

실리콘고무 함량이 EPDM 고무의 열적 안정성에 미치는 영향

김 종 학* · 주 혁 종** · 김 범 용 · 박 수 진[†]

한국화학연구원 화학소재연구부

*한국화학연구원 신뢰성평가센터, **충남대학교 고분자공학과
(2005년 9월 30일 접수, 2005년 11월 7일 수정 및 채택)

Effect of Silicone Rubber Content on Thermal Stabilities of EPDM/Silicone Blends

Jong-Hak Kim*, Hyeok-Jong Joo**, Fan-Long Jin, Soo-Jin Park[†]

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

P.O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

*Reliability Assessment Center, Korea Research Institute of Chemical Technology

P.O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University

Deajeon 305-764, Korea

(Received September 30, 2005, Revised & Accepted November 7, 2005)

요약 : 실리콘 고무 (SR) 함량이 EPDM/SR 블렌드의 열안정성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 질소 분위기하에서 TGA 열분석을 수행하여 열분해온도, 열분해 활성화에너지 (E_d), 열분해 후 잔여량 등 열안정성 인자들을 알아보았다. 실험 결과, SR 첨가량이 10 wt%일 경우 블렌드의 열분해 곡선은 순수한 EPDM 고무와 비슷한 경향을 보였으나, SR 함량이 증가함에 따라 블렌드의 열분해는 더 높은 온도에서 진행되었다. 순수한 EPDM 고무인 경우 E_d 값은 처음에는 서서히 감소하다가 분해분율이 20 wt%이상에서는 거의 일정한 값을 나타내었다. SR 함량이 10-20 wt%일 경우 블렌드의 E_d 은 순수한 EPDM 고무의 경우보다 높은 값을 나타내었으며, 분해분율이 증가함에 따라 점차 감소하였다. 반면에 SR 첨가량이 30 wt%일 경우 블렌드의 E_d 은 순수한 EPDM 고무의 경우보다 낮은 값을 나타내었으며, 분해분율이 증가함에 따라 서서히 감소하였다. 또한, 800 °C에서의 열분해 후 잔여량은 SR 함량이 증가함에 따라 증가하였으며, 이는 분해된 실록산 그룹이 경화된 수지의 표면에 보호막을 형성하여 열전달 및 확산을 제한한 것으로 판단된다.

ABSTRACT : In this work, the thermal stability factors, such as the thermal decomposition temperature, decomposition activation energy (E_d), and char yield, were measured to investigate the effect of silicone rubber (SR) content on the thermal stabilities of EPDM/SR blends. As a result, the thermal decomposition curve of EPDM/SR blends was similar to the neat EPDM rubber at 10 wt% SR and the thermal decomposition temperature increased above this content. The E_d value of EPDM rubber initially decreased and then was constant above 20 wt% weight losses. The E_d of EPDM/SR blends was higher than that of the neat EPDM rubber and then decreased with increasing the weight loss when the SR content was in the range of 10-20 wt%. Whereas the E_d of the blends was lower than that of the EPDM rubber

[†]대표저자(e-mail : psjin@kriict.re.kr)

and then decreased with increasing the weight loss when 30 wt% SR was added. The char yield at 800°C increased with increasing the SR content, because the decomposition of silane groups in the backbone was capable of forming a silane-rich residue after the initial stage of thermal degradation, which finally prevents further heat transfer and diffusion in the blends.

Keywords : EPDM, silicone rubber, thermal stability, blends, activation energy.

