

## 폐 가교화 폴리에틸렌의 Recycling 연구

김 명 기<sup>†</sup> · 이 영 대 · 조 주 현 · 광 태 훈 · 민 태 익

한화그룹 종합연구소

(1993년 10월 28일 접수)

### Waste XLPE(Crosslinked-Polyethylene) Recycling

Myung-Kie Kim<sup>†</sup>, Young-Dae Lee, Joo-Hyeon Cho, Tae-Hoon Kwack, Tae-Ik Min

Research & Engineering Center, Han Wha Group, 6 Shinsung-Dong, Yousung-Ku, Daejeon, 305-345, Korea

(Received October 28, 1993)

**요 약 :** 가교화 폴리에틸렌은 이제까지 재가공이 어려워서 재활용이 불가능한 재료로 알려져 왔다. 본 논문에서는 온수 온돌용 XLPE pipe scrap을 1.5~2.0 cm 이하의 크기로 파쇄한 후 pulverizer로 regrinding하여 sieve shaker로 1~0.59 mm와 0.59~0.25 mm의 두 size로 분리하였다. 이를 사출용 grade의 HDPE(High-density polyethylene) resin에 banbury mixer와 single screw extruder로 40% 까지 blend한 후, 이들의 가공성과 물성 등을 측정하였다. 그 결과 XLPE를 40%까지 blend하여도 cycle time의 감소없이 사출이 가능하였다. 또한 충격강도가 XLPE 함량이 증가할수록 증가함을 보였으며, 파단점에서의 신율과 밀도 및 인장, 굴곡 modulus 등은 감소함을 알 수 있었다. 특히 저온 충격 특성은 XLPE scrap 20% blend시 virgin HDPE에 비해 높게 나타났다. 결국 XLPE는 virgin resin의 impact modifier에 유용한 filler로서 재가공이 가능함을 알 수 있었다.

**Abstract :** Crushed crosslinked polyethylene(XLPE) scraps of 1.5~2.0 cm in size were pulverized. They were separated into two groups having different granule sizes, namely, 1.0~0.59 mm and 0.59~0.25 mm in diameter. These granules were, then, blended with injection molding grade high-density polyethylene(HDPE) resin up to 40% by weight, using a banbury type mixer and a single screw extruder. The prepared pellets were examined in terms of processability during injection molding process. Injection molding was possible without a loss in an injection cycle-time even for a sample blended with XLPE up to 40%. It was found that the impact strength at room temperature increased with the XLPE granules concentration. The impact strength at cryogenic temperature, however, showed a maximum for a blend system with 20% XLPE. We found that XLPE can be recycled as a useful impact modifier to make products with other virgin resins.

### 서 론

폴리에틸렌(Polyethylene, PE)은 화학 약품에 대한 안정성, 훌륭한 기계적 물성, 가공성 및 저렴한 가격 때문에 전세계적으로 가장 많이 사용되고 있는 범용 수지중의 하나이다. 그러나, 폴리에틸렌은 용융온도 및 연화온도가 비교적 낮아, 다양한 부분의 적용에 한계가 있다. 이러한 낮은 열적 성질을 보완하기 위해 폴리에틸렌을 가교화시키는 경우가 있다.

일단 PE를 가교시킬 경우, PE 분자끼리 결합에 의해 3차원 망상구조를 이루게 되고 이에 따라 열적 성질이 상승되어, 고온에서의 변형율이 감소되며, 내환경 응력 균열성(Environmental Stress Cracking Resistance, ESCR) 등이 증가되는 것으로 알려져 있다. 현재 국내에서 가교화 폴리에틸렌(Crosslinked Polyethylene, XLPE)이 적용되는 부분은 주로 온돌용 Pipe, 전선 및 케이블의 절연재, 발포 sheet 등이 있다.

XLPE의 가교방식은 과산화물이나 전자선 조사에 의하여 PE 분자내에 free radical을 형성시킨 후 분자를 결합시키는 방식과 압출기 내에서 과산화물에 의하여 silane화합물을 일단 PE분자에 graft시켜 성형한 후 별도의 숙성 수조에 일정기간 숙성시킴으로써 crosslinking하는 방식이 있다. 본고에는 organosilane 화합물을 사용한 가교방식에 의하여 성형된 온돌용 XLPE pipe를 대상으로 실험을 하였다. 온수 순환용 pipe로서 XLPE를 사용하는 주된 이유는 다른 금속류 배관재와는 달리 부식등 화학적 변화에 대한 안정도가 뛰어나고 고온에서도 상당한 압력(10 kg/cm<sup>2</sup>)을 견딜 수 있으며 비교적 가격이 저렴하고 시공이 용이하다는 점이다.

Silane 가교화 반응에 사용되는 silane화합물은 다양한 재료와의 강한 결합력을 형성하는 반응을 하기 때문에 coupling agent로도 널리 사용되고 있는 화합물이다. 일반적으로 사용되는 silane 화합물의 대표적인 물질로는 vinyl계 silane 화합물로, 주로 vinyl기가 과산화물의 free radical 형성 반응에 의해 PE 분자내에 grafting되는 부위로 작용하고, silane 부분은 압출 후 수조에 의한 crosslinking 과정에서 물에 의한 작용에 의해 Si-O-Si 결합을 형성시켜 결국 3차원 망상구조를 갖게하는 역할을 한다. PE가 가교화에 의해 망상구조로 변환이 되면 가열에 의하여서도 흐르지 않는 특성을 보여 재가공이 불가능하게 된다. 따라서, 제조과정이나 검수 과정에서 발생하는 불량 XLPE pipe는 재활용이 불가능하고, 이는 특정 폐기물로 규정되어, 현재 거의 전량 소각되거나 매립되고 있는 실정이다.<sup>1-3</sup>

