



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년04월30일
C08J 11/06 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0711838
C08J 11/04 (2006.01)	(24) 등록일자	2007년04월19일

(21) 출원번호	10-2005-0108564	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2005년11월14일	(43) 공개일자
심사청구일자	2005년11월14일	

(73) 특허권자 경상대학교산학협력단
 경상남도 진주시 가좌동 900

 김진국
 경상남도 진주시 신안동 454-2 평거2차현대아파트 201-1504

(72) 발명자 김진국
 경상남도 진주시 신안동 454-2 평거2차현대아파트 201-1504

(74) 대리인 연무식
 김형철
 윤향식
 양광남

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050009004 A	KR1019980065407 A
WO9940137 A1	KR1020040078503 A
JP05059287 A	

* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김중섭

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 폐고무를 이용한 열가소성 탄성체 및 이로부터 성형된 고무제품

(57) 요약

본 발명은 폐고무를 이용한 열가소성 탄성체 및 이로부터 성형된 고무제품에 관한 것이다. 본 발명은 폐고무 분말과, 올레핀계 열가소성 수지와, 스티렌계 화합물로부터 선택된 상용화제로 이루어진 혼합물을 압출기에 투입하여 혼련 반응시켜 성형한 폐고무를 이용한 열가소성 탄성체 및 이로부터 성형된 고무제품을 제공한다. 상기 압출기는 적어도 2곳의 정방향 스크류부와, 적어도 1곳의 니딩 디스크부와, 적어도 1곳의 역방향 스크류부를 가지는 두개의 축이 나란히 배열된 이중압출기인 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 열가소성 탄성체는 고무적 성질과 함께 열가소성 성질을 가지며 수회에 걸쳐 재활용이 가능한 효과를 갖는다.

대표도

도 3

특허청구의 범위

청구항 1.

폐고무 분말과, 올레핀계 열가소성 수지와, 스티렌계 화합물로부터 선택된 상용화제로 이루어진 혼합물을 정방향 스크류, 역방향 스크류 및 니딩디스크를 갖는 압출기에 투입하여 혼련 반응시켜 성형한 것을 특징으로 하는 폐고무를 이용한 열가소성 탄성체.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기 압출기는 적어도 2곳의 정방향 스크류부와, 적어도 1곳의 니딩 디스크부와, 적어도 1곳의 역방향 스크류부를 가지는 두개의 축이 나란히 배열된 이중압출기인 것을 특징으로 하는 폐고무를 이용한 열가소성 탄성체.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 폐고무 분말은 아민기가 도입된 것을 특징으로 하는 폐고무를 이용한 열가소성 탄성체.

청구항 4.

제1항에 있어서,

상기 혼합물은 폐고무 분말 65 ~ 70중량부, 올레핀계 열가소성 수지 35 ~ 25중량부 및 상용화제 5 ~ 10중량부로 이루어진 것을 특징으로 하는 폐고무를 이용한 열가소성 탄성체.

청구항 5.

제1항에 있어서,

상기 폐고무 분말은 자동차 페타이어 분말 또는 자동차 웨더스트립 분말인 것을 특징으로 하는 폐고무를 이용한 열가소성 탄성체.

청구항 6.

제1항에 있어서,

상기 올레핀계 열가소성 수지는 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE) 및 폴리우레탄(PU)으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폐고무를 이용한 열가소성 탄성체.

청구항 7.

제1항에 있어서,

상기 올레핀계 열가소성 수지는 무수 말레익 폴리프로필렌(PP-g-MA)인 것을 특징으로 하는 폐고무를 이용한 열가소성 탄성체.

청구항 8.

제1항에 있어서,

상기 상용화제는 스티렌-에틸렌-부타디엔-스티렌(SEBS) 및 무수 말레익 스티렌-에틸렌-부타디엔-스티렌(SEBS-MA)에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 폐고무를 이용한 열가소성 탄성체.

청구항 9.

제2항에 있어서,

상기 이축압출기의 작동조건은 80 ~ 150 rpm의 회전속도, 190 ~ 240 °C의 온도인 것을 특징으로 하는 폐고무를 이용한 열가소성 탄성체.

청구항 10.

제3항에 있어서,

상기 폐고무 분말은 아릴아민과 벤조페논이 혼합된 용액에 혼합된 후 건조된 다음, 20분 ~ 50분 동안 UV가 조사되어 아민기가 도입된 것을 특징으로 하는 폐고무를 이용한 열가소성 탄성체.

청구항 11.

제1항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 기재된 열가소성 탄성체를 이용하여 성형된 것을 특징으로 하는 고무제품.

청구항 12.

제11항에 있어서,

상기 고무제품은 쓰레기 수거통 바퀴인 것을 특징으로 하는 고무제품.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폐고무를 이용한 열가소성 탄성체 및 이로부터 성형된 고무제품에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폐고무 분말, 올레핀계 열가소성 수지 및 상용화제를 압출기에 투입하여 동적반응(dynamic reaction)시킴으로써, 폐고무를 열가소성 고무소재로 전환시켜 수회에 걸쳐 재활용할 수 있는 열가소성 탄성체 및 이로부터 성형된 고무제품에 관한 것이다.

대량 폐기형 현대의 산업사회에서 가장 큰 환경문제의 하나로 대두되고 있는 것이 폐타이어와 같은 폐고무이다. 폐고무는 일반적으로 소각 또는 매립의 방법으로 처리되어 왔다. 그러나 소각·매립에 의한 처리는 다이옥신, 악취 등과 같은 각종 유해물질을 배출한다. 이에 따라, 일부에서는 폐타이어와 같은 폐고무를 분쇄하여 이를 수지 결합제와 혼합하여 도로의 포장 등에 재활용하는 기술이 시도되었다. 그러나, 이는 단순한 충전제의 개념으로 활용한 것으로서, 재활용 효율이 현저히 떨어지며 제2차, 제3차에 걸친 수회의 재활용은 불가능하다.

일반적으로, 자동차 타이어(tire)와 같은 고무제품은 천연고무(Natural rubber)에 강도 보강재로서 카본블랙을 첨가한 후 가황에 의해 제조되며, 이는 열경화성의 특성을 갖는다. 이에 따라 열을 가하면 탄화되어 또 다른 고무제품으로의 재활용은 불가능하다. 즉, 용융이 되지 않아 제2, 제3의 또 다른 고무제품으로 재차 성형하는 것은 불가능하다.

최근, 상기와 같은 열경화형 고무소재와는 대별되는 고무소재로서, 열가소성 가황체(TPV ; Thermoplastic Vulcanization, 이하 "TPV"라 함)가 상업화되고 있다.

TPV는 환경적인 측면에서 열경화성인 고무소재를 대체하여가는 차세대소재로서 각광받고 있다. 그 대표적인 것이 미국 AES사의 산토프렌(santoprene)이라는 상품이 있으며, 이는 EPDM과 PP를 동적가황(dynamic vulcanization)시켜 제조한 제품이다.

TPV는 고무적 성질과 함께 열가소성의 특성을 갖는다. 이에 따라 열에 의한 용융이 가능하여 또 다른 고무제품으로 재활용이 가능하다는 이점이 있다. 그리고 기존 고무를 거의 다 대체할 수 있다는 장점이 있어 그 연구가 활발히 진행되고 있다.

