

페타이어 분쇄고무를 포함한 EPDM 가황물의 가황거동 및 물리적 성질(II)

서관호[†] · 임학상^{*}

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *세명대학교 공학부 환경공학과
(1998년 4월 23일 접수)

Cure Behaviors and Physical Properties of EPDM Vulcanizates Containing Ground Rubber(II)

K. H. Seo[†] and H. S. Lim^{*}

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

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

[†]e-mail : khseo@bh.kyungpook.ac.kr

(Received April 23, 1998)

요약: EPDM 가교시 충전제로 페타이어 분쇄고무와 카본블랙을 함께 사용하였을 때 가황물의 가황거동과 물성을 분쇄고무의 입자크기 및 함량의 함수로 조사하여 분쇄고무만을 사용하였을 때와 비교하여 보았다. 그 결과 스코치 타임과 최적 경화시간 및 최대토크를 나타내는 시간에 미치는 영향은 둘 사이에 큰 차이는 없었으며 주로 카본블랙에 의해 강하게 영향을 받는 것으로 나타났다. 특히 분쇄고무만을 단독으로 사용하였을 때보다 분쇄고무와 카본블랙을 병용하였을 경우 높은 인장강도를 가지는 것으로 나타났으며 카본블랙만을 사용한 계와 비교하더라도 신장률과 압축 영구 줄임률은 크게 증가하였다.

ABSTRACT: Cure behaviors and physical properties of EPDM vulcanizates containing commercial ground rubber (GR) and carbon black as fillers were studied with respect to the particle size and the amounts of GR. The results were compared with those obtained when only GR was used as a filler. The effects of both systems on scorch time, optimum cure time and maximum torque showed no difference. The major effect was due to the carbon black. When carbon black was used together with GR, the obtained tensile strength was higher than that of the samples with only GR. When the carbon black and GR were used together, especially, elongation and compression set were better than those obtained when only carbon black or GR was used.

Keywords: cure behaviors, physical properties, EPDM, ground rubber (GR).

서론

고분자산업은 지난 30여년간 비약적인 발전을 거듭하여 왔다. 미국의 통계에 의하면 지난 1976년을 고비로 고분자소재가 금속소재보다 그 사용량이 많은 것으로 되어 있다.¹ 국내에서도 플라스틱, 고무, 섬유로 대별되는 고분자 소재는 오늘날 금속 및 알루미늄 소재의 사용량을 완전히 압도하고 있고 그만큼 국내의

산업구조에서 많은 비중을 차지하고 있다. 그러나 이와 같은 고분자산업의 고도성장은 필연적으로 그만큼 많은 고분자 폐기물을 우리들에게 부과하고 있다.

그러나, 국내뿐만 아니라 전 세계적으로 우리들이 살아가고 있는 지구의 환경보존에 대한 인식의 확산과 더불어 고분자 폐기물의 처리에 관한 문제도 반드시 해결되어야 할 과제로 되어 있다. 고분자 폐기물은 앞에서 언급한 바와 같이 플라스틱, 고무, 섬유로

대별될 수 있는 데 열가소성인 플라스틱과 섬유의 경우는 재생이 비교적 쉽지만 고무는 대부분 가황된 형태로 사용되어지기 때문에 용제에 불용이며 가열에 의해서도 용융되지 않으므로 그만큼 재생에 어려움을 가진다. 따라서 폐고무를 유용한 자원으로 재활용하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다.²⁻⁴ 폐고무의 재활용에 관한 현재까지의 연구는 전보에서 살펴본 바와 같이 탈황에 의한 방법과 분쇄하여 구조재로 재가공하는 방법으로 나눌 수 있다.⁵

