

## EPDM 고무의 첨가제에 따른 가류 및 물성에 미치는 영향 연구

이 수<sup>1†</sup> · 배정수<sup>2</sup>

<sup>1</sup>창원대학교 토목환경화학융합공학부

<sup>2</sup>(주)동은화학 기술연구소

(2018년 2월 15일 접수: 2018년 3월 14일 수정: 2018년 3월 16일 채택)

### Effect of Processing Additives on Vulcanization and Properties of EPDM Rubber

Soo Lee<sup>1†</sup> · Joung Su Bae<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, 51140, Korea

<sup>2</sup>R & D Center, Dongeun Chemical Co, Kimhae, 50820, Korea

(Received February 15, 2018; Revised March 14, 2018; Accepted March 16, 2018)

**요약** : 화학 관능기가 다른 지방산 에스터계, 지방산 금속염 및 아마이드계 분산 및 흐름개선 첨가제가 EPDM과 카본블랙을 충전제로 사용한 고무 배합물의 가류 특성과 가류된 고무 배합물의 기계적 물성 및 노화특성에 미치는 영향을 무니점도계, 레오미터, 경도계, 만능재료시험기 등을 이용하여 측정하였다.

125 °C에서 측정된 무니점도는 아마이드계 > 금속염계 > 에스터계 첨가제의 순으로 감소하는 경향을 보였으며, 스코치시간은 에스터계와 금속염계 첨가제는 첨가 유무에 따라 거의 차이가 없거나 조금 늦어지며, 아마이드계 첨가제는 1분 이상 빨라졌다. 160 °C에서의 레오미터 측정 결과 가류시간은 금속염계와 아마이드계 첨가제의 경우는 가류반응이 빨리 진행되었다. 델타토크 값은 금속염계와 아마이드계 첨가제가 있는 경우 전반적으로 증가하였으나, 에스터계 첨가제가 있는 경우는 약간 감소하였다. EPDM 배합물의 인장강도는 에스터계 첨가제가 첨가된 경우 크게 향상되었으며, 아마이드계와 금속염계 첨가제의 경우는 큰 영향이 없었다. 신율의 경우는 금속염계 첨가제의 경우 크게 향상되었으며, 나머지의 경우는 큰 영향이 없었다. 인열강도는 첨가제의 첨가에 따라 전반적으로 상승하였으며 금속염계 첨가제의 경우에서 확연히 상승하였으며 경도는 첨가제의 종류와 상관없이 유사한 값을 나타내었다. 100 °C에서 24 시간 열노화시킨 EPDM 배합물은 금속염계와 아마이드계 첨가제의 경우는 거의 변화가 없었으며 신율의 변화는 첨가제를 함유한 모든 EPDM 배합물이 10~20% 정도 감소하는 경향을 보였다.

주제어 : EPDM, 지방산 에스터, 지방산 금속염, 아마이드 첨가제, 무니점도, 가류특성, 기계적 성질

<sup>†</sup>Corresponding author

(E-mail: sleec@changwon.ac.kr)

**Abstract** : Effects of three different types of dispersions and flow improving additives composed with fatty acid esters, fatty acid metal salts and amide compound on the vulcanization and the mechanical properties properties of rubber compounds of EPDM and carbon black as fillers. were investigated using Mooney viscometer, moving die rheometer, hardness tester, and universal test machine. The aging characteristics of vulcanized EPDM compounds were also investigated.

The Mooney viscosity measured at 125 °C showed a tendency to decrease in the order of amide type > metal salt type > ester type additive. Scorch time showed little or no difference with the addition of ester or metal salt type additives, but the amide type additive shortened a scorch time more than one minute. Rheological measurement data obtained at 160 °C showed that the vulcanization time was faster for metal salt type and amide type additive systems. Delta torque values of EPDM compound increased with metal salt type and amide type additives, but slightly decreased with ester type additive. The tensile strength of the EPDM compound was greatly improved when an ester type additive was added, but the amide type or metal salt type additive had no significant effect. The elongation was significantly improved for metal salt type additive, while the rest were not significantly affected. The tear strength of the EPDM compounds increased with the addition of all kinds of additives, and it increased remarkably in the case of metal salt type additive. Hardness of the EPDM compounds was nearly same value regardless of additive types. The thermal aging of the EPDM blend at 100 °C for 24 h showed little change in the case of metal salt type or amide type additive, but the elongation tends to decrease by 10-20% for all EPDM compounds containing additives.

**Keywords** : EPDM(ethylene-propylene-diene monomer rubber), Fatty acid ester, Fatty acid metal salt, Mooney viscosity, Vulcanization, Mechanical properties

## 1. 서론

합성고무는 약 5세기경에 발견되어 약 150년 전에 산업화되었으며 우수한 탄성과 절연 특성을 가지고 있어 자동차, 전동차, 우주 항공 분야에 진동 방지 및 기밀용 소재로 널리 이용되어 왔다 [1-2]. 이러한 합성고무 배합물은 고분자물질과 충전제, 오일, 노화방지제, 가교제 및 공정조제 등의 조합으로 만들어 진다. 이때 사용되는 충전제로는 보강성을 향상시키기 위해 카본블랙과 실리카 등이 주로 사용되며 그 외에 고무배합물의 공정 효율성 향상, 비중 조절, 고무배합물 형상안정성 등의 목적을 위해 탄산칼슘, 탈크(talc), 클레이(clay), 벤토나이트(bentonite)와 같은 무기 충전제를 혼용하여 사용하기도 한다[3-5].

일반적으로 고무와 같은 탄성 재료에서 충전제인 카본블랙의 첨가에 의한 손실계수의 변화는 고분자와 카본블랙 사이에 일어나는 내부 마찰에 의한 것으로 고무 재료의 성능을 높이기 위해서는 에너지 소비를 많이 일으킬 수 있는 보강성

충전제인 카본블랙을 많이 투입하거나 충전제의 분산도를 높이는 것이 매우 중요하다[6-7].

이러한 이유로 일반적으로 많이 사용되는 보강성 충전제인 카본블랙과 실리카가 고무배합물과 가황물에 미치는 영향은 많이 연구되어 왔다. 카본블랙의 경우, 함량이 증가할수록 손실계수가 증가하며[8-9] 실리카 충전제인 경우에도 함량이 증가할수록 손실계수가 증가한다[10-11]. 카본블랙과 실리카가 혼합된 SBR 고무배합물의 경우에는 전체 충전제 함량이 같은 경우 실리카 함량이 증가할수록 가교된 고무 함량이 증가하는 경향을 나타내었다[12].

