

산기관용 멤브레인 고무판의 환경내구성 향상을 위한 EPDM 고무의 개질

안 원 술

계명대학교 공과대학 화학공학과
(2007년 10월 26일 접수; 2007년 11월 20일 채택)

Modification of EPDM Rubbers for Enhancement of Environmental Durability of Aerator Membrane

WonSool Ahn

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Manuscript received 26 October, 2007; accepted 20 November, 2007)

Abstract

A study on the enhancement of environmental durability of EPDM rubber materials for the aerator membrane was performed using a butyl rubber as a modifier. A conventional EPDM rubber formulation was evaluated as having about 26.0 wt% or more oil content from the chloroform immersion test. These oils would be gradually and continuously deleted from the aerator membrane when directly exposed to a waste-water or chemically corrosive fluids, making the membrane less flexible and the performance worse. To improve this, a butyl rubber (IIR) was utilized as the modifier for a low-ENB type of EPDM rubber formulation with low-oil content. The environmental durability of the IIR-modified EPDM rubber material was expected to be greatly enhanced compared to the conventional one. However, the mechanical and performance properties such as elongation, tensile strength, and air bubble size, etc. were still maintained as good as in the conventional one. Furthermore, TGA analysis of the IIR-modified EPDM material showed that there would be partially compatible between IIR and EPDM. It also showed that the initial degradation temperature of the IIR-modified EPDM could be somewhat increased, exhibiting the enhanced compatibility among the components and, thereby, more enhanced environmental durability.

Key Words : Waste-water, Aerator membrane, EPDM, Environmental durability

1. 서 론

대개의 하·폐수 처리장에서 사용되고 있는 수처리 장치로서 산기장치 또는 포기장치(aerator)라고 부르는 포기시스템(aeration system)은 하·폐수 중

에 미세한 기포 방울 들을 분산시켜 줌으로서 하·폐수의 생물학적 처리를 더욱 용이하게 만드는 방법이다^{1~3)}. 이러한 산기장치에서 매우 중요한 역할을 담당하는 부품 중의 하나가 바로 산기관 멤브레인(aerator membrane)이다. 산기관 멤브레인은 Fig. 1에서 보듯이 산기장치에서 나오는 공기를 미세한 공기 방울로 쪼개어 하·폐수 중으로 전달하는 역할을 하는 고무판으로서 표면에 마이크론 크기의

Corresponding Author : WonSool Ahn, Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
Phone: +82-53-580-5358
E-mail: wahn@kmu.ac.kr



Fig. 1. Aerator membrane and experimental aeration using the membrane in water.

미세 기공이 일정한 패턴으로 뚫어져 있다. 하·폐수는 특성상 수많은 유·무기화합물이 포함되어 있으므로 산성이나 화학적인 부식성을 지니게 되는데 이러한 하·폐수 슬러지와 직접 접촉하게 되는 산기관 멤브레인은 사용이 간편하고 교체가 쉬우며 내후성, 내화학성, 내부식성을 필수적으로 지녀야 하고 또한 사용기간 동안 지속적으로 본래의 고무탄성을 유지할 수 있어야 한다.

일반적으로 사용되는 산기관 멤브레인은 EPDM (Ethylene-Propylene-Diene copolymer) 고무를 기본수지로 하는 고무컴파운드를 사용하여 압축몰딩에 의하여 만들어진다. EPDM 고무는 에틸렌과 프로필렌의 랜덤공중합체에 약간의 ENB (5-ethylidene-2-norbornene)나 HD (1,4-hexadiene) 등의 이중결합을 가지는 디엔(diene)성분을 같이 공중합하여 가교반응이 가능하도록 만든 삼원공중합체 고무로서 내오존성이나 내화학성이 특히 좋은 것으로 알려져 있으므로⁴⁸ 하수나 폐수 등의 산성이나 화학적으로 부식성을 지닌 물질과 직접 접촉하게 되는 분야에 매우 유용하게 활용될 수 있다. 한편, 원료 고무컴파운드의 조성에는 기본수지 이외에 CB (carbon black), 무기충전제, 프로세스 오일, 및 가교제와 가교촉진제 등의 여러 가지 첨가물이 들어가는데 각각의 조성비에 따라 최종 제품의 물성에 영향을 미치게 된다. 기본수지는 일반적으로 ENB 타입의 디엔 공중합체를 사용하는데 디엔의 조성비가 높아질수록 가교도 및 가교속도는 빠르지만 내오존성 등의 성질이 저