한편, 본 연구자들은 분쇄고무를 고무배합시 충전제로 사용하는 것에 대해 관심을 가지고 지금까지 주로 연구되어진 SBR이나⁶ 천연고무⁷ 대신 내노화성, 내후성 및 내오존성 등이 뛰어나 자동차 부품 등에 널리 이용되고 있는 에틸렌-프로필렌-디엔계고무(EPDM)의 제조에 타이어 분쇄물을 충전제로 사용하였을 경우 첨가된 분쇄고무가 EPDM 가황물의 가황거동과 물성에 미치는 영향을 조사하였으며 그 결과를 이미 발표하였다.⁵ 그 결과 EPDM 고무에 분쇄고무가 첨가됨에 따라 스코치 타임과 최적 가황시간이 단축되고 최대토크는 감소하는 것으로 나타났다. 또한 공기 가열 노화시험과 오존 균열시험 결과 분쇄고무의 첨가는 EPDM 가황물의 내후성과 내오존성에 큰 영향을 주지 않는 것으로 밝혀졌으며 이는 EPDM고무 가공시에도 분쇄고무를 충전제로 사용하는 것이 가능함을 시사한다.

본 연구에서는 카본블랙과 페타이어 분쇄고무를 함께 충전제로 사용하였을 때 EPDM의 가황거동 및 이들의 물성에 미치는 영향을 첨가량 및 입도의 관점에서 조사하였다.

실 험

재 료. 실험에 사용된 분쇄고무는 천연고무(NR)와 SBR 고무 등으로 이루어진 타이어 분쇄물을 표준체망을 사용하여 입자 크기별로 분리한 뒤 사용하였으며 이들 입자 크기의 분포는 이미 보고한 바 있다.⁵ 그의 EPDM 고무는 (주)유공의 SUPRENE 501A를 사용하였으며 카본블랙(SRF)은 제철화학(주)의 N770을, 가공유는 미창석유화학의 나프텐계 오일인 RN-2를, 유황(S), 산화아연(ZnO), 스테아린산(S/A)은 공업용 등급을 정제하지 않고 그대로

Table 1. Compositions of Compounds

code of compounds	Gum C60	RC10/50 (20)	RC20/40 (20)	RC30/30 (20)	RC10/50 (50)	RC20/40 (50)	RC30/30 (50)
EPDM	100	100	100	100	100	100	100
GR ^a	-	10	20	30	10	20	30
SRF	-	60	50	40	50	40	30
Oil	30	30	30	30	30	30	30
S	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ZnO	5	5	5	5	5	5	5
S/A	1	1	1	1	1	1	1
M	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TT	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

^a Ground rubber.

사용하였다. 가교축진제로는 극동화학의 2-mercapto-benzothiazole (M) 과 *N, N, N', N'*-tetramethylthiuramdisulfide (TT)를 사용하였다.

배 합. 고무배합은 Table 1에 나타낸 조성으로 전보에서와⁵ 같은 방법으로 행하였다. 즉, two-roll mill을 이용하여 70 °C에서 먼저 EPDM 고무를 5분간 mastication시킨 다음 분쇄고무, 카본블랙의 순으로 각각 4분간 혼합하였다. 여기에 processing oil을 5분간 혼련시킨 다음 나머지 첨가제를 3분간 분산시켰다.

Table 1에서 Gum은 충전제가 포함되지 않은 조성을 나타내며 RC10/50, RC20/40, RC30/30은 분쇄고무 10, 20, 30 phr과 SRF 50, 40, 30 phr이 각각 첨가되었음을 의미하며 괄호속의 숫자는 사용한 분쇄고무의 입자크기를 mesh 단위로 나타낸 것이다.

가황거동의 조사. 각 조성에 대한 가황거동은 oscillating disk type rheometer를 이용하여 170 °C에서 1° arc를 가하여 측정되었다.

시편제조. 물성시험을 위한 시편은 각 조성의 가황곡선(rheometer cure curve)으로부터 얻어진 최적 가황시간(t_{490})동안 전기가열식 유압프레스를 이용하여 170 °C에서 제조되었다.

물성조사. 각 조성의 인장강도, 신장률, 인장응력 등은 전보에서와⁵ 같이 KSM 규격의 아령형 3호 시편을 사용하여 상온에서 Monsanto Tensometer10으로 500 mm/min의 인장속도로 조사되었으며 인열강도는 KSM 규격의 B형 시편을 사용하여 상온에서 조사하였다. 노화시험과 압축 영구 줄임을 및 경도시험과 내오존성시험 모두 전보에서와⁵ 같은 방법으로

구하였다.

