

페타이어 분말을 활용한 리사이클 고무 매트 의 합성 및 항산화성에 관한 연구

김기준[†] · 이주엽 · 박태술

대진대학교 이공대학 화학공학과
대진대학교 이공대학 환경공학과
(2011년 9월 5일 접수 ; 2011년 9월 27일 채택)

A Study on Synthesis and Antioxidant Recycled Rubber Mat used Waste Tire Powder

Ki-Jun, Kim[†] · Joo-Youb, Lee · Tae-sul, Park

Department of Chemical Engineering, Daejin University,
Department of Environmental Engineering, Daejin University,
Pochun-Si 487-711, Korea

(Received September 5, 2011 ; Accepted September 27, 2011)

Abstract : Antioxidant agent, 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane were prepared and investigated the antioxidant activity on recycled rubber mat manufactured with waste tire powder. Mechanical properties of rubber mat are influenced by many factor such as compounding ingredients and state of cure, process of rubber, and fillers. Our study aim is to investigate influence of antioxidant activities on ozone cracking and the thermal aging time. In this work, the degradation of recycled rubber mat was studied and suggested mechanism to involve two-type of degradation, thermal aging and cracking both of which can be contained antioxidant or non-antioxidant agent.

Keywords : 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane, antioxidant, recycled rubber mat, ozone cracking

1. 서론

페타이어의 급격한 발생은 전 세계적으로 심각한 환경문제 및 사회문제를 야기시키고 있다. 따라서 국내의 경우를 보더라도 페타이어의 발생량은 최근 매년 1,000만개 이상의 급증세를

보이고 있으나, 이에 대한 재활용 및 적절한 처리에 대한 대책이 부진하다. 각종 산업용 및 가정용 생활용품의 표면에 기생하는 각종 세균류 및 곰팡이의 서식 및 열화를 방지하고 내구성을 향상시켜 천연고무와 같은 물성을 갖춤은 물론, 환경문제를 해결하는데 중요한 문제인 페타이어 활용의 항산화성 고무 제품들의 개발이 매우 시급한 상황이다. 각종 합성수지를 고온으로 용융하여 일정한 금형 내에서 압출하거나

[†]주저자 (E-mail : kjkim@daejin.ac.kr)

사출하여 제조하는 플라스틱, 고무 등의 고분자 수지뿐만 아니라 냉장고, 에어컨, 전화기, 자동 판매기, catheter 등에 사용되는 수지 등도 재활용할 수 있다.

따라서 재활용 고무는 기계적 성질인 인장강도(tensile strength)나 신장율(elongation) 등의 저하나 침식이 발생한다. 고무매트의 제조공정 중에 항산화제인 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane을 isoprene 이 함유된 고무원료에 혼합압출하여 지속적으로 항산화제의 활성을 지니도록 한다. 성형가공 중에 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane을 소련법(mastication)과 성형 후에 표면가공하는 후처리법인 혼련법(mixing treatment)이 있으나, 본 연구는 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane의 지속성이 길고 분해가 잘 일어나지 않도록 혼련법으로 제조하였다.

본 연구에서는 폐고무를 파쇄한 고무입자와 고무 수지량의 5 wt% 이내의 항산화제를 내침하여 고무매트의 노화에 의해 나타내는 물리적 성질과 열변화에 대한 노화성을 연구하였다. 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane에 관한 연구는 매우 필요하고 중요하지만, 이를 이용한 항산화 활동에 관한 국내 연구활동이 초보적인 단계로서 개발현황이 미미한 실정이다. 따라서 본 연구는 항산화제의 착물(complex)이 함유 제조된 자동차 매트에 대한 내구성을 체계적으로 연구한 것이다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

본 합성에 사용된 시약은 톨 수지, 지방산에스테르 스테아린산, 가소제(A-2), 가황촉진제인 dimethyl benzothiazyl sulfide, 탄산칼슘, 항산화제인 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane는 Aldrich사의 특급시약을 사용하였다. 천연고무(ribbed smoked sheet, RSS #1), 특급시약 송진(rosin)과 산화아연 등을 Kanto Chemical사에서 구입하였다. 고무분말은 40mesh로서 재생공사 제품을 사용하였으며 오존 발생기는 국산을 사용하였고, 인장 및 신장율은 종합물성 측정장치인 Rheometer CR-500DX를 사용하였다. 회전증발기는 R-114

