

오존을 포함한 환경인자가 EPDM고무와 CR고무 블렌드의 물성에 미치는 영향

민 성 기 · 이 원 기 · 박 예 진 · 현 중 원 · 박 찬 영
부경대학교 응용화학공학부
(2004년 3월 16일 접수; 2004년 4월 23일 채택)

Effect of Environmental Factors including Ozone on the Properties of EPDM Rubber and CR Rubber Blend

Seong Kee Min, Won Kee Lee, Ye Jin Park, Joong Won Hyun and Chan Young Park
Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
(Manuscript received 16 March, 2004; accepted 23 April, 2004)

With the help of mechanical mixing method such as Banbury mixer and open 2 roll mill, ethylene propylene diene terpolymer (EPDM) was blended with the chloroprene rubber (CR) then mechanical properties and ozone resistance test of blends were subsequently investigated. It was noted that the hardness increased with an increasing of CR contents. Generally the hardness was increased with heat aging time most likely due to the post cure. In ozone resistance test of blend, after 8 hours a portion of fine crack is obtained for pure CR. It is confirmed that ozone resistance is greatly improved by addition of 25wt% EPDM to CR.

Key Words : EPDM, CR, Mechanical mixing, Hardness, Heat aging, Ozone resistance, Blend

1. 서 론

고분자재료의 고기능화 및 고성능화에 대한 수요자의 끊임없는 요구에 부응하기 위한 업계의 연구·개발에 힘입어 고무공업이 급격히 발전하였으나, 새로운 재료의 개발에는 상당한 연구기간과 경비가 지출된다. 이를 해결하기 위한 소재개발 방법의 한가지로서 기존의 두 종류 이상의 고분자재료를 물리적 수단을 사용하여 혼련함으로써 다양한 물성을 부여하는 고분자 블렌드법이 각광을 받고 있다.^{1~3)} 한편 자동차·항공기 등 수송수단의 타이어, 신발, 벨트, 호스 및 스포츠용품에 이르는 광범위한 분야에 응용되고 있는 고무는 플라스틱 및 섬유와 더불어 중요한 고분자 소재 중의 하나로 각광받고 있다. 이어서 고분자 블렌드법에 의한 재료는 구성재료의 물성을 더욱 보강함과 동시에 가공성이 향상되어야 한다. 하지만 고무 블렌드의 경우에 있어서는 가황방

식을 비롯하여 보강제 및 연화제 등의 배합약품이 상호간의 작용에 큰 영향을 미치므로 열가소성 수지 블렌드와 비교하여 훨씬 복잡한 양상을 나타낸다.⁴⁾

고무의 화학적 조성이 밝혀진 이후 합성고무에 대한 활발한 연구가 시작됨에 따라 본격적으로 개발되어 시판되고 있으며 최근에는 다양한 종류와 grade의 합성고무가 상용화되어 널리 이용되고 있다.^{5,6)} 하지만 오늘날에 있어서는 버스 등의 대중교통 수단을 비롯하여 운행 중인 차량의 숫자가 급격히 늘어난 결과 타이어 폐기물의 양적 팽창이 엄청나게 증가함에 따라 이를 매립, 투기 또는 소각함으로써 환경오염과 같은 공해문제를 발생시키고 있다. 따라서 이에 대한 강구책으로서 페타이어의 재활용 방안이 거론되고 있으며 종래에는 탈가교 공정이 연구의 주류를 이루고 있으나 최근에는 화학약품을 사용하지 않고 2차 공해문제를 일으키지 않는 환경친화적인 미생물처리 기술 등이 주목을 받고 있으며, 이 밖에도 페타이어에서 황 복합물을 제거하기 위하여 *Thiobacillus perometabolis*를 이용한 탈황 방법에 관한 연구가 알려져 있다.⁷⁾