모폴로지 관찰. 인장시험 및 인열시험이 끝난 후 절단면의 모폴로지는 HITACH사의 scanning electron microscopy S-2300을 이용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 카본블랙과 분쇄고무를 충전제로 병용하였을 때 170 °C에서 시간에 따른 EPDM고무의 가황곡선이다. 여기에서 Gum은 전보의⁵ 결과이며 C60은 충전제로 카본블랙만 60 phr첨가하였을 때이다. 그림에서 보듯이 Gum 단독의 경우보다 충전제를 사용한 경우 스코치 타임(t_{90})과 최적 가황시간이 짧다. 이는 Layer 등의 보고에서처럼⁸ 분쇄고무 중에 존재하는 미반응 가황촉진제가 새로운 가황반응에 관여하는 것과 카본블랙이 황의 개환반응을 촉진시키는⁹ 두

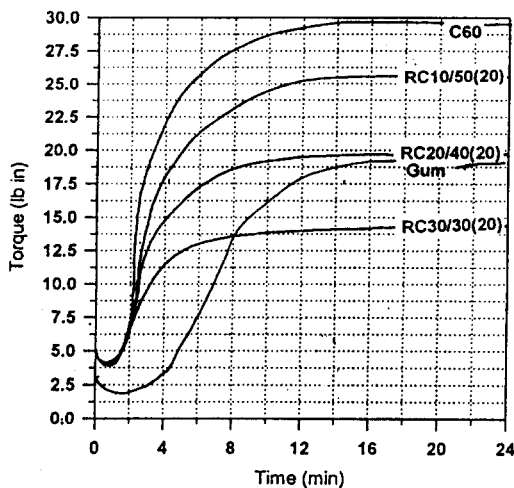


Figure 1. Rheometer cure curves of Gum, C60, RC10/50(20), and RC20/40(20), RC30/30(20) at 170 °C.

가지로 설명할 수 있다. 또한 분쇄고무의 함량이 증가할수록 최대토크가 감소하는데 이는 분쇄고무에 포함된 가황촉진제의 영향보다는 카본블랙이 훨씬 더 황의 개환반응을 촉진시키기 때문일 것이다.¹⁰ 실제 카본블랙은 다양한 종류의 작용기를 가지고 있고 이들 작용기가 고무의 가교반응을 쉽게한다는 보고도 있다.¹¹

분쇄고무의 입자크기가 50 mesh인 경우도 가황곡선을 조사한 뒤 20 mesh의 경우와 함께 Table 2에 나타내었다.

20 mesh의 분쇄고무가 첨가된 조성과 50 mesh의 분쇄고무가 첨가된 조성의 경우 모두 스코치 타임과 최적 가황시간의 현저한 변화는 보이지 않는데 이는 전보의⁵ 경우와는 달리 카본블랙이 첨가되면 분쇄고무의 효과는 그만큼 상쇄되기 때문으로 생각할 수 있다. 즉 스코치 타임 및 최적 가황시간은 카본블랙 첨가의 경우가 분쇄고무 첨가의 경우보다 훨씬 더 민감하게 단축되고, 본 계에서는 둘다 사용되어졌기 때문에 분쇄고무 첨가에 의한 효과는 크지 않았다.

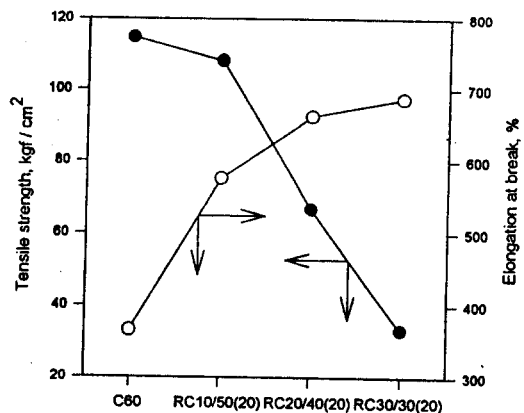


Figure 2. Tensile strength and elongation at break of C60, RC10/50(20), RC20/40(20), and RC30/30(20).

