

EPDM 발포체의 가황거동 및 기계적물성에 미치는 분쇄고무의 영향

서 관 호[†] · 임 학 상* · 임 정 철**

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *영남이공대학 텍스타일시스템계열,

**세명대학교 공학부 환경공학과

(2000년 5월 25일 접수)

Effect of Ground Rubber on Mechanical Properties of EPDM Foam

K. H. Seo[†], J. C. Lim* and H. S. Lim**

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Division of Textile System, Yeungnam College of Science and Technology, Taegu 705-037, Korea

**Department of Environmental Engineering, Semyung University, Chechon, Chungbuk, Korea

(Received May 25, 2000)

요 약: EPDM 발포체 제조의 충전제로 페타이어 분쇄고무와 카본블랙을 각각 사용하면서 가황특성 및 기계적 물성을 조사하여 이들을 비교하였다. 그 결과 충전제의 함량이 증가함에 따라 가황시간이 짧아짐을 알았다. 분쇄고무를 충전제로 사용한 경우 충전제의 함량이 30 phr 이상이 되면 발포배율, 인장강도 및 신율이 급격히 감소하였다. 반면에 카본블랙을 사용한 경우는 70 phr이 사용될 때까지 인장강도 및 신율의 급격한 변화는 없었다. 이들을 고려할 때, 분쇄고무의 사용량은 30 phr 미만으로 제한시켜야 함을 알았으며 이는 낮은 계면 접착력 때문이었다. 제조된 EPDM 발포체는 우수한 내노화성을 나타내었다.

ABSTRACT: The cure and physical properties of EPDM foam containing ground rubber and carbon black as filler were studied. The cure time reduced with the addition of filler. This result means reducing the operation time. In case of ground rubber was used, blowing ratio, tensile strength, and elongation were decreased rapidly at above 30 phr. On the other hand, in case of carbon black, they showed similar physical properties until 70 phr was used limited to 30 phr to make a good foam, which should be due to low interfacial interaction between EPDM and ground rubber. All the EPDM foams showed excellent thermal stability.

Keywords : EPDM foam, ground rubber, filler, cure time, thermal stability.

I. 서 론

최근 들어 하나 밖에 없는 지구 보존에 대한

중요성이 인식되면서, 환경 보존에 관해 사람들이 많은 관심을 가지고 있다. 2차 세계대전을 통해 각종 산업 기술의 발전은 급속히 이루어졌으며 고분자산업의 경우도 예외는 아니었

[†]대표저자(e-mail : KHSEO@ba.kyungpook.ac.kr)

다. 따라서 1회 용품을 비롯하여 고분자재료 사용량의 급격한 증가는 그 만큼 많은 폐기물의 발생으로 연결되어 갔고, 이것은 오늘날 환경오염의 주범 중의 하나로 지목 되고있다.

고분자재료는 열가소성수지와 열경화성수지로 크게 대별되는 데 이중 열가소성수지는 분리 수거만 제대로 되면 재활용에 큰 어려움이 없다. 그러나 열경화성수지는 성형이 되고 나면 열에 의해 용융 되어질 수 없기 때문에 재활용에 그 만큼 어려움이 많다. 고무의 경우는 열경화성의 형태로 사용되어 지는 물질이고 따라서 재활용에 많은 제약이 따르고 있다. 현재까지 진행되고 있는 고무의 재활용에 관한 연구는 처리 방법에 따라서 크게 물리적 처리, 화학적 처리, 그리고 새로운 소각 공정 개발로 구분된다.^{1,2} 화학적 처리^{3,4} 및 소각공정의 장단점에 관해서는 이미 전보⁵에서 밝힌 바 있다. 페타이어를 기계적인 힘으로 분쇄한 후 이를 새로운 자원으로 활용하는 방법인 물리적 처리에 의한 방법⁶은 기계적 분쇄법, 저온 분쇄법, 습식 분쇄법 등이 있으며 이에 관해서도 전보⁵에서 상세히 언급하였다.

본 연구자들은 분쇄된 고무들을 새로운 고무 배합시 충전제(filler)로 사용하기 위한 최적 조건을 조사하였고 그 결과들을 발표^{5,7}하였다. 그 결과 일반적인 기계적 물성의 큰 저하 없이 사용 가능한 조건들을 조사하였지만 분쇄고무에 포함된 미량의 휘발성물질 등으로 인해 표면에 작은 기포들이 발견되어 외관의 개선이 요구되었다. 또한 분쇄고무를 스티렌-부타디엔고무(SBR) 발포체의 충전제로 사용할 때 분쇄고무에 포함된 미반응 황 내지는 가교촉진제의 영향으로 가황 속도가 빨라지는 것을 관찰하였다.⁷ 한편, 에틸렌-프로필렌-디엔(EPDM)고무는 2중결합 수의 부족으로 인해 가황속도가 대단히 느린 것이 가공상의 단점으로 작용한다.

