

## 표면 활성화된 폐 EPDM 분말의 물성과 냄새 성분 분석 연구

최종만·김 섭·정경호<sup>†</sup>·정진수\*·유태욱\*\*·양준호\*\*  
수원대학교 신소재공학과, \*중소기업연수원, \*\*현대·기아 연구개발본부  
(2007년 11월 23일 접수, 2007년 12월 14일 수정 및 채택)

### A Study on the Mechanical Properties of Surface Activated Waste EPDM and The Analysis of Odor Materials

J. Choi, S. Kim, K. Chung<sup>†</sup>, J. Chung\*, T. Yoo, and J. Yang\*\*

*Department of Polymer Engineering, The University of Suwon*

*\*Small Business Training Institute*

*\*\*R&D Division, Hyundai Motor Co. & Kia Motors Corporation*

(Received November 23, 2007, Revised & Accepted December 14, 2007)

**요약** : 본 연구에서는 웨더스트립 공정스크랩인 폐 EPDM을 재활용하기 위해 고온전단분쇄기를 이용하여 표면활성화 된 EPDM 분말을 제조하여 이의 물성과 냄새성분분석에 관한 연구를 수행하였다. 본 연구에서 사용되어진 폐 EPDM은 solid, sponge, solid+sponge, solid+metal형으로서 입도분석과 SEM을 통해 입자크기와 입도 분포도를 조사하였고, 가교제를 첨가하여 활성화 된 분말표면의 재가교 여부를 조사하였다. Solid형의 경우 가장 좁은 입도 분포도와 작은 입자크기, 상대적으로 높은 인장 물성을 나타내었다. 화학적 표면 탈황을 유도하기 위해 표면활성화제를 첨가한 결과 표면활성화제의 첨가량이 증가할수록 효율적인 탈황이 유도되었다. TPE제조를 위해 폴리올레핀과의 블렌드 시 활성화된 EPDM 분말의 동적가황 가능성을 확인하기 위하여 가교제를 첨가하여 반응을 진행한 결과 황을 첨가할 경우 가교반응이 진행되지 않았고, DCP(dicumyl peroxide)의 경우 6 phr이 첨가되었을 때 효율적인 표면 가교반응 및 최적의 인장 물성을 나타내었다. 화학적 표면 활성화를 유도한 폐 EPDM 분말의 경우 표면활성화제의 첨가로 인해 냄새가 발생되는데, 이를 제거하기 위하여 수분흡착 공정과 rose oil 첨가 공정을 진행하였으며 GC/MS를 통해 냄새 성분을 분석하였다.

**ABSTRACT** : In this study, the EPDM powder which was surface activated by high temperature and shear pulverization process was prepared and the mechanical properties and odor material analysis were investigated. Analysis for particle size and size distribution of waste of the EPDM powder has been performed. The waste EPDMs used in this study were 4 types of solid, sponge, solid+sponge, and solid+metal. According to the results, the solid type showed the smallest particle size among the 4 types of EPDM powder. Effective surface devulcanization of EPDM powder could be obtained by the addition of the reclaiming agent. The dicumyl peroxide was considered as the best crosslink agent for dynamic vulcanization when the surface activated EPDM powder was blended with polyolefin in order to make TPE. Also, the optimum amounts of DCP was 6 phr in terms of surface crosslink reaction and mechanical properties of EPDM powder. The processes of water adsorption and rose oil addition were employed to remove the odor of EPDM powder caused by reclaiming agent. The GC/MS was used to analyze the odor compounds.

*Keywords* : surface activated EPDM, reclaiming agent, TPE, odor compounds, water adsorption

<sup>†</sup> 대표저자(e-mail : khchung@suwon.ac.kr)

## I. 서 론

최근 환경문제는 지역적 환경문제가 아닌 지구 규모의 전 세계적 차원의 문제로 관련 법규가 시행되면서 점차 강화되는 추세에 있다. 일반적으로 폐기되는 고무들은 매립되거나 연료로서 이용을 통해 대부분 재활용을 하고 있고 그 이외에 다른 소재로의 재활용도 행해지고 있다. 그러나 매립을 통해서 나오는 가스, 침전물등은 우리가 살고 있는 터전을 오염시키고 인간에게 피해를 줄 수 있다. 따라서, 자원을 좀 더 효과적으로 활용하고 폐기되는 자원의 양을 감소시키기 위해서는 재활용을 통해서 용도에 맞는 다양한 소재로 개발하여 재료의 순환수명을 연장시켜야 한다.

고무 혼합물의 경우 고무를 가교시키기 위한 황이나 여러 첨가제들로 인해 소각 시에 SOx나 NOx를 발생시켜 대기오염 문제를 발생 시킬 수 있기 때문에 장기적인 측면에서 효율적인 재활용 방법이라고 할 수는 없다. 또한 폐고무의 경우 재활용하기 위해서는 탈황공정이 필수이며, 탈황공정을 거친 후 재가교를 통해 가교다리가 형성 되어야 하기 때문에 폐고무의 발생량을 감소시키는 데에는 많은 어려움이 따른다.

탈황의 주요 목적은 -C-C- 결합의 파괴를 최대한 피하고 -S-S- 나 -C-S- 결합을 효율적으로 파괴하는 것이다. 탈황을 하기 위해서는 다양한 방법이 제시되어 있지만 본 연구에서는 크게 화학적인 방법과 물리적인 방법으로 나누어 연구를 진행하였다.