하하게 된다. CB는 입도와 형태, 표면활성에 따라 최종 제품에 크게 영향을 미치는 인자 중의 하나이다. 또한 프로세스 오일은 종류와 함량 및 점도가 중요하며 컴파운드에 함유되어 가공을 쉽게 하고 유연성을 높여주지만 장기간 사용 시에는 침출에 의하여 외부로 누출되어 이는 곧바로 제품의 노화를 촉진시키고 유연성과 탄성을 저하시키게 되어 제품의 수명을 단축시키는 직접적인 원인이 된다^{4,9}. 따라서 산기관용 멤브레인을 EPDM 고무로 만들기 위하여서는 위의 여러 조건들 중에서 산기관용 멤브레인의 용도 특성에 맞도록 화학적 내구성을 향상시키면서도 사용 기간 동안에 물리적인 고무탄성을 유지할 수 있도록 원료 컴파운드의 조성비를 결정하는 것이 중요하다.

따라서 본 연구에서는 EPDM 고무재료 컴파운드에 가공조제 또는 가소제로 함유되어 있는 20% 이상의 저분자량의 오일류 첨가량을 줄이면서도 가공성과 성형 제품의 물리적 특성을 그대로 유지할 수 있는 고무 조성에 대한 연구를 진행하였다. 먼저 현재 일반적으로 사용되는 산기관 멤브레인의 샘플에 대하여 기본 물성을 조사하고 새롭게 고안된 고무 조성비에 의해 만들어진 샘플에 대한 실험 결과와 서로 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험에 사용된 EPDM 고무원재료는 금호폴리켄

의 것을 사용하고 개질을 위하여 사용된 부칠고무 (Isobutylene-Isoprene rubber, IIR)는 Exxon의 Butyl 268을 사용하였다. 이들 기본 수지들을 사용한 formulation 및 혼련된 시험 샘플은 실제 산기관용 멤브레인을 생산하는 효광테크¹²⁾에서 입수하여 사용하였다. Sample A 조성물의 경우에는 현재 일반적인 기포발생판 고무재료로 사용되고 있는 EPDM을 기반으로 하는 수지로서 Table 1에서 보이는 바와 같다. Sample B는 Sample A의 분석 결과를 바탕으로 ENB함량이 적은 EPDM grade를 기본수지로 사용하고 IIR을 개질제로 사용한 블렌드로서 Sample A의 물성을 개량하기 위하여 개발된 것이다. Sample B도 역시 효광테크로부터 입수한 샘플 재료를 그대로 사용하였다.

2. 특성분석

Sample A의 내환경성을 간접적으로 시험하기 위한 클로로포름 침적실험은 10x10 mm로 절단한 시편을 상온의 클로로포름에 48시간 침적하였다가 65°C 오븐에서 3시간 건조한 뒤에 시편의 치수변화 및 무게변화를 측정하여 침출된 전체 오일류 첨가제의 함량을 측정하였다. 현재 사용 중인 샘플의 기공 형상과 크기를 알아보기 위하여 저배율의 SEM을 사용하였다. TGA 열분석은 Shimadzu사의 TGA-50을 사용하여 각각의 샘플에 대하여 질소분위기에서 상온으로부터 800°C 까지 10°C/min의 승온속도로 시험하고 결과를 서로 비교하였다. 신율 및 인장강도는 KS M6518에 정해진 방법에 따라 UTM을 사용하여 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 멤브레인 미세기공의 SEM 관찰

Fig. 2에는 현재 사용 중인 산기관 용의 멤브레인에 존재하는 미세기공의 SEM 사진 결과를 보인다.

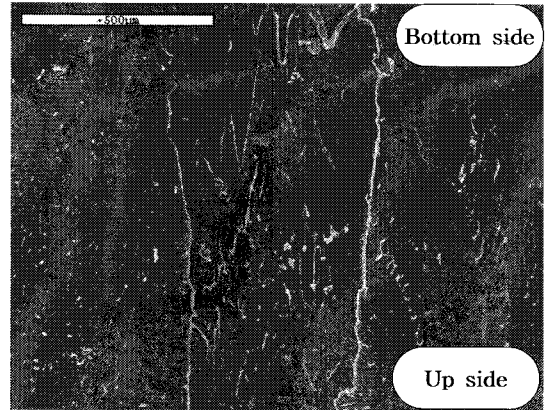


Fig. 2. Cross-sectional SEM image of the shape of air hole in the aerator membrane.