I. 서 론

Ethylene propylene diene monomer (EPDM)은 에틸렌, 프로필렌, 디엔류의 공중합체로 구성된 고분자로서 내후성, 내열노화성, 내오존이 아주 뛰어난 탄성체로서 자외선과 오존에 노출된 상태에서도 20년 이상 초기물성을 유지하는 뛰어난 안정성을 갖고있다. 사용온도가 -40 °C에서 150 °C까지 광범위하여 열대지방 및 한대지방 등 기후변화 조건이 가혹한 지방에서도 품질의 변화가 거의 없다. 농약, 비료, 콘크리트 등 화학물질에 대한 내화화성이 우수하며, 온도 및 습기에 대한 내구성이 강하며, 450% 이상의 신장율을 유지하여 콘크리트 구조체의 균열 및 진동에도 그 대응력이 뛰어나 시공 품질의 변화가 없다. EPDM 고무가 가지고 있는 이러한 우수한 특성으로 인하여 이 재료는 산업용 일반 부품으로부터 항공우주산업용 부품에 이르기까지 다양하게 사용되고 있다. 예를 들면 EPDM 고무는 방수재, 타이어, 자동차 부품, 와이어나 케이블, 신축건물, 보수건물, 지하철, 터널 등 공사, 저수지 및 폐수처리시설 공사, 골프장 pond 공사, 실내외 연못공사 등 분야에 광범위하게 사용되었다.^{1,2}

EPDM 고무는 실리콘고무 (SR) 등과 같이 고전압 절연용 재료로 많이 사용되고 있다. 실리콘고무는 온도 변화에 따른 물성의 변화가 작기 때문에 모든 종류의 고무 중에서 내열성과 내한성이 가장 우수하며, 저온에서 고온까지 우수한 전기절연성, 체적저항을, 절연과피강도 등 전기 특성을 나타낸다. 또한, 실리콘고무는 고분자구조의 골격에 불포화 결합과 실록산 (siloxane) 결합을 함유하고 있기에 일반 유기고무와 비교하여 산소, 오존, 자외선에 대부분 안전성이 우수하고 내후성이 매우 양호

하다.^{3,4} 따라서 EPDM/SR 블랜드의 제조 및 물성에 관한 연구가 많은 연구자들에 의해 보고되어 있다. Kole 등은 열화가 EPDM/SR 블랜드의 유전율에 미치는 영향과 화학적 상호작용이 블랜드의 물성에 미치는 영향을 관찰하였다.^{5,6} Bhowmick 등은 열화에 따른 EPDM/SR 블랜드의 표면에너지 변화를 고찰하였으며,⁷ Konar 등은 EPDM/SR 블랜드의 접촉각과 표면에너지의 측정에 관한 연구를 수행하였다.⁸ 또한, Geerts 등은 EPDM/SR 블랜드의 모폴로지 및 투과성을 고찰하였다.⁹ 최근에 Chung 등은 열노화가 EPDM/SR 블랜드의 물성에 미치는 영향을 고찰하였으며, 열노화 시간이 증가함에 따라 블랜드의 경도와 인장강도는 감소하였으며, 신장률과 접촉각은 증가하는 결론을 얻었다.¹⁰

본 연구에서는 TGA 열분석을 이용하여 실리콘고무 함량이 EPDM/SR 블랜드의 열안정성에 미치는 영향을 고찰하였으며, 실리콘고무의 함량에 따른 블랜드의 열분해온도, 열분해 활성화에너지 (E_a), 열분해 후 잔여량 등 열안정성 인자들의 변화를 알아보았다.

II. 실험

1. 재 료

본 실험에 사용한 EPDM 고무는 Du Pont사에서 제공한 것으로, 5-ethylene-2-norbornene (ENB)을 함유한 Nordel IP NDR4640 (Ethylene/Propylene/ENB=55/40/5wt%; 비중=0.86; Mooney viscosity ML₁₊₄, 125°C=40)을 사용하였으며, 실리콘고무 (SR)은 Dow Corning사에서 Silastic GP437 (vinyl methyl based silicone; 비중=1.1; 가스도 190)을 제공받았다. 가교제로는 Akzo Nobel사에서 제공한 40 wt% di(tert-butylperoxy-isopropyl) benzene을 함유한 Perkadox

14-40MB를 사용하였다.

