

폐 EPDM 고무의 재활용을 위한 기초적 연구

장두희 · 김지훈 · 김영주*

경북대학교 환경공학과

(2010년 1월 11일 접수; 2010년 2월 1일 수정; 2010년 2월 23일 채택)

A Study on Recycling of EPDM Reclaimed Rubber

Doo-Hee Jang, Ji-Hoon Kim, Young-Ju Kim*

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Manuscript received 11 January 2010; revised 1 February, 2010; accepted 23 February, 2010)

Abstract

In this study, we carried out the evaluation of EPDM(Ethylene Propylene Diene Monomer) reclaimed rubber mixing with natural rubber at various mixing ratio to reuse as rubber filler. The scorch time and moony viscosity was analyzed to evaluate the effect of cure behavior. And also, we analyzed the tensile strength, the elongation at break and cure time to evaluate the variation of cure behavior. As the results, the scorch time and optimal cure time was decreased according to the increasing of EPDM reclaimed rubber. However, the moony viscosity was increased at each mixing ratio. In case of the added EPDM reclaimed rubber was 20 phr(parts by weight per 100 parts by weight of rubber), the hardness and specific gravity was increased a little. The hardness and specific gravity was increased in rapidly under 40 phr of the added EPDM reclaimed rubber. The tensile strength and elongation at break of the compound of natural and EPDM reclaimed rubber was rapidly decreased compared with its natural rubber when the ratio of adding EPDM reclaimed rubber was over 40 phr.

Key Words : EPDM, Scorch time, Moony viscosity, Tensile strength, Cure behavior

1. 서 론

현재의 고무공업은 다양한 종류의 고무합성에 의해 사용 용도에 적합하게 배합기술 및 생산기술의 개발 등으로 발전을 하여 왔다(김 등, 2001; 김 등, 2001). 세계의 고무 소비량을 보면 크게 자동차 분야, 기계·산업분야, 건축분야 등으로 나눌 수 있으며 이중 고무 소비량이 가장 많은 부분은 자동차 분야로 전체 고무 소비량의 60%정도를 차지하는 것으로 알려져 있다(손 등, 2000; 이 등, 2000, 황 등, 2000). 폐 고무의 경우 일반적인 열가소성 수지와는 달리 3차원 망상구조

를 이루고 있어 가열에 의해 용융되지 않으며 용제에 불용이어서 재활용이 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 그래서 주로 소각이나 매립의 방법으로 처리되어 왔지만 매립지의 부족과 대기오염, 토양의 오염 등과 같은 자연환경에 미치는 영향으로 인해 친환경적인 처리 방법이라고 할 수가 없다(서와 김, 2003; 이 등, 2003, 김 등, 2003). 현재 국내 폐 고무의 재이용율은 약 5%정도로 이에 대부분은 페타이어의 재활용이며, 폐 고무의 상당량을 차지하고 있는 폐 EPDM(Ethylene Propylene Diene Monomer)고무의 경우 페타이어와 함께 혼합되어 재이용되거나 소각 및 매립이 되고 있다. 이와 같이 페타이어를 비롯한 EPDM 고무의 재활용이 어려운 것은 재활용을 위한 활용 업체들의 영세성 및 체계적인 수거와 재이용을 위한 기술이 부족하기 때문이다(한 등, 1998; 이 등, 2004). 폐

*Corresponding Author : Young-Ju Kim, Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
Phone: +82-53-950-6585
E-mail: yjukim@knu.ac.kr