Table 2. Curing Characteristics of the Compounds

compound	Gum	C60	RC10/50(20)	RC20/40(20)	RC30/30(20)	RC10/50(50)	RC20/40(50)	RC30/30(50)
scorch time(t_{90}), min:sec	4:27	2:10	2:01	1:48	1:51	1:54	1:51	1:46
t_{95} , min:sec	5:52	2:42	2:28	2:12	2:24	2:17	2:14	2:21
optimum cure time (t_{90})								
min:sec	10:33	4:21	6:09	5:50	5:53	6:09	5:51	5:44
maximum torque, lb-in	18.4	29.0	22.1	16.0	11.6	22.8	15.7	11.3

지금까지 조사된 각 조성에 대한 최적의 가황조건으로 시편을 만든 후 이들의 물성을 조사하였다. Fig. 2에는 SRF만이 첨가된 조성(C60)과 분쇄고무와 SRF가 병용된 조성, RC10/50(20)~RC30/30(20)에 대한 인장강도와 신장률의 변화를 나타내었다.

SRF의 첨가량이 줄고 분쇄고무의 첨가량이 증가함에 따라 인장강도는 감소하지만 신장률은 크게 증가하고 있다. 특히, 10 phr의 분쇄고무와 50 phr의 SRF가 사용된 조성(RC10/50(20))의 경우 인장강도의 감소정도는 적는데 비해 신장률은 크게 증가하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3에는 분쇄고무와 SRF가 병용된 조성에 대한 인열강도와 100% 인장시 인장응력을 나타내었다. 분쇄고무의 첨가량이 증가함에 따라 인장응력과 인열강도가 저하되지만 분쇄고무와 SRF가 각각

10 phr, 50 phr씩 첨가된 조성(RC10/50(20))의 경우 인열강도의 저하는 크지 않다.

Fig. 4에서 보듯이 압축 영구 줄임률은 분쇄고무의 사용량이 증가할수록 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 인장응력의 감소와 신장률과 압축 영구 줄임률의 증가는 전보에서⁵ 언급한 바와 같이 분쇄고무의 첨가에 의한 가황물의 가교밀도의 감소때문으로 생각된다.

지금까지 조사되어진 각 물성을 전보의⁵ 결과와 함께 Table 3에 나타내었다.

R30(20), RC30/30(20)과 R30(50), RC30/30(50)을 비교해 보면 분쇄고무와 카본블랙을 함께 사용함으로써 가황물의 인장강도, 인장응력, 인열강도

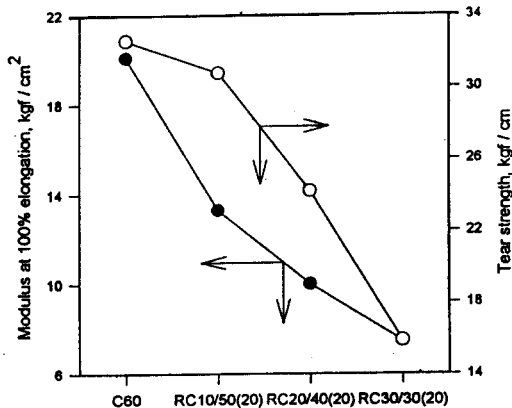


Figure 3. Modulus at 100% elongation and tear strength of C60, RC10/50(20), RC20/40(20), and RC30/30(20).

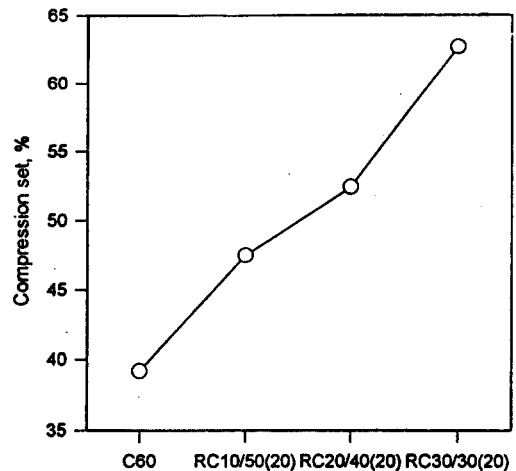


Figure 4. Compression set of C60, RC10/50(20), RC20/40(20), and RC30/30(20).

