

## 에틸렌-프로필렌 고무 스크랩을 이용한 친환경소재 개발에 관한 연구 : EPDM과 PP의 기능화

김 섭, 정경호\*

수원대학교 신소재공학과  
445-743 경기도 화성시 봉담읍 와우리 산2-2

(2009년 6월 5일 접수; 2009년 8월 3일 수정본 접수; 2009년 8월 4일 채택)

### A Study on the Development of Eco-friendly Materials Using EPDM Scrap : Functionalization of EPDM and PP

Sub Kim and Kyungho Chung\*

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon  
San2-2 Wau-ri, Bongdam-cup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea

(Received for review June 5, 2009; Revision received August 3, 2009; Accepted August 4, 2009)

#### 요 약

자동차용 웨더스트립 제조과정 중 발생하는 에틸렌-프로필렌 고무 스크랩을 고온전단분쇄기를 이용하여 표면활성화 된 분말을 얻은 후 이를 폴리프로필렌과 블렌드하여 열가소성탄성체를 제조하기 위한 기초연구를 수행하였다. 에틸렌-프로필렌 고무 스크랩 분쇄 시 표면활성제를 1.5 phr 첨가하면 최적의 표면활성화 된 분말을 얻을 수 있었다. 폴리프로필렌의 경우는 maleic anhydride를 반응블렌드에 의해 그래프트시켜 기능화 하였다. 기능화된 에틸렌-프로필렌 분말과 폴리프로필렌을 블렌드하여 열가소성탄성체를 제조할 때 계면젖음 특성이 중요하기 때문에 계면젖음을 향상시키기 위하여 상용화제로 poly(ethylene-co-acrylic acid)를 폴리프로필렌에 첨가하였다. Poly(ethylene-co-acrylic acid)는 폴리프로필렌의 표면장력을 감소시켰으며 이로 인해 에틸렌-프로필렌 분말과의 계면젖음성이 크게 증진될 것으로 기대된다.

주제어 : EPDM 스크랩, 고온전단분쇄기, 표면활성제, 폴리프로필렌, 상용화제

**Abstract** : The ethylene-propylene rubber (EPDM) scrap generated from automobile weatherstrip manufacturing process was used to make a thermoplastic elastomer through blending with polypropylene. The surface activated EPDM powder was obtained by the high temperature and shear pulverizer. The addition of surfactant resulted in more surface activated EPDM powder and the optimum loading amounts of surfactant was 1.5 phr. Maleic anhydride was grafted onto polypropylene by reactive blending to give functionalized polypropylene. The wetting property between EPDM scrap and polypropylene was improved by the addition of poly(ethylene-co-acrylic acid) as a compatibilizing agent. Poly(ethylene-co-acrylic acid) decreased the surface tension of polypropylene and thus would contribute to the wettability with EPDM powder.

**Keywords** : EPDM scrap, High temperature and shear pulverizer, Surfactant, Polypropylene, Compatibilizer

\* To whom correspondence should be addressed.  
khchung@suwon.ac.kr

## 1. 서 론

산업에서 사용되고 있는 각종 소재들의 재활용은 자원의 고갈 및 환경오염의 심각성이 대두됨에 따라 그 중요성이 점차 커지고 있다. 특히 환경문제에 따른 관련 법규가 전 세계적 차원으로 시행되고 점차 강화되어짐에 따라 자원의 재활용은 선택이 아닌 필수가 되고 있는 실정이다. 자동차 산업의 경우 폐차(end-of-life vehicle; ELV) 한 대당 약 75~80 wt%의 재료가 재활용되고 있으나 점차 강화되는 환경관련 법규에 따라 향후 ELV 95 wt% 이상의 재활용을 달성하기 위해서는 약 7 wt%를 차지하고 있는 폐고무의 재활용이 필요하며 발생하는 폐고무 중 약 50 wt%를 차지하고 있는 페 에틸렌-프로필렌 고무(EPDM)의 재활용은 수행되어야 할 중요한 과제가 되었다. 일반적으로 폐기되는 폐고무는 매립되거나 대부분 연료로의 이용을 통해 재활용되고 있고 그 이외에 다른 소재로의 재활용도 행해지고 있으나 좀 더 효율적인 재활용을 위해서는 용도에 맞는 다양한 소재로의 개발을 통하여 재료의 순환 수명을 연장시켜야 할 것이다.