고무의 재활용법으로는 크게 3가지로 나눌 수 있다. 열분해하여 재사용하는 방법과 열원으로 이용하는 방법, 폐 고무를 재생화 하여 이용하는 방법을 들 수 있다. 분쇄고무가 고무배합시 충전제로 사용된 고무배합물을 압축 성형할 경우, 고무입자가 주형내의 공기를 제거하는 것을 도울 뿐 아니라 고무의 흐름성을 향상시키고, 성형된 고무제품의 수축정도를 감소시켜 고무제품의 치수 안전성을 증가시킨다는 보고도 있었다(홍 등, 1999; 박과 이, 1998; 한, 1997; 이, 1990). 특히 재생화 하는 공정 중에 품질을 좌우하는 것은 탈황 공정이다. 이것은 가교결합을 이루고 있는 황을 제거하는 것이 아니라 근본적으로 탄성체인 가황 고무를 가스화하여 가공할 수 있는 상태로 환원하는 공정으로 오래전부터 많이 연구 되어 있다. 이런 공정을 통해 재생화 된 폐 고무는 제조원가 절감이나 환경적인 측면에서는 장점을 나타내지만 기존의 제품의 비해 물성이 떨어진다는 것이 단점이다(이 등, 1985; 한 등, 1998; 안, 2008). 본 연구에서는 폐 고무 자원의 재활용 및 그 경제성을 높이기 위해 천연 고무에 폐 EPDM 분쇄 고무를 충전제로 사용하였을 경우 첨가된 배율에 따른 Scorch Time과 무늬점도 등의 가황거동에 미치는 영향과 가황물의 인장강도, 파단신율, 비중 등과 같은 물리적 성질에 미치는 영향을 조사하여 폐 EPDM 분쇄고무와 천연고무의 배합비율에 따른 가황거동과 물리적 성질의 변화에 대한 연구를 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

Table 1에 본 실험에 사용된 천연고무(Natural rubber RSS#3)의 조성 특성을 나타내었으며 천연고무는 polyisoprene으로 태국산 천연고무를 사용하였다. 또한, EPDM은 대구지역 산업공단내의 농기계 부품의 폐EPDM을 사용하였다.

고무배합은 Two-roll mill을 이용하여 70℃에서 천연고무(10분), 폐 EPDM고무(5분), 카본 블랙(5분), Processing oil(10분)과 기타재료(10분)의 순서로 각각의 혼합시간별로 수행하였다. 각 시험구별 고무배합의 조성은 Table 2와 같다. Run-1은 천연고무 100 phr에 폐 EPDM고무를 전혀 혼합 하지 않았으며, Run-2,

Table 1. Characteristics of natural rubber

Ingredients		Source
HAF	Carbon black(N550)	Korea steel chemical Co.
Processing oil	Naphthenic oil (RN-2)	Michang Co.
S	Sulfur	Miwon Chemical Co.
ZnO	Zinc Oxide (KS#2)	Kukdong Co. Ltd.
S/A	Stearic acid	Pyung Wha Oil Co
DPG	1-3-Diphenyl guanidine	Vandervilt
NS	N-Cyclohexy-2-benzothiazyl	Sulfenamide Oriental chemical Co.
CaCO ₃	Calcium carbonate	Sam Kwang industry Co

3, 4, 5은 각각 폐 EPDM고무를 20 phr, 40 phr, 60 phr, 80 phr 씩 20 phr을 순차적으로 첨가하고 천연고무를 각각 80 phr, 60 phr, 40 phr, 20 phr씩 조성하여 100 phr로 조성하였다. Run-6은 폐 EPDM고무를 100phr 첨가하였다. 각각의 혼합비율에 대해 첨가된 processing oil과 산화아연, 스테아린 산 및 황, 가황 촉진제의 양은 동일하게 하여 물성을 조사하였다.

Table 2. Mixing ration of natural rubber reclaimed EPDM

ITEM	Run-1	Run-2	Run-3	Run-4	Run-5	Run-6
	GUM	20phr	40phr	60phr	80phr	100phr
Natural rubber	100	80	60	40	20	-
Reclaimed EPDM	-	20	40	60	80	100
N330 (HAF)	35					
Calcium Carbonate (CaCO ₃)	45					
P-6	5					
Zinc Oxide(Zno)	5					
Stearic Acid(S/A)	3					
Sulfur (S)	2					
1,3-Diphenyl guanidine (DPG)	3					
N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide (NS)	2					
Sum	200					

각 조성에 대한 가황거동은 ODR(Oscillating Disk-type Rheometer)을 이용하여 170 °C에서 1° arc를 가하여 조사하였으며, 얻어진 ODR을 각 조성의 가황곡선(rheometer curecurve)으로부터 최대 토오크의 90%가 될 때까지의 시간(T-90) 즉, 최적 가황시간을 구한 다음 각 조성의 최적 가황시간동안 유압프레스를 이용하여 170 °C에서 시편을 제조하여 분석하였다.