Table 3. Physical Properties of Vulcanizates before Air Oven Aging

compound	Gum	C60	RC10/50(20)	RC20/40(20)	RC30/30(20)	RC10/50(50)	RC20/40(50)	RC30/30(50)
tensile strength, kgf/cm ²	11.3	114.6	108.1	66.8	33.2	109.1	65.0	31.5
M ₁₀₀ (modulus at 100% elongation), kgf/cm ²	7.2	20.1	13.3	10.0	7.5	13.6	9.8	7.7
M ₂₀₀	10.1	51.6	28.2	17.4	10.9	28.9	16.6	11.2
M ₃₀₀	-	90.5	47.7	27.1	15.3	47.8	25.8	15.7
elongation at break, %	236	366	576	662	687	578	684	674
tear strength, kgf/cm ²	5.8	32.6	30.8	24.2	15.9	33.9	23.8	15.5
hardness (JIS)	40	58	54	51	49	54	50	48

를 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 또한 RC10/50 (20)~RC30/30(50) 경우에서 보듯이 분쇄고무와 카본블랙을 병용하였을 경우에도 분쇄고무의 입자의 크기는 EPDM 가황물의 물성에 크게 영향을 주지

않는 것으로 보인다.

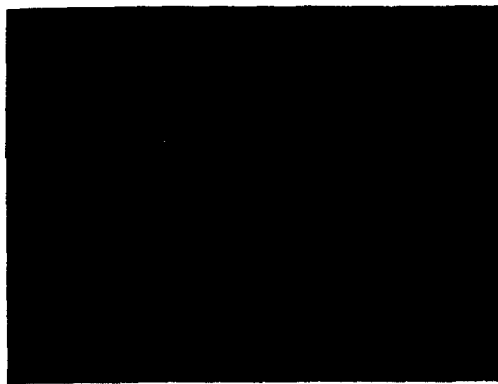
Table 4에는 공기 가열 노화시험과 오존 균열시험의 결과를 나타내었다.

전보에서⁵ SRF만을 포함하는 계에서는 인열강도가

Table 4. Physical Properties of Vulcanizates after Air Oven Aging and Ozone Cracking Test

compound	Gum	C60	RC10/50(20)	RC20/40(20)	RC30/30(20)	RC10/50(50)	RC20/40(50)	RC30/30(50)
tensile strength, kgf/cm ²	13.8	127.4	110.1	82.0	49.3	109.7	82.5	45.8
M_{100} (modulus at 100% elongation), kgf/cm ²	7.7	22.1	16.3	12.3	7.5	16.7	11.7	9.6
M_{200}	10.7	58.6	36.5	22.5	14.9	36.7	21.1	14.7
M_{300}	-	103.2	60.0	35.3	21.9	59.8	33.1	21.3
elongation at break, %	266	360	487	612	690	479	634	671
tear strength, kgf/cm ²	5.5	28.9	26.9	26.7	20.1	33.3	26.3	19.0
ozone crack	×	×	×	×	×	×	×	×

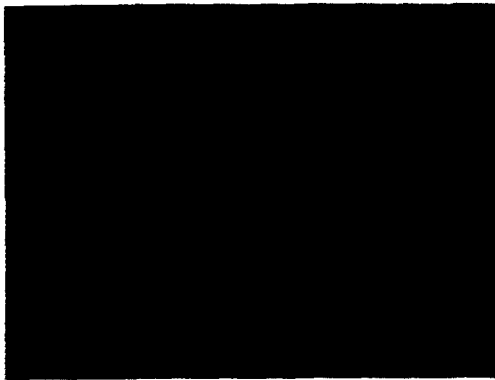
× : No crack.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 5. SEM fractographs of tensile fracture surfaces of; (a) C60, (b) RC10/50(20), (c) RC20/40(20), and (d) RC30/30(20) (X200).