폐고무의 장기적인 재활용을 위해서는 분말화뿐만 아니라 가교된 고무의 탈가교공정 또한 필수적이다. 폐고무의 분말화는 다양한 분쇄방법에 의해 연구가 진행되었으나 현재까지 상용화되어 있는 기술은 상온파쇄 방식, 냉동파쇄 방식 및 공랭식 파쇄방식 등이 있다. 본 연구에서는 고온전단분쇄기를 사용하여 EPDM 공정 스크랩을 분쇄하여 400  $\mu\text{m}$  이하의 표면이 활성화된 미세분말을 제조하여 이를 재활용하고자 하였다. 사용된 고온전단분쇄기는 Bridgman[1]의 기초연구를 거쳐 Enikolopian[2]이 고분자에 적용하여 이축압출기로 변형시킴으로써 개발된 장비이다. 단순히 열과 압력 또는 화학물질 등을 이용하여 가교된 고무의 가교결합을 끊는다는 것은 결합에너지 차이가 적어서 비선택적으로 발생하기 때문에 가교된 페 EPDM의 효율적 탈황을 위해서는 탄성상수(K)와 관련해서 생각해야 할 필요성이 있다. 탄소-탄소 결합의 탄성상수인  $K_{\text{C-C}}$ 가 대략 100 정도의 값을 가진다면 황-황 결합의 탄성상수인  $K_{\text{S-S}}$ 는 3 정도의 값을 가지기 때문에  $K_{\text{S-S}}$ 가  $K_{\text{C-C}}$ 보다 훨씬 낮은 값을 가진다. 따라서 높은 전단흐름 속에서 고분자 사슬이 완전히 신장되었을 때 사슬 파괴를 유도한다면 황-황 결합의 선택적 파괴가 발생할 확률이 높을 것이다. 따라서 이와 같은 원리를 이용한 고온전단분쇄기를 사용하게 되면 기존 분쇄 방식과는 다르게 분말화뿐만 아니라 분말의 부분적인 표면탈황까지 유도할 수 있다는 특징을 가지는 것이다. 즉 가교결합의 선택적 파괴라는 점에서 폐고무의 효율적 재활용 가능성을 높여줄 수 있는 것이다.

효율적 탈황은 -C-C- 결합의 파괴를 최대한 피하면서 -C-S-나 -S-S- 결합을 선택적으로 파괴하여 기존 재료의 물성을 최대한 유지하는 것이다. 탈황을 위해서 제시된 다양한 방법들은 크게 물리적 방법과 화학적 방법으로 나눌 수 있다. 물리적 방법에 의한 탈황은 분쇄된 분말을 마이크로파나 초음파와 같은 에너지를 이용해서 탈황을 유도하는 것을 말한다. 화학적 방법에 의한 탈황은 organic disulfide, mercaptan, triphenylphosphine, dithiothreitol 등의 화학물질을 사용하여 가교결합을 파괴하는

것을 말하며 이와 같은 방법들은 폐고무 분말 표면에 화학물질을 흡착시켜 효율적으로 -C-S-나 -S-S- 결합의 파괴를 유도할 수 있도록 한다[3]. 따라서 본 연구에서는 고온전단분쇄 시 표면활성화제를 첨가하여 보다 효율적인 물리 화학적 탈황을 유도하고자 하였다.

최근 폐고무와 올레핀 계열의 플라스틱을 블렌드하여 동적 가교를 통해 열가소성탄성체를 제조하는 연구가 다양하게 진행되고 있다[4-7]. 열가소성탄성체는 높은 생산성과 스크랩 재활용의 용이성, 고무와 플라스틱의 블렌드 비율에 따른 다양한 물리적 특성 변화 등의 특징을 가지고 있는 우수한 소재라고 할 수 있다. 열가소성탄성체는 자동차, 가전, 건축, 사무용품 등으로 다양하게 적용되고 있고 더 나아가서 자동차 재료로서 뿐만 아니라 여러 산업체에 사용되고 있는 고무를 대체하여 영구적으로 사용 가능한 친환경 재료로서 적용이 가능하다. 따라서 본 연구를 통해 페 EPDM 분말과 폴리프로필렌(PP)의 동적 블렌드에 의해 얻어지는 재활용된 재료가 기존의 상용화 열가소성탄성체와 최소한 동등한 물성을 가지게 된다면 비용과 에너지 측면에서 더욱 효율적인 소재가 될 수 있을 것이다.