일반적으로 EPDM(ethylene propylene diene ter-

Corresponding Author : Chan Young Park, Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone : +82-51-620-1685
E-mail : parkcy@pknu.ac.kr

polymer) 고무는 내오존성, 내후성, 내열성 및 내약품성 등으로 여러 고무 제품의 유망한 소재⁸⁾로서 그 사용 가능성에 대해서 많은 시도가 이루어지고 있으며, 더욱이 NR, SBR 등에 대한 대체 합성고무로 각광을 받고 있을 뿐만 아니라 특히 균열이 생기지 않는다는 잇점⁹⁾이 있다. 이어서 CR고무는 내후성, 내노화성에 뛰어나 극히 안정적이지만 CR(chloroprene rubber)고무를 장시간 방치해두면 가소성이 감소하여 가공이나 가황물의 성질이 나빠지는 경향이 있다. CR고무의 최대의 특징은 물리적 특성도 포함한 넓은 범위에서 밸런스가 상당히 좋은 고무라는 점으로 이러한 특성이 복합적으로 요구되는 고무제품에 결함이 없게 하는 재료로 많이 사용되고 있다.^{10,11)}

따라서 본 실험에서는 EPDM 고무에 대하여 CR고무를 블렌딩하여 얻은 혼련물(compound)의 기계적 성질 및 내오존성 등을 측정하여 블렌드의 물성에 미치는 온도 및 오존농도 등의 환경인자의 영향을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

EPDM은 금호석유화학(주) 제품의 KEP 2504 grade

를 사용하였으며, CR은 일본의 Denka Co.에서 공급하는 S-40 grade를 사용하였다. 가교제로는 금속산화물인 MgO, ZnO를 사용하였다. 가황촉진제는 tetramethyl thiuram disulfide(TT), 2-mercaptoimidazolin(or ethylene thiourea) (Na-22) 등을 사용하였다. 윤활제로서는 스테아린산이 사용되었으며, 노화방지제로는 polymerized 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline (RD)를 사용하였다. 충전제로는 HAF 형태의 carbon black이 사용되었다. 그리고 가공유로는 dioctyl phthalate (DOP)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

본 연구에서 1차 혼련은 용량 1.6 ℓ Banbury mixer를 이용하여 초기온도 50℃, 최종온도 80℃에서 30 rpm의 속도로 유지하여 실험하였다. 고무 소련은 1분 동안 행하였으며 충전제와 약품을 함께 투입하여 4분간 더 혼련한 후, 1차 혼련물은 상온에서 24 시간 방치하였다. 2차 혼련은 6" × 12" 인 open roll에서 1차 혼련물과 함께 가황 약품을 넣어 40℃에서 5분 간 균일하게 혼련하여 최종 혼련물을 제조하였다. 제조된 시편은 고무의 탄성구조의 열적 안정성을 고려하여 상온에서 충분히 방치하였다. EPDM/CR 혼련물의 조성비를 Table 1에 나타내었다. Exp-1,

Table 1. Basic Formulation of EPDM/CR Blends (unit : g)

	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5
KEP2504	100	75	50	25	0
CR S-40	0	25	50	75	100
C/B HAF	24	24	24	24	24
DOP	10	10	10	10	10
St/acid	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
MgO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
RD	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
S	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Na-22	1	1	1	1	1
TT	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
ZnO	5	5	5	5	5
TOTAL	148.8	148.8	148.8	148.8	148.8

* Remarks Ingredients

- KEP 2504 : ethylene propylene diene terpolymer (금호석유화학)
- CR S-40 : chloroprene rubber (일본, Denka Co.)
- C/B HAF : carbon black (high abrasion furnace)
- DOP : dioctylphthalate (가공유)
- St/acid : stearic acid (분산제)
- MgO : magnesium oxide
- RD : polymerized 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline (노화방지제)
- S : sulfur (가황제)
- Na-22 : 2-mercaptoimidazoline (가황촉진제)
- TT : tetramethyl thiuram disulfide (가황촉진제)
- ZnO : zinc oxide

Exp-2, Exp-3, Exp-4, Exp-5는 각각 EPDM/CR의 비를 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 wt%로 하여 혼련시킨 EPDM/CR 블렌드계이다. 물성측정에 사용된 모든 시편은 노화 및 비노화된 시편을 사용하였으며, Rheometer에 사용된 시편은 노화시키지 않은 시편을 사용하였다.

