

工學碩士學位論文

EPDM고무 및 SBR고무를 구성성분으로
한 binary blend system 블렌드의
제조 및 특성결정에 관한 연구

이 論文을 釜慶大學校 大學院 高分子工學科 玄仲元로 提出함



2002年 2月

釜慶大學校 大學院

高分子工學科

玄 仲 元

玄仲元의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2001年 12月 26日

主 審 工學博士 閔 盛 基 (印)

委 員 工學博士 朴 相 保 (印)

委 員 工學博士 朴 讚 英 (印)

목 차

List of Tables	II
List of Figure	III
Abstract	V
I. 서론	1
II. 실험	5
II-1 실험재료	5
II-2 시편제조	5
II-3 기계적물성 실험	8
II-4 영구압축줄음을 시험	8
II-5 내열성 시험	9
II-6 내오존성 시험	10
IV. 결과 및 고찰	12
V. 결론	39
VI. 참고문헌	40

List of Table

Table. 1 Basic Formulation of EPDM/SBR Blends

Table. 2 Cure Characteristics of the EPDM/SBR Blends

Table. 3 Maximum Torque Value of EPDM/SBR Blends

Table. 4 Specific Gravity of Unaged EPDM/SBR Blends

Table. 5 Experimental Results of Unaged EPDM/SBR Blends

Table. 6 Experimental Results of Air aged EPDM/SBR Blends
Determined at 70°C

Table. 7 Ozone Resistance Test of EPDM/SBR for Various
Measuring time

List of Figures

Fig. 1. Cure Characteristics of EPDM/SBR Rubber Blends at 160°C.

Fig. 2. Maximum Torque Value of EPDM/SBR Blends.

Fig. 2. Mooney viscosities of EPDM/SBR blends.

Fig. 4. Scorch time and optimum cure time of EPDM/SBR blends.

Fig. 5. Specific gravity of unaged EPDM/SBR blends.

Fig. 6. Hardness of unaged and air aged EPDM/SBR blends for different measuring time at 100°C.

Fig. 7. Tensile strength of unaged and air aged EPDM/SBR blends for different measuring time at 100°C.

Fig. 8. Elongation at break of unaged and air aged EPDM/SBR blends for different measuring time at 100°C.

Fig. 9. Compression set of air aged EPDM/SBR blends for different measuring time at 100°C.

Fig.10. 100% Modulus of unaged and air aged EPDM/SBR blends for different measuring time at 100°C.

Fig.11. Photographs representing ozone resistance test at 100°C for various reaction time. ;

T-1 : EPDM/SBR (=100/0), T-2 : EPDM/SBR (=75/25),

T-3 : EPDM/SBR (=50/50), T-4 : EPDM/SBR (=25/75),

T-5 : EPDM/SBR (=0/100).

Preparation and Characterization of Binary blend System Using EPDM and SBR as a Constituent Rubber

Jong-Won Hyun

*Department of Polymer Engineering, Graduate School.
Pukyong National University*

ABSTRACT

The blending of ethylene propylene diene terpolymer (EPDM) with styrene butadiene rubber(SBR) were carried out on an open 2-roll mill following the conventional polymer blend method, then other ingredients were added. Vulcanized sheets were prepared using a hot press, then the Mooney viscosity, cure behaviors and compression set were subsequently examined. And also the mechanical properties, heat and ozone resistance of the specimens were investigated. Due to the post cure during the aging test, hardness of vulcanizates was increased. With increase of heat aging time the tensile strength, elongation and compression set was increased whereas elongation at break and 100% modulus was decreased. It was found that the optimum cure time was significantly shortened with loading of SBR. The undesirable characteristics of heat and ozone resistance of pure SBR was significantly improved through the blending of SBR with EPDM.

I. 서 론

중요한 고분자 소재로는 고무, 플라스틱, 섬유 등이 거론될 수 있으며 이들 중에서 고무는 자동차용 부품 및 타이어, fender, 각종 설비의 벨트, 호스, 신발, 인쇄용 고무 로울러 등에 이르기까지 광범위하게 이용되고 있다. 그리고 합성고무에 대한 연구가 본격적으로 시작되어 고무의 화학적 조성이 밝혀진 이후, 다양한 종류의 합성고무가 개발되었으며 오늘날에는 대량생산되어 시판되기에 이르렀다^{1,2)}.

고무공업이 급격하게 발전함에 따라 고분자 재료에 대한 고성능화 및 고기능화 등의 특성 요구가 증가하고 있으나 새로운 재료의 개발에는 많은 시간과 비용이 소요되므로 소재개발의 한 방법으로서는 두 종류 이상의 고분자를 물리적으로 혼련하여 다양한 물성을 갖는 고분자 블렌드법이 관심을 끌고 있다^{3,4)}. 고무는 대부분이 하나 또는 그 이상의 결점을 가지고 있으며, 블렌드는 여러가지 면에서 최적의 상태를 얻기 위한 방법 중의 하나이다. 물성이 우수한 배합물은 가공과정에서 어려움이 없도록 할 필요가 있고, 거동이 균일해야 한다⁵⁾. 고무 블렌드에서는 가황방식, 보강제 및 연화제 등의 배합약품이 상호간의 작용에 큰 영향을 미친다. 그리고 고무블렌드는 열가소성 수지 블렌드와 비교하여 훨씬 복잡한 양상

을 나타낸다⁶⁾.

일반적으로 두 가지 고무를 블렌드하는 주요한 기술적인 이유는 각 성분의 물성보다 더 우수한 혼련물을 얻기 위한 것이다. 구조적인 거동을 고려하면, 두 가지 고무는 실제로 불용이지만 기계적 혼련에 의하여 제조된 고무 블렌드는 거시적으로 균일한 것으로 인식되고 있다. 만약 기계적 혼련이 충분히 강력하고 혼련 후의 점도가 전체적인 상 분리를 막을 만큼 충분히 높은 경우 고무 블렌드는 균일한 상을 얻을 수 있게 된다⁷⁾. 다양한 분야에 응용하는 경우 거시적인 관점에서 블렌드 성분은 자발적인 demixing 없이 만족스러운 분산을 얻을 정도의 상용성만을 필요로 한다. 그리고 때때로 공가교(co-crosslink)를 통하여 상승적인 상호작용을 활발하게 만드는 조건에서 블렌딩을 행함으로써 각 성분 상 사이의 상용성을 증가시킬 수 있다. 또한 각 성분사이에 그래프팅이 가끔씩 일어나서 공유 결합에 의하여 두 상을 연결(bridging)시켜 물성의 개선을 가져오기도 한다. 그러므로 블렌드의 물성은 혼련상태 뿐만 아니라 고분자의 상호 상용성과 밀접하게 관련되어 있으며, 그 이외에도 불균일성의 성질 및 정도, 다른 고분자와의 접촉면에 형성된 interphase의 구조에 의해서도 크게 영향을 받는다⁸⁾.

산업적 용도에 사용되는 거의 모든 가황고무제품은 블렌드로부터

제조되며 그것의 물성은 고무 종류의 선택과 최종적인 상의 형태학에 의존하고 있다. 유사한 극성 및 가황속도를 갖는 고무는 공가교를 일으킬 수 있으며 그것의 블렌드는 가성성을 나타낸다. 반면에 극성이 다른 고무 블렌드는 열악한 물성을 보이며, 결과적으로 공가교된 조성에 대하여 기대되는 물성보다 훨씬 떨어진다⁹⁾.