재가공이 불가능한 이유 때문에 소각 또는 매립되는 가교화 폴리에틸렌에 대한 재활용 문제는 소각 및 폐기시 발생하는 제반 비용의 절감 및 환경보호, 자원 재활용차원에서 많은 관심을 보이고 있으며, 일부 연구소 및 기업체에서 XLPE의 재활용에 관한 연구를 추진하고 있는 실정이다. 일본의 Zeon사에서 Low density Polyethylene(LDPE)에 filler로서 사용되고 있는 CaCO<sub>3</sub>를 XLPE로 대체하여 충전했을 경우, 물성을 크게 잃지 않는 범위에서 제품의 경량화

가 가능하다고 하였으며,<sup>4</sup> 미국의 Good Development Polymer Co.는 PCR-HDPE(Post Consumer Recycled-HDPE)와 virgin HDPE를 Blend하고 가교제를 넣고 가공하였을 경우 다른 기계적 강도의 큰 손실이 없이 충격강도가 증진된다고 발표하였다.<sup>5</sup>

본 연구에서는 특정 폐기물인 waste XLPE pipe scrap을 재활용할 수 있는 방법을 찾기 위하여 이를 1 mm 이하의 미립자로 분쇄한 후 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) resin에 함량 및 size별로 혼합하여 HDPE 대비 유변특성 및 기계적 물성의 변화를 비교 관찰하였다.

## 실 험

**실험재료.** HDPE resin은 190℃, 2.16 Kg 하중에 의한 용융지수(Melt Index, MI)가 7.5 g/10 min이고 밀도가 0.965 g/cm<sup>3</sup>인 한양화학(주) 수지를 사용하였고 waste XLPE pipe scrap은 HDPE base의 silane가교 type으로 xylene 추출방법으로 측정된 가교도가 60~65%이며, 밀도가 0.935 g/cm<sup>3</sup>인 XLPE pipe를 이용하였다.

**XLPE 분쇄 시료 준비.** Waste XLPE pipe scrap을 crusher에 1.5~2.0 cm의 크기로 파쇄한 후 (독)Fritsch Co. 제품의 pulverizer를 이용하여 2800 rpm의 고속 회전에 의한 knife로부터 1 mm 이하 크기의 입자를 얻었다. 이를 sieve shaker를 통해 1~0.59 mm(이하 A size로 명명)와 0.59~0.25 mm(이하 B size로 명명)의 크기로 분류하였다. 특히 XLPE 입자의 모양을 균일하게 하기 위해 pulverizer knife의 clearance를 1 mm 이내로 미세하게 좁혔으며 2회 반복 분쇄함으로써 모양을 보다 균일하게 만들 수 있었다.

**시험 시편 제작.** Moriyama사(일)의 Banbury type mixer를 이용하여 150℃에서 HDPE resin에 상기의 분쇄된 두 종류의 시료(A, B)를 각각 HDPE 대비 3.3, 10, 20, 40 wt. %까지 혼합하여 melt mixing한 후 즉시  $\Phi 8 \times 16$  laboratory roll mill에 넣어 얇게 펴고 칼로 잘라 crusher에 넣고 1.5~2.0 cm

크기로 파쇄하였다. 이들 blend 시편을 Göttfert Extrusionmeter를 사용하여 180~220°C에서 압출하여 pelletizing하였으며, 이들 시편의 함량 구성비를 Table 1에 나타내었다. 측정시편은 9가지로 각각 3 kg씩 제조하였다.

또한 압출 펠렛을 Engel사의 8 oz. 사출기에 시편 금형과 용기(small container; W×L×H=10×10×9 cm) 금형을 부착한 후 Table 2에 표시된 가공 조건으로 인장강도, 충격강도, 굴곡강도, HDT, Vicat 연화점 측정용 시편을 제작하였다.

기계적 성질 측정. XLPE/HDPE blend시료의 XLPE입자 크기와 함량에 따른 기계적 성질을 측정하기 위해 ASTM D-638에 의거 Instron사의 4204 type UTM(Universal Testing Machine)을 사용하여 인장강도, 항복강도, 연신율을 측정하였다. 시편은

dumbell shape의 길이 65 mm, 폭 12.5 mm, 두께 3 mm였으며 gauge length 25 mm, 5 ton의 load cell에서 50 mm/min의 crosshead speed로 측정하였다.

**내충격 특성 측정.** ASTM D-256에 의한 내충격 특성을 상온과 -30°C에서 각각 측정하였다. 상온 시험에는 Toyoseiki Izod impact tester(일)를 사용하였으며 저온 chamber를 부착한 시험은 액체 질소를 사용하여 -30°C까지 내린후 Yasudaseiki Izod impact tester(일)를 사용하였다. 두 온도 조건에서 공통적으로 V-notched type 시료를 사용하여 20 kgf와 60 kgf의 weight에서 두께 3 mm의 시편을 이용하여 측정하였다.

**굴곡강도 측정.** Instron 4204를 이용하여 ASTM D-790에 규정된 방법으로 3 point bending test를 실시하였다. 시편은 길이 130 mm, 폭 13 mm, 두께 6 mm를 사용하였으며 span길이는 100 mm로 한 후 crosshead speed를 28 mm/min, load cell은 100 kgf를 사용하였다.

**밀도 시험.** 밀도를 측정하기 위해 ASTM D-1505에 규정된 방법으로 density gradient column을 이용하였다. 시료는 사출 시편의 3 mm 두께의 sheet를 가로, 세로 5 mm 이내의 길이로 자른 뒤 acetone으로 닦아 HDPE의 recrystallization 온도인 120°C oven에서 30분 간 유지시킨 후 30분 간 상온까지 식히고 density gradient column에 넣은 다음 1시간 후의 눈금을 읽어 밀도 값을 측정하였다.