와 FT-IR spectrophotometer(JASCO, IR-100)를 사용하였으며, 레이저 회절 particle size analyzer(LS230, USA)과 Scanning electron micrometer(SEM, CX-100S)를 각각 사용하여 측정하였고, $^1\text{H-NMR}$ 은 기초과학연구센터에 의뢰하여 분석하였다. 항산화 매트의 제조를 위한 장치는 [Fig. 1]로서 국내 의뢰 제작하였으며, 상판에 냉각파이프를 내장하였고, 중간에 엠버싱을 성형할 수 있는 관통 공으로 하판에 체결하며 하판을 히터와 공기 배출 홈을 금형하여 제작하였다.

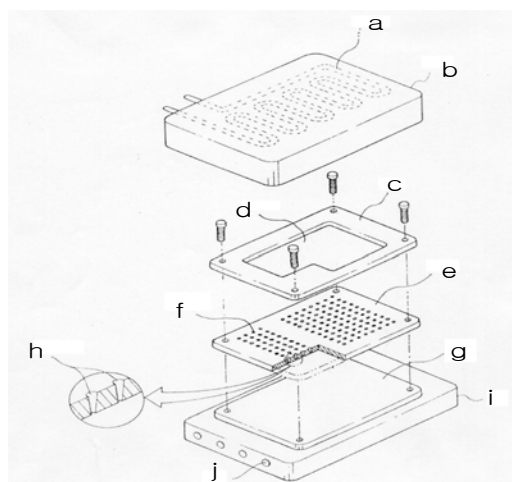


Fig. 1. Manufacture apparatus of antioxidant rubber mat.

(a) cooling pipe (b) upper plate (c) shape plate (d) forming hole (e) die (f) exhaust hole (g) auxiliary plate (h) amber groove (i) lower plate (j) heater

2.2. 실험방법

폐고무의 고무분말을 이용한 항산화 매트의 제조는 폐고무 분말에 톨 수지와 지방산 에스테르를 첨가하고 고속 교반기에서 100℃에서 1시간 20분 동안 150 rpm/min으로 교반하여 고무분말을 활성화하였다.

매트 제조장치는 상면으로부터 일정 간격으로 관통된 다수개의 홈이 마련된 금형과, 일정 높이로 승하강되는 하판과, 하판의 금형에 놓여진 고무 패드를 소정 온도로 가열한다. 그리하

여 내부에는 고무 생지위에 놓여진 카펫를 소정 온도로 냉각시키는 냉각파이프가 마련되어 하판이 승강됨에 따라 가열된 고무 패드의 상면에 카펫가 압입되어 심겨지도록 가압한다.

하판을 250 °C 이하로 가열하는 단계와 상판을 60 °C 이하가 되도록 냉각시킨 상태에서 하판을 일정하게 상승시켜 금형위에 있는 카펫와 고무 생지가 합포될 수 있도록 한다. 돌출부 하단에 엠버싱을 형성시켜 밀림이 방지되게 한다.

상판과 하판 사이에서 100 kg/cm²의 압력으로 압착되도록 하여 카트가 가열된 고무 생지의 상면에 일정 깊이로 심겨지도록 하고, 동시에 상기 고무생지의 저면상에 다수개의 홈이 형성되도록 가압한다.

