

## De-link R을 이용한 폐고무 재활용(I)

김진국<sup>†</sup>·황성혁·홍존희\*·유태욱\*  
경상대학교 생산기술연구소, 현대자동차(주) 비금속재료연구팀\*  
(2000년 12월 12일 접수)

### Recycling of Waste Rubber by De-link System (I)

Jin Kuk Kim<sup>†</sup>, Sung Hyuk Hwang, John Hee Hong\*, Tae Uook Yoo\*  
Research Institute of Industrial Technology, Gyeongsang National University,  
Chinju, Gyeongnam 660-701, Korea  
\*Hyundai Motor Co., Non Metallic Material Team  
(Received December 12, 2001)

요약: 폐고무의 증가로 인하여 환경문제가 날로 심각해지고 있다. 그러므로 효율적인 재활용을 통하여 이러한 문제를 해결하는데 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 탈황시스템을 이용하여 폐고무 분말의 가황 결합을 분리함으로써 기본물성을 높이는데 목적을 두었다. 폐고무 분말의 입자크기에 따른 물성의 변화와 De-link 함량 증가에 따른 물성을 조사하였고 De-link를 함유한 시료를 기존 배합물에 10phr 충전하여 유연학적, 기계적 및 가교도 등의 물성을 조사하였다. 또한 광학현미경을 사용하여 표면을 확인함으로써 제품특성을 연구하였다.

**ABSTRACT** : It goes to be serious with environmental pollution cause waste rubber. That is why there are lot of studies for efficient recycle. The purpose of this study is to improve the physical properties of EPDM powder by using De-link system. We changed on the size of waste rubber powder and De-link contents. we examined the physical, rheological, mechanical properties. And also examined cross-link state at various De-link. Also we carried out morphological studies after making the weather strip's feature by optical microscope.

*Keywords* : environmental pollution, waste rubber, cross-link, rheological, mechanical properties.

### I. 서론

최근 고분자 산업 폐기물의 증가추세와 환경규제로 인하여 폐기물 처리에 대한 기술은 모든 고분자산업분야의 국가경쟁력과 직결되는 문제로 되어 있다. 또한 소각이나 매립 등의 폐고무 처리의 기술은 환경적인 문제로 대두되고 있다. 따라서 재활용하는 방법이 환경적인 문제해결에 있어서 가장 최상의 방법이라 할 수 있을 것이다.

폐고무의 재활용은 크게 열이용, 원형이용, 분말가공이용으로 분류할 수 있다.<sup>1-4</sup> 열이용은 폐고무(특히 페타이어의 경우)의 발열량이 9,000kcal/kg이라는 점을 이용하여 시멘트 소성로나 건류소각에 열원으로 이용된다. 원형이용으로는 재생고무 제조, 어초, 사방공사 등에 이용되며, 분말가공이용은 분쇄한 고무분말을 이용하여 고무제품을 제조하거나 충전제로서 고무, 아스팔트 등에 많이 이용된다.<sup>5-7</sup>

최근 각국은 환경문제에 많은 관심을 두고 있으며 21세기에는 환경기술이 가장 중요한 기술의 하

<sup>†</sup>대표저자(e-mail : rubber@nongae.gsnu.ac.kr)

나라고 예측되며 이로 말미암아 관련된 제조회사와 특히 수출을 위한 품목에서도 필수적으로 환경문제를 해결하여야 생산활동이 가능하게 될 전망이다. 세계 각국에서는 자동차의 100% 재활용화(Total recycling system)를 목표로 연구중이며 그중 고무의 미세분말화, 표면처리기술(surface treatment), 혼련기술등이 있다.<sup>8-10</sup>

본 연구에서는 자동차의 고무 부품중 weather strip 재활용에 대한 것이다. 가교가 된 고무는 일반적으로 3차원 망상구조를 이루고 있기 때문에 용제에 녹지 않으며 가열에 의해 용융되지 않아 재활용이 어려운 것으로 알려져 왔다. 이에 본 연구에서는 효율적인 재활용을 하기 위하여 환경적인 문제의 해결로서 De-link system을 도입하여 폐고무 분말을 개선함으로써 기존 compound와 기계적, 유변학적 물성비교를 통하여 폐고무 재활용에 대한 실험을 시도하였다.