2.2. 실험방법

인장강도는 식 (2.1)에 나타내었듯이 가황고무 절단될 때 걸리는 하중을 단면적으로 나눈 값으로 구하였으며, 파단신율은 시편의 절단시 신장율을 말하며 식 (2.2)와 같이 구하였다. 시편 절단기를 이용하여 아령형 3호로 시편을 인장압축시험기를 이용하여 시험속도 50 0mm/min와 10 KN의 Load cell을 이용하여 인장강도와 파단신율을 구하였으며 계산식에 의해 산술평균으로 구했다.

$$\text{인장강도(kg/cm}^2\text{)} = \frac{\text{최대하중 (kg)}}{\text{시험편의 단면적 (cm}^2\text{)}} \quad \text{식(2.1)}$$

$$\begin{aligned} \text{파단신율(\%)} &= \frac{\text{절단될 때의 표선 사이의 길이(mm)}}{\text{표선거리(mm)}} \times 100 \\ &= \frac{\text{표선거리(mm)}}{\text{표선거리(mm)}} \times 100 \end{aligned} \quad \text{식(2.2)}$$

경도측정은 상온에서 가황고무의 단단함과 무른 정도로 치수가 두께 12 mm, 너비 30 mm, 길이 70 mm의 직사각형의 시편에 정하중 경도기를 이용하여 측정하였으며, 가황특성시험은 Rheometer(명지산업)를 이용하여 특성을 평가하였다. 가황특성시험은 T-10(가황 진행율이 10%일 때 시간) 과 T-90(가황 진행율이 90%일 때 시간)을 측정하였다. 또한 고무의 Mooney Viscosity 및 Scorch Time을 측정하였다. 배합비율에 따른 비중분석은 크기가 10×20 mm이고 약 2.6 mm의 두께를 갖는 시료의 무게를 정확히 칭량한 후 비중계로 각각의 배합비율에 따른 비중을 측정하였다. 또한, 재생고무의 KS 규격(KS M 6626)dms rudehrk rlwns rbrurd1 70±5, 인장강도가 140 이상, 신장율이 300이상, 압축영구 줄임율 50이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가황거동

Fig. 1에 천연고무와 폐 EPDM 고무와의 배합비율이 따른 가황 특성을 나타내었다. 그림에 나타내었듯이 폐 EPDM 고무의 배합비율이 높을수록 가황 시간(T-10, T-90)이 빠른 것을 알 수 있다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 폐 EPDM 고무내에 존재하는 황 및 가황 촉진제가 가교반응에 참여하여 실제 고무내의 황과 가황 촉진제의 함량을 증가시키는 역할을 하기 때문으로 판단된다.

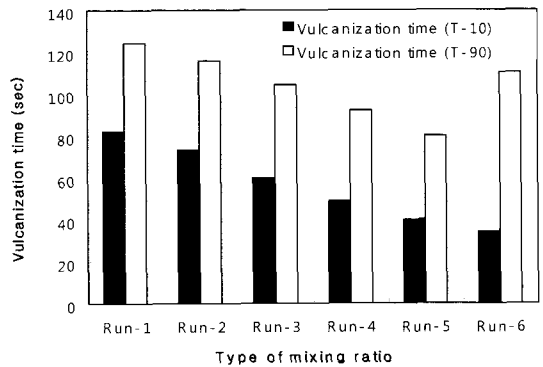


Fig. 1. Variation of vulcanization time at each mixing ratio.

3.2. 가황고무의 물성

Fig. 2에는 천연고무와 폐 EPDM 고무와의 배합비율에 따른 비중을 나타내었다. 그림에 나타내었듯이 폐 EPDM 고무의 혼합비율이 높을수록 비중이 높아짐을 알 수 있다. 이것은 천연고무보다 폐 EPDM 고무의 비중이 높다는 것을 의미하며 폐 EPDM 고무에는 이미 여러 가지 배합물이 첨가되어 있어 천연고무에 비해 특히 비중이 높은 카본블랙, 무기 충전제 등이 첨가되어 있기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 3에는 천연고무와 폐 EPDM 고무와의 배합비율에 따른 고무 시험편의 경도를 나타내었다. 폐 EPDM 고무의 혼합비율이 높을수록 경도가 높아짐을 알 수 있었으며 특히 폐 EPDM 고무가 20 phr(Run-2)이 첨가되었을 경우 천연고무에 비해 경도의 상승폭이 크게 나타난 것을 알 수 있었다. 폐 EPDM 고무가 40 phr(Run-3)이 첨가되었을 경우 재생고무의 KS 규격(KS M 6626)을 초