충전제 이외의 공정을 위한 첨가제는 고무배합물의 물성을 저하시키지 않으면서 생산공정에서 발생하는 충전제의 분산 불량, 압출 표면의 불량 등 공정상의 문제점을 보완하기 위한 목적으로 사용되며 최근에는 고무배합물에서의 고충전화에 따라 추가적으로 필요성이 매우 증대되고 있다. 추가로 사용되는 공정용 첨가제에 따른 물성저하는 발생할 수밖에 없으므로 고무배합물의 물성저

하를 최소화하면서 공정을 원활히 할 수 있는 방향으로 첨가제의 선택이 필요하게 된다. 이러한 목적으로 실리카가 충전된 천연고무 배합물에 아민계 분산제를 이용하여 점도 저하를 유도하기도 하고[13] 공정조제가 NBR 고무 배합물의 물성에 미치는 영향을 밝히기도 하였다[14]. 최근에는 다관능성 천연 수지 첨가제가 천연고무의 물성에 미치는 영향에 대하여도 조사된 바가 있다[15]. 그러나 이러한 모든 연구는 천연고무에 대한 내용이 주를 이루고 있다. 뿐만 아니라 공정조제가 EPDM계 고무배합물에 미치는 연구는 그리 자세히 밝혀진 바가 없다.

고무 소재의 원료인 고분자물질인 천연고무나 합성부타디엔고무는 디엔류 만의 단량체로 구성되어 주쇄에 존재하는 이중결합이 공기 중의 수분, 산소, 오존, 열, 빛, 가스 등에 의하여 사용도중 물리적 성질이 저하되어 균열(crack)이 발생하거나 연화되기 쉽다. 또한 이러한 고무에 열을 장시간 가하면 인장강도 및 파단 연신율이 저하되고, 경화 또는 연화되며, 굴곡 저항이 저하되며, 영구 압축 줄음률이 증대되며, 표면에 점성 또는 균열이 발생하는 등 물성 변화가 나타난다[16]. 이러한 단점을 보완한 고무 소재로 개발된 EPDM은 ethylene과 propylene의 공중합체에 이중결합(C=C)을 가지는 diene이 포함되어 폴리올레핀계 탄성체의 충격성질을 개선함과 동시에 diene은 황에 의한 가교점을 형성하여 불포화도가 낮아 산소나 오존, 열, 자외선 등에 대한 저항성이 매우 강하고 고온에서도 안정하며 비중이 낮고 충전재의 고충전이 가능하여 경제성도 우수

하다. 무수말레산으로 그래프트(graft)된 EPDM은 열가소성 엘라스토머의 일종으로 탄성과 열가소성이 조합된 고분자로서, 상온에서는 고무의 탄성을 가지며 고온에서는 소성 변형이 가능하여 성형할 수 있는 소재로 많이 사용되는 소재이다[17]. 이러한 이유로 본 연구에서도 EPDM을 기본 고무소재로 선택하였다.

본 연구에서는 지방산 에스테르계, 지방산 금속염 및 아마이드계 첨가제가 EPDM 배합물의 가교특성과 가교된 고무 배합물의 기계적 물성 등에 미치는 영향을 조사하였다. 즉, 이를 위하여 카본블랙 및 oil, 가교활성제 및 여러 종류의 가교조제를 혼합한 EPDM 배합물을 기본으로 하여 여기에 3가지 형태의 분산 개선용 첨가제를 추가로 혼합하여 EPDM 배합물을 제조한 후, 이 EPDM 배합물의 가교시간(t50)과 가교밀도의 척도인 델타토크(Delta torque), 무니점도, 스코치시간(Scorch time)을 비교하였으며 EPDM 고무가황물의 인장물성과 인열강도 등도 비교하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 원료

고온에서 우수한 기계적 성질을 나타내며 충전재의 분산이 양호한 EPDM 고무를 제조하기 위하여 사용된 고무, 충전재 및 가류제를 포함한 각종 첨가제의 기본 배합을 Table 1에 나타내었다. EPDM 고무는 금호폴리캠에서 생산한 디엔 단량체가 ethyldiene norbornene(5.7 wt%)이며

Table 1. Compositions and specifications of EPDM and additives

Materials	Grade	phr	Source
EPDM	KEP281F	100	Kumho Polychem
CB	SRF(N774)	100	OCI
CB	FEF(N550)	50	OCI
ZnO	ZnO (#1-SB)	5	Hanil
S/A	St/Acid	0.5	Natoleo
Oil	P#6	20	Sungwoo
	Sub-Total	275.5	
Sulfur	S(Midas 101)	1.2	Misung
Acc	BZ	1.2	Samwon Chem
Acc	TRA	0.4	Samwon Chem
Acc	TT	0.4	Samwon Chem
Acc	DM	1.2	Samwon Chem
	Total	299.9	

Table 2. Characteristics of filler dispersing additives

Sample	BL	E8A	E8B	S4F	S9F	S60	A13	A14
Additives	-	908A	908B	EF44	909F	960	DBM	S/A + MEA
Application	-	Dispersing Agent	Dispersing Agent	flow promoter + dispersing	Dispersing Agent	Dispersing Agent	flow promoter	flow promoter
Chemical Structure	-	ester	ester	Zn-soap	metal soap	metal soap	amide	amide
Softening point (°C)	-	63±5	55±5	95	100±5	88±5	95±5	95±5
Manufacturer	-	Dongeon	Dongeon	Strucktol	Dongeon	Dongeon	Dongeon	Dongeon

\* Additive amount: 3 phr.

ethylene 비율이 67%이며 무니점도(ML<sub>1+4</sub>@12 5°C)가 83인 KEP281F를 사용하였다. 카본블랙은 Orion사의 N774와 N550, 오일은 성우의 P#6 Oil, 가교활성제로 Natoleo의 stearic acid와 한일의 산화아연 #1-SB, 가교제로 미성통상의 유헥, 삼원켄의 BZ(Zinc dibutyldithiocarbamate), TT(Tetramethylthiuram disulfide), DM(Dibenzothiazyl disulfide) 및 TRA(Dipentamethylene thiuramtetrasulfide)를 사용하였다.