**열적 특성.** 용융온도(Tm)와 용융열(Heat of fusion) 및 결정화도(Degree of crystallinity)를 측정하기 위해 TA Instrument LTD. Co.(미)의 DSC를

**Table 1.** The Formulations of XLPE/HDPE Blend Samples

Sample	HDPE amount (kg)	XLPE granule <sup>1</sup> amount		XLPE granule content (wt.%)	Total weight (kg)
		A sample (kg)	B sample (kg)		
A-3.3	2.9	0.1	—	3.3	3kg/ each
A-10	2.7	0.3	—	10	
A-20	2.4	0.6	—	20	
A-40	1.8	1.2	—	40	
B-3.3	2.9	—	0.1	3.3	
B-10	2.7	—	0.3	10	
B-20	2.4	—	0.6	20	
B-40	1.8	—	1.2	40	
HDPE resin	3.0	—	—	0	

<sup>1</sup> granule size A : 1~0.59 mm. B : 0.59~0.25 mm

**Table 2.** The Operating Condition of Injection Machine in XLPE/HDPE Blend Samples

Sample name	Temp. setting of injection molding machine	Injection pressure(bar)	Cooling time(sec)	Injection time(min)	Screw refill time(sec)
A3.3, B3.3	① ② ③ ④ ⑤				
A10, B10	200-210-220-230-240°C	60	15	3	10
A20, B20	same as the above	70	〃	〃	〃
A40, B40	210-220-230-240-250°C	80	〃	〃	〃
HDPE	180-190-200-210-220°C	40	〃	〃	〃

① Hopper zone, ② Cylinder 1, ③ Cylinder 2, ④ Cylinder 3, ⑤ Adaptor zone

이용하였다. 시료는 사출시편을 사용하였고 상온에서 170℃까지 10℃/min로 1차 scan한 후 열이력을 제거한 뒤 상온까지 냉각하였으며, 다시 같은 승온 속도로 2차 scan하여 maximum melting 값을 Tm으로 측정하였다. 용융열은 156.6℃의 Tm을 갖는 standard 물질인 metal Indium의 열용량을 28.4 J/g로 하여 calibration 하였으며, percent crystallinity 값은 100% crystalline PE의 이론적인 용융 열량값을 289 J/g을 이용하여 계산한 값이다.<sup>6</sup>

**VSP/HDT 측정.** XLPE/HDPE blend 시료의 Vicat softening temperature(VSP)와 Heat deflection temperature(HDT)를 측정하기 위해 CSI Inc.의 VSP/HDT tester를 이용하였다. VSP는 직경 50 mm, 두께 5 mm인 round형의 시료이며, HDT 시편은 길이 4", 폭 0.25", 두께 0.5"의 rectangular형으로 stress 66 psig 하에서 0.01" 변형 시의 온도를 측정하였다.

**MI(용융지수) 측정.** XLPE/HDPE blend 시료의 용융 흐름성을 측정하기 위해 스위스 Zwicks사의 Melt Index tester를 이용하였다. 190℃의 온도 조건에서는 XLPE granule 함량이 높은 XLPE blend의 용융 흐름성이 매우 낮아 정확한 측정값을 얻기 어려워 230℃에서 측정하였으며 시료당 4회씩 시험하여 평균값을 취했다.

**유동 특성 시험.** XLPE/HDPE blend 시료의 유동 특성을 측정하기 위해 Iwamoto(일) ICR-701S capillary rheometer를 이용하여 240℃의 측정 온도와 10<sup>2</sup>, 10<sup>3</sup>, 5×10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup>sec<sup>-1</sup>의 shear rate 하에서 XLPE 함량 증가에 따른 용융점도를 측정하였다.

**색도 측정.** XLPE/HDPE blend 사출 시편의 색도를 측정하기 위해 시편 금형을 통해 제작된 3 mm 두께, 직경 50 mm의 시편을 Minolta(일) Chroma-meter CR-200을 이용하여 ΔL(명도), Δa(색상), Δb(색상) 값을 측정하였다.

## 결과 및 고찰

**유동 특성과 사출가공성.** 통상 사출가공 시에는

수지의 용융 흐름성이 중요한 것으로 인식되어져 왔다. 용융 시 흐름성이 거의 없는 XLPE를 사출성형용 polyethylene에 최대한 40% 투입하여 blend한 본 실험의 경우 사출가공이 거의 불가능할 것으로 생각되어졌으나, Table 2에서 보는 바와 같이 injection time의 증가없이 사출 작업이 가능하였다. 다만, XLPE scrap의 함량이 증가할수록 가공온도를 20~30℃ 상승시켜야 사출가공이 가능하였으며, 사출가공 온도의 상승에도 불구하고 사출압력이 XLPE의 함량 증가에 따라 비례적으로 상승되었다.

230℃에서 측정한 용융지수(MI) 변화를 나타내는 Fig. 1은 XLPE의 함량이 증가됨에 따라 MI가 낮게 나타났다. MI가 감소되는 결과는 XLPE granule이 측정 온도 하에서 흐름성이 거의 없는 높은 점도에 기인되고 있으며, 이는 용융상태에서 자체의 흐름성이 거의 없는 filler를 투입할 경우 blend의 점도가 낮아지는 일반적인 현상과 유사함을 보여준다.<sup>7</sup> MI 측정시 다른 특이한 점은, XLPE의 높은 함량에서 XLPE 입자가 큰 시료(sample A)보다 입자가 작은 시료(sample B)가 더 낮은 MI값을 보이고 있었다. 일반적으로 particulate filler를 사용하는 blending의 경우 입자가 작은 filler가 동일 함량에서 더 많은 입자 표면적을 갖고 있고 따라서 filler와 matrix간의 interphase 면적도 더 넓은 것으로 알려져 있다. 이와같은 관점에서 보면 입자가 비교적 작은 시료인 sample B의 경우 XLPE입자와 HDPE matrix간의 interphase 면적이 크게 되고 이로 인하여 용융시 흐름성의 저하를 유발할 수가 있어 Fig. 1과 같은 결과를 예측할 수 있다.