2.3. 물리적 특성 시험

먼저 경도는 스프링식 경도계(Shore-A)를 사용하여 측정하였고, 이어서 100% modulus 값은 ASTM-D412¹²⁾에 따라 시편을 제조하여 만능인장시험기(Instron 6012)를 사용하여 실험하였다. 그리고 고온 프레스에서 가압·가열 성형하여 만든 sample을 아령형 3호로 절단하여 시편을 제조하였다. 시험 조건은 500 mm/min의 crosshead 속도, 100 kgf의 load cell, 표선 거리는 20 mm로 하였으며 시편이 100% 신장될 때에 가해진 힘으로 나타내었다. 마지막으로 영구압축 줄음률 시험은 ASTM D 395¹³⁾에 따라 행하였으며, 정적 압축이나 전단력을 받는 부분에서 가황고무의 가열 압축에 의하여 잔류 줄음률을 측정하였다. 시험편의 두께는 28.70±0.13 mm, 지름은 약 29 mm의 원주형으로 하였다. 시험편을 압축판 사이에 끼우는 경우에는 두께 9.52±0.02 mm의 스페이스(spacer)를 끼우고 위, 아래의 압축판이 스페이스에 밀착할 때까지 압력을 가하고 너트를 조여 고정시킨 후 열 처리하였다. 열 처리는 노화시험기 중에서 70°C에서 22 시간 행하고 열 처리가 끝난 후 곧 압축장치에서 시험편을 꺼내어 30분간 실온에 방치하여 냉각시켰다. 계산은 다음 식에 따랐다.

$$C_s = (t_0 - t_1) / (t_0 - t_2) \times 100 \quad (1)$$

여기서 C_s 는 영구압축 줄음률(%), t_0 는 시험편의 원래 두께(mm), t_1 는 압축 장치에서 꺼낸 후 30분이 경과된 뒤 시험편의 두께(mm), t_2 는 스페이스의 두께(mm)를 나타낸다.

본 실험에 있어서의 내열성시험은 ASTM D-573¹⁴⁾에 의거하여 수행하였으며 기어식 열 노화시험기를 사용하여 열·공기 항온조 내에 시험편을 걸고 회전시키면서 가열공기와 접촉·노화시켰다. 이 경우 내부 공기가 1시간에 1회 순환되고, 내부 온도차이는 항온조 내의 중앙부에 대하여 ±2°C 이내, 내부용적 10ml 당 시료 1g을 초과하지 않도록 하였다. 또한, 노화시험을 행하기 전에 먼저 시험편의 두께 측정 및 표선 구기를 행하였다.

2.4. 내오존성 시험¹⁵⁾

내오존성시험은 65.5~81.9 cm³의 용적을 가진 시험조 내에 석영 수은램프에서 발생된 오존을 보내어 수행하였다. 그리고 회전날개의 직경이 152.4 mm,

날개의 경사가 20~30°인 팬을 1700 rpm의 회전속도로 작동시켜 내부의 풍속을 30.5 cm/sec로 하여 1분 동안 용적의 3/4을 교체함으로써 내부의 공기를 교반·혼합시켰다. 한편, 오존농도는 50 pphm, 온도는 40°C로 하였다. 직사각형(1" x 6")의 시험편을 20% 신장시켜 70시간 동안 방치한 후 오존 탱크 내에 넣어두고 균열 발생시간 및 균열상태를 관찰하여 기록하였다. 일반적으로 고무제품은 동적 또는 정적이거나 신장시에는 공기 중에 미량 존재하는 오존에 의하여 장시간 후에는 신장된 방향과 직각으로 균열이 생긴다. 이 경우에 신장방향에 따라 균열의 크기, 깊이 및 발생시간이 변한다. 대기 중의 오존농도는 미량일지라도 순간적으로 40 pphm(parts per hundred million) 정도의 고농도로 될 때도 있지만 대개는 5~6 pphm 이하이다. 그러나 최근에는 자동차의 격증으로 인한 도시주변의 오존농도가 높아져 오존주의보가 발령되는 사례가 증가하고 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도변화가 경도에 미치는 영향

