 (2000).
9. F. Yi , Z. Maocheng, and W. Ying, "The Status of Recycling of Waste Rubber", *Materials & Design*, **22**, 123 (2001).
10. M.K. Kim, Y.D. Lee, J.H. Cho, T.H. Kwack, and T.I. Min, "Waste XLPE(Crosslinked-Polyethylene) Recycling", *Polymer(Korea)*, **18**, 240 (1994).
11. M.K. Kim, Y.D. Lee, T.H. Kwack, and T.I. Min, "The Effects of Pulverized Cross-Linked HDPE Granules on the Rheological and Mechanical Properties of HDPE", *SPE ANTEC Technology*, **42**, 3139 (1996).
12. 三橋進, 関裕崇, Japan Patent 820105 (1982).
13. Japan Patent 131331 (2001).
14. E.H. Good, "Recycling Crosslinked Polyethylene", Association of Rotational Molding Meeting, Chicago, IL, Good Development Co. (1991).