멤브레인 고무판은 원반 형태로 성형한 후에 needle-zig로 펀칭하여 미세기공을 형성하게 되는 데 이 기공의 형상과 크기 및 밀도에 따라 공기방울의 크기와 수증으로의 산소 전달 능력 등이 달라진다. needle-zig는 삼각형 톱날 모양으로서 제품 쉬이트의 하부 면에서 상부 면으로 펀칭에 의하여 천공하게 되는 데, 이 결과로서 SEM 사진에서 보아 알 수 있듯이 상부 면은 길이 약 430 µm, 하부 면은 약 570 µm인 직사각 췌기형태의 기공이 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 기공의 구조는 멤브레인 하부에서 유입되는 공기가 기공을 통과하면서 잘게 쪼개어져 미세기포 형태로 산기되도록 하지만, 공기가 주입되지 않을 때에는 수압에 의하여 기공이 닫히게 되므로 폐수가 산기장치로 역류하는 것을 막아주는 역할을 하게 된다. 따라서 멤브레인이 이러한 역할을 충분히 수행할 수 있기 위해서는 사용기간 동안 지속적인 외부 하·폐수와의 접촉환경에도 불구하고 초기의 고무탄성을 충분히 유지하고 있어야 한다. 그러나 앞에서 기술한 바와 같은 오일류의 첨가제가 고무재료 내에 많이 함유되어 있는 경우

Table 1. Conventional EPDM rubber formulation for the aerator membrane (Sample A)

	Components	Grade/Name	Composition (phr)
1	EPDM base rubber	KEP570C etc.	100.0
2	Carbon Black (CB)	N-550/N-330	56.9
3	Accelerators	CBS, MBT, DMTD etc.	2.1
4	Curatives	S, ZnO	4.5
5	Process Oil/ Process Aids	Paraffine Oil/Stearic Acid	15.6

Table 2. Results of chloroform immersion test for a conventional aerator membrane

	Specimen 1	Specimen 2	Specimen 3	Specimen 4	Average
$\Delta L(\text{mm} \cdot \text{mm})$	0.1*0.1	0.1*0.1	0.1*0.1	0.1*0.1	0.1*0.1
Weight loss (%)	26.5	26.3	26.4	26.4	26.4

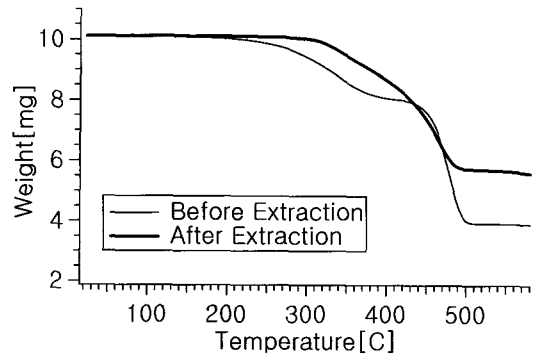
에는 사용 도중에 지속적인 침출에 의하여 오일류가 외부로 유출되고 이러한 결과로서 고무는 탄성을 잃고 멤브레인이 제 역할을 할 수 없게 된다.