따라서 이렇게 제조된 항산화 매트를 이용하여 노화실험과 오존 균열실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

¹H-NMR에 의해 고무성형 가공 중에 내첨된 항산화제가 함유된 고무매트의 스펙트럼들을 도시하였다[Fig. 2]. (a)는 항산화제, 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane을 측정된 스펙트럼이고, (b)는 1,1,3-tris

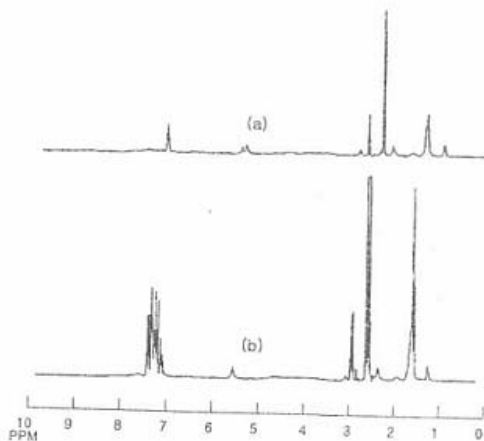


Fig. 2. ¹H-NMR spectra.
(a)spectrum of 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl) butane,
(b) spectrum of antioxidant rubber resin

(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane이 고무 수지에 배합된 항산화 고무패드의 스펙트럼을 도시한 것으로 (a)보다 더욱 spin-spin splitting이 많이 이루어짐을 알 수 있었다. Fig. 3에서 (a)천연고무수지의 입자크기를 나타낸 것이고, (b)는 폐고무가 함유된 입자크기로 천연고무보다 크를 알 수 있었으며, (c)는 폐고무수지에 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane가 함유된 입자크기를 나타낸 것이다. Fig. 4는 Fig. 3의 샘플에 대한 전자현미경으로 측정하여 나타낸 것으로 천연고무 수지보다 폐고무수지가 내첨됨에 따라 균일함이 덜한 것을 알 수 있었다.

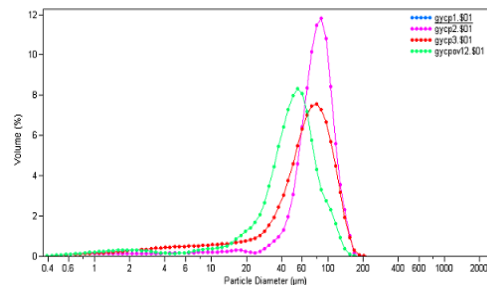


Fig. 3. Particle size distribution of (a) natural rubber, (b) recycled rubber, (c) recycled rubber + oxidant agent .

Fig. 5는 항산화고무매트에 관한 인장강도, 경도(hardness)와 신장율을 가황시간에 따라 측정된 결과들이다. 신장율은 가황시간에 따라 감소하는 것으로 나타났으나, 인장강도와 경도는 가황시간에 따라서 증가하다가 일정한 값에 접근한 것으로 나타났다. 이러한 물성은 가황시간에서 물성이 최적치로 되는 점은 가황시간이 150 min에서 인장강도가 최고치를 나타내며, 경도와 신장율이 같은 지점이 나타났다. 동일한 배합고무일지라도 합성조건에 의해 최적가황조건이 변화되면 인장강도와 신장율이 달라짐을 알 수 있었다.

Fig. 6에서 150°C 오일 항온조에서 aging time에 따른 인장강도와 신장율을 측정할 도표로서 (a) reclaimed rubber(recycled antioxidant rubber mat)과 (b)antiblastic rubber(non-antioxidantrecycled rubber mat)에 대해 측정할 결과치이다. 항산화제인 1,1,3-tris(2-methyl-