TPV에 대한 시장점유율이 높은 AES, Shell Chem., Dupont, JSR사 등은 기본적으로 내부혼합기를 사용한 회분식(batch)을 이용하여 제조한다. 각 사별로 가공조건이나 원료의 배합표는 공개되지 않고 있지만, 배치(batch)식을 통한 일차 블렌드 공정과, 제품화하기 위한 펠렛화 공정인 이차 압출공정 단계를 채택하여 제조하고 있다. 국내에서는 동일고무벨트나 LG화학, 호남석유화학 등에서는 국외기업의 제조법인 배치(batch)식으로 TPV를 제조하고 있다.

TPV는 고무적 성질을 나타내게 하는 원재료가 폐고무(waste rubber)가 아닌 순수 고무(virgin rubber)이기 때문에 기존의 고무와 동등의 고무적 성질을 가질 수 있다. 그러나, TPV를 제조회사에 있어 고무적 성질을 나타내게 하는 원재료를 순수 고무(virgin rubber)가 아닌 폐고무(waste rubber)로 대체하면 열가소성 수지와 반응성이 현저히 떨어져 기존 고무제품으로 사용할 수 있는 물성을 갖지 못하는 문제점이 있다.

따라서 종래 기술에 따르면, 일반적인 열경화성의 고무소재는 열에 의해 탄화되어 또 다른 고무제품으로의 재활용이 불가능하다. 그리고 이와 대별되는 TPV(열가소성 가황체)는 고무적 성질을 가지면서 열가소성임에 따라 용융에 의해 재활용은 가능하다. 그러나, TPV는 그 주된 고무원료를 폐고무(waste rubber)로 대체 시 열가소성 수지와 반응성을 갖게 하는 특별한 기술적 수단이 강구되지 않아 기존 고무제품으로 사용할 수 있는 물성을 갖지 못하여 폐고무는 사용할 수 없는 문제점이 있다.

또한, 폐고무의 재활용과 관련하여 종래에는 단순한 충전제의 개념으로 사용되어 그 재활용 효율이 떨어지는 문제점이 있다.

한편, 바퀴, 자동차 범퍼 등의 고무제품의 제조공정과 관련한 종래 기술에 따르면, 첫째 일반적인 열경화성의 고무소재를 이용한 고무제품은 필요 물성을 얻기 위해 카본블랙을 함유한 고무소재를 주원료로 하기 때문에 가황 공정을 반드시 거치는 압축 성형방법으로 제조되어 공정이 복잡하고 생산 주기가 길어지는 문제점이 있다.

둘째 TPV 소재를 이용한 고무제품은 TPV를 합성하기 위한 배치식 1차 블렌드공정과, 제품화하기 위한 2차 펠렛화공정을 별도의 공정으로 진행하고 있어 이 역시 공정이 복잡한 문제점이 있다. 특히, 원료를 연속적으로 공급하지 못하는 배치식임에 따라 시간적인 손실은 물론 설비가 대형화되고 생산 주기가 길어지는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 자원의 절약, 신소재 및 신재생 에너지의 개발 등과 함께 환경부하가 최소화된 고도의 폐고무 재활용기술의 개발이 절실히 요구된다. 특히 폐고무를 재활용함에 있어서 단순한 충전제의 개념이 수회에 걸쳐 재활용할 수 있는 열가소성 고무 소재로 전환시킴으로써, 폐고무를 유용하게 재활용하면서 기존의 열경화성 고무소재나 TPV 소재를 대체할 수 있는 기술적 과제가 절실히 요구된다.

본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점 및 기술적 과제를 해결하기 위하여 발명한 것으로, 폐고무 분말과 올레핀계 열가소성 수지를 주재료로 하되, 여기에 상용화제를 혼합하고, 상기 혼합물을 압출기에서 동적반응(dynamic reaction) 시킴으로써, 폐고무를 열가소성 고무소재로 전환시켜 그 재활용도를 높이고 간단한 공정으로 제조되는 열가소성 탄성체 및 이로부터 성형된 고무제품을 제공하는 데에 그 목적이 있다.

발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

폐고무 분말과, 올레핀계 열가소성 수지와, 스티렌계 화합물로부터 선택된 상용화제로 이루어진 혼합물을 압출기에 투입하여 혼련 반응시켜 성형한 폐고무를 이용한 열가소성 탄성체를 제공한다. 상기 압출기는 적어도 2곳의 정방향 스크류부(forward screw zone)와, 적어도 1곳의 니딩 디스크부(kneading disc zone)와, 적어도 1곳의 역방향 스크류부(backward screw zone)를 가지는 두개의 축이 나란히 배열된 이중압출기인 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서 상기 폐고무 분말은 아민기가 도입된 것이 좋다.

아울러, 본 발명은 상기 열가소성 탄성체를 펠릿화한 다음 금형에 투입하여 성형한 고무제품을 제공한다.

이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

본 발명에 따른 열가소성 탄성체는 폐고무(waste rubber) 분말을 주재료로 한 혼합물이 압출기에서 혼련 반응되어 제조된 것으로서, 고무적 성질과 함께 열가소성 성질을 갖는다. 구체적으로, 폐고무 분말과 올레핀계 열가소성 수지와 상용화제로 이루어진 혼합물이 압출기에서 충분한 시간동안 체류되어 동적반응(dynamic reaction)에 의해 가교한 후 압출된 압출물이다. 이때, 바람직하게는 적정 스크류 조합을 갖춘 이중압출기가 사용된다. 그리고 본 발명의 열가소성 탄성체는 압출기의 다이(die)의 단면 형태에 대응되는 형태를 갖는다. 구체적으로는 시트 형태, 띠 형태, 봉 형태(속이 빈 튜브 형태를 포함한다) 등의 형태를 갖는다.

또한, 본 발명에 따른 고무제품은 상기 본 발명에 따른 열가소성 탄성체로부터 성형된 제품이다. 구체적으로, 본 발명에 따른 제품은 상기 열가소성 탄성체가 바람직하게는 펠릿(pellet)화된 다음, 금형(mold)에 투입되어 사출성형 또는 압축성형에 의해 제조된 것으로서, 예를 들어 브레이크 페달, 자동차 범퍼 등이 될 수 있으며, 바람직하게는 쓰레기 수거통 바퀴이다.

본 발명에 따른 열가소성 탄성체의 제조에 사용되는 상기 폐고무 분말은 산업상으로 폐기되는 고무류, 우레탄 신발창, 자동차의 타이어, 자동차의 우레탄 범퍼 등의 폐고무 제품을 미분쇄한 분말로서, 바람직하게는 이물질이 8중량%이하인 것이 좋다.

상기 폐고무 분말은 예를 들어 에틸렌프로필렌디엔모노머(EPDM ; Ethylene Propylene Diene Monomer) 고무, 스티렌-부타디엔 고무(SBR ; Styrene-Butadiene Rubber), 니트릴 고무(NR ; Nitril Rubber), 부틸고무(IIR ; Isobutylene-Isoprene rubber), 니트릴-부타디엔 고무(Nitril-Butadiene Rubber) 등의 고무원료에 카본블랙을 가하여 가황, 제조되었던 폐고무류이면 좋다. 바람직하게는 자동차 바퀴로부터 나오는 페타이어 고무분말과 자동차 웨더스트립으로부터 나오는 폐EPDM 분말(웨더스트립 고무분말)이 사용된다.