고분자 블렌드가 블렌드 되는 두 물질이 상용성이 없다면 결국 두 물질 사이에 약한 계면 결합이 형성되어 물성의 저하를 초래하게 된다. 본 연구에서는 PP와 EPDM의 동적 블렌드 형태인 기존 상용화 열가소성탄성체 Santoprene<sup>®</sup>과 비교하였을 경우 최소한 동등한 물성을 가지는 열가소성탄성체를 제조하기 위해 자동차용 웨더스트립 제조공정에서 발생하는 EPDM 스크랩을 분말화 한 분말과 PP의 기능화를 유도하였다. EPDM 스크랩 분말의 기능화를 위해 표면활성제를 사용하였고 PP의 기능화를 위해 PP에 maleic anhydride (MAH)를 그래프트 시킴으로써 기능화 된 EPDM과의 상용성을 증가시키고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 연구에서 사용된 EPDM 스크랩은 (주)화승R&A에서 제공한 웨더스트립 공정 스크랩을 사용하였다. 고온전단분쇄기를 사용하여 물리적 표면활성화를 부여한 분말과 고온전단분쇄 시 표면활성제를 첨가하여 물리 화학적 표면활성화 부여한 분말을 얻었으며 이들을 각각 waste rubber powder (WRP)와 reclaimed rubber powder (RRP)로 명명하였다. WRP 혹은 RRP와 블렌드하여 제조될 열가소성탄성체의 매트릭스로는 (주)대한유화에서 공급받은 SB1930 PP를 사용하였다. PP의 기능화를 위해 반응성 단량체로 (주)삼전순약에서 구입한 MAH를 사용하여 MAH가 PP에 그래프트 된 MAH-g-PP를 제조하였다. 또한 PP의 WRP와의 계면젖음성 향상을 위해 Aldrich사로부터 구입한 poly(ethylene-co-acrylic acid)를 상용화제로 사용하였다.

### 2.2. EPDM 스크랩의 표면활성화

고온전단분쇄기를 사용하여 얻은 EPDM 스크랩 분말의 입자

크기는 입도분석기(Mastersizer Microplus, Malvern Instrument Ltd., U.K.)를 사용하여 측정하였다. 또한 EPDM 스크랩의 고온전단분쇄 시 화학적 표면활성화 유도하기 위하여 표면활성제를 1.5, 3, 4.5, 9 phr로 첨가량을 달리하여 첨가하였으며 첨가량에 따른 표면활성화 정도는 팽윤실험으로 비교하였다. 팽윤실험을 위한 시편은 20 x 20 x 5 mm 크기로 준비한 후 이를 48시간 동안 톨루엔에 침지시키고 시편을 꺼내 티슈로 표면을 적절히 닦은 후 팽윤된 무게를 측정하여 팽윤도를 Eq. 1에 의거하여 계산하였다.

$$DS(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서 DS는 팽윤도,  $W_0$ 는 원래 무게,  $W_1$ 은 팽윤된 상태에서의 무게를 의미한다. 또한 고온전단분쇄기에 의해 미세 분말화된 WRP와 표면활성제 첨가에 의해 얻은 RRP의 기계적 물성을 측정하기 위해 160°C의 온도와 13.79 MPa의 압력 하에서 시트를 얻은 후 이로부터 인장시편을 제조하였다. 인장시험은 KSM 6782에 의거하여 만능시험기(대경 DUT-500CM)를 사용하여 상온에서 크로스헤드 속도 500 mm/min의 조건에서 실시하였다.

### 2.3. PP의 기능화

일반적으로 고분자 블렌드는 상용성이 없을 경우 물성의 저하를 가져온다. 따라서 본 연구에서는 PP의 기능화를 통해 EPDM 분말과의 상용성을 향상시키고자 하였다. 표면활성화된 미세분말과 혼합하여 우수한 물성을 나타내는 열가소성탄성체를 제조하기 위하여 매트릭스로 사용한 PP에 기능기를 부여함으로써 매트릭스의 기능화를 수행하고자 하였다. PP의 기능화를 위해 MAH를 광개시반응[8]과 반응블렌드[9,10] 방법에 의해 PP에 MAH가 그래프트된 MAH-g-PP를 제조하였다. 광개시반응의 경우 광개시제로 benzophenone (BP)를 사용하였다. 광개시반응을 위한 시편 제조는 PP를 롤밀에서 시트상으로 제조한 후 필름상으로 제조하기 위해 190°C의 프레스 온도와 13.79 MPa의 압력에서 1분간 처리하였으며 제조된 시편을 초음파세척기를 사용하여 표면을 세척하고 상온에서 건조시켰다. 건조된 시편을 BP 0.5 mol과 MAH 3 mol을 용해시킨 아세톤 용액 속에서 12시간 침지시킨 후 침지 상태에서 10 분간 UV를 조사함으로써 MAH를 PP에 그래프트시켰다. 반응블렌드에 의한 MAH의 그래프트는 내부혼합기에서 190°C의 온도와 60 rpm의 전단속도 조건하에서 수행하였으며, PP의 용융 이후 MAH를 4 phr 첨가한 후 3분간 혼합하였다. PP의 기능화 여부는 적외선분광계(FTIR-ATR, Nexus/Nicolet Instrument Corp.)를 사용하여 분석하였다. 또한 PP의 기능화는 MAH 그래프팅 반응 이외에 WRP 혹은 RRP와의 블렌드를 통해 열가소성탄성체를 제조할 때 고무 분말과의 계면젖음성 향상을 위해 상용화제를 반응블렌드와 동일한 공정조건하에서 첨가하였다. 상용화제가 첨가된 PP의 경우 미세 분말과의 혼합 시 중요인자로 작용할 수 있는 표면장력을 측정하기 위하여 접촉