물리적인 방법을 통한 탈황은 고온의 오픈 밀에서 팽윤된 고무를 넣어 사용하거나 특수 고안된 일축 압출기를 통해 고온의 열과 기계적인 전단력을 통해 미세분말을 제조하고 마이크로파, 초음파 등의 에너지를 이용해서 효율적인 탈황을 하는 것이다.<sup>1</sup> 본 연구에서는 고체상태에서 높은 전단력과 압력을 이용하여 분쇄 및 부분적인 탈황을 할 수 있는 장비를 사용하였다. 이 원리는 금속재료에 전단력과 압력을 동시에 가할 때 발생하는 현상을 연구한 Bridgman에<sup>2</sup> 의해 고온전단분쇄기에 대한 기초 연구를 거쳐, Enikolopian이<sup>3</sup> 이축 압출기를 변형시켜 고온전단분쇄기를 개발하였고 이를 고분

자에 적용하여 전단력과 압력에 의한 분쇄 영향을 조사하였다. 이러한 원리에 의해 제조된 분말은 기존 분쇄방식과는 다르게 분말화 및 부분적인 탈황이 하나의 공정에서 구현 시킬 수 있는 특징을 갖는다. 이는 현재까지 다양한 탈황 혹은 미분쇄 기술이 제시되어 있지만 가장 큰 문제점인 생산성과 가공성을 보완함으로써 폐고무의 재활용에 크게 기여할 수 있었다.

화학적인 방법을 통한 탈황은 주로 organic disulfide, mercaptan등의 reclaim제와 triphenylphosphine, propane-thiol/piperidine, dithiothreitol등의 화학물질을 사용해 가교결합을 파괴하는 것이다. 이는 폐고무 분말의 표면에 표면활성화제를 흡착시켜 물리적 방법에 비해 보다 효율적으로 -C-S- 결합의 파괴를 유도할 수 있는 방법이다.<sup>4</sup>

그러나 화학적 탈황의 경우 탈황공정 중 첨가되어지는 표면활성화제에 의해 발생하는 냄새로 인해 재활용하는데 있어 많은 어려움이 따른다. 최근 여러 분야에 걸쳐서 냄새를 제거하는 연구가 많이 진행되고 있는데 가장 널리 알려진 방법으로는 나노실버와 활성탄<sup>5</sup>을 첨가하는 것이며, 수분흡착<sup>6</sup>에 의해서도 고무냄새를 제거하는 연구가 진행되어졌다. 하지만 냄새를 제거하기 위해 첨가된 물질들의 경우 효율성을 측정하기 위한 시험방법은 없는 상태이다. 냄새는 맡는 사람에 따라서 주관적인 기준으로 판단되어 지기 때문에 냄새를 효율적으로 제거하였다 하더라도 이를 증명할 가시적인 방법이 없기 때문에 기체상에서 발생되어지는 물질을 측정하여 상대적으로 냄새 물질의 감소량을 비교하는 GC/MS를 이용한 방법이 사용되어지고 있다. 이는 냄새를 중시하는 향수분야의 연구에 가장 많은 사용 예를 나타나고 있으며,<sup>7-10</sup> 이 방법을 폐고무를 재활용하기 위해 표면활성화제를 첨가한 후 이에 대한 냄새를 분석하는 분야에도 사용하고자 한다.

최근 폐고무를 이용하여 올레핀계열의 플라스틱과 블렌드하여 동적가황을 통해 TPE를 제조하기 위한 연구가 많이 진행되어지고 있다.<sup>11-14</sup>

따라서 본 연구에서는 웨더 스트립 제조 공정에서 발생하는 EPDM 스크랩을 재활용하여 TPE 소

재화하기 위한 기초연구를 수행하였으며, 또한 공정 중 발생하는 냄새 성분 분석을 통해 향후 폐 고무 재활용 공정 중 발생할 수 있는 냄새를 저감할 수 있는 방법에 관해서도 조사하였다.

## II. 실험

### 1. 재 료

본 연구에서 사용되었던 재료를 Table 1에 나타내었다. 사용된 폐 EPDM(WEPDM)은 (주)화승 R&A에서 제공한 웨더스트립 제조공정에서 발생한 EPDM 스크랩이며, 종류는 4가지였다. 4가지 유형의 EPDM 스크랩은 solid형, sponge형, solid+sponge형과 금속이 삽입되어 있는 solid+metal 형이다. 이 중 금속이 삽입되어 있는 WEPDM 경우에는 금속의 제거가 필수적으로 요구되어지기 때문에 이를 제거하기 위해 현대/기아 인재개발연구소의 협조를 받아 철심분리기를 사용하여 금속을 제거하였다. 또한 고온전단분쇄기에 의해 물리적 표면 활성화를 거친 waste rubber powder (WRP)와 화학적 표면 활성화 공정을 거친 reclaimed rubber powder (RRP)의 분말 표면의 재가교 여부를 확인하기 위하여 가교제로서 dicumyl peroxide (DCP)를 사용하였다. 표면활성화 정도는 팽윤실험을 통해 확인하였고 이를 위해 순도 99%의 톨루엔을 사용하였다.

표면활성화제가 첨가되었던 RRP의 냄새 제거 및 새로운 향을 부여하기 위해 도입한 rose oil은 모로코산 장미를 증기 추출법을 사용하여 가공한 3%의 rose 에센셜 오일이 첨가되었던 장미향 아로

Table 1. Materials Used in This Study

	Production	Materials
waste EPDM powder	Hwaseung R&A	Solid type Sponge type Solid + Sponge type Solid + Metal type
Surface active agent	Aldrich	Reclaiming agent
Curing agent	Akzo Nobel	DCP (dicumyl peroxide)
Aromatic oil	Sydney Essential Oil Co.	Rose oil
Solvent	DUKSAN	Toluene (purity 99%)
Solvent	DUKSAN	Ethyl acetate (purity 99.5%)

마 오일을 사용하였으며, 최종적으로 GC/MS를 통해 냄새 물질을 확인하기 위한 액체 시료 제조를 위해 순도 99.5%의 ethyl acetate를 사용하였다.

