

화학적 방법에 의한 가황 EPDM 고무의 탈황처리

문 재 호 · 김 양 수[†]

인제대학교 화학공학과

(2000년 10월 11일 접수)

Devulcanization of Vulcanized EPDM Rubber by a Chemical Method

Jae-Ho Moon and Yangsoo Kim[†]

Dept. of Chemical Engineering, Inje University,

Kimhae 621-749, Korea

(Received October 11, 2000)

요 약 : 가황 EPDM(ethylene-propylene-diene terpolymer) 고무를 화학적 탈황처리 방법을 통하여 가교 밀도를 감소시키고자 시도하였다. 화학적 탈황처리를 위하여 상이동 촉매(phase transfer catalyst), 알칼리 금속인 sodium, triphenylphosphine 등을 탈황 조제로 사용하였으며 또한 2-butanol을 탈황반응의 반응매로 사용한 경우에 대한 탈황처리 효과도 아울러 조사하였다. 4급 암모니움염 형태의 상이동 촉매를 탈황반응에 이용할 경우 촉매의 분자량에 따른 변화 그리고 bromide(Br) 음이온 대비 chloride(Cl) 음이온 사용에 따른 변화 등을 비교하였다. Sodium(Na)을 탈황반응에 투여할 경우 Na의 사용량, 반응온도, 반응시간 그리고 반응 분위기로 이용된 수소가스의 압력 등 반응변수에 따른 탈황효과를 살펴보았다. 가교밀도를 정량적으로 나타내는 수치인 M_c 값(가교점 사이의 수평균 분자량)을 평형팽윤법을 이용하여 실험적으로 결정하였고 가황 EPDM 고무시료의 탈황효과 분석은 탈황 전과 탈황 후 시료에 대한 M_c 값을 비교함으로써 수행되었다.

ABSTRACT : It has been tried to decrease the crosslink density of vulcanized EPDM (ethylene-propylene-diene terpolymer) rubber through a chemical devulcanization treatment. Phase transfer catalyst, alkali metal (i.e., sodium), and triphenylphosphine have been used as a chemical agent in the devulcanization treatment. Also it has been estimated the effect of the devulcanization treatment in the case of utilization of 2-butanol as a devulcanization reaction solvent.

In the devulcanization treatment using quaternary ammonium salt as a phase transfer catalyst, the devulcanization effect has been studied with the variation of catalyst molecular weight and the choice of bromide or chloride cation. In the devulcanization treatment using sodium, it has been estimated the devulcanization treatment effect depending upon the variation of reaction variables such as amount of sodium used, reaction temperature, pressure of hydrogen gas, which is used as a reaction environment.

[†]대표저자 (e-mail : cheykim@ijnc.inje.ac.kr)

The M_c value (number average molecular weight between two crosslink points) has been experimentally estimated by the equilibrium swelling method and it is quantitatively related to the crosslink density. The estimation of devulcanization effect for vulcanized EPDM rubber has been carried out by the comparison of the M_c values between the untreated and the treated specimens.

Keywords : EPDM rubber, devulcanization, phase transfer catalyst, sodium, 2-butanol

I. 서 론

황(sulfur)을 가교제로 사용함으로써 망상구조(network structure)가 형성된 가황 EPDM (ethylene-propylene-diene terpolymer) 고무는 weather strip(W/S) (예를 들면 door sponge, wind shield 및 trunk seal 등), radiator hose, radiator packing 등 자동차 부품 그리고 socket cover, plug cap 등 전기부품에 광범위하게 사용되는 산업적으로 중요한 고무 소재이다. 이들 중에서 자동차 W/S 용으로 이용되는 EPDM 고무는 EPDM 원료에 황가교(vulcanization) 만을 수행시켜 제조되는 비발포 형태의 고무 (solid type)와 황가교와 발포(foaming) 공정을 동시에 수행시켜 제조된 발포 형태 (sponge type) 고무 등 두 가지 형태의 제품이 이용된다. 가황 EPDM 고무는 가교구조(crosslinked structure)를 형성하고 있으므로 가열하여도 녹지 않으며 유기용매에도 용해되지 않는 열경화성 소재이다. 따라서 W/S 완제품을 제조 생산할 때 발생될 수 있는 불량품과 자동차 폐차 시에 배출되는 폐W/S의 폐기 처리에 많은 문제점을 갖고 있다. 현재 이들 폐가황 EPDM 고무는 주로 소각 폐기 처리되고 있으며 그에 따라서 대기오염은 물론이고 고가의 석유화학 원료를 태워 없앤다는 점에서도 바람직하지 않은 폐기물 처리 방법이다.