## II. De-link System

세계적으로 고무 scrap이 환경오염에 큰 문제가 되면서 재화용 기술이 있으나 그 자체가 오염을 발생시키거나, 재생된 제품이 대부분의 물성을 잃어버리고 또한 원가적 부담도 크다.

De-link system은 가황된 고무의 가황결합을 물리화학적 반응에 의해서 다항가교 결합이 끊어지는 반응으로 즉, 황가교 된 가황고무 scrap powder에 De-link<sup>11</sup>을 첨가하여 polysulphide 결합을 끊어 재생고무를 만드는데 사용된다.

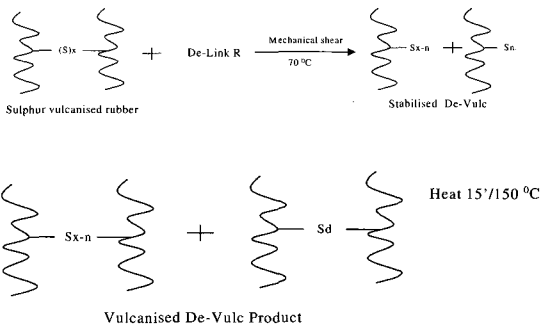


Figure 1. Schematic diagram of De-link mechanism.

De-link R은 새로운 재생고무를 제조하기 위한 시료로서 고압, 고열의 재생고무 제조방법과 다른 재생고무 system을 만든다. De-link R을 사용할 경우 다음과 같은 특징이 있다.

- 기존의 고무설비(open roll, kneader, banbury)를 이용한다.
- 고압, 고열을 필요로 하지 않는다.
- 악취가 없는 일반고무약품으로 대기나 수질 오염이 없다.
- 유색의 고무 scrap도 유색의 재생고무를 만들 수 있다.
- De-Link R은 rubber scrap을 새로이 가황이 가능하게 한다.
- De-Link R은 제조한 재생고무를 가황하면 original compound의 인장 강도의 50 ~ 80%의 물성을 유지한다.
- De-Link R은 유황단독, 유황 혼합 가황된 NR 합성고무에 사용이 가능하다.

## III. 실험

### 1. 실험재료

실험에 사용된 De-link R은 비중이 1.3이고 무니 점도가(ML(1+4), 100°C) 50±5인 STI-K Polymers사의 Malaysia산 제품을 사용하였고, 평균입자 size가 10µm, 400µm 두 가지의 EPDM compound 고무 분말을 Table 1에서 나타낸바와 같이 각 무게비율로 De-link를 1~3배 증가하면서 고무분말과 혼합하였다. 그리고 혼련과정에서는 ethylene-propylene-diene terpolymer(EPDM) Kumho Polychem Co. 의 KEP 570C와 카본블랙은 N550을 사용하였고 그 밖의 물성 조절을 위하여 기타 약품을 사용하였고 기본 배합조건 (ASTM D3182)에 의해 배합하였다.

Table 1. Basic Recipe for Testing

De-link	Sample A (wt.%)		Sample B (wt.%)	
	weather strip 고무 분말 (10µm)	De-link	weather strip 고무분말 (400µm)	De-link
1	1	1	1	1
2	1	2	1	1
3	1	3	1	1



Figure 2. The SEM photograph of EPDM scrap: (A) grinding method, (B) cutting method.

2. 시편제조

2-1. De-link제 함유 시편

Table 1에 나타낸바와 같이 De-link제를 무게비율로 1~3배 증가시키면서 EPDM 폐고무와 함께 two-roll mill에서 70℃에서 약 10분간 혼합하였고 유압식 프레스기(Carver laboratory press)를 사용하여 150℃에서 15분간 경화하여 판상상태로 제조하여 시편절단기를 사용하여 아령형 3호로 시편을 제조하였다.