### 2. 폐 EPDM의 분말화 공정

폐 EPDM의 미세분말화를 위해 사용한 고온전단분쇄기의 개략도를 Figure 1에 나타내었다. 고온전단분쇄기에서 WEPDM이 미세분말화되는 과정은 처음 일정 크기의 분말이 호퍼를 통해 투입되고, 투입된 분말이 이송하는 지역을 지나 그 이후의 지역으로 옮겨지면서 스크류의 폭이 점점 좁아지는 지역을 지나게 된다. 이에 따라 작은 크기의 고무 스크랩들은 점차 충전되고 스크류 회전에 의한 압력과 스크류와 벽면 사이에 큰 전단력이 걸리게 되며 결국 이 지역에 공급된 WEPDM 내에 형성된 탄성에너지가 임계점을 지나게 되면서 파괴되어

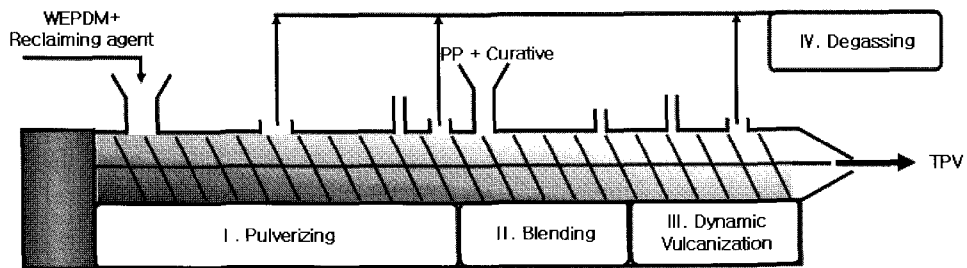


Figure 1. Schematic diagram of high temperature and shear pulverization equipment.

고무는 새로운 표면을 형성하게 되고 매우 미세한 분말을 대량으로 형성되게 된다. 폐 EPDM의 분말화를 위한 공정조건으로 온도는 약 40 °C, 스크류 회전속도는 투입량에 따라 50~100 rpm으로 조절하며 미세분말화를 진행하였으며, 화학적 표면 활성화를 유도하기 위하여 표면활성화제의 첨가량을 1.5, 3, 4.5, 9 phr로 달리하여 첨가하였다. 고온 전단분쇄기에 의해 분말화 된 WRP의 입자분포도를 확인하기 위해 입도분석기(Laser Particle Size Analyzer; Mastersizer Microplus, Malvern Instrument Ltd.; U.K.)를 사용하였으며, 입자크기 및 표면 형상을 확인하기 위하여 주사전자현미경(모텔명/제작사 JSM 5600/ JEOL Co., INCA Energy/ OXFORD Co.)을 사용하였다.

### 3. WRP와 RRP의 경화특성 및 물성

WRP와 RRP의 경화특성은 가교제로서 DCP를 첨가한 후 고무용 레오메터(GOTECH, rotorless type)를 이용하여 160 °C의 조건하에서 스크리치시간( $t_{s2}$ , scorch time)과 90% 경화시간( $t_{90}$ , 90% cure time) 등을 측정하여 경화거동을 분석하였고, 측정된 90% 경화시간을 참고하여 WRP와 RRP를 경화시킨 시트를 제작하여 이들의 인장 물성을 평가하였다. 인장 시험은 KSM-6782에 따라 만능시험기(대경 DUT-500CM)를 사용하여 표전 거리 20 mm, 시험 속도는 500 mm/min, 상온에서 실시하였다. 표면활성화제의 함량 비에 따른 표면 탈황 정도를 간접적으로 확인하기 위하여 진행한 팽윤실험은 식(1)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Swelling}(\%) = \frac{\text{Swollen mass} - \text{Original mass}}{\text{Original mass}} \times 100 \quad (1)$$

표면활성화제의 함량 비에 따라 미리 무게를 측정한 20×20×5 mm (가로×세로×두께) 크기의 시편을 톨루엔에 침지 시킨 후 완전 포화되어 더 이상 무게변화가 없었던 48 hr 후에 시편을 꺼내어 티슈로 표면을 닦은 후 팽윤된 무게를 측정하여 팽윤도(%)를 계산하였다.

### 4. RRP의 냄새성분 분석

화학적 표면 활성화를 위해 reclaiming agent가 첨가된 RRP의 경우 WRP에 비해 상대적으로 냄새가 발생하기 때문에 RRP의 냄새 물질을 분석하고, 이를 제거하기 위한 연구를 진행하였다. 냄새 물질을 제거하기 위한 수분흡착공정은 증류수 100 ml와 RRP 10 g을 혼합한 후 이를 vacuum oven에서 80 °C/24 hr동안 증류수를 증발시켰다. 또한 냄새를 감소시키고 동시에 새로운 향을 부여하기 위해 도입되어진 rose oil의 경우 증류수와 혼합이 잘 되지 않기 때문에 증류수 100 ml와 rose oil 1 ml를 60 rpm의 속도를 적용하여 1 hr동안 먼저 혼합하였다. 증류수와 rose oil이 혼합되어진 액체에 RRP 10 g을 첨가한 후 수분흡착 공정과 동일한 조건하에서 증류수를 증발시켜 RRP의 표면에 rose oil을 흡착시켰다. 수분흡착공정과 rose oil의 첨가 공정을 거친 RRP를 160 °C의 온도와 13.79 MPa의 압력하에서 10분 동안 성형 하였으며, 제조되어진 시편의 냄새 성분 분석을 위한 액체 시료를 준비하였다. GC/MS의 액체 시료를 만들기 위해 앞서 제조되어진 시편 10 g과 ethyl acetate 100 ml를 30 rpm의 속도로 24 hr간 동안 교반한 후 GC/MS(6890 GC/5973N MSD/Agilent Technologies; USA)를 이용하여 냄새물질을 분석하였다. GC/MS의 실험 조건은 초기 50 °C에서 5 °C/min의 승온속도로 냄새물질이 검출될 때까지 온도를 승온시켰다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 물리적 표면활성화 분말(WRP)의 제반물성