가황 고무제품을 소각 폐기하지 않고 재료를 회수 재활용하고자 하는 노력은 합성고무의 출현과 함께 오래 전부터 시도되어 왔으며 가황고무의 재생 활용을 위하여 황과 탄소 사이에

형성된 가교구조를 와해시킬 필요가 있다. 가황고무의 재생을 위하여 현재까지 개발된 대부분의 화학처리 방법은 고온, 고압의 가혹한 공정조건과 강알칼리성 가성소다 또는 심한 약취를 동반하면서 발암물질로 분류되어 있는 mercaptan 류의 약품을 이용하는 처리공정이 주를 이루고 있다. 이러한 탈황 재생 (devulcanization regeneration) 공정은 가황 처리된 고무가 갖고 있는 $\sim C-S_n-C\sim$ 등의 가교결합 뿐만 아니라 고무의 주쇄 (main chain)를 구성하는 $\sim C-C\sim$ 분자결합 까지도 절단시킴으로써 탈황 재생 처리된 고무는 기계적 물성이 크게 저하되어 재생고무로서의 용도에 많은 제약을 갖고 있었다. 따라서 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 몇 가지 새로운 화학적 탈황 처리방법이 제안되고 있으며 이들 방법은 주쇄의 분자 연결고리는 거의 손상시키지 않고 탄소와 유황 사이의 가교 분자결합만 절단시킴으로써 본래의 고무 사용용도에 다시 재사용이 가능할 정도로 기계적 물성 저하가 거의 없다고 알려져 있다. 첫 번째 탈황 처리방법은 상이동 촉매 (phase transfer catalyst)를 이용하여 hydroxide 이온을 유황 가교구조에 도입시켜 가교구조를 제거하는 처리공정이다.^{1,2} 두 번째 처리기술은 용매를 사용하여 팽윤시킨 가황고무 혼합물에 알칼리 금속 (예를 들면 Na)을 투입하여 용융시켜 탈황 처리하며 이때 용융된 alkali 금속은 유황과 결합하여 탄소와 유황 사이의 가교결합을 끊음으로써 가교결합이 와해된다.^{3,4} 세 번째 처리기술은 지방족 알코올 (예를 들면 2-butanol)

을 사용하여 가황고무를 150~300°C 및 30~200atm의 반응조건 하에서 탈황 재생한다.⁵ 이러한 세 가지 화학적 탈황방법 이외에도 가황고무의 가교구조 해석과 가교 결합된 황의 함량을 분석 조사할 목적으로 triphenylphosphine을 사용하여 탈황시킨 시도가 오래 전에 보고된 바 있다.^{6,7}

가황고무의 탈황처리를 통한 재생을 목적으로 시도된 고무재료는 주로 타이어용 소재로 이용되는 NR (natural rubber) 및 SBR (styrene-butadiene rubber) 등이며 가황 EPDM 고무에 적용한 사례는 거의 보고된 바 없다. EPDM 고무는 고분자의 주쇄에 가교구조가 형성되지 않고 측쇄 (side chain)에 도입된 diene 류에 황 가교구조가 형성되므로 탈황 처리공정시 화학적 반응과정이 타이어용 가황고무인 NR이나 SBR과는 달라지므로 가황 EPDM 고무에 대한 화학적 탈황처리 공정의 적용 가능성을 조사할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 자동차 W/S 용도로 상업적으로 생산 제조된 solid type 가황 EPDM 고무를 사용하여 위에서 언급한 상이동촉매, sodium, 2-butanol 및 triphenylphosphine 등을 사용한 화학적 탈황방법을 적용함으로써 탈황 재생의 가능성을 살펴보았으며 탈황반응의 정량적 비교를 위하여 평형팽윤 (equilibrium swelling) 실험에 의한 M_c (가교점 사이의 평균분자량) 값 측정치와 원소분석에 의한 황함량(S%) 측정치가 사용되었다.