본 연구에 사용된 분산 및 흐름개선용 첨가제는 (주)동은화학의 908A, 908B, 960 및 DBM과 Strucktol사의 EF44 및 스테아린산과 MEA(monorthanol amine)의 혼합물 등 6종을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. EPDM 배합물의 제조

EPDM 고무에 대한 첨가제의 영향을 조사하기 위해서 Table 2와 같이 배합 조건을 설정하였다. 모든 EPDM 배합물은 분산제 및 흐름개선제와 같은 첨가제를 제외하고는 모두 동일한 조성을 가지고 있다. 이러한 배합 조건으로 조제된 배합물을 Table 3에 나타난 바와 같이 배합의 혼합 순서에 따라 혼합하였다. 즉 1차 혼합은 밀폐식 혼합기인 니터(kneader mixer, 한국엠텍, KDK-1)로 수행하였으며 2차 혼합으로 8" 2단 롤밀(현진기계)를 사용하여 Table 3에 나타난 바와 같이 고무 및 첨가제가 투입되는 각 단계별 혼합시간을 조절하였다. 1차 혼합온도는 105 °C

로 설정하였으며 2차 혼합조건은 80 °C에서 36 rpm으로 조절하여 혼합하였다. 가류된 분석용 샘플은 충분히 혼합된 EPDM 배합물을 압축몰드(140mm x 140mm x 2mm)와 프레스(대세기계, HHP-200)를 이용하여 160 °C에서 20분간 가류하여 제조하였다.

Table 3. Mixing condition for EPDM compounds

1st Mixing procedure		
	Mixing	Time (min)
1	EPDM (Kneader Temp : 105 °C, 36 rpm)	0:00
2	CB, Oil, ZnO, S/A, Additives	1:00
3	Ram UP &Down	2:30
4	Brush & Sweep	4:30
5	Brush & Sweep	6:30
6	Dump	9:00
2nd Mixing procedure		
	Mixing	Time (min)
1	First mixing compound (Kneader Temp : 80 °C, 36 rpm)	0:00
2	Sulfur, ACC	1:00
3	Brush & Sweep	0:30
4	Dump	3:00

### 2.2.2. 분석방법

#### 1) 첨가제의 화학적 구조 확인

사용된 첨가제의 화학 구조를 알아 보기 위하여 포리에 변환 적외선분광기(Shimadzu, IRTracer-100)를 사용하여 600에서 4000  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 ATR 모드로 측정하였다.

#### 2) 무니점도 및 스크치시간의 측정

무니점도는 일반적으로 100 °C에서 무니점도계(대경, DMV-200C)로 예열 1분에서 로우터 시동 후 4분 후의 미가항고 EPDM 배합물의 점도값으로  $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})$ 로 표시하였다. 또한, EPDM 배합물의 무니스코치시간(Scorch time,  $t_5$ ), 가류지수(Vulcanization index) 및 최적가류시간(optimum vulcanization time,  $t_{op}$ )은 125°C에서 무니점도계로 측정하여 얻은 결과로부터 무니스코치시간은 최저 무니점도값에서 5 무니단위 만큼 점도가 상승하였을 때 까지 걸리는 시간으로 표시하였다. 가류지수는  $t_5$ 와  $t_{35}$ 의 시간 차이인  $\Delta 30$ 이며, 최적의 가류시간은 다음의 식에 의하여 결정된다. 여기서  $t_{MV}$ 는 로터가 구동된 후 최저의 무니점도값을 도달할 때 까지 걸리는 시간을 나타낸다.

$$t_{op} = (t_5 - t_{MV}) + 10 \times \Delta 30$$

#### 3) 가류 특성

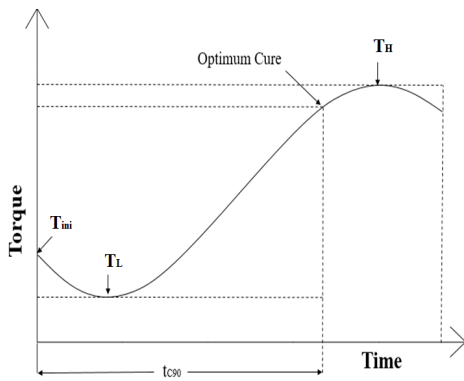


Fig. 1. Typical rheogram curve of EPDM compound.

EPDM 배합물의 가류공정에서의 특성을 조사하기 위하여 회전 방식의 Moving die

rheometer(대경, DRM-100)를 이용하여 160°C에서 ASTM D-2084에 따라 측정하여 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 최소 토크( $T_L$ )와 최대 토크( $T_H$ ), 최적가교시간 (Optimum cure time,  $t_{90}$ )을 측정하였다[18].

#### 4) 기계적 물성 측정

가류된 EPDM 배합물의 기계적 물성인 인장강도(tensile strength), 인열강도(tear strength), 파단신율(elongation) 및 100% 모듈러스는 KS M 6518의 시험편 규격에 준하여 dog-bone형 3호의 인장시험편을 제작하여 인장시험기(대경, DUT-200C)를 사용하여 25 °C에서 200  $\text{kg}_f/\text{cm}^2$ 의 load cell을 사용하였으며 crosshead 방식으로 20 mm/min의 속도로 측정하였다. 5개의 시험편을 이용하여 측정되었으며, 최대치와 최소치를 제외한 3개의 평균값으로 표시하였다. 가류된 EPDM 배합물의 경도는 JIS K 6301에 따라 Type A형 경도계(TECLOCK, GS-709N)를 사용하여 측정하였다. 또한, 열노화 영향을 조사하기 위하여 오븐을 사용하여 100 °C에서 24시간까지 열노화시킨 후 EPDM 배합물시험편에 대하여 같은 조건에서 기계적 물성을 조사하여 변화율을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 첨가제의 화학 구조

본 연구의 카본블랙의 분산성을 향상시키기 위하여 사용된 첨가제는 적외선분광스펙트로스코피 방법으로 측정된 결과 크게 3가지의 조성의 화학구조로 이루어져 있었다. 즉, Fig. 1에 나타낸 적외선스펙트럼에서 보는 바와 같이  $1750 \text{ cm}^{-1}$  근처에서의 에스터 흡수 피크가 나타나므로 지방산과 글리세린을 포함한 여러 종류의 알콜로 이루어진 에스테르계 첨가제로 판단되며, Fig. 2에 나타낸 적외선스펙트럼에서는  $1600\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$ 의 카르복시 음이온의 흡수 피크가 나타남을 통하여 지방산의 금속염의 형태로 된 금속비누형 첨가제로 판단된다. Fig. 3에 나타낸 적외선스펙트럼에서는  $3200\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$ 의 아마이드 N-H 흡수 피크를 보이므로 지방산과 아민화합물이 반응된 아마이드계의 첨가제로 판단된다.