또한, 상기 폐고무 분말은 10 μ m ~ 300 μ m의 크기로 미분쇄된 것이 바람직하다. 이때, 폐고무 분말이 10 μ m미만으로 너무 작으면 고무적 탄성력이 떨어지며, 300 μ m를 초과하여 너무 크면 열가소성 수지와와의 반응성이 떨어져 좋지 않다.

위와 같은 폐고무 분말은 본 발명에 따른 열가소성 탄성체에 고무적인 탄성을 부여하는 것으로서, 이는 압출기(바람직하게는 이축압출기) 내에서 올레핀계 열가소성 수지와 물리적으로 반응하여 열가소성 탄성체로 전환된다. 이때, 본 발명에 따르면 폐고무 분말에 함유된 카본블랙의 표면 관능기가 올레핀계 열가소성 수지와 반응 작용기로서 작용한다. 구체적으로, 카본블랙의 하이드록실(hydroxyl) 그룹(-OH)이 열가소성 수지의 작용기와 반응하게 된다.

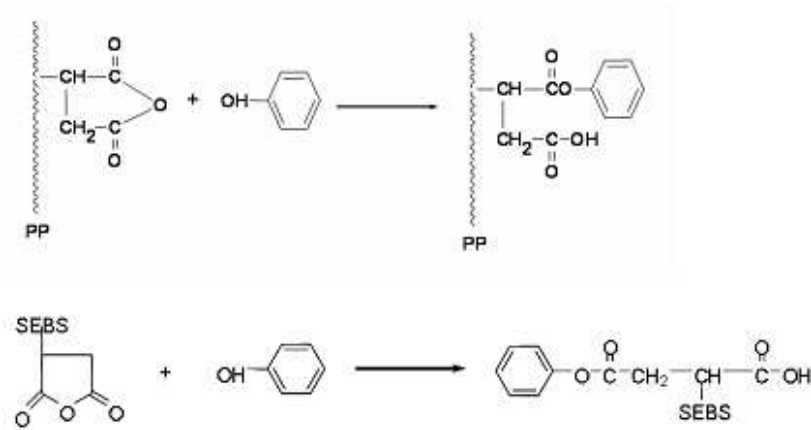
상기 열가소성 수지는 올레핀계이면 사용 가능하며, 예를 들어 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 폴리우레탄(PU) 또는 이들의 공중합체를 유용하게 사용할 수 있다. 또한, 폴리프로필렌(PP) 중에서 이소타틱 폴리프로필렌(isotactic PP), 랜덤 공중합 폴리프로필렌(random coPP) 및 무수 말레익산(maleic acid anhydride)이 그래프트 중합된 무수 말레익 폴리프로필렌(PP-g-MA)이 바람직하며, 이들 중에서 더욱 바람직하게는 말레익산기가 도입된 PP-g-MA가 좋다. 구체적으로, PP-g-MA는 여기에 도입된 말레익산기(MA)가 반응성기로 작용하여 카본블랙의 -OH 그룹과 반응하여 기계적 물성을 향상시킨다.

상기 상용화제는 폐고무 분말 및 올레핀계 열가소성 수지와 각각 반응할 수 있는 것으로서, 이는 스티렌 단위를 갖는 스티렌계 화합물이면 사용 가능하다. 예를 들어, 상기 상용화제는 스티렌계 열가소성 엘라스토머(elastomer)로서, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌(SEBS ; Styrene-Ethylene-butadiene-Styrene) 또는 스티렌-에틸렌-부타디엔-스티렌에 무수 말레익산(Maleic acid anhydride)이 결합된 무수 말레익 스티렌-에틸렌-부타디엔-스티렌(SEBS-MA)을 사용하는 것이 좋다.

상기 상용화제는 본 발명에 따른 열가소성 탄성체의 주원료가 폐고무 분말임에 따라 본 발명의 목적 달성을 위해 첨가되어야 하는 중요한 성분이다. 이와 같은 상용화제가 첨가되지 않는 경우 폐고무 분말과 올레핀계 열가소성 수지의 상용성이 현저히 떨어져 고무제품으로 재활용할 수 있는 충분한 기계적 물성을 갖지 못한다. 구체적으로, 상기 상용화제는 폐고무 분말과 올레핀계 열가소성 수지와 각각 반응하여 네트워크 구조를 형성시켜 높은 기계적 물성을 갖게 한다.

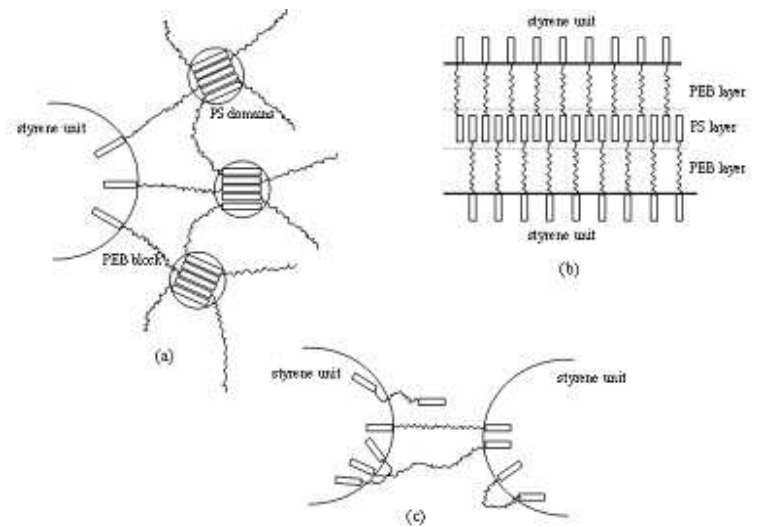
이상에서 설명한 폐고무 분말, 올레핀계 열가소성 수지 및 상용화제로 이루어진 혼합물은 이축압출기 내에서 상호 반응되어 열가소성 탄성체로 전환된다. 아래에 몇 가지 반응메커니즘을 예시하였다.