II. 실험

상업적으로 제조 생산된[(주)덕강산업] 자동차용 weather strip (가황 EPDM 고무)을 화학적 탈황실험의 원료로 사용하였으며 고무시료는 액체질소가 채워진 dewar 플라스크에 1~2분 동안 담근 후 바로 꺼내 소형 mill을 사용하여 100mesh 이하의 크기로 잘게 분쇄시켜 분말 상태로 만들어 탈황반응에 투입하였다.

1. 상이동 촉매 (phase transfer catalyst, PTC) 이용 탈황^{1,2}

실험에 사용된 상이동촉매(PTC)로는 HTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide), HTAC (hexadecyltrimethylammonium chloride), Aliquat-336 (tricaprylylmethylammonium chloride), TMAC (tridodecylmethylammonium chloride) 등의 4급 암모늄염 (quaternary ammonium salt)를 시약용 (Fluka 제품)으로 그대로 사용하였다. 반응원료인 분말상태의 가황 EPDM 고무입자는 먼저 시클로헥산(cyclohexane)에 24hr 동안 침적하여 팽윤시킨 후 반응에 사용하였으며 냉각수가 순환되는 냉각기가 부착된 반응 플라스크에 팽윤된 고무입자를 투입하였다. 반응 플라스크에 적정량 (0.3~3.0 mol/kg-rubber)의 PTC가 함유된 시클로헥산 용액 (60mL)을 넣고 천천히 교반하면서 유기용매가 증발하여 환류(reflux) 현상이 생기도록 가열한다. 환류 현상이 나타나면 2.1N sodium hydroxide (NaOH) 수용액 (60mL)을 첨가한 후 빠른 속도로 교반하면서 2~3hr 동안 70°C에서 반응을 진행시킨다. 반응이 끝나면 반응 혼합물에 증류수 (150mL)를 첨가하고 냉각시키면서 15분 정도 교반한 후 여과지를 이용하여 고형분을 여과 회수한다. 그 후 증류수를 이용하여 여러 번 세척을 반복한다. 분리 회수된 고형분을 진공오븐 (55°C)에 넣고 2hr 동안 완전 건조시킨다. 탈황 처리 전과 처리 후의 EPDM 고무입자의 M_c 값을 측정하여 비교하였다.

2. 알칼리 금속 (sodium, Na) 이용 탈황^{3,4}

실험에 사용한 원료는 PTC 이용 탈황에서와 같이 시클로헥산에 24hr 동안 침적시켜 팽윤된 고무시료를 용매만 흡습지로 제거한 후 반응 플라스크에 투입하였다. 사용한 sodium (Fluka Co.)의 양은 가황고무가 함유하고 있는 황함량 대비 (무게비) 최대 8:1 정도까지 사용하였고

시클로헥산 (250mL)을 반응용매로 사용하였다. 탈황반응은 고압반응기를 이용하여 수소로 가압 (최대 800psi)한 후 수행하였으며 반응온도는 200~250℃, 반응시간은 최대 2hr까지 반응을 진행하였다. 반응 종료 후 반응기에 물을 첨가하여 미반응 sodium을 sodium hydroxide 상태로 제거하며 반응 혼합물은 여과하여 고형분을 회수하고 진공오븐에서 완전 건조시킨 후 분석하였다.