따라서 본 연구에서는 EPDM의 가황속도를 단축시키는 방법으로 분쇄고무의 사용을 검토

할 뿐만 아니라, 분쇄고무 사용의 약점인 표면의 기포 문제를 동시에 해결하는 방법으로 EPDM 발포체를 만드는 것에 관해 연구하고자 하였다. 즉, EPDM 고무에 페타이어 분쇄고무를 충전제로 첨가한 고무 발포체의 제조시 분쇄고무의 첨가량에 따른 가황특성 및 인장강도, 신장률, 경도 등의 물성을 카본블랙이 충전제로 첨가되었을 경우와 비교하였다.

II. 실험

1. 재 료

EPDM은 (주) 유공의 SUPRENE 501A를 사용하였다. 카본블랙은 제철화학(주)의 SRF를, ZnO는 극동화학(주)의 KS#2를, 나프탈유는 미창석유화학의 RN-2를 사용하였으며 황과 가교촉진제인 2-mercaptobenzothiazole은 공업용을 사용하였다. 발포제는 azodicarboamide와 dinitrosopentamethylene tetramine의 혼합물인 ACP-A를 (주) 금양으로부터 공급받아 사용하였다. 페타이어 분쇄물은 전보⁵에서 사용한 SBR 30%, 천연고무(NR) 15%, 카본블랙 20%, 기타 첨가제 5% 그리고 나머지는 타이어 코드 등으로 구성되어 분쇄고무 중에서 250~600 μm의 입자 크기를 가지는 분쇄물을 표준체망으로 걸러 실험에 사용하였다.

2. 시편의 제조

가황거동을 조사하기 위한 시편의 제조는 다음과 같이 하였다. EPDM 100g을 5분간 실험실 규모의 two-roll-mill을 이용하여, 70 °C에서 masticating하고 분쇄고무와 카본블랙을 해당량 넣은 뒤 3분간 혼련하였다. 그후 나프텐유 30 phr을 첨가하여 5분간 혼련한 뒤, ZnO 5 phr, 스테아린산 1 phr, 황 1.5 phr, 가교촉진제 1 phr을 첨가한 뒤 3분간 이들을 분산시켰다. 발포체의 기계적물성 조사를 위한 시료는 위의

조성에서 발포제만 10phr 더 첨가하였다.

EPDM 고무 100g에 대해 분쇄고무 10, 20, 30, 50, 70 phr 첨가한 경우를 G10, G20, G30, G50, G70으로 나타내었으며, SRF 10, 20, 30, 50, 70 phr 첨가한 경우를 S10, S20, S30, S50, S70으로 나타내었다.

3. 가황거동 및 물성조사

혼련이 끝난 고무배합물의 가황거동은 oscillating disk type rheometer (ODR)를 이용하여 170 °C에서 3° arc를 가하여 조사하였다. 각 조성별 가황곡선으로부터 최대토크의 50%에 이를 때까지의 시간(t_{450})을 1차 가황 시간으로 결정하였다. 물성 조사를 위한 발포체 시편은 유압식 프레스를 이용하여 170 °C에서 각 조성별 1차 가황 시간 동안 가황을 행하면서 발포를 시킨 후, 연속적으로 150 °C로 내부온도를 조절한 공기 가열식 오븐에서 10분 동안 2차 가황한 후 제조하였다.

인장특성은 아령형 3호 시편을 사용하여 상온에서 Instron series IX로 분당 500 mm/min의 인장속도로 조사하였다.

발포체의 경도는 일본 Asker사의 shore C형 경도계를 시편 단면에 대해 수직으로 눌러 ASTM2240에 의거하여 측정하였다.

노화 시험은 각 조성의 시편을 공기가열식 노화 시험기에서 100 °C로 48시간 동안 방치한 후, 노화 시험전의 시편과 동일한 조건으로 물성을 조사하였다.

발포배율은 발포 전 시료의 비중을 발포 후 시료의 비중으로 나누어서 계산하였고 비중은 일본 Mirage 사의 자동 비중계로 측정하였다.