Fig. 1에는 EPDM/CR 블렌드계에 있어서 공기 중에서의 노화시험을 거치지 않은 시편 및 100°C의 oven내에서 노화시간을 달리하여 노화시험을 거친 시편의 경도변화를 나타내었다. EPDM/CR 고무 블렌드의 가황체로 부터 얻은 시편에 대하여 노화시키지 않은 것과 노화시험을 행한 것들의 물성치를 Table 2, 3에 나타내었다. 경도는 Shore A 및 Shore D의 두 종류로 크게 나누어지며, 고무가황체의 움푹 들어감(indentation)에 대한 저항의 정도를 나타낸다. 경도는 EPDM이 CR보다 낮으며 그림으로부터 알 수 있는 것처럼 CR고무의 량이 증가할수록 경도가 증가하는 데 이것은 CR고무의 결정성 증

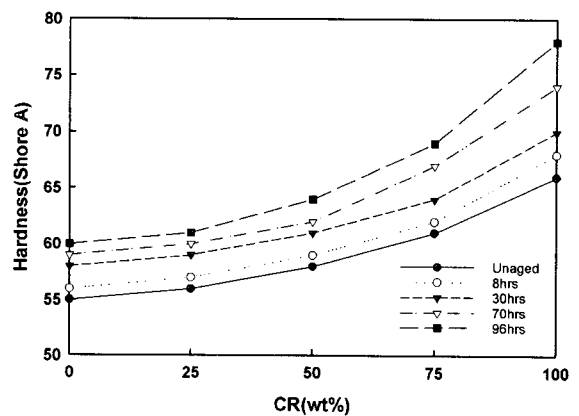


Fig. 1. Hardness of unaged and air-aged EPDM/CR blends with different times at 100°C.

Table 2. Experimental Results of Unaged EPDM/CR Blends

	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5
Hardness(Shore A)	55	56	58	61	66
100% Modulus(kgf/cm ²)	19.55	20.12	21.00	23.05	25.08

Table 3. Experimental Results of Air-aged EPDM/CR Blends measured at 70°C
Measurement Condition : 70°C×8hr

	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5
Hardness(Shore A)	56	57	59	62	68
100% Modulus(kgf/cm ²)	19.86	20.64	21.98	24.12	26.1
Compression Set(%)	12.63	11.26	9.54	8.12	7.21

Measurement Condition : 70°C×30hr

	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5
Hardness(Shore A)	58	59	61	64	70
100% Modulus(kgf/cm ²)	20.52	21.65	22.86	24.56	26.88
Compression Set(%)	17.85	15.62	12.98	10.98	9.23

Measurement Condition : 70°C×70hr

	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5
Hardness(Shore A)	59	60	62	67	74
100% Modulus(kgf/cm ²)	20.67	21.88	23.26	25.22	27.12
Compression Set(%)	24.26	18.96	14.62	12.86	11.48

Measurement Condition : 70°C×96hr

	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5
Hardness(Shore A)	60	61	64	69	78
100% Modulus(kgf/cm ²)	21.26	22.12	23.45	25.43	27.56
Compression Set(%)	28.65	22.21	17.45	14.86	13.22

가로 인하여 유연성이 저하한 데 기인한 것으로 판단된다. 한편 공기 중의 가열 노화시험의 경우에 열 산화를 가속화시킴으로써 주요한 열화 인자가 된다. 공기 중의 노화시험에 있어서는 후경화(post cure)에 기인하여 노화처리 시간이 길어짐에 따라 시료의 경도가 증가함을 알 수 있었다.

3.2. 온도변화가 100% modulus에 미치는 영향

EPDM/CR 블렌드계에 있어서 블렌드 조성비에 따라 공기 중에서의 노화 가열시험을 거치지 않은 시료와 100°C의 오븐에서 8~96 시간 동안 노화 가열시험을 거친 블렌드 시료에 있어서 100% modulus의 변화를 Fig. 2에 나타내었으며, 측정값은 5회 시험한 평균값이다. 먼저 공기 중에서 가열 노화시키지 않은 EPDM/CR의 조성비율에 따른 100% modulus 값의 변화에 있어서 50 wt% CR 고무함량까지

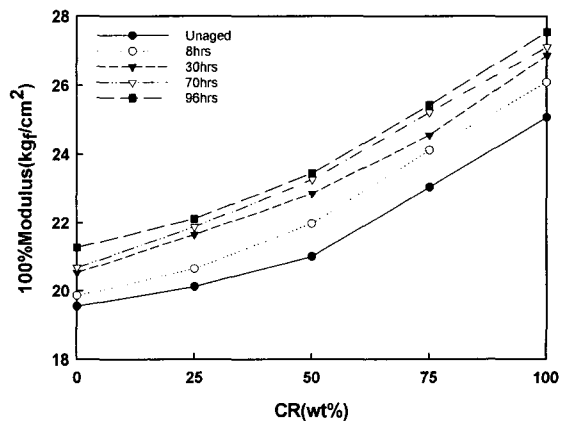


Fig. 2. 100% Modulus of unaged and air-aged EPDM/CR blends with different times at 100°C.