사출가공시 높은 전단력 하에서의 유동성 변화를 관찰하기 위하여 capillary rheometer를 사용하여 전단속도의 변화에 따른 점도의 변화를 살펴보았다. Fig. 2의 경우 MI 실험결과와 마찬가지로 XLPE의 함량이 증가함에 따라 HDPE blend 시료는 높은 점도를 나타내었다. 그러나 본 실험에서는 비교적 전단속도가 큰 부분에서는 여러가지 시료 사이의 점도 차이가 현격히 줄어들었고, 전단속도의 크기가 클수록 그 차이가 점점 줄어들음을 알 수가 있었다. 특히

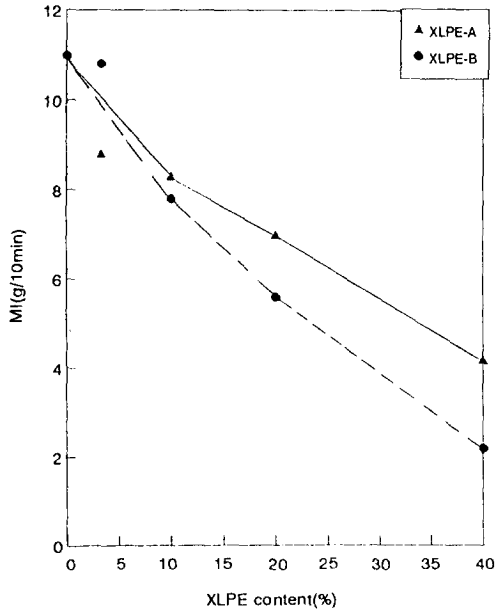


Fig. 1. Melt index data of the XLPE/HDPE blends.

사출가공시 주어지는 높은 전단속도 범위인 1000~3000 sec<sup>-1</sup>에서는 점도 차이가 거의 없어 사출시 커다란 영향을 주지 않을 수 있음을 예측할 수 있었다. 이와 같은 실험 결과는 앞에서 설명되었듯이, 실제 사출 가공에서도 사출 압력의 다소 증가외에는 큰 변화가 없었다는 사실과 일치됨을 알 수가 있었다. 또한 capillary rheometer 실험의 경우 low shear rate에서는 입자 크기가 큰 시료 A가 작은 시료 B에 비해 높은 점도를 나타냈으나, high shear rate인 경우엔 앞의 MI 실험에서와 마찬가지로 입자 크기가 작은 시료가 큰 시료에 비해 높은 점도를 나타냄으로서, 실제 가공시 유동성의 주요 인자가 filler와 matrix간의 interphase 면적과 연관함을 알 수 있었다.

사출후 시료의 Color를 측정하기 위해 Colorimeter인 CR-200을 이용하여 ΔL(명도), Δa(색상), Δb(색상) 값을 측정하였다. Table 3에서 보듯이 XLPE의 함량이 40 wt. %까지 증가할수록 virgin인 HDPE에 비하여 ΔL값은 67.03에서 60.4로 감소하고, Δa값은 -1.85에서 -2.11 또한 Δb값은 -5.92에서 -1.52로 off-white color를 나타내고 있다.

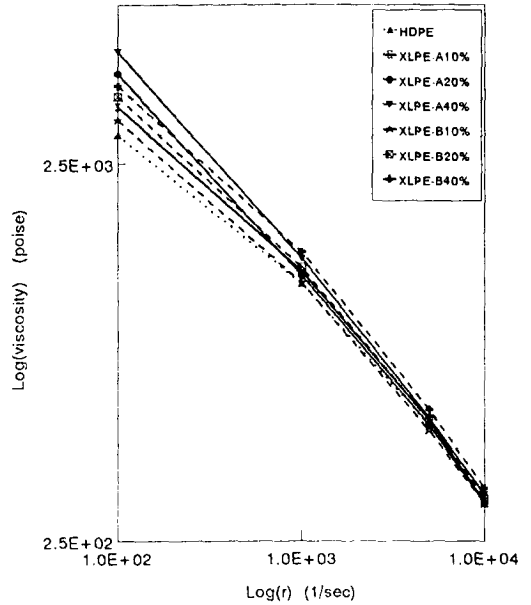


Fig. 2. Melt viscosity vs shear rate of the XLPE/HDPE blends.

Table 3. Colorimetry Data of the XLPE/HDPE blends

Sample	Colority (ΔL)	Clearance (Δa)	Brightness (Δb)
HDPE Virgin	67.03	-1.85	-5.92
XLPE-A 10%	65.8	-1.97	-4.55
XLPE-A 20%	64.2	-2.37	-2.56
XLPE-A 40%	60.4	-2.10	-1.52
XLPE-B 10%	66.3	-1.84	-4.95
XLPE-B 20%	64.6	-2.24	-3.1
XLPE-B 40%	60.5	-2.11	-1.54

본 결과는 XLPE scrap 성격상 먼지나 흙, 기타 이물질이 혼입되어 나타나는 현상을 주요 원인으로 볼 수 있으나, 일부 XLPE granule의 열산화 원인도 배제할 수 없었다.

**밀도와 열적 성질.** 일반적으로 polyethylene은 밀도가 0.91~0.97 g/cm<sup>3</sup>의 수준을 갖고 있으며, 본 실험에서 사용된 사출 가공용 HDPE는 0.965 g/cm<sup>3</sup>로 비교적 높은 밀도를 지니고 있는 수치이다. 반면, XLPE 파이프의 scrap에서 채취된 XLPE는 밀도가 0.935 g/cm<sup>3</sup> 수준으로 비교적 낮았다. Density gra-

dient column을 사용하여 측정된 모든 시료의 밀도 실험 결과를 Fig. 3에 도시하였으며, XLPE의 상대적으로 낮은 밀도로 인하여 XLPE의 함량이 많아질수록 XLPE의 함량만큼 밀도가 더 낮아짐을 예상할 수가 있었고 실험 결과도 이와 유사하게 나타났다.