3.2. 산기관 멤브레인의 chloroform 침적실험

산기관 멤브레인의 환경내구성을 결정하는 가장 큰 요인 중의 하나는 멤브레인이 하·폐수와 직접 접촉하게 됨에 따라 발생하게 되는 제품의 열화현상이다. 제품의 열화는 성형 시에 혼입되어 있던 저분자량 화합물인 가소제와 가공조제 등이 시간이 지남에 따라 침출되어 나오게 됨으로서 제품의 탄성이나 유연성의 저하를 유발하게 되어 산기효과를 떨어뜨리게 되어 제품 수명을 단축시킨다. Table 2에 보이는 결과는 현재 일반적으로 실제 사용되고 있는 산기관 멤브레인 샘플(Sample A)에 대하여 chloroform 침적 실험 전후의 치수와 무게변화를 나타내어 보이는 것이다. 4회에 걸친 시험에서 샘플의 치수 변화는 시험 후 평균 10%의 길이 단축 변화를 가져왔으며 무게변화는 평균 26.4%임을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 한편, Table 1에서 보이는 바와 같이 일반적으로 사용되는 산기관 용의 EPDM 고무 컴파운드에는 18~20%의 가소제를 혼합하는 것으로 알려져 있다. 따라서 Table 2에서의 결과는 EPDM으로 만든 제품고무가 chloroform과 같은 유기용매에 침적되어 있을 때에는 혼입된 가소제 이외에도 stearic acid와 같은 가공조제나 가교반응에 참여하지 않은 저분자량의 고무 등의 여러 가지 유기물들이 모두 침출되어 나오는 것으로 생각할 수 있다. 하·폐수의 기본적인 특성이 산이나 유기용매의 특성을 많이 지니고 있다는 것을 생각할 때 이렇게 많은 량의 침출물이 생기는 현상은 제품의 수명을 단축시키는 치명적인 결함이라 할 수 있다.

3.3. TGA 열분석

이렇게 유기용매 침적실험을 거친 샘플은 외관상으로도 이미 상당히 노화된 모습을 보이게 되지만 TGA 열분석에 의하여 상당한 차이점을 실제로 확

**Fig. 3.** TGA thermograms of Sample A before and after chloroform immersion test.

인할 수 있게 된다. Fig. 3에 보이는 것은 chloroform에 침적 실험을 한 샘플과 원래의 Sample A와의 비교 열분석 곡선을 나타낸 것이다. 앞에서의 Table 2에서 보이듯이 chloroform에 침적된 샘플은 약 26%의 무게 감량을 나타내는 데 이것은 제품 내의 저분자량 물질이 chloroform 유기용매 속으로 모두 빠져나갔음을 의미한다. 이러한 결과로서 TGA에서는 상대적으로 100°C 이상되는 고온에서도 열적 안정성을 나타내는 것으로 보인다. 즉, 추출시험 전의 Sample A는 200°C에서부터 감량변화가 시작되어 340°C 부근에서 1차 최대감량속도를 보이고 다시 480°C에서 2차 최대감량속도를 보이는 것을 알 수 있다. 반면에 chloroform 추출시험을 거친 샘플은 300°C까지 안정하다가 340°C에서부터 서서히 감량속도가 증가하며 그 이후에 서서히 2차 감량 패턴을 따라가는 것을 관찰 할 수 있다. 또한 500°C 이상에서의 잔류물도 훨씬 많다. 침적실험을 거친 샘플의 경우에는 샘플의 황변현상과 아울러 물성변화도 동시에 수반되어 연신율과 유연성 및 탄성이 저하하게 되므로 제품으로서의 구실은 못하는 것으로 생각되었다.

한편, 이러한 결과로부터 생각할 수 있는 것은 Sample A 내의 저분자량 물질들은 약 300°C의 온도

에 이르기까지 휘발하게 되는 저분자량의 유기화합물이며 그 이후의 고온에서 실질적인 EPDM 고분자 수지의 chain scission에 의한 열분해가 시작된다는 것이다. 휘발성 유기물들은 chloroform 침적실험에서 침출되어 나올 수 있는 화합물 들인 것으로 생각된다. 따라서 이러한 결과로부터 생각할 때, 산기관 멤브레인의 환경내구성을 향상시키기 위한 멤브레인 제품을 만들기 위해서는 이러한 저분자 유기물들이 혼입되지 않아도 제품이 요구하는 기본물성을 유지할 수 있도록 저오일 함유량의 원료수지 formulation을 찾아야 한다. 이때에는 기본 수지의 화학적인 구조와 분자량, 가황방법, 경제성 등의 제반 사항을 다시 고려해야 한다. 가장 기본적인 고려사항은 가능한 한 저분자 화합물을 적게 혼합하면서도 기존의 물성을 그대로 유지하도록 해야 하는 것이다.