과하는 것으로 나타났다. Fig. 4에는 천연고무와 페 EPDM 고무와의 배합비율에 따른 인장강도를 나타내었다. 그림에서와 같이 페 EPDM 고무를의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 감소함을 알 수 있다. 그러나 함량이 20 phr(Run-2)인 경우에는 그 변화가 크지 않음을 알 수 있었다. 이렇게 페 EPDM 고무를의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 감소하는 것은 페 EPDM 고무를의 함량이 증가함에 따라 가황반응에 참여할 수 있는 이중결합을 가진 천연고무를의 함량이 감소하여 전체 가교밀도가 감소하기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 5에는 천연고무와 페 EPDM 고무와의 배합비율에 따른 파단신율을 나타낸 것으로 함량이 20 phr(Run-2)인 경우에는 그 변화가 크지 않으나 40 phr(Run-3) 이상일 경우는 파단신율이 현저히 감소되는 것을 알 수 있었다.

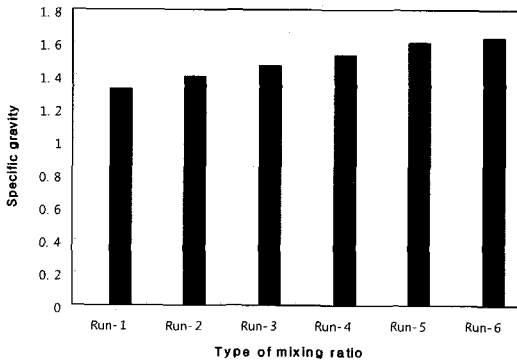


Fig. 2. Variation of specific gravity at each mixing ratio.

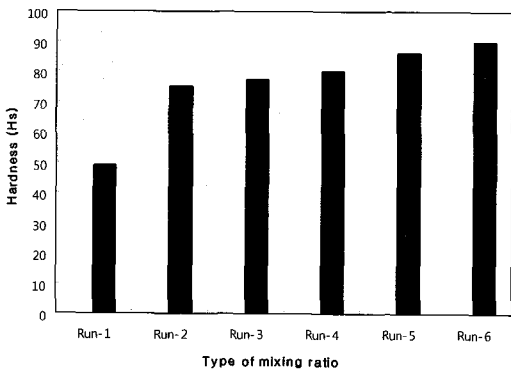


Fig. 3. Variation of hardness at each mixing ratio.

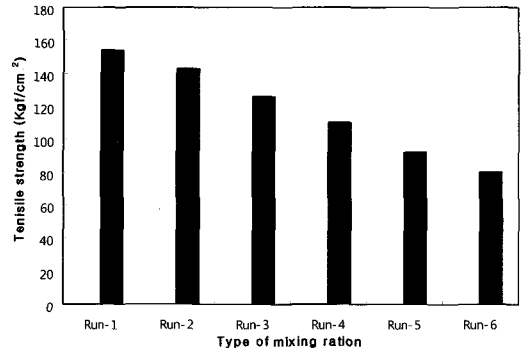


Fig. 4. Variation of tensile strength at each mixing ratio.

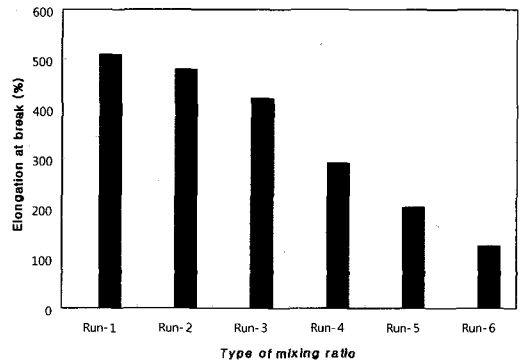


Fig. 5. Variation of elongation at break against mixing ratio.