Table 4와 Fig. 4에 나타난 DSC data의 경우 사용된 XLPE scrap의 Tm값이 125 °C이고 virgin HDPE는 135.5 °C로 XLPE 함량에 따라 Tm 감소가 직선성을 보여야 되나, 실제 측정값과 실험 오차로도 인정할 수 있는 약간의 편차가 있다. 또한 Degree of percent crystallinity도 XLPE 함량이 증가함에 따라 감소하고 있음을 알 수 있으나, 값의 편차가 크게 나타나고 있다. 크기에 의한 효과는 B 시료가 A 시료에 비해 Tm값이 약간 낮은데, 값이 불균일하게 나타나고 있으며 이는 XLPE 분산의 불균일성과 XLPE입자의 크기가 시편 크기에 비해 비교적 큰 것에 기인되는 것으로 보인다.<sup>8</sup>

가교화 폴리에틸렌이 일반 폴리에틸렌과 다른 점은 가교가 진행됨에 따라 고온에서의 변형율이 낮아지고 고온 하에서도 기계적인 강성이 유지된다는 점

이다. 이와같은 이유로 XLPE를 온수온돌용 배관류로 사용하고 있고 현행 규격상(KS M-3357) XLPE 배관류는 95 °C 고온하에서 10 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 적어도 1시간 이상 견뎌야 된다.<sup>9</sup> XLPE scrap을 blend한 HDPE에 대한 열적성질의 변화를 알아보기 위하여 Vicat 연화점(Vicat Softening Point, VSP)과 열변

Table 4. DSC Analysis Results of the XLPE/HDPE blends

Sample name	XLPE content (wt%)	Melting temp (°C)	Heat of fusion (J/g)	Percent Crystallinity (%)
raw-HDPE	0	135.5	226	78
A-3.3	3.3	136.1	238	82
A-10	10	135.1	215	74
A-20	20	135.8	225	77
A-40	40	134.4	210	72
B-3.3	3.3	135.2	200	69
B-10	10	135.0	189	65
B-20	20	135.3	176	60
B-40	40	132.6	196	68

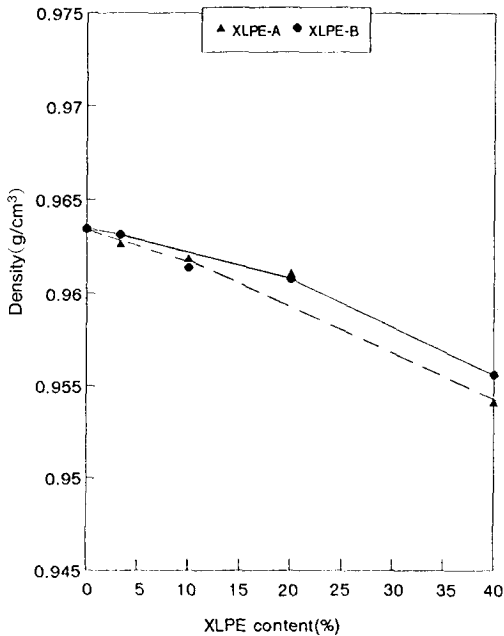


Fig. 3. Density data of XLPE/HDPE blends.

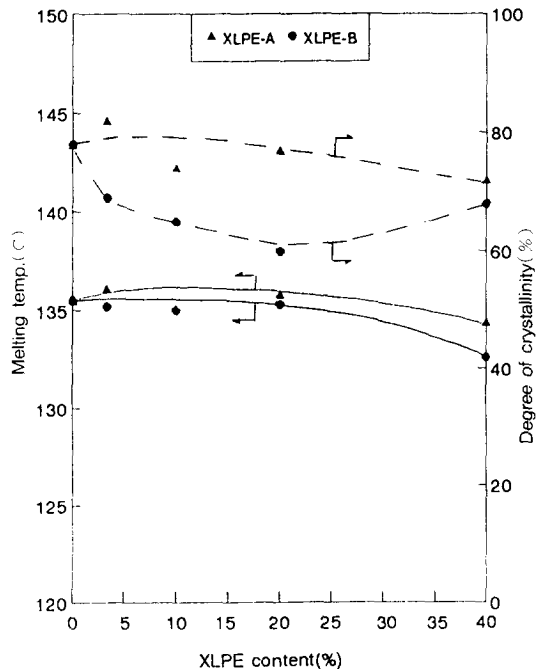


Fig. 4. Tm & Degree of crystallinity data of the XLPE/HDPE blends.

형온도(Heat Deflection Temperature, HDT)를 측정하였다. Fig. 5에 도시되어 있는 VSP의 변화형태를 보아 알 수 있듯이 XLPE 함량이 증가될수록 VSP는 비례적으로 감소되었다. 그러나 XLPE가 40% 함유된 시료의 경우에도 virgin HDPE의 129°C보다 약 5°C 낮은 124°C를 보이고 있어 고온하에서의 열적 성질은 어느정도 유지되고 있는 것으로 판단되었다.

반면 HDT의 측정은 66 psig하에서 0.01" 변형될 때의 온도를 측정한 것으로 그림에서도 볼 수 있듯이 HDT의 값의 편차는 비교적 크게 나타났다. 편차가 큰 이유는 XLPE scrap이 육안으로도 관찰 가능한 입자 상을 나타내고 있었고, 이와같은 것이 불연속성을 갖고 있는 등의 불균일성에서 기인된 것으로 판단되나, 전반적으로 XLPE의 함량이 증가됨에 따라 HDT가 감소됨을 알 수가 있었다. 이와같이 XLPE의 함량 증가에 따른 VSP와 HDT의 감소는 사용된 XLPE scrap 자체의 낮은 용융점(125°C)에서 기인된 것으로 생각된다.