#### 1.1 WRP의 입도분석 및 모폴로지

고온전단분쇄에 의해 미세분말화 된 4가지 유형의 WRP 입도분석결과를 Figure 2에 나타내었다. 4가지 유형의 WRP는 앞서 언급한 바와 같이 solid형, sponge형, solid+sponge형, 그리고 철심분리기에 의해 삼입금속이 분리된 solid+metal형을 고온전단분쇄기로 미세분말화 한 분말이다. Figure 2에 나타난 바와 같이 solid형 WRP의 입자크기가 100 μm의 범위에서 가장 미세한 크기의 입자를 가지며,

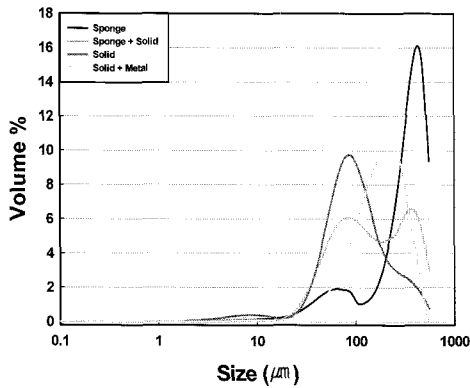


Figure 2. Comparison of the particle size distribution of 4 types of WRP.

sponge형은 입자크기가 400  $\mu\text{m}$  이상으로 상당히 크며 입자분포도 역시 solid형의 WRP에 비해 상대적으로 넓은 분포도를 가짐을 확인할 수 있었다. Solid+Metal형 WRP의 경우 철심을 분리한 후 분말화 하였지만 solid형 WRP보다 평균입도가 컸으며, solid와 sponge가 함께 섞여 있는 유형의 WRP는 100  $\mu\text{m}$  범위의 solid형 입도분포와 400  $\mu\text{m}$  이상의

sponge형 입도분포가 함께 공존함을 확인할 수 있었다.

Figure 3은 고온전단분쇄기에 의해 얻어진 4종류 WRP의 입자크기 및 표면 형상을 나타낸 것이다. Figure 2에서와 마찬가지로 Figure 3(a)에 나타낸 solid형의 WRP가 가장 작은 입자크기를 가짐을 확인할 수 있으며, Figure 3(b)와 (c)에 나타낸 sponge형이 포함된 경우가 상대적으로 큰 입자크기를 가짐을 확인할 수 있었다. 이와 같이 sponge형의 WRP가 solid형의 WRP보다 더 큰 입자크기를 가지는 것은 foam 형태를 가지고 있는 sponge형의 EPDM 스크랩이 고온전단분쇄기에 투입되어 전단력을 받아 분쇄가 이루어질 때 foam 형태의 구조로 인해 충분한 전단력을 받지 못하기 때문인 것으로 사료된다.

또한 금속이 삽입되어있었던 solid+metal형의 경우에는 금속이 제거된 상태이며, 그 형태가 solid형과 다르지 않기 때문에 Figure 3(d)에 나타난 바와 같이 sponge형의 WRP에 비해 비교적 낮은 입자크기의 분포를 가지는 것으로 사료된다. 폐고무를 재

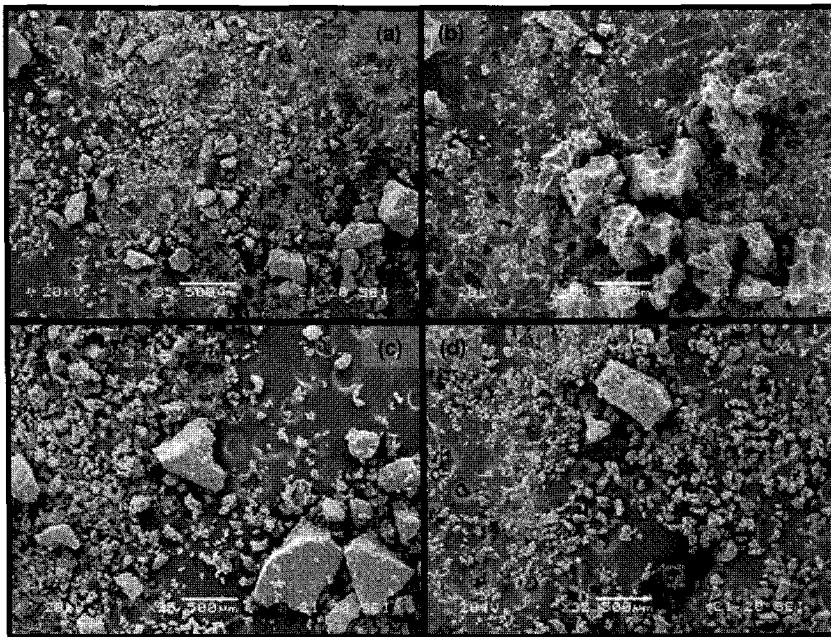


Figure 3. SEM photographs of WRP; (a) solid type, (b) sponge type, (c) solid+sponge type and (d) solid+metal type.

활용하는데 있어 가장 쉽게 접근할 수 있는 방법은 폐고무를 분쇄하여 크기를 감소시키는 방법이다. 분쇄되어진 폐고무 입자는 다른 고분자 물질과 블렌드를 할 경우 이미 가교가 되어 있는 상태이고 또한 분말의 화학적인 특성이 블렌드 되는 고분자와 상당히 상이하기 때문에 다양한 물성을 나타낼 것이다. 일반적으로 분쇄된 고무 입자는 다른 고분자와 낮은 상호 인력을 가지고 있기 때문에 입자 크기, 형태, 입자 분포 및 표면 특성들을 적절하게 조절하는 것이 필요하다.<sup>15</sup> 일반적으로 입자 크기와 형상은 기계적 물성에 많은 영향을 끼칠 수 있기 때문에 solid형 EPDM과 같이 작은 입자 크기와 좁은 입자분포도를 가지고 있을 경우가 sponge형 EPDM에 비해 보다 우수한 기계적 물성을 가질 수 있게 될 것으로 사료된다.