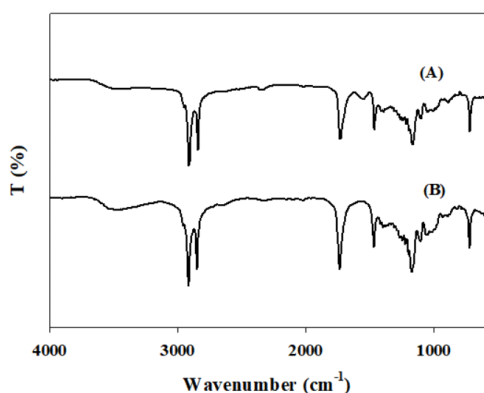


Fig. 1. FT-IR ATR spectra of ester type additives: (A) E8A, (B) E8B.

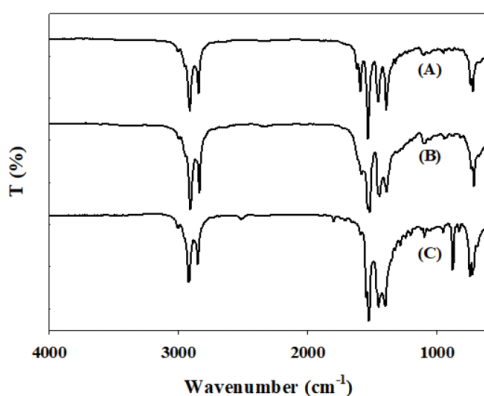


Fig. 2. FT-IR ATR spectra of metal soap additives: (A) S4F, (B) S9F, (C) S6O.

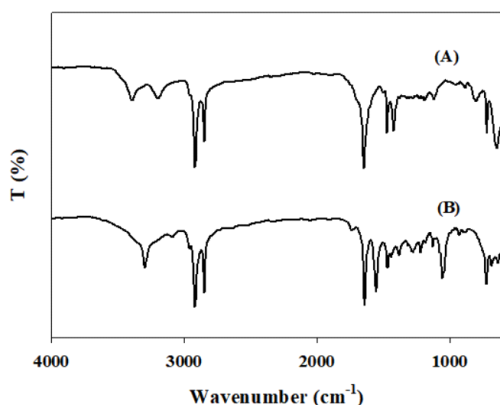


Fig. 3. FT-IR ATR spectra of amide type additives: (A) A13, (B) A14.

### 3.2. 에스테르계 첨가제에 따른 EPDM 배합물의 특성

#### 3.2.1. 미가류 EPDM 배합물의 무니점도

무니점도는 일반적으로 100 °C에서 예열 1분에서 로우터 시동 후 4분 후의 미가황고무의 점도값으로  $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})$ 로 표시된다. 또한, 다음의 Table 4에 나타난  $ML_{1+1}$  및  $ML_{1+2}$ 는 각각 무니점도계 시동 후 1분과 2분 후의 무니점도 값이다. 지방산 에스테르로 구성된 범용 및 실리카용 분산제를 3 phr(parts per hundred rubber) 첨가하였을 경우 미첨가의 EPDM 배합물과 비교하여 무니점도는 E8A 샘플의 경우 16.4 낮아졌으며, E8B 샘플의 경우 14.6 낮아졌다. 최고 및 최저 무니점도차도 10 정도 감소함을 보이고 있다. 이러한 결과는 에스테르계 첨가제의 도입으로 인하여 카본블랙 및 무기첨가제의 분산이 보다 잘 일어났음을 보여 주는 결과이다. 또한 E8A 샘플과 E8B 샘플에 사용된 첨가제의 지방산의 탄소길이, 즉 연화점의 차이는 무니점도에는 그리 큰 영향을 주지 않았다.

Table 4. Mooney viscosity of unvulcanized EPDM compounds containing ester type additives

Sample		BL0	E8A	E8B
Mooney Viscosity	$ML_{1+4}$	154.7	138.3	140.1
	Initial	212.5	186.7	184.5
	Max-Min	57.8	48.4	44.4
	$ML_{1+1}$	172.9	153.9	155.9
	$ML_{1+2}$	161.3	144.4	145.5

#### 3.2.2. EPDM 고무의 가교 특성

지방산 에스테르로 구성된 범용 및 실리카용 분산제를 3 phr 첨가한 EPDM 배합물에 대한 가교 전 특성을 알아보기 위하여 125 °C에서 무니점도계로 스크치 타임과 가교 지수를 측정하여 Table 5에 나타내었으며 160 °C에서 레오미터를 통한 가교 특성을 측정하여 그 결과를 Table 6에 나타내었다.

스크치시간( $t_5$ )은 최저 무니점도값에서 5 무니 단위 만큼 점도가 상승하였을 때 까지 걸리는 시간으로 이  $t_5$  값이 크면 prevulcanization 경향이 적음을 나타내며 카렌더링이나 압출에 의한 고무 가공이 보다 용이함을 의미하는 것이다[19]. 또

한,  $t_5$ 와  $t_{35}$ 의 시간 차이인  $\Delta 30$ 은 가류지수 (Vulcanization index)로 이 값이 작으면 고무의 가교가 더 빨리 진행됨을 의미한다.

$$\text{Vulcanization index, } \Delta 30 = t_{35} - t_5$$

최적의 가교시간(optimum vulcanization time,  $t_{op}$ )은 다음의 식에 의하여 결정되며, 여기서  $t_{MV}$ 는 로터가 구동된 후 최저의 무니점도값을 도달할 때 까지 걸리는 시간을 나타낸다.

$$t_{op} = (t_5 - t_{MV}) + 10 \times \Delta 30$$

T2와 T3 샘플의 경우는 첨가제를 넣지 않은 경우보다 스코치타임과 가류지수 모두 약간 증가하였으며 최적의 가교시간은 약 1-2분 정도 길어졌다.