일반적으로 SBR(styrene butadiene rubber) 고무는 스티렌과 부타디엔의 랜덤공중합에 의하여 합성되며 내마모성, 저온 성질 등의 면에서는 양호한 물성을 갖지만 내유성, 내열성, 내오존성 등의 물성이 떨어진다. 반면에 EPDM(ethylene propylene diene terpolymer) 고무는 내오존성, 내후성, 내열성 및 내약품성 등이 우수할 뿐 아니라 특히 균열이 생기지 않는다는 이점이 있다. 고무 재료의 결점 중의 하나로 오존에 대하여 약한 것을 거론할 수 있다. 특히 디엔계 가황고무는 5% 이상의 신률로 응력을 부여한 상태에서 오존에 노출시키는 경우 곧 응력에 대하여 직각 방향으로 균열이 생긴다. 이와 같은 오존 균열에 대한 저항성을 내오존성이라 부르고 옥외에서의 용도나 방전을 일으키기 쉬운 고압 전기기기 등의 적용에서 극히 중요한 성능으로 간주되고 있다. 대기 중의 산소에 일광 중의 자외선이 작용하면 오존이 발생하고 도시에서의 농도는 2~5pphm 정도이다. 자동차의 배기가스나 공장매연

이 많은 지역에서는 과산화물 농도와 함께 오존농도는 더욱 높게 된다. 또한 수은등이나 xenon 램프의 점등 또는 고압 방전 시에도 오존이 상당량 발생한다¹⁰⁾.

본 실험에서는 EPDM 고무에 대하여 SBR 고무를 블렌딩하여 얻은 혼련물(compound)의 가황특성, 영구 압축 줄임률 및 기계적 성질 등의 물성을 측정하였다.

II. 실험

II-1. 실험재료

EPDM은 금호석유화학(주) 제품의 KEP 2504 grade를 사용하였으며, SBR 고무는 금호석유화학(주) 제품의 SBR-1502 grade를 사용하였다. 가교제는 황을 사용하였고, 활성화제는 산화아연을 사용하였다. 가교촉진제는 dipentamethylenethiuram tetra sulfine(TRA), tetramethylthiuram disulfide(TT) 및 zinc di-N-butylthio carbamate(BZ)을 함께 사용하였다. 윤활제로서는 스테아린산이 사용되었으며, 가공조제는 polyethylene wax(PEG # 4,000 및 WB/215(zinc free dispersing agents)를 사용하였다. 노화방지제로는 3C(N-phenyl-N'-isopropyl-P-phenylene diamine), nickel-dibutylthio carbamate(NBS) 및 6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline(AWP)를 사용하였다. 충전제로는 FEF 형태의 carbon black이 사용되었다. 그리고 가공유로는 파라핀 오일(P-6)를 사용하였다.

II-2. 시편제조

본 연구에 이용된 시편은 1차 혼련과 2차 혼련으로 나누어 배합하였다. 1차 혼련에서는 용량 1.6 ℓ Banbury mixer를 이용하여 30

rpm의 속도로 초기온도 50℃, 최종온도 80℃를 유지하였다. 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. EPDM/SBR 혼련물의 조성비를 표 1에 나타내었다. T-1는 EPDM 단독으로 하고 T-2, T-3, T-4 및 T-5는 각각 EPDM/SBR 의 비를 75/25, 50/50, 25/75 및 0/100 wt%로 하여 혼련시킨 EPDM/SBR 블렌드계이다. 최종 배합 시편은 Rheometer(Monsanto ODR 2000)를 이용하여 ASTM D 2084¹¹⁾에 의거하여 160℃에서 가황도를 조사하였으며, Mooney 점도계(Monsanto R100)를 이용하여 125℃에서 공정 안정성을 조사하였다. 160℃에서 적정 가황시간을 결정하여 hot press에서 압축성형법으로 시험시편을 제조하여 물성을 측정하였다.

II-3. 기계적 물성 시험¹²⁾

우선 경도는 스프링식 경도계(Shore-A)를 사용하여 측정하였고, 인장물성은 만능인장시험기(Instron 6012)를 사용하여 실험하였다. 그리고 고온 프레스에서 가압·가열 성형하여 만든 판상의 가황물을

Table. 1 Basic Formulation of EPDM/SBR Blends

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
KEP2504	100	75	50	25	0
SBR1502	0	25	50	75	100
C/B FEF	95	95	95	95	95
P-6	40	40	40	40	40
ZnO ^{fb}	15	15	15	15	15
St/acid	1	1	1	1	1
PEG ^{#4000}	3	3	3	3	3
WB/215	1	1	1	1	1
3C	1	1	1	1	1
NBC	1	1	1	1	1
AWP	1	1	1	1	1
S	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TRA	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TT	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
BZ	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
TOTAL	264	264	264	264	264

아령형 3호로 절단하여 물성 측정용 시료를 제조하였다. 한편 시험 조건은 500 mm/min의 crosshead 속도, 100 kgf의 load cell, 표선 거리는 20 mm로 하였으며 아래의 계산식에 따라 인장강도를 구하였다.

$$T_b = F_b/A \quad (1)$$

여기서 T_b 는 인장강도(kgf/cm²), F_b 는 시편이 절단되었을 때의 최대 하중(kgf)이며, A 는 시험편의 단면적(cm²)을 나타낸다. 파단신률은 시편이 파괴되는 순간, 그 때까지 표선이 늘어난 길이를 측정하여 아래 식으로 계산하였다.

$$E_b = (L_1 - L_0)/L_0 \times 100 \quad (2)$$

여기서 E_b 는 신장율(%), L_0 는 초기길이, 그리고 L_1 은 늘어난 후의 길이를 나타낸다.

II-4. 영구 압축 줄음율 시험

ASTM D 395에 따라 행하였으며, 정적 압축이나 전단력을 받는 부분에서 가황고무의 가열 압축에 의하여 잔류줄음율을 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 스페이

스에 밀착할 때까지 압력을 가하고 너트를 조여 고정시킨 후 열 처리하였다. 열 처리는 노화시험기 중에서 70°C에서 22 시간 또는 100°C에서 70 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 압축 영구 줄임율(%), t_0 는 시험편의 원래 두께(mm), t_1 은 압축 장치에서 꺼낸 30 분 후의 시험편의 두께(mm), t_2 는 스페이서의 두께(mm)를 나타낸다.

II-5. 내열성 시험

고무의 노화현상은 상온에서의 자연노화, 고온에서의 산화현상 등에 의하여 고무가 점착, 경화, 연화, 균열 등의 과정을 거쳐 물성이 저하한다. 고무에 대한 산소의 작용은 열에 의하여 촉진된다. 본 실험에 있어서의 내열성시험은 ASTM D-573¹³⁾에 의거하여 수행하였으며 기어식 열 노화시험기를 사용하여 열 공기 항온조 내에 시험편을 걸고 회전시키면서 가열공기와 접촉·노화시켰다. 이 경우 내부 공기가 1시간에 1 회 순환되고, 내부 온도차이는 항온조 내의 중앙부에 대하여 $\pm 2^\circ\text{C}$ 이내, 내부용적 10ml 당 시료 1g을 초과하

지 않도록 하였다. 또한 노화시험을 행하기 전에 먼저 시험편의 두께측정 및 표선 긋기를 행하였으며, 인장시험은 시험편을 노화시킨 후 꺼내어 실온에서 8~96 시간 이내에 실행하였다.

II-6. 내오존성 시험

고무는 공기 또는 산소에 의한 열화 이외에 일광에 의한 산화촉진과 오존에 의한 산화에 기인하여 균열 현상이 발생한다. 전화 코오드 등에서처럼 고무 제품은 거의 대부분 약간의 신장을 받으면서 사용되므로 장기간 사용 후에는 오존 균열이 나타난다. 따라서 일반적으로 고무제품이 신장될 때는 동적조건 또는 정적조건이나에 상관없이 공기 중에 미량 존재하는 오존의 영향에 의하여 장시간 후에는 신장이 진행된 방향과 직각으로 균열이 생긴다. 이 경우에 신장 방향에 따라 균열의 크기, 깊이 및 발생시간이 변한다. 본 연구에서의 내오존성시험¹⁴⁾은 65.5~81.9 cm³의 용적을 가진 시험조 내에 석영 수은램프에서 발생된 오존을 보내어 수행하였다. 그리고 회전날개의 직경 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 50°C로 하였다. 직

사각형(1 in x 6 in)의 시험편을 20% 신장시켜 24시간 동안 방치한 후 오존 탱크 내에 넣어두고 균열 발생시간 및 균열상태를 관찰하여 기록하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1에는 ASTM D2084에 의거하여 Rheometer로부터 얻어진 실험결과를 나타내었다. 본 연구에서의 실험결과는 표 2~4에 보여진다. EPDM/SBR 블렌드는 무게비로 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 및 0/100의 비율이다. 일반적으로 시간이 지남에 따라 torque값이 증가하는 경향을 보였는데, 이것은 시간의 경과에 따라 명백히 가황이 일어났다는 것을 의미한다. 그림 1로부터 알 수 있는 것처럼 SBR 고무의 량이 증가함에 따라 torque 값이 커지는 것은 가교밀도의 증가에 기인한 것으로 생각된다.