[반응메커니즘1]



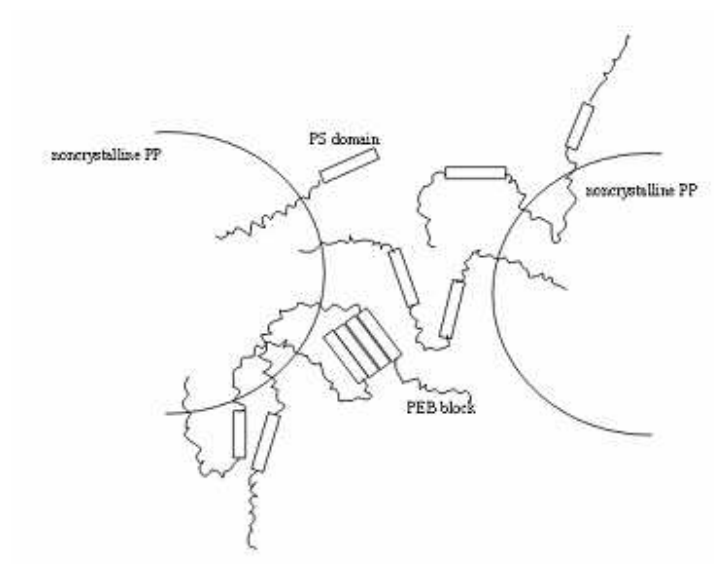
< MA(Maleic Anhydride)기와 카본블랙의 -OH기의 상호작용 >

[반응메커니즘2]



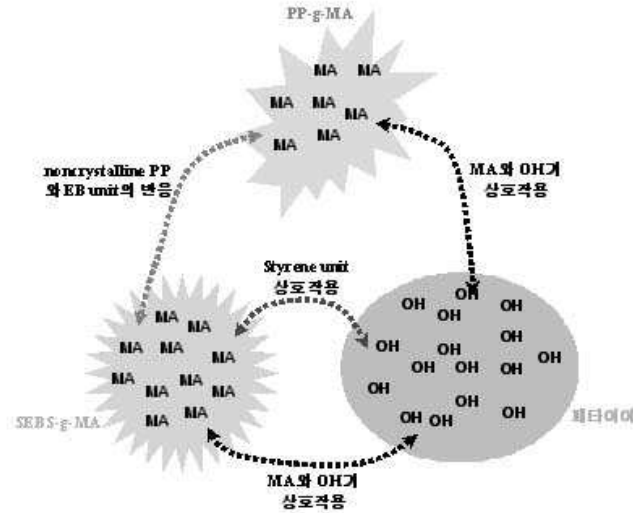
< SEBS-g-MA의 styrene기와 페타이어 내 styrene의 상호작용 >

[반응메커니즘3]



< PP-g-MA의 noncrystalline(비결정성) 부분과 SEBS-g-MA의 EB 블록 상호작용 >

[반응메카니즘4]



먼저, 상기 반응메커니즘1에 보인 바와 같이, PP-g-MA의 반응성기인 maleic anhydride(MA)기와 페타이어에 포함되어 있는 카본 블랙 표면의 hydroxyl group(-OH)이 서로 반응된다. 그리고 SEBS-g-MA의 MA기도 마찬가지로 카본 블랙 표면의 hydroxyl group(-OH)와 서로 반응된다.

또한, 상기 반응메커니즘2에 보인 바와 같이, SEBS-g-MA의 S(styrene)와 페타이어의 구성성분인 SBR의 S(styrene)가 서로 상호작용을 하게 된다.

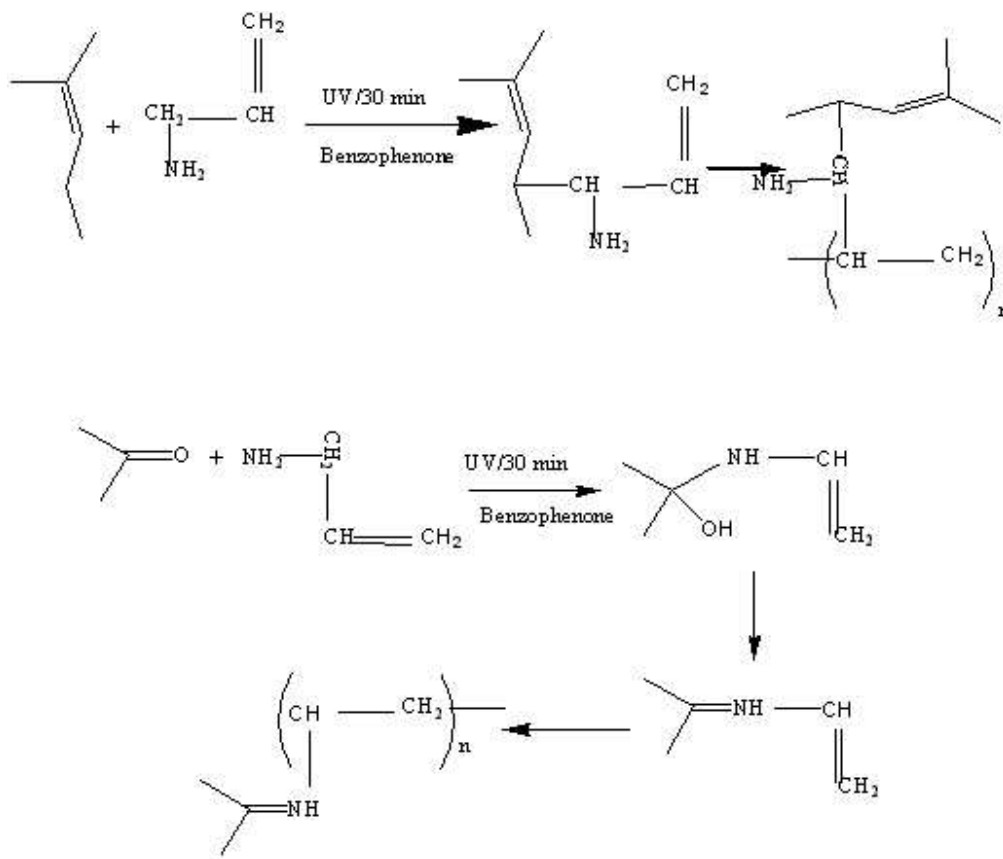
아울러, 상기 반응메커니즘3에 보인 바와 같이, PP-g-MA의 비결정성 부분의 PP와 SEBS-g-MA의 ethylene-buthylene(-EB-)기가 서로 상호작용을 하게 된다.

따라서 상기 반응메커니즘4에 보인 바와 같이, 열가소성 탄성체(TPE)를 구성하는 세가지 구성성분이 모두 서로 상호작용을 하게 되는데, 이때 상용화제(SEBS-g-MA)의 가교에 의해 네트워크 구조가 되어 높은 기계적 물성을 나타낸다.

또한, 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서 상기 폐고무 분말은 압출기에 투입되기 전에 UV처리(자외선 조사)되어 아민기가 도입된 것이 바람직하다. 이와 같이, 폐고무의 고무성분에 아민기가 도입되는 경우 상기 아민기가 반응성 관능기로 활성화되어 반응성이 좋아진다.

상기 UV처리는 아민계 화합물이 용해된 용액에 폐고무 분말을 혼합한 다음, 건조시킨 후, 약 20분 ~ 50분 동안 UV를 조사하는 방법을 예로 들 수 있다. 보다 구체적인 예를 설명하면, 아세톤 1리터에 아릴아민(allylamine) 1.25 mol과 0.125 mol의 벤조페논(benzophenone)을 넣고 용해시킨다. 다음으로, 상기 용액에 페타이어 분말을 넣고 3시간정도 저어준 다음, 실온에서 3시간정도 건조시킨다. 건조된 페타이어 분말을 30분 동안 UV를 조사시켜 준다. 이렇게 UV처리되어 페타이어 분말에 아민기가 생성되는 반응메커니즘을 아래에 나타내었다.