2-2. Compound 제조 시편

기존 compound와 물성을 비교하기 위해 De-link와 혼합된 폐고무 10phr를 Fig. 3에 나타낸바와 같은 방법으로 혼련과정에서 투입하였다. 가공조건 및 최종물성을 확인하기 위하여 압출기(extruder)를 사용하여 weather strip을 제조하였다.

3. 물성측정

KSM 6518의 가황고무 물리 시험법에 의해 인장 시험은 인장시험기(UTM)의 조건을 500mm/min의 인장속도와 10KN의 Load cell을 사용하여 인장강도(Tensile strength)와 파단신율(Elongation at break)을 구하였다. 레오메타는 명지산업의 Rheometer 100을 사용하여(160℃, 12min) 유연학적 특성을 조사하였다.

가교도 실험에서는 가황된 고무의 물성은 가교된 정도에 의해 결정되므로 가교밀도를 계산함으로써 가교의 정도를 알 수 있다. 시편을 Heptane에 48시간 동안 담가두어 팽윤시킨 다음 시편을 꺼내어 표면에 존재하는 용매를 제거하여 무게를 잰 뒤 마지막으로 시편을 deswelling 하여 측정한다. 아래 식은 Flory-Huggins 식으로 가교밀도를 구하는 식을 나타내었다.

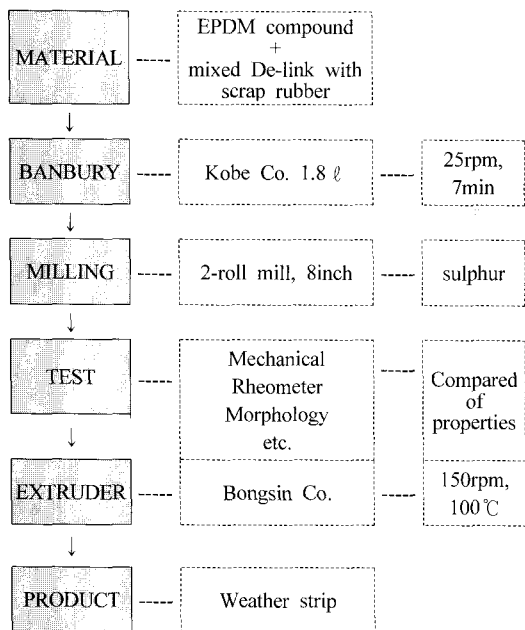


Figure 3. Experimental procedure and process condition.

$$v_e = \frac{-[\ln(1 - V_R) + V_R + \chi_1 V_R^2]}{V_1 (V_R^{1/3} - V_R/2)}$$

여기에서,  $V_1$ : 용매 1 mole의 부피( $mole/cm^3$ )

$V_R$ : 팽윤 시료 중의 고분자 부피 분율  
 $\chi_1$ : Flory-Huggins 고분자-용매 상호작용 계수

### IV. 결과 및 고찰

#### 1. De-link 함유 시편 물성

Fig 2에 나타낸바와 같이 평균 분말크기가 2가지(A:10 $\mu$ m, B:400 $\mu$ m)인 폐EPDM 분말에 De-link제를 무게비율로 1~3배 증가시키면서 two-roll mill에서 혼합한 다음 유압프레스에서 시편을 만든 다음 물성을 측정된 결과를 나타내었다. De-link제의 양을 증가시키는 이유는 폐EPDM 분말이 two-roll mill에서 De-link제와 혼합될때 압착에 의한 분말의 분쇄에 따른 De-link제를 충분히 작용시키기 위함이다. 무게비율로 1:1이하에는 시편제조의 형태가 좋지 않아 측정의 편차가 심한 것으로 나타났다. 따라서 폐EPDM과 De-link제를 1:1~3:1까지 변화하면서 기계적물성 변화를 시험하였다. Fig. 4는 인장강도를 나타낸 것인데 De-link제 무게비율이 증가할수록 인장강도는 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 De-link제가 분말표면에서 충분히 작용하지 못하는 것으로 생각된다.