한편 그림 1에 보여진 가황곡선은 Rheometer를 사용하여 얻어진 실험결과로서, 일정온도 하에서 가황시간이 증가함에 따라 고무시편의 중심에 놓인 판을 일정한 각도로 주기적으로 회전시키는 데 필요한 힘을 시간에 대한 torque의 함수로써 나타내었다. 이 때 가해진 힘, 즉 torque는 가황도에 비례하며 다음 식을 이용하여 구할 수 있다¹⁵⁾.

$$\text{Degree of crosslinking}(\%) = \frac{T(t) - T_{\min}}{(T_{\max} - T_{\min})} \times 100 \quad (1)$$

여기서 $T_{\max}$: 최대 torque 값(Newton · m)

$T_{\min}$: 최소 torque 값

$T(t)$: 가황시간 t에서의 torque 값을 가리킨다.

EPDM/SBR 블렌드계에 있어서 블렌드 조성비에 따른 최대 torque값의 변화를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 것처럼 SBR고무 함량이 25wt%에서 torque가 최소값을 나타낸 후 SBR 고무 첨가량이 증가함에 따라 거의 직선적으로 torque값이 상승하였다. SBR 고무 단독의 경우에 최대 torque 값이 얻어지는 데 이것은 이 조성에서 SBR고무내의 불포화 이중결합의 반응성이 크고 또한 가장 광범위한 가교가 일어났음을 의미한다¹⁶⁾.

그림 3에는 EPDM/SBR 블렌드계에 있어서 SBR 고무량의 변화에 따른 무우니 점도값의 변화를 나타내었다. SBR 고무의 함량이 50wt% 까지는 무니 점도값이 증가하다가 SBR-rich 영역에서는 감소하는 경향을 보이며, 순수한 SBR 고무의 무우니 점도는 SBR 매트릭스내의 보다 강한 입자간 상호작용 때문에 EPDM 고무 단독의 점도값 보다도 더 큰 값을 갖는 것으로 생각된다.

EPDM/SBR 블렌드계에 있어서 블렌드 조성비에 따른 스코오치 시간 및 최적 가황시간의 변화를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보여지는 것처럼 SBR 고무량이 증가함에 따라 최적 가황 시간이 짧아지는 경향을 보이고 있다. 이것은 SBR고무가 반응성이 크고 불안정한 이중결합을 포함하고 있어 그것이 가황을 촉진한 데 기인한 것으로 판단된다. 스코오치 시간의 경우 또한 최적 가황 시간과

유사한 거동을 보였다.

Table 2. Cure Characteristics of the EPDM/SBR Blends

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Tmin ^{a)}	4.8	8.3	9.3	9.1	9.3
Tmax ^{b)}	36.8	27.7	32.5	36.7	40.4
tsl ^{c)}	2:12	0:55	0:46	0:48	0:49
t90 ^{d)}	8:15	4:17	3:02	2:34	2:16
Mooney Viscosity ^{e)}	34.2	74.3	78.1	70.4	69.3

a) : Minimum torque value(lb · in)

b) : Maximum torque value(lb · in)

c) : Scorch time (min : sec)

d) : Optimum cure time(min : sec)

e) : ML1+4(100°C)(dn · m)

(large rotor preheating time : 1min, operating time : 4min,
temperature)

Table. 3. Maximum Torque Value of EPDM/SBR Blends

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
최대torque(lb-in)	36.8	27.7	32.5	36.7	40.4

Table 4. Specific Gravity of Unaged EPDM/SBR Blends

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Sp.gr	1.110	1.125	1.143	1.150	1.163

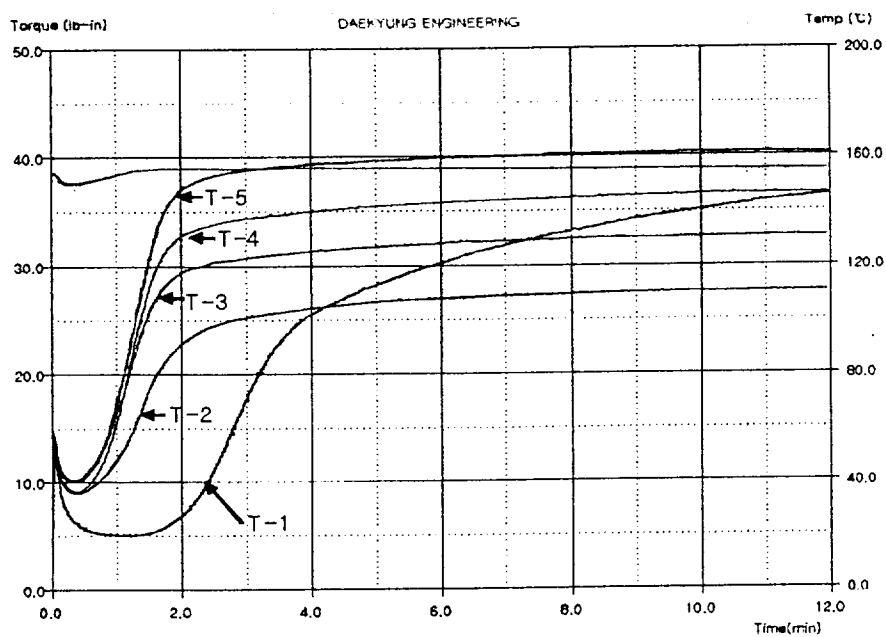


Fig. 1. Cure Characteristics of EPDM/SBR Rubber Blends at 160°C.

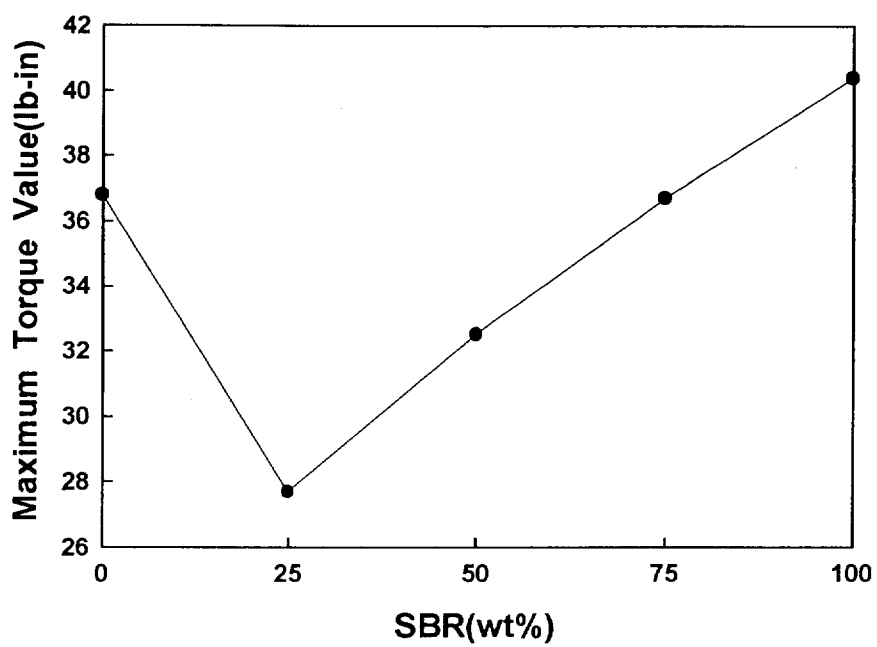


Fig.2. Maximum torque value of EPDM/SBR blends.