Table 5. Scorch and curing properties of EPDM compounds by Mooney viscometer at 125 °C

Sample	BL	E8A	E8B	
Scorch (125°C)	$t_5$ (min)	05:53	06:08	06:10
	$t_{35}$ (min)	09:05	09:27	09:34
	$\Delta 30$ (min)	03:12	03:19	03:24
	$V_{Initial}$	167	146.7	147.8
	$t_{MV}$ (min)	03:52	03:54	04:02
	$V_{Min}$	124.2	110.3	112.5
$t_{op}$ (min)	34:01	35:24	36:08	

Table 6에 나타낸 바와 같이 160 °C에서 레오미터로 측정된 EPDM 배합물의 가교특성 결과 에스터계 첨가제를 함유한 샘플의 경우  $t_{50}$  값이 거의 변하지 않았다. 여기서  $t_{50}$ 은 순간 가교반응 속도가 가장 빠른 지점까지 도달하는데 필요한 시간이며,  $t_{90}$ 은 가교반응이 거의 마무리되는 시간을 의미한다. 델타토크( $\Delta T$ )는 레오미터 측정결과에서 최대토크( $T_H$ )와 최소 토크( $T_L$ )의 차이로 가교밀도와 비례한다. 에스터계 첨가제 투입으로 델타토크는 약간 낮아지는 경향을 보였으나 그 차이는 크지 않았다.

Table 6. Cure properties of EPDM compounds by rheometer at 160 °C

Sample	BL	E8A	E8B	
Rheometer (160°C)	$t_{10}$	0:01:50	0:01:49	0:01:50
	$t_{50}$	0:03:00	0:03:02	0:03:04
	$t_{90}$	0:12:20	0:11:00	0:12:33
	$T_H$	47.6	43.8	45.1
	$T_L$	11.8	10.4	10.4
	$\Delta T$	35.8	33.4	34.7

### 3.2.3. 가류 EPDM 배합물의 기계적 성질

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 160 °C에서 20분간 가류한 에스터계 첨가제가 함유된 EPDM 배합물의 기계적 물성과 노화 특성 거동을 관찰하였다. 첨가제가 함유된 경우 최대 인장 강도는 약간 증가하였으며, 최대 연신율도 증가하였다. 반면 100% 모듈러스는 조금 감소하였다. 경도의 경우는 모든 경우  $83 \pm 1$  정도로 큰 변화는 보이지 않았다. 그러나 100 °C에서 24 시간 노화시킨 샘플의 경우 첨가제를 함유하지 않은 EPDM 배합물은 오히려 노화시킨 후 인장강도가  $20 \text{ kg/cm}^2$  정도 높아졌으나, 첨가제를 함유한 경우는 완전한 가류 후 reversion의 발생으로 인하여 E8A 샘플의 경우 10% 이상의 감소율을 나타내었다. 이는 첨가제를 함유하지 않은 EPDM 배합물의 경우 160 °C에서 20분의 가류 조건으로는 완전한 가류가 일어나지 않았기 때문이다. 또한 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 노화 전후의 첨가제를 함유한 EPDM 배합물의 신율의 변화도 15-25% 정도로 크게 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 고무에 가공 조제 등을 첨가하면 인장강도가 낮아 지는 경향이 있으나, 에스터계 첨가제의 경우는 그 변화폭이 매우 큰 결과를 보이고 있다. 다만 노화 전후 인장강도의 변화는 첨가제의 유무에 상관없이 비슷한 감소 경향을 보였다. EPDM 배합물 속에 충전된 카본블랙은 aggregate 상태로 존재하는 데 이것이 제대로 분산되지 않으면 기계적 물성이 하락하게 된다. 결론적으로 이를 개선하기 위하여 첨가한 에스터계 분산 첨가제는 기본 인장강도와 연신율 향상에는 도움을 주나, 노화 물성에는 좋은 영향을 주지는 못하였다.

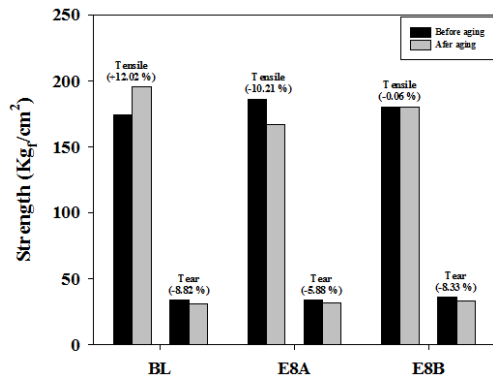


Fig. 4. Tensile and tear strength of cured(black) and aged(grey) EPDM compounds.

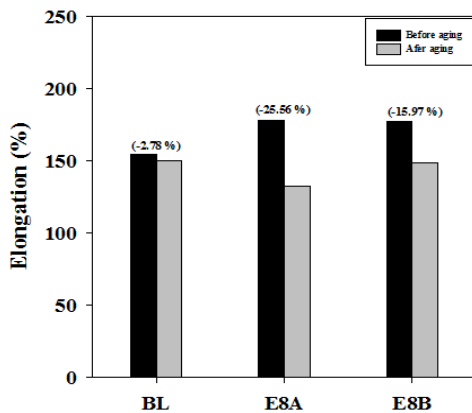


Fig. 5. Elongation of cured(black) and aged(grey) EPDM compounds.

### 3.3. 금속지방산염계 첨가제에 따른 EPDM 고무 특성

#### 3.3.1. 미가류 EPDM 고무를의 무니 점도

다양한 지방산의 금속염으로 구성된 범용 및 실리카용 분산제인 첨가제를 3 phr 첨가하였을 경우 Table 7에 나타난 바와 같이 미첨가의 EPDM 배합물과 비교하여 무니점도는 8.9에서 최고 16.8 정도 낮아졌으며, 최고와 최저무니점도 차도 10에서 12 정도 감소함을 보이고 있다. 지방산의 아연염을 함유한 S4F 샘플과 S60 샘플을 비교하였을 때 무니점도가 7.9 정도 차이가 남을 보였는데 이는 S60 샘플의 경우는 지방산 아연염만을 첨가한 것이며, S4F 샘플의 경우는 S사에서 제조되어 시판되는 제품으로 흐름개선제로 제2의 첨가제 성분이 존재하기 때문으로 판단된다.