**기계적 물성.** 인장에 의한 기계적 물성의 측정은 Instron 4204를 사용하였다. 인장 실험 중 두드러지게 나타나는 현상은 virgin HDPE가 상당히 큰 necking 현상이 나타나 항복점 이후 변형을 증가에 따른 stress 감소의 폭이 상당히 크나, XLPE의 함량이 증가됨에 따라 항복점 이후 stress의 감소 폭이 줄어드는 비교적 necking 정도가 낮아진다는 점이였다. 인장실험에서의 다른 특이한 점은 일반적으로 항복강도나 인장강도 변화의 폭보다 파열시의 연신율(elongation at break)의 변화폭이 상당히 크다는 점이었다. Fig. 6에 나타나 있듯이 virgin HDPE에 XLPE의 함량이 증가될수록 파단점 연신율이 급격히 감소하여 XLPE scrap이 40% 함유된 시료의 경우 virgin HDPE 대비 약 25% 수준의 낮은 값을 보였다.

반면, 파단점 인장강도는 비록 XLPE의 함량을 증가시켰다고 하여도 그 변화폭이 작았고, 추이는 다소 감소하는 형태로 나타났으나, 실험오차 범위를 고려할때 그 값은 거의 같다고 볼 수도 있었다. 이와같은

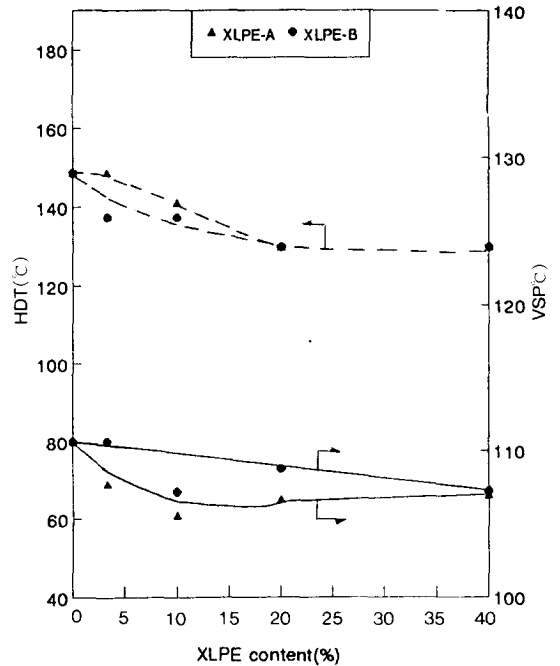


Fig. 5. VSP & HDT data of XLPE/HDPE blends.

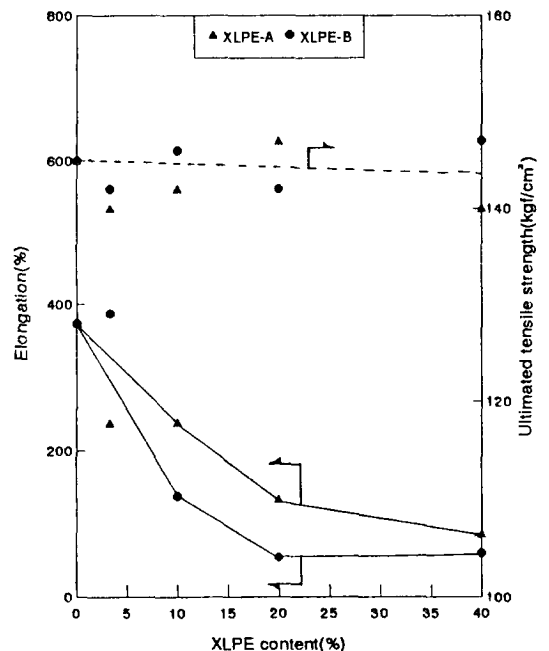


Fig. 6. Elongation & ultimate tensile strength of the XLPE/HDPE blends.

변화는 인장 실험 시 necking 이후 분자량이 높은 HDPE에서 나타나는 것과 같은 strain hardening 현상이 거의 없이 necking 이후 바로 파단 현상을 일으키는 것에 기인된 것으로 판단된다. 따라서 necking 과정의 plateau 영역에서 파단이 일어나므로 비록 파단점 연신율 차이는 있어도 파단점 강도의 변화는 거의 일어나지 않으며, plateau 영역에서의 강도는 XLPE 함량의 변화에도 거의 변화가 없음을 알 수 있었다.

XLPE 함량의 증가에 따라 일어나는 급격한 연신율의 감소는 XLPE 미립자가 시료 내에 존재하는 상태에서 HDPE matrix와의 결합력은 있으나, 동일 상내에 존재하는 결합력보다는 낮아 인장실험 조건에서와 같은 비교적 변형속도가 느린 외력에는 단일 phase로 작용하지 않아 결국 두 상과의 경계면(intersurface)을 통하여 파단이 진행되어 더 빠른 파단을 일으킨 것으로 판단된다. 이와같은 측면에서 검토할 경우, 입자의 크기가 비교적 작은 sample B가 상대적으로 파단이 진행될 수 있는 경계면을 더 많이 갖고 파단이 일어날 면적이 확률적으로 더 많기 때문에 입자가 큰 sample A에 비해 더 작은 인장 시의 연신율을 가질 것으로 판단되고, 비록 두드러지지지는 않으나 이와같은 추이를 실험결과에서 엿볼 수가 있었다.