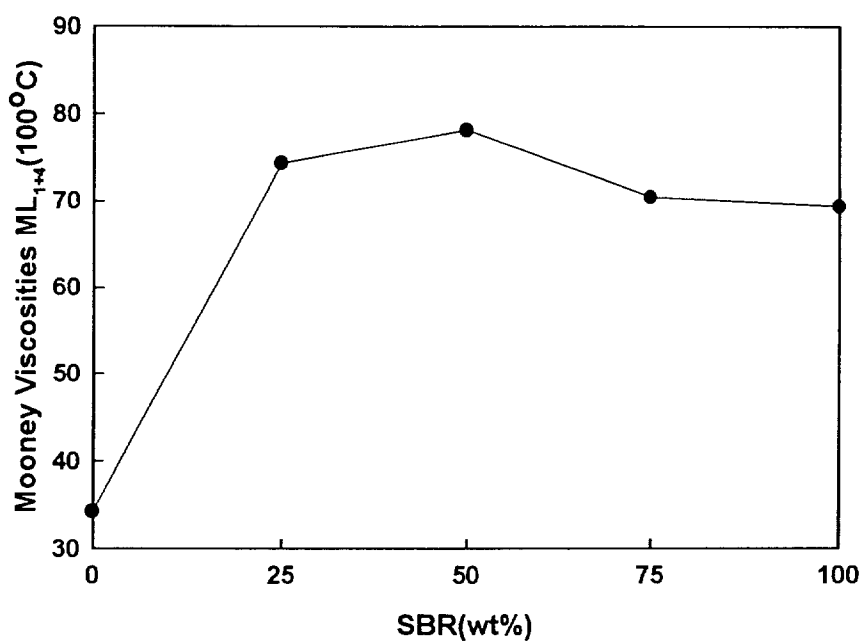


Fig. 3. Mooney viscosities of EPDM/SBR blends.

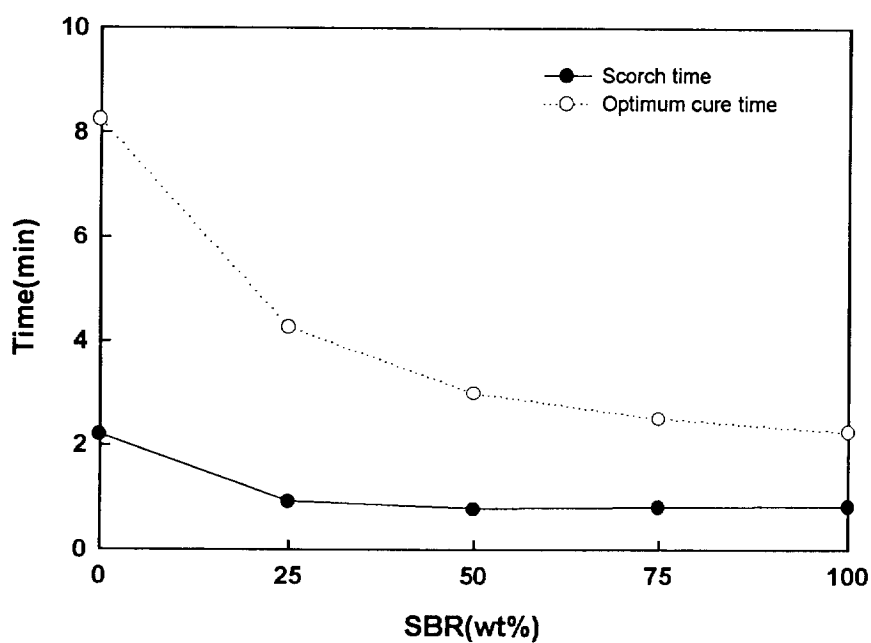


Fig. 4. Scorch time and optimum cure time of EPDM/SBR blends.

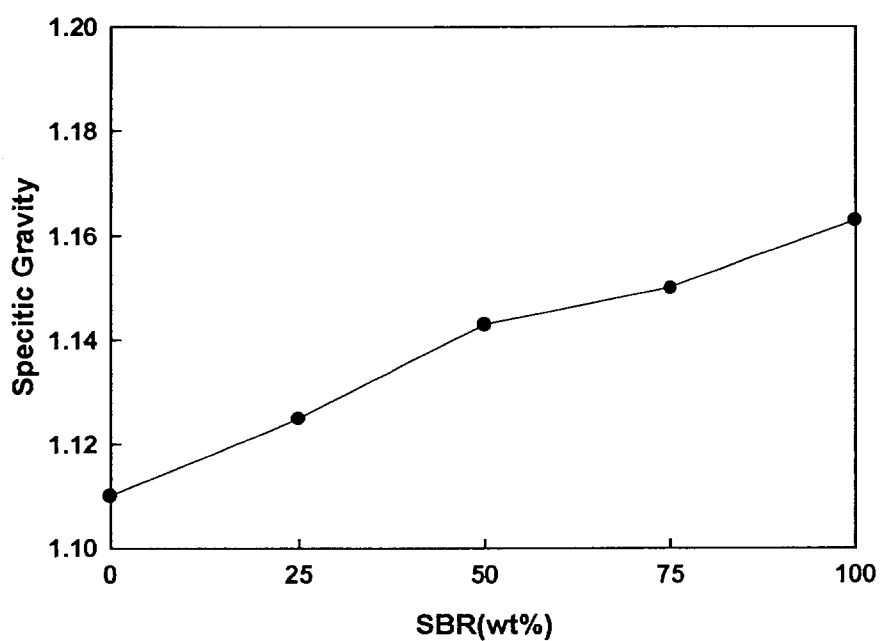


Fig. 5. Specific gravity of unaged EPDM/SBR blends.

Table 5. Experimental Results of Unaged EPDM/SBR Blends

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Hardness(Shore A)	71	73	75	72	67
Tensile Strength(kg _f /cm ²)	135	47	65	95	137
Elongation at break(%)	310	190	100	130	190
100% Modulus(kg _f /cm ²)	50	40	30	71	75

Table 6. Experimental Results of Air aged EPDM/SBR Blends
Determined at 70°C

Measurement Condition : 70°C × 8hr

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Hardness(Shore A)	72	75	77	74	68
Tensile Strength(kg _f /cm ²)	130	42	60	89	130
Elongation at break(%)	280	180	93	118	175
100% Modulus(kg _f /cm ²)	53	45	33	73	78
Compression Set(%)	14	9	7	6	5

Measurement Condition : 70°C × 30hr

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Hardness(Shore A)	73	77	78	76	69
Tensile Strength(kg _f /cm ²)	124	35	57	85	125
Elongation at break(%)	260	173	84	105	167
100% Modulus(kg _f /cm ²)	57	49	38	76	82
Compression Set(%)	19	13	10	8	6

Measurement Condition : 70°C × 72hr

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Hardness(Shore A)	74	79	80	78	70
Tensile Strength(kg _f /cm ²)	117	30	50	82	122
Elongation at break(%)	250	165	75	96	160
100% Modulus(kg _f /cm ²)	59	51	41	80	86
Compression Set(%)	24	18	13	11	8

Measurement Condition : 70℃×96hr

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
Hardness(Shore A)	74	82	84	80	63
Tensile Strength(kg/cm ²)	110	25	47	78	105
Elongation at break(%)	240	155	66	85	155
100% Modulus(kg/cm ²)	62	53	47	84	90
Compression Set(%)	29	23	17	14	10