[반응메커니즘5]



본 발명에 따른 열가소성 탄성체는 이상에서 설명한 바와 같은 폐고무 분말, 올레핀계 열가소성 수지 및 스티렌계 상용화제로 이루어진 혼합물이 압출기 내에서 동적반응되어 얻어지는데, 상기 혼합물은 특별히 한정하는 것은 아니지만, 폐고무 분말 65 ~ 70중량부, 올레핀계 열가소성 수지 35 ~ 25중량부 및 상용화제 5 ~ 10중량부로 이루어지는 것이 바람직하다. 즉, 중량비로 폐고무 분말 : 올레핀계 열가소성 수지 : 상용화제 = 65 : 70 : 35 : 25 : 5 ~ 10으로 이루지는 것이 좋다. 이때, 폐고무 분말의 함량이 70중량부를 초과하는 경우 고무적 성향이 너무 강하여 기계적 물성이 저하되고, 65중량부 미만인 경우 상대적으로 열가소성 수지의 함량이 많아져 재료를 연질화시키기가 곤란함과 동시에 탄성 회복력이 급격히 감소되어 바람직하지 않다. 또한, 올레핀계 열가소성 수지의 함량이 25중량부 미만으로서 너무 작은 경우 기계적 물성이 저하됨은 물론 반응성이 떨어지고, 35중량부를 초과하여 너무 많은 경우 고무적 성질이 떨어져 바람직하지 않다. 아울러, 상기 상용화제의 함량이 5중량부 미만으로서 너무 작은 경우에는 반응성이 떨어져 기계적 물성이 떨어지고, 10중량부를 초과하여 너무 많은 경우에는 상대적으로 폐고무 분말과 열가소성 수지의 함량이 작아져 본 발명에서 목적하는 고무적 성질 및 기계적 물성을 충분히 갖지 못하여 바람직하지 않다.

또한, 본 발명에 따르면 상기 폐고무 분말, 올레핀계 열가소성 수지 및 상용화제로 이루어진 혼합물은 적정 스크류 조합을 갖춘 압출기 내에서 분산, 혼합에 의해 충분히 반응되어서만 기존 고무소재를 대체할 수 있는 우수한 기계적 물성을 갖게 된다. 구체적으로, 투입된 원료를 밀어내기만 하는 압출기에 투입하여 반응시키는 경우 폐고무 분말이 올레핀계 열가소성 수지 및 상용화제와 가교 반응되지 않아 최종 다이 쪽의 압출물은 슬러리 상태의 분말 혼합물로서 고무제품의 제조에 사용할 수 없으며, 적정 스크류 조합에 의해 투입된 원료를 혼련, 분산시켜 충분히 반응시켜야 한다. 구체적으로 압출기는 정방향 스크류와 역방향 스크류, 그리고 니딩디스크를 갖는 것이 사용된다. 바람직하게는 이하에서 설명되는 이중압출기가 좋다.

이중압출기는 나란히 배열된 2개의 축을 갖는 것을 것으로서, 이를 첨부된 도면을 참조하여 설명하면 다음과 같다. 먼저 도 1은 투입된 원료를 펌핑만 하는 단축(일축)압출기를 보인 절단 사시도이고, 도 2는 본 발명에 유용하게 사용될 수 있는 이중압출기의 개략적인 절단 사시도이다.

도 1에 도시한 바와 같이, 단축압출기는 정방향 스크류(2)만이 착설된 한 개의 축(1)을 갖는 것으로서, 이는 한 방향으로 펌핑만 가능할 뿐 혼합물의 충분한 분산, 혼합 및 체류시간을 갖게 할 수 없다.

그러나, 도 2에 도시한 바와 같이, 이축압출기는 제1축(10)과 제2축(20)으로 구성된 2개의 축(10)(20)을 가지되, 각 축(10)(20)에는 정방향 스크류부(forward screw zone)(12)(22), 니딩 디스크부(kneading disc zone)(14)(24) 및 역방향 스크류부(backward screw zone)(16)(26)를 갖는 것으로서, 이는 본 발명에 바람직하게 사용된다. 이때, 상기 정방향 스크류부(12)(22)는 여기에 착설된 스크류(12a)(22a)의 회전력으로 투입된 혼합물을 정방향으로 펌핑하며, 상기 니딩 디스크부(14)(24)는 여기에 착설된 디스크(14a)(24a)의 회전력으로 투입된 혼합물을 분산, 혼합한다. 그리고 상기 역방향 스크류부(16)(26)는 여기에 착설된 스크류(16a)(26a)의 회전력으로 혼합물의 흐름을 역방향으로 바꾸어 주어 혼합물이 충분한 시간동안 체류되게 한다. 즉, 니딩 디스크부(14)(24)를 통과한 혼합물을 다시 니딩 디스크부(14)(24) 쪽으로 이송시켜 충분한 분산성 및 혼합성을 갖게 한다. 이때, 니딩 디스크부(14)(24)의 디스크(14a)(24a) 각도를 다르게 조립함으로써 분산 및 혼합의 효과를 조절할 수 있다.

도 3은 본 발명에 보다 유용하게 사용될 수 있는 이축압출기의 단면 구성도를 보인 것이다. 도 3을 참조하여 보다 상세히 설명하면, 이축압출기는 혼합물(원료)이 투입되는 호퍼(hopper, 30)와, 압출기 내에서 발생하는 가스를 배출하면서 압출기 내의 압력을 조절하는 벤트(vent, 40)와, 압출물이 나오는 다이(50)를 가지되, 그 내부에 상기와 같은 제1축(10) 및 제2축(20)이 나란히 배열된 구조를 갖는다. 이때, 이축압출기의 내부 구조는 상기 제1축(10) 및 제2축(20)이 각각 적어도 2곳, 즉 2곳 이상의 정방향 스크류부(12)(22)와; 적어도 1곳, 즉 1곳 이상의 니딩 디스크부(14)(24)와; 적어도 1곳, 즉 1곳 이상의 역방향 스크류부(16)(26);를 갖는 좋다. 구체적으로, 상기 정방향 스크류부(12)(22)는 각 축(10)(20)의 적어도 양쪽 말단에 위치되어야 하고, 그 사이에 니딩 디스크부(14)(24)와 역방향 스크류부(16)(26)가 1곳 이상씩 위치된다. 이때, 상기 니딩 디스크부(14)(24)와 역방향 스크류부(16)(26)의 수가 많을수록 분산성, 혼련성 및 체류시간이 증가되어 혼합물의 반응성이 좋아지기는 하나 너무 많으면 생산성이 떨어져 바람직하지 않다.

도 3에서는 4곳의 정방향 스크류부(12)(22)와, 3곳의 니딩 디스크부(14)(24)와, 2곳의 역방향 스크류부(16)(26)를 가지는 이축압출기를 예시하였다.

구체적으로, 도 3은 호퍼(30)에서부터 정방향 스크류부(12)(22), 니딩 디스크부(14)(24), 역방향 스크류부(16)(26), 정방향 스크류부(12)(22), 니딩 디스크부(14)(24), 정방향 스크류부(12)(22), 니딩 디스크부(14)(24), 역방향 스크류부(16)(26), 정방향 스크류부(12)(22)가 순차적으로 위치한 이축압출기를 보여준다. 이때, 이축압출기의 작동조건은 80 ~ 150 rpm의 속도, 190 ~ 240 °C의 온도로 가동되는 것이 바람직하다.