Table 7. Mooney viscosity of unvulcanized EPDM compounds containing metal soap additives

Sample		BL	S4F	S9F	S60
Mooney Viscosity	ML <sub>1+4</sub>	154.7	137.9	138.3	145.8
	Initial	212.5	185.3	183.8	191.8
	Max-Min	57.8	47.4	45.5	46.0
	ML <sub>1+1</sub>	172.9	153.5	152.9	162.0
	ML <sub>1+2</sub>	161.3	143.5	144.1	151.7

#### 3.3.2. EPDM 고무의 가교 특성

지방산의 금속염계 분산 첨가제를 3 phr 첨가한 EPDM 배합물의 스코치시간과 가류지수를 125 °C에서 측정하여 Table 8에 나타내었으며, 160 °C에서의 가교 특성은 레오미터를 통하여 측정하여 Table 10에 나타내었다. Table 9에 나타난 바와 같이 첨가제가 없을 때와 비교하여 첨가제를 함유한 모든 EPDM 배합물 경우의 스코치시간 차이는 10초 이내로 거의 변화가 없었으

Table 8. Scorch and curing properties of EPDM compounds by Mooney viscometer at 125 °C

Sample		BL	S4F	S9F	S60
Scorch (125°C)	t <sub>5</sub>	0:05:53	0:05:45	0:05:47	0:06:03
	t <sub>35</sub>	0:09:05	0:08:38	0:08:39	0:09:03
	△30	0:03:12	0:02:53	0:02:52	0:03:00
	V <sub>Initial</sub>	167	150.9	147.3	156.3
	t <sub>MV</sub>	0:03:52	0:04:00	0:03:52	0:04:12
	V <sub>Min</sub>	124.2	111.7	111.3	118.6
	t <sub>Op</sub>	34:01	30:35	30:35	31:51



며  $t_5$ 와  $t_{35}$ 의 시간 차이인 가류지수도 20초 정도의 변화만 보였다.

125 °C에서의 최적의 가교시간은 지방산의 금속염계 분산 첨가제를 함유한 EPDM 배합물은 미첨가에 비해 3분 이상 짧아졌다. 이러한 결과는 지방산 에스테르계 첨가제의 경우와 비교하여 가장 큰 차이점이다.

Table 9에 나타낸 바와 같이 레오미터로 측정된 EPDM 배합물의 160 °C에서의 가류 특성 결과 지방산의 금속염계 분산 첨가제를 함유한 EPDM 배합물의 경우 순간 가교반응 속도가 가장 빠른 지점까지 도달하는데 필요한 시간인  $t_{50}$ 은 S60 샘플을 제외하고는 큰 차이는 아니지만 약 10초 정도 짧아져 오히려 가교가 빨리 진행됨을 보였다. 또한, 가교밀도와 비례하는 델타토크 ( $\Delta T$ )는 지방산의 금속염계 분산 첨가제를 함유한 EPDM 배합물이 조금 증가하였으며, 이는 가교 밀도가 약간 향상되었음을 나타내는 결과이다. 이 또한 지방산 에스테르계 첨가제의 경우와 비교하여 보다 우수한 성능을 나타낸다는 의미이다. 기존의 Zn-K염계 분산제의 경우는 실리카와 천연고무배합물의 점도 및 경도를 저하시켜 가공성은 좋게 하나 금속으로 인한 고무배합물의 노화를 촉진한다고 한 결과[20]와는 차이가 있다.

Table 9. Cure properties of EPDM compounds by rheometer at 160°C

Sample	BL	S4F	S9F	S60	
Rheometer (160°C)	$t_{10}$	0:01:50	0:01:46	0:01:46	0:01:53
	$t_{50}$	0:03:00	0:02:50	0:02:52	0:03:05
	$t_{90}$	0:12:20	0:08:42	0:08:58	0:10:24
	$T_H$	47.6	46.8	46.8	48.1
	$T_L$	11.8	10.1	10.4	11.3
	$\Delta T$	35.8	36.7	36.4	36.8

3.3.3. EPDM 고무의 기계적 성질

Fig. 6에 나타낸 바와 같이 160 °C에서 20분간 가류한 지방산의 금속염계 분산 첨가제를 3 phr 첨가하였을 경우 미첨가의 EPDM 배합물에 비하여 최대 인장 강도는 변화가 없었으며, 최대 신율은 15%에서 30% 정도 증가하였다. 경도의 경우는 82-84로 큰 변화는 보이지 않았다. 그러나 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 100 °C에서 24 시간 노화시킨 샘플의 경우 인장강도가 12% 정도 향상되는 미첨가 EPDM 배합물에 비해 노화 전후

의 강도 변화는 거의 없었으나, 신율은 10-20% 정도 감소하는 경향을 보였다. 인열강도의 변화는 금속염계 첨가제의 종류에 따라 변화폭이 다양하게 구현되었다.

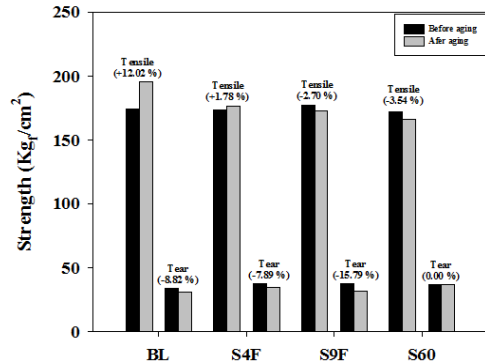


Fig. 6. Tensile and tear strength of cured(black) and aged(grey) EPDM compounds.

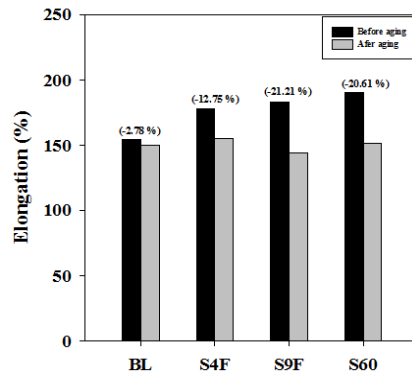


Fig. 7. Elongation of cured(black) and aged(grey) EPDM compounds.

3.4. 지방산 아마이드계 첨가제에 따른 EPDM 고무 특성

3.4.1. 미가류 EPDM 고무의 무니 점도

다양한 지방산의 아마이드를 함유한 범용 및 실리카 흐름성 개선 첨가제를 EPDM 배합물에 3 phr 첨가하였을 경우 Table 10에 나타낸 바와 같이 미첨가의 EPDM 배합물과 비교하면 무니점도는 최고 20정도 낮아졌으며, 무니점도차는 10에서 15.9 정도 감소하였다. 특히 A13의 경우는 첨가 후의 최고 및 최저 무니점도 변화값이 41.9로 미첨가의 경우 보다 현저히 감소하였음을 보였다.