이러한 이유는 De-link제의 양이 증가할수록 폐EPDM 분말 표면에 De-link제가 두껍게 싸여 있어 분말의 미세한 결합에 방해가 되는 것으로 생각된

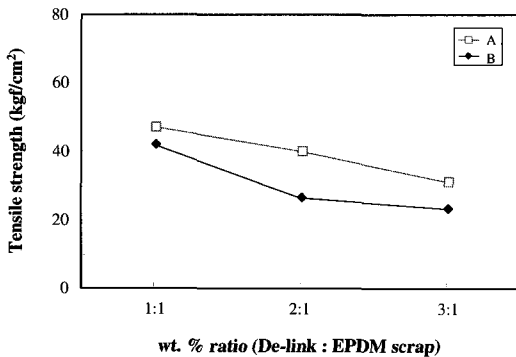


Figure 4. Change of tensile strength as function of De-link contents.

A : A분말사용 컴파운드  
 B : B분말사용 컴파운드

다. 비율 1:1에서는 인장강도가 47kg/cm<sup>2</sup> 정도로 기존 compound의 약 60%의 물성이 나타났다. 이는 서론에서 언급한 50~80%의 범위를 만족하는 것으로 볼 수 있었다. 입자 크기가 De-link제와의 관계에서 입자크기가 작으면 물성적인 측면에서 유리하다는 것이 일반적인 충전제의 경우이다. 이는 고무 분말과 De-link사이에서 표면에서의 van der wall's 결합에너지가 개입되어 있는 것으로 보여진다. 또한 입자의 공간배열이 안정화 내지는 고정화되어 동적 성능에 있어서 필요한 특성이 발휘된다고 보고된바 있다.<sup>12~13</sup>

Fig. 5는 파단 신율(elongation at break)을 나타낸 것인데 폐EPDM 분말과 De-link가 무게비율이 1:1인 경우에는 480%로 기존 compound 와 거의 비슷한 물성이 나왔다. 그러나 2:1에서는 입자가 큰 입자(B:400 $\mu$ m)가 물성이 더 나은 것으로 나타났는데

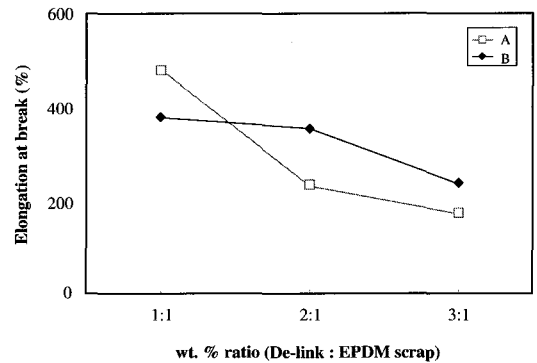


Figure 5. Change of elongation at break(%) as function of De-link contents.

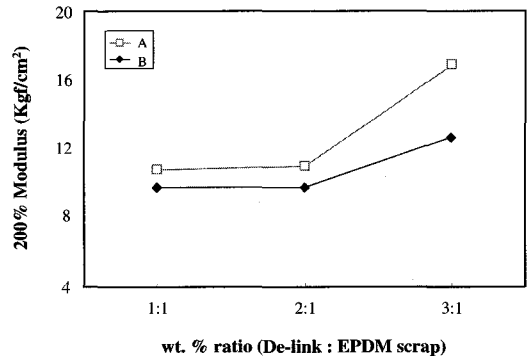


Figure 6. Change of 200% modulus as function of De-link contents.

이것은 De-link제의 양이 충분하게 고무 표면에 작용된 것으로 생각되고 작은 입자 크기에서는 De-link제 양이 너무 과다하여 분말사이의 간격에 너무 떨어져 도리어 물성이 떨어진 것으로 생각된다.