는 modulus 값이 서서히 증가하다가 그 이상의 는 modulus 값이 서서히 증가하다가 그 이상의 조성에서는 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 CR 고무의 첨가량이 증가함에 따라 CR 고무의 결정성에 기인하여 modulus 값이 효과적으로 증가한 것으로 판단된다. 그리고 공기 중의 노화시험에서는 CR 고무의 함량이 증가와 더불어 가열노화시간이 길어짐에 따라 CR고무의 극성분자 간의 결합력 및 가교밀도의 증가에 기인하여 시편의 100% modulus 값이 전반적으로 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 CR고무의 양호한 내열성을 입증하는 실례 중의 하나이다. 따라서 EPDM/CR 고무 블렌드의 경우에 CR 고무를 첨가함에 따라 내열성이 크게 향상됨을 알 수 있었다.

3.3. 온도변화가 영구압축 줄음률에 미치는 영향

Fig. 3에는 EPDM/CR 블렌드계에서 CR 고무량의 변화에 따른 영구압축 줄음율의 변화를 나타내었다. 즉 ASTM D 395¹³⁾에 의거한 공기 가열 노화시험에 있어서 가열시간을 달리하여 측정된 영구 압축 줄음율을 보여준다. 고무 시편은 일정시간 동안 표준압축 하중 또는 표준압축 변형에 주어지는 데, 시험이 끝난 후 시편이 최초의 두께로 회복

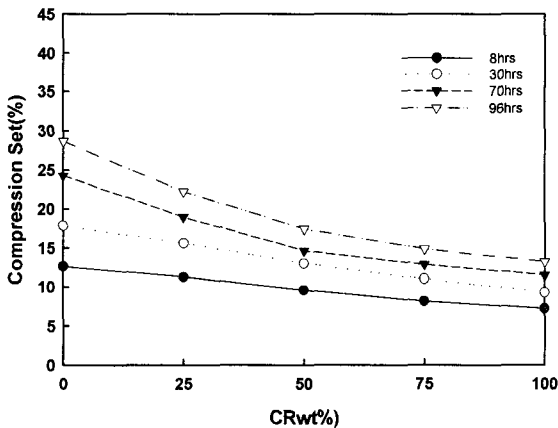


Fig. 3. Compression set of air aged EPDM/CR blends with different times at 100°C.

되지 않는 광을 측정하여 영구 압축 줄음율로 표시하고 있다. 영구 압축 줄음율이 감소하는 것은 반발탄성, 즉 복원력이 개선됨을 의미한다. 공기 중에서의 가열 노화시간이 길어짐에 따라 영구 압축 줄음율은 전반적으로 커지는 경향을 보이는 데 이것은 후경화(post-cure)에 따른 경도의 증가 및 탄성의 감소에 기인한 것으로 판단되어진다. 그리고 블렌드 조성비에 있어서 CR 고무의 함량이 증가함에 따라 영구 압축 줄음율은 감소하는 경향을 보이는 데 이것은 결정성 증가에 따른 복원력의 증가에 기인한 것으로 판단된다.