Table 10. Mooney viscosity of unvulcanized EPDM compounds containing amide type additives

Sample		BL	A13	A14
Mooney Viscosity	ML <sub>1+4</sub>	154.7	134.9	137.1
	Initial	212.5	176.8	182.9
	Max-Min	57.8	41.9	45.8
	ML <sub>1+1</sub>	172.9	148.1	150.5
	ML <sub>1+2</sub>	161.3	139.5	141.7

### 3.4.2. EPDM 고무의 가교 특성

지방산의 아마이드계 첨가제를 3 phr 첨가한 EPDM 배합물의 스크치시간과 가류지수를 125 °C에서 측정하여 Table 11에 나타내었으며, 160 °C에서의 가교 특성은 레오미터를 통하여 측정하여 Table 12에 나타내었다. Table 11에 나타낸 바와 같이 첨가제가 없는 경우와 비교하여 첨가제를 함유한 모든 EPDM 배합물 경우의 스크치시간은 1분 이상 빨라졌음을 보였다. 이는 첨가제의 아마이드기와 EPDM 고무의 불포화 탄화수소 사이의 화학반응이 일어 났기 때문으로 판단된다.

125 °C에서의 최적의 가류시간( $t_{op}$ )도 미첨가 EPDM 배합물의 34분에 비해 10분에서 15분 이상 빨라졌다. 이는 앞의 지방산 에스테르계 및 지방산 금속염계 첨가제와 비교하여 확연히 다른 성능을 보여 주는 결과이다.

Table 11. Scorch and curing properties of EPDM compounds by Mooney viscometer at 125 °C

Sample		BL	A13	A14
Scorch (125°C)	$t_5$	05:53	04:50	04:30
	$t_{35}$	09:05	07:05	06:18
	$\Delta 30$	03:12	02:15	01:48
	$V_{Initial}$	167	145.8	151.5
	$t_{MV}$	03:52	03:20	03:15
	$V_{Min}$	124.2	113.6	116.4
	$t_{op}$	34:01	24:00	19:15

Table 12에 나타낸 바와 같이 레오미터로 측정된 EPDM 배합물의 160 °C에서의 가류 특성 결과 아마이드계 분산 첨가제를 함유한 EPDM 배합물의 경우 순간 가류반응 속도가 가장 빠른 지점까지 도달하는데 필요한 시간인  $t_{50}$ 은 2분대로 첨가제를 함유하지 않은 EPDM 배합물 샘플에 비해 35초에서 50초 정도 짧아져 오히려 전가교가 쉽게 진행됨을 보였다. 그러나 가교밀도와 비례하는 델타토크( $\Delta T$ )는 첨가제를 함유하지 않은 EPDM 배합물 및 앞에서 보여준 지방산 에스테르계와 금속염계 첨가제를 함유한 EPDM 배합물과 거의 유사한 값을 나타내었다.

Table 12. Cure properties of EPDM compounds by rheometer at 160°C

Sample		BL	A13	A14
Rheometer (160°C)	$t_{10}$	01:50	01:33	01:25
	$t_{50}$	03:00	02:25	02:10
	$t_{90}$	12:20	09:39	08:46
	$T_H$	47.6	47.1	45.5
	$T_L$	11.8	10.9	11.4
	$\Delta T$	35.8	36.2	34.1

### 3.4.3. EPDM 고무의 기계적 성질

Fig. 8에 나타낸 바와 같이 160 °C에서 20분간 가류한 아마이드계 분산 첨가제를 3 phr 첨가하였을 경우 미첨가의 EPDM 배합물에 비하여 최대 인장 강도는 지방산의 금속염계 첨가제를 사용하였을 때와 비교하여 거의 같은 값을 나타내었으며, 인열강도는 3%에서 10% 정도 증가하였으며 최대 연신율 또한 10% 정도 증가하였다. 경도의 경우는 83-84로 큰 변화는 보이지 않았다. 그러나 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 100 °C에서 24 시간 노화시킨 샘플의 경우 첨가제 미함유 EPDM 배합물에 비해 노화 전후의 강도 변화는 금속염계 첨가제를 넣어 준 경우와 같이 거의 없었으나, 신율은 10% 정도 감소하는 경향을 보였다. 노화 전후의 인열강도의 변화는 첨가제를 넣은 경우와 비슷하게 그리 크지 않았다.

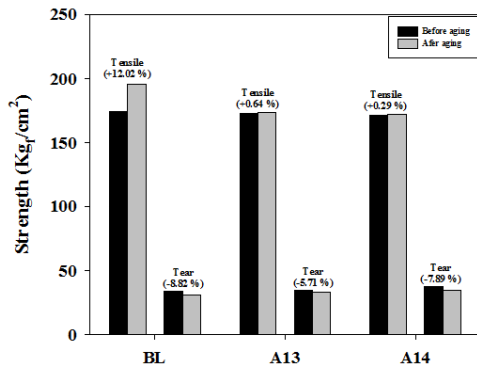


Fig. 8. Tensile and tear strength of cured(black) and aged(grey) EPDM compounds.

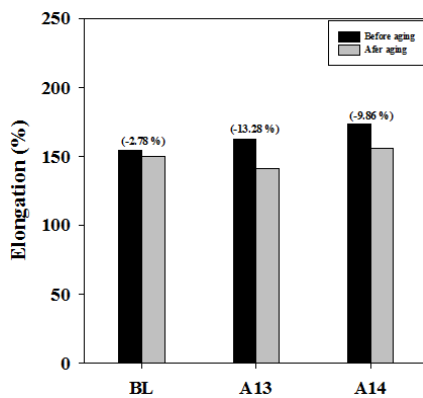


Fig. 9. Elongation of cured(black) and aged(grey) EPDM compounds.

#### 4. 결론

화학 관능기가 다른 지방산 에스테르계, 지방산 금속염 및 아마이드계 분산 및 흐름개선 첨가제가 EPDM과 카본블랙을 충전제로 사용한 고무 배합물의 가류 특성과 가류된 고무 배합물의 기계적 물성 및 노화특성에 미치는 영향을 조사하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 125 °C에서 측정된 무니점도는 아마이드계 > 금속염계 > 에스테르계 첨가제의 순으로 점도가 감소하는 경향을 보였으며, 스코치시간은 에스테르계와 금속염계 첨가제는 첨가 유무에 따라 거의 차이가 없거나 조금 늦어지며, 아마이드계 첨가제는 1분 이상 빨라졌다.