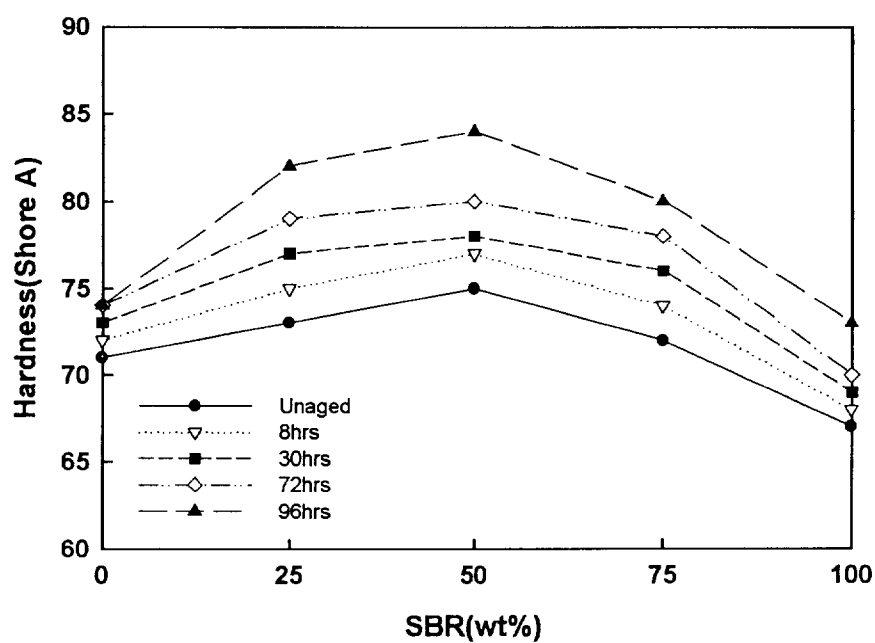


Fig. 6. Hardness of unaged and air aged EPDM/SBR blends for different measuring time at 100°C.

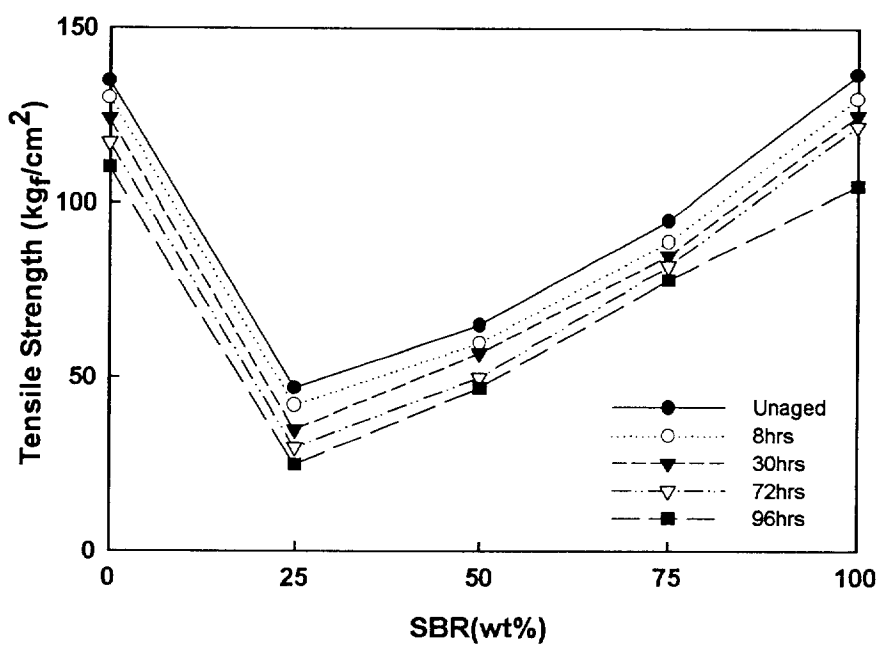


Fig. 7. Tensile strength of unaged and air aged EPDM/SBR blends for different measuring time at 100°C.

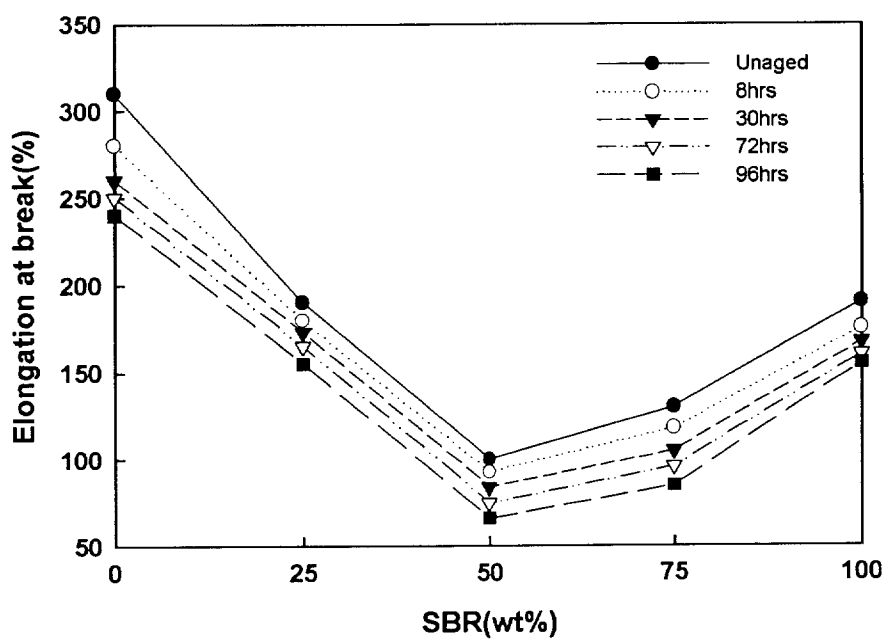


Fig. 8. Elongation at break of unaged and air aged EPDM/SBR blends for different measuring time at 100°C.

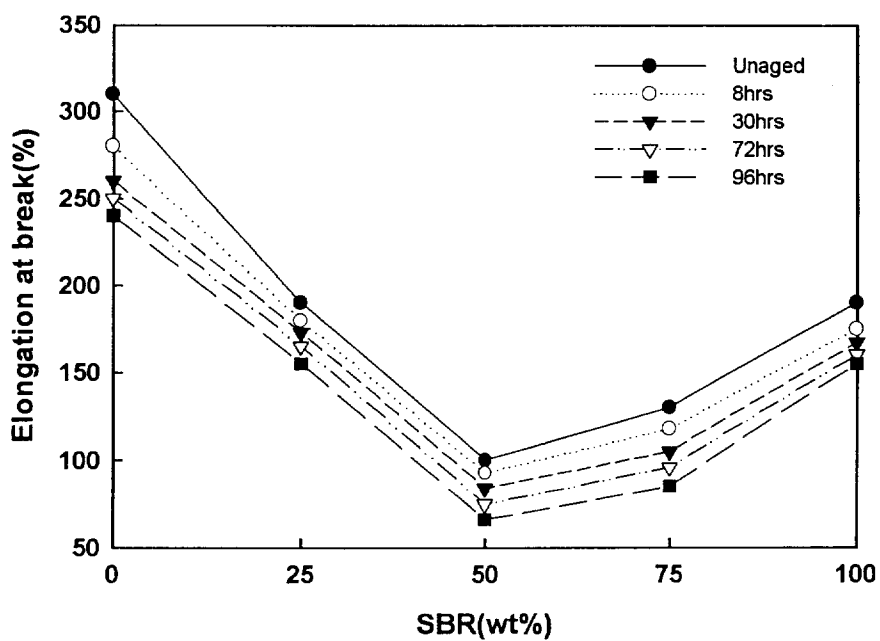


Fig. 8. Elongation at break of unaged and air aged EPDM/SBR blends for different measuring time at 100°C.