3. 2-butanol 이용 탈황⁵

반응용 고무원료는 PTC 이용 탈황에서와 같이 시클로헥산에 24hr 동안 침적시켜 팽윤된 시료를 사용하였으며 2-butanol 존재 하에서 수소압력 500psi로 가압된 상태에서 반응온도는 최대 300℃까지 가열하며 3hr 동안 탈황반응을 수행하였다.

4. Triphenylphosphine(TPP) 이용 탈황^{6,7}

반응에 사용한 가황고무는 팽윤되지 않은 상태의 시료를 사용하였으며 TPP (Yakuri Co.)는 시약용을 그대로 사용하였고 TPP는 반응에 투입된 가황고무가 함유하고 있는 황함량 대비 (무게비) 8:1~41:1 정도 투입하였다. 탈황반응은 시클로헥산 (250mL)을 반응용매로 사용하여 질소압력 20psi에서 80℃로 5hr 동안 수행하였다.

5. 고무시료의 M_c (가교점 사이의 수평균 분자량) 분석

고무시료의 가교밀도는 M_c 값(가교점 사이의 수평균 분자량)을 이용하여 정량적 비교를 할 수 있으며 탈황처리 전과 처리 후를 비교하여 M_c 값이 증가하면 가교밀도가 감소됨을 나타낸다. 이와 같이 고무시료의 가교밀도와 밀접한 관련성을 갖고 있는 M_c 값은 평형팽윤법⁸과 Flory-

Rehner 관계식⁹을 적용함으로써 결정할 수 있다. 우선 시편을 유기용매인 시클로헥산에 충분히 (약 24hr) 침적시켜 완전히 팽윤시킨 후 시편을 꺼내어 표면에 존재하는 유기용매를 흡습지로 닦아내고 무게를 잰다(w_1). 그 후 시료를 진공오븐에서 건조시켜 (24hr, 60℃) 유기용매를 완전히 제거하고 다시 시편의 무게를 잰다(w_2). 이때 M_c 는 다음과 같이 Flory-Rehner 관계식을 이용하여 계산된다.

$$M_c = - \frac{\rho V_1 (V_r^{1/3} - V_r/2)}{\ln(1 - V_r) + V_r + \mu V_r^2} \quad (1)$$

위 식에서 μ 는 Flory interaction parameter로서 EPDM-cyclohexane system의 경우 0.45이며¹⁰ V_1 은 시클로헥산의 molar volume (108.0cm³/mol), V_r 은 팽윤 시료 중에 고분자가 차지하는 부피분율로서 아래와 같이 정의된다.

$$V_r = \frac{\frac{w_{polymer}}{\rho_{polymer}}}{\frac{w_{polymer}}{\rho_{polymer}} + \frac{w_{solvent}}{\rho_{solvent}}} \quad (2)$$

여기서 w_i 와 ρ_i 는 고무시료와 유기용매의 무게 및 비중을 각각 나타내며 여기에서 $w_{solvent} (= w_1 - w_2)$ 의 값은 평형팽윤 실험을 통하여 결정된다.

6. 고무시료의 황함량(S%) 분석

가황에 의하여 가교된 고무시료를 탈황처리할 경우 시료가 갖고 있는 황의 무게함량(S%)은 감소한다. 본 연구에서는 원소분석기(Heraeus Co.)를 이용하여 CHNS mode 하에서 분석함으로써 고무시료가 갖고 있는 황을 정량분석(wt.%) 하였다.

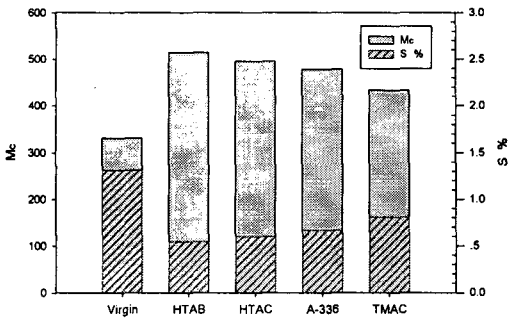


Fig. 1. Devulcanization treatment of EPDM rubber by the addition of phase transfer catalyst. (1.5 mole-cat./kg-rubber, 2.1-N NaOH, 70°C, 3hr)