3.3. 배합 비율과 무늬점도 및 scorch time 특성

Fig. 6과 Fig. 7은 천연고무와 페 EPDM 고무와의 배합비율에 따른 Moonet Viscosity 특성과 Scorch time을 나타낸 것으로 페 EPDM 고무를의 비율이 높을수록 Moonet Viscosity가 높고 scorch time이 빠른 것을 알 수 있다. 특히 페 EPDM 고무를의 함량이 80 phr 이상인 Run-5 실험과 Run-6 실험의 경우는 무늬점도를 측정하는데 필요한 5분 이전에 가교반응이 일어나 무늬점도의 측정이 불가능하였다. 이렇게 페 EPDM 고무를의 첨가에 따라 무늬점도가 증가하는 것은 페 EPDM 고무를가 완전한 고무만으로 구성된 것이 아니라 이미 페 EPDM 고무를에 여러 보강제가 들어 있기 때문에 실제 실험에 사용된 고무배합에 더 많은 보강제를 첨가한 효과를 나타냈기 때문으로 판단된다. 또한 천연고무에 페 EPDM 고무를를 일정량 비율로 첨가할 경우 실제 고무 조성물 내에 고무함량은 천연고무만

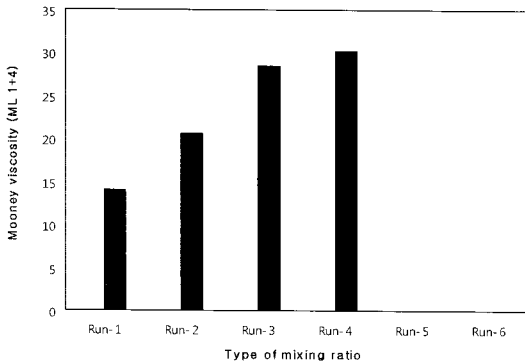


Fig. 6. Variation of mooney viscosity at each mixing ratio.

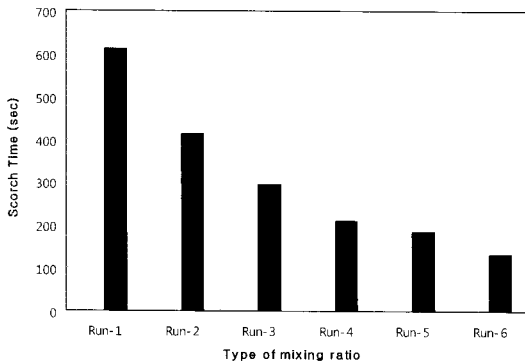


Fig. 7. Variation of scorch time at each mixing ratio.

을 사용하는 것에 비해 감소하고 보강제의 함량은 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 폐 EPDM 고무의 첨가량이 증가함에 따라 무늬, scorch time이 감소하는 것도 폐 EPDM 고무내에 존재하는 황 및 가황 촉진제의 잔류물이 다시 가황반응에 참여하기 때문으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 산업용으로 널리 쓰이고 있는 EPDM 고무의 재활용 방안을 위해 천연고무에 폐 EPDM 고무를 일정 비율로 첨가하여 혼합제조물의 인장강도와 파단신율, 경도, 비중, 무늬강도, Scorch Time 및 가황시간을 조사하여 재활용을 위한 혼합비율을 연구하였다. 천연고무에 폐 EPDM 고무의 혼합비율이 높아질수록 Scorch Time과 최적 가황시간이 단축되었으며

무늬점도가 증가하는 것으로 나타났다. Scorch Time과 가황시간이 단축되는 것은 폐 EPDM 고무에 존재하는 가황 촉진제가 혼합제조물(천연고무 + 폐 EPDM 고무)의 가황에 작용하는 가황촉진제의 양이 폐EPDM 고무의 첨가량에 비례하여 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 폐 EPDM의 첨가량이 20 phr일 경우 경도와 비중은 조금 증가하였으나 큰 변화는 보이지 않았으며 40 phr 이상 첨가하였을 경우 경도와 비중이 급격히 증가함을 알 수 있었다. 또한 파단신율과 인장강도의 경우 폐 EPDM 고무의 첨가량이 20 phr일 경우 천연고무와 큰 차이가 나지 않았으나 첨가량이 40 phr 이상일 경우 천연고무의 파단신율과 인장강도보다 크게 감소하였다. 본 연구 결과, 폐 EPDM 고무를 충전제로서 천연고무에 40 phr 이상을 첨가할 경우, 재생고무의 KS규격(KS M 6626)에 경도 및 파단신율, 인장강도 등의 기준치를 초과하며, 인장강도 및 파단신율 등의 물리적 성질의 감소와 무늬 점도 및 Scorch Time의 증가로 폐 EPDM의 재활용 효과는 없다고 판단된다. 그러나 폐 EPDM 고무를 20 phr 이내로 첨가할 경우에는 인장강도 및 파단신율 등의 물리적 성질과 무늬 점도 및 Scorch Time의 큰 변화가 없었다. 따라서 폐 EPDM 고무를 충전제로서 천연고무에 20 phr 이내로 첨가하여 사용한다면 재생고무의 KS규격에 경도 및 파단신율, 인장강도 등이 기준치를 만족하므로 폐 EPDM 고무의 재활용에 충분한 가치가 있는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 환경부의 환경기술 인력양성 지원사업으로 지원되었습니다.