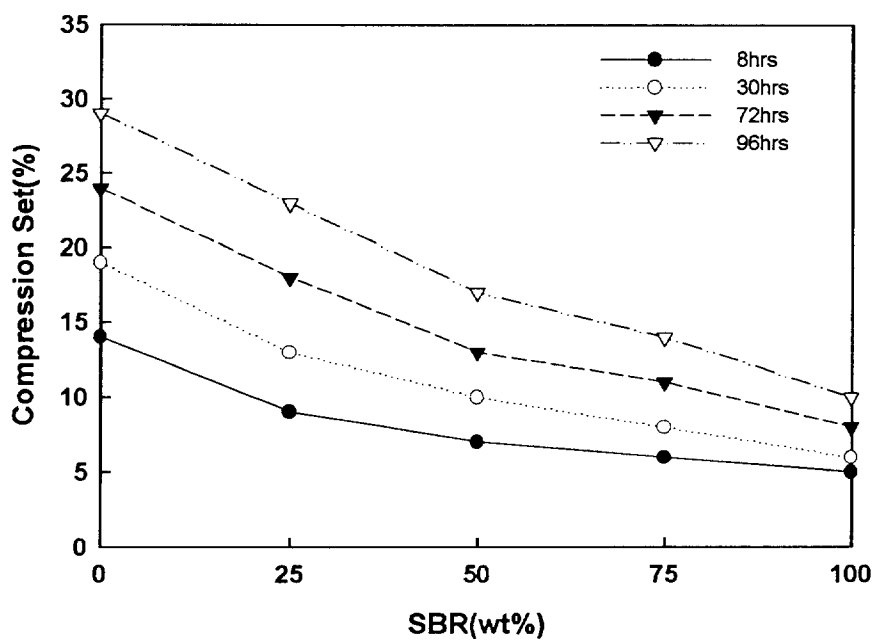


Fig. 9. Compression set of air aged EPDM/SBR blends for different measuring time at 100°C.

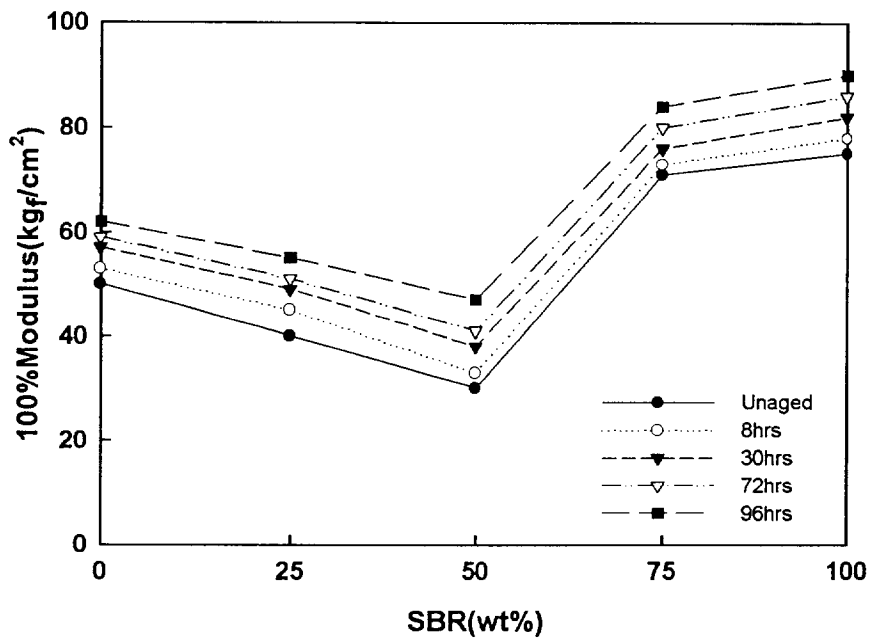


Fig.10. 100% Modulus of unaged and air aged EPDM/SBR blends for different measuring time at 100°C.

그림 5에는 EPDM/SBR 블렌드계열에 있어서 SBR 고무량의 변화에 따른 비중값의 변화를 나타내었다. 그림으로부터 알 수 있는 것처럼 EPDM고무(비중:0.86~0.87)에 비하여 비중이 큰 SBR고무(비중:0.93~0.94)의 량이 증가함에 따라 비중이 증가하는 경향을 보이고 있다.

그림 6에는 EPDM/SBR 블렌드계열에 있어서 공기 중에서의 노화시험을 거치지 않은 시편 및 100°C 의 oven내에서 노화시간을 달리 하여 노화시험을 거친 시편의 경도변화를 나타내었다. EPDM/SBR 고무 블렌드의 가황체로 부터 얻은 시편에 대하여 노화시키지 않은 것과 노화시험을 행한 것들의 물성치를 표 5, 6에 나타내었다. 경도는 Shore A 및 Shore D의 두 종류로 크게 나누어지며, 고무가황체의 움푹 들어감(indentation)에 대한 저항의 정도를 나타낸다.

그림으로부터 알 수 있는 것처럼 SBR고무의 첨가량이 50wt% 까지는 전반적으로 고무시료의 경도가 증가하는 경향을 보이며 그 이상의 조성에서는 감소함을 알 수 있다. 한편 공기 중의 가열 노화시험의 경우에 얻은 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. 특히 내열노화시험에 있어서 SBR고무 단독의 경우는 이중

결합이 다량 존재하므로 안정성이 결여되어 내열성이 나빠진 결과 경도가 최소값을 보이고 있다.

그림 7에는 노화시키지 않은 EPDM/SBR고무 혼련물 및 100℃의 오븐에서 8~96 시간 동안 가열 노화시킨 EPDM/SBR고무 혼련물의 조성비율에 따른 인장강도 변화를 보여주고 있으며, 측정값은 5회 시험한 평균값이다. 먼저 공기 중에서 가열 노화시키지 않은 EPDM/SBR의 조성비율에 따른 인장강도 변화를 보면 SBR고무의 량이 25wt%에서 가장 낮은 값을 보이며 그 이상의 SBR첨가량에서는 증가하는 경향을 보이고 있다. 전반적으로 공기 중에서의 노화 시간을 달리하여 가열노화 시킨 경우는 가열 노화시키지 않은 시료의 경우와 비슷한 경향을 보이고 있다. 또한 노화시간이 길어짐에 따라 인장강도 값이 감소함을 알 수 있다.

두 성분 고무 블렌드의 조성비율에 따른 파단신률의 변화를 그림 8에 나타내었으며, 공기 중에서 노화시험을 거치지 않은 시편의 파단신율은 SBR 고무 50wt% 까지는 첨가량이 증가함에 따라 감소하다가 50wt%에서 최소값을 나타내었다. 이어서 SBR-rich 영역에서는 파단신률값이 증가하는 경향을 보였다. 이와같은 파단신률의 감소경향은 SBR고무 50 wt% 까지 첨가량에 따른 정도의 증가와 관련이 있을 것으로 판단된다. 또한 공기 중에서의 시간을 달리한 가

열노화 시험 후의 파단신률값은 SBR 고무량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이는 데 이것은 후경화에 의하여 야기된 경도증가에 기인하는 것으로 판단된다.

그림 9에는 EPDM/SBR 블렌드계열에 있어서 SBR 고무량의 변화에 따른 영구 압축 줄임율의 변화를 나타내었다. 즉 ASTM D 395에 의거한 공기가열 노화시험에 있어서 가열시간을 달리하여 측정된 영구 압축 줄임율을 보여준다. 고무 시편은 일정시간 동안 표준 압축 하중 또는 표준압축 변형에 주어지는 데, 시험이 끝난 후 시편이 최초의 두께로 회복되지 않는 량을 측정하여 영구 압축 줄임율로 표시하고 있다. 영구 압축 줄임율이 감소하는 것은 반발탄성, 즉 복원력이 개선됨을 의미한다. 공기 중에서의 가열 노화시간이 길어짐에 따라 영구 압축 줄임율은 전반적으로 커지는 경향을 보이는 데 이것은 후경화(post-cure)에 따른 경도의 증가 및 탄성의 감소에 기인한 것으로 판단되어진다. 그리고 블렌드 조성비에 있어서 SBR 고무의 함량이 증가함에 따라 영구 압축 줄임율은 감소하는 경향을 보이는 데 이는 SBR 고무분자 간의 강한 상호작용으로 탄성이 증가한 데 기인한 것으로 Manoj 등¹⁷⁾의 연구결과와 잘 일치하고 있다.