Ⅲ. 결과 및 고찰

가황된 EPDM 고무(자동차용 weather strip)를 화학적 처리반응을 통하여 탈황시킴으로써 가교밀도를 감소시키는 시도로서 먼저 상이동촉매를 이용한 탈황을 수행하였다. Fig. 1에서는 HTAB, HTAC, Aliquat-336, TMAC 등의 상이동촉매를 동일한 반응조건 (촉매량 1.5 mol/kg-rubber, 반응온도 70°C, 반응시간 3hr) 하에서 탈황처리를 거친 시료와 탈황처리 이전 즉, 탈황반응의 원료로 사용된 시료(virgin)에 대하여 M_c 값과 황함량(S%)을 비교하였으며 실험에 사용된 상이동촉매 모두 탈황처리에 효과가 있음을 보여주었다. 이들 실험 결과로부터 HTAB (MW=304) > HTAC(MW=320) > Aliquat-336(MW=404) > TMAC(MW=572) 순서로 탈황처리의 효과가 있으며 이들 중에서 HTAB를 사용하여 탈황 처리된 시료가 처리 전과 비교할 때 가교밀도가 가장 크게 감소하였다. 상이동촉매의 분자량이 작을수록 M_c 값은 증가하고 S%는 감소하여 탈황반응의 용이함과 촉매의 분자량 크기는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있으며 분자량이 작은 것일수록 탈황반응이 보다 용이하게 일어난다고 할 수 있다. 한편 동일한 4급 암모

니움 양이온의 경우에 bromide 음이온(Br^-)은 chloride 음이온(Cl^-)에 비하여 탈황처리에 효과적임을 나타내고 있다. Acrylonitrile과 methacrylate의 공중합반응에 상이동촉매를 사용한 연구의 경우¹¹ 상이동촉매의 분자량이 클수록 반응전환율이 증가하며 Br^- 이 Cl^- 보다 중합반응에 효과적이라고 보고하였으나 가황 EPDM 고무의 탈황반응에 상이동촉매를 적용한 본 연구에서는 분자량 면에서는 반대의 실험결과를 보여주고 있다. 탈황반응에서는 유기액상(organic phase)에 존재하는 상이동촉매(Q^+Br^-)가 수용액상(aqueous phase)에 존재하는 음이온(OH^-)을 유기액상으로 이동시키는 역할을 담당하며 이동된 OH^- 이온은 가교구조를 구성하는 monosulfide, disulfide 및 polysulfide 가교결합의 분해반응을 일으킨다. 따라서 상이동촉매 (Q^+Br^-)의 경우 Q를 구성하는 4급 암모니움의 분자량이 작을수록 EPDM 고무가 차지하고 있는 유기액상에서 촉매분자의 유연성이 증가함으로써 양이온의 형성이 용이해지므로 수용액상의 OH^- 이온과 쉽게 결합하여 유기액상에서 Q^+OH^- 으로 변화되기 때문이라고 생각된다.

두번째로 시도된 가황 EPDM 고무의 탈황실험은 알카리 금속인 sodium(Na)을 이용한 탈황이었으며 Fig. 2 ~ Fig. 5는 실험결과를 보여주고 있다. Fig. 2는 가황고무 시료가 갖고 있는 황함량을 기준으로 탈황반응에 투입된 Na의 사용량을 4:1, 6:1 및 8:1로 증가함에 따라서 탈황처리(250°C, 2hr, 수소압력 800psi) 후 시료의 M_c 값과 S%의 변화를 탈황 전 시료(virgin)와 비교하여 나타내고 있다. 탈황 전 시료와 비교할 경우 M_c 값은 크게 증가하였고 S%는 감소하여 가교밀도가 분명히 감소되었으며 따라서 sodium이 가황 EPDM 고무의 탈황에 분명히 효과적임을 보여주었다. 한편 Na 사용량은 4:1 이상으로 크게 증가시켜 투입하더라도 가교밀도의 감소가 그에 비례하여 크게 감소되지 않