1.2 WRP의 기계적 물성 및 가교 거동 분석

Table 2에 활성화 된 분말 표면의 재가교 여부를 확인하기 위해 2 phr의 DCP 4종류의 EPDM 스크랩 미세분말과 배합한 후 이들의 인장물성을 나타내었다. 가교제를 첨가하지 않은 시편의 경우 경화 시간을 측정할 수 없기 때문에 160 °C, 13.79 MPa의 조건하에 20 min간 유압프레스를 이용하여 인장시편을 제조하였다. 예상한 바와 같이 sponge형 분말의 밀도가 가장 낮았으며 가장 작은 입자 크기와 좁은 입도분포를 가지고 있는 solid형의 WRP가 상대적으로 가장 높은 인장강도를 나타냈으며, foam 형태를 가지고 있는 sponge가 인장강도는 낮지만 신율은 가장 높았다. Solid+metal형도 인장강

도가 상대적으로 매우 낮았는데 이는 철심분리기를 이용해 금속을 제거하였을지라도 일부 분쇄된 금속 분말들이 남아 있어 인장강도의 감소를 초래하였다고 사료된다. 또한 Figure 2에 나타난 바와 같이 분말 입자크기가 증가할수록 전반적으로 인장물성은 감소하였다. 이상의 결과로부터 고온전단 분쇄에 의해 얻어진 WRP의 경우 바인더 없이도 재성형이 가능함을 알 수 있었으며 Table 2에 나타난 바와 같이 가교제 첨가에 의한 기계적 물성의 증가거동을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 재가교 결합 형성의 간접적인 증거로서 플라스틱과 블렌드시 동적가황의 가능성을 보여주는 결과라고 사료된다.

2. 화학적 표면활성화 분말 (RRP)의 제반물성

고온전단분쇄에 의해 얻어진 미세분말은 가교 결합의 선택적 파괴라는 점에서 미세분말의 표면 활성화를 이끌어 낼 수 있으나 본 실험에서는 EPDM 스크랩의 효율적인 재활용을 위해서 고온전단분쇄 시 reclaiming agent를 첨가함으로써 보다 높은 표면활성화를 가지는 미세분말(RRP)을 얻고자 하였다.

Reclaiming agent의 첨가량에 따른 RRP의 인장물성을 Figure 4에 나타내었다. 효과적인 EPDM 스크랩의 재활용 기술 개발을 위해서는 주 사출의 파괴를 최소화하며 가교결합을 선택적으로 파괴하는 것이 중요한 일이라고 할 수 있다. 고온전단분쇄에

Table 2. Mechanical Properties of WRP

	Tensile Strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
Solid (+DCP 2phr)	2.59±0.14 (3.29±0.13)	73±2 (75±1)	1.249
Sponge (+DCP 2phr)	1.73±0.12 (2.25±0.13)	107±3 (103±2)	1.179
Solid+Sponge (+DCP 2phr)	2.14±0.11 (2.67±0.14)	71±1 (71±2)	1.247
Solid+Metal (+DCP 2phr)	1.66±0.12 (3.00±0.11)	89±3 (89±2)	1.244

(note) ( ) : WRP containing curing agent

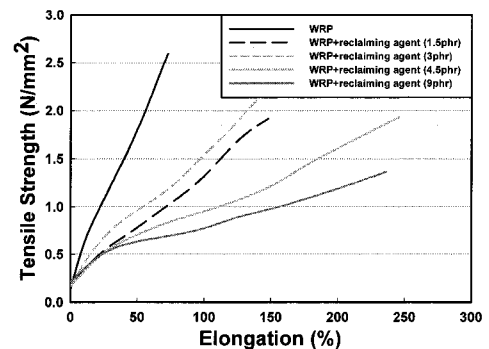


Figure 4. Tensile properties of RRP with the amounts of reclaiming agent.

의해 발생하는 물리적 탈황의 원리는 충전되는 입자에 가해지는 열과 전단력에 의한 입계탄성계수차를 이용한 선택적 사슬 파괴라고 할 수 있다. 본 연구에서는 표면활성화제를 사용하여 고온전단분쇄 시 고온전단분쇄기 내부에서 발생하는 열을 이용하여 고온전단분쇄기에 의한 물리적 탈황과 더불어 표면활성화제에 의한 화학적 탈황을 더함으로써 가교결합의 파괴를 보다 효과적으로 유도하고자 하였다. 그 결과 표면활성화제를 첨가한 후 고온전단분쇄를 진행하였을 경우 Figure 4에 나타난 바와 같이 인장강도는 감소하고 신율은 증가함을 알 수 있었다. 인장강도는 초기의 WRP에 비해 조금 감소한 반면 신율은 reclaiming agent의 함량이 증가할수록 2배 이상 높아지는 거동을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 표면활성화제에 의한 추가적 사슬 절단에 기인하는 것으로 판단되어진다. 또한 표면활성화제 첨가량이 3 phr 첨가되었을 때 최대의 인장강도를 나타내었으며, 이를 통해 최적의 표면활성화제 첨가량은 3 phr로 판단되어진다. 하지만 표면활성화제의 첨가량이 4.5 phr 이상일 경우 RRP 분말간의 과도한 응집현상과 사슬절단 발생으로 인하여 효율적인 표면활성화가 발생되지 않아 인장강도가 감소했다고 사료된다. 본 연구를 통해 최적의 표면활성화제 첨가량은 3 phr이지만 RRP 제조 공정중 400  $\mu\text{m}$  이하의 입자를 얻는 공정에서 50% 미만의 낮은 수율을 나타내었고, 인장강도 또한 1.5 phr과 큰 차이가 없기 때문에 reclaiming agent의 첨가량은 1.5 phr로 고정하였다.