일반적으로 밀도값 또는 결정화도와 상당히 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있는 항복강도나 2% secant modulus의 경우 XLPE 함량증가에 따라 그 값이 변화됨을 알 수 있었다. Fig. 7에 나타나 있는 항복강도는 비록 폭은 적으나 XLPE의 함량 증가에 따라 값이 감소하는 것을 알 수가 있고, 2% secant modulus의 경우도 동일한 형태로, XLPE 함량 증가에 따라 강성률 값의 감소가 일어나고 있음을 알 수 있었다. 이와같은 modulus와 항복강도의 감소는 XLPE의 함량 증가에 따른 밀도 감소에 의한 효과로 이해될 수 있으며, 감소 변화 추이는 XLPE 함량에 비례적으로 나타나고 있다.

또 다른 기계적 물성 측정을 위하여 3 point bending에 의한 굴곡강도 실험을 실시하였다. Fig. 8은

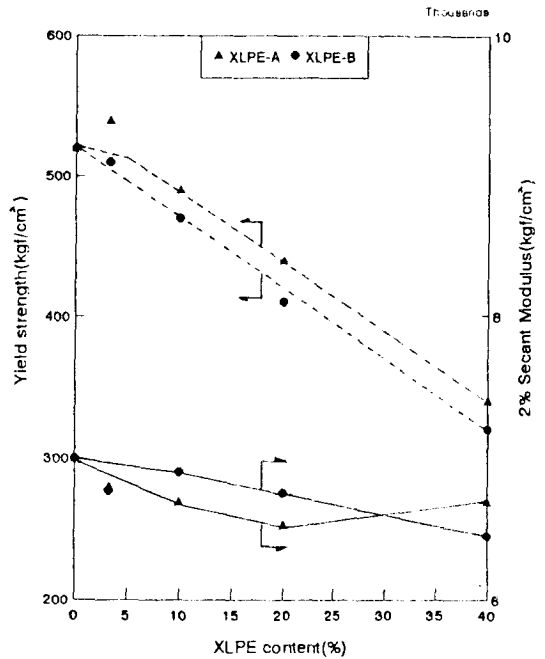


Fig. 7. 2% secant modulus & yield strength of the XLPE/HDPE blends.

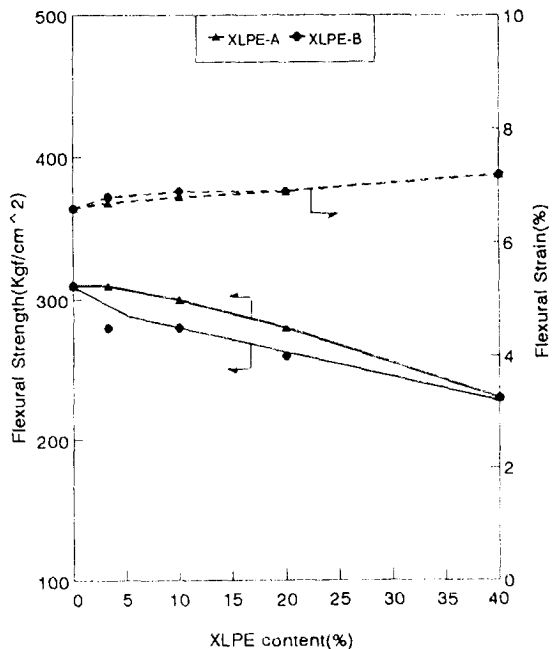


Fig. 8. Flexural strength & strain of the XLPE/HDPE blends.



굴곡시 최대 강도를 나타내는 굴곡강도를 나타내고 있으며, 최대점에서의 변형률도 측정하였다. 그림에서 보듯이 굴곡강도도 XLPE의 함량이 증가될수록 감소하는 경향을 보여 20% loading했을 때는 virgin HDPE에 비해 약 10%의 감소를, 약 40% loading 하였을 경우에는 약 25% 수준의 감소를 나타내었다. 반면, 최대 굴곡강도점에서의 변형율은 반대의 현상을 나타내어, XLPE의 함량이 증가될수록 변화의 폭은 적으나, 굴곡 신율은 전반적으로 증가함을 알 수가 있었다.

**충격강도.** 인장과 굴곡에 의한 기계적 물성 이외에 제품의 설계 시 주요한 인자로 작용하는 기계적 물성은 충격강도이다. 본 실험에서는 v-notch된 Izod 충격강도를 상온과 저온에서 XLPE 함량별로 측정하여 그 결과를 Fig. 9에 도시하였다. XLPE scrap 함량이 증가됨에 따라 v-notch된 시료의 Izod 충격강도 값이 증가하였으며, 상온에서 측정된 Izod 충격강도는 40%의 XLPE scrap이 함유되었을 때, 최고 80%까지의 상당히 큰 증가가 이루어졌다.

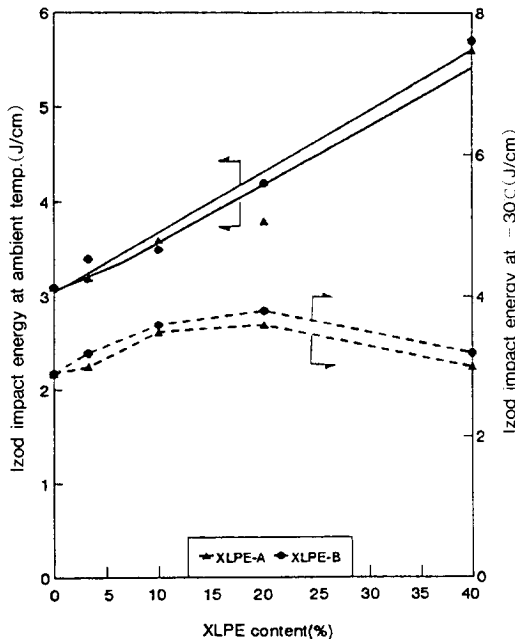


Fig. 9. Izod impact test result of the XLPE/HDPE blends.