참고 문헌

- 김진국, 황성혁, 이성효, 2001, 폐고무 분말을 이용한 TPE 블렌드에 관한 연구, 엘라스토머, 36(2), 86-93.
- 김진국, 홍준희, 황성혁, 유태욱, 2001, De-link R 을 이용한 폐고무 재활용, 엘라스토머, 36(2), 79-85.
- 손성섭, 한인호, 정진우, 2000, Effect of Oxygen Enrichment in Waste Rubber Incineration Using Rotary - Kiln Incinerator, 한국폐기물학회지, 17(8), 994-1000.

- 이창웅, 김진국, 이성효, 2002, 폐고무와 폐플라스틱의 재활용을 위한 분쇄기 시스템, 한국폐기물학회 추계 학술발표회논문집, 377.
- 황성혁, 이성효, 김진국, 2000, 폐고무 활용에 의한 재활용처리 방법에 대한 연구, 한국폐기물학회 춘계학술연구회발표논문집, 345-347.
- 서관호, 김상우, 1995, 폐고무의 재활용, 엘라스토머, 30(5), 411-422.
- 이성효, 김진국, 이창웅, 2003, 유기성 자원화분과(폐고무를 이용한 신소재 개발에 있어 상용화제의 효과), 한국폐기물학회 추계학술연구회발표논문집, 264-267.
- 이준엽, 2007, 고분자 재생기술(폐고무 재생 기술 현황), 한국공업학회지, 10(3), 42-49.
- 김진국, 황성혁, 정재흠, 박소윤, 2003, 입도분포해석에 의한 페타이어 분말의 재활용 연구, 엘라스토머, 38(2), 128-138.
- 한승철, 한민현, 송미숙, 1998, 폐 타이어 고무 분말을 함유한 고무 컴파운드의 특성, 한국자동차공학회 학술강연 초록집, 85-90.
- 이원기, 박성수, 박찬영, 2004, 에틸렌프로필렌디엔 고무와 클로로프렌고무 블렌드의 가황거동, 기계적 성질 및 내오존성, Journal of the Korean industrial and engineering chemistry, 15(8), 875-881.
- 홍석표, 이대수, 김병철, 이화우, 1999, 고분자량 스티렌-부타디엔 고무와 저분자량 스티렌-부타디엔 고무 혼합물의 가황과 기계적 물성, 엘라스토머, 34(2), 121-127.
- 박남국, 이석, 1998, 가황조건별 배합고무의 가교밀도와 고무보강성에 관한 연구, 엘라스토머, 33(5), 315-323.
- 한민현, 1997, 고무-고무간 점착의 이론과 실제, 엘라스토머, 32(4), 215-230.
- 이원선, 1990, 부틸고무 및 할로젠화 부틸고무의 가황, 엘라스토머, 25(3), 225-233.
- 이원선, Stuebaker, M. L., Beatty, J. R., 고무배합과 배합고무의 물성, 엘라스토머, 19(4), 265-288.
- 한승철, 한민현, 송미숙, 1998, 폐 타이어 고무 분말을 함유한 고무 컴파운드의 특성, 한국자동차공학회 학술강연 초록집, 85-90.
- 안원술, 2008, 산기관용 멤브레인 고무판의 환경내구성 향상을 위한 EPDM 고무의 개질, 한국환경과학회지, 17(1), 107-112.