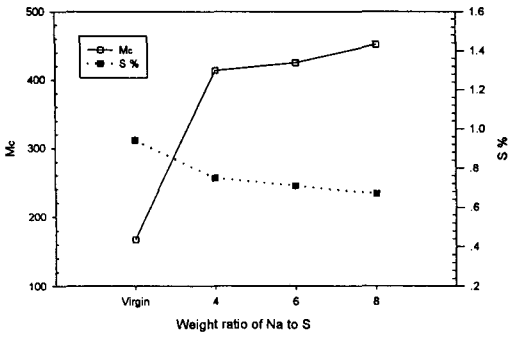


Fig. 2. Devulcanization treatment of EPDM rubber by the addition of sodium. (800psi-H₂, 250°C, 2hr)

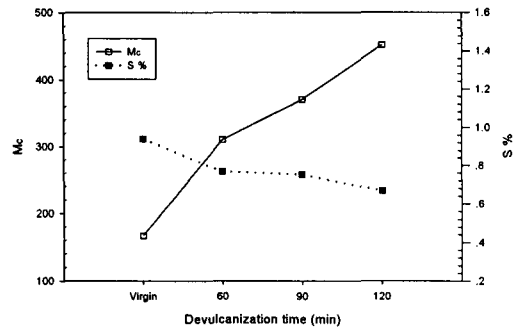


Fig. 4. Devulcanization treatment of EPDM rubber by the addition of sodium. (Na:S= 8:1, 250°C, 800psi-H₂)

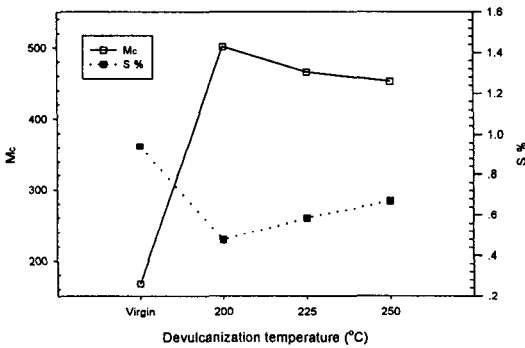


Fig. 3. Devulcanization treatment of EPDM rubber by the addition of sodium. (Na:S= 8:1, 800psi-H₂, 2hr)

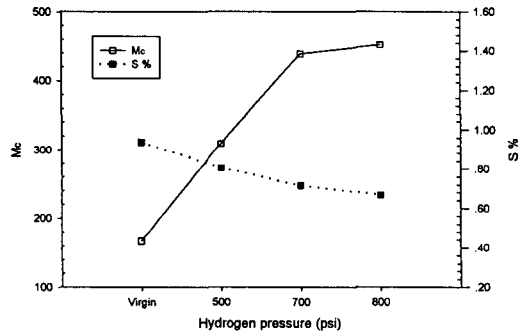


Fig. 5. Devulcanization treatment of EPDM rubber by the addition of sodium. (Na:S= 8:1, 250°C, 2hr)

으며 거의 변화가 없다는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 sodium을 이용한 탈황 처리시(Na:S= 8:1, 2hr, 수소압력 800psi) 반응온도를 200°C, 225°C 및 250°C로 증가시킬 경우 M_c 값과 S%는 어떻게 변화하는지를 보여주고 있다. 반응온도가 증가함에 따라 M_c 값은 감소하고 S%는 증가하므로 200°C 이상에서는 온도가 증가할수록 탈황반응은 억제되며 따라서 탈황에 의한 가교밀도 감소 효과는 오히려 떨어진다고 할 수 있다. Fig. 4는 탈황처리 (Na:S=8:1, 250°C, 수소압력 800psi) 반응시간이 경과함에 따라