또한, 상기 이축압출기는 제1축(10)과 제2축(20)이 정방향 스크류부(12)(22)는 정방향 스크류부(12)(22)끼리, 역방향 스크류부(16)(26)는 역방향 스크류부(16)(26)끼리 서로 맞물린 회전에 의해 투입된 혼합물의 분산 및 혼합성이 향상되도록 치합형(intermeshing)이 바람직하다. 즉, 도 4에 보인 바와 같이, 각 축(10)(20)에 착설된 스크류(12a)(22a)가 서로 맞물리도록 제1축(10)과 제2축(20)은 근접하여 배열된 것이 바람직하다.

위와 같이 제조된 열가소성 탄성체는 펠릿화된 다음, 225 ~ 235 °C 온도, 1000 ~ 1500 psi 압력에서 사출되고, 20 ~ 30 °C에서 급형하여 다양한 고무제품을 제조할 수 있다. 도 5는 본 발명에 따른 고무제품을 예시한 것으로, 본 발명의 시험 실시예에 따라 제작된 바퀴의 사진을 보인 것이다.

따라서, 본 발명은 폐고무를 재활용하되, 이를 열가소성 고무소재로 전환시키기 위해 폐고무 분말과 올레핀계 열가소성 수지와 각각 반응되어 네트워크 구조를 갖게 하기 위한 상용화제의 혼합하고, 상기 혼합물이 충분한 시간동안 혼련되어 반응되도록 하면서 연속적으로 펌핑할 수 있는 압출기(바람직하게는 이축압출기) 내에 투입하여 반응시키는 것임에 특징이 있다.

또한, 본 발명에 따른 열가소성 탄성체는 고무적 성질과 함께 열에 용융되는 열가소성 성질을 가짐에 따라 고무제품으로 성형된 후, 그 사용을 다하고, 다시 용융하여 수회에 걸쳐 재활용할 수 있다.

이하, 본 발명의 구체적인 시험 실시예 및 비교예를 설명한다. 그러나, 하기에 기재된 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위해 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

먼저, 원료 혼합물을 조성함에 있어서, 평균 입경이 50 ~ 100 μ m인 페타이어 분말 65중량부, 올레핀계 열가소성 수지로서 PP(분자량 15,000의 PP-g-MA, 국내 SK회사 제품, 상품명 : RE 340B) 35중량부 및 상용화제로서 SEBS-MA(Shell

Chemical사 제품, 상품명 : Kraton 1901X) 5중량부를 혼합 조성하였다. 그리고 상기 혼합물을 도 3에 보인 바와 같은 적정 스크류 조합을 갖춘 이축압출기(국내, 바우테크사 제품, 모델번호 BA-19) 내에 투입하여 회전속도 100rpm, 온도 200 ~ 235℃의 바렐온도에서 3내지 4분 동안 체류되게 하여 동적반응된 올레핀계 열가소성 탄성체를 압출 제조하였다.

다음으로, 상기 열가소성 탄성체를 230 ℃ 온도, 1250 psi 압력에서 사출하고, 30 ℃의 금형온도로 성형하여 시편을 제조하였다. 이때 사출 사이클 시간은 30초로 하였다. 그리고 상기 시편에 대하여 기계적 물성을 측정하였다. 측정기기로는 만능시험기(UTM)를 이용하여 10KN 로드셀로 50mm/min의 인장속도로 인장강도 및 신율을 측정하였다. 그 결과는 도 6에 보인 그래프와 같다.

[실시예 2]

원료 혼합물을 조성함에 있어서, 평균 입경이 50 ~ 100 μ m인 페타이어 분말 65중량부, 올레핀계 열가소성 수지로서 PP(분자량 15,000의 PP-g-MA, 국내 SK회사 제품, 상품명 : RE 340B) 35중량부 및 상용화제로서 SEBS-MA(Shell Chemical사 제품, 상품명 : Kraton 1901X) 10중량부로 조성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 즉, 본 실시예에서는 상용화제의 함량을 실시예 1의 2배로 조성하였다. 다음으로, 상기 실시예 1에서와 같이 시편을 제조하여 이에 대해 인장강도 및 신율을 측정하여 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[비교예 1]

원료 혼합물을 조성함에 있어서, 평균 입경이 50 ~ 100 μ m인 페타이어 분말 65중량부, 올레핀계 열가소성 수지로서 PP(분자량 15,000의 PP-g-MA, 국내 SK회사 제품, 상품명 : RE 340B) 35중량부로 조성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 즉, 본 비교예에서는 상용화제를 첨가하지 않았다. 다음으로, 상기 실시예 1에서와 같이 시편을 제조하여 이에 대해 인장강도 및 신율을 측정하여 그 결과를 도 6에 나타내었다.

도 6(그래프)에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라서 상용화제가 첨가된 실시예 1 및 실시예 2는 인장강도 및 신율이 상용화제가 첨가되지 않은 비교예 1보다 월등히 향상된 결과를 보임을 알 수 있다.

또한, 이축압출기의 스크류의 회전속도 변화, 상용화제의 변화 및 혼합비율에 따른 기계적 물성을 알아보고자 다음과 같은 시험을 실시하였다.

본 시험에서는 스크류의 조합, 즉 정방향 스크류부(12)(22) 및 역방향 스크류부(16)(26)의 길이, 스크류(12a)(16a)(22a)(26a)의 개수, 니딩디스크부(14)(26)의 길이나 디스크의 개수 등 다른 여러 개의 이축압출기를 이용하여 다양하게 실시하였는데, 그 중에서 좋은 분산 능력을 보였던 모델(국내, 바우테크사 제품, 모델번호 BA-19)의 결과를 설명한다.

[스크류의 회전속도별 체류시간 및 기계적 물성 평가]

상기 실시예2에 보인 함량으로 조성된 원료 혼합물을 이축압출기에 투입하여 스크류의 회전속도에 따른 평균 체류시간(residence time) 및 기계적 물성을 측정하였다. 이축압출기에 투입된 원료 혼합물의 조성은 중량비로 페타이어 분말 : PP-g-MA : SEBS-MA = 65 : 35 : 10이다. 그 결과는 도 7 및 도 8과 같다. 도 7은 스크류의 회전속도별 평균 체류시간을 나타낸 그래프이고, 도 8은 스크류의 회전속도별 기계적 물성을 나타낸 그래프이다.

도 7 및 도 8에 보인 바와 같이, 스크류의 회전속도의 영향을 조사해본 결과, 회전속도가 낮으면 체류시간은 충분하지만 낮은 전단속도에 의해 폐고무의 분포가 좋지 않아 물성이 낮아짐을 알 수 있었다. 또한, 125rpm과 150rpm의 높은 회전속도에서는 높은 전단속도로 폐고무의 분포는 좋으나 폐고무와 PP수지가 충분히 반응할 수 있는 시간이 짧기 때문에 물성이 양호하지 않음을 알 수 있었다. 이 결과로부터 충분한 전단속도와 체류시간을 갖는 100rpm의 회전속도에서 가장 우수한 물성을 갖는다는 것을 확인하고, 회전속도 100rpm에서의 상용화제 변화에 따른 기계적 물성을 다음과 같이 평가하였다.