각을 측정하였다. 접촉각은 접촉각측정기(KRUSS Model G-10)를 사용하여 sessil drop법으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. EPDM 스크랩 분말의 특성 및 기능화

고온전단분쇄기에 의해 얻은 WRP의 입도분포를 Figure 1에 나타내었는데 Figure 1에 나타난 바와 같이 다소 넓은 입자크기 분포도를 나타내었지만 평균적으로 약 100  $\mu\text{m}$  정도의 입자크기를 가지는 것으로 나타났다. 분쇄된 EPDM 입자는 다른 고분자와 혼합할 경우 이미 가교가 되어 있는 상태이고, 또한 분말의 화학적 특성이 혼합되는 고분자와 상이할 경우, 계면에서의 접촉을 기대하기 어려우므로 블렌드의 물성은 상당히 감소될 것으로 여겨진다. 그러나 분쇄된 입자의 표면이 활성화 되어 있다면 이들은 블렌드될 다른 고분자 재료와 반응을 통해 결합될 수 있기에 우수한 블렌드의 물성을 기대할 수 있을 것이다. 분쇄된 고무는 이미 가교가 되어 있는 상태이기 때문에 분말을 재성형할 경우 성형될 수 없다. 그러나 표면이 활성화가 되어 있다면 재성형이 가능하기 때문에 재성형 여부로 분쇄된 고무 분말의 표면활성화를 예상할 수 있다. WRP의 경우는 다른 화학물질의 첨가 없이 분말 자체만으로도 재성형이 가능하였기 때문에 고온전단분쇄에 의해 분말의 표면탈황이 어느 정도 발생하였다고 판단할 수 있었으며, 이들의 물성을 평가하기 위해 WRP와 RRP의 인장물성을 측정하였고, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. RRP는 고온전단분쇄 시 표면활성제를 첨가하여 물리적 탈황과 더불어 화학적 탈황을 유도함으로써 보다 효과적인 표면탈황이 발생하도록 유도한 분말이다. Figure 2에 나타난바와 같이 RRP의 경우 WRP 보다 인장강도는 감소하고 신율은 증가하는 거동을 보였으며 표면활성제의 함량이 증가할수록 인장강도의 감소와 신율 증가를 나타내었다. 이와 같은 결과는 표면활성제를 첨가할수록 또한 첨가량을 증가시킬수록 표면활성화가 더욱 효율적으로 발생하여 분말의 표면탈황 정도가 증가한다는 것을 간접적으로 나타내는 결과라고 사료되었다. 그러나 표면활성

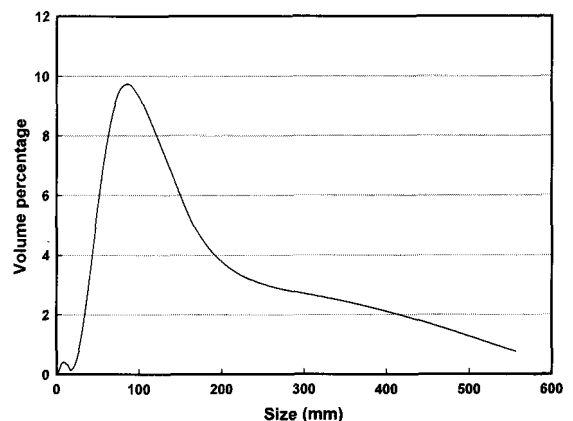


Figure 1. Particle size distribution of WRP.