EPDM/SBR 블렌드계열에 있어서 블렌드 조성비에 따라 공기 중에

서의 노화 가열시험을 거치지 않은 시료와 노화 가열시험을 거친 블렌드 시료에 있어서 100% modulus의 변화를 그림 10에 나타내었다. EPDM/SBR의 조성비에 있어서 SBR 고무의 첨가량이 50 wt%까지는 100% modulus 값이 감소하다가 EPDM /SBR(=50/50)에서 최소값을 보인 후 그 이후는 서서히 증가하는 경향을 보이는데, 이는 Botros 등¹⁸⁾의 실험결과와 잘 일치한다. SBR-rich 영역에서의 100% modulus 값 증가는 bulky group, 즉 페닐기에 의한 유연성의 저하 및 가교밀도의 증가와 관련이 있을 것으로 판단된다. 그리고 공기 중의 가열 노화시간이 길어짐에 따라 100% 탄성률 값이 증가하고 있다.

그림 11에는 일정농도의 오존에 대한 노출시간이 시편의 환경 저항성에 끼치는 영향을 나타내었다. 본 실험에서는 오존농도 50 pphm, 분위기 온도 100°C의 조건하에서 20% 신장된 시편을 사용하여 내오존시험을 행하였다. 일반적으로 오존의 존재는 고무의 표면에서 눈에 띄는 뚜렷한 기계적 손상을 일으켜 crack을 만든다. 사진에 나타난 바와 같이 오존에 8 시간 노출시킨 후의 순수한 SBR 고무만의 경우 (T-5)는 약간의 crack이 발생하기 시작하였으며, 96시간까지의 시험에 있어서 오존과의 반응시간이 길어짐에 따라 SBR 고무 단독의 경우(T-5)에는 전반적으로 crack이 발생으로

써 내오존성이 약한 것을 확인할 수 있었다. 하지만 SBR 고무에다 EPDM 고무를 첨가함으로써 내오존성이 크게 개선됨을 확인할 수 있었다. 즉, EPDM 고무의 첨가량이 25wt% 이상에서는 시편 표면에 어떠한 crack 흔적도 보이지 않아 EPDM 고무의 우수한 내오존성이 입증되었다³⁾.

Table 7. Ozone Resistance Test of EPDM/SBR for Various Measuring time

Test time(hrs)	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5
8	NC	NC	NC	NC	After 6hrs fine crack
30	NC	NC	NC	NC	After 6hrs fine crack
72	NC	NC	NC	NC	After 6hrs fine crack
96	NC	NC	NC	NC	After 6hrs fine crack

NC : No Crack

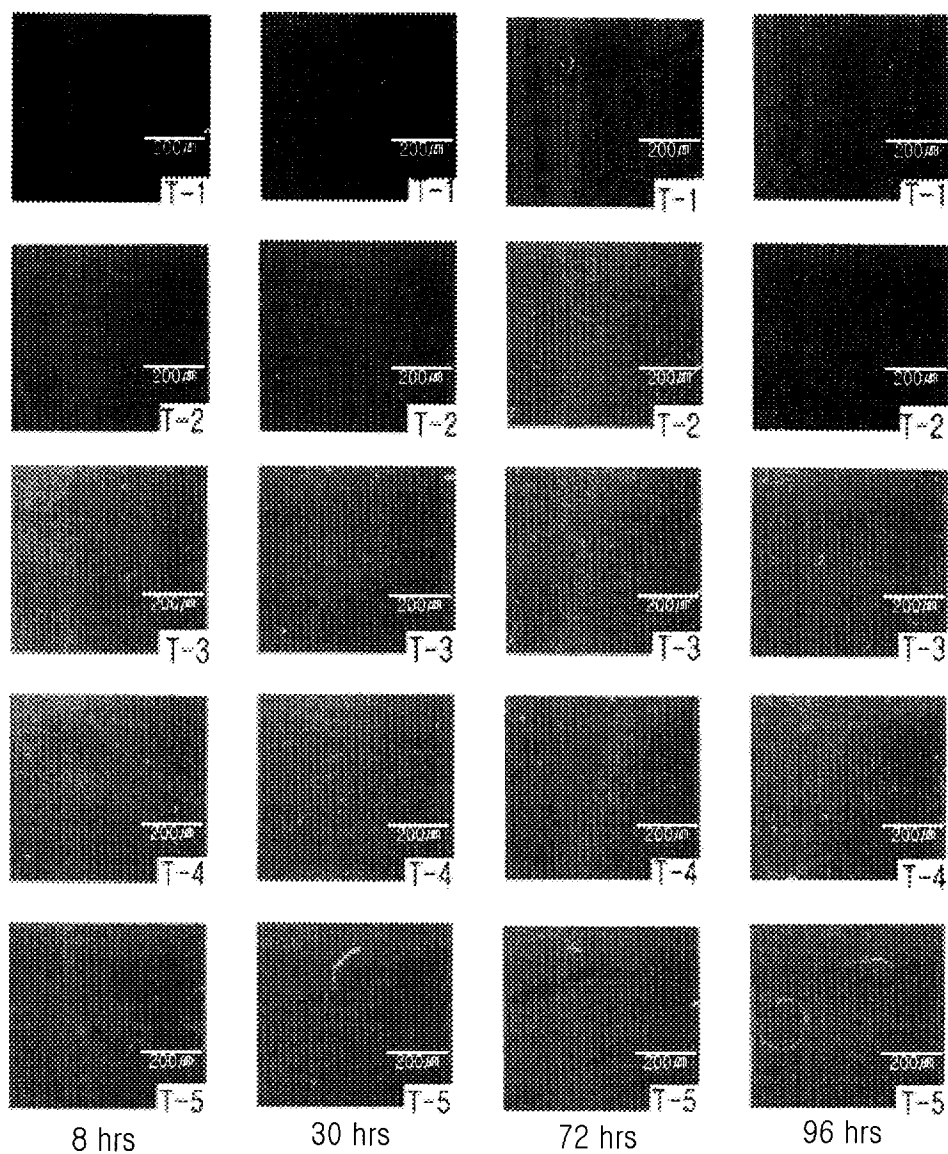


Fig. 11. Photographs representing ozone resistance test at 100°C for various reaction time.

IV. 결 론

Open 2-roll에서 EPDM과 SBR을 소련한 후 다른 배합약품들을 첨가하여 고분자 블렌드법에 따라 혼련하였다. 그리고 나서 가열프레스에 의한 압축성형법으로 고무가황체를 제조하여 가황특성, 기계적성질 및 내오존성 등의 물성을 측정함으로써 아래와 같은 결과를 알 수 있었다. 즉 EPDM과 SBR의 블렌드에 있어서

1. SBR의 함량이 증가할수록 최적 가황시간은 단축되는 경향을 보였다.
2. 노화시간이 증가할수록 경도, 인장강도, 영구압축줄임률은 높은 값을 나타나는 반면에, 파단신률과 100% modulus는 낮은 값을 보였다.
3. SBR의 함량이 증가할수록 영구압축줄임률은 감소하였다.
4. EPDM의 고무량이 증가함에 따라 내오존성이 크게 개선되었다.