M_c 값과 S%가 어떻게 변화하는지를 나타내고 있으며 반응시간 증가에 비례하여 계속적으로 M_c 값은 증가하고 S%는 감소하는 경향을 보여 준다. 탈황반응을 수행함에 따라 가교밀도는 반응시간 2hr까지는 시간이 증가함에 따라 감소하였으나 그 이상으로 어느 정도 시간이 경과한 후에는 더 이상 가교밀도가 감소하지 않는 반응평형 상태에 도달할 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 5는 반응 분위기로서 사용한 수소가스의 압력 증가에 따른 탈황반응의 효과를 나타내고

있다. 가황고무의 탈황반응의 경우 질소가스 분위기 하에서 알칼리 금속을 도입시켜 *C-S* 또는 *-S-S-* 가교결합을 절단시키면 라디칼이 형성되며 동일 분자 내에서 수소추출(hydrogen abstraction) 반응에 의해 고분자의 불포화도를 증가시켜 열적으로 불안정한 화학구조로 변형된다. 따라서 이와 같은 이중결합 형성을 통한 불포화 변형을 억제하기 위하여 반응 분위기를 수소가스로 사용한다. 또한 실험결과에 따르면 수소가스 압력도 탈황반응에 의한 가교밀도 감소에 영향을 미치며 700psi 정도까지는 압력이 증가함에 따라 M_c 값은 증가하고 S%는 감소하며 그 이상의 압력에서는 뚜렷한 변화가 없다.

세번째 실험에서는 가황 EPDM 고무를 2-부탄올 존재 하에서 탈황반응을 수행하였다. Fig. 6는 수소압력 500psi 및 반응온도 200°C, 250°C, 300°C 등 세 가지 온도 조건하에서 3hr 동안 탈황반응을 수행하였을 때 처리 후의 시료가 갖는 M_c 값을 보여주고 있으며 처리 전 시료(virgin)의 값과 비교하였다. 반응온도는 최소 250°C 이상이 되어야만 탈황의 효과가 나타나며 앞에서 시도된 상이동촉매 및 sodium 이용 탈황방법에 비하여 탈황에 의한 가교밀도 감소는 그렇게 뚜렷하지 않다고 할 수 있다. 네번

째 시도된 탈황실험에서는 triphenylphosphine (TPP)을 가황 EPDM 고무와 반응용매인 시클로헥산의 반응혼합물에 투여하고 질소압력 20psi와 반응온도 80°C에서 5hr 동안 탈황 처리한 후 시료의 M_c 값을 조사하였다. 이때 TPP의 사용량은 가황고무 시료가 갖고 있는 유황함량을 기준으로 하여 8:1, 16:1, 33:1, 41:1 등으로 상당히 많은 양을 투여하였다. Fig. 7에서 나타나듯이 처리전 시료(virgin)의 M_c 값 보다 증가된 수치를 보여주는 시료는 없었으며 따라서 가황 EPDM 고무의 탈황반응에는 TPP가 전혀 효과가 없음을 알 수 있다.

IV. 결 론

자동차용 weather strip의 소재로 사용된 가황 EPDM 고무를 이용하여 화학적 탈황처리 방법으로서 상이동 촉매, sodium 등의 탈황제를 사용한 경우 그리고 2-부탄올을 탈황반응의 용매로 사용한 경우에는 처리 후 고무시료의 가교밀도가 감소되었으며 황함량도 낮아졌다. 그러나 triphenylphosphine을 탈황제로 과량 투여한 탈황처리에서는 전혀 탈황효과가 나타나지 않았다. 고무의 가교밀도를 정량적으로 비교하

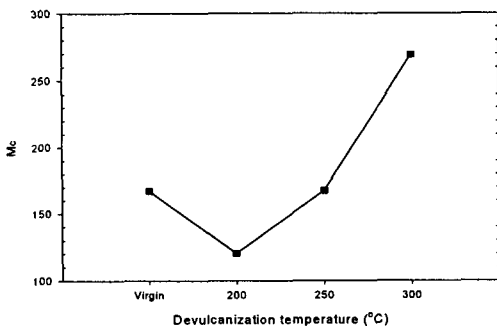


Fig. 6. Devulcanization treatment of EPDM rubber by the use of 2-butanol as a reaction solvent. (500psi- H_2 , 3hr)