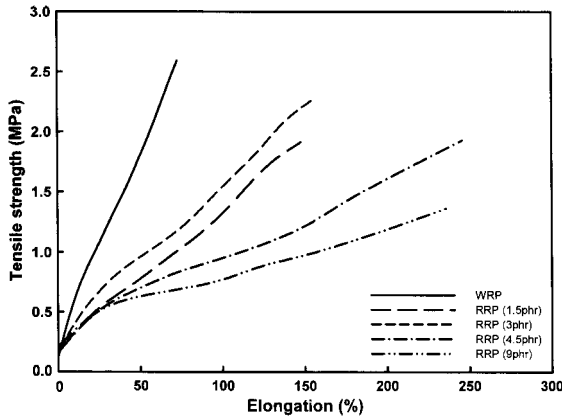


Figure 2. Tensile properties of WRP and RRP according to the amount of surfactant.

제의 함량이 3 phr 이상이 되면 분말의 응집현상으로 인해 미세분말화가 상대적으로 어려워졌다. 즉 3 phr 이상 표면활성제를 사용하면 고온전단분쇄 시 표면탈황 정도는 증가시킬 수 있었지만 과도한 표면탈황으로 분말간의 응집현상이 심하게 발생하였다. 따라서 100 μm 입자크기의 미세분말 수득률은 50% 이하였으며, Figure 2에 나타난 바와 같이 1.5 phr 사용한 경우와 인장물성에 크게 차이가 없었기 때문에 미세분말의 수득률과 인장물성을 고려할 때 표면활성제의 첨가량은 1.5 phr이 적절한 것으로 사료되었다.

EPDM 스크랩의 고온전단분쇄 시 표면활성제를 첨가하는 이유는 보다 효율적인 표면탈황을 유도함으로써 WRP에 비해 우수한 표면활성화를 달성하기 위한 것이었다. 표면활성제의 첨가량이 증가할수록 표면탈황의 정도가 증가한다는 것을 확인할 수 있었으나 추가적으로 팽윤 실험을 통해 미세분말의 표면활성화 정도를 비교 분석하고자 하였다. 표면활성제의 첨가량에 따른 RRP의 팽윤 정도를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3의 표면활성제 첨가량은 WRP를 의미한다. Figure 3에 나타난 바와 같이 표면활성제가 첨가될수록 또한 첨가량이

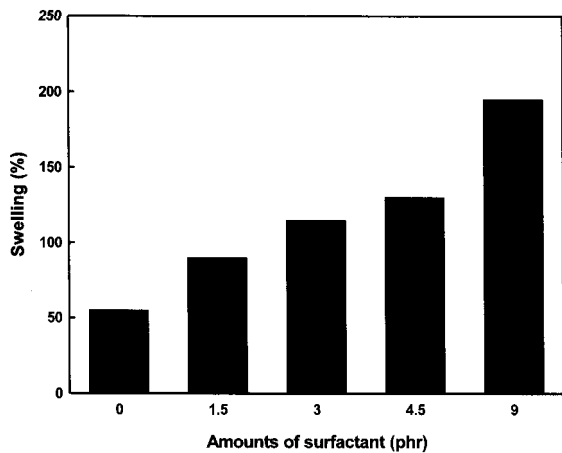


Figure 3. Degree of swelling of WRP and RRP according to the amount of surfactant.

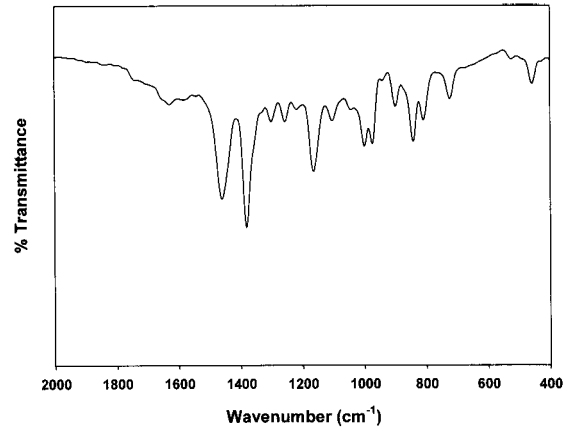


Figure 4. FTIR-ATR spectrum of PP functionalized by photo initiation reaction.

증가할수록 예상한 바와 같이 팽윤도는 증가하였다. 이를 통해 표면활성제의 사용은 분말 표면의 활성화를 유도함을 알 수 있었으며 향후 열가소성탄성체를 제조하기 위해 PP와의 블렌드 시 우수한 계면결합을 줄 수 있을 것으로 기대되었다.