Sample A에서의 경우 ENB 함량이 약 4.5 wt%인 것을 고려하면 새로운 formulation에는 이보다 더 적은 ENB 함량을 가진 grade를 기본 수지로 사용하여 가교밀도를 줄임으로서 성형품의 유연성을 향상시켜야 할 것으로 생각된다. 그러나 EPDM 고무의 경우 grade에 따라 E/P (Ethylene/Propylene) 조성비가 다르고 이에 따라 충전제나 다른 수지와와의 상용성이 달라지므로 제품의 물성이 크게 달라지게 된다. 따라서 본 연구에서는 저 ENB 타입의 EPDM 고무와 부분적인 상용성이 있는 IIR을 개질제로 사용하여 산기관용 멤브레인의 물리적인 고무 특성을 그대로 유지하면서도 가공성과 저오일 함량을 가지는 새로운 formulation에 의한 Sample B를 만들게 되었다^{9~11)}.

3.4. 환경내구성 향상을 위한 formulation의 개선 효과

Table 3에서는 개량된 formulation을 사용하는 Sample B의 물성에 대한 시험결과를 Sample A를 사

용한 경우와 비교하여 나타내었다. 표에서 보아 잘 알 수 있듯이 현재 사용되고 있는 Sample A로 만든 멤브레인의 경우에는 경도나 인장강도 및 신율 등의 물리적인 성질은 목표치와 거의 부합하지만 오일의 함유량이나 기포의 크기와 같은 성능에 관련된 성질은 목표치에 비해 상대적으로 열등함을 알 수 있다. 이에 비해 개량된 formulation에 의해 만들어진 Sample B는 모든 성질이 목표치에 상응하거나 우수함을 보인다. 특히 오일 함유량이 Sample A에 비해 현저히 감소함으로써 상대적으로 환경내구성이 크게 향상될 것임을 예상할 수 있다.

한편 Sample A와 B의 열적 특성을 알아보기 위하여 TGA 열분석 시험을 행하고 이로부터 얻은 열분해 곡선들을 Fig. 4에 나타내었다. Sample A의 EPDM은 E/P 공중합체이므로 최대분해속도점에서의 온도(T_p)가 각각 350과 480°C에서 나타나는 것인 관찰된다. 그러나 Sample B의 경우에는 EPDM에 IIR이 혼입됨으로서 초기 분해 시작점이 좀 더 고온으로 shift되어 내열성이 향상되며 분해 패턴이 초기

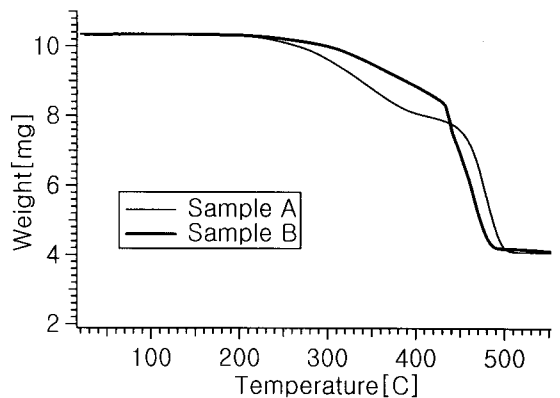


Fig. 4. TGA thermograms of the conventional formulation (Sample A) and the IIR-modified EPDM rubber (Sample B).

Table 3. Comparison of test results for the conventional formulation (Sample A) and the IIR-modified EPDM rubber (Sample B)

	Properties	Target Values	Sample A	Sample B
1	Oil Content (%)	14.5±0.5	25.5±0.5	14.5±0.5
2	Bubble Size (mm)	less than 2.0	3.5±0.5	1.75±0.25
3	Hardness (Shore A)	60.0±5	61.0±1.0	61.0±1.0
4	Tensile Strength (kgf/cm ²)	100.0	170.0	145.0
5	Elongation (%)	700.0	650.0	710.0