참 고 문 헌

1. Bauer, R. F. and E. A. Dudley, 1977, Compatibilization of Rubber Blends through Phase Interaction, *Rubber Chem, Technol.*, 50, 35-42
2. Akhtar, S., P. P. DE and S. K. De, 1986, Short Fiber-Reinforced Thermoplastic Elastomers from Blends of Natural Rubber and polyethylene, *J. Appl. polym. Sci.*, 32, 5123-5146.
3. Coran, A. Y., 1988, Handbook of Elastomer-New Development and Technology, Dekker, New York, 249pp.
4. Choudhury, N. R and A. K Bhowmi, 1989, Compatibilization of Natural Rubber-Polyolefin Thermoplastic Elastomer Blend by Phase Modification, *J. Appl. polym. Sci.*, 38, 1091-1109.
5. Gupta, A. K., A. K. Jain, B. K. Ratnam and S. N. Maiti 1990, Studies on Binary and Ternary Blends of polypropylene with ABS and LDPE II. Impact and Tensile Properties, *J, Appl. polym. Sci.*, 39, 515-530.
6. Kalliitsis, J. K. and N. K. Kalfoglou, 1989 Compatibility of Epoxidized Natural Rubber with Thermoplastic and Thermosetting Resins, *J. Appl. polym. Sci.*, 37, 453-465.

7. P. J. Corish and Powell B. D. W., *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 481 (1974).
8. T. Marinovic, M. Sustar, A. Pertot and Z. Susteric, *Polymer International*, **45**, 77 (1998).
9. M. F. Woods and J. A. Davidson, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 112 (1976).
10. 山下 晋三, 1985, ゴム 奇術の 基礎, 日本ゴム 協会, 135pp.
11. ASTM Designation, D-2084-76T, 1972.
12. ASTM Designation, D-412-66T, 1967.
13. ASTM Designation, D-573, 1975.
14. Brown R. P., 1986, Physical Testing of Rubber, 2nd ed. Elsevier Appl. Sci., London & New York, 291pp.
15. D. W. Cho and C. H. Yoon, *J. Kor. Inst. Rubber Ind.*, **27**(4), 275 (1992).
16. S. Mukhopadhyay and S. K. De, *J. Mat. Sci.*, **25**, 4027(1990)
17. N. R. Manoj and P. P. De, *Polymer*, **39**(3), 733 (1998).
18. Botros S. H and Abdel-Nour, 1988, Preparation and Characterization of Butyl/NBR Vulcanizates, Polymer Degradation and Stability, **62**, 479-485.

논문을 정리하며

「인생 나그네 길」에 어느 한 곳이 주어지고 그곳에서 별 걱정 없이 어떤 기간을 보낸다는 것은 복이라면 복이다. 부경대학교에서 보낸 지난 긴 기간은 내게는 그런 복이었다. 그 기간은, 수학이 가미된 Bach의 곡을 단순히 감상적 정서를 가지고 듣는 것을 즐기던 내게, 미지의 함수로 표현되는 자연의 극미한 일부분을 두 점으로 연결되는 직선으로 묘사해 나가는 재미를 부여해 주기도 했다. 짧았지만 긴 시간. 무료하게 하릴없이 지나던 하루와 이루어진 성과에 절제된 미소를 지으며 만족해 했던 하루가 모여서 그 긴 기간을 만들어 갔다. 그것은 마치 점점이 이어진 작은 별빛이 은하수를 이루는 것과 같은 것이었다. 그리고 오늘이다.

인생을 살아가면서 한가지 또 한가지 뭔가를 이루어가는 느낌이 다. 하지만 그런 느낌은 뭔지 모르게 뒤에 남는 미완성의 안타까움을 항상 수반해왔다. 이번 역시 그런 안타까움을 배제하기는 힘든 것 같다. 뭔가 했다는 생각보다는 뭔가 더 남겨졌다는 미련이 크게 남는다. 그래서 일까? 밀려드는 계면적응과 민망함을 감당하기 힘들다. 그렇지만 시간에 밀려 형식에 밀려 이렇게 뭔가를 마무리 지으려한다.

자신의 책이 향아리의 덮개로 사용되지 않기를 바랬던 김부식을 떠올리며 나 스스로는 이 종이몽치가 후배들에게 커피쟁반으로 또는 컴퓨터 모니터 받침으로라도 훌륭히 사용되었으면 하는 바람을 가져본다. 그 이상 뭘 바랄 수 없는 것은, 시간을 지나 이런 시기에 도착한 것에 대해 과거를 되돌려 생각해 보면, 머리를 들어 여기저

기에 너무나 큰 부끄러움만 보이기 때문이다. 추락하는 것이 날개가 있다지만 추락할 수도 없었음에 대한 스스로의 통렬한 회한이다. 하지만 내가 무엇을 소망할까. 나는 소망을 다른 곳에 두고자 한다.

지식을 쌓아가야 하는 몇 가지 이유 중에 하나는 그런 과정이 사람으로 하여금 아는 것이 많아질수록 모르는 것이 더 많다는 것을 깨닫게 할 수 있기 때문일 것이다. 아울러, 배움이라는 말은 ‘끝없음’이라는 정성적 정의를 수반하는 것 같다. 정말 그런 것 같다. 아는 것과 모르는 것이 백지 한 장의 앞면과 뒷면의 차이와 같다고는 하나, 백지 한 장 뒤집어 엮기가 그렇게도 힘들에 그 수많은 다른 사람의 백지장에 대한 경외가 없을 수 없기 때문이다. 내 주변으로 날라 다니듯 했던 선배, 후배 그리고 동기들을 보면서 느껴야 했던 것은 두 가지였다. 위축되어가는 나 자신에 대한 속쓰린 번뇌와, 그 반대로, 이 곳에 내가 있게 해 주셔서 시련과 연단으로 나를 강하게 해 주심에 대한 감사. 둘 중에 하나를 택해야 하는 강제되었던 갈등 속에서 내가 이렇게 정리 단계까지 와있게 된 것에 대한 또 다른 감사가 더해지는 것은 기적과도 같은 사실이다.

조나단 리빙스턴 시갈의 스승 설리반은 「가장 높이 나르는 갈매기가 가장 멀리 본다」는 가르침을 주었다. 진취적인 성향을 가진 훌륭한 언명이다. 하지만 높이 오를수록 뭔가를 발견하고 그걸 찾아 내려오는 데엔 꽤 많은 시간이 소요되는 것 같다. 높이 오를 것인가 먹이에 가까이 있을 것인가! 후배들은 먹이에 가까이 있기를 바란다.

내가 감사를 드려야만 하는 분들은 오히려 내가 아는 분의 수보

다 더 많은 것 같다. 내가 홀로 있을 수 없음에 당연한 일이지만 그 중에 몇 분께 감사의 말씀을 전하고자 한다.

우선, 학문에서뿐만 아니라 ‘사람의 일’에 대한 가르침을 주신 지도교수인 박찬영 교수님께 감사를 드립니다. 큰 망치와 작은 망치로 세심한 논문지도를 해주셨음에 감사 드리며, 같은 이유로 민성기 교수님, 박상보 교수님, 이봉 교수님과 박성수 교수님께 감사의 말씀을 드립니다. 논문을 완성하기까지 실험을 도와주신 유일고무의 유광남 차장님께 감사드리며, 어려움과 즐거움을 함께했던 화원조 선생님과 실험실 후배 예진, 지영, 혜진, 수연이에게 감사함은 당연지사입니다. 대학생들과 그 후의 생활에서 내게 많은 영향을 끼친 대학 동기 성현, 기석, 태홍, 병주에게 감사하며, 고등학교 이후로 내 생활에 윤희유 역할을 해 준 모든 친구들에게도 감사함을 전하며, 그들의 삶이 축복으로 가득하길 기원합니다. 가족들께 감사합니다. 나와 한 생명이며 내가 어려울 때 나를 대신해줄 나의 가족들께 감사함을 전합니다. 무엇보다도, 나의 가장 친한 친구인 동생과 내가 잘되는 것을 당신의 그것보다 소중히 여겨주신 부모님께 진심으로 감사함을 드리며, 건강하시길 기원합니다.