Fig. 6은 200% 모듈러스를 나타낸 것인데 3:1인 경우에는 상당히 향상된 것을 확인할 수 있으며 분말사이에 De-link 양의 증가로 인해 상호간의 인력에 기인된 것으로 판단된다.

## 2. Compound 제조 물성

폐EPDM의 재활용을 위하여 기존 컴파운드에 Fig. 3에 나타낸바와 같이 혼련시에 De-link제와 폐EPDM 분말 혼합율이 1:1 인 sample을 10phr을 투입하였다. 기존 compound와의 물성비교를 위하여 동일한 조건의 공정을 거쳐 시편을 제작하였으며 본래의 특성 즉, weather strip의 물성과 가공성을 알아보았다.

유변학적 특성으로서는 Table 2에 나타낸바와 같

**Table 2. Comparison of Changing Time of  $T_{s2}$  &  $T_{c90}$**

No.	compounds	rheometer(min)	
		$T_{s2}$	$T_{c90}$
1	EPDM original compound	2.42	8.20
2	EPDM original compound + EPDM( $10\mu\text{m}$ ) 10phr	1.55	7.45
3	EPDM original compound + EPDM( $400\mu\text{m}$ ) 10phr	2.36	7.52
4	EPDM original compound + (EPDM( $10\mu\text{m}$ ) + De-link) 10phr	1.36	6.42
5	EPDM original compound + (EPDM( $400\mu\text{m}$ ) + De-link) 10phr	1.82	5.55

**Table 3. Specific Gravity of Compounds**

No.	compounds	Specific gravity
1	EPDM original compound	1.323
2	EPDM original compound + EPDM( $10\mu\text{m}$ ) 10phr	1.284
3	EPDM original compound + EPDM( $400\mu\text{m}$ ) 10phr	1.336
4	EPDM original compound + (EPDM( $10\mu\text{m}$ ) + De-link) 10phr	1.334
5	EPDM original compound + (EPDM( $400\mu\text{m}$ ) + De-link) 10phr	1.342

이 scorch time( $T_{s2}$ )과 cure time( $T_{c90}$ )이 De-link제를 함유하였을 때 상당히 짧아진 것을 볼 수 있는데 De-link제의 영향으로 폐EPDM 안에 존재했던 sulphur 결합이 일부분 끊어짐으로 인하여 activator와 accelerator가 기존 compound에 영향을 주었기 때문이라 생각된다. sulphur(Sx)의 비율은 폐고무의 양에 상대적으로 비례가 되어 영향을 끼칠 것으로 생각되며 Table 3에서는 폐EPDM 분말이  $10\mu\text{m}$ 인 No. 2, No. 4는  $400\mu\text{m}$ 의 No. 3, No. 5에 비하여 입자의 비중이 가벼우므로 같은 10phr이라 할지라도 폐EPDM 분말의 양이 많은 관계로 고무의 양만큼 sulphur의 양도 많다고 할 수 있다. 그러한 이유로 scorch time( $T_{s2}$ )과 cure time( $T_{c90}$ )이 상대적으로 짧아지는 것을 확인할 수 있었다.

Table 4에서는 인장강도와 신율의 비교물성을 나타내었는데 EPDM original compound(No. 1)의 물성에 비하여 폐EPDM을 함유했을 때는 전반적으로 떨어지는 결과를 볼 수 있는데 No. 2에서는 신율이 300%로 상당히 떨어졌다. 이것은 original compound에 입자가 충전되어 짧은 결합형태가 이루어진 결과로 볼 수 있다. 그리고 No. 3에서는 입자가 상대적으로 크기 때문에 전반적인 물성에 떨어지는 것을 볼 수 있다. 표면분석 결과 Fig. 8에서 보듯이 입자가 뚜렷하게 나타난 것으로 물성의 방해가 되는 것을 확인할 수 있다.