### 3.2. PP의 기능화

WRP 혹은 RRP를 PP와 블렌드 하여 열가소성탄성체를 제조할 경우 우수한 기계적 물성 및 표면특성을 가지기 위해서는 연속상인 PP와 분산상인 WRP 혹은 RRP의 상호 계면결합력이 매우 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 이들의 계면결합력을 향상시키기 위한 방법으로 광개시반응에 의해 MAH를 PP에 그래프트시킴으로써 PP의 기능화를 유도하고자 하였다. Figure 4에 광개시반응에 의해 기능화된 PP의 FTIR-ATR 스펙트럼을 나타내었다. MAH는 BP라디칼에 의해 MAH의 이중결합이 깨지면서 succinic anhydride (SAH) 혹은 개환반응이 일어난 succinic acid (SA)의 형태로 PP에 그래프팅된다. SAH의 그래프팅은 SAH의 1785 cm<sup>-1</sup>와 1860 cm<sup>-1</sup> 영역대의 카보닐기의 피크 생성 유무로 그래프팅의 진행을 확인하여야 하며, SA의 그래프팅은 1720 cm<sup>-1</sup>에서 카보닐기의 피크가 형성되어있는지를 확인함으로써 그래프팅 유무를 예상할 수 있다. 그러나 Figure 4에 나타난 바와 같이 1380 cm<sup>-1</sup>와 1430 cm<sup>-1</sup> 영역대에서 PP의 피크는 확인되었으나 SAH와 SA의 카보닐기 피크는 뚜렷이 나타나지 않음을 알 수 있었다. 따라서 광개시반응에 의한 방법으로는 PP의 기능화를 달성하기 어려울 것으로 판단되었다.

다른 기능화 방법으로 용융상의 PP에 MAH를 그래프트시키는 반응블렌드 연구를 수행하였다. MAH는 열과 전단력에 의해 이중결합이 깨지면서 SAH 혹은 개환반응이 일어난 SA의 형태로 PP의 주 사슬에 결합될 것이다. 또는 PP와의 반응 전 MAH가 대기 중의 수분과 반응하여 개환반응이 진행되어 maleic acid의 형태로 변화한 후 이중결합이 깨지면서 주 사슬에 결합되어질 것이다. Figure 5에 반응블렌드에 의해 제조된 PP의 FTIR-ATR 스펙트럼을 나타내었다. Figure 5에 나타난 바와 같이 1780 cm<sup>-1</sup>와 1850 cm<sup>-1</sup>의 영역대에서 카보닐기의

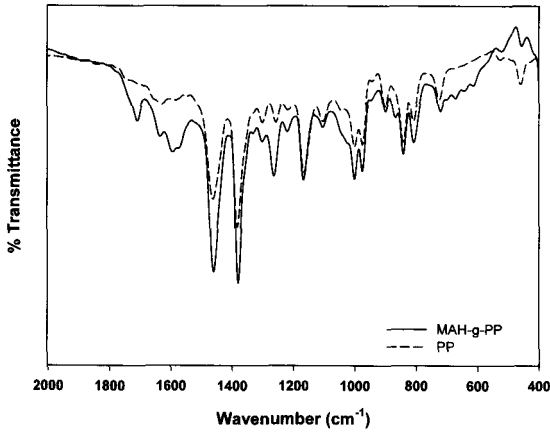


Figure 5. FTIR-ATR spectrum of MAH grafted PP by reactive blending.

존재를 확인함에 의해 PP에 MAH의 그래프트를 예상할 수 있었으며, 1720 cm<sup>-1</sup>에서 카보닐기의 피크가 확연하게 나타남을 확인할 수 있는데 이는 반응블렌드에 의해 제조된 PP에 그래프트된 SAH가 공기 중의 수분과 반응하여 산의 형태로 바뀌었다는 것을 의미한다. 따라서 이와 같은 결과를 통해 반응블렌드에 의한 MAH의 그래프트는 성공적으로 수행되어졌다고 사료되며 광그래프트에 의해 표면만 기능화시키는 방법에 비해 반응블렌드를 통해 용융상에서 PP를 기능화시키는 방법이 본 연구 목적에 더 적합할 것으로 사료되었다.