2. 시편 제조

Table 1에 나타난 배합비율에 따라 먼저 EPDM 고무와 SR를 Brabender사의 Plasticoder를 이용하여 50 ℃에서 60 rpm의 속도로 5분간 혼합한 다음 가교제를 첨가하여 5분 동안 혼합하여 블렌드를 제조하였다. 제조된 블렌드는 hot-press를 이용하여

170 ℃에서 2000 psi의 압력으로 10분간 가압하여 시트상의 가교시편을 제조하였다.

3. 열중량분석

블렌드의 열분해온도, 열분해 활성화에너지 (E_d), 800 ℃에서의 잔여량 등의 열안정성 인자를 고찰하기 위하여 열중량분석기 (TA Instruments TGA 2950)을 사용하여 2, 5, 10, 그리고 20 ℃/min의 승온속도와 질소분위기 하에서 30~800 ℃ 온도 범위에서 분석을 수행하였다.

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

EPDM	SR	Perkadox
100	0	6
90	10	6
80	20	6
70	30	6

Ⅲ. 결과 및 고찰

열분해는 유기 및 무기물질을 질소분위기 하에서 열을 지속적으로 가하여 분해시켜 가연성의 기

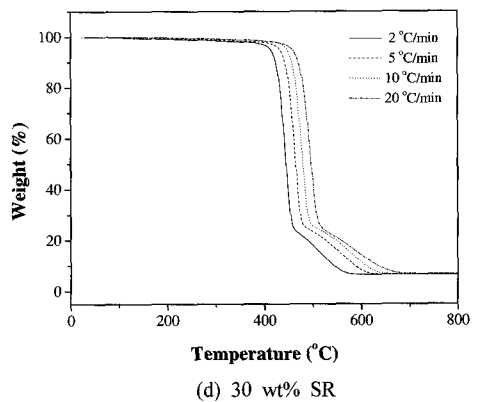
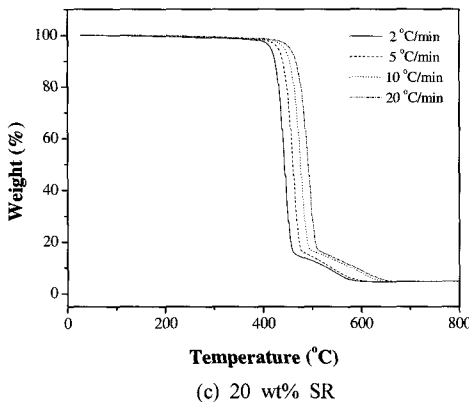
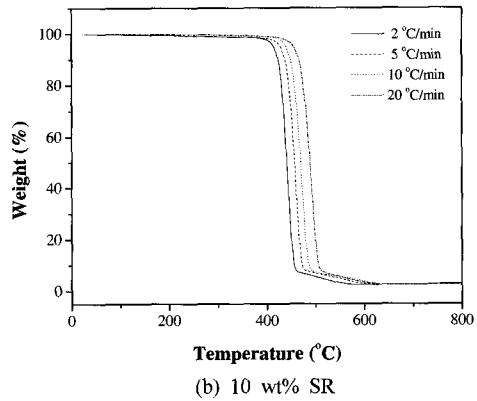
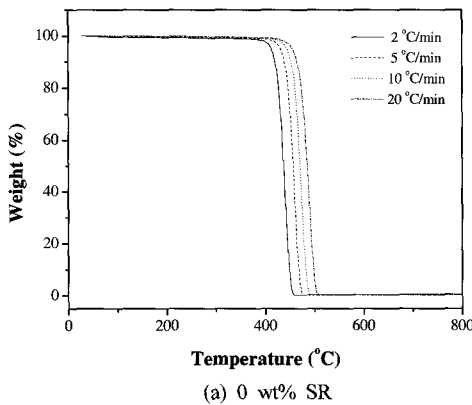


Figure 1. TGA thermograms of EPDM/SR blends as a function of heating rate.

체 또는 액체 물질을 얻는다. 열중량분석법 (TGA)은 온도변화에 따른 고분자를 포함한 유기 및 무기물질의 무게변화를 측정하는 것으로 고분자 물질의 열분해 특성을 관찰하는데 유용한 도구로 사용되고 있다. 따라서 TGA 분석을 통하여 열분해온도에 따른 무게 변화 및 열분해 활성화에너지의 연구가 선행되어야 고분자의 열분해 경향성과 분해 메커니즘을 규명할 수 있다.