감소하였지만 SRF와 분쇄고무가 병용된 본 계에서는 오히려 약간씩 증가하고 있는데 이는 분쇄고무의 보강효과 때문으로 추정하지만 보다 많은 연구가 있어야 정확히 규명될 수 있을 것이다. 본 연구에서 사용한 전조성에서 모두 144시간 내에는 표면의 균열이 관찰되지 않았다. 이로 미루어 첨가된 분쇄고무는 EPDM 가황물의 내노화성과 내오존성을 크게 손상시키지 않는 것으로 보인다.

Fig. 5에 SRF만 60 phr 첨가된 조성 (C60)과 분쇄고무와 SRF가 병용된 조성의 인장시편의 절단면의 SEM 사진을 나타내었다. 카본블랙이 단독으로 사용된 (a)의 경우 카본블랙의 tear deviation에 의해 많은 수의 가늘고 짧은 fracture line을 보이지만 분쇄고무의 첨가량이 증가함에 따라, 가는 fracture line의 수는 감소하고 길고 큰 fracture line이 관찰된다. (d)에서 보듯이 분쇄고무의 첨가에 의해 거친 절단면을 나타내고 카본블랙이 병용된 경우에도 주로 분쇄고무와 EPDM 고무의 계면에서 절단이 일어난다는 것을 알 수 있다.

결 론

EPDM 고무에 분쇄고무가 첨가됨에 따라 스코치 타임과 최적 가황시간이 단축되고 최대토크는 감소하는 것으로 나타났다. 이는 분쇄고무에 존재하는 가황촉진제가 EPDM 고무의 가황반응에 참여함과 동시에 새로이 첨가된 황이 분쇄고무 쪽으로 이동함으로써 EPDM 가황물의 가교밀도를 떨어뜨리기 때문이다.

이러한 분쇄고무의 첨가에 의한 가교밀도의 감소는 분쇄고무를 포함한 가황물의 인장용력을 저하시키며 신장률과 압축 영구 줄임률을 크게 증가시킨다.

분쇄고무만을 단독으로 사용하였을 경우보다 분쇄고무와 SRF를 병용하였을 경우 높은 인장강도를 얻을 수 있었다.

사용된 분쇄고무의 입자의 크기는 EPDM 가황물의 물성에 크게 영향을 주지 않았다.

분쇄고무와 카본블랙을 병용한 경우 스코치 타임과 최대토크는 감소하는 반면 최적 가황시간은 길어졌으며 카본블랙만을 사용한 조성에 비해 인장강도, 인장용력, 인열강도 등은 저하하지만 신장률과 압축 영구 줄임률은 크게 증가하였다.

공기 가열 노화시험과 오존 균열시험 결과 분쇄고무의 첨가는 EPDM 가황물의 내후성과 내오존성에 큰 영향을 주지 않는 것으로 밝혀졌다.

분쇄고무의 첨가량이 증가할수록 인장시편의 절단면은 더욱 거칠은 형태를 가졌으며 EPDM 고무와 분쇄고무의 계면에서 절단이 주로 일어남을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. R. J. Ehrig, "Plastic Recycling", p. 235, Oxford University Press, New York, 1993.
2. D. S. leBeau, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 217 (1967).
3. G. Crane and E. L. Kay, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 50 (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*, **21**, 401 (1997).
6. A. A. Phadke, S. K. Chakraborty, and S. K. De, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 19(1984).
7. D. Gilbala and G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 636 (1994).
8. R. W. Layer, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 211 (1992).
9. R. W. Layer, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 822 (1992).
10. A. I. Medalia and G. Kraus, "Science and Technology of Rubber", Eds., by J. E. Mark, B. Erman, and F. R. Eirich, 2nd Ed., p. 395, Academic Press, London, 1994.
11. M. Studebaker, "Reinforcement of Elastomers", G. Kraus Ed., p. 342, Interscience Publishers, New York, 1965.