3.4. 오존반응시간이 내오존성에 미치는 영향

Fig. 4에는 일정농도의 오존에 대한 노출시간이 시편의 환경 저항성에 끼치는 영향을 나타내었다. 본 실험에서는 오존농도 50 ppm, 분위기 온도 100°C의 조건하에서 20% 신장된 시편을 사용하여 내오존 시험을 행하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 일반적으로 오존의 존재는 고무의 표면에서 눈에 띄는 뚜렷한 기계적 손상을 일으켜 crack을 만든다. 내오존성은 EPDM이 월등하게 높으며 CR 역시 다른 고무에 비하여 상대적으로 양호하다. 그림에서 보는 바와 같이 블렌드 시켰을 경우에는 오존에 대해 영향을 받지 않으며, CR 단독일 경우 8시간 이후에 미세한 crack이 생겼으나 EPDM이 25wt%만 블렌드 되어도 전혀 ozone에 대한 영향을 받지 않는다.⁵⁾

4. 결 론

먼저 open roll에서 EPDM과 CR을 소련한 후 다른 배합약품들을 첨가하여 고분자 블렌드법에 따라 혼련하였다. 그리고 나서 가열프레스에 의한 압축성형법으로 고무가황체를 제조하여 아래와 같은 결과를 알 수 있었다. 즉 EPDM과 CR의 블렌드에 있어서 CR고무의 첨가량이 증가할수록 경도 및 100% modulus 값 등은 증가하는 한편 영구압축 줄음률은 감소하였다. 노화시간이 길어짐에 따라 경도, 100% modulus 값 및 영구압축 줄음률은 함께 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 EPDM과 CR 고무는 내

Table 4. Ozone Resistance Test of EPDM/CR Blends for Various Time

Test time(hrs)	Exp-1	Exp-2	Exp-3	Exp-4	Exp-5
8	NC	NC	NC	NC	After 8hrs fine crack
30	NC	NC	NC	NC	After 8hrs fine crack
70	NC	NC	NC	NC	After 8hrs fine crack
96	NC	NC	NC	NC	After 8hrs fine crack