EPDM/SR 블렌드의 열적 안정성은 TGA를 이용하여 열분해온도에 따른 시료의 분해거동을 관찰하였으며, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 결과에서 알 수 있는 바와 같이, SR 함량이 증가함에 따라 450-700 °C에서 블렌드의 열분해가 점차 지연되었으며, 동일한 분해분율에 도달하는데 보다 높은 온도가 필요하였다. 이는 실리콘고무는 주사슬에 무기물 실론산 (Si-O) 결합으로 이루어져 있기에 분해된 실록산 그룹이 경화된 수지의 표면에 보호막을 형성하여 시스템의 열분해를 지연시키는 것으로 판단된다.¹¹

열적 안정성은 결합에너지의 함수이다. 열분해온도가 증가하여 일정한 온도에 도달하면 진동에너지에 의해 결합이 절단되며, 이 온도에서 고분자의 열분해가 일어난다.¹² EPDM/SR 블렌드의 열적 안정성은 열분해온도, 열분해 활성화에너지, 열분해 후 잔여량 등 인자들의 측정을 통하여 알아보았다.

TGA 열분석 결과로부터 분해분율에 따른 블렌드의 열분해온도를 계산하여 Figure 2에 나타내었다.^{13,14} SR 함량이 10 wt%일 경우 열분해 곡선은 순수한 EPDM고무와 비슷한 경향을 보였으나, SR 첨가량이 20-30 wt%일 경우 동일한 분해분율에서 블렌드의 열분해는 더 높은 온도에서 진행되었다. 특히 분해분율이 70-80% 이상에서 블렌드의 열분해온도가 현저하게 상승함을 알 수 있었다. 이는 분해분율이 증가함에 따라 더 많은 실록산 그룹이 분해되어 경화된 수지의 표면에 보호막을 형성하여 블렌드의 열분해온도가 증가한 것으로 판단된다.^{11,15}

열분해 활성화에너지는 가교된 고분자 물질의 3차원 망상 구조가 열 등 외부의 에너지에 의해 분자결합이 분해될 때 요구되는 에너지 값이므로 높

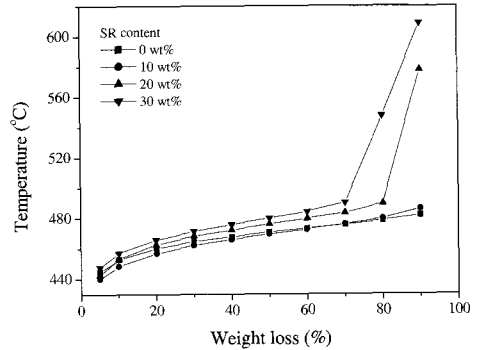


Figure 2. Thermal decomposition temperature of EPDM/SR blends as a function of SR content.

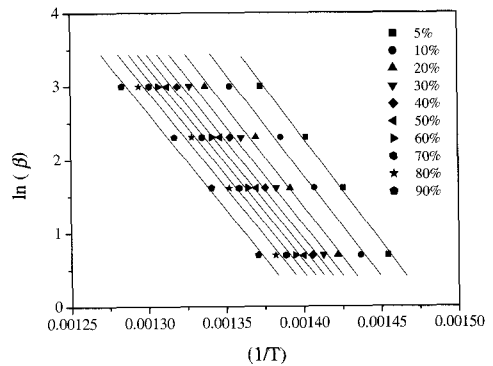


Figure 3. $\ln(\beta)$ vs. $(1/T)$ for EPDM/SR blends as a function of weight loss (10 wt% SR).

은 값을 가질수록 열분해 속도가 늦어진다.