De-link제 함유 (No. 4)에서는 인장강도에서는 폐EPDM분말만을 함유했을 때와는 물성이 증가한

**Table 4. Comparison of Compound Mechanical Properties**

No.	compounds	mechanical properties	
		tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )	elongation (%)
1	EPDM original compound	82	480
2	EPDM original compound + EPDM( $10\mu\text{m}$ ) 10phr	81	300
3	EPDM original compound + EPDM( $400\mu\text{m}$ ) 10phr	58	320
4	EPDM original compound + (EPDM( $10\mu\text{m}$ ) + De-link) 10phr	79	380
5	EPDM original compound + (EPDM( $400\mu\text{m}$ ) + De-link) 10phr	54	330

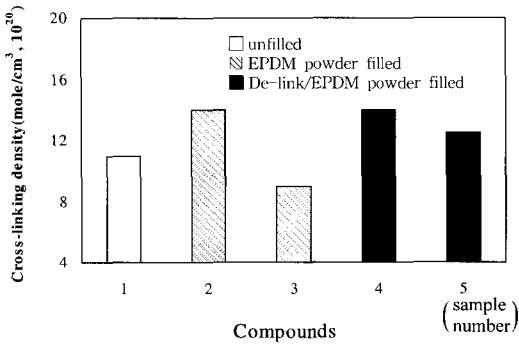


Figure 7. Comparison of cross-link densities.

것을 볼 수 있는데 입자들레에 De-link제가 둘러싸여진 효과로 Fig. 1에 나타난바와 같이 De-link system에 의한 폐EPDM의 가교결합이 일부 끊어진 부분이 original compound와의 결합형태로 재구성되기 때문으로 생각된다. 그러나 분말크기가 400  $\mu\text{m}$ 인 No. 3, No. 5에서는 물성의 큰 변화가 없다는 것이 확인되었다. 다시 말하면 Fig. 2의 B와 같이 입자의 분쇄형태가 물성의 영향을 끼치는데 이는 De-link제가 입자에 침투하지 못하여 작용하지 못한 것으로 판단된다.

Fig 7에서는 가교도(cross-link)를 측정된 것으로 인장강도와 비슷한 경향이 나타났는데 No. 2에서는 작은 입자가 original compound의 공극 사이에 들어가서 가교도의 상승으로 보이고 No. 4의 De-link 함유는 분말의 공극 사이에 조밀하게 결합이