[상용화제의 변화에 따른 기계적 물성 평가]

상기한 바와 같이, 이축압출기의 회전속도 100rpm에서의 상용화제의 함량 변화에 따른 기계적 물성을 측정하였다. 그 결과는 도 9와 같다. 본 시험에서는 도 9에 나타낸 바와 같이, 이축압출기에 투입되는 원료 혼합물을 조성함에 있어서 페타이어 분말(GRT)과 PP-g-MA는 중량비로 65 : 35로 고정한 상태에서 상용화제(SEBS-MA)를 중량비로 0, 5, 7.5, 10으로 변경하여 비교하였다.

도 9에 보인 바와 같이, 폐고무의 분말은 아주 미세하기 때문에 표면적이 상당히 커서 상용화제의 양이 증가함에 따라 폐고무와 PP 사이의 상용성 효과가 점진적으로 증가함을 알 수 있었다. 이 결과로부터 상용화제가 10phr일 때 가장 높은 기계적 물성을 가짐을 확인하고, 상용화제가 10phr일 때 페타이어와 PP의 혼합비율에 따른 기계적 물성을 다음과 같이 평가하였다.

[페타이어와 PP의 혼합비율에 따른 기계적 물성 평가]

이축압출기의 회전속도 100rpm, 상용화제의 함량 10phr에서의 페타이어와 PP의 함량 변화에 따른 기계적 물성을 측정하였다. 그 결과는 도 10과 같다. 본 시험에서는 도 9에 나타난 바와 같이, 이축압출기에 투입되는 원료 혼합물을 조성함에 있어서 상용화제(SEBS-MA)의 함량을 중량비로 10으로 하고 페타이어 분말(GRT)과 PP-g-MA의 함량을 각각 변경해가며 비교하였다.

본 시험에서는 폐고무의 함량이 75로 높을 때는 고무적인 성질은 우수하지만 도 10에 나타난 바와 같이 기계적 물성이 낮아지고 또한 가공이 어려워짐을 알 수 있었다. 또한 폐고무의 함량이 45와 55일 때는 기계적 물성은 우수하였지만 고무적인 성질보다 플라스틱 성질이 더 커 고무재료로 사용하기에는 충분하지 못함을 알 수 있었다.

한편, 폐고무에 다양한 조건으로 UV처리하여 실험해 보았다. 구체적으로, UV처리에 의해 개질된 폐고무 분말과 개질되지 않은 폐고무 분말을 PP와 상용화제의 적정비에 10에서 70까지 변화시켜 기계적 물성을 비교해본 결과 개질된 분말을 사용했을 때 우수한 물성을 나타냄을 알 수 있었다. 이때, 아틸아민 1.25 mol에서 UV조사 시간 30분일 때 가장 높은 그래프팅율을 보였다.

발명의 효과

본 발명은 폐고무를 재활용함에 있어 폐고무를 열가소성 고무소재로 전환시킴으로써, 단순한 충전제의 개념으로서의 재활용이 아닌 수회에 걸쳐 재활용할 수 있는 자원화를 이룩하였다는데 큰 효과가 있다. 구체적으로, 본 발명의 열가가성 탄성체로부터 제조된 제품은 용융에 의해 수회에 걸쳐 재활용이 가능하다. 또한, 이축압출기 내에서 연속적인 공정으로 생산되어 생산성이 향상되며, 공정이 간단한 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

도 1은 단축압출기의 절단 사시도이다.

도 2는 본 발명에 사용되는 이축압출기의 절단 사시도이다.

도 3은 본 발명에 유용하게 사용되는 이축압출기의 단면 구성도이다.

도 4는 본 발명에 유용하게 사용되는 이축압출기의 요부 단면도이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제작된 바퀴의 사진이다.

도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 기계적 물성의 측정치를 보인 그래프이다.

도 7은 스크류의 회전속도별 평균 체류시간을 보인 그래프이다.

도 8은 스크류의 회전속도별 기계적 물성의 측정치를 보인 그래프이다.

도 9는 상용화제의 변화에 따른 기계적 물성의 측정치를 보인 그래프이다.

도 10은 페타이어와 PP의 혼합비율에 따른 기계적 물성의 측정치를 보인 그래프이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 *