인장실험의 결과만으로는 탈황의 정도를 판단하기 어렵기 때문에, 표면활성화제에 의한 화학적 탈황의 정도를 확인하기 위해 용매에 대한 팽윤도를 이용하여 가교도를 간접적으로 측정하였다.

Figure 5에 나타난 바와 같이 표면활성화제의 함량이 증가할수록 팽윤도가 함께 증가하는 거동을 확인할 수 있었는데, 이와 같은 거동은 표면활성화제에 의한 가교결합의 파괴에 기인하는 것으로 판단된다. 표면활성화제의 함량 증가에 따른 기계적 물성 및 팽윤도 결과를 통해 표면활성화제의 첨가는 WRP보다 높은 분말 표면활성화를 유도하는 것으로 사료되어진다.

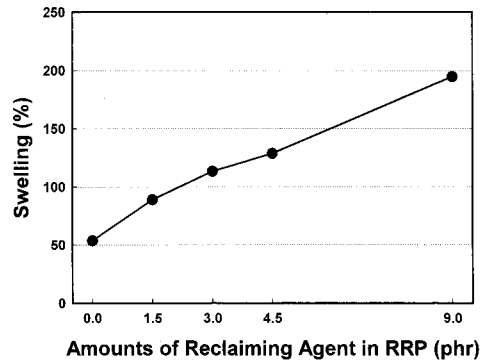


Figure 5. Swelling behavior of RRP as a function of the amounts of reclaiming agent.

Table 3. Cure Characteristic of WRP

	$M_H$ (lb-in)	$M_L$ (lb-in)	$t_{s2}$ (min)	$t_{c90}$ (min)	$M_H-M_L$ (lb-in)
WRP+DCP(2phr)	21.43	17.90	3:13	7:33	3.53
WRP+DCP(4phr)	23.59	16.57	2:02	9:13	7.02
WRP+DCP(6phr)	25.39	15.39	0:51	8:02	10.00
WRP+DCP(8phr)	25.09	14.54	0:54	6:06	10.55
WRP+DCP(10phr)	23.87	13.92	0:55	6:54	9.95

### 3. 표면활성화된 EPDM분말의 가교 거동 및 기계적 물성

본 연구에서는 WEPDM을 사용한 열가소성탄성체를 제조함에 있어 동적 가교 공정을 구축하는데 기본 정보를 제공하기 위하여 최적의 가교제 선택 및 첨가량을 선정하고자 하였다. 최적의 가교제의 선택을 위해서 가교제로서 황과 과산화물을 사용하여 표면활성화된 EPDM의 재가교결합 형성 여부를 조사하였다. 가교제로서 황을 사용한 경우 재가교결합 형성이 적절하게 이루어지지 않아 WRP와 RRP의 스코치 시간이 측정되지 않았다. 이와 같은 거동을 보이는 것은 WEPDM의 경우 미세분말에 존재하는 불포화 결합이 매우 적어서 황에 의한 가교를 형성할 수 있는 부분이 제한되었기 때문인 것으로 사료된다. 과산화물의 경우 황과 달리 가교 반응을 진행하는데 있어서 불포화 결합을 필요로 하지 않기 때문에 포화된 사슬구조를 가지는 탄성체를 경화시키는데 사용될 수 있다. Table 3에

WRP의 가교제로서 과산화물인 DCP를 사용한 배합물의 가교 거동을 나타내었다. Table 3에 나타난 바와 같이 가교제인 DCP가 6 phr 이상이 첨가되었을 경우 스코치 시간의 안정성이 크게 감소되었으며 그 후 양이 증가되어도 스코치 안정성에 큰 영향을 미치지 않는다고 판단된다. 또한 가교가 적절하게 이루어지지 않은 황에 비해 가교제로서 과산화물을 사용한 결과 가교 반응이 진행되어 WEPDM을 사용한 열가소성탄성체 제조 시의 동적 가교를 위한 가교제로서 DCP가 적합한 것으로 사료되어진다. 가교제의 첨가량에 따른 WRP의 인장특성은 Table 4에 나타내었다. Table 4에 나타난 바와 같이 DCP 함량이 증가할수록 인장강도가 증가하며 6 phr 이상에서 최대의 인장강도를 나타내었다. 이와 같은 거동은 과산화물에 의한 WRP의 재가교 결합이 형성되었음을 보여주는 결과라고 사료되며 앞서 언급한 바와 같이 TPE 제조를 위해 플라스틱과 블렌드시 동적 가교의 가능성을 보여주는 결과라고 판단되어진다.