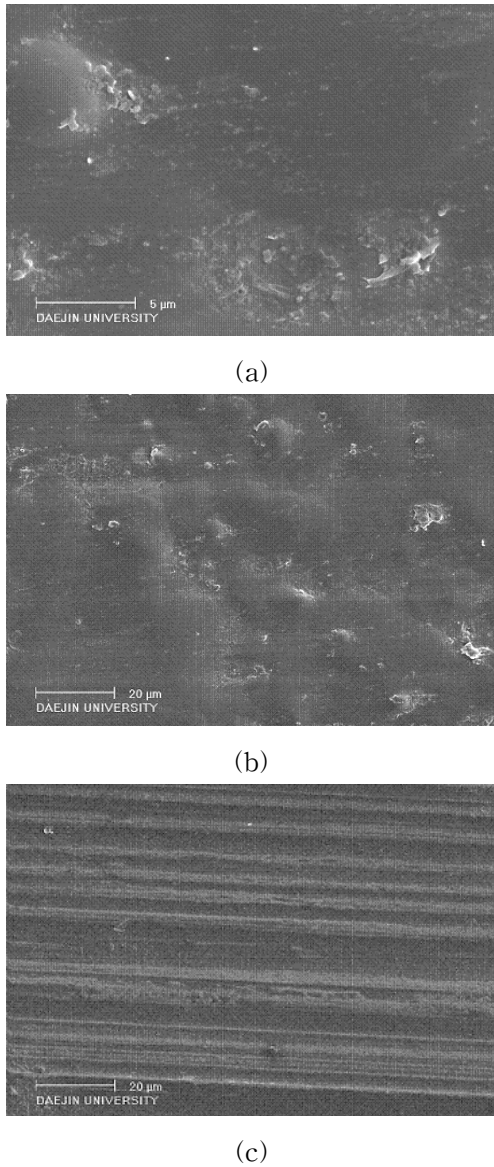


Fig. 4. Scanning electron microscope of (a) natural rubber, (b) recycled rubber, (c) recycled rubber + oxidant agent.

4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane가 첨가 배합된 고무의 노화가 항산화제가 배합되지 않은 고무에 비해 인장강도와 신장율이 우수함을 증명하는 것이다. Fig. 7에서 대기 중에는 오존이 보통 0.5~5ppm(parts per hundred million)정도 미량으로 존재하지만 이 오존이 고무에 큰

손상을 준다. 특히 2중 결합이 많은 디엔계 고무는 중합체 자체는 오존에 대한 저항력이 거의 없으므로, 고무 제품은 대부분이 변형된 채 사용된다. 신장율이 적은 상태에서는 결합부가 거의 존재하지 않고 또 절단된 분자 사슬의 분리도 불완전하므로 균열이 약간 발생하지만 균열 부분에 오존이 공격이 심화된다[12]. Fig. 7은 25g/hr 오존 발생기에 의한 오존농도와 항산화 고무의 균열 발생 시간을 측정된 것으로 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane이 함유된 고무 매트가 매우 양호한 값으로 나타난 것이다.

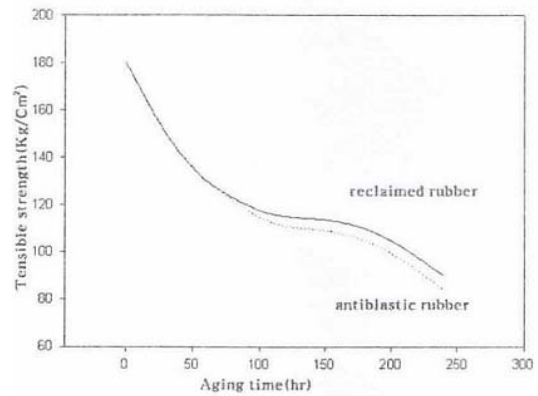


Fig. 5. Physical properties on vulcanization time

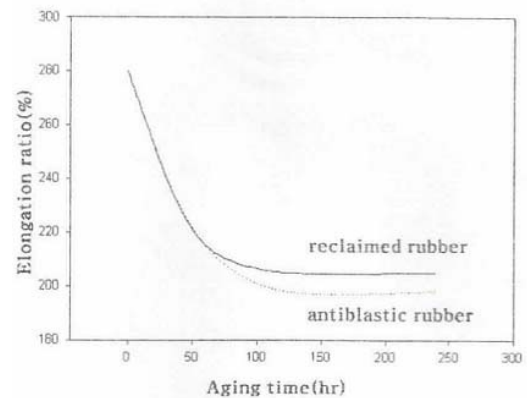


Fig. 6. Tensile strength and elongation ratio versus aging time at 150°C in oil bath.

항균 고무와 천연 고무 1cm 두께, 10cm 길이의 시편을 25g/hr O₃에 의한 온도변화에 대한 균열 시간을 측정하는 것으로 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane 인 균열 방지제를 배합하면 온도상승에 따라 발생시간이 길어지는 것을 확실히 알 수 있다.