에는 매우 서서히 일어나는 것이 관찰된다. 그 이후의 본격적인 고온 분해에서는 약 435°C에서 IIR의 T_p 와 약 480°C에서 EPDM의 T_p 가 함께 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한 이 두 개의 서로 다른 피크는 원래의 순수한 IIR과 EPDM의 분해 T_p 보다 IIR은 고온으로 EPDM은 저온으로 shift하여 나타나게 되는데 이러한 결과는 EPDM과 IIR이 부분적으로 상용성이 있음을 나타내는 것으로 볼 수 있다. 여기서 매우 중요하게 생각해야 하는 점은 첫 째로 내열성이 향상된 초기 분해영역이며 이것은 재료 formulation 내의 각 성분들 간의 상용성이 Sample A에 비해 상대적으로 좋음을 나타낸다. 따라서 이로부터 만들어진 산기관용의 멤브레인은 하수나 폐수 등의 부식성 물질과 직접 접촉하게 되더라도 상대적으로 저분자물질들의 침출속도가 느려지게 되므로 더 향상된 환경내구성을 견지할 수 있을 것임을 예상할 수 있게 한다.

4. 결 론

부칠고무를 EPDM 고무의 개질제로 사용하여 환경내구성이 향상된 하·폐수 처리장치의 산기관 멤브레인으로 사용될 수 있는 고무재료에 대하여 연구하였다. 기존에 사용되고 있는 재료의 경우에는 chloroform 침적실험으로부터 침출되어 나오는 저분자량의 오일류 첨가제가 약 26.0% 정도 혼입되어 있음을 알 수 있었으며 이로부터 저분자량의 오일류가 하수나 폐수 등의 산성이나 화학적인 부식성을 지닌 물질과 산기관 멤브레인이 직접 접촉하게 되는 운전조건에서는 지속적인 침출에 의하여 제품의 조기 열화에 대한 직접적인 원인이 됨을 알 수 있었다. 이에 반하여 부칠고무를 개질제로 사용한 경우에는 저분자량 오일류의 함량을 크게 줄인 formulation으로서 산기관 멤브레인 제품이 요구하는 기계적인 고무탄성과 기포크기 등의 운전 성능에 대한 물성을 그대로 유지하면서도 환경내구성이 크게 향상될 수 있음을 보여 주었다. 또한 TGA 실험을 통하여 부칠고무는 EPDM 고무와 부분적인 상용성이 있음을 알 수 있었고, 특히 조성물 간의 상용성을 더욱 좋게 하여 저분자량 화합물의 침출효과를

감소시킴으로서 같은 운전 조건에서 보다 좋은 환경내구성을 유지할 수 있게 됨을 예상할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부-한국산업기술평가원 지정 계명대학교 저공해자동차부품기술개발센터의 지원에 의한 것입니다. 또한 실험재료를 지원해주신 호광테크에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Eckenfelder W. W., Barnhart E. L., 1963, Designing for Oxygen Transfer, Wastes Engineering, 34, 80-86.
- 2) Barnard J. L., Meiring P. G. Jr., 1988, Dissolved Oxygen Control in the Activated Sludge Process, Water Science Technology, 20, 100-108.
- 3) Eckenfelder W. W., Ford D. L., 1968, Concepts in Oxygen Transfer and Aeration, Advances in Water Quality Improvement, Univ. of Texas Press, Austin, Texas.
- 4) Mark H. F., 2003, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 5, John Wiley & Sons, Inc., 356-381.
- 5) Easterbrook E. K., Allen R. D., 1987, Ethylene-Propylene Rubber in Rubber Technology, ed. by M. Morton, van Nostrand Reinhold Co. Inc., New York, 260-283.
- 6) 제갈영순, 1999, EPDM 고무 및 그 응용, 고분자과학과 기술, 10(3), 325-334.
- 7) Davis S. C., Von Hellens W., Zahalka H. A., Richter K-P., 1996, Ethylene-Propylene Elastomers in Polymeric Materials Encyclopedia, ed. by Salamone J. C., CRC Press, vol. 3, New York, 2264-2278.
- 8) <http://www.kumhopolychem.co.kr>
- 9) Maure J. Jr., 1983, Elastomers in Thermal Characterization of Polymeric Materials, ed. by Turi E. A., Academic Press, New York, 572-708.
- 10) Easterbrook E. K., 1971, A Discussion of Some Polymerization Parameters in the Synthesis of EPDM Elastomers, XXII IUPAC Macromolecular Reprint, vol. 2, 712-714.
- 11) 안원술, 2007, Thermal Characterization of an EPDM/IIR Rubber Blend using TG/DTG Analysis, Elastomer (Korea), 42(1), 55-58.
- 12) <http://www.hktech-kr.com>