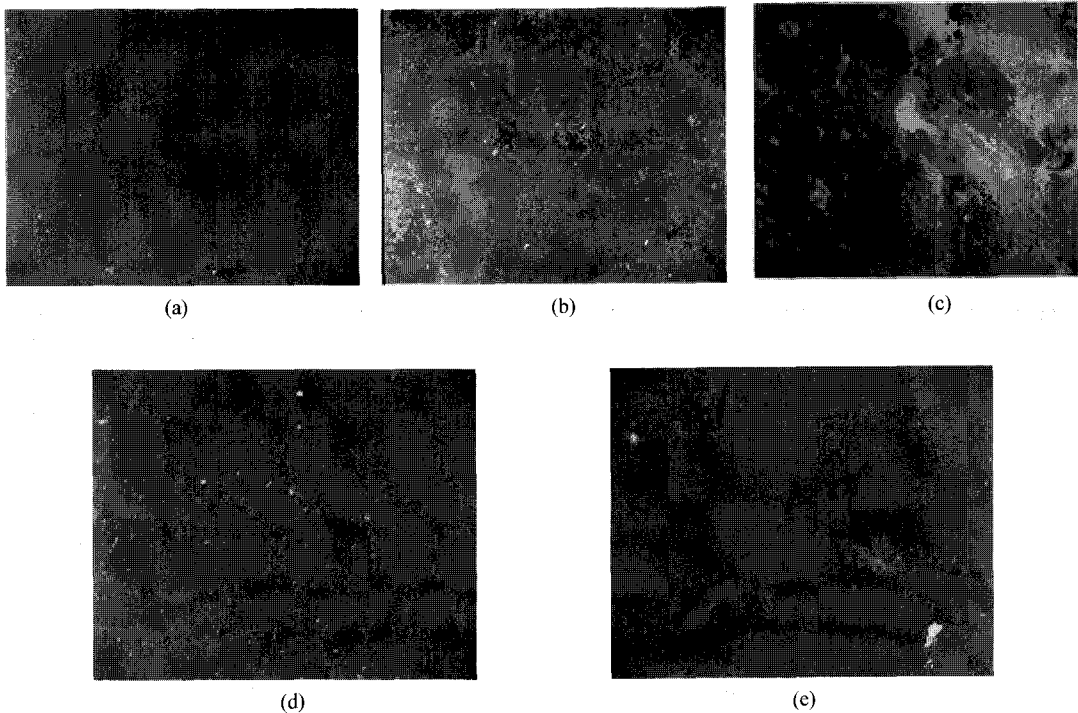


Figure 8. Optical microscope of rubber surface after extrusion process.

- (a) EPDM original compound
- (b) EPDM original compound + EPDM(10 $\mu\text{m}$ ) 10phr
- (c) EPDM original compound + EPDM(400 $\mu\text{m}$ ) 10phr
- (d) EPDM original compound + (EPDM(10 $\mu\text{m}$ ) + De-link) 10phr
- (e) EPDM original compound + (EPDM(400 $\mu\text{m}$ ) + De-link) 10phr

되어 인장강도 및 신율에서의 증가와 같은 효과가 있다고 생각된다.

## V. 결 론

폐EPDM의 효율적인 재활용을 위해 De-link system을 이용하여 기존의 공정을 적용한 다음 물성을 측정된 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) De-link제 함유 폐EPDM 컴파운드 물성에서는 무게비율 1:1에서 기존 compound와 가장 유사한 물성이 나타났다. 이것은 De-link system에 의한 sulphur 결합이 일부분 끊어져 입자간의 결합이 재구성되어 나타난 것으로 생각된다.

2) 입자크기의 변화에서 입자의 크기에 상당한 영향으로 보인다. 따라서 분쇄방법에 따른 분말의 물성의 변화가 큰 것으로 판단된다. 평균입자가 10  $\mu\text{m}$  정도에서는 처리시 효과가 좋은 것으로 나타났다.

3) Compound 시편분석 결과 De-link제 함유 시편이 인장강도와 신율에서는 좋은 결과를 볼 수 있었다. 이는 경화할 때 폐고무 안의 미량으로 존재했던 미반응 촉진제의 영향으로 보인다.

## 감사의 글

이 연구의 일부는 경상대학교 생산기술연구소 학술재단의 지원과 청정생산기술사업의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. P. Wright and A. P. C. Cumming, "Solid Polyurethane Elastomers", Maclaren Sons, London, 1969.
2. R. D. Leaversugh, *Morden Plastics*, **40**, (1991).
3. Akira Miyake, *Plastic Age*, **38**, 127 (1992).
4. G. Brewer, Eur. Plastics Recycling in Resource Recycling, Part1 and 2 (1987).
5. 김진국, *고무화학지*, **30(4)**, 335 (1995).
6. W. O. Murtland, *Elastomers*, **113(1)**, 13 (1981).
7. A. A. Phadke, S. K. Chakraborty, and S. K. De, *Rubber Chemistry and Technology*, **57(1)**, 19 (1984).
8. B. D. Bauman, *Rubber World*, May, 30 (1995).
9. J. D. Osborn, *Rubber World*, May, 34 (1995).
10. M. W. Rouse, *Rubber World*, June, 25 (1992).
11. De-Link Bulletin 1, De-Link recycling system, all you want to know. Kuala Lumpur: STI-K Polymers Sdn.Bhd., pp. 1-15, 1995.
12. A. Casale, R. S. Porter and J. F. Johnson, *Rubber Chemistry and Technology*, **44**, 534 (1971).
13. M. W. Ranney, K. J. Sollman and R. J. Pickewell, *Rubber Chemistry and Technology*, **45**, 1166 (1972).