2. 160 °C에서의 측정된 레오미터 결과 순간 가교반응 속도가 가장 빠른 지점을 의미하는 가류시간( $t_{50}$ )은 에스테르계 첨가제의 경우는 첨가 유무에 따라 큰 차이가 없지만, 금속염계와 아마이드계 첨가제의 경우는 가류반응이 빨라짐을 보였다. 가교밀도와 비례하는 델타토크 값은 금속염계와 아마이드계 첨가제가 있는 경우 대부분 증가하였으나, 에스테르계 첨가제가 혼합된 경우는 약간 감소하였다.

3. 첨가제를 넣지 않은 EPDM 배합물과 비교할 때 인장강도는 에스테르계 첨가제가 혼합된 경우 크게 향상되었으며, 아마이드계와 금속염계 첨가제의 경우는 큰 영향이 없었다. 신율의 경우는 금속염계 첨가제의 경우 크게 향상되었으며, 나머지의 경우는 큰 영향이 없었다. 인열강도는 첨가제의 혼합에 따라 전반적으로 상승하였으며 금속염계 첨가제의 경우에서 큰 폭으로 상승하였으며 이는 신율 상승의 영향으로 판단된다. 경도의 경우는 첨가제의 종류와 상관없이 유사한 값을 나타내었다.

4. 100 °C에서 24 시간 열노화시킨 샘플의 경우 첨가제를 함유하지 않은 EPDM 배합물은 오히려 노화시킨 후 인장강도가 20 kgf/cm<sup>2</sup> 정도 높아졌으나, 특히 E8A 샘플과 같이 에스테르계 첨가제를 함유한 경우는 완전한 가류 후 reversion의 발생으로 인하여 인장상도 저하가 매우 크게 나타났으나, 금속염계와 아마이드계 첨가제의 경우는 거의 변화가 없었다.

5. 신율의 변화는 100 °C에서 24 시간 열노화 전후 첨가제를 함유한 모든 EPDM 배합물이 10~20% 정도 감소하는 경향을 보였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2017~2018년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

## References

1. P. E. Hurley, "History of synthetic rubber", *J. of Macromol. Sci., Part A - Chemistry*, Vol.15, No.7, pp. 1289–1302, (2006).
2. Matthan RK, Rubber engineering p. 103, McGraw-Hill, N.Y., USA (1998).
3. Mark JE, Erman B, Roland M, The Science and Technology of Rubber: 9. The Science of Rubber Compounding, pp. 417–470, Academic Press, (2013).
4. Q. Liu, H. Zhang, X. Yan, "Preparation of high-performance damping materials based on carboxylated nitrile rubber: Effects of organic fillers" *Iranian Polym. J.*, Vol.18, No.5, pp. 401–413, (2009).
5. D. H. Yin, Y. Zhang, Z. L. Peng, Y. X. Zhang, "Effect of fillers and additives on the properties of SBR vulcanizates" *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.88, No.3, pp. 775–782, (2003).
6. S. B. Kwak, N. S. Choi, J. K. Kim, "Crosslink density measurement and thermal oxidative degradation analysis of a carbon black compounded EPDM rubber hose", *Composites Res.*, Vol.22, No.3, pp. 35–43 (2009).
7. D. H. Kang and S. M. Kim, "Preparation and properties of polyorganosiloxane modified maleated EPDM/EPDM rubber vibration isolator", *Appl. Chem. Eng.*, Vol.21, No.5, pp. 581–585, (2010).
8. S. S. Choi, K. J. Hwang, B. T. Kim, "Influence of bound polymer on cure characteristics of natural rubber compounds reinforced with different types of carbon blacks", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.98, No.5, pp. 2282–2289, (2005).
9. T. Sajjayanukul, P. Saeoui, and C. Sirisinha, "Experimental analysis of viscoelastic properties in carbon black-filled natural rubber compounds", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.97, No.6, pp. 2197–2203, (2005).
10. S. S. Choi, B. H. Park, H. Song, "Influence of filler type and content on properties of styrene-butadiene rubber (SBR) compound reinforced with carbon black or silica" *Polym. Adv. Technol.*, Vol.15, 122, (2004).
11. S. S. Choi, "Difference in bound rubber formation of silica and carbon black with styrene-butadiene rubber" *Polym. Adv. Technol.*, Vol.13, No.6, pp. Pages 466–474, (2002).
12. P. Sae-oui, K. Suchiva, C. Sirisinha, W. Intiya, P. Yodjun, U. Thepsuwan, "Effects of Blend Ratio and SBR Type on Properties of Carbon Black-Filled and Silica-Filled SBR/BR Tire Tread Compounds", *Adv. Mat. Sci. Eng.*, Vol.2017, Article ID 2476101, 8 pages (2017).
13. S. S. Park, S. G. Kil, B. M. Jang, K. C. Song, S. K. Kim, "Influence of Amine Base Dispersing Agent on Properties of Silica Filled Rubber Compounds", *Polymer Korea*, Vol.25, No.4, pp. 503–511, (2001).
14. E. H. Seo, G. H. Kim, D. Y. Kim, D. W. Lee, K. H. Seo, "Effect of Co-agent on Cure, Mechanical Properties of NBR Compounds in Peroxide System", *Elastomers and Composites*, Vol.52, No.3, pp. 187–193, (2017).
15. S. K. Bhattacharyya, B. S. Parmar, R. Mukhopadhyay, A. Bandyopadhyay, "Application of the resin derived from the native *EUPHORBIA CADUCIFOLIA HAINES* as multifunctional additive in filled natural rubber compounds", *Rubber Chem. Tech.*, Vol.90, No.3, pp. 429–444, (2017).
16. N. C. Baek, D. G. Lee, S. G. Juong, D. S. Heo, and J. C. Choi, "Rubber Materials and Processing Technology" p. 33, The Rubber Society of Korea (1983).
17. Y. W. Chang, J. K. Mishra, S. K. Kim, and D. K. Kim, "Effect of supramolecular hydrogen bonded network on the properties, of maleated ethylene propylene diene rubber/maleated high density polyethylene blend based

- thermoplasticelastomer”, *Mater Lett.*, Vol. **60**, No.25-26, pp. 3118-3121, (2006).
18. Developing of Data Acquisition System of Rheometer for Plotting the Rheogram (Graphical User Interface) Available from: <https://www.researchgate.net/Rheogram-curve-with-parameters> 266735667.
  19. A. Ciesielski, An Introduction to Rubber Technology, iSmithers Rapra Publishing, ISBN 1859571506, pp. 81-83 (1999).
  20. S. S. Park, "Influence of silica and ingredients on properties of natural rubber compound", Ph. D. Dissertation, Chonnam National University (2000).