3.3. EPDM 분말과 PP의 젖음성 향상

EPDM 스크랩 분말과 PP를 사용하여 열가소성탄성체를 제조할 경우 계면접착력이 중요한 인자인데 앞서의 연구에서 EPDM과 PP의 기능화를 통해 계면접착력 향상 가능성을 이루었는지라도 계면접착이 되기 전 두 재료의 초기 친밀한 젖음이 달성되지 않는다면 상호 반응할 수 있는 반응성기를 가지고 있어도 우수한 계면접착이 달성되기 어려울 것이다. 따라서 계면접착 향상을 위해 친밀한 젖음을 달성하는 것이 우선적으로 이루어져야 할 것이다. 우수한 계면젖음을 달성하기 위해서는 블렌드되는 두 재료의 표면장력을 고려해야 하는데 열가소성탄성체의 매트릭스가 될 용융 PP의 표면장력이 분산상이 될 고체상의 EPDM 미세분말에 비해 낮을 경우 친밀한 계면젖음을 달성할 수 있는 기본 조건이 된다. 표면장력의 차이가 클수록 젖음 특성이 향상되고 이로 인해 두 상이 보다 잘 섞일 수 있기 때문에 본 연구에서는 PP에 상용화제를 첨가함으로써 표면장력의 감소를 유도하고자 하였다. 접촉각의 높고 낮음의 차이는 표면장력의 차이에 의한 것이라고 할 수 있다. 액상물질의 표면장력이 고체 시료의 표면장력보다 낮을 경우 떨어진 액상물질은 접촉각이 작아지게 되고 그 반대의 경우에는 접촉각이 커지게 된다.

WRP, PP 및 PP에 상용화제로 poly(ethylene-co-acrylic acid)를 3 phr 첨가한 재료를 유압프레스를 이용하여 편평한 판을 만든 후 그 위해 표준용액으로 증류수와 methylene iodide를 떨어뜨려 상온에서 접촉각을 측정하였고, 각 재료의 표면장력은 측정된 접촉각 데이터와 geometric-mean method

Table 1. Contact angles and surface tensions of (a) WRP, (b) PP, and (c) PP containing poly(ethylene-co-acrylic acid)

	Contact angle (°)		Surface tension (dyn/cm)
	Distilled water	Methylene iodide	
(a)	90.30	79.15	22.23
(b)	102.70	92.60	15.97
(c)	104.45	98.70	10.26

방정식인 Eq. 2와 Eq. 3을 이용하여 각 재료들의 확산에너지 ( $\gamma_s^d$ )와 극성에너지( $\gamma_s^p$ )를 계산하였다. 각 재료들의 최종 표면장력은 확산에너지와 극성에너지의 합으로 구하였고, 그 결과를 Figure 6과 Table 1에 나타내었다.

$$(1 + \cos\theta_1)\gamma_1 = 2[(\gamma_1^d\gamma_s^d)^{0.5} + (\gamma_1^p\gamma_s^p)^{0.5}] \quad (2)$$

$$(1 + \cos\theta_2)\gamma_2 = 2[(\gamma_2^d\gamma_s^d)^{0.5} + (\gamma_2^p\gamma_s^p)^{0.5}] \quad (3)$$

여기서  $\theta_1$ 은 증류수가 각 재료들과 이루는 접촉각이며,  $\theta_2$ 는 methylene iodide가 이루는 접촉각이다. 또한 각 재료들의 표면에너지 측정에 사용된  $\gamma^d, \gamma^p, \gamma$  값들은 문헌에 보고된 값에 따라 각각 증류수(아래첨자 1)는 21.8, 51.0, 72.8 dyn/cm를, methylene iodide(아래첨자 2)는 48.5, 2.3, 50.8 dyn/cm를 적용하였다[11]. Figure 6(a)는 WRP의 결과로서 WRP의 표면장력은 22.23 dyn/cm이었으며, Figure 6(b)에 나타난바와 같이 PP의 접촉각이 WRP에 비해 높으며 표면장력은 낮음을 알 수 있었다. PP에 상용화제로 poly(ethylene-co-acrylic acid)가 첨가된 Figure 6(c)의 경우 접촉각은 증가하고 표면장력은 더욱 낮아짐을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 열가소성탄성체 제조 시 용융상인 PP에 고상인 WRP를 첨가하였을 경우 우수한 계면젖음을 나타낼 수 있다는 것을 나타낸다. 이와

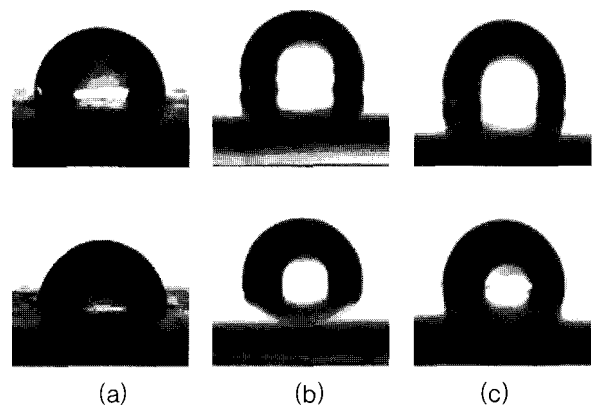


Figure 6. Contact angle images of (a) WRP, (b) PP, and (c) PP containing poly(ethylene-co-acrylic acid) (the upper: distilled water, the lower: methylene iodide).