일반적으로 동력학 연구에서 전환속도는 속도상수와 분해분율의 함수로 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A(1-\alpha)^n \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (1)$$

여기서, da/dt 는 중량감소속도, a 는 분해분율, $f(a)$ 는 분해분율에 의존하는 항, k 는 Arrhenius식에 따르는 속도상수, A 는 지수앞 인자, T 는 절대 온도, R 은 기체상수, E_d 는 열분해 활성화에너지, 그리고 n 은 반응차수를 나타낸다.

승온속도 $\beta=dT/dt$ 이므로 식 (1)을 적분하면 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

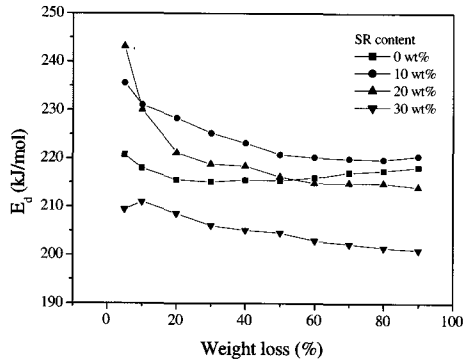


Figure 4. Decomposition activation energy of EPDM/SR blends as a function of SR content.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \left[\frac{E_d \beta}{RT^2} - An(1-\alpha)^{n-1} e^{-\frac{E_d}{RT}} \right] \quad (2)$$

Ozawa의 가설에 따라 A , $(1-\alpha)^{n-1}$, E_d 는 온도에 의존하지 않고, A 와 E_d 는 분해분율에 의존하지 않으면 다음과 같은 적분식을 얻을 수 있다.¹⁶

$$E_d = -\frac{R}{0.4567} \frac{d(\log \beta)}{d(1/T)} \quad (3)$$

TGA 열분석도로부터 $\ln(\beta)$ 과 $(1/T)$ 의 관계를 구하여 Figure 3에 나타내었으며, E_d 값은 선형 맞춤법된 일차직선의 기울기로부터 구하고 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 순수한 EPDM 고무인 경우 E_d 값은 처음에는 서서히 감소하다가 분해분율이 20 wt% 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내었다. 이는 순수한 EPDM 고무인 경우 열분해에 소요되는 에너지가 일정함을 알 수 있었다. SR 함량이 10 wt%일 경우 블렌드의 E_d 값은 열분해 초기에는 순수한 EPDM 고무의 경우보다 높았으며, 분해분율이 증가함에 따라 서서히 감소하였다. SR 함량이 20 wt%일 경우 블렌드의 E_d 값은 열분해 초기에는 높은 값을 나타내었으며, 분해분율이 증가에 따라 점차 감소하다가 순수한 EPDM 고무의 경우와 비슷한 값을 보였다. 반면에 SR 함량이 30 wt%일 경우 블렌드의 E_d 값은 순수한 EPDM 고무의 경우보다 더 낮은 값을 나타내었으며, 분해분율이 증가함에 따라 서서히 감소하였다. 이는 SR 함량

이 증가함에 따라 EPDM 고무와 혼합의 불완전 및 상분리로 인하여 불완전한 3차원 망상 구조를 형성하였기에 열분해 활성화에너지가 감소한 것으로 판단된다.

800 °C에서의 열분해 후 잔여량을 계산한 결과, SR 함량이 증가함에 따라 잔여량은 0.2%에서 6.8%로 증가하였다. 이는 분해된 실록산 그룹이 경화된 수지의 표면에 보호막을 형성하여 열전달 및 확산을 제한하여 블렌드의 열분해 후 잔여량이 증가한 것으로 판단된다.¹¹

IV. 결 론

본 연구에서는 EPDM/SR 블렌드의 열안정성은 열분해온도, 열분해 활성화 에너지, 열분해잔여량 등 열안정성 인자들의 측정을 통하여 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