고온전단분쇄에 의해 미세분말화된 WRP와 달리 표면활성화제를 첨가하여 고온전단분쇄한 RRP의 경우 역시 가교제 첨가량에 따른 RRP의 가교거동과 기계적 물성을 분석함으로써 가교제의 최적 첨가량을 구하고자 하였다. 그 결과는 Table 5, 6에 나타내었다. Table 5에 나타난 바와 같이 DCP의 첨가량이 4 phr 이하에서는 토크 값이 2토크 이상 상승하지 않아 스코치 시간이 측정되지 않았으며, 6 phr 이상에서 스코치 시간이 측정되는 것을 확인할 수 있다. 화학적으로 표면활성화를 유도한 RRP의 경우 WRP에 비해 많은 부분이 탈황됨으로서 가교반응을 진행하는데 6 phr이상의 가교제가 필요하다고 판단되어진다. 또한 가교제 첨가량에 따른 인장물성의 경우 Table 6에 나타난 바와 같이 6 phr의 가교제가 첨가되었을 때 가장 높은 인장물성을 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, RRP의 가교를 위한 DCP의 첨가량은 6 phr이 가장 적절할 것으로 판단되어졌다. 이와 같은 결과를 통해 WEPDM을 사용한 열가소성탄성체의 동적 가교를 위한 최적의 가교제는 DCP와 같은 과산화물류로 사료되어지며, DCP의 최적 첨가량은 6 phr로 판단

**Table 4. Mechanical Properties of WRP Containing Various Amounts of Curing Agent**

	Tensile Strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
WRP	2.59±0.14	73±2
WRP+DCP(2phr)	3.29±0.13	75±1
WRP+DCP(4phr)	3.90±0.13	80±1
WRP+DCP(6phr)	4.77±0.11	83±2
WRP+DCP(8phr)	4.73±0.12	82±2
WRP+DCP(10phr)	4.28±0.11	74±2

**Table 5. Cure Characteristic of RRP**

	M <sub>H</sub> (lb-in)	M <sub>L</sub> (lb-in)	t <sub>s2</sub> (min)	t <sub>c90</sub> (min)	M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub> (lb-in)
RRP+DCP(2phr)	6.29	5.13	0:00	1:12	1.16
RRP+DCP(4phr)	6.95	5.15	0:00	5:02	1.80
RRP+DCP(6phr)	8.03	4.90	2:18	4:31	3.13
RRP+DCP(8phr)	8.00	4.37	1:23	7:16	3.63
RRP+DCP(10phr)	7.82	4.27	1:11	13:43	3.55

**Table 6. Mechanical Properties of RRP Containing Various Amounts of Curing Agent**

	Tensile Strength (N/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
RRP	1.92±0.11	148±2
RRP+DCP(2phr)	2.91±0.13	136±3
RRP+DCP(4phr)	3.90±0.12	142±2
RRP+DCP(6phr)	4.07±0.14	126±1
RRP+DCP(8phr)	3.99±0.14	118±3
RRP+DCP(10phr)	4.03±0.11	94±2

되어진다.

#### 4. 폐고무의 냄새 성분 분석

WEPDM의 효율적 재활용을 위해서는 미세화된 분말의 표면 활성화 공정이 필수적이라 할 수 있다. 이를 달성하기 위해서는 표면활성화제를 사용하거나 고온을 가하여 가교결합을 끊어주는 탈황 공정을 거치게 되는데, 본 연구에서는 WEPDM과 표면활성화제를 고온전단분쇄기에서 열과 전단력



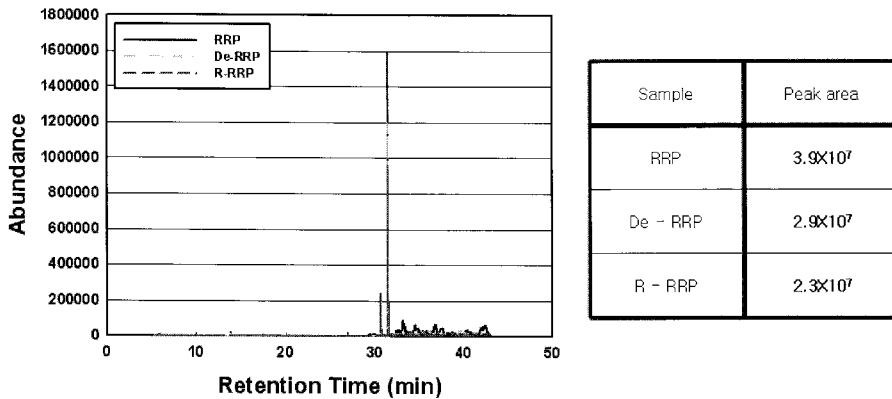


Figure 6. GC-MS chromatograms of RRP, De - RRP and R-RRP.

을 주어 혼합함으로써 WEPDM 분말 표면의 화학적 활성화를 유도하였다. 활성화제로 사용되어진 reclaiming agent의 경우 분쇄된 WEPDM 분말의 최적 표면 활성화를 유도하였지만 이를 상업적으로 사용하기 위해선 활성화된 분말의 냄새가 가장 큰 문제점이었다. 따라서 본 연구에서는 수분 흡착 방법을 이용하여 냄새를 제거하고자 하였다.

냄새 성분 분석 및 제거 효율은 GC-MS를 이용하여 분석하였으며 Figure 6에 순수 RRP, 수분흡착 공정을 거친 RRP와 rose oil이 첨가된 RRP의 GC-MS 결과를 나타내었다.

Figure 6에 나타난 바와 같이 순수 RRP의 경우 reclaiming agent의 peak area가  $3.9 \times 10^7$ 의 값을 나타내었지만 수분흡착공정을 거친 RRP의 경우 (De-RRP) reclaiming agent의 peak가  $2.9 \times 10^7$ 로 약 27% 정도의 peak area가 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는 RRP가 수분흡착공정을 거치면서 RRP 표면에 활성화되지 못한 표면활성화제가 수분에 흡착되어 함께 증발되어짐으로써 peak area가 감소되었다고 사료된다. 또한 rose oil이 1 ml 첨가된 RRP의 경우 (R-RRP) peak area가  $2.3 \times 10^7$ 로서 기존의 RRP에 비해 reclaiming agent의 peak area를 약 40%정도 감소시킨 것을 확인할 수 있다.