NC : No Crack

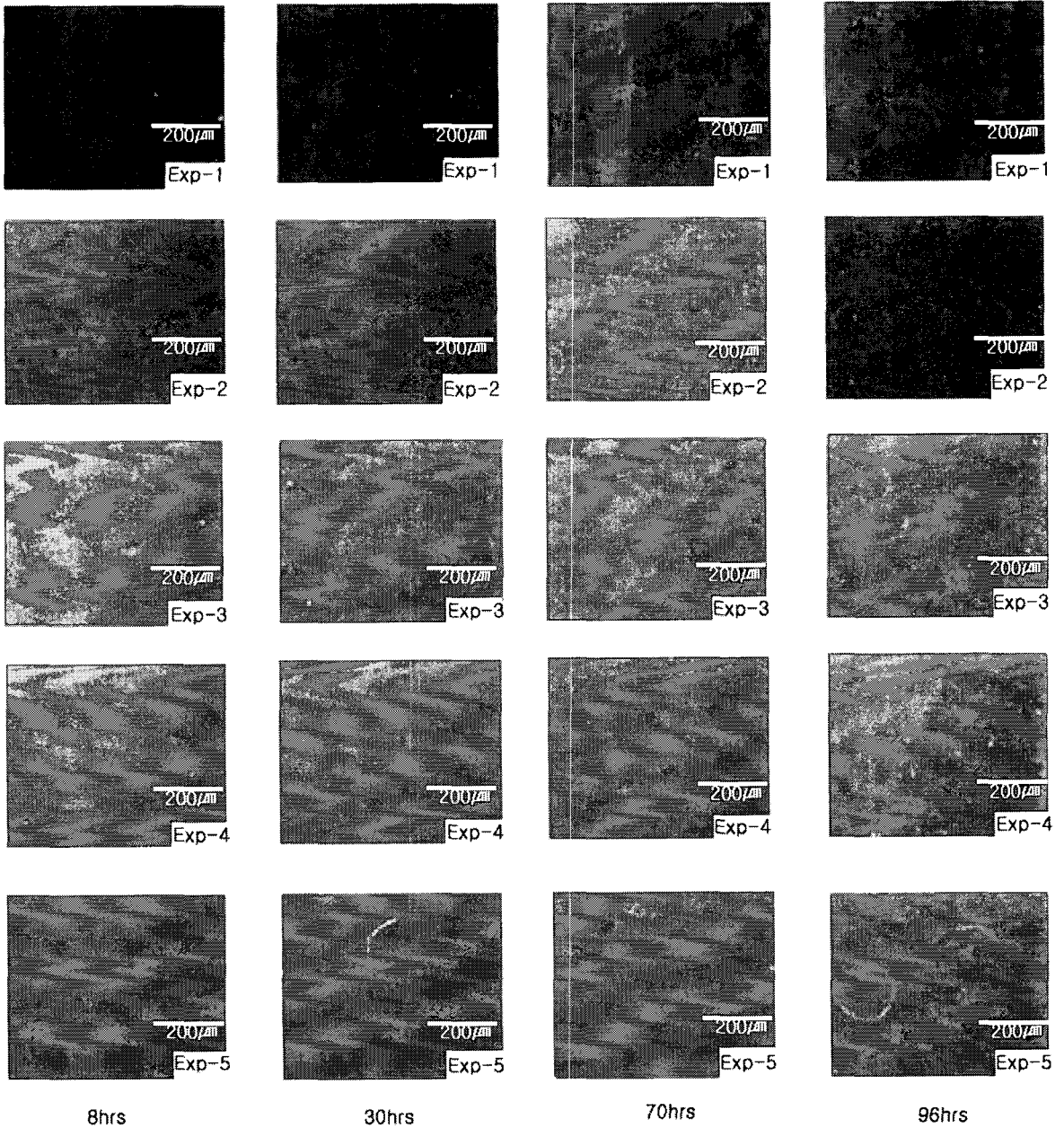


Fig. 4. Photographs of ozone resistance test for various reaction time.

오존성이 좋은 고무이지만 내오존성시험에서 CR 단독일 경우는 8시간 이후에 미세한 crack이 생겼으나 EPDM이 25wt%만 첨가되어도 전혀 ozone에 대한 영향을 받지 않으므로 내오존성이 크게 개선됨을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 1학기 부경대학교 연구년 교

수지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Leyva, M. E., B. G. Soares and D. Khastgir, 2002, Dynamic mechanical and dielectric relaxations of SBS block copolymer: polyaniline blends prepared by mechanical mixing, Polymer, 43, 7505-7513.

- 2) Saha, S., 2001, Miscibility of polyvinylchloride and polychloroprene blends: viscometric and light scattering studies of dilute solutions, *European Polymer Journal*, 37, 2513-2519.
- 3) Botros, S. H., 1998, Thermal stability of butyl /EPDM rubber blend vulcanizates, *Polymer Degradation and Stability*, 62, 471-477.
- 4) Kallitsis J. K. and N. K. Kalfoglou, 1989, Compatibility of Epoxidized Natural Rubber with Thermoplastic and Thermosetting Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 453-465.
- 5) Coran A. Y., 1988, *Handbook of Elastomer-New Developments and Technology*, Dekker, New York, 249pp.
- 6) Choudhury N. R. and A. K. Bhowmick, 1989, Compatibilization of Natural Rubber-Polyolefin Thermoplastic Elastomer Blends by Phase Modification, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 1091-1109.
- 7) 박진원, 노현석, 김진국, 조영일, 1997, 페타이어 재활용을 위한 미생물처리, *엘라스토머*, 32(5), 325-329.
- 8) Oderkerk, J., and G. Groeninckx, 2002, Morphology development by reactive compatibilisation and dynamic vulcanisation of nylon6/EPDM blends with a high rubber fraction, *Polymer*, 43, 2219-2228.
- 9) Zaharescu, T., V. Meltzer and R. Vilcu, 2000, Thermal properties of EPDM/NR blends, *Polymer Degradation and Stability*, 70, 341-345.
- 10) Huang, H., J. Yang, X. Liu and Y. Zhang, 2002, Dynamically vulcanized ethylene propylene diene terpolymer/nylon thermoplastic elastomers, *European Polymer Journal*, 38, 857-861.
- 11) Basfar, A. A., M. M. Abdel-Aziz and S. Mofti, 1999, Stabilization of γ -radiation vulcanized EPDM rubber against accelerated aging, *Polymer Degradation and Stability*, 66, 191-197.
- 12) ASTM Designation, 1985, D-412.
- 13) ASTM Designation, 1985, D-395.
- 14) ASTM Designation, 1985, D-573.
- 15) Brown, R. P., 1986, *Physical Testing of Rubber*, 2nd ed. Elsevier Appl. Sci., London & New York, 291pp.