1. SR 함량이 10 wt%일 경우 블렌드의 열분해 곡선은 순수한 EPDM 고무와 비슷한 경향을 보였으나, SR 함량이 20-30 wt%일 경우 블렌드의 열분해는 보다 높은 온도에서 진행되었다.

2. 순수한 EPDM 고무인 경우 E_d 값은 처음에는 서서히 감소하다가 분해분율이 20 wt%이상에서는 거의 일정한 값을 나타내었다. SR 함량이 10-20 wt%일 경우 블렌드의 E_d 은 열분해 초기에는 순수한 EPDM 고무의 경우보다 높은 값을 나타내었으며, 분해분율의 증가에 따라 점차 감소하였다. 반면에 SR 함량이 30 wt%일 경우 블렌드의 E_d 값은 순수한 EPDM 고무의 경우보다 더 낮은 값을 나타내었으며, 분해분율이 증가함에 따라 서서히 감소하였다.

3. 800 °C에서의 열분해 후 잔여량은 SR 함량이 증가함에 따라 증가하였으며, 이는 분해된 실록산 그룹이 경화된 수지의 표면에 보호막을 형성하여 열전달 및 확산을 제한한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. C.A. Harper, "Handbook of Plastics and Elastomers", p.1-113, McGraw-Hill Company, New York, 1975.
2. Y.S. Gal, "EPDM Rubber and Its Applications",

- Polym. Sci. Tech.*, **10**, 325 (1999).
3. I. Skeist, "Handbook of Adhesives", 3rd edition, p.522, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
 4. T. Gunji, Y. Iizuka, K. Arimitsu, and Y. Abe, "Preparation and Properties of Alkoxy(methyl)silsesquioxanes as Coating Agents", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **42**, 3676 (2004).
 5. S. Kole, D. Khastgir, D.K. Tripathy, and A.K. Bhowmick, "Effect of Aging on the Dielectric Behavior of Silicone-EPDM Blends", *Angew. Makromol. Chem.*, **225**, 21 (1995).
 6. S. Kole, S.K. Srivastava, D.K. Tripathy, and A.K. Bhowmick, "Accelerated Hydrothermal Weathering of Silicone Rubber, EPDM, and their Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1329 (1994).
 7. A.K. Bhowmick, J. Konar, S. Kole, and S. Narayanan, "Surface Properties of EPDM, Silicone Rubber, and their Blend during Aging", *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 631 (1995).
 8. J. Konar, S. Kole, B.N. Avasthi, and A.K. Bhowmick, "Wetting Behavior of Functionalized Silicone and EPDM Rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 501 (1996).
 9. Y. Geerts, S. Gillard, and G. Geuskens, "Morphology and Permeability of Polymer Blends-I. Cross-linked EPDM-Silicone Blends", *Eur. Polym. J.*, **32**, 143 (1996).
 10. Y.K. Chung, S.G. Lee, B. R. Cho, and K.Y. Choi, "Influence of Thermal Aging on the Properties of EPDM/Silicone Rubber Blends", *Polymer (Korea)*, **29**, 166 (2005).
 11. S.J. Park, F.L. Jin, and J.R. Lee, "Synthesis and Characterization of a Novel Silicon-containing Epoxy Resin", *Macromol. Res.*, **13**, 8 (2005).
 12. M.P. Stevens, "Polymer Chemistry", p.107, Oxford University Press, New York, 1999.
 13. S. J. Park, F. L. Jin, and J. R. Lee, "Effect of Biodegradable Epoxidized Castor Oil on Physico-chemical and Mechanical Properties of Epoxy Resins", *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 2048 (2004).
 14. F.L. Jin, J.H. Kim, H.J. Joo, J.H. Kim, and S.J. Park, "A Study on the Engine Oil Resistant Behaviors of Room Temperature Vulcanizing Silicone Adhesives", *Elastomer*, **40**, 196 (2005).
 15. S.J. Park, F.L. Jin, J.H. Park, and K.S. Kim, "Synthesis of a Novel Siloxane-containing Diamine for Increasing Flexibility of Epoxy Resins", *Mater. Sci. Eng.*, **399**, 377 (2005).
 16. N. Regnier and C. Guibe, "Methodology for Multi-stage Degradation of Polyimide Polymer", *Polym Degrad. Stab.*, **55**, 165 (1997).