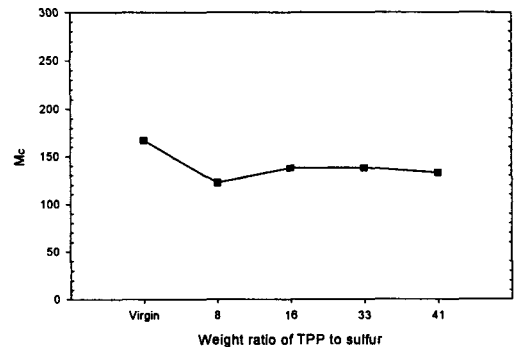


Fig. 7. Devulcanization treatment of EPDM rubber by the addition of triphenylphosphine. (80°C, 20psi- N_2 , 5hr)

기 위하여 평형팽윤법을 이용하여 M_c 값(가교점 사이의 수평균 분자량)을 결정하였으며 가황 처리전 및 처리후의 시료 M_c 값을 비교하여 가교밀도 감소 여부를 판단할 수 있었다.

상이동 촉매로서 hexadecyltrimethylammonium bromide가 탈황제로서 가장 우수한 효과를 나타냈으며 상이동촉매의 분자량이 작을수록 용이한 탈황반응을 일으키며 동일한 4급 암모늄 양이온의 경우에는 bromide가 chloride보다 나은 탈황효과를 보여 주었다.

탈황제로서 알카리 금속인 sodium을 이용한 경우 sodium을 고무시료의 황함량 대비 4:1 정도로 투여하고 반응온도는 200°C 이하로 유지하며 반응시간을 2hr 정도 지속시키면 탈황에 의한 가교밀도 감소가 분명하게 일어남을 알 수 있었다. 또한 탈황반응의 분위기로서 수소 가스를 이용하는 것이 가교밀도 감소에도 효과적이었다.

2-부탄올을 탈황처리 반응의 용매로 사용한 경우 반응온도는 250°C 이상으로 유지되어야만 가교밀도 감소가 분명하게 나타났으며 탈황처리에 의한 가교밀도 감소효과는 상이동촉매 또는 sodium 등의 탈황제를 이용하는 처리방법에 비하여 미약하였다.

탈황제로서 triphenylphosphine을 사용하여 탈황반응을 수행할 경우 탈황제의 사용량을 가황 고무시료의 황함량 대비 40:1 이상으로 과량 투여하여도 탈황에 의한 가교밀도가 감소되지 않았으며 가황 EPDM 고무의 탈황제로는 적절하지 않다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 1998년도 인제대학교 학술연구조성비 보조에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. P. P. Nicholas, U. S. Patent 4,161,464 (1979).
2. P. P. Nicholas, *Rubber Chem. & Technol.*, **55**, 1499 (1982).
3. R. D. Myers, P. Nicholson, J. D. MacLeod, and M. E. Moir. U. S. Patent 5,602,186 (1997).
4. R. D. Myers and J. B. MacLeod, U. S. Patent 5,798,394 (1998).
5. L. K. Hunt and R. R. Kovalak, U. S. Patent 5,891,926 (1999).
6. C. G. Moore and B. R. Trego, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 299 (1961).
7. C. G. Moore and B. R. Trego, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1957 (1964).
8. L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", 2nd ed., p455, Wiley Interscience, New York, 1992.
9. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943).
10. V. Muralidharan, A. Tihminlioglu, O. Antelmann, J. L. Duda, R. P. Danner, A. De Haan, *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.*, **36**, 1713 (1998).
11. 박상욱, 문진복, 송인태, 양삼석, 허남환, *플라스틱*, **20**, 447 (1996).