발포체의 영구압축줄임율을 측정하기 위해 두께 28.50 ± 0.2 mm, 지름 40 mm인 시편을 만든 뒤 9.52 mm의 스페이스를 이용하여 압축한 상태로 100 °C에서 24시간 방치한 후 꺼내어 냉각시킨 다음 30분 이내에 두께를 측정하

고 식(1)에 따라 영구압축줄임율(C, %)을 구하였다.

$$C = \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2} \times 100 \quad (1)$$

여기서 t_0 는 시험편의 원래 두께, t_1 과 t_2 는 압축장치에서 꺼낸 시편의 두께 및 스페이스의 두께이다.

III. 결과 및 고찰

1. 가황거동

분쇄고무 및 카본블랙이 첨가된 양에 따른 EPDM의 가황 곡선을 Fig. 1에 나타내었다.

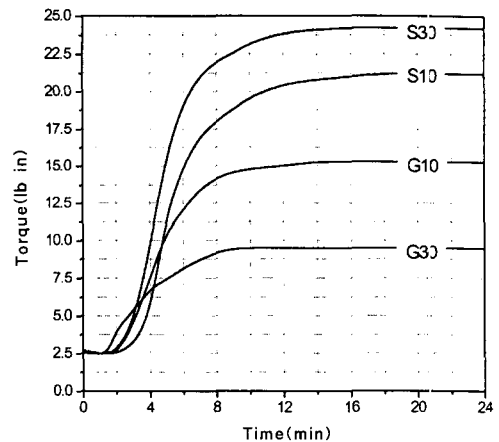


Fig. 1. Rheometer cure curves of G10, G30 and S10, S30.

전 조성에서의 가황 곡선으로부터 스킵타임(t_{s2}), 최적가황 시간(t_{450}), 최대 토크를 조사하여 Table 1에 종합하였다.

Table 1에 나타난 바와 같이 분쇄고무의 경우 함량이 증가할수록 1차 가황시간이 짧아지며 최대토크도 감소하고 있는 반면 카본블랙의 경우는 최대토크가 증가하고 있다. 분쇄고무의 사용에서도 1차 가황시간이 짧아지는

Table 1. Curing Characteristics of Compounds

Code of Compounds	Scorch time (t _{s2}), min	1st cure time (t ₁₅₀), min	Maximum torque lb-in
G10	3.13	3:90	15.3
G20	2.73	3:60	12.5
G30	2.56	3:18	9.8
G50	2.48	3:18	8.4
G70	2.33	3:02	7.8
S10	3.02	4:33	20.4
S20	2.86	3:92	21.8
S30	2.65	3:67	23.8
S50	2.50	3:63	25.5
S70	2.43	3:62	26.9

것은 분쇄고무에 존재하는 가황촉진제가 EPDM 고무의 가황 반응에 참여하기 때문이다.^{8,9} 1차 가황시간이 짧아진다는 것은 생산속도가 빨라진다는 것을 의미하기 때문에 공업적으로 가치를 가지는 결과라 하겠다. 카본블랙의 경우와는 달리 분쇄고무의 함량에 따라 최대 토오크가 감소하는 것은 전보⁵에서 설명한 바와 같이 이미 가황된 분쇄고무와 EPDM고무 사이의 계면접착력의 저하 때문이다.

Table 1에서 조사된 조건으로(1차 가황시간 동안) 유압식프레스에서 제조된 발포체를 오븐에서 10분 동안 2차 가황한 뒤 이들의 발포배율 및 기계적물성을 조사하였다. Fig. 2는 제조된 발포체의 발포배율을 도시한 것이다. 충전제로 분쇄고무가 들어간 경우와 카본블랙이 들어간 경우 모두 30 phr까지는 발포배율의 급격한 변화가 없지만, 카본블랙이 첨가된 경우와는 달리 분쇄고무를 첨가한 경우는 충전제 함량이 30 phr을 넘어서면서 발포배율의 급격한 감소를 보여 주고 있다.

이는 충전제 함량이 30 phr을 넘어서면서 EPDM과 분쇄고무 사이의 계면 결합력의 급격한 감소로 인해, 발포체에 의해 만들어진 가스를 잡아주지 못하여 가스가 유출되기 때문으

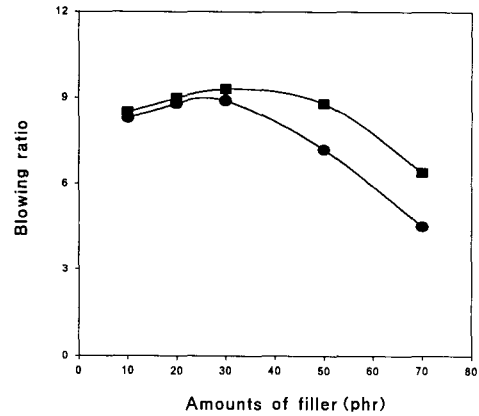


Fig. 2. Blowing ratios of EPDM foam as the amounts of filler. (●) ground rubber : (■) SRF