RRP의 냄새성분을 GC-MS를 통해 확인한 결과 냄새 원인 물질은 표면활성화제로 사용되어진 reclaiming agent로 확인되었으며, WRP와 표면활성화제를 고온 전단분쇄기에 투입하여 RRP를 제조할

시 WRP 표면에 활성화되지 못한 표면활성화제가 RRP가 제조된 후에 표면에 존재하여 냄새가 지속적으로 발생된다고 사료되어진다. 또한 냄새 제거를 위해 도입된 수분흡착 공정과 rose oil을 첨가함으로 인해 RRP 표면에 미 활성화된 표면활성화제가 수분과 함께 증발됨으로 인해 reclaiming agent의 peak area가 초기의 RRP에 비해 약 40% 정도 감소한 것을 확인할 수 있었고, 따라서 수차례에 걸쳐 고온에서의 수분흡착 공정을 거친다면 RRP 표면의 미 활성화된 reclaiming agent를 제거함으로 인해 냄새를 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 웨더스트립 제조공정에서 발생하는 EPDM 스크랩을 재활용하여 TPE 소재를 개발하기 위한 기초연구를 진행하였다. 4가지 WEPDM 스크랩을 분쇄하여 입도 분포도와 모폴로지를 확인한 결과 solid형이 가장 균일한 입도 분포도를 나타내었으며, 가장 작은  $100 \mu\text{m}$  정도의 입자 크기를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 화학적인 표면활성화를 유도하기 위하여 1.5, 3, 6, 9 phr로 reclaiming agent를 첨가한 결과 첨가량이 증가할수록 효율적인 탈황이 되었으나, 1.5 phr 이상의 reclaiming agent가 첨가될 경우 지나친 탈황으로 인해 WEPDM 분말 표면이 가스화되어 응집현상이 발생하여 400

µm 이하의 입자를 얻는데 어려움이 있었다. 또한 표면 활성화를 유도한 폐 EPDM의 재가교 반응 진행 여부를 확인한 결과 DCP를 6 phr 첨가하였을 때 최적의 물성을 나타내었다. RRP의 냄새 물질을 확인한 결과 표면활성화 유도 시 첨가되는 reclaiming agent에 의한 것으로 나타났으며, 이를 제거하기 위해 수분흡착공정과 rose oil 첨가 공정을 거친 결과 초기 RRP의 reclaiming agent의 피크면적에 비해 약 40%정도의 감소율을 나타내었다. 본 연구를 통해 분쇄 공정상에서 최적의 표면활성화제 첨가량은 1.5 phr로 판단되며, 올레핀 계열의 플라스틱과 동적가황의 진행을 위한 가교제로서 DCP를 사용할 경우 효율적인 동적가황을 진행할 수 있으며 DCP의 최적 첨가량은 6 phr로 판단되어진다. 또한 RRP의 냄새 제거를 위해선 공정상에서 수분을 첨가한 후 이를 증발시켜 효율적으로 냄새를 제거할 수 있으며, 제조되어진 RRP 시편의 후처리를 통해 냄새와 물성을 모두 충족시킬 수 있는 것으로 판단되어진다.

### 감사의 글

본 연구는 (주)엔지비와 (사)한국고무학회의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. M. Myhre and D. A. Mackillop, "Rubber Recycling", *Rubber Chemistry Technology*, **75**, 402 (2002).
2. P. W. Bridgman, "Effect of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure", *Physical Review*, **48**, 825 (1935).
3. N. S. Enikolopian, "Some aspects of chemistry and physics of plastic flow", *Pure and Applied Chemistry*, **57**, 1707 (1985).
4. M. Myhre and D. A. Mackillop, "Rubber Recycling", *Rubber Chemistry Technology*, **75**, 402 (2002).
5. A. Oya and W. G. Iu, "Deodorization performance of charcoal particles loaded with orthophosphoric acid against ammonia and trimethylamine", *Carbon*, **40**, 1391 (2002).
6. K. Fukumore and M. Matsushita, "Material Recycling Technology of Crosslinked Rubber Waste", *R & D Review of Toyota*, **38**, 39 (2003).
7. Arian van Asten, "The importance of GC and GC-MS in perfume analysis", *Trends in analytical chemistry*, **21**, 698 (2002).
8. Anne Plotto, Carlos A. Margaria, Kevin L. Goodner, Renee Goodrich, Elizabeth A. Baldwin, "Odour and flavour thresholds for key aroma components in an orange juice matrix: terpenes and aldehydes", *Flavour Fragr. J.*, **19**, 491 (2004).
9. F. Ayc, M. Aydn, Ö. A. Bozdemir and M. Tutas "Gas chromatographic investigation of rose concrete, absolute and solid residue", *Flavour Fragr. J.*, **20**, 5 (2005).
10. M. Kurkcuoglu, "Production and Analysis of Turkish Rose Oil", MSc Dissertation, Anadolu University, Eskisehir, Turkey, (1998).
11. Ceni Jacob, A. K. Bhattacharya, A. K. Bhowmick, P. P. De and S. K. De, "Recycling of Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) Waste. III. Processability of EPDM Rubber Compound Containing Ground EPDM Vulcanizates", *Journal of Applied Polymer Science*, **87**, 2204 (2003).
12. T. Luo and A. I. Isayev, "Rubber/Plastic Blends Based on Devulcanized Ground Tire Rubber", *Journal of Elastomer and Plastics*, **30**, 133 (1998).
13. Baochun Guo, Yan Cao, Demin Jia and Qinghua Qiu, "Thermoplastic Elastomers Derived from Scrap Rubber Powder/LLDPE Blend with LLDPE-graft-(Epoxidized Natural Rubber) Dual Compatibilizer", *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 360 (2004).
14. D. Mangaraj, "Rubber Recycling", 1st ed., p. 247, Taylor&Francis, New York, 2005.
15. U. Wagenknecht, S. Steglich, S. Wiessner and H. Michael, "Rubber Powder - A Perspective Filler of Thermoplastics", *Macromolecule Symposia*, **221**, 237 (2005).