같은 상용화제의 첨가는 PP의 표면장력을 더욱 감소시키기 때문에 WRP와의 계면젖음성을 향상시켜 제조된 열가소성탄성체의 기계적 물성 향상에 기여할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 자동차용 웨더스트립 제조공정 중 발생하는 EPDM 스크랩을 재활용하고자 PP와의 블렌드를 통해 열가소성탄성체를 제조하기 위한 기초연구를 수행하였다. 고온전단 분쇄기를 사용하여 표면활성화 된 평균 100  $\mu\text{m}$  이하의 EPDM 분말을 얻었으며 표면활성화 여부는 가교된 분말의 재처리 없이 성형 가능한지를 평가함에 의해 확인하였다. EPDM 스크랩의 고온전단분쇄 시 표면활성제를 사용할 경우 더욱 표면활성화 된 분말을 얻을 수 있었으며 최적 사용량은 1.5 phr 이었다. PP와 EPDM alloy 형태의 열가소성탄성체를 제조하고자 PP의 기능화를 유도하였다. PP의 기능화는 MAH를 PP에 그래프트 시킴에 의해 달성하였는데 광개시반응에 의한 그래프트 경우는 PP 표면에만 MAH가 그래프트되었기 때문에 효율적으로 MAH를 그래프트시키는 방법은 아니었다. 그러나 내부혼합기를 사용한 반응블렌드에 의한 그래프트는 PP 표면뿐만 아니라 내부까지도 효율적으로 MAH를 그래프트시켰으며 적외선분광기를 사용한 분석을 통해 기능기가 부여된 MAH-g-PP가 제조되었음을 확인하였다. 기능화된 PP와 EPDM 블렌드에 의한 열가소성탄성체 제조 시 PP와 EPDM의 젖음성 향상을 위해 PP에 상용화제로 poly(ethylene-co-acrylic acid)를 3 phr 첨가하였다. 상용화제의 첨가로 PP의 표면장력이 더욱 감소하여 EPDM 분말과의 젖음성 향상을 기대할 수 있었다.

이상의 연구 결과들을 토대로 최적의 공정 조건을 구축한 후 기능화 된 PP와 EPDM 분말을 사용하여 동적가교 공정을 통한 열가소성탄성체를 제조하고 이의 물성 등을 평가할 예정이다. 향후 연구를 통해 기존의 열가소성탄성체와 물성이 동등하거나 우수한 물성을 가지는 열가소성탄성체가 제조된다면 자동차에서 발생하는 폐고무의 재활용 분야에 크게 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 감 사

본 연구는 수원대학교 환경청정기술연구소의 지원에 의해

수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Bridgman, P. W., "Effect of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure," *Phys. Rev.*, **48**, 825-847 (1935).
2. Enikolopian, N. S., "Some Aspects of Chemistry and Physics of Plastic Flow," *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1707-1711 (1985).
3. Macher, M., and Mackillop, D. A., "Rubber Recycling," *Rubber Chem. Technol.*, **75**, 429-476 (2002).
4. Bhattacharya, A. K., Bhowmick, A. K., De, P., and De, S. K., "Recycling of EPDM Waste III. Processability of EPDM Compound Containing Ground EPDM Vulcanizates," *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2204-2215 (2003).
5. Luo, T., and Isayev, A. I., "Rubber/Plastic Blends Based on Devulcanized Ground Tire Rubber," *J. Elastom. Plast.*, **30**, 133-160 (1998).
6. Guo, B., Cao, Y., Jia, D., and Qiu, Q., "Thermoplastic Elastomers Derived from Scrap Rubber Powder/LLDPE Blend with LLDPE-g-(Epoxidized NR) Dual Compatibilizer," *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 360-367 (2004).
7. Mangaraj, D., *Rubber Recycling*, 1st ed., Taylor and Francis, New York, 2005.
8. Deng, J. P., and Yang, W. T., "Self-initiating Performance of Maleic Anhydride on Surface Photografting Polymerization," *J. Polym. Sci.*, **39**, 3246-3249 (2001).
9. Goncalves, M. C., and Nunes, S. P., "In Situ Compatibilization of Polyamide 6/Natural Rubber Blend with Maleic Anhydride," *Polymer*, **41**, 5929-5935 (2000).
10. Kiatkamjornwong, S., and Nakason, C., "Rheological and Curing Behavior of Reactive Blending I. Mageated NR-Cassava Starch," *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2803-2813 (2001).
11. Wu, S., *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York, 1982.