Fig. 6과 Fig. 7의 시편은 대한민국 표준공업규격인 KS M-6701 재생고무에 따라 배합하고 아령형 1호 시험편으로 시편을 합성제작하여 가황고무의 물리적 시험방법에 의거, 페타이어 분말가루를 이용한 매트와 수지의 중량 2%를 혼합하여 제조한 매트 of 물성을 측정하는 결과로 항산화제의 효과가 크음을 알 수 있었다.

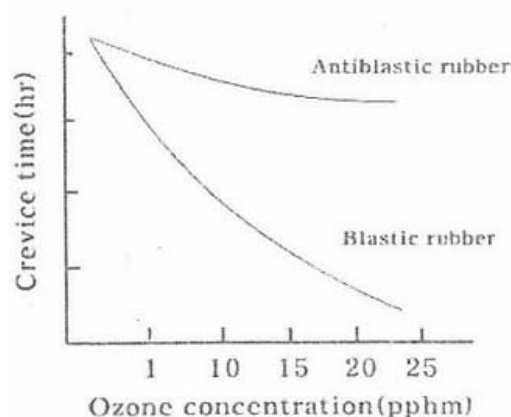


Fig. 7. Crevice time on ozone concentration by 25g/hr O₃, (a) antiblastic rubber(antioxidant rubber mat, (b)blastic rubber(non-antioxidant rubber mat).

4.결론

항산화 자동차 매트 of 성형방법은 고무패드 수지의 제조공정 중에 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane을 수지에 혼합하여 성형함으로써 매트 of 노화 및 퇴화가 발생하지 않도록 함과 동시에 내구성이 지속됨에 따라 고분자 of 재활용에 많은 응용이 기대된다. 이를 이용하여 고무매트 of 항산화 효과를 측정하는 결과다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane은 재활용 고무수지와 화합물을 잘 형성되어 천연고무와 거의 비슷한 물성을 나타냈다.
- 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane이 함유된 재활용 고무매트가 함유되지 않은 재활용 고무매트보다 인장강도가 크게 나타났다.
- 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane이 함유된 재활용 고무매트가 함유되지 않은 재활용 고무매트보다 신장율이 크게 나타났다.
- 오존에 의한 균열은 항산화제인 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane이 첨가된 고무매트 of 수지가 항산화제가 첨가되지 않은 고무매트보다 현저하게 작음을 알 수 있었다.

따라서, 생고무의 원지 값이 크게 상승됨에 따라 수입대체효과와 대외 경쟁력이 지대하다.

감사의 글

본 연구는 대전대학교 2011년도 교내연구비 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- C. U. Pittman, : J. appl. polym. sci., 26, 2403, (1981)
- M. M.Abdel-Aziz, N. Shaltout, A. A. Miligy, : J. Elastomers Plastics, 219(3), 591, (1997)
- B. H. Toggler, " Rubber World", pp 19-217, (1998)
- J. E. Mark, B. Erman, Frederick Eirich, "Science and Technology of rubber", MRC, pp 134-209, (2001)
- W. C. Wake, B. K. Tido, and M. J. R. Loadman, "Analysis of rubber and rubber-like polymers," Applied science publishers, (1983)

6. D. C. Blackly, "*Synthetic rubber : Their chemistry and Technology*", Applied science publishers, (1969)
7. J. A. Brydson, "*Rubber chemistry*", Applied science publishers, (1978)
8. D. J. Schuring, S. Futamura, " Rubber Chem. Tech.". pp 63-315, (1990)
9. R. C. Smith, H. L. Stephan,; J. Elastomer Plastics 226(1), 156, (2001)
10. D. Freifelder, "Physical Biochemistry", Freeman, (1994)
11. G. Teissedre, J. F. Pilichowski, S. Chmela, : J. Polymer Degrad.,Stab., 53, 207, (1996)
12. B. Groten : Analytical Chemisty, 36(7), 1206, (1964)