이와같은 실험 결과는 미국의 Good Development Polymer Co.사에서 수행한 PCR-HDPE/HDPE blend에 가교제가 혼합된 시료의 실험 결과와 동일한 형태를 보여 주고 있으며,<sup>5</sup> XLPE 입자 filler에 의한 HDPE의 Izod 충격강도의 증가는 XLPE particle이 rubber역할을 하여 v-notch에 의해 발생된 crack이 성장하는 것을 막아주는 rubber modification의 효과로 이해될 수 있을 것으로 판단된다. 특히 Fig. 9의 XLPE 입자가 작은 sample B의 충격강도가 sample A보다 전반적으로 높게 나타나고 있는 현상은 위에서 설명한 rubber modification 효과를 입증해 주고 있다. 이와같은 rubber modification 효과에 의한 충격강도 상승외에도 밀도가 감소되면 일반적으로 나타나는 Izod 충격강도의 증가효과도 근본이유로서 배제할 수는 없을 것으로 판단된다.<sup>10</sup>

특히 -30°C에서 측정된 저온 Izod 충격강도도 유사한 경향을 보여 XLPE의 함량 증가에 따라 저온 충격강도가 향상되는 것을 알 수 있었다. 저온 충격강도 측정에서 특이한 사항은 최고로 충전된 40% loaded 시료의 경우에 오히려 저온 충격강도의 증가가 이루어지지 않았고, 다만 virgin HDPE와 유사한 수준의 저온 충격 강도의 값을 보였으며, 20%의 XLPE가 충전된 시료가 가장 높은 충격강도를 나타내어 충격강도 증진 효율에 어느 정도의 극점이 있는 것으로 보여진다.

## 결 론

앞에서 거론된 XLPE scrap의 충전에 의한 충격강도 상승은 시사하는 바가 크다. 일반적으로 사출성형 용도의 HDPE의 경우에는 사출 가공의 생산속도가 주요한 인자가 되므로 흐름성이 높은, 즉, 비교적 분자량이 작은 수지를 사용하게 되고, 또한 사출 작업시 필요한 만큼의 강성을 요구하기 때문에 통상 0.960 g/cm<sup>3</sup> 정도나 그 이상의 높은 밀도를 필요로 하게 된다. MI가 높고 밀도가 높아야 된다는 사출제품의 요구조건들은 결과적으로 최종 제품에 취성을 띄게 하므로 toughness가 상대적으로 낮아지게 되

고, 특히 겨울철과 같은 저온 하에서는 심한 문제로 대두되기까지 한다. Toughness의 증진을 위해서는 통상 MI를 낮추거나, 밀도를 저하시켜야 되나, 이는 또한 앞에서 설명된 바와 같이 사출 time의 증가와 강성의 감소를 유발하여 효율적인 방법이 되지 못한다.

이러한 한계적인 문제점을 지니고 있는 사출성형용 HDPE의 충격강도 저하의 문제를 어느정도 해결할 수 있는 방법을 검토한 본 연구는 특정폐기물의 단순한 재활용 차원뿐만 아니라, HDPE의 충격강도 개선에도 어느 정도의 긍정적인 결과를 가져올 것으로 판단된다. 일반적으로 충격강도를 증진시키기 위하여 분자량이 큰 HDPE를 blend하면 어느 정도의 효과는 있으나, 사출기 내의 screw 회전에 의하여 고분자량의 HDPE가 입자형으로 존재하기 힘들고 균일하게 섞이므로, rubber 입자 충전방법에 의한 충격강도 상승효과와 유사한 결과를 기대할 수 없고 전반적으로 흐름성 저하만 유발될 수 있기 때문이다. 반면에 본 실험에서 검토된 바와 같이 XLPE를 적당한 크기로 넣을 경우 사출 시의 흐름에는 비교적 분자량이 작은 matrix 부분의 HDPE가 흐름성을 관여하고 XLPE 입자는 입자의 형태로 흐르기 때문에 실험 결과에서 보듯이 흐름성의 상당한 저하를 초래하지 않고도 성형된 다음에 XLPE 입자가 rubber의 기능을 하여 충격강도의 상승을 유도할 수 있기 때문이다. 이때 문제가 되는 것으로는 앞에서 검토된 바와 같이, 외관의 저하와 강성(modulus)의 저하가 다소 문제가 되기는 하나, 충분히 해결 조절이 가능

한 범위 내의 문제로 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. K. Kircher, *Plastic Extrusion Technology*, Edited by Friedhelm Hensen, Hanser Publishers, Oxford Univ. Press, N. Y. (1988).
2. Allan R. Shultz, *Encyclopedia of Polymer Science & Technology*, Edited by Norbert M. Bikales, Interscience Publisher, N. Y., Vol 4, p. 331-404 (1966).
3. B. E. Roberts, S. Verne, "Industrial Application of Different Method of Crosslinking Polyethylene", *Plastic and Rubber Processing and Applications*, p. 135-139 (1984).
4. 三橋進, 関谷崇; 일본 Zeon Co., Japan Patent No. 820105 (1982).
5. Elmer H. Good, "Recycling Crosslinked Polyethylene" Association of Rotational Molding Meeting in Chicago IL, Good Development Co. (1991).
6. P. J. Florry and A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3548 (1963).
7. Chang Dae Han, *Rheology in Polymer Processing*, Academic Press N. Y. San Francisco London, p. 182-189 (1976).
8. Jacob Leidner, *Plastics Waste*, Edited by Donald E. Hudgin, Marcel Dekker, Inc. Publishers, N. Y. & Basel.
9. Korean Industrial Standard Method : KS M 3357, Cross-linked Polyethylene Pipe (1981).
10. A. J. Kinloch and R. J. Young, *Fracture Behaviour of Polymer*, Elsevier Applied Science Publishers, London, p. 423-438 (1985).