로 생각된다. 일반적으로 발포체 제조 시, 수지의 용융 점도가 너무 높으면, 기체의 확산이 일어나지 않아 발포배율이 낮고, 용융점도가 너무 낮으면, 수지가 생성된 가스를 capture하지 못하여 발포배율이 떨어지는 것과 마찬가지로이다.¹¹ 결국 충전제로 분쇄고무를 사용하여 EPDM 발포체를 제조할 경우는 충전제의 함량이 30 phr을 넘어서면 효과적인 발포체를 제조하기 어렵다는 것을 알 수 있었다. 반면에 카본블랙 첨가의 경우는 카본블랙이 50 phr 첨가되어도 EPDM과의 계면결합력에 큰 변화가 없어서 발포배율의 큰 변화가 없는 것으로 생각된다. 결국 분쇄고무는 가교구조를 가지고 있다는 것이 카본블랙과는 달리 발포체 제조의 충전제로 많은 양을 사용할수 없는 원인이 된다.

분쇄고무 및 카본블랙 첨가에 따른 발포체의 인장강도의 변화를 조사하여 Fig. 3에 도시하였다.

충전제의 함량이 낮은 곳에서는 카본블랙이 사용되어진 경우보다 분쇄고무가 사용되어진 경우의 인장강도 값이 더 크게 나타났으며 매우 흥미 있는 결과이었다. 이는 경화된 분쇄고무가 미량 포함된 경우가 카본블랙이 첨가된

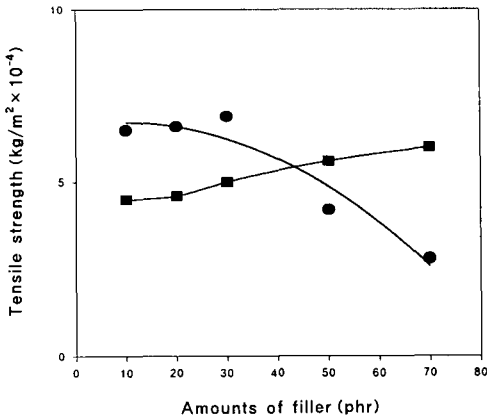


Fig. 3. Tensile strength of EPDM foam as the amounts of filler. (●) ground rubber : (■) SRF

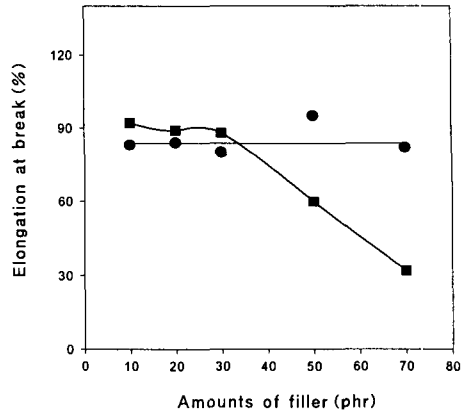


Fig. 4. Elongation at break of EPDM foam as the amounts of filler. (●) ground rubber : (■) SRF

경우 보다 보강효과가 뛰어난 것을 나타내며 이에 관해서는 현재 계속 연구 중에 있다. 한편, Fig. 3에 나타난 바와 같이 카본블랙이 사용되어 진 경우는 인장강도가 조금씩 증가하고 있는데, 이는 충전제에 의한 보강효과와 발포배율이 복합적으로 작용하기 때문이다. 발포배율이 낮다는 것은 밀도가 높다는 것을 의미하며 따라서 발포배율이 낮을수록 인장강도는 높게 나타난다. 그러나 분쇄 고무가 70 phr 사용되어진 경우는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 발포배율이 매우 낮은 데도 불구하고 인장강도가 매우 낮게 나타나고 있다. 이 역시 분쇄고무의 증가에 의해 계면결합력이 감소되어, 근본적으로 물성이 나빠지기 때문으로 생각된다. 이를 보다 자세히 조사하기 위해 Fig. 4에 이들 발포체의 신율의 변화를 나타내었다. 인장강도가 높으면 신율은 떨어지는 것이 일반적인 것을 고려하면, Fig. 3에서 분쇄고무의 함량이 30 phr을 넘어서면서 인장강도가 급격히 떨어지는데도 불구하고 Fig. 4에서의 신율이 감소하는 것은 EPDM 고무와 충전제로 사용된 분쇄고무 사이의 계면결합력의 감소 때문임을 간접적으로 시사하고 있다고 볼 수 있다.