10 : 제1축 20 : 제2축

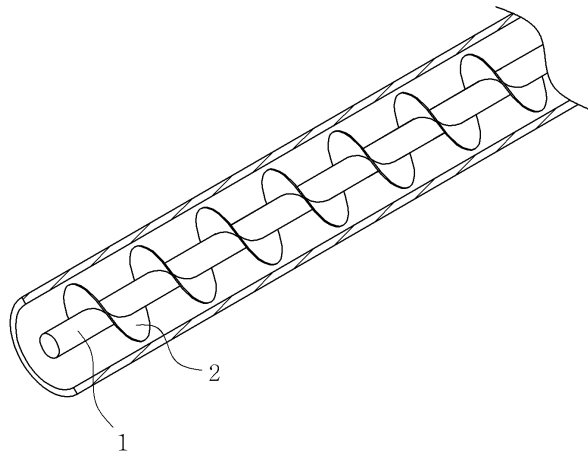
12,22 : 정방향 스크류부 14,24 : 니딩 스크류부

16,26 : 역방향 스크류부 30 : 호퍼

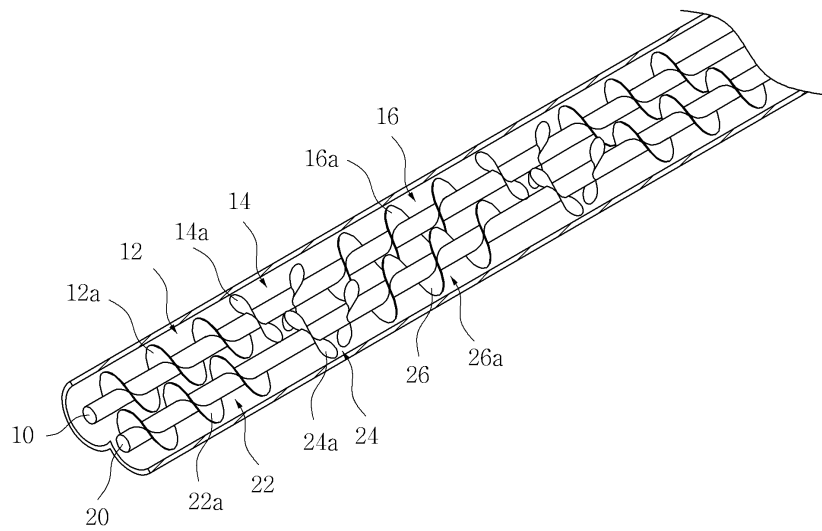
40 : 벨트 50 : 다이

도면

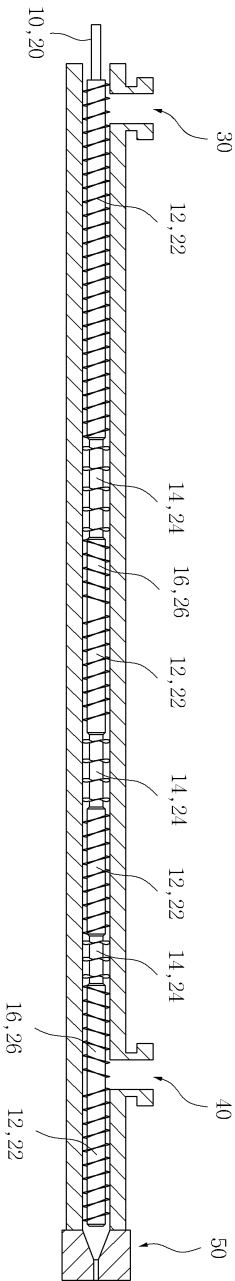
도면1



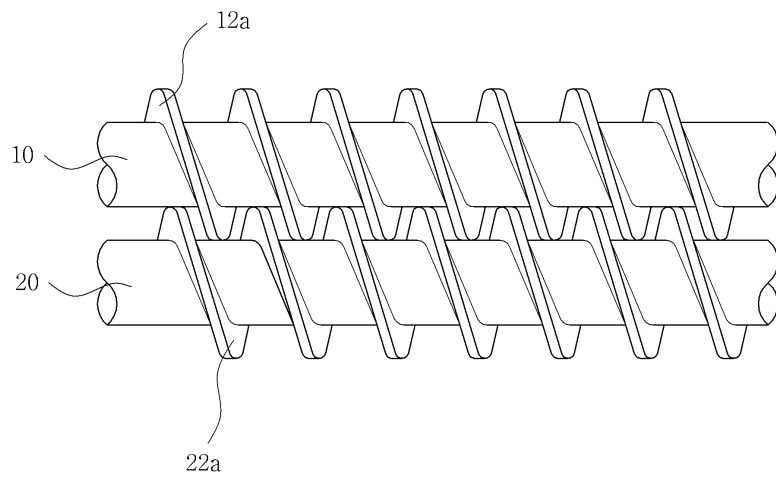
도면2



도면3



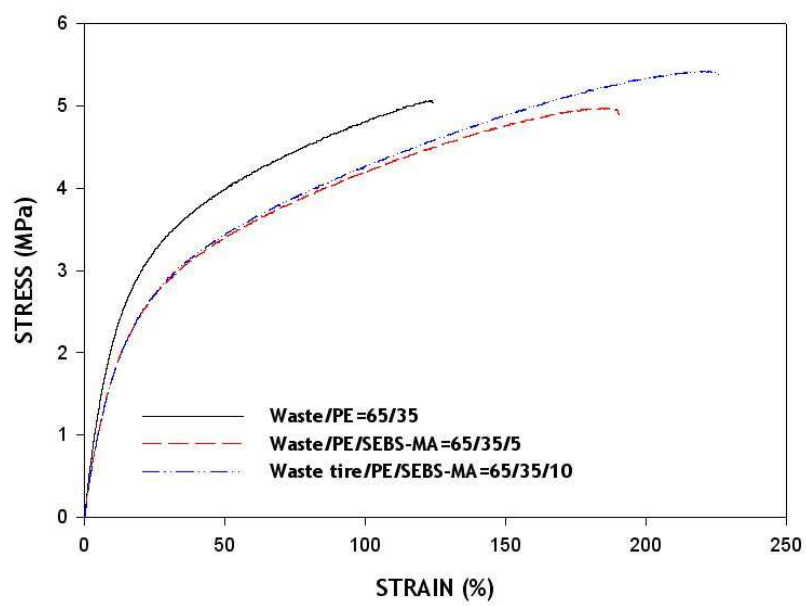
도면4



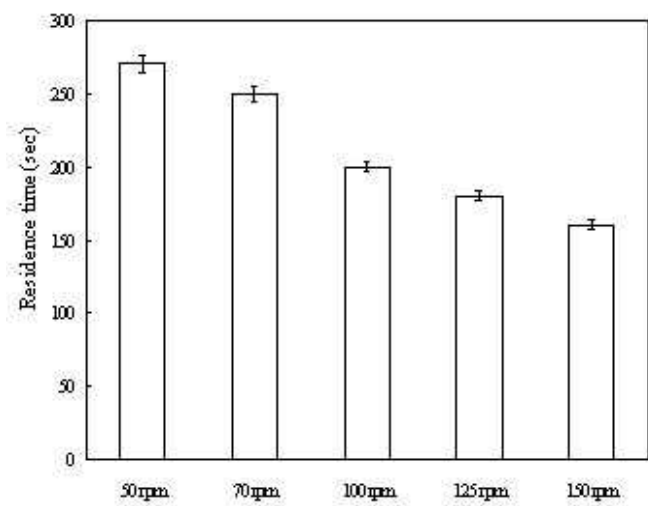
도면5



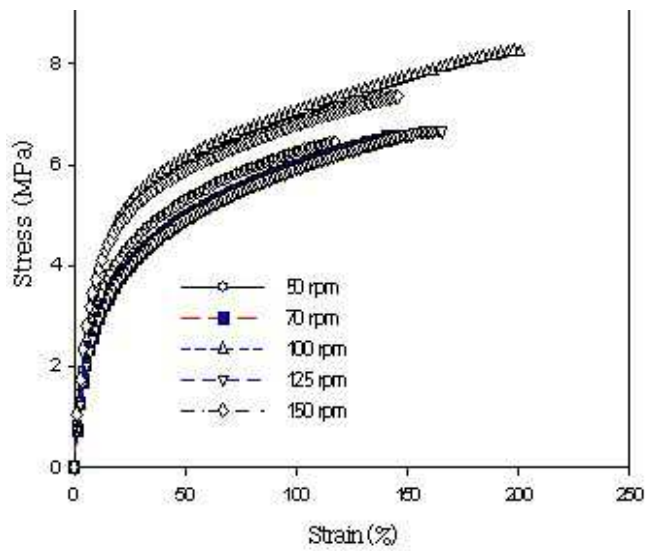
도면6



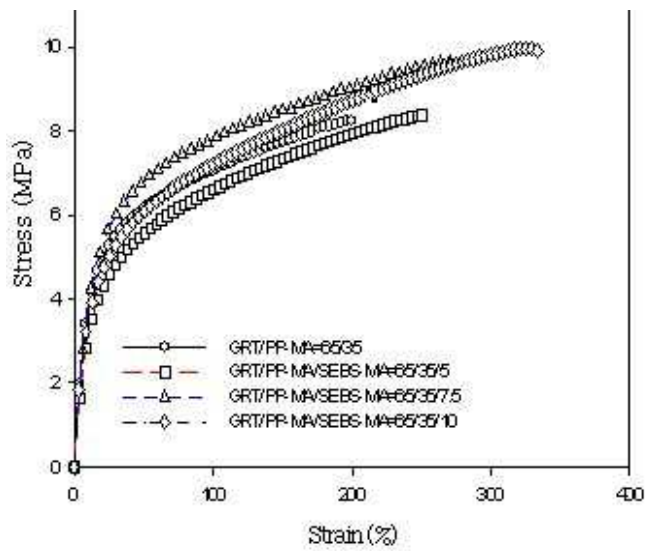
도면7



도면8



도면9



도면10