발포체의 경우 인장강도 못지 않게 중요한 물성중의 하나가 영구 압축줄임율이다. Fig. 5에 제조된 각종 발포체의 영구압축줄임율을 나타내었다.

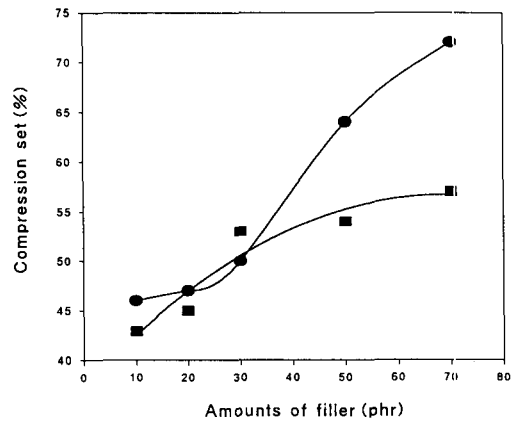


Fig. 5. Compression set of EPDM foam as the amounts of filler. (●) ground rubber : (■) SRF

모든 조성에서 충전제의 함량 증가에 따라 영구압축줄임율은 증가하고 있다. 이는 탄성회복력이 감소함을 의미한다. 그러나 분쇄고무가

30 phr 첨가될 때까지는 그 증가폭이 미미하며 매우 낮은 것으로 미루어 공업적응용에 별 무리가 없는 것으로 판단된다.

각 조성물의 노화시험후의 물성은 각 조성의 시편을 공기가열식 노화 시험기에서 100 °C로 48시간 동안 방치한 후, 노화 시험전의 시편과 동일한 조건으로 인장특성을 조사하여 Table 2에 종합하였다.

Table 2. Physical Properties of EPDM Foam before and after Oven Aging

Code of Compounds	Tensile strength (Kg/cm ²)		Hardness (JIS)	
	Before aging	After aging	Before aging	After aging
G10	6.5	7.8	31	33
G20	6.6	7.5	32	34
G30	6.9	7.6	34	36
G50	4.2	4.3	40	43
G70	2.8	3.1	47	51
S10	4.5	5.2	26	28
S20	4.6	5.2	29	31
S30	5.0	5.5	30	34
S50	5.6	5.8	37	41
S70	6.0	6.3	42	46

전 조성에서 노화후의 인장강도 및 경도가 조금씩 증가하고 있다. 그러나 그 값의 변화가 매우 작으며 노화후의 외관상태도 거의 변화가 없는 것으로 미루어 전 조성에서 내노화성에는 큰 문제가 없는 것으로 보인다.

IV. 결 론

EPDM 발포체 제조시 분쇄고무를 충전제로 첨가함에 따라 1차 가황시간이 단축되는데, 이는 분쇄고무내에 존재하는 가황촉진제가 가황반응에 관여하기 때문으로 보여진다. 이 결과는 공업적으로 의미있는 결과이다.

EPDM 발포체의 기계적 성질을 종합해 볼 때 분쇄고무가 30 phr 첨가될 때까지는 큰 영향을 보여 주지 않지만 그 이상이 되면 계면 간력의 약화로 인해 발포체의 물성이 급격히 떨어진다. 따라서 공업적으로 분쇄고무 함유 발포체 제조시 분쇄고무의 함량을 30 phr 미만으로 하여야 한다.

내노화성 시험의 결과 본 연구에서 사용되어진 계 모두에서 우수한 내노화성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. G. Crane and E. L. Kay, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 50 (1975).
2. G. Crane, R. A. Elefritz, E. L. Kay, and J. R. Laman, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 577 (1978).
3. G. Crane, J. W. Fieldhouse, and E. L. Kay, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 62 (1975).
4. W. C. Warner, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 559 (1994).
5. S. W. Kim, H. S. Lim, D. J. Kim, and K. H. Seo, *Polymer(Korea)*, **21** (3), 401 (1997).
6. W. O. Murtland, *Elastomerics*, **113**, 13 (1981).
7. J. C. Lim, H. S. Lim, and K. H. Seo, *J. Korea Institute of Rubber Industry*, **32** (2), 105 (1997).
8. R. W. Layer, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 211 (1992).
9. R. W. Layer, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 822 (1992).
10. D. Gilbala and G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 636 (1994).
11. A. Dutta and M. Cakmak, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 778 (1991).